



Title	局所分析法の最先端：超高感度極微量質量分析システムの開発
Author(s)	江端，新吾；石原，盛男；公文代，康介 他
Description	〈特集〉初期太陽系物質科学の最前線
Citation	遊・星・人：日本惑星科学会誌，19(4)，295-304
Issue Date	2010-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/48589
Rights	日本惑星科学会 本文データは学協会の許諾に基づきCiNiiから複製したものである
Type	journal article
File Information	lanet_19_295.pdf



特集「初期太陽系物質科学の最前線」

局所分析法の最先端

– 超高感度極微量質量分析システムの開発 –

江端 新吾¹, 石原 盛男¹, 公文代 康介¹, 身深 亮²,
内野 喜一郎², 垓本 尚義³

2010年7月12日受領, 2010年11月12日受理.

(要旨) 本研究では, これまでにない性能を持った質量分析システムの開発を行なっている. 同システムでは, フェムト秒レーザーを用いたポストイオン化技術が採用され, 従来と比べて100倍の感度向上が確認された. また, 質量分解能は21,000以上であることが確認され, さらに空間分解能40nmのイメージングが実現された. これらのことから, 本システムを用いることによって, サンプルリターンミッションによって持ち帰られた貴重なサンプルを超高感度, 超高質量分解能, 超高空間分解能で分析することが可能になると期待される.

1. はじめに

2010年6月14日小惑星探査機「はやぶさ」が無事地球に帰還し, 小惑星サンプルの分析が現実のものとなりつつある. これまでに行なわれたサンプルリターンミッションは, 初期太陽系物質科学に多数の新知見をもたらした [e.g. 1, 2]. 「はやぶさ」計画においても大きな成果が期待されている. しかし, 持ち帰られる試料は極微量であり, 詳細に分析するには微小領域を高感度で分析可能な装置が必要である.

現在, 二次イオン質量分析計(SIMS)は微小領域の高感度分析法として広く知られている. 宇宙試料の分析においても非常に有用な分析手法であり, これまで多くの有益な結果が得られている [e.g. 3-5]. SIMSは試料のイオン化に一次イオンビームを用いる. 一次イオンビームを試料表面に照射すると, 試料を構成する原子がたたき出される(スパッタリング). スパッタされた試料の一部はイオン化(二次イオン)しており, これらを質量分析することで試料の分析が行われる. しかしながら, SIMSでの二次イオン化効率は非常に低い (< ~1%) ことが知られており, 一般的にスパッタ

された粒子のうち99%以上が中性粒子である. この中性粒子が検出できればさらなる感度の向上が望め, リターンサンプルのような極微量しかない試料の分析に有効であると考えられる.

このSIMSの限界を補完する手法として, 二次中性粒子質量分析法(SNMS)が開発された. SNMSは, 一次イオンビームによってスパッタされた中性粒子をポストイオン化し, 質量分析する方法である. この手法は, SIMSの欠点の一つであるマトリックス効果の軽減が可能という利点を併せ持つ. ポストイオン化には, 電子を用いる方法(e-gas SNMS, e-beam SNMS [e.g. 6])やレーザーを用いる方法(Laser SNMS [e.g. 7])がある. Laser SNMSでは, 電子を用いる手法と比較して高感度化が実現しやすい. レーザーによるポストイオン化を用いたLaser SNMSには, レーザーの波長に共鳴する特定の元素をイオン化する共鳴型[e.g. 8]と高出力レーザーを照射することにより, 多光子吸収イオン化を起こす非共鳴型[e.g. 9, 10]の2種類のタイプが存在する. しかし, 共鳴型では検出できる粒子種が特定の元素のみとなる欠点があり, 非共鳴型では, すべての元素がポストイオン化される可能性はあるが, それを実現するには高いレーザーパワー密度を必要とし, レーザー光源が巨大なものとなる問題があった.

本研究では, フェムト秒レーザーを光源に用いるこ

1. 大阪大学大学院 理学研究科

2. 九州大学大学院 総合理工学研究院

3. 北海道大学大学院 理学研究院

ebashin@mass.phys.sci.osaka-u.ac.jp

とにより、コンパクトで高感度の非共鳴型Laser SNMSの実現を図っている。局所分析システムとするため、高い空間分解能を持つ液体Gaイオン源を用い、多重周回飛行時間型質量分析計も組み合わせて高質量分解能も達成しようとしている。本論文では、このような「超高感度極微量質量分析システム」の開発の現状について報告すると共に、今後の展望について述べる。

2. 超高感度極微量質量分析システムの開発

大阪大学に設置されている「超高感度極微量質量分析システム」の写真と模式図を図1, 2に示す。以下

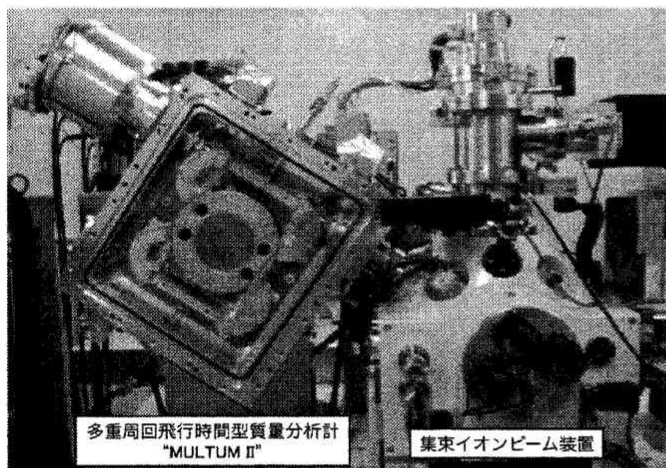


図1：(a). 超高感度極微量質量分析システムの写真。本システムは集束イオンビーム装置(FIB：右)、多重周回飛行時間型質量分析計「MULTUM II」(左)、フェムト秒レーザーで構成されている。レーザーはFIB装置の裏側のガラス窓から入射される(図1b)。

