

応用物理
SIMS測定のためのプラスαの研究技術
--Manuscript Draft--

受付番号:	
論文種別:	基礎講座
標題:	SIMS測定のためのプラスαの研究技術
標題 (英語):	An added incentive for SIMS technique
ランニングタイトル:	SIMS測定のための+αの研究技術
筆頭著者:	松尾 二郎, 博士
全著者:	松尾 二郎, 博士
責任著者:	松尾 二郎, 博士 京都大学大学院工学研究科 宇治市, 京都府 JAPAN
分野:	2.2: 表面の物性; 2.7: 測定評価技術
追加投稿情報:	
質問	回答

SIMS 測定のためのプラス α の研究技術

松尾 二郎

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

〒611-0011 宇治市五ヶ庄 matsuo.jiro.7s@kyoto-u.ac.jp

An added incentive for SIMS technique

Jiro MATSUO

Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University,

Gokasho, Uji, 611-0011

進展著しい SIMS 法についてその基礎から解説し、本分析法を利用する際の手引きとしたい。特に有機材料の評価技術として、従来技術にはない特徴を活かした新しい応用分野を切り拓いていく際の指針となるように応用事例を紹介する。更に、最先端の SIMS 装置で可能となってきた新技術についてその有用性や可能性を議論する。今や表面分析技術として欠かせないツールとなっている SIMS 法の更なる展開やその研究動向について紹介する。

1. ま え が き

二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) とは、イオンビームを表面に入射し(一次イオンと呼ばれる)、表面から飛び出してくる(スパッタリング)二次イオンの質量を分析することで、表面の組成や元素・分子分布を計測する技術である¹⁻⁴⁾。SIMS 法の歴史は長く、本誌でもこれまでに多くの総説や新技術紹介などの優れた解説がある⁵⁻⁹⁾。SIMS 法では通常 keV のモノマイオンビームが用いられており、ppt(1兆分の1)に及ぶ検出感度で深さ方向の元素分析が可能という特徴を持ち無機材料の分析技術、とりわけ半導体中の不純物分析技術として、今やなくてはならない技術となっている。SIMS 法の無機材料への応用については優れた成書¹⁻⁴⁾があり、これから SIMS 分析を行う技術者の方たちにはそれらを読むことをお勧めする。本稿では、無機材料の SIMS 分析に加え、近年飛躍的に発展している有機物や生体高分子といったソフトマテリアルの SIMS 分析法も解説する。

有機分子の結合エネルギーは数 eV 程度と keV の運動エネルギーを持つ 1 次イオンから見ると極めて低く、1 次イオンが入射すると有機分子の結合を切断し分子を壊してしまうため、有機材料をイオンで分析することは原理的に難しい。A. Benninghoven らは 1969 年にイオン照射量を極めて低く抑える($<1 \times 10^{12}$ ions/cm²) ことで有機分子が壊れてしまう前に SIMS 分析を行う Static-SIMS 法¹⁰⁾を開発し、keV のイオン衝突でも二次分子イオンが表面から飛び出すことを明らかにした。しかし、イオン照射量の多い深さ方向分析や質量イメージングへの適用は困難であり、その利用は限定的であった。

一方、イオンと固体との相互作用の研究の進展により、通常の SIMS 法では用いられない MeV, GeV の高エネルギーイオンやクラスターイオンによる高励起相互作用が見出された¹¹⁻¹³⁾。これらの新規現象を活用できる新たな 1 次イオンビームを SIMS 法に適用することで、有機 SIMS 分析法は飛躍的に発展し、今や数千 Da(Dalton:統一原子質量単位)の生体高分子も検出で

きるようになった¹⁴⁾。さらに、二次イオン質量分析器も最新の質量分析技術を取り入れることによって質量分解能や分子構造決定力が飛躍的に向上した。

本稿では、SIMS 法の基礎から最新の応用まで幅広く紹介し、一人でも多くの方が SIMS 法を活用できるようになること、また SIMS 法に新たな研究開発を進める一助となることを期待する。

