

# GED

## 気体中金属微粒子導入システム



## 気体中浮遊微粒子に含まれる金属の超高感度測定

気体中金属微粒子導入システム (Gas Evaluation System: GED) は、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いて環境中の金属粒子を分析するために開発されました。現在は半導体業界で使用されている特殊ガスにも使用用途が拡大しています。

ICP-MSは、様々なサンプル中の金属元素を最も高感度に検出することができる分析技術の1つです。一般的な試料形態は溶液状であり、ネブライザーおよびスプレーチャンバーによってArプラズマに導入されます。気体中浮遊微粒子はICP-MSに直接導入できないことから、フィルターやバブリングによる微粒子捕集等の時間がかかるサンプル前処理が用いられています。そのため、半導体ガスに含まれるpptまたはサブpptレベルの金属不純物を測定することは極めて困難でした。

気体試料中微粒子をArプラズマに直接導入することができると、煩雑な前処理を必要とすることなく高感度で分析することができますが、ICP-MSは、Arガス以外のガスを導入するとプラズマを維持することが難しくなり、直接導入することは困難でした。

GEDは、試料ガスとして導入された気体を99.99%の効率でArガスと置換できる特殊な膜を使用しています。そのため、微粒子は保持されたまま、純度99.99%以上のArガスに置換されたガスがGEDから出てきます。結果として、GEDの出口をICP-MSに直接接続することができ、各種ガス中の金属粒子をppqレベルで分析することが可能になりました。

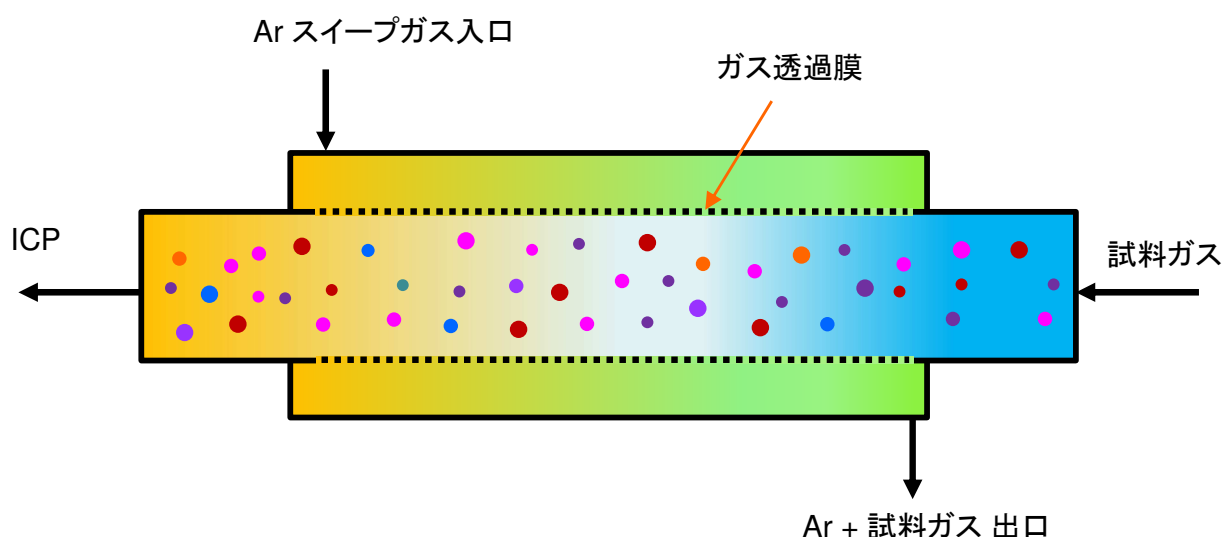


図1 GEDガス交換膜の構造図

GEDの動作原理は、ダルトンの法則とグレアムの法則に基づいています。試料ガスを透過膜の内側に導入し、Arガスを上図のように透過膜の外側に導入します。試料ガスの分圧は透過膜内側が高いため、試料ガスは透過膜の外側に拡散します。一方、Arガスの分圧は透過膜外側が高く、Arガスは透過膜内側に拡散します。Arスイープガス流量は試料ガス流量よりもはるかに多いため、試料ガスはArガス(>99.99%)で完全に置換されます。粒子は拡散しないことから、粒子は透過膜内側に残り、ICP-MSのArプラズマに導入され分析されます。

