

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05535

研究課題名（和文）高感度・高面分解能な有機系二次イオン質量分析の実現：新規クラスタービーム源の開発

研究課題名（英文）Organic secondary ion mass spectrometry with high sensitivity and high lateral resolution: development of a new cluster ion beam source

研究代表者

藤原 幸雄 (Fujiwara, Yukio)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・上級主任研究員

研究者番号：60415742

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：有機系材料の高感度かつ高面分解能な二次イオン質量分析の実現のため、プロトン性イオン液体のビーム生成技術について研究開発を行った。高感度化を目的として、活性なプロトンを含むプロトン性イオン液体のビーム化に取り組んだ。高面分解能化のためには集束性に優れたイオンビームが必要なことから、尖った針からなるエミッターの開発を行った。さらに、イオン液体をイオンビーム化するには、エミッターにおけるイオン液体の電気化学反応が重要な反応となるため、その反応についても調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機系材料の二次イオン質量分析において、高感度化と高面分解能化は大きな課題となっている。高感度化のためにはプロトン化反応の促進が有効であることから、活性なプロトンを含むプロトン性イオン液体を利用することは有用な技術となるものと期待される。また、高面分解能化のために尖った針をエミッターとするイオン源の開発を進めた。この方式は液体金属イオン源と同様の方式であり、高面分解能化に有効な技術になるものと考えられる。さらに、イオン液体イオン源に特有の電気化学反応についても重要な知見が得られた。これらの成果は、学術的に意義があるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Ion beam generation of protic ionic liquid was studied for secondary ion mass spectrometry of organic materials with high sensitivity and high lateral resolution. For high sensitivity, ion beam generation was studied using protic ionic liquids containing active protons. High lateral resolution is possible using a focused ion beam, so that needle emitters with sharp tips were developed. Since electrochemical reactions of ionic liquid in emitters is of great importance when generating ionic liquid ion beams, their reactions were studied.

研究分野：表面分析

キーワード：イオンビーム クラスター イオン液体 二次イオン質量分析 SIMS

1. 研究開始当初の背景

表面分析手法には様々な手法があるが、最も感度に優れる分析手法は二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) である。SIMS は、真空中で行う表面分析手法であり、分析試料の表面に一次イオンビームを照射し、表面から放出された正極性または負極性の二次イオンを質量分析することで試料表面の元素あるいは分子の同定を行う手法である。分析対象が無機材料の場合には、酸素 (O_2^+) やセシウム (Cs^+) あるいはガリウム (Ga^+) 等のイオンビームが用いられ、高い面分解能 (~50nm 程度) の分析が可能となっている。しかし、分析試料が有機系試料の場合には、イオンビーム照射に起因する有機分子の断片化 (= フラグメンテーション) という問題から、分子量の大きな二次イオンはほとんど検出できないという問題があった。

近年、クラスターイオン (C_{60}^+ 、 Au_3^+ 、 Bi_3^+ など) を SIMS 分析の一次イオンビームとして用いることで、比較的大きな有機分子も検出できるようになり、無機材料にとどまらず、化学分野等においても、SIMS 分析の範囲が広がっている。また、ガスクラスターや帯電液滴を SIMS 分析における一次イオンビームとして用いることで、分子量が 1 万 Da を超える大きな有機分子も検出できるようになってきている。しかし、これらのビームを集束化することは容易ではなく、ビーム径が比較的太いことが課題となっている。なお、水蒸気のガスクラスターや水の帯電液滴のビーム照射を用いることで、高い二次イオン化率が得られるが、これは水分子 (H_2O) に起因するプロトン (H^+) の付加反応に基づく二次イオン化率の増大効果によるものである。

マトリクス支援レーザー脱離イオン化法 (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI) は、質量分析に基づく優れたイメージング技術である。MALDI は、タンパク質などの分子量が非常に大きな分子もイオン化でき、検出可能な分子量の範囲が非常に広いことを特徴するが、面分解能はそれほど良くはない。つまり、分子量の大きな分子を含有する試料を高感度かつ高面分解能でイメージングすることは既存技術では困難であり、大きな課題となっている。

2. 研究の目的

これらの課題を解決するため、イオン液体 (Ionic liquid) を SIMS 用の一次イオンビームとして応用する。具体的には、イオン液体を真空中でエレクトロスプレーする方式のクラスターイオンビーム源を開発する。イオン液体は、蒸気圧が非常に低いため、真空中でもほとんど蒸発せずに液体として存在し、またそれ自体がイオン性の液体であることから、添加剤が無しの条件、かつ真空中においてもエレクトロスプレーが可能である。