2. 1. イオン衝突と二次粒子放出

keV の運動エネルギーを持つ粒子が入射すると原子核同士の相互作用により、入射イオンと表面原子との衝突により運動エネルギーが次々に付与され(衝突カスケード)、表面から原子が飛び出してくる¹⁵⁾。固体中でのイオン衝突は SRIM¹⁶⁾と呼ばれるモンテカルロプログラムでシミュレーションすることができ、欠陥形成やスパッタなどの様子を視覚的にも理解することができる。スパッタされた粒子の一部がイオン化しており、これを質量分析する手法が SIMS 法である。イオン化された粒子の割合は極めて低く、Ar を 1 次イオンとして用いた場合には、**図 1**に示すように正の二次原子イオン収量は数桁に渡って変化している¹⁷⁾。これは原子のイオン化エネルギーの違いによるものであり、希ガスな

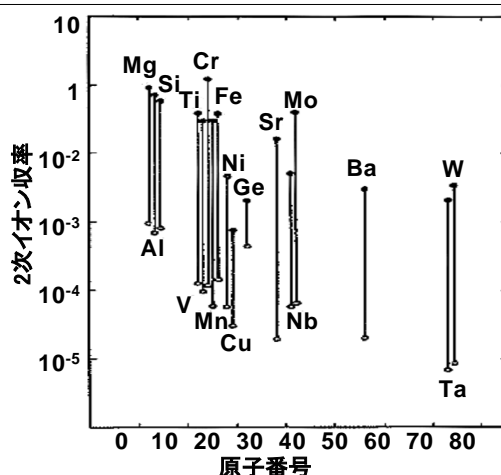


図1 二次イオン収率の原子番号依存性。正イオンの場合には原子のイオン化ポテンシャルに依存しており、数桁に渡り変化する。

どのイオン化エネルギーの高い原子ではイオン化率は極めて低く、アルカリ原子では高い。負イオンについても同様であり、電子親和力の違いに応じて数桁に渡ってイオン化率は変化する。イオン化率は感度に直結するので、原子に大きく依存するのは問題であるが、SIMS 法では1次イオン種を選択することでこの問題を緩和している。例えば正イオンを測定する場合には、酸素を1次イオンビームとして用いると表面が酸化され正イオン化効率が高くなる。同様に Cs イオンを1次イオンとして用いると、負イオン化効率が高くなる。このため、多くの市販の SIMS 装置では1次イオンとして Cs や O イオンを利用して、感度向上をはかっている。また、二次イオン収率は表面状態に極めて敏感であり、“マトリックス効果”と呼ばれ表面組成にも依存している¹⁾。このため、SIMS 法で定量分析を行う際には十分な注意が必要である。

2.2. SIMS 法による半導体中の不純物の深さ分析

半導体中の不純物分析は SIMS 法が最も広く用いられている分野であり、高感度を活かし極微量の不純物分析が実用化されている。特に、不純物を深さ方向に分析できる技術として半導体デバイス開発には今や欠かせない分析手法となっている。半導体デバイスの微細化に伴い不純物分布も極めて浅くなっており、その分析には様々な工夫がなされている。図2に SIMS 法により Si 中のボロンの深さ分析を行った結果を示す。250eV、700eV の低エネルギーの酸素イオンを1次イオンに用いて表面に局在しているボロンの深さ分布を測定した。700eV、250eV と1次イオンのエネルギーを低くすると深さ分布は浅くなっているが、250eV と極めて低いエネルギーを用いてもイオン照射によるミキシングやノックオンの影響でボロンの分布が広がっている様子が判る。このように深さ分析を正確に行うためには低エネルギーのイオンが必須であるが、空間電荷効果により電流密度が下がってしまうことやスパッタ率の低下などにより分析時間が長時間になってしまうという課題がある。しかし、 10^{16} atoms/cm³ 以下の不純物を分析する手法は他にほとんどなく、SIMS 法に掛かる期待は大きい。

