

# トリプル四重極ICP-MSを用いた<sup>39</sup>K、<sup>40</sup>Caの 0.1 pptレベル分析における干渉除去機構の解析

Investigation of interference reduction mechanism for <sup>39</sup>K and <sup>40</sup>Ca analysis at 0.1 ppt level using triple quadrupole ICP-MS

アジレント・テクノロジー(株) ICP-MSアプリケーションGr **溝淵 勝男**

Katsuo Mizobuchi (Senior Application Chemist)  
Agilent Technologies Japan Ltd. ICP-MS application Gr

アジレント・テクノロジー・インターナショナル(株) ICP-MS技術部 **山田 憲幸**

Noriyuki Yamada (Senior Researcher)  
Agilent Technologies International Japan Ltd. ICP-MS R&D Gr



## キーワード

トリプル四重極ICP-MS、スペクトル干渉除去、Cool plasma、半導体金属分析

## 01 | はじめに

ICP-MS(Inductively-coupled plasma mass spectrometer)は汎用の元素分析装置の中では、最も検出下限が低く、多元素同時分析もできることから、現在、半導体製造プロセスにおける金属汚染管理に広く用いられている。分析の対象となるサンプルはSiウエハの表面の回収液や超純水、過酸化水素水、各種酸(硝酸など)、各種アルカリ溶液(アンモニア水など)、フォトレジスト、各種有機溶媒(イソプロピルアルコールなど)、現像液など無機系から有機系に至るまで、多くの電子工業用薬品が分析対象となっている。ICP-MSでは試料中の種々の分析対象元素をプラズマ(ICP)中で原子化・イオン化し、得られた各元素イオンを四重極などの質量分析器で質量別に選別してその個数をカウントする。これにより試料中の元素濃度を測る。しかし、同じ質量数(厳密には質量電荷比)を持つ異種イオン(干渉イオンという)が存在すると計測対象元素イオンと重ね合わせて計測され、検出下限を制限する。ICP-MSで検出下限を低減するには、多原子イオン干渉(ex. <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>への<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>干渉)、同重体イオン干渉(ex. <sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>への<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>干渉)、2価イオン干渉(ex. <sup>24</sup>Mg<sup>+</sup>への<sup>48</sup>Ti<sup>2+</sup>干渉)などのスペクトル干渉をいかに低減できるかが極めて重要になる。Agilent社ではこれらの干渉除去の手法として、1992年にシールドトーチCool plasma 法<sup>1)</sup>、2001年に四重極マスフィルタの前段にオクタポールリアクションセル<sup>2)</sup>を搭載したICP-MSを製品化し、これらの技術を駆使することにより、大部分のスペクトル干渉は除去することが可能になった。それによって、半導体産業のアプリケーション分野にICP-MSは大きく飛躍し、現在、多くの種類のサンプルにおいて、ほとんどの元素でsingle pptレベルの定量分析が可能になってきている。しかしながら、半導体産業から要求されるICP-MSへの検出下限への要求は年々厳しさを増してきて、最近では、検出下限はsub pptレベルが要求されつ

つあり、従来のICP-MS<sup>注1)</sup>では一部困難なアプリケーション事例が存在している。これらを克服する手段として、Agilent社は2012年にトリプル四重極ICP-MS<sup>注2)</sup>を製品化し、今まで困難であったスペクトル干渉をさらに低減することが可能になった<sup>3)</sup>。

また、従来の四重極マスフィルタを1器搭載するICP-MS(Single Quad -MS (シングル四重極MS))では、セル内で起こる反応機構の詳細については不明な点が多く、Black Boxであったが、トリプル四重極ICP-MSのMS/MS法を用いることにより、セル内の反応機構のかなりの部分が解明できるようになった。このことは学術的な進歩への貢献はもちろんであるが、pptレベルの品質管理が要求される半導体アプリケーションにおいて、得られた結果が実際のサンプル中の金属汚染なのかスペクトル干渉なのか切り分けもしやすくなった点もトリプル四重極ICP-MSの大きな長所といえる。

本報では、多くの半導体アプリケーションのユーザから要求があった、従来のシングル四重極ICP-MSによるCool plasmaにおいて、わずかにスペクトル干渉を生じていた超純水中の<sup>39</sup>K、<sup>40</sup>Ca分析における改善例について紹介する。具体的には、トリプル四重極ICP-MSのMS/MS法を用いることにより、これらの干渉をほぼ完全に除去することが可能になり、さらにはセル内での反応機構も明らかになったので、トリプル四重極ICP-MSの原理および機構を含めて解説する。

注1) 四重極マスフィルタを1器搭載するICP-MS

注2) Agilent 8800 (2012-2016)、Agilent 8900 (2016-)では図2に示す様に四重極マスフィルタ(Q1)-八重極(オクタポールリアクションセル)-四重極マスフィルタ(Q2)の構成を採用している。Agilent社では、この様にセル前段の四重極マスフィルタをQ1、セル後段のマスフィルタをQ2と呼んでいる。したがって、四重極は2個しかないが、IUPACの用語定義<sup>4)</sup>によると四重極の間にあるマルチポールセル(四重極、八重極など)を含めてトリプル四重極としているため、トリプル四重極ICP-MSという用語が使われている。また、ICP-QQQと略される。

## 02 | Background Equivalent Concentration (BEC)

ICP-MSのスペクトル干渉の程度を示す指標としては、Background Equivalent Concentration(バックグラウンド相当濃度、以下BECと略)が広く用いられている(→図1)。

