

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24619013

研究課題名(和文)イオン価数弁別可能な超高速超伝導ナノストリップライン分子検出器の開発

研究課題名(英文)Development of ultra-fast superconducting nano-strip particle detector with charge discrimination

研究代表者

全 伸幸 (Zen, Nobuyuki)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：20455439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：質量分析は生体分子などの質量を測定できる分析装置であるが、測定可能な分子量は検出器で制限されている。超伝導検出器は分子量に依存しない検出感度を有しているが、中でも超伝導ストリップ粒子検出器(SSPD)は、質量分析装置におけるイオンビーム同等径の検出器サイズとナノ秒の高速応答を両立できる検出器である。本研究では、2ミリ角サイズかつナノ秒応答を持つSSPDにおいて、検出感度100%を世界で初めて実現した。本研究成果により、超伝導ストリップ線に印加するバイアス電流の大きさを調整することによってイオン価数の識別が可能になった。未知混合試料の質量分析やアトムプローブなどの分析装置への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Mass spectrometry enables the measurement of mass of biomolecules. However, the measurable mass range is limited by the detector. On the other hand, the superconducting detectors have the detection efficiencies independent on mass of molecules. Among them, the superconducting strip particle detectors (SSPDs) realize the detection area as large as the diameter of a molecular beam and the response time as fast as nano seconds at the same time. In this study, the SSPD with the 100% detection efficiency along with 2 mm-square size and ns-response time has been realized for the first time. Consequently, by adjusting the applying bias current, it becomes possible to discriminate the charge of ionized molecules. The SSPDs are expected to be powerful detectors for the mass spectrometry of mixtures or other analytical instruments such as an atom probe.

研究分野：超伝導検出器

キーワード：超伝導 検出器 超伝導ストリップ 粒子検出 質量分析

1. 研究開始当初の背景

飛行時間型質量分析装置 (Time-of-Flight Mass Spectrometer: TOF MS) は、原子やタンパク質などの生体分子をイオン化した後、高電圧パルスを印加して飛行させ、検出器に到達するまでの飛行時間を測定することにより原子・分子イオンの質量電荷比 (m/z) を得ることができる分析装置である。図 1 (a) はマトリクス支援レーザー脱離イオン化法 (Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization: MALDI) を用いた TOF MS の概略であるが、主に 1 価 ($z=1$) のイオンが生成されるため、TOF を測定することによって、イオンの質量 (m) を直接得ることができる。しかしながら TOF MS に用いられている従来の検出器は、感度がイオンの飛行速度に依存しており、重いイオンが低速で検出器に衝突した場合に電気信号が生成されない。

一方、超伝導検出器は、イオンが衝突した際に、検出器表面で励起される僅かな原子振動によって超伝導状態が破壊され、常伝導状態に転移したときに発生する抵抗によって電気信号を生成する。TOF MS におけるイオンの運動エネルギーが数十 keV であるのに対し、超伝導状態の束縛エネルギーが数 meV であるので、重い分子が低速で超伝導検出器に衝突しても、実質 100% の検出感度を有している。多量体の存在比が薬効に影響を与える抗体医薬や、ウイルスを遺伝子の運び屋として用いる遺伝子治療薬はいずれも分子量が大きく、超伝導検出器が威力を発揮する。

図 1 (b) は、超伝導検出器の中でも高速性と大面積化を両立できる並列型超伝導ストリップイオン検出器 (Superconducting Strip Ion Detector: SSID) の概略である。厚さ数十 nm、幅数百 nm の超伝導ストリップ線を並列に接続することにより、応答時間 2.4 ns と検出器サイズ $2 \times 2 \text{ mm}^2$ を実現している①。臨界電流直下の電流をバイアスして動作させることにより 100% の検出感度を得られる。

