

**飛行時間型二次イオン質量分析による
高分子有機材料分析手法の開発と基礎検討**

川 島 知 子

目 次

第1章 序論	5
1-1. はじめに	5
1-2. 有機デバイス開発における課題と分析による課題解決	6
1-3. 各種分析手法	14
1-4. 飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS)	18
1-4-1. TOF-SIMSの原理と特徴	18
1-4-2. 照射イオン	29
1-4-3. TOF-SIMSの課題	34
1-5. TOF-SIMSデータの解析手法	35
1-5-1. gentle-SIMS (G-SIMS) によるスペクトル解析	35
1-5-2. 多変量解析	37
1-5-3. 自己符号化器	39
1-6. 本論文の目的と概要	40
参考文献	43
第2章 TOF-SIMSにおける合成ポリマーのマススペクトル解析	46
2-1. はじめに	46
2-2. 実験	48
2-3. 結果および考察	50
2-3-1. 合成ポリマーの B_i 一次イオンTOF-SIMSマススペクトル	50
2-3-2. TOF-SIMSにおける開裂経路、フラグメントイオン構造検討	52
2-3-3. G-SIMS解析による開裂経路の検証	62
2-3-4. 熱分解MSによる、環化イオンの検証	66
2-3-5. 分子量が異なるポリスチレンのTOF-SIMSマススペクトル	66
2-3-6. 一次イオンの照射エネルギーが異なるTOF-SIMSマススペクトル	71
2-3-7. その他ポリマーの特徴となるフラグメントイオンと多変量解析による定性	71
2-4. まとめ	74
参考文献	76

第3章 一次イオンによる有機材料へのダメージに関する研究	78
3-1. はじめに	78
3-2. 実験	78
3-3. 結果および考察	79
3-3-1. Bi ₃ 一次イオンのポリスチレンへのダメージ	79
3-3-2. アルゴンクラスタースパッタによるダメージ層の評価	79
3-3-3. ダメージ層の厚み検討	85
3-3-4. ダメージ層の物性検討	88
3-4. まとめ	95
参考文献	97
第4章 微小ポリマー分析	98
4-1. はじめに	98
4-2. 実験	99
4-3. 結果および考察	99
4-3-1. アルゴンクラスタースパッタによる微小ポリマー分析における感度向上	99
4-3-2. フラグメントイオンマッピングによる定性	102
4-3-3. 多変量解析による定性	105
4-4. まとめ	107
参考文献	108
第5章 バイオ材料の分布分析手法検討	109
5-1. はじめに	109
5-2. 実験	110
5-3. 結果および考察	111
5-3-1. 皮膚中の美容成分分布分析(TOF-SIMSマッピング(従来手法))	111
5-3-2 多変量解析を用いた分布分析	114
5-3-3 アルゴンクラスタースパッタによる感度向上	115
5-3-4 分子量が異なるコラーゲンの定性	116
5-3-5 自己符号化器による検討	122

5-4. まとめ	124
参考文献	125
第6章 まとめ	126
謝辞	129
業績リスト	130

第1章 序論

1-1. はじめに

近年、商品の小型化に伴い、デバイスの微細化、薄型化が進んでいる。また、軽量化、高機能化、フレキシブル化などの需要の高まりにより、デバイスの主材料は無機材料から有機材料へ置き換わる傾向が見られる。微細化、薄型化が進む有機デバイスとしては、有機エレクトロルミネッセンスデバイス（ディスプレイなど）[1][2]、バイオセンサー[3]、光メモリー、有機半導体などが挙げられる。高機能な有機デバイスは、従来無かった新規材料開発に加えて、材料物性を最大限に引き出す、緻細で複雑なプロセス設計が必要不可欠である。有機材料は、環境の変化などに影響されて、材料構造が変わりやすいため、有機材料の僅かな構造、物性変化の分析がデバイス開発には重要である。また、製造プロセスでは、環境からの汚染やパーティクル混入[4]などが、デバイス特性悪化、生産性の低減を招くため、その原因を特定し対策する必要がある[5]。特に、微細化、薄型化した有機デバイスを開発し安定生産する上では、微小領域での有機材料の分析は非常に重要である。

また、近年の美容、健康への意識の高まりにより、生体に対する効果検証の要望が高まっている。生体に対する効果検証を行うには、生体への有効成分（微量有機材料であることが多い）の浸透性を、生体と区別して解析を行う必要がある。美容、健康機器を開発する上でも、生体に対する効果検証は重要であり、生体中の微量有機材料の分布分析は必要不可欠である。

有機デバイス開発においても、生体に対する効果検証においても、共通で必要になるのが、構造が似た有機材料を区別する定性分析、及び微小、微量有機材料の分布分析である。しかし、従来の分析手法には多くの課題がある。有機材料は、特定の元素（C、H、O、Nなど）で複雑に構成された構造を持つため定性が難しく、特に高分子有機材料（合成ポリマー、生体材料など）は、構造の違いを解析するのが困難である場合が多い。また、有機材料は分析プローブ（電子線、イオンなど）により損傷しやすく、分析できる手法が限定される。そのため、微小領域の有機材料の分布分析は非常に難しい。

本研究では、有機デバイス開発に必要な、従来困難であった微小領域の高分子有機材料（合成ポリマーなど）の分析手法を検討し、更にその背景の物理化学機構を研究することにより、実用化を目指した。また、開発した分析手法を応用検討することで、より定性が困難である生体材料中の高分子有機材料を、明確に分離して定性し、分布分析可能な分析手法の確立を行った。

1-2. 有機デバイス開発における課題と分析による課題解決

有機デバイス開発における課題、および課題解決のために、有機材料の微小領域の定性分析および分布分析手法の確立が重要であることを、有機 EL (electro luminescence) ディスプレイの例を用いて示す。まずは、有機 EL の発光メカニズムと開発の歴史について説明する。

有機 EL デバイスは、電極からキャリアを注入することで、有機薄膜から光を取り出すデバイスのことであり、有機発光ダイオード (organic light-emitting diode : OLED) とも呼ばれる。基本的な発光のメカニズムは、Bohr の原子モデルにより説明される。原子や分子は、最も低いエネルギーを持つ軌道に電子が詰まる基底状態と、高いエネルギーを持つ軌道に電子が移っている励起状態の双方の状態を取りうる。基底状態から励起状態に移るには、ある一定のエネルギーが必要であり、原子や分子の種類によって固有の値を持つ。エネルギーが高い励起状態から基底状態に電子が移動する時、光の放出が起こり発光する。仮想的二原子分子における、基底状態と励起状態のエネルギー順位の概念図[6]を、図 1-1 に示す。図 1-1 において、発光波長が複数あるのは、分子は多原子であるため、振動や回転の影響を受け、多くの安定なエネルギー状態を持つためである。

1960 年代には、有機物を発光させるために与えるエネルギーに、電界を利用した研究が進み、エレクトロルミネッセンス (electro luminescence : EL) と呼ばれるようになった。初期の有機 EL 研究では、芳香族炭化水素を用いたキャリア注入形有機 EL の動作機構が研究[7][8]された。

1980 年代に、コダック社の Tang ら[9]により、キャリア注入形有機 EL を薄膜、積層化した有機 EL 素子が提案された。Tang らが提案した、有機 EL 素子の構造を図 1-2 に示す。図 1-2 に示した有機 EL 素子は、透明電極である ITO 上に正孔輸送層のジアミン誘導体 (Diamin)、発光層のアルミキノリノール錯体 (Alq_3) 薄膜を設置し、その上に MgAg 陰極を設置したものである。発光材料と正孔輸送材料を分けて薄膜積層構造とすることで、EL 発光は有機材料界面領域の近くに閉じ込められ、仕事関数が低い MgAg を陰極にすることなどで、低電圧 (10 V 未満) でありながら、非常に明るい ($>1000 \text{ cd/m}^2$) 有機 EL 素子の作製を実現した。この有機 EL 素子は、有機材料層が 100 nm 以下であり、陽極、陰極を設置した有機 EL 素子全体でも、厚みは $1\mu\text{m}$ 以下の非常に薄いデバイスである。この Tang 提案のデバイス構造は、その後の有機 EL デバイス構造の基本となっている。

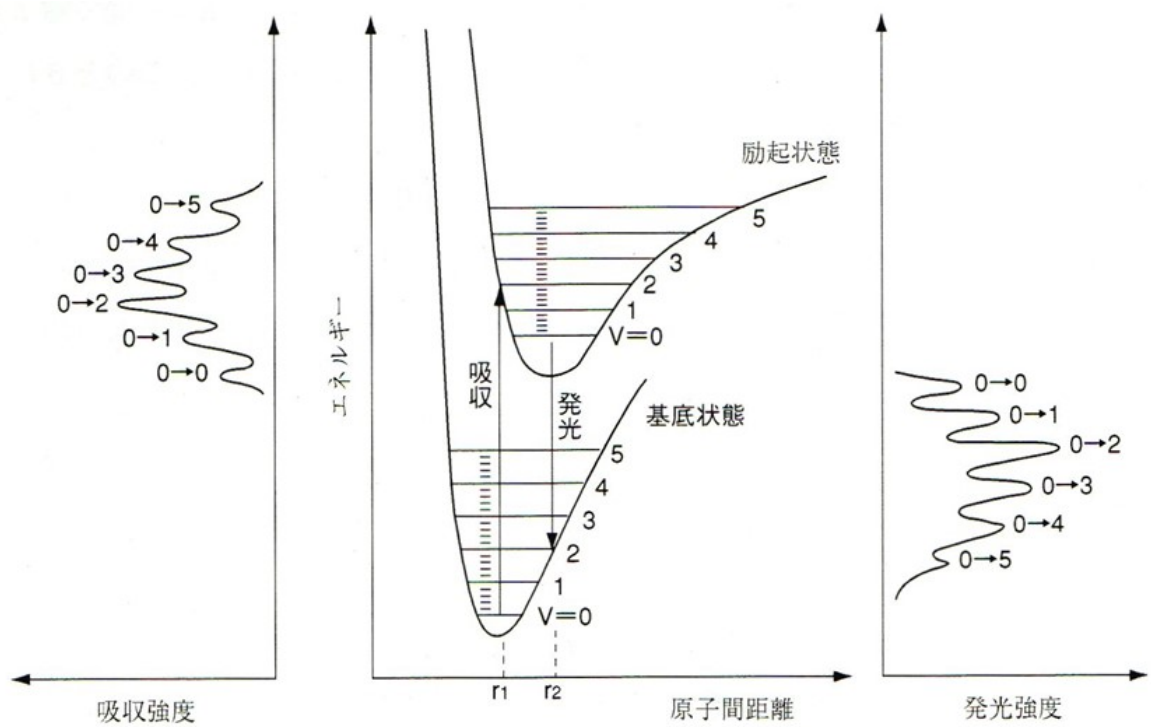


図 1-1 分子における光の吸収と発光概念[6]

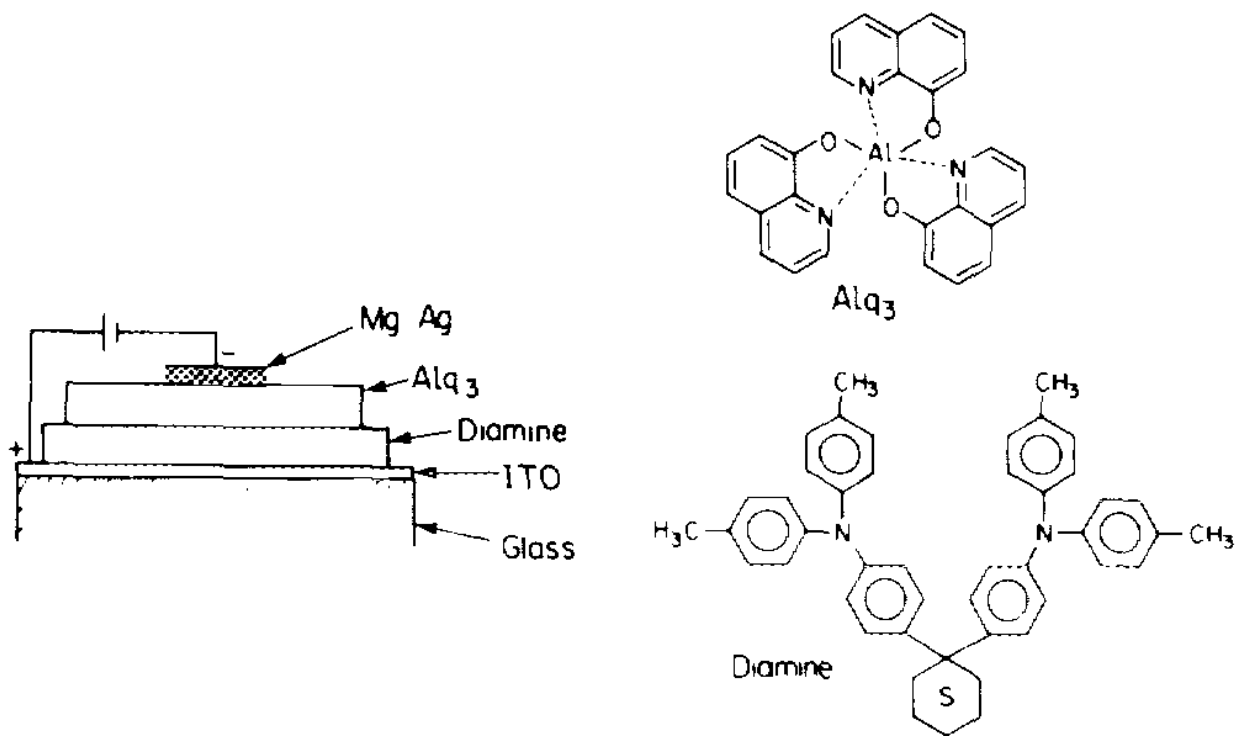


図 1-2 有機 EL 素子の構造例[9]

その後、発光効率や長寿命化技術を開発することで、ディスプレイパネルなどでの実用化[10][11]が進んだ。近年では、印刷により製造する技術も開発され、ディスプレイパネルの大型化、フレキシブル化[12]などの商品開発が進んでいる。

印刷技術を利用した有機 EL デバイスの構成図例を図 1-3 に示す。図 1-3 に示した有機 EL デバイスの構成は、トップエミッションと呼ばれる、上から光を取り出す構成となっている。構成は、大きく分けて、下から基板であるガラス、陽極、発光層、陰極、封止層となっている。また、バンクにより画素間を分離している。陽極、発光層、陰極厚みは、夫々数十 nm～数百 nm 程度である。各部位の役割と、代表的な作製プロセスを以下に示す。

陽極には、MgAg や AlNd などの金属を用いる。界面抵抗の低さや導電性の高さが必要特性であるのに加えて、トップエミッションの場合は、金属陽極に光を反射させる機能を持たせることで、上側に多くの光を集めることが出来る。陽極と発光層の間には、発光層に対して電子を注入しやすくする、電子注入層を設置するのが一般的である。金属陽極は、蒸着など真空環境で形成される。

バンクは、発光層間の壁を形成し発光層 (RGB) が混ざらないようにする機能を持つ。バンクサイズでディスプレイパネルのピクセルサイズが決まる。バンクは、フォトエッチングで形成し、素子の間隔(ピクセルサイズ)は数十 μm 、高さは 1 μm ～2 μm の構造である。発光層が親水性溶液(インク)で作製される場合は、バンク材料として疎水性の合成ポリマー材料などを用いることで、親水性のインクをはじいて、安定にピクセル内に発光層を設置させることができる。フォトエッチング工程は、常圧プロセスであるため、パーティクルの混入や汚染が起りやすい課題がある。

発光層は、インクジェットにより各ピクセルに印刷して形成する。インクジェットには、一般的に熱により溶剤を気化しインクを吐出させるサーマル方式と、圧電素子により電圧で変形させてインクを吐出させる圧電方式があるが、有機 EL デバイス形成には圧電方式が多く利用されている。発光材料と水などの溶剤などにより構成されるインクは、インクジェットにより吐出され、バンクで囲まれたピクセル内に設置される。インクジェットによる印刷工程では、インクの飛び散りなどにより、材料の混入が起こる場合がある。また、常圧プロセスであることよりパーティクルの混入や汚染が起りやすい。

陰極は、正孔注入能力が高い ITO を用いられることが多い。ITO とは酸化スズドープ酸化インジウム ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) であり、正孔注入特性が高いことに加えて、透明性の高い導電材料であり、光を取り出す構成に必要な不可欠な材料である。ITO は、真空環境でのスパッ

タにより形成する。

最後に、水や酸素がデバイス中に入り難い構造とするために封止を行う。封止は高さ数 μm の構造である。水や酸素は、金属陽極を酸化させることで界面抵抗を上げ、絶縁不良の要因となり、更に発光層材料の酸化劣化により発光性能を悪化させる。有機 EL ディスプレイに必要とされる、水の封止性能は $10^{-6} \text{ g/m}^2\text{day}$ 程度であり、他のデバイスに比べて非常に高い封止性能が求められる。封止工程は、常圧プロセスであることよりパーティクルの混入や汚染が起こりやすい。

印刷技術を利用した有機 EL デバイス作製プロセスで、最も課題となるのが、バンク形成、発光層印刷、封止などの、常圧で行われるプロセスである。真空環境でのプロセスと異なり、環境からの汚染やパーティクルが混入しやすい。混入したパーティクルを起点とする、電極間のショートや絶縁による初期の表示欠陥不良、更に長時間経過後に非表示部が増える不良の発生[12]などが、有機 EL デバイス開発を行う上では大きな課題となる。

有機 EL デバイスの開発を行う上では、初期不良の低減による品質の安定性向上やコスト強化はもちろんのこと、市場不良につながる、長時間経過後に発生する不良を完全に抑制することが非常に重要である。有機 EL デバイス特有の長時間経過後に発生する不良としては、封止不良による水や酸素の侵入を要因とした、電極や発光層材料の酸化劣化による輝度低下が挙げられる。部分的な輝度低下が起こるためダークスポットと呼ばれる現象が発生する[12][13]。図 1-4 に、有機 EL デバイスにおける、ダークスポットの発生事例[13]を示す。

長時間経過後に発生する封止不良の要因はデバイス厚みと同程度のサイズのパーティクルであることが多い。図 1-5 に有機 EL デバイスにサイズが異なるパーティクルが混入した場合の概念図を示す。デバイス厚みに対して十分小さい(数 $10 \text{ nm } \phi \sim$ 数 $100 \text{ nm } \phi$)パーティクルよりも数 $\mu\text{m } \phi$ 程度のパーティクルによる封止不良が起こりやすい。デバイス厚みよりも十分大きい($10 \mu\text{m } \phi$ 以上)のサイズのパーティクルは、初期不良で検出される場合が多いが、デバイス厚みに近い $1 \mu\text{m } \phi$ 程度のサイズのパーティクルは、長時間経過後に封止不良となる場合がある。特に、有機材料のように電導性が低い材料がパーティクルとして混入した場合は、初期検査での検出が難しく、より設計段階での、パーティクルの混入要因の特定や対策が重要である。しかし、従来の分析手法では、 $10 \mu\text{m}$ より小さい有機材料の定性を行うのは困難であった。

本検討では、先ず、従来困難であった、 $1 \mu\text{m } \phi$ 程度の微小有機材料 (合成ポリマーなど) の定性や分布分析可能な分析手法を確立することで、有機デバイスの開発に役立てた。

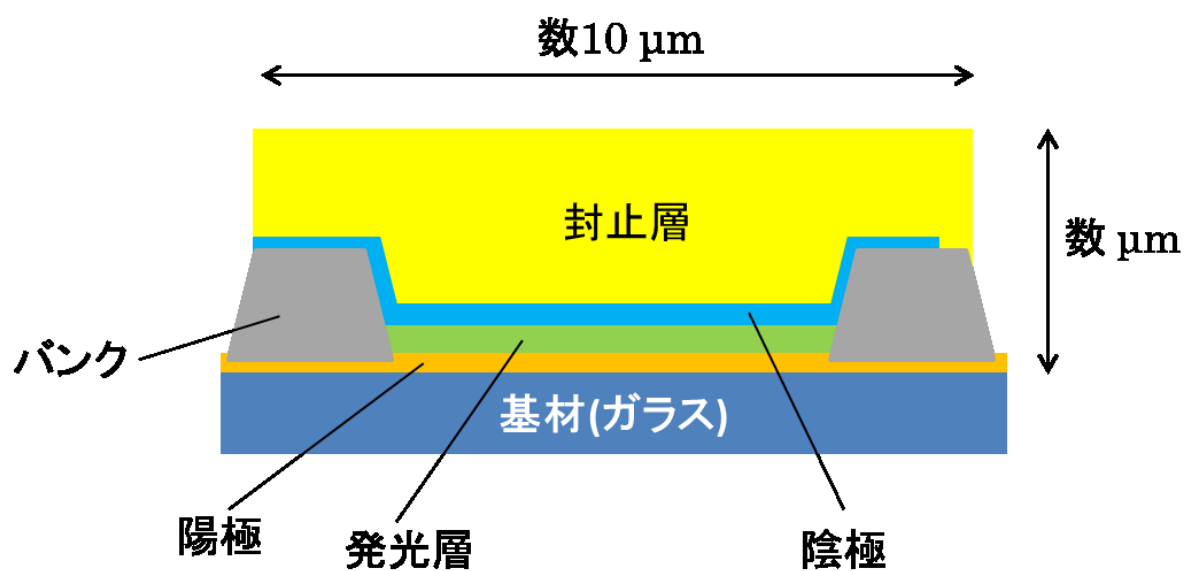


図 1-3 印刷プロセスの有機 EL デバイスの断面構造例

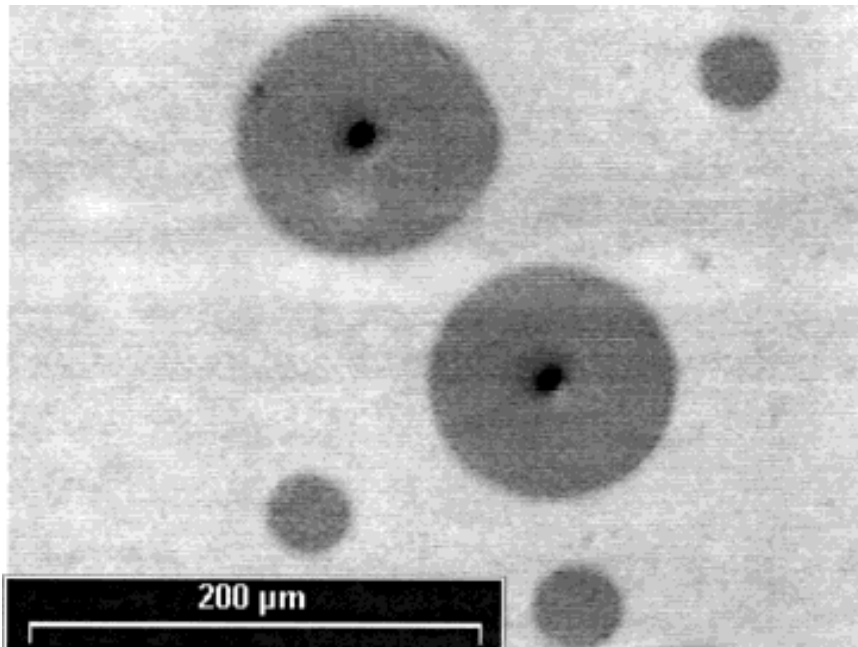


図 1-4 有機 EL デバイスにおける、ダークスポット[13]

