修士論文

飛行時間型質量分析計の検出器評価法の確立

大阪大学理学研究科物理学専攻前期博士課程2年 豊田研究室 今岡成章

目 次

第 1章	はじめに	4				
第2章	原理	5				
2.1	飛行時間型質量分析計	5				
2.2	電子増倍管	7				
2.3	マイクロチャンネルプレート(microchannel plate: MCP)と MCP 検出器 .	9				
2.4	M2 検出器	11				
2.5	MCP-PD 検出器	12				
第3章	実験装置	13				
3.1	電子イオン化イオン源	13				
3.2	マルチターン飛行時間型質量分析計(MULTUM-S II)	14				
3.3	タイミング制御とイオンゲート	16				
第 4章	ビームプロファイリング	18				
4.1	ビームプロファイラ	18				
4.2	ビームの拡がりの測定	19				
4.3	1 次元的な強度分布	20				
第5章	検出器のゲインの測定	21				
5.1	検出器のゲインの測定方法............................	21				
	5.1.1 背景	21				
	5.1.2 1イオンの入射に対応する信号の観測例	22				
	5.1.3 1shot の出力波形内の1イオンピーク数	22				
	5.1.4 1イオンのピーク面積,波高,半値幅の分布を取得するプログラム	24				
	5.1.5 データ処理によるノイズの判別と除去	25				
	5.1.6 1イオンピーク面積の分布とゲインカーブ	26				
5.2	通常抵抗 MCP 検出器と低抵抗 MCP 検出器のゲインカーブの比較 27					
5.3	MCP-PD 検出器のゲインカーブ					

	5.3.1 ゲインの V _{MCP} 依存性	28
	5.3.2 ゲインの V _{MCP-in} 依存性	29
5.4	まとめ	30
第6章	検出器の出力頭打ちの評価実験	31
6.1	背景	31
6.2	低抵抗 MCP 検出器の出力頭打ちの評価................	32
6.3	MCP-PD 検出器の出力頭打ちの評価	34
6.4	まとめ	35
第7章	高頻度測定時の MCP のゲイン減少とゲイン回復時間の測定	36
7.1	背景	36
7.2	通常抵抗 MCP のゲイン回復時間の計算.............	38
7.3	高頻度の測定でゲインが減少して観測される例	38
7.4	通常抵抗 MCP 検出器のゲイン回復時間の測定	39
7.5	通常抵抗 MCP 検出器のゲイン減少の大きさの N ₂ ピーク面積依存性	41
7.6	低抵抗 MCP 検出器のゲイン回復時間................	42
7.7	MCP-PD 検出器のゲイン減少とゲイン回復時間	43
	7.7.1 MCP-PD 検出器とゲイン減少の観測	43
	7.7.2 MCP と PD のどちらでゲイン減少が起きているか検証実験	44
	7.7.3 通常抵抗 MCP 検出器と MCP-PD 検出器のゲイン変化率の出力依存性	45
7.8	まとめ	46
第8章	TOF スペクトル上で観測される MCP のゲイン減少の評価実験	47
8.1	TOF スペクトル上でゲインが減少して観測される例..........	48
8.2	通常抵抗 MCP 検出器のゲイン減少の大きさの N ₂ ピーク面積依存性	49
	8.2.1 入射イオン量を変えることで N ₂ ピーク面積を変化させた場合	49
	8.2.2 検出器のゲインを変えることで N ₂ ピーク面積を変化させた場合	50
8.3	低抵抗 MCP 検出器のゲイン減少の大きさの N ₂ ピーク面積依存性	51
	8.3.1 実験結果の再現性	51
	8.3.2 N ₂ -O ₂ 間の飛行時間差を変えて実験	52
	8.3.3 V _{MCP} を変えて実験	54
8.4	通常抵抗 MCP 検出器,低抵抗 MCP 検出器,MCP-PD 検出器の比較	55
8.5	まとめ	56

第9章	MCP 検出器のアノードの電位と電子収集効率の関係	57
9.1	<i>V_{anode}</i> によって電子収集効率が変化している例	57
9.2	N_2 ピーク面積の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性	58
	9.2.1 ゲインが小さい条件で実験	58
	9.2.2 ゲインが大きい条件で実験	59
9.3	電子収集効率のゲイン依存性	60
9.4	ゲインカーブの $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性	61
9.5	まとめ	62

第10章 総括

第1章 はじめに

飛行時間型質量分析計(time-of-flight mass spectrometer)は、原子・分子をイオン化し、 パルス的な電場で加速して自由空間中を飛行させ、検出器に到達するまでの飛行時間を測定 することでイオンの質量電荷比(*m/z*)を決定する.飛行時間型質量分析計は、質量の異な るイオンを飛行時間で分離して一斉に検出することができるため、混合物中の原子・分子を 網羅的に分析する方法として、宇宙地球科学や生命科学、環境分析などの分野で様々な応用 研究が行われている.

飛行時間型質量分析計のイオン検出器として、時間分解能が高いマイクロチャンネルプ レート (microchannel plate: MCP)^[1] が広く使われている. MCP は特殊な材質でできた ガラスのキャピラリーを多数束ねて薄く切り出した構造をしており、キャピラリーにイオン や電子が衝突するとそのエネルギーにより二次電子が放出される。イオン検出の過程では、 イオンを電子に変換して電子を増倍することで、イオンの入射に対する信号が読み出し可能 な電流として出力される。しかし、MCP は多数のイオンが入射したときに出力が飽和しやす いという欠点がある。このため、飛行時間型質量分析計で検出器に多数のイオンがパルス的 に入射し, MCP から大量の電子がパルス的に出力された後, 検出器のゲインが一時的に減 少するという現象が見られる。特に、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI) と TOF を組み合わせて生体試料やポリマーを測定する場合,目的のイオンを観測する前に マトリックス由来のイオンや中性種の信号が大強度で観測され、目的のイオンを検出すると きにゲインが減少して観測されるという問題点がある^[2,3,4]。また、生体分析や環境計測 において,強度の強いイオンと強度の弱いイオンを一斉に定量分析する場合,MCP 検出器 のゲイン減少を考慮しなければならないため定量が難しい^[5,6]. MCP の飽和を解決するた め、様々な研究が行われてきたが^[7,8],MCPのゲイン減少のメカニズムが詳しく分かって いないため、根本的な問題解決には至っていない、したがって、問題解決のためにはこの現 象を定量的に評価し、原因を追求することが必要である.本研究では、大強度のイオンが容 易に安定して得られるという理由から、大気中のN2, O2 をマルチターン飛行時間型質量分 析計 MULTUM-S II で測定することで、検出器のゲイン減少について評価実験を行った。

第2章 原理

2.1 飛行時間型質量分析計

飛行時間型質量分析計は,原子・分子をイオン化し,電場で加速して自由空間中を飛行させ,検出器に到達するまでの飛行時間を測定することでイオンの質量電荷比(*m/z*)を決定する.(図 2.1).



図 2.1: 飛行時間型質量分析計の原理

イオン源でイオン (質量 m, 価数 z) が生成され, 電位差 V によって加速される. 電気素量 e とし, イオンの初速が 0 であるとすると, このイオンが最終的に達する速度 v は, エネルギー保存則

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeV \tag{2.1}$$

より

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}} \tag{2.2}$$

となる.加速されたイオンが飛行する距離を L とすると、イオンが検出器に到達するまでの飛行時間 T は

$$T = \frac{L}{v} \tag{2.3}$$

である(ここでイオンの加速に要する時間は飛行時間に比べて十分小さいとして無視した). 式(2.2)を式(2.3)に代入し,整理すると,質量電荷比 m/z は

$$m/z = \frac{2eV}{L^2}T^2 \tag{2.4}$$

となる.式 (2.4) より, *L*, *V* が既知であれば,飛行時間 *T* を測定することによって m/z を求めることができる.m/z とイオン強度の関係を表した図をマススペクトルという.

次に、価数 z が等しく質量が異なるイオン $m \ge m + \delta m$ ($\delta m \ll m$)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 2.2).



図 2.2: マススペクトルと半値全幅 (FWHM)

質量 $m + \delta m$ のイオンの飛行時間が $T + \delta T$ ($\delta T \ll T$) であったとすると,

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

ここで $\delta T \ll T$ より

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

と近似できるので、これに式(2.4)を用いて

$$\frac{m}{\delta m} = \frac{T}{2\delta T} \tag{2.7}$$

となる. 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,図1.2のようにある程度の幅を持ったピークになる.

ピーク幅は半値全幅(FWHM)で定義し Δm 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 ΔT とし、分解能Rを以下のように定義する.

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2\Delta T} \tag{2.8}$$

飛行時間型質量分析計では、イオンの生成位置や初速度による飛行時間のばらつきが ΔT と関係する. ΔT は、飛行距離やイオン光学系に依存するが、一般的な装置ではナノ秒の オーダーである.

2.2 電子増倍管

イオンや電子の検出器として用いられる電子増倍管は、一般的にダイノードを数段組み合わせて構成される(図 2.3).



図 2.3: 電子増倍管の模式図

ダイノードの材質は、金属または特殊加工したセラミックであり、イオンや電子がダイ ノードに入射すると、一つの入射に対して複数個の二次電子が飛び出す。ダイノードにイオ ンが衝突したときの二次電子放出率は、イオンの入射速度について単調増加することが知ら れている。ダイノードから放出された二次電子は、外部から印加した電圧によって生じた電 場により加速され、数十 ~ 数百 eV で再びダイノードに衝突する。このとき電子の衝突エ ネルギーが1 keV 以下であれば、二次電子放出率は、衝突エネルギーの増加とともに単調増 加することが知られている^[9]. n 段のダイノードでは、イオン-電子変換後、二次電子の増 倍が n – 1 回繰り返され、アノードで検出可能な電流として読みだされる。検出器に N 個 のイオンが入射し、N_e 個の電子が陽極から出力されるとき

$$\mu = \frac{N_e}{N} \tag{2.9}$$

を電子増倍管のゲインといい, n 段のダイノードでは一段目のイオン-電子変換の二次電子 放出率 γ_0 と,二段目の電子増倍部の二次電子放出率 γ を用いて

$$\mu = \gamma_0 \gamma^{n-1} \tag{2.10}$$

と表される.^[9]また,ダイノードの電子放出率は,電子の衝突エネルギーのべき乗で表されると考えられており,*n*段のダイノードのゲインは検出器に印加した電圧*V*の*nk*乗に比例する(*k*はダイノードの構造や材質などによって決まる定数).よって,印加電圧とゲイ

ンを両対数でプロットすると直線にのる.

次に電子増倍管の時間分解能について記述する.1イオンの入射に対する出力波形は,電子増倍管内で増幅された電子の空間的な広がりによって,有限の時間幅を持ったピークとなる.ピークの半値幅は,電子増倍管の構造や大きさによって異なり,0.1 ns から数十 ns まで様々なものがある.飛行時間型質量分析計の検出器としては,半値幅が1 ns 以下のものが用いられる.

飛行時間型質量分析計では、図 2.4 のように、イオンの入射位置によって飛行距離が異なると、飛行時間を正確に測定することができなくなる。例えばm/z = 30のイオンを 3 kV で加速した場合、イオンの飛行距離に最大 5 mm の差があると、飛行時間に最大で 36 ns の ずれが生じる.このため、飛行時間型質量分析計用の検出器は、イオン入射面の平面性が重要となる.



図 2.4: イオンの入射位置によって生じる二次電子放出の時間のずれ

2.3 マイクロチャンネルプレート (microchannel plate: MCP) と MCP 検出器

マイクロチャンネルプレート (microchannel plate; MCP) は, ガラスのキャピラリを多 数束ねて, 薄く切り出した構造をしており, ガラスキャピラリをチャンネルと呼び, 各チャ ンネルがそれぞれ電子増倍の機能を持つ (図 2.5).



図 2.5: MCP(左)と1チャンネルの拡大図(右)(浜松ホトニクス株式会社の資料より)

一つのチャンネルにイオンが入射してチャンネル壁に衝突すると二次電子が放出され、そ れらがチャンネル壁との衝突を繰り返すことで電子が増倍される.二次電子がチャンネル壁 に衝突する回数は MCP のチャンネル径,チャンネル長さ等に依存し、チャンネル径 12 μm, チャンネル長さ 0.5 mm の場合、5~10 回程度衝突すると考えられている. MCP では、n 段 のダイノードのように電子の衝突回数が決まっていないため、印加電圧とゲインを両対数で プロットしても、直線には乗らない.

次に MCP の時間分解能について述べる. チャンネル径が 12 μ m であり, チャンネルが イオンの入射方向に対して約 10 度傾いているので, イオンの入射位置によって飛行距離に 最大 69 μ m の差が生じる. m/z = 30 のイオンを 3 kV で加速した場合, 飛行時間の差は最 大で 0.50 ns であり, 十分小さいことが分かる. また, MCP はチャンネル径のスケールが 小さいため, 電子の空間的な広がりが小さく, 1 イオンの応答波形の半値幅は 1 ns 程度であ る. 以上の理由から, MCP は飛行時間型質量分析計の検出器に適している. MCP 2 枚で構成された MCP 検出器が,飛行時間型質量分析計の検出器として広く用いられている(図 2.6).



