電界偏向型質量分析計 II

Electrical Deflection Type Mass Spectrometer II

兼 松 太*, 美 馬 宏 司*, 中 井 義 幸*

FUTOSHI KANEMATSU, HIROSHI MIMA, YOSHIYUKI NAKAI.

(1968年10月24日受理)

Performance test of the electrical deflection type mass spectrometer, being proposed in our previous paper, was carried out. Four stage type test tube showed the resolving power of about 6. On the other hand, if we assume an idealized deflection field and a well-focussed monochromatic ion beam, the resolving power of the tube is estimated to about 60. The discrepancy between theory and experiment is mainly caused by the following factors.

1. Fringing effect of the condenser field

- (a) weakening of the deflection field in boundary regions between adjacent condensers.
- (b) existence of the electric field component in the direction of tube axis which varies ion's axial velocity which must be constant.

2. Directional distribution of the ion beam.

3. Transit time of the rf deflection voltage, at the instant of phase inversion.

The effect of the other factors, such as the energy distribution of beam ions which due to the ion source character, the constructional exactness of the electrode system, etc, was found to be sufficiently small in the present stage of experiment.

1. はじめに

高周波の偏向電界を用いる質量分析計の考案ならびにその理論計算については先に報告した¹⁾。動作原理の概略は Fig. 1 (a)に示すごとく平行平板蓄電器を一系列に並べ、これらを1つおきに結線して出来上った2群A, Bのそれぞれに, (b)図に示すような互いに逆位相の矩形波電圧を印加し, 初段の蓄電器の電界が零に変わる瞬間にこれに入射したイオンの中, 1区間(1つの蓄電器あたりの長さ)をちょうど矩形波の半周期で通過する速度のイオンは途中まったく偏向を受けることなく直進しコレクター電極に入射検出されるというものである。理想化された電界を仮定した場合の

分解能 ρ_0 は

$$\rho_0 = \frac{N(N^2 - 1)l^2 U_D}{48bd U_A}$$

で与えられる。但し U_A はビーム加速直流電圧, 他の記号は図中に示されるごとくで前論文¹⁾に用いたものである。蓄電器数 N が或る程度大きくなれば ρ_0 は近似的に N^3 に比例して増大し高い分解能を得るのに有利なことが示される。また動作原理からすればハーモニクピークやゴーストピークの現われることもなく, また台形状のピーク電流を得ることも可能である。

しかしながら実際の製作に当って最も問題となるのは Fig. 1 のような理想化偏向電界に近い電界をいかにして作り得るかという点であろう。試作試験の結果

* 大阪市立大学工学部 (大阪市住吉区杉本町)

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

は芳しいものでなく理想値に比較して甚だ低い分解能
しか得られなかったがその原因について種々検討した
ので以下に報告する。

Fig. 1 Principle of the electrical deflection type mass spectrometer.

2. 実験

2.1 試作管

理想電界に近い偏向電界を得るための工夫²⁾としては零電界の区間への隣接区間からの電界の漏洩侵入を防ぐためのシールド板の挿入 (Fig. 2 (a))と、

このシールド板の挿入に伴う両区間の境界附近での偏向電界強度 E_y の低下を補うために蓄電器電極の両端を折曲げた構造 (Fig. 2 (b)) との2種類を具体的に検討した。便宜上前者を平型電極、後者をL型電極と呼ぶことにする。いずれの構造を用いるにせよ、隣接区間の境界領域では縁端効果 (電界の漏えい) を免

Fig. 2 Electrode structures, (a) non-bended plate condenser, and (b) L-type bended plate condenser.

れ得ないため、Fig. 1 の理想的な電界とは異なるものとなり、撰択されてイオンコレクターに直進すべきイオンにも偏向を加え、また本来一定値を保つはずのイオンの軸方向の速度をも増減することになる。また境界附近での偏向電界 E_y の強度低下のため分解能の低下をもたらすと考えられる。これらの諸効果をそれぞれ独立に改良することは勿論不可能であるが、それらのうち直進すべきイオンの受ける偏向は或る程度のもなら直流補正電界を加えることによりこれを打消すことができよう。イオンビームの軸方向速度の変

化や E_y の低下をもたらす縁端効果は電極工作精度、矩形波の波形、イオン源でのエネルギー分布等と共に分解能を制限する要因であり、本方式に不可避の致命的な欠陥となる恐れがあるものである。この点を主にして分析管の性能を調べるべく4段型のものを試作した。この管ではL型の電極構造を採り、各部の寸法は $l=50$ mm, $d=10$ mm, $b=1$ mm とし、また $U_D/U_A=0.2$ の条件で測定を行った。詳しい構造は Fig. 3 に示してあるが、電界の対称性を考え Fig. 2 (b) の下半分を省く工夫を加えたものである。ビームイオンの方向

Fig. 3 Structural design of the four stage analysing tube.

