

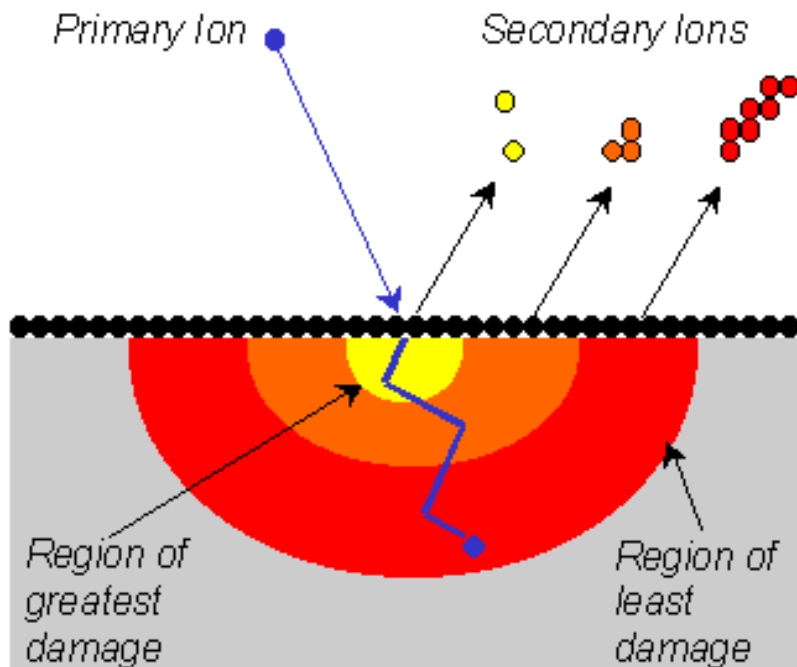
3.3 二次イオン質量分析法

(Secondary Ion Mass Spectroscopy:SIMS)

1) SIMSの原理

エネルギーを持ったイオンが固体内に入ると、入射イオンはエネルギーを与えながら減速する。このとき衝突カスケードが表面に達したとき、そのエネルギーが表面の結合エネルギーよりも大きいという条件を満たせば、その粒子やイオンは真空中に放出される。

二次イオンを質量分析 SIMS



Dynamic SIMSとStatic SIMS

		D-SIMS	S-SIMS
一次ビーム	イオン銃	デュオプラズマトロン銃	Ga液体金属イオン銃
	ビーム径	1 μ m ~ 1mm	数百nm ~ 数 μ m
	電流密度	10 ⁻⁴ ~ 10 ⁻³ A/cm ²	10 ⁻⁹ ~ 10 ⁻⁶ A/cm ²
	エネルギー	5 ~ 20keV	0.5 ~ 4keV
1原子層の寿命		0.1 ~ 1s	10 ² ~ 10 ⁵ s
質量分析計		四重極型・セクタ型	飛行時間型(TOF)
主な情報		微量元素分析 深さ方向元素濃度分布	質量スペクトル

SIMSで得られる情報と特徴

1. 微量元素の種類と量 (ppm ~ ppb)
2. 深さ方向の元素分布測定 (DSIMS)
3. 界面の分析 (DSIMS)
4. 元素の3次元分布 (DSIMS)
5. 全元素の分析
6. 同位体の分析
7. 化合物の直接同定 (SSIMS)
8. 表面第一層の分析 (SSIMS)
9. 分子量、分子量分布の評価 (SSIMS)

SIMSの問題点

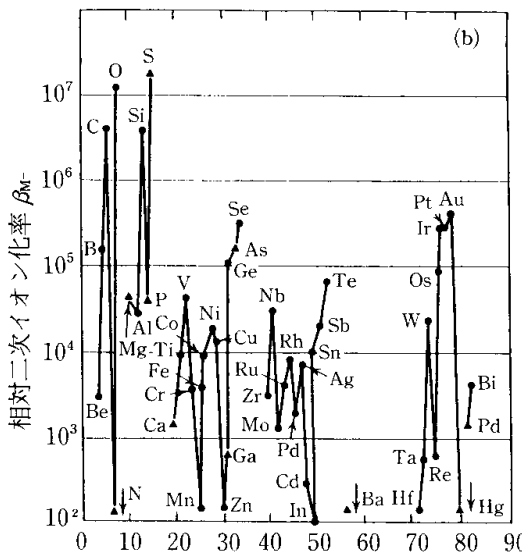
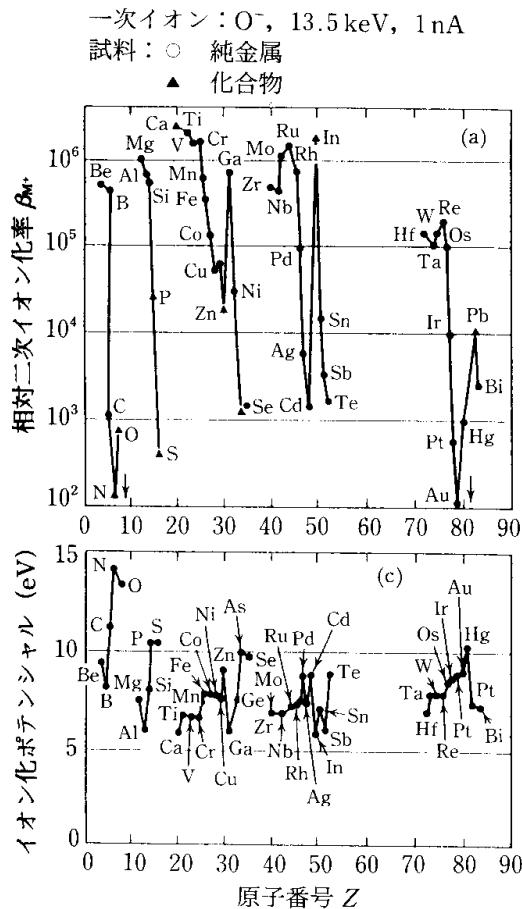
1. 絶対定量性 (二次イオン化効率在一次イオンの種類、元素の種類に大きく依存する)
2. チャージアップ

元素の相対二次イオン化率、原子番号依存性 = 特定元素の二次イオンの個数 / スパッタされた同種全原子の個数

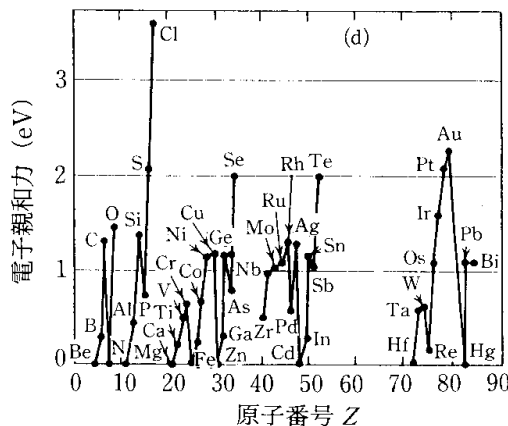
一次イオン: Cs⁺, 16.5 keV, 1 nA

試料: ○ 純金属

▲ 化合物



著しい原子番号依存性

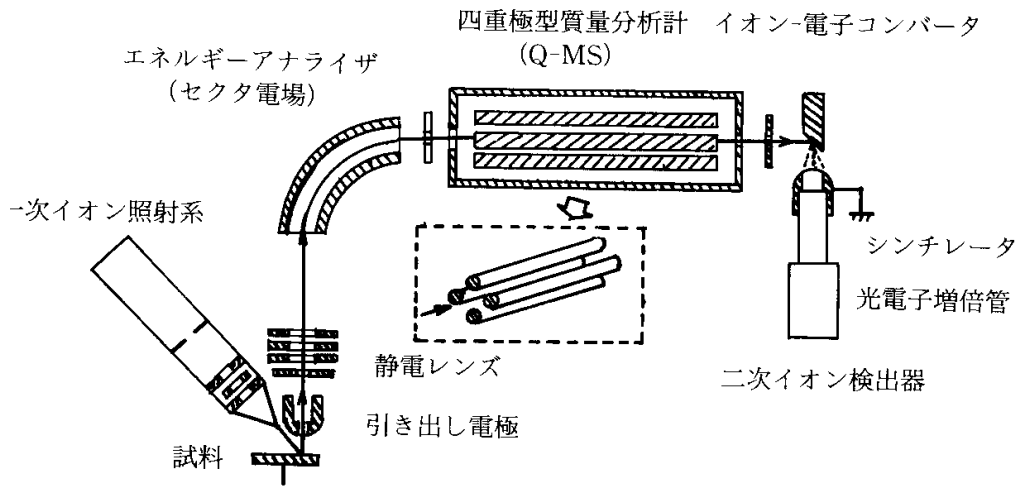


O⁻: イオン化エネルギーの低い陽性元素の
Cs⁺: 電子親和力の高い陰性元素の

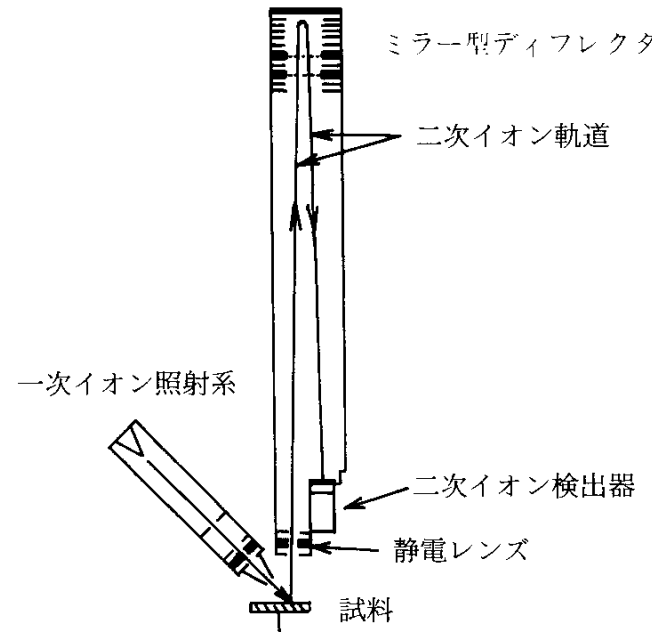
高

高

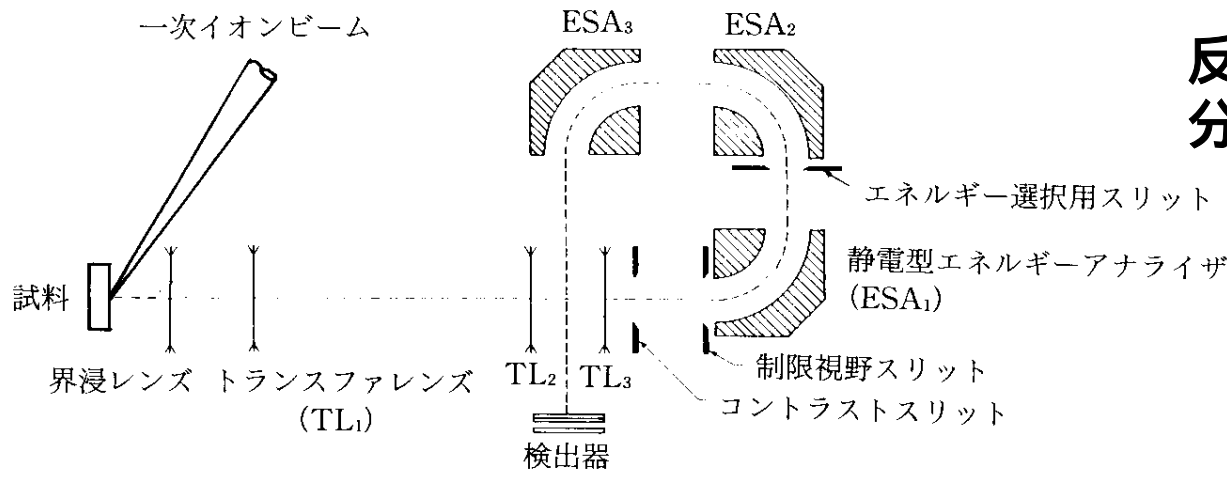
2) SIMS



四重極型質量分析計を備えた二次イオン質量分析装置 (SIMS)



反射型二次イオン質量分析装置 (ToF-SIMS)



静電エネルギーアナライザ型飛行時間型二次イオン質量分析装置 (ToF-SIMS)

イオン銃の種類と特徴

目的に応じてイオン銃を選択する。

	アルゴンイオン	デュオプラズマトロン	セシウムイオン	液体金属イオン
イオン種	Ar ⁺	O ₂ ⁺	Ce ⁺	Ga ⁺
酸素吹きつけ	可能	不要	不要	可能
深さ方向エッチング速度	劣る	非常によい	優れている	優れている
深さ方向分解能	劣る	優れている	優れている	優れている
最小ビーム径	250 μm	1 μm	1 μm	100nm
価格	安価	高価	高価	非常に高価
感度				
B in Si				
As in Si				
P in Si	×			×

絶縁物にイオン照射

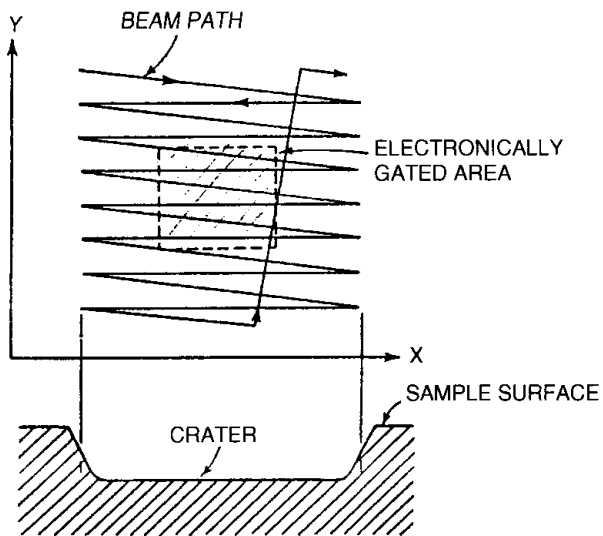
表面が帯電

一次イオンの照射位置のずれ
二次イオンの放出エネルギーのずれ

SIMS測定における帯電防止法

	帯電防止法	原理	特徴	適用材料
試料処理を伴わない帯電防止法	エレクトロスプレイ法	一次イオンの照射領域に電子ビームを照射し中和する	試料処理無し、汚染がない。しかしながら熱変形などの問題	一般無機絶縁物 試料
	負の一次イオンビームの利用	負の一次イオンビームを照射する	熟練を必要としない	一般絶縁物 生体試料
試料処理による帯電防止法	試料表面に導電性物質を蒸着する方法	金属を薄く蒸着し	簡単であるが、表面の性状が蒸着時に変化する可能性	一般絶縁物
	電子衝撃誘起導電現象を利用する方法		汚染がない	高感度分析を必要とする絶縁物試料

