

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 6 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410163

研究課題名(和文) イオン液体を用いた高集束性液滴ビーム源の開発：有機系試料の高精度SIMSへの展開

研究課題名(英文) Development of a charged-droplet beam source for secondary ion mass spectrometry using ionic liquids

研究代表者

藤原 幸雄 (Fujiwara, Yukio)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・分析計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：60415742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：二次イオン質量分析法(SIMS)の一次イオンビーム源としての応用を目的として、真空中でのエレクトロスプレー方式を用いた帯電液滴ビーム源の研究開発を実施した。真空中における安定なエレクトロスプレーを可能とするため、蒸気圧が非常に低く、導電性が高いという特徴を有する“イオン液体”を用いて実験を行った。イミダゾリウム系のイオン液体をビーム化して一次イオンビームとして用いて、有機試料の二次イオン検出に成功できた。

研究成果の概要(英文)：To develop an ion source capable of producing a charged-droplet beam for secondary ion mass spectrometry (SIMS), vacuum electro spray of ionic liquids was investigated. A time-of-flight (TOF) SIMS system was then developed using a vacuum-electro spray primary beam source that is capable of producing a continuous ion beam of an ionic liquid. A primary ion beam of an imidazolium ionic liquid was irradiated to analyze organic samples using the TOF-SIMS system. Obtained secondary ion mass spectra demonstrated that the vacuum electro spray of the ionic liquid was applicable to a primary ion beam source for SIMS.

研究分野：二次イオン質量分析

キーワード：二次イオン SIMS イオン源 イオンビーム イオン液体 エレクトロスプレー クラスタ 帯電液滴

1. 研究開始当初の背景

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は、一次イオンビームを試料表面に照射することで生じた二次イオンを質量分析する手法である。分析対象が無機材料の場合には、酸素 (O_2^+) やセシウム (Cs^+) あるいはガリウム (Ga^+) 等のイオンビームが用いられ、高い面分解能 (~50nm 程度) の SIMS 分析が可能となっている。一方、有機材料の場合には、イオンビーム照射に起因する有機分子の損傷や断片化 (= フラグメンテーション) が避けられず、分子量の大きな二次イオンはほとんど検出できないという技術的課題があった。

ところが、近年、クラスターイオン (C_{60}^+ や Au_3^+ など) を一次イオンビームとして照射することで、比較的大きな有機分子 (分子量: 数百 ~ 2,000 u 程度) の二次イオンも検出できるようになり、半導体産業のみならず、化学やバイオ分野等においても、SIMS が応用されつつある (= “クラスター SIMS” と呼ばれる)。

また最近では、ガスクラスターや水の帯電液滴のような巨大なクラスターイオンを SIMS 用一次イオンビームとして用いることで、分子量が 1 万 u を超える大きな分子も二次イオン化できることが報告されている。しかし、これらのビーム源はビームの高集束化が難しく、ビーム径が比較的太いことが課題となっている。このため、分子量の大きな分子を高い面分解能で SIMS 分析することは現状の技術では難しい。

なお、質量分析を用いたイメージング技術としては、マトリクス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI) も有力な手法である。MALDI 法は、分子量が 10 万 u を超える巨大なタンパク質もイオン化でき、検出可能な分子量の範囲が非常に広いことが長所であるが、面分解能はそれほど良くなく、10 μ m 程度となっている。(ちなみに、細胞の大きさは 10 μ m 程度であるため、MALDI 法を用いたとしても、細胞表面や内部を質量分析に基づいてイメージングすることはできない。)

つまり、分子量が大きい分子 (分子量: 数千 ~ 1 万 u 程度) を含有する試料表面を高い面分解能 (10 μ m 未満) で質量分析することは、SIMS であれ MALDI であれ、既存の技術では困難であり、大きな技術的課題となっている。

