

## 報 文

ラングミュアプローブを用いるヘリウム誘導結合プラズマ  
質量分析インターフェース内プラズマ測定沖野 晃俊<sup>®\*</sup>, 金子 大吾<sup>\*</sup>, 薮田 泰伸<sup>\*\*</sup>, 堀田 栄喜<sup>\*\*</sup>Measurements of plasma properties in an interface for  
helium ICP-MS using a Langmuir probeAkitoshi OKINO, Daigo KANEKO<sup>\*</sup>, Hironobu YABUTA and Eiki HOTTA<sup>\*\*</sup><sup>\*</sup>Department of Electrical & Electronic Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552<sup>\*\*</sup>Department of Energy Sciences, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502

(Received 22 June 2000, Accepted 4 September 2000)

To overcome some problems involving the argon ICP-MS, helium ICP-MS device was developed using an enhanced vortex flow torch. Because a secondary discharge in the interface region is the main problem for practical use, we constructed a new vessel for measuring the discharge. The basic characteristics of the plasma in the interface region were measured by a Langmuir probe method. The electron temperature ( $T_e$ ) and the electron number density ( $n_e$ ) values at an RF input power of 700 W were 2.7 eV and  $3.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ , respectively, for a position 6 mm from the sampler orifice. The  $T_e$  values were higher, but the  $n_e$  values were much lower than those of Ar ICP-MS. The probe measurements also indicated that the Mach disk position in this device was about 8 mm from the sampler orifice.

**Keywords :** ICP-MS; helium ICP; Langmuir probe; Mach disk.

## 1 緒 言

近年、半導体プロセスや環境の分野では、ハロゲンや非金属元素の極微量分析の要請が極めて高くなっており、様々な分析装置が開発されている。現在、ほとんどすべての元素について最高の検出限界を持つ分析法は1980年にHoukら<sup>1)</sup>によって発表された、誘導結合プラズマ質量分析法(inductively coupled plasma mass spectrometry; ICPMS)であり、多くの元素についてpptオーダの検出限界と8けた以上の広いダイナミックレンジを持っている<sup>2)</sup>。しかし、幾つかの技術的な問題点が発展の段階で明らかになってきた<sup>2)3)</sup>。

まず、Ar ICPMSではほとんどの金属を極めて高感度に検出できるが、Ar ICPではイオン化エネルギーの高い元素を効率よくイオン化できないため、AsやSe、ハロゲン、希ガスなどの元素では高感度検出が困難となっている。質量スペクトルの強度すなわち検出感度は、プラズマ中に存在する分析種のイオン数に依存する。Ar ICPではほとんどの金属のイオン化率は90%以上<sup>2)~4)</sup>であるが、例えば、BrとClのイオン化率はそれぞれおよそ5%及び1%でしかない<sup>2)~4)</sup>。したがって、イオン化能力の高いイオン源を使用することは、高感度化に有効であるといえる。イオン化エネルギーが15.75 eVのアルゴンの代わりに24.58 eVのヘリウムを用いると、非金属などのイオン化しにくい元素のイオン化率を向上させることができる。更に、 $\text{He}^+$ に加えて、 $\text{He}_2^+$  (18.3~20.5 eV)や $\text{He}^m$  (19.82及び20.62 eV)、 $\text{He}_2^m$  (13.3~15.9 eV)といった準安定ヘリウ

<sup>\*</sup> 東京工業大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻: 152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1<sup>\*\*</sup> 東京工業大学大学院 総合理工学研究科創造エネルギー専攻: 226-8502 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

ムもエネルギー伝達種として考えられる<sup>2)5)6)</sup>。実際に、He ICP やヘリウムマイクロ波誘導プラズマ (He MIP) を用いた非金属の検出限界は、Ar ICP や Ar MIP に比べて発光分光分析、質量分析のいずれの場合にも良くなっている<sup>2)</sup>。

