

二次イオン質量分析計による高感度局所分析の地球化学的応用

平田岳史¹⁾・森下祐一²⁾・西村 宏³⁾・松久幸敬²⁾

1. はじめに

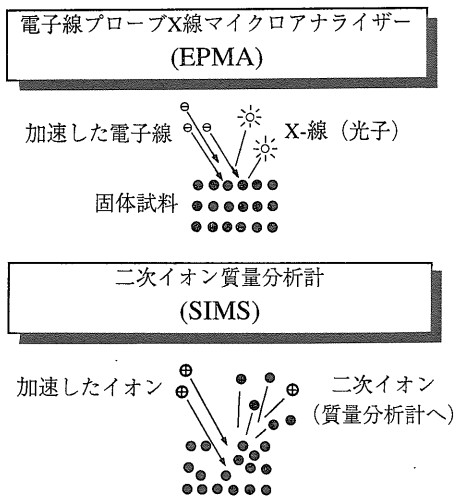
固体試料の表面のごく限られた部分から知見を得る分析方法を局所分析 (Local Analysis) という。岩石学・地球化学の分野で、局所分析を最初に可能にしたのは電子線プローブX線マイクロアナライザー (Electron Probe X-ray Micro-Analyzer, EPMA) である。EPMA 法の実用化によって、地球化学的固体試料の化学組成についての情報量は飛躍的に増大した。分析値が増えた以上に、固体試料の微細構造についての新しい問題を提起したことも EPMA 法の特筆すべき成果であろう。しかし、現在では、EPMA 法自体は第2世代に入っており、局所分析における二次元分解能、元素検出感度はほぼ限界に達したと考えてよい。EPMA 法に代る次世代の局所分析法として注目されているのが二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) である。EPMA 法では励起された試料構成元素から放出されるX線を二次信号として取りだしているのに対し、SIMSでは、試料構成元素そのもの (厳密には試料構成元素のイオン) を検出する分析手段である。つまり、SIMSでは、試料表面からたたき出されたイオンを、その質量 (厳密には質量/電荷比) に応じて分離・検出し、試料表面の情報が質量スペクトルの形で得られることになる。質量スペクトル上では、分析元素は質量数 (あるいは原子番号) に応じて配列されるため、質量スペクトルからの元素同定は、分光スペクトルからの同定と比較してはるかに容易である。また、二次元分解能についても、技術的な問題が残っているものの、原理的には EPMA 法をはるかに越える。さらに、SIMS では試料表面原子をたたきだし、掘り下げながら分析していくため、深さ方向も含めた三次元空間分析も可能である。また、SIMSでは、EPMA 法では原理的に得られない同位体に関する情報も得られ、局所同位体分析の成功は、年代測定、同位体効果、拡散現象の研究を通じて、地球科学の分野に

多くの知見を与えるものと期待できる。

本稿では、SIMS の原理について概要を述べ、地球科学分野への SIMS の応用について、いくつかの最近のトピックスを紹介する。

2. 二次イオン質量分析法 (SIMS)

EPMA 法の場合、およそ 10keV に加速した電子線を固体表面に照射し、発生するX線を検出する (第1図)。発生する特性X線は元素固有のものであるから、元素同定分析・定量分析・分布分析が可能である。この EPMA 法で用いた加速電子線の代りに、加速したイオンビームをプローブとして用いる分析手段がイオンビームアナリシス (Ion Beam Analysis) である。イオンは電子と比較



第1図 EPMA 法および SIMS 法の原理。EPMA法では、電子線照射により発生した光 (X線) を検出する。一方 SIMS 法では、加速したイオンビームを照射し、試料構成原子そのものから生じた二次イオンを検出し、質量分析する。

1) 地質調査所 地殻化学部
2) 地質調査所 鉱物資源部
3) 鳴門教育大学自然系 (理科)

キーワード: 二次イオン質量分析計, 無機質量分析計
局所同位体分析, 宇宙線生成核種

して質量が $10^3 \sim 10^4$ 倍大きく、物質との相互作用の結果相手に与える影響、例えばスパッタ現象に伴う原子単位での物質移動能力などは電子に比べ桁違いに大きい。イオンビームアナリシスは、まだ歴史が浅く、イオンの持つ特性を十分に利用しているとは言えないものの、最近の技術の進歩により、イオンビームアナリシス法として、独自の分野を拓きつつある。

加速したイオンビームを固体試料表面に照射すると、イオン衝撃(励起)により様々な二次信号が得られる。これらの二次信号は、スパッタリング現象に伴う試料構成原子・イオンや、電子・光子(フォトン・X線)等である(佐藤, 1984, 野田, 田村, 1989)。試料を構成している原子、またはそのイオンがたたき出されることは重要で、これにより元素検出感度を高めるだけでなく、それらの質量分析により元素の同位体組成についての情報を得ることが可能である。このようなイオンビームアナリシス法の中で、感度・空間分解能・データの蓄積の面から最も実用化が進んでいるものが、本稿の主題である二次イオン質量分析法である。

数〜数十keVに加速したイオンビームで固体試料表面を励起した際にたたき出されてくる原子・イオンを、それぞれスパッタ中性粒子、二次イオンという。この二次イオンを m/e (質量/電荷比) に応じて分離し検出する方法が二次イオン質量分析法である(第1図)。二次イオン質量分析法は、水素・リチウム・ベリリウム・ほう素といった軽元素からウラン・トリウムといった重元素に至るまで周期律表上の殆どの元素について ppb (10^{-9} g/g) オーダーの高感度分析が可能である。これに加え、SIMS によれば深さ方向の分析や同位体分析が可能であり、さらに有機化合物・高分子化合物の質量分析も可能といった、従来の EPMA 法・X線分光法等の元素分析装置では得られない優れた分析能力を有する。しかしながら、現段階ではイオンビームアナリシスによって得られるこれらの原理的な利点を最大限に生かしていないのも事実である。例えば、二次イオン質量分析法で最も改善が望まれているものに定量性の向上がある。一般に一次イオンによるスパッタによりたたき出されてくる粒子は殆どが中性粒子であり、イオン(二次イオン)として飛び出して来るものは、その中性粒子の高々数%程度であることが多い。更に、そのイオン化効率も試料構成元素の種類、表面状態、分析条件によって大きく変動するため、単に二次イオン強度から試料中の元素存在度を求めることは容易なことではない。これに対し、二次イオンではなく、試料表面からたたき出されてくる粒子の大部分を占める中性原子(Sputtered Neutral)を質量分析することにより、元素検出感度や定量性を向上させようとする

試みも進められている(地質ニュース本号島村による報告を参照)。中性粒子は、そのままでは質量分析は不可能であるから、スパッタ中性原子を、プラズマ、レーザー、電子線等でイオン化する必要がある。イオン化が試料表面原子のスパッタの後に行われることから、このイオン化のことを特にポストイオン化(Post Ionization)と言う。また、ポストイオン化を用いてスパッタ中性原子を質量分析する方法をスパッタ中性粒子質量分析法(Sputter Neutral Mass Spectrometry, SNMS)と言う。

