

技術報告

ToF-SIMS における冷却測定 —有機材料表面の測定における繰り返し性の向上—

伊藤 博人*

コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社 材料技術研究所 分析技術室

〒191-8511 東京都日野市さくら町一番地

*Hiroto.Itoh@konicaminolta.jp

(2010年1月16日受理; 2010年2月15日掲載決定)

飛行時間型二次イオン質量分析法 (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) は、材料最表面に存在する物質の化学構造情報を得ることができる点で有機材料の表面分析には非常に有用なツールである。しかし、測定が高真空中で行われるため、いわゆる“真空ダメージ”により本来測定したい状態とは異なる状態を分析している場合、あるいは再現性のある結果が得られない場合がある。このような場合、試料の冷却が効果的である。本報告では、試料冷却により、“真空ダメージ”を低減し、再現性を保ちながら有機材料表面の ToF-SIMS 測定を行った例について報告する。

Sample Cooling Technique for ToF-SIMS Measurement - Improvement in Repeatability for Measurement of Organic Material Surface -

Hiroto Itoh*

KONICAMINOLTA TECHNOLOGY CENTER, INC.

No.1.Sakura-machi, Hino-shi Tokyo 191-8511, JAPAN

*Hiroto.Itoh@konicaminolta.jp

(Received: January 16, 2010; Accepted: February 15, 2010)

Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS), which has an advantage that can acquire structural information of chemical species existing on very near surfaces of substances, is one of the most useful tools for surface analysis of organic materials. However, since TOF-SIMS measurements are normally carried out in high vacuum environment, in some cases, we have actually measured unwanted conditions differed from original surface states where one would like to obtain, or can not obtain reproducible results, due to so-called “vacuum damage”. In such cases, sample cooling technique provides an effective mean. In this report, some example about ToF-SIMS measurements on organic material surfaces are presented, reducing a “vacuum damage” and keeping reproducibility by using a sample cooling technique.

1. 緒言

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、高

い表面感性、適度な空間分解能、高い検出感度、等の特徴を持つ。特にマスペクトルに現れるピークを解析することにより、材料最表面に存在する物

質の化学構造情報を得ることができる。ToF-SIMS 測定から得られる化学構造情報は、これまで有機材料に用いられてきた X 線光電子分光法より詳細であり、ToF-SIMS は有機材料の表面分析には非常に有用なツールとして急速に普及している。

一方、高分子フィルム等の有機材料は付加価値向上のため、表面に機能を持たせたり、積層構造をとる場合がある。このような有機材料を用いた製品では積層不良等のトラブルに有機材料に添加されている機能性添加剤のブリードアウトが関与している場合がある。このようなトラブルの原因解析など、有機材料表面の解析においても表面に存在する化学種の同定に ToF-SIMS は威力を発揮する。さらに ToF-SIMS のもつ”化学種の同定能力“を定量的な材料表面の化学組成評価に用いることにより、トラブルを未然に防ぐ、品質管理に用いることができると考えられる。

しかし、ToF-SIMS 測定が高真空中で行われるため、試料最表面から蒸気圧の高い物質が揮発してしまう、配向が変化してしまう、などのいわゆる“真空ダメージ”により本来測定したい状態とは異なる状態を分析している場合、あるいは繰り返し性のある結果が得られない場合があることが知られている。このような“真空ダメージ”を回避するためには試料の冷却が効果的である。本報告では、冷却測定により、“真空ダメージ”を低減し、有機材料表面の化学組成を定量的に、繰り返し性よく測定できた例、および、測定を効率的に、かつ精度よく測定を行うために行った工夫について報告する。

2. 真空ダメージの例

Fig. 1 に本報告で用いている試料フィルム表面の ToF-SIMS 測定結果を示す。測定には Physical Electronics 製 2100TRIFT II を用いている。一次イオン種はインジウムであり、一次イオン電流は 0.27 pA で

