



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103875057 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 18

- (21) 申请号 201280049341. 7 H01J 37/252(2006. 01)
- (22) 申请日 2012. 10. 10 H01J 49/10(2006. 01)
- (30) 优先权数据 H01J 49/40(2006. 01)
  - 2011-225509 2011. 10. 13 JP
  - 2012-223084 2012. 10. 05 JP
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2014. 04. 08
- (86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2012/076743 2012. 10. 10
- (87) PCT国际申请的公布数据  
W02013/054937 EN 2013. 04. 18
- (71) 申请人 佳能株式会社  
地址 日本东京
- (72) 发明人 岩崎光太
- (74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038  
代理人 杨小明
- (51) Int. Cl.  
H01J 49/06(2006. 01)

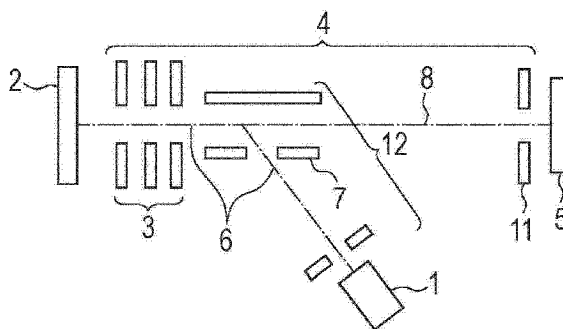
权利要求书3页 说明书11页 附图9页

(54) 发明名称

质谱仪

(57) 摘要

为了在质谱分析中解决由于落在一次射束的阴影下的凹凸表面的阴影部分导致的发射离子的分布与测量对象表面上的物质分布相互不同的问题,本装置的一次离子光学系统(12)包括被配置为以一次离子在飞行的过程中与二次离子的飞行空间相交的方式偏转一次离子的偏转单元(7)。



1. 一种质谱仪,包括:  
平台,所述平台用于在其上放置测量对象;  
一次离子产生器,所述一次离子产生器被配置为产生要飞行的一次离子;  
一次离子光学系统,所述一次离子光学系统被配置为将一次离子引向测量对象并用一次离子照射测量对象;  
检测单元,所述检测单元被配置为检测从测量对象发射的二次离子;和  
二次离子光学系统,所述二次离子光学系统被配置为将二次离子引向检测单元,  
其中,一次离子光学系统包含偏转单元,所述偏转单元被配置为以使得一次离子在飞行过程中与二次离子的飞行空间相交的方式偏转一次离子。
2. 根据权利要求1所述的质谱分析装置,  
其中,一次离子以使得一次离子通过偏转单元从二次离子的飞行空间外偏转到所述飞行空间内的方式飞行。
3. 根据权利要求1或2所述的质谱仪,  
其中,至少在使一次离子入射于测量对象上时,一次离子光学系统的离子光轴与二次离子光学系统的离子光轴共轴。
4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的质谱仪,  
其中,偏转单元通过电场偏转一次离子的轨迹。
5. 根据权利要求4所述的质谱仪,  
其中,偏转单元包含两个或更多个电极。
6. 根据权利要求5所述的质谱仪,  
其中,至少一对电极相互对置,二次离子光学系统的离子光轴被设置在所述至少一对电极之间,并且,  
向其间设置有二次离子光学系统的离子光轴的相互对置的电极施加的电势相互不同。
7. 根据权利要求5或6所述的质谱仪,  
其中,至少一对电极相互对置,一次离子的轨迹被设置在所述至少一对电极之间,并且,  
向其间设置有一次离子光学系统的轨迹的相互对置的电极施加的电势相互不同。
8. 根据权利要求5~7中的任一项所述的质谱仪,  
其中,所述两个或更多个电极中的一个具有:第一电极,所述第一电极具有用于允许一次离子和二次离子中的至少一种穿过其中的孔径;以及,第二电极。
9. 根据权利要求8所述的质谱仪,  
其中,第一电极的孔径仅允许一次离子穿过其中。
10. 根据权利要求5~7中的任一项所述的质谱仪,  
其中,第一电极和第二电极中的至少一个相对于二次离子光学系统的离子光轴倾斜;  
并且,  
两个或更多个电极中的一个具有:第一电极,所述第一电极具有用于允许一次离子和二次离子中的至少一种穿过其中的孔径;以及,第二电极,所述第二电极具有用于允许二次离子穿过其中的孔径。
11. 根据权利要求10所述的质谱仪,

其中,第一电极具有多个孔径,并且,第一电极的孔径中的多于两个孔径允许第一离子穿过其中。

12. 根据权利要求 8 所述的质谱仪,  
其中,第一电极和第二电极形成扇形电场。

13. 根据权利要求 12 所述的质谱仪,  
其中,所述扇形电场的中心角为  $90^{\circ} \sim 127^{\circ}$ 。

14. 根据权利要求 5 ~ 7 中的任一项所述的质谱仪,  
其中,第一电极和第二电极中的至少一个是网孔电极。

15. 根据权利要求 5 ~ 7 中的任一项所述的质谱仪,  
其中,第一电极的孔径和第二电极的孔径中的至少一个是用于允许离子穿过其中的狭缝。

16. 根据权利要求 10、11、14 和 15 中的任一项所述的质谱仪,  
其中,第一电极和第二电极中的至少一个相对于二次离子光学系统的离子光轴倾斜  $30^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 。

17. 根据权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的质谱仪,  
其中,偏转单元通过磁场偏转一次离子的轨迹。

18. 根据权利要求 1 ~ 17 中的任一项所述的质谱仪,  
其中,所述装置是飞行时间质谱仪。

19. 根据权利要求 1 ~ 18 中的任一项所述的质谱仪,  
其中,一次离子产生器设置在二次离子光学系统的离子光轴外,并且,偏转单元形成在测量对象与检测单元之间。

20. 根据权利要求 19 所述的质谱仪,  
其中,偏转单元设置在二次离子光学系统的主面与检测单元之间。

21. 根据权利要求 19 所述的质谱仪,  
其中,二次离子光学系统具有两个或更多个主面,并且,  
偏转单元设置在所述主面中的至少一个与测量对象之间。

22. 根据权利要求 1 ~ 21 中的任一项所述的质谱仪,  
其中,二次离子光学系统包含引导单元,所述引导单元被配置为向检测单元引导发射的二次离子;并且,

引导单元以包围二次离子的飞行空间的方式被设置。

23. 根据权利要求 22 所述的质谱仪,  
其中,二次离子包含两个或更多个电极,并且,

比向第一电极施加的电压大的加速电压被施加到第二电极,所述第二电极被置于第一电极的与测量对象不同的侧。

24. 根据权利要求 22 所述的质谱仪,  
其中,二次离子光学系统包含三个或更多个电极,并且,

比施加到第一电极的电压小的加速电压被施加到第二电极,所述第二电极被置于第一电极的与测量对象不同的侧,并且,比施加到第二电极的电压大的加速电压被施加到第三电极,所述第三电极被置于第二电极的与第一电极不同的侧。

25. 根据权利要求 1 ~ 24 中的任一项所述的质谱仪，  
其中，一次离子产生器用具有大于或等于 10  $\mu\text{m}$  且小于或等于 100mm 的直径的射束照射测量对象的发射表面。
26. 根据权利要求 1 ~ 25 中的任一项所述的质谱仪，  
其中，二次离子光学系统是投影型的。
27. 根据权利要求 26 所述的质谱仪，  
其中，检测单元包含被配置为检测二次离子的区域传感器。
28. 根据权利要求 27 所述的质谱仪，还包括图像形成单元，所述图像形成单元被配置为基于通过区域传感器获得的质量信息形成二维图像。
29. 根据权利要求 28 所述的质谱仪，还包括显示单元，所述显示单元被配置为显示二维图像。
30. 根据权利要求 29 所述的质谱仪，还包括图像重叠单元，所述图像重叠单元被配置为将二维图像重叠于光学成像的另一二维图像上。
31. 一种用于使一次离子飞行、用一次离子照射测量对象并且通过检测器检测从测量对象发射的二次离子的质谱分析方法，包括：  
以一次离子在飞行的过程中在测量对象与检测器之间相交的方式偏转一次离子；以及，  
将二次离子引向检测器。

## 质谱仪

### 技术领域

[0001] 本发明涉及通过电离测量对象的至少一部分并测量离子来执行质谱分析的质谱仪。

### 背景技术

[0002] 近来,特别是在病理研究和药物开发的领域中,作为用于检测测量对象表面上的物质分布的方法,“成像质谱分析”受到关注。成像质谱分析是通过执行测量对象表面的二维质谱分析并获得与质量电荷比对应的物质的检测强度的二维分布来获得测量对象表面上的物质的分布信息的方法。通过成像质谱分析,能够识别诸如蛋白质和药物分子等的生物分子并以高空间分辨率测量分子的空间分布。

[0003] 一般地,质谱分析是通过用激光、离子或电子等照射样品而电离样品并通过质量电荷比分离所电离的样品以由此获得由质量电荷比及其检测强度形成的频谱的方法。

[0004] 作为用于从测量对象产生离子的单元,可以使用诸如激光束和离子束的带电粒子束(以下,统称为一次束)。在一次束是离子束的情况下,发射离子被称为二次离子。作为使用激光作为一次束的例子,用于通过用脉冲和细微聚焦的激光照射与基质混合并且结晶化的样品来获得电离的基质辅助激光解吸附电离(MALDI)和用于通过用一次离子束照射样品获得电离的二次离子质谱分析(SIMS)是已知的。