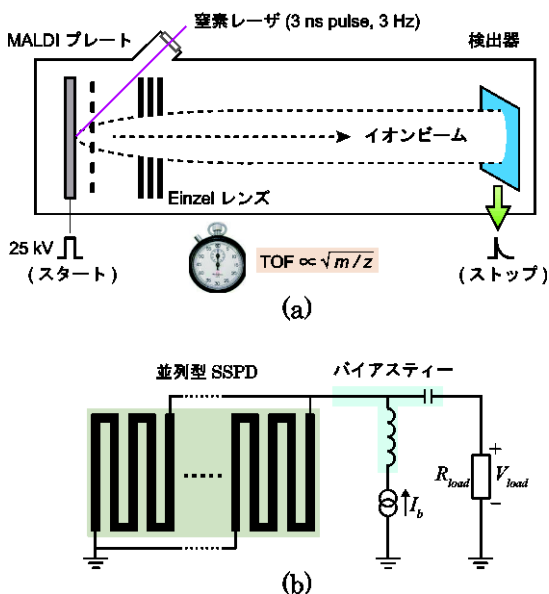


図 1. MALDI-TOF MS (a) と SSID (b) の概略図

MALDI-TOF MS においては主に 1 価のイオンが生成されることは先述した通りであるが、実際のところは多価のイオンも含まれている。測定試料が混合物である場合には質量スペクトルの解釈が困難になるため、イオンの価数、すなわちイオンのエネルギーを弁別できることが望まれる。原子・分子をイオン化する際にイオンの価数を制御することは不可能であるため、エネルギー弁別が可能な検出器が必要になる。超伝導ストリップ線が 1 本から成る SSID は、バイアス電流の大きさによってエネルギー弁別が可能であることが示されている②。バイアス電流が小さい場合、1 価のイオンを検出することはできないが、2 価すなわちエネルギーが 2 倍のイオンを検出することは可能になるためである。

一方、並列型 SSID がエネルギー弁別可能であるかどうかは解明されていなかった。図 2 は並列型 SSID においてリゾチームイオン (分子量約 14,300) を測定した際の TOF (x 軸) と SSID 出力信号の波高値 (y 軸) の関係である。イオンカウント数は z 軸である。TOF から各ピークのイオンを特定することができるが、2 価のイオン (青破線で挟んだ領域) は 1 価のイオン (赤破線で挟んだ領域) よりも出力波高値が小さいことが分かる。研究開始当初は、イオンの入射エネルギーと出力波高値の大きさの関係が不明であった。

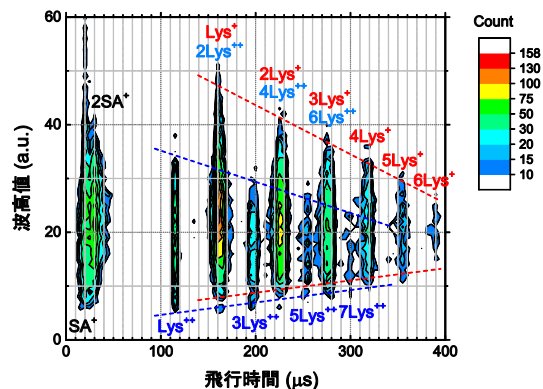


図 2. 並列型 SSID を用いて測定したリゾチームイオンの TOF と出力波高値の関係

2. 研究の目的

- (1) 並列型 SSID における、入射イオンのエネルギーと SSID 出力波高値の関係を解明する。
- (2) エネルギー弁別が可能な並列型 SSID を開発する。

3. 研究の方法

SSID の出力波高値がばらつく原因として、入射イオンのエネルギーが基板に散逸する過程と、並列ストリップ間の超伝導バイアス電流の移動過程が考えられたが、それらの可能性を検証すべく数値計算を行った。図 3 は、各並列ストリップをランダムなタイミングで常伝導転移させたときに、ある 1 本のスト

リップ中を流れるバイアス電流の時間変化を示した計算結果である(赤)。最初に流れていたバイアス電流は3 mAであるが、該ストリップが転移するとバイアス電流は2.4 mAに低下し、そのままの値を保つ。他の並列ストリップが転移すると、該ストリップ中のバイアス電流が増加する。これは、他の並列ストリップが転移した際にバイアス電流が該ストリップに流れ込んだことを意味している。この現象は、超伝導ストリップ線の抵抗がゼロであることに起因している。転移によってバイアス電流がストリップ外へ出てしまうと、電位差がないために電流は元のストリップに戻ることができない。この現象を検証すべく、各並列ストリップに直列に抵抗を接続した並列型 SSID を想定し、同様の数値計算を行った(図3青)。転移によって一瞬だけバイアス電流はストリップ外へ出るが、すぐに元のストリップへ戻ることが分かる。抵抗が大きいほど電流は短時間で戻ることを確認した。

