

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：12101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K20934

研究課題名（和文）イオン注入を利用した二次イオン質量分析法の高感度化への挑戦

研究課題名（英文）Challenge toward high-sensitivity secondary Ion mass spectrometry analysis with ion implantation

研究代表者

藤谷 渉（Fujiya, Wataru）

茨城大学・理工学研究科（理学野）・准教授

研究者番号：20755615

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：二次イオン質量分析（SIMS）では、「マトリクス効果」を補正するために組成既知の標準試料が必要となる。本研究では、標準試料を作製するために、あらかじめ設定されたドーズ量のイオンを加速器により試料に注入するという方法に着目した。標準試料作製のための基礎実験として、炭素あるいはクロムの濃度がわかっている試料に炭素イオンまたはクロムイオンを注入し、注入したイオンと試料の結晶構造中に存在するイオンでSIMSの感度が等しいことを確認した。この結果から、SIMSの標準試料作製のためにはイオン注入は有効な手段であると結論づけた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次イオン質量分析（SIMS）は高感度、高空間分解能を有する分析法であるが、分析対象の元素や試料によっては応用が難しい場合があった。特に、元素組成や同位体組成が装置内で分別し、その程度が試料の性質に強く依存する「マトリクス効果」により、SIMSにおいては組成がわかっている標準試料の準備が必要不可欠である。本研究では、加速器を用いたイオン注入によりSIMSの標準試料を作製する方法について検討した。結果、SIMSの感度という観点で、注入したイオンは試料に元来含まれているイオンと同じふるまいをすることが明らかになった。これは、イオン注入がSIMSの標準試料作製に広く応用できる可能性を示すものである。

研究成果の概要（英文）：Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) requires a standard material with a known chemical composition for correction of the matrix effect. In this study, we study ion implantation into samples by an accelerator to produce standard materials. As a basic experiment to produce standard materials, we implanted C or Cr ions to samples with a known C or Cr concentration and confirmed that the SIMS sensitivity is the same between the implanted and intrinsic ions. This observation indicates that ion implantation is certainly useful for the production of standard materials for SIMS.

研究分野：地球化学

キーワード：二次イオン質量分析 イオン注入 標準試料

1. 研究開始当初の背景

二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は一次イオンビームを試料表面に照射し、スパッタリングによって生成する二次イオンに対して質量分析する手法である。電子プローブマイクロアナライザなど他の局所分析と比較して、高感度 (ppb オーダーの濃度の元素まで検出可能) であること、一次イオンビームの径を絞ることで高い空間分解能 (最小で 100 nm 程度) で分析が可能で、が特徴である。そのため、例えば、材料工学や生物学、地球科学分野において、試料の微小領域における元素組成や同位体組成の測定に応用され、多くの成果を挙げた。

SIMS において、一次イオンによる試料のスパッタリングと二次イオン生成の過程はあまり理解されていない。二次イオンの生成率は物質ごとに異なり、理論的に評価することは困難である。これはマトリクス効果と呼ばれている。そのため、二次イオン強度から元素濃度は推定できず、通常は濃度既知の物質 (標準試料) の分析値で未知試料の分析値を校正する。だが、標準試料が入り手困難な場合も多く、そのときは分析値の定量性 (確度) が著しく損なわれる。例えば、隕石に含まれる炭酸塩鉱物の ^{53}Mn - ^{53}Cr 年代測定 (短寿命放射性核種の ^{53}Mn が ^{53}Cr に半減期 370 万年で壊変) では、SIMS で $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 比を定量する必要があるが、地球で天然に産出する炭酸塩鉱物はほとんど Cr を含まないため、Cr 濃度既知の炭酸塩標準試料の準備は極めて困難であった。

2. 研究の目的

標準試料の準備が困難な場合に、加速器により目的の元素をイオン注入して標準試料を作製するという試みがなされている。イオン注入では、ドーズ量をあらかじめ設定しておくことで、試料中に既知の濃度の元素を含ませることが原理的には可能である。しかしながら、SIMS の二次イオン生成過程において、注入したイオンが試料の結晶構造中に含まれているイオンと同様のふるまいをするかは明らかではない。すなわち、SIMS 分析の感度が両者で異なる場合は、イオン注入で作製した標準試料を未知試料に含まれている元素の定量に用いることはできない。

