

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6292565号
(P6292565)

(45) 発行日 平成30年3月14日 (2018.3.14)

(24) 登録日 平成30年2月23日 (2018.2.23)

(51) Int. Cl. F I
 GO 1 N 27/62 (2006.01) GO 1 N 27/62 V
 GO 1 N 23/2258 (2018.01) GO 1 N 23/225 3 2 4

請求項の数 26 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-104507 (P2013-104507)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成25年5月16日 (2013.5.16)		国立研究開発法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2014-224775 (P2014-224775A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成26年12月4日 (2014.12.4)	(73) 特許権者	301032942
審査請求日	平成28年1月6日 (2016.1.6)		国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
			千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号
		(74) 代理人	100091096
			弁理士 平木 祐輔
		(74) 代理人	100102576
			弁理士 渡辺 敏章
		(74) 代理人	100162330
			弁理士 広瀬 幹規

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子分析方法および粒子分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

4個以上の原子からなる原子集団または4個以上の原子からなる電荷を有する荷電粒子集団の1次粒子を試料に照射する照射ステップと、

前記試料における前記1次粒子の照射面側または前記1次粒子の照射面と反対側の面から前記1次粒子に応じて放出される、分析対象となる2次粒子を一定距離飛行させて、前記分析対象となる2次粒子を第1検出信号として検出する第1検出ステップと、

前記分析対象となる2次粒子が放出された試料面と反対側の面から前記1次粒子に応じて放出される粒子または光子を第2検出信号として検出する第2検出ステップと、

前記第1検出信号と前記第2検出信号とを用いて、前記分析対象となる2次粒子を計数する計数ステップと、

を含むことを特徴とする粒子分析方法。

【請求項2】

請求項1に記載の粒子分析方法において、

前記計数ステップは、前記第1検出信号と前記第2検出信号との時間差を測定することを含むことを特徴とする粒子分析方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の粒子分析方法において、

前記第2検出信号は、

前記分析対象となる2次粒子が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子ある

10

20

いは光子を直接検出した信号、

前記分析対象となる 2 次粒子が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子あるいは光子を前記試料とは別の物質に衝突させて、当該別の物質より放出される粒子あるいは光子を検出した信号、または、

これらの信号の組み合わせ、

であることを特徴とする粒子分析方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の粒子分析方法において、

前記別の物質より放出される粒子または光子が電子であることを特徴とする粒子分析方法。

10

【請求項 5】

請求項 3 に記載の粒子分析方法において、

前記別の物質が金属材料であることを特徴とする粒子分析方法。

【請求項 6】

請求項 3 に記載の粒子分析方法において、

前記別の物質が発光体であり、前記第 2 検出信号が、前記発光体からの光を検出した信号であることを特徴とする粒子分析方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の粒子分析方法において、

前記 1 次粒子が、4 個以上の炭素原子から成る原子集団、または 4 個以上の炭素原子から成る電荷を持った荷電原子集団であることを特徴とする粒子分析方法。

20

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の粒子分析方法において、

前記分析対象となる 2 次粒子が、前記 1 次粒子の照射面側から放出される、2 次イオン、2 次中性粒子、2 次電子、または、これらの組み合わせであることを特徴とする粒子分析方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の粒子分析方法において、

前記分析対象となる 2 次粒子が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子または光子が、

30

前記試料を透過した 1 次粒子、

前記 1 次粒子を構成していた粒子あるいは電荷を帯びた粒子、または、

それらの粒子から分離した粒子片あるいは電荷を帯びた粒子片、

であることを特徴とする粒子分析方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の粒子分析方法において、

前記分析対象となる 2 次粒子が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子または光子が、電子、イオン、中性粒子、または、これらの組み合わせであることを特徴とする粒子分析方法。

【請求項 11】

40

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の粒子分析方法において、

前記第 2 検出信号に、前記分析対象となる 2 次粒子が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子または光子が放出された試料面上の位置に関する情報を付加するステップをさらに含むことを特徴とする粒子分析方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の粒子分析方法において、

前記試料が、高分子試料、生体高分子試料、生体材料、または、これらの薄膜試料であることを特徴とする粒子分析方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の粒子分析方法において、

50

前記第 1 検出信号を得るためのポテンシャル場と前記第 2 検出信号を得るためのポテンシャル場を互いに独立して設定するステップをさらに備えることを特徴とする粒子分析方法。

【請求項 1 4】

4 個以上の原子からなる原子集団または 4 個以上の原子からなる電荷を有する荷電粒子集団の 1 次粒子を発生させる粒子源と、

前記 1 次粒子を試料に照射する入射部と、

前記試料における前記 1 次粒子の照射面側または前記 1 次粒子の照射面と反対側の面から前記 1 次粒子に応じて放出される、分析対象となる 2 次粒子を一定距離飛行させるための飛行時間型質量分析器と、

前記飛行時間型質量分析器中を飛行した前記分析対象となる 2 次粒子を検出する第 1 検出器と、

前記分析対象となる 2 次粒子が放出された試料面と反対側の面から前記 1 次粒子に応じて放出される粒子または光子を検出する第 2 検出器と、

前記第 1 検出器からの第 1 検出信号と前記第 2 検出器からの第 2 検出信号とを用いて、前記分析対象となる 2 次粒子を計数する粒子計数システムと、
を備えることを特徴とする粒子分析装置。

