

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02819

研究課題名(和文) 高感度顕微分析を実現する高速クラスター2次イオン質量分析における照射技術の高度化

研究課題名(英文) Development of energetic cluster ion beam manipulation techniques for highly sensitive imaging secondary ion mass spectrometry

研究代表者

平田 浩一 (Hirata, Kouichi)

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・上級主任研究員

研究者番号：80357855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：分子構造や元素の微小領域での分布を高感度で分析する、高感度顕微質量分析を実現する方法として、sub-MeV～MeV級に加速した高速クラスターイオンを1次イオンとして用いた2次イオン質量分析法が検討されている。本研究では、この分析を実現するための高速クラスターイオン照射技術の開発を行い、高速C60ビームに関して、パルス幅10 ns以下の短パルス化とビーム径10 μm以下の集束化に成功し、さらに微小領域で起こる超高速現象であるため直接観察が難しいC60衝突による2次イオン放出現象の解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

先端機能材料の開発、有機・生体試料分析等の多くの研究開発分野で、微小領域での物質の分子構造や元素の分布を高感度で分析可能な高感度顕微質量分析法が必要とされている。この分析を実現する方法として、高速に加速した多原子イオンを試料に照射し、生成した2次イオンを質量分析する分析法が検討されている。本研究では、この分析を実現するための照射基盤技術の開発を行い、高速フラーレンビームに関して、パルス幅10ns以下の短パルス化とビーム径10 μm以下のマイクロビーム化に成功した。さらに微小領域かつ超高速で起こるため直接観察が難しい2次イオンの放出現象の解明も行い、高感度顕微質量分析の実現に大きく近づいた。

研究成果の概要(英文)：Secondary ion (SI) mass spectrometry using energetic cluster ions (ECIs) as primary ions is one of the promising methods to realize mass spectrometry that can analyze the molecular structure and elemental composition of the target surface in micro area with high sensitivity. In this study, to develop ECI beam manipulation techniques for the mass spectrometry, we carried out the following researches: (1) development of short pulse ECI beams, (2) development of focused ECI beams, (3) characterization of SI emission phenomena induced by ECI impacts, and (4) optimization of ECI beam control. We successfully developed an energetic C60 ion beam with a pulse width of 7 ns and a focused scanning energetic C60 ion beam with a diameter of less than 10 μm. In addition, we experimentally characterized ultrafast phenomenon of SI emission induced by energetic C60 impacts, which is difficult to observe in situ.

研究分野：荷電粒子ビーム分析

キーワード：2次イオン質量分析 クラスターイオンビーム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

先端機能材料開発、有機・生体試料分析等の多くの研究開発分野で、微小領域での物質の分子構造分布や元素分布を高感度で分析する、高感度顕微分析法が必要とされている。固体試料中でのこれらの分布を得る分析法として、試料への1次イオン照射により、試料表面から放出される2次イオンの質量分析を行う“2次イオン質量分析法(SIMS)”が、さまざまな研究分野で使われている。市販型SIMSとして、入射エネルギーが数百eV～数keV程度の単原子イオンを1次イオンとして用いたものが広く用いられているが、照射により試料表面付近に付与されるエネルギー密度が低く、2次イオン強度は非常に低い(入射イオン当たり生成する2次イオン数はせいぜい0.1個程度)であるため、高感度顕微質量分析を行う際の1次イオンには向いていない。

一方、我々は、MeV級高速クラスターイオンを1次イオンとして用いた高速クラスター2次イオン質量分析法の研究を進めている(参考文献:1~6等)。高速クラスターイオンを試料に照射すると、クラスターを構成する各原子が試料表面の狭い領域に高密度でエネルギーを付与する。その結果、高速クラスターを1次イオンとして用いると、2次イオンが非線形的に増大する(参考文献:1)。このように、高速クラスターイオンが高感度な2次イオン質量分析を行う際の有効な1次イオンである(参考文献:4~9等)という知見が、本分析法の基盤となっている。

近年、数keV~30keV程度入射エネルギーを持つ“低速クラスターイオン”を1次イオンとして用いたSIMSが普及しつつあり、この場合でも、同じエネルギーの単原子1次イオンと比較して2次イオン強度は増大するが、高速クラスターイオン照射による2次イオン強度はさらに高く、同種の“低速クラスターイオン”照射と比較して数倍~数十倍にもなる。さらに、有機高分子や生体分子試料では、分子構造に関する多くの情報を含む、 m/z (質量電荷比)が大きい2次イオン種の強度がより高くなる(参考文献:8,9等)。

