

PM2.5 個別粒子分析のための高分解能 TOF-SIMS 装置の開発と  
越境微粒子分析への応用  
Development of a High-Spatial Resolution TOF-SIMS  
for Individual Analysis of PM2.5

坂本哲夫

Tetsuo SAKAMOTO

工学院大学工学部電気システム工学科

〒192-0015 八王子市中野町 2665-1

Tel 042-628-4872

E-mail: ct13087@ns.kogakuin.ac.jp

## 1. はじめに

中国をはじめとする東アジア地域は経済発展が著しく、エネルギー使用量が増加している。これと同時に大気汚染物質の放出量も増加している<sup>1</sup>。大気汚染物質の発生源は、石油、天然ガス、石炭、バイオマスなどの燃焼によるものが主であり、これらの発生源における排出抑制策が本質的に重要かつ急務である。こうした中国での大気汚染の問題は、過去に同様の問題を抱え、厳しい環境基準が設定されている日本にも少なからず影響を与えている。現に、九州や沖縄でも、春季には、しばしば高濃度の粒子状物質が観測されている<sup>2, 3</sup>。しかしながら、越境微粒子の起源や国内発生源との割合などは判明しておらず、更なる分析が必要とされている。

大気汚染物質としては、粒子状のものとガス状のものがあり、発生源から輸送過程中也含めて、粒子とガスが反応しながら移動していると考えられる。粒子状のものは現在、PM2.5 として知られている。最初に PM2.5 が定義され、基準が設けられたのはアメリカで 1997 年のことである。日本でも 2009 年に基準値（1 日平均） $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  が設けられた。

厳密な定義はさておき、PM2.5 とは大き

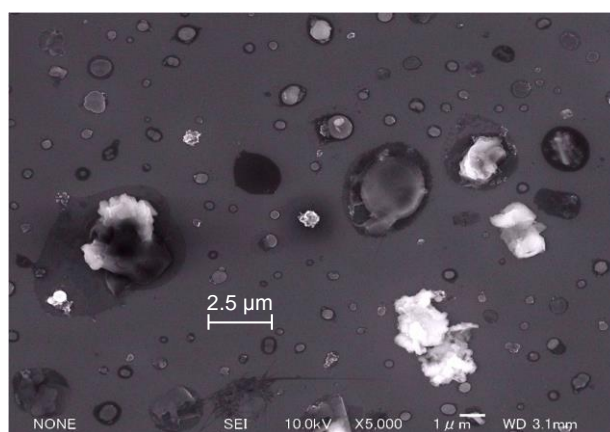


図 1：長崎県福江島で捕集したエアロゾルの FE-SEM 写真

さが概ね  $2.5 \mu\text{m}$  以下の粒子の総称であり、成分は問わない。図 1 に長崎県福江島で採取した大気微粒子（エアロゾル粒子）の SEM 写真を示す。様々な大きさ、形状、コントラストの粒子が混在していることが判る。それにも拘わらず、PM2.5 の環境基準はこれらの粒子の大気中での質量濃度で決められている。このことは多少問題があり、例えば図 2 に示すように、測定上、同じ質量濃度であっても、その内訳は様々であり、濃度と健康影響は必ずしも直結はせず、一つの目安に過ぎない可能性もある。無論、種々の方法で成分分析も行われている。粒子捕集を粒径選別して行えば、粒径ごとの成分の違いを把握でき、図 2 のどちらのケースなのかを知ることはできる。しかしながら、こうした所謂バルク分析では多数粒

<sup>1</sup> T. Ohara et al., ACP 7 4419-4444 (2007).

<sup>2</sup> A. Takami, et al., Atmos. Environ. 39, 4913-4924 (2005).

<sup>3</sup> A. Takami et al., JGR, 112 D22S31 doi:10. 1029/ 2006JD008120 (2007)

