

# 大気圧イオン化質量分析計による極微量ガス分析

大気圧イオン化質量分析計(Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer, 以下API-MSと略す)は、1973年、Horning<sup>1)</sup>により開発されたガス分析計で、ガス中の不純物に対する検出感度が極めて高いことが最大の特長である。

API-MSはイオン源が大気圧で動作するため、試料ガスの直接導入によるインライン分析が可能で、半導体製造プロセスの超高純度ガス供給システムなどの評価装置として普及している。

最近では、昇温脱離ガス分析機(Thermal Desorption Spectroscopy)に検出計として接続することにより、鋼やウエハーなどの固体試料を対象として、その表面吸着物質や微量の揮発性汚染物質、内部からの放出ガスなどの分析もできるようになり、今後の適用分野の拡大が期待されている。

# D

1) E.C.Horning et al :  
Anal. Chem., Vol.45  
(1973), p.936

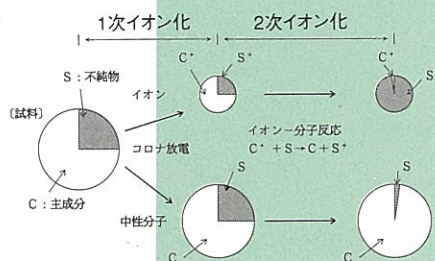
## API-MSの原理

API-MSは従来より使用されているガス分析用真空型質量分析計に比較して、100~1,000倍高感度であるといわれている。

API-MSの原理を第1図に示す。試料ガスはキャリアガスとともにイオン源に導入され、コロナ放電でイオン化される(1次イオン化)。この段階ではガスの主成分Cと目的成分Sのイオン化率はほぼ同じであるため、生成するイオンS<sup>+</sup>の量は少なく、感度は低い。そこで、主成分イオンC<sup>+</sup>とまだイオン化されていない目的成分の中性分子Sとの間でイオン化分子反応を起こさせ(2次イオ

ン化)、イオンS<sup>+</sup>を増やす。

S<sup>+</sup>を増やすためには、このイオン分子反応の機会を多くすればよいが、これはイオン源内の圧力を高くすることによって実現できる。大気圧下では平均自由行程は極めて短く、イオンと分子の衝突回数が真空状態に比べて飛躍的に増大するので、分析対象の微量不純物はほとんどイオン化され、高感度検出が可能となる。



第1図 API-MSの原理  
(電荷交換反応による被検イオン量の増大)

## API-MSの特徴

### (1) 超高感度の分析

ガス中の不純物に対し、検出限界 1 ppt (10<sup>-12</sup>) オーダーの超高感度分析が可能であり、従来のガス分析法をはるかに超える手法である。

### (2) 大気圧下での分析

分析試料の装置への導入、試料からの放出ガスのイオン化など、常圧で操作できるので、迅速かつ簡便である。真空方式と比較して試料表面付着物などの変質や揮発も少なく、真空よりも実環境

に近い状態での分析・評価が可能である。

### (3) 迅速・連続分析

イオン源が大気圧であるため、試料ガスの直接導入によるインライン分析が可能である。応答が高速であるため、リアルタイムの連続測定ができる。とくに昇温脱離ガス分析法(TDS)と組み合わせた場合は、加熱昇温中の固体からのガスの放出挙動や表面吸着物・汚染物の脱離状況を定性・定量的に解析できる。

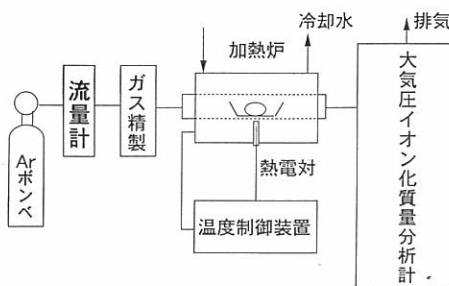
## 連続昇温・放出ガス分析装置と分析条件

第2図に装置の模式図を示す。また心臓部であるイオン化部、バッファ部、分析部の構成を第3図に示す。測定にはキャリアガスとして、アルゴン、窒素が主に用いられる。測定条件は次のとおりである。

