X線光電子分光分析法および飛行時間型二次イオン質量分析法におけるアルゴンガスクラスターイオンビームの応用

宮 山 卓 也^{*1}

Practical Applications of Argon Gas Cluster Ion Beam for X-ray Photoelectron Spectroscopy and Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry

Takuya MIYAYAMA^{*1}

^{*1}Application Laboratory Section, Marketing Department, ULVAC-PHI, INCORPORATED,
370 Enzo, Chigasaki-shi, Kanagawa 253-8522, Japan

(Received April 14, 2013, Accepted May 27, 2013)

The recent applications of argon gas cluster ion beam (GCIB) for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) are briefly reviewed. Depth profiling of organic materials has been one of the most notable challenges in conventional XPS and TOF-SIMS. Recently, it is getting widely accepted that GCIB has enabled us to obtain the depth profiles of organic materials. GCIB has unique sputtering characteristics, such as extremely low chemical damage, high sputtering yield and surface smoothing capability. These superior characteristics facilitate diverse applications of XPS and TOF-SIMS, increasing the analysis of organic devices and advanced polymers. In this review, the recent applications of GCIB are discussed, focusing on the organic film depth profiling and the surface cleaning effect.

1. はじめに

有機電界発光 (EL) 素子や有機太陽電池薄膜などに代表される有機電子デバイスの本格的な普及を見据えて、新たな機能を持つ有機材料の研究・開発が活発に行われている。これら電子デバイスの性能、品質および寿命を改善もしくは制御する上で、分析評価技術の果たす役割もまた更に大きくなっている。近年の電子デバイス産業においては、小型化、薄型化、低消費電力化などの要求に加えて環境配慮と言った新たな付加価値が求められており、資源の有効活用と言う観点からもナノメートルオーダーでの原子・分子制御が必要とされる。このような背景から、分析装置におけるナノメートルオーダーでの分析要求は高く、ナノメートルオーダーでの材料解析およびその評価は日常的に行われている。X線光電子分光分析法 (XPS) や飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) などに代表される表面分析法では、前者においては、元素の化学結合状態の把握および定量的な取扱いが可能であること。後者においては、官能基などの化学構造情報をその質量数で直接観察可能であること、また高い検出感度や高い空間分解能を有することなどから有機材料の評価技術としても広く応用されている。更にこれらの表面分析手法とイオンスパッタリングを併用した深さ方向分析は各種材料の解析・評価に適用され、その深さ分解能が容易にナノメートルオーダーに達することから、薄膜の評価技術として応用されている。しかしながら有機薄膜を深さ方向分析の対象とする場合、従来スパッタリング源として用いられてきたアルゴンやセシウムなどの単原子イオンビームでは、スパッタリングに伴う試料損傷のため有機材料が本来有する化学状態、

構造情報を深さ方向に対して得ることは困難であった。これまでも $\text{SF}_5^{+1,2)}$ や $\text{C}_{60}^{+3-5)}$ などのクラスターイオンビームを深さ方向分析に適用する試みが数多くなされているが、特に有機材料の深さ方向分析に対して有用な結果をもたらすことが知られるようになった C_{60}^{+} でさえも適用可能な材料が限定的であることが分かり、更に広範囲の有機材料に適用可能な新たなイオンビームとしてアルゴンガスクラスターイオンビーム (Ar-GCIB) への期待が高まっている。GCIB は山田らによって初めて室温で安定かつ高強度のイオンビームを得る技術が開発⁶⁾された。GCIB は、そのクラスターに含まれる原子ひとつあたりの平均エネルギーが数 eV 程度と極めて低速かつ高密度の原子輸送技術として、従来のイオンビームにはない特徴的なスパッタリング効果を持つ。GCIB の工業応用としては、材料表面の平滑化を目的とした加工技術や、半導体材料における浅い接合層形成のためのイオン注入などが挙げられる。GCIB の表面分析への応用では、TOF-SIMS における高い二次イオン収率⁷⁾や低試料損傷の深さ方向分析⁸⁾が可能であることなどが示されている。XPS への応用では、 C_{60}^{+} などの炭素系クラスターイオンビームでは低損傷深さ方向分析が困難とされるポリイミドに対して、GCIB の加速電圧と照射に伴う表面の損傷度合い (酸素欠損量や窒素の化学状態変化) の関係が詳細に議論され、アルゴン 1 原子あたりの平均エネルギーが 4 eV を下回る照射条件によりポリイミドに含まれる酸素の欠損量が 2 at% 以下に抑えられることなどが分かっている^{9,10)}。