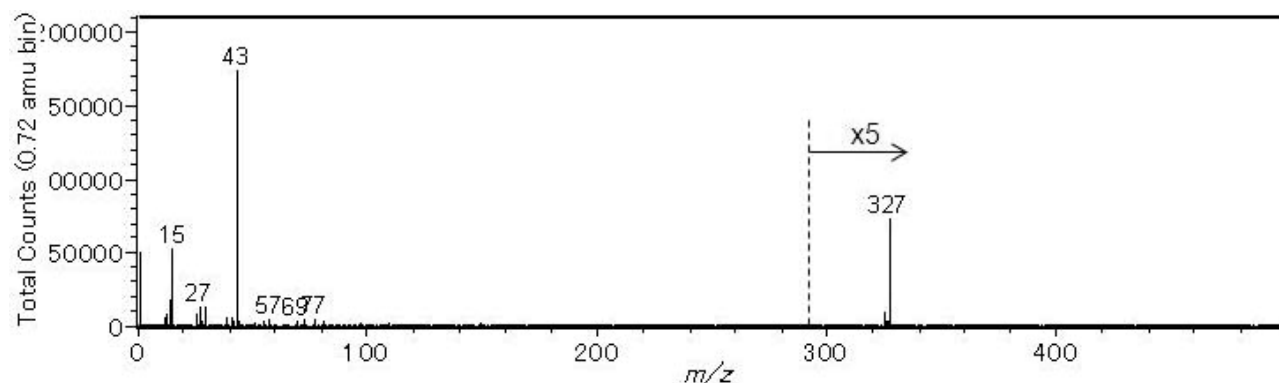


Fig.1. Positive ion ToF-SIMS spectrum of polymer film surface. $m/z=15, 27, 43$: Fragment ion from film substrate. $m/z=327$: $[M+H]^+$ of Additive.

ある。質量走査範囲は $m/z=0.5$ から 2000, 測定エリアは $60 \mu\text{m}$ 角で、2 分間の積算を行っている。また、帯電中和のため、電子中和銃を使用している。低質量側に観測されるピーク ($m/z=15, 27, 43$) はフィルム材料からのフラグメントイオンである。 $m/z=327$ にピークが確認されるが、これが添加剤の分子イオンピークである。

Table 1 にフィルム材料を常温で測定した場合の添加剤由来の二次イオン強度の変化を示す。測定は同一の試料から切り出した 2 つの試料片を試料ホルダに装着し、予備排気後、分析室に導入し、まずひとつの試料を測定した場合を試料導入直後 (0 分) とし、分析室に導入してから 10 分後に測定した場合と比較した。二次イオン強度の変化は、対象とするイオンの強度、この場合は添加剤の分子イオンピーク ($m/z=327$) 強度を検出された全イオン強度 (この場合は質量走査範囲の $m/z=0.5\sim 2000$ 間で観測された全イオンの強度) で規格化した相対イオン強度で比較する。本報告では同一種類の試料を用いて測定、解析をしており、今後断りのない限り、全イオン強度は $m/z=0.5\sim 2000$, 添加剤のイオン強度は $m/z=327$ の強度を示す。

試料を分析室に導入した直後に測定した場合、添加剤の分子イオンピークの相対イオン強度は 8.49×10^{-3} である。一方 10 分後に測定した場合、添加剤の分子イオンピークの相対イオン強度は 5.80×10^{-3} であり、10 分の間に相対イオン強度は当初の値から 30% 程度低下している。これは添加剤の蒸気圧が比較的高いため、高真空中に保たれている質量分析装置内で測定対象である添加剤が揮発しているためと考えられる。

Table 1 Changes in the relative ion intensity from the additive at room temperature measurement.

Parking time in UHV before measurement (min)	Ion intensity		Relative ion intensity ^{c)}
	Total ^{a)}	Additive ^{b)}	
0	626306	5323	8.49×10^{-3}
10	629658	3652	5.80×10^{-3}

a) $m/z = 0.5 \sim 2000$ b) $m/z = 327$ c) $(\text{relative ion intensity}) = \frac{(\text{ion intensity from additive})}{(\text{total ion intensity})}$

3. 試料冷却の効果

「2. 真空ダメージの例」に述べたように有機材料に用いられている添加剤には蒸気圧が高いものがあり、超高真空中に試料が導入される ToF-SIMS 測定では測定中に試料の揮発、配向変化が起こる、いわゆる“真空ダメージ”により正しい測定結果が得られない場合がある。冷却測定はこれらの真空ダメージを回避し材料表面の真の姿を測定する有効な手段である[1-3]。Table 2 に -100°C にて測定した場合の結果を示す。

Table 1 同様、試料を分析室に導入した直後に測定した場合および導入から 10 分後の測定結果である。添加剤の相対イオン強度は分析室内導入直後、 7.74×10^{-3} であったのに対し、冷却測定の場合は分析室内導入から 10 分後の測定でも 7.67×10^{-3} であった。試料導入から 10 分後の測定においても相対イオン強度は試料導入直後の測定に対し 99% 程度の値を保っている。試料冷却により添加剤の揮発が抑制されたものと推察され、揮発性のある添加剤の測定に対し、試料冷却が有効なことが示唆される。より長

