

報 文

グリム型イオン源を用いる高周波グロー放電質量分析法
におけるアパーチャーバイアス電圧の影響田中 智一^{®*}, 松野 元哉^{*}, 河口 広司^{*}Effect of the aperture bias voltage in radio-frequency glow-discharge
mass spectrometry with a Grimm-type ion sourceTomokazu TANAKA, Motoya MATSUNO and Hiroshi KAWAGUCHI^{*}^{*}Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya 464-01

(Received 2 December 1996, Accepted 5 February 1997)

In radio-frequency (rf) glow-discharge mass spectrometry with a Grimm-type ion source, a positive bias voltage was applied only to the aperture of the ion source, while the anode was grounded. The ion signals measured in this way were greater than those obtained when the bias voltage was applied to both the anode and the aperture. The signal-to-background ratio for a ZrO₂ sample became maximum at an aperture voltage of 55 V; it was *ca.* 20-times higher than that at 0 V. The maximum signal intensity was always obtained at this voltage, independently of the rf power and sample thickness. The interference of rf noise with a signal measurement could be completely suppressed by grounding the anode in this arrangement.

Keywords : radio-frequency glow-discharge; glow-discharge mass spectrometry; aperture bias voltage; Grimm-type ion source; nonconducting sample.

1 緒 言

グロー放電質量分析法 (GD-MS) は、金属など固体試料のための高感度な直接分析法として日常的に活用されている。又、近年では、高周波電源を用いる GD-MS, いわゆる高周波 (rf) GD-MS がファインセラミックス焼結体などの絶縁性試料を固体のまま直接分析できることから注目を浴びている¹⁾。

このような中で直流 (dc) の GD-MS において、感度向上のためにイオン源のアノード部分に正のバイアス

電圧を印加する方法が有効であることが知られている²⁾。当研究室でもこれまでに、アノードに +45 V のバイアス電圧を与えると電圧を印加しない場合に比べて大幅に感度が向上することを報告した³⁾。しかし、rfGD-MS におけるバイアス電圧印加の影響については、スキマーに負の電圧を印加した報告がある⁴⁾程度で、それ以外はほとんど検討されていない。

本研究では、グリム型イオン源を用いた rfGD-MS において、感度の向上を目的として dc の場合と同様にアノード全体にバイアス電圧を印加する方法を試みた。しかし、電圧を印加するためにはアノードをアースから絶縁する必要があるが、このことが高周波ノイズによる妨

^{*} 名古屋大学大学院工学研究科: 464-01 愛知県名古屋市千種区不老町

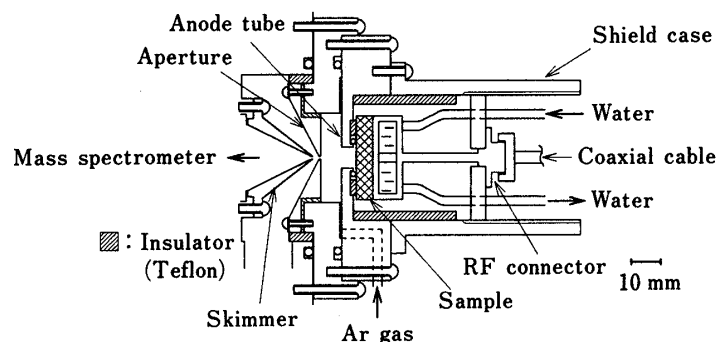


Fig. 1 Schematic diagram of rfGD ion source

害をもたらし、結果的にイオン信号強度の測定が極めて困難となった。そのため、アノード部分は電氣的に接地し、イオン源のアパーチャーのみにバイアス電圧を印加したところ、高周波ノイズによる妨害もなく、信号強度を増大させることが可能になった。本報では、このアパーチャーバイアス電圧 (ABV) を印加した場合の rfGD-MS の特性への影響についても併せて検討を行ったので報告する。

2 実 験

2・1 装 置

本研究で使用した rfGD-MS 用イオン源の概略を Fig. 1 に示す。高周波ノイズをシールドするため、試料及び高周波ケーブル接続用のコネクター部分がジュラルミン製のケースで覆われている。これまでに報告したもの^{5)~7)}と同様に、市販の四重極型誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析計 (セイコー電子工業, SPQ6100) のサンプリングコーンを取り外し、代わりに rfGD イオン源を取り付けて使用した。試料がグロー放電のカソードとなり、イオン源全体がアノードとなっている。陽極管の内径は 6.8 mm である。試料とアノードとの間は、テフロンリングを用いて 0.2 mm の間隔が保たれている。高周波電力は長さ 1.5 m の同軸ケーブル (RG-8/U) 及びコネクターを通して試料背面全体に印加した。試料背面には冷却用に水冷の真ちゅう製ブロックを接触させた。シールドケースの内側にねじを切り、試料の厚さに合わせてコネクターを移動させることにより水冷ブロックが試料に十分に接触できるようにした。放電用電源には、市販の高周波電源 (ULVAC, RFS002, 13.56 MHz, 最大出力 200 W) をマッチングボックス (ULVAC, MBX002M) とともに使用した。本実験では、反射波は常に 1 W 以下で測定を行った。又、直流のグロー放電を発生させる場合には、放電用電源として

