



Title	同位体顕微鏡 : 高感度二次元イオン検出による結像型SIMS
Author(s)	塚本, 尚義; Yurimoto, Hisayoshi
Citation	顕微鏡, 41(2), 134-137
Issue Date	2006
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/28040
Type	journal article
File Information	im41-2.pdf



同位体顕微鏡—高感度二次元イオン検出による結像型 SIMS

—

Isotope Microscope—Imaging SIMS with High sensitive
2D-ion-detection

塚本 尚義

Yurimoto, Hisayoshi

北海道大学理学研究院自然史科学部門

〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

Department of Natural History Sciences, Hokkaido University

Sapporo 060-0810, JAPAN

e-mail: yuri@ep.sci.hokudai.ac.jp

キーワード：イメージング、同位体、二次イオン質量分析法、
荷電粒子、固体撮像素子

2006 年 5 月 28 日 改訂

1. はじめに一物質中の同位体組成分布撮像の意義—

同位体は互いの化学的性質が非常に似ているため、化学反応や物質の起源・移動を明らかにするトレーサーとして有効であり、反応機構解明にも用いられる。したがって、同位体は、化学・物理学はもとより、宇宙科学・地球科学・環境科学等の自然を対象とする分野はもちろんのこと、生命科学・医学・農学等の生物を対象とする分野や物質科学等の工業的分野にわたるひろい科学分野の研究に利用されている。また、考古学・歴史科学、犯罪捜査等の人文科学、社会科学へも利用されている。このように同位体は自然科学から人文社会科学にわたり有用なツールである。光学顕微鏡や電子顕微鏡が物質の微細な構造や組成を観察できるように、物質中の微細な同位体の組成分布を観察できる顕微鏡、同位体顕微鏡、があれば顕微鏡の応用分野はもっと広くなると考えられる。しかし、同位体顕微鏡は現在でも一般的ではない。

その原因として次のような理由が考えられる。(1)ほとんどの元素は一つの同位体の存在度が卓越し、それ以外の同位体存在度は極めて小さい。(2)化学的性質が似ているため天然における同位体変動は小さく、天然の化学反応においては普通%オーダー以下である。これらの理由のため同位体顕微鏡の実現には、(1)高感度計測、(2)広ダイナミックレンジ計測、(3)高精度計測を同時に満足することを要求する。現在のところ、これらの要求をミクロ領域で満足する可能性を持つ同位体分析法は二次イオン質量分析法 SIMS をおいて

見当たらない。近年、結像型 SIMS を用いた同位体顕微鏡が開発され¹⁾、それを用い、初めて隕石中から我々太陽系を作った原料物質であるプレソーラー粒子、スターダストが発見された^{2,3)}。本論文では、同位体顕微鏡の原理と展望を報告する。

2. 同位体顕微鏡の原理

SIMS とは、細く絞ったイオンビーム、1 次イオンビーム、を固体試料表面に照射し、固体表面をスパッタし、それにより生成した二次イオンを質量分析する方法である。したがって、SIMS は固体表面の微小領域の同位体分析ができる。この SIMS を用いて同位体顕微鏡を作るとき、電子顕微鏡と同じように、二つの方式が考えられる。走査型と結像型である(図 1)。

走査型とは細く絞った 1 次イオンビームにより試料表面を掃引し、掃引に同期して 2 次イオン信号を取得する方式である。画像の空間分解能は 1 次イオンビーム径と等しい。また、使用する質量分析計は磁場型、四重極型、飛行時間型等どのタイプのものを用いても構わない。一方、もしその質量分析計が結像型イオン光学系を有しているならば、1 次イオンの走査なく同位体画像が得られる。これを結像型と呼ぶ。結像型により得られた同位体画像の空間分解能はイオン光学系の収差により決定される。現在、結像型イオン光学系は磁場型⁴⁾と飛行時間型⁵⁾の質量分析計に対して設計されている。

現在、結像型イオン光学系の空間分解能は約 $0.1\mu\text{m}$ に限界を持つので、 100nm 以下の細かいイオンビームをプローブとする走査型同位体顕微鏡はサブミクロン画角の同位体画像を得、一方、結像型同位体顕微鏡は空間分解能に制限があるもののもっと広画角（サブミリ領域）の同位体画像を得る。分析精度の観点からは、大電流の1次イオンビームを使用できる結像型の方が高精度同位体画像の取得が容易である。つまり、研究対象が精度を重視しなければならない場合は結像型を選択する必要がある。それでは、結像型同位体顕微鏡について詳しく見て行こう。

