

(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2018-156904

(P2018-156904A)

(43) 公開日 平成30年10月4日(2018.10.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 J 49/10 (2006.01)	HO 1 J 49/10	2 G O 4 I
GO 1 N 27/62 (2006.01)	GO 1 N 27/62	G 5 C O 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2017-54691 (P2017-54691)</p> <p>(22) 出願日 平成29年3月21日 (2017. 3. 21)</p> <p>(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</p>	<p>(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</p> <p>(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</p> <p>(74) 代理人 110001519 特許業務法人太陽国際特許事務所</p> <p>(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</p> <p>(72) 発明者 森田 真人 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</p>
---	--

最終頁に続く

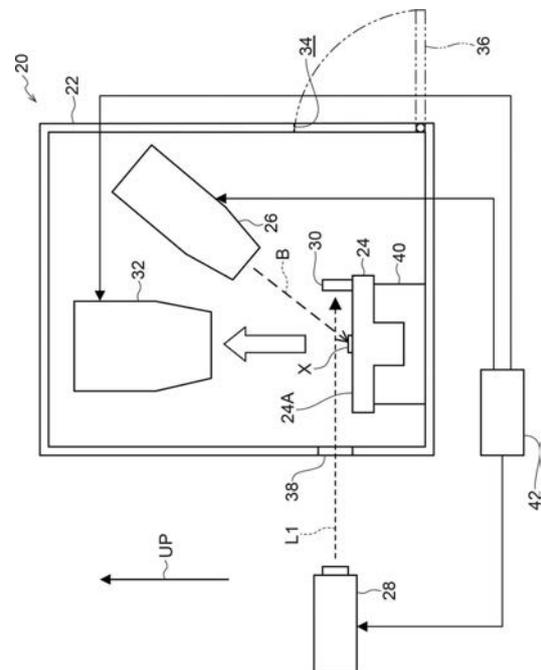
(54) 【発明の名称】 質量分析装置および質量分析方法

(57) 【要約】

【課題】 固体試料から放出された原子のイオン化確率を向上させた質量分析装置および質量分析方法を提供する。

【解決手段】 質量分析方法20は、真空チャンバ22と、真空チャンバ22内に配置された試料台24と、試料台24上に配置された固体試料XにイオンビームBを照射して原子を放出させるイオンビーム源26と、固体試料XのイオンビームBの照射領域の上方にレーザー光L1を通過させるレーザー光源28と、真空チャンバ22内に配置され、レーザー光L1を反射し、照射領域の上方でレーザー光L1と反射光L2とを重ね合わせる反射鏡30と、レーザー光L1及び反射光L2によってイオン化された原子の質量を分析可能な分析部32と、を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

真空チャンバと、
前記真空チャンバ内に配置された試料台と、
前記試料台上に配置された固体試料にイオンビームを照射して原子を放出させるイオンビーム源と、
前記固体試料の前記イオンビームの照射領域の上方にレーザ光を通過させるレーザ光源と、
前記真空チャンバ内に配置され、前記レーザ光を反射し、前記照射領域の上方で前記レーザ光と反射光とを重ね合わせる反射鏡と、
前記レーザ光及び前記反射光によってイオン化された前記原子の質量を分析する分析部と、
を有する質量分析装置。

10

【請求項 2】

前記レーザ光の光軸と前記反射光の光軸が同軸となるように前記反射鏡が前記試料台に取り付けられている、請求項 1 に記載の質量分析装置。

【請求項 3】

前記反射光同士が前記照射領域の上方で複数回重なり合うように複数の前記反射鏡が前記試料台に取り付けられている、請求項 1 に記載の質量分析装置。

20

【請求項 4】

真空チャンバと、
前記真空チャンバ内に配置された試料台と、
前記試料台上に配置された固体試料にイオンビームを照射して原子を放出させるイオンビーム源と、
前記試料台の表面に平行にレーザ光を照射するレーザ光源と、
前記真空チャンバ内に複数配置され、前記レーザ光を反射し、反射光同士を前記固体試料の前記イオンビームの照射領域の上方で重ね合わせる反射鏡と、
少なくとも前記反射光によってイオン化された前記原子の質量を分析する分析部と、
を有する質量分析装置。

30

【請求項 5】

前記レーザ光源は、前記固体試料に含まれる原子の種類に応じて、前記レーザ光の波長を変更可能とされている、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の質量分析装置。

【請求項 6】

前記試料台は、前記真空チャンバに対して着脱可能に装着され、
前記真空チャンバには、前記試料台を取り出すための取出口が設けられている、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の質量分析装置。

【請求項 7】

固体試料が配置された試料台を真空チャンバ内に配置し、前記真空チャンバ内を真空状態にする工程と、
前記固体試料にイオンビームを照射して前記固体試料から原子を放出させる工程と、
前記固体試料の前記イオンビームの照射領域の上方にレーザ光を通過させて前記原子をイオン化させる工程と、
前記レーザ光と重なり合うように反射させた反射光によって、前記レーザ光でイオン化しなかった前記原子をイオン化させる工程と、
イオン化された前記原子の質量を分析する工程と、
を有する質量分析方法。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、質量分析装置および質量分析方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

微量元素の分析法としては質量分析法（例えば、特許文献1参照）が知られている。質量分析法では原子の重さ（原子質量）を測定するため、同位体分析が可能であるという特長を有している。この質量分析法の応用として、核燃料及び核廃棄物などの放射性同位元素分析がある。

【0003】

一般的に、放射性元素は同位体ごとに半減期が異なるため、ある試料に含まれる放射性元素の同位体比を測定すれば、それがいつ生成されたものなのか判別することができる。例えば、福島第一原発の事故による放射性物質汚染では、放射性物質が検出されたからといって、その放射性物質が原発事故由来かどうかの確証はない。なぜなら、過去の原発事故や核実験に起因するフォールアウトにより、種々の放射性元素は薄く広く遍く存在しているからである。しかし、同じ放射性同位元素でも、その発生時期によって同位体比が異なる。これは同位体ごとに半減期が異なるためであり、このことを利用すれば放射性物質がいつ生成されたものか判別することができる。しかしながら、先に述べたフォールアウトとの区別は実際には難しい。

