

Biクラスター TOF-SIMSによる無機・有機材料表面の可視化

Bi Cluster TOF-SIMS Imaging of Inorganic and Organic Materials



東北大多元物質科学研究所
技術職員
共同執筆者
三ツ石 方也¹
鈴木 茂²

宍戸 理恵

1. はじめに

二次イオン質量分析法(Secondary ion mass spectrometry, SIMS)は、産業応用を目指した新規材料開発のための重要な評価手段として位置づけられており、その分析の対象は、金属、半導体、セラミックからポリマー、生体組織と多岐にわたる。スパッタリングやイオン励起など、固体表面と一次イオンとの相互作用により生じた二次イオンの質量を計測することで、表面や界面を構成する成分の評価・解析を行う本手法は、バックグラウンドが低く、感度が高いという特徴を有する(図1(a))。元来 SIMS は、半導体中の不純物同定など無機材料を分析の対象として発展してきた技法で、その質量分析計には、磁場偏向型(Magnetic Sector, MS)や四重極型(Quadrupole, Q)が採用されていた^{1,2)}。1960年代に Static SIMS 法が確立されると、分析の対象は有機材料へと広がりを見せる³⁾。一次イオンのドーズ量を表面の原子密度を遙かに下回る量(Static limit: $1 \times 10^{12} - 1 \times 10^{13}$ ions/cm²)に止める本手法により、表面構造の損傷が抑制され、分子状態でのイオン化が可能になった。Au_n⁺ や Bi_n⁺ などの金属クラスターイオンや C₆₀⁺、さらに Ar_n⁺ などの巨大クラスターイオン源の開発⁴⁻⁷⁾により、Static SIMS は表面の組成を調べるための手法から、有機分子の二次元、三次元分布の情報を得る手段へと応用範囲を広げる。一次イオン源の発展に伴い、質量分析計も改良され、高質量側の分子まで計測することができる飛行時間型(Time of Flight, TOF)が採用されるようになった。現在では、TOF-SIMS は、Static SIMS と同等の意味を持つものとなり、材料工学、生命科学、基礎医学など幅広い分野の研究活動に貢献する評価手法として利用されている。

東北大多元物質科学研究所 Central Analytical Facility(多元 CAF)⁸⁾として管理・運用されている TOF.SIMS5 (ION-TOF GmbH) は、大学の共通機器として、研究所内外から分析依頼を受け、測定データの提供を行っている(図1(b))。Biクラスターイオン源を搭載する本機種は、分析条件の設定により、無機から有機まであらゆる材料の評価・解析を行うことが可能な装置である。一方で、このような大型装置を所有する大学研究機関は限られており、装置の共同利用を推進する試みが全国的に行われている。物質・デバイス共同研究拠点は、多元物質科学研究所を始めとする、5つの附置研究所からなる全国規模のネットワーク型研究拠点で、大学の枠を超えた共同研究への取り組みを推進する支援を行っている⁹⁾。本稿では、共同研究拠点研究を通して、他大学と共同で得た成果について紹介するとともに、TOF-SIMS の特性、応用範囲の可能性をお伝えしたい。

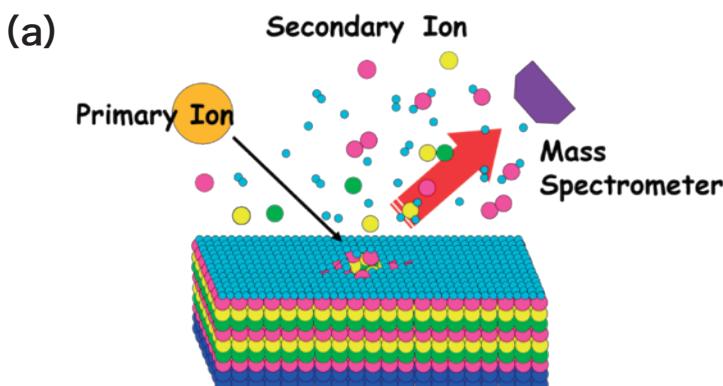


図1 SIMS原理の模式図(a)および多元CAF装置として管理・運用されているTOF.SIMS5(b)

2. 無機材料の分析(二相ステンレス鋼中の微視的領域における重水素分布評価)

2-1. 背景

鉄鋼材料は、自動車部品や建築加工製品、化学プラントなど様々な用途に利用されているが、その機械的特性には結晶構造において格子間位置を占有している微量の軽元素の存在が大きな影響を及ぼしている。その中でも水素は、鋼材への溶解度が低い一方で、室温での拡散速度が非常に大きいため、その挙動を解析することは困難とされている^{10,11)}。TOF-SIMSは、水素検出が可能な数少ない分析手法で、さらに高感度・高空間分解能を有する特徴から、鉄鋼中に含まれる微量の炭素やホウ素等の挙動を調査する手段としても利用されている^{12, 13)}。一次イオンで分析とスパッタリングを同時に使う Dynamic SIMS とは異なり、TOF-SIMS による深さ方向分析では、プローブと併用して、スパッタリング専用のビームを用いるデュアルビーム法が採用されている¹⁴⁾。TOF型の分析計では、その引き出し電極に断続的に電圧を印加させるため、低加速でのエッチングが可能でありながら、高い透過率も達成される。本章では、デュアルビーム法を用いて、二相ステンレス鋼微小領域における軽元素の濃度分布に関する評価を行った結果について紹介する。

