

## TOF-SIMS による有機材料の 3 次元ナノスケールイメージ解析 Three Dimensional Nano Scale Image Analysis of Organic Materials Using TOF-SIMS

飯 田 真 一  
Shin-ichi Iida

アルバック・ファイ株式会社

**要 旨** 表面に非常に敏感で、元素あるいは分子種を高感度で検出可能な飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS; Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) は、汎用の固体表面分析手法として様々な分野で活用されている。また、TOF-SIMS はサブミクロンの空間分解能で最表面の分子の分布を観察可能な唯一の分析手法であり、これまで分子イオンイメージの 2 次元から 3 次元への展開が期待されてきた。そのような状況の中、 $C_{60}$  イオン銃や Ar ガスクラスターイオン銃の登場により分子イオンイメージの 3 次元化が実現し、応用分野が一気に拡大している。本稿では、TOF-SIMS における 2 次元の分子イオンイメージングについて述べた後、分子イオンイメージの 3 次元化の重要性とそのスキームについて概説し、有機材料の 3 次元マスイメージ解析事例を紹介する。

キーワード：TOF-SIMS, 有機材料, 3 次元イメージ, クラスターイオン

### 1. はじめに

二次イオン質量分析法 (SIMS; Secondary Ion Mass Spectrometry) は、固体表面にイオンを照射し、表面から放出された二次イオンの質量を計測する手法で、SIMS は、ダイナミック SIMS とスタティック SIMS の 2 つに大別される。ダイナミック SIMS は一次イオンの電流密度が高く、試料をスパッタしながらの測定となる。多くの場合、金属、半導体などの無機材料を対象とした深さ方向元素分析に用いられる。一方、スタティック SIMS は一次イオンの電流密度を低くし、1 nm 以下の最表面のみの情報を得ることを目的としている。スタティック SIMS の代表例が、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS; Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) で、ナノ秒以下のパルスイオンを試料表面に照射し、試料から放出された二次イオンを、飛行時間差を利用して質量分離する手法である。TOF-SIMS は、取得できる質量範囲に制限がなく (実質  $m/z$  10,000 程度まで)、質量を ppm の確度で決定でき、なおかつ全二次イオンの同時検出が可能である。これらの点で TOF-SIMS は高分子材料など有機材料の分析に有利となる。また、近年の Au や Bi の金属クラスターイオンの実用化により、分子イオンの二次イオン化効率が大きく向上し、無機材料だけでなく、ポリマーや生体試料などの有機材料の表面構造解析に用いられることが多くなってきた。本稿では、TOF-SIMS における 2 次元の分子イオンイメージングについて述べた後、分子イオンイメージの

3 次元化の重要性とそのスキームについて説明し、有機材料の 3 次元マスイメージ解析事例を紹介する。

### 2. TOF-SIMS における 2 次元分子イオンイメージング

TOF-SIMS 装置 “PHI TRIFT V nanoTOF” における二次イオンイメージングには、投影モードと走査モードの 2 種類がある<sup>1)</sup>。図 1 に両者の概念図を示す。投影モードでは全測定領域に一次イオンを照射し、放出された二次イオンの位置情報を保ったままダイレクトに検出器にまで輸送する。イメージの像分解能は検出器側で決定され、一次イオンのプローブ径にはよらない。一方、走査モードでは、絞ったイオンビームを試料上で走査し、それぞれの位置におけるスペクトルの情報を記録するもので、イメージの像分解能は一次イオンのプローブ径で決まる。1980 年代に液体金属型イオン銃 (LMIG; Liquid Metal Ion Gun) を搭載した TOF-SIMS 装置が商品化

