

TOF-SIMS における大容量データの扱い

岩井秀夫

物質・材料研究機構 技術開発・共用部門

微細構造解析プラットフォーム

飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）は、固体表面にパルス状の一次イオンを照射し、試料表面から放出される二次イオンの到達時間（飛行時間）を計測することにより質量を分析する表面分析法である。一次イオンの照射密度を 1×10^{12} ions/cm² 以下（スタティック限界）にすることで、SIMS 分析ではあるが試料表面をほとんど破壊しない測定が可能である。情報深さは 2 nm 以下で、XPS 等の電子分光法よりも表面敏感な手法である。有機物等の高分子のイオン検出効率を上げるため、最近の市販装置では Bi 等のクラスターイオンが一次イオン源に用いられ、質量分解能が 5000～10000 の時、1 μm 以下の空間分解能が得られる。

TOF-SIMS のデータは時間デジタル変換器で測定した飛行時間に対するイオンのカウント値として計測保存される。例えば、飛行距離が 2 m で飛行エネルギーが 3 keV の場合、H⁺が約 2.6 μs、Si⁺が約 14 μs である。測定質量範囲が 0～1000 u の時チャンネル数が約 64 万となる（図 1）。これは、AES や XPS 等のエネルギー軸のステップ数に相当し、TOF-SIMS のデータサイズは大きくなる。さらに、TOF-SIMS では面方向を 256×256 に分割して一次イオンビームを走査し、それぞれの照射点で質量スペクトルを計測保存する。図 2 に示すように、ステージ走査と組み合わせると 4 mm×4 mm の面積を 1 μm の空間分解能で測定可能で、GB オーダーのファイルサイズとなる場合が多い。また、深さ方向分析では、スパッタのサイクルの数だけ面の情報を持ったスペクトルが保存されるので、GB オーダーのファイルサイズとなる場合が多い。TOF-SIMS では測定後にピークを抽出して深さ方向分布や 3D 表示が可能のため、フレキシブルな解析が可能である。一方、TOF-SIMS による質量スペクトルはフラグメントイオン等による複雑なスペクトルパターンとなる場合が多く、解析を困難にしている。多変量解析の応用が試みられているが、大容量データからデータの抽出が必要である。

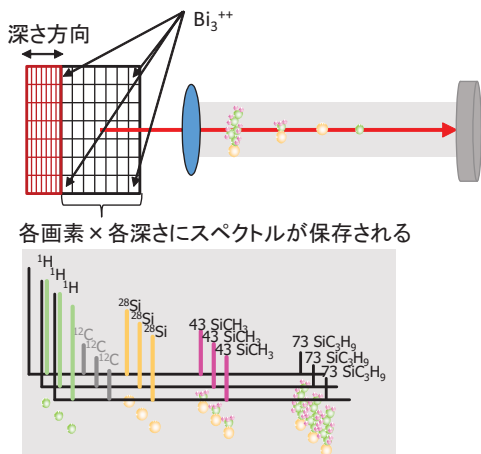


図 1 TOF-SIMS 計測の模式図

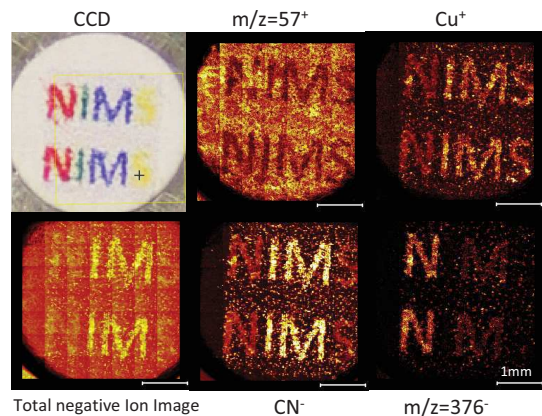


図 2 インクジェットプリンタで印字した紙のマップ

TOF-SIMSにおける大容量データの扱い

物質・材料研究機構
技術開発・共用部門
表面・微小領域分析グループ
(併)微細構造解析プラットフォーム
岩井秀夫

発表内容

- はじめに
 - TOF-SIMS概要
 - TOF-SIMS大容量データ
- 応用例
 - 土壌モデル物質中に吸着させた¹³³Csの微量分析
 - mm領域の2D分析例
 - 3D深さ方向分析例
 - 多変量解析の適用例
 - 今後の展開
- まとめ

