

TOF-SIMS による有機金属錯体の分析

○宍戸理恵、猪狩佳幸

東北大学 多元物質科学研究所 技術室

概要

二次イオン質量分析(Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS)とは、固体表面分析法の一つで、照射したイオン(一次イオン)のエネルギーによってスパッタリングされ、真空中に飛び出してきた原子や分子のうち、イオン化したもの(二次イオン)の質量を計測することにより、試料表面の化学組成を調べる手法である。

SIMS の測定法は、一次イオンのドーズ量により、ダイナミック SIMS($1E16$ ions/cm²以上)とスタティック SIMS($1E12$ ions/cm²以下)に分類することができる。前者は一次イオンが連続ビームのため、照射電流密度が大きく、短時間に多くの原子をスパッタリングできることから、微量元素の高感度分析や深さ方向分析に用いられる。それに対し、後者は一次イオンをパルス化し、小さな電流密度で照射を行うことにより、試料表面の分子がスパッタリングされる際、分子内結合よりも分子間結合が優先的に切断されるため、有機物などの構造解析に利用されている。

また、SIMS の質量分析計には、四重極型(Quadrupole : Q)、磁場偏向型(Magnetic Sector : MS)、飛行時間型(Time Of Flight : TOF)の三種類があり、それぞれの特性から、ダイナミック SIMS には、四重極型と磁場偏向型が、スタティック SIMS には飛行時間型が採用されている。

今回は、スタティックモードの SIMS で、飛行時間法を利用して質量分析を行う TOF-SIMS を用いた有機金属錯体の分析結果について報告する。

1 TOF.SIMS5 の特性

今回分析に用いた TOF.SIMS5(ION-TOF、日立ハイテク)は、多元物質科学研究所 Central Analytical Facility(多元 CAF)機器として平成 22 年 2 月に設置された装置である。

スタティック SIMS に分類される TOF.SIMS5 は、小さな電流密度で非破壊的に分析を行うため、試料表面のフラグメンテーションを抑制し、大きな構造を保ったままの状態で、二次イオンを検出することが可能で、数 nm 以下の試料最表面の情報を得ることができる。また、一次イオンに Bi_3^{++} を用いることにより、イオンが表面に衝突した際のエネルギー伝播を浅い領域に留め、且つ横方向に拡大させることにより、二次イオン収率の向上を図っている。TOF 型の分析計では、真空中で一定の電圧により加速された二次イオンの飛行速度が質量の関数になることを利用し、それらが検出器まで到達する時間を計測することで、二次イオンの質量分析が行われる。そのため、高い質量分解能 ($M/\Delta M > 10,000u @ 29u$) と透過率で、広範囲の質量数(最大 10,000u 程度)を同時測定することが可能である。更に、スパッタイオンガン(O_2 、Cs)を搭載しているため、デュアルビーム法による深さ方向分析が可能で、ダイナミック SIMS と同様の用途として用いることもできる。

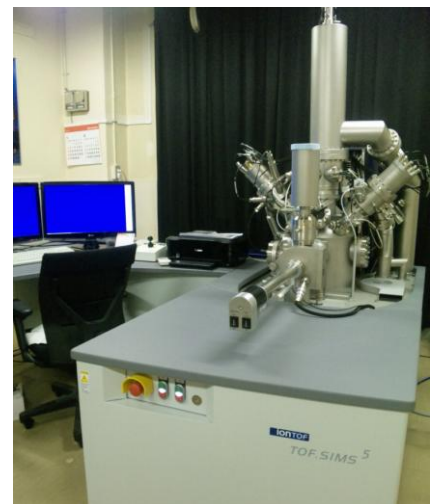


Fig.1 TOF.SIMS5 外観

以上のことから、TOF.SIMS5 は、幅広い分野の研究に貢献することができる固体表面分析装置で、特にその特性から、有機物の化学構造を調べるための有用なツールであると言える。

2 分析試料・分析条件

分析試料は、多元研・走査プローブ技術研究分野において作製された Ru アセチリド錯体/Au/mica で、フレームアニールを行った Au/mica 上に Ru アセチリド錯体($\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{62}$ 、1128.2845u、Fig.2)を真空蒸着したものである。最表面の組成分析を行うことにより、Ru アセチリド錯体が構造を保ったままの状態基板に吸着しているか否か確認することを目的とした。

質量分解能を向上させるため、一次イオンのパルスにバンチングを行い、加速電圧：25keV、電流値：0.167pA、分析範囲：300 μm ×300 μm の条件に設定した。また、二次イオンの極性は、positive とし、Flood Gun による荷電補正を行いながら分析をした。

