

Ag SALDIを用いたイメージング質量分析とXPSによる分析深さの測定

関連製品：質量分析計(MS)、光電子分光装置(XPS)、走査電子顕微鏡(SM)

お問合せ先： 日本電子株式会社 グローバル営業推進本部 TEL:03-6262-3567

【はじめに】

有機物の表面分析では、高い空間分解能でマッピングできる2次イオン質量分析法(SIMS)がよく利用される。しかしSIMS分析は、イオンビーム照射により有機分子内の共有結合の開裂が起こるため、得られるマススペクトルは部分構造由来の信号が多数となる。よって、そこから得られる情報としては有機分子の部分構造に関するものが主となるためデータの解釈が煩雑となる。近年、有機物分子を開裂することなくそのままイオンとして生成できるマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)や表面支援レーザー脱離イオン化(SALDI)を用いたイメージング質量分析法(IMS)の技術開発が進んでいる。MALDI-IMSやSALDI-IMSは、有機物の混合試料の分子量情報を使ってマッピングできるため[1]、表面分析への応用が期待される。MALDI-IMSは、イオン化促進剤としてマトリックス溶液を試料表面に噴霧して結晶化させるため、溶媒による試料表面の状態や局在情報の変化やマトリックス結晶の大きさのばらつきによるイオン強度のばらつきが生じる。結果として平面方向の分解能が低下するだけでなく、分析深さの議論も行いにくい。一方SALDI-IMSは、イオン化促進のための金属微粒子を10 nm程度の厚みで試料表面に均一に分布させるので、MALDI-IMSに比べ平面方向の分解能の向上や分析深さに関する知見が得られることが期待できる。本報告では、厚さの異なる2層有機薄膜試料を作成し、その表面に真空蒸着法で銀微粒子を分布させるAg SALDI-IMSを用いたマッピングを行い、分析深さを検討した(Fig.1)。また比較として、同試料をX線光電子分光法(XPS)を用いて分析深さの測定を行った。

【測定装置1：JMS-S3000 “SpiralTOF™”】

JMS-S3000 “SpiralTOF™” (Fig.2a)は、4つの階層状扇形電場(Fig.2b)により形成した総飛行距離17mの8の字らせん型のイオン軌道をもつ飛行時間質量分析計(TOFMS)であり[2]、MALDIやSALDIでイオン化した試料の測定が可能である。TOFMSの質量分解能は総飛行距離に比例するため、飛行距離数mのリフレクトロンTOFMSの5-10倍の飛行距離を有するSpiralTOF™は、世界最高の質量分解能を有している。またイオン軌道を形成している扇形電場により、飛行中に開裂したイオンを排除することができるため、夾雑ピークの影響が少なく、微量成分の検出も容易である。これらの特長は、夾雑成分も含めて多くの有機物が混合した試料表面の分析でも有利である。

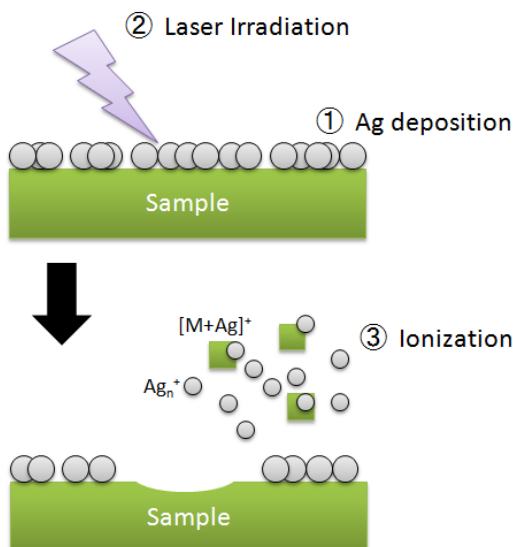


Fig. 1 Principle of Ag SALDI.