分布の影響を出来るだけ避け、電界の軸方向成分の少ない上下蓄電器電極板間の中央部を通ったイオン、上記試作管では映像用シールド板をぬらしながら進むイオン、だけがコレクターに入射するようにしたものである。本方式では偏向を受ける方向に初速度をもったイオンの存在は分解能には全く影響しないが、逆向きの初速度をもつイオンは分解能に有害であるので、これを映像用シールド板で除去するようになっている。イオン源の次に偏向電極と同長のコリメーターを配してあり、管球の全長は約30 cm である。理想化した条件での分解能は約60と計算される。

2.2 実験結果

試作管で得られた質量スペクトル例を Fig. 4 に示す。 $M=18$ と28の質量ピークから求めた分解能 $\rho_{0.1}$ は約6であった。³⁾⁴⁾ 感度は約 3×10^{-9} A/Torr 程度で他種の質量分析計に較べ相当低い。これは原理的¹⁾に電流効率を高く取れないことにもよるが本実験の場合イオン源の性能やその取付具合等にもかなり影響されており2桁程度は改良出来るものと思う。ここで用いたイオン源はNier型の変形で、これによるイオンのエネルギー分布は半値巾0.5 eV, イオン密度の半値巾を与える発散角は約1.5度のものである。イオンビームのエネルギー分布にもとずく分解能の低下は少なく、これを考慮して得られる分解能は約53と見積られ

Fig. 4 Spectra of air, Ar and CO_2 . Total pressure is 5×10^{-4} Torr.

る。方向分布にもとずく分解能の低下は比較的大きくこれは他の分解能低下の原因と共に後章で検討する。

3. 偏向電界の測定とイオン軌道について

3.1 偏向電界の測定

分解能の実験値が理論値と大きく相違する原因を究明するためには実際の電界について知る必要がある。

Fig. 2 (a) (b) の電極構造につき、隣接区間との境界領域すなわちシールド板スリット近傍のコンダクティングペーパーによる電位分布の測定から求めた。なお本来の零電位域内の電位分布はこの方法での測定が困難であったので適当な境界条件を与えてランダムウォーク法により求めた。これらの結果をFig. 5 (a), (b), (c) に示す。

Fig. 5 Equipotential contours between condenser plates, fields are shown in their upper half in each case.
(a) non-bended plates, (b) L-type bended plates, and (c) zero field region.

これをもとに電極軸平面上附近の $y = 0.25, 0.75, 1.25$ mm の3つの位置での電界分布を求め理想的な場合を基準にして表わしたものを Fig. 6 (a), (b), (c), に示す。

3.2 イオン軌道について

各段間のスリット近傍における、かかる電界の本来直進すべきビームイオンの軌道に対する影響を、近似計

算によって求めた結果⁵⁾を平型電極構造の場合につき Fig. 7 に示す。これによれば、ある範囲のイオンに限定すれば、むしろ集束効果をも得られることも観察される。L型電極の場合も、Fig. 6 に見られるごとく偏向電界の様子は平型のそれと類似したものであるので、電界強度の相違のみを考慮すればよく平型の場合より少ない段数でほぼ同様の偏向軌跡が得られる

Fig. 6 Electric field intensity distribution along the ion beam axis (a) at $y = 1.25$ mm, (b) at $y = 0.75$ mm and (c) at $y = 0.25$ mm.

Fig. 7 Ion trajectory affected by the fringing fields near the shielding slit. Under the ideal electric field distribution, the paths should be straight and be parallel in each other.

と考えられる。質量が m_0 からずれた任意の入射位相のイオンについては、それぞれの軌道の厳密な解析は計算機を用いないとほとんど不可能であるがここで必要なのはむしろ縁端効果の分解能への影響である。そこで近軸部分に限定されたイオンビームについてのみ考えることとし、Fig. 6 (c) の如き電界の作用を受けるものとして分解能を見積り、理想化電界の場合の分解能との関係につき次のごとく見積りを行った。

3.3 電界のなまりを考慮した分解能

E_x によるイオンの速度変化は E_y による偏向にも影響する筈であるがそれを考慮に入れた計算は極めてめんどものである。ここではそれぞれの電界成分の効果を独立に見積ってみる。

例えば撰択されるべきイオン m_0 より軽いイオンが経験する y 方向の電界について考えてみると理想化電界の下では Fig. 8 (a) のごとき電界を経験するはず

Fig. 8 Electric field that deflects ion of mass $m_0 - \Delta m$, (a) ideal deflection field, (b) experimental field (c) triangular shaped deflection field used in the calculation of resolving power.