Ar ICPMS のもう一つの問題は、アルゴンに起因した多数の妨害イオンによるスペクトル干渉である。この干渉は、被分析イオンと同時にプラズマ中に存在する、同位体イオンや分子イオンによって生じるものである。例えば、 $^{38}\text{ArH}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$  といった、アルゴンの同位体やアルゴンに起因する分子イオンが $^{39}\text{K}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ 、 $^{75}\text{As}^+$ 、 $^{80}\text{Se}^+$  にそれぞれ干渉する<sup>2)</sup>。干渉するイオンは、溶媒や試料がプラズマガスや混入した大気中の気体と組み合わせられて形成されることもある。ヘリウムは同位体を持たず、かつ低質量であるため、ヘリウムをプラズマガスとして用いると、プラズマガスに起因した分子イオンによる質量スペクトルの干渉を低減することができる<sup>2)</sup>。

He ICPMS は 1987 年の Montaser ら<sup>7)</sup>による最初の報告以来、幾つかの成果<sup>8)~14)</sup>が発表されている。しかし、従来の研究では Ar ICPMS 用の質量分析装置に He ICP を接続した装置を用いているため、インターフェース部で激しい二次放電が生じるなどの問題点が生じており<sup>2)3)5)~10)</sup>、現在までのところ He ICPMS は実用化されるには至っていない。本研究では二次放電の解明を行う準備段階として、インターフェース内プラズマの特性を調べるため、ラングミュアプローブを用いて測定を行った。

## 2 実 験

### 2.1 He ICPMS

装置は主に、(1) 大気圧中のプラズマ生成部、(2) 大気圧から真空へのインターフェース部、(3) 高真空中の質量分析部、に分けられ、装置の基本構成はプラズマ生成部を除いて従来の Ar ICPMS とほぼ共通である。

プラズマ生成用の高周波電源には最高出力 5.0 kW、発振周波数 40.68 MHz の他励式発振器 (パール工業, RP-5000J) を用いた。誘導コイルには 4 ターンの 1/8 インチ銅パイプ製水冷コイル (ターン内径 25 mm) を用いた。プラズマとコイル間の容量結合を小さくするため、誘導コイルのアース端をサンプリングコーン側とした。発振器とコイルのマッチングをとるため、直列 (13~300 pF) と並列 (20~500 pF) の二つの真空可変コンデンサーを使用した。ICP トーチには旋回気流強化型 He ICP トーチ<sup>15)</sup>を使用した。プラズマガスとキャリアガスはそれぞれ 10 l/min 及び 1.0 l/min の高純度ヘリウムガスとし、本研究では試料は導入していない。

### 2.2 He ICPMS 用インターフェース

現在までのところ、ほとんどの He ICPMS の研究には、市販の Ar ICPMS 用のインターフェースが使用されている。しかし、He ICP を質量分析に適用する場合、高真空中の質量分析部は市販の Ar ICPMS 用のものを使用できるが、アルゴンとヘリウムでは粘性や絶縁特性等の物理特性が違う<sup>2)</sup>ため、インターフェース部には変更が必要である<sup>16)</sup>。

多くの Ar ICPMS 装置では、サンプラーオリフィスの直径は 1 mm 前後になっているが、5000 K の Ar ICPMS では直径 1 mm の場合、Ar ICP の総ガス流量 (15~20 l/min) よりもかなり少ない、約 2 l/min のプラズマガスがインターフェースに導入される<sup>12)</sup>。これに対し、3000 K の He ICPMS では約 8 l/min のヘリウムが導入される<sup>12)</sup>ため、プラズマと同時に周囲の空気も質量分析器に導入される可能性がある。He ICP のガス温度を上げることができればサンプラーオリフィスを通るガス流量を低減できるが、5000 K のヘリウムプラズマを生成できても、直径 1 mm のサンプラーからは約 6 l/min のヘリウムが流入する。したがって、流入量を抑制するためにはサンプラー径を小さくする必要がある。また、サンプラー径が同じ場合、Ar ICP のガス温度を 3000 K<sup>17)</sup>、He ICP のガス温度を 2300 K<sup>18)</sup> とすると、He ICP で導入される粒子数は Ar ICP の約 3.6 倍となる<sup>13)</sup>。つまり、He ICP の中心部の分析試料を含んだプラズマを効率よくサンプリングするためには、サンプラーオリフィス径を小さくし、インターフェース部の排気速度を大きくする必要がある。