2. 研究の目的

機能性有機薄膜中の分子構造分布の評価、たんぱく質の構造解析等、特に、有機・生体分子の微小領域分析において、高い2次イオンを高感度で分析する顕微質量分析が強く求められている。このような分析は、高速クラスター2次イオン質量分析法のさらなる高度化を行うことで実現可能である。本研究の目的は、高速クラスター2次イオン質量分析法による高感度顕微質量分析を実現するための高速クラスターイオン照射技術を開発することである。

3. 研究の方法

本研究では、高速クラスター2次イオン質量分析法の優位性を生かして、高感度顕微質量分析を実現するために、(1)短パルス化技術の開発、(2)微小領域照射技術の開発、(3)最適照射条件の探索と2次イオン放出現象の解明、(4)ビーム制御の最適化、の、各研究項目を実施して照射技術を高度化する。以下、各研究項目について、その具体的内容を記載する。

(1)短パルス化技術の開発

1次イオンビームの短パルス化は、試料から放出する2次イオンを飛行時間(TOF)型質量分析器により高分解能で測定するために必要である。これは、短パルス化により、2次イオンの放出時刻がパルス幅内で揃うことになり、飛行時間測定値のばらつきが減少するためである。そのために、高速クラスターイオンの短パルス化技術を開発する。

(2)微小領域照射技術の開発

微小領域分析や分析結果のマッピング等、顕微質量分析を行うためには、2次イオンの放出場所を詳細に特定する必要があり、ビーム走査法で行う場合は微小領域スポット照射技術の開発が必要である。高速クラスターイオンビーム集束用レンズ開発等により μm オーダーでの照射領域の特定を可能にする技術を開発する。

(3)最適照射条件の探索と2次イオン放出現象の解明

各2次イオン種の放出強度は、試料種と1次イオン照射条件(イオン種、入射エネルギー、入射角度等)の影響を強く受ける。分析に必要な各2次イオン種を高い強度で取得することができる“最適照射条件”を得るために、1次イオン照射条件を変えた2次イオンスペクトルと2次イオン強度の情報を集約し、高速クラスターイオン照射による2次イオン放出という複雑な現象を解明する。

(4)ビーム制御の最適化

(1)~(3)を実施するとともに、将来的に、(1)~(3)の成果を基に顕微質量分析を高精度で行うためには、高強度で安定した高速クラスターイオンビームの供給が必要である。このため、クラスターイオン源をベースとしたイオン源の実機上でのビーム制御の最適化を行い、高強度で安定した高速クラスターイオンビームを供給する。

4. 研究成果

(1)短パルス化技術の開発

パルス1次イオンビームを用いてTOF質量分析を行う際の質量分解能を向上させるために、高速クラスターイオンビームの短パルス化技術を開発した。高電圧制御波を電極に印加してビーム偏向させることでパルスイオンビームを生成するチョッピング装置と飛行時間型パルス幅評価装置の開発と作製を行い、高速 C_{60} イオンビームのパルス化実験を行った結果、sub-MeV級

C₆₀ ビームでパルス幅 10 ns 台を、MeV 級 C₆₀ ビームでは 10 ns 以下を達成した。図 1 に、ビームライン中に設置した検出器を用いて、飛行時間法で測定した 6.0 MeV C₆₀ ビームのパルスを示す。最小二乗法フィッティングで解析した結果、パルスの半値幅は、約 7 ns であった。

さらに、チョッピング用偏向電極の下流側でビーム軌道をさらに偏向させて、ビームラインでの輸送中に解離したクラスター片を除去する手法により、試料に照射されるクラスター片の量を大幅に低減させ、パルス化ビームを用いた 2 次イオン分析に与える解離クラスター片の影響を抑制することができた。

