

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-142403

(P2018-142403A)

(43) 公開日 平成30年9月13日(2018.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1J 49/10 (2006.01)	HO1J 49/10	2G041
HO1S 3/1055 (2006.01)	HO1S 3/1055	2K102
GO1N 27/62 (2006.01)	GO1N 27/62 G	5C038
GO1N 27/64 (2006.01)	GO1N 27/64 B	5F172
HO1S 3/109 (2006.01)	HO1S 3/109	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-34189 (P2017-34189)
 (22) 出願日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)

(出願人による申告) 平成28年度 国立研究開発法人 科学技術振興機構、先端計測分析技術・機器開発プログラム「難分析核種の高感度分析のための多色イオン化光源の開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504139662
 国立大学法人名古屋大学
 愛知県名古屋市千種区不老町1番

(71) 出願人 501241645
 学校法人 工学院大学
 東京都新宿区西新宿1丁目24番2号

(74) 代理人 100087723
 弁理士 藤谷 修

(74) 代理人 100165962
 弁理士 一色 昭則

(74) 代理人 100206357
 弁理士 角谷 智広

(72) 発明者 富田 英生
 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

最終頁に続く

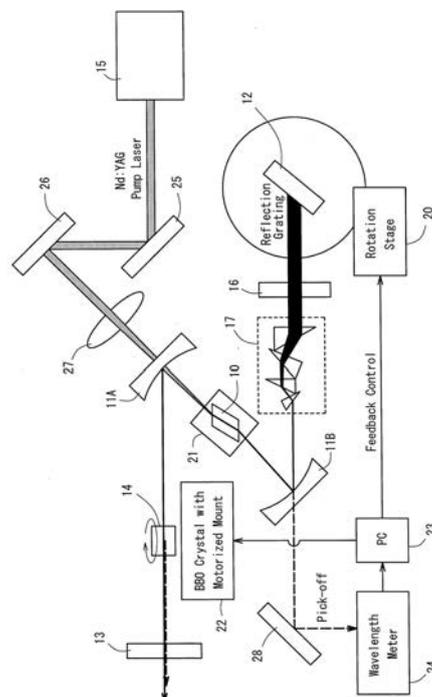
(54) 【発明の名称】 レーザー装置およびその制御方法、質量分析装置

(57) 【要約】

【課題】 波長可変なレーザー共鳴イオン化用のレーザー装置において、波長可変範囲の広い広帯域モードと、ゲインピーク近傍で高出力の高出力モードとを簡単に切り換えること。

【解決手段】 レーザー装置は、波長可変な回折格子型チタンサファイアレーザーであり、共振器内にチタン(Ti)がドープされたチタンサファイア結晶10を有している。チタンサファイア結晶10は、ステージ21上に載せられ固定されている。このステージ21によって、チタンサファイア結晶10を光軸方向に移動させて位置を変更することが可能となっていて、その位置変更により、広帯域モードと高出力モードとを簡単に切り換えることが可能となっている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

波長可変なレーザー共鳴イオン化用のレーザー装置であって、
出力鏡と、回転により波長を選択する回折格子と、を有した共振器と、
前記共振器内に配置されたレーザー媒質であるチタンドープのサファイア結晶と、
前記サファイア結晶に励起光を入射させる励起光源と、
を有し、
前記サファイア結晶をレーザー光の光軸方向に移動可能とした、
ことを特徴とするレーザー装置。

【請求項 2】

10

前記共振器内に、レーザー光の基本波から高調波を生成する非線形光学結晶をさらに有し、

前記非線形光学結晶は回転可能であり、高調波の波長の変化に対してビームの位置が一定となるように、前記非線形光学結晶の回転角が制御されている、

ことを特徴とする請求項 1 に記載のレーザー装置。

【請求項 3】

前記非線形光学結晶の回転角は、前記高調波の波長と、前記高調波の出力が最大となる前記非線形光学結晶の回転角との対応を示した較正曲線によって制御され、

前記較正曲線は、高調波の出力が最大となる前記非線形光学結晶の回転角の測定データを用いて、三次以上の多項式関数で近似した近似曲線である、

20

ことを特徴とする請求項 2 に記載のレーザー装置。

【請求項 4】

前記共振器内に、光の横モードを制限可能な絞りをさらに有する、
ことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載のレーザー装置。

【請求項 5】

試料にイオンビームを照射し、前記試料から原子を放出させる集束イオンビーム源と、
前記試料から放出された原子にレーザー光を照射してイオン化する請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のレーザー装置と、

イオン化された原子の質量分析を行う質量計と、
を有することを特徴とする質量分析装置。

30

【請求項 6】

出力鏡と、回転により波長を選択する回折格子と、を有した共振器と、
前記共振器内に配置されたレーザー媒質であるチタンドープのサファイア結晶と、
前記サファイア結晶に励起光を入射させる励起光源と、
を有した、波長可変なレーザー共鳴イオン化用のレーザー装置の制御方法であって、
前記サファイア結晶をレーザー光の光軸方向に移動可能とし、前記サファイア結晶の位置を変更することによって、ゲインピークにおいて高出力な高出力モードと、前記高出力モードよりも波長可変範囲が広い広帯域モードとを選択する、

ことを特徴とするレーザー装置の制御方法。

【請求項 7】

40

前記共振器内に、レーザー光の基本波から高調波を生成する非線形光学結晶をさらに有し、

前記非線形光学結晶を回転可能とし、

非線形光学結晶の回転角を、高調波の波長の変化に対してビームの位置が一定となるように制御する、

ことを特徴とする請求項 6 に記載のレーザー装置の制御方法。

【請求項 8】

前記非線形光学結晶の回転角を、前記高調波の波長と、前記高調波の出力が最大となる前記非線形光学結晶の回転角との対応を示した較正曲線によって制御し、

前記較正曲線は、前記高調波の出力が最大となる前記非線形光学結晶の回転角を測定し

50

、その測定データを用いて、三次以上の多項式関数で近似した近似曲線である、
ことを特徴とする請求項6または請求項7に記載のレーザー装置の制御方法。

【請求項9】

前記共振器内に、光の横モードを制限可能な絞りをさらに有し、
前記絞りの開口の直径により、レーザー光のスペクトル線幅を制御する、
ことを特徴とする請求項6ないし請求項8のいずれか1項に記載のレーザー装置の制御
方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、レーザー共鳴イオン化用のレーザー装置およびその制御方法に関する。また、
レーザー共鳴イオン化用のレーザー装置を備えた質量分析装置に関する。

【背景技術】

【0002】

超高感度な元素分析が可能な方法として、レーザー共鳴イオン化による質量分析方法が
知られている。レーザー共鳴イオン化は、単原子のエネルギー準位において、2つの準位
間の差に相当する波長（共鳴波長）のレーザーを照射することにより、共鳴的に対象原子
を励起させ、イオン化を行う方法である。単原子のエネルギー準位は元素固有であること
から、複数の共鳴遷移を経ることで元素の選択的なイオン化を実現できる。このため、抵
抗加熱やイオンビームなどで試料を単原子化し、共鳴波長のレーザーで共鳴イオン化する
ことで、多元素を含む測定試料から特定の元素イオンを取り出すことができ、さらに質量
分析計で質量数ごとに計数することにより、元素分析、同位体分析を行うことができる。

