# 誘導電荷検出器を用いた

# 新しい多重周回飛行時間型質量分析計法の開発

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

質量分析グループ

学部4年

中島大輔

# 目次

Abstract

# 1 序論

- 1.1 誘導電荷検出の原理
- 1.2 多重周回飛行時間型質量分析計(MULTUM II)
- 1.3 研究背景;先行研究
- 1.4 研究手法
- 2 誘導電荷検出器の設計
  - 2.1 検出器の構造
  - 2.2 検出電極
  - 2.3  $\mathcal{T} \mathcal{V} \mathcal{T} \mathcal{T}$ ; Charge-Sensitive Amplifier
  - 2.4 メインアンプ
  - 2.5 アンプ電源回路
- 3 実験装置
  - 3.1 マルチターン・タンデム飛行時間型質量分析計(MULTUM-TOF/TOF)
- 4 MULTUM-TOF/TOFでの実験
  - 4.1 実験条件
  - 4.2 結果と考察
- 5 まとめ
- 6 今後の展望

付録

#### Abstract

当研究室では多重周回飛行時間型質量分析計(MULTUM II)に組み合わせる新たな検出方 法として,誘導電荷検出器の開発を行っている.誘導電荷検出器とは,イオンが検出電極 を通過するときにイオンの電荷によって引き起こされる誘導電荷を検出する装置である. 飛行時間型質量分析計に取り付ける検出器としてMCP(Microchannel Plate)や二次電子像陪 管が広く使用されているが,今回作成した誘導電荷検出器は従来の検出器とは異なる検出 機構を持つ.例えば,MCPを用いた検出では,イオンを電導性ガラスキャピラリに衝突さ せ,キャピラリ内で二次電子を増幅して観測し, 横軸がTime of Flight(TOF)のスペクトル を取得する.この検出原理ではイオンは測定によって消失してしまう.一方,誘導電荷検 出器はイオンが導体近傍を通るときに導体に誘導される電荷を検出するため,測定によっ てイオンが消失することがない.従って誘導電荷検出器を用いる事で,容易にイオンの周 回情報が得ることができ,従来の検出器にはない利点を持つ.これが1つ目の利点であ る.

2つ目の利点は、誘導電荷検出器の検出効率は検出電極を通過するイオンの電荷量のみ に依存し、検出効率がイオンの質量や速度に寄らないことである.MCPの検出原理では、 たんぱく質やペプチドといった高質量のイオンになるほど、イオンのMCPへの入射速度が 遅いため、検出効率が下がるという欠点があった。その点、誘導電荷検出器であればイオ ンの質量や速度による検出効率の変化を考慮しなくてもよい。

3つ目の利点は,誘導電荷検出器の検出原理を用いることで,誘導される電荷量の推定 が可能になることである。検出器からの出力は検出器が通過するイオンの電荷量に比例し た電圧値となるので,この装置を利用した,より精密な定量分析が期待できる。

本研究では、このような従来の検出器にない特徴を持つ誘導電荷検出器の改良と製作を 行った.誘導電荷検出器と回路を新しく作り直し、先行研究の誘導電荷検出器で問題と なっていたベース電圧の変動やリンギングの除去、そしてピークの幅を短くすることで時 間分解能の改善を目指した.製作した検出器は当研究室のタンデム飛行時間型質量分析計 (MULTUM-TOF/TOF)に取り付けてスペクトルを取得し、検出器の性能評価を行った。

# 1 序論

#### 1.1 誘導電荷検出の原理

誘導電荷検出器はイオンが検出電極近傍を通るときにイオンの電荷によって生じる誘導 電荷を検出する。例えば、周りと絶縁を保った中空の球形導体内に正に帯電したイオンが あるとき、静電誘導によって導体内の電場を打ち消すように伝導電子が移動し、正イオン 側の導体表面には負の電荷が分布し、反対側の導体表面には正の電荷が分布する(Fig. 1.1.1)。

もし中空の球形導体が接地されていて、この導体内に+Q(c)のイオンが存在している場合,導体内に入り込む電場をゼロに打ち消すようにイオン側の導体表面に負の電荷が誘導される.



