

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550091

研究課題名（和文） 表面脱離有機分子の新規ソフトイオン化法の開発：高感度イメージング質量分析への展開

研究課題名（英文） Development of a new soft-ionization method of organic molecules on surfaces for imaging mass spectrometry

研究代表者

藤原 幸雄（FUJIWARA YUKIO）

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：60415742

研究成果の概要（和文）：二次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS）は、表面分析における有力な手法の一つである。本研究では、水素や炭化水素等を含有する多価の帯電液滴ビームを生成する装置を製作し、プラスの電荷を有する正極性の帯電液滴やマイナスの電荷を有する負極性の帯電液滴のサイズや価数分布を詳細に調べた。さらに、有機分子に対する SIMS 分析を実施し、生成された二次イオンを測定した。

研究成果の概要（英文）：Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is a powerful technique for characterizing surfaces. In the present study, we fabricated an apparatus for producing a beam of multiply-charged droplets that contain hydrogen and hydrocarbon, thereby investigating size and charge numbers of positively charged droplets and negatively charged droplets. Also, we performed SIMS analysis of organic samples and measured secondary ions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学、分析化学

キーワード：表面分析、質量分析、ソフトイオン化

1. 研究開始当初の背景

質量分析は、産業ならびに学術研究において欠くことのできない重要な分析技術の一つである。しかし、一般的に、目的物質の“位置情報”が失われるという欠点がある。この課題を解決する手法として期待されているのが、イメージング質量分析である。

イメージング質量分析は、試料表面上の物質分布を質量分析に基づいて観察する技術

であり、二次イオン質量分析法（SIMS）やマトリクス支援レーザー脱離イオン化法（MALDI）が代表的な手法である。

MALDI 法は、分子量が 10 万 Da を超える巨大なタンパク質もイオン化でき、質量範囲が広いことが長所であるが、面分解能は 10 μm 程度が限界となっている。

SIMS 法は、一次イオンビームを試料表面に照射することで生じた二次イオンを質量分

析する手法である。SIMS 法は、質量範囲では MALDI 法に劣るものの、集束性の高いイオンビームを用いる場合には、より高い面分解能 (100nm 以下も可能) が得られることが長所となる。

従来、SIMS 法では、酸素 (O_2^+) やガリウム (Ga^+) 等のイオンビームを用いていたが、高分子量域の二次イオンがほとんど検出できないという欠点があった。

ところが、近年、クラスターイオンビーム照射を用いることで、有機材料等を構成する大きな分子も検出できるようになり、半導体産業のみならず、化学分野等においても、SIMS の応用範囲が広がっている (= “クラスター SIMS” と呼ばれる)。クラスターイオンビーム照射の場合には、分子構造を保持しつつ、分子を脱離させることができる点が大きな特徴となる。

クラスターイオン源としては、 Au_3^+ (分子量 590.9 u) や C_{60}^+ (分子量 720 u) を用いたイオン源が市販されている。一方、我々は、それらのイオンよりも分子量の大きい「金属クラスター錯体 ($Ir_4(CO)_{12}$ 分子量 1104.9 u)」を用いたイオンビーム源を開発し、無機材料ならびに有機材料に対して、優れた SIMS 特性が得られることを実証してきた。

2. 研究の目的

イメージング質量分析におけるクラスター SIMS の大きな課題は、試料分子のイオン化率の向上である。一般的に、イオンビーム照射によって試料表面から脱離する粒子の殆どは、二次イオンではなく電気的に中性な原子や分子である。脱離する全粒子に対する二次イオンの比率は、シリコンなどの単原子の場合でも 1%~0.1%程度に過ぎず、有機物の場合には 10^{-4} にも満たない。

前述の通り、SIMS の長所は高い面分解能にあるが、面分解能が高い測定ほど、イオン化率の低さが大きな問題となる。例えば、 $1\mu m \times 1\mu m$ の照射領域の表面に 10^6 個の分子が存在した場合の二次イオン量は、照射領域の全表面分子が脱離したとしても $10^6 \times 10^{-4} = 100$ 個に過ぎない。従って、濃度 1%未満の不純物の検出は困難ということになる。従って、何らかの方法でイオン化率を向上させる必要がある。