時間にわたり、添加剤の相対イオン強度の変化を確認した結果を Fig. 2 に示す。温度制御を行わない場合、試料を分析室内に導入し、60 分後に測定した場合、添加剤の分子イオンの相対イオン強度は導入直後に測定した場合の約 50% 程度に低下している。一方 -80°C 、 -120°C での測定では試料導入から 60 分後の測定においても添加剤の分子イオンの相対イオン強度は試料導入直後と比較し、ほとんど変化が認められない。冷却測定により、添加剤の揮発が抑制された結果、長時間にわたり安定した測定が可能になったことがわかる。

Table 2 Changes in the relative ion intensity from the additive at -100°C measurement.

Parking time in UHV before measurement (min)	Ion intensity		Relative ion intensity ^{c)}
	Total ^{a)}	Additive ^{b)}	
0	721552	5585	7.74×10^{-3}
10	712685	5468	7.67×10^{-3}

a) $m/z = 0.5 \sim 2000$ b) $m/z = 327$ c) $(\text{relative ion intensity}) = \frac{(\text{ion intensity from additive})}{(\text{total ion intensity})}$

4. 冷却測定の効率化と品質管理への応用

企業において表面分析手法は品質管理にも活用される。品質管理においては繰り返し性がよく、かつ多量の試料を測定できることが求められる。

本報告で用いている装置には冷却システムがオプ

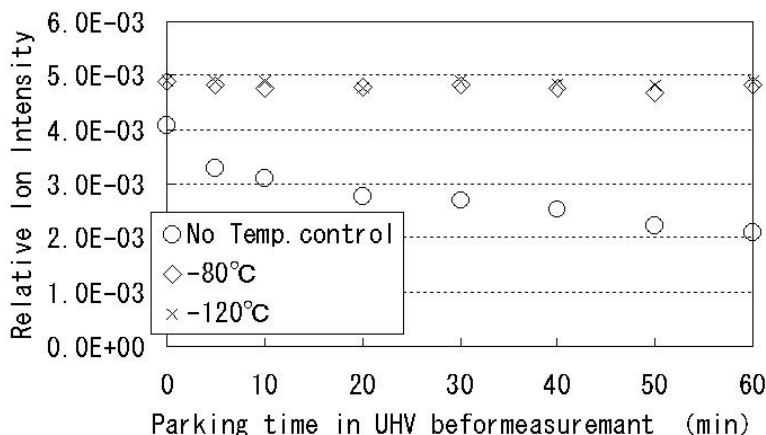


Fig. 2. Changes in the relative intensity of additive as a function of parking time in UHV before measurements.

ションとして設定されている。分析室内のプレートを、低温ガスを用いて冷却する機構である。本報告では液体窒素デューワーに浸漬した銅製のパイプを用いて、低温ガスの流量を増やすことができるように装置の一部に改良を施した。更に、測定の手順を検討することにより、比較的短時間で数多くの試料の測定を繰り返し性よく測定することが可能となった。以下に品質管理への適用について記す。

4.1. 冷却速度の向上

本報告で用いている冷却システムの概略を Fig. 3 に示す。装置外部に設置された銅パイプ製のコイルを液体窒素に浸漬する。銅パイプに流した窒素で分析室内の冷却プレートを冷却する。冷却プレートの温度を熱電対でモニターし、冷却温度は銅パイプに流す窒素の流量で制御している。

本システムにおける試料温度の時間変化を Fig. 4 に示す。試料ホルダを室温のまま分析室に導入すると冷却測定に適した温度に達するまで約 40 分かかることがわかる (Fig. 4 中の A 点)。