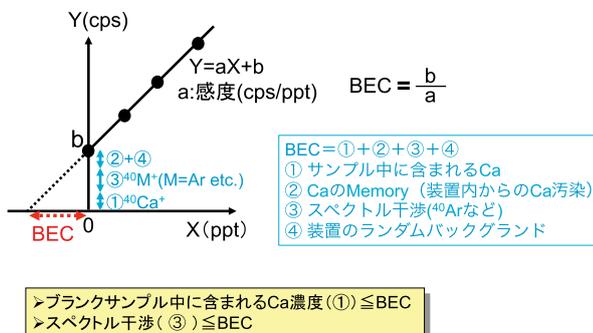


図1 検量線(ex.  $^{40}\text{Ca}$ )とBackground Equivalent Concentration(BEC)

例えば、 $^{40}\text{Ca}$ を測定する際には、四重極に印加する直流と交流の電圧を $m/z=40$ のイオンが通過できる条件に設定する。今、blankサンプルにおいて検出器に到達する信号が1秒あたり100個だった場合、blankカウント値(y切片)は $b=100\text{cps}$ (cps: counts per second)となる。また、感度(検量線の傾きa)が $a=50\text{cps/ppt}$ とするとBECは検量線を外挿したX軸との切片と原点の距離になるので、 $BEC = b/a = 100(\text{cps})/50(\text{cps/ppt}) = 2\text{ppt}$ となる。次にBECの数値解釈について説明する。blank  $100\text{cps}$ (=BEC  $2\text{ppt}$ )の内訳は以下の①+②+③+④の合計になる。①サンプル中に含まれるCa、②装置のMemoryとしてのCa(例えば、サンプルチューブやサンプリングコーンからのCaの溶出など)、③スペクトル干渉( $^{40}\text{Ar}$ など)、④装置のランダムバックグラウンド(Photonノイズなど)。実際の分析で求めたいものは①であるが、この内訳の割合は、この検量線だけでは判別することができない。したがって、この場合、blank中に含まれるCaの濃度(①)はBEC値( $2\text{ppt}$ )以下という表現になる。また同時にスペクトル干渉を示す濃度(③)もBEC値( $2\text{ppt}$ )以下になるので、この場合Ar干渉は $2\text{ppt}$ 以下であることが言える。すなわち、BECを算出すれば、そのときの測定条件におけるスペクトル干渉の最大値がわかるので、ICP-MSのスペクトル干渉の程度を評価する数値指標としてBECは広く用いられている。

## 03 | ICP-MSとICP-QQQの違い

従来のICP-MS(シングル四重極MS)とICP-QQQ(MS/MS)の違いを図2に示す。シングル四重極MSはセル前段に四重極がないのに対して、ICP-QQQ(MS/MS)では四重極(Q1)が設置されている。両者の違いはセル入射イオンの違いにある。シングル四重極MSの場合は、プラズマ中でイオン化したイオン種が全てセルに入射する。ここで、セルガスに反応性の高いガスを用いた場合、測定元素イオンと干渉イオンの反応ガスとの反応性の違いにより、干渉イオンは除去

できたとしても、これらのイオン以外のセル入射イオンとセルガスとの反応で生じるセル内副生成物イオンが新たな干渉を生じる可能性がある。例えば、Agilent社のシングル四重極MS(Agilent 7500,7700,7900)ではOptionのセルガスとして $\text{NH}_3$ (→ $\text{NH}_3$ (10%)/He混合ガスとして使用)を導入することが可能であるが、セル入射イオンと $\text{NH}_3$ の反応で、セル内で多くの種類の $\text{NH}_3$ 起因のクラスターイオンが生成され、これにより干渉を受ける元素も多く、実際の分析においてシングル四重極MSを使用した場合、 $\text{NH}_3$ ガスを使用できるアプリケーションは限定的である。特に金属管理濃度が低いレベルを要求される半導体アプリケーションではなおさらである。これに対して、ICP-QQQのMS/MSモードでは、Q1(セル前段の四重極)はイオン通過条件を測定元素イオンの質量数に設定するので、測定元素イオンおよびこれと同じ $m/z$ をもつ干渉イオンのみがQ1を通過することができ、それ以外の不要なイオンは全て排除される。例えば図2では、MS/MS法で $^{75}\text{As}$ を測定する場合について示している。

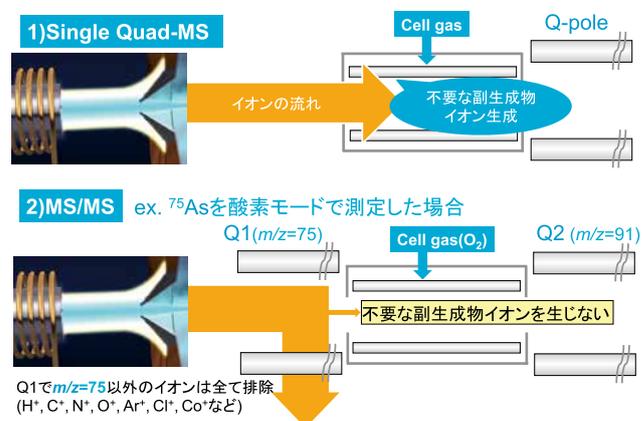


図2 セル入射イオンの違い(Single Quad-MS vs MS/MS)

