

# ローダミン B の消光時間を用いる 超純水中シリカの定量

磯 江 準 一, 金子 恵美子

## 1 はじめに

半導体産業においてはウェハーの洗浄に大量の超純水が用いられ、工場内に設置された純水製造装置によって連続的に循環精製されている。近年、半導体製造の規模拡大に伴い超純水中の不純物除去が重要性を増し、特にシリカに関してはこれまで低濃度に適用可能な実用計測法に欠けることから、新しい計測法の開発が待たれていた。International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) による水中シリカの基準値は、2006年12月現在で  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  (ppb) であり、今後10年以内に  $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$  まで引き下げられる見通しである<sup>1)</sup>。

工業および研究に用いられる“純水”と“超純水”の違いは水の純度であり、導電性の不純物を除去して比抵抗値が  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  の水が“超純水”と呼ばれている。しかし、比抵抗値は水中の電解質のみを測定するため、その他の不純物を反映していない。このため現在では、超純水製造装置の末端で常時 TOC (total organic carbon) による水質モニタリングが行われている。但し、中性 pH 付近でイオン化しにくいシリカは全く把握されていないため、除去の難しさと相まって超純水モニタリングの重要課題となっている。通常、シリカの水への溶解反応は式(1)のように表わされる。



すなわち、シリカのシロキサン結合 ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) が水分子によって切断され、モノケイ酸  $\text{Si}(\text{OH})_4$  として溶解する<sup>2)</sup>。

## 2 従来法

感度を  $\mu\text{g L}^{-1}$  以下に限定しなければ、シリカ計測法に関する論文は極めて多数に上り、10倍の蒸発濃縮を併用する誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) で感度  $3 \mu\text{g L}^{-1}$ 、同じく10倍の蒸発濃縮を併用する誘

導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) では感度  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  が報告されている<sup>3)</sup>。その他の機器分析法としては、白金をモディファイアとして用いる電熱原子吸光分析 (ET-AAS)<sup>4)</sup> や高分解能 ICP-MS (HR-ICP-MS)<sup>5)</sup> がある。

吸光光度法については、1898年に Jules と Neurath が、シリカとモリブデン酸の反応によるモリブデン黄の生成を発見し、シリカの比色定量法を開発した<sup>6)</sup>。その後、1920年に Denigès がモリブデン黄を還元して青色の生成物が得られることを見だし、モリブデン青吸光光度法<sup>7)</sup> は現在最も汎用されるシリカ計測法となっている。しかし、モリブデン青法は感度不足のために、低濃度領域への実用化を目的として前段濃縮もしくは長光路セルの使用が研究されてきた。一例として、20倍濃縮-モリブデン青吸光光度法では感度  $0.25 \mu\text{g L}^{-1}$  である<sup>3)</sup>。また、吉村らは、ゲル相濃縮比色法 (gel-phase colorimetry) を開発し、純水中のシリカ濃度として  $0.3 \sim 2.9 \mu\text{g L}^{-1}$  の値を報告している<sup>8)</sup>。

ヘテロポリ酸に関する無機化学的研究は100年を越える長い歴史を持ち、pH条件や溶液組成に依存して多種多様な構造が生成するために多くの研究が行われている<sup>9)</sup>。ヘテロポリモリブデン酸イオンを用いる分析化学的研究についても極めて広範にわたるが、そのうち発蛍光性の対イオンを用いる研究例として、本水らが1984年にローダミン 6G の消光に基づくリンのフローインジェクション分析 (FIA)<sup>10)</sup> を報告している。さらに最近の事例としては、ローダミン B を用いるリンのメンブランフィルター濃縮/消光定量<sup>11)</sup>、および蒸発濃縮/FIA による超純水中シリカの消光定量が報告されている<sup>12)</sup>。検出法を蛍光以外に拡張すると、リンの測定を目的としてテトラキス(1-メチル-ピリジニウム-4-イル)ポルフィリン<sup>13)</sup> およびローダミン B<sup>14)</sup> による光散乱検出の報告が見られる。以上のように、ヘテロポリ酸を形成する元素について各種の対イオンを用いる分析化学的研究は多いが、消光時間を追跡して微量分析を行うという概念は見られない。

Determination of Trace Silica in Highly Purified Water using Quenching Time of Rhodamine B.