より多くの試料を測定する、つまり冷却など準備

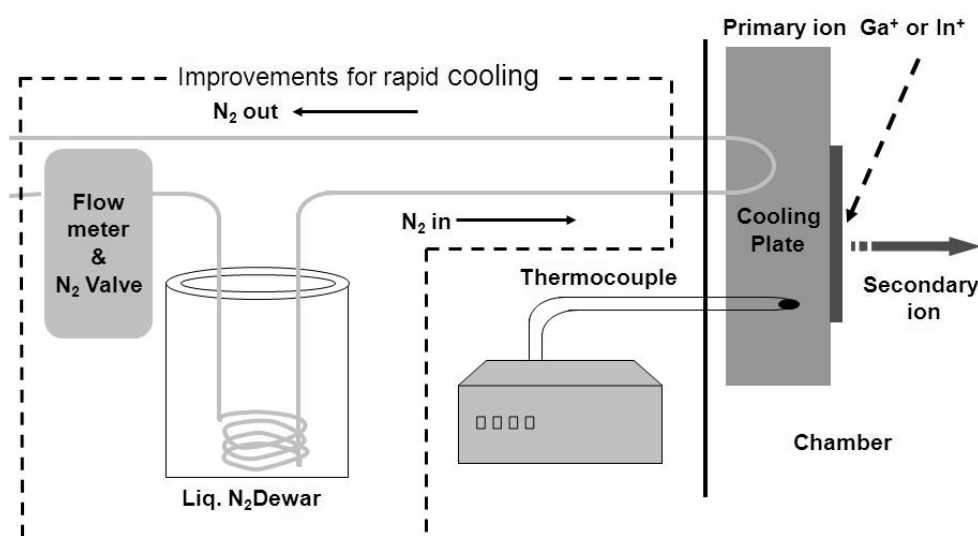


Fig. 3. Overview of cooling system.

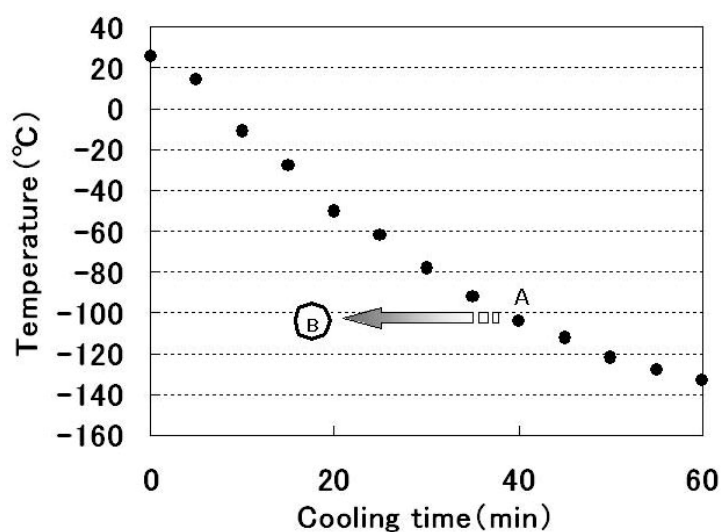


Fig. 4. Time variation of sample temperature. Times to reach -100°C are about 40 min for A (No pre-cooling) and 10~20 min for B (In pre-cooling).

の時間を短くする工夫として、現在は予備排気室に試料を導入する前に試料を液体窒素にて冷却している。試料を予備排気室へ導入する前に冷却することにより、分析室内へ導入後、より迅速に測定温度に達することが可能となり、 -100°C で測定する場合、試料準備から 10~20 分で測定可能な状態にすることができる (Fig. 4 中の B 点)。尚、試料を予備排気前に冷却する場合、試料ホルダに装着した試料をそのまま冷却すると試料表面に付着していた水を凍らせ、分析室内でその氷を測定することになるため、予備排気前の冷却前に窒素パージを行い、試料表面の水を除く処理を行っている。

4.2. 繰り返し性の向上

「4.1. 冷却速度の向上」に記した工夫により、迅速な測定準備が可能となった。ある手法を品質管理に適用しようとした場合、繰り返し性が良好なことが求められる。今回の例では繰り返し性に影響する因子として、

- 予備排気前の冷却
- 予備排気
- 測定温度

があげられる。これらのパラメータの最適化を行い、a), b)についてはそれぞれの時間を一定にすること、c)については測定時の温度を $-100\pm 3^{\circ}\text{C}$ に収めることとした。

4.3. 品質管理への応用

上記システムを用いた場合の繰り返し性について確認した。試料はこれまで測定例を示してきたフィルム状のもので、添加剤を含有している。測定は

- 予備排気前の窒素パージ及び事前の冷却 (時間管理)
- 予備排気 (時間管理)
- 分析室内への導入、真空度及び温度安定待ち
- 測定

の手順で実施している。同一ロットの試料を 12 日にわたり一日あたり 3 回測定した。 $m/z = 0.5$ から 2000 の全イオン強度および添加剤の分子イオン強度を Fig. 5 に、全イオン強度で規格化した添加剤の分子イオン強度を Fig. 6 に示す。

全イオン強度で規格化した相対イオン強度の相対標準偏差は 2.8% であり、非常に良好である。この条件によりあるフィルム表面の添加剤の相対イオン強度をモニターした。その結果を Fig. 7 に示す。