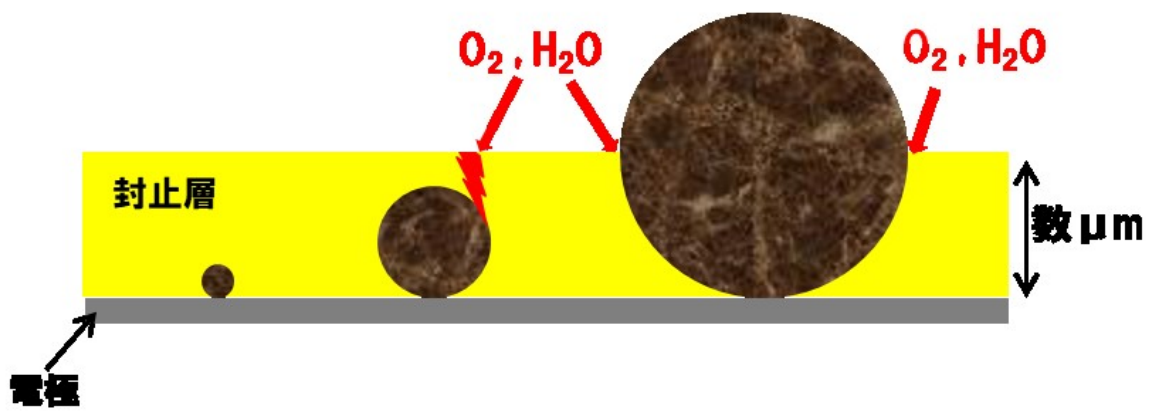


図 1-5 有機 EL デバイスにサイズが異なるパーティクルが混入した場合の概念図

更に、確立した分析手法や解析手法を応用することで、有機材料の中でも特に定性が困難である生体材料中の高分子有機材料の定性、分布分析手法の確立を目指した。

1-3. 各種分析手法

前節で説明したように、微細化、薄膜化が進む有機デバイス開発を行う上で、デバイス不良の原因を特定し抑制するためには、微小、極薄領域における定性分析が重要である。微小、極薄領域で定性可能な分析手法を図 1-6 に示す。図 1-6 は、横軸に面分解能、縦軸に深さ分解能を示している。面分解能および深さ分解能における分解能は、近い距離にある 2 つの物体を 2 つのものとして区別できる最小の距離を示す。面分解能は、試料表面における 2 次元の分解能 (lateral resolution) を示し、深さ分解能は、試料の深さ方向に対する分解能 (depth resolution) を示すものである。

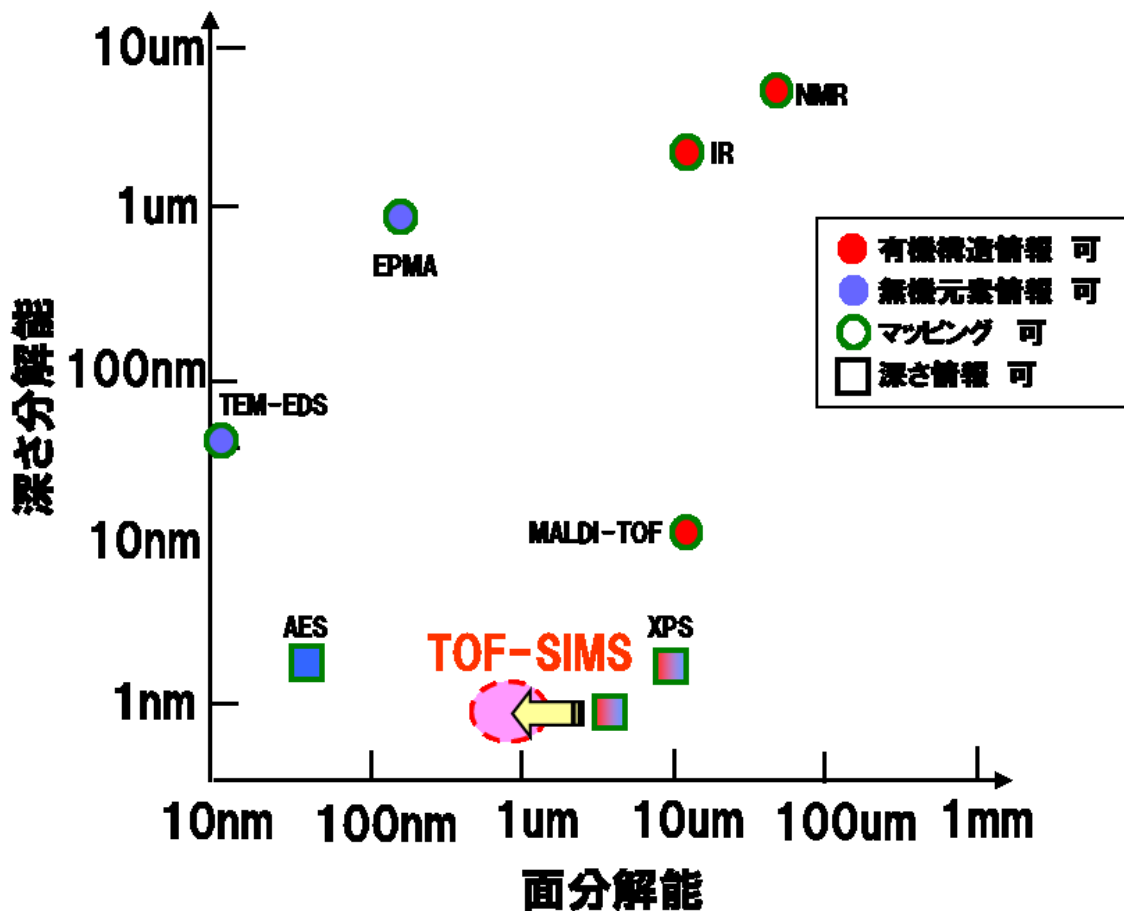


図 1-6 各種分析手法の面分解能と深さ分解能

各分析手法の詳細について説明する。まず、微小無機物の一般的な定性（分布分析含む）分析手法について説明する。一般的に対象物のサイズにより SEM（Scanning Electron Microscope：走査型分析電子顕微鏡）-EDS（Energy Dispersive X-ray Spectrometry）、TEM（Transmission Electron Microscope：透過型分析電子顕微）-EELS（Electron Energy-Loss Spectroscopy）などを用いることが多い。SEMは電子線を試料に照射し、対象物から放出される二次電子、透過電子、X線などを検出する分析手法である。SEM像の観察には主に二次電子像が利用されるが、放出されるX線を、エネルギー分散型検出器にて検出した場合は、特性X線により、物質を構成する元素を定性的に解析することが出来る（SEM-EDS）[14]。検出に波長分散検出器を用いた分析手法はEPMA（Electron Probe Micro Analyzer）と呼ばれる。EPMAは、波長分解能の高さから定性精度は高いものの、測定に時間がかかるため、多点分析が必要な分布分析にはSEM-EDSが利用されている。SEM-EDS、EPMA共に面分解能はサブミクロン程度である。深さ分解能は、電子線の侵入深さにより1 μm 程度である。

TEMは、試料に電子を当てて透過する電子を分析する手法である。透過電子を観察するため、試料を100 nm以下に薄片化する必要がある。SEM同様に、X線をエネルギー分散型検出器で検出することで定性分析が可能である（TEM-EDS）[15]。また、電子エネルギー損失分光法（Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS）を用いることで、元素分析だけでなく、化学結合状態の解析が可能となる。また1 nm程度の面分解能の分布分析を行うことも可能である。

TEMは、試料を薄片化する前処理が必要であるため作業効率が悪い。そのため、一般的に1 μm 以上の分析にはSEM-EDSを用い、それ以下のサイズの分析にはTEM-EELS（またはEDS）を用いることが多い。

無機物分析において、デバイスの最表面分析が必要な場合は、AES（Auger Electron Spectroscopy）が用いられる。AESは、電子を照射してオージェ電子を検出する分析方法で、オージェ電子の試料からの脱出深さが10 nm以下であることから、試料最表面の定性分析が可能である。SEM-EDSやTEM-EELSと異なり、マッピング像を得る場合は、分析に時間がかかるデメリットがあるため、分布分析ではなく評価したい点を選択して分析する。

SEM-EDS、TEM-EELS、AESともに、分析プローブとして数 keV～数10 keVの電子線を利用するため、有機材料の定性分析を行う場合は、構成元素(C など)は検出可能であるが、有機材料の構造評価を行うのは困難である。

有機材料の定性分析については、一般に、NMR (Nuclear Magnetic Resonance) や IR (Infrared Spectroscopy)、MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) などの、プローブに電磁波 (ラジオ波、赤外光、レーザー光、X線) を用いた分析手法が利用されることが多い。電磁波は電子線と比較して、試料に与える損傷が少なく、有機材料構造の評価が可能である。各手法について説明する。

NMR は、強い磁場中で核スピンの向きを揃えた分子に対して、ラジオ波により核磁気共鳴させることにより、分子の構造などを調べる分析方法である。NMR イメージング(MRI) は医療現場で広く利用されているが、面分解能は 100 μm 程度であり、数 μm 以下の微小有機材料を分析するのは困難である。

IR は、試料に赤外線を照射し、透過または反射光を分光することで、分子の振動や回転運動により物質固有の吸収 (反射) を持つ構造や官能基などを分析する手法である。微小領域の測定には、ATR (Attenuated Total Reflection) 法が有効である。ATR 法は試料にクリスタルを接触させ、クリスタル内部を透過させた赤外光を、試料との界面で全反射させ、試料表面 (深さ数 μm 程度) の IR スペクトルを取得する分析手法である。しかし IR の面分解能は最高でも 10 μm 程度であり、数 μm 以下の微小有機材料の分析には課題がある。近年では、プリズム上に薄片化した試料を設置して、赤外光照射に伴う熱膨張をカンチレバーにより検出する、面分解能 100 nm 程度のナノ IR と呼ばれる分析手法が提案されているが[16]、試料を均一に薄片化する必要があり、サンプリングの困難さから、デバイス測定には応用が難しい。

MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) は、レーザーを、マトリックスと呼ばれるレーザー光を吸収し気化する材料と、試料の混合物に照射し、イオンを生成させる分析手法である。検出には、飛行時間型質量分析法を用いる。MALDI[17] の面分解能は、10 μm 程度である。熱に不安定な試料においても分解せずに測定が可能であるため、生体などの分布分析などにも応用が進んでいる。一方、熱に安定な合成ポリマーなどは、検出が困難である。

有機物の表面分析を行う場合は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 用いる。XPS は試料に X 線を照射し、光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素と電子状態を分析する手法である。光電子の脱出深さが、10 nm 程度であるためデバイス表面の分析を行うことが可能である。XPS の面分解能は、10 μm 程度である。XPS は、元素分析と電子状態分析が可能であるが、有機物分析において、構造を特定するような定性分析は

困難である。

これらの有機物分析手法は、面分解能に課題がある。プローブに電磁波を用いた分析手法では面分解能は 10 μm 程度が限界である。電子プローブの分析手法と比較して面分解能が悪いのは、電子は電場等の制御により細く集束することが可能であるのに対して、電磁波は電子線に比べると集束が難しいことに起因する。

TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) は、プローブにイオンを用いるため、試料の損傷は電子プローブよりも大きいものの、イオン (一次イオン) ビームを試料に照射して、そのエネルギーにより励起した、照射箇所周りの表面 (1 nm 程度) のイオン (二次イオン) のマススペクトルを検出する分析手法である。一次イオン照射部の周りの損傷を受けていない箇所の二次イオンが検出できるため、有機材料の構造に関する情報を得られる特徴を持つ。プローブがイオンであるため、電場等の制御により細く集束でき、一般的な TOF-SIMS の面分解能は数 μm 程度だが、測定条件を最適化することにより、サブミクロン程度の面分解能を実現することも可能である。また、前処理無しで、容易に分布分析を行うことが出来る。

これらの特徴により、TOF-SIMS は微小有機材料の、定性分析や分布分析手法として有望と考えられる。しかし、TOF-SIMS は、得られる二次イオンマススペクトルが複雑で定性が難しく (特に高分子有機材料)、更に微小有機材料を分析するには感度不足の課題があった。

有機材料の定性については、複雑なマススペクトルを解釈するため、近年タンデム質量分析 (MS/MS) が多く利用されている。タンデム質量分析は、2 台の直列に接続された質量分析計 (タンデム質量分析計 : Tandem mass spectrometer) を用いて、1 台目の質量分析で得られたマススペクトルの中で選定したイオンについて、アルゴン等の希ガスを衝突させフラグメンテーション化する、衝突誘起解離 (Collision-induced dissociation : CID) を行うことで、選定したイオンの構造の詳細解析を行う分析手法である。

無機物は nm オーダーのサイズまで定性分析できる手法があるのに対して、有機物は、1 μm 程度のサイズでも定性分析可能な有効な手法が無いのが大きな課題である。その中で、TOF-SIMS は微小領域の有機材料定性を行える可能性がある分析手法である。また、TOF-SIMS の課題である複雑なマススペクトルの解釈については、MS/MS を利用することで詳細解析を行うことが出来る可能性がある。

本研究では TOF-SIMS の、未だ明確には解明されていない一次イオン照射時の試料の物

理、化学現象（開裂機構や損傷など）について検討、考察することで、微小、微量な高分子有機材料（合成ポリマーや生体材料）の新しい定性、分布分析手法の確立を目指した。

1-4. 飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）

TOF-SIMS（Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）は、前処理なしに、化学構造情報や分布情報が得られる表面分析法であり、更に従来困難であった、微小、微量の高分子有機材料分析の可能性が期待できる分析手法である。

本節では、第1項で TOF-SIMS の原理と特徴について説明し、第2項では、照射イオン種の違いによる特徴について述べ、第3項では、TOF-SIMS における課題を説明する。

1-4-1. TOF-SIMS の原理と特徴

SIMS は、一次イオンビームを試料表面に照射して、そのエネルギーにより表面付近の試料の一部が放出されたものの内、イオン化されたものを二次イオンとして検出する手法である。一次イオン照射時の概念図を図 1-7[18]に示す。

SIMS の測定原理を理解するために、一次イオンを試料に照射した場合、起こる現象について説明する。閾値以上のエネルギーを持った一次イオンを照射した場合、試料にエネルギーを与えながら、試料内部に原子と衝突を繰り返しながら侵入する（衝突カスケードの形成）。一次イオンからエネルギーを受けた試料は、分子内の結合ポテンシャルを超えると開裂が起き、更に過剰なエネルギーを持つ表面付近（1 nm～2 nm）の試料は放出される。放出されるのは、中性粒子、正および負イオンで、更に二次電子、光子なども放出される。この現象をスパッタ現象という。この放出されたイオン（二次イオン）を検出するのが、SIMS の基本原理である。スパッタにより放出される粒子の中で、イオンとして放出されるのは一般的に 1 %以下程度である。二次イオンには、原子、分子、分子が開裂したフラグメントなどのイオンが含まれる。

SIMS におけるスパッタ現象については、Sigmund[19]により、カスケード状の原子衝突から生じると考え、ボルツマン輸送方程式を用い、イオン衝突と原子結合エネルギーの断面積で説明されている。図 1-8 に一次イオン入射時のカスケード現象の概念図を示す。

スパッタ収率（ Y ）を以下に定義する。

$$Y = \frac{I_s}{I_p}$$

I_p : 入射一次イオンの数、 I_s : スパッタによる放出される全粒子数

Sigmund の報告[19]によると、スパッタ収率 (Y) は、入射イオンが、エネルギー $E\eta$ 、試料に垂直に入射した場合以下の式で表される。 $F(E\eta)$ はエネルギー $E\eta$ での弾性衝突により与えられる固体エネルギー、 N は試料の原子数密度、 C_o は比例定数、 U_o は昇華エネルギーである。

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \times \frac{F(E\eta)}{NC_oU_o}$$

上記式で得られるスパッタ収率 (Y) は、実試料で評価した結果ともよく合うことが報告 [19] されている。

スパッタ収率 (Y) は、入射エネルギー、一次イオンの入射角度、一次イオンの種類、試料の物性などによっても影響を受ける。図 1-9 にスパッタ率 (Y) の、一次イオンエネルギー依存性示す[20]。スパッタ収率 (Y) は、一般的に 30 V~80 V に閾値が存在し、それよりも低いエネルギーではスパッタされない。また、10 keV~30 keV 付近に飽和領域を持つ。スパッタ収率 (Y) が高いほど、検出される二次イオン数が多くなるため、飽和領域で一次イオンを照射するのが効果的である。スパッタ角度に対する、入射角度の影響としては、試料表面に対して浅い角度で照射すると、一次イオンが表面付近の広い範囲に多くのエネルギーを与えることにより、スパッタ収率が上がる傾向が見られる。スパッタ収率が最も上がる入射角度は、試料表面に対して、 $10^\circ \sim 30^\circ$ 程度である。

SIMS 測定における二次イオン検出は、スパッタ収率に加えて、イオン化率の影響も大きい。イオン化率への影響要因としては、照射イオンに加えて、試料の物性や不純物や下地材料の影響も大きい。環境によるイオン化率への影響はマトリックス効果という。マトリックス効果も SIMS のマススペクトル解釈を難しくしている要因の一つである。そのため、SIMS におけるマトリックス効果に関する研究は多く行われている [21][22][23][24]。

SIMS 測定においては、一次イオンの種類や試料の結晶状態、密度などの材料物性の違い、マトリックス効果などにより、スパッタ収率およびイオン化効率が大きく変わるため、各試料における二次イオン収率は、最終的には実験などにより求める必要がある。

SIMS 分析には、D-SIMS (Dynamic SIMS) 分析と S-SIMS (Static SIMS) の二種類の分析方法がある。D-SIMS は、一次イオンの照射量 (ドーズ量) を高くし、スパッタを行いながら二次イオン分析を行う手法であり、半導体中の微量な不純物などの無機物測定に広く

利用されている。一方 S-SIMS は、試料表面の原子数（例えば 10^{15} 個/cm²）に対して、一次イオンの照射量を極端に少なくする（1/100～1/1000 程度）ことにより、D-SIMS よりも一次イオン照射による試料の損傷(ダメージ)を大きく低減し、分子構造や化学結合など含めた、試料表面の情報を得る分析手法である。

SIMS における、一次イオンビーム照射による試料のダメージは多く研究されている [25][26][27]。試料に入射した一次イオンビームは、試料(固体)と強く相互作用し、試料表面に大きなエネルギーを与えるため、試料の表面や表層に存在する原子は変位し、攪拌され、開裂や再結合などが進み、一次イオン照射前とは異なる状態となる。これが、一次イオン照射により試料がダメージを受けた状態である。S-SIMS では、一次イオンビームの電流密度を極端に少なくすることで、試料表面の同じ箇所了一次イオンが二度照射される確率をゼロに近くし、試料がダメージを受ける箇所を減らすことで、有機材料などの分子構造の分析を可能としている。図 1-10 に、一次イオンとして 3kV で加速された Ar⁺を用いて、S-SIMS モードで Si(111)表面を測定した場合の、一次イオン照射前後の Si 表面を、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope : STM) で観察した結果を示す [28]。

図 1-10(b)の一次イオン照射後の STM 像より、Si 表面の一部に、一次イオン照射でのスパッタによる欠陥部が確認されるものの、それ以外の場所で概ね欠陥のない Si(111)の構造を保っていることが分かる。

S-SIMS において、一次イオン照射による有機物試料のダメージは、分子イオンやフラグメントイオンの二次イオン強度の低下で表すことができる [29][30]。図 1-11 に、4kV で加速した Ar⁺を一次イオンとして、一次イオン照射量を増やした場合の、ポリエチレンテレフタレート(PET)のフラグメントイオンの二次イオン強度比(全二次イオン強度で規格化)の変化を示す [29]。一次イオンの照射量が増えると、PET から検出されるフラグメントイオンの二次イオン強度比が下がる傾向が分かる。

試料へのダメージが少ない(二次イオン強度の低下が少ない)、一次イオン照射量 (ドーズ量) は、一般に概ね 1×10^{12} ions/cm² 以下であり、この一次イオンの照射量限界は、スタティック限界 [29] と呼ばれる。S-SIMS では、このスタティック限界のため分析感度に制限がある。特に微小領域の分析では十分な二次イオン強度が得られず、感度不足となる。

TOF-SIMS は、S-SIMS の一つであり、質量分析に TOF (Time-of-Flight) を用いることにより、優れた質量分解能を得ることができ、精度の高い定性分析を行ることが可能である。TOF-SIMS では、ns オーダーにパルス化した一次イオンを試料に照射した後、試料より発

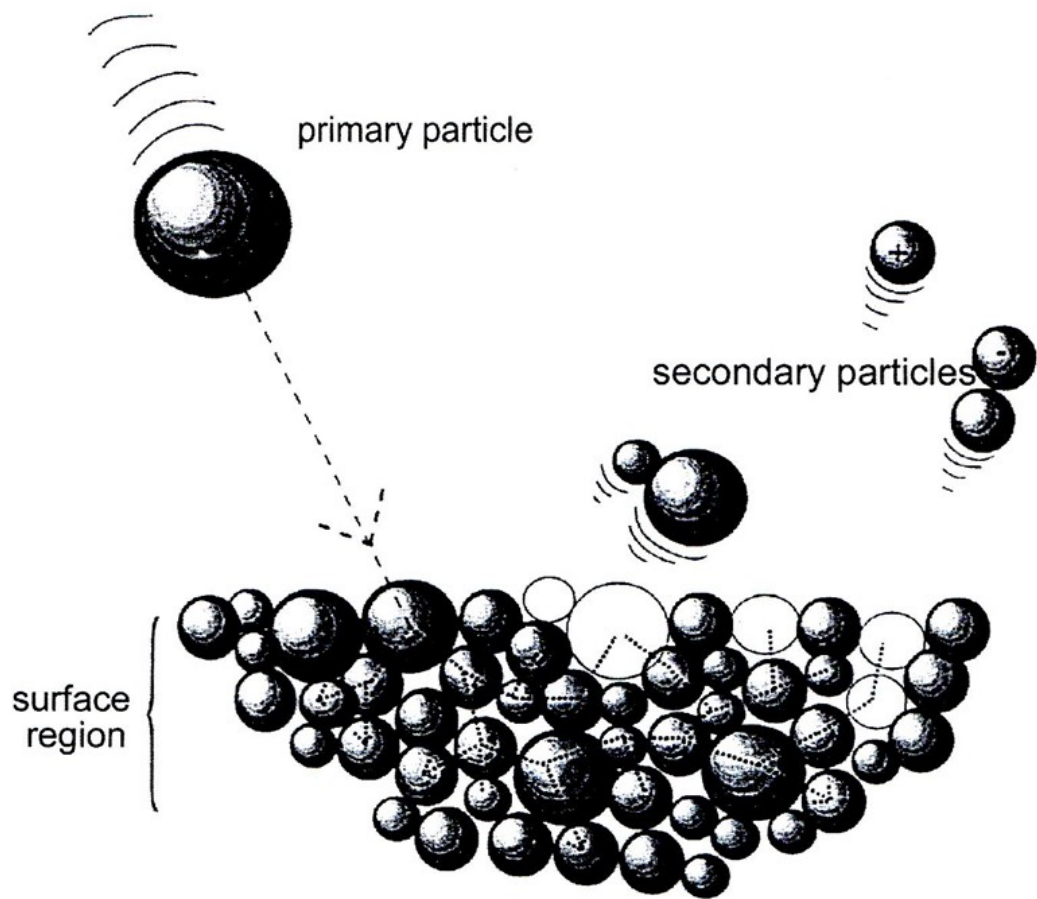


図 1-7 一次イオン照射時の概念図[18]

