

# 修士論文

論文題名

フェムト秒レーザーを用いた

走査型イメージング質量分析装置の開発

令和 5年 1月31日

専攻名 物理学専攻

氏名 井川 翔太

大阪大学大学院理学研究科

# 目次

## 第1章 はじめに

1.1 研究背景.....	1
1.2 イメージング質量分析の現状と空間分解能.....	2
1.3 フェムト秒レーザーを用いたレーザー加工.....	4
1.3.1 フェムト秒レーザーを用いた非熱的加工.....	4
1.3.2 レーザーアブレーションの閾値.....	5
1.3.3 スポット径よりも小さい加工(超解像).....	7
1.4 本研究の目的.....	8

## 第2章 測定原理

2.1 フェムト秒レーザーによるイオン化とレーザーアブレーション.....	9
2.1.1 レーザー脱離イオン化.....	10
2.1.2 フェムト秒レーザーアブレーション.....	10
2.2 飛行時間型質量分析計.....	12
2.3 MCP 検出器.....	14
2.4 走査型イメージング質量分析.....	15
2.5 イオンカウンティング法の原理.....	16
2.6 CW レーザーとパルスレーザー.....	17
2.7 フェムト秒レーザーのパルス発生原理.....	18
2.8 チャープパルス増幅法.....	19
2.9 自己相関法.....	21
2.9.1 第2高調波発生(SHG).....	21
2.9.2 SHGを用いた自己相関法.....	22

## 第3章 実験装置の設計と製作

3.1 製作した飛行時間型質量分析計.....	24
3.1.1 製作した飛行時間型質量分析計の概要.....	24
3.1.2 イオン化部.....	26
3.1.3 質量分離部.....	34

3.1.4 検出部 .....	36
<b>3.2 光学系</b> .....	39
3.2.1 システム全体の光学系 .....	39
3.2.2 ガルバノミラーによるレーザーの走査.....	41
<b>3.3 データ取得系</b> .....	45
3.3.1 オシロスコープでの信号取得プログラム .....	45
3.3.2 タイムスケールとサンプリング周波数.....	47
3.3.3 カウンティング法によるイオンの飛行時間計測.....	48
3.3.4 イメージング測定におけるデータ取得のプログラム .....	50
3.3.5 イメージング測定で取得したデータの画像化.....	52
<b>第4章 実験結果と考察</b>	
4.1 イオンカウンティング法によるイオンの検出.....	53
4.2 質量較正.....	57
4.2.1 質量較正の計算 .....	57
4.2.2 NaI, KI を用いた質量較正 .....	59
4.3 CsI 蒸着試料における強度依存性, イオン化閾値 .....	62
4.4 CsI 蒸着試料におけるイメージング.....	65
4.5 イメージングデータによるエッジの評価 .....	68
<b>第5章 まとめと今後の課題</b>	73
<b>参考文献</b>	74
<b>謝辞</b>	76

# 第1章 はじめに

## 1.1 研究背景

イメージング質量分析は、ラベル化を必要とせずに試料表面の物質を同定し、その分布を取得することができることから多くの分野で活用されている。イメージング質量分析にはイオン源にレーザーを用いたものも多く、使われている光源は主にナノ秒パルスレーザーである。イメージング質量分析にはイオンの空間的な分布をどれだけ細かく捉えられるかを表す空間分解能という指標がある。走査型イメージングの場合、空間分解能は測定対象物に照射するレーザースポット径によって制限され、通常のパルスレーザーを用いた場合には  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  である[1]。

本研究では、ナノ秒レーザーを用いた場合よりも高い空間分解能を出せる可能性があるフェムト秒レーザーを走査型イメージング質量分析に導入する。フェムト秒レーザーとは、パルス幅が数十から数百フェムトと非常に短い超短パルスレーザーである。超短パルス化によってピーク強度が非常に高くなり、非線形光学現象を容易に起こすといった通常のレーザーにはない特徴を持つ。レーザー加工の分野でフェムト秒レーザーはナノ秒レーザーに比べて熱影響の少ない微細加工が可能なツールとして用いられている。その理由は熱による変形が抑えられること[2]、スポット径よりも小さい領域の加工が可能であることが上げられる[3]。

従ってフェムト秒レーザーを用いた走査型イメージングでは熱拡散による影響が抑えられ、空間分解能が従来のナノ秒レーザーを用いたものに比べて高い空間分解能を出せる可能性がある。

この章では、1.2 イメージング質量分析の現状と空間分解能 でレーザーを用いたイオン化法のイメージング質量分析の空間分解能について述べる。そして1.3 フェムト秒レーザーを用いたレーザー加工 で高い空間分解能を出せる可能性について述べ、最後に1.4 本研究の目的について述べる。

## 1.2 イメージング質量分析の現状と空間分解能

イメージング質量分析とは、質量電荷比によって分けられたある特定の物質の空間的な分布を得る方法である。従来の質量分析による様々な化合物の検出・同定に加えて、イメージング質量分析は、試料中の物質の空間的な局在を可視化することができるため、その応用分野は生物学、医学など多岐にわたる。イメージング質量分析は主に走査型と投影型の二種類に大別される。走査型イメージングは試料上の各点における質量スペクトルを順次取得し、それらの結果からある質量電荷比におけるイオン信号強度の空間分布を得る方法である。投影型イメージングは試料全面にレーザーを照射してイオン化させ、静電イオンレンズを用いて試料表面におけるイオンの位置と飛行時間を同時に測定する方法である。投影型イメージング装置に比べて、走査型イメージング装置は、走査する機構を導入すれば従来の装置をそのまま使用できるためほとんどのイメージング質量分析は走査型である[4]。

イメージング質量分析ではイオン化にレーザー光がよく用いられている。試料にレーザー光を照射することでイオン化することができる。特にレーザーを用いたイメージング質量分析法はレーザー脱離イオン化法 (laser desorption/ionization : LDI) やマトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (matrix-assisted laser desorption/ionization : MALDI) などが挙げられる。LDI では試料に直接レーザー光を照射することによって試料を脱離、イオン化させる。試料が高エネルギー状態に励起されるため、LDI では低質量の有機塩やレーザー光を吸収する有機化合物を測定するには有利であるが、生体分子の測定などにはフラグメンテーション (断片化) を起こしやすいことや熱的不安定性により不利である[5]。そこでMALDI では緩衝材のような役割を果たす光吸収性のマトリックスを分析対象物と混ぜることにより、分子量の大きい生体分子においてもフラグメンテーションを起こすことなくソフトにイオン化をすることができる。マトリックスには通常、照射するレーザー光の波長に対して吸収がある化合物が選ばれる。マトリックスがレーザー光のエネルギーを吸収することによって試料とともに脱離が起き、その際にマトリックスと試料間でプロトンの授受が起こることによってイオン化が起こるとされている[5]。高質量のイオンの測定には後述する飛行時間型質量分析計(time-of-flight mass spectrometer: TOF-MS)が適している。その理由は原理的に飛行時間型質量分析計で測定できる $m/z$ の範囲に制限がないからである。飛行時間型質量分析計の原理は、電場で加速されたイオンが電場の存在しない自由空間を飛行している時間を計測することで質量電荷比を決定するというものである。つまり TOF の場合、イオン源で発生するイオンはパルス状でなければならない。従って LDI や MALDI を TOF と組合せる場合にはパルスレーザーを用いる。

現在、LDI や MALDI では UV パルスレーザーがよく用いられる光源である。窒素レーザーと Nd:YAG レーザーの第 3 または第 4 高調波が用いられている[5]。UV パルスレーザーのパルス幅は数ナノ秒が一般的である。ナノ秒レーザーを用いた走査型イメージング質量分析の場合、空間分解能は照射するレーザーのビーム径によって制限され、10 ~100  $\mu\text{m}$  である[1]。

## 1.3 フェムト秒レーザーを用いたレーザー加工

### 1.3.1 フェムト秒レーザーを用いた非熱的加工

フェムト秒レーザーとはパルス幅が数百フェムト秒という非常に短い超短パルスレーザーである。超短パルスであることや、ピークパワーが非常に高いという特徴を持つことから、レーザー加工の分野においてフェムト秒レーザーが用いられている。従来のレーザー加工では、パルス幅がナノ秒オーダーであるナノ秒レーザーが用いられていた。しかし、ナノ秒レーザーの加工ではレーザー光の照射領域から溶融物や蒸気、プラズマなどのレーザーブルームが発生し、材料表面の熱影響が大きく形態変化が起こりやすい。しかしながら、フェムト秒レーザーを用いたレーザー加工は熱的影響がほとんどない微細加工が可能である。ナノ秒レーザーとフェムト秒レーザーの加工材料への熱的影響の違いは両者のレーザーアブレーション過程の違いによるものが大きい。レーザーアブレーションとは、レーザー光を固体に照射すると、固体表面が高温蒸気化し、その結果、中性原子、分子、イオン、クラスター、電子が爆発的に放出される現象のことである。

レーザーアブレーションは主に、レーザー光のエネルギーが物質の電子に吸収され、物質の温度が上がり、物質が溶融、蒸発、プラズマ化するという過程をたどる[6]。その中で物質の温度が上がる過程は、まず初めにレーザー光のエネルギーが電子に吸収されることにより、物質の電子の温度が上がる。その後電子-格子の相互作用によって格子振動やイオン温度の上昇を経て熱平衡状態に達する[6]。

フェムト秒レーザーではパルス幅が非常に短いため、パルス幅(数 100 fs)に比べて電子から格子へのエネルギー輸送時間(ピコ秒)の方が大幅に長い[7]。そのことにより、熱平衡状態に達する前にパルスが終了するため非熱的な加工が可能になっている。非熱的なアブレーションは熱的なアブレーションに比べ熱拡散の影響が少なく光侵入が支配的になるため、集光強度分布が加工領域にほぼそのまま再現される。

### 1.3.2 レーザーアブレーションの閾値

レーザーアブレーションが起こるにはフルエンスがある閾値を超える必要がある。パルス幅が数ピコ秒よりも長い場合、レーザー照射により熱拡散が生じる。熱拡散長 $l_{th}$ は、熱拡散率 $D$ 、パルス幅 $\tau_p$ を用いると

$$l_{th} = (D\tau_p)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

とかける[3][6]。パルス幅が大きくなると熱拡散が大きくなることが分かる。例えば、パルス幅7 nsのNd:YAGレーザー光を銀フィルム照射した場合の熱拡散長は、およそ1  $\mu\text{m}$ となる[3]。

アブレーションを起こすためには材料を気化する必要がある。熱拡散長が大きくなると気化温度に達するまでに必要なエネルギーが大きくなるので、アブレーションに必要な単位面積当たりのエネルギーつまりフルエンスが大きくなる。従って、パルス幅が大きいときのアブレーションの閾値 $F_{th}$ は

$$F_{th} \propto (D\tau_p)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

となる[6]。この式はパルス幅が広がるとアブレーション閾値が大きくなることを表している。

一方パルス幅が数ピコ秒よりも短いとき熱拡散よりも光侵入が支配的となる。例えば、パルス幅200 fs、中心波長800 nmのレーザー光を銀フィルムに照射した場合、熱拡散長は5.8 nm、光侵入長は11.7 nmである[6][7]。

従って、パルス幅が短い時のアブレーションの閾値は、吸収係数を $\alpha$ とすると、

$$F_{th} \propto \alpha^{-1} \quad (1.3)$$

となり、パルス幅に依存しなくなる[6][7]。(ただし多光子吸収がおきる時のアブレーションはパルス幅に依存する[7])

これは熱による拡散がなく、エネルギーが効率よく飛散に使われるからである。金属の場合およそ数 ps 以下になるとアブレーションの閾値がパルス幅に依存しなくなる[3][6]。

フェムト秒レーザーのアブレーション閾値はナノ秒レーザーのアブレーション閾値に比べて遥かに小さく、少ないエネルギーでアブレーションが起こる。(図 1.1)



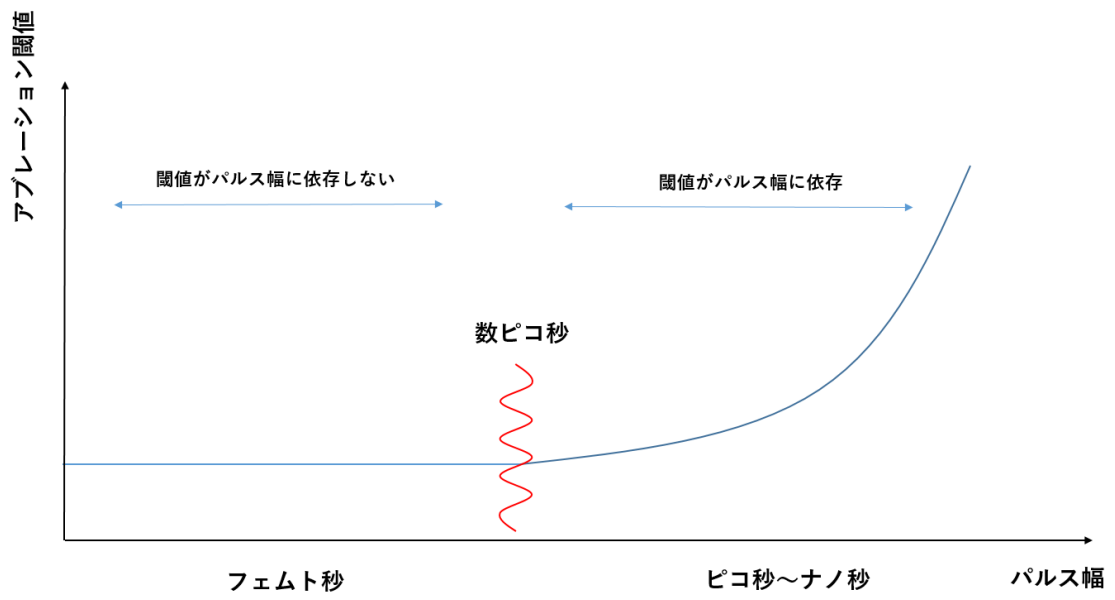


図 1.1 : アブレーション閾値とパルス幅の関係

### 1.3.3 スポット径よりも小さい加工(超解像)

レーザーアブレーションにはフルエンス閾値が存在する。一般的に用いられるレーザー光はガウス型の空間強度分布を持つので、ビームの中心部分が最も高い強度を持つ。従って、フルエンスを調整することにより、ビームの中心部分のみアブレーションを起こすことが可能となる。図 1.2 に模式図を示す、

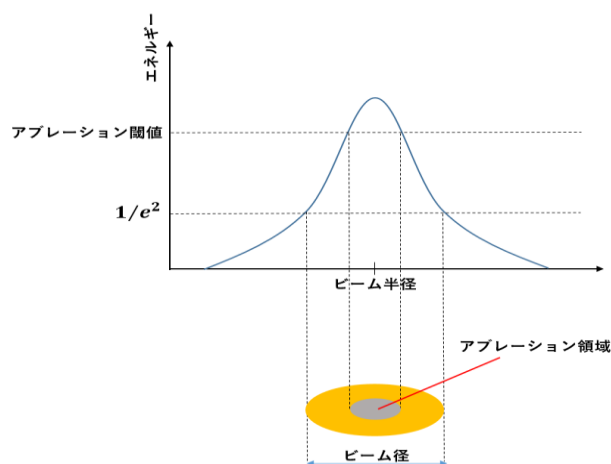


図 1.2：スポット径よりも小さい加工の模式図

ビームの中心部分のみアブレーション閾値を超えるように設定すれば、閾値を超えた範囲のみアブレーションが起こり、閾値を越えていない範囲はアブレーションが起こらない。これによりレーザーのスポット径や波長よりも小さい範囲の加工が可能になった。ナノ秒レーザーでもビームの中心部分のみアブレーションを起こすようにフルエンスを設定すれば同じことができそうに思うがナノ秒レーザーの場合は熱拡散による影響が大きく、数百 nm の加工は困難である。その一方でフェムト秒レーザーでは熱拡散の影響がほとんどないため数百 nm の加工が可能である。実際に波長 800 nm、パルス幅 200 fs のフェムト秒レーザーを用いて金属膜に直径 300 nm の加工に成功しているという報告がある[3]。レーザーを用いた走査型イメージングは測定領域内を走査していく。レーザーアブレーションと LDI の関係は未知であるが、ある照射スポットに熱拡散が生じると隣のスポットに影響を及ぼし空間分解能が低くなってしまうと考えられる。したがって、フェムト秒レーザーを用いた走査型イメージング質量分析では高分解能を出せる可能性を有する。

非常に高出力な場合や繰り返し周波数が高い場合は、試料飛散体積が大きくなるため試料を破壊してしまう。従って、試料の破壊を抑えるためには低出力であることが必要だと考えられる。

## 1.4 本研究の目的

従来のレーザーを用いた走査型質量分析イメージングでは主にナノ秒レーザーが用いられており、その空間分解能は照射するレーザーのビーム径によって制限され、空間分解能は通常10 ~ 100  $\mu\text{m}$ である。

その一方、レーザー加工の分野ではフェムト秒レーザーが非熱的な微細加工の用途として使用されている。フェムト秒レーザーはナノ秒レーザーに比べて材料に対する熱的影響が少ないからである。そして非熱的加工の応用として、フェムト秒レーザーを用いた数百nmでの加工が可能になっている。

そこでフェムト秒レーザーでのアブレーションを質量分析でのレーザー脱離イオン化に持ち込むことで、ナノ秒レーザーと比べて熱拡散による影響が少なく、レーザーの集光径よりも小さいスケールでレーザー脱離イオン化が起きる可能性がある。すなわち、フェムト秒レーザーを用いた走査型イメージングではレーザー径に縛られることなく高い空間分解能を得られる可能性を有する。

またアブレーション閾値がナノ秒レーザーと比べてフェムト秒レーザーでは低くなることは入射エネルギーが効率的に飛散に使われていることを意味している。そのため、フェムト秒レーザー脱離イオン化は、サンプリング体積が小さく、破壊を抑えた分析であると期待される。

本研究の目的は、フェムト秒レーザー脱離イオン化を用いた空間分解能向上に関する研究を進めるための、フェムト秒レーザーを用いた走査型イメージング質量分析装置の開発である。

## 第2章 測定原理

この章では質量分析におけるイオン化にフェムト秒レーザーを用いるため、フェムト秒レーザーによるイオン化法とレーザーアブレーションプロセスについて述べる。そして、本研究に関連する質量分析および光学系の原理について述べる。

### 2.1 フェムト秒レーザーによるイオン化とレーザーアブレーション

フェムト秒レーザーによるイオン化やフェムト秒レーザーアブレーションを用いた質量分析法の開発が行われている。フェムト秒レーザーを用いた例にはマトリックスフリーなイオン化やレーザーアブレーション ICP 質量分析法などがある。MALDI では、測定対象物にマトリックスという緩衝材を混ぜ、マトリックスが UV ナノ秒レーザー光を吸収し試料をイオン化する[5]。MALDI は生体高分子をソフトにイオン化することができるが、マトリックス由来のイオンも同時に検出されるため低分子のピークが抑圧されることや、マススペクトルが煩雑になることが問題となっている[9]。一方で、近赤外フェムト秒レーザーを用いたマトリックスフリーなイオン化では、多光子吸収過程を用いた非共鳴脱離イオン化によりマトリックスを用いずに測定対象物をイオン化することができる[10]。フェムト秒レーザーはパルス幅が非常に短いため単位時間当たりの光子数が多く、多光子吸収が起りやすいためである。大気圧中フェムト秒レーザー脱離イメージング質量分析でマトリックスを使用せずに生体組織の分析が行われている[11]。

またレーザーアブレーション ICP(誘導結合プラズマ)質量分析は、アルゴンガスに高周波電力を印加して生成した誘導結合プラズマにレーザーなどによって微粒子化された固体試料を導入することで、プラズマによってイオン化された元素を分析する手法である[5]。固体試料にレーザーを照射することでレーザーアブレーションを起こし、固体試料を微粒子化する。従来、レーザー光源はナノ秒レーザーであったが、フェムト秒レーザーを用いた研究もなされている[12] [13]。紫外線フェムト秒レーザーアブレーション ICP 質量分析では、内部標準法における質量精度、再現性の面で紫外線ナノ秒レーザーアブレーション ICP 質量分析より優れている報告がある[12]。フェムト秒レーザーを用いた質量分析の研究が行われてきているが、フェムト秒レーザー脱離イオン化メカニズムの詳細やフェムト秒レーザー脱離イオン化とフェムト秒レーザーアブレーションの関係に関する報告はまだない。

### 2.1.1 レーザー脱離イオン化

レーザー脱離イオン化は、レーザー光を用いたイオン化法の一つであり、試料にパルスレーザー光を直接照射することで脱離させ、イオン化する手法である。質量分析の分野では光源としてナノ秒レーザーが広く用いられている。試料に吸収されたレーザー光のエネルギーにより物質は脱離し、イオン化される。そのため、イオン化効率はレーザー光の波長に依存する。

フェムト秒レーザーによるレーザー脱離イオン化のメカニズムの詳細は未知であるが、フェムト秒レーザー脱離イオン化における非共鳴プロセスによる固体試料でのイオン化の研究が行われている[10] [11]。フェムト秒レーザーは単位時間あたりの光子数が多く、非線形光学現象による非共鳴多光子イオン化を容易に起こす。したがって、フェムト秒レーザーの中心波長に吸収のない物質でもイオン化されることがある。また有機分子における非共鳴イオン化ではフラグメントイオンの生成が抑えられることが報告されている[14]。多光子イオン化において、 $N$ 個の光子が吸収される場合、吸収率はレーザー強度の  $N$  乗に比例するためイオン化効率は強度に強く依存する。

### 2.1.2 フェムト秒レーザーアブレーション

レーザーアブレーションとは、レーザー光を固体に照射すると、固体表面が高温蒸気化し、その結果、中性原子、分子、イオン、クラスター、電子が爆発的に放出される現象のことである。レーザーアブレーションは主に、レーザーのエネルギーが物質の電子に吸収され、物質の温度が上がり、物質が溶融、蒸発、プラズマ化するという過程をたどる。従って、レーザーアブレーションは3つのプロセスに大別される[7]。第1に静電アブレーション過程がある。図 2.1 に静電アブレーションの模式図に示す。

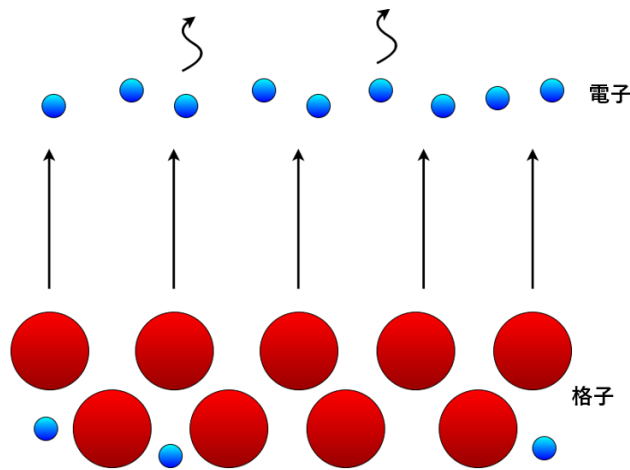


図 2.1 静電アブレーションの模式図

レーザー光のエネルギーは始めに物質の電子のみに吸収される。仕事関数と原子の結合エネルギーの和を超えるエネルギーを得た電子は物質から離脱し、静電場を形成する。それによって形成された静電場によってイオンが物質から引き剥がされる過程を静電アブレーションという。この過程は非平衡、非熱的なプロセスである。

