

エクステンディッド・アブストラクト (レビュー)

## 大気圧 MeV-SIMS の開発と固液界面分析

瀬木 利夫\*

京都大学大学院 工学研究科原子核工学専攻

〒 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

\*seki@sakura.nucleng.kyoto-u.ac.jp

(2019 年 10 月 1 日受理 ; 2019 年 11 月 5 日掲載決定)

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は, 高感度に元素分布のイメージングや深さ方向分析ができることから, Si 中の不純物分析のように半導体分野などで多く利用されてきた. 近年になり, MeV 領域のエネルギーを持つ高速重イオンを一次ビームとして用いる MeV-SIMS が開発され, 有機材料の分析も可能となり, 固液界面分析やオペランド分析に向けて低真空あるいは大気圧下での SIMS 分析も可能となってきている. ここでは, 固液界面分析に向けて, 湿潤 He 環境下において Si 基板上の安息香酸水溶液を次第に乾燥させながら連続 SIMS 測定した結果を示す.

## Development of Atmospheric Pressure MeV-SIMS and Solid–Liquid Interface Analysis

Toshio Seki\*

Department of Nuclear Engineering, Kyoto University,

Uji, 611-0011 Kyoto, Japan

\*seki@sakura.nucleng.kyoto-u.ac.jp

(Received: October 1, 2019; Accepted: November 5, 2019)

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) has been widely used in the semiconductor field, because it enables highly sensitive imaging of element distribution and depth analysis. The SIMS using MeV-energy heavy ion (MeV-SIMS) opened new possibilities for investigating chemical composition, structure as well as for imaging, which are very important for organic and biological materials. We have demonstrated molecular imaging of a rat brain with the MeV-SIMS technique. Furthermore, we have developed an atmospheric pressure SIMS technique that uses a MeV-energy ion probe, which has high transmission capability under atmospheric pressure conditions. To analyze a solid–liquid interface, the atmospheric pressure analysis system is essential, because liquid materials evaporate easily in vacuum. The volatile liquid (wet) samples, however, are difficult to measure using conventional SIMS. The mean free path of ions with energy in the keV range is very short under atmospheric pressure and these ions cannot penetrate the surface. In contrast, evaporation of liquid materials was suppressed in He at atmospheric pressure and samples containing liquid materials could be measured using the MeV-SIMS technique without dry sample preparation. Recently, we are developing a humidity controlled atmospheric pressure MeV-SIMS system, because water evaporation rate depends on the humidity strongly. In order to obtain imaging mass spectra of wet samples, it is needed to keep the wet surface of samples under ambient and humid condition for long time. In this paper, we show the results of continuous SIMS measurement of benzoic acid solution on a Si substrate in a wet He environment for solid-liquid interface analysis.

## 1. はじめに

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は, 一次イオン入射で生じるスパッタリング現象により放出される二次イオンを質量分析計で検出する表面計測法 (Fig.1) である. 高感度に元素分布のイメージングや深さ方向分析ができることから, Si 中の不純物分析のように半導体分野などで多く利用されてきた. しかし, 一次イオンとして  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ga}^+$  などの keV エネルギーの単原子イオンを用いる従来の二次イオン質量分析法では, 一次イオン照射による有機物試料表面の分子結合破壊の影響で, 有機・生体試料分析への応用は困難であるとされてきた. 近年になり, 原子あるいは分子の集合体であるクラスターを一次ビームとして用いるクラスターSIMS や MeV 領域のエネルギーを持つ高速重イオンを一次ビームとして用いる MeV-SIMS が開発され, 有機半導体・ポリマー・生体試料等の有機材料の分析も可能となってきている. 特に, MeV-SIMS では, 固液界面分析やオペランド分析に向けて低真空あるいは大気圧下での SIMS 分析も可能となってきている. 本講演では SIMS 技術の基礎について簡単に触れた後, 大気圧 MeV-SIMS の開発およびそれをを用いた固液界面分析への挑戦について紹介する.