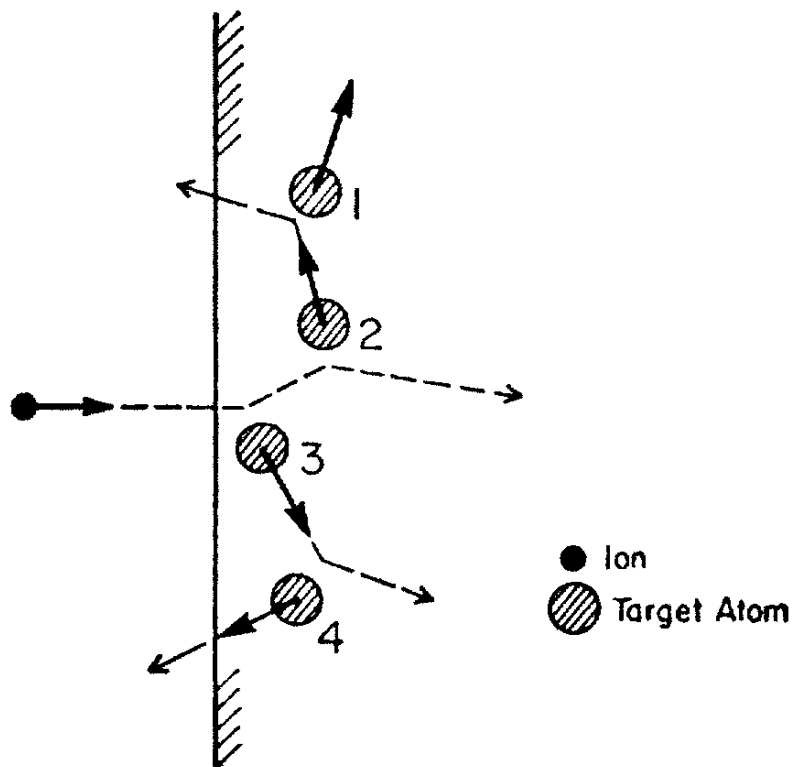


図 1-8 一次イオン入射時のカスケード現象の概念図[19]

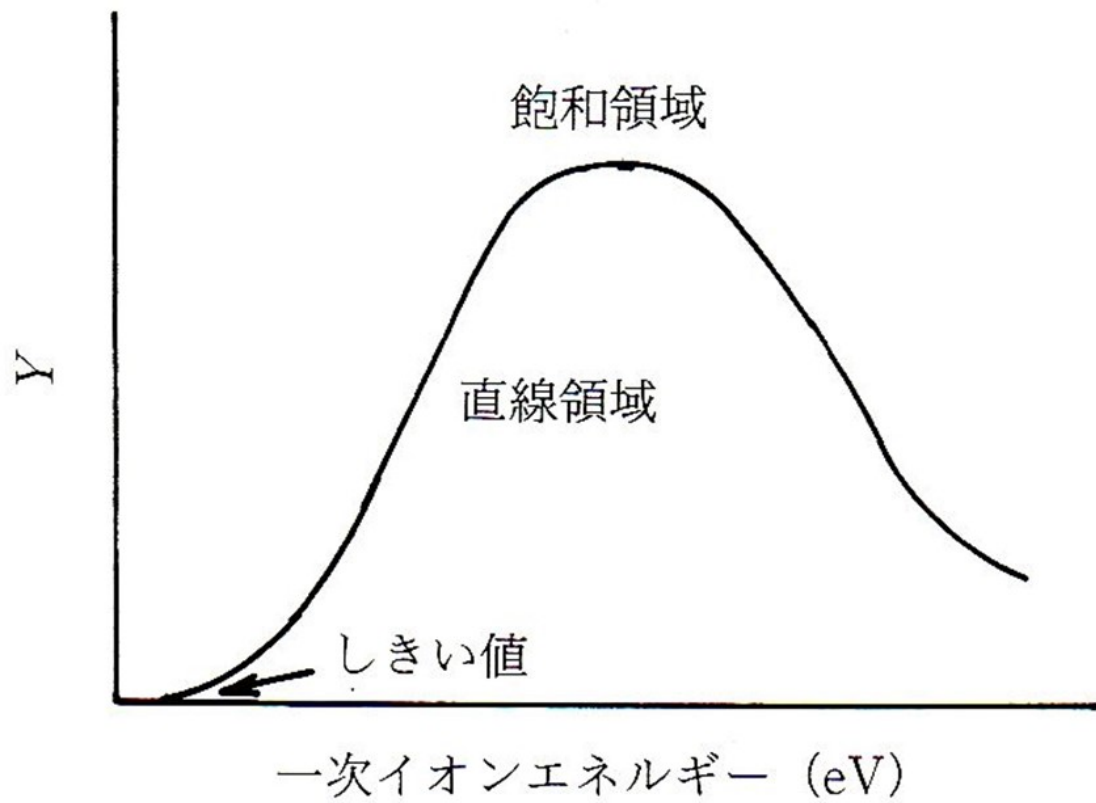


図 1-9 スパッタ率 (Y) の、エネルギー依存性[20]

生した二次イオンを電圧で加速し、質量の違いにより検出器に到着する時間が異なることを利用して質量分析を行う。透過率が高い（50 %～100 %）特徴を持つため、ドーズ量が極端に少ない S-SIMS に適している。

TOF-SIMS の装置構成例を図 1-12 に示す。図 1-12 は、反射方式の飛行時間型分析装置[18]の構成図である。反射方式の飛行時間型分析装置では、加速された二次イオンはミラー型ディフレクタでミラー電界により、ほぼ 180° 進路が変わり、二次イオン検出器で検出される。これにより、初期エネルギーや角度によって発生する飛行時間差を打ち消すエネルギーアナライザとしての役割と走行距離を長くすることによる質量分解能を向上する効果が得られる。質量分解能は、以下に示す式で与えられる値である。

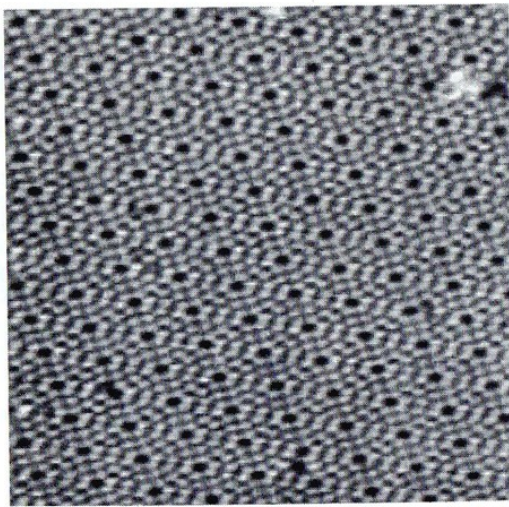
$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

R ：質量分解能、 m ：対象となる質量、 Δm ：対象となる質量のピークの半値幅

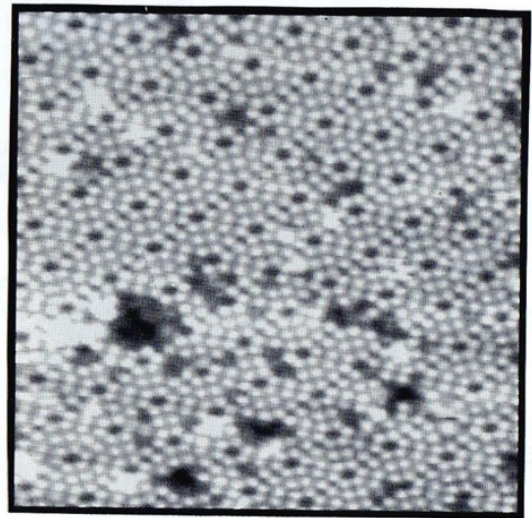
質量分解能は、一次イオンのパルス幅と、二次イオンの走行距離の長さ精度により決まる。パルス幅を小さくするため、パルス圧縮（バンチング）を行うことで高い質量分解能を得ることが出来る。TOF-SIMS において、バンチングした一次イオンを用いた場合は、質量分解能は 10000 以上となり、有機材料の構造含めた詳細な定性分析が可能となる。ただし、バンチングを行った場合、収束レンズの色収差によりビーム径は 1 μm ～2 μm 程度となる。サブミクロンレベルの面分解で分布分析を行う場合は、バンチングなしで分析を行う必要がある。このように、TOF-SIMS において、質量分解能と面分解能はトレードオフの関係を示す。

TOF-SIMS は、有機材料を定性分析可能な分析手法ではあるものの、二次イオンマスペクトルを理解するためには、一次イオンが試料に与えるエネルギーによる、有機材料の開裂やイオン化への影響を考察する必要がある。

一次イオンを試料に照射した場合の、試料表面における一次イオンにより与えられたエネルギー分布と検出される二次イオンの概念図の概念図を図 1-13 に示す。一次イオンの照射箇所を中心として、中心付近はエネルギーが高く、高いエネルギーにより開裂が進んだフラグメントイオンや原子イオンが検出される。エネルギーは試料表面を同心円状に伝搬し、中心からの距離によって与えられるエネルギーの大きさが異なるため、開裂状態が異なるフラグメントイオンが検出される。スパッタやイオン化は起こるが、開裂は起きないエネルギー



(a)一次イオン照射前



(b)一次イオン照射後

図 1-10 Ar^+ 一次イオン照射(ドーズ量： 3×10^{12} ions/cm²)前後の Si(111)表面の STM 像
((a)一次イオン照射前、(b)一次イオン照射後) [28]

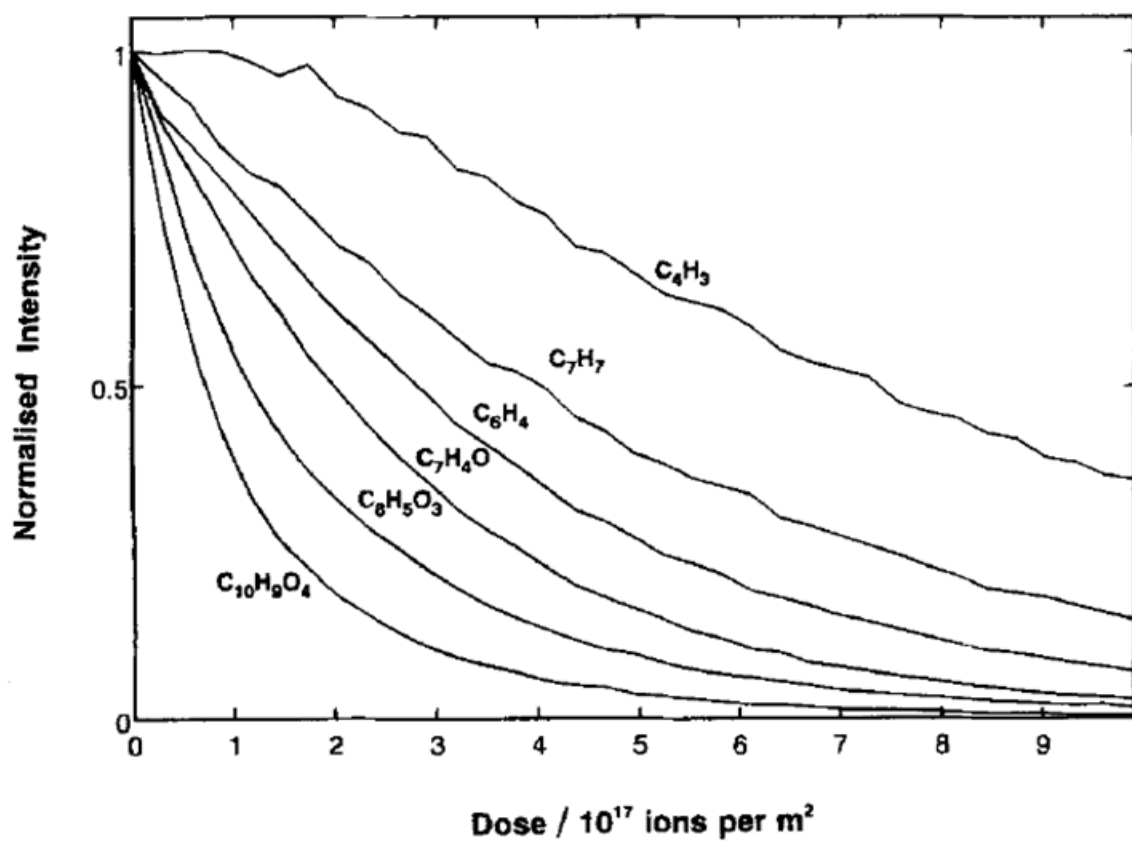


図 1-11 PET に 4kV で加速された Ar^+ 一次イオン照射時の、フラグメントイオンの二次イオン強度比(全二次イオン強度で規格化)[29]

- ① The sample
- ② Primary ion gun
- ③ Flood gun
- ④ Mass Analyser
- ⑤ Ion detector

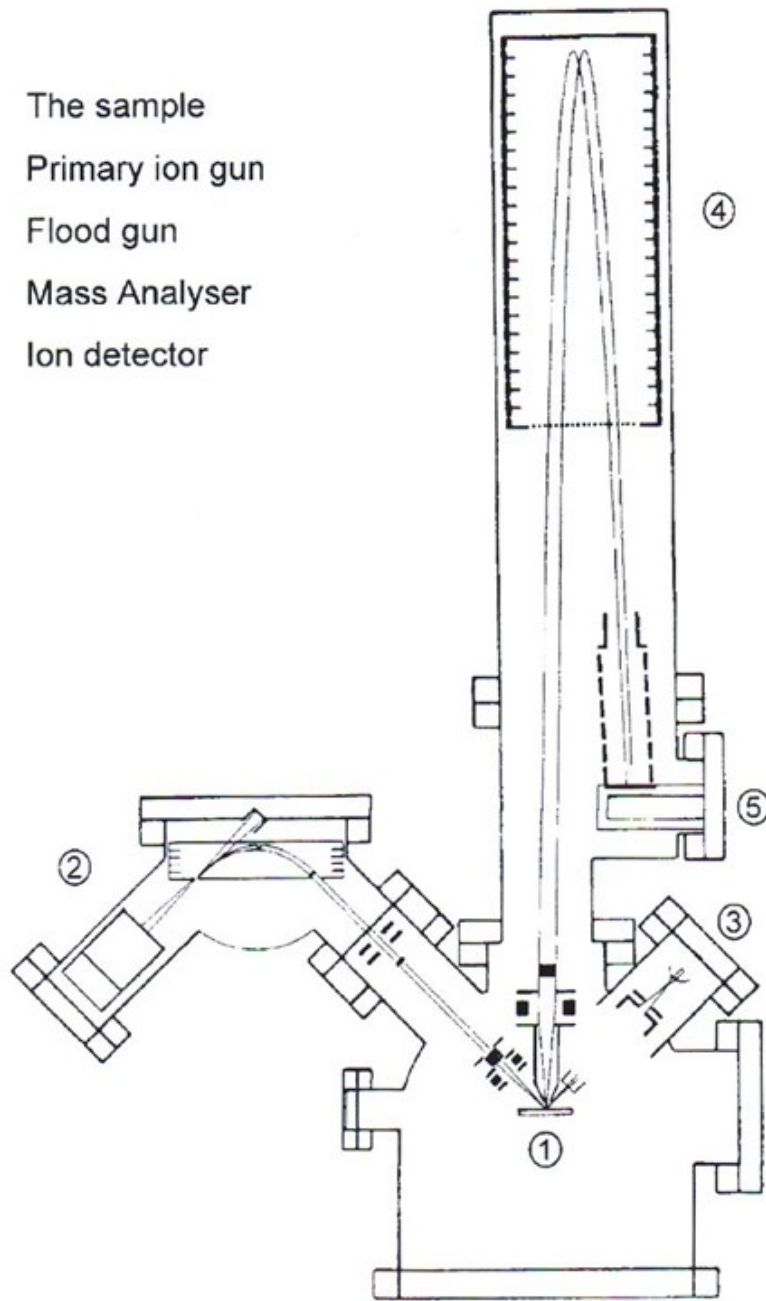


図 1-12 反射方式の飛行時間型分析装置[18]

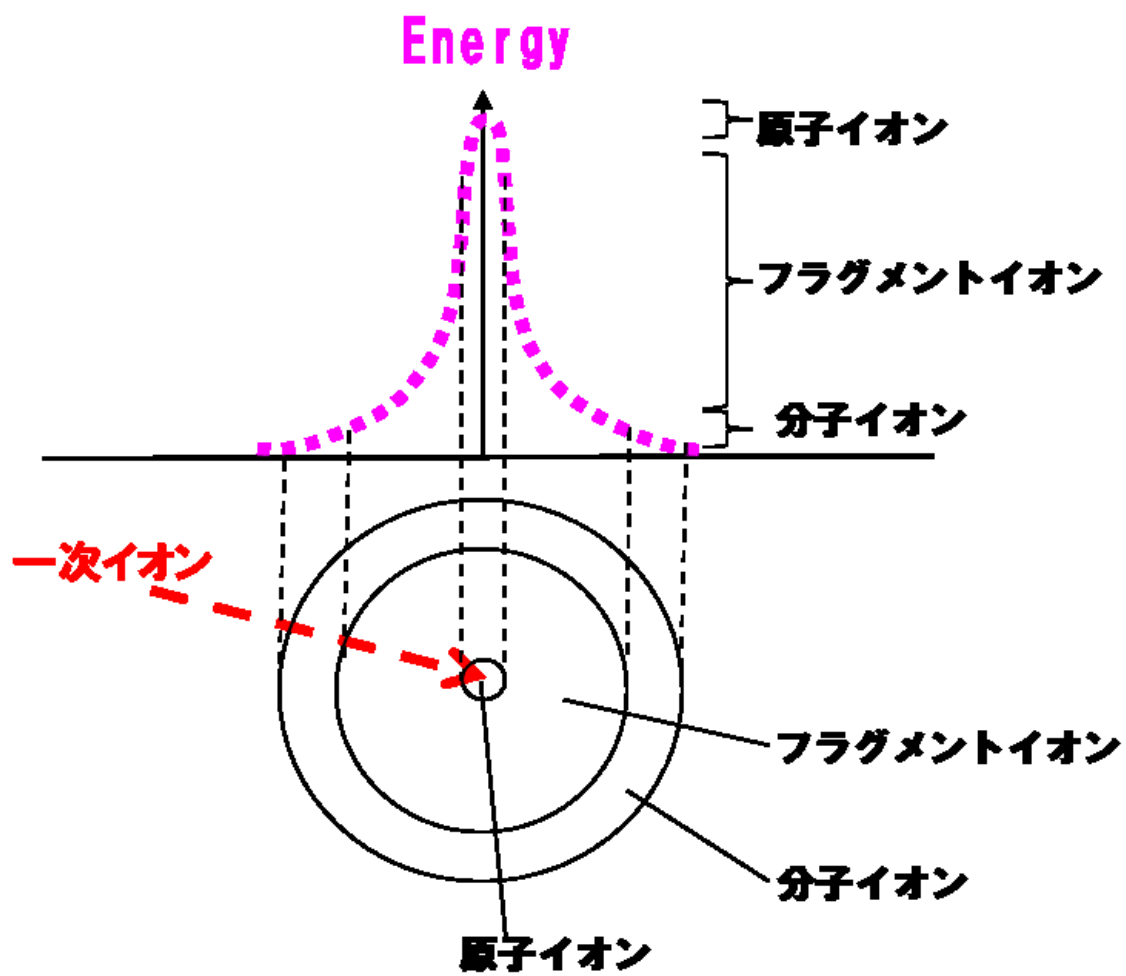


図 1-13 一次イオン照射時の試料表面のエネルギー分布と
検出される二次イオンの概念図

範囲の距離では分子イオンが検出されると考えられている[31]。

このように、TOF-SIMS における二次イオンマススペクトルは、原子イオン、分子イオンに加えて、異なるエネルギーにより開裂した、様々な構造のフラグメントイオンが混在して検出される。多くの情報が一度に得られる一方、TOF-SIMS における、試料表面のエネルギー分布や開裂挙動については、未だ解明されていないことが多く、二次イオンマススペクトルの解釈が非常に難しい。

本研究では、TOF-SIMS における高分子有機材料の開裂挙動について検討し、複雑な二次イオンマススペクトルから必要な情報を選出することで、似た構造の材料でも区別して定性可能な分析手法を確立する。

1-4-2. 照射イオン

TOF-SIMS において、一次イオン照射時の有機材料試料の開裂、イオン化のメカニズムを理解することが、マススペクトルを解釈し定性を行う上で非常に重要である。開裂、イオン化過程は、照射するイオンのイオン種により大きく変わる。そのため、本項では照射イオン種の違いによる特性を述べる。

TOF-SIMS において試料に照射するイオンは、二次イオンを検出するための一次イオンと、深さ分析を行うために試料を除去するためのスパッタイオンの二種である。一次イオンの照射量はスタティック限界 (1×10^{12} ions/cm²) 以下であるのに対して、スパッタイオンはスタティック限界を超える多量のイオンを照射する。TOF-SIMS で深さ分析を行う方法は、“パルス化した一次イオンをスタティック限界以下で試料に照射し、二次イオンを検出することで最表面の分析を行った後、スパッタイオンを連続で照射して、一定の深さまでスパッタリングを行った後、再度一次イオンを照射して二次イオン検出を行う”、これを繰り返すことで、厚み方向の情報を得るものである。

