

C₆₀ 一次イオンを用いた透過型 SIMS イメージングの試料導電化処理 Sample preparation for transmission SIMS imaging with C₆₀ primary ions

中村圭介, 中嶋薫

京都大学大学院工学研究科 マイクロエンジニアリング専攻

K. Nakamura, K. Nakajima

Department of Micro Engineering, Kyoto University

1. 背景・目的

当研究室では、二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いたイメージングマススペクトロメトリー (IMS) について研究してきた。生体分子の微量分析では断片化したフラグメントイオンの数を減らし、無傷の分子イオンや高質量のフラグメントイオンの収量を増やすことが重要である。この要求に対して、我々は高エネルギーの C₆₀ イオン (一次イオン) を薄膜状の試料に照射し、一次イオンが試料を透過したときに試料の下流側の表面から前方に放出される二次イオンを質量分析する方法 (透過型 SIMS) が有効であることを見出した。これに着想を得て当研究室で開発した透過型 SIMS イメージング装置は、前方に放出される二次イオンを質量分析すると同時に、一次イオンの入射面から後方に放出される二次電子の放出位置を二次電子顕微鏡で取得し、二次イオン放出位置のイメージを得る。この装置は原理的に高感度かつサブミクロンの横方向の空間分解能での IMS が可能である。ただし、試料の薄膜化が必須であることに加えて、帯電防止と二次電子放出促進の役割を兼ねた導電化処理を試料に施す必要がある。

当研究室の先行研究では、帯電防止策として試料の支持膜の片面 (一次イオンの入射面) に金またはアルミニウムをそれぞれ蒸着した試料を作製し、透過型 SIMS イメージング実験を行った。その結果、金を帯電防止効果が得られる十分な厚さ (~15 nm) まで蒸着すると、一次イオンが試料を透過する確率を低下させ、さらに無傷の分子イオンの収率を著しく低下させることが分かった。一方、同程度の厚さのアルミニウムを蒸着した試料では、金を蒸着した場合に比べて、一次イオンが試料を透過する確率が改善し、分子イオンを含む高質量の二次イオンの収量が増加した。しかし、有効な二次電子像が得られる確率は低下し、二次電子放出を促進する膜としては金に劣ることが分かった。

そこで本研究では、試料の一次イオンの入射面に、まずアルミニウムを蒸着し、その上に金を薄く蒸着した試料のイメージング実験を行った。取得したイメージから装置の横方向の空間分解能とイメージングの効率の評価を行った。

2. 実験

標的試料は SiN 自己支持膜の両面に各種物質を真空蒸着することで作製した。イメージング実験時に一次イオンの入射面 (上流側) になる面には、アルミニウムを厚さ 20 nm 蒸着した後、大気に曝さず連続して金 5 nm を蒸着し、金とアルミニウムの二層膜を作製した。一方、一次イオンの出射面 (下流側) になる面には、分析対象としてフェニルアラニン 40 nm を蒸着した。さらにその上に、2次元マイクロパターンを作製するためにアルミニウ

ム 20 nm を蒸着した。したがって、下流側の表面からフェニルアラニン由来の二次イオンが放出された位置をマッピングすれば、その 2D パターンのイメージが得られるはずである。この試料を用いて横方向の空間分解能とイメージング質量分析の効率について調べた。イメージング実験では 9 MeV の C_{60}^{2+} イオンを試料表面に対して 45° の角度で入射した。

3. 結果

図 1 は試料の下流側の表面（フェニルアラニンとアルミニウムの 2D パターンを形成した面）から放出された二次イオンのマススペクトルを示している。 $m/z=331$ にはプロトン化したフェニルアラニンの二量体のピークが、 $m/z=166$ にはプロトン化した無傷のフェニルアラニンのピークが、 $m/z=91, 120$ にはフェニルアラニンのフラグメントイオンのピークが観察される。図 2 はこれら 4 本のピークを抽出して得られたイメージング結果を示している。

このフェニルアラニンの分布を示したイメージを用いて、装置の横方向の空間分解能の評価を行った。イメージ中のパターンの境界の幅は $1.4 \pm 0.2 \mu\text{m}$ であったが、実際のフェニルアラニンの分布の境界は完全に直線的でも急峻でもないことを考慮すれば、装置の横方向の空間分解能は $1 \mu\text{m}$ 程度以下だと推定される。また、有効な二次電子像の収率は上流側にアルミニウムのみを蒸着した試料を用いた場合と比べて 4 倍程度増加し、アルミニウムと金の二層膜の有用性を示すことができた。

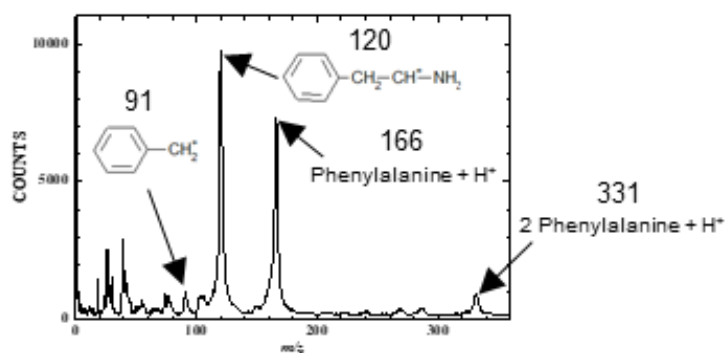


図 1 試料から放出された二次イオンのマススペクトル

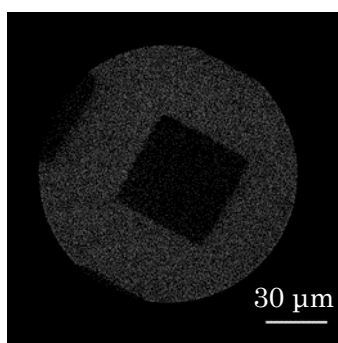


図 2 フェニルアラニン由来の二次イオンの放出位置分布を表示したイメージ