

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：82502

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18309

研究課題名(和文) 高速C60イオンビームによる機能性高分子材料の三次元分子分布イメージング法の開発

研究課題名(英文) Development of 3D molecular imaging for functional polymer materials using swift C60 ion beam

研究代表者

千葉 敦也 (CHIBA, Atsuya)

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(定常)

研究者番号：40370431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機/無機複合材料の表面や階層界面の主要分子の分布や濃度を3次元で可視化する分析技術の開発に取り組んだ。世界最高強度の高速C60イオンビームと高精度の静電型四重極レンズを用いて、世界初の高速C60イオンマイクロビーム(1 μ m径)の形成に成功した。表面分析の手法は2次イオン質量分析法(SIMS)とした。スパッター収率の優れた高速C60イオンをSIMSの1次イオンにすることで、従来のイオンビームでは困難であった高分子材料の主要分子に対する高精度な分析が可能になる。無機材料に対するデモ計測では、材料を構成する分子分布の2次元イメージングをマイクロレベルの高分解能で取得できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、世界初となるMeVエネルギーの高速C60イオンビームのマイクロビーム化に成功した。本研究成果は、機能性高分子材料等の高度分析を可能にするものであり、SIMSの発展に貢献すると同時に、高速C60イオンビームの産業利用を実現するものである。また、新規材料開発のみならず、分子生物学、創薬研究、病理診断など幅広い分野において不可欠な分子分布分析を高度化することで、様々な産業に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：We worked on the development of a 3-dimensional visualization technique for the distribution and concentration of the main constituent molecules on the surface and interface of organic/inorganic hybrid materials. In this work, using a high-intensity swift C60 ion beam and a highly accurate electrostatic quadrupole lens, we succeeded in focusing the swift C60 ion beam to a diameter of about 1 μ m for the first time in the world. The time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) was used as the analysis method. By using swift C60 ions, which have an extremely high sputter yield, as the primary ions of SIMS, it becomes possible to perform highly accurate analysis of main molecules of polymer materials, which was difficult with conventional ion beams. Demonstration measurements for inorganic materials, shown that the two-dimensional imaging of the molecular distributions constituting the materials can be obtained with high resolution at the micro-scale.

研究分野：放射線物理

キーワード：C60イオンビーム 分子イメージング タンデム加速器 マイクロビーム TOF-SIMS

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機/無機複合材料などの機能性高分子材料は、Å から μm に及ぶ異なるスケールで階層構造を形成する。新規機能性材料開発や高機能化には、主要分子の分布や配列、濃度などを深さ方向について正確に把握することが重要であり、μm オーダーの空間分解能を有する三次元分子分布分析技術が要求される。固体表面の元素組成や分布を分析する手法として、2次イオン質量分析法 (SIMS) が広く利用されている一方、10keV 程度の低速重イオンを1次イオンとして用いる一般的な SIMS では、2次分子イオンの強度が極めて低いため、機能性高分子材料の分析手法には適さない。研究代表者らはこれまでに、研究代表者が所属する量研高崎研のタンデム加速器を用いた高速 (MeV 級) クラスタイオンの高分子材料への照射実験を通して、2次分子イオン放出量がクラスタ構成原子数の増加とともに非線形に増大することを明らかにした。近年では、高速 C₆₀ イオンビームの高強度化に関する技術革新に成功している。高速クラスタイオン特有の照射効果と独自の照射技術を組み合わせることで、機能性材料に対する高度な分析技術の実現が見込めた。

2. 研究の目的

機能性有機薄膜や有機/無機複合材料などの高分子材料の主要分子の分布や濃度などの情報を高い空間分解能で取得するために、高速 C₆₀ イオンマイクロビーム形成装置及び飛行時間型 SIMS 分析装置を構築し、高速 C₆₀ イオン特有の照射効果を利用した高度2次イオン質量分析技術確立することを目的とする。

3. 研究の方法

マイクロビーム化に必要な電流強度のビームを生成・加速するために、高強度 C₆₀ イオン生成技術を用いた専用イオン源をタンデム加速器に設置する。高精度な静電型四重極レンズ、オブジェクトスリット、ビームスキャナー、飛行時間型 SIMS 分析装置等を設計・製作し、マイクロビーム形成装置、マイクロビーム径評価システム及び分子イメージング計測システムを構築する。パルス化した高速 C₆₀ イオンマイクロビームを走査して固体ターゲットに照射し、分子イメージングを取得する。