GEDには、大気分析用のQモデルと半導体用特殊ガス用のSEMIおよびLABモデルがあります。Qモデルは、ガラス製の配管を用いており、大気中に漏れると問題になるガスには用いることができません。一方、SEMIおよびLABモデルは、表面を研磨処理したSUS配管材およびHFガスにも対応できる透過膜を用いており、半導体で用いられる各種特殊ガスの分析に用いることができます。また、定量分析には、金属標準エアロゾル発生ユニット (MSAG) を用います。GEDをバイパスし、ガスをICP-MSに直接導入してガス状の金属不純物を分析することも可能です。

## 主な使用用途:

### ◆ 環境分析

- 通常の環境空気中には30~60 ng/m<sup>3</sup>のPbと0.1~0.3 ng/m<sup>3</sup>のUが存在します。図2に示すように、10 msecの積分時間で繰り返し測定したところ、<sup>208</sup>Pbを含む粒子が多数検出されました。
- 図3に示すように、10 msecの積分時間で測定することで、環境空気中の<sup>235</sup>Uおよび<sup>238</sup>Uを含む微粒子を測定できます。更に短い積分時間(< 1 msec)を用いると、単一粒子を検出することができます。また、最下段図に見られるように長い積分時間(10 sec)を用いると、より正確な定量分析結果を得ることができます。<sup>235</sup>Uおよび<sup>238</sup>Uの天然存在比はそれぞれ0.72%、99.27%ですが、長い積分時間を用いることで良好な同位体比が得られました。
- 図4にクリーンルーム内外の<sup>56</sup>Fe粒子分析結果を示します。クリーンルーム外では<sup>56</sup>Feを含む粒子が多量に検出されました。

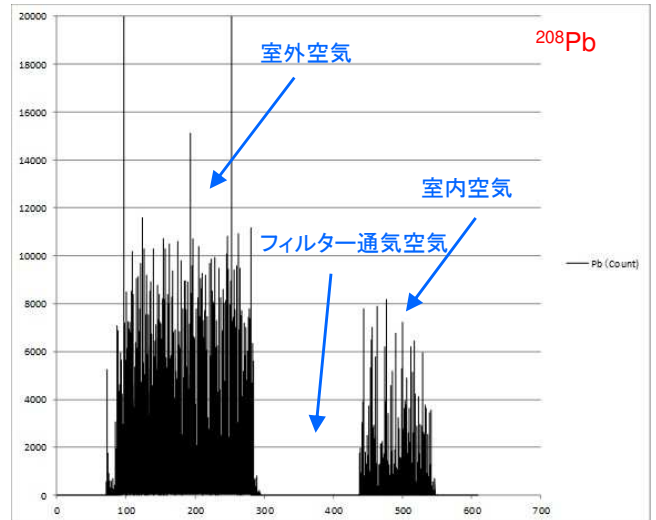


図2 環境空気中に含まれる<sup>208</sup>Pbの測定

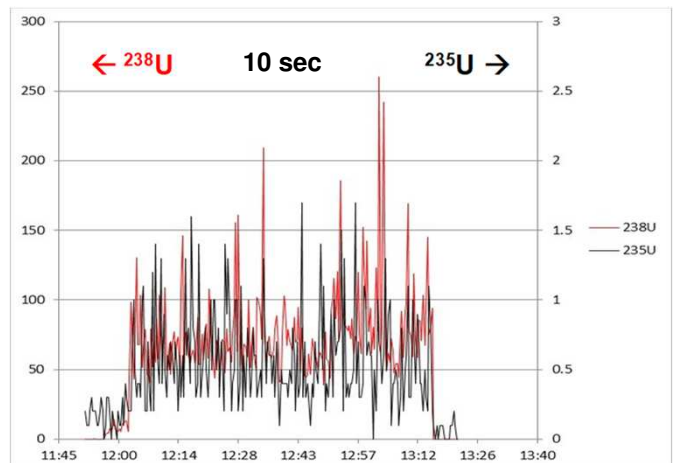
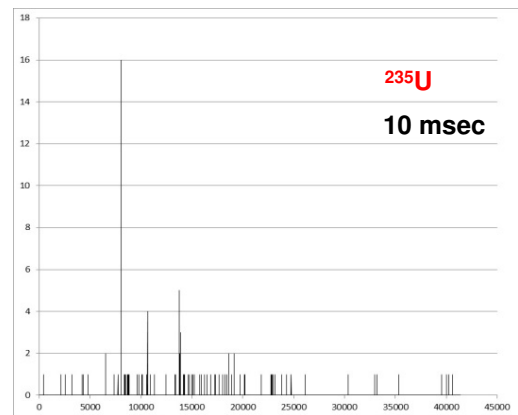
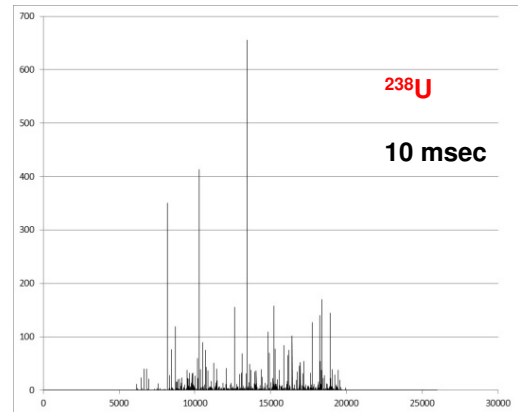


