

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.17 Issue4

2020

解説

テーパー型マイクロチャンネルプレートのイオン検出効率
的場史朗

新しい風

作業環境中の化学物質測定のためのイオン移動度分析装置の開発
高谷一成

多価イオンの電荷交換分光と気液界面におけるラジカル光化学実験
沼舘直樹

談話室

原子物理屋にとっての感染症数理モデル
島村勲

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<http://journals.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

enago™

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



A Newport Company

ソーラボジャパン株式会社

<http://www.spectra-physics.jp/>



<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社



ツジ電子株式会社

株式会社東京インスツルメンツ

<http://www.tsujicon.jp/>



<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



Hakuto

伯東株式会社

<http://www.g5-hakuto.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

原子衝突学会誌

しょうとつ

第17巻 第4号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目次

解説

テーパー型マイクロチャンネルプレートのイオン検出効率 的場史朗 ... 58

原子衝突の新しい風

作業環境中の化学物質測定のためのイオン移動度分析装置の開発 高谷一成 ... 67

原子衝突の新しい風

多価イオンの電荷交換分光と気液界面におけるラジカル光化学実験 沼舘直樹 ... 70

談話室

原子物理屋にとっての感染症数理モデル 島村勲 ... 71

原子衝突若手の会 第41回秋の学校開催中止のお知らせ
第41回秋の学校開催事務局 ... 78

第45回原子衝突学会年会(オンライン)のお知らせ 行事委員会委員長 ... 78

第21回若手奨励賞受賞者決定のお知らせ 顕彰委員会委員長 ... 79

2020年度国際会議発表奨励賞受賞者決定のお知らせ 顕彰委員会委員長 ... 80

2020年度 第2回運営委員会(新旧合同)開催報告 庶務委員会委員長 ... 81

2020年度 第3回運営委員会(文書持回)開催報告 庶務委員会委員長 ... 81

2020年度 第4回運営委員会(文書持回)開催報告 庶務委員会委員長 ... 81

庶務委員会からのお知らせ 庶務委員会委員長 ... 81

「しょうとつ」原稿募集 編集委員会事務局 ... 82

ユーザー名とパスワード ... 82

テーパー型マイクロチャンネルプレートのイオン検出効率

的場史朗

高エネルギー加速器研究機構 〒319-1195 那珂郡東海村白方 203

shiro.matoba@kek.jp

令和2年6月27日原稿受付

マイクロチャンネルプレート(MCP)の最大検出効率は、開口率とほぼ等しいことが知られている。市販の一般的なMCPでは、機械的強度の制約により開口率は50%~60%で、検出効率も同程度である。本研究では、検出効率を最大限に向上させる目的で、円筒状細孔の粒子入射側にテーパー加工を施して開口部を大きくすることで開口率を最大で約100%に増大させたMCPを開発した。このMCPについて、イオンビームに対する検出効率を測定した。開口率が約100%のMCPでは、最大検出効率は100%に達し、イオン検出の高効率化のために開口部を大きくする方法として、テーパー加工が有効であることが確かめられた。さらにMgOコーティングを表面に施すことで、より低エネルギーのイオンにおいても検出効率が向上することを見出した。

1. MCPについて

MCPとは、10 μm 前後、長さサブミリメートル程度のガラスキャピラリ(チャンネル)を多数本束ねて薄い板状に加工したものである。各キャピラリは独立した二次電子増倍管であり粒子検出器として機能する。MCPは、暗視装置(Image Intensifier)やコリメーター、フィルター、面出力電子源などにも使用されている。MCPを用いて検出可能な主な粒子としては、イオン、電子/陽電子/ミュオン、高速中性粒子、真空紫外光、X線、 γ 線、中性子(要 ^{10}B 添加)である。多段式二次電子増倍管や半導体検出器等と比較したMCPの主な特徴は、高ゲイン($\sim 10^8$)、大面積($> \phi 100 \text{ mm}^2$)、高速応答($< 1 \text{ ns}$)であることが挙げられる。一方、欠点としては、入射粒子の運動エネルギーを検出器単独で測定する事が出来ない、入射粒子の個数情報が直ちに分からない(パルス波高解析により推測は可能)、検出効率の上限が低い、といった点が挙げられる。MCPの諸特性や製作工程に関する解説は各メーカーの技術資料等を参照されたい。本稿では、MCPを用いたイオン検出効率測定法及び検出効率向上を目指している我々の取り組みについて述べる。

原子衝突分野においてMCPの重要性は非常

に高く、散乱粒子検出、ビームプロファイル測定、質量分析器など用途は多岐にわたっている。特に、高速応答特性を利用して同時計測法の検出器として用いられている実験装置が多い。同時計測法では多数の粒子を同時に測定するため検出効率の低下が実験効率に非常に大きな影響を与える。 N 個の粒子を同時計測する場合、全体の検出効率は単一粒子の検出効率の N 乗に低下する。ここで、検出効率とは入射粒子数に対する検出粒子数と定義する。カウンティングモードにおける検出効率は、入射粒子の運動エネルギー、質量数によることが知られている。検出効率の測定例としては、一価イオン[1-6]、多価イオン[7-11]、中性粒子[12-16]、真空紫外光[17]など多くの粒子に対して報告されている。特に、Fraserらによる理論的研究の報告[18]では、1976~2001年までの幅広い検出効率測定データについて詳細にまとめられている。以上の報告で共通することは、検出効率は入射粒子の運動エネルギー増加に伴って増大し、その最大値はMCPの開口率と一致するという点である。開口率とは入射部面積に対するチャンネル開口部の比である。このことは、以下のように理解出来る。二次電子放出率は、しきい値を超えてからは入射粒子の運動エネルギーの

増加に伴って増加する。二次電子数が増加するとチャンネル内での電子増倍が開始される確率も増えるので検出効率も増大する。大きな運動エネルギーの領域では二次電子数も十分多いのでチャンネルに入射した粒子は必ず検出され、検出効率は開口率と一致する。一方、チャンネルに入射せず MCP 表面に衝突した粒子から発生する二次電子は増倍されないため検出されず、開口率が検出効率の最大値となる。市販されている一般的な MCP の開口率は 50~60%程度である。この場合、三粒子の同時計測では全体の検出効率は 20%程度に低下する。