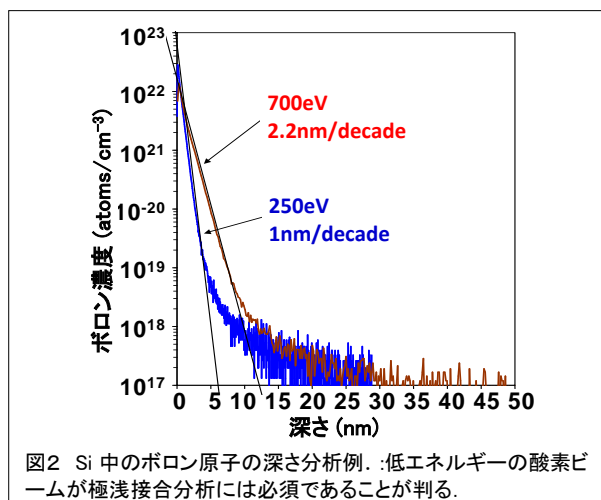


図2 Si 中のボロン原子の深さ分析例。低エネルギーの酸素ビームが極浅接合分析には必須であることが判る。

2.3. 有機分子の SIMS 分析

既に述べたように1次イオンによって有機分子が壊されてしま

う(フラグメント)ため、イオンドーズ量を 10^{12} ions/cm² 以下に制限する Static-SIMS と呼ばれる手法が有機分子の分析に用いられてきた。入射イオンをパルス化して、二次イオンの飛行時間から質量を測定する TOF-SIMS 装置が開発され^{18,19)}、すべての二次イオンを一度に分析することで少ないドーズ量で効率よく SIMS スペクトルを測定できるようになった。しかし、分子量が大きくなると二次イオン収量が低下するため、その応用は限定的であった。

MeV、GeV の高エネルギーイオンやクラスターイオンなど通常の SIMS 法では用いられていなかった新しいイオンによる高励起相互作用が見出された¹¹⁾。例えば、クラスターイオン衝突により表面が高密度に励起され、スパッタ率や二次イオン収率が著しく高くなるなど、クラスター特有の非線形効果が明らかにされた^{12, 13)}。SF₅^{20, 21)}、Bi_n^{22, 23)}、C₆₀^{24, 25)} や Ar クラスターイオン²⁶⁻³⁰⁾ を1次イオンとして用いるいわゆるクラスター SIMS 法が開発され、有機分子の SIMS 分析は飛躍的に発展した。

C₆₀ や Ar クラスターイオンは有機分子にほとんどダメージを与えることなくスパッタできるため、“Molecular Depth Profiling” と呼ばれる有機材料の深さ分析が実現された^{26, 27)}。例えば、Ar₂₀₀₀ を 10keV に加速すると、Ar 原子一つの持つ運動エネルギー(速度と言い換えてもいい)は、5eV/atom と有機分子の結合エネルギーと同等となる。このため、有機分子に損傷をほとんど与えることなくスパッタすることが可能となる。イオンビームを用いて有機分子を損傷なくスパッタすることはこれまで不可能と考えられていたが、等価的に超低エネルギーイオンビームであるクラスターイオンを用いることでブレイクスルーが実現できた。これにより、他の分子イメージング法では難しい有機材料の3次元分析も実現され、広く実用的に用いられている。

このような大きなクラスターイオンビームは、高圧ガスをノズルから真空中に噴出して形成するガスクラスターイオンビーム(GCIB)技術を用いており、この技術の実用化には我が国が大きく貢献し、世界をリードしている^{28, 29)}。GCIB 法は SIMS だけでなく XPS 法でも広く実用化されており、今や表面分析装置で“*de facto*”技術として、世界中で広く用いられている。

通常の有機 SIMS 法で問題となる Static-Limit がないガスクラスターイオンビームを1次イオンとして用いると、ドーズ量を 10^{12} ions/cm² 以上にすることができたり、Bi_nなどの小さなクラスターイオンよりフラグメントが少なく質量数の大きな分子に対するイオン化率が高いという特徴があり、近年応用が進んでいる生命科学分野に適している¹²⁾。また、ガスクラスターイオンを収束する技術も着実に進歩しており、1μm 程度まで収束することが可能となっている³⁰⁾。組織切片や培養細胞などの生体試料の分子イメージング技術にクラスターイオンを1次イオンとする SIMS 法が用いられている。高い空間分解能を活かし、薬物動態解析やメタボロミクス解析などに活用されている。空間分解能が高くなると感度向上も必然的に求められている。GCIB 法では、様々なガス種をクラスター化することが可能であり、様々な種類のガスクラスターを用いてイオン化率を向上させる研究が盛んになっている。例えば、Manchester 大学のグループでは GCIB 技術を使って H₂O や CO₂ といった分子をクラスター化してイオン化率を