Q1を測定元素である $^{75}\text{As}^+$ が通過できる条件( $m/z=75$ の質量電荷比をもつイオンのみが通過)に設定するので、プラズマ中でイオン化した多種多様なイオン( $^1\text{H}^+$ ,  $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{14}\text{N}^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^+$ など)のほとんどがQ1で排除され、セルには測定元素の $^{75}\text{As}^+$ を含む $m/z=75$ の質量電荷比をもつイオンのみ( $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ など)が入射する。例えばセルガスに酸素を使用した場合、 $\text{As}^+$ は酸素と反応して $\text{AsO}^+$ を生成するのでQ2を $\text{AsO}^+$ の $m/z=91$ に設定し、これを計測する。このとき、 $\text{Co}^+$ のセル入射がQ1によって阻止されるため $\text{Co}^+$ と酸素の反応による $\text{CoO}_2^+$ ( $m/z=91$ )の生成が防止され、かつ、干渉イオンの $\text{ArCl}^+$ や $\text{CoO}^+$ は酸素と反応しない。したがって、Asの無干渉測定が可能となる。すなわちMS/MS法を用いると、セル内で起こる反応は $m/z=75$ のイオンが関与するものだけに限定されるので、シングル四重極MSの場合に懸念されるセル内副生成物イオン干渉をほとんど回避できるという大きな利点がある。ICP-QQQでは反応性の高いセルガス( $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ など)をかなりの自由度をもって使える為、今まで困難であったスペクトル干渉が除去(BEC低減)できる事例が増えてきた。次項では、ICP-QQQを用いた超純水中の $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ のBEC低減例について紹介する。

## 04 | ICP-QQQにおける 超純水中の<sup>40</sup>CaのBEC低減

### 4-1 Cool plasma法

はじめにCool plasma法について説明する。通常のICPは1kW以上の高周波電力により生成した高温のArプラズマであるが、高周波電力を600W程度まで減じ、ICP中に流すArガス流量を高める(スプレチャンバから添加するメークアップガス(Ar)を増加してエアロゾルのプラズマ中の滞在時間を短くする)ことで“冷えた”プラズマをつくることができる。これを用いた測定手法をCool plasma法という。Cool plasmaでは、プラズマの主たるイオン種はNO<sup>+</sup>である。すなわちHot plasmaがArプラズマであるのに対して、Cool plasmaはNOプラズマということができる(N原子やO原子はICP周辺から巻き込まれた空気や試料液の構成原子に由来する)。NOのIonization Energy(以下I.E.と略)は9.26eVであるので、それよりも6.5eV高い15.76eVのI.E.を持つArはほとんど、Cool plasma中でイオン化することができないが、測定元素のCa(I.E.=6.11 eV)はイオン化できるので、ICP-MSのCool plasmaでは、超純水中のCaのBECは数pptまで低下する。この様にCool plasmaではAr起因干渉がほぼ抑制できるメリットがあるが、もうひとつ重要なのは、Hot plasmaの場合、プラズマの熱でインターフェイス部(サンプリングコーン、スキマコーン)の温度が上昇するため、これらの表面に残存している元素が蒸発してさらにイオン化することによりBECが上昇する傾向にあるのに対して、Cool plasmaでは温度が低いためにこれらの溶出によるBEC上昇を回避できるという利点がある。

したがって、現在、Cool plasmaはMatrixのない超純水や高純度過酸化水素水などサンプルの主に軽元素側(Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cuなど)の分析に広く用いられ、サンプル中の金属汚染がなければこれらの元素において、<sup>39</sup>K, <sup>40</sup>Ca以外の元素についてはBEC<1pptは比較的容易に再現する。しかしながら、<sup>39</sup>K, <sup>40</sup>CaのBECは数ppt程度にとどまり、すなわち両元素ともに数pptレベルのスペクトル干渉が存在していると推測される。

### 4-2 <sup>40</sup>Caへの干渉は何か?また、どこで生成されているのか?

前項で述べたとおり、シングル四重極MS(Agilent 7500, 7700, 7900など)におけるCool plasma法ではチューニング条件をいろいろ駆使しても超純水中の<sup>40</sup>CaのBECは数pptが限界であった。この干渉イオンが何か?を考えたとき、質量数40での測定なので、おそらく<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>であろうということは推測される。しかし、<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>だとした場合、<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>はプラズマ側から来るのか?あるいはチューニングの検討で、Qポールバイアス(印加電圧)を低下する(例えば-5V→-15V)とm/z=40のblank強度が桁で上昇するという実験事実からセルの中でも<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>を生成しているかもしれないという疑問は持っていたが、残念ながらシングル四重極MSではこの疑問を解明する実験手段がなかった。これに対して、ICP-QQQのMS/MS法を用いると、この疑問に対する答えが明快になってきたので紹介する。図3はトリプル四重極Agilent 8800を用いて、Cool plasma(セルガス導入なし)の超純水のQ2(m/z=40)のPrecursor ion scanの結果<sup>5)</sup>である。すなわちQ2のイオン通過条件をm/z=40と固

定して、Q1をm/z=2~41までscanした。この実験の目的は、セル内で<sup>40</sup>Caに干渉するm/z=40のイオンが生成する場合、その原因となる元イオン(セル入射イオン)の質量数を同定することである。図3は3次元で示しているが、X軸はQ1のscan質量数、Y軸はQ2バイアス(-5Vから-30Vまでの5V間隔)、Z軸はm/z=40のイオン強度を示している。Q2バイアスを変化させたのは、m/z=40のイオンが、セル内で生成したものかプラズマ由来のイオンなのかを判別するのに役立つからである。すなわち、Q2バイアスを高く設定する(例えば、-5V)と、セル内生成イオンの強度は大きく減ずるが、プラズマ由来のイオンは、セルにガスを導入しない限りあまり変化しない。