図 2.6: MCP 検出器(浜松ホトニクス株式会社の資料より)

MCP 検出器への印加電圧の表記として、一枚目の MCP のイオン入射面に印加する電 Eを V_{MCP-in} 、二枚目の MCP の電子出力面に印加する電圧を $V_{MCP-out}$ とする.また、 $V_{MCP} = V_{MCP-out} - V_{MCP-in}$ と表す.図 2.6 は、 $V_{MCP-in} = 0$ V として使用している例 である.さらに、アノードの電位を MCP 後端の電子出力面より高くすることで、出力され た電子の収集効率を高くする.アノードに電圧を印加するときは、1 MΩ の抵抗と 150pF の コンデンサを用いて、オシロスコープにつなぐ信号線がフロートしないようにする.アノー ドへの印加電圧を V_{anode} とする.MCP のゲインは印加電圧の関数であり、MCP 一枚に 1 kV を印加したときのゲインは $10^3 \sim 10^4$ のオーダーであるため、通常は二枚組で使用する ことで $10^6 \sim 10^8$ のゲインを得る.

2.4 M2 検出器

MCP を二枚組で使用した場合,大強度出力後のゲイン減少は,主に出力が大きくなる二 段目の MCP で起こっていると考えられる.そこで,二段目の MCP の代わりに他の電子増 倍管を用いることで,大強度出力後のゲイン減少を回避できる可能性がある.このような目 的で,MCD とメタルチャンネルダイノード (metal channel dynode; MCD)^[9] を組み合 わせた M2 検出器が浜松ホトニクス株式会社により開発された (図 2.7).



図 2.7: M2 検出器(左)とメタルチャンネルダイノード(右)(浜松ホトニクス株式会社の 資料より)

MCD は図 2.7 (右) のような微細加工したバイアルカリの電極を数段組み合わせた構造を しており, MCP より数ケタ大きい電流を出力することができ,大強度出力後にゲインが減 少することはないと考えられる. 一方で, MCD は入射面に 0.5 mm 程の凹凸があるが,電 子の質量は m/z = 30 のイオンの 1.8 × 10⁻⁵ 倍であるため,電子の加速電圧がイオンの加 速電圧の 1/100 であったとしても,電子の速度はイオンより約二十倍速く,時間分解能の問 題は生じないと考えられる. このように,一段目の MCP をゲイン減少が起きない程度の出 力で使用し,二段目のメタルチャンネルダイノードでゲインを稼ぐことで両方の特長を生か すことを目的として開発された. (M2 検出器については,第5章~第9章の評価実験を行 う以前に,出力の頭打ちや,検出器の劣化等の問題点が見られ,浜松ホトニクス株式会社に 返送したため,他の検出器と同等の評価をすることができなかった. これらの結果について は, Appendix (A) にまとめた.)

2.5 MCP-PD 検出器

M2検出器と同様の目的で, MCP をフォトダイオードと組み合わせた MCP-PD 検出器が 浜松ホトニクス株式会社により開発された(図 2.8).



図 2.8: MCP-PD 検出器(浜松ホトニクス株式会社の資料より)

MCP-PDでは、一段目の MCP から出力された電子を 3~4 kV で加速し、フォトダイオー ドに入射する.フォトダイオードは PN 接合の半導体であり、薄い p 層を透過して空乏層に たどり着いた電子は、そのエネルギーによって複数の電子正孔対を生成する.そして、フォ トダイオードに印加した-100 V によって電子正孔対の電子をアノードに集め、信号として 読み出す.電子正孔対の生成エネルギーは eV のオーダーなので、電子を数 kV で加速して フォトダイオードに入射することで、10³ 程度のゲインが得られると考えられる.フォトダ イオードも MCP より数ケタ大きい電流値まで出力することができるので、二段目の MCP の代わりとして用いることで、ゲイン減少を回避するという目的で開発された.

第3章 実験装置

3.1 電子イオン化イオン源

イオン源は、電子イオン化法(Electron Ionization: EI)が用いられている(図 3.1).電 子イオン化法とは、フィラメントから発生した熱電子を中性の気体分子に衝突させてイオン 化する方法である.フィラメントに電流を流すと、フィラメントの温度が上昇し、熱電子が 発生する.フィラメントに一定電流を流し続けると、温度は時間とともに平衡状態に達し、 発生する熱電子数はほぼ一定になる.電子がイオン化室に入るまでにエネルギー eV_iで加速 されるように、フィラメントの電位をイオン化室より V_iだけ高くする.V_iをイオン化電圧 という.電子がイオン化室内で中性の気体分子 A に衝突したとき、分子と電子の相互作用 により、電子のエネルギーの一部が分子に吸収される.このとき、イオン化ポテンシャルよ り高いエネルギーを得た分子は電子を放出して、正のラジカルイオン A^{+*} となる(式 3.1).

$$A + e^- \to A^{+*} + 2e^-$$
 (3.1)

イオン源で生成するイオン量は、フィラメントに流す電流値と、イオン化室内の原子・分子の密度と関係する.イオン源で生成されたイオンは、パルス的な印加電圧(図 3.1 の V_{push})によって生じた電場で加速され、質量分離部に導入される.



図 3.1: 電子イオン化イオン源の模式図

3.2 マルチターン飛行時間型質量分析計 (MULTUM-S II)

マルチターン飛行時間型質量分析計(MULTUM-S II)^[10]は、イオンを周回部で多重周回させることで飛行距離を伸ばし、イオンの飛行時間を長くすることができる。図 3.2 に、マルチターン飛行時間型質量分析計の模式図を示す。



図 3.2: マルチターン飛行時間型質量分析計の模式図



図 3.3: MULTUM-S II の周回部の写真

周回部は、図 3.3 のような扇形の電極により構成される。外側の電極に正の電圧 V_+ ,内 側の電極に負の電圧 V_- が印加され、電極間に生じた扇形電場によってイオンの軌道が曲げ られる。内側の電極の半径を r_1 ,外側の電極の半径を r_2 としたとき、加速電圧 V_{accel} で加 速されたイオンが、半径 $r_0=(r_1+r_2)/2$ の円弧の軌道を描くための電圧 V_+ , V_- の条件を 求める.このとき,電場の向きはイオンの進行方向と常に垂直であるので,イオンの速度の 大きさは変化しない.電極を円筒コンデンサの一部と見なすと,ガウスの法則より,電極に よって作られる電場 *E*(*r*)は動径方向のみの成分を持ち,電場の大きさは円軌道の中心から の距離 *r* に反比例することが分かる.比例定数を C とすると

$$E(r) = \frac{C}{r} \tag{3.2}$$

と書ける. ここでエネルギー保存則

$$\frac{1}{2}mv^2 = ezV_{accel} \tag{3.3}$$

と r₀ での動径方向の力の釣り合い

$$\frac{mv^2}{r_0} = -eE(r_0)$$
 (3.4)

より、 $C = -2V_{accel}$ となるので、電場は

$$E(r) = \frac{-2V_{accel}}{r} \tag{3.5}$$

となる.

電位 V (r) は

$$V(r) = -\int E(r) dr \qquad (3.6)$$

に式 (3.5) を代入して $V(r_0) = 0$ の条件を用いると

$$V(r) = 2V_{accel} \log \frac{r}{r_0}$$
(3.7)

となる(ただし $r_0=(r_1+r_2)/2$). これより、イオンが円弧の軌道を描くためには内側と 外側の電極にそれぞれ

$$V_{-} = V(r_{1}) = 2V_{accel} log \frac{r_{1}}{r_{0}}$$
(3.8)

$$V_{+} = V(r_{2}) = 2V_{accel} log \frac{r_{2}}{r_{0}}$$
(3.9)

の電圧をかければ良いことが分かる.

3.3 タイミング制御とイオンゲート

MULTUM-S II では、周回部を構成する4組の扇形電極には定常的に電圧が印加され、入 射部、出射部の電極にはパルス電圧が印加される。入射部、出射部の電極に印加するパルス 電圧の立ち上がり時間と、時間幅を変化させることで、イオンが周回部から出るタイミング を制御し、半周モードと多重周回モードの切り替えを行う。図3.4 に、半周モードと多重周 回モードのイオン軌道を示す.また、図3.5に半周モードのタイミング制御を、図3.6に多 重周回モードのタイミング制御を示す.半周モードでは,周回部を半周したイオンが出射部 の電極に到達した時点で、出射部の電極に電圧が印加されているようにタイミング制御す る。一方、多重周回モードでは、イオンが入射部の電極を通過した時点で入射部の電極の電 圧を0Vにし、半周回したイオンが出射部の電極に到達した時点では、出射部の電極に電圧 が印加されていないようにする。その結果、その時点では周回部を構成する4組の扇形電極 のみに電圧がかかっている状態になり、イオンは周回部を多重周回する。イオンがある回数 周回したタイミングで出射部の電極に電圧を印加することで、イオンを周回部から出す.1 周の飛行距離は 662.7 mm であり、周回数を増やすことで、イオンの飛行距離を伸ばし、飛 行時間を長くすることができる。また、多重周回モードでは、イオンゲートにパルス電圧を 印加することで、イオンを除くことができる。イオンゲートに電圧が印加されるとイオンの 進行方向と垂直方向の電場が生じ、イオンゲートを通過するイオンが偏向される、パルス電 圧の時間幅は 100 ns のオーダーであり、イオンゲートを通過する時点でイオンの飛行時間 差が数百 ns 離れていれば、イオンゲートで目的のイオンのみを除くことが可能である.



飛行距離 = 383.7 (mm)

飛行距離 (n周回) = 383.7 + 662.7 × n (mm)

図 3.4: 半周モード(左)と多重周回モード(右)



図 3.5: 半周モードのタイミング制御



図 3.6: 多重周回モードのタイミング制御

第4章 ビームプロファイリング

4.1 ビームプロファイラ

MCP の出力が飽和する原因として,複数のイオンが MCP の同じチャンネルに入射する ことが考えられる.このことについて考察するためには,検出器に入射するイオン集団の広 がりが分かっている必要がある.したがって,ピームプロファイラを用いてイオン集団の2 次元的な広がりを調べた.図4.1に,ピームプロファイラの模式図を示す.ビームプロファ イラは MCP 一段と蛍光面で構成される.MCP で増幅された電子は2kV で加速され,蛍 光板に衝突したときに蛍光を発する.蛍光板をカメラ (ORCA-Flash 4.0,浜松ホトニクス 株式会社)で撮影することで,イオン集団の広がりを測定した.



図 4.1: ピームプロファイラの模式図

4.2 ビームの拡がりの測定

ビームプロファイラを MULTUM-S II に取り付け、イオン源の残留ガスをイオン化して 加速し、イオンをビームプロファイラに入射して、カメラで蛍光板を撮影した。カメラの露 光時間は 100 ms とした。図 4.2 (左) に、カメラで撮影した蛍光面の光学像を、図 4.2 (右) に、強度の最大値が元の 1/10 となるように表示した光学像を示す。画像データは 2048 × 2048 ピクセルであり、各ピクセルは 8 bit で強度を記録した.また光学像の大きさを測定す るため、蛍光板の径が 14.5 cm であることを用いて、図にスケールを表示した.図 4.2 (左) より、イオン強度の強い部分は約 1 mm 四方に分布していた.また、図 4.2 (右) より、イ オン強度は最大約 5 mm 四方に分布していた.



MULTUM-S II 電圧条件

	外側	内側		
Vin	708 V	- 698 V	V _{floa}	t 2687 V
Vout	666 V	- 638 V	V _{pus}	1163 V
Vturn	1010 V	- 822 V	Veinze	a 2000 V
Vgate	0 V	- 0 V	Vmatsud	410 V



大気導入無し(イオン源内の残留ガスを測定) I_{filament} = 3800mA V_{MCP-in} = 850 V V_{MCP-out} = 0 V V_{phosphor} = 2.0 kV タイミング条件 露光時間 100 ms リニアモード (m/z = 20 - 40)

図 4.2: 蛍光面の光学像(左)と強度の最大値を 1/10 にした像(右)

4.3 1次元的な強度分布

次に図 4.2 のデータを用いて、イオン強度の 1 次元的な分布を調べる.図4.3(上)に水 平方向の強度分布を、図 4.3(下)に鉛直方向の強度分布を示す.強度が最も強いところで はカメラが飽和し、強度が頭打ちしていたため、強度分布の正確な形は分からなかったが、 水平方向、鉛直方向ともに約 1.5 mm 以内に大部分のイオンが存在していた.MCP のチャ ンネル径は 12 µm、MCP の開口率は 60%であるので、ビーム径 1.5 mm 内に存在するチャ ンネル数は 9.4 × 10³ と見積もられる.これより、第5章以降では、イオン集団が 9.4 × 10³ のチャンネルに入射するとして議論する.ただし、イオン源の *I_{fimalent}* や MULTUM-S II の電圧条件等が異なる実験条件ではイオン集団の分布が異なる可能性があるため、より正 確な議論をするためには実験条件を揃えてビームプロファイリングを行う必要がある.



