光イオン化および極微量試料用質量分析計 (II) 種々の陽イオンに対する Cu-Be 二次電子増倍管の利得

A Mass Spectrometer for Photo-Ionization and Microanalysis (II)
Gains of Various Positive Ions by Cu-Be Secondary Electron Multiplier

松 本 晟*・杉 浦 俊 男*・早 川 晃 雄**

AKIRA MATSUMOTO, TOSHIO SUGIURA and TERUO HAYAKAWA

(1964年9月14日受理)

A twelve stage secondary electron multiplier with Cu-Be dynodes was installed in the photo-ionization mass spectrometer in University of Osaka Prefecture. The characteristics of the electron multiplier, especially the gains for six noble gas ions and various fragment ions from hydrocarbon molecules, were measured and the following results were obtained.

(1) The gain of the electron multiplier exponentially increases with increasing the overall voltage, and the gradients of these semilog plot show the almost same value for every positive ions in question under the overall voltage-1.8 to-3.4 KV.

(2) The gains for the singly- and doubly-charged neon and krypton isotopic ions are inversely proportional to the square root of the isotopic masses.

(3) The gains for the singly- and doubly-charged noble gas ions, at a definite overall voltage, are both linearly proportional to their ionization potentials, but each inclination results in the different value.

(4) At a definite overall voltage, the gains for the fragment ions from hydrocarbon molecules have a tendency to increase by increasing their appearance potentials.

In order to explain the present results the emission mechanism of secondary electrons has been discussed.

1. 緒 言

かなり古くから質量分析計の高感度イオン検出器としての二次電子増倍管は開発¹⁾され、質量分析計の発展にともなってますます広く使用されつつある。しかし、一般には質量分析計のバックグラウンドを減少させることがかなり困難であるので、イオン検出感度が増加するにしたがい測定すべきイオンの種類等に多くの制限が生じ、二次電子増倍管の利用研究を妨げている。

最近、真空紫外部光による光イオン化、 α 線によるイオン化、field emission をイオン源としたもの等による質量分析がそれぞれ特殊な研究目的で使用されるようになり、上記の困難がかなり減少し、二次電子増倍管を定量的に使用することの重要性が増加して来ている。

今日まで二次電子増倍管の諸性質についての研究は少なからず報告されているが、部分的に結果が相互に矛盾しており、いまだに現象は十分に整理されていない。たとえば、二次電子収率 (γ) とイオン質量 (M) の関係の実験的結果について、Nier *et al*²⁾は活性化処理を施した Ag-Mg (1.7%) 面で Ne²⁰ と Ne²² の同位体の1価陽イオンでは、 $\gamma \propto M^{-1/2}$ が成立つが、Kr

* 大阪府立大学工学部応用化学教室 (堺市百舌鳥梅町4丁)
Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture (4-hco, Mozu-Umemachi,
Sakai, Osaka).

現住所 (Present Address)

日本原子力研究所高崎研究所 (群馬県群馬郡群南村)

Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Research
Establishment (Gunman-mura, Gunma-gun, Gunma-ken).

** 大阪府立大学教養部化学教室 (堺市百舌鳥梅町4丁)
Department of Chemistry, College of General Education,
University of Osaka Prefecture (4-cho, Mozu-Umemachi,
Sakai, Osaka).

* 二次電子増倍管の初段ダイノードに入射した M^{n+} のイオンによって初段ダイノードから放射された二次電子電流とコレクター電極にうけた M^{n+} のイオンの入射イオン電流の比を二次電子収率と呼ぶことにする。これに対して、二次電子増倍管の出力電流と (M^{n+} のイオンについての) コレクター電極にうけた M^{n+} のイオンの入射イオン電流の比を利得と呼ぶことにし、これに電極のスリットの長さの補正をおこなったものを全利得と呼ぶことにする。

