

論文の内容の要旨

論文題目 Development of new analytical techniques by synergistic combinations
(和訳 相乗的組み合わせによる新しい分析方法の開発)

氏 名 吳 海洲

1. 緒 論

分析科学においては各種の装置、試薬などが用いられるが、複雑な試料の分析に対して単一の装置、試薬などのみでは分析することが難しいため、近年いくつかの装置、試薬などを組み合わせることがなされている。目的に応じた新しい組み合わせにより有効な分析法を開発することは今後の研究方向の一つであると考えられる。本研究では、複雑な試料に対して各種の装置、試薬などを合わせて、新しい分析法を開発することを目的とし、HPLC/ETV(Electrothermal Vaporization)/ICP-MS の組み合わせによる高純度希土類元素試料中微量希土類元素の高感度分析、 溶離液 HIBA(2-hydroxy-2-methylpropanoic acid)/グリコール酸の組み合わせによる高純度希土類元素 Y、Dy 試料中微量 Dy、Y の分離並びに FIB(Focused Ion Beam)/AES(Auger Electron Spectroscopy)/TOF-SIMS の組み合わせによる電子材料ワイヤボンディング微小接合界面部の元素分布の解析を実現した。

2. HPLC/ETV/ICP-MS の組み合わせによる高純度希土類元素試料中微量希土類元素の高感度分析

希土類元素の個別定量と相互分離法の研究は、宇宙・地球化学の分野で古くから進められ、また、新素材産業においても高純度希土類化合物の利用が進んだため、その分析が不可欠となっている。しかしながら特に高純度希土類元素材料中の低濃度希土類元素の分析に関しては、実用上十分に確立されているとは言い難い。今後も高純度希土類元素の応用分野はさらに広がると予想されるため、高純度希土類元素の分析法を発展させることは重要である。従来分析法として、AAS、ICP-AES、ICP-MS、NAA、XRFS などが用いられてきたが、高純度の希土類中不純物の分析はこれらの単一の方法のみでは解決できていない。その中で特に、ICP-MS は高感度、同時多元素定量に用いられるため、希土類元素の分析方法としてよく使われている。ICP-MS による高純度希土類の分析時には以下の問題がある。1)希土類元素は多同位体の元素なので、希土類元素の分析においては、異種元素の同位体とその酸化物、水酸化物などによりピークが重なる。特に高純度希土類元素中の不純物を分析する時には、これらの妨害が著しい。2)主成分によりマトリックス妨害が生じる。

以上の問題を解決するために、次の組み合わせを考案した。まず、異種元素の同位体による妨害を排除する分離法として、迅速、高性能などの特徴を持ち、希土類元素分析中の分離法としてよく利用されている HPLC を用いる。検出には高感度多元素同時定量のできる ICP-MS を用いるが、その組み合わせから生じる新しい問題として、以下の点があげられる。1)分離した希土類元素を含む溶出液の体積は微小体積の注入量に比してかなり大きくなるので、希土類元素の溶液が希釈され、ICP-MS に導入する場合には相対的に分析感度が低くなる。2)HPLC 分離時に使われる溶離液は高濃度の有機塩を含

むので、マトリックス妨害で、直接 ICP-MS に導入して 分析することが困難である。これらの問題を解決するために、濃縮と有機塩の除去が可能な ETV を組み合わせることとした。