図 4.3: 水平方向(上)と鉛直方向(下)の強度分布

第5章 検出器のゲインの測定

5.1 検出器のゲインの測定方法

5.1.1 背景

ゲインは、検出器の最も重要な性能の一つである.また、検出器に入射するイオン量を求 めたり、検出器の劣化について評価するためには、検出器のゲインを測定する必要がある. 検出器のゲインは、式2.9のように入射粒子数と出力電子数の比で表されるが、検出器に入 射する粒子数(最大10⁻¹⁵ Cのオーダー)を測定することは難しい.そこで、1粒子が入射 したときに出力される電子の電荷量(10⁻¹³~10⁻¹² Cのオーダー)を測定し、入射粒子の 電荷量(一価の場合は素電荷)で割ることでゲインを求める.一般に入射粒子として、フィ ラメントから発生した熱電子が用いられるが、質量分析計の検出器の評価では、より実用に 近い条件となるようにイオンを入射する^[2, 19].

MCPの出力電荷量は広く分布するため、1粒子の入射に対応する出力電荷量を複数回測定 し、平均値を求める必要がある.このとき pulse height analyzer が広く用いられる.Pulse height analyzer を用いた測定^[11, 12, 17]では、1粒子の入射に対応する信号をプリアンプ で増幅して ADC で波高を測定するという過程を複数回繰り返すことで、波高のヒストグラ ムを得る.そして較正曲線を用いて波高を電荷量に換算することで、検出器の出力電荷量の 分布を得る.

一方で, pulse height analyzer がなくても,1粒子の入射に対応する信号をオシロスコー プで観測して統計処理することで,検出器の出力電荷量の分布を得ることができる.本章で は,検出器に1イオンがまばらに入射するような条件で,オシロスコープの出力波形を複数 回取得し,数値計算ソフトで出力波形を読み込んで統計処理することで,1イオンピーク面 積の分布を求め,検出器のゲインを測定した.このとき,第6章~第9章で大気中のN₂を 用いて検出器を評価したため,条件を揃えるためにN₂を入射イオンとして用いた.

21

5.1.2 1イオンの入射に対応する信号の観測例

まず、1イオンの入射に対応する信号の観測例を図 5.1 に示す. ここで、1イオンのピーク を観測するため、イオン源のフィラメントに流す電流値を小さく(2500 mA)することでイ オン生成量を小さくし、N₂イオンの信号がまばらに観測される条件にした. オシロスコー プのトリガーはイオンを加速するタイミングと同期させ、N₂の飛行時間の領域を観測した. 観測範囲は 200 ns とし、N₂の飛行時間のばらつき(数十 ns)より十分広くした. N₂イオ ンのピークが観測されたときの波形を図 5.1 (左)に、ピークの拡大図を図 5.1 (右)に示す. ここで電圧値は符号を反転して表示した. N₂イオンがまばらに観測される条件では、図 5.1 のように 1 つのピークが観測される場合だけでなく、イオンが観測されない場合や、複数個 観測される場合がある. したがって、次節で 1 shot の出力波形内に観測されるイオンピーク 数の分布を調べる.



図 5.1: N₂ イオンのピークが1つ観測されたときの出力波形(左)とピークの拡大図(右)

5.1.3 1shot の出力波形内の1イオンピーク数

オシロスコープ1shotの中に、N₂イオンピークが平均何個観測されるか調べるため、1shot の出力波形内に観測されるイオンピーク数の分布を測定した.ここで、1shotの出力波形は 5022回自動取得し、数値計算ソフト(Wolfram Mathematica 10, Wolfram Research, Inc.) を用いて各出力波形に観測されたイオンピーク数を取得した.図5.2に、得られた分布を示 す.ここで、バックグラウンドの標準偏差の5倍を閾値とし、閾値以上の強度の信号をイオ ンピークと見なした.バックグラウンドはオシロスコープのレンジによって異なった.これ はオシロスコープ内部のアンプのノイズが原因であると考えられる.オシロスコープのレ ンジは、1イオンのピークが頭打ちしないように設定した(図 5.2 では 800 mV).図 5.2 よ り、5022 回取得した出力波形から 6412 個のイオンピークが観測された.これより、1 shot の出力波形内の1イオンピーク数は平均 1.3 個であった.また、1 shot の出力波形内の1イ オンピーク数の分布は、0 個(全体の 33 %)と1 個(32 %)が多数を占める一方で、確率 は小さいが7 個(0.50 %)の場合もあった.1 shot の出力波形内に複数個のピークが観測さ れるとき、それらのピークが重なって 1 つのピークと識別されてしまう可能性がある.N₂ の飛行時間のばらつきによって生じる FWHM は約 20 ns、1 イオンのピークの FWHM は 1.06~1.30 ns であるので、1 shot の出力波形内の N₂ イオンピーク数が平均 1.3 個のとき、 イオンピークが重なる確率は約8 %となる.このことから、この実験条件でゲインを測定す るとき、ゲインの値には約8 %のエラーがあることになる.ただし、ゲインを測定するとき は通常オーダーで議論するため、この程度のエラーは問題にならないと考えられる.



図 5.2: 1shot の出力波形内の N₂ イオンピーク数の分布(上)と出力波形(下)

5.1.4 1イオンのピーク面積,波高,半値幅の分布を取得するプログラム

次に,数値計算ソフト(Wolfram Mathematica 10, Wolfram Research, Inc.)を用いて, 5022 個の出力波形を読み込んで1イオンのピークを切り出し,ピーク面積,波高,半値幅 の分布を取得した.データ処理のために作成したプログラムのブロック図を図 5.3 に示す. ここで,ピーク面積は,オシロスコープの出力電圧値を 50Ω で割って電流値に変換し,時 間で積分することで電荷量に換算した.



*1 イオンが観測されていないときの波形をバックグラウンドとして取得し, S/N > 5となるように閾値を設定 *2 1イオンのピーク全体が入るように, どれだけ拡張するかをあらかじめ決めておく

図 5.3: 1イオンの出力電荷量,波高,半値幅を取得するプログラムのブロック図

5.1.5 データ処理によるノイズの判別と除去

実験時,オシロスコープの出力波形には,図5.4(左)のようなノイズがランダムに確認 された.これは,装置由来のノイズであると考えられる.ノイズの強度が閾値を超えた場合, イオンと誤ってデータ取得してしまうため,データ処理の段階でノイズを判別し除去する方 法を考えた.

まず,ノイズの特徴について述べる.ノイズはトリガーとは同期しておらず,オシロス コープの観測時間が 200 ns の条件では,100 回取得した出力波形のうち約3回の頻度で観 測された.ノイズの波形は,振幅 ± 5 mV 程度,周期 20 ~ 30 ns 程度で約4周期分であり, これらの特徴はほぼ再現した.

次に、データ処理でノイズを判別する方法について述べる.ノイズの特徴の一つは、正負 の値にほぼ同程度に電圧が振れることであるので、電圧の最大値と最小値の比を利用してノ イズの判別が可能であると考えられる.そこで、図5.3 に示したように、閾値以上の電圧値 を取得した後、データを前後 30 ns 分拡張し電圧の最小値を得て、電圧の最小値を最大値で 割った値を判別値として取得した.ノイズの場合、最大値と最小値が同程度であることから 判別値はほぼ-1 であると予想され、一方、イオンピークの判別値は大きくても数十%である と予想される.よって、取得したデータは判別値が-1 に近いグループと0 に近いグループに 分かれることが予想される.実際に、取得したデータを判別値が昇べき順になるように並べ たグラフを図 5.4 (右) に示す.データは、判別値が-0.60 以下のグループと、判別値が-0.60 以上のグループに別れ、グループ間にはギャップが存在した.波形を確認したところ、判別 値が-0.60 以下の波形は全て1イオンの信号 であった.このことから、判別値が -0.60 以下のものをノイズと見なして除くこととした.



図 5.4: ノイズの波形(左)と電圧値の最小値と最大値の比によるノイズの判別結果(右)

5.1.6 1イオンピーク面積の分布とゲインカーブ

以上の方法で得られた1イオンピーク面積の分布を図5.5に示す.1イオンピーク面積の 平均値は0.69 pCであり、これを素電荷で割ることで、ゲインは4.3×10⁶と求まった.た だし、5.1.3 節の結果より、複数イオンが観測される場合を考慮すると、ゲインの値には約 8%の誤差があると考えられる.



図 5.5: 1イオンピーク面積の分布

次に、 V_{MCP} を変化させて同様の実験を行い、検出器のゲインの V_{MCP} 依存性を測定した. 図 5.6 に通常抵抗 MCP 検出器のゲインカーブを示す. ゲインは $10^5 \sim 10^6$ のオーダーであり、MCP 検出器のゲインとしてオーダーは最もらしい値であった.本章で得られた値が正しいかより詳細に評価するためには、同じ条件で他の方法(pulse height analyzer 等)でゲインを測定して比較する必要がある.



図 5.6: 通常抵抗 MCP 検出器のゲインカーブ

5.2 通常抵抗 MCP 検出器と低抵抗 MCP 検出器のゲインカーブの 比較

5.1 節と同様の方法で,低抵抗 MCP 検出器のゲインカーブを測定した.図5.7 に,通常抵抗 MCP 検出器と低抵抗 MCP 検出器のゲインカーブを重ねて示す.同じ V_{MCP} で比較した とき,低抵抗 MCP 検出器のゲインは通常抵抗 MCP 検出器のゲインと比較して約 2 倍大き かった. MCP のゲインが抵抗値に依存するという報告は過去にないため,低抵抗 MCP 検 出器と通常抵抗 MCP 検出器で違いが見えた原因については,検出器の個体差である可能性 が考えられる.このことについて検証するためには複数個の低抵抗 MCP 検出器と通常抵抗 MCP 検出器について同様の評価を行い,それぞれの個体差を調べる必要がある.検出器を 比較するときは,同程度のゲインで評価した方が考察がしやすいと考え,第7章,第8章で は,通常抵抗 MCP 検出器は $V_{MCP} = 1.9$ kV (ゲイン 3.3 × 10⁶),低抵抗 MCP 検出器は $V_{MCP} = 1.8$ kV (ゲイン 2.9 × 10⁶)とし,ゲインが同程度の大きさになるような条件で評 価した.



図 5.7: 通常抵抗 MCP 検出器と低抵抗 MCP 検出器のゲインカーブ

5.3 MCP-PD 検出器のゲインカーブ

5.3.1 ゲインの V_{MCP} 依存性

MCP-PD 検出器は、 $V_{MCP} \ge V_{MCP-in}$ を独立に変化させることができるため、それぞれ 独立に評価する.まず、ゲインの V_{MCP} 依存性を測定する. V_{MCP-in} を -4 kV に固定し、 V_{MCP} を 600 V から 1000 V まで変化させてゲインを測定した.図 5.8 にゲインの V_{MCP} 依存性を示す. V_{MCP} を変化させると MCP のゲインが主に変化するが、同時に、MCP 電子 出力面と PD 間の電位差が変化するため、PD のゲインも多少変化することに注意が必要で ある.PD のゲインは入射電子のエネルギーと線形関係であると考えられるので(次節で検 証)、 $V_{MCP-in} = -4$ kV の条件では、 V_{MCP} が 600 V から 1000 V に変化した場合、PD の ゲインは 0.9 倍に減少すると考えられる.よって、 V_{MCP} が 600 V から 1000 V に変化した ときの MCP-PD 検出器のゲイン増加(22 倍)は、MCP のゲイン増加(25 倍)と PD のゲ イン減少(0.9 倍)の結果である考えられる.



N	MULTUM-S II 電圧条件				タイミング条件			
		外側	内側			Delay	Width	
	Vin	640 V	- 870 V		V _{push}	0 s	200 ns	
	Vout	570V	- 860V		Vin	1 us	2.4 us	
	Vturn	780V	- 960V		Vout	9 us	20 us	
	Vgate	500V	- 500V		Vgate	5.2 us	3.7 us	
	V _{float}	2580V	I _{filament} = 3400mA (大気導入なし)					
	V_{push}	1030V	繰り返し1kHz					
	Veinzel	2000V	V _{MCP-in} = - 4 kV V _{PD} = -100 V					
1	Vmatsuda	600V						

図 5.8: MCP-PD 検出器のゲインの V_{MCP} 依存性

5.3.2 ゲインの V_{MCP-in} 依存性

次に、ゲインの V_{MCP} 依存性を測定するため、 V_{MCP-in} を 800 Vに固定して、 V_{MCP-in} を - 2 kV から- 4.5 kV まで変化させてゲインを測定した. 図 5.9 にゲインの V_{MCP-in} 依存性を示す. V_{MCP-in} を変化させると、PD のゲインが主に変化するが、同時に、イオンがMCP に入射する速度が変化するため、MCP のゲインも変化することに注意が必要である. MCP のゲインは、イオンの入射速度の 3~4 乗に比例すると言われている ^[2, 19]ため、イオンが約 3 kV で加速された条件では、 V_{MCP-in} が- 2 kV から- 4.5 kV に変化した場合、MCP のゲインは約 1.6 倍に増加すると考えられる.よって、 V_{MCP-in} が- 2 kV から- 4.5 kV に 変化したときの MCP-PD 検出器のゲイン増加(11倍)は、MCP のゲイン増加(1.6倍)とPD のゲイン減少(6.9 倍)の結果であると考えられる.



