# Fox形イオン源装置の製品化

Commercialization of Fox Ion Source System

本 中 雄\* Isao Fujimoto Yasuo Nakajima 介\*\* 野 保\*\*\* Eisuke Mitani Tamotsu Noda

RPD 法により単一エネルギー電子ビームによる被測定試料のイオン化効率曲線を測定し、この曲線の位置、 形状などから試料のイオン化電位や、その他もろもろの情報を得るための Fox 形イオン源装置を、日立 RMU-6 形質量分析計の付属品の一つとして製品化した。 この装置を用いることによりイオン化電位の絶対値測定の 誤差を ±5% 以下(無較正値), その再現性を偏差 ±2% 以内とすることができた。また, イオン化効率曲線上 の微細構造の分解能もすでに報告されているいろいろな装置に比べ、同等以上のものが得られた。

最後に, Fox 形イオン源装置を用いて EDD 法により <sup>131</sup>Xe+, <sup>40</sup>Ar+ のイオン化効率曲線を測定し, RPD 法 によるそれらと比較し, 両法の得失について検討した。

#### 1. 緒 言

近年, 質量分析法が有機化合物の構造解析の分野にも応用される に至り、それとともにこのような物質のイオン化効率曲線 (Ionization Efficiency Curve, 以後 IE 曲線と略記) を測定し, この曲線 の位置,形状から物質のイオン化電位 (Ionization Potential, IP と 略記),その他もろもろの情報を得ようとする要望が高まってきた。

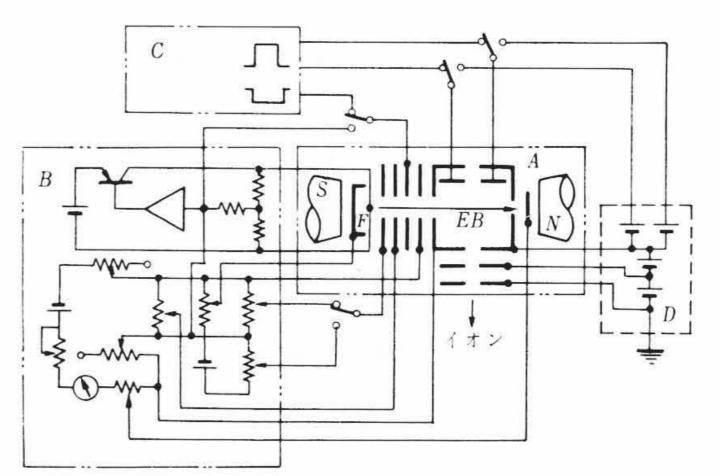
電子衝撃形イオン源を用いた質量分析計 (Mass Spectrometer, MSと略記)で被測定試料の IE 曲線を測定しようとするとき、問題 となるのはイオン化電子ビームの初期エネルギー値とその分布であ り、これらが不明なために正しい IE 曲線を得ることができない。 一般に IE 曲線の形を簡単かつ正確に知るためには、 イオン化電子 ビームのエネルギー分布が既知であるというよりも, 既知エネルギ ーをもった単一エネルギー電子ビームであることが望ましい。この ためこの種の装置では単一エネルギーの電子ビームを直接作るか, または実効的に単一エネルギー電子ビームによるイオン量を得るか して,より正しい曲線を測定する方法が講ぜられている。前者には E. M. Clarke 氏(1) によるエネルギーセレクタを用いる方法があり、 後者には R. E. Fox 氏ら<sup>(2)</sup>による RPD 法 (Retarding Potential Difference Method) がある。なお、最近、R. E. Winters 氏ら(3)によ って提唱された EDD 法 (Energy Distribution Difference Method) も後者に属する。

しかしこの種装置の製品として売り出されている例は少なく、わ ずかにアトラス (ドイツ) 社が Fox 形イオン源装置を発売している と聞くが、われわれはまだその資料を入手していない。

日立製作所では早くから Fox 形イオン源装置の製品化を目ざし て開発,実験を行なってきたが,今回これを製品化したのでその概 要について報告する。

この装置を用い, 既知試料を測定した結果, IP 値の絶対値は±5% (非較正値), くり返し測定の IP 値の偏差は ±2% 以内, また, IE 曲線上に現われる微細構造の分解能も公表されている結果<sup>(3)</sup>に比べ 同等以上のものが得られた。

最後に本装置を用いて EDD 法により <sup>131</sup>Xe<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> の IE 曲線を



A: Fox 形イオン源 D: イオン加速器

B: 電子流制御装置 C: バルス発生器 F: フィラメント EB: 電 子 線 A,B,C は今回,製品化した部分、Dは従来のものをそのまま使用した。

装置の原理的結線図

測定し、RPD 法との得失を比較、検討する。

## 2. 装置の概要

今回,製品化した装置の原理的結線図を図1に示す。 Aは Fox 形 イオン源部で、Fは熱電子放出体であるフィラメント、EBはイオ ン化電子ビーム, NSは電子ビーム集束用マグネット(約170 ガウス の永久磁石)である。Bは電子流制御装置でイオン化電子ビームを 一定に制御するための回路部分と, イオン源の各電極に既知の直流 電圧を与えるためのポテンショメータ回路とから成っている。

Cはパルス発生器でイオン化電子ビームのエネルギーに及ぼすイ オン・リペラー電圧の影響を除くため、イオン化が行なわれている 期間(このときリペラー電圧はゼロ)と、リペラーに電圧がかかって イオンをレンズ電極のほうへ押し出している期間(このときはイオ ン化電子ビームは負パルスでストップされイオン化箱内に入れな い)とを交互に行なわせるための正・負パルスを発生する装置で ある。

