

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05557

研究課題名(和文) ナノ構造を用いた光増強ソフトイオン化法による大気中有機ナノ粒子の直接質量分析

研究課題名(英文) Direct mass spectrometry of organic nanoparticles in air by an enhanced photodesorption/ionization method on nanostructures

研究代表者

松尾 保孝 (Matsuo, Yasutaka)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：90374652

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)：微量な試料となる大気中ナノ有機物について、直接的に質量分析を行うために必要となる、有機物をフラグメント化させずにレーザー脱離イオン化(ソフトイオン化)する高効率な分析チップの開発を行った。具体的には、シリコン三次元ピラー構造表面に局在表面プラズモンを有する貴金属ナノ構造を形成し、光アンテナ効果による電場増強を組み合わせた新規なソフトイオン化基板を開発した。この基板にレーザー光波長に吸収のない低分子有機物を吸着させた後にレーザー照射を行うことで、低分子がイオン化され、貴金属ナノ構造によりイオン化効率が向上することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PM2.5とよばれる大気中浮遊粒子には、数多くの有機ナノ粒子が含まれている。これまではこれらを大量に収集しないと物質の同定が難しい状況であった。今回の研究では、微量な有機物を効率的に分析する手法、特に質量分析という物質として重要となる基本情報を得るための手法に関わる内容である。質量分析にはレーザーを用いたイオン化手法が用いられているが、これまではイオン化を促進するための特殊な有機色素を添加していたが、それらがなくともサンプルを破壊せずに分析を実施できるようになることから、現在進められている質量イメージング技術等にも活用可能な手法になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have developed a highly efficient analytical chip for laser desorption/ionization (soft ionization) of atmospheric nano organics, which is necessary for direct mass analysis, without fragmentation of the organics. Specifically, novel soft ionization substrates were developed in which noble metal nanostructures with localized surface plasmons are formed on the surface of a silicon three-dimensional pillar structure, combined with electric field enhancement by optical antenna effect. Some organic materials that does not absorb at the laser light wavelength onto this substrate were absorbed and then laser light is irradiated to this substrate. We confirmed that these organic materials were ionized and that the noble metal nanostructure improved ionization efficiency.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：ソフトイオン化 プラズモン

1. 研究開始当初の背景

大気中の粒径 100 nm 以下のナノ粒子は、その微小サイズのため人体の気管支や肺胞にまで容易に侵入するだけでなく、高い比表面積を持ち生体組織に取り込まれ易く、かつ“個数”としては PM2.5 の大半を占めるため、PM2.5 粒子の中でも特異な環境・健康影響を引き起こすことが明らかとなっている (Oberdörster et al., *Env. Health Perspect.*, 2005)。その環境・健康影響は特に“Nanotoxicology”と呼ばれており、粒径のみならず化学組成や化学状態によって大きく変わることが示されている。そのため、大気中ナノ粒子の迅速化学分析を実現することが環境モニタリングにおいては非常に重要であるが、現状では、その nm サイズという微小さと極小物質のため（粒径 100 nm 以下の大気ナノ粒子は、“個数ベース”で全 PM2.5 粒子の 50% 以上を占めるが、“質量ベース”では全 PM2.5 質量の数%以下、粒径 50 nm 以下に至っては僅か約 0.3% 以下を占めるに過ぎない）、大気ナノ粒子の化学組成分析は、電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡などによる形状観察に比べて煩雑かつ困難である。まず、詳細化学分析に必要な物質を捕集するために、粒径別に 1 日～数日のサンプリングが必要であり、続いて抽出・濃縮といった煩雑かつ慎重な前処理が必要である。更に無機・金属・有機物質それぞれに物質成分に対して、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光法、蛍光・特性 X 線分光法、液体クロマトグラフィー法といった異なる化学分析をそれぞれ行う必要がある。このため大気ナノ粒子の化学組成についての詳細な情報は非常に限られているのが現状である。さらに有機成分の分子組成に関しては、その多様さと極微量さゆえに物質同定ならびに物質質量決定が非常に困難であり、ごく僅かの知見しか得られていない。近年では、微量有機成分分析にはエレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) やマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法 (MALDI-MS) が広く用いられている。しかし、ESI-MS は溶液試料しか測定できず、従来の化学分析法と同様に煩雑な前処理が必要である。MALDI-MS では、支援マトリックスとして添加する有機物質のイオンピークが低分子量領域 (m/z 500 以下) に多数現れて干渉するため、低分子量物質の化学分析には用いられていない。