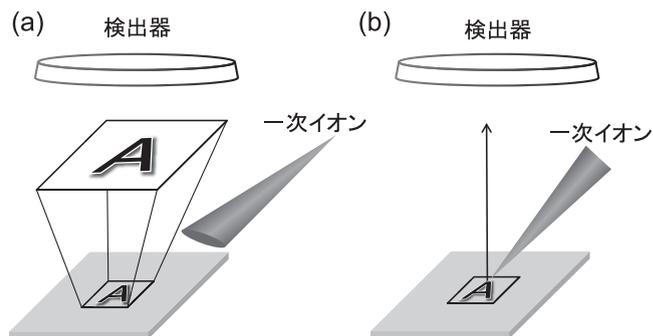


図 1 TOF-SIMS における二次イオンイメージングの模式図。  
(a) 投影モードと (b) 走査モード。

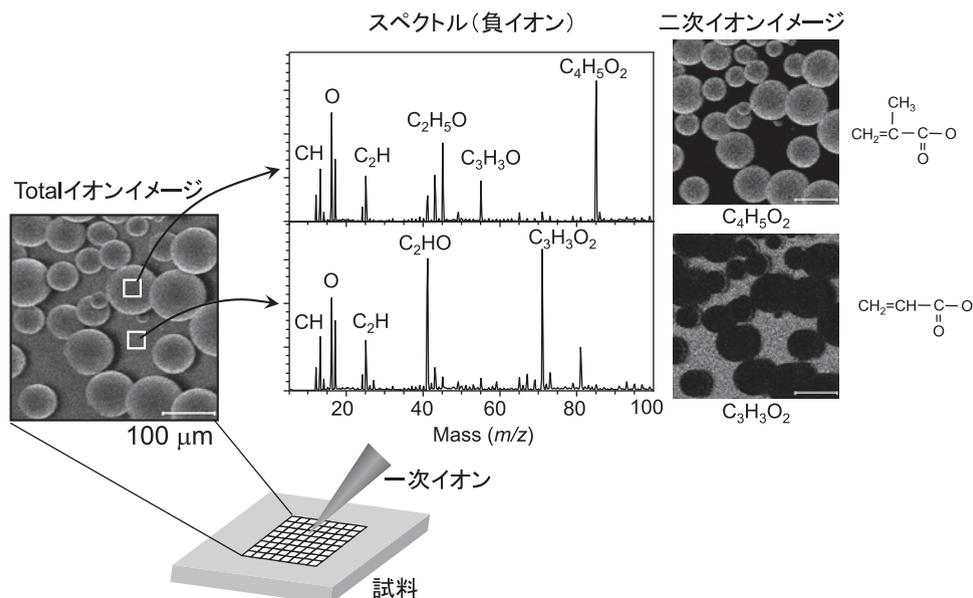


図2 TOF-SIMS 測定の様式図。

され、それまで数 10  $\mu\text{m}$  であったビーム径が、一気にサブミクロンにまで向上した。ただし、当時のイオン源は Ga のみであったため、無機材料の応用例が中心であった。液体金属型イオン銃はサブミクロンのビーム径に加え、高質量分解能も容易に達成できることから、以降、現在に至るまで大半の市販の TOF-SIMS 装置には LMIG が用いられてきた。PHI TRIFT V では、一次イオンビームのスポット径の向上に合わせ、装置の振動を最小限にするための除振機構を有し、イメージの画素数は、最大 1,024  $\times$  1,024 ピクセルまで選択でき、高精細なイメージングを実現する。また、イメージの焦点深度は 200  $\mu\text{m}$  以上、測定時間は数分～数 10 分程度である。より S/N の良いイメージを得るためには長時間の測定を行うことになるが、TOF-SIMS においては、1 個のイオンを有機材料に照射した場合、その周囲およそ  $\sim 10^{-12} \text{cm}^2$  の範囲で分子構造が損傷を受ける<sup>2)</sup>。そのため  $10^{12} \sim 10^{13} \text{ions/cm}^2$  以上のイオンを照射すると、既に損傷を受けた領域に次のイオンが照射されることになり、目的とする分子の二次イオンが得られない。その結果、イメージの S/N 向上につながらないだけでなく、マスパターンも変化してしまう。このイオンドーズ量  $\sim 10^{13} \text{ions/cm}^2$  はスタティックリミット<sup>3)</sup> と呼ばれ、有機材料の分子イオンイメージングにおいては、このスタティックリミットを超えない設定にしなければならない。また、分子イメージングには二次イオン化率の高い一次イオンが有利で、現在は、 $\text{Au}_n^+$  あるいは  $\text{Bi}_n^+$  の金属クラスターイオンが広く用いられている。図 2 に測定の様式図を示す。試料は粘着テープ上に分散させたポリエチルメタクリレート球である。測定視野は 400  $\mu\text{m}$ 、測定時間は 3 分間である。パルス化した一次イオンを試料上で走査すると、表面の組成や化学種を反映した二次イオンが放出される。この場合、ポリエチルメタクリレートあるいは、テープのアクリル系粘着剤

