

かゆいところに手が届く自作イオン源・イオン銃そして分析部

Handmade ion source, ion gun and analyzer

二宮 啓

Satoshi NINOMIYA

山梨大学大学院総合研究部工学域電気電子情報工学系

1. はじめに

今回の TMS 研究会は「明日から使える質量分析～高分子から食品産業まで～」というテーマであると聞き、そのテーマとはかなりかけ離れた内容になってしまうのではないかと危惧しているが、私がこれまでどのように質量分析に携わってきたかについて装置開発を中心にお話ししたい。

ポスドクのときにそれまでは平坦化や高速エッチングなど表面改質用の新しいイオンビームとして研究されていたガスクラスターイオンビーム(GCIB)[1]を二次イオン質量分析(SIMS)に用いる研究を行った。その頃、研究室には GCIB 照射装置はいくつもあったが質量分析計としては四重極質量分析計(QMS, AQA-360, ANELVA)しかなかった。とりあえずそれを用いて Ar の GCIB をシリコンウエハに照射して放出された二次イオンを測定すると、Ar のモノマーイオン照射では見られない Si のクラスターイオンが多く観測された[2]。ただ無機試料の SIMS ではあまり面白みがないので、次に有機物の測定をしようとしたがこの QMS は m/z 300 までしか測定できないものであったから、有機物を測定しようものならアミノ酸程度の分子量のものしか測れない。そこで最初にシリコンウエハ上にスピコートで 100 ナノメートル程度のアルギニン薄膜を作製して測定を行ってみたところ、Ar-GCIB の連続ビーム照射で分子イオンシグナル($[M+H]^+$, m/z 175)を継続的に測れたのである。そのときの私にはこの重要性を全く理解していなかったが、この研究を発端として SIMS の研究を開始したのである。

2. GCIB を用いる TOF-SIMS 装置の開発 (京都大学時代における取組)

前節で紹介したように手持ちの QMS では m/z 300 までしか測定できないので、原理的には m/z の範囲に制限がない飛行時間(TOF)測定装置を GCIB 装置へ導入することになった。私が飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)装置への改造に使用したのは、研究室にあった GCIB 装置のなかで最も小さいものでマイクロビーム装置と呼ばれていた。私が使用する前から SIMS を想定して作られていたものだが[3]、マイクロビームとは名ばかりでほとんど集束できず、ビーム強度もあまり高くなかった。また一次ビームをパルス化するた

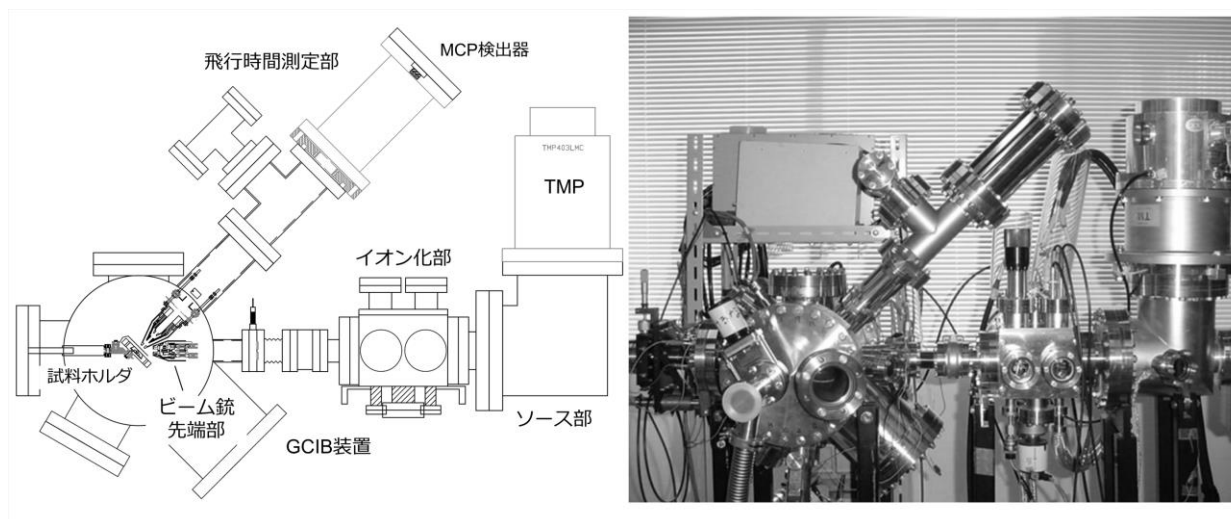


Fig. 1 TOF-SIMS 測定が行えるよう改造したガスクラスターイオンビーム装置.

