

(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2014-190873

(P2014-190873A)

(43) 公開日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
 GO 1 N 1/28 (2006.01) GO 1 N 1/28 Z 2 G O 5 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-67404 (P2013-67404)
 (22) 出願日 平成25年3月27日 (2013. 3. 27)

(71) 出願人 000231235
 大陽日酸株式会社
 東京都品川区小山一丁目3番26号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100152146
 弁理士 伏見 俊介
 (72) 発明者 東海林 征
 東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽
 日酸株式会社内
 (72) 発明者 池田 拓也
 東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽
 日酸株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不純物金属のサンプリング方法、及び溶液中金属成分の分析方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、サンプリング装置の損傷を抑制した上で、短時間で、かつ精度良く、試料溶液に含まれる不純物金属をサンプリング可能な不純物金属のサンプリング方法を提供することを目的とする。

【解決手段】大気圧下で前記捕集容器13内の試料溶液14を加熱することにより液体14Aを蒸発させ、捕集容器13内の不純物金属14Bを含む残渣を回収する工程を有し、残渣を回収する工程において、捕集容器13内に位置する吹き出し口15Aから試料溶液14の液面14aに向けて清浄なガスを吹き付けるとともに、捕集容器13内に配置された回収口28Aから試料溶液14の蒸気を含むガスを捕集容器13の外に導出する。

【選択図】 図1

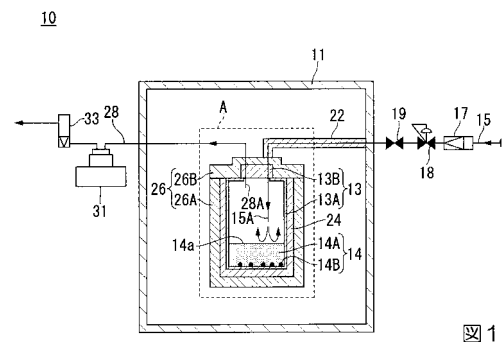


図1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも内面がフッ素系樹脂よりなる捕集容器内に、金属を含有した液体を含む試料溶液を封入する工程と、

大気圧下で前記捕集容器内の試料溶液を加熱することにより前記液体を蒸発させ、前記捕集容器内の前記金属を含む残渣を回収する工程を有し、

前記残渣を回収する工程において、前記捕集容器内に位置する吹き出し口から前記試料溶液の液面に向けて清浄なガスを吹き付けるとともに、前記捕集容器に設けられた回収口から前記試料溶液の蒸気を含むガスを前記捕集容器の外に導出することを特徴とする不純物金属のサンプリング方法。

10

【請求項 2】

前記吹き出し口から吹き出される前記清浄なガスの流速は、 $0.20 \sim 0.50 \text{ cm/s}$ の範囲内とすることを特徴とする請求項 1 記載の不純物金属のサンプリング方法。

【請求項 3】

前記捕集容器内の残渣を回収する工程では、前記清浄なガスにより、蒸発する前記液体を希釈し、希釈された前記液体を排気させながら、前記残渣を回収することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の不純物金属のサンプリング方法。

【請求項 4】

前記液体として、沸点が 200 以下の溶液または液体材料ガスを用いることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のうち、いずれか 1 項記載の不純物金属のサンプリング方法。

20

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のうち、いずれか 1 項記載の不純物金属のサンプリング方法により捕集した前記残渣に含まれる前記金属を分析する工程を含むことを特徴とする溶液中金属成分の分析方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、溶液や液体材料ガス等の試料溶液に含まれる被分析対象物のサンプリングに関し、特に、該試料溶液に含まれる不純物金属を捕集する際に使用する不純物金属のサンプリング方法、及び溶液中金属成分の分析方法に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

半導体製造工場では近年、製造工程において液体材料、例えば T E O S のような有機液体材料等を用い半導体を製造している。実際の製造にあたっては、液体材料の品質が安定している事を確認するために、当該材料中の被分析成分、例えば、金属不純物を定期的に測定して、その量が要求品質を満足している事を確認する必要がある。

【0003】

液体材料中の不純物の定量分析法としては、先ず、防爆構造を施したホットプレートなどを用いて液体試料を蒸発乾固して被分析成分(金属不純物)をサンプリングし、これを溶媒に溶解して I C P - M S 等で測定する方法が知られている。

40

【0004】

しかし、前述の方法では液体試料の蒸発乾固に長時間を要し、その間に外部から環境由来の汚染物質が混入する可能性がある。そのため、金属不純物の正確な定量が困難になることがある。

【0005】

そこで、試料溶液周囲を減圧状態にさせることにより溶液の沸点を降下させ、蒸発効率を向上させる技術が提案されている。例えば、特許文献 1 には、被検査不純物などを溶解含有する酸またはアルカリ性溶液からなる評価溶液を I C P M S にて分析して不純物量を特定する半導体基板又は薬品の不純物分析方法において、評価溶液を加熱することなく減圧下で濃縮又は乾固させる工程、その残渣を弗酸又は塩酸溶液で溶解させて再評価溶液

