

[22017]

MeV 級の C₆₀ イオン照射による有機分子薄膜のイメージング質量分析 Imaging Mass Spectrometry of Organic Molecular Thin Films Using MeV C₆₀ Primary Ions

中嶋薫^{#,A)}, 澤村健太^{A)}, 種市泰河^{A)}, 木野村賢^{A)}, 山田尚輝^{A)}
Kaoru Nakajima^{#,A)}, Kenta Sawamura^{A)}, Taiga Taneichi^{A)}, Ken Kinomura^{A)}, Naoki Yamada^{A)}

^{A)} Department of Micro Engineering, Kyoto University

Abstract

This article reports the investigation on an approach for ion yield enhancement in transmission secondary ion mass spectrometry (transmission SIMS) with MeV C₆₀ primary ions. The test analyte was a peptide, Des-Arg⁹-[Leu⁸]-Bradykinin, which was deposited on self-supporting membranes of silicon nitride (SiN). The bradykinin thin film was partly incorporated with nanoscale gold particles (Au-NPs) beneath the surface of the deposited bradykinin film. This sample was analyzed by transmission SIMS with 9 MeV C₆₀²⁺ primary ions. The yield of some high-mass fragment ion species originating from the bradykinin molecule was slightly enhanced by the incorporation of Au-NPs, whereas that of fewer ion species was suppressed.

Keyword: SIMS, C₆₀, peptide, metallization

1. はじめに

近年では、二次イオン質量分析法 (SIMS) は半導体などの無機物だけでなく、生体試料などの有機物の分析にも用いられている。生体試料の分析では、細胞サイズ、さらには 1 個の細胞の下部組織のサイズに匹敵するサブマイクロメートルの空間分解能が求められる。このことは同時に、サブマイクロメートルのオーダーの狭い空間に存在する僅かな標的物質 (多くは生体分子などの有機分子) を高い効率で検出・分析する必要があることを意味している。

当研究室では、生体試料などに含まれる有機分子に対する高感度かつ高空間分解能の分析法の開発を目指して、MeV 級の C₆₀ イオンを一次イオンとして用いた透過型 SIMS イメージングの研究を進めてきた。C₆₀ イオンを用いた透過型 SIMS では、極薄 (厚さ 20–50 nm) の窒化シリコン (SiN) 自己支持膜に分析対象の薄膜試料を担持し、5–9 MeV の C₆₀ イオンを SiN 支持膜側から入射したときに試料の下流側の表面から放出された二次イオンを質量分析する。試料に入射した C₆₀ イオンは試料中で 60 個の炭素粒子に分解し、それらの炭素粒子は試料中を互いの空間的な間隔を広げながら進み、ほぼ同時に試料の下流側の表面から出射する。その結果、試料の膜厚を適当に調整すれば、試料の下流側の表面に対して比較的広い領域に適度なエネルギーを付与することができ、高い効率で有用な二次イオン種 (無傷の分子イオンや高質量のフラグメントイオン) を放出させることができる^[1]。一方、C₆₀ イオンが入射する試料の上流側の表面から放出される二次電子の放出位置を同時計測することによって、対応する二次イオンの放出位置の情報を高い空間分解能で取得することができる^[2]。

本稿では、MeV 級の C₆₀ イオンによる透過型 SIMS のさらなる高感度化を狙って、試料への貴金属ナノ粒子の添加 (metallization) が二次イオン収率に与える効果を調べた結果を報告する。貴金属ナノ粒子を分析対象である有機物試料の表面や表面のすぐ下の

基板表面に添加して SIMS を行うと、高質量の有機分子の二次イオン収率が增強されることが知られており、こうした表面処理で有機分子に対する感度向上を図った SIMS は Metal-assisted SIMS (MetA-SIMS) と呼ばれている。MeV 級の C₆₀ イオンを用いた透過型 SIMS においても同様の感度向上が得られれば、より高感度・高空間分解能のイメージング質量分析が達成できる。

