

修士論文

ポストレーザーイオン化を用いた
二次イオン質量分析システムの性能評価

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

博士前期過程 2年

質量分析グループ

戸所 竜太郎

目次

<u>1. はじめに</u>	2
<u>2. 実験装置</u>	
2-1 二次イオン質量分析法	5
2-2 フェムト秒レーザー	9
2-3 多重周回型質量分析計	11
<u>3. 実験方法</u>	13
<u>4. 実験結果と考察</u>	
4-1 イオンシグナル増強の確認	18
4-2 スパッタ粒子の空間分布	21
4-3 イオン強度のレーザー強度依存性	24
4-4 イオン強度とレーザーの焦点位置の関係	29
4-5 合金の組成比	35
4-6 イメージング	40
<u>5. まとめ</u>	42
<u>6. 謝辞</u>	44
<u>7. 参考文献</u>	45

1. はじめに

現在、惑星科学の分野において、小惑星から地球に持ち帰られる試料は太陽系や他惑星の起源・進化についての新たな知見を与えてくれると期待されている。これは、小惑星が地球上では受けてしまう風化や変成を受けておらず、太陽系初期の頃の記録を留めている化石のような天体であると考えられているからである¹⁾。そして、持ち帰られた試料の組成や同位体比を測定することができれば、惑星を作るもとになった材料がどんなものであったのか、惑星が誕生する頃の太陽系星雲内の様子がどうであったのかについての手がかりを得ることができると言われている。このサンプルリターン計画は今まで、非常に大型のロケットが必要とされることから断念されてきたが、より到達しやすい小惑星が見出されたことや、探査機の小型化・高性能化により実現可能になった²⁾。しかしながら、探査機に課せられる制限により、極微量しか試料を地球に持ち帰ることができない²⁾。この極微量かつ貴重な試料を、微小領域ごとの物質組成を超高感度で測定することのできる装置の開発が必要となっている。

隕石構成物質中の一つ一つの結晶は極微小サイズであり、その結晶が複雑に入り組んで集合している³⁾。このような極微小領域の微量元素の同位体比を測定する手段は今のところ、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS) の他にない。この SIMS の局所分析能力、同位体比分析能力、そして微量元素分析能力が、隕石などの分析を含め固体表面分析に広く用いられている³⁾。

しかし、SIMS は定量性に困難さを伴うという大きな短所がある。それは、二次イオンの生成メカニズムが未だに十分解明されていないため、二次イオン生成を十分に説明するモデルが存在しないためである⁴⁾。元素間の感度差もさることながら、注目する元素が異なる化学状態に存在する場合、二次イオン化率に

非常に大きな変化を生じる（マトリックス効果）などの難しい問題を含んでいる⁵⁾。また、SIMS ではこのような複雑な過程を経て放出されるイオンを検出しているが、一般にスパッタされる全粒子中に占める二次イオンの割合はごく小さい⁶⁾。そのため、スパッタされた粒子のほとんどを検出できずに、試料の大半を無駄に消費している。そこで、放出量が二次イオンに比べて3～4桁ほど多いといわれているにも関わらず、これまで切り捨てられていた中性粒子を検出しようという試みが近年盛んに行われるようになってきた⁷⁾。この技法はスパッタ中性粒子質量分析法（Sputtered Neutral Mass Spectrometry ; SNMS）と呼ばれている。SNMS では、スパッタリングとイオン化の過程を分離してそれぞれに専用のビームを用いる。第一のビームにより試料表面をスパッタし、放出される中性粒子を第二のビーム照射によりポストイオン化して検出する。イオン化率の変化が少なく、試料表面の影響を受けにくい中性粒子をイオン化していることから、SIMS の弱点であるマトリックス効果を補うことのできる方法であると期待されている⁴⁾。また、スパッタ粒子の大部分を占める中性粒子を検出できることから、二次イオンのみを検出する SIMS と比べて感度のさらなる向上が期待できる。このことは、宇宙から持ち帰られる極微量の貴重な試料分析にはとても重要なことである。

本研究室では、スパッタ用の Ga 一次イオン源と、ポストイオン化用にフェムト秒レーザー、分析部に多重周回飛行時間型質量分析計を組み合わせたシステムを開発している。

この Ga 一次イオン源は液体金属イオン源（Liquid metal ion source ; LMIS）であり、点光源であるため輝度が高い特徴を持ち、収束性が非常に高い。そのため、Ga-LMIS は極微小領域の測定を可能とし、高い面分解能を可能とする⁸⁾。

フェムト秒レーザーは、100fs という短い時間幅のため、非常に高いレーザー

強度をもち、高効率に多元素同時イオン化が可能である⁹⁾。

多重周回飛行時間型質量分析計 (MULTUM) は、同一飛行空間を複数回周回させることで高い分解能を得ることができる飛行時間型質量分析計である¹⁰⁾。小型でありながら、分解能は飛行時間型質量分析計の世界最高記録を有する¹¹⁾。

これらの3つの装置を組み合わせることで (図 1)、微小領域ごとの物質組成を高感度で測定可能となる。宇宙から持ち帰られる小惑星物質の分析はもちろん、固体粒子分析や固体表面分析を通じて、環境科学や半導体工学にも応用可能であり、さまざまな分野での大いなる貢献が期待できる。

本研究では、この装置の性能評価の一環として、レーザー強度の変化によるイオン強度の依存性や、合金の組成比とイオン強度比の関係について実験・考察を行った。

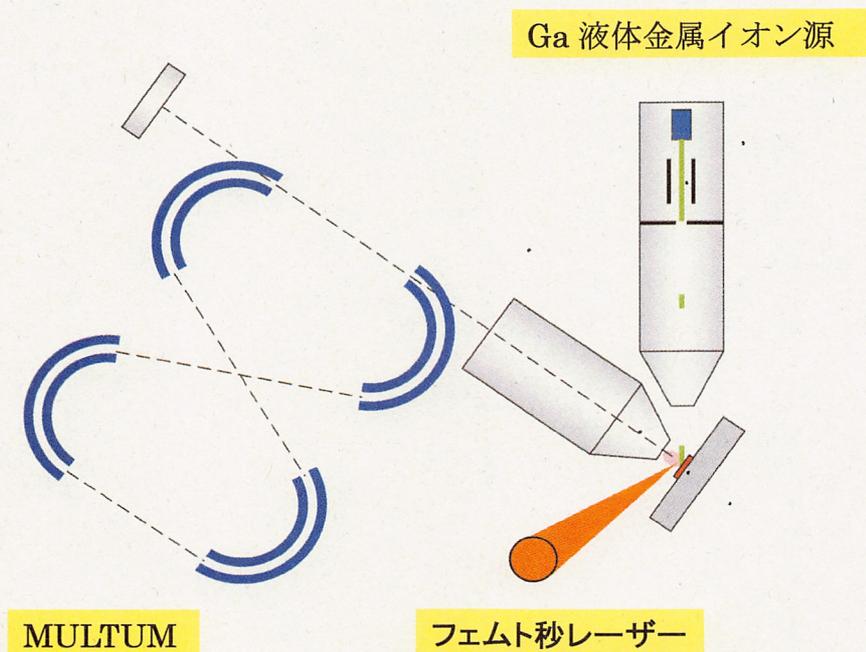


図 1 装置の概要図

2. 装置概要

2-1 二次イオン質量分析法 (SIMS)

SIMS はイオン衝撃による固体表面の物質の挙動を利用する機器分析である。固体表面に数十 eV 以上の運動エネルギーを持つイオンを照射すると、入射イオンは試料を構成する原子との弾性衝突をおこす。このとき、入射イオンは衝突により、進行方向を変え、エネルギーを損失しながら試料内に進入し、最後に試料内で停止するか、あるいは試料表面から背面散乱により出ていく¹²⁾。この入射イオンを一次イオンと呼ぶ。

試料原子は、入射イオンとの弾性散乱の結果、運動量を与えられ、物質中の結晶格子点からはじき出される。そのはじき出された原子は順に近くの原子と衝突を起こす。この作用により試料原子はお互いに活発に変移し、その位置が入れ替わってミキシングを起す。ミキシング深さは、入射イオンが数十 keV のとき、数～十 nm に達する。この衝突の積み重ねが再び試料表面付近に達したとき、固体中の化学結合がきれる運動量を得た表面付近の原子は固体中から飛び出す。このような現象をスパッタリングといい、飛び出した原子をスパッタ原子と呼ぶ。スパッタ原子の大部分は 1nm 位浅の表面層内で生成される¹²⁾。入射イオン 1 個に対して、0.1～10 個の試料原子がスパッタされる。スパッタ原子の大部分は中性粒子であるが、0.01～10% のイオン化したものを含む。このようなイオンを二次イオンと呼ぶ。このイオン・固体表面相互作用の概略を図 2-1.1 に示す。

このようにイオン衝撃により物質表面の組成・状態に関する種々のシグナルを得ることができる。このうち、イオンビームをプローブとして、固体表面からスパッタされた二次イオンを質量分析する方法が、SIMS である。以下に本装置の一次イオン照射部についての説明をする。

2-1.1 一次イオン照射部 (SMI3050, エスアイアイ・ナノテクノロジー(株))

本装置の一次イオン照射源は、液体金属ガリウムイオン源である。液体金属イオン源は非常に収束性が高く、高い面分解能を可能とする。

非常に尖らせた針先をガリウム（液体金属）で濡らし、引き出し電圧をかけるとガリウムは先端から分子サイズの流れとなって飛び出していく。発生したガリウムイオンをアパーチャや集束レンズ（コンデンサレンズ、CL）で集束してビームにする。続いて、対物レンズ（オブジェクトィブレンズ、OL）で試料表面に焦点を合わせ、対象物に照射する（図 2-1.2）。

二次電子像観察モード

集束され試料表面に焦点の合せたビームを、偏向器によって試料表面を走査させる。そして、ビーム照射によって試料表面から発生する二次電子を検出器によって検出し、二次電子量に対応したデータを、ビーム照射位置座標に対応した画像データメモリに記憶する。画像データメモリに記憶されたデータをコンピュータ画面上に表示することにより、ビームを照射した領域の顕微鏡像を観察することができる（図 2-1.3）。

以下が本装置の仕様である。

一次イオン照射部 (SMI3050, エスアイアイ・ナノテクノロジー(株))

イオン源	ガリウム液体金属ニードル型イオン源
二次電子像分解能	4 nm @加速電圧 30 kV
最大プローブ電流密度	30 A/cm ² @加速電圧 30 kV
最大プローブ電流	20 nA @加速電圧 30 kV
観察視野	0.5×0.5 μm ² ~ 2 mm Φ (広視野) @加速電圧 30 kV
加速電圧	5 kV ~ 30 kV, 5 kV ステップ
ビーム照射位置安定性	0.1 μm/10min

