

討45

グロー放電質量分析法の金属試料中極微量元素分析への適用

新日本製鉄株式会社分析研究センター 千葉光一、小野昭敏
佐伯正夫

1. 緒 言

近年、プラズマをイオン化源とするプラズマ・マススペクトロメトリー (Plasma-MS) に関する研究が盛んに行われるようになった。これらの方法は、従来からの光検出に代り、プラズマ中で生成するイオンを Mass 検出するもので、高感度な分析法として注目されている。また、Mass 検出を行うことから、同位体比の測定や同位体希釈法の適用など、質量分析法の特徴を生かした分析も期待できる。これら Plasma-MS の中でも、ICP-MS に関しては、数多くの研究が報告されているが、グロー放電質量分析法 (GD-MS) については、現在までのところ、ごく限られた報告しかなく、これまでの研究から、GD-MS では出力の弱い、安定なグロー放電をイオン化源に用いることから、多荷イオンの生成が少なく、生成されたイオンのエネルギー幅が小さく、試料からのマトリックスの影響も少ないことが報告されている。そこで演者らは、GD-MS が固体試料を分析対象としていることにも着目して、GD-MS による固体試料中の極微量元素の分析についての検討を行っている。

2. 装 置

グロー放電質量分析装置は VG Isotope 社製 VG 9000 を使用した。本装置はグロー放電イオン化源部と二重収束型質量分析装置から成り立っている。グロー放電によって生成したイオンは質量分析装置に導かれ、磁場によって質量に応じて分散され、

Table 1 Operating Conditions of GD-MS

Glow Discharge		Mass Spectrometer	
Current	0.4— 2.2mA	Pressure in Analyzer	2×10^{-8} Torr
Voltage	0.5— 1.2kV	Resolution	4000— 6200 (75% transmission)
Pressure in Discharge Cell	ca. 1 Torr	Integration Time	20, 160, 320, 1280ms
Sample Size (Pin Shape)	1— 3mm ϕ 10— 30mm length		

静電場によってエネルギー収束されて出射スリットより検出器に導入される。分析試料には、径が 1— 3mm、長さが 10— 30mm のピン状の試料を用いた。グロー放電はアルゴンガス雰囲気下約 1 Torr で維持される。

GD-MS の一般的な操作条件を Table 1 に示す。

金属試料を分析する場合には、放電電圧 0.8— 1.0kV、放電電流 0.8mA— 1.2mA で測定を行うことにより、安定した比較的強いイオンビームが得られた。

3. 質量分解能

通常の分析では、質量分解能 5000 位で測定を行った。その場合の質量分解を示す例として、鉄鋼中の Si を測定したマススペクトルを Fig. 1 に示す。 ^{28}Si の近傍には、マトリックスの ^{56}Fe の二価イオン、 CO^+ および N_2 のピークが現われる。低分解能の装置では、これらのピークを相互に分解することは困難であるが、分解能を 5000 程度まで高めると、Fig. 1 に示したよう

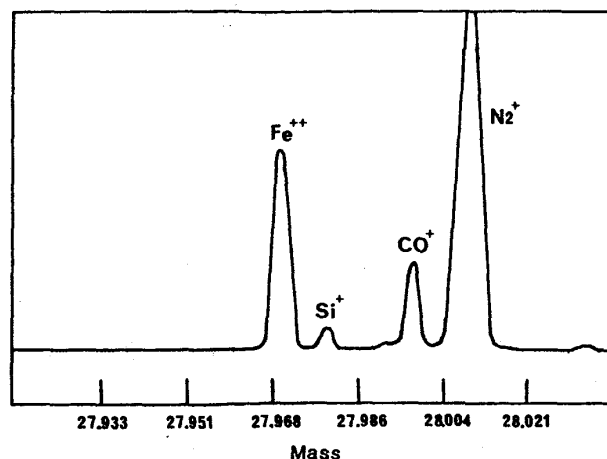


Fig. 1. Mass Spectrum (Resolution 5000)

に、これら4本のピークを完全に分離することができ、多くの測定元素に対しスペクトル干渉のない測定が可能になる。

4. 実験結果

4-1. 鉄鋼試料の分析

GD-MSによる鉄鋼試料中の不純物元素の分析について検討した。本実験ではグロー放電の放電電圧 0.9kV、放電電流 1.0mAで測定を行った。実験結果の一例として、Fig. 2はSの検量線を示し、Fig. 3にはSの測定における繰り返し精度を示した。Fig. 2の横軸は化学分析で得られた分析値を重量濃度で表わしており、縦軸はGD-MSで得られた測定値をマトリックスの鉄に対する原子数の比として表わしている。Fig. 2からわかるようにSの測定では極めて直線性のよい検量線が得られている。また、検量線の傾きとして表わされるGD-MSにおけるSの相対感度係数は0.21（重量濃度換算）であった。また、Fig. 3には同一の試料を7回測定した場合の繰り返し精度を、各濃度に対してプロットしたものを示した。Fig. 3からわかるように、GD-MSの繰り返し精度は、GD-MSの濃度表示で7ppma以上、重量濃度表示で20ppm以上の濃度範囲では4%程度と良好である濃度レベルが低くなると精度が低下することが予想されるが、概ね10%以内の精度で測定できるものと考えられる。

