

飛行時間型二次イオン質量分析法による表面分析

星 孝 弘

1 はじめに

飛行時間型二次イオン質量分析法¹⁾ (ToF-SIMS: time of flight secondary ion mass spectrometry) は固体試料にイオン (一次イオン) を照射し、その表面からスパッタリング現象により放出される粒子のうち電荷を持ったもの (二次イオン) を質量電荷比で質量分離して、固体表面をキャラクタリゼーションする手法である。放出された二次イオンはその大部分が固体表面の一原子または一分子層から放出されるため、ToF-SIMS法はナノメートルレベルの組成を同定できる表面分析法の一つとして知られている。ToF-SIMSの質量スペクトル解析からは表面に存在する元素、ならびに無機や有機化合物を高感度に定性できる。また、一次イオンを走査させることにより、100 nmレベルの空間分解能で化合物などから発生した二次イオンのイメージが取得でき、更にイオンエッチングを併用すると nmレベルの精度で質量スペクトルや二次イオンイメージを表面から深さ方向に観察することも可能になる。これらのToF-SIMS特徴は表1にまとめてあるが、ToF-SIMSは三次元的に全化学種を観察できる手法とって過言ではない。

本稿ではToF-SIMSの質量スペクトルなどの各種測定モードをハードウェア性能も交えながら解説し、その

表1 ToF-SIMS法の特徴

<ol style="list-style-type: none"> 1. 一原子層または一分子層と極表面、かつ、サブミクロン領域に於ける無機・有機化合物の成分分析が可能 2. 多成分が混在したToF-SIMSスペクトルからMS/MS機構の利用により一成分のスペクトルを抽出可能 3. 100 nmφ以下の空間分解能で無機・有機化合物を代表する二次イオンのイメージングが可能 4. イオンエッチングを併用した深さ方向分析により有機・無機化合物の三次元解析が可能 5. 金属・半導体以外の高分子材料、硝子、セラミックス、生体などの絶縁物も容易に計測可能 6. 冷却、ベッセルなど特殊な材料評価への対応も可能 7. 同位体 (²D, ¹⁸O, ¹³C など) を利用した高感度分析が可能

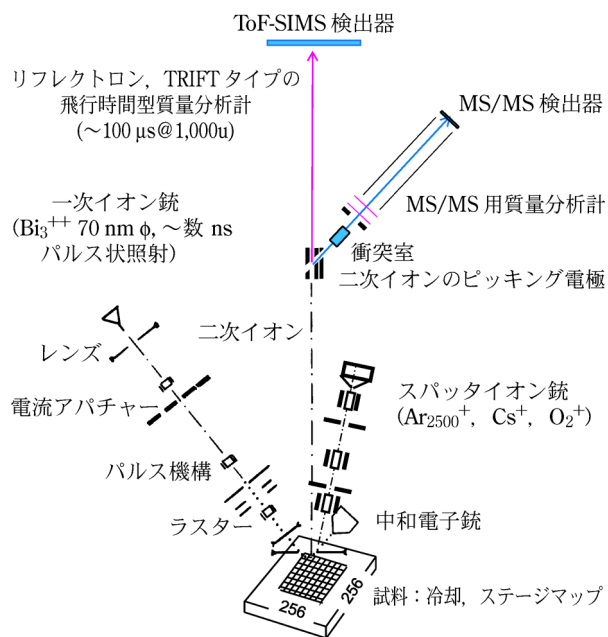
後、各種材料から放出される質量スペクトルの特徴や得られる情報を整理する。また、MS/MS機構²⁾³⁾により得られるスペクトルの特徴やその利用の可能性についても述べることにする。

2 ToF-SIMS測定モードとハードウェア性能

ToF-SIMSでは質量スペクトル、二次イオンイメージ像 (マッピング像)、そして、イオンエッチングを併用した深さ方向分析、などが主に使われている。以下に、これらの各測定モードをハードウェアの性能を交えながら紹介する。

2.1 質量スペクトル

図1には一次イオン銃、スパッタイオン銃、飛行時間型質量分析計、中和電子銃、そして、MS/MS検出器などで構成されているToF-SIMS装置の模式図を示し



Bi₃⁺⁺ 一次イオン銃、スパッタイオン銃、飛行時間型質量分析計、中和電子銃、そして、MS/MS機構などで構成されている。

図1 ToF-SIMS装置

ている。二次イオンの飛行時間から質量を分離する飛行時間型質量分析計の原理からは計測する二次イオン群を短時間に発生させる方法、あるいは連続して発生している二次イオンを短時間に質量分析計に引き込む方法、などが考えられる。市販の ToF-SIMS 装置では短時間パルスに成形した一次イオンを固体表面に照射して生成された二次イオン群の飛行時間を計測している場合が多い。その理由は、有機化合物のキャラクタリゼーションにはスタティックな少ない量の一次イオン照射 (10^{12} ion/cm² 以下) が必須となること、あるいは二次イオンの飛行時間を計測している間に試料表面に存在する原子や分子を無駄にイオンエッチングしてしまわないため、などが挙げられる。

市販装置では一次イオンをナノ秒程度の短時間のパルス状に成形され固体表面に照射している。一次イオン照射により励起されたすべての二次イオンには運動エネルギーが与えられ、飛行時間型質量分析計に導かれる。エネルギーが与えられた二次イオンは $(mv^2)/2 = eU$ の式に従い飛行時間型質量分析計の内部を飛行することになる。ここで、 m は二次イオンの質量、 v は二次イオンの速度、 U は二次イオンの加速電位である。この式より、質量の小さな二次イオンほど飛行速度 v が大きくなり、検出器に到達する時間が早くなる。市販装置では飛行距離が 2 m 程度で 3 keV 程度の運動エネルギーが与えられ、1000 u 程度の質量の二次イオンは大よそ 100 マイクロ秒で検出器に到達する。二次イオン飛行時間は数 10 ピコ秒レベルの高精度な分解能を有する時間計測器により記録され、飛行時間に対する二次イオン強度のチャート、すなわち質量スペクトルが取得できることになる。一回の計測は前述のように 100 マイクロ秒で終了するが、質量スペクトルの S/N を改善する目的から数 10 秒から数分間にわたり繰り返し計測を行っている。また、二次イオンは正イオンと負イオンとして生成されるものがあるので、通常、正負の二次イオンを二度