そこで本科研費課題では、まず、イオン注入を行った試料に対して、SIMS 分析の感度を確かめる基礎実験を行った。具体的には、C や Cr の濃度が既知の試料にあえて $^{13}\text{C}^+$ や $^{53}\text{Cr}^+$ のイオンを注入することで、注入イオンと試料由来のイオンとで SIMS の感度が等しいか確認する実験を行った。また、 $^{53}\text{Cr}^+$ の注入を行った炭酸塩試料を実際に標準試料として使用し、 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 比を定量するための SIMS のイオン化効率 (= 相対感度係数: $(\text{Mn}^+/\text{Cr}^+)_{\text{SIMS}}/(\text{Mn}/\text{Cr})_{\text{true}}$) を評価した。

3. 研究の方法

試料はアメリカ合衆国アリゾナ州サン・カルロス産のカンラン石 [$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$]、メキシコ産の方解石 [CaCO_3]、スペイン産の苦灰石 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]、NIST 612 glass、SiC ウェハなどを用いた。試料は樹脂に包埋し、粒径 0.25 μm のダイヤモンドペーストを用いて表面の鏡面研磨を行った。導電性のない試料については、イオン注入時および SIMS 分析時の帯電を防ぐため、表面にオスミウムによるコーティング (厚さ 5 nm) を行った。試料はグリッド (5 mm 間隔) の入った銅板に導電テープで固定し、イオン注入装置の内部に設置した。注入イオンと試料表面の汚染とを区別するため、注入するイオン源は同位体ラベルされたものを用いるのが望ましい。今回は、 $^{13}\text{CO}_2 + \text{Ar}$ 混合ガスのポンペを施設に持ち込んで使用し、 ^{13}C の高強度ビーム (>100 nA) を試料に照射した。また Cr についてはマスフィルターを使用して $^{53}\text{Cr}^+$ のみを選別し、試料に照射した。

イオン注入の実験は高崎量子応用研究所のイオン照射研究施設 (TIARA) で行った。 $^{13}\text{C}^+$ のイオンビームは 60 keV (SiC) および 130 keV (CaCO_3) に加速し、ビーム強度は 100 nA に設定した。イオンビームは $10 \times 10 \text{ mm}^2$ から $15 \times 15 \text{ mm}^2$ の領域を走査し、ドーズ量が $1 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ となるよう試料に照射した。ただし、スキャン領域はグリッドの間隔を目安に設定しているため、このドーズ量には数 10% の不確定性があると考えられる。 $^{53}\text{Cr}^+$ のイオンビームは、ビーム強度 30 nA、加速電圧 300 keV に設定し、ドーズ量が $2.22 \times 10^{14} \text{ ion/cm}^2$ となるよう試料に照射した。注入イオンのエネルギー (加速電圧) とドーズ量は、SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) という計算コードを用いたシミュレーションにより決定した。一連の実験では、SIMS 分析を行う際に試料表面の汚染の影響を受けないように、表面から 100-300 nm に注入イオン存在量のピークが見られるようにエネルギーを設定した。また、ドーズ量は、SIMS 分析の際に確実に試料由来の元素と区別できるよう、ピーク濃度が試料中の濃度の 2 倍以上になるように設定した。

イオン注入を行った試料は、東京大学マテリアル先端リサーチインフラ・データハブ拠点の微細構造解析部門に設置されている SIMS: NanoSIMS 50L (フランス・CAMECA 社製) を用いて分析を行った。 $^{53}\text{Cr}^+$ イオンを注入したカンラン石と苦灰石、NIST 612 glass に対しては、 0^- 一次イオンビームを用い、ビーム電流は 200 pA に調整した。発生する $^{30}\text{Si}^+$ 、 $^{52,53}\text{Cr}^+$ 、 $^{55}\text{Mn}^+$ の各二次イオンを二次電子増倍管で同時に検出した。このとき、 $^{52}\text{Cr}^+$ イオンはすべて試料由来であるため、試

料中の $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比を仮定することで、 $^{53}\text{Cr}^+$ の信号から試料由来の ^{53}Cr の寄与を除き、注入した ^{53}Cr 由来の信号を計算した。

$^{13}\text{C}^+$ イオンを注入した SiC と方解石に対しては、 Cs^+ 一次イオンビームを用い、ビーム電流はそれぞれ 1 pA および 15 pA に調整した。発生する $^{12,13}\text{C}^-$, $^{18}\text{O}^-$, $^{30}\text{Si}^-$ の各二次イオンを二次電子増倍管で同時に検出した。 $^{53}\text{Cr}^+$ の実験と同様に、 $^{12}\text{C}^-$ イオンはすべて試料由来である。そのため、試料中の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を仮定し、 $^{13}\text{C}^-$ の信号から試料由来の ^{13}C の寄与を除くことで、注入した $^{13}\text{C}^+$ 由来の信号を計算した。