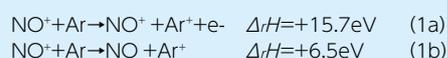
このQ2バイアスをパラメータにしたPrecursor ion scanの結果から次の2つの実験事実が認められる。

#### ①Q1(m/z=40)→Q2(m/z=40)のピーク解析

このピーク強度はQ2バイアスの依存性がほとんどなく、ほぼ一定値を示していて、プラズマ側から到達する<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>と推測された。プラズマ条件はCool plasmaであるので、前述したとおりプラズマ中ではArはほとんどイオン化されない。しかしながらプラズマは高周波の誘導電界による表皮効果によりドーナツ構造をしている。すなわち、サンプルのエアロゾルが通過するプラズマの中心部分よりも外周部の方が誘導電界は大きくなるため、中心部よりも外周部の方が温度は高い。したがってプラズマの外周部はCool plasmaの場合でもAr<sup>+</sup>はわずかながらイオン化していると考えられる。このプラズマ外周部に局在化するAr<sup>+</sup>が拡散で、サンプリングコーンの穴から真空系に導入されていると考えられた。実際、この現象は、Cool plasmaのチューニング時にトーチの水平・垂直位置が中心からずれると、m/z=40(<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>)、m/z=80(<sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>)の強度が増大するという実験事実からも裏づけられる。

#### ②Q1(m/z=30)→Q2(m/z=40)のピーク解析

このピークは、Q1の設定質量数がm/z=30であるので、セル入射イオンはNO<sup>+</sup>である。NO<sup>+</sup>の強度は大きく、10<sup>8</sup>cps相当のNO<sup>+</sup>がセルに入射している。また、本実験ではセルガスは導入していないが、プラズマ側から大量の中性Arが真空系に導入されるので、セル内は真空領域といえども残留中性Arが少し存在する。図3をよく見ると興味深いのは、Q1(m/z=30)のピーク強度はQ2バイアスを-5Vから-30Vに低下するにしたがって、35cps(-5V)→77cps(-10V)→155cps(-15V)→397cps(-20V)→639cps(-25V)→720cps(-30V)と増加している。このピークは、衝突確率は低いが、NO<sup>+</sup>とセル内残留中性Arの衝突により、生成するAr<sup>+</sup>と考えられた。すなわち(1a)で表されるNO<sup>+</sup>によるAr原子の直接イオン化、または(1b)で表わされるNO<sup>+</sup>とArの電荷交換反応が部分的に生じると考えられた。



しかしながらこれらの反応の生成エンタルピー変化(反応エンタルピー)ΔHは、いずれも正の値をとり((1a)では、ArのI.E.に等しく、(1b)ではNO(9.26eV)とAr(15.76eV)のI.E.の差となる)、自発的には起こらない<sup>3)</sup>。この吸熱反応に必要な

吸熱量 $\Delta H$ は、衝突前の $\text{NO}^+$ の運動エネルギー（厳密には、後述する衝突エネルギー）から与えられる。すなわち、衝突エネルギーが $\Delta H$ より大きく、かつ、中性Arの内部エネルギーとして変換される必要があり、(1b)の方が $\Delta H$ は小さいのでこれが主たる反応と推測された。したがって、以後の考察において、 $\text{NO}^+$ とArの衝突により $\text{Ar}^+$ が生成する反応式については(1b)の仮説に対する検討を行った。衝突エネルギーは $\text{NO}^+$ の運動エネルギーに比例し(2)式)、したがってセルバイアスにより決定される。図3ではセルバイアスは-20Vで一定にしているので、(1b)の反応がセル内で起こったと仮定した場合、セル内で生成する $\text{Ar}^+$ の総量はQ2バイアスによらず、一定と考えられる。しかし、検出器に到達できる $\text{Ar}^+$ の量はEnergy discrimination(セルバイアスとQ2バイアスの電圧差)に依存するので、Q2バイアスの低下にとともに、検出器に到達する $\text{Ar}^+$ が増加していると考えられた。通常、ICP-MS(シングル四重極MS)でのCool plasmaのチューニングでQポールバイアスは-5V程度で使用しているが、その理由は今回の実験結果で明らかになった。なお、Qポールバイアスをさらに増加した方(例えば0V)が、 $\text{Ar}^+$ の検出器への導入をより回避できるが、Caの感度低下が著しくなるために、両者のバランスを考慮して、シングル四重極MSでのCool plasmaのQポールバイアスは、通常-5V付近で使用している。Q2バイアスが-5Vのとき $\text{Ar}^+$ は35cpsなので、セル入射した $\text{NO}^+$ の強度を $10^8$ cpsとすると(1b)式に寄与する $\text{NO}^+$ の割合は $10^{-7}$ とごくわずかであるが、現在半導体アプリケーションで要求されつつある $^{40}\text{Ca}$ のBECを0.1pptのレベルまで低減させるためには、このわずかな確率で起きる $\text{Ar}^+$ 生成の反応も無視できないのである。

