

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246012

研究課題名(和文) 巨大クラスターイオンによる機能性有機材料評価技術の研究

研究課題名(英文) Development of analytical technique for organic materials with massive cluster ion beams

研究代表者

松尾 二郎 (Matsuo, Jiro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40263123

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,800,000円、(間接経費) 11,340,000円

研究成果の概要(和文)：大きなサイズのArクラスターイオンは有機材料を低ダメージにスパッタリングできるため、SIMS法やXPS法での実用化が始まった。クラスターイオン銃を供えた表面分析装置が市販され、クラスターイオンが有機材料分析のデファクトスタンダードとなった。深さ方向分析だけでなくArクラスターイオンを収束し、SIMS法の1次イオンとして用いることにより、質量イメージングを実現した。これまで、Arクラスターイオンを収束させることは困難であると考えられてきたが、約1ミクロンに収束させることに成功した。これにより、収束Arクラスターイオンビームを使った分子イメージング法への道が開拓できた。

研究成果の概要(英文)：Large Ar cluster ion beam has been utilized not only as a sputtering beam but also as a primary ion beam in Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) and X-ray Photoelectron Spectrometry (XPS). Surface analytical equipment with cluster ion source is commercially available these days and Ar cluster ion beam is now "De facto standard" for surface analysis of organic materials, such as organic semiconductors, polymers, drug and biological materials. Although, it was believed that large cluster ion beam is hard to focused, a fine focused Ar cluster ion beam (<1 μ m) was developed. Ion trajectory simulation and precision mechanical machining have been employed to overcome to this problem. Short working distance between a sample and end of the objective lens helps to reduce beam diameter. Mass imaging technique with this beam has been demonstrated for cultivated cells and tissues of rat brain with the lateral resolution of 4 μ m.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：(分科)応用物理学・工学基礎 (細目)薄膜・表面界面物性

キーワード：SIMS クラスターイオン 分析 バイオ 高分子

1. 研究開始当初の背景

様々な新しい応用が期待されている有機半導体デバイスの実現には、有機分子の高精度な評価技術の確立が不可欠であり、これまでも様々な試みがされてきた。しかし、有機分子が電子やイオンなどの荷電粒子に対して極めて弱いため、電子顕微鏡など無機物で広く用いられている評価手法を用いることができないことなどから、これらのデバイス開発には革新的な評価技術が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、次世代電子デバイスとして期待されている有機トランジスターや有機発光素子(LED)、更には有機太陽電池、機能性ポリマーなどに应用されている有機分子の構造やその分布を評価するため、革新的な極低エネルギー2次イオン質量分析法(SIMS)の実現を目的とする。

通常モノイオン衝突では有機分子が壊れてしまうため、有機材料の評価にイオンビームを用いることは本質的に困難であると考えられてきた。本研究では、等価的に低エネルギーを実現できる巨大クラスターイオンをサブミクロンオーダーに収束し、1次イオンとして用いるSIMS法を実現する。これにより、分子の破壊を防ぎ表面から放出される2次分子イオンを計測することにより、有機分子の深さ分布や空間分布をナノオーダーで分析できる革新的な評価技術を実現する。

3. 研究の方法

有機分子の深さ分析と2次イオン像による局所分析の2つの評価手法を実現するため、以下の項目を集中的に研究し、その成果を有機的に結びつける。

- 革新的分子薄膜評価技術の研究
- 有機多層薄膜の深さ分析手法の研究
- 高収束クラスターイオン銃の開発
- SIMS法による高空間分解能分子イメージング法の研究開発
- バイオ材料分析への展開、画像データ処理手法の確立

4. 研究成果

・革新的分子薄膜評価技術の研究

クラスターイオンによる有機分子のイオン化は、励起させるイオン種や入射エネルギー、速度、クラスターサイズ(運動量)にきわめて強く依存していることが、これまでの予備的な検討から明らかになっている。さらに励起を起こすエネルギー総量が同じでも、入射するイオンのクラスターサイズに依存することから、イオンの速度効果があると予想している。

高感度の有機分子検出を実現するには、入射するイオン種やエネルギーを最適化することが必要であり、広いエネルギー範囲で様々な有機分子の2次イオン収量の精密測定を

行い、有機分子の2次イオン放出機構を解明する。具体的には、真空蒸着法スピコート法やディッピング法などで薄膜化した種々の有機材料をターゲットとし、入射エネルギーやイオン種を系統的に変化させ、正負の2次イオンスペクトルを測定する。