SIMS は試料を破壊しながら分析をしていく「破壊分析」である。そのため、得られた二次イオン信号強度を時間の関数として表示することで、注入イオンの深さ方向プロファイルを得ることができる。SIMS の分析痕の深さはレーザー顕微鏡 (Keyence, VK-9700) を用いて測定し、得られた深さ方向プロファイルは SRIM コードによるシミュレーションと比較した。

分析は「イオンイメージングモード」で行った。これは、一次イオンビームを試料表面で走査し、各点からの二次イオン信号強度を記録することで、測定対象とするイオンの二次元分布を得る手法である。各二次イオンのイメージは 100 枚から 300 枚程度 (1 枚あたりの分析時間は約 50 秒) 取得し、注入イオンの深さ方向プロファイルを作成した。この分析モードでは、得られたイメージにおける任意の領域からの二次イオン信号のみを抽出できる。今回は、試料表面の汚染の影響を最小限にするため、また、精度のよい深さ方向プロファイルを作成するため、イメージの中心領域からの二次イオン信号のみを抽出した。

最後に、注入イオンと試料由来のイオンの SIMS 感度を評価した。前者については、深さ方向プロファイルの信号強度を積算し、既知のドーズ量と分析深さから得られた注入イオンの濃度で割って感度を計算する。後者については、試料中の C あるいは Cr の濃度は既知であるため、信号強度の積算値をその濃度で割って感度が計算できる。

4. 研究成果

レーザー顕微鏡による SIMS 分析痕の深さ計測の結果を図 1、SIMS 分析により得られたイオンイメージを図 2 に示す。また、SIMS により得られた深さ方向プロファイルを図 3 に示す。今回の実験で得られた深さ方向プロファイルは、SRIM コードの結果と非常によく一致していることがわかる。

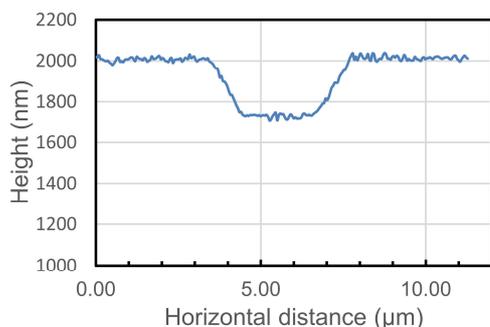


図 1 : レーザー顕微鏡で測定した、SIMS の分析痕の形状 (SiC 試料における一例)

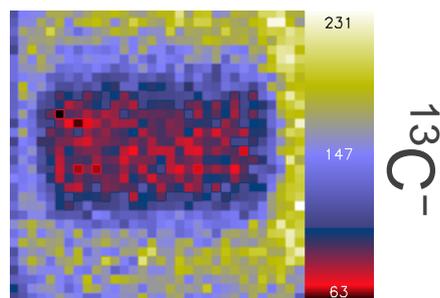


図 2 : 深さ 200 nm における $^{13}\text{C}^-$ のイオンイメージ ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$, 32×32 pixels の領域) (SiC 試料における一例)

カンラン石および NIST 612 glass 中の Cr の感度はほぼ等しい (~300 cps/wt%/pA)。一方、注入した ^{53}Cr の感度は試料由来の ^{53}Cr の感度と最大 50% 程度異なる (表 1)。しかし、カンラン石および NIST 612 glass の間でこの感度差 (= 注入イオン/試料由来イオン) はほぼ等しい。このことは、実際に注入イオン/試料由来イオン間で感度が異なるのではなく、ドーズ量の不確実性によって、見かけ上、感度に差があるように観測されていることを示唆している。このドーズ量の不確実性は、今回の実験で行ったように、二つの試料を同じ条件でイオン注入することによってキャンセルすることができる。

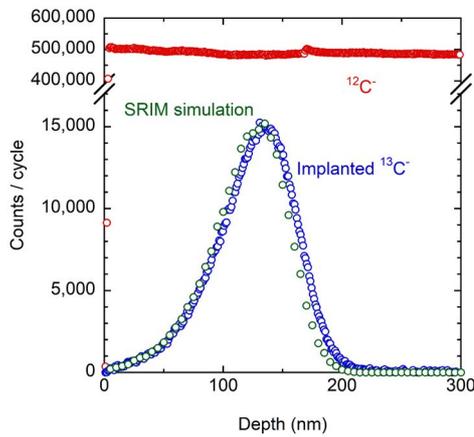


図3：SiC 試料における C 同位体の深さ方向プロファイル

物質の性質（マトリクス）のみに依存する、ということになる。したがって、今回の実験から、SIMS の標準試料作製のためにはイオン注入は有効な手段であると結論づけることができる。