SIMS 分析において、有機系試料を高感度に検出するためには、プロトン (H^+) の付加反応の促進が重要である。一般的に、有機分子をイオン化する際には、有機分子の断片化 (フラグメンテーション) が問題となることが多いが、プロトンが有機分子に付加する反応はソフトなイオン化反応であることから、分子の断片化を抑制でき、有機分子のソフトイオン化の観点から極めて有効である。

ちなみに、イオン液体は、非プロトン性イオン液体とプロトン性イオン液体の二つに分類される。本研究では、プロトン性イオン液体を用いたイオンビーム生成技術を開発し、SIMS 分析への応用可能性を実証するものである。プロトン性イオン液体は、その分子構造の中に移動可能なプロトンを含むため、プロトン性イオン液体を一次イオンビームとして用いることで、分析試料中の有機分子にプロトンが付加する反応を促進でき、プロトン付加の二次イオン量を増大可能と期待される。

SIMS イメージングにおいて面分解能を向上させるためには、一次イオンビームの高集束化、つまり、イオンビーム径を細くすることが重要である。本研究では、イオンビーム径を細くするため、先端が尖ったニードル型エミッターを用いる。

3. 研究の方法

プロトン性イオン液体としては、硝酸プロピルアンモニウム (propylammonium nitrate: PAN) とジエチルメチルアンモニウム トリフルオロメタンスルホネート (diethylmethylammonium trifluoromethanesulfonate: [dema][TfO]) を用いて実験を行った。

まず始めに、硝酸プロピルアンモニウムを用いてイオンビーム生成実験を行った。一般的に、液体金属イオン源では、タングステンがニードル材料として用いられていることから、本研究でもタングステンをニードルとする方式で、硝酸プロピルアンモニウムのイオンビーム特性を調べた。なお、イオン液体をエレクトロスプレーする際には、イオン液体の電気分解を伴うため、イオン液体の電気化学反応も重要な情報である。そこで、真空容器中に電気化学セルを構築し、真空中での硝酸プロピルアンモニウムの電気化学反応も調べた。真空容器には残留ガス分析器を取り付け、電気化学反応生成物の成分を分析できるようにした。

次に、[dema][TfO] を用いたイオンビーム生成実験を行った。タングステンの場合には電気化学反応による腐食が懸念されたため、ホウケイ酸ガラスをニードル材として用いた。イオン液体

の濡れ性を高めるため、紙やすりでホウケイ酸ガラスの表面を粗くした。その後、プラーで切断することで、先端を円錐形状とした。さらに、その先端を紙やすりで成形し、先端部の濡れ性も高めた。

その後、飛行時間型二次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS) にイオンビーム生成部を取り付け、[dema][Tf0]のクラスターイオンビーム照射による二次イオン生成実験を行った。

4. 研究成果

まず、タングステン棒を加工して作製したタングステン針を用いて、硝酸プロピルアンモニウムのイオンビーム生成を調べた。タングステン針 (太さ 0.66mm) の表面を紙やすりで粗くして濡れ性を高めた後に、テフロン製の支持部に取り付け、ニードル型エミッターとして実験を行った。硝酸プロピルアンモニウムで濡らしたタングステン針の先端に電界を印加し、その先端部からクラスターイオンを放出させてイオンビーム化した。過渡応答の結果、イオン液体分子がいくつか凝集したクラスターイオンが放出されていることが確認され、質量電荷比が 1000 を超えるイオンも含まれることがわかった。正イオンビームの場合には、長時間にわたるビームの安定生成も確かめられた。一方、負イオンビームの場合には、放電が発生しやすいため、注意が必要であることも分かった。放電が起こりやすい理由は、現時点では不明であるが、原理的に負イオンモードは、電界が集中するニードル針先端がマイナス電位となるため、電子が放出されやすい条件にあり、正イオンモードと比べて、放電が起こりやすい条件ではある。(なお、後述のとおり、[dema][Tf0]では放電は見られなかった。このため、硝酸プロピルアンモニウムに特有の理由があるものと考えられ、今後の課題である。)

さらに、真空中で硝酸プロピルアンモニウムの電気分解実験を行った。真空中に硝酸プロピルアンモニウムを 1 週間程度保持した後の測定では、 H_2 と H_2O のガスが発生することが明らかとなった。硝酸プロピルアンモニウムは、真空中でもある程度の水分を保持しており、溶存している H_2O に起因する OH^- の酸化反応 ($4OH^- = 2H_2O + O_2 + 4e^-$) と H^+ の還元反応 ($2H^+ + 2e^- = H_2$) によるものと推測された。また、硝酸プロピルアンモニウムを真空中に 3 週間程度保持した後の電気分解実験の結果から、乾燥が進むと含水量が低下し、発生するガス成分が変化することが明らかとなった。含水量が低下した条件では、硝酸プロピルアンモニウムの陽イオン ($[C_3H_7NH_3]^+$) および陰イオン (NO_3^-) が電気化学反応を起こし、気泡が発生したものと推測された。含水量が少ない場合に予想される電気化学反応は、陽極では $2NO_3^- = 2NO_2 + O_2 + 2e^-$ であり、陰極では $2[C_3H_7NH_3]^+ + 2e^- = 2C_3H_7NH_2 + H_2$ である。イオンビームを生成する際のエレクトロスプレーにおいても、同様の電気化学反応が起こっているものと考えられる。硝酸プロピルアンモニウムのエレクトロスプレーでは、含水量によって電気化学反応は変わり得るが、いずれの場合も揮発性の電気化学反応生成物が生じるものと考えられる。電気化学反応生成物が固形の場合には、ニードルの先端付近への堆積が問題となるが、この問題は硝酸プロピルアンモニウムでは起こらないものと考えられる。