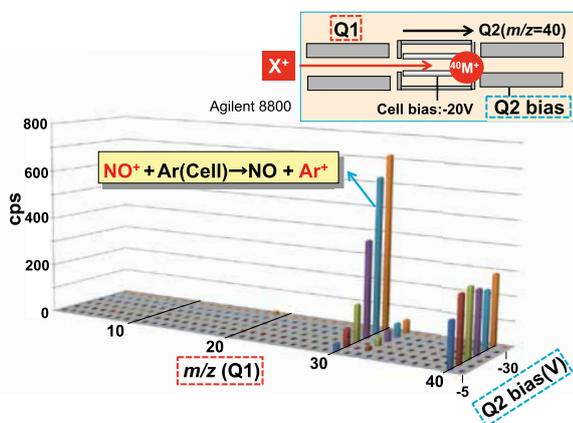


図3 Cool plasma(セルガスなし)における超純水の Precursor ion scan(Q2( $m/z=40$ ))

注3) 熱力学的平衡論による反応が自発的に進行するかしないかの判定は $\Delta G (= \Delta H - T\Delta S)$ が用いられるが、気体反応で体積変化のない反応は $\Delta S \approx 0$ と近似できるので、 $\Delta G \approx \Delta H$ となる<sup>6)</sup>。

#### 4-3 $\text{NO}^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{NO} + \text{Ar}^+$ はほんとうに起きているのか? (検証実験①)

前項にて、セル内で(1b)の反応が起きているという仮説を提唱したが、その検証実験を行った。図3の実験では、得られた信号強度がかなり低い( $< 1000$  cps)ため、これが $^{40}\text{Ar}^+$ によるものか否かを他のAr同位体( $^{36}\text{Ar}$ (0.337%),  $^{38}\text{Ar}$ (0.063%))との強度比較からは確認できていない。プラズマ由来のセル内中性Arは密度が極めて低く、たとえ(1b)式の反応が起こったとしても $\text{Ar}^+$ の強度は $^{40}\text{Ar}^+$ 以外の同位体を測定するには不十分であると考えられた。したがって、図3に示したQ1( $m/z=30$ )

→Q2( $m/z=40$ )の信号強度のみの考察だけでは、まだセル内で生成された $m/z=40$ のイオンが $^{40}\text{Ar}^+$ であると断定まではしにくく、質量数40になる多原子イオンであるという可能性も否定できない。そこで、以下の検証実験を実施した。セルガスとしてArを導入して、セル内のArの数密度が増えれば、(1b)式が起きていると仮定した場合、 $^{40}\text{Ar}^+$ の生成量は促進し、同時に $^{36}\text{Ar}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^+$ も増加するはずである。信号強度が大きくなれば、Arの同位体比を確認することが可能になり、これがArの天然安定同位体比に合致すれば、セル内で(1b)の反応が起こり、セル内生成物イオンは $^{40}\text{Ar}^+$ であるとはほぼ断定できると考えられる。

表1 Ar天然同位体存在比との比較

(1) Q1( $m/z=30$ )→Q2( $m/z=36,38,40$ )の強度

Q1( $m/z$ )→Q2( $m/z$ )	天然同位体存在割合(%)	測定強度(cps)
30→36	0.337( $^{36}\text{Ar}$ )	107.8
30→38	0.063( $^{38}\text{Ar}$ )	20.4
30→40	99.60( $^{40}\text{Ar}$ )	33076

- Ar(0.15ml/min)をセルガスとして導入
- Cell bias(-20V), Q2 bias(-40V)

(2) Ar天然同位体存在比の比率との比較

	天然同位体存在比(A)	実験値(1)の比率(B)	B/A
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	295.6	306.8(=33076/107.8)	<b>0.963</b>
$^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	1581	1621(=33076/20.4)	<b>0.975</b>
$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	5.35	5.28(=107.8/20.4)	<b>1.013</b>

表1は、セルにArを0.15ml/min導入したときのCool plasmaにおけるQ1( $m/z=30$ )→Q2( $m/z=36$ )、Q1( $m/z=30$ )→Q2( $m/z=38$ )、Q1( $m/z=30$ )→Q2( $m/z=40$ )の結果を示すが、それぞれの強度は108cps、20cps、33076cpsであった。これらのカウントの比をArの天然同位体比の比率と比較すると、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (0.963)、 $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ (0.975)、 $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ (1.013)となり、ほぼAr天然同位体比と合致した<sup>7,8)</sup>。したがって、(1b)式がセル内で起きていることという仮説の妥当性が得られたと考えている。

#### 4-4 $\text{NO}^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{NO} + \text{Ar}^+$ はほんとうに起きているのか? (検証実験②)

図3ではセルバイアスを-20Vに固定して、Q2バイアス依存性について検討したが、(1b)式の $\Delta H$ (+6,5eV)はかなり大きい吸熱反応であるので、(1b)式の反応は、衝突エネルギーが大きい(セルバイアスが低い)ほど、反応が進行すると推測される。これが確認できると(1b)式の仮説の妥当性がさらに増すので、さらなる検証実験を行った。セル入射イオン $\text{NO}^+$ (質量数30)とセル内の中性Ar(質量数40)との衝突エネルギー(内部エネルギーに変換される最大値) $E_{\text{max}}$ は(2)式であらわされる<sup>2)</sup>。

$$E_{\text{max}} = (40 / (30 + 40)) E_i \quad (2)$$

$E_i$ はArと衝突する際の $\text{NO}^+$ の運動エネルギーである( $E_i = \text{セルバイアスの絶対値} + 2V$ )<sup>2)</sup>。図4はCool plasma(超純水導入)において、 $\text{NO}^+$ とArの衝突により生成するProduct ion強度の衝突エネルギー依存性( $E_{\text{max}}$ )を示したものである<sup>7,8)</sup>。

