

# 大気圧イオン化質量分析装置(APIMS)の宇宙科学への応用

—JAXA 竜宮から呼気分析まで—

○溝上員章 (日本 API) 桑江博之 水野潤(早稲田大学)

Application of atmospheric pressure ionization mass spectrometer (APIMS) to space science  
Kazuaki Mizokami (Nippon API), Hiroyuki Kuwae, Jun Mizuno (WASEDA University)

## 1. はじめに

半導体や光関連部品の製造プロセスにおいては、ガス中に含まれる極微量の不純物でさえ致命傷となる。大気圧イオン化質量分析装置(APIMS)は、高感度(1ppt)でガス中の多成分の不純物を同時にリアルタイム測定が可能であり、1980年代から半導体製造プロセスのウルトラクリーンテクノロジーの評価装置として使われてきた。<sup>1) 2) 3) 4)</sup>

## 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)ことが必要であるが、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)。

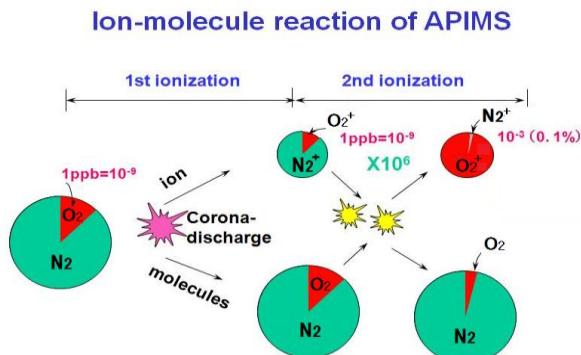


図 1. APIMS の高効率イオン化の模式図

まず、イオン化部で微量の不純物を含んだ試料ガス(主成分:N<sub>2</sub>、不純物:O<sub>2</sub>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<sub>2</sub><sup>+</sup>と、わずかの不純物イオンO<sub>2</sub><sup>+</sup>よりなる。

通常の減圧下で行われる電子衝撃イオン化法(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<sub>2</sub><sup>+</sup>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<sup>+</sup>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<sub>2</sub><sup>+</sup>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<sub>2</sub><sup>+</sup>が、まだイオン化せずに残っている不純物O<sub>2</sub>を電荷交換反応及びプロトントransfer反応等によりイオン化するため、高感度測定が可能となる。

APIMS の最大の特長は、イオン源が大気圧である事である。このため、ガスの直接導入が容易であり、大気圧下でサンプルを操作できる。しかし、真空の質量分析装置では超高真空が必要なのに対し、APIMS では超高純度ガスが必要となり、サンプルの評価には超高純度のガス純化器が重要となる。

図2にゲッター純化器でArガスを純化する前後のスペクトルを示す。高純度ガス配管や配管部品からは大気中で組立てるため、微量であるが、水分や酸素、CO<sub>2</sub>、ハドロカーボンが発生する。APIMSにおいては、ハドロカーボンはH-C-Hの連鎖で水素が外れたり付いたりするので、タケノコの様なM/z=14毎の特長のあるピークが検出される。このピークもゲッター純化器を通すと除去されArだけのシンプルなピークとなる。

ゲッター純化器で高純度化された不活性ガスを使って部品をクリーニングする処理は、X線天文衛星の冷凍機の打ち上げ前にも使われ、冷凍機の性能や寿命を延ばす技術として使われている。<sup>5)</sup>

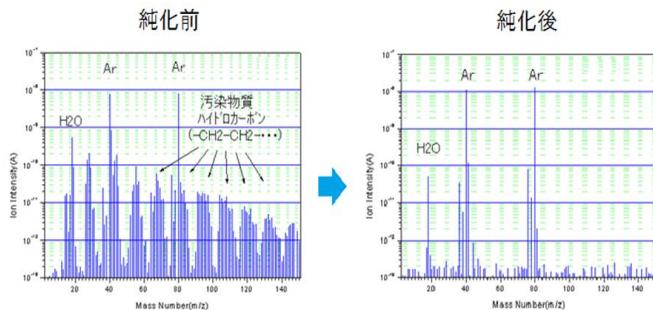


図2. ゲッター純化器の前後のスペクトル

### 3. APIMSの測定技術

APIMSで最も優れているのは、ガスクロではできない微量水分の測定が出来る点にある。表1に水分計とその特長を示す。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	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Au thin film	100 ppb	Very slow
水晶発振式	Quarts	10 ppb	Slow
光学ミラー式	Mirror	1 ppb	Slow
CRDS	Laser spectrometer	1 ppb	Fast
API-MS	Mass spectrometer	0.01 ppb	Fast

