FDMS 用シリコンエミッター製造装置

An Equipment for Preparing Silicon Emitters for FDMS

呉 志 儒^{***}・松尾 武 清^{*}・交久瀬五雄^{***}・松田 久^{*}
Wu Zhiru, Takekiyo Matsuo, Itsuo Katakuse, and Hisashi Matsuda

(昭和56年11月20日受理)

In this paper we describe an equipment to produce a number of emitters in a short time. The construction, electric circuit, vacuum system, used materials and notable points for manufacture are described in detail. Normally 48 emitters are produced at one time. Electron microphotographs of emitters taken under different conditions are compared and those after sample loading and ion emission are shown.

1. はじめに

広義の有機化学、生化学、薬学などの発展にともなう新しい分析方法が開発され、それを使用して新しい成果が得られた。測定手段と成果とは従来から相互関連し、相補いつつ発展してきた。質量分析法も有機化合物の分析手段の一つとして発展してきた。1930年に Nier 等により電子衝撃イオン源 (EI イオン源) が開発されて以来現在に至るまで気体試料の極めて有効なイオン化法として、広く利用されてきている。しかし、この方法の限界は試料をガス化することが不可欠であるため難揮発性試料は測定不可能であることと電子との衝突に際して分子が分解することが多く分子イオンを生成することが困難である点である。1956年

に Müller のイオンマイクロスコープに端を発し、Beckey により実用化がなされたカーボンエミッターを使用した FD イオン化法は EI 法の欠点を補うものとして難揮発性、熱不安定性化合物のイオン化法として発展してきた。¹⁾ 一方 1979 年にシリコンウィスカーを用いた FD 用シリコンエミッターが開発された。²⁻⁵⁾ シリコンエミッターは次のようないくつかの特徴がある。①イオン化効率が良い。②試量保持量が多い。③十分な強度を有する。④製作するのが簡単である。FD イオン源は電子衝撃型イオン源とは違って、異なる試料で実験する際には新しいエミッターを使用しなければならない。同一試料を焼き出して何回も使用する場合でも試料の性質によってはイオン効率が低下することがある。従って大量にエミッターを生産するこ

*大阪大学教養部物理学教室 (豊中市待兼山町 1-1)
Institute of Physics, College of General Education, Osaka University (1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560, Japan)

**中国科学院科学儀器廠より来日研究中 (中国・北京)
On leave from Scientific Instrument Factory, Chinese Academy of Sciences (Peking, China)

***大阪大学理学部物理教室 (豊中市待兼山町 1-1)
Department of Physics, Faculty of Science, Osaka University (1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560, Japan)

とが必要である。大量エミッターを供給するために高効率、高性能のシリコンエミッター製作装置が必要である。

本論文ではわれわれの研究室で使用しているシリコンエミッター製作装置の概要と性能の良いシリコンエミッターを製作する技術的な点について報告する。またエミッター使用による形状の変化についても述べる。

2. 概 説

FD イオン源は一般に Fig. 1 に示すような構造になっている。①はエミッター。②は対向電極。③は水平方向の偏向電極。④は垂直方向の偏向電極。⑤は主スリットである。①と②の間に約 10 kV 程度の高電圧をかける。

Fig. 1. Schematic diagram of the field desorption ion source.

- (1) emitter
- (2) counter electrode
- (3) focusing electrode in horizontal direction
- (4) focusing electrode in vertical direction
- (5) object slit

エミッターは簡単に交換できるように Fig. 2 に示すようなエミッターホルダーに取り付けられていて、長さ約 5 mm、直径 0.05 mm ϕ のタングステン線をコパールの支持棒の中心点にスポットウェルドしてつくる。2本の支持棒の長さは同じであることが必要である。以後簡単のため Fig. 2 に示すもの全体もエミッターと呼ぶことにする。

シリコンエミッターを成長させる方法は以下のごとくである。

- ① 細いタングステン線 (0.05 mm ϕ) をエミッター支持棒にスポットウェルドする。
- ② タングステン線にごく薄く金を蒸着させる。

Fig. 2. Detail of the emitter holder.

Fig. 3. Photograph of the equipment.