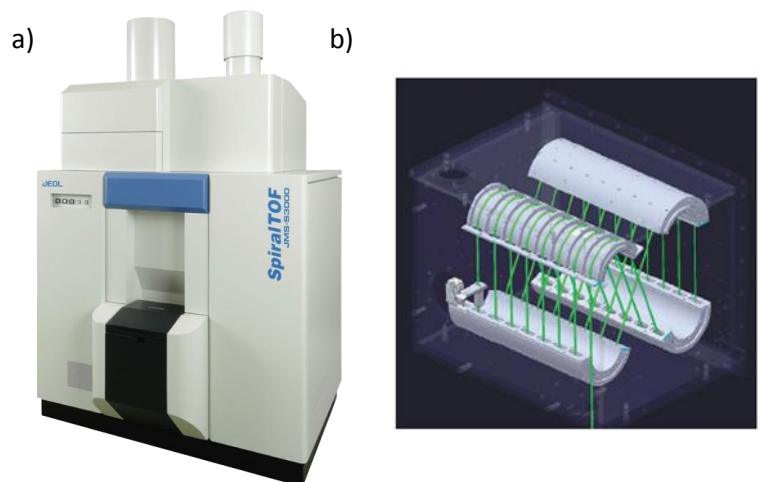


Fig. 2 a) JMS-S3000 “SpiralTOF™” and b) spiral ion trajectory.

【測定装置2: JPS-9030】

JPS-9030(Fig.3)は、X線を試料表面に照射し、発生する光電子のエネルギーを分析することで試料表面の構成元素、化学結合状態を得ることができるX線光電分光装置(XPS)である(Fig.4)。また、イオンエッチングと組み合わせることにより、試料の深さ方向の元素分布や化学結合状態の分布を調べることが可能である。近年ではガスクラスターイオンビーム装置を用いてイオンエッチングすることにより、無機物だけでなく、イオンエッチングにより損傷を受けやすいポリマーなどの有機物に対する低損傷な深さ方向分析も可能となった。



Fig. 3 JPS-9030 X-ray photoelectron Spectrometer

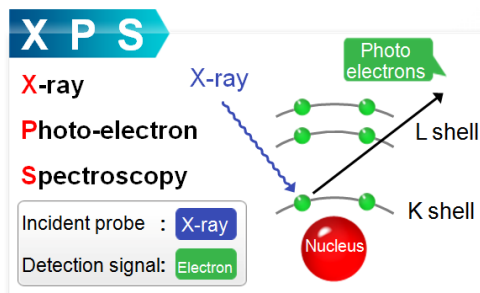


Fig. 4 Principle of X-ray photo-electron Spectroscopy

【試料の準備: 2層有機薄膜】

試料として酸化防止剤であるBASF社製IRGANOX 1010 ($C_{73}H_{108}O_{12}$) と IRGANOX 3114 ($C_{48}H_{69}N_3O_6$) の2層膜を以下の手順で作成した(Fig.5)。シリコンウェハ上にIRGANOX 3114を150 nm真空蒸着し、その半分にさらにIRGANOX 1010を真空蒸着を行った。

IRGANOX 1010の厚みは、10、50、100 nmの3種類とした。

この2層膜サンプルを1010/3114と呼ぶ。IRGANOX 1010が蒸着されている層をRegion1、蒸着されていない層をRegion2とする。SALDIの前処理として銀を真空蒸着した。試料表面を確認するためにFE-SEM JSM-7610F (Fig.6a)を用いた。二次電子像の観察条件は加速電圧5 kVである。その結果をFig.6bに示す。灰色部分が銀であり、蒸着銀粒子が島状に分布しており、MS分析に用いるレーザー径20 μ mより十分小さく均一に分布していることがわかる。

