

**京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書**

平成27年10月27日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団
会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科 工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻

職 名・学 年 准 教 授

氏 名 中 嶋 薫

助 成 の 種 類	平成 27年度 ・ 研究者交流支援 ・ 国際研究集会発表助成／一般		
研 究 集 会 名	第21回イオンと表面の非弾性衝突に関する国際ワークショップ		
発 表 題 目	Transmission secondary ion mass spectrometry of organic molecules using 5 MeV C ₆₀ ⁺ ions		
開 催 場 所	スペイン・バスク自治州・サンセバスチャン・HOTEL MERCURE MONTE IGUELDO		
渡 航 期 間	平成27年10月17日 ～ 平成27年10月24日		
成 果 の 概 要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> 有(参加証明書コピー)		
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	350,000円	
	使用した助成金額	271,583円	
	返納すべき助成金額	78,417円	
	助 成 金 の 使 途 内 訳	航空券費用(運賃・税金・料金等)	122,200円
		宿泊費(572ユーロ)	80,688円
		スペイン国内バス賃(33.7ユーロ※)	4,550円
		参加登録費(450ユーロ+送金手数料)	64,145円
	※1ユーロ135円で換算		
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 助成いただき大変感謝しております。当初35万円は多すぎるように感じていましたが、結局はあまり残りませんでした。適当な助成金額だと考えます。今後も助成が長く続き多くの方の助けになりますよう望んでおります。		

成果の概要／中嶋 薫

平成 27 年 10 月 18 日～23 日にスペイン・サンセバスチャンで開催された、第 21 回イオンと表面の非弾性衝突に関する国際ワークショップ (21st International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, 18 – 23 October 2015, Donostia-San Sebastián, Spain) に出席し、10 月 19 日に以下に記す研究成果に関する招待講演 (発表題目: 「Transmission secondary ion mass spectrometry of organic molecules using 5 MeV C_{60}^+ ions」) を行った。ワークショップの参加者 (事前登録者数) は 20 か国 87 名で、基調講演: 5 件、招待講演: 23 件、一般口頭講演: 26 件、ポスター講演: 26 件であった。

[研究の目的と概要]

二次イオン質量分析法 (SIMS) は、高速イオン (一次イオン) を標的試料の表面に照射したときに表面から放出されるイオン (二次イオン) を質量分析することにより、表面に存在する原子や分子を高感度で検出・同定する分析法である。最近では、標的試料に照射する一次イオンの改良によって、分子量が 1000 を超えるような高分子を検出できるようになり、有機材料や生体試料などの分析に用いられるようになってきている。SIMS は一次イオンを細く収束させるなどの方法によって、試料表面の面内方向に関して高い空間分解能を得ることが可能なので、とくに生体試料中の脂質やタンパク質、薬剤など様々な分子の分布を観察する応用 (質量分析イメージング) への期待が高まっている。しかし、現状では分子量が数千を超える高分子に対しては感度が十分でなく、サブマイクロメートルの高分解能で鮮明なイメージを取得するには非常に長い測定時間が必要である。

この 10 年以上にわたって SIMS の高分子に対する感度を向上させるための研究が精力的に行われてきた。その中で最も成功を収めた改良が、一次イオンに多原子のクラスターイオンを用いる手法である。一次イオンに C_{60} イオンや Ar_{1000} などの多原子クラスターイオンを用いると、単原子イオンを一次イオンに用いた場合に比べて、高分子をひどく壊すことなく無傷の高分子イオンを高い収率で検出することができる。一方で、非常に数は少ないが、実験配置を工夫して無傷の高分子イオンの収率を向上させた研究報告もなされている。Boussofiane-Baudin らは、アミノ酸の一種であるフェニルアラニンを自立した炭素箔に堆積させた薄膜状の標的試料を準備し、MeV 級の高エネルギーの Au イオンを一次イオンとして用いた。彼らは Au イオンを炭素箔側から照射して照射方向に対して前方に放出された二次イオンの質量分析を行い、Au イオンをフェニルアラニン表面側から照射したときに後方に放出される二次イオンを質量分析した場合との比較を行った。その結果、前方放出では後方放出の場合に比べてプロトン化した無傷のフェニルアラニンイオンの収量が約 1.6 倍に増加することを見出した。

