

平成21年6月22日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760029  
 研究課題名（和文） 溶液中の大質量陰イオンの負イオンビーム化と二次イオン質量分析（SIMS）への展開  
 研究課題名（英文） Beam generation of large anions in a solution for secondary ion mass spectrometry (SIMS)  
 研究代表者  
 藤原 幸雄  
 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・研究員  
 研究者番号：60415742

## 研究成果の概要：

イオン性の化合物を溶液中に溶解し、陰イオンとして存在するイオン種をビーム化する技術に関して研究を実施した。具体的には、イオン性の化合物を有機溶媒中に溶解し、電離状態のイオン種を気相中に取り出すことを試みた。導電性キャピラリー内部に試料溶液を送液し、高電圧を印加した際に気相中に放出されるイオン電流を調べた。結果として、負イオンモードにおいて安定なビーム生成が可能であり、二次イオン質量分析（SIMS）に応用可能であることを確かめることができた。

## 交付額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 2,000,000 | 0       | 2,000,000 |
| 2008年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 2,700,000 | 210,000 | 2,910,000 |

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：ビーム応用、二次イオン質量分析法（SIMS）、クラスタービーム

## 1. 研究開始当初の背景

二次イオン質量分析法（SIMS）は、イオンビームを試料表面に照射し、スパッタリングにより放出される二次イオンを質量分析することにより、試料構成元素の同定ならびに濃度測定を行う分析法である。

スパッタリング現象を用いるため、深さ方向も含めた3次元の濃度分析が高感度（ppm～ppb）で可能であることから、半導体や金属材料をはじめとする各種材料分野に広く利用されている。

しかし、半導体デバイスの薄膜化・薄層化

の進展に伴い、極浅領域での深さ分解能の更なる向上が求められ、sub-nmレベルの深さ分解能を実現することが大きな課題の一つとなっている。深さ分解能を向上させるためには、イオンビーム照射に起因するミキシングと表面荒れの抑制が必要となる。

この問題を解決する一つの方法は、多数の原子から構成される巨大分子イオン、あるいはクラスターイオンを用いることである。巨大分子イオンやクラスターイオンは試料表面に衝突した際に分裂し、その運動エネルギーはイオンを構成していた各原子に分配さ

れ、各原子あたりのエネルギーは小さくなるため、ミキシングを抑制することができる。

さらに、クラスターを構成していた多数の原子がスパッタリングに寄与するため、単原子（分子）ビームと比べてスパッタリング率が極めて高いことや、クラスター分裂時にクラスター構成原子が飛び散ることによる表面荒れの低減効果を持つなど、SIMS 用一次イオンビームとして優れた特徴を有している。

しかし、既存のクラスターイオン源は、気体原子（分子）を断熱膨張過程により再凝縮させてクラスターを発生させるものがほとんどであり、クラスターサイズの制御が難しく、またクラスター生成のために大型装置を必要とし、実際に SIMS 装置に取り付けて利用することは容易ではなかった。

そのような背景から、申請者等は、「金属クラスター錯体」という巨大分子を用いたイオンビーム源の開発を行った。金属クラスター錯体は、複数の金属原子から構成される骨格構造に配位子が結合した構造を持つ巨大な分子であり、単原子や  $\text{SF}_6$ （分子量 146）のような分子と比較すると構成原子数が多く、分子量が大きいことが特徴である。

その結果、固体状の  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ （分子量 1104.9）を用いて安定なイオンビームを生成することに成功し、既存の SIMS 装置で応用実験を実施した。具体的には、シリコン基板中の微量ホウ素の濃度分布を測定し、5keV という比較的高エネルギーかつ高スパッタリング条件において、目標としていた 1nm 未満の深さ分解能（0.9nm）の実現に成功した。

なお、近年、半導体材料等の分析のみならず、 $\text{Au}_3^+$ （分子量 591 u）や  $\text{C}_{60}^+$ （分子量 720 u）などの大質量イオンを SIMS 用一次イオンビームとして用いることで、有機材料や生体試料等の低ダメージかつ高感度の SIMS 分析が可能となることがわかり、大質量イオンを用いた有機物等の SIMS 分析が注目を集めている。

