

令和 2 年 5 月 19 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05119

研究課題名(和文) 真空型エレクトロスプレー液滴イオンビームによる二次イオン質量分析の高性能化

研究課題名(英文) High performance secondary ion mass spectrometry using vacuum-type electrospray droplet ion beams

研究代表者

二宮 啓 (NINOMIYA, Satoshi)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：10402976

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)：真空エレクトロスプレー液滴イオンビームを一次イオンとして用いる二次イオン質量分析の性能を大幅に向上させることを目的として、1つの帯電液滴がいくつの二次イオンを発生させることができるか、また対象試料1分子が消費されたときにいくつの二次イオンが生成されるかを実験的に精密に評価することができた。またこれまでは真空エレクトロスプレー液滴イオンビームに含まれる帯電液滴の大きさや電荷の分布など基本的な情報がほとんどなかったが、本研究においてそれらの情報を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次イオン質量分析(SIMS)の対象は、従来無機試料であったが、クラスタービームが一次イオンとして利用できるようになってからは有機試料の分析にも応用される。しかしながら、これまでに実用化されたクラスタービームでは有機試料を対象とするときのSIMSの感度が低いことが問題であった。本研究では真空エレクトロスプレー液滴イオン(V-EDI)ビームを用いることでSIMSの感度を2桁以上向上できることが示された。V-EDIビーム銃を市販のSIMS装置で利用できるようになれば、様々な産業分野での応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In secondary ion mass spectrometry (SIMS), cluster ion beams have been studied to increase sensitivities and to accomplish damage less etching for biological and polymer samples. In my laboratory, a novel massive cluster ion beam using vacuum electrospray of aqueous solutions as a beam source has been developed for SIMS. It has been found that the vacuum electrospray droplet ion (V-EDI) beams gave extremely high secondary ion yields (total number of secondary ions of a given species detected per total number of primary ions) and useful ion yields (total number of secondary ions of a given species detected per total number of molecules of the species consumed). As the size and charge distributions of the droplets contained in the V-EDI beams were unknown, several methods for evaluating them were studied. By revealing the characteristics of the V-EDI beams, it is considered that the performance of SIMS using the V-EDI beams can be further improved.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：イオンビーム 真空エレクトロスプレー 二次イオン質量分析 帯電液滴 二次イオン収率

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二次イオン質量分析(SIMS)法は、試料の表面やその奥の界面の微細領域を分析するための有効な手段である。この手法においてイオンビームは深さ方向分析のためのエッチングや質量分析のためのイオン化に利用される。当初のビームは Ar^+ や Ga^+ などの単原子イオンであり、分析対象は半導体や金属など無機試料が主であった。なぜならこれらのイオンビームを有機試料のエッチングに利用すると損傷蓄積により深さ方向分析ができず、また有機分子のイオン化に利用してもその効率が極めて低かったからである。

そのような問題を解決するために開発が進められてきたのが複数の原子からなる「クラスター」をイオンビームとして利用する技術である。2000年代になってフラーレン(C_{60})や Bi クラスターなどのクラスターイオン銃が実用化され、SIMS や X 線光電子分光(XPS)などの市販の表面分析装置に搭載されている。 C_{60} イオンによるエッチングを用いると従来は困難であった有機試料の SIMS および XPS による深さ方向分析が可能となり、Bi クラスターイオンは分子のイオン化効率を従来のイオンビームよりも数桁向上させた。また Bi クラスターはビーム径を集束できることからイメージング分析への研究も進められている。しかしこれらのクラスタービームでも深さ方向分析できない有機材料があり、また Bi クラスターはビーム径を 100 ナノメートル以下に集束できるがイオン化の効率が不足しているため数ミクロン以下の高空間分解能でイメージング分析することは困難である。

