

誘導結合プラズマ質量分析法を用いた難分解性セラミックス中の微量元素定量のための 液中レーザーアブレーション法の開発

Development of Laser Ablation in Liquid for the Determination of Trace Elements in Hard-to-digest Ceramics by ICPMS

応用化学専攻 町田 亮

MACHIDA Ryo

1. 緒言

近年、シリコンに代わり、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、これらのサンプル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 LA 部、輸送部、ICP 部で変化(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を経て元素分別効果が起こるかは未だに明らかになっていない。

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。更に、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。

2. 実験

2. 1. 装置

本研究に使用した LA (UP213, ESI, Portland, OR, USA)の代表的な使用条件を Table 1 にまとめた。更に LA は各検討項目に応じて laser energy 及び scanning mode を変えながら実施した。Focus condition は Fig. 1 に示したように対物レンズを上下させることにより変化させ、In focus、0.5mm defocus、及び 1.0 mm defocus 条件を使用した。各元素の測定には ICPMS (Agilent 7500ce, Agilent Technologies, Tokyo, Japan)を使用し、LA と接続した場合と溶液噴霧の場合でそれぞれ RF power, carrier gas flow, integration time を最適化した。アブレート粒子の観察は試料表面を Pt/Pd 蒸着した後、走査型電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscopy, S-4300, Hitachi High Technologies, Tokyo, Japan)で実施した。

2. 2. 粒径別サンプリング及び LAL サンプリング

アブレート粒子を粒径別(<0.06、0.06–0.22、0.22–2.2、及び>2.2 μm) にサンプリングする為に、ロープレッシャーインパクト(LP-20; Tokyo Dylec Co., Tokyo, Japan) を使用した(in Chapter 3)。また、LAL サンプリングは open-top chamber の中に試料を設置し、水面が試料表面から 3 mm の高さになるように超純水を入れた状態で LA を行うことで実施した

Table 1 Typical operating conditions used for laser ablation

Laser model	UP213
Laser type	Nd:YAG
Wavelength	213 nm
Pulse width	4 ns
Repetition rate	20 Hz
Carrier gas	Helium
Carrier gas flow (He)	1.0 L min ⁻¹

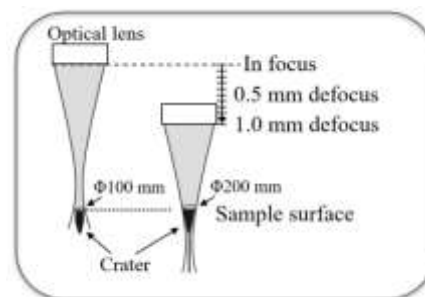


Fig. 1 Image of different laser focus conditions

(in Chapter 4 and 5).

3. 結果及び考察

3. 1. アブレート粒子の粒径分布変化による fractionation index の経時変化 (in Chapter 2 and 3)

元素分別効果の機構を理解する為に NIST610 ガラス標準物質を用いて Ca で規格化した相対強度を 34 元素について LA-ICPMS で測定した。Fractionation index (FI) は LA-ICPMS 測定中の元素組成の経時変化を示す為、元素分別効果の良い指標となる。10 分間 LA した時の FI は元素毎の各 1 分の相対強度をレーザー照射開始後 1 分間までの相対強度で除して計算した (Eq. (1))。

$$FI = \frac{\sum \text{cps} (M_{\Delta 1 \text{ min}}) / \sum \text{cps} (\text{Ca}_{\Delta 1 \text{ min}})}{\sum \text{cps} (M_{0-1 \text{ min}}) / \sum \text{cps} (\text{Ca}_{0-1 \text{ min}})} \quad \text{Eq. (1)}$$

cps ($M_{\Delta 1 \text{ min}}$) 及び cps ($\text{Ca}_{\Delta 1 \text{ min}}$) は 1 分毎の各元素及び Ca の信号強度、cps ($M_{0-1 \text{ min}}$) 及び cps ($\text{Ca}_{0-1 \text{ min}}$) は初めの 1 分間の各元素及び Ca の信号強度を示す。

