

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月17日現在

機関番号：13501
研究種目：若手研究（B）
研究期間：2011～2012
課題番号：23710126
研究課題名（和文） ナノメートルの深さ方向分解能を有する有機試料用質量分析システムの研究開発
研究課題名（英文） Development of a depth profiling system with nano meter order resolution for organic mass spectrometry
研究代表者 二宮 啓（NINOMIYA SATOSHI） 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・特任助教 研究者番号：10402976

研究成果の概要（和文）：本研究では帯電液滴ビームをプローブとして利用することによりナノメートルオーダーの深さ方向分解能を有する深さ方向分析システムの構築を行った。装置開発として帯電液滴ビームソースの改良、対物レンズやビームスキャン電極の設置、深さ方向分析用自動測定プログラムの作成を行った。これらの装置開発を進めた上で、ポリマーや酸化物などの実用に近い薄膜試料において実際に帯電液滴をプローブとする深さ方向分析を実施した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a depth profiling system with nano meter order resolution by using a charged droplet beam. In order to achieve it, we modified the charged droplet beam source, installed the objective lens and beam scanning electrodes, and made a program for automatic measurement. Practical thin films such as polymers and oxides were depth profiled by using the charged droplet beam as a primary probe.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：ナノ・マイクロ科学

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：質量分析、深さ方向分析、帯電液滴、エッチング

## 1. 研究開始当初の背景

様々な有機分子を分析・評価する技術は、医療や創薬といったバイオテクノロジーの分野だけでなくエレクトロニクスの分野においても重要度が極めて高まっており、さらなる高性能化が急務となっている。有機分子が機能している構造体中のどの場所でどのような役割を果たしているかを直接的に観測することができれば、生体における未知の代謝機能や有機デバイスにおける劣化機構の解明など様々な応用分野に貢献できると考えられる。

質量分析を行うためのイオン化法のうちイオンビーム衝撃を利用する手法は二次イオン質量分析法(SIMS)と呼ばれる。イオンビームは、材料表面のエッチングや不純物元素

注入などの加工改質技術ならびに不純物元素濃度の表面からの深さ方向依存性などの評価分析技術として利用されてきた。しかし通常の SIMS で用いられる単原子や分子のイオンを有機物に照射すると分子構造の多くが破壊されてしまうため、SIMS、特に試料のエッチングが必要となる深さ方向分析の分析対象はこれまでは半導体や金属などの無機物が主であり、有機試料への応用は限定的であった。

## 2. 研究の目的

これまでのイオンビーム衝撃の問題点を克服するための手段として、複数の原子からなるクラスターを利用するビームの技術開発が進められている。これまでに  $C_{60}$  や  $Bi_3$

などのクラスターイオン銃が実用化され、生体高分子の二次イオン収率増加が報告されている。しかし従来技術である単原子イオンプローブを圧倒的に凌駕するほどの効果はあまり見出されていない。そこで新しい技術として数 1000 個以上の原子から構成されるガスクラスターや帯電液滴をプローブとして利用する研究が開始されている。本研究で対象とする帯電液滴衝撃法は、エレクトロスプレーによって発生させた帯電液滴を加速してビームとして用いる技術であり、ペプチドやタンパク質などの生体高分子を効率的にイオン化して質量分析したり、ポリマー材料を低損傷でエッチングできることが示されている。そこで本研究では帯電液滴ビームをイオン化とエッチングの両方のプローブとして用いることにより、従来では困難であったナノメートルレベルの高い深さ方向分解能で有機試料を分析するシステムを構築することを目的としている。

### 3. 研究の方法

ナノメートルオーダーの深さ分解能を有する分析が効果的な問題解決手段となり得る実用的試料は、機能性ポリマーコーティング・有機物半導体デバイスなど特にナノテクノロジー分野において幅広い用途が想定される。上記のような試料を分析する場合には、ビーム径が細く電流密度が高いほど、試料の微小領域を短時間で測定できるため有利である。しかしながらこれまでの実験に使用してきた帯電液滴ビーム発生装置は、単に質量分析を行うための実験を想定していたため、ビームの直径が 2mm 程度と大きく、電流密度も  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度と極めて低かった。高い深さ方向分解能を有する質量分析システムを構築するためには、プローブ側と分析部側の両方を改良していかなければならない。