分子をさらに効率良くイオン化したり、試料を低損傷でエッチングしたりするための新しいイオンビームとして巨大なクラスターを利用するための研究が進められている。表面分析における「巨大クラスターイオン」の大きさについて定義はないが、ここでは質量電荷比(m/z)に換算して 10000 以上のものを「巨大」と呼ぶことにする。そのさきがけとして、Mahoney らは揮発性の低いグリセロール溶液を細いキャピラリーで真空中に導入し、高電場の作用でグリセロール液滴を発生させた。それをペプチドやタンパク質などの生体高分子に衝撃させるとソフトにイオン化できることを報告した。この手法はマッシュクラスター衝撃(MCI)法と呼ばれ、質量分析のためのイオン化法として有望視されたが、ほぼ同時期にマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)法やエレクトロスプレーイオン化(ESI)法などの研究が飛躍的に進んだため、質量分析用イオン源としても SIMS 用イオンビームとしても応用されることはなかった。また液体金属イオン源を改良して巨大な金のクラスターイオン(Au_{400}^{4+} など)をビームとして利用する研究が欧米で 2000 年代初頭から行われてきたが実用化には至っていない。一方、ガスクラスターイオンビーム(GCIB)技術は 1980 年代より Yamada らによって表面平坦化や高速エッチングなど表面改質技術として研究が進められた。本報告書の筆者は世界に先駆けて GCIB 技術を SIMS や XPS に利用するための研究を行い、それまで最も有効であった C_{60} イオンエッチングによる深さ方向分析の性能を大幅に向上できることを示した。2010 年頃からは表面分析装置に搭載できる小型 GCIB 銃が表面分析装置メーカー各社から市販され、SIMS や XPS 装置で有機試料の深さ方向分析を行うための最も有効な手段としての地位を確立している。しかしながら Bi クラスターや GCIB でも解決できていない問題がある。例えば金属と有機分子の両方から構成される複合多層膜では、エッチングに適したビームが材料によって異なることやエッチング中に金属原子が有機膜へ拡散してしまうことなどの問題があり深さ方向分析ができない。また生体組織などの複雑な試料において SIMS によるイメージング分析を数ミクロン以下の高空間分解能で行うには、これまでに知られているどのクラスターイオンビームでもイオン化効率が全く不十分であることが明らかになっている。

2. 研究の目的

筆者は以前の研究において、従来極めて困難であった真空中で水溶液をエレクトロスプレーさせる手法を確立し、それによって得られる帯電液滴をイオンビームとして利用する新しい巨大クラスターイオンビーム技術を開発してきた。またそのビームは有機分子をイオン化する効率が極めて高いことや有機無機に関係なく低損傷かつ効率良くエッチングできることを明らかにした。この技術を二次イオン質量分析(SIMS)法や X 線光電子分光(XPS)法などの表面分析技術に応用できれば、従来の分析装置の性能を大幅に向上できることが期待できる。表面分析技術は学術や産業の発展に広く貢献し続けているが、最先端の研究や開発現場において分析に求められる性能はますます高度化している。

そこで本研究では、筆者が開発してきた真空エレクトロスプレー液滴イオン(V-EDI)ビーム技術を二次イオン質量分析(SIMS)法に応用していくための要素技術開発を行うことを目的とする。SIMS では分析部に飛行時間型質量分析計を用いることがほとんどであるため、その分析計で応用していくための基盤技術開発を進める。また真空エレクトロスプレーによって生成された帯電液滴のサイズや価数など、イオンビームそのものに関する基本的な情報が不足しており、SIMS におけるイオン化の効率を最適化する条件を見出すことが難しい。そこで V-EDI ビームに含まれる帯電液滴のサイズや価数の状態を評価する手法についても研究する。さらには有機デバイスや生体組織といった実試料において従来にない性能をもつ深さ方向分析やイメージング分析を実現するための前段階として、V-EDI ビームを SIMS のプローブとして用いた場合の二次イオン収率や有効収率がこれまでのイオンビームと比較してどの程度高いかを定量的に明らかにする。

3. 研究の方法

(1) V-EDI ビームを二次イオン質量分析へ応用していくため、市販型の質量分析計と接続したときの質量分解能を評価し、それを実用レベルにまで向上させる手法について研究した。