2-2. 実験方法

評価試料は、オーステナイト相とフェライト相を有する二相ステンレス鋼 (22.4Cr-5.3Ni-3.2Mo-0.35Si-1.0Mn-0.16N-0.013C; in mass%) とし、重水素水(²H₂O)の陰極チャージ法により重水素を24時間導入させた後、電解研磨を行うことで作製した。

TOF-SIMSによる分析では、一次イオン種に Bi₁⁺を選択し、その加速電圧は25 kVとした。分析モードには、高い空間分解能でイメージングを取得することができる Burst Alignment mode を使用し、二次イオンの質量分析は Negative mode で行った。スパッターアイオン源には加速電圧500 V の Cs⁺を選択し、二次イオンの質量計測と同時にスパッタリングを行う Interlaced mode を用いて質量スペクトルを取得した。さらに分析室内の真空間度は、 $< 2.0 \times 10^{-7}$ Pa とした。

2-3. 結果と考察

²H₂O導入直後の二相ステンレス鋼表面のイメージング結果を図2(a)に示す。²H⁻はC⁻およびCN⁻と異なる相において、高濃度に分布していることがわかる。そこで、EPMAによりTOF-SIMSの分析領域を含む部分を観察し、Ni, Cr および Mo の分布情報を取得した(図2 (b))。その結果、Cr および Mo の濃度が高い領域がフェライト相、Ni の濃度が高い領域がオーステナイト相であることが示され、C および N はオーステナイト相において、²H はフェライト相において、高濃度で分布していることが明らかとなった¹⁵⁾。

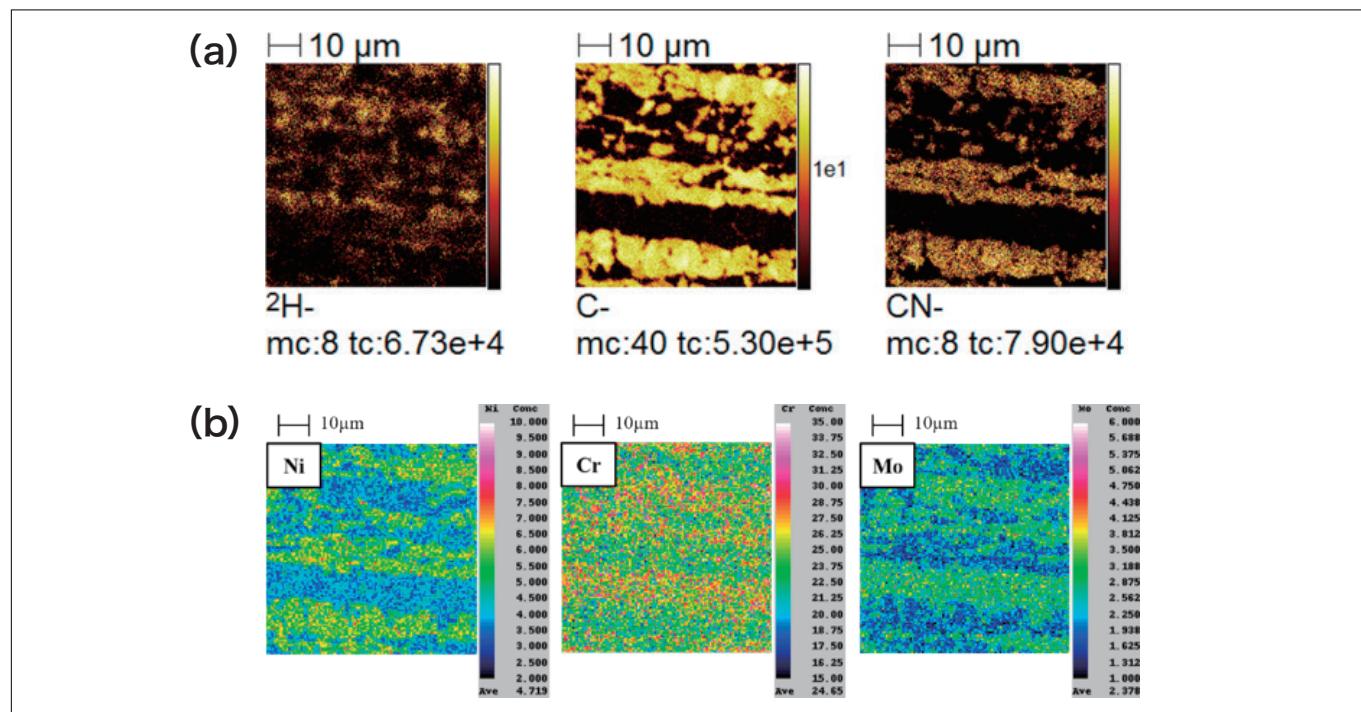


図2 ²H₂O導入後の二相ステンレス鋼表面のイメージング(a)およびEPMAによる金属組織学的分布(b) [15]より引用]

