四重極型質量分析計のパターン係数の イオン源による違い*

永山 宜史**・荒木 和彦**・美馬 宏司**

(受理1997年4月17日, 掲載決定1997年6月7日)

The Difference of the Pattern Coefficient of the Quadrupole Mass Spectrometer

Norihito NAGAYAMA, Kazuhiko ARAKI and Hiroshi MIMA

(Faculty of Engineering, Osaka City University, 3-3-138, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka)

(Received April 17, 1997, Accepted June 7, 1997)

A new method is proposed for the derivation of mass spectrum cracking pattern which is supposed to be possessed by ions in a variety of electron bombardment type ion sources. The cracking pattern of Argon in grid type, axial type and Nier type ion source is obtained. The pattern coefficient was derived from partial ionization cross section of the sample gas with aid of $I-V$ distribution data of ionizing electron, which represents the specific ionizing electron path length l_i of an electron having an energy of eV_i .

1. はじめに

分圧測定には質量分析計が用いられるが, その測定には感度係数, パターン係数の正確な値が必要である. これらの値は, 個々の質量分析計によって異なることが知られている.

質量分析計は, Fig. 1 のように大きく分けて, イオン源部, 質量選別部, イオン検出部の3つに分けることができる. パターン係数の値が質量分析計の型によって異なるのは, その原因が, 質量選別部にあるのではなく, 基本的にはイオン源の型によるものであらうと考えた. 理想的な質量選別部の動作は, イオン源部から注入されたイオン群をその質量電荷比毎に分けるのみで, 全てのイオンに対して等しい通過確率を示すはずであると考えられるからである.

本論文では, 四重極型質量分析計で用いられる代表的なイオン源がもつ電子の $I-V$ 分布¹⁾ を求めることによって, アルゴンのパターン係数がどのように変わるのかを調べた. なおイオン検出部には, ファラデーカップを用

Fig. 1 Basic factors that constitute a mass spectrometer.

いることにして, ここでの質量弁別作用は無いものとする.

2. 電子の $I-V$ 分布とパターン係数

電子の $I-V$ 分布は, イオン化空間内を等電位間隔で分割し, それぞれのエネルギー領域 (V_i) 毎の電子の走行距離 (l_i) を示したものである. この電子の $I-V$ 分布を用いると, イオン化空間内で電子衝撃 (電流値 I_i) によって生成されるイオン電流量 I^+ は, 全イオン化断面積を σ , そのときの圧力を P として, 次式のように表すことができる.

$$I^+ = \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N \sigma(V_i) \cdot l_i \cdot I^- \cdot P \quad (1)$$

ここで, k はボルツマン定数, T は気体の温度である. 四重極型質量分析計の質量スペクトルの強度は, 一般に

* 平成8年10月30日 第37回真空に関する連合講演会で講演

** 大阪市立大学工学部 (〒558 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

その検出されたイオンのイオン電流量で表される。ある単一試料に対するパターン係数は、得られた質量スペクトルのピークの中の最大のものを100としてこのピーク値に対する各フラグメントイオン毎のピーク値の割合で表す。したがって(1)式を用いてイオン源内でのパターン係数は次のように表される。

$$\text{パターン係数} = \frac{\text{フラグメントピークの値}}{\text{主ピークの値}} \times 100$$

$$= \frac{\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N \sigma_f(V_i) \cdot l_i \cdot I^+ \cdot P}{\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N \sigma_p(V_i) \cdot l_i \cdot I^+ \cdot P} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 σ_f はフラグメントイオンの部分イオン化断面面積^{2,3)}、 σ_p は主ピークイオンの部分イオン化断面面積を表す。