このように、物質質量自体が極微量である大気ナノ粒子中の有機成分について、詳細な化学分析を効率よく進めるには、①サンプル捕集の時間を大幅に短縮できる高い検出感度、②抽出・濃縮といった煩雑な前処理作業が不要、③十分な有機物分離・同定能力、といった 3 つの課題を同時に解決する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、微量な試料となる大気中ナノ粒子の有機物の“直接”質量分析を行うために必要となる、ナノ粒子を直接捕集し、かつ有機物をフラグメント化させずにレーザー脱離・イオン化 (ソフトイオン化) する高効率なイオン化分析チップの開発を行った。具体的には、シリコン三次元ピラー構造表面に数十 nm のポーラス構造と、貴金属ナノ粒子に生じる局在表面プラズモンの光アンテナ効果による電場増強を組み合わせた新規なソフトイオン化基板を開発し、大気中ナノ粒子における低分子量有機物の高効率質量分析を行った。また、大気中ナノ粒子を捕集する多段インパクター (Micro Orifice Uniform Deposition Impactor : MOUDI) に作製した分析チップを取り付けることで、ナノ粒子捕集から質量分析までをワンチップ上で行えるシステムを構築し、大気中ナノ粒子の迅速分析の実現を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、微量な試料となる大気中ナノ粒子の有機物の“直接”質量分析を行うために必要となる、ナノ粒子を直接捕集し、かつ有機物をフラグメント化させずにレーザー脱離・イオン化 (ソフトイオン化) する高効率なイオン化分析チップの開発を行った。具体的には、フォトリソグラフィーや電子線リソグラフィー技術を用い、直径がサブミクロン程度の円形パターンを等間隔ピッチ、正方格子状に作製し、ドライエッチング技術によって深掘りすることで、シリコン三次元ピラー構造表面を数ミリ角の範囲に作製した。この基板をリファレンスとし、ピラー先端あるいはピラー底面、平面基板上に数十 nm の貴金属構造を作製し、金属ナノ構造に生じる局在表面プラズモンを誘起する構造とした。この基板に対して、種々の有機低分子を吸着させ、スパイラル分析ユニットが装備されたマトリックス支援質量分析装置 (MALDI: JMS-S3000) にてレーザー光を照射することでソフトイオン化が生じるかの検証を行った。その上で、照射光強度、金属ナノ構造、表面修飾状態等をパラメーターとして、イオン化効率が向上する条件の探索を実施した。

4. 研究成果

Fig. 1 に作製したシリコンピラー構造を示す。この構造は、短時間で大面積にパターン形成を行うために、ポジ型レジスト(ZEP520A)を塗布した後に、クロスハッチ上に描画を実施することで矩形にレジストを残した。残ったレジストをマスクとしてシリコン深掘りドライエッチング装置によりピラー状の3次元構造体へ形成を行った結果である。この手法により2時間程度で複数種類の分析基板を作製できる条件を見いだした。

Fig. 2 には、作製したシリコンピラー上に有機分子を吸着させ、レーザー照射して質量分析を行った結果を示す。グラフは下から100%、80%、60%とレーザー光強度を変化させた結果となっている。この結果からは、60%程度のレーザー光照射強度で目的の分子がイオン化され、分析できる結果となった。(最高ピークカウントの分子量がターゲット分子の分子量と一致している)

一方、このような微細構造がないシリコン基板(平面基板)に分子吸着をして測定を行った結果では、80%以上のレーザー照射光強度でないと分子がイオン化されないことがわかっている。

このことから、表面ナノ構造がイオン化に重要な役割を果たすことを示した。ピラー高さを変化させた場合も大きくイオンカウント数は変化しなかったことから、イオン化プロセスについてはさらなる検討が必要となった。