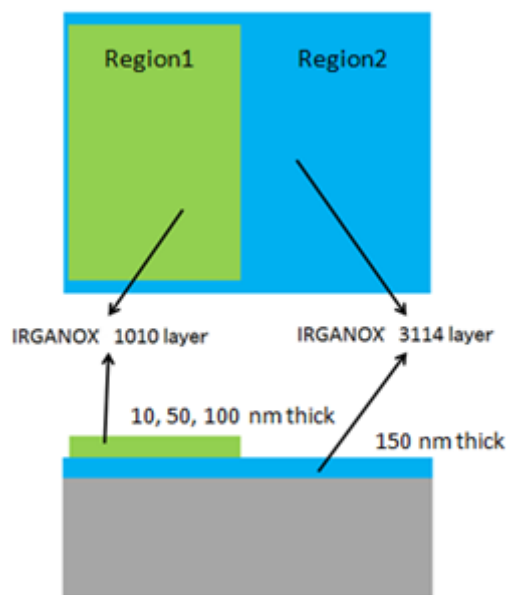


Fig. 5 Diagram of 1010/3114

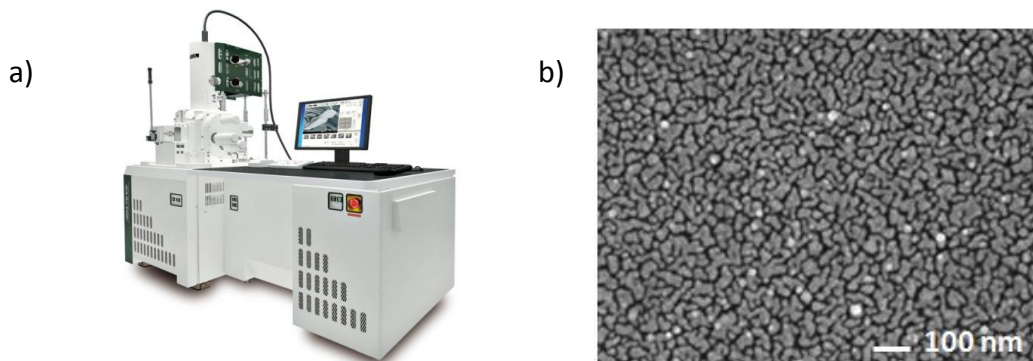


Fig. 6 a) JSM-7610F and b) SEM image of Ag-NP deposited on sample surface.

【実験】

SALDI-IMSとXPSを用いて、2層有機薄膜を測定した。それぞれの測定条件をTable 1に示す。XPSによる分析では、クラスターイオンを用いたイオンエッチングにより、表面から10 nmずつエッチングを施し、Si基板の信号が現れるまで分析を行った。

Table 1 Measurement condition of SALDI-IMS and XPS

SALDI-IMS	XPS
JMS-S3000 <i>SpiralTOF</i>TM モード: SpiralTOF TM :Positive ion ピクセルサイズ: 20 μm レーザー径: 20 μm 測定領域: Region 1、2をまたぐ形で、400 μm×200 μm 解析ソフト: msMicroImager TM (JEOL)	JPS-9030 エネルギー分解能: 0.9 eV (FWHM) Ag3d _{5/2} 分析径: 3 mmφ 測定領域: 1010(50nm)/3114のRegion 1 イオンエッチング: クラスターイオンビーム GCIB 10S (IONOPTIKA Ltd.) クラスターサイズ: Ar ₁₀₀₀ 加速電圧: 10 kV

【結果と考察】

1. MS分析

IRGANOX 1010の厚みが10、50、100 nmの試料を用いたマッピングの結果をFig.7に示す。Fig.7a-cは、IRGANOX 1010とIRGANOX 3114（ともに分子の銀付加イオン）のマスイメージである。各マスイメージの横方向中央付近、IRGANOX 1010のイオンが消失する位置がRegion1と2の境界である。Fig.7dにIRGANOX 3114のマスイメージから、中央付近を横切るラインプロファイルを作成し示す。ラインプロファイル作成位置は、Fig.7aに赤点線で示した。ラインプロファイルのイオン強度は、領域2のイオン強度の平均値が1となるように規格化した。ラインプロファイルを見るとRegion1 下層のIRGANOX 3114のイオン強度は、10、50 nmと層の厚みが増すにしがたい減少し、100 nmでは信号が観測されなかった。すなわちAg SALDI-IMSの、試料表面からの分析深さは50～100 nmであることが分かる。言い換えれば、Ag SALDI-IMSは試料表面から50～100 nm程度の厚みの平均的な情報が得られるということである。これは次項でのべる最表面分析が可能なXPSと比較すると分析深さが大きいといえる。