### 3 本法の創案

#### 3.1 開発の経緯

本研究では、ローダミン B カチオン (RB<sup>+</sup>) がヘテロポリモリブデン酸の存在下で徐々に消光し、その消光時間が良好な再現性を持って試料水中のシリカ濃度に依存することを見だし、この現象に基づいて超純水中微量シリカのワンステップ計測法を開発した<sup>15)</sup>。サブ  $\mu\text{g L}^{-1}$ ~ $\mu\text{g L}^{-1}$  レベルのシリカを濃縮無しで迅速簡便に測定できる。

創案の糸口は、環境分析において重要課題となっているヒ素定量法を研究中のことであった。水中のローダミン B がモリブドヒ酸の存在によって色変わり (吸収スペクトルシフト) と消光を示した。ここまでは、従来の分析化学的背景から予測可能な現象であったと言えよう。最も重要な発見は、この色変わりと消光が「何故か遅い」、「じわじわと数分かかる」というところにあった。多くの創案がそうであるように、日常的実験室風景の中で訪れたささやかな新現象が、その後4年余の研究を決定づける発端となった。当初の目的よりもさらに低濃度領域に到達できそうな感触を得たため、急きょ分析対象を超純水中シリカに変更し、この年 (2002 年) 7 月に国内特許<sup>16)</sup>を出願、ほぼ同時に分析化学誌にモリブドヒ酸による消光のタイムプロフィールを速報として投稿した<sup>17)</sup>。この国内特許は 2005 年 7 月に成立し、国際特許を出願中である<sup>18)19)</sup>。ちなみにヒ素については、後日新たな呈色反応との出会いがあり、別途 2 つの方法開発に成功している<sup>20)21)</sup>。

本法を蒸留水および超純水に適用した結果は良好であり、初めて半導体産業の実用ニーズに応える微量シリカのモニタリング法を与えている。

#### 3.2 定量操作

操作としては、シリカを含む試料溶液 2650  $\mu\text{L}$  を蛍

光測定用石英セル (光路長 1 cm) に取り、10 mol L<sup>-1</sup> 硫酸を 20  $\mu\text{L}$ 、ローダミン B 溶液を 150  $\mu\text{L}$  添加して、励起波長 550 nm、蛍光波長 580 nm における蛍光測定を行う。この時の蛍光強度を初期値とする。最後にモリブデン酸アンモニウムを 180  $\mu\text{L}$  加え、再度蛍光測定をスタートし、特定の蛍光強度まで減衰する消光時間の差を用いてシリカを定量する。

モリブドケイ酸の共存下では、ローダミン B の吸収スペクトルにシフトが発現し、蛍光強度が減少する (図 1)。この消光は、シリカ濃度に依存して数分で進行する (図 2)。従って、一定の蛍光強度まで減衰する時間によってシリカを測定できる。消光時間としては、再現性の観点から検討を行った結果、蛍光強度が  $3.8 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> ローダミン B 水溶液の 3 分の 1 に減衰するまでの時間を採用した。ノイズレベルの 3 倍 ( $S/N=3$ ) で定義される検出感度は 34 ng L<sup>-1</sup> Si ( $1.2 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>) と、ワンステップ計測法としては最高の感度を有している。一例として、ブランクと 130 ng L<sup>-1</sup> (図 2B の 2 番目のプロット) との時間差は 108 秒と十分なシグナルを与えている。また、1  $\mu\text{g L}^{-1}$  における繰り返し測定の結果は、消光時間の平均値 239 秒、RSD 2.2% ( $n=7$ ) であった。低濃度でシグナル (消光時間) が大きいという点で、従来の蛍光強度の減少量を用いる方法とは逆の特長を持ち、特にサブ  $\mu\text{g L}^{-1}$  で RSD が収束し再現性に優れている。モリブデン青吸光度法の感度がおおむね 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  であることと比較して、本法は 2 桁に及ぶ高感度性を有している。

