

[21041]

イオン注入による新たな超高感度同位体分析手法の開拓 Development of an Ultra-high Sensitivity Isotope Analysis by Ion Implantation

藤谷渉^{#,A)}, 橋爪光^{A)}, 山中千博^{B)},
Wataru Fujiya^{#,A)}, Ko Hashizume^{A)}, Chihiro Yamanaka^{B)}
^{A)} Faculty of Science, Ibaraki University
^{B)} Graduate School of Science, Osaka University

Abstract

Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is a powerful tool for *in-situ* measurement of chemical and isotopic compositions. Nevertheless, it is difficult to quantitatively determine chemical and isotopic compositions without a standard with known compositions and the same material as samples to be analyzed. This is due to the so-called matrix effect, by which secondary ion intensity significantly depends on the sample material. In this study, we aim to produce standard materials for quantitative SIMS analyses by implanting ions of interest to well-characterized materials. As a first step of our research project, here we evaluated the difference between the secondary ion intensities of intrinsic elements and implanted elements. We found that the implanted carbon shows a higher intensity than intrinsic carbon in SiC and CaCO₃ by 10-20%. Thus, we conclude that it is difficult to determine the chemical compositions of unknown samples with uncertainty better than a few tens of percent. However, to reduce such a systematic uncertainty, we can normalize the secondary ion intensity of elements implanted to unknown samples to that implanted to a sample with known intrinsic element abundances. This may make the systematic uncertainty better than 10%.

Keyword: ion implantation, secondary ion mass spectrometry, standard material

1. はじめに

1.1 二次イオン質量分析と標準試料

微小な試料を分析する手法の開発はその都度地球科学や生物科学などの分野でブレイクスルーを起こしてきた。二次イオン質量分析法 (SIMS) は 1 μm 以下の微小領域の同位体組成や微量元素濃度を測定する手法として、材料工学や地球科学などの分野で広く応用されている。この分析法では、一次イオンビームを試料表面に照射し、試料中の元素がイオン化して生じる二次イオンに対して質量分析を行う。SIMS は破壊分析であるため、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、元素濃度の深さ方向分布を評価することも可能である^[1]。

SIMS 分析で厄介なのは、二次イオンの生成率 (感度) が元素ごとに異なり、それらの相対値 (相対感度係数: RSF) が測定対象の物質や化学組成に依存することである。これはマトリクス効果と呼ばれており、理論的に評価することが困難である。そのため、二次イオン強度から元素濃度を推定することができず、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方法が用いられる。だが、標準試料が入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。

このように、SIMS 分析においては適切な標準試料を準備することが肝要である。SIMS 分析に適した標準試料が入手できないことにより、分析値の不確実性が如実に現れた例として、始原的隕石中の炭酸塩鉱物の ⁵³Mn-⁵³Cr 放射年代測定 (⁵³Mn が ⁵³Cr に半減期 370 万年で壊変) が挙げられる。炭酸塩鉱物は Mn を結晶構造中に取り込む一方で Cr はほとんど含ま

ない。そのため、試料中の ⁵³Cr に対する放射壊変起源の ⁵³Cr の割合が大きいため、炭酸塩鉱物は ⁵³Mn-⁵³Cr 年代測定に適した物質である。しかしながら、年代測定をするためには試料中の ⁵⁵Mn/⁵²Cr 比を測定しなければならず、これが SIMS を用いて ⁵³Mn-⁵³Cr 年代測定をする際の鬼門となっている。なぜなら、上記の測定をするためには、Cr 濃度既知の炭酸塩鉱物の標準試料が必要であるが、天然には Cr を含む炭酸塩鉱物は産出しないため、Mn/Cr の RSF を評価することが困難だからである。そのため、カンラン石 (ケイ酸塩鉱物) などを標準試料に代用して年代測定が行われてきたが、その年代は隕石母天体の形成年代より古く、従来の太陽系年代学とは相容れないものであった^[2]。この状況を打破すべく、実験室内で人工的に Cr を含む炭酸塩鉱物 (方解石: CaCO₃) を合成して標準試料を作製する試みがなされてきた^[3,4]。