4. 研究成果

(1) 高強度 C₆₀ 専用イオン源の導入

μm オーダーの空間分解能を有する顕微分析を実現するために、SIMS の1次イオンとして用いる C₆₀ イオンビームを 1μm 径程度まで集束させることを目標とした。マイクロビーム形成装置の設計にあたって、1μm 径ビームの形成に最低限必要なビーム強度は、タンデム加速器の上流において 500nA 程度と推算された。これは、C₆₀ イオンをタンデム加速器で MeV エネルギーまで加速するとき、荷電変換過程におけるストリッパガスとの衝突によってほとんどの C₆₀ が分解されるため、加速後のビーム強度が加速器入射ビームの 2% 程度まで大幅に減少することを考慮した値である。既存のイオン源では、分析マグネットの磁場の出力限界から、引出及び加速電圧を低く抑える必要があったため、輸送効率が低く、500nA を上回る強度のビームをタンデム加速器まで輸送することが困難であった。そこで、マイクロビーム化に必要な高輝度ビームを生成するために、世界最高レベルのビーム電流強度を有する C₆₀ 負イオン源を開発し、タンデム加速器に C₆₀ 専用イオン源として新たに導入した。イオン源で生成された C₆₀ 負イオンは 60keV に加速され、加速器入射系ビームラインを經由してタンデム加速器に輸送される。既設ビームラインの限られたスペースでも効率よく C₆₀ ビームを入射系ビームラインへ偏向・輸送するために、レンズ機能を備えた静電型のデフレクターを設計・製作した。これにより、イオン源で生成された数 100nA ~ 1.3μA の C₆₀ 負イオンビームをほとんどロスすることなく加速器へ輸送することが可能となり、目標とする 1μm 径の C₆₀ イオンマイクロビーム形成に必要な強度のビームが得られた。

(2) C₆₀ イオンマイクロビームの形成

量研高崎研のタンデム加速器には、磁場型四重極レンズを備えた重イオンマイクロビームラインが設置されているが、質量数 720 の非常に重い高速 C₆₀ イオンの集束に必要な磁場を発生させることは既存のレンズでは不可能であった。そこで、新たに静電型四重極レンズを設計・製作した。レンズの設計では、光学ステージで容易に軸の微調整が行えるように小型軽量化を図ると同時に、電極の強度や製作精度、絶縁耐圧等を考慮し、シミュレーションを重ねた結果、円柱電極の直径を 9mm、電極ギャップを 7.9mm に決定した。また、組立精度に伴う集束ビーム径への影響を抑えるため、自己アライメント機構を備えた構造とした。発散制限スリット、四重極レンズ、照射チャンバーを 1 枚の光学定盤上に構築することで、設置のアライメント精度と防振性能を高めている。様々なビーム・設定条件においてビーム径の評価を行ってきた。四重極レンズ下流の静電スキャナーで縦横に走査したスキャンビームを電顕用グリッド金属メッシュ (400 mesh/inch) に照射して2次イオン像を取得し、その強度分布の立上り (立下り) からビーム径

を評価した。図1は、5MeVの C_{60} イオンマイクロビーム形成時の2次イオン像とその強度分布(破線の位置)である。この時のオブジェクトスリットと発散制限スリットは、それぞれ $20\mu\text{m}$ 径、 $800\mu\text{m}$ 角であり、スキャン幅は縦 $70\mu\text{m}$ 、横 $60\mu\text{m}$ とした。分布の立上り(立下り)の勾配からビーム径を評価したところ、水平及び垂直方向でそれぞれ $1.25\mu\text{m}$ 、 $0.95\mu\text{m}$ となり、目標の $1\mu\text{m}$ 径を概ね達成した。また、系全体としての集束率は、 16.0 (水平) \times 21.1 (垂直)であり、シミュレーションの結果に概ね一致した。

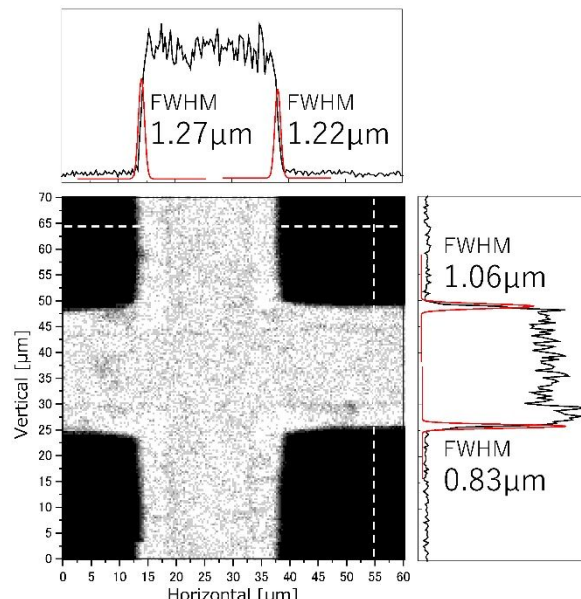


図1 金属メッシュからの2次正イオンイメージと強度分布(破線位置)。強度分布の立上り(立下り)からマイクロビーム径を水平方向 $1.25\mu\text{m}$ 、垂直方向 $0.95\mu\text{m}$ と評価した。

