

## REVIEW

# 基礎から学ぶマススペクトロメトリー／質量分析の源流

## 第9回 Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), クラスター SIMS, 帯電液滴衝撃 SIMS

### Fundamentals of Mass Spectrometry —Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), Cluster SIMS, and Electrospray Droplet Impact SIMS—

平岡賢三

Kenzo HIRAOKA

山梨大学クリーンエネルギー研究センター *Clean Energy Research Center, University of Yamanashi,  
Kofu, YAMANASHI, JAPAN*

The use of secondary ion mass spectrometry (SIMS) to characterize inorganic, organic and biological materials has undergone significant and multiple advances in the past thirty years. Additional development in cluster ion sources that started in the early 1990s laid the ground work for the significant increase in SIMS investigations in material science. The continuing scaling trend leads to a drastic reduction in film thicknesses which increases the demands for very high depth resolution, ideally a multilayer system with the depth resolution in the order of 0.5 nm. Recently, the electrospray droplet impact (EDI) has been developed that uses the atmospheric pressure electrospray as a cluster ion source. EDI/SIMS is very high-sensitive and EDI is capable of very shallow surface etching without the damage left on the etched surface. In this chapter, the fundamentals and applications of EDI to the surface analysis are dealt with.

(Received March 22, 2010; Accepted March 22, 2010)

#### 1. はじめに

固体あるいは液体試料に瞬時にエネルギーを与えて試料を脱離・イオン化する方法を、エネルギーサドン (energy sudden) 法と総称する。この方法の代表例がMALDI (matrix-assisted laser desorption ionization) と FAB/SIMS (fast atom bombardment/secondary ion mass spectrometry) である。SIMS は、真空中で試料を高速粒子で衝撃し、イオン化・脱離させて質量分析するものである。この方法では、一般に、入射粒子として、10 keV 程度の運動エネルギーをもつ中性希ガス原子や原子イオンが用いられている。固体試料に打ち込まれた高速入射粒子は多数回衝突を繰り返しながら試料の内部に侵入し、表面下層の組織を玉突き衝突現象 (cascade collision) で破壊する。この多数回衝突で表面近傍の試料の一部がイオン化され真

空に脱離する。入射粒子のエネルギーの多くが表面内部の組織の破壊に費やされるので、試料の真空への脱離効率は低い。

入射粒子として原子イオンを用いる SIMS に代わって、サイズの大きな入射粒子を用いる SIMS, すなわちクラスター SIMS が開発されている。入射粒子のサイズが大きくなるにつれて、試料の脱離効率が非線形的に著しく増大する<sup>1)</sup>。例として、Fig. 1 に、15 keV の Ga<sup>+</sup> および C<sub>60</sub><sup>+</sup> イオンで Ag{111} 表面を衝撃した場合の動力学シミュレーションの結果を示す<sup>1)</sup>。

Ga<sup>+</sup> イオン衝撃の場合、入射イオンが試料内部に侵入し、内部構造が破壊され、層構造の乱れ (interlayer mixing) が生じる。入射粒子の運動エネルギーが主に内部で消費されるので、表面からの脱離原子数は少ない。これに対して、C<sub>60</sub><sup>+</sup> イオン衝撃の場合、衝撃粒子のサイズが大きくなるために、原子イオン照射に比べて表面近傍へのエネルギー付与の割合が増える。その結果、表面からの脱離原子数が Ga<sup>+</sup> イオン衝撃に比べて桁違いに多くなる (脱離効率の向上)。しかし、C<sub>60</sub><sup>+</sup> イオンにおいても、アブレーションが起こるために表面下層構造の破壊とクラスター周辺への原子堆積が見られる。生体試料などの有機材

Correspondence to: Kenzo HIRAOKA, *Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, Takeda 4-3-11, Kofu, Yamanashi 400-8511, JAPAN*, e-mail: hiraoka@yamanashi.ac.jp

平岡賢三, 山梨大学クリーンエネルギー研究センター, 〒400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11

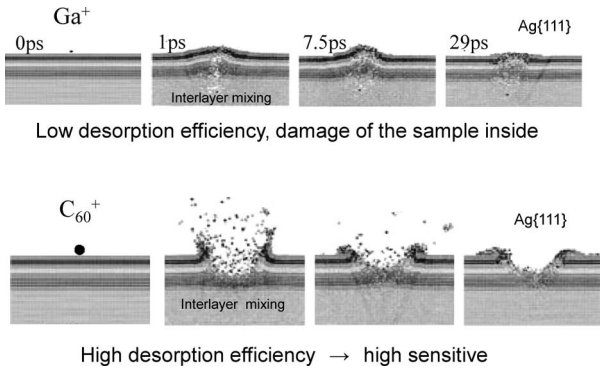


Fig. 1. Ag(111) を  $\text{Ga}^+$  および  $\text{C}_{60}^+$  で衝撃した場合の分子動力学シミュレーション.  
(文献1より許可を得て転載. ©2004, American Chemical Society.)

料に対しては損傷の程度はさらに大きくなる。このように、クラスター SIMS においても表面層のみをソフトにイオン化・脱離させることは難しい。衝撃後の材料になるべく損傷を与えないソフトかつ高感度クラスター SIMS の開発が次世代材料科学の重要課題である。

京都大学の山田らは、高圧アルゴンガスを真空中にジェット気流として噴出させて、ガスを断熱冷却させて数百から数千のアルゴン原子からなるアルゴンクラスター ( $\text{Ar}_n$ ) を生成し、電子線でイオン化後、 $\text{Ar}_n^+$  を電場で加速し、試料に衝突させるというガスクラスターイオンビーム衝撃技術 (gas cluster ion beam: GCIB) を開発した<sup>2)</sup>。GCIB によれば、半導体や磁性体などの構造敏感な材料の表面微細加工が可能である。加工速度の指標であるスパッタ率は原子イオンビームよりも2桁から3桁高くなり、このために高速加工が可能となった。また、ラテラルスパッタと呼ばれる現象 (クラスターイオンが表面に衝突して、表面物質が横方向にスパッタされ、表面の凹んだ部分が埋められる現象) によって表面がナノレベルで平坦化するという特徴をもつ<sup>2)</sup>。薄膜形成では、緻密で急峻な界面をもつ多層薄膜の形成が可能とされる。GCIB によるイオンの質量分析 (SIMS) に関する報告例は少ないが、条件設定によっては、アミノ酸などのプロトン化分子の観測も可能である。詳細は、成書<sup>2)</sup> を参照されたい。

最近開発されたクラスター SIMS の中で、最も大きなクラスターイオンを用いる方法として帯電液滴衝撃法がある<sup>3)~9)</sup>。この方法では、大気圧下でのエレクトロスプレーを利用して巨大クラスターイオンを生成する方法を採用している。エレクトロスプレーによって生成する液滴は高度に帯電する。この帯電液滴を真空中に導入して、電場によって加速する。この際に帯電液滴が得る運動エネルギーは、加速用印加電圧の電荷数倍となるので、液滴に大きな運動エネルギーを付与することができるというメリットがある。以下に帯電液滴衝撃法の詳細を述べる。