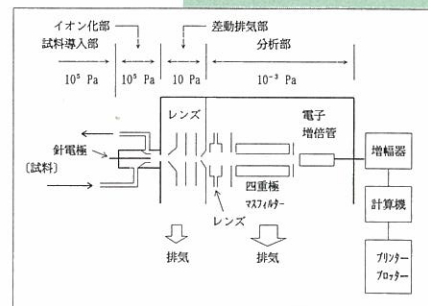
測定温度範囲 : 20~900°C

昇温速度 : 3~50°C/min

測定質量数 : 水素の場合は41(ArH)、重水素の場合は42(ArD)、その他は分子量と同一でよい。



第2図 昇温分析設備の構成図



第3図 API-MS装置の概要



API-MSと昇温分析法(TDS)を組み合わせることにより、鋼中の拡散性水素とその経時変化、金属の昇温時のガス放出挙動、固体試料からの発生ガスの種類(水素、炭化水素、水分、一酸化炭素、窒素、酸素、二酸化炭素ほか)などの情報入手が可能となった。しかし当初、拡散性水素量を定量した結果はバラツキが非常に大きく(たとえば50%)、その原因として分析精度の問題のほかに拡散性水素が室温でも拡散が容易なため、試料の保管中あるいは分析のための試料準備の各段階での放出が考えられた。そこで鋼中の拡散性水素の定量について、誤差要因とその対策について検討した。

### Arキャリアガス中の水素定量の精度

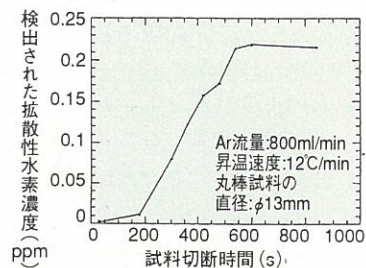
昇温装置と切り離れたAPI-MSのみによる精度を求めてみた。

n=10の繰り返し精度は、0.3ppmで0.5%、0.09ppmで1.2%であった。すなわち、API-MSのみの精度は良好であることが確認された。

### 分析試料の調整時の誤差要因

#### (1)試料切断方法による差異

試料を均一に加熱して水素の完全抽出をはかるためには試料の寸法や重量に制約があり、試料を小さく切断・加工する必要があるが、鋼中の水素は室温でも拡散するため、切断時に水素の損失が



第4図 試料切断時間と検出された拡散性水素量との関係

起こる。切断方法では、金鋸(手動)より湿式切断のほうが拡散性水素の損失が少なかった。

#### (2)切断時間の拡散性水素への影響

高速切断すると熱影響により拡散性水素の拡散が活発になり、放出量が多くなって分析値が低くなるので、13mm<sup>2</sup>/min以下の割合で切断すると、再現性のある結果がえられた。切断速度と拡散性水素の関係を第4図に示す。

#### (3)試料切断後の放置時間

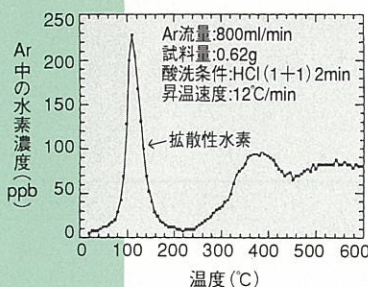
試料切断後は、ただちに分析する必要があり、1時間放置すると、測定値は10-30%低値を示した。

#### (4)試料採取位置と拡散性水素との関係

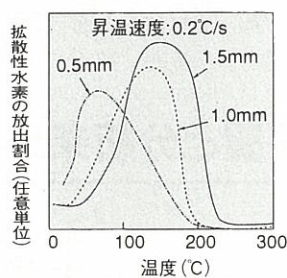
棒鋼試料の両端部分(旧切断面)は低値を示したので、厚み1mm程度を切断・廃棄して中央よりの部分から採取、分析すると再現性が良好な結果がえられた。

以上、試料準備段階での誤差要因を小さくすることで、全体として繰り返し精度10%程度で定量が可能となった。

## 鋼中の拡散性水素の測定例



第5図 酸洗後の棒鋼材の水素放出曲線



第6図 拡散性水素放出曲線の板厚依存性

鋼材を酸洗すると鋼中に水素が吸収されることが知られている。第5図にNi-Cr-Mo鋼棒材の酸洗後の水素の放出曲線の例を示す。酸洗前に検出されなかった拡散性水素が認められる。

第6図に拡散性水素放出曲線の板厚依存性を調査した結果を示す。板厚が厚くなるにしたがい水

素放出のピーク位置が高温側にシフトし、板厚が薄いほうが水素が放出しやすいことがわかる。

高強度鋼の水素ぜい化機構解明のため、鋼中拡散性水素の高感度定量法確立の強い要請がある。

原理的に従来からある真空型質量分析計に比較して、ガス中の不純物に対する検出感度が極めて高いとい

われているAPI-MSを利用し、これに昇温加熱炉を組み合わせ、鋼中拡散性水素の分析を試み、良好な結果をえた。API-MSが極微量ガスの分析に威力を発揮することをご紹介した。これをご利用いただければ幸いである。

(西神事業所 分析解析研究室 杉本公雄)