V-EDI ビームを飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)法に応用していくにあたり必須となる性能の一つが質量分解能である。現在市販されている TOF-SIMS 装置の質量分解能($m/\Delta m$ で表す)は最高でも 10000 程度であるが、実用的には $m/\Delta m$ にして 2000 以上が必要となる。一般に TOF-SIMS 装置では一次イオンビームを数 10 ナノ秒の時間幅にパルス化して試料に照射するが、この一次ビームパルス化の信号が飛行時間計測のスタート信号となる。TOF-SIMS 装置の質量分解能はこのスタート信号となるイオンビームのパルス時間幅に大きく依存するため、一次ビームをできるだけ短い時間幅にパルス化することが求められる。しかし様々な m/z の液滴が混在する V-EDI ビームを短パルス化することはこれまで用いられてきた手法では実現できない。そこで二次イオンを質量分析計へ輸送するための試料電圧をパルス状に印加することで発生した直後の二次イオンをパルス化し、その試料電圧パルス化のタイミングをスタート信号、二次イオンが検出されたときの信号をストップ信号として飛行時間を測定する手法を用いる。この手法を用いた予備実験では数 100 レベルの質量分解能が得られることがわかっているが、二次イオンをパルス化する手法を最適化することでどの程度質量分解能を向上させることができるか研究した。

(2) V-EDI ビームに含まれる帯電液滴のサイズや価数などの基本的特性を調査した。

以前の研究において、V-EDI ビームによるイオン化やエッチングの性能がこれまでのクラスターイオンビームと比較して極めて高いことがわかっているが、V-EDI ビームそのものについてはほとんどわかっていない。そもそも V-EDI ビームは真空下における水溶液のエレクトロスプレーによって発生させた帯電した液滴であるが、その帯電液滴の質量や価数などの情報は間接的なものしかなく、また単一の質量や価数ではなく分布をもつことが推測される。そこで本研究では V-EDI ビームそのものの様相を明らかにするため、平坦かつソフトな有機試料にごくわずかなだけビームを照射し、照射によって誘起される物理的・化学的限現象を詳細に調査する。特に帯電液滴 1 つ 1 つの衝突によって誘起される衝突痕を電子顕微鏡や原子間力顕微鏡などによって観測し、網羅的に解析することで V-EDI ビームに含まれる帯電液滴のサイズや価数を評価した。

(3) 現在 SIMS 用のプローブとして最高の性能をもつクラスターイオンとの比較研究を行った。

SIMS 用イオン化プローブとして最高の性能をもつ Bi クラスター、および SIMS・XPS 用のエッチングビームとして最高の性能をもつアルゴンガスを用いる GCIB と比較してどの程度分析性能を向上できるかを明らかにする。これまでのクラスターイオンビームでは解決できなかった問題、例えば有機無機の両方から構成される複合多層膜でも深さ方向分析が実現できるか、また生体組織において数ミクロン以下の高空間分解能で二次イオン質量分析によるイメージング分析ができるかなどを、原理的に SIMS の性能を決定づける二次イオン収率や有効収率の観点から評価する。

4. 研究成果

(1) 本研究では V-EDI ビームをパルス化する代わりに、発生した二次イオンを加速させるために

試料ホルダーに印加する電圧(試料電圧)をパルス状にすることで一次イオンビームが短パルス化できない場合でも飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)の質量分解能(飛行時間測定における時間分解能に起因)をどの程度向上できるか研究を行った。質量分解能を評価する分析装置として市販タイプの三重収束飛行時間型質量分析計(TRIFT, アルバック・ファイ社製)を用いた。この TRIFT 装置には試料電圧をパルス的に印加するための高電圧パルサーも付属しているが、飛行時間測定のスタートパルスとして用いることは想定されていない。そのため装置に付属しているパルサーを用いて試料電圧をパルス化し飛行時間測定を行うとパルスの立ち上がりには生じるリングングに由来する二重ピークの発生や、パルス幅 $1\mu\text{s}$ 程度までしか対応していないため質量分解能が 100 程度しかないという問題があった。そこで本研究では高速高電圧トランジスタスイッチ HTS 61-03-GSM(最短パルス幅 150 ns, 最大動作電圧 6 kV, Behlke)と HTS 151-02(最短パルス幅 100 ns, 最大動作電圧 15 kV, 同社製)を用いてパルス幅及び試料電圧の形状を抵抗やコンデンサを変えながら調整し、質