TOF-SIMS 測定において、一次イオンとしては、金属イオン (例: Ga⁺、Cs⁺、Au_n⁺、Bi_n⁺、Bi_n⁺⁺) を用いることが多く、スパッタイオンとしては、単原子ガスイオン (例: O⁻、Ar⁺)、金属イオン (例: Cs⁺)、分子イオン (C₆₀⁺) などを用いることが多い。近年ではガスクラスターイオン (Gas Cluster Ion Beam: GCIB) (例: Ar_n⁺) が開発され[32]、試料へのダメージが少ない評価方法として注目されている。夫々の照射イオンの特徴を表 1-1 に示す。

表 1-1 照射イオンの特徴

	照射イオン	面分解能	主に使用される用途			特徴
			無機物測定	有機物測定		
				一次イオン	スパッタイオン	
単量体ガス	O^-	数~数百 μm	◎	△	×	正イオンの感度を上げる。
	Ar^+		○	△	×	
単量体金属	Cs^+	0.1~数 μm	◎	△	×	負イオンの感度を上げる。
	Ga^+		△	○	×	
多量体金属	Au_n^+		△	◎	×	有機物感度が高い。
	Bi_n^+, Bi_n^{++}		△	◎	×	有機物感度が高い。
分子	C_{60}^+	数~数百 μm	×	△	○	試料の損傷少ない。
クラスターガス	Ar_n^+		×	△	◎	試料の損傷少ない。スパッタ収率高い。

金属を用いた一次イオンは、加熱等により金属を液体状態 (Liquid Metal Ion Gun : LMIG) とし、電位差で引っ張りながら細く集束してイオン化できるため、面分解能が高い特徴を持つ。LMIG の面分解能は 0.1 μm ~数 μm 程度である。そのため、LMIG を一次イオンとして用いた場合は、面分解能が高い分布分析 (マッピング) が可能となる。一方ガスイオンはイオンを集束するのが難しく、面分解能は数 μm ~数 100 μm 程度であるため、TOF-SIMS において、分布分析の一次イオンには、ほとんど用いられない。

電気的な相互作用性が高い、 Cs^+ と O^- などの照射イオンは、試料のイオン化を促進させる働きがあるため、D-SIMS ではよく用いられる。アルカリ金属である Cs^+ は、試料表面の仕事関数を下げやすく、電子親和力が大きい負イオンの生成率高める効果がある。一方、 O^- イオンはイオン化エネルギーが低い正イオンの生成率を上げる効果がある[33]。

TOF-SIMS においても、無機物を分析する場合などには、 Cs^+ や O^- イオンを一次イオンやスパッタイオンとして用い、二次イオン感度を上げて測定する場合がある。しかし、有機材料を評価する場合の二次イオンの生成率については、イオン化エネルギーや電子親和性などの、電子授受の影響だけではなく、一次イオンにより試料表面付近に影響を与えるエネルギー範囲を広くすることが重要となる(図 1-13 参照)。それには、一次イオン照射時に、大きなエネルギーを浅い部位に留めることが効果的であり、一原子当たりのエネルギーが低い多量体イオンを用いるのが有効である。近年では多量体化可能(2~5 量体程度)な、 Au_n^+ 、 Bi_n^+ 、 Bi_n^{++} など一次イオンが開発されている。図 1-14 に、 Ga^+ と Au_3^+ を一次イオンとして 15 keV で試料に照射した場合のシミュレーション結果を示す[18]。図 1-14 のシミュレーション結果において、 Ga^+ は、 Au_3^+ と比較して、試料深くに一次イオンが入り込み、試料の変位や攪拌が多く起こっているのが分かる。また、 Ga^+ は試料表面のエネルギーの伝達範囲は狭い。一方、 Au_3^+ のような多量体イオンでは、一次イオンの試料の入り込みは浅く、試料表面の

エネルギー伝搬範囲が広い傾向が見られる。

本研究では、LMIG のため面分解能が高く、 Au_n^+ と同様に多量体化可能であるため、有機材料における二次イオン収率が高い、 Bi_n^+ 、 Bi_n^{++} を一次イオンとして用いて、微小有機材料分析手法の確立検討を行った。

一方、スパッタイオンは、従来、 Cs^+ 、 O^+ 、 Ar^+ などを用いた、無機材料の深さ分析が一般的であったが、2000年代からは C_{60}^+ を用いてスパッタを行くことにより、有機材料の深さ分析において、二次イオン強度の低下を抑制した(有機材料へのダメージを低減した)スパッタが可能となり、多くの有機材料の深さ分析が報告された[34][35]。 C_{60}^+ は有機材料へのダメージが軽減されたものの、試料によってはスパッタによる二次イオン強度の低下が起こる場合があり、更に C_{60}^+ による試料のC汚染などの課題があった。

近年、京都大学の山田ら[36]により、断熱膨張によりガスクラスタを発生させ、電子衝撃によりイオン化したガスクラスタイオンビーム (Gas Cluster Ion Beam : GCIB) が提案されてからは、有機材料の深さ分析に大きな進展が見られた。

図 1-15 に、ガスクラスタイオン装置の基本構成[37]を示す。ガスクラスタは、ソースガスを細いノズルから真空中に噴出させて断熱膨張によりガスをクラスタ化することで作製する。その後、ガスクラスタをイオン化し、クラスタイオンを任意のエネルギーに加速し、必要なサイズのクラスタイオンを選出した後、試料にクラスタイオンを照射する。近年では、ソースガスにアルゴンを用いた、ガスクラスタイオンビームを搭載したTOF-SIMS装置が市販されている。

断熱膨張によりクラスタ化した、アルゴンクラスタでは、数百～数千のクラスタ数を持つGCIBが形成できる。GCIBでは、照射エネルギーが数十kVであっても、数百～数千のクラスタ数を持つGCIBを用いることにより、1原子当たりのエネルギーを、数eV～数十eV/atomに大きく低減することが出来る。これは、 C_{60}^+ を用いたスパッタが、数十eV/atom～数百eV/atomであることと比較して、より低いエネルギーで試料に照射可能であることを示している。

このように、GCIBを用いたスパッタでは、スパッタ収率が高い10kV～30kV程度のエネルギーでイオンを照射した場合でも、試料に与えるダメージを抑制することが可能となる。

本研究では、アルゴンクラスタイオンをスパッタイオンに用いることで、有機材料試料に一次イオン(Bi_3^+ 、 Bi_3^{++})照射した場合の、物理、化学現象について詳細検討を行った。

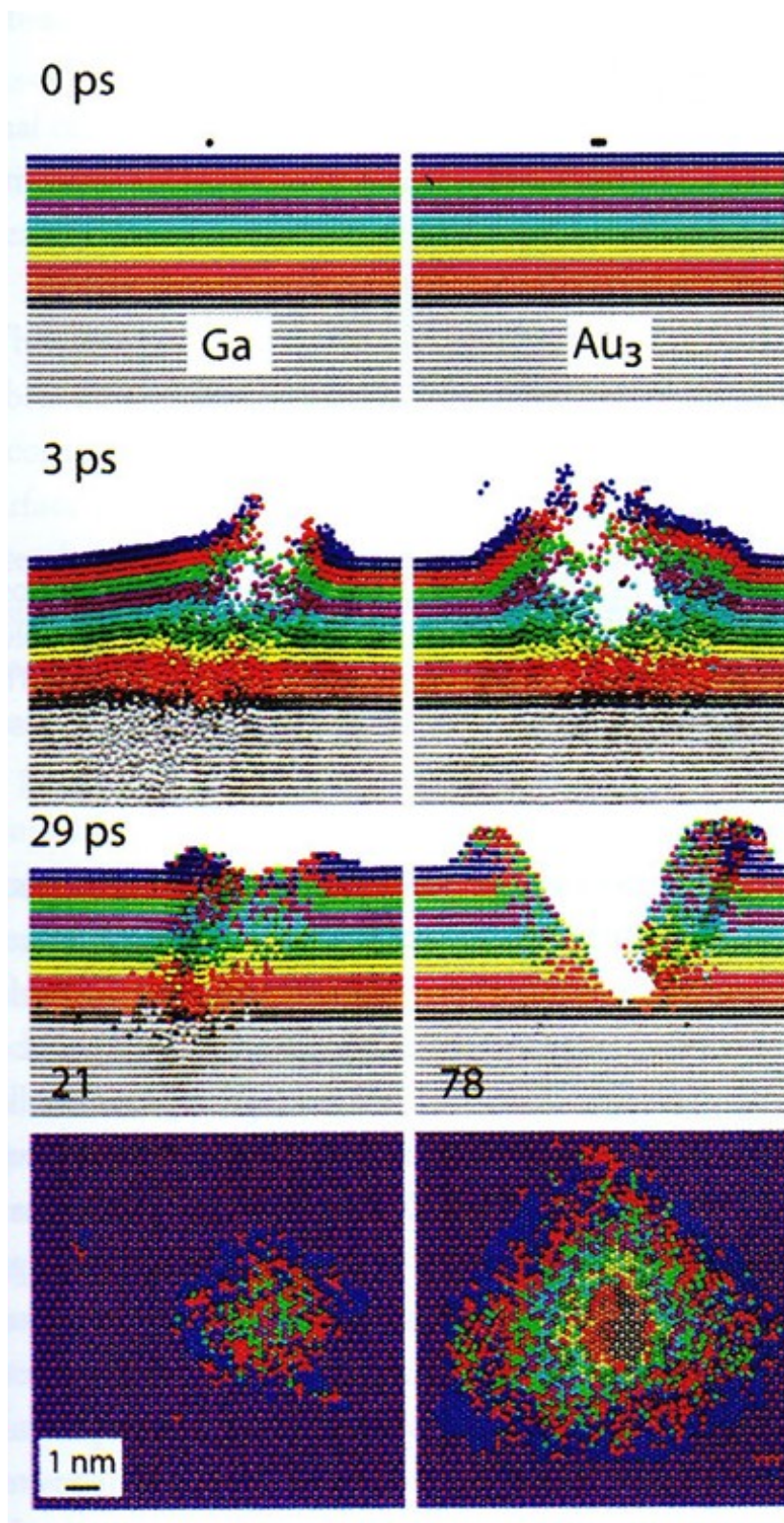


図 1-14 Ga⁺と Au₃⁺を一次イオンとして 15keV で試料に照射した場合のシミュレーション結果[18]

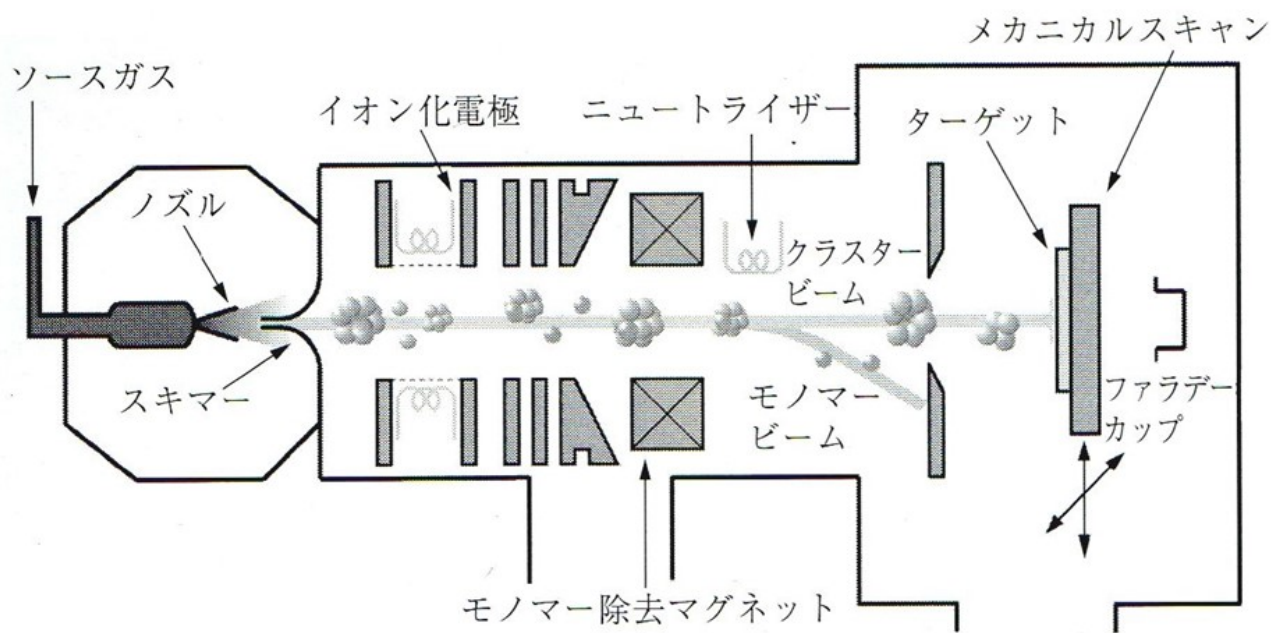


図 1-15 ガスクラスターイオン装置の基本構成[37]

1-4-3. TOF-SIMS の課題

TOF-SIMS の特徴のまとめと、微小微量の有機材料の分析を行う場合の課題を以下に示す。

<TOF-SIMS の特徴>

- ・無機物も有機物も分析でき、どんな材料でも評価できる可能性がある
- ・前処理なしで分析可能
- ・最表面（1 nm～2 nm 以下）の分析可能
- ・高い質量分解能を持つ（質量分解能：約 10000 程度）
- ・LMIG 一次イオン(Bi_n^+ 、 Bi_n^{++} など)を用いた場合は、サブミクロンの面分解能で分布分析可能（ただし質量分解能とトレードオフ）
- ・GCIB スパッタにより、有機材料を低損傷で加工可能（有機材料の深さ分析可能）

<微小微量有機材料の定性、分布分析の課題>

- ・混合物、下地、不純物含めた、全ての材料のマスペクトル情報が同時に検出される
- ・一次イオン照射により、試料表面に巾広い分布を持つエネルギーを与えるため、分子イオンと開裂したフラグメントイオンが同時に検出される
- ・開裂経路やイオン化過程などが解明されていない
- ・TOF-SIMS のマスペクトルのデータベースが極端に少ない
- ・マトリックス効果により、イオン化反応が複雑に変化する
- ・スタティック限界による感度不足

上記のように、TOF-SIMS は、前処理なしに、無機物、有機物に関わらず材料の化学構造情報や分布情報が得られる表面分析法であり、材料やデバイス評価だけでなく生体の評価など[38]にも広く活用できる可能性を持つ分析手法である。しかし、TOF-SIMS は、多くの情報を持ちながら、マスペクトルが複雑で定性が難しい課題がある。また、サブミクロンの面分解能を持つことから 1 μm ϕ 程度の高分子有機材料を分析できる可能性があるものの、スタティック限界による感度不足の課題がある。

定性については、TOF-SIMS における開裂経路やフラグメントイオン構造を検討、考察することで、多くの情報が含まれているマスペクトルの中で、定性に利用できる二次イオンを選出する必要がある。また、スタティック限界による感度不足については、スタティッ

ク限界の原因となる、一次イオン照射による試料のダメージについて詳細検討を行う必要がある。次章以降にこれらについての検討結果を報告する。

1-5. TOF-SIMS のデータ解析手法

TOF-SIMS は、一次イオン照射による有機材料の開裂経路やイオン化過程が明確ではなく、更に、全ての材料の、開裂を伴ったイオンが全て検出されるため、有機材料（特に合成ポリマーや生体材料）の二次イオンマススペクトルの解釈が非常に難しい分析手法である。マススペクトルの解釈を容易にするために、多くの解析手法が提案されている。本検討では、gentle-SIMS (G-SIMS)、多変量解析、機械学習などについて検討を行った。以下、それらの解析手法について説明する。

1-5-1. gentle-SIMS (G-SIMS) によるスペクトル解析

gentle-SIMS (G-SIMS) は、Gilmore ら[39]により提案された、二種類のエネルギーの一次イオン源で測定した、二次イオンスペクトルの差を解析し外挿することで、低エネルギーで発生する分子イオンや分子構造を多く保ったフラグメントイオンを予測し、高いエネルギーで開裂が進んだフラグメントイオンと区別を行う手法である。一次イオンの照射エネルギーが異なる場合の、二次イオンにおけるフラグメントイオン（開裂イオン）の影響を検討できるため、一次イオン照射時の有機材料の開裂機構の検討、検証に有効と考えた。

G-SIMS は TOF-SIMS 分析において同じ試料のスペクトルパターンが一次イオンのエネルギーで変わることを利用して、高エネルギーでイオン化したフラグメント化率の高いスペクトルと低エネルギーでイオン化したフラグメント化率の低いスペクトルを比較することにより、フラグメント化し難い条件下で発生し得るスペクトルを求める。

異なるエネルギーで測定した場合の、各質量における二次イオン強度の比 F_x の算出式を以下に示す。

$$F_x = \frac{Y(X_1, m/z)}{Y(X_2, m/z)}$$

$Y(X_1, m/z)$: 低エネルギー一次イオンの各質量 (m/z) の二次イオン強度

$Y(X_2, m/z)$: 高エネルギー一次イオンの各質量 (m/z) の二次イオン強度

二次イオンの強度比 (F_x) は、質量に対して次第に増大する傾向があるため (図 1-16(a) 参

照)、強度比が一定値に近づくように補正した強度比 (F_x^*) を得る。 F_x^* は大きいほど不安定なイオン、小さいほど安定なイオンと考えられるため、TOF-SIMS におけるフラグメントイオンの開裂順などを考察するのに役立つ。この、異なるエネルギーでの二次イオン強度比を利用して、TOF-SIMS における水素脱離などについての研究も報告されている[40]。

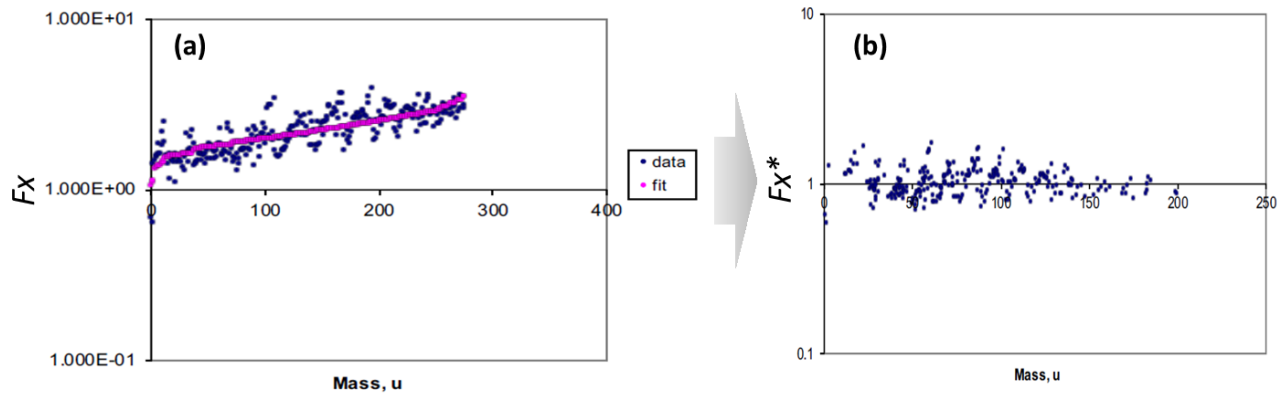


図 1-16 (a)質量に対する二次イオン強度比 (F_x)、(b)質量に対する補正した強度比 (F_x^*)

一次イオン源により与えられる表面プラズマ温度について、高エネルギー、低エネルギーの場合の温度を夫々、 T_1 、 T_2 とし、温度差 ($T_1 - T_2 = \Delta T$) を下記の式で表し、外装することで、実際には測定していない低い温度で発生する二次イオンスペクトル(G-SIMS スペクトル)を予想することができる。

$$T = T_1 - g \Delta T \quad (g : \text{外挿の程度を決める因子})$$

推定したい表面温度 ($T_1 - g\Delta T$) における、TOF-SIMS 二次イオンマススペクトル (G-SIMS スペクトル)の強度は、以下の式で求められる。 M_x は二次イオン質量で、高質量になるほど二次イオン強度が減少する傾向を抑制するための補正に使われている。

$$I_{gsims}(m/z) = M_x Y(X_1, m/z) (F_x)^* g$$

イオンの安定性の詳細解析手法として、 g の値を変化させた場合に $G-SIMS(m/z)$ の規格値が最大の値をとる g の値 (g_{max}) を各イオンで比較する、 g -ogram と呼ばれる方法[41]が提案されている。 g_{max} の値が大きいものは不安定なイオン、 g_{max} の値が小さいものは安定なイオンを示しており、 g_{max} が大きいイオンから小さいイオンに開裂が進む[42]と考えられる。

本研究では、各イオンにおける、 F_x^* 、および g を変化させた場合の $I_{gsims}(m/z)$ の規格値

の変化 (g_{max} など) を比較することで、二次イオンの安定性を検討し、TOF-SIMS 分析における有機材料の開裂経路の検討、検証を行なった。

1-5-2. 多変量解析

TOF-SIMS の複雑なマススペクトルを容易に解釈するために、多変量解析を TOF-SIMS の解析に応用し、類似した材料の僅かなマススペクトルの違いの抽出を試みた。

多変量解析は、多くの情報から関連性がある特定の情報を引き出す統計手法の一つであり、マーケティングや市場分析、生産管理など、多くの分野で利用[43]されている。

TOF-SIMS 解析に多く応用されている多変量解析としては、PCA (Principal Component Analysis) と MCR (Multivariate Curve Resolution) [44][45][46]が挙げられる。それぞれの特徴を述べる。

<PCA (Principal Component Analysis : 主成分分析) >

PCA は、最も分散が大きくなるように主成分を決めていく多変量解析手法である。PCA は 1901 年に Karl Pearson (カール ピアソン) により開発された手法であり、直交回転を用いて、データ空間において観測値の分散が最も大きくなる方向を持つベクトルを第一主成分として決める、次に第一主成分に直交し、次に分散が最も大きくなる方向をもつベクトルとして第 2 主成分を決める。このようにして、変数間に相関がある観測値を、相関のない主成分分離し、主成分毎の寄与率を決める手法である。PCA の概念図を図 1-16 に示す。