【0003】

特に、レーザー共鳴イオン化による選択的イオン化と、集束イオンビーム（FIB）に
よる分析試料の微小領域スパッタリングとを組み合わせた、レーザー共鳴イオン化 - 二次
中性粒子質量分析（Resonant laser secondary neutral mass spectrometry）法は、微小
領域の同位体イメージングを実現できる手法として知られている（非特許文献1）。

【0004】

レーザー共鳴イオン化 - 二次中性粒子質量分析法では、固体試料表面に照射された集束
イオンビームによるスパッタリングで、試料表面より原子等の中性粒子を放出させる。こ
の2次スパッタ原子に、共鳴イオン化用レーザーを照射することで、着目元素の原子のみ
を選択的に共鳴励起してイオン化し、飛行時間型質量分析計により、質量スペクトルを得
る。この際、集束イオンビームをラスタースキャンすることによって、高い面分解能の同
位体イメージングを得ることができる。このようなイメージングを実現するためには、短
時間に多数のイオン計数を得ることが必須であり、集束イオンビームおよびそれに同期す
る共鳴イオン化用レーザーは高繰り返し率でなければならない。

【0005】

レーザー共鳴イオン化用のレーザー装置として好適なものとして、ナノ秒パルスチタン
サファイアレーザーが挙げられる（非特許文献2）。これは、長時間安定動作が可能であ
り、かつ、高繰り返し率で用いることができる。このナノ秒パルスチタンサファイアレー
ザーでは、広い波長可変範囲を得るために、特定の波長領域のみを反射率させるコーティ
ングを有したミラーを用いてレーザー共振器を構成する必要があり、短時間での波長選択
は困難である。一方、回折格子型チタンサファイアレーザーでは、迅速な波長選択が可能
であるが、広帯域の波長可変が可能となる構成と、波長可変域は限定されるが高出力とな
る構成を簡単に切り換えることができなかつた。

【0006】

チタンサファイアレーザーをレーザー共鳴イオン化 - 二次中性粒子質量分析法に適用す
る際には、原子源の近傍に複数のパルス光レーザーを照射し、その波長、位置、パルス
タイミングを制御する必要がある。

【0007】

10

20

30

40

50

特に、短時間に多数の計測を得るためには、高効率なイオン化が必須であり、そのためにはチタンサファイアレーザーの波長を測定対象の元素・同位体に応じて変化させる必要がある。そこで、発振波長を広範囲に掃引可能な回折格子型チタンサファイアレーザーが有用である。回折格子型チタンサファイアレーザーでは、対象に応じて異なるイオン化スキーム（イオン化のための多段階の共鳴遷移の組み合わせ）を用いる場合でも、レーザーの基本波の波長を迅速に変化させることができるためである。

【0008】

イオン化スキームによっては、低出力ながらゲインピークの800nmよりも短波長領域、または長波長領域の発振が求められる場合がある。一方、別のイオン化スキームでは、ゲインピークの800nm近傍の高強度のレーザーが必要な場合もある。このため、用いるイオン化スキームに応じて、波長可変範囲の広いモード（広帯域モード）と、ゲインピークの800nm近傍で高出力なモード（高出力モード）とを切り換える必要がある。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】N. Erdmann et al., "Resonance and Nonresonant Laser Ionization of Sputtered Uranium Atoms from Thin Films and Single Microparticles: Evaluation of a Combined System for Particle Trace Analysis", Anal.Chem., 75, pp.3175-3181, (2003)

【非特許文献2】S. Rothe, et al., "A complementary laser system for ISOLDE RILIS", Journal of Physics: Conference Series, 312, pp.052020, (2011)

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかし、従来の回折格子型チタンサファイアレーザーでは、広帯域モードと高出力モードとを簡単に切り換えることができなかった。

【0011】

そこで本開示は、広帯域モードと高出力モードとを簡易に切り換えることが可能なレーザー共鳴イオン化用のレーザー装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

30

【0012】

本開示は、波長可変なレーザー共鳴イオン化用のレーザー装置であって、出力鏡と、回転により波長を選択する回折格子と、を有した共振器と、共振器内に配置されたレーザー媒質であるチタンドープのサファイア結晶と、サファイア結晶に励起光を入射させる励起光源と、を有し、サファイア結晶をレーザーの光軸方向に移動可能とした、ことを特徴とするレーザー装置である。

【発明の効果】

【0013】

本開示によれば、広帯域モードと高出力モードとを簡単に切り換えることが可能となる。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例1のレーザー装置の構成を示した図。

【図2】レーザー光の基本波の波長と出力の関係を示したグラフ。

【図3】レーザー光の基本波の波長と発振タイミングの関係を示したグラフ。

【図4】レーザー光の基本波の波長と出力の関係、および第2高調波の波長と出力の関係を示したグラフ。

【図5】第2高調波の波長と出力の関係を示したグラフ。

【図6】レーザー光の基本波の波長とスペクトル線幅の関係を示したグラフ。

【図7】レーザー光の波長と、TOF質量計によるThイオンのカウント数との関係を示

50

したグラフ。

【図 8】実施例 2 の質量分析装置の構成を示した図。

【図 9】レーザー共鳴イオン化を説明する図。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本開示のレーザー装置の具体的な実施例について説明するが、本開示は実施例に限定されるものではない。

【実施例 1】

【0016】

図 1 は、実施例 1 のレーザー装置の構成を示した図である。実施例 1 のレーザー装置は、波長可変な回折格子型チタンサファイアレーザーであり、波長可変範囲が広く、短時間で波長選択が可能であり、さらに長時間安定動作が可能で高繰り返し率で用いることができる。そのため、レーザー共鳴イオン化に適した装置である。実施例 1 のレーザー装置は、チタン (Ti) がドープされたサファイア結晶であるチタンサファイア結晶 10 と、2 つの凹面鏡 11 A、B と、回折格子 12 と、出力鏡 13 と、非線形光学結晶 14 と、励起光源 15 と、絞り 16 と、プリズム 17 と、によって構成されている。出力鏡 13、凹面鏡 11 A、B、回折格子 12 がこの順に Z 字型に配置されており、共振器内を往復する光の光軸が Z 字を描く、いわゆる Z 字型の共振器を構成している。

10

【0017】

(チタンサファイア結晶 10 について)

20

チタンサファイア結晶 10 は、チタン (Ti) がドープされたサファイア (Al_2O_3) からなる結晶である。チタンサファイア結晶 10 は、2 つの凹面鏡 11 A、B の間に配置されている。また、チタンサファイア結晶 10 は、入射端面がプリュースターカットされた斜方体状であり、光軸に対してプリュースター角となるように配置されている。チタンサファイア結晶 10 はレーザー媒質であり、励起光源 15 からの励起光が入射してレーザー発振する。

