

連載 (エクステンディッド・アブストラクト)

初心者のための実用表面分析講座「分析現場ですぐに役立つ表面分析のノウハウと知識」

## 初心者のための TOF-SIMS 分析の勘どころ

伊藤 博人\*

コニカミノルタ (株) 開発統括本部 要素技術開発センター  
分析・シミュレーション技術開発室 分析技術グループ  
〒191-8511, 東京都日野市さくら町一番地  
Hiroto.Ito1@konicaminolta.com

(2019年2月21日受理; 2019年4月1日掲載決定)

## Introduction to TOF-SIMS Analysis for Beginners

Hiroto Itoh \*

Analysis Group, Analysis & Simulation Division  
Advanced Technology Center, Corporate R&D Headquarters  
KONICA MINOLTA, INC.  
Hiroto.Ito1@konicaminolta.com

(Received: February 21, 2019; Accepted: April 1, 2019)

飛行時間型質量分析装置を用いた二次イオン質量分析法, 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は各種材料の表面に存在する化学種の化学組成を知ることのできる手法である。特にスタティック条件下での測定を行うことにより, 無機元素のみならず, 有機物の化学構造に関する詳細な情報を得ることができることが特徴となっている。また, 無機, 有機物の二次元分布, 更にはスパッタリングを併用し, 深さ方向の組成分布を知ることができるため, 幅広い分野での応用がなされている。ここでは TOF-SIMS 装置の簡単な原理, 測定, スペクトルを解析する際の基本的な留意点, 実際の応用例について述べる。

### 1. TOF-SIMS とは

TOF-SIMS は Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry の略であり, 飛行時間型質量分析装置を利用した二次イオン質量分析法である。特に照射する一次イオンの量を制限し, 材料最表面の情報を得る Static (静的) な二次イオン質量分析法を指す場合が多い。

TOF-SIMS には以下の特徴がある。

- 水素から検出が可能
- $m/z$  10,000 程度まで検出が可能
- 有機材料の化学構造情報を得ることが可能
- イメージング, 深さ方向分析が可能
- 感度が元素, 材料により大きく異なる

### 1.1 静的二次イオン質量分析法

SIMS は一次イオンを照射し, スパッタリング現象で放出されるイオン (二次イオン) の質量分析を行う手法である。スパッタリングを行いつつ元素の深さ方向分析を行う Dynamic (動的) -SIMS がよく知られている。Dynamic-SIMS で用いられる一次イオンの電流密度は一般的には  $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{A/cm}^2$  程度である。一方 Static (静的) -SIMS は照射する一次イオンを電流密度として  $10^{-9} \text{A/cm}^2$  程度, ドーズ量として  $10^{12} \sim 10^{13} \text{ions/cm}^2$  とすることによりスパッタリングによるダメージをできるだけ排除しつつ, 材料表面に存在する化学種の質量スペクトルを得ようとする手法である。

## 1.2 飛行時間型質量分析装置

1.1 に記した様に、Static-SIMS では一次イオンのドーズ量が少ないため、発生する二次イオンも少なくなる。飛行時間型の質量分析装置は Static-SIMS に適した特徴を持つ。図 1 に TOF-SIMS 装置の原理を示す。

飛行時間型の質量分析装置は以下の特徴を持つ。

高効率：原理的に発生した二次イオンのほとんどを質量分析計に導入できる。

高質量分解能：パルス化した一次イオンのパルス幅を短くすることにより非常に高い質量分解能を得ることができる。

測定質量範囲が広い：数 1,000~10,000 程度の  $m/z$  をカバーできる。

上記の特徴により飛行時間型質量分析装置を用いる Static-SIMS により試料表面に存在する化学種を高感度にかつ精度よく同定できる。一方で、近年実用化され始めた直交型 TOF-SIMS を除き、飛行時間型質量分析法は測定毎に質量軸校正を行う必要がある。この点は測定上注意すべき点の一つといえる。