TOF-SIMS では、1ピクセルごとに質量スペクトルを取得することができる。そこで、さらに微小領域における軽元素の濃度分布を調査するため、各ピクセルから得られた二次イオンのシグナルカウントを用いて相対濃度に関する定量評価を行った。二相を区別する指標として、C の二次イオンカウントを用い、ピクセルごとに Maximum counts/pixel (mc) に対するパーセンテージを算出した。その値を基に分析領域を 15 分割し、それぞれの領域から取得された²H, FeN, Cr および Ni のピーク積分値を算出して、Fe のピーク積分値により規格化をした。本手法を用いて、C の濃度に対する各元素の濃度分布を示した結果が図3である。C の濃度增加とともに Cr および Ni の濃度が緩やかに変化し、さらに、これらは逆相関を示すことが明らかとなった。また C および Ni の濃度が高い領域をオーステナイト相と定義すると、相内的一部に、Cr 濃度の高い領域が存在することが示唆された。オーステナイト相において、高濃度を示す FeN に着目してみると、C の濃度增加とともに、その値も増加する一方で、同相内において C とは異なる濃度分布を示す領域が存在することが示された。導入した²H については、Cr と類似した推移が確認されたが、フェライト相では、²H 濃度が C 濃度とともに増加するのに対し、Cr 濃度は低下することが明らかとなった。