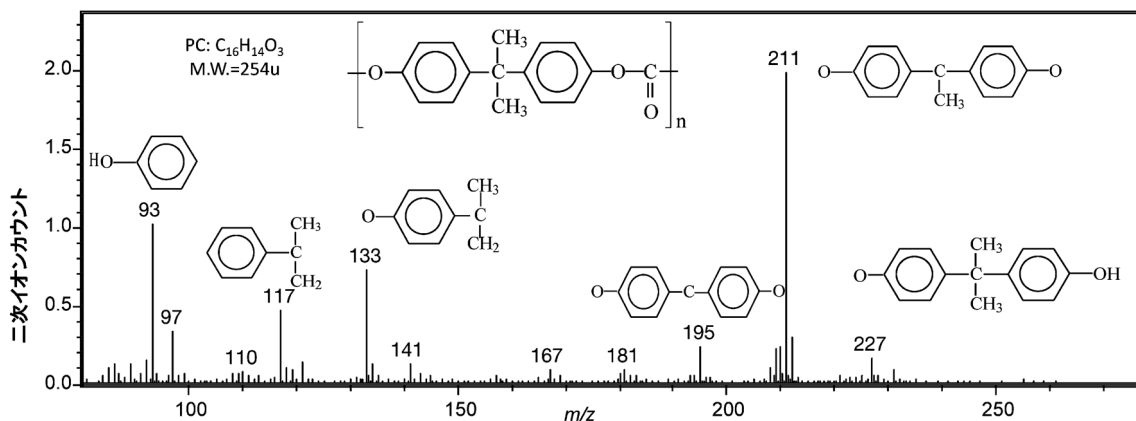
に分けて測定している。

飛行時間型質量分析計はリフレクトロン型や三重収束型 (TRIFT 型) の二次イオンエネルギー分散などに対する収束性を持つものがよく用いられ、その質量分解能は 10000~20000 に達している。この結果、検出された二次イオンの質量をミリマスの精度で厳密に読み取ることが可能になり、炭素、酸素、水素など元素数 (二次イオンの化学式) を推定できる。二次イオンの化学式が決定され、その化学構造式も質量スペクトルの子細な検討により推定できる。

図 2 にはその一例として熱可塑性プラスチックの一種である PC (polycarbonate) からの ToF-SIMS スペクトルを示す。横軸は質量電価比 (m/z) を表し、縦軸は二次イオンの強度 (カウント) で示されている。ここには、 $C_6H_5O^-$ (m/z 93), $C_9H_9^-$ (m/z 117), $C_9H_9O^-$ (m/z 133), $C_{14}H_{11}O_2^-$ (m/z 211), $C_{15}H_{15}O_2^-$ (m/z 227) などの BPA (bisphenol A) 構造が開裂したと考えられるフラグメントイオンが強く検出されている。PC は BPA のモノマー単位同士をカーボネート基で接合した化合物であることから、PC からの質量スペクトルでは BPA に類似したものとなっていると考えられる。

2.2 二次イオンイメージ像

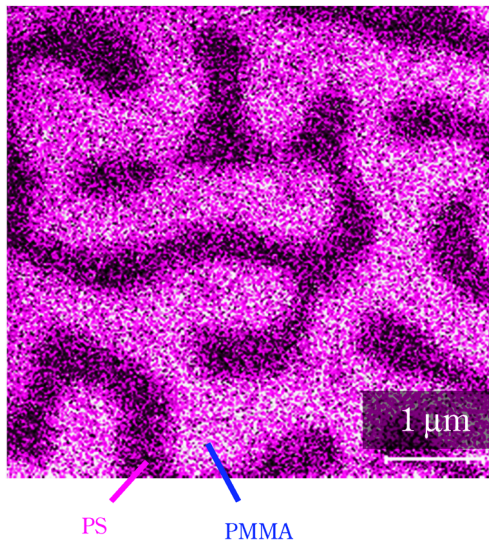
ToF-SIMS では、照射する一次イオンビームを走査させ二次イオンのイメージ像 (マッピング像) を観察することが可能である。通常、イメージ測定では対象となる領域を 128×128 から 1024×1024 ピクセルに分割し、ピクセルごとにスペクトルを取得している。そして、あらかじめ指定した二次イオンのイメージ像が表示されることになる。さらに、各ピクセルでは発生したすべての二次イオンを記録した質量スペクトルが保存されているため、測定終了後には任意の二次イオンに対するイメージ像の再表示が可能となる。主成分からの二次イオンは数 10 秒で十分であるが、微量成分のイメージに



$C_6H_5O^-$ (m/z 93), $C_9H_9^-$ (m/z 117), $C_9H_9O^-$ (m/z 133), $C_{14}H_{11}O_2^-$ (m/z 211), $C_{15}H_{15}O_2^-$ (m/z 227) などの BPA 構造が開裂したと考えられるフラグメントイオンが強く検出されている。

図 2 PC からの ToF-SIMS スペクトル

PS : PMMA = 20 : 80



PMMA と PS が相分離している様子を明瞭に観察されている。

図 3 PMMA と PS のブレンドポリマーを試料として ToF-SIMS イメージ観察を 5 μm 角の視野で行った例

対する S/N を向上する観点から 10~20 分程度の積算を行うことが多い。

照射する一次ビーム種は有機化合物からのスパッタ化合物を高い効率で二次イオンを発生させる Bi_3^{++} がよく用いられている。従来の Ga^+ イオン種と比較すると 100~1000 倍の二次イオン収率改善が報告⁴⁾されており、極表面や特定の部位に存在している有機分子数に制限が付いている分析対象では有機化合物を効率良くイオン化できる Bi_3^{++} 一次イオンビームが多用されている。

