キーワード

高純度金(5N)の検証

概要

干渉除去機構iCRCと高感度ICP-MSによる微量不純物元素のルーチン分析

PlasmaQuant® MS Eliteによる高純度金中の微量元素の分析

はじめに

この 10 年間で金の需要と生産量は増え続けています。宝飾品類の分野で金は最も大きい需要があり、シェアは約 50%です。さらに約 10%が産業用に使用されています。金は、耐腐食性、耐薬品性、電気伝導性、延性などの性質を持っています。多くの電子機器、電気回路、チップ、半導体部品等の電気接続部品の材料だけでなく、センサーのような今までにない各種のマイクロエレクトロニクスデバイスにおいても金は広く使用されています。金の生体適合性もよく知られており、古くから医療用に利用されてきました。また、ハイテク分野の多種多様なアプリケーション分野やナノ材料としても金はますます重要になってきています。

重要な製造技術として、金のボンディングワイヤーは半導体の配線材として高い頻度で使用されています。非常に細い金のワイヤーは、電子デバイスの接続パッドをほかのパッドに接続してそれらを電気的に接続するために使用されています。ボンディングワイヤーの様なマイクロエレクトロニクスパッケージにおいて、信頼性のある製造と適性が必要とされる場合に、金はもっとも一般的な素材として未だ使われ続けています。金に含まれる不純物は材料の電気および化学的特性だけでなく製造工程に影響を与え、結果として材料欠陥、脆化、水泡、変色、不十分な導電性能になるため、高純度の金 (>99.999%) は必要不可欠です [1]。

analytikjena
An Endress+Hauser Company

測定される元素は材料や使用される工程に依存しますが、本アプリケーションノートでは、高純度の金 5N (>99.999%) 中の微量金属元素 (Ag, Pd, Pt, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni, Pb, Zn, Be, Ca, Cd) を ICP-MS を用いて測定しました。

装置

装置は、ICP 質量分析装置 PlasmaQuant® MS Elite を使用しました。この装置は特許技術である ReflexION を備えており、3 次元的にイオンビームを集束・反射させることでインターフェースから質量分析部へ卓越したイオン輸送を実現します。PlasmaQuant® MS は ^{115}In で mg/L あたり 1500M c/s 以上の感度に達し、それでいて酸化物生成比 (CeO^+/Ce^+) は 2% 以下に抑えます。
さらに特許技術である統合コリジョンリアクションセル (iCRC) は元素の干渉要因となるプラズマで生成される多原子イオンを減少させ、As, Se, Cr, V, Fe の検出限界を向上させます。今回の測定は、クリーンルーム環境下ではなく、通常のルーチン分析ラボ内で行いました。イオン光学系、ネブライザー、プラズマ条件を含むメソッドパラメーターの設定は、ICP-MS のソフトウェアの自動最適化機能を用いて最適化しました。 1 サンプルあたりの総分析時間は、サンプル導入時間とリンス時間を含めて、約 2 分でした。

試薬

サンプル分解と標準液の調製には、超純水 (18 MΩcm, Millipore Milli-Q, Billerica, MA, USA) と高純度の硝酸と塩酸 (Ultrapur® , Merck, Kilsyth, Victoria, Australia) を使用しました。全ての実験器具は使用する前に酸による洗浄と超純水によるすすぎを行いました。

サンプルと検量線溶液の調製

検量線と内標準
検量線用標準液は、ICP-MS 用多元素混合標準液 (CCS2, CCS4, CCS6, Inorganic Ventures, Inc., Lakewood, NJ, USA) を 2% (v/v) 硝酸を用いて希釈し、1 µg/L と 10 µg/L の 2 つを調製しました。
内標準溶液は、100 mg/L 内標準ストック (Inorganic Ventures, Inc., Lakewood, NJ, USA) を 1%(v/v) 硝酸で希釈し、20 µg/L の Li, Sc, In, Y, Tb, Bi 溶液を作成しました。今回の測定では、内標準溶液は Y 字型コネクターでオンライン添加しました。