3. 結像型同位体顕微鏡の構成

結像型イオン光学系を持つ SIMS の模式図を図 2 に示す。SIMS は 1 次イオン光学系と 2 次イオン光学系で構成され、サンプル表面でお互いの光軸が交差する。1 次イオン光学系はイオン源で発生した 1 次イオンを分析領域に投影する役目を持つ。1 次イオンでスパッタされたサンプル表面から 2 次イオンが発生する。2 次イオンは電場勾配により 2 次イオン光学系に引き込まれ、質量分析計の入口スリットに運ばれる。この入口スリットが光学レンズの開口絞りに相当する。開口絞りを通過した 2 次イオンは静電プリズムと磁場プリズムを通過し、出口スリットのところで同位体別に軌道が左右に分散する。結像型光学系を持っていない普通の磁場型質量分析計において、イオンビームは出口スリットのところで紙面に

水平方向に焦点を結ぶが、垂直方向には焦点を結ばない。しかし、結像型では軌道方向の垂直面に対しても、つまり、等方的に焦点を結ぶ。このように質量分別後等方的に結んだ焦点の一つを出口スリットにより選択し投影光学系に導入すれば、ある同位体についてその試料表面の2次イオン放出位置関係を再現した拡大画像が空間平面上に結像する。

4. 荷電粒子2次元検出器

空間平面上に結像した同位体画像を検出するためには2次元検出器が必要である。この検出器として、マイクロチャンネルプレート(MCP)と蛍光板を組み合わせたものがよく用いられる(図3)。また、マイクロチャンネルプレートと2次元位置検出素子(RAEやPSD)を組み合わせたパルスカウントシステムも提案されている。しかしながら、これらの従来システムは観察用として簡便なシステムであったが、本格的な定量用途に用いるためには全く不十分であった。

高精度分析が必要不可欠な結像型同位体顕微鏡に適切な新しい検出器が、最近、開発された。これは、積層タイプの能動型CMOS撮像素子(Stacked CMOS Active Pixel Sensor, SCAPS)と呼ばれる^{6,7,8)}。SCAPSは、光に対するCCD撮像素子のような、しかし、光ではなく荷電粒子に感度を持つ半導体撮像素子である。最新のSCAPSでは半導体微細製作技術によりシリコン単結晶表面にイオンや電子を検出できるミクロのセンサー(ピクセル)を縦横600x600個並べている。1ピ

クセルの大きさは $20\mu\text{m}$ 角である。図 4 にその外観とピクセル配列、ピクセル断面、ピクセルあたりの等価回路を示す。SCAPS のピクセル表面は Al 電極（ピクセル電極）に覆われており、積層構造によりシリコン基板中のリセットトランジスタ M_{RS} の n^+ ソースと読みだしトランジスタ M_{RD} のゲート電極に接合している。

ピクセル電極にイオンのような荷電粒子が衝突すると表面から 2 次電子や 2 次イオンが放出する。また、衝突した荷電粒子の一部は電極中に打ち込まれる。これらの現象により発生した電荷がリセットトランジスタのソース電位を変化させる。ここで、ソース部はピクセル電荷を蓄積するコンデンサ C_{PIX} として働く。次々に粒子が衝突するとその粒子数分だけの電荷蓄積がある。電荷蓄積に伴う電位変化は読み出しトランジスタのゲート電極の電位変化と等しい。ゲート電極の電位はゲート電極直下の p 型半導体部の抵抗をコントロールするので、ソースとドレイン間の電流を調整する。したがって、入射した荷電粒子の数はこの電流変化をモニターすることにより知ることができる。このとき、ピクセルに蓄積された電荷はモニターの際に変化しない。したがって、SCAPS は一つの信号を何回でもモニターできる特徴をもつ。これを非破壊読み出し (NDRO) と呼ぶ。この非破壊読み出しを利用した相関二重サンプリング法 (NDRO-CDS) はピクセル信号の読み出し雑音低減に非常に有効である。

