

LI ZHANGPING

氏 名 李 展平
授 与 学 位 博士 (学術)
学 位 記 番 号 学術 (環) 博第 3 9 号
学 位 授 与 年 月 日 平成17年9月6日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学位規則第4条第1項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称 東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目 TOF - SIMSによる金属ならびに無機化合物の表面分析に関する研究
指 導 教 員 東北大学教授 我妻 和明
論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 我妻 和明 東北大学教授 丸山 公一
東北大学教授 鈴木 茂 東北大学助教授 奥 正興
(工学研究科)

論 文 内 容 要 旨

ToF-SIMS分析法は各種固体の有機、無機化合物表面や表面汚染物質などの化学情報を多くの研究分野に提供する。その適用範囲は環境科学、材料科学、生命科学など多岐にわたり、測定試料も金属、半導体、有機、無機化合物と様々である。このToF-SIMS分析法の有機化学や生命科学分野における研究、応用例は多数報告されているが、無機化合物とそれらの定量分析操作の創案に有効なフラグメントパターン出現の規則性に関する研究は殆んどない。それはToF-SIMSによる分析は、従来スペクトルのデータ・ベース蓄積、検索比較法で行われてきたためである。しかし、現在まで得られているデータ・ベースは有機、無機化合物を合わせて約3000種弱しかなく、数百万種存在する有機物や数万種あるといわれている無機物の分析のためには極めて不完全である。さらに汚染物質のように固体表面での化学反応を経て出現するような化合物に対して真のスペクトルをデータ・ベースとして蓄積することは現実的に不可能である。もし、フラグメントパターン出現に規則性が見出されるならば、予めデータ・ベースが無くとも有機、無機化合物の同定が可能となり、標準物質が入手できない未知試料や表面汚染物質、ならびに合成途中化合物からの化学情報取得に有効となる。

本研究は金属、塩化物、酸化物、塩類など各種無機化合物ならびに、有機と無機の間間的化合物Poly-dimethylsiloxane (環境汚染物の一つ) などのToF-SIMSスペクトル群を測定、採取し、ToF-SIMSフラグメントパターン出現規則性の発見、確認と、その固体表面分析への応用を目的としたものである。

実験はPhysical Electronics社製Ga⁺一次イオンToF-SIMS装置を使用し、測定試料はAl、Feなど各種類金属；FeCl₂など各種塩化物；Al₂O₃やZnOなどの各種酸化物；硝酸塩、硫酸塩など塩類；酸、塩基の両作用を示す電子付与体水(凍結水)(氷)；有機-金属錯体AlQ₃(Aluminum-Quinolate)および有機と無機の間間的化合物Poly-dimethylsiloxane (環境汚染物の一つ)を採用した。

本研究の前半部分は、塩化物、酸化物に注目した。これら化合物から得られたフラグメント群の共通構造は、

- ① イオンフラグメントは化学量論的化合物より正イオン過剰型構造であり、負イオンフラグメントは負イオン過剰型構造である。
- ② 正、負両フラグメントイオンともに、その構造は次に述べる規則性のもとに変化している。そして
- ③ 測定した化合物からは保管中の空気、水、炭化水素類などによる汚染、吸着に起因すると見られるフラグメントの出現も観察されるなどであった。

測定したハロゲン化物や酸化物などイオン結合性化合物表面ではGa⁺一次イオン照射によりGa⁺イオンの衝突、吸着、侵入などにより電場生成とともに電子移動、イオン移動、原子混合などが生じ、ハロゲンや酸素など電気陰性度の大きい原子周囲に電子が逐次付着し、負イオン群として安定化すると同時に、それら負イオン群の組成と価数間のバランスを保つ状態で正イオン群が生成し、開裂すると推定した。すなわち2元素M、Aからなる化合物M_nA_pが開裂して出現するフラグメントの分子式をM_nA_yとすると、各元素の電気陰性度と価数のバランスからスペクトル中のフラグメント群はMの価数を+n、Aの価数を-pとした場合、正イオン側ではM過剰型フラグメント群がn_x ≧ (p_y+1)の規則性を、負イオン側ではA過剰型のフラグメント群がn_x ≦ (p_y+1)の規則性を示して出現するものと観察、判断し、推定を実験結果と比較した。事実、出現フラグメント群は推定どおり、酸化物からのフラグメントの分子式M_nO_yにおいて酸素の価数は-2であるので、金属Mのそれを+nとすると正フラグメントイオン群はn_x ≧ (2_y+1)、負フラグメントイオン群はn_x ≦ (2_y+1)の規則性を満

