Bennett 型高周波質量分析計の作動特性

Operation Characteristics
of the Bennett-Type Radio-Frequency Mass Spectrometer

渡 辺 稔*・楠 勲*・恩 地 勝*・小 寺 熊三郎*

MINORU WATANABE, ISAO KUSUNOKI, MASARU ONCHI AND KUMASABURO KODERA

(昭和45年9月14日受理)

Operation characteristics of the 7-5-3-1 cycle 5-stage Bennett-type radio-frequency mass spectrometer (Bennett-type MS) with the secondary electron multiplier, designed for the square wave operation, was investigated in the pressure range from 10^{-5} to 10^{-9} Torr, simultaneously using the omegatron mass spectrometer as a reference.

As the Bennett-type MS has many electrodes, the determination of relative electrode potentials for nice operation has been said difficult. In this investigation, however, getting the reference data with the omegatron mass spectrometer made it easy to determine the relative electrode potentials for obtaining good operation characteristics.

The important factors of the Bennett-type MS operation are the voltage and the wave form of the applied radio-frequency, the drift voltages and the stability of the barrier voltage. As a result of the ion accelerating-voltage scanning method at a fixed radio-frequency, the ion background current was increased gradually in the high mass range. The reproducibility of the mass spectra obtained with the Bennett-type MS was satisfactory under the same conditions throughout the experiment. Even in the ultra-high vacuum conditions ($\sim 10^{-9}$ Torr), Bennett-type MS can be used in the low mass range (1~10) without any significant ghost peaks though the operation in this mass range was difficult in the past, and can also be used up to the high mass range (~ 200). The minimum detectable partial pressure was about 10^{-13} Torr and obtaining the resolution of 50 was relatively easy. The mass spectrum was also observed on the synchroscope screen in the range from 10^{-5} to 10^{-9} Torr.

A so-called broad surface peak appeared around $M=15$ was gradually predominant in the ultra-high vacuum region, and this peak could probably be due to the O ions produced from adsorbed CO on the tungsten grid surface under electron bombardment because of the inadequate structure of the ion source.

1. はじめに

非磁界高周波型質量分析計については、すでに1930年代から、多くの研究者によって、理論的な研究や、試作研究がすすめられてきた。^{1~7)} そのうちの多段グリッド型で、最近になって発展したのは、1950年にBennettによって試作された、各高周波段間に減速部をもつ型のものと、⁸⁾ 1952年に発表された、Redheadによる、リニアック型とである。⁹⁾ リニアック型は、トパトロンのと呼ばれるもの¹⁰⁾ と同じ様に、各高周波段間に減速部をもたない構造であるが、イオン加速電圧に比して、高い高周波電圧をかけてあり、分解能は約50で、トパトロンの約20に比べると、かなり良くなっている。しかし、作動真空度の上限は 10^{-7} Torr まで、走査質量範囲は10~50程度であり、²³⁾ それ以上の

発展に関する報告は、まだないようである。

一方、Bennett は1段型、2段型および9-7サイクル3段型を用い、周波数走査方式で、 I^- Hg^+ を検出したが、分解能は10以下のため、同位体の分離は不可能であった。1952年に、Townsend は、7-5サイクル3段型の Bennett 型質量分析計をロケットで打ち上げ、高層大気の分析をおこなうことに成功した。¹¹⁾ このときの走査質量範囲は10~50、作動時の真空度は 2×10^{-4} Torr で、分解能は25であった。用いた高周波は、3.9MHz、高周波電圧は8Vのサイン波である。Bennett 型については、その後、1955年の Wherry, Karasek,¹²⁾ 1965年の Ryan, Green¹⁴⁾ 等の研究報告が発表された。Karasek らの報告では、5-9-4-7サイクル5段管を使用し、3.9MHzで9Vのサイン波を印加して、全圧 3×10^{-8} Torr において n-butane

* 京都大学理学部化学教室 (京都市左京区)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

を分析し、分解能約40を得ている。また、Green らは、9—7サイクル3段型に、4 MHz, 6 MHz, 15V (p—p) の高周波 (サイン波) を用いて、 1×10^{-5} Torr で CH_4 を分析し、分解能約40を得た。3段型にもかかわらず、5段型に近い分解能が得られたのは、高周波電圧が高かったことによるものかもしれない。