サンプル
高純度 (5N) 金ワイヤ 約 10 g を分析に使用しました。1 g (Au #1 = 1.0828 g, Au #2 = 1.0115 g, Au #3 = 1.0139 g) になるように金ワイヤを切断して、汚染を防ぐためにパラフィルムで包みました。 金ワイヤの予備洗浄は、25% 王水 20 mL に 15 分間浸したのち、超純水ですすぎました。金ワイヤを 200 m L のビーカーにそれぞれ入れて、20 mL の王水を加え、緩やかに 30 分間加熱し、完全に溶解させました。さらに 15 分加熱を続け溶液量を 5mL まで濃縮しました。室温に放冷後、金の溶液を 100mL のメスフラスコに移し、超純水で定容しました。金溶解 5% 王水溶液中の総溶解固形分 (TDS) は、およそ 1%(w/v) です。前処理ブランクはサンプルと同様に処理をしました。マトリックスの影響を最小にし、精確度、再現性、安定性を良くするには、サンプルの TDS は、0.2%(w/v) 以下にする事が推奨されます。その為、3 つの金溶解液は 2%(v/v) 硝酸でさらに 10 倍希釈しました。最終的なサンプル溶液中の金の濃度は、およそ 1g/L 相当となりました。

分析の検討項目

従来のホットプラズマの状態では、アルゴン由来の干渉が微量レベル (サブ µg/L レベル) でのカルシウムと鉄の測定に影響を与えます。主要な同位体の ^{40}Ca と ^{56}Fe は $^{40}Ar^+$ と $^{40}Ar^{16}O^+$ の干渉の影響をそれぞれ受けます。iCRC は、少流量の水素をスキマーコーンに導入することで、プラズマ内で形成されるスペクトル干渉を減衰させることができます。この方法を用いることでカルシウムと鉄の検出限界はサブ ppb レベルを実現できます。PlasmaQuant® MS Elite は目的元素により iCRC の使用・不使用に関わらず、複数の条件を 1 回の測定で動作するように設定できます。
前述の 1ug/L と 10ug/L の二種類の多元素検量線溶液は 2%硝酸で調製しました。ICP-MS による分析において、鉛の誤差を少なくするために、^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb の 3 つの同位体の合計の信号強度を使用しました。 検量線とサンプルのマトリックス、時間によるドリフトの影響を補正する内標準補正は内挿法モードで用いました。

結果と考察

金中の微量元素濃度の精確な測定のために、3 つの金溶液にそれぞれ 0.1 µg/L と 0.5 µg/L の標準液を添加しました。回収率と再現性は 2 つの濃度の添加溶液で、どちらも満足のいく結果が得られました (表 1)。iCRC モードの効果は鉄の測定で実証されました。^{56}Fe の添加回収は、0.089 µg/L (0.1 µg/L 添加) と 0.532 µg/L (0.5 µg/L 添加) でした。標準偏差は 0.025 と 0.051 でした。

表1: 金サンプルの添加回収 単位 µg/L (n = 3)

測定元素	添加回収結果 0.1 µg/L (標準偏差)	0.5 µg/ L (標準偏差)
iCRC モード		
^{40}Ca	–	1.859 (± 1.318)
^{56}Fe	0.089 (±0.025)	0.532 (± 0.051)
ノーガス モード		
^{9}Be	0.089 (± 0.003)	0.448 (± 0.008)
^{24}Mg	0.085 (± 0.053)	0.455 (± 0.044)
^{52}Cr	0.104 (± 0.010)	0.518 (± 0.003)
^{60}Ni	0.076 (± 0.007)	0.467 (± 0.016)
^{63}Cu	0.101 (± 0.008)	0.504 (± 0.011)
^{66}Zn	0.109 (± 0.093)	0.772 (± 0.082)
^{105}Pd	0.085 (± 0.025)	0.519 (± 0.028)
^{107}Ag	0.082 (± 0.010)	0.521 (± 0.026)
^{111}Cd	0.108 (± 0.003)	0.536 (± 0.004)
^{195}Pt	0.096 (± 0.001)	0.494 (± 0.005)
^{202}Hg	0.093 (± 0.017)	0.497 (± 0.015)
$^{206+207+208}$Pb	0.102 (± 0.003)	0.534 (± 0.049)