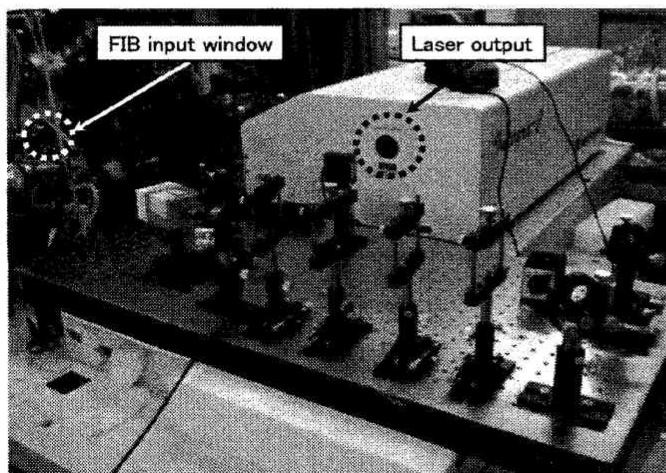


図1：(b). 超高感度極微量質量分析システムに用いたレーザー光学系の写真。図1aの裏側から撮影している。レーザーはIntegra-Cユニットから出射し、ミラーで3度反射させレンズで集光した後、ガラス窓を通してFIB装置内のスパッタリングされた粒子に照射した。(図7の模式図を参照)

の各節において同システムの各部位について簡単に紹介する。

2.1 高空間分解能 Ga-FIB 装置

Ga-FIB装置には、エスアイアイ・ナノテクノロジーのSMI3050MTを改良して用いた。液体金属イオン源であるGaイオン源は他のイオン源に比べてビームが絞りがやすく、数ナノメートルオーダーのビーム径が期待できる。Gaイオン源は一般的に二次イオン化効率が低いことが知られているが、本システムにおいてはパルスレーザーによりポストイオン化を行うため、ビーム径を絞ることに重きを置いている。本システムにおけるイメージングにはGaイオンビームの特徴を最大限生かすことが可能な走査型イメージングを採用した。走査型イメージングはビームを試料表面上に走査させ、測定点をx方向に m 点、y平面上に n 点設定し $m \times n$ 個のスペクトルを取得する方式である。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。イメージの各画素の最小サイズはビーム径に依存している為、ビーム径を絞ることにより超高空間分解能が実現可能となる。本装置によって得られる二次電子像の空間分解能は30keVで4nmである。

一次イオンは任意の時間(200-1000ns)でブランキングし、スパッタリングをパルスのに行い飛行時間型質量分析計に接続している。サンプルチャンバーの真空度は $\sim 1.5 \times 10^{-5}$ Paであった。サンプルステージを55度傾斜させることによりスパッタ効率を向上しつつ質

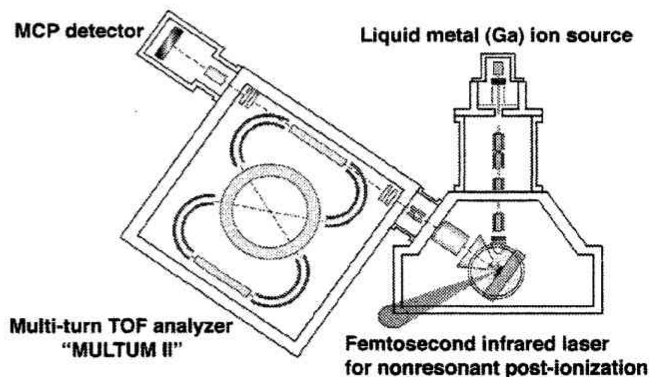


図2：超高感度極微量質量分析システムの模式図。Gaイオンビームを照射後、フェムト秒レーザーをスパッタされた粒子に照射し、ポストイオン化を行なった。生成された二次イオンはMULTUM IIによって質量分離され(図3を参照)、MCP検出器で検出された。

量分析計に二次イオンを導入した。

2.2 フェムト秒レーザーによるポストイオン化

光によるイオン化では、一般的に1つあるいは複数の光子を元素に吸収させることにより電離エネルギーを越えてイオン化する。共鳴多光子イオン化では、まず元素の基底準位からある励起準位へ、共鳴的に1光子吸収をさせて励起する。その励起状態の寿命の間に、さらに光子を吸収させてイオン化する。つまり段階的多光子吸収でイオン化するものである。光強度が十分強くなると、共鳴準位がなくともイオン化する非共鳴多光子イオン化が起こる。全元素を非共鳴イオン化させようとする、非常に大きなレーザーパワー密度が必要となる。パルスレーザーのパワー密度 I は次の式で求められる。

$$I = \frac{E}{St}$$

E はパルスエネルギー、 S はビームスポットの断面積、 t はレーザーパルスの時間幅である。ビームスポットの断面積を一定とすると、パワー密度を上げる為にはパルス幅を短くするかあるいはパルスエネルギーを上げる必要がある。

これまでのポストイオン化ではピコ秒レーザーが用いられることもあったが、これでは全元素を非共鳴イオン化するには至らなかった[e.g. 14]。さらにパルス幅の短いフェムト秒レーザーを用いれば、より多くの元素を非共鳴多光子イオン化によりほぼ100%イオン化できる可能性があり、同時に元素間の感度差を軽減することも期待される。また、波長のスペクトル幅が広いことから多光子共鳴イオン化の効果も期待できる。本システムでは、フェムト秒レーザーとしてQuantronix社のIntegra-C 2.5を用いている。同レーザーは、コンパクトでありながらパルス当り2.5mJの高出力を実現している。その繰り返し周波数は1kHz、波長は786nm、パルス幅は120fsである。同レーザーから出力されたビームは、レンズを用いた光学系(図1b)により直径約100 μ mのスポットに絞られ、サンプル表面から約100 μ m上部に照射される。

2.3 多重周回飛行時間型質量分析計“MULTUM”

飛行時間型質量分析法(time-of-flight mass spectro-

metry; TOF-MS)は、1946年にStephensにより紹介され、1970年代以降のパルス計測技術の進歩により、さまざまな分野で有用な質量分析法として利用されるようになってきている。その特徴は主に次の3つに集約される。(1)原理上測定できる質量範囲は無限である。(2)1回のイオン化現象から完全なマスペクトルが得られ、その所要時間は一般的に数十ミリ秒以内である。(3)非常に高い透過率を持つので高感度が達成される。