種々の手法で作成した種々の有機材料をターゲットとした。また、生体試料として培養細胞を用いたが、培養基板そのものは、試料の厚みや分子分布が極めて不均一であり標準試料としては適していない。このため、培養した細胞を基板から剥離し遊離細胞とし、混合攪拌した細胞ペーストを標準試料として用いた。細胞ペーストは、粘度が高くスピコートできないため均一な膜厚を得るために、キャスト後に一定高さに引き伸ばす手法を開発した。

これらの試料に、入射エネルギーやクラスターイオン種を系統的に変化させ、正負の2次イオンスペクトルを測定し、フラグメントイオン低減とイオン収量を向上させるために必要な入射条件の検討を行った。さらに、簡単なPCA法(Principle Component Analysis)によるデータ解析も行い、基本的な動作を確認した。

これらの研究によって多くの有機分子や生体高分子の分析には、10keV程度のクラスターイオンで良いことが明らかとなった。更に、クラスターサイズが数十から数千まで変化しても、2次イオン収量変化が少ないことも判った。

有機多層薄膜の深さ分析手法の研究

有機多層膜を使う有機エレクトロニクスのデバイス・プロセスの研究開発においては、高精度の有機物深さ方向分析技術の確立が欠かせない。しかし、有機分子の深さ方向分布情報を得るためには、イオン衝撃に極めて弱い有機物や生体高分子に損傷を与えることなくエッチングする画期的な技術が必要である。研究担当者らは、希ガスからなる巨大クラスターイオンを用いて、PMMA薄膜や有機EL薄膜さらには生体高分子薄膜の深さ分析に成功しており、有機分子を壊さずにエッチングが可能であることを実験的に明らかにしている。

本研究では等価的に低いエネルギーを実現できるクラスターイオンを用いて、PMMAや有機EL材料、さらにアミノ酸、脂質などの生体高分子薄膜のエッチングを行った。エッチングしたこれらの有機薄膜の表面状態は、イオンの入射エネルギーやクラスターサイズに依存しており、クラスターイオンのエネルギーが低くクラスターサイズが大きいほど低損傷でエッチングが可能であることが分かった。

クラスターイオンビームによる有機分子のエッチングは、有機分子を壊さなければきわめてエッチング速度が速いことが明らかになっている。エッチング速度が何によって決

まるかなどを明らかにする。また、無機材料の場合には、反応性を持つクラスターイオンの利用が可能である。有機材料の場合も酸素ラジカルによる反応を利用することが知られており、水クラスターなどを用いた反応性エッチングの可能性も検討した。

クラスターサイズが100を超えるような大きなクラスターイオンの場合には、表面損傷がクラスターイオンの入射速度 (eV/atom) によって決まっており、数 eV/atom 以下の極めて低速のイオンビームを用いる必要があることが明らかとなった。数 eV/atom 以下の入射速度が適しているという結果は、青木らの最新の分子動力学シミュレーションの結果とも一致している。さらに、C₆₀などの小さなクラスターイオンでは加工の難しい有機EL材料のエッチング加工も行い、ガスを原料とする巨大なクラスターイオンを用いることで他のクラスターイオンでも困難な壊れやすい有機分子のエッチングが可能であることを明らかにした。

これはダメージを低減するために低エネルギーの C₆₀ イオンを用いると、スパッタ率が低下し 60 以下となり、入射炭素原子数の方が多くなり炭素膜の蓄積が起こる。このため、有機材料をエッチングすることができなくなるといことである。現象が解明できると極めて当たりまえのことであるが、本研究による Ar クラスターの成功までは、なかなか理解してもらえなかった。

実際の応用例として有機半導体として実用化されている有機発光ダイオード (OLED) の有機多層膜構造 (NPD, Alq₃ 膜) の深さ方向分析を低エネルギーのクラスターイオンビームを用いた2次イオン質量分析法 (SIMS) により行った。2次イオンスペクトルに有機半導体分子に由来する特徴的なピークが見られる。Ar クラスターイオンによる低損傷エッ