Dはイオン加速用直流高圧発生器でこれは日立 RMU-6形 MSの ものをそのまま用いた。したがって今回,製品化した装置は上記A, B, Cである。

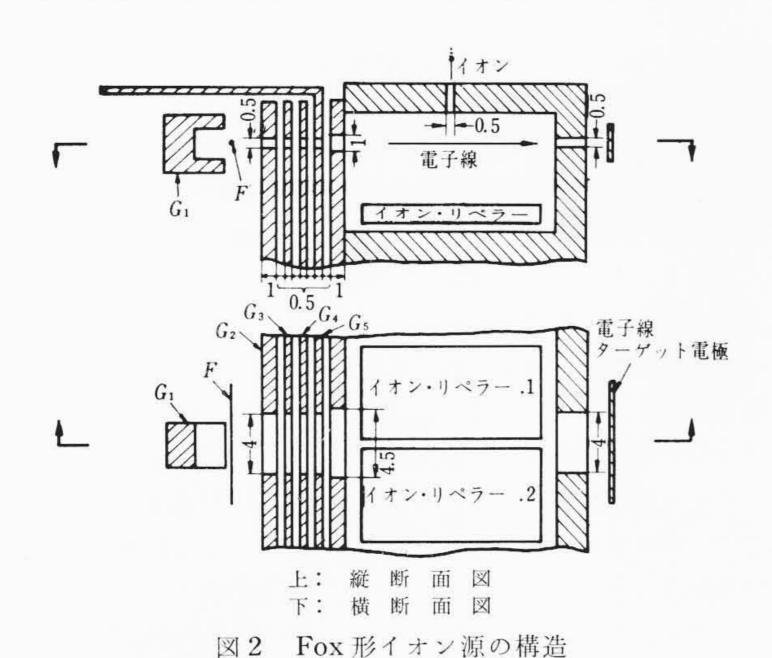
図2はFox形イオン源の構造をさらに詳細に示したもので、上 図は縦断面図、下図は横断面図である。フィラメントFは $0.15 \, \mathrm{mm} \phi$ の Re 単線,  $G_1 \sim G_5$  のグリッド電極はステンレス製で Au メッキな どの特別な表面処理は行なわれていない。 $G_1$ ,  $G_2$ は F から放射状

日立製作所那珂工場

日立製作所中央研究所那珂工場分室

日立製作所那珂工場 工学博士

本報の主要部は1967年5月,第15回質量分析学会にて報告 済みである。



に出る熱電子にイオン化箱方向に向かうよう指向性をもたせるための電極、 $G_3$  は減速電圧用、 $G_4$  はイオン化電子ビームをパルス化するための負パルス電極、 $G_5$  は  $G_3$  のスリット空間部の電位に及ぼすフィラメントーイオン化箱間電圧の影響を除くための静電遮へい用電極である。電子ビーム用スリット寸法は  $G_2$ ,  $G_3$ ,  $G_4$  では  $0.5 \times 4.0$  mm²,  $G_5$  では  $0.8 \times 4.0$  mm², イオン化箱の入口では  $1.0 \times 4.5$  mm² としだいに広げてある(縦断面図に示されているイオン出口スリットは実際は図示と異なり、紙面に平行、つまり電子ビームの方向と

図 3 は上述のグリッド部の実物写真で、Pは電子ビーム集束用磁石のポール・ピース、 $G_1 \sim G_5$  およびイオン化箱の側板が見える。

平行になっているが、便宜上、図のように示した)。

図4はイオン源全体の実物写真で、ポール・ピース、グリッド部が見える。なお、イオン源の他の部分は日立 T-2 形標準品がそのまま用いられている。

図 5 は電子流制御装置の外観を示したもので、 $M_1$  の直流電流計に 1.00 mA が流れるようにダイアル  $D_1$  を調整しておくと、ダイアル  $D_2 \sim D_7$  で示される既知の電圧がイオン源の各電極に供給されるようになっている。電子加速電圧の調整はダイアル  $D_5 \sim D_8$  で行なわれる。 $D_5$ ,  $D_6$  はイオン化箱電圧の粗・密調整用, $D_7$  は減速電位設定用, $D_8$  は電子ビームのエネルギー幅を決める減速電位差(RPD)設定用で 0.05 V ステップで設定できる。 $SW_1$  は  $D_7$  で設定した減速電位の値に  $D_8$  で設定した RPD の値を加減するための プッシュ・ロック式の押しボタンスイッチである。したがって実際の測定では  $D_6$  で少しずつ,イオン化箱電圧を変えながら  $SW_1$  をオン・オフすると記録計のチャート上に差イオン電流がそのまま記録されるようになっている。

図6はパルス発生器の外観で、周波数は50~150 kHz、パルス振幅は最大15 V である。回路は R. E. Fox 氏(2)が用いたものとほとんど同じであるが、(1)波形成形回路のダイオードをスイッチング・ダイオードに変更してパルスの立上り、立下り特性を改善したこと。(2)パルス発生器からイオン源までのリード線がもつ浮遊容量によるパルス波形のひずみを軽減するよう回路を変更したこと。(3)2個のリペラ電極に供給するパルス振幅をそれぞれ単独可変にしたこと、などの変更、改良が加えられている。