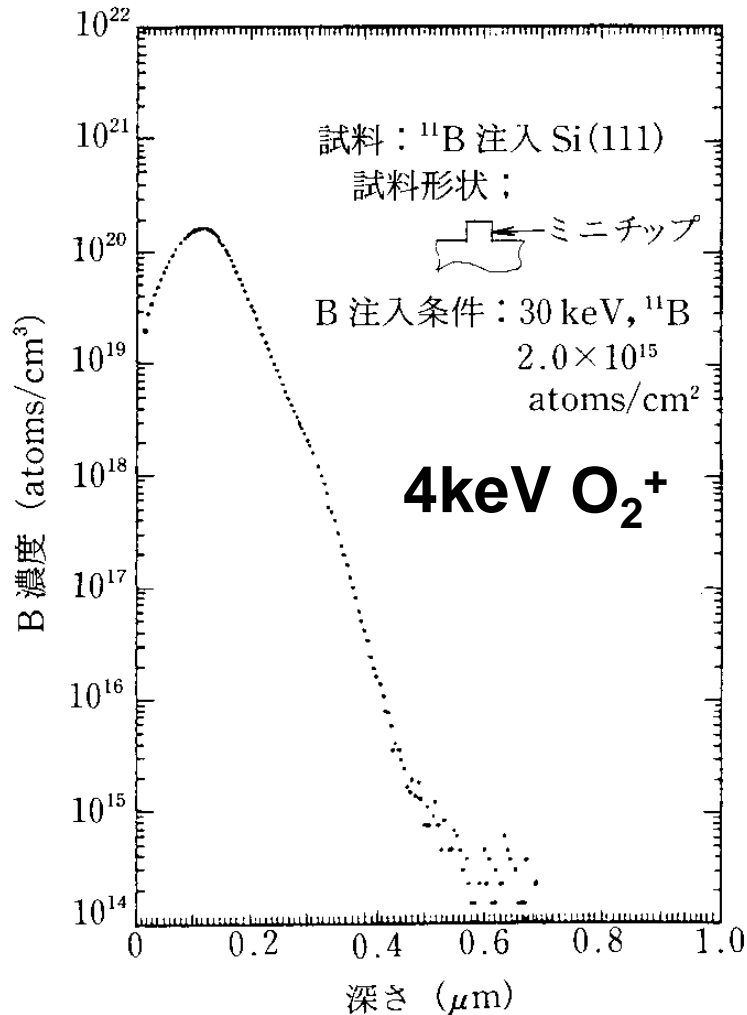
3) 動的二次イオン質量分析



電気ゲート法

クレーターのエッジ部ではビームが正規分布の形状をしているために、試料面が傾斜して、正確な深さプロファイルが評価できない。

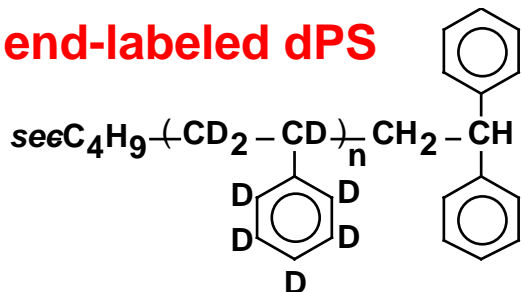
内側からの信号のみを検出



BをドーブしたSi
幅広いダイナミックレンジ

二次イオン質量分析による分子鎖末端の表面濃縮の評価

end-labeled dPS



DSIMS測定条件

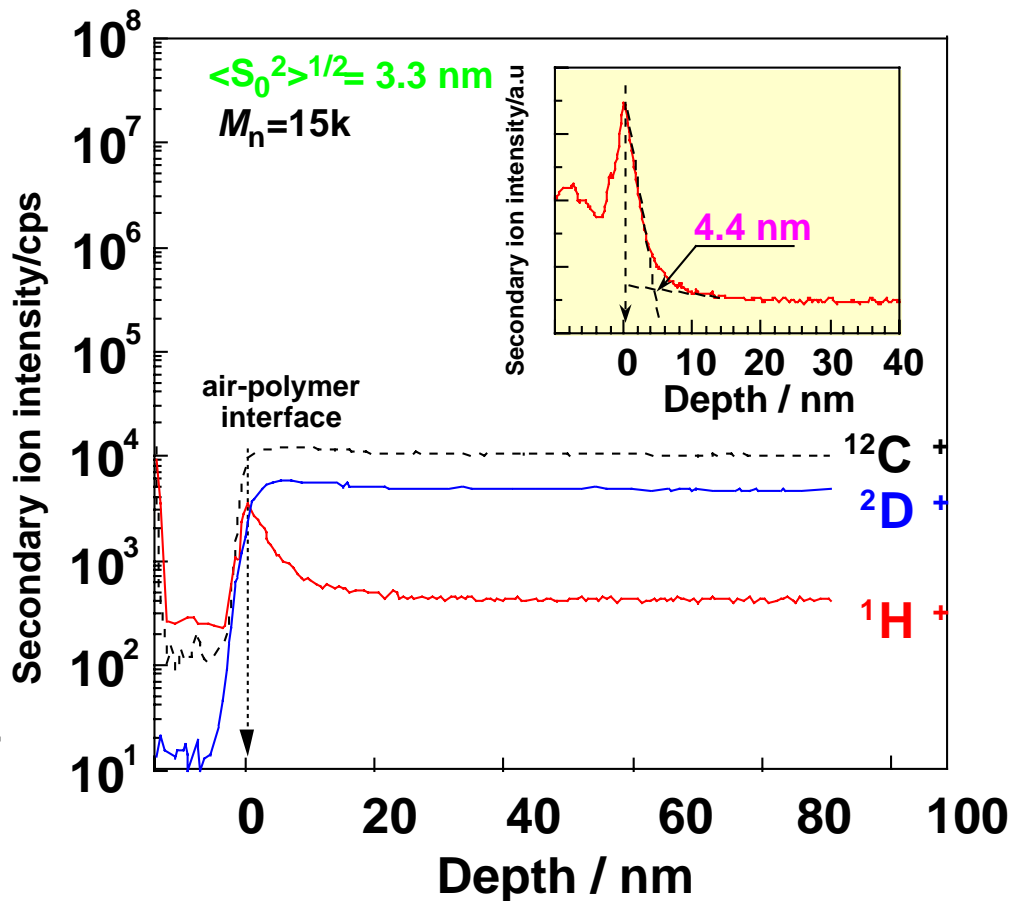
- 3.0keV, 6-7nA
- 100x100 μm^2

表面での高いH濃度

➡ 分子鎖末端の表面濃縮
による過剰な自由体積の存在

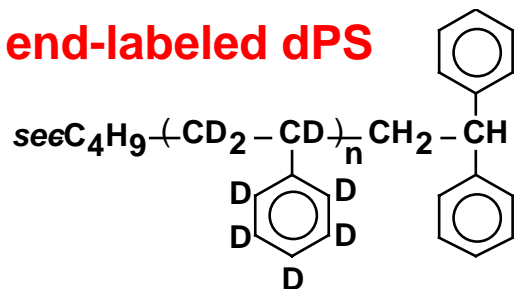


表面での分子運動の活性化



動的二次イオン質量分析による分子鎖末端の表面濃縮の評価

end-labeled dPS



$M_n=15\text{k}$

$\langle S_0 \rangle^{1/2}=3.2\text{nm}$

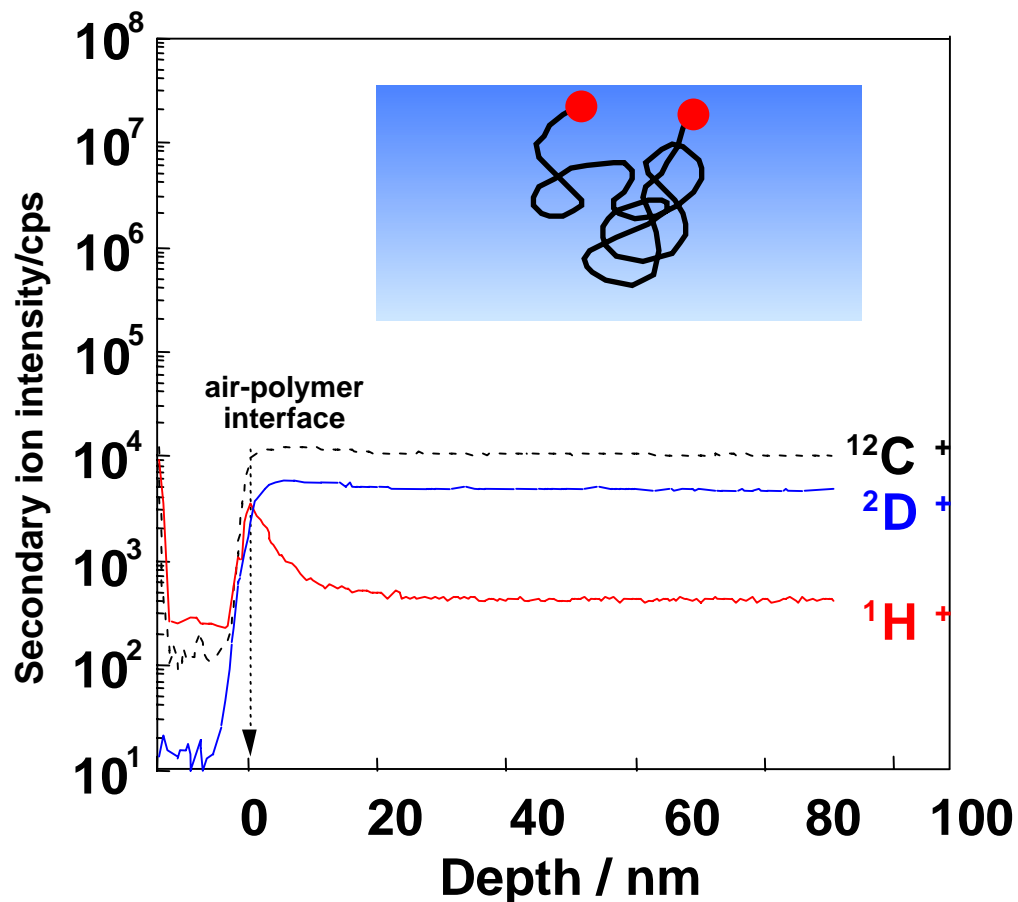
DSIMS測定条件

•3.0keV, 6-7nA

•100x100 μm^2

表面での高いH濃度

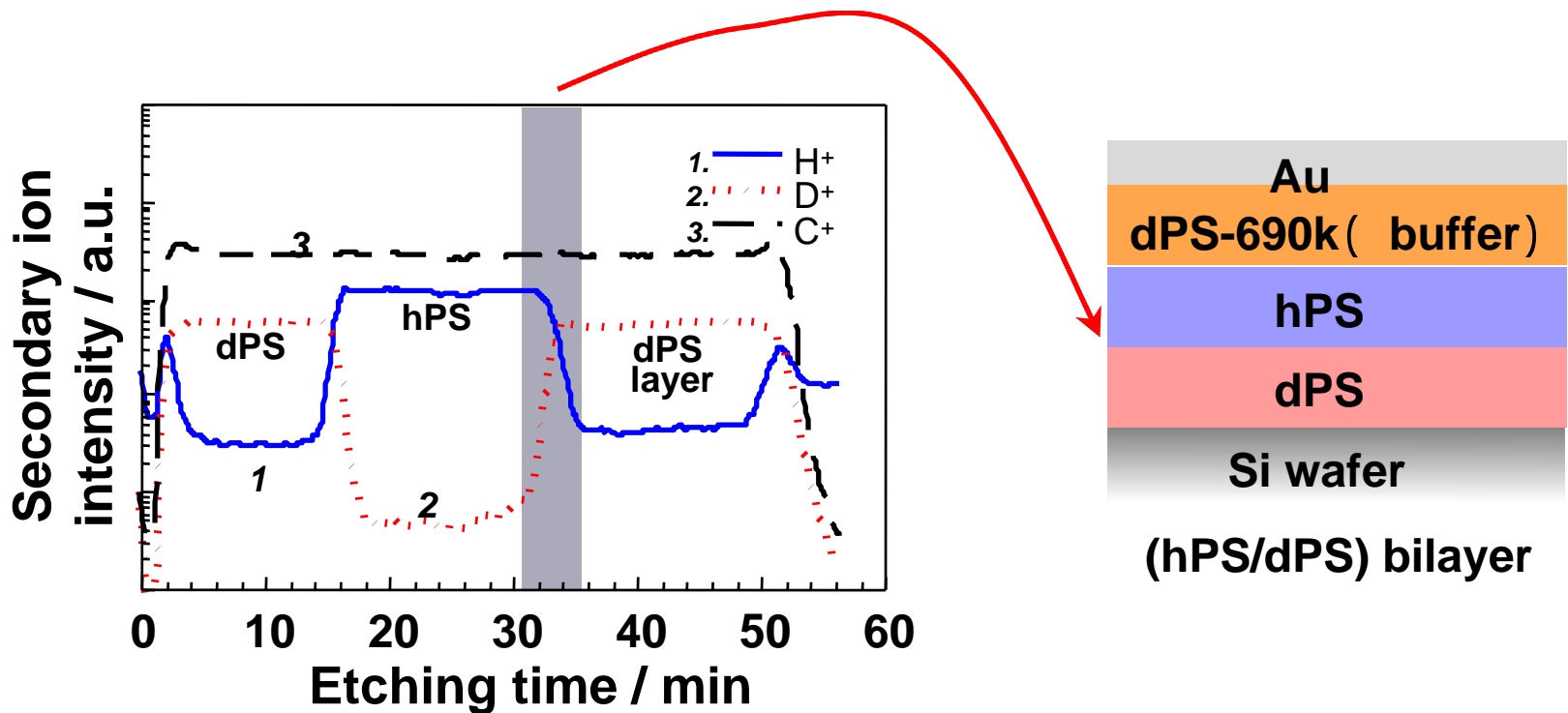
➡ 分子鎖末端の表面濃縮
による過剰な自由体積の存在



Macromolecules, Vol.29, 3040 (1996).