検出効率を向上させる取り組みとして、MCP 表面に二次電子放出を促進させるコーティングを施す取り組みが行われている。紫外線領域の光子に対しては量子効率の大きい CsI が良く用いられる。イオンに対しては飯塚らが数種類の材料を用いて MCP にコーティングを施し、その中で MgO によるコーティングがイオン計数率向上に寄与することを報告している[19]。ただし、MgO は潮解性を持つため、保管や取り扱いに制限がかかる欠点がある。また、広く用いられてきた方法として MCP 入射面に対して負の電位を持つメッシュを設置する方法がある[20-23]。MCP 表面から発生した二次電子は負の電位によって追い返されてその一部がチャンネルに入射して増倍され、開口率以上に検出効率は向上する。簡便な方法ではあるが、装置毎の個体差が大きく検出効率の校正が必要であることや、メッシュからの二次粒子が飛散して MCP に入射してしまい位置検出には不向きである欠点もあげられる。検出効率向上のための本質的な解決は開口率を向上させることであるが、壁の強度との兼ね合いで現在の 60%程度から大きくする余地は少ない。我々は、入射側のチャンネル壁を先細にして開口部を漏斗状に加工することで表面部の開口率を広げた Tapered-MCP (以下、T-MCP) を考案した。もし漏斗状の開口部にイオン検出感度があれば、実質的に 100%まで向上させることも可能である。同様の試みは Hasegawa らによって行われ、その検出効率は市販の MCP より向上した結果を得られている[24]。我々は開口率 90%及び約 100%の T-MCP についてイオン検出効率の測定を行い、開口率に比例した最大検出

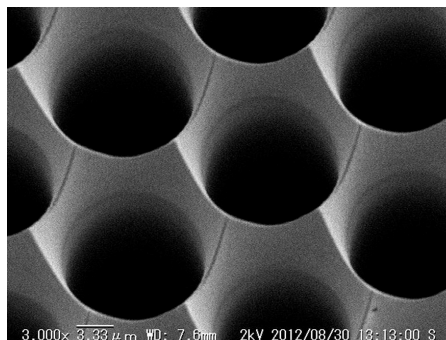
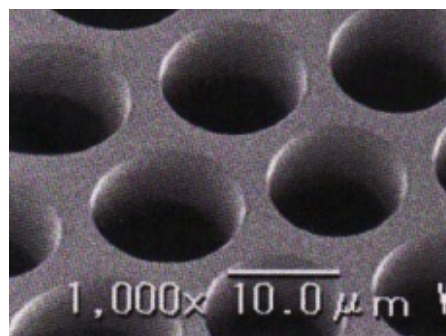


図 1: C-MCP(上段), T100-MCP(下段)の電子顕微鏡写真。(浜松ホトニクス株式会社提供)

効率の向上が認められたので本稿にて報告する。

2. 検出効率測定

2.1. テーパー型 MCP

本研究で用意した T-MCP は市販の MCP (浜松ホトニクス株式会社 F1217; 外径 49.9 mm, チャンネル径 12 mm, 厚さ 0.48 mm, バイアス角 8 度) の開口部をエッチング加工によって広げたものである。開口率は 90%および 100%のものを用意した。図 1 に市販型 MCP (以下 C-MCP) と開口率 100%の T-MCP の電子顕微鏡写真を示す。開口率 90%の T-MCP (以下 T90-MCP, 写真は不掲載) は平坦部が残るが、開口率約 100%の T-MCP (以下 T100-MCP) は境目まで切り立っており全てがテーパーとなっている。テーパー深さは 10 μm 程度、テーパー角度はおおよそ 30~40 度である。入射面には電極としてインコネルがスパッタリング法により、テーパー部全てとチャンネル部 10 μm 深さ程度まで製膜されている。MgO コーティングを施した開口率 100%の T-MCP (以下 TC100-MCP) についても検出効率の測定を行った。1 段目に C-MCP, T90-MCP, T100-MCP および

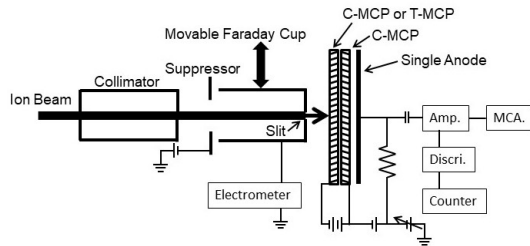


図 2: 低エネルギー領域におけるイオン検出効率測定装置. イオン源には電子衝撃型イオン源を用いた.

TC100-MCP, 2 段目に C-MCP を用いたシングルアノードのアッセンブリを用いてカウンティングモードにおけるイオン検出効率の測定を行った.

2.2. 検出効率測定

検出効率の測定方法としては, 検出効率が既知の検出器との相対的な検出数の比を実験的に求めることで検出効率を導出する方法が標準的である. イオン検出効率の場合は, 原理的にはファラデーカップを用いてイオンビームを電流値として測定した値と MCP を用いてカウンティングした値と比較で求められる. 一般的な電流計を用いて有効数字 2 桁で測定可能な下限値は 0.1 nA 程度である. これはおよそ 10^6 cps に相当し, MCP や測定回路の飽和限界と同等となり正しく比較ができない. 本研究では低エネルギー側と高エネルギー側で異なる 2 種類の方法で検出効率を測定した. 主に 10 keV 以下のイオンに対しては, ファラデーカップの底面にスリットをつけて, イオンビームの一部のみを MCP に入射させ, ファラデーカップを移動して掃引させることでイオンビーム全体の計数率を測定し, 検出効率を導出した. 10 keV 以上の運動エネルギーのイオンに対しては, 以下の方法で測定を行った. イオンビーム電流をファラデーカップで測定する. 次に, イオン透過率が実験的に決定された多孔アッテネータをビームライン中に挿入してイオンビームを減衰させイオンビーム計数率を測定する. 両者を比較することで検出効率を導出した. 以下に詳細を示す.

2.2.1. 低エネルギー領域での検出効率測定

実験装置の概略図を図 2 に示す. 電子衝撃型イオン源で生成されたイオンは, 静電レンズ系によって輸送され, 偏向電磁石によって速度選別さ

れる. 速度選別によって単一の価数となったイオンは直径 3 mm, 長さ 100 mm のコリメータを通過して, スリット付きの可動ファラデーカップに入射する. スリット幅は設計値 $70 \mu\text{m}$ だが後述の方法で実測する. ファラデーカップの内径は 16 mm であり, コリメータ通過後のイオンビーム径より十分大きい. ファラデーカップの入り口には二次電子の散逸を防ぐためのサブレッサーが設置されており -30 V の電位が印可されている. ファラデーカップはイオンビームに対して垂直に移動させることが可能である. スリットを通過したイオンビームの一部は後方の MCP に入射する. MCP から出力された電子パルスは, アンプ (ORTEC 571), ディスクリミネータ (ORTEC 584), カウンター (Clear-Pulse E3301) から構成される電子回路によって計数される. MCP の真空槽は差動排気によってイオン源運転時でも 10^{-5} Pa 台の真空度に保たれている.

