

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-9376

(P2017-9376A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
GO 1 N 27/62	(2006.01)	GO 1 N 27/62		D	2 G O 4 0
GO 1 N 25/14	(2006.01)	GO 1 N 25/14		A	2 G O 4 1
GO 1 N 1/22	(2006.01)	GO 1 N 27/62		G	2 G O 5 2
		GO 1 N 1/22		T	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2015-123858 (P2015-123858)	(71) 出願人	000004226
(22) 出願日	平成27年6月19日 (2015. 6. 19)		日本電信電話株式会社
			東京都千代田区大手町一丁目5番1号
		(74) 代理人	110002147
			特許業務法人酒井国際特許事務所
		(72) 発明者	竹内 陽祐
			東京都千代田区大手町一丁目5番1号 日
			本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	東 康弘
			東京都千代田区大手町一丁目5番1号 日
			本電信電話株式会社内
		Fターム(参考)	2G040 AA02 AB11 BA02 BA08 BA25
			CA02 CA07 CA11 EC08 GC01
			HA05 HA18 ZA01
			2G041 CA01 EA05 LA08
			2G052 AD32 AD42 CA04 EB02 GA24

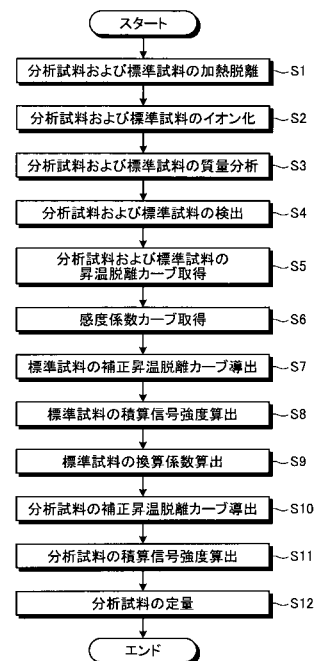
(54) 【発明の名称】 分析方法

(57) 【要約】

【課題】昇温脱離分析法において、高精度の定量値を得ること。

【解決手段】真空雰囲気において、分析試料と標準試料とを一定の昇温速度で加熱して、到達した温度ごとに、該分析試料に含まれている物質を脱離させて放出させ、該物質をイオンにして質量分析し、脱離した物質の検出量を示す信号強度を温度の関数として取得し、標準試料について昇温速度ごとに取得された信号強度のピーク値を温度の関数である感度係数として取得し、標準試料について取得された信号強度を感度係数を用いて補正し該標準試料から脱離した物質の量を温度の関数として算出し、該標準試料から脱離した物質の量の積分値を含有量で除して換算係数を算出し、分析試料について取得された信号強度を感度係数を用いて補正し該分析試料から脱離した物質の量を温度の関数として算出し、該分析試料から脱離した物質の量の積分値を換算係数で除して該分析試料に含まれている物質の量を算出する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

真空雰囲気において、分析対象の固体試料と該固体試料に含まれている物質と同一の物質の含有量が既知である標準試料とを一定の昇温速度で加熱して、到達した温度ごとに、該固体試料に含まれている物質を脱離させて放出させ、該物質をイオンにして質量分析し、信号強度を検出することにより、脱離した物質の検出量を示す信号強度を温度の関数として取得する信号強度取得工程と、

前記標準試料について昇温速度ごとに取得された信号強度のピーク値を温度の関数である感度係数として取得する感度係数取得工程と、

前記標準試料について取得された信号強度を前記感度係数を用いて補正することにより、該標準試料から脱離した物質の量を温度の関数として算出し、さらに該標準試料から脱離した物質の量の積分値を前記含有量で除した値を換算係数として算出する換算係数算出工程と、

前記分析対象の固体試料について取得された信号強度を前記感度係数を用いて補正することにより、該分析対象の固体試料から脱離した物質の量を温度の関数として算出し、さらに該分析対象の固体試料から脱離した物質の量の積分値を前記換算係数で除することにより、該分析対象の固体試料に含まれている前記物質の量を算出する定量工程と、