本稿では GCIB が持つ低損傷スパッタリング効果、表面平滑化効果、有機材料に対する高いスパッタリング収率などの特徴を利用した各種材料への適用例を実際の XPS および TOF-SIMS 分析結果を交えて解説する。

^{*1} アルバック・フェイ株式会社市場開発部応用技術室
(〒253-8522 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370)

2. XPS への応用

2.1 低損傷表面クリーニング

XPS は、固体表面に X 線を照射した際に試料表面より放出される光電子の運動エネルギーを計測することで、固体表面に存在する元素の組成や化学状態を知ることが出来る分析手法である。市販装置で主に用いられる Al K α 線 (1486 eV) を励起源とした場合に得られる光電子の脱出深さは表面から数 nm 程度とされ、これが XPS における検出深さとなる。XPS は表面に非常に敏感な分析手法であるため、通常の測定では試料が本来持つ元素情報に加えて、大気中から付着した炭化水素、有機シリコンなどのオイル成分、また人の手に触れた場合には塩化ナトリウムなどが「表面汚染」として検出される。これらの表面汚染による信号は、得られた分析結果の解釈を困難にする場合が少なくない。このため XPS に限らず表面分析においては従来からイオンビームにより試料表面を僅かに削り取る「スパッタクリーニング」が実用上多く行われている。ただしこの方法で表面汚染が取り除かれたとしても、スパッタクリーニング後の表面において有機物の化学状態に関する情報をありのまま得ることは困難であった。そこで有機材料に対して低損傷でスパッタリングが可能な GCIB を用いて有機材料の表面スパッタクリーニングを行い、得られた XPS スペクトルの評価を行った。Fig. 1 はポリイミドフィルム (Kapton HN, Goodfellow 社製) の GCIB によるスパッタクリーニング前後における C 1s スペクトル波形分離結果である。スパッタクリーニング後ではスパッタクリーニング前に比べて低結合エネルギー側に見られる C-C 結合由来ピークの減少が見られるが、他のポリイミドに由来するピークはクリーニング後も保持されている。これはポリイミドの化学構造を壊すことなく表面に存在する炭化水素由来の有機汚染のみが除去されたことを示す結果と考えられる。スパッタクリーニングによって取り除かれた成分が C 1s 全体に占める割合は 1 割以下であり、また最表面においてもイミド基に由来する光電子ピークが明瞭に観察されていることから、汚染層の厚さは XPS の検出深さを考慮すると 1 nm 以下であると予想される。

2.2 有機積層膜の XPS 深さ方向分析

GCIB を用いた数多くの実験により、各種有機材料に対して組成や化学状態に関する情報を深さに対する分布として取得可能であることが分かり、特に XPS における GCIB 深さ方向分析は検討から実用の段階へ移りつつある。ここでは一例として代表的な有機電子デバイスである有機太陽電池モデル積層膜 poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl): [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester(P3HT: PCBM)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS)/ガラス基板の深さ方向分析結果を示す。Fig. 2 に深さ方向分析結果ならびに S 2p スペクトルの深さ方向に対する変化を示す。深さ方向分析結果からは異なる 2 層の有機膜を明瞭に区別可能であることが分かる。更に S 2p スペクトルの変化は材料中に含まれる硫黄の 2 つの化学状態 (-C-S-C-, -SO₃H) の濃度分布を深さ方向に対して分析可能であることを示している。ここに示した結果は試料成膜直後のものであり、P3HT: PCBM 層において -C-S-C- に由来する光電子ピーク強度が表面側で強く検出されている様子が確認出来る。これは表面側で P3HT が濃化していることを示唆する結果と考えられる。同様に取得した熱処理後の試料では、この様な -C-S-C- の濃度勾配は確認されず、膜中で P3HT および PCBM が均一に存在することを示唆する結果であった。