今回の測定における検出限界を、サンプル # 2 に 0.1 µg/L の標準液を添加したサンプルの 7 回測定の 3σ から算出しました。 1 µ g/g の Au (1 ppm) 相当の溶液でのこれらの元素の検出限界は、1 µg/L 以下でした。よって、99.999% 5N の高純度金中の微量不純物測定は、クリーンルーム環境下でなくても問題なく測定することができます。
3 つの金サンプル中のそれぞれの結果および各元素の平均不純物濃度を表 2 に示します。さらに、各元素の標準偏差を括弧内に示します。

表2: 3つの金サンプルの測定結果と平均値

測定項目	Au #1 (mg/kg)	Au #2 (mg/kg)	Au #3 (mg/kg)	平均値(標準偏差)
iCRC モード				
^{40}Ca	0.6294	2.8792	0.8013	1.437 (± 1.252)
^{56}Fe	0.2566	0.2791	0.2440	0.256 (± 0.018)
ノーガス モード				
^{9}Be	< 0.0050	< 0.0050	< 0.0050	< 0.005
^{24}Mg	< 0.0050	0.0164	0.0672	0.042 (± 0.036)
^{52}Cr	0.1004	0.1040	0.0874	0.097 (± 0.009)
^{60}Ni	< 0.0240	< 0.0240	< 0.0240	< 0.024
^{63}Cu	0.0151	0.0163	< 0.0090	0.016 (± 0.001)
^{66}Zn	0.1384	0.1887	0.1319	0.153 (± 0.031)
^{105}Pd	< 0.0130	< 0.0130	0.0352	0.035
^{107}Ag	0.5201	0.5139	0.5952	0.543 (± 0.045)
^{111}Cd	0.0157	0.0072	0.0082	0.010 (± 0.005)
^{195}Pt	0.0450	0.0393	0.0444	0.043 (± 0.003)
^{202}Hg	< 0.0530	0.0910	< 0.0530	0.091
$^{206+207+208}$Pb	0.0850	0.0220	0.0265	0.045 (± 0.035)

表 3 に 5N 金サンプル中の不純物元素の合計濃度 と、そこから算出した純度をまとめました。 ICP-MS 測定の結果、5N 金ワイヤーの純度は、99.9995 % 以上でした

表3: 算出された金サンプルの純度

純度	Au #1	Au #2	Au #3	平均値
不純物元素合計(ppm)	1.9	4.2	2.1	2.8
金の純度 (%)	99.9998	99.9996	99.9998	99.9997

結論

PlasmaQuant® MS Elite で 5N の高純度金中の不純物元素の測定に成功しました。この研究では、5N の金純度を測定するために必要な検出限界を日常的に達成する上で、高感度と iCRC の干渉除去機構の効果を実証しています。さらに、純度 6N の金に含まれる不純物元素を検出するためには、汚染管理の行き届いた実験室で可能であり、クリーンルームは必要としません。

References

[1] Kinneberg, D. J. ; Williams, S. R.; Agarwal, D. P. ; *Origin and Effects of Impurities in High Purity Gold*. Gold Bulletin, **1998**, 31 (2): 58

株式会社アナリティクイエナジャパン
神奈川県横浜市保土ヶ谷区神戸町134
横浜ビジネスパークイーストタワー11階
Tel 045-340-5740
Fax 045-340-5745
sales@analytik-jena.co.jp
www.analytik-jena.de/jp

jp · 07/2017
© Analytik Jena AG | Pictures ©: Istock/gmutlu