上記の実験系の場合, 検出効率 η は以下のように表される.

$$\eta = \frac{qe}{I_F} \int n(x) dx \quad (1)$$

ここで I_F はファラデーカップによるイオンビーム電流測定値, x はスリット位置, $n(x)$ は位置 x での MCP によるイオン計数率, e は素電荷, q はイオンの価数である. 実際はスリット幅と変位は有限であるので, 以下のように焼き直される.

$$\eta = \frac{qe}{I_F} \sum_i \frac{N_i}{\omega} \Delta x \quad (2)$$

ここで N_i は i 番目のスリット位置における MCP による計数率, ω はスリット幅, Δx はスリットの移動間隔である. 全イオン電流 I_F は微小電流計 (Advantest R8240) を用いて, スリットに被らない位置で測定され, スリット掃引前後の電流値の平均から算出される. 典型的なイオン電流は 0.1 ~ 0.4 pA 程度である. スリットの移動間隔は 0.10 mm である.

ファラデーカップ底面のスリットはエッチングによって製作され, 設計値は移動方向(高さ方向)に対して幅 $70 \mu\text{m}$, 垂直(横)方向に 14 mm である. 実際のスリット幅はエッチングの精度に依存しており設計値と同等であるとは限らない. そこで, イオンビームの減衰比から以下のように実効的なスリット

幅 ω を求めた.

$$I_{FC} = \sum_i \frac{I'_{FC}(x_i)}{\omega} \Delta x \quad (3)$$

ここで $I'_{FC}(x_i)$ は、スリット幅測定のために可動式ファラデーカップの後方に設置されたもう一つのファラデーカップで測定されたイオン電流値である. 測定は 4 keV の Xe^+ イオンで行われ、スリット幅は $74.1 \pm 1.4 \mu\text{m}$ と求められた. 上記の手法を用いて立教大学に設置した実験装置で検出効率測定が行われた.

2.2.2. 高エネルギー領域での検出効率測定

主に 10 keV 以上の運動エネルギーを持つイオンに対しては、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所 (現在は量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学研究部門) のイオン照射研究施設 (TIARA) に設置されている 400 kV イオン注入装置のビームラインを用いて測定を行った. 高エネルギーのイオンではスリット端からの二次粒子生成が顕著になるため前述の手法は使用できない. そこで透過率を実験的に決定した多孔板 (アッテネータ) を用いてイオンビームを減衰させる手法を用いた. 実験装置の概略図を図 3 に示す. 測定は以下の手順で行った. 400 kV イオン注入装置から出射したイオンビームは 1 mm 角の二重コリメータを通りビームライン末端に設置された高アスペクト比ファラデーカップに入射して、イオ

ン電流が測定される. 高アスペクト比ファラデーカップの内径は 2 cm, 深さは 30 cm であり、幾何学的に二次粒子が散逸する確率は 0.1% 以下である. 検出効率測定時の加速器上流から供給される典型的なイオン電流は 0.2 pA 程度である. 直径 40 μm の穴が 500 μm ピッチで穿孔されている厚さ 0.1 mm のニッケル製アッテネータをビームライン上流に挿入しイオンビームを減衰させる. 開口率はおおよそ 0.4% 程度であるが、測定の都度イオンビームを用いて透過率は実測される. 減衰したイオンビーム軌道上に MCP を挿入し計数率を計測する. 高アスペクト比ファラデーカップと MCP が設置されている真空槽は 1×10^{-5} Pa 以下の真空度である. 検出効率 η は以下のように求められる.

$$\eta = \frac{eqN_{MCP}}{I_{FC}T_{AT}} \quad (4)$$

ここで N_{MCP} は MCP で測定された計数率, T_{AT} はアッテネータの透過率である. 上記の測定法を検証するためにプレーナシリコン検出器 (PIPS PD50-12-100AM, キャンベラ社製) を用いて 1.08 MeV の Ar^{3+} イオンに対する検出効率測定を行った. 測定中のイオン電流 I_{FC} のふらつきは最大で 5%, MCP の計数率 N_{MCP} の誤差は 0.1%, アッテネータの透過率の誤差は 2% であった. PIPS 検出器の入射側不感層はシリコン相当で 50 nm と非常に薄く, MeV イオンに対する検出効率は理論上 1 に近い値になる. 測定値は 0.97 ± 0.04 となり, 本手法の妥当性が実証された.

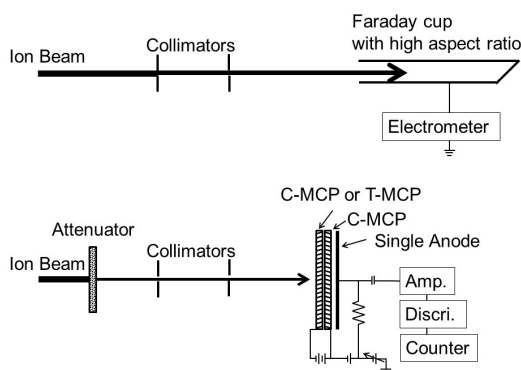


図 3: 高エネルギー領域におけるイオン検出効率測定装置. 上図はイオン電流測定時の設定, 下図は MCP を用いたイオン計数率測定時の設定である. アッテネータおよび MCP は上下移動機構に設置されている. 一連の測定でコリメータ径および上流から供給されるイオンビーム電流の変更は行われない.

3. 結果と考察

図 4 に, C-MCP, T90-MCP にイオンが入射された際のアンプ増幅後のパルス波高分布を示す. 仕様上 1 channel number あたり約 2 mV であるが, パルスジェネレーターによる校正は行われておらず電圧値への変換はされていない. いずれの MCP においても入射の運動エネルギーが増加するにつれてパルス波高すなわちゲインが高くなる. また, 同じエネルギーでも重いイオンの方が出力パルスは低い. T90-MCP の波高分布は C-MCP と比較して若干広いが, MCP 製作ロット毎のパルス増幅率のばらつきよりこの差違は小さい. これは電子増倍が開始されると, T-MCP と C-MCP はほぼ同じ数の電子を出力することを意味している. イ

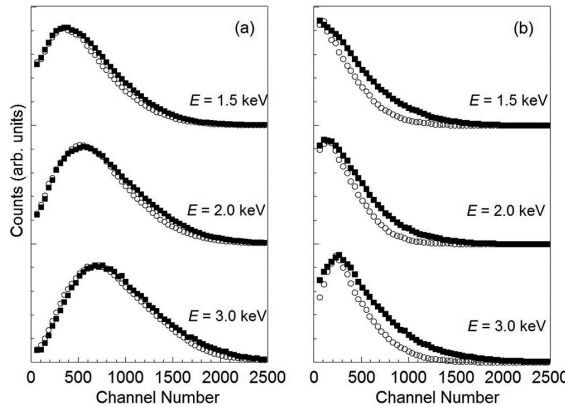


図 4: Ne^+ イオン(a)および Xe^+ イオン(b)を入射した際の T90-MCP (■) および C-MCP (○) のパルス波高分布. アンプの増幅率が異なるため Channel number の直接比較ができないことに注意されたい.