そこでまず帯電液滴ビーム発生装置のビーム輸送効率を改善して電流密度を増加し、対物レンズを設置してビーム径を数 10 マイクロメートル程度にまで集束させ、深さ方向分析実験に適したイオン源に改造する。さらには入射ビームスキャンシステムや自動深さ方向分析システムの構築を行い、ナノメートルオーダーの分解能をもつ深さ方向分析を実現するためのイオン化・エッチング条件の基礎データを収集する。またその帯電液滴衝撃によってイオン化された試料を質量分離する分析部については、構造が比較的単純である線形の飛行時間型質量分析計や真空状態を維持したまま試料交換できるロードロックシステムを独自に設計し、その構築を行う。

以上のように帯電液滴ビームを高度に利用するための装置改良を実施し、効率的なイオン化と試料に損傷や表面荒れを残さない

エッチングが両立する条件を定性的に明らかにし、ナノメートルオーダーの深さ方向分析が実現できる具体的条件を決定していく。

### 4. 研究成果

これまでの帯電液滴ビームはその発生源に大気圧でのエレクトロスプレーを利用しており、発生した帯電液滴が真空中に導入される前に大気中分子との衝突によって損失してしまうため、ソース輝度が低いという問題があった。またターゲットへの照射位置におけるビーム径についても対物レンズが設置されていないこともあり、ミリメートルオーダーと大きく、表面分析用プローブとしては極めて不十分であった。そこでまず帯電液滴ビームソース部の改良およびビーム輸送系の構築を行った。

帯電液滴ソース部については、レーザー支援真空方式、ネブライザー支援真空方式、およびネブライザー支援大気圧方式の三方式で検討実験を進めた。一つ目の真空下でエレクトロスプレーを行う際には、低真空下での放電開始電圧低下と蒸発冷却による液体の固化という二つの大きな問題がある。これらの問題を解決するため、適切な排気システムの構築による高真空の維持、およびレーザー照射による液体状態維持により真空下でも揮発性液体を安定にエレクトロスプレーさせることに成功した。ただしこの方式についてはビーム輸送系との接続を新しく構築しなければならないため、従来から保有する表面分析装置についてはネブライザー支援方式、新しく製作する簡易的な質量分析装置と接続する場合にはレーザー支援真空方式でそれぞれ深さ方向分析用実験システムを構築することとした。

上記の帯電液滴ソース部の改良と並行して、従来から保有する表面分析装置に接続されたビーム輸送系の大幅な改良を行った。改良したビーム輸送系のテストにつ



図 1. ビーム輸送系を改良した帯電液滴ビーム発生装置。中央部の内部に対物レンズと八極のビーム偏向電極が設置されている。

いては、これまでに実績のあるネブライザー支援型の大気圧エレクトロスプレー方式で実施することとした。図1にビーム輸送系を改良した帯電液滴ビーム源を示す。写真の中央部が今回新たに構築した対物レンズやビームスキャン用偏向電極を有する部分である。この方式はビームの高輝度化には不利と考えてきたが、イオン光学を考慮したビーム輸送系を構築することにより、試料での照射輝度が  $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上とこれまでの100倍以上に向上させつつ、ビーム径を  $20\mu\text{m}$  以下にまで集束できることがわかった。深さ方向分析を行うビームとしてはビーム径ならびにビーム輝度はとも実用上十分である。

次に実際に精密な深さ方向分析実験を行えるようにするため、偏向電極の電圧を制御してビームを自由に走査できるよう改良し、分析領域とエッチング領域の割合を 1:10 程度にしてそれを任意の回数または時間繰り返しつつ表面分析を行える自動測定システムを構築した。また自動測定して得られたデータを解析するためのプログラムも作成した。図2に測定条件を設定して自動的に深さ方向分析を行うプログラムおよび深さ方向分析データを解析するプログラムを示す。新しく製作した質量分析部については、構造が比較的単純である線形の飛行時間型質量分析部を採用した。また真空状態を維持したまま試料交換できるようロードロックシステムを設計し、その構築も行った。