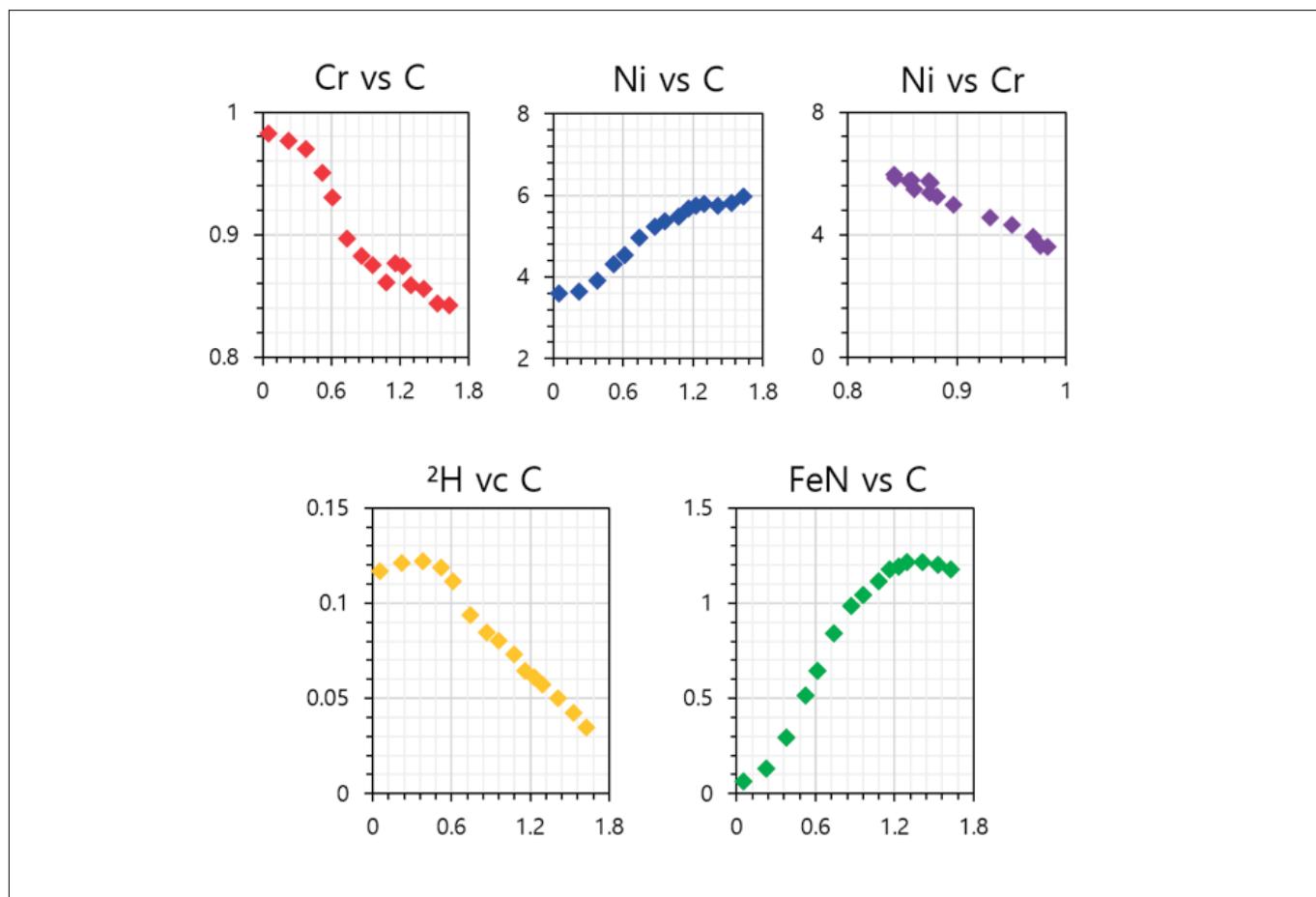


図3 二相ステンレス鋼構成元素および導入²H濃度のC濃度に対する相関図

各元素の濃度が特徴的に変化する領域を組織学的に調査するため、相関図をもとに分析領域を6分割し、Cのイメージングに緑色の領域としてオーバーレイで表示した(図4)。フェライト相では、Crおよび²Hの濃度が高く、特に²Hは、オーステナイト相との界面付近に高濃度で分布していることが明らかとなった。一般にオーステナイト相は、fcc結晶構造を有するため、bcc構造を有するフェライト相と比較し、軽元素が固溶されやすいとされている。しかしながら、本手法では、オーステナイト相内においても、CおよびN(FeN)の濃度に偏りが確認された。またCrとCの濃度が相関を持たない領域が存在することが明らかとなった。このようなオーステナイト相内における偏析形成は、ステンレス鋼製造プロセスにおける熱処理の影響と推察される。

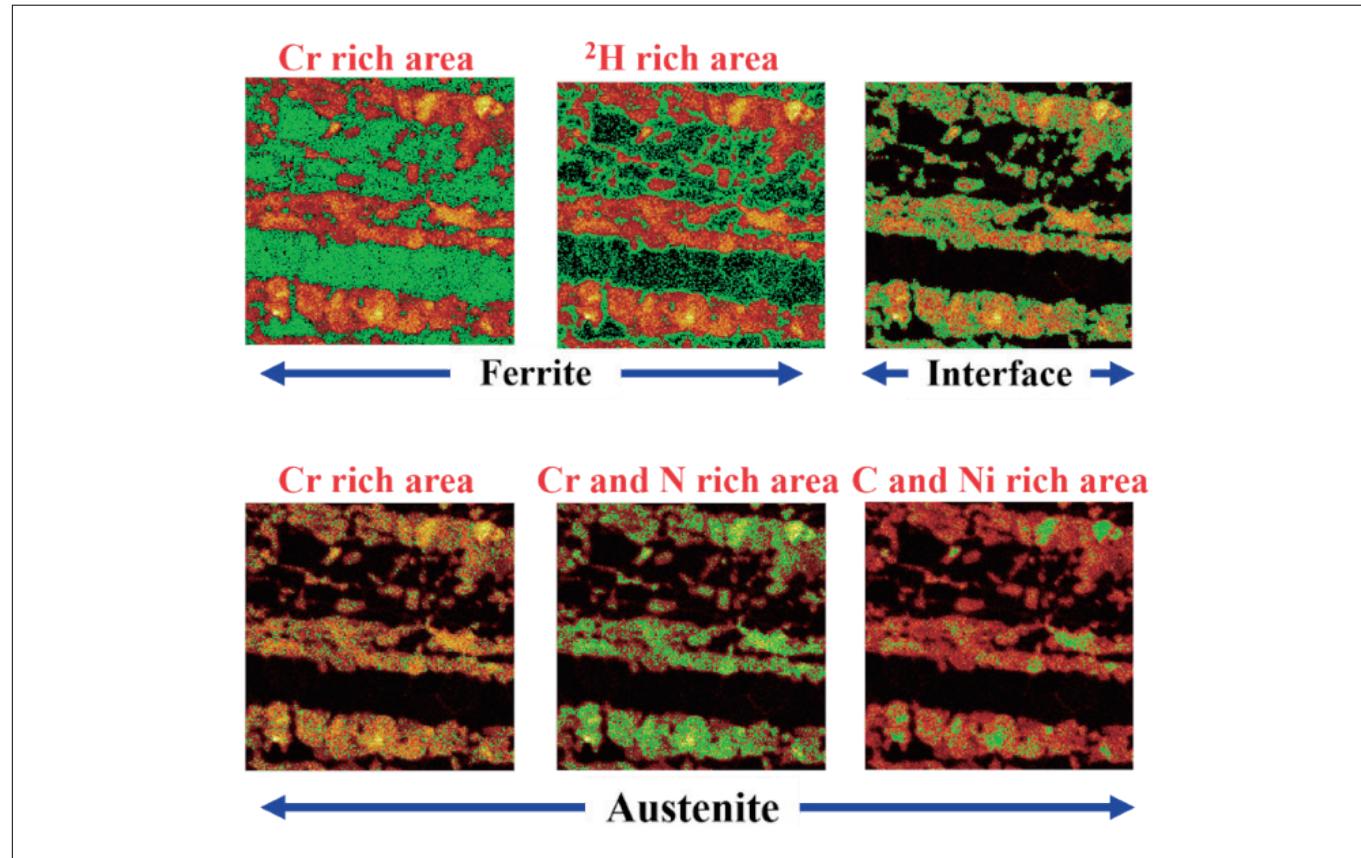


図4 分析領域を二相ステンレス鋼構成元素および導入²Hの濃度変化により6分割し、Cの分布にオーバーレイで表示した。イメージングの緑の領域がこれにあたる。

TOF-SIMSの歴史は比較的新しく、装置開発分野においては勿論のこと、分析技術や解析手法の観点からも、未だ未開発な領域が存在する。膨大なデータを必要に応じて、適切に処理する手法の確立が求められている現在、本評価法は、微小部における軽元素の濃度分布を組織学的に調査する手段として、有用なものと結論付ける。

