

TOF-SIMS による広領域マッピング

TN288

Wide Area Mapping by Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS)

[概要]

試料表面にパルス化した一次イオン (Ga^+ , Au^+ , Bi^+ , Bi_3^+ etc.) を照射すると、表面に存在した物質はその構造を一部維持したままイオン (二次イオン) 化して表面から放出されます。この二次イオンを一定電圧で加速した際に質量数の違いによって飛行速度が異なるという現象を利用してマスペクトルを取得する分析手法を、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) といいます。TOF-SIMS ではマスペクトル測定と同時にイメージデータ (マッピング) も取得でき、元素や置換基だけでなく化学構造に由来する分子イオンやフラグメントイオンで分布を確認することができます。



ここではプリンターによる印字の測定を例に、微小領域から広領域までをカバーする TOF-SIMS のマッピング機能をご紹介します。

[事例]

プリンターによる印字の TOF-SIMS 分析 ~ 微小領域 ~

何も印字していない白紙部分とプリンターによって印字した赤字部分を、 $500 \times 500 \mu\text{m}$ の分析エリアで測定したスペクトルを Fig. 1 に示します。

白紙部分 (上段) からは、セルロース由来のイオンが検出されており、赤字部分 (下段) からはトナー成分由来と思われるイオンが検出されました。この分析エリアでイメージ像を作成すると Fig. 2 のような像が得られます。白紙部分のイメージからは繊維が複雑に絡まっている様子が確認されますが、印字した表面ではトナー粒子が繊維表面を覆っている為、印字なしのものとは比べ表面が均一になっている様子がわかります。

イメージ像では輝度が高い箇所程イオンが強く検出されているということを意味しますので、着目のイオンが測定した領域のどの部分からどの程度検出されているかという事がわかります。ただし、イメージのコントラストは表面凹凸、帯電、下地の違いによるイオン化率等の影響を受けやすいため、単純に濃度差があると判断しないよう注意が必要です。

微小領域の測定は、サブ μm の空間分解能で数十 μm ~ $500 \mu\text{m}$ の任意の領域を設定することができ、均一な表面の試料間比較や、微小なシミや異物の定性分析に威力を発揮します。

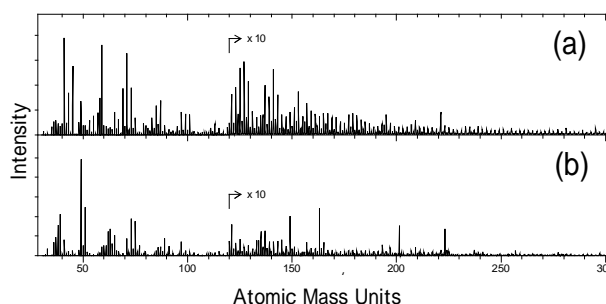


Fig.1 Positive ion mass spectra of paper of (a) blank and (b) red toner transferred.

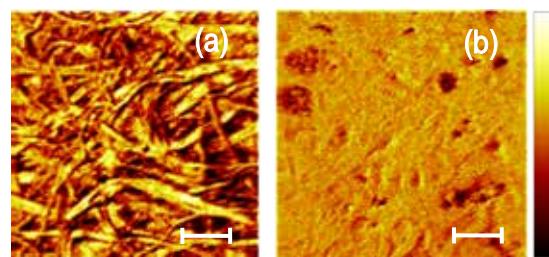


Fig.2 Total ion images of (a) blank and (b) red toner transferred. Scale bar :100 μm

プリンターによる印字の TOF-SIMS 分析 ~広領域~

微小領域の測定は分析エリア内で一次イオンビームを走査することによりデータを取得しますが、広領域の測定ではステージを移動することによりデータを取得します(1mm~50mm)。

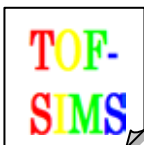


Fig. 3 は左のように TOF-SIMS と 4 色で印字した 8×8 mm の広領域エリアのマッピング結果です。セルロース由来の $C_2H_3O_2^-$ や $C_5H_5O_3^-$ イオンでイメージ像を作成しますと、印字した箇所が暗く抜けるような形で周辺から強く検出されている事がわかります。