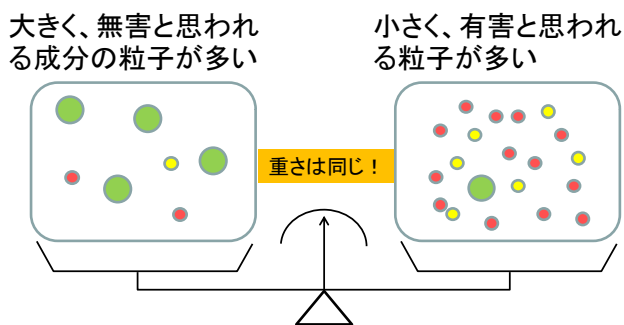


図2：PM2.5 質量濃度基準の問題点

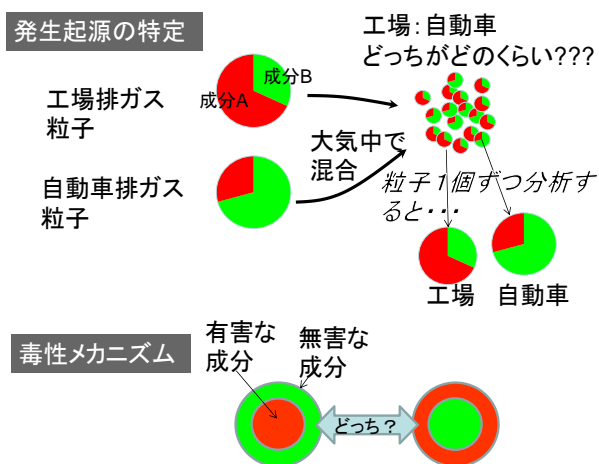


図3：個別粒子分析の意義。粒子の混合状態が判ると発生起源の特定や健康影響の議論に役立つ。

子の平均組成しか判らないため、粒子の発生起源の特定や健康影響メカニズムの研究には情報が不足している。図3に示すように、成分A,Bから成る粒子があり、排出源ごとに成分比が異なる場合、大気中でこれらが混在してしまえばバルク分析では排出源を特定できない。また、粒子一つの構造についても、人体（肺）に取り込まれたあとの挙動は粒子表面の物質に大きく左右されると思われるが、バルク分析では粒子を溶解させて分析するため、こうした構造情報も得られないことになる。このように、従来のバルク分析はPM2.5の平均成分を高い信頼性で知ることができるという特長はあるものの、それとは別に「木を見て森を見ず」でいえば、個々の木を見る分析技術が必要なのである。

## 2. 従来の個別粒子分析方法

このような観点から、表面分析がPM2.5を含むエアロゾル粒子に活用された例は多くはないが存在する。もっとも多いのはSEMやTEMによる画像観察<sup>4</sup>、次いでEPMAによる元素分析<sup>5, 6</sup>である。EPMAでは個別粒子のスペクトル分析を行い、多数粒子のデータを統計的手法によって処理し、僅かな試料から環境場のエアロゾルの素性を明らかにする方法論が確立している<sup>7</sup>。しかしながら、電子線励起の手法では、元素分析に留まり、化合物の同定や有機物の分析は一般に困難である。例えば、同じ炭素でも、「すす」のような無機炭素なのか、有機物なのかはPM2.5分析にとって大変重要である。化学状態分析として有用なのはXPSであるが、PM2.5のサイズになるとイメージングは難しく、バルク分析と比較した場合の利点は見えてこない。イオンビームを用いた方法では、PIXE<sup>8</sup>やSIMS<sup>9</sup>がある程度の実績をもっている。PIXEは高エネルギーイオンビーム照射による特性X線を検出するが、定量性には優れるものの、得られる情報は元素情報であり、また、イオンビームの集束が難しいため、個別PM2.5のイメージングには至っていない。

## 3. 高分解能TOF-SIMS装置の開発

### 3-1 装置の原理

以上のような分析ニーズに対し、筆者らはSIMSをベースとしたPM2.5分析装置を開発した。装置の開発は、JSTの先端計測分析技術機器開発事業<sup>10</sup>によるものである。チームリーダーはレーザー分光研究者である東工大・藤井教授であり、筆者は装置本体の技術開発を担当した。

<sup>4</sup> K. Adachi, S. H. Chung, and P. R. Buseck, J. Geophys. Res., 115, D15206, doi:10.1029/2009JD012868.

<sup>5</sup> 尾張真則、後藤誠、大岩直登、福田昭浩、武藤義一、二瓶好正、分析化学、34、523 (1985)

<sup>6</sup> 山田 丸、岩坂泰信、小林史尚、張 代洲、エアロゾル研究、25(1)、13 (2010).

<sup>7</sup> B. A. Kim, B. Tomiyasu, M. Owari and Y. Nihei, Surf. Interface Anal., 31 (2001) 106.

<sup>8</sup> 齊藤勝美、環境と測定技術 38(6)、11-16、2011.

<sup>9</sup> 坂本哲夫、富安文武乃進、神宮信康、尾張真則、二瓶好正、分析化学、45(6)、479-484、1996.