と Xe の同位体の 1 価陽イオンでは Ne の同位体ほど質量効果がないのでこの関係は現われないと報じている。Greenwood は Nier *et al*²⁾ と同じ装置を用いて Ar³⁶ と Ar⁴⁰ について $\gamma \propto M^{-1/2}$ を立証している。いっぽう、White と Collins³⁾ の結果によると、活性化処理を施した Cu-Be (2%) 面では Li, Na, K, Rb, Cs, および U の 1 価陽イオンについては、 γ と M との関係は認められなかった。さらに Inghram *et al*⁴⁾ は二次電子増倍管の利得は親イオンならびに解離イオンについてイオン質量に無関係で、準安定イオンでは解離イオンと親イオンの質量の比の $1/2$ 乗に比例する結果を得ている。

以上のことからイオン種が同一であれば、すなわち同位体の場合は、 $\gamma \propto M^{-1/2}$ が成立つが、イオン種が異なる場合はこの関係が成立しないことがわかる。特に炭化水素分子について、同じ解離イオンでも親イオンが異なると利得も異なることが当然考えられ、これらの関係には出現電圧等の他の要因が関与しているのではないかと想像される。

二次電子増倍管の実用的な面からみると、二次電子増倍管の性能として高い利得、利得の安定度およびそのために生ずる雑音を出来るだけ小さくすること等が要求される。

しかし利得がイオン種によって異なるため、利得とイオン種との関係を明らかにしておく必要がある。

なお、微小イオン電流を二次電子増倍管で測定する場合に計数法を使用すれば、イオン種による利得の相異は問題にならなくなるが、計数法をとるにしても以

下のことが重要である。

- 1) S/N 比が十分高くなければならない。
- 2) パルス増巾器の増巾度により決定されるだけの二次電子増倍管の利得 (通常 $10^4 \sim 10^5$) が必要である。
- 3) 二次電子増倍管の利得が S/N 比に影響を与えない程度の安定度が必要である。
- 4) 二次電子増倍管の利得がイオンにより異なるので著しく利得の低いイオンが問題になり、イオン種による利得の相異の知見が必要である。

本研究は 4 種類の希ガスイオンと 7 種類の炭化水素の親および解離イオンについて利得とイオン種の関係、および利得の安定度と雑音等の知見をうることを目的としておこなったものである。

2. 装置および試料

本研究に用いた質量分析計は真空紫外光によるイオン化と静作動による極微量気体試料の質量分析を目的として設置されたもので、超高真空用質量分析計としての性能についてはすでに報告しているので⁵⁾、ここでは主にイオン検出部について述べる。この質量分析計は 90° 型扇形磁場、分析管の曲率半径は 200 mm で、金属ガスケットにアルミニウムを使用して十分に焼出をおこない、常用真空度は約 5.0×10^{-8} mm Hg であった。イオンコレクターは測定毎にファラデーケージを移動することなく使用できるように、二重コレクター型に設計されている。二次電子増倍管は Nier 型類似の Cu-Be (4%) 12 段で、Cu-Be (4%) の活性化処理温度は 480°C であった。

Fig. 1. Stabilized high-voltage supply for the electron multiplier.

二次電子増倍管の各ダイノードに電位差を与えるための回路を Fig. 1 に示す。高電圧は $-1800\text{ V} \sim -6000\text{ V}$ まで可変である。電源の安定度は 2×10^{-5} であり、直流増巾器の初段には 5886 管を用いた。また高抵抗は 5×10^6 , 5×10^8 , 5×10^9 および $1 \times 10^{10} \Omega$ をそれぞれ使用した。

ダイノードの活性化処理は過マンガン酸カリウムの熱分解によって発生した酸素を常法により精製したものを用い、既報⁶⁾の方法によりおこなった。実験に用いた試料気体は、ヘリウム、ネオンおよびアルゴンは帝国酸素 K.K. 製、クリプトンは l'Air liquide 社製で不純物含量はいずれも 0.01% 以下である。また、エタンとブタンは Philips Petroleum Co の research grade のものを、エチレンは丸善石油 K.K. 中央研究所のものを用いた。また、メタン、アセチレンおよびプロピレンはいずれも高千穂化学 K.K. のもので純度は 98.8~99.9% であった。