由来の特徴的な分子イオンピークを選んで（例えば  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^-$  と  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ ）イメージ化することで、それぞれの成分の面内分布に関する情報が得られる。また、TOF-SIMS では各ピクセルにスペクトルの情報を格納することができるため、測定後でも、任意の領域からのスペクトル抽出や、任意の質量ピークのイメージが再生可能である。

### 3. TOF-SIMS におけるイメージの 3 次元化の重要性

冒頭でも述べたように TOF-SIMS の情報深さは 1 nm 以下であるため、表面下の情報を得るには、表面層を除去する必要がある。TOF-SIMS では表面層を除去するために一次イオン銃とは別にスパッタイオン銃を用いる。一般に半導体や金属材料の深さ方向分析で用いられる  $\text{O}_2^+$  あるいは  $\text{Cs}^+$  イオンは、有機材料に対しては、スパッタにより分子構造を破壊してしまうため適さない。そのため、これまで表面下の分子に関する情報を得ることが不可能であったが、有機材料を損傷なくスパッタしたいという要望の高まりを受けて、近年、スパッタ用イオン銃として  $\text{C}_{60}$  イオン銃や Ar ガスクラスターイオン銃が開発され、市販ベースに應用された<sup>4~6)</sup>。図 3 に  $\text{C}_{60}$  イオン銃及び Ar ガスクラスターイオン銃の様式図を示す。 $\text{C}_{60}$  イオン銃ではフラーレンの粉末を昇華させ、気化した分子を電子衝撃によりイオン化させる。一方、Ar ガスクラスターイオン銃ではノズルから高圧のガスを噴出させることで生成したクラスター分子を電子衝撃によりイオン化させる。クラスターサイズはガス圧等でコントロールすることが可能で、通常、数千個の原子からなる。いずれもスパッタ取率が高く、かつ、原子 1 個当たりのエネルギーを小さくすることで、低損傷のスパッタリングを可能としている。この新技術は、分子構造の損傷を最小限に抑えた有機材料のスパッタを可能とし、瞬く間に普及した。面内に分布を持ち、さら

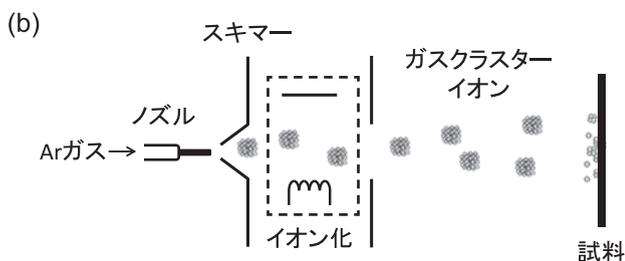
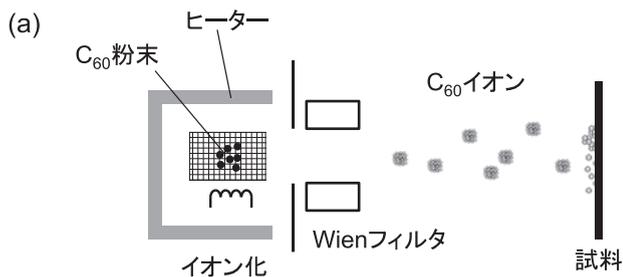


図3 (a)  $C_{60}$  イオン銃と (b) Ar ガスクラスターイオン銃の模式図。

に深さ方向にも分布があるような立体的な構造を持つ試料の場合、イメージの3次元化により、着目成分の偏析、拡散あるいは局在化、また界面での挙動などが視覚的に捉えられるようになる。特に材料の特性に大きく関わるこれらの情報は、現象を理解する上でも有用である。サブミクロンの面内分解能で分子種の情報が得られるTOF-SIMSにおいてはイメージの3次元化は学術的にも工業的にも重要で、代替の手段がないこともあって、TOF-SIMSにかかる期待は非常に大きい<sup>7)</sup>。

