

# SIMS 装置製作の実際と 隕石中の軽元素同位体分析

西村 宏<sup>1)</sup>・高橋 勝<sup>1,2)</sup>・中瀬武志<sup>1)</sup>・松濤 聡<sup>1)</sup>・村田 守<sup>1)</sup>・武司秀夫<sup>1,3)</sup>

## 1. はじめに

二次イオン質量分析法 (SIMS) が, 固体試料中の同位体マイクロアナリシスの手段として実用化されたのは, 1960年代後半であった (Long, 1965; Liebl, 1967; Nishimura and Okano, 1969). またマイクロアナリシスではないが, 高エネルギーイオンで衝撃した固体試料から二次イオンが放出されるいわゆるスパッタリング現象に関する研究 (Heymann, 1962; Yonts et al., 1960; Stanton, 1960) や, それを質量分析する方法に関する研究 (Beske, 1964) は, 1950年代後半から1960年代初頭にかけてすでに進められていた。以来20年余りの間に半導体・鉄鋼などの分野では不純物の検出に, 医学・薬学などの分野では従来の質量分析法で用いられていたイオン化法ではイオン化することが困難な高分子の分子量同定に適用されるなど, 目ざましい発展を遂げつつある。

それともなって, 種々の研究目的に適用可能な複合分析装置の開発が加速度的に行われ, 商品化されるようになった。この種の多目的な分析装置としての複合化が進むにつれて, SIMS は, 質量分析計 (MS) のもつ本来の特徴である「原子質量の測定ができる」というもっとも大きな長所が置き去りにされ, EPMA など従来の元素分析手段の補助手段として, 極微量元素の検出に利用されているのが現状であるように思われる。

物理分析装置の複合化は, 多目的・多分野で広く共同利用できるというメリットにつながる。しかし, その装置を用いて研究の先端的役割を果たすような分析を行うことは不可能に近いといえよう。加えて, 複合化されたことにより, このような分析装置は価格が高くなり, 研究機関に属する一般研究者が, 常時そばに置いて装置のくせを完全に把握し, 使いきることができるというものではなくなりつつある。そこで, ある特定の研究目的を

絞った合目的装置を自作することが余儀なくされることとなる。

筆者のひとり西村は, 1969年, 大阪大学において岡野とともにわが国初の SIMS 装置を開発し, in situ な局所同位体分析が可能であることを示した (Nishimura and Okano, 1969)。これとほとんど時を同じくして, 日立 IMA-2A 型 SIMS が市販され実用化されるに至った。その後, ARL 社・CAMECA 社などから比較的高質量分解能の SIMS 装置が市販されるに至り, 固体試料の同位体分析に本格的に利用されるようになった。

筆者らは, 装置の開発以後一貫して, SIMS を用いた固体試料中の軽元素の同位体存在比の精密測定を続けるかたわら, SIMS 装置の特性などの検討も続けた (Nishimura et al., 1971; Nishimura and Okano, 1975; Okano et al., 1983; Okano et al., 1985)。ただ, その途上, 当時の SIMS 装置では高質量分解能が得られないため, 分子イオンや多価イオンが目的とするイオンの質量ピークと分離できず, 前もってこれら干渉イオンの寄与の程度を推定しておかなければならないという不便さがあった。

また, 最近の高質量分解能をもつ市販装置は高価格であるうえ, 後に自分で考案した部品の組み込み等を行うことは不可能に近い。そこで, MS の特徴を十分に活かし, 固体試料中の局所同位体分析だけを目的とした比較的高質量分解能の高い SIMS を, 市販装置の20~30%程度の費用をめどとして設計・製作し, 現在調整中である。本報では, 主としてその SIMS 装置製作の実際と特性等の予備的測定結果について述べる。また, 従来から続けてきた隕石中の同位体比測定の結果の一部についても紹介する。

## 2. 質量分解能とイオン光学

軽元素同位体比測定のために焦点を絞った SIMS 装置の製作を目標とし, いくつかの備えられていなければならない機能等について考慮した。これらは, 比較的高質量分解能が得られること, 二重収束型質量分析計であること, 質量分析計側からみたイオン光学的最良点を光ビームにより視覚的に指示できること, 電磁石の位置をイオ

1) 鳴門教育大学自然系理科学部: 〒772 徳島県鳴門市鳴門町高島

2) 現: 大分県佐伯市立佐伯南中学校

3) 現: 鳴門教育大学名誉教授, 大阪大学名誉教授

第1表 マグネシウム各同位体のイオンに対する干渉イオン種およびそれらを分離するために必要な質量分解能

マグネシウムイオン	干渉イオン種	質量分解能
$^{24}\text{Mg}^+$	$^{12}\text{C}^{2+}$	1600
	$^{23}\text{NaH}^+$	1910
	$^{48}\text{Ca}^{2+}$	2730
	$^{48}\text{Ti}^{2+}$	2170
$^{26}\text{Mg}^+$	$^{12}\text{C}^{13}\text{C}^+$	1430
	$^{12}\text{C}_2\text{H}^+$	1140
	$^{23}\text{NaH}_2^+$	1280
	$^{50}\text{Ti}^{2+}$	1860
	$^{50}\text{Cr}^{2+}$	1950
	$^{24}\text{MgH}^+$	3560
$^{26}\text{Mg}^+$	$^{13}\text{C}_2^+$	1080
	$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$	1270
	$^{12}\text{C}^{18}\text{CH}^+$	910
	$^{12}\text{C}_2\text{H}_2^+$	790
	$^{52}\text{Cr}^{2+}$	2110
	$^{25}\text{MgH}^+$	2350

ン軌道に対して三次元的に微動できること、排気系はオイルフリーであることなどである。

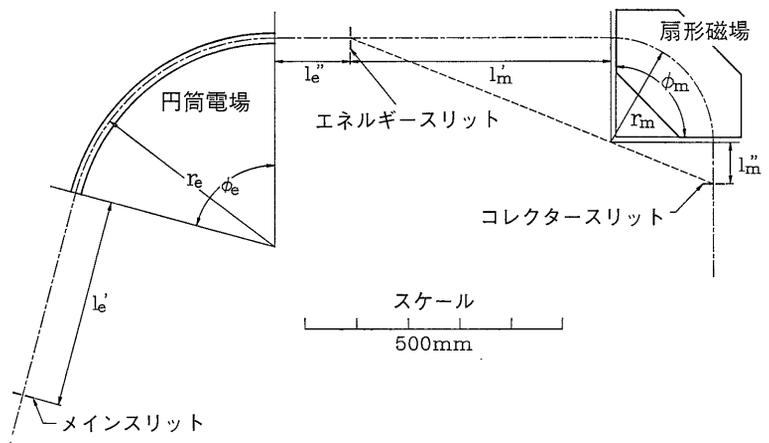
このうち、最優先的な事項としては、質量分解能(以後、分解能という。)があげられる。軽元素同位体分析において、さしあたりどの程度の分解能があればよいかを検討するための基準として、われわれが以前から継続しているマグネシウム同位体比測定の場合を考える。このとき、目的の質量ピークに干渉する可能性のある分子イオンや多価イオンを分離するために必要な、各干渉ピークに対する分解能を第1表に示した。第1表から、 $^{24}\text{MgH}^+$ イオンを $^{25}\text{Mg}^+$ イオンから完全に分離するためには、3560の分解能が必要ことがわかる。従って、設計に際しては4000~5000程度の分解能を有する装置を目指すのが理想的である。しかし、装置の占有面積や床荷重が限られていること、および人的パワーが不十分なことから、分解能のほかに装置の操作性とコンパクトさもあわせて考慮し、少なくとも $^{25}\text{Mg}^+$ と $^{24}\text{MgH}^+$ のピークが質量スペクトル上で分離して検出できる3000程度の分解能が得られる装置の製作を目標として、二重収束型質量分析計のイオン光学のパラメーターを決定することとした。