2. 研究の目的

前述の水の帯電液滴ビーム源は、水溶液を大気中でエレクトロスプレーし、生成した帯電液滴を大気中から真空容器に輸送し、その後、真空中で高エネルギーに加速している。残念ながらこの方式では、大気中から真空中への輸送過程でビーム電流値が低下し、またビームが発散してしまうため、帯電液滴ビームの高集束化は難しい。

この課題を解決するため、本研究では、イ

オン液体 (Ionic liquid) という液体を高真空中でエレクトロスプレーする方式の帯電液滴ビーム源の開発を行うことを目指す。イオン液体は、一般的には 100 以下で液体状態の“塩(えん)”の総称として定義される。イオン液体は蒸気圧が非常に低いため、真空中でもほとんど蒸発せずに液体として存在し、またそれ自体がイオン性の液体であるため、高真空中においてもエレクトロスプレーが可能であることが大きな長所と考えられる。(ちなみに、水やメタノールのような蒸気圧が無視できない液体の場合には、蒸発や凍結が発生するため真空中での安定なエレクトロスプレーは容易ではない。)

3. 研究の方法

本研究は、分子量の大きな有機分子を低損傷に二次イオン化できる、細いビーム生成技術を開発することを目指すものである。

上記の目標を達成するため、本研究では、真空中でのエレクトロスプレー方式を用いた帯電液滴ビーム源の研究開発を進める。エレクトロスプレーを大気中ではなく真空中で実施することで、帯電液滴ビームの高集束化が期待できる点が本研究のポイントである。なお、高真空中において安定なエレクトロスプレーを可能とするためには、蒸気圧が非常に低く、導電性の高い液体が必要となる。そこで、本研究では、“イオン液体”に着目し、研究を進める。

なお、エレクトロスプレー法は、導電性を有する溶液を金属細管 (キャピラリー) に流し込み、数 kV の高電圧をその金属細管に印加することにより、金属細管の先端部に形成される溶液のテーラー・コーンから微細な帯電液滴を放出させる手法である。

4. 研究成果

本研究では、まずはじめに高い導電性を有するイミダゾリウム系のイオン液体を用いて、真空中でのエレクトロスプレー特性を詳細に調べた。その結果、エレクトロスプレー用細管に供給するイオン液体の流量と生成される帯電液滴の質量電荷比には相関があることが確かめられた。つまり、流量の増大とともに質量電荷比が増大し、逆に、流量の低下とともに質量電荷比が減少する。

固体試料とビームとの相互作用の観点からは、帯電液滴の質量電荷比の値は非常に重要な意味を持つ。質量電荷比の値が大き過ぎる場合には、固体試料表面へのデポジションが顕著となり、二次イオン生成効率が低下する。一方、質量電荷比が小さ過ぎると、デポジションは起こらないものの、試料へのダメージが深刻な問題となる。SIMS 用一次イオンビームとしての応用を考えた場合、イオンビームの加速電圧はおおよそ 10kV 程度である。加速電圧を 10kV 程度と仮定すると、イオン液体の流量を低減させて、帯電液滴の質量電荷比を $10^4 \sim 10^5$ にする必要があるものと考え

られる。そこで、イオン液体の流量を 3nL/min に低下させたところ、質量電荷比のピーク値を 10^5 未満に縮小できた。

さらに、製作したイオン液体ビーム源を飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) と連結させて SIMS 実験を実施した。具体的には、イオン液体を真空中でエレクトロスプレーし、その後、ビームを加速してターゲットに照射して生成した二次イオンを測定した。エレクトロスプレー部などの電極等の改造が必要であったが、10kV 以上の加速電圧で運転し、イミダゾリウム系イオン液体ビーム照射を用いて有機試料の二次イオンを検出できた。しかし、二次イオン化率が低く、二次イオン化率の増大が課題であることがわかった。