を含んだことを特徴とする分析方法。

【請求項 2】

前記信号強度取得工程において、バックグラウンド信号強度を取得して、検出された前記信号強度から減じるバックグラウンド信号減算工程を、さらに含んだことを特徴とする請求項 1 に記載の分析方法。

【請求項 3】

前記感度係数取得工程において、前記標準試料についての昇温速度ごとの信号強度に代えて、既知の量の前記物質を直接加熱して取得された昇温速度ごとの信号強度を用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の分析方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分析方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体の試料に存在する成分の中で、気体成分や、高い温度でガスとして脱離する成分を分析する方法として、昇温脱離分析法が知られている（非特許文献 1 参照）。昇温脱離分析法では、昇温脱離分析装置を用いて、例えば、真空中で試料を加熱することより、試料から脱離する物質をイオン化して質量分析計で検出する。

【0003】

昇温脱離分析法は、元来、主に、半導体材料の表面や内部の汚染気体成分、および吸着した成分を測定する分析法として活用されていた。近年では、鉄鋼材料における水素等の物質の侵入量の分析にも活用されている。

【0004】

昇温脱離分析法では、通常、例えば 4×10^{-7} Pa 程度の真空中で、一定の昇温速度で固体試料の温度を上昇させる。次に、温度ごとに試料から脱離して真空中に放出される物質を、電子衝撃等のイオン化部でイオン化する。そして、イオン化した物質すなわちイオンを、質量分析器で質量／電荷比ごとに分取（分離）して検出器に導き、イオン化した物質の量を電流値として測定する。また、イオン化した物質すなわち原子または分子のそれぞれを電圧パルスとして検出し、これを増幅して計数する。

【0005】

従って、上述したように質量分析によって得られる信号は、脱離した物質に由来し、特定の質量／電荷比を有するイオンの電流値、または計数されたパルス数である。昇温脱離

10

20

30

40

50

分析法では、試料を昇温する過程で発生する固体試料から脱離する物質を質量分析している。分析の結果として、横軸に温度、縦軸に信号強度をとった図すなわち昇温脱離カーブが得られる。固体試料中に存在する物質の成分が脱離して得られた昇温脱離カーブから、当該成分の量を定量することができる。

【0006】

目的とする固体試料中に存在する成分の量を定量する方法として、この成分の成分量が既知の標準試料を用いる方法がある。すなわち、標準試料中に存在する成分が脱離して得られる昇温脱離カーブから、まず、この成分の信号強度を積分して積分信号強度を得る。次に、得られた積分信号強度を既知の成分量で除して得た値を感度係数と定義する。そして、目的とする固体試料中に存在する成分が脱離して得られる昇温脱離カーブにおいて、同様に得られた積分信号強度を感度係数で除することにより、目的の成分量が得られる。

10

【0007】

ここで、標準試料としては、たとえば、目的の成分が水素である場合、一定量の水素がイオン注入によって注入されたシリコンが適用される。積分信号強度は、例えば、総電荷（単位：クーロン）または総パルス数（単位：カウント）として得られる。従って、標準試料中の目的の成分量の単位を個とすれば、感度係数の単位は、クーロン／個またはカウント／個で与えられる。このとき、目的とする固体試料中に存在する成分量の単位も個で得られるが、目的に応じて、物質量モルに変換されたり、別途、秤量により固体試料中の質量を得て、重量濃度に変換されたりしている。

20

【0008】

このような従来の昇温脱離分析法では、固体試料を加熱してその温度を上昇させるとき、温度ごとに固体試料から脱離して真空中に放出される成分すなわち脱離物質の運動エネルギーおよび速度は、加熱の温度に依存する。そのため、加熱の温度が高いと、脱離物質の運動エネルギーおよび速度は大きくなる。