50

となす工程、再評価溶液を分析する工程を含む半導体基板又は薬品の不純物分析方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-242052号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に開示された方法を用いて溶液中の被分析対象物(例えば、不純物金属)を捕集(サンプリング)する場合、減圧状態を維持するための設備やその管理が必要となるという不都合がある。

10

【0008】

また、例えば、試料溶液を構成する溶液を蒸発させた際に発生する蒸気圧を用いて蒸発した溶液を圧送させる場合において、この後段に位置する部分で温度が低下すると、蒸発した溶液が再液化してステンレス製配管部分等を局所的に腐食させてしまう。

【0009】

さらに、再液化を起こした溶液が被分析対象物を捕集している容器に逆流することによって、不純物サンプリング装置由来の汚染源が取り込まれてしまうため、試料溶液に含まれる被分析対象物を精度良くサンプリングすることが困難であった。

20

【0010】

そこで、本発明は、不純物サンプリング装置の損傷を抑制した上で、短時間で、かつ精度良くに試料溶液に含まれる不純物金属をサンプリング可能な不純物金属のサンプリング方法、及び溶液中金属成分の分析方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、請求項1に係る発明によれば、少なくとも内面がフッ素系樹脂よりなる捕集容器内に、金属を含有した液体を含む試料溶液を封入する工程と、大気圧下で前記捕集容器内の試料溶液を加熱することにより前記液体を蒸発させ、前記捕集容器内の前記金属を含む残渣を回収する工程を有し、前記残渣を回収する工程において、前記捕集容器内に位置する吹き出し口から前記試料溶液の液面に向けて清浄なガスを吹き付けるとともに、前記捕集容器内に配置された回収口から前記試料溶液の蒸気を含むガスを前記捕集容器の外に導出することを特徴とする不純物金属のサンプリング方法が提供される。

30

【0012】

また、請求項2に係る発明によれば、前記吹き出し口から吹き出される前記清浄なガスの流速は、 $0.20 \sim 0.50 \text{ cm/sec}$ の範囲内とすることを特徴とする請求項1記載の不純物金属のサンプリング方法が提供される。

【0013】

また、請求項3に係る発明によれば、前記捕集容器内の残渣を回収する工程では、前記清浄なガスにより、蒸発する前記液体を希釈し、希釈された前記液体を排気させながら、前記残渣を回収することを特徴とする請求項1または2記載の不純物金属のサンプリング方法が提供される。

40

【0014】

また、請求項4に係る発明によれば、前記液体として、沸点が 200 以下の溶液または液体材料ガスを用いることを特徴とする請求項1ないし3のうち、いずれか1項記載の不純物金属のサンプリング方法が提供される。

【0015】

また、請求項5に係る発明によれば、請求項1ないし4のうち、いずれか1項記載の不純物金属のサンプリング方法により捕集した前記残渣に含まれる前記金属を分析する工程

50

を含むことを特徴とする溶液中金属成分の分析方法が提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明の不純物金属のサンプリング方法によれば、少なくとも内面がフッ素系樹脂よりなる捕集容器内に、金属を含有した液体を含む試料溶液を封入する工程と、大気圧下で前記捕集容器内の試料溶液を加熱することにより液体を蒸発させ、捕集容器内の残渣を回収する工程を有し、残渣を回収する工程において、捕集容器内に位置する吹き出し口から試料溶液の液面に向けて清浄なガスを吹き付けるとともに、捕集容器内に配置された回収口から試料溶液の蒸気を含むガスを捕集容器の外に導出させることで、液体が反応性の高いものであった場合でも不純物サンプリング装置を構成する捕集容器及び配管の損傷を抑制

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の実施の形態に係る不純物金属のサンプリング方法を実施する際に使用する不純物サンプリング装置の概略構成を示す系統図であり、不純物サンプリング装置の構成要素のうち、クリーンブース内に配置された構成要素を断面で示した図である。

【図2】図1に示す不純物サンプリング装置の領域Aで囲まれた部分を拡大した断面図であり、不純物サンプリング装置の構成要素のうち、捕集容器、ガス供給ライン、及び液体排気ラインのみを図示した図である。

20

【図3】第1ないし第3のサンプルに含まれる被分析成分のサンプリングに要した時間を示す図である。

【図4】第1及び第3のサンプルに含まれる被分析成分の回収率を示す図であり、(a)は実施例の方法による被分析成分の回収率、(b)は比較例1の方法による被分析成分の回収率、(c)は比較例2の方法による被分析成分の回収率をそれぞれ示している。

【図5】窒素の流速と第1のサンプルに含まれる不純物金属のサンプリングに要する時間との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、図面を参照して本発明を適用した実施の形態について詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、本発明の実施形態の構成を説明するためのものであり、図示される各部の大きさや厚さや寸法等は、実際のサンプリング装置の寸法関係とは異なる場合がある。