2.3 有機高分子表面における単原子 Ar イオンビーム損傷層の除去

単原子イオンビーム照射に伴う有機材料表面の試料損傷は一般に良く知られている事実であるが、この損傷度合い (組成変化や化学構造変化) を深さ分布として観察することは従来法では事実上不可能であった。しかしながら GCIB による低損傷深さ方向分析により、この損傷度合いを深さ方向の分布として評価することが可能となった¹⁰⁾。これは例えば表面の改質を目的としたプラズマ処理や酸化处理などの表面処理において、処理条件の違いによる変化や処理が影響する深さの推定などにも応用が可能であると考えられる。Fig. 3 はポリイミド表面において、単原子 Ar イオンビーム (加速電圧 4 kV, 照射量 1×10^{16} atoms/cm²) により形成された

Fig. 1 C 1s XPS spectra of polyimide surface taken before (a) and after (b) GCIB sputtering. The curve fitting results indicate that the surface organic contaminations can be taken away without any surface chemical degradation of polyimide.

Fig. 2 (a) XPS depth profile result of the model organic photovoltaic thin film poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl): [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methylester (P3HT: PCBM)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS)/Glass using GCIB sputtering. Two organic layers of the P3HT: PCBM and PEDOT: PSS are clearly distinguished by the two different S 2p chemical states as well as the change of C 1s profile. (b) Waterfall plot of S 2p XPS spectra with increasing depth. The spectra indicate that the chemical state of sulfonic acid group ($-\text{SO}_3\text{H}$) of PSS is detected in the PEDOT: PSS layer.

Fig. 3 (a) Changes of atomic concentration of carbon, nitrogen and oxygen are plotted as functions of Ar and GCIB ion dose. The polyimide surface is sputtered by monoatomic Ar ion beam at first, so that the concentrations of nitrogen and oxygen immediately decrease in the surface region. Then GCIB is used to remove the damaged region caused by the monoatomic Ar ion sputtering. (b) Waterfall plot of C 1s spectra with increasing depth. The change in C 1s spectra indicates that GCIB sputtering successfully removes the deteriorated surface layer and recovers the spectral shape of carbon peak in the polyimide.

損傷層を GCIB スパッタリングにより取り除く様子を示している。単原子 Ar イオンビーム照射に伴い、ポリイミド表面における酸素および窒素の大幅な減少が見られ、炭素量は 90 at% を超える。これは主に酸素欠損に伴う試料の炭化と考えられる。各元素の組成は、その後の GCIB 照射によりポリイミド本来の組成に近づき、GCIB の照射量が 1.2×10^{16} atoms/cm² (同一条件下におけるポリイミド薄膜の平均スパッタ速度からスパッタ深さは 150 nm 程度と推測される) を超えたところでは各元素ともほぼ元の組成へ回復する様子が確認できる。GCIB 照射に伴う C 1s スペクトルの変化からも確かにポリイミドの化学状態が回復していく様子が確認される。更に単原子 Ar イオンビームの加速電圧を 2.0, 1.0, 0.5 kV と変えて行った同様の実験では、損傷層の厚さは照射する Ar イオンビームの加速電圧が低くなるほど浅いとい