市販の装置では Bi_3^{++} 一次イオンビームのプローブ径は最小で 100 nm ϕ 以下のものが装着されている。図 3 にはその空間分解能を示す一例として PMMA (poly-methyl methacrylate) と PS (polystyrene) のブレンドポリマーを 5 μm 角の視野で観察したイメージ像を示している。PMMA と PS が相分離している様子が明瞭に観察され ToF-SIMS の高い空間分解能を示す一例といえる。つまり、スタティック照射条件という制約が付くことを考慮しなければならないが、ToF-SIMS の位置分解能はサブミクロンの異物や異常部を容易に観察できるといえる。

2.3 深さ方向分析

ToF-SIMS では一次イオンビームをパルス状に微弱に照射するため、深さ方向分析においては実用的なスパッタ速度が得られない。実用的なスパッタ速度を実現するには、スパッタ速度を高める目的でパルス状一次イオンを連続的に切り替えて照射する方法もあるが、市販装置ではスパッタ専用の独立したスパッタイオン銃を併用するデュアルビーム法⁵⁾を採用している場合が多い。

スパッタイオン銃としては無機成分のスパッタには Cs^+ 、 Ar^+ 、 O_2^+ イオン銃が用いられている。これらの原子イオンビームを有機化合物のスパッタリングに用いると有機化合物の官能基が選択的にスパッタされ、大部分のものは炭化した状態に変質し、有機化合物を代表する特徴的な二次イオンが消失してしまうことがよく知られてきた。この問題を解決する低損傷なスパッタリング技術⁶⁾への挑戦は 2000 年頃の SF_5^+ や C_{60}^+ スパッタビームなどから始まっている。初期の SF_5^+ や C_{60}^+ スパッタビームではポリ乳酸などの柔らかい有機化合物系に対する有効性が示された。さらに、2010 年頃には Ar ガスクラスタールビームの開発によって芳香族を含む高分子化合物系で低損傷なスパッタリングを実現し、有機化合物の深さ方向分析へ光明を与えることになった。

図 4 には Ar_{2500}^+ ガスクラスタールビーム照射と Bi_3^{++} クラスタール一次イオンによるスペクトル測定を交互に繰り返し、Irganox1010 と Irganox3114 の積層膜の深さ方向分析を実施した例を示している。Irganox1010 は低損傷に膜中で均一に検出され、一方、Irganox3114 は数 nm 程度の深さ分解能でデルタ関数状に検出されている。ここで、モニターした二次イオンは Irganox1010 が水素付加擬似分子イオン ($\text{M}+\text{H}^+$)、Irganox3114 は $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_5^+$ のフラグメントイオンを検出している。

このように数 nm の深さ分解能で、かつ低損傷に有機化合物をイオンエッチング可能な Ar ガスクラスタールによるイオンエッチングと 100 nm ϕ 以下のビーム径を有し、かつ有機系の高質量二次イオンを効率的に励起可能な Bi_3^{++} 一次ビームを併用することより、有機化合物を含めて三次元的に膜構造や異物を観察することが可能になったといえる。

さらに、有機化合物に対して低損傷なスパッタリングが可能な Ar ガスクラスタールビームを一次イオンビームとして用いることも検討⁷⁾され始めている。Ar ガスクラスタールイオン照射は前述のスタティック一次イオン照射の制約を免れるとも考えられる。しかし、ToF-SIMS の分析プローブとしての Ar ガスクラスタールビームは Bi_3^{++} 一次ビームと比較するとその性能が空間や質量分解能の面で実用的に許容できる域に達していないのが現状である。このため、特殊な用途を除いては工業材料系の故障解析などの分野で使用されているケースは稀である。

3 各種材料からの質量スペクトル

ToF-SIMS スペクトルには原子状の二次イオンに加え、有機化合物の結合開裂によって形成されるフラグメントイオン、水素付加または脱離の擬似分子イオン、金属カチオン、さらに平均分子量の情報が反映されているオリゴマーイオン、などの元素や分子構造に関するすべての二次イオンが同時に計測・記録されている。この

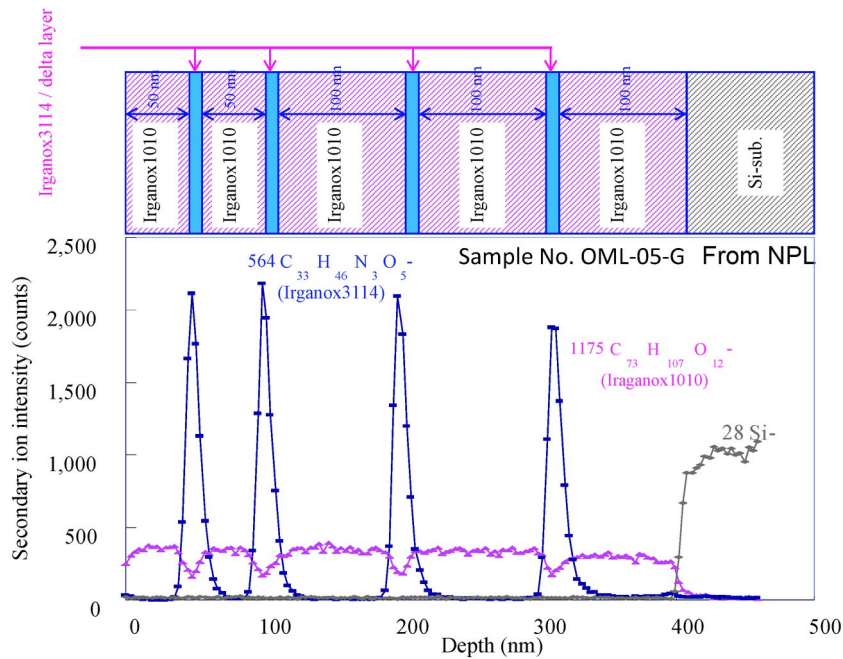
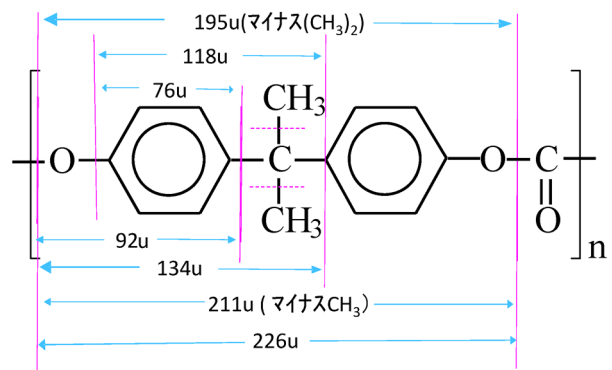


