

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610183

研究課題名(和文)次世代局所U-Pb年代分析法の確立を目指した「ポストイオン化法」の基礎開発

研究課題名(英文)Development of Post-ionization method for next-generation in-situ U-Pb dating mass spectrometer

研究代表者

寺田 健太郎(Terada, Kentaro)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20263668

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文): 地球惑星科学分野において一般的に用いられるイオンマイクロプローブは、イオン化効率の低さ(数%以下)が最大の弱点であった。そこで、1次イオンビームでスパッタされた中性粒子を高出力レーザーでポストイオン化する基礎実験を行い、さらに飛行時間型質量分析計の信号処理法に改良を加え、検出感度(2次イオン集率)を2万倍以上に向上させることに成功した。これにより、ウラン濃度100ppmの天然ジルコンの直径1 $\mu$ m以下の極微小領域から、ウランとその酸化物のピークを検出することが可能となった。本研究により「サブマイクロスケールの局所同位体分析が可能な2次中性粒子質量分析計の実現」に向け大きく進展した。

研究成果の概要(英文): Secondary Ion Mass Spectrometers (SIMSs), which have high spatial resolution (1-10 micron), have been used for isotopic measurement of individual minerals and/or presolar grains. The weakest point of this analytical method is that secondary ion yield is very low (less than 1%). As a result, a large amount of sputtered atoms and molecules that are neutral are wasted. To overcome this weakness of SIMSs, we adopted the post-ionization method using high-intensity laser, and have developed a multi-turned TOF-SIMS with a femto-second laser for post-ionization. By optimizing the timing of irradiation/acceleration and/or position of laser, we currently attain the multiplication factor of c.a. 10000. As a result, we succeeded in detection of U and Pb ions from natural zircon of which U concentration is about 100 ppm.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：局所分析 太陽系年代学 年代測定 同位体

# 様式 C - 19、F - 19、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで、20年以上にわたり高感度イオンマイクロプローブ SHRIMP を用いて、10ミクロンスケールの鉱物レベルの局所 U-Pb 年代分析を行い、太陽系史/地球史/生命史に年代学的な制約を加えて来た。しかしながら、現在市販されている SIMS(SHRIMP や NanoSIMS)の年代精度は、46億年に対し数千万年~1億年であり、太陽系形成後数千万年以内に完了してしまう「大規模な化学分別過程」を解読するには十分ではなかった。また実質的な空間分解能は SHRIMP で 10μm 程度であり、はやぶさ微粒子や月レゴリスの局所年代分析には十分とは言えなかった。

## 2. 研究の目的

一般にイオンマイクロプローブの最大の弱点は、1次イオンによりスパッターされた2次イオン(U<sup>+</sup>, Pb<sup>+</sup>など)の生成効率が1%以下と極めて低いことである。そこで、本研究では、阪大で開発してきた、フェムト秒レーザーでポストイオン化を行う FIB-MULTUM システムの Ga イオン源を空間分解能 40nm の最新の物に新調し、U-Pb 年代分析に特化した装置開発を行うことを目指した。具体的には、レーザー照射位置依存性、中性原子プリュームの異方性、Time of Flight(TOF)の引き出し時間の特性、など基礎データを取得し、システムを最適化することにある。また、ポストイオン化で得られた知見を、将来的には2次イオン集率の高い2重収束のセクター型 SIMS に組み込み、次世代 U-Pb 年代分析装置開発につなげたい。

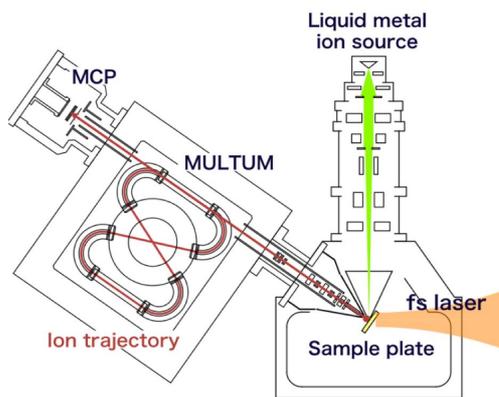


図1 装置の概要

## 3. 研究の方法

図1に本装置の概要を示す。イオン源に空間分解能 40nm のガリウムの FIB(Focused Ion Beam)を用いサンプル表面に照射し、スパッターされた中性原子を高出力(3.5mJ/pulse)のフェムト秒レーザーを用いポストイオン化することで感度の向上を目指す。その後、多重周回型の Time of Flight 部(MULTUM)で質量分離し、Micro-channel