チング法により、これらの分子イオンを用いた深さ分析が可能であることを明らかにした。

この手法を用いて、有機半導体デバイスの熱安定性について調べた。OLED 素子が破壊するときに図1-(a)に示すように成膜直後は NPD 層と Alq₃ 層は完全に分離しており、デバイス設計どおりの構造になっている。しかし、この有機積層膜を 120°C 窒素中でアニールすると Alq₃ 分子が NPD 膜中に拡散している様子が観察された (図1-(b))。NPD 分子は Alq₃ 層には拡散していないことと、Alq₃ 分子の分布が拡散方程式に従わないことから、Alq₃ 分子が拡散しているのではなく、ガラス転移温度が低い NPD 膜が加熱によりガラス状となり流動化したことによるものであることを明らかにした。NPD 分子の骨格を維持した末端の修飾基を変化させ、分子構造を少しだけ変えた分子を使うと耐熱性を向上させることができることも明らかになっており、材料開発やプロセス開発にこの新しい有機多層薄膜分析技術が極めて有用であることを示すことができた。

低損傷エッチングを実現できる巨大クラスターイオンを用いるとポリマーや生体高分子などのソフトマテリアルの深さ方向分析が可能となる。様々な材料の深さ分析を行い、これまで有機物の深さ分析に広く用いられてきた C₆₀ イオンと比較して、ダメージが少なく、エッチング時の表面荒れが抑えられることを明らかにした。さらに、表面の炭化を抑えることができるのでスパッタ率の変動がないなど優れた特徴を有していることも明らかにした。

光電子分光法やエリプソメーターを使ったポリマーやアミノ酸表面のダメージ評価から、ダメージ層は 1nm 以下と極めて薄く C₆₀ のように組成比の変化は見られなかった。さらに、加工条件を最適化することにより化学結合状態 (ケミカルシフト) も照射前後でほとんど変化させることなくエッチング可能となった。これらの結果よりクラスタービームは SIMS 法の1次プローブイオンとしてだけでなく、光電子分光法のエッチングビームとしても有用なことが明らかとなった。有機材料の深さ方向や埋もれた界面などの化学結合状態を計測できる新しい光電子分光法として実用化することができた。

既に、光電子分光装置を販売している主要なメーカーから Ar クラスターイオン銃を搭載されており、有機物の深さ分析を実現できる新しい手法として活用が期待され、既に十台以上の装置が販売されている。C₆₀ イオンに代わり Ar クラスターイオンビームによるスパッタリング法はこの分野で既にデファクトスタンダードとなっており、これからも多くの応用分野が開拓されると期待できる。

有機半導体だけでなく他の有機材料にも、入射クラスターイオンのクラスターサイズやエネルギーを適切に選ぶことにより、ダメー

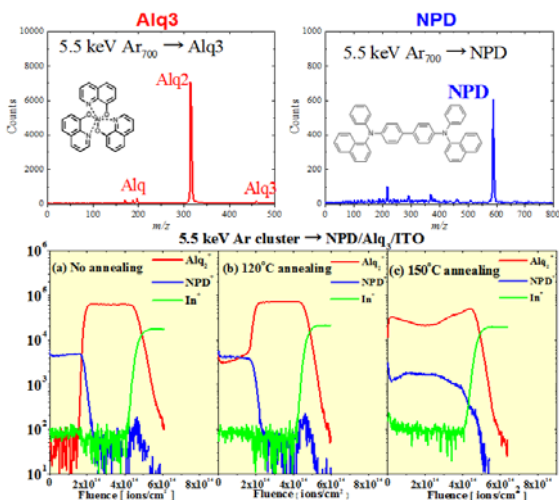


図1 有機半導体の2次イオンスペクトルと有機発光ダイオード (OLED) 多層膜の深さ分析結果 従来は不可能であった壊れやすい有機半導体分子からなる積層膜の深さ分析を可能とし、デバイスの熱安定性の主因を特定することができた。今後ますます応用の拡大が見込まれる有機デバイスの研究開発に本技術が極めて有効であることを示すことができた。

ジをほとんど与えることなくエッチングできることを明らかにした。さらに細胞膜の主な構成分子であるリン脂質の薄膜や培養細胞のエッチングも行い、クラスターイオンによるエッチングが表面汚染除去や細胞内部の露出などに効果的であることを実験的に明らかにした。

有機材料の深さ分析を実現するこの手法は、Molecular Depth Profiling と呼ばれ、SIMS 法や XPS 法の新しい分野として有機半導体だけでなく、機能性ポリマー、バイオフィilm、ドラッグなどの広い分野での応用が進んでいる。