であるが、実際に経験するのは (b) 図に示した電界である。この電界のうち点線で描いた成分は質量 m_0 のイオンも共に経験する成分である。質量分離に必要なのは質量 m_0 のイオンと、これと質量が Δm だけ異なるイオンの各々が受ける全偏向の差であるから (b) 図に示した電界の点線で示した成分を除いた残りの電界により分解能が与えられることになる。この波形を (c) 図に示す三角波で近似して得られる分解能 ρ と

(a) 図の場合に得られる分解能 ρ_0 の関係を Fig. 9 に示す。但し平型、L型それぞれの場合で分解能 ρ が12, 17より低い部分ではここで用いた近似では非常に不正確なものになってしまうので各場合につきそれぞれ見積りを行わないといけない。同図では、電極構造が平型、L型いずれの場合に於ても得られる分解能 ρ は理想電界の下での値 ρ_0 の3乗根に比例することが分かる。

Fig. 9 Resolving power ρ_0 by idealized deflection field distribution and ρ by triangular shaped deflection field in Fig. 8(c).

----- for ideal case,
 ————— for L-type bended electrode
 ----- for non-bended electrode.
 arabic numerals mean stage number of N.

次に偏向電界の x 成分が単色エネルギーのイオンビームに与える影響を調べると分解能が約50以上の場合には偏向電極の第 n 段目においてこの原因によるイオンビームのエネルギーの拡がり $\Delta U_A'$ はビームの厚みが 1 mm のとき平型で $|\Delta U_A'| \leq \frac{2}{100} U_D \Delta \ln$, L型でこの3倍程度になる。また上記の値より小さくイオンビームの厚みがシールド板スリット巾より十分薄いならばエネルギーの拡がり $\Delta U_A'$ はただか $U_D \frac{b}{d}$ でこの値は Δl と共に減少する。これらのエネルギーの拡がりの分解能への影響はイオン源に由来するエネルギーの拡がりの場合と似かよった関係で次のごとく与えられる。

$$\rho \geq \frac{\rho_0}{1 + \frac{\Delta U_A'}{U_A} \rho_0}$$

本試作管につき以上の点を考慮して分解能を見積ってみれば、Fig. 8(c) の偏向電界で $\rho \approx 27$ を得る。またこれから E_x の影響による減少分をさらに引けば $\rho \approx 15$ という結果が得られる。

4. 考 察

分解能の理論値と実験値との相違は偏向電界の縁端効果だけからでは十分には説明出来ないが次のような諸点をも考慮すれば略解決するようである。

4.1 入射イオンビームの方向分布による分解能の低下

入射スリットの上部より斜め下向きに入射してくるイオンのうち入射角度が大きいものは映像電極に衝突してしまうが或る範囲の入射角度をもつイオンは分析電極系で上向きの偏向を受けやがて光軸に平行になり理論計算で用いた入射条件に一致する。したがってこの位置から後が実効的な分析領域となりこの領域の段数 N' を以て分解能を見積るべきである。Fig. 3 の試作管の場合簡単に見積りにより $N' = 2 \sim 3$ の範囲と推定される。この場合偏向電界のなまりを考慮した分解能の概略値を求めると 4 ~ 12 となる。

この方向分布の悪影響を避けるためにはイオンビームの厚みを十分小さくした上これを映像板すれすれに入射させる方法が考えられる。偏向方向に初速度をもったイオンは分解能には影響しないが電流効率を低下

させるにことになろう。またビームの拡がりについては、その角度が入射スリットからコレクタースリットを見込んだ角度より大きい場合にはピークの形が三角形となり台形状のピークは得られないという影響が考えられる。分解能についてのみ考慮を払うこととす

ば、静電偏向電極に斜めにイオンビームを入射させる Fig. 10 の如き電極を付加すれば、エネルギーの拡がり ΔU_A に起因する $\Delta \varphi \approx \frac{\Delta U_A}{2U_A} \tan \theta$ 程度の方向分布は残るがこの ΔU_A を小さくすることにより、方向分布の半分をほとんど完全に取除くことも可能であ

Fig. 10 Improved structure scheme of electrical deflection type mass.