接地なし(左)と接地あり(右)

実際には検出電極は円筒状に加工したアルミニウムの電極を用いており、その中を電荷 を持ったイオンが通過するときに誘導される電荷量を検出する。この場合円筒電極の両端 の口から漏れるイオンの電束の分だけ誘導される電荷量は小さなものとなる。



Fig.1.1.2 円筒電極内の単位電荷からの漏れ電束

**Fig.1.1.2**のような長さ30mm、内径8mmの円筒電極に誘導される電荷量の割合を立体角に よる漏れ電束の割合から求めてみる。イオンは正のイオンで電極の中心にある点電荷とす る。図の円筒の両端からの漏れ電束の立体角Ωを求めると、rとxを用いて次のように表せ る。

$$\Omega = 1 - \frac{x}{\sqrt{x^2 + r^2}}$$
[1]

したがって、誘導される電荷の割合Pは

$$P = \frac{x}{\sqrt{x^2 + r^2}}$$
[2]

これに数値を代入するとP=0.966となり,96%以上の電荷が誘導されることとなる。ただし、実際にはイオンの電荷によって発生する電束は導体の検出電極側に曲がるので、漏れ電束は少なくなり、誘導される電荷の割合Pはこれよりも大きな値となる。

このようにして検出電極を通過するイオンの電荷によって引き起こされる誘導電荷は, プリアンプ(詳しくは2.3で説明する)で電圧値として出力される.

#### 1.2 多重周回飛行時間型質量分析計:MULTUM II

冒頭に述べたように、本研究では本研究グループで開発された多重周回飛行時間型質量 分析計MULTUM IIに組み合わせる誘導電荷検出器を製作している。MULTUM IIは4つのト ロイダル電場による周回イオン光学系によって実効飛行距離を伸ばし、高質量分解能を可

能とした装置である(Fig.1.2,参考文献[1]). マトリックス支援レーザーイオン化法 (MALDI法)と組み合わせて性能評価を行い,アンジオテンシンI(m/z 1296)で分解能7 万以上(70周回)が得られ,生体高分子の測定でも有用であることが示されている.



Fig.1.2 MULTUMIIの真空チャンバ内(参考文献[1]より引用)

#### 1.3 研究背景:先行研究

本研究には先行研究がある.製作した誘導電荷検出器を大阪大学の飛行時間型二次イオン質量分析計TOF-SIMS(Fig1.3a)に設置し、6.0×10-5Paの真空条件下で137周の107Agと109Agのイオンの検出に成功し、得られた検出信号からマススペクトルを得るための解析手法が開発されている(参考文献[2]).TOF-SIMSについての説明は付録Aに記載している.



Fig.1.3a 飛行時間型二次イオン質量分計TOF-SIMS

先行研究の検出器はMULTUMのSector IIとSector III間のイオン軌道上に配置した。イ オンが検出電極を通過する度にピークが得られるため.検出器から得られるデータはイオ ンの周回情報を含むTOFスペクトルとなる。MUTLUMのSector IVの電圧をOFFにすること で周回軌道にイオンを導入し、その後イオンは周回軌道を回り、Sector Iの電圧OFFのタイ ミングでイオンは検出器側へと排出される(Fig1.3b). 誘導電荷検出器の検出電極は電場の 変動を拾いやすい一種のアンテナとなっているため、Sector IとSector IVの ±1kVの電圧を ON/OFFする時に、電圧の大きな変動がスペクトルの中に現れる.



Fig.1.3b Sector電圧のON/OFFのタイミング(模式図)

先行研究の検出器で得られた出力がFig1.3.1である.これをみると、イオン入射直後と 2ms後のイオン排出時に、Sector電圧のON/OFFによる電圧の大きな変動が見られる.





入射直後のベース電圧の大きな変動は、イオンを入射せずその他の条件を同じにした バックグランド(Fig1.3.2)を差し引くことで取り除くことができ、Fig1.3.3に示すスペクト ルを得ている。1~4周目のピーク部分を拡大した図(Fig1.3.4)を見ると、Agの周期的な ピークが観測できていることが分かる。



Fig.1.3.3 先行研究のAgイオンのスペクトル ベースラインの長期変動 (参考文献[1]より引用)



先行研究の問題点は、イオン入射直後250µsにかけて、0~-15mVのベース電圧の変動 (Fig.1.3.3)と振幅5mV、280kHzのリンギング(Fig.1.3.4)の2つの影響がバックグランドのデー タを差し引いた後でも、差し引ききれていないことである。またピークの半値幅は400ns であり、MCPの10ns以下のピークに比べると40倍以上時間分解能が悪かった。

本研究ではベース電圧の変動とリンギングを除去すること,さらに質量分解能の向上を 目指して新たに誘導電荷検出器を製作し、その性能評価を行った。 1.4 研究手法

1.4.1 ベース電圧の変動とリンギングの除去

ベース電圧の変動とリンギングの除去の為に, Fig.1.4.1のように同じ作りの検出器2つ を製作して並べて配置した.実験によってスペクトルを観察し,もしそれぞれの検出器に 傾向の等しい電圧変動とリンギングが見られるようであれば,検出器を二つ並べて,その 差を取ることで除去できると考えた.また,Fig1.4.2のように並列に並べることで,片方 の検出器をイオン軌道外に設置し,バックグランド検出を行うことも想定していた.