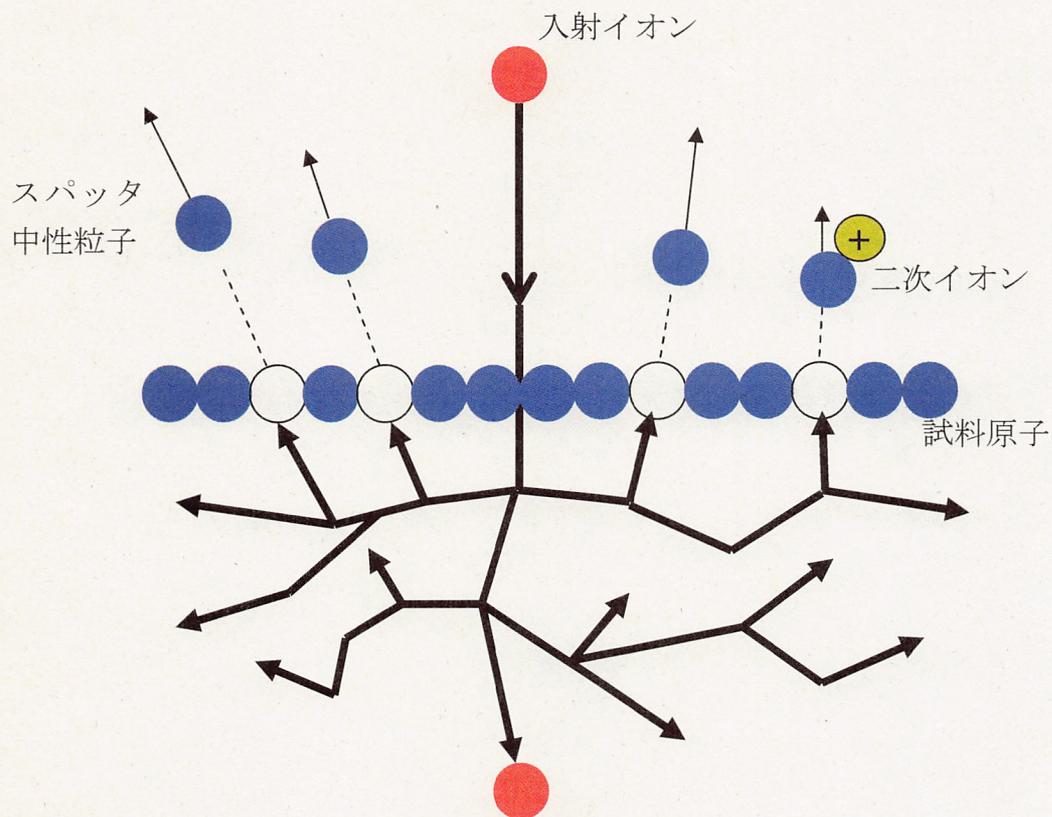


図 2-1.1 イオン-固体表面相互作用の概略図

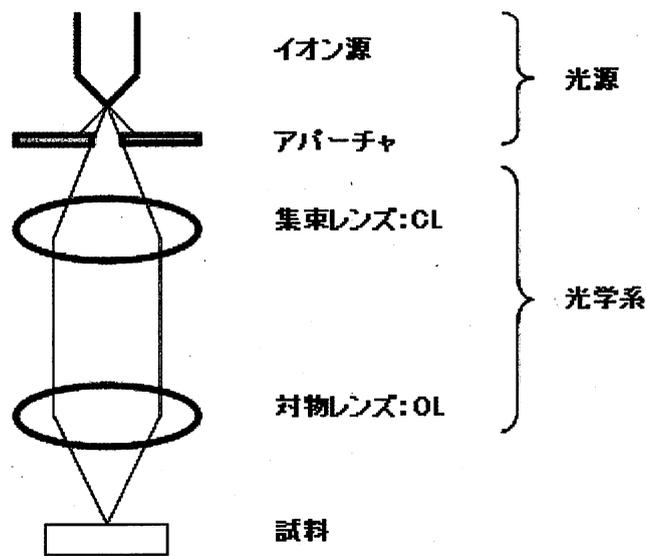


図 2-1.2 一次イオン源の概略図

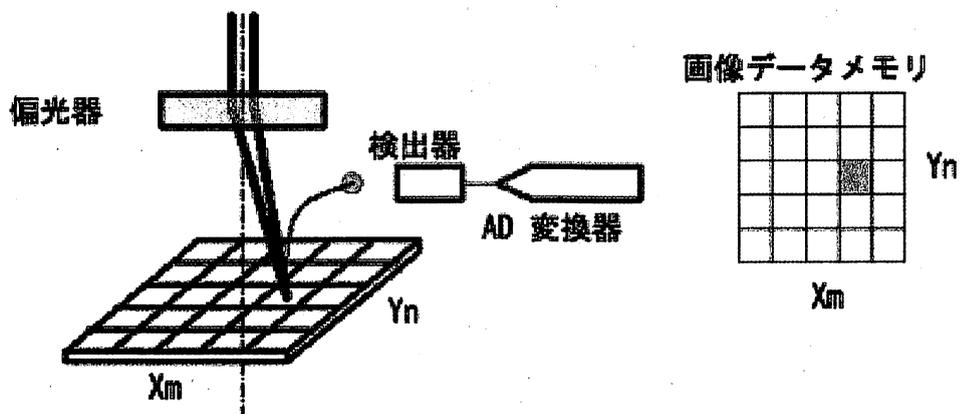


図 2-1.3 二次電子像観察モード

2-2 フェムト秒レーザー

100fs という短い時間幅をもつパルス光を作り出せるレーザーが、フェムト秒レーザーである。レーザー強度は

$$I = E / S t$$

で表される。それぞれ、 E はパルスエネルギー、 S はビームスポットの面積、 t はレーザーパルスの時間幅である。この式からに、フェムト秒レーザーは、エネルギー総量は大きくなくても、そのエネルギーを 100fs という時間に圧縮しているので、非常に大きいレーザー強度を得ることができる。このような、非常に大きいレーザー強度を持つという特徴をいかして、中性粒子のイオン化を行う。

現在、中性粒子のレーザー励起には、共鳴型と非共鳴型の二つの技法が用いられている。図 2-2 に (a) 非共鳴型と (b) 共鳴型におけるレーザー励起イオン化機構の原理を示す。非共鳴型では、(a) に示したように、イオン化ポテンシャル以上のエネルギーを有するシングルフォトン、またはマルチフォトン (各フォトンエネルギーの和として寄与) をスパッタ粒子に照射し、イオン化を行う。一方、共鳴型では、(b) に示したように、フォトンエネルギーを特定の元素の励起準位にあわせて照射する。この場合、イオン化は、狙った元素のみを対象とし、イオン化効率はきわめて高い。一方、非共鳴型では、すべての原子がある割合でイオン化されるので、多元素同時イオン化が可能である。本装置におけるイオン化は、未知物質の分析が必要であるので、多元素同時イオン化が可能である非共鳴型を採用している。本装置の使用を以下に記す。

高効率ポストイオン化用フェムト秒レーザー (Integra-C, エクセルテクノロジー(株))

波長 786 nm

パルス幅 120 fs

繰り返し周波数 1 kHz

レーザーパワー 2.50 W

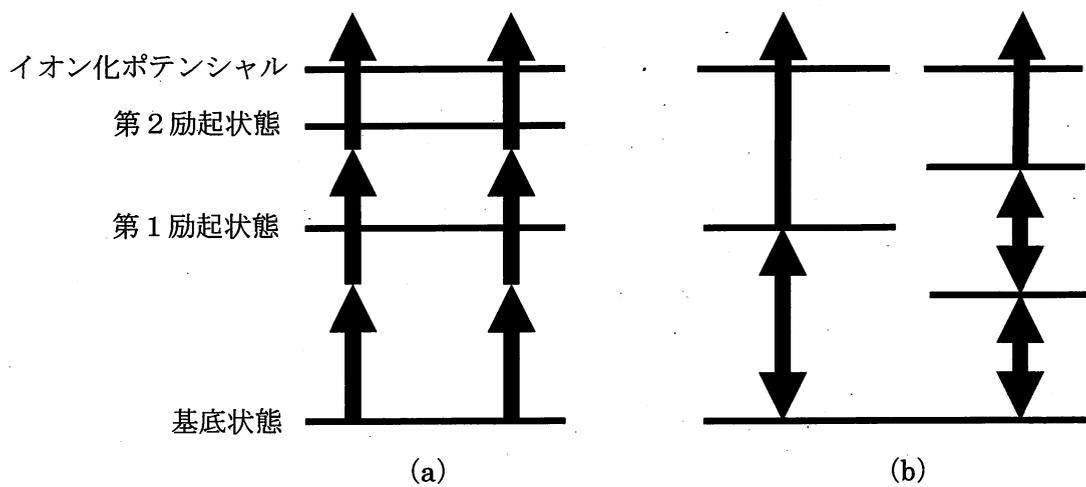


図 2-2 (a) 非共鳴レーザーイオン化法
(b) 共鳴レーザーイオン化法

2-3 多重周回飛行時間型質量分析計 (MULTUM)

多重周回飛行時間型質量分析計とは、同一飛行空間を複数回周回させることで高い分解能を得ることができる飛行時間型質量分析計である¹¹⁾。

飛行時間型質量分析計の質量分解能は、その飛行距離に比例する。したがって、飛行距離が長ければ長いほど、高い分解能を得ることができる。しかし、これでは、分解能を高くするためには装置を巨大化しなければならない。そこで阪大質量分析グループは、同一飛行空間を複数回周回させることで、小型でも十分な飛行距離を得ることが可能な、多重周回飛行時間型質量分析計 (MULTUM) に着目し、開発を行った¹²⁾。MULTUM のイオン光学系を図 2-3 に示す。

(a) Ion Trajectory (Top View)

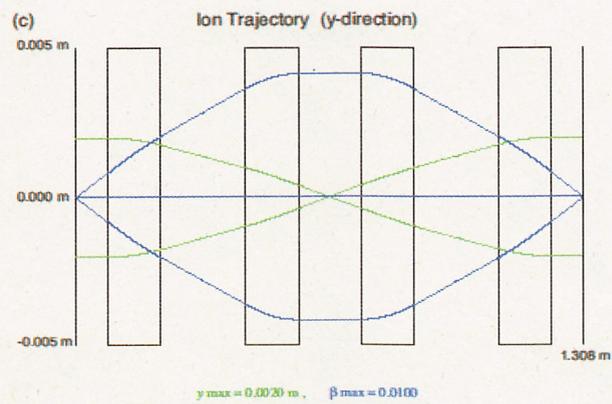
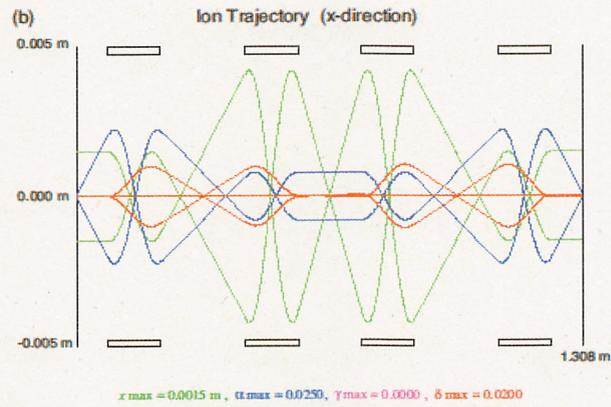
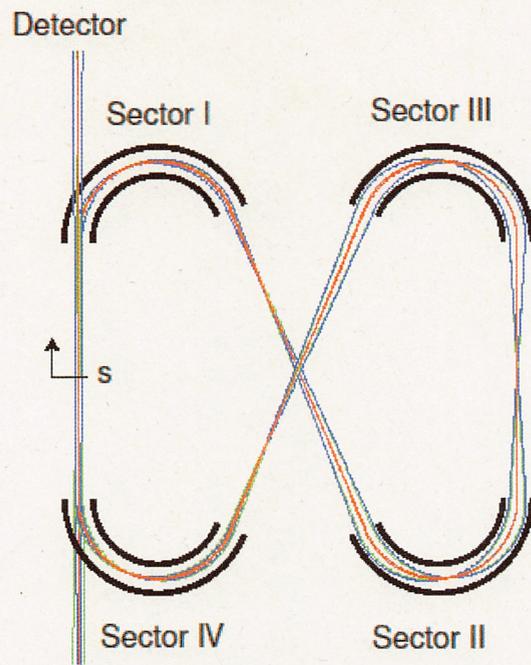


図 2-3 MULTUM のイオン光学系

3. 実験方法

3-1 試料の準備

3mm×3mm 程度に試料を切り出し、試料表面をエタノールで拭いた。導電性接着剤（ドータイト）を用いて、サンプルステージ上に試料を水平になるように貼り付けた（図 3-1）。接着剤が乾燥し、試料とサンプルステージが接着したことを確認し、サンプルチャンバーに導入した。

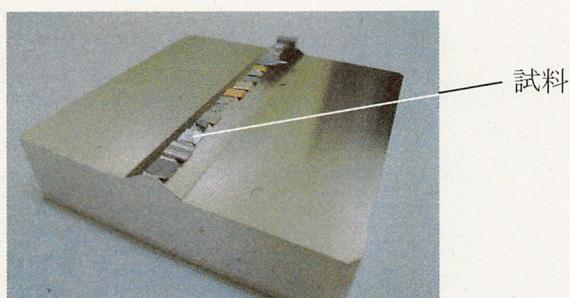


図 3-1 サンプルステージと試料

3-2 レーザーの起動

3 枚のミラーを用いて、チャンバーまでの光学路を組んだ（図 3-2.1）。そして、平凹レンズ（焦点距離 $f_1=-200$ ）1 枚と、球面アクロマティックレンズ（焦点距離 $f_2=f_3=400$ ）2 枚用いた。平凹レンズをアクロマティックレンズ焦点位置との中間点に、2 枚のアクロマティックレンズを左右対称に設置し、サンプルチャンバー内に焦点がくるようにレンズ系を組んだ（図 3-2.2）。

3-3 一次イオン照射

試料をサンプルチャンバー内へ導入した後、装置（SMI3050）を操作しステージの高さ調整を行った。そして、二次イオン引き込み口に対して垂直になるように、ステージを 55 度に傾け、観察モードにより試料表面を確認しながら、一次イオン照射位置を決めた。この時、できるだけ試料表面上の平らな位置を

選択した。その位置に、一次イオン加速電圧を 30 kV で照射した。

3-4 イオン引き込み電圧とレンズ電圧の印加

イオン引き込み電極 (Plate1)、レンズ電極 (Lens1, Lens2)、そして Deflector 電極の位置関係を図 3-4 に示す。イオンの加速電圧は 5 kV で固定した。また放電を起さないように加速は 3 段階にし、2 段目 (Plate2) を 3 kV に固定した。1 段目の引き込み電極とレンズ電極に電圧を印加し (Plate1 400~1 kV, Lens1 2~3 kV, Lens2 1.5~2.5 kV)、オシロスコープ上のシグナルを確認しながら最適な条件になるようにした。そして、Deflector 電極 (DEF1V, DEF1H) を用いて、調整を行った。

3-5 各電圧のタイミング

本装置の測定のタイミングチャートを図 3-5 に示す。

- ①レーザーの信号から一定時間後 (約 3μ 秒) にレーザーが照射される。そのため、レーザーから出力される信号 (1kHz) を基準にした。
- ②レーザーの信号から約 3μ 秒後にイオン引き込み電圧を印加した。レーザー照射と引き込み電圧のタイミングは空間収束条件¹³⁾に効いてくる。そのため、実験条件により引き込み電圧のタイミングは異なり、実験ごとに最適な条件になるように調整した。
- ③一次イオンをパケット化 (200~700 ns) し、照射するためのタイミングは、レーザー照射の $1.6\sim 1.9\mu$ 秒前に設定した。この時間は、一次イオンが試料表面に到達するまでの時間に相当する。
- ④引き込み電圧の立下りが尾を引き、グラウンド電圧へ戻るまでに時間がかかるため、レーザーからの信号の 3 回に 1 回を測定するようにした。

3-6 レーザー照射位置の調整

レーザー照射位置を試料に対して垂直方向に近づけた。この時、できるだけレーザーが試料にかすらないように気をつけた（レーザーが試料にかすると明らかに異常なイオンシグナルになり、かすったことがわかる）。かすらずにイオン強度がもっとも大きくなる条件をさがした。次に、試料に対して水平方向にレーザー照射位置を変化させ、もっともイオンシグナルが強くなる位置を探した。