る。なお上記実験結果はビームの拡がりにより三角状ピークの場合に相当している。また映像用シールド板は汚染による帯電等の恐れがあるので Fig. 10 の如く各蓄電器電極の中央部辺より軸平面に向けベロを付加する構造の方がよいと思われる。

4.2 イオンの入射位相の影響

入射位相の撰択は本来自然に行われる方式であるが、撰択されるイオンより軽いイオンでちょうど矩形波が切替わる瞬間に第1段と第2段の境界に到達するような位相で入射したイオンは、両区間の電極内では全く偏向を受けないことになる。したがってN段の分析計の有効段数は(N-1)段と見做さねばならない。この原因に基づく分解能の低下を防ぐには Fig. 10 のように第1段目の電極の前に第2段目と同じ位相の矩形波を加えた補助電極を付加すればよい。この電極の長さは1区間の数分の1で十分であろう。

4.3 矩形波の立上り、立下り時間の影響

波形のなまりはシールド板スリット付近の電界箇のなまりと同様に分解能の低下をもたらす。矩形波の周波数はこの実験の場合 1 MHz 以下であり技術的に問題は無いが、分析計の偏向電極が1段当り約40 pF の容量性負荷となる。立上り或いは立下り時間 t_r が問

題とならぬ分解能の範囲は $\rho \ll \frac{T}{2t_r}$ で与えられるが例えば t_r が10 nsec 程度の矩形波をこの容量性負荷の場合に得るのはかなり困難を伴う。ただ質量の大きい所では周期Tも大きくなるので t_r の影響は多少軽減されることになる。この実験の場合動作状態での t_r は約100nsec で、平均的に見て $T/2t_r \approx 10$ であるから分解能にかなりの影響があるものと考えられる。

4.4 工作精度

各区間の長さを正確に等しく作ることが重要で、その誤差は l/ρ より十分小さくする必要がある。試作管の場合この要求は十分満たされているが、一般的に考えて比較的容易に製作出来るのは分解能が100程度までのものと思われる。

4.5 電極構造の改良法

以上試作結果を中心に分解能に影響する諸因子について検討した。理論で仮定したような理想化電界は本来得られないものであるだけに電極構造の工夫は本方式にとっての要諦であるが、最後に他に考えられる電極構造の例を示す。その一つは Fig. 11(a) のように光軸に斜めにメッシュまたはグリッド電極を配し軸と直角な方向の電界成分を分析に利用する方法である。この方法によると隣接電極間にシールド板を挿入した

Fig. 11 Two improved electrode structure proposed.

試作管の方式に較べ電界閾の弱りははるかに少なく電極間容量も小さく出来る。しかしながら軸方向の電界成分 E_x がはるかに大きいイオンのエネルギーの増減が試作管の方式より激しいため高い分解能は期待出来ないものである。

もう一つの方法は Fig. 11 (b) のごとく本実験に用いたシールド板を抵抗線または抵抗膜で置きかえこれに電流を流した状態で使用することである。しかしながら構造が複雑となりかつ相当高出力の矩形波発生器が必要であろう。

5. 結 論

4 段型試作管を中心に実際の性能に影響する諸因子について検討した。

理想化条件の下では分解能60と見積られるのに対し実験値は約6であった。この分解能の差について検討すると偏向電界のなまりにより分解能は約27に、さらに偏向電界の x 成分に起因したエネルギー分布の悪化により約15になることがわかった。イオンビームの方向分布の影響は映像電極等を用いて改善をはかったが完全に除くことは出来ず、このために有効段数が減少して分解能が低下し、また矩形波電圧波形のなまり等の影響も受け、これらを総合して分解能が実験値にま

で低下したものと考えられる。また偏向方向電界成分のなまりの影響のみを考慮した近似計算の結果では、一般に分解能が理想化電界の場合の値の3乗根に比例することがわかった。

謝 辞

本研究の遂行に当り試作管の作製に御協力いただいた三菱電機中研の藤永、花坂両氏、および実験を手伝って下さった本学学生山本、広瀬両君に本紙面を借りて御礼申し上げる次第である。

文 献

- 1) 兼松, 本誌, 27号, 131 (1965).
- 2) 兼松・美馬・中井他, 質量分析学会第14回年会予稿, 13 (1966).
- 3) 兼松・美馬・中井他, 第13回応用物理連合大会予稿, 80 (1966).
- 4) 兼松・美馬・中井他, 第6回真空に関する連合講演会予稿, 52, (1965),
H. Mima, Y. Nakai and F. Kanematsu, *Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ.*, 8, 225 (1966).
- 5) 兼松・美馬・中井, 第7回真空に関する連合講演会予稿, 75 (1966).