Fig.14.1 誘導電荷検出器の配置(直列) Fig.1.4.2 誘導電荷検出器の配置(並列)

#### 1.4.2 電極の長さを変えることによる時間分解能の向上

時間分解能の向上に関ては、検出電極を短くすることでピークの半値幅を短くできると 考えた.先行研究では、長さ30mm、内径8mmの円筒電極を製作していた.一方、本研究 では長さ10mm、内径8mmの短い円筒電極を新しく製作し、ピークの半値幅を調べた.

## 2 誘導電荷検出器の設計

#### **2.1** 検出器の構造

検出器はそれぞれ独立に測定できるように検出電極, プリアンプは同じものを2つ製作した. イオンが先に通る方の検出器を検出器1, もう片方を検出器2と呼ぶことにする. 円筒の検出電極はイオン軌道上に設置し, そのすぐ近くにプリアンプを設置した(Fig. 2.1.1). Fig.2.1.2のように, 検出電極とプリアンプはアルミニウムのシールドで囲われて, MULTUMの上蓋に固定してある. MULTUMの上蓋との接続部分にはアクリルとポリカーボネイトのネジを使用し, 絶縁を保って固定してある.

回路の配線をする際,検出電極とCSA回路の間の信号線(Fig.2.1.3) は装置の振動によって揺れると出力信号にリンギングが生じてしまうため,なるべく短くして自由度の少ない 配線にした.また,他の線と近接すると,信号に影響が出てしまうため,CSA回路の出力 線や電源の線に近接しないようにした.

先行研究では誘導電荷検出器のGNDを-5kVDCに付加したMULTUMのBase電圧からとっていたが、今回はMULTUMのBase電圧をEarthに接続し、誘導電荷検出器はこのBase電圧を基準電位とした.また、リンギングを防ぐために信号用GNDは重要と考え、プリアンプのGNDをEarthから直接取るように配線を追加した.

さらに、誘導電荷検出器の回路からMULTUMの上蓋にある接続用のピンに繋がる配線 はアルミニウムの板で囲い、Sectorの電圧のON/OFFによる電場の影響を低減している.



Fig.2.1.1 誘導電荷検出器



Fig2.1.2 誘導電荷検出器の設置 検出電極のシールドなし(左),シールドあり(右)



Fig.2.1.3 検出器設置のイメージ

検出電極には長さ30mm,内径 8mmの円筒状に加工したアルミニウムを用いた。固定の際 には碍子のスペーサーとポリカーボネイトの皿ネジを用いて絶縁固定した。先行研究の検 出器では碍子部分がイオン軌道に近接していたが、新しく作ったものは上側で固定するこ とで絶縁体がイオンから見えないようにした。また、先行研究の検出器では円筒電極と遮 蔽プレート(Fig.2.2.1黄色部分)との間が6mmであったが,今回は2.5mm程度に短くし た。これによって信号のピークの立ち上がりと立ち下がり時間を短くすることができると 考えた. また,時間分解能向上のために,長さのみを10mmに変えた短い検出電極も製作 した(Fig.2.2.2).



Fig.2.2.1 円筒電極設計図



Fig.2.2.2 円筒状の検出電極 30mm (左),10mm (右)

#### 2.3 プリアンプ: Charge-Sensitive Amplifier

誘導電荷を電圧値として出力するCharge-Sensitve Amplifier(CSA)には、Amptek 社の A250Fを採用した。A250FのInputの端子は検出電極に接続し、Ground & CaseはMULTUM のBase電圧およびEarthにつないである。A250Fには電源電圧±6Vを供給している。 CSA回 路を取り付ける基盤は、製品に付属していたテスト基盤をそのまま用いることにし た(Fig.2.3.1)。この基盤を用いてCSA回路の性能をテストすることができる.



