

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550089

研究課題名（和文）表面電離型質量分析計のイオン化率向上を目指した高周波電子衝撃型イオン源の開発

研究課題名（英文）Development of electron-impact ion source using RF electric field for enhancing ionization rate of thermal ionization mass spectrometer

研究代表者

大図 章（OHZU AKIRA）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹

研究者番号：70354876

研究成果の概要（和文）：フィラメント型イオン源のイオン化率の向上を目指して高周波電子衝撃型イオン源の開発を行った。蒸発用及びイオン化用の近接した二つのフィラメントで構成される表面電離型イオン源の一方のフィラメントに高周波（200～250MHz）を印加してフィラメント間に高周波電場を生成させた。イオン量は、ファラデーカップで検出され、さらに元素ごとのイオン量は四重極型質量分析計により計測された。その結果、印加する高周波の入力に依存したイオン源からの全イオン量及び元素ごとのイオン量の増加が観測され、高周波電子衝撃によるフィラメント型イオン源のイオン化率の向上が可能であることが示された。

研究成果の概要（英文）：Development of electron-impact ion source using RF electric field has been conducted aiming at the enhancement of ionization rate of thermal ionization mass spectrometer. The RF (200-250 MHz) electric field was applied between the evaporation and ionization filament closely built in an ion source via one side of the filaments. Total amount of ions created from the ion source was detected by a Faraday cup, and then ions of individual elements were measured with a Q-mass spectrometer. It was clearly observed that the amount of ions was enhanced with the increase of the RF input power. The experimental results indicate that the RF electric field is effective to the enhancement of ionization rate of the thermal ionization mass spectrometry.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2010年度 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |
| 2011年度 | 400,000 | 120,000 | 520,000 |
| 2012年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 4,000,000 | 1,200,000 | 5,200,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：機器分析、同位体比分析

1. 研究開始当初の背景

同位体比は、地球・宇宙科学では年代や物質起源の推定、環境科学では地球温暖化の評価、原子力分野では核燃料組成の評価や保障措置、テロ対策での核物質検認等の多くの学

術産業分野で重要な決定指標である。近年、測定対象となる試料量が粉塵や粒子状物質のように極微量なものまで高い測定精度が要求されている。しかしながら、その測定精度は、試料量に大きく依存するため試料量が

極端に少ない場合(ピコグラム(pg): 10^{-12} g程度)には測定精度が極度に悪化し分析不能という問題を生じる。試料量の限界は、同位体比測定に使用される表面電離型質量分析計(TIMS)のイオン源のイオン化率の低さに起因する。現在でもイオン化率は最大1%程度と著しく低く、測定現場ではイオン化率の向上なくして実質的な測定精度の向上はありえない状況となっている。

TIMSのイオン源は、通常熱イオン化によりレニウム等のフィラメント面上に塗布された試料を加熱蒸発させイオン化するものである。温度の上昇に伴いイオン化率も増加するが、1800 K以上ではフィラメントが溶断するため使用不能となる。1800 K近辺でのイオン化率は通常約1%であり、残り99%の中性原子はイオン化されず失われるため殆どの試料を無駄にしている。この残りの中性原子が更にイオン化できればpg以下の微量な試料の分析も可能となる。このイオン化率の低さを改善する様々なフィラメントの改良技術が、国内外で長年開発されてきたが、大幅な改善は見込めなかったため十分に普及せず従来のフィラメント加熱方式が現在も採用され続けている。現状では、イオン化率の改善のための技術開発は実質進展が止まっているが、この無駄となっている中性原子のイオン化率の向上は、同位体比を重要な指標とする分析分野では主要な研究課題の一つである。

