

機能性材料表面構造解析装置の特性評価と バイオ材料解析への応用

大岩佑子* 大西康行** 青柳里果*** 工藤正博****

Specification Evaluation of Surface Structural Analyser for Functional Materials and its Application to Biomaterials

Yuko Oiwa*, Yasuyuki Onishi**, Satoka Aoyagi*** and Masahiro Kudo****

ABSTRACT: It is important to characterize and control the surface of solid substances, because the properties of various functional materials depend on their surface composition and chemical structures. We introduced a specially-designed surface structural analyser for functional materials characterization in order to study the surface chemical states of functional materials based on metals, semiconductors, polymers and biomaterials. The major component of this equipment is TOF-SIMS, which can measure trace chemical species on materials' surface with high sensitivity and can be widely applied to various advanced materials and devices. In this study, the basic specifications of this apparatus were examined with respect to sensitivity, mass resolution and spacial resolution. In addition, we could obtained information on the protein distribution on biosensors and surface chemical states of hollow fibers, paying special attentions to their applicability to practical use.

KEYWORDS: TOF-SIMS, Surface Chemical Structures, Biomaterials, Hollow Fiber, Protein A.

1. はじめに

機能性高分子、バイオ関連材料、触媒、半導体、超伝導薄膜などにおいては、表面状態によってその多様な特性が大きく支配されるため、表面の化学構造・組成・分布状態を原子・分子レベルで正確に把握し、厳密に制御することが重要である。本装置においては、導体だけでなく絶縁物を含めた多様な材料表面を対象として測定することが可能であり、それらの材料表面の定性情報、化学構造、存在量(定量)を知ることにより構造解析を行うことができる。本装置の特徴として、存在する無機・有機化学種の微量検出が可能であるこ

と、三次元情報が得られ、その空間分解能が高いこと、また、分布情報が得られることがあげられる。このような特徴を生かし、多様な機能性材料表面における基礎的・応用的研究を行うことができる。

本文では平成9年度私立学校施設整備費補助金(私立大学・大学院等教育研究装置施設整備費)により本学に導入した機能性材料表面構造解析装置の原理特徴を説明した上でその性能評価の結果を示し、さらにいくつかのバイオ材料解析へ応用した結果について述べる。

2. 装置の原理、特徴

今回導入した機能性材料表面構造解析装置は一次イオンビームを試料表面に照射させ、試料表面より励起される二次イオンの飛行時間をナノ秒単位で測定し、質量分離されたデータ(マス・スペクトル)を解析する飛行時間型質量分析器(Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry :TOF-SIMS)¹⁾⁻³⁾を主たる構成要素とした総合的な表面計測装置である。

*物理情報工学科大学院生

(Graduate Student, Department of Applied Physics)

** 同助手

(Assistant, Department of Applied Physics)

*** 同教授

(Professor, Department of Applied Physics)

TOF-SIMS装置では一次イオンパルスビームを生成し、静電レンズにより細束化して試料に衝突させる。この衝突によって生じた二次イオンを二次イオン質量分析系において質量分析する。本装置においては二次イオン質量分析計として飛行時間型質量分析計を用いている。飛行時間型分析計では、式(1)に示すように電場により同じ運動エネルギーを与えられた二次イオンは質量や電荷の違いにより飛行速度が異なるために検出部に到達する時間に差が生じることを利用している。

$$T \cdot L / v = L \bullet (M / 2eU)^{1/2} \quad \text{式(1)}$$

ここでTは飛行時間、Lは飛行距離、vは飛行速度、Mは質量、eは電気素量、Uは二次イオンの引き出し電位である。よって、イオンを照射してから検出部に到達するまでの時間を測定することによってマス・スペクトルを得ることができる。図1はTOF-SIMS装置の構成を示すブロックダイアグラムである。

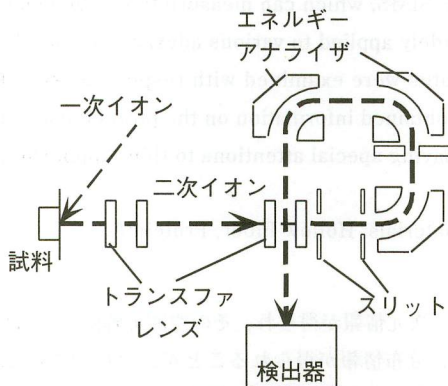


図1 TOF-SIMSの原理図

飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)法は一般に表1のような特徴がある⁴⁾。

表1 TOF-SIMS法の特徴

1. 微量検出ができる
2. 高い空間分解能が得られる
3. 全元素の分析ができる
4. 二次元元素分布を得ることができる
5. 表面化学構造情報を得ることができる

3. 装置の構成

本装置は装置本体部、制御コントロール部、データ取り込み、解析部に分けられる⁵⁾。本装置の本体部の

写真を図2に示す。

装置本体部はTOF-SIMS本体部であり、これはさらに一次イオン照射系と二次イオン質量分析系に分けられる。これらは超高真空条件下で動作される。

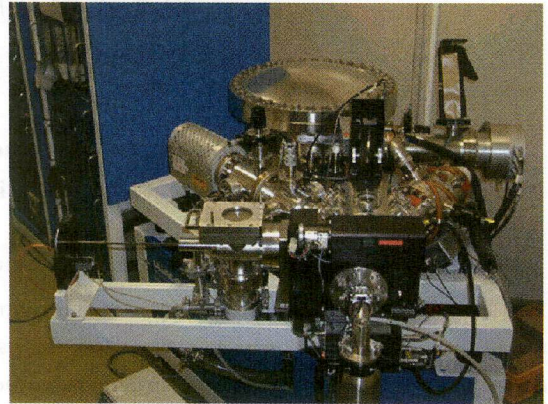


図2 装置本体部

制御コントロール部においては一次パルスイオン発生機構、イオン光学系、飛行時間型質量分析機構、イオン検出器、帯電補正電子銃、装置ベーキングのコントロールなどを行う。またデータ取り込み、解析部では得られたマス・スペクトルをコンピュータ上で専用ソフトwin cadenceを用いて解析し、多様な表面化学構造情報を得ることができる。