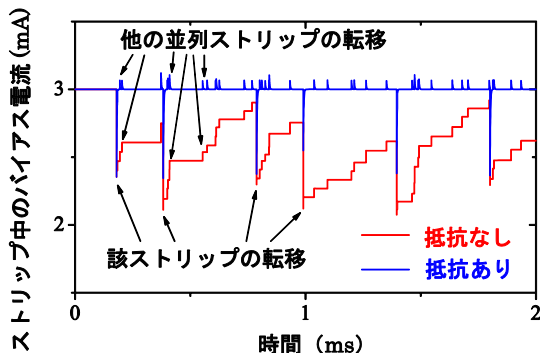


図3. 並列配置の超伝導ストリップ中のバイアス電流の時間変化のシミュレーション

図4は、各ストリップに直列に接続する抵抗をアルミボンディングワイヤで実現した並列型 SSID の顕微鏡写真である。並列の超伝導ストリップ線の数に10本であり、10本のボンディングワイヤで抵抗を実現した。

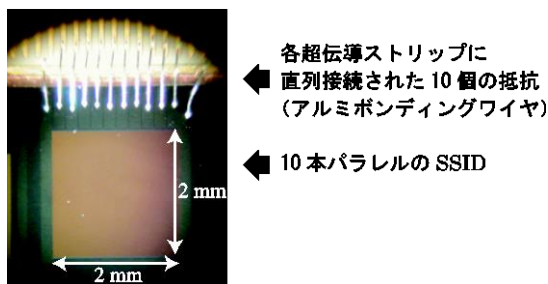


図4. アルミボンディングワイヤを各ストリップに直列接続した並列型 SSID

図5は、従来の並列型 SSID と、抵抗付き並列型 SSID において、リゾチームイオンを測定したときの TOF (x 軸) と SSID 出力波高値 (y 軸) の関係である。従来型を上図、抵抗付きの SSID を下図に示す。点線で囲った領域がリゾチームイオンのピークである

が、抵抗を付けることによって波高値の分布が明確に緩和していることが分かる。

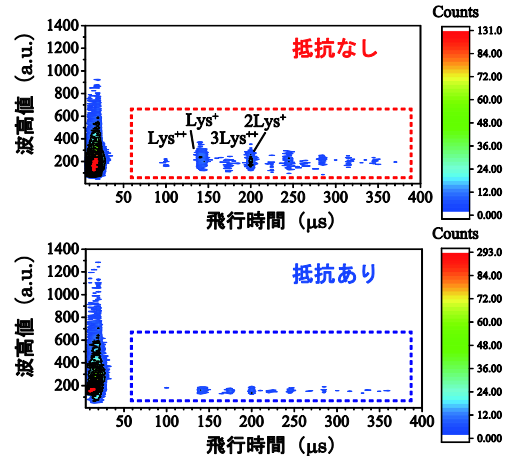


図5. 抵抗の有無による並列型 SSID の出力波高値分布の実験結果

シミュレーションと実験によって、各並列ストリップに抵抗を接続することにより出力信号の波高値は一定になることが明らかになった。従来の抵抗がない並列型 SSID では、イオンが衝突する毎に各ストリップを流れるバイアス電流が再分配しており、出力される波高値が広く分布することになる。ここで、図2で得られた波高値も広く分布しているが、SSID 内におけるバイアス電流の再分配が原因である。2 価のイオンが低い波高値を出力する理由は、バイアス電流の再分配によってバイアス電流が小さくなったストリップは、1 価のイオンに対して感度を持たず、2 価のイオンだけを検出できるためである。バイアス電流が小さいストリップは、波高値が小さい電流パルスを出力する。

4. 研究成果

上述したように、並列型 SSID における入射イオンのエネルギーと SSID 出力波高値の関係は解明され、本研究の目的(1)を達成した。並列ストリップ間の超伝導バイアス電流の再分配が原因であった。