なお、分析試料が有機分子の場合には、電子衝撃を用いる電子イオン化やレーザー照射による光イオン化では、有機分子の解離 (= フラグメンテーション) が問題となる。従って、試料表面の有機分子をソフトかつ高効率でイオン化する新しい技術が必要となる。

一般的に、有機分子等の質量分析においては、外部からイオンを付加する手法がソフトなイオン化法として知られている。例えば、有機分子 (M) に 1 個のプロトン (H^+) を付加

することでフラグメントを抑制した “イオン化” ($[M+H]^+$) が可能となる。

そこで、本研究では、試料表面の有機分子に対する新しいイオン化技術として、プロトン (H^+) 等のイオンを付加する手法を応用する。具体的には、 H^+ 等の供給源となる水素や炭化水素等を含有する多価の帯電液滴ビームを分析試料表面に照射することで、SIMS 分析における試料分子のイオン化率の向上を目指す。

3. 研究の方法

本研究は、有機物の SIMS 分析における高感度化を実現するため、多価の帯電液滴ビーム照射により、プロトン (H^+) 等のイオン付加反応に基づいた有機分子のソフトかつ高効率なイオン化技術の開発を目指すものである。

具体的には、水素や炭化水素等を含有する液体をエレクトロスプレーすることにより多価の帯電液滴を生成し、そのビームを有機試料に照射して SIMS 分析を行うものである。

なお、エレクトロスプレー法は、陽イオンや陰イオンを含有する溶液を導電性細管 (キャピラリー) に流し込み、細管に対して (数 kV 程度の) 高電圧を印加することにより、細管の先端から微細な帯電液滴を気相中に噴霧する手法である。細管に印加する高電圧の極性を変えることで、正ならびに負極性の帯電液滴を生成できる。

本研究では、生成された帯電液滴の性質を明らかにするため、帯電液滴ビームの過渡応答特性の各種パラメータ依存性を調べた。具体的には、帯電液滴ビームを偏向電極を用いてパルス的に ON/OFF し、ターゲットに到達するビーム電流の過渡応答をオシロスコープで計測した。実験により得られた過渡応答特性を解析することで、帯電液滴の質量電荷比を見積もることができる。各種パラメータとしては、細管に印加する電圧や供給する液体の流量などをパラメータとして測定を行った。

さらに、本研究では、帯電液滴ビーム生成装置を直交加速型の飛行時間質量分析計と組み合わせ、有機試料の SIMS 分析を可能とした。

なお、近年、飛行時間質量分析計 (Time of Flight: TOF) を SIMS に用いた TOF-SIMS 装置が普及しつつある。TOF 型の質量分析計を用いることで、分子量が数千を超える大きな二次イオンも測定できるようになり、従来の SIMS 装置では分析が難しかった有機物等についても TOF-SIMS 分析が広く行われるようになっていく。

TOF 型質量分析法は、イオンの飛行時間を計測し、その結果に基づいてそのイオンの質量電荷比を求める手法である。従って、何ら

かの方法で飛行時間の開始時刻を定める必要がある。このため、通常の TOF-SIMS 装置では、一次イオンビームを短パルス化して分析試料に照射し、その照射時刻を飛行時間の開始時刻と定義するのが一般的である。しかし、一次イオンビームの短パルス化は、単位時間あたりのビーム照射量の低下、つまりスパッタリング収量の低下につながるため、分析効率の低さや分析の長時間化が大きな問題となる。

そこで本研究では、有機物に対する高効率の TOF-SIMS 分析を実現するため、高効率な二次イオン測定を可能とする直交加速型の飛行時間質量分析計を用いた。TOF 部を直交加速型とすることで一次イオンビームの短パルス化が不用となり、TOF-SIMS 分析の高効率化が可能となった。

4. 研究成果

水素や炭化水素等を含有する液体を金属細管に流しこみ、その細管に高電圧を印加することでエレクトロスプレーにより多価の帯電液滴を生成した。細管に印加する電圧の極性を変えることで、生成する帯電液滴の極性を変えることができる。実験では、正極性あるいは負極性の電圧を印加し、エレクトロスプレー特性を調べた。生成した帯電液滴ビームを下流に設置した偏向電極にパルス電圧を印加することで ON/OFF し、さらに下流に設置したターゲットに到達するビーム電流値の過渡応答を計測した。実験から、正負両極性において同等の特性が得られた。つまり、プラスの高電圧を金属細管に印加することでプラス極性の帯電液滴を生成でき、同様にマイナスの高電圧を印加することでマイナス極性の帯電液滴を生成できるが、生成された帯電液滴は極性が正反対なこと以外は、ほぼ同じ大きさかつ、ほぼ同じ価数を有することが確認できた。