3. 装置の概要

二次イオン質量分析計は、イオン源(一次イオン光学系)、質量分析計(二次イオン光学系)、イオン検出系に分けることができる。

3.1 イオン源

SIMS, SNMS ともに、一次プローブイオンとしては、加速した O_2^+ , O^- , O^+ , Ar^+ , Cs^+ , N_2^+ 等が用いられる。これらの一次イオンビームを μm サイズに絞り込むことにより微小部分の組成に関する情報を得ることができる。一次イオンの生成にはプラズマ、表面電離、EHD (Electrohydrodynamic) 現象、等が用いられる。形成したイオンは、数〜数十keVに加速され試料表面に照射される。一次イオンビームは、SIMS の分析性能を決定する重要な因子の一つであり、イオンビームの質として、高純度・高輝度(強いイオンビーム)・点源(高収束性)・高い安定性が要求される。例えば、一次イオンビームの収束性が低く、広がったものであれば、表面分析の面分解能が低下する。また、一次イオンビームに不純物イオンが含まれていると、不純物イオンと試料元素の相互作用のために二次イオン強度に影響を与え、定量性の低下につながる。このため、イオン銃に磁場型あるいは四重極マスフィルターを付加して一次イオンの純度を上げ、後に静電レンズにより $\mu m \phi$ オーダーの細束ビームとして試料表面に照射する。イオン銃としては、プラズマイオン化現象を用いたデュオプラズマトロン(Duoplasmatron)が最も一般的であり、高輝度な Ar^+ , N_2^+ , O_2^+ , O^- 等のイオンビームが得られる。これに対し、一次イオン生成に EHD 現象を用いた液体金属イオン源(Liquid Metal Ion Source, LMIS)は一次イオンビームを数百 \AA にまで細束化することが可能で、面分析の際の二次元分解能を上げるのに有効である。しかし、一般に他のイオン銃に比べ輝度が低く(実効最大イオン電流で nA 程度)、得られる二次イオン強度もデュオプラズマトロンに比べると弱い。またイオン化に表面電離現象を用いたイオン銃は、 Cs^+ イオンビームの生成に用いられ、このイオン源から

のイオンのエネルギー幅は、デュオプラズマトロンに比べ一桁以上小さく、一次イオンビームのイオン源としての質は高い。

希ガスイオン (Ar^+ 等) を用いたイオン源の特徴としては、試料物質との化学的相互作用 (反応性) が低く、化学反応により試料表面が変質することが少ないことが挙げられる。これに対し、酸素イオン (O_2^+ , O^+ , O^-) を用いたイオン源は、希ガスイオンとは反対に試料表面に酸化物層を形成することに特長がある。様々な分析条件のうちで、特に二次イオン放出効率に大きな影響を与えるものに試料表面の化学状態がある。特に酸化物層の有無は影響が大きく、二次イオン放出効率が二桁以上変動することもある。一次イオンとして酸素ビームを用いた場合、二次イオン放出効率を高めるだけでなく、元素間の感度差を小さくし、また結晶軸による二次イオン強度の方向依存性を小さくするなどの多くのメリットがある。また、酸素の負イオン O^- を用いると、上記の特長に加え、絶縁物試料表面における電荷の蓄積 (Charge Build-up) を抑える効果がある。絶縁体を分析する場合、試料表面の帯電現象は深刻で、分析の定量性を低下させるだけでなく、最悪の場合、一次イオンビームの照射自体も不可能となる。これは、正イオンを用いると、一次イオンによる正電荷の付加に加えて二次電子放出に伴う正電荷が加わり、試料表面での電荷蓄積が大きくなるためである。一次イオンビームとして酸素の負イオンを用いれば、二次電子放出に伴うマイナス電荷の損失を低減させ、絶縁物試料に対する分析性能の低下をある程度抑えることが出来る。あるいは、 O_2^+ イオンビームを用いる場合などは、試料表面の正電荷を打ち消すために一次イオンビームと同時に電子シャワーを試料表面に照射する手段もとられる。

一方、 Cs^+ イオンを一次イオンビームとして用いる場合も多い。これは、アルカリ金属イオンを一次イオンビームとして用いることにより、負の二次イオンの発生効率を高めることが出来るためである。一次イオンビームの照射により固体表面からたたき出されてくる二次イオンの電荷は、一次イオンの種類に応じて正・負のどちらをもとり得る。一般に、二次イオンを正イオンと負イオンのどちらで取り出した方が二次イオン収率が高いかについては、元素の性質 (例えばイオン化ポテンシャルや電子親和力) によってほぼ決っている。従って、検出元素に応じて一次イオン源を変えることにより分析元素の検出感度を上げ、同時にまた、スペクトル干渉の原因になるイオン種の発生もある程度抑えることが可能である。固体試料表面をイオンビームで照射し、スパッターされて出てくる二次イオンや中性粒子の放出機構については、理

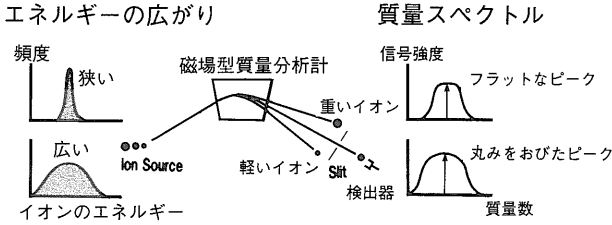
論的な説明が十分になされていない面も残っているが、データの蓄積や理論的なアプローチ・装置の進歩により SIMS の定量性もかなり改善されてきている。

分析元素により酸素イオンビームとセシウムイオンビームを使い分けることにより、殆どの元素について高感度な元素分析が可能であるが、これは換言すれば、全ての分析元素について、同時に高感度定量分析が困難であるという SIMS の一つの問題点を表しているとも言える。

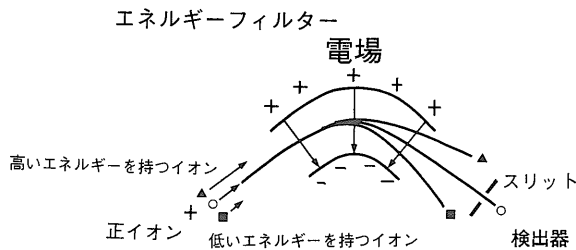
3.2 質量分析部

SIMS では、固体表面から打ち出されてきた二次イオンを直接質量分析する。質量分析計としては、四重極型 (Quadrupole Type)、飛行時間型 (Time-of-Flight Type)、磁場型 (Magnetic Sector Type) が多く用いられている。SIMS では、表面からの試料原子のたたき出し、イオン化を一つの過程で行なうため、一般にたたき出されてくる二次イオンの持つエネルギーは数 100 eV 以上もの広い幅を持つ。イオン源として優れている表面電離型・ギ光イオン化 (Photo-Ionization) と比べると、そのエネルギー幅は 10~1,000 倍もの広がりを持ち、質量分析計のイオン源としては、イオン衝撃法は決して優れた方法とは言えない。二次イオンのエネルギーが大きな広がりを持つということは、例えば、磁場型質量分析計では同じ質量数を持ったイオンでも偏向角に差が生じ、信号強度の定量性を低下させる原因となり得る。例えば、第 2 図の様な磁場型質量分析計では、二次イオン信号強度は質量スペクトルの高さから求められるため、測定精度の上からはフラットなピークが望まれる。しかし、質量分析計に導入されるイオンのエネルギーに幅があると、ピークは丸みを帯びたものとなり (第 2 図参照)、測定精度の低下をまねく。また飛行時間型質量分析計では、入射イオンのエネルギーに違いがあると、同じ質量数を持ったイオンでも飛行時間に差が生じ、結果的に質量スペクトルの分解能を低下させる原因となる。このため、SIMS では質量分析計に導入する前にエネルギーフィルターによりエネルギーを束束させる過程を踏んでいる (第 3 図)。一般に、四重極質量分析計や磁場型質量分析計では扇形静電場エネルギーフィルター (Electro-Static Analyzer, ESA) を、また飛行時間型質量分析計では反射型ドリフトチューブを用いている。