4. 装置の基本性能評価とバイオ材料解析への応用

本研究室においては、各種機能性材料の評価を基に、生命・医学関連材料や薬品、食品等の分野において、タンパク質を含む試料を測定するためのバイオセンサの開発を行っている。このためには抗原抗体反応を用いたセンサを開発し、アミノシラン化したガラス上にFITC標識プロテインAを固定化して作成したもの⁶⁾を用いている。本センサは測定時に分離洗浄操作が不要なこと、試薬の添加が不要ことが利点としてあげられる。このセンサの作成を高精度に実現するためには基板上でのタンパク質分子の配列を制御することが不可欠である。そのために機能性材料表面構造解析装置の基本的な諸性能を評価するとともにタンパク質の分布、状態を解析のための基礎的な検討を行った。

図3はセンサ上に固定したプロテインAタンパク質から得られたマス・スペクトルを示したものである。解析の結果、ガラス上に付着しているタンパク質に固有の二次イオンピークが検出されていることが分かった。

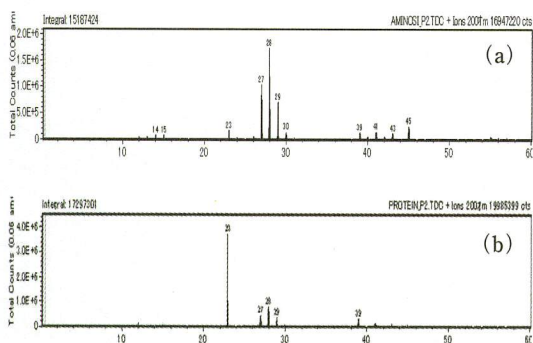


図3 タンパク質のマス・スペクトル

((a):アミノシラン化ガラス (b):プロテインA結合)

装置の最も重要な基本性能の一つである質量分解能は、分子量27の位置にあるピークの半値幅を求めることによって決定することができる。図4は図3のスペクトル中の質量数27.03に注目し、 $(C_2H_3)^+$ ピークの半値幅から本測定における質量分解能を評価した結果を示したものである。本測定条件における質量分解能は約4000であり、この様な系の評価に十分な性能を有していることを確認することができた⁷⁾。

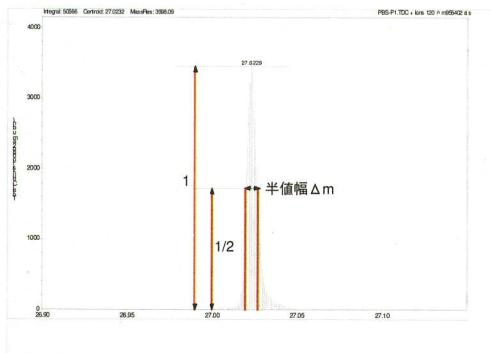


図4 質量分解能

また、本機能性材料表面構造解析装置には材料表面の元素・分子分布を高い空間分解能で表示するイメージング機能も有している。

図5に一例として、人工透析に用いられている中空糸膜を測定して得られた二次イオン像を示す。図では中空糸内径に偏析している無機塩の存在が確認できるが、このように微細で絶縁性の高い試料の機能性材料表面の評価に有効であることが分かる。今後、タンパク質の付着・分布状態の解析へ応用することが可能で

あると考えられる。

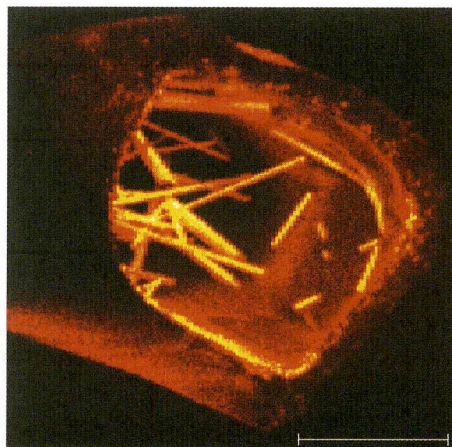


図5 中空糸膜の二次イオン像

5. まとめ

機能性材料表面構造解析装置の原理、特徴、構成について述べた。本装置は材料表面の化学種の超感度計測が可能であり、揮発性物質や有機材料を対象とした解析を行うことができる。今回、バイオ材料の表面解析に用いることができることを確認し、タンパク質の分布状態をはじめ多様な機能性材料の表面構造情報が得られることを示した。

6. 引用文献

- [1] E.Niehuis, T. H. Heller Feld, and A, Benninghoven, J. Vac. Sci. Technol. 45 (1987) 1243
- [2] B. W. Schueler, Microsc. Microanal. Microstruct. 3 (1992) 119
- [3] E. Niehuis, T. Heller, U. Jurgens and A, Benninghoven, J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 1243
- [4] 工藤正博 「二次イオン質量分析法 (SIMS)」第33回表面科学基礎講座 (2002) 303-349 w
- [5] 星孝弘, 新宮一恵, 工藤正博 「TOF-SIMS法による固体表面分析 (1) -基本技術と特徴的な測定例-」表面35 (4) (1997) 214-222
- [6] 青柳里果 博士論文 (早稲田大学) (2002)
- [7] 大岩佑子, 青柳里果, 工藤正博 投稿準備中