【0018】

チタンサファイア結晶 10 は、ステージ 21 上に載せられ、固定されている。ステージ 21 は、2 つの凹面鏡 11 A、B 間の中央付近に配置されている。このステージ 21 によって、チタンサファイア結晶 10 を光軸方向に移動させて位置を変更することが可能となっている。ステージ 21 によるチタンサファイア結晶 10 の移動量は、PC 23 によって制御される。このチタンサファイア結晶 10 の位置変更により、広帯域モードと高出力モードとを簡単に切り換えることが可能となっている。

30

【0019】

高出力モードは、ゲインピークの 800 nm 付近において高い出力を有するものの、レーザー光の波長可変範囲が狭いモードである。また、広帯域モードは、出力は高出力モードよりも低くなるものの、レーザー光の波長可変範囲が広いモードである。

【0020】

このようなモード選択が可能となる理由は、共振器内において光のモードと励起光との重なり方により、発振の利得と光子数が変化するためと考えられる。チタンサファイア結晶 10 が凹面鏡 11 A、B 間の中央付近に配置されている場合、共振器内を往復する光と励起光の双方が細くしぼられた状態でオーバーラップしてチタンサファイア結晶 10 に入射する。そのため、誘導輻射領域の光子密度が高くなり、利得が高くなって波長可変範囲が広範となり、発振タイミングも早まる。

40

【0021】

一方、チタンサファイア結晶 10 が凹面鏡 11 A、B の中央から離れた位置では、共振器内を往復する光および励起光の幅が中央位置の場合に比べて広がっており、光子密度が低くなっている。そのため、高い利得が得られず、波長可変範囲が狭くなり、発振タイミングも遅くなる。ただし、誘導輻射領域は逆に広がるため、チタンサファイア結晶 10 を凹面鏡 11 A、B 間の中央位置とした場合よりも出力は高くなる。以上の理由により

50

、チタンサファイア結晶 10 の光軸方向の位置で広帯域モードと高出力モードが選択できる。

【0022】

上記の理由から、サファイア結晶 10 の光軸方向の位置変動によって波長可変範囲や出力がどの程度変化するかは、凹面鏡 11 A、B の焦点距離、凹面鏡 11 A、B 間の距離、励起光を集光する際の焦点距離、などの設計によって調整可能であると考えられる。

【0023】

なお、チタンサファイア結晶 10 の位置変更は、上記のようなステージ 21 に載せて移動させる方法に限らず、任意の方法によって位置変更してよい。

【0024】

また、広帯域モードと高出力モードとは、発振タイミング（共振器内に励起光を入射してからレーザー発振するまでの時間）に違いがあり、高出力モードでは広帯域モードに比べて発振タイミングが遅れる傾向にある。したがって、複数台の実施例 1 のレーザー装置間でレーザー光の時間同期を取る場合には、モードの変化に伴う発振タイミングの変化も考慮することに注意する。

【0025】

（凹面鏡 11 A、B について）

2 つの凹面鏡 11 A、B は、一方の面が凹面、他方の面が平面であり、その凹面を向かい合わせにチタンサファイア結晶 10 を挟むように配置されている。また、凹面鏡 11 A、B は、Z 字型の共振器構造における屈曲点の位置に配置され、光軸が凹面鏡 11 A、B の凹面による反射により Z 字を描くように角度が調整されている。また、凹面鏡 11 A、B 間の距離および凹面の曲率は、凹面鏡 11 A、B の中間においてビーム径が最も狭られるように設定されている。

【0026】

凹面鏡 11 A は、励起光（波長 532 nm）については透過して、レーザーの基本波の波長帯域（710～940 nm）については反射するように設定されている。また、凹面鏡 11 B は、レーザーの基本波の波長帯域について大部分を反射し、一部は透過するように設定されている。凹面鏡 11 B を透過したレーザー光は、ミラー 28 を介して波長計 24 に導かれる。

【0027】

（回折格子 12 について）

回折格子 12 は、Z 字型の共振器構造における終端位置に配置されている。また、回折格子 12 は、回転ステージ 20 上に載せられ、固定されている。そして、回転ステージ 20 によって回折格子 12 は回転可能となっており、その回転によって光軸に対する回折格子 12 の角度を制御することが可能となっている。回転によって回折格子 12 へのレーザー光の入射角を変更することで、波長分散により波長選択が可能となっている。より具体的には、回折格子 12 は透過型であり、回折格子 12 を透過する 1 次回折光を、ミラー（図示しない）によって反射させて回折格子 12 に再び入射させることで、波長分散による波長選択の可能な共振器を構成している。なお、回折格子 12 には透過型ではなく反射型を用いてもよい。

【0028】

回折格子 12 の回転角（つまり光軸に対する回折格子 12 の入射面の角度）は、PC 23 によって制御され、次のようにしてフィードバック制御される。回折格子 12 により反射されて凹面鏡 11 B に入射する光（レーザー光の基本波）は、大部分が反射されるが、一部は透過して共振器外部に取り出される。この取り出されたレーザー光の基本波は、ミラー 28 によって反射されて波長計 24 に導かれる。そして、波長計 24 によって基本波の波長が測定される。測定された波長のデータは PC 23 に送られる。そして、PC 23 は、測定された基本波の波長と、所望する基本波の波長との差に基づき、回転ステージ 20 を制御するための制御信号を生成し、回転ステージ 20 は、その制御信号に基づき回折格子 12 の回転角を制御する。このようにして、回折格子 12 の回転角はフィードバック

10

20

30

40

50

制御され、レーザー光の基本波の波長が所望の値となるように制御される。

【0029】

(出力鏡13について)

出力鏡13は、Z字型の共振器における終端位置に配置され、レーザーの基本波(800nm付近の波長帯域)については全反射し、非線形光学結晶14により発生する第2高調波(400nm近傍の波長帯域)については一部を透過して残りは反射するダイクロイックミラーである。出力鏡13を透過した第2高調波がレーザー出力となる。出力鏡13の反射特性は、たとえば、710~940nmの基本波の波長については反射率99.9%、360~420nmの第2高調波の波長については反射率3%のものを用いる。

【0030】

なお、実施例1では出力鏡13、凹面鏡11A、B、回折格子12の順に光軸がZ字型となるように配置して共振器構造をZ字型としているが、これに限るものではなく、Bow-tie型など従来知られている任意の共振器構造を採用することができる。また、実施例1では対称共焦点型となっているが、非対称であってもよく、また半球面型であってもよい。

【0031】

(非線形光学結晶14について)