[0005] 作为用于通过质量电荷比分离电离样品并检测样品的方法,常常对成像质谱分析采用适于检测诸如蛋白质的大质量分子的飞行时间型。在飞行时间型质谱仪中,以脉冲的方式从测量对象的表面发射离子,并且,离子通过电场在真空中被加速。由于离子的飞行速度根据其质量电荷比而不同,因此,可通过测量目标离子从测量对象到检测装置飞行一定的距离所需要的时间,测量目标离子的质量电荷比。

[0006] 并且,成像质谱分析包括两种方法,即,扫描型和投影型。

[0007] 扫描型是包括依次执行测量对象上的微细区域(依赖于一次束的束径)的质谱分析并从质谱分析的结果和微细区域的位置信息重构物质的分布的方法。

[0008] 在投影型中,通过用具有相对宽的照射区域的一次束照射测量对象的整个表面来电离宽的区域的测量对象,并且,通过位置/时间敏感检测器测量产生的离子到达检测装置所需要的时间和检测装置表面上的离子的到达位置。通过这种配置,能够通过同时检测检测离子的质量和测量对象表面上的离子的位置来测量包含于测量对象中的物质的空间分布。

[0009] 作为代表性的质谱仪,公开了使用激光作为一次束的质谱仪(PTL1)和使用离子束的质谱仪(PTL2)。

[0010] 引文列表

[0011] 专利文献

[0012] PTL1:日本专利申请公开 No. 2002-141016

[0013] PTL2:日本专利申请公开 No. 2001-141673

## 发明内容

### [0014] 技术问题

[0015] 在常规的质谱仪中,在扫描型和投影型两者中的许多情况下,使得一次束形成为斜着入射于测量对象的表面上。这是由于,为了提高离子捕获效率,必须与测量对象表面垂直地设置离子检测系统。当垂直入射一次束时,一次束照射系统干涉检测从测量对象发射的离子的检测系统,因此,这种配置难以垂直照射一次束。

[0016] 当使得一次束斜着入射到测量对象的表面上时,在测量对象表面具有凸凹高度范围(以下,称为凸凹)的情况下,在测量对象表面上发射落在一次束的阴影下的阴影部分。阴影部分不被一次束照射,并且,不从阴影部分发射二次离子。因此,存在这样一种问题,即,在从样品发射的离子的空间分布与测量对象表面上的物质的空间分布之间导致差异。

[0017] 在 PTL1 中描述的质谱仪中,光学反射镜子被设置在形成离子检测系统的电极中,并且,从离子检测系统的外面入射的激光在离子检测系统的内部被反射而被入射于测量对象上。但是,难以对使用离子束作为一次束的情况采用该配置。

[0018] 并且,由于一次束的离子光轴和离子检测系统的离子光轴在 PTL1 的配置中相互不同,因此,当一次束被垂直照射到表面上时,离子检测系统相对于测量对象表面被斜着设置,以引起离子检测效率劣化的担心。

[0019] 并且,在 PTL2 中描述的质谱仪中,一次束透过孔径被设置在离子检测器中,以使得实现一次束的离子光轴和离子检测系统的离子光轴共轴的布置。但是,存在这样一些问题,即,透过孔径导致离子检测器的检测效率劣化,并且,由于当检测沿离子光轴方向发射的离子时透过孔径是盲点,因此,难以对投影型二次离子光学系统采用该配置。

### [0020] 问题的解决方案

[0021] 本发明解决常规技术的问题。

[0022] 鉴于上述的问题,根据本发明的质谱仪包括:上面放置测量对象的平台;被配置为产生一次离子的一次离子源;被配置为将一次离子引向测量对象并用一次离子照射测量对象的一次离子光学系统;被配置为检测从测量对象发射的二次离子的检测单元;和被配置为将二次离子引向检测单元的二次离子光学系统,其中,一次离子光学系统包含被配置为以使得一次离子在飞行过程中与二次离子的飞行空间相交的方式偏转一次离子的偏转单元。

### [0023] 本发明的有利效果

[0024] 根据本发明的飞行时间质谱仪,能够在抑制测量对象表面的凸凹的影响的状态下实现表面分析。特别地,由于在与检测器连接的路径垂直于测量对象表面的配置中实现了垂直入射,因此,以高精度检测测量对象的表面状态。

[0025] 并且,由于质谱仪具有用一次离子照射测量对象的一次离子光学系统和将离子从测量对象引向检测器的二次离子光学系统,因此,一次离子产生器被设置在二次离子光学系统的离子光轴外面;并且,偏转一次离子的轨迹的偏转单元被设置在测量对象与检测器之间,一次离子光学系统和二次离子光学系统可在没有干涉的情况下被共轴设置,并且,可使一次离子垂直入射到测量对象表面。结果,即使在测量对象表面具有凸凹的情况下,整个表面被一次离子照射以改善从样品发射的离子的分布与测量对象表面上的物质的分布之

间的差异,由此获得测量精度的提高。

[0026] 从参照附图对示例性实施例的以下描述,本发明的其它特征变得清晰。

#### 附图说明

- [0027] 图 1A 是表示根据本发明的飞行时间质谱仪的示意图。
- [0028] 图 1B 是表示根据第一实施例的一次离子轨迹的模拟结果。
- [0029] 图 1C 是表示根据第一实施例的测量对象 2 的附近的二次离子轨迹的模拟结果。
- [0030] 图 1D 是表示根据第一实施例的二次离子轨迹的模拟结果。
- [0031] 图 1E 是表示扫描型的实施例模式中的二次离子轨迹的示意图。
- [0032] 图 2A 是表示根据第二实施例的飞行时间质谱仪的示图。
- [0033] 图 2B 是表示根据第二实施例的一次离子轨迹模拟结果的模拟结果。
- [0034] 图 2C 是表示根据第二实施例的二次离子轨迹模拟结果的模拟结果。
- [0035] 图 3A 是表示根据第一和第二实施例的偏转单元的示意图。
- [0036] 图 3B 是表示具有带有孔径的基准电极的偏转单元的示意图。
- [0037] 图 3C 是表示磁场型的偏转单元的示意图。
- [0038] 图 3D 是表示四极电场型的偏转单元的示意图。
- [0039] 图 4A 是表示投影型成像质谱分析的流程图。
- [0040] 图 4B 是表示扫描型质谱分析的流程图。
- [0041] 图 5 是表示投影型成像质谱分析的示意图。
- [0042] 图 6A 是表示根据第三实施例的偏转单元的示意图。
- [0043] 图 6B 是表示根据第三实施例的一次离子轨迹模拟结果的模拟结果。
- [0044] 图 6C 是表示根据第三实施例的二次离子轨迹的模拟结果。
- [0045] 图 6D 是表示偏转单元为  $45^\circ$  型时的一次离子轨迹模拟结果的模拟结果。
- [0046] 图 6E 是表示孔径被修改为狭缝的偏转单元的示意图。
- [0047] 图 6F 是表示使用网孔的偏转单元的示意图。
- [0048] 图 7A 是表示根据第四实施例的偏转单元的示意图。
- [0049] 图 7B 是表示根据第四实施例的一次离子轨迹模拟结果的模拟结果。
- [0050] 图 7C 是表示根据第四实施例的二次离子轨迹的模拟结果。
- [0051] 图 8A 是表示根据第五实施例的偏转单元的示意图。
- [0052] 图 8B 是表示根据第五实施例的一次离子轨迹模拟结果的模拟结果。
- [0053] 图 8C 是表示根据第五实施例的二次离子轨迹模拟结果的模拟结果。

#### 具体实施方式

[0054] 本发明涉及用一次离子照射测量对象以从中产生二次离子并检测二次离子的质谱仪。图 1A 表示根据本发明的飞行时间型质谱仪的一个实施例模式。虽然这里示例性地公开飞行时间型质谱仪,但说明书不是要将本发明的范围限于飞行时间型。本发明也可被应用于其它类型,诸如离子捕获型或四极型的质谱仪。

[0055] 飞行时间质谱仪具有产生一次离子的一次离子源 1、上面设置测量对象的平台 2、用一次离子照射测量对象的一次离子光学系统 12、作为向检测器引导二次离子的会聚单元

的二次离子光学系统 4、作为用于检测二次离子的检测单元的检测器 5 以及未示出的排气系统和数据处理系统。一次离子光学系统 12 具有偏转一次离子使得一次离子在飞行过程中与二次离子的飞行空间相交的偏转单元 7。二次离子光学系统 4 具有作为导致从测量对象发射的二次离子飞行并将二次离子引向检测单元的引导单元的提取 / 投影电极 3 和偏转单元 7。通过该配置,偏转单元 7 与测量对象 2 之间的部分用作一次离子和二次离子两者的离子光学系统。作为引导单元的提取 / 投影电极 3 可优选以包围二次离子的飞行空间的方式被设置,使得优选实现一次离子通过偏转单元被偏转以从飞行空间外飞向飞行空间内的配置。这里,二次离子的飞行空间指的是测量对象与检测单元之间的二次离子在其中飞过的空间。

[0056] 一次离子源 1 可以是电子碰撞型、表面电离型或液体金属型离子源,或者它可优选能够实现脉冲宽度为约几纳秒的高速脉冲驱动。

[0057] 从一次离子源 1 产生的一次离子的轨迹通过沿二次离子光学系统 8 的离子光轴设置的偏转单元 7 被偏转(图 1B)。偏转单元 7 被设置在测量对象 2 与检测器 5 之间。它可如图 1A 所示的那样被设置在提取 / 投影电极 3 与检测器 5 之间,或者如图 2A 所示的那样被设置在用于会聚二次离子的电极组之间。

[0058] 偏转单元 7 在空间上与二次离子的路径重叠,并且它具有至少在一次离子不穿过偏转单元 7 时允许二次离子以有限的概率透过(即,在射束之间切换)的结构(图 1C)。