二次イオン質量分析計 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)

Static SIMSとDynamic SIMS

二次イオン質量分析計: イオンビーム(一次イオン)を試料に照射し、試料から放出される二次イオンを質量分析する手法で、固体試料の表面分析などに用いられる。

Dynamic

深さ方向分析、元素分析
微量元素分析

Static

表面化学構造分析
深さ方向分析、元素分析

分子がバラバラに壊れる前の構造情報が得られる

代表的な表面分析法の比較

表面分析手法	AES	XPS	D-SIMS	S-SIMS(TOF-SIMS)
1. 測定方法	電子銃	X線	イオン	イオン
前駆質	オージェ電子	光電子	二次イオン	二次イオン
分析法	電子分光	電子分光	二次イオン質量分析	二次イオン質量分析
2. 得られる情報				
分析可能な元素	Li~	Li~	H~	Hから重分子まで
検出感度	0.1at%	0.00at%	ppm~ppb	10 ppm(元素によりppbオーダー)
定量	相対感度法による	相対感度法による	母材毎に濃度が既知の試料を参照	母材毎に濃度が既知の試料を参照
検出深さ	~10 nm	~10 nm	~2 nm	~2 nm
化学結合情報	元素により	個数決定・化学状態識別可能	不可	分子構造推定可能
空間分解能	8 nmφ	7 μmφ	50 nm~数10 μm	100 nm~1 μmφ
3. 深さ方向分析				
単層物用スパッタイオン銃	Ar	Ar	酸素、セシウム	Ar、酸素、セシウム
有機物用スパッタイオン銃	未対応	O ₂ 、ガスクラスター	未対応	O ₂ 、ガスクラスター
3D観察	時間掛かるが可能	時間掛かるが可能	可能(元素数に制限)	可能(全元素、全化学種)
4. 分析試料				
試料真空雰囲気	超高真空	超高真空	超高真空	超高真空
測定対象物	測定容易	測定容易	測定容易	測定容易
絶縁体(セラミックス等)	困難(帯電中和可能なものもある)	測定容易	帯電中和に経験	測定容易
高分子材料	困難(帯電)	測定容易	困難(帯電)	測定容易
液体試料	困難(冷却測定)	困難(冷却測定)	困難(冷却測定)	困難(冷却測定)
大気フリー導入(例えば真空電流)	可能(ベッセル対応)	可能(ベッセル対応)	可能(ベッセル対応)	可能(ベッセル対応)
一般的試料サイズ	10X10mm(板状)	10X10mm(板状)	10X10mm(板状)	10X10mm(板状)

飛行時間型二次イオン質量分析計の原理

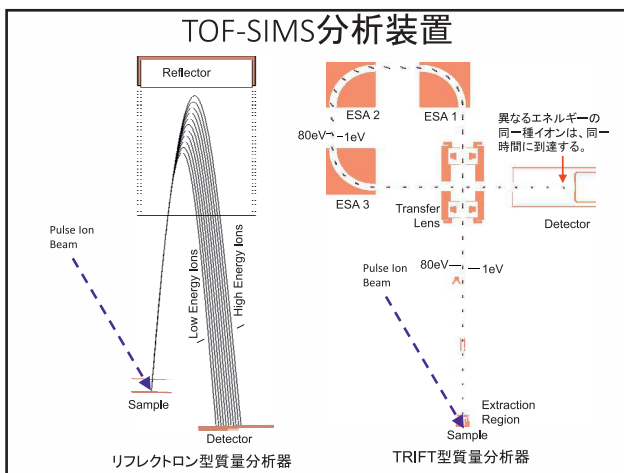
TOF-SIMS: Time-of-Flight SIMS

ピーク位置から定性分析

短(速い) 飛行時間 t 長(遅い)