質量分析計のタイプとしては、四重極質量分析計、飛行時間型質量分析計が操作性も高く、広い質量数範囲を短時間で分析することが可能であるといった特長を持っている。しかし、反面、無機質量分析計としては質量分解能が低く分子イオンピーク等による質量スペクトルの干渉を受け易い。一方、装置が大がかりなものになるが、



第2図 イオン源のエネルギー分布と得られる質量スペクトルの形。磁場型質量分析計では、スペクトルの高さで信号強度の測定を行うため、分析精度の向上には、ピークトップが平らなスペクトルが必要である。このため、分析計に入射するイオンのエネルギー幅を出来るだけ小さく抑えることが望ましい。



第3図 静電場を利用したエネルギーフィルター。固体表面からたたき出されてくる二次イオンは、広いエネルギー分布を持つため、質量分離の前に、エネルギー収束を行う必要がある。

質量分解能・安定性・イオンビームの透過率の点で最も優れているのが磁場型質量分析計である。また、磁場型質量分析計は、複数のイオン検出器を装備することにより同位体の同時計測 (Multi-Collection) が可能となり、他の質量分析計と比べものにならない高精度の同位体分析が可能である。しいて欠点を挙げるならば、高価であること、磁場の変動のレスポンスの遅れにより質量走査速度が遅くなるため広い質量数にわたる多元素の分析に時間がかかる、等である。しかしながら、これらは本質的な問題ではなく、高精度局所同位体分析といった用途によっては、磁場型質量分析計は必要不可欠なシステムであるといえる。

3.3 検出器

イオンの検出は、二次イオンを電流値として計測するファラデー方式が最もシンプルで信号の安定性・データの信頼性が高く、高精度分析に広く用いられている。しかし、感応時間が比較的小さく、四重極質量分析計等による高速質量走査には向かない。また、元素検出感度も、増幅器の抵抗値によるがそれほど高くない。感度を上げる目的では二次電子増倍管 (Secondary Electron Multiplier) やフォトマル

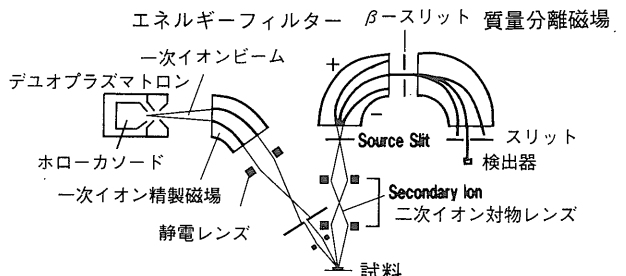
チプライアー (Photomultiplier) 等が用いられるが、信号の安定性・直線性の点ではファラデー方式に比べ劣っている。また投影型 IMA (Ion Microprobe Analyzer) では、検出器の上で試料の像を結ばせるため、マイクロチャンネルプレート (Microchannel Plate) が用いられる。

まとめとして第4図に磁場型二次イオン質量分析計の概略図を示す。この図では、デュオプラズマトロンから打ち出された一次イオンビームを磁場内で偏向させ、質量・電荷の違う不純物一次イオンビームを取り除いているが、前述の通り、四重極質量分析計からイオンビームを精製する場合もある。一次イオンビームは静電レンズにより収束され、試料表面に照射される。たたき出されてくる二次イオンはイオンレンズにより収束され、エネルギーフィルターによりエネルギーをそろえた後に磁場内で質量分離・検出される。

4. 分析・データ解析

4.1 定性分析

一次イオン照射により打ち出されてくる二次イオンは、一価イオン (M^+ , M^-) の他に、多価イオン (M^{2+} , M^{3+} 等), 多量体イオン (M_2^+ , M_3^+ 等), 分子イオン (MO^+ , MH^+ 等) 等が現れ、質量スペクトル干渉を起こす原因となる。これらのスペクトル干渉の有無を確かめるためには、元素の同位体組成が天然のものと同じかどうかを調べれば良いが、複雑なスペクトルにおいては、全ての干渉信号の帰属を調べるのは困難である。分子イオン等による質量スペクトル干渉は、一次イオンに Ar^+ の様な不活性ガスを用いるか、負の二次イオン質量スペクトルを用いることによってある程度除去することが可能であ



第4図 磁場型質量分析計を備えた二次イオン質量分析計。図では一次イオンビームの純度を上げるために扇形磁場型の質量分離装置を用いているが、四重極質量分析計を備えたものもある。また、静電場エネルギーフィルターの極性は、二次イオンとして正イオンを分析する場合のものである。

る。このイオン源の選択と同時に次の2通りの方法を併用すれば分子イオン等によるスペクトル干渉をかなりの程度まで取り除くことができる。

a) エネルギーフィルター法

前項でも述べたが、SIMS で打ち出されてくる二次イオンの初期エネルギーは広がったものである。一般に、数 eV~30eV 付近に最大があり、高エネルギー側に長い裾を引いている (Lodding, 1988)。しかし、相対的に見ると、分子イオンやクラスターイオンは平均エネルギーが小さく、高エネルギー成分が小さいことが知られている。従って、二次イオンとして、あるしきい値よりも大きいエネルギーを持つものだけを引き出し、質量分析計に導入すれば、分子イオン・クラスターイオンの少ない質量スペクトルを得ることが可能である (Shimizu et al., 1978, Metson et al., 1984)。しかし、この方法では分析元素の二次イオンそのものの収率も低下するため、一般的には微量元素の分析には適さない。

b) 高分解能質量分離

この方法は、質量分析計の分解能を上げて、原子質量の僅かな違いによる質量分離を行う方法である。イオン源として優れている表面電離型やホローカソード型・グロー放電型・高周波誘導結合プラズマ型といったイオン源を用いた質量分析計では既に実用化が進んでいる手法である。質量分析計の進歩にともない、SIMS においても高分解能化が達成されるようになってきた。高分解能化によってスペクトル干渉を除去する方法は、微量元素の定量分析や高精度同位体分析には不可欠な手段と言える。