2. 実験

2.1 試料の準備

両面をそれぞれ 30 分間 UV オゾン洗浄を行った SiN 自己支持膜 (厚さ 50 nm) の片面 (透過型 SIMS において一次イオンが入射する面) にアルミニウム (厚さ約 15 nm)、金 (厚さ約 5 nm) を順に真空蒸着した。これらの 2 層の金属の蒸着は、試料の導電化処理と C₆₀ イオンを入射したときの二次電子収率の向上を目的としている。SiN 支持膜のもう一方の面 (透過型 SIMS において一次イオンが出射する面) には、まず金 (厚さ約 0.5 nm) を透過電子顕微鏡 (TEM) 用のグリッドメッシュ (300 メッシュ) を通して真空蒸着した。さらに同じ面に Des-Arg⁹-[Leu⁸]-Bradykinin (以降「ブラジキニン」と表記、厚さ約 10 nm) を真空蒸着した。こうして、1 つの試料内に金ナノ粒子を添加した領域と添加していない領域をもつ薄膜試料を作製した。

2.2 透過型 SIMS 実験

上記の試料を超高真空散乱槽に収め、9 MeV の C₆₀²⁺ イオンを試料に対して、2 層の金属薄膜を蒸着した面の側から 45° の角度で入射した。試料を貫通したイオン (分解して生じた 60 個の炭素粒子の一部) をシリコン表面障壁型検出器 (SSBD) で検出し、エネルギーおよび到着時刻を計測した。試料の下流側の面 (ブラジキニンを蒸着した表面) から放出された正の二次イオンを、リニア型の飛行時間型質量分析器で質量分析した。さらに、イメージング質量分

[22017]

析を行う場合には、試料の上流側の面から放出された二次電子の放出位置の像を二次電子顕微鏡で取得することによって、一次イオンの入射位置、すなわち二次イオンの放出位置の情報を取得する。しかし今回の実験では、実験中に試料の帯電が起こったために明瞭な二次電子像が得られなかった。このため、金ナノ粒子の添加の効果をイメージとして可視化することはできなかった。

3. 結果と考察

3.1 貫通イオンのエネルギー分布

Figure 1 は試料を貫通したイオン（炭素粒子）を SSBD で検出して得たエネルギースペクトルである。ただし、横軸は SSBD の出力信号の波高（単位：チャンネル）を示している。SSBD（有効面積 100 mm²）は試料の約 50 mm 下流側、一次イオンの入射方向の延長線上に設置されている。試料を貫通したイオンは試料中で散乱を繰り返した結果、試料を出射したときの運動方向に統計的な広がりを持つ。このため Figure 1 の横軸に示したエネルギーは、貫通したイオンすべての合計エネルギーではなく、1 個の C60 イオンを入射したときに SSBD に検出されたイオンの合計エネルギーであることに注意してほしい。エネルギースペクトルに幅の広い 2 つのピークがあることが分かる。試料内に金ナノ粒子を添加した領域と添加していない領域があるので、高エネルギー側のピークは C60 イオンが金ナノ粒子を添加していない領域に入射した場合、低エネルギー側のピークは C60 イオンが金ナノ粒子を添加した領域に入射した場合のエネルギースペクトルであると推測される。試料を貫通したイオンが添加された金ナノ粒子によって余分に失うと期待されるエネルギーは、観察された 2 つのピークのエネルギー差に比べて小さいが、金ナノ粒子が貫通イオンの運動方向の広がりを増加させる効果も考え合わせると、エネルギースペクトルの 2 つのピークに対する上の解釈は妥当なものだと考えられる。

3.2 二次イオン質量スペクトル

試料を貫通したイオンを SSBD で検出した信号を

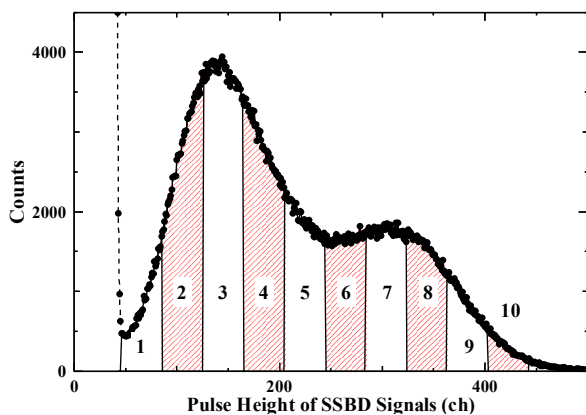


Figure 1. The pulse height distribution of the SSBD signals.