静電アブレーション時間のオーダーは数十フェムト秒であり、理論的に計算がなされている。例えば、銅の場合の静電アブレーション時間は 57.6 fs である [7]。

第 2 に過渡的な非平衡、半熱的アブレーション過程がある。マクスウェル分布が確立する前に一部の電子がイオンにエネルギーを与えることにより起こる。このプロセスでは、電子からイオンへのエネルギー移動後にイオンが離脱する。そのため、このプロセスには数十ピコ秒かかる。つまりこのプロセスはパルスが終了した後に起こる。この過程では平衡状態に達しておらず半熱的なプロセスである [7]。

第 3 に熱蒸発過程がある。この過程では、イオン間の衝突により熱平衡状態に達し、マクスウェル分布に従う。多くの衝突が必要なためより長い時間が必要である。従って、電子から格子へのエネルギー輸送時間(数 ps)において非熱的な過程である静電アブレーション過程と熱的な過程である熱蒸発による過程とに分けられる。これがフェムト秒レーザーを使うと非熱的な加工が可能な理由である。パルス幅が数ピコ秒を下回ると熱平衡状態に達する前にパルスが終了するため熱拡散が少なくなる。

レーザー加工の分野におけるフェムト秒レーザーアブレーションについてはよく研究されているが、質量分析分野でのレーザー脱離イオン化との関係については未知である。

## 2.2 飛行時間型質量分析計

飛行時間型質量分析計とは、一定の電場によってイオンを加速させ、検出器までのイオンの飛行時間によって質量電荷比を決定する質量分析装置のことである。図 2.2 は飛行時間型質量分析計の原理を示している。

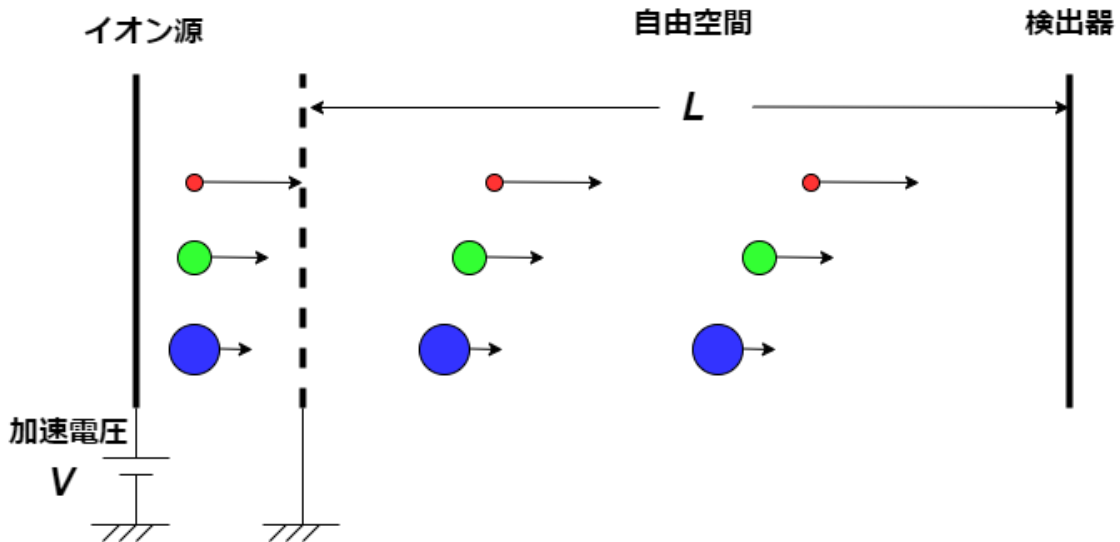


図 1.2 : 飛行時間型質量分析計の原理

イオン源で生成されたイオンの質量を $m$ 、価数を $z$ とし、電気素量を $e$ 、イオンの初速度を $0$ とする。イオンが加速領域から出る最終的な速度 $v$ は、エネルギー保存則

$$zeV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1)$$

から、

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \quad (2.2)$$

となる。自由空間の距離を $L$ とするとイオンの飛行時間 $T$ は、

$$T = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2zeV}} \quad (2.3)$$

と表すことができる。すなわち、イオンの飛行時間が $m/z$ に依存している。

ここからは、異なる質量の分離の度合い、すなわち質量分解能について述べる。

いま価数 $z$ が同じで質量の異なるイオン $m$ と $m + \delta m$ を飛行時間型質量分析計で分離して測

定することを考える。(図 2.3)

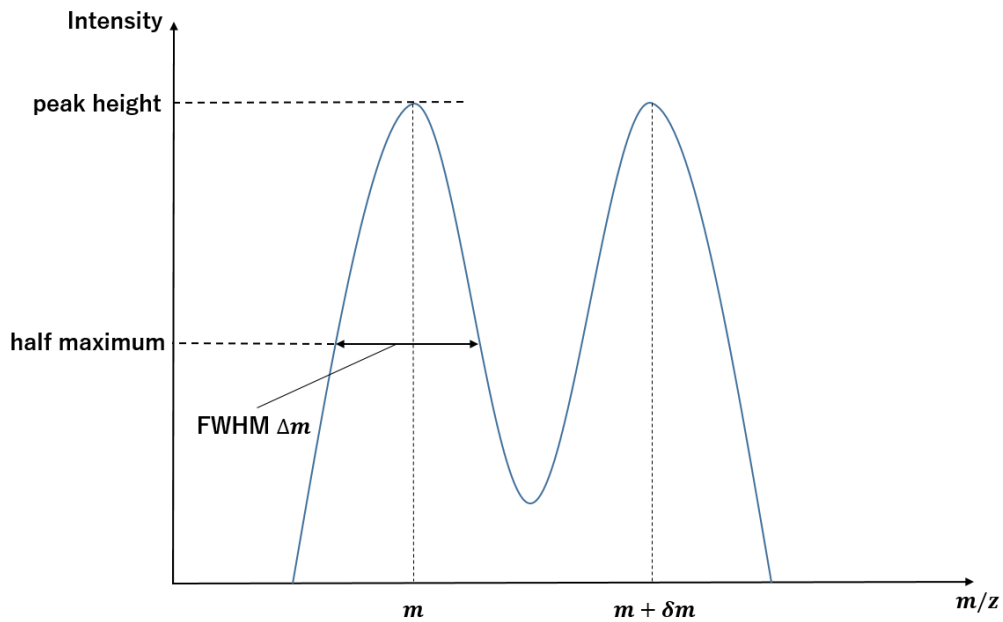


図 2.3 : マススペクトルと半値全幅

式(3) $m/z$ について変形すると

$$\frac{m}{z} = \frac{2eV}{L^2} T^2 \quad (2.4)$$

となる。質量 $m + \delta m$ のイオンの飛行時間が $T + \delta T$ とすると式(5)から

$$\frac{m + \delta m}{z} = \frac{2eV}{L^2} (T + \delta T)^2 \quad (2.5)$$

となる。ここで $\delta T \ll T$ の時、

$$(T + \delta T)^2 \sim T^2 \left( 1 + \frac{2\delta T}{T} \right) \quad (2.6)$$

と近似されるので、これに式(2.5)を用いると

$$\frac{m}{\delta m} = \frac{T}{2\delta T} \quad (2.7)$$

が得られる。

質量が同じイオンであっても初期の空間分布や初速度分布により飛行時間にばらつきが生じ、ある程度の幅を持ったピークになる。そのため、ある $m/z$  値とその最小間隔で分離さ



れるピークとの  $m/z$  値の差をもとに質量分解能は定義される。ピーク幅は半値全幅 (FWHM) で定義し  $\Delta m$  で表す。イオン強度を飛行時間でプロットしたスペクトル上での半値全幅を  $\Delta T$  とすると、飛行時間型の場合、質量分解能  $R$  は以下のように定義される。

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2\Delta T} \quad (2.8)$$

つまり質量分解能を向上させるには、飛行時間を長くするかイオンのパルス幅を狭くする必要がある。イオンのパルス幅に大きく関与しているのは、イオンの速度の広がりである。これを改善するために 2 段階加速による空間収束や、静電界ミラーや扇形電場を用いたエネルギー収束などの方法が開発されてきた。

## 2.3 MCP 検出器

マイクロチャンネルプレート (microchannel plate; MCP) とはイオンや電子等の荷電粒子を増幅する装置である。MCP は電子増倍管の機能を持つガラスのキャピラリを数多く束ね、薄く切り出した構造になっている。このガラスのキャピラリをチャンネルと呼ぶ。一つのイオンがチャンネル壁に衝突すると二次電子が放出される。MCP の両端に高電圧を印加することで内部に電位勾配を与え、二次電子がチャンネル内を進行する間にチャンネル壁と衝突を繰り返すようになっている。衝突を繰り返すことにより MCP 一枚で  $10^3 \sim 10^4$  程度の増幅率を得ることができる。通常は二枚組で使用するにより  $10^6 \sim 10^8$  の増幅率を得ることができる。

MCP のチャンネル径は  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  程度で、板の厚さは数 mm である。大口径の検出ができることや、電子の走行速度が短く応答速度が非常に早いことから飛行時間型質量分析計の検出器としてよく使用されている。

## 2.4 走査型イメージング質量分析

イメージング質量分析とは、質量電荷比によって分けられたある特定の物質の空間的な分布を得る方法である。イメージング質量分析では、質量の違う分子の分布をそれぞれ可視化できるため、ラベル化を必要とせずに分子の局在を明らかにすることができる。イメージング質量分析の手法として現在、走査型と投影型の二つが用いられている。走査型イメージングは試料上の各点における質量スペクトルを順次取得し、それらの結果からある $m/z$ におけるイオン信号強度の空間分布を得る方法である。図 2.4 にレーザーを用いた走査型イメージングの模式図を示す。

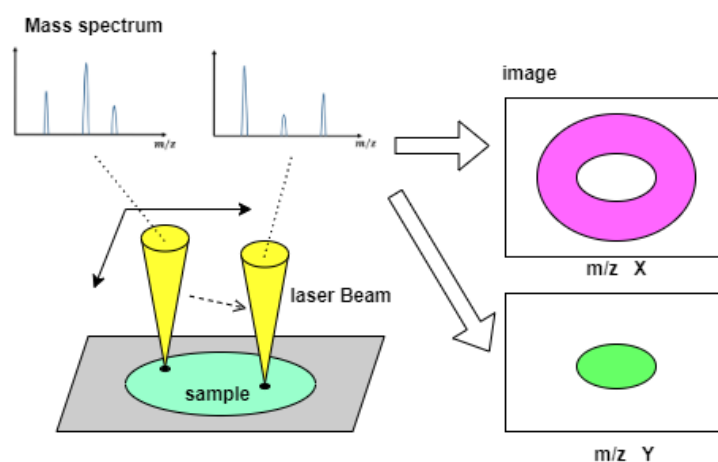


図 2.4 : 走査型イメージングの模式図

測定領域のある点でマススペクトルを取得した後に、次の点でマススペクトルを取得していくことを繰り返すことにより、ある  $m/z$  の空間分布を得ることができる。走査型の装置構成は、通常の質量分析計とほぼ同じであるので、走査する機構を導入すれば装置をほぼそのまま使うことができる。主に集光したレーザー光を用いて走査を行うことが多い。そのため、一般的にレーザー光を用いた走査型イメージングの空間分解能はレーザー光の集光径に制限され、約 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ である。また走査型ではマススペクトルを各点において随時取得を行うため、走査するステップが多いと測定に時間がかかる。

## 2.5 イオンカウンティング法の原理

微量のイオンを測定する方法として、カウンティング法と呼ばれる手法がある。検出器から得られたアナログ信号をそのまま読み取るのではなく、ある閾値(ディスクリレベル)を設け、閾値以上のレベルの信号が来た場合を 1 とカウントし、その時間を記録していく方法である。

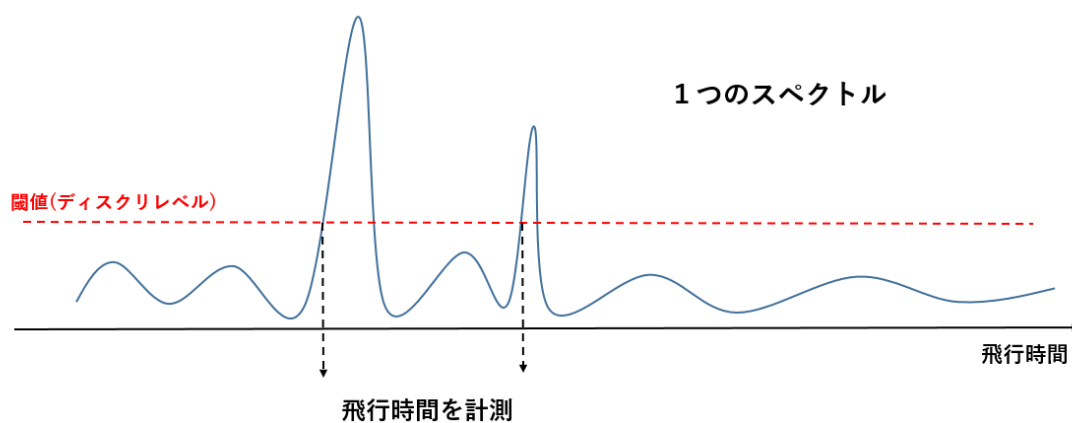


図 2.5 : カウンティング法の原理

## 2.6 CW レーザーとパルスレーザー

ここではCWレーザーとパルスレーザーの違いについて述べる。CW(Continuous Wave)は連続波という意味であり、CWレーザーとはレーザー光を一定の出力で連続的に発振するものである。一方でパルスレーザーとはパルス状のレーザー光を発振するものである。図2.6にCWレーザーとパルスレーザーの違いを表した図を示す。

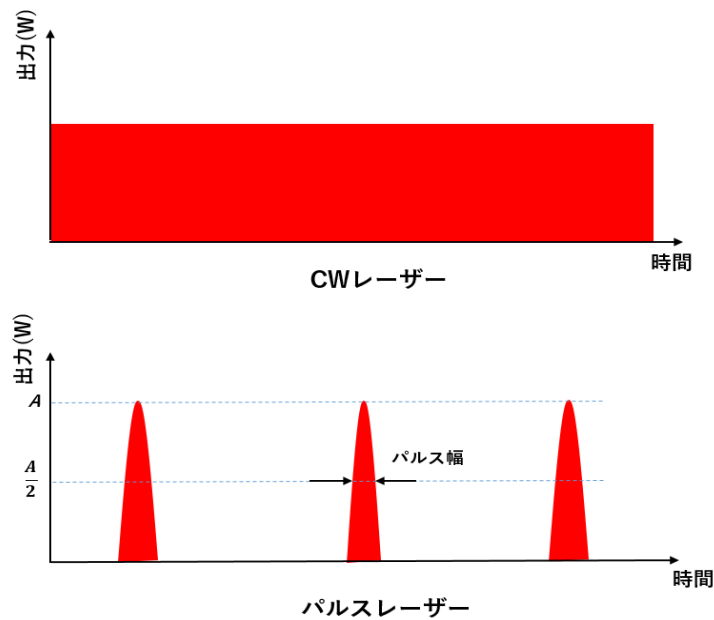


図 2.6 : CW レーザーとパルスレーザーの違い

パルスレーザーで使われるパラメーターについて以下にまとめる。

1秒あたりのパルスエネルギーの総和を平均出力[W]という。パワーメーターなどで実際に観測される値はこの平均出力である。次に1秒あたりのパルスの数を繰り返し周波数[Hz]という。パルス1つあたりのエネルギーをパルスエネルギー[J]という。これらの関係は

$$\text{平均出力[W]} = \text{パルスエネルギー[J]} \times \text{繰り返し周波数[Hz]} \quad (2.9)$$

となる。1パルス当たりの時間幅のことをパルス幅[s]という。パルス幅はFWHMで表す。パルスエネルギーをパルス幅で割ったものをピークパワー[W]という。パルスエネルギーをレーザーの照射面積で割ったものをフルエンス[J/cm<sup>2</sup>]という。フルエンスをパルス幅で割ったものを強度[W/cm<sup>2</sup>]をという。これらの関係は以下の式でまとめられる。

$$\text{強度} \left[ \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{\text{フルエンス} \left[ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right]}{\text{パルス幅[s]}} = \frac{\text{ピークパワー[W]}}{\text{照射面積[cm}^2\text{]}} = \frac{\text{パルスエネルギー[J]}}{\text{照射面積[cm}^2\text{]} \times \text{パルス幅[s]}} \quad (2.10)$$

## 2.7 フェムト秒レーザーのパルス発生原理

レーザー装置は光を共振器内に閉じ込める。共振器は対向する反射光で構成される。光は共振器内で反射を繰り返すことで定在波が生じる。従って共振器長を $L_c$ とすると

$$\lambda_n = \frac{2L_c}{n} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.11)$$

となる波長 $\lambda_n$ の光が共振器内に生き残る。周波数に直すと、 $c$ を光速として

$$\nu_n = \frac{c}{\lambda_n} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.12)$$

となる。

レーザー共振器から発生されるフェムト秒レーザーには多数の周波数をもった光が存在する。ここで、各周波数の位相が揃ったモード同期状態(Mode locking)を作り出すことで、ピーク強度が高く、短時間だけ光るようなパルス波形を作り出すことができる。図 2.7 にモード同期の模式図を示す。各モードの位相が揃っており、波長の山が揃った部分でパルスが発生する。実際にはキャビティ内に多数の周波数をもった光が存在するので波長の山以外の部分は打ち消しあう。

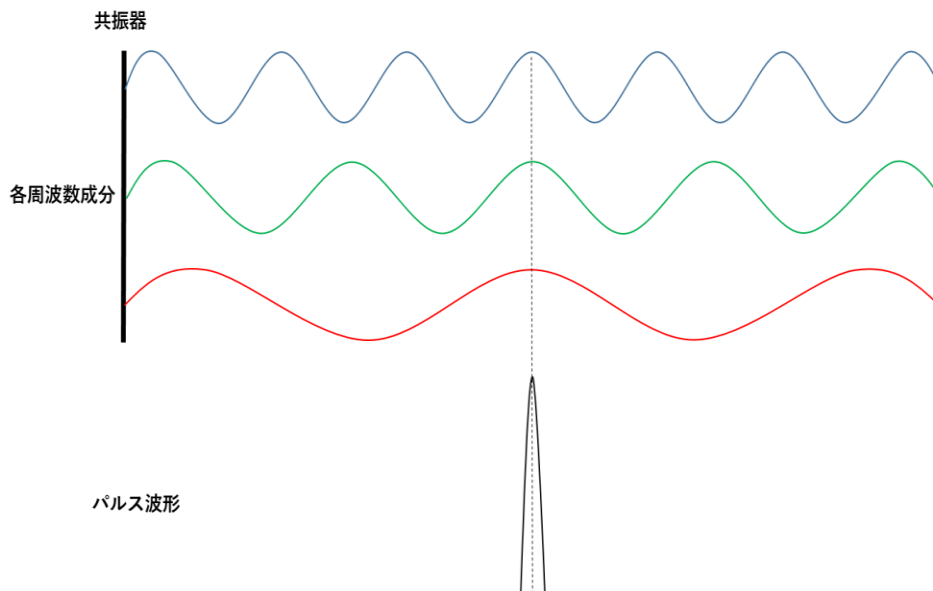


図 2.7：モード同期の模式図

パルス幅を狭くするためには位相が揃っていること、広い周波数分布をもった光を重ね合わせる必要がある。

フーリエ変換の原理からパルス幅 $\Delta\tau_p$ と周波数のバンド幅 $\Delta\nu$ の関係は

$$\Delta\tau_p \cdot \Delta\nu = a \quad (2.13)$$

となる。 $a$ はパルス波形に依存した定数である。(ガウシアン波形の場合  $a = 0.441$ )

この式からバンド幅を広げれば、パルス幅を狭くできることが分かる。

## 2.8 チャープパルス増幅法

フェムト秒レーザーをレーザー核融合や高エネルギー密度プラズマなどに応用するためにはパルスエネルギーの増幅は必要不可欠である。しかしパルスの強度が $\text{GW}/\text{cm}^2$ を超えると光学素子にダメージが加わってしまうため、共振器によりフェムト秒パルスを増幅するには限界があった。そこで時間的及び空間的にパルス強度を一時的に下げ、強度を増幅した後にパルス圧縮を行いフェムト秒レーザーの増幅を行うチャープパルス増幅法(chirped pulse amplification : CPA)が開発された。発振器から出る超短パルスのパルスエネルギーのオーダーは数 nJ であるが、これにより  $\mu\text{J}$  オーダーまで引き上げることができる。次の図 2.8 にチャープパルス増幅法の基本的な原理を示す。

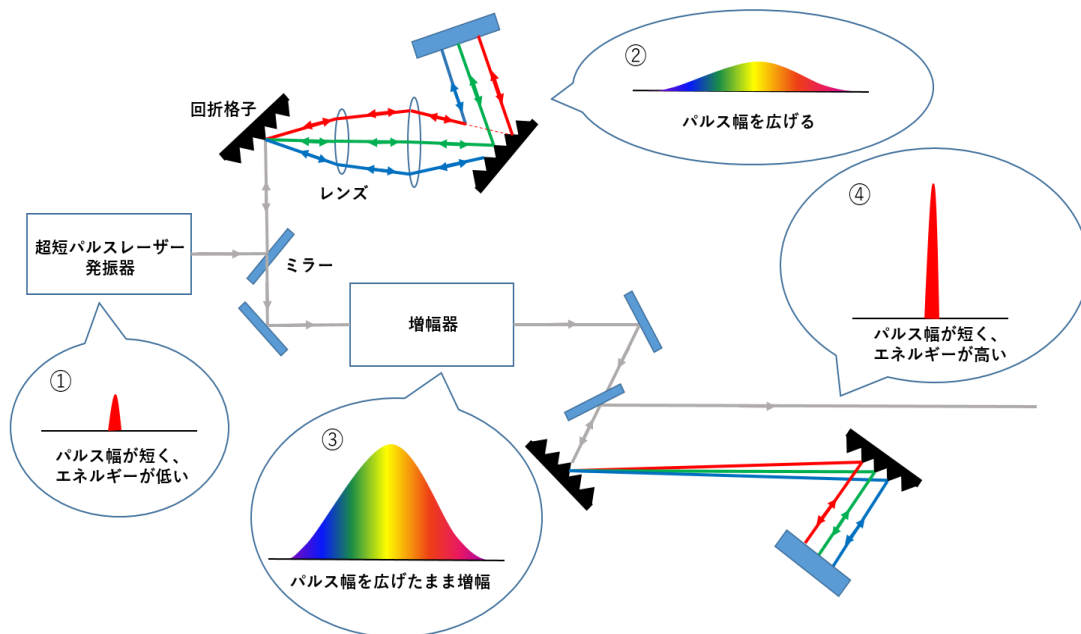


図 2.8 チャープパルス増幅法の模式図

共振器から発生した超短パルスに対し、回折格子やプリズムといった分散素子を用いてパルスを引き伸ばす。その後、パルス幅が引き伸ばされたレーザー光を増幅器に入射させることによりパルスエネルギーの増幅を行う。パルス幅が引き延ばされているので、光学素子を破壊するほどの強度を持たないまま増幅されていく。最後に図のように分散素子を置くことによりパルス幅を狭めることでピークパワーを上げている。この方法により結晶や光学機器にダメージを加えることなく、レーザーのピークパワーを上げることができる。