## 2. 帯電液滴衝撃/SIMS の装置

Fig. 2 に帯電液滴衝撃/SIMS 装置の概念図を示す。

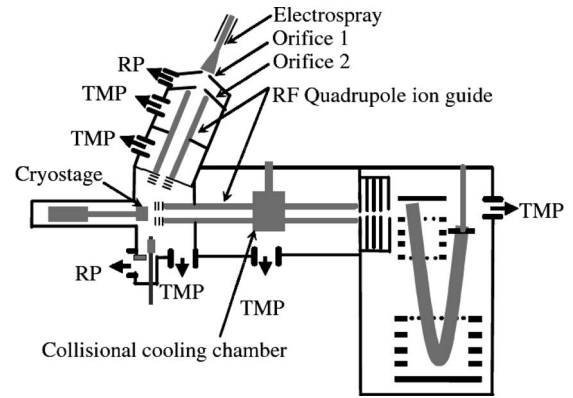


Fig. 2. EDI/SIMS の装置概念図。

この方法は、エレクトロスプレーによって発生させた帯電液滴を利用するクラスター SIMS なので、electrospray droplet impact/SIMS, 略して EDI/SIMS と名づけられた<sup>3)~9)</sup>。エレクトロスプレー用液体としては、酢酸、トリフルオロ酢酸、あるいはアンモニアなど、揮発性の酸やアルカリの水溶液を用いる。揮発性の液体を用いるので、これらを真空系に導入しても電極を汚染することがない。したがって、電極洗浄などのメンテナンスの必要がない。Fig. 2 に示すように、直交型の飛行時間型質量分析計に EDI イオン源 (帯電液滴銃) が取り付けられている。また、図には示されていないが、XeFAB 銃も装備されている。通常のエレクトロスプレーによる分析では、帯電液滴をできるだけ乾燥させて、帯電液滴中に含まれる過剰イオンの気化を促す必要がある。しかし、EDI においては、逆に帯電液滴の乾燥を抑えて真空中に導入することが望ましい。このため、エレクトロスプレー用キャピラリー先端はイオン導入用オリフィスの直前、 $\sim 5$  mm に位置している。エレクトロスプレールームの中心付近に大きな液滴が分布しやすいので、Fig. 2 のようにキャピラリーの先端とイオンサンプリングオリフィスが正対するような配置で最大量の帯電液滴がオリフィスから真空へサンプリングされる。直径  $400 \mu\text{m}$  のオリフィスから真空に導入された帯電液滴は、大気側から真空に向かって断熱冷却されながら噴出する窒素ジェット気流に乗って運ばれるので、温度が急速に低下すると考えられる。しかも、真空中にさらされることで帯電液滴からの溶媒の気化で気化熱が奪われ、温度が急降下する。大気圧下での帯電液滴からの溶媒の気化においては、溶媒の気化で温度が下がった液滴に大気圧のガスが熱浴 (heat bath) として働いて熱エネルギーを与えるので、温度低下がある程度防がれる。しかし、真空中では、このような熱媒体が存在しないので、帯電液滴の温度は下がり続ける。概算によれば、オリフィスから導入された帯電液滴が試料基板に到達 (衝突) するまでの時間、数百  $\mu\text{s}$  の間に  $50^\circ\text{C}$  以上の温度低下が起こる。これに伴って、液滴の蒸気圧が急減する。この結果、真空中での液滴からの気化による質量減少は真空へ流入する前の 20% 程度にすぎない。これより、真空中に導入された液滴のサイズは近似的に真空への導入前とあまり変わらないと考えてよい。

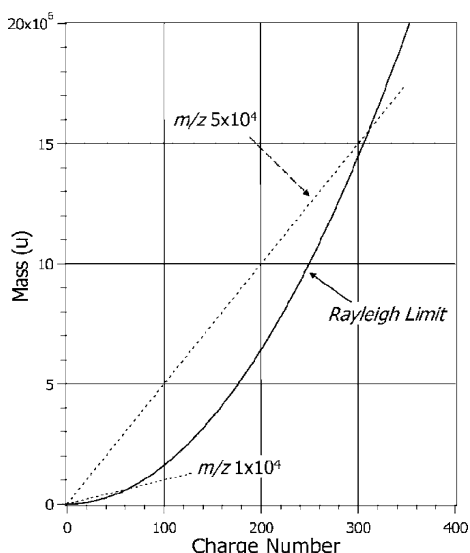


Fig. 3. Rayleigh 極限を示す帯電液滴の質量と電荷数の関係。  
(文献 5 より許可を得て転載。© 2006, Wiley InterScience.)

Fig. 2 の第一真空チャンバーに導入された帯電液滴は、第一イオンガイドに輸送されて、ここでイオンガイドの中心部に収束される。このイオンガイドは  $m/z$  が  $10^4$  から  $5 \times 10^4$  の範囲の帯電液滴を選別するように設定されている。帯電液滴は、エレクトロスプレーによって生成されるので、その帯電状態は Rayleigh 極限状態に近いと考えてよい (第 8 回, エレクトロスプレーの基礎参照)。Rayleigh 極限とは、液体の表面張力により表面積をなるべく小さくしようとする内側に向かう力と、過剰電荷同士のクーロン反発力により液滴を分裂させようとする外側に向かう静電気がちょうど釣り合った極限状態に対応する。Rayleigh 極限を与える式、

$$N = (\gamma \epsilon_0 R^3)^{0.5} \times 8\pi/e \quad (1)$$

(ここで、 $\gamma$  は表面張力、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $R$  は液滴の半径である) と  $m/z = 10^4 \sim 5 \times 10^4$  という二つの関係から、帯電液滴の質量  $m$  の値と過剰電荷数  $N$  の値の概略の見積もりが可能となる (Fig. 3)<sup>5)</sup>。  $R^3$  は液滴の体積  $((4/3)\pi R^3)$  あるいは質量に比例する量である。Fig. 3 に、Rayleigh 極限にある液滴の質量 (u) と過剰電荷数  $N$  の関係を示す。エレクトロスプレーで発生する帯電液滴は、それらの質量 (あるいは電荷) の量のいかんにかかわらず、必ず Rayleigh 極限の曲線上付近に分布すると考えてよい。Rayleigh 極限式から、 $R^3$  すなわち、これと比例する量である帯電液滴の質量  $m$  は過剰電荷数の 2 乗  $N^2$  に比例する。つまり、Fig. 3 に示すように、帯電液滴の質量  $m$  は過剰電荷数の二次関数 ( $m = aN^2$ ) となっている。この関係から、エレクトロスプレーで発生する液滴の質量 (あるいは体積) が大きくなると、単位質量 (あるいは単位体積) 当たりの過剰電荷数 (過剰電荷数/液滴液滴の質量) が小さくなる。逆に、できるだけサイズの小さい帯電液滴をエレクトロスプレーで生成させることで、帯電液滴の過

剰電荷密度を増大させることができる。エレクトロスプレーのナノ化 (ESI→nanoESI→ProbeElectrospray: 8 回参照) でより効率よく試料をイオン化できるのはこのためである。帯電液滴の微小化を極限的に達成しているのが電界脱離 (FD) である。FD では、エミッター先端の帯電した流体から試料イオンが単独で脱離する (8 回参照)。

Fig. 3 において、第一イオンガイドを通過できるのは、 $m/z$   $10^4$  から  $5 \times 10^4$  の 2 本の直線に挟まれた Rayleigh 極限の曲線上に乗る帯電液滴となる。したがって、イオンガイドで選別される帯電液滴の質量  $m$  は約 100 万 u から 1,500 万 u、帯電液滴のもつ過剰電荷  $N$  は 60 価から 300 価と見積もられる。Fig. 2 に示す装置では、イオンガイド出口から射出された帯電液滴 (微粒子) を、10 kV の電位差で加速し、試料基板に衝突させる。基板へのイオン電流は  $\sim 1$  nA で、ビームの直径は 2 mm 程度なので、帯電液滴のフラックスは  $\sim 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  程度である。

