Au クラスター一次イオン源を用いた TOF-SIMS 測定における 二次イオン強度増大効果[†]

工藤正博・相本健一・加藤信彦・青柳里果*

飯田典子**・山本 公**

成蹊大学理工学部物質生命理工学科 ☎ 180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

*島根大学生物資源科学部地域開発科学科 ☎ 690-8504 島根県松江市西川津町 1060

**アルバック・ファイ(株) ☎ 253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

(2006 年 3 月 1 日受付; 2006 年 5 月 9 日掲載決定)

Enhancement of Secondary Ion Intensities from Polymers in the TOF-SIMS Analysis using Gold Cluster Ions

Masahiro KUDO, Kenichi AIMOTO, Nobuhiko KATO, Satoka AOYAGI*

Noriko IIDA** and Akira YAMAMOTO**

Department of Materials and Life Science, Faculty of Science and Technology, Seikei University
3-3-1 Kichijoji-Kitamachi, Musashino, Tokyo 180-8633

*Department of Regional Development, Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University
1060 Nishikawatsu-cho, Matsue, Shimane 690-8504

**ULVAC-PHI, Inc., 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-0084

(Received March 1, 2006; Accepted May 9, 2006)

Enhancement of the secondary ion intensity in the TOF-SIMS spectra obtained by Au^+ and Au_3^+ bombardment was investigated in comparison with Ga^+ excitation using polymer samples with different molecular weight distributions. Since the polymer samples used in this experiment have wide molecular weight distributions, the advantages of a gold cluster primary ion source over a monoatomic ion source could systematically be evaluated. It was found that a Au primary ion source for a TOF-SIMS instrument has advantages in such terms as (1) the mass effect of the monoatomic primary ion, i.e., Au^+ vs. Ga^+ , (2) the cluster primary ion effect of Au_3^+ compared with Au^+ and Ga^+ , and (3) decrease in the degree of fragmentation by usage of a cluster primary ion beam compared with a monoatomic ion beam.

1. はじめに

Ga^+ や Cs^+ などの単原子一次イオン源を備えた TOF-SIMS 装置は、高い感度と高い空間分解能を有しているため、様々な試料最表面の分析に応用されてきた。しかしながら、固体表面に高い加速エネルギーの一次イオンを照射すると試料表面が損傷されるため、試料表面の分子を大きな質量を持つ二次イオンとして高感度に検出することは非常に困難である。近年、この問題への効果的なアプローチとして、従来から用いられてきた単原子一

次イオン源に替え、 $\text{SF}_5^{+1\sim4)}$, Au_3^+ , Bi_3^+ , $\text{C}_{60}^{+5, 6)}$ などのクラスター一次イオン源を用いることが行われてきている。クラスター一次イオン源を使用する利点として、クラスター一次イオンを構成する原子 1 個あたりの試料表面への衝突エネルギーが減少するため、試料表面へのダメージの減少が期待できる。また、一次イオンを構成する原子が、試料表面の極く浅い領域に同時に衝突するため、試料表面への一次イオン照射エネルギー密度が増加し、その結果二次イオン強度の増加が期待される^{4~6)}。

本研究では、 Au_3^+ と Au^+ 一次イオン源を備えた TOF-SIMS 装置で分子量分布の異なる高分子材料を測定し、 Ga^+ 一次イオン源を用いた場合と比較して Au クラスター一次イオン源の二次イオン強度増大効果の評価を行っ

[†] 第 25 回表面科学講演大会 (2005 年 11 月 17 日~11 月 19 日) にて発表

E-mail: aimoto@e-mail.jp

た。本研究で用いた高分子材料は広い分子量分布を持つため、広い質量範囲にわたって高い精度での二次イオン強度増大効果を系統的に評価できると期待される。さらに、本研究では、特に次の3点、すなわち、(1)単原子一次イオンの質量の違いによる二次イオン強度の変化(Au^+ と Ga^+ による二次イオン強度の違い)、(2)フラグメンテーションに対するクラスター一次イオンの効果、(3)二次イオン強度増大効果の質量依存性にも注目した評価を行った。

