アルゴンガスクラスターを用いた二次イオン質量分析法による
有機物の表面敏感分析*盛谷 浩右^{*1}・持地 広造^{*1}・乾 徳夫^{*1}
豊田 紀章^{*2}・山田 公^{*2}

Surface Sensitive Analysis of Organic Compound using Size-selected Ar Gas Cluster SIMS

Kousuke MORITANI^{*1}, Kozo MOCHIJI^{*1}, Norio INUI^{*1},
Noriaki TOYODA^{*2} and Isao YAMADA^{*2}^{*1}Department of Mechanical and System Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo,
2167 Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201, Japan^{*2}Incubation Center, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji-shi, Hyogo, 671-2201, Japan

(Received January 31, 2014, Accepted March 18, 2014)

A size-selected Ar gas cluster ion beam (GCIB) was applied to secondary ion mass spectrometry (SIMS) of a polystyrene (PS) thin film, a 1,4-didodecylbenzene (DDB) thin film, and an ITO glass sample. Additionally, the samples were analyzed by SIMS using an atomic Ar⁺ ion projectile and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). All three samples were contaminated by poly(dimethylsiloxane) (PDMS) on the surface. Compared to the Ar⁺ SIMS spectra, the fragments in the PS and DDB SIMS spectra for Ar₁₅₅₀⁺, including siloxane, were enhanced more than ~100-fold, while the hydrocarbon fragments were enhanced 10–20-fold. XPS spectra during beam irradiation indicate that Ar-GCIB sputters contaminants on the surface more effectively than the atomic Ar⁺ ion beam. These results indicate that a large gas cluster projectile can sputter a much shallower volume of organic material than small projectiles, resulting in an extremely surface-sensitive analysis of organic thin films. The shallow volume sputtering by GCIB is responsible for the preferential enhancement of the surface contaminants.

1. はじめに

近年、有機デバイスやバイオマテリアル等、有機系先端材料の発達に伴い、有機高分子材料の表面第一層を化学分析する必要性が高まっている。例えば、有機デバイスに用いられる有機半導体表面の分子や汚染物の特定は、品質保証やプロセス制御のために重要な情報である。また、高分子系先端材料の開発では、しばしば表面第一層に化学処理を施すことで材料の物性や化学的特性の向上が図られてきた。そのため、材料表面に存在する分子の種類や構造を特定することは、新材料の開発にとって重要である。

表面の化学分析技術のひとつに二次イオン質量分析法 (SIMS) がある。SIMS はイオンビームを試料表面に照射し、スパッタ現象により放出される二次イオンを質量分析して、表面に存在する元素及び化合物を同定する表面分析法である。SIMS は高感度な測定が可能であり、また分子の化学構造に関する情報が直接的に得られるため、有機高分子試料表面の化学構造を同定することも可能である。しかし、旧来型の SIMS では、一次イオンの照射によって試料表面の分子が破壊されるため、得られる情報は制限されていた。また高エネルギーの一次イオンの照射によるノックオンやミキシングが表面層に擾乱を引き起こすため、特に有機物試料の分析では表面・界面部位の詳細な分析は困難であった。

このような問題を解決するために、近年 SIMS の一次イオンとしてガスクラスターイオンビーム (GCIB) を利用することが検討されてきた¹⁾。ガスクラスターイオンとは、数百から数千の気体分子が分子間力により凝集した巨大クラスターをイオン化したものである。通常、数百 eV～数 keV の運動エネルギーを持つイオンを固体表面に入射すると、イオンは自身の運動エネルギーを失いある深さで停止するまで固体内原子との衝突を繰り返し、結晶構造や有機分子の分子構造を破壊しながら固体内に進入する。しかし、クラスターは固体の結合に比べて非常に小さな力で凝集しているため、固体表面に衝突すると同時に分解してしまう。このとき、クラスターを構成する原子 1 個当りの平均運動エネルギーは、クラスターの運動エネルギーをクラスター構成原子数 (クラスターサイズ) で割った値となるため、GCIB では 1 原子当たり数 eV 程度となる。GCIB 照射ではこのような低エネルギーの粒子が多体衝突するため、旧来の一次イオンとは異なり、試料の分解を抑制したスパッタ^{2,3)}や有機高分子材料の高分解能深さ分析^{4,5)}が可能となる。また、この数 eV は超熱領域ではあるが、無機材料のスパッタ閾値よりは十分に低いエネルギーである⁶⁾。そのため基板表面の深さ方向への損傷を回避し、最表面の吸着物だけをスパッタできる可能性がある。実際に我々は、Ar-GCIB によるグラファイト表面に吸着した DNA 分子のスパッタ現象について調べ、Ar の 1 原子当たり運動エネルギーを調節することで基板表面への損傷を抑制して表面の DNA 分子のみをスパッタできることを示してきた⁷⁾。