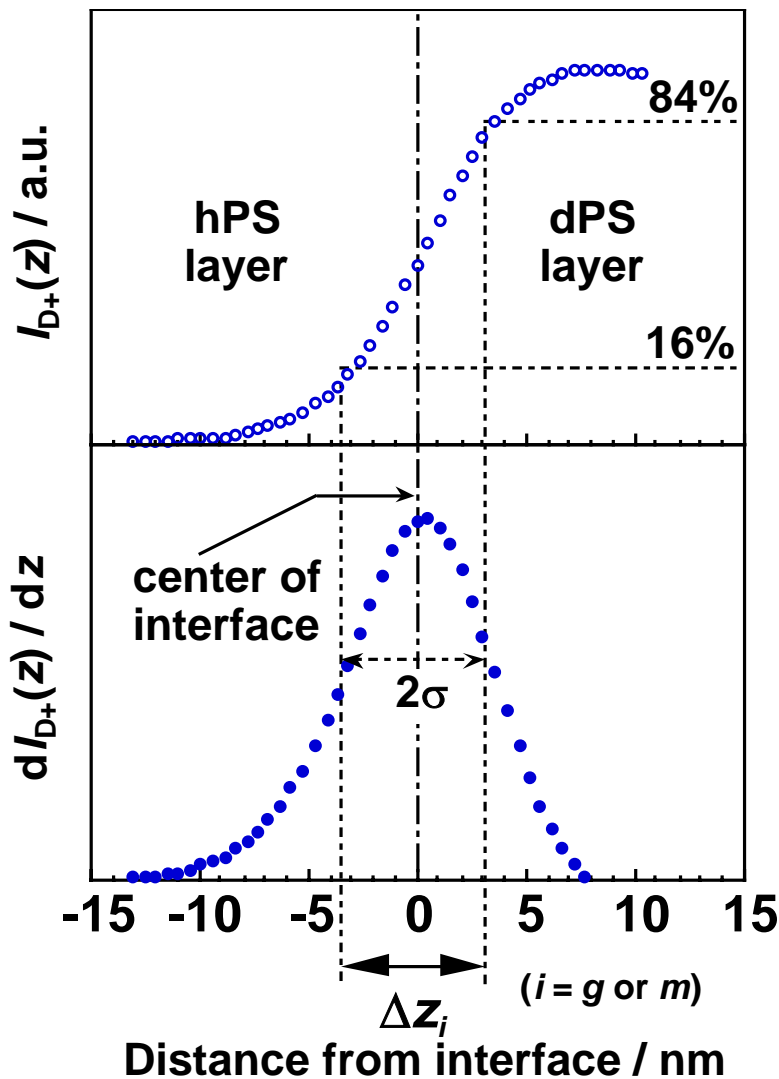
ポリスチレン積層膜のDSIMS

一成分をDでラベル (hPS29k/dPS29k)



分子の拡散が起こると、D,H
の界面が広がってくる

DSIMS測定による界面厚の定義



$$\Delta z^2 = (\Delta z_m^2 - \Delta z_g^2)$$

Δz ; interfacial thickness

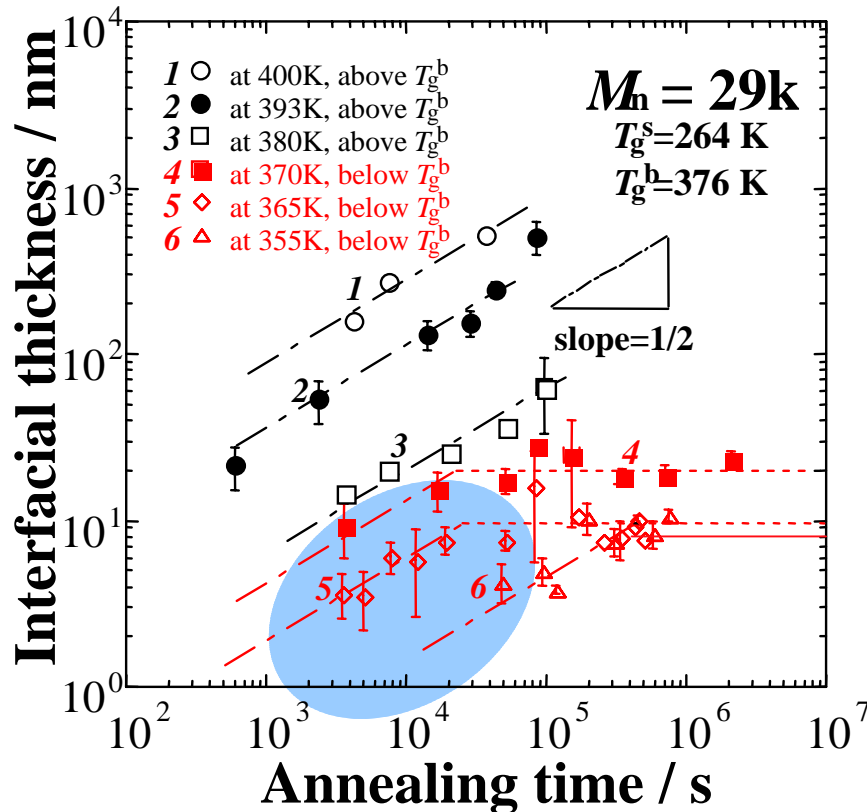
Δz_g ; instrumental function

(annealing time = 0h)

Δz_m ; measured interfacial thickness

(annealing time > 0h)

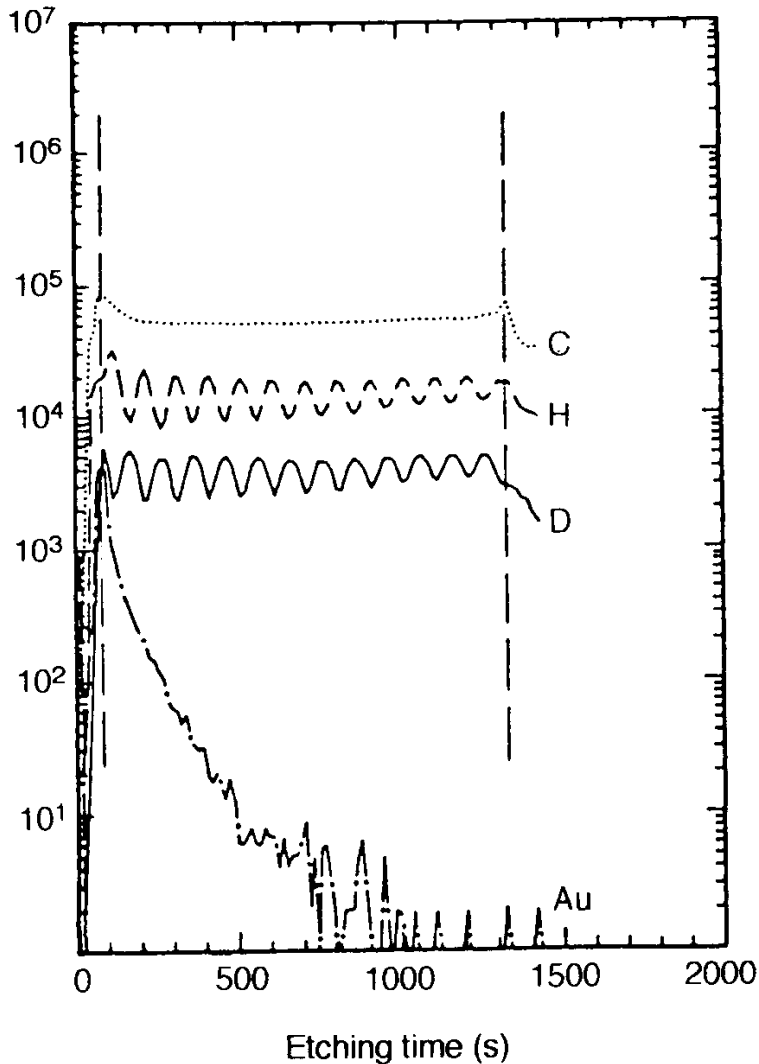
(hPS29k/dPS29k) 二層膜の界面厚の温度、時間依存性



バルクの T_g 以下での界面厚が増加

10nm程度の領域まで分子が拡散すると一定値に (表面分子運動が活性化されている深さを示す)

Poly(dSt-block-MMA) 対称ジブロック共重合体膜

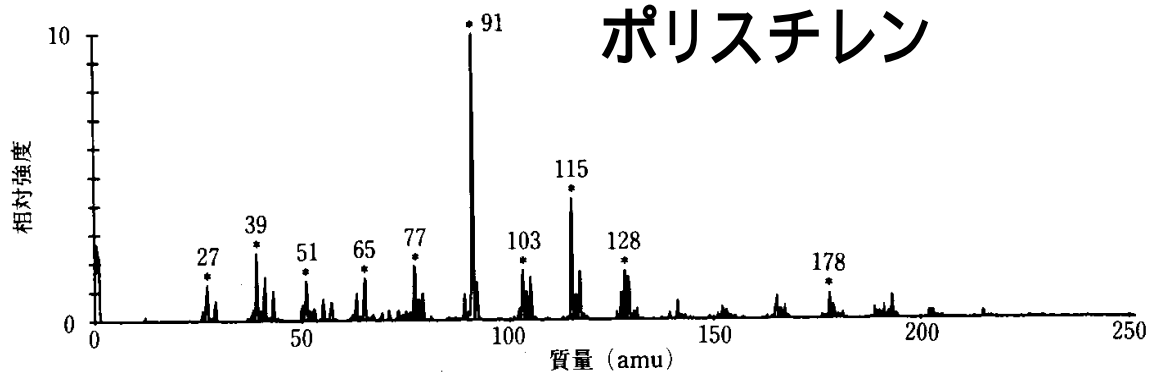


ポリスチレン(PS)ブロックを重水素でラベルしエッチングしながら二次イオンの強度を計測するとPSの深さ方向のプロファイルが明らかになる。

二次イオン強度の周期的な変化 膜面に平行なラメラ構造形成

空気面に の低いPSがSi基板側に の高いポリメタクリル酸メチル(PMMA)が濃縮され界面自由エネルギーを極小化

4) 静的二次イオン質量分析(SSIMS)

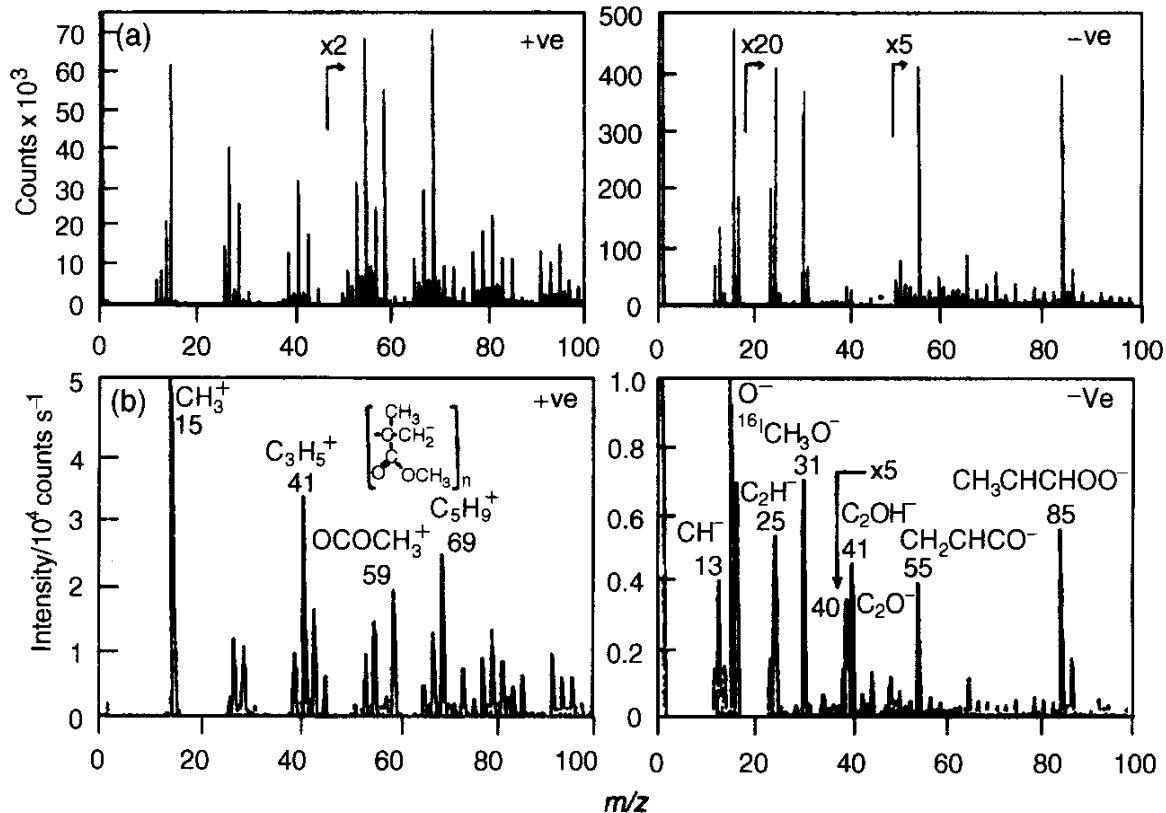


表面の分子フラグメントのスペクトルが得られる。
表面の分子種の定性、定量

質量	成分	構造	質量	成分	構造
27	C ₂ H ₃ ⁺	CH ₂ =CH ⁺	115	C ₉ H ₇ ⁺	
39	C ₃ H ₃ ⁺	CH ₂ =C-CH ⁺	117	C ₉ H ₉ ⁺	⁺ CH-CH=CH ₂
50	C ₄ H ₂ ⁺		128	C ₁₀ H ₈ ⁺	
51	C ₄ H ₃ ⁺		141	C ₁₁ H ₉ ⁺	
63	C ₅ H ₃ ⁺		152	C ₁₂ H ₈ ⁺	
65	C ₅ H ₅ ⁺		165	C ₁₃ H ₉ ⁺	
77	C ₆ H ₅ ⁺		178	C ₁₄ H ₁₀ ⁺	
91	C ₇ H ₇ ⁺		193	C ₁₅ H ₁₃ ⁺	HC=CH-CH ⁺
103	C ₈ H ₇ ⁺	⁺ C=CH ₂			
105	C ₈ H ₉ ⁺	⁺ CH-CH ₃			