2. 実験

試料には、平均分子量 400, 1000, 2000 の Poly (ethylene glycol) (Koso Chemical Co., Ltd. 以下 PEG 400, PEG 1000, PEG 2000 と表記する。)をトルエンで 1/1000 に希釈し、アセトンで超音波洗浄した Si 基板上にスピンコート法を用いて塗布したものを用いた。測定には Ga^+ イオン源を備えた TOF-SIMS 装置として TFS 2100 (Physical Electronics) を、また、 Au^+ 、 Au_3^+ イオン源を備えた TOF-SIMS 装置としては TRIFT-III (Physical Electronics) を用いた。一次イオン源の使用条件は Ga^+ が 17 keV、 Au^+ と Au_3^+ が 19 keV の加速エネルギーを用い、イオンドーズ量は、 Ga^+ と Au^+ 一次イオンを用いた場合は 3.3×10^{11} ions/cm²、 Au_3^+ 一次イオンを用いた場合は 3.3×10^{10} ions/cm² とした。今回用いた一次イオンの加速エネルギーの差はスペクトル強度に与える影響は小さいと考えられること⁵⁾、および、検出器系の装置関数の厳密な評価は行えなかったため、ピーク強度はドーズ量の差のみで補正した面積強度を用いて評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Ga^+ 、 Au^+ 、 Au_3^+ 各一次イオン源を用いて測定した PEG 400 の質量スペクトルについて、250~750 amu の範囲を拡大したものを示す。 Au_3^+ 一次イオンを照射した場合のスペクトルは、その他の一次イオン源を用いた場合に比べて 1/10 のイオンドーズ量で得られたものである。この図に示すように、スペクトル中にはフラグメントピークなどの他に、擬分子イオンピーク ($[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{K}]^+$ ：ここで M はフラグメンテーションを受ける前の完全な形の分子 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ を表すものとする。)が検出されていることがわかった。437, 481, 525, 569, 613 [amu] の各ピークは、重合度 n が 9 から 13 の分子にナトリウムがカチオン化して検出されたピーク $[\text{M}+\text{Na}]^+$ である。擬分子イオンの二次イオン強度パターンは PEG 400 の分子量分布を反映していると考えられる。縦軸の値からも明らかのように、 Ga^+ 一次イオンを照射した場合に比べ、 Au^+ と

Fig. 1. TOF-SIMS spectra from PEG 400. Quasi-molecular ion peaks were detected (such as $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$, $[\text{M}+\text{K}]^+$; M being the entire molecule. $m/z=437, 481, 525, 569, 613, 657 \dots$ are identified as $[\text{M}+\text{Na}]^+$ peaks with n numbers from 9, 10 $\dots$).

Au_3^+ 一次イオンを用いることによって、二次イオン強度が増加している。これは、 Au^+ 一次イオンが Ga^+ 一次イオンに比べ原子量が大きいためと、 Au_3^+ 一次イオンの場合は、さらにクラスターイオンの効果による強度増大効果を反映しているためと考えられる。

Fig. 2 は各一次イオン源を用いて測定した PEG 1000 からの質量スペクトルを 300~1500 amu の範囲について拡大して示したものである。PEG 400 と同様に、PEG 1000 から擬分子イオンピークが検出され、PEG 1000 の分子量分布を反映した二次イオン強度分布パターンが得られた。また、 Au^+ 一次イオン源を用いることで、PEG 400 を測定した場合と同様に二次イオン強度が増加した。フラグメンテーションを反映するバックグラウンドピーク群の強度に対する擬分子イオンピークの相対的な強度は、使用する一次イオン源によって大きな差があり、フラグメンテーションの程度の差が確認された^{8, 9)}。すなわち、最もフラグメンテーションが抑制されるのは Au_3^+ 一次イオン源の場合であり、逆に最も進行するのは Ga^+ 一次イオン源の場合であったが、このことは、一次イオンのクラスター効果^{1~6)}並びに質量効果⁷⁾として知られている事実とよく一致する。

Fig. 3 は、同様に各一次イオン源を用いて測定した PEG 2000 の質量スペクトルについて、500~2000 amu

Fig. 2. TOF-SIMS spectra from PEG 1000. Quasi-molecular ion peaks were detected.

