

(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2015-46305  
(P2015-46305A)

(43) 公開日 平成27年3月12日(2015.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1J 49/14 (2006.01)	HO1J 49/14	2G041
HO1J 49/06 (2006.01)	HO1J 49/06	5C033
HO1J 37/252 (2006.01)	HO1J 37/252	B 5C038
GO1N 27/62 (2006.01)	GO1N 27/62	G

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2013-176865 (P2013-176865)  
 (22) 出願日 平成25年8月28日 (2013.8.28)

(出願人による申告)平成25年度、独立行政法人科学技術振興機構、研究成果展開事業(先端計測分析技術・機器開発プログラム)、「放射性物質の高分解能3次元・直接イメージング技術の開発」に係る委託研究、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 591175697  
株式会社トヤマ  
神奈川県座間市ひばりが丘4丁目13番16号

(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 100124257  
弁理士 生井 和平

(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

(72) 発明者 長嶋 悟  
神奈川県座間市ひばりが丘4丁目13番16号 株式会社トヤマ内

最終頁に続く

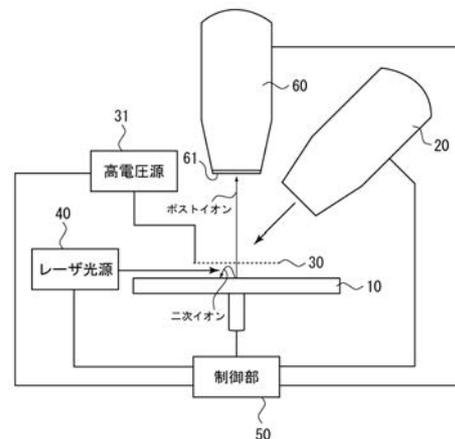
(54) 【発明の名称】 中性粒子質量分析装置

(57) 【要約】

【課題】ポストイオン化効率を向上させつつ、二次イオンのバックグラウンドを低減させた中性粒子質量分析装置を提供する。

【解決手段】中性粒子質量分析装置は、試料台10とイオンビーム源20とメッシュ電極30とレーザー光源40と制御部50と分析部60とからなる。メッシュ電極30は、試料から放出される試料由来の粒子のうち、二次イオンを試料側に押し戻す。レーザー光源40は、試料台10とメッシュ電極30との間で試料台の表面に平行にレーザー光を照射可能なものであり、試料由来の粒子をイオン化する。制御部50は、メッシュ電極電位を二次イオンを押し戻し可能な電位に設定した状態でイオンビームを照射後、所定の時間後にメッシュ電極電位を反転させると共に、レーザー光を照射するように制御する。分析部60は、レーザー光源からのレーザー光によりイオン化される試料を質量分析する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

試料をイオン化してその質量を分析する中性粒子質量分析装置であって、該中性粒子質量分析装置は、

真空チャンバ内に提供され試料が配置される試料台と、

前記試料台に配置される試料をスパッタするためにイオンビームを照射するイオンビーム源と、

イオンビーム源からのイオンビームによりスパッタされることで試料から放出される試料由来の粒子のうち、二次イオンを試料側に押し戻すためのメッシュ電極と、

前記試料台とメッシュ電極との間で前記試料台の表面に平行にレーザ光を照射可能なレーザ光源であって、試料由来の粒子にレーザ光を照射し、試料由来の粒子をイオン化するレーザ光源と、

イオンビーム源のイオンビーム照射タイミング制御と、メッシュ電極の電位制御と、レーザ光源のレーザ光照射タイミング制御とを行う制御部であって、メッシュ電極電位を二次イオンを押し戻し可能な電位に設定した状態でイオンビームを照射後、所定の時間後にメッシュ電極電位を反転させると共に、レーザ光を照射するように制御する制御部と、

前記レーザ光源からのレーザ光によりイオン化される試料を質量分析する分析部と、を具備することを特徴とする中性粒子質量分析装置。

10

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の中性粒子質量分析装置において、前記メッシュ電極は、試料台と分析部との間に着脱自在に構成されることを特徴とする中性粒子質量分析装置。

20

## 【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の中性粒子質量分析装置であって、さらに、前記分析部のメッシュ電極側に、イオン化される試料を分析部に引き込むための引き込み電極を有し、該引き込み電極は、イオン化される試料を引き込み可能な電位に設定されることを特徴とする中性粒子質量分析装置。