イオン光学のパラメーター決定の

ための軌道計算には、松田(1983)の「パソコン用質量分析計軌道計算プログラム」をPC-9801用に手直したものをを用いた。このプログラムは二次の収差係数まで計算できるもので、比較的簡単に走らせることができる。

実際には、目的の電場・磁場および自由空間の組み合わせに対するイオン光学のパラメーターを順次変化させ代入しながら、行列の積を計算し、収差係数を求め、質量分散が比較的大きく像倍率と二次の収差係数が小さくなる場合を試行錯誤的に探した。数十の組について計算を実行した結果、いくつかのパラメーターの組み合わせが得られた。それぞれについて、電場電極や電磁石が実際に配置できるかどうかなどをおおまかに検討し、最も配置や工作が手軽で、装置がコンパクトになるようなパラメーターを採用することとした。第1図に、得られたイオン光学のパラメーターに対応する電場・磁場の配置とイオンの中心軌道を、第2表にそのパラメーターを示した。また、第1図の幾何学的配置のもとで、真空容器・ポンプ用継ぎ手・電極用リード線導入ポート等が空間的余裕をもって設置可能かどうかの検討も行い、おおむね配置可能であることが確認された。その検討を行う際描いた真空容器等の配置のスケッチを第2図に示した。

第2表のパラメーターを採用したときに得られる理論分解能は、エネルギースリット幅を $100\mu\text{m}$ としたとき、計算上3543であり、工作精度や装置の組み立て精度などに起因するマイナスの要因を考慮しても3000程度の分解能が得られることが期待できる。

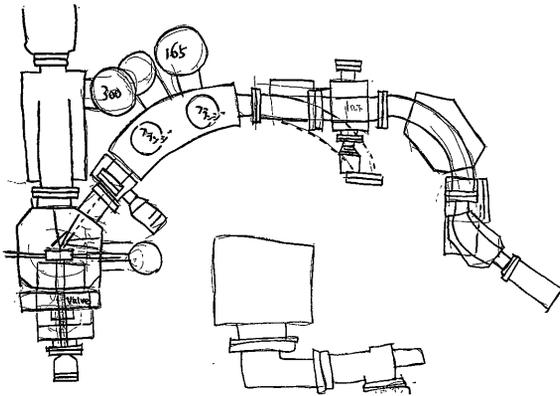


第1図 松田(1983)のプログラムにより、パソコンを用いて試行錯誤的に求められたイオン光学のパラメーター(第2表)に基づく、二重収束型質量分析計の円筒電場、扇形磁場および各スリットの配置図。

第2表 試行錯誤的計算により得られたイオン光学的パラメーター

円筒電場		扇形磁場	
$\phi_e$	75.0°	$\phi_m$	90.0°
$r_e$	40.0cm	$r_m$	20.0cm
$l_e'$	30.0cm	$l_m'$	50.9cm
$l_e''$	14.6cm	$l_m''$	7.9cm

- $\phi_e$  : 円筒電場偏向角
- $r_e$  : 円筒電場中心軌道半径
- $l_e'$  : メインスリット—円筒電場入射点間距離
- $l_e''$  : 円筒電場出射点—エネルギースリット間距離
- $\phi_m$  : 扇形磁場偏向角
- $r_m$  : 扇形磁場中心軌道半径
- $l_m'$  : エネルギースリット—扇形磁場入射点間距離
- $l_m''$  : 扇形磁場出射点—コレクタースリット間距離



第2図 候補となり得るイオン光学的パラメーターをもとに真空容器等の配置が可能かどうかを検討するために描いた装置のスケッチ。

### 3. 設計

装置のうち最も重要で基本的であるのは、質量分析計部と一次イオン源部である。従って、設計は電磁石、分析管、電場電極及び電場容器を最初に行い、その後、試料チャンパー、試料導入装置、一次イオン源関連部品、設置用架台、電気系制御用配電系統の順で行うこととした。

#### 3.1 電磁石・分析管・架台

分析用磁場については、斜め入射を用いたイオン軌道面に垂直な方向の収束をとも考えたが、入射角・出射角の精度、磁場のポールピースの工作精度および経済性等を考慮し、オーソドックスな直角入射の扇形磁場とした。

分析に必要なとされる磁場の磁束密度は、

$$B \text{ (gauss)} = 143.95 \sqrt{MV} / r_m$$

で与えられるので、質量数が 200、磁場に入射する一価イオンの加速電圧が 1.5kV の場合、 $M=200$ 、 $V=1500$  V、 $r_m=20$  cm を代入して、 $B=3942$  gauss となる。従って軽元素同位体分析のみに焦点を絞って考えると、必要な磁束密度は高々 3000 gauss 程度を考えればよい。

電磁石設計の際、重量が床荷重の制約を受けるため、図面をもとに、ポールピース、ヨーク、コイル等の体積を算出し、総重量を求めた。その結果、本体鉄材の重量が約 300 kg、銅線によるコイルの重量（直径 2 mm、5000 回巻）が約 140 kg で、総重量として 440 kg となり、450 kg/m<sup>2</sup> を超えない範囲で製作可能であることがわかった。

また、電磁石の架台については、イオン軌道面内での二次元的な移動およびイオン軌道円弧の中心を軸とした軌道面内での回転、イオン軌道面に垂直な方向の微調整が可能なものとした。詳細な設計図は省略するが、電磁石を手軽に微動できることが、質量分析計の最終的な調整には必要不可欠であり、架台には特に注意を払った。

製作した電磁石、架台および分析管の実物を写真 1 に示した。

#### 3.2 電場電極・電場容器

電場電極は、イオンの中心軌道半径が 40 cm で偏向角が 75° とかなり大きなものとなるが、電極表面は十分に滑らかに仕上げられていることおよび円筒外側電極と内側電極の曲率が同心円となっていることが重要である。