非線形光学結晶14は、共振器内であって、出力鏡13と凹面鏡11Aの間に配置されている。非線形光学結晶14は、バリウムポータレート(BBO)からなる結晶である。また、非線形光学結晶14は、結晶軸が位相整合角となるようにカットされた直方体状である。非線形光学結晶14には、凹面鏡11Aによって反射された基本波のレーザー光が入射する。非線形光学結晶14に入射した基本波の一部は、基本波の2倍の周波数の光(第2高調波)に変換され、出力される。そして第2高調波の大部分は出力鏡13を透過して実施例1のレーザー装置の出力として取り出される。

【0032】

このように共振器内に非線形光学結晶14を配置することで、共振器外部に非線形光学結晶14を配置して第2高調波を生成する場合に比べて、第2高調波の波長を変更したときのビーム位置の変動(言い替えれば第2高調波の放射方向の変動)を抑制することができる。また、非線形光学結晶14により変換されなかった基本波は、外部に取り出されることなく再び共振器内を往復する。そのため、非線形光学結晶14により変換されなかった基本波が無駄にならず、効率的にレーザー発振させることができる。

【0033】

なお、必ずしも非線形光学結晶14を用いる必要はないが、共鳴波長は基本波の帯域よりも短波長であることが多く、通常は実施例1のように非線形光学結晶14を用いて短波長に変換して共鳴イオン化に用いる。

【0034】

また、実施例1では非線形光学結晶14により発生する第2高調波を利用するが、より高次の高調波を利用することも可能である。また、実施例1では非線形光学結晶14としてBBOを用いているが、他にもLBO、KTP、BiBOなど、各種の非線形光学結晶を用いることができる。

【0035】

非線形光学結晶14は、マウント22に取り付けられ、固定されている。マウント22によって非線形光学結晶14は回転可能となっており、非線形光学結晶14の回転角(つまり光軸に対する非線形光学結晶14の入射面の角度)が変更可能となっている。その回転軸は、光軸および回折格子12の回転軸に垂直な方向である。

【0036】

非線形光学結晶14が回転可能となっているのは次の理由による。回折格子12の回転により第2高調波の波長を変更すると、その出力にばらつきを生じる。これは、非線形光学結晶14の位相整合角が基本波の波長に依存しているためである。そこで、基本波の波長に応じて(つまり回折格子12の回転角に応じて)、マウント22によって非線形光学

10

20

30

40

50

結晶 1 4 を回転させ、第 2 高調波の出力のばらつきを較正するとよい。較正は、事前に第 2 高調波の波長と、第 2 高調波の出力が最大となる非線形光学結晶 1 4 の回転角との対応を示した較正曲線を求めておき、その較正曲線に基づき較正するとよい。もちろん、基本波の波長と、非線形光学結晶 1 4 の回転角との対応を示した較正曲線や、回折格子 1 2 の回転角と、非線形光学結晶 1 4 の回転角との対応を示した較正曲線を用いてもよい。要するに、第 2 高調波の波長に関連するパラメータと、非線形光学結晶 1 4 の回転角との対応を示す較正曲線であればよい。

【 0 0 3 7 】

たとえば、P C 2 3 にあらかじめ較正曲線のデータを保持しておき、P C 2 3 は、波長計 2 4 により測定された基本波の波長と較正曲線から、非線形光学結晶 1 4 の回転角を求め、そして、その回転角に基づき、マウント 2 2 を制御するための制御信号を生成する。マウント 2 2 は、その制御信号に基づき非線形光学結晶 1 4 の回転角を制御する。これにより、第 2 高調波の変化に対してビームの位置が一定となるように制御することができ、第 2 高調波の出力のばらつきを抑制することができる。

10

【 0 0 3 8 】

較正曲線は、より具体的には、いくつかの第 2 高調波の波長において、第 2 高調波の出力が最大となる非線形光学結晶 1 4 の回転角を測定しておき、その測定点を多項式関数などによって近似して生成する。ここで近似曲線は、三次以上の多項式関数とするのがよい。第 2 高調波の出力のばらつきをより抑制することができる。ただし、高次すぎると返って出力のばらつきを大きくしてしまう可能性があるため、5 次以下の多項式関数とするのがよい。

20

【 0 0 3 9 】

較正曲線は、三次以上の多項式関数による近似に限るものではなく、二次関数で近似してもよいが三次以上の多項式関数による近似に比べて出力のばらつきは大きくなる。また、測定データを波長領域で複数に区分してその区分ごとに二次関数で近似してもよい。この場合、三次以上の多項式関数による近似よりは出力のばらつきが大きいものの、単に二次関数で近似する場合よりも出力のばらつきが小さくなる。また、較正曲線を作製する際の測定点の間隔は、たとえば波長 5 nm 以下の間隔であるとよい。

【 0 0 4 0 】

(励起光源 1 5 について)

励起光源 1 5 は N d : Y A G レーザーであり、波長 5 3 2 nm、繰り返し周波数 1 0 k H z、出力 1 6 W の第 2 高調波を励起光として利用する。励起光は、2 枚のミラー 2 5、2 6 による反射によって光軸が所定方向となるようにされた後、レンズ 2 7 によって集光され、凹面鏡 1 1 A の凹面側とは反対側の平面に照射され、凹面鏡 1 1 A を透過して共振器内へと入射される。励起光は、凹面鏡 1 1 A、B の中間位置においてビーム径が最も絞られるように集光する。

30

【 0 0 4 1 】

なお、励起光源 1 5 には、N d : Y A G レーザー以外を用いてもよく、たとえば、N d : Y L F、N d : Y V O₄ などのレーザーを用いることができる。半導体レーザーによる直接励起であってもよい。望ましい励起光の特性は次の通りである。波長は、4 5 0 ~ 6 0 0 nm、繰り返し周波数は、1 ~ 3 0 k H z、パルス幅は 2 0 ~ 3 0 0 ns、ピーク出力は 1 ~ 3 m J / p u l s e であることが望ましい。

40

【 0 0 4 2 】

(プリズム 1 7 について)

プリズム 1 7 は、複数のプリズムを組み合わせたアナモルフィックプリズムであり、凹面鏡 1 1 B と回折格子 1 2 の間に配置されている。このプリズム 1 7 によって、凹面鏡 1 1 B によって反射されたチタンサファイア結晶 1 0 からの光はビーム径が拡大され、逆に回折格子 1 2 からの光はビーム径が縮小される。このようにビーム径を拡大することで、回折格子 1 2 による波長分散を大きくし、回折格子 1 2 による波長選択を容易にするとともに、絞り 1 6 によるビーム透過の制御を容易としている。

50

【0043】

(絞り16について)

絞り16は、共振器内であって、プリズム17と回折格子12の間に配置されている。絞り16は、虹彩絞り(アイリス)であり、複数枚の羽根の重なり具合によって、中心を変化させずに円形の開口の直径を制御することができ、共振器内の光のビームの通過領域を制限(横モードを制限)することができる。

