

## 技術論文

# 大気浮遊単一微粒子評価のための収束イオンビーム飛行時間型二次イオン質量分析装置の開発

## Development of FIB-TOF-SIMS Apparatus to Evaluate Suspended Particulate Matters

林 俊 一\* 辻 典 宏 西野宮 卓 久保田 直 義  
Shun-ichi HAYASHI Norihiro TSUJI Suguru NISHINOMIYA Naoyoshi KUBOTA

## 抄 録

科学技術振興機構(JST)先端計測分析技術・機器開発事業(現:産業イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】)「収束イオンビーム/レーザーイオン化法による単一微粒子の履歴解析装置」(2004年9月から2010年3月)にて開発した収束イオンビーム飛行時間型二次イオン質量分析装置により、環境負荷の高い大気浮遊粒子の解析技術を開発した。粒子観察時に平面分解能は約10nm、元素イメージング時では40nmを達成した。この技術を環境規制物質であるボロンの溶出率の異なる石炭灰について検討し、溶出率の大きい石炭灰はボロンが粒子表面に選択的に濃化しているのに対して、溶出率の低い石炭灰はボロンが選択的にCaO-MgO粒子に濃化していることを明らかにした。この技術は、環境調和型製鉄プロセス開発に対して、非常に重要な解析技術となりうる。

## Abstract

**FIB-TOF-SIMS apparatus to evaluate a suspended particulate matter has been developed at JST Development of System and Technology for Advanced Measurement and Analysis “Apparatus for evaluating formation and dispersion history of single particle by focused ion beam and laser ionization techniques”. A lateral resolution for scanning ion microscope observation is achieved about 10nm, and one for SIMS imaging is about 40nm. This technique is applied to evaluate the chemical states of boron whose leaching is strictly controlled by the regulation from the coal fly ashes, which have different elution characteristics. Boron exists at the top surfaces of fly ash particles which have higher leaching characteristic, and concentrates in the inner part of CaO-MgO particle, especially CaO, which have lower leaching characteristics. This technique can become very useful analytical technique for development of environmentally-friendly steel making process for sustainable development.**

## 1. 緒 言

大気浮遊粒子状物質 (SPM) は多様な発生源を有する極めて複雑な混合物であり、しかも存在する環境場の影響により複雑な反応を経て変化する。このため、汚染の実態把握と対策には、動態解析の時間的・空間的精密化及び個々の粒子が有する履歴情報の解析が強く求められている。一方、現在の環境分析で主に用いられる誘導結合型プラズマ質量分析 (ICP/MS) やガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) ではイオン化に物質選択性が無く試料の前処理が不可欠である。このため多量の試料を捕集する長時間サンプリングが必要であり、きめ細かい動態解析は事実上不可能である。我々は国家プロジェクトを活用し、微粒子一つ

一つを解析できる高面分解能を有し、更に人体に大きな悪影響を与える有機分子の非破壊計測を同時に可能にする方法を模索することにした。これが実現できれば、特有な浮遊粒子表面に存在する環境負荷の高い有機分子との因果関係が解明でき、その浮遊粒子の飛散履歴を詳らかにすることができると考えたためである。

## 2. 開発すべき技術内容

SPMの平均粒径は一般的にサブ $\mu\text{m}$ から数 $\mu\text{m}$ である。したがって、SPMがどのような成分がどのように分布して構成されているかを明らかにするには、サブ $\mu\text{m}$ 以下の面分解能が必要である。二次イオン質量分析 (SIMS) は得られる情報が表層数原子層のみであるため、表層のみの

情報を得ることができる<sup>2-5)</sup>。

一方、坂本らの開発したShave-off法を採用することで、粒子を装置内で断面加工し、その断面をSIMS分析することで内部の情報を別途抽出することができる<sup>6)</sup>。これにより、SPMの発生源の情報と飛散の履歴に関する情報を同時に得ることができる。

また、環境負荷の高い有機分子は、SPM表面に濃化していることが予想される。したがって、SPM粒子表面を非破壊で観察し、粒子を特定後、その粒子表面の有機分子の情報を抽出する必要がある。

