

レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法による固体試料の分析

中央大学 理工学部応用化学科 環境化学研究室 教授 理学博士 ふるた なおき 古田 直紀

固体試料を直接分析する方法として、LA-ICPMS が広く用いられている。しかし、LA-ICPMS では、アブレーションセルの中及び ICP 中で元素分別効果が起こるため、マトリックスの似た標準物質が必要となる。元素分別効果を解決する方法として、液中レーザーアブレーション法 (LAL 法) を提案した。試料を水の中に入れ、水を通してレーザーを照射し、生成されるアブレート粒子を全て水に捕集する。その後、捕集したアブレート粒子を酸分解して、標準溶液を用いた ICPMS で測定する。LAL-ICPMS を、酸分解できない単結晶 SiC の表面分析に応用した。



1 はじめに

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICPMS) は、高感度な多元素同時分析法として広く普及するようになった。扱う試料は溶液試料が普通で、固体試料の場合は、酸分解して溶液にするのが普通である。固体試料を直接分析する方法として LA-ICPMS が提案されている¹⁾。固体試料の分析目的部位にレーザー (laser) を照射し、融発させ (アブレーション)、ICPMS 装置に導入する。LA-ICPMS 装置の概略図を図1に示した。LA-ICPMS は、局所分析 (10~100 μm) が可能であり、試料前処理をせずに、分析が可能なので、管理分析としても有用である。しかし、試料のマトリク

スによって元素の感度が異なるため、試料毎にマトリックスの似た標準物質を用意せねばならない欠点がある (元素分別効果)。

2 元素分別効果の原因究明

元素分別効果 (Elemental Fractionation) は、以下の式 (1) に示した Fractionation Index (FI) により評価できる。

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

ここで、cps (M_{Δ1 min}) と cps (Ca_{Δ1 min}) は10分間アブレー

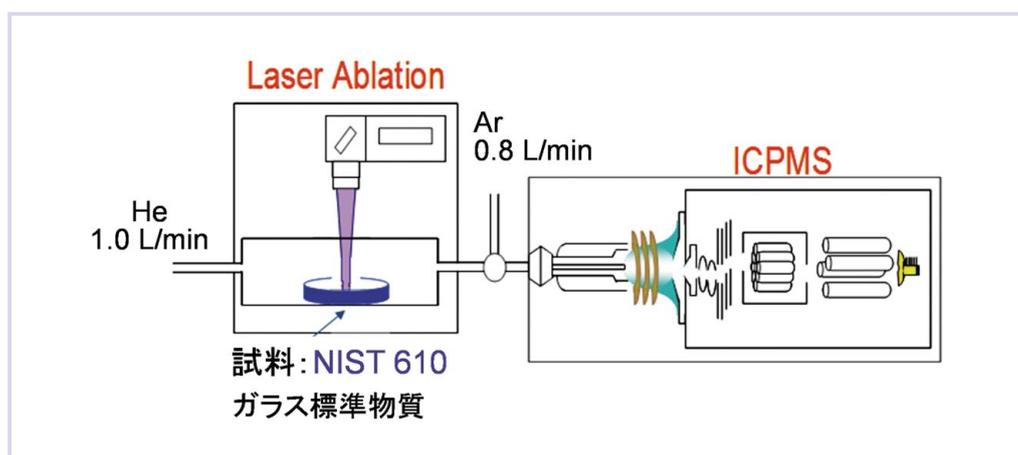


図1 Laser Ablation (LA)-ICPMS装置の概略図

シオンを行った時の1分間ごとに観測された元素とCaの信号強度である。cps (M_{0-1 min}) とcps (Ca_{0-1 min}) は、アブレーションを行った時の最初の1分間に観測された元素とCaの信号強度である。レーザーを照射し始めた最初の1分間を基準として、元素とCaの信号強度比が毎分どのように変化するかを計算する。試料としてNIST 610ガラス標準物質を用い、レーザーの焦点を試料表面より下に2 mmずらして1点照射 (single-site mode) 条件で、34元素のFIを求めたところ、2つのグループに分けられることが判明した²⁾。図2と図3にグループ1とグループ2の元素に対するFIの結果を示す。照射開始後2分から3分に、FIが1よりも大きくなる元素 (グループ1) と、1よりも大きくなならない元素 (グループ2) に分類することができる。