トリガーとして同時測定した二次イオン質量スペクトルを Figure 2 に示す。貫通イオンのエネルギースペクトルの高エネルギー側のピークと同時測定された質量スペクトルを黒の破線、低エネルギー側のピークと同時測定された質量スペクトルを赤の実線で示している。それぞれの質量スペクトルは 1 個の C60 イオンの入射（貫通）イベントあたりに規格化されている。ブラジキニン分子に由来する比較的高質量のイオン種に注目すると、例えば質量電荷比 (m/z) 196 のイオン種の収率は、低エネルギー側のピークと同時測定された質量スペクトルの方が高いことが分かる。このことは、金ナノ粒子の添加によって m/z 196 のイオン種の収率を増加したことを示唆している。その他のブラジキニン由来の高質量のイオン種についても、同様に金ナノ粒子の添加が引き起こしたと考えられる収率の増加がみられた。一方で、金ナノ粒子の添加によって収率が減少したと考えられるイオン種も観察された。

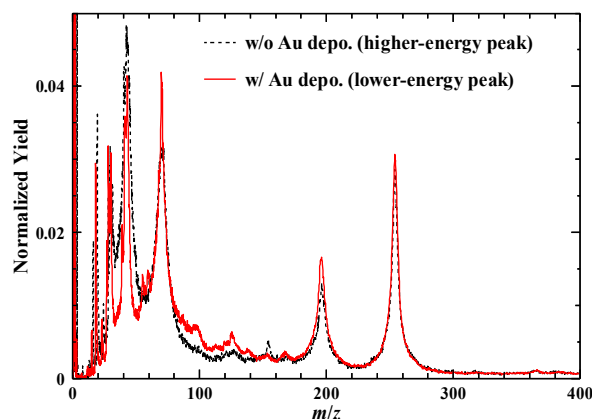


Figure 2. Mass spectra of positive secondary ions coincident with primary ions penetrating with higher and lower energy, respectively.

3.3 貫通イオンのエネルギーと二次イオン収率

前節で述べたように、試料の表面下に金ナノ粒子を添加することによって、ブラジキニン分子に由来する多くの高質量イオン種の収率が増加することが分かった。考えられる原因の 1 つは、金ナノ粒子の貫通イオンに対する大きな阻止能である。金ナノ粒子を貫通する炭素粒子 1 個あたりのエネルギーは 100 keV 程度であるので、炭素粒子は電子励起や電離を介して金ナノ粒子に高密度のエネルギー付与をする。この高密度の付与エネルギーは、二次電子や熱の形で金ナノ粒子から周囲のブラジキニンへ再分配されると予想される。こうした金ナノ粒子を介した間接的なエネルギー付与が、ブラジキニン由来の高質量イオン種の収率増加をもたらす可能性がある。別の考えられる原因として、ブラジキニン分子やブラジキニン由来の二次粒子が金ナノ粒子と荷電変換を起こして、正のイオン収率が増加する可能性もあるが、今回の実験についてはこの効果は不明である。

金ナノ粒子を介した間接的なエネルギー付与がな

[22017]

い場合（すなわち金ナノ粒子が存在しない場合）でも、貫通イオンから試料へのエネルギー付与には統計的なばらつきが存在しており、1 個の C60 イオンの入射に対応するイベントごとのエネルギー付与の大きさを反映した二次イオン収率の増減が起こることが予想される。つまり、貫通イオンのエネルギースペクトルにおいて、低エネルギー側のピークと同時測定されたイベントの二次イオン収率の方が、高エネルギー側のピークに対応する二次イオン収率に比べて高い、あるいは低いという結果は、必ずしも金ナノ粒子の影響が原因とは言い切れない。そこで、貫通イオンのエネルギースペクトルにおいて、低エネルギー側のピーク・高エネルギー側のピークのようにイベントを二分して、それぞれに対応する二次イオン収率を比較するだけでなく、Figure 1 のようにそれぞれのピークをさらに 5 個のエネルギー領域に分割し、計 10 個のエネルギー領域に対応する二次イオン収率を求めた。