(3) 分子イメージング

図2に、デモ用試料(無機材料)の分子イメージングの結果を示す。 $20\mu\text{m}$ 径のタングステンワイヤーをアルミプレート上に十字に固定した試料に対し、ビーム径約 $1\mu\text{m}$ に集束した5MeVの C_{60} イオンマイクロビームを 45° の入射角度で縦 $70\mu\text{m}$ 、横 $90\mu\text{m}$ の範囲を走査して照射した。ビームは5kHzでパルス化されており、1パルスずつ縦横100ステップで走査されるため、合計10,000パルス分のイオンが1回のスキャンで照射される。1ステップ(1パルス)ごとに2次イオンマススペクトルを取得するため、1試料に対して取得するスペクトルの合計は10,000スペクトルとなる。図は、1,200回のスキャン、取得時間約3,000秒で得られた結果である。全ステップの負イオンスペクトルの合計を図2(a)に示す。水素や炭素、酸素、アルミなどの化合物のほか、三酸化タングステンとその二量体、三量体が確認できる。図2(b)から2(e)は、それぞれ水素、三酸化タングステン及びその二量体、三量体の強度分布であり、水素がアルミプレート表面に多量に付着している一方、タングステンには比較的付着が少ない様子や、酸化タングステンを選択した強度分布では、タングステンワイヤーの形状がはっきりと認識できる。今後は、イメージングの高速化に向けた測定システムの改良を行うとともに、有機/無機複合材や生体高分子などの試料について分子イメージングを試み、本装置の有用性を詳細に評価する。

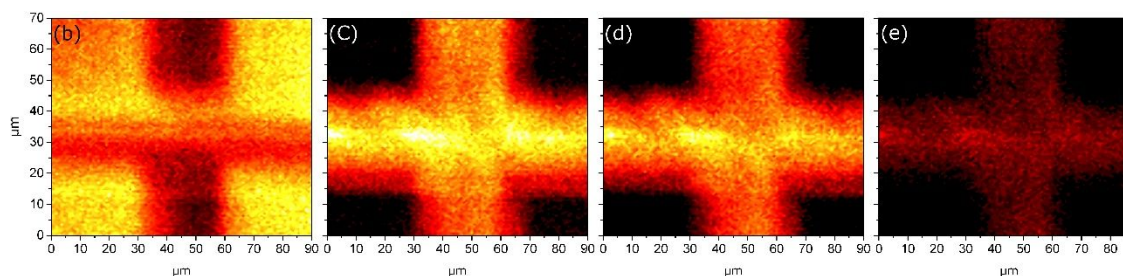
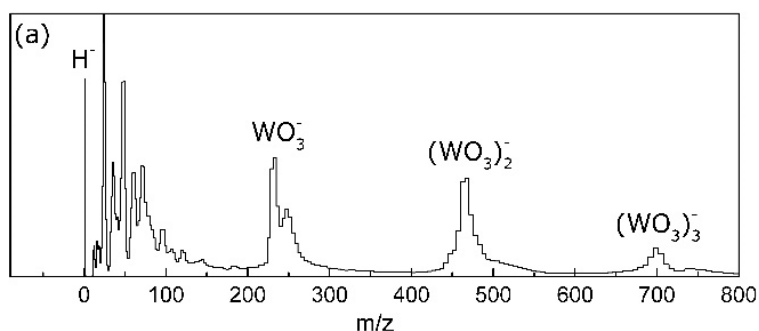


図2 負イオンマススペクトル(a)と無機材料(タングステンワイヤー)の分子イメージ(b~e)。 (b)は H^- 、(c)は WO_3^- 、(d)は $(WO_3)_2^-$ 、(e)は $(WO_3)_3^-$ 。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Chiba Atsuya, Usui Aya, Hirano Yoshimi, Yamada Keisuke, Narumi Kazumasa, Saitoh Yuichi	4. 巻 4
2. 論文標題 Novel Approaches for Intensifying Negative C60 Ion Beams Using Conventional Ion Sources Installed on a Tandem Accelerator	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Quantum Beam Science	6. 最初と最後の頁 13~13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/qubs4010013	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------