Fig. 3. TOF-SIMS spectra from PEG 2000. Quasi-molecular ion peaks were detected.

の範囲を拡大したものを示したものである。擬分子イオンは検出されてはいるものの、分子量分布を反映した二次イオン分布パターンはほとんど識別できなかった。また、高質量側の二次イオン強度は Au_3^+ , Au^+ , Ga^+ の

Fig. 4. Intensity ratio of each Na cationized secondary ion peak obtained by Au^+ , Au_3^+ and Ga^+ bombardment for PEG 400 (a), PEG 1000 (b) and PEG 2000 (c). The number of the abscissa represents the number of the repeat units of the PEG samples. In order to evaluate the intensity enhancement caused by the increase of the mass of the atomic primary ion (Au_3^+ , Au^+ vs. Ga^+), comparison of the intensity of the series of the $[\text{M} + \text{Na}]^+$ peaks was carried out.

順で強く検出されており、これらの一次イオン源によるフラグメンテーションの程度の差を反映しているものと考えられる。

Ga^+ に対する Au^+ と Au_3^+ 一次イオンによる二次イオン強度増大効果の評価を行うために、それぞれのスペクトル中の擬分子イオンのうちで最も強度の高い、ナトリウムによるカチオン化で形成された一連の分子イオン $[\text{M} + \text{Na}]^+$ の強度を比較した。

Fig. 4 中の Au_1/Ga のグラフは、 Au^+ 一次イオンを用いて測定した場合の $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ピーク強度を Ga^+ の場合と比較して、重合度 n に対して示したものである。これらの図からわかるように、 Au^+ 一次イオンを用いると Ga^+ 一次イオンを用いた場合に比べて、PEG 400 につい

Fig. 5. Intensity ratio of each Na cationized secondary ion peak obtained by Au^+ , Au_3^+ and Ga^+ bombardment for PEG 400 (a), PEG 1000 (b) and PEG 2000 (c). The number of the abscissa represents the number of the repeat units of the PEG samples. In order to evaluate the intensity enhancement caused by the cluster ion effect (vs. Au^+), comparison of the intensity of the series of the $[M+Na]^+$ peaks was carried out.

では約 8～9 倍 (Fig. 4(a)), PEG 1000 では約 10～60 倍 (Fig. 4 (b)), PEG 2000 については約 10～45 (Fig. 4 (c)) の二次イオン強度の増大効果が認められた。PEG 400 の試料については, Au^+ 一次イオンを用いた場合の Au_1/Ga は二次イオンの質量依存性をほとんど示さないが, PEG 1000 の場合は顕著な依存性を示した。一方, PEG 2000 でも同様の質量依存性は認められたが, Ga^+ 一次イオンを用いた場合の $[M+Na]^+$ の二次イオン強度が低いため, 二次イオン強度の増加率の値はばらつきのある結果となった。PEG 400 で質量依存性が見られない理由は明らかではないが, このような質量依存性は, 質量の大きい一次イオンを用いると, より質量の大きいピークで高い二次イオン強度が得られるという既知の現象と一致す

る⁷⁾。

一方, Fig. 4 中の Au_3/Ga のグラフも Ga^+ 一次イオンを用いた場合に比較して, 顕著な二次イオン強度増大効果を示した。すなわち, PEG 400 については約 100～200 倍に, PEG 1000 について約 100～2600 倍, また, PEG 2000 については約 10～160 倍, それぞれ二次イオン強度が増加しており, クラスターイオンの効果が確認された。これらの増大効果の, 二次イオンの質量に対する依存性は各試料について認められたが, Au_1/Ga の場合と同様に, PEG 2000 については Ga^+ 一次イオンを用いた場合の $[M+Na]^+$ 強度が低いため, 二次イオン強度の増加率にばらつきのある, 信頼性の低い結果となった。