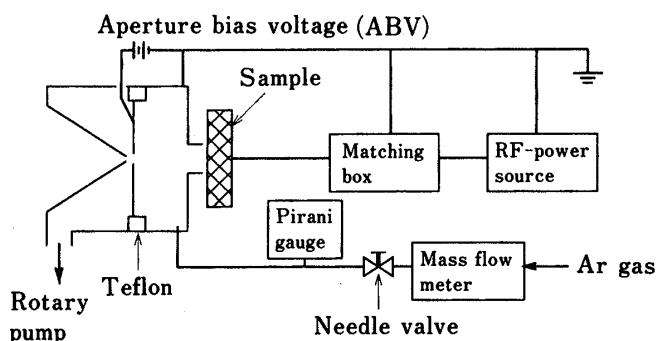


Fig. 2 Schematic diagram of voltage biasing arrangement

定電圧直流電源 (川口電機, Model V-703, 3.1 kV, 30 mA) も使用した。

イオン源とスキマーオリフィス (直径 0.6 mm) の間には直径 1.1 mm のアパーチャーが設けてあり、放電セル内で発生したイオンはここを通過して質量分析計へ導入される。試料表面とアパーチャーとの距離は 11.5 mm である。

放電ガスである Ar は、ニードルバルブから外径 1/8 インチのステンレス鋼パイプを通してイオン源内に導入された後、0.5 mm のすき間を通して放電セルに到達する。放電セル内の真空の維持は、第 1 室につながっている回転ポンプによりアパーチャーを通して行っているが、スキマーオリフィスを通しての排気も加わっている。

本実験における ABV の回路を Fig. 2 に模式的に示す。ABV を印加するために、アパーチャー部分を幅 1.5 mm のテフロンリングで他の放電セル部分から完全に絶縁した。更に、本来第一室の真空度を測定しているピラニゲージを取り外し、代わりにリード線を挿入することで真空を保持しながら、アパーチャーに独立した

電位を与えられるようにした。スキマーコーンも含め質量分析計全体及びイオン源本体は接地されているため、アパーチャー部分のみが印加された電圧分だけ電氣的にバイアスされることになる。バイアス電圧用電源には直流電源（菊水電子工業, Model PAB160, 160 V, 0.4 A）を用いた。

放電ガスには高純度アルゴン (>99.999%) を使用した。放電ガス流量は、ガスの導入経路に取り付けたマスフローメーター（日本アエラ, FC-260E, 50SCCM）及びバルブにより、 20 ml min^{-1} に設定して測定を行った。放電セル内のガス圧の目安として、イオン源とニードルバルブとの間にピラニーゲージを新たに取り付けてモニターした。この条件下でピラニーゲージによる指示値は 3.5 Torr であった。

2.2 試 料

本研究のように質量分析計として四重極型のものを用いた GD-MS では、ICP-MS と同様 m/z が 80 以下の領域において Ar やその他の分子イオンによるスペクトル干渉を受ける恐れがある。そのため、本研究では Zr を主成分とするジルコニア (ZrO_2) 焼結体を試料として使用した。現在のところ ZrO_2 焼結体の標準試料は市販されていないため、名古屋工業技術研究所において主要な成分の分析値が求められているものの提供を受けて使用した。又、これまでに著者らは、アパーチャーのないグリム型イオン源を用いた rfGD-MS において、平板状の絶縁性試料ではイオン信号強度が試料の厚さの増大に伴って減少し、その度合いは試料の厚さが増大するほど緩やかになることを報告した⁵⁾。そのため本研究では、測定に応じて 0.75, 1.80, 2.90 mm の厚さの異なる三つの試料を使用した。なお、導電性試料が必要な dcGD-MS による測定では、必ずしも絶縁性試料の場合と直接的な比較はできないものの、 ZrO_2 焼結体と同様に Zr を主成分とするジルカロイ標準試料（日本原子力研究所, JAERI-Z13）を用いた。