Fig.2.3.1 CSA回路とテスト基盤

**Fig.2.3.2**にCSAの回路図を示す.この回路では、FET(INF152)のドレイン・ソース電流が 2.75mAとなるように、ゲートソース間の電位が制御されている.プリアンプの出力電圧V。 は帰還コンデンサC<sub>f</sub>(0.25 pF)にかかる電圧と考えてよく、検出電極に誘導される電荷量をQ を用いて次式で表される.

$$V_o = \frac{Q}{C_f}$$

[1]

この関係からCSA回路の出力電圧が明らかになれば、検出電極に誘導された電荷量の推 定が可能となる.データシートによると、CSA回路は1 electron あたり0.64 µV の電圧値を 出力する.しかし、実際にピークの高さから検出電極を通過した電荷量を求める際は、プ リアンプとメインアンプを含めた回路全体のテストを行い、求めたゲインからピークの高 さを較正する必要がある.付録Bに回路のテストの詳細を載せた.



Fig.2.3.2 Charge-Sensitive amplifier A250F (Amptek社のデータシートより引用)

#### NOTES

- 1. The internal feedback resistor  $Rf = 1 G\Omega$ .
- 2. The internal feedback capacitor Cf = 0.25 pF

Sensitivity (gain) = 175 mV//MeV (Si)

4 V/pC

0.64  $\mu$ V/electron

- 3. For lower sensitivity applications, Cf can be increased externally.
- 4. The internal 1k $\Omega$  resistor from Pin2 to Pin5 provides the FET with a drain current of IDS = 2.75ma. IDS can be increased by adding an external resistor (R < 1 k $\Omega$ ) from Pin 2 to Pin 5.

#### 2.4 メインアンプ

Fig.2.4にメインアンプの回路図を載せてある. CSA回路からの出力は,まずコモンモード・チョーク・コイルによって信号の同相成分がフィルタリングされ,耐圧10kVのコンデンサによるACカップリングを通してメインアンプに接続される.耐圧10kVのACカップリングによって,TOF-SIMSのようにMULTUMのBase電圧が-5kVに付加していても信号のGNDをEarthに落として測定できるようになっている,メインアンプはプリアンプの微小な信号を10倍に増幅する.メインアンプに用いるアンプはANALOG DEVICE社のAD8129 差動アンプを採用した(Fig.2.4)。



Fig. 2.4メインアンプ回路図

#### 2.5 アンプ電源回路

主電源を±12VDCとして、プリアンプ用とメインアンプ用に ±6Vの電源電圧を供給する ように電源回路を製作した(Fig. 2.5.1). メインアンプには三端子レギュレーターを用いて 電圧降下させ、±6VDCの電源を供給した。

一方,プリアンプの電源回路は,メインアンプのGNDと比べて5kVの電位差があっても 動作可能なように設計した.まずRecom社の耐圧10kVのDCDCコンバータ (REC3.5-1212DRW/R10/A)に入力電圧12VDCを供給する.DCDCコンバータからはプリア ンプのGNDを基準に±12VDCの電圧((出力電流±0.145A))が出力され,さらに三端子レ ギュレーターで電圧降下し,±6VDCとしてからプリアンプに供給する.なお,ツェナー電 圧24Vのツェナーダイオードを回路の保護用に組み込んだ.製作したメインアンプとアン プ電源回路の写真をFig.2.5.2に示す.



Fig.2.5.1アンプ電源回路



Fig.2.5.2 メインアンプとアンプ電源回路

# 3 実験装置: マルチターン・ダンデム飛行時間型(MULTUM-TOF/TOF)

今回製作した誘導電荷検出器は、マルチターン・ダンデム飛行時間型(MULTUM-TOF/ TOF)のMULTUM内に設置してイオンを検出した(Fig.3.1).この装置はマルチターンマル チターン飛行時間型質量分析計(MULTUM IIと同じ光学系)と二次曲線場イオンミラーを組 み合わせている。イオン源にマトリックス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI法)を採用 し、ペプチド、タンパク質、脂質、天然物などの構造解析を目的として開発された[3]. Fig.3.2に設計図を示す。イオン源側から加速されてきたイオンは、Sector IVの電圧OFFの タイミングでMULTUMの周回軌道に導入され、周回を繰り返し、Sector1の電圧OFFのタイ ミングで排出される。誘導電荷検出器はMULTUM内のSectorIIとSectorIIIの間のイオン軌道 上に設置する。設置の際はFig3.3に示すようにMULTUMの上蓋に固定した後、MULTUM の中へ設置した。