PS mass=91のトロピウムイオン

PMMAのS-SIMS



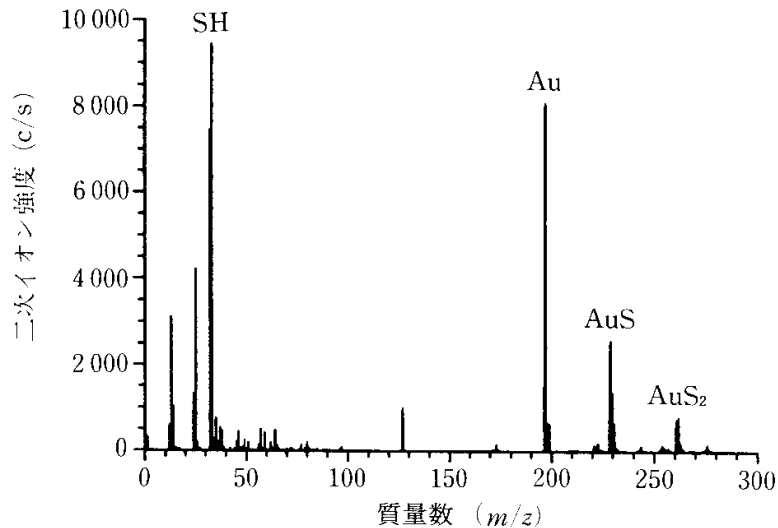
ToFの方が
高い質量分
解能

ToF SIMS
30keV Ga⁺
Primary dose
10¹⁰ ions cm⁻²

S-SIMS 四重極
2keV Ar⁺
10¹² ions cm⁻²

A. J. Eccles, J. C. Vickerman, JVST, A7, 234(1989).

紫外光照射前



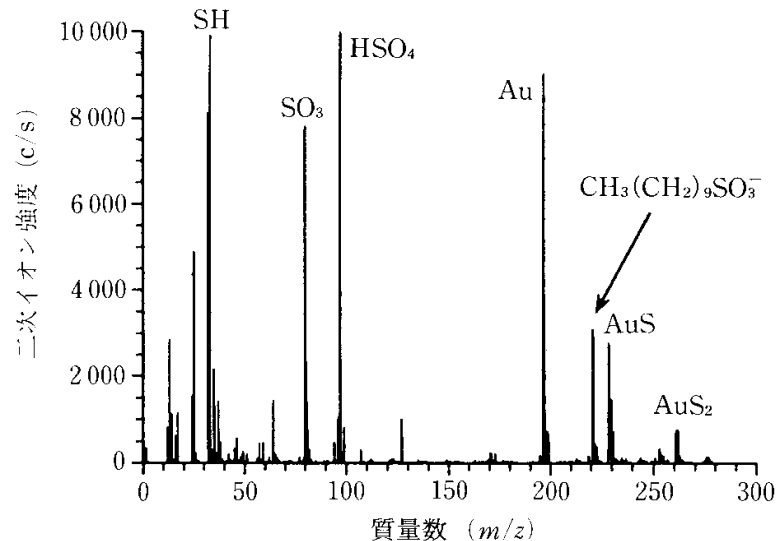
分子基板間相互作用と分子イオンの検出

デカンチオール / 金基板

紫外線照射前 Au-Sのイオンが観測

紫外線照射後、SO₃⁻を含む二次イオンが観測される

紫外光照射後

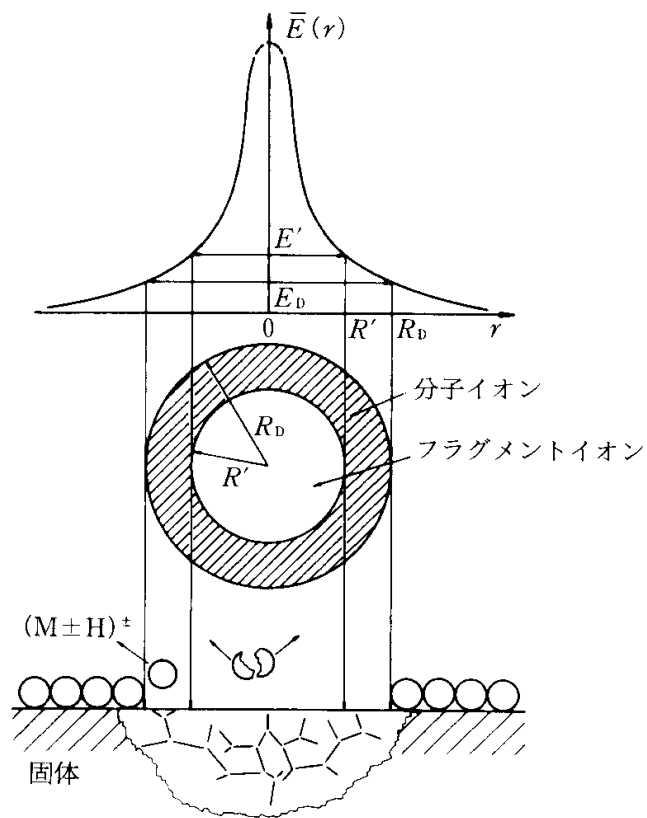


Au基板とAg基板

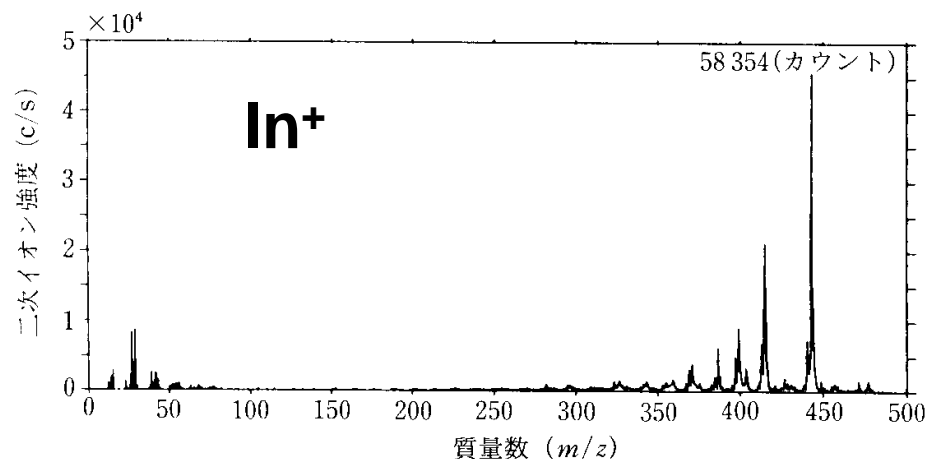
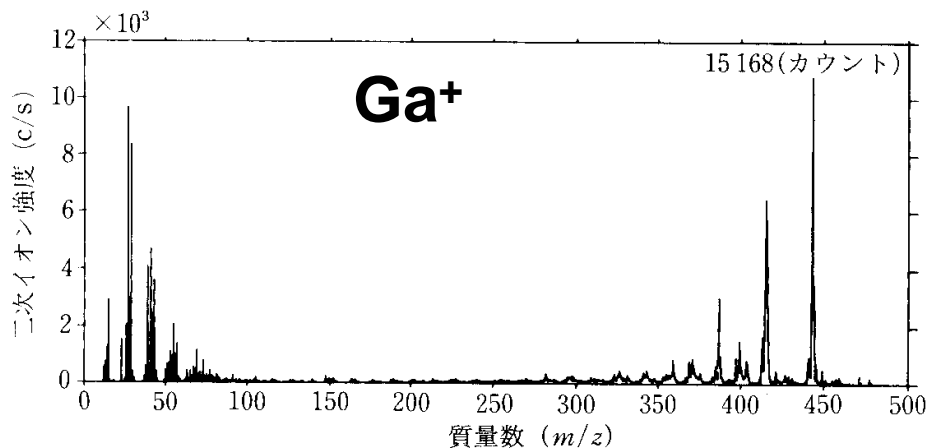
Ag基板からはチオールの分子イオンも観測(相互作用の強さの違いを反映)

G. Gillen et al., Anal. Chem., 66, 2170(1994).

$m/z=443$
分子イオン



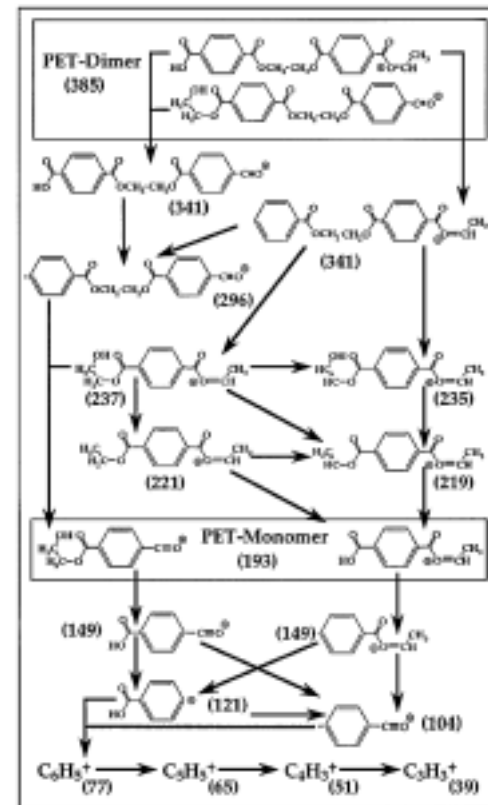
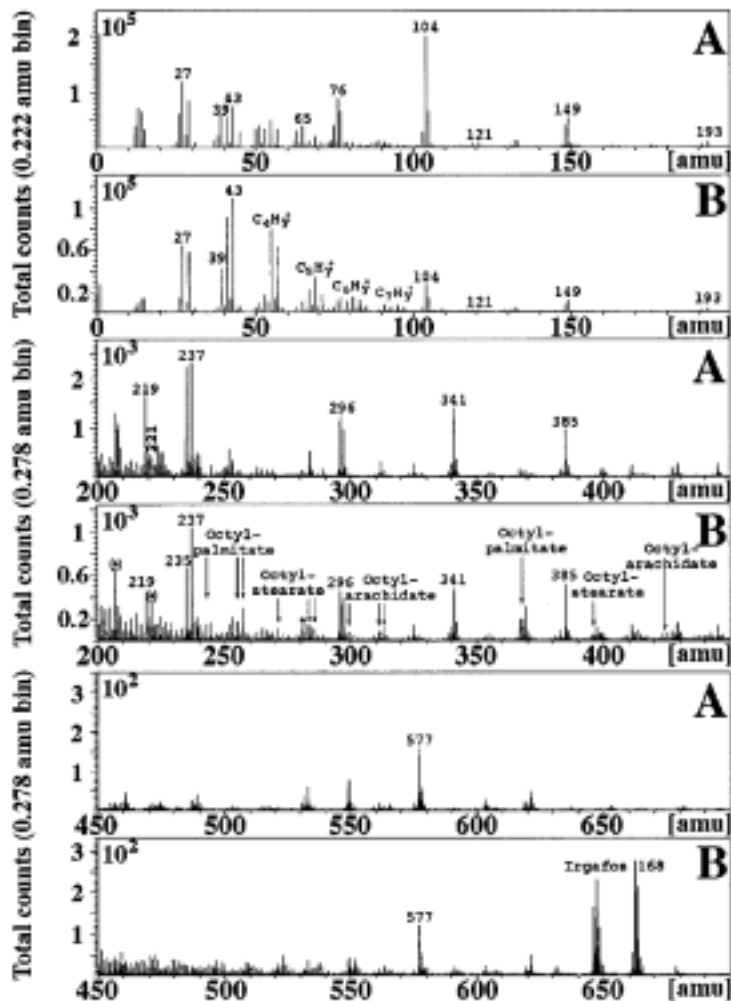
分子イオン強度が一次イオン種に依存
一次イオンが重くなるほどR'の領域が広がる



ローダミンBのToF SIMS 正イオン

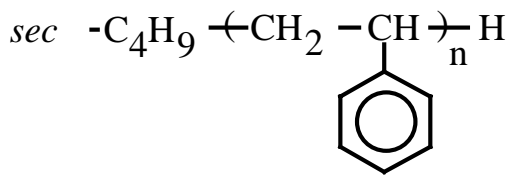
Bryan et al., Proc. SIMS XI, p.459(1998).