このような低濃度領域では、コンタミネーションの問題を避けられない。特に、多段の前処理を施す方法ではコンタミネーションに阻まれて、シリカのように普遍的な元素の計測は極めて困難である。本研究では、ワンステップの簡易性が低濃度に強い分析法を与えていると言える。図 2A のカーブ a に見られるブランクの消光は、主として、試薬中のシリカによるコンタ

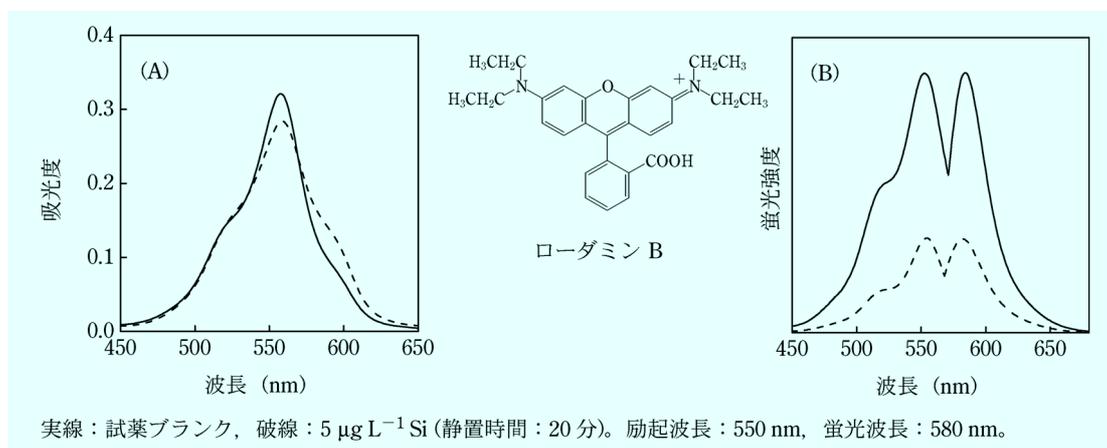


図 1 ローダミン B の (A) 吸収スペクトルと (B) 蛍光スペクトルの減衰

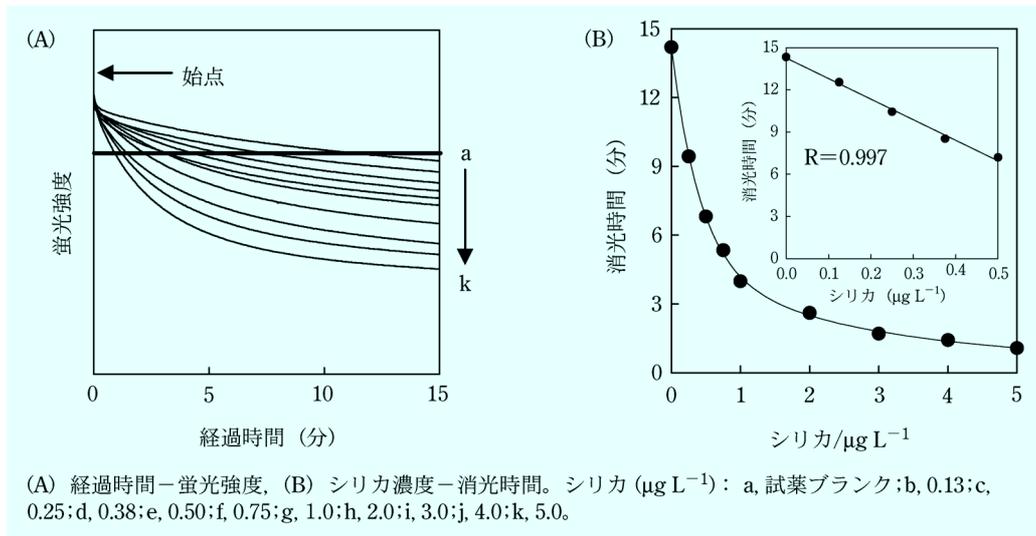


図 2 消光時間のシリカ濃度依存性

表 1 ベース水中のシリカ濃度

| No. | 濃縮倍率 | シリカ濃度 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |
|-----|------|--------------------------------|
| 1   | 1.37 | 0.61                           |
| 2   | 1.34 | 0.61                           |
| 3   | 1.28 | 0.67                           |
| 4   | 1.35 | 0.58                           |
| 5   | 1.36 | 0.60                           |
| 6   | 1.29 | 0.62                           |
| 7   | 1.38 | 0.61                           |

平均:  $0.62 \mu\text{g L}^{-1}$ , RSD: 4.6% ( $n=7$ ) 超純水製造装置: 日本ミリポア製 Elix 3/Milli-Q Element A-10 system.

ミネーションに起因している。硫酸、ローダミン B、モリブデン酸アンモニウムおよび測定のベースに用いた超純水中のシリカ濃度について、ICP-MS/MS または本法を用いて個別に定量を行った。本研究では、日本ミリポア製 Elix 3/Milli-Q Element A-10 system で製造された超純水（以下、ベース水と呼ぶ）をベースとしてシリカの計測を行っている。ベース水中のシリカについては、蒸発濃縮後、本法によって定量を行った（表 1）。操作としては、クリーンベンチ内に 50 mL のベース水を室温で 24~48 時間静置して 1.2~1.4 倍の蒸発濃縮を行い、本法を用いてシリカ濃度を測定した。以降、シリカ濃度平均値  $0.62 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $n=7$ ) をベースとして、各種純水試料の分析を行った。容器の洗浄に細心の注意さえ払えば、試薬ブランク値は極めて一定で繰り返し再現性に優れている。また、本法の特長である低濃度 ( $\mu\text{g L}^{-1}$  以下~サブ  $\mu\text{g L}^{-1}$  レベル) でシグナル（消光時間）が大きいという利点に基づき、コンタミネーションの壁を克服して微量シリカを良好に計測できる。

表 2 純水への応用