最後に、上記の結論を踏まえて、 $^{53}\text{Cr}^+$ を注入した苦灰石試料について、 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ の相対感度係数： $(\text{Mn}^+/\text{Cr}^+)_{\text{SIMS}}/(\text{Mn}/\text{Cr})_{\text{true}}$ を評価した。なお、Mn の濃度については電子プローブマイクロアナライザを用いて事前に定量しておいた。その結果、相対感度係数 ~ 0.7 となり、先行研究により測定されたカンラン石における相対感度係数 ~ 0.9 よりも 20-30 % 程度異なるというデータが得られた。この結果は、適切な標準試料を準備・分析してマトリクス効果を補正することの重要性を物語っている。

方解石中の C の感度 ($\sim 150 \text{ cps/wt\%/pA}$) は、SiC の感度 ($\sim 3,000 \text{ cps/wt\%/pA}$) よりもはるかに低い。また、方解石中の C の感度は O の感度 (約 $5,000 \text{ cps/wt\%/pA}$) よりもはるかに低い。炭酸塩中の C の感度が極端に低いことは、以前の研究でも報告されている。

しかし、SiC と方解石の両方について、注入した ^{13}C の感度は試料由来の ^{13}C の感度と最大 20% 程度しか変わらなかった (表 2)。つまり、C の感度の絶対値は SiC と方解石で一桁以上異なるものの、感度差 (= 注入イオン/試料由来イオン) はほぼ等しい。このことから、上の ^{53}Cr の結果と合わせて、注入イオンと試料由来のイオンは SIMS の二次イオン生成効率という観点では同じように振る舞うと考えられる。すなわち、SIMS の二次イオン生成効率は、原子が結晶構造中に存在しているか否か、あるいは化学結合を構成しているか否か、にはあまり依存せず、元素のイオン化エネルギーや原子が存在する

表 1：注入した ^{53}Cr と試料由来の ^{53}Cr の SIMS の感度

分析	注入 ^{53}Cr カウント (cps/wt%/pA)	試料由来 ^{53}Cr カウント (cps/wt%/pA)	注入/試料比
カンラン石			
#1	636	457	1.39
#2	385	250	1.54
NIST 612 glass			
#1	438	304	1.44
#2	404	310	1.30
#3	363	285	1.27

表 2：注入した ^{13}C と試料由来の ^{13}C の SIMS の感度

分析	注入 ^{13}C カウント (cps/wt%/pA)	試料由来 ^{13}C カウント (cps/wt%/pA)	注入/試料比
SiC			
#1	3760	3139	1.20
#2	3665	3121	1.17
#3	4229	3493	1.21
方解石			
#1	177	153	1.16
#2	162	145	1.12
#3	160	147	1.17
#4	146	132	1.11