PETの添加物の解析

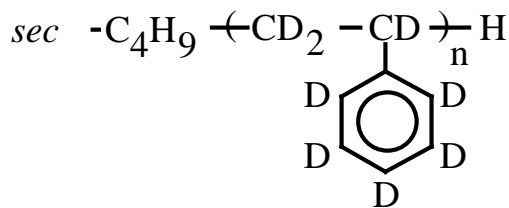


Compound	Structure	Characteristic ion fragments			
Irgafos 168	<chem>O=C(Oc1ccc(*)cc1)</chem>	+ 663 ± 1	+ 647 ± 1	- 473	- 457
Octylarachidate	<chem>H37C17C(=O)OC8H17</chem>	+ 424 ± 1	+ 313	+ 311	+ 299
Octylstearate	<chem>H26C26C(=O)OC8H17</chem>	+ 396 ± 1	+ 285	+ 283	+ 271
Octylpalmitate	<chem>H15C15C(=O)OC8H17</chem>	+ 368 ± 1	+ 257	+ 255	+ 243
Polydimethyl-siloxane (PDMS)	<chem>(-Si(CH3)2-O-)_n</chem>	Contributions of typical ion fragments are marked in the spectra by asterisk. (Figs. 2-3)			

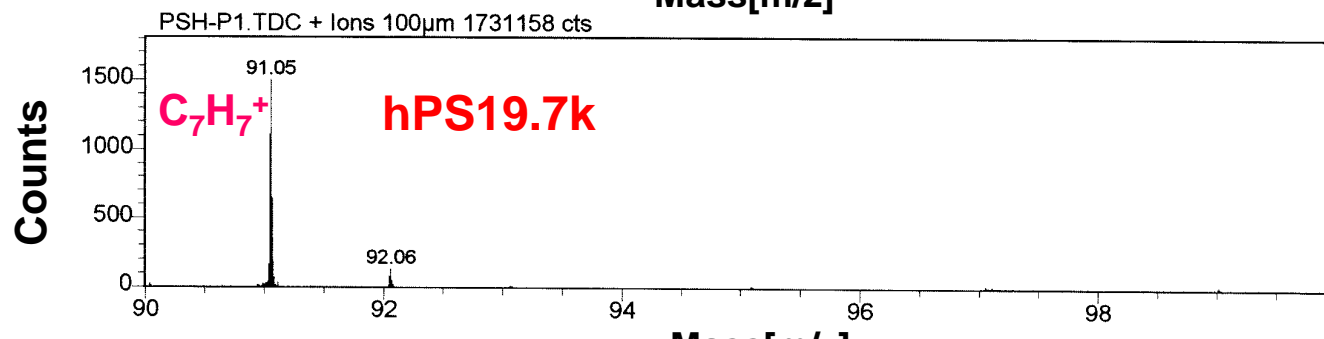
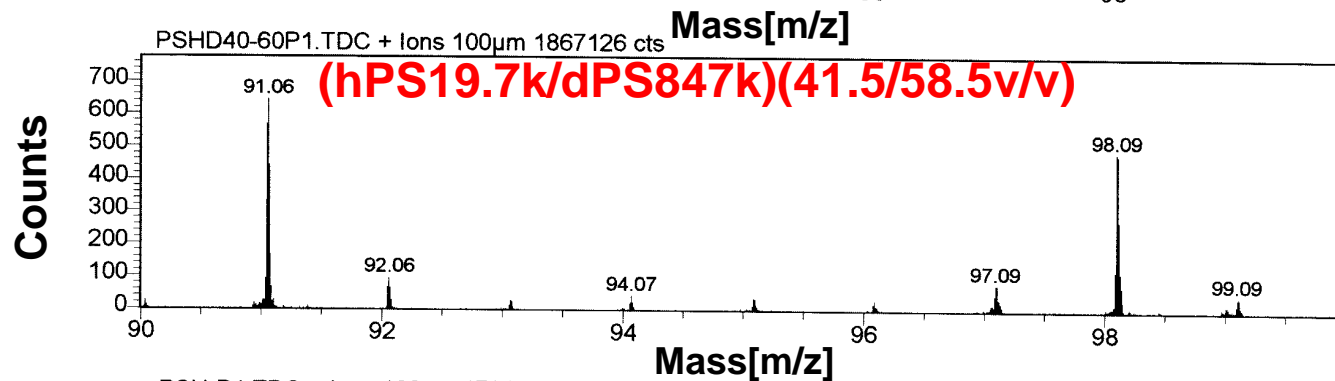
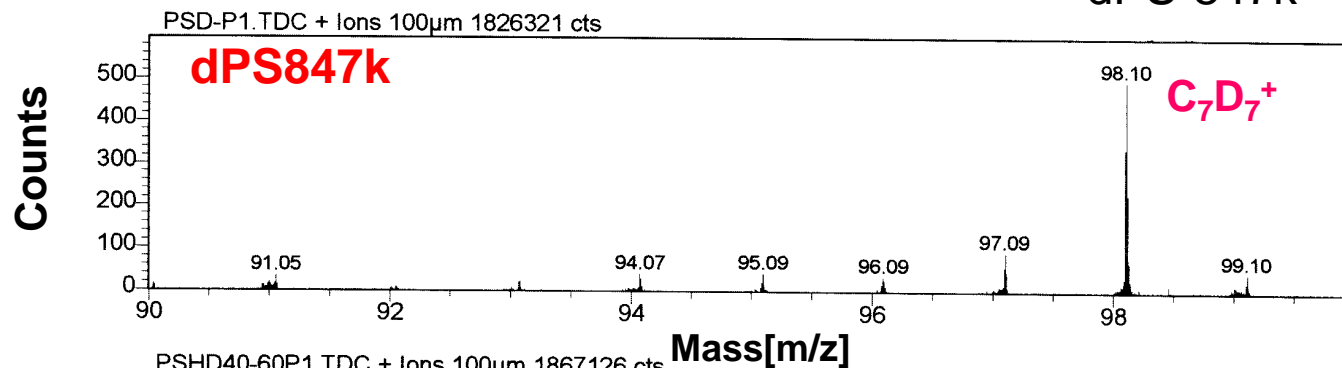
hPS19.7k/dPS847k)ブレンドの表面構造



LMW-hPS



dPS-847k



ToF-SIMS

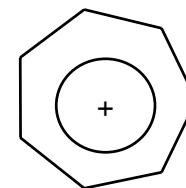
PHI TRIFT II

- 15kV Ga Pulse source

- 2 nA

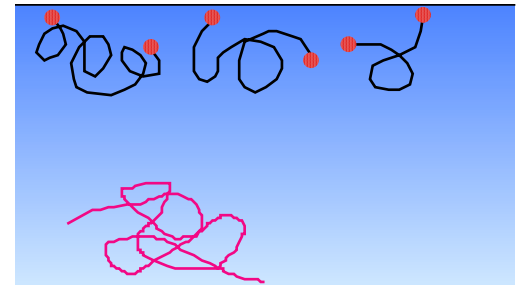
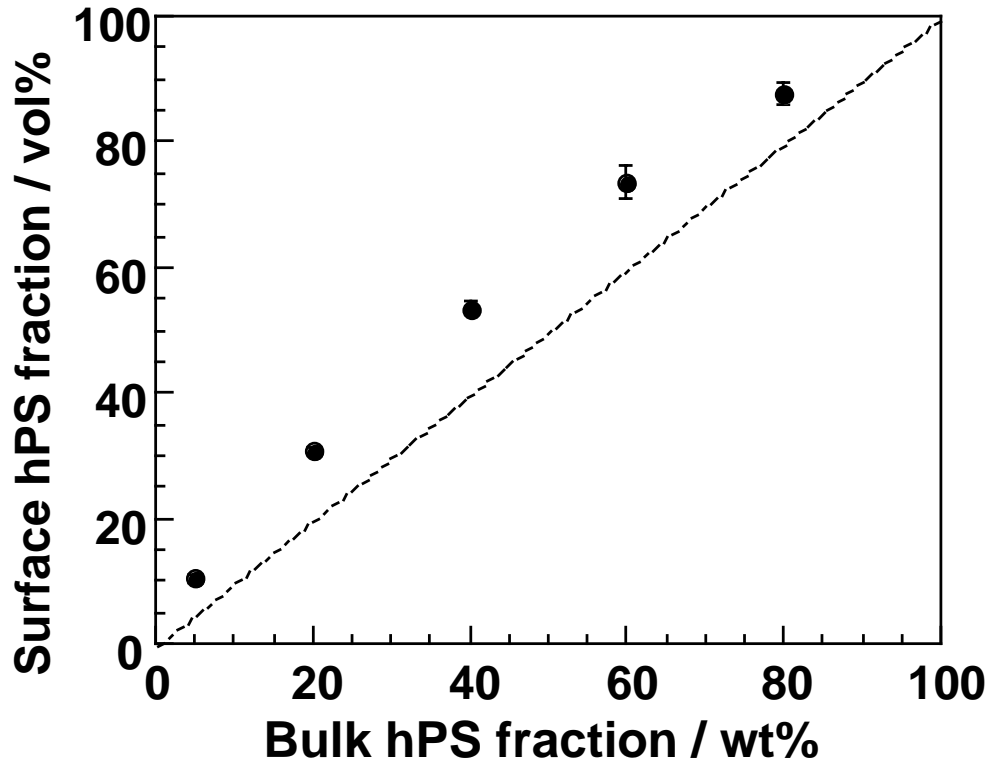
- 100 x 100 μm^2

Tropylium ion



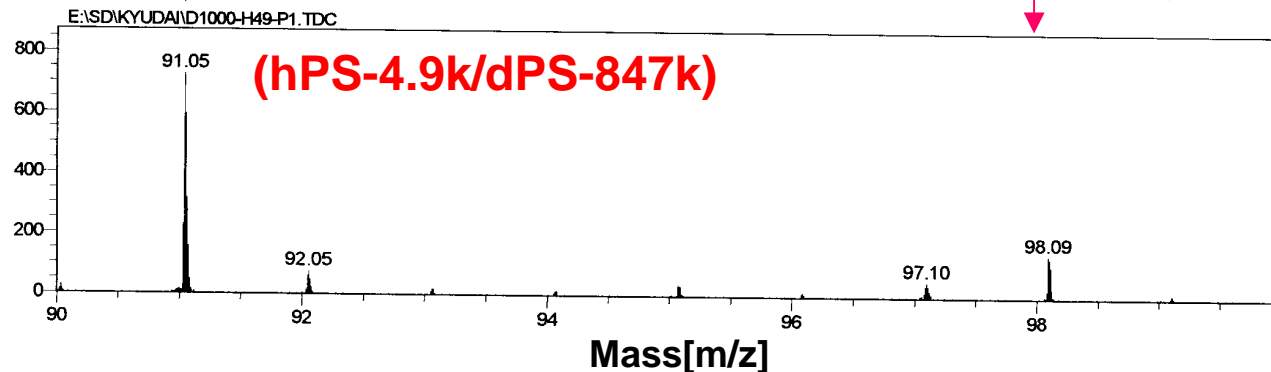
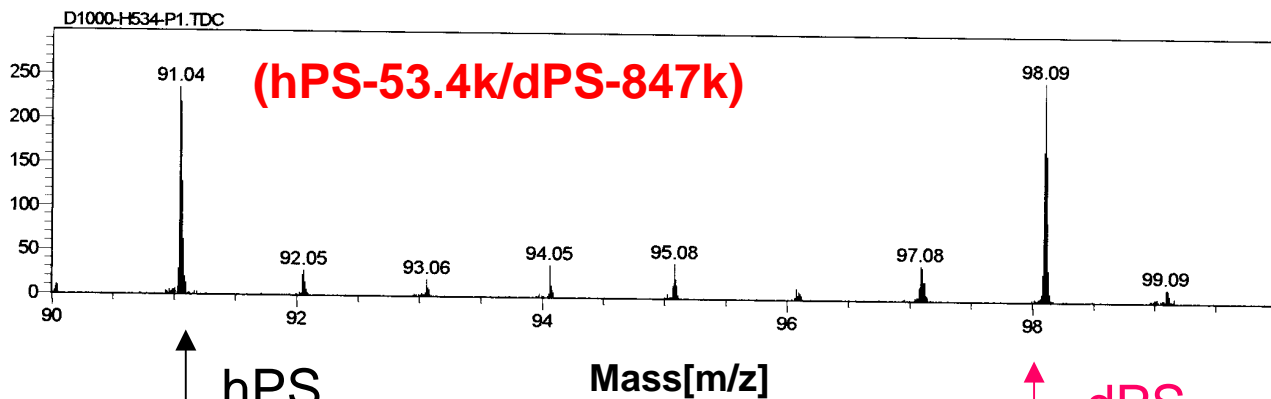
(hPS19.7k/dPS847k) ブレンド膜の表面組成のバルク組成依存性

$$\text{Surface hPS fraction} = I_{91}/(I_{91}+I_{98})$$



低分子量hPSの表面への濃縮
—エントロピー効果

(LMW-hPS/HMW-dPS)(50/50w/w) ブレンド膜の表面化学組成 に及ぼす二成分の分子量の違いの影響



表面 hPS 分率は二成分の分子量の違いに強く依存

ToF-SIMS

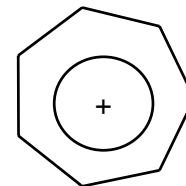
PHI TRIFT II

・15kV Ga
Pulse source

・2 nA

・100 x 100 μm^2

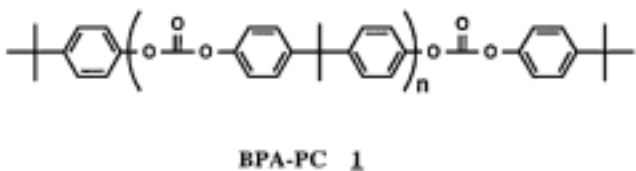
Tropylium ion



ToF SIMSによる高分子固体表面の分子量の評価

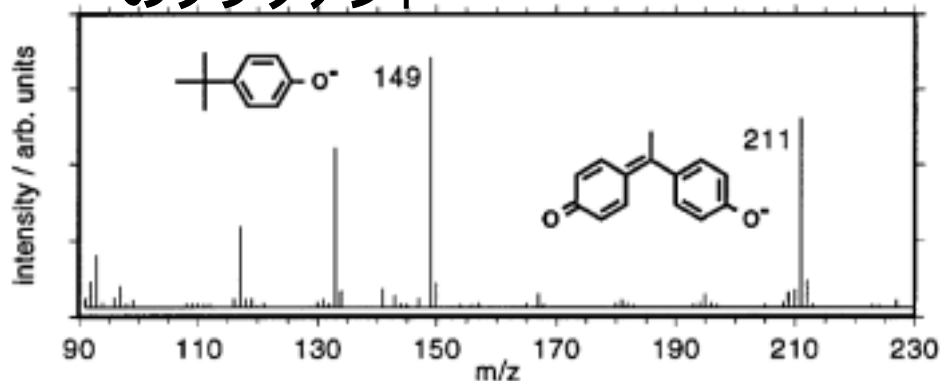
K. Reihs · M. Voetz · M. Kruff · D. Wolany, A. Benninghoven, Fresenius J Anal Chem., 358, 93–95 (1997)