一般的に、SIMS 分析の観点からは、より大きなイオンほど優れているものと考えられている。申請者等がイオンビーム化に成功済みの  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  は分子量が 1000 を超え、 $\text{C}_{60}^+$ などのクラスターイオンよりもさらに大きい。そこで、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  を用いて有機材料の SIMS 分析も実施し、非常に高感度な分析が可能であることも実証済みである。

## 2. 研究の目的

以上のように、金属クラスター錯体イオンビームはシリコン等の無機材料だけではなく、有機材料の SIMS 分析にも優れた特徴を有しているが、その特徴を一層顕在化させるためには、より構成原子数が多く、より分子量が大きい金属クラスター錯体を利用する

ことが望まれる。

一方、イオンビーム化に成功した  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  よりも大きな金属クラスター錯体は多種多様なものが知られているが、有機溶媒中でのみ安定に存在するものばかりであり、固体としては不安定である。このため、今後は有機溶媒中に存在する金属クラスター錯体をイオンビーム化する技術を開発することが必要となる。

なお、金属クラスター錯体は有機溶媒中で陰イオンとして存在することが知られている。従って、より大きな金属クラスター錯体のイオンビーム化のためには、有機溶媒中に存在する陰イオンを真空中に取り出し、負イオンビーム化する技術を開発することが必要となる。

そこで本研究では、有機溶媒中に存在する陰イオンを真空中に取り出し、負イオンビーム化する技術を開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

申請者の最終的な目標は、分子量が 4000 を超える  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^+$  のような大質量の金属クラスター錯体陰イオンを負イオンビーム化し、有機物や生体試料等に対する低ダメージかつ高感度でチャージアップ問題の発生しない SIMS 技術を開発することである。しかし、有機溶媒中で安定な、そのような金属クラスター錯体は市販されていないため、特別に合成を依頼する必要がある、コスト等が問題となる。

そこで本研究では、金属クラスター錯体の代わりにイオン性の化合物を模擬材料として用い、有機溶媒中に存在する陰イオンを真空中に取り出し、負イオンビーム化する技術を開発する研究を実施するものとした。

イオン性の化合物は、陽イオンと陰イオンからなる液体状態の塩であり、不揮発性かつ不燃性で多くのものが有機溶媒に溶解するため、有機溶媒中の金属クラスター錯体を模擬するのに適している。実験では、イオン性の化合物をテトラヒドロフラン（THF）などの有機溶媒に溶かし、陰イオンの負イオンビーム化技術の開発を目指した。

なお、有機溶媒中の陰イオンを真空中に導き、イオンビーム化する上で、解決すべき大きな技術的課題は以下の3点と考える。

- (1)真空中あるいは気相中における有機溶媒の蒸発と再結合の防止：SIMS 用イオン源として許容されうるコンパクトな空間内における溶媒の蒸発が必要となる。
- (2)溶質である陰イオンや陽イオンの凝集防止（＝溶媒蒸発後に各イオン単位で離散化）：溶媒蒸発や断熱膨張に伴う溶質の凝集を抑制する技術が必要である。
- (3)陰イオンのイオン加速部への高効率かつ高密度な輸送：例えば、1pA のビーム電

流値のためには  $6.25 \times 10^6$  [ion/秒] のイオン輸送が必要となる。

以上のような課題を解決するため、イオン化実験装置を製作し、負イオンビーム生成手法に関する技術開発を実施する。イオン性の化合物を溶かした有機溶液をキャピラリーに充填し、キャピラリー先端にマイナスの電位を印加した際に、その先端から負に帯電した有機溶液を気相中に放出させる。キャピラリー先端の横方向から加熱された窒素ガスを流し、蒸発した溶媒を窒素ガスの流れによって除去し、溶媒の再結合を抑制する。一方、陰イオンは、窒素ガスの流れにそれほど影響を受けず、電場方向に移動しながら徐所に溶媒を引き剥がされ、静電レンズにより収束されてイオン加速部に導入され、イオンビーム化が達成される。

さらに、イオンビーム電流をより増大させるため、キャピラリー先端とのギャップ長、各電圧、温度、ガス圧、窒素ガス流量等の各パラメーター依存性を詳細に調べ、最適化を行う。

