

解説・展望

TOF-SIMSによる材料表面の有機物の分析

村瀬 篤

Analysis of Organic Matters at Material's Top-surface by TOF-SIMS

Atsushi Murase

要 旨

飛行時間型二次イオン質量分析法 (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry; TOF-SIMS) は、イオンパルスの照射によって最表面から発生する二次イオンを、飛行時間型質量分析計で分析することによって表面の化学構造を調べる方法であり、表面1分子層を分析できる、質量分解能が高い ($m/\Delta m=10,000$)、質量範囲が広い (1 ~ 10,000)、面分解能が高い (約0.1 μm) という特徴を持つ。これらの特徴から、適用分野は、潤滑現象解析、接着現象解析、表面微量汚染物質の同定、有機表面処理の解析、高分子および生体物質の同定・構造

解析、トラブル解析など多岐にわたる。当所では1997年に本装置を導入し、これらの分野への応用を図ってきた。その結果、TOF-SIMSによる材料表面の有機物の組成分析が、これらの分野で極めて有効であることを確認した。反面、データベースの不足、定量性の無さが問題点として明確となり、特にトラブル解析に当たっては、周辺の組成情報と標準スペクトルの整備が必要であることを確認した。本稿ではTOF-SIMSの原理、特徴、応用について当所での実施例を交えながら述べる。

Abstract

Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) uses a pulsed primary ion beam to desorb and ionize species from a sample surface. The resulting secondary ions are accelerated into a mass spectrometer, where they are mass-analyzed by measuring the time they take to travel from the sample surface to a detector. TOF-SIMS features 1) the analysis of the chemical composition of the material's top-surface, 2) high mass resolution ($m/\Delta m=10,000$), 3) wide mass range (1-10,000 amu), and 4) high lateral resolution (0.1 μm), which allow its wide applications to the fields of tribology, adhesion, surface contamination analysis, organic surface treatment analysis, polymer and biochemical analyses, and

trouble shooting. Our laboratory installed TOF-SIMS instrument in 1997, and has attempted to apply it to the above fields. The results have confirmed that the qualitative analysis of organic materials on the top surface by TOF-SIMS is useful in these fields. On the other hand, lacks of database and quantitiveness have made it difficult to analyze TOF-SIMS data. Therefore, for the analysis of the data, especially in the case of trouble shooting, materials information and their standard spectra are required, and the information from other surface analyses such as XPS or IR will be helpful. This paper describes the principles, features, and applications of TOF-SIMS, including our data.

キーワード

飛行時間型二次イオン質量分析, 表面分析, 有機分析, 潤滑, 接着, 不具合解析

1. はじめに

飛行時間型二次イオン質量分析 (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry; TOF-SIMS) は材料の最表面 (数nm) を対象とした表面分析法の一つであるが, X線光電子分光 (XPS), オージェ電子分光 (AES) など他の表面分析法と比較して, 有機化合物の分子構造に関する情報が多く得られることから, 最表面の有機物を分析する手段としての応用が期待されている。TOF-SIMSは1985年に Benninghovenらによって提案¹⁾された比較的新しい分析法であるが, 欧米ではすでに普及が進んでおり, 日本でもここ数年の間に急速に普及しつつある。当所では1997年にTOF-SIMS装置を導入した。本稿では, 本装置の原理, 特徴, 応用について, 当所で実施した例を交えながら述べることにする。

2. TOF-SIMSの原理, 光学系, 機能

2. 1 TOF-SIMSの原理

一次イオンを高真空中で試料の表面に照射すると, 表面を構成する分子の一部がイオン化され, 二次イオンとして放出される。これを質量分析することによって試料表面の化学情報を得るのが二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS) の基本原理である。

SIMSの測定モードには, 一次イオンの照射量の違いによってDynamic-SIMSとStatic-SIMSの二種類があり, TOF-SIMSは後者の範疇に含まれる。それぞれ二次イオンの発生メカニズムが異なるため, 得られる情報の質が両者で大きく異なっている。