Fig.3.1 MULTUM-TOF/TOF (イオン源;MALDI、分析部;MUTLUM II、検出部:二次曲線場イオンミラーとMCP)





Fig3.3 MULTUMの上蓋に設置された誘導電荷検出器

3-amino quinolineとα-CHCAの混合物を試料として用いた. Fig.4.1に示す3-amino quinolineの構造にプロトンが付加したものが,一価のイオンとして生成する. このイオン を10kVの電圧で加速してMUTLUMに導入し,1msの間周回させた. 誘導電荷検出器の出 力はメインアンプで10倍に増幅した後オシロスコープで サンプリングレートは250MS/sとして1000回加算平均した. オシロスコープはLecroy社のWS452を用いた. 実験時の MULTUM内の真空度は2.09×10-5Paであった。





4.2 結果と考察

#### 4.2.1 ベース電圧の変動とリンギングの除去

検出器2から得られたスペクトルが次のFig4.2.1aである。3-amino quinolineにプロトン 付加体のピークが周期的に現れている。ベースラインに着目すると、イオン入射時の Sector電圧のスイッチングによる影響が5µsの位置に見られ、その後5~25µsに徐々に0Vに 近づいていく電圧の変動が見られる。これを取り除くためにイオン入射なしでその他の条 件を等しくしたバックグランドのデータ(Fig4.2.1b)を差し引いた、その結果得られたスペ クトルがFig4.2.1cである。



Fig4.2.1a 信号(イオン入射あり) Fig4.2.1b バックグランド(イオン入射なし)



Fig.4.2.1c 3-amino quinolineのスペクトル

ベース電圧に着目すると、先行研究では差し引ききれなかったベース電圧の変動を差し 引くことができたことが分かる.また、振幅5mV, 280kHzのリンギングも振幅0.2mV, 108MHzの微小なリンギングが残るのみとなり、取り除くことができた.

2つの検出器の差動を取ることで、差し引ききれないベース電圧の変動とリンギングを 除去する予定であったが、今回の結果から検出器1つでもこういった影響を取り除くこと ができることが分かった。

#### 4.2.2 電極の長さによる時間分解能の変化

2つ目の研究目的である時間分解能の向上の為に,長さを変えた電極を用いてイオンを 検出し,ピークの半値幅を調べた.まず,実験①では検出器1と検出器2両方とも長さ 30mの円筒電極を設置した(Fig4.2.2a上).続いて,実験②では検出器1の検出電極のみ 10mmのものを用いてスペクトルを取得した(Fig4.2.2a下).



Fig.4.2.2a 検出電極:実験①(上),実験②(下)

実験によって取得したスペクトルの1周目のピークの拡大が次のFig4.2.2bである. 縦軸 の電圧値は検出器2のピークの高さを基準として標準化して表示してある. 検出器1を通 過したイオンが500ns遅れて検出器2を通過していることが分かる. 電極の長さ30mmのと きのピークの半値幅が280nsなのに対して,長さ10mmでの半値幅は120nsになっており,時 間分解能の向上がみられた. 一方で,ピークの高さは8%減っていた. これは電極が短く なることで,誘導される電荷の割合が低くなったためである.

誘導される電荷量を保ちつつ時間分解能を下げるには、円筒電極の形状を相似的に小さ くすればよい.また、遮蔽プレートと検出電極との間の距離を縮めることで、立ち上がり と立ち下がりの時間幅を短くすることができると考えられる.



#### 4.2.3 複数の検出器を利用したS/Nの向上

次に、今回の研究で新しく2つの検出器を軌道上において観測したことから、観測位置 の異なる2つのスペクトルが得られたことに注目する. 冒頭でこの検出器の不利な点とし て信号が微弱であると述べた. そこで、複数個並べた検出器のから得られるピークを足し 上げることで、S/Nを向上できると考えた. 次のFig.4.2.3aは検出器1と検出器2の15周 目のピークである. 立ち上がり中心からピークのずれは512nsであることが分かり、検出 器2のピークを512nsだけシフトたものと検出器1のピークを加算した. その結果得られ たピークがFig.4.2.3bである.



Fig.4.2.3b 加算後のピーク

166.5

Time of Flight [µs]

167

167.5

168

166

165

165.5

検出器1のピークはS/N=7.9であったが、検出器2のピークを加算することによってS/ N=10.7と成り、1.36倍向上した.これは、加算によってシグナルが2倍になるのに対し て、ベースラインのノイズはホワイトノイズであるので√2倍となるからである.