そこで、我々は極微量の有機物を感度良く、更に高い面分解能で検出することが原理的に可能な収束イオンビーム(FIB)をプローブとして搭載した飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)装置を開発することを着想した。また、粒子を探索する際に、FIBを照射して走査電子像を観察することができるが、これでは粒子表面の有機物を照射したFIBにより破壊してしまう。そこで、FIBと試料表面で同点を観察することが出来る電子ビーム(EB)を併載するFIB-EB-TOF-SIMS装置を開発することを検討した<sup>7-9)</sup>。

本研究では、収束イオンビーム(FIB)をSIMSと融合する独自の着想により、その環境場や発生源に特徴的な微粒子の元素内部組成や粒子表面に付着する有機分子を解析する単一微粒子履歴解析装置の実現を目的とした。

### 3. 試作装置の性能

試作した装置の主たる構成要素はFIB、EB、試料マニピュレーター、二次電子検出器、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)、超高真空槽(チャンバー)であり、各々製作の進捗に合わせて個々の要素の性能の検証、改良を行ないながら、一つの装置として組み上げた。写真1、図1にFIB-EB-TOF-SIMS装置全体写真、および装置の概要を示す。

試料を中心にして、鉛直上にTOF-MSを設置し、45°方向左右にEBとFIBを設置して、試料上で同一点を臨む構造である。

#### 3.1 EB励起およびFIB励起二次電子像観察

二次電子像観察はEBやFIBの基本性能であるビーム径や装置全体の除振機能を評価する上でも最も基本的な機能である。本装置では環境微粒子の局所分析という目的から、二次電子像の分解能をできる限り高めることに努めた。

また装置の除振対策について熟慮した装置設計を行なったことに加えて、二次電子検出器に対するノーブルポンプからのノイズが非常に大きく、チャンバー内で試料台全体をSUS板で覆う等でノイズ低減対策を行なった。

モデル粒子観察から倍率校正を行なった後、金蒸着試料を用いてEBの面分解能を測定したところ、面分解能＝



写真1 FIB-EB-TOF-SIMS装置写真  
Photograph of FIB-EB-TOF-SIMS apparatus

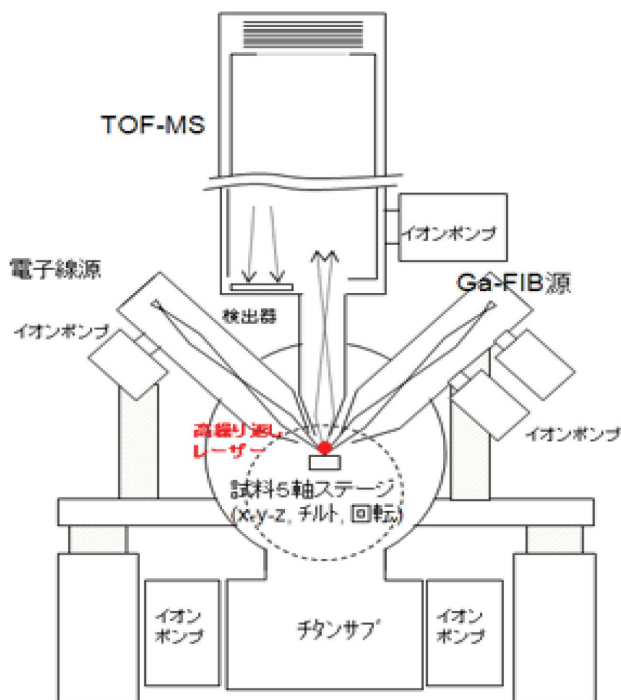


図1 FIB-EB-TOF-SIMS装置概要  
Schematic diagram of FIB-EB-TOF-SIMS apparatus

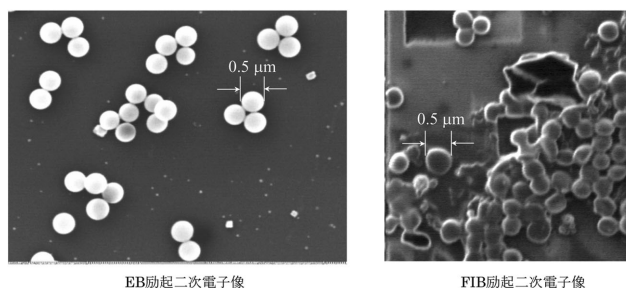


写真2 直径0.5mmのモデル微粒子の二次電子像  
SEM image of standard micro-particles with 0.5 mm in diameter taken by electron beam and FIB