帯電液滴と試料との衝突で生成した二次イオンは、第二イオンガイドに移送され、直交型飛行時間質量分析計で計測される。帯電液滴は、概略  $[(\text{H}_2\text{O})_{90,000} + 100\text{H}]^{100+}$  と書き表される (Fig. 3 参照)<sup>5)</sup>。また、液滴の直径は約 10 nm 程度と計算される。100 価程度に帯電した水滴が 10 kV で加速されるので、その運動エネルギーは、 $10^6$  eV という大きな値となるが、質量が数百万 u 程度あるので、その速度は、 $\sim 12$  km/s となる。この速度は固体の音速の約 5 倍程度の値なので、帯電液滴と固体表面との衝突は超音速衝突となり、衝突界面に衝撃波が発生する。

### 3. 帯電液滴衝撃で何が起るのか?

液滴が音速以上の速度で表面と衝突した場合の概念図を Fig. 4 に示す。

加速された帯電微粒子に含まれる約 9 万個の水分子群は、すべての分子が同じ方向と同じ速度で表面と衝突する。したがって、衝突の瞬間には、界面で水分子群の速度と方向が揃ったコヒーレントな衝突が起こる。速度が 12 km/s の物体が、数分子層の試料 (厚さ  $\sim 10$  Å) と相互作用する時間は、約  $10^{-13}$  秒である。したがって、衝突過程はピコ秒 (ps) オーダーで起こっていると考えられる。このような観点から、EDI/SIMS では、ps オーダーという時間内に起こる超高圧衝撃波ナノ化学現象を、イオンをプローブとして観測している、という考え方ができる。

MALDI では、紫外光を吸収したマトリックスが電子振動励起状態となる。このマトリックス分子の電子振動励起状態がエネルギー的に格子振動 (フォノン) にまで緩和してマトリックスがアブレーションを起こし始めるまでにかかる時間は数十 ns である。つまり、マトリックス分子の電子振動励起エネルギーが熱に緩和するのに、数十 ns 以上かかることになる。レーザー照射後、マトリックスのアブレーションが ms 以上続くこともある。これに対して EDI では、衝突エネルギーが ps オーダーで散逸するので、EDI は MALDI に比べてはるかに短時間で起こる非平衡現象である。つまり、EDI における衝突過程では、衝突

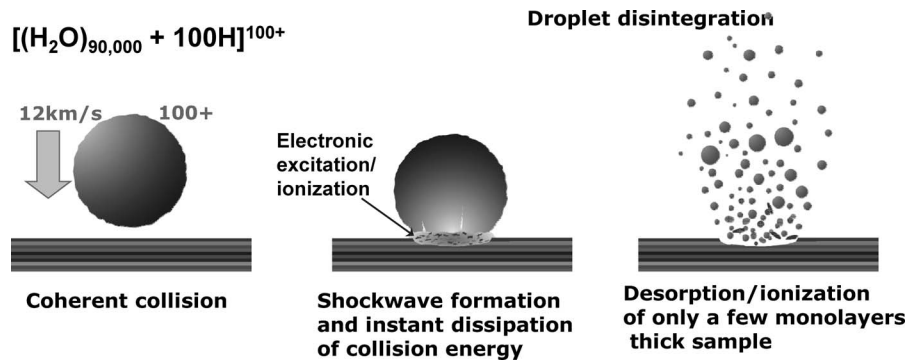


Fig. 4. 帯電水滴と表面との超音速衝突の概念図.

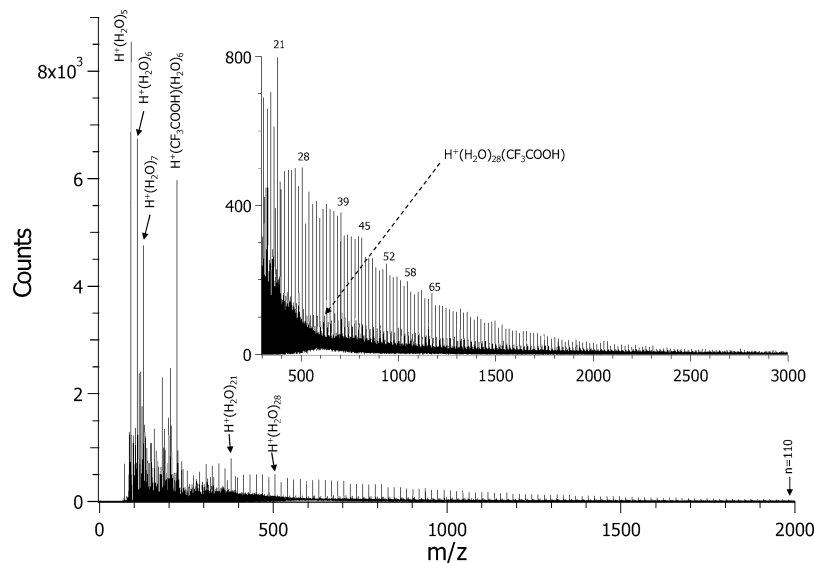


Fig. 5. 1 M のトリフルオロ酢酸水溶液をエレクトロスプレーさせて生成した帯電液滴を清浄なステンレス鋼基板に衝撃させたときに得られた二次イオンマススペクトル。  
(文献 5 より許可を得て転載。©2006, Wiley InterScience.)

系が熱平衡に達しないうちに完了するので、熱平衡状態で定義される温度という統計的数量が適用しにくい。たとえば、EDI では、分子の電子励起やイオン化のような比較的大きなエネルギーを要する現象が起こりやすく、また基準（最大強度）ピークとして分子イオンが観測されやすく、フラグメントイオンは相対的に弱い。また、衝撃された後の試料表面はほとんど損傷を受けない（後述）。このように、EDI では“熱”という概念が適用しにくい現象が起こる。