【0044】

絞り16によって開口の直径を制御し、共振器内の光の横モードを制限することによって、レーザー光のスペクトル線幅を制御することができる。その理由は、共振器内の光は光軸に垂直な面内において波長分布を有しているためである。つまり、絞り16の開口を狭めて光の通過範囲を狭くすれば、すなわち、共振器内の光の横モードを抑制すれば、光軸に垂直な面内における波長分布も狭くなり、スペクトル線幅が狭くなる。

10

【0045】

また、絞り16によって開口の直径を制御することで、発振タイミングも制御することができる。したがって、複数台の実施例1のレーザー装置間でレーザー光の時間的な同期を容易に実現することができる。

【0046】

なお、実施例1では絞り16として虹彩絞りを用いているが、ビームの幅方向に通過領域を制限できる機構であれば、任意の方式の絞りを用いてよい。

【0047】

(好ましいレーザー光の特性)

高効率なイオン化のために、実施例1のレーザー装置の出力するレーザー光の特性は、以下の範囲とすることが望ましい。繰り返し周波数は1~30kHz、パルス幅は20~100nsであることが望ましい。また、広帯域モードにおいては、波長可変範囲は700~920nmであることが望ましい。また、ピーク出力は0.001~0.5mJ/pulseであることが望ましい。また、高出力モードにおいては、波長可変範囲は750~830nmであることが望ましく、ゲインピークの800nm近傍において、広帯域モードの出力の1.2倍以上の出力であることが望ましい。

20

【0048】

以上、実施例1のレーザー装置は、レーザー共鳴イオン化用のレーザー装置として非常に優れた効果を有しており、その効果をまとめると以下の通りである。

30

【0049】

第1に、チタンサファイア結晶10の光軸方向の位置を制御することで、簡易に広帯域モードと高出力モードとを容易に切り換えることができる。

【0050】

レーザー共鳴イオン化では、高効率なイオン化のために、用いるイオン化スキームに応じて、広い波長可変範囲の広帯域モードと、ゲインピーク近傍で高出力の高出力モードとを切り換える必要がある。実施例1のレーザー装置では、簡単に広帯域モードと高出力モードとを切り換えることができるので、イオン化スキームの選択の幅が広く、所望の元素、同位体を高効率にイオン化することが可能となる。

40

【0051】

第2に、共振器内に非線形光学結晶14を配置しているため、出力されるレーザー光のビーム位置の変動を抑制することができる。複数の実施例1のレーザー装置を同期させてレーザー共鳴イオン化を効率的に行うことができる。また、回折格子12の回転に連動して非線形光学結晶14を回転させているので、第2高調波の出力のばらつきを抑制することができる。

【0052】

高効率なイオン化のためには、回折格子型チタンサファイアレーザーの基本波と第2高調波とを組み合わせ使用することが求められる。従来の回折格子型チタンサファイアレーザーでは、出力される基本波をレーザー共振器外で非線形光学結晶に集光し、非線形光

50

学結晶の結晶軸に対して基本波のビームパスを精密に調整することで位相整合し、第2高調波の出力を得ていた。

【0053】

しかし、これを波長可変レーザーに適用する場合、波長に応じて基本波のビームパスを調整する必要があり、第2高調波の出力方向が波長により大きく変動してしまう問題があった。ビーム位置の変動は、レーザー共鳴イオン化・二次中性粒子質量分析法により試料中の着目元素のイメージングを取得する際に、レーザー光の照射位置の同期を難しくし、精度を悪化させてしまう。

【0054】

そこで、実施例1のレーザー装置では、共振器内に非線形光学結晶14を配置しており、これにより第2高調波の波長を変化させたときのビーム位置の変動を抑制することができる。また、回折格子12の回転に連動して非線形光学結晶14の回転角を制御することで、第2高調波の波長を変化させたときの出力のばらつきを抑制することができる。その結果、複数の実施例1のレーザー装置を用いて2波長以上のレーザー光で目的元素をイオン化する場合に、各レーザー装置の照射位置の同期が容易となり、より効率的にイオン化を行うことができる。

10

【0055】

第3に、共振器内に絞り16を配置し、その絞り16の開口を制御することで、レーザーの波長の半値幅を制御することができる。これにより、イオン化効率や同位体ごとの感度を向上させることができる。

20

【0056】

イオンビームによってスパッタされる中性原子は、数eV程度のエネルギーを有している場合があり、共鳴波長はドップラー効果により広がりを生じる。また一方で、原子のエネルギー準位には、同位体シフトや超微細分裂に基づき同位体毎に僅かな差異が生じ、数十MHz～数GHzの差異が存在する。これらとレーザーの波長幅の重ね合わせにより、イオン化効率や同位体毎の感度に差異が生じてしまう問題があった。これを解決するためには、対象となる原子の速度広がりに応じて、あるいは同位体ごとの差異に応じて、レーザー光のスペクトル線幅を制御する必要があった。従来はエタロンを挿入するなどしてこれを制御していたが、非常に手間のかかる手法であり、簡易にスペクトル線幅を制御する方法が求められていた。

30

【0057】

そこで、実施例1のレーザー装置では、絞り16によってレーザー光を通過させる開口の直径を制御するだけで簡単にレーザー光のスペクトル線幅を制御することができる。よって、対象原子の速度広がりに応じた最適なスペクトル線幅を選択することができ、効率的にイオン化を行うことができる。また、スペクトル線幅の制御によって同位体毎の感度の向上も図ることができ、同位体識別の精度向上を図ることができる。

【0058】

なお、実施例1のレーザー装置は、原子のレーザー共鳴イオン化だけでなく、分子のイオン化にも用いることができる。

【0059】

次に、実施例1のレーザー装置に関する各種実験結果について説明する。

40

【0060】

(実験1)

凹面鏡11からチタンサファイア結晶10までの光軸方向の距離を変化させたときに、レーザーの波長可変領域および出力がどのように変化するかを調べた。なお、実施例1のレーザー装置から非線形光学結晶14を省き、レーザー光の基本波について測定を行った。その結果、図2のグラフの結果を得た。図2において、横軸はピーク波長、縦軸は出力を示している。また、図2(a)は励起光の繰り返し周波数が1kHzの場合であり、図2(b)は繰り返し周波数が10kHzの場合である。また、凹面鏡11Aからチタンサファイア結晶10までの距離は、30～60mmの範囲で5mm刻みで変化させた。凹面鏡

50

11 A からチタンサファイア結晶 10 までの距離が 45 mm のとき、2 つの凹面鏡 11 の中央位置となる。

【0061】

図 2 のように、チタンサファイア結晶 10 の光軸方向の位置を変えると、波長可変領域の幅、出力が変化することがわかった。チタンサファイア結晶 10 の位置が 2 つの凹面鏡 11 A、B の中央に位置する場合は、ゲインピーク (800 nm) 付近の出力は低下するものの、波長可変領域の幅は広がり、広帯域モードとなっていることがわかった。また、チタンサファイア結晶 10 の位置が 2 つの凹面鏡 11 の中央から離れるにしたがって、波長可変領域の幅は狭くなり、ゲインピーク付近での出力は向上し、高出力なモードとなっていることがわかった。このように、チタンサファイア結晶 10 の光軸方向の位置を制御することにより、広帯域モードと高出力モードの切り替えが可能であることがわかった。また、図 2 (a) と図 2 (b) の比較から、繰り返し周波数が大きくなると波長可変範囲が広がる傾向にあることがわかった。