オン検出効率測定の際にはディスクリミネータにおけるパルス高さのしきい値は、アンプ由来のノイズを除外するために 2~8 mV 程度に設定された。

イオン検出効率の誤差は、以下の 4 つの要因から構成される。イオンの計数率 N_i の誤差は、ポアソン分布に従うので計数の平方根であり、最大で 0.1% であった。ファラデーカップ位置の変異 Δx の誤差は、ファラデーカップの直線運動導入器の工作精度から導き出され、 Δx が 0.1 mm の場合には 1% であった。スリット幅 ω の誤差は前述のように 1.9% であった。ファラデーカップを掃引中に生じるイオンビーム電流のふらつきは 1~6% であった。上記を合算したイオン検出効率の誤差は 2.4~7.8% となった。

次に本実験におけるイオン検出効率の MCP 計数率依存性について述べる。MCP への単位時間あたり入射イオン数が過剰になると、チャンネル内壁から放出された電子の充足が追いつかずチャンネル内壁表面がプラス電位に帯電し、二次電子増倍が行われない。その結果、数え落しが発生することになる。電子の充足速度はチャンネル当たり 250 ms 前後と報告されているが[11], MCP の種類や個性によっても大きく変化する。また、数え落しは測定回路系の時定数にも依存する。数え落し評価のために、低エネルギー領域の実験装置を用いて、0.5 keV の Ne^+ イオンのビーム電流が 0.135, 0.275, および 0.390 pA の時の T90-MCP の計数率および検出効率を測定した。計数率が

最大になるファラデーカップ位置では、計数率はそれぞれ 8669, 12309 および 16809 cps となり、検出効率は 0.25 ± 0.02 , 0.26 ± 0.01 および 0.25 ± 0.01 と誤差の範囲内で一致した。この結果から、16809 cps 以下の計数率では数え落しは発生していないと見積もられた。本実験において全ての検出効率測定の際の MCP 計数率は 15000 cps 以下で行われ、数え落しが無い領域で行われた。

図 5 は T90-MCP および C-MCP の Xe および Ne イオンに対する検出効率の入射運動エネルギー依存性を示している。測定された全てのエネルギー領域で、C-MCP より T90-MCP の検出効率が高く示されている。どちらの MCP においても、検出効率はイオン入射の運動エネルギーが増加するにつれて増大し、エネルギーが高い領域ではそれぞれある一定値に漸近する。この一定値はそれぞれの MCP の開口率と一致している。このことから、MCP に対してテーパー加工を行う事でイオン検出効率が向上することが確かめられた。どちらの MCP においても、Xe イオンに対する検出効率より Ne イオンに対する検出効率の方が、より低いエネルギーで開口率に達している。また、T90-MCP の検出効率において、 Xe^{3+} イオンの検出効率が Xe^+ と Xe^{2+} イオンより大きい。この理由については実験的エラーかあるいは T90-MCP 表面における二次電子放出機構に関して何らかの価数依

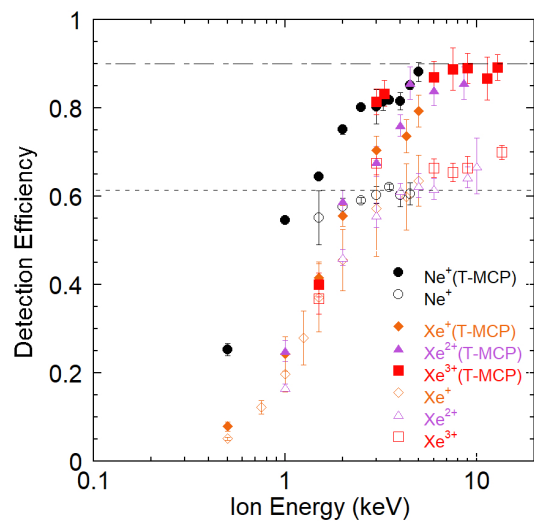


図 5: T90-MCP および C-MCP の Ne^+ , Xe^+ , Xe^{2+} , Xe^{3+} イオンに対する検出効率の入射運動エネルギー依存性. 一点鎖線および点線は T90-MCP および C-MCP の開口率を示す.

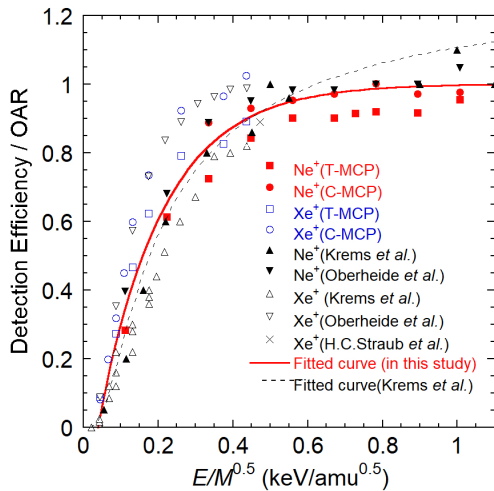


図 6: $E/M^{0.5}$ の関数で表した T90-MCP および C-MCP の開口率で規格化されたイオン検出効率. 過去の報告値は黒色の記号で記されている.

存の現象が存在する可能性があるが詳細については不明である.

図 6 は, Ne^+ および Xe^+ イオンに対する検出効率を MCP の開口率で規格化したグラフである. 横軸は Krems らによって提案された経験的なスケール則[7]に基づいて, イオンの運動エネルギーをその質量 (a.m.u.) の平方根で除した $E/M^{0.5}$ で表されている. 開口率が論文に記載されていた Krems らの BURLE 社製 (OAR=50%) の MCP を用いた測定値[7], Oberheide らの Philips Photonics 社製 (OAR=62%) MCP を用いた測定値[6]および開口率で規格化した検出効率が表示されている Straub らの Galileo 社製 MCP を用いた過去の測定データも示されている. 異なるメーカーで製作された MCP のイオン検出効率は, 開口率で規格化すると高いエネルギー領域で開口率に漸近し同一の曲線状で表す事が可能となる. 横軸を $E/M^{0.5}$ に変換すると, C-MCP だけでなく, T-MCP についても異なる質量のイオンに対する検出効率が規格化可能であることが見いだされた. 図 6 中の黒点線は Krems らによって導出されたイオン検出効率の規格化曲線 (ユニバーサルカーブ) を測定に用いられた MCP の開口率で規格化したものである. 今回, 異なる開口率の MCP を用いた測定データを用いて新たにフィッティングを行い, 開口率が判明している MCP に適用可能なユニバーサルカーブを最小二乗法によ

り導出した. 図 6 中の赤線で示されるユニバーサルカーブの式は規格化検出効率を D/OAR として,

$$\frac{D}{OAR} = -0.2413 - 1.2427 \exp\left(-\frac{5.7572E}{M^{0.5}}\right) \quad (5)$$

と導出された. 上記の式を用いることで, 検出効率の測定報告が無いイオン種においても検出効率を決定することが可能である. ただし, 分子イオンについては水素原子の含まれる割合等によって上記の式が適用できない分子種もあるので, 適宜文献値を参照されたい.