#### 3. Fox 形イオン源の特性の一例

測定中にイオン化電子流量が変化しては正しい IE 曲線を得ることができない。われわれの装置ではフィラメントから放出される全電子量を一定に制御する回路方式を用いているが,通常の動作条件では  $G_1$ ,  $G_2$ , イオン化箱,ターゲット (図2参照) にほぼ同量の電子が流れこんでおり,たとえばイオン化箱の電圧  $V_{ch}$  を変えると各

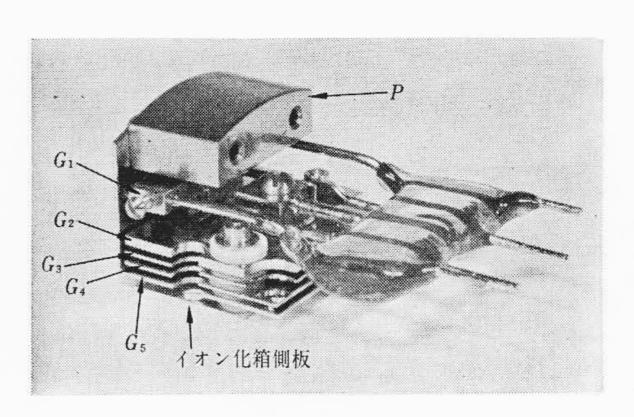


図3 Fox形イオン源のグリット部

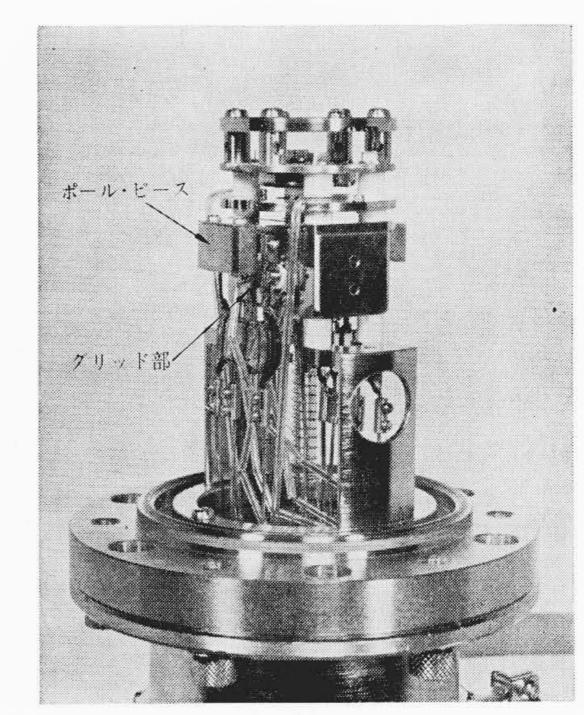


図4 Fox形イオン源

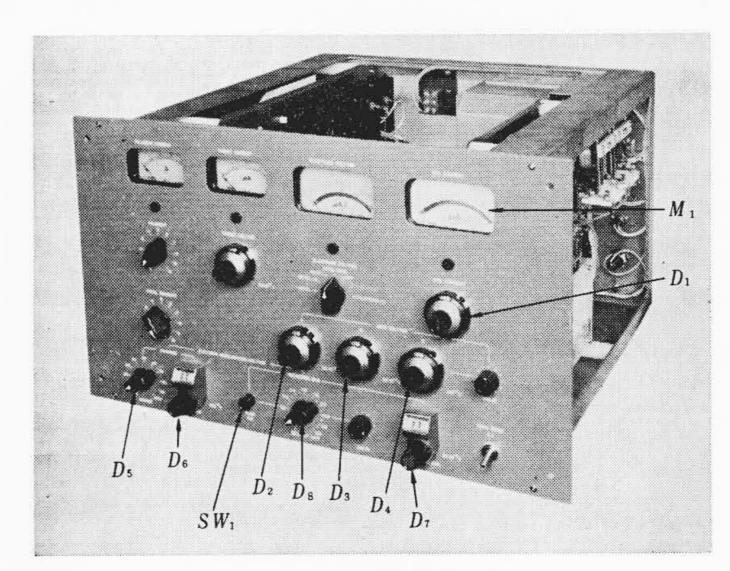
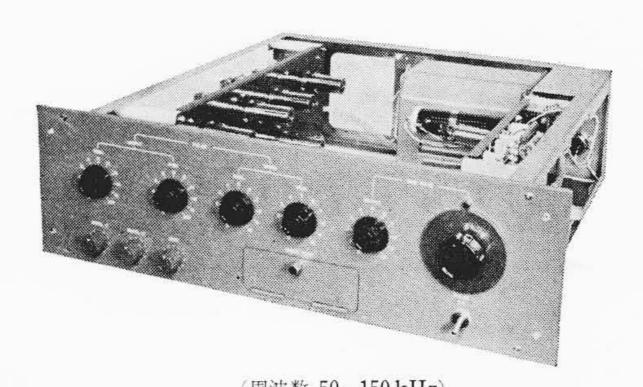