本研究では、上記のような背景をふまえ、SIMS の測定対象元素を試料にイオン注入し、微量元素濃度を精度よく定量するための標準試料の作製、およびそれを用いた新たな SIMS 分析手法の開発を行った。

SIMS を用いた鉱物の分析深さは典型的に 1 μm 以下であり、イオン注入装置における最大エネルギー 400 keV に加速したイオンの注入深さは最大数 μm 程度であるため、両者は親和性が高い。したがって、比較的低エネルギーのイオンを効率的に照射できるイオン注入装置は本研究に最適である。

[21041]

1.2 イオン注入法による SIMS 標準試料の作製と注入イオンの感度

微量元素を定量するための標準試料を作製するとき、イオン注入法は理想的である。なぜならば、任意かつ既知の量の分析目的元素を試料に打ち込むことができるからである。しかし、注入イオン元素と試料に元来含まれる結晶構造中の元素では化学的な状態が異なることが予想される。そのため、それらの中で SIMS の感度が異なる可能性があり、その場合は標準試料として使用することができない。

そのため、今回の実験では SIMS 分析手法開発のための基礎実験として、ともに炭素が主成分の CaCO_3 および SiC に ^{13}C イオンを注入する実験を行った。そして、結晶構造中の炭素と注入した炭素について、SIMS の感度をそれぞれ評価した。

2. 実験

2.1 TIARA におけるイオン注入実験

イオン注入実験は高崎量子応用研究所・イオン照射研究施設 (TIARA) のイオン注入装置により行った。注入イオンと試料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。

試料はグリッドを入れたセラミック板に銅テープで固定して装置に封入した。炭酸塩鉱物については、表面の電気伝導性を確保するため、Os コーティングを施した。試料はすべて 10 mm 径であり、SIMS の試料ホルダーサイズと合わせて作製されている。

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。エネルギーが小さいと注入深度が浅いため、SIMS 分析の際に試料表面の汚染の影響を受ける。エネルギーが大きいと、SIMS 分析に時間がかかる。本研究では、汚染の影響を受けないように、表面から 100-300 nm あたり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に、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。

2.2 SIMS 分析

イオン注入した試料は、東京大学微細構造解析プラットフォームに設置されている SIMS: NanoSIMS 50L (CAMECA 社製) を用いて分析を行った。 $^{13}\text{C}^+$ イオンを注入した SiC 、 CaCO_3 に対して、 ^{12}C 、 ^{13}C のイオン信号強度を二次電子増倍管で同時に検出した。一次イオンビームは Cs^+ であり、ビーム電流は 1 pA (SiC) および 10 pA (CaCO_3) である。 ^{12}C イオンはすべて試料由来であるため、試料中の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を仮

定して、試料に元来含まれている ^{13}C と注入した ^{13}C を区別した。

得られた二次イオン信号強度は時間の関数として表示し、注入された ^{13}C の深さ方向プロファイルを作成した。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を SRIM 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二次元的に走査し、二次イオン信号強度の面分布を可視化する分析モードである。このモードでは、得られたイメージ中の任意の領域からの二次イオン信号のみを抽出することが可能である。今回は、精度のよい深さ方向プロファイルを作成するため、SIMS 分析痕の中で均質な深さになっている領域からの二次イオン信号のみを抽出した。また、試料表面の汚染の分布を可視化して除外する、という操作も必要に応じて行った。

3. 結果と考察

3.1 SIMS 分析による深さ方向プロファイルと炭素の感度

Figure 1 に SiC の SIMS 分析で得られた ^{13}C 二次イオン信号強度の深さ方向プロファイルを示す。この図には SRIM シミュレーションの結果も合わせて示されており、SIMS 分析の結果とシミュレーションとは極めてよい一致を示すことがわかる。