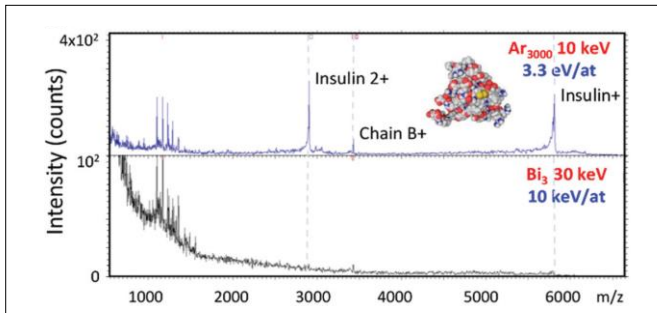


図3 Ar クラスタと Bi クラスタで測定したインシュリン分子の SIMS スペクトル. Bi クラスタでは分子イオンが観測できず小さなフラグメントイオンのみが見られるが, Ar クラスタを使うとインシュリン分子(6000Da)の検出が可能となる.

10 倍以上向上させている³¹⁾. 有機分子[M]の場合には水素が付加してイオン化する[M+H]⁺として分子イオンが検出されることが多く, H₂O 分子の水素原子がイオン化に寄与していると考えられているが, 詳細なメカニズムは不明である.

3. 1. 新しい質量分析器を用いた有機 SIMS 分析

クラスタイオンビームなどの利用が進み, 図3に示すように Ar クラスタを使うと Bi クラスタでは観察できないインシュリン分子など数千 Da を超える生体高分子の検出が可能になってきた¹²⁾. その一方で, 分析できる質量数の拡大に伴って, 質量電荷比 (m/z) が判っても, それがどのような分子なのかを決定することができなくなってきた. 特に, 生命科学で扱う細胞などには, 様々な生体分子が含まれており, その SIMS スペクトルは極めて複雑である. 例えば, 細胞膜やシグナル伝達物質である脂質分子は SIMS 法でよく分析される対象であるが, 数千にも及ぶ異なる種類の脂質分子が存在することが知られており, 極めて多様な分子構造を持っている. また, 故障解析など実用的な応用例でも, どのような分子が故障の原因になったのかを m/z から決定することが難しくなっている.

このため, 最新の SIMS 法では 2 つの異なるアプローチによって, これらの分子同定の問題を解決しようとしている. 一つの方法は質量分解能を数十万とこれまでの TOF-SIMS 法に比べて一桁高い質量分析器を用いることである. これまでに FT-ICR 型質量分析法³²⁾や Orbitrap 形質量分析法³³⁾を使った例が報告されており, Orbi-SIMS 装置として市販が開始された³⁴⁾. この装置の開発者の I. Gilmore らにより高質量分解能を活かした生命科学分野での様々な応用例が報告されており³³⁾, さらなる進展が期待できる.

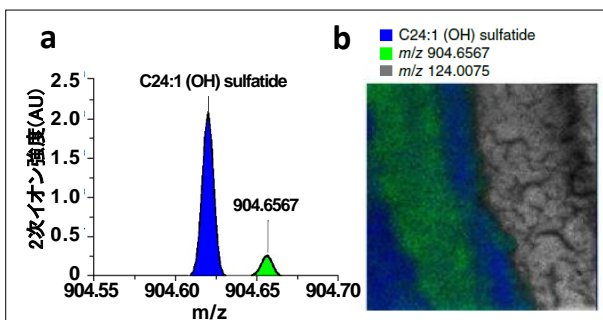


図4 ラット海馬からの SIMS スペクトルとその分子イメージ. 僅か 0.04Da 違う二つのピークが見られ.それぞれ空間的にも異なる分布となっている.

1 次イオンに Ar クラスタを用い高質量分解能質量分析器を使ってマウスの海馬を測定した例を図4に示す³³⁾. 切片からの SIMS スペクトルの $m/z=904$ 近辺を拡大すると, 904.6201 と 904.6567 に僅か 0.0366 違いの二つのピークが観測されている(図4-a). また, 図4-b はそれぞれの質量イメージ像をオーバーレイした結果であるが, 二つのピークの空間分布が異なっていることが明瞭に観察されている. このように質量数のわずかな違いを区別することが, 多様な分子からなる細胞や組織切片の分析には極めて重要であることがわかる. Orbi-Trap のように数十万の質量分解能を有する質量分析器を使う手法は, 生命科学分野に SIMS 法を応用していくときに大きな武器となっている³⁵⁾.

