

平成18年度 学術創成研究費 研究進捗状況報告書（中間評価用）

平成18年3月31日現在

ふりがな	いしはらもりお		所属研究機関・ 部局・職	大阪大学大学院理学研究科・ 物理学専攻・助教授				
研究代表者 氏名	石原盛男							
研究課題名 (英訳名)	惑星探査用次世代超高感度極微量質量分析システムの開発 Development of Nobel Mass Spectrometer with Ultra-High Sensitivity and Ultra-Trace Sampling for Planetary Exploration							
研究経費 (千円未満切捨) <small>平成16,17年度使用内訳 は支出額、平成18年度以 降の交付額は内約額、使用 内訳は支出予定額を記入</small>	年度	研究経費(千円)		使用内訳(千円) <平成18年度以降は支出予定額>				
		交付額	支出額	設備備品	消耗品費	旅費	謝金等	その他
	平成16年度	97,400	97,400	84,426	1,881	698	8,537	1,890
	平成17年度	96,900	96,900	68,625	14,305	3,825	7,439	2,704
	平成18年度	90,000	-	23,800	33,200	4,000	21,000	8,000
	平成19年度	69,900	-	0	49,500	2,300	1,000	17,100
	平成20年度	77,600	-	0	49,500	8,100	1,000	19,000
総計	431,800							
研究組織(研究代表者及び研究分担者)								
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担(研究実施計画に対する分担事項)					
石原盛男	大阪大学・大学院理学研究科・助教授	質量分析	研究総括,質量分析装置の設計					
豊田岐聡	大阪大学・大学院理学研究科・助教授	質量分析	多重周回型飛行時間型質量分析計とイオントラップの設計					
植田千秋	大阪大学・大学院理学研究科・助教授	物性物理学 同位体科学	惑星物質の同位体分析による質量分析計の評価					
松本拓也	大阪大学・大学院理学研究科・助手	同位体地球 化学	惑星物質の同位体分析による質量分析計の評価					
内野喜一郎	九州大学・総合理工学研究 院・教授	計測工学 電気工学	レーザー励起イオン化装置開発					
坂本尚義	北海道大学・理学研究科・教 授	惑星科学	二次イオン検出システムの設計					

当初の研究目的 (交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。)

本研究の目的は、今後の惑星科学探査ミッションにより地球に持ち帰られる宇宙試料の解析、および惑星探査搭載を目指した極微量試料用超高感度質量分析装置の基礎研究の創出と試作である。

本研究では、新しい発想の質量分析器を採用することにより、単原子(または分子)の識別検出という究極の検出感度・検出精度を有し、かつ原子層レベルの空間分析能を有する新しい質量分析システムを開発・確立する。その装置により現在航行中の日本の惑星探査機による「はやぶさ」ミッション(小惑星サンプルリターンミッション)により世界で始めて地球に持ち帰られる小惑星物質(2007年夏)試料に本研究成果を適用し小惑星表面に存在する未知の物質や現象の検出を試みる。

本研究で開発される分析技術は、次世代半導体デバイス開発とされる極表面層の形成深さ分布の評価技術として半導体産業界に直接貢献できるものである。

これまでの研究経過

1. 本研究は、学術創成研究費の趣旨の3つの観点のうち、どの観点到に主眼を置いて研究を行っているかについてお書きください。
2. 研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、研究組織内の連携状況を含め、具体的に記入してください。

1. 本研究の狙い

本研究は創造的・革新的・学際的学問領域を創成する研究を主眼として行っている。

惑星科学における質量分析の有用性は最近ますます高まっている。例えば、太陽系起源の原点に迫るためには欧州宇宙機構が推進する彗星探査ミッションの成功が大きな鍵を握っている。我々は(石原, 豊田)はその搭載質量分析装置の設計者として招待され、プロトモデルを設計試作した。また、太陽系最古の痕跡をとどめる隕石から酸素同位体比のマイクロスケールの大きな変動を突き止め太陽系の起源論に新風を吹き込んだのも我々(塚本)が行った質量分析である(Science 1998; Nature 2003)。これらの例は、質量分析装置の小型化・高感度化・ナノスケールの高分解能化のような性能向上が今後さらに進むと、我々のルーツを探るサイエンスについて全く予期できなかった新しい発見が高い確率で期待され、それが我々の自然観・世界観を一新するかもしれないことを示唆している。