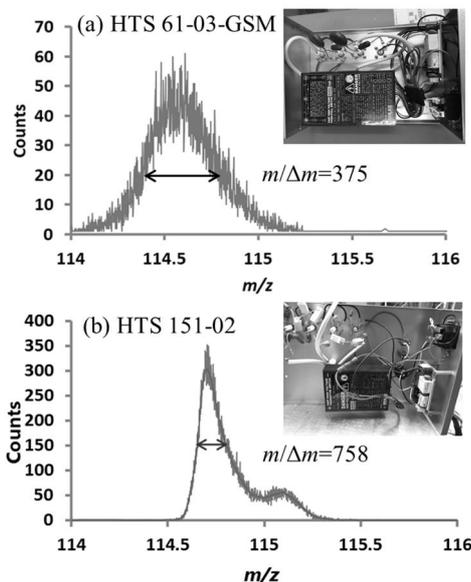


図 1. (a) HTS 61-03-GSM および(b) 151-02 の高電圧スイッチを用いたときの In^+ の TOF-SIMS スペクトル。

量分解能を向上させることを試みた。

図 1 に HTS 61-03-GSM および HTS 151-02 を用いた高速高電圧スイッチ回路を用いて試料電圧をパルス化し TOF-SIMS 測定を行ったときのマススペクトルを示す。この実験においては、一次イオンビームとして V-EDI ビームと同様にビームを短パルス化できない巨大クラスターイオンである Ar ガスクラスターイオンビーム(Ar-GCIB)を 10 kV で加速したもの、また二次イオン質量分析を行う試料として金属の In シートを用いた。図 1 は In シートから発生した In^+ のスペクトルを拡大したものであり、HTS 61-03-GSM の回路を用いた場合の質量分解能 $m/\Delta m$ は 375 であったが、HTS 151-02 の回路を用いると $m/\Delta m$ を約 2 倍の 758 まで向上させることができた。また各回路から出力されるパルス高電圧の形状をオシロスコープで直接観測したところ、パルス高電圧の形状が質量分解能に大きく影響を与えていることが分かった。実験においてはパルスジェネレータによりパルス幅を設定したが、実際に二次イオンを加速して質量分析部へ輸送しているのは、パルス高電圧の立ち上がりに見える複数の波形のうち最も高い最初の波形であった。以上のことから、試料電圧パルス化法を用いる TOF-SIMS 測定において分解能 2000 以上の高い質量分解能を得るには、さらなる短パルス化もしくはリングングが発生する際には立ち上がりの電圧形状を最適化することが必要であることがわかった。

(2) V-EDI ビームを二次イオン質量分析(SIMS)の一次ビームとして最大限活用するための基本情報を得ることを目的として、1 つの帯電液滴が試料に照射されたときのスパッタリングの効率(スパッタ率)を精密に評価することを試みた。V-EDI ビームは真空下での水溶液のエレクトロスプレーによって発生させた帯電液滴であるが、その質量や価数はわかっていなかった。帯電液滴の質量や価数とスパッタ率や二次イオン生成効率との相関を明らかにすることで、SIMS を高性能化する際の基礎データとして利用できると考えられる。スパッタ率については、1 つ 1 つの帯電液滴が平坦でソフトな表面に衝突したときの照射痕を走査型電子顕微鏡 SEM(JSM-6500, JEOL)や原子間力顕微鏡 AFM(Dimension Icon, Bruker)で観測すること、および V-EDI ビームを同じ試料に長時間照射したときに削れた深さを段差計(Dektak, Veeco)で測定する方法で評価した。このとき単位面積あたりの照射痕の数を計測することで帯電液滴の価数についても評価した。V-EDI ビームを照射する平坦でソフトな試料としては、分子量の異なる 3 種のポリスチレン(PS4000, 18000, 250000)・ポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA15000)・可塑剤のイルガノックス(Irganox-3114)をトルエンやクロロホルムなどの溶媒に溶かし、Si 基板上にスピンコートして薄膜としたものを用いた。

図 2 に V-EDI ビームを 8 kV で加速したのち走査(走査領域 $4.0 \times 4.5 \mu\text{m}^2$)しながら PS4000 の薄膜試料に 300 秒間照射したときの照射部と未照射部の SEM および AFM 像を示す。図(a)および(c)は未照射部であるので照射痕等は見られないが、(b)および(d)の照射部には多くの照射痕が観測された。また図 2 (e)に、(d)で見られた照射痕のうちいくつかの照射痕の断面プロファイルを示す。断面プロファイルから照射痕は隕石が衝突したときのクレータのような形状をしていることがわかる。観測された衝突痕の数を網羅的に調べてみると、300 秒の照射においては平均して $1 \mu\text{m}^2$ あたり 34.8 個の衝突痕があった。 $1 \mu\text{m}^2$ あたりの平均衝突痕数・平均電流(0.096 nA)・走査領域・照射時間を考慮して帯電液滴の平均的な価数を算出すると 287 であった。別の実験で測定した帯電液滴の m/z 値(約 40000)と今回実験的に算出した価数 $z(287)$ の関係がエレクトロスプレーによる帯電液滴発生条件に近いとされる Rayleigh limit における質量と価数の関係に近いことからある程度妥当であると考えられる。