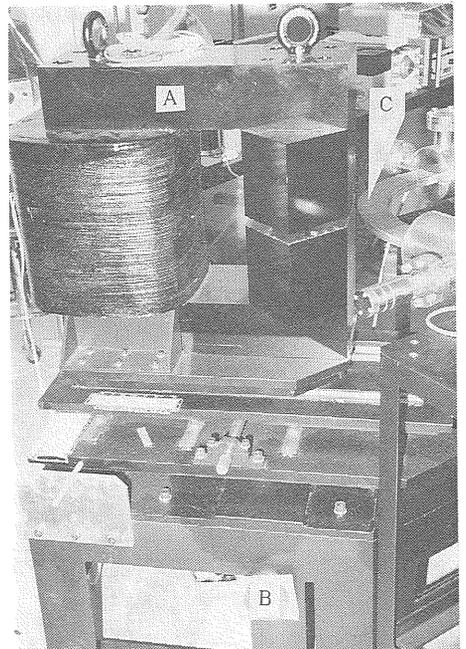
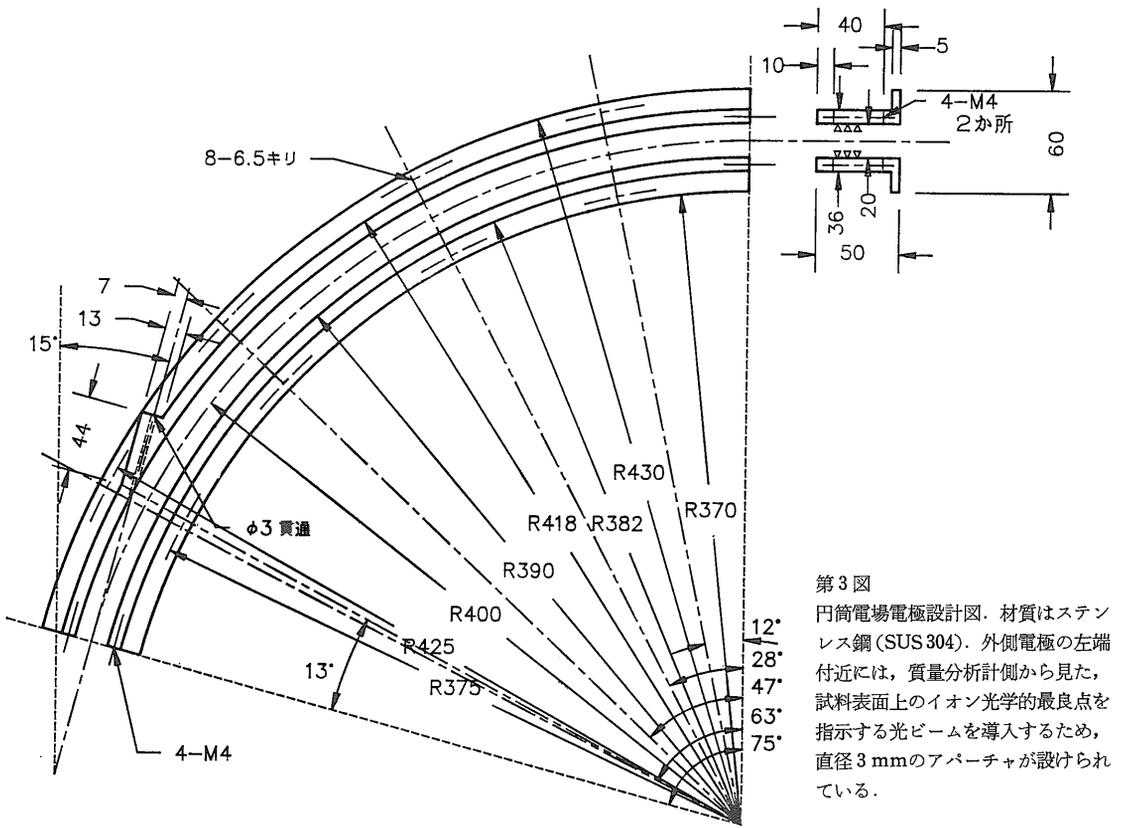


写真 1 A : 電磁石, B : 架台, C : 分析管



第3図

円筒電場電極設計図。材質はステンレス鋼 (SUS304)。外側電極の左端付近には、質量分析計側から見た、試料表面上のイオン光学的最良点を指示する光ビームを導入するため、直径3mmのアパーチャが設けられている。

このため、一体物からの削りだしを行うこととした。円筒電場電極の設計図を第3図に、電場容器の实物を写真2に示した。一对の電極は電場電極台上に設置し、電場容器一端のポートから挿入の後、写真2のポートAを通して固定作業を行う。これは、電場容器上部の蓋をなくして密閉型とすることにより、不定形をしたゴム等のパッキングを不必要とし、高真空に対して配慮したためである。第3図に示したように、外側電場電極には斜め右上方から直径3mmの細い穴があけられている。この穴は、質量分析計に入射するイオンの中心軌道の延長上にあけられており、さらにその延長上の電場容器にも窓付のポートが設けられている。ここから細く絞った光ビームを導入し、試料表面を照射することにより、二次イオンを質量分析する側から見た場合のイオン光学的最良点を容易に見つけることができるようになっている。

さらに、ポートAは高真空保持のためのイオンポンプ設置のためのポートとしても利用される。

### 3.3 試料チャンバー・試料導入機構・試料ホルダー

試料チャンバーには、少なくとも、試料移動機構設置ポート、内部観察窓、コールドフィンガー用ポート、試料表面観察窓、真空排気用ポート、二次イオン引出し電

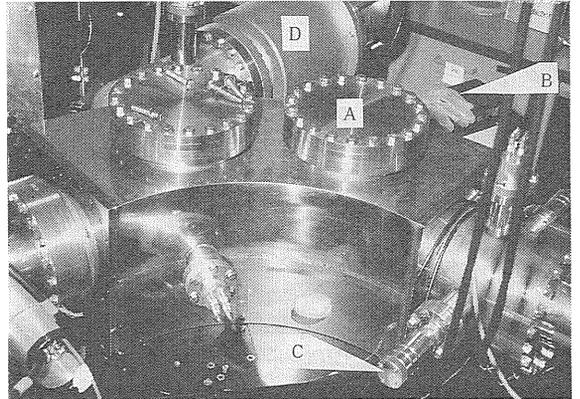


写真2 電場容器

A：イオンポンプ設置用ポート，B：光ビーム用レーザー装置，C：エネルギースリット移動機構，D：ターボ分子ポンプ用バルブ

極系設置用ポート、内部照明設置ポート、試料微動機構設置ポートおよび一次イオン源電極系設置ポートがそれぞれ設けられていなくてはならない。そのほか、二次電子像観察用増幅器設置ポートも設けられていることが望

ましい。これら各ポートを機能的に配置するため、チャンパー本体は多面体構造とし、ステンレス鋼のブロックから直接削り出しによって製作することとした。もちろん、種々のポートをすべての方向から付けることができる球形としても良いが、架台上への設置の安定性と製作経費の点を考慮して多面体のものとした(写真3)。

試料導入機構は、本体の真空を破ることなく試料の入れ替えを行うために必要なものであり、ゲートバルブによって本体と真真空的に切り離すことができる必要がある。実物は写真4に示されているが、Aが試料送り機構部で、多段にベローズを連結して伸縮させ、先端部の支持機構により支持した試料ホルダー(写真5)を試料チャ

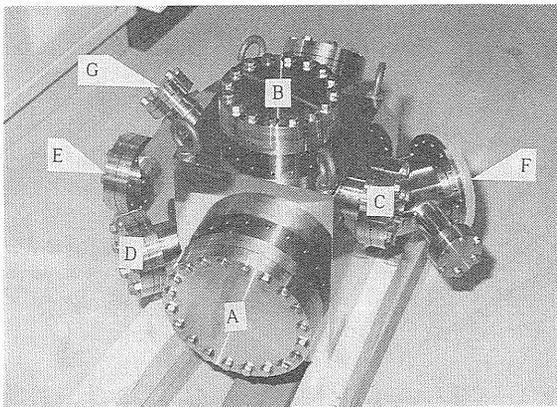


写真3 試料チャンパー

A: 試料導入用ポート, B: 試料チャンパー内観察窓用ポート, C: コールドフィンガー設置用ポート, D: 試料表面観察窓用ポート, E: 排気系用継ぎ手取り付けポート, F: 二次イオン引出し電極系挿入用ポート, G: 内部照明装置取り付けポート

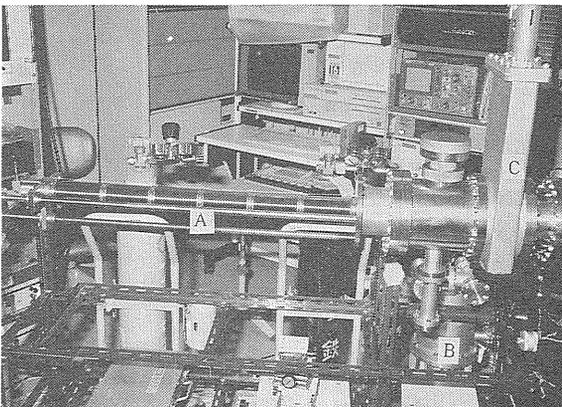


写真4 試料導入部

A: 試料導入機構, B: 試料待機部排気用ターボ分子ポンプ, C: 試料待機部-試料チャンパー分離用ゲートバルブ

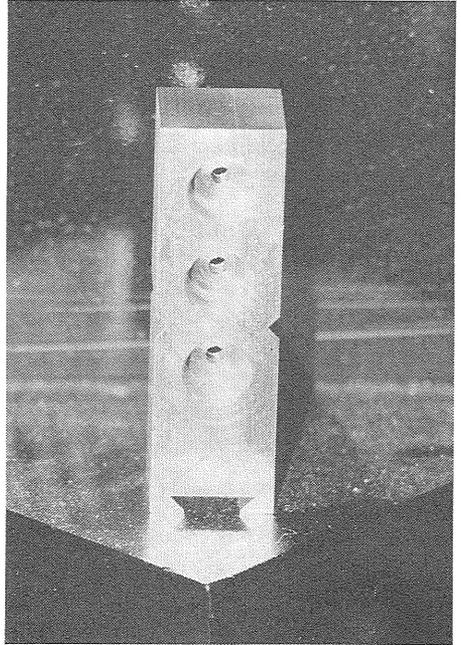


写真5 試料ホルダー (20mm×20mm×64mm)