一方、我が国では、主として兼松らが、Bennett 型質量分析計の研究を続けてきた。¹⁵⁻²²⁾ 最初に試作されたサイン波を用いるものでは、7—5—3—5サイクル5段型でも、分解能は約15に留まった。¹⁶⁾ しかし、高周波に矩形波を用いる新しい方式により、5—3—1サイクル4段型で、分解能約40、7—5—3—1サイクル5段型では、分解能約60を得ることが可能であることを示した。このさい、高周波が4 MHz では、走査質量範囲は10~60、2.4 MHz では10~160であり、作動時の真空度は $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr であった。¹⁷⁾ さらに、7—5—3—1サイクル5段型に、二次電子増倍器をつけることにより、 CH_4 (2.6×10^{-8} Torr) の分析において、最も高いピーク (CH_4^+) で 5×10^{-13} A の出力電子流を得た。²¹⁾ また、質量数15付近に、異常なピークが発見された。¹⁷⁾ これは後で、イオン源の電極面から放出されるイオンによるものと推定された。²¹⁾ さらに、シンクロスコープによる直視方式で、質量数10~60間の残留ガス、および導入したヘリウムの検出がおこなわれた。用いた管球は3—2サイクル3段型、周波数は3.6 MHz、(He の検出には11 MHz) 作動時の真空度は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr で、分解能は約20であった。²⁰⁾ また11 MHz を用い、 3×10^{-6} Torr で、Kr, Xe, のマススペクトルも得られた。この時の分解能は約50である。²²⁾ その後我々は、兼松らの開発した、矩形波用7—5—3—1サイクル5段型に二次電子増倍器をつけたものを用い、10 MHz の高周波 (矩形波) で、 4×10^{-9} Torr の残留ガス (質量数10~60) の検出をおこない、分解能約40を得た。また、 3×10^{-8} Torr においてシンクロスコープで直視スペクトルを得た。²⁴⁾ その後堀口らは、同じく7—5—3—1サイクル5段型を用いて、高周波電圧5~8 V の矩形波を使用し、全圧 2.5×10^{-7} Torr、質量数1~4の間で、 H^+ , H_2^+ のマススペクトルを得た。さらに、 10^{-10} Torr の超高真空中で、シンクロスコープによって、残留ガスの直視スペクトルを得ることに成功した。彼らは、イオン化室のグリッドが、電子衝撃されない型のイオン源を用いたので、質量数15~16付近に出現する異常ピークを除去することができ、分解能も約50

と、良い結果を得ている。²⁵⁾

一般に、非磁界高周波多段グリッド型質量分析計は、小型で取扱いやすく、高速走査が可能であるから、二次電子増倍器をつけて高感度にし、シンクロスコープでマススペクトルを直視することができる。その上 LEED, 電子分光などの磁場を消去する必要のある装置に組み合わせて使用するのに適している。これらの分析計は、マスフィルターに比して、回路は簡単であるが電極が多いので、作動条件の決定がむずかしいといわれてきたが、前述の研究に示されたように、その性能は著しく改善された。5—11—23—19サイクル5段型の Bennett 型質量分析計で、分解能80を得たという報告もある。²²⁾

しかし、 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ Torr の超高真空領域における作動特性、および質量数1, 2のような低質量領域での結果の発表は、まだ極めて少ない現状である。

それで我々は、さきに述べた Bennett 型の特徴を生かして、これを分子線の検出や、極微量の反応生成物の分析、および超高層大気中の中性原子、分子の分析に使うことを目的として、管球および電源部を試作した。そして、同時に作動させたオメガトロンによる分析結果と対照しながら、最も妥当と思われるマススペクトルを得るための作動条件を検討した。

2. 実験装置および方法

使用した装置全体のブロックダイアグラムを Fig. 1 に示す。排気系は、金属製のイオンポンプシステムである。Bennett 型質量分析計とオメガトロンは、最初にロータリーポンプとソープションポンプとを用いて、大気圧から 10^{-5} Torr まで排気し、次にバルブ (V_1) を閉じて、スパッタイオンポンプ (40 l/sec) で排気した。ベイクングなしでも、数日後には 10^{-8} Torr、2カ月後には 2×10^{-9} Torr が得られた。ベイクすれば、残留ガスのマススペクトルがあまりに単純化されるため、作動特性の測定は、主にベイクしないままで得られた超高真空領域でおこなった。

2.1 Bennett 型質量分析計管球の構造と作動原理

分析管は、兼松らによって設計、開発された、矩形波用の7—5—3—1サイクル5段型に、Cu—Be スタレ型10段の二次電子増倍器をつけたものである。ガラス製管球の外径は40 mm、全長は275 mm、そのうち分析部は170 mm、二次電子増倍部は105 mmである。管球は富士通 K. K. に試作を依頼した。その外観は Fig. 2 に示してある。

Bennett 型高周波質量分析計の作動特性

Fig. 1. The block diagram of the apparatus.