[0059] 在偏转单元 7 中,两个或更多个电极以使得二次离子光学系统被设置在其间的方式被设置,使得一次离子的轨迹通过在至少一对电极之间产生的电场被静电偏转,所述至少一对电极相互面对,其中设置有二次离子光学系统(图 3A、图 3B 和图 3D)。虽然上述的静电偏转单元具有高的操作速度并因此有利于执行二次离子质谱分析,但也可使用如图 3C 所示的那样通过施加磁场用洛伦兹力偏转一次离子轨迹的系统。

[0060] 当使用具有允许二次离子穿过其中的单个或多个孔径或网孔的电极时,可以设置不在电极之间形成二次离子光轴的贯通型的偏转单元(图 6A、图 6D、图 6E、图 6F、图 7A 和图 8A)。

[0061] 通过上述的配置,当偏转单元 7 通过预先确定的电压的施加而操作时,使得一次离子入射于测量对象。同时,在一次离子入射之后,电压从用于使偏转单元 7 操作的电压改变以使偏转单元 7 进入非操作状态,使得能够在不通过偏转单元 7 干涉二次离子的情况下通过检测器 5 通过二次离子光学系统 4 检测二次离子。如这里使用的那样,“电压从用于使偏转单元 7 操作的电压改变”包括向偏转单元施加的电压变为 0。

[0062] 在一次离子照射中,可优选入射脉冲方式的一组一次离子即脉冲离子束,并且,具有大于或等于  $10\ \mu\text{m}$  且小于或等于  $100\text{mm}$  的直径的射束可优选入射于测量对象的发射表面上。

[0063] 注意,在能够在不改变向偏转单元 7 施加的电压的情况下向二次离子检测器 5 引导二次离子的情况下,能够在不使偏转单元 7 进入非操作状态的情况下实现根据本发明的飞行时间质谱仪。

[0064] 虽然当使得一次离子入射于测量对象 2 时一次离子的离子光轴 6 与二次离子的离子光轴 8 可被共轴设置(图 1A),但不必总是严格共轴设置离子光轴,并且能够根据测量的对象和状况将轴设置为相互偏移。特别地,当轴被共轴设置时,容易使得一次离子垂直入射

于测量对象 2 的表面上,由此,即使在测量对象 2 的表面上存在凹凸的情况下,也可用一次离子照射整个表面。同时,由于二次离子光学系统 4 的离子光轴也可与测量对象 2 的表面垂直,因此能够有效地沿测量对象 2 的表面的法线方向提取二次离子。

[0065] 结果,从测量对象 2 发射的离子的分布与测量对象表面上的物质分布之间的差异得到改善,由此提高测量精度。

[0066] 应当注意,即使当一次离子的离子光轴 6 与二次离子光轴 8 不完全相互重叠时,也能够实现一次离子对测量对象 2 的表面的垂直入射,并且能够用一次离子照射凹凸测量对象 2 的整个表面。

[0067] 从测量对象 2 发射的二次离子通过作为二次离子光学系统 4 的一部分的提取 / 投影电极 3 被加速,并且,在进一步在需要时通过再加速电极 11 被加速之后,到达检测器 5 并由此被检测。由于通过发射二次离子的时间与检测到二次离子的时间之间的差值测量二次离子穿过二次离子光学系统 4 所需要的时间(飞行时间),因此,基于二次离子的速度测量二次离子的质量( $m/z$ )。

[0068] 优选地,检测器 5 具有检测二次离子的区域传感器,以容易地获得二次离子质量图像。

[0069] 当二次离子光学系统 4 具有形成从测量对象 2 的表面发射的二次离子的分布图像的特性时,获得能够立即测量用一次离子照射的区域的物质分布的有利特征(所谓的投影型)。

[0070] 并且,二次离子光学系统 4 可更优选地具有作为系统的配置,该系统具有诸如基于通过区域传感器获得的质量信息形成二维图像的计算机的作为控制单元的图像形成单元和显示二维图像的诸如液晶显示器的显示单元。

[0071] 并且,作为控制单元的计算机可形成将二维图像重叠于光学成像的另一二维图像上的图像重叠单元。

[0072] 并且,本发明的质谱分析方法是用于通过使一次离子飞行并用一次离子照射测量对象 2 以由检测器检测从测量对象 2 发射的二次离子的方法,该方法包括偏转一次离子以使其在飞行过程中在测量对象与检测器之间穿过的步骤和将二次离子引向检测器的步骤。

[0073] 图 5 所示的是示意性地示出通过由投影型二次离子光学系统 4 从测量对象 2 提取二次离子作为图像以根据飞行时间( $t_1 \sim t_3$ )执行成像质谱分析的方法的示图。

[0074] 同时,当二次离子光学系统 4 不是投影型(图 1E)时,能够通过执行被扫描一次离子束照射的细微区域的质谱分析而根据细微区域的位置和质谱分析数据的结果测量测量对象 2 的物质分布(扫描型)。

[0075] 第一实施例

[0076] 将参照图 4A 描述第一实施例的使用飞行时间质谱仪(图 1A)的质谱分析方法。

[0077] 当开始测量(A1)时,向平行板型偏转单元 7a 施加电压(A2),并且,以脉冲的方式从一次离子源 1 发射一次离子。在一次离子的轨迹通过偏转单元 7a 被偏转之后(在入射方向改变之后),使得一次离子入射于测量对象 2 上(A3)。在本实施例中,图 1A 的偏转单元 7 具有图 3A 的偏转单元 7a 的结构。

[0078] 在图 1B 中表示基于离子光学模拟的一次离子轨迹 9。一次离子是具有 10keV 的加速能量的正离子,并且,一次离子束通过在偏转单元 7a 的平行板型电极之间产生的电场被

偏转。

[0079] 本实施例的偏转单元 7a 由三个或更多个电极即主偏转电极 70、基准电极 71 (所述基准电极 71 与主偏转电极 70 相对使得二次离子光学系统被设置在它们之间) 以及辅助电极 72 形成。形成基准电极 71 和辅助电极 72 的至少一对电极相互对置, 使得一次离子光学系统被设置在它们之间(图 3A)。在图 1B 中, 向主偏转电极 70、基准电极 71 和辅助电极 72 施加的电压分别是 10kV、0V 和 500V。

[0080] 作为偏转单元 7a 的替代, 可以使用具有带有用于允许一次离子穿过其中的孔径的基准电极 73 的偏转单元 7b (图 3B)。偏转单元 7b 由于其简单的结构而具有制造便利性和成本优势。但是, 偏转单元 7a 被用于本实施例中是由于它能够容易地通过调整向辅助电极 72 施加的电压来在偏转单元 7a 中调整一次离子向测量对象 2 的入射的位置和角度。

[0081] 作为替代方案, 作为偏转单元 7a 的替代, 可以使用四极电场型偏转单元 7i (图 3D)。通过施加不同的电压  $V_{q1}$  和  $V_{q2}$ , 偏转单元 7i 可偏转从与二次离子光轴 8 垂直的方向飞行的一次离子, 使得一次离子可与二次离子的飞行空间相交。

[0082] 作为上述的电场型偏转单元的替代方案, 可以使用磁场型偏转单元 7c。

[0083] 另外, 为了调整一次离子入射位置, 可设置用于沿图 1B 中的纸面的垂直方向偏转一次离子的轨迹的电极或磁场施加单元。

[0084] 一次离子光轴 6 在偏转单元 7a 与一次离子源 1 之间不与二次离子光轴 8 平行, 并且, 至少在测量对象 2 与提取 / 投影电极 3 之间, 一次离子光轴 6 和二次离子光轴 8 相互共轴(图 1B、图 1C)。

[0085] 由于使得一次离子入射于测量对象 2 时的一次离子光轴 6 与测量对象的表面垂直或者具有接近垂直角度的角度, 因此, 实现一次离子对测量对象 2 的表面的凸部和凹部两者的照射。

[0086] 当完成一次离子照射 (A3) 时, 偏转单元 7a 进入非操作状态 (A4), 并且, 向二次离子光学系统施加电压 (A5)。这里, 当使偏转单元 7a 具有与出射侧提取 / 投影电极 33 相同的电势时, 不对二次离子的轨迹施加影响, 并且, 二次离子在穿过偏转单元 7a 时实现均匀的移动。

[0087] 在能够在向二次离子光学系统施加电压时用一次离子照射测量对象 2 的情况下, A5 的步骤可被向二次离子光学系统 4 连续施加电压替代。从测量对象发射的二次离子通过提取 / 投影电极 3 被加速, 以通过二次离子光学系统 4 到达检测器 5。在本实施例中, 检测器 5 为检测二次离子在检测器 5 上的到达位置与检测时间的区域传感器 (A6)。在本实施例中, 再加速电极 11 被省略。

[0088] 在本实施例中, 向形成提取 / 投影电极 3 的电极施加的电压被设定, 使得在测量对象 2 上发射二次离子的位置与二次离子在检测器 5 处的到达位置相互对应(即, 以获得投影)。

[0089] 图 1C 所示的是向主提取 / 投影电极 31 施加 -5kV、向会聚提取 / 投影电极 32 施加 -0.7kV、向出射侧提取 / 投影电极 33 施加 -2.5kV 且向检测器 5 施加 -2.5kV 的情况下的正二次离子轨迹的模拟结果。三个电极是具有相互共轴的圆形孔径的孔径型静电透镜。