3. 実験結果

3.1 変換ダイノードの電圧と利得

イオン加速電圧を 2 KV で一定にし、変換ダイノード (C.D.) に印加する電圧を $-1.8 \sim -3.4\text{ KV}$ の範囲で変化させ二次電子増倍管の利得と上記の電圧の関

係を求めると、利得は変換ダイノード電圧の増加に対して指数函数的に増大する。結果の一例を He, Ne, Ar および Kr の各種ガスの 1 価ならびに 2 価の陽イオンについて Fig. 2 に、また炭化水素の一例を C_3H_6 の親陽イオンと解離 1 価および 2 価の陽イオンについて、Fig. 3 にそれぞれ示す。利得はこの実験条件の範囲では $10^5 \sim 10^7$ である。Fig. 2 と Fig. 3 から明らかに、イオン種が異なれば各電圧に相当する利得も異なるが、半対数グラフ上の各直線の勾配は希ガスの 1 価および、2 価の陽イオンならびに炭化水素（プロピレン）からの各陽イオンについてはほぼ一定である。

3.2 イオン質量と利得

Fig. 2, Fig. 3 からほぼ理解できるが、異なるイオン種間においては利得とイオン質量との一般的関係は見出せない。同位体イオンの利得とイオン質量の関係を Ne と Kr の 1 価と 2 価の陽イオンについて測定した結果を、変換ダイノード電圧 -2.2 KV の場合について Fig. 4 と Fig. 5 にそれぞれ示す。Fig. 4 および Fig. 5 の結果によれば、Nier²⁾ の見出した二次電子収率（したがって利得）がイオン質量の $1/2$ 乗に逆比例する関係は単に 1 価の希ガス同位体陽イオンだけでなく、2 価の希ガス同位体陽イオンについてもあてはまることが明らかとなった。

Fig. 2. Semilog plots of the gains of the electron multiplier for inert gas ions as a function of overall voltage.

Fig. 3. Semilog plots of the gain of the electron multiplier for the parent and fragment ions from propylene as a function of overall voltage.

Fig. 4. Mass dependency of the gain of the electron multiplier for the neon isotopes at the overall voltage of -2.2 KV. $\circ$ and $\bullet$ indicate the results for singly- and doubly-charged ions, respectively.

Fig. 5. Mass dependency of the gain of the electron multiplier for the krypton isotopic ions at the overall voltage of -2.2 KV. $\circ$ and $\bullet$ indicate the results for singly- and doubly-charged ions, respectively.

Fig. 6. Relation between the gains of the electron multiplier at the overall voltage of -2.2 KV and ionization potentials for the singly- ($\circ$) and doubly-charged ($\bullet$) noble gas ions.

3.3 イオン化電圧と利得

4種類の希ガスイオンの1価および2価イオンの利得とそれぞれのイオン化電圧⁷⁾との関係を、変換ダイノード電圧 -2.2KV の場合について、Fig. 6 に示す。Fig. 6 から明らかなように、希ガスイオン相互間ではイオン化電圧と利得は直線関係を示し、2価イオンは1価イオンに比べて直線の勾配がほぼ $\frac{1}{6}$ である。

3.4 イオンの出現電圧と利得

Fig. 3 に例示したように炭化水素からの解離イオンの利得は、変換電極に印加された全電圧が一定であれば、電荷数が同一の場合は炭素数と水素数の小さい解離イオンのほうが大きい。したがって、利得はイオン化電圧よりもむしろ出現電圧と相関関係があるように