Fig. 2. The Bennett-type MS tube of the 7-5-3-1 cycle 5-stage with the secondary electron multiplier.

電極の構造およびそれらの電位の関係を Fig. 3 に示した。グリッドはタングステンメッシュ、分析部のグリッド間隔は2mmである。イオン化室は、長さ10mmで、熱電子源にタングステンフィラメントを用いた電子衝撃型であり、感度をあげる目的で、電子流と生成イオン流の走行方向とを一致させてある。イオン引き出し電極(3) (電位 U_1) によって引き出された生成イオンは、さらに加速電極(4) (電位 $U_A = U'_A + U''_A$) で加速

され、分析部にはいり、各段の高周波電極部で

$$U_A = 2.088 s^2 f^2 m/e$$

の関係を満足するような、特定の m/e のイオンが、最大のエネルギーを得て、加速される。²¹⁾ ここで m はイオンの質量数、 e は電荷、 s は高周波部のグリッド間隔(cm)、 f は周波数(MHz)、 U_A はイオン加速電圧である。加速されたイオンはその後、バリア電極(5) (電

Fig. 3. The structure of the 5-stage Bennett-type MS and its electrode potential diagram. 1 (U_R)-repeller electrode, 2 (I.C.)-ionization chamber, 3 (U_I)-ion extracting electrode, 4 (U_A)-ion accelerating electrode, 5 (U_B)-barrier electrode (1), 6 (U_{D1})-drift electrode (1), 7 (U_{D2})-drift electrode (2), 8 (U_{S1})-suppressor electrode (1), 9 (U_{S2})-suppressor electrode (2).

位 U_B) によって、最もエネルギーを多く得たイオンのみを通過させることにより、さらに選択する。各高周波部間(6)(7)には、イオンの速度変化を補償し、位相を合わせるために、減速電圧 U_{D1} 、 U_{D2} をかける方がよい。サプレッサー電極(8)(9) (電位は各々 U_{S1} 、 U_{S2}) は、分析部を電氣的に遮蔽するためのものであり、また高周波部のグリッドから放出される二次電子を抑制する機能をもつ。選択されたイオンは、二次電子増倍器にはいり、電子流に変換されて増幅される。なお、くわしい理論的取扱いはすでに、実験も含めて報告されているので、ここでは省略する。^{12,13,15,21) etc.}

2.2 Bennett 型質量分析計用電源部

電源部は、ボン電気 K. K. に特注して試作した。その仕様および回路のブロックダイアグラムを、Table 1 および Fig. 4 に示す。回路の構造上、フィラメント電位 (U_F) が $-130V$ (従って電子加速電圧、 $130V$) では、イオン源の電子流は、 $1mA$ と $5mA$ で一定値に制御することができ、電子加速電圧が $50V$ の場合には、 $0.5 \sim 0.7mA$ および $2.5 \sim 3.0mA$ 間で制御可能である。

イオン加速電圧を一定値としておこなう周波数走査方式は、走査中の高周波電圧を一定値に保つことが、

やや困難であるため、周波数を一定にして、イオン加速電圧を変える、電圧走査方式を採用した。走査開始電圧および走査電圧範囲は自由に選択できるようにしており、手動および自動走査が可能である。また、自動走査反復時間は、 $300sec$ 、 $120sec$ 、 $0.3sec$ 、 $0.1sec$ の4種に設定した。高周波の周波数は、走査する質量範囲が広いので、 $20MHz$ 、 $10MHz$ 、 $5MHz$ の3種に分割し、各々水晶発振器を用いたので安定度は高い。各々の周波数における走査電圧と、質量数との関係を Fig. 5 に示す。高質量領域 (質量数 $60 \sim 300$) に対しては $5MHz$ 、中間の領域 ($10 \sim 60$) には $10MHz$ 、低質量領域 ($1 \sim 10$) には $20MHz$ を用いた。高周波出力部には矩形波の波形の歪みを防ぐための終端抵抗 ($R_1 = 200\Omega$) をつけ、高周波出力は、直流阻止コンデンサー ($0.1\mu F$) を介して、分析部に供給される。 R_2 ($30k\Omega$) は、高周波電極を直流的に走査電圧と等しくするための抵抗である。

減速電圧 U_{D1} 、 U_{D2} は、走査電圧 (U_A) に対し、各々最大 $10.7V$ まで変化させることができる。

また、シンクロスコープで直視スペクトルを得るためのトリガーは、電圧走査回路からとりだしてある。

Bennett 型高周波質量分析計の作動特性

Table 1. The Bennett-type MS Power Supply.