Plate(MCP)で2次イオンを検出するシステムである。本研究では、鉛プレートに Ga イオンを照射し、システムを最適化した。その後、1ミクロンの空間分解能の U-Pb 年代分析手法の開発を目指した。

## 4. 研究成果

レーザーの照射位置、照射のタイミング、2次イオンの引き出し電圧を印加するタイミングを様々に変化させながら、2次イオン強度をモニターした。

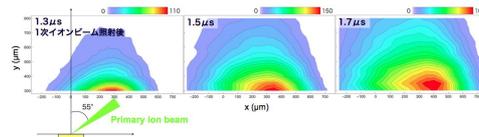


図2 中性粒子が拡散する様子。

図2に中性粒子が拡散する様子を示す。左から順に 1.3μ秒後、1.5μ秒後、1.7μ秒後をあらわしており、Ga イオンでスパッターされた粒子は mm/μ秒 の速度で拡散することが明らかになった。またその方向は、サンプルに対して垂直方向ではなく、1次イオン照射側に拡散する異方性があることが明らかになった。このようなシステム特性を理解した上で、フェムト秒レーザーの照射条件を最適化することで、2次イオン強度を1万以上に増大させることに成功した(図3)。

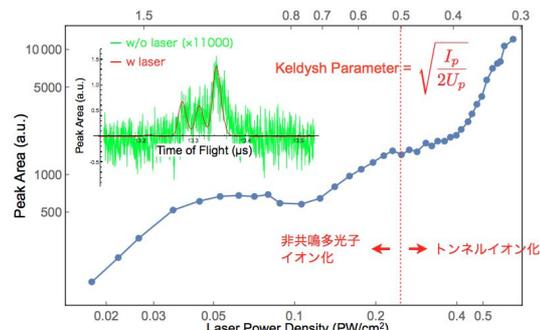


図3 フェムト秒レーザーのパワーデンシティと2次イオン増加率の相関

次に多重周回 TOF 部の周回数特性を調べた。MULTUM の周回数を増やすことにより質量分解能が向上する一方、周回中に2次イオンのロスが発生するため感度が減少する。質量分解能2万達成時に、ロスは60%であった

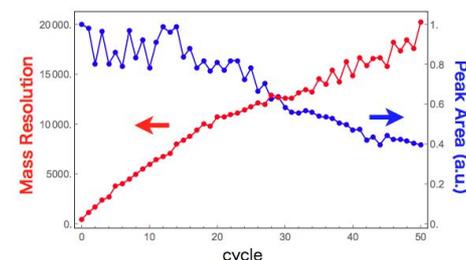


図4 MULTUM の周回特性

その後、この条件でウラン濃度 2wt.% の測定を行い、ビーム径 1 ミクロンで天然ジルコンから有意なウラン酸化物 ( $UO^+$ ,  $UO_2^+$ ) のシグナルを検出した。また干渉ピークが存在するものの、天然ジルコン由来の鉛の同位体も検出しており、1 ミクロンの空間分解能の U-Pb 年代分析手法の実用化に向け大きなプロGRESSを得た。

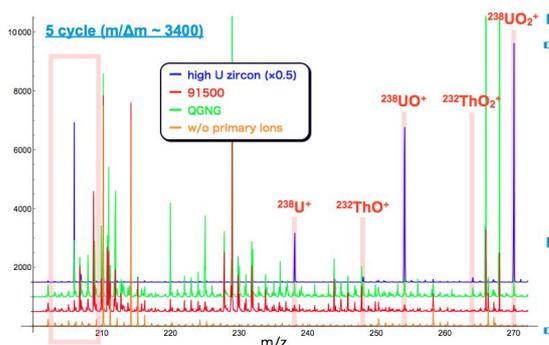


図5 天然ジルコンのマススペクトル (M/z=200-270 付近)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 12 件)

