

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26505006

研究課題名(和文) 飛行時間質量分析計のための超高感度イオン検出システム

研究課題名(英文) Development of a high sensitive ion detection system for TOF MS

研究代表者

石原 盛男 (ishihara, morio)

大阪大学・理学研究科・准教授

研究者番号：30294151

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的はパルスカウンタ検出器として機能し、かつ複数個(1000程度)のイオンもその個数に応じた出力をえる検出システムを開発することにより極微量の試料の組成比や同位体比の測定を容易にし、我々の開発している超高感度極微量質量分析システムの機能の飛躍的向上を目指すことであった。高速アナログスイッチとFET入力オペアンプを用いた電子回路の基本設計を行なった。それに基づき試作も行った。その結果、ほぼ予定の性能に達したが、ベースラインの変動による積分値の変動が見られたこと、初段アンプ発するノイズが測定結果に無視できない影響をあたえること、等の問題点も見つかった。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to develop an ion detection system works as a pulse counting system and also can detect many ions: more than 1000. We designed an electronics circuit providing first analog switches and FET amplifiers. The system was fulfilled design concepts; however, there were problems such as noise of the first amplifier.

研究分野：質量分析

キーワード：パルスカウンタ イオン検出器 質量分析 アナログ検出

1. 研究開始当初の背景

我々は超高感度極微量質量分析システムを開発している。その原理は、まず試料に非常に小さなスポットに収束されたガリウム一次イオンビームを照射してサンプルをスパッタする。通常は二次イオン質量分析法 (SIMS) と呼ばれる、この際イオン化された試料物質 (2 次イオン) を質量分席装置で検出し試料の分析を行う。

しかし、スパッタされる粒子はほとんどが中性の原子やクラスターであり、イオン化される粒子はごく一部に過ぎない。そこでスパッタされた中性粒子をフェムト秒レーザーでポストイオン化して質量分析する二次中性粒子質量分析法を用いることにより、通常の 2 次イオン質量分析法に比べて高感度で資料の分析を行うことができる。

ここで、イオン化した粒子の質量分析には飛行時間型質量分析計 (time-of-flight mass spectrometry :TOFMS) を採用している。飛行時間型質量分析計には大阪大学で独自に開発した、多重周回飛行時間型のイオン光学系を採用している。その結果小型装置であるにも関わらず高い質量分解 (5 万) が得られている。

しかし、一般に TOFMS はイオン信号の強度測定におけるダイナミックレンジが狭く、定量分析には不向きとされている。なぜなら、TOFMS の信号は数 100M Hz オーダーの周波数帯域を持ったイオン信号であるために、数 GHz のサンプリングレートをもつ高速アナログ/デジタル変換器 (analog-to-digital converter :ADC) で検出器からのアナログ信号をデジタル信号に変換する必要がある。しかし、高速 ADC には縦の強度を分割する量子化ビット数が 8 bit のものが大半である。よって、アナログ出力強度は 0 から 255 の数値に変換されるために、TOFMS のダイナミックレンジは 255 となる。しかし実際の宇宙化学の分野ではダイナミックレンジは三桁から五桁が必要とされている。したがって単純にはダイナミックレンジ不足で実用にならない。

一方、TOFMS の定量分析には、パルスカウントという方法がある。これはイオンが来た時間を測定する方法である。しかし通常この方法ではイオン 1 個をカウントすることになるが、その結果、1 回の測定では 1 ビットのダイナミックレンジしかない。実際は 1 回の測定ではなく非常に多数回の測定を加算して最終的なデータを得ることになる。

このように、通常のパルスカウント法では、ダイナミックレンジが 1 しかないため、同時に来たイオンが何個であろうと区別することができない。そのため、同時に複数個のイオンが来るということが無いように測定条件を定める必要がある。その場合、一番強度の高いイオンがその条件を満たすようにする必要がある。そうすると、頻度の低いイオンについては測定精度をあげるために測定回数

を非常に多くとらなければいけないことになり、測定時間が長くなってしまふ。したがって、パルスカウント法の利点は残しながら、同時複数個のイオンも正しく計測できれば都合がよい。

そこで、我々はこの問題を解決するために、飛行時間型質量分析計からの新しい信号取得システムを考案した。この新しいシステムでは、1 個のイオンから一度に 1000 程度のイオンが一度に入射する場合に対応できることを目標としている。また高価な従来のパルスカウントシステムと比較して非常に安価で実用的であることが特長であり、広範囲な飛行時間質量分析計に適用可能である。

2. 研究の目的

背景で示したように、飛行時間型質量分析計において、微弱なイオン信号を検出する方法としてパルスカウント法がある。この方法はイオン 1 個を検出できるので検出の下限はない。しかし同時に 2 個以上検出器に到達した場合でも 1 個として検出される (同時検出) という欠点が存在する。また、この同時検出現象を避けるには、測定ごとに、イオン強度の精緻な設定が必要となる。また、出現頻度をもっとも多いイオンでも同時検現象が現れないようにするため、出現頻度の低いイオンの測定精度の向上には非常に長い測定所間が要求されることになる。

本研究の目的はパルスカウント検出器として機能し、かつ複数個 (1000 程度) のイオンもその個数に応じた出力をえる検出システムを開発することにより極微量の試料の組成比や同位体比の測定を容易にし、我々の開発している超高感度極微量質量分析システムの機能の飛躍的向上を目指すことにある。