SCAPS の二次イオンに対する感度特性を図 5 に示す。ピク

セル信号が傾き 1 の直線上にプロットされていることから、入射イオン数と信号は線形関係にあることがわかる。そのダイナミックレンジは 84 dB で約 50,000 個のイオンが入射すれば飽和する。ノイズ信号は傾き 0.5 の直線上にプロットされており、入射イオン数 1 のところでピクセル信号の直線と交差する。これは、入射イオンのショットノイズがノイズ源になっていることに対応し、理想的な読み出しができていることを保証する。ノイズ信号の直線が入射イオン数 2 以下のところで水平になっているのは、現システムの読み出しノイズが 2 イオン相当あるからである。この荷電粒子撮像素子 SCAPS は結像型 SIMS に取り付けられ同位体顕微鏡の目として使われている。

5. 結像型同位体顕微鏡の性能

シリコン半導体素子表面の配線パターンを北海道大学設置の結像型同位体顕微鏡 (Cameca ims-1270+SCAPS システム) で取得した例を図 6 に示す。1 次イオンとして 20 keV の Cs⁺ ビームを用い、試料表面から発生した 2 次イオンを 10 keV に加速して質量分析計にとりこみ、¹⁶O⁻ に対する同位体画像を選別し SCAPS 検出器上に結像した。¹⁶O⁻ の分布は素子上の SiO₂ 層に対応する。視野 150 μm 角の同位体画像上で 0.3 μm の配線ギャップが分離されている。この分解能は 2 次イオン光学系の収差計算から予測される理論値に等しい。

図 7 はコンドライト隕石マトリックス部の酸素同位体組成

の分布を観察したものである⁹⁾。コンドライトは数十マイクロン～数 mm の構成物とその間を埋める粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が集合した部分をもつ。微粒子の部分をマトリックスと呼ぶ。マトリックスを構成する微粒子は、惑星ができる前の太陽系誕生期において原始太陽の周りを円盤状に取り巻いて回転していた水素ガス中に浮かんでいたと考えられている。私たちの地球を含む惑星や彗星などの現在太陽の周りを公転する天体はこれら微粒子が集合した結果である。走査電子顕微鏡による反射電子像をみると灰色のサブマイクロンの微粒子の中に黒いあるいは白い粒子(矢印部)が散在するのが見える。同じ領域の同位体顕微鏡による Si/O 元素比像によると、これらのマイクロン粒子の多くはサブマイクロン粒子と異なる化学組成を持ち、お互いにも異なる組成を持つことがわかる。ではその酸素同位体比はどうだろうか？マイクロン粒子の一部はサブマイクロン粒子と同じ酸素同位体比を示すが大部分は ^{18}O 同位体が少ない傾向を持つことがわかる。また、酸素同位体組成と化学組成はお互いに必ずしも対応しない。これら画像は、元素分布と同位体分布は独立で良いというよく知られた化学原理を例示している。このような同位体比の大小を示すイメージは他の顕微鏡には見られない同位体顕微鏡だけがもつ特徴である。

6. おわりに

現在、図7のような隕石の同位体比画像により、太陽系の

起源と進化の研究が実証的に発展段階にある。広大な宇宙のことが顕微鏡で見える微小領域に凝縮されているのである。筆者は宇宙化学者であるので、宇宙化学の未解決問題を解くことを第一目標に同位体顕微鏡を開発してきた。しかし、地球上においても、微量元素や同位体比は地域によって特徴的なものである。また、温度によっても軽元素の同位体比は変化する。これらの変動の一部は、環境鉱物や生物体内に固定される。したがって、魚の耳石等のミクロンレベルの同位体比微小変動を観察することにより環境科学の新しいアプローチが開拓されるかもしれない。また、ミクロンレベルの分解能は細胞などの生物組織を観察するスケールである。しかも生命科学では放射性元素がトレーサーとして研究によく用いられてきた。同位体顕微鏡を用いれば、安定同位体を用いて生物組織内の元素の動態を観察できる。ここでも、新しい展開が期待されるかもしれない。このように、もし、本論文により顕微鏡スケールの同位体変動を二次元的に観察することが現実のものとなりつつあることを知り、この観察法を応用できる新しい研究が宇宙化学分野以外の研究者からたくさん提案されてくるならば、これ以上うれしいことはない。