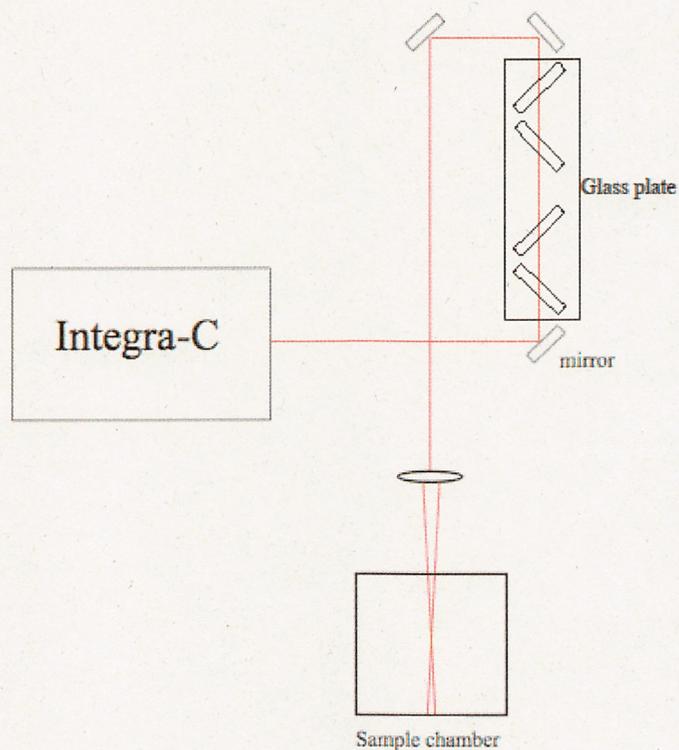


図 3-2.1 サンプルチャンバーまでの光学路

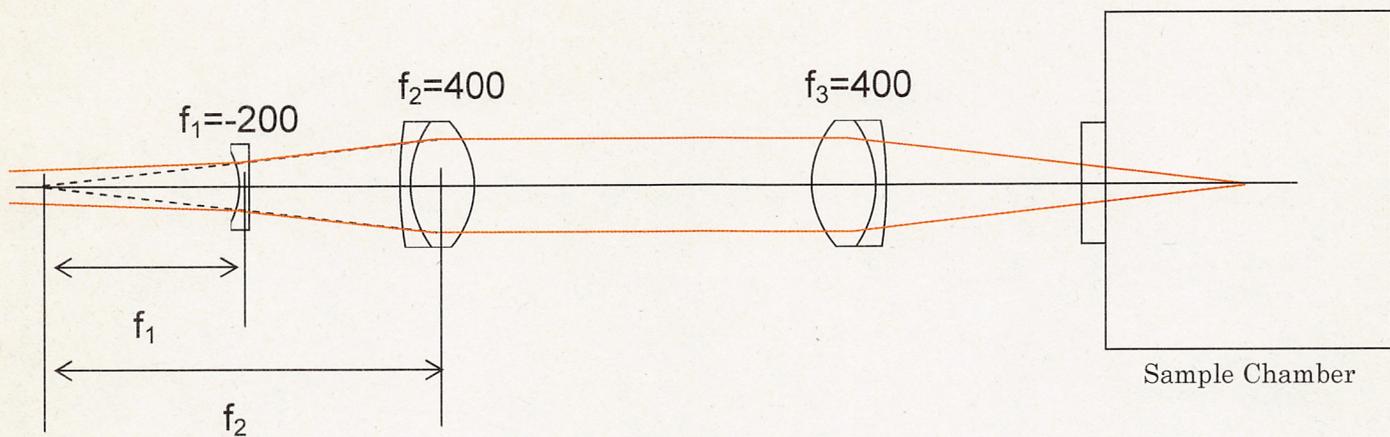


図 3-2.2 レーザーの光学系

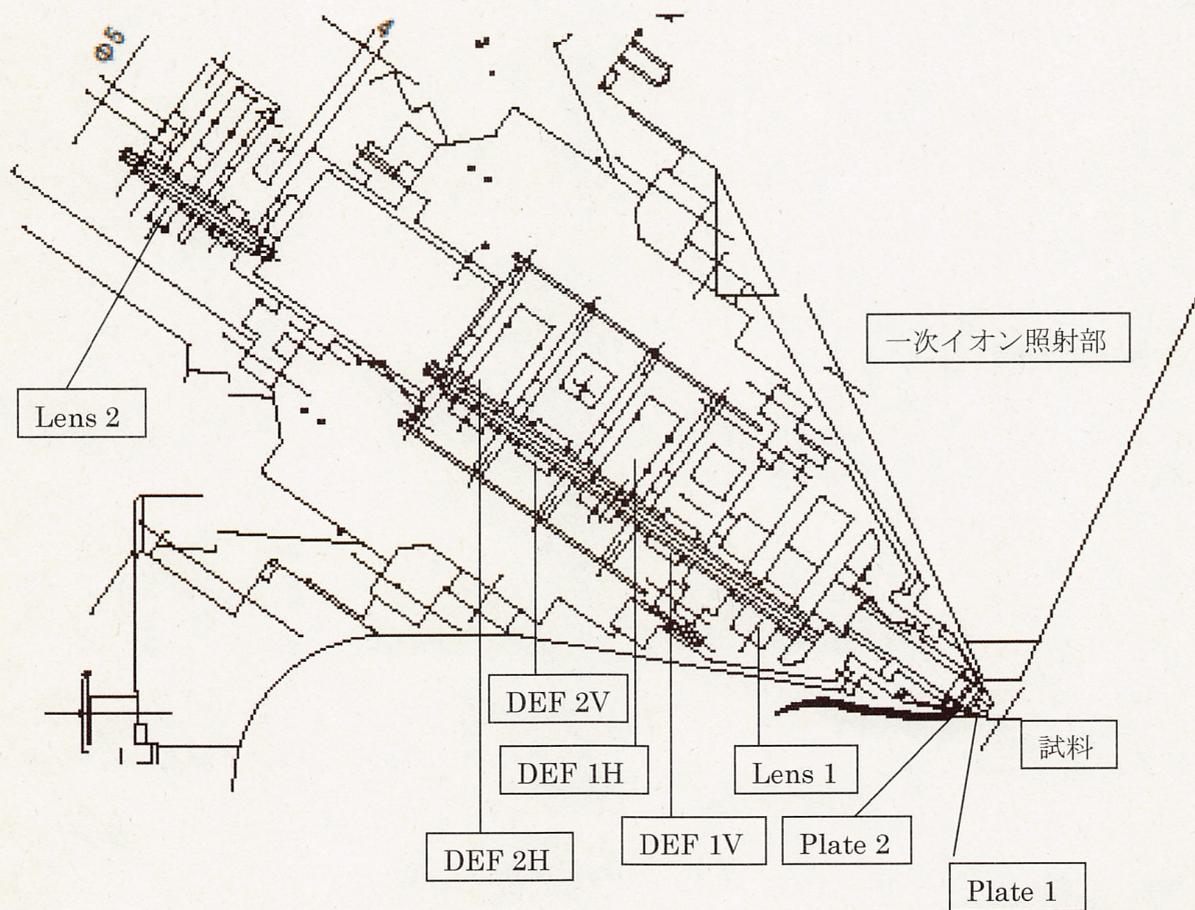


図 3-4 電極の位置関係

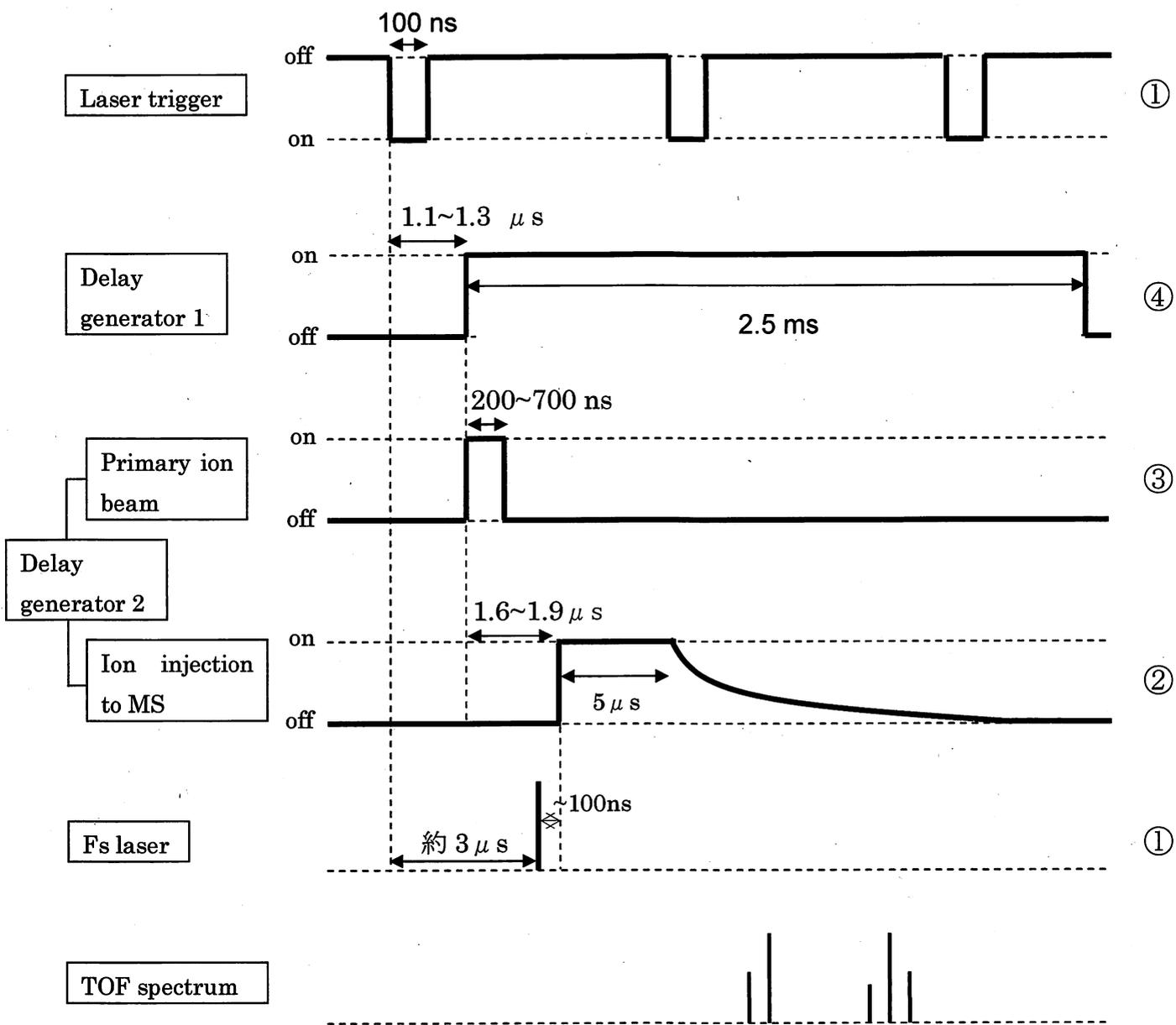


図 3-5 タイミングチャート

4. 実験結果

4-1 ポストイオン化によるイオンシグナルの増強

従来の二次イオン質量分析法 (SIMS) では、分析に用いられる二次イオンはスパッタされる粒子全体のほんの数パーセントにも満たず、試料の大半を無駄に消費してしまうという欠点があった。本研究ではフェムト秒レーザーによる中性粒子のポストイオン化によって高感度・高効率の質量分析を目指している。そこで、レーザー照射によるイオンシグナルの増強を確認するため、Au を試料に用いて測定を行った。実験条件はレーザーパワー2.5 W、一次イオン加速電圧 30 kV である。

レーザー照射なしで得られた飛行時間スペクトルと、レーザーによってポストイオン化を行ったときの飛行時間型スペクトルを図 4-1.1 に示す。図 4-1.1 から、ポストイオン化によって試料 (Au^+) のシグナル強度が増加していることが確認できる。また、他の試料 (Mg, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Au, Pb) についても、ポストイオン化によるシグナル強度の増加を確認した。図 4-1.2 にレーザー照射時と非照射時のイオン強度比を示す。このグラフからポストイオン化の効果は元素に大きく依存し、数倍から数百倍まで大きな差があることがわかる。

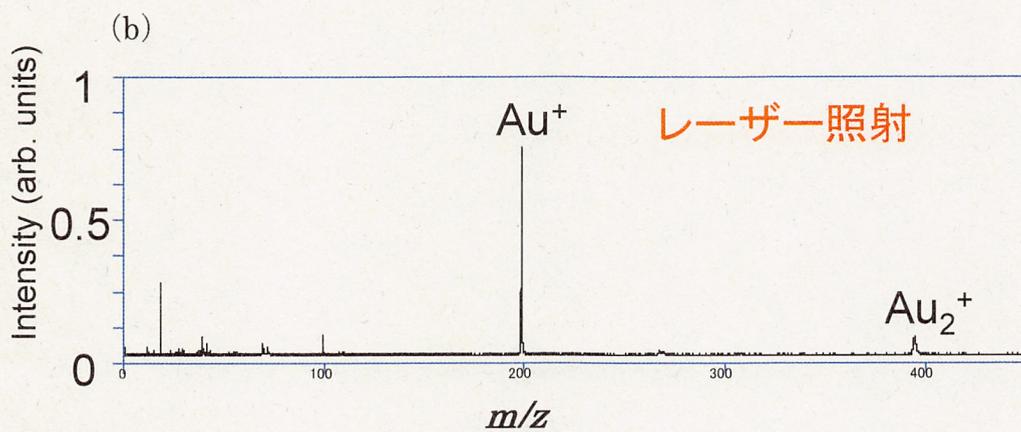
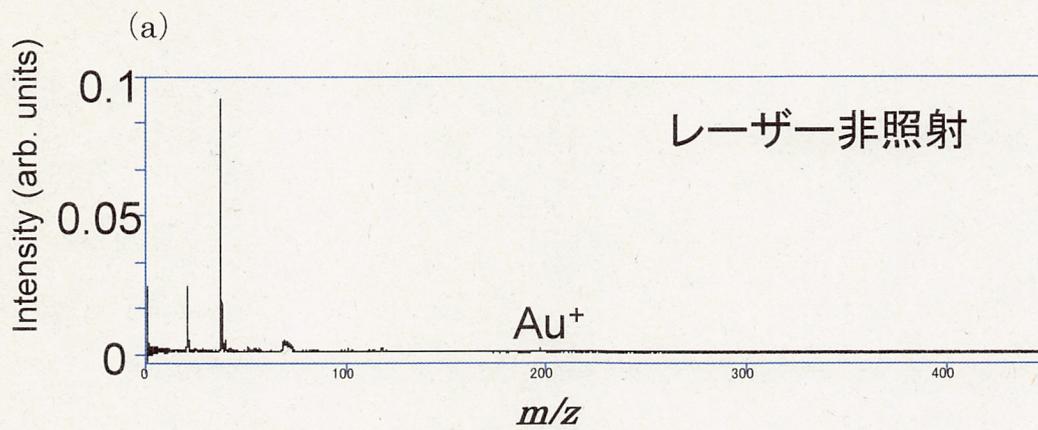