高収束クラスターイオン銃の開発

数百以上の大きなクラスターイオンを発生させる装置は、1 m以上の大きなものが一般的である。しかし、実験室レベルで用いられる SIMS 法に利用するためには、小型であると同時に高輝度イオン源が求められている。これまでの10年以上に渡るクラスターイオン源研究の成果を元に、テーブルトップサイズでサブミクロン以下に収束できるクラスターイオン源を実現する。

クラスターを生成するノズルの形状を高精度制御し、ガス負荷の低減を行った。さらに、輝度の高いイオン化機構を設計・製作し、マイクロアンペア以下のイオン電流で良い SIMS 法に最適なクラスターイオン発生部を試作した。

集束カラムを開発するために、イオン軌道のシミュレーションを行った。様々なレンズ形状をシミュレーションすることにより、色収差の少ないレンズ系の設計を試みた。発生したクラスターイオンをサブミクロン以下に収束するためのイオン光学系やラスタ走査系と組み合わせた。エネルギー分散の大きなクラスターイオンを収束するためには、色収差の少ない非対称レンズが必須であり、シミュレーションと試作実験を繰り返し、クラスターイオンに最適なイオン光学系を構築し、ミクロンオーダーに収束したイオンビームを実現できた。

これらのシミュレーションを基に集束カラムの試作を行ったところ、約1 μmのビーム径まで集束させることができた。クラスターイオンの場合にはイオンのエネルギー分散が大きいため集束が困難であると考えられてきたが、レンズカラムの設計次第で良好な集束が実現できることを示すことができた。

SIMS 法による高空間分解能分子イメージング法の研究開発

1次イオンを集束し走査して質量イメージング像を測定するマイクロビーム方式には1次イオンの集束用レンズカラムの開発が必要であるが、質量分析器を比較的自由に選択でき、高い質量分解能やMS-MS法などを容易に実現できるという極めて有利なイメージング手法である。

液体クロマトグラム—質量分析法 (LC-MS 法) などで実績のある垂直引出型 ToF 法と新たに開発した集束レンズを備えたクラスターイ

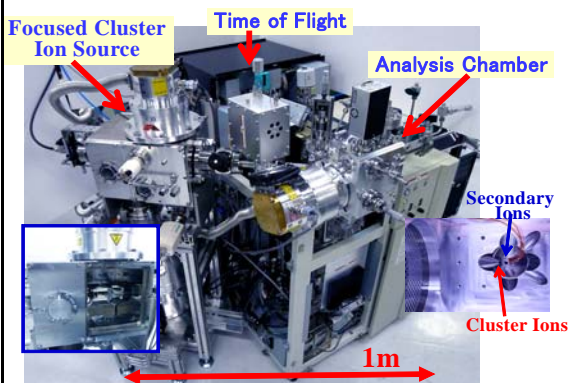


図2 新たに開発した世界最高性能を持つ走査型 Ar クラスターSIMS 装置。垂直引出型 ToF 法と新たに開発した集束クラスターイオン銃を備えている。走査型2次イオン質量分析装置。空間分解能 4 μm、電流密度 200 μA/cm² 以、質量分解能 16,000 を実現した。

オン銃を使い走査型2次イオン質量分析装置を開発した。この装置では、2次イオンを垂直方向にパルス的に引き出すため、1次イオンをパルス化する必要がなく短時間で ToF 質量スペクトルを取得することができる。このため、測定時間の短縮や質量分解能の向上などこれまでにない優れた特徴を有するクラスターSIMS 装置である。

新しく開発した装置(図2)はフットプリントも1m四方と極めてコンパクトになっておりラボユースの質量分析装置と遜色のない大きさになっている。現在のところ、質量分解能16,000以上、空間分解能4 μmの性能が出ており、Ar クラスターイオンビームを使う装置としては世界最高性能の SIMS 装置を開発することができた。この装置の対物レンズの集束性能は、4 μm とまだ十分とはいえないが、200 μA/cm²以上の高いビーム電流密度を実現している。装置の振動対策などを行うことで1 μmの空間分解能が可能であると考えている。

新たに開発した走査型 Ar クラスターSIMS 装置を使いラット小脳組織切片中の生体高分子分布の分子イメージング像観察を行った結果を図3に示す。ラットから摘出した脳組織を急速凍結し、クライオミクロトームで切片化した試料を用いた。ラットの小脳中にあるコレステロール [m/z:369.7] (緑)、フォスファチジルコリン(PC(32:0)) [m/z:773] (青)の質量イメージング像を取得し、オーバーレイした。