10

【0004】

そこで本発明者らは、数マイクロメートル以下の微粒子一つずつについて成分を分析できるイメージング質量分析装置の開発を行っている。イメージング質量分析装置では個々の粒子についての同位体比分析も可能であるが、放射性物質は一般に存在量が少なく、更なる高感度化が求められている。

20

【0005】

従来のイメージング質量分析装置では、イオンビーム照射によってのみ、試料表面から原子を放出させ、かつ、イオン化していたが、この場合のイオン化確率は高くても数%程度であり、高感度化には限界がある。そこで、試料表面から放出された原子に対して高密度のレーザー光を照射し、光イオン化させる方法が開発されている。この方法はスパッタ中性粒子質量分析法（SNMS）と呼ばれている。しかしながら、スパッタ中性粒子質量分析法では、十分な光密度を実現するため、低繰り返しパルス発振レーザーが用いられ、イメージングに必要な高繰り返し率（概ね10kHz程度）を有するレーザーはパルスエネルギーが低く、十分なイオン化確率が得られないという問題が存在していた。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-108657号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、固体試料から放出された原子のイオン化確率を向上させた質量分析装置および質量分析方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

本発明の第1態様の質量分析装置は、真空チャンバと、前記真空チャンバ内に配置された試料台と、前記試料台上に配置された固体試料にイオンビームを照射して原子を放出させるイオンビーム源と、前記固体試料の前記イオンビームの照射領域の上方にレーザー光を通過させるレーザー光源と、前記真空チャンバ内に配置され、前記レーザー光を反射し、前記照射領域の上方で前記レーザー光と前記反射光とを重ね合わせる反射鏡と、前記レーザー光及び前記反射光によってイオン化された前記原子の質量を分析する分析部と、を有する。

【0009】

第1態様の質量分析装置では、レーザー光及び反射光によって固体試料から放出された原子（以下、適宜「スパッタ原子」と記載する。）がイオン化される。ここで、固体試料の

50

イオンビームの照射領域の上方（以下、適宜「イオン化空間」と記載する。）でレーザー光と反射光が重ね合わされるため、例えば、レーザー光と反射光がイオン化空間で重ね合わされない態様と比べて、イオン化空間のレーザー光と反射光が重なり合う領域において光子密度が増加し、スパッタ原子に対して光子が衝突する確率が増加する。すなわち、スパッタ原子のイオン化確率が向上する。このようにしてイオン化されるスパッタ原子が増加することで、分析部による質量分析精度が向上する。

【0010】

本発明の第2態様の質量分析装置は、第1態様の質量分析装置において、前記レーザー光の光軸と前記反射光の光軸が同軸となるように前記反射鏡が前記試料台に取り付けられている。

10

【0011】

第2態様の質量分析装置では、レーザー光の光軸と反射光の光軸が同軸となるため、イオン化空間のレーザー光と反射光が重なり合う領域が増えて、イオン化確率がさらに向上する。

また、上記分析装置では、反射鏡を試料台に取り付けるため、例えば、反射鏡を試料台から離して取り付ける態様と比べて、レーザー光と反射鏡の光軸を同軸に合わせる作業が容易になる。

【0012】

本発明の第3態様の質量分析装置は、第1態様の質量分析装置において、前記反射光同士が前記照射領域の上方で複数回重なり合うように複数の前記反射鏡が前記試料台に取り付けられている。

20

【0013】

第3態様の質量分析装置では、複数の反射鏡で反射光をリレーすることで、少なくとも反射光同士がイオン化空間で複数回重なり合うため、イオン化空間の反射光同士が重なり合う領域が増えて、イオン化確率がさらに向上する。

【0014】

本発明の第4態様の質量分析装置は、真空チャンバと、前記真空チャンバ内に配置された試料台と、前記試料台上に配置された固体試料にイオンビームを照射して原子を放出させるイオンビーム源と、前記試料台の表面に平行にレーザー光を照射するレーザー光源と、前記真空チャンバ内に複数配置され、前記レーザー光を反射し、反射光同士を前記固体試料の前記イオンビームの照射領域の上方で重ね合わせる反射鏡と、少なくとも前記反射光によってイオン化された前記原子の質量を分析する分析部と、を有する。

30

【0015】

第4態様の質量分析装置では、反射光によって固体試料から放出された原子がイオン化される。ここで、固体試料のイオンビームの照射領域の上方で複数の反射鏡で反射された反射光同士が重ね合わされるため、例えば、反射光同士が重ね合わされない態様と比べて、イオン化空間の反射光同士が重なり合う領域において光子密度が増加し、スパッタ原子に対して光子が衝突する確率が増加する。すなわち、スパッタ原子のイオン化確率が向上する。このようにしてイオン化されるスパッタ原子が増加することで、分析部による質量分析精度が向上する。

40

【0016】

本発明の第5態様の質量分析装置は、第1態様～第4態様のいずれか一態様の質量分析装置において、前記レーザー光源は、前記固体試料に含まれる原子の種類に応じて、前記レーザー光の波長を変更可能とされている。

【0017】

第5態様の質量分析装置では、固体試料に含まれる原子の種類に応じてレーザー光の波長を変更することで、スパッタ原子を共鳴イオン化させることができる。これにより、スパッタ原子のイオン化確率がさらに向上する。

【0018】

本発明の第6態様の質量分析装置は、第1態様～第5態様のいずれか一態様の質量分析

50

装置において、前記試料台は、前記真空チャンバに対して着脱可能に装着され、前記真空チャンバには、前記試料台を取り出すための取出口が設けられている。

【0019】

第6態様の質量分析装置では、試料台を真空チャンバから離脱し、取出口から取り出すことで、固体試料を交換することができる。また、試料台の離脱時には、反射鏡を清掃又は交換することもできる。

