微小イオン電流検出用二次電子増倍管の研究 (II)

The Study on a Secondary Electron Multiplier Tube (II)

道 島 正 美*・後 藤 正 之**

Masami Michijima, and Masayuki Gotoh

(1960年3月21日受理)

A 12-stage secondary-electron multiplier with CuBe alloy (2% Be) dynodes was constructed. The dynodes were treated and polished by the same method as previously reported.

The over-all gain of this multiplier, when installed in a mass spectrometer, settled down to about 10^4 , the applied voltage being 300 volts per stage and the ion energy about 5.6KV. The noise level, measured with the vibrating reed electrometer, corresponds to the ion current of about 1.5×10^{-18} A at the pressure of 1.4×10^{-5} mmHg.

The over-all gain is nearly constant in the pressure region of $\sim 10^{-5}$ mmHg, and is not seriously affected by air exposure for a short time.

1. ま え が き

さきに第一報¹⁾として、質量分析計のイオン電流検出用二次電子増倍管試作に関して行つた予備実験の結果について述べた。われわれは、これと平行して12段増倍管の設計・試作を進めていたが、昨年秋第一号管が完成した。これについていろいろと試験した結果、予備実験で期待されたほぼ満足できる結果をえることができた。また、第二号管として改良すべき点についても二三見出すことができたので、第二報として報告する。

2. 試作増倍管の構造

われわれが、12段二次電子増倍管として試作した第一号管の全体の構成を Fig. 1 および Fig. 2 に、またダイノードおよびイオン・コレクターの組立図を Fig. 3 (a), (b) に示す。この増倍管を設計・試作する際に、あらかじめ注意したのはつぎの諸点である。

(a) 増倍管は demountable で、適当に活性化したダイノードに取り換える際の分解・組立が容易に可能であること。また組立ごとに、一定の精度が機構的に維持されること。このために、Fig. 2 に示すような設計をおこない、とくに各段間にもちいた絶縁用

Fig. 1. 12-stage electron multiplier tube.

石英管スペーサーは、光学用研磨台により両端面を $1/100$ mm 以下の平滑度と平行度をもつように仕上げた。

(b) 電氣的絶縁が十分で、各ダイノードへのリード線のとりかたが確実であること。したがって、コロナ放電や沿面リークがおきにくいこと。この点については、A. O. Nier の設計²⁾を参考に Fig. 2 に示すように設計されたわれわれの増倍管は、J. S. Allen の設計³⁾に比較して構造が複雑になつてはいるが、良くなつていゝと思われる。

また、組立棒は最初直径 3 mm のモリブデン棒にガラス・ビードをまいて直径 4 mm に精密に仕上げ、これに各段間絶縁の石英管スペーサーをはめるように設計された。しかしこれは技術的に困難な問題が発生したため、さしあつて第一号管はコパール棒に肉厚 0.5 mm ていどの石英細管をかぶせてもちいた。

* 神戸商船大学 (神戸市東灘区本庄町深江)
Kobe University of Mercantile Marine. (Fukae, Honjo-machi, Higashinada-ku, Kobe-shi)

** 三菱電機株式会社研究所 (尼ヶ崎市南清水字中野80)
Research Laboratory, Mitsubishi Electric mfg. Co. Ltd.
(80, Nakano, Minami Shimizu, Amagasaki-shi)

Fig. 2. Schematic drawing of the 12-stage electron multiplier tube with CuBe alloy electrodes.

Fig. 3. Electrodes of the multiplier tube.

(a) Dynode (b) Collector

(c) 真空中でガス放出のすくない材料で構成されていること。また、できるだけ高温のガス出し処理に耐えること。このために材料は電極板以外は、ステンレス・スチール、コパル、石英などをもちい、金属部の接合はすべて溶接によつた。なお、高電圧分割用の抵抗体も上記の観点から、リード線をすべて外部にとりだして取りつけた。

(d) 電氣的シールドについては、各段とくにコレクター電極から初段増巾球までの間は Fig. 2 に見られるように嚴重におこない、同時に表面リークをすく

なくするように考慮された。

使用した電極材料は、前報で述べたベリリウム 2% を含む厚さ 0.25mm の市販銅—ベリリウム薄板である。これを同じく前報で述べた条件にしたがい、熱処理、成型、電解研磨をおこないそのまま用いた。