これまでに、我々はクラスターサイズが数百から数千の巨大なガスクラスターイオンのサイズを選別し、1 原子当たり

* 平成25年11月27日 第54回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 兵庫県立大学大学院工学研究科機械系工学専攻 (〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167)^{*2} 兵庫県立大学大学院工学研究科インキュベーションセンター (〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167)

Fig. 1 Schematic top view of the size-selected TOF-SIMS machine.

のエネルギーを精密に調節できる GCIB を一次イオンとする TOF-SIMS を開発してきた⁸⁾。そして、この手法をタンパク質に応用しスパッタ時の分子の解離を抑えることで、分子量 25 kDa の分子イオンを検出した⁹⁾。さらに、1 原子当りのエネルギーを精密に調節することで、分子の化学結合の切断を制御できること^{10,11)}や、表面の極浅い領域に存在する分子を従来よりも明確に検出できること^{12,13)}を示してきた。

本研究では、本装置をポリスチレン (polystyrene; PS) 薄膜試料、ドデシルベンゼン (1,4-didodecylbenzene; DDB) 薄膜試料、インジウム-スズ酸化膜 (ITO) ガラス基板試料に適用し、Ar-GCIB と Ar⁺ を照射した際の SIMS スペクトルを比較した。Ar-GCIB を照射した際の SIMS スペクトルでは Ar⁺ を照射した際と比較し、表面に汚染物として存在するポリジメチルシロキサン (poly (dimethylsiloxane) ; PDMS) を数十から数百倍敏感に検出した。また、Ar-GCIB および Ar⁺ イオンビームを照射しながら X 線光電子分光 (XPS) 分析を行い、Ar-GCIB が Ar⁺ よりも表面の汚染物質層を効率的にスパッタすることを示した。これらの結果は、GCIB を SIMS の一次イオンとすることで、有機物試料表面の極浅い領域のみを高感度で検出できることを示している。

2. 実験方法

2.1 実験装置

SIMS 分析と XPS 分析はそれぞれ異なる装置を用いた。Fig. 1 に、本研究の SIMS 分析に用いたサイズ選別型ガスクラスター SIMS 装置^{14,15)}の概要を示す。本装置のビームラインはクラスター生成部、イオン化部、サイズ選別部、照射部とリフレクトロン型質量分析器から構成されている。クラスター生成部では、オリフィス径 0.1 mm、拡散部長 60 mm のコニカルノズルから真空中にガスをジェット噴射し断熱膨張させクラスタービームを生成する。生成した中性クラスターは開孔径 0.5 mm のスキマーにより中心部分を切り出

Fig. 2 XPS survey scan of PS thin film sample.

され、イオン化部に導入される。

イオン化部では、フィラメントから放出される熱電子の電子衝撃により中性クラスターがイオン化される。生成したクラスターイオンはフィラメントの後段に設置された加速電極によって試料方向に加速され、第一偏向電極によってパルス化される。ビーム照射条件下での真空度はイオン化室、サイズ選別室、照射室がそれぞれ 4×10^{-4} , 4×10^{-4} , 5×10^{-5} Pa であり、クラスターイオンビーム輸送中に残留ガスとの衝突を防ぐのに十分な真空度である¹⁶⁾。

サイズ選別部において、第一、第二偏向電極間の飛行時間によりクラスターサイズが選別され、照射部の試料に照射される。照射部の到達真空度は 7×10^{-6} Pa である。本研究では、加速エネルギー 5 kV または 10 kV、クラスターサイズ 1550 atoms/cluster で実験を行った。一次イオンの質量分解能 ($m/\Delta m$) は半値幅で 5.2 であった。

放出された二次イオンは、-2 kV の電圧によってリフレクトロン型質量分析器に引き込まれた後、櫛形ゲートデバイス (Comb-type ion gate device)¹⁷⁾により 200 ns の幅でパルス化され、それをスタート信号として飛行時間法 (TOF)

Fig. 3 Secondary ion mass spectra of PS thin film sample for (a) Ar_{1550}^+ and (b) Ar^+ SIMS at an acceleration voltage of 10 kV. Data are taken from Ref. 13).