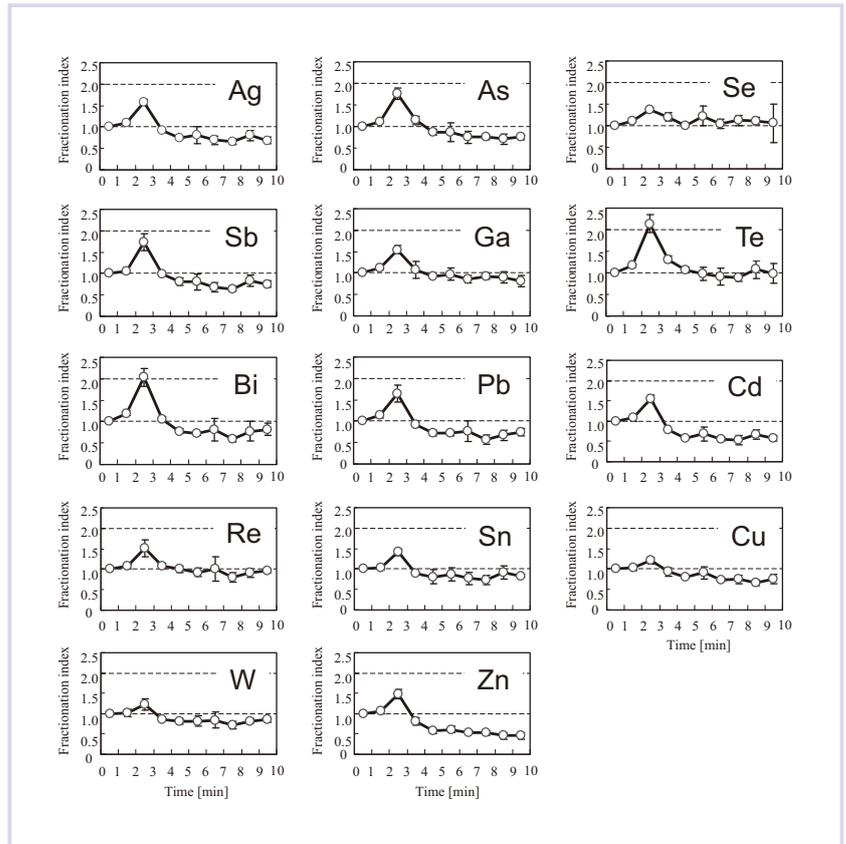


図2 グループ1の14元素

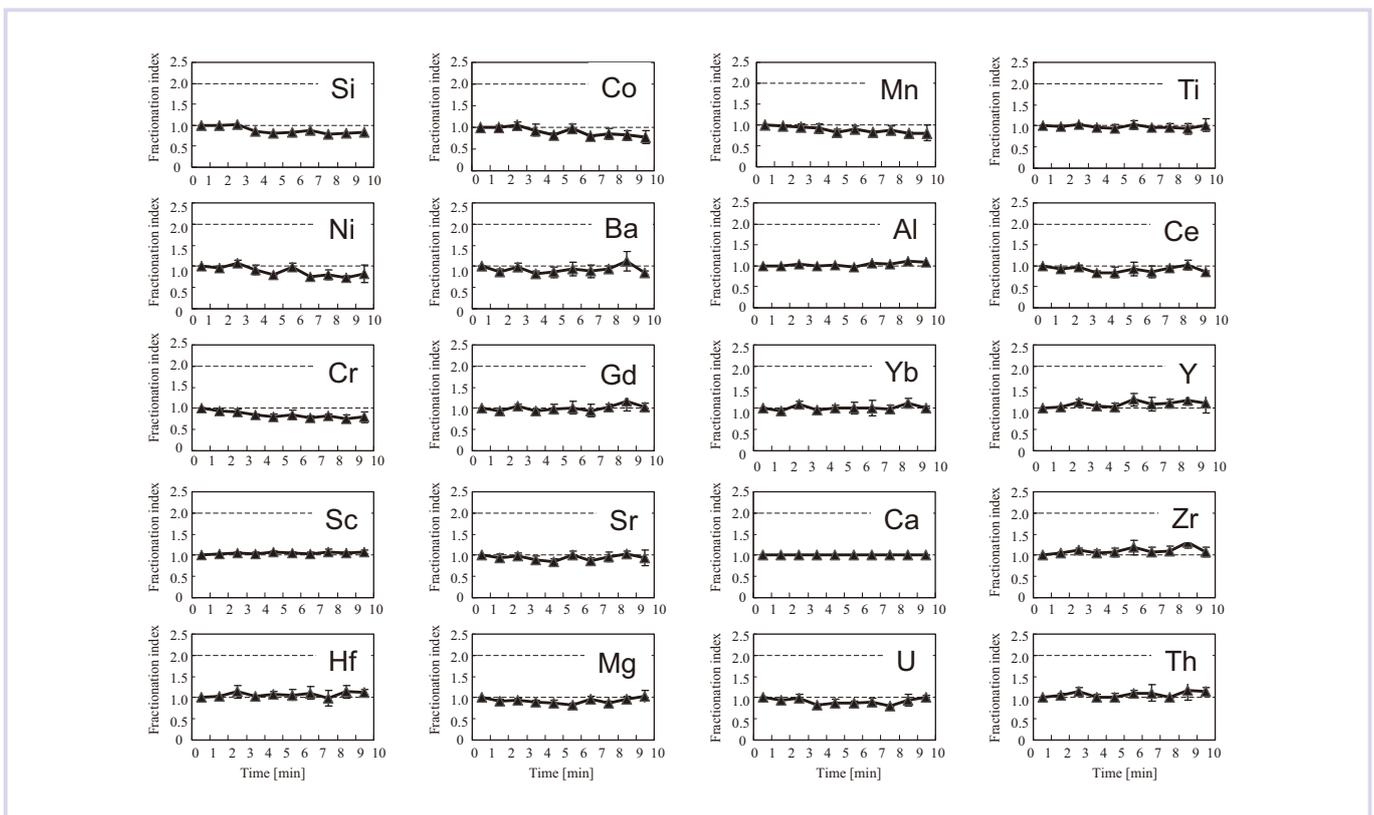


図3 グループ2の20元素

TALK ABOUT 21

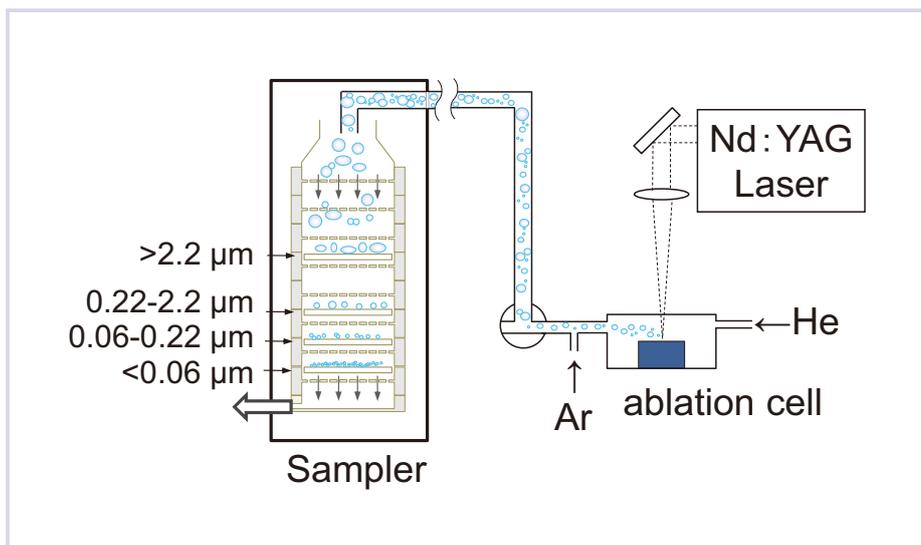


図4 Low Pressure Impactor (LPI) によるアブレート粒子の粒径分布の測定

レーザーでアブレートした粒子を、図4に示したように、低圧インパクター (LPI) でフィルター上に捕集し、粒子の粒径分布がレーザーを照射し始めてからどのように変化するかを調べた結果、レーザーの焦点を試料表面より下に 2 mm ずらして 1 点照射 (single-site mode) 条件で、照射開始後 2 分から 3 分に 0.22 μm 以上の粒子が増加することが分かった³⁾。そして、その粒子が入った時に気化し易い元素 (正確に言うと、その元素の酸化物の融点及び沸点が低い元素) がグループ 1 に分類される。この現象をどのように説明するかであるが、ナノ秒レーザーを用い、He 雰囲気中でガラスを照射して生成されるアブレート粒子の粒径は 0.06~5 μm の大きさである。レーザーを試料表面に照射してアブレート粒子が生成する際に、グループ 1 の気化し易い元素は一旦ガスになりアブレート粒子の表面に凝縮する。その後、アブレート粒子が ICP に導入され、ICP 中で気化、原子化、イオン化されるのだが、試料がガラスの場合、0.15 μm 以上の粒子は ICP 中で完全には分解されない⁴⁾。