【0020】

本発明の第7態様の質量分析方法は、固体試料が配置された試料台を真空チャンバ内に配置し、前記真空チャンバ内を真空状態にする工程と、前記固体試料にイオンビームを照射して前記固体試料から原子を放出させる工程と、前記固体試料の前記イオンビームの照射領域の上方にレーザ光を通過させて前記原子をイオン化させる工程と、前記レーザ光と重なり合うように反射させた反射光によって、前記レーザ光でイオン化しなかった前記原子をイオン化させる工程と、イオン化された前記原子の質量を分析する工程と、を有する。

10

【0021】

本発明の第7態様の質量分析方法は、上述の第1態様の質量分析装置と同様の作用効果を奏する。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、固体試料から放出された原子のイオン化確率を向上させた質量分析装置および質量分析方法を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】第1実施形態に係る質量分析装置の構成を示す概略図である。

【図2】図1の質量分析装置の要部を拡大した拡大図である。

【図3】図1の質量分析装置の要部を拡大した拡大図であり、パルスレーザが反射鏡で反射された状態を示している。

【図4】図1の質量分析装置の要部を上方から見た平面図である。

【図5】第2実施形態に係る質量分析装置の要部を上方から見た平面図であり、パルスレーザの往路を示す平面図である。

30

【図6】図5の質量分析装置の要部を上方から見た平面図であり、パルスレーザの復路を示す平面図である。

【図7】パルスレーザの1回反射で且つ非共鳴イオン化において得られた質量スペクトルである。

【図8A】スパッタ原子の非共鳴2光子吸収によるイオン化過程を示す説明図である。

【図8B】スパッタ原子の共鳴2光子吸収によるイオン化過程を示す説明図である。

【図9】パルスレーザの波長とジルコニウム(Zr)のイオン検出数との関係を示すグラフである。

【図10】パルスレーザの往路波長及び復路波長とジルコニウム(Zr)のイオン検出数との関係を示すグラフである。

40

【図11A】パルスレーザを1回通過させたときのスパッタ原子群のイオン化範囲を示す説明図である。

【図11B】パルスレーザを1回通過させ1回反射させたときのスパッタ原子群のイオン化範囲を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

[第1実施形態]

以下、本発明の第1実施形態に係る質量分析装置及び質量分析方法について図1～図4を用いて説明する。

【0025】

50

< 質量分析装置 >

図 1 は、本実施形態の質量分析装置 20 の構成を示す概略図である。

質量分析装置 20 は、固体試料 X に含まれる原子（中性粒子）を放出させ、放出された原子（以下、適宜「スパッタ原子 S」と記載する。）をレーザ光でイオン化させ、イオン化された原子の質量を分析する装置である。

【0026】

図 1 に示されるように、質量分析装置 20 は、真空チャンバ 22 と、試料台 24 と、イオンビーム源 26 と、レーザ光源 28 と、反射鏡 30 と、分析部 32 と、を有する。

【0027】

（真空チャンバ）

図 1 に示されるように、真空チャンバ 22 は、試料台 24、イオンビーム源 26、反射鏡 30 及び分析部 32 を内部に収容している。この真空チャンバ 22 には、図示しない負圧回路が接続されている。この負圧回路を作動させることで真空チャンバ 22 内が真空状態となる。

【0028】

また、真空チャンバ 22 には、試料台 24 の取出口 34 が設けられている。この取出口 34 は、真空チャンバ 22 に設けられた開閉扉 36 によって開閉されるようになっている。なお、本実施形態では、開閉扉 36 を片開きの扉としているが、本発明はこの構成に限定されない。例えば、開閉扉を両開きの扉としてもよいし、スライド式の扉としてもよい。また、開閉扉の開く方向についても特に限定されない。

【0029】

また、真空チャンバ 22 の側壁には、レーザ光源 28 から照射されるレーザ光 L1 の光軸上に透過ガラス 38 が嵌め込まれている。レーザ光源 28 からのレーザ光 L1 は、透過ガラス 38 を透過して真空チャンバ 22 内に進入する。

【0030】

（試料台）

図 1 に示されるように、試料台 24 は、真空チャンバ 22 の下部に設けられた台座 40 に着脱可能に装着されている。試料台 24 の表面 24A は、平面とされており、固体試料 X が配置される。なお、試料台 24 は、イオンビーム B の照射位置を調整するため、ターゲットとなる固体試料 X の位置を適宜調整可能なマニピュレータを有している。

【0031】

（イオンビーム源）

イオンビーム源 26 は、試料台 24 上に配置された固体試料 X にイオンビーム B を照射して固体試料 X に含まれる原子を放出させるためのビーム源である。イオンビーム源 26 としては、例えば、集束イオンビーム（FIB）装置など、一般に入手可能な装置を用いてもよい。イオンビームを固体試料 X に照射する際は、例えば、液体金属のガリウムイオン源からイオンビームを取り出し、集束させた上で、ナノスケールの精度で固体試料 X にパルス状に照射させてもよい。

【0032】

また、イオンビーム源 26 を移動可能に構成して、イオンビーム源 26 を移動させることで、固体試料 X の表面上をイオンビーム B で走査してもよい。このような構成として、イオンビーム B の照射領域におけるスパッタ原子 S の信号量を記録することでマイクロなスケールでのイメージングが可能となる。なお、台座 40 を移動可能に構成して、台座 40 を移動させることで固体試料 X の表面上をイオンビーム B で走査してもよい。

【0033】

（レーザ光源）

図 1、図 2 及び図 4 に示されるように、レーザ光源 28 は、固体試料 X のイオンビーム B の照射領域の上方（以下、適宜「イオン化空間」と記載する。）をパルスレーザ（パルス状のレーザ）が通過するようにパルスレーザを照射する装置である。なお、以下では、パルスレーザの入射光をレーザ光 L1 として記載する。このレーザ光源 28 は、真空チャ

