

SIMS 測定におけるイオン液体のマトリックス効果

Matrix effect of ionic liquid in SIMS measurement

福永龍平¹、 瀬木利夫¹、 松尾二郎²

¹ 京都大学工学部原子核工学専攻

² 京都大学大学院工学研究科附属量子理工学教育研究センター

Ryuhei Fukunaga¹, Toshio Seki¹, Jiro Matsuo²

¹ Faculty of Engineering, Kyoto University

² Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University

In secondary ion mass spectrometry (SIMS) by using Gas Cluster Ion Beam (GCIB), the sputtering of intact molecules of organic samples is enabled. However, secondary ion yields of intact molecules of organic samples are about in the order of 10^{-6} . This yield is not enough for detection of trace ingredient the concentration of which is under 1 ppm. The improvement of secondary ion yields of molecule ions is essential. We investigated the matrix effect of ionic liquid in SIMS with PEG1000 samples containing propylammonium nitrate.

1. はじめに

二次イオン質量分析法(SIMS:Secondary Ion Mass Spectrometry) は、一次ビームとしてガスクラスターイオンビームを用いることにより、構造が壊れやすい有機試料に対しても試料分子の結合を切断しないソフトなスパッタリングが可能となった。これはガスクラスターイオンビームが数千個の原子により構成されているため、一原子あたりの持つエネルギーを小さくすることができることによる。しかしガスクラスターイオンビームを一次ビームとして用いた有機試料の SIMS 測定における二次イオン収率は 10^{-6} 程度であり、1 ppm を下回る濃度の微量成分は検出することが困難である。そのため、SIMS 測定における二次イオン収率のさらなる向上が必要である。本研究ではイオン液体の一つである硝酸プロピルアンモニウム($C_3H_{10}N_2O_3$)を有機試料にマトリックスとして加え SIMS 測定における二次イオン収率の向上を図った。

2. 実験

イオン液体はイオンのみからなる液体の塩であるため、マトリックスとして試料に添加することで陽イオン付加による試料分子のイオン化効率の向上が期待できる。本実験ではイオン性が高く、陽イオンと陰イオンに分かれやすいため試料分子への陽イオン付加がより起こりやすいと考えられる硝酸プロピルアンモニウムを用いた。

本実験では平均分子量が 1000 Da であるポリエチレングリコール(PEG1000)に質量比 10% の割合で硝酸プロピルアンモニウムを加えた溶液を試料として 10 keV の Ar ガスクラスタ イオンビームを照射して SIMS 測定を行った。

3. 結果

SIMS 測定により得られた質量スペクトルを図 1 に示す。 $m/z = 1002.6$ のピークは重合度 21 の PEG 分子にプロピルアンモニウムイオン ($[C_3H_{10}N]^+ = 60.1$) が付加したイオン ($[C_{45}H_{96}O_{22}N]^+$) であり、 $m/z = 1009.6$ のピークは重合度 22 の PEG 分子に Na^+ が付加したイオン ($[C_{44}H_{90}O_{23}Na]^+$) である。また、エチレングリコールの重合度の違いにより Na^+ 付加イオンと $[C_3H_{10}N]^+$ 付加イオンのピークが 44 Da 毎に出現している。

PEG1000 にマトリックスとしてイオン液体である硝酸プロピルアンモニウムを添加して SIMS 測定を行うことで PEG1000 に $[C_3H_{10}N]^+$ イオンが付加したイオンが検出された。また、ナトリウムを添加していないにもかかわらず、 Na^+ 付加イオンの強度は $[C_3H_{10}N]^+$ 付加イオンとあまり変わらなかったため、 $[C_3H_{10}N]^+$ イオンよりも Na^+ イオンの方が PEG1000 に付加して陽イオン化させる効果が高いと考えられる。一方で PEG 分子の H^+ 付加イオンが検出されていないことから、PEG1000 には H^+ よりも $[C_3H_{10}N]^+$ イオンが付加しやすいことが分かった。

イオン液体は蒸気圧が低く、導電性を持つためエレクトロスプレー法により SIMS の一次

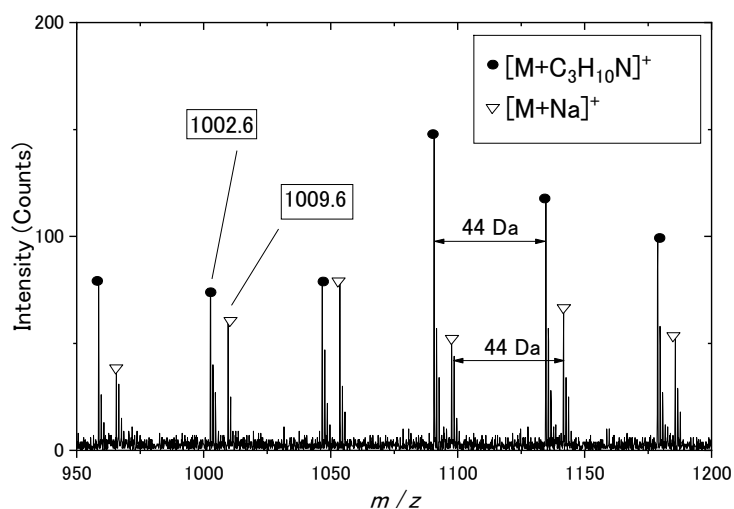


図 1 硝酸プロピルアンモニウムを加えた PEG1000 サンプルの SIMS スペクトル(M は PEG 分子を表す)

イオンビームとして利用できる。陽イオンを付加しやすく、マトリックスとして用いた際に試料の二次イオン収率を向上させるようなイオン液体は一次ビームとして用いた際も陽イオン付加により同様の効果が期待できる。このため、今後の SIMS の二次イオン収率の向上には、より陽イオン化効果の高いイオン液体の探査が必要となる。