13nmという値を得た。FIB励起二次電子像とEB励起二次電子像を比較してFIBがEBと同程度の面分解能を持つとみなせることから、FIBの面分解能は10nmという設計時の要求仕様値に近い値が得られているといえる。EBならびにFIBの面分解能を検証するため、まず直径 $0.5\mu\text{m}$ のモデル粒子を用い、EBおよびFIB励起の二次電子像を取得したところ、写真2に示すように、EB、FIBともに鮮明に観察することができた。

### 3.2 FIBとEBによる同一粒子観察

EBとFIBは各々試料表面の同一箇所に向けて $\pm 45^\circ$ の方向に設置してある。このため、EBとFIBで完全に同一

の箇所を観察すれば、平板試料ではほぼ同一の画像が(鏡像の関係ではあるが)観察され、粒子の断面加工においてEBはFIB加工断面を直視することができる(図2参照)。

以上のような測定技術のハード面の整備により、目的である一連の粒子解析技術が確立した。この分析の一連の流れを図3に示す。粒子を二次電子像(SEM)により非破壊で探索し、その粒子表面の元素の分布状態をパルス化したFIBによるTOF-SIMSのマスペクトルとイメージングで観察することができる。その後、粒子を直流のFIBにて断面加工し、加工後、粒子を $180^\circ$ 方向にユーセントリック回転させ、その断面を再度パルス化したFIBによるマスペクトル、イメージング取得を行う。ここに示した粒径約

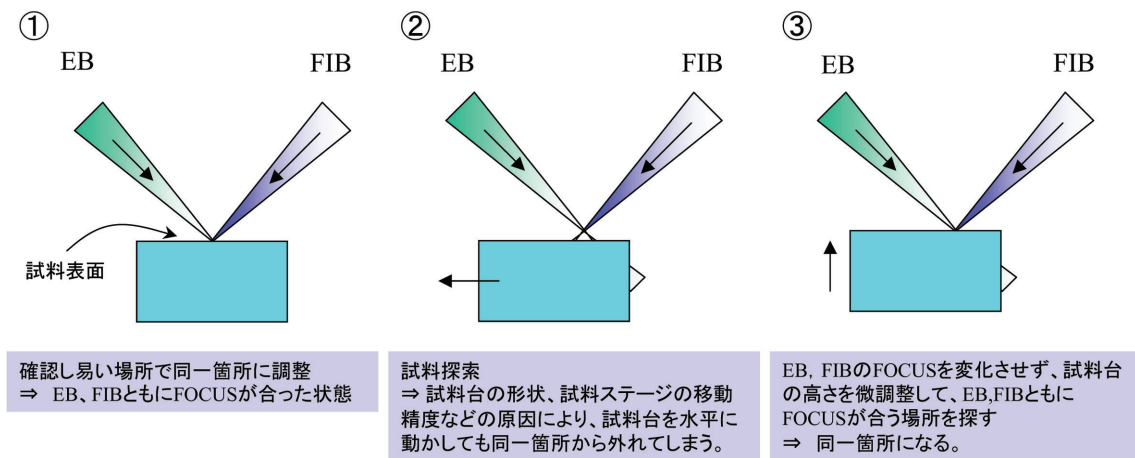


図2 FIBとEBによる同一箇所観察の手順  
Observation procedure of specific area by both electron beam and FIB