【0009】

脱離物質の運動エネルギーおよび速度が大きいと、イオン化部を通過する通過時間が短くなる。脱離物質をイオン化するイオン化部を通過する時間が短くなると、イオン化部における脱離物質のイオン化効率が小さくなる。このように、従来の昇温脱離分析法では、測定対象の固体試料の加熱により到達した温度が高いほど、固体試料より脱離した物質のイオン化率が低くなるため、検出感度が低くなる（非特許文献2参照）。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】N.Hirashita et al., "Study on temperature calibration of a silicon substrate in a temperature programmed desorption analysis", J.Vac.Sci.Technol.A, 2001年, Vol.19, No.4, pp.1255-1260

【非特許文献2】Y.Higashi et al., "Hydrogen measurements using new temperature-programmed desorption mass spectrometry system with double cryopanel-attached quadrupole mass spectrometers", J.Vac.Sci.Technol.A, 2012年, Vol.30, No.5, p.051601

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上述したように、従来の昇温脱離分析法では、分析対象の固体試料の加熱により到達する温度が高いほど、検出感度が低くなるため、ある一定の時間内に一定量の脱離物質が固体試料から脱離した場合でも、加熱により到達する温度が異なると信号強度が異なるという問題があった。従って、積分信号強度を用いる従来の昇温脱離分析法によれば、成分量が一定でも、低い温度範囲で脱離した成分の成分量と高い温度範囲で脱離した成分の成分量とは異なる定量結果が得られていた。すなわち、定量値の確度が低いという点で定量精度が劣っていた。

50

【0012】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、昇温脱離分析法において、高精度の定量値を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明に係る分析方法は、真空雰囲気において、分析対象の固体試料と該固体試料に含まれている物質と同一の物質の含有量が既知である標準試料とを一定の昇温速度で加熱して、到達した温度ごとに、該固体試料に含まれている物質を脱離させて放出させ、該物質をイオンにして質量分析し、信号強度を検出することにより、脱離した物質の検出量を示す信号強度を温度の関数として取得する信号強度取得工程と、前記標準試料について昇温速度ごとに取得された信号強度のピーク値を温度の関数である感度係数として取得する感度係数取得工程と、前記標準試料について取得された信号強度を前記感度係数を用いて補正することにより、該標準試料から脱離した物質の量を温度の関数として算出し、さらに該標準試料から脱離した物質の量の積分値を前記含有量で除した値を換算係数として算出する換算係数算出工程と、前記分析対象の固体試料について取得された信号強度を前記感度係数を用いて補正することにより、該分析対象の固体試料から脱離した物質の量を温度の関数として算出し、さらに該分析対象の固体試料から脱離した物質の量の積分値を前記換算係数で除することにより、該分析対象の固体試料に含まれている前記物質の量を算出する定量工程と、を含んだことを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、昇温脱離分析法において、高精度の定量値を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る分析処理手順を示すフローチャートである。

【図2】図2は、本実施形態の昇温脱離カーブを例示する図である。

【図3】図3は、本実施形態の感度係数カーブの取得手順を説明するための説明図である。

。

【図4】図4は、本実施形態の昇温脱離カーブ、感度係数カーブ、および補正昇温脱離カーブを例示する図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図面を参照して、本発明の一実施形態を詳細に説明する。なお、この実施形態により本発明が限定されるものではない。また、図面の記載において、同一部分には同一の符号を付して示している。

【0017】

図1は、本実施形態に係る分析処理手順を示すフローチャートである。本実施形態の分析処理は、信号強度取得工程と、感度係数取得工程と、換算係数算出工程と、定量工程とを含む。

【0018】

[信号強度取得工程]

信号強度取得工程では、真空雰囲気において、分析対象の固体試料および該固体試料に含まれている物質と同一の物質の含有量が既知である標準試料とを加熱して、到達した温度ごとに、該固体試料に含まれている物質を脱離させて放出させ、該物質をイオンにして質量分析し、信号強度を検出することにより、脱離した物質の検出量を示す信号強度が温度の関数として取得される。

