

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月24日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05832

研究課題名(和文) プロトン性イオン液体を用いたビーム源の開発：有機系SIMSの感度と面分解能の向上

研究課題名(英文) Development of a protic-ionic-liquid beam source toward high-sensitivity and high-lateral-resolution SIMS imaging of organic materials

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・研究グループ長

研究者番号：60415742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体には、非プロトン性イオン液体とプロトン性イオン液体が存在する。本研究ではプロトン性イオン液体に着目し、中でも硝酸プロピルアンモニウムが二次イオン質量分析(SIMS)に有用であることを実証した。具体的には、先端を尖らせた棒の表面に硝酸プロピルアンモニウムを濡らし、その先端に電界を印加することで反応性プロトンを含むクラスタイオンを放出させてイオンビーム化することに成功した。このイオンビームをSIMS分析に応用し、二次イオン生成を促進できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子量の大きな有機分子を含有する分析試料を高感度かつ高面分解能で二次イオン質量分析(SIMS)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。本研究では、プロトン性イオン液体を用いることで有機分子の二次イオン量を増大できることを明らかにした。また液体金属イオン源の原理を参考として、先端を尖らせた針型エミッターを用いたプロトン性イオン液体のビーム生成技術も開発し、SIMS分析に応用可能であることも実証できた。本研究の成果は、高感度かつ高面分解能なSIMS分析の実現に寄与するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquids can be divided into two broad categories, aprotic ionic liquids (AILs) and protic ionic liquids (PILs). A wide variety of PILs has been commercially available; among these, propylammonium nitrate was selected in view of chemico-physical properties such as melting point and proton affinity. Emission of cluster ions from a sharpened rod wetted with liquid, which is an important phenomenon in liquid metal ion sources, was investigated using propylammonium nitrate. A stable cluster ion beam was generated from a tip of a sharpened rod wetted with propylammonium nitrate. The cluster ion beam was tested as a primary ion beam in time-of-flight secondary ion mass spectrometry of organic materials. The cluster ion beam proved to be useful for enhancing molecular ionization of organic materials.

研究分野：分析化学

キーワード：分析化学 表面分析 二次イオン質量分析 SIMS イオンビーム クラスタ イオン液体 プロトン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) は、真空中で行う表面分析の一手法である。分析試料の表面に一次イオンビームを照射し、生じた二次イオンを質量分析することで試料表面の元素や分子の同定を行うことができる。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 SIMS 分析が可能となっている。一方、有機系材料の場合には、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) が避けられず、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。

しかし、クラスターイオン ( $C_{60}^+$ 、 $Au_3^+$ 、 $Bi_3^+$  など) を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、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)。

さらに近年では、ガスクラスターや帯電液滴を一次イオンビームとして用いることで、分子量が1万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、これらのビームの高集束化は難しく、ビーム径が比較的太いことが課題となっている。なお、水蒸気や水分子の帯電液滴は二次イオン化率が高いが、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。

質量分析に基づくイメージング技術としては、マトリクス支援レーザー脱離イオン化法 (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI) も有力な手法である。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が長所であるが、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質量分析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

我々は、上記課題を解決するため、イオン液体 (Ionic liquid) という特殊な液体に着目し研究開発を行ってきた。具体的には、イオン液体を高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提案し、研究を進めてきた。イオン液体は、蒸気圧がほとんど無いため、真空中でも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ため、高真空中においてもエレクトロスプレーが可能であることが大きな特徴である。

有機系試料の SIMS 分析における高感度化には、プロトン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には、有機分子の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ため、フラグメンテーションが抑制でき、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。

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に分類される。本研究は、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 用一次イオンビームとしての性能を実証することを目的とするものである。プロトン性イオン液体は、反応性のプロトンを内包するため、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、有機分子にプロトンが付加する反応を促進でき、プロトンが付加した状態の二次イオンの生成効率を増大できるものと期待される。

また、SIMS 分析の面分解能を向上させるためには、一次イオンビームのビーム径を細くすることが必要となる。イオンビーム径を細くするためには、集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 分野で用いられている液体金属イオン源の構造が参考となる。本研究では、液体金属イオン源の構造を参考として、針型エミッター方式を用いたプロトン性イオン液体のイオンビーム生成技術に関して研究開発を行い、本手法の SIMS 用一次イオンビームとしての有用性の実証も目的とする。