により質量分離される．二次イオンはマイクロチャンネルプレート (Micro Channel Plate: MCP) によって検出し, MCP からの出力信号はマルチチャンネルスケーラ (Multi Channel Scalar: MCS) によるパルスカウントにより計測した．二次イオンの質量較正は Ar_2^+ (m/z 79.9) と Ar_3^+ (m/z 119.8) で行った．

XPS 分析は, XPS 装置 (JPS-9010MX, JEOL) に GCIB 導入部, 照射部を取り付け *in situ* で行った．分析チャンバーの真空度は 2×10^{-8} Pa であった． Ar -GCIB のクラスターサイズ分布は TOF 法で決定した．本装置でのクラスターサイズ分布のピーク値は 1500 atoms/cluster, $m/\Delta m$ は半値幅で 3 であった．

2.2 試料

PS 試料 (和光純薬工業株式会社, 平均重合度約 2000) は, トルエンに濃度 0.3% の重量比 (w/w) で溶解し, スピンコート法により Si 基板上に塗布した．DDB 試料 ($\text{C}_{30}\text{H}_{54}$, Mw : 414.762, ALDRICH 社製) は, シクロヘキサン (Mw : 84.162, Wako 社製) で 1 g/l に希釈し調製した溶液を Si 基板上に 20 μl 滴下した後, 大気中室温下で乾燥させた．PS および DDB 膜厚を触針式膜厚測定器で測定したところ, 平均膜厚はそれぞれ 300 ± 100 nm, 30 ± 10 nm であった．

ITO ガラス試料は ITO コートガラス (和光純薬工業株式会社, LT-G002, ITO 膜厚 310~370 nm, 凹凸指数 Ra : 6 nm 以下) を用いた．ITO ガラスはアセトン及びメタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄し, 乾燥窒素ガスを吹き付けて乾燥させた．

3. 結果と考察

3.1 有機高分子薄膜の分析

Fig. 2 に PS 薄膜試料の XPS 分析結果を示す．光電子スペクトルには C 1s ピークの他に, PS の構成元素ではない Si 2s, Si 2p, O 1s, O KLL オージェのピークが検出された．これらのピークは DDB 薄膜試料でも同様に検出された．PS および DDB の膜厚は数十 nm 以上あるため, これらは Si

Fig. 4 Relative intensity of major secondary ion peaks in SIMS spectra of PS thin film sample as a function of primary ion fluence of Ar_{1550}^+ at an acceleration voltage of 10 kV. Data are taken from Ref. 13).

基板ではなく試料に混在した汚染物の存在を示している．

Fig. 3 に, PS 薄膜に 10 kV の Ar_{1550}^+ を照射した際の SIMS スペクトル (a) と, Ar^+ を照射した際の SIMS スペクトル (b) を示す．二次イオンカウントは一次イオン電流により規格化した．PS の特徴的なフラグメントイオンと考えられる C_3H_7^+ ($m/z=43$), C_4H_9^+ ($m/z=57$), C_7H_7^+ ($m/z=91$), C_8H_9^+ ($m/z=105$) 等の二次イオンは両方のスペクトルで検出されている．それに対して $m/z=45, 73, 147$ 等の二次イオンは Ar_{1550}^+ 照射でのみ強く検出された．これらは, PS に由来する炭化水素系フラグメントでは解釈できないピークであり, フラグメントイオンの出現パターンから PDMS であると考えられる¹⁸⁾．PDMS は $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$ を基本構造とする分子であり, Fig. 2 の XPS 分析の結果とも整合する．DDB 薄膜試料に関しても同様に, Ar_{1550}^+ 照射で PDMS に由来する二次イオンピークが Ar^+ 照射よりも明確に検出された．