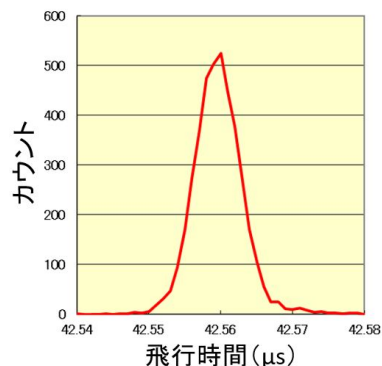


図 1 6.0 MeV C₆₀ ビームのパルス

(2)微小領域照射技術の開発

イオンビームを微小領域に照射するためには、集束用イオンレンズ等で、ビームの軌道を変えなければならない。高速クラスターイオンビームは、質量電荷比が大きい、エネルギーが高い、という特徴があることを考慮し、静電型四重極レンズ系を開発・作製した(図 2 参照)。さらに、レンズ系で集束させたビームを、制御された電場により偏向させることで、任意の位置に照射させるための特定位置照射システム系の開発も行った。

静電型四重極レンズ系と特定位置照射システム系の設置・設定条件の最適化を、高エネルギー C₆₀ イオンビームを用いて行った。調整方法は、まず、電顕用メッシュを試料として、レンズ系で集束した高エネルギー C₆₀ イオンビームを特定位置照射システム系によりビーム走査しながら試料に照射する、試料から放出した 2 次イオンをマイクロチャンネルプレートで検出し、特定位置照射システム系の制御信号と 2 次イオン検出信号を関連付けすることで放出される 2 次イオンを画像化し、その画像を解析する、方法でビーム調整を行った。

図 3 に、0.36 MeV C₆₀⁺ ビームを集束・走査させることで得られた、400 メッシュ試料の正 2 次イオン検出像を示す。図 3 の画像を解析したところ、横方向のビームサイズは約 5 μm 程度であった。縦方向のビームサイズは、横方向の 2 倍弱程度であったが、全体のビームサイズとしては、10 μm 以下まで集束することができた。

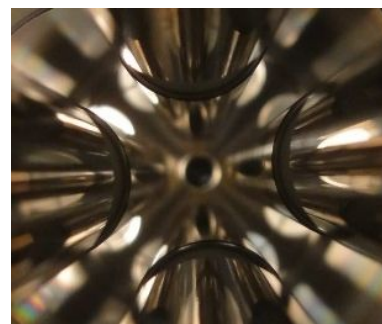


図 2 静電型四重極レンズ

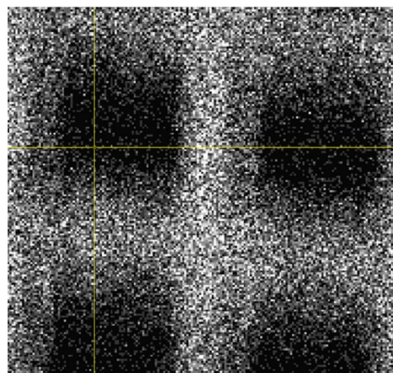


図 3 0.36 MeV C₆₀⁺ ビームの集束・走査により得られた、400 メッシュ試料の正 2 次イオン像

(3)最適照射条件の探索と 2 次イオン放出現象の解明

固体試料への 1 次イオン照射による 2 次イオン放出現象は、1 次イオンの持つエネルギーが試料へ移行し、最終的には試料由来の 2 次イオン放出に至る大変複雑な現象である。しかも、ps オーダーの短時間で起こる超高速現象であるため、その現象の解明は難しい。各 2 次イオン種の放出強度は、試料種と 1 次イオン照射条件の影響を強く受けるため、ここでは、分析に必要な各 2 次イオン種を高い強度で取得することができる “最適照射条件” を得るとともに、高速クラスターイオン照射による 2 次イオン放出という複雑な現象を解明するために、1 次イオン照射条件を変えた 2 次イオンスペクトルと 2 次イオン強度の基礎データを蓄積した。



図 4 1 次イオン入射角度可変型 TOF 質量分析器

まず、1 次イオンの入射角度が 2 次イオン強度に与える影響を調べるために、1 次イオン入射角度可変型 TOF 質量分析システムの開発・作製を行った(図 4 参照)。1 次イオンの照射条件に関しては、イオン種と入射エネルギーは選択可能であるが、加速器、ビームライン等の入射系が固定されていること、照射チャンバーのポートが固定されていることにより、入射角度の選択はできない。そこで、試料と質量分析器の相対位置関係を維持したまま、入射角度を連続的に変化

させることが可能な、本分析器を開発した。入射角度が与える2次イオン強度への影響に関しては、浅い角度から1次イオンを入射する方が、2次イオン強度が高くなる影響があることが分かった。

