

APIMSに関する最新の動向

溝上 員章 (Kazuaki Mizokami)

株式会社 日本エイピーアイ 〒192-0012 東京都八王子市左入町 200-5

(Nippon API CO., LTD. 200-5 Sanyumachi Hachioji Tokyo, 192-0012 Japan)

E-mail: mizokami@apinet.co.jp; http://www.apinet.co.jp/

1. はじめに

APIMS⁽¹⁾ (Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer)は1985年に日立で商品化され、ウルトラクリーンテクノロジー(UCT)の創成期から評価技術として使われ、高純度ガス供給部品が続々と開発されていった。APIMSは、他の分析手法に比べ圧倒的に高感度で、しかもリアルタイム計測が可能であり、当時の水分測定⁽²⁾では最も有効な測定装置だったからだ。しかし、製造技術が確立され高純度ガス供給部品の性能が基準に達すると、半導体研究の第一線では積極的には使われなくなった。ところが最近、APIMSはUCTの技術を応用した半導体以外の先端研究分野で注目を集めている。今回は、その先端研究で使われているいくつかのAPIMSの応用例に関して紹介する。

2. APIMSとは

APIMSの特長は、次のような点にある。

- ① 高感度(濃縮せずに検出限界PPT: 10^{-12})
- ② 大気圧イオン源(サンプルガスの直接導入)
- ③ 質量分析(複数の成分の同時測定)

質量分析計で高感度化を図るためには、検出目的成分のイオン量を増大させる(高能率イオン化)が必要であるが、APIMSではイオン源が大気圧である事により、以下の二段階イオン化により、高能率イオン化を達成している(図1)。

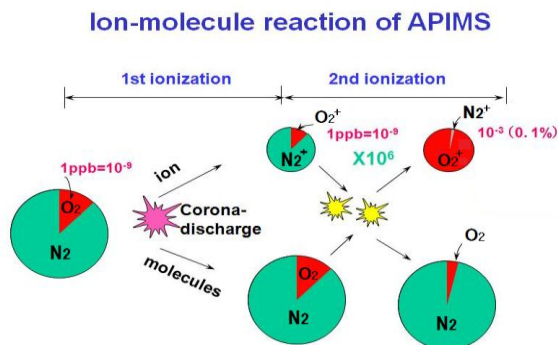


図1. APIMSの高効率イオン化の模式図

(主成分: N_2 、不純物: O_2 とする)がコロナ放電により一次イオン化される。一次イオン化では、多くのイオン化法と同様に試料のほんの一部しかイオン化されない。生成されたイオンの組成は試料とほぼ同じで、大部分の主成分イオン N_2^+ と、わずかの不純物イオン O_2^+ よりなる。

通常の減圧下で行われる電子衝撃イオン化(EI)では、この一次イオン化に対応する一段階イオン化のみで生成されたイオンが検出されるので、目的の不純物イオン O_2^+ の量が少なく、高感度検出が困難である。しかし、大気圧イオン化法(API)では、次の二次イオン化を利用して X^+ の増大を図っている。すなわち、一次イオン化で生成されたイオンのうち N_2^+ は分析目的に対し不用のイオンである。この不要のイオン N_2^+ が、まだイオン化せずに残っている不純物 O_2 を電荷交換反応によりイオン化するため、高感度測定が可能となる。また、APIMSの最大の特長は、イオン源が大気圧であるため、ガスの直接導入が可能である点にある。

一般的な質量分析装置では水は、 H_2O として、 $M/z=18$ で測定されるが、APIMSはクラスターを形成するため、 $M/z=18+19+37+46+55+\dots$ という水イオンに起因したスペクトルを加算して測定する。ガラス容器の先端にピンホールの空いた水ボトルからの蒸発量をマイクロ天秤で測定して濃度を算定し、マスフローで希釈して検量線を作成する。(現在は、標準ガスボンベ法)