| 試料    | シリカ添加量 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | シリカ濃度 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | 回収率 (%) | ICP-MS/MS ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>f</sup> |
|-------|---------------------------------|--------------------------------|---------|-------------------------------------------------|
| 超純水 1 | —                               | 0.62                           | —       | —                                               |
|       | 3.0                             | 3.5                            | 96.0    | —                                               |
|       | 5.0                             | 5.8                            | 104     | —                                               |
| 超純水 2 | —                               | $0.76 \pm 0.02^a$              | —       | —                                               |
| 超純水 3 | —                               | $0.94 \pm 0.02^b$              | —       | —                                               |
| 超純水 4 | —                               | $0.91 \pm 0.02^c$              | —       | —                                               |
| 二回蒸留水 | —                               | $3.8 \pm 0.4^d$                | —       | —                                               |
| 蒸留水   | —                               | $5.6 \pm 0.4^e$                | —       | $5.8 \pm 0.1$                                   |

<sup>a</sup> RSD: 8.7% ( $n=5$ ), <sup>b</sup> RSD: 4.1% ( $n=7$ ), <sup>c</sup> RSD: 5.1% ( $n=7$ ), <sup>d</sup> RSD: 9.9% ( $n=5$ ), <sup>e</sup> RSD: 8.6% ( $n=5$ ), <sup>f</sup> 11 倍蒸発濃縮。