【0019】

具体的に、昇温脱離分析装置において、分析対象の固体試料（以下、分析試料とも記す）と、標準試料とが、それぞれ、真空雰囲気において、一定の昇温速度で加熱される。こ

10

20

30

40

50

れにより、含まれている物質が脱離し放出される（ステップS1）。そして、加熱により到達した温度ごとに、電子衝撃等により脱離した物質がイオン化され（ステップS2）、質量分析計を用いてイオンの質量分析が行われ（ステップS3）、脱離した物質の量が信号強度として検出される（ステップS4）。これにより、昇温脱離カーブすなわち温度の関数としての信号強度が得られる（ステップS5）。取得された昇温脱離カーブは、以降の処理で参照可能に、例えば、処理プログラムを実行するCPU（Central Processing Unit）等を用いて実現される演算装置の記憶部に記憶される。

【0020】

ここで、標準試料とは、分析対象の固体試料に含まれており脱離させる物質と同一の物質の含有量が既知のものを意味する。この標準試料については、複数の昇温速度ごとにステップS1～S5の処理を繰り返すことにより、複数の昇温速度ごとの昇温脱離カーブが取得される。

10

【0021】

図2は、昇温脱離カーブを例示した図であり、横軸は温度T、縦軸は信号強度で表される。なお、ステップS5の処理で得られる昇温脱離カーブF（T）には、図2に例示するように、昇温脱離分析装置の特性上あるいは測定条件によりバックグラウンド信号Bが含まれる場合がある。その場合には、分析処理の以降の処理では、バックグラウンド信号強度を減じた昇温脱離カーブが用いられる。

【0022】

バックグラウンド信号強度は、一定値とみなしてもよい。あるいは、昇温脱離分析装置の特性上、恒常的なバックグラウンド信号Bがある場合には、別途、バックグラウンド信号強度を温度Tの関数として取得してもよい。

20

【0023】

〔感度係数取得工程〕

感度係数取得工程では、標準試料について昇温速度ごとに取得された信号強度のピーク値が温度の関数である感度係数として取得される。

【0024】

具体的に、例えば、処理プログラムを実行するCPU等を用いて実現される演算装置が、ステップS5の処理で取得された標準試料についての昇温速度ごとの昇温脱離カーブを用いて、感度係数カーブすなわち温度の関数としての感度係数を取得する（ステップS6）。取得された感度係数カーブは、以降の処理で参照可能に、演算装置の記憶部に記憶される。

30

【0025】

ここで、昇温速度ごとの昇温脱離カーブのピーク値を、感度係数として定義する。すなわち、感度係数とは、各温度における脱離した物質の検出量の最大値すなわち各温度における検出感度に相当する。したがって、感度係数カーブは、温度の関数としての検出感度に相当する。具体的に、図3に例示するように、昇温速度ごとの昇温脱離カーブのピークP1の信号強度が、温度の関数としての感度係数すなわち感度係数カーブS（T）として取得される。なお、ピーク値とは、各昇温脱離カーブの信号強度の最大値を示す第1ピークP1の信号強度に限らず、他のピークの信号強度でもよい。

40

【0026】

図3の例では、10K/min、15K/min、および30K/minの3つの昇温速度での昇温脱離カーブにより感度係数を取得しているが、より多数の昇温速度ごとの昇温脱離カーブを用いれば、感度係数カーブの精度が高くなる。また、標準試料から脱離するガスの代わりに、リークバルブを用いて既知量のガスを昇温脱離分析装置に導入して加熱することにより、複数の昇温速度での昇温脱離カーブを取得して、感度係数カーブを取得してもよい。

【0027】

なお、以降の換算係数算出工程および定量工程についても、例えば、処理プログラムを実行するCPU等を用いて実現される演算装置が実行する。

50

【0028】

[換算係数算出工程]

換算係数算出工程では、標準試料について取得された信号強度を感度係数を用いて補正することにより、該標準試料から脱離した物質の量を温度の関数として算出し、さらに該標準試料から脱離した物質の量の積分値を含有量で除した値が換算係数として算出される。