Dynamic-SIMSは, 大量の一次イオンの照射によって試料表面をスパッタすることにより, 二次イオンとして原子イオンを大量に発生させる方法であり, それによって深さ方向の高感度な元素組成分析を行う方法である。一般にSIMSといえばDynamic-SIMSを指し, 半導体分野における必要不可欠な分析手段として確固たる地位を占めている。しかし, 大量の一次イオンにより, 分子構造が破壊されるため, 有機物の分析には適さない。

一方, Static-SIMSは一次イオンの照射量を表面

の構成分子数よりも十分に少ない量にすることによって, 分子構造を維持した二次イオンを発生させる方法である。この方法では, 分子構造に関する情報が豊富に得られるため有機物の組成分析に有利である。また, 極く浅い領域 (数nm) でのみの情報が得られるため, 表面物性を説明付ける解析に有利となる。反面, 1) 発生する二次イオンの数が少ないため感度が低い, 2) イオン化効率が物質により大きく異なるため定量性が得られにくい, 3) 分子の存在状態や形態によりスペクトルが変化するためデータ解析が難しい, などの点でDynamic-SIMSに比べて不利となる。

Static-SIMSにおける二次イオンの発生メカニズムはまだ不明な点が多いが, 概略のように考えられている²⁾。Fig. 1に示すように, 一個の一次イオンが表面に衝突すると, 表面近傍の衝突カスケードにより衝突点から約5nmの領域までエネルギーが伝わる。その中の衝突点に近い領域では高エネルギーのため分子が壊れてフラグメントになりやすく, 遠い領域では低エネルギーのためマイルドなイオン化により分子イオンがしやすい。分子イオン発生領域が測定中に一定の割合で確保されているのがStatic-SIMSであり, そのようになる一次イオンの照射量は 10^{12} 個/cm²以下とされている。

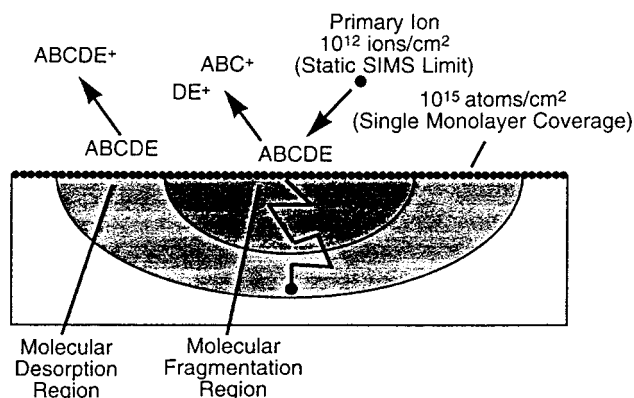


Fig. 1 Schematic showing the principle of static SIMS, large molecular ions are produced at some distance from primary ion impact.

2.2 イオン光学系

当所に導入したTOF-SIMS装置 (Physical Electronics 社製TRIFT2) のイオン光学系をFig. 2に示す。TOF-SIMSにおいては、一次イオンをパルスで照射する。本機では、一次イオンに ^{69}Ga を用いている。 ^{69}Ga などの液体金属イオン源では、一次イオンビームを約80nmまで細くできる。発生した二次イオンは一定のエネルギー (3keV) を与えられて質量分析計に導入される。その時の運動エネルギー E_{kin} と飛行速度 v との関係は式(1)で表わされる。

$$E_{\text{kin}} = eV_0 = mv^2 \quad (1)$$

e : 電荷

V_0 : 加速電圧

m : 質量

すなわち、飛行速度はイオンの質量に依存し、質量が小さいものほど検出器に到達する時間が早くなるので、飛行時間 t (一次イオンが試料に当たってから二次イオンが検出器に到達するまでの時間) によって質量分離ができる。飛行時間 t は式(2)で表わされる。

$$t = L_0 / v = L_0 (m/2eV_0)^{1/2} \quad (2)$$

L_0 は試料表面から検出器までの距離 (Mass

Spectrometer の長さ; 本機の場合は2m) を表わす。この飛行時間をTDC (Time-to-Digital-Converter) によって計測し、質量換算したものが二次イオン質量スペクトルとなる。