あるロットについては相対イオン強度が他ロットと比較して大きくなっており、そのロットでは密着性が悪く、ToF-SIMS を用いた評価により、品質管理を行えることが実証できた。

5. 冷却測定における注意点

これまで述べてきたように冷却測定は有機材料中の添加剤など蒸気圧の高い材料に見られる“真空ダメージ”を回避する有効な手段である。一方で、冷却温度によってはかえって問題を引き起こしかねない。Fig. 8 にこれまで測定してきたフィルム試料を -150°C で測定した結果を示す。

$m/z = 200$ から 600 付近に $m/z = 18$ おきのピークが確認される。これは装置内で再付着した水のクラスターを観測してしまっている場合である。試料を含めた試料ホルダを過度に冷却することで、分析室内に残留している水が試料表面に付着してしまったと

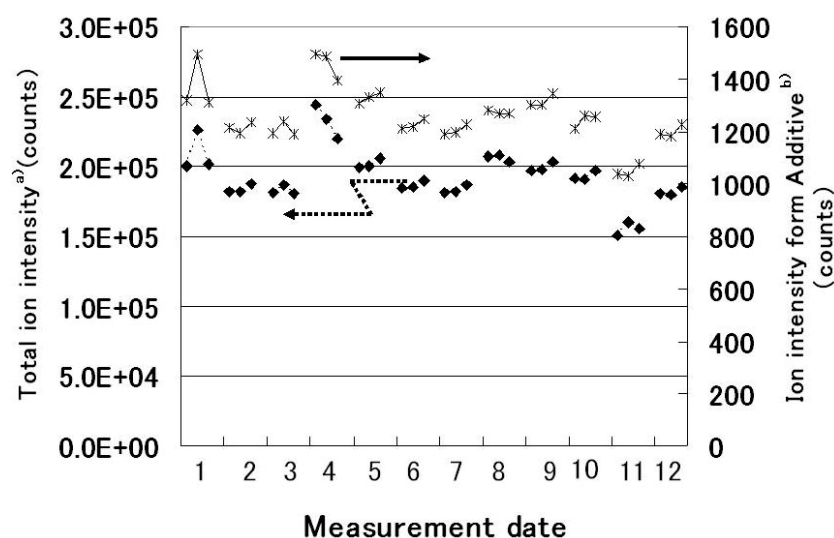


Fig. 5. Day variation of the measurement results shown by ion intensity in a same lot sample. a) $m/z = 0.5\sim 2000$. b) $m/z = 327$.

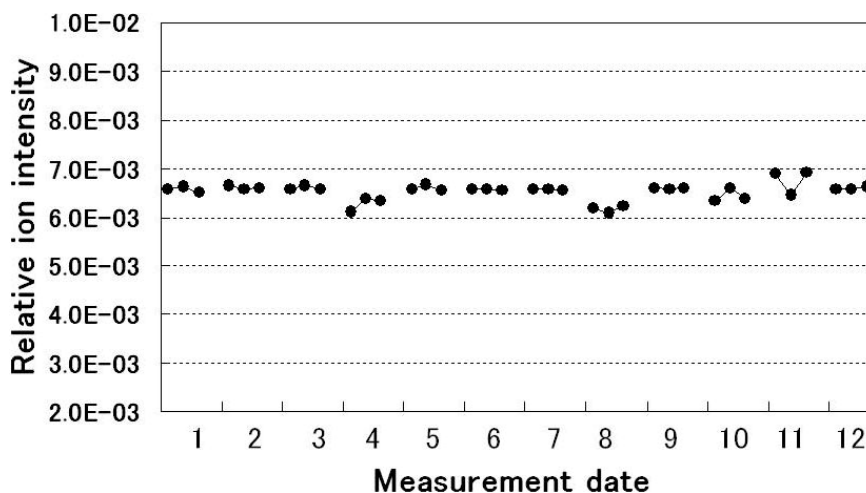


Fig. 6. Day variation of the measurement results shown by relative ion intensity in a same lot sample.