【0029】

具体的に、標準試料についての昇温脱離カーブをステップS6の処理で取得された感度係数カーブで除する補正により、補正昇温脱離カーブすなわち温度の関数としての標準試料から脱離した物質の量が得られる（ステップS7）。

10

【0030】

図4は、温度Tの関数である昇温脱離カーブF(T)、感度係数カーブS(T)、および補正昇温脱離カーブD(T)を例示する図である。この昇温脱離カーブF(T)、感度係数カーブS(T)、および補正昇温脱離カーブD(T)の間には、次式(1)が成立する。

【0031】

$$F(T) = D(T) \times S(T) \quad \dots (1)$$

【0032】

ここで、補正昇温脱離カーブD(T)は、各温度Tで脱離した物質の量を意味する。また、上述したように、感度係数カーブS(T)は、各温度Tにおける脱離した物質の検出感度に相当する。したがって、補正昇温脱離カーブD(T)は、各温度Tにおいて脱離した物質の検出量である昇温脱離カーブF(T)を感度係数カーブS(T)で除する補正により得られる。

20

【0033】

次に、補正昇温脱離カーブの信号強度が積分され（ステップS8）、算出された積算信号強度を標準試料における物質の含有量で除することにより、換算係数が算出される（ステップS9）。ここで、試料における物質の含有量に対する、補正昇温脱離カーブの積分値すなわち各温度で脱離した物質の量の合計量の割合を換算係数と定義する。

【0034】

[定量工程]

定量工程では、分析対象の固体試料について取得された信号強度を感度係数を用いて補正することにより、該分析対象の固体試料から脱離した物質の量が温度の関数として算出され、さらに該分析対象の固体試料から脱離した物質の量の積分値を換算係数で除することにより、該分析対象の固体試料に含まれている物質の量が算出される。

30

【0035】

具体的に、分析試料についての昇温脱離カーブをステップS6の処理で取得された感度係数カーブで除する補正により、補正昇温脱離カーブすなわち温度の関数としての分析試料から脱離した物質の量が得られる（ステップS10）。

【0036】

次に、補正昇温脱離カーブの信号強度が積分され（ステップS11）、算出された積算信号強度をステップS9の処理で算出された換算係数で除することにより、分析試料に含まれている物質の量の定量値が算出される（ステップS12）。ここで、上述したように、換算係数は、分析試料における物質の量に対する、分析試料から各温度で脱離した物質の量の合計量の割合を意味する。したがって、補正昇温脱離カーブの積分値すなわち各温度で脱離した物質の量の合計量を換算係数で除することにより、分析試料における物質の量が算出される。

40

【0037】

以上、説明したように、本実施形態の分析処理では、真空雰囲気において、分析試料と該分析試料に含まれている物質と同一の物質の含有量が既知である標準試料とを一定の昇温速度で加熱して、到達した温度ごとに、該分析試料に含まれている物質を脱離させて放

50

出させ、該物質をイオンにして質量分析し、信号強度を検出することにより、脱離した物質の量の検出値を示す信号強度が温度の関数として取得される。

【0038】

また、標準試料について昇温速度ごとに取得された信号強度のピーク値が温度の関数である感度係数として取得される。また、標準試料について取得された信号強度を感度係数を用いて補正することにより、該標準試料から脱離した物質の量が温度の関数として算出され、さらに該標準試料から脱離した物質の量の積分値を含有量で除した値が換算係数として算出される。

【0039】

また、分析試料について取得された信号強度を感度係数を用いて補正することにより、該分析試料から脱離した物質の量が温度の関数として算出され、さらに該分析試料から脱離した物質の量の積分値を換算係数で除することにより、該分析試料に含まれている物質の量が算出される。

10

【0040】

このように、本実施形態の分析処理によれば、温度の関数である昇温脱離カーブを、温度の関数である感度係数カーブを用いて補正することにより、昇温脱離分析法において、高精度の定量値を得ることができる。