軽い m 重い

チャネル幅 = 128 psecとすると、0~1000 uのデータ: 約64万チャネル (実際は多くのチャネルが0)



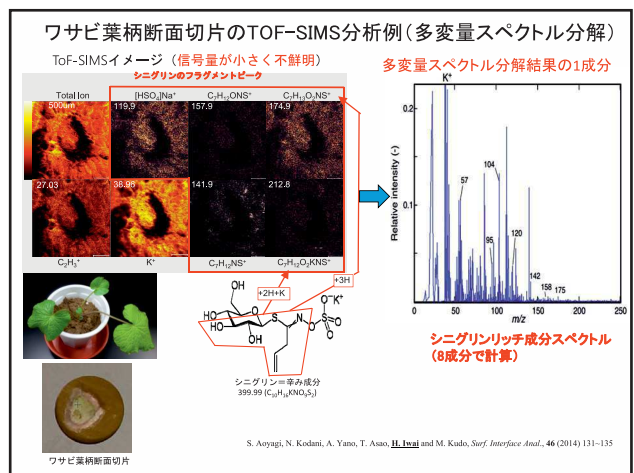
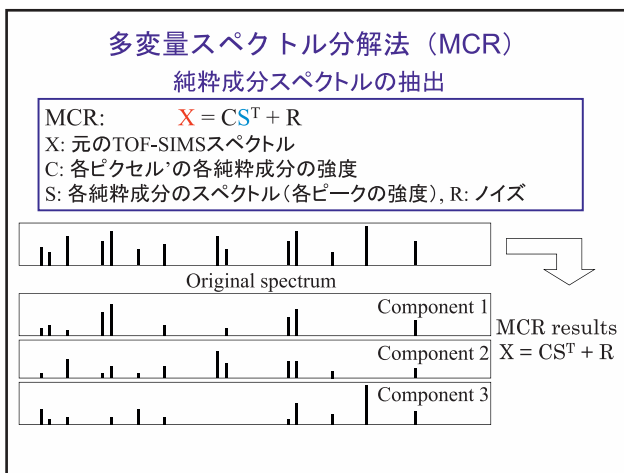
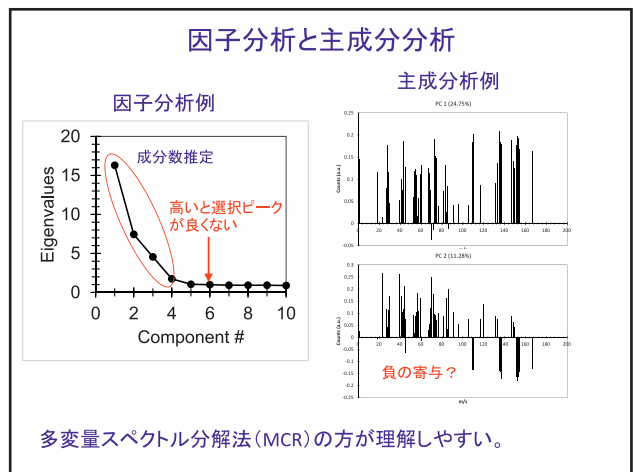
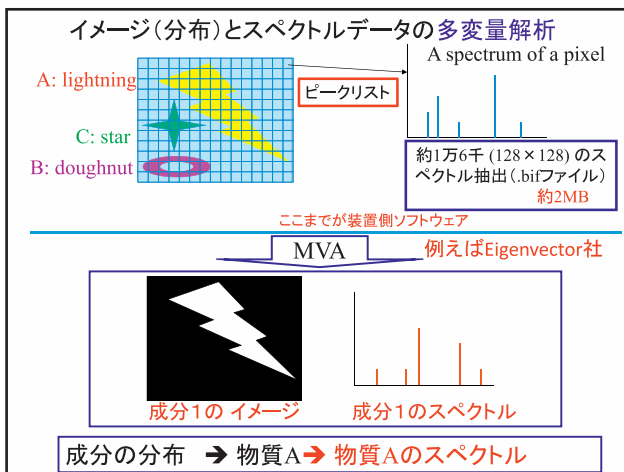
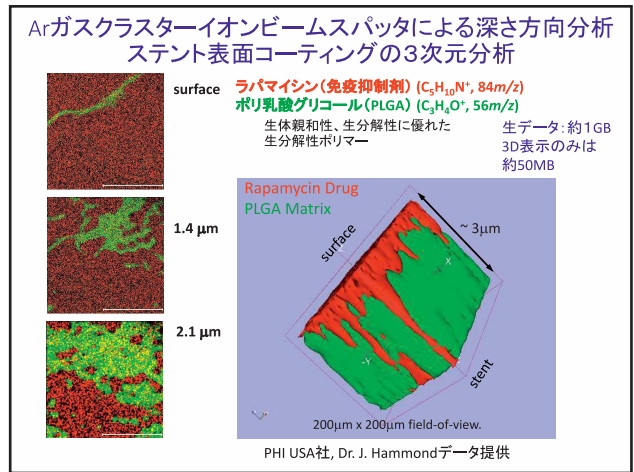
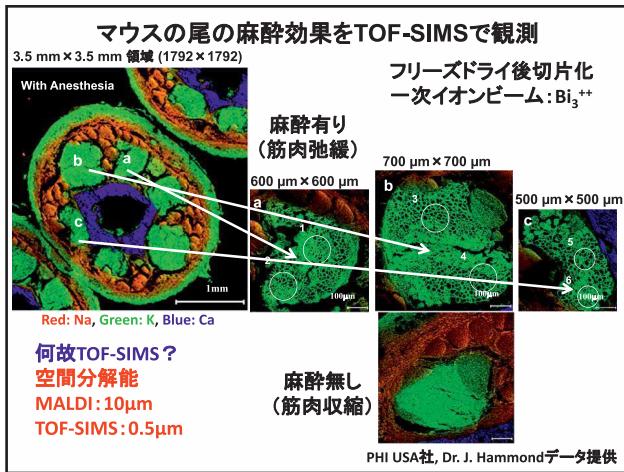
TOF-SIMSにおける大容量データ