図 5 電子流制御装置



(周波数 50~150 kHz) 図 6 パルス発生器

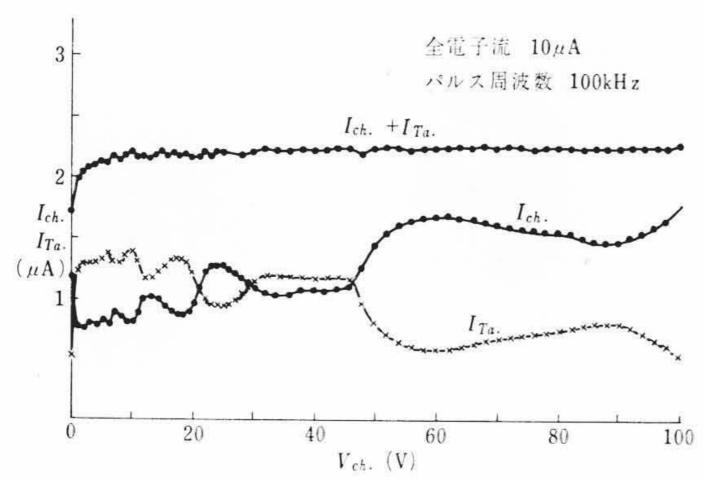


図7 イオン化箱電圧( $V_{ch}$ )に対するイオン化電子流の変化特性

電極への分配比が変わるためイオン化電子流量が変化することにな る。実効のイオン化電子流(そこで生成されたイオンが最も効果的 にレンズ電極のほうへ引き出されるような領域でイオン化すること ができる電子流)は測定不能であるが、ターゲット電流(貫通電子流 ともいう) Ira などが一応、その目安とされる。 われわれの装置で  $V_{ch.}$  を変えたとき  $I_{Ta}$ , イオン化箱電流  $I_{ch.}$  および  $I_{Ta}+I_{ch.}$  の変化 の一例を図7に示す〔動作条件, グリッド電圧  $V_{G_1}=V_{G_2}=V_{G_3}=0$ ,  $V_{G4}=-3$  V (パルス電圧, 周波数約 100 kHz), リペラー電圧  $V_{REP}$ . 1,2=+3V(パルス電圧, 周波数は  $V_{G4}$  のそれと同じ),  $V_{Ta}$ =+1V, なお、 $V_G$ 、 $V_{ch}$ . はフィラメント電位に対する電位差、 $V_{REP}$ .,  $V_{Ta}$ . は イオン化箱電位に対する電位差である〕。この図からわかるように  $I_{Ta.}$ と  $I_{ch.}$  の増減は相反しており、したがって  $I_{Ta.}+I_{ch.}$  は非常に広 い範囲にわたって一定している。しかし、もし実効のイオン化電子 流が  $I_{\Gamma a}$ . に直接比例するならば、 $I_{\Gamma a}$ . の急変している範囲では正常 なIE曲線を測定できないことになるが、実際にはこのような範囲 でも正常な曲線が得られている。このことからわれわれの装置では 実効のイオン化電子流量は  $I_{Ta.}$  よりも  $I_{Ta.}$ + $I_{ch.}$  に比例すると考え てよいと思われる。そしてこのことは電子ビーム集束磁石の位置お よび他の動作条件の設定を著しく容易にしている。

次にFox形イオン源の最適動作条件を知るためリターディング 特性(減速電極電圧対イオン電流特性)やIE 曲線の形状がグリッド 電圧  $V_{G_1}$ ,  $V_{G_2}$ ,  $V_{G_3}$  などの動作条件によってどのように変わるかを  $^{131}$ Xe+ について測定した。図 8 は  $V_{G_1}$ , すなわちフィラメントの後 側の電極電圧のみを変えたときの例で,0, -0.4, -0.6, -0.8 V と変えていくと  $V_{G_1}$  の電子ビームに対する集束作用の増大により,イオン量がしだいに増加し,それにつれて IE 曲線の立上りのこう配も急になっていく,しかし  $V_{G_1}$  が -0.6, -0.8 V では差イオン電流がスレッシュホルド領域で負値となってしまっている。なお,このときの他の動作条件を同図に示してある(正値であるべき差電流値が負値となることについては,たとえば次の図 9の  $V_{G_2}$ =0 V のリターディング特性に見られるようにリターディング電圧が大になるほど,イオン量が減ずべきはずのものが -0.4 V 付近までかえって増加している現象があることから類推できよう。すなわちこのような動作条件では適当な減速電界が存在したときのほうがかえって実効的なイオン化電子流量が増加しているものと考えられ,同様な現象は  $V_{G_1}$  が増したときにも生ずるものと思われる。

図9は他の条件を図示のように設定したとき、 $V_{G2}$ 、すなわちフィラメントのすぐ前のグリッド電極電圧を0から-1.4 V まで変えた場合の特性変化を示したもので、 $V_{G1}$  の場合と同様、 $V_{G2}$  (負値)を大きくしていくとイオン量が増し、IE 曲線の立上りも急になっていくが、-1.4 V 近くなると電子ビームに対する集束作用よりも、減速作用が卓越し始めるため、イオン量がかえって減少し、IE 曲線も正常な形のものが得られなくなっている。

図 10 は同様に他の条件を図示のように設定し、第 3 グリッドの電圧  $V_{G3}$ 、つまり減速電位の値を-0.8、-1.0、-1.2 V と変えたときの IE 曲線の変化を示したもので、-1.2 V の場合、曲線が異常に変形してしまっている。

なお、<sup>131</sup>Xe<sup>+</sup> は後に示すように IE 曲線上に微細構造が現われるのであるが、これらの測定では大略の特性変化の傾向を知るのが目的であったため、この微細構造については特に留意した測定はしていない。

イオン源の特性は電子ビーム集束用磁石の強度および電子ビームとの相対位置によって変わるので、前述した特性変化の様子は必ずしも一義的なものではないけれども、以上の結果からすると、グリッド電極にはあまり大きな電圧(といっても 1~2 V ぐらいである