10

20

30

40

50

ンバ 2 2 の外側に設置されており、試料台 2 4 の表面 2 4 A に平行にレーザ光 L 1 を照射する。

【 0 0 3 4 】

レーザ光源 2 8 は、所定の波長および所定のレーザ強度を有するパルスレーザを、固体試料 X から放出されたスパッタ原子 S (原子群) に照射することにより、スパッタ原子 S をイオン化させる。

【 0 0 3 5 】

レーザ光源 2 8 から照射されるパルスレーザの波長としては、特に限定されないが、例えば、266nm としてもよい。

【 0 0 3 6 】

イオンビーム B によって固体試料 X から放出された原子は、等方的ではないが散逸して飛んでいくため、レーザ光源 2 8 から照射されるレーザ光 L 1 が、試料台 2 4 の表面 2 4 A 近くに照射されるようにレーザ光源 2 8 を設置することが好ましい。これにより、放出されたスパッタ原子 S を効率よくイオン化することができる。試料台 2 4 の表面 2 4 A に平行にレーザ光 L 1 を照射する場合、例えば、レーザ光 L 1 と試料台 2 4 の表面 2 4 A との間の隙間は、1mm 程度であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

レーザ光源 2 8 としては、例えば、市販の紫外線レーザ発生装置等の波長可変レーザを用いてもよい。

【 0 0 3 8 】

(反射鏡)

図 1 及び図 3 に示されるように、反射鏡 3 0 は、試料台 2 4 の表面 2 4 A に取り付けられている。この反射鏡 3 0 は、固体試料 X の中心から 10mm 以内に配置されている。また、反射鏡 3 0 は、レーザ光 L 1 (図 1 及び図 2 では黒矢印で示す) の光軸と反射光 L 2 (図 3 では白矢印で示す) の光軸が同軸となるように試料台 2 4 の表面 2 4 A に取り付けられている。このため、レーザ光 L 1 と反射光 L 2 とがイオン化空間で重なり合う。なお、本実施形態では、反射鏡 3 0 は、試料台 2 4 の表面 2 4 A に設けられた凹部 (図示省略) に嵌め込まれている。

【 0 0 3 9 】

なお、反射鏡 3 0 の反射率は、100% に近い程好ましいが、特に限定されない。

【 0 0 4 0 】

(分析部)

分析部 3 2 は、イオン化された原子を質量分析するためのものである。分析部 3 2 としては、例えばセクター磁場型質量分析装置、飛行時間型質量分析装置 (TOF-MS)、四重極型質量分析装置 (QMS) 等、種々の装置が適用可能である。

【 0 0 4 1 】

(制御部)

制御部 4 2 は、質量分析装置 2 0 が備える各構成の制御を行なうものであり、具体的には、イオンビーム源 2 6 から照射されるイオンビーム B の照射タイミング制御、ならびにレーザ光源 2 8 から照射されるレーザ光 L 1 の照射タイミング制御を行なうものである。次に、制御部 4 2 による各構成の制御方法について説明する。

【 0 0 4 2 】

制御部 4 2 は、イオンビーム B を固体試料 X に照射してから所定の時間が経過した後に、放出されたスパッタ原子 S があるイオン化空間にレーザ光 L 1 を照射するようにレーザ光源 2 8 を制御する。レーザ光 L 1 をイオン化空間に照射することにより、イオン化空間内のスパッタ原子 S がイオン化される。また、反射鏡 3 0 によって反射された反射光 L 2 もイオン化空間を通過するためスパッタ原子 S がイオン化される。これにより、イオン化確率が向上する。

【 0 0 4 3 】

< 質量分析方法 >

10

20

30

40

50

本実施形態の質量分析方法について説明する。なお、本実施形態の質量分析方法では、質量分析装置 20 を用いる。

【0044】

まず、試料台 24 の表面 24A に固体試料 X を配置し、真空チャンバ 22 の取出口 34 を通して試料台 24 を台座 40 に取り付ける。その後、開閉扉 36 を閉じて前述の負圧回路を作動させて真空チャンバ 22 内を真空状態にする。

【0045】

次に、固体試料 X にイオンビーム B を照射し、固体試料 X から原子を放出させる。

【0046】

次に、固体試料 X のイオンビーム B の照射領域の上方にあるイオン化空間にレーザ光 L1 を通過させる。これにより、イオン化空間内のスパッタ原子 S がイオン化される。

10

【0047】

そして、イオン化空間を通過したレーザ光 L1 は、反射鏡 30 で反射される。反射された反射光 L2 は、レーザ光 L1 でイオン化しなかったスパッタ原子 S をイオン化させる。ここで、パルスレーザの波長が長く、固体試料 X の中心から反射鏡 30 までの距離 D が 10 mm 以下のため、反射光 L2 の前部（レーザ反射方向の前部）がレーザ光 L1 の後部（レーザ入射方向の後部）と重なり合う。

【0048】

その後、イオン化された原子が分析部 32 に引き込まれ、該原子の質量分析が行なわれる。

20

【0049】

次に本実施形態の作用効果について説明する。

質量分析装置 20 では、レーザ光 L1 及び反射光 L2 によって固体試料 X から放出されたスパッタ原子 S がイオン化される。ここで、固体試料 X のイオンビーム B の照射領域の上方にあるイオン化空間でレーザ光 L1 と反射光 L2 が重ね合わされるため（図 3 ではレーザ光 L1 の範囲を二点鎖線で示し、反射光 L2 の範囲を実線で示している。）、例えば、レーザ光 L1 と反射光 L2 がイオン化空間で重ね合わされない形態と比べて、イオン化空間のレーザ光 L1 と反射光 L2 が重なり合う領域において光子密度が増加し、スパッタ原子 S に対して光子が衝突する確率が増加する。すなわち、イオン化確率が向上する。このようにしてイオン化される原子が増加することで、分析部 32 による質量分析精度が向上する。