一方、図4のようにバイアス電流が抵抗(ボンディングワイヤ)を流れるような並列型 SSID の場合、抵抗におけるジュール発熱によって SSID の特性が劣化してしまう。そのため、検出感度が100%となるような大きな電流を印加できない。そこで本研究では、図6に示すようなバイアス回路を発明した[特願2014-218137]。図6(a)がバイアス回路を含む検出器全体の写真であり、(b)は等価回路である。バイアス電流はインダクタを経由して SSID に供給される。抵抗を経由しないためジュール発熱の問題は解消され、大きなバイアス電流を供給可能になった。図7は、リゾチームイオン計数率のバイアス電流依存性である。従来の抵抗が接続されていない並列型 SSID の場合(赤)、ある程度までバイアス電流を大きくすると、バイアス電流の再分

配によって、イオンが衝突していない並列ストリップまで常伝導転移してしまう。さらにバイアス電流を大きくすると、全ての超伝導ストリップがカスケード的に常伝導転移してしまい、イオン計数率が劣化することが確かめられている。

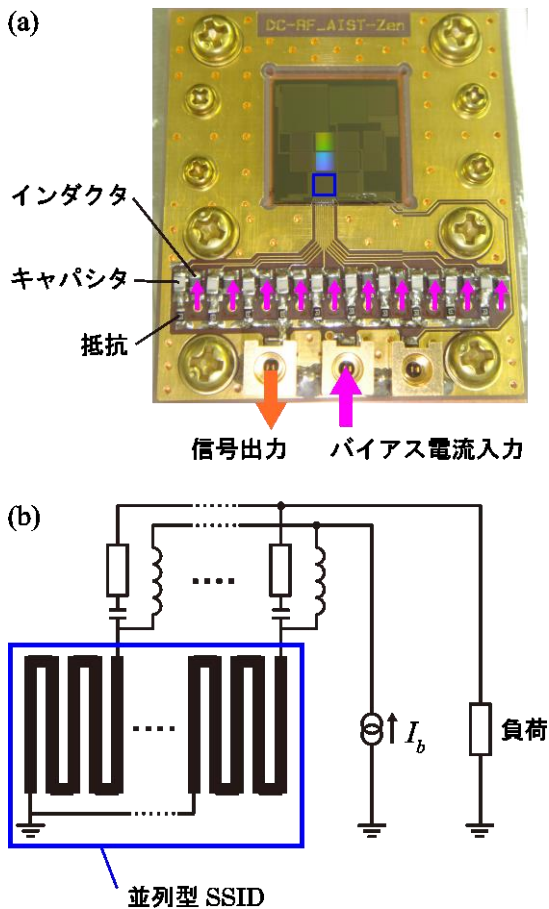


図6. 本研究により発明されたバイアス回路を含む並列型 SSID の写真(a)と等価回路(b)

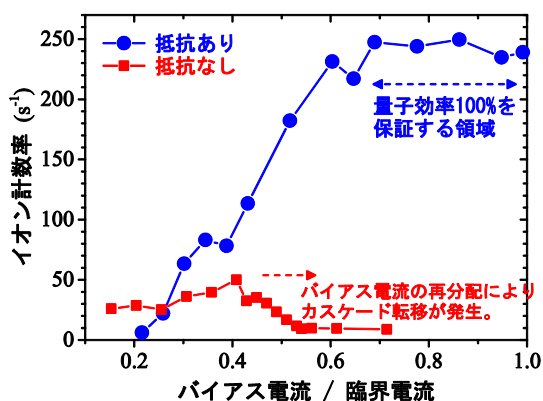


図7. 抵抗の有無による並列型 SSID のイオン計数率のバイアス電流依存性

本発明のバイアス回路を用いた並列型 SSID の場合 (青)、大きなバイアス電流を供給してもカスケード転移は観測されず、やがてイオン計数率は一定になる。これは、検出器の検出効率が 100%に到達したことを表し

ている。 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ という巨視的サイズと数 ns の応答時間を両立する並列型 SSID において、100%の検出感度を達成することに世界で初めて成功した [招待講演、2nd International Workshop on Superconducting Sensors and Detectors (IWSSD)、上海 (中国)]。よって、1本の超伝導ストリップ線から構成される SSID と同様に、バイアス電流を調整することによって入射イオンのエネルギーを弁別することが可能になり、本研究の目的(2)は達成された。

