### 革新的な進化を遂げた TOF-SIMS スペクトル解析「パラレルイメージング MS/MS」 飯田真一\*1, Gregory L. FISHER\*2, 宮山卓也\*1

### Advanced Spectra Interpretation in TOF-SIMS "Parallel Imaging MS/MS"

Shin-ichi IIDA\*1, Gregory L. FISHER\*2, and Takuya MIYAYAMA\*1

\*1 ULVAC-PHI Inc., 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa, 253-8522, Japan
 \*2 Physical Electronics Inc., 18725 Lake Drive East, Chanhassen, MN 55317, USA

Recently, the applications of TOF-SIMS have expanded into a wide variety of organic materials, because the sensitivity of high mass molecular ions was improved dramatically. However, it was very difficult to determine the chemical formula from the measured mass above m/z 200. The ambiguous peak identification was a significant problem in TOF-SIMS. In order to determine the chemical formula as well as detailed chemical structure, we developed the TOF-SIMS instrument equipped with Tandem MS (MS/MS), and applied it to analysis of various organic materials. In this article, we will introduce this unique instrument, and demonstrate the results of the spectra analysis using MS/MS.

#### 1. はじめに

飛行時間型二次イオン質量分析法 (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS) は、最 表面の分子種の情報を高感度かつ、高空間分解能で分析 できる手法で、ゴム、プラスチック、繊維、薬剤、生体 試料など、様々な有機材料表面の化学構造解析に広く用 いられている. 特に近年の, 高質量分子イオンを高感度 で分析可能な Au や Bi 等のクラスターイオン源の実用 化と、分子構造にほとんど損傷を与えることなく表面を スパッタ可能な Coo や Ar ガスクラスターイオンの実用 化 $^{1-3)}$  により、TOF-SIMS は最表面の分析だけでなく、 深さ方向分析が一般化され、3次元解析にも応用される ようになってきた<sup>4-6)</sup>. 現在, TOF-SIMS は有機材料の 解析に不可欠な分析手法であると言える. このように TOF-SIMSでは、急速な応用範囲の拡大により、扱う材 料の種類が急激に増え、また、着目する分子イオンも高 質量になってきた. しかしながら, 市販の TOF-SIMS 装置では、質量が m/z 200 を超える未知の分子イオンピ ークを同定する場合、そのピークの構成元素が分かって いたとしても、非常に多くの組み合わせが存在するた め、計測された質量値から一意的に化学式を決定するこ とは難しい. スペクトルを理解し、表面に存在する成分 を特定するためには、出現ピークの同定は必須で、難解 なスペクトル解析はこれまで大きな問題となっていた <sup>7)</sup>. そこで我々は、汎用の TOF-SIMS 装置にタンデム質量 分析計 (MS/MS) を搭載し<sup>8)</sup>, MS/MS による有機材 料表面の化学構造解析を試みた<sup>9,10)</sup>. 本稿では装置の概 要と特徴について述べた後、実際に従来の装置では困難 であったピーク同定が、MS/MSにより可能となった実 例を紹介する.

#### \*1 アルバック・ファイ株式会社 (〒 253-8522 神奈川県茅ケ崎 市萩園 2500)

# パラレルイメージング MS/MS」を搭載した TOF-SIMS 装置

#### 2.1 困難な TOF-SIMS スペクトル解析

TOF-SIMS におけるピーク同定が困難な典型例を示す。Figure 1 は、汚染されたフィルム表面の負イオンスペクトルで、m/z 282 付近を拡大したものである。m/z 282 を中心としてピークが検出され、清浄なフィルムからはこのピークは検出されなかった。ピークの精密質量値を読み取ると、282.285 であった。汚染の由来を特定するために、ピークの同定を行った。Table 1 は、ピークの構成元素を水素、炭素、窒素、酸素であると仮定したときの化学式の候補を計測値から近い順に列記したものである。しかしながら、測定者はこの中からどれを選択すべきか見当がつかない。さらに、水素、炭素、窒素、酸素以外の元素を考慮に入れるべきかどうかも不明である。このように、一意的に決定できない不確かなピーク同定は TOF-SIMS の弱点であり、現状を打破する

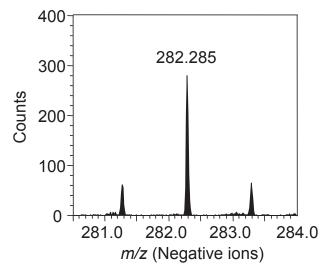


Figure 1 TOF-SIMS spectrum of contaminated surface. The mass region around m/z 282 was expanded.