原理は至ってシンプルであるので以下簡単に説明する。一定の加速電圧 V で加速されたイオン(質量 m 、価数 z)が、飛行距離 L を飛行した場合の飛行時間 T は、

$$T = L \sqrt{\frac{m}{2zeV}}$$

となる。ここで、 e は素電荷である。したがって、飛行時間を測定することにより、イオンの質量電荷比 m/z を測定することが出来る。質量分解能 $m/\Delta m$ は、飛行時間スペクトルのピーク幅 ΔT (すなわち、到着時間の広がり。飛行時間型の場合、通常半値幅をとる。)と

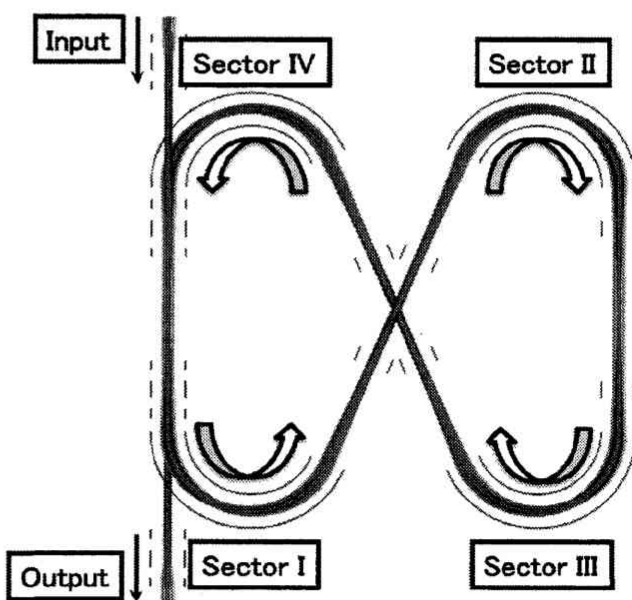


図3: MULTUM II の模式図。リニアモードの場合、イオンはInputから導入され、直進し、Outputから出射される。多重周回モードの場合、イオンはSector Iから順番にSector IVまで8の字の軌道を進む。TOF-MSの質量分解能は飛行時間、すなわち飛行距離に比例するが、この多重周回TOF-MSは同一軌道を多重周回させる事で高い質量分解能を得ることができる。また完全時間・空間収束を満たすイオン光学系を持つため、多重周回させることによる質量分解能・感度の低下が抑えられる。

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2\Delta T}$$

の関係にあり、ピーク幅 Δt を小さくする(広がらないようにする)か、または飛行時間 T をのばす(飛行距離を伸ばす)ようにすれば質量分解能を向上させることが可能である。

本システムの質量分析部には多重周回飛行時間型質量分析計“MULTUM II”が装備されている。1998年に大阪大学で開発された多重周回飛行時間型質量分析計は同一軌道を何度も周回させることにより飛行時間をのばし(図3)、小型の装置であるにも関わらず、高質量分解能化を実現した。その1号機であるMULTUM Linear plusは35万という質量分解能を達成した[15]。2号機である‘MULTUM II’は1200回周回(飛行距離1500m)させることにより、質量分解能250,000を達成した[16]。高精度の同位体分析を可能にする為には近接する同位体スペクトルを完全に分離することが必要であり、本システムに装備されたMULTUM IIはそれを実現可能にする重要な質量分析計となっている。

2.4 データ取得システムおよび制御プログラム

二次イオンはマイクロチャンネルプレート(MCP)によって検出され(図2)、デジタルオシロスコープ(Wave Runner 104MXi, LeCroy; maximum sampling rate: 10GS/s)によって集録される。イオン源、引き込み電極、MULTUMのセクター電極I(射出口)、IV(導

入口)に印加する電圧およびデジタルオシロスコープのトリガーは、デジタルパターングジェネレーター(Model 555 pulse generator, Berkeley Nucleonics, CA, USA)によってタイミングを制御した。

本システムにおける制御プログラムのタイミングチャートを図4に示す。本システムではレーザーの繰り返しレートをマスタトリガとした。レーザーがポストイオン化領域に到達するタイミングを逆算し、一次イオンビームを任意のパルス幅で照射した(図4a)。続いてスパッタされた粒子をレーザーによってポストイオン化し(図4b)、生成した二次イオンは引き込み電極によって任意のタイミング(1.5 μ s後以降に調整)で質量分析部に導入された(図4c)。飛行時間型質量分析計の $t=0$ はこのタイミングとなる(図4d)。二次イオンを多重周回させない場合(Linear mode)は、セクター電極は常にOFFにしておく。多重周回させる場合(Multi-turn mode)、セクター電極Iには周回数に応じたタイミングで電圧印加を行い、セクター電極IVには取得する質量範囲にタイミングを調整した。