次に照射痕の AFM 像から 1 帯電液滴あたりのスパッタ体積を評価する。PS4000 試料については図 2 の(d)および(e)の AFM 像から、照射痕のへこんだ凹部の平均直径と平均深さはそれぞれ 43.9 nm と 7.76 nm であった。凹部を球冠と考えてその体積を計算すると約 6120 nm^3 なる。一方 V-EDI ビームを走査しながら 6000 ~ 18000 秒の長時間照射したのち、照射領域のスパッタ深さを段差計で測定すると、10 ~ 40 nm のスパッタ深さが計測された。平均電流(0.096 nA)・走査領域・照射時間および先程算出した平均価数(287)から 1 帯電液滴あたりのスパッタ体積を算出すると PS4000 試料では 3970 nm^3 であった。この数値は AFM 像から得られたスパッタ体積と大きく異なる。一般にクレータは中心付近のへこんだ凹部と外縁部の盛り上がったリム部からなるが、この測定結果におけるリム部はもとの位置から移動

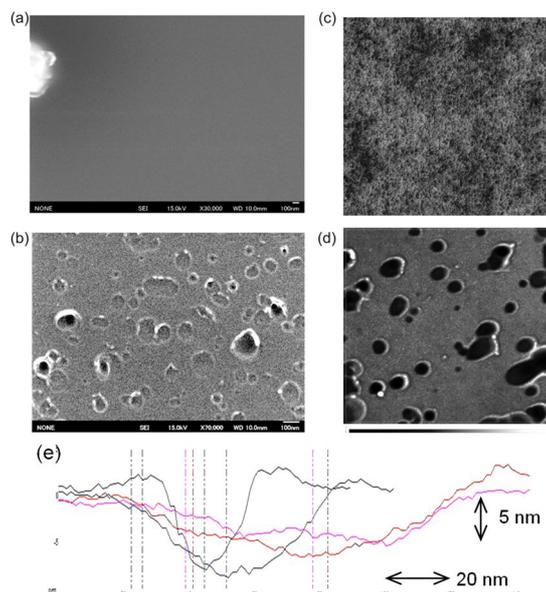


図 2. V-EDI ビームの(a) 未照射部と(b)照射部の SEM 像($1.6 \times 1.1 \mu\text{m}^2$)と(c)未照射部と(d)照射部の AFM 像($1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$)。 (e)は照射部 AFM 像で見られたいくつかのクレータの断面プロファイル。

はしたものの表面から脱離することなく試料に留まったものと推測される。つまり AFM 像からスパッタ体積を算出する際、へこんだ凹部の体積だけを計算してしまうと過大評価になってしまふと考えられる。そこで AFM 像からスパッタ体積を評価する際には凹部の体積からリム部の体積を差し引くこととした。V-EDI ビームを照射した PS4000、PS18000、PS250000 の AFM 像凹部の平均体積はそれぞれ 6120、9990、8560 nm³ であり、分子量が大きくなると凹部の体積は増加した。一方、V-EDI ビームを長時間照射して段差計により測定したスパッタ体積は 3970、2590、1430 nm³ と分子量が大きくなるに伴い減少した。一般に、ポリマー材料のイオンビームによるスパッタ率は分子量の増加に伴い減少することが知られているので、段差計による実験結果の方が妥当である。そこで AFM 像の照射痕のリム部も考慮して 1 帯電液滴あたりのスパッタ体積を評価してみると、それぞれ 4390、2840、1790 nm³ と分子量の増加に伴い減少し、段差計による結果と同様の傾向を示した。以上の結果から、1 帯電液滴あたりのスパッタ体積をある程度精密に評価することができたと考えられる。さらには同様の実験を PMMA15000 や Irganox-3114 など他の試料でも行い、どのような大きさの帯電液滴が効率の良いスパッタリングに適しているかの検討を進めている。