Power Supply		
Barrier potential (U_B)	36~93V	Stability 0.01%
Ion extracting potential (U_I)	-50~-100V	
Repeller potential (U_R)	0~-100V	
Suppressor potential (1) (U_{S_1})	-600V $\pm$ 10%	
Suppressor potential (2) (U_{S_2})	-1000V $\pm$ 10%	
Ionization chamber (I. C.)		0 V
Drift voltage (1) (U_{D_1})	0~10V	Stability
Drift voltage (2) (U_{D_2})	10~20V	0.05%
Scanning voltage ($U_A = U'_A + U''_A$)	0~-1000V	Stability 0.25%
Automatic-scanning range (U'_A)	0~-600V	
Manual-setting range (U''_A)	0~-625V	
Repeat time of automatic scanning (sec.)		0.1, 0.3, 120, 300
Electron emission control (U_F , -130V)		1mA $\pm$ 10% 5 mA $\pm$ 10%
" (U_F , -50V)		0.6mA $\pm$ 10% 2.7 mA $\pm$ 10%
Filament potential (U_F)		-130V (-80V, -50V)
Ion source bombardment-heating power supply		1200V, 50mA
Radio-frequency voltage power supply (Crystal oscillator)		
Frequency	5 MHz, 10MHz, 20MHz.	
Amplitude	10V (p-p) (5 MHz, 10MHz)	
	8V (p-p) (20MHz)

Fig. 4. The block diagram of the Bennett-type MS power supply system.

Fig. 5. The scanning voltage U_A vs M/e at various radiofrequencies.

2.3 直流増幅器および記録装置

二次電子増倍器の出力は、低速走査 (120sec, 300 sec) の場合には、振動容量型電位計 (入力抵抗 $10^{10} \Omega$) で増幅し、ペンレコーダーで記録した。高速走査 (0.3sec, 0.1sec) の場合には、Keithley 417 High Speed Picoammeter (入力抵抗 $10^{10} \Omega$) を用い、シンクロスコープで直視スペクトルを得て、ポーラロイドカメラで記録した。

2.4 オメガトロン (比較参照用)

Bennett 型質量分析計は、電極が多く、それらの相対的な電位の関係が複雑であるため、質量数による感度の大幅な違いや、ゴーストピークの出現などの問題があり、正常なマススペクトルを得るための、最初の作動条件の設定は、かなりむずかしい。従って、よく検討された他の超高真空用質量分析計と同時に作動さ

せて、その結果を標準として、Bennett 型質量分析計の作動特性の検討をおこなうことが望ましい。この意味で、ここではオメガトロン質量分析計を標準として使用した。

用いたオメガトロン管球は、三菱電機製の 1A 型である。これに 4500 ガウスの永久磁石を用い、標準信号発生器による周波数走査方式 (30kHz ~ 5 MHz, 高周波電圧 0.5 ~ 4 Vrms, サイン波) により、マススペクトルを得た。イオン電流は、振動容量型電位計と、ペンレコーダーにより記録した。走査質量範囲は 1 ~ 400, 作動圧力範囲は 5×10^{-5} Torr ~ 1×10^{-10} Torr 分圧検出感度は $\sim 10^{-10}$ Torr である。最も良い作動条件では、質量数 80 付近まで、単位質量の分離が可能である。

3. 実験結果および考察

3.1 オメガトロンによる残留ガス分析

1×10^{-7} Torr ~ 4×10^{-9} Torr 間の残留ガスおよび Bennett 管球のイオン源を作動させて、電子流 1mA を得た時の放出ガス (全圧 6×10^{-7} Torr) を、標準としたオメガトロンにより分析した結果を次に示す。Fig. 6, 7, 8 は 1×10^{-7} Torr ~ 4×10^{-9} Torr の残留ガス (オメガトロンのみ作動) の分析結果で、Fig. 7 は低質量領域、Fig. 8 は高質量領域の結果である。ベイクングをしていないので、質量数 18 (H_2O^+) のピークが最大で、次に質量数 28 (CO^+) が大きい。 $C_2H_4^+$ も少しある。質量数 30 は NO^+ , 36, 38 は HCl^+ , 44 は CO_2^+ で、この付近の他のピークは C_3 グループの炭化水素であると思われる。低質量側では H^+ , H_2^+ , He^+ , C_2^+ を検出した。高質量側では 150 付近と 200 付

Fig. 6. The residual gas mass spectrum by the omegatron mass spectrometer. (M 10-60)

Fig. 7. The residual gas mass spectrum by the omegatron mass spectrometer. (M 1-10)

Fig. 8. The residual gas mass spectrum by the omegatron mass spectrometer. (M 60-250)

Fig. 9. The omegatron mass spectrum of evolved gases under the heating of the Bennett-type MS filament.