引用文献

- 1) Yurimoto, H., Nagashima, K. and Kunihiro, T.: *Appl. Surf. Sci.* **203-204**, 793-797 (2003)
- 2) Nagashima, K., Krot, A. N. and Yurimoto, H.: *Nature* **428**, 921-924 (2004)
- 3) 坂本尚義 : 学術月報, 印刷中(2006)
- 4) Slodzian, G.: *Natl. Bur. Std. (U.S.) Spec. Publ.*, **427**, 33-62 (1975)
- 5) Ishihara, M. Toyoda, M. and Matsuo, T.: *Int. J. Mass Spectrom.*, **197**, 179-189 (2000)
- 6) Matsumoto, K., Yurimoto, H., Kosaka, K., Miyata, K., Nakamura, T. and Sueno, S.: *IEEE Trans. Electr. Dev.* **40**, 82-85 (1993)
- 7) 坂本尚義, 松本一哉: 分析化学 **45**, 493-500 (1996)
- 8) Takayanagi, I., Nakamura, J., Fossum, E.R., Nagashima, K., Kunihiro, T., Yurimoto, H.: *IEEE Trans. Electron Dev.* **50**, 70-76 (2003)
- 9) Kunihiro, T., Nagashima, K., Yurimoto, H.: *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 763-773 (2005)

図の説明

図 1 走査型同位体顕微鏡(a)と結像型同位体顕微鏡(b)の模式図。

図 2 結像型イオン光学系を持つ磁場型質量分析計の模式図とその外観 (Cameca ims-1270)。

図 3 荷電粒子を検出する従来の 2 次元検出器。(a) マイクロチャンネルプレート(MCP)+蛍光板(FS)+CCD 検出器の組み合わせ、(b) MCP+2 次元位置検出素子(PSD)の組み合わせ。

図 4 荷電粒子固体撮像素子 SCAPS の外観、ピクセル配列、ピクセル断面とその等価回路。

図 5 SCAPS の 2 次イオンに対する感度特性。2 次イオンは 10keV の Si^+ イオン。

図 6 北大同位体顕微鏡システム(Cameca ims-1270 + SCAPS)により得られたシリコン半導体素子の ^{16}O 同位体画像。

図 7 炭素質隕石 Vigarano CV3 のマトリックス部。(a) 走査電子顕微鏡による反射電子像,(b) 同位体顕微鏡による Si^{16}O イオンイメージ,(c) 同位体顕微鏡による酸素同位体比 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ イメージ。

