

談話室

The 22nd International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-22) の参加報告

高野 明雄*

株式会社トヤマ 分析装置タスクフォース

〒 258-0112 神奈川県足柄上郡山北町岸 3816-1

*takano@toyama-jp.com

(2020年1月24日受理)

2019年10月20日から25日にかけて開催された第22回二次イオン質量分析に関する国際会議 (The 22nd International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS-22) に参加した。2年毎にヨーロッパ, アジア, 北米にて持ち回りで開催され, SIMS 関連では最も重要な国際会議である。今回の会場は京都みやこメッセであり, 大阪 (1983年), 横浜 (1993年), 奈良 (2001年), 金沢 (2007年) 以来 12年ぶりに日本での開催であった。本会議は, 12th international Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19 (ALC'19) の併催であり, ジョイント・セッションもいくつか行われ, メーカーによるランチョンセミナーや企業展示も両会議で共通であった。また, 10月20日には著名な講師陣による SIMS-22 School (スポンサー; IUVSTA) が行われ, 10月25日にはサテライト・ミーティングとして ISO TC 201/SC 6 会議が行われた。表面分析を生業とされている「談話室」の読者におかれては, 「学会での京都」は値段等の点で敷居が高く感じられるかもしれないが, スポンサー企業の協力や各種補助により無事に幕を閉じた。さすがは「京都」だけのことはあり, 公共交通機関を利用してのエクスカッション, 舞妓さんによる舞や招待講演者の和装体験のあったバンケット, 街中の散策等, 特に海外からの参加者は「京都」を満喫していた印象である。松尾二郎先生 (京大), 瀬木利夫先生 (同) を始めとする実行委員会の尽力の賜物であろう。会議そのものが好評であったのはプログラム委員会および全ての参加者の質の高い議論によるものであったことは言うまでもない。なお, 会議には26の国と地域から353名が参加し (Table 1), さらに同伴者は31名を数えた。一昨年の SIMS-21

(Krakow, Poland) に比べると欧米からの参加者が少なく, アジアからの参加者が多かった。

続いて, 筆者の視点から今回の会議を振り返りたいが, 会議中の様々な制約の中から得た情報を基に記述しているため会議を網羅した物ではないことをご容赦頂きたい。今回の会議の特徴を記す前に, 過去の SIMS のトピックを振り返ることによって, 今回の会議がより特徴付けられるのではないかと思う。ダイナミック SIMS に関しては, 1980年代に O_2^+ イオン銃および Cs^+ イオン銃の開発などによる高感度化, 二次イオン化率のメカニズム, および絶縁物分析が議論の中心であった。1990年代に定量分析および keV オーダーでの深さ方向分解能が話題となり, 1990年代末から2000年代にかけて sub keV オーダーでの極浅深さ方向分解能が議論の中心であった。この間, 材料の中心は一貫してシリコンを主とした半導体であったが, 2010年代には着目材料が多様化した。TOF-SIMS に関しては, 1980年代後半に装置の開発が進められ, 1990年代に有機物への展開が模索され, 1990年代後半から2000年代に Au_3^+ や Bi_3^+ の分子イオン銃の開発と利用が主たる報告であった。また2000年代から2010年代前半には, 京都大学グループを筆頭として Ar クラスタが有機物に対して低ダメージでスパッタ可能であることが報告され話題となった。2010年代後半には ULVAC-PHI の MS/MS や Thermo Scientific のフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴 (FT-ICR) 質量分析 (Orbitrap™) を搭載した IONTOF の OrbiSIMS など質量分解能向上に向けた報告, および京都大学, Manchester 大学, Arizona 州立大学を始めとして Ar 等のクラスターイオンを一次イオンとして利用することによって感度の向上が報告されてきた。



Photo 1. Invited speakers tried *KIMONO* on.

このような背景を頭の片隅に入れた上で、今回の報告から見えてくる傾向は以下のようなものと感じた。今回の SIMS-22 では、Ar 等のガスクラスターイオンビーム (GCIB) を単なるスパッタ銃ではなく、一次イオンとして利用した SIMS (ここでは便宜上クラスターSIMS と呼ぶことにする。) の生体分析への広がり、有機物分析とくに高質量域での感度向上に向けた取り組みが発表の量・質の両面で凌駕していたように感じる。クラスターSIMS の利用の広がりにはバイオ試料に対して顕著であり、OrbiSIMS の用途も質量分解能の向上を目的とした利用よりも連続ビームである GCIB を一次イオンとして用いることがモチベーションとなっている印象である。もちろんクラスターSIMS の先駆者である京都大学の装置および IONOPTIKA の J105 の利用報告も多い。さらに、クラスターSIMS の感度向上への取り組みも活発であり、それには三つの方向性があり、一つめは山梨大学のようなクラスターの巨大化であり、二つ目は GCIB の高エネルギー化であり

(京都大学のオリジナル装置では 50 keV, Manchester 大学や Pennsylvania 州立大学が使用している J105 では 70 keV), 三つ目はスパッタ面のイオン化のための活性化である。三つ目の活性化に関しては、京都大学や Kaiserslautern 大学からトリフルオロ酢酸ナトリウム (Na-TFA) による増感効果の報告が、山梨大学からは H₂O 帯電液滴衝撃の報告が、Gothenberg 大学, Pennsylvania 州立大学, Manchester 大学からは J105 を用いた CO₂ クラスターや H₂O クラスターが報告されていた。