本研究ではオリフィス口径 0.7 mm、外角 120°、内角 100° の銅製サンプラーを用いた。また、通常の Ar ICPMS ではインターフェース部の排気に排気量 300 l/min 程度の回転ポンプが用いられているが、本研究では 1500 l/min のメカニカルブースターポンプと 320 l/min の回転ポンプを直列に使用した。350 l/min の回転ポンプのみを使用した場合の到達真空度は約 10 Torr であったが、この変更により 2.6 Torr に改善された。後述の式 (1) を用いると、10 Torr におけるマッハディスクの位置は約 4 mm と推定されるため、その上流にスキマーを配置することは実質上困難であったが、2.6 Torr では約 8 mm と、市販の Ar ICPMS と同程度の位置にすることができた。

### 2.3 測定方法

二次放電が生じるとインターフェース部内のプラズマのエネルギーが上昇するため、四重極質量分析器 (QMS) を用いた質量分析装置ではスペクトルが広がり、検出限界は悪くなる<sup>2)3)5)~8)</sup>。したがって、二次放電の原因を調べ、その抑制対策を行うためにはインターフェース内プラズマの特性測定が不可欠である。また、質量分析の分析感度

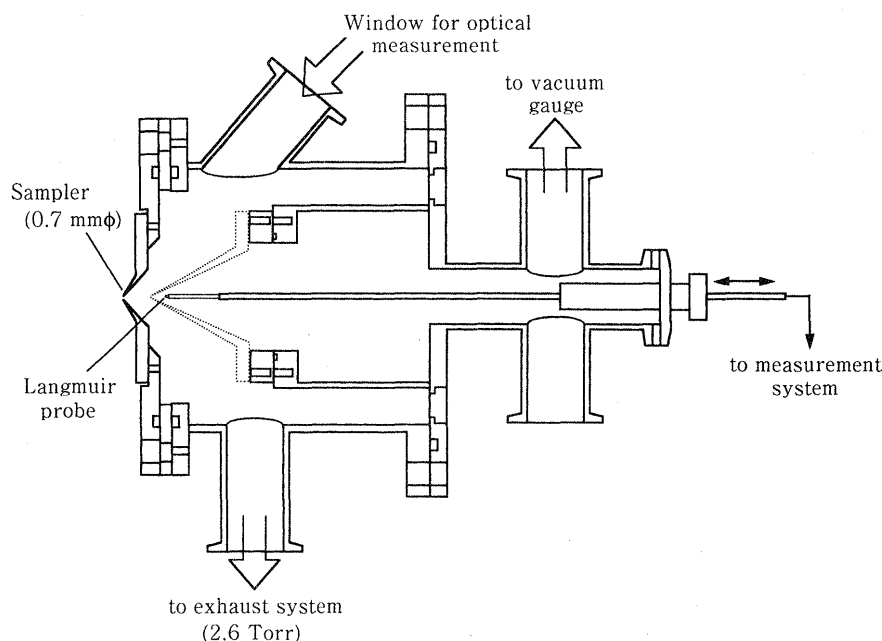


Fig. 1 Interface for helium ICP-MS and experimental setting

は、サンプラーで生じた超音速流がマッハディスクを形成する位置とスキマーオリフィスとの相対位置に大きな影響を受ける<sup>20</sup>が、著者らの知るかぎり、He ICPMSにおいてマッハディスクの形成される位置が実測されたという報告はない。