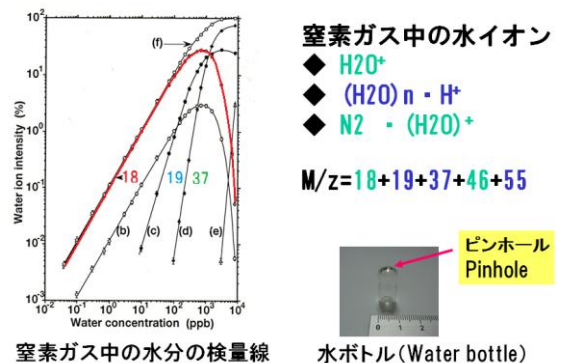


図2. APIMSの水分の検量線

まず、イオン化部で微量の不純物を含んだ試料ガス

水分計とその特長を表1に示す。水分計の中でもAPIMSは最も高速・高感度という特長を有している。

表 1. 水分計とその特長

測定方法	センサー	検出下限	レスポンス
静電容量式	AlO ₃ +Au thin film	100ppb	Very slow
水晶発振式	Quartz	10ppb	Slow
光学ミラー式	Mirror	1ppb	Slow
CRDS	Laser spectrometer	1ppb	Fast
API-MS	Mass spectrometer	0.01ppb	Fast

3. ハイバリアフィルム評価への応用

近年、食品梱包用、医薬品梱包用の製造工程でも半導体製造技術が導入され、ハイバリアフィルムの開発が進んでいる。特に最も高性能なバリアフィルムが要求されるのが有機 EL (OLED)用のバリアフィルムである。従来の水蒸気透過度 (Water Vapor Transmission Rate : WVTR) の試験においては、1g/m²/day のレベルで良かったが、OLED では 10⁻⁶g/m²/day が要求され、APIMS の水分測定技術⁽³⁾が注目されている。

10⁻⁶g/m²/day の水分濃度は、APIMS では 10PPT に相当し、UCT の部品を用いても容易な技術ではない。しかも、ハイバリアフィルム自体がプラスチックであり、フィルム自体からのアウトガス発生を大幅に低減しなければ測定は難しい。

図 3 に APIMS を用いたバリアフィルムの評価装置を示す。評価用フィルムは、一方に高純度窒素ガス、他方に高湿度 (~90%RH) の窒素ガスを流し、大気圧下でフィルムから高純度窒素ガス側に漏れ出してくる微量水分を APIMS で測定できるようになっている。本装置で重要なのは、評価チャンバー含めた評価系の水分のバックグラウンド低減であり、APIMS の性能は 1PPT 以下を実現できるにもかかわらず、評価フィルムも含めた材料からの水分発生があるために、10PPT の測定が限界となっている。