図中の光学顕微鏡像からもわかるように、小脳は白質層、顆粒層、分子層の3層からなることが知られている。脳の中のリン脂質分子の分布はこれまで明らかにしてきたように局在性が高い。質量イメージング分析から、

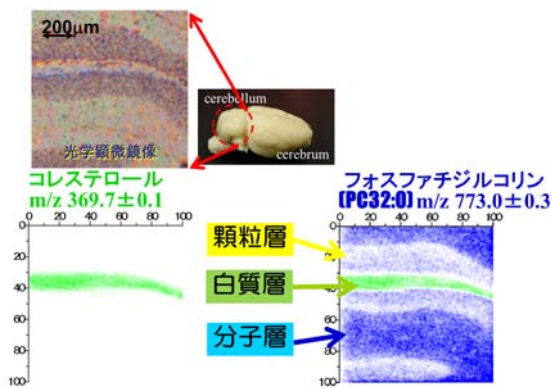


図3 新たに開発した走査型ArクラスターSIMS装置を用いて取得したラット小脳の分子イメージング像。分子イメージング像は光学顕微鏡像と良い一致を示している。

コレステロールは白質層に多く含まれており、(PC(32:0))は分子層に多く含まれているが分布がある。これらの分子以外にも20を超える脂質分子が検出・同定されており、本手法が生体組織の脂質分子など1000Da以下の分子イメージングに適していることを明らかにすることができた。

クラスターイオンを1次イオンに用いることで組織切片においても、質量イメージングを明瞭に観察することに成功した。クラスターイオンは分子構造を壊すことなくエッチングできるので、生体高分子の3次元分布測定への道も拓けた。今後は、感度向上やビーム径の更なる縮小などを行い、高感度で高空間分解能の質量イメージング技術として開発を進めていく。

バイオ材料分析への展開、画像データ処理手法の確立

Arクラスターを用いる質量イメージング法を生命科学の分野で応用していくためには、蛋白質、脂質、糖質など生体内に存在する壊れやすく変質しやすい様々な生体高分子材料の分析プロトコル確立が不可欠である。特に、水分を60%程度と多量に含む細胞内の構造を維持するためには水分子を急速冷凍しアモルファス状態にする必要がある。さらに、組織構造を壊すことなく乾燥させる技術も必要である。

新たに開発した急速凍結乾燥法を用いて作成した培養細胞試料を蛍光顕微鏡法で観察したところ、細胞内部の小器官の構造や形態を維持したまま乾燥することができた。高真空下で乾燥することにより面の分子汚染が少なく、ノイズの少ない質量イメージング像が得られる。フリーズフラクチャー条件を最適化し、内部構造を壊すことなく凍結させる条件や割断および冷凍乾燥できるプロトコルを確立した。

培養基板上の細胞を観察するためには汚染除去が必要であるが、溶液による洗浄は極め

て困難である。そこで、生体高分子を壊すことなくエッチングできるクラスターイオンビームによる汚染除去を試みた。実際に培養細胞をクラスターイオンビームでエッチングして測定した質量イメージング像は光学顕微鏡像とは極めて良い対応を示した。

生体組織の場合には極めて多数のピークが2次イオンスペクトルに現れる。生体内にはイオン化ポテンシャルの低いNaやKなどのアルカリ金属原子が組織内に多く含まれるため、水素原子付加イオンだけでなくアルカリ付加イオンも多く検出される。細胞内と細胞外とでNa, Kの比が異なることなどがデータ解析を複雑にしている。このようなアルカリ付加イオンは質量スペクトルの解析を複雑にしている反面、付加イオン情報をうまく使うことによりデータ解析精度の向上に有効に使うこともできる。実際に、脳切片からのSIMSスペクトルをこの方法を使って解析し多数のピークから、20以上の脂質分子を同定することができた。

また、1回の測定データでも位置情報と質量情報をあわせて保存しているため測定データは数Gbyteの膨大なものとなる。データハンドリングのためのプラットフォームをMATLAB上に作成し、測定データを3次元データ(質量数を入れると4次元データ)として一括して扱うことができ、2次元イメージングや深さ分布などを容易に可視化できるようなプラットフォームを構築した。しかし、測定データは膨大であるため、どのような質量に注目するか?どのような分子が異なる分布をしているのか?などを人が見て判断するには限界があり、これを助けるためPCA(Principal Component Analysis:主成分分析法), MVA(MultiVariate Analytical technique:多変量解析法)などデータ解析手法の検討も今後必要になってくる。

