

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740361

研究課題名(和文)プレソーラー粒子の超高感度分析による先太陽系史の解明

研究課題名(英文)Tracing a history of the pre-solar system using ultra-high sensitivity analysis of presolar grains

研究代表者

江端 新吾 (Ebata, Shingo)

北海道大学・創成研究機構・特任助教

研究者番号：10578371

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：太陽系形成史の解明においてその原材料となったプレソーラー粒子の超高感度分析は大変重要な情報をもたらすことが期待されている。しかし、その分析は非常に困難であり、最先端の機器を用いた分析手法の開発が急務であった。

本研究では、LIMASという最先端の分析機器を用いた分析手法をプレソーラー粒子に応用するための要素技術を開発することに成功した。その成果は産学連携をベースとした材料分析や小惑星探査機はやぶさが持ち帰ったサンプルの分析にも応用された。本研究成果をベースとし、今後先太陽系史の解明に向けた様々な最先端の分析が進められていくことが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Ultra-high sensitivity analysis of presolar grains that predate the formation of our solar system is expected to provide important information in tracing a history of the solar system. However, because the analysis of presolar grains was very difficult, the development of analysis method using the most advanced equipment was needed.

In this study, I succeeded in development of elemental technologies for applying the analysis of presolar grains by the most advanced equipment "LIMAS". These results were applied to analyze space samples and semiconductors. Based on these results, it is expected that the development of analysis method for tracing a history of the solar system will advance in future.

研究分野：宇宙化学

キーワード：プレソーラー粒子 宇宙化学 先太陽系史 スパッタ二次中性子質量分析 イメージング プログラミング 年代測定

1. 研究開始当初の背景

プレソーラー粒子とは、太陽系の原材料物質と考えられている。これまでプレソーラー粒子の同位体組成や化学組成、サイズの同定により太陽系形成過程 (e.g. Nagashima et al., 2004, Nature) や銀河系進化過程 (e.g. Nittler et al., 1997) に化学的・物理学的制約を与え、多くの新知見が与えられてきた。プレソーラー粒子は鉱物組成など他の物質と一見変わりがない為、主に二次イオン質量分析計 (SIMS) を用いて同位体異常を検出することにより発見される。各粒子の詳細な分析も行われつつあるが、そのサイズの平均値は約 300~1000 nm と非常に小さい為、分析には困難を伴う。プレソーラー粒子の分析は高精度・高空間分解能の同位体分析が要求される為、新たな分析手法の開発が大きなブレークスルーにつながると期待されていた。そこで、申請者らが開発した最先端の分析機器である“LIMAS” (Laser Ionization Mass Nanoscope, 図1, Ebata et al., 2011, SIA) を用いた新たな分析手法の開発が急務となっていた。

2. 研究の目的

プレソーラー粒子の詳細な分析にはLIMASを用いた超高感度高空間分解能を持つ最先端の分析プログラムの開発が必須である。そのために本研究では以下に挙げる、①~④のゴールを設定した。

- イメージングプログラムの開発およびその評価を行い実用化する
- 妨害イオンの除去を可能とする質量分解能を達成するための分析条件の最適化を行う
- パラメータの最適化および精密分析用プログラムの開発を行う
- 宇宙試料の分析を行う

3. 研究の方法

- イメージングプログラムの開発およびその評価を行い実用化する

LIMAS で用いられる走査型イメージングは以下の手順で行われる。

- (1). 試料表面の測定点を x 方向に m 点, y 平面上に n 点設定し, Ga 一次イオンビームを走査し m x n 個のスペクトルを取得する。
- (2). 試料表面上の各点で取得したスペクトルは, それぞれ独立に保存し, 得られた大量のスペクトルからある m/z についての強度分布を再構成する。

この手順を LIMAS の Ga-FIB, オシロスコープ, カウンタで同期が取れるようにプログラミングソフト LabVIEW で作成する。評価にはパターンが刻まれた Si 基板を用いて, その模様が正確に表示されるか, 空間分解能はビーム径に適したものになっているか評価する。

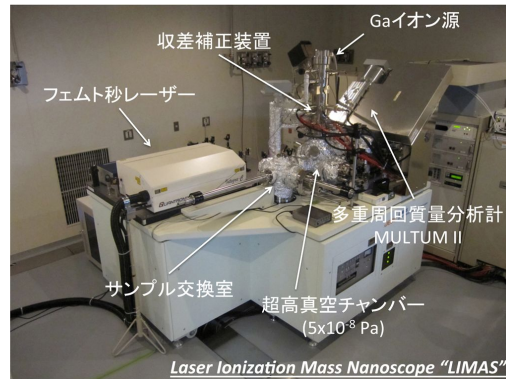


図1. LIMAS (Laser Ionization Mass Nanoscope)の全体写真

妨害イオンの除去を可能とする質量分解能を達成するための分析条件の最適化を行う

U-Pb 年代測定法を用いる際の妨害イオンとしては UO^+ , ThO^+ , UO^{2+} , $CaTi_2O_4^+$ などが挙げられる。発生する妨害イオンで最も考慮すべきものは $^{206}PbH^+$ である (Ireland et al., 1990)。 $^{207}Pb^+$ と $^{206}PbH^+$ を質量分離するために必要な質量分解能は約 32,000 である。本研究ではまず Pb プレートを用いて LIMAS で実際に分離する為の最適条件 (Pb ピーク位置, 電圧値, パルス電源駆動タイミング, 周回数等) を探る。