コレクター・スリットの大きさは 2×10 mm で、質量分析計のコレクター部に取りつける際は、まずあらかじめ普通のイオン・コレクターで質量スペクトルをとり、一応の調整をおこなう。つぎに、そのコレクター・スリットの位置に増倍管のスリットがくるようにした。第一号管は工作の都合上、イオン偏向板をもうけなかつたので、とくにその取り付けについて注意をはらつた。また、コレクター・スリット板の前方に、 5×12 mm のスリットをもち増倍管の内径にほぼ等しい直径の円板をとりつけ、迷走イオンの飛込みを防ぐようにし、増倍管部は別に排気するようにした。コレクター電極および 12 段目電極のシールド・グリッドは、ステンレス板 (0.2mm 厚) にステンレス・メッシュ (50メッシュ) をスポット・ウエルドした。

3. 増倍管用電気回路

増倍管の各ダイノードに電圧を与える高電圧電源は、とくにその安定性が要求される。この目的に試作された回路を Fig. 4 に示す。この場合、出力側よりほとんど電流をとらないので、フライバック・トランスを用いて高電圧を発生するようにして、回路を簡易・低廉なものにした。この回路では、出力は 900V から 3000V まで可変で、出力の変動を増巾しフライバック・トランスの一次側にフィード・バックして出力を安定化している。出力電圧安定度はほぼ $1 \sim 2 \times 10^{-4}$ である。

Fig. 4. Circuit of the high voltage power supply for the multiplier tube.

なお、増倍管の感度や雑音をしらべる際に、上述の回路自身からの影響を比較する意味で、とくに 300V の積層乾電池12箇を高圧電源として別に用意した。

増倍管の出力側に接続して用いた直流増巾器は、つぎの三種類で測定に応じて適宜とりかえて使用した。

(a) 1R5-SF を初段とするマイクロ・マイクロアンペアメーター。最高感度 $2 \times 10^{-13} \text{A/div}$ 。

(b) EM-11 を初段とする直流増巾器。最高感度 $2 \times 10^{-14} \text{A/div.}$ (**Fig. 5**)

もつ二枚の平行板を同電位 (-3600V) にした場合の全利得について測定した一例を Table. I に示す。この時の真空度は $2 \times 10^{-5}\text{mmHg}$ で、増倍管への入射イオンエネルギーは 5450V である。

Table. I Over-all gain of the multiplier tube

Ion	Output current (A)	Input current (A)	Over-all gain
M^{28}	2.6×10^{-8}	1.3×10^{-12}	2.0×10^4
M^{18}	1.8×10^{-8}	7.0×10^{-13}	2.6×10^4
M^4	1.0×10^{-10}	$< 1 \times 10^{-14}$	$> 1 \times 10^4$

この場合用いられた電極面は、電解研磨した面を3ヵ月あまり大気圧中にさらしていたものである。さらに、電解研磨して赤味をおびた金色に輝いている新鮮な面や乾燥器中で 100°C 程度で加熱して褐色に酸化した面、また処理後組立・排気までの時間の短いものや長いものなど、数種類の異つた履歴や状態の電極面についてしらべた。その結果、上記の利得と比較して factor 2~3 程度の増加が認められるものがあつたが、処理条件による本質的な差であると断定することは困難であり、また order の増減は全く見出されなかつた。

したがつて、前報でのべたような電極面活性化処理を行つたものでは、各段あたり平均利得 $\delta \approx 2$ 、全利得 $G \approx 10^4$ は毎回大差なく得られ、大気圧中にかなり長時間露出した面を用いても、顕著な変化を生ずることはないように見られた。

また、Fig. 4 に示した高電圧電源回路を用いて、各ダイノードに与える電圧を変化させたときの利得の変化の様子を Fig. 6 の実線部で示した。なお、現在の回路では負荷をとつた時出力電圧は最大 2700V (1段当り 225V) ていどしかとれないので、 3600V (1段当り 300V) をかけた値は高圧積層乾電池を用いたものをのせた。Fig. 6 から各段当り印加される電圧を 100V から 300V あたりまで変えると、全利得が急激に増加することがわかる。またこの曲線は、一枚の電極板に対してもとめられた (電圧—利得の) 曲線からの推定とよい一致をみせている。したがつて、印加電圧をある程度増加することは全利得を大にすることに役立つと思われるが、同時に暗電流や雑音を増大するので、この点に関しては目的に応じて十分考慮する必要がある。