10

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の粒子分析装置において、

前記粒子計数システムは、前記第 1 検出信号と前記第 2 検出信号との時間差を測定することを特徴とする粒子分析装置。

20

【請求項 1 6】

請求項 1 4 または 1 5 に記載の粒子分析装置において、

前記第 2 検出信号は、

前記分析対象となる 2 次粒子が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子あるいは光子を直接検出した信号、

前記分析対象となる 2 次粒子が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子あるいは光子を前記試料とは別の物質に衝突させて、当該別の物質より放出される粒子あるいは光子を検出した信号、または、

これらの信号の組み合わせ、

であることを特徴とする粒子分析装置。

30

【請求項 1 7】

請求項 1 6 に記載の粒子分析装置において、

前記別の物質より放出される粒子または光子が電子であることを特徴とする粒子分析装置。

【請求項 1 8】

請求項 1 6 に記載の粒子分析装置において、

前記別の物質が金属材料であることを特徴とする粒子分析装置。

【請求項 1 9】

請求項 1 6 に記載の粒子分析装置において、

前記別の物質が発光体であり、前記第 2 検出器が、前記発光体からの光を検出することを特徴とする粒子分析装置。

40

【請求項 2 0】

請求項 1 4 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の粒子分析装置において、

前記 1 次粒子が、4 個以上の炭素原子から成る原子集団、または 4 個以上の炭素原子から成る電荷を持った荷電原子集団であることを特徴とする粒子分析装置。

【請求項 2 1】

請求項 1 4 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の粒子分析装置において、

前記分析対象となる 2 次粒子が、前記 1 次粒子の照射面側から放出される、2 次イオン、2 次中性粒子、2 次電子、または、これらの組み合わせであることを特徴とする粒子分

50

析装置。

【請求項 2 2】

請求項 1 4 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の粒子分析装置において、
前記分析対象となる 2 次粒子が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子または光子が、
前記試料を透過した 1 次粒子、
前記 1 次粒子を構成していた粒子あるいは電荷を帯びた粒子、または、
それらの粒子から分離した粒子片あるいは電荷を帯びた粒子片、
であることを特徴とする粒子分析装置。

【請求項 2 3】

請求項 1 4 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の粒子分析装置において、
前記分析対象となる 2 次粒子が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子または光子が、電子、イオン、中性粒子、または、これらの組み合わせであることを特徴とする粒子分析装置。

【請求項 2 4】

請求項 1 4 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の粒子分析装置において、
前記粒子計数システムは、前記第 2 検出信号に、前記分析対象となる 2 次粒子が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子または光子が放出された試料面上の位置に関する情報を付加することを特徴とする粒子分析装置。

【請求項 2 5】

請求項 1 4 ~ 2 4 のいずれか一項に記載の粒子分析装置において、
前記試料が、高分子試料、生体高分子試料、生体材料、または、これらの薄膜試料であることを特徴とする粒子分析装置。

【請求項 2 6】

請求項 1 4 ~ 2 5 のいずれか一項に記載の粒子分析装置において、
前記飛行時間型質量分析器と前記第 2 検出器とに電位をかけるための電位制御部をさらに備え、
前記電位制御部が、前記飛行時間型質量分析器にかける電位と前記第 2 検出器にかける電位を互いに独立して設定するように構成されていることを特徴とする粒子分析装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加速された 1 次粒子を試料に照射した際に、試料から放出される、分析対象となる 2 次粒子を分析する粒子分析法および粒子分析装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

加速された 1 次粒子を試料に照射した際に、試料から放出される 2 次粒子を分析する方法としては、例えば、2 次イオン質量分析法、スパッタ中性粒子質量分析法等があり、半導体産業、医薬品産業、材料製造産業等、広く産業界で利用されている。2 次粒子分析の際、粒子に電荷を与え、一定距離飛行させた際の飛行時間を測定する飛行時間分析法は、多くの粒子を同時に高感度で分析することが可能な分析法であり、飛行時間型 (Time-of-flight : TOF) 質量分析器として広く利用されている。

【0003】

TOF 質量分析器は、測定対象粒子に同じ運動エネルギーを与え、その運動エネルギーにより分析器中で飛行している分析対象粒子が分析器内を通過するために要する時間を測定することで、当該粒子の質量分析を行う装置である。測定対象粒子に適切な飛行速度を持たせる必要があるため、例えば、飛行時間型 2 次イオン質量分析を行う場合は、1 次粒子の試料への衝突により生成した 2 次イオンに適切なポテンシャルをかけて速度を与える。

【0004】

10

20

30

40

50

スパッタ中性粒子質量分析では、レーザーや電子線等を照射することで、1次粒子の試料への衝突によりスパッタされた中性粒子をイオン化後、ポテンシャルをかけて速度を与える。分析対象粒子の飛行方式により、粒子がほぼ直線状に飛行する直線型、粒子をリフレクターにより反射させる反射型、静電型アナライザーと組み合わせて分解能を高めた方式等、さまざまなバリエーションがある。

【0005】

分析器内を粒子が飛行する時間 (T) を測定するためには、測定対象粒子が分析器に入った時刻 (T_1) と、粒子が分析器を通過し終わった時刻 (T_2) とを測定する必要がある。分析器を通過し終わった時刻 (T_2) は、分析器の出口に粒子検出器を設置し、粒子が検出器に到達した時に得られる検出信号により測定できる。測定対象粒子が分析器に入った時刻 (T_1) の測定に関して、1次粒子ビームをパルス化装置によりパルスビーム化し、パルス化の際に使用するパルスジェネレータの信号等を使用する方法が広く用いられている。また、1次粒子が試料に衝突する際に、試料の照射面側から高い確率で放出される2次電子の検出信号を使用する方法も用いられる場合がある。