図4 Ar_{2500}^+ ガスクラスターのスパッタリングと Bi_3^{++} クラスタ一次イオン測定を交互に繰り返すデュアルビーム深さ方向析を用いて、Irganox1010とIrganox3114の積層膜の深さ方向分析を実施した例

ToF-SIMS スペクトルからの成分同定では開裂の規則性が異なっている高分子材料、添加剤、金属錯体、金属化合物などからの出現パターンを十分に理解し、そのスペクトルを解釈することが望まれることは明白である。以下に、スタティックな一次イオン照射条件を前提とした各種材料ごとの ToF-SIMS スペクトルの特徴をまとめることにする。

3・1 有機化合物からの ToF-SIMS スペクトル

高分子化合物は同種の小さい分子（モノマー）が互いに共有結合などにより多数結合し、それに相当する構造単位の繰り返しによって構成される分子で、その分子量は一万以上が一般的である。一方、ToF-SIMS では数 10 keV と高いエネルギーの一次イオンで固体表面を励起しているため、その部位には大きなエネルギーが与えられてしまうことになる。その結果、高分子化合物の数々の分子量のものは破壊され、ToF-SIMS スペクトル中には全く検出されない。さらに、構造単位が多数結合している影響により、それに相当する構造単位の擬似分子イオンもフラグメントイオンと比較するとその出現確率が低くなってしまふ。つまり、高分子化合物からの ToF-SIMS スペクトルは繰り返し構造単位が開裂したフラグメントが主な二次イオンピークとして観察されることが一般的である。既に、図2に示した PC シートの ToF-SIMS スペクトルには、 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (m/z 253)、 $[\text{M}+\text{H}]^-$ (m/z 255) の水素脱離付加の擬似分子イオンも検出されているが、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ (m/z 93)、 C_9H_9^- (m/z 117)、 $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}^-$ (m/z 133)、 $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2^-$ (m/z 211)、



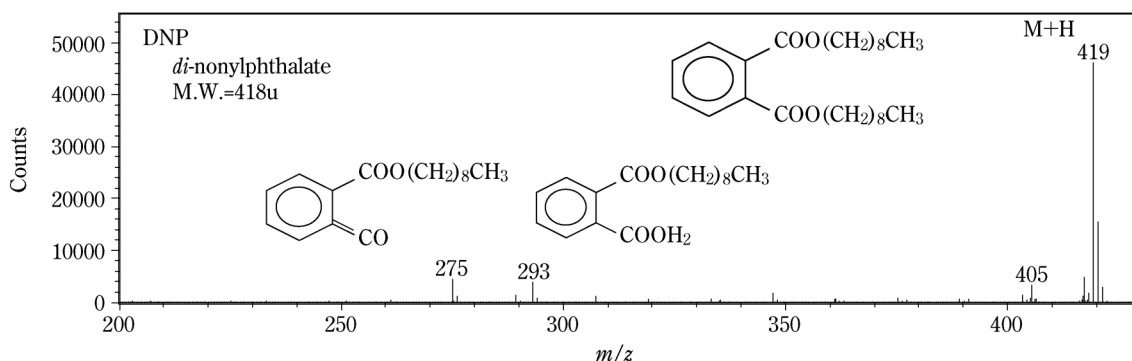
フラグメントイオンとして検出されている二次イオンは C-C 結合や C-O 結合など結合エネルギーが比較的小さな部位が開裂していると考えられる。

図5 PCの化学構造式

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2^-$ (m/z 227) などのフラグメントイオンと比較するとその強度は小さく見逃しがちである。

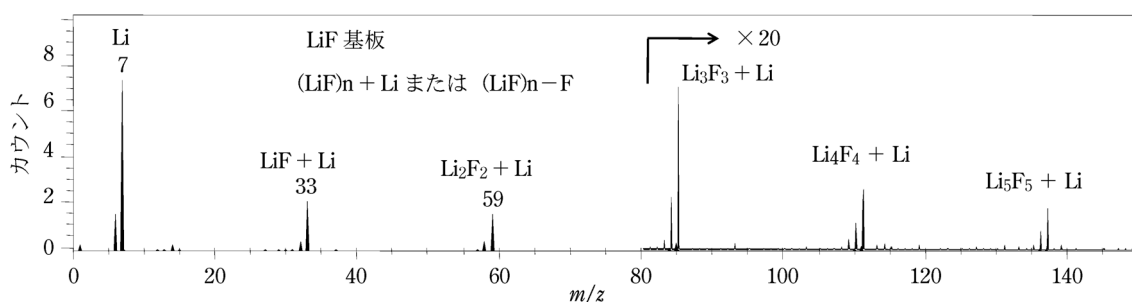
図5にはPCの化学構造式が示されているが、フラグメントとして検出されている二次イオンは C-C 結合や C-O 結合など結合エネルギーが比較的小さな部位が開裂していると考えられる。このように、高分子化合物のスペクトル解釈では、構造単位の結合エネルギーなどの情報を加味しながら出現するフラグメントイオンやその規則性を整理しておくことが良いデータ解釈につながる。

一方、添加剤や金属錯体のように単体で存在する場合には水素付加脱離の擬似分子イオン ($\text{M}\pm\text{H}$) の生成確立が高く、ToF-SIMS スペクトル中に主ピークとして出現するケースも多い。図6にはその一例としてプラ