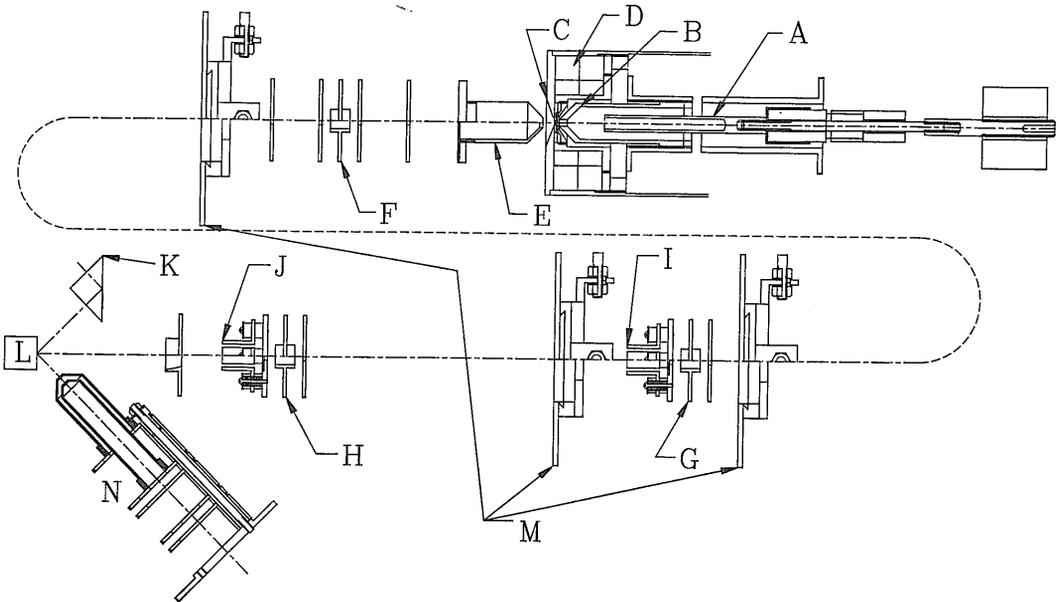
外径 10mm, 厚さ 8mm の円筒形試料容器が6個 (前面3個, 後面3個) 設置できる構造となっている。中央部に見える楔状のくぼみは、試料導入時の指示部

ンパーまで移動させることができる。途中にはゲートバルブ(C)が置かれている。また、試料の出し入れに際して導入部は独立に真空排気する必要から、排気量 160 l/sec の専用ターボ分子ポンプ(B)を備えた。

写真5に示されている試料ホルダーは、ステンレス鋼製で 20mm×20mm×64mm の直方体で、前面と後面あわせて同時に6個の円筒形試料容器が固定できる構造となっている。このホルダーにセットする円筒形試料容器は外径 10mm 高さ 8mm で、内径 7mm 深さ 6mm の穴があげられたるつぼ状をしていて、そこに融点の低い金属(例えばインジウム)を溶融した状態で試料を埋め込み、温度が下がってから表面を研磨してホルダーに設置する。試料ホルダーの横部分にある楔状のくぼみは、試料導入機構先端の支持部により挟んで出し入れするための受け部である。

### 3.4 一次イオン源電極・容器等

一次イオン源は、酸素および希ガスのイオンをガスの切り替えによって得ることができるよう、ホローカソード型とした。第4図A, B, CおよびDがその主要部である。陰極Aと陽極Cのあいだの放電により生成されたプラズマ中から、イオン引き出し電極Eを用いて加速収束を行い、レンズF, GおよびHによって試料(L)表面上に収束する。IおよびJは、それぞれ2対の平行



第4図 一次イオンおよび二次イオン用電極系。材質はステンレス鋼 (SUS 304)。電極絶縁のためのスペーサーの材質はステアタイト。  
 A: ホローカソード型陰極 B: 中間電極 C: 陽極 D: フェライト製永久磁石 E: イオン引き出し電極 F: コンデンサーレンズ G: コンデンサーレンズ H: 対物レンズ I: イオンビーム走査用偏向電極 J: イオンビーム位置決め用偏向電極 K: 直角プリズム L: 試料ホルダー M: レンズ電極系微動台 N: 二次イオン引き出し電極系

平板電極からなり、イオン軌道に対して直角な上下・左右の2方向にイオンを偏向させることができる。Iはイオン走査用偏向を行うためのもので、ブラウン管の走査と同期させ、放出される二次電子または二次イオンの強度による輝度変調を行うことにより二次電子像または二次イオン像を観察するためのものである。またJは試料面上での一次イオンの微小な位置決めをするために用いる。Mは3系統のレンズ系をそれぞれ真空中で微動するための装置である。Nは二次イオン引き出し電極系である。さらに、直角プリズム(K)の全反射を利用して、試料チャンバーに設けたポートを通して、試料表面を真空外から直接または顕微鏡テレビ装置によりブラウン管上で観察できる。これらは写真6に示したイオン源容器(D)の内部に組み込まれている。

### 3.5 真空排気系

装置の排気は、主として2系統の300 l/secの排気能力をもつターボ分子ポンプを用いた。ひとつは試料チャンバーを直接排気し、他のひとつは電場容器に接続して分析計側を排気する。これら2系統の他に、試料導入部とイオン源内部は、試料交換やイオン源電極の清掃などにより大気圧にさらされることが多いため、それぞれ、160 l/secの排気能力をもつターボ分子ポンプを設置した。また、将来高真空が常時保持できる状態に達した際には、電場容器に設けられたポートを通して、イオンポ

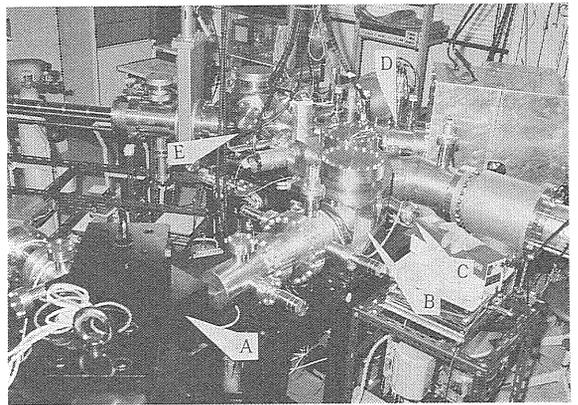


写真6 製作した SIMS 装置全景

A: 扇形磁場用磁石および分析管, B: 円筒電場用容器および電場電極(内部), C: 試料面上位置決め用光ビーム導入ポートおよびレーザー装置, D: 一次イオン加速収束レンズ系および移動機構, E: 試料チャンバー

ンプによる排気も計画している。

### 3.6 電源および制御系

経費節約のため、一次イオン加速用高圧安定化電源、各電極電圧供給用安定化電源モジュールなどの高安定化が必要な電源以外はすべて自作することとした。写真7には、自作の一次イオン源に用いるプラズマ生成用放電