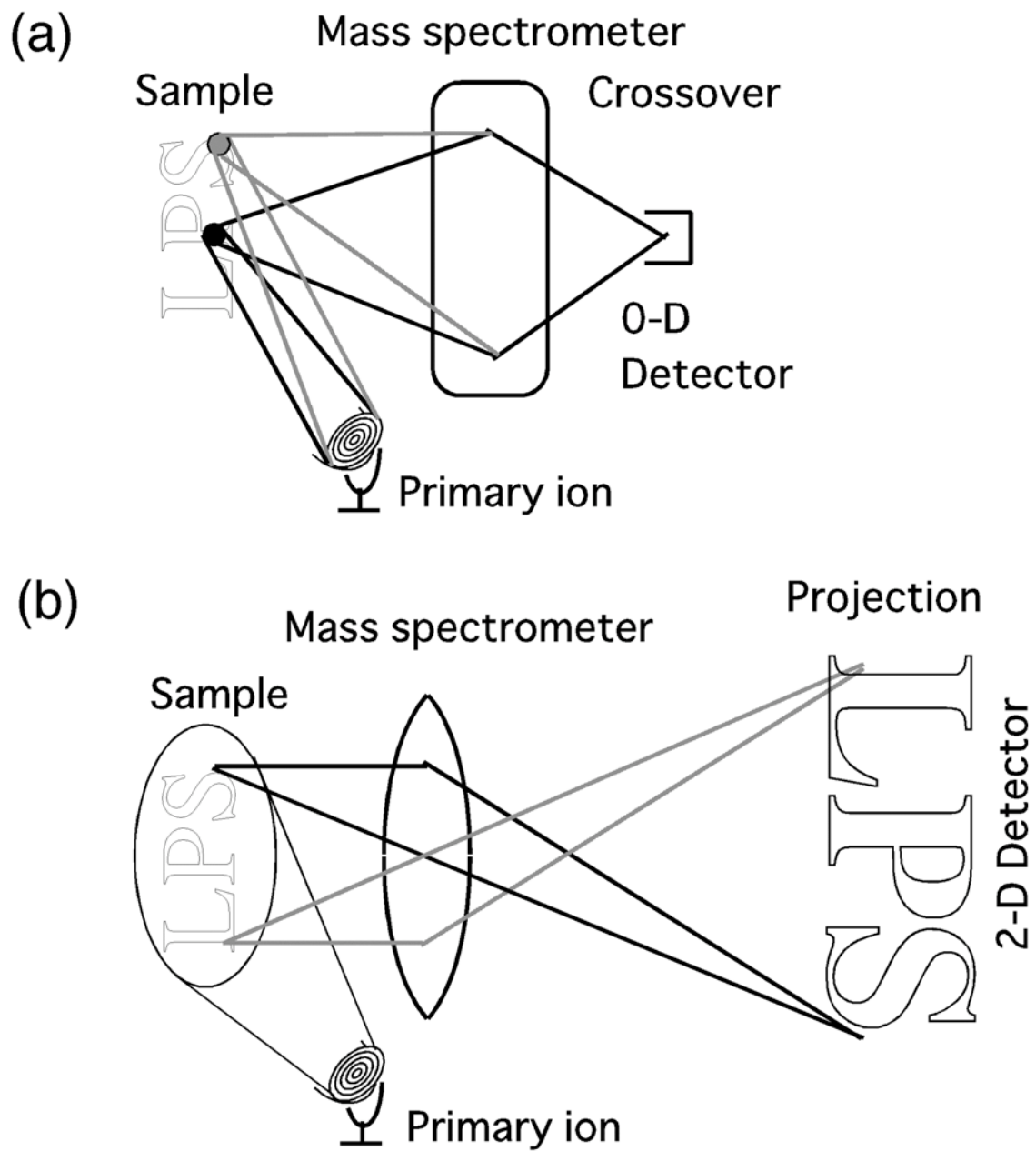


図 1 走査型同位体顕微鏡 (a) と結像型同位体顕微鏡 (b) の模式図。

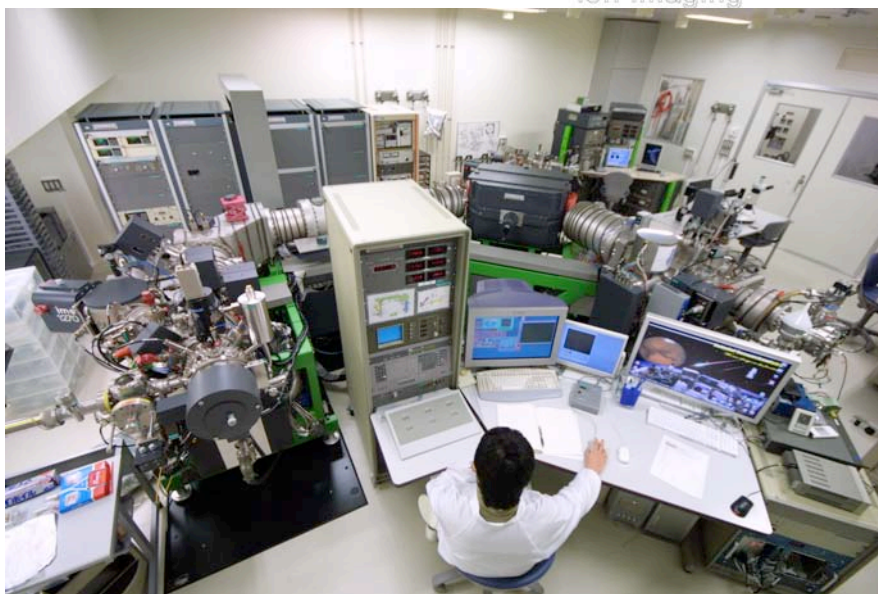
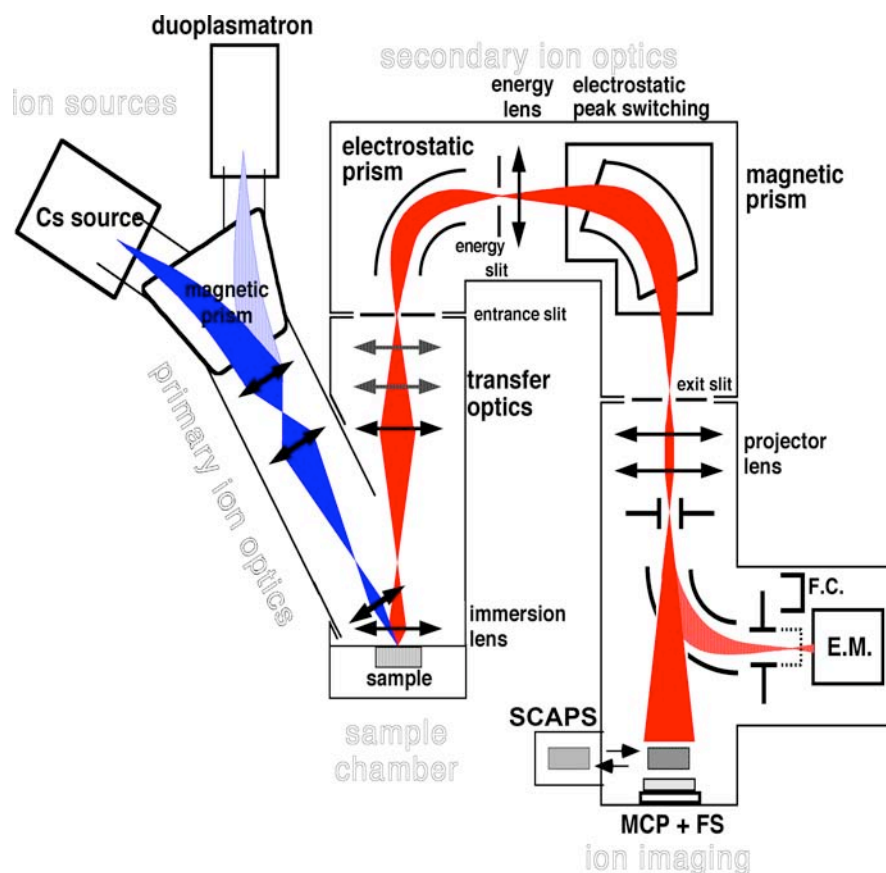