30

【0019】

(実施の形態)

図1は、本発明の実施の形態に係る不純物金属のサンプリング方法を実施する際に使用するサンプリング装置の概略構成を示す系統図であり、サンプリング装置の構成要素のうち、クリーンブース内に配置された構成要素を断面で示した図である。

図2は、図1に示すサンプリング装置の領域Aで囲まれた部分を拡大した断面図であり、サンプリング装置の構成要素のうち、捕集容器、ガス供給ライン、及び液体排気ラインのみを図示した図である。

40

【0020】

始めに、図1及び図2を参照して、本発明の実施の形態に係る不純物金属のサンプリング方法を実施する際に使用するサンプリング装置10について説明する。

サンプリング装置10は、クリーンブース11と、捕集容器13と、ガス供給ライン15と、焼結フィルター17と、減圧弁18と、ストップバルブ19と、ライン用ヒーター22と、金属製容器24と、容器用ヒーター26と、液体排気ライン28と、冷却トラップ31と、流量計33と、を有する。

【0021】

クリーンブース11は、クリーンブース11内の雰囲気

50

気と比較して、清浄な状態（ダストが少ない状態）に保つためのものである。クリーンブース11は、クリーンブース11の外からクリーンブース11内にガス供給ライン15を導くための貫通穴（図示せず）と、クリーンブース11外からクリーンブース11の内に液体排気ライン28を導くための貫通穴（図示せず）と、を有する。

【0022】

捕集容器13は、容器本体13Aと、蓋体13Bと、を有する。容器本体13A内には、被分析対象物である不純物金属14B（金属）を含有する液体14Aを含む試料溶液14が収容されている。捕集容器13内の圧力は、大気圧とされている。

【0023】

液体14Aとしては、例えば、沸点が200以下の溶液（例えば、水）または液体材料ガスを例示することができる。沸点が200以下の液体材料ガスとしては、例えば、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラキスジメチルアミノシラン（4DMAS）、ビステトラブチルアミノシラン（BTBAS）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、水等を例示することができる。

10

【0024】

蓋体13Bは、ガス供給ライン15を通過させるための第1の貫通穴36と、液体排気ライン28の回収口28Aを通過させるための第2の貫通穴37と、を有する。蓋体13Bは、容器本体13Aの上端に取り付けられている。

【0025】

上記構成とされた捕集容器13としては、例えば、試料溶液14及びその蒸気が接する少なくとも内面に、耐熱性、耐薬品性、及び難燃性に優れたフッ素系樹脂が用いられた容器を用いるとよい。上記フッ素樹脂としては、例えば、260程度の耐熱性を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）や、ポリテトラフルオロエチレン（PFA）等が好ましい。

20

【0026】

このように、不純物金属14Bを含有する液体14Aを含む試料溶液14及びその蒸気が接する内面にフッ素系樹脂を用いた捕集容器13を用いることで、液体14Aが高い反応性を有する場合でも捕集容器13が液体14Aと反応することを抑制可能となる。これにより、液体14Aにより、捕集容器13が変形したり、破損したりすることを抑制できる。

30

【0027】

ガス供給ライン15は、ガス供給源（図示せず）と接続されており、ガス供給源（図示せず）から供給されたガスを吹き付ける吹き出し口15Aを有する。

【0028】

ガス供給ライン15は、クリーンブース11に設けられた貫通穴（図示せず）を介して、クリーンブース11の外からクリーンブース11内に延在すると共に、容器用ヒーター26の蓋体26B、及び蓋体13Bの貫通穴36を介して、捕集容器13内に延在している。

吹き出し口15Aは、ガスの吹き出し方向が試料溶液14の液面に対して垂直となるように配置されている。これにより、捕集容器13内に配置された試料溶液14の蒸発を促進することができる。

40

【0029】

ガス供給源（図示せず）から供給されたガス（例えば、窒素や、ヘリウム、ネオン、及びアルゴン等の希ガス類元素等の不活性ガス）は、焼結フィルター17を通過することで清浄なガスとなり、その後、ガス供給ライン15の吹き出し口15Aを介して、試料溶液14の液面14aに吹き付けられる。

本発明において、「清浄なガス」とは、大気より被分析成分量の少ないガスのことをいう。清浄なガスとしては、例えば、フィルターを通過させた不活性ガスを用いることができる。

【0030】

50

吹き出し口 15 A と試料溶液 14 の液面 14 a との距離 D が 10 mm 以上で、かつ吹き出し口 15 A から吹き出される清浄なガスの流速が 0.20 ~ 0.50 cm/sec の範囲内に設定するとよい。

このような条件で、吹き出し口 15 A を介して、試料溶液 14 の液面 14 a に清浄なガスを吹き付けることにより、試料溶液 14 を対流させることが可能となり、試料溶液 14 の突沸を抑制できると共に、蒸気 14 A を清浄なガスに同伴させて捕集容器 13 外に排出することができる。