微小領域測定も可能だが、すぐにスタティック限界に達してしまい、実効的な強度が得られない。

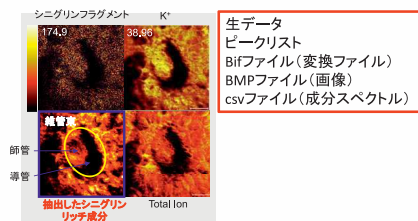
各画素×各深さにスペクトルを保存(256×256)

例えば、128×128本のスペクトルを多変量解析に利用可能

100MB~数GBのビッグデータ



ワサビ葉柄断面切片のTOF-SIMS分析例 (多変量スペクトル解析)



[結論] 葉で作られたシニグリンが、篩管を通して根に送られることが示唆された。

S. Aoyagi, N. Kodani, A. Yano, T. Asano, H. Tsuji and M. Kubo, *Surf. Interface Anal.*, 46 (2014) 131-135

今後の展開

1) NIMSの情報統合型物質・材料研究拠点データ収集G

2) 学術振興会に研究開発委員会が設けられている。

- 共通データフォーマットの議論
 - 表面／電頭だけでなく、分析装置一般に対してユニバーサルに適用できるものとして検討
 - 共通データフォーマットへのコンバータも開発中で、ICP-MASSも対象装置
- メンバー
 - 現名大の一村先生が委員長
 - JSCAの国内業務委員長／副委員長の藤田(NIIMS)、大堀氏
 - 共通問題WGや電子分光WG、XRFなど、国内のISO/TC201/202/229対応組織からも委員が参画
 - 産官学(産は国内主要分析装置メーカー複数社とユーザー企業の両方を含む)の関係者も参画
- 活動概要については、9月のJASIS展で報告予定

まとめ

1)はじめに

- TOF-SIMS概要
- TOF-SIMS大容量データ

2)応用例

- 土壌モデル物質中に吸着させた¹³³Csの微量分析
- mm領域の2D分析例
- 3D深さ方向分析例
- 多変量解析の適用例

3)今後の展開

- MIデータベース(機械学習化のためのフォーマット作成)