めの機構もなかった。そこで中性の Ar クラスターを電子衝撃によりイオン化してから加速するイオン化部や試料への照射直前でビームを集束・走査する先端部の改造を行った。Fig. 1 に TOF-SIMS 測定が行えるよう改造した GCIB 装置の構成図と写真を示す。イオン化部で最大 30 kV まで加速した Ar-GCIB をイオン化部直後に設置したディフレクターで粗くパルス化したのち先端部である程度集束して試料に照射できるようにした。また Ar-GCIB で試料を深さ方向にエッチングしつつ分析を行って深さ方向分析ができるよう先端部にはビーム走査用の 4 極ディフレクターも設置した。一方、飛行時間測定部は直線型のフライトチューブの先端に二次イオン検出用の MCP を設置した単純なものである。ただ Ar-GCIB は Ar の原子数が 500 以上の巨大かつ様々なサイズからなる混合クラスタービームであるため、通常の TOF-SIMS 装置のように一次ビームを数ナノ秒以下の短パルスにしてから試料に照射するということができない。つまり一次ビームパルス化による質量分析では質量分解能が極めて悪くなってしまう。そこで飛行時間測定部には二次イオンをパルス化してそれを飛行時間測定のスタート信号とするための Bradbury-Nielsen shutter(通称：ワイヤーディフレクター)[4]を設置した。このワイヤー状のディフレクターで二次イオンをパルス化すれば、質量分析としては十分とはいえないものの 200 程度の分解能で TOF-SIMS 測定ができるようになった[5]。また Ar-GCIB のパルス化と二次イオンのパルス化のタイミングを制御することにより、ある特定サイズの Ar-GCIB 照射により生成された二次イオンの測定、つまり二次イオン強度の入射クラスターサイズ依存性を測定することも可能となった。この手法は私が山梨大へ異動したのち、真空でのエレクトロスプレーによって発生させた帯電液滴ビームのうち、どのような m/z をもつ帯電液滴が二次イオンを効率よく発生させるのかを研究することにも利用させていただいた非常にありがたい手法である[6]。なお改造した装置を動かすための高圧電源、走査電源、高電圧スイッチング回路などは様々な部品を集めて自作し、TOF 計測装置も組み合わせてすべてを制御するプログラム(LabVIEW)も必要であった。とにもかくにもこのほとんど自作の GCIB-TOF-SIMS 装置を構築して深さ方向分析を行い、有機材料から構成されるどんな試料でもほとんど苦勞することなく深さ分

析ができることを明らかにすることができた非常に充実した取組であった[7]。

3. 真空型エレクトロスプレー液滴イオン銃の開発

エレクトロスプレーといえば大気圧下で行うのが一般的であろう。質量分析で頻繁に利用されるエレクトロスプレーイオン化(ESI)では、大気圧下で噴霧された帯電液滴が溶媒の気化と液滴の分裂を繰り返すことによって最終的に脱溶媒された気相イオンが得られる[8]。その際、大気という熱浴がなければ帯電液滴の脱溶媒は促進されない。つまり大気圧下でエレクトロスプレーしないと ESI は実現しないわけである。山梨大へ異動してすぐ、私はある先生から純水などの揮発性液体を真空下でエレクトロスプレーする技術を開発するよう要望された。ある先生は大気圧下のエレクトロスプレーによって発生させた帯電液滴を十分気化が進む前に真空チャンバー内に取り込み、それを SIMS の一次イオンビームとして使う手法を開発していて、直交加速飛行時間型質量分析計と接続して SIMS 測定を行っていた[9]。この手法では従来の SIMS では考えられないような大きな高分子でも壊さずにイオン化できる非常に優れた特性を有していた。SIMS では 2000 年代初頭にフラーレンや Bi クラスターなどのクラスターイオン銃が実用化されたことにより有機分子のイオン化効率が大幅に改善し、 m/z が 1000 程度までの分子をイメージング分析することも可能になってきた[10,11]。SIMS のイオン銃ではミクロン以下に集束させた細いビームを数ナノ秒以下にパルス化して試料に照射することで TOF-SIMS 測定を行う。しかしながら大気圧型の帯電液滴ビームには SIMS 用イオン銃に備えられるべき性能を有しておらず、一般的な TOF-SIMS 装置での実用化は困難であった。その状況を打破する手段として真空下でエレクトロスプレーができれば SIMS に革命を起こせるのではという意気込みがあった。

私はそれまでエレクトロスプレーの実験を経験したことがなく、一般に大気圧下で行うものだということすら知らなかったので、それではやってみましょうという感じで開始した。そして実験を開始してすぐ、かなり深刻なことにようやく気づいたのである。まず真空下で内径が 100 ミクロン程度の金のキャピラリーに水溶液を流しながら高電圧を印加しようとしても全く電圧が上がらなかったのである。その原因は放電であった。100 ミクロン程度のキャピラリーに水溶液を送液すると流量が大きすぎて 70 L/s のターボ分子ポンプ(TMP)では圧力が 100 Pa 程度までしか下がらなかった。その圧力は放電開始電圧が最も低くなる領域としてよく知られている[12]。このようにエレクトロスプレーも放電もよくわかっていなかったために痛い目にあってしまった。そこでとにかく圧力を下げるために研究室にあった最も大きな TMP とメカニカルブースターポンプ(MBP)を直結してその背圧を大きなロータリーポンプ(RP)で排気するという力技にすがった。MBP を使ったのは GCIB のソース部も高圧の Ar ガスを導入するためかなり高い圧力となっており、そこを排気する TMP には MBP も設置して TMP の背圧を下げていたことを思い出したからである。このように真空排気系を改良することで、ようやく真空下での水溶液のエレクトロスプレーの研究を開始することができた[13]。