【0031】

焼結フィルター 17 は、クリーンブース 11 外に位置するガス供給ライン 15 に設けられている。焼結フィルター 17 は、ガス供給源（図示せず）から供給されたガスに含まれる不純物を除去することで、外気よりも清浄なガスを得るためのフィルターである。

このように、ガスに含まれる不純物を除去するフィルターとして、焼結フィルター 17 を用いることで、金網フィルターを用いた場合と比較して、より清浄なガスを得ることが可能となる。

【0032】

これにより、ガスに含まれる不純物（具体的には、不純物金属）が捕集容器 13 内に浸入することを抑制可能となるので、不純物金属 14 B のみを精度良く捕集することができる。

上記焼結フィルター 17 としては、例えば、SUS（ステンレス鋼）製の焼結フィルターを用いることができる。

【0033】

減圧弁 18 は、クリーンブース 11 と焼結フィルター 17 との間に位置するガス供給ライン 15 に設けられている。減圧弁 19 は、清浄なガスの圧力を減圧させることで、該ガスの圧力を一定の圧力に保持する。

【0034】

ストップバルブ 19 は、クリーンブース 11 と減圧弁 18 との間に位置するガス供給ライン 15 に設けられている。

ストップバルブ 19 は、清浄なガスの流れを止めたり、バルブの開度を調整することで、クリーンブース 11 内に位置するガス供給ライン 15 に供給する清浄なガスの流量を調節したりするバルブである。

このように、ガス供給ライン 15 にストップバルブ 19 を設けることにより、吹き出し口 15 A から吹き出される清浄なガスの流速を所望の流速（具体的には、0.20 ~ 0.50 cm/sec）の範囲内に調節することができる。

【0035】

ライン用ヒーター 22 は、クリーンブース 11 内に位置するガス供給ライン 15 のうち、蓋体 26 B の外側に位置する部分に設けられている。ライン用ヒーター 22 は、ガス供給ライン 15 を流れる清浄なガスを液体 14 A の沸点よりも低い温度で加熱するためのヒーターである。

【0036】

液体 14 A の沸点が 200 の場合、ライン用ヒーター 22 は、例えば、上記清浄なガスの温度が 80 ~ 150 の範囲内の温度となるように、該清浄なガスを加熱する。

このように、液体 14 A の沸点が 200 の場合、ライン用ヒーター 22 により、清浄なガスの温度が 80 ~ 150 の範囲内の温度となるように加熱することで、清浄なガスの供給を停止させた際、液体 14 A の沸点との温度差（この場合、20 ~ 50）により、ガス供給ライン 15 に清浄なガスが逆流することを抑制できる。

【0037】

このように、捕集容器 13 内に収容された試料溶液 14 に吹き付ける前の清浄なガスを加熱するライン用ヒーター 22 を有することにより、捕集容器 13 内に清浄なガスを吹き付けた際、捕集容器 13 内の温度や清浄なガスの温度の低下を抑制可能となる。

これにより、サンプリング装置 10 を用いて、実施の形態に係る不純物金属のサンプリ

10

20

30

40

50

ング方法を実施した際、清浄なガスを加熱しないで液面 1 4 a に吹き付けた場合よりも、短時間で不純物金属のサンプリング（捕集）を終了させることができる。ライン用ヒーター 2 2 としては、例えば、マントルヒーターを用いることができる。

【 0 0 3 8 】

金属製容器 2 4 は、容器本体 1 3 A の外面を覆うように設けられている。言い換えれば、金属製容器 2 4 は、容器本体 1 3 A の外面と接触するように、容器本体 1 3 A を収容している。金属製容器 2 4 は、捕集容器 1 3 の温度の低下を抑制するための容器である。金属製容器 2 4 の材料としては、例えば、アルミニウムを用いることができる。

【 0 0 3 9 】

容器用ヒーター 2 6 は、第 1 の部分 2 6 A と、第 2 の部分 2 6 B と、を有する。第 1 の部分 2 6 A は、金属製容器 2 4 の外面を覆うように配置されている。第 2 の部分 2 6 B は、容器本体 1 3 A の外面の一部、及び蓋体 1 3 B を覆うように配置されている。

容器用ヒーター 2 6 は、金属製容器 2 4 、容器本体 1 3 A の外面の一部、及び蓋体 1 3 B を介して、容器本体 1 3 A に収容された液体 1 4 A の沸点に到達するように、試料溶液 1 4 を加熱する。

【 0 0 4 0 】

液体排気ライン 2 8 は、除害装置（図示せず）と接続されており、液体 1 4 A を回収する回収口 2 8 A を有する。

液体排気ライン 2 8 は、クリーンブース 1 1 に設けられた貫通穴（図示せず）を介して、クリーンブース 1 1 の外からクリーンブース 1 1 内に延在すると共に、容器用ヒーター 2 6 の蓋体 2 6 B、及び蓋体 1 3 B の貫通穴 3 7 を介して、捕集容器 1 3 内に延在することで、回収口 2 8 A が捕集容器 1 3 内に配置されている。