本研究は新奇な超高感度質量分析装置を開発するというものである。その独創的な点は、阪大グループの設計したイオン光学を用いた多重周回型飛行時間型質量分析計を中心に北大(東工大)の2次元イオン検出器・九大の非共鳴レーザー励起イオン源をシステム化することにより次世代型小型超高感度・極微量質量分析装置を開発し、ナノスケール宇宙微粒子の同位体分析法を確立し太陽系起源とアストロバイオロジーの研究を推進することである。これらの基礎技術要素はそれぞれ各グループがユニークな発想により世界に先駆けて開発熟成してきたものである。

本研究により開発される超高感度極微量質量分析システムは惑星科学のみならず、固体微粒子分析を通じて環境科学、半導体工学にそのまま適用可能であり、大きな貢献が期待される。また分析装置開発は研究実施において第一級に重要な要素技術であり、研究内容と表裏一体の関係にある。従って、産官学の協力による「装置開発」を通じた「物作り」技術力の再構築と、その技術力の我が国産業界(特に計測機器産業界)への普及は、極めて緊急性の高い課題と位置づけられる。

2. 本研究の進捗状況

超高感度極微量質量分析システムの装置開発は質量分析部については主として阪大で、一次イオン照射部については、阪大、北大(東工大)を中心に企業の協力を得て設計製作を行っている。レーザーイオン化については九大で基礎実験を行った。また北大(東工大)で地球外物質分析法の基礎研究を行っている。以下に装置開発を中心として進捗状況を記す。

これまでの研究経過 つづき

2004年度は新規に開発する超高感度極微量質量分析システムの構想決定を行った。

(1) 質量分析のポイントとなる多重周回飛行時間型質量分析計は実績のあるトロイダル電場を用いた分析部を採用することとした。また新たに高安定度の電源の設計製作も行った。イオンビームの取り出し部は多重周回飛行時間型質量分析計に適応するように、表面電荷法を用いた数値計算シミュレーションにより検討した。

(2) レーザー励起イオン化の検討では、装置の大きさによる検討から市販のフェムト秒レーザー（パワー密度 $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ）を導入することとした。イオン化の基礎実験のための簡単な飛行時間分析とイオン発生領域が観測できる実験ベンチの設計製作も行った。予備的な結果として気体試料（ヘリウム、アルゴン）についてのイオン化の実験から $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ の領域で光の強度に対して発生するイオンの飽和を観測した。

(3) 1次イオン照射系については市販の収束イオンビーム装置を改造することで検討を進め、一次イオンのパルス化とレーザー光学系・質量分析部を含めた防振が当面の課題となることが認識された。

2005年度は超高感度極微量質量分析システムの詳細な検討と製作を行った。

(4) 質量分析部である多重周回飛行時間型質量分析計及びイオンビームの取り出し部の詳細設計を行い日本電子に製作を依頼した。SIINT社のFIB装置をベースとした1次イオン照射系に接続し真空テストを行い問題ないことを確認した。イオン取り出しの実験を行った。

(5) レーザー励起イオン化の検討では、市販のフェムト秒レーザー（パワー密度 $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ）を導入し、イオン化の基礎実験を行った。具体的には気体試料（ヘリウム、クリプトン、アルゴン）についての光イオン化の観測を行った。2004年度は予備の実験からイオン量の飽和及び非共鳴多光子吸収イオン化による中性粒子の完全イオン化が確認できたが、イオン検出器の特性についての詳細な考察により精密なデータを取得できた。レーザーアブレーションによる固体試料分析の準備を進めた。

(6) 1次イオン照射系については、SIINT社のFIB装置をベースとして組み合わせることとし、基本構想等を検討した。詳細設計、製作はSIINT社に依頼した。実機は18年2月に完成し、基礎的データの取得を行っている。防振については引き続き検討を行っている。下図は組みあがった実験機である。

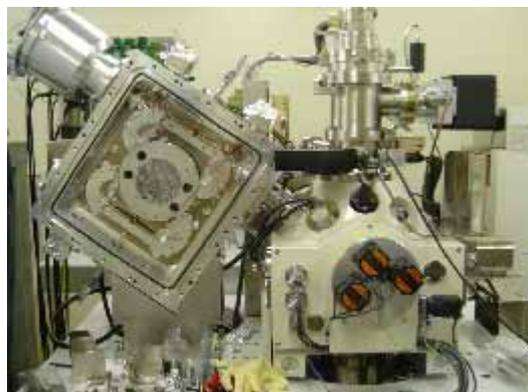


図 実験機の写真
質量分析部（左）：一次イオン照射部（右）

特記事項

これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入するとともに、推薦者の期待がどの程度達成されつつあるかについて記入してください。