有機物の感度向上のもう一つの取り組みとしては、MeV オーダーのエネルギーの一次イオンを用いた SIMS (ここでは MeV-SIMS と呼ぶ) である。MeV-SIMS は、特殊な施設が必用であるものの、京都大学, Ruder Boskovic 研究所, Duisburg-Essen 大学, Lille 大学, Paris Saclay 大学から比較的多くの報告があり、低損傷での感度向上の他、生体材料に重要な大気圧に近い圧力での測定を可能としている。施設の制約がなければ、魅力的な取り組みである。

Table 1. Number of participants by country or territory

Australia	7	Austria	1	Belgium	12
Canada	1	China	13	Croatia	2
Czech	7	Estonia	2	France	20
Germany	32	Hong Kong	2	Italy	3
Japan	144	Lebanon	2	Luxemburg	2
Netherland	1	Poland	6	Korea	13
Saudi Arabia	1	Singapore	1	Sweden	10
Switzerland	3	Taiwan	5	Turkey	1
UK	27	US	35	Total	352

Table 3. Time Table

Date	Room	Moring 1	Morning 2	Lunch	After noon 1	After noon 2	Night
10/21	Room 1	Joint Plenary		Luncheon	Bio 1	Bio 2	Poster
	Room 3				Geo 1	High 1	
	Room 4				Cmplx 2	Cmplx 1	
10/22	Room 1	ML 1	ML 2	Luncheon	Bio 4	Bio 3	
	Room 3	Fun 1	Fun 2		Fun 4	Fun 3	
	Room 4	Inorg 1	Geo 2		High 2	Geo 3	
10/23	Room 2	Indu 1	Indu 4	Luncheon	Indu 10	Indu 7	Poster
	Room 3	Indu 2	Indu 5		Indu 11	Indu 8	
	Room 5	Indu 3	Indu 6		Indu 12	Indu 9	
10/24	Room 1	Plenary	Bio 5	Lunch & Excursion			Banquet
	Room 4		Fun 5				
	Room 5		Cmplx 3				
10/25	Room 1	Bio 6	Geo 4				
	Room 3	Fun 6	Fun 7				
	Room 4	High 3	Inorg 2				

Bio; Biomaterials and Biomedical materials,

Geo; Geographic materials,

High; High resolution,

Cmplx; Complex techniques,

ML; Machine learning,

Fun, Fundamental,

Inorg; Inorganic materials,

Indu; Industrial session.

次に、ダイナミック SIMS に関して興味深かった報告を列挙したい。有機物、バイオへのダイナミック SIMS の適用と言う点では、同位体修飾した物質を与えることによって、物質の分配メカニズムを解明する報告が AMETEK 社製 nanoSIMS を用いて多くあった。その中で特に興味深かったのは、東京大学のグループであり、 $^{13}\text{CO}_2$ による光合成のダイナミクスを ^{13}C の分布から経時的に解析したものであった。

半導体の 3 次元化に伴い、データの再構築が必須となるが、AFM を SIMS 装置内に組み込み、その形状から二次イオン分布を再構築したデータが IMEC のグループから多数あった。微小領域へのチャレンジとして、Zeiss の HIM-SIMS や極細 FIB-SIMS を用いた報告が、Luxemburg 研究所、韓国 DGIST やトヨタ自動車から報告されている。特に Li 電池に対しては、イオン化率が高く、電子分光分析を行うことのできない Li の解析手法として期待が持てる。ま

た、従来の FIB に関しても収差補正を取り入れたイオン銃の開発が北海道大学から報告されている。

SIMS の感度向上の一つの方向として SNMS があるが、SIMS-22 では UV-Laser あるいは VUV-Laser を利用した有機物の分析が Illinois 大学、KBSI や Duisburg-Essen 大学から報告され、SIMS で問題となる質量干渉を共鳴イオン化により解決した放射性同位体の報告が工学院大学からされ、強光子 IR-Laser を用いた SNMS 分析がキオクシアから報告された。また、自由電子レーザーを用いた SNMS が中国から報告があり、様々な資源を潤沢に使うことのできることに衝撃を受けた。

データ解析に関しては、多変量解析や PCA 解析がツールとして用いられるようになっており、その一方でデータの 3 次元化、高質量化に伴うビッグデータの取り扱いに必須の機械学習に関してセッションが設けられ成蹊大学などから報告があった。

最後に、SIMS-21 で新たに設けられた産業応用の

ための Industrial day が SIMS-22 でも設けられ、産業界における SIMS の利用と問題解決に向けた報告に対して、活発な議論が行われた。無機材料の討論が行われた Room 5 では、あまりの熱気で腕まくりをしていた参加者が多くいた。

現在、SIMS のフィールドではかつて無いほど、ニーズが多様化しており、またそれを実現するための装置も多種存在している。2年後に米国のミネアポリスで開催される SIMS-23 がどのようなものとなっていくのだろうか？ 考えるだけで胸が躍る。