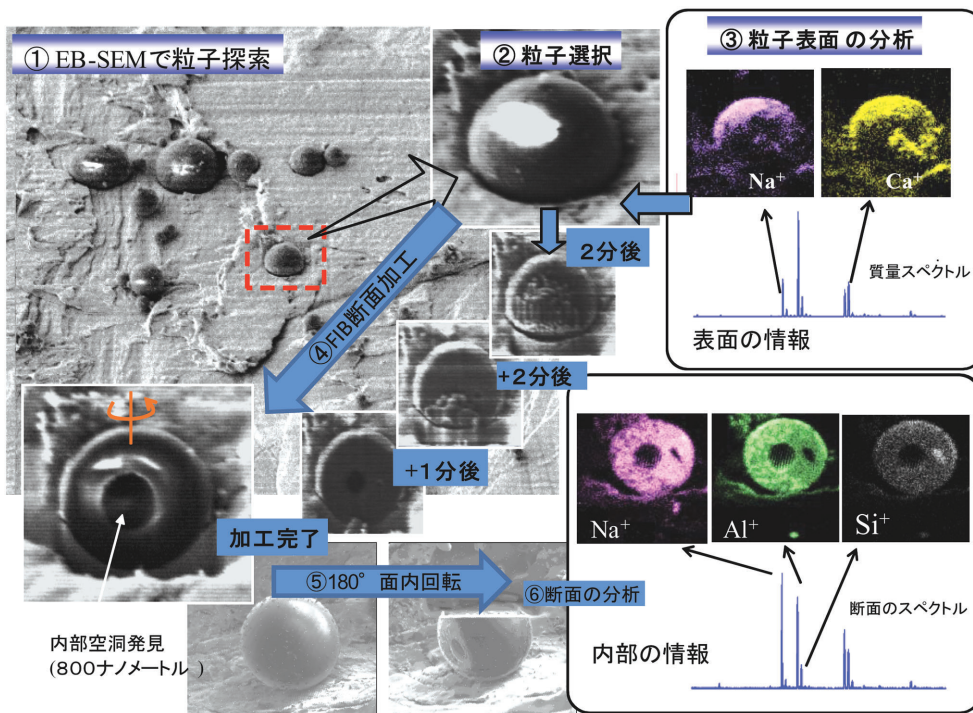


図3 粒子表面/内部観察の測定手順  
Analytical procedure of surface and inner part of a particle

2.5 μm の粒子を半分まで断面加工するのに要する時間は約5分間であった。これまでのところ、SIMSによる元素イメージングの平面分解能40nmが得られている。

以上の操作により、注目粒子の表面および内部の元素分布情報を抽出することが出来る。

#### 4. 石炭灰の解析<sup>10, 11)</sup>

本開発機器を実試料に適用した例を示す。石炭灰は盛り土材、建材などにコンクリート混和材や舗装材としての利用が拡大している。しかし、利用拡大の阻害要因として、環境汚染物質の土壌への溶出の問題がある。Bは陸域排水基準が10mg/Lとなっているが、石炭灰中B濃度と溶出量とが比例していないことが多く、そのため溶出抑制シーズを見つけ出すことが重要である。このような溶出挙動の違いは、石炭灰中のBの存在形態の違いに起因するものと考えられる。そこで、我々はFIB-EB-TOF-SIMSとSTMAS-NMR (Satellite-transition magic angle spinning nuclear magnetic resonance) 法を組み合わせることで、石炭灰中に含まれる微量のBの存在形態を明らかにすることを試みた。

新日本製鐵で独自開発したSTMASプローブにより、二つの溶出特性の異なる石炭灰A (1050ppm B含有, 溶出率50%), B (540ppm B含有, 溶出率17%)の存在形態を観察した。石炭灰中に含まれるBは、石炭灰BはCa<sub>3</sub> (or Mg<sub>3</sub>) B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>かあるいはCa<sub>2</sub> (or Mg<sub>2</sub>) B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が主であるのに対して、石炭灰AはCa<sub>3</sub> (or Mg<sub>3</sub>) B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>かあるいはCa<sub>2</sub> (or Mg<sub>2</sub>) B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のみならずCa (or Mg) B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>も存在することが分かった。このように二つの石炭灰中のボロンの存在形態の違いが判明した。この二つの石炭灰について、FIB-EB-TOF-SIMSにより、元素の存在分布から溶出特性との相関を解明することを試みた。