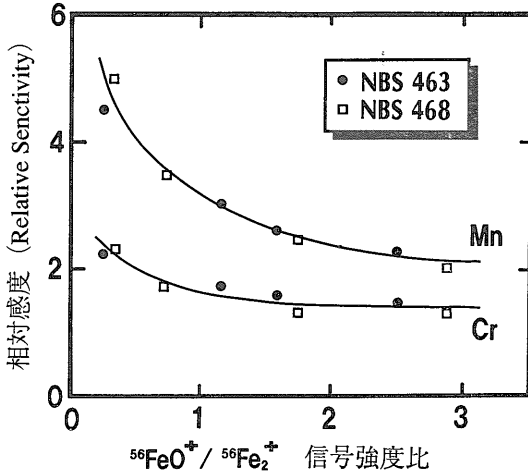
$^{28}\text{Si}^+$ に対する質量スペクトル干渉の例を考えてみる。質量数 28amu の近傍には、 $^{28}\text{Si}^+$ の他に、 $^{56}\text{Fe}^{2+}$ 、 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{27}\text{Al}^1\text{H}^+$ などが現れる。これらの原子または分子イオンは、質量数が厳密には 28amu ではなく、 $^{28}\text{Si}^+$ の 27.9769 amu に対して、 Fe^{2+} が 27.9675 amu、 N_2^+ が 28.0061 amu、 CO^+ が 27.9949 amu、 AlH^+ が 27.9894 amu である。最も質量数の近い Fe^{2+} による干渉を除くには、およそ 3,000 の質量分解能が必要となる。四重極質量分析計や飛行時間型質量分析計では透過効率を損なうことなくこの質量分解能を達成することは非常に困難である。最も有効な方法が、イオン軌道半径の大きな磁場型質量分析計を用いることである。高分解能 SIMS については、最近になって真空技術の進歩に伴い、質量分解能 5,000~15,000 を超えるものが市販されるようになり、微量元素の同位体分析や、高分子有機化合物の分析において成果を取めつつある。この高分解能 SIMS の地球化学的な応用については、後でさらに詳しく触れることにする。

4.2 定量分析

SIMS による定量分析法としては測定元素の信号強度を標準試料により校正し定量する検量線法や、試料と標準物質間で目的元素の信号強度が主成分組成・分析条件等の違いにより変動したものを補正する外部標準法がよく用いられる。検量線法は SIMS による定量分析では最も広く用いられる手法であるが、標準物質の選択が定量結果に大きく影響を与える。標準物質は、主成分組成、構造 (結晶構造、結晶の大きさ、等) が分析しようとする試料と類似していることのほか、標準物質中の分析元素の濃度範囲が試料中の存在度に対して適当であることが望ましい。更に、微量元素の定量分析においては標準物質中で測定元素の偏在がない様なものであることが要求される。

標準物質と試料の二次イオン強度の比較により分析元素の定量を行う場合、標準物質と試料において分析条件をできるだけ一定に保つ必要がある。しかし、二次イオン収率に大きな影響を与える真空度、酸素分圧、表面状態 (酸素濃度) 等の分析条件を試料と標準物質において厳密に一定に保つには限界がある。そこで、分析条件の違いから生じる内部標準元素と分析元素の相対感度 (Relative Sensitivity Factor, RSF) の変動を経験的に補正する方法として相対感度法 (または、Indexed RSF 法) という手法が用いられることがある (西村, 1981, 岡野, 1988)。この分析方法では、標準元素 (M) に対する分析対象元素 (A) の相対感度 (A^+/M^+) を酸素分圧 (二次イオン強度に大きな影響を与える因子の一つである) を変えて測定し、 A^+/M^+ を、例えば MO^+/M_2^+ (ここでは酸素分圧に敏感なパラメーターとして酸化物信号の生成割合をとる) に対してプロットする。これが、相対感度の補正曲線となる。西村 (1981) により得られた補正曲線を第 5 図に示す。実試料の分析の際には、分析元素と標準元素比、 A^+/M^+ とともに、 MO^+/M_2^+ も測定する。標準元素の分析により得られた補正曲線 (第 5 図) から、試料中の MO^+/M_2^+ 比に対応する A^+/M^+ を求めれば、試料中での相対感度の補正係数が求まる。ここでは分析条件モニターとして酸化物信号生成率、 MO^+/M_2^+ 比を用いたが、これ以外にも、 MO^+/M^+ や MO^+/M_3^+ 等でもよく、試料表面のマトリックス効果に敏感なものほど補正に有効である。この方法では、相対感度の補正曲線を求めるための標準物質が必要であるが、必ずしも分析元素の検量線は必要としないところが特長である (岡野, 1988)。

一方、熱力学的な平衡を仮定することにより二次イオン収率を求め、定量分析に用いる方法もある。最初に出されたのが Andersen and Hinthorne (1973) による方法で、ここでは一次イオンを照射された試料表面上が局



第5図 相対感度の補正曲線(相対感度法)．分析対象元素“*A*” (ここではマンガンとクロム)の標準元素(ここではFe)に対する相対感度(A^+/Fe^+)を、分析条件、例えば酸素分圧を変化させて測定する．縦軸に相対感度を、横軸に分析条件モニターとして酸化物信号生成率(FeO_2^+/Fe_2^+ 比)をプロットする．実試料におけるFeの酸化物生成比(FeO^+/Fe_2^+ 比)から、標準元素で求めた補正曲線を用いて相対感度補正係数を求める．この補正係数から実試料の A^+/Fe^+ に補正を加え、定量化する(西村, 1981)．図中のNBS 463, NBS 468は米国標準局(現 NIST)の作成した標準物質の試料番号．

所熱平衡 (Local Thermal Equilibrium) 状態になっていると考える．熱平衡を仮定することによって、二つあるいはそれ以上の内部標準元素があればプラズマの絶対温度と電子密度が推定でき、これらの値と元素のイオン化ポテンシャル、二次イオン強度から Saha-Eggert の式を用いて元素の含有量を計算できる．この定量法は、標準物質が得難い元素については有効な方法となるが、イオン化ポテンシャルの大きな元素については定量結果の誤差が大きくなるという欠点がある．

この他に、安定同位体希釈法による定量分析も実用化されている．この方法は、分析精度・精度が高く、地球化学・年代学的研究には不可欠な定量分析法であるが、試料を溶液化し、濃縮同位体との同位体平衡を達成させるために化学処理を必要とする．また、試料にイオンを直接インプラントーションしてそれを内標準元素として定量分析を行なう方法もある (Leta and Morrison, 1980)．

SIMS では、固体試料からの分析元素のたたきだし、原子化、イオン化がイオン照射過程により同時に行われる．スパッター中性粒子の放出効率が元素相互において異なる場合、試料表面組成がバルク組成と異なったもの

になる可能性も出てくる．SIMS の場合、試料表面の仕事関数の変化に伴うイオン化効率の変動をいかに補正するかが定量分析のための重要課題と言える．

4.3 二次元分析

SIMS では一次イオンビームを絞り込むことにより試料表面の二次元元素分布についての情報が得られる．SIMS による固体表面上での元素の二次元分布を分析する方法は大きく分けて二つある．一つは EPMA 法と同じくイオンビームを試料表面上で走査 (Raster) し、検出器のブラウン管を同期させて画像を作るものである．もう一つは、10~数 100 μ m 程度の広がりを持つ一次イオンビームを固体表面に照射し、光学顕微鏡と同様に、出てきた二次イオンの位置関係を保持したまま質量分離し、検出器上で像を結ばせる方式のものである．後者は、分析の迅速性の点で走査型より優れている．二次元分析分解能に関して言えば、現在のところ EPMA 法の方が SIMS と同等かまたは SIMS より優れていると言える．しかし、EPMA 法の面分解能がほぼ原理的な限界に達しているのに対し、SIMS の面分解能が、一次イオンビームをいかに絞り込むか、質量分析計のイオン光学系の収差をいかに取り除くか、といった技術的な問題で決まっているという大きな違いがある．将来的な展望を考えれば、EPMA 法と SIMS のこの違いは決定的である．