また, もう一つの方法では特定の m/z の二次イオンを選択しガス分子に衝突させ二次イオンの分解片を再度質量分析する手法である³⁶⁻³⁸⁾. この手法では, 分子分解片が元の分子構造を反映したものであることを利用しており, 質量分析の分野では”MS/MS 法”と呼ばれて広く活用されている³⁹⁾. これまでに様々な分子の分解片スペクトルが測定されており, NIST がデータベースを構築している⁴⁰⁾. このデータベースと照合することで分子を同定することが可能になっている. その一例としてポリマーフィルム表面にある分子を MS/MS 法により分析した測定例を図5に示す⁴¹⁾. ポリプロピレンフィルムを SIMS 法により 3 次元質量イメージングすると, 図5-a のような TOF-SIMS スペクトルが得られ, $m/z=284.29$ に特異的なピークが見られた. このピークの 3 次元質量イメージ像(図5-b)からわかるように, この分子は表面の局在した分子であることがわかる. MS/MS 法でこのピークの分子構造を調べると図5-c に示すような分解片スペクトル (MS/MS スペクトル) が得られ, この分子は図5-d に示すようなオクタデカンアミド(C₁₈H₃₈NO⁺)であることが分かった. この分子は金型の離型剤であり, それが表面に残留していることが明らかになった. 質量数から分子構造を決定することは容易ではないが, MS/MS 法を用いることで高い確度でピークの帰属が可能となってきた.

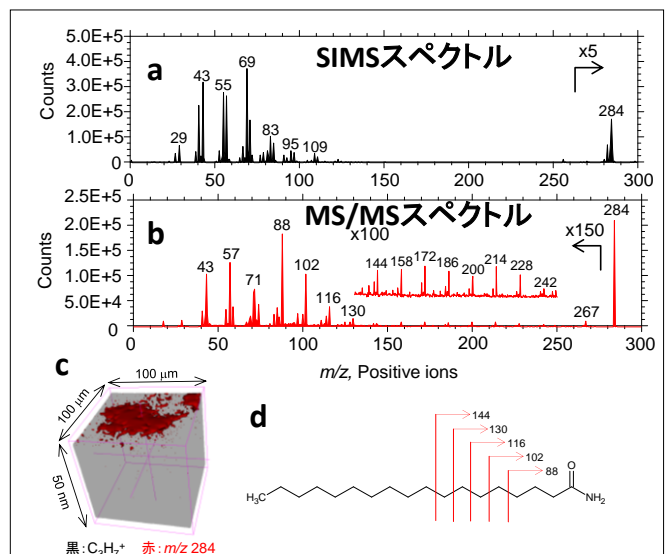


図5 ポリプロピレン薄膜の SIMS 測定結果. a SIMS スペクトル, b 284 に対する MS/MS スペクトル, c $m/z=284$ の 3D 分子イメージ像, d MS/MS スペクトルから同定したオクタデカンアミドの分子構造.

3. 2. MeV-SIMS 法と大気圧下での SIMS 測定

イオンが固体に入射すると、低エネルギーでは核的阻止能が支配的であるが、MeV 領域になると電子的阻止能が支配的になる。MeV オーダーの高速重イオンを使うと、電子励起が起こり二次分子イオンの収量が高くなる。この手法では Cf の核分裂片を用い PDMS (Plasma Desorption Mass Spectroscopy) と呼ばれた⁴²⁾。

我々は高速重イオンの持つ高い二次分子イオン収率を活かし、マイクロオーダーに収束した MeV イオンビームによる有機分子の質量イメージング法を開発した⁴³⁾。この手法は MeV-SIMS と呼ばれ、世界各国で研究開発が進んでいる⁴⁴⁻⁴⁷⁾。イオンのエネルギーを高くし数 MeV を超えると、二次イオン収率が 1000 倍以上に上昇する。

このように MeV-SIMS 法は異なる励起原理を使うという特色があるが、MeV イオンの持つ高い透過性を活かし、大気圧下での SIMS 測定を実現する“Ambient-SIMS”といわれる方法も開発している。高速重イオンの飛程は極めて長く、6 MeV Cu イオンでは大気圧でも 35mm となる。一方、10keV の Cu イオンでは、0.01 気圧でも 11 mm と極めて短い。二次分子イオンの収率が高いという特徴を持つ高速重イオンを使い表面の化学状態を大気圧下で測定することが可能となる。この手法の特色としては、含水試料、揮発性試料などの分析が可能となり、これまで超高真空下で行われていた SIMS 分析に新しい可能性を拓く手法であると期待されている^{48, 49)}。

