

収束イオンビームとレーザーイオン化法を用いた環境汚染 微粒子の履歴解析

藤井 正明*・坂本 哲夫**

History Analysis of Suspended Particulate Matter by Using Mass Imaging of Focused Ion Beam with Laser Ionization

Masaaki FUJII* and Tetsuo SAKAMOTO**

A new mass imaging machine for a history analysis of a suspended particulate matter (SPM) was developed by combining a focused ion beam — secondary ion mass spectrometer with laser ionization. It enables us to cut a solid sample under an electron microscope and measure its mass image of both organic and inorganic components in nano scale. The spatial resolution is 40 nm and its sensitivity is 30 times higher than that without laser beam, which is the highest performance in the world. The principle, example of history analysis, and its possibility for the development of organic/inorganic hybrid materials and devices will be discussed.

Key words: mass spectrometry, secondary ion mass spectrometry (SIMS), laser ionization, suspended particulate matter (SPM)

平成 21 年に微小粒子状物質（いわゆる PM_{2.5}）に関する環境基準が定められるなど、大気浮遊粒子状物質（suspended particulate matter; SPM）による汚染は重要な環境問題となってきた。この SPM は多様な発生源を有するきわめて複雑な混合物であり、しかも遠距離を浮遊でき、その間に複雑な反応を経て変化する。特定の場所での微粒子汚染の原因を調査しようとする場合、この特性は大変やっかいである。従来の分析手法を用いるには長時間のサンプリングで分析可能な量を集めなくてはならないが、微粒子の行き先は風向きひとつで変わってしまうので、サンプリングの間にさまざまな発生源の微粒子が混合してしまい、発生源の特定が困難になるからである。つまり「一粒の微粒子から発生源と浮遊履歴を解析する」という夢の分析装置が必要とされているわけである。さらに、無機物だけではなく微量でも有害性の高い多環系芳香族など有機物成分の分析も必須であり、双方に対応できる分析装置である必要がある。

この単一微粒子の履歴解析装置の開発を目的とし、無機・有機物の選択イオン化が可能な共鳴多光子イオン化法

（REMPI）と、ナノスケール加工とイメージング分析が可能な収束イオンビーム二次イオン質量分析（FIB-SIMS）を融合させ、目的成分のみをイオン化・質量分析する FIB-REMPI 法を提案した。木の年輪のように、微粒子の内部には発生源の情報が、外側には浮遊中の変成などの履歴が含まれる。これに着眼し、微粒子の内部組成の分布、すなわち質量イメージングを行えば、単一の微粒子から環境場や発生活源を把握できる履歴解析装置となるとというのが発想である。

1. 装置の概要、原理

図 1 に測定原理を示す。まず電子顕微鏡で試料を観察し、測定対象となる微粒子を選択する。次にガリウムイオンによる収束イオンビームを対象となる微粒子に照射し、スパッタリングにより内部が露出されるように断面加工する。最後に加工された断面に対して再び収束イオンビームを照射し、生じた二次イオンを飛行時間型質量分析器で質量分析しながら断面全域をビームで走査し、コンピュータ上で特定の質量信号の空間分布（質量イメージング）を得ている。有機物の場合、収束イオンビームだけではイ

*東京工業大学統合研究院 / 資源化学研究所 (〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 R1-15) E-mail: mfujii@res.titech.ac.jp