図 4-1.1 (a) レーザー照射なしで得られた質量スペクトル
(b) レーザー照射ありでえられた質量スペクトル

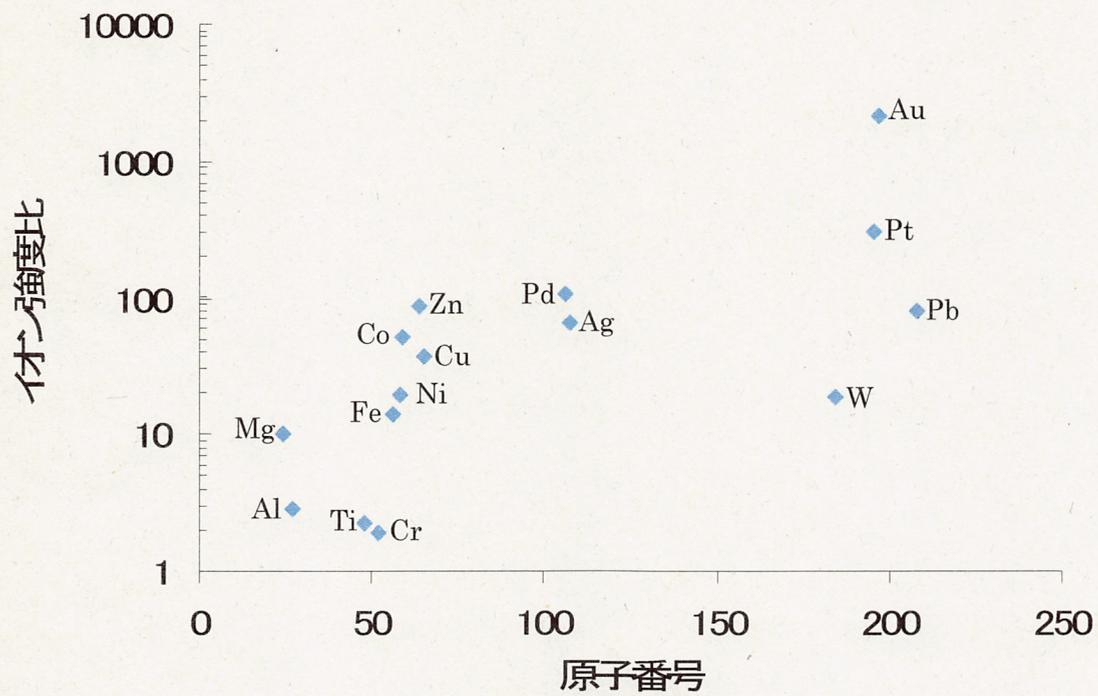


図 4-1.2 レーザー照射時と非照射時のイオン強度比

4-2 スパッタされる粒子の空間分布

レンズ系を用いてレーザースポット径を $67\ \mu\text{m}$ にし、レーザー光軸に対して垂直方向に照射位置を変化させ、イオン強度の分布を測定した。試料には、Au, Cu, Na を用いた。Au, Cu, Na の結果をそれぞれ図 4-2.1, 4-2.2, 4-2.3 に示す。各元素の水平方向と垂直方向におけるイオン強度の半値半幅を図 4-2.4 に示す。質量数が増加するにしたがって値も増加していく傾向がみられる。このことから、質量数の小さな元素ほど広範囲に粒子が分布することがわかる。つまり、スパッタリングによって飛び出す際の運動エネルギーが試料の質量数に依存していると考えられる。

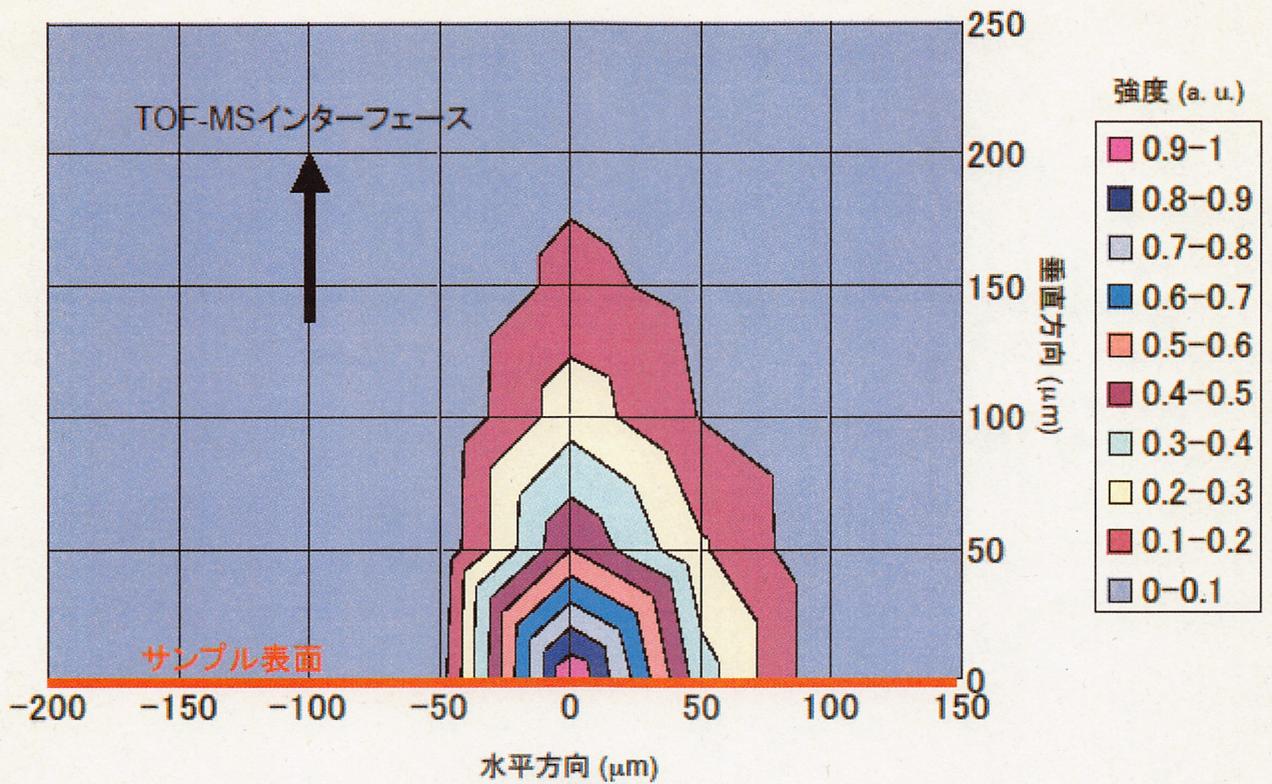


図 4-2.1 Au のイオン強度の空間分布

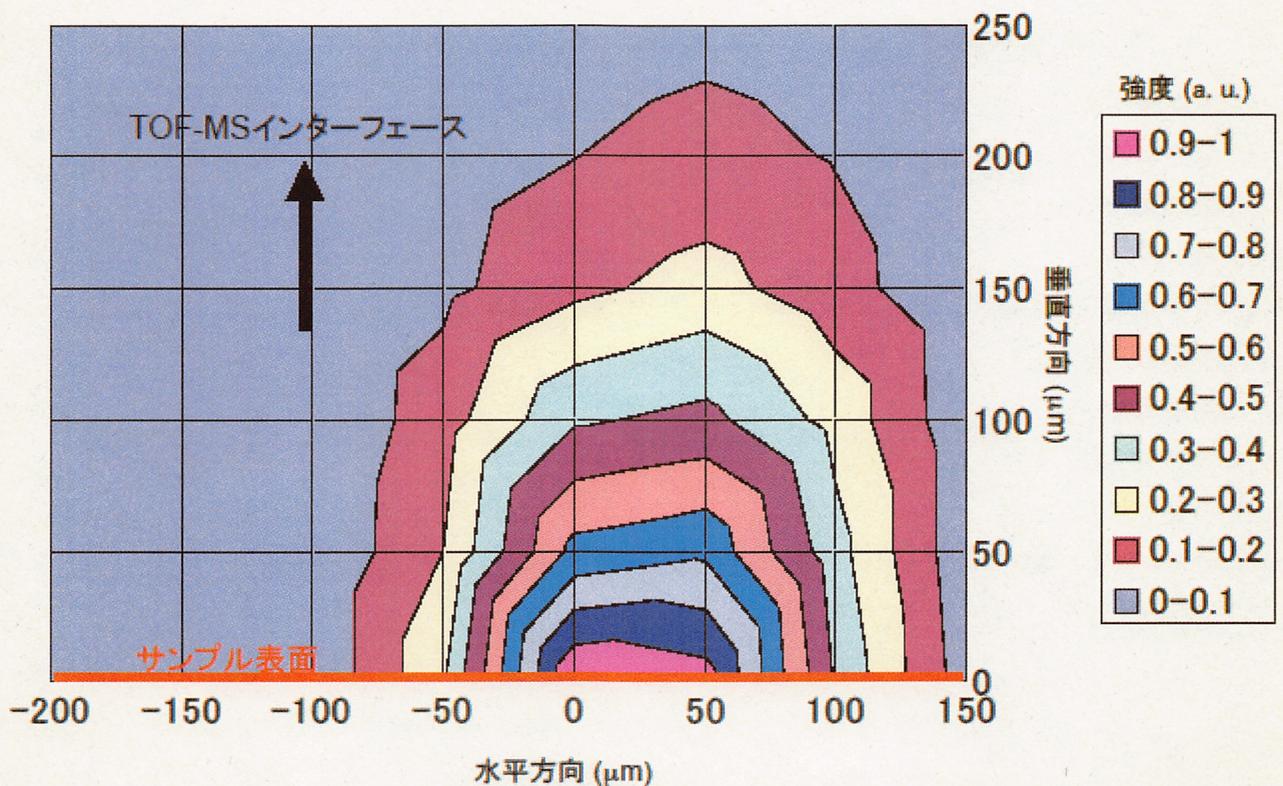


図 4-2.2 Cu のイオン強度の空間分布

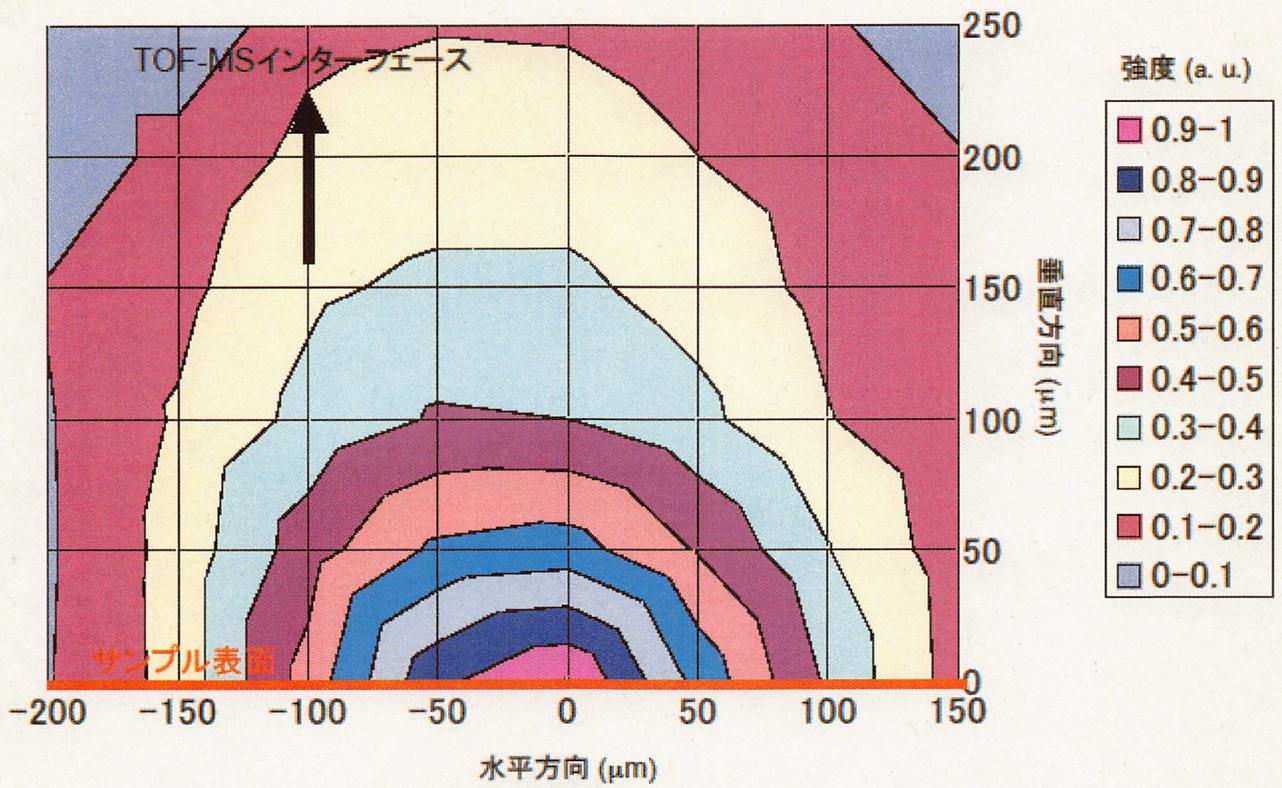


図 4-2.3 Na のイオン強度の空間分

イオン (m/z)	半値半幅 (μm)	
	水平方向	垂直方向
Au^+ (197)	40	50
Cu^+ (63)	65	80
Na^+ (23)	90	80

図 4-2.4 イオン強度の半値半

4-3 イオン強度のレーザー強度依存性

レーザーの強度を $5.9 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ から $1.84 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ まで変化させ、イオン強度を測定した。イオン強度は二価や二量体も含めた。一次イオンの条件は一定で変化させずに、測定を行った。試料には C, Mg, Si, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Au, Pb を用いた。レーザーパワーとイオン強度の関係を図 4-3.1 に示す。この図 4-3.1 からわかるように、 $1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 程度のレーザーパワーで、すべての試料のイオン強度が飽和していることが確認できる。イオン強度の飽和から、光と相互作用した粒子が 100%イオン化したと考えられる。しかし、もっともイオン強度の大きい Ag と、もっともイオン強度の小さい C を比べるとイオン強度に 2 桁ほどの差があることがわかる。