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載の中性粒子質量分析装置において、前記引き込み電極は、イオン化される試料がメッシュ電極側から分析部に引き込まれるような電位勾配となるように電位が設定されることを特徴とする中性粒子質量分析装置。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は中性粒子質量分析装置に関し、特に、試料をスパッタし試料由来の粒子をイオン化して質量分析する中性粒子質量分析装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

中性粒子質量分析装置（SNMS装置）は、イオンビームを試料表面に照射することでスパッタし、この際に放出される試料由来の粒子のうち、中性の原子や分子に対してレーザを照射することで光吸収等によりイオン化してポストイオンを生成させ、質量分析するものである。スパッタにより最初からイオンとして放出される二次イオンを分析する二次イオン質量分析装置（SIMS装置）に比べて、中性粒子質量分析装置は定量性が良く、分析対象物質によっては感度も高いことが知られている。

40

## 【0003】

ここで、中性粒子質量分析装置は、スパッタにより最初からイオンとして放出される二次イオンに由来する信号（SIMS信号）を適切に除去しなければ、それがバックグラウンドノイズとなり実質的な感度が低くなってしまいう問題がある。

## 【0004】

このようなSIMS信号を除去する従来技術としては、二次イオンとポストイオンの運動エネルギーの差異を利用する方法と、ポストイオン化前の電氣的に中性な性質を利用する

50

方法とが存在する。前者としては、例えば静電反射器（リフレクトロン）によるエネルギー分離法が古くから知られている。また、特許文献1に開示のような、試料上空付近で静電シャッタを用いて分離するものもある。

【0005】

また、後者としては、特許文献2に開示のような、二次イオンを電荷を与えた押し戻し電極により折り返させ、電界に影響を受けず通過した中性原子や中性分子に対してレーザーを照射することでイオン化するものがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平5 - 062643号公報

【特許文献2】特開平4 - 138649号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、静電反射器によるエネルギー分離法については、一般的に二次イオンとポストイオンのエネルギー差が小さいため、分離度合いは必ずしも良いものではなかった。また、特許文献1の技術は、静電シャッタまでの短い距離においても、イオンの質量の違いによる到達時間差がある為、特定の質量範囲にのみ効果が限定されるものであった。そして、特許文献2の技術は、押し戻し電極を通過した中性原子や中性分子に対してレーザーを照射しているため、試料表面から大きく離れ、粒子密度が希薄な位置でイオン化することになるため、ポストイオン化の効率が低下してしまっていた。

【0008】

本発明は、斯かる実情に鑑み、ポストイオン化効率を向上させつつ、二次イオンのバックグラウンドを低減させ実質的な感度を向上させた中性粒子質量分析装置を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述した本発明の目的を達成するために、本発明による中性粒子質量分析装置は、真空チャンバ内に提供され試料が配置される試料台と、試料台に配置される試料をスパッタするためにイオンビームを照射するイオンビーム源と、イオンビーム源からのイオンビームによりスパッタされることで試料から放出される試料由来の粒子のうち、二次イオンを試料側に押し戻すためのメッシュ電極と、試料台とメッシュ電極との間で試料台の表面に平行にレーザー光を照射可能なレーザー光源であって、試料由来の粒子にレーザー光を照射し、試料由来の粒子をイオン化するレーザー光源と、イオンビーム源のイオンビーム照射タイミング制御と、メッシュ電極の電位制御と、レーザー光源のレーザー光照射タイミング制御とを行う制御部であって、メッシュ電極電位を二次イオンを押し戻し可能な電位に設定した状態でイオンビームを照射後、所定の時間後にメッシュ電極電位を反転させると共に、レーザー光を照射するように制御する制御部と、レーザー光源からのレーザー光によりイオン化される試料を質量分析する分析部と、を具備するものである。

【0010】

ここで、メッシュ電極は、試料台と分析部との間に着脱自在に構成されても良い。

【0011】

さらに、分析部のメッシュ電極側に、イオン化される試料を分析部に引き込むための引き込み電極を有し、該引き込み電極は、イオン化される試料を引き込み可能な電位に設定されれば良い。