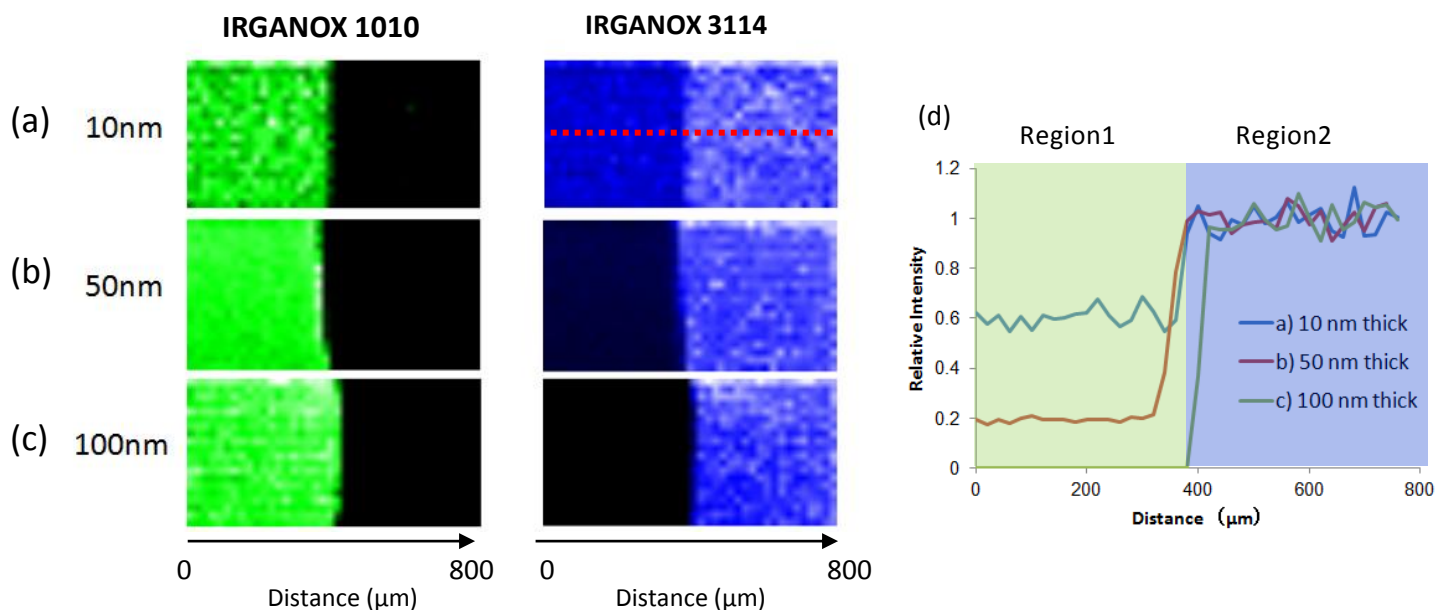


Fig. 7 Mass images of silver adduct ions for 1010/3114 acquired using Ag-NP SALDI-IMS (a-c). The line profile of silver adduct ions of IRGANOX 3114 are also shown(d).

2. XPS分析

次にXPSを用いて、IRGANOX 1010の厚みが50 nm、IRGANOX 3114の厚みが150 nmの1010/3114に対して、GCIBを用いて深さ方向分析を行った結果をFig.8に示す。同試料に含まれるC、N、O、Siの深さ方向分析結果から、約4分のイオンエッチングによりシリコンウエハのSiに達したことがわかる。また、IRGANOX 3114にのみ含まれるNに着目することにより、IRGANOX 1010とIRGANOX 3114各層の識別が可能である。XPSでは、構成元素比が変われば、10 nm程度の深さ分解能で2層膜の界面をよく識別できた。この結果から、XPSによる深さ分析は、Ag SALDI-IMSでは平均的な情報になってしまう50 nm以下の厚みでもその詳細な構造を分析することが可能であることがわかる。一方、XPSは元素または原子の結合状態を識別する分析装置であるため構成元素比の違いが小さい有機化合物の混合物の変化は分子構造を識別できるAg SALDI-IMSの方が有利であると考えられる。