#### 4. 研究成果

溶液中に存在する陰イオンのイオンビーム化のため、エレクトロスプレーを用いた溶液型のイオンビーム源に関する研究を実施した。陽イオンと陰イオンからなるイオン性の化合物を有機溶媒（テトラヒドロフランやエタノール）に溶解させ、その電解溶液を試料とした。

実験では、金属製のキャピラリーに電解溶液を導入し、高電圧（ $\sim \pm 4kV$ ）を印加した際のエレクトロスプレーにより生成されたイオン電流を測定した。実験では、ギャップ長依存性、電圧依存性、流量依存性等を調べた。

実験により、正および負イオン両モードにおいて、イオン性の化合物を含有する電界溶液試料を安定にエレクトロスプレーできることを確認した。

また、負イオンモードにおける負イオン電流の印加電圧依存性を調べ、安定な負イオン電流を生成可能であることも確かめた。

さらに、大気中で生成したエレクトロスプレー電流を差動排気により真空中に導き、SIMS 分析に応用可能なビーム電流値が得られることも確認できた。

以上の結果から、溶液型クラスターイオンビーム源の実現に向けて明るい見通しを得ることができた。

本成果は、第 56 回米国質量分析学会において発表した。なお、本会議は、米国質量分析学会 (ASMS) の主催により毎年開催されるもので、北米はもとより、南米、欧州、アジアからも多くの参加者があり（約 6600 人）、実質的には質量分析に関する最も大きな国

際学会である。

以上のような成果に基づき、本研究により開発された技術は、今後、半導体などのナノテクノロジー分野の高度化ならびに一層の発展に貢献できるものと期待される。

また、二次イオン質量分析法 (SIMS) は、ナノテクノロジー分野のみならず、最近ではライフサイエンス分野等におけるイメージング質量分析（あるいは 3 次元質量分析）においても、重要な技術として認められ、さらなる高度化が期待されている。

なお、ライフサイエンス分野等においては、マトリクス支援レーザー脱離イオン化

(Matrix-assisted laser desorption/ionization: MALDI) 法が代表的な質量分析法として広く普及しているが、MALDI 法には、以下のような欠点が存在する。

- ・マトリクスと呼ばれるイオン化を補助・促進する試薬を混合する前処理が不可欠
- ・レーザーのビーム径 ( $> 50 \mu m$ ) が大きい
- ・面分解能の向上は難しい
- ・深さプロファイル分析はできない。

これに対して、クラスターイオンを用いた SIMS 分析（通常、“クラスター SIMS” と呼ばれる。）は、以下のような長所を有している。

- ・（マトリクスは全く必要がなく）試料の前処理が不要
- ・イオンビーム径を数  $\mu m$  以下（液体金属イオンビームでは、さらに小さく 100nm オーダー）に縮小できるため、面分解能に優れたイメージング質量分析が可能
- ・スパッタリング現象を用いるため深さプロファイル分析が可能であり、面方向と深さ方向の情報を合わせることで 3 次元質量分析が可能となる。

さらに、イオンビーム照射の場合には、レーザー照射よりも侵入深さが浅いため、イオンビーム照射を用いる SIMS の場合には、最表面の化学情報が得られる点も MALDI との違いと考えられる。

以上のことから、本研究の成果を SIMS 分析に応用することで、MALDI 法と競合、あるいは相互に補完し合い、欠くことのできない分析技術として、ナノテクノロジー分野のみならずライフサイエンス分野等の広い分野に普及し、基盤的な計測技術として、産業技術の高度化に貢献できるものと期待される。

#### 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）

[学会発表] (計 2 件)

- ① 藤原幸雄、渡辺幸次、野中秀彦、齋藤直昭、藤本俊幸、黒河明、一村信吾、A new liquid-type cluster-ion-beam source for Secondary Ion Mass Spectrometry

using an electrospray ionization technique, 56th ASMS Conference on Mass Spectrometry, (2008年6月5日)、デンバー (米国)

- ② 藤原幸雄、渡辺幸次、野中秀彦、齋藤直昭、藤本俊幸、黒河明、一村信吾、溶液型クラスターイオンビーム源の開発-イオン液体のエレクトロスプレー特性-、第55回応用物理学関係連合講演会、(2008年3月27日)、日本大学理工学部 (船橋市)

## 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・研究員

研究者番号：60415742

### (2) 研究分担者

無し

### (3) 連携研究者

無し