#### 4. 帯電液滴は衝突で完全に気化するか？

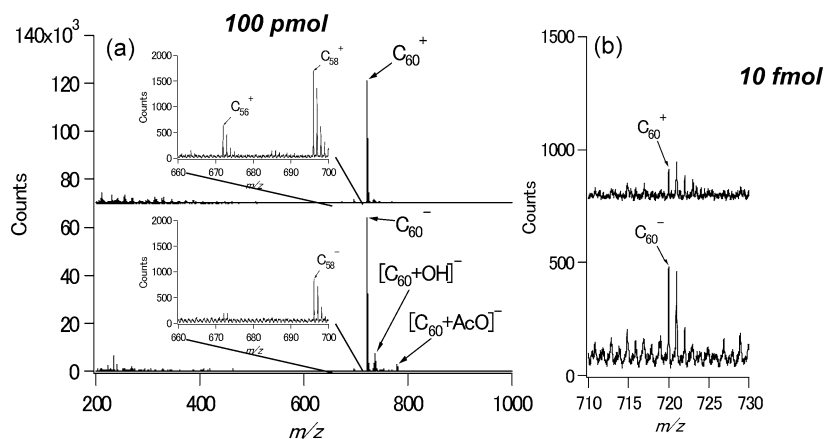
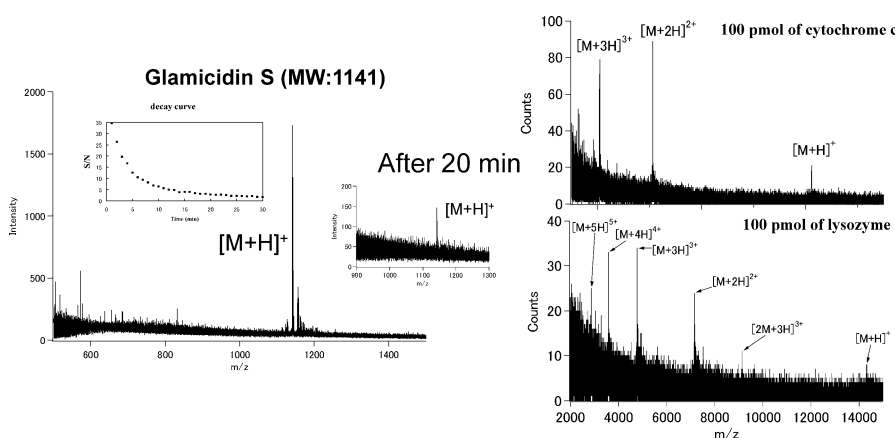
Fig. 2 の装置で取り扱う帯電液滴の直径は約 10 nm で、運動エネルギーは～100 万 eV である。この運動エネルギーの散逸過程を調べるために、1 M のトリフルオロ酢酸水溶液をエレクトロスプレーして発生させた帯電水滴を清浄なステンレス基板に衝突させて EDI マススペクトルを測定した (Fig. 5)<sup>5)</sup>。

図に示されるように、プロトン化した水クラスターイオン  $H^+(H_2O)_n$  が  $m/z$  3,000 にわたって観測されている。このようなクラスターイオンの出現は、衝突に際しての衝撃

エネルギーが水滴の気化熱に十分移行していないことを示している。10 nm サイズの水滴をすべて気化させるのに必要な熱エネルギーは、水滴がもつ運動エネルギー 100 万 eV の約 1% にすぎないにもかかわらず、衝突が非平衡的な過渡現象なので、衝突エネルギーが熱に変換されにくいことがわかる。衝突界面の原子や分子が効率よくイオン化されるという事実から（後述）、EDI は、入射する帯電液滴の運動エネルギーを衝突系の内部エネルギー（電子エネルギーや衝撃波エネルギーなど）に変換する働きをもつ手法ととらえてよい。紫外レーザー光を用いる MALDI では、マトリックス分子に与えられた光のエネルギーは、電子→振動→回転→並進（フォノン）エネルギーへと移行（緩和）していくが、EDI ではこれとは逆に、超音速衝突という現象を介して、帯電液滴の運動エネルギーを衝突系の内部エネルギーに移行させるというメカニズムが働く。

#### 5. 帯電液滴衝撃におけるイオン化の特徴

ステンレス鋼基板に各種の試料を塗布して、それらの EDI マススペクトルを測定した。ほとんどの試料に対して

Fig. 6. 100 ピコモルおよび 10 フェムトモルの  $C_{60}$  の EDI マススペクトル<sup>4)</sup>.Fig. 7. 10 フェムトモルのグラミシジン S, および 100 ピコモルのチトクロム *c* およびリゾチームの EDI マススペクトル. (文献 4 より許可を得て転載. ©2006, Wiley InterScience.)

強い正・負イオンのシグナルが得られた. 例として, Fig. 6 に, 100 ピコモルおよび 10 フェムトモルの  $C_{60}$  を基板に塗布して測定した EDI マススペクトルを示す.

正イオン  $C_{60}^+$  と負イオン  $C_{60}^-$  がほぼ同じシグナル強度で観測されている. これは, 帯電液滴による衝突によって圧縮された隣接する  $C_{60}$  分子間において反応 (2) のような分子間電子移行反応が起こるためと考えられる.



顔料やアミノ酸試料においても負の分子イオンが正の分子イオンとほとんど同じ強度で観測される. このように, EDI では, 正イオンとともに負イオンが強く観測されるのが一般的特徴である.

Fig. 7 は, 10 フェムトモルのグラミシジン S, および 100 ピコモルのチトクロム *c* とリゾチームを基板に塗布して測定した EDI マススペクトルである.

グラミシジン S では, プロトン化分子,  $[M+H]^+$ , が基準ピークとして観測され, フラグメントイオンはほとんど現れていない. これは, 帯電液滴衝撃法がソフトなイオン化法であることを示す. 挿入図に示されているように, 10 フェムトモルの試料量で, プロトン化分子のシグナルが 30 分以上観測され続ける. 分子量が 1 万を超えるタンパク質分子 (チトクロム *c* とリゾチーム) においては, 多価

のプロトン化分子が観測されている. 低  $m/z$  領域において, ケミカルノイズが増大しているが, これは, 試料分子のフラグメンテーションに起因すると思われる. このように, 試料の分子量が 10,000 を超えると, 分子イオンそのものが真空中に脱離しにくくなり, 相対的に脱離しやすいフラグメントイオンが強く観測されるようになる.

EDI では, 帯電水滴が 12 km/s で表面と衝突するので, 超音速衝突が起き, これによりイオン化と脱離が起こる. 帯電水滴の運動エネルギーの一部は界面近傍の分子の電子エネルギーなどの内部エネルギーに変換され, 残りのエネルギーは, 水滴および基板に衝撃波として散逸する. このように衝突エネルギーが衝突界面に局在化しにくいので, 試料表面にアブレーションのような物理的破壊が生じにくく, 分子レベルでのエッチングが行われる. 衝撃で真空中に脱離する分子は数分子層に限られるが, 脱離分子のうち, 1% から 10% もの割合 (useful yield) の分子がイオン化される. この驚異的に高いイオン化効率は, 水滴衝撃界面において, 隣接水分子間でのプロトン移動反応 (水分子の電離),  $H_2O + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$ , が起こり, 続いて, 試料分子 *M* のプロトン化,  $H_3O^+ + M \rightarrow H_2O + [M+H]^+$ , および脱プロトン化,  $OH^- + M \rightarrow H_2O + [M-H]^-$ , が起こることに起因する. このため, MALDI に匹敵する感度で, 正

イオンと負イオンが観測される。

Fig. 8は、EDI, およびMALDIによるマウス脳の負イオンモードで測定されたマススペクトルを示す。EDIとMALDIでは、同等の感度で生体分子が観測されている。MALDIではPE(phosphatidylethanolamine)およびPS(phosphatidylserine)が検出されないが、EDIではこれらがPI(phosphatidylinositol)およびST(sulfatide)とともに検出されている。これは、EDIにおいて非常に反応性の

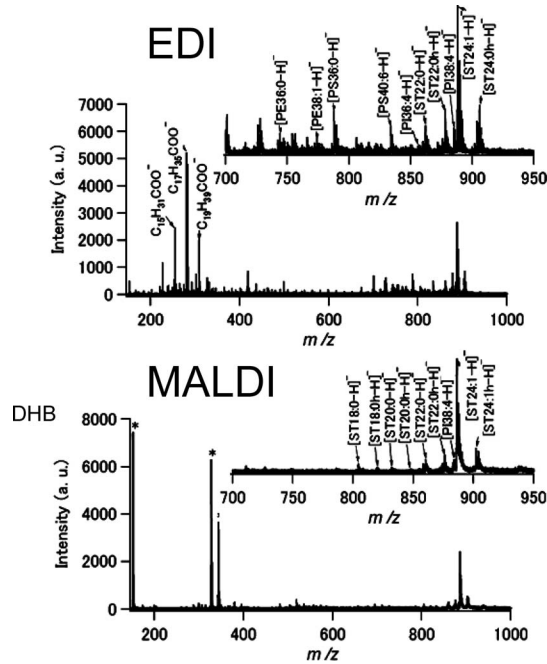


Fig. 8. EDIおよびMALDIで得られたマウス脳のマススペクトル(負イオンモードでの測定)。(文献3より許可を得て転載。©2006, Springer-Verlag.)

