

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04808

研究課題名（和文）ナノ微細構造と光励起を利用した汎用超高感度ソフトイオン化法の開発

研究課題名（英文）Development of novel ultra-high-sensitive soft ionization by nanostructure and photo enhancement

研究代表者

大須賀 潤一（OSUGA, Junichi）

大阪大学・大学院理学研究科・特任研究員（常勤）

研究者番号：10817232

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）：本研究では、光励起とナノ構造による効率的なイオン化デバイスの開発を目的として研究を行った。ナノ構造をもつ基板を作製し、その表面に金などの金属層や絶縁層を配置し、光励起の効果による対象化合物のイオン化について検証を行った。北大電子研松尾教授のグループにおいて、金属薄膜を積層した各種のナノ微細構造を作製した。これにモデル試料としてグリシン水溶液を滴下、自然乾燥し、既存のレーザーイオン化装置にてイオン強度を測定した。Si < 金積層 < MIMの順でイオン強度が増大することが分かった。詳細なイオン増強の原理については検討中であるが、ナノ構造それ自身や、積層する金属や絶縁層の導入によってイオン強度が異なる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の表面支援レーザーイオン化法（SALDI）では、光とナノ構造の相関による脱離機構と気相でのイオン分子反応（あるいは分子分子反応）による電荷のやり取りによってイオン化効率を議論されてきたが、今回、ナノ構造以上に積層する金属層の種類や絶縁層がイオン化に大きく関与することが分かった。ここからすぐにイオン化機構についての理論化は難しいが、従来見落とされてきた光励起による何らかの効果がイオン強度増大をもたらしていると示唆される。このことにより、従来法で効率よくイオン化できていなかった化合物のソフトイオン化をおこなう基板開発へつながると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to develop an efficient ionization device based on the effects of optical excitation and nanostructures. We created a substrate with a nanostructure, placed a metal layer such as gold or an insulating layer on its surface, and verified the ionization of the target compound. Professor Matsuo's group at Hokkaido University's Institute of Electronics has created various nanostructures made of stacked metal thin films. A glycine aqueous solution was dropped onto this device as a model sample, air-dried, and the ionic strength was measured using an existing laser ionization device. It was found that the ionic strength increases in the order of Si < Gold < MIM. Although the detailed principle of ion enhancement is still under investigation, the ion strength varies depending not only on the nanostructure but also on the type of laminated metal and the introduction of the insulator layer, so it can be expected to be put to practical use as a new ionization device.

研究分野：質量分析法

キーワード：光励起 レーザーイオン化 ナノ構造 金属薄膜 MIM構造

1. 研究開始当初の背景

これまで、質量分析において、新しいイオン化法の開発が新しい質量分析の利用法や学問分野を切り拓いてきた。たとえば、2002年度のノーベル化学賞の対象となった MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization) や ESI (Electrospray Ionization) が、質量分析法による蛋白質などの生体高分子のソフトイオン化と高感度検出を切り拓いたことは周知の事実である。

しかし、これまで様々なイオン化法が開発されてきているにも関わらず、質量分析に最も広く用いられている真空中でのイオン化法は、未だに電子イオン化法 (EI 法) である。ほとんどの EI イオン源は、リボンまたはコイル状の金属薄膜や金属フィラメントからの熱電子を直接測定対象化合物に衝突させることによってイオン化を行う。このイオン化法は、有機分子の開裂・分解を引き起こすという欠点を持ちながらも、構造が簡単で広い圧力範囲で動作し、しかも十分な測定感度が得られるというメリットのために、未だに最も汎用的なイオン化法の地位を保っている。そのため GC/MS の“事実上の標準”イオン化法として用いられている。多くのフラグメントイオンを生じる EI 法であるが、このフラグメントイオンの強度パターンを逆に活用し、データベースと照合することで分子同定する手法が広く用いられている。しかし、類似構造をもつ別の有機分子や複数の有機分子が混合して検出される場合、あるいはデータベース未登録有機分子においては、フラグメントパターンによる分子同定は全く不可能となる。このような場合、最も有力な分析ツールは、有機分子を壊すことなくイオン化し、それぞれの分子の正確な分子量情報が得られるソフトイオン化法である。真空中でのソフトイオン化法には、化学イオン化 (Chemical Ionization: CI)、電界イオン化 (Field Ionization: FI)、光イオン化 (Photoionization: PI) などがある。しかし、残念ながらどの手法も一長一短であり、EI 法に比肩する高い感度と広い汎用性を併せ持っていない。

