

2018年度日本質量分析学会

奨励賞

二宮 啓氏 [山梨大学, 博士(工学)]

〔業績〕 二次イオン質量分析のための真空型エレクトロスプレー液滴イオン銃の開発



二宮 啓氏は、2004年3月に京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了と同時に博士(工学)の学位を取得し、その後、京都大学大学院工学研究科附属量子理工学研究実験センターの産学官連携研究員(2004年4月~2006年3月)、日本学術振興会特別研究員(2006年4月~2009年3月)、CREST研究員(2009年4月~2010年3月)を経て、2010年4月に山梨大学先端領域若手研究リーダー育成拠点の特任助教として採用された。その後5年間の研究成果(国際学会において招待講演2件、口頭発表6件、ポスター発表6件等)および学生教育への貢献等が認められたことにより、2015年4月より山梨大学大学院総合研究部工学域電気電子情報工学系の准教授として採用され、現在に至っている。

二宮氏は、山梨大学着任以前に、主に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)技術を二次イオン質量分析(SIMS)などの表面分析法に応用するための研究を推進し、GCIBによるエッチングとSIMSとの組み合わせが有機試料の深さ方向分析に極めて有効であることを明らかにしている。山梨大学着任後には、まず質量分析で利用されるエレクトロスプレーを真空下で発生させるという先駆的研究に取り組んだ。水などの揮発性液体の真空下でのエレクトロスプレーでは、蒸発冷却による液体の凍結および真空度低下による放電発生という問題が生じ、これまで揮発性液体を真空下で長時間、安定にエレクトロスプレーさせた報告は存在しなかった。このような背景の下、二宮氏は、京都大学で培った装置製作技術を駆使して、揮発性液体流入下でも高真空が維持できる真空排気系を設計・製作するとともに、エレクトロスプレー用エミッタ先端へ赤外レーザー光を照射する手法の採用によって液滴の凍結を防ぎ、真空下において極めて安定にエレクトロスプレーを持続させることに成功した。

表面分析装置のイオン源に要求される重要な課題として、イオン源の小型化がある。二宮氏は、真空エレクトロスプレーイオン源開発で得た基盤技術に立脚して、小型の真空型エレクトロスプレー液滴イオン銃のプロトタイプ機を設計・試作した。この試作機で得られた帯電液滴ビームの基本性能を評価したところ、試料へのビームカレントが10倍以上高くなること、ビームを数ミクロンまで集束できることでビーム輝度が100倍以上増大したこと(高輝度化)、15時間以上でのビームカレント変動幅が僅か10%以内で推移すること、などを実証した。これにより、実用的な観点からも極めて高性能なイオン銃として利用可能であることが明らかとなった。

さらに、二宮氏は、自ら製作した真空型エレクトロスプレー液滴イオン銃をSIMS法へ応用する取り組みを開始した。SIMSにおいて有機試料分析に利用される一般的な飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)装置では、一次イオンビームをナノ秒程度の短い時間幅にパルス化して試料を照射し、発生した二次イオンの飛行時間を計測するという原理に基づくため、時間分解能すなわち質量分解能はビームのパルス幅で決定される。TOF-SIMS用として一般的に使用されている一次イオンビーム銃(Biイオン源など)が発生するイオン種は、せいぜい数種類程度に限られるので、ビーム強度を犠牲にすることなく、単一の質量電荷比をもつイオン種のみを選別して短パルス化する技術が確立されている。一方、二宮氏は、水滴イオンビームの短パルス化を試みる実験において、帯電液滴の質量電荷比が $10^3 \sim 10^5$ にわたる広い分布をもつという計測結果を得た。このような幅広いサイズ分布をもつ帯電液滴ビームをナノ秒レベルで短パルス化することはビーム強度の低下を招くので、実用的な観点から無理がある。そこで二宮氏は、この問題を解決する方法として帯電液滴ビームを短パルス化するのではなく、一次ビーム照射で発生した二次イオンをパルスの質量分析部に輸送するという策を考案した。これは、試料基板にパルス電圧を印加することにより二次イオンの飛行時間を計測する手法である。この方式によって、1,000以上の質量分解能でTOF-SIMSスペクトルを得ることに成功した。また市販のTOFアナライザー(アルバック・ファイ社, TRIFT)に自作の帯電水滴イオン銃を搭載し、現在世界で最もよく使用されているBiクラスターイオン銃と帯電水滴イオン銃の二次イオン発生効率を直接比較した。その結果、真空型エレクトロスプレー液滴イオン銃が従来SIMSイオン銃(Bi銃など)に比べて2桁以上の高いイオン化効率を与えるという計測結果が得られ、真空型エレクトロスプレー液滴イオン銃が極めて優れていることが証明された。

現在市販装置として用いられているGCIB銃は、有機材料の表面改質に有用であることがわかっているが、金属や半導体などの無機化合物では、エッチングレートが極端に低下するので、金属/有機化合物などの積層試料には適用が困難である。これに対して、帯電水滴イオン銃は、有機・無機材料を問わずに、原子・分子レベルでのエッチング能を有し、その高いイオン化効率と相まって、次世代の原子・分子レベルでの3次元ナノイメージング質量分析法としてナノテク材料分野において大いに期待できるものである。

奨励賞

このように、二宮氏の研究業績は質量分析学や表面分析分野の進歩に大きく寄与できるものであり、将来の斯界の先駆者としての活躍が期待されることから、日本質量分析学会奨励賞に値するものとして贈呈を決定した。

授賞対象業績リスト

原著論文

- 1) S. Ninomiya, K. Yoshimura, L. C. Chen, S. Takeda, and K. Hiraoka, "Secondary ion mass spectrometry analysis of renal cell carcinoma with electrospray droplet ion beams," *Mass Spectrom. (Tokyo)*, **6**, A0053 (2017).
- 2) S. Ninomiya, Y. Sakai, R. Watanabe, M. Sogou, T. Miyayama, D. Sakai, K. Watanabe, L. C. Chen, and K. Hiraoka, "Secondary ion yields for vacuum-type electrospray droplet beams measured with a triple focus time-of-flight analyzer," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **30**, 2279–2284 (2016).
- 3) S. Ninomiya, L. C. Chen, Y. Sakai, and K. Hiraoka, "Secondary ions produced by electrospray droplet impact with m/z selection from 10^3 to 10^6 ," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **34**, 03H116_1–6 (2016).
- 4) S. Ninomiya, L. C. Chen, Y. Sakai, and K. Hiraoka, "Evaluation of a diode laser assisted vacuum-type charged droplet beam source," *Surf. Interface Anal.*, **46**[S1], 364–367 (2014).
- 5) S. Ninomiya, L. C. Chen, Y. Sakai, H. Suzuki, and K. Hiraoka, "Development of a high-performance electrospray droplet beam source," *Surf. Interface Anal.*, **45**, 126–130 (2013).
- 6) S. Ninomiya, L. C. Chen, H. Suzuki, Y. Sakai, and K. Hiraoka, "Vacuum electrospray of volatile liquids assisted by infrared laser irradiation," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **26**, 863–869 (2012).

総説・解説

- 1) 二宮 啓, "質量分析のための粒子衝撃型脱離イオン化法", *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **65**, 17–20 (2017).
- 2) 二宮 啓, 境 悠治, チェン リーチュイン, 平岡賢三, "真空エレクトロスプレーを用いるイオン銃の開発 (Development of an Ion Gun Using Vacuum Electrospray)", *J. Vac. Soc. Jpn.*, **60**, 321–327 (2017).