近にピークが見られたが、これはそれぞれ炭化水素と Hg^+ であると推定される。炭化水素と Hg が検出されたのは、オメガトロン管球をベイクしていないために、以前の実験による汚染が残留していることによる。

NO と HCl が検出されたのは、Bennett 管球の電極の洗浄に、 HNO_3 — HCl が使用されたことによる。

Fig. 9 に、Bennett 管球のイオン源作動による放出ガスのマススペクトルを示す。質量数 28, 30, 44 の増加が著しいので、作動により、イオン源および加熱されたガラス壁から、 CO , NO , CO_2 が放出されるものと思われる。 NO 放出は、電極洗浄に用いた HNO_3 に起因すると推定される。Fig. 10 は、 4×10^{-9} Torr

Fig. 10. The omegatron mass spectrum of residual gases in sputter ion-pumped vacuum.

の残留ガスを分析したもので、質量数 28 (CO^+), 40 (Ar^+) が主要なピークとなり、 $18 (\text{H}_2\text{O}^+)$ は小さい。これは、スパッターイオンポンプで作成した超真空中に特徴的なものである。

3.2 Bennett 型質量分析計の作動特性

1) イオン源

a) 電子リペラー電位

この電位がマススペクトルに与える影響は極めてわずかであるから、フィラメントと同電位でもよい。

b) フィラメント電位 (電子加速電圧に相当)

フィラメント電位を -80V から -50V とし、従って電子加速電圧を低くすると、質量数 15 付近にみられる異常ピーク (例えば、Fig. 15 の s ピーク) は、 $1/2$ 以下に減少するが、他の正常なピークは、 $2/3$ 程度にしか減少しない。また真空中が高くなって、空間中で生成するイオン数が減少するほど顕著となるので、この 15 付近のブロードなピークは、イオン源のグリッド電極の表面に生成起因があると推定される。これは、グリッドに吸着された CO 分子が、電子衝撃を受けて励起され、その結果分解して放出される O^+ に起因するものと思われる。このような異常なマスピークは一般に Surface Peak といわれ、他にも H^+ , C^+ , CO^+ にもとづくものが知られている。このピークの原因となるイオンの質量数を 16 とし、質量数 28 のピークを基準とした、対応する計算電位からの実測値のずれを求めて計算した結果、この、 O^+ と推定されるイオンは約 7eV の初期エネルギーをもっていると結論した。

Coburn らによれば、タングステン表面上の CO は、 21eV 以上の電子衝撃により分解し、 $5 \sim 7\text{eV}$ の運動エネルギーをもつ O^+ となって脱離するといわれる。^{26,27)}

また、堀口らは、Bennett 型質量分析計のイオン源を改良し、電子流の方向を管球の軸に垂直とし、グリッドに電子があたらないオーソドックスな方式を用いて、Surface Peak のみられないマススペクトルを得た。²²⁾ 従ってこの異常ピークは、タングステングリッド表面に吸着された、 CO からの O^+ によるものといっても、さしつかえないであろう。

2) 分析部

a) サプレッサー電位

サプレッサー電位 ($1) (\text{U}_{\text{S}_1})$ を浅くすると、イオンは減速されるので、感度は減少する。二次電子増倍器とバリア電極との間にあるサプレッサー電極 S_2 の電位 U_{S_2} は、二次電子増倍器の初段の電位、 -4kV に比してはるかに高いので、マススペクトルにはほとんど

影響しない。

b) イオン加速電位 (走査電圧)

電圧走査方式により質量分析をおこなうため、走査電圧の時間的直線性が良いことが必要である。走査電位は、ゼロ電位近くでのわずかなズレを除けば、ほぼ直線的に変化する。例えば、100V ~ 400V を 300sec で自動走査すると、約85%の直線性が得られる。また、走査電位が深くなるほど、イオン電流のバックグラウンドも増加する傾向がある。

c) 高周波の電圧および波形の影響

Fig. 11. The wave form of the r.f. voltage without Bennett tube.

Fig. 12. The distorted wave form of the r.f. voltage with the Bennett tube and obtained mass spectrum.