インターフェース内のプラズマの主な特性測定方法としては、分光測定、ラングミュアプローブ測定、阻止電位法によるエネルギー測定が考えられる。分光測定はプラズマに影響を与えず、空間分解能に優れ、かつ多くのパラメータの測定に有効な方法であるが、インターフェース内では粒子の密度が小さく、測定に十分な発光強度は得られなかった。阻止電位法は測定部が大きくなるためにプラズマを乱し、また空間分解能も低くなる。更に、イオンや電子のエネルギー、すなわち温度は測定できるが、密度の絶対値を求めることは困難である。そこで、本研究では静電プローブによる測定法を採用した。通常、ICPのような基準電極を持たない無電極プラズマの測定には、フローティングプローブであるダブルプローブが用いられる。しかし、本研究では真空容器中の測定であり、容器を基準電極として使用できるため、単探針のラングミュアプローブを用いて測定を行った。

プローブ電極として、直径 1.0 mm、長さ 2.0 mm のタングステンを使用した。探針には -300 から 300 V までの電圧を印加することが可能である。プローブの電流-電圧特性を測定することによって、空間電位 (space potential)  $V_s$ 、浮遊電位 (floating potential)  $V_f$ 、電子温度  $T_e$ 、電子密度  $n_e$  等のパラメータを求めることができる<sup>19)~21)</sup>。プ

ローブ電流は 10 k $\Omega$  の抵抗を介して電圧に変換され、抵抗分圧されたプローブ印加電圧とともにデジタルオシロスコープもしくは X-Yレコーダーに記録される。

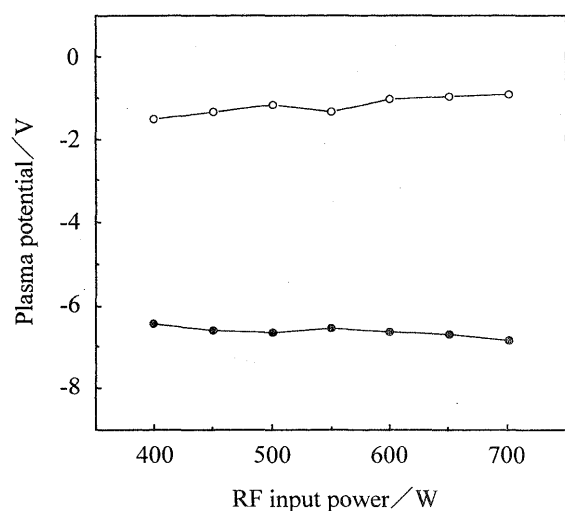
試作したヘリウムプラズマ用インターフェース及びプローブ配置の概略を Fig. 1 に示す。なお、本研究ではインターフェース中でプローブ測定を行うため、スキマー、及び静電レンズ以降の測定系は配置していない。

### 3 結果及び考察

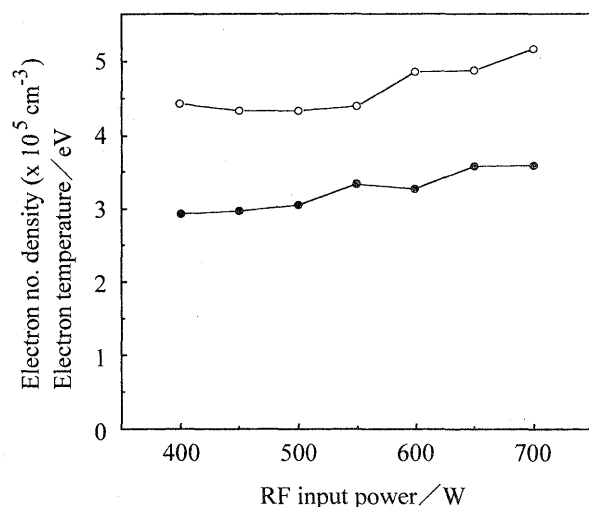
#### 3.1 入力電力の影響

これらの方法を用いて、入力電力と諸特性の関係を測定した。プローブ位置 (サンプラーオリフィスからプローブまでの距離) は  $l = 6$  mm、インターフェース部の気圧は  $p = 2.6$  Torr とした。測定結果を Fig. 2、及び 3 に示す。