【 0 0 4 1 】

回収口 2 8 A は、吹き出し口 1 5 A よりも上方に配置されている。液体排気ライン 2 8 は、吹き出し口 1 5 A から清浄なガスに同伴された蒸発した液体 1 4 A を回収し、その後、冷却トラップ 3 1 及び流量計 3 3 を経由後、清浄なガスで希釈された液体 1 4 A を除害装置（図示せず）に供給する。

このように、清浄なガスを用いて液体 1 4 A を希釈することで、液体 1 4 A が毒性を有する場合でも安全に液体 1 4 A を除害装置（図示せず）に供給することができる。

【 0 0 4 2 】

上記構成とされた液体排気ライン 2 8 の材料としては、耐熱性、耐薬品性、及び難燃性に優れたフッ素系樹脂（例えば、260 程度の耐熱性を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）や、ポリテトラフルオロエチレン（PFA）等）を用いるとよい。

このように、液体排気ライン 2 8 の材料として、フッ素系樹脂を用いることで、試料溶液 1 4 に含まれる液体 1 4 A が高い反応性を有する場合でも液体排気ライン 2 8 が液体 1 4 A と反応することを抑制できる。

【 0 0 4 3 】

冷却トラップ 3 1 は、クリーンブース 1 1 の外側に位置する液体排気ライン 2 8 に設けられている。冷却トラップ 3 1 は、液体排気ライン 2 8 により輸送された有害な液体を捕集することで、該有害な液体により、図示していない吸引ポンプなど後段に設けられている設備が破損することを抑制する機能を有する。

【 0 0 4 4 】

流量計 3 3 は、除害装置（図示せず）と冷却トラップ 3 1 との間に位置する液体排気ライン 2 8 に設けられている。流量計 3 3 は、液体排気ライン 2 8 を流れる流体の流速を測定する。

【 0 0 4 5 】

次に、図 1 及び図 2 を参照して、上記説明したサンプリング装置 1 0 を用いた本実施の形態の不純物金属のサンプリング方法について説明する。

始めに、クリーンブース 1 1 内において、大気圧とされ、かつ少なくとも内面がフッ素系樹脂よりなる捕集容器 1 3 内に、被分析対象物である不純物金属 1 4 B（金属）を含有

10

20

30

40

50

する液体 1 4 A を含む試料溶液 1 4 を封入する。

その後、第 2 の部分 2 6 B (容器用ヒーター 2 6 の一部) が設けられた蓋体 1 3 B が閉じられる。このとき、液面 1 4 a と吹き出し口 1 5 A との距離 D が 1 0 mm 以上になるように設定する。

【 0 0 4 6 】

次いで、大気圧下で捕集容器 1 3 内の試料溶液 1 4 を加熱することにより、液体 1 4 A を蒸発させ、捕集容器 1 3 内の不純物金属 1 4 B を含む残渣を回収する (残渣を回収する工程) 。

この残渣を回収する工程では、捕集容器 1 3 内に位置する吹き出し口 1 5 A から試料溶液 1 4 の液面 1 4 a に向けて清浄なガスを吹き付けるとともに、捕集容器 1 3 内に配置された回収口 2 8 A から試料溶液 1 4 の蒸気を含むガスを捕集容器 1 3 の外に導出する。

このとき、清浄なガスにより、蒸発する液体 1 4 A を希釈し、希釈された液体 1 4 A を排気させながら、上記残渣を回収する。

【 0 0 4 7 】

具体的には、下記手法により、残渣を回収する工程を行う。

始めに、ライン用ヒーター 2 2 の電源をオンして、ガス供給ライン 1 5 内を流れる清浄なガスの温度が 8 0 ~ 1 5 0 の範囲内となるようにガス供給ライン 1 5 を加熱する。

次いで、ガス供給源 (図示せず) から供給されたガス (例えば、不活性ガス) をガス供給ライン 1 5 により輸送し、焼結フィルター 1 7 を通過させる。これにより、ガスに含まれる不純物 (金属も含む) が除去され、外気 (クリーンブース 1 1 の外の空気) よりも清浄なガスがストップバルブ 1 9 に供給される。

【 0 0 4 8 】

次いで、ストップバルブ 1 9 の開度を調節することでガスの供給量 (言い換えれば、吹き出し口 1 5 A から供給される清浄なガスの流速を調節する。

具体的には、吹き出し口 1 5 A から液面 1 4 a に吹き付けられる清浄なガスの流速が、0 . 2 0 ~ 0 . 5 0 c m / s e c の範囲内となるように調節する。また、減圧弁 1 8 により、清浄なガスの圧力が所定の圧力となるように調節する。