このときの質量分解能 ($m/\Delta m$) は、一次イオンのパルス幅 (0.5 ~ 50nsec) とTDCの時間分解能 (138psec) に依存するので、一次イオンのパルス幅を狭くするほど質量分解能の向上が期待できる。また、二次イオンはエネルギー分布を持っており、それが質量分解能を低下させる要因となる。特に原子イオンの場合には分布が広く分解能の低下が著しくなる。TOF-SIMS装置では静電場でイオンを収束させエネルギー収差を小さくすることにより、質量分解能の向上が図られている。本機の場合には、3基の静電場で二次イオンを270度回転させるTRIFTTMタイプを用いている。

質量範囲は、計測時間を十分に長くとることにより原理的には上限はない。しかし、現実には固体表面から10,000以上の質量を持ったイオンが発生する確率は極めて小さいので、本機では質量数10,000を測定の上限としている。

感度の面では、磁場型質量分析計や四重極型質量分析計と異なり発生する二次イオンをすべて検

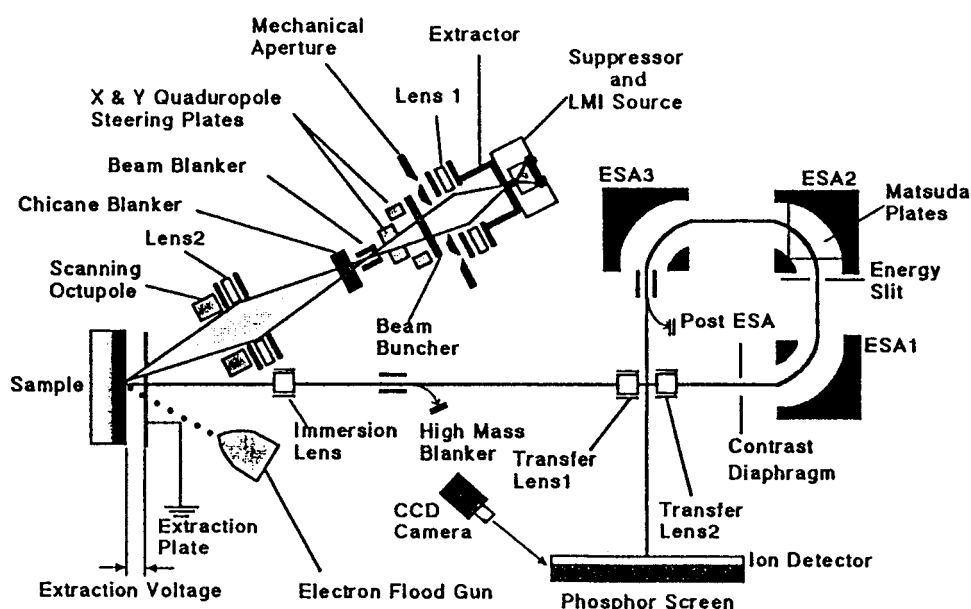


Fig. 2 Schematic diagram of TRIFTTM spectrometer.

出するため、二次イオン発生量の少ないStatic-SIMSにおいても極めて微量な成分まで検出が可能となる。

2.3 機能

本機にはTOF-SIMSの特徴を生かすため、1) イオンイメージング、2) ROI (Region of Interest) 分析、3) Rawデータ格納、4) デプスプロファイリングなどの諸機能が備えられている。

1) イオンイメージング機能；最高 $0.1\mu\text{m}$ の面分解能で、各イオンの二次元イメージを得ることができる。ただし、面分解能、質量分解能、検出感度の3要素を同時に最高にすることは原理的に不可能である。3者の関係をTable 1に示す。

2) ROI分析機能；イオンイメージにおける任意の領域の質量スペクトルを得ることができる。

3) Rawデータ格納機能；得られた二次イオンの質量スペクトルと位置情報を全て記憶することができる。格納されたデータによって測定を再現することができ、イメージング、ROI分析も自由にできる。

4) デプスプロファイリング機能；連続イオンビームによるスパッタリングを併用することによって深さ方向分析も可能であり、特に浅い領域での高分解能なデプスプロファイルが得られる。しかし、スパッタリングによって分子構造は破壊されるため、有機物の分析には適さない。

3. 特徴と応用分野

特徴と応用分野をFig. 3にまとめて示す。

前項で述べたように、TOF-SIMSの基本原理に基づく特徴として、1) 最表面分析、2) 高い質量

Table 1 Relation between mass resolution, lateral resolution, and sensitivity in TOF-SIMS.