注意すべき点は、イオンによって検出器を通過する速度が異なるため、S/Nを向上させ るためにシフトする最適な時間幅は、イオンによって異なるということである。今回の場 合は、512nsシフトすることで3-amino quinolineのピークを一致させて加算し、S/Nを向上 することができたが、3-amino quinoline以外のイオンのピークは一致しないまま加算され るのでS/Nは向上しない。

以上をふまえて、この手法によってノイズに埋もれてしまうような微弱な信号を測定出 来るようになると考えられる. 質量が既知のイオン量の少ない物質を観測したい場合、 まず標準物質の周回速度から注目するイオンの周回する速度を求める.そして、注目する イオンが検出器1と2の間の距離58mmを通過する時間を求め、その分TOFスペクトルを シフトして加算することで、S/Nを1.4倍向上することが可能である. 検出器の数をMとし てM個のピークを足しあわせる場合、S/Nは√M 倍向上することになる. 最後に,誘導電荷検出器によって出力されるピークが,ノイズに埋もれることなく観測 されるには,どのくらいの電荷量を持ったイオンが検出電極を通過する必要があるのかを 調べた.

まず、Oscilloscopeを用いて検出器2のバックグランドを測定した. このときのサンプリ ングレートは250MS/sとし、測定回数は一回とし加算平均は行わなかった. 測定結果を Fig4.2.4に示す. このようにバックグランドはホワイトノイズとなり、このノイズの0~ 1000µsにかけて2.5×10<sup>5</sup>点の標準偏差は22.6mVである. CSA回路からの電圧はメインアン プによって10倍に増幅されているので、CSA回路のノイズの標準偏差に換算すると2.26mV である. さらに、検出器2のCSA回路のゲインは1electronあたり0.42µVの電圧を出力する ことが分かっている(付録B). 従って、CSA回路の電荷量に換算したノイズの標準偏差 は、σ=5.38×10<sup>3</sup>=5400[electron]となる.



Fig.4.2.4 検出器 2 のバックグランド (サンプリングレート250MS/s, 加算平均なし)

ピークが観測される条件をS/N>3とすると、一回あたりの測定で検出可能な誘導電荷量 は3σ=1.61×10<sup>3</sup>=16000[electron]である。従って一回の測定で16000個よりも多くの電荷が検 出電極を通過したとき観測が可能となる。

実際の測定では測定回数を増やし,加算平均を取ることによってランダムなノイズを減らし,S/Nを向上する.測定回数をn回としたときホワイトノイズは1/√n 倍となるため,S/Nは√n 倍向上する.

### 5 まとめ

本研究では誘導電荷検出器をすべて新しく製作し直した.回路の設計では振動を拾わな いようベタアースにし、リンギングやノイズ低減のためにEarthの配線を増やすなどの改良 をした.本研究で製作した誘導電荷検出器をMUTLUMの周回軌道上に設置し、 3-amino quinolineのプロトン付加体を 周回させて、誘導電荷検出を行った.その結果、実験によっ て取得したデータとバックグランドのデータを差し引くことで、ベースラインの揃った TOFスペクトルが得られることが分かった.また、先行研究の検出器で問題となっていた 振幅5mV、280kHzの顕著なリンギングは今回の検出器では確認されず、振幅0.2mV、 108kHzのわずかな振動が残るのみであり、リンギングの影響は大幅に改善した.

2つ目の目的として時間分解能の向上を目指した. これは検出電極の形状を30mmから 10mmに短くすることで、3-amino quinolineのピークの半値幅を280nsから120nsに改善する ことができた. このことから、この検出器によって得られるピークの半値幅を従来の半分 以下にすることができ、時間分解能を向上できたことが分かる. しかしながら、MCPの 10nsのピーク幅に比べると10倍以上ピークは太く、まだ改良の余地がある. 今後、検出電 極に誘導される電荷量のシミュレーションをすることで、 時間分解能がよく、誘導され る電荷の割合を保った検出形状を探っていく必要がある.

最後に、この検出器で検出することのできる電荷量を推定した. CSA回路のホワイトノ イズの標準偏差をσとして、3σ以上をピークとして検出可能であるとすると、1回の測定で 16000個より多くのイオンが検出電極を通るとき、検出が可能ということが推定出来た. さらにこの値はS/Nの改善によって低いものとなる. 検出器を複数個設置し、測定回数を 増やすことでS/N比を改善出来ることが分かった.