この結果を基に、ピラー先端に金属ナノ構造を配置した基板作製を行った。シリコン基板上に金属を成膜し、その上から電子線描画装置によるリソグラフィーを実施、ドライエッチング装置により、金属膜とシリコンを合わせてエッチングすることで作製を行った。

(Fig. 3) この基板においても低エネルギーの光照射によってイオン化が観察され、十分なイオン化効率向上の機能を有していることが明らかとなった。特に、吸着させた分子はレーザー光の波長に吸収を持たず、一般的なマトリックス支援型のイオン化とは異なるプロセスが働いたと考えることができる。そのため、今後の研究ではピラーサイズと波長の依存性についての検討が必要である。

また、このチップを多段式インパクタに設置できるサイズで作製できることも分かっており、今後は素子改善を行うことで、直接的な大気中の分子捕捉と、より詳細なソフトイオン化メカニズムの解明、さらなる高効率イオン化が期待される。

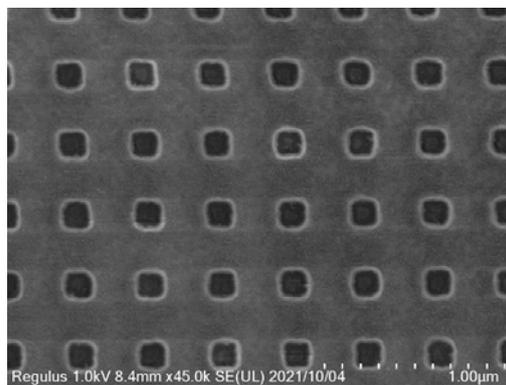


Fig. 1 シリコンピラー構造のSEM像

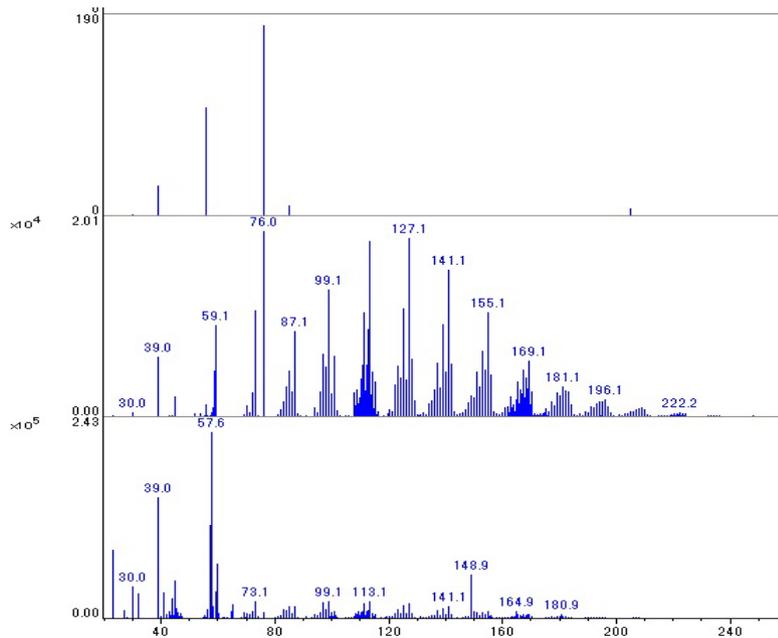


Fig. 2 シリコンピラー上の質量分析結果

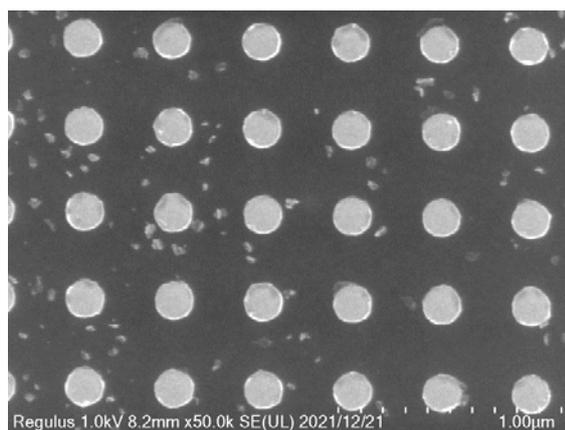


Fig. 3 金属ナノ構造を有するシリコンピラー構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9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 Yabu Hiroshi, Matsuo Yasutaka, Yamada Takahiro, Maeda Hirotaka, Matsui Jun	4. 巻 32
2. 論文標題 Highly Porous Magnesium Silicide Honeycombs Prepared by Magnesium Vapor Annealing of Silica-Coated Polymer Honeycomb Films toward Ultralightweight Thermoelectric Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 10176 ~ 10183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c03696	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 Shi Yali, Li Qian, Zhang Yao, Wang Guoqing, Matsuo Yasutaka, Liang Xingguo, Takarada Tohru, Ijio Kuniharu, Maeda Mizuo	4. 巻 8
2. 論文標題 Hierarchical growth of Au nanograss with intense built-in hotspots for plasmonic applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 16073 ~ 16082
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0tc04294c	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 Yabu Hiroshi, Matsui Jun, Matsuo Yasutaka	4. 巻 36
2. 論文標題 Site-Selective Wettability Control of Honeycomb Films by UV-03-Assisted Sol-Gel Coating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 12023 ~ 12029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c02401	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 Kimura Takashi, Suzuki Akihiro, Yang Ying, Niida Yoshiya, Nishioka Akiko, Takei Masashi, Wei Jinjian, Mitomo Hideyuki, Matsuo Yasutaka, Niikura Kenichi, Ijio Kuniharu, Tono Kensuke, Yabashi Makina, Ishikawa Tetsuya, Oshima Tairo, Bessho Yoshitaka, Joti Yasumasa, Nishino Yoshinori	4. 巻 91
2. 論文標題 Micro-liquid enclosure array and its semi-automated assembling system for x-ray free-electron laser diffractive imaging of samples in solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 083706 ~ 083706