3. 有機材料の分析(一次イオン種と有機分子の可視化に関する評価)

3-1. 背景

TOF-SIMS の一次イオン源として、現在、最も利用されている Bi クラスターイオンは、電界放射により生成されることから、高いビーム収束性を有する。一方で、 Ar_n^+ などの巨大クラスターイオンと比較すると、高質量側の分子は、ビームダメージを受けやすく、感度が低下するという難点がある¹⁶⁾。イメージング分析において、空間分解能を決定する因子は、プローブのビーム径と分析対象の感度である。無機元素とは異なり、有機分子の場合、一次イオンのドーズ量が Static limit を超えると表面損傷の影響が大きくなることから、発生する二次イオンの数は低下する。微小領域において有機分子の分布情報を取得するためには、複数の分析条件を最適化することが求められる。一方で、一次イオンの種類や対象分子により、その最適値が異なることから、エンドユーザー間において測定条件の統一化がなされていないのが現状である。本章では、有機分子の二次イオン収率と損傷断面積が空間分解能に与える影響について、一次イオン種間の分析結果の差異に着目し、評価を行った結果について紹介をする。

3-2. 実験方法

評価分子として、*N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine* ($C_{44}H_{32}N_2$, NPD) および *4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)-amino]-triphenylamine* ($C_{66}H_{48}N_4$, 2-TNATA) を用いた。一次イオン種には、 Bi_1^+ , Bi_3^+ および Bi_3^{2+} の3種類を選択し、その加速電圧を 25 kV に設定した。また二次イオンの質量分析は、Positive mode で行った。二次イオン収率と損傷断面積の計測には、Si 基板上有機分子を真空蒸着により成膜したものを用いた。分析モードには、高い質量分解能が得られる Bunching mode を使用し、 $250 \times 250 \mu m^2$ の領域を 128×128 ピクセルでランダムにビーム照射した。また一次イオンのドーズ量は 4.2×10^{12} ions/cm² に設定した。空間分解能の評価には、Si 基板上有機分子を堆積させた後、2-TNATA を格子状のパターン (787 lines/cm) ができるよう堆積させた試料を用いた。分析モードには、Burst Alignment mode を用い、 $50 \times 50 \mu m^2$ の領域を 128×128 ピクセルで一方向にビームを照射した。またそのドーズ量は、 2.0×10^{12} ions/cm² とした。

3-3. 結果と考察

一次イオン種に Bi_3^+ を用いて分析を行った結果、得られた NPD および 2-TNATA の質量スペクトルを図5((a), (b))に示す。 $C_{44}H_{32}N_2^+$ ($m/z = 588$) および $C_{66}H_{48}N_4^+$ ($m/z = 896$)、さらに両分子に共通のフラグメントイオンである $C_{16}H_{11}N^+$ ($m/z = 217$) のスペクトルが確認できる。また NPD 由来の $C_{28}H_{21}N^+$ ($m/z = 371$)、2-TNATA 由来の $C_{44}H_{32}N_3^+$ ($m/z = 602$) および $C_{50}H_{37}N_3^+$ ($m/z = 679$) が検出されたことがわかる。NPD, 2-TNATA および両分子由来のフラグメントイオンのピーク積分値から、二次イオン収率を算出した結果を表1に示す。ドーズ量の増加に伴い、収率の値が低下していくことがわかるが、これは、一次イオンのエネルギーにより表面構造が破壊され、分子状態でイオン化、検出される確率が低下していることを示している。Static limit (1.1×10^{12} ions/cm²) の条件下では、NPD および 2-TNATA の最大収率値は Bi_3^{2+} による分析により得られた。一方、Static limit を大きく超える 4.2×10^{12} ions/cm² では、NPD の最大収率値は、 Bi_3^+ を用いたときに得られる結果となった。表1に示した収率値から算出した損傷断面積を表2にまとめた。全ての有機分子において、 Bi_3^{2+} を用いた時に損傷断面積が最大となることが明らかとなり、その値は、分子の質量数に依存する傾向があることが示唆された。さらに、この結果から、一次イオンのドーズ量の増加とともに、最大収率値をとるイオン種が Bi_3^{2+} から Bi_3^+ へと変わることが示された。