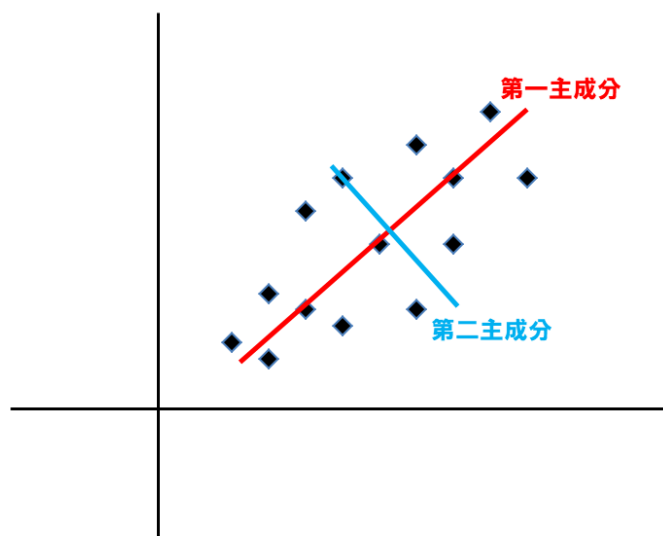


図 1-16 PCA の概念図

複雑なデータから、影響が大きい要因を抽出するのに有効であり、多変量解析の手法の中でも、分析データの解析[47]などに多く利用されている。

TOF-SIMS 分布分析において、PCA を応用する場合、TOFS-IMS スペクトルは以下の式[48]で示される。

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\mathbf{V}^T + \mathbf{R}$$

上記式において、 \mathbf{X} は TOF-SIMS スペクトル、 \mathbf{U} は分布情報に対応する得点行列、 \mathbf{V} はスペクトル情報に対応する負荷行列、 \mathbf{R} はノイズ成分を表している。

TOF-SIMS 測定において、二次イオンスペクトルは、質量情報、位置情報、二次イオン強度情報を持つ膨大なデータである。質量情報の中には、同じ材料起因（同じ材料由来の原子イオン、フラグメントイオン、分子イオン）のものが含まれるため、これら同じ材料起因のデータには同様のバラツキ傾向が見られると予測される。PCA は、同類のバラツキ傾向を分離して、多くの情報を数個の成分で代表される主な特性を抽出することが出来る可能性がある手法である。ただし、結果に物理化学的意味があるとは限らないため、得られた結果を注意深く考察する必要がある。

<MCR (Multivariate Curve Resolution : 多変量スペクトル分解)>

MCR は得られたスペクトルが、純成分のスペクトルの和となると考えて分離する多変量解析方法である。

MCR の概念図を図 1-17 に示す[48]。何個の純成分に分離するかを初期条件として決める必要があり、分離する成分数の設定により異なる結果が得られるため、注意が必要である。

TOF-SIMS のマッピング解析において、MCR を応用する場合、TOF-SIMS スペクトルは以下の式で示される[48]。

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T + \mathbf{R}$$

上記式において、 \mathbf{X} は TOF-SIMS スペクトル、 \mathbf{C} は分離された純成分の分布、 \mathbf{S} は各純成分における各ピークの強度、 \mathbf{R} はノイズ成分を表している。

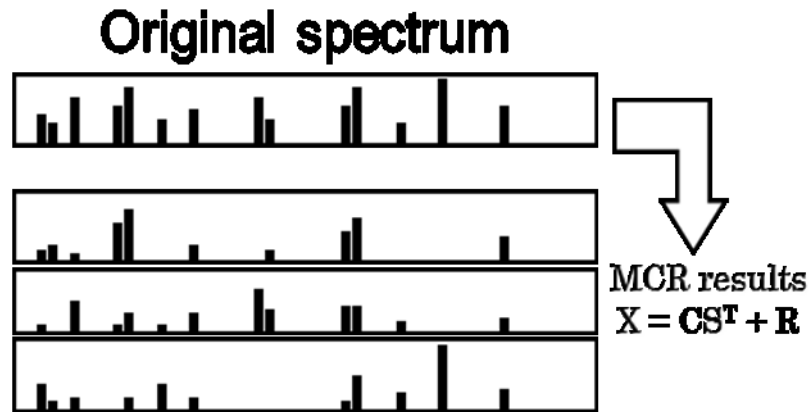


図 1-17 MCR の概念図[48]

MCR は、適切に解析が行われれば、純成分のスペクトルが分離され、解に物理化学的意味が得られる可能性がある一方、解が一つになるとは限らないので、解析条件(成分数など)を適切に設定する必要がある。

1-5-3. 自己符号化器

近年、人工ニューラルネットワークなど機械学習を利用した解析技術が著しい発展を見せている。TOF-SIMS 解析においても、複雑なマススペクトル解析を行うため、機械学習を応用した解析技術の検討が行われている[49]。人工ニューラルネットワークを応用した手法の中で、自己符号化器（オートエンコーダー）は、複雑なデータから不要な次元を削減した偏在変数を得ることができる手法であるため、TOF-SIMS スペクトルから、ノイズ情報を抑えて、重要な成分に関する情報が抽出できる可能性があると考え、検討を行った。

オートエンコーダーの概念図を図 1-18 に示す。入力情報に対してエンコーディングを行い入力情報の圧縮された特徴を抽出する。その後デコーディングを行い、インプットデータをエンコーダーで圧縮した特徴をデコーダーで復元できれば、抽出された特徴が適切であることを検証できる。オートエンコーダーにおいて、エンコーダーとデコーダーは逆の処理を行っている。オートエンコーダーは、ラベル情報を与えることなく、入力データから不要な次元を削減した潜在変数（圧縮された特徴）を得ることが出来るのが特徴である。

オートエンコーダーでは、エンコーダーで圧縮した特徴をデコーダーで復元できているかを、入力データと出力データが一致するように、両者を比較して復元誤差を求め、誤差が最も少なくなるように、圧縮された特徴を求める。

本研究では、入力データとして、TOF-SIMS のマススペクトルや分布情報を用いること

で、潜在変数を抽出できる可能性があるかについて検討を行った。

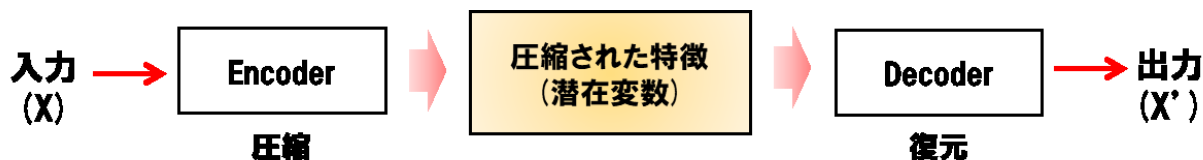


図 1-18 オートエンコーダーの概念図

1-6. 本論文の目的と概要

本論文では、薄膜化、微細化が進む有機デバイス開発や生体への効果検証に必要不可欠であるものの、従来手法では困難であった、微小、微量な高分子有機材料分析を可能とするため、前処理なしに多くの情報を得られる可能性がある TOF-SIMS を用いて、分析手法、解析手法の検討や、その背景の物理化学機構を研究した。

微小、微量の高分子有機材料に対して最適な、定性、分布分析方法の構築を行うため、以下の手順で検討を行った。

<物性についての基礎研究>

◆高分子有機材料(合成ポリマー)の TOF-SIMS で検出される二次イオンについて、タンデム質量分析などを用いて開裂過程を検討し、定性分析に有効な二次イオンを選出する。

(第 2 章)

◆感度不足(スタティック限界)の要因である、一次イオン照射時の試料へのダメージについて研究を行い、ダメージ深さや物性(スパッタ速度など)を明確化する。(第 3 章)

<実試料での分析手法検討>

上記、物性についての基礎研究で得られた結果、および多変量解析などの解析手法を応用し、以下の実試料を用いて分析手法検討を行う。

◆微小合成ポリマー(1 μm ϕ のポリスチレン)の定性、分布分析。(第 4 章)

◆定性がより困難な生体材料(皮膚)中の微量な有効成分(高分子有機材料)の定性、分布分析。

(第 5 章)

第2章では、TOF-SIMSの大きな課題である、高分子有機材料の定性の難しさを解決するために、多くの開裂状態のイオンが同時に検出される複雑な二次イオンマススペクトルの中で、定性に有効なイオンを選出する方法について検討を行う。

一次イオン (Bi 多量体イオン (Bi_n)) 照射により起こる、試料表面における高分子有機材料の開裂状態を明確化するため、CID (Collision-induced dissociation) によるタンデム質量分析 (MS/MS) を利用し検討を行った。高分子有機材料 (合成ポリマー) の代表材料として、ポリスチレンを用いて、TOF-SIMS における開裂経路やフラグメントイオン構造について詳細検討を行い、定性に有効なフラグメントイオンを選出する。また、同様の手順で他のポリマー材料についても定性に有効なフラグメントイオンを選出し、多変量解析による定性分析を試みる。

第3章では、有機材料測定時の感度不足 (スタティック限界) の原因となる、一次イオンを照射時の有機材料試料へのダメージ層の生成機構について検討を行う。

Bi_n 一次イオンによるダメージ層の検討には、有機材料を低損傷でスパッタ可能なアルゴンクラスターイオンを利用した。アルゴンクラスタースパッタにより、ダメージ層の深さや物性 (スパッタ速度など) について詳細検討を行う。更にダメージ層の物性に影響を及ぼす要因を明確化することで、一次イオン照射により起こる現象やそのメカニズムについて考察する。

第4章では、第2章で得られた定性に有効な二次イオンや、第3章で検討した Bi_n 一次イオンによるダメージ層の深さや物性に関する情報を応用して、微小高分子有機材料 (代表材料として $1\ \mu\text{m}\ \phi$ ポリスチレンを検討) を分析した結果を示す。本研究で得られた、ダメージ層の深さやスパッタ速度の情報を元に、一次イオンによるダメージ層をアルゴンクラスタースパッタで除去し、二次イオン強度を積算することで、従来の分析手法では分析が困難であった、 $1\ \mu\text{m}\ \phi$ のポリスチレンの分布分析を可能とした。また、第2章で選出した、定性に有効なポリマー主骨格構造由来のフラグメントイオンを用いて多変量解析を行うことで、微小ポリマーの定性が可能であることを確認した結果を報告する。

第5章では、第2章、第3章、第4章で得られた知見を応用して、定性がより難しい生体材料の分布分析手法の検討を行った。生体材料中の微量有効成分 (生体構造と似た高分子有機材料) の分布分析を行うためには、よく似た構造を持つ高分子有機材料間の区別を行う必要があるのに加えて、感度向上が必要となる。アルゴンクラスタースパッタを利用して、 Bi_n 一次イオンのダメージを除去して二次イオン強度を積算することで、生体材料において

も感度向上効果が得られるかを検討し、更に、評価試料のデータに標準試料を合わせた TOF-SIMS マッピングデータを用いて、多変量解析を行うことで、構造がよく似た高分子有機材料を区別して分布分析できる可能性があるかについて検討を行った。

第 6 章では、本研究で得られた結果のまとめを示す。

(参考文献)

- [1] 岩本光正, 工藤一浩, 八瀬清志, “有機超薄膜エレクトロニクス”, 培風館 (1993).
- [2] 佐藤佳晴監修, “有機 EL 材料技術 (Organic Electroluminescence Materials and Technologies)”, シーエムシー出版 (2004)
- [3] 軽部征夫, “バイオセンサー”, 共立出版 (1986).
- [4] 日本空気清浄協会編, “コンタミネーションコントロール便覧”, オーム社 (1996)
- [5] 山脇良平編, “微小異物分析技術”, 技術情報協会 (2007)
- [6] 城戸淳二監修, “有機 EL 材料とディスプレイ”, p. 4, シーエムシー出版 (2001)
- [7] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Physical Review Letters*, 14, 229 (1965)
- [8] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Journal of Chemical Physics*, 44, 2902 (1966)
- [9] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Applied Physics Letters*, 51, 913 (1987)
- [10] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. BreÅ das, M. LoÈ gdlund and W. R. Salaneck, *Nature*, 397, 121 (1999)
- [11] H. Fukagawa, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 58, 3 (2015)
- [12] “有機 EL ディスプレイの最新技術動向”, p. 186-187, p. 262-269, 情報機構 (2003)
- [13] L. Ke, S. F. Lim, S. J. Chua, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 39, 14, 1697 (2001)
- [14] L. Li, C. Lin, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 12, 3241 (1994)
- [15] E. Ruedl, G. Valdré, *Journal of Materials Science*, 23, 3698 (1988)
- [16] E. Pancani, J. Mathurin, S. Bilent, M. F. Bernet-Camard, A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, R. Gref, *Particle&Particle Systems Characterization*, 35, 3 (2018)
- [17] B. Finke, B. Stahl, A. Pfenninger, M. Karas, H. Daniel, G. Sawatzki, *Analytical Chemistry*, 71, 17, 3755 (1999)
- [18] Edited by J.C.Vickerman, D Brigga, *TOF-SIMS : Materials Analysis By Mass Spectrometry 2nd Edition*, p. 2, p. 171, p.337, IM Publications LLP and SurfaceSpectra Limited (2013)
- [19] P. Sigmund, *Physical Review*, 184, 383 (1969)
- [20] 日本表面科学会 編, 二次イオン質量分析法, p. 7, 丸善 (1999)
- [21] X. Vanden Eynde, P. Bertrand, *Macromolecules*, 33, 15, 5624 (2000)
- [22] S. R. Bryana, A.M. Belub, T. Hoshic, R. Oiwa, *Applied Surface Science*, 231, 201 (2004)

- [23] K. Takahashi, S. Aoyagi, T. Kawashima, *Surface and Interface Analysis*, 49, 8, 721 (2017)
- [24] S. Nakano, T. Yamagishi, S. Aoyagi, A. Portz, M. Düerr, H. Iwai, T. Kawashima, *Biointerphases*, 13, 3 (2018)
- [25] D. Briggs, A. B. Wootton, *Surface and Interface Analysis*, 4, 3 (1982)
- [26] D Briggs, M. J. Hearn, *Vacuum*, 36, 11-12, 1005 (1986)
- [27] Y. Li, J. Shyue, J. Hunter, *Ion Implantation Technology*, 625 (2003)
- [28] H. J. W. Zandzliet, H. B. Elswijk, E. J. van Loenen, I. S. T. Tsong, “Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII”, ed. by A. Benninghoven, K. T. F. Janssen, J. Tumpner, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p.3 (1992)
- [29] I. S. Gilmore, M. P. Seah, *Surface and Interface Analysis*, 24, 746 (1996)
- [30] D. Leonard, B. Keller, Y. Chevolut, M. Wieland, H.J. Mathieu, *Applied Surface Science*, 144-145, 409 (1999)
- [31] A. Benninghoven, “Second Ion Mass Spectrometry SIMS II” , ed. by A. Benninghoven, C. A. Evans. Jr., R. A. Powell, R. Shimizu, and H. A. Storms, Springer Verlag, p. 116 (1979)
- [32] S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, *Rapid Communications in mass spectrometry*, 23, 11, 1601 (2009)
- [33] H. A. Storms, K. F. Brown, J. D. Stein, *Analytical Chemistry*, 49, 2023 (1977)
- [34] C. Szakala, S. Suna, A. Wucherb, N. Winograd, *Surface Science*, 231–232, 183 (2004)
- [35] J. S. Fletcher, X. A. Conlan, E. A. Jones, G. Biddulph, N. P. Lockyer, and J. C. Vickerman, *Analytical Chemistry*, 78, 1827 (2006)
- [36] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick, *Materials Science and Engineering*, 34, 6, 231 (2001)
- [37] 山田 公編著, クラスタリーオンビーム基礎と応用, 日刊工業新聞社, p. 16 (2006)
- [38] S. Aoyagi, Y. Kodama, M. K. Passarelli, J. L. Vorng, T. Kawashima, K. Yoshikiyo, T. Yamamoto, I. S. Gilmore, *Analytical Chemistry*, 91, 14545 (2019)
- [39] I. S Gilmore and M. P. Seah, *Surface Scienc*, 203–204, 551 (2003)
- [40] M. P. Seah, F. M. Green, I. S. Gilmore, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 12, 5351 (2010)
- [41] R. Ogaki, I. S. Gilmore, M. R. Alexander, F. M. Green, M. C. Davies, J. L. S. Lee, *Analytical Chemistry* , 83, 3627 (2011)
- [42] I. S. Gilmore, M. P. Seah, *Surface Science*, Vol.231–232, 224 (2004)

- [43] 奥野忠一他, 多編量解析法, 日科技連出版社 (2003)
- [44] S. Aoyagi, S. Hiromoto, T. Hanawa, M. Kudo, *Surface Science*, 231, 470 (2004)
- [45] Y. Yokoyama, T. Kawashima, M. Ohkawa, H. Iwai, S. Aoyagi, *Surface and Interface Analysis*, 47, 4, 439 (2015)
- [46] T. Yamagishi, K. Honobe, S. Aoyagi, M. Okawa, T. Kawashima, *Surface Science and Nanotechnology*, 15 (2017)
- [47] 三井利幸, 分析化学のための多変量解析法, 日本図書刊行会 (1997)
- [48] S. Aoyagi, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 55, 4 (2012)
- [49] R. M. T. Madona, S. E. Bamford, D. A. Winkler, B. W. Muir, P. J. Pigram, *Analytical Chemistry*, 90, 21, 12475 (2018)

第2章 TOF-SIMS における合成ポリマーのマススペクトル解析

2-1. はじめに

TOF-SIMS では、試料に存在する全ての物質（汚染材料なども含めて）の二次イオンマススペクトルが同時に検出される。また、一次イオンのエネルギーにより、分子イオンが開裂したフラグメントイオンや原子イオンが同時に検出される[1]ため、特に有機材料は、マススペクトルから定性を行うのが難しい。

また、高質量になるほど感度が低くなるため、質量が高い高分子有機材料（合成ポリマーなど）の分子イオンは感度が低く、数千、数万以上の分子量を持つポリマーでは、分子イオンが検出されない場合もある。そのため、フラグメントイオンによる定性が重要となる。しかし、有機材料は、特定の元素（C、H、O、N など）で構成されているため、別の構造を持つ有機材料から同じフラグメントイオンが検出される場合があり、分子構造を特定するのは非常に難しい。この、複雑で多くの情報を持つマススペクトルの中で、分析対象のポリマー構造を特徴的に表すフラグメントイオンを選出することが大事である。

TOF-SIMS は、一次イオンにより試料にエネルギーを与え[2]ることで、試料において開裂、イオン化などが起こり表面付近から放出された二次イオンを検出する分析手法であるが、その開裂過程については、未だ明確には解明されていない。

TOF-SIMS での開裂、イオン化メカニズムを明確化するためには、一次イオン（本検討では Bi_n^+ ）によりもたらされる、幅広いエネルギー分布で起こる開裂メカニズムを考察する必要がある。試料表面の幅広いエネルギー分布イメージは、第1章において図 1-13 に示した。一次イオンが照射された箇所に近い位置では、高いエネルギーを持つため、開裂が進み、原子まで分解されたイオンが放出されると考えられる。一方、一次イオンが照射された箇所から遠い位置では、エネルギーが低いため、開裂が起こらず分子イオンが放出される。その間の位置では、分子の一部が開裂したフラグメントイオンが放出される。これら全てのイオンを検出したものが、二次イオンマススペクトルである。本研究では、TOF-SIMS における複雑な開裂現象について、TOF-SIMS 以外の分析手法も利用して検討を行った。

エネルギーが異なる場合の開裂状態は、近年フラグメンテーションの解析に対して著しい装置開発が行われている、衝突誘起解離法（Collision-induced dissociation : CID）[3] によるタンデム質量分析（MS/MS）を用いて検討を行った。衝突誘起解離法は、特定のイオン選出し、ターゲットガスに衝突させることで、衝突エネルギーを利用してイオンの開裂を起こす分析手法であり、近年タンデム質量分析などに広く利用されている。装置構成などの

詳細については後述する。

有機材料のフラグメンテーションについて詳細解析を行うためには、有機材料の開裂エネルギー付近(数 eV~数 10 eV)でエネルギーを変えて検討を行う必要があり、本研究では、数 eV~数 10 eV 程度の低エネルギーで検討可能な、電子イオン化質量分析法 (Electron Ionization mass spectrometry : EI-MS) でイオンを選定した後、CID(低エネルギー)により MS/MS を行う分析装置 (Varian 製 1200L) を利用して検討を行った。EI-MS と TOF-SIMS はイオン化方法が異なるため、解釈に注意が必要である。一方、TOF-SIMS はデータベース[4]が非常に少ないのに対して、EI-MS は汎用的な質量分析法であり、EI-MS による有機材料の開裂過程は多く研究されおり [5][6][7]、非常に多くのデータベース[8~14]を持つ。EI-MS と TOF-SIMS のマススペクトルの共通点と、異なる点を検討、考察することにより、今後 EI-MS のデータベースを TOF-SIMS 解析に活用できる可能性があると考えた。

TOF-SIMS での MS/MS は、数 keV の高エネルギーの CID を用いた MS/MS[15]分析装置 (J105) を用いて検討を行った。EI-MS での CID (低エネルギー) を用いた MS/MS (以後 EI-MS/MS と表記する) と、TOF-SIMS での CID(高エネルギー)を用いた MS/MS (以後 TOF-SIMS MS/MS と記載する) の双方を用いて、TOF-SIMS における開裂経路やフラグメントイオン構造を推定し、ポリマー構造を特定可能な、定性に有効なフラグメントイオンを検討した。

次に、推定した TOF-SIMS における開裂経路を検証するため、TOF-SIMS の解析手法であり、一次イオンの照射エネルギーの違いにより発生するフラグメントイオンを検討可能な G-SIMS 解析を行った。G-SIMS は、エネルギーが異なる一次イオンを用いた場合の各二次イオンの強度を比較解析することで、二次イオンの安定性を解析し、開裂の元となる分子イオンなどを検出する手法[16]である。本検討では、G-SIMS 解析をフラグメンテーション経路の詳細検討に応用することで、TOF-SIMS における開裂メカニズム検討に役立てた。

更に、TOF-SIMS における一次イオン照射により過剰なエネルギーが与えられた場合の現象について、熱分解装置により過剰なエネルギー (1000°C) を与えた場合の、異なる骨格を持つポリマー試料から得られるフラグメント構造を比較することで、検討を行った。

また、定性に有効と考えられるフラグメントイオンの検証については、評価試料にバラツキがある材料 (分子量違い) や分析条件 (一次イオンの照射エネルギー違い) を変えた場合の二次イオン強度の変化を確認することで、検討を行なった。

本検討では、高分子有機材料（ポリマーなど）の代表材料として、有機 EL デバイス製造プロセスにおいて、パーティクルとして混入する可能性が高い合成ポリマーであり、C、H のみの元素から構成されているため TOF-SIMS において定性が困難と考えられる、スチレン骨格を持つポリスチレンを用いた。TOF-SIMS におけるポリスチレンの開裂機構の検討、および特徴となるフラグメントイオン選出を行った。

最後に、ポリスチレン以外の各種ポリマー材料（ポリカーボネート、ナイロン、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなど）についても、同様の手順での特徴となるフラグメントイオンを選出し、それらのフラグメントイオンを用い、多変量解析による定性を試みた。

2-2. 実験

検討を行った、ポリスチレンの構造を図 2-1 に示す。本検討においては、Shodex 製標準試料の中から、表 2-1 に示すピークトップ分子量 (M_p) を持つ材料を用いた。特に、開裂経路やフラグメントイオン構造の詳細検討においては、TOF-SIMS および、EI-MS/MS の双方で分析が容易な低い分子量を持つ PS (S-0.5) を用いた。