30

【0050】

また、質量分析装置 20 では、レーザ光 L1 の光軸と反射光 L2 の光軸が同軸となるため、イオン化空間のレーザ光と反射光が重なり合う領域が増えて、スパッタ原子 S のイオン化確率がさらに向上する。

また、反射鏡 30 を試料台 24 に取り付けるため、例えば、反射鏡 30 を試料台 24 から離して取り付ける形態と比べて、レーザ光 L1 と反射光 L2 の光軸を同軸に合わせる作業が容易になる。

【0051】

さらに、質量分析装置 20 では、試料台 24 を真空チャンバ 22 から離脱し、取出口 34 から取り出すことで、固体試料 X を交換することができる。また、試料台 24 の離脱時には反射鏡 30 を清掃又は交換することもできる。

40

【0052】

[第 2 実施形態]

次に、本発明の第 2 実施形態に係る質量分析装置及び質量分析方法について図 5 及び図 6 を用いて説明する。

【0053】

図 5 及び図 6 に示されるように、本実施形態の質量分析装置 50 は、試料台 52 の構成を除いて第 1 実施形態と同様の構成である。このため、第 1 実施形態と同様の構成については、同一の符号を付し、その説明を省略する。

50

【 0 0 5 4 】

試料台 5 2 には、表面 5 2 A に複数（本実施形態では 4 つ）の溝部 5 4 が形成されている。これらの溝部 5 4 は、試料台 5 2 の外周縁部から延びている。また、これらの溝部 5 4 には、反射鏡 3 0 が嵌め込まれるようになっている。これらの溝部 5 4 に反射鏡 3 0 をそれぞれ嵌め込むことで、レーザ光源 2 8 から照射されたレーザ光 L 1 が複数の反射鏡 3 0 によって反射されて、図 5 及び図 6 に示されるように反射光 L 2 がイオン化空間において複数回重ね合わされるように構成されている。

【 0 0 5 5 】

次に本実施形態の作用効果について説明する。

質量分析装置 5 0 では、反射光 L 2 によって固体試料 X から放出されたスパッタ原子 S がイオン化される。ここで、固体試料 X のイオンビーム B の照射領域の上方であるイオン化空間で複数の反射鏡 3 0 で反射された反射光 L 2 同士が重ね合わされるため、例えば、反射光 L 2 同士が重ね合わされない形態と比べて、イオン化空間の反射光 L 2 同士が重なり合う領域において光子密度が増加し、スパッタ原子 S に対して光子が衝突する確率が増加する。すなわち、イオン化確率が向上する。このようにしてイオン化される原子が増加することで、分析部による質量分析精度が向上する。

10

【 0 0 5 6 】

第 2 実施形態の質量分析装置 5 0 では、図 5 に示されるように、レーザ光源 2 8 から照射されたレーザ光 L 1 は、イオン化空間を通過しない構成とされているが、本発明はこの構成に限定されない。複数の反射鏡 3 0 が取り付けられる試料台 5 2 の構成を第 1 実施形態の質量分析装置 2 0 に適用してもよい。この構成とした場合、レーザ光源 2 8 から照射されたレーザ光 L 1 もイオン化空間を通過するため、スパッタ原子 S のイオン化確率が向上する。

20

【 0 0 5 7 】

また、第 1 実施形態の質量分析装置 2 0 では、レーザ光源 2 8 から照射されるパルスレーザ（レーザ光 L 1 ）の波長が固定されているが、本発明はこの構成に限定されない。例えば、レーザ光源 2 8 は、固体試料 X に含まれる原子の種類に応じて、レーザ光 L 1 の波長を変更可能に構成されていてもよい。この構成とした場合、固体試料 X に含まれる原子の種類に応じてレーザ光の波長を変更できるため、スパッタ原子 S を共鳴イオン化させることができる。これにより、スパッタ原子 S のイオン化確率をさらに向上できる。なお、第 2 実施形態の質量分析装置 5 0 に上記レーザ光 L 1 の波長を変更する構成を適用してもよい。

30

【 0 0 5 8 】

< 実験 >

（本発明の効果の確認）

以下、本発明によるイオン化確率が向上する効果について説明する。なお、本発明によるイオン化確率向上効果は、原理の異なる二つのメカニズムがあるため、それぞれについて説明する。

【 0 0 5 9 】

（ 1 ）パルスレーザの入射光と反射光のオーバーラップによる光子密度増大による効果（非共鳴イオン化）

40

【 0 0 6 0 】

図 7 に、反射鏡を 1 枚使用し、1 回反射による増大効果を得た実験の質量スペクトルを示す。固体試料として用いたのはインジウム（In）板であり、使用したレーザ光源のレーザの波長は 266 nm、繰り返し率 2 kHz、パルス幅約 7 ns であり、反射鏡は鏡面研磨したケイ素ウェハである。なお、ケイ素ウェハによるレーザ光の反射率は事前の測定により 63% と求められている。結果は、115 In + イオンのピーク面積強度で反射無しの場合と比べて 1.8 倍の増大が見られた。反射鏡の反射率は 63% であるため、レーザの往路と復路（レーザの入射光と反射光）を合わせて 1.63 倍の増大効果が見込めるが、実際にはそれを超える効果が得られている。

50

これは図8(A)及び図8(B)のように説明できる。使用したレーザーのパルス幅は7 nsであり、これはパルス長さとしては2メートルを超える。

一方、固体試料の中心から反射鏡までは10 mm以下と近く、反射光と入射光は試料台の上方で重なっていることになる。レーザーの波長266 nmにおけるインジウム原子のイオン化は、非共鳴2光子吸収イオン化であり、理論的にはイオン化確率は光子密度の2乗に比例する。