4.4 深さ方向の分析 (Depth Profiling)

試料構成元素そのものを“はがし”ながら分析することから、これを利用して深さ方向の元素存在度分布の分析が可能である (Depth Profiling)．この深さ方向の分析は、半導体表面の薄膜分析といった電子工学的な応用のみならず、同位体をトレーサーに用いた元素拡散の研究にも応用されている．一次イオンを試料の特定の場所に照射し続け、得られる二次イオン信号強度の時間変化を追って行けば深さ方向の元素分布情報 (Depth Profile) が得られる．しかし、このプロファイルをそのまま試料の真の元素分布と置き換えることは出来ない．これは、繰り返して述べている通り、分析元素の二次イオン収率が試料の化学組成や表面状態に大きく左右されるため、同一元素でも、二次イオン強度がそのまま存在度を反映しているとは限らない．また、一次イオン照射を続けることにより、元素間でのスパッタ効率の違いによる化学組成の経時変化にも注意しなければならない．つまり、固体表面からスパッタ効率の高いものが選択的に失われ、スパッタ効率の低い元素の存在度が相対的に高くなってしまい、固体表面の化学組成自体がもとの化学組成と異なったものになってしまうことがある．

深さ方向の分析分解能は一般的に次の3つの因子により大きく影響される．

i) 一次イオンの平面方向での均一性

一次イオンビームを固体試料表面に打ち込むと、試料構成原子がたたき出され、表面にはクレーターが形成される。この時、一次イオンビームに水平方向の強度不均一（例えば、一次イオンビームの中心部のイオン電流値が高く、周辺部に行くに連れて減少する、等）があるとクレーターの底が水平でなくなる。その結果、試料表面で二次イオンがたたき出されてくるサンプリング深さに場所による違いが生じる。これは、元素分布分析の深さ方向の分解能が低下することを意味する。また、掘り下げるにつれて、クレーターのふち（Edge）の部分から二次イオンが出てきてしまうことがあり、この効果（エッジ効果）も結果的に深さ方向の分解能を低下させてしまう。これに対しては、絞り込んだ一次イオンビームを試料表面上の分析領域よりも広い領域で走査（Raster）し、クレーターの形を出来るだけ水平にし、さらに走査領域の中心部だけの情報を取り出すことにより上記の諸効果の影響を抑えることも可能である。

ii) 一次イオンのエネルギー強度

これは、SIMSの本質的な問題である。励起一次イオンビームとして、物質との相互作用の大きなイオンビームを用いるため、固体試料の様々な深さから二次イオン・粒子がたたき出されて来る。二次イオンのたたき出されてくる深さは脱出深さと呼ばれ、一次イオンエネルギーを高くすればするほど深い部分からのイオンがたたき出されてくる。一次イオンビームにエネルギーのばらつきがあると、たたき出されてくる原子の深さにばらつきを生じる。従って、異なる深さの二次イオン信号が質量分析計内に入ってくることにより、深さ方向の分析分解能が低下することになる。しかし、一般には次に述べる、高エネルギー一次イオンビームの衝撃により試料表面の原子配列が乱される効果の方が影響が大きい。

高いエネルギーを持つ一次イオンビームが固体表面に突入することにより、固体表面で衝突カスケードが生じ、試料を構成する原子は攪拌される（Cascade Mixing）。また、一部の原子は、一次イオンによる反跳により、より深い層にたたき込まれてしまう（Recoil Mixing 又は Knock-on Effect, Lodding, 1988）。

これらの現象はいずれも高エネルギーの一次イオンビームと試料物質との相互作用により生じるものであり、深さ方向の分解能を低下させる原因となる。従って、深さ方向分析の分解能の低下を防ぐためには、一次イオンのエネルギーを小さくして二次イオンの脱出深さを小さくし、原子攪拌・反跳を抑える以外に手段はない。しかし、当然のことながら、一次イオン強度を小さくすると分析元素の二次イオン強度も小さくなるため、微量元素

分析には不利となる。従って微量元素の深さ方向の分析分解能を向上させるには、イオン光学系、質量分析計、検出系の改良により、質量分析計内での透過効率・二次イオン収率等を上げることが最も重要となる。

iii) 一次イオンの安定性

一般に深さ方向の分析は長時間を要するため、一次イオン電流を長時間安定に保つ必要がある。これにより試料表面のスパッタリングによるエッチング速度を正確に制御することが出来る。

深さ方向の分析は、SIMSによる応用例の中で最も盛んに研究されている分析法である。

4.5 同位体分析

元素ごとの二次イオン収率は試料の主成分元素組成、試料表面状態、結晶方向、元素のイオン化ポテンシャル、測定条件等によって大きく変動する。これに対し、一つの元素における各同位体信号強度が重要となる同位体分析においては、これらの元素間での相対感度の違い・変動については考慮する必要がない。つまり、試料の組成・状態・分析条件等の違いにより元素の二次イオン収率が大きく変化したとしても、同位体分析のみに注目するのであれば、これらの元素間での二次イオン強度の変動は見かけ上、殆どキャンセルされてしまう。しかし、厳密な議論、例えば分析精度を高めるといった場合には、同位体分析においても分析条件の影響を考える必要が出てくる。装置の概要の部分でも述べたが、一次イオン照射によりたたき出されてくる二次イオンは広いエネルギー分布を持つ。さらに、二次イオンのエネルギーの分布は、質量数により違いがある。前項でも触れた通り、SIMSでは二次イオンを質量分離する前に静電場によるエネルギー収束の過程を経ているため、同位体間でエネルギー分布に差が生じた場合、同位体間で透過効率に違いがでる。これは質量分析計内での同位体分別効果として現れ、同位体分析の確度を下げることになりかねない。同位体分別効果の程度は、エネルギーフィルターリングの際の許容エネルギー幅を変化させることにより、ある程度見積もることが可能である。また、最近では、エネルギーの異なる二次イオンビームがエネルギーフィルターにより分けられ、それぞれ異なる角度で質量分析計の磁場に入射し、異なる軌道を描いたとしても、同じ質量数を持つイオンは最終的には同一点（検出器）上で収束するというイオン光学系を有するものも市販されている。一般的に、放射壊変による同位体組成の変化を利用した年代測定や、安定同位体希釈分析法による高精度定量分析といった応用には、高精度・高確度同位体分析が必要とされるため、質量分析計内での同位体分別効果の補正は不可欠である。しかし、特別の場合を除いて同位