足して出現している (図1 参照)。このフラグメントパターン出現の規則性を応用して、同一質量数位置に出現したフラグメントピークの同定、Siウエファー上約5nm以下のSiO₂極薄皮膜の膜厚測定などが可能であった。

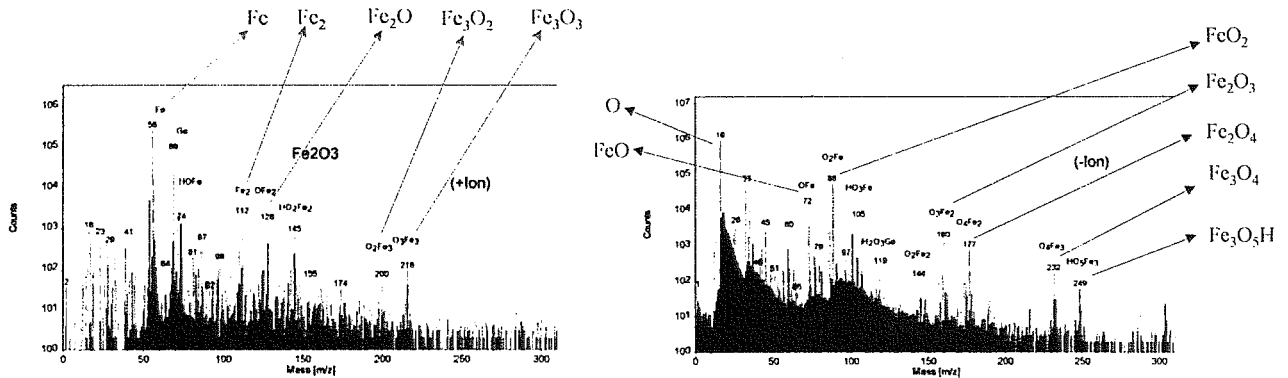


図1 Fe₂O₃正(左)負(右)イオンのTOF-SIMSスペクトル

本研究の後半部分は下の5つ項目

- ① 硝酸塩、硫酸塩など他のイオン性無機化合物からのフラグメントパターン出現規則性、
- ② 正、負フラグメントパターン出現規則性に対する水の影響、
- ③ 金属からのフラグメントパターン、
- ④ フラグメントパターン推定への同位体存在比の導入、そして
- ⑤ 構造上有機、無機化合物の中間に位置すると見られる化合物などからのフラグメントパターン出現の規則性

などについて実験、検討した。

硝酸塩、硫酸塩など他のイオン性無機化合物からのフラグメントパターン出現規則性は一言という、塩化物と酸化物のフラグメントイパターンの出現規則に準じる。すなわち、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩など塩類の分子式はM_xA_yO_zで表れ、A(C, N, S, Pなど)の電気陰性度は酸素(O)より小さいため、Aの酸化数を+*r*とし、出現したフラグメントイオン群分子式をMA_xO_yとすると、正フラグメントイオン群は(*n*_x+*r*_y) ≥ (2*w*+1)、負フラグメントイオン群は(*n*_x+*r*_y) ≤ (2*w*+1)の出現規則性を示した。

金属については、今まで述べた無機化合物群のスペクトルと異なりフラグメントパターンを一見したところ、明瞭な出現規則性が認められないが、縦軸に強度、横軸に質量数をプロットすると、勾配が異なる二つのグループに別れた(図2参照)。金属群が、二グループに別れる様子は、イオン照射中に試料表面で生じる諸現象は非平衡現象であるがGaに対する他の金属の融点、気化熱など熱的性質の差に注目し、相図を観察すると、周期律表上Gaの周辺に位置するAl、Si、Zn、In、SnなどGaと共晶組織の合金を形成する一つのグループ(a)と、他はGaと金属間化合物や、それらを含んだ固溶体組織などを形成するグループ(b) (Ga-Coを代表)であることが認められた。すなわちGa⁺一次イオンTOF-SIMSのフラグメントパターンではGaと試料金属間の合金生成の可能性が推測できる。