誘導電荷検出器の今後の展望として、欠点であるS/Nの向上のために、具体的な検出器の個数や最適な検出電極の形状を探っていく必要がある.

もう一点,誘導電荷検出器は通過するイオンの電荷量を推定できる,という特徴を備え ていた.イオンによって誘導される電荷量を求める際には,測定される電圧値を既知の誘 導電荷量が生じたときの出力電圧から較正する必要がある.その手法は考察の段階であ る.

最後に,誘導電荷検出器は他の検出器と併用できる利点を持つことから,MULTUMの 周回イオン軌道上に取り付けることで,イオンの速度や周回情報等の補足的なデータを取 得することができる.従来の検出器にない特徴を持つ検出器として今後更なる改良が望ま れる.

## 6 今後の展望

誘導電荷検出器の今後の展望として、欠点であるS/Nの向上のために、設置する検出器の個数や測定回数や使用するノイズフィルタの種類といった検出手法に加え、最適な検出 電極の形状を探っていく必要がある。例えば、検出器をイオン軌道上に10個配置し、100 回MULTUM内を周回させ、1000回測定をしてピークをすべて加算した場合、S/Nは1000倍 となり、原理的にはイオンパルス一発あたり16個のイオンでも観測できることになる。

また,誘導電荷検出器はピークの高さから通過するイオンの電荷量を推定できる,という特徴を備えているが,より精密な電荷量の推定のためには,CSA回路とメインアンプからなる誘導電荷検出器の回路のゲイン(誘導電荷量に対する出力電圧の割合)を調べ, ピークの高さを較正ことが必要となる。例えば,CSA回路テスト基盤に組み込まれている キャパシタンスCTを誤差1%以下の100pFのコンデンサに変えることで,1%以下の精度で 回路のゲインを調べることが可能となると考えられる。

誘導電荷検出器は観測によってイオンの運動にほとんど影響を及ぼさないために,他の 検出器と併用できるという利点がある.したがって,MCPや二次電子増倍管を検出器とし て用いる実験においても,MULTUMの周回イオン軌道上に製作した誘導電荷検出器を取 り付けることで,イオンの速度や周回情報等の補足的なデータを同時に取得することがで きる.今後さらに改良を重ね,従来の検出器にない特徴を持つ検出方法として誘導電荷検 出器が利用さることが期待される.

最後に、この誘導電荷検出器は当研究室の飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)[4]に取り付けることを想定して開発されている。TOF-SIMSについての詳しい説明は 付録Aに記載している。今後は製作した検出器を二次イオン質量分析計に設置して実験を 行い、同様の性能が得られることを確認していく必要がある。

# 参考文献

[1] Daisuke Okumura The investigation of the toroidal electric sector multi-turn time-of-flight mass spectrometer 'MULTUM II' 2005

[2] 香月恒介 多重周回飛行時間型質量分析計のための誘導電荷検出器の開発

[3] Toyoda M, Giannakopulos AE, Colburn AW, Derrick PJ. High- energy collision induced dissociation fragmentation pathways of peptide, probed using multi-turn tandem time-of-flight mass spectrometer "MULTUM-TOF/TOF". Review of Scientific Instruments 2007; 78: 074101.

[4] Morio Ishihara , Shingo Ebata , Kousuke Kumondai , Ryo Mibuka , Kiichiro Uchino , and

Hisayoshi Yurimoto. Ultra-high performance multi-turn TOF-SIMS system with a femto-second laser for post-ionization: investigation of the performance in linear mode<sup> $\dagger$ </sup>

# 付録A 飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)

誘導電荷検出器は大阪大学にある飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)[4] に設置する目的で開発が進められている.この装置は集束イオンビーム(FIB)とマルチター ン飛行時間型質量分析計を組み合わせたシステムで、21,000以上の高質量分解能と40nmの 高空間分解能イメージング、高感度分析が特徴である.一般的なSIMSでは、一次イオンを 試料表面に照射して試料からスパッタされた二次イオンを質量分析するが、スパッタされ た粒子の99%以上は中性粒子であり、二次イオンとなり検出されるのは残りの1%以下の 粒子に過ぎない、大阪大学のTOF-SIMSはフェムト秒レーザーによりスパッタされた中性 粒子をポストイオン化する機構が組み込まれており、従来のSIMSにない高感度化をは かっている.分析感度、質量分解能、空間分解能に優れるこのシステムはサンプルリター ンミッションで持ち帰られた貴重なサンプルを分析することを期待されて開発された。

