

MS/MS を搭載した TOF-SIMS で どんなことがわかるの？

アルバック・ファイ株式会社
分析室
飯田 真一

MS/MSを搭載したTOF-SIMSで どんなことが分かるの？

アルバック・ファイ（株）分析室
飯田 真一

JASIS 新技術説明会
アパホテル&リゾート〈東京ベイ幕張〉
2019年9月5日（木）

 **ULVAC-PHI, INC.**

© 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

アウトライン



- 製品紹介
- TOF-SIMSの現況
- MS/MSにより得られる知見
- まとめ



XPS



PHI Quantera II



PHI Quantes



PHI VersaProbe III



PHI X-tool

AES



PHI 710



PHI 4800

SIMS

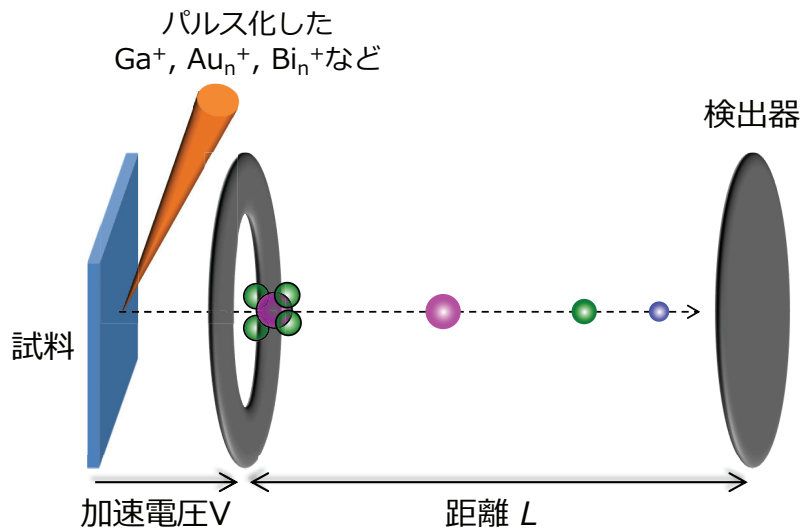


PHI nanoTOF II
Time-of-Flight SIMS



PHI ADEPT-1010
Quadrupole SIMS

TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）の原理



質量 m のイオンが距離 L を通過するのに要する時間 t は

$$t = \frac{L\sqrt{m}}{\sqrt{2eV}} \Rightarrow \text{二次イオンの飛行時間を計測すれば質量が分かる}$$

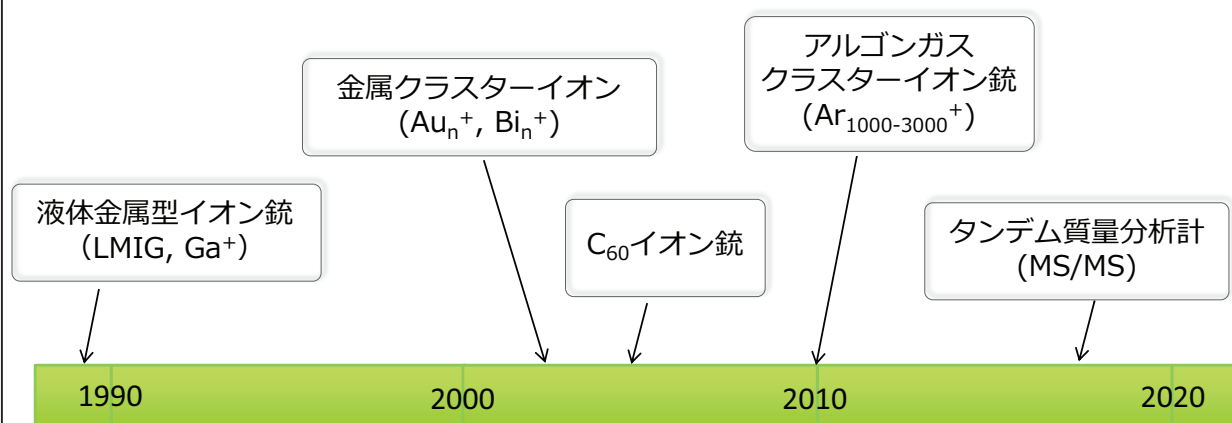


長所

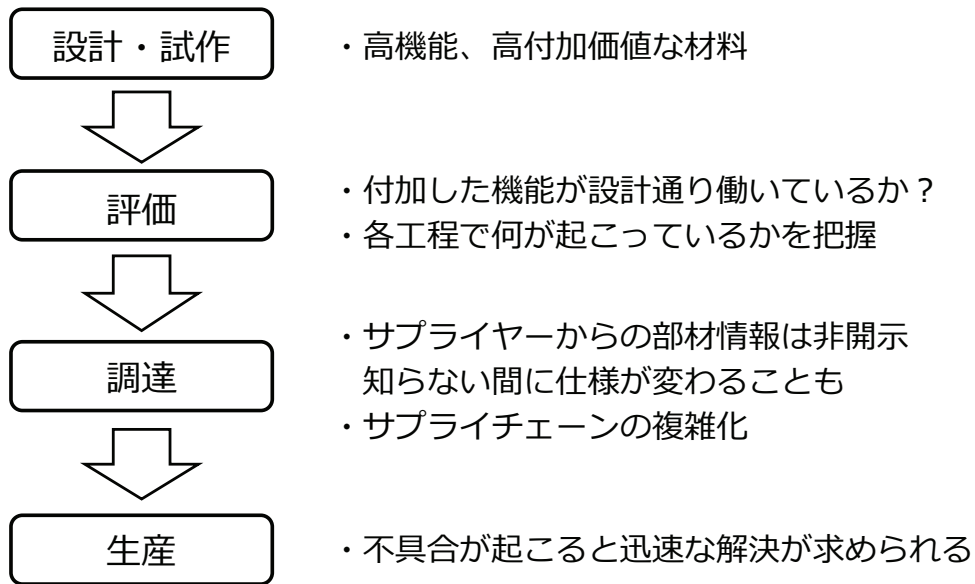
- ✓ 豊富な情報 : 元素、分子種、同位体
- ✓ 高検出感度 : ppm~ppb (元素)
- ✓ 表面に敏感 : 情報深さ 1~2 nm
- ✓ 高空間分解能 : プローブ径 < 100 nm
- ✓ 対象試料 : 真空中に導入できるものであれば何でも
前処理不要

短所

- ✓ 定量が困難。濃度が既知の標準試料が必要。
- ✓ スペクトルの解釈が困難。



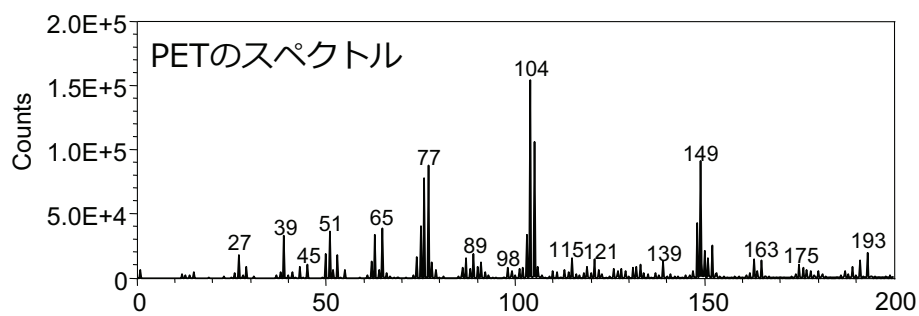
- 2000年以前 : 無機材料の応用例が中心
- 2000年~2010年代 : Au, Biイオン源及び、C₆₀、Ar-GCIBの商品化により、有機材料への応用が急速に広まる
- 2016年 : タンデム質量分析計 (MS/MS) をリリース