本研究ではモードロックチタンサファイヤレーザー(Mira900, Coherent 社)を使用しており、増幅器は RegA9000、Coherent 社を使用している。ポンプ光として Verdi-V18、Coherent 社を使用している。実際の写真を図 2.9 に示す。繰り返し周波数 200 kHz 増幅器からの平均出力はおよそ 800 mW である。中心波長は 800 nm で波長幅は 12.5 nm であり、パルス増幅は 200 fs 以下である。



図 2.9 使用しているフェムト秒レーザーシステム

## 2.9 自己相関法

フェムト秒レーザーはパルス幅が非常に短く高速であるため、パルス幅の測定には通常の光検出素子の応答速度では間に合わず直接測定することは困難である。そこで、フェムト秒レーザーのパルス幅の測定には自己相関法が用いられる。ここでは第二高調波発生 (Second Harmonic Generation : SHG) を用いた自己相関法について述べる。

### 2.9.1 第 2 高調波発生 (SHG)

SHG (Second Harmonic Generation) とは非線形光学現象の一つであり、非線形光学結晶にある周波数 $\omega$ の光を入射するとその 2 倍の周波数 $2\omega$ の光を放出する現象である。(図 2.10)

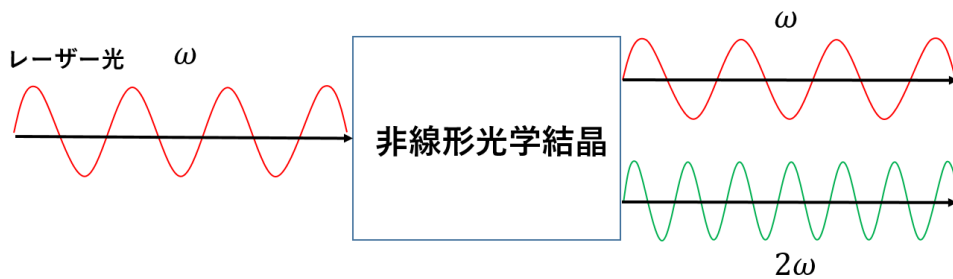


図 2.10 : Second Harmonic Generation

レーザーと物質の相互作用により 2 次の非線形分極 $P$ が起こるとすると $P$ は

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2) \quad (2.14)$$

とかける。 $E$ は入射光の電場、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率である。いま入射波が

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.15)$$

であるとすると、分極 $E$ は

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E_0 e^{-i\omega t} + \chi^{(2)}E_0^2 e^{-i2\omega t}) \quad (2.16)$$

となる。式の第二項から周波数 $2\omega$ の分極が生じることがわかり、それと同じ周波数の電磁波が生じる。SHG を発生させるための非線形光学結晶は 2 次の非線形感受率が高いものを選ばれる。今回用いた非線形光学結晶は BBO( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)結晶である。



## 2.9.2 SHG を用いた自己相関法

自己相関法とは、パルスを 2 つに分け、一方のパルスを遅延していくことにより変化する SHG の強度によってパルス幅を計測する方法である。図 2.11 に自己相関法の光路を示す。

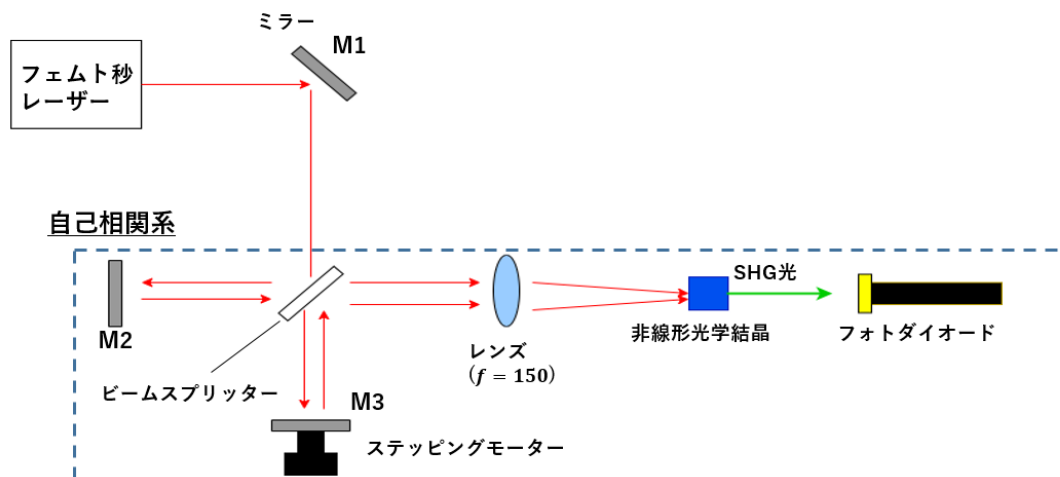


図 2.11：自己相関法の光路

自動ステージなどを用いて一方のパルスの光路長を変えパルスを遅らせる。そして二つのパルスをレンズで二次的非線形光学結晶に集光させる。そうすることで、結晶内の 2 つのパルスが重なりの度合いが遅延時間によって異なる。(図 2.12)

2 つのパルスが重なった部分では SHG が強く発生するため、遅延時間に対する SHG 光の強度を測定することでパルス幅を得ることができる。出力される SHG の強度  $G(\tau)$  はレーザーの強度波形を  $I(t)$  とすると

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau) dt \quad (2.17)$$

と表される。

自己相関系ではパルス自体の波形を捉えことは出来ないが、パルスの形を仮定することによってパルス幅を求めることができる。自己相関法で得られた SHG 光強度のパルス幅を  $\tau_{ac}$ 、レーザーのパルス幅を  $\tau_p$  とすると、ガウシアン波形と仮定した場合は

$$\tau_p = \frac{\tau_{ac}}{1.41} \quad (2.18)$$

という式で表される。

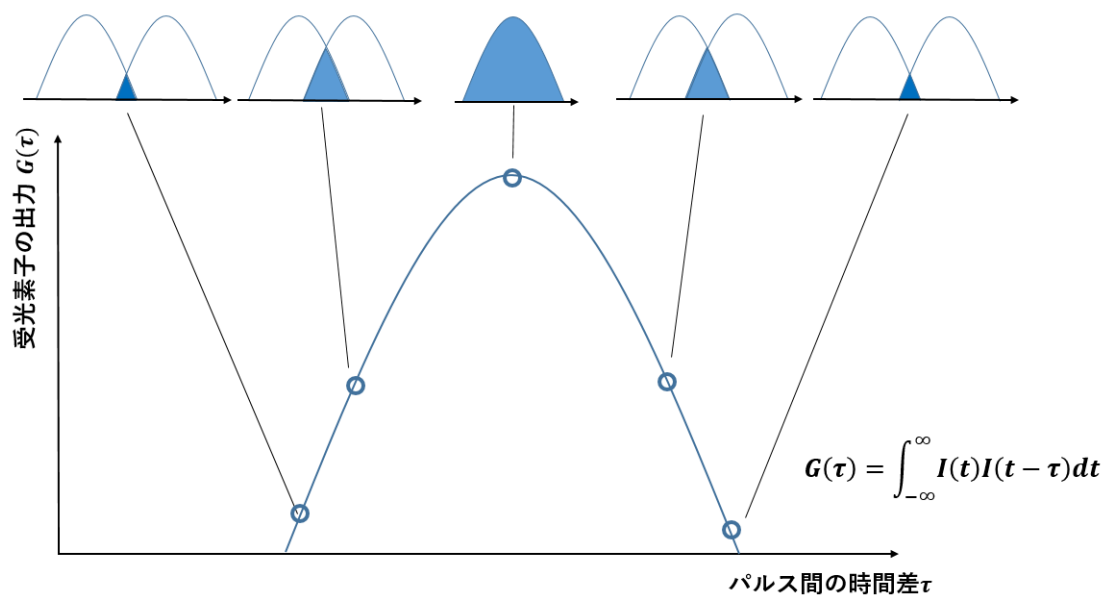


図 2.12 : 時間遅延と SHG の強度

## 第3章 実験装置の設計と製作

この章では製作した飛行時間型質量分析計と光学系、データの取得方法について述べる。まず初めに製作した飛行時間型質量分析計の概要を述べた後、飛行時間型質量分析計のイオン化部、質量分離部、検出部について述べる。次にフェムト秒レーザーを飛行時間型質量分析計に導入するための光学系について述べる。最後に、データ取得方法について述べる。

### 3.1 製作した飛行時間型質量分析計

#### 3.1.1 製作した飛行時間型質量分析計の概要

飛行時間型質量分析計とは、一定の電場によってイオンを加速させ、検出器までのイオンの飛行時間によって質量電荷比を決定する質量分析装置のことである。質量分析装置は、試料をイオン化するイオン化部、生成したイオンを分離する質量分離部、イオンを検出するイオン検出部から構成されている。

飛行時間型質量分析計ではイオン化部で生成したイオンを検出部まで飛行させる必要がある。そのため、他の気体分子と衝突や散乱を起こさないように装置全体を高真空にする必要がある。性能の良いロータリーポンプで到達させられる 0.1 Pa の真空度において、窒素の平均自由行程は 5 cm 程度である。そこで、ターボ分子ポンプや油拡散ポンプで  $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$  Pa の高真空にする必要がある。今回はロータリーポンプ(GLD-051, ULAC 社製)とターボ分子ポンプ(Turbo-V250, Varian 社製)を組み合わせることで、真空度が  $5 \times 10^{-5}$  Pa 以下となるようにした。真空計は PKR251, (PFEIFFER 社製) を用いた。

図 3.1、図 3.2 に製作した飛行時間型質量分析計の実際の写真と概略図を示す。

ターボ分子ポンプとイオン化部、質量分離部、検出部はそれぞれ繋がっており、装置全体が高真空になるようにしている。

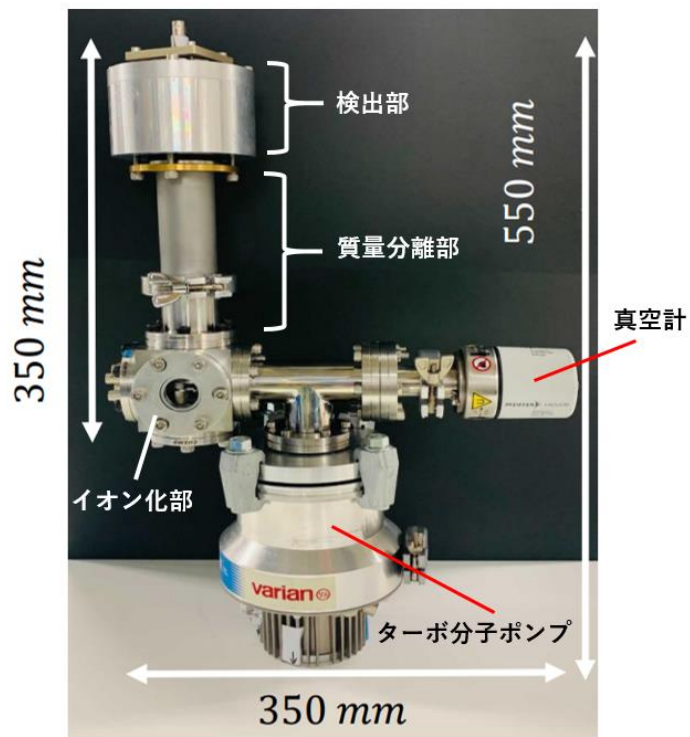


図 3.1 製作した飛行時間型質量分析計の写真

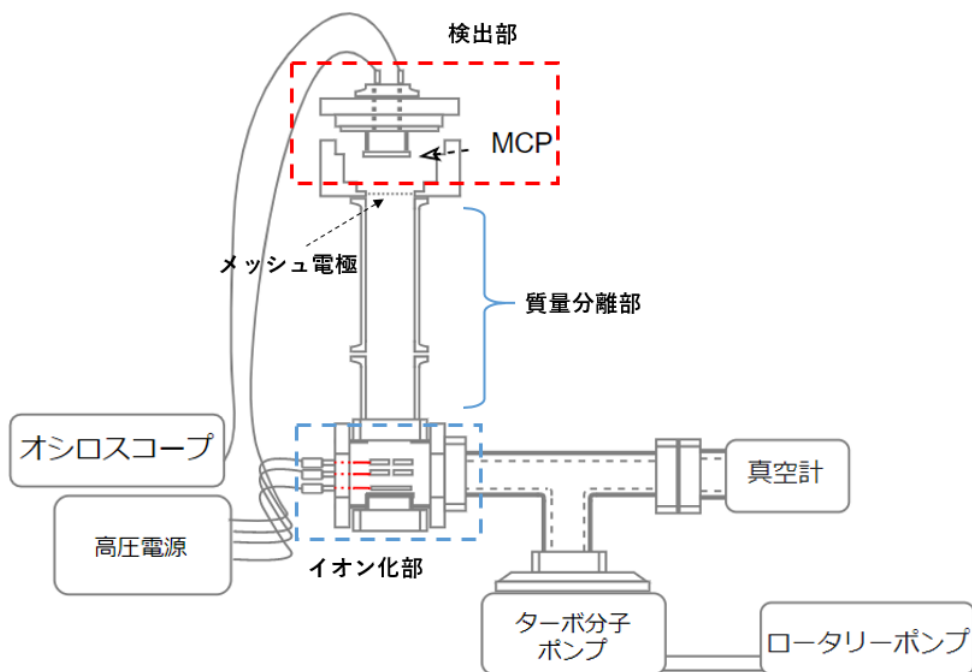


図 3.2 製作した飛行時間型質量分析計の概略図

### 3.1.2 イオン化部

質量分析は電磁場中でのイオンの運動の違いによって質量電荷比を決定するため、イオンを生成する必要がある。ここでは製作したイオン化部の構成について述べる。フェムト秒レーザー導入するための機構を有している。

図 3.3、図 3.4、図 3.5 に電極とその固定用台つきフランジの概略図とその寸法、および実際の写真を示す。

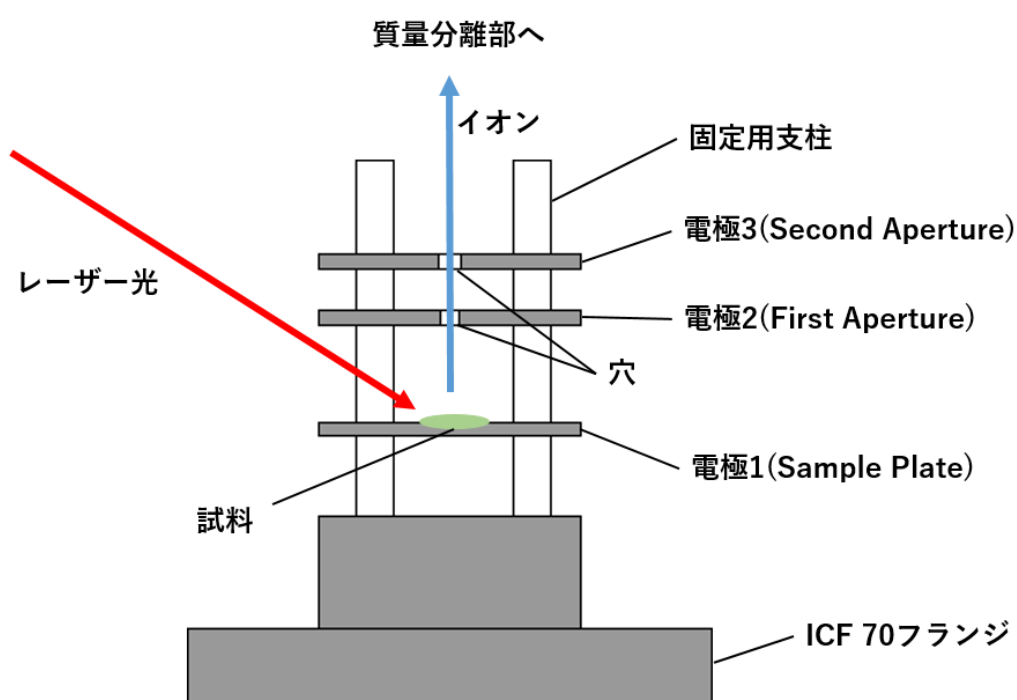


図 3.3 固定用台つきフランジの概略図

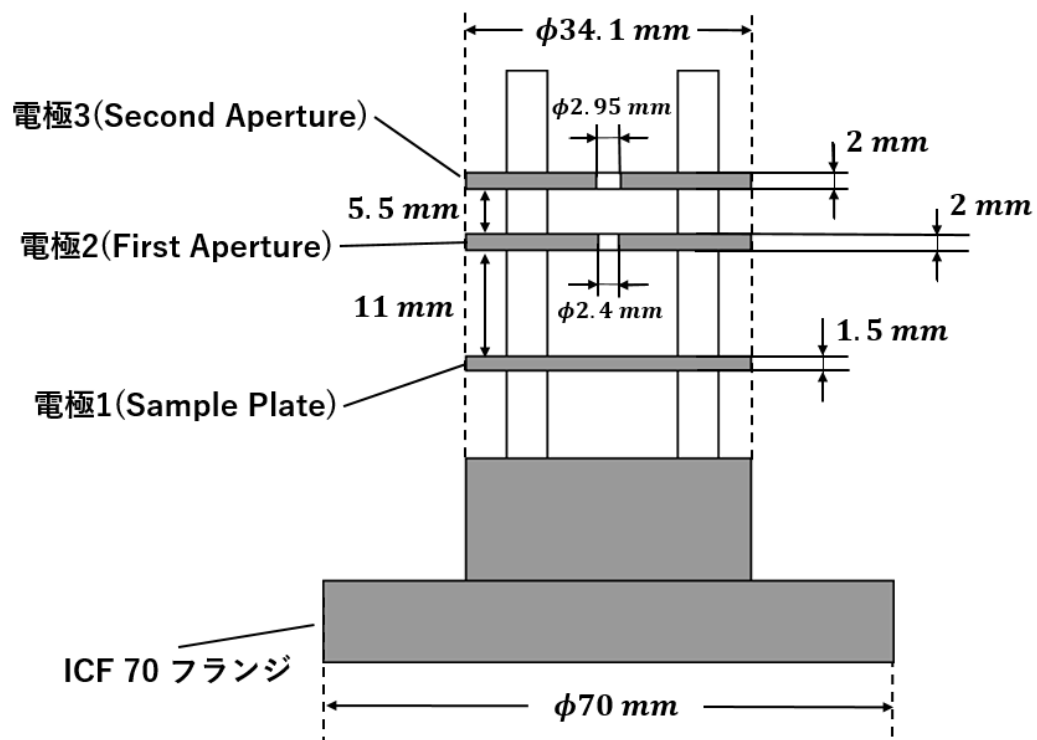


図 3.4 固定用台つきフランジの各部分の寸法

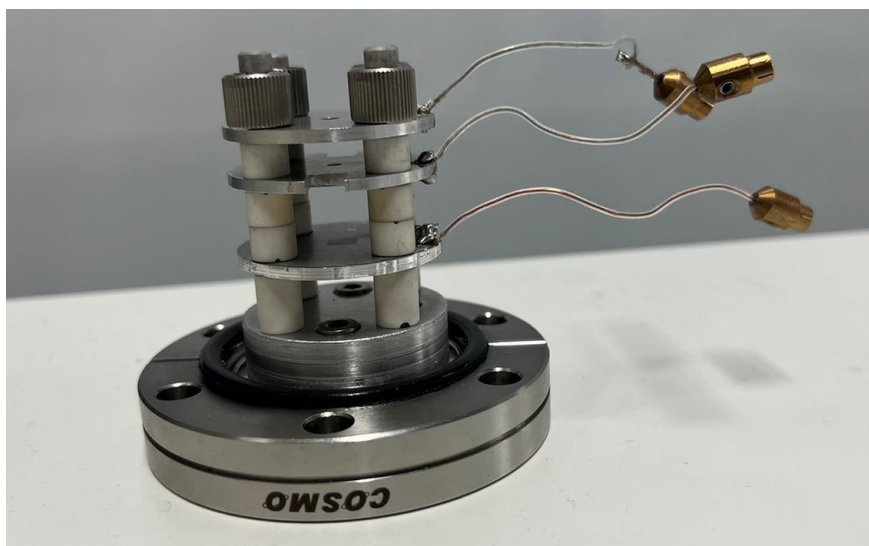


図 2.5 : 固定用台つきフランジの実際の写真

生成したイオンを質量分離部に飛行させるために 3 つのアルミ円板を電極として用いている。例えば、電極 1 に  $3 \text{ kV}$ 、電極 2 に  $2.7 \text{ kV}$ 、電極 3 をグラウンドとすれば、図の上方向

に正のイオンが飛行する。

図 3.6、図 3.7、図 3.8 は電極 1、電極 2、電極 3 の図面である。

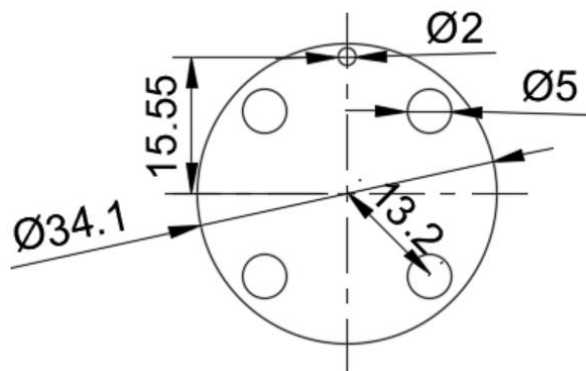


図 3.6 電極 1 の図面

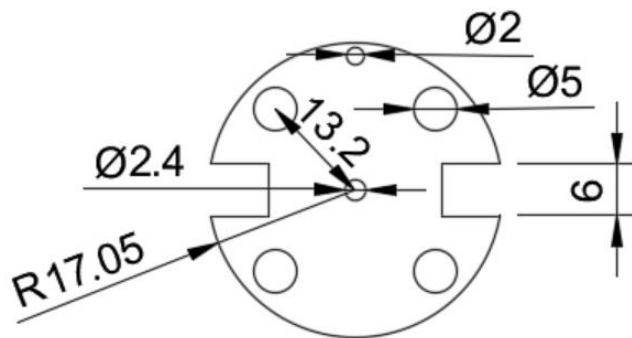


図 3.7 電極 2 の図面

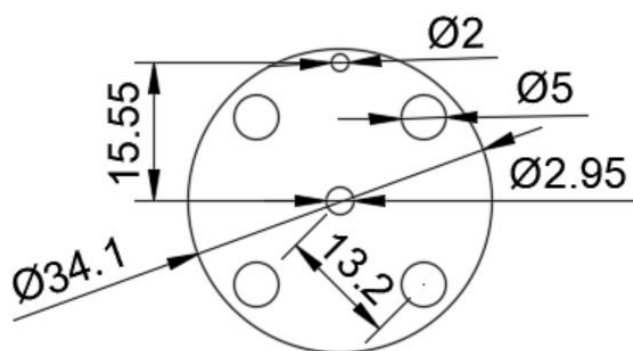


図 3.8 電極 3 の図面

3枚の電極には共通して固定用支柱をはめ込む直径5mmの4つの穴と銅線接続用の直径2mmの穴がある。

電極1はサンプルを置くための台としての役割もあるため、中央に穴はないが、電極2、電極3には中央にイオンを通過する穴が開いている。

電極2のみ電極の両端に縦6mmの切り込みを設けている。これはレーザー光を電極1の上のサンプルに照射する際に電極2にレーザー光が当たらないようにするための機構である。