<sup>10</sup> <http://www.jst.go.jp/sentan/>

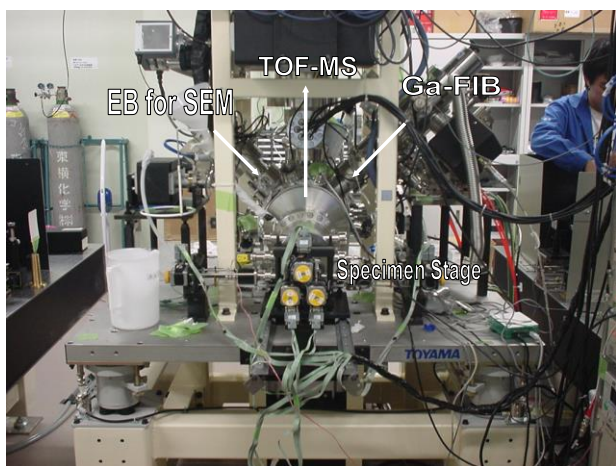


図4：高分解能 TOF-SIMS 装置の外観

図4に本装置の外観を示す。装置の基本原理は TOF-SIMS そのものである。但し、一次イオンビームとして細く絞ることのできる集束イオンビーム(Ga-FIB)を専用に設計し、イメージング性能を重視した。微小なエアロゾル粒子を分析するために、分析手順も工夫した。典型的な微粒子分析手順を図5に示す。微粒子は平滑な基板上に載っているものとする。分析対象の粒子を選定するためには FIB 励起二次電子像による観察ではスパッタリングによる試料損耗が避けられない。また、大気側からの光学的な観察では PM2.5 粒子ひとつに狙いを定めることは難しい。

そこで、本装置では FIB と同一箇所が観察可能な SEM 用電子銃(EB)を搭載し、非破壊での分析位置決めができるよう工夫した。単一粒子の断面分析を行う場合、具体的な流れは以下ようになる。1) SEM による粒子探索を行い、FIB によって粒子を断面加工する。2) FIB 加工断面は FIB と平行な面であるため、断面が FIB 側を向くように試料台を 180° 回転させる。この際、粒子を見失わないようにユーセントリック回転をさせながら SEM による観察を続ける。3) FIB をパルス照射とし、放出された二次イオンを TOF 型質量分析計で分析する。

### 3-2 装置の特徴

一次イオン一つが固体表面に入射した際、スパッタ原子・分子が放出される領域のサイズは大きくても数 nm と考えられるため、

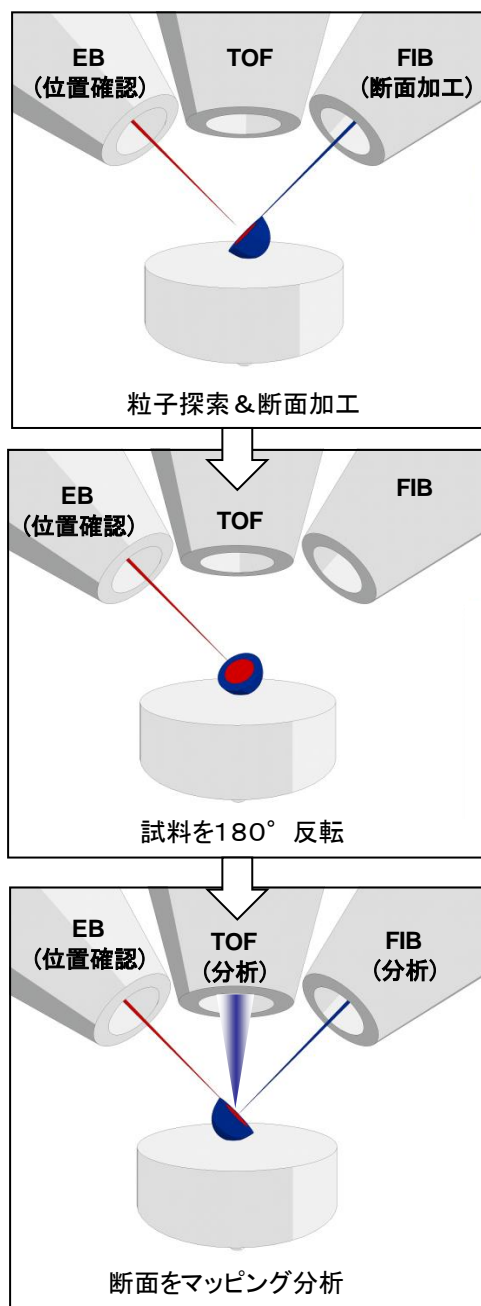


図5：微粒子内部の分析手順

SIMS 分析における面方向分解能は実質的に一次イオンビームのスポット径で決まると考えてよい。この装置の FIB はガリウム液体金属イオン源を用いているため、イオン源としての輝度が高く、加工や二次電子像観察として用いる場合は数 nm の分解能が得られる。但し、これはビーム電流を低く(1 pA 以下)抑えた結果であり、TOF-SIMS ではより高い照射電流としなければ、現実的な時間内での分析は難しい。そこで、本装置の FIB は、TOF-SIMS 用として多用す