分析の難易度がどんどん高くなってきている
「成分の特定」が重要に



問題点1) スペクトルが複雑

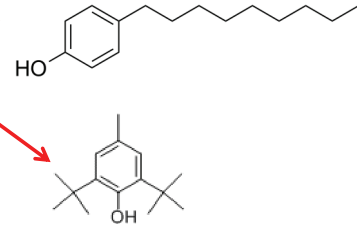


単一成分でさえ大量のフラグメントピーク。混合物ではもっと複雑。
フラグメントパターンを理論的に予測することが難しい。

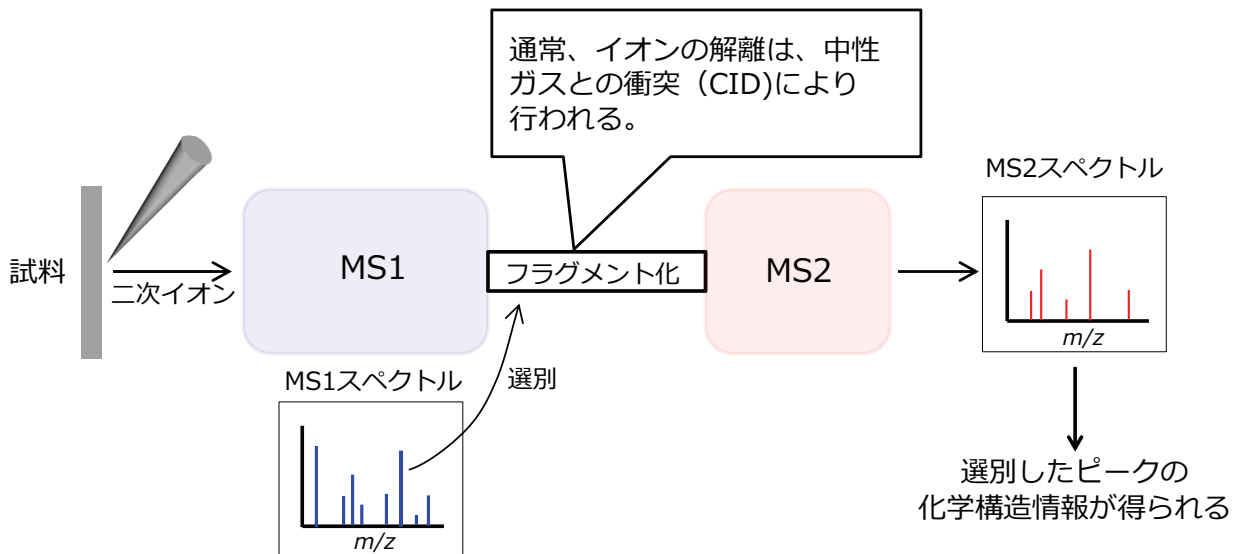


問題点2) m/z 200以上の質量のピークを同定することが難しい

Compound Name	Chemical Formula	Molecular Weight
Nonylphenol	$C_{15}H_{24}O$	220.2
DBPC	$C_{15}H_{24}O$	220.2
Tinuvin 312	$C_{18}H_{20}N_2O_3$	312.2
Uvistat 247	$C_{20}H_{24}O_3$	312.2
DGEBA	$C_{21}H_{24}O_4$	340.2
Ethanox 720	$C_{23}H_{32}O_2$	340.2
Plastanox 2246	$C_{23}H_{32}O_2$	340.3
Topanol L	$C_{22}H_{30}O_2S$	358.2
Santonox R	$C_{22}H_{30}O_2S$	358.2
Triphenyl phosphate	$C_{18}H_{15}O_4P$	326.1
Cyasorb UV531	$C_{21}H_{26}O_3$	326.2
Cyasorb UV3638	$C_{22}H_{12}N_2O_4$	368.1
Tinuvin 315	$C_{22}H_{28}N_2O_3$	368.2
Plastanox 425	$C_{25}H_{36}O_2$	368.3



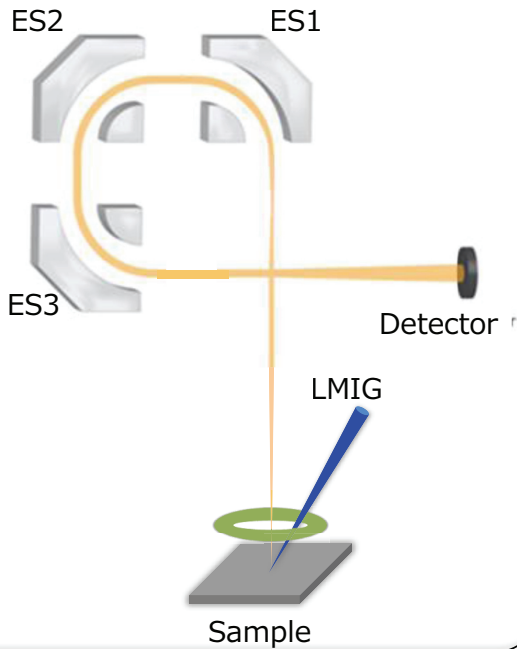
- ・化学式は同じだが分子構造が異なるケース
 - ・質量値が近接しているケース
- 従来のTOF-SIMSでは識別できない