正、負フラグメントパターン出現規則性に対する水の影響について、塩化物の場合、フラグメント形成時における塩化物表面と、そこに存在する水と反応

- 1) 結晶水ならびに試料表面に吸着された水は分光系の真空中ではClausius-Clapeyronの法則に従い離脱する。
- 2) 残った僅かな水と表面との化学反応が出現フラグメントの構造に影響を与えることになる。

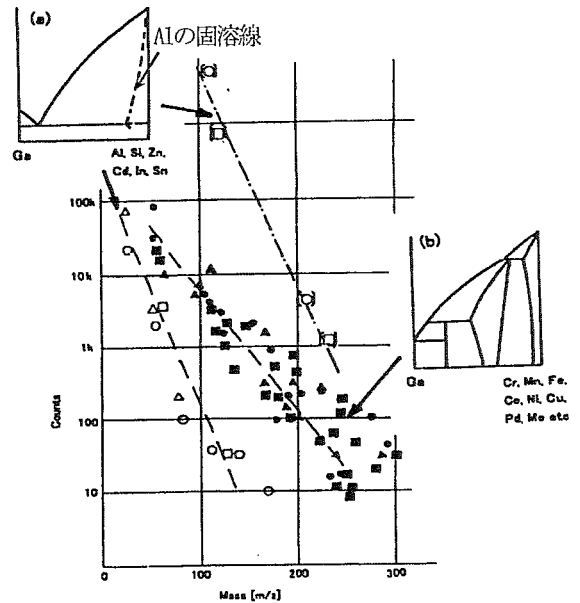


図2 各種純金属フラグメントピーク強度の質量依存性 Si: ○; Al: △; Zn: □; [In]: [○]; [Sn]: [□]; Cr, MnとそれらのGaクラスター: ●; Cu, Mo, [Pd]とそれらGaのクラスター: ▲; Fe, Co, Ni, [Ni]とそれらGaクラスター: ■; ([]は表面清浄化をしない金属を示す)

3) 化合物表面でH₂Oが反応過程に関与している場合にはHまたはOHを含んだ正または正負両フラグメントが出現する。

水の影響を受けた塩化物(MCl_y)のフラグメントイオンの分子式をM_xCl_yH_zとすると

$$\text{正イオン: } nx+z \geq y+1, \text{ 負イオン: } nx+z \leq y+1$$

またM_xCl_yH_zO_wとすると

$$\text{正イオン: } nx+z+py \geq 2w+1, \text{ 負イオン: } nx+z+py \leq 2w+1$$

(pはM_xCl_yH_zO_w分子中Clの酸化数: +1, +3, +5 or +7)

の規則に従って出現した。酸化物、塩類など化合物の場合も同様、酸化物の場合はイオン照射などにより生成した水素原子を含んだフラグメントの構造をM_xO_yH_z、Mの酸化数をnとした場合、

$$\text{正イオンは } (nx+z) \geq (2y+1), \text{ 負イオンは } (nx+z) \leq (2y+1), \text{ そして}$$

塩類の場合は硝酸塩、亜硝酸塩を例にとり、H₂Oに起因するHを含むフラグメント群の分子式をM_xO_yN_zH_wとすると、硝酸塩の正イオンフラグメント群は

$$(nx+5v+w) \geq (2u+1), \text{ 亜硝酸塩のそれは } (nx+3v+w) \geq (2u+1) \text{ の関係を、}$$

$$\text{負イオンフラグメント群はそれぞれ } (nx+5v+w) \leq (2u+1), (nx+3v+w) \leq (2u+1) \text{ の関係を}$$