イオン検出部で実際に測定されるパターン係数は、各イオン種毎に質量選別部の通過確率、イオン検出部、例えば2次電子増倍管のイオン検出効率を合わせ考えたものになる。

3. イオン源と電子の t - V 分布の計算値

四重極型質量分析計に用いられる3つの型のイオン源を取り上げた。Fig. 2(a), (b), (c)にそれぞれかご型イオン源 (grid ion source*)、たて型イオン源 (axial ion source*)、Nier型イオン源 (cross beam ion source*) の電極構造の略図と後述するイオン源特性 (V_{af} - I^+ 特性) の測定に必要なイオン収集電極を合わせて示す。また、図に描いた単純な電子軌道運動に対する電子の t - V 分布の計算値を Fig. 2(d), (e), (f)に示す。このシミュレーション結果からこれら3つのタイプのイオン源が持つ電子の t - V 分布は大きく異なっていることがわかる。

4. 電子の t - V 分布の測定

実験的に Fig. 2(a), (b), (c)に示した3つのタイプのイオン源における電子の t - V 分布を以下の方法で求めた。イオン化空間内の電子の軌道の形状は、イオンコレクター電位 (V_c) を0として、相似則によりアノードフィラメント間電圧 V_{af} (アノード電圧値を V_a 、フィラメントバイアス電圧値を V_f とすると $V_{af} = V_a - V_f$) とフィラメントバイアス電圧 V_f との比を一定に保てば、 V_{af} を掃引しても変わらないはずである。このようにして求めたアノードフィラメント間電圧 (V_{af}) とイオン電流値 (I^+) との関係を V_{af} - I^+ 特性 (以後 V - I 特性と表示)

Fig. 2 Three types of the ion source and each t - V distribution of electrons. (a) grid ion source, (b) axial ion source and (c) cross beam ion source.

と呼ぶことにする。3つのタイプのイオン源について測定した V - I 特性を Fig. 3(a), Fig. 4(a), Fig. 5(a)に、またこれらの V - I 特性を基にして Fitting 法で求めた電子の t - V 分布を Fig. 3(b), Fig. 4(b), Fig. 5(b)に示す。

5. 実験結果とシミュレーション結果との比較

5.1 かご型イオン源

実験的に得られた V - I 特性と電子運動のシミュレーション結果から計算した V - I 特性を Fig. 3(a)に示す。実験に用いた気体はアルゴンで、測定時のイオン化空間内の圧力は 6.4×10^{-3} [Pa] である。実験値 (●) とシミュレーション結果 (○) とは、よい一致を示している。ただし、電圧値 V_{af} の高いところで実験値 I^+ がやや大きくなるのは、高電圧を加えた極板からのガス放出の影響が原因ではないかと考えられる。この実験値から Fitting 法によって求めた電子の t - V 分布を Fig. 3(b)に示す。これらを基にして、逆に V - I 特性を算出した曲線 (○) も Fig. 3(a)のように実験結果とよい一致を示すことから、Fig. 3(b)の結果をかご型イオン源における電

* 実験に用いた BALZERS 社製四重極型質量分析計 QMS420型に用いられているイオン源の呼称

Fig. 3 (a) The V_{af} - I_i characteristics of the grid ion source.

(b) The l - V distribution of the grid ion source (experimental result).

子の l - V とした。

5.2 たて型イオン源

たて型イオン源の実験結果 (●) およびシミュレーション結果から計算した V - I 特性 (□) を Fig. 4(a) に示す。イオン化空間内のアルゴンガスの圧力は 6.7×10^{-3} [Pa] である。Fig. 4(b) は、実測した V - I 特性に対して Fitting 法によって求めた電子の l - V 分布を示している。

実験的に得られた V - I 特性、したがって電子の l - V 分布は、シミュレーション結果とは一致しないのがわかる。この原因として、今後詳細な解析が必要であるが、全ての電子が必ずしも Fig. 2(b) のように管軸に平行にまっすぐに飛んでいるのではないと考えられる。例えば、Fig. 2(b) に▲で描いた電子軌道はイオン化空間に管軸に対して 45° の角度をもってイオン化空間に入射したものと仮定した電子に対するものであるが、このような

Fig. 4 (a) The V_{af} - I_i characteristics of the axial ion source.

(b) The l - V distribution of the axial ion source (experimental result).

(c) The l - V distribution of the axial ion source of the incident angle of electron = 45° (result of simulation).

Fig. 5 (a) The V_{af} - I_i characteristics of the cross beam ion source.
(b) The l - V distribution of the cross beam ion source (experimental result).