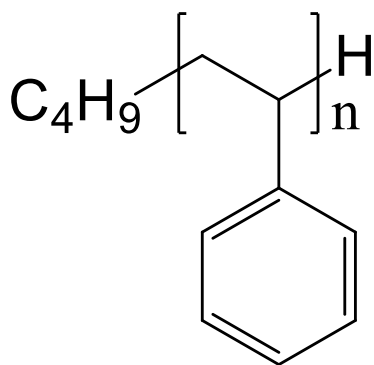


図 2-1 検討を行ったポリスチレン構造

表 2-1 ポリスチレンのサンプル名とピークトップ分子量 (Mp)

サンプル名	Mp
PS(S-0.5)	580
PS(S-1.7)	1,700
PS(S-2.3)	2,340
PS(S-7.4)	7,400
PS(S-20)	20,000
PS(S-153)	153,000
PS(S-809)	809,000

TOF-SIMS では、スピコート法によりシリコンウエハー上にポリスチレン薄膜を形成した試料を用いて分析を行った。薄膜試料は、シリコンウエハー上にポリスチレン (S-0.5、S-1.7、S-2.3、S-7.4、S-20、S-153) のキシレン溶液を滴下し、2000 rpm、30 sec.の条件でスピコートを行った後、室温乾燥を行うことで得た。EI-MS に用いた試料は、溶媒(トルエン、THF、クロロホルムなど) に、ポリマー材料(ポリスチレン(S-0.5)など)を溶解した試料を用いた。両分析で共通して使用した固体試料としては、ポリスチレン (S-809) 粉体、ポリカーボネート (Goodfellow 製 フィルム)、ナイロン (Scientific Polymer Products, Inc. 製 フィルム)、セルロース (Goodfellow 製 フィルム)、ポリエチレンテレフタレート (Goodfellow 製 フィルム)、ポリプロピレン (Goodfellow 製 フィルム)、ポリエチレン (Goodfellow 製 フィルム) を用いた。また、プロセス材料 (ポリウレタン、アクリル、ポリ塩化ビニルなど) についても検討を行った。

TOF-SIMS 分析には、ION-TOF 社製の TOF.SIMS5 を用いた。一次イオンとしては、30 keV で加速した Mn^+ 、 Bi^+ 、 Bi_3^+ 、 Bi_3^{++} 、および 5 kV で加速した Ar_{1000}^+ (5 eV/atom)、7.5kV で加速した Ar_{1000}^+ (7.5 eV/atom)、10 kV で加速した Ar_{1000}^+ (10 eV/atom)、20 kV で加速した Ar_{1000}^+ (20 eV/atom)、20 kV で加速した Ar_{500}^+ (40 eV/atom) を用いた。

EI-MS の前処理としては、ガスクロマトグラフィー (Gas Chromatography : GC) を用いた。GC 装置として Varian 製 CP-3800 を用い、カラム HP-5 Trace Analysis、昇温条件 80 °C (3 min) →20 °C/min→300 °C の条件で評価を行った。固体状態のポリマー材料の評価は、GC の前に熱分解を行うことで実施した。熱分解温度は、550 °C、1000 °C とした。EI-MS は、イオン化エネルギー 20 eV、70 eV で評価を行った。

開裂経路の詳細検討は、EI-MS/MS (低エネルギーCID)、TOF-SIMS MS/MS (高エネルギーCID) により行った。EI-MS/MS には、Varian 製 1200L 装置を用い、Ar ガス、コリ

ジョンエネルギー(CE) 5～50 Vの条件で評価を行った。TOF-SIMS MS/MS は、IONOPTIKA 製 J105 を使い、Ar ガス、CID voltage 1 kV～7 kV で評価を行った。

ポリスチレンにおける、定性に有効なフラグメントイオンの検討およびその検証は、以下の手順で行った。

<検討手順>

- ・ポリスチレンの TOF-SIMS マススペクトルにおいて、二次イオン強度が高いフラグメントイオンを選出。
- ・EI-MS/MS(低エネルギーCID)を用いて、選出した TOF-SIMS で強度が高い二次イオンと同質量のイオンについて、開裂経路とフラグメントイオン構造について詳細解析を行う。
- ・TOF-SIMS MS/MS(高エネルギーCID)により、EI-MS/MS で推定した開裂経路やフラグメントイオン構造が、TOF-SIMS で検出されるかを確認する。(結果が合わない場合は、推定開裂経路から省く)
- ・G-SIMS 解析により、上記開裂経路が TOF-SIMS で起こり得るかを検証する。
- ・熱分解 MS により、過剰なエネルギーを得た場合のフラグメントイオンを検証する
- ・上記結果より、検討ポリマーの特徴となるフラグメントイオンを決定し、同ポリマー構造を持ちバラツキがある材料(分子量違い)や分析条件(一次イオンの照射エネルギー違い)を変えて検証する。

定性は、各ポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオンを用いて、多変量解析により実施した。多変量解析は、各試料における主骨格構造由来のフラグメントイオンの二次イオン強度 (TOF-SIMS 測定 $n=3\sim 6$) を用いて、主成分分析 (Principal Component Analysis : PCA) を行った。

2-3. 結果および考察

2-3-1. 合成ポリマーの Bi_n 一次イオン TOF-SIMS マススペクトル

先ず、 Bi_3 一次イオンを用いて、合成ポリマーの代表としてポリスチレンを測定した場合の、TOF-SIMS マススペクトルを図 2-2 に示す。図 2-2 は、ポリスチレン(S-0.5)の TOF-SIMS 測定における正イオンの二次イオンマススペクトルである (一次イオン : Bi_3^+)。 m/z 474 にポリスチレンの分子イオンを示す $C_{36}H_{42}^+$ の二次イオンのピークが確認できる。

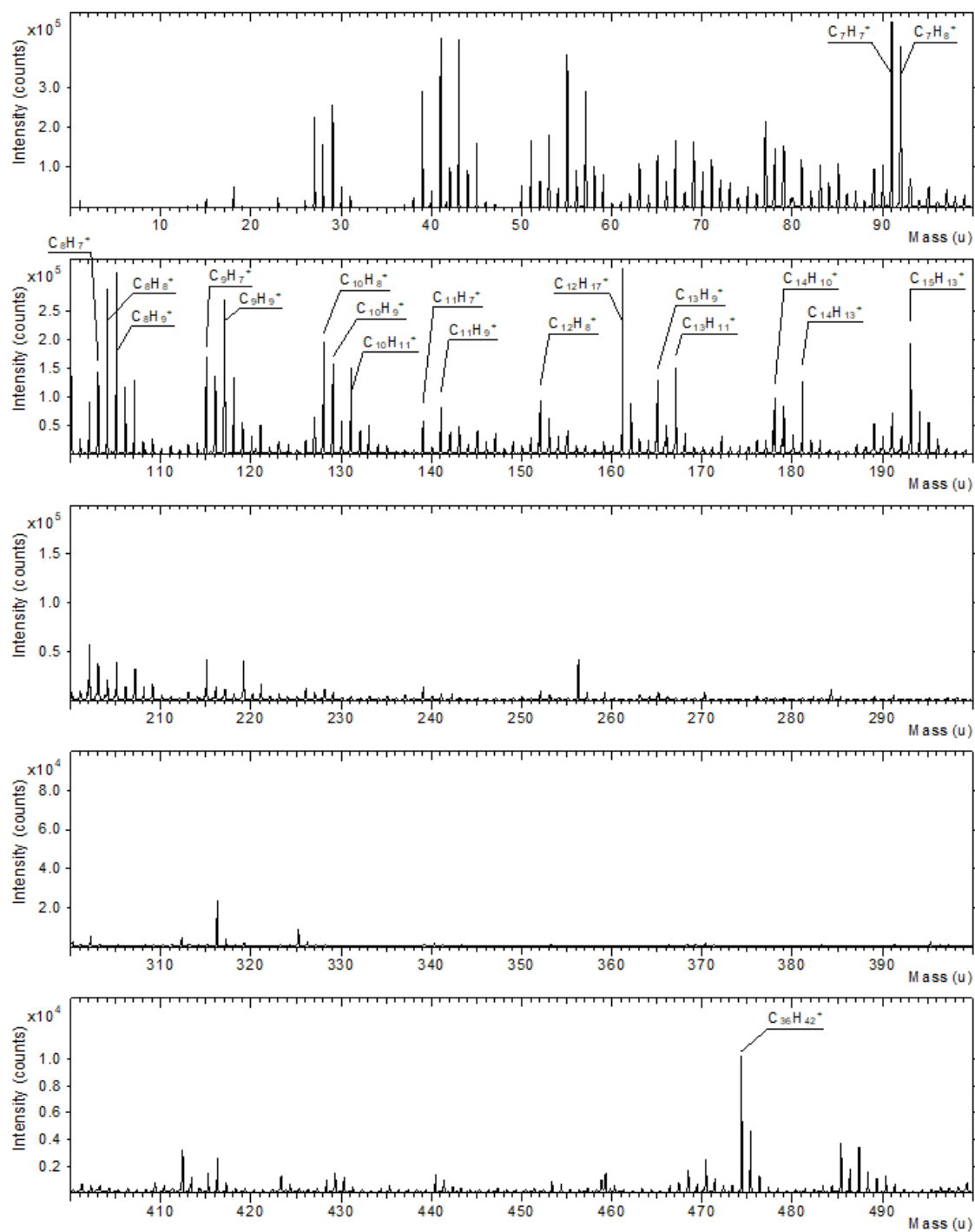


図 2-2 ポリスチレン (S-0.5) の TOF-SIMS マススペクトル (一次イオン : Bi_3^+)

また、図 2-2 おいて、 m/z 200 以下にも多くの二次イオンが検出されている。これらの多くがポリスチレンのフラグメントイオンである。フラグメントイオンは、1 次イオンが試料に与えるエネルギーにより、ポリスチレンの分子イオンが開裂することで検出される [17][18]。TOF-SIMS 分析では、一次イオンが与える幅広いエネルギー分布により励起した二次イオンが検出されるため、高分子量の有機材料（ポリマーなど）を測定した場合は、多くのフラグメントイオンが検出されるのが一般的である。図 2-2 から分かるように、ほとんどの質量でピークが検出されており、ポリマー構造が異なる材料でも、二次イオンの一部が同じ質量に検出されることが多い。そのため、フラグメントイオンから高分子有機材料の特定を行うのは困難であり、定性を行うためには、TOF-SIMS における、開裂経路やフラグメントイオン構造などを明確化し、評価対象のポリマーの主骨格構造特有のフラグメントイオンを選出する必要がある。

2-3-2. TOF-SIMS における開裂経路、フラグメントイオン構造検討

TOF-SIMS における、ポリスチレンの開裂経路やフラグメントイオン構造を明確化し、分析ポリマー骨格の特徴となる二次イオンを選出することを目的に、各種分析手法を利用して検討を行った。

まず、一般的な質量分析法として開裂経路やフラグメントイオンの構造がよく知られている、EI-MS によるイオン化との比較を行うため、TOF-SIMS の二次イオンマススペクトルと EI-MS のマススペクトルを比較した。図 2-3 に、ポリスチレン(S-0.5)の TOF-SIMS のマススペクトルと EI-MS のマススペクトルを示す。TOF-SIMS の測定は、 Bi_3^+ 一次イオン 30 keV (10 keV/atom) と、 Ar_{1000}^+ 一次イオン 20 keV (20 eV/atom) で行った。EI-MS の測定は、70 eV、20 eV に加速された電子を用いて実施した。図 2-3 より、TOF-SIMS と EI-MS のマススペクトルでは、 m/z 105、 m/z 117、 m/z 131 などの一部のフラグメントイオンは TOF-SIMS、EI-MS の両手法において検出されているが、その他の多くは検出イオンが異なる傾向が見られた。これらの違いは、イオン化方法とエネルギーの違いによって引き起こされた可能性がある。これらの要因を明確にするために、イオン化エネルギーを変えた場合の詳細検討が行える、CID を用いた MS/MS により評価を行った。CID を用いた MS/MS の基本構成を図 2-4 に示す。EI-MS や TOF-SIMS で検出されるイオンの内 1 つを選定し(図 2-4 では M^+ を選定)、電圧で加速した後ガスに衝突させることで、フラグメントイオン(図 2-4 では、 $\text{m}1^+$ 、 $\text{m}2^+$ 、 $\text{m}3^+$)を形成し検出する。

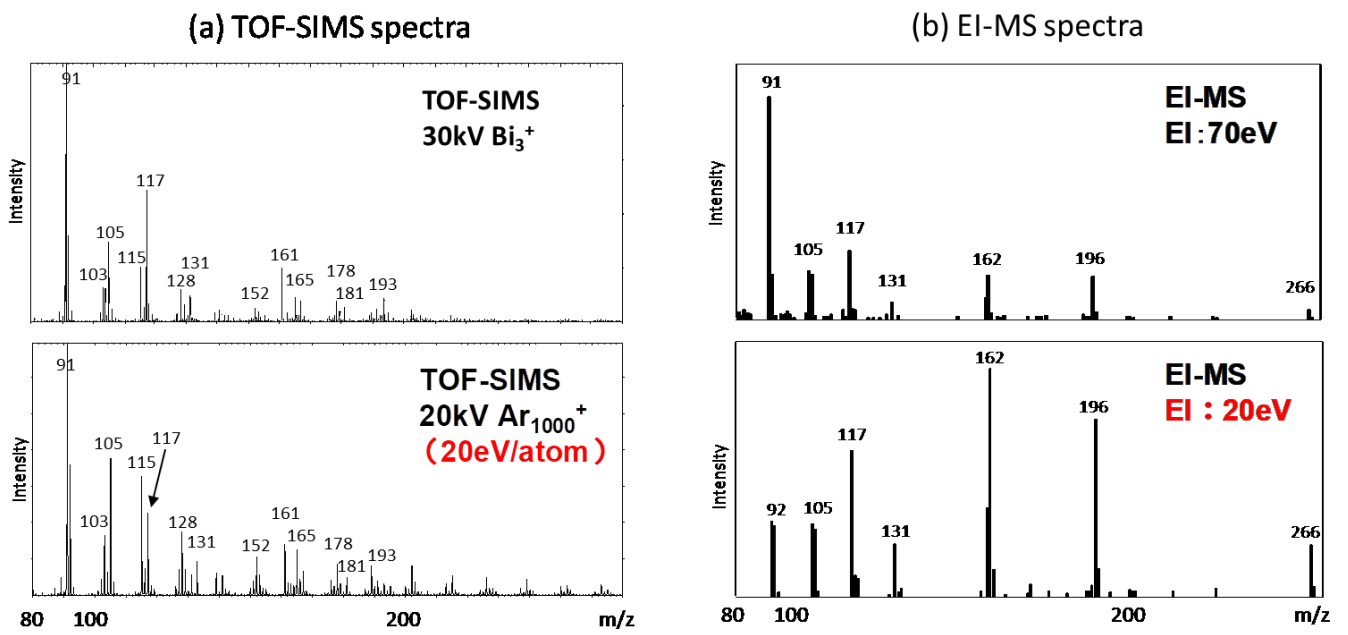


図 2-3 ポリスチレン(S-0.5)の TOF-SIMS マスペクトル(a)と EI-MS マスペクトル(b)

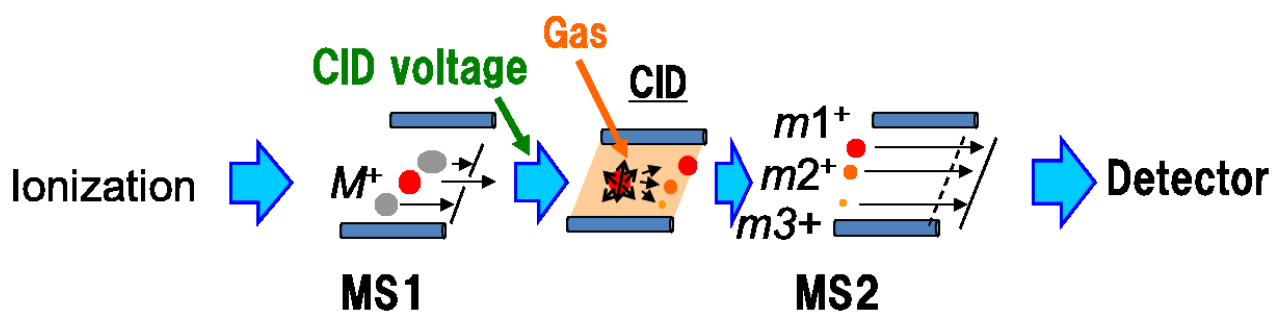


図 2-4 CID を用いた MS/MS の基本構成

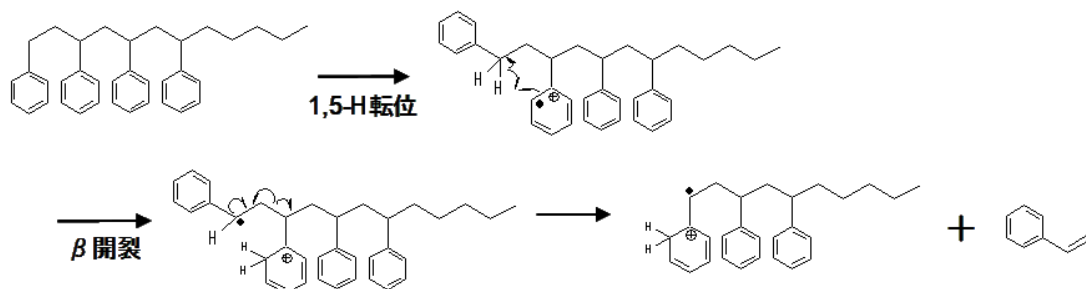
まず、EI-MS/MS（低エネルギーCID）を使用して、CID電圧を変えた場合の開裂状態の変化を調べた。EI-MSで得られるポリスチレン(S-0.5)の分子イオンをCID電圧5V~50Vの範囲で開裂させた場合に得られるフラグメントイオン強度の変化について検討を行った。結果を図2-5に示す。図2-5より、CID電圧が低い場合、EI-MS(図2-3(b))で特徴的に見られたフラグメントイオンが多く(m/z 92、 m/z 162、 m/z 196、 m/z 266)検出されている。一方、CID電圧が高い場合、TOF-SIMS(図2-3(a))で特徴的に検出されたフラグメントイオン(m/z 91、 m/z 103、 m/z 115)が多く検出されることを確認した。また、TOF-SIMS、EI-MS双方に検出されたフラグメントイオン(m/z 105、 m/z 117、 m/z 131)は、CID電圧に関係なく安定して検出されていることが分かる。図2-6に、CID電圧5V(図2-6(a))、50V(図2-6(b))で分析した場合のポリスチレン(S-0.5)のEI-MS/MSのマススペクトルを示す。CID電圧5V(図2-6(a))とEI-MS(図2-3(b))のマススペクトルは、主なピークが一致しており、CID電圧50V(図2-6(b))はTOF-SIMS(図2-3(a))のマススペクトルと主なピークが一致していることが分かる。この結果より、EI-MSのマススペクトルとTOF-SIMSのマススペクトルの違いは開裂エネルギーが要因の一つである可能性が高いことが分かった。また、CIDを用いたEI-MS/MSを利用し条件を最適化(CID電圧20V以上で評価)することで、TOF-SIMSで得られる二次イオンと主なピークが一致することから、EI-MS/MSを利用してTOF-SIMSの開裂メカニズムを推察できる可能性があることを確認できた。

そこで、TOF-SIMSマススペクトル(図2-3(a))において二次イオン強度が高い、ポリスチレンのフラグメントイオン(m/z 91、 m/z 103、 m/z 105、 m/z 115、 m/z 117、 m/z 128、 m/z 131、 m/z 152、 m/z 161、 m/z 165、 m/z 178、 m/z 181、 m/z 193)について、EI-MS/MS(低エネルギーCID)を用いて、TOF-SIMSと似た傾向が得られるCID電圧(20V~50V)により、開裂について詳細解析することで、ポリスチレンの開裂経路とフラグメントイオン構造の検討を行った。図2-4において、M1でM+を選定した場合のM2で検出されるイオンを、M+のプロダクトイオンという。逆にM2でm1+が検出される場合のM1のイオンは、m1+のプリカーサイオンという。図2-7にEI-MS/MS解析の事例を示す。図2-7(a)に m/z 117および m/z 193のプロダクトイオン、図2-7(b)に115 m/z のプリカーサイオンを示す。図2-7より、 m/z 115は、 m/z 117と m/z 193からの開裂により得られるフラグメントイオンであることが分かる。本検討では、二次イオン強度が高いフラグメントイオン全てに対して、図2-7と同様の検討を実施することで、開裂経路とフラグメントイオン構造を解析した。

次に、EI-MS/MS解析で得られた開裂経路やフラグメント構造が、TOF-SIMSにおいて

検出されるかを確認するため、TOF-SIMS MS/MS(高エネルギーCID)で検証を行った。図 2-8 に、EI-MS/MS と TOF-SIMS MS/MS で得られたフラグメントイオン(代表として m/z 193)の構造について比較を行った結果を示す。図 2-8 は、両手法により得られた、 m/z 193 のプリカーサイオンを示している。両手法のプリカーサイオンは類似しており、EI-MS/MS と TOF-SIMS MS/MS で得られるフラグメントイオン構造が同じであることを確認できた。代表的なフラグメントイオン(m/z 115、 m/z 181、 m/z 193 など)について、同様の検証を行った結果。EI-MS/MS で推定した開裂経路やフラグメント構造は、TOF-SIMS MS/MS の結果と概ね矛盾が無い事を確認できた。一部、両手法によって検討結果が合わなかった開裂経路(181 m/z からの開裂経路など)は、本検討における推定開裂経路から除外した。

これらの検討結果により得られたポリスチレンの TOF-SIMS における推定開裂経路とフラグメントイオン構造を図 2-9 に示す。TOF-SIMS において起こりやすい開裂パターンの特徴としては、単純開裂、水素脱離、アルカン脱離、ベンゼン脱離、環化が多く見られる傾向がある。一方、EI-MS では主となる開裂経路の一つである 1,5-水素転移による β 開裂[19] が、TOF-SIMS においては起こり難い傾向が見られた。1,5-水素転移による β 開裂の事例を以下に示す。



TOF-SIMS 分析において、1,5-水素転移による β 開裂が起こりにくい理由としては、EI-MS が気相における孤立したイオンの反応であるのに対して、TOF-SIMS は固体に一次イオンを照射してイオン化するため、気相でのイオン化反応に比べると周囲に多くの分子が存在し、それらが反応時の立体障害となるため、1,5-水素転移が起こりにくくなっていることが要因と推察される。