水素付加の擬似分子イオンが主ピークとして観測されている。

図6 プラスチックの可塑剤として使用されているDNPから得られるToF-SIMSスペクトル



検出された二次イオンは $\{(LiF)_n + Li\}^+$ あるいは $\{(LiF)_n - F\}^+$ とパターン化して整理できる。

図7 イオン結合のLiF基板を試料として観察された正のToF-SIMSスペクトル

プラスチックの可塑剤として使用されているDNP (di-nonyl phthalate) から得られるToF-SIMSスペクトルを示す。図2のPCからのToF-SIMSスペクトルと異なり、正の二次イオンとして水素付加の擬似分子イオン m/z 419 (M+H) が主ピークとして観測され、メチル基、ノニールアルキル基やオクチル酸が開裂することにより生成された m/z 405, m/z 293, m/z 275 にフラグメントピークが検出されている。

高分子材料中の添加剤、あるいは有機発光素子の添加剤、そして金属錯体などからは水素脱離付加の擬似分子イオンが高感度に検出されるため、これら添加剤などの均一性 (面内や表面からの深さ方向) を評価するにはToF-SIMSが最適の分析法として期待されている。

3.2 無機化合物からのToF-SIMSスペクトル

金属結合からのToF-SIMSスペクトルでは金属クラスターが主ピークとして観察される。一方、イオン結合などの金属化合物では金属がハロゲンや酸と結合しているために金属クラスターの発生は稀で、一般にはイオン化に強い影響力を持つ元素が足し引きされた二次イオンを検出している。その一例として、図7にはイオン結合のLiF基板を試料として観察された正イオンのToF-SIMSスペクトルを示す。検出された二次イオンは $\{(LiF)_n + Li\}^+$ あるいは $\{(LiF)_n - F\}^+$ とパターン化し

て整理することができる。負イオンのToF-SIMSスペクトルでは $\{(LiF)_n + F\}^-$ あるいは $\{(LiF)_n - Li\}^-$ として検出されていることが確認されている。

図8はLi電池負極表面を観察した例であるが、イオンエッチングを併用して、LiPF₆, Li₂CO₃, LiOH, LiFなどのLi化合物の表面からの深さ方向プロファイルを測定している。図8からは電解液起因のLiPF₆が表層から減少し、LiFやLiOHがその下部に存在し、グラファイト活物質との界面ではLi₂CO₃が生成されていると推定できる。また、図9には表層付近での電解液(PF₆)とLiF生成物、そして、バインダー成分の化合物分布に対するイメージ像を示している。図9のように化合物の分布を100 nm以下の分解能で観察できる手法としてはToF-SIMSが最適の手法と考えられる。

ToF-SIMSは有機化合物の同定に有効であると言われてきたが、無機化合物に対しても化学結合を含んだ二次イオンがスペクトル中に検出されている。これらの化学種を代表する二次イオンを用いることにより、化学結合ごとの深さ方向のプロファイルや化合物分布状態のイメージ像を容易に測定できる。このToF-SIMSスペクトルから得られる無機成分の化合状態に関する知見は結合状態の判別を得意とする他の表面分析法と相補的な情報になり、さらにToF-SIMSは高感度に微量成分の検出を得意とすることから、微量金属に対する化学状態と

いう貴重な情報を提供することも期待されている。

4 MS/MS スペクトルの特徴とToF-SIMS スペクトル解釈への応用

ToF-SIMS スペクトルでは、前節の例に示したような一成分からのスペクトルを測定するケースは稀で、多種成分から開裂した二次イオンが同時に計測している。この多種成分を含む ToF-SIMS スペクトル解釈では検出される二次イオンの関連性判別やグループ分けなどのデータ処理⁸⁾も盛んに行われているが、スペクトル解釈は特殊な例を除いては途中で挫折しているケースが大部分である。このような多成分からの ToF-SIMS スペク

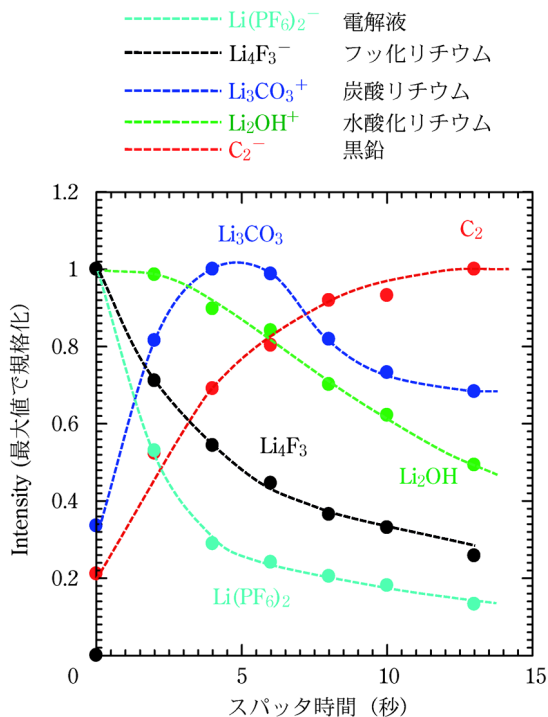


図8 Li電池負極の LiPF_6 、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiF などのLi化合物の表面からの深さ方向に対する変化を測定した例

トルを解釈する際に光明を与えてくれたのがMS/MS機構となる。ここではMS/MS機構のハードウェアを解説し、PP (polypropylene) 表面に偏析した添加剤のMS/MSスペクトルから化学種を判定している。その過程からMS/MSスペクトルの特徴やその利用法について考える。