分子の末端 のフラグメント

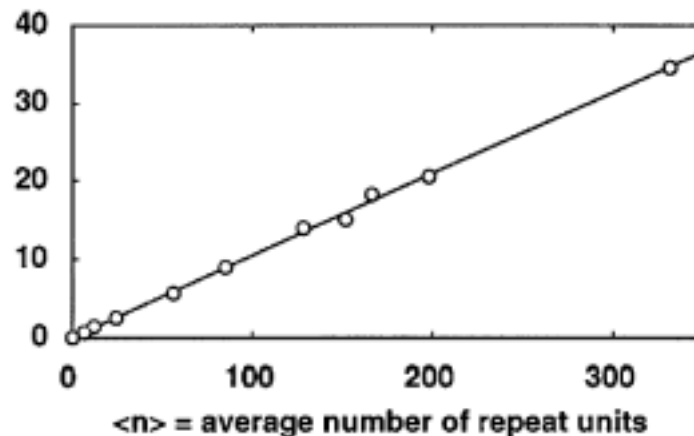


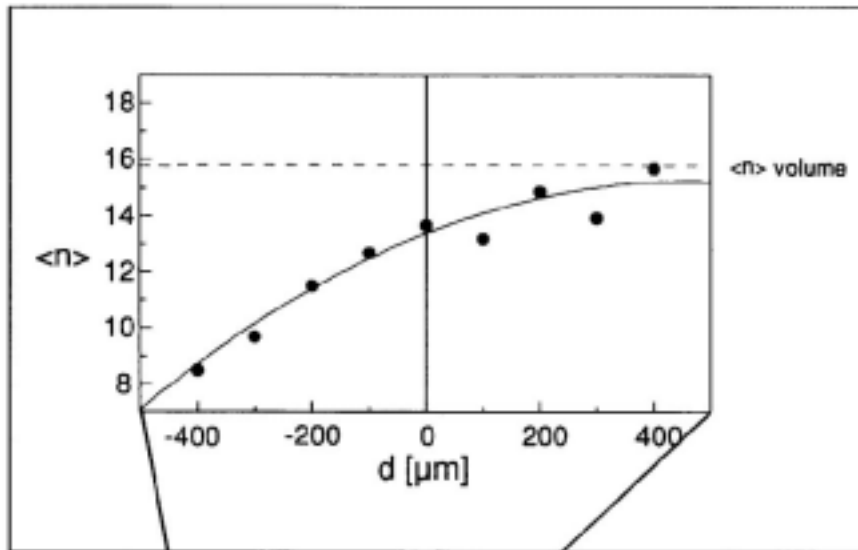
ビスフェノールA-ポリ カーボネート

繰り返し単位と末端からの
二次イオンの強度比が分
子量に比例



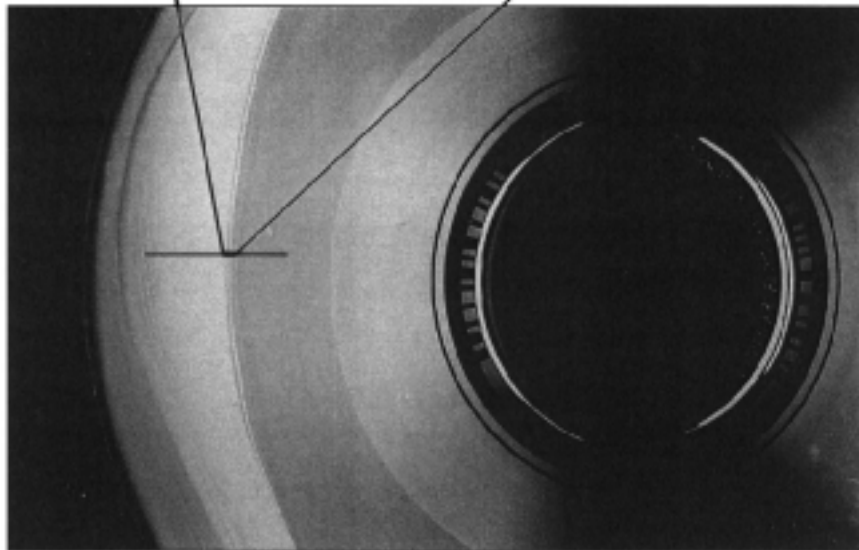
$$\frac{I_{211}}{I_{149}} = \frac{I_{\text{repeat}}}{I_{\text{end}}}$$





CD欠陥部

低分子量成分が存在し、pitが変形しやすいことを示している



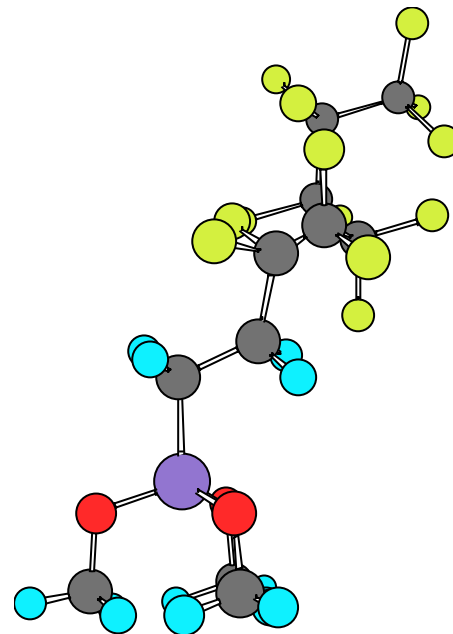
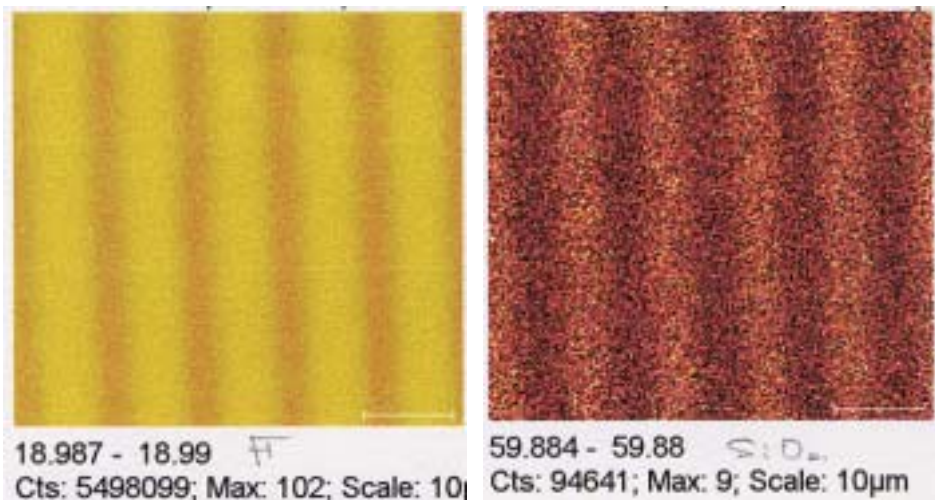
Spatial resolved molecular weight determination at the surface of a polycarbonate core of a compact disc (CD optical image with grazing illumination) as a technical application

イメージングSIMS

UVリソグラフィーを利用した2成分系単分子膜の構築

Secondary Ion Mapping by ToF-SIMS

Ga-source 300nm beam diameter

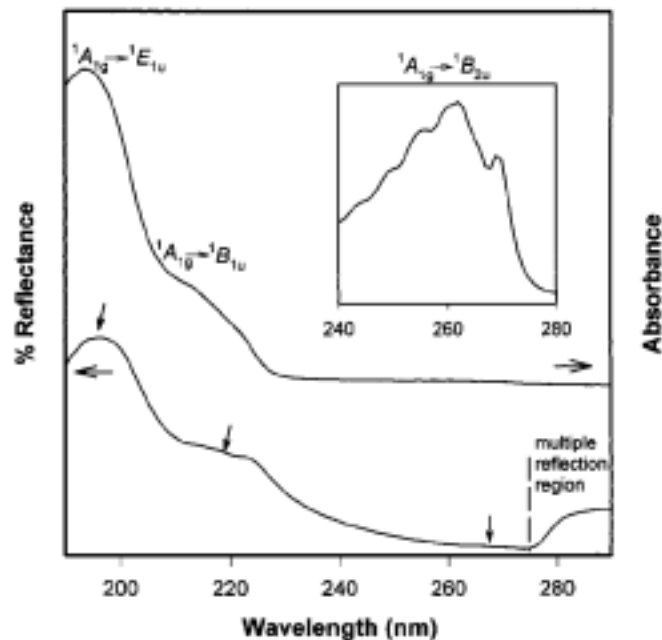
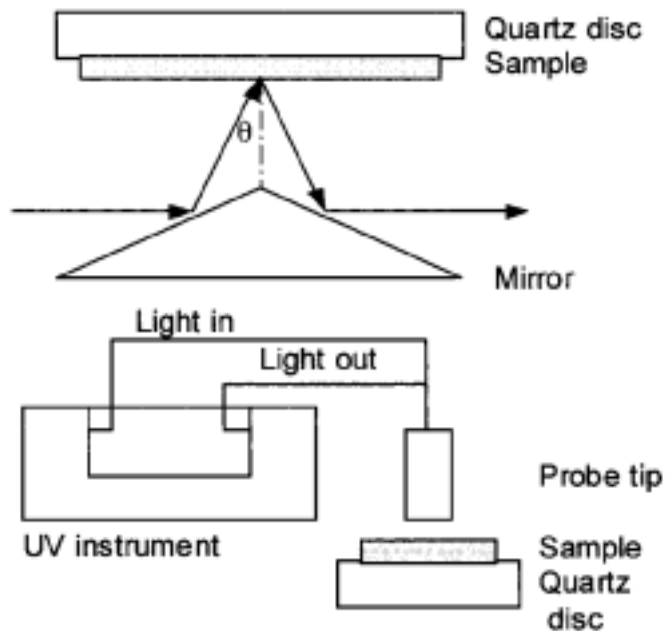


Line pattern of fluoroalkylsilane monolayer



3.4 その他の表面分光分析法

1) 反射紫外吸収分光法

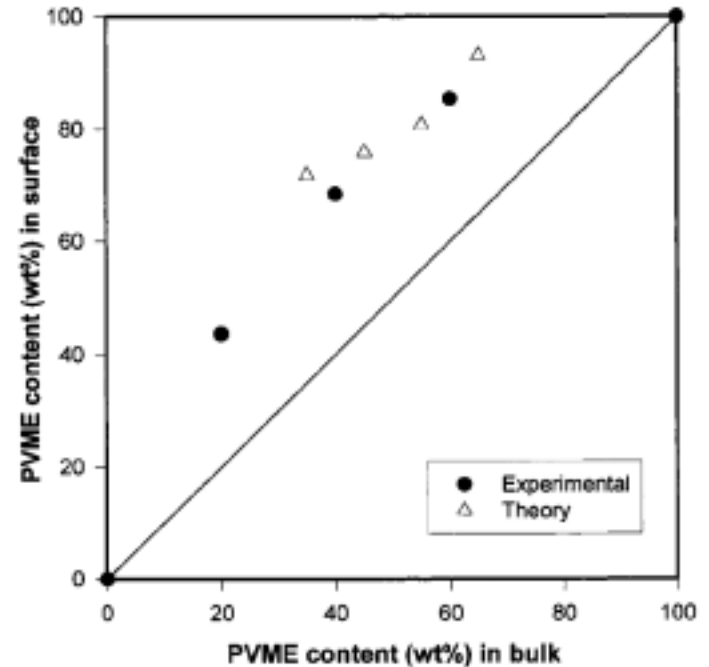
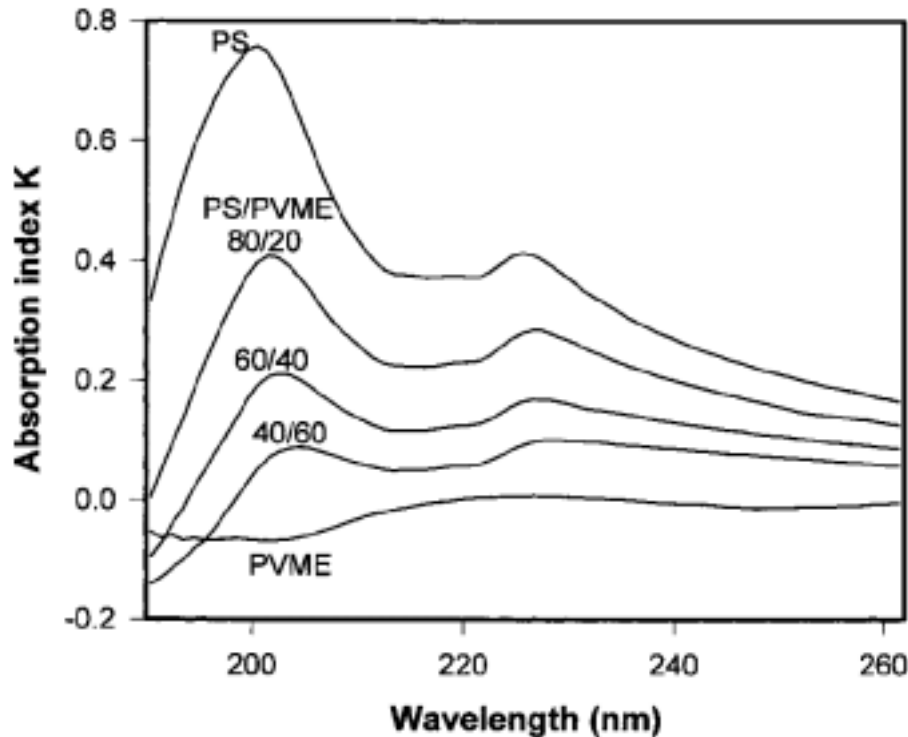