10

【0006】

これらの方法で得られた、測定対象粒子が分析器に入った時刻 (T_1) と、粒子が分析器を通過し終わった時刻 (T_2) に関する信号の時間差とから飛行時間を求める。このように、分析器内を粒子が飛行する時間 (T) を測定するためには、測定対象粒子が分析器に入った時刻 (T_1) を測定する必要があり、そのために、1次粒子ビームをパルス化装置によりパルスビーム化したり、1次粒子が試料に衝突する際に試料の照射面側から放出される2次電子を検出したりする必要がある。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】D.ブリッグス、M. P. シーア編、志水隆一、二瓶好正 監訳、「表面分析：SIMS - 二次イオン質量分析法の基礎と応用」、2003年7月10日第1版第1刷発行、アグネ承風社、第81頁～88頁

【非特許文献2】Physical Review A、63 (2001) 022902

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

1次粒子ビームをパルス化する方法として、例えば、非特許文献1に開示された方法が広く用いられている。この方法では、パルスジェネレータ等により制御された電源によって電位の時間変化を制御された平行平板電極の中心部に、電荷を持った1次粒子ビームを通す。そして、平行平板電極の電位制御により1次粒子ビーム軌道を曲げることで、ビーム軌道が平行平板電極の下流に設置されたスリットを瞬間的に横切り、1次粒子ビームをパルス化する。この方法の場合、十分検討されたパルス化装置が必要になる。また、高精度で2次粒子を分析するためには、 T をより精度よく測定する必要があるため、極めてパルス幅短い1次粒子パルスビームを用いる必要がある。したがって、パルス化1次粒子ビームを用いるためには、1次粒子ビームのコリメートの他、制御・調整方法等、精密で複雑な装置とその運用が必要になる。

40

【0009】

また、1次粒子ビームのパルス化を必要としない方法として、1次粒子が試料に衝突する際に、試料の照射面側から高い確率で放出される2次粒子の一つである2次電子を検出し、その検出信号を測定対象粒子が分析器に入った時刻として使用する方法がある(非特許文献2)。この方法では、測定対象粒子が分析器に入った時刻を得るために、2次粒子中の2次電子を検出し、その検出信号を適切な方法で分離する必要がある。そのためには、まず、負電荷を試料表面から引き出して正電荷を試料に押し戻す方向の電場をかける必要がある。しかしながら、正2次イオンのように正電荷を持っている2次粒子を分析する場合、正電荷を持つ2次粒子を試料表面から引き出すために、2次電子のような負電荷を

50

試料に押し戻す方向の電場、すなわち、2次電子を試料表面から引き出す電場とは逆方向の電場をかける必要があり、實際上、正電荷を持つ2次粒子の分析が困難となる。このように、パルス化装置のような精密で複雑な装置とその運用を必要としない簡便な装置で、様々な2次粒子分析を行うことは困難であった。

【0010】

本発明の目的は、1次粒子のパルス化装置のような精密で複雑な装置とその運用を必要としない簡便な装置で、これまで困難であった様々なタイプの2次粒子を高感度・高効率で分析することを可能とする粒子分析法および粒子分析装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明では、「分析対象となる粒子が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子あるいは光子」を検出した信号、「当該粒子あるいは光子を試料とは別の物質に衝突させることで当該物質より放出される粒子あるいは光子」を検出した信号、または、これらの検出信号の組み合わせを使用することで、1次粒子のパルス化装置のような精密で複雑な装置とその運用を必要としない簡便な装置で、正電荷や負電荷等の様々なタイプの2次粒子を高感度・高効率で分析することを可能とする方法および装置を提供するものである。

【0012】

すなわち、本発明によれば、「分析対象となる2次粒子が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子あるいは光子」を検出した信号、「当該粒子あるいは光子を試料とは別の物質に衝突させることで当該物質より放出される粒子あるいは光子」を検出した信号、または、これらの検出信号の組み合わせを使用することで、1次粒子ビームのパルス化を用いることなく、「分析対象となる粒子」が分析器に入った時刻と関連した信号を得ることができる。

【0013】

また、試料の照射面側から放出される2次電子を検出し、その検出信号を測定対象粒子が分析器に入った時刻として使用方法とは異なり、本発明によれば、「分析対象となる粒子」を試料表面から分析器に導く電場等のポテンシャル場と、その粒子が分析器に入った時刻と関連した信号を得るために必要なポテンシャル場を、分離して個別に設定可能である。したがって、分析対象となる粒子を引き出す電場を自由に設定できるため、正電荷や負電荷等の様々なタイプの2次粒子分析を行うことが可能となる。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、1次粒子のパルス化装置のような精密で複雑な装置とその運用を必要としない簡便な装置で、これまで困難であった正電荷や負電荷等の様々なタイプの2次粒子を高感度・高効率で分析することができる。

【0015】

本発明に関連する更なる特徴は、本明細書の記述、添付図面から明らかになるものである。また、上記した以外の、課題、構成および効果は、以下の実施例の説明により明らかにされる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】粒子分析装置の一実施例を示す模式図である。

【図2】粒子分析装置における分析の流れを説明する図である。

【図3】分析の第1の例を示す模式図である。

【図4】分析の第2の例を示す模式図である。

【図5】分析の第3の例を示す模式図である。

【図6】分析の第4の例を示す模式図である。

【図7】1次粒子として120 keV および540 keVのエネルギーを持つ C_6 。イオン（炭素原子を60個集まった荷電粒子集団）を炭素薄膜に照射した場合の、実施