次に開口率を 100% 近くを高めた T100-MCP のイオン検出効率について述べる. 図 7 は He および Ar イオンに対する T100-MCP および C-MCP の検出効率のイオン運動エネルギー依存性である. どちらのイオンにおいても検出効率に価数依存性は見られない. Ar イオンにおいては 50 keV 以上において検出効率は誤差の範囲内で 100% に達しており, 最大検出効率は開口率と一致した. また, 図 8 のように T100-MCP においても $E/M^{0.5}$ による比較を行う事で異なるイオン種においても同一曲線で表されることが示された.

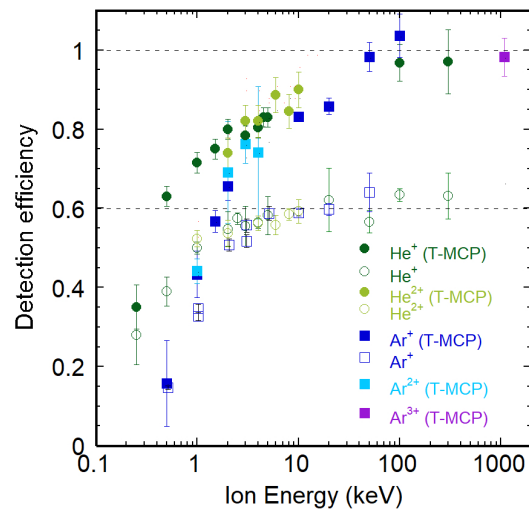


図 7: T100-MCP および C-MCP の He および Ar イオンに対する検出効率の入射運動エネルギー依存性. 点線は開口率を示す.

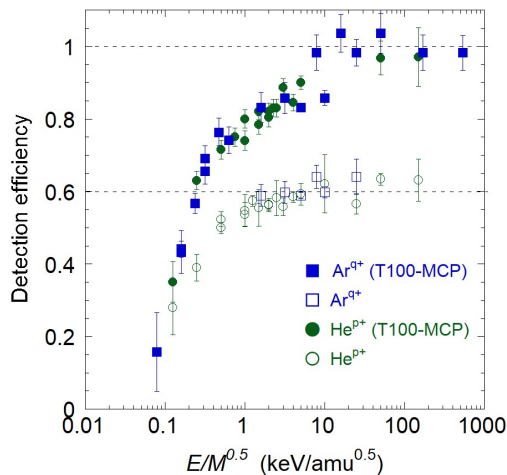


図 8: $E/M^{0.5}$ の関数で表した T100-MCP および C-MCP のイオン検出効率.

検出効率が開口率に達するイオン入射の運動エネルギーは、T-MCP の方が C-MCP より高い。また、開口率が增大するにつれて検出効率増加の傾きが緩やかになる。この理由としては以下のように説明可能である。テーパー先端部はチャンネル内に二次電子を引き込むための電場が弱い。さらにチャンネル内に二次電子が突入できる立体角も先端部の方が小さい。したがって、イオン衝突によってチャンネル内部とテーパー部で同数の二次電子が同じ角度分布で放出されると仮定した場合、テーパー部で生じた二次電子はチャンネルに突入する確率が低くなり増倍される可能性が小さくなる。したがってチャンネル部のみで構成される C-MCP と比較して、テーパー部も含まれる T-MCP の方が開口率で規格化した検出効率は減少すると考えられる。一方、keV 領域においては、入射イオンの運動エネルギーが増加するにつれて二次電子放出収量が増加する。テーパー先端部から放出された二次電子が確率的に 1 個以上チャンネル部に突入するのに十分な二次電子放出数が得られるイオン運動エネルギー以上の領域では検出効率はテーパー部も含めた開口率に達すると考えられる。

最後に表面にコーティング加工を施された MCP の検出効率について述べる。図 9 は表面に MgO がコーティングされた T100-MCP (CT-MCP) とコーティング無しの T100-MCP および C-MCP の Ar イオンの検出効率を示している。CT-MCP の検

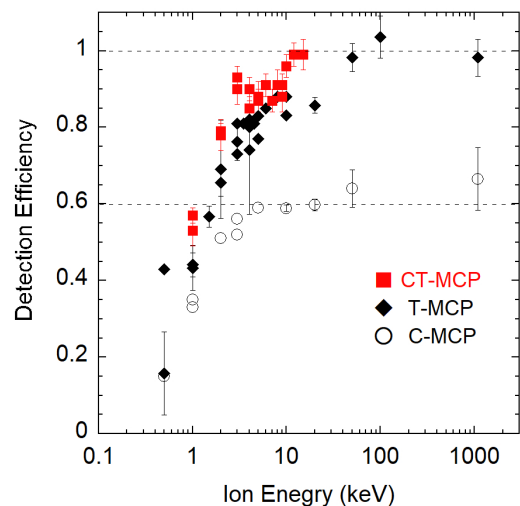


図 9: MgO コーティングされた CT100-MCP, T100-MCP および C-MCP の Ar イオンに対する検出効率の入射運動エネルギー依存性。価数は 1~3 価が含まれる。

出効率は T100-MCP の検出効率を上回り、およそ 12 keV で開口率に達している。これは、T100-MCP と比較してテーパー先端部でより多くの二次電子が放出されてチャンネル内部で増倍される確率が增大したためだと考えられる。過去に検出効率の増加が報告されている C-MCP への MgO コーティングだけでなく、T-MCP においてもテーパー部への MgO コーティングが低エネルギーのイオン検出に有効であることが示された。MgO コーティングが二次電子放出率を増大させる理由は不明であるが、MgO 表面では欠陥に由来する浅い準位に電子が存在していることが報告されており[25]、この電子を用いて二次電子放出数が増えるのではないかと考えられている。飛行時間型質量分析器等の分析機器への応用の観点では、より低い加速電圧でも高検出効率を得られるようになりこれまで数十 kV 以上の加速電圧を印可しなければ検出困難であった重い高分子イオンの分析や多重コインシデンスによる分子イメージングなど適用される分野が格段に広がると期待される。