上記のような装置開発を進めた上で、ナノメートルオーダーの分解能をもつ深さ方向分析を実現するためのイオン化・エッチング条件に関する基礎データを収集した。イオン化については主たる液体として水とメタノールで比較実験を行い、水の方がイオン化効率が高いことがわかった。またナノメートルオーダーの分解能をもつ深さ方向分析を実現するためには、エッチング後の表面荒れの抑制が重要であるため、帯電液滴ビームでエッチングしたあとの表面荒れを原子間力顕微

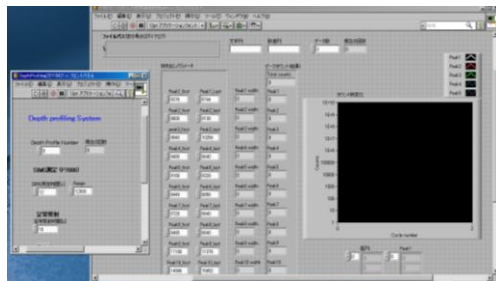


図2. 測定条件を設定すれば自動的に深さ方向分析を行えるプログラムおよびSIMS 深さ方向分析データを解析するためのプログラムのインターフェース部の画像。

鏡で測定した。表面荒れの照射角依存性を測定したところ、ビームの照射角が試料表面に対して垂直もしくは平行に近いほど表面荒れが数ナノメートル程度と小さく、45 から60 度付近では表面荒れが数10 ナノメートルと比較的大きいことがわかった。

これらの基礎データをもとに酸化物やポリマーなどの実用に近い薄膜試料について、帯電液滴ビームをエッチングプローブとして用いる深さ方向分析を実施した。図3にSi基板上にSi酸化膜( $\text{SiO}_2$ )を9ナノメートル程度成長させた二層膜試料において、帯電液滴ビームを用いてエッチングし、エッチングした表面をX線光電子分光法(XPS)を用いて分析したときの深さ方向分析(XPS 深さ方向分析)の結果を示す。この測定では  $\text{O}1\text{s}$  および結合エネルギーの異なる2種類の  $\text{Si}2\text{p}$  の強度をトレースすることにより  $\text{SiO}_2$  膜とSi基板の二層を完全に分離できていることがわかる。このときの深さ方向分解能は5ナノメートル以下であった。また図4にスピコート法によってSi基板上に作成した24ナノメートルのポリスチレン(PS)膜を帯電液滴ビームを用いてエッチングと二次イオン質量分析を繰り返したときの深さ方向分析結果(SIMS 深さ方向分析)を示す。この場合、PS膜を帯電液滴ビームによりエッチングを行っても、PSに由来する  $\text{C}_8\text{H}_7^+$  のシグナル強度はPS膜が存在する限り減少することなくほぼ一定を維持し、PSがすべてエッチングされると基板のSiに由来するシグナルが現れることから、損傷の蓄積しやすい有機物においても表面に損傷を残すことなくSIMS 深さ方向分析を実現できていることがわかる。なおこ

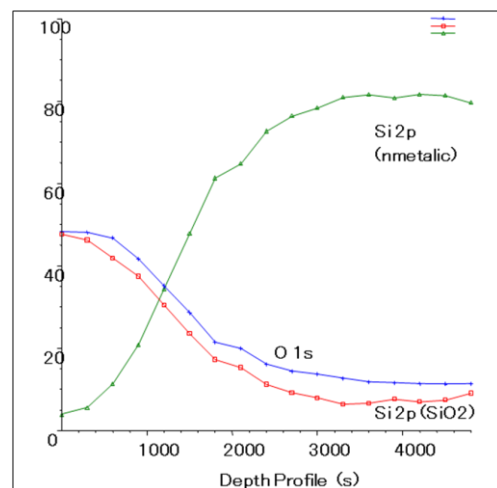


図3. Si基板上に9nmの $\text{SiO}_2$ 膜を成長させた試料について帯電液滴ビームによるエッチングによりXPS 深さ方向分析を行ったときの結果。このときのエッチングレートは  $0.4\text{nm}/\text{min}$ 。