ToF-SIMSに付加したMS/MS機構はLC-MS (liquid chromatography-mass spectrometry) などの有機MSで用いているMS/MSと同じ原理でプロダクトイオンを生成し、それらの質量スペクトルを取得している。ToF-SIMSでは図1に示したように特定の二次イオンをToF-SIMS分析軌道から逸らし、Arガスで満たされた衝突室へ導き、二次イオンとガスとの衝突により二次イオンを開裂・イオン化させプロダクトイオンを生成している。そのプロダクトイオンの質量スペクトルをMS/MSスペクトルと呼んでいる。図1ではプロダクトイオンの質量分析には飛行時間型質量分析計を用いている。図1に示された構造ではToF-SIMSとMS/MS測定が同期していることから、MS/MSもToF-SIMSと同じ繰り返し周波数で測定している。また、MS/MSスペクトルもピクセルごとにそのスペクトルが保存され、データ処理により特定部位からのMS/MSスペクトルを容易に抽出することが可能となっている。

4.1 ToF-SIMS スペクトル解釈の実際

図10(a)にはPP表面からのToF-SIMSスペクトルが示されている。PPは化学構造式からC-C結合の部位で開裂してイオン化し、CH系の C_2H_x 、 C_3H_x 、 C_4H_x など m/z 100以下の C_nH_m の質量パターンとなることが予想される。しかし、図10(a)のToF-SIMSスペクトルにはアルカリ金属や添加剤と思われる高質量の二次イオンが同時に検出されている。前述のように表面に存在するすべての成分が同時に検出されてしまうことがToF-SIMSのデータ解釈に煩雑さをもたらしている。

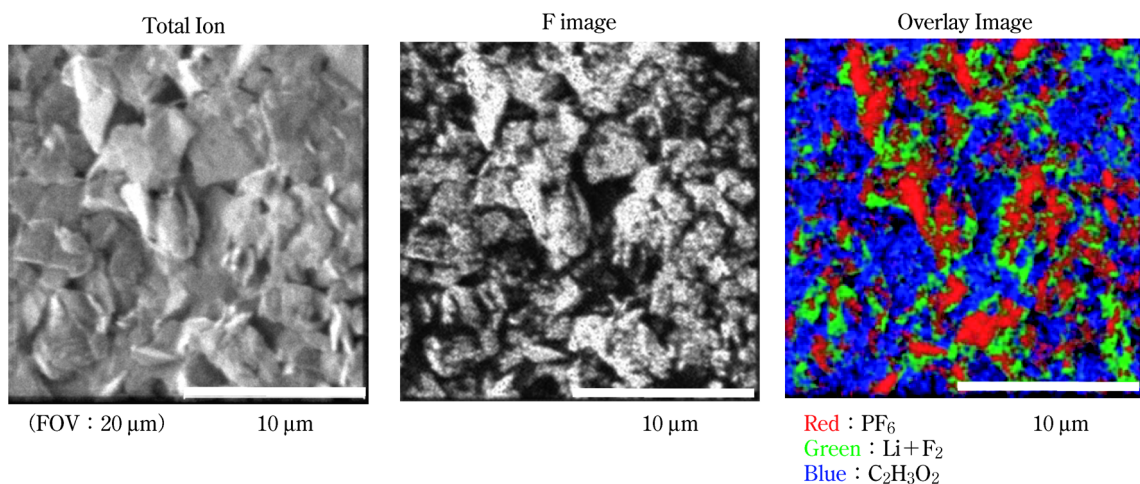
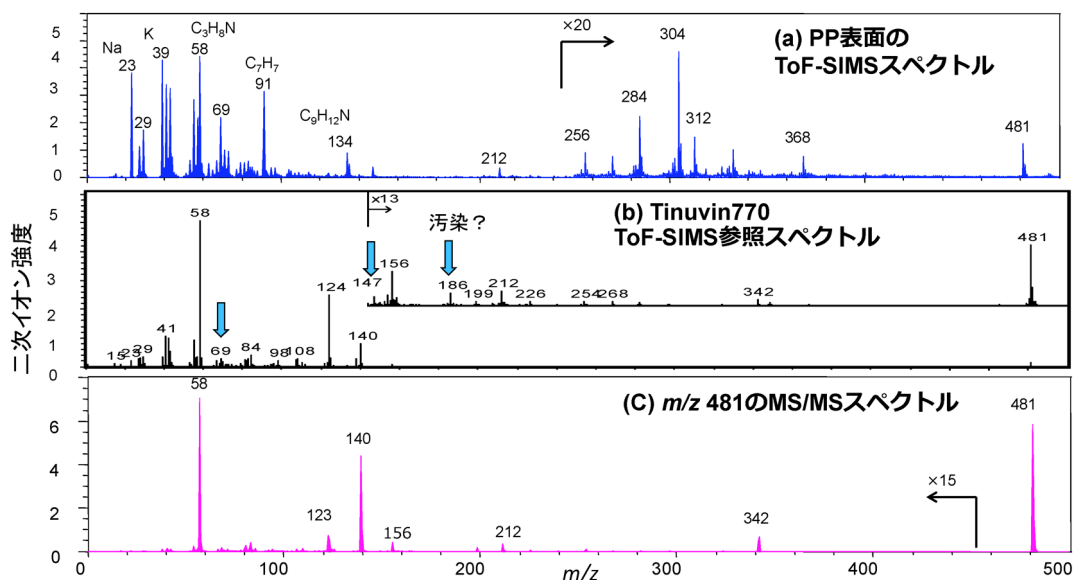


図9 表層付近での電解液(PF_6)と LiF 、そして、バインダー成分の化学状態イメージを観察した例



(a) PP 表面の ToF-SIMS 質量スペクトル, (b) $m/z = 481$ で検索した Tinuvin770 の ToF-SIMS 参照スペクトル, (c) $m/z = 481$ の MS/MS スペクトル

図 10 PP 表面の添加剤を解析した質量スペクトル

一般には、これらの PP 以外の成分推定に参照スペクトルとの付き合わせが行われる。 m/z 481 の二次イオンピークを添加剤の擬似分子イオンと仮定すると、正イオンの ToF-SIMS スペクトルなので Tinuvin770 (M.W.480 u) の水素付加擬似分子イオンの可能性が示唆される。図 10 (b) には Tinuvin770 の ToF-SIMS 参照スペクトルが示されている。