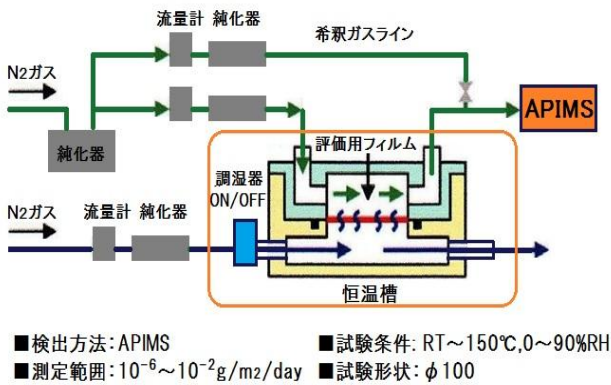


図 3. APIMS を用いたバリアフィルムの評価装置

本技術は、2015 年 4 月 15 日に世界標準の測定法 ISO 15106-6 として登録された。図 4 は、(財)ガスバリア

研究会から ISO に提案された OLED 用ハイバリアフィルムの要求性能と検査方法

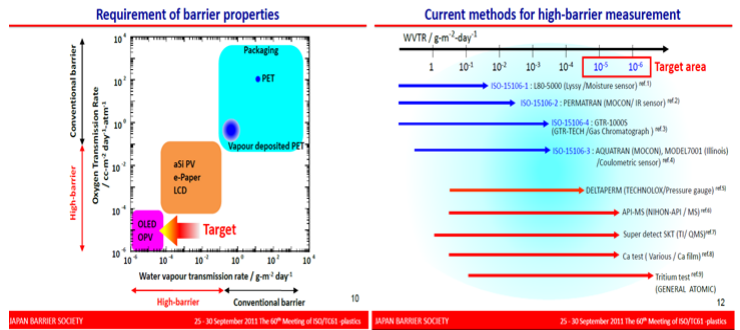


図 4. OLED 用ハイバリアフィルムの要求性能と検査方法

4. XMASS (カミカンテの次世代検出器)への応用

岐阜県神岡にある東京大学宇宙線研究所では宇宙から地球に降り注いでいると言われているダークマター (暗黒物質) の直接検出を目指している。検出器 (XMASS) は極低温の液体キセノンで、宇宙線が通過すると発光するシンチレーション光を光電子増倍管で測定できるようになっている。

このキセノン中に不純物が含まれると微弱な光を検出できないので、キセノンは、多段の深冷分離により精留した高純度のキセノンを使って測定が行われている。弊社は、不純物濃度を低減するシステムと APIMS を用いてキセノンの純度を測定する装置を納品して協力している。

XMASS 用の APIMS は、弊社で開発した超高感度二段イオン源を使って Xe 中の Kr を測定している。APIMS では、イオン分子反応によりイオン化を行うが、イオン化ポテンシャルの低い Xe ガス中では Xe よりイオン化ポテンシャルの高い Kr は測定できない。そこで、カラムで Kr を分離して Kr よりイオン化ポテンシャルの高い Ar ガス中に導入して測定している。図 5 に Xe 中の Kr を分離して APIMS に送るシステムと Kr の同位体で最も大きな M/z=84 を APIMS で測定したデータを示す。

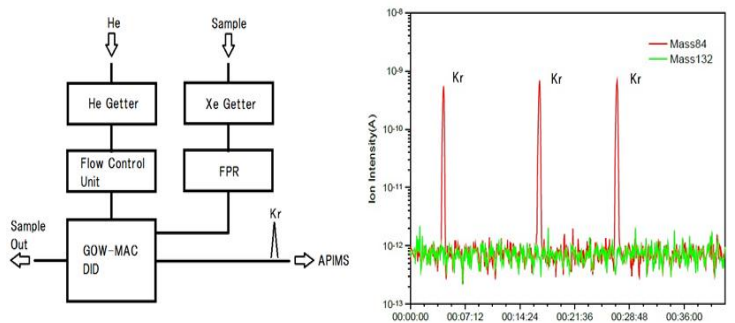


図 5. Xe 中の Kr を分離し APIMS で測定

このシステムにおいては、Xe, Kr の 1 桁 PPT の測定を行うため、特殊ゲッターを用いて水分、酸素、窒素、

ハイドロカーボン等を除去して測定している。

5. 原子力開発分野への応用

福島原発事故で、さらなる原子力発電の安全性向上が必要となっている。APIMSを用いたXe、Krの測定により、燃料棒の破損の初期の段階で漏れ出す放射性物質を質量分析装置で確認する手段として利用が出来ないかと検討している。高速増殖炉「もんじゅ」では、熱交換に金属ナトリウムが使用されるため原子炉の周りをArで封じており、燃料が破断するとXeが漏れ出してくる。多少の大気成分が含まれていても特殊ゲッターで除去することにより ppt (10^{-12}) レベルの極微量のXeの検出が可能である。