図 5.9: MCP-PD 検出器のゲインの V_{MCP-in} 依存性

5.4 まとめ

- N₂イオンがまばらに観測される条件で1イオンのピーク面積を複数回測定し、出力電荷量の平均値を素電荷で割ることで検出器のゲインを測定した.さらに、検出器への印加電圧を変化させてゲインを測定することで検出器のゲインカーブを測定した.
- 低抵抗 MCP 検出器のゲインは,通常抵抗 MCP 検出器のゲインと比較して約2倍大 きかった.これは検出器の個体差である可能性が考えられる.
- MCP-PD 検出器は、*V_{MCP}* と *V_{MCP-in}* を変化させ、それぞれゲインカーブを測定した。

第6章 検出器の出力頭打ちの評価実験

6.1 背景

MCP 検出器は入力が大きくなると、出力が頭打ちし、入力と出力の線形性が失われるこ とが知られている^[15].出力が頭打ちする機構は詳しくは分かっていないが、原因は一つの チャンネルに複数個の粒子が入射することであり、電子同士の空間電荷効果や、チャンネル 壁が電子を放出したときに正電荷が生じてチャンネル内の電場が変わることにより、電子増 倍に十分なエネルギーが得られなくなりゲインが減少すると考えられている^[11].また、連 続的な入力で評価するか、パルス的な入力で評価するかによって MCP 検出器の出力の線形 性の評価結果が異なることが知られており、同じ検出器でも連続的な入力に対しては出力が 頭打ちしたが、パルス的な入力に対しては出力が頭打ちしなかった^[15]等の報告がある.

出力の頭打ちの評価法として,図 6.1 に示したような方法が用いられる ^[15].まず,図 6.1 (左)のように,入力が小さい条件または入力が大きい条件で,入力を一定に保ち,出力の 印加電圧依存性を測定する.そして,図 6.1 (右)のように,ある電圧 V_0 でそれらを規格化 し,重ねてプロットする.入力が大きい条件で検出器の出力が頭打ちしていれば,規格化し たプロットは重ならず,出力の大きいところでずれが見られる.このようにして,出力が頭 打ちを定量的に評価する.本研究では,大強度の出力が容易に安定して得られるという理由 から,大気中の N_2 をイオン化して検出器に入力し,パルス的な入力に対して出力の頭打ち を評価した.



図 6.1: 検出器の出力頭打ちの評価法

6.2 低抵抗 MCP 検出器の出力頭打ちの評価

低抵抗 MCP 検出器の出力頭打ちについて評価するため、 $I_{fimalent}$ を大きくして N₂ 強度 が大きくなるような条件とし、N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性を測定した. このとき、N₂ 入 射イオン量が小さいときと大きいときで比較するため、 $I_{fimalent}$ を変えて(3900 mA, 5000 mA)、2回実験を行った. 図 6.2(左)に、N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性を示す. TOF ス ペクトルはオシロスコープで 100 回加算平均をとり、N₂ ピーク面積は電流値を時間で積分 することで電荷量として表した. 出力が頭打ちしているならば、N₂ 入射イオン量が小さい ときと大きいときで、N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性が異なるはずである. このことについ て調べるため、図 6.2(左)の N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性を、 $V_{MCP} = 1.5$ kV のときの N₂ ピーク面積が1となるように規格化し、重ねてプロットした. この結果を図 6.2(右)に 示す. 2つのプロットはほぼ重なり、出力の頭打ちは見られなかった.



図 6.2: N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性(左)を $V_{MCP} = 1.5$ kV で規格化(右)

以上の結果からは、 $I_{fimalent}$ が 3900 mA のときに既に検出器の出力が頭打ちしていた可能性を否定できない. このことについて検証するため、低抵抗 MCP 検出器のゲインカーブを、 N_2 ピーク面積の V_{MCP} 依存性と比較した. ゲインカーブは、1 イオンの入力に対する検出器の出力であるので、これらを規格化して重ねたときにずれがなければ、検出器の出力は頭打ちしていないと言える. したがって、図 6.2 と検出器への印加電圧の条件を揃えてゲインカーブを取得し、 $V_{MCP} = 1.6$ kV で規格化して重ねてプロットした. この結果を図 6.3 に示す. 図 6.3 より、ゲインカーブと、 N_2 ピーク面積の V_{MCP} 依存性を規格化したプロットにはずれが見られた. しかし、図 6.3 はゲインカーブの方が頭打ちしているような結果になっており、このことを解釈することは難しく、ゲインカーブを測定するときに何らかの系統的なエラーが入った可能性が考えられる. 最もエラーが大きいと考えられるのは出力電荷

量が最も小さい条件($V_{MCP} = 1.6 \text{ kV}$)であるので、 $V_{MCP} = 1.7 \text{ kV}$ のときを1として規格化し再度プロットした.この結果を図 6.4 に示す.図 6.4 は、3 つのプロットはほぼ重なった.以上の結果から、 $I_{fimalent}$ が 3900 mA、5000 mA のとき出力の頭打ちが起こっている可能性は低いと考えられる.

以上の結果について、検出器への入射イオン数を見積もり、1 チャンネルに複数個のイオ ンが入射する確率について考察する。検出器の出力頭打ちが起こっていないという仮定の もと、N₂ ピーク面積をゲインで割り、さらに素電荷で割ることで、N₂ 入射イオン数を求め た. $I_{fimalent}$ が 3900 mA、5000 mA のとき、N₂ 入射イオン数はそれぞれ、約 40 個、約 900 個であった。N₂ 入射イオン数のばらつきは、ゲイン測定時のエラーによるものであると考 えられる。第5章より、ビーム径内のチャンネル数は 9.4 × 10³ であったので、 $I_{fimalent}$ が 3900 mA、5000 mA のとき、1 チャンネルに複数個のイオンが入射する確率は小さかったと 考えられる。



図 6.3: N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性とゲインカーブを $V_{MCP} = 1.6$ kV で規格化



図 6.4: N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性とゲインカーブを V_{MCP} = 1.7 kV で規格化

6.3 MCP-PD 検出器の出力頭打ちの評価

6.2 節と同様に, MCP-PD 検出器の出力頭打ちについて評価した.図 6.5 (左) に, N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性とゲインカーブを示す.ここで,ゲインカーブは1イオンピー ク面積の平均値の V_{MCP} 依存性として表した.図 6.5 (右) に,それらのプロットを V_{MCP} = 600V で規格化して重ねたものを示す.図 6.5 (右) のプロットにずれが見られなかった ことから,この条件で出力の頭打ちは起こっていないと考えられる.検出器の出力電荷量を ゲインで割ることで検出器への入射イオン数を求めたところ,1447 ± 49 個であった.第5 章より,ビーム径内のチャンネル数は 9.4 × 10³ であったので,1チャンネルに複数個のイ オンが入射する確率は小さかったと考えられる.以上の結果では,検出器の出力頭打ちは見 られなかったが,イオン集団の密度がより大きい条件では,1チャンネルに複数個のイオン が入射する確率が大きくなり,検出器の出力頭打ちが見られる可能性がある.



図 6.5: N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性とゲインカーブ (左) を $V_{MCP} = 600$ V で規格化 (右)

6.4 まとめ

- 異なる入射イオン量の条件で複数回測定した N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性を規格化して比較することで、検出器の出力頭打ちについて評価した.さらに、N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性とゲインカーブを規格化して比較することで、検出器の出力頭打ちについて評価した.
- 低抵抗 MCP 検出器, MCP-PD 検出器の両方で,検出器の出力頭打ちは見られなかった.これは、N2 入射イオン数がチャンネル数と比較して少なく,同じチャンネルに複数個のイオンが入射する確率が小さかったためであると考えられる.
第7章 高頻度測定時のMCPのゲイン減少と ゲイン回復時間の測定

7.1 背景

MCP 検出器における大強度出力後のゲインの一時的な減少とゲインの回復に要する時間 については、以下のことが知られている. MCP のチャンネルにイオンが入射した後、電子 を出力したチャンネルのゲインは一時的に減少すると考えられている. ゲイン減少のメカニ ズムは詳しくは良く分かっていないが、チャンネル壁の電子が枯渇すること^[2] や、チャン ネルが電子を放出することでチャンネル壁に正電荷が生じ、電位勾配が変化して、後続の電 子増倍の過程において十分なゲインが得られないこと^[16, 17] が原因であると言われている. ゲインが減少した後、MCP に接続している高圧電源からの電流供給によりチャンネルのゲ インが回復すると考えられているが、チャンネルの静電容量は小さく、抵抗値は大きいため、 ゲイン回復には一定の時間がかかる. ゲイン回復時間は、MCP の抵抗値を R、容量を C と したときの、RC 回路の時定数 ($\tau = RC$)を計算することで見積もることができ、この時 間は一般にミリ秒のオーダーであることが知られている^[2, 16, 17].

ゲイン回復時間は、半導体物理の誘電緩和時間^[18]と対応する。半導体内部の電荷分布が 平衡状態からずれたとき、そのずれが緩和されるような電流が流れる。ある微小領域の電荷 密度を ρ ,電流密度を \mathbf{j} ,電気伝導度を σ ,誘電率を ϵ とすると、 ρ の時間変化は、連続の方 程式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \tag{7.1}$$

に $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ とポアソン方程式 $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho/\epsilon$ を代入し,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\sigma}{\epsilon} \rho = 0 \tag{7.2}$$

を解いて

$$\rho(t) = \rho(0)exp\left(-\frac{\sigma}{\epsilon}t\right)$$
(7.3)

となる. $\tau = \epsilon/\sigma$ を誘電緩和時間と呼ぶ. 半導体の面積を *S*, 厚さを *d* とすると,抵抗値, 容量はそれぞれ $R = d/\sigma S$, $C = \epsilon S/d$ であり, $RC = \epsilon/\sigma$ となるので, RC 回路の時定数 と,誘電緩和時間が対応することが分かる. ゲイン回復時間を測定することを目的として、過去に以下の実験が行われた. Seko 6^[16] は,径1 mm,長さ50 mmのチャンネル型二次電子増倍管に電子を入射してその信号をオ シロスコープのトリガーとし、異なる時間差で入射した後続の電子の出力波形を多数重ね て、チャンネルのゲイン変動と不感時間を測定した.そして、抵抗値が異なる複数のチャン ネルについて実験を行うことで、チャンネルの不感時間が抵抗値に比例するという結果を得 た.また、Coeck 6^[7]は、真空チャンバー内の残留ガスをイオン化して、イオンを連続し て2回パルス的に加速して(パルス幅約300µs)MCP検出器に入力した.1回目のパルス と2回目のパルスの時間差が小さいとき、2回目のパルス出力はゲインが減少して観測され、 時間差の増加に伴うゲインの回復を指数関数でフィッティングすることでゲインの回復時間 (30±2ms)を求めた。本章では、飛行時間型質量分析計の実使用条件(パルス幅数+ns、 スペクトル取得繰り返し周波数1kHz)で、検出器のゲイン減少が見られるかどうか調べ、 通常抵抗 MCP検出器、低抵抗 MCP検出器、MCP-PD検出器について、ゲイン減少の大 きさとゲイン回復時間を比較した。

7.2 通常抵抗 MCP のゲイン回復時間の計算

本研究で評価した通常抵抗 MCP の抵抗値と容量から、ゲイン回復時間を見積もる. MCP のイオン入射面と電子出力面の間の抵抗値は 354.3 MΩ である. また、MCP の径 10 mm、厚さ 0.5 mm、誘電率はガラスの誘電率 × 0.4 + 真空の誘電率 × 0.6 とすると、MCP の 容量は 1.2×10^{-11} F となる. よってゲイン回復時間は 4.2 ms となる.

7.3 高頻度の測定でゲインが減少して観測される例

MCP のゲインが回復する前に、次のイオンを観測した場合、検出器のゲインが減少して観 測される.実際にこの現象が観測されている例として、図7.1 に、MULTUM-S II でスペク トルを取得する繰り返し周波数を変えて測定した N₂、O₂ スペクトルを示す。MULTUM-S II はスペクトルを取得する繰り返し周波数が1 kHz(繰り返し時間間隔 1 ms)で固定され ているため、ディレイジェネレーター(Model 565-8c、Berkeley Nucleonics Corporation, San Rafael, USA)の信号を MULTUM-S II の外部トリガーとして用いて、繰り返し時間 間隔を変化させた。また、N₂、O₂ 以外のピークは入射電極やイオンゲートで除き、出力波 形は 100 回加算平均をとった。図7.1 より、6.2 節で計算されたゲイン回復時間(4.2 ms) よ り繰り返し時間間隔が短い(1 ms)条件では、繰り返し時間間隔が長い(100 ms)条件と比 較して、N₂、O₂ の強度が減少、すなわち検出器のゲインが減少していることが分かる。し たがって、この現象を詳細に調べる。



図 7.1: 繰り返し時間間隔が100 ms (左), 1 ms (右) のときの N₂, O₂ の TOF スペクトル

7.4 通常抵抗 MCP 検出器のゲイン回復時間の測定

検出器のゲイン回復時間をミリ秒オーダーで測定するため、ディレイジェネレーターの繰 り返し時間間隔を1 ms, 2 ms, 5 ms, 10 ms, 20 ms, 100 ms と変化させて、 N_2 ピーク 面積の変化を調べた. 図 7.2 に、 N_2 ピーク面積の繰り返し時間間隔依存性を示す. このと き、 $I_{fimalent}$ を固定することで検出器への入射イオン量を一定に保ったが、 $I_{fimalent}$ が同じ でも、温度などの条件が変化することによって入射イオン量が変化する可能性がある. そこ で、検出器へのイオン入射量が一定であることを確認するために、まず1 ms から 100 ms ま で繰り返し時間間隔を増加させながら測定し、続けて 100 ms から 1 ms まで繰り返し時間 間隔を減少させながら測定し、2 つのプロットが重なるか調べた. 図 7.2 の青のプロットが 1 ms から 100 ms まで繰り返し時間間隔を増加させながら測定した値であり、赤のプロット が 100 ms から 1 ms まで繰り返し時間間隔を増加させながら測定した値である。青と赤の プロットがほぼ重なったことから、実験時間内(10 分程度)で検出器への入射イオン量が ほぼ一定に保たれていると言える.