## 2. 大気圧 MeV-SIMS の開発

通常の SIMS は keV 領域のエネルギーを持つ一次イオンを用いることから高真空下での測定が必要不可欠であり, 高真空下で不安定な揮発性液体試料や水を含んだ状態の生体試料を評価することが困難であった. また, keV 領域のエネルギーを持つ一次イオンは, ターゲットの有機分子内の構成原子と核的衝突を起こして分子を破壊してしまう問題もあった. そこで, MeV 領域のエネルギーを持つ高速重イオンを用いる MeV-SIMS の研究開発を行ってきた. MeV エネルギーを持つイオンを用いることにより試料表面近傍を電子的に励起することにより, 核的衝突による分子破壊を回避して高質量の分子のイオン化を促進し, 生体分子などの高分子を従来の 1,000 倍以上高い感度で検出することが可能である. しかも, 高速重イオンは大気圧下において高い透過率を持つため大気圧下での試料分析が原理上可能となる. Fig.2 に京都大学にある MeV-SIMS 装置の模式図を示す. 一次ビームにはタンデム型加速器から得られる 6MeV の  $\text{Cu}^{4+}$  を用い, 質量分析器には直交加速型 ToF(oa-ToF)質量分析器が用いられている. oa-ToF は, 二次イオンをパルス化して ToF 測定を行うため, 一次ビームに連続ビームを用いることができ, ビーム利用効率が良い. また, 質量分解能も一次ビームに依存せず高い. さらに, 引出アパチャを用いて試料室と分析部を隔てることにより, 試料

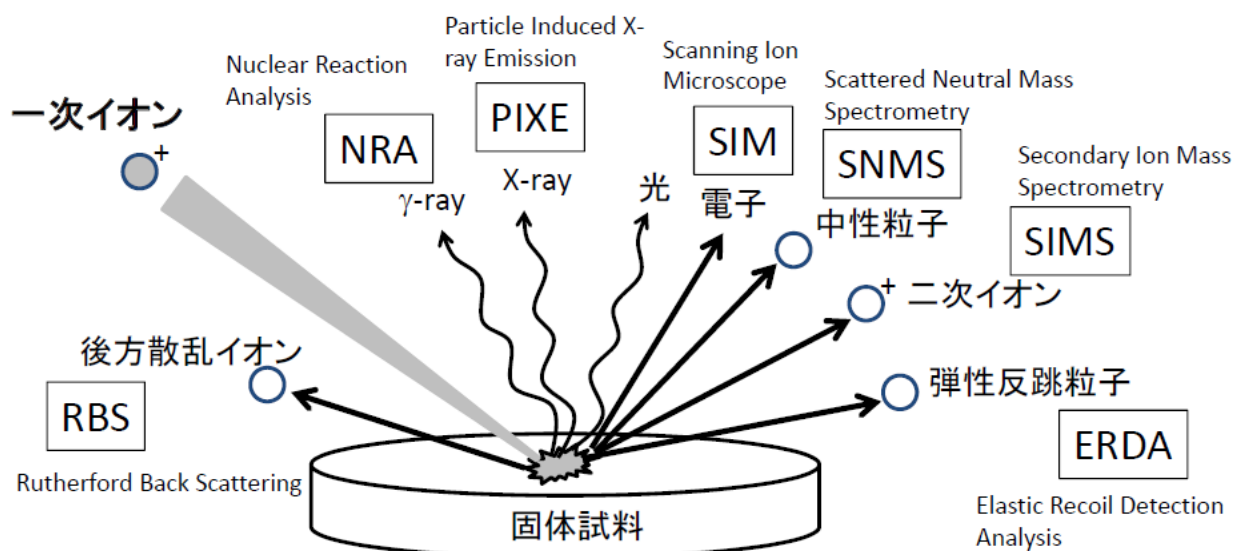


Fig.1. Ion collisions on solid surfaces and surface analysis.

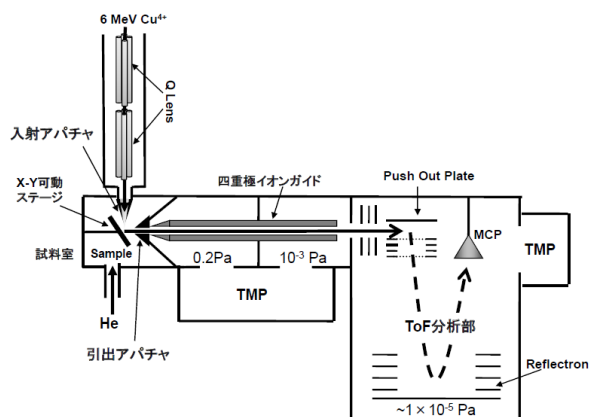


Fig.2. Schematic diagram of MeV-SIMS equipment.