(1) Terada, K., Kawai, Y., Toyoda, M., Ishihara, M., Aoki, J., Yabuta, H., Suwa, T. and Nakamura, R. DEVELOPMENT ON MULTI-TURNED TOF SIMS WITH A FEMTO-SECOND LASER FOR POST-IONIZATION: FIRST APPLICATION TO EXTRATERRESTRIAL MATERIALS 47th Lunar and Planetary Science Conference, The Woodlands Waterway Marriott Hotel and Convention Center, The Woodlands, Texas, USA (March 21-25, 2016)

(2) Terada, K., Kawai, Y., Toyoda, M., Ishihara, M., Aoki, J., Nakamura, R. Development on the Post-Ionization method for next-generation SIMS Japan-Korea SHRIMP workshop, Hiroshima University, Hiroshima, Japan (September 14-15, 2015)

(3) 寺田 健太郎, 豊田 岐聡, 平田 岳史 "サイエンス" 指向型マススペクトロメーターで拓く宇宙・地球・生命科学 (招待講演) 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張メッセ国際会議場 (H28.5.22-26)

(4) 河井 洋輔, 松田 貴博, 宮 晃平, 藪田 ひかる, 青木 順, 本堂 敏信, 石原 盛男, 豊田 岐聡, 中村 亮介, 寺田 健太郎, 局所 U-Pb 年代分析に向けたポストレーザーイオン化 SNMS の開発, 日本地球惑星科

学連合 2016 年大会, 幕張メッセ国際会議場 (H28.5.22-26)

(5) 寺田 健太郎, 局所 U-Pb 年代分析で拓く太陽系年代学の新展開 (特別講演), 第 64 回質量分析学会総合討論会, ホテル阪急エキスポパーク (H28.5.18-20)

(6) 松田 貴博, 河井 洋輔, 宮 晃平, 青木 順, 本堂 敏信, 石原 盛男, 豊田 岐聡, 中村 亮介, 寺田 健太郎, 局所同位体分析に向けたレーザーポストイオン化 SNMS の開発, 第 64 回質量分析学会総合討論会, ホテル阪急エキスポパーク (H28.5.18-20)

(7) 宮 晃平, 寺田 健太郎, 藪田 ひかる, 河井 洋輔, 松田 貴博, 豊田 岐聡, 石原 盛男, 青木 順, 中村 亮介, レーザーポストイオン化 SNMS を用いた presolar SiC の同位体分析, 第 64 回質量分析学会総合討論会, ホテル阪急エキスポパーク (H28.5.18-20)

(8) 河井 洋輔, 寺田 健太郎, 上岡 萌, 諏訪 太一, 松田 貴博, 豊田 岐聡, 石原 盛男, 青木 順, 中村 亮介, サブミクロン局所同位体分析に向けたレーザーポストイオン化 SNMS の開発, 日本惑星科学会 2015 年秋季講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス (H27.10.14-16)

(9) 河井 洋輔, 寺田 健太郎, 上岡 萌, 諏訪 太一, 松田 貴博, 豊田 岐聡, 石原 盛男, 青木 順, 中村 亮介, 局所同位体分析に向けたポストレーザーイオン化 SNMS の開発, 2015 年度日本地球化学会第 62 回年会, 横浜国立大学常盤台キャンパス (H27.9.16-18)

(10) 河井 洋輔, 寺田 健太郎, 上岡 萌, 諏訪 太一, 豊田 岐聡, 石原 盛男, 青木 順, 中村 亮介, 局所同位体分析に向けたポストレーザーイオン化 SNMS の開発, 第 63 回質量分析総合討論会, つくば国際会議場エポカルプラザ (H27.6.17-19)

(11) 諏訪 太一, 寺田 健太郎, 河井 洋輔, 藪田 ひかる, 豊田 岐聡, 石原 盛男, 青木 順, レーザーポストイオン化 SNMS を用いたプレソラー-SiC の同位体分析手法の開発, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 幕張メッセ国際会議場 (H27.5.22-26)

(12) 上岡 萌, 寺田 健太郎, 豊田 岐聡, 石原 盛男, 中村 亮介, 青木 順, 日野 裕太, 河井 洋輔, 諏訪太一, 局所 U-Pb 年代分析に向けたポストイオン化 SNMS の開発, 2014 年度日本地球化学会第 61 回年会, 富士大学 (H26.9.16-18)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://planet.ess.sci.osaka-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

寺田健太郎 ( KENTARO TERADA )

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：20263668