##### 4.1 FIB-EB-TOF-SIMS 測定

FIB-EB-TOF-SIMSにより得られた二次イオン像を図4

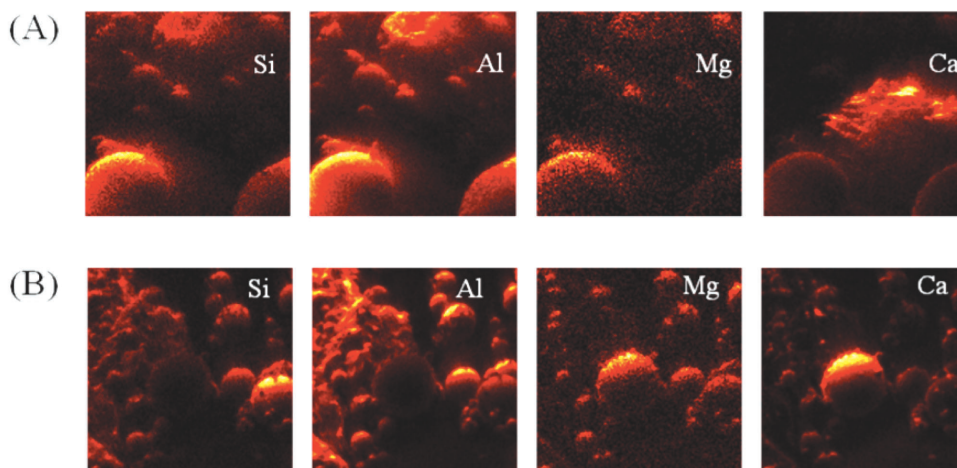


図4 石炭灰AおよびBのSi, Al, Mg, CaのSIMS元素イメージ  
Elemental (Si, Al, Mg and Ca) SIMS images of coal fly ash A (A) and coal fly ash B (B)

に示す。石炭灰Bは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系とCaO-MgO系の粒子に2分されていることがわかる。一方、石炭灰Aは、特に粒子の組成にはっきりとした違いが見られていない。

図5には、それら粒子表面のBの存在分布を示す。Bは、石炭灰BのCaO-MgO系粒子にのみ濃化している。また、石炭灰Aはどの粒子の表面にもボロンが濃化していることが分かった。

一方、図6は石炭灰Bの断面の二次イオン像と走査イオン(SIM)像を示すが、CaO-MgO粒子が内部でCaOとMgOが分離した海島構造となっていること、その中でBがCaO中に選択的に濃化していること、FeもCaO中に濃化していることがわかった。

これは、FIB-EB-TOF-SIMSの40nmの平面分解能によりはじめて得られた情報である。また、STMAS-NMRで決定できなかったBの存在形態がCaと共存している分布を得たことから、Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>あるいはCa<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>であることが明らかとなった。また、NMR測定において、石炭灰Bで非常に強くスピニングサイドバンド(SSB)が観測されたが、これはBがFeと共存する位置にあったためであることもわかった。

以上のように、Bの溶出率が大きく異なる石炭灰2つBの存在形態をSTMAS-NMRとFIB-EB-TOF-SIMSを用いて評価した。溶出率が50%ある石炭灰Aは、Bが全粒子の表面に濃化している。一方、溶出率が17%の石炭灰AではBは主にCaO-MgO系粒子に濃化しており、CaO-MgO粒子中の特にCaOに選択的に濃化している。したがって、溶出試験において、表面に濃化するB量が多い石炭灰Aの溶出率が高く、石炭灰BではBがCaO内部に存在するため溶出率が低く抑えられたと考えることができる。

#### 5. 結 言

環境微粒子の飛散履歴および発生源の情報を抽出することを目的に、科学技術振興機構(JST)先端計測分析・技術機器開発事業を通して、収束イオンビーム(FIB)/レー

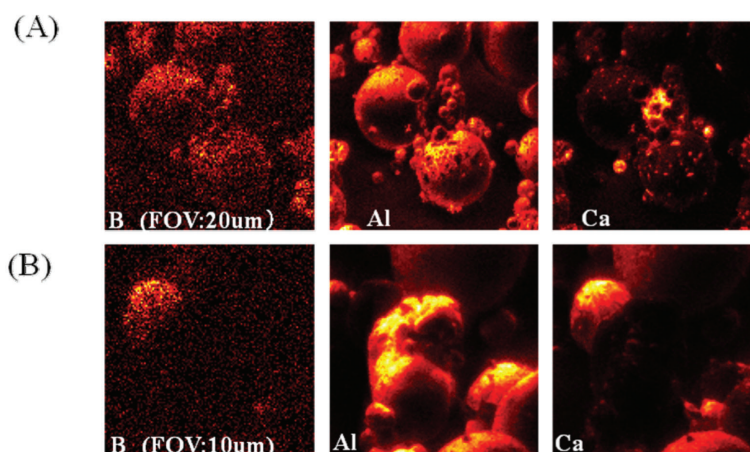


図5 石炭灰AおよびBのB, Al, CaのSIMS元素イメージ  
B, Al and Ca SIMS images of coal fly ash A (A) and coal fly ash B (B)