4.2 安定性

ほぼ 2×10^4 の全利得を有する増倍管を、真空度 $1 \times 10^{-5}\text{mmHg}$ 前後、冷却トラップ無しで、出力電流 $10^{-6} \sim 10^{-8}\text{A}$ で三週間程度使用したのでは、全利得が減少するという現象はほとんど認められなかつた。もつとも作動開始後 2~3 時間の間にはかなり急な全利得の

Fig. 6. Variation of over-all gain with the applied voltage.

減少があるように思われたが、第一号管は入力電流と出力電流とを同時測定することができないので、明確なことは分らなかつた。

真空度が $10^{-5} \sim 10^{-6}\text{mmHg}$ の範囲で変化してもほとんど利得の変化は認められなかつた。また、上述の管をその後大気圧中に 1~2 時間さらして再び使用しても利得の変化はほとんど観測されなかつた。

したがつてこの点に関しても、予備実験の結果と同じくこのような処理面は利得は小さいが、かなり安定した面であると考えられる。

4.3 雑音

増倍管のイオン電流検出感度は、全利得と background noise とでほとんどきまる。この点について Vibron Electrometer を用いて試験した。真空度 $1.4 \times 10^{-5}\text{mmHg}$ のとき、入力抵抗 $10^{14}\Omega$ 、出力フル・スケール 10mV で Vibron 自体の雑音は Fig. 7 に示される。すなわち、雑音の大きさはほぼ $2 \times 10^{-15}\text{A}$ で、増倍管の全利得を 2×10^4 とすると、増倍管入力に換算して $1 \times 10^{-19}\text{A}$ になる。(Vibron は公称最高感度 $1 \times 10^{-16}\text{A}$ であるが、その感度で使用することは非常に困難であつた。)

この時、増倍管の各ダイノードに積層乾電池でそれぞれ 300V ずつ印加すると、Fig. 8 に見られるように雑音は増大する。前と同様増倍管入力に換算すると、

Fig. 7. Noise of the vibrating reed electrometer.

Fig. 8. Fluctuation of dark current measured with the vibrating reed electrometer. The current scale indicated corresponds to the input current to the multiplier tube (over all gain 2×10^4).

この雑音の大きさは約 $1.5 \times 10^{-18} \text{ A}$ に相当する。

高電圧電源を積層乾電池から Fig. 4 の回路に変えると、雑音の大きさはさらに一桁大きくなり、回路について改善する必要があることが分つた。

またこの雑音は、真空度により非常に急激な変化を示すようで、例えば上記の場合真空度が $2.0 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$ に劣化すると、 $2.5 \times 10^{-18} \text{ A}$ に増加した。

Fig. 9 は、増倍管を質量分析計のイオン流検出器として使用したときの暗電流の様子を示したものである。イオン流が来ないと思われる M^{10} に相当する磁場の強さ（励磁電流 45 mA）に合わせ、イオン源のフィラメントを B 点で入れると、直流分で約 $6 \times 10^{-17} \text{ A}$ 程度の増加がみられ、C 点で M^1 以下に相当する磁場の強さ（励磁電流 15 mA）に切りかえるとほとんどものの変動にもどり、D 点でフィラメントを切り、また E 点で再びつけてもほとんど変化はなく、Fig. 8 に示した雑音の大きさ程度の変動を示している。そこで再び F 点で磁場の強さを M^{10} に合すと直流分で $10 \times 10^{-17} \text{ A}$ 程度の増加を示した。すなわち、われわれの質量分析計につけた場合、 10^{-17} A 程度の暗電流の増加とそのふらつきのあることが認められた。

以上の実験より、われわれの増倍管にあらわれた雑音や暗電流は主として残留ガスによるものと思われるが、この点に関する解析はあらためて超高真空質量分析計に増倍管を装着して行い、明らかにする予定でここでは定性的な記述にとどめる。

4・4 増倍管による質量スペクトル

Fig. 9 Background measured with the multiplier under the following conditions (at $1.4 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$).

	ion source filament	analyzer magnet current	(corresponding M/e)
A-B	off	off	
B-C	on	45mA	(10)
C-D	on	15mA	} (<1)
D-E	off	15mA	
E-F	on	15mA	
F-G	on	45mA	(10)