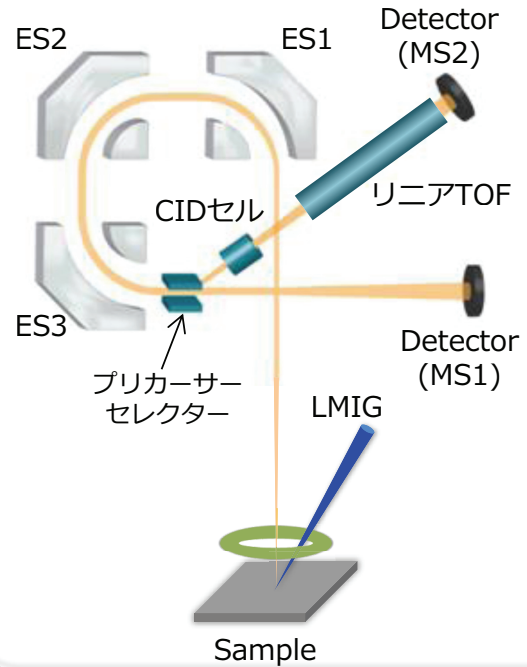
MS/MSを搭載したTOF-SIMS装置



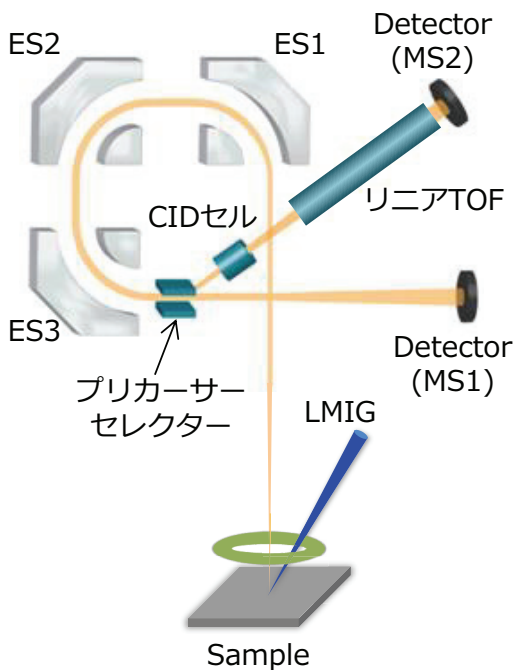
従来のTOF-SIMS



MS/MSを搭載したTOF-SIMS



MS/MSを搭載したPHI nanoTOF IIの特徴

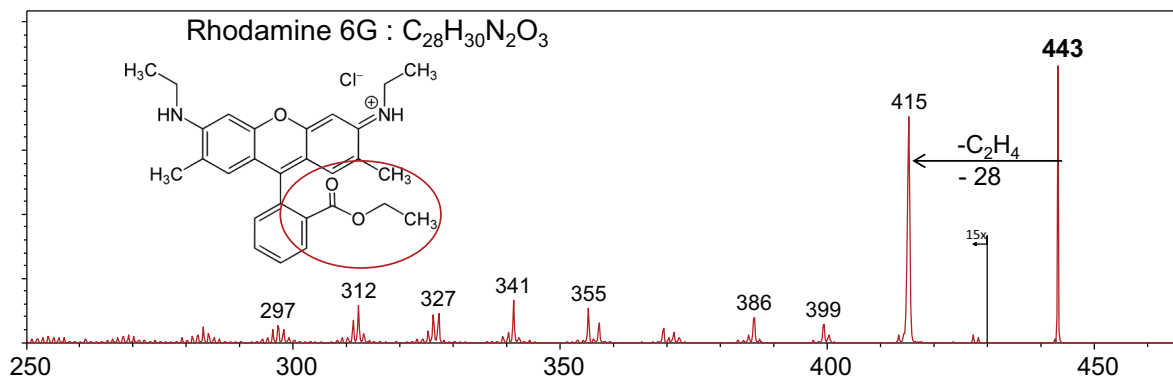
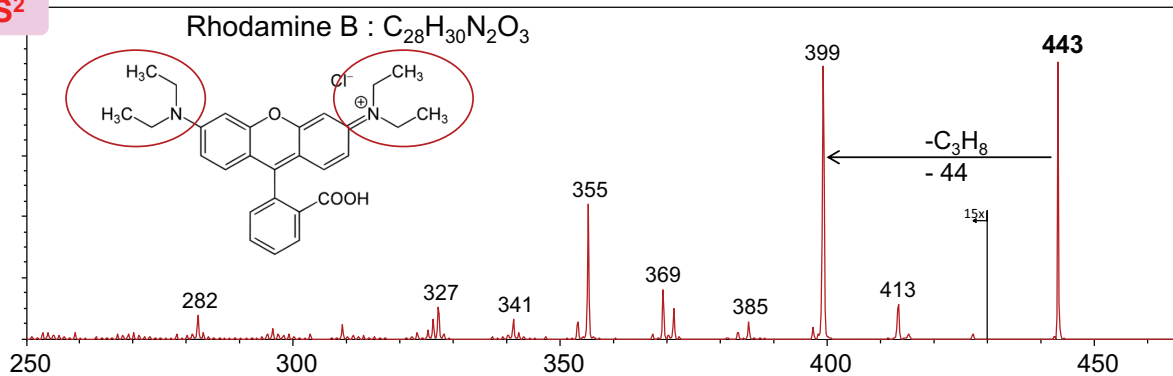


- ①MS¹・MS²データ同時検出
- ②プリカーサーセクター
ピーク選択幅 1 Da以下
- ③高エネルギーCIDを採用
約1.5 keVのエネルギー
- ④従来同様の高速な測定
TOF-SIMSの長所
・最表面、高感度
・高スループット
を維持しつつ、MS/MSが可能

1. 詳細な分子構造解析
2. 標準試料との照合
3. フラグメントピークの関連付け
4. MS/MSイメージング –指定成分の抽出–
5. 無機系ピークの同定
6. MS/MSデータベースとの照合

