

掲示板

2014 年度実用表面分析講演会(PSA14)における TOF-SIMS WG 活動

梶原 靖子, TOF-SIMS WG
三菱ガス化学(株) MGC 分析センター
〒125-8601 東京都葛飾区新宿 6-1-1
yasuko-kajiwara@mgc.co.jp

ToF-SIMS ワーキンググループ (ToF-SIMS WG) は 2014 年度実用表面分析講演会の 2 日目 (10 月 27 日) に以下の活動を実施した。

(1) 四級アンモニウム塩を用いた正二次イオン ToF-SIMS スペクトルの質量軸較正法の RRT の中間報告

質量確度の主な低下原因として、標的とする分子イオンと不飽和炭化水素系フラグメントイオンとで初期の運動エネルギー分布が異なることが考えられた[1]。そこで、旭硝子の小林が四級アンモニウム塩 [Octyltrimethylammonium bromide (C8-TMA, m/z 172), Tetradecyltrimethylammonium chloride (C14-TMA, m/z 256), Octadecyltrimethylammonium chloride (C18-TMA, m/z 304)] を内部添加する質量軸較正法の検討を行い[2]、4 機関による RRT 結果を報告した。その結果、全ての機関で、較正用ピークに不飽和炭化水素と C18-TMA を用いた場合と C8TMA, C14TMA, C18TMA を用いた場合とで、標的物質を Tinuvin770 としたときの質量確度がおおよそ ± 10 ppm 以下となった。しかし、機関数をさらに 3, 4 つ増やすと、質量確度が ± 10 ppm に収束しないことが分かった。その原因として、測定機関によってピーク強度やピーク形状にばらつきがあり、ピークの読み取り位置がずれてしまうことなどが考えられた。これに対し、原因究明のため全ての機関にピーク形状や測定条件について確認してはどうかといった意見や、実用的には C18-TMA のみ添加し、較正用ピークには不飽和炭化水素の他に C18-TMA のみを組み合わせた方法が、ISO にも準じていて良いのではないかとといった意見があった。これまでの検討結果に関しては、古河電工の大友が取りまとめることになった。

(2) 硫酸エステル系界面活性剤を用いた負二次イオン ToF-SIMS スペクトルの質量軸較正

負二次イオン ToF-SIMS スペクトルに関しては、

旭硝子の小林が硫酸エステル系界面活性剤 [Sodium hexadecyl sulfate (contains ca. 40 % sodium stearyl sulfate)] を内部添加する質量軸較正法の検討を行った。その結果、較正用ピークに従来の炭化水素系フラグメントイオンを用いた場合でも、標的物質を Tinuvin770 としたときの質量確度は 20 ppm 以内と正二次イオンほどの大きなずれはなかったものの、添加剤由来の負二次イオン ($C_{16}H_{33}SO_4^-$, m/z 321 または $C_{18}H_{37}SO_4^-$, m/z 349) を較正用ピークに加えることで、質量確度がおおよそ 10 ppm 以内とさらに改善する傾向が見られた。ただし、内部添加剤および Tinuvin770 のピーク形状がブロードで右に大きく裾を引いていたことから、RRT をすると結果がばらついてしまうのではないかとといった懸念点が挙げられた。これに関連し、SNMS では常に対称性の良いピーク形状が得られることから、一般に ToF-SIMS ではピーク形状が非対称となるポリジメチルシロキサンなどのフラグメントイオンを対象にして、SNMS でのようなピーク形状になるのかをトヤマの石川が確認することとなった。

(3) ISO13084 の改定へ向けて

ISO13084 の改定に向けての課題について議論するため、旭硝子の小林が ISO 総会での指摘事項などを紹介した。主な懸念点として、内部添加剤による標的物質への物理的阻害またはダメージ、界面活性効果による標的物質の除去やマトリクス効果などが挙げられた。そのため、本手法を様々な試料でも検証する必要があるとして、まずは ISO で用いられているポリカーボネートへの適用を検討することとなった。その他、内部添加剤の検出箇所が試料面内ではばらつくことから、内部添加剤の面内分布を定量的に評価できないかとの意見も挙げられた。今後の方針として、負二次イオン ToF-SIMS スペクトルの質量軸較正法とポリカーボネートへの内部添加法の

適用についての検討を旭硝子の小林, ポリカーボネートを対象にした ISO13084 のトレースを古河電工の大友と三菱ガス化学の梶原が行うこととなった。また, RRT には海外の機関を加えておいたほうが良いとの意見をふまえ, 2015 年 2 月の表面分析研究会の際に, 韓国の機関へ参加を打診することとした。

上記内容を 2014 年度実用表面分析講演会の 2 日目の午前のセッションにて旭硝子の小林が報告した。

ToF-SIMS WG 討議参加者 (敬称略)

大友晋哉 (古河電気工業), 小林大介 (旭硝子), 伊藤博人 (コニカミノルタ), 梶原靖子 (三菱ガス化学), 石川丈晴 (トヤマ), 岩井秀夫 (物質・材料研究機構), 樋口智寛 (東京都立産業技術研究センター)

参考文献

- [1] 表面分析研究会, 2012 年度実用表面分析講演会 PSA-12 講演資料, p.11.
- [2] D. Kobayashi, S. Aoyagi, S. Otomo, H. Itoh, *Surf. Interface Anal.*, (in press), DOI 10.1002/sia.5605.