#### 4. TOF-SIMSにおける3次元イメージ取得のスキーム

TOF-SIMSにおける3次元イメージは2次元イメージの応用となる。2次元イメージについては前述の通りである。3次元イメージは、最表面の2次元イメージを取得、その後、スパッタ、次に2次元イメージ取得、続いてスパッタ…と繰り返し、一連の2次元イメージをつなぎ合わせることで構築する。ここではIrganox多層膜試料を例に、3次元イメージの例を示す。Irganox多層膜は英国物理学研究所(NPL)主催のラウンドロビン用試料<sup>8)</sup>で、Irganox1010の50, 100, 200, 300 nmの深さに、3 nmのIrganox3114層が挿入されている。図4はIrganox3114由来の $CNO^-$ の3次元イメージである。この例では $256 \times 256$ ピクセルの70枚の2次元イメージから3次元イメージを構成している。図4に示すようにわずか3 nmの層の分布を3次元化することが可能である。また、この3次元イメージは44.8万(=  $256 \times 256 \times 70$ )個のスペクトルの情報を有しており、任意の空間からのスペクトル抽出や、任意の分子イメージが測定後でも再生可能である。

#### 5. TOF-SIMSを用いた3次元イメージ解析

クラスターイオン銃の開発により、これまでに薬剤や細胞など、TOF-SIMSを用いた有機材料の3次元イメージ解析例

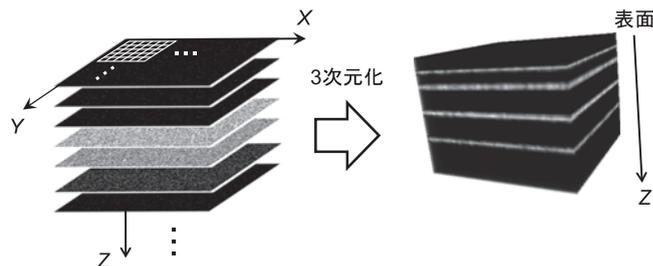


図4 TOF-SIMSにおける3次元イメージ取得のスキーム。

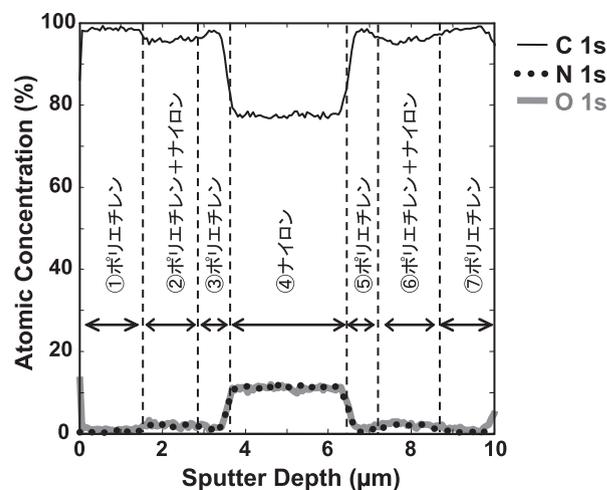


図5 XPSによるポリエチレンフィルムの深さ方向分析の結果。

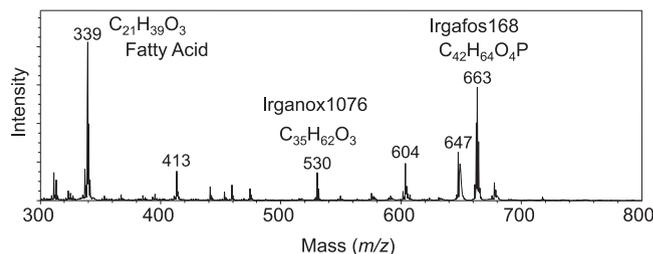


図6 ポリエチレンフィルム表面のTOF-SIMSスペクトル。

が多数報告されている<sup>9~12)</sup>。ここでは電子レンジ用ラップフィルムの3次元解析例を紹介する。

図5は市販のラップフィルム(厚さ $10 \mu\text{m}$ )のX線光電子分光法(XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy)の深さ方向分析の結果で、スパッタには前述のArガスクラスターイオンを用いた。XPSにArガスクラスターイオン銃を用いる利点は、有機材料の深さ方向の組成や化学結合状態変化を定量的に捉えられることである。そのため、XPSにおいてもTOF-SIMS同様、Arクラスター銃を搭載した装置が増加している。XPSスペクトルの結果から、フィルムは、①ポリエチレン、②ポリエチレン+ナイロン、③ポリエチレン、④ナイロン、⑤ポリエチレン、⑥ポリエチレン+ナイロン、⑦ポリエチレンの7層構造を持つことが確認された。同じくこの試