1. 詳細な分子構造解析【構造異性体の違いを識別】

MS²

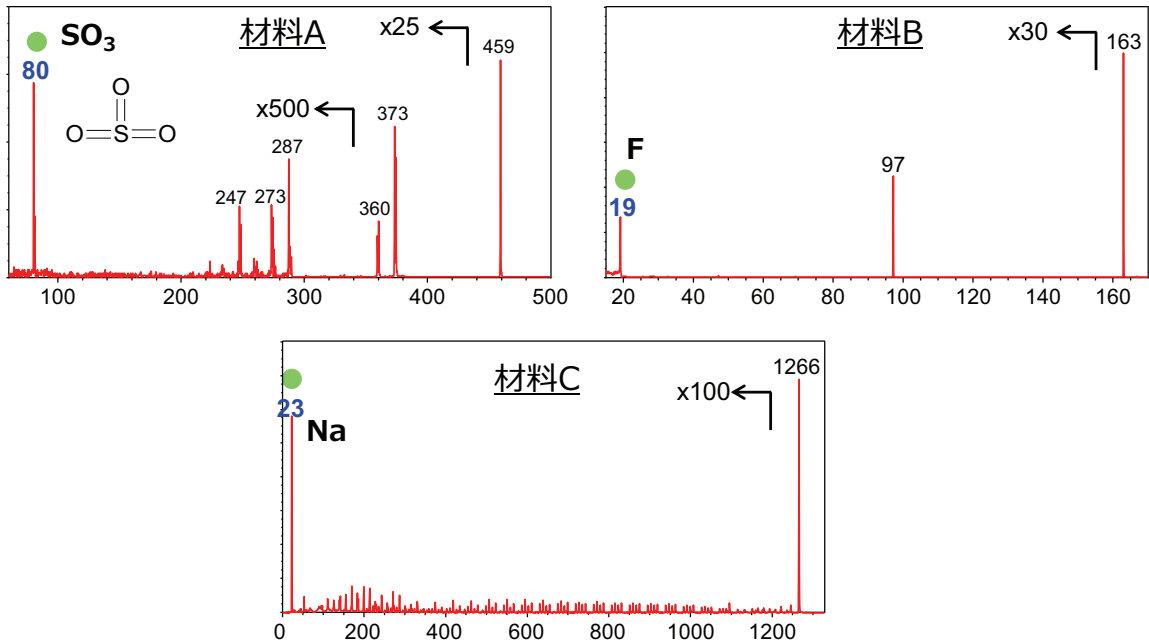


化学式が同じで分子構造が異なるケースは少なくない。MS/MSにより識別可能！

1. 詳細な分子構造解析【部分構造や末端基に関する情報】



MS²

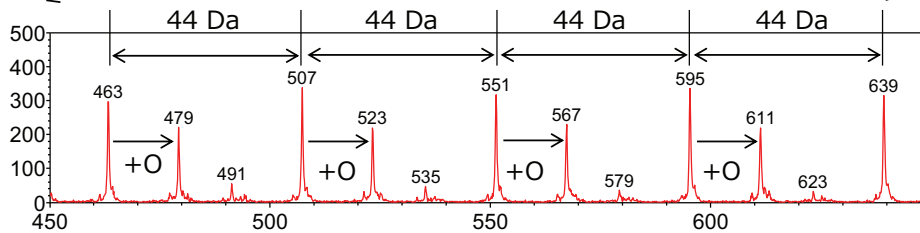
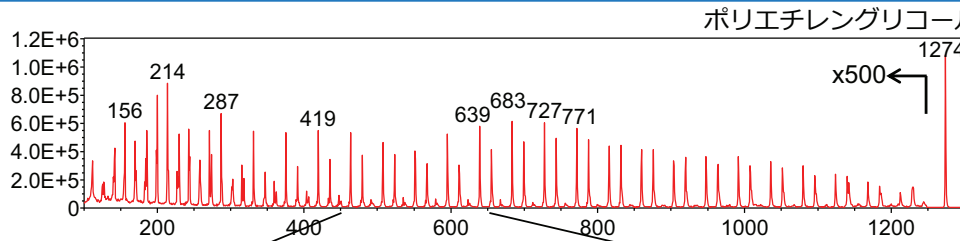