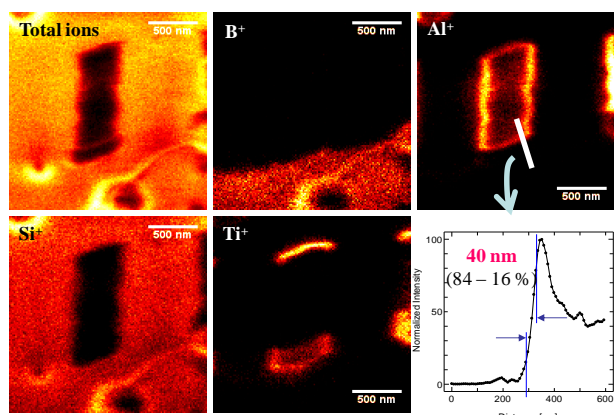


図6：面分解能の評価結果（試料:ICの断面）

るであろう数 10 pA～1 nA 程度の照射電流で最も電流密度が高くなるように設計した。

図6に元素マッピングにおける面分解能の評価結果<sup>11</sup>を示す。試料は古いパソコンから取り出した D-RAM を用いた。予め FIB で 10  $\mu\text{m}$  幅の断面を切り出し、その断面を視野幅 2  $\mu\text{m}$  でマッピングした。視野内には紙面前後方向に伸びる Al 配線の断面が見えており、Al 配線およびその上下にある薄い Ti 層も見られた。Al 配線端における強度のラインプロファイルから、分解能 40 nm と算出された。これは世界最高分解能である。なお、本装置開発の後、やはり FIB を用いた TOF-SIMS 装置で同等の面分解能が得られる装置が国内で開発されている<sup>12</sup>。本測定ではビーム電流 26 pA の条件でマッピング時間 751 s であった。ビーム電流をさらに抑えれば分解能の向上も見込まれるが、マッピング時間を考えるとこの結果が実用分析における最高分解能であるといえる。

FIB を用いて試料を断面加工し、その断面を同一の FIB で分析する手法は二瓶、尾張らにより磁場型の質量分析計を有する SIMS において 1980 年代に実現されている<sup>13,14</sup>。その意味では本装置における試料断面加工に新規性はないが、本装置の高い面方

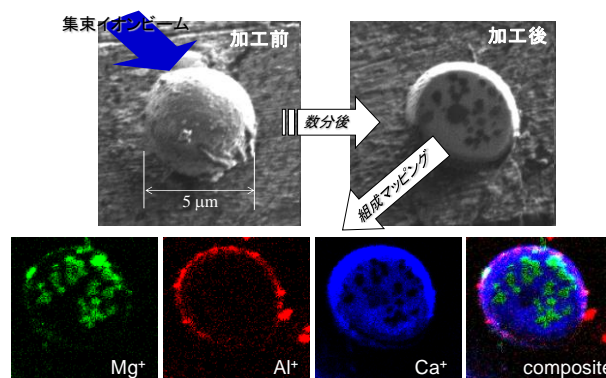


図7：石炭フライアッシュ粒子の断面分析の例

向分解能や有機物検出といった機能と融合させることにより、新たな応用が期待できる。また、FIB と同一点を望む SEM 機能により、FIB 加工中の SEM 観察が可能である。したがって、粒子内部の特定の分析箇所を逃さず加工を止めることができる。このことは「二つとして同じ粒子はない」というエアロゾルを扱う分析において重要な機能である。図7に大きさ 5  $\mu\text{m}$  ほどの球形エアロゾル粒子を断面加工し、次いで断面をマッピングした例を示す。Mg と Ca が相補的に分布しており、Al は表面のみに存在していることが判る。このように表面または粒子全体の平均組成では判らないことが手に取るように見えることを示している。

PM2.5 の個別分析では粒子の捕集方法も重要である。バルク分析ではフィルターが用いられるが、これは表面分析には適さない。平板上に粒子が捕集できるインパクター型が適しているのであるが、個別粒子分析用としてはほんの少しの捕集量で済む。そこで、労研 TR 個人サンプラー (PS-43 型) を改造し、Si ウエハ上にインパクターの原理で捕集可能なサンプラーを製作した<sup>15,16</sup>。図8にサンプラーの構造等を示す。電池で 1.5 L/min の吸引流量にて駆動する。吸入された空気と微粒子は細い管を通るときに線速度が上がり、捕集板 (4 mm×4 mm の Si ウエハ) 上に粒子が慣性衝突して捕集され

<sup>11</sup> T.Sakamoto, M.Koizumi, J.Kawasaki and J.Yamaguchi, Applied Surface Science, 255 4 1617-1620, 2008.

<sup>12</sup> 江端新吾、石原盛男、公文代康介、身深亮、内野喜一郎、坂本尚義、日本惑星科学会誌 19(4)、295 (2010)。

<sup>13</sup> Y.Nihei, H.Satoh, S.Tatsuzawa, M.Owari, R.Aihara, K.Azuma and Y.Kammei. J. Vac. Sci. & Technol., A5, 1254 (1987).

<sup>14</sup> H.Satoh, M.Owari and Y.Nihei, J. Vac. Sci. & Technol., B6, 915 (1988).