[0090] 通过提取 / 投影电极 3 会聚二次离子, 并且, 在检测器 5 中形成从测量对象 2 发射的二次离子的图像(图 1C、图 1D)。

[0091] 提取 / 投影电极 3 可以是由两个电极形成的孔径型静电透镜。上述的具有三个或更多个电极的一个是优选的。

[0092] 在本实施例中,如图 1D 所示,在会聚提取 / 投影电极 32 与出射侧提取 / 投影电极 33 之间形成二次离子光学系统的主面 20。能够通过改变向主提取 / 投影电极 31、会聚提取 / 投影电极 32 和出射侧提取 / 投影电极 33 等施加的电压来调整主面 20 的位置。

[0093] 在本实施例中,偏转单元 7a 位于主面与检测器 5 之间,因此,可以实现二次离子处于均匀移动状态的长飞行距离。这是由于如下事实:由于出射侧提取投影电极 33 与检测器 5 的电势相同,因此,穿过提取投影电极 3 之后的二次离子的速度不增加或减小。并且,由于当增加飞行距离时飞行时间  $t$  增加,因此,质量分辨率得到提高。

[0094] 并且,如式(1)所示,通过将主面 20 到检测器 5 的距离  $L_2$  加长为比从主面 20 到测量对象 2 的距离  $L_1$  长,能够有利地增加倍率  $M$ 。

[0095]  $M = L_2/L_1 \cdots (1)$

[0096] 在图 1C 中,出于简化解释的原因,二次离子轨迹在  $L_1$  为 30mm 且  $L_2$  为 300mm 条件下被模拟,这里,以  $\times 10$  的倍率在检测器 5 上投影测量对象 2 的二次离子图像(图 1D)。

[0097] 能够通过增加倍率  $M$  观看测量对象的更细微的结构。

[0098] 例如,当以  $L_1$  变为 10mm 且  $L_2$  变为 1000 ~ 3000mm 的方式设置电极时,能够获得  $\times 100$  至  $\times 300$  的倍率。当检测器 5 的位置检测分辨率为  $10 \mu\text{m}$  时,能够实现具有  $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$  的空间分辨率的成像质谱分析。

[0099] 在本实施例中,比向主提取 / 投影电极 31 施加的加速电压小的加速电压被施加到与最接近测量对象的主提取 / 投影电极(第一电极) 31 相邻的会聚提取 / 投影电极 32(第二电极),并且,比向会聚提取 / 投影电极 32 施加的加速电压大的加速电压被施加到与会聚提取 / 投影电极 32 相邻的出射侧提取 / 投影电极(第三电极) 33。

[0100] 结果,在测量对象 2 的附近产生强的提取电场,以提高二次离子的检测效率。并且,由于投影提取电极 3 的焦点距离加长,因此获得增加倍率并提高质量分辨率的特性。

[0101] 并且,关于具有负电荷的二次离子,能够通过逆转向二次离子光学系统 4 施加的电势的极性来执行质谱分析。

[0102] 能够通过基于使得一次离子入射于测量对象 2 时的时间测量二次离子到达检测器 5 所需要的时间来测量二次离子的飞行时间  $t$  (A3)。在本实施例中,由于出射侧提取电极 33 的施加电压基本上等于二次离子入射于检测器 5 上的加速电压  $V_{\text{ext}}$ ,因此,能够通过近似式(2)根据二次离子的飞行时间  $t$  和飞行距离  $L$  执行二次离子的质谱分析(A7)。在式(2)中,“ $e$ ”代表元电荷(elementary charge)。

[0103]  $m/z = 2eV_{\text{ext}}(t/L)^2 \cdots (2)$

[0104] 通过使检测器 5 上的坐标与质谱分析结果相关,获得二次离子的质量( $mz$ )中的每一个的质谱分析图像(图 5)(A8、A9)。

[0105] 并且,通过如图 4B 所示的那样增加决定一次离子照射位置的步骤(A10)和重复步骤 A10 ~ A7,根据本发明的质谱仪可用作扫描型质谱仪。

[0106] 第二实施例

[0107] 将基于图 4A 描述第二实施例的使用飞行时间质谱仪(图 2A ~ 2C)的质谱分析方法。

[0108] 在开始测量(A1)之后,从一次离子的轨迹的偏转(入射方向的变化)到入射到测量对象 2 (A3)的流程与第一实施例相同。在本实施例中,图 1A 的偏转单元 7 具有图 3A 的偏转单元 7a 的结构。

[0109] 图 2B 所示的是一次离子轨迹 9 的离子光学模拟结果。

[0110] 一次离子光轴 6 与二次离子光轴 8 至少在测量对象 2 与提取电极 35 之间共轴的特征和使得一次离子入射于测量对象 2 上时的一次离子光轴 6 与测量对象 2 的表面垂直或者具有接近垂直角度的角度的特征与第一实施例相同(图 2A)。

[0111] 在本实施例中,由于偏转单元 7a 被设置在提取电极 35 与会聚电极 37 之间,因此,与第一实施例相比,能够更接近测量对象 2 地设置偏转单元 7a。结果,能够缩短一次离子源 1 到测量对象 2 的工作距离。

[0112] 当控制一次离子束的尺寸时,工作距离的减少是有利的。

[0113] 当完成一次离子照射(A3)时,偏转单元 7a 的电势变得与中间电极 36 的电势相同,以获得非操作状态(A4)。用于向二次离子光学系统 4 施加电压的定时与第一实施例相同。

[0114] 从测量对象 2 发射的二次离子通过提取电极 35 和中间电极 36 被加速,通过会聚电极 37 被会聚,并然后到达检测器 5。由于检测器 5 是检测二次离子的到达位置和检测时间(A6)的区域传感器,因此,与第一实施例的情况相同,检测器 5 用作投影型飞行时间质谱仪。

[0115] 图 2C 所示的是向提取电极 35 施加 -150V、向中间电极 36 施加 -3.5kV、向会聚电极 37 施加 -9.5kV 且向检测器 5 施加 -9.5kV 的情况下的本实施例中的正二次离子轨迹的模拟结果。三个电极是共轴圆筒静电透镜。虽然轨迹与第一实施例不同,但二次离子通过会聚电极 37 被会聚,并且,在二次检测器 5 中形成从测量对象 2 发射的二次离子的图像。

[0116] 第一主面 21 由提取电极 35 和中间电极 36 形成,并且,通过中间电极 36 与会聚电极 37 形成第二主面 22 (图 2C)。第二主面位于偏转单元 7a 与二次离子检测器 5 之间。由于两个主面的位置均容易移动,因此,有利于倍率的调整。另外,能够通过增加电极而增加主面来形成具有两个或更多个主面的结构,并且,根据电极的位置和施加的电压确定主面的位置。

[0117] 由于向检测器 5 施加 -9.5kV 以增加二次离子入射于检测器 5 时的加速能量,因此,在图 2C 的条件下在不使用再加速电极的情况下有效地检测二次离子。

[0118] 由于能够与第一实施例同样地基于使一次离子入射于测量对象 2 (A3)的时间测量二次离子的飞行时间  $t$ ,因此,能够根据二次离子的动能和二次离子的飞行距离  $L$  执行二次离子的质谱分析。

[0119] 由于如在本实施例中那样穿过主面 21 之后的二次离子在比向提取电极 35 施加的电压大的加速电压被施加到中间电极 36 (所述中间电极 36 与最接近测量对象 2 的提取电极 35 相邻)时接近平行射束,因此,第一主面 21 与第二主面 22 之间的距离可被灵活地设定。特别地,通过使第一主面 21 与第二主面 22 之间的距离  $L_3$  保持为充分地大于第一主面 21 与测量对象 2 之间的距离  $L_4$  和第二主面 22 与检测器 5 之间的距离  $L_5$ ,能够通过用  $L_3$  替代式(2)的  $L$  以近似的方式执行质谱分析(A7)。

[0120] 同时,当从会聚电极 37 的开始到检测器 5 的距离充分地比从测量对象 2 到会聚电极 37 的距离长时,能够通过用会聚电极 37 的电势替代式(2)的  $V_{ext}$  以近似的方式执行二次

离子的质谱分析(A7)。

[0121] 另一方面,当从会聚电极 37 到检测器 5 的距离充分地比从测量对象 2 到会聚电极 37 的距离短时,可用提取电极 36 的电势替代式(2)的  $V_{ext}$ 。

[0122] 从检测器 5 上的坐标和质谱分析结果获得质谱分析图像(图 5)的特征(A8)与第一实施例相同。

[0123] 第三实施例

[0124] 将描述第三实施例的使用飞行时间质谱仪(图 6A ~ 6F)的质谱分析方法。

[0125] 在本实施例中,虽然作为第一实施例的偏转单元 7a 的替代设置图 6A 的贯穿型偏转单元 7d,但使得一次离子在其轨迹被贯穿型偏转单元 7d 偏转之后入射于测量对象 2 的特征、一次离子能量、以及向提取 / 投影电极 3 施加的电压等与第一实施例相同。

[0126] 图 6B 所示的是一次离子轨迹 9 的离子光学模拟结果。

[0127] 在本实施例中,一次离子光轴 6 和二次离子光轴 8 至少在测量对象 2 与提取电极 3 之间共轴的特征(图 6B)和使得一次离子入射于测量对象 2 上时的一次离子光轴 6 与测量对象 2 的表面垂直或者具有接近垂直角度的角度的特征与第一实施例相同。

[0128] 在图 6B 中,具有用于透过一次离子 / 二次离子的孔径的电极 74 和具有用于透过二次离子的孔径的电极 75 基本上相互平行,并且,与二次离子光轴 8 形成的角度  $\theta$  为  $30^\circ$ 。当一次离子入射到贯穿型偏转单元 7d 上时,向电极 74 施加 0V 的电压,并向电极 75 施加 3.9kV 的电压。电极之间的距离为 9mm。角度  $\theta$  不必总是  $30^\circ$ 。但是,对于要在二次离子光学系统 4 外面形成的离子源 1 与贯穿型偏转单元 7d 之间的一次离子轨迹 9,角度  $\theta$  可优选令人满意地大。