【0012】

ここで、引き込み電極は、イオン化される試料がメッシュ電極側から分析部に引き込まれるような電位勾配となるように電位が設定されれば良い。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 3 】

本発明の中性粒子質量分析装置には、ポストイオン化効率を向上させつつ、二次イオンのバックグラウンドを低減させ実質的な感度を向上可能であるという利点がある。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の中性粒子質量分析装置の構成を説明するための概略ブロック図である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明の中性粒子質量分析装置の制御部によるイオンビーム照射とメッシュ電極電位とレーザー光照射のタイミングチャートである。

【 図 3 】 図 3 は、本発明の中性粒子質量分析装置とメッシュ電極を有さない従来例とを比較するための分析結果である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 5 】

以下、本発明を実施するための形態を図示例と共に説明する。図 1 は、本発明の中性粒子質量分析装置の構成を説明するための概略ブロック図である。本発明の中性粒子質量分析装置は、試料をイオン化してその質量を分析するものであり、図示の通り、試料台 10 と、イオンビーム源 20 と、メッシュ電極 30 と、レーザー光源 40 と、制御部 50 と、分析部 60 とから主に構成されている。

## 【 0 0 1 6 】

試料台 10 には分析対象の試料が配置されている。試料台 10 は、ターゲットとなる試料へのイオンビーム照射位置を適宜調整可能なマニピュレータを有していることが好ましい。また、試料台 10 は真空チャンバ内に提供され、真空状態に置かれる。

## 【 0 0 1 7 】

イオンビーム源 20 は、試料台 10 に配置される試料をスパッタするためにイオンビームを照射するものである。イオンビーム源 20 としては、試料から原子や分子が放出されるビームであれば良く、例えば集束イオンビーム ( F I B ) 装置等、一般に入手可能なものを用いることができる。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試料にパルス状に照射させれば良い。イオンビーム源 20 により試料台 10 に配置される試料にイオンビームを照射すると、試料から試料由来の粒子が放出される。

## 【 0 0 1 8 】

メッシュ電極 30 は、本発明の最も特徴的な構成要素であり、イオンビーム源 20 からのイオンビームによりスパッタされることで試料から放出される試料由来の粒子のうち、二次イオンを試料側に押し戻すために用いられる。即ち、メッシュ電極 30 は、二次イオンを静電的に押し戻すように、二次イオンの荷電と同極の電位の高電圧が印加される。ここで、後述するように、メッシュ電極 30 は、その電位が二次イオンを押し戻し可能な電位と、これを反転させて引き込み可能な電位とを切り替えるように制御される。具体的には、メッシュ電極 30 には高電圧源 31 が接続される。高電圧源 31 は、正負のパルス電圧を所定のタイミングで印加可能なものである。制御部 50 の制御信号によりパルスタイミングが制御され、メッシュ電極 30 が所定の電位となるように構成されている。

## 【 0 0 1 9 】

ここで、メッシュ電極 30 は、網目状の電極であるが、開口率 ( メッシュ電極の全面積に対する開口部の割合 ) が高いことが好ましい。開口率が高いほど、発生したイオンが効率良くメッシュ電極 30 を通過できる。例えば、90%の開口率のメッシュ電極を用いることが可能である。開口率を上げるために目を粗くし過ぎると、メッシュ電極により生ずる電界が歪んでしまう。逆に、開口率が低いと、ポストイオンが通過できない割合が増えてしまう。したがって、目を細かく細くして開口率を上げることが好ましい。また、メッシュ電極 30 の材料は、導電性を有すれば良く、例えば銅やアルミニウム、タングステン等、加工が容易で薄膜状に形成可能なものであれば良い。なお、メッシュ電極 30 は、試料に対して電界が均一に印加できるように、円形又は六角形等の細かい穴を金属平板にバ

10

20

30

40

50

ンチングにより形成したものであれば良い。

【0020】

また、試料表面に近いほど試料由来の粒子が拡散する前に効率良く後述のレーザ光源40のレーザ光を照射できるため、メッシュ電極30はなるべく試料表面に近い位置に配置されることが好ましい。但し、後述のようにレーザ光を試料台10とメッシュ電極30との間に通さなければいけないため、レーザ光が通る程度の高さにメッシュ電極30が配置されれば良い、例えば、試料台10表面とメッシュ電極30との間の距離は、2mm~5mm程度であれば良い。なお、この距離は、後述の分析部60への引き込み電極が試料台10表面からどの程度の距離に設置されているかに依存する。