イオン化部の全体は高真空となっているため、大気圧下への配線は真空フィードスルーを用いた。(図3.9)

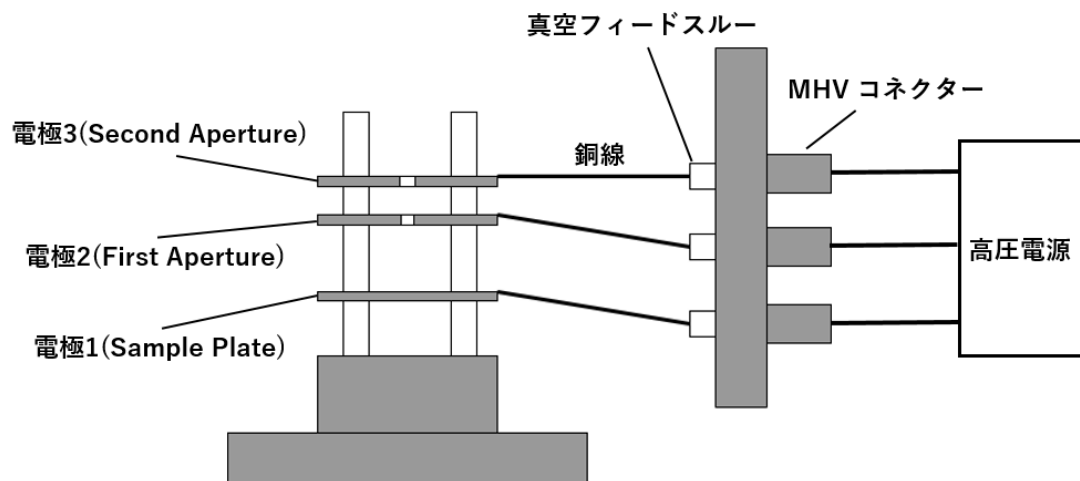


図 3.9 イオン化部フィードスルー

電極1、電極2、電極3の銅線接続用の穴に通された銅線は、フィードスルーを介してMHVコネクターに接続される。これにより電極に高電圧を印加することができる。銅線が他の銅線や電極、フランジなどに通電しないように、各銅線はテフロンチューブで覆われている。

レーザー光の導入は窓つきフランジを介して行われる。図3.10、図3.11に窓付きフランジの写真と図面を示す。



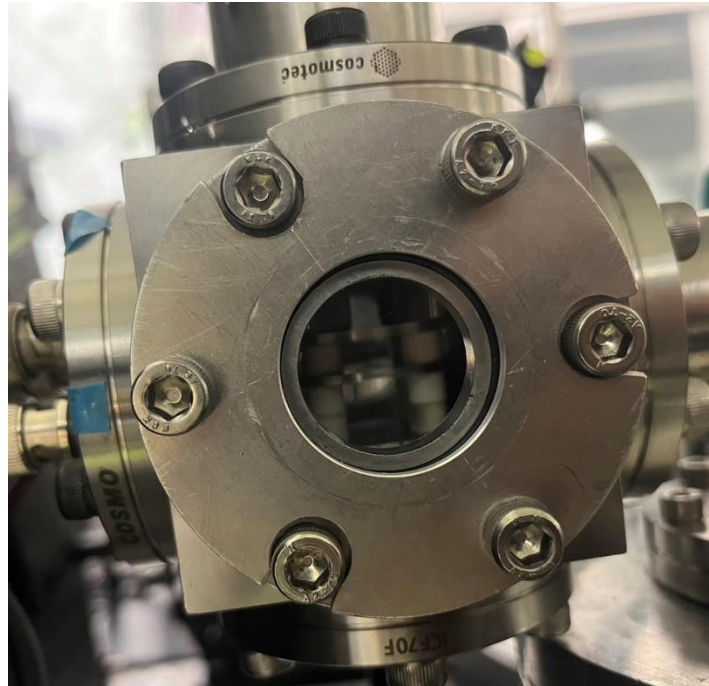


図 3.10 : 窓つきフランジの写真

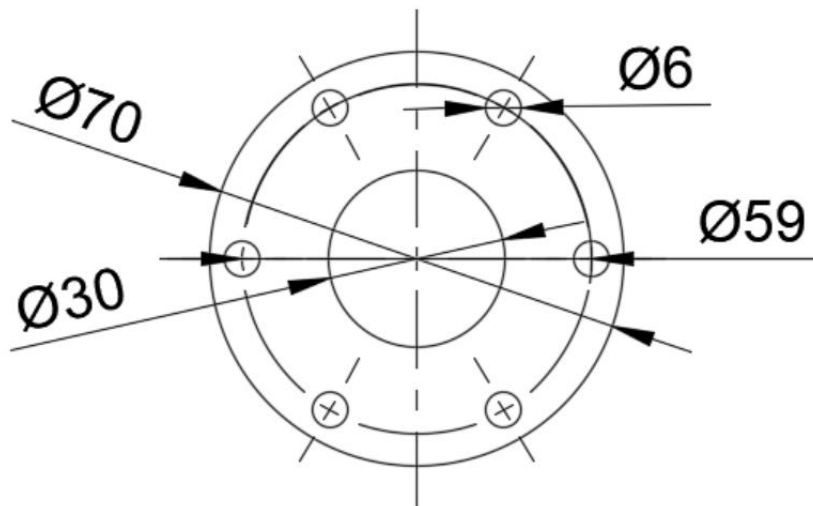


図 3.11 : 窓つきフランジの図面

本研究で製作した飛行時間型質量分析計では2つの窓つきフランジを使用している。1つの窓付きフランジはレーザー光をイオン化部に入れるために用いる。もう一つの窓付きフランジはレーザー光導入用窓付きフランジの対面に配置しサンプルをモニターするために使用する。

## イオン化部の構成

イオン化部は高真空を維持しなければならないため、電極固定用台、フィードスルー、窓つきフランジが真空チャンバーとしての役割ももつ。

イオン化部内の構成をまとめる。

イオン化部の各部品品の固定には図の様な正方形の ICF 70 の 6 方キューブを用いている。6 つの面に ICF70 規格のねじ穴が付いておりそれぞれの面に接続できる。説明のために図 3.12 のように面に番号を割り振る。図の左側を面 1、上側を面 2、右側を面 3 とする。面 1 の対面は面 6、面 2 の対面は面 5、面 3 の対面は面 4 とする。

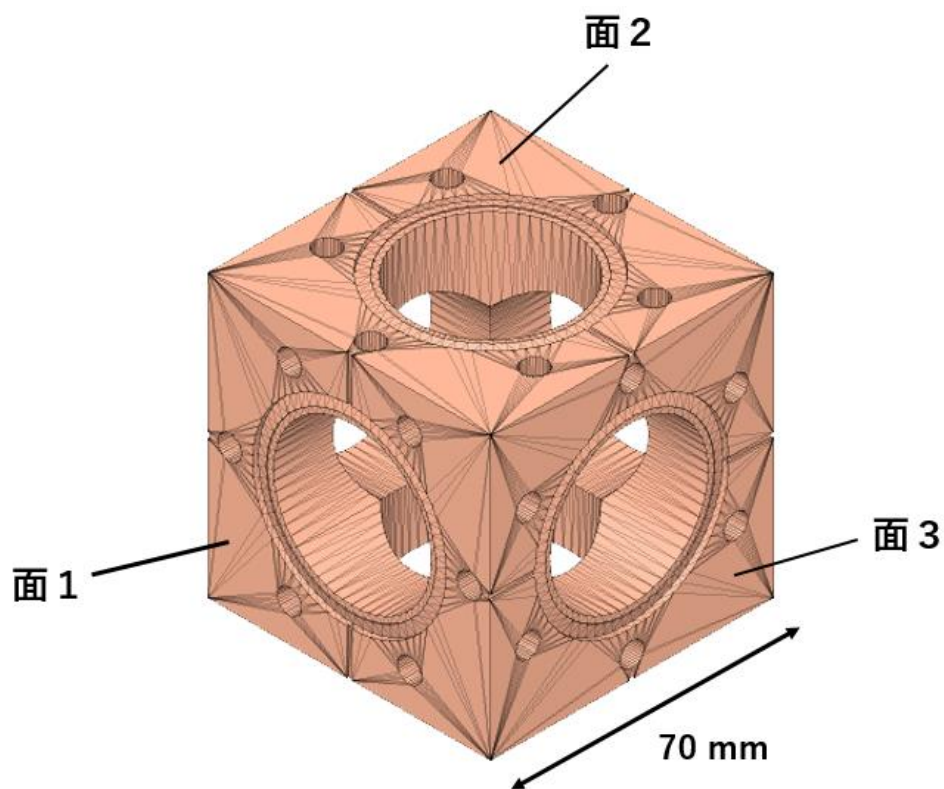


図 3.12 : ICF 70 6 方キューブ

以下に面番号と面に接続される部品の対応を示す。

- 面 1：電極通電用フィードスルー付きフランジ
- 面 2：質量分離部との接続用 ICF70/NW40 規格変換ニップル
- 面 3：窓付きフランジ
- 面 4：窓付きフランジ
- 面 5：電極固定用台つきフランジ
- 面 6：ターボ分子ポンプ接続フランジ

面 6 でターボ分子ポンプと繋がっておりイオン化部全体が高真空になっている。

面 5 から図 3.3 の様な電極固定用台つきフランジを差し込み面 4 の窓付きフランジからレーザー光が照射される。面 3 の窓付きフランジからサンプルを CCD カメラでモニターしている。電極への通電は面 1 のフィードスルー付きフランジを介して行われている。サンプルプレート上で生成されたイオンは面 2 から質量分離部へと飛行していく。図 3.13、図 3.14 に面 1 側から見た図と面 3 から見た図を示す。

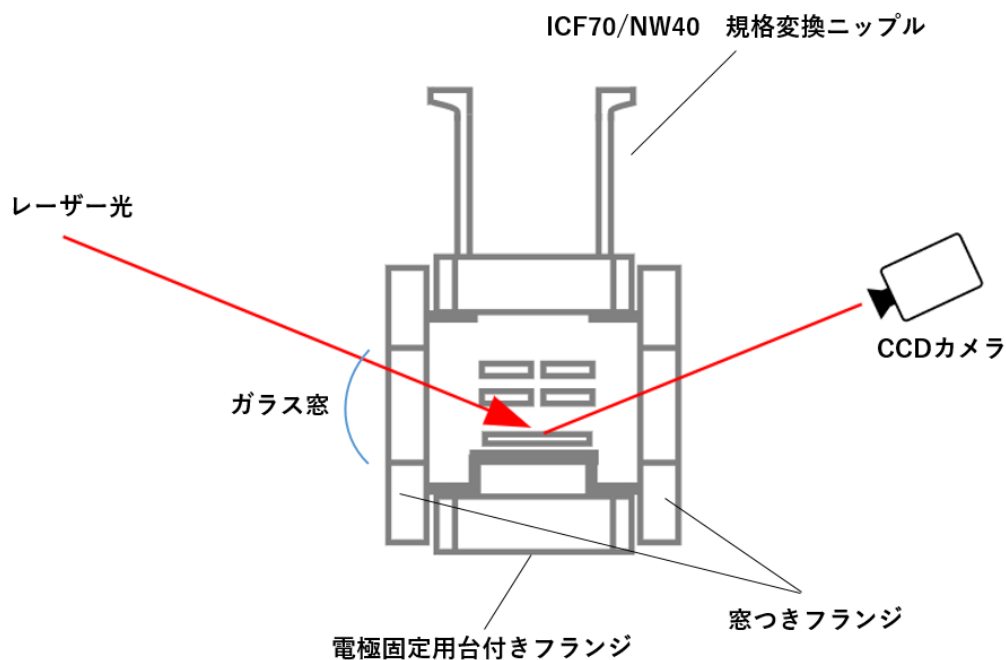


図 3.13：面 1 から見たイオン化部真空チャンバーの図

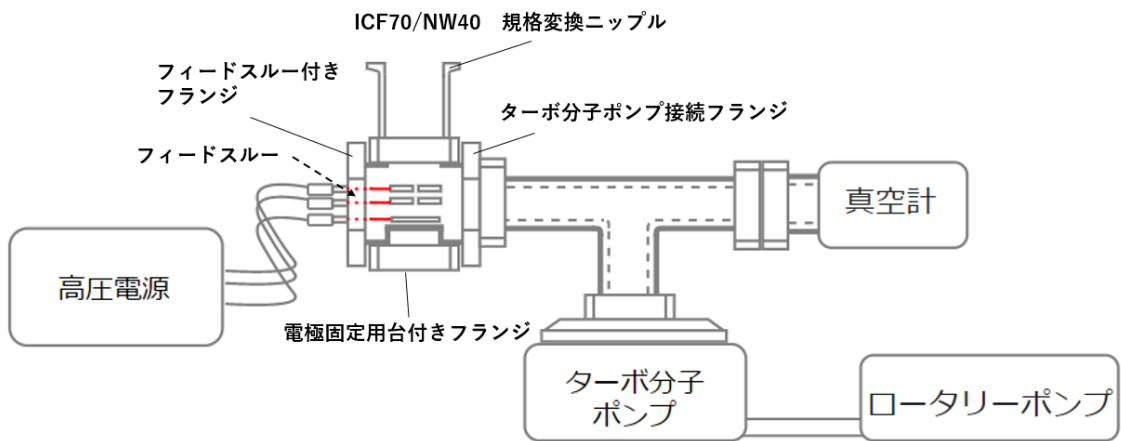


図 3.14 : 面 3 から見たイオン化部真空チャンバーの図

### 3.1.3 質量分離部

飛行時間型質量分析計は電場のかかっていない自由空間の飛行時間の差で質量電荷比を決定する。図 3.15 にイオン化部と質量分離部の図を示す。質量分離部には外径 42.7 mm、長さ 100 mm の NW40 ニップル真空配管継手をフライトチューブとして用いた。(図 3.16) また検出部真空チャンバーとの境界にメッシュ電極(図 3.17)を設置し、メッシュ電極を装置の外側と通電させることで接地している。イオン化部の電極 3 をグラウンドとすれば、質量分離部に電場がかからない自由空間となる。

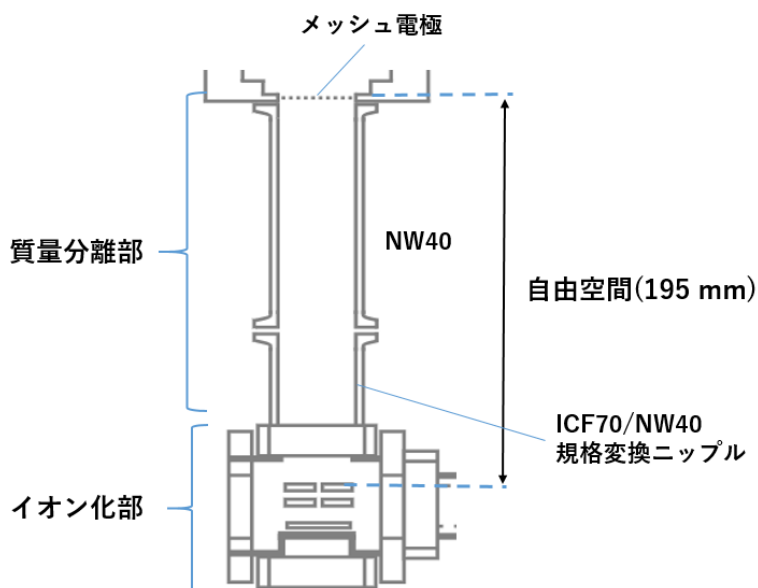


図 3.15：イオン化部と質量分離部

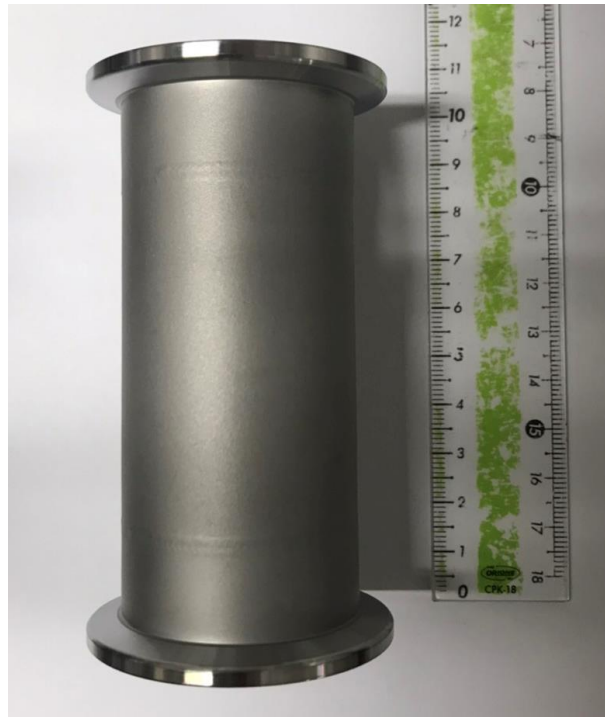


図 3.16 : フライトチューブの写真

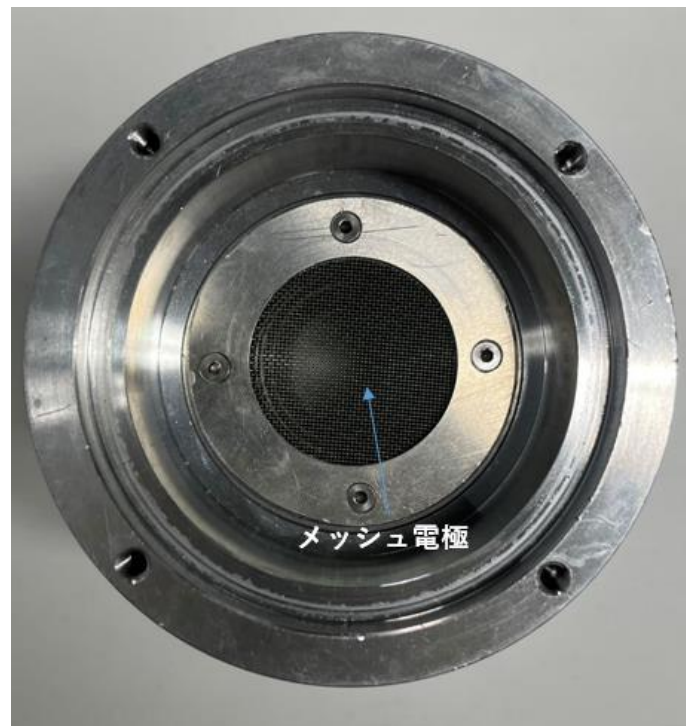


図 3.17 : 検出部側から見たメッシュ電極

### 3.1.4 検出部

イオンの検出には MCP (F12334-11, 浜松ホトニクス社製) を用いている。MCP の動作も高真空中で行う必要があるため、検出部真空チャンバー内で MCP の固定と配線を行った。