3. 超高感度極微量質量分析システムの性能

3.1 ポストイオン化によるイオン化効率の上昇について

各種試料を用いレーザー照射による二次イオンシグ

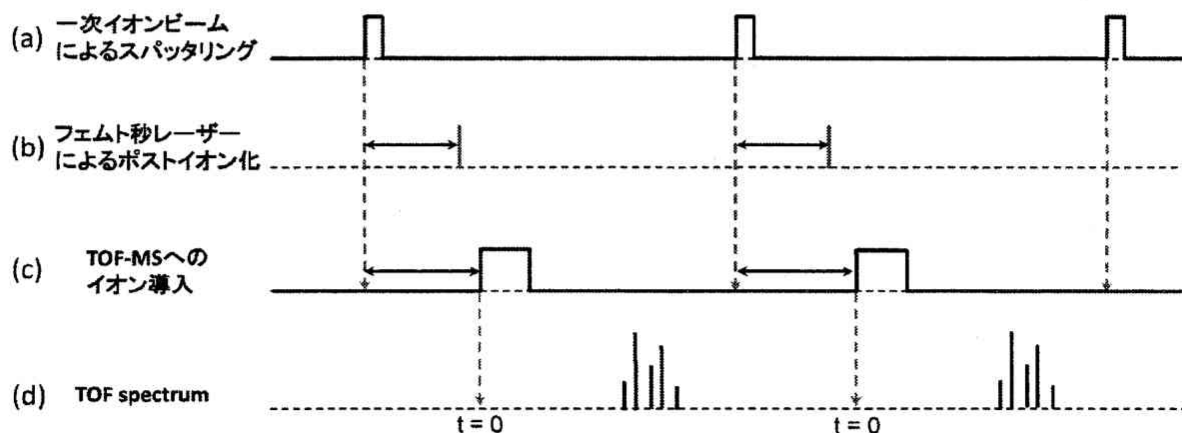


図4: 本システムにおける制御プログラムのタイミングチャート。(a)一次イオンビームの照射タイミングとパルス幅、(b)フェムト秒レーザーの照射タイミング、(c)飛行時間型質量分析計への二次イオン導入タイミング、(d)取得されたTOFスペクトル例。効果的にポストイオン化を行う為にはマスタトリガであるレーザー照射タイミングとの同期が最も重要である。(a)、(b)とのタイミング、(a)、(c)とのタイミングを調整することによりマススペクトルの強度と質量分解能を決定した。

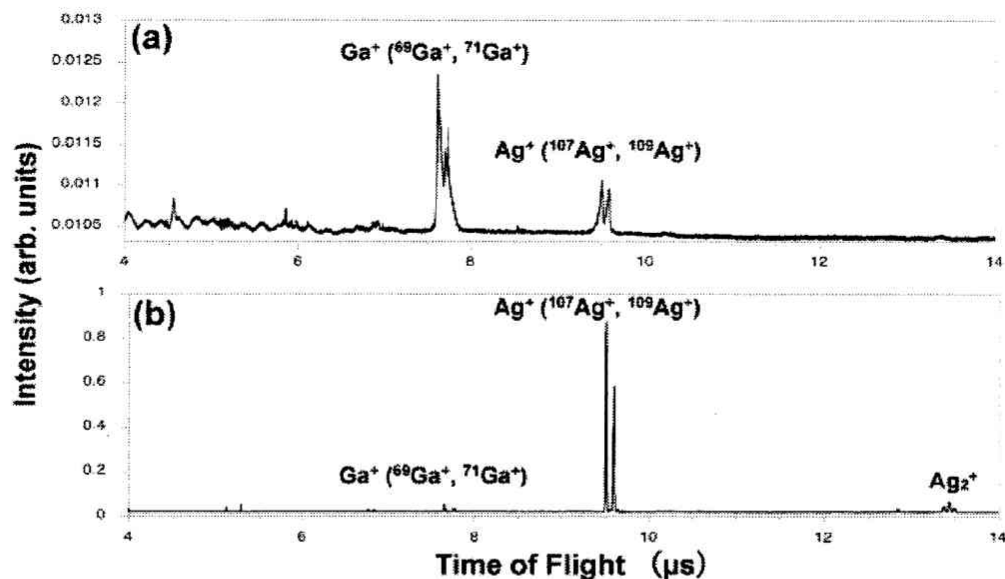


図5: Ag^+ の信号。(a) レーザー照射しないTOF-SIMSモード。(b) レーザー照射したSNMSモード。(b)のスペクトル強度は(a)に比べて100倍増加した。また、レーザー照射した場合、 Ag_2^+ のクラスターイオンも検出された。このことは通常は中性であったクラスターイオンでもレーザー照射によりイオン化されることを示している。

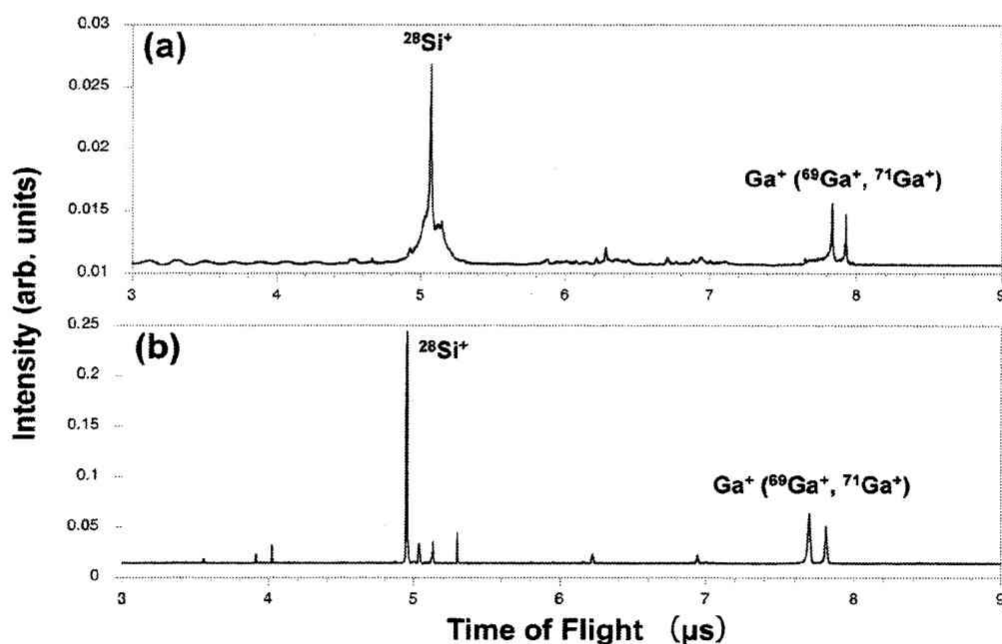


図6: Si^+ の信号。(a) レーザー照射しないTOF-SIMSモード。(b) レーザー照射したSNMSモード。(b)のスペクトル強度は(a)に比べて10倍増加した。Agの場合と比較して信号の増加率は低い。