Fig. 2 に典型的な傾向を示す元素として、As 及び Sr の FIs の経時変化を示す。As のような揮発性元素ではデフォーカス条件下において 2-3 分間に FI のピークが観測された。しかし Sr のような不揮発性元素では FIs は常に一定だった。我々は測定した 34 元素について FI ピークがある Group 1 と FIs が常に一定な Group 2 に分類した。次いで、1 分間隔でアブレート粒子をフィルター上に捕集し、SEM 観察を行った所、FI ピークが観測された時により大きな粒子が ICP に導入されていることを確認した。更に粒径分布の経時変化を詳細に評価する為、0-1 分と 1-5 分間にアブレートされた粒子を粒径別に捕集し、それぞれのアブレート量を測定した。Fig. 3 に捕集時間毎の粒径分布と相対アブレート量 (mass fraction) を示す。In focus 条件下では、相対アブレート量は粒径によらず一定であるのに対して、1.0 mm デフォーカス条件下では、相対アブレート量が 0.22 μm 以上の粒径で多くなった。1-5 分に大きい粒子が多く ICP に導入されるが、臨界サイズ以上の粒子は完全には ICP 中で分解されない。そして、アブレート粒子に含まれる揮発性元素は不揮発性元素と比較して容易に気化及びイオン化される。

一方で、粒径別に捕集したアブレート粒子の元素組成を Table 2 にまとめた。0.06 μm 以下の粒子において、As や Rb のような揮発性元素は relative intensity が 0.06 μm 以上の粒子と比較して約 2 倍高いことからこれらの元素は小さい粒子に濃縮されていることを示している。

Table 2 Relative intensity data for size-classified particles and temporal FIs of elements

In focus	
0.08	0.09
1.5	1.7
1.0 mm defocus	
0.13	0.15
1.8	1.7

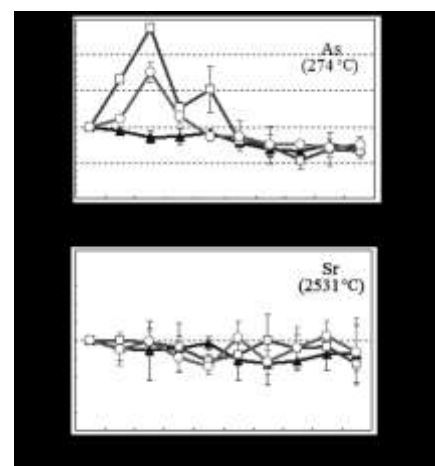


Fig. 2 The FIs of As, Sr. -▲- in-focus, -□- 0.5 mm defocus, -○- 1.0 mm defocus. The temperature in parentheses indicates the melting point of oxide.

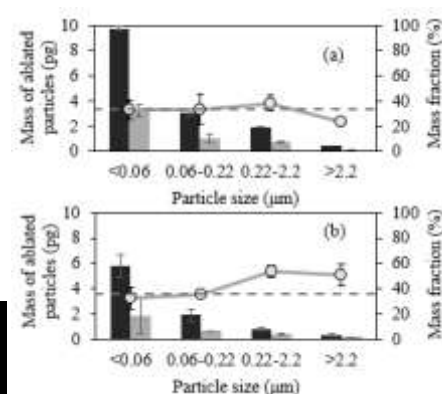


Fig. 3 Masses of ablated particles (bars) and mass fractions of ablated particles obtained under (a) in focus and (b) 1.0 mm defocus conditions at 0-1 min of ablation (black bars) and at 1-5 min of ablation (gray bars). Dashed lines indicate the ratios of the total masses collected at 1-5 min to the total masses collected at 0-1 min.

しかしながら、0-1 分と 1-5 分の relative intensity は一定であることから、揮発性元素の濃縮率はアブレーションの最中に変化する事はなかった。La 及び Th のような不揮発性元素は粒径分布に依存した変化は観測されなかった。以上のことから、LA 部では 0.06 μm 以下の粒子に揮発性元素が濃縮されているが、それは 2-3 分の FI ピークと直接的な関係性は無く、0.22 μm 以上の大きな粒子が 2-3 分の間に多く生成され、それらが ICP に導入された時に大きな粒子が ICP で完全にはイオン化できず、揮発性元素が優先的に気化及びイオン化されたことが、2-3 分の FI ピークの原因であると結論づけた。

3. 2. 液中レーザーアブレーションの粒径サイズに依存する元素分別効果 (in Chapter 4)