図2 結像型イオン光学系を持つ磁場型質量分析計の模式図とその外観（Cameca ims-1270）。

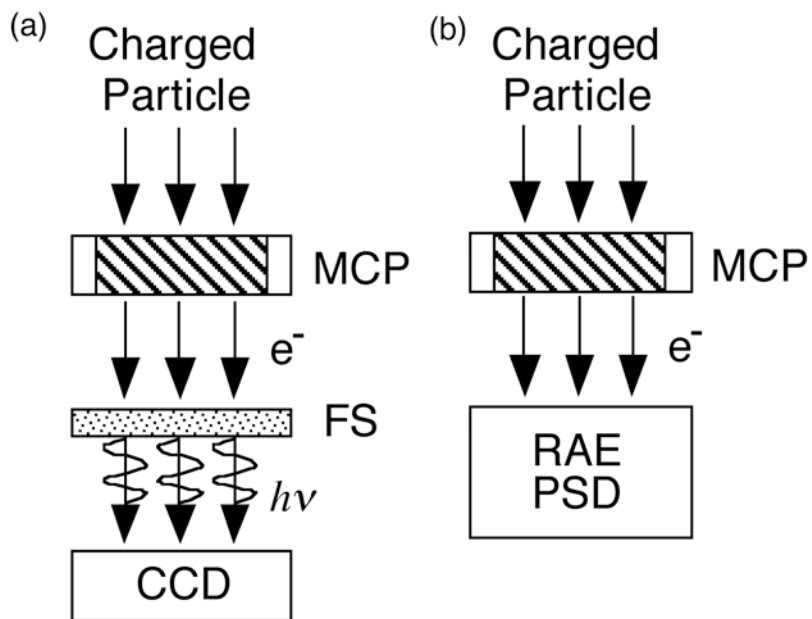


図3 荷電粒子を検出する従来の2次元検出器。(a) マイクロチャンネルプレート(MCP)+蛍光板(FS)+CCD 検出器の組み合わせ、(b) MCP+2次元位置検出素子(PSD)の組み合わせ。