大気圧下でシリコン基板上に滴下した水滴からの SIMS スペクトルを図6に示す。SIMS スペクトルには水分子のモノマー、ダイマー、トリマー、テトラマーなどの多量体イオンが見られている。最も強度の高いイオンは三量体であり、一量体は少ない。高速重イオンが大気中を通過するときには、水分子の周りに存在する水蒸気(多くの場合にモノマー)も同時にイオン化してしまう。このため、モノマーは水滴由来なのか気相中で生成したのかを区別することが難しい。しかし、ダイマーやトリマー、テトラマーという多量体は液相由来であることが知られており、このように水の多量体が見られるということは、これらの多量体イオンが水滴から生じた二次イオンであるということを示している。室温における水の蒸気圧は 3200 Pa と極めて高く、これまで水滴を SIMS 測定することは不可能であった。しかし、大気圧下でも十分透過する高速重イオンを使うことにより、液相の水の SIMS スペクトルを測定することが可能となった。

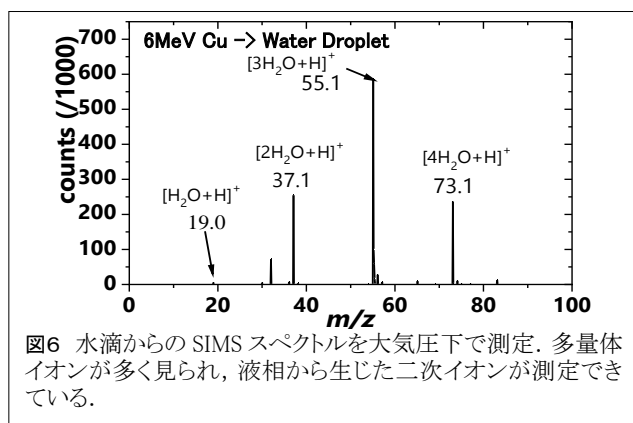


図6 水滴からの SIMS スペクトルを大気圧下で測定。多量体イオンが多く見られ、液相から生じた二次イオンが測定できている。

揮発性の液体表面からは多量の分子が脱離しているが、その分子が液体表面に再吸着し動的な平衡状態を保っている。真空下では脱離が優勢となり、再吸着はほとんど起こらないため液相はすぐに消滅してしまう。水の場合には大気圧下でも脱離が起こり、水滴は数十分で消滅してしまう。しかし、湿度が高い環境下や基板温度が低いと再吸着が優先的に起こり、水滴は消滅しない。このような表面の動的平衡過程は、実用触媒や Li イオンバッテリーなど様々な分野で利用されており、“Ambient-SIMS 法”や大気圧下でのオペランド計測などこれとは異なる新しい分野への応用が可能となる。このように、高速重イオンを用いる SIMS 法を使うことによって、揮発性分子、液体表面、固液界面など全く新しい分野への展開が進んでいる。

4. おわりに

SIMS 法が開発されて既に半世紀以上が経過し、表面分析技術として広く実用的に用いられている。分析対象が無機物から有機物さらには生体高分子へと拡大していくにつれ、様々な新技術が導入され発展してきた。

有機材料を無損傷でスパッタできる GCIB 技術の導入がブレークスルーとなり、有機材料の SIMS 分析法は飛躍的に発展し 3 次元で分子分布を可視化することなども実現されている。また、大気圧下での SIMS 測定を実現できる高速重イオンによる“MeV-SIMS”法も開発されてきた。両イオン種ともこれまで使ってきた keV のイオンビームとは本質的に異なる相互作用を有しそれを用いることで、新しい可能性を切り拓いてきた。これもイオンと固体との相互作用の研究など基礎的なデータの積み重ねの成果である。さらに、多様な分子からなる生体材料を分析するために、Orbi-Trap や MS/MS 法等が SIMS 法に導入され、分子同定能力も格段に向上した。