図 3.18、図 3.19、図 3.20 を検出部真空チャンバー内部の概略図と写真を示す。

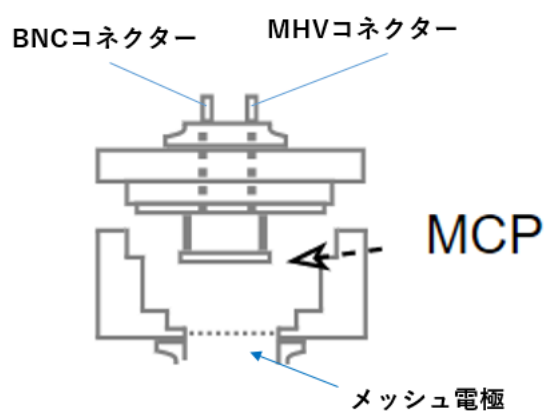


図 3.18 : 検出部真空チャンバーの概略図

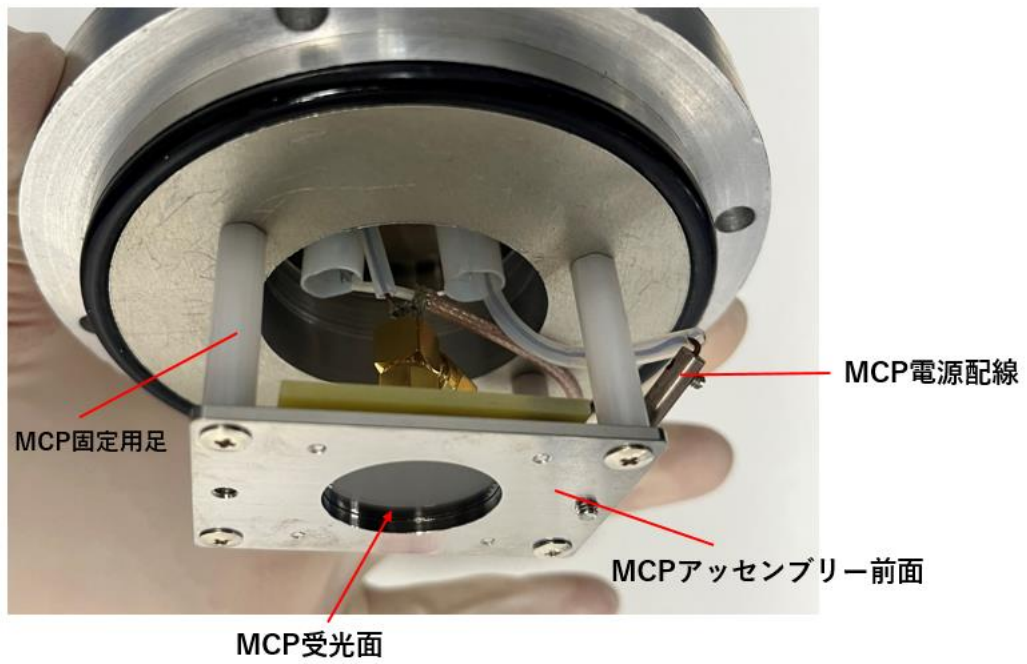


図 3.19 検出部真空チャンバー内部の写真

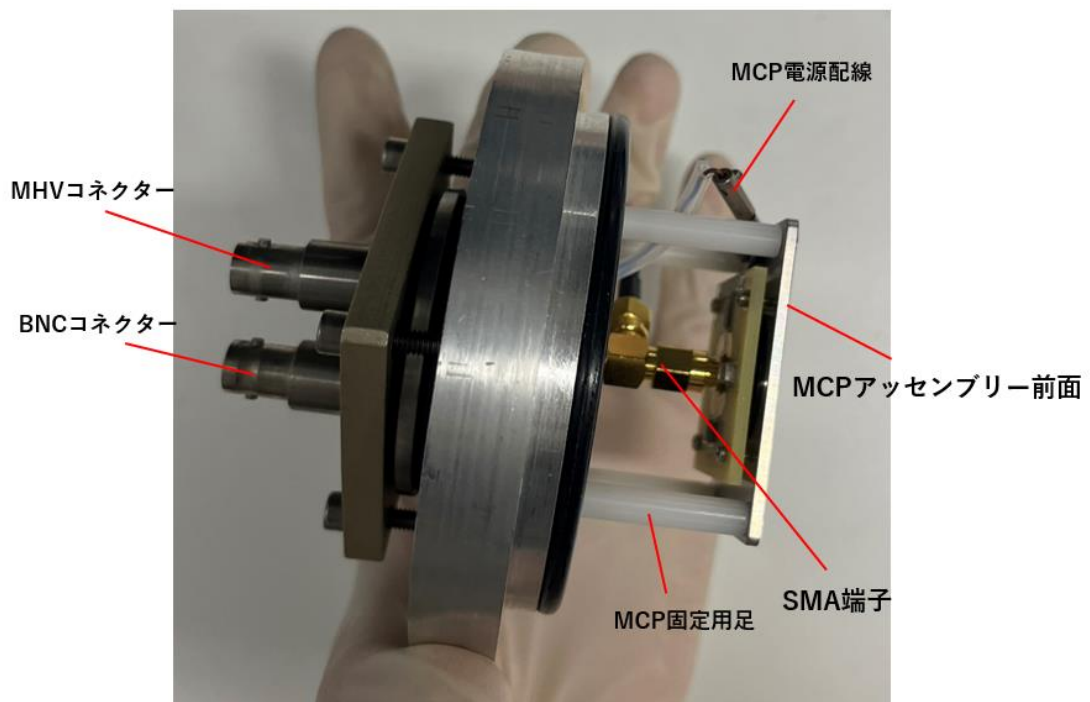


図 3.20 : 検出部真空チャンバーの内部の真横から見た写真



MCP にも高電圧を印加する必要がある。また、MCP の信号は MCP に付随する SMA コネクターから出力される。そのため、高真空中から大気圧に信号を送るために。検出部にも真空フィードスルーを設けている。検出部の外側には MCP 高電圧印加用の MHV コネクターと MCP 信号取得用の BNC コネクターを取り付けている。検出部内部の配線を図 3.21 に示す。

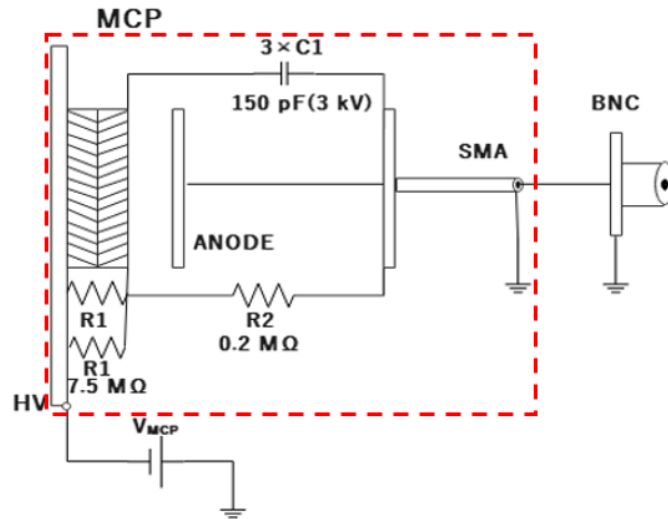


図 3.21 : 検出部の配線(浜松ホトニクス社 カタログを参考)

図 3.21 の赤い点線で囲われた部分は浜松ホトニクス社の MCP の内部回路であり、それ以外の部分の配線を検出部では行っている。

MCP の表面に高電圧を印加するので、装置の外側と通電しないように MCP の固定には絶縁物を用いている。また配線はテフロンチューブで覆っている。

## 3.2 光学系

フェムト秒レーザーを製作した飛行時間型質量分析計に導入するにあたり、上述した自己相関係、プリズムペアの光学設計について述べる。また、走査型イメージングを行うにあたって今回のシステムで用いたガルバノミラーについても述べる。

### 3.2.1 システム全体の光学系

システム全体の光学系を下の図 3.22 のように構築した。

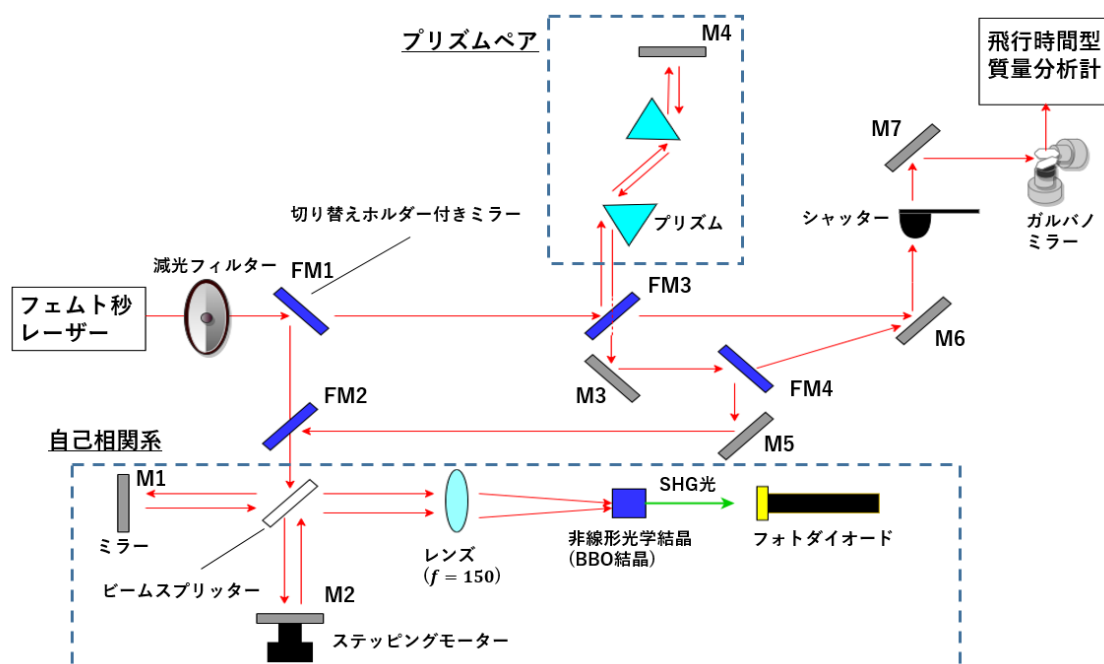


図 3.22 システム全体の光学系

図のように使用するミラーに M1~7 の番号をつける。また FM1~4 のミラーにはレーザー光をそのまま通すか、ミラーを通すかを切り替えることのできるホルダーがついている。レーザー光をミラーに通す場合は ON、レーザー光をそのまま通す場合は OFF と表現することにする。

発振器から出るフェムト秒レーザー光のパルス幅を測定する場合には FM1 を ON、FM2 を OFF とすれば自己相関係にレーザー光が入りパルス幅を測定することができる。

また発振器から出るフェムト秒レーザーを直接飛行時間型質量分析計に入れる時は、FM1

と FM3 を OFF にする。そのようにすれば M6、M7、ガルバノミラーを順に通って飛行時間型質量分析計にレーザー光が入る。

プリズムペアを用いてパルス幅の引き延ばしや圧縮を行うことができる。プリズムペアに通した後のフェムト秒レーザー光のパルス幅を測定する場合は、FM1 を OFF、FM3 を ON、FM4 を ON、FM2 を ON とする。そのようにすればプリズムペアを通した後のフェムト秒レーザーを自己相関係数に入れることができるため、圧縮または引き延ばされたパルス幅の測定が可能となる。

プリズムペアに通した後のフェムト秒レーザーを飛行時間型質量分析計に入れる場合は、FM1 を OFF、FM3 を ON、FM4 を OFF とする。

フェムト秒レーザー光の出力の調整は減光フィルターを用いて行っている。

### 3.2.2 ガルバノミラーによるレーザーの走査

ガルバノミラーとは2つのミラーを組み合わせてレーザーを2次元で動かすことのできる光学部品である。1つのミラーがx軸用ミラー、もう一つのミラーはy軸用ミラーである。x軸用ミラー、y軸用ミラーにモーターが付いておりモーターを回転させることによりミラー角度を変化させることができる。

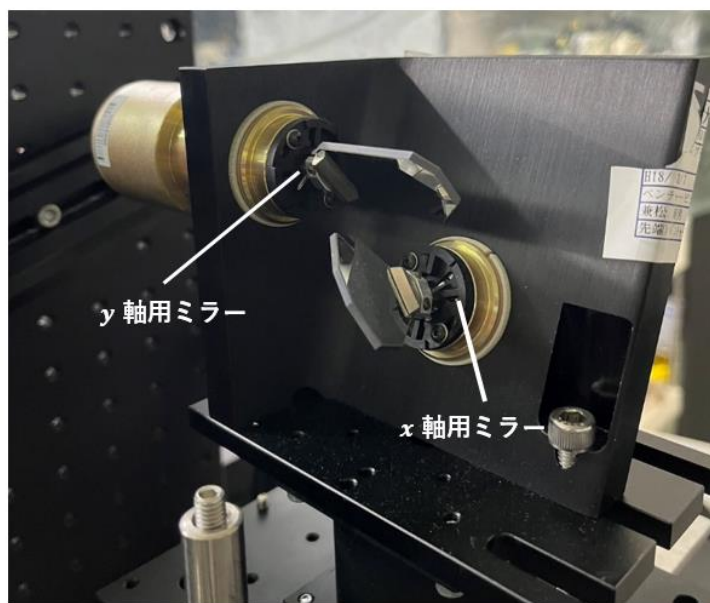


図 3.23 : ガルバノミラーの写真

今回用いたものはガルバノミラー (GMAX M2/M2T 9.5 mm, GSI Lumonics 社製, Rugby, England) である。x軸用ミラーに対して水平にレーザー光を入射させれば、x軸方向、y軸方向ともに $-20\sim 20$ 度の範囲でスキャンすることができる。動かせる角度の最小単位(角度分解能)は、 $3\ \mu\text{rad}$ である。

図 3.24 に、ガルバノミラーによるレーザーの走査の模式図を示す。x、y軸ミラー角度を変化させることによってイオン化部のサンプルプレート上にあるサンプルの照射位置上を走査していくことができる。サンプルプレートとガルバノミラーの間に焦点距離 70 mm のレンズを置き集光している。したがって走査できる最小距離は、およそ 200 nm である。

角度の指定は Python を用いて制御している。ガルバノミラーの正面の点に対する x 方向、y 方向の角度の組をコード上に書き込むことで制御をしている。

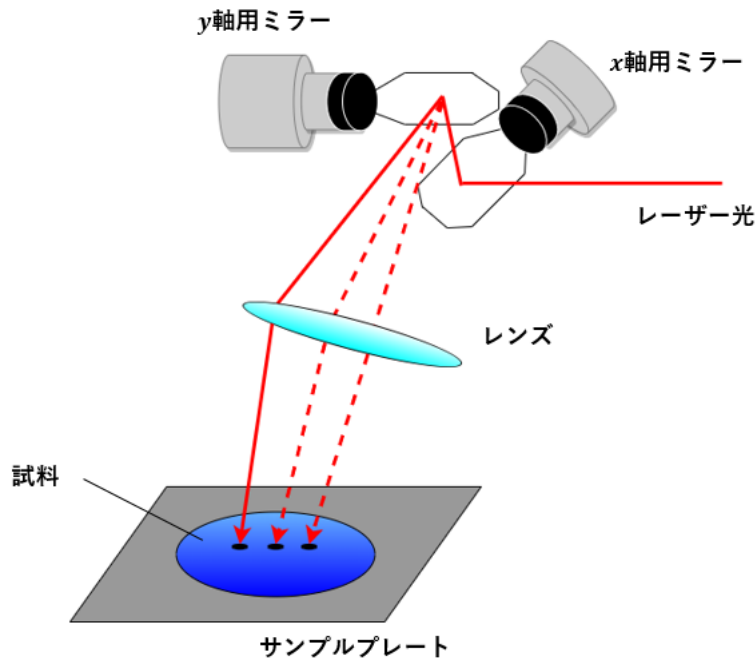


図 3.24 ガルバノミラーによるレーザーの走査

サンプルプレートに対してレーザーの導入は試料の真上方向からではなく、斜め方向であるため試料表面上を同じ間隔で走査するために角度の指定を行う必要がある。

ガルバノミラーの角度計算はガルバノミラーとサンプルプレートの位置関係から計算している。x方向とはレーザー導入用の窓材と平行な方向を表し、y方向はそれに垂直な方向を表すとする。図のようにガルバノミラーから反射する光はレンズを通りサンプルプレートに集光される。

図 3.25 はx方向の角度と走査距離の関係を表した図である。ガルバノミラーからレーザー光が反射される点をOとする。焦点距離 $f$ のレンズの中心を $L_0^x$ とし、 $X_0$ は $OL_0^x$ を通るy軸方向の直線上にあり、 $X_0L_0^x = f$ を満たす点とする。サンプルプレート上を $X_0$ から $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ と間隔 $d$ で $n$ 回走査していくとする。 $\angle L_k^x OL_{k-1}^x$ を $\theta_{x k}$ とする。レンズの中心から角度 $\theta$ だけ傾いた時に結像位置のずれは $\theta$ が小さい時、 $f\theta$ で近似される。

ガルバノミラーに対する正面の点からの角度を直接得ることができればよい。そのため、 $X_n$ の点を指定するには $\sum_{k=1}^n \theta_{x k}$ の角度を対応させればよい。

従って、角度とx軸方向の位置との関係は

$$\sum_{k=1}^n \theta_{x k} \approx \frac{nd}{f} \quad (3.1)$$

となる。

図 3.26 は y 方向の角度と走査距離の関係を表した図である。O から鉛直方向に伸ばした直線とサンプルプレートの表面の点との交点を H とし、OH の長さを  $b$  とする。X 軸方向の時と同様にサンプルプレート上を  $y_0$  から  $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$  と間隔  $d$  で  $n$  回走査していくとする。 $\angle L_k^y O L_{k-1}^y$  を  $\theta_{y k}$  とする。現在のシステムの構造から入射は必ず俯角となるため、 $y_n$  と対応する角度は  $-90^\circ + \tan^{-1} \frac{a}{b} + \sum_{k=1}^n \theta_{y k}$  となる。

$\theta_{y k}$  が微小角の時、 $\angle L_0^y y_0 H = \alpha$  とすると図 3.26 より

$$f \sum_{k=1}^n \theta_{y k} \approx nd \sin \alpha = \frac{fnd}{b} \quad (3.2)$$

である。

従って、角度と y 軸方向の位置との関係は

$$-90^\circ + \tan^{-1} \frac{a}{b} + \sum_{k=1}^n \theta_{y k} \approx -90^\circ + \tan^{-1} \frac{a}{b} + \frac{nd}{b} \quad (3.3)$$

となる。

式(3.1)、式(3.3)中の  $a, b$  は定数であるため、スキャン回数とスキャン距離を与えればそれに対応するような角度のリストが得られる。

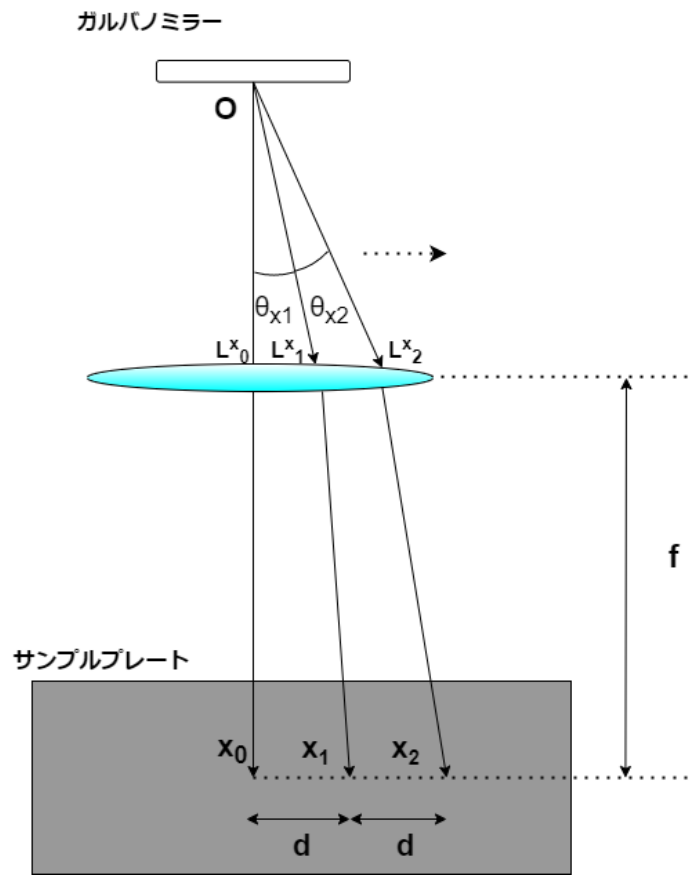


図 3.25 : ガルバノミラーの X 方向の角度と照射位置

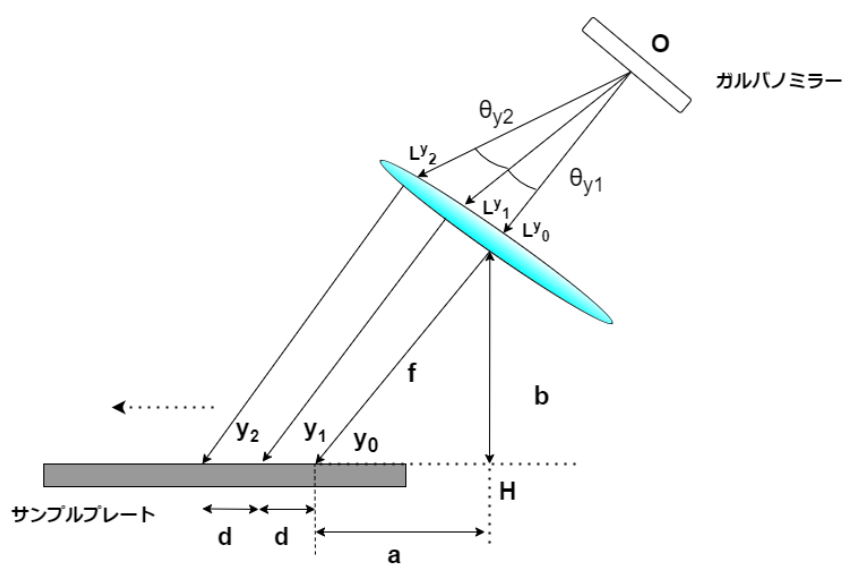


図 3.26 : ガルバノミラーの y 方向の角度と照射位置

### 3.3 データ取得系

ここでは、イオンカウンティング法を用いた MCP 信号の処理方法とイメージング測定データの処理について述べる。

DSO7104A, Agilent Technologies 社製のオシロスコープで MCP 信号を計測している。

DSO7104A は最大メモリ長が 8M ポイント、サンプリング周波数 4 GHz、周波数帯域は 1 GHz である。また USB2.0 の制御インターフェースを有している。

#### 3.3.1 オシロスコープでの信号取得プログラム

オシロスコープを使って MCP 信号を検知する。オシロスコープで表示される電圧値を PC に取り込むプログラムを作成した。プログラミングチャートを図 3.27 に示す。プログラミング言語は Python を用いている。

このプログラムはオシロスコープの画面内の波形データ(電圧値と時間のデジタルデータ)を測定回数分 PC に保存するプログラムである。例えば、測定回数を 10 回に設定すれば 10 枚分のオシロスコープの画面データを PC に取り込むことができる。オシロスコープの内部の A/D コンバータによって MCP からの信号がアナログデータからデジタルデータに変換され、変換されたデジタルデータをメモリから PC に転送している。DSO7104A において 1 度の画面データ取得で最大メモリ長の 8M ポイントを PC に取り込む場合にはオシロスコープの Waveform point mode で RAW を選択する必要がある。RAW モードが使用可能となる条件はオシロスコープの Acquire mode が Normal でありかつ、オシロスコープの画面が STOP であることである。

したがって、PC に 8M ポイントのデータ転送を行うためにはまずオシロスコープの画面を STOP した後に Acquire mode を Normal に Waveform point mode を RAW に指定する必要がある。そして取得ポイント数を最大に設定すれば、8M ポイントの電圧値と時間の組を 1 度の画面データ取得で PC に取り込むことができる。PC への取り込みが終了した後は、オシロスコープの画面を RUN にする。この一連の動作を設定した測定回数分繰り返し行うことで、測定回数分のオシロスコープの画面データを PC に取り込むことができる。使用したオシロスコープに固有のプログラムによる転送時間があり、8M ポイントの転送におよそ 0.5 秒かかる。この時間は転送レートとは異なる。