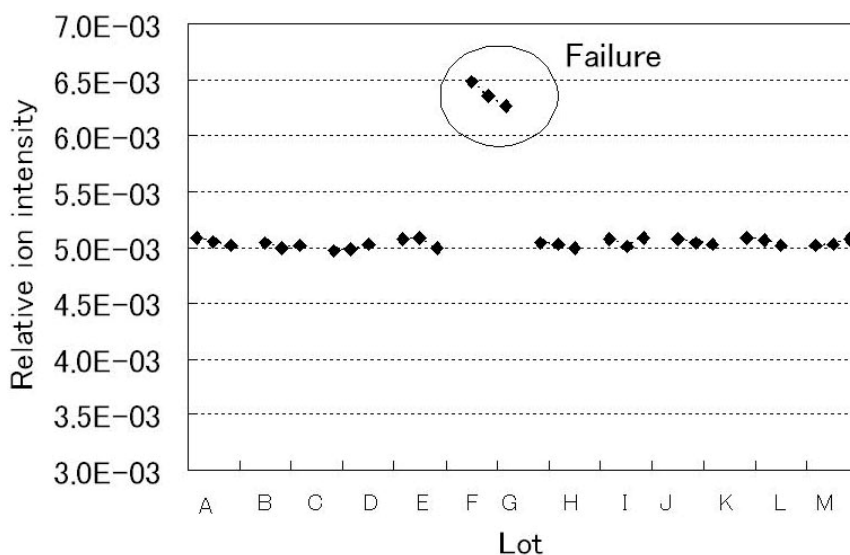


Fig. 7. Batch test results by ToF-SIMS measurement for Film sample.

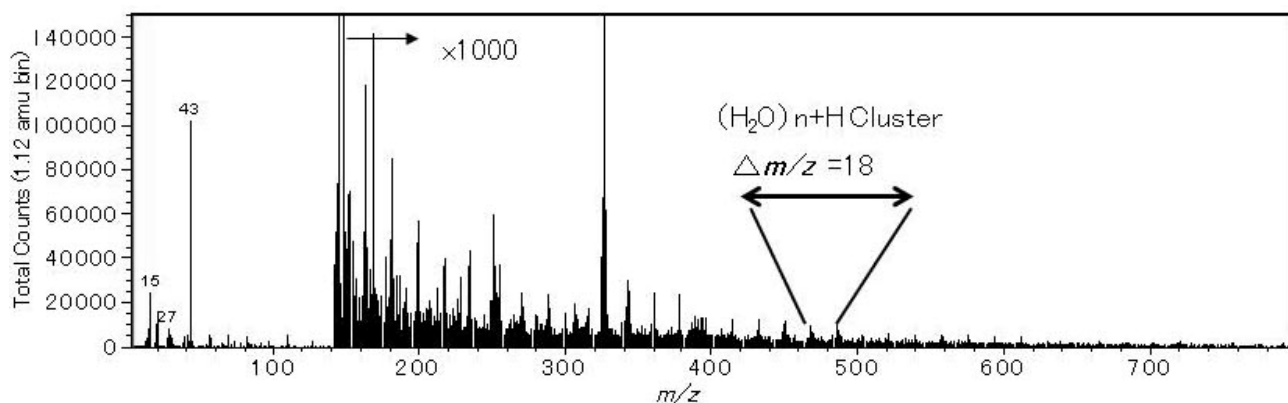


Fig. 8. Positive ion ToF-SIMS spectrum of film sample measured at -150°C

考えている。水のクラスターは感度が高いので、試料表面の解析を行う際に大きな妨害となる。Fig. 9 に試料温度と H_3O^+ (水の水素付加イオン) イオン強度の関係を示す。-100°C 以下になると H_3O^+ の強度が増大していることがわかる。試料温度は低い方が蒸気圧の高い物質の測定には有効であるが、測定温度を過度に下げるとこのような障害が起こる場合があり、冷却温度は適切に設定する必要がある。

6. 結言

有機材料、特に比較的蒸気圧の高い添加剤を含む有機材料はごく一般的に用いられている。そして、そのような有機材料の表面はその機能を発現する場であることが多い。ゆえに有機材料の表面化学分析は重要であるが、比較的蒸気圧の高い添加剤を含んでいる場合、真空ダメージにより、意図した表面の測定ができない場合がある。これまで記してきたように、試料冷却はこのような比較的蒸気圧の高い添加剤を含む有機材料の測定に非常に効果的であり、かつ、定量的な表面の評価につながる手法であると考えている。

今回挙げた例のほか、試料冷却により、

- ・故障解析：揮発性のある物質が原因と推察される場合原因物質を消失させることなく、測定を行う。
- ・金属、無機物質表面への吸着物質測定
- ・測定時の析出抑制
- ・デプスプロファイル測定時の表面あれ、打ち込み低減 [4]

等にも冷却測定は効果があることがわかっている。

7. 参考文献

- [1] 岩丸俊一, SIMS 新技術WG 第一回研究会予稿集 4 (2000).
- [2] 工藤正博, 梅島真也, 成蹊大学工学研究報告 39, 27 (2002).
- [3] S.Miyaki, A.Yoshida, Y.Yamamoto, and K.Takeuchi, *Appl. Surf. Sci.* **203-204**, 836 (2003).
- [4] C. M. Mahoney, A. J. Fahey, G. Gillen, C. Xu, and J. D. Batteas, *Anal. Chem.* **79**, 837 (2007).