<sup>15</sup> J.Yamaguchi and T.Sakamoto, Applied Surface Science, 255(4), 1505 (2008).

<sup>16</sup> 大塚 紀一郎、江坂 将、三浦 祐哉、坂本 哲夫、分析化学, 63 4 317-322 (2014)。

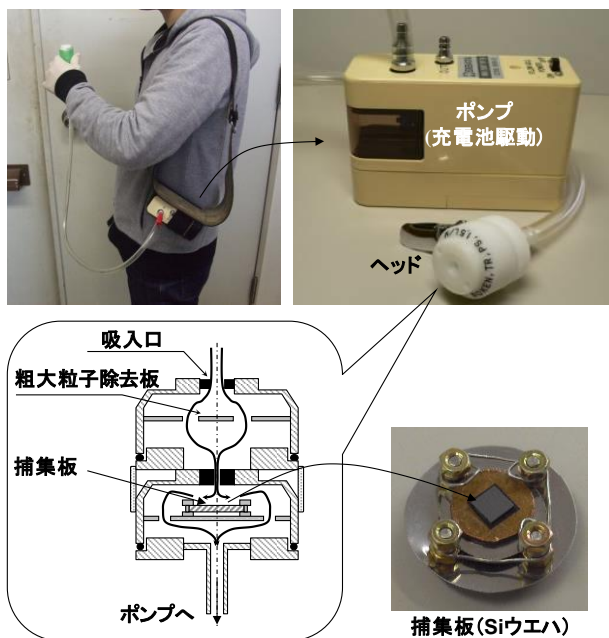


図 8 : PM2.5 捕集用の小型インパクター

る。捕集効率やカットオフ粒径といった仕様の評価は行っていないが、100 nm 程度の粒子まで捕集可能である。捕集時間は概ね 10 分程度で充分である。

#### 4. 越境 PM2.5 の分析

##### 4-1 背景

幾ら優れた個別粒子分析装置ができて、粒子一つを分析しただけでは判らないことが多い。そこで、バルク分析や大気化学の専門家との共同研究として、越境微粒子の分析を行った。越境微粒子とは、中国大陸からやってくる PM2.5 や黄砂のことである。日本国内の発生源の影響を受けにくく、粒子捕集に最適な場所として長崎県五島列島の福江島に国立環境研等の観測サイトがある。AMS (Aerosol Mass Spectrometer) による常時観測や、フィルターサンプリングによるバルク分析等が行われ、越境微粒子について数々の成果を上げている。その観測に同行し、単一微粒子分析用の試料を捕集した。図 9 に福江島の位置と Si ウエハに捕集した PM2.5 粒子の様子を示す。

##### 4-2 PM2.5 の反応解析

ある日時、ある場所で捕集した粒子がどこから来た大気（気塊）に乗ってきたのか

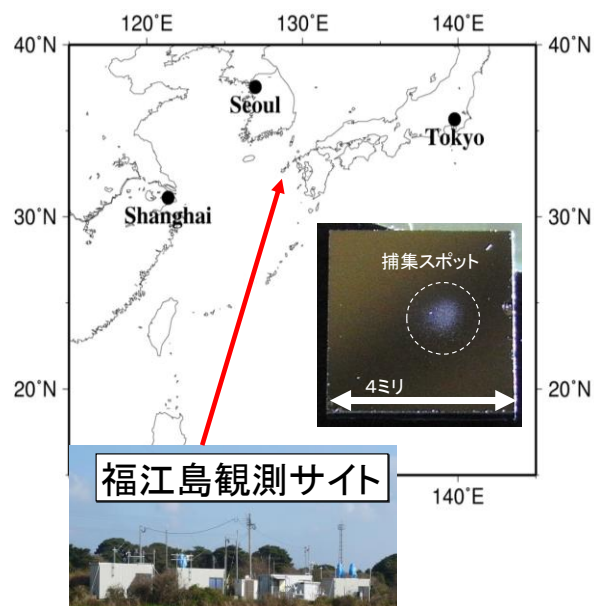


図 9 : 越境粒子の捕集場所

は、後方流跡線解析<sup>17</sup>によって凡そ把握できる。図 10 左に 2010 年 3 月 29 日および 31 日の流跡線を示す。29 日は大陸から朝鮮半島を通り福江島に至り、31 日は日本海から太平洋を回って福江島に北上している。このように浮遊経路がまったく異なる場合の粒子について比較した。図 10 右に捕集した粒子の二次電子像を示す。3 月 29 日は全体的に溶けたような粒子が多く、サイコロ状の粒子が幾つか見られた。31 日の粒子は溶けた様子はなく、針状結晶および丸みを帯びた粗大粒子が多く見られた。