また、金属細管に印加する電圧を変えることで、生成された帯電液滴ビームの過渡応答特性が変わることも確認できた。過渡応答特性が変わるということは、帯電液滴ビームの質量電荷比が変化するということである。結果として、印加電圧を上昇させた場合、帯電液滴の質量電荷比は低下する傾向が得られることがわかった。なお、印加電圧をある値よりも上昇させた場合には、ターゲットに到達するビーム電流値が大幅に低下することも確認できた。これらの現象は、金属細管の先端で形成されるエレクトロスプレーの形状が印加電圧によって大幅に変化するためと考えられる。印加電圧が低い条件では、いわゆるテーラーコーン的な形状でのエレクトロスプレーが成立しているが、ある敷居値電圧よりも高い電圧を印加した場合には、エレクトロスプレーの形状がテーラーコーン

からマルチジェットに変化してしまう。テーラーコーンモードでは、金属細管の軸方向に液滴が放出されるため、帯電液滴ビームの集束性は良く、結果として下流に設置したターゲットに到達する帯電液滴は多い。一方、マルチジェットモードでは、金属細管の端部から複数のジェットが発散する方向に伸びるため、結果としてビームの集束性は悪く、結果としてターゲットに到達する電流値が小さくなるものと考えられる。

また、金属細管に供給する液体の流量を増大させると生成される液滴の質量電荷比が大きくなることも確認できた。逆に、液体の流量を減少させると、生成される帯電液滴の質量電荷比は低下することも確認できた。

また、温度を変えることで、帯電液滴の質量電荷比が変わることも確認できた。この理由としては、液体の導電性が温度変化に伴って変化するためであるものと考えられる。

また、実験で得られた過渡応答特性に基づき、ビーム中に存在する荷電粒子の質量電荷比を見積もることができる。なお、帯電液滴の価数に関しては、レーリーリミットと呼ばれる極限值が知られている。これは、液滴の表面張力とクーロン斥力のバランスを考慮したもので、クーロン斥力が液滴の表面張力よりも強くなると液滴は分裂してしまうというものである。このレーリーリミットの考え方に基づいて、得られた質量電荷比から帯電液滴の価数と質量を評価できる。質量が評価できると、液体の密度を用いて液滴の直径も評価できることになる。

以上のことから、実験で得られた帯電液滴の質量電荷比にレーリーリミットの考え方を応用することで、帯電液滴の価数とサイズを見積もることができた。

さらに、生成した帯電液滴ビームを分析試料に照射して、TOF-SIMS 分析を行った。用いた質量分析計は飛行時間型であるため、広い質量範囲のイオンを検出することが可能である。実際、帯電液滴ビーム照射を用いた際に、質量電荷比が 1000 を超える二次イオンを検出することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Yukio Fujiwara, Naoaki Saito, Hidehiko Nonaka, Shingo Ichimura, Emission characteristics of a charged-droplet beam source using vacuum electrospray of an ionic liquid、Surface and Interface Analysis、査読有、45 巻、2013、517-521
DOI: 10.1002/sia.5071

〔学会発表〕(計 3 件)

- ① 藤原幸雄、Charged-droplet beam source using vacuum electrospray of an ionic liquid for secondary ion mass spectrometry (SIMS)、19th International Mass Spectrometry Conference (IMSC 2012)、2012 年 9 月 17 日、国立京都国際会館(京都市)
- ② 藤原幸雄、Development of an ion beam source for Cluster SIMS using vacuum electrospray of an ionic liquid、18th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry、2011 年 9 月 21 日、トレント市(伊国)
- ③ 藤原幸雄、Application of an electrospray technique to Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)、American Vacuum Society 57th International Symposium、2010 年 10 月 19 日、アルバカーキ市(米国)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 幸雄 (FUJIWARA YUKIO)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フ
ロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：60415742