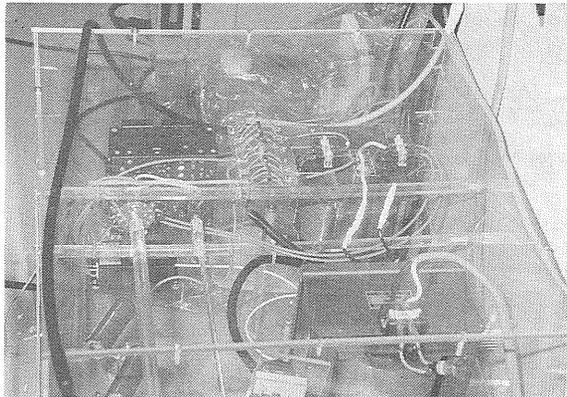


写真7 一次イオン発生用放電電源 (1600V)

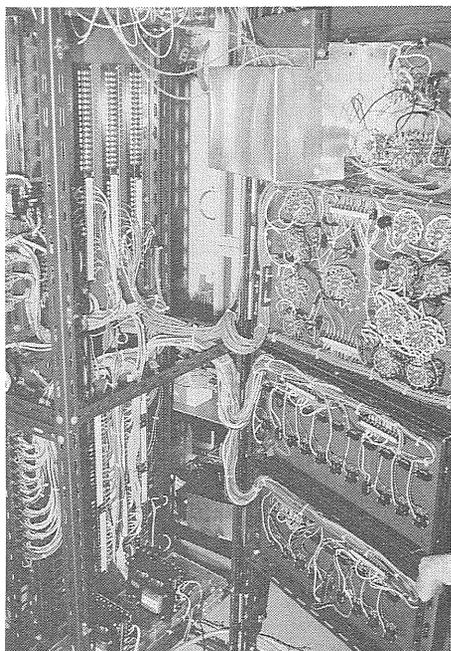


写真8 排気系, 一次イオン加速収束レンズ系, 二次イオン加速系, 電場等制御用電圧配電盤

電源を示した。高耐圧1対1トランスを用いて一次側と二次側を切り離し、電源全体をイオン源全体とともに15 kV程度まで電位を上げた状態で保持できるように、アクリル製の絶縁箱の中に納められている。

また、真空系制御のための停電等に対する保護回路、加速収束レンズや電場などの各電極に供給する電圧の微調整や極性切り替え等を行う制御部分を納めた制御配電系を写真8に示した。ここでは将来のパソコンによる制御も考慮してリレーを用いた切り替え方式を採用した。

### 3.7 その他

これらすべてを組み上げるための架台は、特殊な事情

ではあるが、搬入時にはそのサイズ等に制限があるため、できる限り小さく分割できる構造とした。これらを組み上げた全体構成は写真6に示されているとおりである。

## 4. 製作経過および予備的特性測定

前節にも示したように、製作し、組み立てを行った装置全体の概観を写真6に示した。比較的コンパクトにできあがっているのがわかる。

### 4.1 真空度

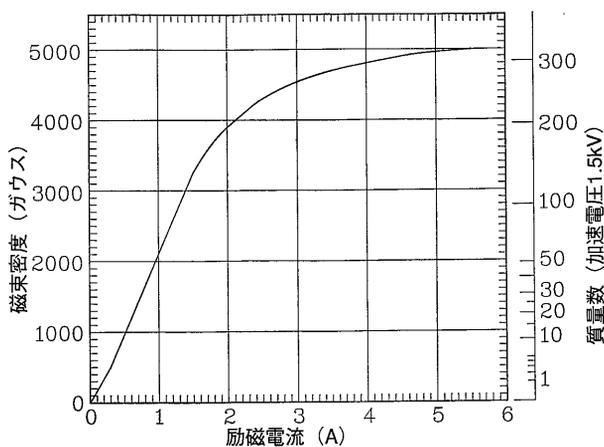
組み立てを完了したのち、すべてのターボ分子ポンプをととも稼働させ、装置全体の真空排気を行った。その結果、電場容器に設けた排気用ポートの位置で測定した到達真空度は、ベークアウトなしで、 $1 \times 10^{-6}$  Paが得られた。この装置は、2カ所にパイソンのOリングガスケットを使用しているため、装置全体のベークアウトは不可能であるが、分析管や一次イオン源容器については部分的にベークアウトが可能なので、これを実行することにより、さらに高到達真空度が期待できる。

一次イオン発生の予備の実験時に、一次イオン源中に酸素ガスを流入させた状態では、本体の真空度は約  $7 \times 10^{-4}$  Paに低下する。分析部のバックグラウンドを減らす意味からは、作動中の真空度を  $10^{-6}$  Pa台に保持しておくのが望ましい。一次イオン源とレンズ系の容器側とは、0.5 mmのアパーチャをもったイオン源用陽極ボタンにより仕切られているため、差動排気が実現しているものと考えられるので、本体側真空度を  $10^{-6}$  Pa台に保っておくためには、排気速度の大きなポンプに交換するか、さらに別のポンプを付加して排気能力を上げるか、どちらかの対策を講じなければならない。

### 4.2 磁場特性

電磁石により発生する磁場が、必要な質量域をカバーできるかどうかについて検討するために、電磁石コイルに流す励磁電流と得られる磁束密度の関係を測定した。その結果を第5図に示した。電磁石の材質が鉄であるため、速やかな励磁電流の上げ下げに対して、ヒステリシスが観察されるが、非常にゆっくりと電流を変化させることにより、この効果は最小限に抑えることができる。第5図では、励磁電流を上げ下げしたときに得られた磁束密度の値を平均したものを示した。

右縦軸には、加速電圧 1.5 kV の一価イオンで、磁場中のイオン中心軌道を通過するものに対応する質量数を示した。われわれが目的とする質量数50程度までの軽元素については、磁束密度は励磁電流に対して十分直線的であることがわかった。さらに、質量数1から150程度



第5図 電磁石特性測定結果

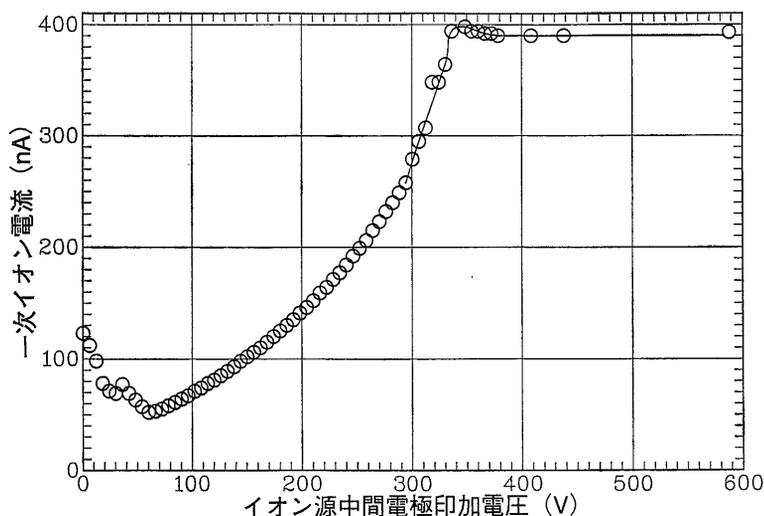
横軸：励磁電流，縦軸：磁束密度．右縦軸には，加速電圧 1.5 kV のとき，磁場中のイオン中心軌道を通過する一個イオンの質量数を示した．このグラフから，質量数約 150 までは，磁束密度-励磁電流の関係はほとんど直線的であることがわかる．