### 3. 研究の方法

プロトン性イオン液体は、反応性のプロトンを内包しているイオン液体の総称であり、様々な種類が存在する。このため、SIMS 用一次イオンビームに適したプロトン性イオン液体を選ぶことが非常に重要となる。まず始めに、プロトン性イオン液体に関する文献を広く調査した。物性値としては、融点、導電率、粘性、表面張力、分子量ならびにプロトン親和力などに着目し、比較検討を行った。その結果、最も有望と考えられたものが、硝酸プロピルアンモニウムである。

次に、硝酸プロピルアンモニウムを用いたイオンビーム生成実験を行った。まず始めに、細管方式のエレクトロスプレーによってビーム化し、そのビーム特性を調べた。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、硝酸プロピルアンモニウム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。

その後、細管方式に加えて、液体金属イオン源の原理を参考とした針型エミッター方式を用いたビーム生成についても研究開発を行った。まず、針型エミッターから生成される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。さらに、TOF-SIMS に針型エミッターを取り付け、針型エミッターから生成されたクラスターイオンビーム照射を用いた有機試料に対する二次イオン生成実験を行った。

#### 4. 研究成果

プロトン性イオン液体には、いろいろな種類が存在するが、その中から SIMS 用イオンビームに適したプロトン性イオン液体を選択する必要がある。そこで、プロトン性イオン液体に関する文献を広く調査し、物性値等に基づいて比較検討を行った。

例えば、プロトン性イオン液体の融点は室温よりも低いことが望ましい。室温で液体である場合は、液体金属イオン源の場合には必須となっている溶融用の加熱機構が不要となる。また、イオン導電率は高いことが望ましい。一般的に、エレクトロスプレー電流はイオン導電率に伴って上昇するため、ビーム電流値の観点から高イオン導電率のプロトン性イオン液体が望ましい。粘性については、流体的な観点から低い方が望ましい。表面張力についても、エレクトロスプレー開始電圧の観点から低いものが望ましい。分子量については、イオンビーム照射に伴うダメージの低減の観点から大きいものが望ましい。

プロトン親和力は、プロトン付加反応の観点から非常に重要である。プロトン性イオン液体の陽イオンは、プロトン供与体 (proton donor) として作用し、分析試料中の有機分子に対してプロトンを供与し、プロトンが付加して正イオンとなった二次イオン生成に寄与することが期待される。

SIMS 分析では、脱プロトン化反応 (= 有機分子からプロトンを引き抜く反応) によって負イオンとなった二次イオン生成も重要となる。試料分子を脱プロトン化するためには、イオン液体を構成する陰イオンのプロトン親和力が大きいことが必要である。プロトン性イオン液体の陰イオンは、プロトン受容体 (proton acceptor) として作用し、分析試料中の有機分子からプロトンを受容し、脱プロトン化によって負イオンとなった二次イオン生成に寄与することが期待される。

以上の観点から総合的に検討した結果、硝酸プロピルアンモニウム (Propylammonium nitrate,  $[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$ , 分子量 122) が有望と考えられた。なお、硝酸プロピルアンモニウムのように、陽イオンがアルキルアンモニウムの硝酸塩 ( $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$ ) は凝集性を持ち、大きなクラスターイオンを作りやすい傾向がある。SIMS 用一次イオンビームとしては、より大きなクラスターイオンが有利であり、凝集性が高いという観点からも、硝酸プロピルアンモニウムは有望と考えられる。