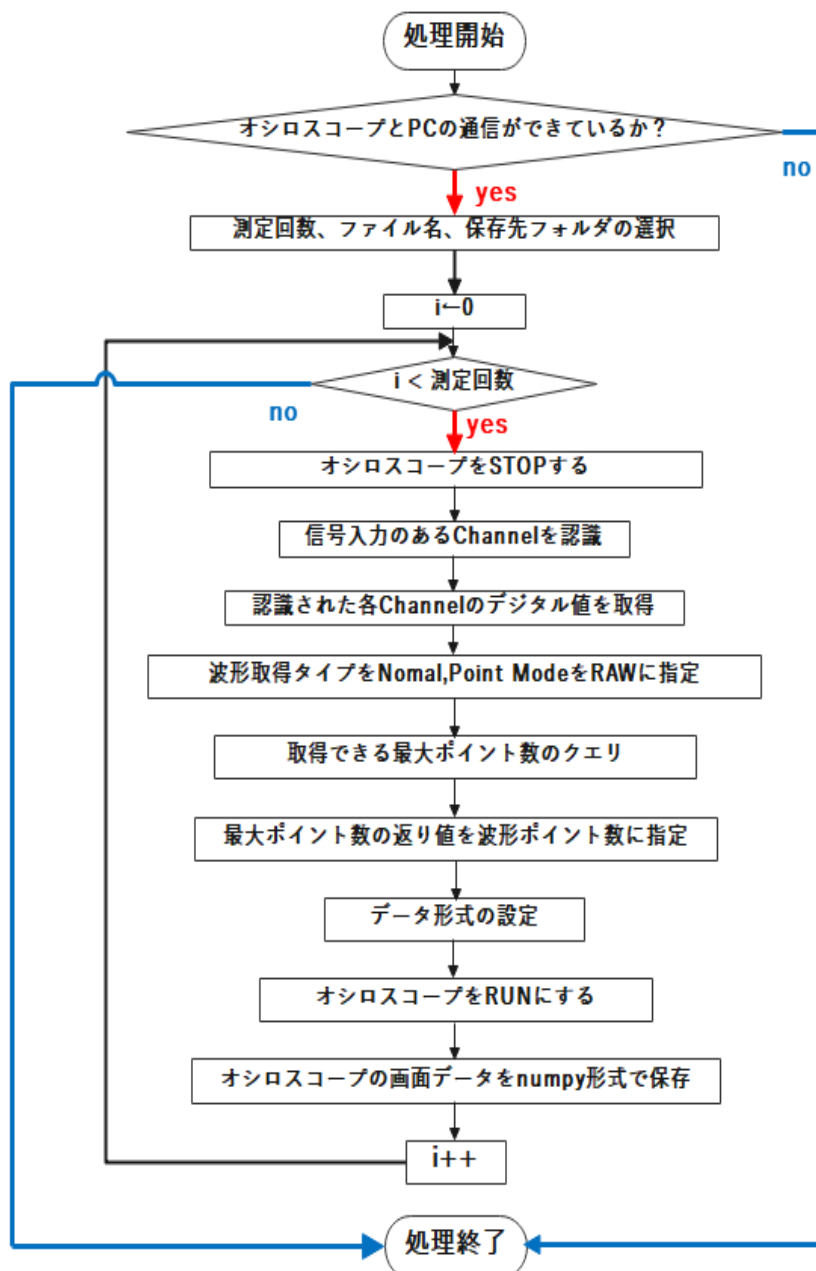


図 3.27 : オシロスコープの画面データを PC に取り込むプログラム

### 3.3.2 タイムスケールとサンプリング周波数

PC にオシロスコープの画面に写る波形データを転送する際に、一度に転送することができる最大のポイント数は 8M である。つまり、オシロスコープ横軸のタイムスケールが長くなるとデータ点間の時間間隔が長くなる。

従って、オシロスコープの横軸(タイムスケール)を調整することでサンプリング周波数を選択することができる。オシロスコープの画面横軸とサンプリング周波数の関係は以下のようになる。

(1)画面横軸のタイムスケール ≤ データ点間の最小時間間隔(0.25 ns) × 最大のデータ点数  
の時、サンプリング周波数は 4 GHz となる。

(2)画面横軸のタイムスケール > データ点間の最小時間間隔(0.25 ns) × 最大のデータ点数  
の場合、サンプリング周波数は 最大のデータ点数/画面横軸のタイムスケール となる。

使用している DSO7104A の最高サンプリング周波数は 4 GHz であるため、データ点間の最小の時間間隔は 0.25 ns となる。

例えば、8M ポイントのデータを 1 チャンネルで取得することを考える。オシロスコープの横軸タイムスケールを 1 ms に設定すれば

$$1 \text{ ms} < 0.25 \text{ ns} \times 8\text{M}$$

であるので、PC に転送される波形データのサンプリング周波数は 4 GHz に設定される。

オシロスコープの横軸タイムを 40 ms に設定すれば

$$40 \text{ ms} > 0.25 \text{ ns} \times 8\text{M}$$

であるので、サンプリング周波数は 8M/ 40 ms の 200 MHz となる。

### 3.3.3 カウンティング法によるイオンの飛行時間計測

フェムト秒レーザーはパルスレーザーであるので、レーザーパルスがサンプルに照射された時を飛行時間測定の開始時間とする必要がある。つまり、レーザーパルスのタイミングと飛行時間の計測のタイミングを同期する必要がある。フェムト秒レーザーの出力の制御は増幅器のコントローラーのトリガ信号で行われている。本研究で使用しているフェムト秒レーザーの繰り返し周波数は 10~200 kHz であるので、レーザーパルスは 5~100  $\mu\text{s}$  ごとに発振される。5~100  $\mu\text{s}$  という時間毎に MCP のデータをオシロスコープのデータを PC に転送するのは困難であったため、本研究では同期を行うために、オシロスコープにレーザーのトリガ信号と MCP の信号を同時に入力し、PC に取り込んだ波形データを解析することで飛行時間の測定をしている。Python を用いて PC に取り込んだ MCP とレーザートリガのピークを判定してピークリストを作るプログラムを作成した。

下にイオンカウンティング法による MCP とレーザートリガの波形データから飛行時間を計測するプログラムの概略図を示す。

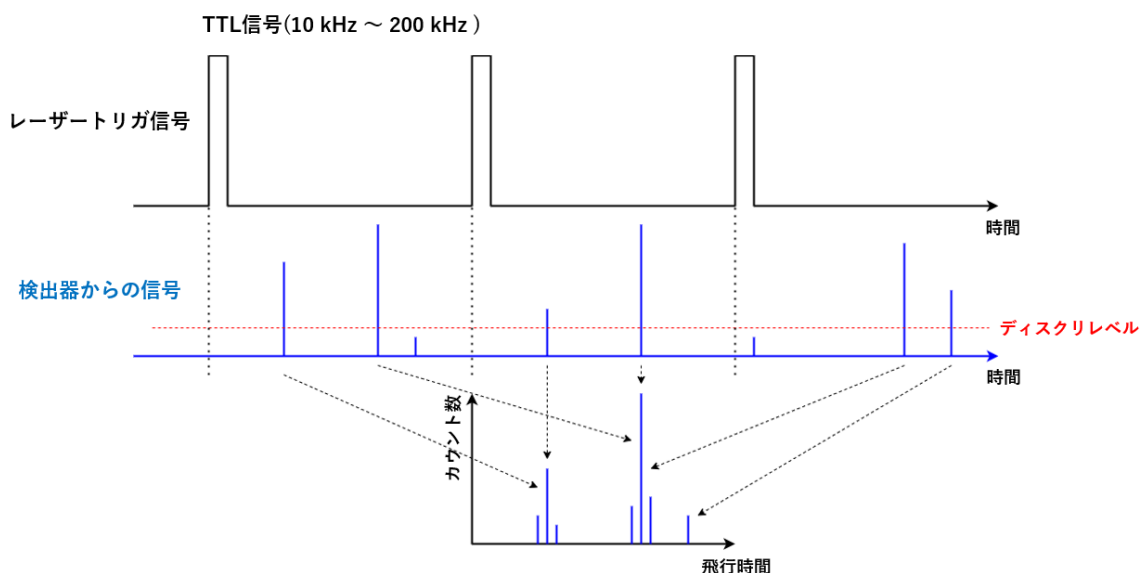


図 3.28 : 飛行時間を計測するプログラム

オシロスコープの 2 つのチャンネルにレーザートリガ信号と MCP の信号を入力する。フェムト秒レーザーのトリガは 10~200 kHz の TTL 信号である。1 つのチャンネルでレーザートリガ信号の立ち上がりを記録し、もう一方のチャンネルでディスクリレベルを超える信号の時間を記録しておく。そして、検出器の信号がディスクリレベルを超える時間とその直

前のレーザートリガ信号の立ち上がりとの時間差を算出する。それらを積算し、時間差に対するヒストグラムを作成することで横軸が飛行時間、縦軸がカウント数のスペクトルを得ることができる。このヒストグラムの階級幅(time gate)は任意に設定することができる。オシロスコープのサンプリング周期以下の time gate を設けてもスペクトルに差はないためサンプリング周期よりも長い time gate を設けている。

### 3.3.4 イメージング測定におけるデータ取得のプログラム

本研究ではガルバノミラーをレーザーの走査を行う機構として用いている。測定領域の点の指定は、 $x$  軸、 $y$  軸方向の角度の組を指定することで行う。

ガルバノミラーを用いた走査型イメージングのプログラムについて述べる。

イメージング測定におけるデータ取得のプログラムチャートを図 3.29 に示す。

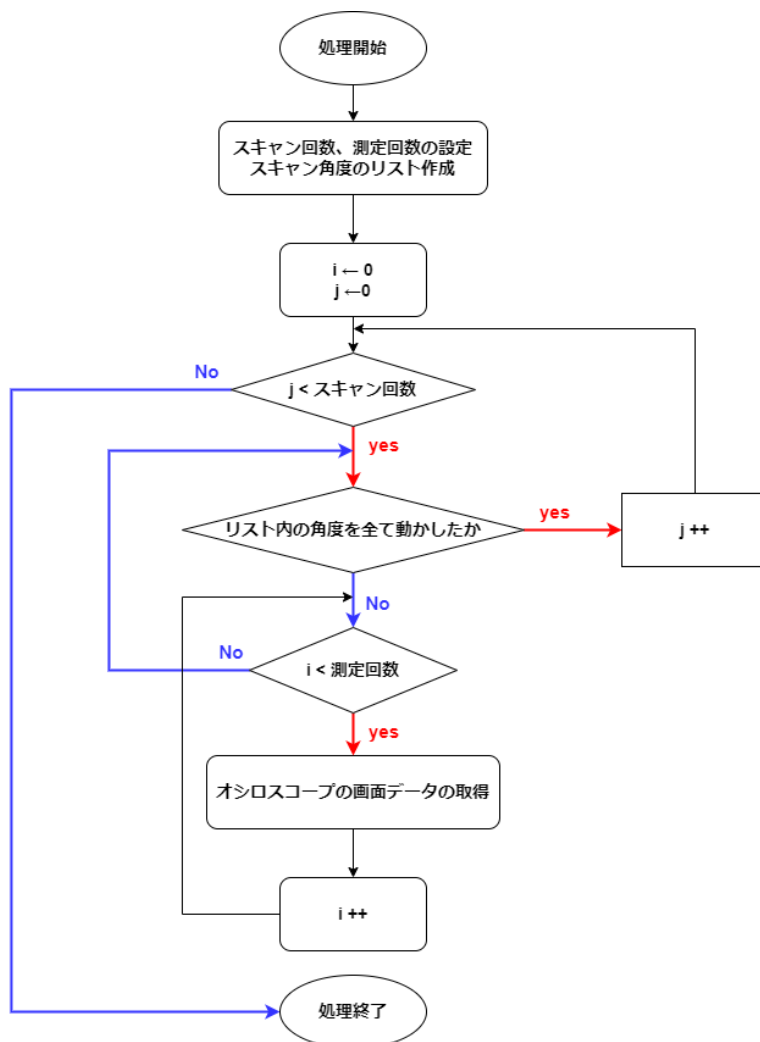


図 3.29：イメージング測定におけるデータ取得のプログラムチャート

初めに、スキャン回数、測定回数の設定およびスキャン角度のリストを作成する。

ガルバノミラーは動かしたい  $x, y$  角度の組を指定することで制御できる。したがって、動かしたい角度のリスト式(3.1)、式(3.3)で作っておけばガルバノミラーをリスト内の角度の順に動かすことができる。測定回数はある 1 つの角度の組に対して 1 回のスキャンで何回オ

シロスコープの画面を取り込むかを指定する数である。角度のリストの中のある 1 つの角度に動かした後に、測定回数分オシロスコープの画面データを取得する。そして、後に画像化するために取得した画面データに角度の値を紐づけしておく。測定回数分データを取得した後に、角度のリスト内の次の角度の組に移動する。この一連の動作をリスト内の全ての角度の移動が完了するまで繰り返す。

スキャン回数はガルバノミラーを角度リストに従ってスキャンする回数である。つまり、各スポットにおけるレーザーの走査回数を表す。

従って、イメージングを行う領域のある 1 点に対して行われるオシロスコープの画面取得回数は スキャン回数 × 測定回数 となる。

また、測定領域に対して行われる全オシロスコープの画面取得回数は、

$$\text{動かしたい角度の組の数} \times \text{スキャン回数} \times \text{測定回数}$$

となる。

例えば、スキャン回数を 2、測定回数を 3、角度のリストを

( x 軸方向の角度 , y 軸方向の角度 ) = ( 0 , 0 ) , ( 1 , 1 ) , ( 2 , 2 ) とする。

初めに、ガルバノミラーの角度が(0,0)の点でオシロスコープの画面データを 3 回行う。その次に(1,1)で 3 回データ取得を行い、次に(2,2)で 3 回データ取得を行う。これで 1 回目のスキャンが終わったことになる。スキャン回数が 2 回なのでもう一度 (0,0) , (1,1) , (2,2) で 3 回データ取得すると 2 回目のスキャンが終わり、イメージングのデータ取得が終了する。

この例の場合、各角度の組における画面データ取得回数は  $2 \times 3$  の 6 回となり、測定領域に対して行われる全画面データ取得回数は  $2 \times 3 \times 3$  の 18 回となる。

走査間隔が短い場合には角度リストの組の個数が多くなるため画面取得回数が多くなり、測定に時間がかかる。

### 3.3.5 イメージング測定で取得したデータの画像化

マススペクトルからイメージにするためには位置情報(角度情報)とマススペクトルを同時に保存する必要がある。本研究では行列を用いてイメージを作成している。

初めに、イメージにする質量電荷比の範囲を選択する。

試料上の各点におけるマススペクトルから選択された質量電荷比の範囲内にあるカウント数を合計し、合計値を行列の1つの要素とする。そのようにすれば、角度情報とイオンの飛行時間の情報を行列として保存することができる。これを繰り返していくことで、異なる角度リストの数と同じ数の要素をもった行列ができる。その行列の要素の値を色に対応させることによって行列をドットマップ化することでイメージを得ることができる。(図 3.30)

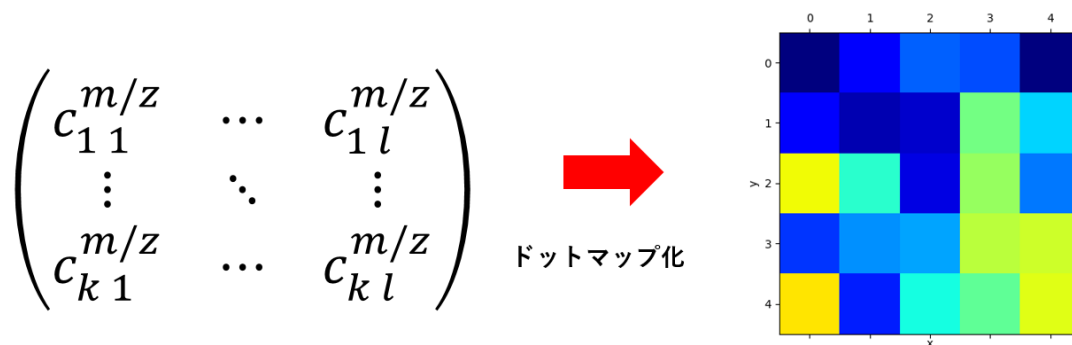


図 3.30 : 行列によるイメージ化

## 第4章 実験結果と考察

この章では製作した飛行時間型質量分析計と作成したデータ取得プログラムによるイオンカウンティング法の結果とイメージングの結果について述べる。

### 4.1 イオンカウンティング法によるイオンの検出

製作した飛行時間型質量分析計においてイオンを検出可能かの検証を行った。試料にはヨウ化セシウム(CsI)(三津和化学薬品)を用いた。CsIはクラスターイオンが発生し、等間隔にピークが出現するため、質量分析装置の質量較正によく用いられている物質である[15][16]。

CsIを純水、メタノールの混合溶媒(水:メタノール = 1:1)で1 mg/mLに調製した。調製したCsI溶液サンプルプレート上に10  $\mu$ L滴下し自然乾燥させ、測定を行った。

以下の表 4.1 のような実験条件でイオンカウンティング法による飛行時間測定を行い、図 4.1 のようなスペクトルを得た。

MCPの電圧	-1.6 kV
電極1の電位	3 kV
電極2の電位	0V
電極3の電位	0V
ディスクリレベル	5 mV
パルスエネルギー	4 $\mu$ J
パルス幅	160 fs
繰り返し周波数	10 kHz
サンプリング周波数	100 MHz
積算回数	6000 回

表 4.1 CsI 測定条件



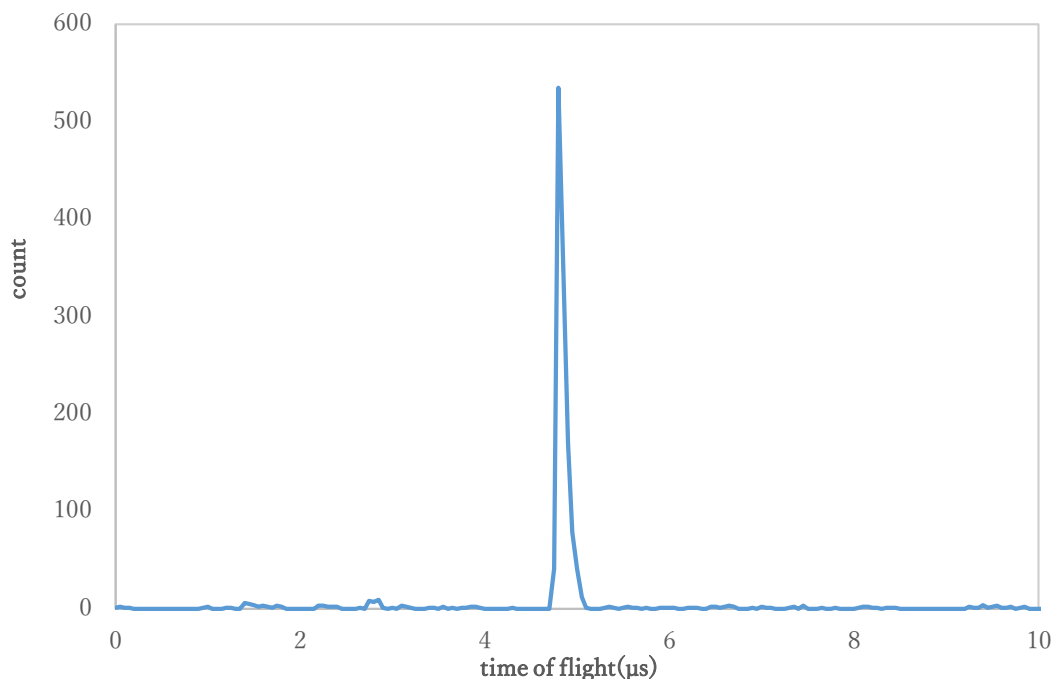


図 4.1 : CsI 溶液を自然乾燥させた試料の飛行時間測定

Cs<sup>+</sup>と思われるピークが検出されたが CsI 溶液を自然乾燥させた試料では、飛行時間が長い領域にクラスターイオンと思われるピークは確認できなかった。飛行時間はおよそ 4.8 μs であった。

次にイオンが検出されているかどうかを確認するために、電極 1 の電位を 1.6 kV から 3 kV まで変化させた。なお電極 2、電極 3 は 0V のままとした。図 4.2 は異なる加速電圧のスペクトルを重ねたグラフである。また 図 4.3 は最もカウント数の高いピークの飛行時間と加速電圧の関係を 200 V ごとにプロットしたグラフである。

図 4.2 から加速電圧が大きくなるとピークが左側にシフトし飛行時間が短くなることがわかる。

飛行時間型質量分析計の飛行時間  $T$  と加速電圧  $V$  の関係は式(2.3)より

$$T \propto \sqrt{\frac{1}{V}} \quad (4.1)$$

である。図 4.4 は図 4.3 のグラフの横軸を  $\sqrt{1/V}$ 、縦軸を飛行時間(μs)に直したものである。図 4.4 から飛行時間と  $\sqrt{1/V}$  の関係はリニアであり正イオンが検出されていることがわかる。すなわち、自作した飛行時間型質量分析計でイオンを検出できることが確認できた。またイオンカウンティング法を行うプログラムも正常に機能していることがわかる。