上記の組み合わせに基づいて、Fig. 1 に示す HPLC/ETV/ICP-MS システムを設計・試作して、評価実験を行った。溶離液として、Y、Dy 以外の高純度希土類元素の分離ができる HIBA を用いた。Fig. 2 に示す TG 曲線から ETV の電気加熱段階で溶離液中の有機物を蒸発、除去できことが分かった。検出下限は 0.1 M HNO₃ 溶液をブランクとして ETV/ICP-MS に 20 μL 注入し、10 回くり返し測定の結果で検討した。Table 1 中央のように 20 μL 注入量の検出下限 (3σ) は 0.007~0.2 pg/mL であった。この検出下限から、主成分 Gd 100 μg を HPLC に注入して分析する時、溶出液分取量を Y、Dy に対しては一緒に 2.0 mL、他の元素に対しては 1.0 mL とする時、HPLC/ETV/ICP-MS の組み合わせにおける主成分 Gd に対しての検出下限は 0.07~2 ng/g Gd であると計算された (Table 1 右側)。この結果から、純度 7N~8N の高純度希土類元素試料中微量希土類元素の分析ができると考えられる。高純度希土類化合物として Gd₂O₃ を用い、分析を行った結果を Table 2 に示す。主成分 Gd による妨害のため従来のネブライザー ICP-MS 法では分析不可能だった Lu、Yb、Tm、Tb を分析できた。本法中の La、Ce、Sm は溶離液中の濃度 (Table 2 右側) が高いので、結果の誤差が大きくなったが、ほかの元素はほぼネブライザー ICP-MS の結果と合ったことにより、HPLC/ETV/ICP-MS 法の正確さを評価できた。

以上の結果から、HPLC/ETV/ICP-MS の組み合わせにより ICP-MS 分析法中の主成分からのマトリックス妨害、同位体および酸化物、水酸化物などのピークの重なりを避け、HPLC で分離時の測定物の濃度低下による感度不足の問題、分離用有機塩などの妨害も改善した。

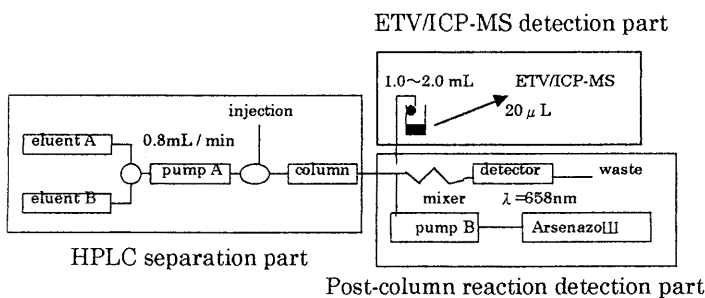


Fig. 1 Schematic diagram of HPLC/ETV/ICP-MS system

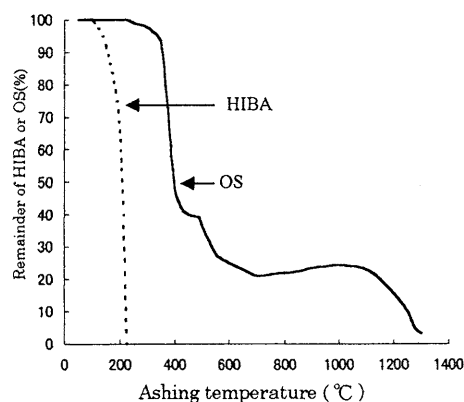


Fig. 2 The relationships between the weight reduction and the temperature upon heating for HIBA and OS by a thermobalance (Sample = 0.2 g, heating rate = 10°C / min, N₂ = 0.7 L/min. OS was used as hydrophobic agent in the HIBA eluent).

3. 溶離液 HIBA/グリコール酸の組み合わせによる高純度希土類元素 Y、Dy 試料中微量 Dy、Y の分離

希土類元素は外殻の電子分布が似ているため、相互分離は分離科学上の難題である。特に Y と Dy の分離は最も難しい。HPLC は迅速、高性能などの特徴を持っているので、希土類元素分析中の分離法としてよく利用されている。HIBA は希土類の良い分離特性と安定性があるために溶離液としてよく使われているが、HIBA を溶離液としても、Y と Dy の分離はまだ不十分である。特に高純度の Y、Dy 中微量 Dy 或は Y の分離は不可能であった。