図3 一般環境空気中<sup>238</sup>U および <sup>235</sup>Uの測定例

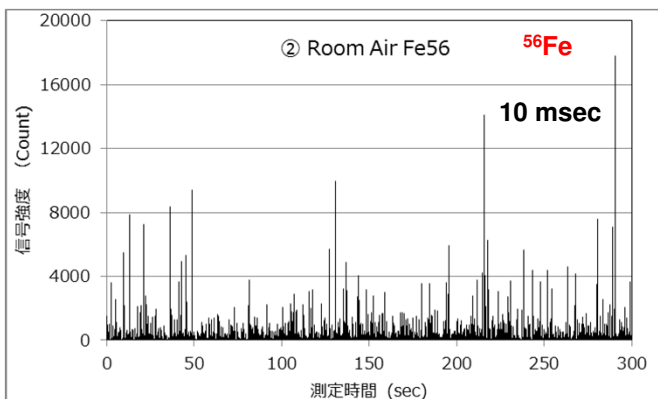
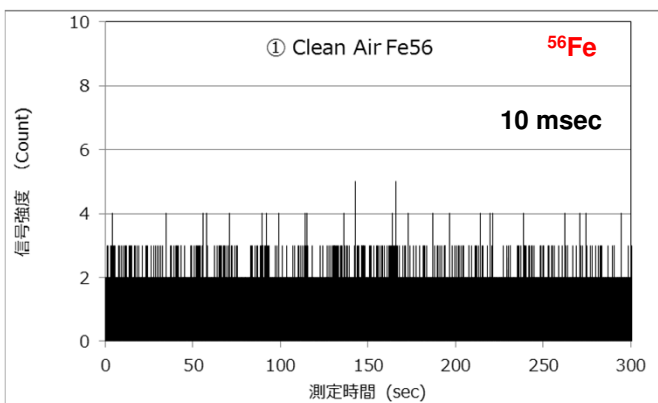


図4 クリーンルーム内の清浄な空気(上)と室内環境空気(下)との測定例

## ◆ 半導体

- 半導体産業に使用されるHClガスを分析しました。図5は、1 msecの積分時間で1分間測定した結果で、多くの粒子が検出されました。また、右下にはガス交換膜をバイパスしてICP-MSにHClを直接導入して分析した結果を示します。時間の経過とともに気液平衡による変化が見られました。表1は、粒子状およびガス状不純物分析結果を示します。