また、有機高分子膜に高エネルギー C_{60} イオンを照射すると、入射イオン当たり数十個もの2次イオンが放出されることを用いて、1次イオンの衝突毎に2次イオン放出個数を測定し、その個数分布を解析するという別のアプローチによる2次イオン放出現象の解明も行った。測定は、 C_{60} ビームをパルス化後、PMMA高分子薄膜に照射し、各入射パルス当たり検出された負電荷を持った2次粒子をTOF型質量分析器により検出した。この測定では、2次電子の検出信号も含まれるため、リストモードで採取した検出信号のうち、H⁺の検出信号より早い時間に測定された信号は2次電子の検出信号として除き、各入射パルス当たり検出された負2次イオン個数を測定した。また、1パルス当たり入射イオン数が1を超えないようにするために、照射の際に、パルス化前の直流ビーム電流を数十fA程度と低く設定した。

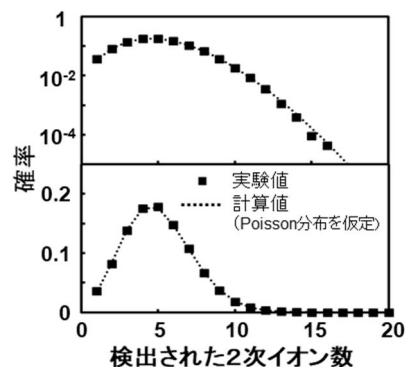


図5 PMMAに0.54 MeV C_{60} ビームを照射した際に検出された負2次イオンの放出個数分布

図5に、例としてPMMA高分子膜に0.54 MeV C_{60} ビームを照射した際に検出された2次イオンの放出個数分布を示す。図には、実験値()と共に、2次イオン放出個数分布がポアソン分布である場合の実験値へのフィッティングによる計算値を示す。図より、実験値は計算値によりよく再現され、2次イオン放出個数分布はポアソン分布で近似できることがわかる。その際、得られたフィッティングパラメータである平均放出個数は、 C_{60} イオンの入射エネルギーを0.12 MeVから0.54 MeV増加させると約2倍になり、入射エネルギーを上げると、2次イオン放出強度が上昇することがわかった(研究成果: K. Hirata et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. 460 (2019) 161)。

2次イオン放出は、入射イオンと物質との相互作用の結果により生じるものであるため、2次イオンスペクトルには、その情報も内包されている。PMMAへの C_{60} ビーム照射による負2次イオンスペクトルを0.12 MeV~5.0 MeVの広い照射エネルギー範囲で採取し、2次イオン種毎の放出強度を調べたところ、2次イオン放出強度の C_{60} 照射エネルギー依存性は、2次イオンの種類により大きく異なることがわかった。このエネルギー依存性データを解析した結果、2次イオン種により異なる放出強度の C_{60} 入射エネルギー依存性は、 C_{60} の試料への衝突により試料の照射位置周辺に付与されたエネルギー密度分布とその幾何形状により、定性的に説明できることがわかった(研究成果: K. Hirata et al., J. Appl. Phys. 127 (2020) 214302)。本研究では、実験的に得られた2次イオンスペクトルを解析することで、ナノサイズの領域でpsオーダーの短時間で起こる、直接観察が難しい C_{60} 衝突による2次イオン放出現象の一端を解明することができた。

(4) ビーム制御の最適化

(1)~(3)の研究項目を実施するにあたり、高強度で安定した高速クラスターイオンビームの供給が必要である。このため、ビーム制御の最適化を行うための基礎データ収集用ビーム強度変動計測システムを構築し、連続的にビーム強度変動をモニタリングすることを可能とした。また、ビームライン中で解離したクラスターイオンの解離片が試料に照射され、2次イオン分析に影響を与えることを抑制するために、「(1)短パルス化技術の開発」と協力して、ビーム軌道を適切に偏向させることで、ビームラインでの輸送中に解離した解離片を除去する手法を開発し、試料に照射される解離片の量を大幅に低減させ、パルス化ビームを用いた2次イオン分析に与えるクラスター解離片の影響を抑制することができた。その他、「(2)微小領域照射技術の開発」、「(3)最適照射条件の探索と2次イオン放出現象の解明」の研究成果も、各研究分野と協力して、高強度で安定した高速クラスターイオンビームを供給したことによりもたらされたものである。