(3) 現在最高の性能をもつクラスターイオンと V-EDI ビームの SIMS 用プローブとしての性能を直接的に比較することで、SIMS の性能をどれほど向上できるかについて研究を行った。(1)で述べたように試料電圧パルス化による TOF-SIMS 測定である程度の質量分解能が得られるようになった。そこで V-EDI ビームによる二次イオン収率を精密に評価し、現在 SIMS 用に実用化されているプローブとして最高の性能をもつ Bi クラスターによる二次イオン収率と比較した。V-EDI ビーム装置を TRIFT 装置に設置し、二次イオンスペクトルを取得した。1 入射イオンあたりに検出される二次イオン数が二次イオン収率であるが、それを精密に評価するにはスペクトル測定中に照射された帯電液滴の総数が必要となる。帯電液滴の総数については、(2)で実験的に求められた価数を利用し、精密な二次イオン収率を算出した。さらに SIMS の性能を判断する重要な指標として、試料 1 分子の消費により発生した二次イオンの検出数で定義される有効収率があるが、この有効収率についても実験的に精密に測定した二次イオン収率とスパッタ率の比を求めたことで評価した。

図 3(a)に 30 kV の Bi₃⁺クラスターをペプチドの 1 種である Des-Arg⁹-Bradykinin (C₄₄H₆₁N₁₁O₁₀, 分子量 904.02 u)に照射したとき、および図 3 (b)に 8kV V-EDI を Bradykinin (C₅₀H₇₃N₁₅O₁₁, 分子量 1060.2 u)に照射したときの TOF-SIMS スペクトルを示す。ここで Bi₃⁺クラスターについては通常の一次ビームパルス化で TOF-SIMS 測定を行い、その電流量は連続ビームで 0.3 nA、一次ビームパルス幅 18 ns、TOF 測定周波数 8.4 kHz、測定時間 600 s であった。また V-EDI のビーム量は 2.5 nA、試料電圧パルス化の時間半値幅 20 ns、TOF 測定の周波数 7.9 kHz、測定時間は 15 s であった。図 3 (a)に示すように Bi₃⁺照射では、ペプチドにプロトンが付加した分子イオン[M+H]⁺も観測されるもののその強度は代表的な分解片イオンである m/z70 の強度よりはるかに低く、分子を壊さずにイオン化する効率が低い。実際に Bi₃⁺照射による[M+H]⁺の二次イオン収率を算出してみると 87700/1.7×10⁸=5.2×10⁻⁴であった。一方、図 3(b) に示す V-EDI 照射では、プロトン付加分子である[M+H]⁺が分解片 m/z70 よりかなり高い強度で観測された。これは V-EDI がペプチド分子をほとんど壊すことなくソフトにイオン化したことを意味する。さらに V-EDI ビームに含まれる帯電液滴の平均価数を 287 として照射数を計算し、V-EDI による[M+H]⁺の二次イオン収率を算出すると 178000/1.3×10⁵=1.4 となる。つまり V-EDI の二次イオン収率は Bi₃⁺より約 2700 倍も高いことがわかる。また実験的に精密に測定した二次イオン収率とスパッタ率の比から有効収率を評価したところ、8 kV V-EDI で 5.4×10⁻⁴、10 kV の Ar-GCIB で 4.5×10⁻⁶ となり、V-EDI が Ar-GCIB より 100 倍以上高かった。なお Bi クラスターは照射によってほとんどの分子を破壊してしまうことからスパッタ率を測定できず、したがって有効収率も評価できなかった。以上のことから、V-EDI ビームを SIMS に応用できれば、これまでの SIMS による分析感度を大幅に向上できると考えられる。