131Xe+

試料

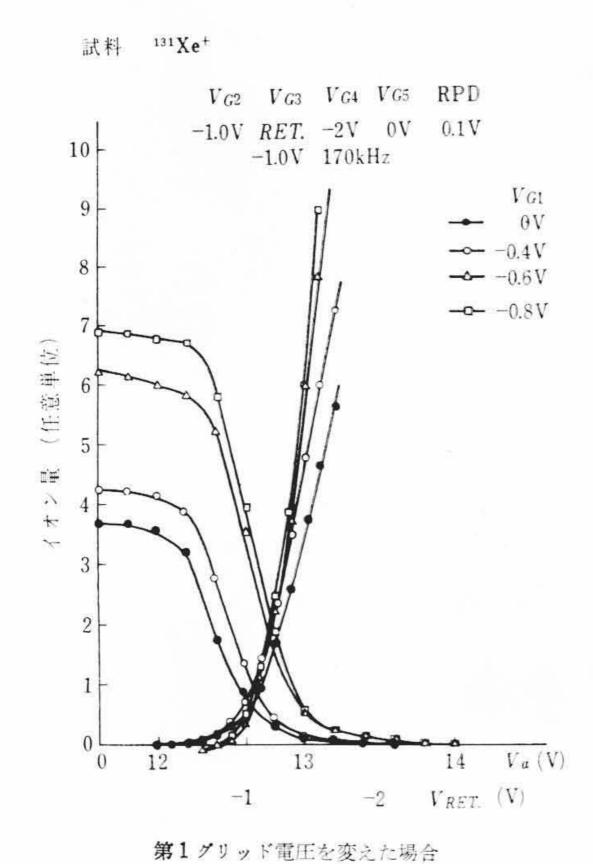


図8 Fox形イオン源の動作特性(1)

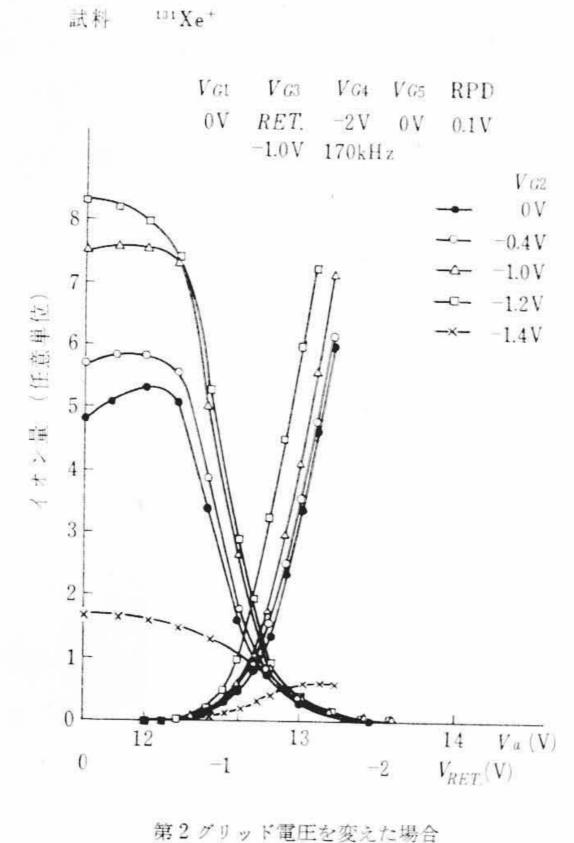


図 9 Fox 形イオン源の動作特性(2)

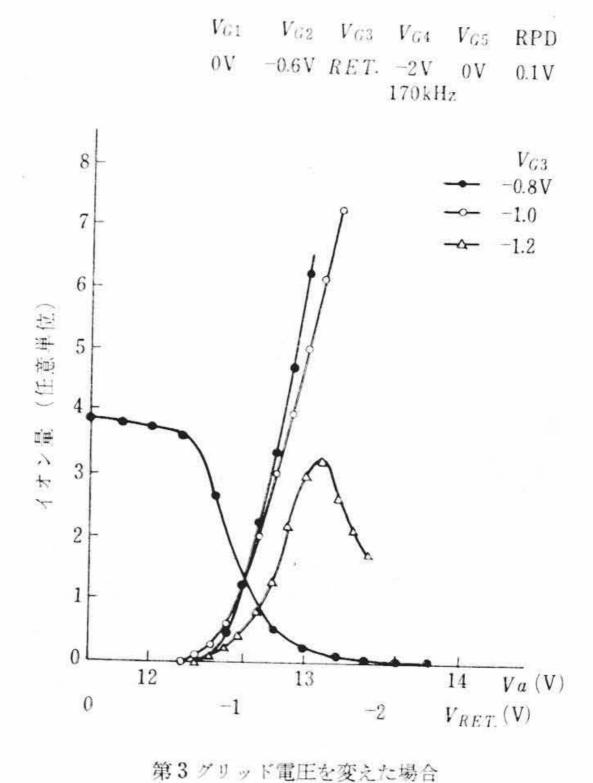


図 10 Fox 形イオン源の動作特性(3)