 $I_{fimalent}$ が大きい条件 ($I_{filament} = 3500$ mA, 3700 mA, 4000 mA) では、繰り返し時間 間隔が 10 ms 以下になると、N₂ ピーク面積が繰り返し時間間隔の減少とともに小さくなっ た. ゲインの回復が緩和過程であることから、ゲインが指数関数の逆数に比例して回復する とし、1~5 ms のデータを用いてフィッティングすることで、ゲイン回復の時定数を求めた. その結果.時定数は 1.5~2.5 ms であり、MCP の抵抗値と容量から見積もった値(4.2 ms) とオーダーで一致した.

繰り返し時間間隔が検出器のゲイン回復時間より長い領域では検出器のゲインは一定であ ると考えられるが、図 7.2 では、繰り返し時間間隔が 50 ms 以上になると繰り返し時間間隔 の増加とともに N₂ ピーク面積が減少した.この現象は、入射イオン量に関わらず見られた ことから、検出器を取り付けた MULTUM-S II に由来する現象であり、検出器由来の現象 ではないと考えられる.この原因として、繰り返し時間間隔が変わると MULTUM-S II の パルス電圧(V_{push}, V_{in}, V_{out})の実効値が変化するため、繰り返し時間間隔が1 ms の条件 でイオン光学系を調整した電圧条件では、繰り返し時間間隔が 50 ms 以上になるとイオン の透過率が変わって、検出器への入射イオン量が減少している可能性がある.

39



通常抵抗MCP検出器

Vin 674 V - 807 V Vfloat 2535 V Vout 676 V - 808 V Vpush 1136 V Vturn 902 V - 878 V Veinzel 2294 V Vut 0 V - 60 V Ventrute 310V		外側	内側		
Vout 676 V - 808 V Vpush 1136 V Vturn 902 V - 878 V Veinzel 2294 V Veinzel 0 V - 808 V Veinzel 310V	Vin	674 V	- 807 V	V _{float}	2535 V
Vturn 902 V - 878 V Veinzel 2294 V Veinzel 0.V - 0.V Versturde 310V	Vout	676 V	- 808 V	V_{push}	1136 V
$V_{\rm rel} = 0.V$ V _{metauda} 310V	Vturn	902 V	- 878 V	Veinzel	2294 V
v gate 0 v - 0 v V matsuda 010 v	Vgate	0 V	- 0 V	V _{matsuda}	310V

 Width

 200 ns

 3 us
 V_{MCP-in} = 0 V

 10 us
 V_{MCP-out} = 1.9

V_{MCP-out} = 1.9 kV V_{anode} = V_{MCP-out} + 1 kV

図 7.2: N₂ ピーク面積の繰り返し時間間隔依存性

Vin

Vout

Vgate

1 us

9 us

0 us

0 us

7.5 通常抵抗 MCP 検出器のゲイン減少の大きさの N₂ ピーク面積 依存性

図 7.2 より,検出器の出力が大きいほど検出器のゲイン減少が大きくなっている.した がって、このことについて詳細に調べる.図 7.2 より,検出器のゲイン回復時間の時定数は 1.5~2.5 ms であったので、繰り返し時間間隔が 20 ms のときにはゲインがほぼ (99.97%) 回復していると言える.そこで、繰り返し時間間隔が 1 ms のときの N₂ ピーク面積を、繰 り返し時間間隔が 20 ms のときの N₂ ピーク面積で割った値をゲイン変化率とし、ゲイン減 少の大きさの判別値とした.図 7.3 に、ゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性を示す.この とき、 $I_{fimalent}$ を変えて N₂入射イオン量が異なる条件で実験することで、N₂ ピーク面積を 変化させた.また、N₂ ピーク面積の測定ごとのばらつきを調べるため、5 回続けて N₂ ピー ク面積を取得し、エラーバーをプロットした.図 7.3 より、ゲイン変化率は N₂ ピーク面積 の増加とともにほぼ線形に減少した.これは、N₂ ピーク面積と、電子を放出してゲインが 減少するチャンネル数が比例関係にあるためと考えられる.ゲイン変化率の傾きは - 1.7× 10^{-10} (C⁻¹) であり、1 nCの出力あたりゲインが 17%減少していた.



図 7.3: ゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性

7.6 低抵抗 MCP 検出器のゲイン回復時間

7.5 節の結果より,抵抗がより小さい MCP を用いることでゲイン回復時間がより短くな ると考えられる.そこで,MCP の抵抗値が通常抵抗 MCP より 2~3 ケタ小さい低抵抗 MCP 検出器について,7.5 節と同様の実験を行い,通常抵抗 MCP と比較する.本研究で評価し た低抵抗 MCP の抵抗値は 17.2 MΩ であり,容量は通常抵抗 MCP と同じであるので,ゲイ ン回復時間は 0.20 ms となる.これより,低抵抗 MCP 検出器は,スペクトル取得繰り返し 時間間隔が 1 ms であっても検出器のゲインがほぼ回復していると予想される.したがって, このことについて評価する.

図 7.4 に,通常抵抗 MCP 検出器と低抵抗 MCP 検出器で測定した N_2 ピーク面積の繰り 返し時間間隔依存性を示す.ここで,通常抵抗 MCP 検出器のゲイン (2.9 × 10⁶) と低抵 抗 MCP 検出器のゲイン (3.3 × 10⁶) がほぼ同じになるような条件で実験した.繰り返し 時間間隔が 1 ms のとき,通常抵抗 MCP 検出器の N_2 ピーク面積は最大値の 0.39 倍に減少 したが,低抵抗 MCP 検出器の N_2 ピーク面積は最大値とほぼ同じであった.このことより, 低抵抗 MCP 検出器は繰り返し時間間隔が 1 ms の条件で検出器のゲインがほぼ回復してい ることが確かめれた.これより,低抵抗 MCP 検出器は高頻度 (1 kHz) での測定に適して いると言える.



低抵抗MCP検出器の条件(通常抵抗MCPは図7.2と同じ)

MULTU	IM-S II 電	配条件	王条件 タイミング条件					
	外側	内側 Delay Width						
Vin	674 V	- 807 V		V _{push}	0 s	200 ns		
Vout	676 V	- 808 V		Vin	1 us	3 us		
Vturn	902 V	- 878 V Vout 9 us 10 us - 0 V Vgate 0 us 0 us						
Vgate	0 V							
V _{float}	2535 V	I _{filament} = 4000mA V _{MCP-in} = 0 V V _{MCP-out} = 1.8 kV						
Vpush	1136 V							
Veinzel	2294 V							
V _{matsuda}	310V	V _{anode} = V _{MCP-out} + 1 kV						

図 7.4: N₂ ピーク面積の繰り返し時間間隔依存性

7.7 MCP-PD 検出器のゲイン減少とゲイン回復時間

本研究で評価した MCP-PD 検出器の一段目の MCP は通常抵抗 MCP であるため、ミリ 秒オーダーのゲイン減少が見られる可能性がある.一方で、MCP-PD 検出器は MCP の出 力が小さい条件で使用することで、ゲイン減少の大きさを小さくすることができると考えら れる.したがって、このことについて評価する.

7.7.1 MCP-PD 検出器とゲイン減少の観測

まず, MCP-PD 検出器でゲイン減少が起こるか調べるため, MCP, PD のゲインを両方 高くした状態で,繰り返し時間間隔を変えて N₂ ピーク面積を測定した.図7.4 に, N₂ ピー ク面積の繰り返し時間間隔依存性を示す.繰り返し時間が 10 ms 以下のとき, N₂ ピーク面 積は繰り返し時間の減少とともに小さくなった.この結果より, MCP-PD 検出器でゲイン 減少が起こっていることが確認された.ゲインの回復時間の時定数は 2.6 ms であり,通常 抵抗 MCP 検出器の時定数(1.5~2.5 ms)と同じオーダーであった.



MULTUM-S II 電圧条件				タイミング条件				
	外側	内側			Delay	Width		
Vin	640 V	- 900 V		V _{push}	0 s	200 ns		
Vout	560 V	- 810 V		Vin	1 us	3.1 us		
Vturn	780 V	- 960 V		Vout	10 us	10 us		
Vgate	500 V	- 500 V		Vgate	5.1 us	3.8 us		
V _{float}	2580 V	I _{filament} = 4400mA 繰り返し 50 Hz						
Vpush	1030 V							
Veinzel	2000 V							
Vmatsuda	260 V							

図 7.5: N2 ピーク面積の繰り返し時間依存性

7.7.2 MCP と PD のどちらでゲイン減少が起きているか検証実験

前節の結果だけでは,MCP と PD のどちらで(あるいは両方で)ゲイン減少が起きてい るのかどうかは分からない. MCP-PD 検出器は、 V_{MCP-in} と V_{MCP} を独立に変化させる ことができるので, MCP または PD のゲインを小さくしたときにゲイン減少が解消される か否かを調べることで、ゲイン減少が起きている部位を調べることができる.したがって、 図 7.5 の条件から V_{MCP-in} または V_{MCP} を小さくした条件で,前節と同様の実験を行った. MCP-PD 検出器のゲインが図 7.5 のときの 1/10 になるように, V_{MCP-in} を小さくした条件 で測定した N₂ ピーク面積の繰り返し時間間隔依存性を図 7.6 (左)に、同様に V_{MCP} を小 さくした条件で測定した N₂ ピーク面積の繰り返し時間間隔依存性を図 7.6 (右)に示す.こ こで、V_{MCP-in}を変化させたときは、イオンが MCP に入射する速度が変化するため、PD だけでなく MCP のゲインも変化していることに注意が必要である。イオンの加速電圧は約 3 kV であるので、V_{MCP-in}を - 4 kV から - 2 kV にすると、イオンの入射速度は 0.85 倍 になる. イオンが衝突したときの二次電子放出率はイオンの入射速度の 3~4 乗に比例する と言われている ^[2, 19] ので, MCP のゲインは約 0.57 倍になると考えられる。よって, 図 7.6 (左)では,図7.5の条件と比較して MCP のゲインが0.57 倍,PD のゲインが0.12 倍 になっていると考えられる。一方、V_{MCP}を変化させたときは、MCPの電子出力面とPD の電子入射面の電位差が変化するため, MCP だけでなく PD のゲインも多少変化すると考 えられるが,今回の実験条件では電位差(3.2~3.4 kV)に対して電位差の変化(200V)が 小さいため、PD のゲインはほぼ同じであり、MCP のゲインのみが変化していると考えて 良い. 図 7.6 (左)では,図 7.5 と同様にゲインの減少が見られたが,図 7.6 (右)ではゲ インの減少は見られなかった。このことから、ゲイン減少は MCP のゲインを 1/10 にした ときのみ解消され、ゲイン減少が MCP で起こっているということが確かめられた.



図 7.6: N₂ ピーク面積の繰り返し時間依存性(図 7.5 の条件から, V_{MCP-in} を小さくした条件(左)と, V_{MCP} を小さくした条件(右))

7.7.3 通常抵抗 MCP 検出器と MCP-PD 検出器のゲイン変化率の出力依存性

通常抵抗 MCP 検出器と MCP-PD 検出器のゲイン減少の大きさについて比較するため、 7.5 節と同様の方法で MCP-PD 検出器のゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性を測定した. ここで, MCP-PD 検出器の V_{MCP-in} は, PD のゲインが最大になるような条件 (V_{MCP-in} = -5 kV)とし, V_{MCP} は, MCP-PD 検出器のゲインが通常抵抗 MCP 検出器を評価したと きのゲイン (3 × 10⁶)と同程度になるようにした (V_{MCP} = 700 V). 図 7.7 に,通常抵抗 MCP 検出器と MCP-PD 検出器のゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性を重ねて示す.通常 抵抗 MCP 検出器と MCP-PD 検出器の両方で, N₂ ピーク面積の増加に伴ってゲイン変化率 は減少した. MCP-PD 検出器のゲイン変化率の傾きは - 9.2 × 10⁻¹¹ (C⁻¹)であり,通常 抵抗 MCP 検出器の傾きは - 1.7 × 10⁻¹⁰ (C⁻¹)であった. MCP-PD 検出器のゲイン減少 の大きさが通常抵抗 MCP 検出器より小さかったのは, PD を使用することで MCP の出力 電荷量がある程度小さく押さえられているためであると考えられる. 今回は, MCP-PD 検 出器のゲインが通常抵抗 MCP 検出器を評価したときのゲインと同程度になるように MCP のゲインをある程度高くして実験したが, MCP-PD 検出器の後段の PD としてより感度の 高いアバランシェフォトダイオード [^{20]} を用いる等で MCP のゲインがより低い条件で使用 できれば, MCP-PD 検出器のゲイン減少はさらに軽減されると考えられる.