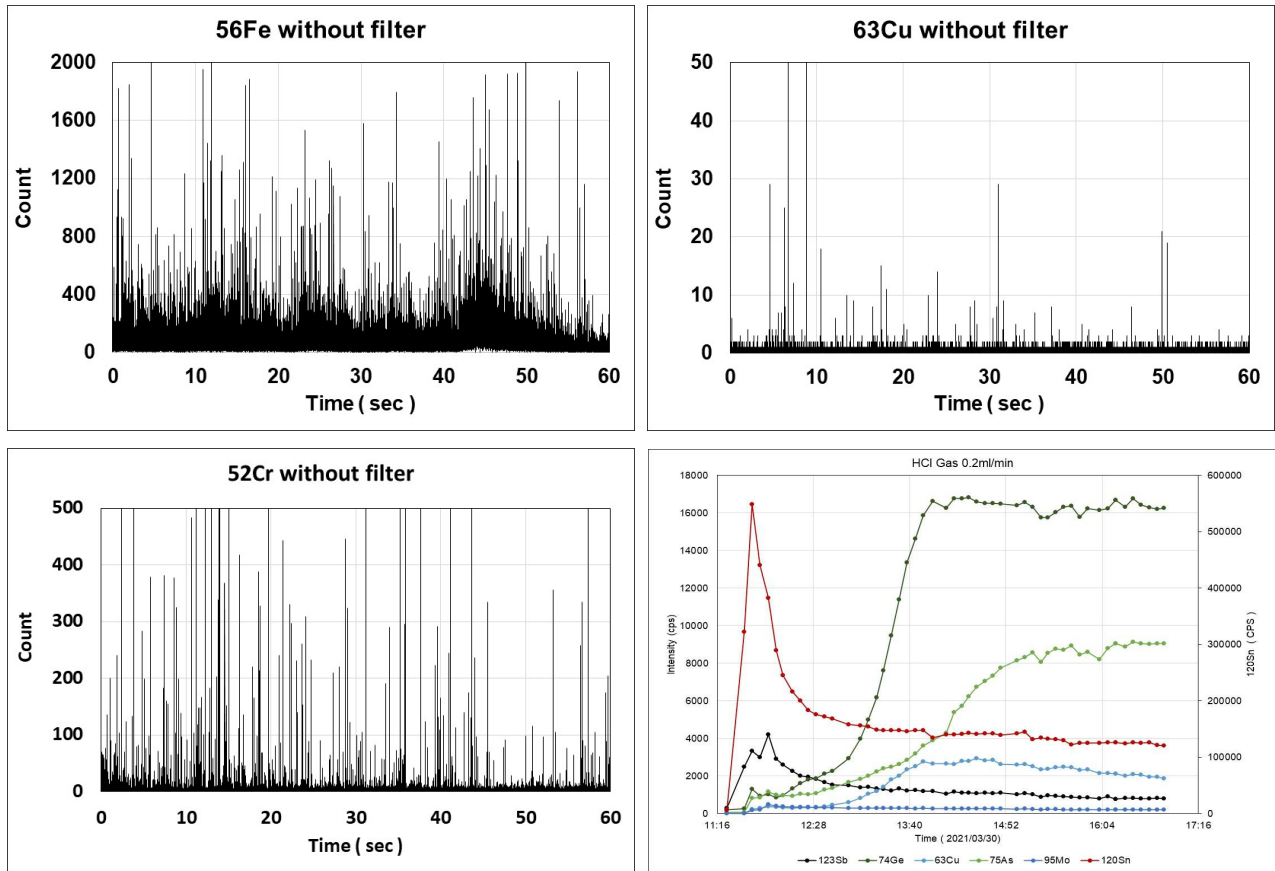


図5 高純度HClガスに含まれる微粒子 (Fe, Cu, Cr) およびガス状不純物 (Sb, Ge, Cu, As, Mo, Sn) の分析結果 (ポンペを一晩静止した状態からバルブを開けて分析)