しかも微量な水分や酸素・有機物の同時多成分測定が可能である。生命の痕跡を探査するには最適の分析装置といえる。

APIMSは、これまで様々な不良解析に使われてきたが、高感度であるため1mm程度のサンプルから、測定が可能である。図3は、不良解析に用いられる微細なLSIチップの破壊検査である。

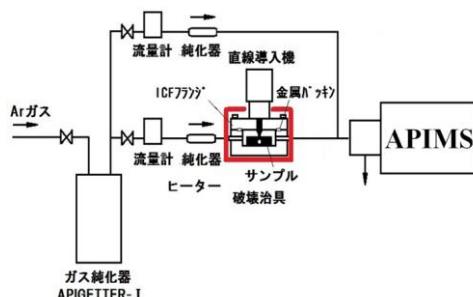


図3. LSIチップの破壊検査

破壊検査の目的は、サンプルの内部に含まれる微量な成分を測定する為、搬送中に表面に付着した成分を除去してから破壊する。不良のサンプルからは、図4のように水分・酸素等が多く発生することが多い。

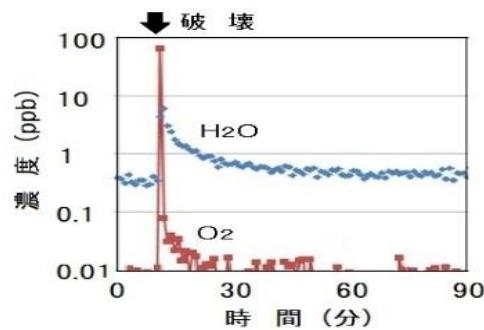


図4. 破壊試験の例

図5は、大気圧下でSiウェハーを昇温加熱し、脱離成分を測定する分析手法である。半導体やLED、有機ELでは、水分・及び酸素が不良の原因となる場合が多い。分析チャンバーが真空ではない為、サンプル挿入時からの水分

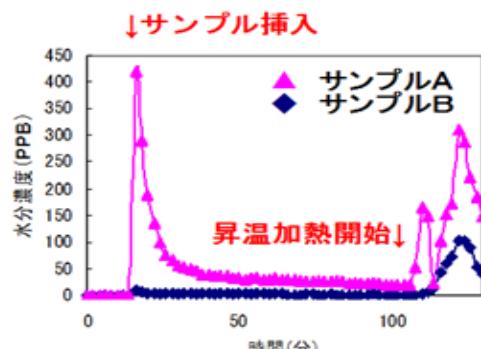


図5.セラミック材料からの脱離水分

更に、ステンレス鋼等を溶解可能なサファイアガラスの加熱炉を使った超高温昇温脱離ガス分析装置(写真1)では超高温ガス中で1600°Cまで昇温加熱を行い溶解したサンプルから発生するガスをAPIMSで測定可能である。



写真1. 超高温昇温脱離ガス分析装置

図6に1600°Cまでステンレスを加熱した時に発生する水素の脱離ピークを示す。200°Cから600°Cで脱離するピークで低い温度のピークが拡散性水素でこのピークの高さが高いと水素脆化が進行している。水素脆化が問題となる航空宇宙用途の材料評価には有効な評価法であり、既に自動車業界では使われ始めている。

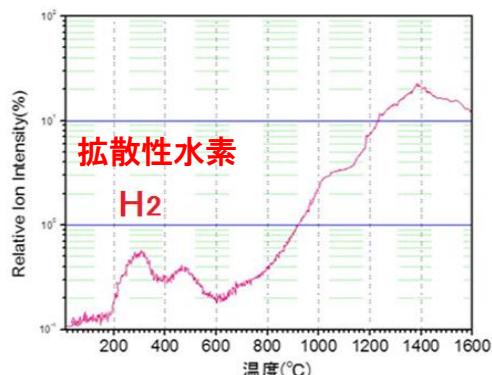


図6.ステンレス加熱時の水素の脱離

この他にも、鉄鋼メーカーが弊社のAPIMSを用いた水素脆化の評価装置を開発している。この装置はレーザーをピンポイントで照射して溶接個所などの局所の水素脆化の検査が出来る。<sup>6)</sup>