【 0 0 4 9 】

これにより、クリーンブース 1 1 内に位置するガス供給ライン 1 5 に、所定の圧力、及び所定の流速とされた清浄なガスが供給される。

次いで、清浄なガスは、ライン用ヒーター 2 2 により、液体 1 4 A の沸点 (例えば、2 0 0) よりも低い温度 (例えば、8 0 ~ 1 5 0) で加熱される。その後、清浄なガスは、吹き出し口 1 5 A から 0 . 2 0 ~ 0 . 5 0 c m / s e c の範囲内の流速で液面 1 4 a に吹き付けられる。

【 0 0 5 0 】

これにより、試料溶液 1 4 を対流させることが可能となるので、試料溶液 1 4 の突沸を防ぐことができると共に、液体排気ライン 2 8 を介して、捕集容器 1 3 外に蒸発した液体 1 4 A を清浄なガスと共に同伴させることができる。

これにより、捕集容器 1 3 内に、液体 1 4 に含まれていた不純物金属 1 4 B を精度良く残存させることができる。

【 0 0 5 1 】

液体排気ライン 2 8 により、輸送された試料溶液 1 4 は、冷却トラップ 3 1 により、有害な液体が捕集され、残りが流量計 3 3 を介して、除害装置 (図示せず) に供給され、除害処理される。

【 0 0 5 2 】

本実施の形態の不純物金属のサンプリング方法によれば、少なくとも内面がフッ素系樹脂よりなる捕集容器 1 3 内に、不純物金属 1 4 B を含有した液体 1 4 A を含む試料溶液 1 4 を封入する工程と、大気圧下で捕集容器 1 3 内の試料溶液 1 4 を加熱することにより液体 1 4 A を蒸発させ、捕集容器 1 3 内の残渣を回収する工程を有し、残渣を回収する工程において、捕集容器 1 3 内に位置する吹き出し口 1 5 A から試料溶液 1 4 の液面 1 4 a に

10

20

30

40

50

向けて清浄なガスを吹き付けるとともに、捕集容器 13 内に配置された回収口 28 A から試料溶液 14 の蒸気を含むガスを捕集容器 13 の外に導出させることにより、液体 14 A が高い反応性を有するものであった場合でもサンプリング装置 10 を構成する捕集容器 13 及び液体排気ライン 28 の損傷を抑制した上で、短時間で、かつ精度良く試料溶液 14 に含まれる不純物金属 14 B をサンプリングすることができる。

【0053】

また、前述のサンプリング方法により捕集した不純物金属 14 B を含む残渣を、例えば塩酸溶液やフッ酸溶液に溶解し、当該溶液を ICP - MS 等の分析装置に導入することにより、試料溶液 14 中の不純物金属 14 B を精度よくかつ迅速に分析することができる。

【0054】

以上、本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明はかかる特定の実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【0055】

(評価試験)

以下、本発明のサンプリング方法の有効性を確認するため、各種液体材料中の金属成分(不純物金属 14 B)を定量した実験について説明する。

始めに、第 1 の液体としてテトラエトキシシリコン(TEOS、沸点 168.8)と、第 2 の液体として水と、第 3 の液体としてジメチルスルホキシド(DMSO、沸点 189)と、を準備した。

また、トレーサビリティの確保された標準溶液として、SPEX 社製の多元素混合標準溶液(型番: XSTC - 622)を準備した。

【0056】

次いで、捕集容器 13 として、市販されているフッ素系樹脂製容器を 3 つ準備した。次いで、第 1 のフッ素系樹脂製容器に 5 g の第 1 の液体を分取し、第 2 のフッ素系樹脂製容器に 5 g の第 2 の液体を分取し、第 3 のフッ素系樹脂製容器に 5 g の第 3 の液体を分取した。

【0057】

次いで、上記標準溶液を希釈して、最終調整濃度が 1 μ g / L とされた希釈標準溶液を作成した。次いで、添加回収試験用の検体として希釈標準溶液を、上記 3 つのフッ素系樹脂製容器(第 1 ないし第 3 のフッ素系樹脂製容器)のそれぞれに添加した。

これにより、第 1 の液体及び希釈標準溶液よりなる第 1 のサンプル(試料溶液)と、第 2 の液体及び希釈標準溶液よりなる第 2 のサンプル(試料溶液)と、第 3 の液体及び希釈標準溶液よりなる第 3 のサンプル(試料溶液)と、を作製した。

【0058】

次いで、図 1 に示すサンプリング装置 10 を用いて、各フッ素系樹脂製容器にフッ素樹脂製の液体排気ライン 28 を取り付け、吹き出し口 15 A から各サンプルの表面に、外気よりも清浄なガスである窒素(N_2)を吹き付ける場合(この場合、吹き出し口 15 A から吹き出される窒素の流速が 0.30 cm / sec)と、窒素を吹き付けない場合(安全なサンプリングポイント(ドラフト)にて大気開放させた場合)と、各サンプルに窒素をバブリングさせる場合(この場合、窒素の流速が 0.3 cm / sec)と、について評価を行った。