#### 4 純水への応用

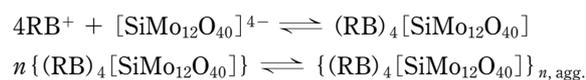
確立した分析方法を用いて、蒸留水および超純水中のシリカの定量を行った（表 2）。2 回蒸留水および 1 回蒸留水では、 $\mu\text{g L}^{-1}$  レベルのシリカが検出された。また、超純水への添加回収試験について良好な結果が得られた。さらに、クロスチェックによる評価を行うために、現在最も高感度な機器分析法とされている ICP-MS を採用して同一の試料を測定した。但し、ICP-MS は本来ケイ素のように低マス元素に対してはやや性能が劣っている。ICP-MS/MS では、キャリアガスとして使用される窒素 ( $\text{N}_2$ : 同マス 28) との分離が図られるために ICP-MS に比べて高感度を得られるが、本法と比較してなお 1 桁程度劣り、感度  $7 \mu\text{g L}^{-1}$  に過ぎないため、純水試料には直接適用できない。そのためクロスチェックに際しては、ICP-MS/MS の前段にクラス 10000 のクリーンルーム内に設置したクラス 100 クリーンベンチ内での蒸発濃縮を併用

した。本法によるワンステップ計測の結果は、11倍濃縮-ICP-MS/MSと分析誤差10%内で良好な一致を見た。これまでに他法とのクロスチェックが行われた事例はなく、本研究が国内外ともに初の成果である。共存イオンの影響については、リン、ヒ素およびホウ素が最適酸濃度は異なるものの、シリカと同様にヘテロポリ酸を形成するため、同レベルの濃度で共存する場合には本法に正誤差を与える。但し、これら三元素は水の精製過程におけるイオン交換挙動に基づいて、超純水中ではシリカに比して極めて低濃度であることが知られており、実際的には影響を及ぼさないとみなされる。

### 5 経時消光の機構

ローダミンBとモリブドケイ酸を含む水溶液では光散乱が見られる。経時消光の機構に関する研究の中で、散乱光強度が時間とともに徐々に増加し、タイムカーブが消光プロファイルと一致することが判明した(図3A)。さらに、図3Bに示したスペクトルシフトとも一致が見られる。動的散乱式粒径分布測定装置を用いる測定の結果微粒子の存在が確認され、その粒径は図4に示すとおり消光が進行する15分間に徐々に増大する。これらの結果から、経時消光はRB<sup>+</sup>-モリブドケイ酸イオンから成る微粒子の形成に基づく現象であることが判明した。微粒子は擬均一溶液として安定であり、図1Aに示したスペクトルシフトを示す。

前述のとおり、ヘテロポリ酸に関する無機化学的研究は長い歴史を持つが、多種多様な構造が存在するため、合成で扱われるような高濃度レベルにおいても議論は終結していない。従って、本研究で対象とする極低濃度領域でモリブドケイ酸の構造を特定することは極めて困難であるが、最も報告例の多いケギン型構造で表記して反応式を示すと次のように表される。



上式でagg.は凝集体(aggregate)を表す。

### 6 開発を振り返って

最高感度を持つ水中シリカ計測法を開発し、サブ $\mu\text{g L}^{-1}$ レベルの測定が初めて可能となった。従来のモリブデン青吸光度法より2桁以上、ICP-MSとの比較では約300倍高感度で、迅速簡便、低コストの点でも半導体分野における超純水中シリカ計測のために十分な性能を備えている。また、色素カチオンと疎水的なアニオンとの相互作用は、分析化学の長い歴史の中でこれまで“イオン会合反応”として理解されてきたが、本研究で得られた結果からイオン会合以外に微粒子形