う差が確認されている。これは加速電圧の違いに伴う Ar イオンの注入深さの違いを表していると考えられる。

2.4 数10ミクロンオーダーの XPS 深さ方向分析

一般的に表面分析の深さ方向分析が対象とする分析深さは、浅い領域では数ナノメートル、深い領域では分析時間(スパッタリング速度)を考慮すると数ミクロン程度までが実用的な分析範囲であった。ここでは有機材料に対する GCIB の高いスパッタリング収率(各種高分子材料に対して実効的なスパッタリング速度は数 100 nm/min 以上)を利用して、従来 XPS 深さ方向分析ではほとんど対象としなかった 10 ミクロンを超える深さ領域まで分析した例について紹介する。Fig. 4 に市販のラミネートフィルム(厚さ約 10 ミクロン)の GCIB を用いた XPS 深さ方向分析結果を示す。試料はポリエチレン層、ナイロン層とこれら二つの混合層の

5層からなる表裏対称の構造を持つフィルムである。GCIBを用いたXPS深さ方向分析により、前処理を伴わずにこれら5層を明瞭に識別することが出来る。また深さ方向分析における元素組成比から混合層におけるポリエチレンとナイロンの混合比を推測することも可能である。ポリエチレンには酸素や窒素が含まれないことから、混合層で検出された酸素や窒素が全てナイロン由来であると考え、その混合比はポリエチレン：ナイロン＝80%：20%であることも分かる。表面から10ミクロンを越えた領域での表面分析は材料によってはバルク分析とみなすことも可能である。これまでも材料のバルク情報を得るために表面分析装置外部で斜め切削法やイオンミリングにより加工した試料を観察する方法はいくつも試みられているが、GCIBによるスパッタリングをこれらの加工技術と置き換えることが可能となる。特に有機材料を対象とした場合に、斜め切削法で見られるオイル成分などの引きずりや、イオンミリングで心配される試料損傷な

どを最小限に抑えることが可能な点もGCIBを用いた深さ方向分析の利点として挙げられる。

3. TOF-SIMS への応用

GCIBのTOF-SIMSへの応用についても、XPSと同様に、表面クリーニング、有機薄膜の深さ方向分析ならびに10ミクロンを超えるバルク分析に近い深さ方向分析などが挙げられる。またXPSにない特徴として高い空間分解能を利用した3次元的な分析はTOF-SIMSならではの応用として期待される。更にTOF-SIMSの高い検出感度は、例えば有機積層膜における材料の相互拡散挙動の把握や微量添加剤の分布観察により適していると考えられる。

3.1 低損傷表面クリーニング

TOF-SIMSは、固体表面に一次イオンビームを照射した際に試料表面から放出される二次イオンをその質量により選別し計測する手法である。試料表面の元素および化学構造情報を高感度に計測することが可能であり、また高い空間分解能(<100 nm)を有していることから各種材料の研究開発や故障解析まで、その応用範囲は広い。また近年、生体試料など新たな分野への応用¹¹⁾が大きな関心事となっており、生体試料観察へのGCIB応用についても活発に議論されている。TOF-SIMSもXPS同様に表面に非常に敏感な分析手法であるため表面汚染の問題は避けることが出来ない。

Fig. 5にポリイミドフィルム(前述のXPSと同一の試料)のGCIBによるスパッタクリーニング前後におけるTOF-SIMSスペクトルを取得し比較を行った結果を示す。ポリイミドの化学構造に起因する二次イオンとして試料最表面で検出されている $C_7H_4NO^-$ ($m/z=118$)、 $C_8H_2NO_2^-$ ($m/z=144$)、 $C_{10}H_3N_2O_4^-$ ($m/z=215$) および $C_{16}H_7N_2O_5^-$ ($m/z=307$)などはGCIBによるスパッタクリーニング後もその強度やスペクトルパターンが保持されている。また低質量領域では、表面の炭化水素汚染によると考えられる H^- や CH^- と言った二次イオン強度の減少が確認出来る事から、GCIBにより低試料損傷のスパッタクリーニングが可能であることが示される。TOF-SIMSでは一般的な質量分析法同様に特定の質量ピークのみではなく、スペクトル全体のピークパ

Fig. 4 XPS depth profile of a laminated organic film. The thickness of the film is approximately 10 microns. The depth profile indicates that the film consists of five layers. The outermost layers of both sides are polyethylene, the center layer is nylon. The intermediate layers are considered to be the mixture of these two polymers. The ratio of nylon in the mixture is estimated to be 20%.