までは分析可能であり，所期の目的が達成できていることがわかった．

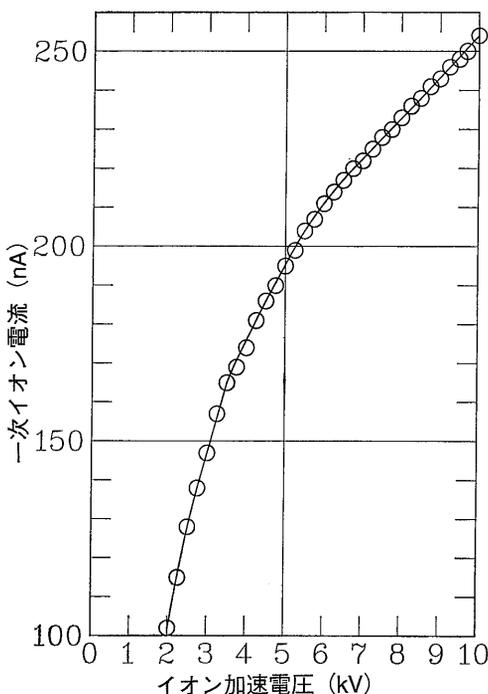
#### 4.3 一次イオン

イオン源に酸素ガスを導入し，生成された一次イオンを引き出し，その特性や安定性について調べた．

まず，イオン引き出し電極(第4図E)に流入する全イオン電流をモニターし，イオン源内で放電によりプラズマが形成されているかどうかの目安とした．通常，約40  $\mu$ A の電流値が観測され，うまく引き出しビーム状に収束すれば，一次イオンビームとして十分であることが確



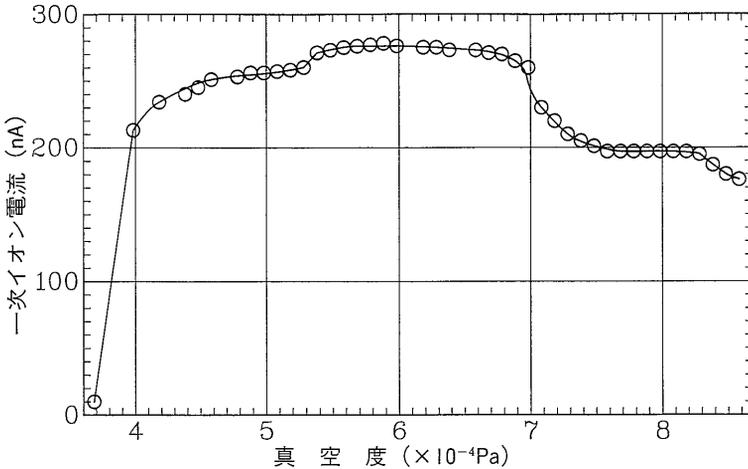
第7図 一次イオン電流(酸素イオン)のイオン源中間電極印加電圧に対する変化．イオン加速電圧は 10kV，検出は第7図電極Fの後方に挿入したモニター電極板により行われた．



第6図 一次イオン電流(酸素イオン)の加速電圧に対する変化．

められた．

次に，電極 E および F を通過した後の位置にモニター電極を挿入し，一次イオン電流の特性等を調べた．イオン加速電圧に対するイオン電流の変化を第6図に示した．また，イオン加速電圧 10kV のとき，イオン源中間電極に印加する電圧に対するイオン電流の変化は，第7図に示したようになった．中間電極の印加電圧が 350V 以上でイオン電流は定常値に達し，約 400 nA であった．ただし，この定常値を示す印加電圧の範囲では，一次イオン電流は極めて不安定となり，試料照射用として用いるためには不適当であった．イオン電流が最も安定であるような中間電極印加電圧は 250V 前後であった．従って，長時間安定な一次イオンビームを得るため，この電圧を 250V に設定することとした．ただ，この特性は，イオン源内に流入する酸素ガス圧および一次イオン加速電圧に微妙に依存するので，加速電圧を適当な値に設定し，酸素ガス圧が定常状態に達した後再調整し，安定領域を見いだす必要がある．



第8図 一次イオン電流(酸素イオン)の導入ガス圧依存性. イオン加速電圧は5kV, イオン源内の酸素ガス圧のパラメーターとして, イオンゲージ設置の位置での真空度の読みを用いた.

導入する酸素ガス圧に対するイオン電流の変化の一例を第8図に示した. 導入された酸素ガス圧は陰極部分で直接読むことが不可能なので, 電離真空計の管球を取り付けてある場所での真空度を, 酸素ガス圧のパラメーターとして, 横軸にとった. あるガス圧に達すると陰極と陽極間で放電が開始されるため, ガス圧に閾値が存在することがわかる. その後急激にイオン電流は増加し, 安定領域に入り, ガス圧が増えすぎると再び減少する. この安定領域にガス圧を設定することが望ましいが, 前節でも述べたように, それでは装置全体の真空度が低下するので, これを克服するためには, 本体側の排気能力の改善をしなければならない.

さらに, レンズ系を通して試料表面上に一次イオンの収束を試みた. その結果, 試料電流として最大10nA程度が観測されたが, 二次イオン生成効率等を考えると, 試料表面に到達する一次イオンはもう1桁高いことが望ましい. また, レンズ系を通過したあとのイオン電流が不安定であることが判明したが, その原因をつかむまでに至っていない. この点は今後の検討課題である.

次に, 一次イオンをステンレス鋼製の試料台に照射し, 二次イオン引き出し電極(第4図N)により二次イオンの検出を試みたが, 増幅器によるイオン電流検出を行っていないため, 安定した観測値は得られなかった.

### 5. 隕石中のマグネシウム同位体分析

前節までに述べたように, 今回製作したSIMS装置は, 目下, その特性などをチェックするためのデータを収集

している最中である. この途上, いくつかの改善すべき点が判明し, これらの改善を実行中である. 従って, この装置を用いて隕石中の同位体分析を行った結果はまだ得られていない. このため, 本節では, 従来から自作の初代SIMSおよび大阪大学教養部の日立IMA-2A型SIMSを用いて行ってきた, 各種隕石中のマグネシウム同位体比測定の結果をまとめたものを示すこととした.

同位体比測定に用いた地上物質試料および隕石試料を第3表に示した. 隕石試料は, L, LL, HおよびCに属するコンドライトを用いた.

#### 5.1 実験および結果

測定は, 8~13 keV の O<sub>2</sub><sup>+</sup> イオンを一次イオンビームとして用い,

試料表面上でのビーム径およびイオン電流は, それぞれ150~200μm および(1~2)×10<sup>-7</sup>Aである.

測定に際しては, つねに, 地上物質の愛媛県産かんらん岩中の苦土かんらん石(FO<sub>94</sub>)のひとつ(以下FOと呼ぶ)を実験室標準として試料ホルダーにセットし, 隕石試料分析の前後にこの標準試料の分析を行うようにした. また, 物理化学的なMass Fractionation(以下MFと略す)以外による同位体比変動をみるため, 愛媛県産かんらん石のほかにも4種の地上物質についても分析を行い, これらの地上物質の測定値は, 通常のMF線上に分布することを確かめた.

上述の各試料の同位体比は, すべてFO実験室標準の同位体比に対する千分偏差として次式により算出した.

$$Δ_m = \left[ \frac{(mMg/^{25}Mg)_{sample}}{(mMg/^{25}Mg)_{std}} - 1 \right] \times 1000$$

ここで, m=24, 26, 添字 sample は各試料を, std はFO実験室標準を表わす. また, (<sup>24</sup>Mg/<sup>25</sup>Mg)<sub>std</sub>=8.0107±0.0017, (<sup>26</sup>Mg/<sup>25</sup>Mg)<sub>std</sub>=1.08805±0.00023である.

結果をまとめたものを第9図に示した. 図には, 文献値(Schramm et al., 1970; Catanzaro et al., 1966)も同時にプロットした. 原点を通る勾配-1の直線は, 一般に, 質量差に比例するといわれている, 通常のMFを示す直線である.

