

[22051]

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 to measure chemical and isotopic compositions of samples as small as 10 μm . However, only a few % of atoms are ionized as secondary ions, and therefore, we cannot measure isotopic compositions of trace elements at ppm levels with high precision better than 1%. Furthermore, SIMS analysis requires a proper standard material, which must have the same matrix as the target material and known composition, to correct instrumental bias for observed values. To overcome these technical issues, we performed ion implantation experiment to samples in advance of SIMS analysis. First, we tried to enhance secondary ion yields by implanting Cs ions to natural olivine, although SIMS measurement on this sample has not yet been completed. Second, we implanted Cr ions to natural carbonate, which has little amount of Cr, to produce a standard material for ^{53}Mn - ^{53}Cr dating of carbonates in meteorites. Before this experiment, we confirmed that the secondary ion yields of SIMS are indistinguishable between implanted and intrinsic ions. Then, we estimated the Mn-Cr relative sensitivity factor of this carbonate standard, defined by $(\text{Mn}/\text{Cr})_{\text{True}}/(\text{Mn}/\text{Cr})_{\text{SIMS}}$, to be 1.30 ± 0.24 (2σ). We expect that the new estimate on the Mn-Cr relative sensitivity factor will improve the accuracy of ^{53}Mn - ^{53}Cr dating of carbonates, which we will try in the future.

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その技術的課題

二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は試料の微小領域 (典型的には数 10 μm 程度) における化学組成・同位体組成を局所分析できる装置として、材料工学や生物学・地球科学などの分野で広く用いられてきた。SIMS では、収束させた一次イオンビームを試料表面に照射し、叩き出された二次イオンを質量分析して検出する。しかし、SIMS における二次イオンの発生過程はあまり理解されておらず、以下に述べる技術的な問題が SIMS の応用範囲を限定する障害となっている。

第一に、二次イオンの生成率は 1% 以下と低い。SIMS では、検出した二次イオンの総数が分析の精度を決定する。天然の同位体比の変動は 0.1% のオーダーであるにもかかわらず、現状では ppm レベル以下の微量元素の同位体比を 1% 以下の精度で測定できない。例えば、Fujiya et al. (2016) では、探査機はやぶさが回収した小惑星イトカワ試料のカンラン石粒子について、 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比に基づいた宇宙線照射年代を求めることを試みた^[1]。しかし、試料中のホウ素の濃度は 400-500 ppb であるため、同位体比を 2% 程度の精度でしか測定できず、有意な照射年代は得られなかった。

第二に、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が困難である。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を推定できず、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。

本実験計画では、高崎量子応用研究所のイオン研究施設: TIARA において、イオン照射による SIMS 用分析試料の前処理を行うことで、上記の問題を解決することを試みた。

1.2 イオン照射による SIMS 用分析試料の作製

本実験では、試料にイオン注入を行い、試料中の原子の仕事関数を小さくすることで、SIMS における二次イオン生成効率を向上させること、および、天然の材料・鉱物にはほとんど含まれない元素を注入し、その元素の濃度が既知の標準試料を作製することで、分析目的元素を精度よく定量すること、を目的としている。具体的には、カンラン石 ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$) に $^{133}\text{Cs}^+$ を注入し、ホウ素などの微量元素に対して SIMS の感度を向上させること、および、クロムを通常ほとんど含まない天然の炭酸塩鉱物 (苦灰石: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) に $^{53}\text{Cr}^+$ を注入し、隕石中の炭酸塩鉱物に対して ^{53}Mn - ^{53}Cr 年代測定 (半減期 370 万年) を精度よく行うための標準試料を作製すること、を目標とした。隕石中の炭酸塩鉱物の ^{53}Mn - ^{53}Cr 年代測定においては、適切な標準試料が天然に存在しないことが大きな問題となっている^[2]。さらに、イオン注入を行った試料が標準試料として機能することを担保するため、クロム濃度既知のカンラン石やガラス試料に $^{53}\text{Cr}^+$ を注入し、試料中のクロムと注入したクロムについて、SIMS の感度が等しいか検証した。

[22051]

2. 実験手順

2.1 試料の準備と TIARA におけるイオン注入

試料はアリゾナ州サン・カルロス産のカンラン石、スペイン産苦灰石、および NIST 612 glass 標準試料を用いた。試料は樹脂に包埋し、表面を鏡面研磨した。イオン注入時および SIMS 分析時の帯電を防ぐため、表面にはオスmium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。

$^{133}\text{Cs}^+$ と $^{53}\text{Cr}^+$ のイオンビームはそれぞれ 350 keV, 300 keV に加速し、ビーム強度はそれぞれ約 500 nA, 30 nA に設定した。銅板のグリッドを利用することで、イオンビームは $10 \times 10 \text{ mm}^2$ から $15 \times 15 \text{ mm}^2$ の領域をスキャンし、ドーズ量が約 $4.92 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (^{133}Cs) および $2.22 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (^{53}Cr) となるよう試料に照射した。