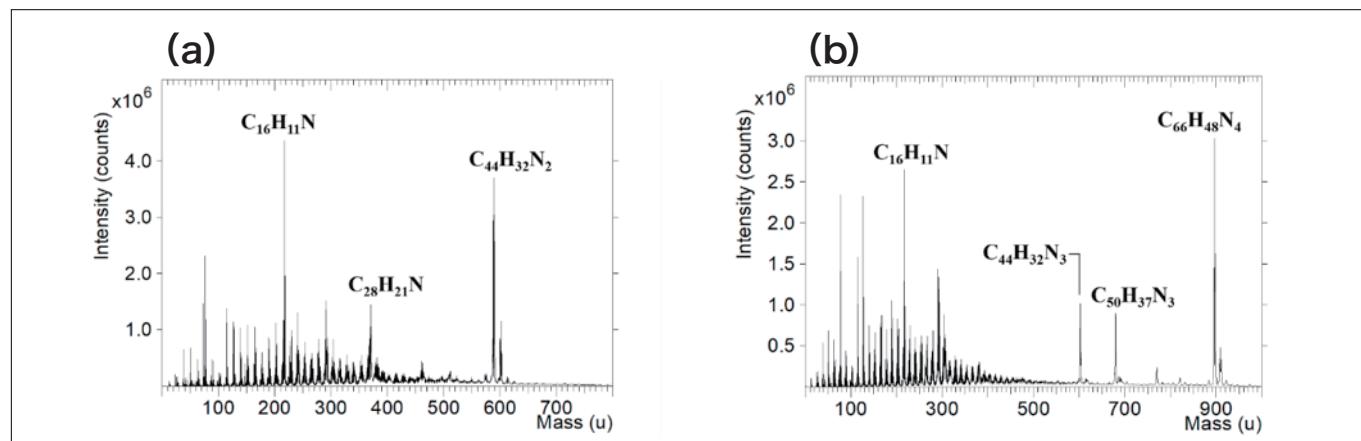


図5 一次イオン種に Bi_3^+ を用いて分析を行った結果、得られた NPD(a) および 2-TNATA(b) の質量スペクトル [17] より引用]

表1 NPD(a), 2-TNATA(b)および、それらのフラグメントイオンの二次イオン収率 [17]より引用]

(a) Bi_1^+

PIDD (ions/cm ²)	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}^+$ ($\times 10^{-5}$)	$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}^+$ ($\times 10^{-5}$)	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2^+$ ($\times 10^{-5}$)
1.1×10^{12}	7.3	4.7	16
2.1×10^{12}	6.8	4.1	13
3.2×10^{12}	6.2	3.6	11
4.2×10^{12}	5.8	3.2	9.8

Bi_3^+

PIDD (ions/cm ²)	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}^+$ ($\times 10^{-3}$)	$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}^+$ ($\times 10^{-3}$)	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2^+$ ($\times 10^{-3}$)
1.1×10^{12}	2.8	1.3	4.1
2.1×10^{12}	2.5	1.1	3.0
3.2×10^{12}	2.2	0.89	2.3
4.2×10^{12}	2.0	0.75	1.8

Bi_3^{2+}

PIDD (ions/cm ²)	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}^+$ ($\times 10^{-3}$)	$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}^+$ ($\times 10^{-3}$)	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2^+$ ($\times 10^{-3}$)
1.1×10^{12}	3.6	1.7	4.4
2.1×10^{12}	3.0	1.3	2.8
3.2×10^{12}	2.5	0.98	2.0
4.2×10^{12}	2.1	0.79	1.6

(b) Bi_1^+

PIDD (ions/cm ²)	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}^+$ ($\times 10^{-5}$)	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_3^+$ ($\times 10^{-5}$)	$\text{C}_{50}\text{H}_{37}\text{N}_3^+$ ($\times 10^{-5}$)	$\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{N}_4^+$ ($\times 10^{-5}$)
1.1×10^{12}	5.0	2.8	3.0	13
2.1×10^{12}	4.7	2.4	2.6	11
3.2×10^{12}	4.3	2.1	2.2	9.1
4.2×10^{12}	4.0	1.8	1.9	7.9

Bi_3^+

PIDD (ions/cm ²)	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}^+$ ($\times 10^{-3}$)	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_3^+$ ($\times 10^{-4}$)	$\text{C}_{50}\text{H}_{37}\text{N}_3^+$ ($\times 10^{-4}$)	$\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{N}_4^+$ ($\times 10^{-3}$)
1.1×10^{12}	2.0	8.9	9.2	3.2
2.1×10^{12}	1.8	6.8	7.0	2.3
3.2×10^{12}	1.5	5.3	5.4	1.8
4.2×10^{12}	1.3	4.3	4.4	1.4

Bi_3^{2+}

PIDD (ions/cm ²)	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}^+$ ($\times 10^{-3}$)	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_3^+$ ($\times 10^{-4}$)	$\text{C}_{50}\text{H}_{37}\text{N}_3^+$ ($\times 10^{-4}$)	$\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{N}_4^+$ ($\times 10^{-3}$)
1.1×10^{12}	2.5	11	12	4.0
2.1×10^{12}	2.0	7.6	8.0	2.6
3.2×10^{12}	1.7	5.6	5.9	1.9
4.2×10^{12}	1.4	4.5	4.7	1.5