査読コメント

査読者 1. 阿部芳巳 (三菱化学科学技術研究センター)

本投稿原稿は、ToF-SIMS の試料冷却測定を品質管理分析にまで活用している例が独自の工夫を含めて紹介されており、実用分析の現場を反映した技術報告として JSA に掲載する価値が高いと考えます。

[査読者 1-1]

2 章の“試料を装置に導入した直後”および“10 分後”という記述は、予備排気室での予備排気を終え分析室に導入した時間を起点として、直後、10 分後でしょうか？その場合、予備排気の際の排気時間或いは到達真空度を常に一定値に制御しているのでしょうか？予備排気に関して補足いただくと、冷却測定の全体の流れが分かりやすくなると思います。

[著者]

2 章には“測定は同一の試料から切り出した 2 つの試料片を試料ホルダに装着し、予備排気後、分析室に導入し、まずひとつの試料を測定した場合を試

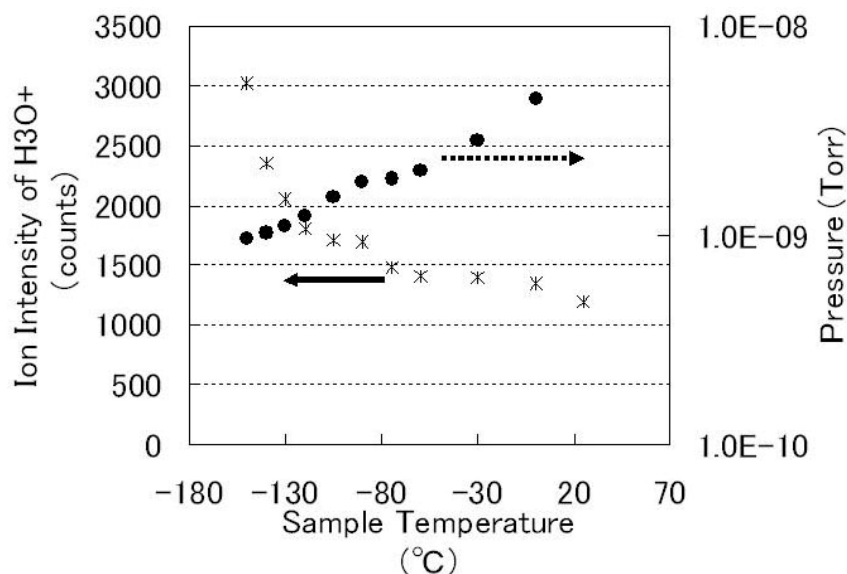


Fig. 9. Relationship between sample temperature and ion intensity of water ($m/z = 19$: H_3O^+).

料導入直後 (0 分) とし、分析室に導入してから 10 分後に測定した場合と比較した。”を加えました。冷却測定時に関しても、4.2 章を設け、予備排気の時間を一定にすることを明示しました。

[査読者 1-2]

Table 1, 2 で $m/z = 0.5=2000$ の質量範囲の全イオン強度による規格化を利用しています。この質量範囲では H^+ が含まれ、 H^+ は真空環境やその他の要因で変動しやすいことが懸念されますが、 H^+ の強度は全イオン強度に対しておおよそどれくらいだったのでしょうか？

[著者]

H^+ イオンの強度は全イオン強度の約 5% です。すべての測定ではありませんが、いくつかの測定でこの H^+ イオンの強度もモニタしていますが、結果に大きな影響を与えてはませんでした。

[査読者 1-3]

3 章の第 2 段落で“装置の一部に改良を施し”という記述がありますが、具体的な改良点を 3.1 節の冷却システムの説明の箇所ですべて示していただくと、Fig. 3 の掲載の意図がより明確になると考えます。

[著者]

本報告で用いている装置には冷却システムがオプションとして設定されている。分析室内のプレートを、低温ガスを用いて冷却する機構である。本報告では液体窒素デュワーに浸漬した銅製のパイプを用いて、低温ガスの流量を増やすことができるように装置の一部に改良を施した。更に、測定の手順を検討することにより、比較的短時間で数多くの試料の測定を繰り返し性よく測定することが可能となった。”を加え、図に改良した部分を明示しました。