Y と Dy の分離不十分の主な原因は各試薬の Y と Dy の金属錯体の安定度定数の差がかなり小さいためである。Y-HIBA 錯体の安定度定数は Dy-HIBA 錯体の安定度定数より大きいので、Y は Dy の前に溶出する。ここで Y と Dy に対する安定度定数が HIBA と逆の順序となる溶離液を組入れ、総合的な Y と Dy の安定度定数の差が大きくなる可能性を考えた。Y-グリコール酸の金属錯体の安定度定数は Dy-グリコール酸の金属錯体の安定度定数より小さく、HIBA 時の順序と逆であるため、グリコール酸を溶離

液として組み入れることが有効な選択と考えた。

以上の考えから、HIBA/グリコール酸の組み合わせにより高純度 Y、Dy 中微量 Dy、Y の分離を行った。この二つ溶離液の混合比などを調整して、高純度の Y、Dy それぞれの中微量 Dy、Y の分離が可能となった (Fig.3)。

Table 1 Detection limits obtained by ETV/ICP-MS and HPLC/ETV/ICP-MS

element	detection limits of	
	ETV/ICP-MS ^{a)} , pg/mL	HPLC/ETV/ICP-MS ^{b)} , ng/g Gd
La	0.1	1
Ce	0.1	1
Pr	0.1	1
Nd	0.2	2
Sm	0.03	0.3
Eu	0.04	0.4
Tb	0.007	0.07
Dy	0.08	1.6
Y	0.1	2
Ho	0.02	0.2
Er	0.04	0.4
Tm	0.02	0.2
Yb	0.06	0.6
Lu	0.03	0.3

a) The detection limits estimated by using 0.1 M HNO₃ as blank solution (n=10, 3σ), injection volume for ETV/ICP-MS = 20 μL; b) The detection limits for Gd₂O₃ (injection volume for HPLC = 100 μL) sample per-unit amount (1 g), which were calculated from the detection limits of ETV/ICP-MS.

Table 2 Analytical results of high-purity Gd₂O₃

sample	Gd ₂ O ₃ -test, μg/g Gd		Eluent, pg/mL	
	HPLC/ETV/ICP-MS	nebulization ICP-MS	A	B
element				
La	0.90	0.10	1726	166
Ce	0.22	0.09	5	16
Pr	0.17	0.10	2	5
Nd	0.11	0.10	8	19
Sm	0.58	0.11	666	253
Eu	0.14	0.13	2	5
Tb	0.47		1	
Dy	0.81	0.66	12	9
Y	0.22	0.34	29	112
Ho	0.10	0.09	3	4
Er	0.11	0.10	5	4
Tm	0.12		1	1
Yb	0.27		2	
Lu	0.19		1	

4. FIB/AES/TOF-SIMS の組み合わせによる電子材料ワイヤボンディング微小接合界面部の元素分布の解析

ワイヤボンディングは LSI など半導体素子の機能を外部へ接続発揮するための技術として半導体産業において必須である。この方法により、半導体基板上の Al 電極をリードフレームに連結する。ワイヤボンディングの接合部 (Fig.4)は長期間高温環境におかれると界面化合物の生成によって、接合部の抵抗増加、強度低下、断線などの問題が起こる。この接合界面部の元素分布の解析は界面化合物

の生成メカニズムの究明に必要である。

ワイヤボンディングの界面接合部は小さく、また界面生成物の分布が不均一である。解析方法としては、従来 EPMA、AES、TOF-SIMS などが用いられている。これらの方法には以下の問題があり、ワイヤボンディング界面の詳細な解析がなされていない。1)普通 EPMA などで分析する前に試料界面と垂直な断面を機械加工で作出し、この垂直断面を分析していたが、近年構造が微小化したため、ワイヤボンディングの接合部がさらに小さくなり、この微小接合部の解析にとって EMPA などでは分解能が不足している。2)従来の解析には普通 機械研磨などの方法で断面を作り出して分析するが、機械研磨などの方法により断面の汚染、破壊の可能性があるため、正しい情報が得られない。また、接合部の化合物の生成は不均一なため、一つ断面からの情報が代表的だとは言えない。3)従来の方法では、界面と平行な断面を削り出せないため、界面内の面分析ができず、界面内の面内元素分布情報が得られない。