Figure 3 はブラジキニン由来のいくつかの高質量の二次イオン種について、10 個のエネルギー領域による収率の変化を表したグラフである。横軸に核エネルギー領域に対応する SSBD の出力波高の平均（単位：チャンネル）、縦軸に各エネルギー領域に対応する収率を示している。 m/z 154 のイオン種（Figure 3(a)）は多くの高質量のイオン種と異なり、金ナノ粒子を添加した領域に対応する低エネルギー側のピークのイベントで収率が低下している。それとは別に、金ナノ粒子を添加していない領域に対応する高エネルギー側のピーク内では、貫通イオンのエネルギー（1 個の C60 イオンが入射したときに、試料を貫通して SSBD に検出された炭素粒子のエネルギーの合計）が高いほど収率が高くなる傾向が顕著に表れている。それに対して、 m/z 254 のイオン種（Figure 3(b)）は貫通イオンのエネルギーが最も低いイベントのグループを除いて、貫通イオンのエネルギーが低いほど収率が高くなる傾向がある。この傾向は多くの高質量のイオン種で見られた典型的なものである。このグラフを細かく見ると、低エネルギー側のピークと高エネルギー側のピークの境に相当する 250 チャンネル付近で、イオン収率の貫通イオンのエネルギーに対する傾きが変化していることが分かる。この結果は、 m/z 254 のイオン種に関して、金ナノ粒子の添加による間接的なエネルギー付与が収率増加に関して正の効果をもたらしたことを示している。さらに、 m/z 365 のイオン種（Figure 3(c)）に関しては、金ナノ粒子の添加によって顕著な収率増加が起こっていることが分かる。

4. まとめ

MeV 級の C60 イオンを用いた透過型 SIMS は、生体試料などの有機物の高感度かつ高空間分解の分析が可能手法である。本稿では、さらなる高感度化を目指して、試料の表面下に金ナノ粒子を添加したときの二次イオン収率に対する効果について調べた結果を報告した。分析に有用な多くの高質量のイオン種に関して、金ナノ粒子の添加が収率を増加させ

る効果があることが分かった。

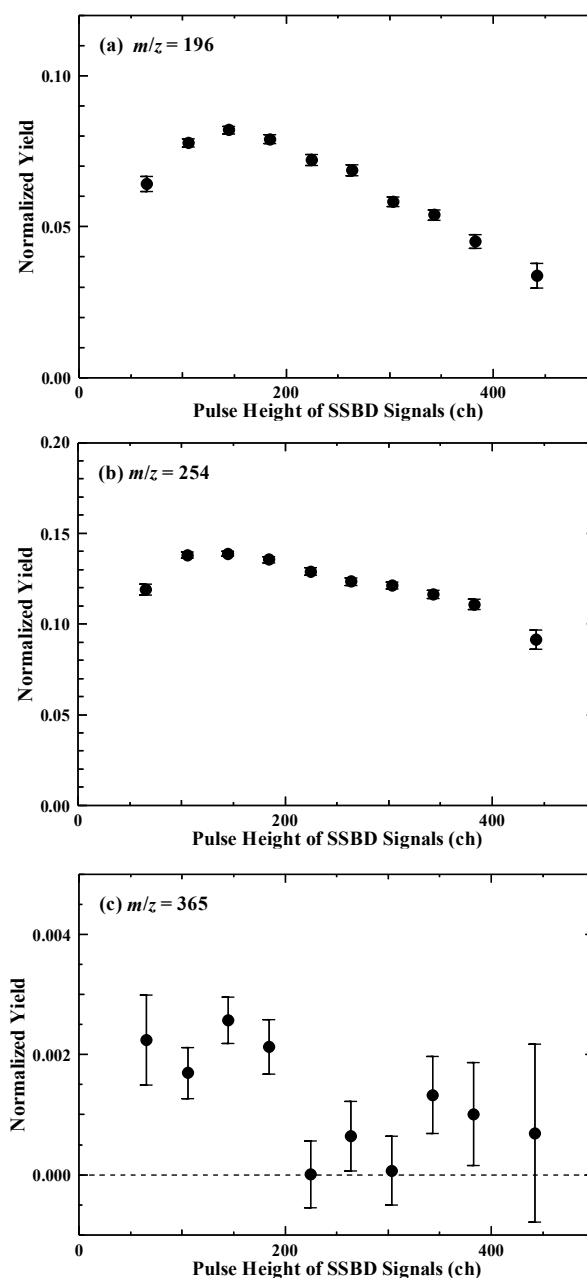


Figure 3. Normalized yield of positive secondary ions with (a) m/z 196, (b) 254 and (c) 365, respectively, as a function of pulse height of the SSBD signals.

参考文献

- [1] K. Nakajima, K. Nagano, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, K. Hirata, and K. Kimura, Appl. Phys. Lett. 104, 114103 (2014).
- [2] 北村俊也, 山本和輝, 石井洋晶, 澤田純平, 中嶋薫, 木村健二, 2018 年度日本物理学会秋季大会, 10pA216-1, 2018 年 9 月 10 日.