

高速イオン照射による貴金属粒子から放出される 二次電子数の計測

Measurement of the number of secondary electrons
emitted from noble metal particles by fast ion irradiation

山本尚希、中嶋薫
京都大学工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻

N. Yamamoto, K. Nakajima
Department of Micro Engineering, Kyoto University

1. 背景・目的

生物学や医学の分野における生体分子試料の分析手法として、近年では二次イオン質量分析法 (SIMS) が広く用いられるようになった。一般的な SIMS を生体試料などの有機物試料に適用すると、二次イオンのほとんどは有機分子が壊れた低質量のフラグメントイオンであり、無傷の分子イオンや高質量のフラグメントイオンの収率は非常に低いため、分子の構造や種類の特定は困難であった。しかし、試料表面あるいは基板表面に数 nm オーダーの貴金属を薄く堆積させた試料を用いる方法 (Metal-Assisted SIMS, MetA-SIMS) によってフラグメントイオンの発生が抑えられ、無傷の分子イオン収率が向上することが知られている。

当研究室では、同じく有機物試料からの無傷の分子イオン収率を向上させる方法として知られている MeV 級の高速イオンを用いた SIMS (MeV-SIMS) に MetA-SIMS の技法を組み合わせた SIMS を試みている。その結果、貴金属の蒸着量が極めて少ない場合、すなわち貴金属がナノサイズの粒子として点在する場合に限って、アミノ酸やペプチドなどの生体分子試料からの無傷の分子イオンや高質量のフラグメントイオンの収率が増加することを明らかにした。この収率増加には、入射イオンが貴金属粒子に衝突したとき、貴金属粒子に付与されたエネルギーが周囲の生体分子に再分配される機構が寄与していると考えられる。このエネルギー再分配の過程としては、熱としてエネルギー輸送される過程や、二次電子放出によってエネルギー輸送される過程が考えられる。定性的にはどちらの過程もエネルギー再分配のエネルギー流束が貴金属の粒子サイズに依存することが予想されるが、定量的な評価は行われていない。

本研究では貴金属粒子からの二次電子放出過程に注目し、高速イオンをナノサイズの貴金属粒子に照射したときの二次電子収率を測定し、その粒子サイズ依存性を明らかにすることを目的としている。

2. 実験および結果

シリコン基板表面に金を真空蒸着して金ナノ粒子の試料とした。粒子サイズが異なる試料として、蒸着量（平均膜厚）が約 0.3-1.2 nm の 4 つの試料を準備した。平均膜厚は高分解能ラザフォード後方散乱分光法（高分解能 RBS）で決定した。また、比較のために蒸着量（平均膜厚）が約 20 nm の、金がナノ粒子ではなく一様膜となっている試料も準備した。

これらの試料に 1 MeV の C⁺イオンを照射し、放出された二次電子を電場で加速してマイクロチャンネルプレート（MCP）で検出した。MCP の出力波高から同時に検出された二次電子数を評価することができる。散乱イオンのエネルギーを同時計測して、C⁺イオンが金ナノ粒子だけと衝突して散乱されたイベントを抽出することで、金ナノ粒子のみから放出された二次電子数を評価した。C⁺イオンの試料表面からの入射角を 60°、散乱イオンの出射角を 40°と大きくしたことにより、入射イオンまたは散乱イオンが複数の金ナノ粒子を貫通するようなイベントが発生する確率が極めて小さくなるので、一つの金ナノ粒子から放出された二次電子数を評価することができる。

図 1 に得られた平均の二次電子数と金の平均膜厚との関係を示す。縦軸の二次電子数は、MCP の検出効率を 0.6 と仮定して補正を行った後の、MCP に到達した二次電子数を表している。なお、試料表面から放出された二次電子は、全長約 470 mm のドリフトチューブを経て MCP まで導かれるため、一部 MCP に到達しない二次電子が存在する可能性があることを注意しておく。

二次電子数はおよそ 4-6 個となり、平均膜厚が最も小さい 0.31 nm の試料で 6.2 個と最大になった。金の平均膜厚が大きくなると二次電子数は減少し、平均膜厚が 20 nm の試料では 4.3 個と最小になった。この傾向は、金ナノ粒子の粒子サイズに依存した電子状態の変化（仕事関数の低下や金属-非金属転移など）によって起こると考えられる。

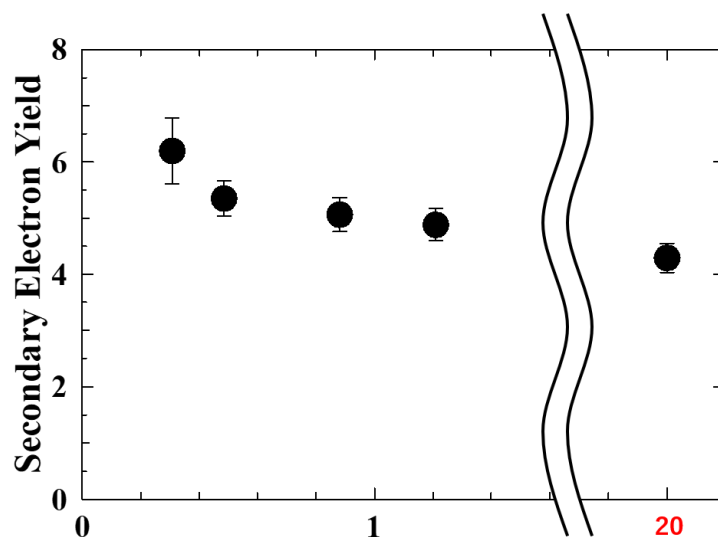


図 1 各試料から放出された二次電子数