Fig. 4にPSの Ar_{1550}^+ 照射中の各二次イオン強度の変化を示す。照射開始直後の各二次イオン強度を1として規格化した。まずPSの特徴的なフラグメントイオンである C_7H_7^+ ($m/z=91$)、 C_8H_9^+ ($m/z=105$)のピーク強度は、ビーム照射開始直後にやや上昇するが、その後ゆるやかに減少し安定した。一方、PDMSのフラグメントイオンである $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ ($m/z=73$)、 $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OSi}_2^+$ ($m/z=147$)のピーク強度はビーム照射開始直後から急激に減少した。PSのフラグメントがビーム照射開始直後に増加するのは、ビーム照射によるダメージで表面にPS分子のフラグメントが発生し一時的に蓄積したためと考えられる。このため、フラグメントは一時的に増加するが、さらなるビーム照射によるスパッタで取り除かれ、その後減少する¹⁹⁾。それに対してPDMSのフラグメントの急激な減少は、PDMSが表面極近傍に存在し、クラスターイオンによってスパッタされたことを示唆している。

PDMSの汚染源を特定するために、DDB試料に Ar_{1550}^+ ビームを 1.6×10^{13} ions/cm²照射した後、試料を50分間実験室の大气に開放し、再度真空中でビームを照射して二次イオン強度の変化を調べた。**Fig. 5**にDDB分子イオンとPDMSのフラグメントイオンのピーク強度の変化を示す。DDB分子イオン強度はビーム照射中にゆっくりと減少している。これは、 Ar_{1550}^+ ビーム照射により表面のDDB分子層に損傷が蓄積されたことを示唆している。また、DDB分子イオン強度は、試料を大气に開放した前後で変わらなかったが、PDMSのフラグメントイオン強度は大幅に増加した。この結果から本実験で検出されたPDMSの発生源は主に実験室中の大气であると考えられる。一般に、PDMSはシリコンとして潤滑油等に幅広く利用されており、様々な経路で付着するとされている。プラスチックのケース及び保存ボックス等だけでなく、実験室の大气によって汚染が発生したという例も報告されている²⁰⁾。

Fig. 5 Relative intensity of DDB molecular ion and PDMS fragment ions during Ar_{1550}^+ bombardment on DDB thin film sample before and after exposure of the ambient laboratory air.

Table 1にPSに Ar_{1550}^+ 及び Ar^+ を照射したときの主な二次イオンピーク強度の比較を示す。PSのフラグメントイオンと考えられる炭化水素の二次イオンはArクラスターイオン照射により10-20倍増大されている。一方、PDMSに由来する二次イオンはクラスターイオン照射によって70-200倍増大した。試料のフラグメントイオンがクラスターイオン照射により10-20倍増大したのは、一つのクラスターイオンが衝突した時に同時に多数の原子が衝突を繰り返すために起こる効果(多体衝突効果)によるものと考えている。その他に重要なのは、 Ar_{1550}^+ イオン照射では、PDMSに由来する二次イオンが、 Ar^+ イオン照射と比較して70-200倍の高強度で検出されていることである。ここまで述べてきたような、PDMSに由来する二次イオン強度のみがAr-GCIB照射では著しく増強されるという現象は、DDB試料においても同様であった¹²⁾。

Fig. 6にPS試料に Ar_{1500}^+ 及び Ar^+ を照射したときのO 1s及びC 1sの光電子強度変化を示す。光電子取り出し角は

Table 1 Intensity of the major fragment peaks of PS thin film sample with Ar_{1550}^+ and Ar^+ bombardments. Data are taken from Ref. 13).

m/z	Assignment	Secondary ion yield (normalized counts)		Ratio: $Y^+_{(\text{Ar}_{1550}^+)}/Y^+_{(\text{Ar}^+)}$
		$Y^+_{(\text{Ar}_{1550}^+)}$	$Y^+_{(\text{Ar}^+)}$	
43	C_3H_7^+ , CH_3Si^+	176	10	18
45	CH_3Si^+	200	1	200
73	$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$	2304	15	154
91	C_7H_7^+	2448	138	18
105	C_8H_9^+	526	27	20
147	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Si}_2\text{O}^+$	294	4	74

Fig. 6 Irradiated ion fluence dependence of the O 1s and C 1s peak intensity of the DDB sample during (a) Ar GCIB and (b) Ar^+ irradiation, respectively. The electron take-off angle was 60° to the surface plane.

