

(論文の内容の要旨)

近年、炭化ケイ素 (SiC) を用いたパワーデバイス半導体が開発されており、これらの試料の元素分析が半導体製造管理のために必要とされている。しかし、SiC は酸に難分解性であるため、シリコン半導体の製造管理で従来行われている酸分解-ICPMS による元素分析は困難である。レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法(LA-ICPMS: Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)は試料の前処理をすること無く SiC のような難分解性試料を直接分析することが可能である。しかし、LA-ICPMS は元素の持つ特性に依存して元素分別効果の影響を受ける。元素分別効果とは試料が本来もつ組成がレーザー部、ICP 部で濃縮又は枯渇してしまう現象である。その為、精確に分析する為には、検量線の為に試料と似通ったマトリックス組成の認証標準物質が必要である。元素分別効果についての研究報告の多くは LA-ICPMS の信号強度を用いて検討されており、どこでどのような過程で元素分別効果が起こるかを切り分けて評価した事例は少ない。

そこで本研究では、元素分別効果が LA 部、ICP 部でそれぞれどのように起こるのかに着目した。LA-ICPMS の元素分別効果に加え、液中レーザーアブレーション(LAL)で起こる元素分別効果も評価する事で、難分解性セラミックス中の微量元素分析のための新たな定量手法として液中レーザーアブレーション(LAL)-ICPMS を開発した。

まず、LA-ICPMS で起こる元素分別効果について Fractionation index (FI)の経時変化及び元素の特性を用いて説明した。レーザーフォーカス条件を変化させた時、デフォーカス条件下で 2-3 分に FI の特異的なピークが観測された。そのピークは大きなアブレート粒子が ICP に導入された時、0.22 μm 以上の粒子が完全には ICP で分解されず、揮発性元素は難揮発性元素と比較して容易に気化及びイオン化される事が原因であることを明らかにした。

LAL サンプルングでは正負どちらの元素分別効果も起こっていた。揮発性元素は大きな粒子で枯渇し、小さい粒子に濃縮していた。LAL でサンプルングした粒子をすべて液中に捕集し酸分解 ICPMS で測定すれば、試料中の元素は高い信頼性で分析できた。これは LAL サンプルングが定量分析に有用な技術であることを示している。

LAL サンプルングは数 μm の粒子を生成し、難溶解性結晶から溶解可能な球形粒子に変化させる。このことから微粒子化された難分解性試料は容易に酸で溶解可能になる。酸分解されたサンプルは溶液検量線 ICPMS を用いることで精度良く測定できる。そして、難分解試料 (焼結 SiC 及び単結晶 SiC)中の微量元素は LAL-ICPMS で精確に定量する事が出来た。

LA-ICPMS および LAL サンプルング時に起こる元素分別効果が、様々な元素に与える影響を明らかにしたこと。及び、開発した LAL-ICPMS を用いて単結晶 SiC 中の微量元素の定量に初めて成功したことは、固体試料をより高精度に分析する上で貴重な知見を与えるもので、学術的及び実用的にも意義が大きい。

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、LA-ICPMS 測定及び LAL サンプリング時に起こる元素分別効果の説明に加え、新しく開発した LAL-ICPMS に関する研究成果をまとめたもので、6つの章で構成されている。元素分別効果は大きな粒子が ICP に導入されると粒子が完全に分解されず、引き起こされる。LAL でサンプリングした粒子においては、揮発性元素は大きな粒子で枯渇し、小さい粒子に濃縮しているが、すべての粒子を捕集する事で元素分別効果の影響を抑えることができる。LAL を実試料へ応用した事例として、単結晶 SiC を LAL-ICPMS で初めて測定する事に成功した。

第1章「Introduction」では、本研究の背景と目的を述べている。近年、炭化ケイ素 (SiC) を用いたパワーデバイス半導体が開発されており、これらの試料の元素分析が半導体製造管理のために必要とされている事が記されている。LA-ICPMS は前処理を必要とせず、固体試料を直接分析できるので、難分解性試料を測定するのに向いている。しかし、定量分析の妨げとなる元素分別効果の問題は未だに解決していない事が指摘されている。このような背景から、本研究の目的としては、元素分別効果の影響を調べる事及び精確に SiC を分析できる手法を開発する事について述べている。

第2章「Temporal changes of fractionation index explained by changes in the large size of ablated particles」では元素分別効果のメカニズムを説明する為に Fractionation index (FI) を用いた説明を行っている。FI は LA-ICPMS で得られた元素の信号強度が内標準元素の信号強度に対してどのように変わるかを示す良い指標であり、元素分別効果の評価に使われてきたことを述べている。そこで、NIST610 ガラス標準物質を用いて内標準元素 Ca に対する各元素の相対強度を LA-ICPMS で測定した。10分間レーザーアブレーションし、1分毎に得られる FI の経時変化について調べた結果と考察が記されている。その結果、測定した元素の内、揮発性元素に於いて 2-3 分に FI ピークが観測された事に着目し、この FI ピークの要因は大きなアブレート粒子が ICP に導入されたことに起因する事を明らかにした。