4. まとめ

イオン検出の高効率化のために開口部を大きくする方法として、テーパー加工が有効であることが確かめられた。特に、開口率を 100% 近くに向

上させた MCP では最大検出効率は約 100%を示し、MCP の弱点の一つであった多重コインシデンスによる検出効率の低下を克服した。T100-MCP では、Ar イオンの場合、50 keV 以下のエネルギー領域で、検出効率はエネルギーの増加に伴い上昇した。これは二次電子放出率がエネルギーとともに上昇するためだと考えられる。イオンの質量と運動エネルギーおよび MCP の開口率をパラメータとしたイオン検出効率のユニバーサルカーブを導出した。低エネルギー側の検出効率向上の手段として MgO をコーティングすることによって、最大検出効率に達するエネルギーを Ar イオンの場合で 12 keV まで低下させることに成功した。

今後の展望としては、以下についての研究開発を計画している。低エネルギー側での検出効率向上のためには、テーパー先端部付近から生じた二次電子を増大させ効率よくチャンネル内に輸送することが必要である。そこで、放射光やイオンマイクロビームを用いて 1 μm 程度の空間分解能でテーパー部の検出効率マッピングを作成し、二次電子放出のモデルを構築し電子軌道計算と比較して最適な構造を見出す実験を準備中である。さらに、T-MCP を用いた新たな検出システムの開発も進めていきたい。具体的には飛行時間型二次イオン質量分析器に T-MCP を組み込むことでフラグメントイオンを高検出効率で測定することで、試料表面の化学種同定を迅速に行える分析装置の開発を目指している。また、紫外線観測のための人工衛星ミッション用に T-MCP を用いる開発も行っている。人工衛星は有限の装置寿命を持つので、マシンタイムが開口率比で増加することは非常に有益である。CsI による量子効率の大きな増加が見込めない真空紫外領域における観測ミッションへの適応を目指している。

5. 補遺

本稿での測定に使用された T100-MCP については、浜松ホトニクス社よりカタログ化され特注品として市販されている。ただ 2020 年 6 月現在では開口率のカタログ値としては 90%となっていることに注意されたい。近年、浜松ホトニクス社によって

1 Pa 程度の低真空においても放電を抑制し正常動作可能な MCP アッセンブリが開発された。T-MCP との組み合わせによって、例えば希薄ガス中におけるイオン分子反応の観測など、これまで使用が不可能であった実験条件においても MCP の活躍の場所が大きく広がることとなる。原子衝突分野のみならず中性子検出等のこれまであまり MCP が使用されなかった研究分野への適応例が大きく期待される。

最後に MCP を初めて扱う読者のために入門書を推薦したい。原子衝突学会の会員でもある足立純一氏および彦坂泰正氏の執筆された放射光学会誌解説記事[26]を紹介したい。本記事では触れられなかった実験装置に組み込む上での MCP の取扱いについて非常に丁寧に記されており、MCP 熟練者においても気が付かされる記述が多くぜひご一読をお勧めする。

謝辞

本研究における浜松ホトニクス株式会社の多大なる技術協力に深く感謝いたします。本研究は JSPS 科研費 25790084『多孔性結晶薄膜を用いた分子イオンの配向制御に関する研究』および 20H04462『新たな超高感度マイクロチャンネルプレートで拓く粒子・光子検出の新世界』の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] R. S. Gao, P. S. Gibner, J. H. Newman, K. A. Smith, and R. F. Stebbings: *Rev. Sci. Instrum.* **55** (1984) 1756.
- [2] A. Müller, N. Djurić, G. H. Dunn, and D. S. Belić: *Rev. Sci. Instrum.* **57** (1986) 349.
- [3] T. Sakurai and T. Hashizume: *Rev. Sci. Instrum.* **57** (1986) 236.
- [4] H. C. Straub, M. A. Mangan, B. G. Lindsay, K. A. Smith, and R. F. Stebbings: *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 4238.
- [5] B. Brehm, J. Grosser, T. Ruscheinski, and M. Zimmer: *Meas. Sci. Technol.* **6** (1995) 953.

- [6] J. Oberheide, P. Wilhelms, and M. Zimmer: Meas. Sci. Technol. **8** (1997) 351.
- [7] M. Krems, J. Zirbel, M. Thomason, and R. D. DuBois: Rev. Sci. Instrum. **76** (2005) 093305.
- [8] R. D. DuBois and A. Kövér: Phys. Rev. A **40** (1989) 3605.
- [9] T. Luhmann, Ch. Gerth, M. Groen, M. Martins, B. Obst, M. Richter, and P. Zimmermann: Phys. Rev. A **57** (1998) 282.
- [10] S. Yagi, T. Nagata, M. Koide, Y. Itoh, T. Koizumi, and Y. Azuma: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **183** (2001) 476.
- [11] S. Takagi, T. Iwai, Y. Kaneko, M. Kimura, N. Kobayashi, A. Matsumoto, S. Ohtani, K. Okuno, H. Tawara, and S. Tsurubuchi: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **215** (1983) 207.
- [12] M. Barat, J. C. Brenot, J. A. Fayeton, and Y. J. Picard: Rev. Sci. Instrum. **71** (2000) 2050.
- [13] B. Gaire, A. M. Sayler, P. Q. Wang, N. G. Johnson, M. Leonard, E. Parke, K. D. Carnes, and I. Ben-Itzhak: Rev. Sci. Instrum. **78** (2007) 024503.
- [14] K. Tobita, H. Takeuchi, H. Kimura, Y. Kusama, and M. Nemoto: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 509.
- [15] B. L. Peko and T. M. Stephen: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **171** (2000) 597.
- [16] S. Hosokawa, N. Takahashi, M. Saito, and Y. Haruyama: Rev. Sci. Instrum. **81** (2010) 063301.
- [17] R. C. Taylor, M. C. Hettrick, and R. F. Malina: Rev. Sci. Instrum. **54** (1983) 171.
- [18] G. W. Fraser: Int. J. Mass Spectrom. **215** (2002) 13.
- [19] E. Iizuka: 61ST ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics June 9 - 13, 2013, Minneapolis, Minnesota, MP315
- [20] B. Deconihout, P. Gerard, M. Bouet, and A. Bostel: Appl. Surf. Sci. **94** (1996) 422.
- [21] J. A. Panitz and J. A. Foesch: Rev. Sci. Instrum. **47** (1976) 44.
- [22] S. J. Sijbrandij, A. Cerezo, B. Deconihout, T. J. Godfrey, and G. D. W. Smith: J. Phys. IV **6** (1996) C5-297.
- [23] B. Deconihout, F. Vurpillot, M. Bouet, and L. Renaud: Rev. Sci. Instrum. **73** (2002) 1734.
- [24] Y. Hasegawa, T. Hashizume, T. Sakurai, and Y. Mizushima: J. Phys. Colloq. **47** (1986) C7-509.
- [25] S. F. J. Cox, J. L. Gavartin, J. S. Lord, S. P. Cottrell, J. M. Gil, H. V. Alberto, J. Piroto Duarte, R. C. Vilão, N. Ayres de Campos, D. J. Keeble, E. A. Davis, M. Charlton, and D. P. van der Werf, J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) p1079–1119
- [26] 足立純一, 彦坂泰正. 放射光 Jan. 2009 Vol. **22**, No. 1, p. 30.