パラメータの最適化および精密分析用プログラムの開発を行う

LIMAS は質量分析部, FIB のパラメータおよびレーザーのパラメータ等合わせて 100 以上のパラメータを用いて調整を行っている。どの電極にかかる電圧が Pb マススペクトルにどのように影響してくるのかを確認する必要がある。それは単純に強度を得るだけでなく, 精度とのバランスを取りながら最適化をしなければならない。その他にも最適化をすることにより, プレソーラー粒子の U-Pb 年代測定用パラメータを作成する。必要に応じて理論計算と比較を行う。さらに, 分析は良い測定精度と再現性を得る為に繰り返し行う必要がある。また, 同じプレソーラー粒子でも数点分析することが可能であるので, ビームの照射位置を変え同様のルーチンに入る。測定者が手動で行なっても問題はないと思われるが, オートで分析できるプログラムを作成することで効率良く, アーティファクトの少ない分析が行える。分析プログラムは LabVIEW で作成する。

宇宙試料の分析を行う

①~③で開発した新たな分析手法を用いて宇宙試料の分析を行う。

4. 研究成果

世界最高級のスペックを持つ (e.g. Ebata et al., 2011, SIA), 最先端機器である LIMAS はその特殊性から安定性を欠くケースも少なくなく, たびたび使用できなくなることもあったことから研究開発には当初の目標よりも時間を要したが, 以下の研究開発成果を得ることができた.

イメージングプログラムの開発およびその評価を行い実用化する

イメージングプログラムの開発においては PXI システムと LabVIEW プログラミングにより, 高速スキャンが可能となり, サンプルへのダメージを最小限にすることが可能となった. またプログラムにより深さ方向分析が可能となり, 市販の二次イオン質量分析計と遜色ないプログラムを作成できた. さらに, 12 極子の電極が 8 段にも積み重なるイオンビーム収差補正装置を巧みに操ることは困難であったが, 電圧値の最適化により 8nm (ビーム条件 Acc:20kV, 3pA) の空間分解能を達成することができた (図 2). この空間分解能はターゲットとなるプレソーラー粒子のサイズの 1/10 以下であり, 超高空間分解能分析に十分なスペックを達成した.

妨害イオンの除去を可能とする質量分解能を達成するための分析条件の最適化を行う

質量分析計のパラメータを最適化することにより必要とする超高質量分解能を得ることが可能となる. Multi-turn 質量分析計は引き込んだイオンが同一軌道を多重周回させる設計になっているが, 質量分解能を向上するためには周回数により落ちるイオン強度をいかに保つかポイントとなる. 本研究では, 平均的に 150,000 以上の質量分解能が得られ (図 3), イオンゲートの電圧を最適化することによりそれを達成した. 得られた質量分解能は 600,000 以上であり, その際のイオン強度は同一軌道を多重周回させても落ちないことを確認した. U-Pb 年代分析を行うに当たり $^{207}\text{Pb}^+$ と $^{206}\text{PbH}^+$ を質量分離するために必要な質量分解能は約 32,000 であることから, 本研究成果によりそれが可能であることを証明した.

パラメータの最適化および精密分析用プログラムの開発を行う

100 を超えるパラメータの理解のために, 理論計算を元に多数のパラメータパターンを作成し, 実験を繰り返し行った. その結果, 想定通りのパラメータを得ることができるようになった. また精密分析用のプログラムの開発し, テストサンプルにおける分析に成功した.

宇宙試料の分析を行う

以上, ①~③の研究開発成果を応用し, 現

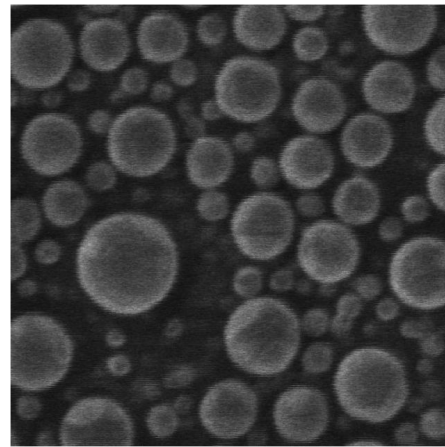


図 2. 金粒子の二次電子像. 加速電圧 20kV, ビーム電流 3pA で 8.0nm の空間分解能を達成した.