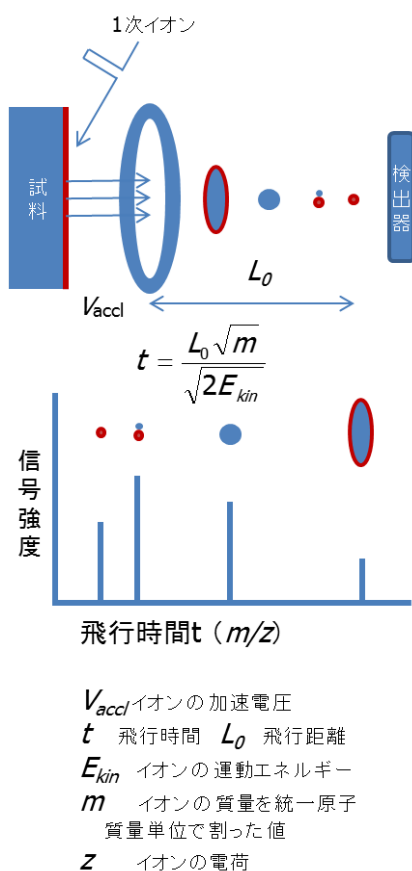


図 1 TOF-SIMS の原理図 (color online)

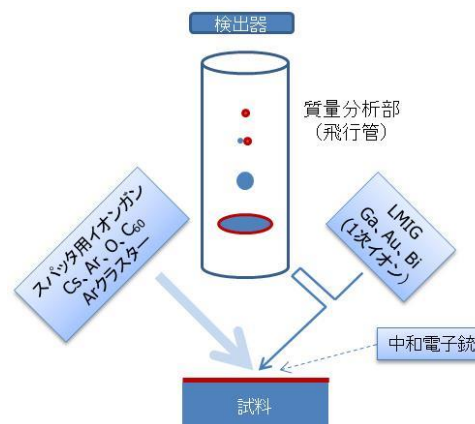


図 2. TOF-SIMS 装置の一例 (color online)

## 1.3 イオン源

図 2 に TOF-SIMS 装置の構成の一例を示す。TOF-SIMS 装置を構成する要素として一次イオン源を挙げることができる。プローブとしての一次イオン源は微細に絞ることのできる液体金属イオン源 (LMIG) が用いられることが多い。金属種としては  $Ga^+$ ,  $Au^+$ ,  $Bi^+$  が用いられており、近年では  $Bi_3^{2+}$  など多価のクラスターイオンを用いることにより、有機物の感度を向上させ、かつ空間分解能も向上させた一次イオン源が用いられることが多い。また、深さ方向の分析を行うためにスパッタリング用のイオン源として LMIG のほか、 $Ar^+$ ,  $O_2^+$ ,  $Cs^+$  などが用いられるが、近年数千個のアルゴンからなるガスクラスターイオンビーム (GCIB) が利用され始めている。GCIB を用いることにより、 $\mu m$  オーダーの厚さの有機物の積層体について低ダメージでの深さ方向分析が可能となってきている。

## 2. 測定上の留意点

### 2.1 表面分析としての TOF-SIMS

1.1 に記したように TOF-SIMS は材料の最表面の分析が可能である。逆に言えば測定しようとする試料の表面状態にそれ相応の配慮をする必要があるということになる。X 線光電子分光法 (XPS)、オージェ電子分光法 (AES) の場合と同様、試料および周辺器具は素手で触らず、試料の取り扱い、装置導入は、手袋を着用し、専用の器具を用いるべきである。TOF-SIMS では有機物に関する情報を得ることができるが、わずかな汚染で本来得るべきピークが得られず、解析が困難になる、という事態が起こりうる。特にシリコンオイルや一部のチャック付きポリ袋の内面に用いられている添加剤などは TOF-SIMS 測定において感度が高い場合があり注意

が必要である。その意味で試料の取り扱いについては分析を依頼される側だけでなく、依頼する側も同様の注意が必要となる。

## 2.2 質量軸校正

材料表面に存在する化学種を質量スペクトルから同定しようとする場合、得られたピークの  $m/z$  を正確に知る必要がある。1.2 に記したが飛行時間型質量分析法では正確な  $m/z$  を求めるためには一部の例を除き、測定毎に質量軸校正を必要とする。表面分析としての TOF-SIMS では試料表面に校正のための標準物質を添加することは実質的に不可能なので、得られたスペクトルの中で既知のフラグメントイオンを用いて校正を行うことになる。具体的には測定する際に通常観測される、組成が明らかな炭化水素系のフラグメントイオンを用いて低質量側の校正を行い、高質量側に外挿し、高質量側の  $m/z$  を得ることになる。図 3 に TOF-SIMS における質量軸校正の概念を示す。質量軸校正の際には