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 10件)

①H. Gnaser, M. Fujii, S. Nakagawa, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo

“Prolific cluster emission in sputtering of phenylalanine by argon-cluster ion bombardment”
International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 360, pp. 54-57 (2014), 査読有

(doi: 10.1016/j.ijms.2013.12.024)

②T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo

“Molecular dynamics simulation study of damage formation and sputtering with huge fluorine cluster impact on silicon”
Nuclear Instruments and Methods in Physics

Research B, Vol. 303 pp. 170-173 (2013), 査読有
(doi: 10.1016/j.nimb.2012.10.040)

③H. Gnaser, M. Fujii, S. Nakagawa, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo
“Peptide dissociation patterns in secondary ion mass spectrometry under large argon cluster ion bombardment”
Rapid Commun. Mass Spectrom., Vol. 27, pp. 1490-1496 (2013), 査読有
(doi: 10.1002/rcm.6599)

④K. Ichiki, J. Tamura, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo
“Development of gas cluster ion beam irradiation system with an orthogonal acceleration TOF instrument”
Surface and Interface Analysis, Vol. 45, Issue: 1, pp. 522-524 (2013), 査読有
(doi: 10.1002/sia.5092)

⑤Y. Yamamoto, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo
“Ion-induced damage evaluation with Ar cluster ion beams”
Surface and Interface Analysis Vol. 45 pp. 167-170 (2012), 査読有
(doi: 10.1002/sia.5014)

⑥J. Matsuo, K. Ichiki, Y. Yamamoto, T. Seki, T. Aoki
“Depth profiling analysis of damaged arginine films with Ar cluster ion beams”
Surface and Interface Analysis Vol. 44 [6], pp. 729-731 (2012), 査読有
(doi: 10.1002/sia.4856)

⑦H. Gnaser, K. Ichiki, J. Matsuo
“Sputtered ion emission under size-selected Arⁿ⁺ cluster ion bombardment”
Surface and Interface Analysis Vol. 45 pp. 138-142 (2012), 査読有
(doi: 10.1002/sia.4914)

⑧H. Gnaser, K. Ichiki, J. Matsuo
“Strongly reduced fragmentation and soft emission processes in sputtered ion formation from amino acid films under large Arⁿ⁺ (n ≤ 2200) cluster ion bombardment”
Rapid Communications in Mass Spectrometry Vol. 26, Issue 1, pp. 1-8 (2012), 査読有
(doi: 10.1002/rcm.5286)

⑨T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo
“Molecular dynamics study of crater formation by core-shell structured cluster impact”
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, In Press (2011), 査読有
(doi: 10.1016/j.nimb.2011.08.061)

⑩T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo
“Molecular dynamics simulations of large fluorine cluster impact on silicon with supersonic velocity”

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 269, pp. 1582-1585, (2011), 査読有
(doi: 10.1016/j.nimb.2010.12.013)

[学会発表] (計 5 件)

- ① J. Matsuo
“Secondary Ion Emission Under Large Cluster Ion Bombardment”
20th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions
(South Australia, 2014/2/19)
- ② J. Matsuo
“Can we use massive cluster ions as a primary ion beam in organic SIMS?”
SIMS XIX 19th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry
(Jeju, 2013/10/1)
- ③J. Matsuo, S. Nakagawa, M. Fujii, T. Seki, T. Aoki
“Molecular ion imaging with swift heavy ions”
The 17th International Conference on Radiation Effects in Insulators
(Helsinki, 2013/7/3)
- ④J. Matsuo
“Development of large cluster ion beams: from fundamental aspects to future applications”
8th European Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry
(Munster, 2012/9/10)
- ⑤J. Matsuo
“Ar Cluster SIMS: What’s next?”
23rd Annual Workshop on SIMS
(Baltimore, 2011/5/18)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://sakura.nucleng.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松尾 二郎 (MATSUO, Jiro)
京都大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 40263123

(2) 研究分担者

青木 学聡 (AOKI, Takaaki)
京都大学・工学研究科・講師
研究者番号: 90402974

瀬木 利夫 (SEKI, Toshio)
京都大学・工学研究科・講師
研究者番号: 90402975