高いOH<sup>-</sup>イオンがPEとPSのイオン化(脱プロトン化)に寄与するからである。このように、EDIでは、試料無調製で、MALDIに比べてより非選択的に広範な対象試料をイオン化できる。検出限界は、10フェムトモル程度であり、MALDIと同等である。

## 6. 帯電液滴衝撃による原子・分子レベルエッチング

EDIによる表面エッチングの特性を調べるために、1ナノモルの薬物FK506を用いた実験結果をFig.9に示す。

Fig.9(a)はFK506のEDIマススペクトルである。イオンシグナル強度は照射時間に依存せず一定であった。これは、EDI衝撃を長時間行っても、試料表面に分解生成物が堆積しないことを示す。(b),(c),および(d)は、Fig.2に示した装置に搭載されているXeのFAB銃を用いて、試料にXeFAB(5keV)を行ってFABマススペクトルを測定したものである。照射直後の(b)に比べて(c)の10秒間のXe照射でケミカルノイズが増大し、わずかに分子イオンも現れるが、(d)の20秒間照射後では、分子イオンピークが消え、ケミカルノイズの強度も減少している。これは、XeFABによって、試料表面に分解・重合物が生成したためである。20秒間XeFABを行った後に、試料を再び帯電液滴衝撃すると、徐々にFK506のイオン強度が回復し、数分で(e)のように(a)と全く同じマススペクトルが得られた。これは、FABによって表面に堆積した分解重合物が、EDIによって取り除かれ、オリジナルな試料表面が現れたことを示す。すなわち、EDIは分子レベルでの表面洗浄効果をもつことがわかる。

Fig.10は、金の基板表面上に作製した自己集積膜、Au-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>のEDIマススペクトルを示す<sup>9)</sup>。この自己集積膜は、金蒸着したステンレス鋼基板とH-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>を反応させて作成された。

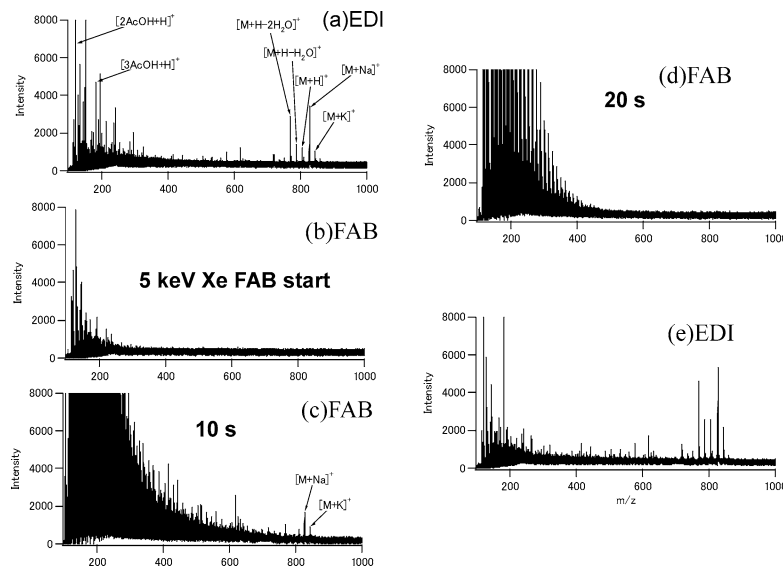


Fig. 9. 1ナノモルの薬物FK506のマススペクトル。(a)EDIマススペクトル。(b)XeFAB(5keV)開始直後のFABマススペクトル。(c)10秒間XeFAB(5keV)を行った後のFABマススペクトル。(d)20秒間XeFAB(5keV)を行った後のFABマススペクトル。(e)20秒間XeFABを行った試料に対して、数分間帯電液滴衝撃を行ったEDIマススペクトル<sup>3)</sup>。(文献3より許可を得て転載。©2006, Springer-Verlag.)

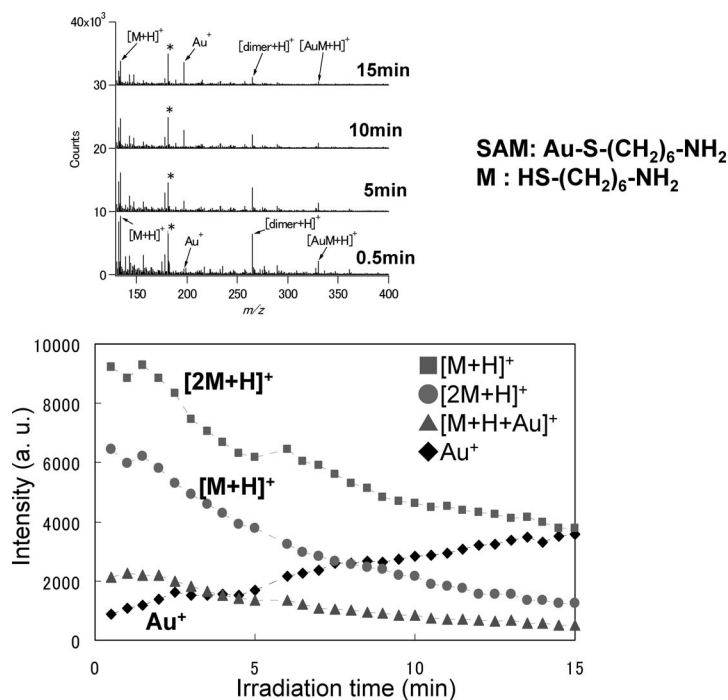


Fig. 10. 自己集積膜, Au-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>, の0~15分の帯電液滴衝撃時間におけるEDIマススペクトル, および[M+H]<sup>+</sup>, [2M+H]<sup>+</sup>, [M+H+Au]<sup>+</sup>, およびAu<sup>+</sup>のシグナル強度の帯電液滴衝撃時間依存性.