その為、約 0.15 μm 以上の粒子が ICP 中に導入された際、表面に凝縮されていたグループ 1 の元素の信号強度は Ca の信号強度に比べ大きくなる。これがグループ 1 の元素の FI が 1 よりも大きくなる原因である。このように、アブレーションセルの中及び ICP 中で元素分別効果が起こる。この元素分別効果を小さくする方法は、フェムト秒レーザーを

用いて、生成されるアブレート粒子をできるだけ小さくし、生成されるアブレート粒子すべてを ICP 中で完全に分解できるようにすることである。しかし、それはなかなか難しい。たとえ、フェムト秒レーザーを用いたとしても 0.15 μm 以上の粒子を完全に小さくすることはできない⁵⁾。そこで、以下に述べる液中レーザーアブレーションにより、小さな粒子も大きな粒子もすべて水に捕集する方法を試みた。

3 Laser Ablation in Liquid (LAL) による大きな粒子及び小さな粒子の捕集

Laser Ablation in Liquid (LAL) とは、試料を水の中に入れ、水を通してレーザーを照射する方法である。この方法はナノ粒子の生成方法として用いられている方法である⁶⁾。試料として NIST 610 ガラス標準物質を用い、試料表面に焦点を結びライン掃引 (line-scanning mode) 条件で、LAL 法を行うと、大きな粒子も小さな粒子もすべて水の中に捕集できる (図 5)⁷⁾。捕集したアブレート粒子を高圧酸分解して溶液化した後、ICPMS で測定すれば、標準溶液を用

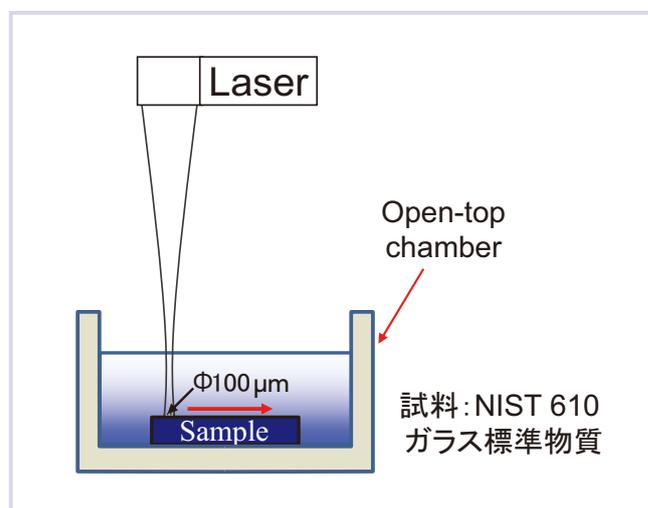


図5 NIST 610 ガラス標準物質の液中レーザーアブレーション (LAL)

表1 単結晶の表面分析結果及び検出下限 (DL) *

Element	LA-ICPMS		LAL-ICPMS	
	—		Sampling amount: 0.19 mg	
	Calibrated by NMIJ CRMs **		Solution calibration	
	Found ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DL ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DL ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	6 ± 1 (17)	2	22 ± 0.89 (4)	0.4
Ti	13 ± 5 (36)	2	19 ± 3.3 (18)	0.4
Cr	< 1	1	0.4 ± 0.06 (14)	0.2
Mn	< 1	1	0.2 ± 0.02 (9)	0.04
Fe	< 6	6	5.3 ± 0.9 (17)	0.4
Co	< 0.4	0.4	< 0.1	0.1
Ni	< 4	4	0.7 ± 0.1 (15)	0.2
Cu	< 0.4	0.4	3.3 ± 0.3 (8)	0.2
Sr	< 0.2	0.2	< 0.1	0.1
Y	< 0.2	0.2	< 0.04	0.04
Zr	< 0.2	0.2	1.1 ± 0.2 (18)	0.04
W	< 0.2	0.2	< 0.04	0.04

* The values in parentheses are percent relative standard deviations (n=3) .