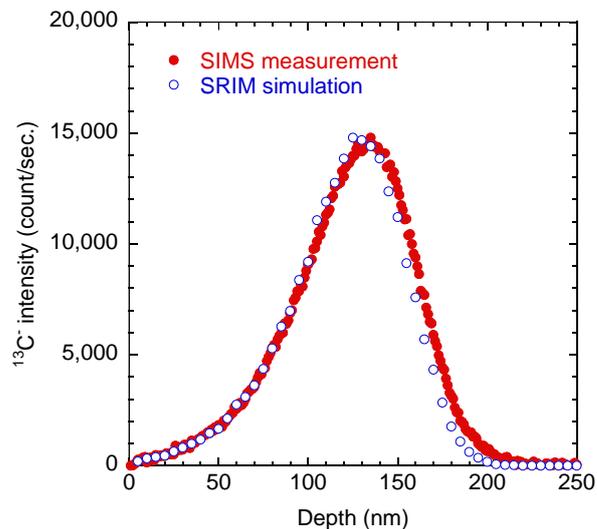


Figure 1. Depth profile of ^{13}C ions implanted to SiC measured using SIMS. The depth (x-axis) is evaluated with a laser microscope. Also shown is the result of simulation using the SRIM code.

[21041]

また、Figure 2 には深さ 200 nm における $^{12}\text{C}^-$ 、 $^{13}\text{C}^-$ のイオンイメージを示す。二つのイオン種で強度の二次元分布が異なるのは明白であり、 $^{13}\text{C}^-$ は中央部分の強度が小さいドーナツ状になっている。これは、イオン注入をしていない ^{12}C が深さ方向の濃度分布を持たないのに対し、 ^{13}C は Figure 1 のような分布を持つためである。すなわち、SIMS 分析痕は通常すり鉢状で縁の部分に勾配があるため、深さ 200 nm の時点ではより深い中央部はより浅い周辺部と比較して ^{13}C の濃度が低くなるのである。なお、Figure 1 の深さ方向プロファイルは、Figure 2 のイオンイメージで信号強度が均質な中央部分(イメージ全体の 1/4 x 1/4 の領域)からのデータのみを抽出して作成している。

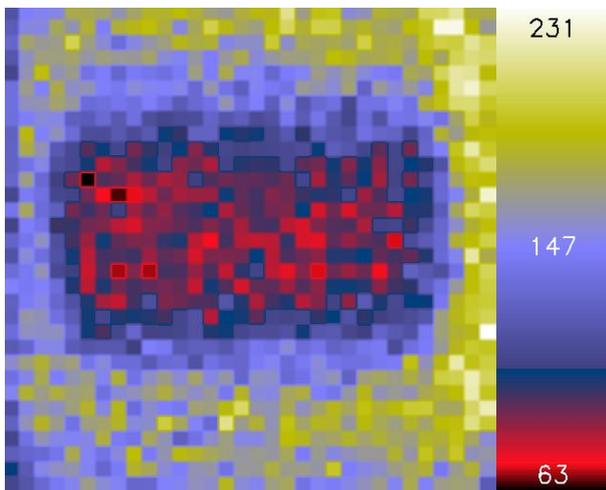
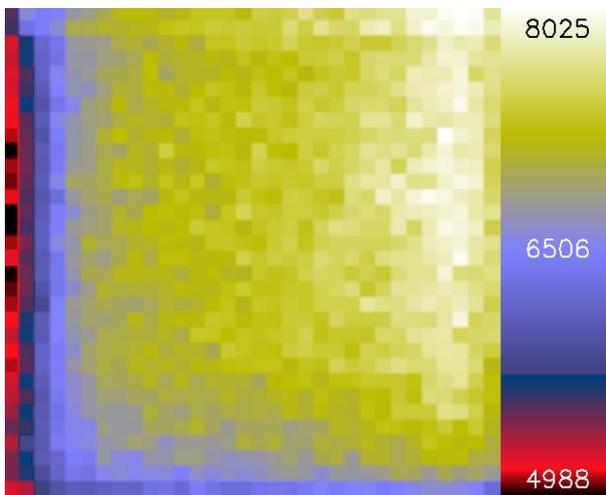


Figure 2. Ion images of $^{12}\text{C}^-$ (up) and $^{13}\text{C}^-$ (down) at the depth of 200 nm. These images are taken across the $3 \times 3 \mu\text{m}$ region (32×32 pixels). The depth profile shown in Figure 1 and secondary ion intensity shown in Table 1 were calculated using only the signals from the central 8×8 pixel regions.