これらの問題を解決するためには接合界面に対する破壊や汚染が少なく、界面に対して平行な断面を精密に作り出せる方法をマッピング分析機能と組み合わせることが望ましい。FIB は微細加工機能を持つため、界面と平行な断面を作り出すことが可能である。FIB は $0.1\mu\text{m}$ 以下に収束可能であり、また電子ビームと同様の高い制御性を持つため、微小な構造の任意の位置に精密に断面を作り出せる。さらに分析断面とほぼ平行に入射させることにより、分析断面の損傷や汚染を少なくすることができる。この断面に対して、AES または TOF-SIMS でマッピング分析を行うことがワイヤボンディングの有効な解析方法と考えられる。

以上の考えから、FIB/AES/TOF-SIMS の組み合わせによりワイヤボンディングの界面接合の元素分布の解析を行った。接合部の FIB 微細加工により損傷の殆どない、界面とほぼ平行な 5 つの断面を得た。これらの断面の TOF-SIMS マッピングにより、界面部の三次元元素分布の観察 (Fig.5) が実現した。

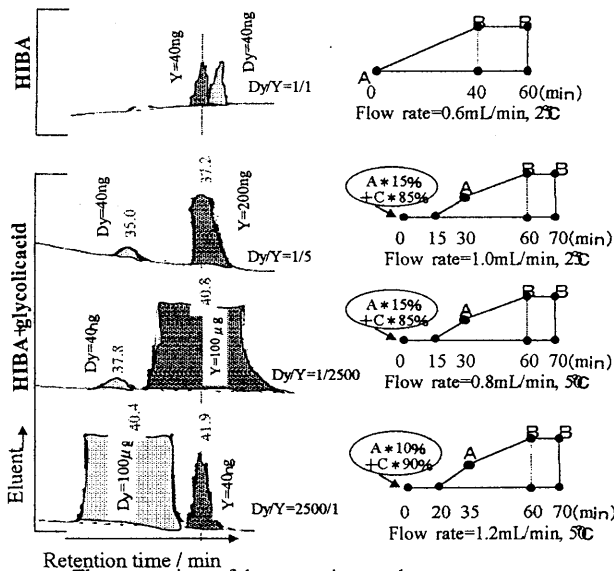


Fig. 3 The comparison of the separation results (A: 0.1 M HIBA (0.01 M OS, pH=4.00) B: 0.5 M HIBA (0.01 M OS, pH=4.00), C: 0.1 M glycolic acid (0.01 M OS, pH=4.00))

5. まとめ

本研究では複数の要素を組み合わせることで、1)高純度希土類元素材料中微量希土類元素の分析における問題点を除去した。2)従来の単一溶離液分離法で分離不十分な Y、Dy は、Y、Dy の分離に対して異なる分離性能の溶離液 HIBA とグリコール酸を組合せて、十分に分離可能とした。3)ワイヤボンディング接合界面の元素分布の解析について、従来法で得られない界面元素分布の解析を界面と平行な断面を削り出せる微細加工 FIB を AES、TOF-SIMS と組み合わせ可能とし、さらに微小部位の三次元分析が実現した。

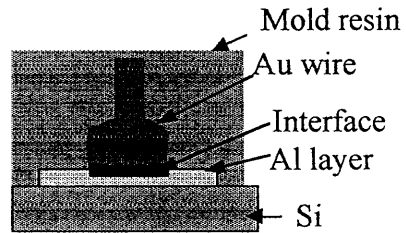


Fig. 4 Cross section of wire pad

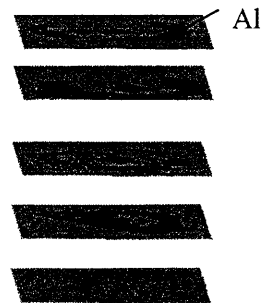


Fig. 5 3D images of $^{27}\text{Al}^+$