示して出現していることも認められた。図3に示したのは水の影響を受けたCuCl₂の例である。

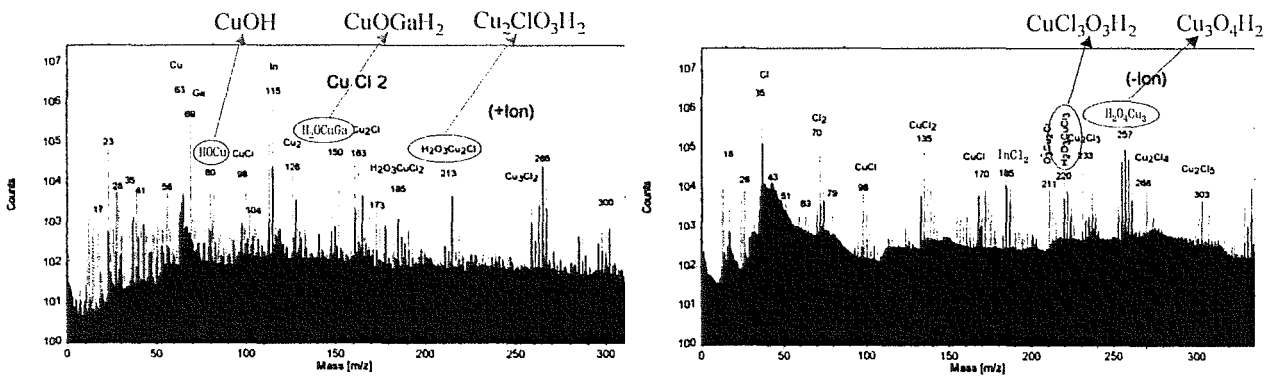


図3 CuCl₂の正(左)負(右)イオンのTOF-SIMSスペクトル ○ 中は水の影響を受けたピーク

前文で述べた金属、金属酸化物、塩化物、塩類など無機化合物のTOF-SIMSフラグメントパターン出現の規則性については、質量スペクトルに対し同位体存在比が考慮されなければならない。すなわち、フラグメントパターン推定への同位体存在比の導入が必要である。それについて、CuCl₂を例として挙げる。Cuの2種類の同位体(⁶³Cu: ⁶⁵Cu=69.2: 30.8)とClの2種類の同位体(³⁵Cl: ³⁷Cl=75.4: 24.6)に注目し、⁶³Cuと⁶⁵Cuの存在比をp:q、³⁵Clと³⁷Clの存在比をm:nとするとCuCl₂の同位体含有のピーク間強度はよく知られているように(p+q)(m+n)²、即ちpm²: (2qmn+qn²): (2qmn+pn²): qn²で計算され、⁶³Cu³⁵Cl₂~⁶⁵Cu³⁷Cl₂全部4つ同位体ピーク相対強度は92.5: 100.0: 35.5: 4.2となる。なお、スペクトルパターンの強度分布をより実測パターンのそれに近づけるため、概算であるがイオン強度の質量数依存性[I(m/z)=I₀e^{a(m/z-b)}]即ち感度係数を実験的にもとめた。同位体存在比と、比較的精度(±20%)の良い“概算の感度係数”の導入によって、かなり実測に近いフラグメントパターンを得ることができた(図4)。

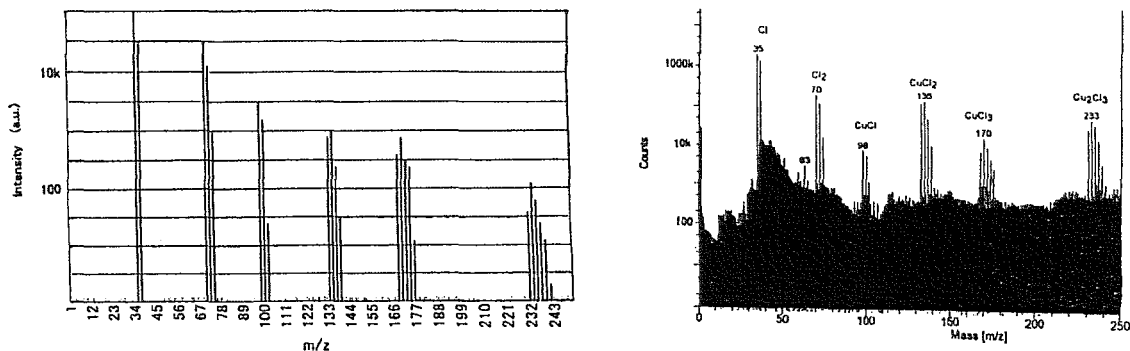


図4 CuCl₂の負イオンマススペクトル (左)同位体存在比と感度係数を考慮に入れた推定フラグメントパターン (右)測定フラグメントパターンピーク(H, O, Gaを含むピークは削除)

酸、塩基の両作用を示す電子付与体水(凍結水:氷)は水素の酸化物である。出現した高強度の正フラグメントイオンのパターンは酸化物の規則より算出した結果(低強度のイオンピークを考慮しても)に一致している。質量数19、37、55、73・・・、水分子のクラスターイオンにプロトンが付加して $[H(H_2O)_n]^+$ (Oxonium)が強く出現する(図5)。

有機-金属錯体AlQ₃(Aluminum-Quinolinat)は、Alの酸化数:+3、Qの酸化数:-1に相当し、AlQ₃のフラグメンテーションはフラグメントイオンの分子式をAl_xQ_yとすると

正イオンは $3x \geq y+1$ 、

負イオンは $3x \leq y+1$ と

酸化物と同様な出現規則に従う(図6)。

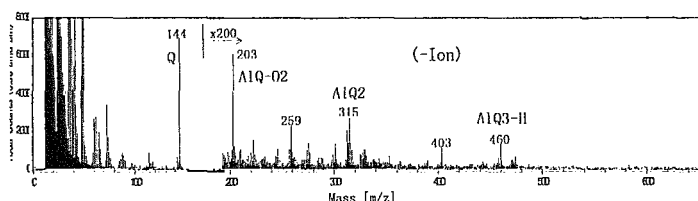
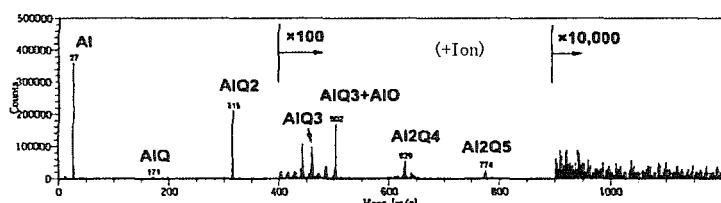


図6 AlQ₃のTOF-SIMS正(上)負(下)イオンマススペクトル

環境汚染物質ジメチルシロキサン(Poly-dimethylsiloxane)は共有結合を主体とする有機化合物でSi-Oの強い結合を基幹構造とし、それより弱いSi-Cl_nなどの結合を持つ。構造的に無機、有機化合物の中間に位置すると見られ、直鎖または環状構造をとる。Poly-dimethylsiloxaneの正フラグメントイオンは73、133、147、207、221、281、325などのピークが強く出現し、負イオンは60、75、149、223などのピークが強く現れる(60の負イオンピークはSiO₂の構造を持ち、酸化物の規則に従って出現している)(図7)。Si(電気陰性度:1.8)の価数を+2または+4、酸素のそれを-2、水素ならびにCl₁の価数をそれぞれ-1、Cl₂ならびにCl₁のそれを-2ならびに-3とすれば正負イオンフラグメント群

(Si_q)₀(Cl₁)_t(Cl₂)_r(Cl₃)_sの出現規則は下の式に従う:

正イオン: $4q+2r=2s+(t_1+2t_2+3t_3)+u+1$,

負イオン: $4q+2r=2s+(t_1+2t_2+3t_3)+u-1$

ここで

- q: 価数4のSiの原子数
- r: 価数2のSiの原子数
- s: 酸素の原子数
- t: Cl₁、Cl₂、Cl₃など官能基の数
- u: 官能基中以外の水素の原子数

Poly-dimethylsiloxaneのように無機、有機の中間的化合物は、無機化合物としてのフラグメント出現規則性と、有機化合物のフラグメント出現に大きな役割を受持つと見られる原子間の解離結合エネルギーの効果が認められる。

以上、無機化合物からのGa⁺一次イオンTOF-SIMSのフラグメントパターンは化合物構成元素の電気陰性度と、それらの価数パラメーターとする出現規則性を示すことが認められた。標準物質が入手できない表面汚染物質の分析などに本分析法は有効に応用できる。