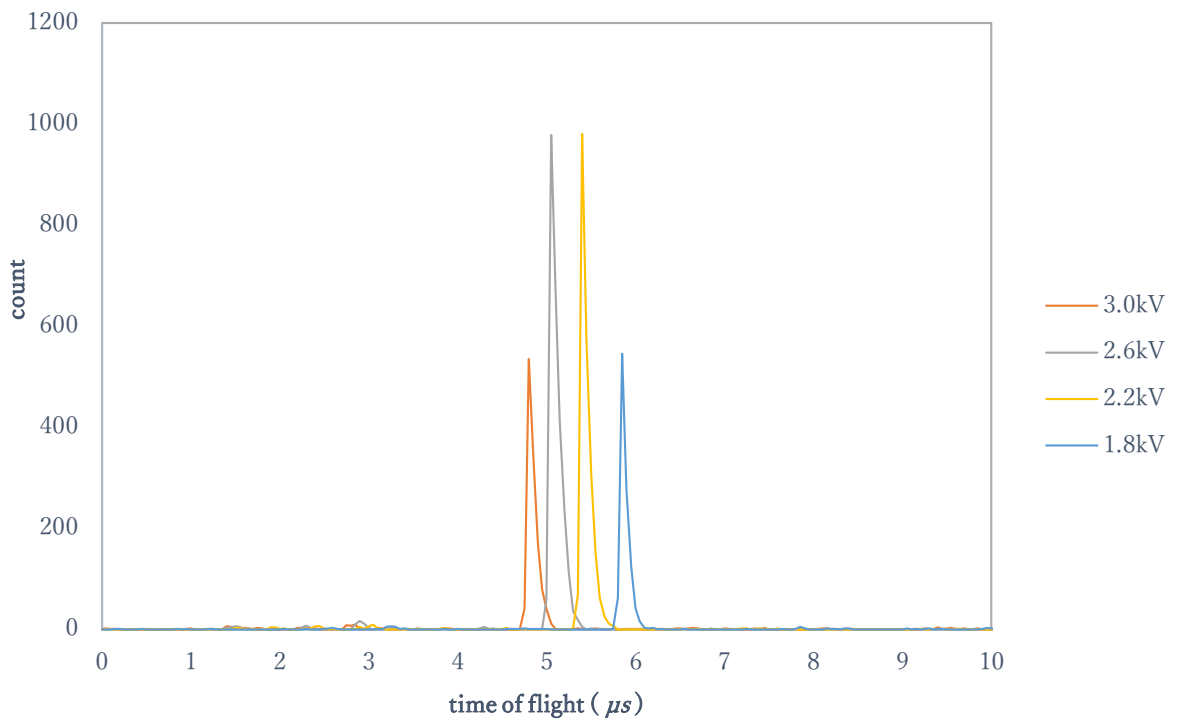


図 4.2 : CsI 溶液を自然乾燥させた試料の測定における加速電圧ごとの飛行時間

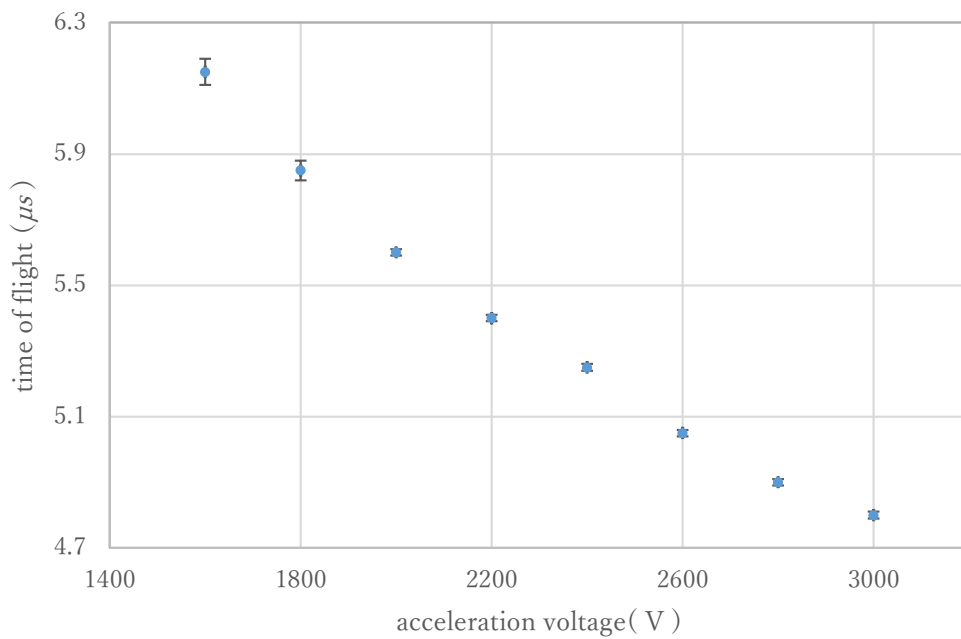


図 4.3 : CsI 溶液を自然乾燥させた試料の測定における加速電圧ごとの飛行時間の関係

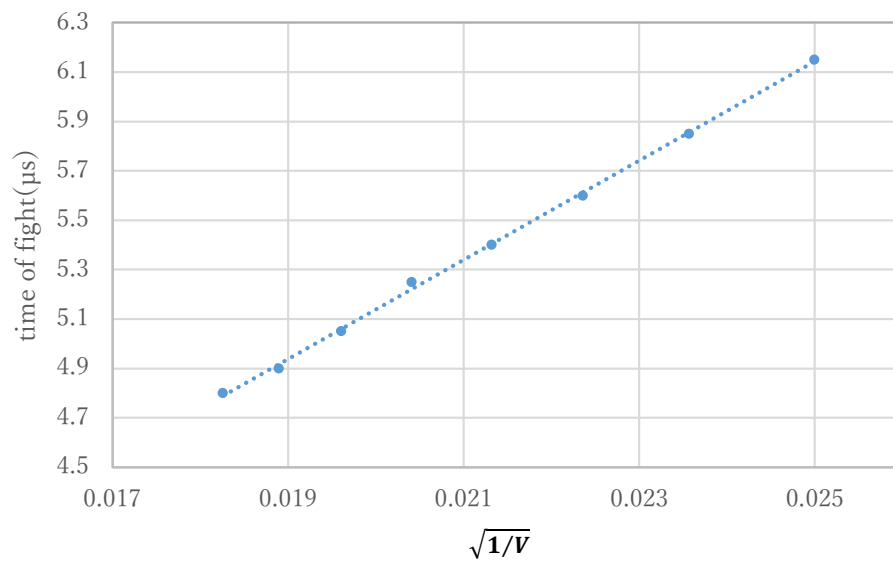


図 4.4 : CsI 溶液を自然乾燥させた試料の測定における飛行時間と $\sqrt{1/V}$ の関係

## 4.2 質量較正

質量較正とはイオンの質量電荷比を正確に測定するために、質量が既知の物質を標準物質とし、補正することによって試料のピークの質量を求める方法である。CsI は質量較正用の試料として用いていたが、自然乾燥させた CsI 溶液の測定では CsI のクラスターイオンは確認できなかった。そのため CsI に加えてヨウ化ナトリウム(NaI)、ヨウ化カリウム(KI)の三種類を用いて質量較正を行った。

### 4.2.1 質量較正の計算

製作した飛行時間型質量分析計における電極 1 と電極 2 間の距離を $x_1$ 、電圧 $V_1$ とし、その間の飛行時間を $t_1$ とする。電極 2 と電極 3 間の距離を $x_2$ 、電圧 $V_2$ とし、その間の飛行時間を $t_2$ とする。電極 3 とメッシュ電極(自由空間)の距離を $x_3$ とし、飛行時間を $t_3$ とする。メッシュ電極と MCP 表面までの距離を $x_4$ とし、距離を $t_4$ とする。MCP 表面に印加する電圧を $-V_{MCP}$ とする。また時間原点を $t_0$ とする。

初速度を 0、あるイオンの質量数を $m$ 、価数を $Z$ 、素電荷を $e$  とすると、飛行時間の合計 $T_{total}$ は

$$\begin{aligned}
 T_{total} &= t_0 + t_1 + t_2 + t_3 + t_4 \\
 &= t_0 + x_1 \sqrt{\frac{2m}{eZV_1}} + \sqrt{\frac{m}{eZ}} \left( \sqrt{2(V_1 + V_2)} - \sqrt{2V_2} \right) \frac{x_2}{V_2} \\
 &\quad + x_3 \sqrt{\frac{m}{eZ(V_1 + V_2)}} + \sqrt{\frac{m}{eZ}} \left( \sqrt{2(V_1 + V_2 + V_{MCP})} - \sqrt{2(V_1 + V_2)} \right) \frac{x_4}{V_{MCP}} \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

となる。この $T_{total}$ は、実験で得られる飛行時間に相当する。 $t_0$ 以外の項を整理すると

$$\begin{aligned}
 T_{total} &= t_0 + \sqrt{\frac{m}{Z}} \left( x_1 \sqrt{\frac{2}{eV_1}} + \sqrt{\frac{1}{e}} \left( \sqrt{2(V_1 + V_2)} - \sqrt{2V_2} \right) \frac{x_2}{V_2} + x_3 \sqrt{\frac{1}{e(V_1 + V_2)}} \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{\frac{1}{e}} \left( \sqrt{2(V_1 + V_2 + V_{MCP})} - \sqrt{2(V_1 + V_2)} \right) \frac{x_4}{V_{MCP}} \right) \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

となる。各電極間の電圧、MCP の印加電圧を定めれば、 $\sqrt{\frac{m}{Z}}$  の係数は定数となる。この定

数を $\alpha$ とすると飛行時間の合計は

$$T_{total} = t_0 + \alpha \sqrt{\frac{m}{Z}} \quad (4.4)$$

となるため、 $\alpha$ と $t_0$ を求めれば、実験値から得られるイオンの飛行時間から質量電荷比を決定することができる。

$\alpha$  と $t_0$ を求めるためには、2つ以上の既知のイオンの飛行時間が必要である。

あるイオン1の質量数を $m_1$ 、飛行時間を $T_1$ とし、イオン2の質量数を $m_2$ 、飛行時間を $T_2$ とすると各飛行時間は式より

$$T_1 = t_0 + \alpha \sqrt{\frac{m_1}{Z}} \quad (4.5)$$

$$T_2 = t_0 + \alpha \sqrt{\frac{m_2}{Z}} \quad (4.6)$$

この2式を連立して解けば

$$\alpha = \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{\frac{m_1}{Z}} - \sqrt{\frac{m_2}{Z}}} \quad (4.7)$$

$$t_0 = \frac{T_2 \sqrt{m_1} - T_1 \sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}} \quad (4.8)$$

となる。すなわち、2つ以上の既知イオンの飛行時間を計測することで $\alpha$ と $t_0$ が求まり、未知の物質の飛行時間から $m/z$ を求めることができる。

#### 4.2.2 NaI, KI を用いた質量較正

2つの既知物質を用いて質量較正を行い、CsIのピークの同定を行った。今回の質量較正には既知物質としてヨウ化ナトリウム(NaI)(和光純薬工業)、ヨウ化カリウム(KI)(富士フィルム 和光純薬)を用いた。

純水、メタノールの混合溶媒でCsI, NaI, KI をそれぞれ1mg/mLに調製した。CsI溶液をサンプルプレートに10  $\mu$ L滴下し、自然乾燥させた。NaI, KI 溶液についても同じ操作をした。以下の表4.2のような条件でイオンカウンティング法による飛行時間測定を行い、図4.5のようなスペクトルを得た。

MCPの電圧	-1.6 kV
電極1の電位	3 kV
電極2の電位	2.7 kV
電極3の電位	0V
ディスクリレベル	4 mV
パルスエネルギー	4 $\mu$ J
パルス幅	160 fs
繰り返し周波数	10 kHz
サンプリング周波数	100 MHz
積算回数	2000 回

表 4.2 : CsI, NaI, KI 溶液を自然乾燥させた試料の測定条件

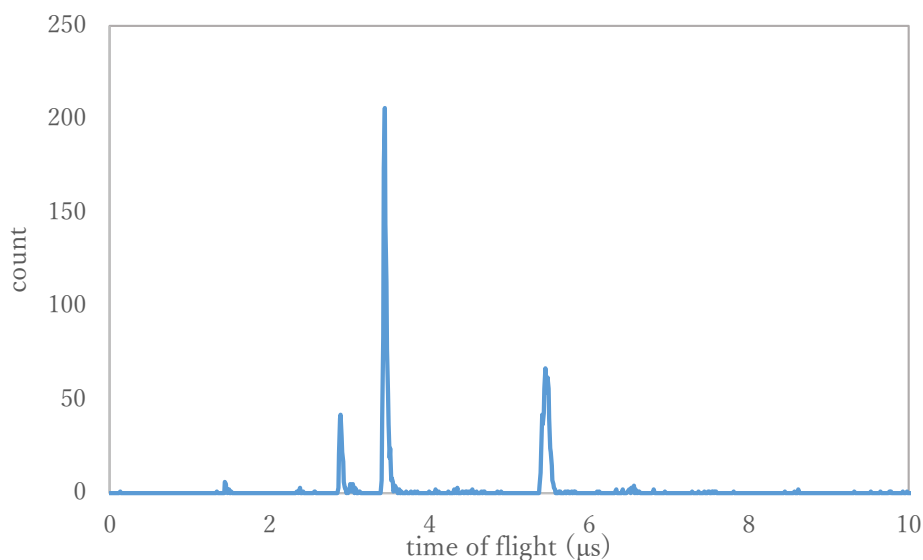


図 4.5 : CsI, NaI, KI 溶液を自然乾燥させた試料の飛行時間測定

$K^+$ ,  $Na^+$ の $m/z$  とその同位体比の理論値を下の表 4.3、表 4.4 に示す。

$m/z$	存在比(%)
22.99	100

表 4.3 :  $Na^+$ の  $m/z$  とその存在比

$m/z$	存在比(%)
38.96	93.26
39.96	0.01
40.96	6.73

表 3.4 :  $K^+$ の  $m/z$  とその存在比

飛行時間がおよそ 2.9  $\mu s$  のピークが  $Na^+$ のピークであり、およそ 3.4  $\mu s$ のピークが  $K^+$ のピークである。

式(4.7)、式(4.8)を用いて得られた 2 つのピークの飛行時間との値から  $\alpha, t_0$ を求めると、 $\alpha = 0.380$ ,  $t_0 = 1.07 (\mu s)$ となった。

従って、式(4.4)より未知のピークの飛行時間から $m/z$  を求めることができる。

図 4.5 における、最も右側のピークの飛行時間は、5.46  $\mu s$ である。式(4.4)及び $\alpha, t_0$ から最も飛行時間の長いイオンピークの $m/z$  を計算すると 133.6 となった。

$Cs^+$ の $m/z$  の理論値は 132.91 であるため、300 mDa のずれとなり、整数質量は捉えることができることがわかった。

また式(4.4)より横軸を飛行時間から $m/z$  に直したマススペクトルを図 4.6 に示す。

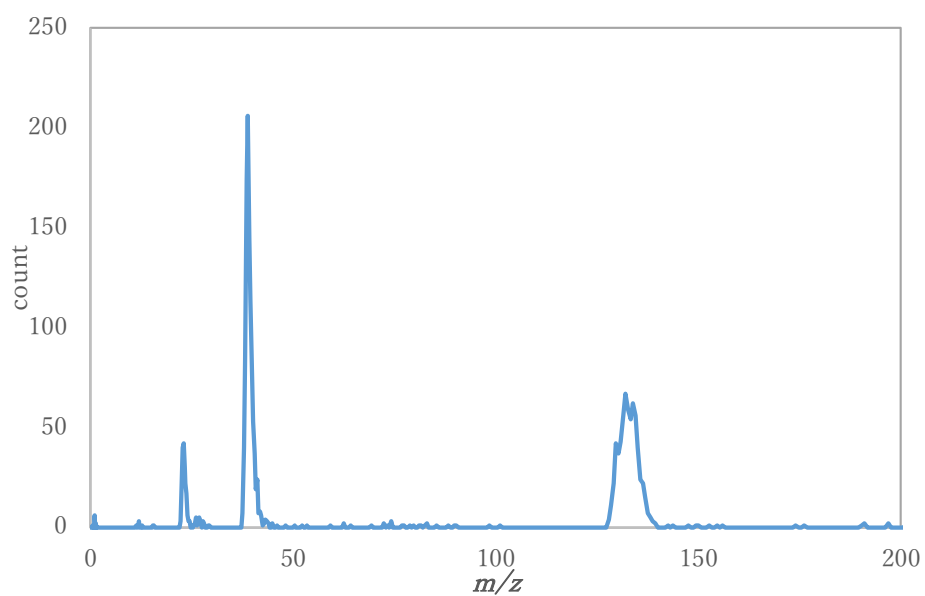


図 4.6 : CsI, NaI, KI 溶液を自然乾燥させた試料の測定におけるマススペクトル

自作した飛行時間型質量分析計の  $\alpha, t_0$  が求まったことにより、飛行時間から  $m/z$  への変換が可能となった。



### 4.3 CsI 蒸着試料における強度依存性, イオン化閾値

フェムト秒レーザーを用いた高い空間分解能の達成には、非破壊的な分析が必要である。つまり試料をサンプリングする体積を少なくする必要があるため、イメージングではレーザー光の強度が低いことが必要であると予想される。そのため、レーザー強度とイオン化閾値の相関が必要である。

パルスエネルギーを変化させることで、CsI 蒸着試料のイオン化閾値を評価した。イオン化閾値の評価にはフェムト秒レーザーだけでなくナノ秒レーザーも使用し、それぞれの閾値について比較を行った。使用したナノ秒レーザーは FTSS 355-50-A (CryLas 社製)で、Nd:YAG レーザーの第三高調波である。表 4.5 に使用した Nd:YAG レーザーの特性を示す。

Wavelength	355 nm
Max output	150 $\mu$ J
Pulse duration	1.0 ns
Max repetition rate	200 Hz

表 4.5 : 使用した Nd: YAG の特性

CsI 溶液を滴下し自然乾燥する方法では、CsI 結晶がまばらに分布してしまい、イオン化閾値の検討が困難であったため、均一に CsI が分布している蒸着試料を評価に用いた。

CsI 蒸着試料の作成には、真空蒸着装置を用いた。蒸着装置内のるつぼに薬さじで CsI 粉末を入れ、加熱することで蒸気化させ、薄いステンレス板の上に凝固させた。

蒸着速度が  $2 \text{ \AA}/\text{s}$  となるように、スライダックでるつぼの温度を調整した。5時間蒸着させ、厚さをおよそ  $1 \text{ }\mu\text{m}$  にした。蒸着試料作成後は、測定までデシケーターで保管した。

ステンレス板をサンプルプレートに置き、カーボンテープで固定した。

フェムト秒レーザー、ナノ秒レーザーのパルスエネルギーを  $0.2 \sim 2.5 \text{ }\mu\text{J}$  まで変化させ、Cs<sup>+</sup>のカウント数の変化を図 4.7 にプロットした。横軸がパルスエネルギー、縦軸はレーザー 500 shot あたりのカウント数である。表 4.6、表 4.7 にフェムト秒レーザーを用いた場合の実験条件を示す。

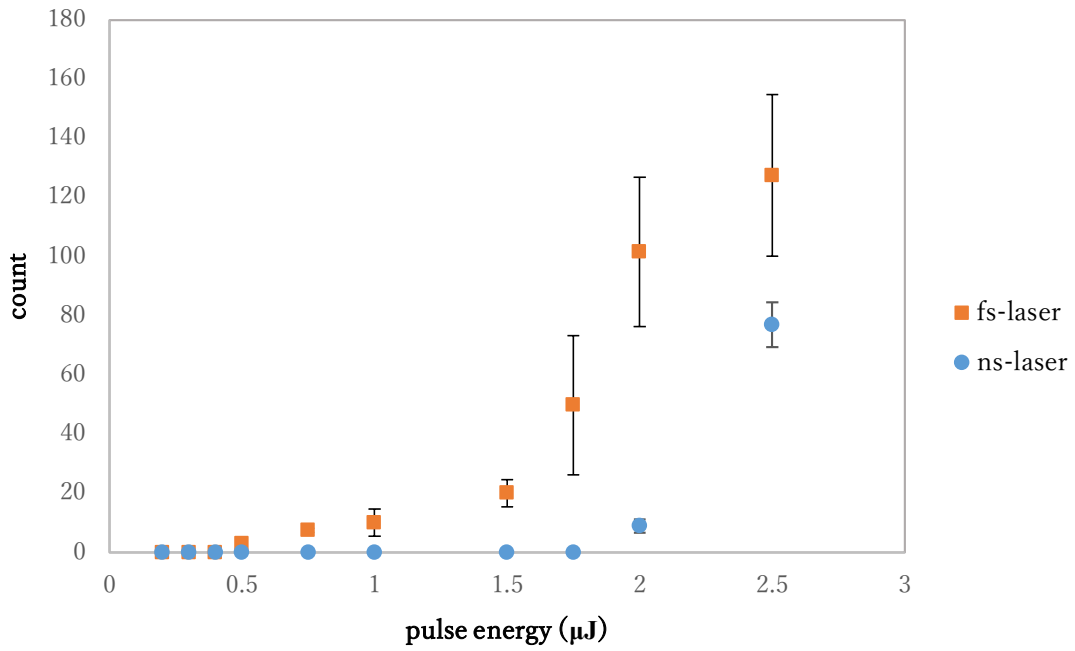


図 4.7 パルスエネルギーと Cs+カウント数の関係

MCP の電圧	-1.6 kV
電極 1 の電位	3 kV
電極 2 の電位	2.7 kV
電極 3 の電位	0 V
ディスクリレベル	5 mV
パルス幅	160 fs
繰り返し周波数	10 kHz
サンプリング周波数	100 MHz
積算回数	6000 回

表 4.6 : フェムト秒レーザーにおける測定条件

MCP の電圧	-1.6 kV
電極 1 の電位	3 kV
電極 2 の電位	2.7 kV
電極 3 の電位	0V
ディスクリレベル	5 mV
パルス幅	1 ns
繰り返し周波数	200 Hz
サンプリング周波数	100 MHz
積算回数	500 回

表 4.7：ナノ秒レーザーにおける測定条件

フェムト秒レーザーの場合、パルスエネルギー0.5  $\mu\text{J}$ 以上で脱離イオン化が確認された。その一方でナノ秒レーザーの場合、2  $\mu\text{J}$ 以上で脱離イオン化が起こる結果となり、フェムト秒レーザーとナノ秒レーザーでは脱離イオン化閾値が4倍ほど異なることがわかった。

この結果はレーザーアブレーションでの知見と定性的に一致している。レーザーアブレーション閾値は、ナノ秒レーザーに比べてフェムト秒レーザーの方が低くなる。その理由はフェムト秒レーザーの場合、熱拡散が抑えられエネルギーが効率的に飛散に使われるからであるといわれている[3]。飛散体積が大きくなるとより多くのエネルギー量が必要となる。フェムト秒レーザーの場合、熱拡散がほぼ無視できるため、エネルギーの浸透範囲が狭くなる。すなわち飛散体積が抑えられ、飛散に必要なエネルギー量は小さくなり、アブレーション閾値が下がる。一方、ナノ秒レーザーの場合、熱拡散がおこるため蒸発体積が増え、アブレーション閾値が高くなる。アブレーション閾値 $F_{th}$ は数ピコ秒まで $F_{th} \propto (D\tau_p)^{\frac{1}{2}}$ となるため、ナノ秒レーザーとフェムト秒レーザーとのアブレーション閾値の比はおよそ10～30となる。銅加工において、フェムト秒レーザー（パルス幅100 fs、波長800 nm）の場合のアブレーション閾値はナノ秒レーザー（パルス幅10 ns、波長1064 nm）の場合に比べて20分の1となるという報告がある[6]。

今回の実験結果は、フェムト秒レーザーの場合の脱離イオン化閾値はナノ秒レーザーの場合に比べて4分の1となった。フェムト秒レーザーの脱離イオン化閾値の方が低くなるという定性的な傾向が認められた。フェムト秒レーザーの脱離イオン化閾値の方が低くなることから入射エネルギーに対して飛散体積が抑えられたイオン化が起こっている可能性が示唆される。更なる詳細な検証が今後必要である。

#### 4.4 CsI 蒸着試料におけるイメージング

レーザーを走査することで各点のマススペクトルを取得し、イオンの空間分布を得ることができる。自作した飛行時間型質量分析計にフェムト秒レーザーを導入し、ガルバノミラーによって走査することでイメージングを行う。自作した飛行時間型質量分析計とガルバノミラーによってイメージングが行えるかを検証した。

イメージングの検証用の試料に、CsI を蒸着したものをを用いた。薄いステンレス板上にマスクとしてテープを貼り付け、その上に CsI を厚さ1  $\mu\text{m}$  まで蒸着させた。蒸着後、マスクを外した。マスクをしていた部分には CsI が蒸着されておらず、マスクのしていない部分は CsI が蒸着されている。