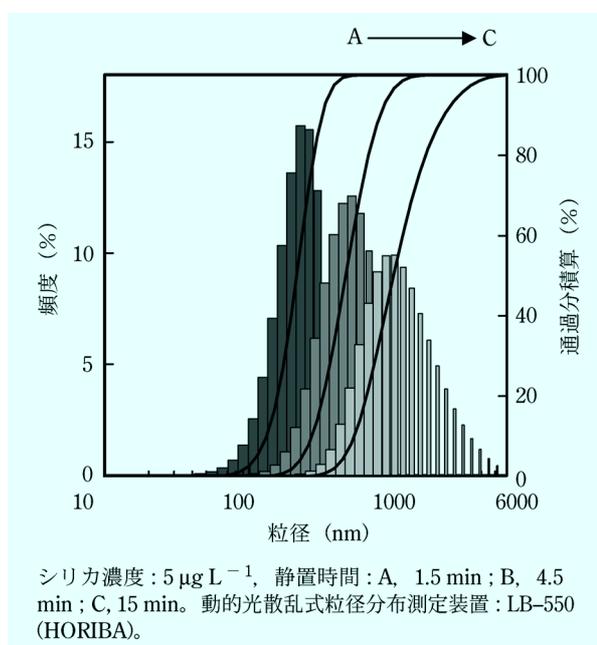


図4 粒径分布

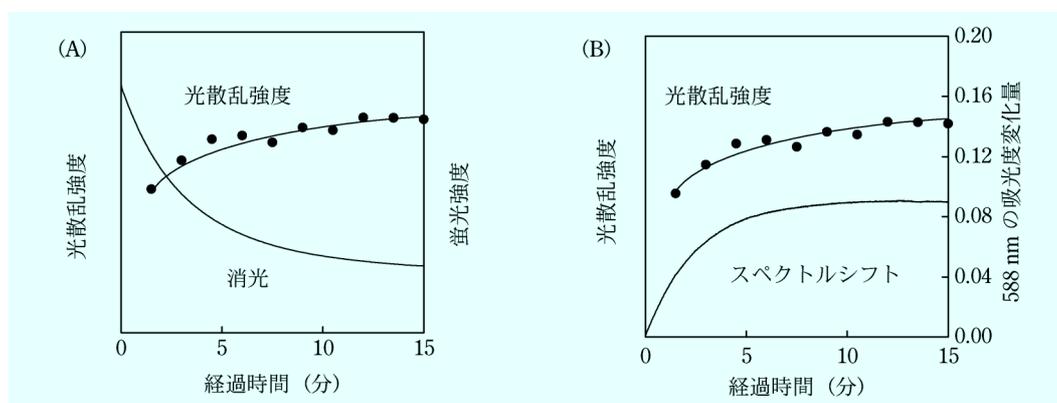


図3 消光時間プロファイルと(A)光散乱強度および(B)吸収スペクトルの経時変化(シリカ濃度： $5 \mu\text{g L}^{-1}$ )

成を十分考慮しなければならないことが明らかとなった。

本研究は、すべての装置と実験室およびクリーンルームに至るまでを企業、公的機関、大学から借用させていただき、多くの方々の御支援によって遂行したものである。振り返れば、蛍光光度計はおろか水も実験場所にも窮していた筆者らに、温かく手を差し伸べて下さった皆様に心から謝意を表したい。救援物資が届く度に、微量シリカ分析法の完成に強い責任を感じ、これ以上簡単にならないような究極の微量分析法の創造に夢を掛けてきた。現在は、連携企業において汎用型シリカ計の開発を進めるとともに、広く国内外へ分析技術としての普及に当たっている。

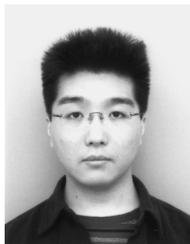
紙面の都合で関係各位すべてを掲載できず割愛させていただいたが、特に創案の初期に貴重な御助言をいただいた北見工業大学故赤塚邦彦教授、ならびに本研究に多大な御尽力を賜った東亜ディーケーケー(株)、日本ミリポア(株)、(株)堀場製作所に深く謝意を表す。