隕石試料については, 局所ごと(構成鉱物ごと)に同位体組成が異なる可能性があるため, 鉱物を特定した後, その鉱物についての同位体比を測定することが望ましい. しかし, この測定値のまとめでは, 詳細な鉱物同定やSIMSスペクトルからの鉱物種の推定を行っていないな

第3表 マグネシウム同位体比測定に用いられた試料

名称	産地・分類等 (Mg/Si 値)は測定 したもののみ記入	第9図 の 中 記 号
<b>【地上物質】</b>		
苦土かんらん石 (FO <sub>94</sub> )	愛媛県産	FO
苦土かんらん石	"	FO1
"	"	FO2
かんらん石	隠岐島産	OK
"	南極マクマード産	MM
スピネルレゾライト	ハワイ産	SL1
"	"	SL2
マグネシウム金属	市販	Mg
<b>【隕石】</b>		
<b>【L-chondrite】</b>		
Bruderheim	L 6	1
Leedey	L 6	2
Potter	L 6	3
Yamato-74190	L 5	4
Yamato-74191	L 3 (<1.8)	5
Yamato-74191	L 3 (1.8-2.2)	6
<b>【LL-chondrite】</b>		
ALH-77278	LL 3 (<1.8)	7
ALH-77278	LL 3 (1.8-2.2)	8
ALH-77304	LL 3 (<1.8)	9
<b>【H-chondrite】</b>		
Yamato-74640	H 6	10
Plainview	H 5	11
Yamato-74155	H 4	12
Yamato-75028	H 3 (1.0)	13
<b>【C-chondrite】</b>		
Allende (matrix 1)	C 3	14
Allende (matrix 2)	C 3	15
ALH-77307	C 3 (2.4)	16
ALH-77003	C 3	17

った頃の実験値も含めて、平均的な同位体比をとった。ただ、Mg/Si 比により局所を区別したデータは、試料の一覧表 (第3表) に Mg/Si 比の値を同時に示した。

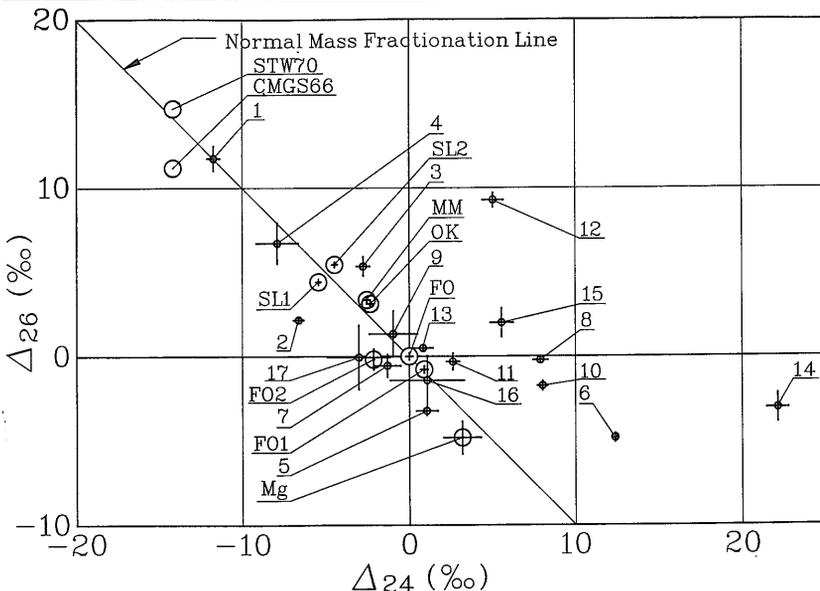
### 5.3 考察

第9図から、求めた同位体比の大部分は、FO を通る MF 線上に分布することがわかる。即ち同位体比変動は検出されなかった。しかし、図中の記号 6, 8, 10, 12, 14 および 15 に対するデータは、MF 線からのずれが見られる。

このずれは実験的要因による可能性があるという指摘もあるが、もしそうなら、同一分析条件のもとで、同一試料の異なる局所を分析したデータ (例えば 14 と 15) が、同様なずれを示すはずであり、この指摘は当たらない。

そこで、このずれを MF 線から右方にずれているとみれば、<sup>24</sup>Mg の過剰が存在することとなる。また、MF 線から上方にずれているものとすれば <sup>26</sup>Mg の過剰を示すことになる。もし、上方にずれているものとすれば、消滅核種 <sup>26</sup>Al (半減期=720000年) の崩壊によって形成された <sup>26</sup>Mg が付加されたものとも考えることもできる。さらに、<sup>25</sup>Mg の欠乏によって右斜め 45° 上方にずれる場合も可能性として考えることができる。

まず、<sup>26</sup>Mg 付加の可能性について考えると、付加されていない、つまり Al をほとんど含んでいない試料についてのデータは、3 同位体プロット上で、これらの点より下方の MF 線上に位置するはずである。しかし、実際の測定値はそうではなく、地上物質やほとんどの隕石に対するデータは、これら同位体比変動を示すデータの左方向の MF 線上にある。従って、このずれが <sup>26</sup>Mg の付加による可能性は非常に小さい。



第9図

地上物質および各種隕石に対するマグネシウム同位体比の3同位体プロット。Δ<sub>24</sub>およびΔ<sub>26</sub>の定義は本文中に示されている。FOは本文中に示されている。FOは実験室標準の愛媛県産かんらん岩中から得られた苦土かんらん石に対する値である。大きな○印は地上物質に、小さな○印は隕石に対応する。○の中心に示されている+の印は誤差で±σを示す。図中の記号に対応する試料名等については第3表に記載されている。

STW 70: 文献値 (Schramm, Terra and Wasserburg, 1970)

CMGS66: 文献値 (Catanzaro, Murphy, Garner and Shielde, 1966)

次に、 $^{25}\text{Mg}$ の欠乏については、この同位体だけを選択的に欠乏させるような反応が起こることにより説明が可能である。隕石構成鉱物が形成されてから、何らかの原因でこのような反応が起こったとすると、ずれを示している以外の試料についてもその痕跡が残されていない。ほとんどの隕石試料に対するデータがMF線上にあることから、この可能性も非常に小さいといえる。また、原始太陽系星雲時代に $^{25}\text{Mg}$ だけを優先的に欠乏させるようなできごとを考えることも可能性がないわけではないが、積極的にこれを支持するような反応は見いだせない。

さらに、 $^{24}\text{Mg}$ の付加の可能性について考える。これは、いわゆる $^{16}\text{O}$ の付加 (Clayton et al., 1973) と同様な原始太陽系時代のできごとを考えれば、説明ができる。即ち、原始太陽系星雲のすぐ近くで隕石構成鉱物結晶化の高々数百万年前までに起こった超新星を考え、これによりほとんど純粋な $^{16}\text{O}$ と $^{24}\text{Mg}$ が生成され、また、この超新星爆発時の衝撃波が太陽系収縮のトリガーとなったと考えるものである。

最近では、酸素同位体比変動のデータも増加し、 $^{24}\text{Mg}$ の変動は他の研究機関では検出されない(原因のはっきりしない $^{25}\text{Mg}$ 欠乏として説明されている同位体比変動は検出されている)ということから、上述の考え方だけではすべての同位体異常を説明できなくなっているようにも見受けられるが、現在検出されている同位体異常の原因を、原始星雲時代の単一のできごとに必ず帰さなければならない理由はどこにもない。少なくとも、実験的に検出されている $^{16}\text{O}$ と $^{24}\text{Mg}$ の過剰は、上述の超新星により説明可能である。

これを、最終的な結論に導くためには、さらに長い時間と地道な研究データの蓄積が必要である。このためにも、わが国で諸外国で行われている研究レベルを上回るような実験的研究を進展させなければならない。