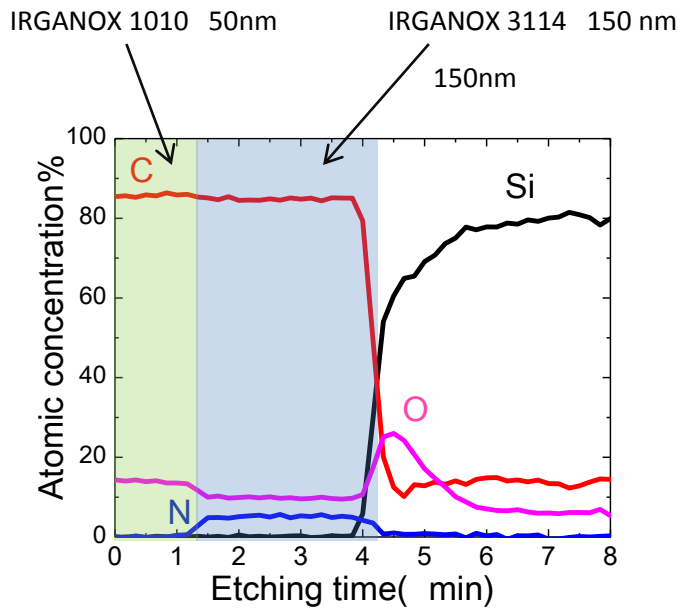


Fig. 8 Depth profiling for 1010(50 nm)/3114 (150 nm) using XPS with GCIB.

【まとめ】

- 銀蒸着法を用いたSALDI-IMSの場合、分析深さは50～100 nmであることが分かった。
- 銀蒸着法を用いたSALDI-IMSによる分析結果と10 nmの深さ分解能をもつXPSの分析結果を組み合わせることによって有機化合物の同定と構造解析を詳細に行うことができた。

【謝辞】

本実験を実施するにあたり、有機薄膜試料を提供いただきました京都大学大学院工学研究科 松尾先生、藤井先生に感謝いたします。

【参考文献】

- [1] Takaya Satoh et al., Accepted to Journal of Surface Analysis
 [2] JEOL NEWS Vol. 42, p. 27-30, 2010

本誌の記事内容は予告なしに変更することがあります。
 このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。

Copyright(C)2016 JEOL Ltd. All Rights Reserved.



本社・昭島製作所
 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353
 www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階
 営業企画室 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577
 EO営業推進室 TEL: 03-6262-3567 AI営業推進室 TEL: 03-6262-3568
 産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 MEソリューション販売室 TEL: 03-6262-3571
 東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL: 03-6262-3580 FAX: 03-6262-3588
 東京 S11グループ TEL: 03-6262-3581 東京 S12グループ TEL: 03-6262-3582
 東京 S13グループ TEL: 03-6262-5586 ME営業グループ TEL: 03-6262-3583
 東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴倉ビル9階
 SE営業部 TEL: 042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL: 042-526-5098
 横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳観光ビル6階 TEL: 045-474-2181 FAX: 045-474-2180
 海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階 TEL: 011-726-9680 FAX: 011-717-7305
 仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階 TEL: 022-222-3324 FAX: 022-265-0202
 筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1 TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639
 名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階 TEL: 052-581-1406 FAX: 052-581-2887
 大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階 TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377
 西日本ソリューションセンター
 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階 TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105
 広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島 NSビル5階 TEL: 082-221-2500 FAX: 082-221-3611
 高松支店 〒760-0023 香川県高松市南町1-1-12 パシフィックシティ高松5階 TEL: 087-821-0053 FAX: 087-822-0709
 福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階 TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649