また各元素の一価イオン、二価イオン、そして二量体のイオン強度とレーザー強度の関係を図 4-3.2 に示す。この図 4-3.2 から、 $1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 程度のレーザーパワーで一価イオンはすべて飽和していることがわかる。二価イオンに関しては、飽和する元素と、飽和しない元素があることがわかる。Mg, Ti, Zn, Pd, W の二価イオンは飽和しているが、Al, Cr, Ag, Pt, Au, Pb の二価イオンはレーザーパワーが最大においてもイオン強度が増加傾向にあることがわかる。また、Mg, Ti, Pd においては、一価のイオン強度と二価のイオン強度が逆転している。

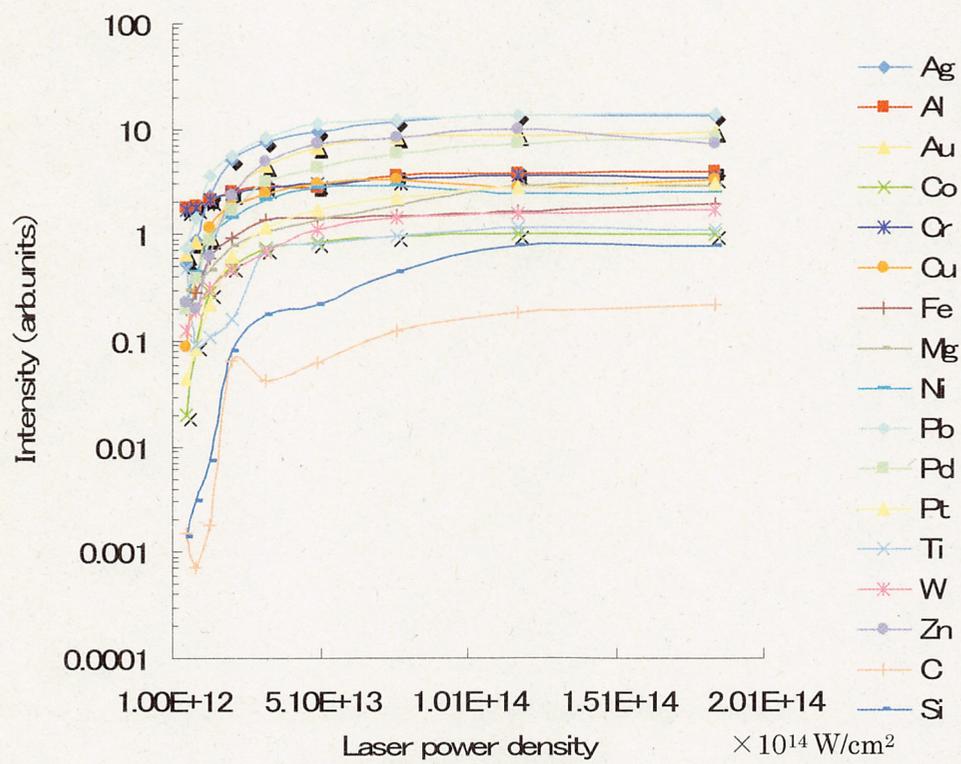


図 4-3.1 イオン強度のレーザー強度依存性

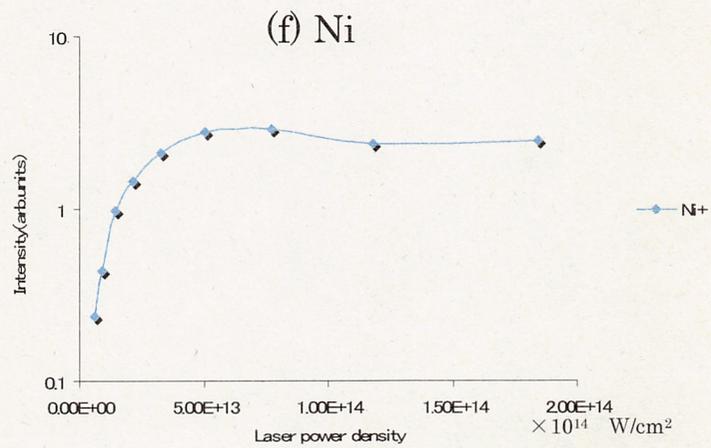
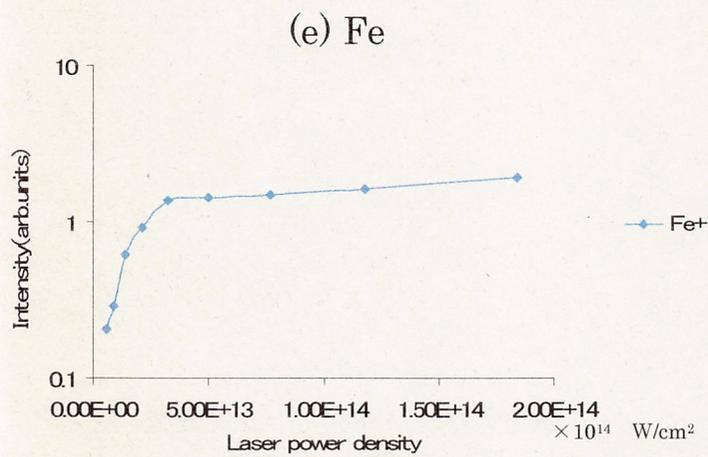
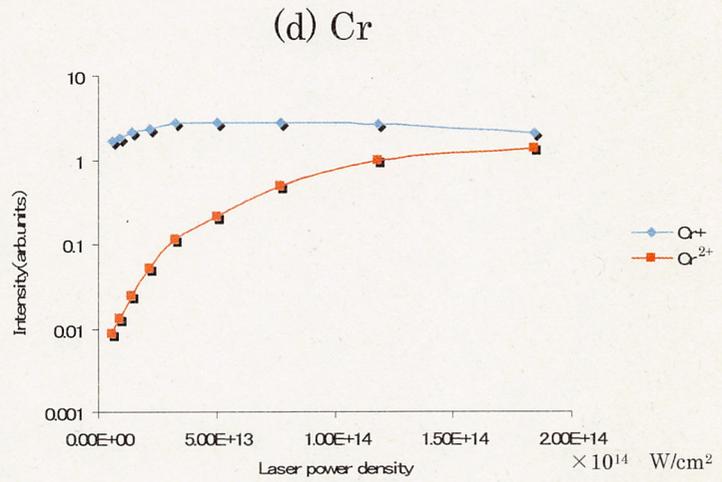
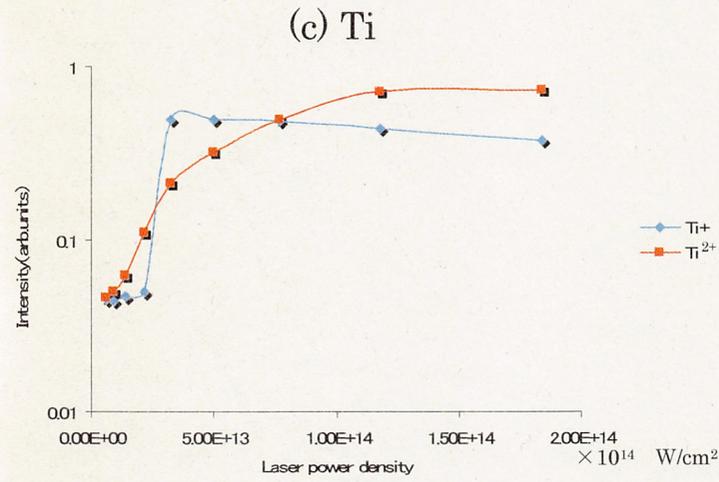
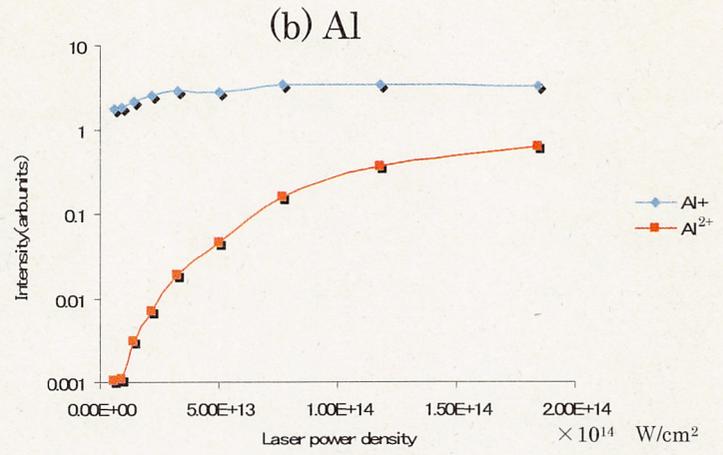
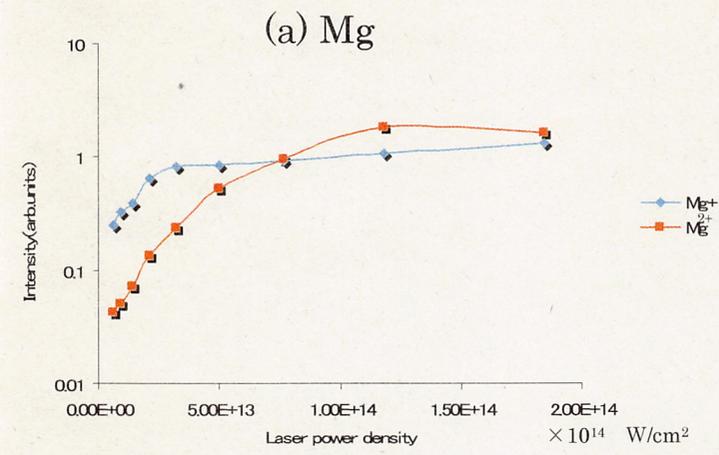


図 4-3.2 各元素の一価、二価、二量体の関係
 (a)Mg, (b)Al, (c)Ti, (d)Cr, (e)Fe, (f)Ni

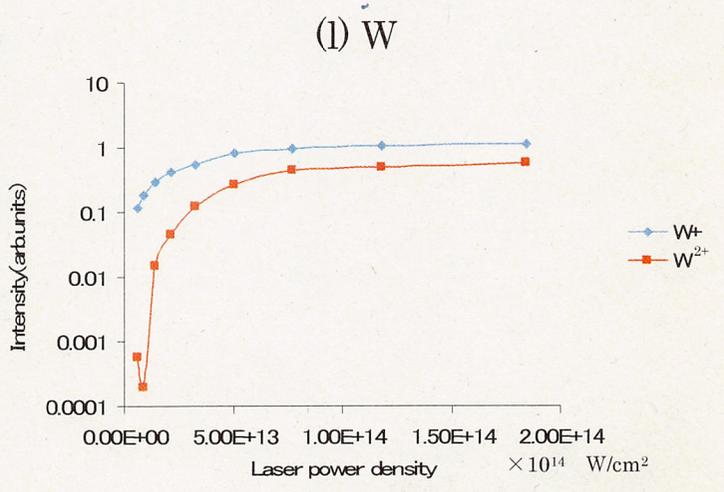
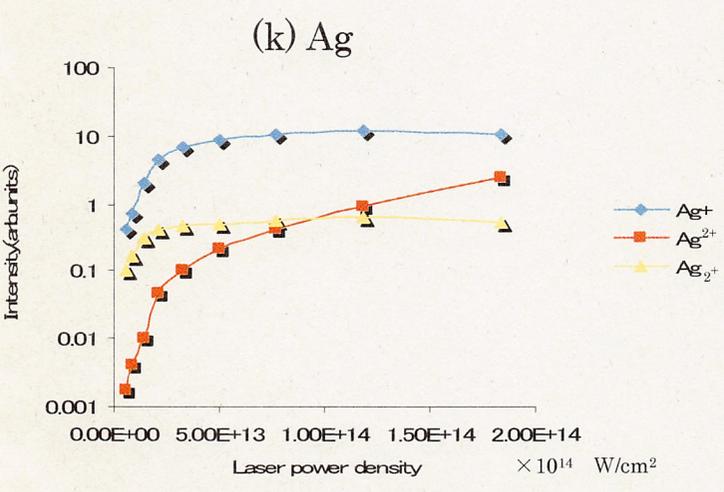
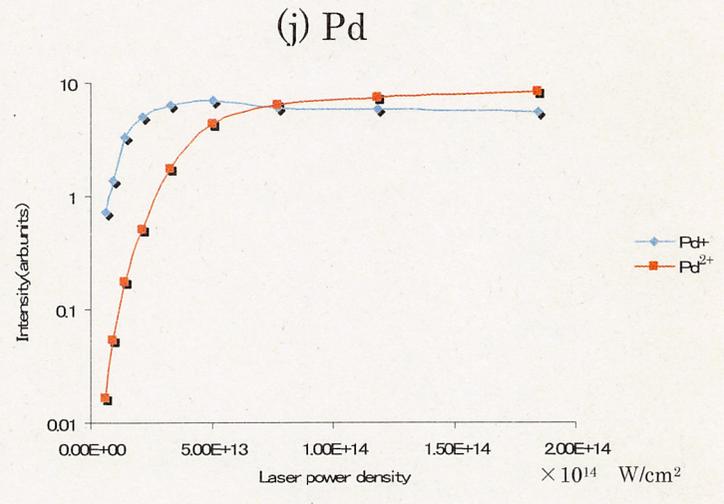
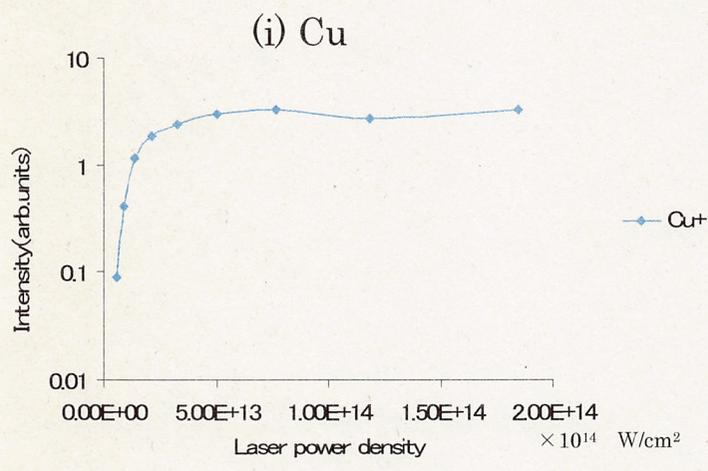
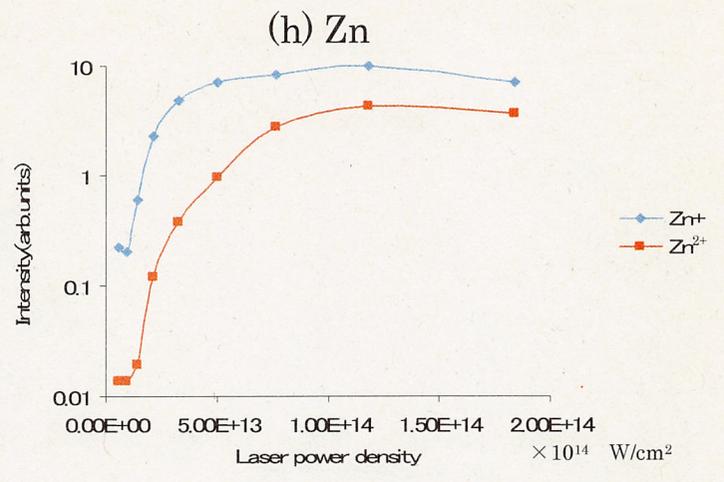
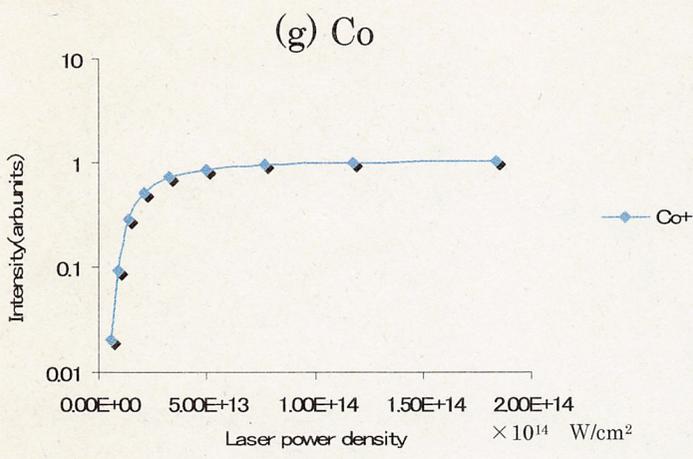