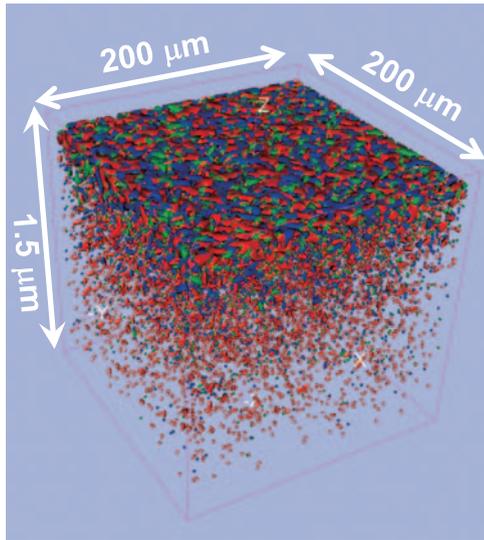


図7 3種類の添加剤成分の3次元イメージ。赤: $C_{21}H_{39}O_3^+$  (脂肪酸), 青: $C_{35}H_{62}O_3^+$  (Irganox1076), 緑: $C_{42}H_{64}PO_4^+$  (Irgafos168)。

料をTOF-SIMSを用いて分析を行った。一次イオンは30 kV  $Au_3^{+}$ である。まず、最表面のスペクトルを図6に示す。最表面ではポリエチレンの他、脂肪酸、Irganox1076、Irgafos168の3種類の添加剤成分が検出された。次にフィルムの深さ方向分析を行った。スパッタイオンには20 kVの $Ar_{2500}^+$ を用いた。図7に添加剤成分の3次元イメージを示す。添加材成分は3種類共に表面に偏在しており、おおよそ表面下1.5 μmの深さまで分布していることが分かった。また、図8にポリエチレン( $C_4H_3^-$ )とナイロン( $CNO^-$ )の3次元イメージと、3次元イメージから抽出した $CNO^-$ のX-Y、X-Z、Y-Z面イメージを示す。図はサブミクロンの空間分解能で取得した2次元イメージを約100 nmステップで約100枚重ねて3次元化した。2層目と6層目のポリエチレン-ナイロン層において、

方位性を持ったサブミクロンサイズの繊維状の分布が観察された。この繊維状分布は切断の方位性を持たせるためであると示唆され、実際、このフィルムは繊維の方向(X方向)にしか切断できない。このようにTOF-SIMSとクラスターイオン銃との組み合わせにより、表面下で発現するフィルムの付加機能、例えば密着性、ガスバリア性、耐熱性、切断性などの詳細な3次元イメージ解析が可能となった。

## 6. まとめ

本稿ではTOF-SIMSにおける分子イオンイメージングという観点でこれまでの歴史的経緯を述べた。最表面の2次元分子イメージングに関しては、金属クラスターイオンの実用化により、応用範囲が拡大したが、3次元化に関しては、スパッタリングにより分子構造が損傷を受けてしまうため、3次元化への展開が期待されてきたものの、技術的に不可能であった。しかしながら、近年の $C_{60}$ イオン銃やArガスクラスターイオン銃の開発により、3次元分析が可能となり、その結果、今回紹介したポリエチレンフィルムの表面下の挙動についての詳細な解析・議論が可能となった。今やTOF-SIMSは有機材料の分析には欠かせない存在となりつつあり、今後も応用が広がっていくことを期待したい。