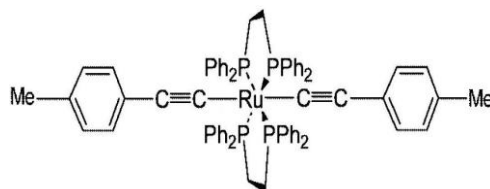


Fig.2 Ru アセチリド錯体の構造式

3 分析結果・まとめ

目的分子の質量数(1128.2845u)付近に複数のピークが確認された(Fig.3)。ピーク 7(Center mass : 1128.3114u)を $\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{62}^+$ と仮定した場合の解析結果は、Deviation 23.8ppm であった。また、ピーク 6(Center mass : 1127.3040u)を $^{101}\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{62}^+$ と仮定すると Deviation 16.2ppm、 $\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{61}^+$ と仮定すると Deviation 24.2ppm、 $^{101}\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{60}^+$ と仮定すると Deviation 17.6ppm という結果になった。高質量領域では、質量分解能の低下により、近質量数のピーク分離が困難となるため、複数の分子イオン由来のピークが見掛け上、同一のピークとして現れる可能性が高いと考えられる。Fig.4 は、データ解析ソフト(SurfaceLab6 Measurement Explorer)

により、 $\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{62}$ の同位体存在比を計算した結果である。分析により得られたピークを Fig.4 と比較してみると、ピーク 7 に比べて、ピーク 6、ピーク 8 の強度が高いことが分かる。そこで、 $\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{61}$ 、 $\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{62}$ 、 $\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{63}$ が同量存在していると仮定した場合の同位体存在比についても同様に計算を行わない、実測値との比較を行った(Fig.5)。その結果、Fig.4 と比べ、実測値に近い値を示したことから、それぞれの分子の発生率、イオン化率が異なることを考慮しても、 $[\text{M}+\text{H}]^+$ や $[\text{M}-\text{H}]^+$ 等の形でイオン化した分子の情報が、今回の分析結果に含まれていることが推察できる。以上のことから、Ru アセチリド錯体は、その構造を保ったままの状態基板に吸着しており、イオン化する過程で、末端の結合に変化が生じた分子も検出された可能性が高いと判断した。

更に、今回の分析では、Ru アセチリド錯体由

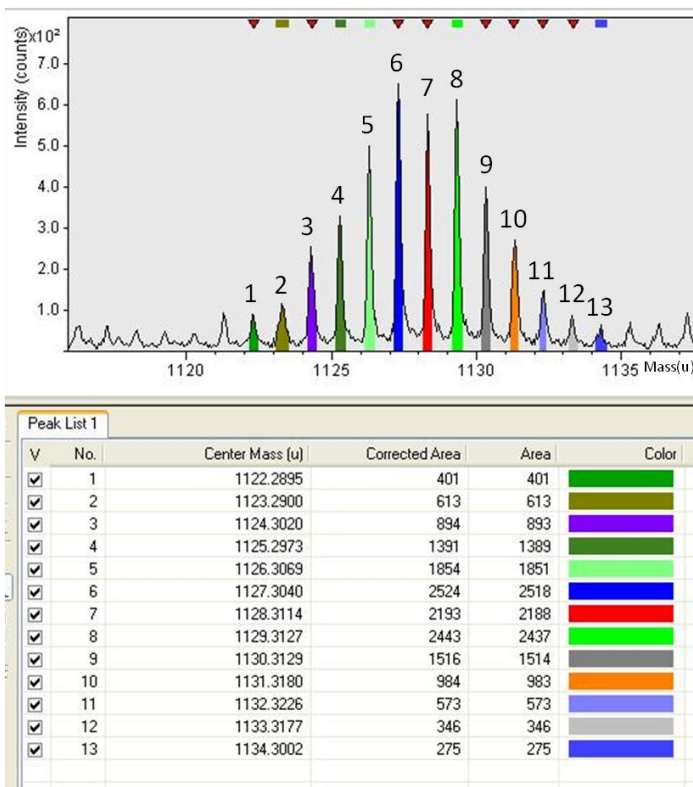


Fig.3 Mass Spectra (mass:1116~1140)

来のものと考えられるフラグメントイオンが検出され、構造的に結合が切断されやすい部分が存在していることが示唆された。一次イオン種に Bi を採用した TOF.SIMS5 は最新の機種であり、そのフラグメントパターンに関するデータは、少ない。そのため、今回の分析結果は、今後の有機金属錯体の構造解析に役立つ非常に有用なデータであると考えられる。