表2 NPD(a), 2-TNATA(b)および、それらのフラグメントイオンの損傷断面積 [17]より引用]

(a)

	$C_{16}H_{11}N^+$ ($\times 10^{-14} \text{cm}^2$)	$C_{28}H_{21}N^+$ ($\times 10^{-14} \text{cm}^2$)	$C_{44}H_{32}N_2^+$ ($\times 10^{-14} \text{cm}^2$)
Bi_1^+	3.3	5.3	6.7
Bi_3^+	5.1	7.7	12
Bi_3^{2+}	7.8	11	14

(b)

	$C_{16}H_{11}N^+$ ($\times 10^{-14} \text{cm}^2$)	$C_{44}H_{32}N_2^+$ ($\times 10^{-14} \text{cm}^2$)	$C_{50}H_{37}N_3^+$ ($\times 10^{-14} \text{cm}^2$)	$C_{66}H_{48}N_4^+$ ($\times 10^{-14} \text{cm}^2$)
Bi_1^+	3.0	5.9	6.3	6.4
Bi_3^+	6.0	10	10	11
Bi_3^{2+}	7.8	12	13	14

図6は、NPD/2-TNATAのイメージングを取得した結果である。モノマーイオンに比べて、クラスターイオンを用いることにより、明瞭な分布情報を得られることがわかる。 Bi_1^+ では、空間分解能を評価するに足りる十分なシグナルカウントを得ることができなかったため、その評価は、 Bi_3^+ と Bi_3^{2+} の結果を用いて行った。空間分解能はNPDと2-TNATA境界部で計測し、NPDおよび2-TNATAの強度プロファイルの16-84%のラインから算出をした。その結果、 Bi_3^{2+} を用いた方が高い値を得られる傾向にあることがわかり、その結果は約1 μm であった(表3)。

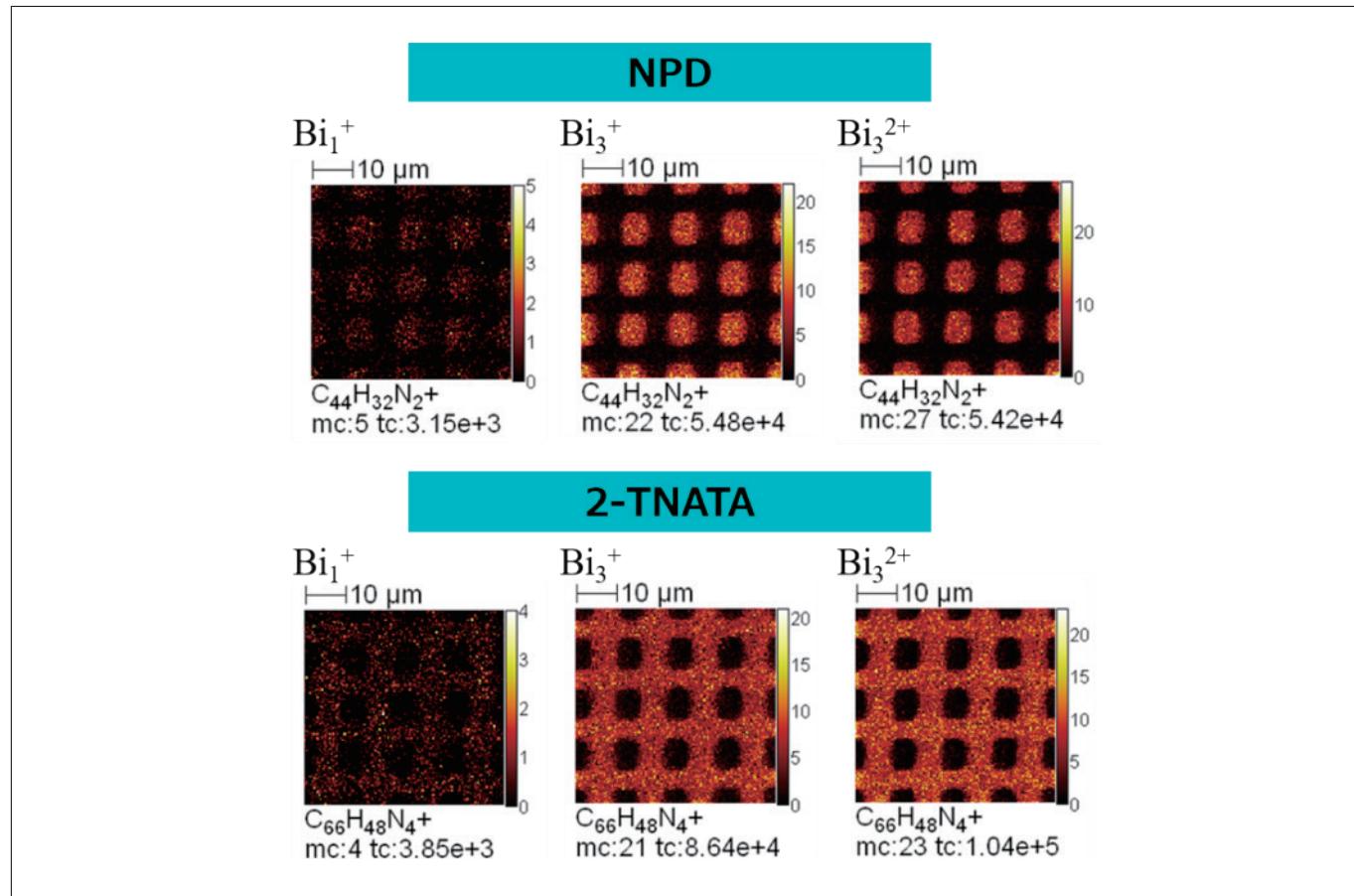


図6 NPD/2-TNATA表面のイメージング [17]より引用]