現在は装置開発の途上であり、装置に関するデータを伴った結果はこれからである。また、宇宙塵試料の解析については装置開発とは独立して東工大・北海道大(塚本グループ)により精力的に進められている。本研究において現在特記すべき事項は、多光子吸収イオン化の予備実験において興味ある成果を得つつあることである。この分野は基礎的であるにもかかわらず、十分な実験が行われているとは云えない。われわれは九州大学(内野グループ)において本研究予算により多光子吸収イオン化実験のための装置を製作し実験を行ってきた。その内容は以下の通りである。

実験の目的は、フェムト秒のレーザーを用いて様々な元素を多光子電離し、それぞれの特性を調べることで効率的な光電離の条件を明らかにすることにより、高感度二次イオン検出への応用のための基礎的知見を得ることである。フェムト秒のレーザーを用いることのメリットは、以下の点にある。

コンパクトなシステムである。

10^{14} W/cm² という非共鳴多光子電離に必要なパワー密度が容易に得られる。

多光子共鳴による励起がおこり、それによって電離の確率が極めて大きくなる。

予備の実験により、実際に He や Ne といった最も電離電圧の高い原子でも、フェムト秒のレーザーで飽和に近い電離が可能であることが実証できた。

一方、殆どの元素は電離電圧が Ar より低い(例外は He や Ne それ以外は F のみ)ので、Ar を対象として、最も効率的に飽和領域で光電離を起こすパワー密度(これはパワー密度分布に依存するし、レーザースポットサイズに依存する)について検討している。これを最適化することにより、光電離の起こる体積を最大化することができることになる。この実験は継続中で、検出器の特性など検討すべき課題が残っており、明確な定量的評価には到っていない。この分野は理論的予測はなされているが、実証されたデータはほとんどない。今後は希ガスのみならず、様々な元素に対して光電離の基礎データを蓄積することで、将来の超高感度分析にユニークな知見を得ることが期待出来る。

先に述べたように本研究の現状は装置が組みあがったところであり、これから画期的成果が生み出されてくる段階である。一次イオン照射及び試料導入系については予定の性能が得られており、本研究のメインである多重周回飛行時間型質量分析装置と多光子吸収イオン化については、それぞれについて調整を行っているところである。

研究成果の発表状況

この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（投稿中の論文を記入する場合は、掲載が決定しているものに限ります。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）及び国際会議、学会等における発表状況について、2頁以内に記入してください。

D.Okumura, M.Toyoda, M.Ishihara and I.Katakuse. Application of a Multi-Turn Time-of-Flight Mass Spectrometer, 'MULTUM II', to organic compounds ionized by MALDI. *J. Mass Spectrom.*, 39 (2004), 86-90.

M. Toyoda, D. Okumura, M. Ishihara and I. Katakuse. Development of Multi-turn Time-of-Flight Mass Spectrometers 'MULTUM Linear plus' and 'MULTUM II'. *Advances in Mass Spectrometry*, 16 (2004), 335-352.

Daisuke Okumura, Michisato Toyoda, Morio Ishihara and Itsuo Katakuse. High-resolution time-of-flight spectra obtained using the MULTUM II multi-turn type time-of-flight mass spectrometer with an electron ionization ion source. *Eur. J. Mass Spectrom.* 11, 261 - 266 (2005)

Morio Ishihara : "Development of a High Performance TOF-SIMS System Using Multi-turn TOF mass analyzer";5th International Symposium of Atomic Level Characterizations for New Materials and Divices, p.109 (2005)

Ryo Mibuka, Shinji Kurihara, Nilesh Vasa, Kiichiro Uchino, Hisayoshi Yurimoto, Mariko Higashigaki, Morio Ishihara:"Characteristics of Multiphoton Ionization of Atoms and Molecules by a Femtosecond Laser at 790 nm" ;5th International Symposium of Atomic Level Characterizations for New Materials and Divices, p.59 (2005)

身深 亮、栗原 伸治、Vasa Nilesh、内野 喜一郎、坎本 尚義、東垣 真理子、石原 盛男：フェムト秒レーザーを用いた原子の光電離に関する研究：第53回 応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 No.2 P.781：2006

身深 亮、栗原 伸治、Vasa Nilesh、内野 喜一郎、坎本 尚義、東垣 真理子、石原 盛男：フェムト秒レーザーを用いた気体の多光子電離：プラズマ・核融合学会 九州・沖縄・山口支部 第9回 支部大会 研究発表 論文集：P.83：2005