2. 研究の目的

本研究では、従来の表面電離型質量分析計等に装着可能な高イオン化率の高周波電子衝撃型イオン源の開発を目的とする。

高周波電子衝撃型イオン化法の原理について記す。蒸発用フィラメントに塗られた試料は、通常フィラメントが直流電流により加熱され蒸発する。蒸発した中性原子はイオン化用フィラメント上で一部熱電離しイオン化されるが、大部分は中性原子のまま放出され無駄となっている。一方、蒸発用及びイオン化用のフィラメントはレニウム等の金属であるため、加熱により熱電子を多量に放出する。本研究では、この熱電子をイオン化の促進に利用する。フィラメント間に高周波電場を印加することにより、熱電子のエネルギーを増大させ、熱電子が無駄となっている中性原子との衝突回数を増やす。高周波により中性原子を電離させるのに十分な運動エネルギーを得た熱電子が衝突した中性原子は電離し、イオンとなる。この衝突電離によりイオン化率が向上し、測定精度の大幅な向上が期待できる。

よって、本研究では、研究期間内において①高周波電源を取り付けたTIMS用高周波電子衝撃型イオン源の設計・試作、②試作した

イオン源の基礎特性試験、③試作したイオン源を既存のTIMSに装着させた実証試験を実施し、従来装置との比較試験によるイオン化率(イオン電流の増加等)の評価を行う。目標として、開発するイオン源で大幅なイオン化率の数倍以上の増加を目指す。

3. 研究の方法

(1) イオン源、高周波(RF)回路の設計・製作

高周波(RF)電子衝撃型イオン源を試作するために、イオン源及び高周波回路の設計を行って試験に必要なフィラメント及び高周波(RF)発生装置(発振器+増幅器)等の物品の発注を行った。物品の納入後に真空系、計測系などのセットアップを行って、蒸発及びイオン化用の二つのフィラメントから構成されるイオン源を構築して、10~500MHzまでの高周波を発生させる電気回路システムの動作試験を行った。

(2) イオン電流計測及び試験装置の整備

イオン源からのイオンを計測するための検出器としてファラデーカップを設計・製作し、整備した真空容器に設置して微小電流計測器と接続し動作確認試験を実施した。このとき、フィラメントを高温に加熱した状態でファラデーカップ検出器及び高周波(RF)発生装置の動作テストを実施して、フィラメントで生成されたイオンが正常に検出できるよう計測システム及び試験装置を整備した。

(3) イオン源の基礎特性試験

基礎特性試験として、最初にフィラメントに試料を塗布せず、フィラメントを加熱してフィラメントの素材元素及びフィラメントに含まれる不純物元素を熱電離させてイオン化し、それらイオンを用いてフィラメント及びイオン計測系の動作確認を行った。その後、蒸発フィラメントに試料(材名: Nd)を塗布して、試料を蒸発させイオン化フィラメントでイオン化させてフィラメント電流に対するイオン量の基礎依存性のデータを取得した。さらに、フィラメントに高周波(RF)を印加した状態でのイオン量の高周波(RF)印加基礎特性試験を実施した。

(4) 表面電離型質量分析計での基礎特性試験

最後に、開発した高周波電子衝撃型イオン源を四重極型質量分析計に設置して高周波による元素ごとのイオン量の増加を確認する試験を実施した。

4. 研究成果

(1) イオン源、高周波回路の設計・製作

イオン源を内部に設置できる真空容器及び真空排気装置(ターボ分子ポンプ+ロータリーポンプ)を準備し、真空容器の内部にイオン源として蒸発フィラメントとイオン化フィラメントから構成されるサーモフィッシャー製ゾーンリファインドレニウムフィラメント

をダブルフィラメント方式で設置した。また、真空容器は、フィラメントの電流導入端子、計測用、観測用窓等の各種フランジ等を設置した状態で 10^{-6} Torrの真空度で試験を行えるよう整備した。さらに、フィラメント間に高周波(RF)発生装置から電力を供給するための高周波入力用回路の配線を整備し、フィラメントに高周波(RF)回路を接続して電子衝撃型イオン源を構築した。このとき、高周波(RF)入力によるフィラメント電源への影響、擾乱等を最小限にするようフィラメント回路のノイズ対策を施した。高周波(RF)発生装置の動作試験の結果、フィラメント間には、図1に示すような高周波(RF)電圧を発生させることが可能となった。