[0129] 当如本实施例那样角度  $\theta$  被设为  $30^\circ$  时,即使当一次离子轨迹 9 沿角度方向具有分散时,也可通过聚焦的一次离子照射测量对象 2。由于通过该特征增加一次离子电流密度,因此,测量精度得到提高。并且,当对于扫描型质谱仪采用该特征时,可提高空间分辨率。

[0130] 如图 6D 所示,角度  $\theta$  可以为  $45^\circ$ 。通过这种配置,由于一次离子轨迹 9 聚焦于具有用于透过一次离子 / 二次离子的孔径的电极 74 的孔径附近以减少一次离子与孔径的碰撞,因此可望实现降噪效果。向具有用于透过一次离子 / 二次离子的孔径的电极 74 施加 0V 的电压,并且,向具有用于透过二次离子的孔径的电极 75 施加 10.1kV 的电压。电极之间的距离为 10mm。

[0131] 由于一次离子轨迹 9 相对于角度  $\theta$  的会聚连续改变,因此,一次离子轨迹 9 通过使角度  $\theta$  从  $30^\circ$  变为  $45^\circ$  而从图 6B 的情况逐渐变为图 6D 的情况。由于两个角度  $\theta$  之间的差值处于约 30% 的范围内,因此,能够通过允许一次离子轨迹的会聚的逐渐变化而在  $20^\circ \sim 60^\circ$  的角度  $\theta$  的范围内使用贯穿型偏转单元 7d。

[0132] 孔径可不必是具有设置在图 6A 的贯穿型偏转单元 7d 中的孔径的形状的孔径,并且,可以使用图 6E 的贯穿型偏转单元 7e 的具有用于允许离子穿过其中的狭缝的电极 80。

[0133] 并且,如图 6F 所示,偏转单元 7 可以是使用两个网孔电极 79 的网孔型偏转单元 7f。由于网孔,因此偏转单元 7f 允许在不设置孔径的情况下透过一次离子和二次离子,因此,另外由孔径导致的偏转电场的干涉被抑制以获得边缘效果(fringing effect)小的优点。

[0134] 当完成一次离子照射时,整个偏转单元 7 (包含 7d、7e 和 7f)的电势变为与出射侧提取 / 投影电极 33 相同的电势,并且,向二次离子光学系统 4 施加电压。

[0135] 从测量对象 2 发射的二次离子通过提取 / 投影电极 3 被会聚并然后到达检测器 5,并且,与第一实施例的情况相同,检测器 5 用作飞行时间质谱仪的区域传感器,这使得能够获得质谱分析图像(图 5)。

[0136] 图 6C 所示的是向主提取 / 投影电极 31 施加 -5kV、向会聚提取 / 投影电极 32 施加 -0.7kV、向出射侧提取 / 投影电极 33 施加 -2.5kV 且向检测器 5 施加 -2.5kV 的情况下的正二次离子轨迹的模拟结果。

[0137] 与第一实施例的情况相同,根据本发明的质谱仪也可用作扫描型质谱仪。并且,与第二实施例相同,作为孔径型静电透镜的替代,离子光学系统可由共轴圆筒静电透镜形成。

[0138] 第四实施例

[0139] 将描述第四实施例的使用飞行时间质谱仪(图 7A ~ 7C)的质谱分析方法。

[0140] 除了使用贯穿型偏转单元 7g 以替代贯穿型偏转单元 7d 以外,本实施例与第三实施例相同。

[0141] 图 7B 所示的是本实施例的一次离子轨迹 9 的离子光学模拟结果。至少在测量对象 2 与提取电极 3 之间,一次离子光轴 6、二次离子光轴 8 和测量对象 2 之间的位置关系与第三实施例相同。

[0142] 在图 7B 中,圆筒电极 76 和具有用于透过二次离子的孔径的圆筒电极 77 的轴相互共轴,并且,在两个电极之间形成扇形电场。扇形电场的中心角为  $90^\circ$ 。向电极 76 施加 0V 的电压,并向电极 77 施加 8.1kV 的电压。电极 76 的半径为 14mm,并且,电极 77 的半径为 23mm。电极之间的距离为 9mm。中心角不必总是  $90^\circ$ 。但是,对于要定位在二次离子光学系统 4 外面的离子源 1 与贯穿型偏转单元 7g 之间的一次离子轨迹 9,中心角可优选令人满意地大。

[0143] 当如图 7B 所示的那样角度为  $90^\circ$  时,即使当一次离子轨迹 9 被空间分散时,测量对象 2 也有利地被聚焦的一次离子照射。并且, $127^\circ$  的中心角有利于会聚一次离子。出于与第三实施例相同的原因,中心角可以为  $60 \sim 180^\circ$ 。

[0144] 作为两个圆筒电极的替代,可以使用一对同心球形电极。

[0145] 当完成一次离子照射时,整个贯穿型偏转单元 7g 的电势变为与出射侧提取 / 投影电极 33 相同的电势,并且,向二次离子光学系统 4 施加电压,使得,与第一实施例的情况相同,检测器 5 用作投影型飞行时间质谱仪的区域传感器。

[0146] 图 7C 所示的是向主提取 / 投影电极 31 施加 -5kV、向会聚提取电极 32 施加 -0.7kV、向出射侧提取 / 投影电极 33 施加 -2.5kV 且向检测器 5 施加 -2.5kV 的情况下的本实施例中的正二次离子轨迹的模拟结果。

[0147] 与第一实施例的情况相同,根据本发明的质谱仪也可用作扫描型质谱仪。与第三实施例相同,圆筒电极 76 和具有用于透过二次离子的孔径的圆筒电极 77 可以是网孔电极。与第二实施例相同,作为孔径型静电透镜的替代,离子光学系统可由共轴圆筒静电透镜形成。

[0148] 第五实施例

[0149] 将描述第五实施例的使用飞行时间质谱仪(图 8A ~ 8C)的质谱分析方法。

[0150] 除了具有图 8A 所示的偏转单元 7h 以替代偏转单元 7d 以外,本实施例与第三实施例相同。

[0151] 图 8B 所示的是一次离子轨迹 9 的离子光学模拟结果。至少在测量对象 2 与提取电极 3 之间,一次离子光轴 6、二次离子光轴 8 和测量对象 2 之间的位置关系与第三实施例相同。

[0152] 贯穿型偏转单元 7h 由一对电极即基本上相互平行的具有孔径的电极 78 和具有用于透过二次离子的孔径的电极 75 形成,并且,相对于二次离子光轴 8 的角度  $\theta$  为  $45^\circ$ 。当一次离子入射到偏转单元 7h 时,向电极 78 施加 0V 的电压,并且,向电极 75 施加 6.2kV 的电压。电极之间的距离为 10mm。倾角  $\theta$  不必是  $45^\circ$ 。本实施例具有如下优点:只设置一个用于透过一次离子的孔径以实现简单的结构,并且,使得一次离子入射于贯穿型偏转单元 7h 的方向的自由度高。

[0153] 当完成一次离子照射时,整个偏转单元 7 的电势变为与出射侧提取 / 投影电极 33 相同的电势,并且,向二次离子光学系统 4 施加电压,使得,与第一实施例的情况相同,检测器 5 用作投影型飞行时间质谱仪的区域传感器。

[0154] 图 8C 所示的是向主提取 / 投影电极 31 施加 -5kV、向会聚提取电极 32 施加 -0.7kV、向出射侧提取 / 投影电极 33 施加 -2.5kV 且向检测器 5 施加 -2.5kV 的情况下的本实施例中的正二次离子轨迹的模拟结果。

[0155] 与第一实施例的情况相同,根据本发明的质谱仪也可用作扫描型质谱仪。与第三实施例相同,具有孔径的电极 78 和具有用于透过二次离子的孔径的电极 75 可以是网孔电极。与第二实施例相同,作为孔径型静电透镜的替代,离子光学系统可由共轴圆筒静电透镜形成。

[0156] 虽然已参照示例性实施例说明了本发明,但应理解,本发明不限于所公开的示例性实施例。所附权利要求的范围应被赋予最宽的解释以包含所有这样的修改以及等同的结构和功能。

[0157] 本申请要求在 2011 年 10 月 13 日提交的日本专利申请 No. 2011-225509 和在 2012 年 10 月 5 日提交的日本专利申请 No. 2012-223084 的权益,在此通过应用并入其全部内容。