10

【0062】

(実験 2)

次に、モード切り換えによって発振タイミングがどのように変化するかを調べた。図 3 は、横軸はレーザー光の基本波のピーク波長、縦軸は発振タイミングを示している。発振タイミングは、励起光を共振器内に入射してからレーザー発振するまでの時間である。図 3 (a) は繰り返し周波数が 1 kHz の場合であり、図 3 (b) は繰り返し周波数が 10 kHz の場合である。

20

【0063】

図 3 のように、波長がゲインピークの 800 nm から離れるにしたがって、発振タイミングにも遅れが生じることがわかった。また、広帯域モードでは波長変化による発振タイミングの変化は比較的ゆるやかであり、高出力モードでは波長変化によって発振タイミングが急に変化することがわかった。このように、広帯域モードと高出力モードの切り換えに伴い、発振タイミングについても違いが生じるため、複数台の実施例 1 のレーザー装置の出力を時間同期させる場合には、モードの違いも考慮する必要がある。

【0064】

(実験 3)

図 4 は、レーザー光の基本波の波長と出力の関係、および第 2 高調波の波長と出力の関係を示したグラフである。チタンサファイア結晶 10 は凹面鏡 11 A、B の中央として広帯域モードとした。図 4 のように、基本波については、710 nm から 940 nm、第 2 高調波については、360 nm から 420 nm まで連続的に変化させることができ、広い波長可変範囲を実現できていることが確認できた。

30

【0065】

(実験 4)

チタンサファイア結晶 10 を凹面鏡 11 A、B の中央として広帯域モードとし、実施例 1 のレーザー装置から出力される第 2 高調波のレーザー光をミラーにより反射させた後、レンズにより集光してスクリーンに投影した。レーザー装置からミラーを経由してスクリーンまでのレーザー光の飛行距離は 4 m、ミラーからスクリーンまでの距離は 58 cm とした。また、スクリーンには 0.5 mm 間隔の格子状の目盛りが記されている。第 2 高調波の波長を 360 nm から 420 nm まで波長掃引速度 30 nm / 分で変化させ、スクリーンをカメラにより撮影し、スクリーンに投影されたビーム位置の時間的変動を観察した。その結果、スクリーン上のレーザー光のビーム径はおよそ 0.3 mm であり、ビーム位置の変動は 0.5 mm 以下であることがわかった。このことから、共振器内に非線形光学結晶 14 を配置することで、第 2 高調波の波長を変化させたときのビーム位置の変動を抑制できることがわかった。

40

【0066】

(実験 5)

非線形光学結晶 14 の回転角を制御する較正関数を替えて、第 2 高調波の出力にどの程

50

度ばらつきが生じるか検討した。図5は、第2高調波の波長と出力の関係を示したグラフである。チタンサファイア結晶10の位置は、凹面鏡11Aから35cmの位置として、高出力モードとした。較正関数は、二次関数、三次関数、四次関数でそれぞれ近似した近似曲線を用いた。また他に、波長領域を波長2nmで分割してそれぞれを二次関数で近似した曲線を用いた(図5中のSeparateの表記)。

【0067】

図5のように、二次関数で近似した場合、出力の変動は60%程度に抑えられることがわかった。三次関数、四次関数で近似した場合はさらに出力変動が抑えられ、20%以下の変動であった。また、波長領域を分割して二次関数で近似した場合も、20%程度の出力変動であったが、大きなふらつきも見られた。この結果、較正関数は三次以上の多項式関数で近似するのがよいとわかった。

10

【0068】

(実験6)

絞り16の開口によりレーザーの波長の半値幅(スペクトル線幅)が制御可能であることを示すため、絞り16をオープンにした状態と、クローズにした状態とで、レーザー光の基本波の波長とスペクトル線幅の関係を調べた。また、チタンサファイア結晶10は、凹面鏡11A、Bの中間位置とした。絞り16をオープンにした状態は、開口の直径が10mmであり、クローズにした状態は、開口の直径が1mmである。

【0069】

図6は、レーザー光の基本波の波長とスペクトル線幅(半値幅)の関係を示したグラフである。図6のように、波長が700~925nmの範囲において、絞り16がオープンの状態よりもクローズの状態の方がスペクトル線幅が狭くなることがわかった。なお、実験6では、絞り16はオープンとクローズの2段階での調整であるが、絞り16の開口の直径を連続的に変化させれば半値幅も連続的に変化させることができるであろうことが容易に推察できる。

20

【0070】

(実験7)

実施例1のレーザー装置において、チタンサファイア結晶10の位置を凹面鏡11A、B間の中間位置として広帯域モードとし、原子源から照射されたTh(トリウム)に実施例1のレーザー装置からのレーザー光を照射し、イオン化されたTh⁺をTOF質量計によって計測した。レーザー光の波長は370nmから430nmまで掃引した。なお、Thのイオン化ポテンシャルは50867cm⁻¹であり、1波長での共鳴励起を経由したイオン化である。

30

【0071】

図7は、レーザー光の波長と、TOF質量計によるThイオンのカウント数との関係を示している。また、レーザー光の波長と出力の関係も図7に示している。図7のように、Thイオンのカウント数は、非常に線幅の狭いピークを多数有していることがわかった。これは、Thの励起準位に関連した遷移の共鳴波長を示している。したがって、実施例1のレーザー装置によれば、Th原子を所望の中間準位に選択的に励起することができ、様々なイオン化スキームで高効率にイオン化が可能であることがわかった。

40

【実施例2】

【0072】

図8は、実施例2の質量分析装置の構成を示した図である。図8のように、実施例2の質量分析装置は、集束イオンビーム源100と、レーザー共鳴イオン化用のレーザー装置101A、Bと、TOF質量計102と、よって構成されている。

【0073】

集束イオンビーム源100は、試料103表面に集束イオンビームを照射する装置である。たとえば、液体金属のガリウムイオン源から引き出し電極によってイオンビームを取り出し、静電レンズに集束して照射する。試料103表面への集束イオンビームの照射位置は、2次元的に走査可能となっている。試料103表面に集束イオンビームが照射され