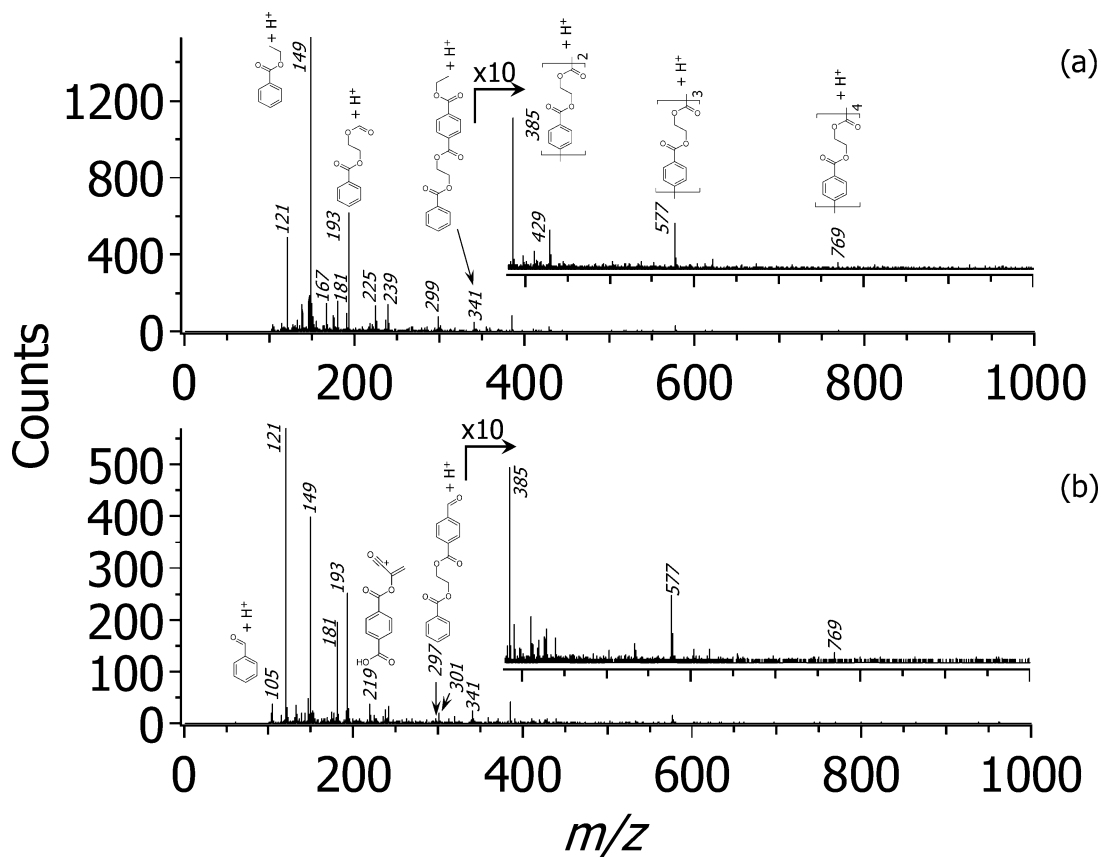


Fig. 11. PET フィルム (厚さ 0.1 mm) のEDIマススペクトル. (a)測定開始直後, (b)測定開始60分後. [(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> ( $m/z$  121) および [(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup> ( $m/z$  181) は, 帯電液滴生成のためのエレクトロスプレーに使用した酢酸水溶液の酢酸に由来するクラスターイオンである.

帯電液滴衝撃開始直後では、自己集積膜由来のプロトン化分子が強く現れ、下地の金基板に由来する  $\text{Au}^+$  シグナル強度は弱い。衝撃時間とともに、プロトン化分子のシグナル強度が減少し、 $\text{Au}^+$  のシグナル強度が増加する。この結果は、自己集積膜試料において、単分子膜のみが分子レベル（単分子層）でエッチングされ、下地の金はほとんど液滴衝撃の影響を受けないことを示す。つまり、帯電液滴衝撃では、アブレーションのような物理的な破壊現象が起こらず、衝撃後の表面の損傷が抑えられる。

次に、合成高分子分析に EDI を応用した例を示す。Fig. 11 は、0.1 mm のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを試料基板に張り付けて EDI マススペクトルを測定したものである。

(a) は測定開始直後、(b) は液滴衝撃開始から 60 分後の

マススペクトルである。観測されたピークのほとんどは、PET の基本骨格構造を反映している。(a) と (b) を比較すると、EDI を 60 分間行っても、マススペクトルパターンにほとんど変化が見られない。これは、PET フィルム表面の EDI エッチングで、試料表面に分解・重合生成物が堆積しないこと、すなわち化学組成変化がほとんど起こっていないことを示唆する。60 分間照射し続けると PET 由来のイオン強度が約 4 分の 1 に減少している。これは、表面の形状変化（リップルの形成：後述）あるいは試料表面の帯電などに起因すると思われる。

材料の深さ方向分析技術として、原子イオンやクラスターイオンを用いるエッチング技術がある。いずれの方法においても程度の差こそあれ、衝撃に伴って表面組成の変化が起こることが知られている。表面化学組成の変化を調