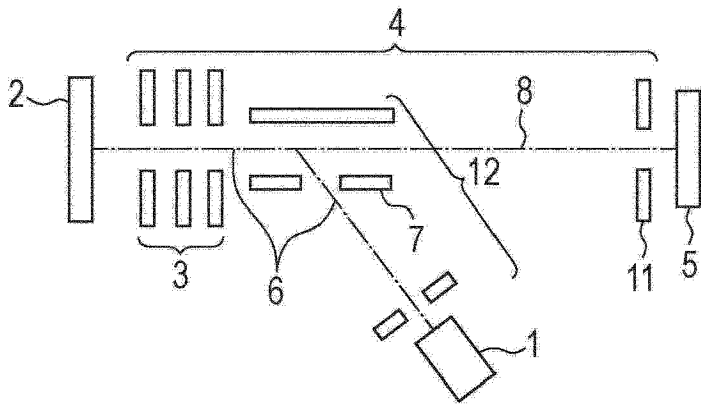


图 1A

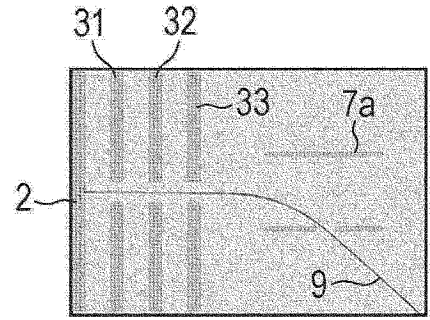


图 1B

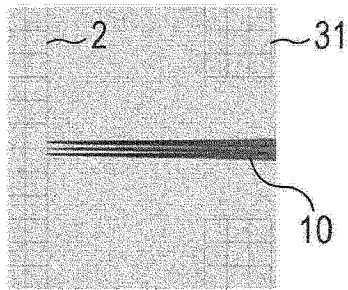


图 1C

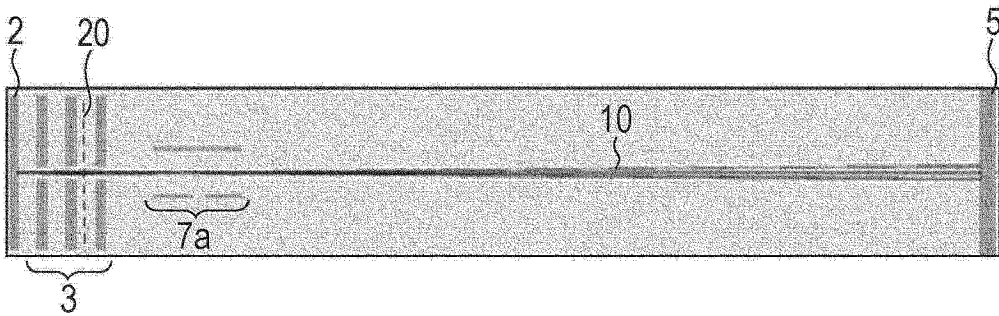


图 1D

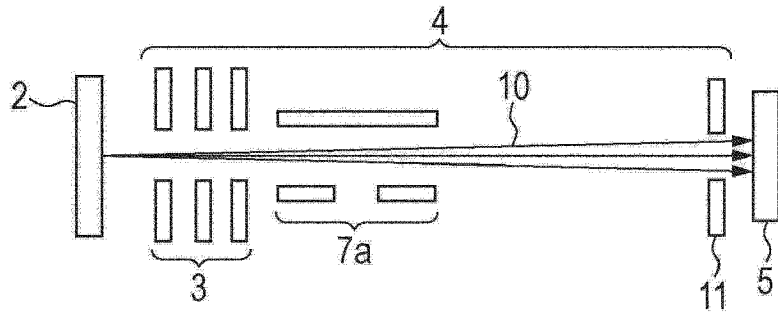


图 1E

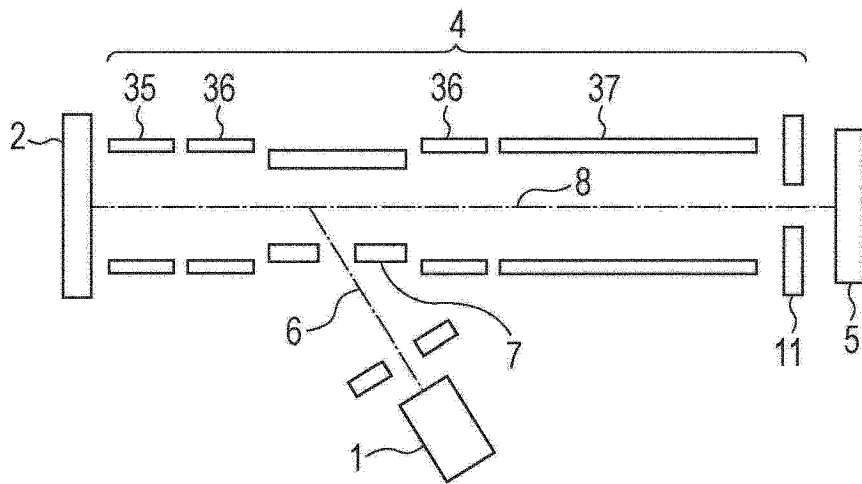


图 2A

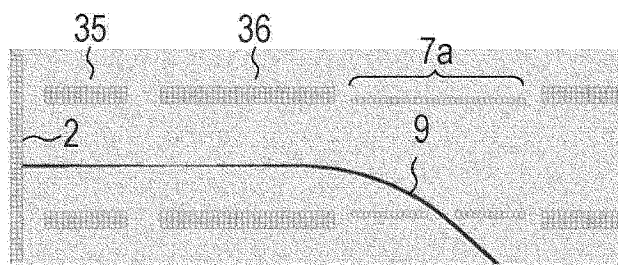


图 2B

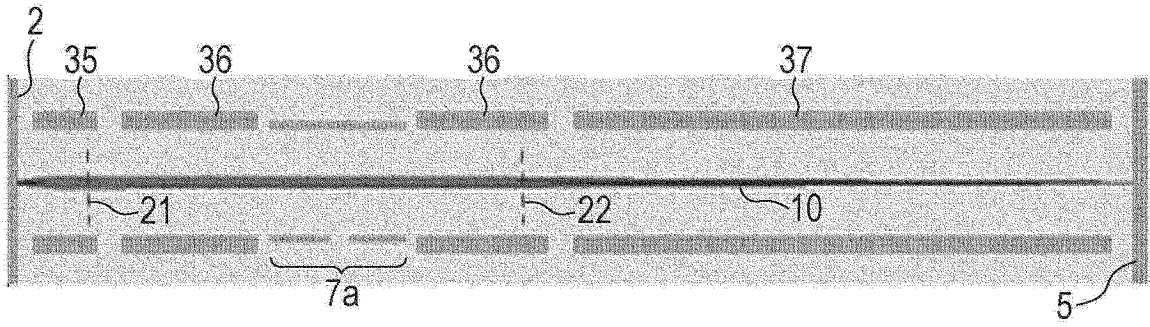


图 2C

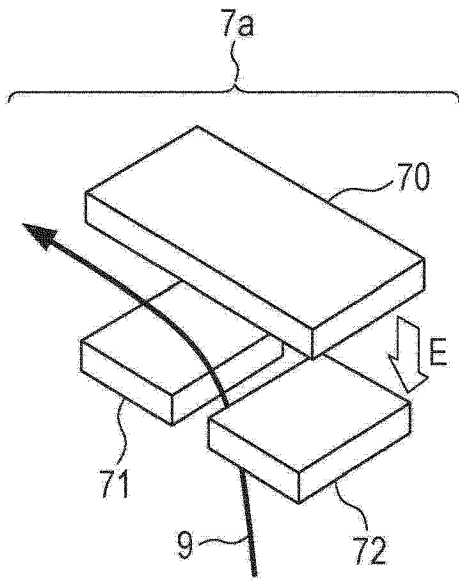


图 3A