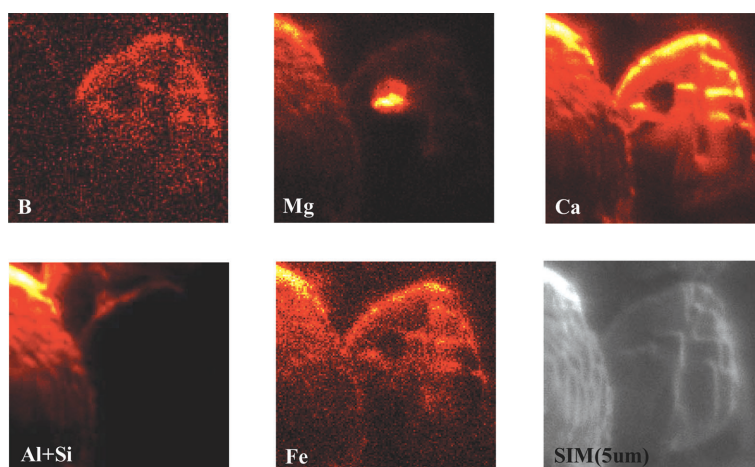


図6 石炭灰Bの断面元素イメージ(B, Mg, Ca, Al+Si, Fe)およびSIM像  
Cross sectional elemental SIMS images and SIM (Scanning Ion Microscope) image in coal fly ash B

ザーイオン化法を組み合わせた単一微粒子の履歴解析装置の開発を進めてきた。装置は電子顕微鏡の薄膜試料作製に用いられるFIBをプローブとした二次イオン質量分析計(SIMS)を基本としており、FIBによる40nmレベルの高い平面分解能で元素マッピングが可能であること、FIBにより微粒子を断面加工可能で、粒子の表面と内部を別々に観察することができる。粒子内部には発生源の情報が含まれ、外側には粒子が飛散してきた履歴の情報が含まれている。

また、我々は国家プロジェクトを通して、ガス中の極微量有機分子検出技術の開発の中でレーザーポストイオン化技術を蓄積してきた<sup>12-17)</sup>。

FIBによりスパッタされた粒子に紫外線レーザーを照射することで、注目する銅環境負荷元素をイオン化し、非常に定量性の高い高感度な元素分析が可能となることを明らかにしている<sup>18-23)</sup>。

更に、レーザーイオン化により、従来のSIMSにはない有機物の分子骨格の情報を得ることが出来ることなどを明らかにした。

この手法の開発により、環境微粒子の発生源に関わる情

報を得られることが分かった。今後、この技術を積極的に応用展開することにより、環境調和型製鉄プロセス開発に非常に重要な情報を提供することができると考えている。

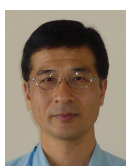
#### 謝辞

実施プロジェクトのチームリーダーである東京工業大学・資源化学研究所の藤井正明教授、主な分担開発者である工学院大学・工学部の坂本哲夫准教授、東京工業大学・資源研究所の石内俊一助教、岡崎国立研究機構・分子科学研究所の平等拓範准教授に技術開発に関する一方ならぬご指導を頂きました。この場を借りて、感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 科学技術振興機構(JST)先端計測分析技術・機器開発事業(現:産業イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】)収束イオンビーム/レーザーイオン化法による単一微粒子の履歴解析装置. 2004年9月から2010年3月
- 2) 表面分析. SIMS—二次イオン質量分析法の基礎と応用—. アグネ承風社, 2003
- 3) Benninghoven, A., Rudenauer, F. G., Werner, H. W.: Secondary