また、高空間分解能、表面敏感という特徴を持つ SIMS 法のさらなる発展のため、1 次ビーム径の縮小になども着実に進歩しており、高空間分解能の分子イメージング法も可能となってきた。しかし、空間分解能を向上させるためには高感度化も同時に必要となり、二次イオン収率の改善が喫緊の課題となっている。そのため、様々なイオンビームを SIMS 法に応用する試みが行われておりその進展が期待される。また、このような新しいイオンの衝突過程は未だ十分理解されておらず、基礎的な研究の着実な進歩も実用的な手法を確立するためには極めて重要である。

画期的な新技術と言ってもそのスタートは極めて単純な動機に基づいていることが多く、例えばクラスターイオンを使うと等価的に低エネルギーになり分子を壊さないというアイデアそのものは誰にでも理解できる。しかし様々な課題を乗り越えて実現することは容易ではないが、失敗を恐れず可能性を追求することが成功への唯一の道である。ドローバックがあっても際立った特徴を持つオリジナリティーの高い研究を行うことで新しい地平は切り拓かれていく。本稿が、有機化学や生命科学の研究者にとって進展著しい SIMS 法の理解の一助となり、新しい SIMS 法の研究開発に繋がれば幸いである。

謝 辞

本稿を執筆するに当たり様々な議論を頂いた京都大学の瀬木利夫博士、名古屋大学の青木学聡博士、横浜国立大学の藤井麻樹子博士に御礼申し上げる。また、アルバックファイ社の宮山卓也博士、飯田真一博士には最新の SIMS 分析に関するデータを提供頂いた。ご好意に感謝する。