我々はこれらの先行研究に着想を得て、MeV 級の高エネルギーの C_{60} クラスターイオンを一次イオンとして用いて、さらに薄膜状の試料の背面から照射する実験配置を組み合わせることで、さらなる無傷の高分子イオンの収率向上が達成できないかを検証する実験を行った。本発表では、それらの実験結果を報告するとともに、実験結果を定性的に説明することのできるモデルの提案を行った。

[実験結果と考察]

我々の実験では、アモルファスの自立したシリコン窒化膜（厚さ 20 nm または 50 nm）にフェニルアラニン真空蒸着した薄膜を標的試料に用いた。フェニルアラニンの膜厚は比較的一様であり、厚さ 20 nm から 100 nm 程度の数種類の試料を準備した。高エネルギーの C_{60} クラスターイオンを照射して行う SIMS 分析の実験は、日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所の 3 MV タンデム加速器を使用して行った。5 MeV の C_{60}^+ イオンを径 1 mm に絞り、イオンの入射個数を 1 秒当たり数 100 個までビーム電流を減らして高真空槽内の標的試料に入射した。標的試料を透過した炭素粒子（ C_{60} イオンは試料膜中で散乱して分解する）を試料の下流側に設置したシリコン表面障壁検出器（SSBD）で検出するとともに、試料から放出された正の電荷をもつ二次イオンを静電場で加速してドリフト管に引き込み、末端に設置したマルチチャンネルプレート（MCP）で検出した。SSBD の信号取得を起点として MCP の信号取得までの時間を測定することにより、二次イオンの質量スペクトルを得た。 C_{60} イオンをシリコン窒化膜側から入射して前方に放出された二次イオンを検出した場合、 C_{60} イオンをフェニルアラニン膜側から入射して後方に放出された二次イオンを検出した場合について測定を行い、それぞれの実験配置について無傷の分子イオンの収率、分子が解離して生じたフラグメントイオンの収率を求めた。また、京都大学量子理工学教育実験センターにおいて、同様の標的試料に対して単原子の一次イオン（6 MeV Cu^{4+} ）を用いた実験も行った。

単原子の一次イオンを用いたときは、前方放出の実験配置で後方放出の場合に比べてプロトン化した無傷の分子イオンの収率が約 1.2~1.3 倍に増加した。しかし、フラグメントイオンの収率はより顕著に増加した（1.5~2 倍程度）。さらに、前方放出の実験配置において試料を透過した Cu の価数を選別して、各イオン価数に対して SIMS 測定を行った。無傷の分子イオンの収率およびフラグメントイオンの収率が、透過 Cu イオンの価数に依存して増加する結果が得られた。これらの結果から、前方放出における二次イオン収率の増加は透過 Cu イオンの価数が入射時の 4+ から平均で 8+~9+ に増加したことによる阻止能の増大のためだと結論される。

それに対して C_{60} イオンを一次イオンとして用いたときは、前方放出の実験配置で後方放出の場合に比べてプロトン化した無傷の分子イオンの収率が約 7~8 倍に増加した。一方、サイズの小さいフラグメントイオンは顕著に減少した（0.2~0.3 倍程度）。この単原子イオンを用いたときと対照的な結果は、 C_{60} イオンが試料薄膜中で散乱により分解し、前方放出の実験配置ではばらばらになった炭素粒子が同時に標的分子（本実験ではフェニルアラニン）と相互作用することによって生じたと考えられる。一般に高分子の標的に対してエネルギー（熱）が付与されるときに付与密度が高すぎると分子の分解が起きる。分子を壊さずに脱離イオン化させるためには、ほどほどの密度でエネルギーを付与する必要がある。本実験で用いた 5 MeV C_{60} イオンは試料薄膜中で分解し、試料膜厚に依存するが、前方の出射面に到達する炭素粒子の分布幅が 50 nm 程度になる。これらの粒子はほぼ同時に前方の出射面を通過し、広い範囲に比較的低密度のエネルギー付与を引き起こす。このため、前方放出の実験配置で後方放出の場合に比べて無傷の分子イオンの収率が増加し、小さいフラグメントイオンの収率が顕著に減少したと考えられる。

[まとめと今後の展望]

以上の結果は、MeV 級の高エネルギーの C_{60} クラスターイオンを一次イオンとして用い、さらに薄膜状の試料の背面から照射する実験配置を組み合わせることが、高分子イオンのフラグメンテーションを抑制し、無傷の分子イオン収率向上に有益であることを示している。この手法は SIMS の高分子イオンに対する感度向上をもたらし、より高分解能で高コントラストの質量分析イメージングを可能にすると期待される。