体組成の大きな変動を検出する分析においては、同位体分別効果は問題とならない程度である場合が多い。

これまでは、局所分析という観点から話を進めてきたが、高イオン化能を持つ質量分析計としてのSIMSも重要である。地球化学の分野では、高感度・高精度同位体分析には、表面電離型質量分析法 (Thermal Ionization Mass Spectrometry) が最も広く用いられてきた。この質量分析法ではイオン化の方式に熱イオン化を用いている。このため形成されたイオンのエネルギー幅が狭く、イオン源の質としては光イオン化に匹敵するほど優れている。しかし、熱イオン化を用いる場合、揮発性の高い元素・極端にイオン化ポテンシャルの大きな元素の分析が困難である。このため、TIMS法では同位体分析が困難な元素 (水素, 水銀, 希ガス等) を含む周期律表の殆ど全ての元素について安定したイオンビームを得ることができるというSIMSのイオン化能の高さが注目される。つまり、イオン化ポテンシャルの高い元素にとっては、局所分析が行えなくとも、SIMSは重要な同位体分析手段となる。地球化学の分野において、SIMSを高イオン化能質量分析計として用いた例としては、レニウム-オスミウム年代測定法の実用化を挙げることができる。オスミウムは、イオン化ポテンシャルが高く、また酸化物が揮発性に富むため、表面電離型質量分析計では安定な正イオンビームが得られない。これがレニウム-オスミウム年代測定法の実用化が遅れた大きな原因であった。Allegreらのグループは、SIMS法を用い微量のオスミウムの高感度・高精度同位体分析法を開発し、レニウム-オスミウム年代測定法の実用化に成功した (Allegre and Luck, 1980, Luck and Allegre, 1983)。レニウム-オスミウム年代測定法に限れば、1980年代の初頭はAllegreらのグループの独壇場であったと言っても過言ではない。

このように局所分析と高イオン化能を持つ質量分析計という両面からSIMSは注目を集めるようになった。次項では、SIMSの地球化学の分野での成果を中心に最近のトピックスを紹介することにしよう。

5. SIMSの地球化学的応用

SIMSにより実現した局所分析により、炭素質隕石のような、部分ごとに起源が異なる組成を持つ試料に関する情報量が増大した。すなわち、隕石中の特殊な鉱物中のみ見つかる同位体異常や、太陽系形成初期の情報、原始太陽系星雲の化学進化・星雲の不均一性、等である。さらに、分析装置の進歩 (高感度化による微量元素に対する分析性能の向上、高分解能による質量スペクトル干渉の除去など) により同位体分析自体も局所分析が実用化さ

れつつある (Sakaguchi et al., 1988, 西村, 1990)。例えば、ある種の始原的隕石中のMg同位体組成は均一ではない。Mg同位体のうち質量数26の ^{26}Mg は ^{26}Al の放射壊変 (半減期およそ70万年) による付加を受け同位体組成が変動する。西村・岡野 (1979) は、隕石の中でも最も始原的であると考えられている炭素質隕石中のMg同位体比の分析を行なった。彼らは、 ^{24}Mg 、 ^{26}Mg スペクトルに与える、多価イオン・分子イオン・水素化物イオン等による質量スペクトル干渉の影響が無いことを厳密に確かめた上で、アエンデ (Allende) 炭素質隕石中のアルミニウムに富む高温鉱物相と周りを取り囲んでいるマトリックスの境界部分で $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 変動の検出に成功した。

同位体を用いた地球化学的年代測定法は、親核種の放射壊変に伴う娘核種の蓄積を利用したものである。例えば、Rb-Sr年代測定法 (^{87}Rb の β 壊変に伴う ^{87}Sr の増加を利用した年代測定法) や、Re-Os年代測定法 (^{187}Re の β 壊変に伴う ^{187}Os の増加を利用した年代測定法) などは β 壊変系を利用した年代測定法である。これらの β 壊変系を用いた年代測定法では、親核種と娘核種で質量数に変化がない。このような系では、当然ながら、親核種と娘核種は質量スペクトル上で重なる (同重体干渉)。局所同位体分析を行なうためには、同重体・分子イオンによる質量スペクトル干渉を最小限に抑えることが必要である。分析元素とその同重体元素を分離・検出することが可能なほど高い質量分解能 (同重体は質量数が同じなのであって、陽子の数や中性子の数は同じでない。従って、陽子と中性子のわずかな質量の違いを分離するだけの質量分解能があれば同重体干渉を取り除くことが可能である) を持たない従来のSIMSでは、化学分離操作によってこれらの干渉ピークの問題に対処していた。Luck and Allegre (1983) は、前述の通り化学処理によって親 (レニウム) と娘 (オスミウム) を分離し、高精度なレニウム-オスミウム年代測定に成功したが、SIMSにより局所分析を行なう場合には、化学的な分離・濃縮操作をふむことが出来ない。これに対し Andersen and Hinthorne (1972) は、化学的に同重体を分離せずにSIMSを用いて β 壊変系のRb-Sr年代測定に成功した。彼らは、 ^{87}Sr 同位体に対し干渉となる ^{87}Rb の信号強度を、Rbのもう一つの同位体である ^{85}Rb の信号強度と天然の $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 比に基づき計算し、 ^{87}Sr の信号強度を求めた。SIMSによる年代測定法の実用化のためには、質量スペクトルの干渉をいかに抑えるかが最大の課題となる。

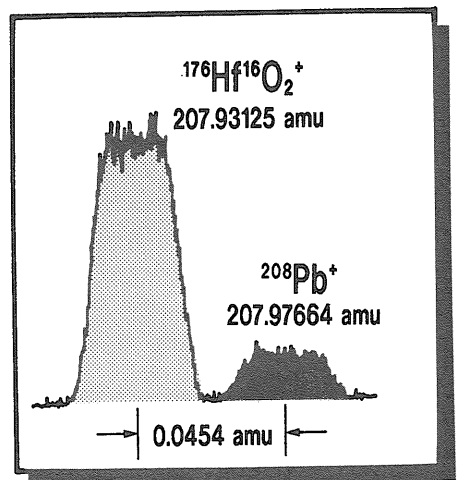
干渉信号は、分析条件の設定によって、ある程度抑えることは可能であるが、同位体分析における分析精度の向上には、最終的には質量分解能を上げ、質量スペクト

ル上で信号を分離・検出する方法が必要となる。ごく最近になって、高い質量分解能を有する SIMS が開発され、局所同位体分析が実用化された。これにより、鉱物ごとの年代測定、隕石の部分ごとの同位体組成・起源といった議論が行なわれるようになった。高分解能 SIMS のセンセーショナルな応用例として、鉱物の年代学的研究について紹介しよう。