mass resolution	lateral resolution	sensitivity
>3,000	$2\mu\text{m}$	high
3,000	$0.2\mu\text{m}$	low
300	$0.1\mu\text{m}$	high

分解能、3) 広い質量範囲があり、さらに一次イオン源として用いているGaイオン銃の特性に基づく特徴として、4) 高い面分解能がある。これらの特徴から、TOF-SIMSは有機分析において次の分野に適用できると考えられる。

1) 最表面分析（表面数nm）；潤滑、接着など表面物性を説明付けるための分析・解析に適している。

2) 高い質量分解能 ($m/\Delta m > 10,000$)；各イオンの精密質量（ミリmassオーダー）を求めることでイオンの分子式が特定でき、有機化合物の詳細な分析が可能となる。

3) 広い質量範囲（1～10,000）；Agなどの金属基板上に単分子膜を形成することにより、FD-MS (Field-Desorption Mass Spectrometry) やFAB-MS (Fast-Atom-Bombardment Mass Spectrometry) のように、高分子材料や生体物質などの詳細な構造解析に利用することができる。固体表面の分析においては、1,000前後の分子量を持った添加剤、潤滑膜などの分析に利用できる。

4) 高い面分解能（約 $0.1\mu\text{m}$ ）；表面局所での組成分析、または組成分布分析を行うことにより、製

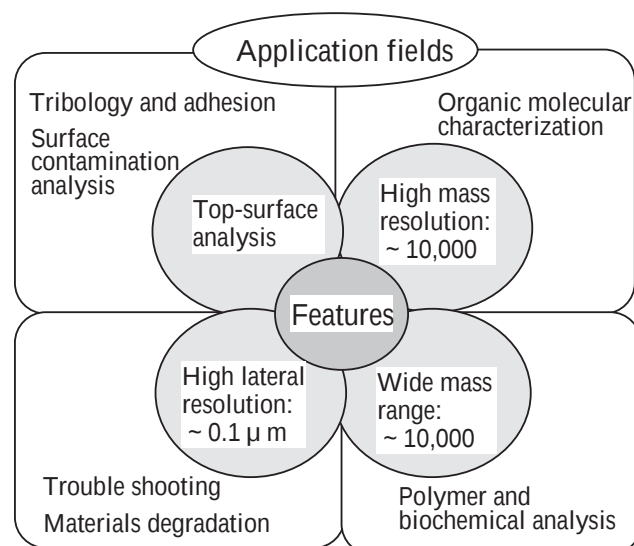


Fig. 3 The features and application fields of TOF-SIMS.

品の不具合現象の解析，材料の劣化現象解析へ利用できる。

4. 応用例

TOF-SIMSの有機分析関連の応用としては，最表面分析の特徴を生かした潤滑・接着などの表面物性に基づく現象の解析，面分解能の高さを生かした微小部または分布状態の分析，質量範囲の広さを生かした高分子・生体分子の化学構造解析などが考えられる。以下に，当所での実例および世の中での研究例を述べる。

4.1 潤滑現象解析

オイルなどに添加される潤滑剤は，摺動面に吸着または反応して極く薄い有機膜を形成し，それによって潤滑機能を発現するものと考えられる。従来，このような潤滑膜の分析は主にX線光電子分光法(XPS)を用いて行われてきたが，吸着分子種の特定，有機化学構造の解析には十分ではなかった。TOF-SIMSは，XPSと同様に極く薄い層の分析ができ，かつ有機物の特定，有機化学構造の解析が可能であることから，潤滑膜に関して従来知られなかった情報が得られると期待できる。

ここでは，各種潤滑剤を添加した燃料によって試験した潤滑面において，潤滑剤として機能した成分を特定した例について述べる。燃料中で荷重をかけながら鉄板とバーベル型回転子とを摺動させ（バーベル試験），鉄板をヘキサソで超音波洗浄した後の摺動部をTOF-SIMS分析した。潤滑性能の特に高い燃料による潤滑面と，潤滑剤を添加しない燃料による潤滑面のTOF-SIMSスペクトルをFig. 4に示す。前者に特有の成分として m/z 284の $C_{18}H_{38}NO$ ， m/z 256の $C_{16}H_{34}NO$ などからステアリン酸アミド($C_{18}H_{35}CONH_2$)が同定され，これが潤滑面において有機膜を形成していることが明らかになった。潤滑剤が混合系である場合でも，実際に潤滑に寄与した成分のみが分析でき，有効成分を絞り込むことが可能になるとと思われる。