BとPに関してもSの場合とほぼ同様な実験が得られた。また、Cr、Tiなどの金属元素についてもppmレベルまでの分析ができるものと考えられる。しかしながら、CやNの分析については、バックグランドピークが高く、低濃度分析を行うことは難しい。これらガス成分のバックグラウンドはArガス中に含まれる不純物によるものと考えられる。

Fig. 4に鉄鋼試料中の各元素のイオン化ポテンシャルと相対感度係数との関係を示した。Fig. 4からは、元素のイオン化ポテンシャルが高くなるとイオン化効率が低下することが認められるが、

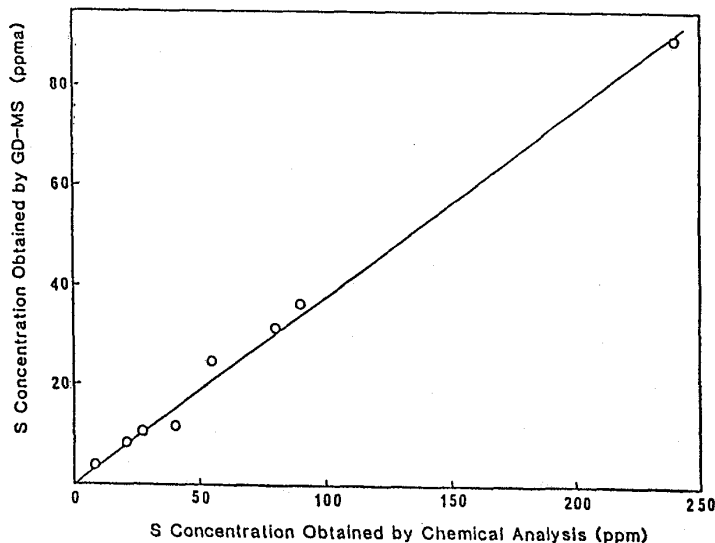


Fig. 2 Calibration Curve for Sulphur in Steel

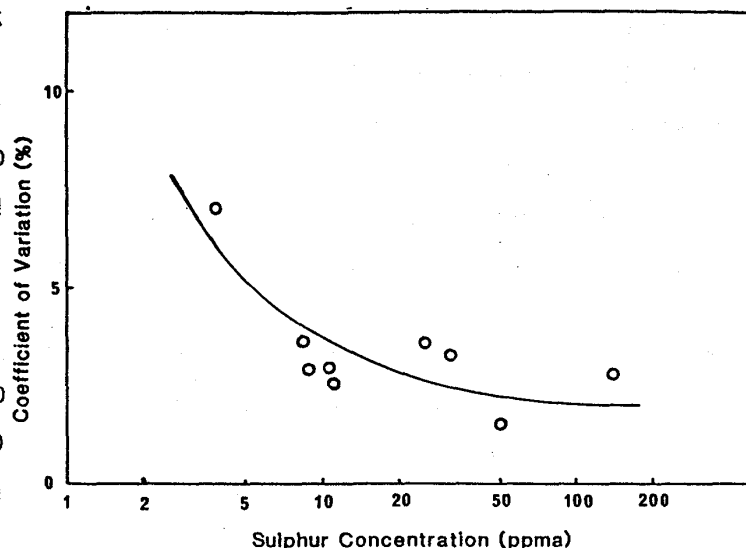


Fig. 3. Reproducibility of Sulphur Measurement by GD-MS

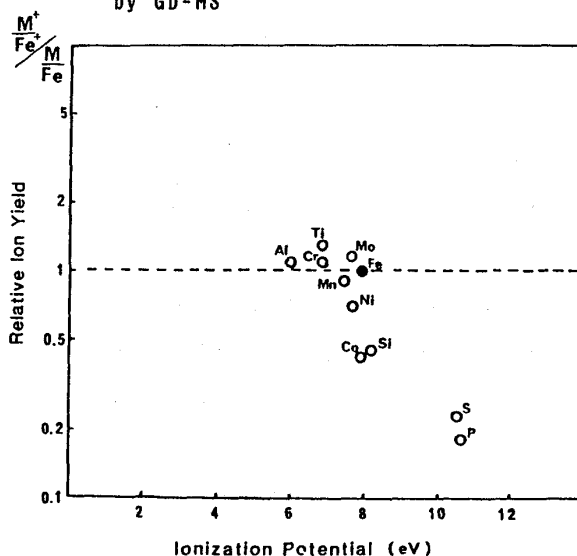


Fig. 4. Relative sensitivity Factor of Elements

Coなどのように、Feと同程度のイオン化ポテンシャルを有しながらもイオン化効率の低い元素もある。また各元素のイオン化効率の違いを比べると、どの元素も0.1～2.0位の範囲に入っていることがわかる。SIMSなどと比較すると、元素間での相対的な感度特性があまり変化しないことがわかる。