<sup>\*2</sup> Physical Electronics(ミネソタ州チャンハッセン、アメリカ)

Table 1 The list of possible chemical formula when we assume that the peak consists of H, C, N, and O.

Mass [m/z]	Deviation $[\times 10^{-3} m/z]$
282.27949	5.51
282.29073	- 5.73
282.27816	6.84
282.29206	- 7.06
282.26692	18.08
282.30330	- 18.30
282.26559	19.41
282.25887	26.13
282.25568	29.32
	[m/z] 282.27949 282.29073 282.27816 282.29206 282.26692 282.30330 282.26559 282.25887

新たな手法が期待されてきた.

#### 2.2 パラレルイメージング MS/MS の概要

まず、従来の TOF-SIMS 装置(PHI nanoTOF II)の 概略図を Figure 2(a) に示す.パルス化した一次イオンを試料表面に照射すると、試料表面から二次イオンが放出される.この二次イオンを引き込み電極によりアナライザに導入し、二次イオンが検出器に到達するまでの質量の違いにより生じる飛行時間差を利用して質量分離を行い、質量スペクトルを得る. 試料から放出された二次イオンはエネルギー分布や角度分布を持つため、同じ質量でも飛行時間差が生じるが、図に示す3つの静電アナライザ(ES1, ES2, ES3)は、エネルギー分布や角度分布の違いによって発生する飛行時間差を相殺する働きを持つ<sup>11)</sup>.一次イオンのパルスとパルスの間隔は、取得

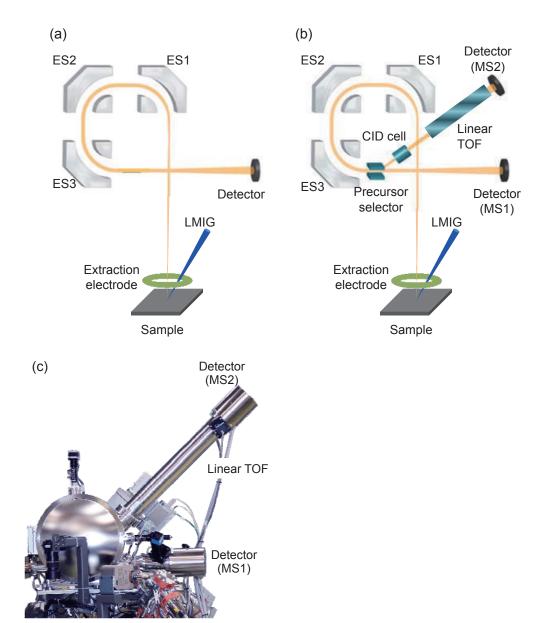


Figure 2 Illustrations of (a) conventional TOF-SIMS instrument, and (b) newly designed TOF-SIMS instrument with parallel imaging MS/MS. (c)Overview of parallel imaging MS/MS.

する質量スペクトルの質量範囲によって決まり、TOF-SIMS で一般的な m/z 0 から 2000 までの質量の二次イオンを取り込む条件では、パルス間隔は約  $125~\mu s$ (パルス周波数は約 8000~Hz) となる。スペクトルの質量分解能( $M/\Delta M$ )は、主に一次イオンのパルス幅と、二次イオンの飛行時間に依存し、汎用の TOF-SIMS 装置では 10000~程度の値が得られる。また、一次イオン銃には、容易に <math>100~nm 以下のビーム径が実現できる液体金属型イオン銃が広く用いられる。細く絞ったイオンビームを試料上で走査させることで、各位置に対応するスペクトル情報が記録され、高精細なイメージングを可能とする。以上が、従来の TOF-SIMS 装置の概要である。