③ シランガス (95% Ar + 5% SiH₄) 中でタングステン線を適当な温度に加熱する。

④ 約 2～3 分でシリコンウイスカーが成長する。

以上の②, ③, ④項の操作を真空容器内で行うとき、金の蒸着により真空容器が著しく汚れるので、われわれは蒸着室とウイスカー成長室とを完全分離し、真空排気系も別系統にした。

3. 装 置

シリコンエミッターをつくる装置の写真を Fig. 3 に示す。この装置は真空蒸着室、ウイスカー成長室、真空系及び電気回路の四つの部分からなりたつ。

真空蒸着室とウイスカー成長室とは同一構造の容器

から成り立つ。二つの室の中の金属の部品をステンレスでつくり、絶縁体にはテフロンを使用した。実体の構造と寸法を Fig. 4 に示す。また、真空排気系統図を Fig. 5 に示す。接続部分のパッキングにバイトンを使用し、容器を 200°C まで加熱可能にした。

真空蒸着室は金を加熱蒸発させるタングステン線と被蒸着物を支持する支柱からなりたつ。タングステン線は V 形構造をしており、V の中央に金線をのせる。タングステン線の太さは 0.5mmφ である、約 15 A 通電でし金を蒸発させる。この装置では一度に 48 個のエミッターを蒸着することができる。支持台を増せば一度に 100 個のエミッターを蒸着することも可能である。この室の真空度は 1.3×10^{-3} Pa (1×10^{-5} Torr) で

Fig. 4. Schematic drawings of the gold evaporation chamber (right hand side) and the whisker growing chamber (left hand side).

十分である。この装置の到達真空度は $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) である。

ウィスカー成長室の真空度は重要である。ウィスカー成長にはメインバルブを閉めてシラガンガスを導入するので、放出ガスの影響も重要な問題となる。当初エミッターに通電する際の絶縁物にベークライトを使用したところ、時間とともにウィスカーの成長が劣化することが認められた。これはベークライトからの放出ガスが悪影響を与えるものと考えられた。

この問題を解決するために絶縁物質をテフロンに変え、また液体窒素トラップを導入したところ到達真空度が 10^{-4} Pa (10^{-6} Torr) から 10^{-5} Pa (10^{-7} Torr) に改善された。その結果製作したエミッターは形状、性能ともに良くなった。

Fig. 5. Block diagram of the vacuum system.

4. 電 源

真空排気系に供給する電源も含めた回路図を Fig. 6 に示す。

最良のウィスカーを成長させる温度は暗室中でかすかに光る程度である。0.05mmφ のタングステン線を

使用した場合、約 800mA の電流が必要である。この装置ではエミッター 4 個を並列にして一組とし、12組を順次切り換えて電流を流しウィスカーを成長させる。定電圧を供給するほうが均一なエミッターを得ることができる。12組への配線はできるだけ太く、長さ

Fig. 6. Circuit diagram of the electric power supply.

の等しい導線を用いることが大切である。われわれは直径 1.5mmφ、長さ約 50cm の銅線を使用している。このとき必要な供給電源は約 0.7V、3.2A である。電流には高砂製作所の GPV 016-20 型を定電圧モードで使用した。金蒸着のためタングステン線加熱にも同じ電源を定電流モードで使用した。可熱ヒーターに 0.5 mmφ のタングステン線を使用する場合約 15A の電流が必要である。電圧および電流の制御はそれぞれ外部接続の可変抵抗 R_1 及び R_2 で行った。

5. 製作上の注意

① タングステン線をコパールの支持棒にスポットウェルドした 48 個のエミッターを真空蒸着室に入れる。出来るだけエミッターと金とを正対させて置く。

② 金を蒸着したエミッターをシリコンウィスカー成長室に入れる。この室の真空度が 1.3×10^{-4} Pa (1×10^{-6} Torr) 以下になると、水銀マンオメーターが成長室に接続されていることを確認した後真空系のメインバルブを締める。この二つのバルブの位置を確認してか

Fig. 7. Variation of pressure in the vacuum chamber after closing valve.