図中の高周波(RF)電圧の周波数によるふらつき、及び100MHz以上の減衰は、高周波(RF)整合(インピーダンスマッチング回路)の不足によるものである。しかしながら、フィラメント間で高周波(RF)入力により電子を加速させ、フィラメントから蒸発する中性原子をその電子により電離させるに十分な高周波(RF)電圧が設計通りに得られることが示された。高周波(RF)印加試験では、フィラメント間の放電が避けられ、かつ電源及び回路等にノイズの影響の少ない200-300MHzの周波数帯を用いることとした。

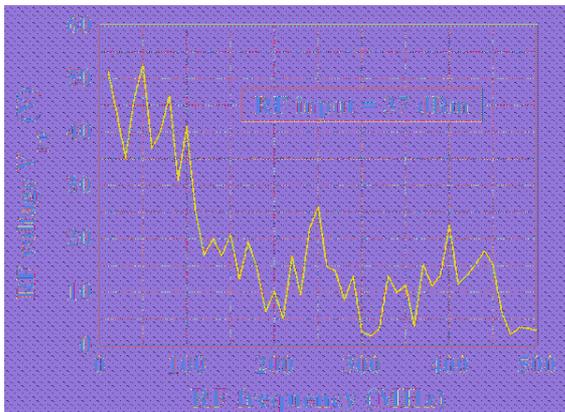


図1 フィラメントに印加される高周波(RF)電圧の周波数依存性

(2) イオン電流計測及び試験装置の整備

イオン源で生成されるイオンの検出器として、イオン計測時に高周波(RF)電圧の擾乱をさけるために金属管体中(30x30x25mm)に捕集電極(直径: 15mmφ)を設置したファラデーカップを設計・製作した。金属管体のイオン導入部(10mmφ)には、金属メッシュを設置して管体内部の捕集電極を高周波(RF)電圧から遮蔽した。ファラデーカップはADC社製エレクトロメータ(8240型)に接続され、10fA(10^{-14} A)までのイオン電流を計測可能とした。

また、イオン源のフィラメントに最大定格電流を流して高温に加熱した状態でかつRF発

生装置を動作させた状態でも、ファラデーカップとエレクトロメータで構成される計測システムにはフィラメントの輻射熱及び印加するRF電圧によるノイズの影響等がなく正常に検出できることを確認した。図2には、放射温度計(CHINO社製IR-AHU 0)で計測したフィラメント温度のフィラメント電流依存性を示す。フィラメント温度は装備するフィラメントによって個体差があり、 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ の大きな変動があることが判明した。

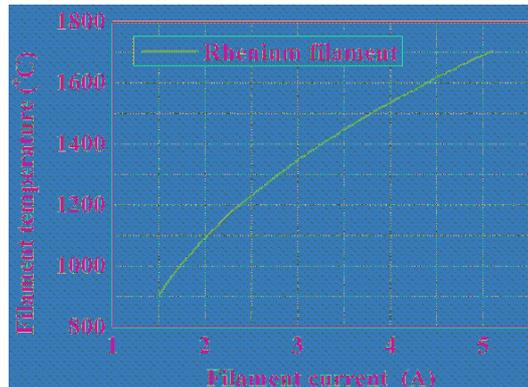


図2 フィラメント温度(中心部)のフィラメント電流依存性

(3) イオン源の基礎特性試験

製作したイオン源の基礎特性試験として、フィラメントに分析試料を塗布せずにイオン源の片側のフィラメントを加熱して発生するイオンをファラデーカップで計測した。その結果を図3に示す。このイオンの各種としてフィラメントに含まれる不純物元素(Na, K, H_2O 等)とフィラメント素材(レニウム)の元素が考えられる。素材のレニウムは他の元素よりも融点が高いためイオンの殆どは不純物の元素によるものと推測される。脱ガス等により