次に、パラレルイメージング MS/MS を搭載した TOF-SIMS 装置の概略図を Figure 2(b) に、外観写真を Figure 2(c) に示す. 従来の装置に、プリカーサーセレ クター, 衝突誘起解離用の衝突セル (CID Cell) 及び, 直線型 TOF を組み込んだ. プリカーサーセレクターで は、指定の質量の二次イオンのみ軌道が曲げられ、それ 以外の二次イオンは直進する. 軌道を曲げられたイオン は約1.5 keV のエネルギーで衝突セルに導入される. セ ル内にはArガスが封入されており、この中を通過する イオンが、ガス分子との衝突により解離する. 解離した フラグメントイオンの質量は、直線型 TOF により計測 される. 本装置では2つの質量分析計 (MS1及びMS2) を有し、それぞれの分析計で得られるスペクトルを MS1 スペクトル、 $MS^2$ スペクトルと区別する. 一般的な MS/MS 装置では、 $MS^1$  スペクトルと  $MS^2$  スペクトル の同時取得はできないが、本装置は、MS1、MS2両スペ クトルの同時取得が可能なパラレル型を採用している. さらに、MS<sup>2</sup>スペクトル取得時のパルス周波数は従来の TOF-SIMS 装置と同じであり (パルス周波数:約 8000 Hz), 従来同様の高速な測定が可能である.

#### 3. 「パラレルイメージング MS/MS」の応用事例

#### 3.1 サンプル

今回、サンプルには、(1) 市販のポリエチレンテレフタレート(Polyethylene terephthalate, PET)フィルム(HSL、帝人デュポンフィルム社製)、(2) 複数の成分が混在した未知の有機材料及び、(3) ポリプロピレンが主成分で、未知の添加剤を多数含んだ工業用プラスチックを用いた。

#### 3.2 測定条件

測定に用いた一次イオンは  $30 \text{ keV Bi}_3^+$ , 測定時間は (1)2 分,(2)14 分,(3)8 分である。測定中の試料の帯 電中和には 15 eV の電子を用いた。また,いずれのサンプルもスタティックリミット( $\sim 5 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ )以

下の一次イオンドース量で測定を終了し、測定中の二次イオン強度は一定であることを確認した.

#### 3.3 従来の TOF-SIMS スペクトルとの比較

従来の TOF-SIMS スペクトル (以降, MS<sup>1</sup> スペクト ルと呼ぶ)と、今回開発したタンデム質量分析計によっ て得られたスペクトル (以降, MS<sup>2</sup> スペクトルと呼ぶ) との違いを示すために、まずは標準試料を用いてスペク トル比較を行った. Figure 3(a) は, ガスクラスターイ オンビームにより表面の汚染物を除去した後の PET フ ィルム表面の $MS^1$ スペクトルである。単一の成分で、 かつ、表面を清浄化したにも関わらず、大量のフラグメ ントピークが出現している. この大量のフラグメントピ ークは、スペクトル解析を困難にする要因の一つであ る. 図中矢印で示した m/z 193 のピークは PET の単位 構造に水素が付加した形で検出されたもの( $C_{10}H_9O_4^+$ ) である. 次にこのピークを MS/MS に導入し、 MS<sup>2</sup> ス ペクトルを取得した. その結果を Figure 3(b) に示す. 2つのスペクトルを比較すると、MS<sup>2</sup>スペクトルは、分 子構造が理解しやすい極めてシンプルなフラグメントパ ターンになることが分かる。また、この  $MS^2$  スペクト ルを得るために、単一成分の標準試料を準備し、表面を 清浄化する必要がないことも利点である.

以上、MS/MSにより簡略化されたスペクトルは、未知の二次イオンに対してもピークの同定が容易になることを示唆する結果が得られた.

#### 3.4 複数の成分が混在した未知の有機材料

Figure 4(a) に複数の成分が混在した有機材料表面の  $MS^1$  スペクトルを示す. 図示したように, m/z 200 以下 の主ピークについては同定が可能である. しかしなが ら, m/z 200 以降のピークに関しては, 構成元素が既知 であったとしても同定が難しい. そこで、今回は m/z 201 に出現したピークを選別し、MS<sup>2</sup> スペクトル解析を 試みた. Figure 4(b) に MS/MS により得られた m/z 201 の  $MS^2$  スペクトルを示す. この選別したピークは, m/z 77 の質量を持つ 2 個の分子と、m/z 47 の質量を持 つ1個の分子から構成されていることを示唆している. また、m/z 124(=77+47) のピークは検出されている が、m/z 154(=77+77) のピークは検出されていないこ とから、2個のm/z77の分子は隣接しておらず、m/z47の分子を挟んだ構造を取ることが示唆された. m/z 77及び47は計測した精密質量値からそれぞれ、 $C_6H_5^-$ 、  $PO^-$ であった。その結果,m/z 201 に出現したピークの 化学式は  $(C_6H_5)_2PO^-$ となり、これはジフェニルホスフ ィンオキシドであることが分かった(Figure 5). 実際 に、 $C_6H_5^-$ 、 $PO^-$ どちらのピークも  $MS^1$  スペクトル上で 検出されているが、強度が低く、また、他の成分のフラ