正しく同定されているピークを用いる  
適切な強度のピークを用いる

分子イオンを分析する際は原子イオンや準安定イオンを校正ピークに用いない

といった点に注意すべきである。

尚、TOF-SIMS における質量軸校正手順については ISO 規格 (ISO 13084) が成立しているほか表面分

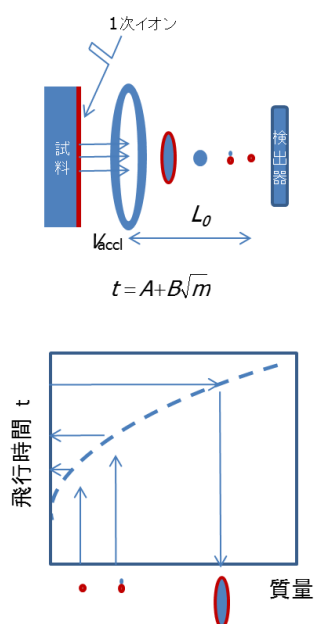


図 3. TOF-SIMS 測定における質量軸校正の概念図(color online)

析研究会での検討結果がある[1].

## 2.3 測定上の工夫

水素から分子量数 1,000 の有機化合物の検出が可能な TOF-SIMS の測定対象となる分野は金属、半導体、ポリマー、バイオ分野と幅広く、それぞれの分野において適した測定条件があり、かつ課題も様々ではないだろうか。

最も多く出くわす場面が試料の帯電ではないかと思われる。現在市販されている装置では多くの場合、装置に装備されている帯電中和銃で低エネルギーの電子を照射することにより、安定した測定が可能となっている。もし、通常の条件でうまく帯電中和できない場合は金属製のメッシュをかぶせて測定する、などの工夫により安定した測定が可能となる場合が多い。ただし、電子照射によるダメージが生じる場合があるので注意が必要である。

この他、以下のような例を筆者は体験している。

### 粉体の測定

粉体の表面を測定したい場合、インジウム箔等に試料を埋め込んで測定する場合も多い。その場合、なるべく平坦な面を測定することにより、質量分解能を低下させずに測定が可能となる。

### 揮発性の高い試料の測定

比較的低分子量の添加剤など、揮発性の高い物質を測定する場合がある。TOF-SIMS 測定は他の表面分析同様、高真空中で測定が行われるため、測定を始めるまでに対象物が揮発してしまい、本来の試料とは異なる状態の試料を測定する場合もある。そのような場合、冷却測定が有効である[2].

## 3. 解析上の留意点

測定すべき試料を測定し、質量軸校正がなされた後、スペクトルを解析することになるが、このプロセスが最も困難である場合も多い。TOF-SIMS 測定によって得られるスペクトルは一般的に言えば基材、表面付着物に由来するピークが含まれるが、例えば故障解析のような場合、予期せぬ物質が存在し、これらに由来するピークが一つのスペクトルに含まれるため、複雑なスペクトルとなる場合が多い。

そのような中でスペクトルを解析する場合、まず着目すべき点は以下であろう。

試料の詳細を事前にできる限り知る

測定の際性を利用する  
 精密質量を確認する  
 同位体存在比を利用する  
 特徴的なフラグメントパターンを知る  
 故障解析の場合、差スペクトルを活用する

TOF-SIMS スペクトルの解釈において基準品のスペクトルとの比較は重要である。市販のライブラリも存在するが、各機関でよく測定する材料単独のスペクトルを測定しておき、その基準スペクトルと比較すると比較的容易に答えにたどり着く場合も多い。

TOF-SIMS は表面分析手法であると同時に質量分析法であり、いわゆる“有機マス”でこれまでに得られた知見を活用することも一つの手であろう。例えば電子イオン化 (EI) によって得られる質量スペクトルの開裂パターンは TOF-SIMS スペクトルを解釈するうえで参考になる。特に EI 法によるスペクトルはライブラリも充実しており、フラグメンテーション解析については多数の解説書もある。また、EI 法以降数多く開発されたイオン化法の解説も TOF-SIMS によって得られるスペクトルの解釈に役立つ場合が多い。