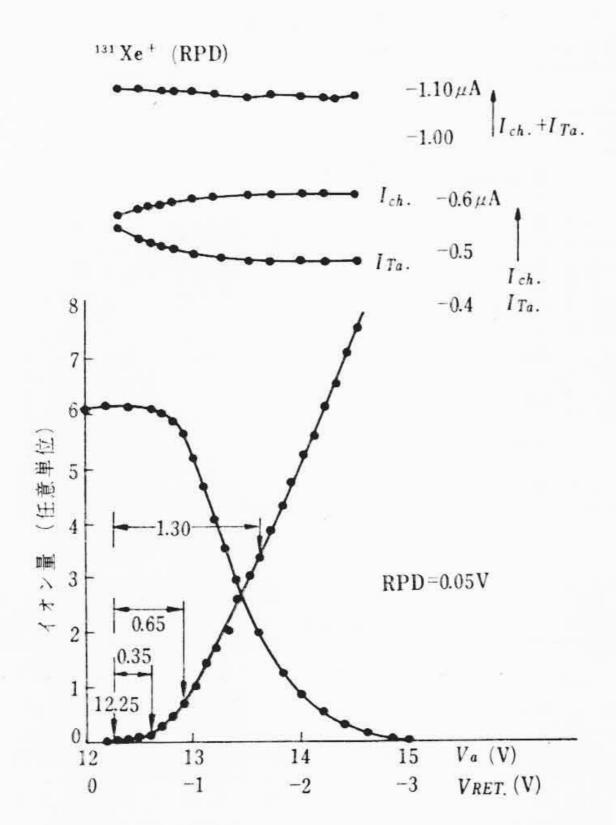


図 11 測定例(1) <sup>131</sup>Xe<sup>+</sup> のイオン化効率曲線

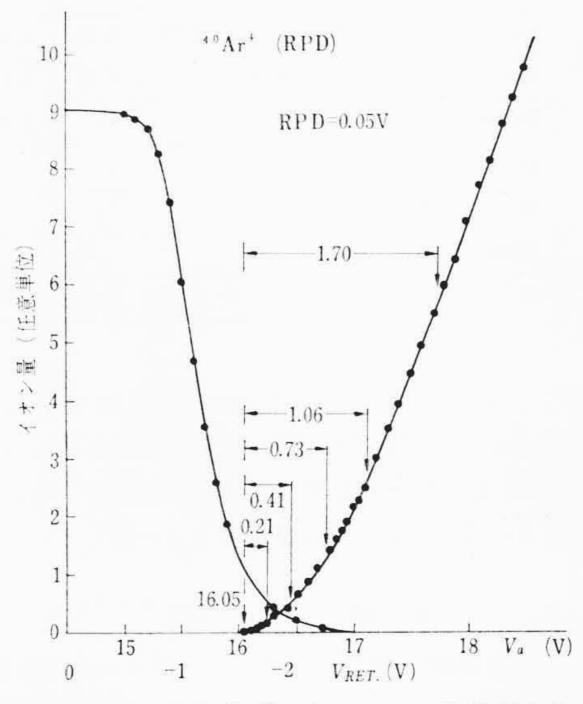


図 12 測定例(2) 40Ar+のイオン化効率曲線

が)を与えないほうが無難であるといえそうである。

#### 4. 測 定 例

以上の結果を考慮し、動作条件を適当に設定して( $V_{G_1}=V_{G_2}=0$  V、 $V_{G_3}=-1.50$  V、 $V_{G_4}=-3$  V パルス、 $V_{REP}.1$ 、2=3 V パルス、パルス 周波数 100 kHz、 $V_{Ta}.=+1$  V)  $^{131}$ Xe+ について測定した結果を図 11 に示す。なお、同図には 1E 曲線のほかにリターディング特性、 $I_{ch.}$ 、 $I_{Ta.}$ 、 $I_{ch.}+I_{Ta.}$  の変化も同時に示してある。 $^{131}$ Xe+ の 1P の真値 12.13 V<sup>(4)</sup> に対し、無較正値で約 1% 大きい値 (Vanishing current method)  $^{(1)}$  を示している。また微細構造ははっきり識別される。

図 12 は  $^{40}$ Ar + についての測定例( $V_{G_1}$ = -0.9 V, $V_{G_2}$ = -0.92 V, $V_{G_3}$ = -1.40 V, $V_{G_4}$ = -3 V パルス, $V_{REP}$ . 1,2,= +4 V パルス,パルス周波数 100 kHz, $V_{Ta}$ = +1 V)で IP の真値 15.755 V  $^{(4)}$  に対し,16.05 V(無較正値)と約 2% 高い値を示している。 微細構造も明瞭とはいえないが判別はできよう。 なお,連続測定における IP 値の測定値の偏差は  $\pm 2\%$  以下であった。また,装置の性能確認に使用した期間も比較的短く,試料として不活性ガスを多く用いたせいも