4.2 接着現象解析

接着性に影響する因子としては，最表面の官能基組成，表面汚染，添加剤のブリードなどが考えられる。これらの内，表面汚染物や添加剤の特定，あるいは微小部を対象とする場合に，TOF-SIMS

が有効な手段となる。

Fig. 5に，めっきの微小な剥離部に残る剥離原因物質を特定した例を示す。下地の鉄イオン（剥離部であることを表わす）と同じ分布を持つ成分（剥離部特有成分）としてシリコンが検出され，これがめっきの接着不良の原因と推定された。

4.3 表面微量汚染物の同定

表面の微量汚染は接着阻害だけでなく，半導体，デバイス，電子部品などにおいて種々の不具合の原因となるものであり，その特定は品質保証の面から極めて重要といえる。特に有機系の微量な汚染では，XPSでは汚れが有機物であるという以上の解析は困難であり，赤外反射法では単分子層に近い有機層は検出困難であることから，有機汚染の同定はTOF-SIMSの最もポピュラーな利用分野の一つになっている³⁻⁶⁾。

ここでは，Ni電極上の微量な有機汚染を特定した例を示す。汚れが疑われるNi電極と，それを溶剤で洗浄した後の表面のTOF-SIMSスペクトルをFig. 6に示す。有機汚染はTrimethylolpropane-*tert*-butylbenzoateと同定され，出処が明確になったことにより汚れ対策の指針を立てることができた。この事例では，周辺の材料の情報から汚染物のある程度予測し，関連する標準スペクトルと比較することにより同定できたものである。

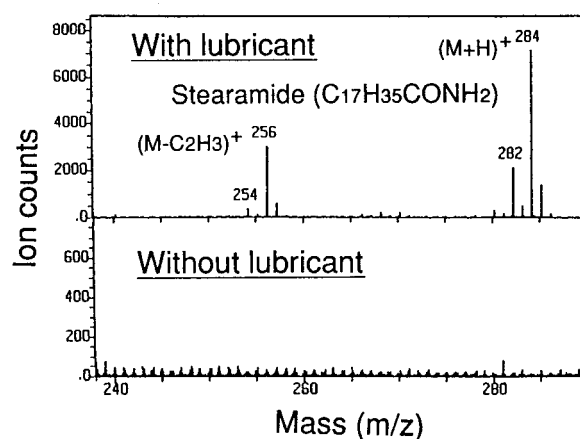
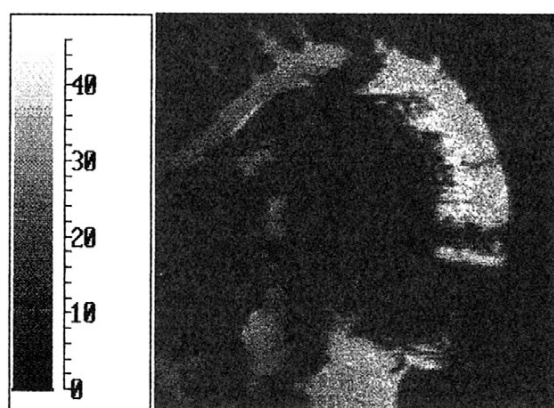


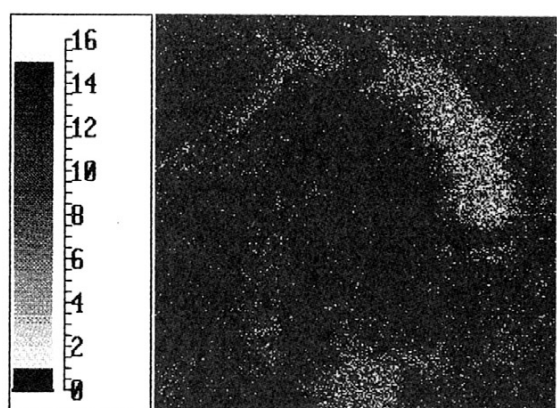
Fig. 4 TOF-SIMS spectra of friction part of the test pieces for fuels.