このとき、各サンプルの液面と吹き出し口 15 A との距離は、10 mm とした。

【0059】

以下、外気よりも清浄なガスである窒素(N_2)を吹き付ける方法での実験を実施例 1 といい、窒素を吹き付けない方法での実験を比較例 1 といい、各サンプルに窒素をバブリングさせる方法での実験を比較例 2 という。

【0060】

このとき、ライン用ヒーター 22 としてリボンヒーターを用い、各サンプルに含まれる液体(第 1 ないし第 3 の液体のうちのいずれかの液体)の沸点よりも低い温度(具体的に

10

20

30

40

50

は、80～150 の範囲内)で、窒素の加熱を行った。

また、容器用ヒーター26としてマントルヒーターを用い、該マントルヒーターにより、捕集容器13の温度が各サンプルに含まれる液体の沸点となるように加熱した。

【0061】

そして、サンプリング処理の完了後、各フッ素系樹脂製容器内に残存する金属残渣を採取した。このときのサンプリング処理に要した時間に関するデータを図3に示す。

図3は、第1ないし第3のサンプルに含まれる被分析成分のサンプリングに要した時間を示す図である。

【0062】

次いで、濃度が0.5%とされた塩酸(HCl)溶液を用いて、各フッ素系樹脂製容器内から採取した金属残渣を溶出した。

次いで、金属残渣を溶出した塩酸溶液をアジレント・テクノロジー社製の高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)である7500csに導入し、被分析成分(具体的には、Na、Fe、Cu、Ca、Ni、Zn)の定量を行った。

なお、回収率の測定は第1のサンプル及び第3のサンプルについてのみ実施した。

【0063】

この結果を図4に示す。図4は、第1及び第3のサンプルに含まれる被分析成分の回収率を示す図であり、(a)は実施例の方法による被分析成分の回収率、(b)は比較例1の方法による被分析成分の回収率、(c)は比較例2の方法による被分析成分の回収率をそれぞれ示している。

【0064】

また、上記第1のサンプルを用いて、窒素の流速を0.1～1.0cm/secの範囲内で変更させることで、被分析成分のサンプリングに要する時間を測定した。この結果を図5に示す。

図5は、窒素の流速と第1のサンプルに含まれる被分析成分のサンプリングに要する時間との関係を示す図である。

【0065】

(評価試験の結果について)

図3を参照するに、実施例及び比較例2は、比較例1よりも短時間で液体が蒸発し、被分析成分のサンプリング処理が短時間で完了することが分かった。

図4(a)を参照するに、実施例では、第1及び第3のサンプルのいずれのサンプルを用いた場合でも回収率が100%に近い値となり、良好な結果が得られた。

【0066】

一方、図4(c)を参照するに、比較例2では、第1及び第3のサンプルのいずれのサンプルを用いた場合でも回収率が100%よりもかなり小さい値となった。

このように、比較例2の回収率が100%よりもかなり小さい値になった理由としては、第1及び第3のサンプルにガスを通気させた際にサンプルが飛沫し、本来フッ素系樹脂製容器内に残留するはずだった不純物金属が通気ガスとともにフッ素系樹脂製容器の外に同伴されたことが考えられる。

【0067】

また、図4(b)を参照するに、比較例1では、NaやCa等の被分析成分の回収率が高い値となった。これは、大気開放の場合、外部から汚染物質が混入したことが考えられる。

上記説明した図4に示す結果から、本発明を適用した実施例の方法を用いることで、サンプル(試料溶液)に含まれる液体が早期に蒸発し、サンプルに含まれる被分析成分のサンプリング処理を簡便に実施することが可能になると共に、分析装置から得られる分析結果も高精度になることが確認できた。

【0068】

図5を参照するに、吹き出し口15Aから吹き出される窒素の流速を速くすると、サンプルに含まれる被分析成分のサンプリング処理に要する時間は短くなるが、窒素の流速が

10

20

30

40

50

0.6 cm/sec以上になると、被分析成分のサンプリング処理に要する時間が長くなることが分かった。

【0069】

これは、窒素の流速が遅い場合(0.6 cm/secよりも小さい場合)には、リボンヒーターによる窒素の加熱が有効に行われ、所望の温度に加熱された窒素ガスが効率良く、サンプルの表面に吹き付けられたためであると考えられる。

但し、窒素の流速が0.1 cm/sec以下になると、サンプルの液面に窒素を吹き付ける効果はかなり小さくなり、その結果、被分析成分の捕集に要する時間が長くなったものと考えられる。

【0070】

したがって、上記説明した図5に示す結果から、被分析成分のサンプリングに要する時間を60分以内にする場合、吹き出し口よりサンプルの液面に吹き付ける窒素の流速は、0.20~0.50 cm/secの範囲内が好ましいことが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明は、不純物サンプリング装置の損傷を抑制した上で、短時間で、かつ精度良く、試料溶液に含まれる不純物金属をサンプリング可能な不純物金属のサンプリング方法に適用できる。