**工学院大学電気システム工学科 (〒192-0015 八王子市中野町 2665-1)

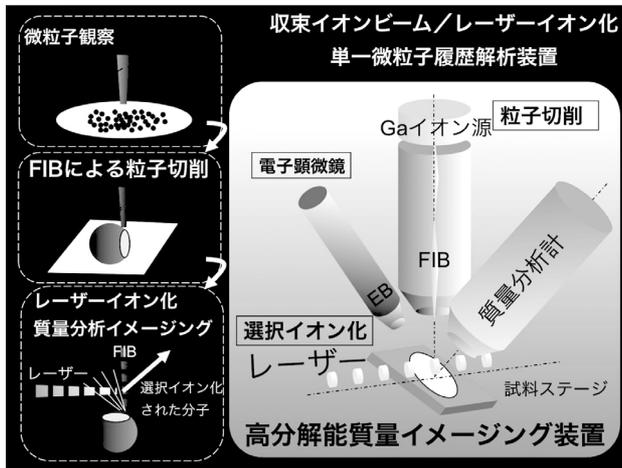


図1 収束イオンビーム/レーザーイオン化による微粒子履歴解析装置の原理と測定手順。

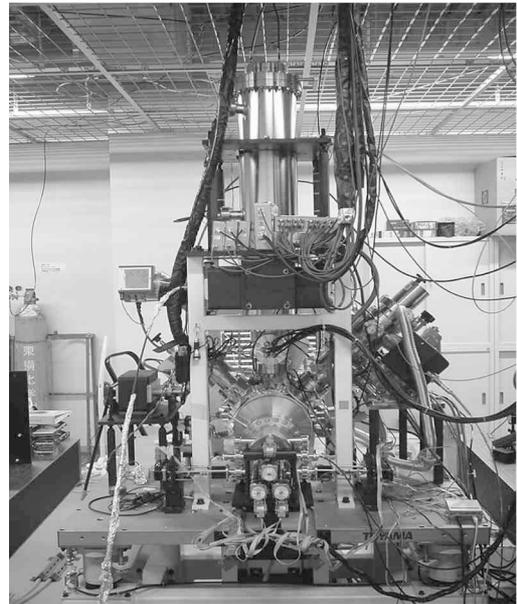


図2 装置主要部分の外観。このほかに制御系などが別途設置されている。

オン化効率も低い上、試料イオンの解離が著しく、分子の特定が困難である。そこで、イオンビームのスパッタリングで生じる中性分子に対してレーザーを照射し、共鳴イオン化や直接イオン化により特定の分子種を選択的、かつソフトに（親分子をあまりフラグメントさせない）イオン化して検出している。一般にイオンビーム照射による二次イオンの生成効率は低く（0.1%程度）、多くの試料は中性のままスパッタリングされている。したがってレーザーイオン化は感度を向上させる意味でも有効である。また、光を用いる分光分析の空間分解能は回折限界で制限されており、せいぜいサブミクロン程度の分解能しか得られないが、この方法であれば空間分解能はイオンビームで決まり、容易にナノスケール分解能が得られる。つまり、光イオン化の試料の選択的かつ高効率なイオン化と、収束イオンビームのナノスケール空間分解能と加工能力という両者の長所をあわせもつ測定手段である。

2. 装置の現状と実例

図2に装置の外観を示す。現状を簡単に述べると、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の小さな微粒子でもその断面を成分別にマッピングすることに成功し、粒子の発生機構に関する情報が得られることを実証し、マッピングの面方向分解能は世界最高の40 nmを達成している¹⁾。さらに、レーザーイオン化を用いることで、従来のFIB-SIMSでは難しかった有機物分析を実現し、ディーゼル微粒子中の発がん性物質の選択的検出に成功した。有機物マッピングも専用の高繰り返しレーザーを開発することで実現している。

図3に大気浮遊微粒子の分析例²⁾を示す。収束イオンビームを照射すると微少な微粒子でもきれいに切断することができる（上段）。その断面の質量イメージングを測定

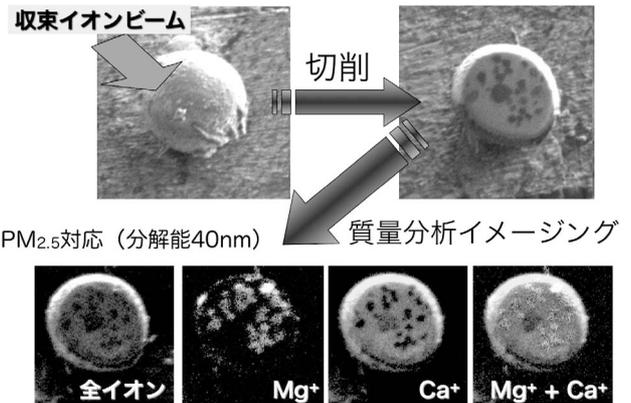


図3 大気浮遊粒子の内部質量イメージングの例。マグネシウムイオンとカルシウムイオンが相補的な空間分布（海島構造）となっており、この成分分布の特徴から発生源を特定できる。