理論通りであれば、 $(1 + 0.63)^2 = 2.66$ 倍の効果が得られるはずであるが、実際には光軸の微小なズレや、入射光ですでにイオン化した原子はこの効果に加算されないことを考えると、実験での増大率が2.66倍には達しないが、単純和である1.63倍よりも大きいことが説明できる。

10

したがって、1回反射において、レーザーの往路と復路で光軸が重なる条件においては、反射率から想定されるレーザーの往路と復路の単純和を超えるイオン化確率の向上効果が得られることが示された。

なお、反射鏡の設置精度であるが、図2に示されるように、固体試料の中心と反射鏡間の距離Dを10 mm程度、レーザーの光軸の太さを0.2 mm程度とした場合、幾何学的な計算から見積もると、角度にして1度以内に合わせ、入射光との同軸性を保証することで効果が得られる。

【0061】

(2)異なる方向から2回レーザー(入射光と反射光)を通過させることによる増大効果(共鳴イオン化)

20

【0062】

1回反射を用いる方法において、更に増大率の高いケースが発見された。図8(A)及び図8(B)に示されるように、原子が光を吸収してイオン化するプロセスには、「非共鳴イオン化」と「共鳴イオン化」がある。

【0063】

非共鳴イオン化は前述のインジウムでの実験に相当する。すなわち、ある波長のレーザー光の光子2光子を同時に吸収してイオン化ポテンシャルに達するケースである。この場合は前述のように、1光子目を吸収し、かつ、2光子目を吸収する確率であるので、イオン化確率は光子密度の2乗に比例する。

【0064】

一方、原子の内部準位(励起準位)に同調させた波長の光を用いた場合は、図8(A)のように、1光子目で励起され、励起状態を数ns程度維持し、その間に2光子目が吸収されればイオン化に至る。

30

つまり、共鳴プロセスでは、2光子目の吸収に際して数nsの時間的猶予があるため、レーザー光を共鳴波長に合わせたときにイオン化確率が急激に増大する。これを共鳴イオン化と呼ぶ。共鳴イオン化に用いるレーザー光源は波長可変でなければならず、レーザーの繰り返し率やエネルギーなど、実用に耐えうるレーザーシステムは非共鳴の場合と比べても更に厳しい。したがって、レーザー共鳴イオン化の場合にも、ある繰り返し率及びエネルギーの波長可変レーザーを用い、最大限の効果(イオン化確率)が得られる方法が望まれる。

【0065】

図9に、固体試料としてジルコニウム(Zr)を用いた結果を示す。

40

横軸はレーザーの波長であり、基本波の波長737.705 nmを中心に737.69 nm~737.72 nmの領域で共鳴によるイオン数増大効果が見られる(基本波の2倍波を用いたため、実際のレーザー光の波長はこれらの半分である)。

【0066】

実験においては、レーザーが入射する方向と、反射してきた方向(それぞれ、往路及び復路と称する。)それぞれに信号を切り分け、図9にプロットした。用いた反射鏡はA1コートミラーであり、反射率は90%である。

【0067】

図9に示されるように、復路においても往路とほぼ同等のイオン数が検出され、往路及

50

び復路合計値に対する比を増大率とすれば、共鳴中心波長(737.705 nm)において約2倍という効果が得られた。

共鳴イオン化過程では、前述のように、一旦、励起準位を経るため、イオン化確率と光子密度の関係は2乗ではなく、1乗(線形)である。今回、反射率は90%であったため、往路及び復路の単純和で1.9倍となる。

実際には僅かではあるが、単純和を上回る2倍という効果が得られた。これは次のように解釈される。共鳴イオン化過程では、1光子目を吸収して励起状態となる。この励起状態は元素や励起準位により異なるが、一般にナノ秒程度の寿命がある。

したがって、仮に往路のレーザにより励起され、引き続いて2光子目を吸収しなくても、復路のレーザにより2光子目を吸収する過程が起こり得る。即ち、共鳴イオン化における1回反射による入射光及び反射光のオーバーラップは単純な和よりもこの効果分だけ増大率は増えることが実証された。

【0068】

また、共鳴イオン化過程では、ドップラー効果が見られる場合がある。

イオンビーム照射点からは様々な方向に様々な運動エネルギーで原子が放出され、スパッタ原子群を成す。このスパッタ原子群に1方向からレーザが入射した場合、レーザ入射方向に対し、向かう方向に飛ぶ原子と離れる方向の原子が存在することになり、それぞれ、原子から見たレーザの振動数が変化する。これがいわゆるドップラー効果である。スパッタ原子群は様々な運動方向とエネルギーを持った集団であるため、共鳴効果が表れる波長には広がりが生じる。これを以下ではドップラー広がりと呼ぶ。仮に、ドップラー広がり

【0069】

本発明における1回反射による共鳴イオン化では、上記ドップラー広がりにおいても効果があることを以下に示す。図10は、図9と同じデータであるが、単純化して、レーザの入射光(往路)と反射光(復路)の信号強度のみを示してある。図10を見ると、レーザの往路と復路では共鳴ピーク波長が若干ずれていることが判る(レーザの往路が短波長側にシフトし、レーザの復路が長波長側にシフトしている)。

【0070】

今回用いたレーザ光源は線幅約0.005 nmであり、ドップラー広がりに対してそれほど線幅が細くないのであるが、それでもレーザの往路と復路、つまり、レーザの通過方向に依存して共鳴波長がシフトしていることが示されており、レーザの往路と復路でそれぞれ別のドップラーシフト帯に作用していることが判る。このことから、図11A及び図11Bに示すように、特にレーザの線幅がドップラー広がりに対して狭い範囲にしか設定できない条件においては増大効果を見込むことができる。例えば、図11Aにおいて、レーザを左側から入射させた場合、レーザの中心波長をドップラーシフトの無い垂直方向成分のスパッタ原子群に同調させれば、太線で示した範囲内の原子がイオン化される。逆に