【0021】

レーザ光源40は、試料台10とメッシュ電極30との間で試料台10の表面に平行にレーザ光を照射可能なものである。レーザ光源40により試料由来の粒子にレーザ光を照射し、試料由来の粒子をポストイオン化する。イオンビーム源20からのイオンビームにより放出される試料由来の粒子は、等方的ではないが散逸して飛んでいく。これは、概ね距離の2乗に比例して密度が低下すると考えられる。したがって、レーザ光源40のレーザ光は、試料台の表面近くに照射することで、効率良く試料由来の粒子をイオン化することができる。例えば、レーザ光と試料台表面の間隔は、1mm程度であれば良い。これにより、試料台10とメッシュ電極30との間にレーザ光を照射可能となる。そして、レーザ光源40からのレーザ光の波長は、試料由来の粒子が吸収可能な波長であれば良く、例えば紫外から赤外領域であれば良い。例えば、レーザ光源40としては、紫外線レーザ発生装置を用いることが可能であり、紫外光域のレーザ光をパルス状に照射できるものであれば良い。

【0022】

制御部50は、イオンビーム源20のイオンビーム照射タイミング制御と、メッシュ電極30の電位制御と、レーザ光源40のレーザ光照射タイミング制御とを行うものである。制御部50は、まず、メッシュ電極30の電位を二次イオンを押し戻し可能な電位に設定した状態でイオンビーム源20からイオンビームを照射するよう制御する。そして、所定の時間後にメッシュ電極電位を反転させると共に、レーザ光源40からレーザ光を照射するように制御する。

【0023】

図2に、本発明の中性粒子質量分析装置の制御部によるイオンビーム照射とメッシュ電極電位とレーザ光照射のタイミングチャートを示す。イオンビーム源20のイオンビーム照射タイミングは、イオンビームがパルス状に照射されるように、所定時間ON状態とする。メッシュ電極30は、二次イオンに対しては押し戻すように作用し、中性粒子に対してはポストイオン化後に引き込み電極として作用するように、その電位の極性を切り替えるように制御する。例えば、図2の例では、正イオンを検出するために、まず正電位の状態としておき、イオンビームパルスによりスパッタされて放出される正極の二次イオンを静電的に試料側に押し戻す。なお、このメッシュ電極30の正電位は、イオンビームパルス照射時には印加せず、イオンビームパルス照射後速やかに印加するように制御しても良い。そして、イオンビームパルス照射後、所定の時間後にメッシュ電極電位を負電位に反転させる。この所定時間は、試料がスパッタされて試料由来の粒子が放出されメッシュ電極30に到達する時間よりも短い時間である。また、一旦放出された二次イオンが押し戻されるまでの時間よりも長い時間である。そして、二次イオンが押し戻された後に、メッシュ電極電位を負電位に反転させ、その後レーザ光がパルス状に照射されるように、所定時間ON状態とされる。このレーザパルスにより中性粒子が正極にポストイオン化される。これにより、負電位のメッシュ電極30側にポストイオンが引き込まれ、光励起イオンのみを分析部60に導くことが可能となる。ポストイオン化時にはメッシュ電極30による押し戻し電界が無い場合、原理的には押し戻し電界による検出信号強度への低下は一切起こらない。

【0024】

このようにポストイオン化された試料由来の粒子が、分析部 60 により分析される。分析部 60 は、レーザ光源 40 からのレーザ光によりイオン化された試料を質量分析するものである。分析部 60 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。分析部 60 には、例えば分析部先端、即ち、メッシュ電極側に、イオン化される試料を分析部 60 に引き込むための引き込み電極 61 が設けられる。そして、この引き込み電極 61 は、イオン化された試料を引き込み可能な電位に設定されれば良い。例えば、正極にイオン化されたポストイオンに対して、負電位の引き込み電界とすることで、分析部 60 にポストイオンを引き込む。なお、引き込み電極 61 は定電位であっても良いし、二次イオンを確実に押し戻すように、メッシュ電極 30 と同様のタイミングで正負電位制御されても良い。ここで、本発明の中性粒子質量分析装置では、分析部への引き込み段階ではメッシュ電極も同じ引き込み電界となっているため、分析部 60 の引き込み電極 61 は、イオン化される試料がメッシュ電極 30 側から分析部 60 に引き込まれるような電位勾配となるように、その電位が適宜設定されれば良い。