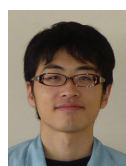
- Ion Mass Spectrometry – Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1986
- 4) 日本表面科学会編: 表面分析技術選書 二次イオン質量分析法. 丸善, 1999
  - 5) Vickerman, J. C., Briggs, D.: TOF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry, IM Publications and Surface Spectra. Chichester, Manchester, 2001
  - 6) Sakamoto, T., Shibata, K., Takanashi, K., Owari, M., Nihei, Y.: Structural Analysis of Fly Ash Particles by Means of Dual Focused Beam Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. 2, 45-51(2004)
  - 7) Yamaguchi, J., Sakamoto, T.: A Portable Aerosol Sampler for Individual Particle Analysis by Means of TOF-SIMS. Applied Surface Science. 255(4), 1505-1508(2008)
  - 8) Sakamoto, T., Yamaguchi, J.: Local Charge Neutralization Using Secondary Electrons Induced by Focused Electron Beam in TOF-SIMS Analysis. Applied Surface Science. 255(4), 1621-1624 (2008)
  - 9) Sakamoto, T., Koizumi, M., Kawasaki, J., Yamaguchi, J.: Development of a High Lateral Resolution TOF-SIMS Apparatus for Single Particle Analysis. Applied Surface Science. 255(4), 1617-1620(2008)
  - 10) Hayashi, S., Takahashi, T., Kanehashi, K., Kubota, N., Mizuno, K., Kashiwakura, S., Sakamoto, T., Nagasaka, T.: Chemical State of Boron in Coal Fly Ash Investigated by FIB-TOF-SIMS and STMAS NMR. Chemosphere. 80(8), 881-887(2010)
  - 11) 水野薫, 高木康夫, 林俊一: 固体表面分析. 表面技術. 61, 108-109(2010)
  - 12) JST 独創的研究成果育成事業 環境物質評価のためのイオン化検出赤外分光装置の開発. 2000
  - 13) 文部科学省産学連携イノベーション創出事業補助金 高温炉内微量ガス成分の高感度オンライン分析技術の開発. 2002-2004
  - 14) Suzuki, T., Hayashi, S., Ishiuchi, S., Saeki, M., Fujii, M.: A New, Highly Sensitive Time-of-Flight Mass Spectrometer Consisting of a Flangeon-type Conical Ion Lens System and a Proto-type Daly Detector for Exhaust Gas Analysis Based on Jet-REMPI Technique. Anal. Sci. 21, 991(2005)
  - 15) 藤井正明, 石内俊一, 林俊一, 光励起: 共鳴多光子イオン化法による分子のインタクトイオン化. 真空. 47, 612(2004)
  - 16) 林俊一, 鈴木哲也, 石内俊一, 藤井正明: 超音速分子ジェット多光子吸収イオン化質量分析法を基本とする環境負荷物質リアルタイムモニタリング装置の開発. 鉄と鋼. 92, 30(2006)
  - 17) 林俊一, 鈴木哲也, 石内俊一, 藤井正明: レーザーイオン化質量分析による超微量物質検出. レーザー研究. 34, 283(2006)
  - 18) Hayashi, S., Kubota, N.: Internal Energy Distribution Change of Sputtered Al Atom under Several Hundreds of eV Oxygen Ion-beam Bombardment by Resonant Laser Ionization Sputtered Neutral Mass Spectroscopy. J. Vac. Sci. Technol. A. 27(5), 1149-1152 (2009)
  - 19) Koizumi, M., Sakamoto, T.: Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization of Neutral Atoms Sputtered with Ga-FIB. App. Surf. Sci. 255(4), 901-904(2008)
  - 20) Kubota, N., Hayashi, S.: Application of Resonant Laser Postionization SNMS for Quantitative Depth Profiling in Stainless Steel with Oxide Film. Appl. Surf. Sci. 255, 1516-1518(2008)
  - 21) Hayashi, S., Kubota, N.: State Selective Detection of Sputtered Al Neutrals by Resonant Laser Ionization SNMS. Appl. Surf. Sci. 255, 834-836(2008)
  - 22) Kubota, N., Hayashi, S.: Enhancement of Excited Secondary Fe Atoms under Oxygen Ion Bombardment. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. 7, 191-194(2008)
  - 23) 西野宮卓, 久保田直義, 林俊一, 竹中久貴: 共鳴多光子イオン化スパッタ中性粒子質量分析法による Si/Ti 多層膜の深さ方向分析. 表面科学. 45(8), 386-391(2010)



林 俊一 Shun-ichi HAYASHI  
先端技術研究所 解析科学研究部 部長  
工博  
千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511  
TEL:(0439)80-2248



辻 典宏 Norihiro TSUJI  
先端技術研究所 解析科学研究部 研究員



西野宮 卓 Suguru NISHINOMIYA  
先端技術研究所 解析科学研究部 研究員  
工博



久保田直義 Naoyoshi KUBOTA  
先端技術研究所 解析科学研究部 研究員  
工博 (現 ナノフォトン(株))