(参考文献)

- [1] K. Hirata et al., Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3669.
- [2] K. Hirata et al., Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4872.
- [3] K. Hirata et al., Rev. Sci. Instrum. 85 (2014) 033107.
- [4] K. Hirata et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 044105.
- [5] K. Hirata et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 266 (2008) 2450.
- [6] K. Hirata et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 314 (2013) 39.
- [7] K. Hirata et al., Appl. Phys. Express 1 (2008) 047002.
- [8] K. Hirata et al., Rev. Sci. Instrum. 82 (2011) 033101.
- [9] K. Hirata et al., Appl. Phys. Express 4 (2011) 116202.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3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 K. Hirata, K. Yamada, A. Chiba, Y. Hirano, K. Narumi, Y. Saitoh	4. 巻 460
2. 論文標題 0.12-0.54 MeV C60 ion impacts on a poly(methyl methacrylate) target: Characterization through emission properties of negative secondary ions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B	6. 最初と最後の頁 161 ~ 164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2019.02.001	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 K. Hirata, H. Tsuchida, Y. Hama, R. Murase	4. 巻 21
2. 論文標題 Test of time-of-flight secondary ion mass spectrometry systems with transmission of MeV primary cluster ions through foil targets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Annual Report of Quantum Science and Engineering Center	6. 最初と最後の頁 67 ~ 68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 K. Hirata, K. Yamada, A. Chiba, Y. Hirano, K. Narumi, Y. Saitoh	4. 巻 127
2. 論文標題 Experimental characterization of ultrafast phenomena of secondary-ion emission induced by nanoscale energy deposition processes of energetic C60 impacts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 214302-1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0006152	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 K. Hirata, K. Yamada, A. Chiba, Y. Hirano, Y. Saitoh	4. 巻 accepted
2. 論文標題 Secondary ion mass spectrometry using energetic cluster ion beams: Toward highly sensitive imaging mass spectrometry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 K. Hirata, K. Yamada, A. Chiba, Y. Hirano, K. Narumi, Y. Saitoh
2. 発表標題 Highly-sensitive time-of-flight secondary ion mass spectrometry with high energy cluster ion beams
3. 学会等名 10th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter & 28th International Conference on Atomic Collisions in Solids (SHIM-ICACS 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤勇一, 千葉敦也, 山田圭介, 平野貴美, 鳴海一雅
2. 発表標題 MeV級クラスターイオン生成技術の開発
3. 学会等名 第1回重・クラスターイオンビーム利用による微生物由来高生産性、エネルギー、環境シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田浩一、山田圭介、齋藤勇一、鳴海一雅、千葉敦也、平野貴美、富田成夫、笹公和
2. 発表標題 高感度微小領域分析を目指した高速クラスターイオン照射の高度化
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村瀬龍、波間悠紀、平田浩一、千葉敦也、中嶋薫、間嶋拓也、斉藤学、土田秀次
2. 発表標題 高速クラスター照射における立体構造の効果：透過型二次イオン質量分析法の開発
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田圭介
2. 発表標題 量研高崎におけるC60負イオン源の開発状況
3. 学会等名 TIA連携プログラム探索推進事業シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Hirata, K. Yamada, A. Chiba, Y. Hirano, K. Narumi, Y. Saitoh
2. 発表標題 Secondary ion mass spectrometry using sub-MeV ~ MeV large cluster ion beams
3. 学会等名 24th International Conference on Ion Beam Analysis (IBA-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔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	山田 圭介 (Yamada Keisuke) (10414567)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部・研究員(定常) (82502)	
研究分担者	笹 公和 (Sasa Kimikazu) (20312796)	筑波大学・数理物質系・准教授 (12102)	
研究分担者	富田 成夫 (Tomita Shigeo) (30375406)	筑波大学・数理物質系・准教授 (12102)	

6. 研究組織 (つづき)

	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	斎藤 勇一 (Saitoh Yuichi) (40360424)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部・部長(定常) (82502)	
研究協力者	千葉 敦也 (Chiba Atsuya) (40370431)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部・主幹研究員 (82502)	
研究協力者	鳴海 一雅 (Narumi Kazumasa)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部・次長 (82502)	
研究協力者	平野 貴美 (Hirano Yoshimi)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部・研究員 (82502)	