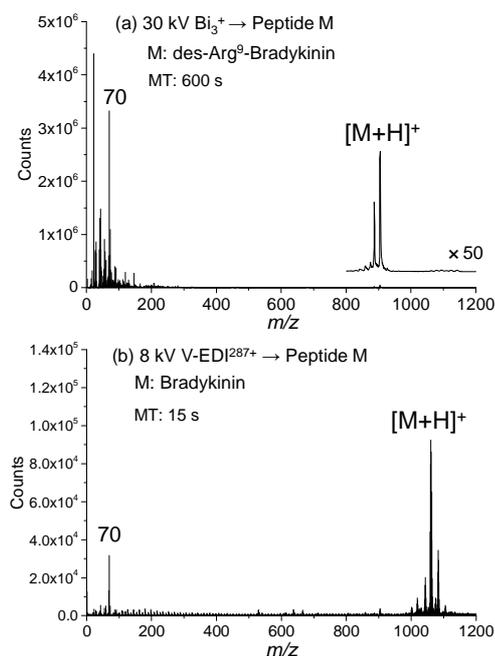


図 3. (a) 30 kV Bi₃⁺および(b) 8 kV V-EDI をペプチド試料に照射したときの TOF-SIMS スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Satoshi Ninomiya and Kenzo Hiraoka	4. 巻 31
2. 論文標題 Pulsed Nano-Electrospray Ionization with a High Voltage (4000 V) Pulse Applied to Solutions in the Range of 200 ns to 1 ms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Society for Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 693-699
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jasms.9b00099	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 Satoshi Ninomiya, Shunpei Iwamoto, Lee Chuin Chen, Kenzo Hiraoka	4. 巻 51
2. 論文標題 Probe electrospray ionization of mixture solutions using metal needles with different tip conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Surface and Interface Analysis	6. 最初と最後の頁 100-104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/sia.6558	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 Satoshi Ninomiya, Yuji Sakai, Lee Chuin Chen, Kenzo Hiraoka	4. 巻 7
2. 論文標題 Development of a Vacuum Electrospray Droplet Ion Gun for Secondary Ion Mass Spectrometry	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 A0069_1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5702/massspectrometry.A0069	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Kenzo Hiraoka	4. 巻 36
2. 論文標題 Relative secondary ion yields produced by vacuum-type electrospray droplet ion beams	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science and Technology B	6. 最初と最後の頁 03F134_1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1116/1.5019182	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 Dilshadbek T. Usmanov, Satoshi Ninomiya, Kenzo Hiraoka, Hiroshi Wada, Hiroshi Nakano, Masaya Matsumura, Sachiyo Sanada-Morimura, and Hiroshi Nonami	4. 巻 29
2. 論文標題 Electrospray Generated from the Tip-Sealed Fine Glass Capillary Inserted with an Acupuncture Needle Electrode	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of The American Society for Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 2297-2304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s13361-018-2062-3	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 該当する

1. 著者名 二宮 啓, 高木 悠一郎, チェン リーチュイン, 平岡 賢三	4. 巻 61
2. 論文標題 真空型エレクトロスプレー液滴イオン銃の開発と飛行時間型二次イオン質量分析への応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 440-445
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.61.440	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 二宮 啓, 渡邊 諒, チェン リーチュイン, 平岡 賢三	4. 巻 61
2. 論文標題 水溶液の真空エレクトロスプレーにより発生する帯電液滴の質量および価数	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 286-291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.61.286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 二宮 啓, 境 悠治, チェン リーチュイン, 平岡 賢三	4. 巻 60
2. 論文標題 真空エレクトロスプレーを用いるイオン銃の開発	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Vacuum Society of Japan (真空)	6. 最初と最後の頁 321-327
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 -

1. 著者名 Dilshadbek T. Usmanov, Khatam B. Ashurov, Satoshi Ninomiya, Kenzo Hiraoka, Hiroshi Wada, Hiroshi Nakano, Masaya Matsumura, Sachiyo Sanada-Morimura, Hiroshi Nonami	4. 巻 32
2. 論文標題 Remote sampling mass spectrometry for dry samples: Sheath-flow probe electrospray ionization (PESI) using a gel loading tip inserted with an acupuncture needle	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Rapid Communications in Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 407-413
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/rcm.8045	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 該当する

1. 著者名 Dilshadbek T. Usmanov, Kenzo Hiraoka, Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Hiroshi Wada, Masaya Matsumura, Sachiyo Sanada-Morimura, Keisuke Nakata Hiroshi Nonami	4. 巻 9
2. 論文標題 Pulsed probe electrospray and nano-electrospray: the temporal profiles of ion formation from the Taylor cone	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Analytical Methods	6. 最初と最後の頁 4958-4963
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7AY01275F	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 該当する