入力電力を 400 から 700 W まで増加させると、空間電位はやや上昇し、浮遊電位はやや下降する傾向が見られた。空間電位と浮遊電位の差は温度と関係するので、後述の電子温度の上昇と一致した傾向であると言える。また、入力電力の増加に従って電子温度と電子密度はそれぞれ 1.6~2.7 eV 及び  $3.1 \sim 3.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  とほぼ単調に増加した。これは入力電力を増加させることで大気圧下の He ICP の電離度や温度が上昇するという、ダブルプローブによる測定結果<sup>22)</sup>及び分光による測定結果<sup>18)</sup>と一致している。大気圧 He ICP は、ダブルプローブによる測定では 400 から 800 W まで電子温度 4900~8900 K、電子密度  $5 \sim 14 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  であり<sup>22)</sup>、分光による測定では 500 から 900 W まで励起温度 4000~4200 K、電子密度  $6.3 \sim 6.6 \times$

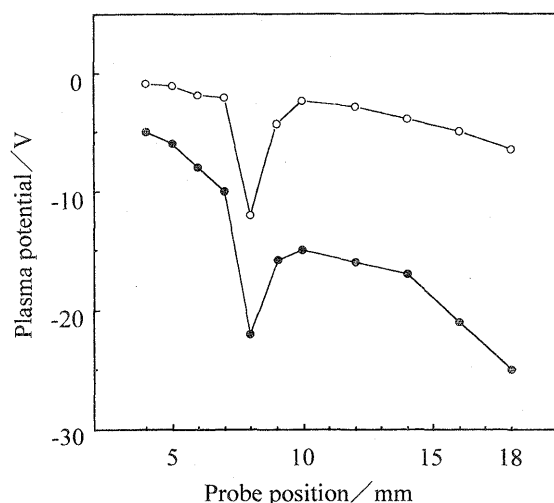


**Fig. 2** Effect of RF input power on plasma potential  
Probe position: 6 mm; Plasma gas flow rate: 10 l/min; Carrier gas flow rate: 1.0 l/min; Pressure in interface region: 2.6 Torr. ○: floating potential; ●: space potential



**Fig. 3** Effect of RF input power on electron number density and electron temperature  
Probe position: 6 mm; Plasma gas flow rate: 10 l/min; Carrier gas flow rate: 1.0 l/min; Pressure in interface region: 2.6 Torr. ○: electron number density; ●: electron temperature

$10^{13} \text{ cm}^{-3}$  となっている<sup>18)</sup>。これらの値と比較すると、インターフェース内部の電子温度は高く、電子密度は約8けたも低い値であった。大気圧下における He ICP のプラズマポテンシャルは 500 から 800 W まで、入力パワーの増加に従って  $-0.4$  から  $-4.7 \text{ V}$  まで減少するという測定結果がある<sup>23)</sup>。このポテンシャルがインターフェース中では粒子のエネルギーすなわち温度に変換されるというイオン



**Fig. 4** Effect of probe position on plasma potential  
Plasma gas flow rate: 10 l/min; Carrier gas flow rate: 1.0 l/min; RF input power: 500 W; Pressure in interface region: 2.6 Torr. ○: floating potential; ●: space potential

エネルギーの測定結果<sup>2)23)</sup>もあり、電子温度が高くなった原因は、二次放電以外に、このポテンシャルの寄与もあると考えられる。また、電子密度が小さくなった最大の原因は、二次放電を小さくするためにサンプリング深さ（コイルからサンプリングオリフィスまでの距離）を大きくしていることである。通常の Ar ICP では  $10 \sim 20 \text{ mm}$  程度が使われており、 $10 \text{ mm}$  とした場合のインターフェース中の電子密度は  $5.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  と報告されている。これに対して He ICPMS では一般的に  $30 \sim 45 \text{ mm}$  の距離が使用されており<sup>2)13)23)</sup>、本研究では  $45 \text{ mm}$  としている。分析感度の向上のためには、二次放電を抑制し、この距離を小さくする必要があると考えられる。