ナルの増加を観測した。一次イオン加速エネルギーは30keV、一次イオン電流は12nA、一次イオンビーム径は $\leq 1 \mu\text{m}$ 、一次イオンパケット幅は $\sim 500\text{ns}$ であった。照射レーザー強度は 1.8mJ/pulse 、繰り返し周波数は1kHz、照射レーザーパワー密度は $\sim 8 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ であった。デジタルオシロスコープで1,000回の飛行時間測定を加算平均し、TOFスペクトルを取得した。

多重周回させない、直線モード(飛行距離: 0.8m)で測定し、その際の質量分解能は $\sim 100-500$ であった。分析試料はC, Mg, Al, Si, Fe, Cu, Pd, Ag, Pt, Auのプレートを用いた。分析前に各種試料の酸化膜を除去するため、数分間プレスパッタを行なった。

ポストイオン化することにより、すべての試料でシグナルの増加を確認できた。図5にAgのポストイオ

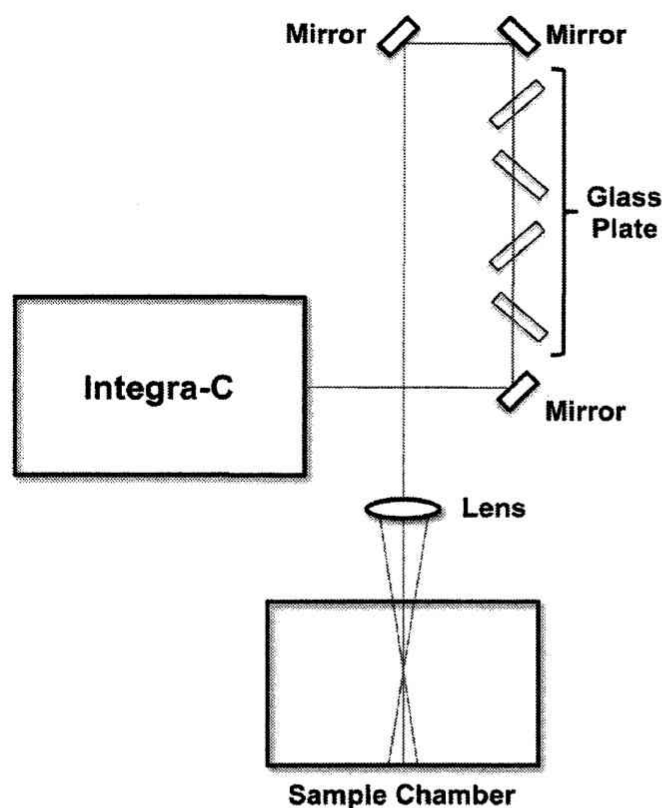


図7：レーザー光学系の模式図。レーザーパワー密度を変化させる為、ミラーの間にガラス板をハの字型に挿入している。ガラス板の角度を変化させたり、取り除いたりによりパワーを調節できる。

ン化、図6にSiのポストイオン化のデータを示す。AgにおいてはこれまでのTOF-SIMSの信号と比較して約100倍の信号増加を示し、Siのデータは10倍の増加を示した。この結果は非共鳴多光子イオン化により超高感度化が実現されたことを示している。また、レーザー照射した場合、 Ag_2^+ のクラスターイオンも検出された(図5)。このことは通常は中性であった分子イオンでもレーザー照射によりイオン化されることを示している。AgとSiでは10～100倍といった元素による感度差があることも確認できた。このことから、レーザーパワー密度が一定の場合、元素によってイオン化効率が大きく異なっていることが推測できる。そこで、レーザーエネルギーを変化させ、全ての元素が飽和するパワー密度を探索した。

3.2 レーザーエネルギー依存性

各種試料(金属及びSi)を用い、二次イオンシグナル強度のレーザーパワー密度依存性を観測した。一次イオン加速エネルギーは30keV、一次イオン電流は12

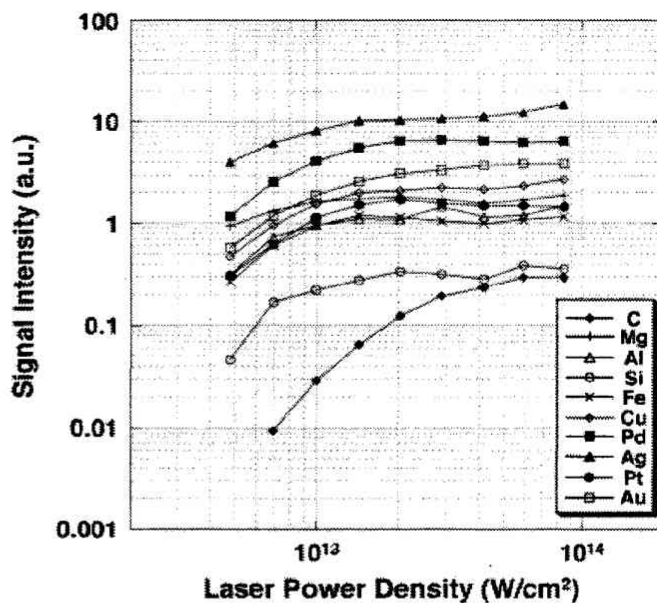


図8：10種類の元素(C, Mg, Al, Si, Fe, Cu, Pd, Ag, Pt and Au)における飽和特性。全ての元素が $\sim 7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 以上のパワー密度で飽和していることがわかる。

nA、一次イオンビーム径は $\leq 1 \mu\text{m}$ 、一次イオンパケット幅は $\sim 1 \mu\text{s}$ であった。レーザー径は固定し($\sim 140 \mu\text{m}$)、光路上に光学基板(ガラス)を設置し、基板角度を変えて光の入射角を変化させることで透過レーザー強度を変化させた(図7)。デジタルオシロスコープで1,000回の飛行時間測定(直線モード)を加算平均し、TOFスペクトルを取得した。

本実験の結果を図8に示す。全ての試料は $\sim 7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 以上で飽和していることがわかった。この結果は、フェムト秒レーザーが照射された領域において、全ての元素が100%イオン化されたことを示している。Au, Cu, Fe, Mg, Al, Pt, Pd, Agの感度差は1桁以内におさまった。以上の結果はこれまでのSIMS分析における元素間のイオン化効率のばらつき[e.g. 17, 18]の軽減に成功したことを示している。