室を低真空にすることができるという特徴がある。MeV-SIMS を用いてラットの小脳の切片を質量イメージングした結果を Fig.3 に示す。コレステロール由来の分子 ( $m/z$  369.4) や脂質由来の分子 ( $m/z$  772.5) の分子分布を明瞭に測定できていることが分かる。さらに、本装置では入射アパチャや引出アパチャにオリフィス径が  $100\mu\text{m}$  以下の精密ノズルを使用することにより、試料室に大気圧まで He を導入した状態で SIMS 測定が可能である。これにより Fig.4 に示すように水の蒸発を抑制して安息香酸(Benzoic acid;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ )水溶液の測定に成功している。

### 3. 固液界面分析への挑戦

固液界面は、電極反応、触媒反応などさまざまな物理および化学反応が起こる領域である。しかし、固液界面の分子構造情報を得る有効な評価手法は確立されておらず、正確な界面情報を取得できる新し

い評価手法の開発が期待されている。固液界面の評価には当然液層が存在する状況下での測定が必要であることから、蒸発により液層が急速に消滅してしまうのを抑制するため、低真空下もしくは大気圧下での測定が必要である。さらには、水などの比較的蒸気圧の高い液体材料の場合には乾燥大気圧 He 環境下における蒸発速度も大きいため、蒸発速度の抑制には He 中に水分を含ませた湿潤環境下での測定も必要となる。先に述べたとおり MeV-SIMS は低真空または大気圧の He 雰囲気下における測定が可能な技術であり、水をバブリングさせた湿潤 He ガスを導入することで湿潤環境下での測定も可能となる。従って、MeV エネルギーの一次イオンが透過し、かつ界面からの二次イオンが脱出できる程度に薄い極薄液層 (数 nm 以下) が固体表面上に存在する試料を準備できれば固液界面の SIMS 測定が可能になると考えられる。しかし、実際にはそのような極薄液層を安定して保持するのは難しいため、我々の研究グループでは厚い液層がゆっくりと乾燥して薄膜化していく状況を作り出し、その表面を連続して SIMS 測定することで極薄液層下の固液界面分析が可能ではないかと考えた。Fig.5 に湿度 50%、圧力 0.05MPa の湿潤 He 環境下において Si 基板上的安息香酸水溶液を次第に乾燥させながら連続 SIMS 測定した結果を示す。液体が十分に存在する時に見られる水クラスター ( $[\text{3H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ ) の強度は測定時間の経過とともに緩やかに減少し、5 分 30 秒の時点で急激にほぼ 0 となっている。一方、安息香酸のフラグメントイオンである  $[\text{C}_6\text{H}_6+\text{H}]^+$  の強度は 5 分 30 秒を過ぎた時点で急激に増加していることも分かる。目視による液滴観察においても 5 分 30 秒の付近で液滴が消滅していることを確認しており、この時間帯に液

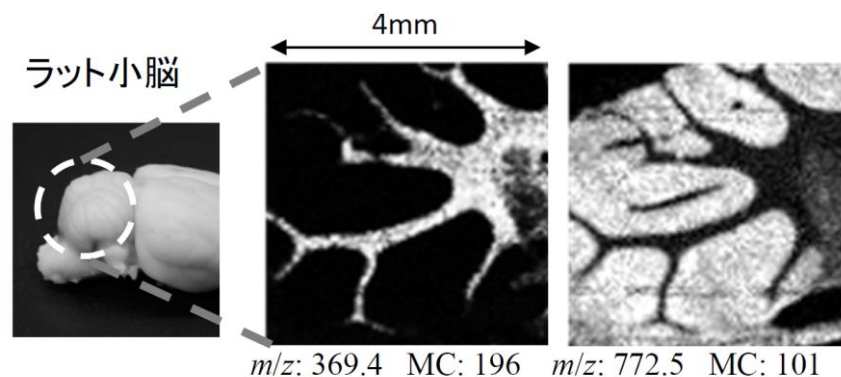


Fig.3. Imaging mass of rat cerebellar slices with MeV-SIMS [1]. (Pixel size:  $100 \times 100$  pixels, Ion flux:  $4 \times 10^9$  ions/cm<sup>2</sup>, Measurement time: 1sec/pixel)

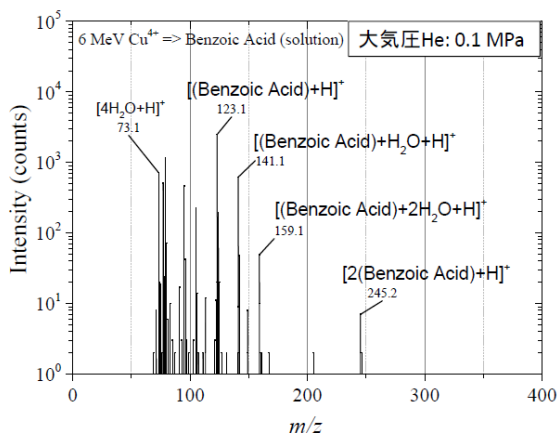


Fig.4. Atmospheric pressure SIMS measurement of benzoic acid solution [2].