あってか、イオン源の電極汚染が IP の測定値などに及ぼす影響については特に記すべき現象は認められなかった。

以上でFox形イオン源装置についての報告は終わるが、次に EDD 法について簡単に述べておきたい。

#### 5. E D D 法

EDD 法は1967年、Winters 氏らが提唱しだしたもので、エネル ギー選別器などによって作られた単一エネルギーの電子ビームを用 いる方法では電子数が少ないために、 試料のスレッシュホルド領域 ではS/N比が悪く測定が一般に困難であること、またRPD法では 減速電界による低速度電子の阻止がシャープに行なわれないであろ うことから単色性に乏しい疑いがあるとし、IE 曲線をよい S/N 比, よい分解能で測定できる方法として EDD 法を提案している。この 方法の一つの特長は通常の電子衝撃形イオン源をもった MS におい てただ電子加速電圧さえ正確に知り, かつそれを変化することがで きれば単一エネルギーの電子ビームによる IE 曲線の測定が可能で あるということで、Winters 氏らはアトラス社の CH-4 形 MS を用 い IE 曲線の電子加速電圧をディジタル電圧計で測定し、A, Xe, Kr などについて測定を行なっている。しかし彼らはイオン引出電極電 圧をゼロにして測定を行なっている。これは多分, イオン化電子ビ ームのエネルギーに及ぼす引出電極電圧の影響を避けたものと思わ れるのであるが、その理由については述べられていない。筆者らは CH-4形 MS についてはよく知らないが、もし引出電極なるものが われわれの装置におけるイオン・リペラー電極に相当するものであ るとするならば、また必然的な理由によって引出電極電圧をゼロと して測定せねばならなかったものとすると、Winters 氏らはイオン 検出感度をかなり犠牲にして測定したことになり、これでは IE 曲 線の高感度測定とは必ずしもいえないことになろう。そこでもし, Fox形イオン源を用いパルス動作で測定するならばパルス化に伴 5 1/2~1/3 程度の感度低下のみで測定ができるであろうと筆者ら は考えた。また、この装置を用いれば電子加速電圧を簡単にダイア ル目盛から読み取れることもあって, 非常に便利である。以上の考 察をもとに <sup>131</sup>Xe<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> について Fox 形イオン源装置を用いて EDD法により測定してみた。

図 13 は  $^{131}$ Xe+ について測定したもので、IE 曲線を  $^{1}$ V=0.1 V, $^{1}$ b=0.65 として算出した。 微細構造はほぼ判別できるが、 前に示した図 11 の RPD 法による IE 曲線に比べ(1)スレッシュホルド領域での直線の立上り傾斜が急であること、(2)IP の値が真値より約 0.9 V 低くなっていることの 2 点が異なる。 なお、このときのリターディング特性をみると(これは Fox 形イオン源を用いたから測定できたもの)、 $^{1}$ 0.9 V までの減速電圧ではイオン量、したがってイオン化電子数の減少が  $^{1}$ 10% 以下となっている(測定条件、 $^{1}$ 4に電子数の減少が  $^{1}$ 5の以外の 以下となっている(測定条件、 $^{1}$ 6に表数的  $^{1}$ 6に表数的  $^{1}$ 6に表す。  $^{1}$ 7による  $^{1}$ 8に表す。  $^{1}$ 8に表す。  $^{1}$ 9に表す。  $^{1}$ 9により、  $^{1}$ 9により、 $^{1}$ 9により、 $^{1}$ 9により、 $^{1}$ 

図 14 は  $^{40}$ Ar + について測定したもので微細構造は不明瞭ながらもほぼ判別できる。この IE 曲線を図 12 の RPD 法によるそれと比較すると  $^{131}$ Xe + の場合ほどではないが,スレッシュホルド領域での直線の傾斜が大きく,また,IP の値が真値より約 1 V 低い値を示している。 なお,このときのリターディング特性をみると -1.0 V の減速電圧までのイオン化電子数の減少はやはり 10% 以下となっている (測定条件, $V_{G1}=V_{G2}=V_{G3}=0$ , $V_{G4}=-3$  V パルス, $V_{REP}$ . 1,2=+7 V パルス,周波数約 100 kHz, $V_{Ta}=+1$  V)。

ここで EDD 法の場合、約1V近く IP 値が低く出る理由について筆者らは次のように考えている。リターディング特性からみてわれわれの装置では約1V以下のエネルギーの電子はイオン化箱にはいることができない。換言すればイオン化に寄与している電子の初