## 6. まとめ

### 6.1 高分解能 SIMS 製作について

同位体精密測定専用SIMSの設計・製作の実際について、かなり詳細に述べた。この計画は、1985年度に文部省科学研究費補助金試験研究(2)(3年間継続: No. 60840024)の交付を受けて構想を練り始め、3年間で質量分析計を、さらにこれと重複する形で1986年度から一般研究(A)(4年間継続: No. 61420017)のもとに、本格的にSIMS全体の構成について検討し、1990年度に本報に述べられている全システムの組み立てを完了し、一次イオンに関する特性を測定できるまでになった。この間足掛け6年間を

要している。この期間を長いとみるか短いとみるかは、この装置を、今後調整し、十分高精度な同位体比測定に適用できる装置とすかどうかにによって決まるものと信じている。また、人海戦術が不可能であり、専門研究がややもすると阻害されがちな教員養成系大学で行われた計画であることも、長期間を要する原因のひとつとなっている。しかし、幸いなことに、その後も引き続いて科学研究費補助金重点領域研究(2) (No. 62611521, No. 63611513, No. 01611508, No. 02246209, No. 03232209)の交付を受けることができ、装置設計段階での不備な点およびその後判明した不都合な点の改善と予備実験を行うことが可能となっている。

今後は、装置の調整を続け、近い将来この装置による同位体比データの蓄積の開始にこぎつけることを目標として努力を重ねていることを書き添え、SIMS装置製作の報告とした。

### 6.2 隕石中の同位体比測定について

同位体比の精密測定は、従来熱イオン化を用いた表面電離型質量分析計を用いて行われているものが大多数であった。最近では、その場局所同位体分析に重点をおいて、SIMSの活用がかなりの研究機関で行われている。

ただ、SIMSはEPMAと違って、不明確な要素を数多くかかえたままで同位体分析に利用されているのが現状であるように思われる。しかし、どの分析装置もかつてはそうであったように、その装置のユーザーと装置改良開発とが相まって、データの質が向上し、装置の信頼性が増す。この点で、諸外国と違って研究者自らが装置をつくりその特性などを把握し、さらに研究をも行うわが国の体質は、ある意味では、よい条件が与えられているのかもしれない。

今後わが国でも、いわゆるユーザーに徹したSIMSの利用者ではなく、その装置の特徴を把握した、研究者が増加することが望まれる。

謝辞: 本報告をまとめる機会を与えて頂いた、地質調査所の平田岳史博士をはじめとする多くの方々には謝意を表す。本報告のSIMS装置製作の一部は、6.1に示したいくつかの文部省科学研究費補助金の交付を受けて行われた。感謝の意を表す。

### 参考文献

- Beske, H. E. (1964): Positive Sekundärionen ausbeute von 21 Elementen: Z. Naturforsch., **19a**, 1627-1628.  
 Catanzaro, E. J., Murphy, T. J., Garner, E. L. and Shields, W. R. (1966): Absolute Isotopic Abundance Ratios and Atomic Weight of Magnesium: J. Res. Natl. Bureau Stds., **70 A**, 453-458.  
 Clayton, R. N., Grossman, L. and Mayeda, T.K. (1973):

- A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites: *Science*, **182**, 485-488.
- Heimann, D. and Fluit, J. M. (1962): Sputtering by 20-KeV Ar<sup>+</sup> Ions at Normal Incidence on Meteorites: *J. Geophys. Res.*, **67**, 2921-2924.
- Liebl, H. (1967): Ion Microprobe Mass Analyzer: *J. Appl. Phys.*, **38**, 5277-5283.
- Long, J. V. P. (1965): A Theoretical Assessment of the Possibility of Selected-Area Mass-Spectrometric Analysis Using a Focused Ion Beam: *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 1277-1284.
- 松田 久 (1983): パソコン用質量分析計軌道計算プログラム: 質量分析, **31**, 231-239.
- Nishimura, H. and Okano, J. (1969): An Ion Microprobe Analyzer: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 1336-1343.
- Nishimura, H., Fujiwara, T. and Okano, J. (1971): Improvement of Detectable Limit of an Ion Probe Mass Spectrometer: *Mass Spectroscopy*, **19**, 205-212.
- Nishimura, H. and Okano, J. (1975): An Oxygen Ion Source for Secondary Ion Mass Spectrometer: *Mass Spectroscopy*, **23**, 9-14.
- Okano, J., Nishimura, H. and Ochiai, T. (1983): Isotope Effect due to Ion Bombardment in SIMS: *Proc. Int. Engineering Cong., Kyoto, 1929-1940.*
- Okano, J., Ochiai, T. and Nishimura, H. (1985): Ion-Beam-Induced Isotope Composition Changes in Metal Surfaces and Recoil Implantation: *Appl. Surf. Sci.*, **22/23**, 72-81.
- Shramm, D. N., Terra, F. and Wasserburg, G. J. (1970): The Isotopic Abundance of <sup>26</sup>Mg and Limits on <sup>26</sup>Al in the Early Solar System: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **10**, 44-59.
- Stanton, H. E. (1960): On the Yield and Energy Distribution of Secondary Positive Ions from Metal Surfaces: *J. Appl. Phys.*, **31**, 678-683.
- Yonts, O. C., Normand, C. E. and Harrison, Jr., D. E., (1960): High-Energy Sputtering: *J. Appl. Phys.*, **31**, 447-450.
- 
- NISHIMURA Hiroshi, TAKAHASHI Masaru, NAKAWATASE Takeshi, MATSUNAMI Satoshi, MURATA Mamoru and TAKESHI Hideo (1992): Design of a Secondary Ion Mass Spectrometer and Isotope Analysis of Magunesium is Meterites
- 

<受付: 1991年11月8日>

## — 目次 —

### FTIR (フーリエ変換赤外分光法)

分子振動の振動数は赤外領域の光の振動数に相当する。そのため、分子はその化学結合に特徴的な振動数の赤外線を吸収する。赤外分光法は、赤外線の吸収スペクトル(吸収波長および吸収強度)の測定に基づいて、分子構造の解析や定量を行うための手法である。

従来の赤外分光法では、光を回折格子を用いて分光し、検知する波長を連続的に変えながら強度を計ることにより、波数スペクトルを得ている。そのため、従来の分光法の測定装置は、分散型赤外分光光度計と呼ばれる。それに対し FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometry) では、分光器のかわりに干渉計を用い、干渉光の強さを干渉計の光路差の関数として測定し、フーリエ変換により波数スペクトルを求める。そのため FTIR に用いる測定装置を干渉型赤外光度計と呼ぶ。

分散型赤外分光光度計では、分光された光の特定波数のみをスリットを通して強度を計るため、光の利用効率

が低く、したがって感度が低い。それに対し干渉型赤外光度計では、スリットを用いないなどの理由により、光の利用効率が高く、感度も高い。また分散型に用いられる回折格子は製作上の制限により高分解能を得るのが難しいが、干渉型では光路差の広い範囲にわたる連続走査により高い波数精度を得ることができる。このように FTIR は従来の赤外分光法と比べ、高感度、高分解能という特徴を持つ。

赤外分光法は分子の化学結合の同定や定量に有効である。そのため地球科学においては、石油石炭などに含まれる複雑な有機化合物の同定・定量や、ケイ酸塩ガラス中の H<sub>2</sub>O や CO<sub>2</sub> の溶存形態の推定および定量などに利用されている。最近では FTIR の高感度という特徴を生かし、微小部分の測定を行うための顕微 FTIR など実用化され、数百 μm 程度の微小な斑晶中のガラス包有物に含まれる H<sub>2</sub>O や CO<sub>2</sub> の定量にも利用されている。

(鉱物資源部 篠原宏志)