同重体による干渉を受けない年代測定法に、鉛同位体を用いた年代測定法がある。この年代測定法は、 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th がそれぞれ放射壊変し、壊変系列の途中段階で様々な核種に変化しながら、最終的に ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb となる。質量数 206, 207, 208 amu には、鉛以外の安定同位体は存在しないので、同位体分析の際に同重体干渉の影響を考慮する必要はない(放射性同位体によるスペクトル干渉についても、ほとんどの場合、鉛同位体信号強度に比べ、無視し得るほどの微弱なものと考えてよい)。ひとつの応用例として、ジルコン中の鉛同位体分析による年代決定が盛んに行われている。ジルコン中には多量のウランが含まれているので、鉛同位体分析を行うことによってジルコンの年代を決定することができる。ジルコンは化学的に安定であり、過去の情報を安定に保持していると考えられる。このため、ジルコンから得られる年代は、鉱物が形成された年代をよく記憶していると考えてよい。しかし、いざ実際に SIMS 法により岩石試料中のジルコンに含まれる鉛の同位体分析を試みると、分子イオンによる質量スペクトル干渉を受けることが分かった。ジルコン中にはジルコニウムと化学的親和性の高いハフニウムも含まれており、このハフニウムの酸化物イオンピーク HfO_2^+ が質量数 208 の鉛同位体に干渉するのである。オーストラリア国立大学の Compston らのグループは、SHRIMP (Sensitive High-Resolution Ion Microprobe) と呼ばれる高分解能 SIMS の開発に成功した (Compston and Pidgeon, 1986)。このシステムでは二次イオン収率を下げることなく質量分解能約 5,500 以上が得られ、ハフニウムによる鉛への質量スペクトル干渉を除去することが可能となった(第 6 図)。この SHRIMP を用いた鉛年代測定のめざましい成果としては、ウラン-鉛年代測定法による世界最古の岩石の発見を挙げることができる (Bowring et al., 1989)。彼らは、アキャスタ (Acasta) 片麻岩中のジルコンに対し、SHRIMP を用いてウラン-鉛年代測定を行い、 $3962 \pm 3 \text{ Ma}$ とする年代を得た。この最古の岩石の発見における SHRIMP の活躍については、柴田 (1990) を参照されたい。

一方、ケンブリッジ大学の O'Nions のグループと英国 VG 社は、ISOLAB 120 と呼ばれる高分解能 SIMS の開発に成功した。ケンブリッジ大学の ISOLAB 120 は、

大きなイオン軌道半径に加え、イオン源-エネルギーフィルター (1st ESA)-磁場型質量分離部-エネルギーフィルター (2nd ESA)-検出器という三重収束型の配置を持ち、従来の SIMS では得られない高分解能・高透過率を達成している。O'Nions のグループは、まず、 ^{26}Al の直接検出の試みを行っている。彼らは、 $^{26}\text{Al}^+$ に対して質量スペクトル干渉となる $^{26}\text{Mg}^+$ 、 $^{52}\text{Cr}^{2+}$ 、 $^{12}\text{C}_2^{1}\text{H}_2^+$ 等の妨害信号を高分解能の質量分析計で分離し、 ^{26}Al と ^{26}Mg をそれぞれ直接検出することを試みた (ISOLAB120 は、SIMS としてのみでなく、イオン源として表面電離レーザー共鳴イオン化システムを応用することも可能である。 ^{26}Al と ^{26}Mg の分離検出は、ISOLAB 120 を SIMS としてではなく表面電離型質量分析計として用いた場合においては成功しており、ある種の隕石試料において $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = (1.34 \pm 0.25) \times 10^{-10}$ という値を得ている)。また、彼らは、 ^{10}Be の直接検出の試みも続けている。 ^{10}Be は宇宙線により生成され、半減期 10^6 年で β^- 壊変し、安定な ^{10}B となる。従って、 ^{10}Be を検出することにより、深海底堆積物、マンガンジュール、氷河の氷、隕石の落下、島弧の火山、といった数百万年のタイムスケールで起こる地質現象に対して重要な年代的知見を与える (^{10}Be の直接検出は非常に難しく、必要な感度、質量分解能を得るため従来は加速器質量分析計 (Accelerator Mass Spectrometer) が用いられてきた)。Be は表面電離型イオン源では高いイオン化効率が得られないため、彼らは O_2^- イオンを一次イオンビームとして用い、およそ 1% のイオン化効率を得た。さらに、 ^{10}Be の



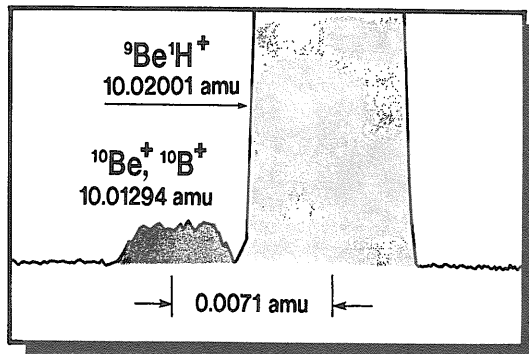
第 6 図 SHRIMP により得られたジルコン中の鉛同位体質量スペクトル。ソーススリット幅 $75 \mu\text{m}$ 、コレクタースリット幅 $100 \mu\text{m}$ において質量分解能約 5,500 が得られる。 ^{208}Pb に対して質量スペクトル干渉を与える $^{176}\text{Hf}^{16}\text{O}_2^+$ の分子イオンが完全に分離されていることが分かる。(ANUTECH 社の許可を得て転載)

検出には、 $^{10}\text{B}^+$ 及び $^9\text{BeH}^+$ による質量スペクトル干渉を除くとともに、隣接する巨大な ^9Be (Be の安定核種、同位体組成100%)信号の裾によるベースラインの上昇の効果を除去する必要がある。ケンブリッジ大学の ISOLAB 120 では、2nd ESA が取り付けられているため、質量数 10 amu 付近において、質量数 M のイオンの裾 (Tailing) が 1 amu 離れた位置 (質量数 $M+1$) に及ぼす影響 ($\Delta M = 1$ amu における Abundance Sensitivity) は、 10^{-11} 以下に抑えられており、 ^9Be が ^{10}Be におよぼす影響は殆ど問題とならない。また、第 7 図からも分かるように、 ^{10}Be と ^{10}B は、 ^9Be の水素化物である $^9\text{BeH}^+$ (およそ 8×10^4 count/sec) から質量分離されており、影響は無いといえる。第 7 図では、 ^{10}Be と ^{10}B は一つのピークとして検出されており、 ^{10}Be と ^{10}B のトータルの信号強度として 30 count/sec 程度、このうち ^{10}Be の信号はおよそ 1 count/sec 程度である。従って、試料中の Be を B から化学的に分離・濃縮すれば、 ^{10}B 信号を抑え、 ^{10}Be 信号のみを検出することも、装置の性能上は問題はない。

また、Read et al. (1990) は、高分解能 SIMS を用いて酸素同位体比の測定を行った。彼らは質量分解能 8,000 において $^{16}\text{OH}^+$ による $^{17}\text{O}^+$ への質量スペクトル干渉を除去した。

更に、同位体分析精度を高めるために、二次イオンの同時検出器 (Multi-Collector) を備えた SIMS の開発も進められている。マイクロチャンネルプレートとファラデー検出器を組み合わせた同時計測により、一次イオン源 (イオン銃)・二次イオン強度の不安定性による分析精度の低下や、同位体間で信号強度が大きく異なることによる分析精度の低下の問題を回避している。さらに、Zindler et al. (1990) は、エネルギーフィルター法をマルチコレクターを持つ高分解能 SIMS に適応し、微量のトリウムから高精度で $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 同位体比を分析することに成功している。彼らは化学処理を行っているため、局所同位体分析ではないものの、表面電離質量分析法に比べて少量の試料からの高精度同位体分析に成功しており、実験室環境等からの汚染を最小限に抑えている。

SIMS の高いイオン化能をさらに高めるための研究も進められている。Reisbergs et al. (1990) は、レーザーによる共鳴イオン化現象をポストイオン化の手法として取り入れ、イオン化ポテンシャルの高いオスミウムについて、従来の SIMS と比べて 1,000 倍以上のイオン化効率を得ている。これらの最近の高分解能 SIMS の研究を見ると、分析の局所化と共に、高感度分析化が進められていることがよく分かる。