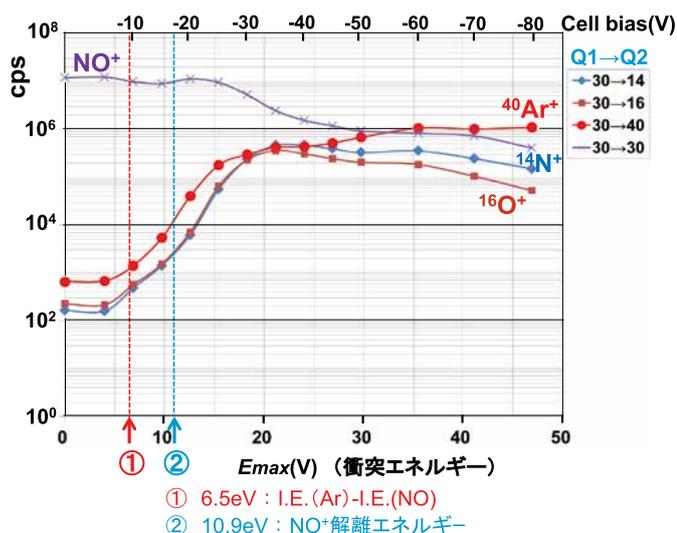
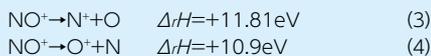


図4  $^{14}\text{N}^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$  vs  $E_{\text{max}}$  (Cell bias依存性)  
Ar 0.05 (mL/min)セルガス導入, ED=-20V

セルガスのAr流量は0.05 mL/min、Energy Discriminationは-20V(例えば、セルバイアスが-20VのときのQ2バイアスは-40V)である。これは、セルで生成していると考えられる $^{40}\text{Ar}^+$ をできる限り感度よく計測するため、セルバイアスを変更するたびに、セルとQ2の間に挿入されている偏向レンズを調整して、 $m/z=40$ ( $^{40}\text{Ar}^+$ )の強度が最大になる様に調整した。(1b)の反応の $\Delta H$ は+6.5eVであるが、 $E_{\text{max}}$ が6.5eVより小さいときは、(1b)の反応の割合は極めて小さい(ex.  $E_{\text{max}}=4\text{eV} \rightarrow 680\text{cps}$ )が、 $E_{\text{max}}$ の増加とともに反応は顕著に進行し、 $E_{\text{max}}=30\text{eV}$ のときは $10^6\text{cps}$ と3桁程度増加している。また同時にセル入射イオンの $\text{NO}^+$ および、Arとの衝突による $\text{NO}^+$ の解離によって生成していると考えられる $^{14}\text{N}^+$ 、 $^{16}\text{O}^+$ も同時に計測した。 $\text{NO}^+$ は $E_{\text{max}}=4\text{eV}$ では $10^7\text{cps}$ 程度であるが、 $E_{\text{max}}$ の上昇とともに強度は低下している。それに対して、 $^{14}\text{N}^+$ 、 $^{16}\text{O}^+$ は $E_{\text{max}}$ の増加とともに $^{40}\text{Ar}^+$ と同様に増加している。 $\text{NO}^+$ の解離反応式と $\Delta H$ <sup>9)</sup>は以下の(3)(4)式であらわされる。



(1b)(3)(4)共に吸熱反応で、 $\text{Ar}^+$ 、 $\text{N}^+$ 、 $\text{O}^+$ のそれぞれの信号強度は衝突エネルギーが $\Delta H$ を超えると強度は急増しているが、 $\Delta H$ 以下でもそれぞれの吸熱反応は一部、進行している。これは、セル入射イオンの $\text{NO}^+$ の運動エネルギーも一律ではなく分布しているため、(2)式の計算で仮定した $E_i$ より高い運動エネルギーを持つ $\text{NO}^+$ も存在していると考えられた。さらに1回の衝突により蓄積される内部エネルギーが $\Delta H$ を超えなくても、複数回の衝突により、蓄積された内部エネルギーが $\Delta H$ を超えるケースが存在すると思われる。また、プラズマ中で生成された $\text{NO}^+$ がすべて基底状態にあるとは限らず、励起状態の $\text{NO}^+$ (基底状態よりも解離エネルギーの低い $\text{NO}^+$ )がArと衝突すれば、より低い衝突エネルギーで(1b)(3)(4)の反応が起こる<sup>10)</sup>。以上の結果からセル内で(1b)式の反応が起きていることは、ほぼ間違いのないと考えられた。厳密には、(1a)の反応も一部起きている可能性も否定はできないが、前述の通り、(1b)の方が反応に必要なエネルギーは小さいので(1b)が主たる反応と考え

ている。いずれにせよ、Cool plasmaにおいて、ごくわずかではあるが、セル内で $\text{NO}^+$ とArの衝突により、 $\text{Ar}^+$ が生成する反応が起きていることは、ほぼ断定されたと考えている。

#### 4-5 $^{40}\text{Ca}$ のBECを低減する方法

前項までの実験結果より、ICP-MSのCool plasmaでプラズマ温度を十分に下げても $m/z=40$ にはわずかながら $\text{Ar}^+$ 干渉が存在し、その起源は以下の2つがあることが分かった。