50

ると、試料103表面がスパッタリングされる。つまり、試料103表面を構成する中性の原子が弾き飛ばされ放出される。

【0074】

レーザー装置101A、Bは、実施例1のレーザー装置である。ただし、励起光源15は2台で共通とし、励起光を2分岐してそれぞれのレーザー装置101A、Bに用いる。レーザー装置101A、Bからのレーザー光は、試料103表面近傍に、その表面に平行に照射される。また、レーザー装置101A、Bは、目的の元素あるいは同位体のイオン化スキームに応じて、高出力モードと広帯域モードのどちらかが選択されており、レーザー光の波長は、目的の元素あるいは同位体のイオン化スキームに応じて選択されている。レーザー装置101A、Bのうち、一方のレーザー光の波長は、目的元素あるいは同位体の基底準位から所定の間励起準位間のエネルギーに相当する波長、他方のレーザー光の波長は、中間励起準位からのイオン化に用いられる。また、2台のレーザー装置101A、Bは、時間同期するように制御されており、また集束イオンビームとも同期するように制御されている。なお、2台のレーザー装置101A、Bのレーザー光の時間同期は、たとえば絞り16の開口を制御することで実現することができる。

10

【0075】

レーザー装置101A、Bからのレーザー光は、集束イオンビームの照射により試料103表面からはじき出された中性原子に照射される。ここで、レーザー光の波長は、基底準位から所定の間励起準位までのエネルギーに相当、および中間励起準位からイオン化に用いられる波長であるため、原子は2光子吸収により共鳴的にイオン化される(図9参照)。このようにして、目的の元素、同位体のみを選択的にイオン化することができる。

20

【0076】

また、レーザー装置101A、Bは、共振器内に非線形光学結晶14が配置されているため、レーザー光の波長を変えたときのレーザー光の放射方向(レーザービームの照射位置)の変動が少ない。そのため、レーザー装置101A、Bの2つのレーザー光の照射位置の同期を容易に行うことができ、イオン化を高効率に行うことができる。

【0077】

また、集束イオンビームにより試料103表面からはじき出された原子は、数eV程度のエネルギーを有しており、共鳴波長はドップラー効果により広がりを持つ。レーザー装置101A、Bは、絞り16によってスペクトル線幅を容易に制御することができるので、対象原子の速度広がりに応じてスペクトル線幅を制御することで、より高効率にイオン化することができる。また、原子のエネルギー準位には、同位体シフトや超微細分裂に基づき同位体毎に僅かな差異が生じ、数十MHz~数GHzの差異が存在する。このような差異も、スペクトル線幅を制御することで検出することができ、同位体毎の識別精度を向上させることができる。

30

【0078】

TOF質量計102は、レーザー光の照射によってレーザー共鳴イオン化されたイオンを、電極によって引き出して加速し、その加速されたイオンを検出器によって検出するものである。イオンが検出器に到達するまでの時間は質量に依存しているため、到達時間を分析することで質量分析が可能となる。また、集束イオンビーム源100により、試料103表面への集束イオンビームの照射位置を走査することで、試料103表面の元素イメージや同位体イメージを取得することができる。なお、TOF型の質量分析装置以外を用いてもよく、たとえば、四重極型、磁場セクター型、イオンサイクロトロン共鳴、など各種方式の質量計を用いることができる。

40

【0079】

以上、実施例2の質量分析装置では、レーザー装置101A、Bのモードを高出力モードと広帯域モードに簡単に切り換えが可能であるため、用いるイオン化スキームに応じて最適なモード選択を行うことができ、高効率にイオン化することができる。

【0080】

また、レーザー装置101A、Bの出力するレーザー光のビーム位置変動が少なく、出

50

力のばらつきも小さいため、原子を効率的に励起することができ、イオン化を高効率に行うことができる。

【0081】

また、レーザー装置101A、Bの出力するレーザー光のスペクトル線幅を容易に制御することができる。集束イオンビームにより試料103表面からはじき出された原子は、数eV程度のエネルギーを有しており、共鳴波長はドップラー効果により広がりを持つ。そのような対象原子の速度広がりに応じてスペクトル線幅を制御することで、より高効率にイオン化することができる。

【0082】

以上の結果、実施例2の質量分析装置によると、試料103の質量分析を高速かつ高精度に行うことができ、試料103表面の元素イメージや同位体イメージを高速かつ高精度に取得することができる。

10

【産業上の利用可能性】

【0083】

本開示のレーザー装置は、レーザー共鳴イオン化用のレーザー装置として利用することができる。

【符号の説明】

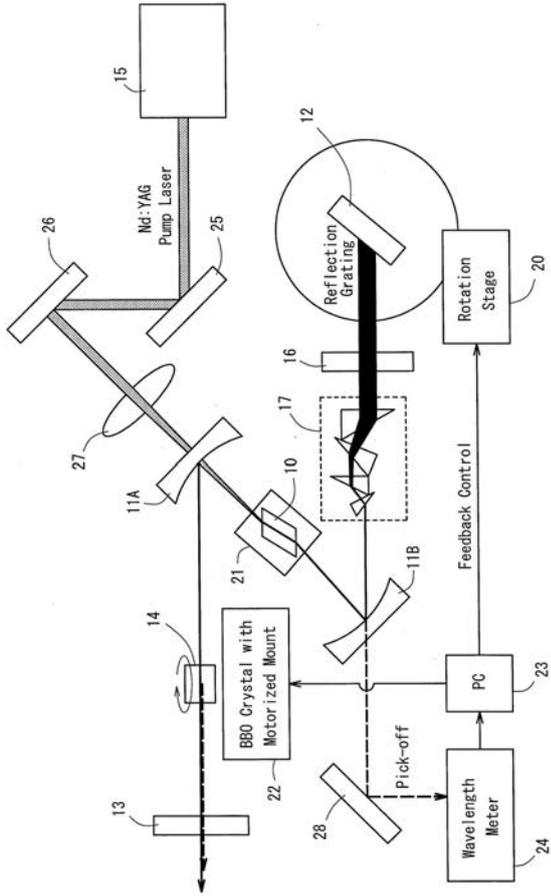
【0084】

- 10：チタンサファイア結晶
- 11A、B：凹面鏡
- 12：回折格子
- 13：出力鏡
- 14：非線形光学結晶
- 15：励起光源
- 16：絞り
- 17：プリズム
- 20：回転ステージ
- 21：ステージ
- 22：マウント
- 23：PC
- 24：波長計
- 100：集束イオンビーム源
- 101A、B：レーザー装置
- 102：TOF質量計

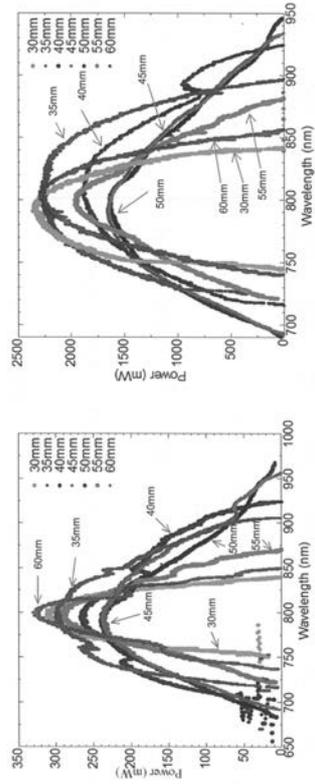
20

30

【 図 1 】



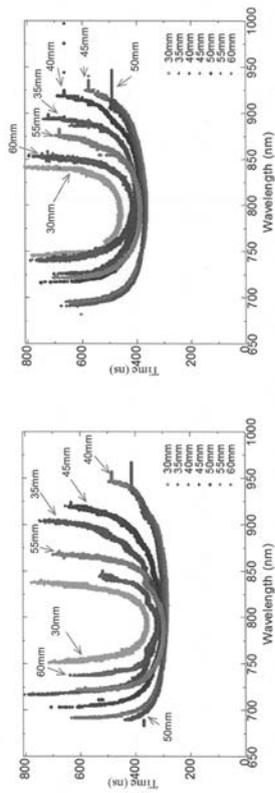
【 図 2 】



(b)