<引用文献> R. C. J. Steele, et al., “Matrix effects on the relative sensitivity factors for manganese and chromium during ion microprobe analysis of carbonate: Implications for early Solar System chronology”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 201, 245–259 (2017). <http://www.srim.org/> M. G. Śliwiński, et al., “Secondary ion mass spectrometry bias on isotope ratios in dolomite–ankerite, part I: $\delta^{18}\text{O}$ matrix effects”, *Geostandards and Geoanalytical Research* 40, 157–172 (2016). M. G. Śliwiński, et al., “Secondary ion mass spectrometry bias on isotope ratios in dolomite–ankerite, part II: $\delta^{13}\text{C}$ matrix effects”, *Geostandards and Geoanalytical Research* 40, 173–184 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Fujiya Wataru, Higashi Hisato, Hibiya Yuki, Sugawara Shingo, Yamaguchi Akira, Kimura Makoto, Hashizume Ko	4. 巻 924
2. 論文標題 Hydrothermal Activities on C-Complex Asteroids Induced by Radioactivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Astrophysical Journal Letters	6. 最初と最後の頁 L16 ~ L16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/2041-8213/ac448f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shingo Sugawara, Wataru Fujiya, Hiroyuki Kagi, Akira Yamaguchi, and Ko Hashizume	4. 巻 7
2. 論文標題 Heat-Induced Dolomitization of Amorphous Calcium Magnesium Carbonate in a CO ₂ -Filled Closed System	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 44670 - 44676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c03258	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Fujiya Wataru, Kawasaki Noriyuki, Nagashima Kazuhide, Sakamoto Naoya et al.	4. 巻 16
2. 論文標題 Carbonate record of temporal change in oxygen fugacity and gaseous species in asteroid Ryugu	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Geoscience	6. 最初と最後の頁 675 ~ 682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41561-023-01226-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fukai Ryota, Usui Tomohiro, Fujiya Wataru, Takano Yoshinori, Bajo Ken ichi et al.	4. 巻 59
2. 論文標題 Curation protocol of Phobos sample returned by Martian Moons eXploration	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Meteoritics & Planetary Science	6. 最初と最後の頁 321 ~ 337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/maps.14121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Fujiya W., Kawasaki N., Nagashima K., Alexander C. M. O'D. Yurimoto H., The Hayabusa2-initial-analysis chemistry team and The Hayabusa2-initial-analysis core
2. 発表標題 Oxygen and carbon isotope compositions of Ryugu's carbonates: Constraints on the conditions of aqueous alteration
3. 学会等名 Hayabusa 2022 Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤谷涉, 川崎教行, 永島一秀, 坂本尚義, はやぶさ2 初期分析 化学分析チーム, はやぶさ2 初期分析 コアメンバー
2. 発表標題 Carbon-isotope compositions of dolomite in Ryugu samples returned by the Hayabusa2 mission
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会2022年大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fujiya W., Furukawa Y., Sugahara H., Koike M., Bajo K., Chabot N. L., Miura Y. N., Moynier F., Russell S. S., Tachibana S., Takano Y., Usui T. and Zolensky M. E.
2. 発表標題 Scientific importance of the sample analyses of Phobos regolith and the analytical protocols of returned samples by the MMX mission
3. 学会等名 Hayabusa 2021 Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Fujiya W.
2. 発表標題 Small body exploration for understanding of Earth's building blocks
3. 学会等名 ISAS Planetary Exploration Workshop 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤谷 渉, 菅原 慎吾, 小木 曾 綸
2. 発表標題 二次イオン質量分析計 (SIMS) を用いた炭素質コンドライト中の炭酸塩鉱物の ⁵³ Mn- ⁵³ Cr年代測定および炭素・酸素同位体比測定
3. 学会等名 日本質量分析学会 第69回質量分析総合討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤谷 渉, 古川 善博, 菅原 春菜, 小池 みずほ, 馬上 謙一, Nancy L. Chabot, 三浦 弥生, Frederic Moynier, Sara S. Russell, 橘 省吾, 高野 淑 識, 臼井 寛裕, Michael E. Zolensky
2. 発表標題 火星衛星探査計画 (MMX) における回収試料の分析プロトコル
3. 学会等名 日本惑星科学会 2021年秋季講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤谷 渉
2. 発表標題 微惑星初期進化
3. 学会等名 始原天体ワークショップ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fujiya W.
2. 発表標題 Material transport in the Solar System: Insights from MMX sample analysis
3. 学会等名 4th MMX Science Team Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤谷 渉
2. 発表標題 小惑星と火星圏の物質輸送(MMX)
3. 学会等名 第22回 惑星圏研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤谷 渉, 古川善博, 菅原春菜, 馬上謙一, Nancy L. Chabot, 小池みずほ, 三浦弥生, Frederic Moynier, Sara S. Russell, 橘省吾, 高野 淑識, 臼井寛裕, Michael E. Zolensky
2. 発表標題 火星衛星探査計画 (MMX) により回収されるフォボスレゴリス試料の分析プロトコル
3. 学会等名 2020年度日本地球化学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Fujiya W., Ushikubo T., Sugawara S., Yamaguchi A., Fukuda K., Lee M. R., Terada K., Bland P. A. and Travis B. J
2. 発表標題 Oxygen isotopic composition of dolomite in Ryugu: New insights into the thermal history of the Ryugu parent body
3. 学会等名 Hayabusa 2023 Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Fujiya W., Kogiso R., Sugawara S. and Hashizume K.
2. 発表標題 On the Mn-Cr dating of Ryugu carbonates using ion-implanted standard materials
3. 学会等名 86th Annual Meteoritical Society Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Fujiya W., Krot A. N. and Pravdivtseva O. V
2. 発表標題 Chronology of metasomatic/aqueous alteration
3. 学会等名 ISSI Workshop on “Evolution of the Solar System: Constraints from Meteorites” (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤谷 渉, 牛久保孝行, 菅原慎吾, 山口亮, 福田航平, Martin R. Lee, 寺田健太郎, Phillip A. Bland, Bryan J. Travis
2. 発表標題 リュウグウ試料のドロマイトから探る母天体の熱史
3. 学会等名 日本惑星科学会2023年秋季講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	橋爪 光 (Hashizume Ko) (90252577)	茨城大学・理工学研究科(理学野)・教授 (12101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------