10MHz の矩形波出力は、Bennett 管球に接続しない場合には、終端抵抗 100Ω で Fig. 11 のようなほぼ正常な波形をもつが、管球に接続すれば、管球が数 10pF の容量をもっているために Fig. 12 のようになり歪み、分解能も良くない。それで、終端抵抗を 200Ω にし、発振回路の調整をおこなった結果、やや歪んではいるが矩形波に近い波形が得られた。その時の電圧は 10V(p-p) である。また、別に標準信号発生器からのサイン波を用いても、一応分解能 30 程度のマススペクトルを得ることができる。

5 MHz では、管球に印加した状態でも、分布容量の影響は 10MHz より少ないので、かなり良好な矩形波、10V(p-p) が得られる。

20MHz の場合には、Bennett 管球に印加した状態で矩形波を得ることは困難であり、波形はほとんどサイン波、8 V(p-p) に近い。

わずかな波形の違いにより (特にハーモニクスを含む時) ゴーストピークが出現することがあり、マススペクトルは著しく変化するので、Bennett 型質量分析計の最初の調整は、前述したように単独でおこなうよりも、他の標準となる質量分析計を併用し、比較検討するのが確実である。

また、標準信号発生器のサイン波 8 V (p-p) を用い、加速電圧を一定とした周波数走査方式の予備実験をおこなった結果、分解能は良くないが、(約 20) 相対的なピークの高さは、オメガトロンで得られたものに近いマススペクトルが得られ、質量数の増加に伴うバックグラウンドの増加もないので、この方式は将来の検討に値するものと思われる。

d) 減速電圧

高周波部グリッドの 2 段目以後では、イオンは最初の加速電圧で得たエネルギー以外に、前段の高周波部でエネルギーを得て速度が増加している。従って、位相を一致させて、各高周波部で得るエネルギーゲインを最大にするためには、減速電圧をかけて各高周波部グリッドにはいるときの速度を一定に保つ必要がある。即ち、運動エネルギーの増加を押えるかわりに、ポテンシャルエネルギーを増加させるわけである。10MHz では、減速電圧をかけない状態で、分解能についてはかなり良好なマススペクトルが得られたが、低質量側の感度が低すぎ、その上ピークの位置が計算値から低質量側に 10V 以上ずれる欠点がある。回路から得られることのできる最大減速電圧 10.7V をかけると、分解能 40 が得られ、質量範囲 2 ~ 50 間における相対的なビ

ークの高さも正常と思われる結果を得たが、ピーク位置の低質量側へのズレ（約6V）もあるので、減速電圧は、さらに調整する必要があると思われる。減速電圧を二段以後の高周波部に印加して、位相のズレを補償すれば、最良のマスペクトルを得ることができるはずであるが、構造が複雑になるために、2, 3段目に印加しているだけである。減速電圧が0Vと10Vの中間の値で、感度が低くなる範囲がある。そのさい、バリア電圧 U_B を下げて感度を増加させると、ゴーストピークが出現することがあり、減速電圧の調整は重要である。

5 MHz でも、減速電圧の影響については同様なことがいえる。

20 MHz を用いて得られた、低質量領域での残留ガスのマスペクトルには、多数のゴーストピークがみられ、調整困難であったので、 H_2 と He を導入し、オメガトロンでの分析結果を標準として減速電圧を調整した結果、減速電圧が各段 5.3 V の場合に、 H_2 と He の比がオメガトロンでの結果と一致し、ゴーストピークはほとんど消失し、分解能14を得た。しかし、ピーク位置は理論値から低質量側へ26Vずれている。減速電圧が0Vでも、10.7Vでも、ゴーストピークが出現し、5.3V 以上の場合は、 H_2 に対する感度が大きく

なる。

e) バリア電位

位相が合って、最大のエネルギーを得たイオンのみを取りだして、分解能を増加させるために、バリア電位が必要となる。この値は高周波電圧と段数に依存するが、5段の場合には通常30~60V間の値となる。バリア電位の変化は、主として感度に、次いで分解能に非常に大きい影響を与え、特に低質量領域の変化が著しいので、その安定度は特に重要であるといえる。しかし、Surface Peak に対する影響は少ない。バリア電位の上昇により、分解能は増加するが、低質量領域のピークがまず消滅する欠点があり、また分解能の増加にも限度があるので、あまり大きいバリア電位をかけることは、かえって良くない結果を生む。

3) 二次電子増倍管 (Cu-Be スタレ型10段)

耐圧は 6kV であるが、高圧回路の都合上 4.1kV まで印加した。そのときのゲインは $m/e=28$ について約 10^3 であるが、活性化処理 ($10^{-4} O_2$, 400~500°C, 10分間ていどの加熱) をおこなっていないので、まだ限界ではなく、ゲインの飽和はみられない。処理により 10^4 ていどに増加する見込である。ピークの高さと印加電圧との関係を Fig. 13 に示す。

Fig. 13. The output electron current vs the applied high voltage of the secondary electron multiplier.