図 10 (a) と (b) のスペクトルを比較すると、PP 表面からの ToF-SIMS スペクトルにも Tinuvin770 を代表する m/z 481, 212, 58 ピークの検出が確認できる。しかし、 m/z 212 と同等の強度で検出されるべき m/z 156, 186, 342 に明確なピークが存在しない点、あるいは、 m/z 212 より 10 倍以上の強度が期待される m/z 124, 140 などは相応のピークが存在していないなどの不自然な点が多々ある。

従って、 m/z 212, 58 ピークの主な帰属としては他の添加剤からのフラグメントピークを考えるべきである。つまり、ToF-SIMS スペクトルとその参照スペクトルから PP 表面の添加剤に Tinuvin770 が含まれているとは言い切れない結果といえる。ToF-SIMS スペクトルでは多数成分を同時に検出している理由から、主成分以外の成分を参照スペクトルから導き出すのは困難なことを示唆している結果といえる。

4.2 m/z 481 からの MS/MS スペクトルの特徴

図 10 (c) には MS/MS 機構を利用して取得した m/z 481 の MS/MS スペクトルが示されている。図 10 (c) の MS/MS スペクトルからは m/z 481 のプロダクトイオンとして m/z 342, 212, 140, 123, 58 が存在することが判明している。図 10 (a) の ToF-SIMS スペクトル

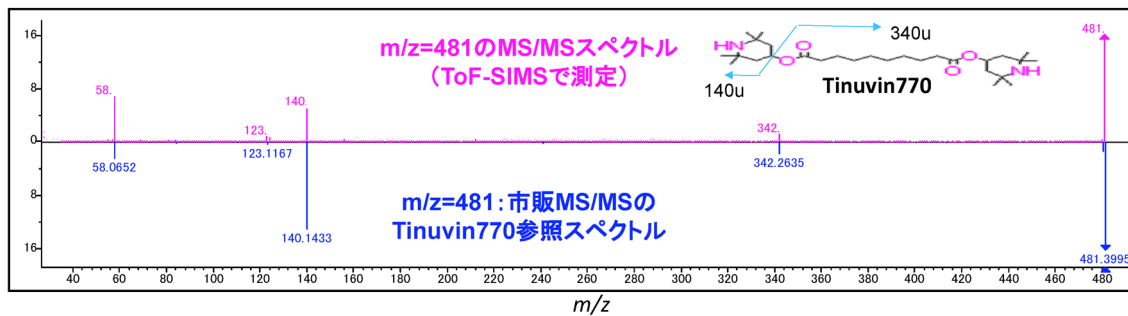
中では小さなフラグメントイオンとして検出されるにとどまっている微弱な二次イオンを多数成分の中から抽出できている。

図 10 (b) と (c) のスペクトルを比較すると Tinuvin770 からのスペクトルを ToF-SIMS と MS/MS で比較することになるが、MS/MS スペクトルで検出されているプロダクトイオンが ToF-SIMS スペクトルでも検出され、つまり純物質どうしの比較では ToF-SIMS スペクトルと MS/MS スペクトルのパターンが良く一致している。この比較により m/z 481 は Tinuvin770 から発生した水素付加擬似分子二次イオンと結論付けられる。

一次イオンを用いて二次イオンが生成される ToF-SIMS フラグメントイオンと二次イオンと Ar ガスの衝突で生成されるプロダクトイオン、つまり二つの異なる過程で作られたフラグメントイオンやプロダクトイオンが Tinuvin770 化学構造の同じ結合部位で開裂していることを示唆している結果といえる。開裂の励起源となっているものが異なっても、化学構造の開裂・イオン化は前節の PC の例で示したように結合エネルギーが小さな部位で起こると考えられる。つまり、ToF-SIMS スペクトルの成分検索に MS/MS スペクトルが利用できることを意味している。あるいは、MS/MS スペクトルの成分検索に ToF-SIMS 参照スペクトルとして活用できることを意味している。

4.3 MS/MS 市販データベースを利用した解析

MS/MS 機構を利用して、ToF-SIMS スペクトルを単一成分のスペクトルを抽出できることはデータ解釈上の大きな前進といえる。また、得られた MS/MS スペクトルは二次イオンを開裂する機構が同じ MS 装置で



上段には $m/z=481$ の MS/MS スペクトル，下段には市販データベースを示している。MS/MS スペクトルと下段の Tinuvin770 市販データベースとのプロダクトイオンパターンとも良く一致している。

図 11 $m/z=481$ の MS/MS スペクトルと市販の MSMS スペクトルとの付き合わせを行った結果

測定された市販の MS/MS データベース⁹⁾とのマッチングにより，その成分や化学構造を特定することも可能になる。市販の MS 装置のデータベースが MS/MS スペクトルの解析に利用できることは，ToF-SIMS におけるデータベースを飛躍的に改善することにつながる。

図 11 には $m/z 481$ の MS/MS スペクトルと市販の MS/MS スペクトルとの突き合わせを行った結果が示されている。上図の $m/z 481$ の MS/MS スペクトルにはプロダクトイオンとして $m/z 342, 212, 140, 123, 58$ などが出現し，下図の Tinuvin770 市販データベースのプロダクトイオンパターンとの良い一致が確認できた。このような結果から，MS/MS スペクトル解析では $m/z 481$ が Tinuvin770 であると断定できる。

さらに，電子衝撃により化学構造の開裂やイオン化を行う GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry) を用いたデータベースに於いても $m/z 342, 141, 124, 58$ などのイオンが検出され，ToF-SIMS や MS/MS スペクトルと類似したスペクトルパターンが得られている。つまり，イオン衝撃，Ar ガスとの衝突，そして電子衝撃とイオン生成のメカニズムは異なるが結合の弱い部位が開裂してイオン化するという基本的な考え方は同じと考えられる。従って，膨大なデータベースを有する GC-MS スペクトルも ToF-SIMS スペクトルや MS/MS スペクトルの解析に役立つと期待される。