また、TOF-SIMS 分析において脱離や環化が起こりやすい要因としては、一次イオン照射による励起エネルギーが高く、幅広いエネルギー分布を持つことにより、過剰な内部エネルギーを持つイオンの開裂が多く発生するためと考えられる。

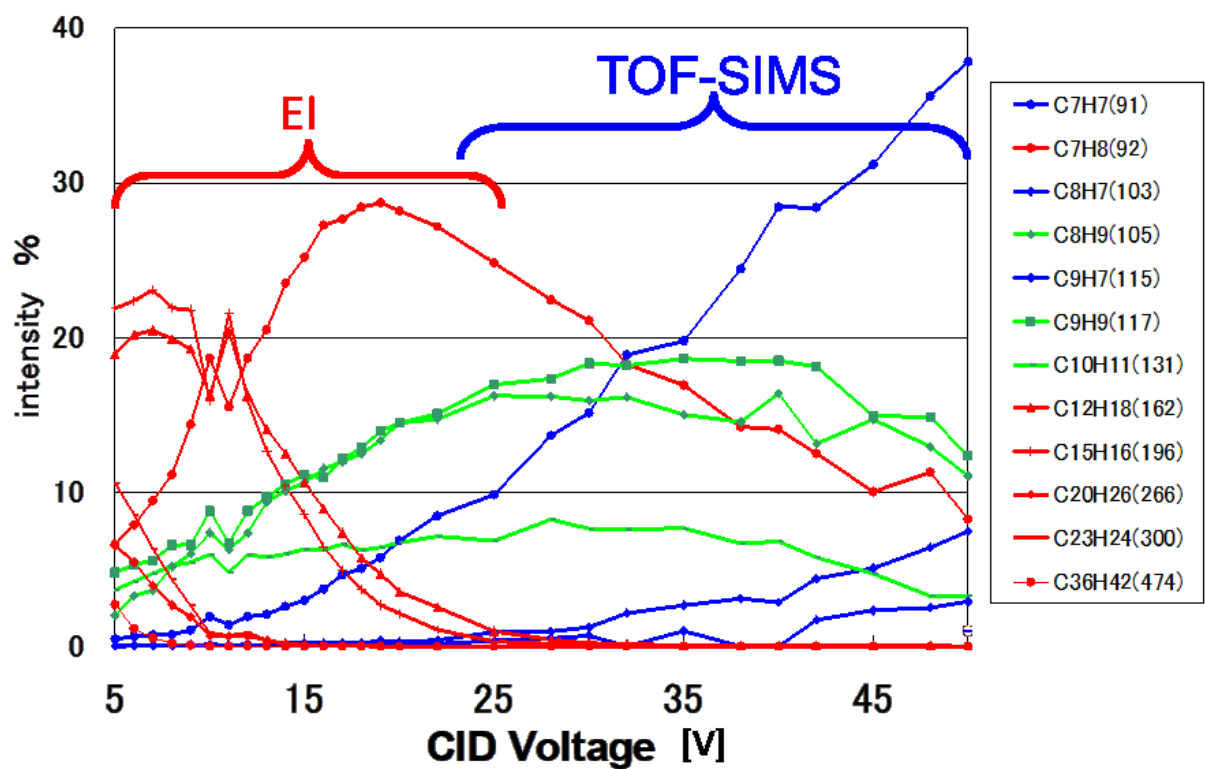


図 2-5 ポリスチレン分子イオンを CID 電圧 5 V~50 V の範囲で開裂させた場合のイオン強度比の変化

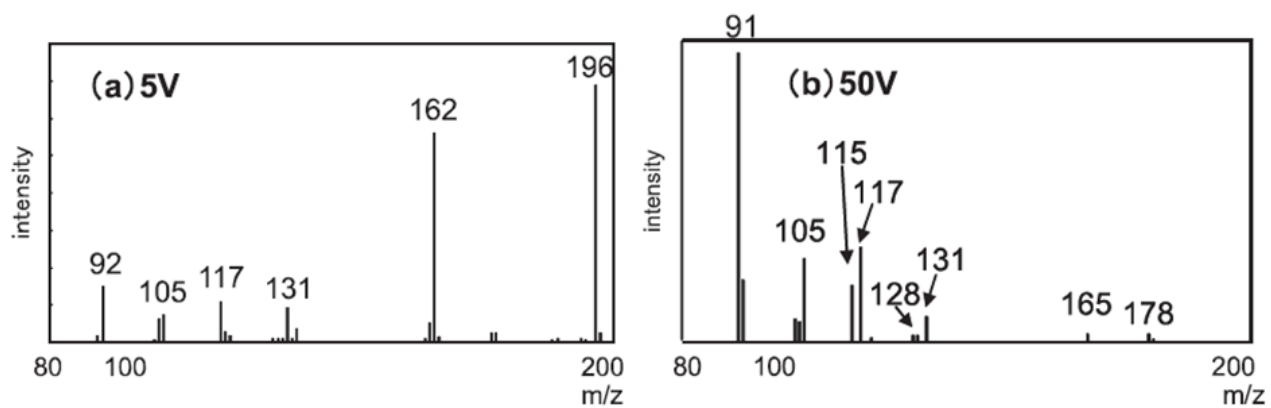


図 2-6 CID 電圧 5V(a)、50 V(b)で分析した場合のポリスチレン(S-0.5)の EI-MS/MS のマススペクトル

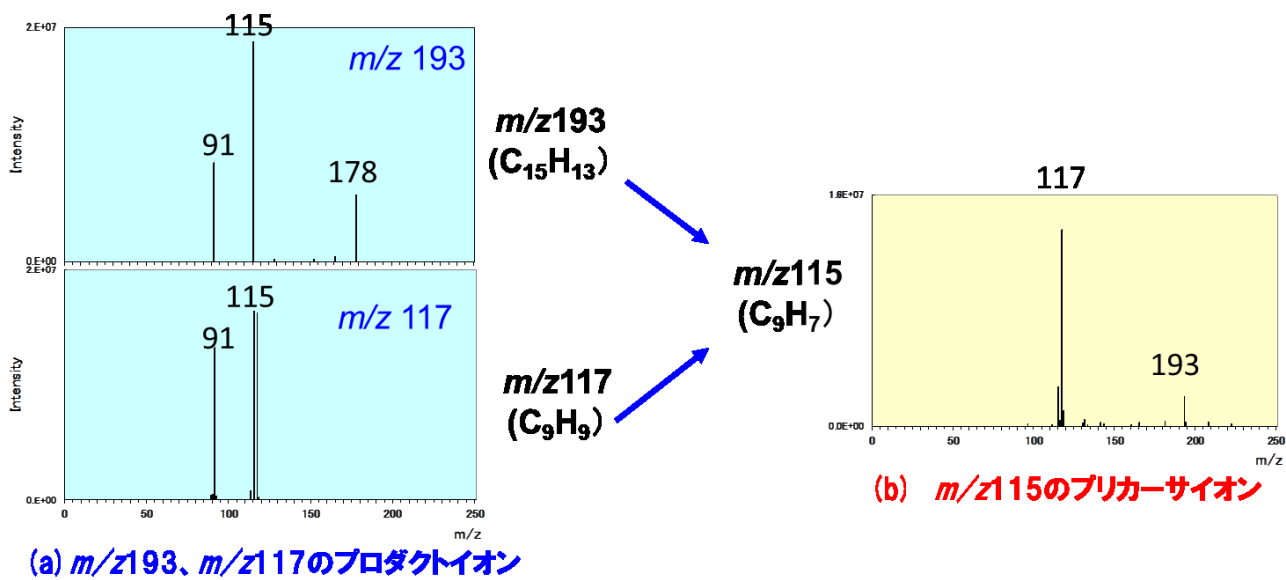


図 2-7 EI-MS/MS 解析における m/z 193、 m/z 117 のプロダクトイオン(a) と m/z 115 のプリカーサイオン(b)

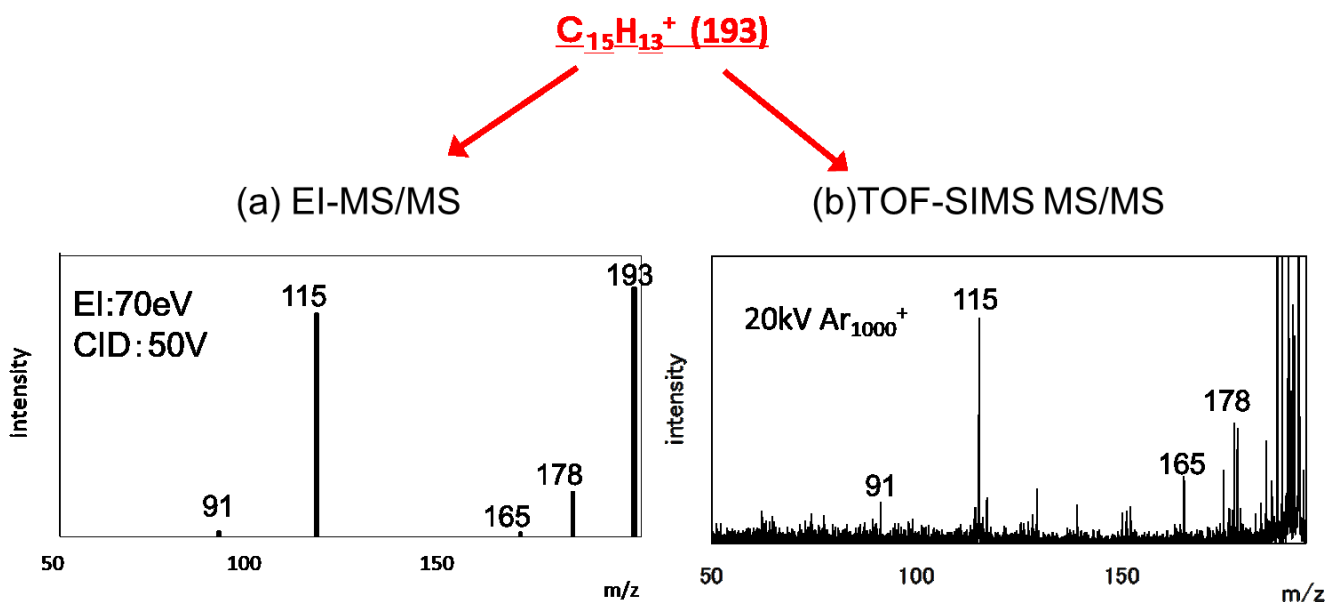


図 2-8 EI-MS/MS(a)と TOF-SIMS MS/MSI(b)で得られた MS/MS 結果

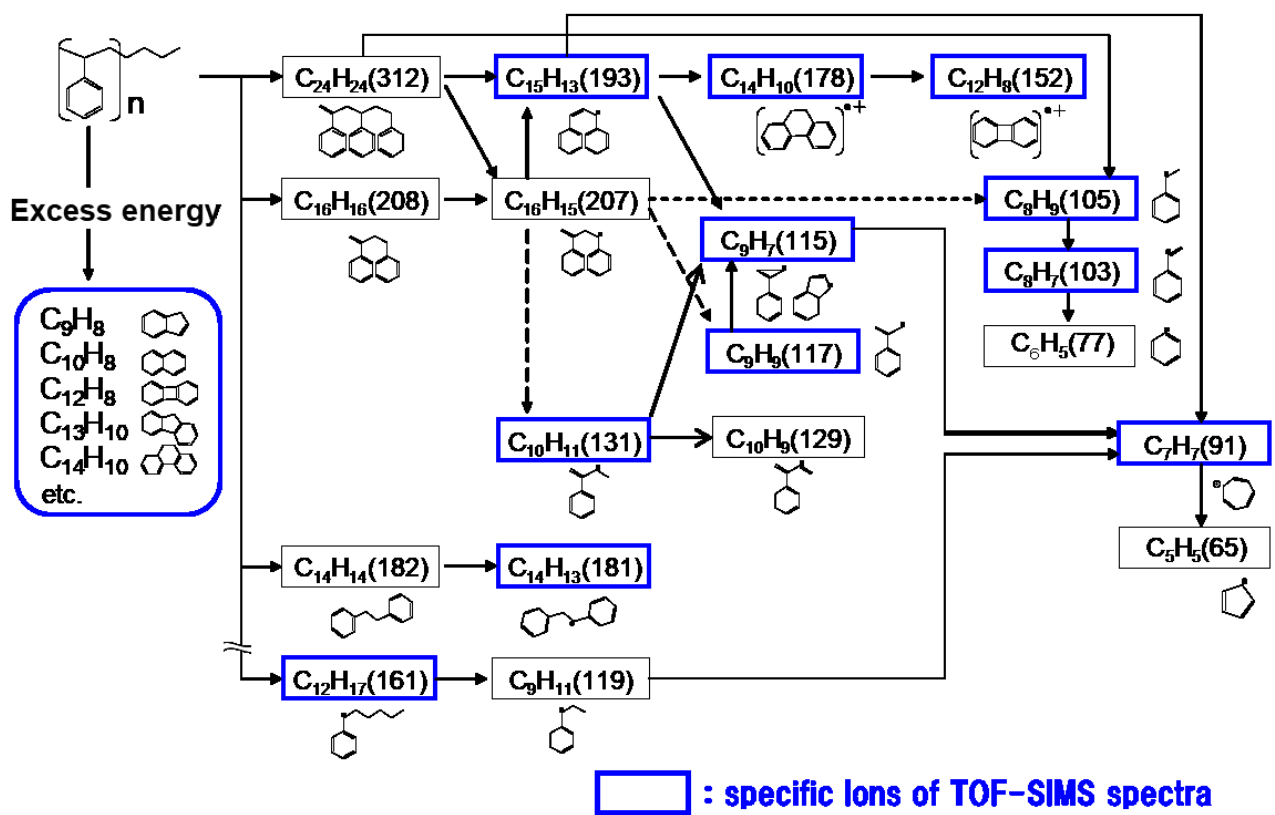


図 2-9 ポリスチレンの TOF-SIMS における推定開裂経路とフラグメントイオン構造

図 2-9 のポリスチレンの TOF-SIMS における推定開裂経路とフラグメントイオン構造よ

り、フラグメントイオンは主に次の3つのカテゴリーに分類されることが分かった。

- A. ポリスチレンの主骨格構造を表すフラグメントイオン ($C_8H_9^+$ 、 $C_9H_9^+$ 、 $C_{10}H_{11}^+$ 、 $C_{14}H_{13}^+$ 、 $C_{15}H_{13}^+$ など) : ポリマーの定性に有効と考えられる
- B. 末端構造を含むフラグメントイオン ($C_{12}H_{17}^+$ など) : 二次イオン強度は、ポリマーの分子量により変化すると考えられる
- C. 環化イオン ($C_9H_7^+$ 、 $C_{10}H_8^+$ 、 $C_{12}H_8^+$ 、 $C_{13}H_9^+$ 、 $C_{14}H_{10}^+$ など) : 過剰なエネルギーにより環化したと考えられるため、定性には不向きと考えられる

(環化イオン構造例)

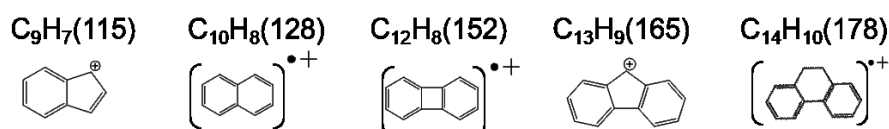


図 2-9 に示した推定開裂経路や、フラグメントイオンにおける上記カテゴリー分類について、G-SIMS 解析、熱分解 MS、評価試料や評価条件を変えた場合の TOF-SIMS マススペクトルへの影響などにより検証した。

2-3-3. G-SIMS 解析による開裂経路の検証

G-SIMS は、一次イオンのエネルギーを変えて分析し、高エネルギーでイオン化したフラグメントイオンと低エネルギーでイオン化したフラグメントイオンのイオン強度を比較することにより、分子イオンなどの最もフラグメント化しにくい条件下で発生しうるイオンを求める手法である。G-SIMS 解析に用いるイオン強度比 F_x^* 、および G-SIMS スペクトルでのピーク強度 $I_{gsims}(m/z)$ の算出式は 1 章に示した。

F_x^* が大きいほど、高エネルギーではイオン強度が低くなるため不安定なイオン、一方 F_x^* が小さいほど安定なイオンと考えられるため、 F_x^* が大きいイオンから小さいイオンに開裂が進むと考えられる。また、G-SIMS スペクトルでのピーク強度 $I_{gsims}(m/z)$ の規格値が最大の値をとる g の値 (g_{max}) が大きいイオンから小さいイオンに開裂が進むと考えられる。

本研究では、各二次イオンにおける、 F_x^* および g_{max} を比較することで、TOF-SIMS におけるイオンの安定性を検討し、CID を用いた MS/MS 分析により推定した TOF-SIMS における開裂経路に矛盾が無いかを検証した。

G-SIMS 解析は NPL 提供の EASYGSIMS を用い[20]、3 箇所測定を行った TOF-SIMS

データの二次イオン強度の平均値を用いて解析を行った。G-SIMS 解析結果を、図 2-10、図 2-11 に示す。

図 2-10 は、各二次イオンにおける F_x^* を示したものである。図 2-10 における丸枠は、同じ炭素数で H 数が異なる群毎に示したものである。同じ炭素数で水素数が減るに従い F_x^* が小さくなる傾向が多く確認された。この傾向は、TOF-SIMS おける水素脱離反応[21]によるものと考えられている。ポリスチレンは、TOF-SIMS 分析において多くの水素脱離反応が起こっていることが示唆された。この結果は、CID を用いた MS/MS により推察された TOF-SIMS の開裂パターンの傾向とも良く合う結果であった。

図 2-11 は、 g の値を変えた場合の G-SIMS スペクトルにおけるピーク強度 $I_{gsims}(m/z)$ の規格値 (G-SIMS の全スペクトル強度で規格化) を示したものである。 g_{max} は $I_{gsims}(m/z)$ が最も高い値を示す時の g の値を示す。 g_{max} が大きいイオンは開裂前の不安定なイオン、 g_{max} が小さいイオンは開裂後の安定なイオンであり、 g_{max} が大きいイオンから小さいイオンに開裂が進むと考えられるため、 g_{max} の比較を行うことで、各イオンの安定性 (開裂順序) 比較を行った。結果を以下に示す。

《各イオンの安定性 (開裂順序) 比較》

不安定 (開裂前) ← $C_{12}H_{17}$, C_9H_{11} > $C_{16}H_{15}$ > $C_{10}H_{11}$ > $C_{14}H_{13}$ > C_9H_9 , C_8H_9 > $C_{15}H_{13}$ > $C_{10}H_9$ > C_8H_7 > $C_{14}H_{10}$, $C_{12}H_8$ > C_9H_7 > C_7H_7 → 安定 (開裂後)

G-SIMS 解析により得られた上記開裂順序は、CID を用いた MS/MS 分析により推定した、TOF-SIMS におけるポリスチレンの推定開裂経路 (図 2-9) と矛盾なくよく合うことを確認できた。

また、図 2-5 の CID 電圧に対するイオン強度変化の結果ともよく合う (不安定 ← $C_{12}H_{17}$ > $C_{10}H_{11}$ > C_9H_9 , C_8H_9 > C_8H_7 > C_9H_7 > C_7H_7 → 安定) ことも確認できた。これらの結果より、G-SIMS 解析結果と CID による MS/MS により得られるイオンの安定性がよく合うことを確認できた。

以上の結果より、CID を用いた MS/MS 分析により推定した、TOF-SIMS におけるポリスチレンの推定開裂経路 (図 2-9) は、TOF-SIMS 分析において、矛盾なく、十分起こり得ることを確認することが出来た。

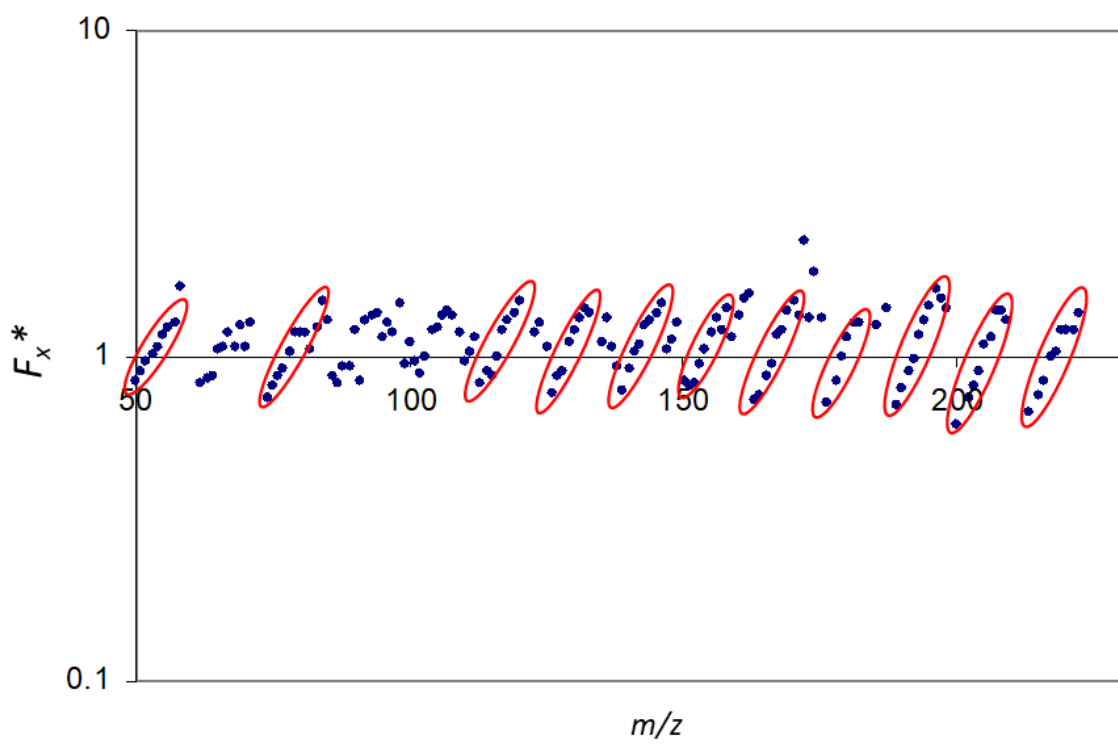


図 2-10 G-SIMS 解析による各イオンの F_x^*

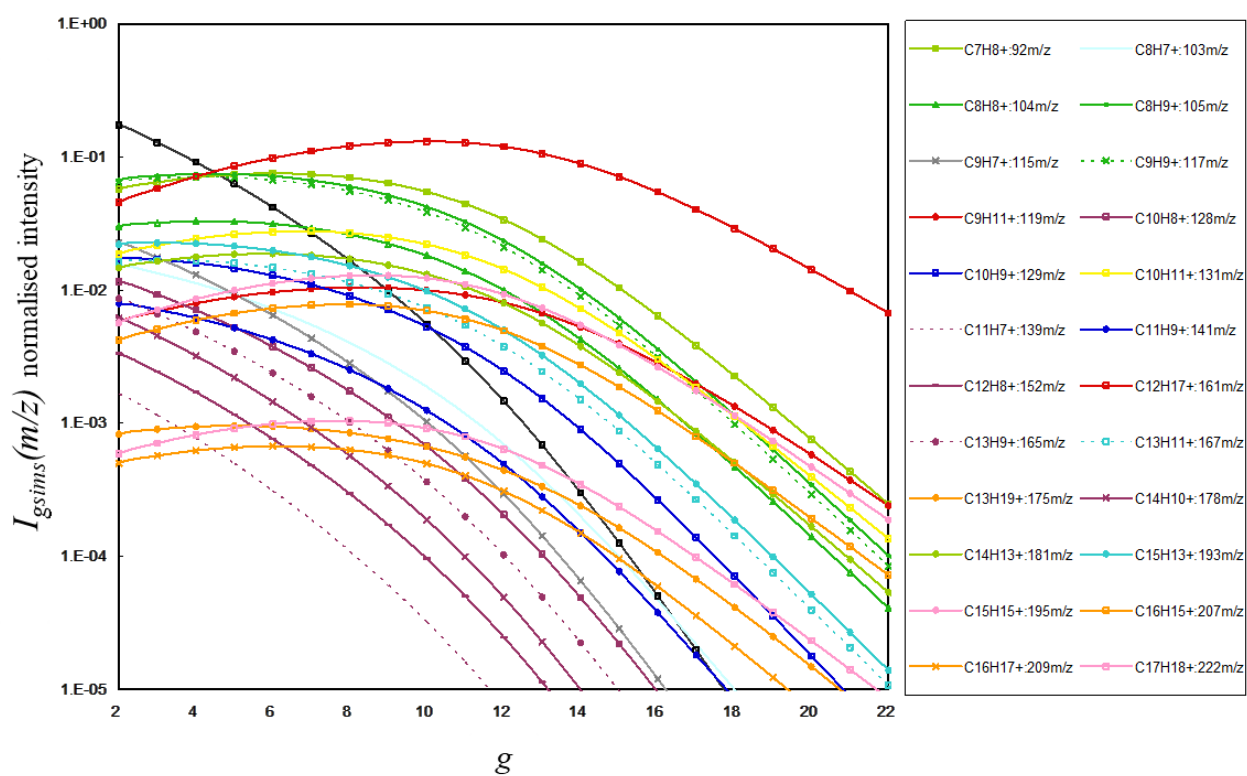


図 2-11 g を変化させた場合の $I_{gsims}(m/z)$

2-3-4. 熱分解 MS による、環化イオンの検証

過剰なエネルギーにより得られる環化イオンが、定性に不向きであることを確認するため、異なるポリマー構造を持つポリスチレンとポリエチレン (PE) の熱分解 MS を比較することで、検証を行なった。