### 3.2 プローブ位置の影響

次にサンプリングコーン先端からプローブまでの距離を  $l = 4 \sim 18 \text{ mm}$  の範囲で変化させて測定を行った。入力電力は  $500 \text{ W}$ 、インターフェース部の気圧は  $2.6 \text{ Torr}$  とした。結果を Fig. 4、及び 5 に示す。

空間電位、浮遊電位ともに距離が大きくなるに従って減少し、距離が  $8 \text{ mm}$  のときに浮遊電位、電子温度、電子密度がそれぞれ大きく変化した。サンプラーオリフィスからマッハディスクへの距離  $l$  (mm) は、Ashkens らによって、オリフィス径  $D$  (mm)、オリフィス入口側圧力  $p_0$  (Torr)、インターフェース内部圧力  $p$  (Torr) を用いて次式で表わされている<sup>25)</sup>。

$$l = 0.67 \times D(p_0/p)^{1/2} \quad (1)$$

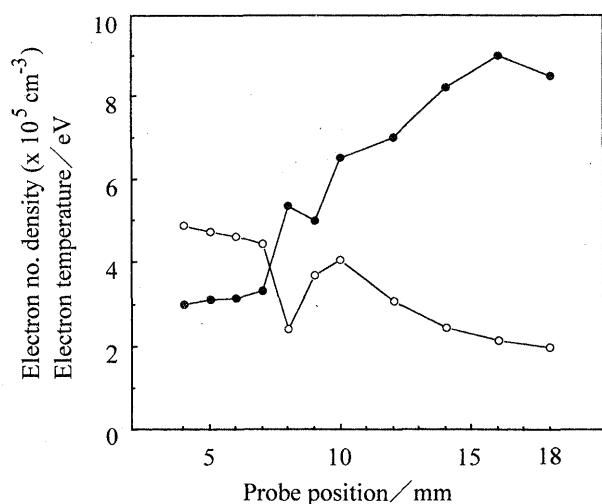


Fig. 5 Effect of probe position on electron number density and electron temperature

Plasma gas flow rate: 10 l/min; Carrier gas flow rate: 1.0 l/min; RF input power: 500 W; Pressure in interface region: 2.6 Torr. ○: electron number density; ●: electron temperature

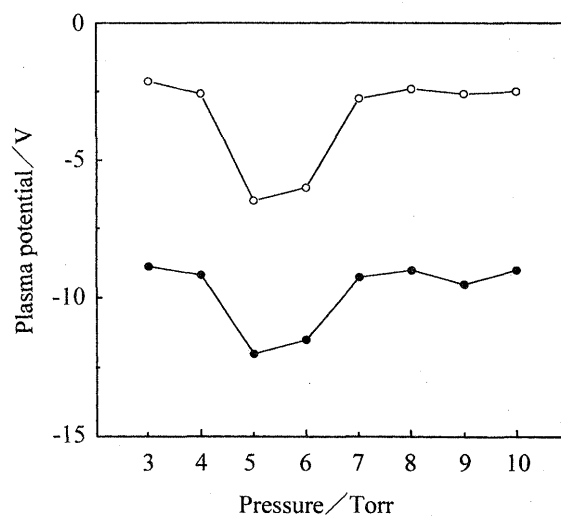


Fig. 6 Effect of pressure in the interface region on floating potential

Probe position: 6 mm; Plasma gas flow rate: 10 l/min; Carrier gas flow rate: 1.0 l/min; RF input power: 500 W. ○: floating potential; ●: space potential

インターフェースの気圧が一定の場合, マッハディスクの位置はオリフィス径に比例し, オリフィス径が同じ場合にはインターフェース内の気圧に反比例する. 本研究では,  $D = 0.7 \text{ mm}$ ,  $p_0 = 760 \text{ Torr}$  ( $= 1 \text{ atm}$ ),  $p = 2.6 \text{ Torr}$  なので,  $l = 8.02 \text{ mm}$  となる. したがって, 8 mm のプローブ位置における各測定値の変化はマッハディスクによる影響であると推測できる.