この増倍管を用い、質量分析計（冷却トラップ無し）の background の質量スペクトルを記録したところ、 $M/e=12$ から $M/e=100$ 近くまでのすべてのピークがえられた。その中の一部を Fig. 10 に示す。また感度をあげた場合の定性的な傾向を見る意味で $M/e=19$ から $M/e=24$ までの低いピークについて比較記録したものが Fig. 11 である。なお図中の 3 つのスペクトルは同時に記録したものでないため、それぞれの記録の

Fig. 10. Background spectra measured with the multiplier.

Fig. 11. Background mass spectra measured with the multiplier.

際の圧力は変化しており、感度倍率とピークの高さの比とは一致していないが、感度を変えた場合の大体の様子がみられる。

本実験に際して使用した質量分析計は、十分な分解能と精度をもっていないため、現段階で定量的なことをうんぬんすることはできないが、それでも Fig. 10 や Fig. 11 から二三のことが考えられる。すなわち、増倍管の感度をあげて使用すると、隣りあつたピークのすそはかなり交るようになり、また background が多い場合はほど注意しないと増倍管自体の感度よりはるかに悪い感度で使用せざるをえないようになり、その使用が無意味になることである。したがって増倍管をその最高感度で使用するには、その装着する装置自体を十分吟味しなければならないと思われ、その意味で超高真空質量分析計に装着して使用するような方式が最もものぞましいと考えられる。

5. む す び

われわれの試作した12段二次電子増倍管について実験した結論はつぎのようである。

(a) 電解研磨した銅-ベリリウム板をダイノードに用い、12段で 10^4 の全利得を大差なく平均してえることができた。かつ、作動2~3時間後から利得の減少はほとんど認められず、また大気圧中に長時間さらしても大きな変化は見うけられなかつた。

(b) 利得の大きさは 10^{-5} ~ 10^{-6} mmHg の圧力範囲でほとんど影響されないが、暗電流や雑音は急激な変化を示すようである。

(c) 電極のとり換えは容易で、電氣的絶縁も十分に4KV程度を印加しても放電などによる現象はなかつた。ただ現在のようなコパル組立棒に薄肉石英管をはめる方法は、組立のさいに破損することがよくあつたので、最初の設計のようにモリブデン棒にビード巻きすることが望ましい。

(d) 高電圧電源回路を改善して、乾電池を用いた

場合と同程度まで雑音を小さくする必要がある。

(e) 超高真空中で作動する、background が極めて少ない質量分析計に装着して使用すれば、 1×10^{-18} A 程度の極微少イオン電流を検出することが可能であるように現段階で予想される。勿論 10^{-17} A 以下の測定では、統計的変動を十分考慮しなければならない。

以上の点から、ひき続いて、

(a) 前報でえられた結論にしたがつて、前方にイオン偏向板をおいて、最適の入射条件に合することができ、同時に入射イオン流と出力電流を比較できる構造をもつ第二号管を使用してさらに定量的な実験を行う。

(b) 高電圧電源を1000Vから6000Vまで可変で、安定なものに改装する。

(c) 超高真空質量分析計に装着して、雑音、暗電流と真空度、電極面の活性化などの関聯についてしらべ、その性質を解析する。

(d) 各種イオン流測定に関する諸特性についてしらべる。

ことを計画して、一部は始めている。

おわりに、本研究に対し御懇切な御指導を賜つた大阪大学緒方惟一教授、また実験にさいして絶大な御理解と御援助をいただいた三菱電機株式会社研究所大野才三所長に衷心より厚く御礼申し上げます。また、実験にさいし、多大の御援助をいただいた三菱電機株式会社研究所甲斐潤一郎技師に対し深く感謝致します。

なお、本研究は物理分析総合研究の一部として行われたもので、文部省科学研究費により支持されたことを感謝致します。

(昭和34年10月 日本物理学会第14回年会講演
昭和34年11月 質量分析研究会 昭和34年度講演会講演)

文 献

- 1) 道島正美, 質量分析, **13**, 36 (1959).
- 2) A. O. Nier., 緒方教授への私信による。
- 3) J. S. Allen., Rev. Sci. Inst., **18**, 739 (1947).