そこで、最終年度には、イオン液体の種類を変えて実験を行った。具体的には、プロトン導電性を有するイオン液体 (“プロトン性イオン液体”) を真空中でエレクトロスプレーしてビーム化し、SIMS 実験に用いた。分析試料として、アミノ酸の一種であるアルギニンを用いた。その結果、プロトン付加によりアルギニンの分子イオン強度が大幅に増大することが明らかとなった。ちなみに、二次イオン化率の低かったイミダゾリウム系のイオン液体は導電性は高いもののプロトン導電性は無いイオン液体であった (“非プロトン性イオン液体”)。実験結果から、プロトン性イオン液体の場合には、内在する反応性のプロトンが、試料である有機分子に移動してプロトン付加反応が促進される点が長所と考えられる。このことから、有機系試料を対象とする SIMS 分析の観点からは、プロトン性イオン液体の利用が望ましいと考えられる。つまり、プロトン性イオン液体を SIMS 用一次イオンビームとして用いることで有機系試料の SIMS 分析の高感度化が可能となるものと考えられる。

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4件)

Yukio Fujiwara, Naoaki Saito, Effects of a proton-conducting ionic liquid on secondary ion formation in time-of-flight secondary ion mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom., 査読有, 30 巻, 2016, p239-249 DOI: 10.1002/rcm.7439

Yukio Fujiwara, Naoaki Saito, Increasing the intensity of protonated secondary ions in time-of-flight secondary ion mass spectrometry using a proton-conducting ionic liquid, diethylmethylammonium-trifluoromethanesulfonate, Applied Physics Express, 査読有, 8 巻, 2015, 076601 (4 ページ)

DOI: 10.7567/APEX.8.076601

Yukio Fujiwara, Naoaki Saito, Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) using an ionic-liquid primary ion beam source, Surf. Interface Anal., 査読有, 46 巻, 2014, p348-352.

DOI: 10.1002/sia.5662

Yukio Fujiwara, Naoaki Saito, Development of an Ionic-liquid Ion Beam Source for Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, 12 巻, 2014, p119-123.

DOI: 10.1380/ejsnt.2014.119

[学会発表](計9件)

藤原幸雄、プロトン性イオン液体のイオンビーム化と二次イオン質量分析 (SIMS) の高感度化、第 6 回イオン液体討論会、2015 年 15 月 27 日、同志社大学 (京都府京都市)

藤原幸雄、クラスターイオンビームの二次イオン質量分析 (SIMS) への応用、学術振興会第 132 委員会 (荷電粒子ビームの工業への応用) 第 217 回研究会、2015 年 10 月 2 日、東京理科大学 (東京都新宿区)

藤原幸雄、Development of a vacuum-electrospray beam source using a proton-conducting ionic liquid [dema][TfO]: enhancing effect of protonated organic molecules, The 20th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XX), 2015 年 9 月 15 日、シアトル (米国)

藤原幸雄、イオン液体ビーム照射による有機系試料の二次イオン質量分析 (SIMS)、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 14 日、東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市)

藤原幸雄、A new primary ion beam source for Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) using vacuum electrospray of ionic liquids, The 20th International Mass Spectrometry Conference (IMSC), 2014 年 8 月 25 日、ジュネーブ (スイス)

藤原幸雄、真空エレクトロスプレーを用いた二次イオン質量分析 (SIMS) 用イオン液体ビーム源の開発、第 62 回質量分析総合討論会、2014 年 5 月 14 日、ホテル阪急エキスポパーク (大阪府吹田市)

藤原幸雄、真空エレクトロスプレーを用いた SIMS 用イオン液体ビーム源の開発、

第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 17 日、青山学院大学相模原キャンパス（神奈川県相模原市）

研究者番号：

藤原幸雄、Development of an Ionic-liquid Ion Beam Source for Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)、12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12)、2013 年 11 月 6 日、つくば国際会議場（茨城県つくば市）

藤原幸雄、真空エレクトロスプレーを用いたイオン液体ビーム源の開発と二次イオン質量分析 (SIMS) への応用、第 61 回質量分析総合討論会、2013 年 9 月 10 日、つくば国際会議場（茨城県つくば市）

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 幸雄 (FUJIWARA YUKIO)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・分析計測標準研究部門・主任研究員
研究者番号：60415742

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()