## 4. 測定例

### 4.1 添加剤のブリードアウト[2]

樹脂材料には様々な目的で機能性素材が添加されている場合が多い。しかし、この添加剤が表面に析出し、接着性不良などのトラブルを引き起こすことがあり、樹脂材料表面の添加剤のブリードアウト評価が必要となることが多い。添加剤にリンなどの特異な元素が含まれる場合は XPS での評価が可能となるが、微量あるいはわずかな変化を見極めたい場合、もしくはマトリクスとなる基材と構成元素が同一の場合には TOF-SIMS による評価が威力を発揮する。

図 4 にあるフィルムの TOF-SIMS 測定結果を示す。

表 1. 製造ロットの異なるフィルムのピーク強度を比較した表(color online)

	ピーク強度(counts)		ピーク強度比
	m/z 43	m/z 327	m/z 327/m/z 43
接着良好品	1432913	2005	1.40E-03
	1391319	2013	1.45E-03
接着不良品	1524846	19803	1.30E-02
	1491053	19203	1.29E-02

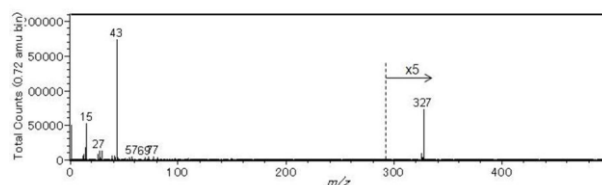


図 4. フィルム表面の TOF-SIMS 測定結果

m/z 43 はフィルム自身のフラグメント、m/z 327 は添加剤由来のピークである。添加剤がフィルム表面にも存在していることが分かる。

表 1 に製造ロットの異なるフィルム表面の TOF-SIMS 測定結果を示す。密着不良が発生したロットにおいて添加剤由来のピークの相対強度が大きかった。同様のフィルムについて添加剤のピークの相対強度を継続的に調査した結果を図 5 に示す。特定のロットで相対強度が強くなっており、このロットでは接着不良が発生した。この指標を用いることで品質管理が可能となることがわかる。尚、この添加剤は比較的揮発性が高い素材であり、2.3 に示したように冷却測定により安定的に相対的な定量評価が可能となった例である。

上記のように TOF-SIMS 測定から得られるピーク強度から材料表面に存在する化学種の相対的な定量評価が可能となるが、このような評価を行うためには測定の繰り返し性と恒常性が求められる。Static-SIMS における繰り返し性と恒常性の評価についても ISO 規格 (ISO 23830) が成立しており、参考になる。

### 4.2 添加剤の深さ方向分布

4.1 に記した添加剤はフィルム中で分布を持って存在することがあり、その分布が機械物性に影響する場合がある。この場合例えばフィルムの厚さ方向における添加剤の存在分布を知る必要がある。1.3 に記した様に、近年発表された GCIB により有機材料においても低ダメージでのイオンエッチングの利用によるスパッタ深さ方向分布分析が可能となってきたが、機械的に断面作成を行い、イメージング測定を行う方法も有効である。

図 6 にフィルム中の添加剤の厚さ方向の分布を測定した例を示す。断面作成は電子顕微鏡観察の前処理装置であるミクロトームを用いて行った。添加剤の種類が異なると厚さ方向の分布が異なることが示された[3]。