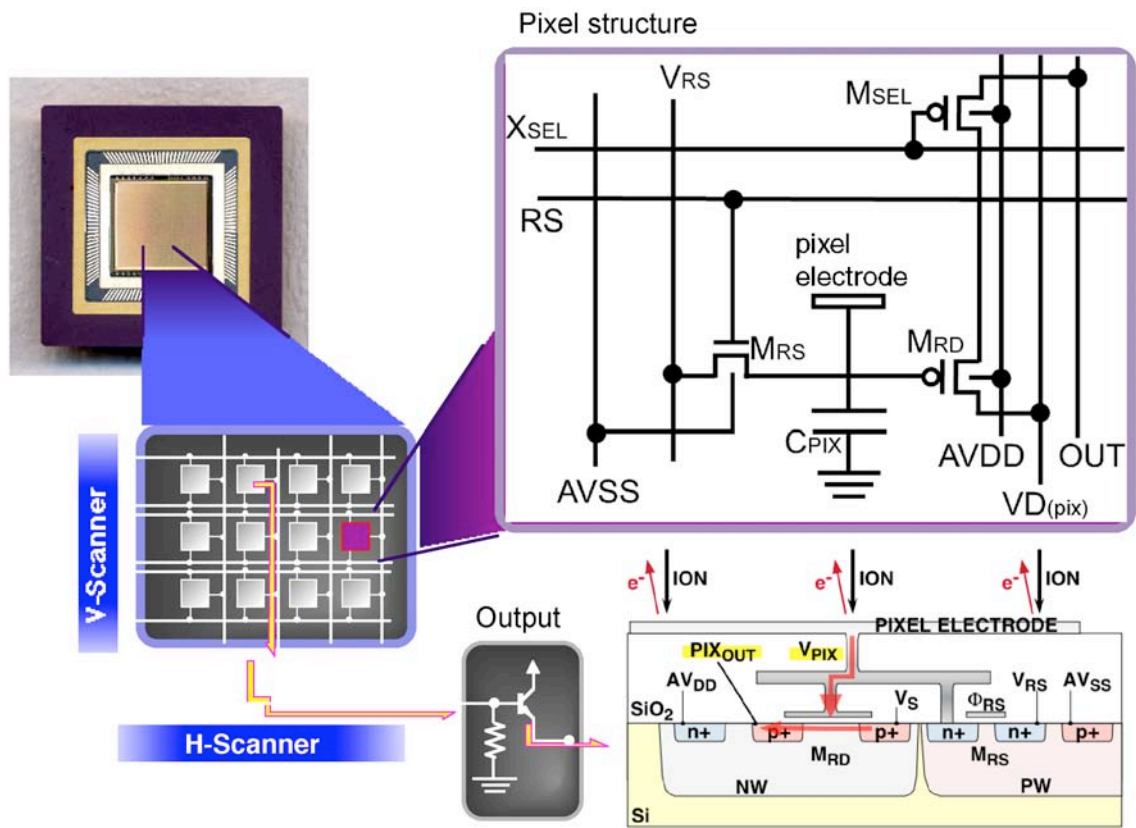


図4 荷電粒子固体撮像素子 SCAPS の外観、ピクセル配列、ピクセル断面とその等価回路。

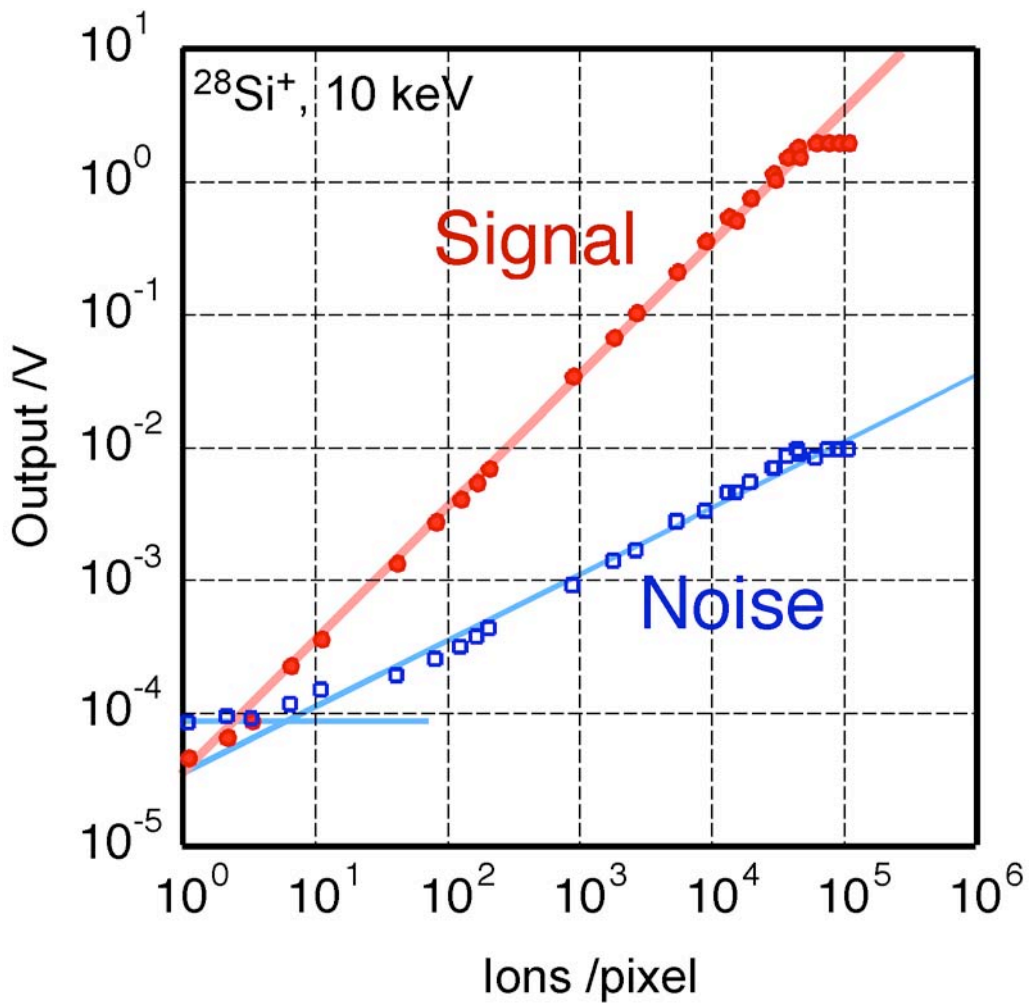


図5 SCAPSの2次イオンに対する感度特性。2次イオンは10keVのSi⁺イオン。

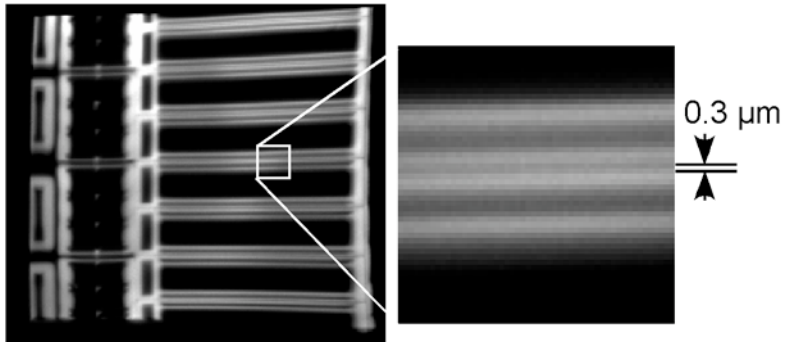