思われる。測定した7種類の炭化水素すなわち CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 および C_4H_{10} からの各イオンの出現電圧の測定値⁷⁾⁸⁾のあるものについて、その変換ダイノード電圧 -2.2KV における利得と出現電圧の関係を Fig. 7 に示す。Fig. 7 には出現電圧の文献値に幅があるものはそのまま幅をもたせて図示してある。Fig. 7 によれば、大きなばらつきをもちながらも大体の傾向としては出現電圧の高い解離イオンほど利得が高く、広い巾をもっているが、利得と出現電圧はほぼ直線に近い関係をもっているように思われる。興味あることは、この幅をもった直線の帯の勾配が Fig. 6 の1価の希ガスイオンの勾配とほぼ等しいことである。

Fig. 7. Relation between the gains of the electron multiplier at the overall voltage of -2.2KV and ionization or appearance potentials of the parent and fragment ions from hydrocarbon molecules. Dotted line indicates the relation between the gain of the electron multiplier and ionization potentials for the singly-charged noble gas ions shown in Fig. 6.

4. 実験結果の考察

本実験結果によれば、二次電子増倍管の利得は測定対象のすべての陽イオンについて変換ダイノード電圧の増大に対して指数函数的に増大し、その増大の勾配がほぼ等しい。また、変換ダイノードに印加された電圧が一定の場合における利得のイオン種および電荷数による相異は、2段以下の各ダイノードにおける二次電子の収束が同一と仮定すれば、変換ダイノードにおける二次電子収率(γ)の相異と考えることができる。

イオンによる金属からの二次電子放射機構についての理論的研究の代表的なものに、Sternglass⁹⁾ によるいわゆる“kinetic ejection”と Hagstram¹⁰⁾ によるいわゆる“potential ejection”の2つがある。Hagstramによれば、金属へ近づくイオンの速度が十分おそくかつイオン化電圧が金属の仕事関数の2倍より大きい場合は、いわゆる Augerneutralization によって二次電子が放射されるとしており、理論と atomically clean な金属面における実験結果とはよい一致を示している。Hagstram によれば、イオンの運動エネルギーの増加と共に放射二次電子のエネルギー分布が変化し、potential ejection から次第に kinetic ejection に移行する。

本実験のイオンエネルギー範囲は 3.8~5.4 KV であり、明らかに kinetic ejection の範囲に属する。いっぽう、Fig. 6 から明らかなように、希ガスイオンの利得（したがって変換ダイノードにおける二次電子収率）は希ガスのイオン化電圧に比例しており、希ガス陽イオンでは potential ejection による二次電子放射がより重要な役割を果していることを暗示している。

いっぽう、Bruining¹¹⁾ によれば、1 MeV の運動エネルギーを持つイオンが金属または合金中へ浸透する距離は約 10^{-3} cm であり、Sternglass によれば、浸透イオンあるいは浸透イオンと金属内電子との非弾性衝突によって生成される δ -ray と金属内電子との非弾性衝突によって生成される二次電子が、その自由拡散によって金属外部に放出される層の厚さは、約 10^{-7} ~ 10^{-6} cm と考えられている。Bruining によるイオン浸透距離がイオンエネルギーに比例するとすれば、本実験のイオンエネルギー範囲では約 3×10^{-6} ~ 6×10^{-6} cm のイオン浸透距離を持つことになり、イオンが変換ダイノードを衝撃する入射角が浅いことを考慮すれば、ほぼ Sternglass の二次電子放射可能領域内でイオンの浸透が終ると考えられる。また、このイオン浸透距離はほぼ変換ダイノード表面の BeO の高濃度層の厚さに対応している⁹⁾。以上から希ガス陽イオンによる利得（したがって変換ダイノードにおける二次電

子放射の収率）が希ガスのイオン化電圧に比例することは、イオンの浸透により合金内で生成される二次電子は必ずしもイオンとの非弾性衝突からだけでなく、合金内部に浸透したイオンの Augerneutralization 等のイオンの potential energy による二次電子の励起によっても生成されていると考えられる。

また、2 価の希ガス陽イオンについては、Fig. 6 に示されたように、二次電子増倍管の利得はそのイオン化電圧に比例しているが、1 価と 2 価で二次電子放射機構に相違があるかも知れない。また、同種の希ガス陽イオンの同位体間の二次電子利得がその質量の $\frac{1}{2}$ 乗に逆比例することは、イオン速度に比例してイオン浸透距離が増加し、合金内の有効な二次電子励起の確率が増加する結果と考えられる。