図 4-3.2 各元素の一価、二価、二量体の関係
(g)Co, (h)Zn, (i)Cu, (j)Pd, (k)Ag, (l)W

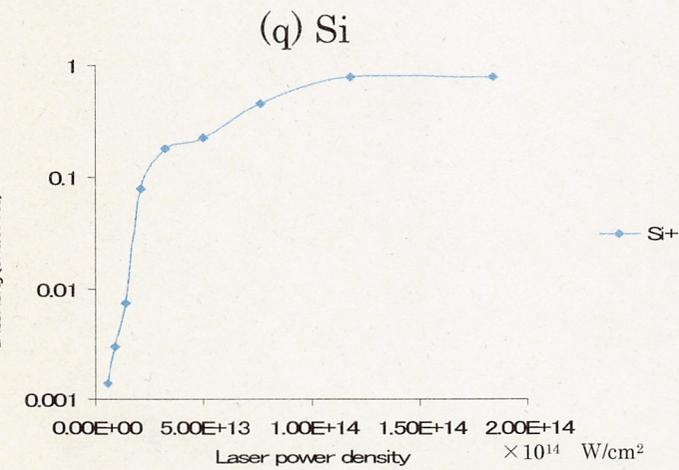
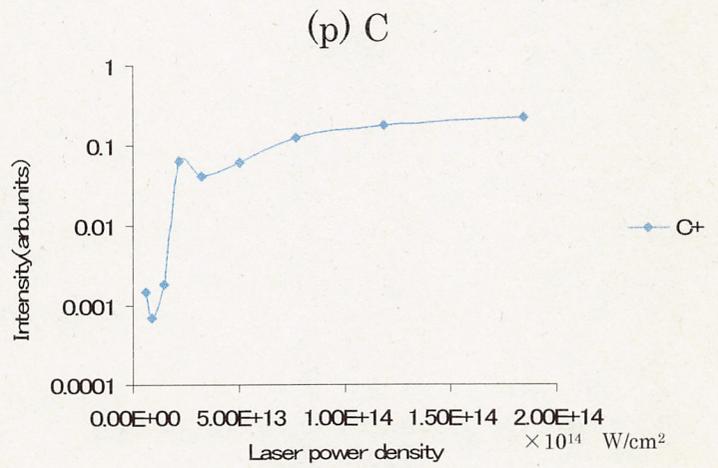
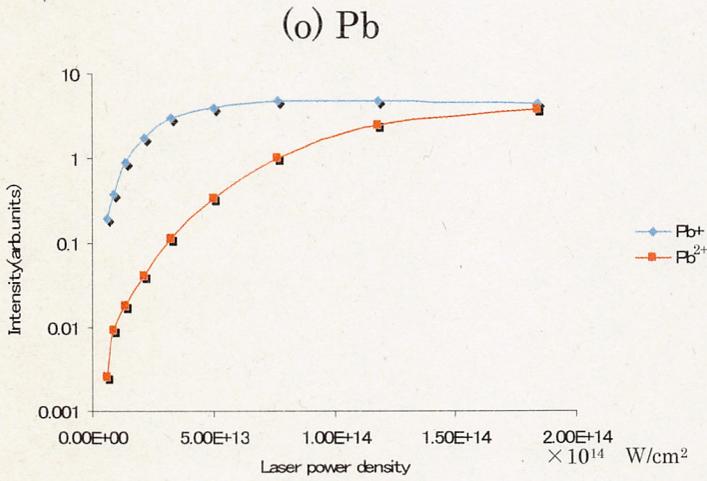
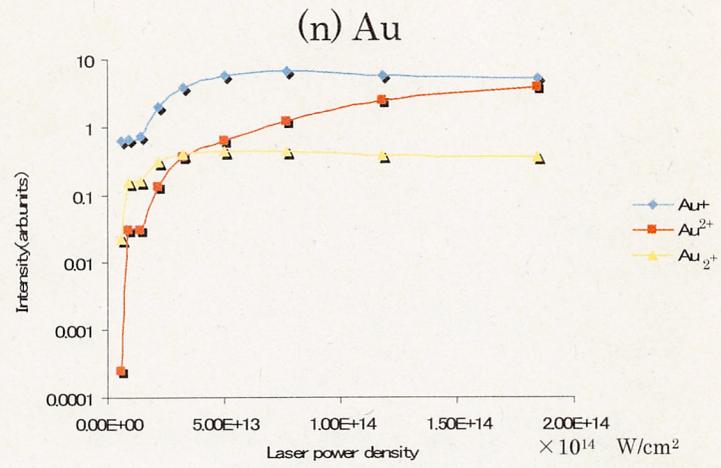
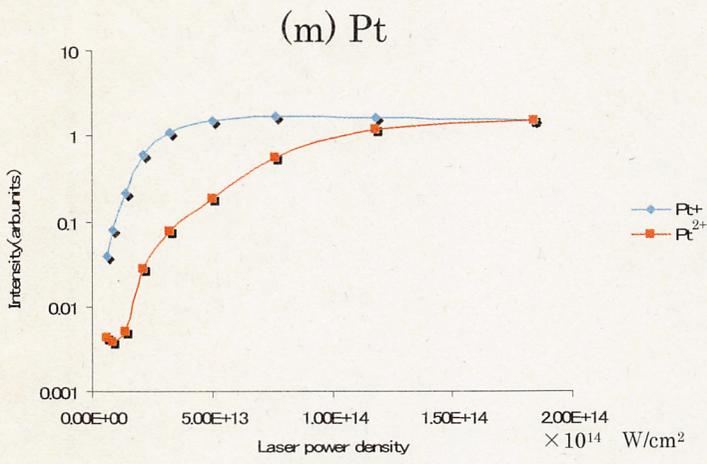


図 4-3.2 各元素の一価、二価、二量体の関係
(m)Pt, (n)Au, (o)Pb, (p)C, (q)Si

4-4 イオン強度とレーザーの焦点位置の関係

光軸方向のレンズ位置とイオン強度の関係を調べるために、光軸方向にレンズ位置を変化させて測定を行い、窒素と酸素のイオン強度比を調べた。レーザーパワー2.5W、一次イオン加速電圧 30 kV の条件の下実験を行った。図 4-4.2 に飛行時間スペクトルを、図 4-4.4 にイオン強度とレンズ位置の関係を示す。図 4-4.4 の横軸はレンズの位置の変位で、単位は μm である。横軸の正の方向の変位が、レンズのチャンバーへ近づいていく方向の変位である。図 4-4.2 からわかるように、レンズ位置を変化させることによって、酸素と窒素のイオン強度が逆転していることがわかる。つまり、酸素と窒素のイオン強度が逆転する境が存在すると考えられる。そして、図 4-4.4 からレンズの変位 4.0mm のあたりが、この逆転の境目であることがわかる。この境よりもレンズ位置をチャンバーに近づけると、酸素と窒素の比が 86:14 など、通常大気では考えられない値になる。また、この境よりもレンズ位置をチャンバーより遠ざけると、窒素のイオン強度が大きくなっていき、酸素と窒素の比が 20:80 と大気に近い値になる。このようなことが起こるのは、レンズ位置を 4.0mm よりもチャンバー近づけると、窒素をイオン化するのに十分なレーザーパワーが得られないからであると考えられる。つまり、光軸方向にレンズ位置を変化させることで焦点位置が変化し、スパッタ中性粒子分布に照射される断面積が変化する (図 4-4.1)。このため、レンズ位置を 4.0mm よりも近づけると、スパッタ粒子の分布に照射される断面積が広がり、窒素をイオン化するパワー密度を得られないためであると考えられる。また逆に、4.0mm よりも遠ざけていくと窒素と酸素ともにイオン強度が大きくなっていく。このことも、照射断面積が次第に小さくなりパワー密度が高くなったためであると説明できる。レンズ位置をチャンバーから離していくと、窒素と酸素のイオン強度がレンズ位置の変位 1.5mm のあたりでピー

クを迎え、それ以降はまた減少していく。これは、変位 1.5mm あたりの位置にレンズがあるときに、レーザーが最も絞れた状態で粒子に照射しているためであると考えられる。

また、合金である Brass を用いて、レンズ位置を光軸方向に変化させ、イオン強度比と組成比の関係についても調べた。図 4-4.3 に飛行時間スペクトルを、図 4-3.5 にイオン強度とレンズ位置の関係を示す。図 4-4.3 から、レンズの位置を変化させることによって、銅と亜鉛のイオン強度比が明らかに異なることがわかる。また図 4-4.5 から、銅についてはレンズの位置をチャンバーに近づけるにつれて、イオン強度が大きくなっているのがわかる。これは、レンズ位置を近づけるにしたがって、レーザーの径が大きくなり、レーザーと相互作用する粒子数が増えていくからであると考えられる。一方、亜鉛もレンズ位置を近づけるにつれて、イオン強度が大きくなる。しかし、銅とは異なりレンズ変位が 6.5mm を超えると、イオン強度が小さくなっていくことがわかる。これは、レンズ位置 6.5mm までは銅と同様に、レンズを近づけるにつれて照射直径が大きくなり、相互作用する粒子数が増えて、イオン強度が大きくなっていく。しかし、レンズ変位 6.5mm を超えると、照射直径が大きくなりすぎて、イオン化に必要なパワー密度が得られないためであると考えられる。つまり銅の場合、照射断面積を大きくしてレーザーパワー密度がある程度小さくなくてもイオン化が可能であるが、亜鉛のイオン化に関しては一定以上のパワー密度が必要であることがわかる。

また、銅と亜鉛ともに十分イオン化することができていると考えられる条件で、イオン強度比を測定した。その結果、Brass の組成比である Cu : Zn = 65 : 35 に対して、 $65.5 \pm 0.1 : 34.5 \pm 0.1$ というほぼ一致した値が得られた。逆に、亜鉛が十分にイオン化することができない条件で測定した場合、Cu : Zn = 90 :

10 といった元の組成とは全く異なった値となった。このことから、多元素で構成される試料の組成比を測定する際には、全元素が十分にイオン化する条件の下に測定を行う必要性があることがわかる。