作業環境中の化学物質測定のためのイオン移動度分析装置の開発

高谷一成

独立行政法人労働者健康安全機構労働安全衛生総合研究所

〒 214-8585 神奈川県川崎市多摩区長尾 6-21-1

takaya-k@h.jniosh.johas.go.jp

令和2年6月29日原稿受付

私はイオン移動度分析の応用例の一つとして、イオン移動度分析を用いた作業環境中の化学物質を測定するための装置を開発している。本稿では開発中の装置について実際の作業環境測定の実況を踏まえてながら説明したい。

1. はじめに

私は東邦大学大学院理学研究科物理学専攻の酒井康弘教授にご指導いただき、2012年9月に博士号を取得した。その後、首都大学東京(現:東京都立大学)、立教大学、千葉大学予防医学センターを経て、2019年4月に現所属の労働安全衛生総合研究所に研究員として着任した。学位を取得してからは興味の対象は異なるが一貫してイオン移動度分析に携わってきた。現在はこれまでの経験を活かし、イオン移動度分析装置による作業環境中の化学物質測定を行うことを考えている。本稿で研究について述べる前に、おそらく原子衝突学会会員の方々には馴染みがないであろう私の所属する「独立行政法人労働者健康安全機構労働安全衛生総合研究所」について簡単に触れておきたい。

労働安全衛生総合研究所は、日本で唯一の「産業安全及び労働衛生」分野における国の総合的研究機関として、「職場における労働者の安全及び健康の確保」に貢献するために産業現場における災害の予防に関する研究や職業性疾病に関して、病因・予防などの総合的な調査を行っている。具体的には研究員個人が研究構想を立て行う基盤的研究の他、研究員数人がチームとなって行うプロジェクト研究、所管官庁である厚生労働所からの要請により法令の制改定に関連して調査・研究を行う行政要請研究、災害現場の調

査などがある。行政要請研究や災害現場調査の経験を基に自身の基盤的研究の課題を見つけている研究員もいる。私自身も災害現場調査を通して感じた GC/MS や PID (Photo Ionization Detector: 紫外線を環境中の化学物質に照射することによって得られるイオン電流を測ることで、濃度測定を行う可搬型装置) による測定の問題点を解決するためにイオン移動度分析を用いた分析装置を開発することを思い立った。

2. 作業環境測定

労働現場における労働者の健康障害の要因の一つとして、職場で使用する化学物質のばく露がある。現在、工場などの作業環境においては様々な人体に有害な化学物質を使用しており、適切な管理を行わなければ労働者の健康障害の原因となり得る。多くの化学物質の健康影響はばく露の積算量、すなわち作業時間全体の平均ばく露濃度である1日8時間、1週間(作業日数5日間)40時間の時間荷重平均濃度 Time-Weighted Average (TWA) を低くすれば予防できる場合が多いが、一部の化学物質については、積算量ばく露濃度のピーク値が問題となっている場合があり、15分間の短時間許容濃度 Short-Term Exposure Limit (STEL) が設定されているものがある。図1に示すように作業時間全体を通してのばく露量が8時間加重平均(8h-TWA)で規定され

ている許容濃度を下回っているも、特定作業時のピーク濃度が STEL を上回っている場合がある。しかし、ばく露濃度の瞬間値を得る実用的な方法に乏しいのが現状である。そこで前処理を必要せず、リアルタイムに作業環境中の化学物質を分析できる装置が必要とされている。

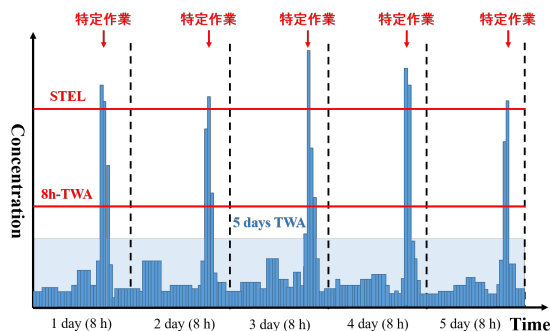


図 1: TWA 許容濃度内の作業環境においても特定作業によって STEL 許容濃度を超えてしまっている例

3. イオン移動度分析装置

本研究では大気圧中で動作可能であるためリアルタイムに測定できることや、分析時間が短時間であるといったことからイオン移動度分析 (Ion Mobility Spectrometry : IMS) 装置を採用した。イオン移動度分析は、イオン群を標的粒子である緩衝気体 (本研究では環境中の空気) で満たして、高電圧の均一電場がかかったドリフトチューブの内部を移動させて、そのときの移動速度から物質同定を行う分析法である[1]。図 2 に示すように弱い均一電場がかかっている気体中を移動するイオンの群れは、電場による加速と気体分子との衝突による減速を複数回繰り返して、電場と平行な方向と垂直な方向にそれぞれ拡散しながら一定の

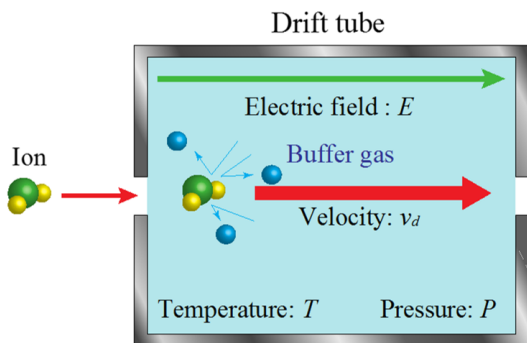


図 2: イオン移動度分析装置の概念図

移動速度で電場勾配にそって進行する。このときイオンの平均移動速度 v_d は電場の強さに比例する。

$$v_d = KE \quad (1)$$

この比例係数 K は移動度と定義される。移動度は気体分子の数密度 N に反比例するので、標準状態 (273.15 K, 101325 Pa) の気体密度に換算した移動度を換算移動度 K_0 と呼ぶ。

$$K_0 = \frac{v_d}{N_0} \frac{N}{E} = \frac{P}{101325} \frac{273.15}{T} K \quad (2)$$