試料中の炭素含有量および $^{13}\text{C}^+$ イオンの注入量は既知であるため、SiC および CaCO_3 について、結晶中の ^{13}C とイオン注入した ^{13}C の SIMS の感度(単位質量・時間・一次イオンビーム強度あたりの二次イオン強度)をまとめると Table 1 のようになった。

Table 1. $^{13}\text{C}^-$ secondary ion intensity of SIMS

Sample	Intrinsic ^{13}C (cps/wt%/pA)	Implanted ^{13}C (cps/wt%/pA)
SiC	4.36×10^3	5.32×10^3
CaCO_3	1.44×10^2	1.63×10^2

まず、SiC と CaCO_3 とでは、SIMS 分析時の炭素の感度が一桁以上異なることがわかる。このように、SiC や有機物中の炭素と比較して、炭酸塩鉱物中の炭素は二次イオン生成率が低いことはよく知られている。しかし、その原因はあまりよく理解されていない。

興味深いのは、 CaCO_3 にイオン注入した炭素も、結晶構造中の炭素と同様に SIMS の感度が悪いことである。つまり、イオン注入した元素は、イオン化効率という観点では試料中の元素と同じような振る舞いをする、ということがわかる。注入した炭素は結晶構造中には含まれないため、試料に元来含まれる結晶構造中の炭素とは化学状態が異なっているはずである。したがって、本研究の成果は、SIMS 分析における二次イオン生成率は元素の化学状態には依存しない、ということを示唆している。

3.2 結晶構造中の炭素とイオン注入した炭素の SIMS の感度差

Table 1 から、SiC と CaCO_3 について、結晶構造中の炭素 (intrinsic ^{13}C) よりイオン注入した炭素 (implanted ^{13}C) のほうがそれぞれ 22%、13%感度がよいことがわかる。すなわち、結晶構造中の炭素とイオン注入した炭素の感度差は 10-20%程度である。このことから、イオン注入した試料を SIMS の標準試料に用いて微量元素を定量すると、最大で数 10% の系統誤差が生じる可能性がある。しかし、SiC と CaCO_3 の二試料で、注入イオンと結晶構造中の元素の感度の比は同じ傾向(どちらの試料でも、注入イオンのほうが 10-20%高感度)にあり、試料間での差異は 10%以下と小さい。そのため、濃度既知の試料にイオン注入を施して感度(別の言い方をすると、見かけのドーズ量)の較正することで、系統誤差を小さく抑えることができるかもしれない。

今後は Cr イオンをカンラン石・ガラス試料・炭酸塩鉱物などに注入して、今回炭素で観察されたような現象が再現されるか調べる。そして、高精度 ^{53}Mn - ^{53}Cr 年代測定のための Cr 含有炭酸塩の標準試料を作製して、実際の始原的隕石に応用していく予定である。

[21041]

参考文献

- [1] McKeegan K. D. et al. (2011) The Oxygen Isotopic Composition of the Sun Inferred from Captured Solar Wind. *Science* 332, 1528-1532.
- [2] de Leuw S. et al. (2009) ^{53}Mn - ^{53}Cr systematics of carbonates in CM chondrites: Implications for the timing and duration of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 7433-7442.
- [3] Sugiura N. et al. (2010) Mn/Cr relative sensitivity factors for synthetic calcium carbonate measured with a NanoSIMS ion microprobe. *Geochemical Journal* 44, e11-e16.
- [4] Fujiya W. et al. (2012) Evidence for the late formation of hydrous asteroids from young meteoritic carbonates. *Nature Communications* 3:627.