10

20

30

40

50

#### 【0025】

ここで、本発明の中性粒子質量分析装置と、メッシュ電極を有さない場合の中性粒子質量分析装置とを比較するための分析結果を図 3 に示す。図 3 は、本発明の中性粒子質量分析装置とメッシュ電極を有さない従来例とを比較するための分析結果であり、図 3 (a) が本発明のイオン化スペクトルであり、図 3 (b) が従来例のイオン化スペクトルである。なお、ここでいう従来例は、メッシュ電極を有さないものであり、分析部の引き込み電極を用いてこの電位を反転させて二次イオンに印加することで二次イオンを押し戻そうとしたものである。また、試料としては、一般的な金属材料、具体的にはインジウムを用いた。

#### 【0026】

図 3 から分かる通り、従来例では所定のタイミングで押し戻し電界を印加しているにも関わらず、明らかに二次イオン信号が残存している。これに対して、本発明の中性粒子質量分析装置では、二次イオン信号は無視できるほど減衰していることが分かる。これは、本発明の中性粒子質量分析装置のメッシュ電極により、ポストイオン化効率を向上させつつ、二次イオンのバックグラウンドを低減させ実質的な感度が向上したことに他ならない。

#### 【0027】

なお、ここでいう従来例では、図 3 に示される程度の二次イオンを押し戻す効果を得るために、押し戻し電極には 1000V ~ 2000V 程度の高電圧を印加する必要があったが、本発明の中性粒子質量分析装置では、メッシュ電極には 100V ~ 400V 程度の電圧の印加で十分な効果が得られた。したがって、機器の複雑化や高コスト化を避けることもできる。

#### 【0028】

このように、本発明の中性粒子質量分析装置は、ポストイオン化効率を向上させつつ、二次イオンのバックグラウンドを低減させ実質的な感度を向上させた質量分析が可能となる。

#### 【0029】

ここで、メッシュ電極 30 は、試料台 10 と分析部 60 との間に着脱自在に構成されても良い。メッシュ電極 30 は薄膜構造であり、試料台 10 と分析部 60 の間で適切に設置したり退避させたりすることが可能とである。例えば、スライド機構等を設けることで、メッシュ電極 30 を着脱自在とし、中性粒子質量分析にも二次イオン質量分析にも用いることが可能となる。これにより、より汎用性が高いものとなる。