## 文 献

- 1) Schueler, B.W.: *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **3**, 119-139 (1992)
- 2) Delcorte, A.: Vickerman, J.C. and Briggs, D. (Eds.), *ToF-SIMS, IM Publications and Surface Spectra Limited*, 161-167 (2001)
- 3) Vickerman, J.C.: Vickerman, J.C. and Briggs, D. (Eds.), *ToF-SIMS, IM Publications and Surface Spectra Limited*, 5-8 (2001)
- 4) Sanada, N., Yamamoto, A., Oiwa, R. and Ohashi, Y.: *Surf. Interface Anal.*, **36**, 280-282 (2004)
- 5) Iida, S., Miyayama, T., Sanada, N., Suzuki, M., Fisher, G.L. and Bryan, S.R.: *e-J. Surf. Sci. Nanotechnology*, **7**, 878-881 (2009)

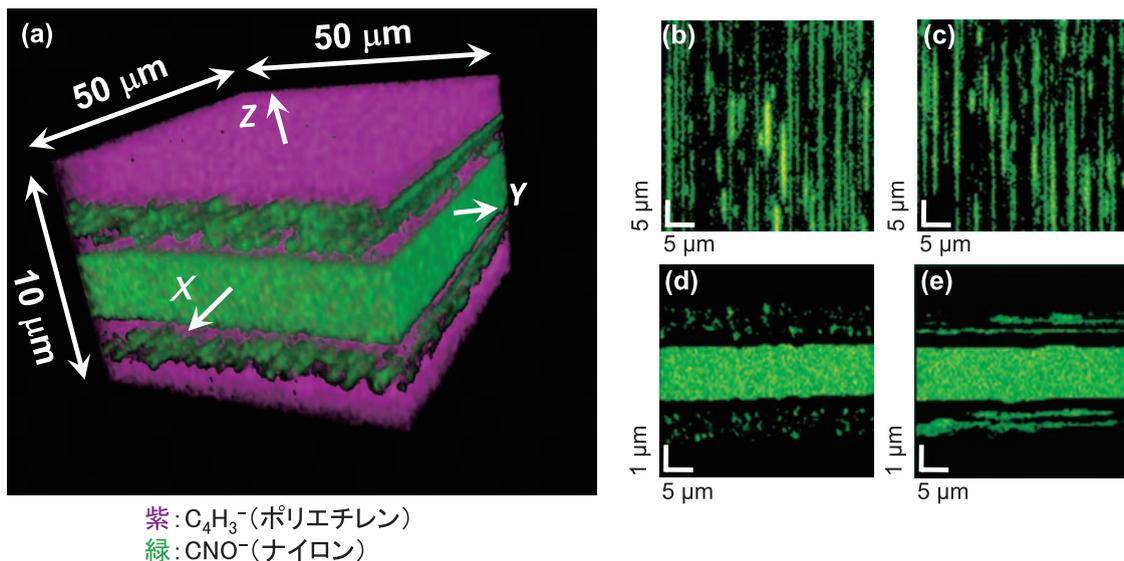


図8 (a)  $C_4H_3^-$  (ポリエチレン由来: 紫) と  $CNO^-$  (ナイロン由来: 緑) の3次元イメージと、3次元イメージから抽出した $CNO^-$ の(b) X-Y面(2層目), (c) X-Y面(6層目), (d) Y-Z面, (e) X-Z面イメージ。

- 6) Miyayama, T., Sanada, N., Suzuki, M., Hammond, J.S., Si, S.-Q.D. and Takahara, A.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A28**, L1–4 (2010)
- 7) Wucher, A., Fisher, G.L. and Mahoney, C.M.: in Mahoney, C.M. (Ed.), *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley, Hoboken, 207–246 (2013)
- 8) Shard, A.G., Foster, R., Gilmore, I.S., Lee, J.L., Ray, S. and Yang, L.: *Surf. Interface Anal.*, **43**, 510–513 (2011)
- 9) Fletcher, J.S., Lockyer, N.P., Vaidyanathan, S. and Vickerman, J.C.: *Anal. Chem.*, **79**, 2199–2206 (2007)
- 10) Fisher, G.L., Belu, A.M., Mahoney, C.M., Wormuth, K. and Sanada, N.: *Anal. Chem.*, **81**, 9930–9940 (2009)
- 11) Reichenbach, S.E., Tian, X., Lindquist, R., Tao, Q., Henderson, A. and Vickerman, J.C.: *Surf. Interface Anal.*, **43**, 529–534 (2010)
- 12) Robinson, M.A., Graham, D.J. and Castner, D.G.: *Anal. Chem.*, **84**, 4880–4885 (2012)