その後、真空下で水溶液のエレクトロスプレーを安定に実現する技術開発を進め、それをイオン銃のビームソースとする真空型エレクトロスプレー液滴イオン(V-EDI)銃を試作

した。最終的な目的は、この V-EDI 銃を TOF-SIMS 装置で実用化することであるから、日本で最もメジャーな TOF-SIMS 装置メーカーであるアルバック・ファイ社製の三重収束飛行時間型二次イオン質量分析計(TRIFT)に接続して、現在も技術開発を進めているところである[14]。Fig. 2 にその装置の構成図を示す。試作した V-EDI 銃と比較のための Ga イオン銃を設置できるように試料チャンバーを製作し、その上に三重収束飛行時間測定部を接続した構造となっている。この装置では高圧電源やその制御系はアルバック・ファイ社製のものを使用しているため、一般的な TOF-SIMS 測定をするだけなら操作は非常に簡単である。しかし市販装置の制御系はあまりにも複雑なため、少し変わったことをしようとするとな自分の思うようにコントロールできないはがゆさを感じている。そういう意味では、この装置はまだ自分にとってかゆいところに手が届く装置となっていないのが現状である。それでも V-EDI ビームの性能を評価するのに大いに役立っている。今後はこの装置を用いて V-EDI ビームによるイメージング分析などより高度な分析を行えるよう研究を進めていく予定である。

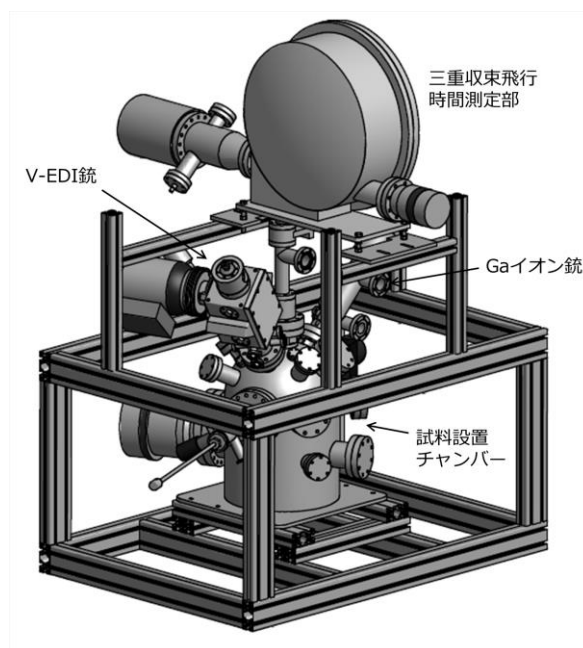


Fig. 2. V-EDI 銃と Ga イオン銃を設置した三重収束飛行時間型二次イオン質量分析計.

参考文献

- [1] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda and A. Kirkpatrick: Mat. Sci. Eng. R **34**, 231 (2001).
- [2] S. Ninomiya, T. Aoki, T. Seki and J. Matsuo: Appl. Surf. Sci. **252**, 6550 (2006).
- [3] N. Toyoda, J. Matsuo, T. Aoki, I. Yamada and D. B. Fenner: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **190**, 860 (2002).
- [4] N. E. Bradbury and R. A. Nielsen: Phys. Rev. **49**, 388 (1936).
- [5] S. Ninomiya, Y. Nakata, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **256**, 493 (2007).
- [6] S. Ninomiya, L.C. Chen, Y. Sakai and K. Hiraoka: J. Vac. Sci. Technol. B **34**, 03H116 (2016).
- [7] S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Rapid Commun. Mass Spectrom. **23**, 1601 (2009).
- [8] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong and C. M. Whitehouse: Science **246**, 64 (1989).
- [9] K. Hiraoka, D. Asakawa, S. Fujimaki, A. Takamizawa and K. Mori: Eur. Phys. J. D **38**, 225 (2006).
- [10] D. Weibel, S. Wong, N. Lockyer, P. Blenkinsopp, R. Hill and J. C. Vickerman: Anal. Chem. **75**, 1754 (2003).
- [11] F. Kollmer: Appl. Surf. Sci. **231-232**, 153 (2004).
- [12] F. Paschen: Annalen der Physik **273**, 69 (1889).
- [13] S. Ninomiya, L.C. Chen, H. Suzuki, Y. Sakai and K. Hiraoka: Rapid Commun. Mass Spectrom. **26**, 863 (2012).
- [14] S. Ninomiya, Y. Sakai, R. Watanabe, M. Sogou, T. Miyayama, D. Sakai, K. Watanabe, L.C. Chen and K. Hiraoka: Rapid Commun. Mass Spectrom. **30**, 2279 (2016).