図 6 北大同位体顕微鏡システム (Cameca ims-1270 + SCAPS) により得られたシリコン半導体素子の ^{16}O 同位体画像。左画像の横幅は $150\mu\text{m}$ 。

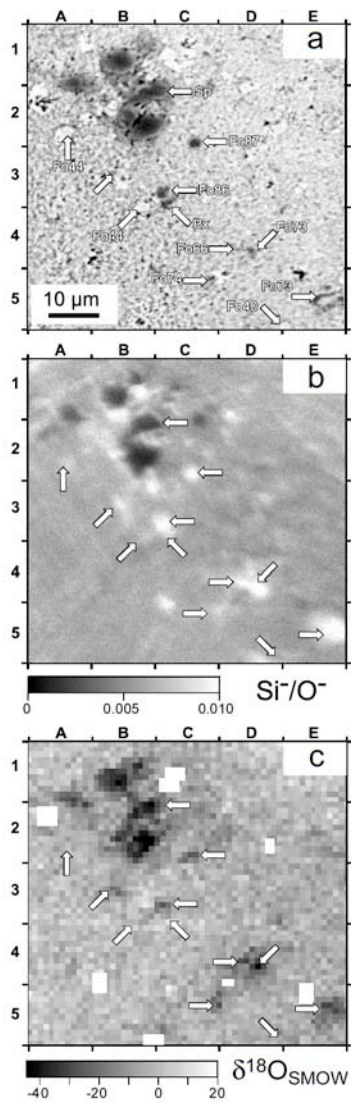


図7 炭素質隕石 Vigarano CV3 のマトリックス部。(a) 走査電子顕微鏡による反射電子像, (b) 同位体顕微鏡による Si⁺/O⁻ イオンイメージ, (c) 同位体顕微鏡による酸素同位体比 ¹⁸O/¹⁶O イメージ。