

## 高速デジタイザを用いた飛行時間型質量分析のイオンカウンティング法 Development of pulse counting system for TOF-MS with high-speed digitizer

馬上 謙一<sup>1\*</sup>, 藤岡修<sup>2</sup>, 江端新吾<sup>1</sup>, 石原盛男<sup>3</sup>, 内野喜一郎<sup>4</sup>, 垪本尚義<sup>1</sup>

BAJO, Ken-ichi<sup>1\*</sup>, Fujioka Osamu<sup>2</sup>, Ebata Shingo<sup>1</sup>, Ishihara Morio<sup>3</sup>, Uchino Kiichiro<sup>4</sup>, Yurimoto Hisayoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北海道大学, <sup>2</sup>日本ナショナルインスツルメンツ株式会社, <sup>3</sup>大阪大学, <sup>4</sup>九州大学

<sup>1</sup>Hokkaido University, <sup>2</sup>National Instruments Japan Corporation, <sup>3</sup>Osaka University, <sup>4</sup>Kyushu University

二次イオン質量分析法 (SIMS) は高い空間分解能と多元素を高感度に定量することが出来るため微小領域の同位体分析において重用されている。また、飛行時間型質量分析法 (TOF-MS) は、幅広い質量範囲のマスペクトルを1回のスペクトル取得イベントで取得でき、飛行距離を伸ばすだけで質量分解能を上げることができる。我々は高感度・高空間分解能・高質量分解能を目指し、一次イオンビームにより生成した二次中性粒子をフェムト秒レーザーによりポストイオン化する質量分析装置 (Laser Ionization MAss nanoScope: LIMAS, [1]) を開発している。LIMAS に用いられた質量分析計は MULTUM-II [2] と呼ばれる多重周回型質量分析計であり、質量分解能 10 万以上の性能を誇る。セクター型質量分析装置のような連続イオン化・イオン検出の方式と対照的に、TOF-MS は検出するイオンが  $m/z$  に従って1つのバケットとして検出器に到達する。つまりイオン検出の時間スケールが短く (ナノ秒程度)、マスペクトルを得るためには帯域が GHz 程度の高速オシロスコープが必要となる。また、TOF-SIMS は1回の一次イオンによるスパッタ (イオンのパルス幅 300 ns) で放出される二次イオンは連続ビームで放出される量の 1 万分の 1 程度であり、取得できる信号強度はこれに伴い微弱になる。微弱なアナログ入力信号をそのままデジタル値として取り込むと、信号以外のノイズも同時に集録してしまい、結果 S/N 比の低いデータとなる。微小な信号を定量的に扱うためには入射イオンに対してパルスカウント法を用いて検出するのが一般的である。

LIMAS のイオン検出システムは以下の構成となっている。イオンの入力信号を増幅する 2 段の MCP とプリアンプによって入射イオンの電気信号を増幅する。MCP にイオンが 1 個入射された時にアンプから出力されるパルスの半値幅は 3 ns で、高さは -58 mV 程度である。一方で、ノイズレベルの平均値は約 -6 mV でその変動は  $\pm 7$  mV (3 $\sigma$ ) なのでパルス出力とノイズを区別することができる。この出力信号は 1 秒間で最大 12.5 G サンプル集録可能な高速デジタイザ NI PXIe-5185 (以下 5185) を用いて集録している。集録は 2 枚の測定レンジが異なる 5185 を使い、分配器で出力信号を 2 つに分岐し、一枚はアナログ出力を収録、もう一枚でパルスカウントを行う。装置の各部位のタイミングはディレイジェネレータ (BNC model-575) を用いて管理している。

5185 に収録された波形データは各点が 8bit で表記された要素を持ち、1 kHz の基準トリガから指定した時間 (数マイクロ秒) 収録した配列である。取得した配列は 1/0 の配列にリアルタイムで解析される。解析のアルゴリズムは単純で、ある任意の連続した 3 点の中央値がその他の 2 点よりも低く、しかもその値が指定した閾値よりも小さい時にはその中央値の指標の値は 1、それ以外は 0 となる。このパルスカウント法の時間分解能はデジタイザのサンプリングレート (現在は 3 GS/s) と MCP の応答速度 (0.5 ns) に依存しており、現在の時間分解能は 2 ns 程度である。すなわち、この検出システムで検出できるイオンの量は、一定の繰返し周期のイオン入射の場合、1 から  $5 \times 10^8$  cps であるが、統計的な入射周期ゆらぎのため数え落しが小さいのは  $5 \times 10^7$  cps 程度までである。この最大カウント率は、TOF-MS のスペクトルデータの 1 マスピークあたりのカウントに換算する一回のスパッタ当たり 1.7 イオンである。そのため、それ以上の強度の質量信号は分配器で分岐したアナログ出力をもう一つの 5185 でデジタイズして測定している。

[1] 垪本ら (2011) 応用物理, 80, 979. [2] Okumura et al. (2005) Eur. J. Mass Spectrom., 11, 261.

キーワード: NI PXIe-5185, 高速デジタイザ, パルスカウント法, 飛行時間型質量分析法

Keywords: NI PXIe-5185, High-speed digitizer, Pulse counting, TOF-MS