図 7.7: ゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性

7.8 まとめ

- MULTUM-S II で大気中の N₂ を測定し、スペクトル取得繰り返し周波数を変えて N₂ ピーク面積の変化を測定することで、検出器のゲイン減少を観測し、ミリ秒オーダー でゲイン回復時間を測定した。
- 通常抵抗 MCP 検出器のゲイン回復時間の測定結果は, MCP の抵抗値と容量から計 算される時定数とオーダーで一致した.
- 低抵抗 MCP 検出器は,高頻度での測定(1 kHz)でゲイン減少が観測されず,これは MCP の抵抗値と容量から計算される時定数と矛盾のない結果であった.
- 繰り返し時間間隔が短い(1 ms)条件で測定した N₂ ピーク面積を、検出器のゲインが十分回復するような繰り返し時間間隔(20 ms)で測定した N₂ ピーク面積で割った値を、ゲイン減少の大きさの判別値とすることで、ゲイン減少の大きさの N₂ ピーク面積依存性を評価した.
- MCP-PD検出器の単位出力電荷量あたりのゲイン減少率は、通常抵抗MCP検出器より小さかった。MCP-PD検出器のゲイン減少は、MCPの方で起こっていると考えられるため、MCPのゲインがより低い条件で使用できるようにすることでゲイン減少をさらに軽減することができると考えられる。

第8章 TOFスペクトル上で観測される MCP のゲイン減少の評価実験

検出器のゲイン減少は TOF スペクトル上で観測されることが知られている^[2, 3, 4, 5, 6]. TOF スペクトル上に複数のピークが観測されるとき,それらの時間差は通常マイクロ秒オー ダーであり,MCP のゲイン回復時間より数ケタ短い.また図 8.1 に示すように,高頻度測 定時の検出器のゲイン減少を観測する実験では,大強度出力によるゲイン減少が繰り返し起 こって平衡状態となったときのゲインが観測されるが,TOF スペクトル上ではゲイン減少 直後のゲインが観測されるため,第6章とは異なる評価法が必要である.本章では,大強度 の N₂を出力したことにより O₂ 強度が小さくなるかどうかを調べることで,TOF スペクト ル上で観測されるゲイン減少について評価し,通常抵抗 MCP 検出器,低抵抗 MCP 検出器, MCP-PD 検出器について,ゲイン減少の大きさを比較した.



図 8.1: 高頻度測定時の検出器のゲイン減少(上)と TOF スペクトルで観測される検出器 のゲイン減少(下)

8.1 TOF スペクトル上でゲインが減少して観測される例

実際に、TOF スペクトル上で検出器のゲインが減少して観測される例として、図 8.2 (左) に通常抵抗 MCP 検出器で取得した N₂, O₂ スペクトル, 図 8.2 (右) に N₂ を除去したとき の O₂ スペクトルを示す. このとき, N₂, O₂ イオンが周回部を 2 周する実験条件でスペク トルを取得し, N₂ を除去するときは, N₂, O₂ イオンが1 周したところで N₂ のみが偏向さ れるようにイオンゲートにパルス電圧を印加した. 図 8.2 より, N₂ が存在しているときの O₂ 強度は, N₂ を除いたときの O₂ 強度と比較して小さく, N₂ ピークを検出した直後に検出 器のゲインが減少していることが分かる. したがって, この現象を詳細に調べる.



図 8.2: N₂, O₂の TOF スペクトル(左)とN₂を除いたときの O₂の TOF スペクトル(右)

8.2 通常抵抗 MCP 検出器のゲイン減少の大きさの N₂ ピーク面積 依存性

本章では、N₂が存在しているときの O₂ ピーク面積を、N₂ を除いたときの O₂ ピーク面 積で割った値をゲイン変化率とし、ゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性を調べた.ここで N₂ ピーク面積は、検出器のゲインと入射イオン量に依存するため、入射イオン量を変化さ せた場合(8.3.1 節)とゲインを変化させた場合(8.3.2 節)で、ゲイン減少の様子に違いが 見られるか調べた.

8.2.1 入射イオン量を変えることで N_2 ピーク面積を変化させた場合

まず、入射イオン量を変化させた場合について述べる. V_{MCP} を一定(1.9 kV)とし、 $I_{fimalent}$ を変えてN₂入射イオン量を変化させ、ゲイン変化率のN₂ピーク面積依存性を測 定した、このとき、スペクトル取得繰り返し時間間隔(20 ms)がゲイン回復時間より十分 長い条件で測定し、ゲイン減少の影響が次の測定に現れないようにした。図8.3 に、実験結 果を示す. 図8.3 より、ゲイン変化率はN₂ピーク面積の増加とともにほぼ線形に減少した. ゲイン変化率の傾きは - 1.3 × 10⁻¹⁰ (C⁻¹)であった.



図 8.3: ゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性 (V_{MCP} を一定にして入射イオン量を変える ことで N₂ ピーク面積を変化させた場合)

8.2.2 検出器のゲインを変えることで N_2 ピーク面積を変化させた場合

次に、検出器のゲインを変化させた場合について述べる. $I_{fimalent}$ を一定(3800 mA)とし、 V_{MCP} を変化させることで、N₂ピーク面積を変化させ、ゲイン変化率のN₂ピーク面積依存性を測定した、図 8.4 に、実験結果を示す. 図 8.4 より、ゲイン変化率はN₂ピーク面積の増加とともにほぼ線形に減少した. ゲイン変化率の傾きは - 1.3 × 10⁻¹⁰ (C⁻¹) であり、入力イオン量を変化させたとき(図 8.3)とほぼ同じであった. これより、検出器のゲイン減少は、検出器への印加電圧や入力イオン量に関係なく出力のみに依存した現象であると言える.



図 8.4: ゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性(入射イオン量を一定にして V_{MCP} を変える ことで N₂ ピーク面積を変化させた場合)

8.3 低抵抗 MCP 検出器のゲイン減少の大きさの N₂ ピーク面積依 存性

第7章で,低抵抗 MCP 検出器のゲイン回復時間は 0.20 ms と計算され,実際に 1 ms 以下 であるということが実験で確かめられたが,TOF スペクトル上での N₂ と O₂ の飛行時間差 はマイクロ秒のオーダーであるので,O₂ 検出時にはゲインが回復していないと考えられる. このことについて調べるため,8.2.1 節と同様の評価を低抵抗 MCP 検出器について行った.

8.3.1 実験結果の再現性

今回の低抵抗 MCP 検出器の実験結果は再現性について問題があったので、まずそのこと について注意する.図8.5(左)に、同じ実験条件で日を変えて測定したゲイン変化率の N_2 ピーク面積依存性を示す.日ごとの違いをマーカー(\bullet ,×, Δ , \Box , \bigcirc , \blacktriangle , \blacksquare)で表し た.ゲイン変化率の傾きは、2014年2月27日以前(青)と2014年3月26日以後(赤)で 大きく異なった.このことについて詳しく調べるため、図8.5(右)にゲイン変化率の傾き の絶対値を実験日についてプロットした。2014年2月27日以前(青)と2014年3月26日 以後(赤)では、ゲイン変化率の傾きが2倍以上異なった。これより、2月27日から3月26 日までの間に低抵抗 MCP 検出器の状態が変わった可能性が考えられる。しかし、この間、 検出器は使用せずに真空が引いてある状態であり、この違いが何に起因するものなのかは不 明である。7.4.2節は3月17日以前、7.4.3節は3月26日以後のデータを用いて議論してい るが、再現性については検証する必要がある。



図 8.5: ゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性(左)とゲイン変化率の傾きの再現性(右)

8.3.2 N₂-O₂間の飛行時間差を変えて実験

MULTUM-S II はイオンの周回数を変えることによって、 N_2 - O_2 間の飛行時間差を変え ることができる. 低抵抗 MCP 検出器のゲイン回復時間は 0.20 ms であるため、数 μ s の時 間差ではゲイン回復時間は測定できないと考えられるが、ゲイン回復の途中経過は見える 可能性がある. したがって、このことについて調べる. 図 8.6 に、イオンの周回数が 2 周の ときと 12 周のときについて、ゲイン変化率の N_2 ピーク面積依存性を示す. ここで、周回 数が一定以上になると、周回部で N_2 イオン集団が O_2 イオン集団を追い越すため、追い越 しが起こらないように周回数の最大値(12 周)を選んだ. 実験結果の再現性を調べるため、 同じ条件で日時を変えて実験を行い、日時の違いをマーカー(igodot, ×, Δ)で表した. 2 周 (青)、12 周(赤) それぞれのプロットで日時の異なる実験結果はほぼ再現していた. 周回 数が 2 周のときのゲイン変化率の傾きは - 1.3 × 10⁻¹⁰ (C⁻¹) であり、周回数が 12 周のと きのゲイン変化率の傾きは - 7.8 × 10⁻¹¹ (C⁻¹) であった.



図 8.6: 周回数が2周のときと12周のときのゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性

次に、2周と12周の間のデータを補完して、N₂-O₂間の飛行時間差の増加とともにゲイン減少の大きさに違いが見られるか調べた。検出器のゲイン回復の途中経過が見られるならば、ゲイン変化率の傾きの絶対値は、N₂-O₂間の飛行時間差の増加とともに小さくなるはずである。図 8.7 に、周回数を1、2、3、4、8、12周としたときの、ゲイン変化率の傾きの絶対値を示す。図 8.7 では、N₂-O₂間の飛行時間差の増加とともにゲイン変化率の傾きが明らかに小さくなっているような現象は見られなかった。以上より、4 μ s 程度の時間差では、ゲイン回復の途中経過は見えなかった。今回の実験条件より大きな時間差を付けてイオンを検出し、低抵抗 MCP 検出器のゲイン回復時間を測定する方法としては、N₂イオンより m/zの大きなイオンを用いる、または、図 8.8 のように出射電極に複数回パルス電圧を印加できるようにし、N₂を出射した後、O₂を複数回周回させて検出する等の方法が考えられる。



図 8.7: ゲイン変化率の傾きと N2-O2 間の飛行時間差の関係



図 8.8: 数十~数百 µs の飛行時間差を付けてイオンを測定する方法

8.3.3 V_{MCP} を変えて実験

MCP のゲイン減少が出力に依存した現象であるならば、 V_{MCP} が異なる条件で同様の実験 をしても同じ結果になるはずである。したがってこのことについて調べる。図 8.9 に、 V_{MCP} = 2.0 kV, 1.9 kV, 1.8 kV の条件で測定した、ゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性を示す。 実験結果の再現性を調べるため、同じ条件で日時を変えて実験を行い、日時の違いをマー カー(\bullet , ×, \triangle , \Box) で表した。図 8.9 より、日時の異なるプロットはほぼ重なり、 V_{MCP} が異なるプロットもほぼ重なった。このことをより詳しく調べるため、図 8.10 に、ゲイン 変化率の傾きと V_{MCP} の関係を示す。ゲイン変化率の傾きは、日ごとのばらつきが大きかっ たが、明らかな V_{MCP} 依存性は見られなかった。以上のことから MCP のゲイン減少は出力 に依存した現象である可能性が高いと考えられる。



図 8.9: ゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性 ($V_{MCP} = 2.0 \text{ kV}$ (青), 1.9 kV (赤), 1.8 kV (緑))



図 8.10: ゲイン変化率の傾きと V_{MCP}の関係

8.4 通常抵抗 MCP 検出器,低抵抗 MCP 検出器,MCP-PD 検出 器の比較

最後に,通常抵抗 MCP 検出器,低抵抗 MCP 検出器,MCP-PD 検出器の評価結果を比 較する.検出器のゲインが同程度(3×10⁶)となるように検出器電圧を印加した.低抵抗 MCP 検出器の実験は 2015 年 1 月 16 日に行った.図 8.11 に,ゲイン変化率の N₂ ピーク面 積依存性を示す.通常抵抗 MCP 検出器と低抵抗 MCP 検出器は,N₂ ピーク面積の増加とと もにゲイン変化率が減少し,傾きはそれぞれ,-1.3×10⁻¹⁰ (C⁻¹),-3.1×10⁻¹¹ (C⁻¹) であった.8.3節の結果より,低抵抗 MCP はマイクロ秒オーダーでは回復しないと考えら れるので,通常抵抗 MCP 検出器と低抵抗 MCP 検出器でゲイン変化率の傾きの違いが何に 起因するものなのかは解釈が難しい.低抵抗 MCP 検出器は,7.4.1節に記述したように実 験結果の再現性に問題があったので,この結果については検証が必要である.