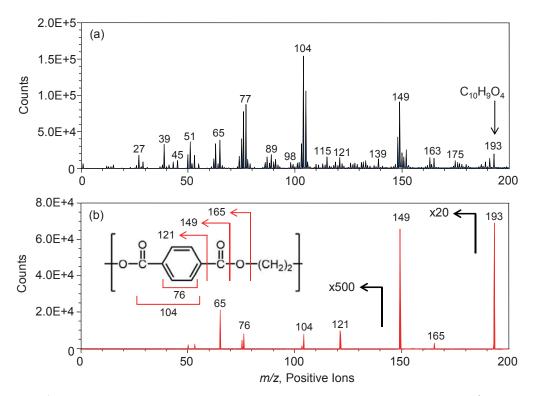


Figure 3 (a)  $MS^1$  spectrum obtained from a clean PET (polyethylene terephthalate) surface. (b)  $MS^2$  product ion spectrum obtained from protonated PET monomer ion (m/z 193).

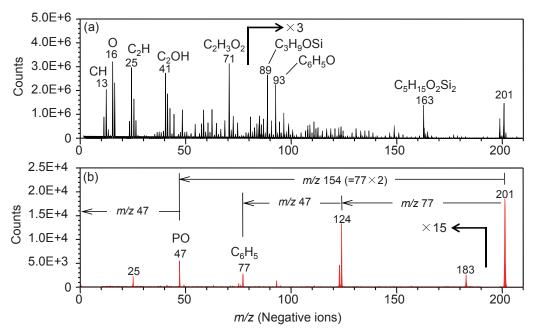


Figure 4 (a)  $MS^1$  and (b)  $MS^2$  spectra of unknown organic sample.  $MS^2$  product ion spectrum was obtained by choosing m/z 201 as the precursor ion.

グメントイオンに埋もれてしまっているため、 $MS^1$ スペクトルからはこれらが同定の鍵となることを予見できない。

以上、従来の TOF-SIMS 装置では困難であった未知 試料のピーク同定が、MS/MS により可能となることが 分かった. さらに、分子構造に関する知見も得られ、成 分の特定が容易になることが示された.

#### 3.5 工業用プラスチック表面の分析

一般に工業用のプラスチックには、可塑剤、硬化剤、 難燃剤など様々な少量の成分(添加剤)が含まれる. し かしながら、しばしば、添加剤が表面へブリードアウト し、製品に悪影響を及ぼすことがある. そのため、プラ スチック表面にどのような成分が存在するかを把握して おくことは非常に重要である. Figure 6(a) はプラスチ

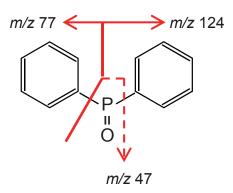


Figure 5 The result of chemical structure analysis of MS<sup>2</sup> spectrum shown in Figure 4. The unknown peak was found to be a diphenylphosphine oxide (DPPO).

ック表面の  $MS^1$  スペクトルである。これまで述べてきたように、m/z 200 以上のピークに関しては同定が難しいことと、TOF-SIMS では検出され得る全ての成分が検出されるため、それぞれのピークが、母材由来か、添加剤由来か、それとも汚染物由来なのかを区別することが

できない.そこで,今回は, $MS^1$ スペクトルで顕著に検出された m/z 284,304,332,481 のピークについて  $MS^2$  スペクトル解析を行った.Figure 6(b),(c)に m/z 304 と m/z 481 の  $MS^2$  スペクトルを示す(ここでは m/z 284,332 の結果については割愛する).NIST 質量スペクトルデータベース  $^{12)}$ を用いたスペクトル解析の結果,m/z 284 はヘキサデシルトリメチルアンモニウム,m/z 304 はベンザルコニウム,m/z 332 はベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム,m/z 481 はチヌビン 770 であることが分かった(Table 2).

続いて成分の面内分布を調べるために、表面のイメージ解析を行った。Figure 7(a) にプラスチック表面の  $MS^1$  イメージ、Figure 7(b) に m/z 481(チヌビン 770) の  $MS^2$  イメージを示す。 $MS^1$  及び  $MS^2$  イメージは、同じ箇所を同時に測定したものである。また、イメージの 視野 は 400  $\mu$ m × 400  $\mu$ m である。 $MS^1$  では全ての成分を反映したイメージが得られるのに対し、 $MS^2$  では、抽出した成分のみのイメージが得られる。例えば、 $MS^1$ ,

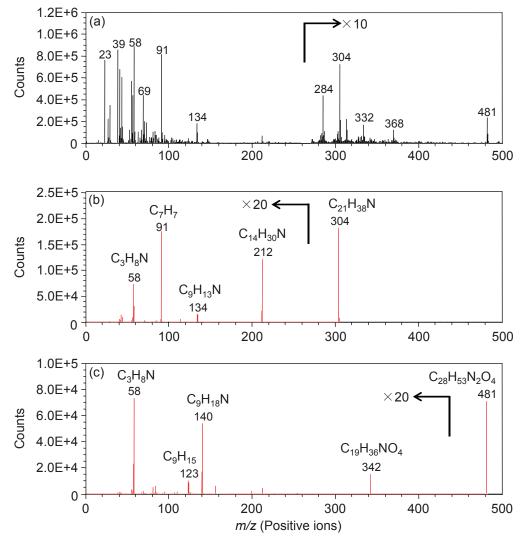


Figure 6 (a)  $MS^1$  and (b), (c)  $MS^2$  spectra of plastic surface.  $MS^2$  product ion spectra were obtained by choosing (b) m/z 304 and (c) m/z 481 as the precursor ion, respectively.

Table 2 The results of compound identification from MS<sup>2</sup> spectrum analysis.

Mass [m/z]	Formula	Compound Name
284	$C_{19}H_{42}N$	Hexadecyltrimethylammonium
304	$C_{21}H_{38}N$	Benzalkonium
332	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> N	Benzyl Dimethyl Tetradecyl Ammonium
481	$C_{28}H_{53}N_2O_4$	Tinuvin 770

 $MS^2$  共に  $C_3H_8N^+$  (m/z 58) が検出されているが、同じフラグメントイオンでも  $MS^1$  と  $MS^2$  とでは分布が異なることが分かる.これは、チヌビン 770 の他に、 $C_3H_8N^+$  の構造を持つ分子が表面に存在することを示唆している.このように得られた  $MS^1$  及び  $MS^2$  イメージを総合的に解析することで、表面に存在する成分の面内分布についての深い議論が行えるようになる.

以上、 $MS^1$ 、 $MS^2$ のスペクトル及びイメージの同時取得が可能なパラレルイメージング MS/MS を用いた応用事例を示した。分子構造の特定に加え、面内分布に関するより詳細な情報が得られることを示した。

#### 5. まとめ

本稿では、困難な TOF-SIMS スペクトル解析の状況 について説明し、この状況を打破する新たな手法が求め

られてきた背景について述べた.そこで我々は,困難なスペクトル解析を容易にし,表面に存在する成分の特定を可能にする「パラレルイメージング MS/MS」を開発した.MS¹、MS² データの同時計測が可能なパラレルイメージング MS/MS は,感度が高く,最表面の情報が短時間で得られる特徴を有する.このパラレルイメージング MS/MS により,これまで分からなかった詳細な分子構造に関する知見が得られることと,抽出した成分の面内分布が捉えられることを示した.これまで TOF-SIMSでは,未知試料に対して,解釈が不確かであったことから,限定された用途で利用されてきたが,今後,MS/MS による詳細なスペクトル解析により,表面で起きている事象を正確に捉えられるようになり,表面のより深い理解につながると期待される.

なお、本稿の一部は、表面科学誌「MS/MS を搭載した TOF-SIMS による有機材料表面の化学構造解析」<sup>10)</sup> に投稿した内容を含んでいる.