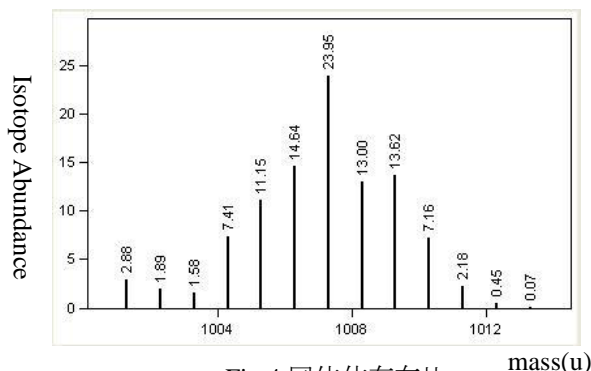


Fig.4 同位体存在比
($\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{62}$)

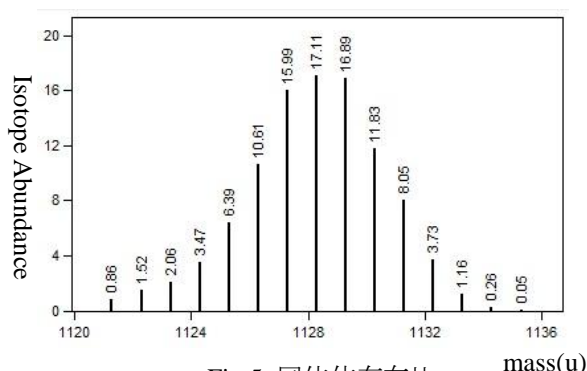


Fig.5 同位体存在比
($\text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{61} + \text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{62} + \text{RuC}_{70}\text{P}_4\text{H}_{63}$)

余談 ~東日本大震災による装置への被害について~

2011年3月11日に発生した東日本大震災による装置への被害は甚大なもので、修理が完了し、正常稼働するまで6カ月以上もの月日を要した。

震災後、電源を投入し、装置を立ち上げようとしたところ、メインチャンバーを排気するターボ分子ポンプに異常が確認された。ローターの軸ずれ、及びベアリングの不具合が原因であることが分かり、新しいものとの交換が必要となった(Fig.6)。装置はドイツのION-TOF社製で、日立ハイテクが扱っているのだが、破損したターボ分子ポンプは、Oerlikon Leybold Vacuum社のものであるため、日立ハイテク、ION-TOF社を経由して見積を取得し、発注を行う必要があった。また、補正予算が下りる時期を待ってからの発注となったのも、修理完了までに時間を要した理由の一つである。

超高真空を保たなければならない装置を長期間、大気に曝しておく、水分や酸素が悪影響を及ぼすため、ロードロックとメインチャンバーを接続し、ロードロックのターボ分子ポンプで排気後、窒素をパージする作業を2週間に1回のペースで行った(Fig.7)。9月下旬に新しいポンプの取り付け作業を行うことが決まった。窒素パージを行っていたこともあり、その他の真空系に問題は見られず、数時間のインターナルベーキングだけで、正常な真空度を取り戻すことができた。ところが、真空系が回復した後も、高電圧電源ユニットのショートや、PC内のTDCボードがずれたことによる、コミュニケーション系の不具合が発生した。

全ての修理が完了し、装置の状態が安定するまで長い道のりであったが、現在は元の状態に戻り、分析を行うことができるようになって、本当に良かったと感じている。

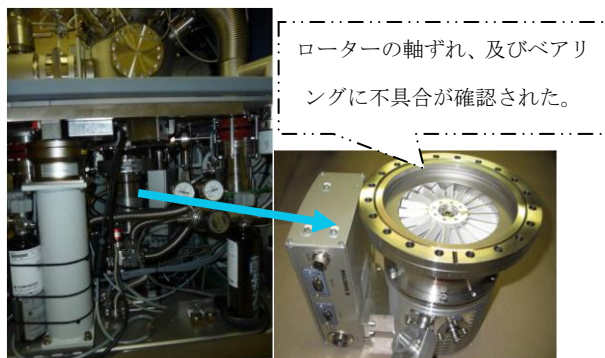


Fig.6 故障したターボ分子ポンプ

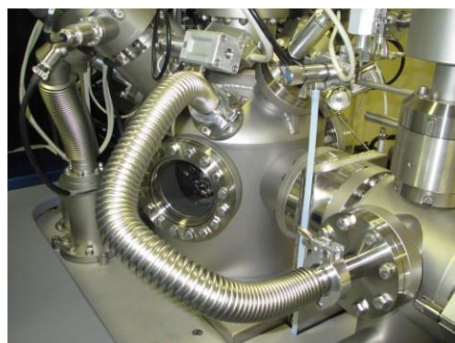


Fig.7 メインチャンバーとロードロックとの接続