Fig. 7 に示したように、炭化水素分子からの解離陽イオンによる利得（すなわち変換ダイノードにおける二次電子収率）がそのイオン化電圧にではなく出現電圧にほぼ比例する関係が見出され、また同種の解離イオンでもそのイオンの親の分子種の相異によって利得（したがって変換ダイノードにおける二次電子収率）は実験誤差の範囲を越えて異なっている。以上から炭化水素分子からの解離イオンの場合は、合金内に浸透したイオンが合金内部の電子を励起する機構は単に Augerneutralization などの物理的な機構だけでなく、何等かの化学的な機構も含まれているのではないかと想像される。

以上に論じたように二次電子放射機構に関しては問題が残されているが、実用的な観点からすれば、本研究に使用した二次電子増倍管は、 8×10^{-8} ~ 3×10^{-8} mm Hg で5ヶ月使用し、その間数回1気圧の空気にさらしたが、利得の減少はみとめられず、むしろ炭化水素の親および解離イオンの検出を長期間おこなった場合は数%の利得の増加が認められた。また、高圧をかけた場合に二次電子増倍管内でスパークを起すことがしばしばあったが、この原因は石英のスペーサーの絶縁が低下して起るのであり、今までにもスパークすると利得が低下するといわれてきたが、本装置においては、これが利得低下の直接の原因にならない。本実験における利得（平均 1×10^6 ）が今までの利得¹²⁾に比べて著しく高くなっている原因として 1) 処理温度の高いこと、2) ダイノードの成型には治具を使用するが、二次電子増倍管を組み上げるためには特別の治具を使用せず、組上げの相対的位置の精度はむしろ石英管絶縁スペーサーの内外径と長さの精度に頼っている。3) 測定時の真空度が高いこと、等が考えられる。雑音は一定でなく、二次電子増倍管入力に換算して 1×10^{-19} ~ 2×10^{-18} A 程度で多少大きく、計数法使用のためには雑音の低下が今後の問題として残されている。

5. 結 語

Nier 型類似の Cu-Be 12 段二次電子増倍管を使用して、利得その他の二次電子増倍管の諸特性の測定をおこない、希ガス陽イオンおよび炭化水素の解離陽イオンの利得について種々の知見をえた。利得の安定度はかなり長期にわたって持続されるので、測定に支障はないが、バックグラウンドの雑音は S/N 比が 0.6 程度で良くない。今後この点が問題としても残されている。

おわりに本研究に対して終始御激励を頂いた大阪府立大学工学部外山修教授に深く感謝します。

文 献

- 1) J. S. Allen, *Phys. Rev.*, **55**, 966 (1939).
- 2) M. J. Higgsberger, H. L. Demorest and A. O. Nier, *J. Appl. Phys.*, **25**, 883 (1954).
- 3) F. A. White and T. L. Collins, *Appl. Spectroscopy*, **8**, 17 (1954).
- 4) B. Steiner, C. F. Giese and M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **34**, 189 (1961).
- 5) 杉浦・井上・外山・早川・岡本・野田, 質量分析, **11**, 141 (1964).
- 6) T. Sugiura and T. Hayakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 58 (1961).
- 7) F. H. Field and J. L. Franklin, "Electron Impact Phenomena and Other Properties of Gaseous Ions" Academic Press Inc., New York (1957).
- 8) G. C. Eltenton, *J. Chem. Phys.*, **15**, 455 (1947).
- 9) E. J. Sternglass, *Phys. Rev.*, **108**, 1 (1951).
- 10) H. D. Hagstrum, *ibid.*, **96**, 336 (1954).
- 11) H. Bruining, "Physics and Applications of Secondary Electron Emission" McGraw-Hill Co., New York (1954).
- 12) T. Sugiura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1257 (1962).