液中レーザーアブレーション(LAL)でサンプリングした粒子はスラリーネブライゼーション ICPMS や酸分解 ICPMS で測定する事ができる。NIST610 を open-top chamber にセットし、超純水を加えた後 line-scanning モードで LAL サンプリングを実施した。LAL で捕集した粒子を孔径 0.4 μm のポリカーボネートフィルターを用いて粒径別に分け、酸分解した後 ICPMS で測定した。他にもスラリーネブライゼーション ICPMS 及び捕集した粒子すべてを酸分解した後 ICPMS で測定した。これらの測定と並行して、酸分解した NIST610 の粉末(reference)を同時に測定し、得られた信号強度から Eq. (2)に従って各元素の Enrichment factor (EF)を求めた。

$$EF = \left[\frac{(M_{\text{cps}}/Ca_{\text{cps}})_{\text{LAL-sample}}}{(M_{\text{cps}}/Ca_{\text{cps}})_{\text{reference}}} - 1 \right] \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Table 3 に LAL サンプル粒子の粒径別に得られた EF 及び測定手法別の EF を示した。粒径別に測定した結果から As, Sb, Pb, Cd 及び Sn などの揮発性元素は 0.4 μm 以下の粒子に濃縮されおり、0.4 μm より大きい粒子からは枯渇していた。0.4 μm 以下の粒子が 0.4 μm より大きい粒子に比べて 2.6 倍多いことを考慮すると、各元素の正及び負の EF で釣り合いがとれていた。つまり、元素分別効果は LAL サンプリング中にも起きていることが確認されたが、すべての粒子を酸分解して測定する事で、その影響を抑えることができる。このことは、すべての粒子を酸分解したデータ (Acid digestion)の EF がすべての元素で $\pm 9\%$ 以内であることから明らかである。LAL サンプリングで捕集した粒子をスラリーネブライゼーション ICPMS で測定すると、揮発性元素に正の EF が観測された。この時の EF は 0.4 μm 以下の EF より大きい。つまり、0.4 μm より大きい粒子が ICP に導入されると、大きな粒子は完全に ICP で分解されず、その時、揮発性元素が優先的に気化及びイオン化される。初め大きな粒子の EF は LAL の時には負を示したが、ICP 内のイオン化プロセスの過程で正の EF に転じたと考えられる。このことから、ICP 内で起こる粒径に依存する元素分別効果の方が LAL の時に起こる元素分別効果より影響の程度が大きいことが明らかとなった。一方で Sr, Zr, U 及び Th のような不揮発性元素は対照元素の Ca と挙動が似ているため、EF はどの測定法においても $\pm 7\%$ 以内であり、濃縮及び枯渇は認められなかった。

Table 3 Comparison of enrichment factors obtained for different size of LAL-sampled particles and different analytical methods

Element	Group	LAL-sampled particles separated by size		Different analytical methods	
		Particles $\leq 0.4\mu\text{m}$ (%)	Particles $> 0.4\mu\text{m}$ (%)	Slurry nebulization (%)	Acid digestion (%)
As	1	13.9 \pm 6.6	-41.8 \pm 8.9	39.3 \pm 17.1	-6.6 \pm 3.8
Sb	1	9.4 \pm 0.9	-29.5 \pm 7.6	26.6 \pm 19.7	-8.9 \pm 1.8
Pb	1	5.1 \pm 0.9	-14.1 \pm 7.4	20.2 \pm 14.4	-4.3 \pm 2.1
Cd	1	3.5 \pm 2.4	-20.4 \pm 3.7	58.3 \pm 11.9	-2.5 \pm 5.8
Sn	1	3.1 \pm 2.6	-9.3 \pm 3.6	14.0 \pm 13.6	-6.8 \pm 4.4
Sr	2	-0.3 \pm 1.1	-6.9 \pm 3.2	6.6 \pm 3.8	-4.5 \pm 1.3
Zr	2	-3.0 \pm 1.2	2.8 \pm 3.9	-5.2 \pm 3.9	-2.1 \pm 2.0
U	2	-2.3 \pm 0.7	-5.5 \pm 3.0	4.1 \pm 4.1	-6.3 \pm 1.7
Th	2	-4.8 \pm 1.7	-3.6 \pm 3.4	-2.7 \pm 8.0	-6.2 \pm 1.7

3. 3. 炭化ケイ素(SiC)中の微量元素の定量 (in Chapter 5)

LAL サンプリングは、数 μm 以下の粒子を生成し、試料表面積を増す事に加え、試料表面のレーザーアブレーションで起こる溶解凝集プロセスにより難分解性結晶から溶解性の球形粒子に変化させる利点がある。LAL で