Fig. 5 TOF-SIMS spectra of polyimide surface taken before (a) and after (b) GCIB sputtering. Each characteristic peak of polyimide is maintained even after GCIB sputtering. The sample is the same to Fig. 1.

ターンから材料の同定を行うことから、その基となる純物質のスペクトルを取得することが重要な知見を与えることとなる。ここで紹介した低損傷のスパッタクリーニングはこの純物質のスペクトルを取得する目的においても今後重要な役割を果たすものと考えられる。更に表面クリーニングを分子イメージングへ適用した例を **Fig. 6** に示す。試料にはポリスチレン (PS) とポリメチルメタクリレート (PMMA) を 30 : 70 の比率で混合したポリマーブレンド薄膜をスピンコートによりシリコンウェーハ上に成膜したものを用いた。本試料は 2 つのポリマーが試料表面で相補的に存在する海島構造を有することが分かっており、その混合比率により海島構造に変化が見られることも AFM 観察¹²⁾により確認されている。TOF-SIMS による表面観察の結果、試料表面において PMMA が 1 μm 程度のドメイン構造 (二次イオンイメージ上の明部が PMMA ドメイン) を有することが確認され、AFM 観察結果とよい一致を示した。この表面に対して GCIB によるスパッタクリーニング後の二次イオンイメージを取得し比較したところ、PMMA ドメイン構造がより明瞭に観察されることが確認された。スパッタクリーニング前後における全領域のスペクトルを比較すると、スパッタクリーニング前の表面においては有機シリコンに由来する質量ピーク ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$: $m/z=73$ など) が主ピークとして強く検出されていることから、試料最表面はこの有機シリコンにより覆われた状態であったと予想される。GCIB スパッタクリーニングによりこの有機シリコン層 (厚さは 1 nm 以下と考えられる) を取り除くことで PS 由来 (C_7H_7^+ : $m/z=91$) ピークや PMMA 由来 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$: $m/z=69$) ピークがより顕著となり、結果として二次イオンイメージにおいてドメイン構造が明瞭に観察可能になったと考えられる。

3.2 有機高分子薄膜の TOF-SIMS 深さ方向分析

代表的な有機高分子であるポリイミドはその優れた絶縁性や耐熱特性により工業的に最も重要な高分子材料のひとつとして挙げられるが、前述のように炭素系クラスターイオンビームでは深さ方向に対する構造情報を得ることが最も難しい材料の一つとして知られている。そこで、シリコンウェー

ハ上にスピンコートにより成膜したポリイミド薄膜 (膜厚 100 nm) に対して、GCIB による TOF-SIMS 深さ方向分析を実施した。その結果、試料表面で得られる特徴的な質量ピークはいずれも深さ方向に対して強度を損なうことなく分析可能であることが示された (**Fig. 7**)。また基板であるシリコンウェーハとの界面は急峻に得られており低損傷と合わせて、高い深さ分解能が得られる GCIB スパッタリングの特徴が示されている。**Fig. 8** は膜厚約 500 nm のポリイミド膜に対して GCIB の入射角を試料法線から 40 度として 100 nm スパッタリングした後の試料表面における AFM 観察結果 (10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) である。GCIB スパッタリング後のポリイミド表面における平均の表面粗さ (Ra) は約 1.1 nm であった。有機材料の深さ方向分析における深さ分解能はラウンドロビン・テストによって詳細に議論されている。Shard¹³⁾ らは 1 層の厚さが 1 nm 程度の有機デルタ層を有機材料の間に挟み込むかたちで積層した試料を用いて、得られ

Fig. 7 TOF-SIMS depth profile of polyimide thin film on silicon substrate. The film thickness is 100 nm.