層が完全蒸発したことが分かる。従って、5分30秒の直前の5分前後の時間帯に測定されたSIMSスペクトルには固液界面の情報が反映されている可能性がある。解析の結果、安息香酸に4つの水分子が付加したイオン等、いくつかのイオンが5分前後の時間帯のみで特異的に強度上昇していることが判明しており、これらは界面特有のシグナルとして検出されたと考えられる。

#### 4. 参考文献

- [ 1 ] T. Seki, Y. Wakamatsu, S. Nakagawa, T. Aoki, A. Ishihara, and J. Matsuo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **332**, 326 (2014).
- [ 2 ] M. Kusakari, M. Fujii, T. Seki, T. Aoki, and J. Matsuo, *J. Vac. Sci. Technol. B* **34**, 03H111 (2016).

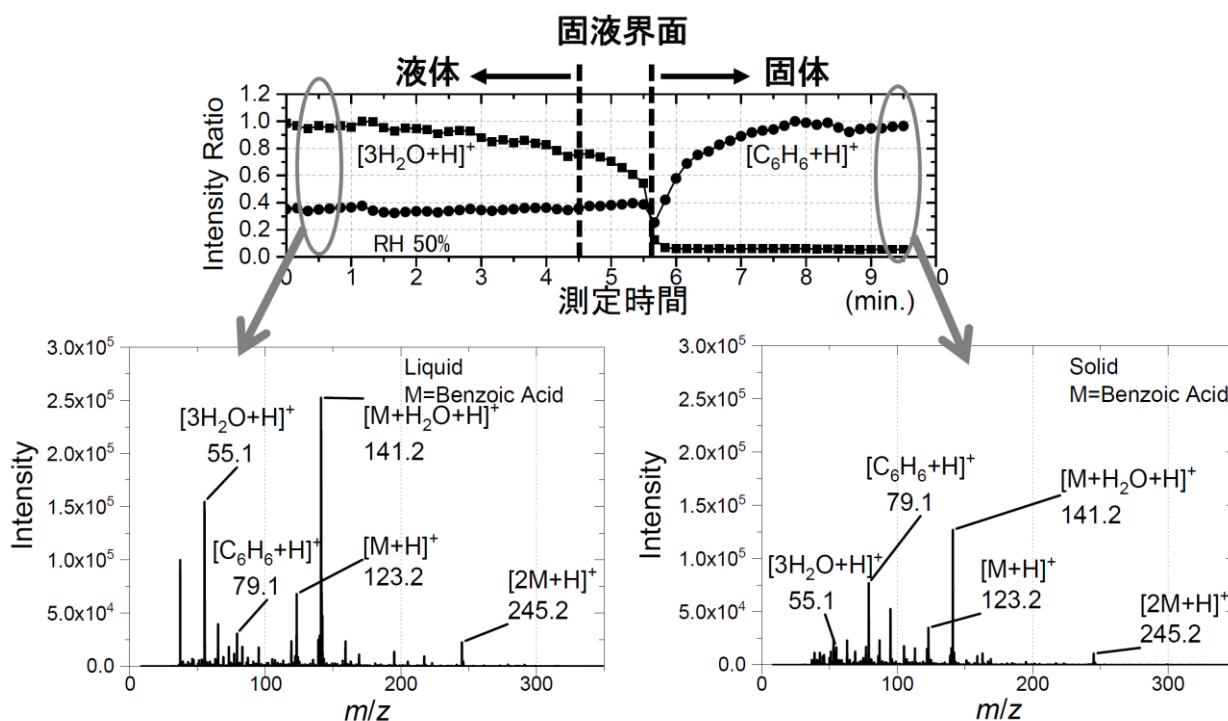


Fig.5. Continuous SIMS measurement of benzoic acid solution in wet He environment

## 投稿資格査読コメント, 質疑応答

### 査読者 1 盛谷浩右 (兵庫県立大学)

著者らは, 高速重イオンビームを一次ビームとした大気圧 MeV-SIMS を開発し, その固液界面分析への応用について議論している. 電池など様々な分野で固液界面分析の重要性は認識されているものの, それを化学分析する手法は確立されていません. 本論分の議論は, MeV-SIMS を用いた新しい固液界面化学分析手法の可能性を示唆するものであり, 掲載の価値が十分にあると考えます. なお, 以下の点について詳しい議論を提供いただけると, 読者の理解がさらに進むと考えます.