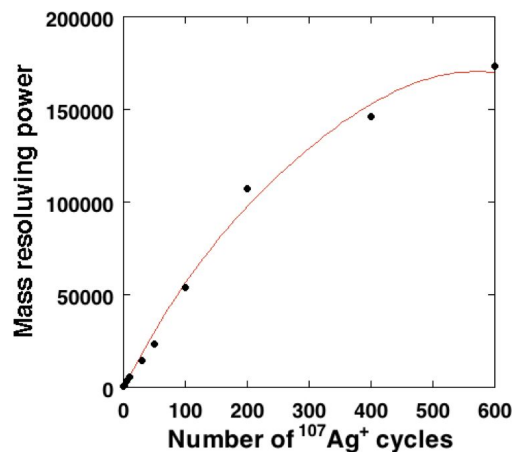


図 3. ^{107}Ag イオンの多重周回による質量分解能.

在検証段階であるが, 宇宙試料である Genesis サンプルおよびはやぶさサンプルの分析に成功した (Yurimoto et al., 2015, LPSC). この結果は, 本研究成果が世界トップレベルであることを証明した一例となった. 今回の研究期間においては, 宇宙試料だけでなく様々なサンプルにおいて実験を行っており, 本研究成果が様々な分野において応用可能であることを期待させる結果をもたらした. 今後も引き続き成果を活かすべく確実に一つ一つの課題解決を進め, 研究を継続する必要がある.

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 1 件)

- (1) Ebata, S., Ishihara, M., Kumondai, K., Mibuka, R., Uchino, K. and Yurimoto, H. (2013) Development of an

Ultra-high Performance Multi-turn TOF- SIMS / SNMS System "MULTUM - SIMS / SNMS" Journal of The American Society for Mass Spectrometry, Volume24, Issue2, 222-229. DOI: 10.1007/s13361-012-0528-2. (査読有)

〔学会発表〕(計 10 件, うち招待講演 4 件)

- (1) 江端 新吾, 北海道大学の研究基盤戦略～LIMASの開発とグローバルファシリティセンター構想～. 日本電子マーケット戦略会議特別講演 (January 9, 2015, 日本電子本社昭島製作所, 昭島市)(招待講演)
- (2) 江端 新吾 (2014) グローバルファシリティセンター構想. 第 4 回 URA シンポジウム/第 6 回 RA 研究会合同大会 (September 17-18, 2014, 北海道大学 学術交流会館, 札幌市)
- (3) 江端 新吾 (2014) 北海道大学オープンファシリティにおける URA の活動事例. 第 9 回京都大学リサーチ・アドミニストレーション研究会 (June 5, 2014, 京都大学吉田泉殿, 京都市)(招待講演)
- (4) Bajo, K., Fujioka, O., Ebata, S., Ishihara, M., Uchino, K., Yurimoto, H. (2012) Development of high-speed data-streaming system for time-of-flight mass spectrometry. 19th International Mass Spectrometry Conference (September 15-21, 2012, 国立京都国際会館, 京都市)
- (5) 江端 新吾 (2012) 超高感度極微量質量分析システム "LIMAS" の開発と今後の展望. 鉱物科学若手の会 (YMO) ショートコース (September 18, 2012, 京都大学, 京都市)(招待講演)
- (6) 馬上 謙一, 江端 新吾, 藤岡 修, 坂口 勲, 内野 喜一郎, 石原 盛男, 糸瀬 悟, 松谷 幸, 工藤 政都, 坂本 尚義 (2012) 超高感度極微量質量分析システムを用いた希ガス同位体分析(). 2012 年度日本地球化学会年会 (September 11-12, 2012, 九州大学, 福岡市)
- (7) 江端 新吾 (2014) LIMAS 装置の活用・普及促進. 「先端計測分析技術・機器開発プログラム」開発成果の活用・普及促進 (September 6, 2012, 幕張メッセ, 千葉市)(招待講演)
- (8) Bajo, K., Fujioka, O., Ebata, S., Ishihara, M., Uchino, K., Yurimoto, H. (2012) Development of high-speed data streaming system for time-of-flight mass spectrometry. International Symposium on SIMS and Related Techniques based on Ion-Solid Interactions at Seikei University (SISS-14) (May 31- June

- 1, 2012, 成蹊大学, 武蔵野市)
- (9) 馬上 謙一, 藤岡 修, 江端 新吾, 石原 盛男, 内野 喜一郎, 坂本 尚義 (2012) 高速デジタイザを用いた飛行時間型質量分析のイオンカウンティング法. 日本地球惑星科学連合 2012 年度連合大会 (May 20-25, 2012, 幕張メッセ, 千葉市)
- (10) 馬上 謙一, 藤岡 修, 江端 新吾, 石原 盛男, 内野 喜一郎, 坂本 尚義 (2012) TOF-SIMS のための高速イオンカウンティングシステムの開発. マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 148 研究会 (May 9-10, 2012, 成蹊大学, 武蔵野市)

〔その他〕
ホームページ等

北海道大学 宇宙化学研究室
<http://vigarano.ep.sci.hokudai.ac.jp/>

Shingo Ebata 's Home Page
<http://vigarano.ep.sci.hokudai.ac.jp/ebashin>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
江端 新吾 (EBATA, Shingo)
北海道大学・創成研究機構・特任助教
研究者番号: 10578371
- (2) 研究分担者
該当なし
- (3) 連携研究者
該当なし