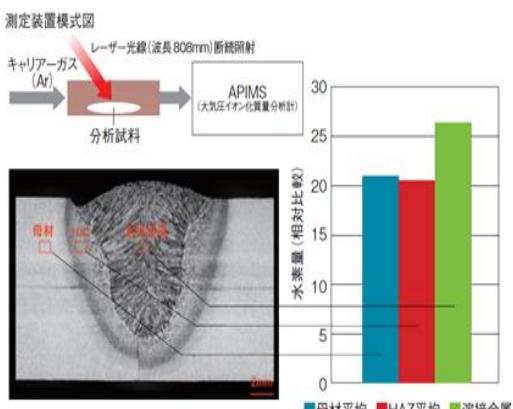


図7.レーザー照射による水素の検出(コバルト)

#### 4. はやぶさのクリーンチェンバー<sup>7)8)</sup>

はやぶさの帰還試料クリーンチェンバーは、写真2のようになっており、高純度窒素ガスで大気と隔離された雰囲気で帰還したカプセルを開封出来るようになっている。この施設で宇宙から持ち帰った試料を多くの研究者に配布された。



写真2.はやぶさの帰還試料クリーンチェンバー (JAXA)

はやぶさIIの施設も、同様のクリーンチェンバーとなっており、弊社は、このクリーンチェンバーに供給するガスやチェンバー内のガスをAPIMSを用いて高感度に測定管理するシステムを担当している。

はやぶさIIがリュウグウから持ち帰ったサンプルからは太陽系に生命が誕生する証拠となる痕跡を調べられる可能性はあるが、そのためには持ち帰るサンプル保管容器から発生する不純物の汚染を見積る必要がある。例えば、真空を保持するための樹脂製のOリングの有機物と保管容器からの水分発生である。更に開封するグローブボックスの雰囲気の不純物濃度が重要となる。写真3は、はやぶさのサンプルを取り出すグローブボックスであるが、半導体製造で使われる高純度ガスが供給されるグローブボックスでも、ゴム製のグローブからの水分が発生する為、数十～数百ppbレベルの水分がグローブボックス内には存在している。



写真3.はやぶさのグローブボックス (JAXA)

今回は、はやぶさIIがリュウグウから持ち帰る砂粒サイズのサンプルを高純度ガス中で破壊したり、加熱したりしてサンプル中に含

まれるガスを測定する分析手法であるが、ハンドリング時の不純物の付着を出来る限り低減する局所クリーンシステム等 APIMS の高感度測定技術を使った精度の高い測定方法を提案していきたい。

## 5. 真空紫外線処理活性炭を用いた呼気分析

太陽系の小惑星は、太陽が射出する電磁波(太陽放射)と荷電粒子(太陽風)に曝される。リュウグウの表面も電磁波の中で7%と言われている紫外線の影響を受けることに注目した。はやぶさIIのリュウグウ到達で、リュウグウは、予想に反して水分の含有量は少ないというデータが報告されたが、炭素の含有量の多い炭素質コンドライトからなるC型小惑星に分類されている。炭素質コンドライト隕石のなかには、アミノ酸、脂肪酸などの有機物を含んだものが発見されているが、この有機物がどのようにして形成されたかは謎である。我々はカーボンに真空紫外線(VUV)処理を行う事で、カーボンの表面に微細なミクロポア(細孔)が出来、ガスの吸着性能を向上させることを実証した。<sup>10)</sup> このミクロポアが生命の起源に何らかの役割をしていないか調べたい。リュウグウから採取されたサンプルに、このようなミクロポアが存在するのかも今後確認したい。図8にVUV処理のシステム図を示す。

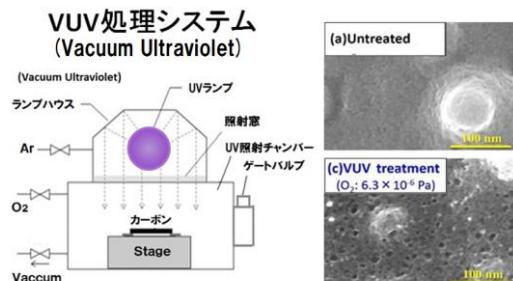


図8.VUV処理システム

酸素濃度がコントロール可能な真空チャンバー内に試料を設置できるステージがあり、上部よりUV光を照射可能な処理システムとなっている。VUV処理を行ったカーボンは、親水性の無数のミクロポアが形成されており、大気中に放置すると自重の10%程度の重量増加が起こる。これは大気中の水分や有機物を吸着するためと推定され、その吸着性能を調