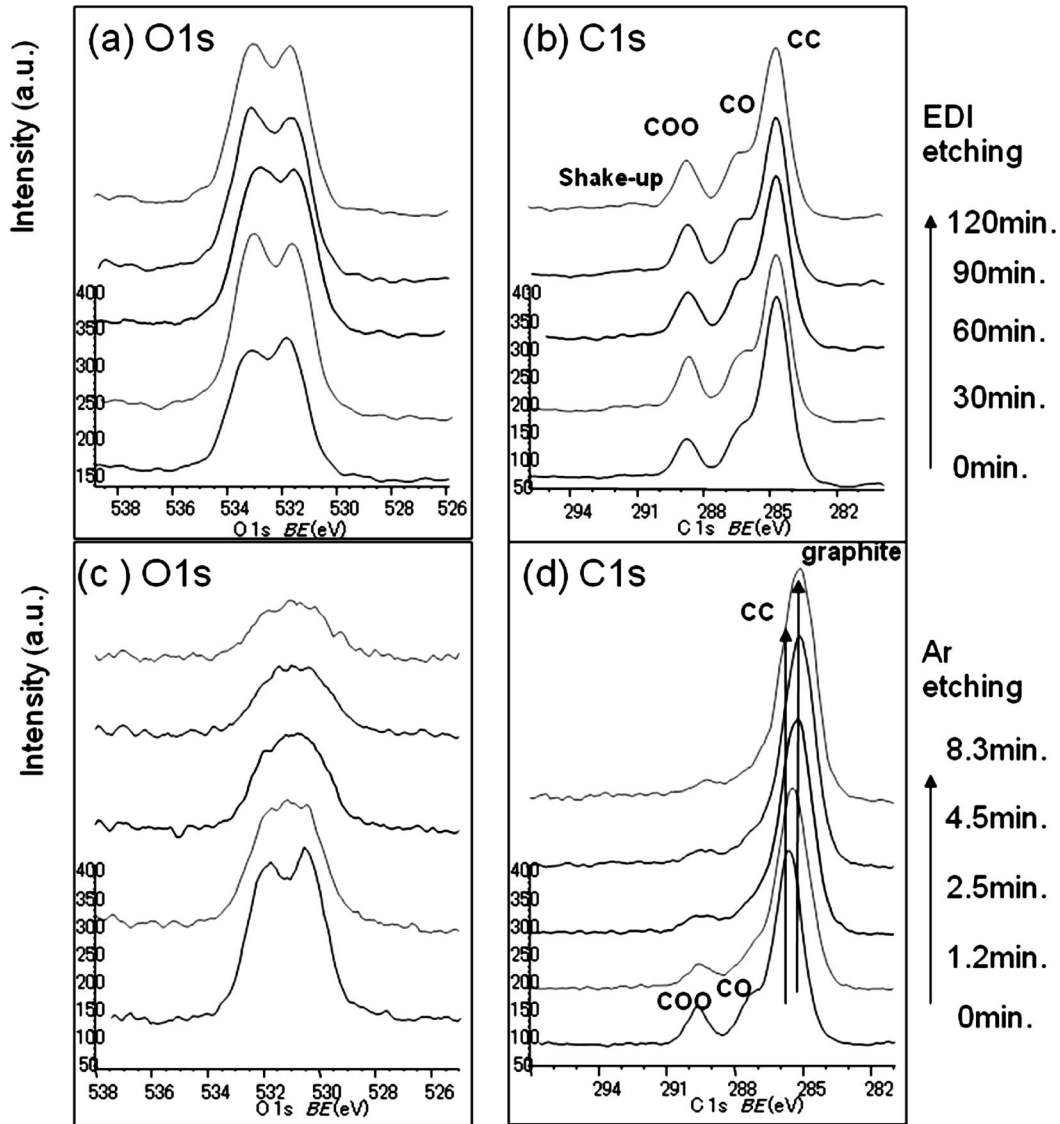


Fig. 12. (a) PET フィルム (0.1 mm) を EDI エッチングした場合の XPS の O1s スペクトルの液滴衝撃時間依存性. (b) PET フィルム (0.1 mm) を EDI エッチングした場合の XPS の C1s スペクトルの液滴衝撃時間依存性. (c) PET フィルム (0.1 mm) を 1 keV の  $\text{Ar}^+$  イオンで衝撃した場合の XPS の O1s スペクトルの  $\text{Ar}^+$  衝撃時間依存性. (d) PET フィルム (0.1 mm) を 1 keV の  $\text{Ar}^+$  イオンで衝撃した場合の XPS の C1s スペクトルの  $\text{Ar}^+$  衝撃時間依存性. BE: 内殻電子の結合エネルギー (binding energy) (eV). EDI および  $\text{Ar}^+$  エッチングによって削られた PET 試料の膜厚は、各々、 $\sim 70$  nm (120 分衝撃) および  $\sim 10$  nm (8.3 分衝撃) である。



べるうえで最も有用な技術に X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) がある。上に述べたように、EDI/SIMS による結果では帯電液滴衝撃で表面組成の変化が起こらないことが示唆されたので、これを確認するために XPS による表面解析を行った。Fig. 12(a) および (b) に EDI エッチングされた PET フィルムの帯電液滴衝撃時間依存性を示す。

酸素 O1s および炭素 C1s のスペクトルには、120 分の液滴衝撃に対して変化が認められない。これは、PET フィルムが、化学組成変化をほとんど受けることなくエッチングされていることを示す。液滴衝撃と Ar<sup>+</sup> イオン衝撃を比較するため、同じ PET フィルムを Ar<sup>+</sup> イオンで衝撃し、XPS スペクトルを測定した。表面損傷をなるべく抑えるために、Ar<sup>+</sup> イオンの衝撃エネルギーを 1 keV に抑えたが、Fig. 12(c), (d) に示すように、Ar<sup>+</sup> イオン衝撃時間とともに、O1s と COO および CO 結合に由来する C1s シグナル強度が減少した。これは、Ar<sup>+</sup> 衝撃で、PET の表面で選択的な脱酸素が起こったことを示す。また、CC 結合由来の C1s ピークの結合エネルギーが低エネルギーにシフトしている。これは、Ar<sup>+</sup> イオン衝撃によって PET 表面で脱水素が起こり、濃縮された炭素成分がグラファイト化したものと解釈できる。

これまで述べた結果をまとめれば、帯電液滴衝撃法では、生体試料、有機材料、合成高分子などを、数分子レベルの厚さでエッチングでき (Fig. 10)、また衝撃後の試料表面に化学組成の変化が認められない (Fig. 12(a), (b))、という特徴があることがわかる。120 分間の液滴衝撃した PET 薄膜の表面を、原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy) で観察したところ、表面粗さが、衝撃前の 2 nm から、120 分の液滴衝撃で 16 nm に増加した。これは、液滴衝撃で表面に凸凹状のリプル (ripple) が生じたことによる。リプルの生成は、エッチング速度が入射ビームと試料表面との角度に依存することに起因し (一般に水平面から 30 度が最も大きなエッチング速度を与える)、イオン衝撃エッチングにおいて一般的に見られる現象である<sup>10), 11)</sup>。

最後に無機材料に関する EDI エッチングの結果について述べる。EDI により、半導体、金属などが原子レベルでエッチングされることがわかっている。たとえば、Fig. 10 において、液滴衝撃を 15 分続けると下地の金基板が露出するが、EDI マススペクトルには、Au<sup>+</sup> 以外にクラスター

イオン Au<sub>n</sub><sup>+</sup> が観測されない。これは、EDI におけるエッチング過程において、固体試料表面がえぐられるようなアブレーションが起こっていないことを示す。

Fig. 13 は、3 keV の Ar<sup>+</sup>、および液滴衝撃したリン化インジウム (InP) 試料表面の原子間力顕微鏡 (AFM) による観察像を示す。衝撃前の表面粗さは 0.8 nm である。3 keV の Ar<sup>+</sup> イオン 60 分エッチングでは、SiO<sub>2</sub> 換算で ~60 nm が削られたことに対応するが、この場合、表面粗さが 16.7 nm となり、エッチング前に比べて 1 桁以上の増加となる。Fig. 13(b) に見られる突起物は、Ar<sup>+</sup> 衝撃で形成されるエッチングコーンと呼ばれるもので、In 成分が濃縮されている。これに対して、SiO<sub>2</sub> 換算で 42 nm 削った場合に相当する EDI エッチングでは、表面粗さは 1.2 nm であり、衝撃前に比べてわずかに増加するのみである。XPS で表面元素組成を調べた結果、Ar<sup>+</sup> エッチング (b) では、InP の P 成分が選択的に多くスパッタされて、表面の In の割合が増加した (In/P=1.7)。これに対して、EDI エッチング (c) では InP の組成比 In/P は場所によらず 1 で組成変化は見られなかった。すなわち、EDI エッチングでは、InP を非選択的に (In と P を同じ速度で)、しかも表面荒れを抑えてスムーズにエッチングできることがわかる。

## 7. まとめ

次世代の材料科学においては、有機・無機薄膜材料の解析がとくに重要となる。表面分析法としては、材料表面を原子・分子レベルでエッチングしながら、二次イオンマススペクトルが測定可能な技術が要求される。この課題解決を目指して、種々のクラスターイオン衝撃法が開発されている。本稿では、これまで開発されたクラスター SIMS の中でも、最も大きなクラスターサイズを用いる帯電液滴衝撃 SIMS 法について述べた。この方法では、表面物質がわずかに原子・分子レベルで脱離あるいはエッチング (剥離) されるにもかかわらず、観測されるイオン強度が高いため、脱離する物質質量に対する生成イオン量が大きい (useful yield: 0.01 以上)。すなわち、高いイオン化効率がある EDI の特徴である。また EDI は衝撃後の表面にほとんどダメージを残さない。これは、約 100 万 eV の運動エネルギーをもつ帯電液滴が表面と超音速衝突する瞬間において、液滴が表面と断熱的に相互作用し、表面に損傷を与え

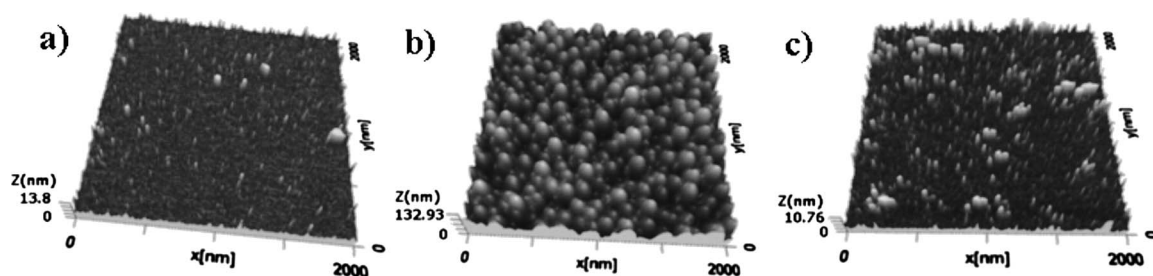


Fig. 13. InP の AFM 像 ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ). (a) EDI 衝撃前. (b) 3 keV Ar<sup>+</sup> による 30 分エッチング (エッチング深さ: SiO<sub>2</sub> 換算で ~60 nm). (c) EDI による 240 分エッチング (エッチング深さ: SiO<sub>2</sub> 換算で ~48 nm).