10

20

30

40

50

例に係る粒子分析装置で得られた負電荷を持つ2次イオンスペクトルである。

【図8】1次粒子として1.5 MeVの C_8 イオン(炭素原子が8個集まった荷電粒子集団)および2.0 MeVの C_4 イオン(炭素原子が4個集まった荷電粒子集団)を炭素薄膜に照射した場合の、実施例に係る粒子分析装置で得られた負電荷を持つ2次イオンスペクトルである。

【図9】1次粒子として120 keV および540 keVのエネルギーを持つ C_{60} イオン(炭素原子を60個集まった荷電粒子集団)を炭素薄膜に照射した場合の、実施例に係る粒子分析装置で得られた正電荷を持つ2次イオンスペクトルである。

【図10】1次粒子として1.5 MeVの C_8 イオン(炭素原子が8個集まった荷電粒子集団)および2.0 MeVの C_4 イオン(炭素原子が4個集まった荷電粒子集団)を炭素薄膜に照射した場合の、実施例に係る粒子分析装置で得られた正電荷を持つ2次イオンスペクトルである。

【図11】1次粒子として5.0 MeVの C_{60} イオン(炭素原子が60個集まった荷電粒子集団)および4.0 MeVの C_8 イオン(炭素原子が8個集まった荷電粒子集団)を炭素薄膜に照射した場合の、実施例に係る粒子分析装置で得られた正電荷を持つ2次イオンスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、添付図面を参照して本発明の実施例について説明する。なお、添付図面は本発明の原理に則った具体的な実施例を示しているが、これらは本発明の理解のためのものであり、決して本発明を限定的に解釈するために用いられるものではない。

【0018】

図1は、粒子分析装置の一実施例を示す模式図である。粒子分析装置100は、粒子源10と、分析マグネット11と、加速管12と、コリメータ13と、TOF管(飛行時間型質量分析器)14と、第1検出器15と、第2検出器16と、プレアンプ17と、粒子計数システム18と、電位制御部19とを備える。また、粒子計数システム18は、コンピュータ20に接続されている。電位制御部19は、試料21、TOF管14、及び、第2検出器16に接続されている。これにより、電位制御部19は、試料21とTOF管14との間のポテンシャル場、及び、試料21と第2検出器16との間のポテンシャル場を制御することが可能である。

【0019】

図1に示すように、粒子分析装置100は、粒子源10からの1次粒子31を試料21に入射し、試料21の1次粒子照射面側の試料面から放出される「分析対象となる2次粒子」32をTOF管14内で一定距離飛行させ、その飛行時間の測定を行うものである。

【0020】

試料21は、例えば、高分子試料、生体高分子試料、生体材料、あるいは、これらの薄膜試料である。また、「分析対象となる2次粒子」32は、2次的な荷電粒子や、生成した2次中性粒子に電荷を付与してできた荷電粒子等である。

【0021】

具体的な装置の動きについて説明する。粒子源10で発生され、分析マグネット11を通過して分離された特定の質量電荷比(m/z)を有する1次粒子31は、加速管12で加速され、コリメータ13を通過して細いビームとなり、試料21に照射される。このように、加速管12およびコリメータ13は、1次粒子31を試料21に入射させる入射部として機能する。

【0022】

1次粒子31の入射によって試料21の表面から放出された2次粒子32は、電場等のポテンシャル場に導かれてTOF管14に入射する。ポテンシャル場は、電位制御部19によってTOF管14の先端に電位をかけることにより設定される。TOF管14内を飛行した2次粒子32は、第1検出器15に入射して検出される。第1検出器15における検出信号は、プレアンプ17で増幅され、粒子計数システム18に入力される。

【 0 0 2 3 】

このとき、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子または光子」33は、電場等のポテンシャル場に導かれて第2検出器16に入射する。ポテンシャル場は、電位制御部19によって第2検出器16に電位をかけることにより設定される。そして、第2検出器16における検出信号は、粒子計数システム18に入力される。粒子計数システム18は、第1検出器15における検出信号と第2検出器16における検出信号から、分析対象となる2次粒子を計数する。

【 0 0 2 4 】

なお、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子または光子」33は、例えば、電子、イオン、中性粒子、または、これらの組み合わせなどである。また、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子または光子」33は、(i)試料21を透過した1次粒子、(ii)1次粒子を構成していた粒子あるいは電荷を帯びた粒子、または、(iii)それらの粒子(すなわち、(i)、(ii)の粒子)から分離した粒子片あるいは電荷を帯びた粒子片でもよい。

10

【 0 0 2 5 】

なお、図1には、飛行時間型質量分析器として直線型の質量分析器を示したが、質量分析器の種類はこれに限られない。また、粒子計数システム18としては、一例としてデジタルオシロスコープで構成してもよいが、他の構成でもよい。

【 0 0 2 6 】

次に、図2を用いて、一実施例における分析について説明する。試料21の1次粒子照射面側の試料面から放出される「分析対象となる2次粒子」32は、TOF管14内を飛行後、第1検出器15によって検出される。この検出信号を「分析対象となる2次粒子の検出信号」(第1検出信号)41とする。その際、「分析対象となる2次粒子」32のTOF管14内での飛行時間を測定するために、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子」33を第2検出器16によって検出する。この検出信号を、「分析対象となる2次粒子が分析器(TOF管14)に入った時刻と関連した検出信号」(第2検出信号)42とする。