【0071】

これに対し、図11Bのように、反射光を利用し、かつ、レーザの中心波長を線幅の半分ほど短波長側にセットしたうえで、イオン化を行うとする。この場合、入射時(パルスレーザの往路)では、垂直方向よりも左側に向けて出射した原子群を共鳴イオン化し、反射時(レーザの復路)では向きが変わるので、右側に向けて出射した原子群が共鳴イオン化する。

つまり、1回通過よりも、幅広いドップラー広がりに対して共鳴イオン化を起こさせることができる。図9や図10に示した実験結果はここに述べた効果は含むものの、レーザ

の線幅がドブラー広がりに対してそれほど細く無かったために、前述のように、レーザーの往路と復路での光軸のオーバーラップ効果のみで実験結果が解釈できた。なお。レーザーの線幅がより細かい場合には、図 1 1 B に示した手法がより有効である。

【 0 0 7 2 】

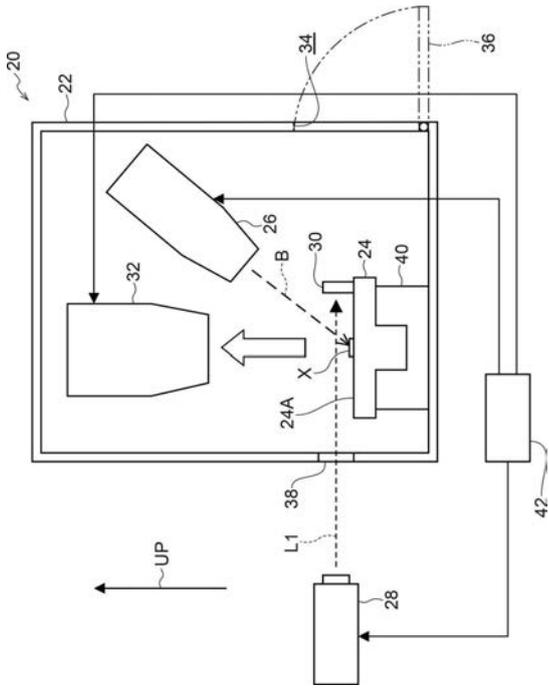
以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は、上記に限定されるものでなく、その主旨を逸脱しない範囲内において上記以外にも種々変形して実施することが可能であることは勿論である。

【符号の説明】

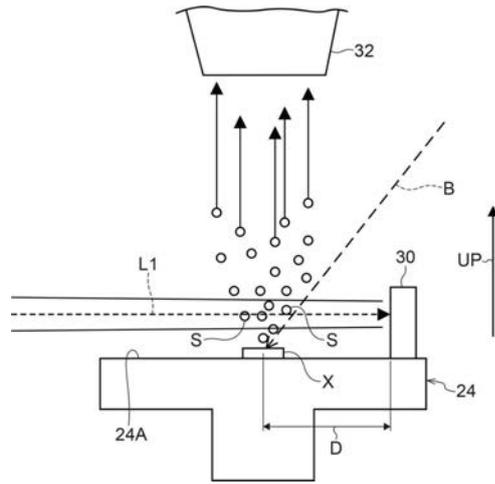
【 0 0 7 3 】

2 0	質量分析装置	10
2 2	真空チャンバ	
2 4	試料台	
2 4 A	表面	
2 6	イオンビーム源	
2 8	レーザー光源	
3 0	反射鏡	
3 2	分析部	
3 4	取出口	
3 6	開閉扉	
3 8	透過ガラス	20
4 0	台座	
4 2	制御部	
5 0	質量分析装置	
5 2	試料台	
5 2 A	表面	
L 1	レーザー光	
L 2	反射光	
X	固体試料	