試料は、測定の前に表面を研磨・洗浄して使用した。研磨は、 ZrO_2 試料の場合にはダイヤモンドパウダーが塗布された研磨布（ダイヤクロス, #400, リファインテック製）を、又ジルカロイ試料の場合にはエメリーペーパー（#240, 600, 1200）をそれぞれ用いて行った。研磨後は、いずれの試料の場合も純水で 5 分、更にエタノールで 20 分間超音波洗浄を行った。試料をイオン源に取り付け、15 分間の予備放電の後、測定を開始した。

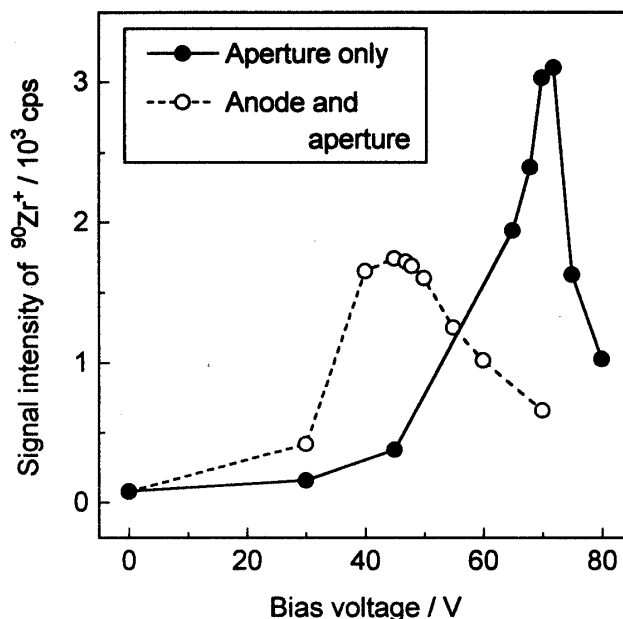


Fig. 3 Variation of $^{90}\text{Zr}^+$ intensities as a function of bias voltage applied only to the aperture, and both to the anode and aperture in dcGD-MS

3 結果及び考察

3.1 バイアス電圧の印加方法による信号強度への影響の比較

信号強度への影響について、本研究のアパーチャーのみにバイアス電圧を印加する方法と、これまでのアパーチャーを含んだアノード全体にバイアス電圧を印加する方法とを比較した。しかし、アノード全体にバイアスを印加する方法は、rfGD-MS においては高周波ノイズの発生により測定が不可能であるため、ここではいずれの測定においても dcGD-MS によって検討した。いずれの方式の場合もジルカロイ試料を使用し、放電電圧 750 V, 放電電流 8.7 mA で測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。バイアス電圧をアパーチャーのみに印加したほうが、アノード全体に印加した場合よりも感度向上の度合いが大きくなった。すなわち、バイアス電圧はアパーチャーのみに印加したほうがむしろ感度の向上に適していると言える。又、最大の信号強度が得られるバイアス電圧値は、電圧をアノード全体に印加した場合には 45 V であるのに対し、アパーチャーのみに印加したときは 70 V となった。これは、陽極管内部における電界分布の変化によるものと考えられる。

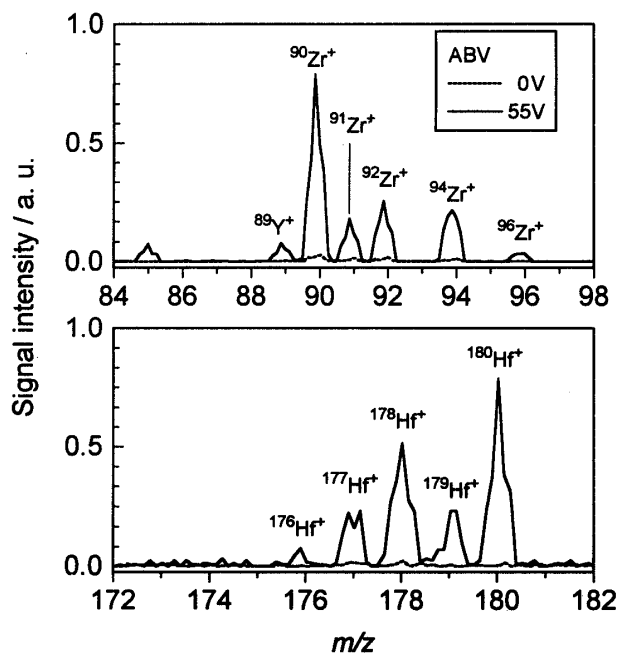


Fig. 4 Effect of aperture bias voltage (ABV) on mass spectra ($m/z=84\sim98$, $172\sim182$) for a ZrO_2 sample