使用した CsI 蒸着試料の光学画像を図 4.8 に示す。

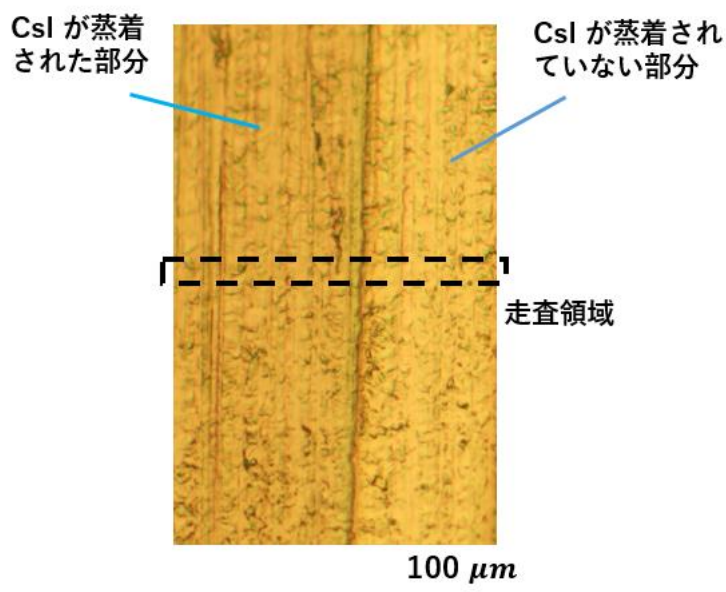


図 4.8 イメージングで使用した CsI 蒸着試料

図 4.8 の点線で囲われた部分をガルバノミラーによって走査しイメージング測定を行った。Cs<sup>+</sup>のイメージングの結果を図 4.9 に示す。またバックグラウンドとして検出された Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> のイメージング結果も図 4.10, 図 4.11 に示す。表 4.8 にイメージング測定における実験条件を示す。走査間隔を 1 ステップあたり 2.4  $\mu\text{m}$  とし x 方向に 350 点、y 方向に 7 点としている。走査間隔、走査回数と角度の計算は式(3.1)、式(3.2)に従った。

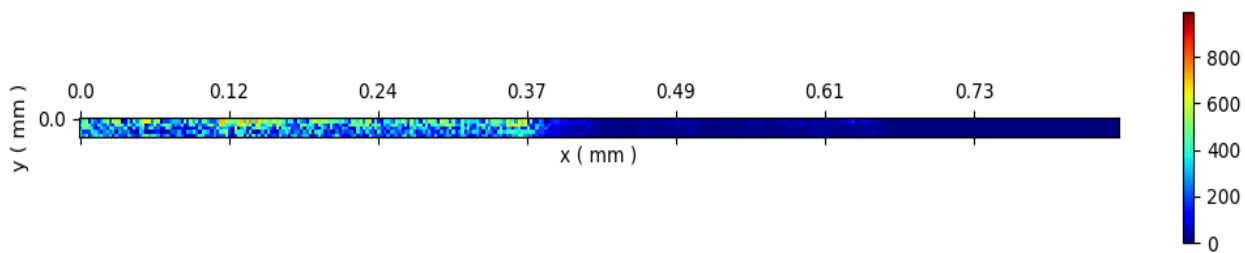


図 4.9 : CsI 蒸着試料でのイメージング結果( $\text{Cs}^+$ )

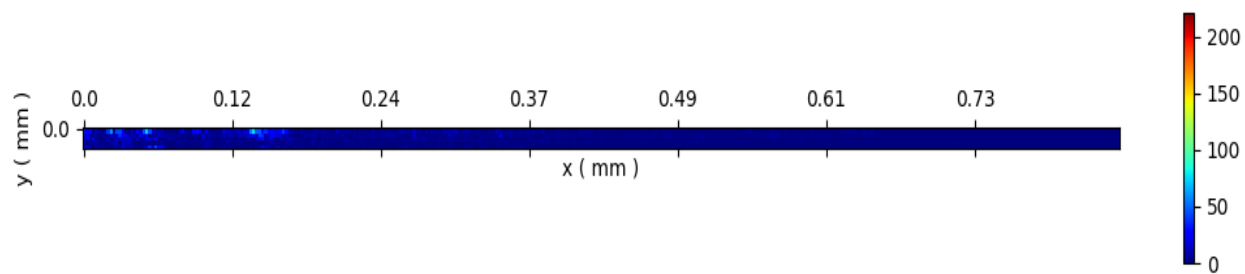


図 4.10 : CsI 蒸着試料でのイメージング結果( $\text{Na}^+$ )

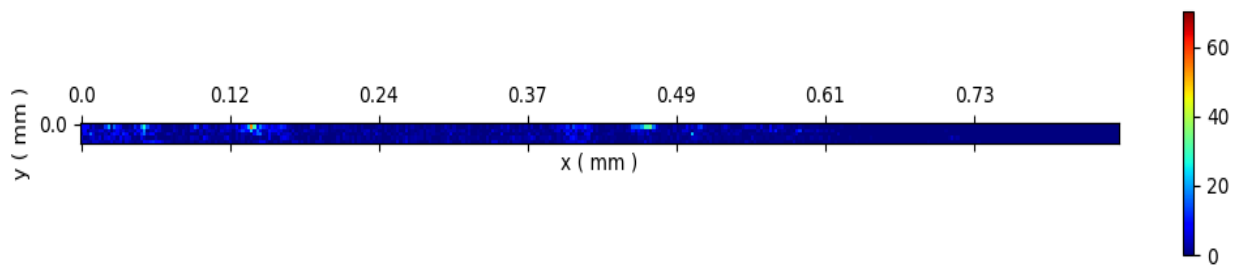


図 4.11 : CsI 蒸着試料でのイメージング結果( $\text{K}^+$ )

MCP の電圧	-1.6 kV
電極 1 の電位	3 kV
電極 2 の電位	2.7 kV
電極 3 の電位	0V
ディスクリレベル	5 mV
パルス幅	160 fs
パルスエネルギー	10 mW
繰り返し周波数	10 kHz
サンプリング周波数	100 MHz
各点における積算回数	200 回
スポット径	20 $\mu\text{m}$

表 4.8：イメージング測定条件

図 4.9 のように Cs<sup>+</sup>の分布にパターンが表れている。CsI が蒸着されている部分から Cs<sup>+</sup>が検出され、マスクをしていた部分には Cs<sup>+</sup>は表れていない。図 4.10, 図 4.11 のようにバックグラウンドの Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>には図 4.9 のようなパターンは見られない。従って、開発した走査型イメージング装置で CsI のパターンを得ることができた。

## 4.5 イメージングデータによるエッジの評価

前節の Cs<sup>+</sup>イメージングの結果(図 4.9)から、CsI の蒸着部分と蒸着されていない部分のパターンを得ることができた。境界(エッジ)付近のカウント数の変化の評価を行う。

MALDI や LDI の場合、空間分解能の定義はレーザースポットの大きさと等しいとすることが多いが、今回はスポット径よりも高い空間分解能を出せることに注目しているため、脱離エレクトロスプレーイオン化(desorption electrospray ionization : DESI)でのイメージングにおいての空間分解能の定義を用いる。DESI では、特徴的なパターンの相対的な信号強度が 20%から 80%の変化を示す距離として定義されている[17]。

図 4.9 のイメージングのデータにおいて同じ x の点のカウント数の平均値と走査距離をプロットした図を示す(図 4.12)。

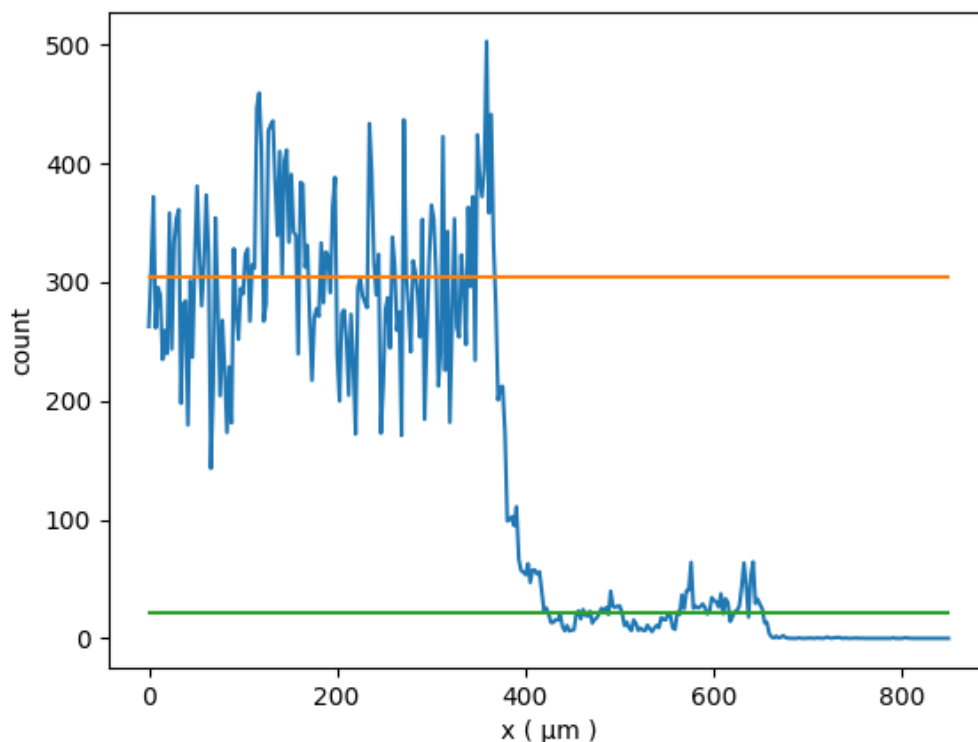


図 4.12 : x 方向のカウント数の平均と走査距離

x がおよそ 370  $\mu\text{m}$  でカウント数が急激に落ち込んでおり、蒸着面の境界と考えられる。オレンジ色の線は CsI 蒸着領域のカウント数の平均値を表しており、緑色は CsI がない部分の平均値を表している。CsI 蒸着領域の平均値と CsI がない部分との相対的な信号強度が 80%から 20%の走査距離の差はおよそ 30  $\mu\text{m}$  となった。

レーザーの強度分布はある幅  $w$  をもつため、理想的なエッジをもった試料においても観測されるカウント数はなだらかになる。

レーザーを少しずつ走査していく上で、ビーム径とカウント数の関係を調べる。

$x = d$  をビームの中心とするビーム径  $w$  のレーザーの空間強度分布を理想的なガウス関数  $f(x)$  とし、CsI の蒸着試料の空間分布を階段関数  $g(x)$  とすると、

$$f(x) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{w\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(x-d)^2}{2w^2} \ln 2\right)$$
$$g(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases}$$

となる。スポット径  $w$  はガウス関数の半値全幅とし、 $f(x)$  は規格化している。

Cs<sup>+</sup>イオンのカウント数がレーザーの空間的な強度分布と CsI の階段関数の積に比例すると仮定すると、ある  $x = d$  の点におけるのカウント数  $C(d)$  は、

$$C(d) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-d)g(x)dx$$

とかける。この時、 $d$  は走査距離を表し、 $C(d)$  は走査距離  $d$  におけるカウント数を表す。

図 4.12 は  $C(d)$  と  $d$  の関係をビーム径が 10, 20, 30, 40  $\mu\text{m}$  の時についてプロットしたものである。ビーム径が広くなるにつれて、エッジがなだらかに観測されることがわかる。



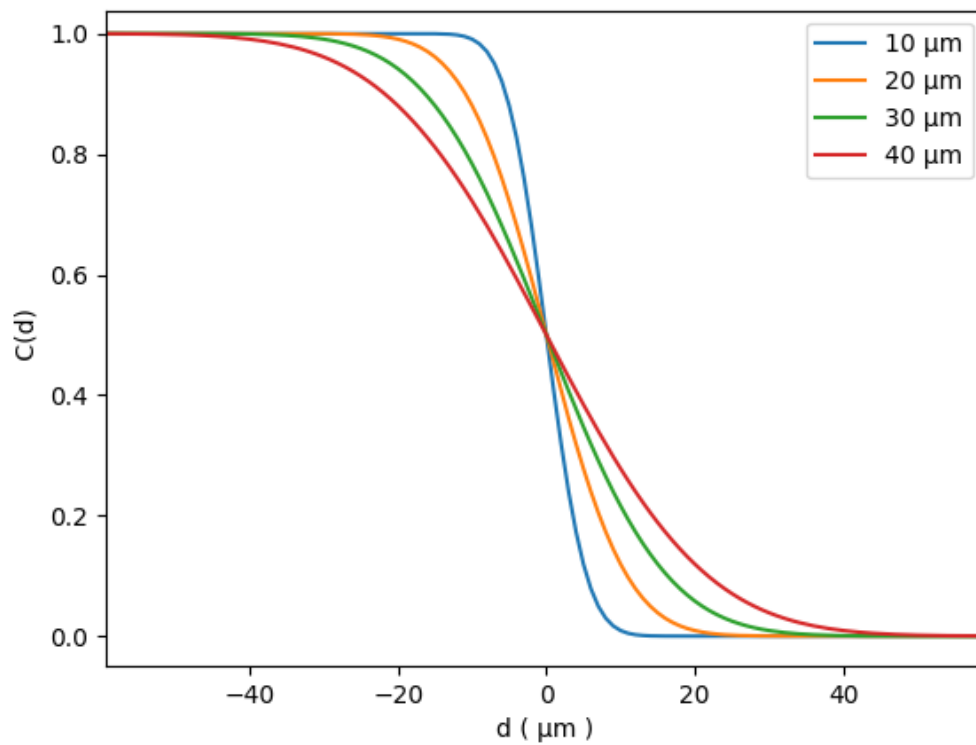


図 4.12：ビーム径が異なる場合の  $C(d)$  と  $d$  の関係

図 4.13 は実験で得られた走査距離とカウント数のデータと  $C(d)$  をプロットした図である。図 4.13 は実験データのエッジ上側の平均値を 1、エッジ下側を 0 としてプロットしている。実験結果とスポット径が 40  $\mu\text{m}$  の  $C(d)$  が合うことがわかった。

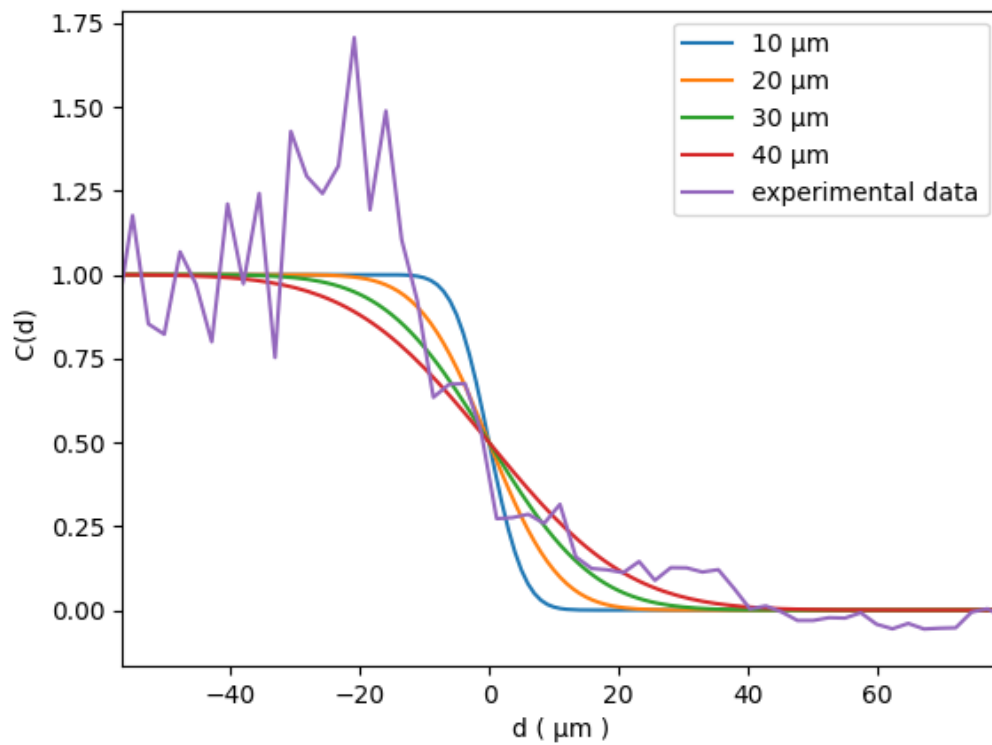


図 4.13 : C(d)と実験値のプロット

信号の相対強度比から見積もったものと、畳み込みした計算式の結果から空間分解能は 30 ~40  $\mu\text{m}$  となる。

スポット径が 20  $\mu\text{m}$ よりも広がってしまっていることから、サンプルが理想的なエッジではないこと、パルスエネルギーが高すぎることや、レーザー光が走査する過程でオーバーラップしていることが原因として考えられる。

図 4.13 は CsI 蒸着試料表面の AFM 像である。

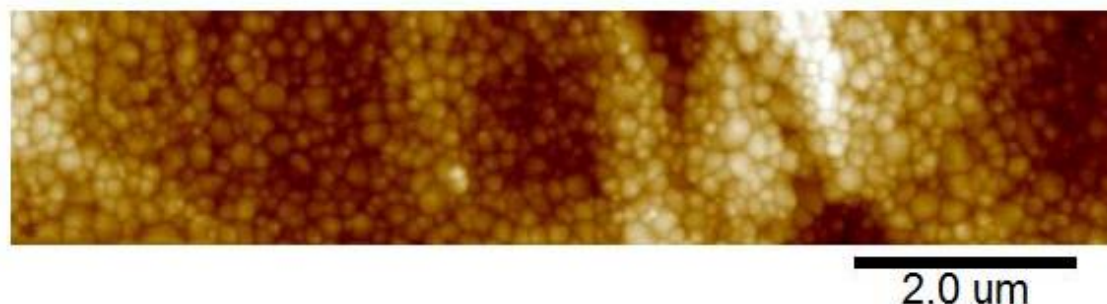


図 4.13 : CsI 蒸着試料表面の AFM 像

図 4.13 の結果は、CsI の蒸着された部分のみの結果である。CsI の蒸着面に 200 nm 程度の凹凸があり、理想的なエッジではないと可能性がある。

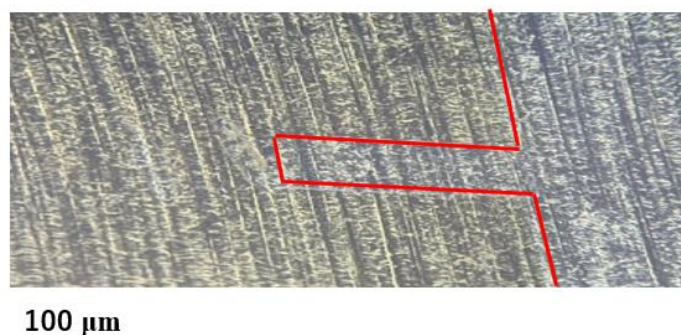


図 4.14 : 走査した部分の顕微鏡画像

図 4.14 に走査した部分の顕微鏡画像を示す。図 4.14 内の赤い線は CsI 蒸着試料の境界部分を表している。走査された部分の CsI 蒸着試料が削られてしまい、ステンレス板が剥き出しになっている。以下二つの可能性が挙げられる。

1 つ目は、パルスエネルギーが高すぎたため、ビーム径と同程度の領域で脱離イオン化が起こっている可能性である。

2 つ目はビーム径 20 μm に対し、走査間隔 2.4 μm であったため、測定領域内でレーザー光がオーバーラップしていることが考えられる。

これらの結果から、レーザー光の強度や走査方法最適化することが今後の課題としてあげられる。

## 第5章 まとめと今後の課題

フェムト秒レーザー脱離イオン化を用いた空間分解能向上に関する研究を進めるための、フェムト秒レーザーを用いた走査型イメージング質量分析装置の開発を行った。

自作した飛行時間型質量分析計で、オシロスコープを用いて高繰り返し周波数におけるイオンカウンティングの実装をし、ガルバノミラーによるイメージングシステムを一から立ち上げた。また CsI の蒸着試料のイメージ化にも成功した。

現在の装置の課題として、サンプルプレートへの集光の最適化が困難なことやイメージングの測定に時間がかかることが課題としてあげられる。

今後はレンズに取り付けられた $x, y$  のステージとガルバノミラーを同期することによるサンプルプレート上への安定した集光法を確立し、低強度で安定したイメージングをとることで空間分解能の向上の研究を行っていく。また、ガルバノミラーを高速で掃引しデータの処理を改良することで測定時間を短縮していく。

## 参考文献

- [1] L. A. McDonnell and R. M. A. Heeren, *Mass Spectrom.Rev* **26**(2007) 606.
- [2] M. HASHIDA, M. Fujita, Y.Setsuhara, *Japanese journal of optics* **31** (8), 621-628, (2002)  
図巻頭 1 枚, 2002-08
- [3] P.Pronko, S. K. Dutta et al. *Opt. Commun*, **144** (1995) 106-110
- [4] H, Hisanao, *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan* (2016), 64(1)
- [5] Jurgen H. Gross (2017). *Mass Spectrometry*. Springer International Publishing AG(ユルゲン.H.グロス) 中村健道・内藤康秀・平岡賢三・佐藤浩昭(訳) (2020). マススペクトロメトリー 丸善出版
- [6] 藤田 雅之 : 光学 *Japanese journal of optics* **36** (8), 459-465, (2007)
- [7] E. G. Gamaly et al. *Prog. Quantum Electron*, **37** (2013) 215–323
- [8] M. Hashida, A.F. Semerok, *Applied Surface Science*, vol. 197-198, pp. 862-867(2002)
- [9] Müller W , Verdin, et al., *Mass Spectrometry Reviews*, (2022), **41**(3)
- [10] Wichmann J, Lypulsecy et al. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, (2009), 1105-1108, **23**(8)
- [11] Yves Coello, A. Daniel Jones, et al. *Anal. Chem.* 2010, 82, 2753–2758
- [12] Franck P, Xianglei M, et al, *Anal. Chem.* 2003, 75, 6184-6190
- [13] Richard E. Russo et al, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 1072–1075
- [14] T. YATSUHASHI, N. NAKASHIMA, *The Review of Laser Engineering Supplemental*

*Volume* , 2008, 1000-1003

- [15] Lou X, van Dongen J, Meijer E, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, (2010), 1223-1226, **21**(7)
- [16] Collado V, Fernandez-Lima F, Ponciano C et al, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2005), 1971-1976
- [17] Yin R, Burnum-Johnson K, Sun X et al, *Nature Protocols*, (2019), 3445-3470, **14**(12)

## 謝辞

本研究を行うにあたって多くの方からご指導、ご協力いただきました。兼松泰男教授には、研究全般について多くの助言を頂いただけでなく、学生生活も含め支えていただきました。豊田岐聡教授には、研究を進める上で愛のある多くの指導を頂きました。大塚洋一准教授には、化学的な観点から多くの助言を頂きました。河合洋輔助教授には、質量分析の知識などに関して親切にご指導いただきました。特任研究員の三宅ゆみさんには、試料や測定方法に関して多くの助言を頂きました。特任研究員の市原敏雄さんには、質量分析装置の製作についての豊富な知識と経験から多くの助言とご協力をいただきました。邨次敦特任助教授には、機器の制御や光学に関して多くの助言をいただきました。京都大学理学研究科の松田冬樹博士には、物理学全般について多くの助言を頂きました。京都大学工学研究科研究員の松田若菜さんには、試料の準備に関して多くのご指導を頂きました。質量分析グループの王健仲さん、西澤正嵩さんには、研究を進める上で多くのことに協力して頂きました。質量分析グループのスタッフの皆様、学生の皆様には研究生生活を送る上で大変お世話になりました。心から皆さまに感謝いたします。

最後に、研究生生活を支えてくれた家族に、心から感謝致します。