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0008398	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 Uemura Shun, Matsuo Yasutaka, Okamatsu Takahiro, Arita Toshihiko, Shimomura Masatsugu, Hirai Yuji	4. 巻 22
2. 論文標題 Low Friction, Superhydrophobic, and Shape Memory Vulcanized Rubber Microspiked Structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 1901226 ~ 1901226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adem.201901226	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 Yabu Hiroshi, Ishibashi Kosuke, Grewal Manjit Singh, Matsuo Yasutaka, Shoji Naoki, Ito Koju	4. 巻 23
2. 論文標題 Bifunctional rare metal-free electrocatalysts synthesized entirely from biomass resources	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 31 ~ 40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2021.2020597	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 Nishikawa M., Sawai K., Sakai K., Kirigane N., Ohnishi K., Nakano W., Matsuo Y., Shibata H.	4. 巻 32
2. 論文標題 Fabrication of Superconducting Nanowire Single-Photon Detectors Using MoN	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 1 ~ 4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TASC.2022.3144967	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 Tsujioka Kazuma, Matsuo Yasutaka, Shimomura Masatsugu, Hirai Yuji	4. 巻 38
2. 論文標題 A New Concept for an Adhesive Material Inspired by Clingfish Sucker Nanofilaments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1215 ~ 1222
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c02972	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 Grewal Manjit Singh, Abe Hiroya, Matsuo Yasutaka, Yabu Hiroshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Aqueous dispersion and tuning surface charges of polytetrafluoroethylene particles by bioinspired polydopamine-polyethyleneimine coating via one-step method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Royal Society Open Science	6. 最初と最後の頁 210582 ~ 210582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1098/rsos.210582	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0件

〔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
研究分担者	大須賀 潤一 (Osuga Jun-ichi) (10817232)	大阪大学・理学研究科・特任研究員(常勤) (14401)	
研究分担者	古谷 浩志 (Furutani Hiroshi) (40536512)	大阪大学・科学機器リノベーション・工作支援センター・准教授 (14401)	

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
---------	---------