末端基の情報が成分同定の手掛かりになることがある

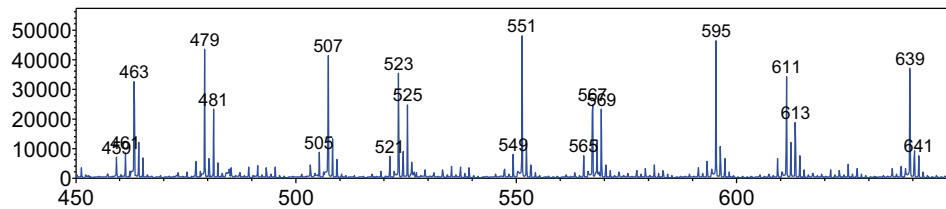
1. 詳細な分子構造解析【周期構造に関する情報】



MS²



MS¹

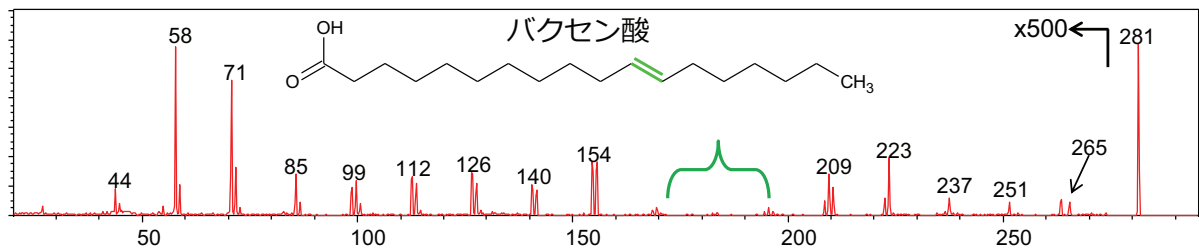
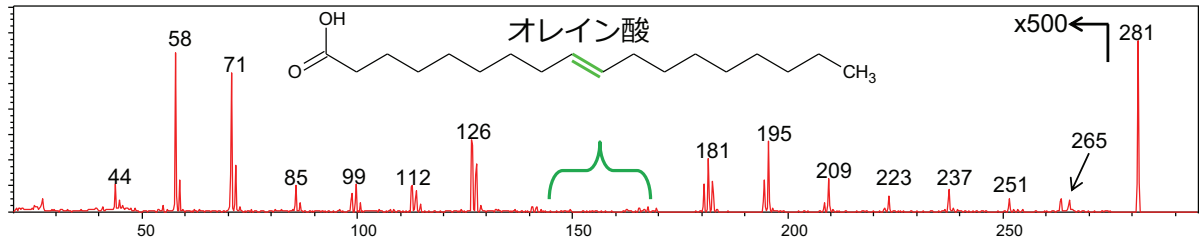
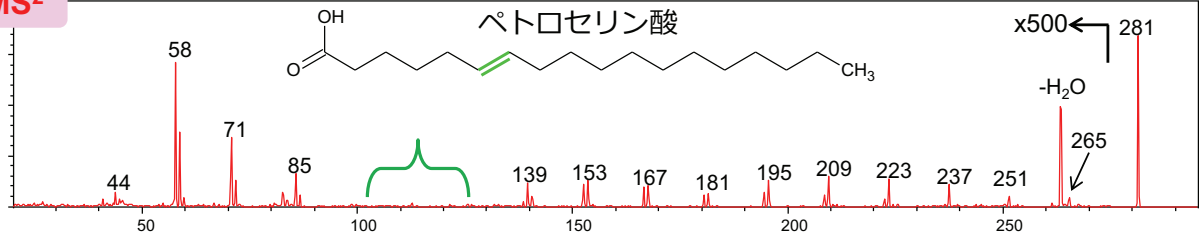