すると、下段のようにMgとCaが海島構造を形成した特異な構造であることがわかる。これから石炭燃焼由来の飛灰であることを明らかにした。

図4に有機物のナノスケール質量イメージング例を示す。サンプルはペリレンを塗布した酸化チタン微粒子を基板上に置いたものである。二次電子像では、粒子の形はわかるが成分はわからない（左上）。収束イオンビームだけを用いる二次イオン像は無機成分を明瞭に画像化でき、Ti成分のマッピングは微粒子の形状と一致している（左下）。しかし、塗布したはずのペリレンをイメージングしようとしても、右下図のように明瞭なイメージを得ることができない。これに対して、収束イオンビームとレーザーを同時に用いてペリレン成分のイメージングを行うと、右上図の

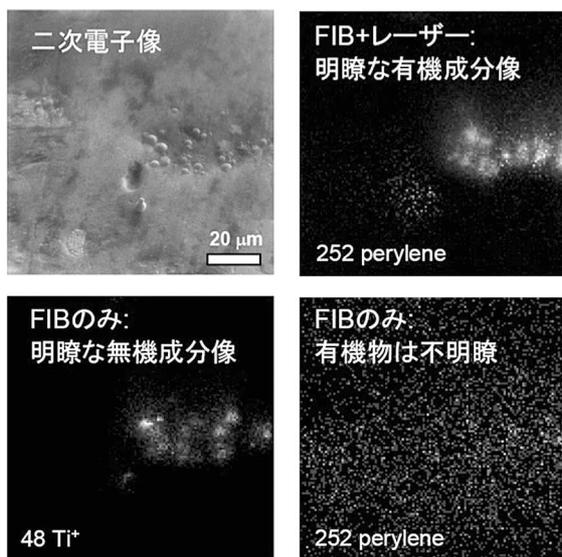


図4 ペリレンを塗布した酸化チタン粒子の無機・有機質量イメージング。無機成分は収束イオンビーム (FIB) で明瞭に観測できる (左下)。しかし、塗布したペリレンの空間分布は粒子の位置と一致せず、有機物イメージングは困難である。一方、高繰り返し 266 nm レーザーを同時に照射すると有機物も明瞭に画像化でき (右上)、本装置が有機物の質量イメージングを実現していることがわかる。

ように塗布した酸化チタン微粒子像を明瞭に再現することができ、この方法が従来の収束イオンビームのみによる分析では困難な、有機物のイメージングに対して強力な手段であることをよく示している。

この装置の特徴である有機・無機ナノスケール質量イメージングは、実際には環境分析を超えてナノテク時代の材料・デバイス解析装置としてきわめて適したものであ

り、有機物を含むハイブリッド材料・デバイス分野で重要な分析装置となる可能性が高い。たとえば、近年注目を集める有機薄膜太陽電池、分子トランジスターによるナノデバイスなど、ナノ構造を有する有機/無機ハイブリッド材料・デバイスには有機物分布を高空間分解能で分析する手段が必須であり、本分析装置が大きな役目を果たすと期待される。

本分析装置は科学技術振興機構・先端計測分析技術・機器開発事業により平成 16~21 年度に開発推進されたものである。共同研究者の林俊一新日本製鐵主幹研究員 (現解析部長)、平等拓範分子科学研究所准教授、石内俊一東京工業大学助教、ならびに多大なるご配慮をいただいた新日本製鐵先端技術研究所・橋本操所長、佐近正部長、トヤマ遠藤敬介社長、ご指導ご鞭撻をいただいた故・高木誠福岡女子大学学長に感謝申し上げます。

文 献

- 1) T. Sakamoto, M. Koizumi, J. Kawasaki and J. Yamaguchi: "Development of a high lateral resolution TOF-SIMS apparatus for single particle analysis," *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2008) 1617-1620.
- 2) T. Sakamoto, J. Kawasaki and K. Ooishi: "Development of the high-spatial resolution FIB-TOF-SIMS/REMP apparatus for environmental micro- and nano-particle analysis," *Proceedings of The 10th International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS-10)* (2008) 23.

(2011 年 4 月 25 日受理)