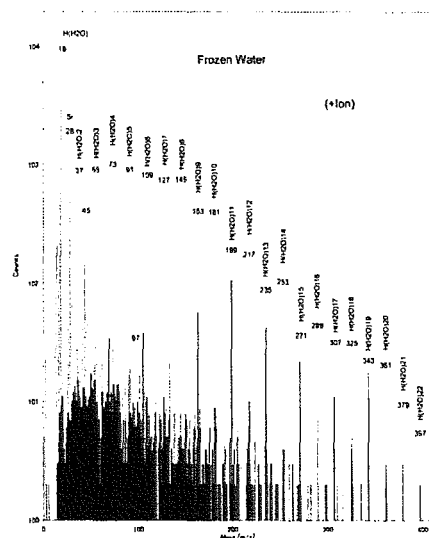
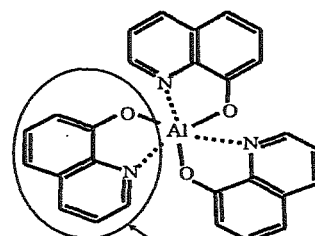


図5 水(凍結水)の正イオンTOF-SIMSスペクトル



AlQ₃錯体の構造式

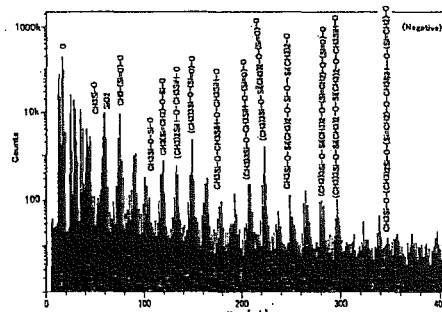
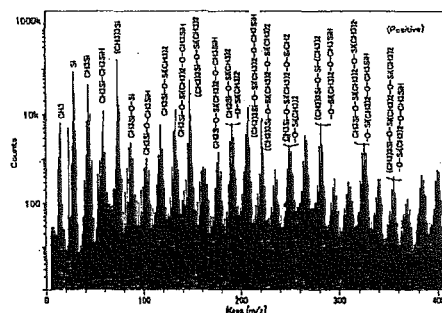


図7 Poly-dimethylsiloxaneのTOF-SIMS正(上)負(下)イオンマススペクトル

論文審査結果の要旨

本論文は、Ga を一次イオンとする飛行時間型質量分析法(TOF-SIMS)のスペクトルパターンを系統的に測定して、そのフラグメンテーションの規則性を見だし、さらに分析応用を示したものである。全体7章から構成される。

第1章は緒言であり、研究の背景と TOF-SIMS の測定原理や装置構成について述べている。

第2章から第6章までが実験結果をまとめたものであり、第2章は、試料として各種金属を用いた場合のフラグメンテーションパターンの実測とその解釈について論じている。純金属試料については、一次イオンとして試料表面に照射されるGaとの熱化学的反応(合金化、共晶/固溶体/金属間化合物)を想定することにより説明できることを明らかにした。また、従来より純金属として公表されている TOF-SIMS スペクトルのなかには、表面汚染や表面偏析層のスペクトルを含むものがあることを明らかにした。

第3章は、試料として各種金属のハロゲン化物および酸化物を用いた場合のフラグメンテーションパターンの解析を行った結果である。これらの化合物では、正/負イオンのフラグメント種の組成式は構成元素の電気陰性度、価数、および個数を考慮したときの電荷のバランスにより説明できることを明らかにし、その規則性を見いだした。

第4章は、試料として各種金属の硫酸塩、硝酸塩、硫化物を用いた場合のフラグメンテーションパターンの解析を行った結果である。これらの化合物に関しても、酸化物において見いだしたフラグメント出現の規則性が成立することを明らかにした。

第5章は、前2章にて見いだしたフラグメント出現の規則性を用いると、未知の化合物の同定や、同位体存在比も考慮した場合には定量分析への応用も可能であることを示したものである。

第6章は特殊な化合物の解析結果と、環境分析への適用について論じている。

第7章は総括である。

TOF-SIMS において観察される質量スペクトルは、多種類のフラグメントイオンが放出されるため、非常に複雑で、解析に時間と経験を要していた。本研究は、その出現規則性を多数の無機化合物の測定結果より発見したものである。従来は存在しなかった出現予測をはじめ成し得たことは、今後の TOF-SIMS 法の発展に大きく貢献するものであり、オリジナリティが高い研究成果とすることができる。また、材料科学や環境科学などにおいて新たな応用分野を拓くものと期待される。

よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。