20

【 0 0 2 7 】

なお、「分析対象となる2次粒子」32は、例えば、試料照射面側から放出される2次イオン、2次中性粒子、2次電子、または、これらの組み合わせである。また、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子」33は、(i)2次電子、(ii)2次イオン、(iii)2次中性粒子、(iv)試料を透過した1次粒子、(v)1次粒子を構成していた原子、分子、電子等、(vi)試料の中で散乱された原子、分子、電子等、(vii)電磁波、(viii)これらの組み合わせ、などである。

30

【 0 0 2 8 】

図2に示すように、2次粒子(イオンの場合)の質量を m 、電荷を z とすると、質量電荷比(m/z)の小さな2次粒子は飛行速度が速いため早く第1検出器15に到達し、質量電荷比(m/z)の大きな2次粒子は飛行速度が遅いため遅れて第1検出器15に到達する。粒子計数システム18は、第1検出信号41および第2検出信号42を取り込み、第1検出信号41と第2検出信号42との時間差を測定する。粒子計数システム18は、測定された時間差から「分析対象となる2次粒子」32を分析する。例えば、粒子計数システム18は、測定された時間差をプロットすることで、TOFスペクトルを得る。なお、粒子計数システム18に蓄積されたデータは、コンピューター20に送信され、コンピューター20で解析処理が行われてもよい。

40

【 0 0 2 9 】

一実施例では、第1検出信号41および第2検出信号42を含む全ての信号を、粒子計数システム18あるいはコンピューター20の記憶媒体(メモリなど)に時系列的で保存する。具体的には、第1検出信号41と第2検出信号42との時間差を記憶媒体に取り込み、測定中および測定後に解析を行う。そのため、後から信号データから解析し直す(パ

50

ックグラウンドの設定、ノイズ信号の除去、等)ことや、新たな解析(放出された2次粒子の組み合わせ、相関関係、等)を行うことも可能である。

【0030】

次に、図3～図6を用いて粒子分析装置の各種態様について説明する。なお、これらの図面では、試料21、TOF管14、第1検出器15、第2検出器16のみを描画し、その他の装置の構成要素は省略している。

【0031】

図3は、第1の例を示す模式図である。この例では、試料21の1次粒子照射面側の試料面から放出される「分析対象となる2次粒子」32を第1検出器15によって検出し、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子」33Aを第2検出器16によって直接検出する。図3の例は、図1または図2に記載した例と同様である。

10

【0032】

図4は、第2の例を示す模式図である。この例では、試料21の1次粒子照射面側の試料面から放出される「分析対象となる2次粒子」32を第1検出器15によって検出し、「試料を透過した1次粒子または1次粒子の破片」33Bを第2検出器16によって検出する。

【0033】

図5は、第3の例を示す模式図である。この例では、試料21の1次粒子照射面側の試料面から放出される「分析対象となる2次粒子」32を第1検出器15によって検出する。また、「試料を透過した1次粒子」33Cを別の物質22に衝突させることにより当該別の物質22から放出される2次粒子または光子を第2検出器16によって検出する。図5では、別の物質22から放出される粒子が2次電子33Dである例が示されている。

20

【0034】

なお、別の物質22は、粒子照射により2次粒子が放出しやすい材料であればよく、例えば、金属材料等である。なお、別の物質22を発光体とし、透過した1次粒子を発光体に当てて、第2検出器16によって発光体からの光を検出するようにしてもよい。

【0035】

なお、図3～図5の構成を組み合わせることも可能である。したがって、第2検出器16によって検出する第2検出信号42は、

30

(a) 分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子または光子を、第2検出器16によって直接検出した信号(図3および図4)、

(b) 分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の面から放出される粒子または光子を試料21とは別の物質22に衝突させて、当該別の物質22より放出される粒子または光子を検出した信号(図5)、あるいは、

(c) これらの信号の組み合わせ(図3～図5)

のいずれかで構成されてよい。したがって、粒子計数システム18は、第1検出器15によって検出する第1検出信号41と、(a)～(c)のいずれかの第2検出信号42との時間差を測定するように構成される。

【0036】

40

図6は、第4の例を示す模式図である。この例では、試料21の裏面側に1次粒子31を照射する。1次粒子照射面と反対側の試料面から放出される2次粒子を「分析対象となる2次粒子」32として第1検出器15によって検出する。また、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面(すなわち、1次粒子照射面)から放出される粒子」33Eを第2検出器16によって検出する。このように、1次粒子照射面と反対側の試料面から放出される2次粒子を「分析対象となる2次粒子」としてもよい。

【0037】

図7は、1次粒子として120 keVおよび540 keVのエネルギーを持つC₆。イオン(炭素原子が60個集まった荷電粒子集団)を炭素薄膜に照射した場合の、実施例に係る粒子分析装置で得られた負電荷を持つ2次イオンスペクトルを示す。また、図8

50

は、1次粒子として1.5 MeVの C_8 イオン（炭素原子が8個集まった荷電粒子集団）および2.0 MeVの C_4 イオン（炭素原子が4個集まった荷電粒子集団）を炭素薄膜に照射した場合の、実施例に係る粒子分析装置で得られた負電荷を持つ2次イオンスペクトルを示す。

【0038】

図7および図8の2次イオンスペクトルは、図3の例に対応する構成で得られたものである。図7および図8の例の場合、電位制御部19によって第2検出器16に電位をかけることによりポテンシャル場が設定される。すなわち、図2の第2検出信号を得るために、ポテンシャル場は、試料21の1次粒子照射面と反対側から放出される粒子の中で負電荷を持つ粒子が第2検出器16に導かれるように、設定されている。