続いて、事例 で確認したトナー成分由来のイオン (Si^+ , Ti^+ , $C_7H_7^+$) について作成したイメージ像を、Fig. 3 の下段に示します。二次イオンの検出深さ (TOF-SIMS 情報深さ) が約 1nm と非常に浅い為、顔料成分ではなくトナー粒子の外添剤や表面処理剤 (シリカ) 成分のみが検出されていることから、これらイオンは事例と同じ赤で印刷した「T」と「S」からだけでなく、4 色全ての文字から均一に検出されている事がわかります。

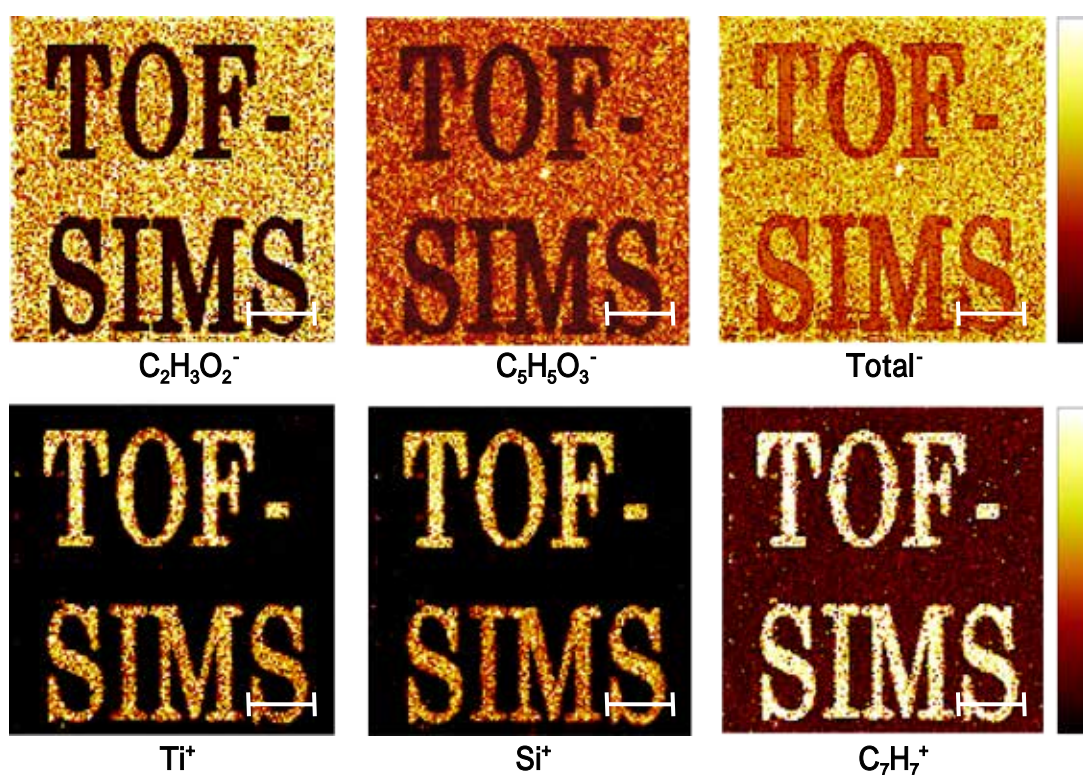


Fig.3 Secondary ion images of paper printed as“TOF-SIMS”. Scale bar :1600 μ m

TOF-SIMS は試料最表面の情報を微小領域から広領域まで、また C, N, O, 金属イオンといった元素情報だけでなく化学構造情報も取得できることから、例えばポリマーからブリードアウトした添加剤のように元素や主鎖、置換基情報だけでは区別がつけにくい化合物の分布確認に威力を発揮します。

[キーワード]

インク、コート、チタニア、均一性