ら、シランガスを約200mmHgになるまでゆっくり導入する。ガス導入後、スイッチの切替により12組の4個並列エミッターに順次電流を流してシリコンウィスカーを成長させる。ガラス窓から成長の様子を観察することができる。作成時間は約2～3分のときが最もよい。もしそれ以上ウィスカーの成長を続けると（たとえば30分間）ウィスカーの色が黒くなるし、太さは太くなり、イオン化効率も劣化する。

③ 蒸着させた金の厚さがシリコンエミッターの性能にどのように影響するかを調べた。金の重量を0.02mg, 0.04mg, 0.062mg, 0.100mg, 0.142mg, 0.162mgの6種類に変化させて、エミッターの性能を比較した。一番少い量は一番多い量にくらべて約8倍である。金の量を多くすると同一時間に多量の長いウィスカーが成長するがイオン源に装着して使用した結果は金の量の少ない場合とあまり違いのないことがわかった。

④ ウィスカー成長室の気密性と容器内壁あるいは部品表面からの放出ガス量は重要である。はじめ絶縁物にベークライトを使用したが高質のウィスカーが得られなかった。そこで前述のように絶縁物をテフロンに変え、液体窒素トラップを使用したところ常時良質

のエミッターが得られるようになった。ベークライトを使用した時とテフロンに変えた時につくられたエミッターの電子顕微鏡写真をFig. 8に示す。ベークライト使用時にははじめにつくったエミッターに比べて終りにつくったエミッターは明らかに劣化していることが認められた。テフロンに改良後は最初につくったエミッターと最後のものとは電子顕微鏡写真では外観は全く同じであり、FDマスペクトルをとった際のイオン化効率もほぼ同じであることが確認された。

メインバルブをしめた後シランガスを導入しないで測定したウィスカー成長室の真空圧力変化曲線をFig. 7に示す。

⑤ シランガスは空気中で燃え易いので取扱いは十分注意しなければならない。われわれは市販されているシランガス(95% Ar+5% SiH₄)を使用した。使用後のシランガスを排気する時は徐々に排気し、また排気ガスを室外に導く必要がある。

6. おわりに

一日に100個程度性質の良いシリコンエミッターをつくることのできる装置を設計し製作した。この装置を使用してつくったエミッターを用いて今までにポリ

8 A

FDMS 用シリコンエミッター製造装置

8 B

8 C

Fig. 8. Comparison of the appearance of silicon emitters produced under different insulator materials by electron microphotography;
 A) Bakelite: soon after gas inlet, B) Bakelite: 30 min after gas inlet,
 C) Teflon: no difference between soon and 30 min after gas inlet.

9 A

9 B

Fig. 9. Electron microphotographs of silicon emitters after sample loading and ion emission ;
A) used once, B) used 4 times, C) used 10 times.

マー、ペプチド、脂類、糖類などの分析を行った。

ペプチドの場合、4～5回使用したときが最も効率がよい場合が多かった。通常10回以上の使用が可能である。

エミッターを使用していくとウィスカーの形状がどう変化していくかを調べる目的で、使用後のエミッターの電子顕微鏡写真を Fig. 9 に示す。試料がうすい膜状になって附着しているのが観測される。

この装置はいままでわれわれの研究室で半年以上連続運転をしていて正常に働いている。大量にシリコンエミッターを生産する装置として有用である。

最後に日中共同研究の機会を与えられた文部省並びに中国科学院に対して感謝の意を表する。

またこの装置の製作した際に技術的な援助をいただいた貫名義裕、東 光士両氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) T. Matsuo, I. Katakuse, Y. Tatsumi, M. Hirata, and H. Matsuda, *Mass Spectrosc.* **26**, 205 (1978).
- 2) T. Matsuo, I. Katakuse, and H. Matsuda, *Anal. Chem.*, **51**, 69 (1979).
- 3) 松尾武清, 応用物理, **49**, 477 (1980).
- 4) 松尾武清・板垣又丕・交久瀬五雄, 質量分析, **29**, 1 (1981).
- 5) 松尾武清, 日本質量分析学会 第29回年会 講演要旨集, p. 123-131 (1981).

Keywords

Silicon emitter
Field desorption mass spectrometry