10

【0039】

図9は、1次粒子として120 keV および540 keVのエネルギーを持つ C_{60} イオン（炭素原子を60個集まった荷電粒子集団）を炭素薄膜に照射した場合の、実施例に係る粒子分析装置で得られた正電荷を持つ2次イオンスペクトルを示す。また、図10は、1次粒子として1.5 MeVの C_8 イオン（炭素原子が8個集まった荷電粒子集団）および2.0 MeVの C_4 イオン（炭素原子が4個集まった荷電粒子集団）を炭素薄膜に照射した場合の、実施例に係る粒子分析装置で得られた正電荷を持つ2次イオンスペクトルを示す。

【0040】

図9および図10の2次イオンスペクトルは、図3の例に対応する構成で得られたものである。図9および図10の例では、電位制御部19によってTOF管14の先端に電位をかけることによりポテンシャル場が設定される。図2の第1検出信号を得るために、ポテンシャル場は、試料照射面側から放出される正電荷を持った2次粒子が第1検出器15に導かれるように、設定されている。その他は、図7および図8と同じ条件下である。

20

【0041】

図1で説明したように、電位制御部19は、TOF管14にかける電位と第2検出器16にかける電位を互いに独立して設定することができる。図7～図10の例で説明したように、「分析対象となる2次粒子」32を試料表面から分析器（TOF管14）に導く電場等のポテンシャル場と独立して、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子」を第2検出器16に導くポテンシャル場を設定できる。したがって、例えば、「分析対象となる2次粒子」32を試料表面から分析器に導く電場等のポテンシャル場のみを変えることで、正電荷や負電荷等の様々なタイプの2次粒子を分析することが可能である。

30

【0042】

次に、試料の1次粒子照射面と反対側から放出される粒子の中で、試料21を透過した1次粒子を第2検出器16によって検出した例について説明する。図11は、1次粒子として5.0 MeVの C_{60} イオン（炭素原子が60個集まった荷電粒子集団）および4.0 MeVの C_8 イオン（炭素原子が8個集まった荷電粒子集団）を炭素薄膜に照射した場合の、実施例に係る粒子分析装置で得られた正電荷を持つ2次イオンスペクトルを示す。図11の2次イオンスペクトルは、図4の例に対応する構成で得られたものである。

40

【0043】

以上の実施例によれば、1次粒子のパルス化装置のような精密で複雑な装置とその運用を必要としない簡便な装置で、これまで困難であった正電荷や負電荷等の様々なタイプの2次粒子分析を行うことができる。

【0044】

さらに、「分析対象となる2次粒子」32を試料表面から分析器（TOF管14）に導く電場等のポテンシャル場に影響されずに、図2の第2検出信号42を得るための粒子を第2検出器16に導くために必要なポテンシャル場を設定できるため、当該ポテンシャル場および粒子計数システム18を最適化することで、第2検出信号42を得るための粒子が放出された試料表面上の位置情報を得ることができる。第2検出信号42を得るための

50

当該粒子は、「分析対象となる2次粒子」32が放出された場所の試料裏面ほぼ同じ場所から放出されるため、粒子計数システム18は、「分析対象となる2次粒子」32が放出された位置情報を得ることになる。

【0045】

例えば、粒子計数システム18は、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側から放出される粒子」の第2検出信号42に、当該粒子が放出された試料面上の位置に関する情報を付加するように構成される。さらに、粒子計数システム18は、「分析対象となる2次粒子」32が放出された位置情報と、「分析対象となる2次粒子」32の分析情報とをリンクさせることにより、各位置での粒子分析情報を求めることも可能となる。さらには、粒子計数システム18が、各位置での粒子分析情報をコンピューター20に送信し、コンピューター20によって、試料上の粒子分析情報のイメージング化等の可視化等、さらなる高度な分析への応用を行うことも可能となる。

10

【0046】

なお、上述した分析方法は、「分析対象となる2次粒子」および「分析対象となる2次粒子が放出された試料面と反対側から放出される粒子」が観測される限り、適用可能である。ここで、「分析対象となる2次粒子」の放出量が増大し、より高感度な粒子分析を行うために、1次粒子として、4個以上の原子から成る原子集団または4個以上の原子から成る電荷を持った荷電原子集団を用いることが好ましい。一例として、4個以上の炭素原子から成る原子集団または4個以上の炭素原子から成る電荷を持った荷電原子集団を用いてもよい。

20

【0047】

より好ましくは、1次粒子として、8個以上の原子から成る原子集団または8個以上の原子から成る電荷を持った荷電原子集団を用いることである。さらに好ましくは、60個以上の原子から成る原子集団または60個以上の原子から成る電荷を持った荷電原子集団を用いることである。

【0048】

本発明において、複数個から成る原子集団または複数個から成る荷電粒子集団を用いることは以下の点で好ましい。上述した実施例では、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子または光子」33を第2検出器16で検出するが、試料21から放出された全ての粒子または光子33が、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側から放出される粒子」の第2検出信号42の発生に寄与するとは限らない。例えば、「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子または光子」33の一部が第2検出器16に入射しない場合や、第2検出器16に入射した場合でも、第2検出器16内での電荷の生成が不十分で、第2検出信号42の生成に寄与するために必要な大きさの信号が得られない場合もある。