ここで T は気体の温度、 N_0 は標準状態における理想気体の数密度であり、Loschmidt 数 ($N_0 = 2.687 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) と呼ばれる。イオン移動度分析ではイオンの形状が複雑であったりサイズが大きい場合、緩衝ガスとの衝突頻度が高くなり移動速度が遅くなり、換算移動度が小さくなる。このように換算移動度から物質の形状や大きさなどの情報を得る事ができるため、化学物質の同定を行うことができる[2]。現在、作業環境中の化学物質を測定する際は、捕集管に空気中の化学物質を吸着させ、そののち脱着、GC/MS で定性定量している。この公定法ではサンプリングから分析室までの移動、化学物質により異なる様々な前処理が必要であるため、非常に時間がかかる。つまり作業現場の代表的な地点や時間での分析しか行うことができない。作業環境中の化学物質の濃度は温度や空調の状況、ばく露源の状態などにより大幅に変化することが知られている。また特定の作業により急激に化学物質濃度が増加することもあり、一定時間ポンプによって吸引した化学物質を分析する手法では正確性の面で限界がある。イオン移動度分析装置では GC/MS 分析では得ることが困難であった特定作業による化学物質の短時間ばく露も容易に測定することができる。

4. 測定結果

実際に本装置で測定を行った結果を図 3 に示す。測定にはメチルエチルケトンを使用した。メチルエチルケトンは塗料やインク、接着剤を溶かしたり、アクリル・ウレタン・エポキシ樹脂などの各種洗浄を行う工場で幅広く使用されている。また短時間ばく露量が重要な化学物質であり、前述した STEL は 300 ppm とされている[3]。今回の実験で

は 50 ppm の濃度で測定を行った。図 3 から分かるように STEL よりもかなり低い濃度でも測定出来ているように見える。ただ問題点も多く、バックグラウンド測定で現れる RIP (Reactant Ion Peak) に比べピークはシフトしているが非常に幅が広いピークとなっている。さらに本測定から導き出された換算移動度は移動度計算ソフトである MOBCAL [4,5] によって得られた計算結果とは異なる結果となった。MOBCAL はその計算手法からメチルエチルケトンのような小さな分子の正確な換算移動度を求めることは難しい[6,7]。しかしそのことを考慮しても計算結果とは一致しておらず、原因の一つとして水クラスターイオンが多く含まれてしまっていることが考えられる。本装置のイオン化にはコロナ放電による大気圧イオン化法を採用しているが、そのイオン化の過程でメチルエチルケトンイオンの他にも様々な大きさの水クラスターイオンが生成され、それらのピークが重なり合い、幅広いピークとなっていると考えられる。

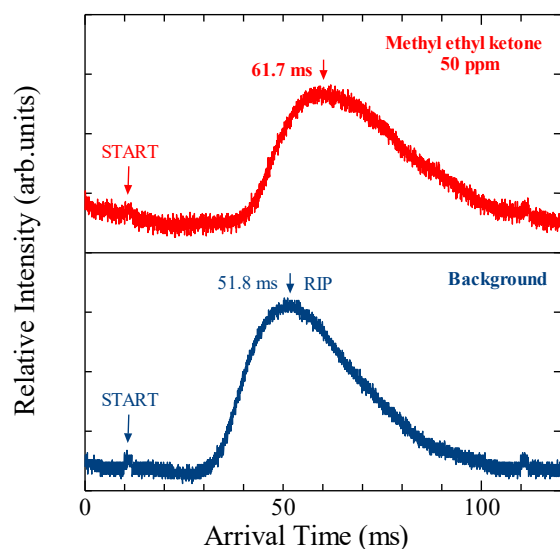


図 3: メチルエチルケトンとバックグラウンドの到着時間スペクトル

5. おわりに

イオン移動度分析装置は小型の分析装置にすることができることや、応答速度が早いといった利点から、作業環境中における化学物質のばく露評価ツールとして実用できる可能性がある。将来的にはイオン移動度分析装置を短時間ばく露が重要となる様々な化学物質に対する警報装置に

することや多成分リアルタイムモニタリングなどへ応用していくことを考えている。

今後も積極的に学会で発表していきたいと考えているので、ぜひポスター等で見かけた際は立ち寄って頂きたい。

参考文献

- [1] G. A. Eiceman, Z. Karpas, ‘Ion Mobility Spectrometry, 3rd ed.’ (CRC Press, Boca Raton, New York) 2014.
- [2] T. Sugai, J. Mass Spectrum. Soc. Jpn., **58**, 47 (2010).
- [3] ‘2018 TLVs and BEIs Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices’ (Defining the Science of Occupational and Environmental Health) 2018.
- [4] Meslch MF, Hunter JM, Shvartsburg AA, Schatz GC, Jarrold MF, J. Phys. Chem., **100**, 16082 (1996).
- [5] Shvartsburg AA, Jarrold MF, Chem. Phys. Lett., **261**, 86 (1996).
- [6] K. Takaya, T. Kaneko, H. Tanuma, T. Nishide, H. Sugiyama, N. Nakano, H. Nagashima, Y. Seto, Int. J. Ion Mobil. Spec., **19**, 227 (2016).
- [7] K. Takaya, Y. Hasegawa, T. Koizumi, H. Tanuma, Int. J. Ion Mobil. Spec., **19**, 183 (2016).

2020 年度 役員・委員会

会長

長嶋泰之（東京理科大学）

幹事

星野正光（上智大学）〔副会長〕

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

中野祐司（立教大学）

石井邦和（奈良女子大学）

運営委員

石井邦和（奈良女子大学）

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

木野康志（東北大学）

北島昌史（東京工業大学）

中野祐司（立教大学）

渡部直樹（北海道大学）

城丸春夫（東京都立大学）

樋山みやび（群馬大学）

大橋隼人（富山大学）

歸家令果（東京都立大学）

中井陽一（理化学研究所）

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

久間晋（理化学研究所）

星野正光（上智大学）

常置委員会

編集委員会 委員長：中野祐司（立教大学）

行事委員会 委員長：石井邦和（奈良女子大学）

広報渉外委員会 委員長：鳥居寛之（東京大学）

顕彰委員会 委員長：星野正光（上智大学）

庶務委員会 委員長：永田祐吾（東京理科大学）

編集委員 石川顕一, 岩山洋士, 大橋隼人, 岡田信二, 椎名陽子,
土田秀次, 冨田成夫, 中野祐司, 山崎優一



しょうとつ 第17巻 第4号 (通巻95号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2020

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2020年7月15日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>