4.4 表面処理の解析

材料の表面物性を改質するために、しばしば表面処理が施されるが、この解析にもTOF-SIMSが有力な手段として期待されている。ここではFRP (Fiber Reinforced Plastics) 用ガラス繊維の表面処理剤の分析を試みた例を述べる。TOF-SIMSによる表面処理膜の構造解析はWangらによって種々検討されているが⁷⁻⁹⁾、樹脂中から採取した繊維の分析ではない。ここでは、実際のFRPから採取したガラス繊維一本(約10 μ m径)の表面のTOF-SIMSスペクトルと帰属をFig. 7に示す。この図が



Fe image



Silicone (C₅H₁₅Si₂O) image

100 microns

Fig. 5 TOF-SIMS imaging of peeling part of iron plated with chromine.

ら、マトリックス樹脂及びコンタミ以外の成分として有機シリコン、含酸素フラグメントが検出され、図中に示すような表面処理剤が使われているものと推定された。この例では処理剤のタイプを別の情報から予測し、帰属したものであるが、任意の処理剤の同定を可能にするためには、標準データの整備が不可欠と考えられる。

4.5 高分子および生体物質の化学構造解析

TOF-SIMSの質量範囲の広さを生かして、高分子、生体物質の化学構造解析を行う試みは、欧米を中心に精力的に行われてきた。表面分析の範疇からはずれるが、Agなどの金属上に試料の単分子膜を作製することで10,000前後の高質量スペクトルが得られている¹⁰⁾。また、生体物質に関しては、MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) やFAB-MSのようにマトリックスを選択することでイオン化効率を高める試みもなされている。

最近では高分子の分子量とフラグメンテーションとの関係も一部で求められ、それを利用して高分子材料表面における分子量の面内分布を評価した例がある¹¹⁾。表面汚染による妨害など、実際に応用するには課題が多いが、今後精力的に検討され発展する分野と考えられる。

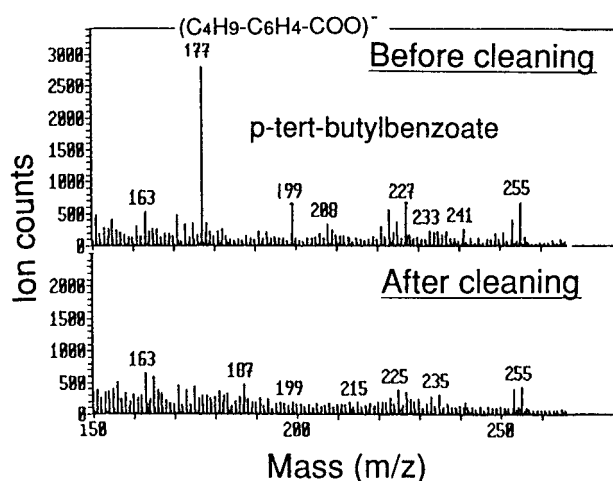


Fig. 6 TOF-SIMS spectra of the surface of Ni pad.

4.6 トラブル解析

潤滑，接着，デバイス，電子部品などの諸分野における各種トラブルに対して，TOF-SIMSは微小部における表面微量付着物の特定，有機分子構造の変化などの解析により，大きく貢献できる分析手法であり，当所でも多く利用されている。ただし，微量な成分の同定ができる反面，主成分を見落とす危険性を持っており，結果の解釈に当たっては主成分分析に適したXPS，EPMA，IRなどを併用するのが望ましい。

5. 課題

今後TOF-SIMSをより有効に利用するためには，次の課題を解決する必要がある。

- 1) 標準スペクトルの整備
- 2) 定量性の向上
- 3) 分子状態によるスペクトル変化の解明

また，TOF-SIMSの利用価値が高い接着の問題（塗膜の密着性，金属と樹脂との接着など）に対

しては，現状では官能基の種類をスペクトルから識別することはできないため，誘導体化法など，官能基ごとに定量する技術の開発が必要である。

6. まとめ

TOF-SIMSの利用は，従来元素組成情報を得るのが主体であった最表面分析の分野に初めて分子構造情報を得る手段を導入したものと位置づけられ，最表面の分析でこれまで得られなかった新しい分子構造情報が次々と得られている。反面，データベースの不足，定量性の無さ，分子の存在状態によるスペクトル変化などが，データの解釈を非常に難しくしている。従って，当面は可能な限り他の分析法を併用して解釈を進めながら，データベースの整備を進めていく必要がある。解釈の難しさは，逆にTOF-SIMSの状態分析法としての可能性を示唆するものであり，今後の大いなる発展が期待される分析法である。