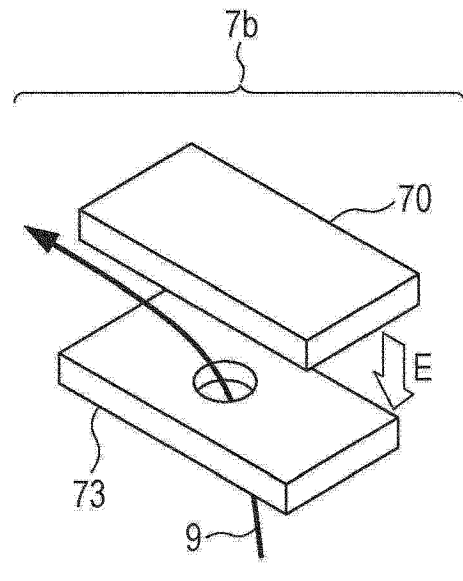


图 3B

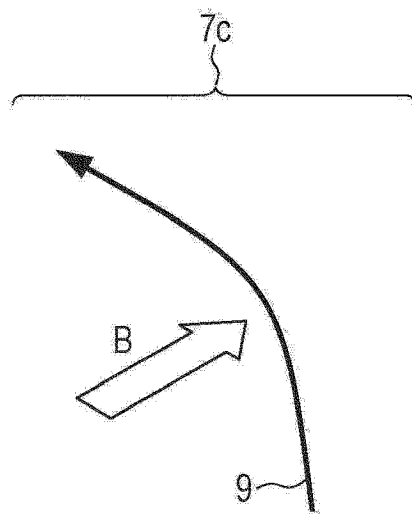


图 3C

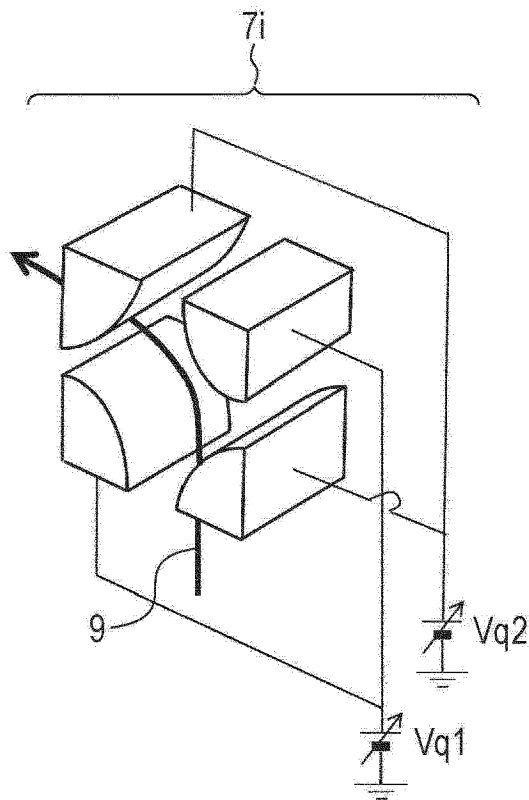


图 3D

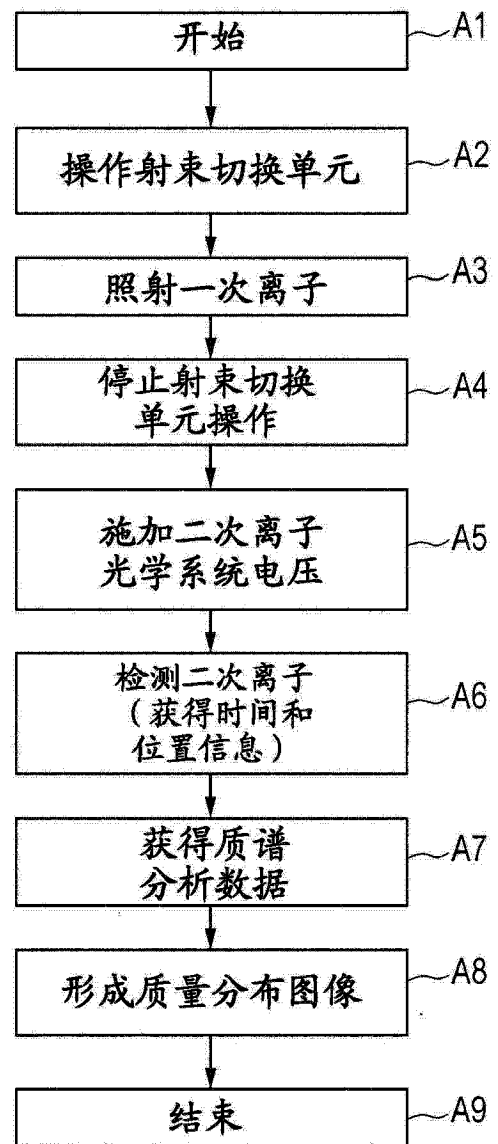


图 4A

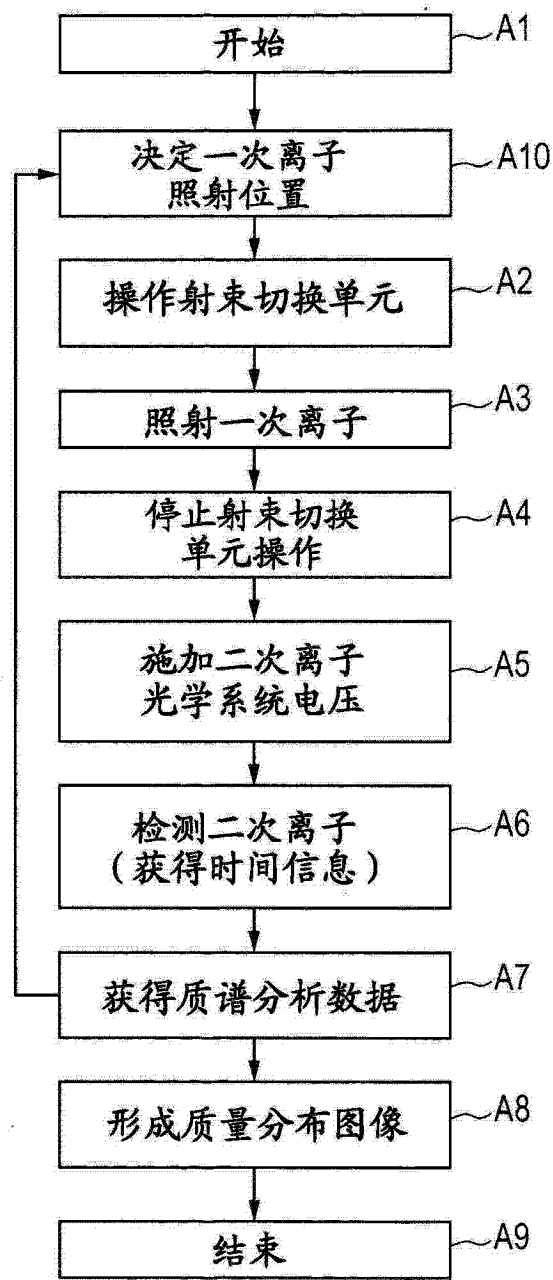


图 4B

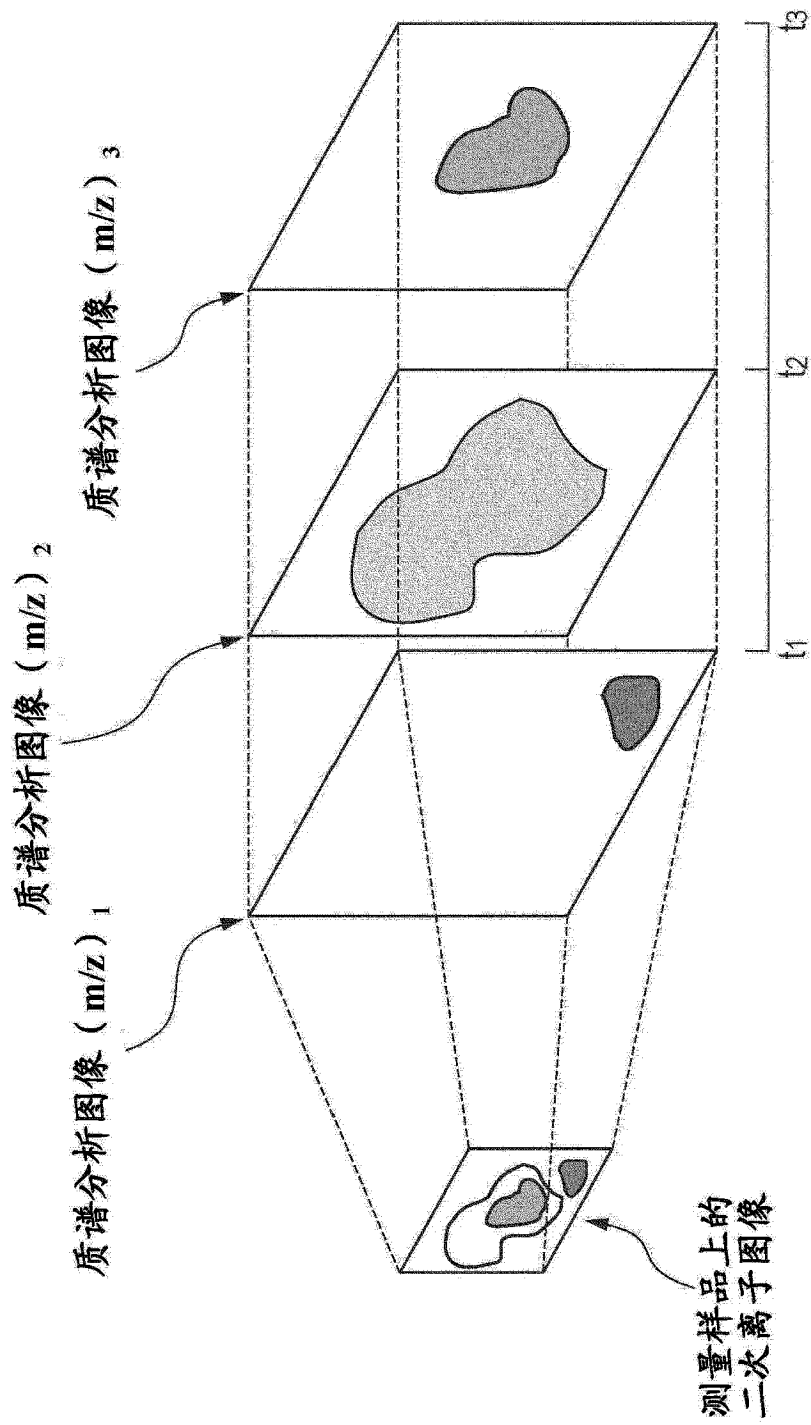


图 5

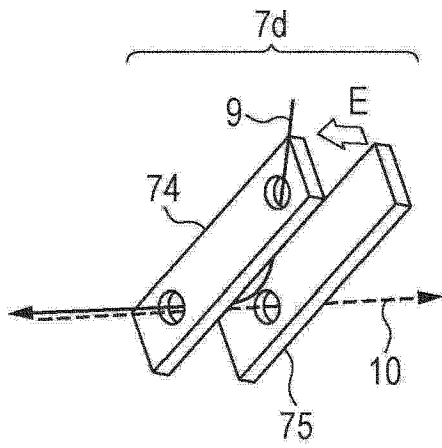


图 6A

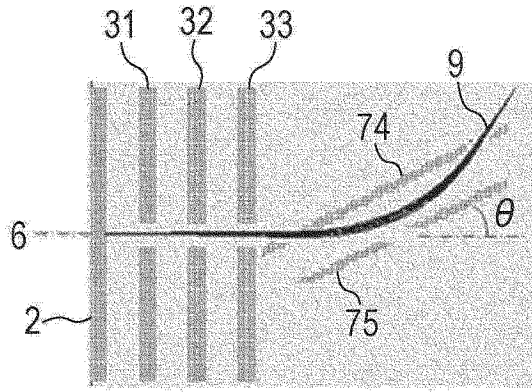


图 6B

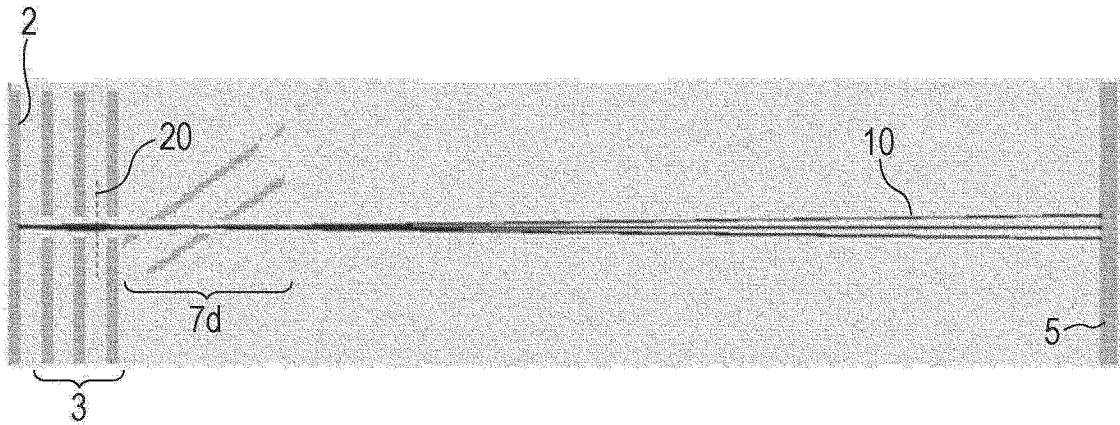


图 6C