【符号の説明】

【0072】

10...サンプリング装置、11...クリーンブース、13...捕集容器、13A...容器本体、13B...蓋体、14...試料溶液、14a...液面、14A...液体、14B...不純物金属、15...ガス供給ライン、15A...吹き出し口、17...焼結フィルター、18...減圧弁、19...ストップバルブ、22...ライン用ヒーター、24...金属製容器、26...容器用ヒーター、26A...第1の部分、26B...第2の部分、28...液体排気ライン、28A...回収口、31...冷却トラップ、33...流量計、36, 37...貫通穴、D...距離

10

20

【図1】

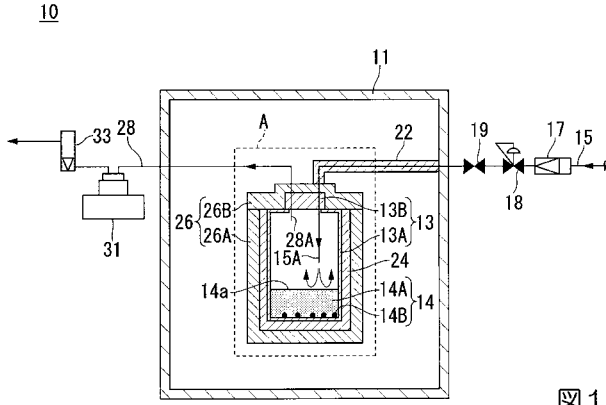


図1

【図2】

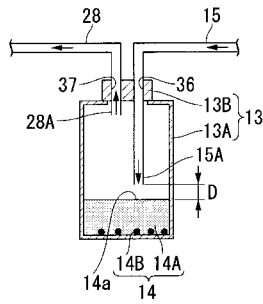


図2

【図3】

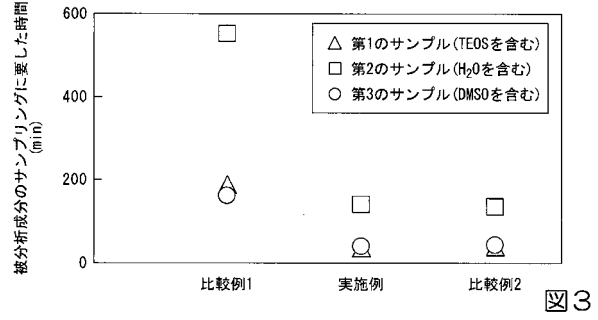


図3

【図4】

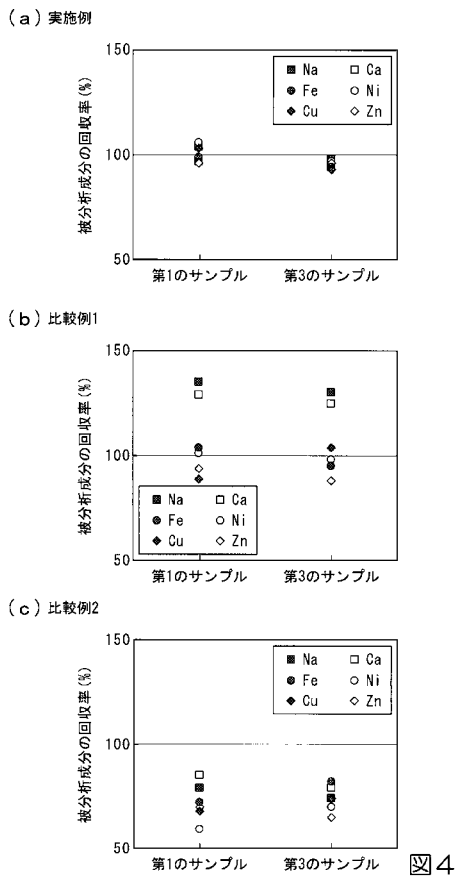


図4

【図5】

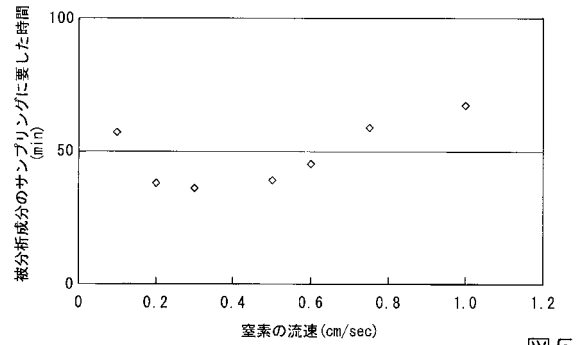


図5

フロントページの続き

(72)発明者 広瀬 泰夫

東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内

Fターム(参考) 2G052 AB26 AC28 AD06 AD26 AD52 BA17 DA12 DA21 EB11 ED01
FC11 FD01 GA24 JA08