表1 HClガス中の粒子状およびガス状不純物の分析結果

Element	Masses	Particle using GED		Direct Gas					
		Integration time (sec)	Conc (ng/kg) HCl- Ar blank	Integration time (sec)	Ar (cps)	Ar + MSAG 10 ppb 1 uL/min (cps)	HCl (cps)	HCl + MSAG 10 ppb 1 uL/min (cps)	Conc (ng/kg) HCl- Ar blank
Li	7/7	250	0.005	0.45	0	30,852	0	55,102	N.D.
Na	23/23	250	0.12	0.45	2	62,657	9	99,699	200
Mg	24/24	250	0.008	0.45	0	42,882	0	57,544	N.D.
Al	27/27	60	0.017	0.45	10	60,090	6	69,112	N.D.
P	31/47	60	1.5	0.45	2,411	38,538	2,586	31,380	7,700
K	39/39	60	1.2	0.45	37	111,032	33	120,730	N.D.
Ca	40/40	60	0.15	0.45	9	97,360	9	106,194	N.D.
Ti	48/64	60	0.72	0.45	1	37,861	7	44,084	44
V	51/51	60	0.073	0.45	0	74,564	292	68,807	1400
Cr	52/52	60	1.74	0.45	581	96,456	67	96,151	N.D.
Mn	55/55	60	0.31	0.45	2	167,237	2	168,823	N.D.
Fe	56/56	60	33	0.45	32	136,656	3,876	140,699	9,100
Ni	58/58	60	0.46	0.45	29	58,403	66	56,978	210
Co	59/59	60	0.006	0.45	0	108,607	1	110,188	N.D.
Cu	63/63	60	0.03	0.45	8	56,121	1,872	58,996	11,000
Zn	66/66	60	0.003	0.45	6	19,915	31	17,662	480
Ga	69/69	60	0.009	0.45	3	127,200	27	115,844	67
Ge	74/74	60	0.03	0.45	223	133,279	12,156	126,898	35,000
As	75/91	60	0.27	0.45	51	8,950	9,055	18,124	330,000
Sr	88/88	60	N.D.	0.45	0	221,504	1	225,230	N.D.
Zr	90/106	60	N.D.	0.45	0	369,977	0	336,718	N.D.
Mo	98/98	60	0.46	0.45	4	43,826	11,350	63,485	72,000
Ag	107/107	60	N.D.	0.45	0	60,160	0	71,920	N.D.
Cd	111/111	250	N.D.	0.45	1	100,486	0	87,879	N.D.
Sn	120/120	250	N.D.	0.45	5,506	53,986	120,436	(*1) 131845	1,700,000
Sb	121/121	60	0.23	0.45	370	58,668	1,116	58,625	4,300
Ba	138/138	250	N.D.	0.45	0	106,331	0	128,845	N.D.
W	184/184	250	0.051	0.45	0	36,557	0	40,978	N.D.
Pb	208/208	60	0.007	0.45	0	121,929	0	103,510	N.D.

- $\text{SiH}_4$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{SbH}_3$ 、および $\text{Hg}$ のような大気中の気体化合物の分析は、GED-ICP-MSの前にガス微粒子化ユニット(GPD)を取り付けることにより分析できます。
- 図6は、クリーンルーム空気中の $\text{AsH}_3$ および $\text{GeH}_4$ の検量線を作成した結果です。これらの化合物は、GPDを通すことによって酸化物粒子に変換し、検出できます。

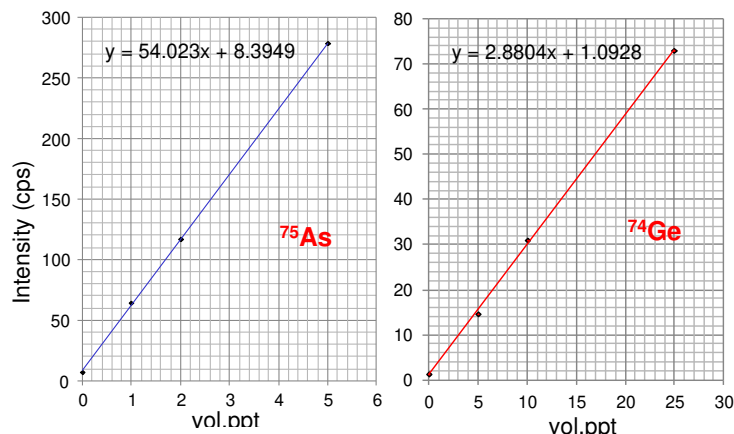


図6 GPD-GED-ICP-MSを用いた $\text{AsH}_3$  (左)と $\text{GeH}_4$  (右)の測定結果

### ◆地質学

- レーザーアブレーション ICP-MS技術は固体試料の元素分析に使用されています。本方法では小さなチャンバー内に固体試料をセットし、チャンバー内に導入したArとHe混合ガスでアブレーションされた粒子をICP-MSに運ぶ必要があります。そのため試料の大きさおよび表面形状に制限があります。
- GEDを用いたシステムでは、図7に示すように小さなチャンバーを必要としないため、試料の大きさおよび表面形状に制限がなくなります。したがって、空気中で任意のサイズ・形状の試料を直接分析できます。
- レーザーアブレーションとICP-MSの間にGEDを設置することで、レーザーアブレーションで発生するHgガスを除去する事が出来ます。Hgの酸化物イオンによる干渉を除去することで、より高精度のPbの同位体比分析が可能となります。