選別した分子が繰り返し構造を持つ場合、その周期の情報が得られる

1. 詳細な分子構造解析【2重結合の位置】



MS²



2重結合の有無やその位置の情報が得られる

PAGE. 17

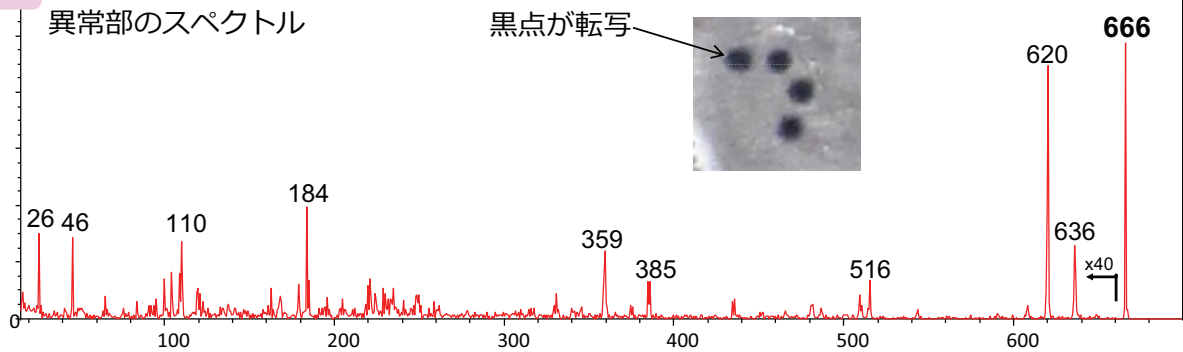
2. 標準試料との照合【同一成分かどうかの判定】



MS²

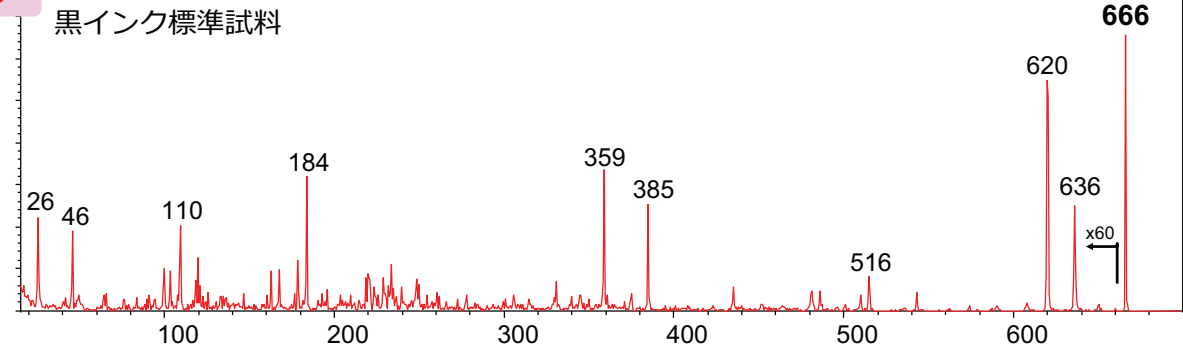
異常部のスペクトル

黒点が転写



MS²

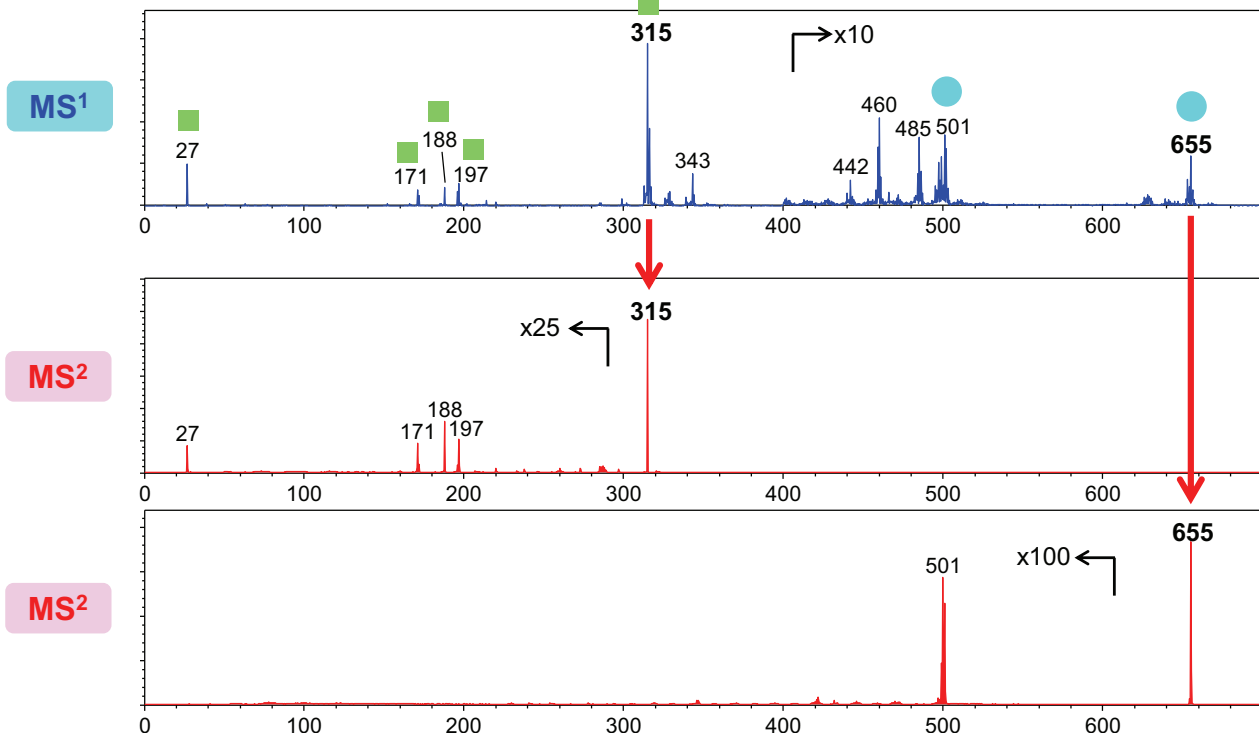
黒インク標準試料



標準試料との照合により成分が同じかどうか判定ができる

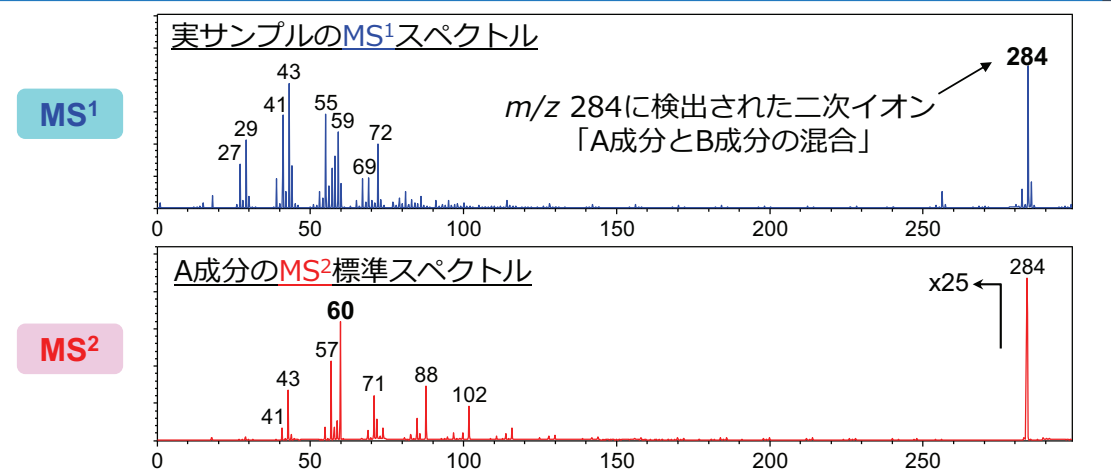
PAGE. 18

3. フラグメントピークの関連付け

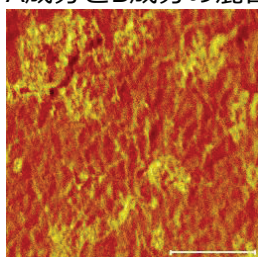


混合物のスペクトルを取り扱うことがほとんど
多数のピークが出現するスペクトルにおいてピークの関連付けが容易に

4. MS/MSイメージング【指定成分の抽出】