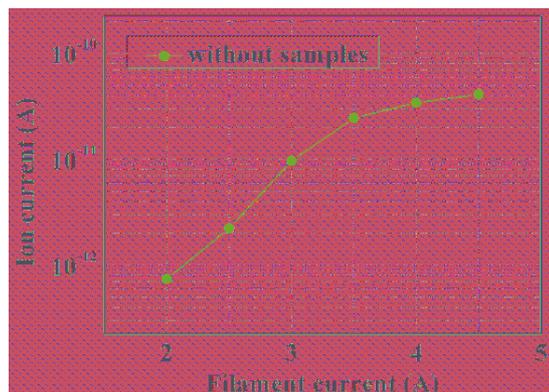


図3 試料塗布無でのフィラメントで生成されるイオン量

フィラメントから排出される不純物元素が基となるこのイオン電流は、時間の経過とともに

に減少し、フィラメント電流 $I_f = 4.5$ Aでは3～4時間経過後1/1000程度に減少した。

さらに、この加熱されたフィラメントから電離されないで発生する中性原子の量をレーザーで電離させてイオン量を計測した。その結果を図4に示す。フィラメント近傍に波長355nmのパルスYAGレーザー光(パルス幅: 15ns、10Hz)を線集光した結果、100倍以上のイオン量の増加を確認することができた。このイオン量の大幅な増加はフィラメントから発生する中性原子で電離されていないものが多く存在することを示している。また、増加したイオン量には真空容器に滞留する希薄なガスも同時に電離、イオン化している量も多く含まれていると考えられる。

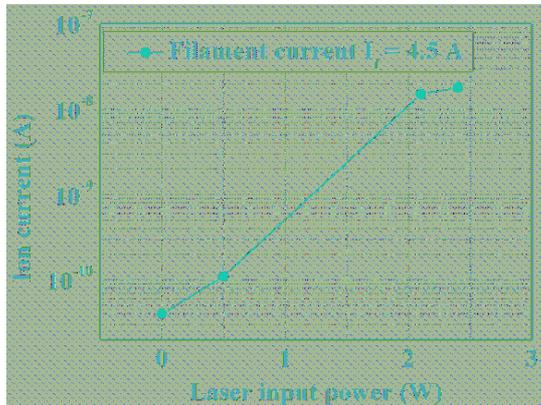


図4 イオン電流のレーザー入力依存性

次のイオン源の基礎特性試験として、イオン源の蒸発フィラメントにNd元素試料(酸化物)を塗布して、発生するイオン量の計測試験を行った。その結果を図5に示す。図5は、イオン化フィラメントの電流を4.5Aに保持したときに計測されるイオン電流の蒸発フィラメント電流の依存性である。蒸発フィラメント電流の増加による蒸発フィラメントの温度上昇に伴い蒸発する元素の量が増加してイオン量が増加することが確認できた。



図5 イオン電流の蒸発フィラメント電流依存性

同様に図6には蒸発フィラメントの電流を2.0Aと一定に保持したときのイオン電流のイオン化フィラメント電流の依存性を示す。蒸発フィラメントから発生する中性原子量は一定であるが、その中性原子がイオン化フィラメントで電離(イオン化)される割合がイオン化フィラメントの温度上昇に伴い増加するためイオン量が増加する。

図5と6に示すイオン源の基礎特性試験としての各フィラメントの電流増加(温度上昇)に伴うイオン電流の増加が観測できたことは、構築したイオン源がイオン源として正常に動作していることを示すものである。

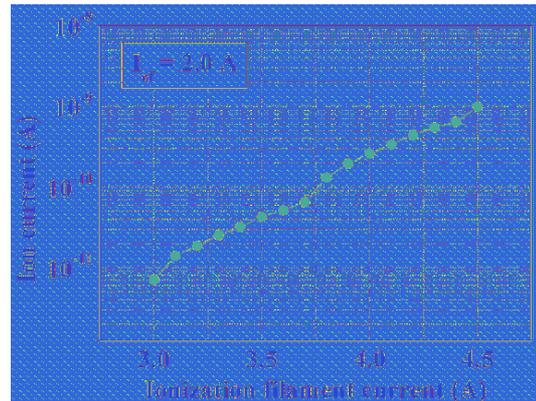


図6 イオン電流のイオン化フィラメント電流依存性

最後の基礎特性試験として、イオン源の片方のフィラメントに高周波(RF)回路を接続し、フィラメント間に高周波(RF)入力を加えたときのイオン電流の計測結果を図7に示す。図7の試験条件では、蒸発フィラメントに高周波(RF)入力を30 dBmまで印加した結果、イオン電流は約20倍程度まで増加した。反対に高周波(RF)入力をイオン化フィラメントに印加