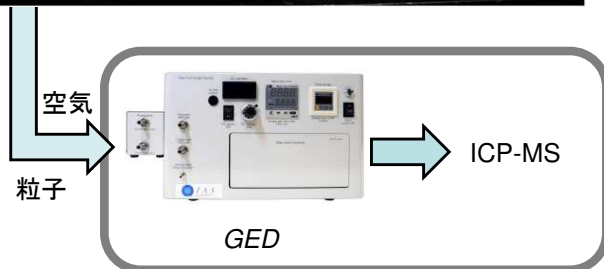


図7 LA-GED-ICP-MSによる大型固体試料の直接分析

### ◆たばこの燃焼煙

- タバコの煙を測定した定性分析スペクトル(図8)の結果から、副流煙はCdとTl(赤色)の有意な量を検出しましたが、主流煙はこれらの元素(青色)の量ははるかに少なく、フィルターを通気する過程で吸着によって除去された可能性があります。一方、Pbはフィルターを通気した主流煙からより多く検出されました。

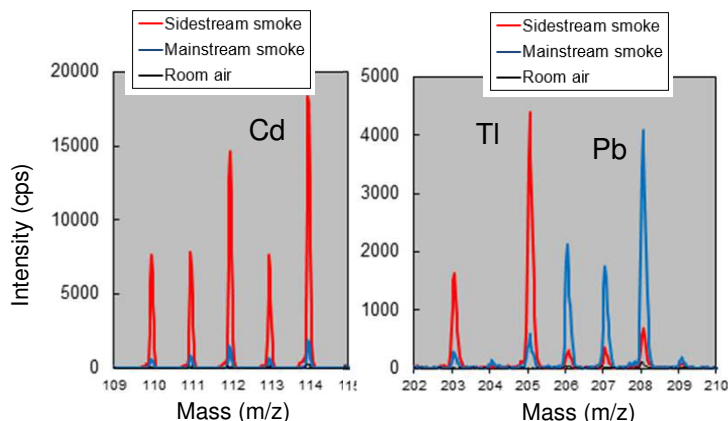


図8 タバコ燃焼煙の分析結果

### ◆自動車排気ガスの測定

- 自動車排ガスに含まれる微粒子を測定した定性スペクトル分析の結果(図9)、PtとRhが検出されました。自動車排ガス対策に使用されている触媒からPtとRhを含む微粒子が発塵していると考えられます。

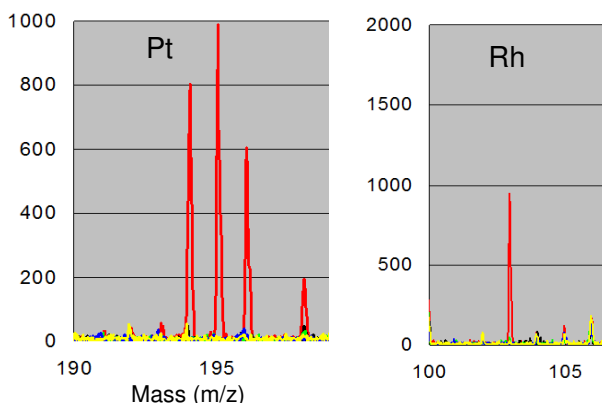


図9 自動車排ガスに含まれる微粒子の測定

◆ GEDシステムのラインナップ  
ガス交換ユニット



半導体特殊ガス用 (GED\_SEMIモデル)



大流量大気用 (GED\_Qモデル)



小流量大気用 (GEDモデル)



金属標準エアロゾル発生ユニット (MSAG)



ガス微粒子化ユニット (GPD)

株式会社イアス



〒191-0011  
東京都日野市日野本町2-2-1  
TEL: 042-589-5525 FAX: 042-589-5526  
E-Mail: [iasjapan@iasinc.jp](mailto:iasjapan@iasinc.jp) URL: <https://iasinc.jp>

このカタログに記載の内容は、予告なく変更する場合がございます。  
掲載データは測定結果の一例です。装置条件などにより値は変化します。