試料表面層をサンプリングする事で、酸分解でほとんど溶解出来なかった単結晶 SiC を比較的容易に酸分解できるようになった。Table 4 に単結晶 SiC の測定結果及び各測定法の定量下限(LOQ)を示す。LA-ICPMS で検出した Al は LAL-ICPMS で検出した Al より低かった。LA-ICPMS の検量線範囲(83-189 $\mu\text{g g}^{-1}$)から低すぎたため、LA-ICPMS の測定結果において定量下限付近の測定値において精度及び確度が低下したと考えられる。一方、Ti は LA-及び LAL-ICPMS の定量値が誤差の範囲で一致した。この時の検出量は LA-ICPMS の検量線の範囲内(6-48 $\mu\text{g g}^{-1}$)であった。LAL-ICPMS では Al 及び Ti に加え Cr、Mn、Fe、Ni、Cu 及び Zr を不純物として検出した。定量下限は 0.1–1.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ であり、Co、Sr、Y 及び W の検出にはさらなる高感度化が必要である。LAL-ICPMS は溶液検量線を使うことができるので、LA-ICPMS や他の表面分析法(SIMS や GD-MS など)と比較してより正確なデータを得る事ができる。本研究では LAL-ICPMS を単結晶 SiC 中の微量元素の定量に世界で初めて応用する事が出来た。

Table 4 Surface layer analysis of single-crystal SiC, and limit of quantification of different analytical method

Element	LA-ICPMS		LAL-sampling ICPMS	
	Ablated amount: 0.0015 mg		Sampling amount: 0.19 mg	
	Calibrated by NMIJ CRMs*		Solution calibration	
	Found ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ	Found ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ
Al	6 ± 1 (17)	5	22 ± 0.89 (4)	0.5
Ti	13 ± 5 (36)	5	19 ± 3.3 (18)	1.0
Cr	< 3	3	0.4 ± 0.06 (14)	0.4
Mn	< 3	3	0.2 ± 0.02 (9)	0.1
Fe	< 18	18	5.3 ± 0.9 (17)	0.5
Co	< 1	1	< 0.1	0.1
Ni	< 5	5	0.7 ± 0.1 (15)	0.2
Cu	< 2	2	3.3 ± 0.3 (8)	0.4
Sr	< 0.5	0.5	< 0.1	0.1
Y	< 0.5	0.5	< 0.2	0.2
Zr	< 1	1	1.1 ± 0.2 (18)	0.2
W	< 1	1	< 0.2	0.2

* NMIJ 8001a and NMIJ 8002a

* The value in parentheses indicates the %RSD (n=3).

4. 結論及び今後の展望

LA 及び ICP で起こる元素分別効果について、アブレート粒子の粒径分布の経時変化及び元素の特性によって説明する事が出来た。Group 1 の元素に於いて 2-3 分に観測された FI ピークは、0.22 μm 以上のアブレート粒子が ICP に導入された時の揮発性元素の優先的な気化及びイオン化が主要な要因であると結論付けた。

LAL 時には正負の元素分別効果が同時に起こっていた。しかし、LAL でサンプリングした粒子をすべて液中に捕集し酸分解 ICPMS で測定すれば元素分別効果の影響を少なくでき、LAL-ICPMS は定量分析に有用な技術であると示された。そして、我々は LAL-ICPMS で単結晶 SiC 中の微量元素を定量する事に初めて成功した。

LAL-ICPMS の高感度化や効率的なサンプリングの為には、さらなる改善が必要とされるが、この技術は半導体パワーデバイス製造において強力な分析技術となる。従来の表面分析手法と比較して、LAL-ICPMS のもっとも強い特徴は溶液検量線を用いることにより達成される正確な定量である。LA は固体試料の微量元素分析のハイフネーテッド技術として研究されてきた。しかし、LA-ICPMS は迅速な表面分析を可能にするが、定量分析として LA-ICPMS は完成された分析技術ではなく、LA は定量分析のための数あるサンプリング技術の一つであると位置づけた。今後も LA は幅広い分野で重要な局所サンプリング技術として使用されると期待される。

5. 学術誌発表論文

- [1] R. Machida, T. Nakazawa and N. Furuta, *Anal. Sci.*, 2015, **31**, 345-355.
- [2] R. Machida, T. Nakazawa, Y. Sakuraba, M. Fujiwara and N. Furuta, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 2412-2419.
- [3] R. Machida, T. Nakazawa and N. Furuta, *J. Anal. At. Spectrom.*, DOI: 10.1039/c5ja00424a (2015).
- [4] R. Machida, R. Nishioka, M. Fujiwara and N. Furuta, *Anal. Chem.*, to be submitted.

6. 国際学会発表

- [1] R. Machida, N. Furuta and T. Nakazawa., 2014 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Oral (2014. 1, Florida).
- [2] R. Machida, N. Furuta and T. Nakazawa., The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Poster (2015. 12, Hawaii).