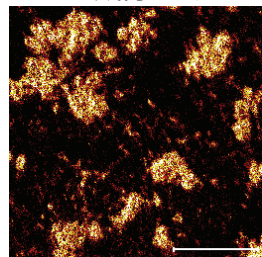


m/z 284のイメージ (MS¹)
A成分とB成分の混合



100μm

m/z 60のイメージ (MS²)
A成分のみ

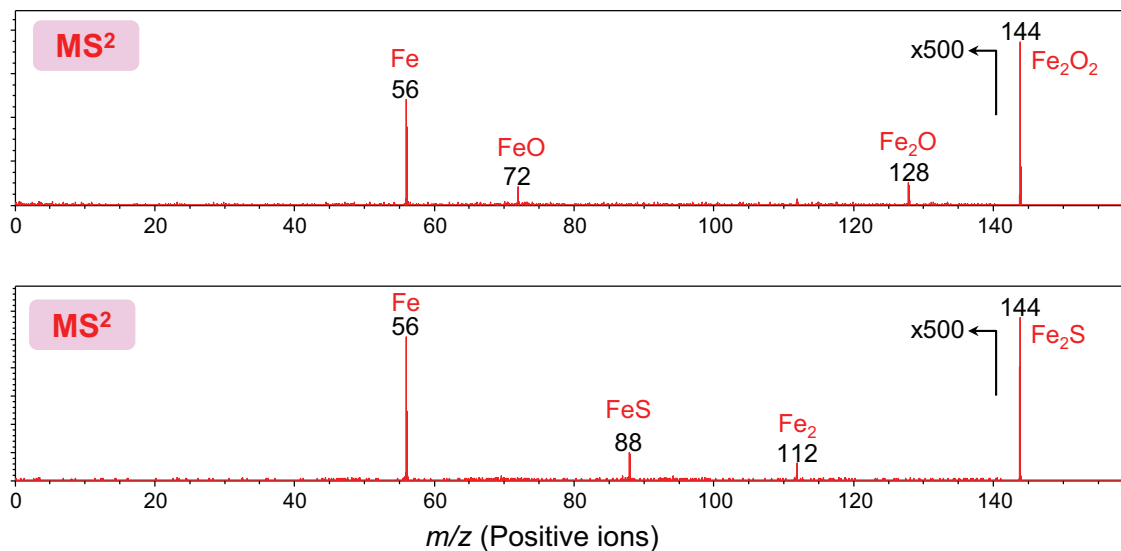


100μm

興味ある成分のみを抽出して
イメージングが可能



5. 無機系ピークの同定



分子イオンがシンプルなので無機系ピークの同定はさほど難しくない

6. MS/MSデータベースとの照合

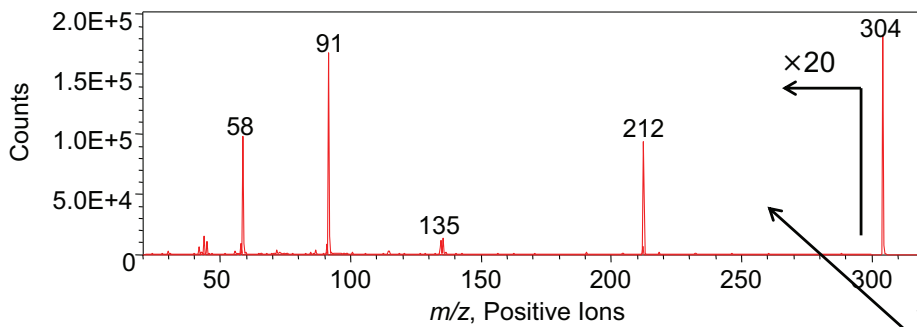


- **NISTデータベース**
米国立標準技術研究所(NIST)が販売しているデータベース。
最も広く利用されている。
- **MassBank** <http://www.massbank.jp>
慶應大学先端生命科学研究所 西岡孝明氏のグループによって
構築されたデータベース。約41,000スペクトル収録。
- **METLIN** <https://metlin.scripps.edu>