しかし、SiとCは2桁の感度差がまだ存在している。この原因の一つとして以下のことが考えられる。図8はイオン化された原子の強度について議論しており、原子は完全にイオン化していることを示している。しかし、スパッタされる粒子は、原子だけではなく分子やクラスターとしても存在している。レーザーによるポストイオン化の際、分子やクラスターのフラグメント化が起こり、中性粒子が生成されるのであれば、トータルのイオン化効率は減衰することになる。SiとCは共有結合結晶であるので、スパッタされた際に分子

やクラスターとして飛び出す可能性が高いと考えられる。この感度差はスパッタされた際の原子/分子+クラスター比に起因していると考えられる。

3.3 質量分解能

Pd(パラジウムプレート)を試料としてMULTUMを周回させた場合の質量分解能を確認した。一次イオン加速エネルギーは30keV, 一次イオン電流は12nA, 一次イオンビーム径は $\leq 1 \mu\text{m}$, 一次イオンパケット幅は $\sim 500\text{ns}$ であった。照射レーザー強度は 1.8mJ/pulse , 照射レーザーパワー密度は $\sim 8 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ として実験を行なった。デジタルオシロスコープで1,000回の飛行時間測定を加算平均し, TOFスペクトルを取得した。図9はPdプレートを試料として測定したTOFスペクトルを示している。直線モード(飛行距離: 0.8m)での質量分解能 $m/\Delta m$ は500(FWHM)であった。10周回させた場合(飛行距離: 13.8m), 質量分解能 $m/\Delta m$ は7,500(FWHM)まで向上した。この結果より, 数十周ほど周回させることで代表的な干渉・妨害イオンを分離できる質量分解能が得られることが分かった。本システムではこれまで質量分解能21,000(500周回)を確認している[12]。Okumura et al. (2005) [16]によると, 500周回で質量分解能が100,000以上達成されており本システムはその性能に達していない。多重周

回飛行時間型質量分析計において質量分解能を決定する最も重要な要因はセクター電極の電源の安定性である。電源の安定性は様々な要因によるノイズによっており, 電源回路の改良, 設置環境および調整次第でさらなる高質量分解能を達成できると考えられる。

3.4 質量イメージング

試料にSiと SiO_2 のパターンで構成される半導体を用いて, 元素イメージの取得を試みた。 $m/z = 14, 28, 29, 44, 56$ の元素イメージを 100×100 ピクセルで取得した。一次イオン加速エネルギーは30keV, 一次イオン電流は7nA, 一次イオンビーム径は 100nm , 一次イオンパケット幅は $\sim 500\text{ns}$ であった。移動ステップは 187.5nm/step で各ピクセル当たり10ショット照射した。照射レーザー強度は 1.8mJ/pulse , 繰り返し周波数は 1kHz , 照射レーザーパワー密度は $\sim 8 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ であった。直線モードで飛行時間測定し, 測定時間は約15分であった。

各質量で得られたイメージを図10に示す。二次電子像における明るい領域はSi, 暗い領域は SiO_2 に対応している。 $m/z = 14, 28, 29, 56$ のイメージはSiの分布と対応しており, $m/z = 44$ のイメージは SiO_2 に対応している。以上のことから, 本システムにおいて元素に対応した質量イメージングが可能であることが示され

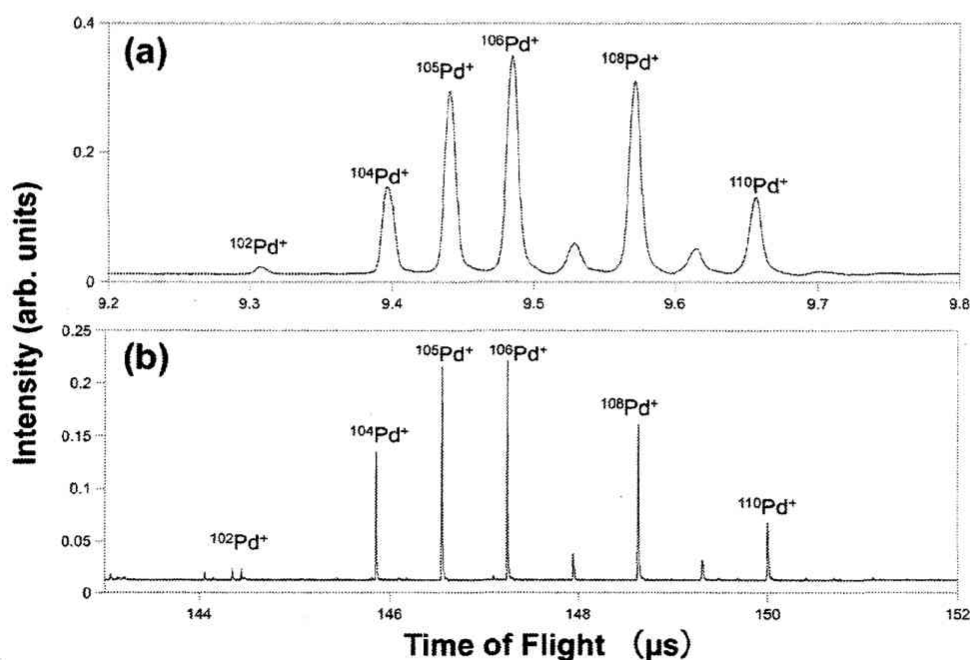


図9: 本システムにおける質量分解能の評価。Pdの6つの安定同位体($m=102, 104, 105, 106, 108, 110$)を用いて評価した。(a) リニアモードでの測定(飛行距離は 0.8m)。質量分解能は500(FWHM)。(b) 多重周回モードでの測定(10周回: 飛行距離は 13.8m)。質量分解能は7500(FWHM)。多重周回させることによって質量分解能が向上していることがわかる。