#### 【0030】

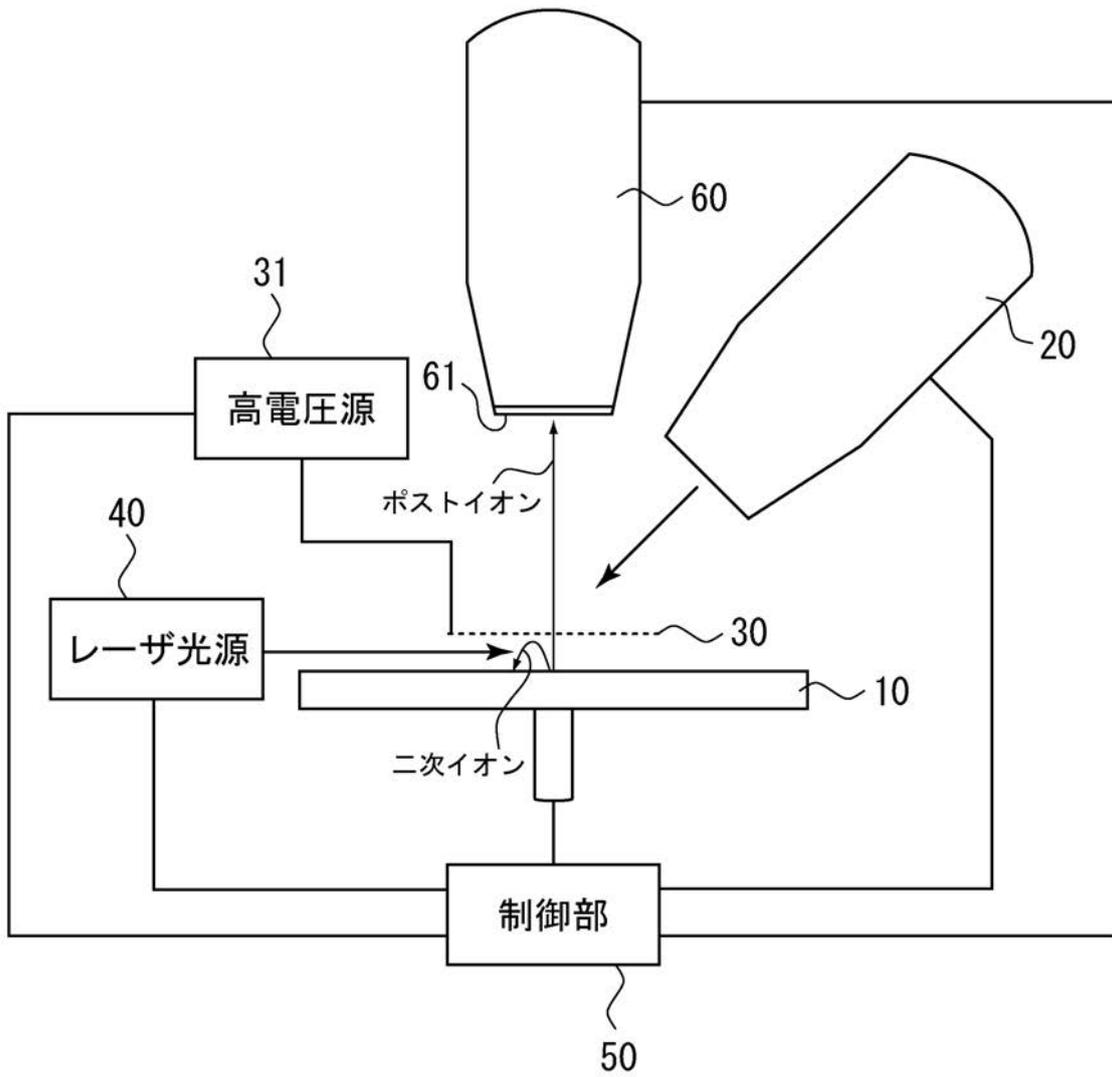
なお、本発明の中性粒子質量分析装置は、上述の図示例にのみ限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。

#### 【符号の説明】

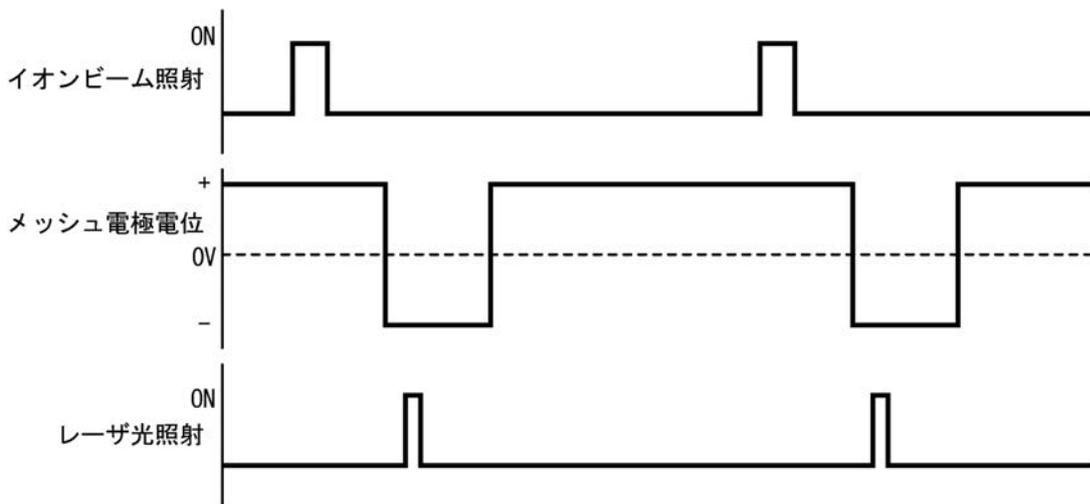
## 【 0 0 3 1 】

- 1 0 試料台
- 2 0 イオンビーム源
- 3 0 メッシュ電極
- 3 1 高電圧源
- 4 0 レーザ光源
- 5 0 制御部
- 6 0 分析部
- 6 1 引き込み電極