巨視的な検出器サイズ、ナノ秒の高速応答、および従来の検出器を凌駕する検出感度を併せ持ち、かつ価数識別が可能な本検出器は質量分析のみならず、アトムプローブなど様々な分析装置への応用が期待できる。

<引用文献>

- ① 全 伸幸、志岐 成友、浮辺 雅宏、小池 正記、大久保 雅隆、Ion-induced dynamical change of supercurrent flow in superconducting strip ion detectors with parallel configuration、Applied Physics Letters、vol. 104、2014、012601
- ② 鈴木 宏治、大久保 雅隆、浮辺 雅宏、千葉 薫、志岐 成友、三木 茂人、王 鎮、Charge-state-derivation ion detection using a superconducting nanostructure device for mass spectrometry、Rapid Communications in Mass Spectrometry、vol. 24、2010、3290–3296

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① 全 伸幸、志岐 成友、藤井 剛、浮辺 雅宏、大久保 雅隆、Superconducting strip particle detectors (SSPDs) with parallel configuration and DC-AC separation bias circuit for 100% detection efficiency、Superconductor Science and Technology、査読有、投稿中
- ② 全 伸幸、藤井 剛、志岐 成友、浮辺 雅宏、小池 正記、大久保 雅隆、Improvement in bias current redistribution in superconducting strip ion detectors with parallel configuration、Chinese Physics B、査読有、印刷中

[学会発表] (計8件)

- ① 全 伸幸、志岐 成友、藤井 剛、浮辺 雅宏、小池 正記、大久保 雅隆、検出感度 100%の平行型超伝導ストリップイオン検出器、第 62 回応用物理学学会春季学術講演会、神奈川、2015 年 3 月
- ② 全 伸幸、志岐 成友、藤井 剛、浮辺 雅宏、小池 正記、大久保 雅隆、佐野 京佑、吉川 信行、Recent Progress in

Superconducting Strip Ion Detectors (SSIDs)、2nd International Workshop on Superconducting Sensors and Detectors 【招待講演】、上海（中国）、2014年11月

- ③ 全 伸幸、志岐 成友、藤井 剛、浮辺 雅宏、小池 正記、大久保 雅隆、佐野 京佑、吉川 信行、質量分析用超伝導ストリップイオン検出器の開発、超伝導エレクトロニクス研究会、仙台、2014年10月
- ④ 全 伸幸、藤井 剛、志岐 成友、浮辺 雅宏、小池 正記、大久保 雅隆、パラレル型超伝導ストリップイオン検出器 (SSID) のバイアス電流分布の改善、第75回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2014年9月
- ⑤ 全 伸幸、藤井 剛、志岐 成友、浮辺 雅宏、小池 正記、大久保 雅隆、Improvement of Pulse Height Distribution in Superconducting Strip Ion Detectors for TOF MS、62nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics、ボルティモア（米国）、2014年6月
- ⑥ 全 伸幸、志岐 成友、藤井 剛、浮辺 雅宏、小池 正記、大久保 雅隆、超伝導ナノストリップイオン検出器 (SSID) の出力波高値分布の改善、第62回質量分析総合討論会、大阪、2014年5月
- ⑦ 全 伸幸、志岐 成友、鈴木 宏治、浮辺 雅宏、小池 正記、Roberto Cristiano、大久保 雅隆、Charge Sensitive Superconducting Nano-Strip Ion Detector for Time-Of-Flight Mass Spectrometry、61st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics、ミネアポリス（米国）、2013年6月
- ⑧ 全 伸幸、Superconducting strip ion detectors (SSIDs) for time-of-flight mass spectrometer (TOF MS)、The 1st International Workshop on Superconducting Sensors and Detectors 【招待講演】、デジョン（韓国）、2012年12月

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：粒子検出器
発明者：全 伸幸
権利者：同上
種類：特許

番号：特願 2014-218137
出願年月日：平成26年10月27日
国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

全 伸幸 (ZEN, Nobuyuki)
独立行政法人 産業技術総合研究所・
計測フロンティア研究部門・主任研究員
研究者番号： 20455439

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし