

解説

## クラスター二次イオン質量分析法の展望 —帯電液滴衝撃/二次イオン質量分析計の進展—

飯島 善時,<sup>a,\*</sup> 平岡 賢三<sup>b,\*\*</sup>

<sup>a</sup> 日本電子 (株) 電子光学機器営業本部, EO 販売促進グループ 〒190-0012 東京都立川市曙町2-8-3

<sup>b</sup> 山梨大学クリーンエネルギー研究センター 〒400-8511 山梨県甲府市武田4丁目

\*ijima@jeol.co.jp

\*\*hiraoka@yamanashi.ac.jp

(2008年2月18日受理; 2008年4月7日掲載決定)

最近の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, 一次イオンとして  $SF_5^+$ ,  $Au_3^+$ ,  $C_{60}^+$  といったクラスターイオン源を装着した TOF-SIMS が実用化されてきている. クラスターイオンは高質量二次イオンの高収率化や非破壊的に材料表面をスパッタリングするなどの利点を有している. しかし生体材料などライフサイエンス材料分析ではさらなる二次イオンの高収率化が要求されてきている. これら材料分析のため, 最近よりサイズの大きなクラスターイオンの研究が盛んに行われている. ここでは, 最新の巨大クラスターイオン (帯電液滴) を用いた SIMS の現状を報告する.

## Prospects of Cluster Secondary Ion Mass spectrometry -Development of Electrospray Droplet Impact- Secondary Ion Mass Spectrometer-

Yoshitoki Iijima<sup>a,\*</sup> and Kenzo Hiraoka<sup>b,\*\*</sup>

<sup>a</sup> JEOL Ltd. Electron optics Sales Division, 2-8-3 Akebono-cho Tachikawa Tokyo 190-0012 Japan

<sup>b</sup> University of Yamanashi, Clean Energy Research Center, Tekeda-4 Kofu Yamanashi 400-8511 Japan

\*ijima@jeol.co.jp

\*\*hiraoka@yamanashi.ac.jp

(Received: February 18, 2008; Accepted: April 7, 2008)

Time of flight type secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) equipped with the cluster ion source such as  $SF_5^+$ ,  $Au_3^+$ ,  $C_{60}^+$  as primary ion has been put to practical use in the last decade. Cluster ion beam has advantage of high sputtering yield and high secondary ionization yield without introducing severe damage on material surfaces. Substantial enhancement of secondary ion yield for bio-molecules is strongly demanded, and consequently, use of giant cluster ions for SIMS is attracted very recently. In this paper, the development of SIMS with the giant cluster ions (water droplet cluster) is reported.

## 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 1980 年初頭に開発され, 従来の SIMS (ダイナミック SIMS, D-SIMS) と同様な原子状イオンに加え, フラグメントイオン, 脱離擬似分子イオン, さらにオリゴマーイオンなど分子構造を反映した情報を得ることができることから, 半導体材料から高分子材料, ライフサイエンス材料などの分野まで広く使用され, 有益な結果が得られてきている[1,2].

SIMS を X 線光電子分光法 (XPS) やオージェ電子分光法 (AES) などの表面分析法と比べた時の長所は, 表面微量元素の高感度測定, 分子構造情報の測定, さらに AES には劣るが XPS を上回るサブミクロン領域のイメージング測定が可能である点[3,4], さらに試料処理無しに測定ができる点等である. このため有機化合物薄膜, 高分子・半導体材料など幅広い材料分野に加え, 最近では医薬・生体材料と言ったライフサイエンス材料にも, TOF-SIMS の応用分野が一段と広がってきている.

これまでの SIMS の一次励起源としてのイオンビームとして単原子イオンを用いるイオンエッチング法 (希ガスイオンや酸素イオン) が一般的に使用されている. この方法では一次粒子イオンが固体内部に数 10nm 程度侵入し, 表面のみならず, 表面下層の組織まで破壊するため, 非破壊で表面層数原子・分子層の深さ方向情報を得ることは困難である. 例えば, 有機化合物では酸素の引き抜き反応が発生し, グラファイト化が進行し, さらに, イオン照射による表面の荒れの発生, それにともなう検出信号の強度の減少が起こり, 安定して高感度で SIMS 分析を行うことができない. この問題を解決するための研究が数多く行われている.

この代表的技術としてクラスターイオンを一次励起源として用いる方法がある[5-7]. クラスターイオンを材料表面に衝撃した際の特徴として, (1) 試料表面に衝突する際に分裂するため各原子・分子あたりのエネルギーが小さくなり, ミキシングを抑制,

(2) スパッタリング率が著しく高い, (3) 高質量二次イオンの高収率化, (4) 材料表面の平滑化, などがある[8]. これらのクラスターイオン衝撃時の特徴は従来方法で問題となっている事項を解決することができる新しい手法として期待されている. このためクラスターイオンを使用した SIMS は 1989 年から研究が本格化した. 一次イオンとして  $\text{Cs}^+(\text{CsI})_n$  [8],  $\text{SF}_5^+$  [6,9],  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{2+}$ ,  $\text{Au}_3^+$  [10-13]を用いる研究か

ら始まり, 最近では液体金属源から放出される Bi クラスター[14]や  $\text{C}_{60}^+$ を用いたクラスター SIMS が出現している[15-19]. これら以外にも Ar クラスターなどのガスクラスターイオンを SIMS に用いた研究成果も報告されてきている[20]. このようなクラスターイオンを一次イオンとして用いることにより擬似分子イオンなどの有機分子イオンの二次イオン化効率が大幅に改善されてきている[21].

Fig. 1 に Garrison らが行った 15 keV の  $\text{Ga}^+$ 及び  $\text{C}_{60}^+$ イオンを Ag(111)表面に対し 90°で入射した際の衝突現象の分子動力学シミュレーションを示す[22].  $\text{Ga}^+$ イオンではイオンが試料下部まで侵入し, 試料内部構造を破壊し, さらに表面からの脱離原子数が少ないことを示している. 一方,  $\text{C}_{60}^+$ イオンの場合はクラスターイオン衝撃の利点である表面からの脱離原子数が多いことが分かる. しかし  $\text{C}_{60}^+$ イオンでもまだ試料内部構造の破壊, クレータ周りへの原子堆積が示されている. この現象が発生することは高分子や生体材料への適応は困難であることが見て取れる. 従って, できるだけ大きなクラスターイオン

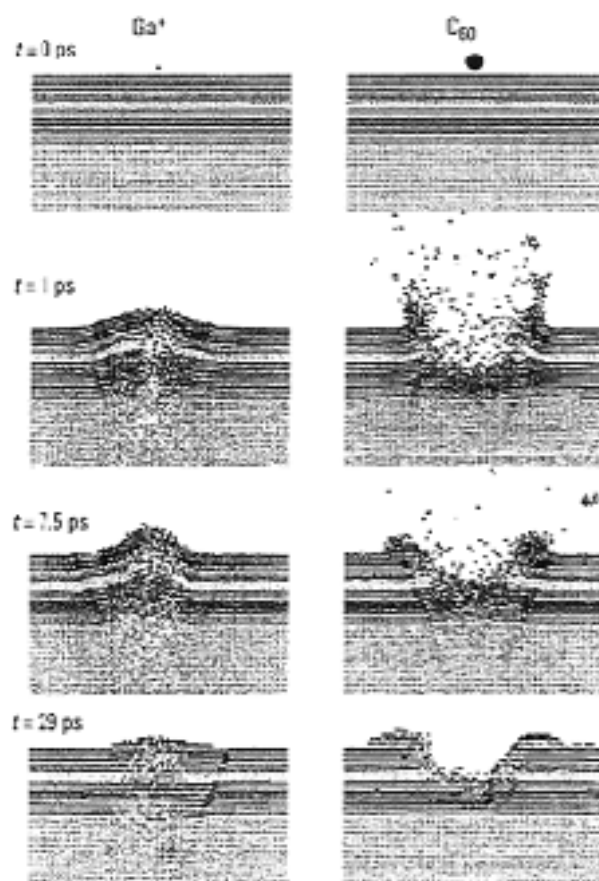


Fig. 1 Snapshots from a molecular dynamics computer simulation of 15 keV  $\text{C}_{60}$  and 15 keV  $\text{Ga}^+$  bombardment of Ag metal [22] (Reprinted with permission from Anal. Chem. 2005, 77, 143A-149A. Copyright 2005 American Chemical Society).

を用いる SIMS 装置の開発が求められている。

今まで開発されたクラスターSIMS において最も大きな一次イオン (クラスターイオン) を使用したのが Mahoney らによる Massive Cluster Impact (MCI) である[23-26]. この MCI の原理は 1.5 M の酢酸アンモニウムを溶解したグリセリンを真空中で静電場噴霧し、質量が約  $10^3 u$  で約 200 価に帯電した巨大グリセリンクラスターイオンを発生させ、これを加速電圧 15 kV で試料面を衝撃するものである。この手法を用いて Fabris らはマトリックス無しで分子量約 30,000 のタンパク質分子の検出に成功した報告を行った。しかし、この MCI を用いる方法は一次イオンに難揮発性のグリセリンを使用しているため、短時間でイオン加速電極などが汚染されてしまう欠点を有している[27].

最近 Fujiwara らは巨大分子である金属クラスター錯体のイオンビーム源を提案し、サイズのそろったクラスターイオンを得ている[28-31]. 用いた金属錯体は  $Ir_4(CO)_{12}$  (分子量 1104.9) で、固体状の金属クラスター錯体を真空中で昇華、電子衝撃法でイオン化し、数 keV のエネルギーで加速し試料表面を衝撃する。この方法の利点はクラスターサイズの制御が容易で、さらに電子衝撃法を用いているためイオン源のコンパクト化が可能となる点である。

これらクラスターイオンビームを用いた SIMS の特徴は従来の単原子イオンビーム SIMS に比べ試料表面からの二次イオン発生効率が高く、高感度での測定を可能としている点である。さらに、これらのクラスターイオンを使うと、原子イオンに比べて、脱離効率が非線形的に増大し、内部の損傷も大幅に軽減されることが示されている。しかし、試料表面数分子層のみを脱離させることは困難で、また、衝撃される試料層の厚さは、数 10 原子・分子層に及び、表面下層組織の破壊が進むことが計算シミュレーションによって明らかにされている。

最近、Hiraoka らはエレクトロスプレーで発生させた帯電液滴 (クラスターイオン) を利用する SIMS を開発し (Electrospray Droplet Impact SIMS, EDI-SIMS), 帯電液滴衝撃で試料が全く損傷を受けず、脱離する分子層の厚さが数分子層に限られていることを示し、高感度で SIMS 分析ができることを示した[32-35]. この Hiraoka らが開発した方法は、数 kV の高電圧を印加した金属キャピラリーに酢酸水溶液を送液し、水溶液を静電場噴霧させることで、帯電した微細液滴スプレーを発生させ (エレクトロスプレーという)、生成した帯電液滴を大気圧から真

空にサンプリングし、イオンガイドで質量選別したのち、10 kV で加速して、固体表面をスパッタエッチングするものである。さらに、この方法は Mahoney らの手法と異なり気化しやすい液体を用いるため、電極の汚染を生じなく巨大クラスターイオンを発生できる利点もある。

本報告ではこの帯電液滴衝撃法を用いた TOF-SIMS (本稿では EDI-SIMS と記述) について解説し、クラスターイオンを用いた TOF-SIMS の現状、将来展望について記述する。

## 2. 帯電液滴衝撃/SIMS (EDI-SIMS)装置

Fig. 2 に帯電液滴衝撃/SIMS(EDI-SIMS)装置の概念図を示す[32,33]. 数 kV の高電圧を印加した金属キャピラリーに酢酸水溶液を送液し、水溶液を静電場噴霧させることで、帯電した微細液滴スプレーを発生させ (エレクトロスプレーという)、生成した帯電液滴を大気圧から真空中にサンプリングする。オリフィス ( $400 \mu m \phi$ ) から真空中に導かれた帯電液滴は四重極イオンガイドに運ばれ、このイオンガイド中心部に収束される。イオンガイド部はターボ分子ポンプ (排気速度 230 l/s) で差動排気される。 $m/z$  値の分布からなる帯電粒子はイオンガイドで質量選別したのち ( $m/z$  が 10,000~50,000 の範囲の帯電粒子)、10 kV で加速して、固体表面をスパッタエッチングする。試料部の周りの真空度は  $\sim 10^{-4}$  Pa で、エッチング時の真空度は  $\sim 10^{-2}$  Pa である。帯電した水滴は、真空中に導入されると、気化熱で急冷され、約 20% の質量を失った液滴となり、その後、ほとんど質量を減じることなく、真空中を輸送され試料表面を衝撃するのである。衝突後表面から発生する二次イオンを第二のイオンガイドで収束した後、直交型飛行時

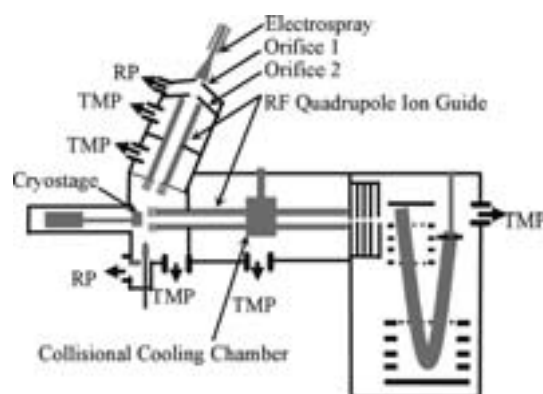


Fig. 2 Schematic diagram of the electro spray droplet impact (EDI) secondary ion mass spectrometer [32].

間質量分析計で分離・計測できるように配置している。即ち、Fig. 2 に示すように EDI-SIMS 装置は巨大クラスターイオン源を装着した構成となっている。

次に、この EDI-SIMS での帯電液滴（クラスターイオン）の質量、価数はどの位であるか、さらに試料表面との衝突現象はどうか、について記述する。

はじめに帯電液滴（クラスターイオン）の質量および価数であるが、エレクトロスプレーで生成する帯電液滴は、液滴の表面張力と液滴に含まれる過剰イオン同士の反発力がつり合った状態、即ちクーロン斥力による液滴の分裂極限に近いので、Rayleigh の液滴分裂極限の関係式(1)で示すことができる。

$$Z = (8\pi/e)\sqrt{\gamma\epsilon_0}R^3 \quad (1)$$

ここで、 $Z$ は帯電液滴の価数、 $R$ は液滴半径、 $\gamma$ は水の表面張力 ( $72 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ )、 $\epsilon_0$ は誘電率 ( $8.9 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )、 $e$ は電気素量 ( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) である。

(1)式より質量は数 100 万から 1000 万(u)、電荷量は 70 から 300 価と計算できる。100 個のプロトンを含む液滴の場合、 $[(\text{H}_2\text{O})_{90000} + 100\text{H}]^{100+}$ で表すことができ、100 価に帯電して、この液滴を 10 kV に加速すると、得られる液滴の運動エネルギーは 100 万 eV と大きな値が示される。この時のクラスターイオンの速度は $\sim 12 \text{ km/s}$ で音速( $\sim 10 \text{ km/s}$ )を超えている。また、この液滴の直径は $\sim 10 \text{ nm}$ であることが求められる[32]。

この巨大クラスターイオンと材料表面との衝突現象について記述する。この衝撃時の速度は音速を超えるものであるため、液滴が材料表面を衝撃する際、衝突界面に衝撃波が発生する。この結果、界面に生じる超臨界状態が形成され、従来実現されなかった数分子層厚さに限定された超高压、超高温化学現象（イオン化と脱離）が起きる。Fig. 3 にこの衝突現象を表す図を示す。図に示すようにクラスター粒子に含まれる約 10 万個の水分子は同速度、同方向で材料表面に衝突する。衝突の瞬間、界面でコヒーレントな衝突が生じる。この帯電液滴衝撃で試料分子の電子状態が大きな摂動を受け、電子励起状態となる。この励起状態の緩和過程でイオン化、分子の分解などの様々な現象が発生する。二次イオンの発生もこの緩和過程の一現象であると考えられる[36]。

### 3. 測定結果

#### 3.1. 表面清浄効果（分子レベルエッチング）

帯電液滴(クラスターイオン)衝撃法の特徴の一つは従来の単原子イオンのスパッタエッチング法や今まで報告されているクラスターイオンのスパッタエッチング法に比べて、極めてソフトに、しかも、わずかに数分子層の厚さで固体試料表面分子がスパッタエッチングできる点である。しかも、脱離する試料の下層の分子はほとんど損傷を受けない。Fig. 4 は、1 nmol（試料の膜厚：約 100 分子層）の FK-506（薬物の一種）を金属基板上に塗布乾燥し、これを EDI-SIMS で分析した結果である[33]。Fig. 4(a)は、帯電液滴衝撃で生成したイオンを質量分析したものである。FK-506 分子の分子量関連イオンが観測されている。

このイオンの強度は、1 時間以上にわたって、変化が観測されていない。これは、帯電液滴（クラスターイオン）のエッチングでは試料が全く損傷を受けないこと（破壊されて生じた重合物の蓄積が皆無）、および脱離する分子層の厚さが数分子層に限られているからである。Fig. 4(b)は、FAB (fast atom bombardment) 銃を用いて、5 keV の Xe 原子で試料を衝撃した直後のマススペクトルである。FK506 の存在を示す分子イオンは観測されない。Fig. 4(c)は、FAB 衝撃開始 10 秒後のマススペクトルである。非常に強い副次生成イオン（ケミカルノイズ）が現れ、また FK506 の二次イオン信号が弱く観測される。Fig. 4(d)は、FAB 測定開始 20 秒後の SIMS スペクトルである。FK506 の表面が破壊され、Xe 原子衝撃により生成した重合物が表面が覆われるため、FK-506 の二次イオン信号が消え、ケミカルノイズ強度も減少している（重合物が脱離しにくい）。Fig. 4(e)は、FAB 測定を終了し、再び帯電液滴エッチングを開始したときの SIMS スペクトルである。Fig. 4(a)と同じ SIMS スペクトルが再生されている。これは、試料表面を

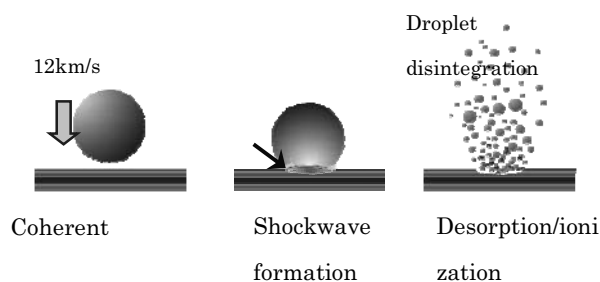


Fig.3 Surface collision conception diagram of electrospray droplet [36].

覆っていた重合物が剥ぎ取られて、下層の新しい試料面が再生したためである。この結果、帯電液滴（クラスターイオン）エッチング法は、分子レベルで、有機物試料の表面をエッチングする（surface cleaning effect）ことが分かる。

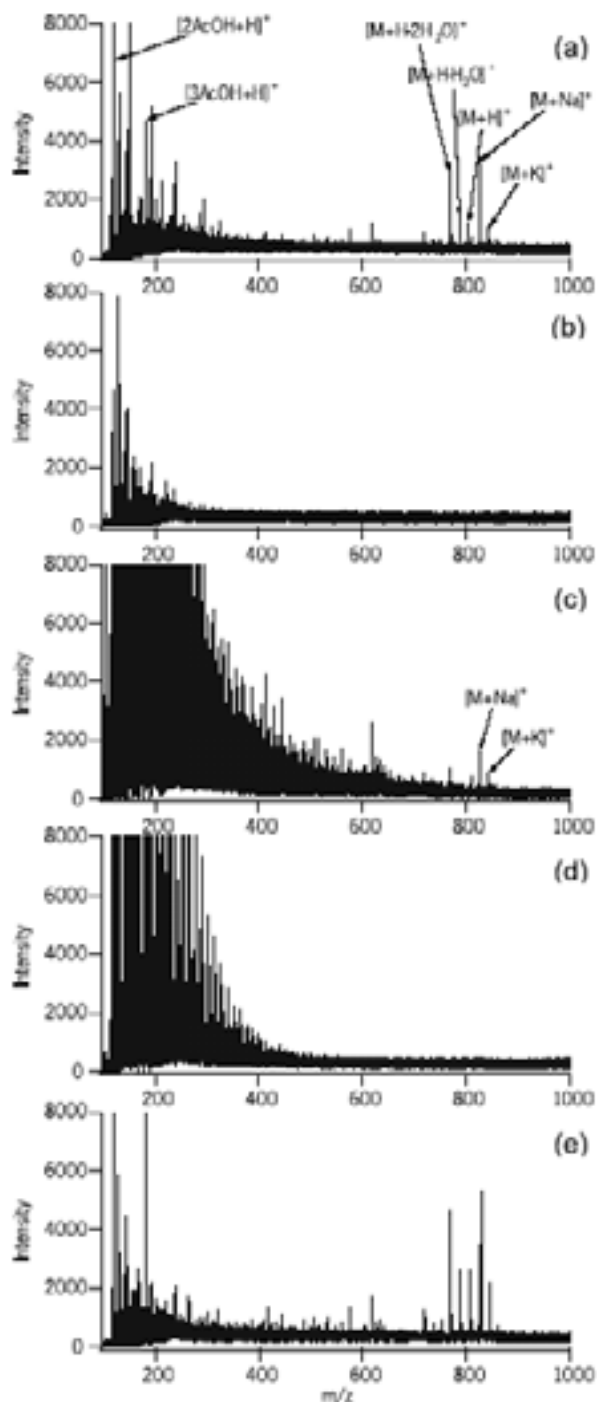


Fig. 4. EDI and FAB TOF-SIMS spectra from 1 nmol of dry FK506. (a):EDI-SIMS spectrum, (b):FAB-SIMS spectrum, (c):FAB-SIMS spectrum at 10 s after FAB gun ignition, (d):FAB-SIMS spectrum at 20 s after FAB gun ignition, (e):EDI-SIMS spectrum after the sample was irradiated by FAB gun for 20 s [33],[36].

### 3.2. Layer by Layer エッチングによる深さ方向分析

Fig. 5 にグラミシジンとブラジキニンを 10 分子層ずつ積層させて、これを帯電液滴（クラスターイオン）でエッチングした場合の、両化合物に由来する分子量関連イオン（プロトン化された分子、 $MH^+$ ）のイオン強度の測定時間依存性（Depth profile）を示す[36]。用いた積層試料は、塗布乾燥させたブラジキニンの上にグラミシジン溶液を塗布し、直ちに真空中で急速乾燥させたものである。表面活性（疎水性）であるグラミシジンが上層に、表面活性のより低いブラジキニンが下層となる膜が形成される。Fig. 5 において、エッチング時間の増加に伴い、上層のグラミシジン由来の二次イオン強度が減少し、一方、下層のブラジキニン由来の二次イオン強度が増加している。この時のエッチングレートは 2 分子/min. と見積もられる。両試料を完全に 2 層に分離させた積層試料作成が困難であるため、Depth profile の分解能は悪いが、しかし、この結果は帯電液滴（クラスターイオン）エッチング法では、下層分子にエッチングによる損傷が無く、有機物試料表面が数分子層の厚さでエッチングされていることを明瞭に示している。

### 3.3. 高感度測定

試料として 100 pmol のフラーレンを帯電液滴クラスターイオンエッチングした時の SIMS スペクトルを Fig. 6 に示す[36]。中性分子であるフラーレンの正・負イオン  $C_{60}^{\pm}$  が同じ強度で観測されていることが示されている。この結果は、帯電液滴（クラスターイオン）衝撃により、衝突界面で電子励起・イオン化現象が起こっていることを示す。概算によれば、衝突界面において、数万気圧、数  $1000^{\circ}C$  の衝撃波が発生し、この結果、界面に生じる超臨界状態が形成され、従来実現されなかった数分子層厚さに限定された超高压、超高温化学現象（イオン化と脱離）が起きる。脱離する分子層がわずかに数分子層に限られ

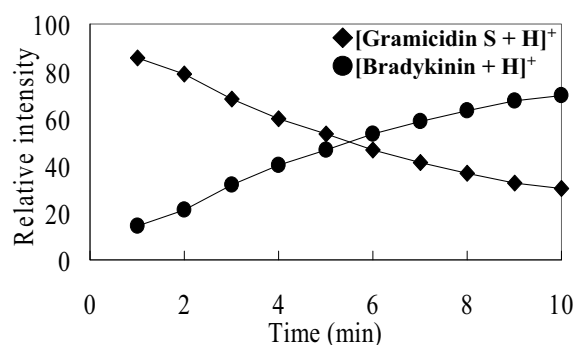


Fig. 5. Depth profile of EDI-SIMS [36].

るのは、衝撃波発生直後に起こる水の気化による急速冷却現象に起因する。このため、熱分解し易い生体試料においても、フラグメンテーションなしで、分子量関連二次イオンが観測されるのである。

Fig. 7に従来法のTOF-SIMS, MALDI (matrix assisted laser desorption ionization)-TOF-MS [37,38]などでは測定困難とされている顔料(粉末)をEDI-SIMSで測定した結果を示す[32]。試料の顔料の粉末は金属基板上に擦りつけたのみで、試料中にイオン化を支持する物質は含有していない。Fig. 7に示すように正・負イオンモードで、強い分子量関連イオンが高感度で検出されている。このように、溶媒に難溶性の絶縁体試料に対しても、EDI-SIMSでは、マトリックスなしで極めて容易に、しかも短時間で分子量関連イオンが観測される。図の試料のSIMSスペクトル測定は数分(2~3分程度)である。この結果よりEDI-SIMSはマトリックス無しに高感度で測定できることが示される。

### 3.4. 試料損傷軽減

Fig. 8に10 fmol (1000分の1分子層相当)のグラミジジン試料をEDI-SIMSで測定した結果を示す[32,36]。図に示すように、分子量関連イオン $[M+H]^+$

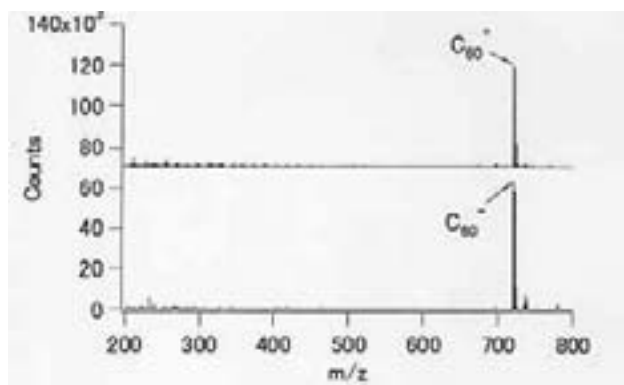


Fig. 6. EDI-SIMS spectra of  $C_{60}$  sample [36].

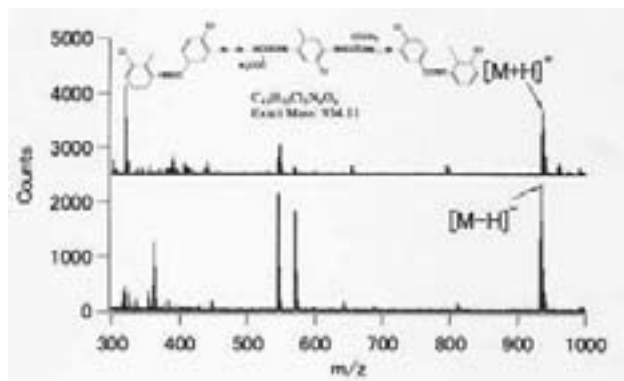


Fig. 7. EDI-SIMS of pigment [32].

が $S/N=30$ で観測され、30分以上にわたって $[M+H]^+$ シグナルが観測される。このような帯電液滴(クラスターイオン)衝撃二次イオン質量分析法の超高感度性能は、衝突界面における試料イオンの真空への脱離効率が極めて高いことに起因する。

Fig. 9にグラミジジンSを金属基板上に1 ML (分子層), 10 ML, 100 ML 均一に塗布し、帯電液滴(クラスターイオン)衝撃でグラミジジンSの分子イオン強度の照射時間依存性を示す[32,33,36]。帯電液滴クラスターイオン照射で試料表面に損傷を受けると、分解生成物が試料表面に堆積し、その結果分子イオン信号強度が減少する。しかしFig. 9に示すように10 ML, 100 MLの膜厚試料では5分間エッチングでも信号強度が減少していない結果を示している。これは帯電液滴クラスターイオン照射により試料表面が損傷を受けていない結果である。100 MLの信号強度が10 MLの結果より低いのは一回のエッチングで脱離する分子層の厚さが10 MLより薄いことを示している。1 MLの場合、試料の半分がエッチングにより除去されたため、強度が減少している。これらの結果より帯電液滴クラスターイオンでのエッチング法

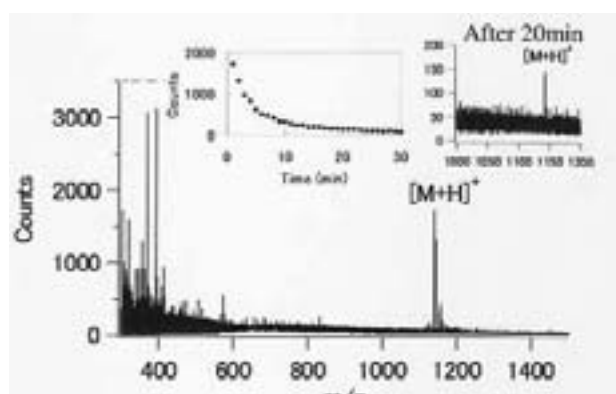


Fig. 8. EDI-SIMS spectrum of 10 fmol gramicidin [36].

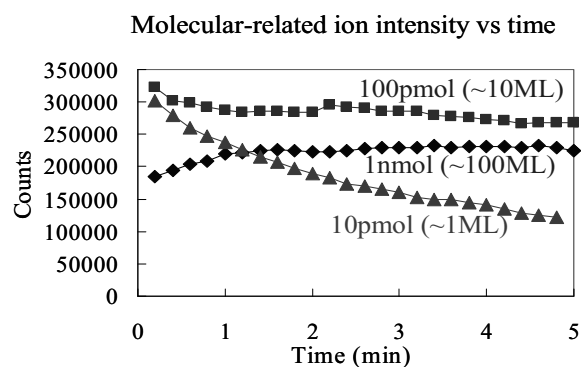


Fig. 9 Irradiation time dependence of molecular-related ion intensity [32],[36].

は試料数分子層の厚さに対し損傷が生じないことが分かる。

#### 4. まとめ

帯電液滴（クラスターイオン）エッチング法を用いた EDI-SIMS の概要および測定スペクトルをもとにその特徴を記述した。これらをまとめると以下の通りになる。

- ① EDI 法はイオン加速系電極等を一切汚染しない巨大クラスターイオン発生法である（真空中で完全気化し、メモリー効果が発生しない）。
- ② 有機物試料の表面近傍数分子層を下層分子に損傷を与えずに選択的に脱離できる。
- ③ 衝撃界面において発生する衝撃波によって固体表面分子がイオン化される。
- ④ 試料表面から放出される二次イオンの信号強度は安定で、マトリックス無しでも超高感度で測定される。
- ⑤ 表面数分子層のみが脱離するので観測されるイオンが共存分子によって影響を受けにくい。
- ⑥ 一次ビーム粒子による試料表面への二次汚染がない。

このように EDI-SIMS は今まで報告されているクラスターイオンを装着した TOF-SIMS に比べ多くの有益な特徴を有しており、今後の巨大クラスターイオンを用いる TOF-SIMS 装置、分析技術の発展に貢献できるイオン源に成り得ると言える。

一方、一般にクラスターイオンの欠点としてそのサイズが単原子イオン ( $\text{Cs}^+$  など) に比べ著しく大きな点である。このため二次イオン像の測定や微小部測定では単原子イオンを用いた TOF-SIMS には劣っていることが指摘されてきていた。近年  $\text{Au}^{3+}$  や  $\text{Bi}^{3+}$  などは  $\text{Ga}^+$  に匹敵する面分解能が得られるようになってきている。しかし、帯電液滴では他のクラスターイオンに比べれば面分解能は著しく劣っている。今後さらにイオン光学系技術の進歩で近い将来分子イメージ測定を可能とする巨大クラスターイオン TOF-SIMS が登場することを期待したい。

#### 5. 参考文献

[1] A. Benninghoven and W. K. Sichteremann, *Anal. Chem.* **50**, 1180 (1978).  
[2] J. C. Vickerman and D. Briggs, Ed., “TOF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry, Surface Spectra”, Surface Spectra Ltd. and IM publications (2001).

[3] A. Benninghoven, *Surf. Sci.* **299/300**, 246 (1994).  
[4] C-M. Chan and L. T. Weng, *Rev. Chem. Eng.* **16**, 341 (2000).  
[5] H. R. Morris, M. Panico, and N. J. Haskins, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **46**, 363 (1983).  
[6] F. Kotter and A. Bennighoven, *Appl. Surf. Sci.* **133**, 47 (1998).  
[7] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick, *Mater. Sci. Eng.* **R34**, 231 (2001).  
[8] M. G. Blain, S. Della-Negra, H. Joret, Y. L. Beyer, and E. A. Schweikert, *Phys. Rev. Letts*, **63**, 1625 (1989).  
[9] A. D. Applehans and J. E. Delmore, *Anal. Chem.* **61**, 1087 (1989).  
[10] D. Touboul, F. Haland, A. Brunelle, R. Kersting, E. Tallarek, B. Hangenhoff, and O. Laprevote, *Anal. Chem.* **76**, 1550 (2004).  
[11] P. Sjoval, J. Lausmaa, and B. Johansson, *Anal. Chem.* **76**, 4271 (2004).  
[12] T. J. Colla, R. Aderjan, R. Kissel, and H. M. Urbassek, *Phys. Rev. B* **62**, 8487 (2000).  
[13] S. R. Bryan, A. M. Belu, T. Hoshi, and R. Oiwa, *Appl. Surf. Sci.* **231/232**, 201 (2004).  
[14] F. Kollers, *Appl. Surf. Sci.* **231/232**, 153 (2004).  
[15] D. Weibel, S. Wong, N. Lockyer, P. Blenkinsopp, R. Hill, and J. C. Vickerman, *Anal. Chem.*, **75**, 1754 (2003).  
[16] D. Weibel, N. Lockyer, and J. C. Vickerman, *Appl. Surf. Sci.* **231/232**, 146 (2004).  
[17] S. G. Ostrowski, C. Szakai, J. Kozole, T. P. Roddy, J. Xu, A. G. Ewing, and N. Winograd, *Anal. Chem.* **77**, 6190 (2005).  
[18] Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szezyk, E. J. Smiley, N. Winograd, and B. J. Garrison, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7831 (2004).  
[19] J. S. Fletcher, N. P. Lockyer, and J. C. Vickerman, *Surf. Interface Anal.* **38**, 1393 (2006).  
[20] R. Kersting, B. Hagenhoff, F. Kollmer, R. Mollers and E. Niehuis, *Appl. Surf. Sci.* **231/232**, 201 (2004).  
[21] S. Ninomiya, Y. Nakata, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, and J. Matsuo, *Nucl. Instr. and Meth. B* **256**, 493 (2007).  
[22] N. Winograd, *Anl. Chem.* **77**, 143 A (2005).  
[23] J. F. Mahoney, J. Perel, S. A. Ruatta, P. A. Husain, and T. D. Lee, *Rapid Commun. Mass Spectrum.* **5**,

441 (1991).

- [24] J. F. Mahoney, D. S. Cornett, and T. D. Lee, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **8**, 403 (1994).
- [25] D. S. Cornett, T. D. Lee, and J. F. Mahoney, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **8**, 996 (1994).
- [26] D. Fabris, Z. Wu, and C. C. Feselau, *J. Mass Spectrom.* **30**, 140 (1995).
- [27] S. A. Akysynov and P. Williams, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 2001 (2001).
- [28] Y. Fujimoto, T. Mizota, H. Nonaka, A. Kurokawa, and S. Ichimura, *Surf. Interface Anal.*, **37**, 164 (2005).
- [29] Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura, and M. Tomita, *J. Appl. Phys.* **100**, 043305 (2006).
- [30] M. Tomita, T. Kinno, M. Koike, H. Tanaka, S. Takeno, Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa, and S. Ichimura, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 053123 (2006).
- [31] Y. Fujiwara, K. Kondou, H. Nonaka, N. Saito, H. Itoh, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura, and M. Tomita, *Jpn. J. App. Phys.* **45**, L987 (2006).
- [32] 浅川大樹, 森邦彦, 平岡賢三, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **55**, 127 (2007).
- [33] K. Hiraoka, D. Asakawa, S. Fujimaki, A. Takami-zawa, and K. Mori, *Eur. Phys. J. D* **38**, 255 (2006).
- [34] K. Mori, D. Asakawa, J. Sunner, and K. Hiraoka, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20**, 2596 (2006).
- [35] K. Hiraoka, K. Mori, and D. Asakawa, *J. Mass Spectrom.* **20**, 2596 (2006).
- [36] 平岡賢三, 第 27 回表面科学セミナー要旨集 (2006) .
- [37] M. Karas and F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **60**, 2301 (1986).
- [38] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, and T. Matsuo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2**, 151 (1988).

## 査読コメント

### 査読者 2. 藤原幸雄 (産業技術総合研究機構)

本解説の主題である“EDI-SIMS”は、日本発の画期的な研究成果であり、表面分析等において、今後の発展が非常に期待される重要な技術と考えます。本解説は、“EDI-SIMS”の原理や最近の研究成果等をまとめたもので、本ジャーナル (JSA) の読者に

とって、非常に有益な論文となるものと考えます。

### [査読者 2-1]

「1. はじめに」の第 4 パラグラフにおいて、「・・・クラスターイオンを材料表面に衝撃した際の特徴として、(1)試料表面に・・・, (2)・・・, (3)・・・。」と、クラスターイオンの特徴を挙げられていますが、引用文献を追加された方が良いと思われます。特に、京都大学を中心として行われている“ガスクラスターイオンビーム”を用いた研究成果は、是非、引用すべきだと思います。

### [著者]

ご指摘の通りに引用文献を追加しました。

### [査読者 2-2]

また、上記箇所で、「(2) スパッタリング率が著しく高い、即ち、高質量二次イオンの高収率化」とありますが、“スパッタリング率が高いこと”と、“高質量の二次イオンの収率が高いこと”は、必ずしも自明の関係ではないと思いますので、多少、文章を修正して頂いた方が良いと思われます。

### [著者]

ご指摘の事項を踏まえ文章を訂正しました。

### [査読者 2-3]

同じパラグラフで、SIMSにおける各種クラスターイオンビームの紹介をされていますが、“ガスクラスターイオンビーム”を SIMS に用いた研究成果も、追加して引用された方が良いと思われます。

### [著者]

引用文献を追加しました。

### [査読者 2-4]

「1. はじめに」の後ろから 3 番目のパラグラフで、「・・・しかし、試料表面数分子層のみを脱離させることは困難で、また、衝撃される試料層の厚さは、数 10 原子・分子層に及び、表面下層組織の破壊が進むことが計算シミュレーションによって明らかにされている。」とありますが、この計算シミュレーションに関する引用文献を本文中に明記して頂いた方が良いでしょう。

### [著者]

引用文献を追加しました。

### [査読者 2-5]

「2. 帯電液滴衝撃/SIMS (EDI-SIMS) 装置」の第 1



パラグラフにおいて「・・・帯電した水滴は、真空中に導入されると、気化熱で急冷され、約 20%の質量を失って氷滴となり、・・・」という記述があり、液滴が氷になると記述されていますが、著者等による他の論文[浅川, 森, 平岡, *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.* **55**, 127 (2007).]の p. 128 には, “氷にはならない”と記述されています. 読者が混乱してしまうと考えられますので, 文章等の修正も含めて, ご検討して頂ければ幸いです.

[著者]

ご指摘のとおり氷滴にはなりません. 本文を修正いたしました.

[査読者 2-6]

Fig. 2 を用いて実験装置の説明をされていますが, 差し支えなければ, 真空ポンプの排気速度や, 各部における“典型的なガス圧力”に関する情報も記載して頂ければ, 読者にとっては有益だと思われます.

また, 大気圧から差動排気をするわけですので, 分析試料付近のガス成分は, “空気 (N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub>) ”と“水”が多いと思うのですが, EDI-SIMS を実施中における, 分析試料付近における空気と水の“分圧比”は, どの程度でしょうか? (※ データが無い場合や, 差し支える場合は, 記述して頂かなくても結構です.)

[著者]

ご指摘の箇所, 修正および真空度など表記しました.

[査読者 2-7]

(1)式 (Rayleigh リミットの式) を用いた説明部分に関してですが, 残念ながら, 理解するのが難しいと思われまます. “EDI-SIMS”において, 帯電液滴のサイズや価数の見積りは, 非常に重要な点だと思われまますので, もう少し説明を追加された方が良いでしょう. なお, この点に関しては, 著者等による他の論文[浅川, 森, 平岡, *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.* **55**, 127 (2007).]の p. 129 におきまして, 非常に詳細な説明がなされていますので, この論文を引用文献に追加して頂ければ, 読者にも有益だと思われまます.

[著者]

引用文献を加えました.

[査読者 2-8]

(1)式の後に, 「・・・100 個のプロトンを含む液

滴の場合, [(H<sub>2</sub>O)<sub>90000</sub>+100H]<sup>100+</sup> で表すことができ, ……」という記述があります. この化学式によれば, 帯電液滴は, 水 (H<sub>2</sub>O) とプロトン (H<sup>+</sup>) のみを含むこととなります. 一方, “EDI-SIMS”では, 酢酸を水に溶かした溶液を用いていますが, 帯電液滴中における“酢酸成分”は無視できるのでしょうか?

例えば, “EDI-SIMS”では, 質量分析分野で用いられる ESI-MS と比べて, 桁違いに高い濃度 (~1 M = 1 mol/Liter) で酢酸を水に溶解させています. 水 1 リットルに酢酸を 1 mol を溶かした場合 (=1 M) には, 酢酸の濃度は数パーセントになるものと考えられます. もちろん, エレクトロスプレーによって陽イオンを多く含む帯電液滴を生成するわけですが, これだけ濃度が高い条件ですと, 生成された帯電液滴中にも, 酢酸が含有されると思われるのですが, 間違いでしょうか?

[著者]

ご指摘の通りです.

[査読者 2-9]

「2. 帯電液滴衝撃/SIMS (EDI-SIMS) 装置」の最後のパラグラフにおいて, 「・・・この結果, 界面に生じる超臨界状態形成され, 従来実現されなかった数分子層厚さに限定された超高压, 超高温化学現象 (イオン化と脱離) が起きる. Fig. 3.にこの衝突現象を表す図を示す. ……」という記述があります. 読者の立場としては, “超臨界状態の形成によるメカニズム”に関して, より詳細に知りたいと思うのですが, もし本メカニズム等を詳細に論じた論文等がございましたら, 引用論文に追加して頂ければ, 読者としては非常にありがたいです.

[著者]

引用文献を追加しました.

[査読者 2-10]

Fig. 4 は, 著者らの別の論文 (Ref. 30) の結果を引用したものと思われまます, 本文ならびに図のキャプション中に, 引用した文献を記載して頂いた方が良いでしょう.

(また, Fig. 4 以外の, その他の実験結果に関しましても, 他のジャーナル等で発表済みの結果は, 引用文献を本文ならびに図のキャプション中に記載して頂いた方がよいと思われまます.)

[著者]

引用文献を追加しました.

**[査読者 2-11]**

「3.1. 表面清浄効果」において「・・・脱離する分子層の厚さが数分子層に限られているからである。」とあります。読者の立場からいたしますと、「数分子層」の“数”の意味が曖昧に思われます。もし、差し支えなれば、「2~3 分子層」なのか、あるいは「5~6 分子層」なのか、具体的に記述して頂ければ良いように思われます。

**[著者]**

把握できる範囲で具体的な数値を記述しました。

**[査読者 2-12]**

「3.2. Layer by Layer エッチングによる深さ方向分析」において、「Depth profile の分解能は両試料を完全に2層に分離させた積層試料作成は困難であるため悪いが、・・・」とあります。一般的に、SIMS等で深さ方向の分解能を調べる場合には、いわゆる「エッジ効果」が深刻な問題になるため、注意が払われるのですが、Fig. 5 においては、「エッジ効果」を除去するような処理はなされているのでしょうか？

**[著者]**

エッジ効果除去処理はしておりません。

**[査読者 2-13]**

同じく Fig. 5 に関してですが、照射1分後、つまり“表面近傍”の測定において、(10分子層だけ下層に存在する)ブラジキニンに起因する信号が取得されていることがわかります。一方、本解説では、EDIの長所として、「脱離する分子層の厚さが数分子層に限られている」と主張されています。従って、単純に考えますと、Fig. 5の結果と矛盾するように考えられます。そこで、素朴な質問で誠に恐縮ですが、この点に関しまして、(本文中に記載されているような)“積層試料の問題”だけで説明できると考えて良いのでしょうか？

**[著者]**

ご指摘の点ですが、測定に用いました試料に問題があると言えます。これら試料の積層構造は残念ながら確認はしていません。

**[査読者 2-14]**

Fig. 6 の説明において、「・・・脱離する分子層がわずかに数分子層に限られるのは、衝撃波発生の直後に起こる水の気化による急速冷却現象に起因す

る。・・・」とありますが、他の論文[Ref. 31 や、上記の浅川等, *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.* **55**, 127 (2007).の p. 134 ]では、「基板に衝突した水滴の大部分は気化せず、マイクロなクラスターイオンとして飛散することがわかっている。」と記述されています。読者としては、混乱してしまうと思うのですが、どちらが正しいのでしょうか？

**[著者]**

後者に訂正修正しました。

**[査読者 2-15]**

「3.3. 高感度測定」の最後で、「・・・しかも試料のSIMS スペクトル測定はわずか数分であることを示している。・・・」とありますが、唐突な感じが残り、残念ながら良く理解できませんでした。もし、よろしければ、もう少し説明を追加して頂けませんか？

**[著者]**

修正しました。

**[査読者 2-16]**

Fig. 9 において、100 ML よりも 10 ML の信号の方が大きい結果となっています。もし、この点に関して、考えられる理由等がございましたら、教えて頂ければありがたいです。

**[著者]**

理由を加えました。

**[査読者 2-17]**

「4. まとめ」の最後のパラグラフにおいて、「一方、クラスターイオンの欠点はそのサイズが単原子イオン(Cs<sup>+</sup>など)に比べ著しく大きな点である。」とありますが、“クラスターイオンのサイズ”というのは、イオン自体のサイズを意味するのでしょうか？それとも、イオンビームとしての“ビーム径”のことを指すのでしょうか？(文脈からすると、ビーム径のことを意味しているように思われるのですが・・・)

また、ここでいう“クラスターイオン”とは、本解説の主題である“帯電液滴”のことを指すのでしょうか？そうであれば、具体的に、帯電液滴と記述して頂いた方が、誤解が無く、良いように思われます。

**[著者]**

ご指摘の箇所修正しました。

**[査読者 2-18]**

同じく、「4. まとめ」の最後のパラグラフにおいて、「このため二次イオン像の測定や微小部測定では単原子イオンを用いた TOF-SIMS には劣っている。」とありますが、クラスターイオンの場合でも、 $\text{Au}^{3+}$ や $\text{Bi}^{3+}$ では、 $\text{Ga}^{+}$ 等と同様に面分解能に優れた測

定が可能です。従いまして、上記の文章は、誤解を招く表現のように思われますので、文章の修正等のご検討をして頂ければ幸いです。

**[著者]**

修正しました。