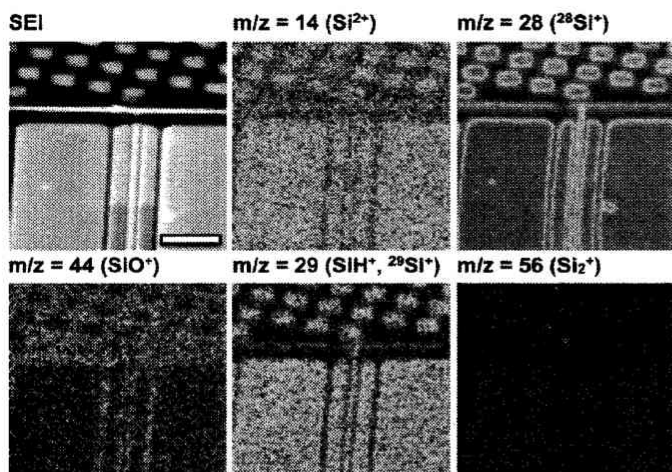


図10：本システムを用いて取得した半導体のSiの二次電子像 (SEI) と二次イオン像。SEI像におけるスケールバーは5 μ m。各二次イオン像も同様のスケールで取得した。m/z=44のイメージはm/z=14, 28, 29, 56と反転したイメージになっていることから、本システムによって組成を反映した元素イメージを取得できることが示された。

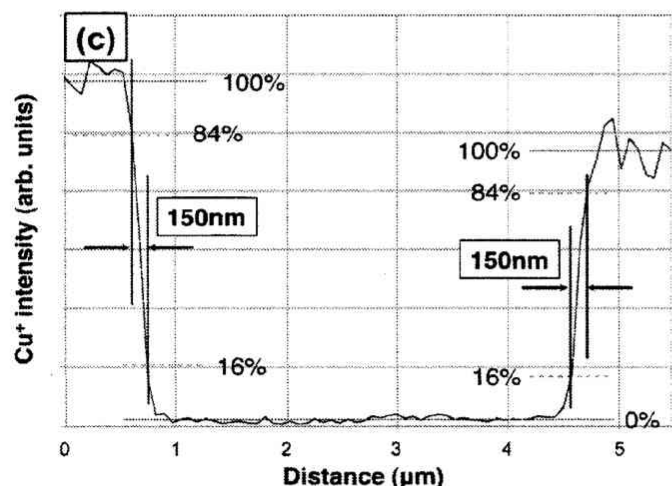
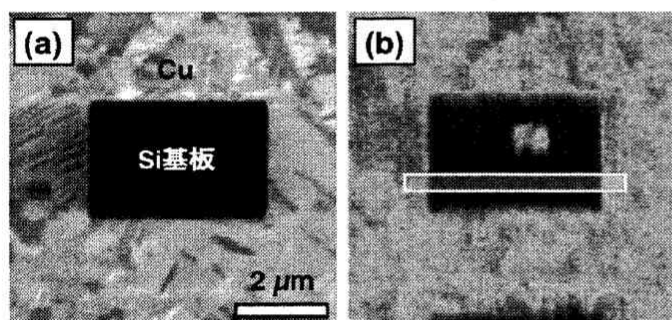


図11：一次イオン電流を ~ 100 pAにした時の空間分解能の評価。(a) 評価用半導体 (Siの基板の上にCuの層を付加したもの) の二次電子像。スケールバーは2 μ m。(b) (a) の領域のCu⁺イメージ。イメージは100 $\times$ 100pixelsで取得した。(c) Cu⁺イメージにおける白線内の強度プロファイル。空間分解能はCuとSiの境界部で評価した。強度プロファイルの16-84%のライン (点線) から空間分解能は150nmと評価した。

た。

次に、照射一次イオンビームの電流量を変化させ、イメージにおける空間分解能を評価した。試料はSi基板上にCu微細パターンを配置した評価用試料を用いた。一次イオン加速エネルギーは30keV、一次イオン電流は ~ 100 pA、 ~ 10 pAについて比較した。一次イオンパケット幅は ~ 500 nsであった。周回数は1周、レーザー径は ~ 150 μ mであった。一次イオン電流が ~ 100 pAの際は、測定領域 (7.5 μ m $\times$ 7.5 μ m) を100 $\times$ 100pixelに分割し、各pixelで50回の飛行時間測定を加算平均してデータ取得した。測定時間は ~ 30 minであった。一次イオン電流が ~ 10 pAの際には、測定領域 (0.75 μ m $\times$ 0.75 μ m) を100 $\times$ 100pixelに分割し、各pixelにおいて30回の飛行時間測定を加算平均した。測定時間は ~ 30 minであった。

一次イオン電流が ~ 100 pAの際、Cu⁺イメージの空間分解能は150nmであった (図11)。一次イオン電流

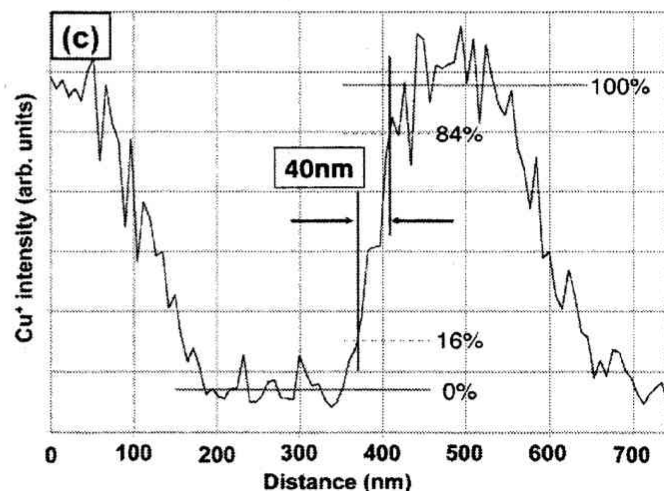
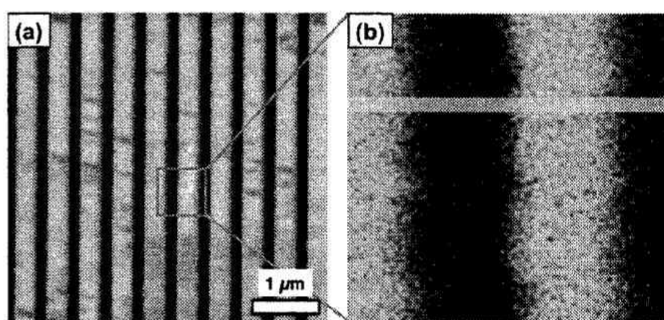