30

【0049】

上述した例では、複数個から成る原子集団または複数個から成る荷電粒子集団を用いることにより、1つの1次粒子31に対して、多くの「分析対象となる2次粒子32が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子または光子」33を得ることができる。また、粒子または光子33の一部が第2検出信号42の発生に寄与しない場合でも、同時に試料21から放出された他の粒子または光子33がそれを補い、第2検出信号42を発生させることができる。したがって、第2検出信号42を得る確率が高くなり、検出効率を上げることができる。これにより、上述した分析方法の適用範囲（適用可能な条件）を広げることが可能となる。

40

【0050】

例えば、1次粒子31を構成する粒子数をN、1次粒子31を構成する粒子1個当たり1個の粒子33を生成するとして、第2検出器16における粒子33の1個当たりの検出確率を p ($0 < p < 1$) とする。このとき、第2検出器16において少なくとも1つの粒子33が検出される確率は、 $N = 1$ のとき、 p であり、 $N = n$ のとき、 $1 - (1 - p)^n$

50

となり、Nが大きくなるほど、検出確率が大きくなる。したがって、複数個から成る原子集団または複数個から成る荷電粒子集団を用いることは非常に有利である。

【0051】

このように、粒子または光子33の検出確率を増大させるために、1次粒子として、4個以上の原子から成る原子集団または4個以上の原子から成る電荷を持った荷電原子集団を用いることが好ましい。一例として、4個以上の炭素原子から成る原子集団または4個以上の炭素原子から成る電荷を持った荷電原子集団を用いてもよい。

【0052】

より好ましくは、1次粒子として、8個以上の原子から成る原子集団または8個以上の原子から成る電荷を持った荷電原子集団を用いることである。さらに好ましくは、60個以上の原子から成る原子集団または60個以上の原子から成る電荷を持った荷電原子集団を用いることである。

10

【0053】

なお、本発明は上述した実施例に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、上述した実施例は本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることがあり、また、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

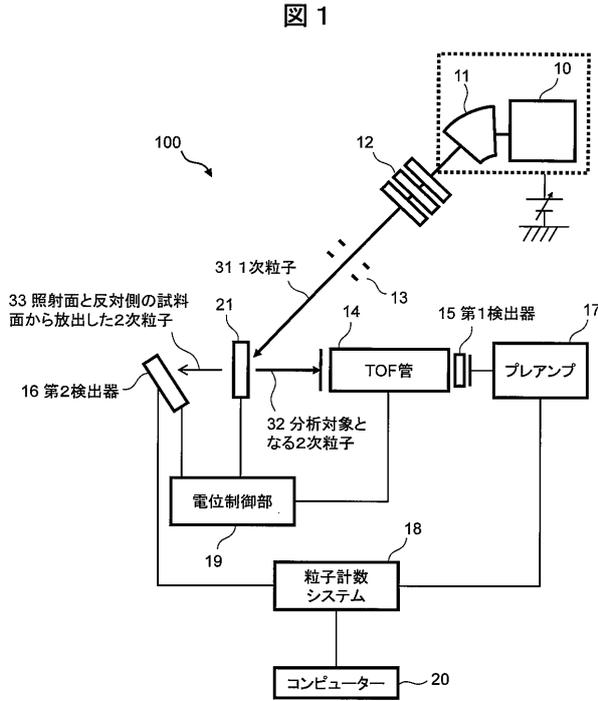
【符号の説明】

20

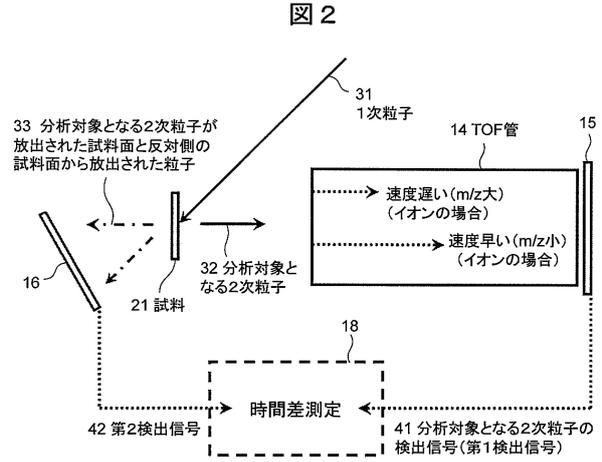
【0054】

10	: 粒子源	
11	: 分析マグネット	
12	: 加速管	
13	: コリメータ	
14	: TOF管	
15	: 第1検出器	
16	: 第2検出器	
17	: プリアンプ	
18	: 粒子計数システム	30
19	: 電位制御部	
20	: コンピューター	
21	: 試料	
22	: 別の物質	
31	: 1次粒子	
32	: 分析対象となる2次粒子	
33	: 分析対象となる2次粒子が放出された試料面と反対側の試料面から放出される粒子	
41	: 第1検出信号	
42	: 第2検出信号	40
100	: 粒子分析装置	