Itoh, S., Kojima, H. and Yurimoto, H.: Petrography and oxygen isotopic compositions in refractory inclusions from CO chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 183-194. (2004)

Pack, A., Yurimoto, H. and Palme, H.: Petrographic and oxygen-isotopic study of refractory forsterites from R-chondrite Dar al Gani 013 (R3.5-6), unequilibrated ordinary and carbonaceous chondrites.*Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1135-1157. (2004)

Krot A. N., Petaev M. I., and Yurimoto H. :Amoeboid olivine aggregates with low-Ca pyroxenes: a genetic link between refractory inclusions and chondrules? *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1923-1941. (2004)

Krot A. N., Fagan T. J., Keil K., McKeegan K. D., Sahijpal S., Hutcheon I. D., Petaev M. I., and Yurimoto H. : Ca,Al-rich inclusions, amoeboid olivine aggregates, and Al-rich chondrules from the unique carbonaceous chondrite Acfer 094: I. mineralogy and petrology. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(9), 2167-2184. (2004)

Nagashima, K., Krot, A. N. and Yurimoto, H.: Stardust silicates from primitive meteorites. *Nature* 428, 921-924. (2004)

研究成果の発表状況

この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（投稿中の論文を記入する場合は、掲載が決定しているものに限ります。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号） 最初と最後のページ、発表年（西暦） 及び国際会議、学会等における発表状況について、2頁以内に記入してください。

Fagan, T.J., Krot, A. N., Keil, K. and Yurimoto, H.: Oxygen isotopic evolution of amoeboid olivine aggregates in the reduced CV3 chondrites Efremovka, Vigarano, and Leoville. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2591-2611. (2004)

Ito, M., Nagasawa, H. and Yurimoto, H.: Oxygen isotopic SIMS analysis in Allende CAI: details of the very early thermal history of the solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2905-2923. (2004)

Itoh, S., Russell, S.S. and Yurimoto, H.: Amoeboid olivine aggregates from the Semarkona LL3.0 chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, A766. (2004)

Yurimoto, H., Kogiso, T., Abe, K., Barszczus, H.G, Utsunomiya, A. and Maruyama, S. (2004) Lead isotopic compositions in olivine-hosted melt inclusions from HIMU basalts and possible link to sulfide components. *Physics of The Earth and Planetary Interiors* 146, 231-242.

Fagan, T.J., Krot, A. N., Keil, K. and Yurimoto, H. : Oxygen isotopic alteration in Ca-Al-rich inclusions from Efremovka: Nebular or parent body setting? *Meteorit. Planet. Sci.* 39, 1257-1272. (2004)

Wasson J. T., Rubin A. E., and Yurimoto H.: Evidence in CO3.0 chondrules for a drift in the O isotopic composition of the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* 39, 1591-1598. (2004)

Krot A. N., Petaev M. I., Russell S. S., Itoh S., Fagan T. J., Yurimoto H., Chizmadia L., Weisberg M. K., Komatsu M., Ulyanov A. A., and Keil K.: Amoeboid olivine aggregates and related objects in carbonaceous chondrites: records of nebular and asteroid processes. *Chemie der Erde - Geochemistry* 64(3), 185-239.

Kunihiro T., Nagashima K., and Yurimoto H.: Microscopic oxygen isotopic homogeneity/heterogeneity in the matrix of the Vigarano CV3 chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(3), 763-773. (2005)

Krot A. N., Fagan T. J., Nagashima K., Petaev M. I., and Yurimoto H.: Origin of low-Ca pyroxene in amoeboid olivine aggregates: Evidence from oxygen isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(7), 1873-1881. (2005)

Krot A. N., Yurimoto H., Hutcheon I. D., and MacPherson G. J. : Chronology of the early Solar System from chondrule-bearing calcium-aluminium-rich inclusions. *Nature* 434(7036), 998-1001. (2005)

Krot A. N., Hutcheon I. D., Yurimoto H., Cuzzi J. N., McKeegan K. D., Scott E. R. D., Libourel G., Chaussidon M., Aléon J. and Petaev M. I.: Evolution of oxygen isotopic composition in the inner solar nebula. *Astrophysical Journal* 622, 1333-1342. (2005)

Yoshitake M., Koide Y., and Yurimoto H.: Correlations between oxygen-isotopic composition and petrologic setting in a coarse-grained Ca, Al-rich inclusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(10), 2663-2674. (2005)