希ガス及びメタンガスクラスターイオンビーム照射による インスリン分子のソフトスパッタリング

Soft-sputtering of insulin film with noble gases and methane gas cluster ion beams

兵庫県大院工 °金井 政典, 盛谷 浩右, 井原 一誠, 後藤 宏介, 乾 徳夫, 持地 広造

Univ. of Hyogo, °Masanori Kanai, Kousuke Moritani, Issei Ihara, Kosuke Goto, Norio Inui

and Koza Mochiji

E-mail: es12x024@steng.u-hyogo.ac.jp

ガスクラスターイオンビーム(gas cluster ion beam; GCIB)では、1 原子当たり数 eV 程度という低エネルギーの原子を、数 nm^2 程度の領域に数千個という超高密度で照射することができるため、高分子の分子内化学結合の切断を抑制したスパッタリングが可能である。これまで、我々は GCIB をプローブとした SIMS 装置を開発し[1]、クラスターを構成する 1 原子当たりの平均運動エネルギーを調整することで試料分子の解離を抑え、たんぱく質などの高分子を非解離でスパッタできることを示してきた[2]。今後、本手法を生体材料の SIMS 分析に応用するためには、分子イオン(非解離状態のイオン) 収率をより高めることが重要である。そこで本研究では、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、メタン(CH_4)の GCIB を 1 次イオンとしてインスリン薄膜試料の SIMS 測定を行い、それぞれの分子イオン強度を比較した。

ガスクラスターは、オリフィス径 0.1 mm^ϕ 、拡散部長 60 mm の真鍮製コニカルノズルから真空中に気体を断熱膨張させ生成した。 CH_4 クラスターは、90%の Ar でシードして生成した。インスリン(分子量:5808)試料は、蒸留水を溶媒とした溶液(濃度 1 mg/ml)を、親水性を高めるためプラズマエッチング処理を施したシリコン(Si)基板上に $20 \mu\text{l}$ 滴下した後、真空乾燥して作製した薄膜試料を用いた。

図 1 に Ar_{2500}^+ と Kr_{2500}^+ をインスリン試料に照射したときの 2 次イオンスペクトルを示す。Ar と Kr の原子量はそれぞれ 39.9 と 83.8 であり、1 原子当たりの運動エネルギーは、ともに 2 eV である。SIMS スペクトルの低質量領域 ($m/z \sim 500$ 以下) に出現するピークは主に、試料表面から散乱された Ar_n^+ 、 Kr_n^+ イオンによるものである。インスリン分子イオン (M^+) の 2 次イオンピーク強度は、Ar 照射、Kr 照射ともに同程度であった。これは分子イオン収率が、クラスター構成原子 1 個当たりの質量よりも 1 原子当たりの運動エネルギーに依存していることを示唆している。次に、1 分子当たり運動エネルギーを等しくした Ar 及び CH_4 クラスターを試料に照射した。図 2 に Ar_{1500}^+ 及び $(\text{CH}_4)_{1500}^+$ をインスリン試料に照射したときの 2 次

イオンスペクトルを示す。この場合、1 分子当たりエネルギーは、ともに 3.3 eV と等しいにもかかわらず、 $(\text{CH}_4)_{1500}^+$ 照射では分子イオン強度が大きく減少することがわかった。この結果は、分子イオン収率の向上には 1 分子当り運動エネルギー以外の影響も考慮する必要があることを示している。

図 1. SIMS spectra of insulin film by the bombardment of Ar and Kr GCIBs at an acceleration voltage of 5 kV.

図 2. SIMS spectra of insulin film by the bombardment of Ar and CH_4 GCIBs at an acceleration voltage of 5 kV.

[1] K.Moritani, et al. Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 948.

[2] K.Mochiji, et al. Rapid Commun. Mass Spectrom, 23, 648-652, (2009)