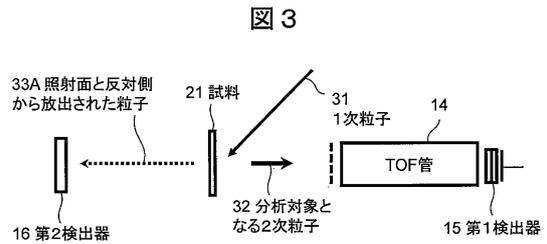
【図1】



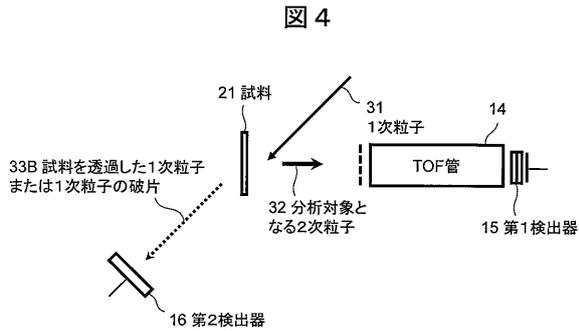
【図2】



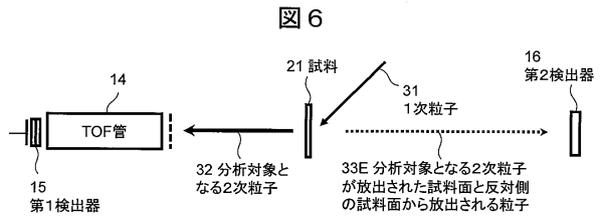
【図3】



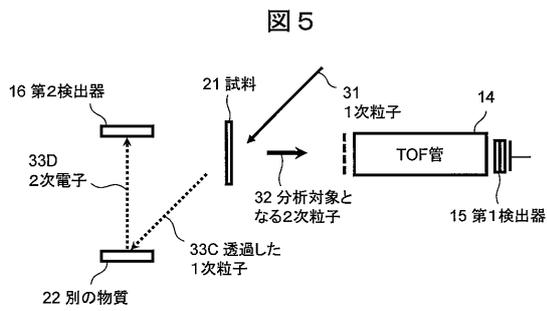
【図4】



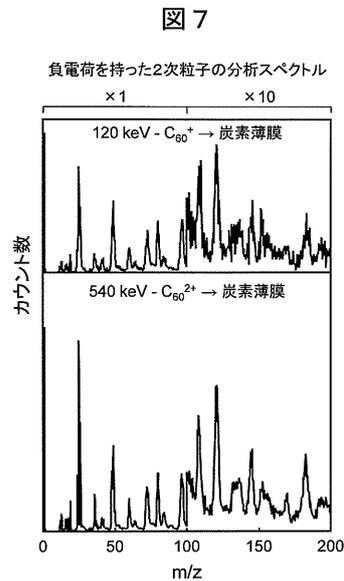
【図6】



【図5】

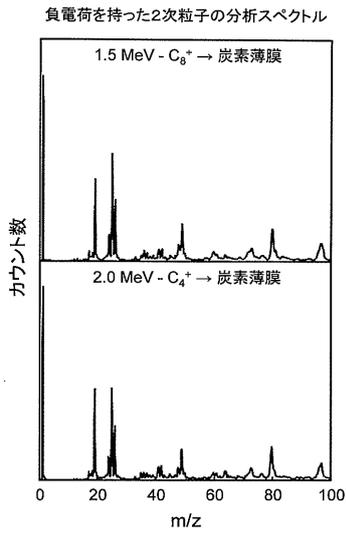


【図7】



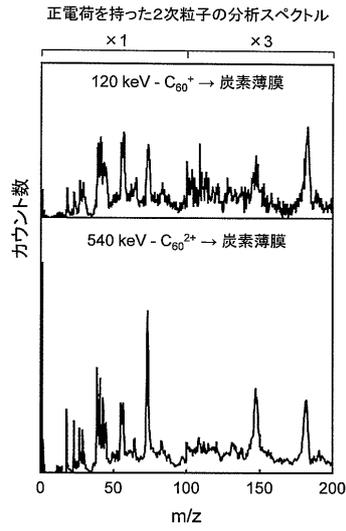
【 図 8 】

図 8



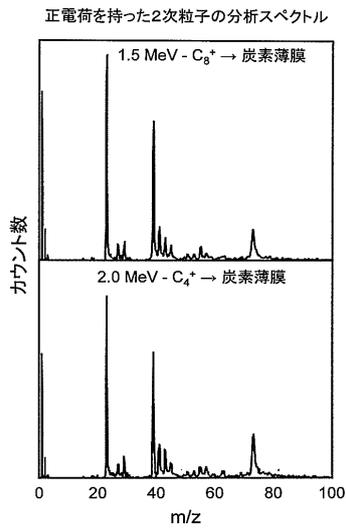
【 図 9 】

図 9



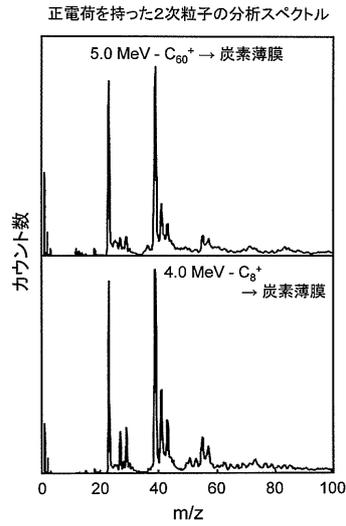
【 図 10 】

図 10



【 図 11 】

図 11



フロントページの続き

- (72)発明者 平田 浩一
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 斎藤 勇一
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 鳴海 一雅
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 千葉 敦也
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 山田 圭介
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

審査官 伊藤 裕美

- (56)参考文献 特開2010-091292(JP, A)
特開2006-023251(JP, A)
国際公開第2008/139809(WO, A1)
国際公開第2007/145232(WO, A1)
特開2008-241301(JP, A)
特表2009-517844(JP, A)
特表2013-508904(JP, A)
特開平07-161331(JP, A)
特開2000-231901(JP, A)
米国特許出願公開第2011/0095177(US, A1)
International Journal of Mass Spectrometry, 2005年, 243, 85-93

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/62

G01N 23/225

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)