- ①セル内で $\text{NO}^+$ とArの衝突により生成される $^{40}\text{Ar}^+$
- ②プラズマの外周部からの拡散で導入される $^{40}\text{Ar}^+$

次にこれらを除く方法について考える。①は、MS/MS法により解決される。これは $^{40}\text{Ca}$ 測定時にQ1( $m/z=40$ ) $\rightarrow$ Q2( $m/z=40$ )と設定することにより、Cool plasma中に大量に存在する $\text{NO}^+$ がQ1により全て排除されるので、シングル四重極MSのときにセルで生じている(1b)式の反応を完全に排除することができる。また、②についてはMS/MSにしても $^{40}\text{Ar}^+$ はQ1を通過するので、このプラズマから導入された $^{40}\text{Ar}^+$ を除くためには $\text{Ar}^+$ を除く反応性ガスの導入が必要である。具体的には $\text{H}_2$ または $\text{NH}_3$ を必要とする。これらの組み合わせにより、超純水中の $^{40}\text{Ca}$ のBECは従来法に比べて2桁のBEC低減が可能になり、BEC値として0.04ppt(40ppq)が得られている<sup>11)</sup>。

シングル四重極MSでのCool plasmaは通常、セルガスは導入していないが、シングル四重極MSでもCool plasmaにセルガスとして微量の水素ガスを導入する方法は可能であるが、 $\text{H}_2$ を添加するとBECは多少低減するが、感度低下が大きく、また感度を上げるためにはQポールバイアスを低下させたいが、前述の通りセル内生成の $\text{Ar}^+$ の検出器への導入も増加するため、 $^{40}\text{Ca}$ の高い感度と低いBECの両立が難しかった。これに対してMS/MS法では、 $\text{NO}^+$ がセルに入射されないので、(1b)式の反応が生じない。したがって、感度を上げるためにQ2バイアスを下げても問題がない(例えば-15V)ので、高い感度と低いBECが両立できる点で、MS/MS法とCool plasma法を併用して微量のセルガス( $\text{H}_2$  or  $\text{NH}_3$ )を導入する方法は、実用上の大きな利点である。

## 05 | MS/MSにおける超純水中の $^{39}\text{K}$ のBEC低減

Cool plasmaにおける $^{39}\text{K}$ には $^{38}\text{ArH}^+$ と水のクラスタイオン $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ の2種類の多原子イオン干渉が存在する<sup>12,13)</sup>。Cool plasmaでも少し温度が高いと $^{38}\text{ArH}^+$ が支配的で、プラズマ温度の低下とともに $^{38}\text{ArH}^+$ は低下するが、逆に $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ が増加する。残念ながら両干渉イオンを回避できるプラズマ温度が微妙に異なるため、ICP-MSのCool plasmaでは、これらの干渉を同時に完全除去することはできなかった。このため、Cool plasma法のみでは超純水中の $^{39}\text{K}$ のBECは数ppt程度である。この2種類の干渉を共に除去できる反応ガスは $\text{NH}_3$ である。今、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ の除去機構について考察する。 $^{16}\text{O}$ 原子を2つ含む質量数37の $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ が存在比率として一番大きいので(質量数39の243倍)、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ と $\text{NH}_3$ の反応機構を調べるた

めにQ1 ( $m/z=37$ )のProduct ion scanを実施した<sup>14,15</sup>。これは、Q1を $m/z=37$ に固定して $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ をセルに導入し、Q2を $m/z=2\sim 38$ までscanして(Product ion scan)どのようなイオンがセル内で生成するか、どのような反応がセル内で起こるかを調べる手法である。図5に結果を示す。

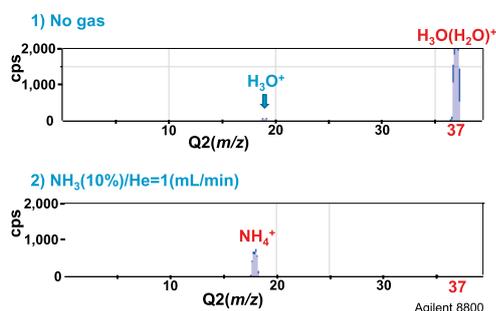
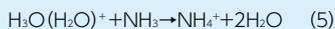


図5 Cool plasma(セルガスなし)による超純水のProduct ion scan(Q1 ( $m/z=37$ ))

セルにガスを入れていない場合は、Q2 ( $m/z=37$ )に大きなピークが認められるが、これは、セルに入射した $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ がセル内をそのまま通過するためである。またQ2 ( $m/z=19$ )にわずかなピークが認められるが、これはセル入射イオンの $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ がセル内の残留ガスとの衝突誘起解離により生成した $\text{H}_3\text{O}^+$ と考えられた。これに対して、 $\text{NH}_3$ を導入すると $m/z=37$ のピークは完全に消失して、 $m/z=18$ にピークが認められた。これは、(5)式のプロトン移動反応が起こっているためと考えられた<sup>14-16</sup>。