パルスカウント法では検出されたイオンの個数をイオンの到着時間のヒストグラムとしてデータを取得する。したがって到着時間の分解能はヒストグラムの時間幅でまらることになる。通常のパルスカウントシステムではこの時間分解能の向上のため非常に高速の電子回路と高速加算器を用いてナノ秒以下のオーダー分解能を実現している。

しかし今回の目的にはそれほど時間分解能は必要とされない。その理由は、多重時間飛行時間型質量分析計で得られる飛行時間スペクトルのピーク幅は数 10 ナノ秒かそれ以上あるからである。すなわち時間幅を数 10 ナノ秒程度で設定できればよいことになる。

一方、ヒストグラムのチャンネル数は通常 1 万オーダーかそれ以上あるのが通常である。しかし、今回の目的ではそのような必要はない。すなわち、通常測定したい同位体の数は 10 以下である。

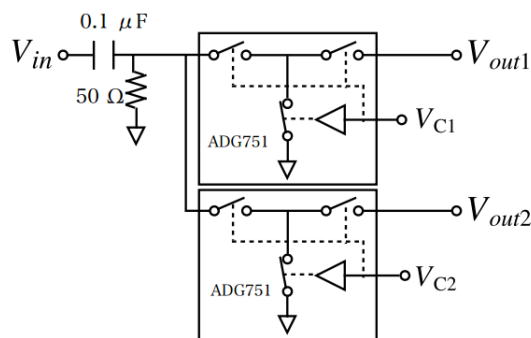
結局今回の目的では時間幅数10ナノ秒で10チャンネル程度のピークを補足できれば良いということになる。したがって工夫しだいで、非常に安価でしかもパルスカウント法とアナログ法の良いところをかねそなえたイオン検出システムを構築できることになる。

3. 研究の方法

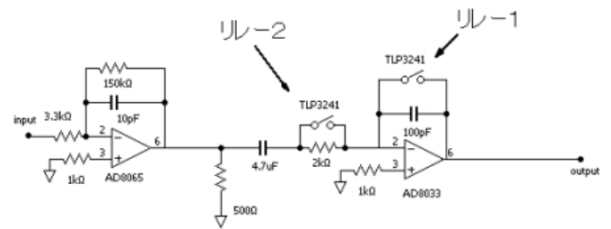
この新しいシステムでは、目的でのべたように、1個のイオンから一度に1000個程度のイオンが一度に入射する場合に対応できることを目標としている。また高価な従来のパルスカウントシステムと比較して非常に安価で実用的であることを目指している。

その原理はいかの通りである。

1. まず、飛行時間質量分析計から出てくるイオンピーク、すなわち電流パケットを高速アナログスイッチで切り取る。高速アナログスイッチの切り替え時間はデバイスを選べば数ナノ秒は容易に得られるので、今回の目的である数10ナノ秒の切り出しは容易に実現できるはずである。また、個々のデバイスは安価であるので複数個のチャンネルを実装することもよいにできる。このような特長があるので、このシステムは広範囲な飛行時間質量分析計に適用可能である。下図は高速アナログスイッチを用いる切り替え部の例である。



2. 高速アナログスイッチにより切り取られた電流パケットは、次に高速オペアンプによる積分回路により積分される。その結果積分出力はイオンの個数に比例した高さとなる。そのため、オペアンプの雑音レベルから飽和するまでがダイナミックレンジとなる。そのため1個から1000個程度のパルスカウントの検出は可能である。



積分回路の例

3. 最後に積分回路からの出力はA/Dコンバーターによりデジタル信号に変換される。この際アナログ出力は時間的に一定なので低速の高分解能A/Dコンバーターをもちいることができ、システム全体としても安価に構成できる。

4. 研究成果

本研究の目的はパルスカウント検出器として機能し、かつ複数個(1000程度)のイオンもその個数に応じた出力をえる検出システムを開発することにより極微量の試料の組成比や同位体比の測定を容易にし、我々の開発している超高感度極微量質量分析システムの機能の飛躍的向上を目指すことであった。高速アナログスイッチとFET入力オペアンプを用いた電子回路の基本設計を行った。それに基づき試作も行った。下図は本装置をもちいて行った同位体比測定の例である。

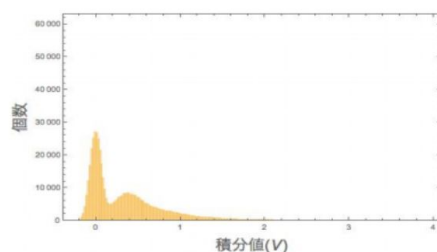


図 5.9: ch2で取得した²⁰⁶Pbのヒストグラム

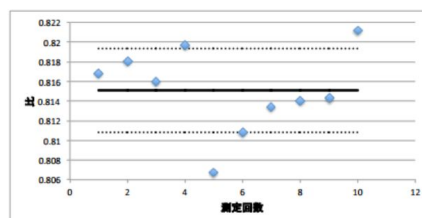


図 5.18: ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb比

以上のように、ほぼ予定の性能に達した。一方問題点として、

1. ベースラインの変動による積分値の変動が見られた。これは結合コンデンサー回路の工夫で回避できる目途は立っている。

2. 初段アンプ発するノイズが測定結果に無視できない影響をあたえること。これの対策としては、雑音の少ないオペアンプを採用すること、MCPのゲインを上げることなどで解決できるものと思われる。

などが存在することが判明している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 0 件)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

石原 盛男 (ISHIHARA Morio)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：

3 0 2 9 4 1 5 1

(2)研究分担者

豊田 岐聡 (TOYODA Michisato)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：

8 0 2 8 3 8 2 8

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()