#### [査読者 1-1]

第3節, 「MeV エネルギーの一次イオンが透過し, かつ界面からの二次イオンが脱出できる程度に薄い極薄液層」とありますが, 具体的にはどの程度の厚さと考えられているのでしょうか?

#### [著者]

数 nm 以下の厚さと考えております. 本文に追記しました.

#### [査読者 1-2]

第3節末尾, 「解析の結果, 安息香酸に4つの水分子が付加したイオン等, いくつかのイオンが5分前後の時間帯のみで特異的に強度上昇していることが判明しており」とありますが, この論文の図にはそのデータが掲載されておりません. データを掲載していただくか, 他論文にあるようでしたらそちらを引用するなどしていただければと思います.

#### [著者]

ご指摘のデータはまだ検討すべき点もあるため論文掲載はしておりません. 今回もデータを載せるのは控えさせて頂きたいと思っております. 今後, 解析を進めていきます.

#### [査読者 1-3]

第2節, MeV イオンビームによる高質量分子のイオン化について, 「試料近傍を電子的に励起し, 高質量分子のイオン化を促進し, 」とありますが, 電子励起により高質量分子のイオン化が促進される機構について少し説明を加えていただけると, 一般の読者が理解しやすいと思っております.

#### [著者]

イオン化の促進といているのは keV エネルギー一次イオンとの比較の話ですので, それができるように前後に説明を追記しました.

### 査読者 2 阿部芳巳 (三菱ケミカルハイテクニカ株式会社)

大気圧 MeV-SIMS という新奇な測定手法によって新たに見えてくる固液界面などの世界が簡潔に概説されており, 表面界面に興味を持つ読者にとってたいへん有意義な原稿です. 読者の利便を図るために, 幾つか補足をお願いしたい点があります.

#### [査読者 2-1]

“2.大気圧 MeV-SIMS の開発”でラット小脳の切片のイメージングデータが紹介されています. 本手法の適用性などを理解するために, 視野サイズ, ピクセルサイズ, 一次イオンドーズ量, 収集時間などの実験条件を補足ください.

#### [著者]

図中及びキャプションに追記しました.

#### [査読者 2-2]

“3.固液界面分析への挑戦”で安息香酸水溶液の連続 SIMS 測定結果が紹介されています. 水溶液の液相から水が蒸発して安息香酸の固相へ移り変わる過程で, 安息香酸の密度は急激に増加し, 安息香酸分子に隣接する分子は水から安息香酸に変化していくものと推定されます. このとき, 安息香酸+水の複合イオン ( $m/z$  141) は減少し, 安息香酸の多量体イオン ( $m/z$  245, 367, 489 など) は増加するなどの挙動が観測されているのでしょうか?

#### [著者]

安息香酸+水の複合イオン ( $m/z$  141) は界面付近で急激に減少しますが, 安息香酸の多量体イオンが増加するのは見られていません. 安息香酸は水中で会合するため例えば 2M ( $m/z$  245) などは減少するデータが得られています.

#### [査読者 2-3]

上記の遷移過程で, 固液界面に特徴的な情報として, 安息香酸に4つの水分子が付加したイオンが急増しているとのことですが, 水分子が4つ付加した

イオン形態には固液界面を描像する上でどのような意味があるとお考えでしょうか？

**[著者]**

実のところ意味的なところは全く分かっておりません。

**[査読者 2-4]**

液相から固相への遷移に伴って分子の運動性が低下し、標的分子の固定化が進んでいくものと推定されます。このとき、液相ではイオン照射ダメージがほぼ無視できるのに対して、固相では同一分子へのダメージの蓄積によって照射ダメージが顕在化する場合があると思われませんが、ダメージの影響はいかがでしょうか？

**[著者]**

本測定では固相になってから測定終了までの照射量は  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> 台前半で有り照射ダメージが顕在化する照射量ではありません。照射量が多ければ顕在化すると考えられます。

**[査読者 2-5]**

参考文献の記載の仕方が JSA 書式に沿っていません。

**[著者]**

訂正しました。