Absorption and reflection spectra of polystyrene film coated on quartz disk.

$$d_p = \frac{\lambda}{4\pi k} = \frac{1}{\epsilon c \ln 10} = \frac{10^{-3} M}{\epsilon \rho \ln 10}$$

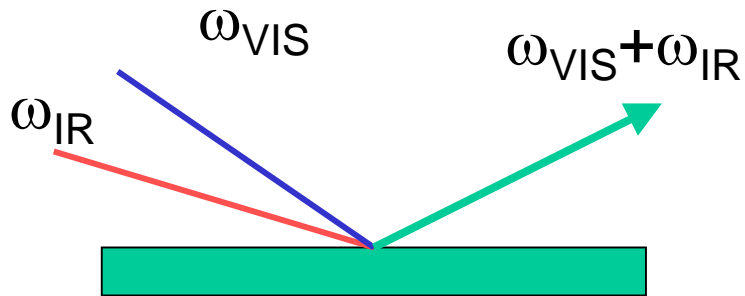
d_p is 10-100nm (>XPS, <IR)

Application of UV Reflection Spectroscopy to Analysis of Surface Composition of (PS/PVME) Blend Film



Surface PVME content(UV) < Surface PVME content (XPS)
-difference in detection depth

2)和周波発生 (SFG: Sum Frequency Generation)



周波数が異なる2つのパルスレーザー光を固体表面に照射すると、誘起される電気分極には、2つの周波数の和で振動する成分が生じるため、新しい光（和周波光、SFG光）がビーム上に発生する。

— 振動分光の場合赤外光の波長を変える

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{VIS}} + \omega_{\text{IR}}) = \chi^{(2)} \mathbf{E}(\omega_{\text{VIS}}) \mathbf{E}(\omega_{\text{IR}})$$

$\mathbf{P}^{(2)}$: SFG過程の非線形分極率

$\chi^{(2)}$: 二次の非線形感受率

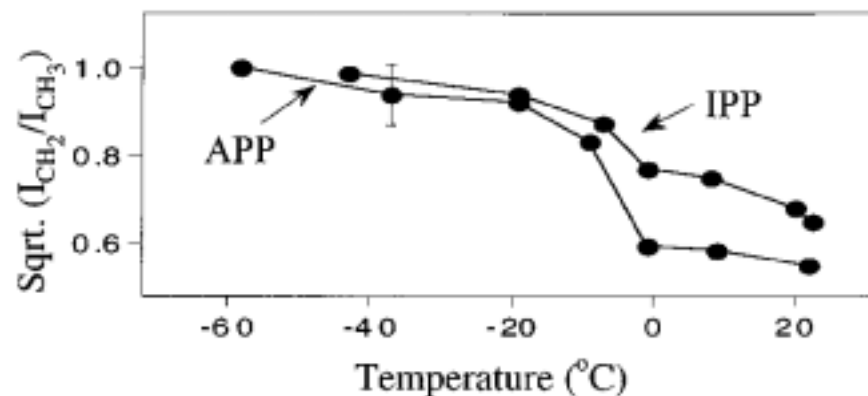
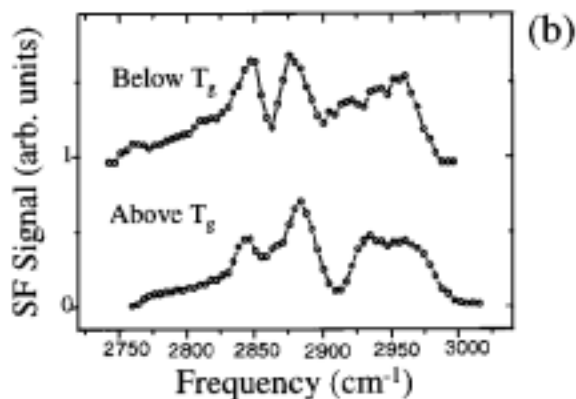
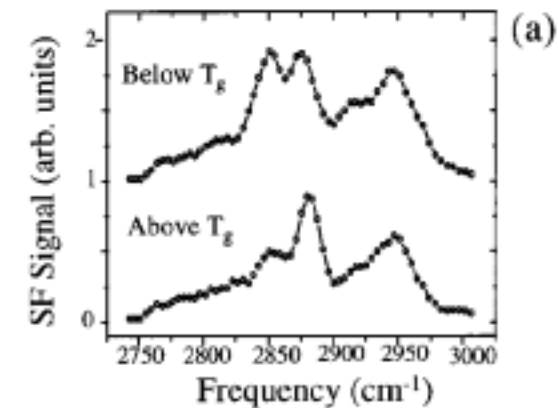
界面の非対称成分のみが寄与

SFG信号の振幅は $\mathbf{P}^{(2)}$ の関数

$\chi^{(2)}$ 赤外吸収の遷移モーメント \times ラマン散乱の遷移モーメント

振動モードがラマン活性かつ赤外活性の場合にのみに観測される

Surface molecular motion of PP



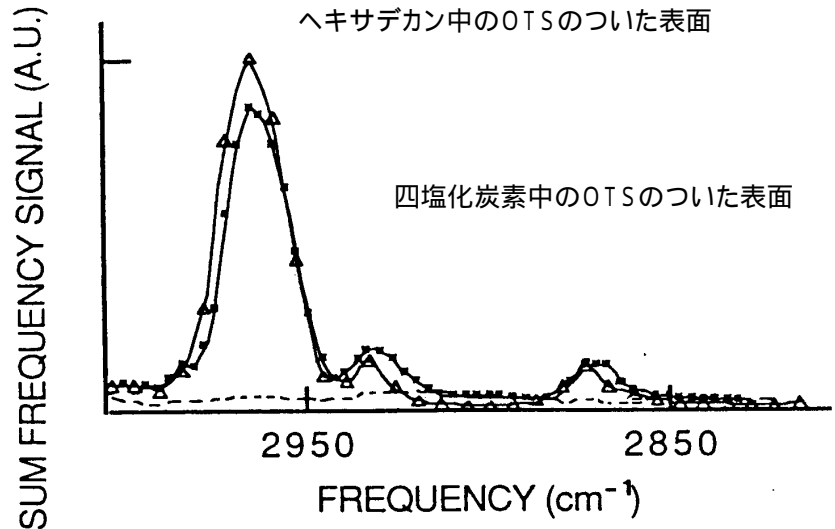
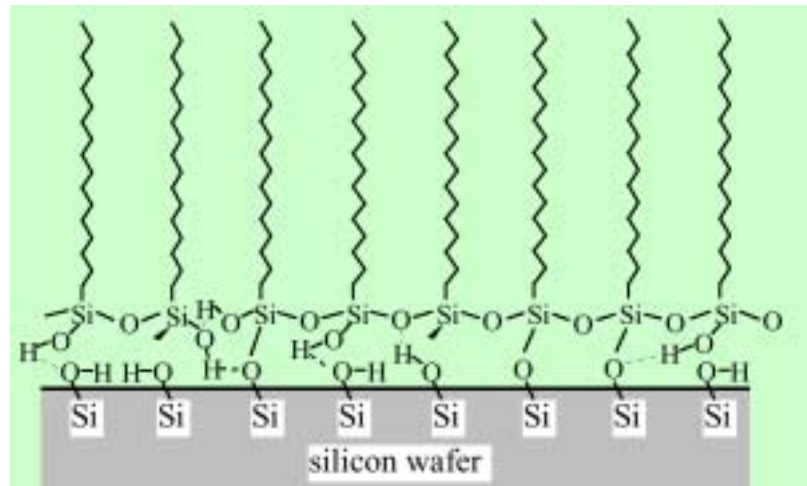
Random orientation of CH₂ reduced the intensity of symmetric CH₂ stretch at 2850cm⁻¹.

SFG spectra of (a) APP and (b) IPP below and above the glass transition temperature.

D. H. GRACIAS, Z. CHEN, Y. R. SHEN, G. A. SOMORJAI,
Acc. Chem. Res., 32, 930-940(1999) .

SFG at liquid/solid interface

OTSの溶液からの化学吸着挙動

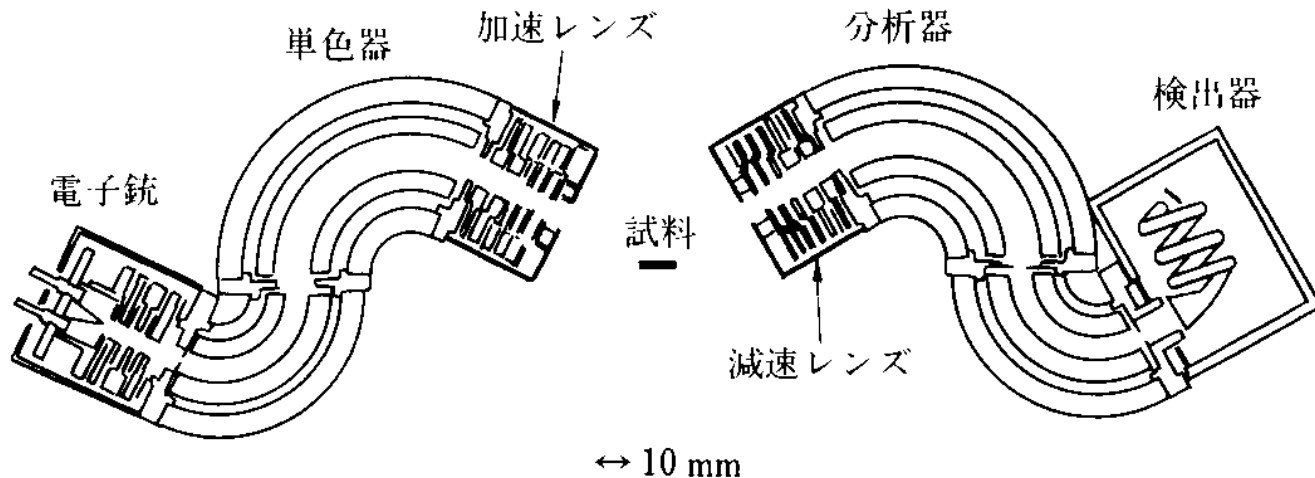


溶液中の成分による分子振動には不活性

P. Guyot-Sionnest, R. Superfine, J. H. Hunt, Y. - R. Shen, Chem. Phys. Lett., 144, 1 (1988).

3) 高分解能電子線エネルギー損失分光法

High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy(HREELS).



単色化した低速電子
(数-10eV)

試料

散乱される電子の
エネルギー分析

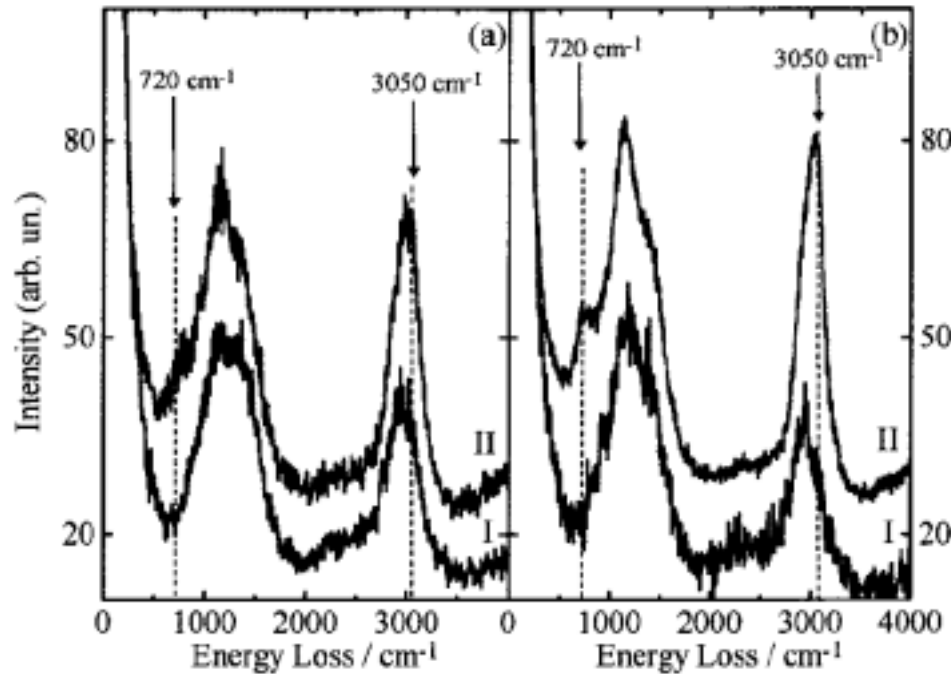
弾性散乱ピークの低エネルギー側に、表面振動励起過程でエネルギーを失った損失ピーク

- 高い表面感度
- すべての振動モード

PS-PEO diblock copolymer

$M_w = 22.2k$, $M_w/M_n = 1.07$

$M_{w,PS} = 3.8k$, $M_{w,PEO} = 18.4k$



PS

720 cm^{-1} C-H out of plane

3060 cm^{-1} aromatic C-H stretching

PEO

2920 cm^{-1} CH₂ stretching

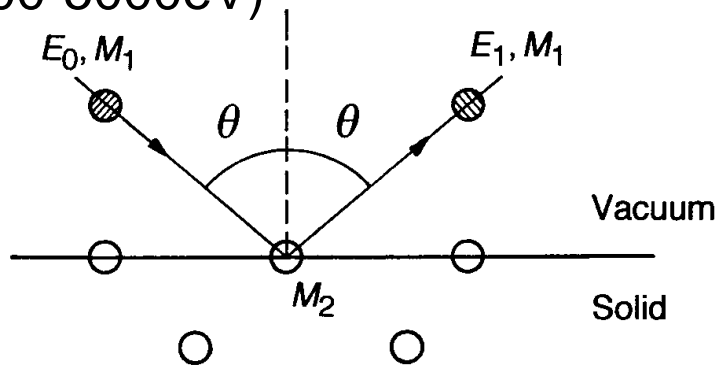
PS fraction

	Casting	Spin-coating
Bulk		0.18-0.20
As prepared	0.32	0.09
Annealed	0.59	0.68

(a) High-resolution electron energy loss spectra taken at an incident energy of 5 eV, incident angle of 60 °, and analysis angle of 30 °, of PS(3.8k)-PEO(18.5k) diblock copolymer films spread from CCl₄ solutions: (a) cast followed by solvent evaporation; (b) spin-coated; (I) spectra immediately taken after solvent evaporation; (II) spectra taken after film annealing at 373K for 24 h. (A. M. Botelho do Rego, Olivier Pellegrino, J. M. G. Martinho, and J. Lopes da Silva, *Langmuir* 16, 2385(2000).)