3・2 目的元素の信号強度に及ぼす ABV の影響

rfGD-MS において、ABV の値を変化させて測定した質量スペクトルの例を Fig. 4 に示す。厚さ 0.75 mm の ZrO_2 試料を用いて 130 W の高周波電力で測定を行った。図中、ABV を 55 V 印加した場合のスペクトルを実線で、又 ABV が 0 V のときのもの破線で示した。ABV が 0 V のときには、目的元素イオンのピーク強度がかなり小さいのに対して、55 V では主成分元素である Zr のほかに、含有率 4.11 wt% の Y, 1.61 wt% の Hf についても各同位体の存在比に対応した強度を持つピークが得られ、いずれの元素においても ABV を印加する効果が認められた。

この操作条件下で各々の元素に対する最適な ABV 値を求めたところ、いずれの元素においても同じ値 (55 V) になることが確認された。このことから、一定の操作条件下では目的元素が異なっても ABV は同じ値に設定すればよいということが言える。又、ABV の印加によるバックグラウンド強度の変化は認められなかったため、ABV 値が 55 V のときの信号対バックグラウンドの強度比 (S/B) は ABV を印加しない場合に比べ $^{90}\text{Zr}^+$ で約 20 倍増大した。

なお、rfGD における最適な ABV 値が dcGD の場合 (Fig. 3) よりも低いのは、前者における試料表面の自己バイアス電位が後者の試料電位と異なることによるも

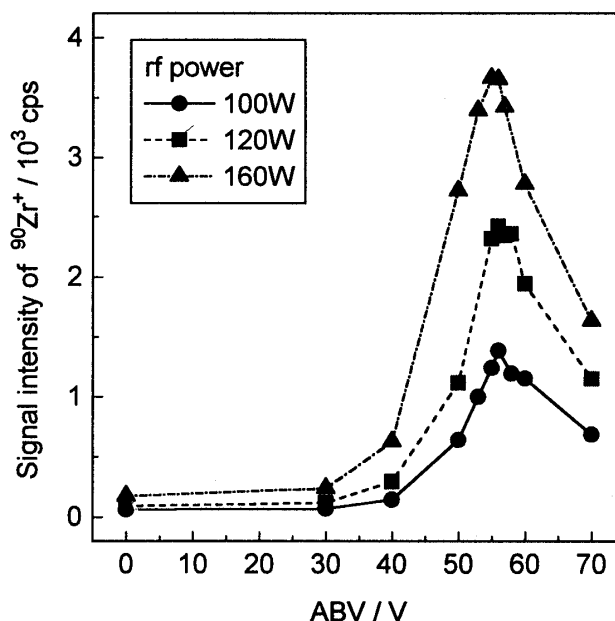


Fig. 5 Effect of ABV on $^{90}\text{Zr}^+$ intensities measured at different rf powers

のと思われる。

3・3 高周波電力による影響

高周波電力を変化させながら、ABV の影響について検討した結果を Fig. 5 に示す。横軸は印加した ABV 値を、縦軸は $^{90}\text{Zr}^+$ の信号強度を示している。なお本実験では、スパッタリングによる試料厚さの変化の影響が少なくなるよう 1.80 mm の試料厚さの ZrO_2 試料を使用した。高周波電力の増加に伴って信号強度が増大したが、それぞれの条件下において最も高い信号強度が得られる最適な ABV 値は、いずれの場合においても 55 V でほぼ一定となることが分かった。これらの結果から、ABV の変化は高周波電力による特性の変化に影響せず、又 ABV の最適電圧値は高周波電力に依存しないことが分かった。

3・4 試料厚さによる影響

本実験で使用しているような平板状の絶縁性試料を用いる rfGD イオン源では、試料厚さも操作条件のパラメータの一つであることが分かっている⁵⁾⁸⁾。そこで、試料厚さを変化させて ABV の特性を調べた。

1.80, 2.90 mm の厚さが異なる ZrO_2 試料を用いて、ABV による信号強度への影響を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。測定は、120 及び 180 W の高周波電力で行った。試料内での電力損失のために、より厚い試料