現在取り付ける検出器としてはMCPを採用しているが、1章で述べたMCPの問題点を克服しMCPに代わる検出器として誘導電荷検出器の開発を行っている。先行研究[2]では製作した誘導電荷検出器をこのTOF-SIMSのMUTLUM II内部に設置し、Gaを一次イオンとしてAgを試料としてAgの同位体を検出した。今回製作した誘導電荷検出器の実験では、TOF-SIMSのメンテナンスの都合により、MUTLUM-TOF/TOFをもちいて実験を行った。



Fig.3.1 TOF-SIMS

### 付録B 誘導電荷検出器の回路のテスト

メインアンプとプリアンプを含めた誘導電荷検出器回路の性能を調べた.テストには CSAに付属のテスト基盤を用いた.この基盤のTEST IN に電圧をかけることで,テストの ために誘導する電荷量を調節することができる.このことを利用して,プリアンプとメイ ンアンプを含めた誘導電荷検出器の回路が,1 electronの誘導電荷あたりに出力する電圧 (ゲイン)を調べた.

まず, Function generator で矩形波を作りCSAテスト基盤のTEST IN に入力する. そし て, プリアンプからの出力をメインアンプで増幅した後オシロスコープで加算平均を取り 計測した(FigB.1). トリガーは Pulse delay generator から取り, Function generator とオシロ スコープを同期している. テストは2つある検出器それぞれについて独立に矩形波を入力 してテストした. 検出器はイオンが先に通過する方を検出器1とし, 他方を検出器2とし た.



Fig.B.1 回路テストの配線

CSAのテスト基盤の回路図を**Fig.B.2**に示す. このテスト基盤の TEST IN に**Fig.B.3**に示す 矩形の高さ19.7mVの疑似波を入力した. 誘導される電荷量QはコンデンサCTのキャパシ タンス2pFから, Q=3.94×10<sup>-14</sup>[c]=2.45×10<sup>5</sup> [electron]=2.5×10<sup>5</sup> [electron]となる. 一方この 電荷が誘導されたときの出力が**Fig.B.4**と**Fig.B.5**である. 出力からピークの平坦な部分を平 均してピークの高さを調べた. その結果, 検出器1では573[mV], 検出器2では503[mV] の電圧が出力された. 従って, 検出器1のゲインはG<sub>1</sub>=4.76 [ $\mu$ V/electron]=4.8 [ $\mu$ V/electron], 検出器1のゲインはG<sub>1</sub>=4.18 [ $\mu$ V/electron]=4.2 [ $\mu$ V/electron] と分かった. プリアンプとテスト基盤取り外し,メインアンプのみを同様の操作で調べたところ, 検出器1のメインアンプの増幅率は9.97倍,検出器2のメインアンプの増幅率は10.01倍で あった.

メインアンプの増幅率からCSA回路の性能を逆算したところ,検出器1のCSA回路のゲインは0.48 [µV/electron],検出器2のCSA回路のゲインは0.42 [µV/electron]であった.

データシートの値は0.64 [µV/electron]であるが、増幅率に影響する帰還コンデンサが 2pFと微小なため、実際には検出電極やそれを覆うシールドの設置や回路によって増幅率 に起因するキャパシタンスが変わってしまう.したがって、以上のように回路の性能をテ ストする必要がある.

上記の考察では、テスト基盤のコンデンサCTをデータシート記載の値 2pF として計算を 行った、例えばキャパシタンスCTを100pF(誤差±1pF)のコンデンサのものにすれば、2 桁の精度で回路のゲインを測れることになる。つまり、このCTの静電容量を正確に測り 同様のテストすることで、ゲインを正確に調べることができ、較正の精度が上がる。



Fig.B.2 CSAテスト基盤回路図



## 謝辞

石原盛男先生には本研究の提案をしていただき、研究方針から 回路についての知識など 研究の全般に渡って指導していただきました。豊田先生には質量分析の知識や研究方針に ついてご指導いただき、実験の際には大変お世話になりました。江端さんには研究活動を 終始支援いただきました。感謝しております。市原さんには金工室での加工作業の折に技 術面でご指導いただきました。青木さんには研究に関して的確なアドバイスをしていただ きました。新間さんには下回生の頃に授業等でもお世話になりました。長尾さんには実験 の際優しくご指導をしてくださいました。皆様には心よりお礼申し上げます。