Fig. 6 TOF-SIMS total ion images of PMMA/PS polymer blend thin film casted on a Si wafer are observed before and after GCIB sputtering. In the images, the blight and the dark areas indicate PMMA and PS domains, respectively. In the spectrum taken after GCIB sputtering, the siloxane which is dominant before GCIB sputtering disappears and the total ion image taken after GCIB sputtering more clearly shows PMMA/PA domain structure.

た有機デルタ層のプロファイルの半値幅から有機材料における深さ分解能を定義している．これによると GCIB を用いた場合の有機材料に対する深さ分解能は最小で 5 nm 程度であることが示されている．

3.3 高分子表面におけるイオンビーム損傷層の除去

測定の励起源としてイオンビームを用いる TOF-SIMS においてイオンビーム損傷層の評価を行うことは XPS とはまた異なる意味を持つ．一般に TOF-SIMS 測定における一次イオンの総照射量（ドーズ量）が 1×10^{12} 個/cm² 程度になると、それ以上一次イオンを照射しても二次イオンの信号が得られないスタティックリミットに達する．これは二次イオン収率の低い高質量領域の二次イオンや微量成分分析における大きな課題となっている．二次イオン収率そのものを改善する試みも数多く検討^{7,14-19}）されているが、GCIB による一次イオン損傷層の除去が可能であることを利用すると、このスタティックリミットを超えた二次イオン強度の積算が可能になると期待される．Fig. 9(a)はポリイミド表面において、

Fig. 8 AFM topographic image of polyimide surface after GCIB sputtering. The field of view is $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. The measured value for R_a was 1.1 nm.

Bi イオンビーム（加速電圧 30 kV，照射量 1×10^{16} atoms/cm²）により形成された損傷層を GCIB スパッタリングにより取り除く様子を示している．Bi イオンビーム照射直後の Total ion 像の中央部では酸素欠損や化学構造変化により、周囲より二次イオン強度が低い「損傷領域」が確認されるが、その後の GCIB 照射に伴いこの損傷領域が取り除かれ、最終的に面内で均一の Total ion 像が得られることが確認されている．Fig. 9(b)に示すように損傷領域から抽出された主な二次イオン強度の変化をスパッタ時間に対してプロットすると、試料表面が炭化したことにより表面で強く検出されていた C_2^- ($m/z=24$) は減少し、 CNO^- ($m/z=43$) や $\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_2^-$ ($m/z=144$) などのポリイミド由来の二次イオン強度は増加する様子が確認できる．また最終的に損傷領域においても非損傷領域と同程度の二次イオン強度まで回復することが確認された．

3.4 市販ポリエチレンフィルムにおける添加剤の表面偏析評価

ここでは TOF-SIMS による有機材料の 3 次元分布評価の一例として、市販ポリエチレンフィルムに含まれる添加剤の表面偏析評価を行った結果を示す．Fig. 10は試料最表面における TOF-SIMS スペクトル（質量範囲 300~800 u）であり、添加剤として脂肪酸（ジアシルグリセロール）、Irganox 1078 および Irgafos 168 などが確認されている．GCIB を用いた TOF-SIMS 深さ方向分析により、これら添加剤の面内分布および深さ方向分布を確認した．分析の視野は $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ，深さはおよそ $2 \mu\text{m}$ である．Fig. 11に示すとおり母材であるポリエチレン（灰色で表示）は深さ方向に対して一定の強度で得られており、GCIB によりミクロンオーダーの深さまで低損傷で分析が可能であることが示された．また各添加剤（黒：脂肪酸，白：Irganox 168）の分布を見ると面内においては相補的な分布を示していることがわかる．また深さ方向に対しては表面から内部に向かって減少していることから、これらの成分が表面側に偏析している様子が同時に確認出来る．

Fig. 9 (a) Change in total ion images of polyimide surface taken after Bi ion beam irradiation. The dark area observed at the center of images disappears with increasing GCIB dose. (b) The extracted depth profiles from dark area are shown. These profiles indicate the characteristics peaks of the polyimide, such as CNO^- and $\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_2^-$, are clearly recovered by GCIB sputtering.