実験としては、まず始めに硝酸プロピルアンモニウムを従来手法である細管 (キャピラリー) を用いたエレクトロスプレーによってビーム化し TOF-SIMS 実験によって性能を評価した。分析試料としては、アルギニン、グルタミン酸、アスパラギン酸などのアミノ酸や、アンギオテンシン II のようなペプチドならびにポリエチレングリコールのような有機材料を用いた。実験の結果、正イオンモードでは、プロトン付加による正極性の二次イオン生成が確かめられた。また、ポリエチレングリコールに対しては、プロトン性イオン液体の陽イオンであるプロピルアンモニウム ( $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3]^+$ ) が付加する反応によっても二次イオンが生成されることがわかった。負イオンモードでは、脱プロトン化や硝酸イオン ( $[\text{NO}_3]^-$ ) が付加する反応による負極性の二次イオン生成が可能であることも明らかとなった。以上のような結果から、硝酸プロピルアンモニウムは SIMS 用一次イオンビームとして有用であることが確かめられた。

上記の実験では、細管 (キャピラリー) に硝酸プロピルアンモニウムを流し込む方式を用いてイオンビームを生成していたが、イオンビームの集束性の向上を目指して、針型エミッターを用いたイオンビーム生成法についても研究開発を行った。針型エミッターは、集束性イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) として定評のある液体金属イオン源の構造を参考としたものである。硝酸プロピルアンモニウムで濡らした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する。ガリウムなどの液体金属イオン源では、金属を溶融させる加熱機構が必須であり、針の材質としてはタングステン金属が用いられることが多い。一方、硝酸プロピルアンモニウムは室温で液体であるため加熱機構は不要であり、針の材質としては金属以外の材質も可能と考えられる。そこで、安価かつ加工が容易なホウケイ酸ガラス棒を針状に加工したものを針型エミッターとして用いて、ビーム生成実験を行った。その結果、長時間にわたって安定なビーム生成が可能であることが確認できた。また、ビーム特性を調べた結果、質量電荷比 ( $m/z$ ) が 5000 以上の大きなクラスターイオンを含有するイオンビームも生成可能であることがわかった。現在市販されている TOF-SIMS 装置では、ビスマス金属のクラスターイオン ( $\text{Bi}_3^+$ ) が通常使用されているが、その質量電荷比 ( $m/z$ ) は 627 である。つまり、 $\text{Bi}_3^+$  よりも数倍以上も大きなクラスターイオンが針型エミッターから生成されることが明らかとなり、硝酸プロピルアンモニウムの一次イオンビームとしての潜在力の高さが示唆された。

さらに、針型エミッターからなるイオン源を TOF-SIMS 装置に設置し、針型エミッターから生成された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。分析試料としては、アルギニンやポリエチレングリコールを用いた。結果として、プロトン付加反応やプロピルアンモニウム付加反応によってアルギニンやポリエチレングリコールの二次イオンを高強度で検出することに成功した。

なお、針型エミッターから放出されるクラスターイオンの質量電荷比 ( $m/z$ ) はブロードな分布を持ち、生成されたイオンビーム中には異なるイオン種が混在していることも明らかとなった。イオンビームの集束性や試料に対するダメージ抑制の観点からは、特定の質量電荷比 ( $m/z$ ) のクラスターイオンのみを選別してイオンビーム化することが望ましく、質量選別機構を設け

ることが今後の課題と考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

### [ 雑誌論文 ] ( 計 2 件 )

Yukio Fujiwara, Naoaki Saito, Cluster ion beam generation from a wetted needle emitter for organic secondary ion mass spectrometry (organic SIMS) using a protic ionic liquid, propylammonium nitrate, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 査読有, 2018, Vol.32, pp.1867-1874. DOI: 10.1002/rcm.8256

Yukio Fujiwara, Naoaki Saito, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry using a new primary ion beam generated by vacuum electrospray of a protic ionic liquid, propylammonium nitrate, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 査読有, 2017, Vol.31, pp.1859-1867. DOI: 10.1002/rcm.7960

### [ 学会発表 ] ( 計 3 件 )

藤原幸雄、液体金属イオン源方式のプロトン性イオン液体ビーム源の開発：有機イメージング質量分析の感度と面分解能の向上、2018年日本表面真空学会学術講演会、2018

藤原幸雄、針型エミッターからのプロトン性イオン液体のビーム生成：高集束性かつ高感度なSIMS用クラスターイオン源を目指して、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018

Yukio Fujiwara, A new primary ion beam source using vacuum electrospray of protic ionic liquids, The 21th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XXI), 2017

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。