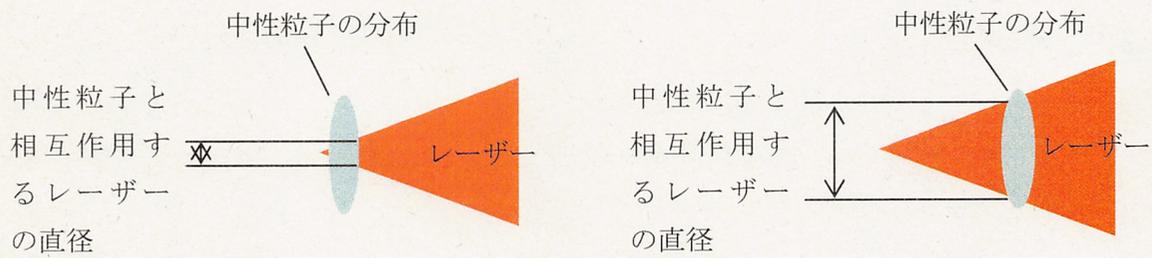


図 4-4.1 レーザーの照射直径の概略図

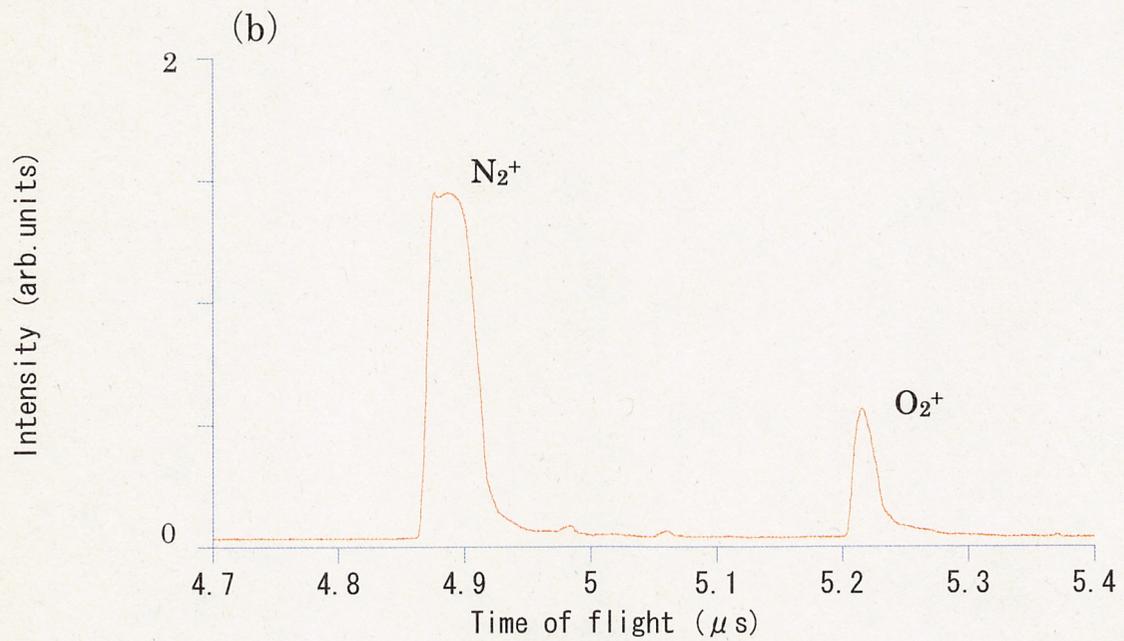
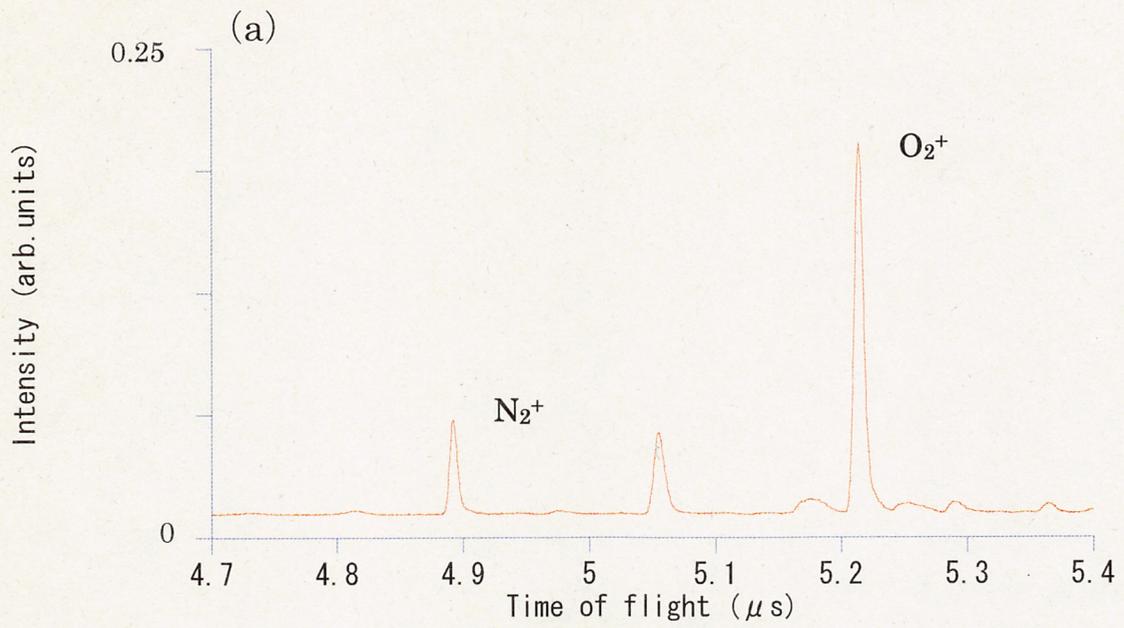


図 4-4.2 (a) レンズの変位が 1.0mm のときの飛行時間スペクトル
 (b) レンズの変位が 6.0mm のときの飛行時間スペクトル

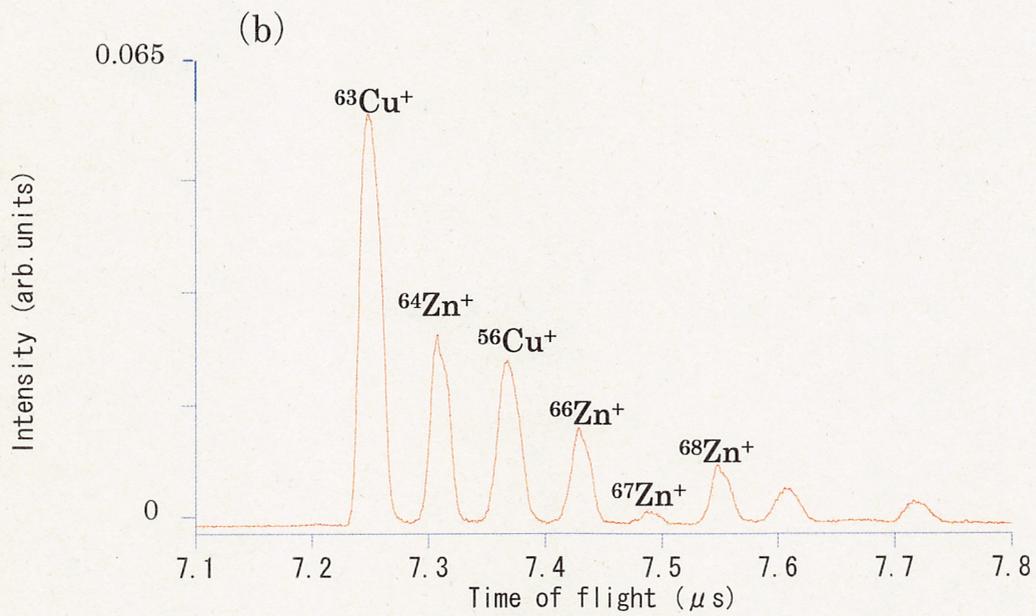
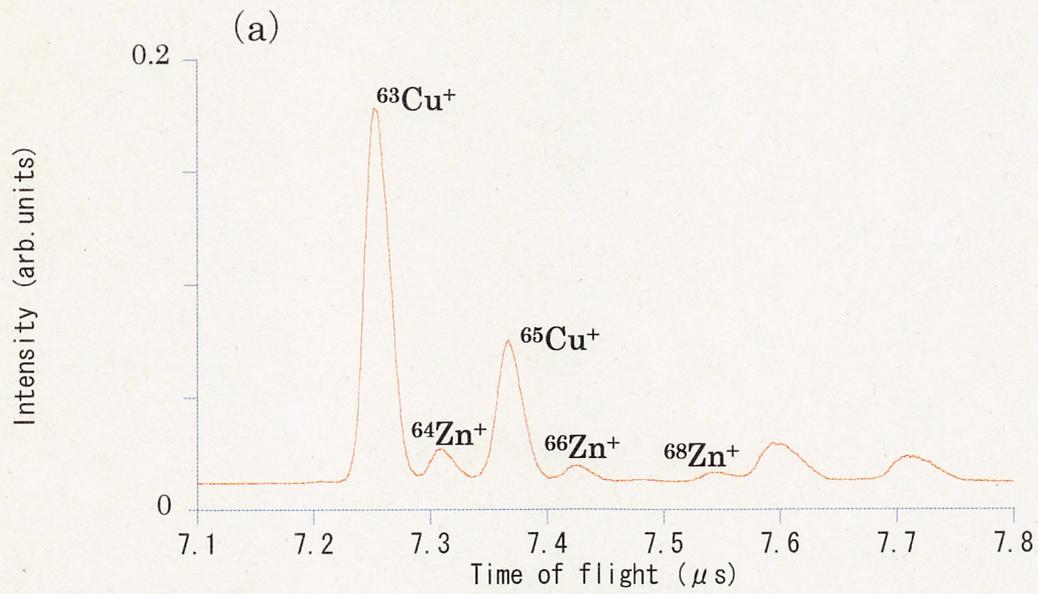


図 4-4.3 (a) レンズの変位が 10mm のときの飛行時間スペクトル
 (b) レンズの変位が 3.5mm のときの飛行時間スペクトル

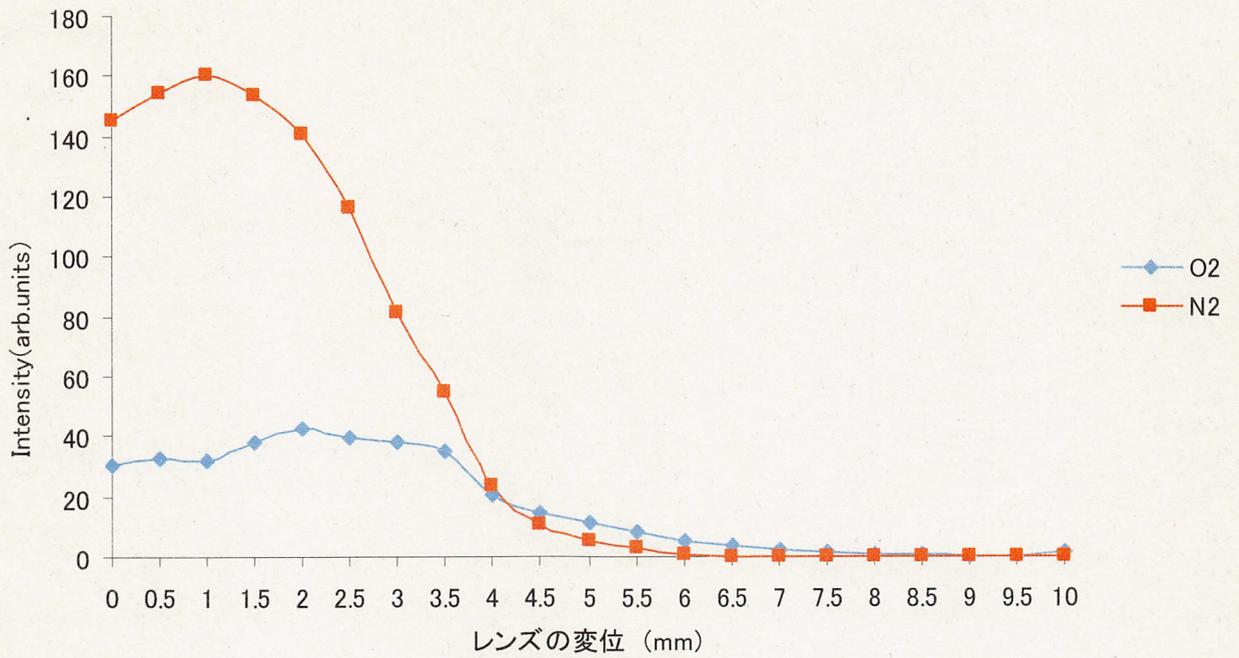


図 4-4.4 窒素と酸素のイオン強度とレンズ位置の関係

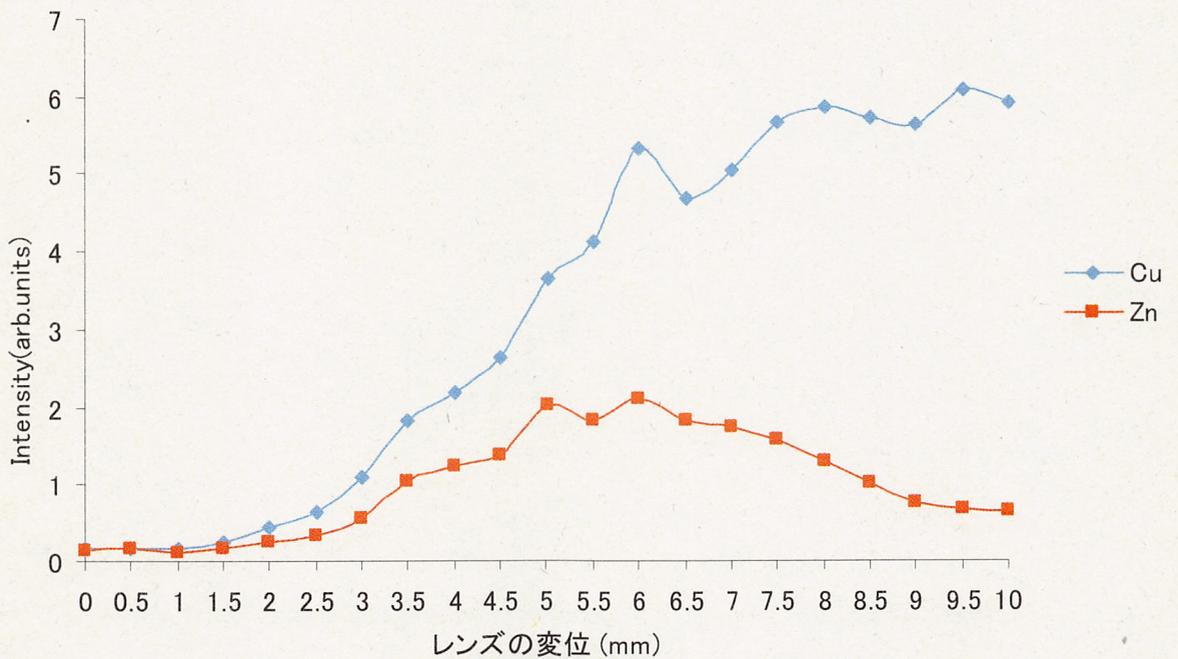


図 4-4.5 銅と亜鉛のイオン強度とレンズ位置の関係

4-5 合金の組成

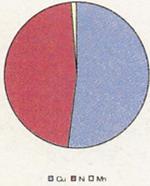
合金 (Constantan, Cupro Nickel, Brass, Inconel-625, SUS301, SUS310, SUS321) を試料とし、レーザーパワー2.5W、一次イオン加速電圧 30 kV の下、測定を行った。この合金試料は㈱ニラコから購入し、組成比はカタログ上のデータを用いた。それぞれの組成比とイオン強度比を図 4-5 に示す。ここからわかるように、Cu-Ni で構成される Constantan と Cupro Nickel においては、イオン強度比はカタログ上のデータ範囲に収まっている。そして、Cu-Zn で構成される Brass においては、98.6%の精度でカタログ上のデータと一致している。Fe-Cr-Ni で構成される Inconel-625 では、Cr の組成比は 20~23%であるのに対して、イオン強度比では 48%となり、大きく離れた値となった。また、Ni においても組成比は 58%以上であるのに対して、イオン強度比では 42.7%となった。SUS301 においては、Cr の値で比較すると組成比は 16~18%に対してイオン強度比が 23.2%となった。Ni では組成比が 6~8%に対して、イオン強度比は 6.2%となった。SUS310 では、Cr のイオン強度比は組成比の範囲内に収まり、Ni の値は組成比が 17~19%、イオン強度比は 5.85%となった。SUS321 においては、Cr の値で比較すると組成比が 17~19%に対してイオン強度比が 18.3%となった。Ni では組成比が 9~12%に対して、イオン強度比は 5.85%となった。これらから、Inconel-625 と SUS系の合金では、Cr が強くあらわれ、Ni が弱くでる傾向がみられる。