大気的直接導入もできるため、今後、福島原発の廃炉作業に利用できる有効な技術になることを望んでいる。

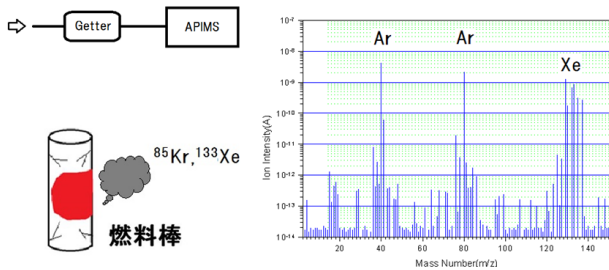


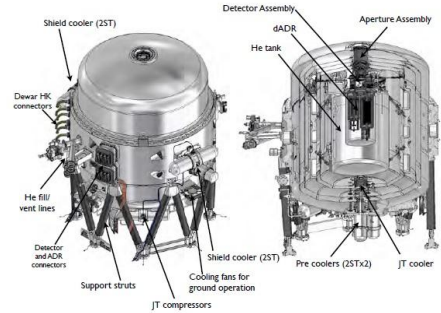
図 6. 核燃料からの Xe, Kr の漏れ検出法

6. 宇宙開発分野への応用

2003年5月に打ち上げられ、幾多の困難を乗り越えて無事2010年6月13日に帰還した「はやぶさ」でもAPIMSが使われている。カプセルを開けるためのキュレーション設備(惑星物質試料受け入れ設備)の高純度窒素ガス中の不純物をAPIMSがリアルタイムでモニターして管理している。実際、「はやぶさ」が持ち帰った微粒子は、この設備で取出され、様々な研究者の手に渡り分析が行われた。

また、JAXAの宇宙科学研究所の満田和久先生の研究でもAPIMSが使われている。ブラックホールの周辺や超新星爆発など高エネルギーの現象に満ちた極限宇宙の探査・高温プラズマに満たされた銀河団の観測を行い、宇宙の構造やその進化を探ることを目的として打ち上げられるASTRO-Hは、極低温X線分光検出器が用いられ、検出器の冷却用として図7のジュールトムソン冷凍機と二段式スターリングサイクル冷凍機を搭載する予定だ。この冷凍機では、ヘリウムガスの純度が冷凍機の寿命に影響するため、打ち上げ前にアウトガス低減と性能確認をAPIMSで行っている。地上では冷凍機が故障したらメンテナンスを行うことも可能だが、宇宙に打ち上げてからでは、メンテナンスが出来ない

ためである。この故障の原因を調べるとヘリウムガス中の不純物濃度が増加し、不純物が固化して配管を詰まらせたりすることが予想された。弊社では、今後衛星に搭載する部品のAPIMSによるアウトガス測定に協力し、アウトガス発生が少なく長時間安定して運用できる技術をJAXAと開発していく予定である。



ASTRO-H衛星に搭載する冷却システムの外観(左)と内部構造。冷凍機容器(Dewar)の外形は突起を除いて直径950mm、高さは取り付け足を含めて1292mm、重量は270kg。

図 7. ASTRO-H に搭載予定の冷凍機⁽⁴⁾

7. UCT 部品の現状

我々が開発に協力したUCT部品も、長年コスト競争にさらされ、最近ではAPIMSによる検査もほとんど行われなくなり、一部ではあるが20年前の製品より性能が悪くなったものもある。特に、有機物に関しては水分計・酸素計だけでは測定が難しくAPIMSによる検査により有機物汚染が明らかになる場合がある。

次に、ある部品の取付け後の不純物が低下していくドライダウンテストのデータを紹介する。図8,9から分かるように、水分(緑M/z=18)が下がっていくが有機物は、ガスパーズだけでは下がらず19時間後のスペクトルでも確認された。

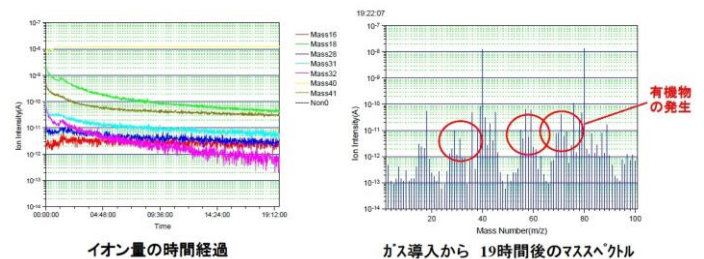


図 8. 部品取付け時のドライダウンテスト(サンプルA)