試料法線に対して60°である。C 1s ピークの強度はビーム照射中にほとんど変化しないが、O 1s ピーク強度はスパッタにより減少する。特に Ar_{1500}^+ 照射で著しく減少し、 5×10^{13} ions/cm² 照射する間に約60%減少した。一方、 Ar^+ 照射では約6%しか減少しなかった。

Ar クラスターイオン照射で表面のPDMSを極めて敏感に検出するメカニズムを検討する。ある化学種 m の二次イオン収率(Y_m^+)は、 Y_m をスパッタ率、 η_m^+ をイオン化率、 θ_m は化学種 m の濃度とすると、

$$Y_m^+ = Y_m \cdot \eta_m^+ \cdot \theta_m \quad (1)$$

で表される。また、スパッタ率は、 F を1次イオン照射量として

$$Y_m = d \theta_m / dF \quad (2)$$

と表せるから、Fig. 6 の O 1s ピーク強度変化の初期の傾きから、PDMS のスパッタ率を大まかに見積もることができる。その結果、 Ar_{1500}^+ 照射によるPDMSのスパッタ率 Y_{PDMS} は Ar^+ 照射と比較して少なくとも約60倍以上高かった。同様の解析をDDB薄膜試料についても行ったところ、 Ar_{1500}^+ による Y_{PDMS} は80倍以上高かった¹²⁾。

ここでイオン化率についても検討する。Fig. 3 のスペクトルは Static SIMS 条件下で測定しているため、式(1)においてPDMSの濃度 θ_m は Ar_{1550}^+ 照射の場合と Ar^+ 照射の場合で等しいと考えてよい。そのため、Table 1 の $Y_m^+(\text{Ar}_{1550}^+)/Y_m^+(\text{Ar}^+)$ の値と Fig. 3 から見積もったスパッタ率から、 Ar クラスターイオンと Ar 単原子イオンを照射した場合のイオン化率を、相対的に見積もることができる。例として、 $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OSi}_2^+$ の場合を考えてみると、 $\eta_{\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OSi}_2^+}(\text{Ar}_{1550}^+)/\eta_{\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OSi}_2^+}(\text{Ar}^+)$ は、たかだか1.2程度である。すなわち、PDMS由来のフラグメントイオン強度が Ar_{1550}^+ 照射では Ar^+ を照射した場合よりも約70~200倍高いのは、 Ar_{1550}^+ を照射した場合は、PDMSが存在する試料の極浅い領域を、 Ar^+ 照射よりも効率的にスパッタしているためであると考えられる。

3.2 無機材料表面の分析

Fig. 7 に、ITO ガラス試料に 5 kV で Ar_{1550}^+ を照射した

際の SIMS スペクトル(a)と、 Ar^+ を照射した際の SIMS スペクトル(b)を示す。 Ar^+ 照射ではITOガラスの特徴的な2次イオンである In^+ ($m/z=115$) が極めて強く検出されたが、 Ar_{1550}^+ 照射では、 In^+ のピークが小さい一方で、上記の有機物試料と同様に $m/z=45, 73, 147$ にPDMS由来する2次イオンが強く検出された。

Table 2 にITOガラス試料に Ar_{1550}^+ 及び Ar^+ を照射したときの主な2次イオンピーク強度の比較を示す。この場合も、3.1で述べた有機高分子試料と同様にPDMSが Ar^+ 照射よりも強く検出されている。一方、 In^+ ピークの強度は著しく小さくなっている。これは、GCIBのスパッタ収率が、無機物に関しては極端に低いためであると考えられる²¹⁾。このため Ar クラスター SIMS は有機、無機を問わず試料表面に存在する微量有機分子の高感度分析には有利であるが、無機材料自体の分析には不向きであると考えられる。

4. ま と め

本研究では、サイズ選別型 Ar ガスクラスター SIMS 装置を有機物 (PS, DDB) 薄膜試料及び無機物 (ITO ガラス) 試料に適用した。その結果、 Ar ガスクラスター SIMS では有機高分子試料の表面に存在する微量汚染物質を、 Ar 単原子イオンを一次イオンとした場合と比較して、70~200倍以上強く検出した。 Ar -GCIB 及び Ar^+ イオンビーム照射により試料表面から放出される2次イオンを SIMS により、また試料表面がスパッタされる様子を XPS により分析した結果、 Ar クラスターイオンは有機高分子材料表面の極浅い領

Table 2 Intensity of the major secondary ion peaks of ITO glass sample with Ar_{1550}^+ and Ar^+ bombardments. Data are taken from Ref. 13).

m/z	Assignment	Secondary ion yield (normalized counts)		Ratio: $Y^+(\text{Ar}_{1550}^+)/Y^+(\text{Ar}^+)$
		$Y^+(\text{Ar}_{1550}^+)$	$Y^+(\text{Ar}^+)$	
45	CH_5Si^+	338	42	8
73	$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$	829	74	11
115	In^+	237	2922	0.08
147	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OSi}_2^+$	85	15	5.7

Fig. 7 Secondary ion mass spectra of ITO glass sample for (a) Ar_{1550}^+ and (b) Ar^+ SIMS at an acceleration voltage of 5 kV.