2.2 SIMS によるイオン照射試料の分析

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 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。分析は $^{53}\text{Cr}^+$ イオンを注入したカンラン石・苦灰石・NIST 612 glass に対して、 $^{52,53}\text{Cr}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$ の二次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 O^+ であり、ビーム電流は 200 pA に調整した。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 $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ 比を仮定することで、 $^{53}\text{Cr}^+$ の信号から試料に元来含まれている ^{53}Cr の寄与を除き、注入した ^{53}Cr 由来の信号を計算した。 $^{133}\text{Cs}^+$ を注入した試料の SIMS 分析は今後行う予定である。

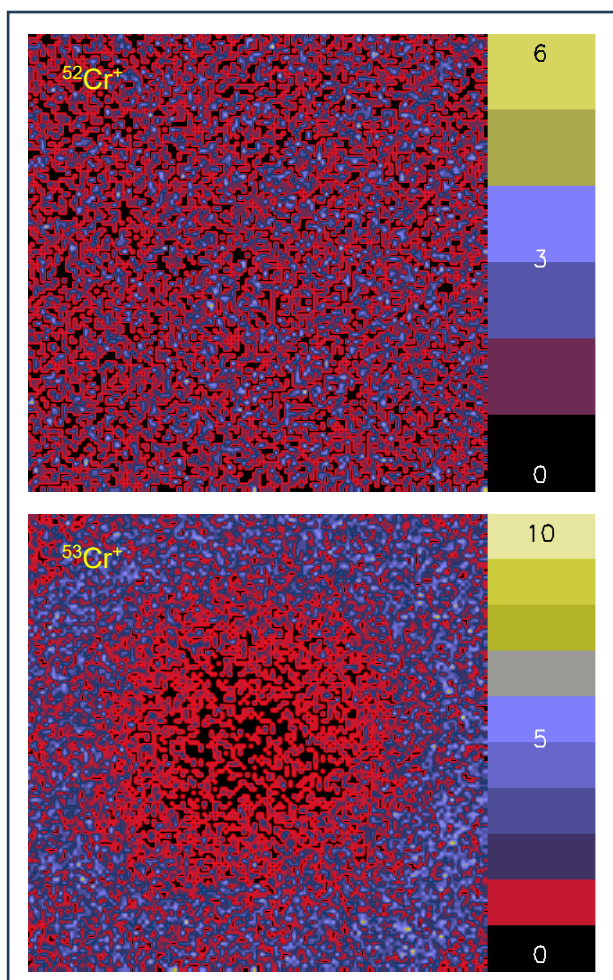
SIMS は試料を破壊しながら分析をしていく手法であり、従って、時間とともに分析痕が深くなっていく。そのため、得られた二次イオン信号強度を時間の関数として表示することにより、注入された ^{53}Cr の深さ方向プロファイルを作成することが可能である。SIMS の分析痕の深さはレーザー顕微鏡（Keyence, VK-9700）を用いて測定し、得られた深さ方向プロファイルは SRIM コード^[3]によるシミュレーションと比較した。

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。各二次イオンのイメージをそれぞれ 100 枚（1 枚あたり約 50 秒、分析時間の合計は約 82 分）取得することで、信号強度の時間変化、すなわち深さ方向プロファイルを得た。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。

3. 結果と考察

3.1 試料由来の ^{53}Cr と注入した ^{53}Cr

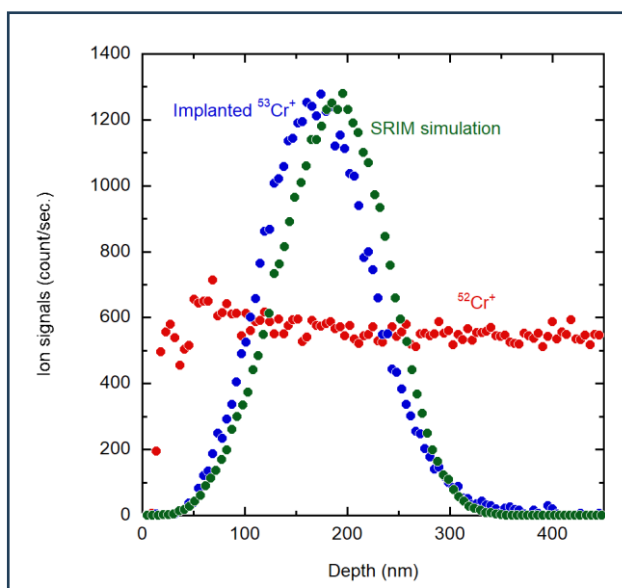
NanoSIMS 50L により得られた、分析途中（70 枚目のイメージ）のカンラン石中の $^{52,53}\text{Cr}^+$ イオンイメージを Figure 1 に、また $^{52,53}\text{Cr}^+$ の深さプロファイルを Figure 2 に示す。 $^{52}\text{Cr}^+$ のイメージでは全体から均一な二次イオン信号が得られているのに対し、 $^{53}\text{Cr}^+$ では中心の二次イオン信号が周囲に比べて弱くなっている。これは、Figure 2 に示すように、注入した ^{53}Cr は深さ方向に山なりのプロファイルを示すからである。つまり、イメージ中心の SIMS 分析痕が均質な深さになっているところでは、分析痕の周囲（土手）と比較して ^{53}Cr 濃度が小さい、すなわち、深さ方向分布のピークを過ぎているのである。SIMS 分析痕が均質な深さになっているイオンイメージの中心領域からの二次イオン信号のみを積算して、その時間変化を示したものが Figure 2 である。Figure 2 からは、得られた深さ方向プロファイルと、SRIM コードによるシミュレーションの結果とが非常によく一致していることがわかる。