次に、[dema][Tf0]を用いて実験を行った。ニードル材としては、ホウケイ酸ガラスを使用した。具体的には、[dema][Tf0]で濡らしたガラス針の先端に電界を印加し、その先端部からクラスターイオンを放出させてイオンビーム化した。正イオンモードならびに負イオンモードにおいて、安定なビームが生成された。硝酸プロピルアンモニウムの場合には、負イオンビーム時に放電が発生しやすかったが、[dema][Tf0]の場合には特にそのような現象は見られなかった。過渡応答の結果、負イオンビーム中にはイオン液体分子がいくつか凝集したクラスターイオンが放出されていることが確認され、主に 2 種類の負イオン ($[Tf0]^-[dema][Tf0]$) および $[Tf0]^-[dema][Tf0]_2$) が放出されることがわかった。

この負イオンビームを電氣的に絶縁されたステンレス製の平板に照射してチャージアップ電圧を測定したところ、高々+1V程度に過ぎない事を確認できた。正イオンビーム照射の場合には、チャージアップ電圧は上昇し続けるが、負イオンビームの場合はチャージアップを抑制することが確認できた。正イオンビームを照射すると、絶縁状態のターゲットは正極性に帯電する。正イオンビーム照射によって、ターゲット表面から二次電子が放出され、これによりターゲットはさらに正に帯電してしまう。一方、絶縁状態のターゲットに負イオンビームを照射すると、ターゲットは負極性に帯電するが、同時に二次電子放出も起こる。入射する負イオン 1 個に対して、1 個以上の二次電子が放出される場合には、ターゲットの帯電は正極性に変わる。今回の負イオンビームの場合、10keV の照射条件で二次電子放出率は約 3 程度と評価された。従って、負イオンビームが照射されても、絶縁されたターゲットは二次電子の効果により正に帯電する。一方、ターゲットが正に帯電すると、生成された電場により二次電子の一部はターゲットに引き戻される。結果として、高エネルギーの二次イオンはターゲットには戻らないが、低エネルギーの二次電子はターゲットに戻ることになり、帯電が定常状態に達した条件では、入射負イオン 1 個に対して、ターゲットに戻らない二次電子が 1 個というバランスが成立する。このバランスを維持する電位がターゲットで測定されるチャージアップ電圧となる。今回の実験では、チャージアップ電圧が約+1Vだったので、この電圧を超える二次電子はターゲットには戻らず、この電圧よりも低い二次電子はターゲットに引き戻されたものと説明される。

さらに、[dema][Tf0]を用いたニードル型エミッターを TOF-SIMS 装置に取り付け、負イオンビーム照射を用いた TOF-SIMS 実験を行った。分析試料としては、絶縁物 (テフロン) や有機物 (アルギニンやポリエチレングリコール PEG300) を用いた。その結果、電子シャワー等の電荷中和

無しでも、絶縁物（PTFE）や絶縁条件にある有機物を問題なく分析できることを実証できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yukio Fujiwara, Naoaki Saito	4. 巻 39
2. 論文標題 Negative-cluster ion beam production from the tip of a sharp needle: Suppression of surface charging and surface analysis of an insulated sample	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology A	6. 最初と最後の頁 63218
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1116/6.0001431	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukio Fujiwara	4. 巻 167
2. 論文標題 Electrochemical Reactions of Ionic Liquid in Vacuum and Their Influence on Ion-Beam Production by Electrospray	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 166504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/abcb3f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukio Fujiwara, Naoaki Saito	4. 巻 126
2. 論文標題 Ion beam generation from a protic ionic liquid source with an externally wetted tungsten needle	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 244901
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5133821	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤原幸雄、齋藤直昭
2. 発表標題 イオン液体で濡らした針先端からのプロトン含有クラスターイオンビームの生成：集束イオンビーム(FIB)用の液体金属イオン源を参考として
3. 学会等名 第67回質量分析総合討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------