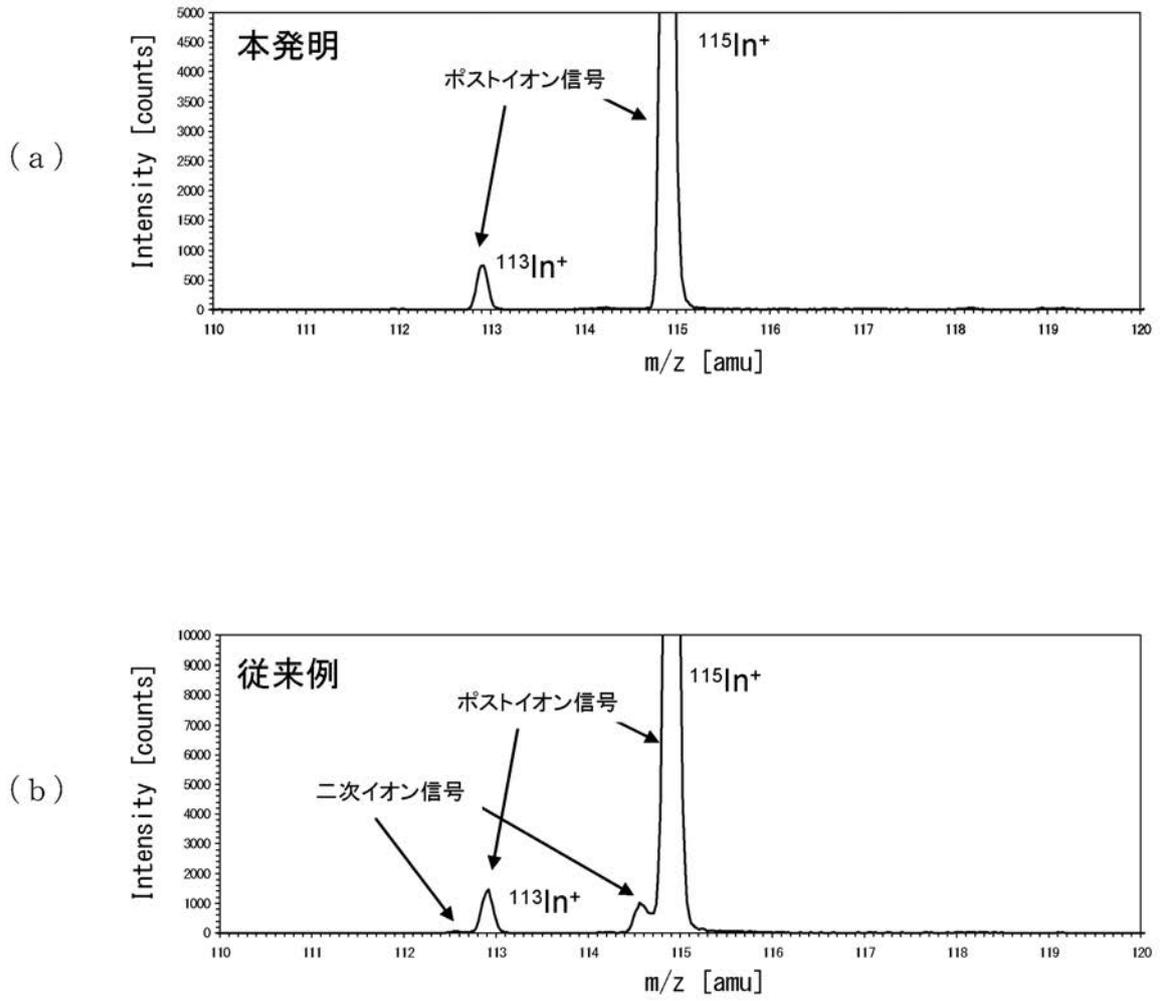
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 克己

神奈川県座間市ひばりが丘4丁目13番16号 株式会社トヤマ内

Fターム(参考) 2G041 CA01 DA03 DA16 EA01 GA26 JA16

5C033 QQ08 QQ09 QQ11

5C038 GG07 GH10 GH11 GH15 HH07 HH16