$^{52}\text{Cr}^+$ (up), $^{53}\text{Cr}^+$ (bottom) images obtained using SIMS.

[22051]

得られた深さ方向プロファイルに基づき、 ^{53}Cr の二次イオン信号強度を積分して、注入された ^{53}Cr とカンラン石および NIST 612 glass に含まれている ^{53}Cr との感度（二次イオンイールド：単位時間、単位時間あたりの二次イオン信号強度）を計算した。結果、二次イオンイールド比： ^{53}Cr 注入/ ^{53}Cr 試料は 0.71 から 0.74 で、ほぼ 1 であり、ほとんど試料に依存しないことがわかった。実質的なイオン注入量が本来の 0.71 から 0.74 倍である、と言い換えることもできる。このことは、SIMS の二次イオン生成効率という観点では、注入されたイオンは試料中に含まれているイオンとほとんど同じ振る舞いとする、ということの意味する。したがって、濃度既知の SIMS 用標準試料をイオン注入で作製することは原理的に可能である。二次イオンイールド比は厳密に 1 ではないものの、異なる試料間でほぼ同じ値が得られていることから、濃度既知の試料と合わせてイオン注入を行うことで、実質的なイオン注入量を補正することが可能である。この結果は、昨年度の実験（SiC および CaCO_3 への $^{13}\text{C}^+$ の注入）で得られた結果と整合的であり、この結論は元素に依存しない、ということも明らかになった。



Depth profiles of $^{52,53}\text{Cr}^+$ obtained using SIMS.

3.2 ^{53}Mn - ^{53}Cr 年代測定の炭酸塩標準試料

最後に、Cr イオンを注入した炭酸塩鉱物における SIMS の二次イオン生成効率を評価した。

炭酸塩鉱物は一般に 2 価の陽イオンを結晶に含む一方、Cr のような 3 価が安定な陽イオンは含みにくい。ところで、初期太陽系には短寿命の放射性核種 ^{53}Mn が存在しており、現在ではすべて壊変して ^{53}Cr になっている。隕石中の炭酸塩鉱物にも ^{53}Mn が含まれていた場合、炭酸塩鉱物では $\text{Mn}/\text{Cr} \gg 1$ であるため、放射壊変起源 ^{53}Cr の検出が容易であり、 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比は太陽系の平均組成=0.1134 よりかなり大きくなっている。したがって、炭酸塩鉱物は ^{53}Mn - ^{53}Cr 年代

測定に適した物質である。年代測定の際にはその $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比および $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 比を測定し、アイソクロン法により初生 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比を計算する。

しかしながら、炭酸塩鉱物は Cr を含みにくいという性質が、SIMS 分析のための標準物質を準備するのが難しいという結果に結びついている。 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 比を SIMS で測定するため、 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 比が既知の炭酸塩標準試料を準備して、 $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 比の測定値の較正を行う必要があるが、Cr が希少な元素であるため、標準試料の正確な $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ 比を求めることが困難だからである。

このような背景のもと、本研究では $^{53}\text{Cr}^+$ を注入した苦灰石の試料を作製することを試み、SIMS 分析を行った。その結果、前もって測定しておいた Mn 存在量と ^{53}Cr のドーズ量から、SIMS における Mn/Cr の相対感度係数 = $(\text{Mn}/\text{Cr})_{\text{True}}/(\text{Mn}/\text{Cr})_{\text{SIMS}}$ は $1.30 \pm 0.24(2\sigma)$ と求められた。この値は先行研究^[3]において、カンラン石から見積もられた値=1.08 より若干大きい。まだ実際の隕石試料は分析していないが、今後は相対感度係数をより高い精度で決定し、その値を用いて年代測定を行っていく予定である。

参考文献

- [1] W. Fujiya, et al., “Boron abundances and isotopic ratios of olivine grains on Itokawa returned by the Hayabusa spacecraft”, *Meteoritics & Planetary Science* 51, 1721–1729 (2016)
- [2] P. Hoppe, et al., “High spatial resolution ion microprobe measurements refine chronology of carbonate formation in Orgueil”, *Meteoritics & Planetary Science* 42, 1309–1320 (2007)
- [3] <http://www.srim.org/>