またもう一つの干渉の $\text{ArH}^+$ についても(6)式のプロトン移動反応で除去できる。



さらに、 $\text{NH}_3$ は $\text{Ar}^+$ も除去できるので、従来のCool plasma法で数pptレベルの干渉を生じていた $^{39}\text{K}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^+$ に干渉する $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ 、 $\text{ArH}^+$ 、 $\text{Ar}^+$ の3種類の干渉を全て除去が可能になり、トリプル四重極ICP-MSのMS/MS法を用いたCool plasma+ $\text{NH}_3$ モードで超純水中の $^{39}\text{K}$ 、 $^{40}\text{Ca}$ のBECは0.1ppt以下まで低減が可能になった<sup>17</sup>。両者のBECは汚染で律速されるケースがほとんどで、汚染がなければ、それぞれ0.03pptは得られている(Agilent8800,8900共に)。ちなみに $\text{H}_2$ は $\text{Ar}^+$ 、 $\text{ArH}^+$ 除去には有効であるが、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ の除去効果は小さい。

## 06 | おわりに

トリプル四重極ICP-MSのMS/MS法を用いた、超純水中の $^{39}\text{K}$ 、 $^{40}\text{Ca}$ のBEC低減(0.1pptレベル)を例に、原理および干渉除去機構の詳細を紹介させていただいた。トリプル四重極ICP-MSは従来のICP-MS(シングル四重極MS)に比較して以下の利点がある。

- ①スペクトル干渉のさらなる除去(BECの低減)が可能になった。
- ②従来のICP-MSでは、セル内で起こるセル入射イオンとセルガスの衝突によって生じる様々な反応についてはBlack box

の面が多かったが、MS/MS法では、Product ion scanやPrecursor ion scanなどの機能を用いることによりセル内での反応機構が解明しやすくなった。反応機構がわかるとチューニングを最適化する上でのヒントも得られるのでさらなるBEC低減も期待できる。

③実際のICP-MSの分析において、異常値が出たときに、サンプル中の金属汚染なのかスペクトル干渉なのかの切り分けに悩まされることも多いが、MS/MS法ではこれらの切り分けが比較的やりやすくなったと言える。特に1pptレベルの品質管理が要求されつつある半導体アプリケーションの品質管理をする上でもMS/MS法の役割が大きいと思われる。

本報では、超純水中の $^{39}\text{K}$ 、 $^{40}\text{Ca}$ に焦点を絞って紹介させていただいたが、それ以外にもトリプル四重極ICP-MSを用いて、従来のICP-MSでは困難であった多くのアプリケーション事例がある。興味ある方はAgilentのホームページ<sup>18</sup>等を参照いただければ、幸いである。

### 参考文献

- 1) K. Sakata, K. Kawabata, *Spectrochim. Acta. Part B* **49**(10),1027-1038 (1994).
- 2) N. Yamada, J. Takahachi, K. Sakata, *J Anal At Spectrom* **17**(10), 1213-1222 (2002).
- 3) N. Yamada, T. Kuwabara, H. Yamada, T. Kondo, 2012 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Abstract (Arizona, 2012-1-9/14) WS106.
- 4) K. K. Murray, R. K. Boyd, M. N. Eberlin, G. J. Langley, L. Li, Y. Naito, *Pure Appl. Chem.* **85**(7), 1515-1609 (2013).
- 5) 溝渕勝男, 山田憲幸, 行成雅一, 日本分析化学会第73回分析化学討論会講演予稿集(函館, 2013-5-18/19)p.41 (C1019).
- 6) J. W. Olesik, D. R. Jones, *J Anal At Spectrom* **21**(2), 141-159 (2006).
- 7) 溝渕勝男, 山田憲幸, 行成雅一, 日本分析化学会第62年会講演予稿集(大阪, 2013-9-10/12,)p.222(L3006).
- 8) K. Mizobuchi, N. Yamada, M. Yukinari, 2014 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Abstract (Florida, 2014-1-6/11) WP10.
- 9) Sharon G.Lias, John E. Bartmess, Joel F.Liebman, John L.Holmes, Rhoda D.Levin, W.Gary Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol**17**, Supple.1,631-634(1988)
- 10) R. Marx, Y. M. Yang, G. Mauclaire, M. Heninger, S. Fenistein, *J Chem Phys.* **95**(4), 2259-2264 (1991).
- 11) Agilentアプリケーションノート(Agilent,2012Dec20,5991-1693JAJP),トリプル四重極 ICP-MSを用いた、超純水中のカルシウムの超微量分析, [http://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low\\_5991-1693JAJP.pdf](http://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low_5991-1693JAJP.pdf) (参照2017-11-6).
- 12) 行成雅一, 溝渕勝男, 高橋純一, 日本分析化学会第57年会講演予稿集(福岡, 2008-9-10/12) (A1023).
- 13) J. Takahashi, K. Mizobuchi, M. Yukinari, Third Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Abstract(Tsukuba, 2008-11-17/21) O-10.
- 14) 溝渕勝男, 山田憲幸, 行成雅一, 日本分析化学会第63年会講演予稿集(広島, 2014-9-17/19) p.101 (G2008).
- 15) K. Mizobuchi, N. Yamada, M. Yukinari, Sixth Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Abstract (Xiamen, 2015-5-19/22) OL20.
- 16) V. G. Anicich, "An Index of the Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics" (National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California, 2003) p369.
- 17) Agilentアプリケーションノート(Agilent,2014Dec1,5991-5372JAJP),トリプル四重極 ICP-MS による超純水中のカリウムおよびその他の元素の超微量分析, [http://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low\\_5991-5372JAJP.pdf](http://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low_5991-5372JAJP.pdf) (参照2017-11-6).
- 18) Agilentホームページ <http://www.agilent.com/chem/icpms/jp> (参照2017-11-6).