にくいからと考えられる。このような運動量移行による破壊損傷が起こりにくいという現象（衝突した瞬間における断熱的な相互作用）は、水分子  $\text{H}_2\text{O}$  があらゆる元素の中で最も小さな質量をもつ水素原子から構成されているからである。水クラスターと固体表面の衝突において、質量の小さい  $\text{H}_2\text{O}$  分子中の水素原子は、水素原子よりも質量の大きな表面原子との衝突において、後方散乱しやすい（前方散乱すると表面構造が破壊される）。すなわち、水素原子は衝突相手の原子との質量差が大きいので、表面原子に大きな運動量を与えることなく帯電液滴の進行方向とは逆方向に反跳する。これは、ビリヤードの玉にピンポン玉をぶつくと、ビリヤードの玉はほとんど動かず、ピンポン玉が跳ね返される衝突に似ている。衝突において水素原子が関与するので瞬間的にソフトな衝突が起こる。マクロに考えると、帯電液滴に含まれるすべての水分子が同じ方向、同じ速度で表面を衝撃するので、いわばコヒーレントな衝突が起こる。帯電液滴が音速を超えた速度で界面に強く押し付けられて衝突界面に超高圧が発生する（ピコ秒オーダーの過渡現象）。この超音速圧縮で、界面近傍の原子・分子の電子励起、イオン化、脱離などが起こる。大きなサイズの帯電液滴によって平面的にほぼ均一に圧縮された試料面の原子群は、方向が揃った同位相で集団的に原子位置を変える。このような原子群の集団的同位相の位置のシフトが衝撃波となって媒質中を伝播する。このように、ピコ秒オーダーで表面に作用する衝撃（圧力）波エネルギーは、水素結合ネットワークからなる水滴中に、また試料基板に衝撃波として伝播して散逸する。衝突エネルギーが衝撃波として衝突系の媒質に伝播（散逸）するということは、衝撃エネルギーが界面に局在化しにくいということを意味する。このため、衝撃を受けた表面は分子レベルで脱離あるいはエッチングされ、残された表面はほとんど損傷を受けることがない。このような帯電液滴衝撃の極めて特異的な衝突現象は、水分子  $\text{H}_2\text{O}$  の特異性に帰せられる。水分子は、分子中の原子の 3 分の 2 が水素原子で占められ、またその高い極性により凝集相において強い分子間結合（水素結合）を形成する。この極めて特異的な分子の個性によって、EDI での分子レベル・非破壊的エッチング能が現れると解釈できる。

生命を宿す地球は、生命の起源となるアミノ酸などを含んだ氷を主成分とする彗星や微惑星同士の衝突によって形成された。氷の塊同士の衝突では、衝突エネルギーが水素結合を介して衝撃波として散逸しやすく、衝突物体に含まれる命の萌芽である分子の分解が抑えられる可能性が高い。また、地球の生命は海から生まれたと考えられている。水分子は、宇宙における諸現象において、極めて重要な役割を果たしており、その重要性は計りしれない。

EDI/SIMS の特徴を以下に列挙する。

1. 揮発性の水滴を一次衝撃粒子として使用するので、真空装置内のイオン集束用電極系が汚染されることがない。
2. MeV オーダーの運動エネルギーをもつ帯電液滴衝撃

において、コヒーレントな超音速衝突が起き（衝突に關与する液滴中の水分子はすべて同じ速度、同じ方向で試料と衝突する協同現象）、衝突界面において電子励起、イオン化、脱離などが起こる。

3. 衝突界面において発生する衝撃波が基板および液滴中にピコ秒オーダーで伝播（すなわち散逸）するので、衝撃波のエネルギーが界面に局在化しにくい。このため、生成する二次イオンは分子イオンが基準ピークとなりやすく、イオンのフラグメンテーションが起こりにくい。また、EDI でイオン化・脱離される試料は、表面数原子・分子層に限られる。アブレーションは発生しない。これは帯電水滴衝撃において表面破壊につながる運動量移行が起こりにくいことに起因する。
4. EDI 衝撃では、有機物試料表面に重合生成物が堆積しない。また、表面の汚れ成分を分子レベルでスパッタ除去できる（self-cleaning 効果）。
5. EDI では、試料に多量の塩が共存しても、生体分子などのイオンが強く観測されやすい（試料に含まれる塩によるイオン生成のサプレッション効果が小さい）<sup>6)</sup>。
6. EDI では、材料表面を原子・分子レベルで脱離・エッチングでき、また高い二次イオン生成効率を有するので、表面を薄く削り進みながら原子・分子レベル深さ方向 SIMS 分析ができる。また、EDI/SIMS を XPS, AES (Auger electron spectroscopy), SPM (Scanning probe microscopy) などの表面分析技術と複合化させることより、金属、半導体、有機材料、生体試料、ナノテク材料などにおける新しい表面分析技術としての応用展開が期待できる。

## 文 献

- 1) Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd, and B. J. Garrison, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7831 (2004).
- 2) 山田 公, “クラスターイオンビーム基礎と応用一次世代ナノ加工プロセス技術”, 日刊工業新聞社, 東京 (2006).
- 3) K. Hiraoka, D. Asakawa, S. Fujimaki, A. Takamizawa, and K. Mori, *Eur. Phys. J. D*, **38**, 225 (2006).
- 4) K. Hiraoka, K. Mori, and D. Asakawa, *J. Mass Spectrom.*, **41**, 894 (2006).
- 5) K. Mori, D. Asakawa, J. Sunner, and K. Hiraoka, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20**, 2596 (2006).
- 6) D. Asakawa, S. Fujimaki, Y. Hashimoto, K. Mori, and K. Hiraoka, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **21**, 1579 (2007).
- 7) I. Kudaka, D. Asakawa, K. Mori, and K. Hiraoka, *J. Mass Spectrom.*, **43**, 436 (2008).
- 8) K. Mori and K. Hiraoka, *Int. J. Mass Spectrom.*, **269**, 95 (2008).
- 9) D. Asakawa, K. Mori, and K. Hiraoka, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 1217 (2008).
- 10) Y. Homma, A. Takano, and Y. Higashi, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204**, 35 (2003).
- 11) T. K. Chini, F. Okuyama, M. Tanemura, and K. Nordland, *Phys. Rev. B*, **67**, 205403 (2003).

**Keywords:** SIMS, Cluster SIMS, Electrospray droplet impact, Supersonic collision, Shock wave