(a)

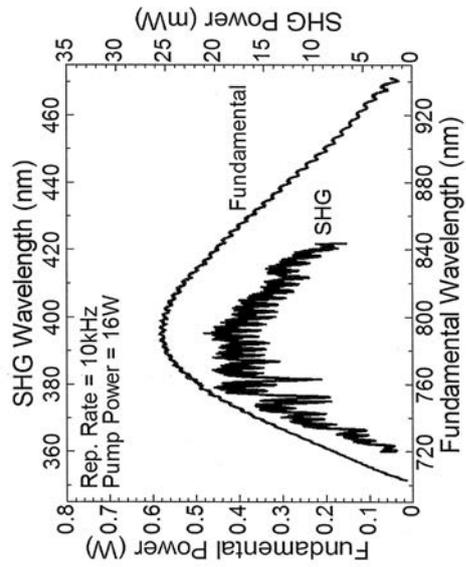
【 図 3 】



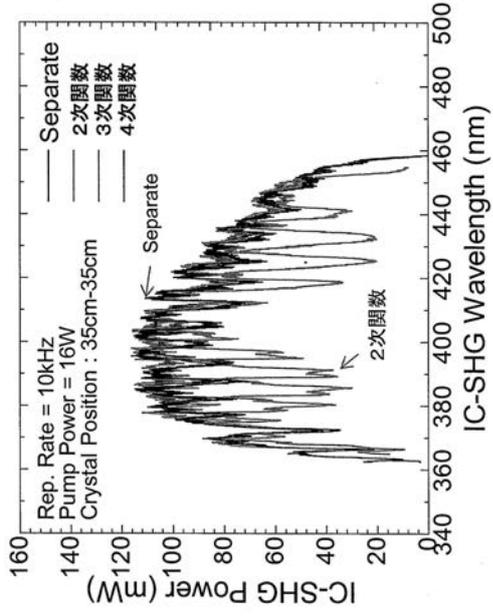
(b)

(a)

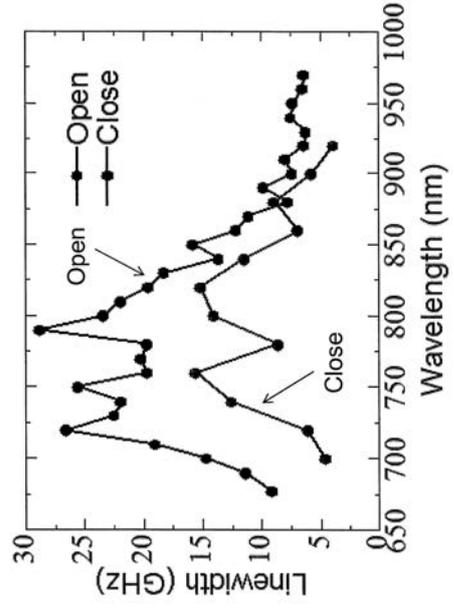
【 図 4 】



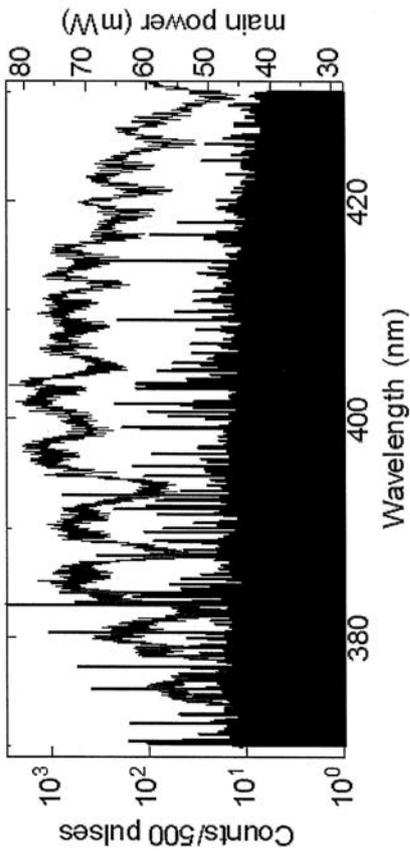
【 図 5 】



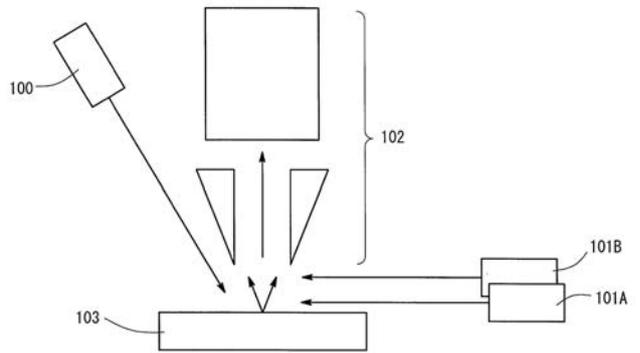
【 図 6 】



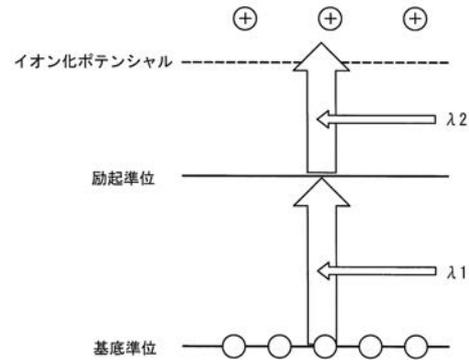
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<i>H 0 1 S</i>	<i>3/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 S</i>	<i>3/00</i>	<i>F</i>	
<i>H 0 1 S</i>	<i>3/106</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 S</i>	<i>3/106</i>		
<i>G 0 2 F</i>	<i>1/37</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 2 F</i>	<i>1/37</i>		

(72)発明者 松井 大樹
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

(72)発明者 坂本 哲夫
東京都新宿区西新宿1丁目24番2号 学校法人工学院大学内

Fターム(参考) 2G041 CA01 DA03 EA01 JA15
2K102 AA08 BA18 BB02 BC01 BD09 DA01 DB01 DD06 DD10 EA21
EB02 EB08 EB20 EB26
5C038 GG02 GH10
5F172 AE06 AF07 NN25 NP04 NQ10 NQ12 NQ44 NQ62 ZZ04