** NMIJ 8001a and NMIJ 8002a

いた外部検量線法で多元素同時分析が可能となる。この方法を用いれば、試料ごとにマトリックスの似た標準物質を用意する必要はない。今までにLAL法をガラス標準物質 (NIST 610, 611)⁸⁾ や高純度鉄標準物質 (IRMM-014)⁹⁾ の分析に応用し、保証値と一致した定量値が得られることは報告されている。しかし、実サンプルに応用した例は報告されていない。そこで、Siウェハーに代わる半導体基板として注目されているSiCの分析に応用することを考えた。Siウェハーはフッ化水素酸で酸分解が可能であるが、単結晶SiCは酸分解で溶解が不可能である。そのような試料に対しては、LAL法が威力を発揮する。

4 単結晶SiCの分析への応用

用いた単結晶の結晶系は六方晶系 (6H) である。試料を砕いて小さくし、高圧酸分解を試みたが酸分解できなかった。しかし、LAL法を用いると、ナノスケールの小さなアブレート粒子が生成されること、それに、レーザーによりアブレートした時に、一旦水中で溶解した後凝固する際、単結晶SiCにはもどらず、化学組成がケイ素と不定形炭素に変わり、酸に溶解できるようになる。LAL法を用いて単結晶SiCの表面分析した結果を、単結晶SiCのLA-ICPMSの結果と比較して表1に示した¹⁰⁾。LA-ICPMSの検出下限 (DL) が0.2-6 $\mu\text{g g}^{-1}$ であるのに対し、LAL-ICPMSの検出下限 (DL) は0.04-0.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ と1桁改善されるので、LA-

ICPMSでは、AlとTiのみが検出されるだけであったのが、LAL-ICPMSを用いると、Al, Ti以外にCr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zrも検出されるようになった。

文 献

- 1) R. E. Russo, X. Mao, J. J. Gonzalez, V. Zorba, J. Yoo, Anal. Chem. 85, pp. 6162-6177, (2013)
- 2) R. Machida, T. Nakazawa, N. Furuta, Anal. Sci. 31 (5), pp. 345-355, (2015)
- 3) R. Machida, T. Nakazawa, N. Furuta, J. Anal. At. Spectrom. 31 (3), pp. 809-814, (2015)
- 4) H. R. Kuhn, M. Guillong, D. Günther, Anal. Bioanal. Chem. 378, pp. 1069-1074, (2004)
- 5) M. Guillong, I. Horn, D. Günther, J. Anal. At. Spectrom. 18 (10), pp. 1224-1230, (2003)
- 6) V. Amendola, M. Meneghetti, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, pp. 3027-3046, (2013)
- 7) R. Machida, T. Nakazawa, Y. Sakuraba, M. Fujiwara, N. Furuta, J. Anal. At. Spectrom. 30 (12), pp. 2412-2419, (2015)
- 8) S. Okabayashi, T. D. Yokoyama, Y. Kon, S. Ymamoto, T. Yokoyama, T. Hirata, J. Anal. At. Spectrom. 26 (7), pp. 1393-1400, (2011)
- 9) D. N. Douglas, J. L. Crisp, H. J. Reid, B. L. Sharp, J. Anal. At. Spectrom. 26 (6), pp. 1294-1301, (2011)
- 10) R. Machida, R. Nishioka, M. Fujiwara, N. Furuta, Anal. Sci. submitted (2016)

著者略歴

1975年 東京大学大学院 理学研究科 修士課程修了
国立公害研究所 (現在の国立環境研究所) 入所
1979年 東京大学より理学博士授与
1990年 国立環境研究所と名称変更 主任研究員
1992年 地球環境研究センター 研究管理官
1994年~現在
中央大学理工学部応用化学科 教授

〈受賞歴〉

2005年 Royal Society of ChemistryよりFellowの称号を授与