4) イオン散乱分光法(ISS)

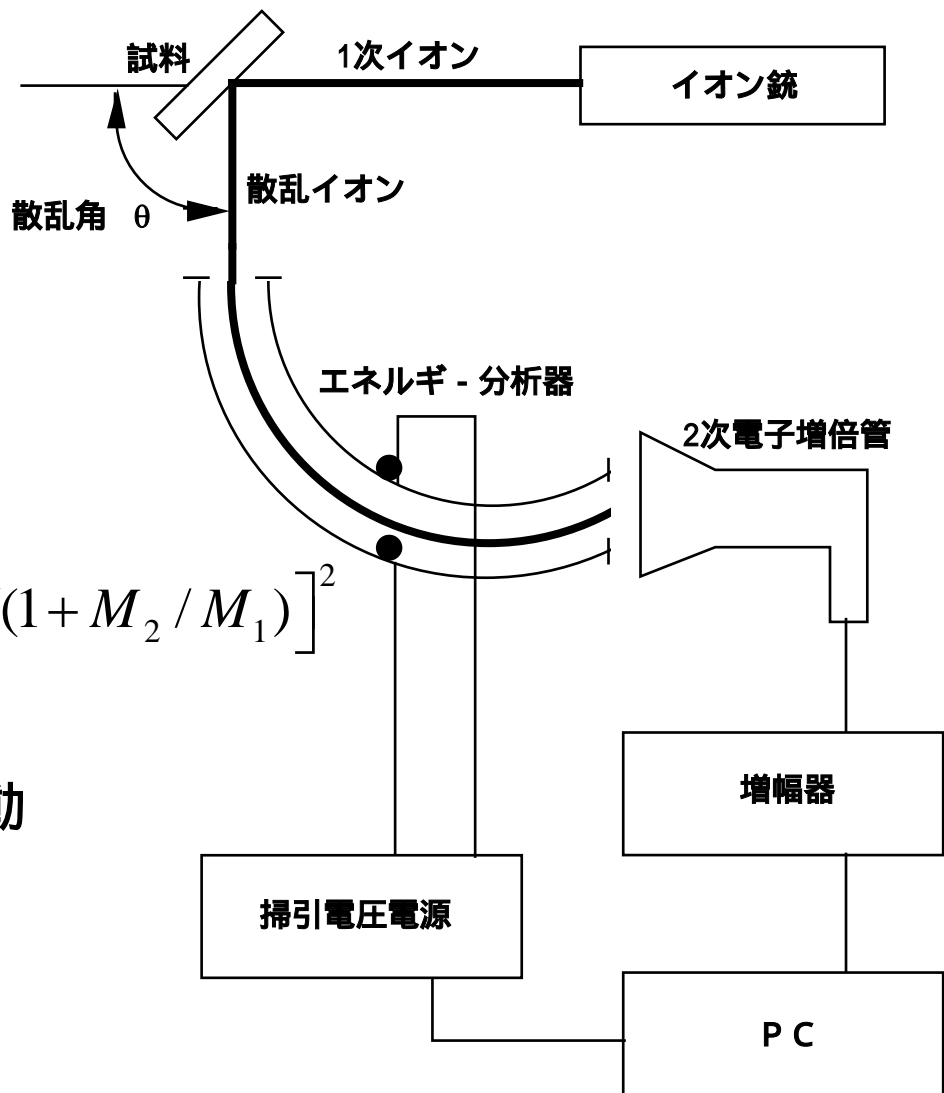
He⁺, Ne⁺, Ar⁺
(500-5000eV)

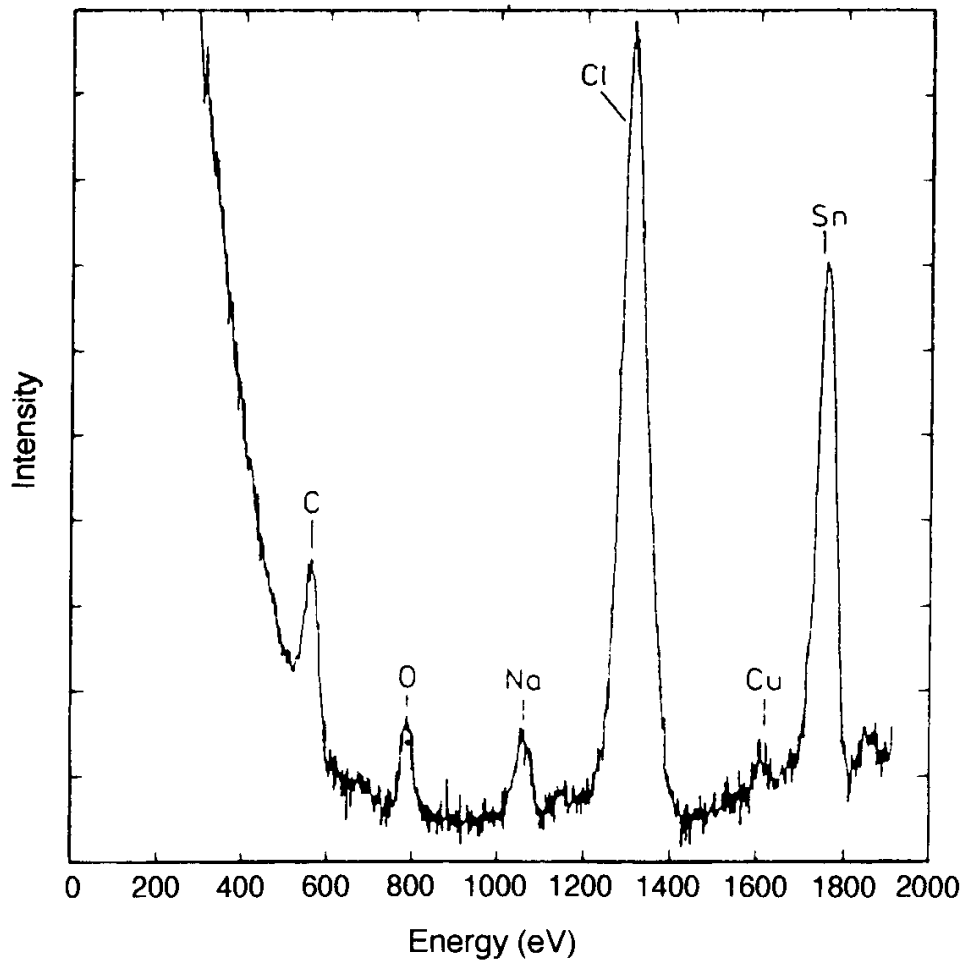


$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\cos \theta - \left(\frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2 \theta \right)^{1/2} / (1 + M_2 / M_1) \right]^2$$

表面で弾性散乱されたイオンの運動
エネルギーを評価

表面元素の質量が明らかになる

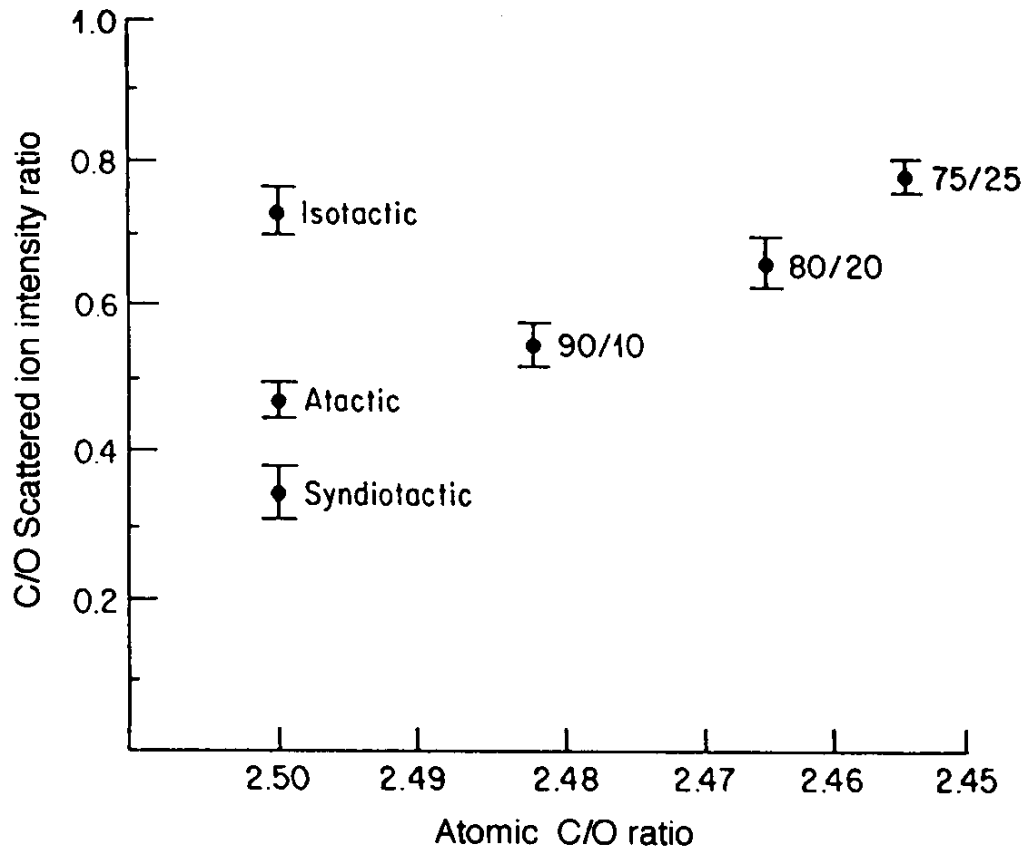




PVC

G. E. Thomas et al, Appl. Surf. Sci., 6, 204(1980).

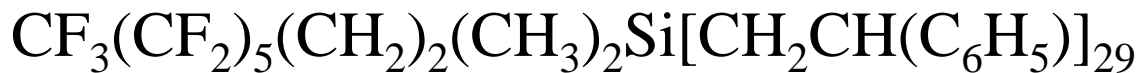
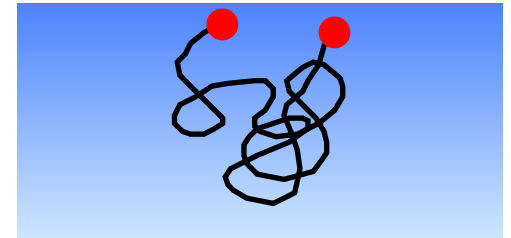
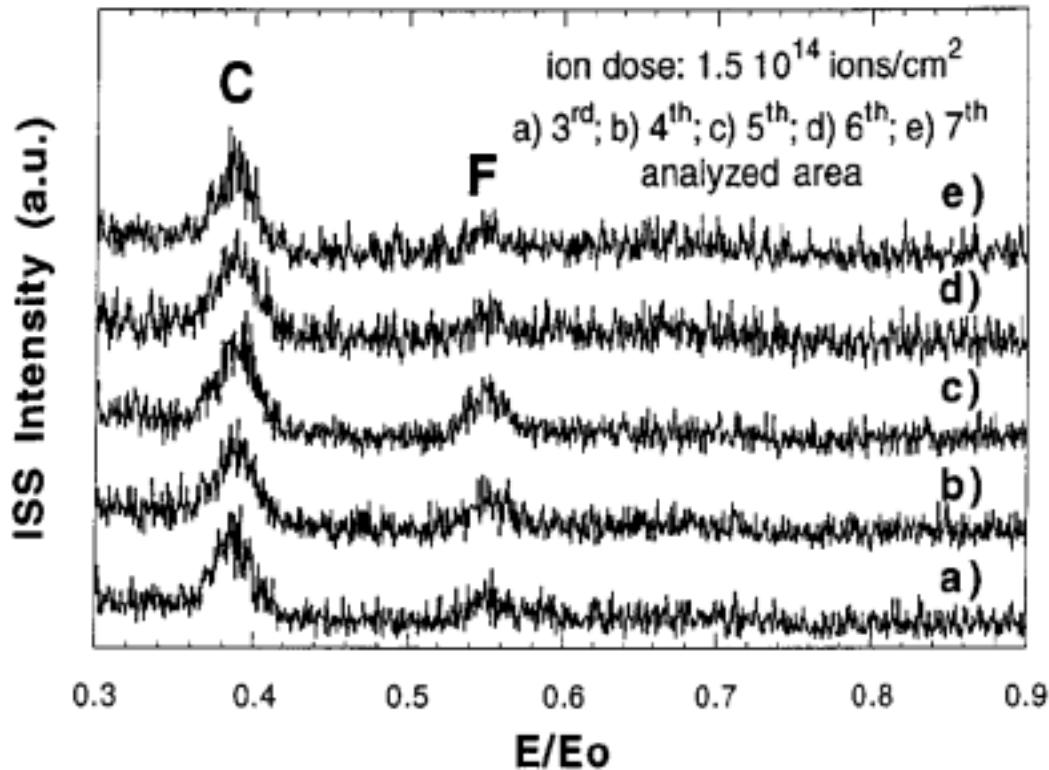
PMMAの立体規則性と表面元素組成



原子のブロッキング効果

O/C値がコンフィギュレーションに依存

J. A. Gardella, Jr., *Appl. Surf. Sci.*, 31, 72(1988).



表面に分子鎖末端のFが存在

S. Affrossman et al., Macromolecules, 29, 5432(1996).