Fig. 14. The residual gas mass spectrum by the Bennett-type MS.

Fig. 15. The residual gas mass spectrum by the Bennett-type MS.

3.3 Bennett 型質量分析計による分析結果と、オメガトロンによる結果との比較について

Bennett 型質量分析計で 10MHz を用いて、 10^{-8} Torr, 10^{-9} Torr で得られたマスペクトルを、それぞれ Fig. 14, Fig. 15 に示す。 10^{-9} Torr の残留ガスのマスペクトルを、オメガトロンのそれと比較すると (Fig. 10) かなりよく一致する。

Kr と Xe の質量分析の場合、オメガトロンでは高質量領域の分解能は低いので、Kr, Xe の同位体を分離することは困難であるが、Bennett 型では、5MHz を用いると、Fig. 16 に示したように、主要な同位体

Fig16 (a). The mass spectrum of Kr by the Bennett-type MS.

(b) The mass spectrum of Xe by the Bennett-type MS.

Table 2. The measurement of Abundance Ratio of Kr and Xe by means of Bennett-type MS.

	M/e	Abundance Ratio *	Ratio observed
Kr	80	2.27	2.31
	82	11.56	11.95
	83	11.55	—
	84	56.90	56.90
	86	17.37	19.7
Xe	129	26.44	22.7
	131	21.18	20.3
	132	26.89	26.89
	134	10.44	9.9
	136	8.87	8.6

* A. O. Nier, *Phys. Rev.* 79, 450 (1950).

を分離することができた。これを兼松らの結果と比較すると、分解能は約50で等しいが、彼らの分圧は 3×10^{-6} Torrであり、我々の場合には 6×10^{-7} Torrであることが異っている。得られた同位体存在比をTable 2に示す。

H₂, Heを導入し、オメガトロンの得られた分析結果と対比させながら、Bennett型質量分析計の電極電位を調節すれば、オメガトロンの得られる結果とほぼ一致させることができる。これをFig. 17に示す。

Fig. 17. The mass spectrum of H₂ and He by the Bennett-type MS.

また、Bennett型質量分析計で電圧走査方式の場合、真空度が低下すると、高質量領域のイオン流のバックグラウンドが高くなる欠点があるが、増巾器の感度を低下させればあまり目立たない。しかし感度をあげて微小なピークを検出するさいには、バックグラウンドの傾きは大きな欠点となる(Fig. 16(b))。

Fig. 18. The synchroscope-displayed mass spectrum by the Bennett-type MS.

つぎにBennett型質量分析計による直視スペクトルをFig. 18に示す。真空度は 3×10^{-8} Torr、高速直流増幅器の入力抵抗は $10^{10} \Omega$ 、走査反復時間は0.3 secである。ノイズを消去するには、Bennett管球の嚴重なシールドが必要であり、 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ Torr下で良好な直視スペクトルを得ることは、かなり困難といえる。

4. 結 論

Bennett型質量分析計の作動において重要であるのは、高周波電圧とその波形、バリア電位の安定度および減速電圧である。Surface Peakを防ぐためには、イオン源の構造も問題となる。特に矩形波の場合、波

形は分解能やゴーストピークの有無を決定する第一に重要な因子であるが、作動状態における歪みをなくすることはむずかしい。高周波電圧は少なくとも 6 V (p-p) 以上が必要である。減速電圧も、分解能、感度、ゴーストピークの有無に関係するが、実験的により値を決める以外に目安がない。バリア電位は感度と分解能に大きな影響を与えるので、特に安定度の高いことが必要である。イオン源は、Surface Peak をなくするため、堀口らの使用した、管球の軸と垂直方向の電子流によりイオン化する、従来からのオーソドックスなイオン源に改良した方がよい。このときには、大幅な感度の減少が問題となるので、とくに感度を上げたいときには、高利得の二次電子増倍器（チャネル型など）を付加しパルス計数方式を採用することが必要である。安定した発振回路があれば、周波数走査方式がよい。周波数走査では、加速電圧が一定のため、高質量側でもイオンのバックグラウンドが増加しない利点がある。