4-2. その他の金属試料への適用

金、銅、銅-ニッケル合金、金属クロムの分析に対して、GD-MSを適用した。いずれの試料においても、sub-ppmレベルの分析が可能である。また、NaやHgといったアルカリ金属やClなどのハロゲン元素についても同時に測定ができ、これらの元素によるピン状試料の表面近傍の汚染などについても測定された。測定精度はいずれの試料においても、不純物元素の濃度レベルがppm程度であれば、CV10%以内である。しかしながら、これらの試料の実際の分析値を求めてゆくうえでは、各元素の相対感度係数を求めることが不可欠であり、そのためには標準試料や分析値のわかっている試料を前もって分析することが必要となる。そのような標準的な試料を整備することも、今後、GD-MSの適用分野を広げてゆくうえでの重要な問題となる。

5. その他の応用

グロー放電は試料の表面から順にスパッタリングしてゆく放電であることから、GD-MSは本来表面分析や深さ方向の分析にも適用できる方法と考えられる。そ

こで、Hecq^①は四重極質量分析装置とグロー放電装置とを組み合わせたGD-MSを用いて、深さ方向の分析について検討している。四重極質量分析装置は二重収束型のものに比べて、質量分解能の点では数段おとるものの、マススキンのスピードが極めて早いことから表面分析や深さ方向分析には適した装置と考えられる。Fig. 5示すように、銅の表面にタンタル(5700Å)、銀(19700Å)、金(10200Å)、コバルト(5500Å)と順番にコーティングした薄膜試料をGD-MSを用いて分析した。Fig. 5からわかるように、各薄膜に対応したイオン強度が測定されているが、その深さ方向に対する分解能は、現段階では極めて不十分なものである。放電電流を低く設定してゆっくりと

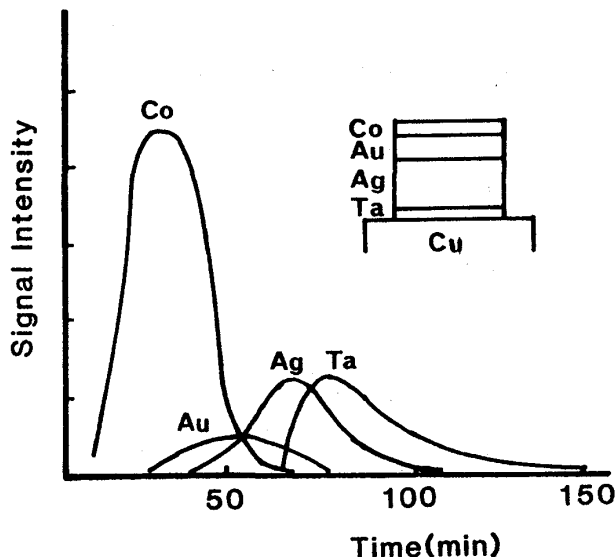


Fig. 5. Analysis of thin Metal Films on Copper

スパッタリングさせるか、ヘリウムガスのようにスパッタリングの能力の小さなプラズマガスを用いることによって、深さ方向の分析能を向上させることができるものと考えられる。GD-MSはマトリックスの影響が小さく、各元素間の相対的な感度が比較的一様であり、スパッター速度が早いことから、数千Å単位の薄膜の分析には有効な手段となり得るものと考えられる。今後、深さ方向における不純物元素の分析への応用についても、検討をしてゆく必要がある。

6. GD-MSの基礎特性

GD-MSにおける放電にかかわるパラメーターについて検討した。グロー放電の放電状態は、放電電圧、放電電流および放電室内の圧力によって決定される。これら三つのパラメーターの中で2つのパラメーターが決められると、残りの一つは一義的に決まることが知られている。そこで、今回の測定では、放電電圧と放電電流の影響について検討した。

まず放電電流を0.8mAと一定にして、Arの圧力を変化させることによって放電電圧を変えた場合の、

プラズマガスのArとマトリックス元素のFeのイオン強度に及ぼす影響について測定した。その結果をFig. 6に示す。

Fig. 6の縦軸は任意強度であるが、実際の強度においては Ar^+ の方が Fe^+ に比べて、このスケール上で、強度が一桁高い。Fig. 6からわかるように、放電電圧の上昇に伴って Ar^+ の強度は増加するが、 Fe^+ の強度は0.7hV付近から一定の値となる。なお、放電電圧を上昇させると、Ar圧力は低下する。