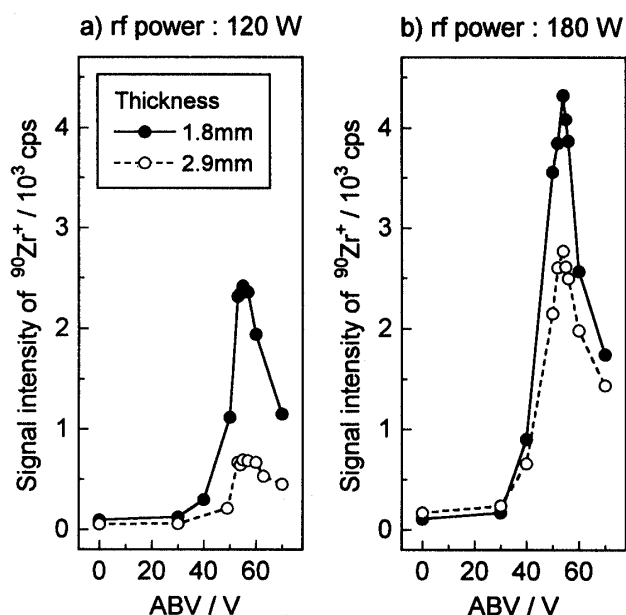


Fig. 6 Effect of ABV on $^{90}\text{Zr}^+$ intensities for ZrO_2 samples with different thickness

及び低い電力で信号強度が減少しているが、ABV による感度向上の挙動は、これらいずれの条件においても 55 V 近傍で最適となった。すなわち、ABV 電圧は試料の厚さによる特性の変化にも依存しないことが分かった。

以上の結果から、ABV の印加は本実験における操作条件の変化の範囲内ではその影響を受けず、操作条件が異なった場合でも ABV 電圧は同じ値に設定すればよいと言える。

rfGD-MS において、アパーチャー部分への正のバイアス電圧の印加が感度増大に有効であることが分かった。既報³⁾の dcGD-MS では、アノード全体（アノードとアパーチャー）にバイアス電圧を印加していたが、ア

パーチャー部分のみにバイアスを与えたほうがより感度が増大することも分かった。このことから、おそらくイオンビームの収束によって生ずる感度増大の効果は、主にアパーチャー部分によるところが大きいと言える。又、ABV によって rfGD-MS の高周波電力や試料厚さなどにおける特性に変化が生じるということは認められなかった。このことは、ABV が試料のスパッタリングやイオン化の過程に直接的な影響を及ぼしていないことを示唆している。

現在のところ、rfGD-MS は装置が市販されていないこともあり、必ずしも十分に普及しているとは言えない。本研究で得られた成果は、rfGD-MS が絶縁性素材のための日常的な分析法として今後発展・普及するのに寄与するものと思われる。

最後に、 ZrO_2 焼結体試料をご提供いただきました名古屋工業技術研究所セラミック基礎部機能評価研究室の皆様方に厚く感謝申し上げます。

(1995 年 5 月, 第 56 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) R. K. Marcus, T. R. Harville, Y. Mei, C. R. Shick, Jr.: *Anal. Chem.*, **66**, 902A (1994).
- 2) Y. Shao, G. Horlick: *Spectrochim. Acta*, **46B**, 165 (1991).
- 3) T. Tanaka, T. Kubota, H. Kawaguchi: *Anal. Sci.*, **10**, 895 (1994).
- 4) D. P. Myers, M. J. Heintz, P. P. Mahoney, G. Li, G. M. Hieftje: *Appl. Spectrosc.*, **48**, 1337 (1994).
- 5) H. Kawaguchi, T. Tanaka, H. Fukaya: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 537 (1991).
- 6) J. Woo, D. Moon, T. Tanaka, M. Matsuno, H. Kawaguchi: *Anal. Sci.*, **12**, 459 (1996).
- 7) T. Tanaka, M. Matsuno, J. Woo, H. Kawaguchi: *Anal. Sci.*, **12**, 591 (1996).
- 8) C. R. Shick, Jr., R. K. Marcus: *Appl. Spectrosc.*, **50**, 454 (1996).

要 旨

グリム型イオン源を用いた高周波グロー放電質量分析法において、イオン源のアノードを接地し、アパーチャーのみに正のバイアス電圧を印加した。この結果、イオン信号強度は従来のようなアノード及びアパーチャーの両方へバイアス電圧を印加する場合よりも大きくなった。ジルコニア焼結体試料における目的元素イオンの信号対バックグラウンドの強度比 (S/B) は、アパーチャーバイアス電圧が 55 V のときに最大となり、バイアス電圧を印加しない場合に比べ約 20 倍向上した。又、最大の信号強度は、高周波電力や試料厚さなどの操作条件とは無関係に、常にアパーチャーバイアス電圧が 55 V のときに得られた。更にアノードの接地は、高周波ノイズによる測定系への妨害を完全に抑制することにも極めて有効であった。