今回の研究で、オメガトロンの分析結果を標準として、それに、Bennett 型による結果がよく一致するように調整できることがわかった。調整後、同一条件に保ったときの再現性は非常によく、安定性の点では問題がない。二次電子増倍器付 Bennett 型質量分析計は高感度であり、超高真空領域でも、シンクロスコープで直視スペクトルが得られるので、我々の目的である微量の原子、分子の高速質量分析などの種々の研究に応用できるものと思われる。5 段型で分解能約 50 を得ることは容易である。最小検出分圧は $10^{-12} \sim 10^{-13}$ Torr 位であるが、二次電子増倍器にゲイン $10^6 \sim 10^8$ のものを用いれば、更に感度を増加させることは困難なことではないと思われる。

また従来、Bennett 型では困難とされていた低質量領域（1～10）において、高周波電圧を増加し、減速電圧を適当に選ぶことにより、 10^{-8} Torr 以上の超高真空でも、質量分析が可能であることを確認した。

今後は、減速電圧の調整により感度と分解能を上げるとともに、イオン源の構造の改良により、Surface Peak を消去し、チャネル型二次電子増倍器を付加して、さらに小型、高感度にしたいと考えている。

最後に、今回の研究には、大阪市大の兼松教授、およびその研究室の方々に有力な助言と御協力とを頂き、さらに管球試作には富士通 K. K. の山下英男氏に御世話になった。ここに深く感謝する。また研究費の一部は東レ科学技術助成金と文部省宇宙空間観測ロケット特別事業費とによった。ここに記して、厚くお礼を申し上げる。

文 献

- 1) W. R. Smythe, J. Mattauch *Phys. Rev.* **40**, 429 (1932).
- 2) S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.* **39**, 959 (1935).
- 3) P. L. Hartman, L. P. Smith, *Rev. Sci. Instr.* **10**, 223 (1939).
- 4) C. S. Cuming, W. Bleakney, *Phys. Rev.* **48**, 787 (1940).
- 5) W. E. Stephens, *Phys. Rev.* **69**, 691(A) (1946).
- 6) P. B. Weisz, *Phys. Rev.* **70**, 91(L) (1946).
- 7) A. E. Cameron, D. F. Eggers, *Rev. Sci. Instr.* **19**, 605 (1948).
- 8) W. H. Bennett, *J. Appl. Phys.* **21**, 143 (1950).
- 9) P. A. Redhead, C. R. Crowell, *J. Appl. Phys.* **24**, 331 (1953).
- 10) P. F. Varadi, L. G. Sebestyen, E. Rieger, *Vakuum Technik* **7**, 13, 46 (1958).
- 11) J. W. Townsend, *Rev. Sci. Instr.* **23**, 538 (1952).
- 12) T. C. Wherry, F. W. Karasek, *J. Appl. Phys.* **26**, 682 (1955).
- 13) W. W. Cannon, M. K. Testerman, *J. Appl. Phys.* **27**, 1283 (1956).
- 14) K. R. Ryan, J. H. Green, *J. Sci. Instr.* **42**, 455 (1965).
- 15) 兼松 太, 輻射科学研究会資料 (Apr. 21, 1962).
- 16) 兼松 太, 三戸左内, 20. 電子装置研究会資料 (Jan. 14, 1964).
- 17) 兼松, 大西, 志野, 松田, 藤田他, 真空協会関西支部研究会例会予稿 (May. 29, 1965).
- 18) F. Kanematsu, *Memories of the Faculty of Engineering, Osaka City Univ.* **5**, 113 (1963).
- 19) F. Kanematsu, *Memories of the Faculty of Engineering, Osaka City Univ.* **7**, 171 (1965).
- 20) F. Kanematsu, H. Mima, *Memories of the Faculty of Engineering, Osaka City Univ.* **7**, 179 (1965).
- 21) F. Kanematsu, T. Shino, I. Matsuda, H. Yamashita, 質量分析, **16**, 101 (1968).
- 22) 兼松 太, 応用物理, **37**, 538 (1968).
- 23) 兼松 太, 応用物理, **34**, 837 (1965).
- 24) 渡辺, 楠, 恩地, 小寺, 真空協会関西支部研究会例会予稿 (Feb. 21, 1970).
- 25) 中西, 堀口, 真空協会関西支部研究会例会資料 (July. 21 1970).
- 26) J. W. Coburn, *Surface Science*, **11**, 61 (1968).
- 27) 西嶋光昭, 真空, **13**, 159 (1970).