3 月 29 日の粒子のうち、多く見られた液滴状に広がった粒子について成分マッピングを行った結果を図 11 に示す。主成分は Ca と Cl であり、Na が斑に存在した。また、図 12 に示すように、同じく多く存在したサイコロ状の粒子は、断面の Na<sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sup>-</sup>の画像から、粒子最表面は Na<sub>2</sub>O であり、粒子内部は NaNO<sub>3</sub> であることが判った（註：SIMS では硝酸塩の場合、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が検出されるが、そのフラグメントイオンである NO<sub>2</sub> が強く検出されるため、画像は NO<sub>2</sub> を使用した）。3 月 29 日は工業地帯である大連を通り、朝鮮半島を抜けてきた粒子であ

<sup>17</sup> Web 上で誰でも解析が出来る。HYSPLIT 4 (<http://www.arl.noaa.gov/>)

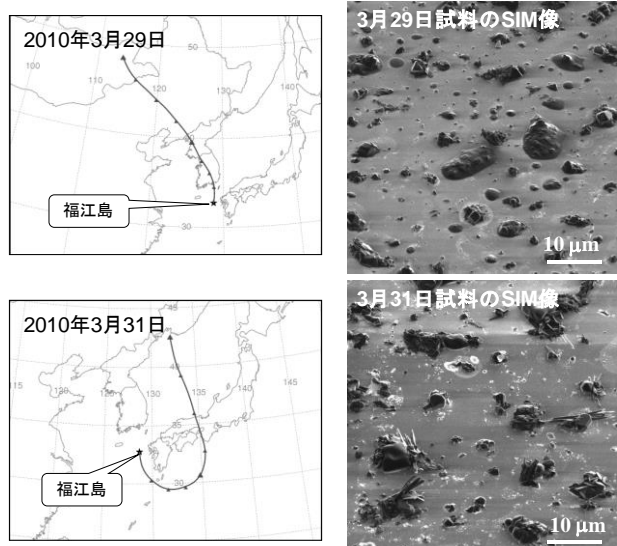
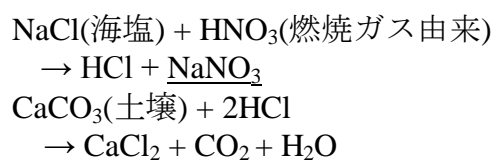


図 10：大陸由来のエアロゾル（上段）と日本海・太平洋を経由したエアロゾル（下段）の SIM 画像

る。このことと、図 1 1 および 1 2 に示した特徴的 2 タイプの粒子分析から、以下のような反応が大気中で起こっているものと考えられた。



つまり、図 1 1 に示した  $\text{CaCl}_2$  粒子は土壌中の  $\text{Ca}$  が塩酸と反応したものであり、その塩酸は海塩と硝酸ガスの反応によって生成されたものと解釈できる。このことから、黄砂を含め、大陸からの土壌粒子は工業地帯などの汚染を受け、海を越えると塩化カルシウムとなって日本に飛来するといえる。また、塩化カルシウムは吸湿性であることから流動性のある湿った状態であったと思われる。

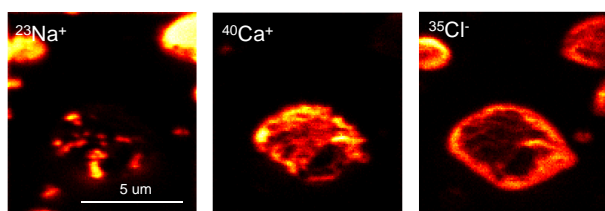


図 1 1：大陸由来粒子に多く見られた  $\text{CaCl}_2$  粒子の成分マップ

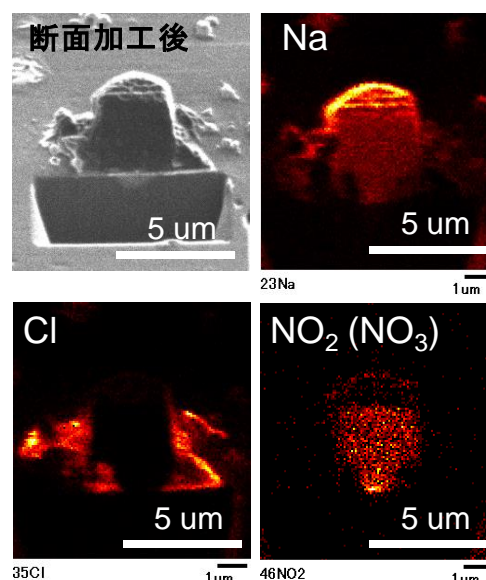


図 1 2：大陸由来粒子に見られた硝酸塩粒子の断面成分マップ

一方、日本海・太平洋経由で福江島に飛来した 3 月 31 日の粒子には図 1 1、1 2 のような粒子は殆ど見られなかった。

以上の結果から、粗大粒子である黄砂などの土壌粒子は大気汚染地域を通過した際に海塩との反応が進むという特徴的な点を見出すことができた。

#### 4-3 PM2.5 の内部構造分析<sup>18,19</sup>

福江島で観測をすると、時として  $\text{PM}_{2.5}$  濃度が上昇する日がある。現地で行っている常時観測では硫酸塩成分の上昇がみられることから、典型的な排ガス粒子と思われるが、粒子の詳細はわかっていない。そこで、濃度が低い日（12 月 7 日）と高い日（12 月 11 日）の試料を比較分析した。