#### 文 献

- 1) N. Sanada, A. Yamamoto, R. Oiwa and Y. Ohashi: Surf. Interface Anal., 36 (2004) 280.
- S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Rapid Commun. Mass Spectrom., 23 (2009) 1601.
- 3) T. Miyayama, N. Sanada, S. R. Bryan, J. S. Hammond

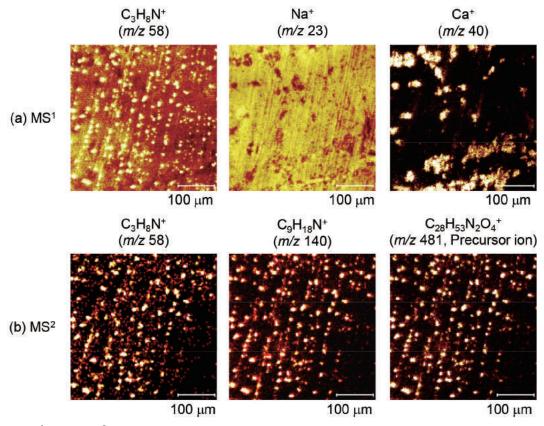


Figure 7 (a) MS<sup>1</sup> and (b) MS<sup>2</sup> images obtained from plastic surface.

- and M. Suzuki: Surf. Interface Anal., 42 (2010) 1453.
- 4) J. S. Fletcher, N. P. Lockyer, S. Vaidyanathan and J. C. Vickerman: Anal. Chem., 79 (2007) 2199.
- 5) G. L. Fisher, A. M. Belu, C. M. Mahoney, K. Wormuth and N. Sanada: Anal. Chem., 81 (2009) 9930.
- 6) S. Iida: KENBIKYO 48 (2013) 159.
- 7) S. Otomo, H. Itoh and Y. Abe: 18th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, (2011) p. 280.
- 8) P. E. Larsen, J. S. Hammond, R. M. A. Heeren and G.

- L. Fisher: U.S. Patent 20150090874 (2015).
- 9) G. L. Fisher, A. L. Bruinen, N. Ogrinc Potočnik, J. S. Hammond, S. R. Bryan, P. E. Larson and R. M. A. Heeren: Anal. Chem., 88 (2016) 6433.
- S. Iida, G. L. Fisher, J. S. Hammond, S. R. Bryan and T. Miyayama: J. Surf. Sci. Soc. Jpn., 37 (2016) 354.
- 11) B. W. Schueler: Microsc, Microanal. Microstruct., 3 (1992) 119.
- 12) NIST MS Search Program (Version 2.2).

TOF-SIMS

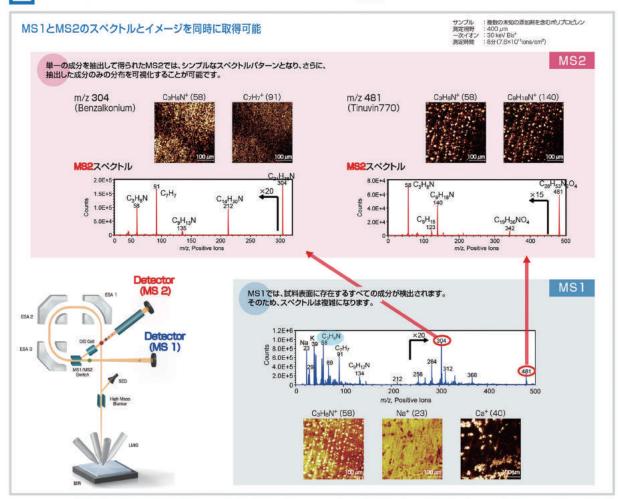


# パラレルイメージング MS/MS オプション搭載 <u>飛行時間型二次イオン質量分析装</u>置 PHI nanoTOF **I**

- 1. 同じ測定領域のMS1, MS2データを同時に取得
- 2. ピークのMass値を指定するだけの簡単操作
- 3. 最小1 Daの範囲でピークを選別可能



## ■ パラレルイメージングMS/MSによるイメージ解析



## アルバック・ファイ株式会社

本社・工場 〒253-8522 茅ヶ崎市萩園2500 (株) アルバック内 TEL: 0467-85-4220 (国内営業部) FAX: 0467-85-4411

https://www.ulvac-phi.com