1. 著者名 Rio Takaishi, Dilshadbek Tursunbayevich Usmanov, Satoshi Ninomiya, Yuji Sakai, Kenzo Hiraoka, Hiroshi Wada, Masaya Matsumura, Sachiyo Sanada-Morimura, Hiroshi Nonami, Shinichi Yamabe	4. 巻 419
2. 論文標題 Analysis of fluorene and 9,9-dialkylfluorenes by electrospray droplet impact (EDI)/SIMS	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 International Journal of Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 29-36
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijms.2017.05.006	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 該当する

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Kenzo Hiraoka
2. 発表標題 Useful ion yields estimated from secondary ion and sputtering yields produced by vacuum electrospray droplet ion beams
3. 学会等名 22th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 二宮啓, 川瀬幹大, チェンリーチュイン, 平岡賢三
2. 発表標題 真空エレクトロスプレー液滴イオンビームのサイズ分布
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 二宮啓, チェンリーチュイン, 平岡賢三
2. 発表標題 真空エレクトロスプレー液滴イオン衝撃における生体分子のユースフルイールド
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 二宮啓, 高木悠一郎, チェンリーチュイン, 平岡賢三
2. 発表標題 真空エレクトロスプレー液滴イオン衝撃によるスパッタ率と二次イオン収率の精密評価
3. 学会等名 第67回質量分析総合討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Ninomiya, Yutaro Miyamoto, LeeChuin Chen, Kenzo Hiraoka
2. 発表標題 Sputtering Yields of Polymers Produced by Vacuum Electrospray Water Droplet Ion Beams
3. 学会等名 The Scientific International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS-20) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 二宮啓, 境悠治, チェンリーチュイン, 平岡賢三
2. 発表標題 エレクトロスプレー液滴イオンビームによる表面分析
3. 学会等名 電気学会 光・量子デバイス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 二宮啓
2. 発表標題 二次イオン質量分析のための真空型エレクトロスプレー液滴イオン銃の開発
3. 学会等名 第66回質量分析総合討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 二宮啓, Dilshadbek T. Usmanov, 平岡賢三, 和田博史, 中野洋, 松村正哉, 眞田幸代, 野並浩
2. 発表標題 遠隔採取質量分析のためのシースフロー探針エレクトロスプレーイオン源
3. 学会等名 第66回質量分析総合討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高木悠一郎, 二宮啓, 堀内直也, チェンリーチュイン, 平岡賢三
2. 発表標題 マッシュクラスタイオンビームを用いる二次イオン質量分析の評価
3. 学会等名 第66回質量分析総合討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Kenzo Hiraoka
2. 発表標題 Secondary ion yields produced by vacuum-type electrospray droplet ion beams
3. 学会等名 21th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMSXXI) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 二宮啓, 高木悠一郎, チェンリーチュイン, 平岡賢三
2. 発表標題 真空型エレクトロスプレー液滴イオン銃の開発とTOF-SIMS測定への応用
3. 学会等名 2018年第65回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 二宮啓
2. 発表標題 かゆいところに手が届く自作イオン源・イオン銃そして分析部
3. 学会等名 2018年第1回TMS研究会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 二宮啓, チェンリーチュイン, 平岡賢三
2. 発表標題 注文の多い二次イオン質量分析用イオン銃の開発
3. 学会等名 第69回イオン反応研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 二宮啓, 渡邊諒, 高木悠一郎, チェンリーチュイン
2. 発表標題 帯電液滴衝撃による二次イオン収率の精密評価
3. 学会等名 2017年真空・表面科学合同講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高木悠一郎, 二宮啓, チェンリーチュイン, 平岡賢三
2. 発表標題 試料電圧パルス化を用いた三重収束飛行時間分析計の分解能評価
3. 学会等名 第65回質量分析総合討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryo Watanabe, Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Kenzo Hiraoka
2. 発表標題 Evaluation of charge states for droplet ion beams produced by vacuum electrospray
3. 学会等名 The International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS-19) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Satoshi Ninomiya, Shunpei Iwamoto, Lee Chuin Chen, Kenzo Hiraoka
2. 発表標題 Probe electrospray ionization of mixture solutions using metal needles with different tip conditions
3. 学会等名 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

新しいイオンビームの開発とその応用に関する研究
<https://www.eng.yamanashi.ac.jp/laboratory/sninomiya/>
山梨大学教員情報 准教授 二宮啓
<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/337/0033684/profile.html>

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
--	---------------------------	-----------------------	----