電子に対する電子の l - V 分布は Fig. 4(c) のようになるはずである。半定量的な考え方であるが、実験的に得られた Fig. 4(b) の電子の l - V 分布は、Fig. 2(c) と Fig. 4(c) で示される 2 種類の電子運動を加えたものに近くなっている。なお、Fig. 4(c) から計算した V - I 特性は、Fig. 4(a) の▲印の曲線として書き加えた。

5.3 Nier 型イオン源

Nier 型イオン源の実験結果 (●) およびシミュレーション結果から計算した V - I 特性 (○) を Fig. 5(a) に示す。イオン化空間内のアルゴンガスの圧力は 8.0×10^{-3} [Pa] である。Fig. 5(b) は、実測した V - I 特性に対して Fitting 法によって求めた電子の l - V 分布を示している。

実験結果とシミュレーション結果とが良好一致を示していることから、Fig. 5(b) が Nier 型イオン源における

Table 1(a) The pattern coefficient for argon at the three types of ion sources (1)

	Ion Source	V_{af}	Ar^+	Ar^{2+}
Simulation Data (Calculated)	Grid Type	70	100	3.5
		90	100	5.9
	Axial Type	70	100	2.0
		90	100	3.4
	Nier Type	70	100	5.2
		90	100	6.5
Experimental Data (Calculated)	Grid Type	70	100	3.9
		90	100	6.0
	Axial Type	70	100	1.7
		90	100	3.0
	Nier Type	70	100	5.2
		90	100	6.5

σ_f : by K. Stephan, H. Helm and Märk²⁾

Table 1(b) The pattern coefficient for argon at the three types of ion sources (2)

	Ion Source	V_{af}	Ar^+	Ar^{2+}
Simulation Data (Calculated)	Grid Type	70	100	4.4
		90	100	8.2
	Axial Type	70	100	2.6
		90	100	4.5
	Nier Type	70	100	6.8
		90	100	9.7
Experimental Data (Calculated)	Grid Type	70	100	4.9
		90	100	8.5
	Axial Type	70	100	2.2
		90	100	4.1
	Nier Type	70	100	6.8
		90	100	9.7

σ_f : by W. Bleakney³⁾

電子の l - V 分布と言える。

6. 終わりに

3 つのタイプのイオン源において、イオン化に用いられる電子の l - V 分布がかご型イオン源については Fig. 3(b)、たて型イオン源については Fig. 4(b)、Nier 型イオン源については Fig. 5(b) の通りになることを実験的に求めることができた。また、かご型と Nier 型については予想される電子軌道形状から算出される電子の l - V 分布ともよい一致が得られている。

得られた電子の t - V 分布とアルゴンの部分イオン化断面積データーとを用いて、電子加速電圧 (V_{af}) が70 V および90 V の場合に対して計算されるパターン係数を **Table 1(a)(b)** に示す。質量分析計のパターン係数は、同一試料に対してもまずイオン源においてこのように異なった値になっていることがわかる。

現在、イオン源を交換して3つのタイプの各イオン源を装着した場合についてパターン係数を実験的に求める段階には至っていないが、BALZERS 社 QMG420四重極型質量分析計にかご型イオン源 (grid ion source) を取り付けて測定した Ar^{2+} のパターン係数は、 $V_{af}=70$ V の時10.0, $V_{af}=90$ V では14.9であった。また、U.T.I. 社のカタログの値では、かご型イオン源の場合 $V_{af}=70$ V

に対して5.0となっている。電子の t - V 分布と部分イオン化断面積から計算したパターン係数と実測値との間に開きが残る。今後、分析部におけるイオン通過確率の質量依存性についての検討、さらに部分イオン化断面積の正確な値が必要である。

〔文 献〕

- 1) 美馬宏司, 清井栄信, 八木邦夫, 兼松 太: 真空, **27** (1984) 844.
- 2) K. Stephan, H. Helm and T. D. Märk: Electronic and Atomic Collisions, XIth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, P200 (1979).
- 3) W. Bleakney: Phys. Rev. **36** (1931) 1303.