日

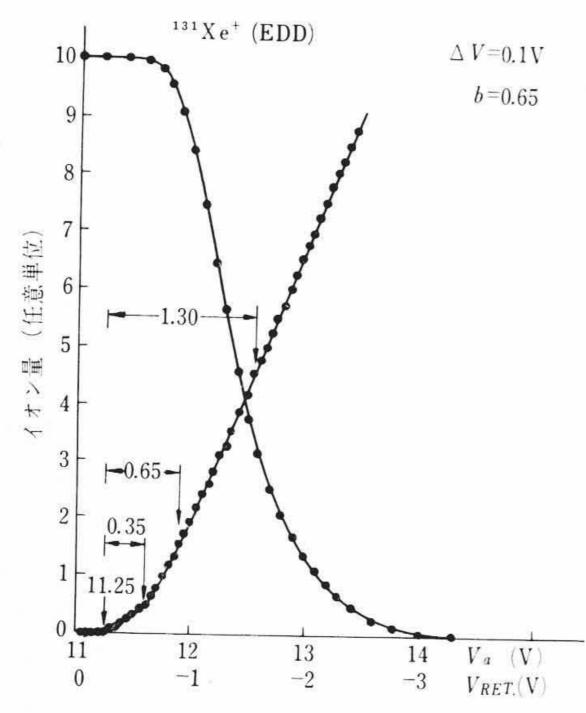


図 13 EDD 法による <sup>131</sup>Xe<sup>+</sup> のイオン化効率曲線

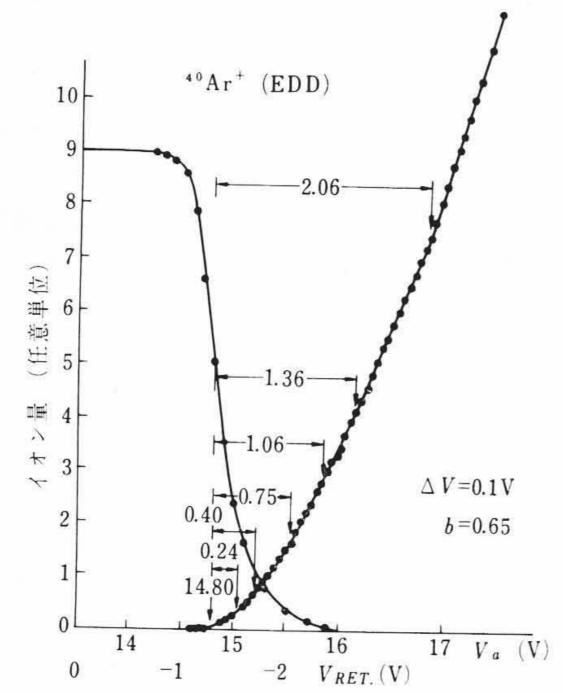


図 14 EDD 法による <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> のイオン化効率曲線

期エネルギーの最低値は約1Vである。ただ、RPD法では電子が持つ初期エネルギーを減速電極電圧に置換して電子加速電圧に加算しているのに対し、EDD法では原理的に初期エネルギー値を消去するような測定はしていないからであろう。

われわれの測定では EDD 法の場合, IE 曲線は最初の立上り部分の傾斜が大きく, IP から上になるにつれて RPD 法による曲線の傾斜に近づく傾向があるため、微細構造すなわち直線の折目が不明瞭になりがちである。ただし、このスレッシュホルド領域での曲線の立上りが急であることについては、bの値(フィラメントの温度に依存する<sup>(3)</sup>)の適否の検討も含めて、さらに検討を加える必要があろう。

なお、EDD 法では記録計チャート上にデータそのものを描かせることは簡単であり、また Fox 形イオン源を用いた場合、RPD 法に比べ S/N 比のすぐれた測定ができるが、反面、I(V)-bI(V') の数値計算を必要とするので、イオン量を多くとれるような試料に対しては、IE 曲線を簡単に得るには RPD 法のほうが測定が容易である。

表1は Winters 氏らが引用したいろいろな測定法による Xe<sup>+</sup>についてのエネルギー分離値に、筆者らの EDD および RPD 法による測定値を追加記入したものである。これらの測定値は比較的よく一致しているといえる。

表1 <sup>131</sup>Xe<sup>+</sup>のイオン化効率曲線微細構造のエネルギー分離値 (藤本のデータ以外は Winters 氏らが引用したものを用いた) (eV)

状	態		181	2 P ½	
分光分析法	Moore			1.31	
EDD	Winters	0.33		1. 27	
	藤本	0.35	0.65	1.30	
エネルギー セレクタ法	Foner		0.07	1.33	2.05
	Clarke			1.20	
RPD	Melton	0.35	0.75	1.3	1.9
	Cloutier			1.31	
	Fox			1.27	
	藤本	0.35	0.65	1.30	

表 2 <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> のイオン化効率曲線の微細構造のエネルギー分離値 (藤本のデータ以外は Winters 氏らが引用したものを用いた) (eV)

状	態	2P ½					
分光分析法	Moore	0.178					
EDD	Winters	0.18	0.42		1.01	1.36	1.96
	藤本	0. 24	0.40	0.75	1.06	1.36	2.06
エネルギー セレクタ法	Brion	0. 20	0.50	0.78		1.27	1.74
	Marmet	0.18					
	Kerwin	0.19	0.58	0.77	0.97	1.30	1.75
	Hussain	0.19	0.58		0.96	1. 25	
	Foner	0.21	0.64			1.27	
RPD	Fox	0.2					
	金 子						1.6
	Melton	0.27	0.54				
	藤本	0. 21	0.41	0.73	1.06		1.70

表 2 は同じく  $Ar^+$  についての値を表にしたものである。 われわれの測定値において EDD 法の場合, 2.06 V の値が少し大きすぎること,また RPD 法の場合 1.30 V 付近の値に相当するものが見当たらなかったことの 2 点を除いては比較的よく一致している。

#### 6. 結 言

Fox 形イオン源装置を製品化しすでにアメリカに 3 台輸出した。 測定例はいまだ多くはないが,イオン化電位の測定誤差は無較正値 で  $\pm 5\%$  以内,その値の再現性は  $\pm 2\%$  以内,また微細構造の分解 能もほかの装置に比べ同等以上のものが得られた。さらに改良すべ き点もあろうが一応,製品化に成功したといえよう。

次に Fox 形イオン源を用いて EDD 法により 2~3 の試料につき IE 曲線を測定し、RPD 法による結果と比較し、両法の得失などについて若干の考察を加えた。 EDD 法はイオン化箱電圧が可変、既知でありさえすれば一応、単一エネルギー電子ビームによる IE 曲線が得られるので、この方法についてさらに検討を加え、その有用性によっては RMU-6、7 MS の電子流制御装置にイオン化箱電圧を必要な精度で簡単に知ることができるようなことの設計的考慮が必要となろう。

最後に今回の製品化に当たり,東京都立大学の鹿又教授,金子助教授,および日本原子力研究所高崎研究所の杉浦博士,熊倉の諸氏から有益な助言,指導を賜わったことにつきお礼申しあげる。

### 参 考 文 献

- (1) E. M. Clarke: Can. J. Phys., 32, 764 (1954)
- (2) R. E. Fox, ほか: Rev. Sci. Instr. 26, 1101 (1955)
- (3) R. E. Winters, ほか: J. Chem. Phys. 45, 1931 (1966)
- (4) 日本化学会編, 実験化学講座(続) 14 質量スペクトル 614 (1966)