マッハディスクの上流側では, プローブ位置に従って電子温度は上昇し, 電子密度は減少した. インターフェース中に導入されたプラズマが理想的に自由膨脹をすると, 密度は位置の 2 乗に反比例して減少するはずであり, Ar ICPMS では実際にそのような実験結果<sup>24)</sup>が報告されているが, He ICPMS では, それほどの減少は観測されなかった. この原因及びインターフェースの改良方法については現在検討中である.

### 3.3 インターフェース部の気圧の影響

インターフェース部の気圧を 3.0 から 10.0 Torr まで変化させて測定を行った. 入力電力は 500 W, プローブ位置は 6 mm とした. 空間電位及び浮遊電位の測定結果を Fig. 6 に示す. いずれも気圧が 4~5 Torr のときに値が減少した. 式(1)に実験条件を適用すると,  $l = 6 \text{ mm}$  となる気圧は 4.6 Torr である. したがって, この計算結果も実験結果とよく一致している. よって, 前節と本節のパラメーターの変化は, マッハディスクの形成によるものであると確認できた.

これらの結果を基に, プローブにより測定したマッハ

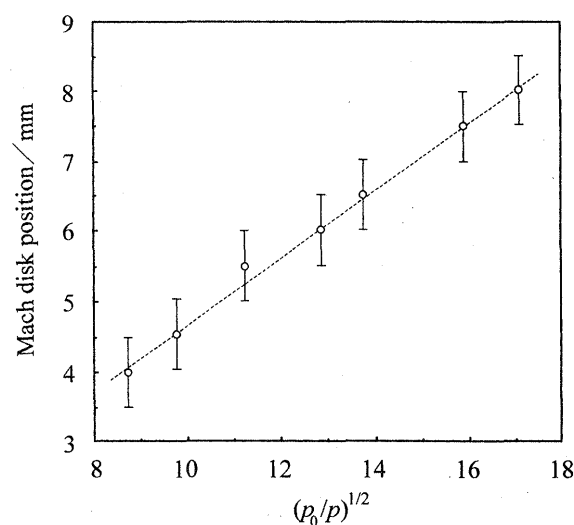


Fig. 7 Effect of  $(p_0/p)^{1/2}$  on Mach disk position

Plasma gas flow rate: 10 l/min; Carrier gas flow rate: 1.0 l/min; RF input power: 500 W. ○: measured value; broken line: calculated value from equation (1)

ディスクの距離と,  $(p_0/p)^{1/2}$  の関係を Fig. 7 に示す. 図中の破線は式(1)により求められる直線である. 図より, 測定結果と式(1)から求めた直線はよく一致していることが分かる. これにより, マッハディスク位置の測定に静電プローブを使用できること, また Ashkens らの式(1)が He ICPMS にも適用できることが実験的に示された.

一般的には, 最適なサンプリングのためには, スキマーは  $l$  の 2/3 の位置に配置されるのが理想であると考えられ

ている<sup>2)26)27)</sup>。つまり、 $p = 2.6$  Torr の場合、本装置では 5.3 mm 付近が適当であることが明らかとなった。但し、分析感度の精密な最適化には、スパーサーの厚さによってスキマーの位置を変化させ、実際の質量分析を行う必要がある。