2. 研究の目的

上記のように、質量分析法は、高感度な手法であるが真空中でのソフトイオン化イオン化法においては、ハードイオン化法である電子イオン化法に匹敵するソフトイオン化法がなかった。そこで、適用可能な化合物範囲の広い高感度ソフトイオン化法開発を目標としてきた。まず、ナノ構造と光励起によりナノ構造周辺に表面プラズモン共鳴 (SPR) を誘起し、周辺の電場を大幅に増強することを目的とし、光励起によりイオン化効率をお幅に向上させることを目標とした。

3. 研究の方法

まず、ナノ構造と光励起によりナノ構造周辺に表面プラズモン共鳴 (SPR) を誘起し、周辺の電場を大幅に増強することを目的として、従来のフィールドイオン化法のイオン源を改良し、光励起可能なレーザー導入が可能なような顔増を行った。当初、磁場型質量分析計 (JMS-700V) のイオン源上部にやぐらを設置し、そこからレーザー光をミラーを用いて導入する機構を自作した。ところが、装置振動や微細な調整が難しいことから、装置イオン源上部にガラス窓を介して直接二軸の調整機構のついたレーザーを取り付けられる治具を作成してレーザー導入を行うこととした。この改良によりより安定してレーザー光をイオン源内に導入でき、微妙な位置調整も簡便かつ迅速にできるようになった。この改良レーザー導入治具を用いて、フィールドイオン化の光励起によるイオン化効率向上を目指して実験を行った。

次に、真空中での機構を本研究では、分担研究者である北海道大学松尾教授のグループにおいて、ナノインプリント装置やクリーンルーム内の各種装置を用いて新規のナノ構造をもつイオン化デバイス作成を行った。具体的には、半導体シリコンウェハー上にスパッタ装置等を用いて、様々なパターンのナノピラー構造を Si 基板上に作成し、さらにピラー上に金属層や絶縁層を単体、複合的に積層した基板を作製した。

このイオン化デバイス上に、評価用の試料としてグリシン水溶液を滴下、自然乾燥し、市販の MALDI-TOFMS 装置を用いてイオン強度を測定した。

4. 研究成果

以下研究成果については、特許申請のため後日報告する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大須賀潤一, 齋藤瞭太, 古谷浩志, 松尾保孝, 豊田岐聡
2. 発表標題 ナノピラー構造を用いた新規レーザーイオン化用基板の基礎的検討
3. 学会等名 第71回質量分析総合討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大須賀潤一, 齋藤瞭太, 古谷浩志, 松尾保孝, 豊田岐聡
2. 発表標題 ナノピラー構造を用いた新規レーザーイオン化用基板の基礎的検討
3. 学会等名 第71回質量分析総合討論会（大阪）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 齋藤瞭太, 古谷浩志, 大須賀潤一, 豊田岐聡, 松尾保孝
2. 発表標題 ナノ加工技術を用いたソフトイオン化支援基板の開発
3. 学会等名 第71回質量分析総合討論会（大阪）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryota Saito, Hiroshi Furutani, Junichi Osuga, Michisato Toyoda, Yasutaka Matsuo
2. 発表標題 Fabrication of nano structure for matrix free Mass Spectrometry
3. 学会等名 ICP2023(Sapporo) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤井優佑、古谷浩志、大須賀潤一、豊田岐聡、松尾保孝
2. 発表標題 Si微細加工基板による光励起ソフトイオン化の構造サイズ依存性
3. 学会等名 第72回質量分析総合討論会（つくば）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 大須賀潤一，豊田岐聡
2. 発表標題 表面増強ラマン基板を用いたイオン化法の基礎的検討
3. 学会等名 第70回質量分析総合討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齋藤諒太、古谷浩志，大須賀潤一，豊田岐聡，松尾保孝
2. 発表標題 高効率ソフトイオン化支援基板の開発
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2022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	松尾 保孝 (Matsuo Yasutaka) (90374652)	北海道大学・電子科学研究所・教授 (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	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	古谷 浩志 (Furutani Hiroshi) (40536512)	大阪大学・科学機器リノベーション・工作支援センター・准教授 (14401)	
研究分担者	豊田 岐聡 (Toyoda Michisato) (80283828)	大阪大学・大学院理学研究科・教授 (14401)	

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