第3章「Temporal changes of size distribution of mass and relative intensity」ではアブレート粒子の化学組成とアブレート量が経時的にどのような変化を示すかを測定し、考察を進めている。アブレート粒子はカスケードインパクターサンプラーを用いて粒径別 (<0.06, 0.06-0.22, 0.22-2.2 及び >2.2 μm) に分けて捕集された。捕集した粒子は酸分解された後、それぞれの粒径別アブレート粒子に含まれる As, Rb, Rh, La, Gd, Yb, W, Re および Th を ICPMS で測定した。Yb の分析値からアブレート量を算出し、更に各元素の Yb に対する相対強度を用いて、化学組成の変化を考察している。レーザーデフォーカス条件下では、0.22 μm より大きい粒子における相対アブレート量 (0-1 分のアブレート量に対する 1-5 分のアブレート量の割合) は 0.22 μm 以下の小さい粒子の相対アブレート量と比較して大きいことから、0.22 μm 以上の大きい粒子が 1-5 分に多く ICP 導入されていることを明らかにしている。また、0.22 μm 以下の粒子には As や Rb のような揮発性元素が濃縮されており、その濃縮の大きさはアブレーションの最中に変化する事はなかったことを指摘している。

このことから、第2章で観測された FI ピークはアブレート時の化学組成と量とは相関性がなく、 $0.22\ \mu\text{m}$ 以上の大きな粒子が ICP では完全にはイオン化できず、揮発性元素が優先的に気化する事により観測されたと結論づけた。

第4章「Particle size-related elemental fractionation in laser ablation in liquid (LAL)」では NIST610 ガラス標準物質を用いて、液中レーザーアブレーション(LAL)で起こる元素分別効果について説明している。粒径別の元素分別効果を考察する為に、LAL で捕集した粒子はポリカーボネートフィルターを用いて、 $0.4\ \mu\text{m}$ より大きい粒子と $0.4\ \mu\text{m}$ 以下の粒子に分けて測定された。それぞれの分けられた粒子の測定結果から、揮発性元素は小さい粒子に濃縮されており、大きい粒子からは枯渇していたことを指摘し、粒径に依存した元素分別効果は LA-ICPMS と同様に LAL サンプルング中でも起きていることが確認された。また、LAL サンプルング後の粒子をそのままスラリーネブライゼーション ICPMS で測定すると正の元素分別効果が観測された。この時の元素分別効果は粒径別に測定した際に起こる元素分別効果と比べて大きいことが明らかになった。また、分析精度の点においては、LAL でアブレート粒子をすべて捕集し、酸分解する事で元素分別効果の影響をなくすことができ、酸分解した試料を高感度且つ高精度で ICPMS 分析することが可能であることを明らかにし、LAL-ICPMS を新しい定量手法として開発している。

第5章「Determination of trace elements in silicon carbide (SiC)」では従来の LA-ICPMS と本研究で開発した LAL-ICPMS で単結晶 SiC に含まれる微量元素を定量し、精度及び感度について考察している。LAL サンプルングは数 μm 以下の粒子を生成する事で試料表面積を増加させる事に加え、難分解性結晶から溶解されやすい球形粒子に変えるという利点がある。この事により、酸で溶解し難い SiC も酸分解が可能となり、ICPMS で測定できることを見出した。LAL-ICPMS は溶液検量線を使うことができるので、この技術は LA-ICPMS と比較してより正確なデータを得る事ができる。実試料として、単結晶 SiC 中の微量元素を定量し、その分析における定量下限は LA-ICPMS の場合 $0.5\text{-}18\ \mu\text{g g}^{-1}$ であり、Al, Ti しか定量できなかったのに対し、LAL-ICPMS の場合の定量下限が $0.1\text{-}1.0\ \mu\text{g g}^{-1}$ と高感度であり、Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu 及び Zr が定量できている。

第6章「Concluding remarks and future prospects」では本研究により得られた成果についてまとめている。

以上、本論文では LA-ICPMS 及び LAL で観測される元素分別効果を説明し、その解決法として、LAL-ICPMS(液中レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析法)を開発し、単結晶 SiC 中の微量元素の定量に初めて成功したという内容であり、学術的にも実用的にも重要な貢献をしていると認められる。

よって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分な価値を有するものと認める。