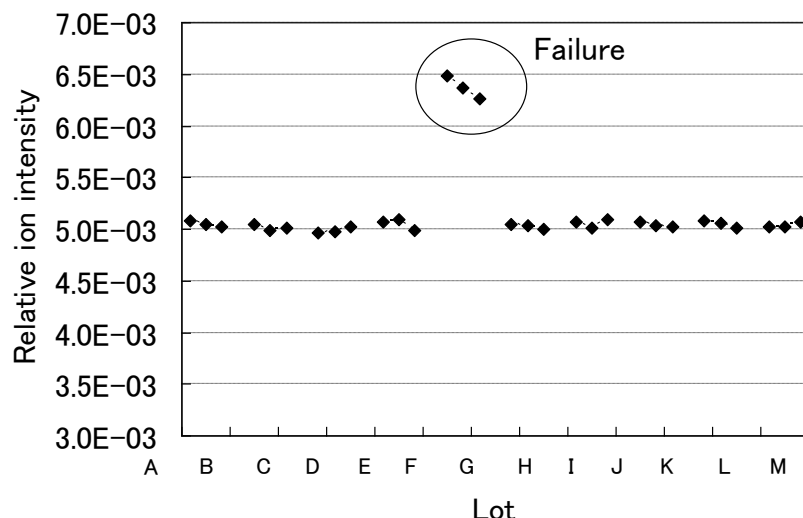


図 5. ロット違いでの添加剤ピークの相対強度の変遷

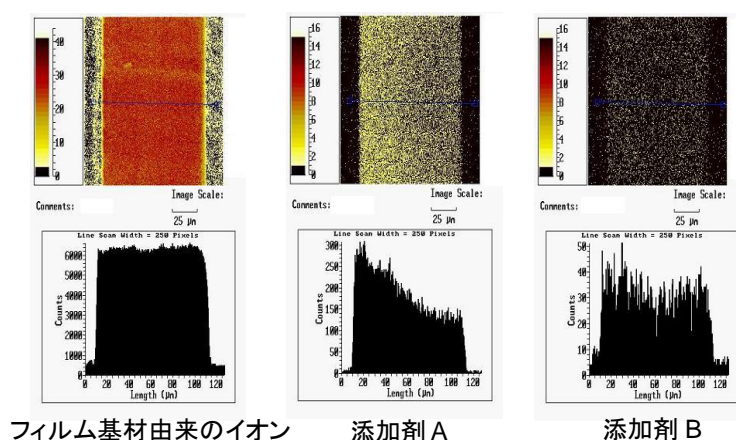


図 6. フィルム厚さ方向の添加剤分布. 上段: イオンイメージ 下段: ラインプロファイル (color online)

## 5. まとめ

本稿では TOF-SIMS の原理, 測定, 解析事例と留意点を紹介した. 特に今回は Static-SIMS, 主に有機材料の測定例を紹介した. TOF-SIMS の適用範囲は有機材料の測定にとどまるものではなく, 金属, セラミクスなど幅広い分野での活用例が報告されており, 書籍, 文献, 各種規格[4-17]などを参考にしていただき実際に使ってみることで産業界において広く活用できると考える.

スペクトルの解釈が難しいというイメージが先行し, 手が出ないと思う場合もあるかと思うが, まずは測定してみて考え, 経験を積むことが重要と考える.

表面分析研究会でも TOF-SIMS ワーキンググループとして, 質量軸校正の手順に関する検討や, 文献の勉強会などを行ってきた. ワーキンググループ活

動を通してナレッジの共有化 (=技術の標準化) を行い, 全体のレベルアップを図って行けたらと考えている. 興味のある方は気軽に参加されることを期待する.

## 6. 参考文献

- [ 1 ] 伊藤博人, TOF-SIMS WG, *J. Surf. Anal.* **18**, 195 (2012). 等
- [ 2 ] 伊藤博人, *J. Surf. Anal.* **16**, 187 (2010).
- [ 3 ] H. Itoh, *J.Surf.Anal.* **15**, 235 (2009).

### [参考書]

- [ 4 ] D. Briggs, M. P. Seah (志水隆一, 二瓶好正 (監訳)), 表面分析 SIMS—二次イオン質量分析法の基礎と応用, アグネ承風社 (2004).
- [ 5 ] 日本表面科学会 (編), 表面分析技術選書 二次イオン質量分析法, 丸善 (1997).

- [ 6 ] 日本分析化学会編 石田英之, 吉川正信, 中川善嗣, 宮田洋明, 加連明也, 萬尚樹, *分析化学実技シリーズ 表面分析*, 共立出版 (2011).
- [ 7 ] J. C. Vickerman, D. Briggs (Eds.), *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, SurfaceSpectra. (2001).
- [ 8 ] 中田尚男 *有機マスマスペクトロメトリー入門* 講談社 (1981)
- [ 9 ] 志田 保夫, 黒野 定, 高橋 利枝, 笠間 健嗣, *これならわかるマスマスペクトロメトリー 化学同人* (2001)

#### [規格]

- [10] ISO 13084 Surface chemical analysis -- Secondary-ion mass spectrometry -- Calibration of the mass scale for a time-of-flight secondary-ion mass spectrometer (2011, 2018).
- [11] ISO 23830 Surface chemical analysis -- Secondary-ion mass spectrometry -- Repeatability and constancy of the relative-intensity scale in static secondary-ion mass spectrometry (2008).
- [12] ISO 18116 Surface chemical analysis -- Guidelines for preparation and mounting of specimens for analysis (2005).
- [13] ISO 18117 Surface chemical analysis -- Handling of specimens prior to analysis (2009).