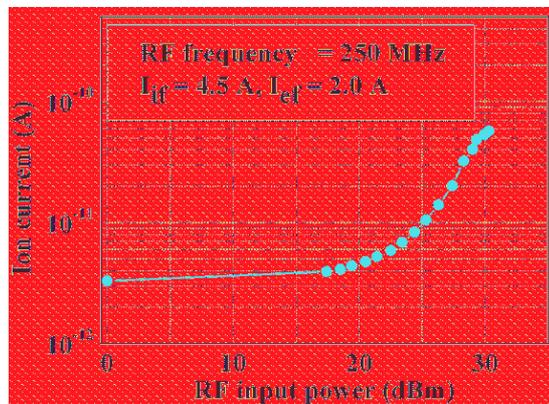


図7 イオン電流のRF入力依存性

した場合にも同様にイオン電流の増加が観測された。この高周波 (RF) 入力による増加は、フィラメント間での高周波 (RF) 電場による電子衝撃による効果と考えられる。しかし、高周波 (RF) 入力が 25 dBm 以上の大きいところでは、高周波 (RF) 入力によるフィラメントの温度上昇も観測されたので、この温度上昇による効果も含まれると推察される。

(4) 表面電離型質量分析計での基礎特性試験
最後に、開発した高周波電子衝撃型イオン源を四重極型質量分析計に設置して表面電離型質量分析計 (TIMS) として、高周波 (RF) を印加して元素ごとのイオン量の変化を計測した。このとき蒸発フィラメントに塗布した元素試料は、用いた質量分析計の性能 (質量数: 100 まで) を考慮して Cr (Z: ~52) を用いることとした。測定した結果を図 8 に示す。図に示すように、質量分析計でも塗布した試料の元素である Cr のイオン量が 10 倍程度増加することが観測できた。また、フィラメントに塗布した元素試料以外にフィラメントに不純物として含まれる Na と K のイオンが多く計測されたが、それら Na と K の元素でも高周波 (RF) 入力の印加によるイオン量増加の効果が同様に現れることが確かめられた。

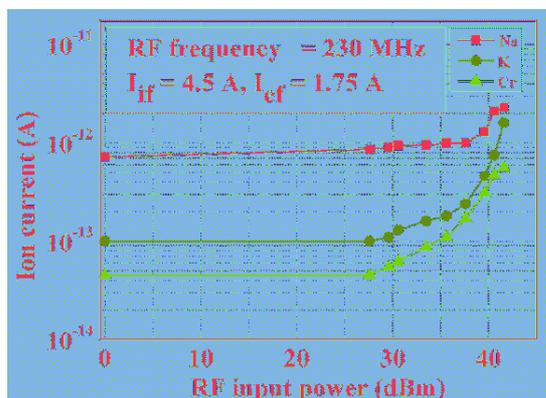


図 8 四重極型質量分析計でのイオン電流の RF 入力依存性

以上の結果、本研究課題では、高周波電子衝撃型イオン化源を開発し、高周波によるイオン源のイオン化率の向上が可能であることを実証した。イオン化率の増加率は高周波の印加条件等に依存するが、今回の成果は、本イオン源が微量な同位体などの分析が困難な場合の解決手段として非常に有効な手段に成り得ることを示している。今後、より緻密な高周波の印加条件、イオン源構造等の最適化に関する検討を重ねることにより、開発した本イオン源の手法は、極微量の試料中の元素分析のための新たな分析技術として確立できるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大図 章 (OHZU AKIRA)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹
研究者番号: 70354876

(2) 研究分担者

鈴木 大輔 (SUZUKI DAISUKE)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究員
研究者番号: 80535477

(3) 連携研究者

國分 陽子 (KOKUBU YOKO)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・東濃地科学センター・研究員
研究者番号: 10354870