4.4 MS/MS スペクトルから分かる情報の整理

MS/MS スペクトルから分かることは表 2 に簡単にまとめてあるが，MS/MS スペクトルでは対象となる二次イオンからのプロダクトイオンのみが検出され，一成分に分離抽出したスペクトルとして取り扱いが可能になる。多成分が同時に検出されている ToF-SIMS スペクトルの中でも微量な成分からのスペクトル抽出できることはその成分判定においては重要なこととなる。一成分となった MS/MS スペクトルでは同じ開裂パターンが得られる ToF-SIMS 参照スペクトルや市販の有機 MS/MS データベースとのマッチングも可能になり，参照

表 2 MS/MS スペクトルの特徴とその利用法

1. 多数成分が同時に検出されている ToF-SIMS スペクトルから，MS/MS 機構を利用して一成分のみのスペクトル (プロダクトイオン) を確認できる。
2. MS/MS スペクトルと ToF-SIMS スペクトルではエネルギーの与えられ方やイオン化の過程が異なるが，同じ部位で開裂しイオン化したと推定されるスペクトルが得られている。
3. 一成分に抽出した MS/MS スペクトルから化合物を推定するには
 - ：ToF-SIMS 標準スペクトル集とのマッチングが可能
 - ：市販の MS/MS データ集とのマッチングが可能
 - ：市販の GC-MS データ集と類似したスペクトルとなるため参照可能
4. 標準物質 MS/MS スペクトルとの比較から，ToF-SIMS スペクトル中の二次イオンが同一成分か否かの判定が可能となる。
5. MS/MS スペクトルは化合物が判定出来なかった場合でも，ToF-SIMS 参照スペクトルと比較すると不純物ピークのない高品質な参照スペクトルとなる。

スペクトルの数が飛躍的に拡充し，成分判定の可能性も増大することになる。このように，MS/MS 機構は多成分が混在する煩雑な ToF-SIMS スペクトルの解析をサポートする重要な機能となりつつある。

5 まとめ

ToF-SIMS はハードウェアの開発も急速に進み，各種の材料評価や異常部の化学物質の推定などに使用される機会が多くなっている。特に，他の手法では困難とされる極表面の有機化合物の成分検査などによく使われている。無機成分の場合にも高感度に検査できることから，他の表面分析法では見逃しがちな腐食を促進するアルカリやハロゲンなどの微量成分検査にも期待されている。さらに，2010 年以降では Ar ガスクラスタイオン銃を利用した有機化合物を低損傷にイオンエッチングする技術が開発され，無機や有機の異物を三次元的に解析できる段階に達しているといっても過言ではない。ま

た、近年では MS/MS 機構も開発され ToF-SIMS スペクトル解釈をサポートする重要な機能となっている。

最後に、本稿では冒頭で英語表記を記載して略号を ToF-SIMS としたが、近年は TOF-SIMS が一般化しつつあることを申し添えます。

文 献

- 1) 例えば, “*ToF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry*”, ed. by J. C. Vickerman, D. Briggs, (2001), (Surface Spectra Limited and IM publication).
- 2) G. L. Fisher, A. L. Bruinen, N. O. Potonik, J. S. Hammond, S. R. Bryan, P. E. Larson, M. A. Heeren : *Anal. Chem.*, **88**, 6433 (2016).
- 3) 飯田真一, G. L. Fusher, 宮山卓也 : *ぶんせき*, **2018**, 52.
- 4) F. Kollmers : *Appl. Surf. Sci.*, **231/232**, 153 (2004).
- 5) H. -G. Cramer, U. Jurgens, E. Niehuis, M. Terhorst, Zhiyuan Zhang, A. Benninghoven : “*Secondary Ion Mass*

Spectrometry SIMS IX”, ed. by A. Benninghoven et al., 449 (1993), (John Wiley & Sons).

- 6) 近間克己, 野原雄貴 : *ぶんせき*, **2013**, 339.
- 7) S. Ninomiya, Y. Nakata, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo : *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B256**, 493 (2007).
- 8) 例えば, 青柳, 三原, 工藤 : *表面科学*, **32**, 337 (2011).
- 9) 例えば, NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 14)



星 孝弘 (Takahiro HOSHI)

アルバック・ファイ(株) (〒253-6522 茅ヶ崎市萩園 2500)。茨城大学理学部物理学科卒。工学博士 (成蹊大学)。

E-mail : takahiro_hoshi@ulvac.com

新刊紹介

腐植物質分析ハンドブック 第2版
——標準試料を例にして——

日本腐植物質学会 監修,
渡邊 彰・藤嶽暢英・長尾誠也 編

土壌、堆積物、天然水等の環境試料から腐食物質を分離・精製し、分析するまでの手引書である。腐食物質は環境試料中に普遍的に存在するため、生態系の保全や生物生産性の意地に大きな役割を果たしている。これまでに腐食物質試料の化学的・物理的性質を示すために用いられてきた分析手法について、実

際の分析手順を説明するとともに、測定例を示しながらデータの解析についても解説している。本書の特色として、測定試料には日本腐食物質学会から頒布されている土壌腐食物質標準試料を用いていることが挙げられる。そのため、本書は標準試料の分析データ集として有用であるだけでなく、新たに着手した分析手法における結果の妥当性を、標準試料の分析によって検証することが容易である。約30項目の分析手法について、それぞれ5ページ前後でコンパクトに解説されているが、実験操作は箇条書きとフローチャートにまとめられており、より発展的な参考文献の引用も充実している。使用する試薬濃度や試料量なども具体的な数値が記載されており、スペクトルやクロマトグラムなどには主要なピークにアサインが施されていることから、初学者だけでなくこれまでに腐食物質分析に取り組んできた研究者にとっても有益な一冊となっている。

(ISBN 978-4-540-18187-0・A5判・194ページ・3,000円+税・
2019年刊・農文協)