一方、Fig. 7には放電電圧を0.8kVと一定にした場合の放電電流がイオン強度に及ぼす影響を示した。この場合には、放電電流の増加につれて Fe^+ の強度は直線的に増加するのに対し、 Ar^+ の強度は、始めは増加するが0.6mA付近を最大としてそれ以降では単調に減少する。なお、放電電流を増加させるとAr圧力は上昇する。

また、マトリックスのスプッター量は、放電電圧を上昇させた場合にも、放電電流を増加させた場合にも、直線的に増加する。

定電流放電では、電圧の上昇につれて Ar^+ とスプッター量が増加して Fe^+ は飽和しているが、これは電圧の上昇によってプラズマ中の高エネルギーのイオンや

電子が増加する一方で、Feのイオン化に関与している準安定状態のArが相対的に減少したためと考えられる。また、定電圧放電では、電流が増加するにつれて Fe^+ とスプッター量が増加するが、これはAr圧が上昇した結果、プラズマ中のイオンや電子の自由行程が短くなるために、比較的エネルギーの低いイオンや電子、準安定状態のArが増加したためと考えられる。

GD-MSのこれらの特性は、実際の分析を行う上では、電圧や電流の変動による相対感度係数の変化となって表われることが予想される。そのため、各試料に応じて安定した放電条件を常に調べる必要がある。

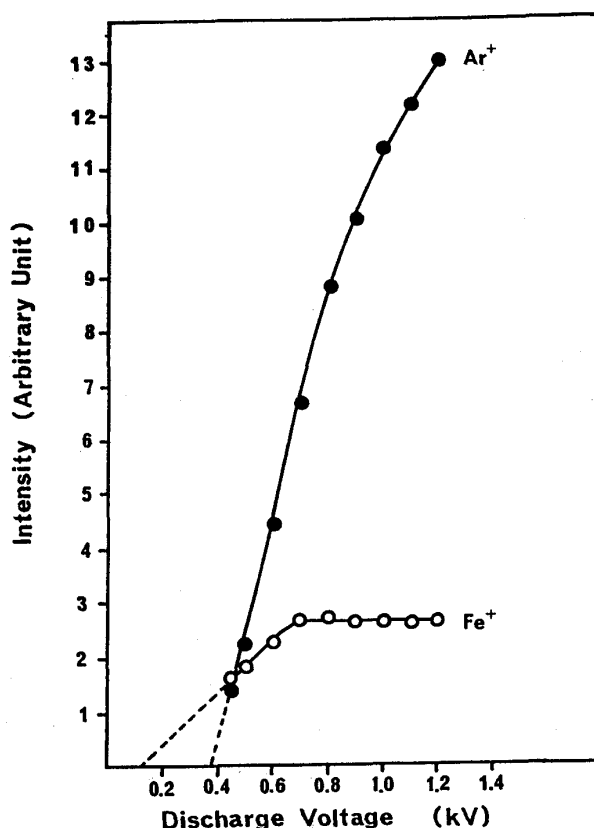


Fig. 6. Dependence of Ion Intensity on Discharge Voltage (Current 0.8mA)

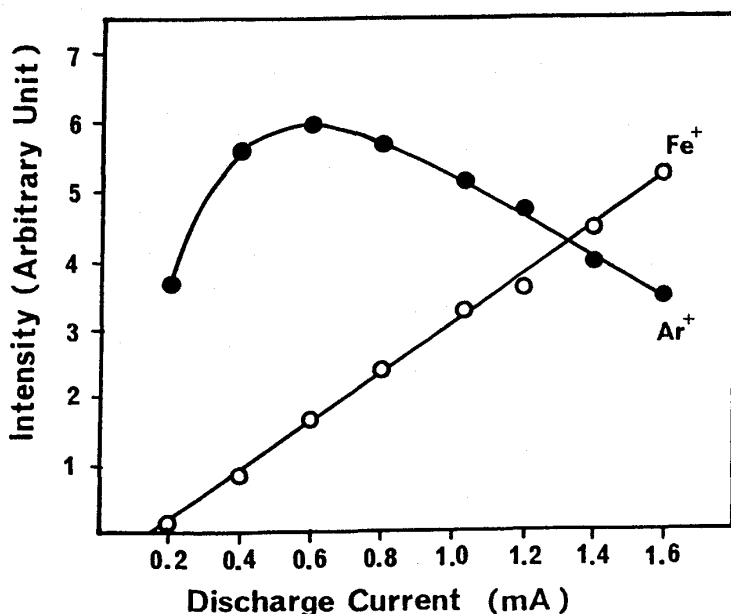


Fig. 7. Dependence of Ion Intensity on Discharge current (Voltage 0.8kV)