図 1 3 に両日のエアロゾルの成分画像を示す。明らかに濃度が高い日には炭素成分、硝酸イオン、硫酸イオンを含む粒子の数が増えていることが判る。これらは殆どが  $1 \mu\text{m}$  を下回る微小粒子であり、 $\text{PM}_{2.5}$  濃度が高くなる場合にはこのタイプの粒子（以下、硫酸塩エアロゾルと呼ぶ）が増えてい

<sup>18</sup> A. Takami, N. Mayama, T. Sakamoto, K. Ohishi, S. Irei, A. Yoshino, S. Hatakeyama, K. Murano, Y. Sadanaga, H. Bandow, K. Misawa and M. Fujii, Journal of Geophysical Research, **118** 6726 (2013).

<sup>19</sup> N. Mayama, Y. Miura, K. Misawa, A. Takami, T. Sakamoto and M. Fujii, Analytical Sciences, **29**(4) 479 (2013).



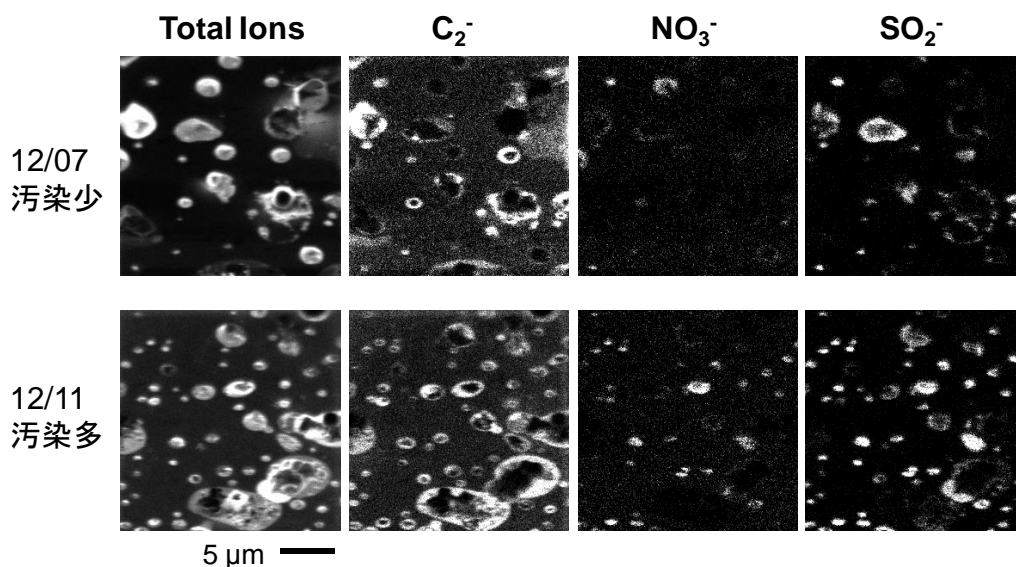


図 1 3：福江島で捕集したエアロゾルの成分別画像

ることを示している。

硫酸塩エアロゾルは粒子がどのような構造をしているのかは分かっていない。本装置を用い、典型的な硫酸塩粒子をマッピング分析した。図 1 4 に成分のマッピング分析した。図 1 4 に成分のマッピング分析した。硫酸塩粒子は基板上で液滴状に広がっており、大気中では水分を多く含んでいたと考えられる。上段は粒子最表面のマッピング分析であるが、どの粒子にも炭素成分と硫酸イオンが見られた。一方、同一視野で FIB を照射し、表面を剥ぎ取った後のマッピング分析を下段に示す。すると、粒子 A や C には炭素の粒が残った。即ち、硫酸塩エアロゾルには幾らかの割合で内部に炭素粒子が含まれていることを示している。表面の炭素分と内部の炭素との違いを質量スペクトル（図 1 5）から判別したところ、表面の炭素は炭化水素類（油分）であり、内部の炭素粒子は無機炭素、つまりススであることがわかった。従来、硫酸塩エアロゾルにはスス（ブラックカーボン=BC）が含まれていることは示唆されていたが、成分画像として確認したのはこれが初めてである。この BC は、温暖化や気象（雲形成）の観点から注目されている粒子であり、BC が硫酸塩にどのように被覆されているのかによって、その効果が異なるとされており、そうした方面での研究に役立つ情報である。また、同様の硫