【0041】

以上、本発明者によってなされた発明を適用した実施形態について説明したが、本実施形態による本発明の開示の一部をなす記述および図面により本発明は限定されることはない。すなわち、本実施形態に基づいて当業者等によりなされる他の実施形態、実施例および運用技術等は全て本発明の範疇に含まれる。

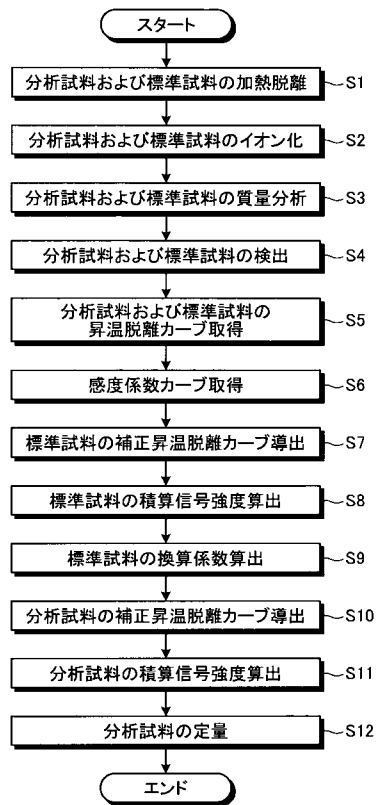
20

【符号の説明】

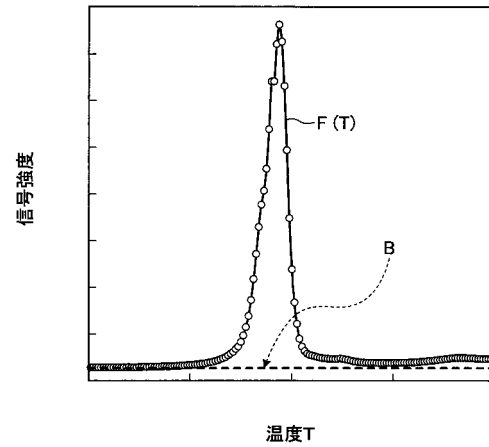
【0042】

- F (T) 昇温脱離カーブ
- S (T) 感度係数カーブ
- D (T) 補正昇温脱離カーブ
- B バックグラウンド信号
- P 1 ピーク

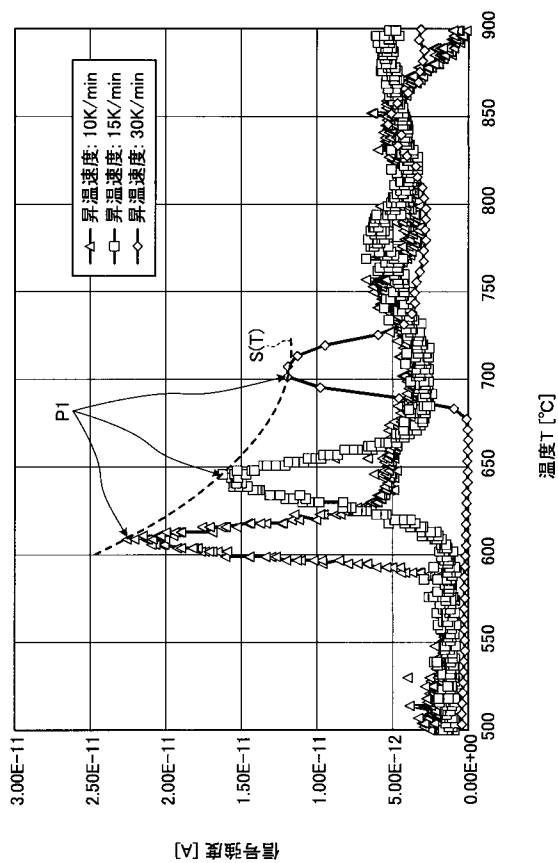
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

