

第40回表面分析研究会における ToF-SIMS WG 活動

梶原 靖子, ToF-SIMS WG

三菱ガス化学(株) MGC分析センター

〒125-8601 東京都葛飾区新宿 6-1-1 yasuko-kajiwara@mgc.co.jp

ToF-SIMS ワーキンググループ (ToF-SIMS WG) は第40回表面分析研究会の2日目(2月22日)に以下の活動を実施した。

(1) RRT-10 以降の活動の進捗(新規質量較正法の探索)

これまでの RRT の結果および質量較正用フラグメントイオンの不飽和度による質量確度のばらつきの傾向[1]から、質量確度の主な低下原因として、標的とする分子イオンとフラグメントイオンとで初期の運動エネルギー分布が異なることが考えられた。そこで、旭硝子の小林が分子イオンのみを用いた質量較正の検討を行い、その結果を報告した。質量較正用の分子イオンには、ToF-SIMS において分子イオンとしての検出感度の高い Octyltrimethylammonium bromide (C8-TMA, m/z 172), Tetradecyltrimethylammonium chloride (C14-TMA, m/z 256), Octadecyltrimethylammonium chloride (C18-TMA, m/z 304), Cetylpyridinium chloride (CPC, m/z 312), Zephiramine (Bzy, m/z 332) の5種の第4級アミンの用い、従来の質量較正用フラグメントイオン (C_xH_y) および5種の第4級アミンの分子イオンの質量確度 (ΔM)、ならびに Tinuvin770 の相対質量確度 ($\Delta M/M$) を求めた。その結果、 C_5H_9 を除き、 C_xH_y の ΔM は負の値を示す傾向があること、ピリジン環をもつ CPC およびベンゼン環をもつ Bzy は ΔM が大きいことが分かった。一方、Tinuvin770 の $\Delta M/M$ は $-1.4\text{ppm} \pm 2.6\text{ppm}$ となり、目標値の $\pm 20\text{ppm}$ を大幅に下回る良好な結果となった。

これより、質量確度を向上させるための一つの指針として、分子イオンを内部標準として添加する方法が示された。ただし、一つの機関 (ION-TOF 社製、一次イオン: Bi_3^+) で得られた結果だけでは信頼性に乏しく、選択した分子イオンが適切かどうかを判断することが難しかったため、まずは少数の機関 [コニカミノルタテクノロジーセンター (PHI 社製、一次イオン源: Ga^+) および NIMS (PHI 社製、一次イオン: Bi_3^+)] にて、当該質量較正法を用いた RRT を実施し、分子イオンの選択の仕方を含めて、本手法の有効性について検討することとした。

(2) 質量較正に与える因子の深堀(初速を考慮した質量較正に関する論文の紹介)

島根大学の青柳がメタルクラスター ($Ir_4(CO)_{12}$) を用いた質量較正に関する論文紹介を行った[2]。本論文では、メタルクラスター $Ir_n(CO)_x^+$ ($n=1-5$) の ΔM に対するリガンド (CO) 数依存性から、 ΔM の値に影響を及ぼす機構として、ToF のシステム中で二次イオンが解離する機構および二次イオンの発生場所により初速度に差が生じる機構(一次イオンの入射中心部ほど高温になるため、CO の解離が起こりやすくなり、ToF は短くなる)の2つが挙げられていた。これは、「解離の起こっていない分子イオンを質量較正に用いると質量確度が向上する」というWG内での認識を論証するものであった。また、参考として the post-acceleration method により初速度の計算を行っている論文[3]も紹介されたが、トヤマ社製の

Laser-SNMS では有機物や無機物の初速度を測定により求めた例があるので、旭硝子の小林が質量較正の検討の際に用いた5種の第4級アミンの初速度をトヤマの石川が測ることとなった。

その他、現在開発中の COMPRO に搭載されたToF-SIMS のピーク自動検出機能が紹介された。当該機能は主に多変量解析を行う際に有用なのだが、今後多くの方からの意見を募り、より使いやすい仕様に仕上げてもらう予定とのことであった。

上記内容を第40回表面分析研究会の最終セッションにて旭硝子の小林が報告した。

ToF-SIMS WG 討議参加者（敬称略）

柳内克昭（TDK）、青柳里果（島根大）、梶原靖子（三菱ガス化学）、大友晋哉（古河電気工業）、小林大介（旭硝子）、伊藤博人（コニカミノルタテクノロジーセンター）、平井綾子（キヤノン）、菅井健二（帝人）、赤間誠司（トヤマ）、石川丈晴（トヤマ）、大西美和（工学院大学）

参考文献

[1]表面分析研究会，2012 年度実用表面分析講演会 PSA-12 講演資料，p. 11.

[2]H. Nonaka, T. Nakanaga, Y. Fujiwara, N. Saito, T. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 086601 (2010).

[3]I. S. Gilmore, M. P. Seah, *Inter. J. Mass Spectrom.* **202**, 217 (2000).