MCP-PD 検出器のゲイン変化率はほぼ変化しなかった.以上の結果から,MCP-PD 検出器によって,TOF スペクトル上でのゲイン減少の問題点が改善されることが期待できる.



図 8.11: ゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性

8.5 まとめ

- MULTUM-S II で大気中の O₂ を測定し、N₂ が存在しているときの O₂ 強度と、イオ ンゲートで N₂ を除いたときの O₂ 強度を比較することで、N₂ 検出後の検出器のゲイ ン減少を観測した。
- 検出器のゲインは N₂ ピーク面積の増加とともにほぼ線形に減少し、その傾きを求めることで検出器のゲイン減少について評価した。
- 通常抵抗 MCP 検出器について、入力イオン量を変えることで N₂ ピーク面積を変化 させた場合と、V_{MCP} を変えることで N₂ ピーク面積を変化させた場合で、ゲイン減 少の N₂ ピーク面積依存性に違いがあるか調べたところ、ゲインの減少の傾きはほぼ 同じであり、ゲイン減少は出力のみに依存しているようであった。
- ・ 低抵抗 MCP 検出器について、イオンの周回数を変えることで N₂-O₂ 間の飛行時間差 を変化させて実験したが、0.50~3.72 μs の時間差では、ゲイン変化率の傾きに違いは 見られなかった。
- 低抵抗 MCP 検出器について、異なる V_{MCP} でゲイン変化率の N₂ ピーク面積依存性を 評価したところ、ゲイン変化率の傾きに明らかな違いは見えず、ゲインの減少は V_{MCP} によらず出力のみに依存しているようであった。
- MCP-PD 検出器について、 $V_{MCP} = 700$ V とし、通常抵抗 MCP 検出器とほぼゲインで評価したところ、ゲイン減少はほぼ見られなかった.

第9章 MCP 検出器のアノードの電位と電子 収集効率の関係

MCP 検出器では、二段目の MCP から放出された電子をアノードで収集して、信号とし て読み出す.このとき、電子の収集効率を上げるため、アノードに MCP の電子出力面より 高い電圧を印加する.MCP の電子出力面とアノードの電位差 ($V_{anode} - V_{MCP-out}$) は数百 V 程度で使用される. $V_{anode} - V_{MCP-out}$ が小さいとき、電子の収集効率が減少することが 知られており、これは電子を放出したチャンネル壁に正電荷が生じ、正電荷の電場によって 電子がアノードに到達できなくなるためであると考えられている.本研究では、N₂ ピーク 面積の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性を調べることで、電子収集効率について評価した.

9.1 Vanode によって電子収集効率が変化している例

 V_{anode} によって電子収集効率が変化している例として、図 9.1 に、 $V_{anode} - V_{MCP-out}$ が 異なる条件で測定した N₂、O₂の TOF スペクトルを示す. $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100$ Vの ときの N₂ 強度は、 $V_{anode} - V_{MCP-out} = 1$ kV のときの N₂ 強度より小さく、電子収集効率 が小さくなっていると考えられる.したがって、この現象を詳細に調べる.



図 9.1: $V_{anode} - V_{MCP-out} = 1$ kV のとき (左) と 100 V のとき (右) の N₂, O₂ の TOF スペクトル

9.2 N_2 ピーク面積の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性

 V_{anode} によって電子収集率がどのように変化するか調べるため、 V_{anode} 以外の条件を一定 に保って、 N_2 ピーク面積の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性を測定した.このとき、ゲインが異 なる条件では1チャンネルが放出する電子数が異なり、また、入射イオン量が異なる条件で は電子を放出するチャンネル数が異なるため、同じ $V_{anode} - V_{MCP-out}$ でも電子収集率が異 なる可能性がある.そのため、ゲイン、入射イオン量が異なる条件で複数回実験を行った.

9.2.1 ゲインが小さい条件で実験

まず、ゲインが小さい条件($V_{MCP} = 1.5 \text{ kV}$)の実験結果について述べる.図9.2(左)に、 N₂ピーク面積の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性を示す.このとき、入射イオン量の違いによる影響を調べるため、 $I_{fimalent}$ が4450 mAの条件で測定した結果を青で、4100 mAの条件で測定した結果を赤で示した. $I_{fimalent}$ が4450 mA、4100 mAのときの1 shot あたりのN₂入射イオン数はそれぞれ、約2200 個、約180 個であった.図9.2(左)より、 $V_{anode} - V_{MCP-out}$ が100 V以上の領域では、入射イオン量に関係なくN₂ピーク面積がほぼ一定であった.これより、 $V_{anode} - V_{MCP-out}$ が100 V以上では電子収集効率がほぼ1であり、 $V_{anode} - V_{MCP-out}$ が100 V以上では電子収集効率がほぼ1であり、 $V_{anode} - V_{MCP-out}$ が100 V以下になると電子収集効率が1より小さくなると考えられる、したがって、N₂ピーク面積が1となるように規格化し、これを電子収集効率と呼ぶことにする.図9.2(右)に、電子収集効率の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性を示す.図9.2(右)より、入射イオン量の異なるプロットはほぼ重なった.よって、ゲインが小さい条件では電子収集効率は入射イオン量に依存しなかった.



図 9.2: N₂ ピーク面積の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性(左)と電子収集効率の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性(左)

9.2.2 ゲインが大きい条件で実験

次に、ゲインが大きい条件($V_{MCP} = 2.0 \text{ kV}$)の実験結果について述べる.図 9.3 (左)に、 N₂ ピーク面積の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性を示す. $I_{finalent}$ が 4350 mA,4180 mA,3750 mA のときの1 shot あたりの N₂ 入射イオン数はそれぞれ、約 1200 個、約 180 個、約 14 個 であった.図 9.3 (右)に、電子収集効率の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性を示す.図 9.2 (右) と図 9.3 (右)を比較すると、ゲインが異なる条件では電子収集効率の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ が異なることが分かる.ゲインが小さいときは、 $V_{anode} - V_{MCP-out}$ が 100 V 以上の領域で 電子収集効率がほぼ1であったが、ゲインが大きいときは、 $V_{anode} - V_{MCP-out}$ が 100 V の とき電子収集効率は1より小さく、 $V_{anode} - V_{MCP-out}$ の増加とともに電子収集効率は単調 増加した、これより、電子を収集するためには、1 チャンネルが放出する電子数が多いほど、より高い V_{anode} 必要であると言える。電子収集効率のゲイン依存性については次節で詳しく調べる.

図 9.3 (右) では、入射イオン量の異なる 3 つのプロットは重ならず、電子収集効率は入 射イオン量に依存して変化した。第5章より、ビーム径内のチャンネル数は 9.4 × 10³ であ り、1 チャンネルに複数個のイオンが入射する確率は小さいと考えられるので、もし MCP の各チャンネルが独立であるならば、電子収集効率は入射イオン量にはよらないはずである。 このことについて考察する。低抵抗 MCP 検出器は、MCP2 段で構成されており、1 段目の MCP の 1 チャンネルから放出された電子は、2 段目の複数個のチャンネルに入射すると考 えられている^[17] ため、隣接するチャンネルにイオンが入射した場合は、電子収集効率に影 響している可能性がある。



図 9.3: N₂ ピーク面積の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性(左)と電子収集効率の $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性(左)

9.3 電子収集効率のゲイン依存性

前節の結果より、ゲインが異なる条件では電子収集効率が異なっていた.このことについ て詳しく調べるため、 V_{MCP} を変化させて、電子収集効率のゲイン依存性を測定した.ここ で、図 9.2 (右) と図 9.3 (右) を比較すると $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100$ V のときに電子収 集効率の違いが明確に現れていたため、電子収集効率は、 $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100$ V で の値を代表として用いた.図 9.4 に、 $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100$ V のときの電子収集効率の ゲイン依存性を示す.ここで、 V_{MCP} が 1.6 kV 以下のゲインを求めるために、図 6.4 の規 格化した N₂ ピーク面積の V_{MCP} 依存性を用いた.実験は、入射イオン量が大きいときと小 さいときの 2 回行い、入射イオン量が大きいときの結果を青で、入射イオン量が小さいとき の結果を赤で示した.図 9.4 より、ゲインが 10⁶ 以下の条件では、入射イオン量が小さいとき の結果を赤で示した.図 9.4 より、ゲインが 10⁶ 以下の条件では、入射イオン量に関係なく、 $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100$ V のときの電子収集効率が 1 であった.一方、ゲインが 10⁶ 以上 になると、 $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100$ V のときの電子収集効率は 1 より小さくなり、入射 イオン量が大きいほど電子収集効率は減少した.

以上の結果について考察する. 低抵抗 MCP 検出器の MCP 電子出力面とアノード間の 距離は 1.25 mm であるので, $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100$ V のとき, MCP 電子出力面とア ノード間には, 8.0 × 10⁴V/m の電場が生じる. 一方, MCP 検出器のゲインが 10⁶ のとき, MCP 電子出力面付近には 10⁶ 個分の正電荷が生じる. 1 段目の MCP の 1 チャンネルから放 出された電子は, 2 段目の複数個のチャンネル(径 12 μ m)に入射するため, 正電荷は数十 μ m~100 μ m の広がりを持って分布していると考えられる. 電子の電荷を e とすると, 10⁶ e の正電荷から 100 μ m 離れた場所に生じる電場の大きさは 1.4 × 10⁵ V/m であり, V_{anode} に よって生じる電場と同程度のオーダーである. よって, ゲインが 10⁶ より大きくなると, 正 電荷の数が増えるため, アノードに到達できない電子が増えて電子収集効率が減少すると考 えられる. ただし, より定量的に説明するにはモンテカルロ計算 ^[15] 等を行う必要がある.



図 9.4: $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100$ V のときの電子収集効率のゲイン依存性

9.4 ゲインカーブの $V_{anode} - V_{MCP-out}$ 依存性

電子収集効率が $V_{anode} - V_{MCP-out}$ の減少とともに小さくなる現象は、1イオンの出力に ついても観測できる可能性がある.このことについて調べるため、 V_{anode} が異なる条件で、 ゲインカーブを測定し結果を比較した.図 9.5 に、 $V_{anode} - V_{MCP-out} = 1$ kV の条件で測 定したゲインカーブを青で、 $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100$ V の条件で測定したゲインカーブを 赤で示す. V_{MCP} が1.7 kV 以下のときはプロットはほぼ重なったが、 $V_{MCP} = 1.8$ kV 以 上になるとずれが見られた.これは、ゲインが大きくなると、 $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100$ V のときの電子収集効率が小さくなるためであると考えられる.このことから、1イオンの出 力においても、電子収集効率が $V_{anode} - V_{MCP-out}$ の減少とともに小さくなることが分かっ た.ただし、1イオンの出力電荷量を得る際の系統的なエラーが大きいため、この結果につ いて、これ以上のことを議論することは難しい.



図 9.5: 低抵抗 MCP 検出器のゲインカーブ ($V_{anode} - V_{MCP-out} = 1 \text{ kV}(青)$, $V_{anode} - V_{MCP-out} = 100 \text{ V}(赤)$)

9.5 **まとめ**

- N_2 ピーク面積の $V_{anode} V_{MCP-out}$ 依存性を調べることで、アノードの電子収集効率 について評価した.
- 検出器のゲインによって、電子収集効率のV_{anode}依存性が変化した。特にゲインが10⁶
 以上になると、この影響が顕著に現れた。
- 検出器のゲインが大きいとき、入射イオン量によって電子収集効率のVanode 依存性が 変化した.これは隣接するチャンネルが電子を放出するときに互いに影響している可 能性がある.
- 電子収集効率が. $V_{anode} V_{MCP-out}$ の減少とともに小さくなる現象は, 1イオンの出力(ゲインカーブ)においても観測された.

第10章 総括

本研究では、大気中の N₂, O₂ をマルチターン飛行時間型質量分析計 MULTUM-S II で 測定し、(1)検出器のゲイン、(2)検出器の出力の頭打ち、(3)高頻度測定時の MCP のゲ イン減少、(4) TOF スペクトル上で観測される MCP のゲイン減少、(5)電子収集効率のア ノード電位依存性について評価実験を行った.その結果、次のようなことが分かった.

- 低抵抗 MCP 検出器, MCP-PD 検出器では,出力の頭打ちが見られなかった.これは, イオンビームが入射する範囲内に存在するチャンネル数が 9.4 × 10³ 個であったのに 対し,入射イオン数が約 1000 個であったため,1つのチャンネルに複数個のイオンが 入る確率が小さかったためであると考えられる.
- 通常抵抗 MCP 検出器では、高頻度測定時(1 kHz まで確認)にゲイン減少が見られたが、低抵抗 MCP 検出器ではゲイン減少が見られなかった。これは、ゲイン回復時間が MCP の抵抗値に比例するため、低抵抗 MCP 検出器は 1 ms 以下でゲインが回復したと考えられる。一方、TOF スペクトルの N₂、O₂の飛行時間差(マイクロ秒オーダー)では、低抵抗 MCP 検出器でもゲイン減少が見られた。ゲイン回復時間をマイクロ秒オーダーにするためには、MCP の抵抗値をさらに数ケタ小さくする必要があり、これ以上抵抗値を小さくすると発熱が大きくなり MCP が融解してしまうので、このアプローチには限界がある。
- MCP-PD 検出器では、一段目の MCP をゲイン減少が起きない程度の出力で使用し、 二段目の PD でゲインを補うことで、TOF スペクトル上での MCP のゲイン減少を抑 制することができた。
- MCP 電子出力面とアノード間の電位差が小さいとき,電子収集効率は減少した.電 位差が 100V のときは MCP のゲインが 10⁶ 以上のオーダーになると電子収集効率の 減少が顕著に見られた.