図12：一次イオン電流を ~ 10 pAにした時の空間分解能の評価。(a) 評価用半導体 (Siの基板の上にCuの層を付加した基板) の二次電子像。スケールバーは1 μ m。(b) (a) の領域のCu⁺イメージ。イメージは100 $\times$ 100pixelsで取得した。イメージの横幅は0.75 μ m。(c) Cu⁺イメージにおける白線内の強度プロファイル。空間分解能は40nmであった。

が ~ 10 pAの際、Cu⁺イメージの空間分解能は40nmであった(図12)。これはTOF-SIMSの世界最高空間分解能と同等であった[19]。

一次イオン電流が ~ 10 pAの場合、FIBのスペックからビーム径は14nmであることから40nmという空間分解能は予想される空間分解能に達していない。このような結果となった理由は次の3点が考えられる。1つ目は一次イオンビームのドリフトである。ドリフトには様々な要因が考えられるので容易には判断できないが、分析室の振動の除去、磁場の遮蔽等対策をさらに行なうことが必要だと考えられる。2つ目にはイオンビーム照射による表面形状の変化である。今回用いた試料は空間分解能を簡単に評価できるような単純なものである。エッジ部分の削られ方次第では、それがイメージのボケにつながると考えられる。3つ目にはスパッタされた物質の試料への再付着である。この効果も2つ目の理由と同様にイメージをボケさせる要因となると考えられる。以上の問題を解決することで更なる空間分解能の向上が期待できる。

4. 今後の展望

以上述べたように、極微量な試料を超高感度で分析することが可能になりつつある。しかし、依然元素による感度差は残っており、レーザーによるポストイオン化についてはその機構は完全に解明されたわけではない。また、リターンサンプルの詳細分析においては、更なる空間分解能の向上が必要である。したがって、性能向上の余地がまだまだあると考えられる。

我々は現在、日本電子と共同で「超高感度極微量質量分析システム」の新型機の開発に着手している。新型機では、一次イオンビームのスポットサイズを4nmに押さえることにより、空間分解能の向上が期待できる。また、新たに40fsという超短パルスレーザーを採用し、100%イオン化可能な強度を保ったままビームスポットの断面積を広くすることによって、マトリックス効果の低減、ポストイオン化効率の向上を目指している。

本研究により開発される新システムを用いることで、サンプルリターンミッションによって持ち帰られた貴重なサンプルを超高感度、超高質量分解能、超高空間分解能で分析し、初期太陽系物質科学に多くの新知見

をもたらすことが期待される。リターンサンプルの他にも例えばプレソーラー粒子のように非常に微小な粒子(典型的には $<1\mu\text{m}$)の局所分析にも応用できる。プレソーラー粒子の年代測定を行うことが可能になれば太陽系だけでなく、銀河系形成に至るまでの年代を決定できるかもしれない。また、10nmを切るような超微小粒子の存在も予言されており[20]、本システムを用いたイメージングにより発見できるかもしれない。

このように非常に優れた性能を持っており将来性のあるシステムであるが、未だ開発途上であり分析にはかなりの専門的知識と技術を要する。はやぶさ2が地球に帰還する頃には新システムにより多くの実験データが得られており、更に改良され簡便に使用可能となるはずである。本システムは固体微粒子分析を通じて環境科学、半導体工学に、細胞などの生体試料分析を通じて医学、薬学にそのまま適用可能であり、他分野においても大きな貢献が期待される。惑星科学に留まらず、本システムを応用できる新しい研究を多く提案することができれば、「超高感度極微量質量分析システム」の更なる発展の近道になるであろう。

謝 辞

本研究を進めるにあたって日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会の皆様には多大なご助力をいただいた。また、投稿原稿に有意義なコメントをして頂いた査読者の永島一秀博士、本記事の執筆機会を与えて頂いた橘省吾博士に感謝する。本研究は文部科学省日本学術振興会科学研究費補助金学術創成研究費(No. 16GS0214)の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] McKeegan, K. et al. (2009) LPSC. XL, Abstract #2494.
- [2] Brownlee, D. et al. (2006) Science, 314, 1711-1716.
- [3] Yurimoto, H. et al., (1998) Science, 282, 1874.
- [4] Itoh, S. et al., (2003) Nature, 423, 728-731
- [5] Nagashima, K. et al., (2004) Nature, 248, 921-924.
- [6] Oechsner, H. and Gerhard, W. (1972) Phys. Lett., 40A, 211.
- [7] Becker, C. and Gillen, K. (1984) Anal. Chem., 56, 1671.

- [8] Shichi, H. et al (2003) Appl. Surf. Sci. 203–204, 228–234.
- [9] A. Wucher et al. (1998) Rapid Commun. Mass Spectrom., 12, 1241–1245.
- [10] He, C. and Becker, C. (1999) J. Appl. Phys. 86, 3463–3468.
- [11] Ishihara, M. et al. (2010) Surface and Interface Analysis, 42, 1598–1602.
- [12] Kumondai, K. et al. (2006), ASMS LVI., proceeding A062517.
- [13] Mibuka, R. et al. (2008) Applied Surface Science 255, 1595-1598.
- [14] Lompre, L. et al. (1976) Phys. Rev. Lett., 36, 949-952
- [15] Toyoda, M. et al. (2003) J. Mass. Spectrum., 38, 1125-1142.
- [16] Okumura, D. et al. (2005) Eur. J. Mass. Spectrum. 11, 261-266.
- [17] Benninghoven, A. (1973) Surf. Sci., 35, 427-457.
- [18] Storms, H. (1977) Anal. Chem., 49, 2023-2030.
- [19] Sakamoto, T. et al. (2008) Applied Surface Science 255, 1617-1620.
- [20] Kozasa et al. (1991) Astron. Astrophys., 249, 474-482.