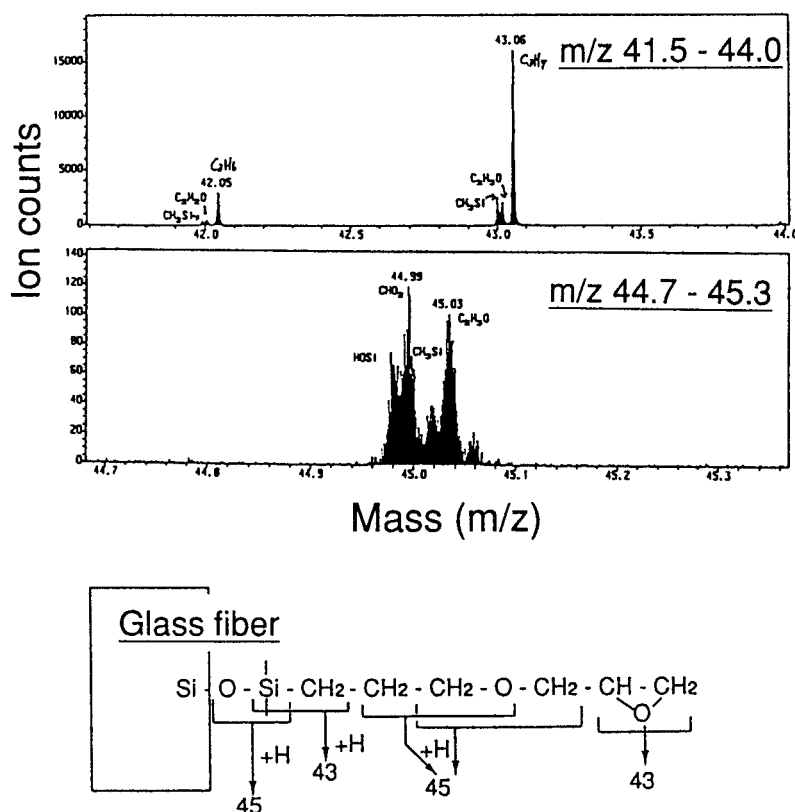


Fig. 7 TOF-SIMS spectrum and its assignments of surface treated glass fiber.

参考文献

- 1) Steffens, P., Niehuis, E., Freise, T., Greifendorf, D. and Benninghoven, A. : J. Vac. Sci. Technol., A3(1985), 1322
- 2) Bertrand, P. and Weng, L-T. : Mikrochim. Acta, 13(1996), 167
- 3) 佐渡学, 飯田裕幸, 阿部勝正, 藤本武利 : 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, 13(1995), 75
- 4) Hattori, A. : J. Non-Cryst. Solid, 218(1997), 196
- 5) Gates, J. K. and Molis, S. E.: SIMS 10, (1997), 511
- 6) Hattori, A. : ガラス表面研究討論会, 7(1998), 11
- 7) Wang, D., Jones, F. R. and Denison, P. : Catal.Today, 12(1992), 375
- 8) Wang, D. and Jones, F. R. : J. Mater. Sci., 28(1993), 1396
- 9) Wang, D. and Jones, F. R. : Compos. Sci. Technol., 50-2 (1994), 215
- 10) Benninghoven, A., Hagenhoff, B. and Niehuis, E. : Anal. Chem., 65-14(1993), 630A
- 11) Reihs, K., Voetz, M., Wolany, D. and Benninghoven, A. : Fresenius J. Anal. Chem., 358-1/2(1997), 93

著者紹介



村瀬 篤 Atsushi Murase

生年：1955年。

所属：有機分析研究室。

分野：有機材料のマイクロ分析，表面分析。

学会等：日本分析化学会，高分子学会会員。