文 献

1. 表面分析:SIMS 二次イオン質量分析法の基礎と応用 アグネ出版 D. Brigs, M. Sear 編著,志水 隆一,二瓶 好正監訳
2. J.C. Vickerman and D. Briggs (Eds) "TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry, 2nd Edition.", (IM Publications, Chichester, 2013)
3. C.M. Mahoney (Ed.): "Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications" (John Wiley & Sons, Inc., 2013)
4. 二次イオン質量分析法 丸善出版 表面科学会編 (1999)
5. 永山 進, 工藤 正博, 応用物理 59 号 375 (1990)
6. 松尾 二郎, 応用物理 79 号 326 (2010)
7. 片岡 佑治, 応用物理 79 号 321 (2010)
8. 松尾 二郎, 応用物理 83 号 371 (2014)
9. 青柳 里果, 応用物理 91 号 151 (2022)
10. A. Benninghoven, Phys. Status Solidi, 34 K169, (1969)
11. M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec, M.G. Blain, E.A. Schweikert, G. Ben Assayag and P. Sudraud, Nucl. Instrum. Methods, 1991, **B62**, 8
12. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda and A. Kirkpatrick, Mater. Sci. Eng., R34, 231 (2001)
13. 山田公: "クラスターイオンビーム基礎と応用"(日刊工業新聞社, 2006)
14. A Delcorte, V Delmez, C Dupont-Gillain, C Lauzin, H Jefford, M Chundak, C.e Poleunis, K. Moshkunov, Phy. Chem. Chem. Phys. **22**, 17427 (2020)
15. P. Sigmund, *Sputtering by Particle Bombardment I* (edited by R. Behrisch), Springer-Verlag Berlin, 1981
16. <http://www.srim.org/>
17. A. Benninghoven, Sur. Sci, **53**, 596 (1975)
18. B.T.Chait and K.G.Standing, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **40**, 185
19. P. Steffens, E. Niehuis, T. Friese, D. Greifendorf, and A. Benninghoven, J. Vac. Sci. Tech. **A3**, 1322 (1985)
20. A.D Appelhans, J.E Delmore, Anal. Chem., **61**, 1086 (1989),
21. G. Gillen, S. Roberson, Rapid Commun. Mass Spectrom. 1998, **12**, 1303
22. W. Swanson, Nucl. Instr. and Meth., **218**, 347 (1983)
23. F. Kollmer, App. Surf. Sci., **231-232** 153 (2004)
24. H. H. Andersen, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J. Chaumont, and H. Bernas, Phys. Rev. Lett. 80, 5433 (1998)
25. D. Weibel, S. Wong, N. Lockyer, P. Blenkinsopp, R. Hill, J.C. Vickerman, *Anal. Chem.* 2003, **75**, 1754
26. S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, Rapid. Commun. Mass Spectrom. 23, 1601 (2009).
27. J. Lee, S. Ninomiya, J. Matsuo, I. Gilmore, M. Seah and A. Shard: *Anal. Chem.* **82**, 98 (2010).
28. 山田公,松尾二郎, 「応用物理」 応用物理学会,第 6 6 卷,第 6 号,1997 年,pp.559-568.
29. 山田公: "クラスターイオンビーム基礎と応用"(日刊工業新聞社, 2006)
30. J. Matsuo, S. Torii, K. Yamauchi, K. Wakamoto, M. Kusakari, S. Nakagawa, M. Fujii, T. Aoki, and T.Seki, *Appl. Phys. Express* 7 056602, (2014)
31. S. Rabbani, R. Berrueta, T. Kohn, N. Lockyer, J. Vickerman, *Anal. Chem.*, **87**, 2367 (2015)
32. S. Maharrey, S. R.Bastasz, R. Behrens, A. Highley, S. Hoffer, G. Kruppa, J. Whaley, *Appl. Surf. Sci.* **231-232**, 972 (2004)
33. <https://www.iontof.com/hybrid-sims-m6-thermo-scientific-q-exactive-hf.html>
34. M. Passarelli, A. Pirkl, R. Moellers, D. Grinfeld, F. Kollmer, R. Havelund, C. Newman, P. Marshall, H. Arlinghaus, M. Alexander, A. West, S. Horning, E. Niehuis, A. Makarov, C. Dollery, I. Gilmore, *Nat Methods.* **14**, 1175, (2017)
35. M. Edney, D. Kim, D. Scurr., A. Ghaemmaghami, M. Alexander, *Anal. Chem.* **94**, 9389 (2022)
36. G Cooks and K. Busch, *Int. J. Mass Spectrom.* **53**, 111 (1983)
37. P. Thopan, H. Gnaser, R. Oki, T. Aoki, T. Seki and J. Matsuo : *Int. J. Mass Spectrom.* **430**, 149 (2018)
38. G Fisher, A. Bruinen, N. Ogrinc Potočnik, J. Hammond, S. Bryan, P. Larson and R. Heeren. *Anal. Chem.* **88**, 6433 (2016).
39. マススペクトロメトリー 原書 3 版, 丸善出版, J. Gross, 中村健道, 内藤 康秀, 平岡 賢三, 佐藤 浩昭 監訳
40. <https://chemdata.nist.gov>
41. 飯田 真一, G Fisher, 宮山 卓也, *ぶんせき* **2018-02**, 52, (2018)
42. D. F. Torgerson, R. P. Skowronski, R. D. MacFarlane *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1974; **60**: 616
43. Y. Nakata, Y. Honda, S. Ninomiya, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo *J. Mass Spectrom.* 2009; **44**: 128
44. B. Jones, J. Matsuo, Y. Nakata, H. Yamada, J. Watts, S. Hinder, V. Palitsin, R. Webb, *Surf. Interface Anal.* **43**, 249 (2011)
45. T. Tadic, I.B. Radovic, Z. Siketic, D.D. Cosic, N. Skukan, M. Jaksic, J. Matsuo, *Nucl. Instrum. Methods.* B332, Aug 2014
46. A. Wuher L. Breuer, P. Ernst, M. Herder, F. Meinerzhagen, M. Bender, D. Severin, A. Wucher, *Nucl. Instrum. Methods.* B424 (2018)
47. P. Schneider, P. Keller, I. Schubert, M. Bender, C. Trautmann, M. Dürr, *Sci. Rep.* **12**, 17975 (2022)
48. M. Kusakari, M. Fujii, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **39**, 265, (2014)
49. T. Seki, M. Fujii, M. Kusakari, S. Nakagawa, T. Aoki, J. Matsuo, *Surf. Interface Anal.* **46**, 1133 (2014)
50. Th. Lill, W. F. Calaway, and M. J. Pellin, *J. Appl. Phys.*, **78**, 505, (1995)



まつお じろう

松尾 二郎

京都大学大学院工学研究科(工学博士). 1984年富士通研究所入社.1994年京都大学工学研究科イオン工学実験施設. 2002年京都大学大学院工学研究科附属量子理工学教育研究実験センター.