Fig. 10 TOF-SIMS spectrum measured for the surface of polyethylene film. Fatty acid, irganox1076 and irgafos168 are clearly detected.

Fig. 11 3D secondary ion image of the surface region of the polyethylene film by using GCIB depth profiling. Both lateral and depth distribution of additives in the polyethylene film are observed at the same time.

4. ま と め

XPS および TOF-SIMS における GCIB の応用事例を幅広く紹介し、その特徴について述べた。低試料損傷、表面平滑化効果および高スパッタリング収率などの優れた特徴を有する GCIB を用いることで、従来難しいとされた有機物の化学状態や化学構造情報を対象とした深さ方向分析が多くの材料に対して実現可能であることが示された。またその特徴的なスパッタリング効果により、試料表面の低損傷クリーニングや有機積層膜における界面検出、また薄膜だけでなく材料のバルク的な情報を得る手段として、今後市販 XPS および TOF-SIMS 装置における需要はますます高まると考えられる。

〔文 献〕

- 1) G. Gillen and A. Fahey: Appl. Surf. Sci., **209** (2003) 203.
- 2) C. M. Mahoney, A. J. Fahey and G. Gillen: Anal. Chem., **79** (2007) 828.
- 3) N. Sanada, A. Yamamoto, R. Oiwa and Y. Ohashi: Surf. Interface Anal., **36** (2004) 280.
- 4) T. Miyayama, N. Sanada, S. Iida, J. S. Hammond and M. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **255** (2008) 951.
- 5) S. Iida, T. Miyayama, N. Sanada, M. Suzuki, G. L. Fisher and S. R. Bryan: e-J. Surf. Sci. Nanotech., **7** (2009) 878.
- 6) Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, T. Aoki, T. Seki and N. Toyoda: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **164** (2000) 944.
- 7) K. Mochiji, M. Hashinokuchi, K. Moritani and N. Toyoda: Rapid Commun. Mass Spectrom., **23** (2009) 648.
- 8) S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Rapid Commun. Mass Spectrom., **23** (2009) 1601.
- 9) T. Miyayama, N. Sanada, M. Suzuki, J. S. Hammond, S.-Q. D. Si and A. Takahara: J. Vac. Sci. Technol. A, **28** (2010) L1.
- 10) T. Miyayama, N. Sanada, S. R. Bryan, J. S. Hammond and M. Suzuki: Surf. Interface Anal., **42** (2010) 1453.
- 11) D. Touboul, S. Roy, D. P. Germain, P. Chaminade, A. Brunelle and O. Laprevote: Int. J. Mass Spectrom., **260** (2007) 158.
- 12) H. Sugihara, K. Oya, H. Murase, K. Akabori, K. Tanaka, T. Kajiyama and A. Takahara: Appl. Surf. Sci., **254** (2008) 3180.
- 13) G. Shard, R. Havelund, M. P. Seah, S. J. Spencer, I. S. Gilmore, N. Winograd, D. Mao, T. Miyayama, E. Niehuis, D. Rading and R. Moellers: Anal. Chem., **84** (2012) 7865.
- 14) D. Weibel, S. Wong, N. Locker, P. Blenkinsopp, R. Hill and J. C. Vickerman: Anal. Chem., **75** (2003) 1754.
- 15) K. Hiraoka, K. Mori and D. Asakawa: J. Mass Spectrom., **41** (2006) 894.
- 16) Y. Fujiwara, N. Saito, H. Nonaka and S. Ichimura: Surf. Interface Anal., **45** (2013) 517.
- 17) T. Mouhib, A. Delcorte, C. Poleunis and P. Bertrand: J. Am. Soc. Mass Spectrom., **21** (2010) 2005.
- 18) J. J. Dertinger and A. Walker: J. Am. Soc. Mass Spectrom., **24** (2013) 348.
- 19) S. Galla, A. Pelster, F. Draude and H. F. Arlinghaus: Surf. Interface Anal., **45** (2013) 31.