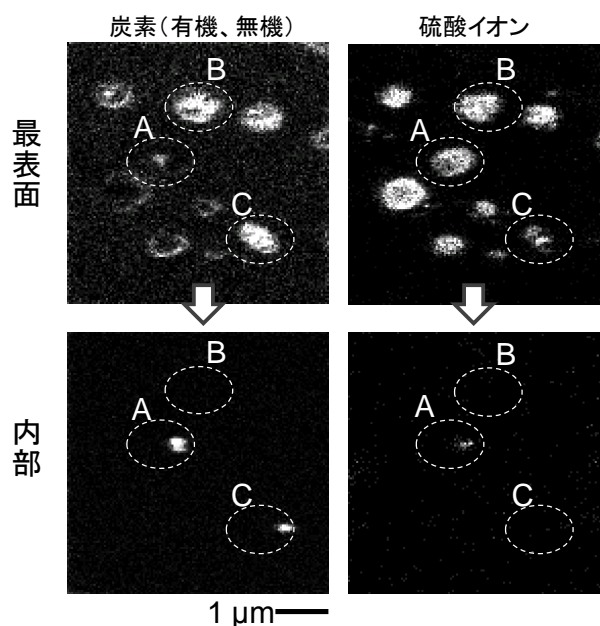


図 1 4：硫酸塩エアロゾルの成分マップ。(上段：粒子最表面、下段：粒子内部)

酸塩粒子は日本でも発生しており、東京で採取した同様の粒子からは BC が含まれる割合が少ないことも判明しており、このことは中国から越境してきた粒子との判別に利用できる可能性がある。

## 5. さいごに

PM2.5 をはじめとするエアロゾル粒子の分析は難しい。なぜならば、粒子が小さいこともそうであるが、多様な粒子が存在し、

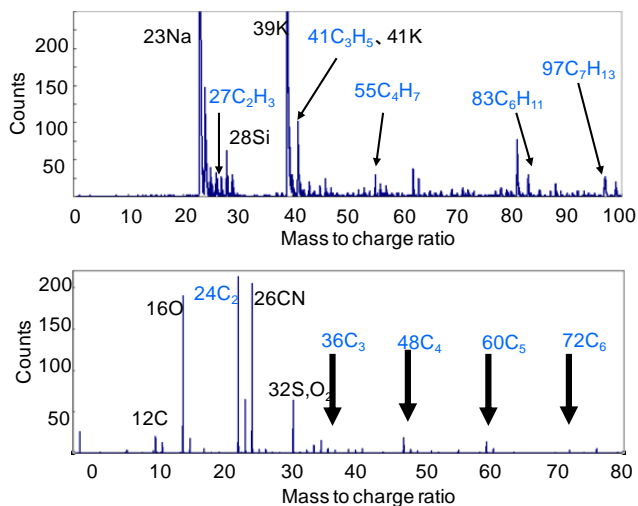


図 15：硫酸塩エアロゾルの質量スペクトル。  
（上段：粒子最表面の油分、下段：粒子内部のスス）

多くの場合複雑な混合物であるためである。**SIMS** は質量分析であるため、得られる情報は多く、これに高空間分解能という特長を併せ持てば、詳細な粒子分析ができることが判った。従来法であるバルク分析、そして粒別分析それぞれの特長を活かした総合的な分析に発展するべきであると考えます。また、**SIMS** 以外の表面分析については、**PM2.5** 分析を念頭に開発された装置は筆者の知る限り存在しない。先に述べたように

エアロゾル分析は難しいので、そうした目的で開発する装置は工業材料やデバイスなど、他の分析にも強みを発揮する可能性があり、今後の装置メーカー等の開発にも期待したい。

## 謝 辞

装置開発には筆者だけではなく、多くの方が携わった。また、幾つかのプロジェクトを通じて応用分析も行うことができた。以下に列挙し、感謝申し上げる。

1. **JST・先端計測分析技術機器開発事業（機器開発型）**、代表・藤井正明（東工大）、林俊一（新日鐵住金）、石内俊一（東工大）、平等拓範（分子科学研究所）
2. **JST・先端計測分析技術機器開発事業（プロトタイプ化）**、代表・遠藤克己（トヤマ）、藤井正明（東工大）、林俊一（新日鐵住金）、井戸 豊（(株) 島津製作所）
3. **JST・先端計測分析技術機器開発事業（放射線領域）**、奥村丈夫（日本中性子光学）、川上 勇（阿藤工務店）（代表は坂本）
4. 環境省・環境研究総合推進費（課題番号：B-1006）代表・藤井正明（東工大）、高見昭憲（国環研）、畠山史郎（農工大）、坂東 博（大阪府立大）、村野健太郎（法政大）
5. 環境省・環境研究総合推進費（課題番号：C-1002）代表・藤谷雄二（国環研）、三澤健太郎（東工大）