べるため、カーボン(0.1g)を両端にバルブが付いたステンレスの気密容器に詰めて高純度Arガス中で加熱クリーニングを行った後、1L/minで5分間(5L)呼気を吸着させてAPIMSで測定した。

測定したAPIMSのスペクトルを図9に示す。M/z=18,19,37は水起因のスペクトルであり、APIMSでは水分濃度が高くなると水分起因のスペクトルはプロトン付加とクラスターを形成し(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H<sup>+</sup>がメインピークとなっている。

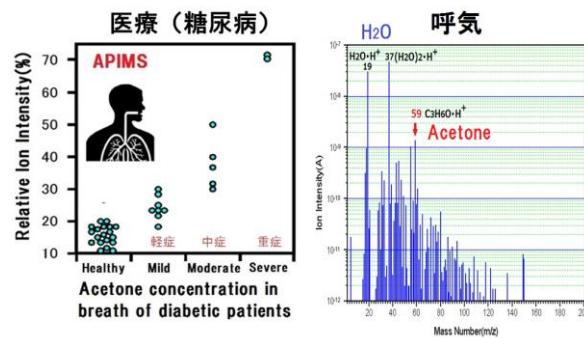


図9.APIMSによる呼気分析

次に多いのはアセトンのピークで、プロトンが付加してM/z=59で検出される。アセトンは、糖尿病等の指標となっており、既に10種類程度の病気の指標が報告されている。<sup>11)</sup>

この研究に関しては、2018年の久留米市で開催された第63回宇宙科学技術連合講演会で発表したが、このことがきっかけで久留米大学の志波直人教授の宇宙飛行士のハイブリットトレーニングの研究に参加することとなり、弊社とパナソニック及び久留米大学は久留米市と競輪選手育成(筋力強化)の事業連携を行う事となった。



写真4.事業連携締結式(久留米市)

今後、競輪選手だけでなく、様々なスポーツ選手のトレーニングに使えるようにしたい。

## 参考文献

- 1) E.C.Horning : Anal.Chem.45,936,1973
- 2) 神原秀記 : 質量分析,24,229,1976
- 3) Y.Mitsui, T.Irie, K.Mizokami  
: Ultra Clean Tecnol Vol1,3,1990
- 4) K.Mizokami, Y.Mitsui, T.Irie  
: Micro Contamination 168,1991
- 5) Mitsuda : J. of Low Temp. Phys., 167,  
795,2012 324-1.html
- 6) 岩田多加志 他 : こべるにくす  
No42, OCT, 1.2014
- 7) 安部正真 他 : 日本惑星科学会誌 20,185,  
2011.
- 8) 藤村彰夫 : JAXA 特集(アーカイブス), 2011
- 10) H.Kuwae : MRS fall meeting, NM02, 08, 27, 2017
- 11) 下内章人 : ニュートン No5, 121, 2011

## ガス純化器 (N<sub>2</sub>,Ar,He)



## 参考資料



## APIMS+TDS (昇温脱離ガス分析装置)



項目	AG-100-N2,Ar,He (3機種)	AG-200-N2,Ar,He (3機種)
供給ガス	N2,Ar,He よりガス種を指定	N2,Ar,He よりガス種を指定
供給圧力	0.1～0.6 MPa	0.1～0.6 MPa
許容流量	1～3L/min	1～10L/min
除去不純物	H2O,O2,CO2,CH4,有機物全般	H2O,O2,CO2,CH4,有機物全般
除去性能	1ppb以下(APIMSにて検査実施)	1ppb以下(APIMSにて検査実施)
寸法	W185 × D155 × H455 mm	W205 × D170 × H520 mm
電源	AC100V 10A	AC100V 10A

## ハイブリットトレーニング (久留米大学) ひざトレーナー (EU-JLM52S パナソニック)

<https://panasonic.jp/fitness/knee.html>