#### [データベース, ハンドブック]

- [14] J. C. Vickerman, D. Briggs, A. Henderson, *Static SIMS Library*, SurfaceSpectra Ltd (1998).
- [15] D. Briggs, A. Brown, J. C. Vickerman, *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*, JOHN WILEY&SONS (1989)
- [16] J. G. Newman, et. al, *STATIC SIMS HANDBOOK OF POLYMER ANALYSIS*, Perkin Elmer Corporation (1991).

#### [web サイト]

- [17] <http://www.simsworkshop.org/index.htm>

#### 査読コメント, 質疑応答

##### 査読者 1. 高野明雄 (トヤマ)

限られた紙面の中に, TOF-SIMS の原理, 使用する上での注意点, さらには実際の利用例まで盛り込まれており, TOF-SIMS 初心者にとってまさに「勘どころ」となる内容であり, JSA 誌に掲載する価値があると考えられます。

細かい点で恐縮ですが, 掲載前に以下の点をご確認頂ければと存じます。

##### [査読者 1-1]

###### 1.2 飛行時間形質量分析装置

「一方で質量分析法は測定毎に質量較正を行う必要があります」

近年, 直交型の TOF-SIMS 装置が出始めており, 市販装置に限っても IONTOF 社からこのタイプの TOF-SIMS が存在します. これらの装置では, 質量分析部は独立であり, 例え試料表面の高さが異なっても質量に変化はありません. このため, 全ての TOF-SIMS で「測定毎に質量較正を行う必要」があるわけではないので, このことを考慮に入れた記述にした方が良いと思われます. 例えば, 「一方, 近年実用化され始めた直交型 TOF-SIMS を除き, 飛行時間形質量分析法は・・・」などと修正頂ければ良いかと思います.

これに関連して, 一次イオンのパルス幅を短くすることはマストではありません. こちらに関しては, 記載内容に偽りがあるとは言えませんので, 修正の有無のご判断はお任せします.

##### [著者]

「一方で, 近年実用化され始めた直交型 TOF-SIMS を除き, 飛行時間形質量分析法は測定毎に質量較正を行う必要があります」としました.

##### [査読者 1-2]

###### 1.3 イオン源

「近年 Ar<sub>2500</sub><sup>+</sup>といったガスクラスターイオン (GCIB)」の表記がありますが, 2500 と言う限定された数字に目が行きがちですので, 例えば「近年数千個の Ar からなるガスクラスターイオン (GCIB)・・・」のような表記ではいかがでしょうか?

##### [著者]

「近年数千個のアルゴンからなるガスクラスターイ

オンビーム (GCIB) が利用され始めている。」としました。

**[査読者 1-3]**

4.1 添加剤のブリードアウト 及び 図 5

表 1 と同じ試料を継続的に行った結果が図 5 であるならば、表 1 のピーク強度比の接着良好品の数値と図 5 の Failure 以外の Relative ion intensity の数字に乖離があります。この違いは何に由来しているのでしょうか？

**[著者]**

記入ミスでした。まったく同じ試料ではなかったもので、「同様のフィルムについて添加剤のピークの相対強度を継続的に調査した結果を図 5 に示す。」としました。

**査読者 2. 阿部芳巳 (三菱ケミカルハイテクニカ)**

本稿は一般的な原理や装置の概説に留まらず、著者の経験に裏打ちされた実用試料の分析の現場で役に立つ実例や注意点にまで言及されており、まさに TOF-SIMS を使い始めたばかりの方々に有用な記事です。

**[査読者 2-1]**

1.2 節・・・「化学種を高感度にかつ確実に同定できる」とありますが、想定外の物質由来のピークが検出される欠陥解析などでは確実に同定できる事例だけではないと思いますので、「確実に」を「精度よく」または「精確に」などと置き換えてはいかがでしょうか。

**[著者]**

精度よく同定できる としました。

**[査読者 2-2]**

2.2 節・・・質量を“こうせい”する意味で、較正、校正、構成 (構成は誤植と思われます) が使用されています。較正と校正を意識的に使い分けている訳でなければ、どちらかに統一してはいかがでしょうか。

**[著者]**

校正に統一しました。