脂質、ペプチド、炭水化物、薬剤など96万種の分子の情報を含む。
簡単なユーザー登録が必要。
- **PubChem** <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
化合物ごとに分子構造、物理・化学パラメータ、スペクトル等を収録

6. MS/MSデータベースとの照合

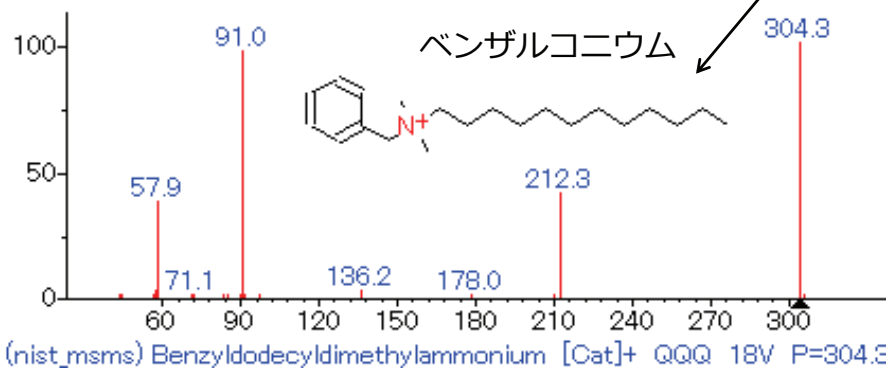


m/z 304のMS²スペクトル



相対強度は異なるが、出現Massは同じ

NISTデータベースに収録されているMS²スペクトル



PAGE 23

まとめ



TOF-SIMSは、クラスターイオンビームの実用化によりめざましい発展を遂げた。その一方で、難解なスペクトル解析の問題が顕在化した。

タンデム質量分析計 (MS/MS) を搭載したTOF-SIMS装置をリリースし、難解なスペクトル解析において大きな改善が見られた。

現在では膨大な数のピークからなるマススペクトルをデータベース化し、スペクトル解析に機械学習を利用する研究が盛んに行われている。