なお、本研究の一部は、独立行政法人科学技術振興機構 研究成果活用プラザ宮城「事業化可能性試験」の助成を受けて行われた。

#### 文 献

- 1) European Semiconductor Industry Association, Japan Electronics and Information Technology Industries Association, Korea Semiconductor Industry Association, Taiwan Semiconductor Industry Association, and Semiconductor Industry Association: "International Technology Roadmap for Semiconductors: Yield Enhance", p. 27, 32 (2005).
- 2) 白 淑琴, 占部真示, 岡上吉広, 横山拓史: 分析化学, **54**, 767 (2005).
- 3) T. Chu, M.K. Balazs: *Ultrapure Water*, **11**, 56 (1994).
- 4) M. Fukushima, T. Ogata, K. Haraguchi, K. Nakagawa, S. Ito, M. Sumi: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 999 (1995).
- 5) Y. Takaku, K. Masuda, T. Takahashi: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1385 (1994).
- 6) A. Jolles, F. Neurath: *Z. Angew. Chem.*, **11**, 315 (1898).

- 7) M. G. Deniges: *Compt. rend.*, **171**, 802 (1920).
- 8) K. Yoshimura, M. Motomura, T. Tarutani: *Anal. Chem.*, **56**, 2342 (1984).
- 9) 堀智 孝, 姫野貞之, 分析化学: **40**, 507 (1991).
- 10) 本水昌二, 三笠博司, 大島光子, 桐栄恭二: 分析化学, **33**, 116 (1984).
- 11) A. Sabarudin, M. Oshima, S. Motomizu: *Anal. Chim. Acta*, **481**, 311 (2003).
- 12) A. Sabarudin, M. Oshima, N. Ishii, S. Motomizu: *Talanta*, **60**, 1277 (2003).
- 13) M. Tabata, K. Harada: *The Analyst*, **117**, 1185 (1992).
- 14) M. Oshima, N. Goto, J. P. Susanto, S. Motomizu: *The Analyst*, **121**, 1085 (1996).
- 15) J. Isoe, K. Morita, E. Kaneko: *The Analyst*, **130**, 872 (2005).
- 16) 金子恵美子, 磯江準一, 里田 誠, 後藤良三, 赤沢真一: 特許第3697430号 (2005).
- 17) 磯江準一, 金子恵美子, 星 座, 赤塚邦彦: 分析化学, **51**, 657 (2002).
- 18) 金子恵美子, 磯江準一, 里田 誠, 後藤良三, 赤沢真一: 米国出願番号第11/05777号 (2004).
- 19) 金子恵美子, 磯江準一, 里田 誠, 後藤良三, 赤沢真一: 中国出願番号第03818090.1号 (2004).
- 20) K. Morita, E. Kaneko: *Anal. Sci.*, **22**, 1085 (2006).
- 21) K. Morita, E. Kaneko: *Anal. Chem.*, **78**, 7682 (2006).



磯江準一 (Junichi ISOE)

独立行政法人科学技術振興機構 研究成果活用プラザ宮城 (〒989-3204 仙台市青葉区南吉成 6-6-5)。東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。《趣味》弦楽器演奏, 冬はスキー。  
E-mail: isoe@miyagi.jst-plaza.jp



金子恵美子 (Emiko KANEKO)

東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1018)。室蘭工業大学工業化学科卒。工学博士(東北大学)。《現在の研究テーマ》臨床分析, 環境分析, 工業分析のための高感度簡易計測法の開発。《主な著書》“新・水の分析”(分担執筆)(化学同人)。  
E-mail: emiko@sda.att.ne.jp

#### 原 稿 募 集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容: 読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意: 1) 1000字以内(図は1枚500字に換算)とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として2年以内のものとし, 出所を明記する。

なお, 執筆者自身の文献を主として紹介する

ことは御遠慮ください。又, 二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付先及び問い合わせは下記へ。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2  
五反田サンハイツ 304号

(株)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[電話: 03-3490-3537]