## 文 献

- 1) R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, C. E. Taylor: *Anal. Chem.*, **52**, 2283 (1980).
- 2) A. Montaser 編: “誘導結合プラズマ質量分析法”, (2000), (化学工業日報社).
- 3) R. S. Houk: *Anal. Chem.*, **58**, 97A (1986).
- 4) H. Niu, R. S. Houk: *Spectrochim. Acta*, **51B**, 779 (1996).
- 5) K. J. Jones, J. W. Carnahan: *Spectrochim. Acta*, **47B**, 1229 (1992).
- 6) P. G. Brandl, J. W. Carnahan: *Spectrochim. Acta*, **49B**, 105 (1994).
- 7) A. Montaser, S. K. Chan, D. W. Koppenaal: *Anal. Chem.*, **59**, 1240 (1987).
- 8) H. Tan, S-K. Chan, A. Montaser: *Anal. Chem.*, **60**, 2542 (1988).
- 9) S-H. Nam, W. R. L. Masamba, A. Montaser: *Anal. Chem.*, **65**, 2784 (1993).
- 10) S-H. Nam, W. R. L. Masamba, A. Montaser: *Spectrochim. Acta*, **49B**, 1325 (1994).
- 11) S-H. Nam, A. Montaser, E. F. Cromwell: *Appl. Spectrosc.*, **52**, 161 (1998).
- 12) H. Zhang, S-H. Nam, M. Cai, A. Montaser: *Appl. Spectrosc.*, **50**, 427 (1996).
- 13) 沖野晃俊, 石塚博明, 堀田栄喜, 嶋田隆一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 473 (1996).
- 14) L. A. Iacone, W. R. L. Masamba, S-H. Nam, H. Zhang, M. G. Minnich, A. Okino, A. Montaser: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 491 (2000).
- 15) 沖野晃俊, 石塚博明, 野村雄二, 嶋田隆一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 377 (1994).
- 16) S-H. Nam, H. Zhang, M. Cai, J-S. Lim, A. Montaser: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **355**, 510 (1996).
- 17) K. Tanabe, H. Haraguchi, K. Fuwa: *Spectrochim. Acta*, **38B**, 49 (1983).
- 18) 沖野晃俊, 石塚博明, 平山一成, 野村雄二, 嶋田隆一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 685 (1994).
- 19) P. R. Smy: *Adv. Phys.*, **25**, 517 (1976).
- 20) L. Pei-qi, G. Pei-zhong, L. Tie-zheng, R. S. Houk: *Spectrochim. Acta*, **43B**, 273 (1988).
- 21) 堤井信力: “プラズマ基礎工学”, p. 125 (1997), (内田老鶴園).
- 22) A. Okino, L. A. Iacone, M. G. Minnich, Q. Jin, A. Montaser, H. Yabuta: Submitted to *Spectrochimica Acta B*.
- 23) L. A. Iacone, M. G. Minnich, A. Okino, A. Montaser: Submitted to *J. Anal. At. Spectrom.*
- 24) H. Niu, R. S. Houk: *Spectrochim. Acta*, **49B**, 1283 (1994).
- 25) H. Ashkens, F. S. Sherman: “Rarefied Gas Dynamics, 4th Int. Symp. Vol. 2”, p. 84 (1966), (Academic Press, New York).
- 26) K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk: “Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, (1992), (Chapman and Hall, New York).
- 27) D. J. Douglas, J. B. French: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 743 (1988).

## 要 旨

He ICPMS を製作するための第一段階として、He ICP 用のインターフェースを新しく設計・試作し、リングミューアプローブを用いてインターフェース内プラズマの空間電位、浮遊電位、電子温度、電子密度を幾つかの条件について測定した。その結果、Ar ICPMS と比較して、電子温度が高いにもかかわらず、電子密度が 6 けた程度低いことが明らかになった。また、マッハディスクの位置の測定に静電プローブが使用できること、及びマッハディスクの位置の推定に Ashkens らの式が適用できることを実験的に示した。マッハディスクはサンプラーオリフィスから約 8 mm の位置に生成されていることから、分析に最適なスキマーの位置はサンプラーから約 5.3 mm であると推測された。