クラスター一次イオンを用いることによる二次イオン強度増大効果をより明確に表現するために, Fig. 5 に Au_3^+ と Au^+ 一次イオンを用いて測定した場合の二次イオン強度比を示した。PEG 400 については, Au_3^+ 一次イオンを用いた場合, Au^+ の場合に比べて約 20 倍の二次イオン強度の増加が, また, PEG 1000 の試料については, 約 13～45 倍, PEG 2000 の試料については約 1～4 倍の二次イオン強度増加効果がそれぞれ認められた。これらの, クラスター効果による二次イオン強度の増大効果の二次イオン種の質量依存性は, 用いた試料の種類による値のばらつきは認められるものの, いずれの試料についても確認することができた。

PEG 400 と PEG 1000 および PEG 2000 との間での二次イオン強度の二次イオン種の質量に対する依存性が異なる理由の明確な理由は現時点では不明である。しかしながら, あるオリゴマー分子から検出されたピークの強度は, より高い質量を持つオリゴマー分子からいくつかの繰り返し単位 (リピートユニット) が取り除かれた結果生じた二次イオン強度が重なって検出されていると考えられる。したがって, TOF-SIMS のスペクトルから得られる分子量分布は, 高分子材料の分子量分布そのものを示すのではなく, 高分子の開裂過程を反映し, その影響を受けた強度分布を示していると考えられる。したがって, 得られたスペクトルは試料の分子量分布に加えて, 測定に用いた一次イオンの種類に依存する可能性があることを示している。このことは Fig. 2, Fig. 3 に示すような, 分子量分布とは大きく異なった二次イオン強度分布が得られる可能性があることを示すとともに, 分子量の異なる高分子材料を用いることにより, 異なる二次イオン強度増大効果の質量依存性が得られる可能性があることを示唆している。

4. ま と め

Au 一次イオン源を備えた TOF-SIMS 装置を用いて分

子量分布を持つ高分子材料を測定し、得られたピーク強度を Ga^+ 一次イオンによる測定結果と比較して評価した。これにより、 Au^+ および Au_3^+ 一次イオンには、(1) 一次イオンの質量数の違いによる二次イオン強度が増加すること (Au^+/Ga^+)、(2) クラスター一次イオンによる二次イオン強度が増加すること (Au_3^+ 対 Au^+ , Ga^+)、(3) 単原子一次イオンに換えてクラスター一次イオンを用いることによりフラグメンテーションを減少させることができる、などの利点があることがわかった。さらに、分子量分布を持つ同一試料からのスペクトル解析を行うことにより、これらの増大効果の二次イオン質量依存性を精度良く系統的に検証できることを示した。

文 献

- 1) F. Kotter, E. Niehuis and A. Benninghoven: "Secondary Ion Mass Spectrometry XI (SIMS-XI)" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998) p.459.
- 2) F. Kotter and A. Benninghoven: Appl. Surf. Sci. **133**, 47 (1998).
- 3) B. Hagenhoff, P.L. Cobben, C. Bendel, E. Niehuis and A. Benninghoven: "Secondary Ion Mass Spectrometry XI (SIMS-XI)" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998) p.585.
- 4) G. Gillen and A. Fahey: Appl. Surf. Sci. **203/204**, 209 (2003).
- 5) F. Kollmer: Appl. Surf. Sci. **231/232**, 153 (2004).
- 6) D.E. Weibel, N. Lockyer and J.C. Vickerman: Appl. Surf. Sci. **231/232**, 146 (2004).
- 7) D. Briggs and E.J. Hearn: Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. (1985) p.6747.
- 8) N. Davies, D.E. Weidel, P. Blenkinsopp, N. Lockyer, R. Hill and J.C. Vickerman: Appl. Surf. Sci. **203/204**, 223 (2003).
- 9) M.J. van Stipdonk: "ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry" (I M Publications, Chichester, 2001) p.334.