第 7 図 ISOLAB 120 により得られた質量数 10amu 付近のスペクトル。試料は深海底堆積物。 $^{10}\text{Be}^+$ と $^{10}\text{B}^+$ 信号が、 $^9\text{BeH}^+$ (8×10^4 count/sec) から分離されているのが分かる。 $^{10}\text{Be}^+$ と $^{10}\text{B}^+$ 信号強度はトータルで 30 count/sec 程度であり、このうち $^{10}\text{Be}^+$ は 1 count/sec 程度である。化学的な濃縮操作を行ない、 Be/B 比を上げれば、 $^{10}\text{Be}^+$ のみの検出も可能である。(VG ISOTECH 社の許可を得て転載)

6. まとめ

地球化学の分野で、局所分析の重要性を実感されている方は少なくないであろう。試料全体からでは決して得られない情報を、試料の局所的な部分が記憶しているような例は少なくない。かつて、我々は、EPMA 法の登場によって数知れない新しい知見を得ることができた。SIMS が EPMA 法のように成熟した分析手段として広がるまでには、まだ長い時間を要するであろう。しかし、SIMS による局所分析の最近の研究例は、いずれも EPMA センセーションの再来を示すプリカーサーであるような気がする。

地球化学的な見地に立って二次イオン質量分析法を紹介してきた。このため、SIMS の応用分野の全てを網羅していないことをここでおことわりしておく必要がある。SIMS とは、どんなもので、何が出来て、何が出来なくて、どういう将来性があるのかを考えていただくきっかけになれば幸いと考えている。最後に、本原稿を完成するに当たり、東京大学理学部化学・日高 洋博士、地質調査所地殻化学部・松本哲一博士から貴重な助言を頂いた。ここに感謝の意を表したい。また、地質ニュース編集委員会副委員長の佐藤興平博士には、本特集号を組むに当たり様々なご指導を頂いた。重ねて感謝の意を示したい。

参考文献

Allegre, C.J., Luck, J.M. (1980): Osmium Isotopes as

- Petrogenetic and Geological Tracers, Earth Planet. Sci. Lett., **48**, 148~154.
- Andersen, C. A., Hinthorne, J. R. (1972): Ion Microprobe Mass Analyzer, Science, **175**, 853~860.
- Andersen, C. A., Hinthorne, J. R. (1973): Thermodynamic Approach to the Quantitative Interpretation of Sputtered Ion Mass Spectra, Anal. Chem., **45**, 1421-1438.
- Bowring, S. A., Williams, I. S., Compston, W. (1989): 3.96 Ga Gneisses from the Slave Province, Northwest Territories, Canada, Geology, **17**, 971~975.
- Compston, W., Pidgeon R. T. (1986): Jack Hilla, Evidence of More Very Old Detrital Zircons in Western Australia, Nature, **321**, 766~769.
- Froude, D. O., Ireland, T. R., Tinny, P. D., Williams, I. S., Compston, W., Williams, I. R., Myers, J. S. (1983): Ion Microprobe Identification of 4,100-4,200 Myr-old Terrestrial Zircons, Nature, **304**, 616~618.
- Leta, D. P., Morrison, G. H. (1980): Ion Implantation for in-situ Quantitative Ion Microprobe Analysis, Anal. Chem., **52**, 277~280.
- Lodding, A. (1988): Secondary Ion Mass Spectrometry. in Adams, F., Gijbels, R. and Grieken, R. V. ed., Inorganic Mass Spectrometry: Wiley & Sons, New York., pp.125~171.
- Luck, J. M., Allegre, C. J. (1983): ^{187}Re - ^{187}Os Systematics in Meteorites and Cosmochemical Consequences, Nature, **302**, 130~132.
- Metson, J. B., Bancroft, G. M., Nesbitt, H. W., Janassen, R. G. (1984): Analysis for Rare Earth Elements in Accessory Minerals by Specimen Isolated Secondary Ion Mass Spectrometry, Nature, **307**, 347~349.
- 水池 敦 (1977): 二次イオン質量分析, ぶんせき, 1月号, 29~36.
- 西村 宏, 岡野 純 (1979): SIMSによるMg同位体比測定, 日本学術振興会第141委員会第19回研究会資料, 9~14.
- 西村 宏 (1981): SIMSにおけるIndexed RSFによる定量について, 日本学術振興会第141委員会第27回研究会資料, 16~18.
- 西村 宏 (1990): SIMSによる同位体測定の宇宙・地球科学への応用, 鉱物学雑誌, **19**, 373~376.
- 野田 保・田村一二三 (1989): イオンビームアナリシス, ぶんせき, 1月号, 2~14.
- 岡野 純 (1975): 二次イオン質量分析法 (I) 二次イオン放出機構と定量分析, 質量分析, **23**, 237~245.
- 岡野 純 (1976): 二次イオン質量分析法 (II) 二次イオン質量分析法の基礎と応用に関する諸問題, 質量分析, **24**, 1~18.
- 岡野 純 (1988): 固体および表面分析, マススペクトロメトリ (松田久編) 朝倉書店, 119~142.
- Read, P. M., Smith, D., Lyon, I., Turne, G. (1990): Multi-collection SIMS Measurements of Oxygen Isotope Ratios on Extra Terrestrial Samples, ICOG 7, Abstracts, 81.
- Reisberg, L., Marcantonio, F., England, J., Zindler, A., Weaver, S., Rubenstone, J. (1990): Measurement of Osmium Isotopic Compositions by Laser Resonance Ionization of Sputtered Atoms, ICOG 5, Abstracts, 82.
- Sakaguchi, H., Matsunami, S., Nishimura, H., Takeshi, H., Uyeda, C., Okano, J. (1988): Ion Microprobe and Electron Microprobe Studies on Magnesium Isotopic Abundances in Olivine Minerals from the Allende Carbonaceous Chondrite. Mass Spectroscopy, **36**, 1~10.
- 佐藤公隆 (1984): 局所分析方法の選択. 「局所分析」黒崎和夫・佐藤公隆編. 講談社サイエンティフィック, 5~13.
- 柴田 賢 (1990): 最古の岩石, その後—アミツツク片麻岩からアキヤスタ片麻岩へ, 地質ニュース, **429**, 6~12.
- Shimizu, N., Semet, M. P., Allegre, C. J. (1978): Geochemical Applications of Quantitative Ion Microprobe Analysis, Geochim. Cosmochim. Acta, **42**, 1321~1334.
- 冨本尚義 (1989): SIMS-二次イオン質量分析法, 「地球中心核」行武毅編. 地球 (号外) 海洋出版, p.67~72.
- Zindler, A., Rubenstone, J. L., England, J., Bourdon, B., Reisberg, L., Hamelin, B., Salters, V., Weaver, S., Li, W.-X., Marcantonio, F. (1990): SIMS Measurements of $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ Ratios in Rocks, ICOG 7, Abstracts, 116.

HIRATA Takafumi, MORISHITA Yuichi, NISHIMURA Hiroshi, MATSUHISA Yukihiko (1992): Introduction to High Resolution Secondary Ion Mass Spectrometry.

<受付: 1991年8月26日>