ここで、Inconel-625 の組成比とイオン強度比の差が大きい原因を調べるため、表面をエッチングすることによってイオン強度比がどのように変化するか確認した。エッチングは、 $100\mu \times 100\mu \text{m}$ の範囲を 30 kV で加速したイオンビームで走査することで行った。エッチングを行った位置で測定を行い、エッチング時間とイオン強度比の関係を図 4-5.2 に示す。縦軸はイオン強度比 (%)、横軸

はイオンビームで走査した時間 (分) で、点線はカタログの組成比の値である。
図 4-5.2 から、Ni と Cr のイオン強度比が逆転していることがわかる。このこと
から Inconel-625 においては、表面の深さで Ni と Cr の濃度が変化することが
わかる。つまり、表面付近とバルク部分では組成比が異なっていると考えられ
る。また、エッチング後にイオン強度比を測定すると、Ni : Cr : Fe : Mo : Nb
が $56.2 \pm 1.6 : 36.6 \pm 1.4 : 2.2 \pm 0.4 : 1.0 \pm 0.05$ となり、表面をエッチングせずに
測定した結果よりもカタログ値に近づいた。このことから、バルク部分の組成
比を求める場合は表面を削ってから測定を行わないといけないことがわかる。

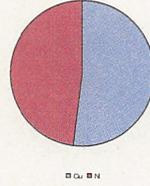
Constantan

組成比



Cu 50~55 %
Ni 45~50 %
Mn < 2 %

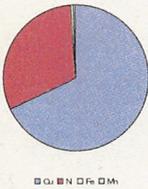
イオン強度比



Cu $52.0 \pm 1.2\%$
Ni $48.0 \pm 1.2\%$

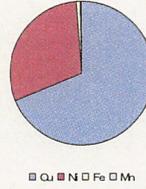
Cupro Nickel

組成比



Cu Balance
Ni 29~33 %
Fe 0.4~0.7 %
Mn 0.2~1.0 %

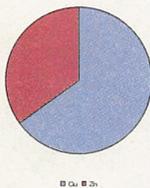
イオン強度比



Cu $68.6 \pm 0.2\%$
Ni $30.3 \pm 0.2\%$
Fe $0.81 \pm 0.042\%$
Mn $0.29 \pm 0.021\%$

Brass

組成比



Cu 65 %
Zn 35 %

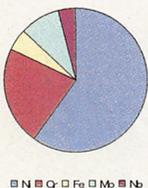
イオン強度比



Cu $65.5 \pm 0.1\%$
Zn $34.5 \pm 0.1\%$

Inconel-625

組成比



Ni > 58 %
Cr 20~23 %
Fe < 5 %
Mo 8~10 %
Nb 3.15~4.15 %

イオン強度比

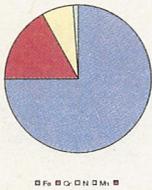


Ni $42.7 \pm 1.7\%$
Cr $48.0 \pm 0.8\%$
Fe $3.3 \pm 0.05\%$
Mo $4.1 \pm 0.5\%$
Nb $1.0 \pm 0.05\%$

図 4-5 合金の組成比とイオン強度比
Constantan, Cupro Nickel, Brass, Inconel-625

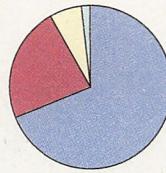
SUS301

組成比



Fe Balance
Cr 16~18 %
Ni 6~8 %
Mn < 2%

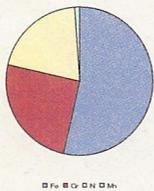
イオン強度比



Fe 68.6 ± 0.5 %
Cr 23.2 ± 0.4 %
Ni 6.2 ± 0.4 %
Mn 1.2 ± 0.04 %

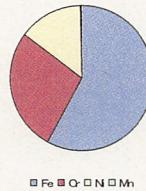
SUS310

組成比



Fe Balance
Cr 24~26 %
Ni 19~22 %
Mn < 2 %

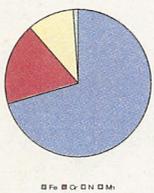
イオン強度比



Fe 57.8 ± 0.3 %
Cr 27.5 ± 0.4 %
Ni 14.6 ± 0.04 %
Mn 0.18 ± 0.03 %

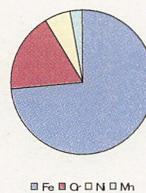
SUS321

組成比



Fe Balance
Cr 17~19 %
Ni 9~12 %
Mn < 2 %

イオン強度比



Fe 73.3 ± 0.2 %
Cr 18.3 ± 0.2 %
Ni 5.85 ± 0.05 %
Mn 2.65 ± 0.03 %

図 4-5 合金の組成比とイオン強度比
SUS301, SUS310, SUS321

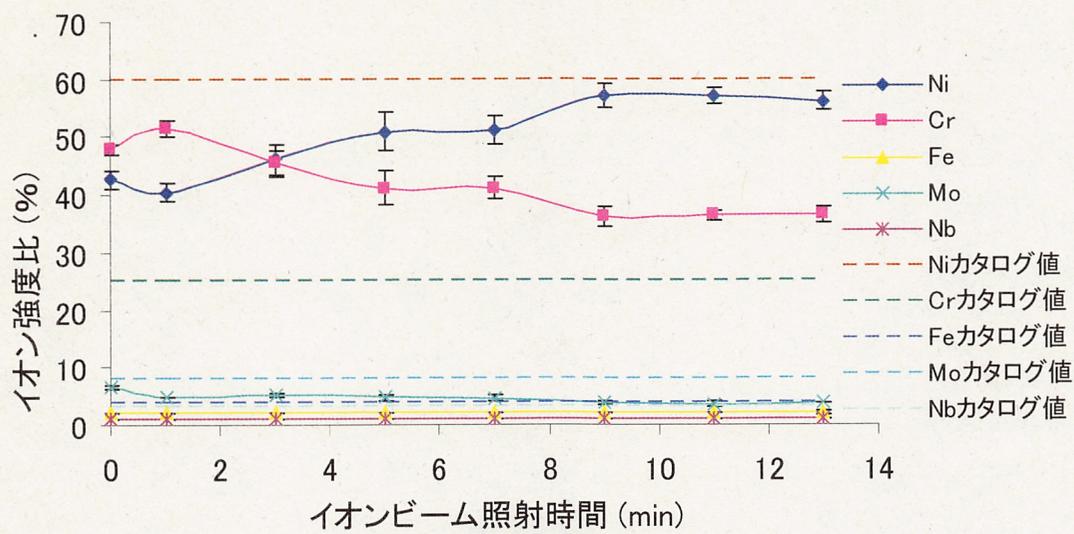


図 4-5.2 エッチングとイオン強度比の関係

4-6 イメージング

Ag プレート上に Au メッシュをのせた試料上の $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ の範囲を 60×60 分割し、各点でイオン強度を測定した。図 4-6.1 は $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ の二次電子像である。図 4-6.2 は Ag^+ , Ag^{2+} を足し合わせた強度分布を、図 4-6.3 は Au^+ , Au^{2+} , Au_2^+ を足し合わせた強度分布を示す。

元素の分布に対応した像を得ることができていることがわかる。この像から、 $500\ \text{nm}$ 程度の空間分解能を有するといえる。

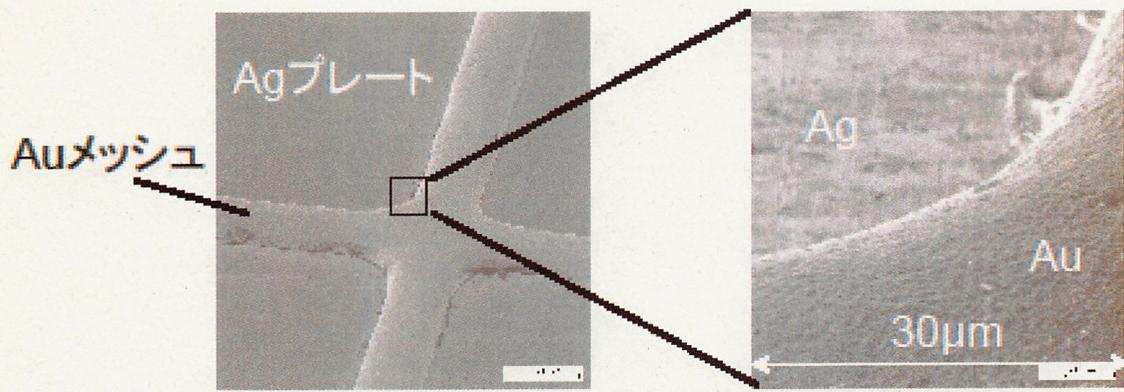


図 4-6.1 二次電子像

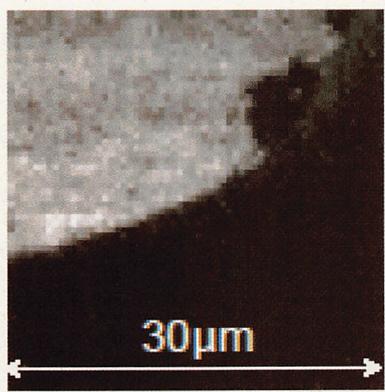


図 4-6.2 Ag のイオン強度分布像



図 4-6.3 Au のイオン強度分布像

5. まとめ

微小領域における高感度測定を目指したポストレーザーイオン化を用いた二次イオン質量分析システムの性能評価を行った。

1. Mg, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Au, Pb を試料として、ポストイオン化を用いた測定を行い、すべての元素でイオンシグナルの増強を確認できた。そして、ポストイオン化の効果は、数百倍から数倍まで元素間に大きな差があることがわかった。

2. スパッタ粒子の空間分布を確認し、分布が質量に依存することがわかった。

3. C, Mg, Si, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Au, Pb を試料に用いて、レーザーパワーとイオン強度の関係を調べた。そして、 $1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 程度のレーザーパワーで、すべての試料のイオン強度が飽和していることが確認できた。しかし、もっともイオン強度の大きい Ag と、もっともイオン強度の小さい C を比べるとイオン強度に 2 桁ほどの差があることがわかった。

4. 光軸方向にレンズを移動させることで、合金の組成比が大きく変化することを確認した。レンズ位置を変化させることによるパワー密度の変化が、イオンに大きく影響してくることがわかった。そして、合金などの組成比を測定する際は、構成する全元素が飽和する条件の下で行わなければならないことがわかった。

5. 合金の組成比を測定した。Cu-Ni で構成される Constantan と Cupro Nickel そして Cu-Zn で構成される Brass においては、カタログ上の組成比とほぼ一致することが確認できた。SUS 系合金では、組成比よりも Cr が強く Ni が弱くなる傾向がみられた。Fe-Cr-Ni で構成される Inconel-625 では、Cr の組成比は 20~23% であるのに対して、イオン強度比では 48% となり、大きく離れた値となった。そこで、表面をエッチングし測定することでカタログの値に近づけるこ

とができた。

5. Ag プレート上に Au メッシュをのせた試料上を、一次イオンで走査し、イメージングを行った。元素の分布に対応した像を得ることができ、500nm 程度の空間分解能を得ることができた。

6. 謝辞

本研究をすすめるにあたり、多くの方々から多大なるご支援、ご指導をいただきました。指導教官の石原盛男先生には、この研究にたずさわる機会を与えてくださり、多くのご指導ご助力をいただきました。心から感謝いたします。豊田岐聡先生には多くのご助言ご助力いただきました、心から感謝いたします。特任研究員の公文代康祐さんには、質量分析の基本的知識、装置の扱い方、データの解析方法から、研究の環境整備、研究姿勢にいたるまで、本研究全体にかけて面倒を見ていただきました。その多大なるご助力に心からの感謝をここにいたします。北海道大学の塚本尚義先生には多くのご助言をいただきました。九州大学の内野喜一郎先生には多くのご助言をいただきました。九州大学の身深亮さんには、レーザーに関する知識や実験での多くのご助力いただきました。そして、質量分析グループのメンバーの皆様には、多くのご助言ご助力いただき、心の支えとなっていただきました。2年間ありがとうございました。

2008年2月5日 戸所竜太郎

7. 参考文献

- 1) M. Abe, Y. Takagi, K. Kitazato, S. Abe et al, *Science*, 312, 1334 (2006).
- 2) H. Yano, T. Kubota, H. Miyamoto, T. Okada et al, *Science*, 312, 1350 (2006).
- 3) 武田弘 編 「固体惑星物質科学の基礎的手法と応用」 株式会社サイエンスハウス (1994).
- 4) 日本表面科学会 編 「二次イオン質量分析法」 丸善株式会社 (2001).
- 5) R.G. Wilson, S.W. Novak, "Secondary Ion Mass Spectrometry VI", ed. by A. Benninghoven, A.M. Huber, H.W. Werner, p.57, John Wiley (1988).
- 6) H.A. Storms, K.F. Brown, J.D. Stein, *Anal. Chem.*, 49, 2023 (1977).
- 7) J.B. Pallix, U. Schuhle, C.H. Becker, D.L. Huestis, *Anal. Chem.*, 61, 805 (1989).
- 8) 志知広康, *応用物理*, 60, 1145 (1991).
- 9) M.L. Wise, A.B. Emerson, S.W. Downey, 67, 4033 (1995).
- 10) M. Ishihara, M. Toyoda, T. Matsuo, *Int. J. Mass Spectrom.*, 197, 179 (2000).
- 11) M. Toyoda, M. Ishihara, D. Okumura, S. Yamaguchi, I. Katakuse, *Adv. Mass Spectrom.*, 15, 437 (2001).
- 12) T. Ishitani, R. Shimizu, *Phys. Lett.*, 46A, 487 (1974).
- 13) Wiley, McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* 26, 1150 (1955).