域を, Ar 単原子イオンの少なくとも数十倍以上効率的にスパッタし, その結果, 表面の汚染物質を従来型 SIMS よりも敏感に検出していることがわかった. 本手法は化学工業, エレクトロニクス, 材料開発など有機高分子材料開発の分野で極めて有用であると考えられる.

5. 謝 辞

本研究の一部は科学技術振興事業団 (JST) の先端計測分析技術・機器開発事業の委託を受けて行われました. また, 本研究の一部は科学研究費補助金 (若手研究 B, 23760037) の助成を受けております.

〔文 献〕

- 1) N. Toyoda, J. Matsuo, T. Aoki, I. Yamada and D. B. Fenner: Nucl. Instrum. Methods B, **190** (2002) 860.
- 2) S. Ninomiya, Y. Nakata, Y. Honda, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Appl. Surf. Sci., **255** (2008) 1588.
- 3) K. Mochiji, M. Hashinokuchi, K. Moritani and N. Toyoda: Rapid Commun. Mass Spectrom., **23** (2009) 648.
- 4) S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Rapid Commun. Mass Spectrom., **23** (2009) 1601.
- 5) J. L. S. Lee, S. Ninomiya, J. Matsuo, I. S. Gilmore, M. P. Seah and A. G. Shard: Anal. Chem., **82** (2010) 98.
- 6) D. C. Jacobs: Annu. Rev. Phys. Chem., **53** (2002) 379.
- 7) K. Moritani, S. Houzumi, K. Takeshima, N. Toyoda and K. Mochiji: J. Phys. Chem. C, **112** (2008) 11357.
- 8) K. Moritani, M. Hashinokuchi, J. Nakagawa, T. Kashiwagi, N. Toyoda and K. Mochiji: Appl. Surf. Sci., **255** (2008) 948.
- 9) K. Mochiji: J. Anal. Bioanal. Tech., **S2** (2011) 001.
- 10) K. Moritani, G. Mukai, M. Hashinokuchi and K. Mochiji: Appl. Phys. Express, **2** (2009) 046001.
- 11) K. Moritani, G. Mukai, M. Hashinokuchi and K. Mochiji: Surf. Interface Anal., **43** (2011) 241.
- 12) M. Tanaka, K. Moritani, T. Hirota, N. Toyoda, I. Yamada, N. Inui and K. Mochiji: Rapid Commun. Mass Spectrom., **24** (2010) 1405.
- 13) K. Moritani, M. Tanaka, N. Inui and K. Mochiji: Surf. Interface Anal., **45** (2013) 143.
- 14) K. Moritani, M. Hashinokuchi, J. Nakagawa, T. Kashiwagi, N. Toyoda and K. Mochiji: Appl. Surf. Sci., **255** (2008) 948.
- 15) K. Moritani, M. Hashinokuchi, G. Mukai and K. Mochiji: IEEE Transactions on Electronics, Information and Systems, **129** (2009) 288 [in Japanese].
- 16) N. Toyoda, Y. Maeshima and I. Yamada: Nucl. Instrum. Meth. B, **257** (2007) 662.
- 17) P. R. Vlasak, D. J. Beussman, M. R. Davenport and C. G. Enke: Rev. Sci. Instrum., **67** (1996) 68.
- 18) J. G. Newmann, B. A. Carlson, R. S. Michael, J. F. Moulder and T. A. Hohl: *Static SIMS Handbook of Polymer Analysis* (Perkin-Elmer, Minnesota, USA, 1991) p. 164.
- 19) I. S. Gilmore and M. P. Seah: Surf. Interface Anal., **24** (1996) 746.
- 20) G. J. Leggett, J. C. Vickerman, D. Briggs and N. J. Hearn: J. Chem. Soc., Faraday Trans., **88** (1992) 297.
- 21) M. P. Seah: J. Phys. Chem. C, **117** (2010) 12622.