表3 NPDおよび2-TNATAの空間分解能 [17]より引用]

	NPD	2-TNATA
Bi_1^+	unmeasurable	unmeasurable
Bi_3^+	1.8 μm	1.8 μm
Bi_3^{2+}	1.3 μm	1.1 μm

二次イオン収率が最大値をとるイオン種は、一次イオンのドーズ量により変化することが明らかとなり、損傷断面積の値は、分子の質量数と相関があることが示唆された。またクラスターイオンを用いることにより、二次イオン収率は数十倍程度向上したのに対し、損傷断面積は、モノマーイオンと比較して数倍程度の増大であった。これは、クラスターが表面構造の破壊を大きく拡大することなく、有機分子を固体表面上から脱離イオン化させる効果が高いことを示している。さらに明瞭なイメージングを取得するためには、対象分子の感度が必要となることから、分析には、クラスターイオンを用いることが必要であるが、一定のシグナルカウントを取得できる条件下では、空間分解能を決定する因子はビーム径であることが示唆された。以上の結果から有機分子のイメージング分析において、対象の分子に応じて、適切な一次イオン種を選択することが重要であると結論付ける。

4. まとめ

無機材料および有機材料表面のイメージング(可視化)に関するTOF-SIMSの最近の研究事例を紹介した。分析技術が進歩することにより、これまで解明することが困難とされていたことが明らかになる可能性が高まる。検出されないことや、分布が確認できないことが、イコール存在しないこととはならない。原理、特性を理解した上で、装置を適切に利用することがTOF-SIMSの応用範囲を広げる前提条件と考えている。大学の枠を超えて、装置が有効に活用され、研究活動に貢献できれば幸いである。

参考文献

- 1) R. Castaing, G. J. Slodzian, *J. Microscopie*, **1**, 395 (1962).
- 2) K. Wittmaack, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **7**, 39 (1975).
- 3) A. Benninghoven, *Phys. Status Solidi.*, **34**, K169 (1969).
- 4) N. Davies, D.E. Weibel, P. Blenkinsopp, N. Lockyer, R. Hill, J.C. Vickerman, *Appl. Surf. Sci.*, **203**, 223 (2003).
- 5) F. Kollmer, *Appl. Surf. Sci.*, **231**, 153 (2004).
- 6) N. Winograd, *Anal. Chem.*, **77**, 142A (2005).
- 7) S. Nishinomiya, K. Ikichi, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. B.*, **256**, 493 (2007).
- 8) <http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/research/caf.html>
- 9) <http://five-star.tagen.tohoku.ac.jp/>
- 10) A.R. Troiano, *Trans. ASM*, **52**, 54 (1960).
- 11) R. A. Oriano, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 848 (1972).
- 12) T. Tanaka, K. Kawakami, S. Hayashi, *J. Mater. Sci.*, **49**, 3928 (2014).
- 13) O. Sobol, F. Straub, T. Wirth, G. Holzlechner, T. Boellinghaus, W. E. S. Unger, *Sci. Rep.*, **6**, 19929 (2016).
- 14) K. Iltgen, C. Bendel, A. Benninghoven, E. Niehuis, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 460 (1997).
- 15) R. Shishido, M. Uchikoshi, S. Sato, H. Todoroki, S. Suzuki, *ISIJ Int.*, **57**, 1425 (2017).
- 16) 藤井麻樹子, 宍戸理恵, 鳥居聰太, 中川駿一郎, 濑木利夫, 青木学聰, 鈴木茂, 松尾二郎, 表面科学, **35**, 351 (2014).
- 17) R. Shishido, M. Fujii, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, S. Suzuki, *Rap. Commun. Mass Spectrum.*, **30**, 476 (2016).

謝辞

本研究の遂行にあたり、茨城大学の佐藤成男教授、京都大学の松尾二郎准教授、横浜国立大学の藤井麻樹子講師には、多大なるご指導、ご鞭撻を賜りました。また東北大学の釜谷隆技術職員には、EPMA分析において技術支援をいただきました。ここに感謝の意を表します。

共同執筆者

¹ 三ツ石 方也

東北大学多元物質科学研究所 教授

² 鈴木 茂

東北大学多元物質科学研究所 教授

会員制サイト“S.I.navi”では、S.I.NEWSのバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。<https://biz.hitachi-hightech.com/sinavi/>