[査読者 1-4]

3.1 節で、冷却時間の短縮を図るために、予備排気室導入前に試料を液体窒素で冷却する工夫を紹介していますが、もし大気下で試料を冷却すると、装置導入前に試料表面に氷が付着してしまうようなことは起きないのでしょうか？

[著者]

大気下でそのまま試料を冷却するとご指摘のとおり、試料表面に氷が付着してしまい、分析室内では氷を測定することになってしまいます。それを防ぐため、予備排気室に窒素パージを行うためのグローブバックを接続し、予備排気前に窒素パージを行い、

水分を除去する作業を行っています。

“尚、試料を予備排気前に冷却する場合、試料ホルダに装着した試料をそのまま冷却すると試料表面に付着していた水を凍らせ、分析室内でその氷を測定することになるため、予備排気前の冷却前に窒素パージを行い、試料表面の水を除く処理を行っている。”を加えました。

[査読者 1-5]

3.3 節で、 -100°C 以下になると H_3O^+ の強度が増大することを示していますが、その理由としてはどのようなことが考えられるのでしょうか？

[著者]

“試料を含めた試料ホルダを過度に冷却することで、分析室内に残留している水が試料表面に付着してしまっただと考えている。”を加えました。

査読者 2. 飯田真一 (アルバック・ファイ)

本論文は、添加剤成分のロット間の量的な比較を目的とした、繰り返し性の良い測定を行うための方法について詳細に議論されており、実用的にも非常に価値の高い論文と考えます。ただし、掲載を採択する前に、同様の分析に従事している読者のためにも以下の 3 点を含めた「最適化されたプロトコル」として試料の pre-cooling から測定までの流れを追記頂けると親切かと思えます。ご検討のほど宜しくお願い申し上げます。

[著者]

4.3 節に測定の流れを追加しました。

[査読者 2-1]

試料は予備排気室での真空排気を行っていますが、予備排気室では高真空ではないため揮発することは考えなくてもよいのか、それとも予備排気室での排気時間のファクターを考慮しているのか、記載頂ければと考えます。

[著者]

常温測定では予備排気室でも添加剤が揮発していると考えていますが、冷却測定では 4.1 節に示したように、予備排気前から試料を冷却しており、予備排気時の試料揮発の影響は大きくないと考えています。

[査読者 2-2]

試料の pre-cooling についてですが、大気中で行うと試料表面に霜が付着することが予想されますが、

どのように回避されているのでしょうか？

[著者]

阿部さんのご質問への回答と同じですが、大気下でそのまま試料を冷却するとご指摘のとおり、試料表面に氷が付着してしまい、分析室内では氷を測定することになってしまいます。それを防ぐため、予備排気室に窒素パージを行うためにグローブバックを接続し、予備排気前に窒素パージを行い、水分を除去する作業を行っています。

“尚、試料を予備排気前に冷却する場合、試料ホルダに装着した試料をそのまま冷却すると試料表面に付着していた水を凍らせ、分析室内でその氷を測定することになるため、予備排気前の冷却前に窒素パージを行い、試料表面の水を除く処理を行っている”を加えました。

[査読者 2-3]

今回の測定条件（一次イオン電流 0.27 pA、視野 60 μm ）では 200 秒程度の測定時間で SIMS のスタティックリミット ($\sim 1 \times 10^{13}$ ions/cm²) に到達することになります。したがって、測定中に添加剤由来の m/z 327 のピークが一次イオンによってダメー

ジを受けることは十分に考えられると思いますが、測定手順の中に一次イオンのドーズ量というファクターが入っているのかどうか（必要であれば）記載頂ければと考えます。

[著者]

2 章に測定時間を記載しました。イオンドーズ量は 6×10^{12} ions/cm² でスタティックリミットに達していると考えていますが、イオン強度の時間変化をモニタする限り、顕著な変動は認められておらず、かつ、安定して測定が可能な領域として 120 秒としています。

[査読者 2-4]

結言のところの冷却によるデプスプロファイルの表面荒れの低減について

C. M. Mahoney, A. J. Fahey, G. Gillen, C. Xu, and J. D. Batteas, *Anal. Chem.* **79** (2007), 837-845

などの文献を引用してみても如何でしょうか。

[著者]

アドバイスありがとうございます。追加させていただきました。