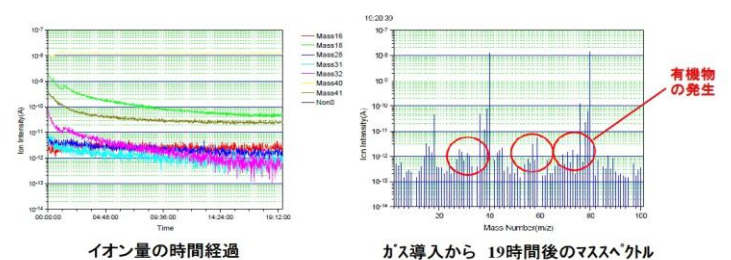


図 9. 部品取付け時のドライダウンテスト(サンプルB)

APIMS による分析により、パーツの洗浄不良ということが判明したが、このメーカーは有機物の純度保証まではしていないということで、無償交換には応じてくれなかった。さらに、メーカー側で APIMS を用いた原因調査は不可能ということで、弊社の分析センターで自ら分析を行ってデータを付けてメーカーに対策を実施するように申し入れを行った。現実には、複数の部品を購入して規格を満足するものだけを選んで使用せざるを得ない状況である。

しかし、このような状況であってもしっかりと APIMS での品質管理が行われている UCT の技術がある。ゲッター純化器やパラジウム純化器等の高純度ガス用ガス純化器で、ノーベル賞受賞の青色 LED、LD の製造工程では、欠くことのできない技術であり、高い発光効率や高い信頼性はこの技術に支えられている。

8. 依頼分析

APIMS は、様々な不良解析に使われてきたが、性能向上や歩留まり向上といった企業側としては公表したくない技術開発に使われるため、学会発表等で APIMS での研究結果が発表されることは少なかった。

弊社ではお客様からサンプルを預かって不良解析を行う依頼分析サービスを行っている。1mm 程度のサンプルから、Si ウエハー、電子部品という小さなものから、製造装置、半導体工場のガス供給システムなどの大きなものまで数多くの評価を行っている。

図 10 は、不良解析に用いられる LSI チップの破壊検査である。不良のサンプルからは、水分・酸素等が多く発生することが多い。

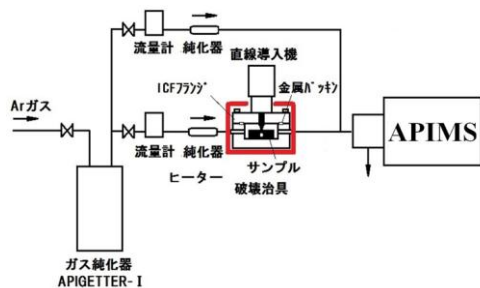


図 10. LSI チップの破壊検査

図 11 は、大気圧下で Si ウエハーを昇温加熱し、脱離成分を測定する分析手法である。分析チャンバーが真空ではない為、微量水分起因の不良解析に用いられる。

また、薄膜からの脱離成分や脱離温度を調べることが出来、アニール処理と呼ばれる製造プロセスの基礎データを取得できるため、新しい素子の研究開発にも使われている。

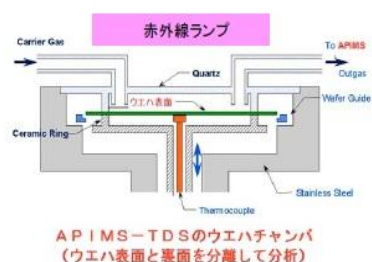


図 11. 昇温加熱分析 (APIMS-TDS)

現時点で、固定型の APIMS を 6 台、現地分析用の APIMS を 4 台、合計 10 台の APIMS を所有しており、これらを有効に使いながら、さらに APIMS 方式のガスバリア試験が ISO の規格として認定されたので、評価が殺到すると思われるため、ガスバリア試験用途の APIMS の所有台数を増やしていく予定である。

依頼分析



現地分析



図 12. 依頼分析・現地分析



写真 1. ガスバリア試験用途の APIMS

文 献

- [1] Mitsui Y, Irie T, Mizokami K : Ultra Clean Technol Vol1,3(1990)
- [2] Mizokami K, Mitsui Y, Irie T : Micro Contamination 168 (1991)
- [3] 溝上員章, 小林昭好, 蓮見啓二: 有機 EL 検討会 第 13 回 15 (2011)
- [4] Mitsuda : J. of Low Temp. Phys., 167, 795(2012)324-1. html