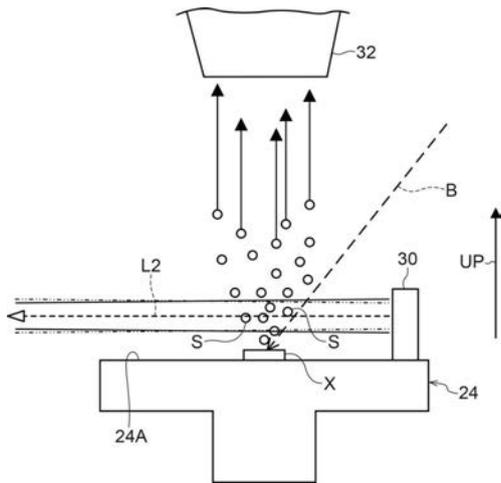
【 図 1 】



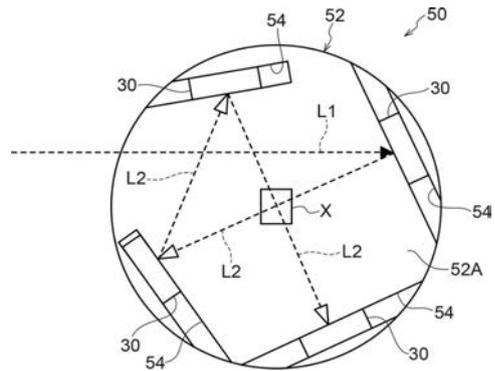
【 図 2 】



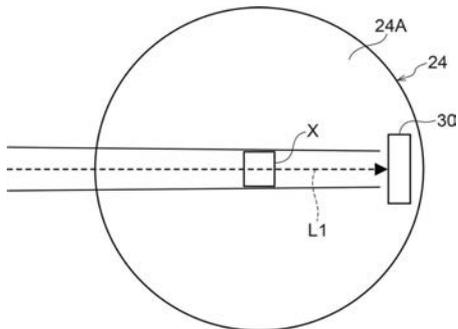
【 図 3 】



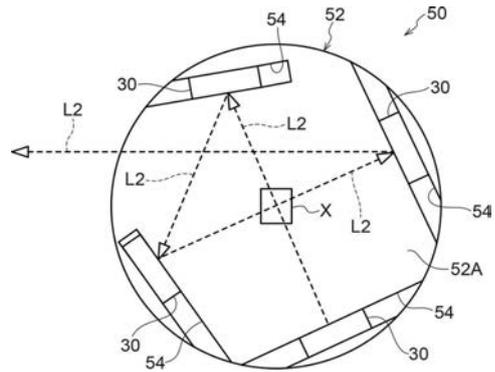
【 図 5 】



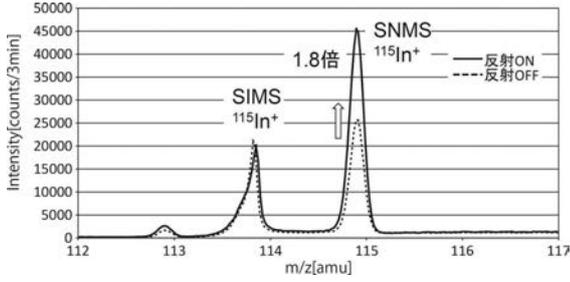
【 図 4 】



【 図 6 】



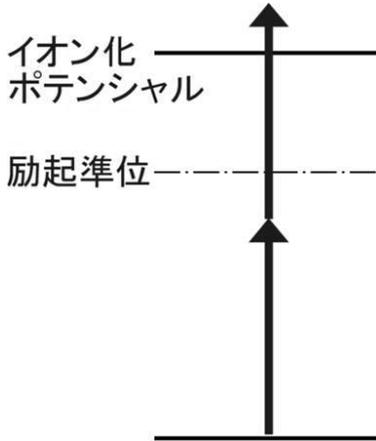
【 図 7 】



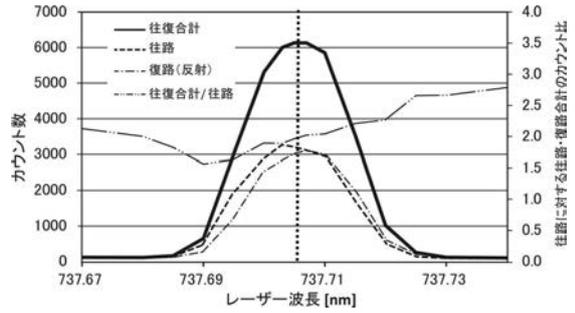
【 図 8 B 】



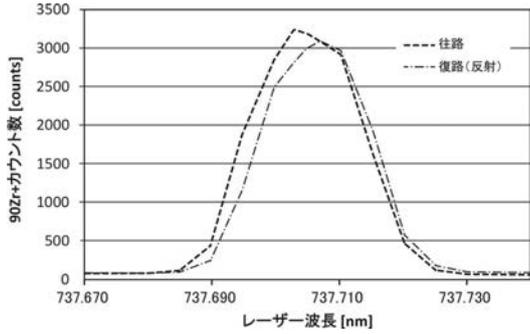
【 図 8 A 】



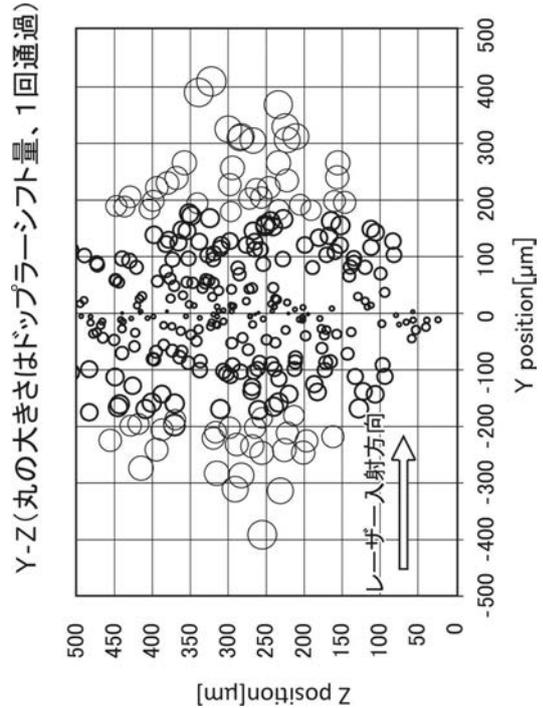
【 図 9 】



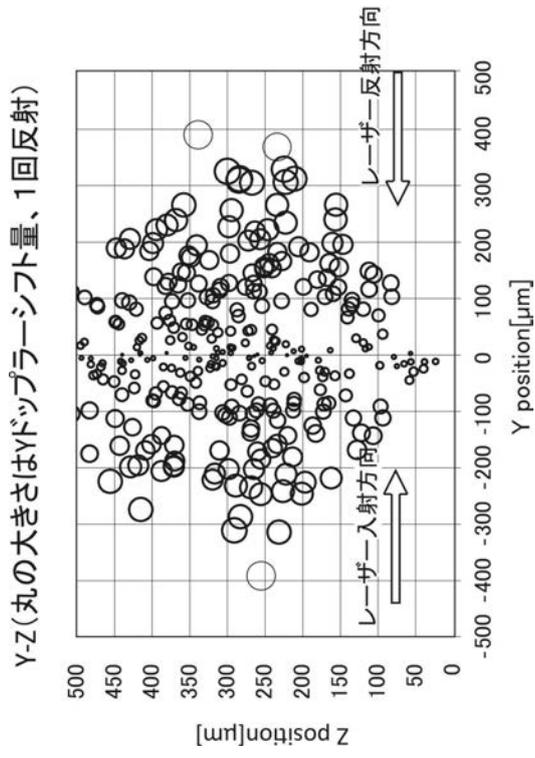
【 図 10 】



【 図 11 A 】



【図 1 1 B】



フロントページの続き

(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

Fターム(参考) 2G041 CA01 DA03 DA16 EA01

5C038 GG07 GH06 GH10