謝辞

本研究をすすめるにあたってご協力いただいた皆様に心よりお礼申し上げます.豊田岐聡 先生には、本研究テーマを提案していただき、研究全般に対するご指導をいただきました. 石原盛男先生には、高圧電源の設計・製作や、実験結果の考察について貴重なご意見をいた だきました.青木順先生には、実験の進め方や実験結果の考察についてご指導いただきまし た.豊田研究室のスタッフの皆様には研究活動全般において多くのご指導をいただきました. 浜松ホトニクス株式会社の須山本比呂様、小林浩之様には、低抵抗 MCP 検出器、M2 検 出器、MCP-PD 検出器の開発において、大変お世話になりました.深く感謝いたします.

参考文献

- [1] MCP and MCP assembly, Selection guide of Hamamatsu Photonics K.K., 2013.
- [2] R. Liu, Q. Li, L. M. Smith, J. Am. Soc. Mass. Spectrom., 25, 1374 (2014)
- [3] D. C. Schriemer and L. Li Anal. Chem., 69, 4176 (1997)
- [4] C. N. McEwen, C. Jackson, B. S. Larsen, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc., 160, 387 (1997)
- [5] X. Chen, M. S. Westphall and L. M. Smith, Anal. Chem., 75, 5944 (2003)
- T. Ferge, E. Karg, A. Schroppel, K. R. Corree, H. J. Tobias, M. Frank, E. E. Gard, R. Zimmermann, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3327 (2006)
- [7] S. Coeck, M. Beck, B. Delaure, V. V. Golovko, M. Herbane, A. Lindroth, S. Kopecky,
 V. Y. Kozlov, I. S. Kraev, T. Phalet, N. Severijns, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*,
 557, 516 (2006)
- [8] A. Westman, G. Brinkmalm, D. F. Barofsky, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc., 169/170, 79 (1997)
- [9] Hakamata T. et al., Photomultiplier tubes, basics and applications (third edition), Hamamatsu Photonics K.K., Third edition, 2006.
- [10] S. Shimma, H. Nagao, J. Aoki, K. Takahashi, S. Miki and M. Toyoda, Anal. Chem., 82, 8456 (2010).
- [11] K. C. Schmidt and C. F. Hendee, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-13 (3), 100 (1966)
- [12] A. Seko, T. Yamamoto, H. Kobayashi, Oyo Butsuri, 40, 978 (1971)
- [13] R. J. Beuhler and L. Friedman, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 23 (2), 81 (1977)
- [14] A. Thompson and D. Vaughan, X-Ray Data Booklet, (Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001)

- [15] C. A. Krushwitz, M. Wu, K. Moy, G. Rochau, Rev. Sci. Instrum., 79 10E911 (2008)
- [16] A. Seko and H. Kobayashi, Rev. Sci. Instr., 44, 400 (1973)
- [17] J. L. Wiza, Nucl. Instr. Meth., 162, 587 (1979)
- [18] K. Seegar, Semiconductor Physics (Springer, 2004)
- [19] G. Westmacott, M. Frank, S. E. Labov and W. H. Benner, Rapid Commun. Mass Spectrom., 14, 1854 (2000)
- [20] Si APD (Avalanche Photodiode), Selection guide of Hamamatsu Photonics K.K., 2014.

Appendix (A) M2検出器

M2 検出器については、第5章~第9章の評価実験を行う以前に、出力の頭打ちや、検出 器の劣化等の問題点が見られ、浜松ホトニクス株式会社に返送したため、他の検出器と同等 の評価をすることができなかった.ここでは、M2 検出器の問題点についてまとめる.

A.1 出力の頭打ち

まず、検出器に多数のイオンがパルス的に入射することによる出力の頭打ちについて評価するため、入射イオン量を一定に保ち、N₂ ピーク面積の検出器電圧電圧依存性を調べた. このとき、MCP、MCD に印加する電圧は検出器内部で抵抗分割されていたため、V_{MCP}、 V_{MCD} 独立に制御することはできなかった。検出器電圧と V_{MCP}、V_{MCD} の関係を図 10.1 に示す.



図 10.1: M2 検出器への印加電圧と V_{MCP}, V_{MCD}の関係

図 10.2 に入射イオン量が大きいときと、小さいときについて、N₂ ピーク面積の検出器電圧 依存性を示す. このとき $I_{fimalent}$ は 3100 mA, 2800 mA とし、オシロスコープは (LC564, LeCroy) を用いた. 図 10.2 より、 $I_{fimalent}$ が 3100 mA の条件では、検出器電圧が 2 kV か ら 3 kV に増加したときに、N₂ ピーク面積が 40 倍に増加したが、 $I_{fimalent}$ が 2900 mA の 条件では、N₂ ピーク面積は 89 倍に増加した. この違いについてより詳細に調べるため、図 10.2 の 2 つのプロットを、 $V_{MCP} = 2.0$ kV の値を 1 と規格化して重ねた (図 10.3). 出力最 大値が 18.6 pC のプロットは、出力最大値が 2.3 pC のプロットと比較して明らかに頭打ち していた. これより、M2 検出器は出力が大きくなると頭打ちすることが分かった.



図 10.2: N₂ ピーク面積の検出器電圧依存性



図 10.3: N₂ ピーク面積の検出器電圧依存性 (V = 2.0 kV のときを1として規格化)

A.2 検出器の劣化

M2 検出器の劣化について評価するため,図 10.5 に 2012.12.11 (図 10.4) と 2013.6.3 (図 10.2)の実験結果を並べてプロットした. 2012.12.11 から 2013.6.3 に M2 検出器を用いて実験した日は 10 日間であり,一日 3 時間程度使用したとすると M2 検出器の使用時間は計 30 時間と見積もられる. 2012.12.11 の実験では,検出器からの信号は,ADC (デジタイザーユニット,FHSDB-01-U1,株式会社 ARP)で読み出した.図 10.5 について,検出器への入射イオン量等の条件が異なるため単純には比較できないが,出力が同程度のとき (図 10.5 の点線で囲んだ領域)を比較すると,2012.12.11 は検出器電圧が 2 kV から 3 kV に増加したときに N₂ ピーク面積が 77 倍に増加したが,2013.6.3 は N₂ ピーク面積は 40 倍に増加していた.2013.6.3の方が 2012.12.11 よりゲインの増加率が小さかったことから,2013.6.3の時点で M2 検出器が劣化していると考えられる.



図 10.4: N₂ ピーク面積の検出器電圧依存性



図 10.5: N₂ ピーク面積の検出器電圧依存性 (2012.12.11の結果 (●), 2012.6.3の結果 (×))

図 10.6 に参考として,浜松ホトニクス株式会社で測定された M2 検出器の初期のゲイン カーブと,M2 検出器を使用後,浜松ホトニクス株式会社へ返送した後に測定されたゲイン カーブを示す.このとき,M2 検出器に電子線を入射してゲインを測定した.図 10.6 より, 使用後の検出器のゲインは,初期のゲインより一ケタほど減少していた.また,初期のゲイ ンカーブでは,検出器電圧が2 kV から3 kV に増加したときのゲインの増加率は208 倍で あったが,使用後のゲインの増加率は71 倍であり,使用後の方がゲインの増加率が小さかっ た.以上の結果より,M2 検出器が劣化していることが裏付けられる.



図 10.6: 電子線により評価した M2 検出器のゲインカーブ (浜松ホトニクス株式会社の資料 より)

A.3 MCPとMCDに独立に電圧を印加

以上の実験では, MCP と MCD への印加電圧が抵抗分割により決まっていたが, その後 浜松ホトニクス株式会社により M2 検出器の改造が行われ, 図 10.7 のように MCP と MCD に独立に電圧を印加することができるようになった.



図 10.7: M2 検出器 (MCP と MCD に独立に電圧を印加)

そこで、MCP の電子出射面の電位をグラウンドにし、MCP のイオン入射面に一定の負 電圧 (-700 V) を印加し、MCD に印加する正電圧を変化させて N₂ ピーク面積の V_{MCD} 依 存性を測定した (図 10.8). また、図 10.8 の 3 つのプロットを、 $V_{MCP} = 1.3$ kV の値を 1 と 規格化して重ねた (図 10.9). 図 10.9 より、 V_{MCD} が 1.3 kV から 2 kV に増加したときに、 $I_{fimalent}$ が 2900 mA、3200 mA、4000 mA の条件では、N₂ ピーク面積はそれぞれ 5.3 倍、 3.4 倍、2.7 倍に増加した. このことから、MCD は単体でも、出力が大きくなるとゲインが 減少することが分かった.



図 10.8: N₂ ピーク面積の V_{MCD} 依存性 (右下: $V_{MCD} = 0$ Vのときの N₂, O₂ スペクトル)


図 10.9: N₂ ピーク面積の検出器電圧依存性 (V_{MCD} = 1.3 kV のときを1として規格化)

図 10.8 では, $I_{fimalent}$ が 4000 mA の条件では, $V_{MCD} = 0$ V のときに N₂, O₂ ピーク (図 10.8 右下) が観測された. この原因について考察する.まず,図 6.7 の +2 kV 電源の実 際の出力が 0 V でない可能性を考え,図 10.10 (左)のように+2 kV 電源に配線されていた 線をグラウンドにつないだ.しかし,その状態でも, $V_{MCP-in} = -700$ V, $I_{fimalent}$ が 4000 mA の条件で,N₂,O₂ ピークが観測された.次に,MCP に印加した電圧が MCD にリー クしている可能性を考え,図 10.10 (右)のようにテスターで当たって,MCP のイオン入射 面に電圧を印加した.すると, $V_{MCP-in} = -100$ V のときにテスターで-3.6 V が測定され た.このことから,MCP への印加電圧が MCD にリークしていると考え,M2 検出器を浜 松ホトニクス株式会社に返送した.



図 10.10: M2 検出器 (+2 kV 電源に配線されていた線をグラウンドにつないだ)

Appendix (B) 1 kVフロート電源



本研究で製作した1kVフロート電源の回路図を図10.11に、写真を図10.12に示す.

図 10.11:1 kV フロート電源の回路図



図 10.12:1 kV フロート電源の写真

フロート電源は最大5 kV までフロートできるように設計した. 高圧電源(松定プレシジョ ン,HPMQ-2P)は+2 kV 電源であるが,最大 10 V の制御電圧を半分の領域(0~5 V)で使 用することで,+ 1kV 電源として使用した.高圧電源を図 10.12 のようにユニバーサル基板 の上に固定しフロートさせた。高圧電源への電力供給のため、アース電位の12 V を、絶縁 DCDC コンバータ (NMS1212C, Murata Power Solutions) によりフロート電位の24 V に 変換して入力した。制御電圧(0~5 V)は、3 端子レギュレーターが出力した 5 V をポテン ショメーターで分圧することで生成し、オプトカプラ (HCNR201, Agilent Technologies) によりアース電位からフロート電位に変換して高圧電源に入力した. このとき, 図 10.11の (d) と示した 20 kΩの可変抵抗により、制御電圧の大きさを±5%程度調節できるようにし た、高圧電源が出力したモニター電圧を、オプトカプラによりフロート電位からアース電位 に変換し、パネルメーター (DMS-20PC, Murata Power Solutions) に入力した. このとき、 モニター電圧(0~5 V)を非反転増幅回路で2倍に増幅し,0~1 kVの出力をパネルメーター で直読できるようにした.非反転増幅回路は,図 10.11 の(a),(b),(c)と示した可変抵 抗により、増幅率とオフセットを調節できるようにした。オペアンプは Texas Instruments の LM358P を用いた. 放電を防ぐため,図 10.12 のようにフロート電位とアース電位では 異なるユニバーサル基板を用いた。また、絶縁 DCDC コンバータとオプトカプラは、ユニ バーサル基板に取り付けると基板をつたって放電する可能性があるため、ユニバーサル基板 上方のアクリル板に裏返しで貼付けた.

グラウンド電位での動作確認結果として、図 10.13 (左) にポテンショメーターの目盛り と出力の関係、図 10.13 (右) に出力とパネルメーターのモニタ表示の関係を示す. ポテン ショメーターの目盛りと出力はほぼ線形関係であり、目盛りが 1000 (最大) のときの出力 は 1.001 kV であった. 出力とパネルメーターのモニタ表示値はほぼ線形関係であり、出力 が 1.001 kV のときのモニタ表示値は 1002 であった.



図 10.13:1 kV フロート電源のポテンショメーターの目盛りと出力の関係(左)と出力と パネルメーターのモニタ表示の関係(右)