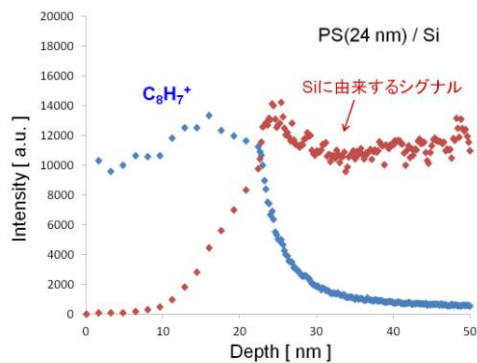


図 4. Si 基板上に 24nm のポリスチレン膜をスピコートした試料について、帯電液滴ビームをイオン化及びエッチングの両方のプローブとして利用したときの SIMS 深さ方向分析の結果。

のとき  $C_8H_7^+$  のシグナル強度の深さ方向依存性から計算される深さ分解能は 5 ナノメートル程度であった。

以上の結果から照射条件を制御した帯電液滴ビームをエッチングプローブとして用いることによりナノメートルオーダーの深さ方向分解能を有する深さ方向分析が無機有機の材料を問わず可能となったといえる。今後は構築した深さ方向分析システムを用いて、より精密な解析を必要とする実用的な試料へ応用していくことを検討している。

## 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)

[雑誌論文] (計 5 件)

(1) Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Hiroaki Suzuki, Yuji Sakai, Kenzo Hiraoka, Development of a high-performance electro spray droplet beam source, Surface and Interface Analysis, 査読有、Vol. 45、2013、pp. 126-130、DOI : 10.1002/sia.4907

(2) Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Hiroaki Suzuki, Yuji Sakai, Kenzo Hiraoka, Vacuum electro spray of volatile liquids assisted by infrared laser irradiation, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 査読有、Vol. 26, 2012, pp. 863-869, DOI : 10.1002/rcm.6181

(3) Yuji Sakai, Satoshi Ninomiya, Kenzo Hiraoka, XPS depth analysis of CuO by electro spray droplet impact, Surface and Interface Analysis, 査読有、Vol. 44, 2012, pp. 938-941, DOI : 10.1002/sia.4843

[学会発表] (計 8 件)

(1) 二宮啓、チェンリーチュイン、境悠治、平岡賢三、真空下エレクトロスプレーのエミッタ形状依存性、2013 年(平成 25 年)第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 29 日、神奈川工科大学 (神奈川県)

(2) 二宮啓、チェンリーチュイン、境悠治、平岡賢三、デュアルレーザ支援真空エレクトロスプレーの特性、2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 13 日、愛媛大学・松山大学 (愛媛県)

(3) Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Yuji Sakai, Hiroaki Suzuki, Kenzo Hiraoka, Feasibility study of vacuum-type electro spray droplet beam sources, 24th Annual Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Techniques, 2012 年 5 月 17 日, Philadelphia (USA)

(4) 二宮啓、チェンリーチュイン、境悠治、鈴木浩明、平岡賢三、SIMS 用高輝度帯電液滴ビーム源の開発、2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15 日、早稲田大学 (東京都)

(5) 二宮啓、チェンリーチュイン、境悠治、平岡賢三、レーザ支援真空エレクトロスプレーの特性、2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 9 月 1 日、山形大学 (山形県)

(6) Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Yuji Sakai, Kenzo Hiraoka, High Sensitive SIMS with electro spray droplet impact method, The International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS-13), 2011 年 6 月 24 日、豊田中央研究所 (愛知県)

[その他]

ホームページ等

山梨大学 研究者総覧

[http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A\\_DispatchDetail.Scholar?fid=0&id=A05372ED879330E5](http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DispatchDetail.Scholar?fid=0&id=A05372ED879330E5)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

二宮 啓 (NINOMIYA SATOSHI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・特任助教

研究者番号 : 1 0 4 0 2 9 7 6

(2) 研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

平岡 賢三 (HIRAOKA KENZO)  
山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・特任教授  
研究者番号：80107218

境 悠治 (SAKAI YUJI)  
山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・研究員  
研究者番号：10594103

チェン リーチュイン (CHEN LEE CHUIN)  
山梨大学・大学院医学工学総合研究部・特任助教  
研究者番号：40585577