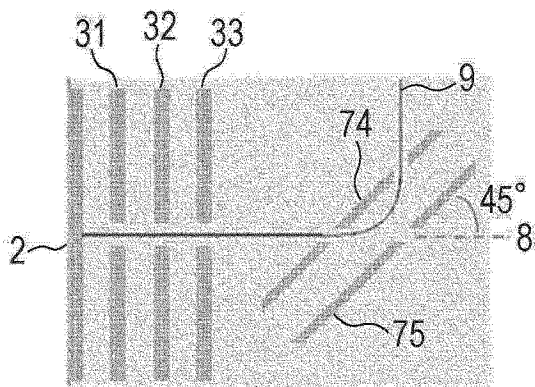


图 6D

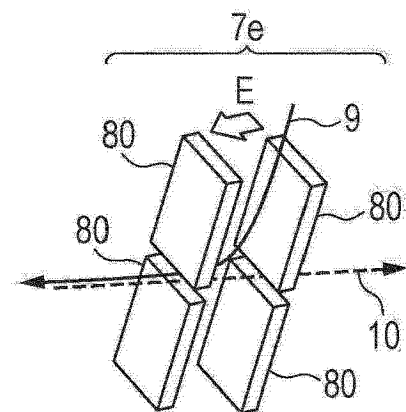


图 6E

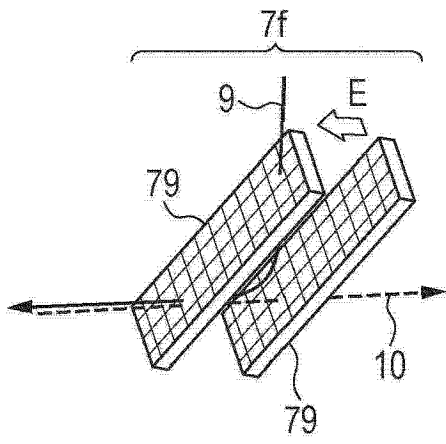


图 6F

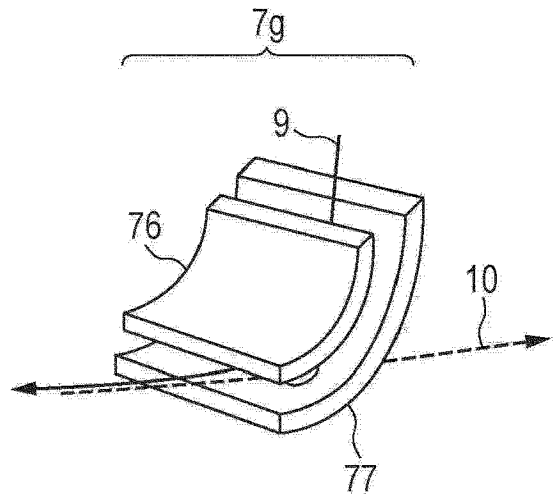


图 7A

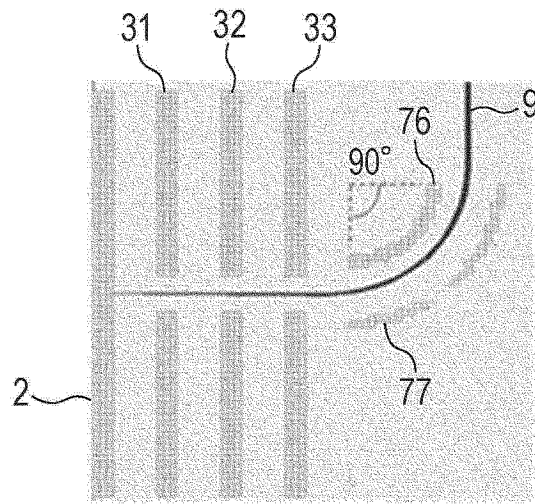


图 7B

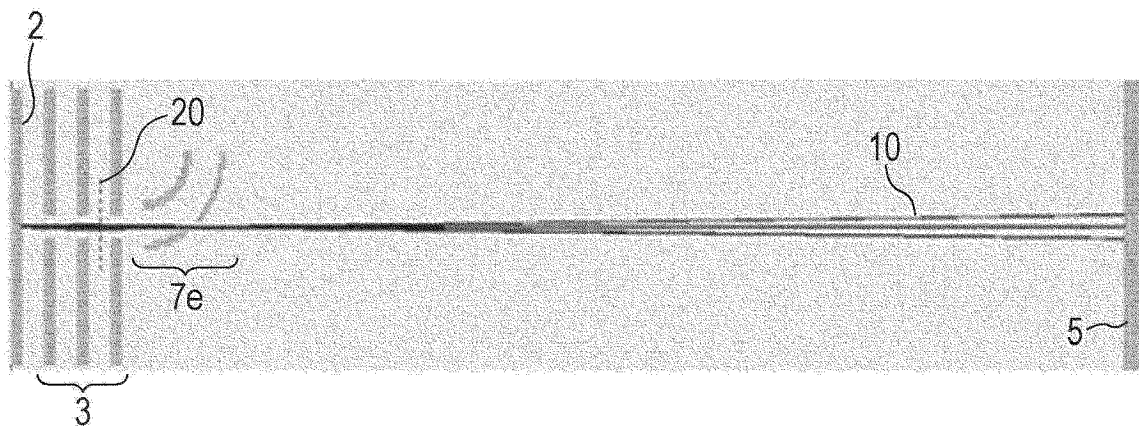


图 7C

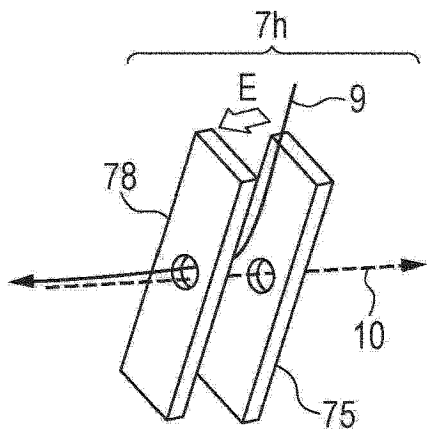


图 8A

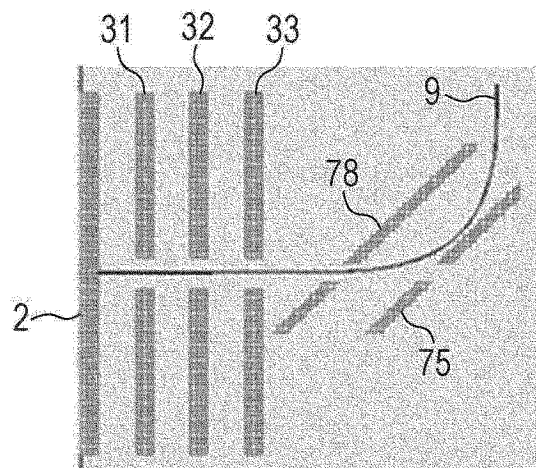


图 8B

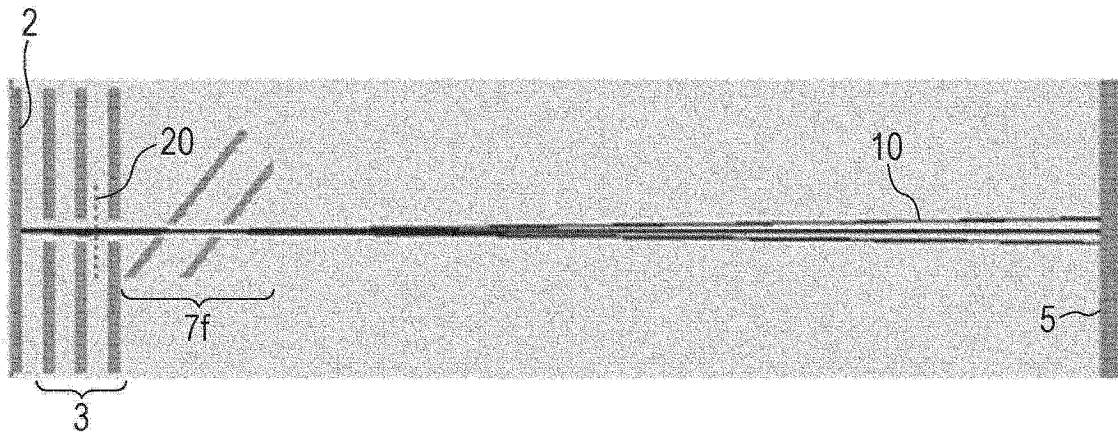


图 8C