図 2-12 に、熱分解温度を 550°C、1000°C の場合のトータルイオンクロマトグラム (Total Ion Chromatogram: TIC) を示す。図 2-12(a) は、熱分解温度 550°C のポリスチレンの TIC、図 2-12(b) は熱分解温度 1000°C のポリスチレンの TIC、図 2-12(c) は熱分解温度 1000°C のポリエチレンの TIC を示している。図 2-12(a) と (b) の比較により、ポリスチレンの熱分解 MS において、熱分解温度を上げ、過剰なエネルギーを与えることで、環化構造のフラグメントイオンが多く検出されるようになることを確認できる。また、1000°C で熱分解を行ったポリスチレン(図 2-12(b)) とポリエチレン(図 2-12(c)) の結果より、ポリスチレンで検出された環化イオン (C_9H_8 、 $C_{10}H_8$ 、 $C_{12}H_8$ 、 $C_{13}H_{10}$) と同じイオンが、ポリエチレンにおいても検出されることが確認された。これは、多くの有機材料は酸素が少ない状態で過剰なエネルギーを得た場合は、燃焼(CO_2 と H_2O に分解される現象)では無く、炭化(水素脱離等により C の比率が上がる現象)が進むため炭素間の結合(環化など)が進むもの[13]と推察される。この結果より、過剰なエネルギーにより得られる環化イオンは、ポリマー構造の定性には不適であることを確認できた。

2-3-5. 分子量が異なるポリスチレンの TOF-SIMS マススペクトル

末端構造を含むと考えられるフラグメントイオン ($C_{12}H_{17}^+$) はポリマーの分子量が大きくなると、ポリマー全体に対する末端構造の比率が下がるため、二次イオン強度は、ポリマーの分子量が上がるに従い下がると考えられる。

図 2-13 に、異なる分子量のポリスチレン (PS-0.5, PS-2.0, PS-7.0, PS-20, PS-153) の TOF-SIMS 二次イオンマススペクトルを示す。末端構造由来の二次イオン ($C_{12}H_{17}^+$) の強度は、分子量が大きくなるに従って、大きく減少する傾向を確認できた。一方、主鎖由来の二次イオン (青●) の強度は変化しない。この結果より、ポリスチレンの定性には、末端構造由来の二次イオン ($C_{12}H_{17}^+$) は不適であり、ポリスチレン主鎖構造由来の二次イオン ($C_8H_9^+$ 、 $C_9H_9^+$ 、 $C_{10}H_{11}^+$ 、 $C_{14}H_{13}^+$ 、 $C_{15}H_{13}^+$ など) が有効であることを確認することが出来た。

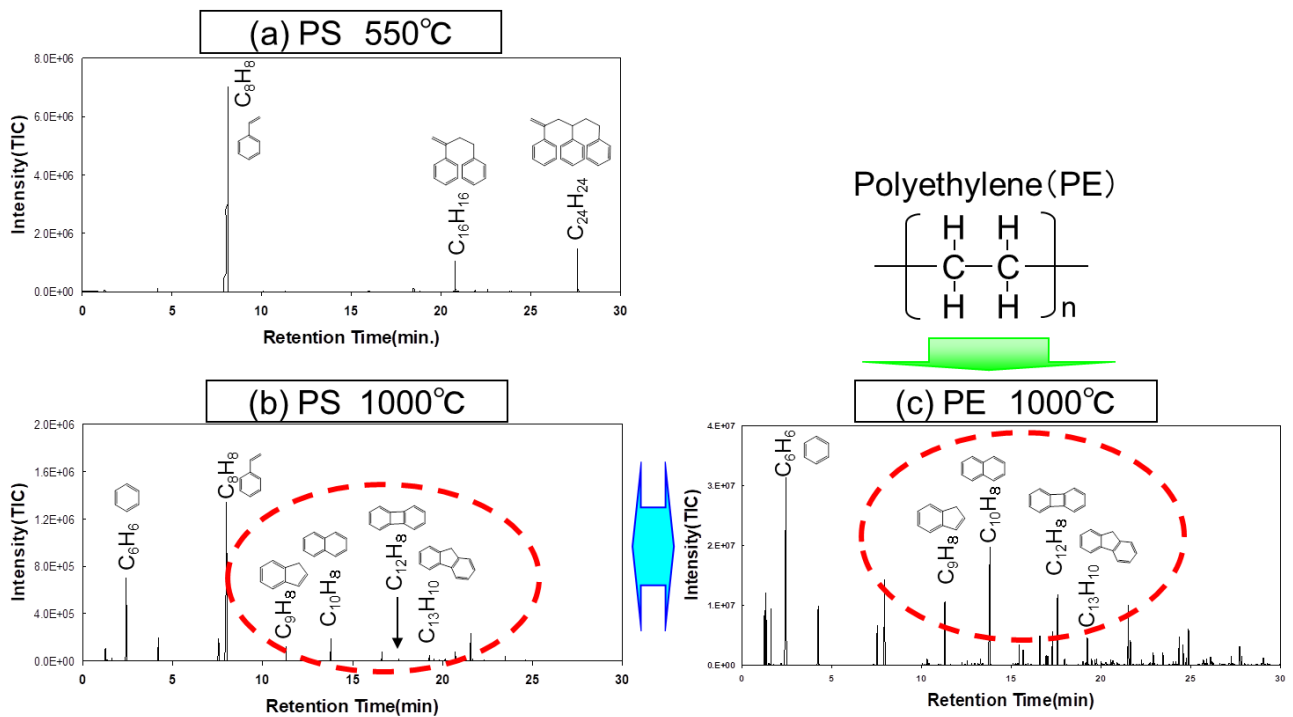


図 2-12 ポリスチレンとポリエチレンの熱分解 MS(550 °C、1000 °C)によるスペクトル
 (ポリスチレンを 550°Cで熱分解(a)、ポリスチレンを 1000°Cで熱分解(b)、
 ポリエチレンを 1000°Cで熱分解(c))

- : 末端構造由来の二次イオン
- : ポリスチレン主骨格由来の二次イオン

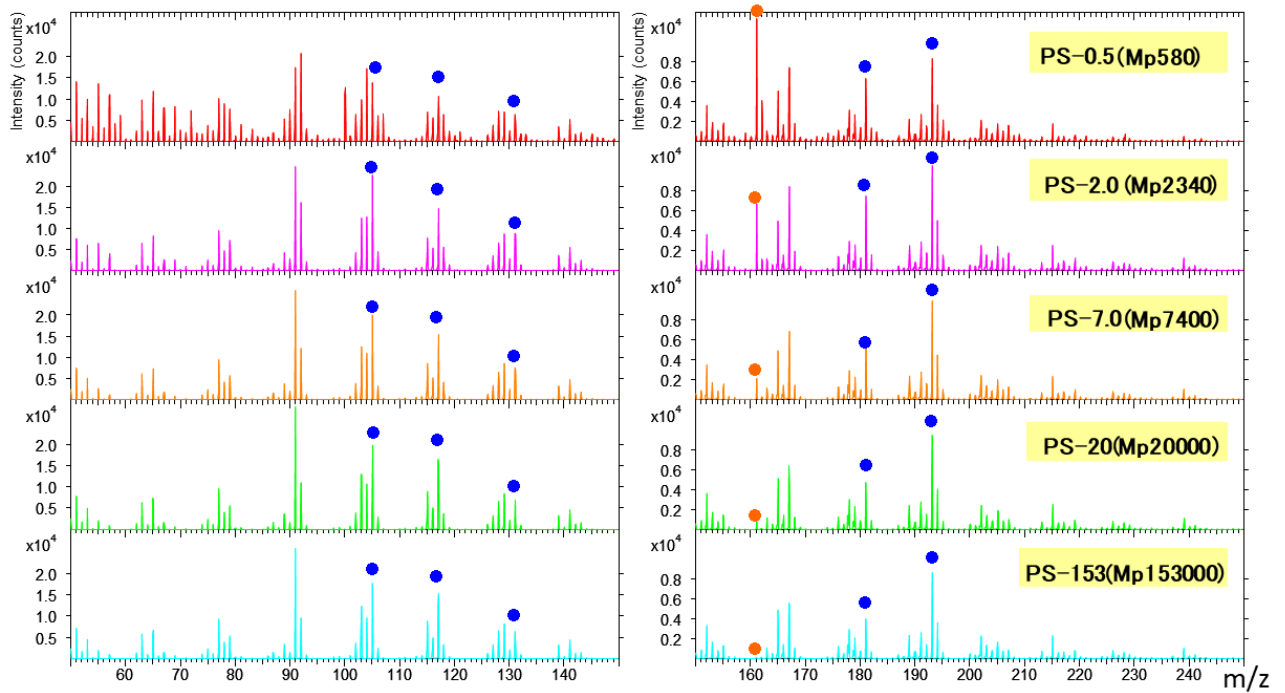
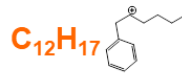


図 2-13 異なる分子量のポリスチレン (PS-0.5, PS-2.0, PS-7.0, PS-20, PS-153) の TOF-SIMS マスペクトル

- : 環化した二次イオン
- : ポリスチレン主骨格由来の二次イオン

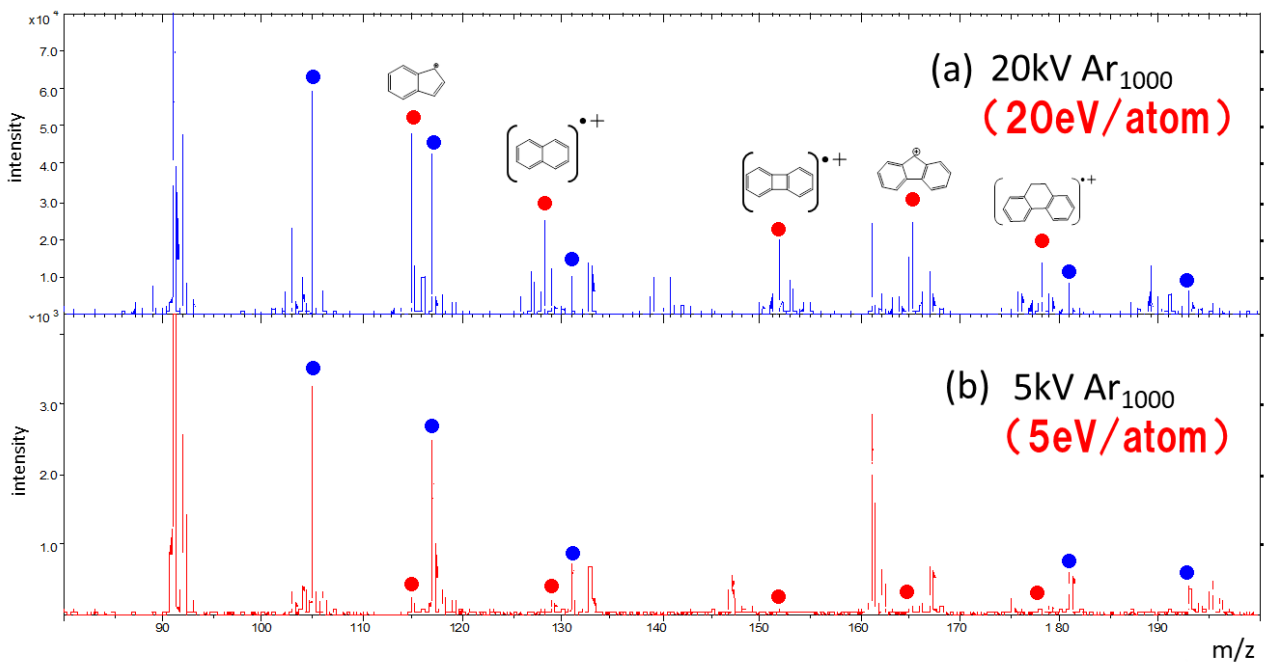


図 2-14 20 eV/atom (20kV, Ar₁₀₀₀⁺) (a)と 5 eV/atom (5kV, Ar₁₀₀₀⁺) (b)の一次イオン照射時に得られたポリスチレン(S-0.5)の TOF-SIMS マススペクトル

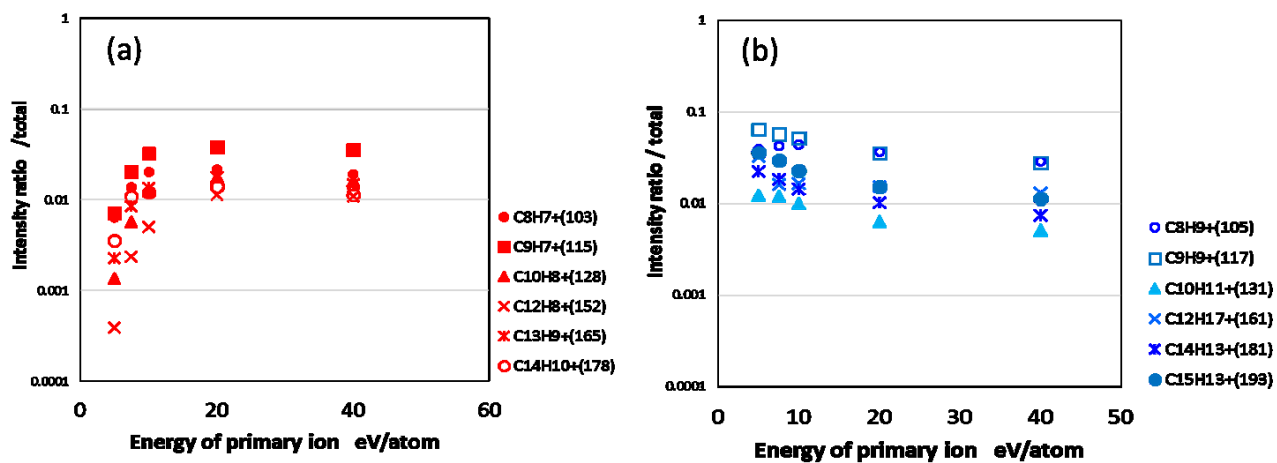


図 2-15 一次イオンのエネルギーを変えた場合の TOF-SIMS 二次イオン強度の変化

2-3-6. 一次イオンの照射エネルギーが異なる TOF-SIMS マススペクトル

過剰なエネルギーで生成されたと考えられる環化フラグメントイオンは、ある一定以上のエネルギーを得ないと検出が難しいと考えられるため、一次イオンの照射エネルギーを変えた場合の、ポリスチレンのマススペクトルを比較検討した。一次イオンのエネルギーは、アルゴンクラスターのクラスター数と照射エネルギーを変えることで制御した。

図 2-14 は、20 eV/atom (20 kV, Ar₁₀₀₀⁺) と 5 eV/atom (5 kV, Ar₁₀₀₀⁺) の一次イオン照射時に得られたポリスチレン(S-0.5)の TOF-SIMS マススペクトルを示している。環化イオン (C₉H₇⁺、C₁₀H₈⁺、C₁₂H₈⁺、C₁₃H₉⁺、C₁₄H₁₀⁺) の強度は一次イオンのエネルギーが下がると検出され難くなったが、ポリスチレンの主骨格構造を表すフラグメントイオン (C₈H₉⁺、C₉H₉⁺、C₁₀H₁₁⁺、C₁₄H₁₃⁺、C₁₅H₁₃⁺) の二次イオン強度は、一次イオンの照射エネルギーに応じて大きく変化せず安定であることを確認できた。この結果からも、環化イオンは定性には不適切であり、ポリスチレンの定性には、ポリスチレンの主骨格構造を表すフラグメントイオン (C₈H₉⁺、C₉H₉⁺、C₁₀H₁₁⁺、C₁₄H₁₃⁺、C₁₅H₁₃⁺) を用いる必要があることを確認できた。

図 2-15 に、更に細かく一次イオンの照射エネルギーを変えた場合の、ポリスチレンの二次イオン強度の変化を検討した結果を示す。2 eV~40 eV の一次イオンのエネルギーの範囲で、ポリスチレンの主骨格構造を表すフラグメントイオン(C₈H₉⁺、C₉H₉⁺、C₁₀H₁₁⁺、C₁₄H₁₃⁺、C₁₅H₁₃⁺)は二次イオン強度が安定であるのに対して、環化イオン(C₉H₇⁺、C₁₀H₈⁺、C₁₂H₈⁺、C₁₃H₉⁺、C₁₄H₁₀⁺)は 10 eV/atom より低いエネルギーで急激にイオン強度が低くなる傾向が分かる。この結果より、TOF-SIMS におけるポリスチレンのフラグメントイオンの環化が約 10 eV/atom 程度で起こっている現象であることを確認することが出来た。

以上の結果より、TOF-SIMS におけるポリスチレンの主骨格構造由来のフラグメントイオン(C₈H₉⁺、C₉H₉⁺、C₁₀H₁₁⁺、C₁₄H₁₃⁺、C₁₅H₁₃⁺)は、測定条件 (一次イオンのエネルギー) の影響なく安定に検出可能で、定性に有効であることが分かった。

2-3-7. その他ポリマーの特徴となるフラグメントイオンと多変量解析による定性

ポリスチレン以外のポリマーの標準試料 (ポリカーボネート、ナイロン、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン) を用いて、CID を用いた MS/MS を利用して、TOF-SIMS における、各ポリマーの主骨格構造由来の定性に有効なフラグメントイオンの選出を行った。また、有機 EL デバイス作製時のプロセス材料(ポリウレタン、

アクリル、ポリ塩化ビニル)についても同様の検討を行った。固体状態のポリマーの評価は熱分解 MS(550 °C)により、EI-MS/MS による検討を行った。検討により得られた、各ポリマー標準試料の TOF-SIMS における主骨格構造由来のフラグメントイオン例を表 2-2 に示す。

表 2-2 各ポリマー標準試料の主骨格構造由来のフラグメントイオン例

ポリマー材料	各ポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオン例
ポリカーボネート (PC)	C ₇ H ₇ O, C ₈ H ₇ O, C ₉ H ₁₁ O
ナイロン	CH ₂ N, CH ₄ N, C ₂ H ₂ NO, C ₆ H ₁₂ NO
セルロース	C ₂ H ₄ O ₂ , C ₄ H ₅ O ₂ , C ₅ H ₅ O ₂
ポリエチレンテレフタレート (PET)	C ₇ H ₅ O, C ₇ H ₅ O ₂ , C ₉ H ₈ O ₂ , C ₈ H ₅ O ₃
ポリピロピレン (PP)	C ₅ H ₉ , C ₆ H ₁₁ , C ₈ H ₁₃
ポリエチレン (PE)	C ₄ H ₆ , C ₅ H ₇ , C ₆ H ₉ , C ₇ H ₁₁

上記、各種ポリマーの主骨格由来のフラグメントイオンを利用して、多変量解析により定性できる可能性があるかについて検討を行った。環化構造を持つイオンなどの定性に不向きな二次イオンを入力情報から除き、各ポリマーの主骨格構造由来の二次イオンを入力情報として用いることで、類似した構造を持つポリマーでも定性できる可能性があると考えた。多変量解析としては、主成分分析 (Principal Component Analysis : PCA) を用いた。また、多変量解析を行うための、入力情報としては、各種ポリマーの TOF-SIMS マススペクトルにおける、各ポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオンおよびその強度を用いた。主成分分析を行うにあたり、似た特性を持つポリマー間の定性が行えるかを確認するため、ポリマー骨格の電氣的偏りに対して大きく 2 種の特性分けて解析を行った。主骨格の電氣的偏りが小さいポリマー (ポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、アクリル、ポリ塩化ビニル (PVC)) と電氣的偏りが大きいポリマー (ポリカーボネート (PC)、ナイロン、セルロース、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリウレタン) の、似た特性を持つポリマー夫々で主成分分析を行った。主成分分析は、各試料 3~6 箇所 (n=3~6) で TOF-SIMS 測定を行い、各ポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオンを合わせたものをピークリストとして、各二次イオンの強度をトータルイオン強度 (TOF-SIMS 測定における全二次イオン強度の合計) で規格化した値を用いて行った。

主成分分析を行った結果を図 2-16 に示す。図 2-16(a)は、電氣的偏りが少ないポリマーに

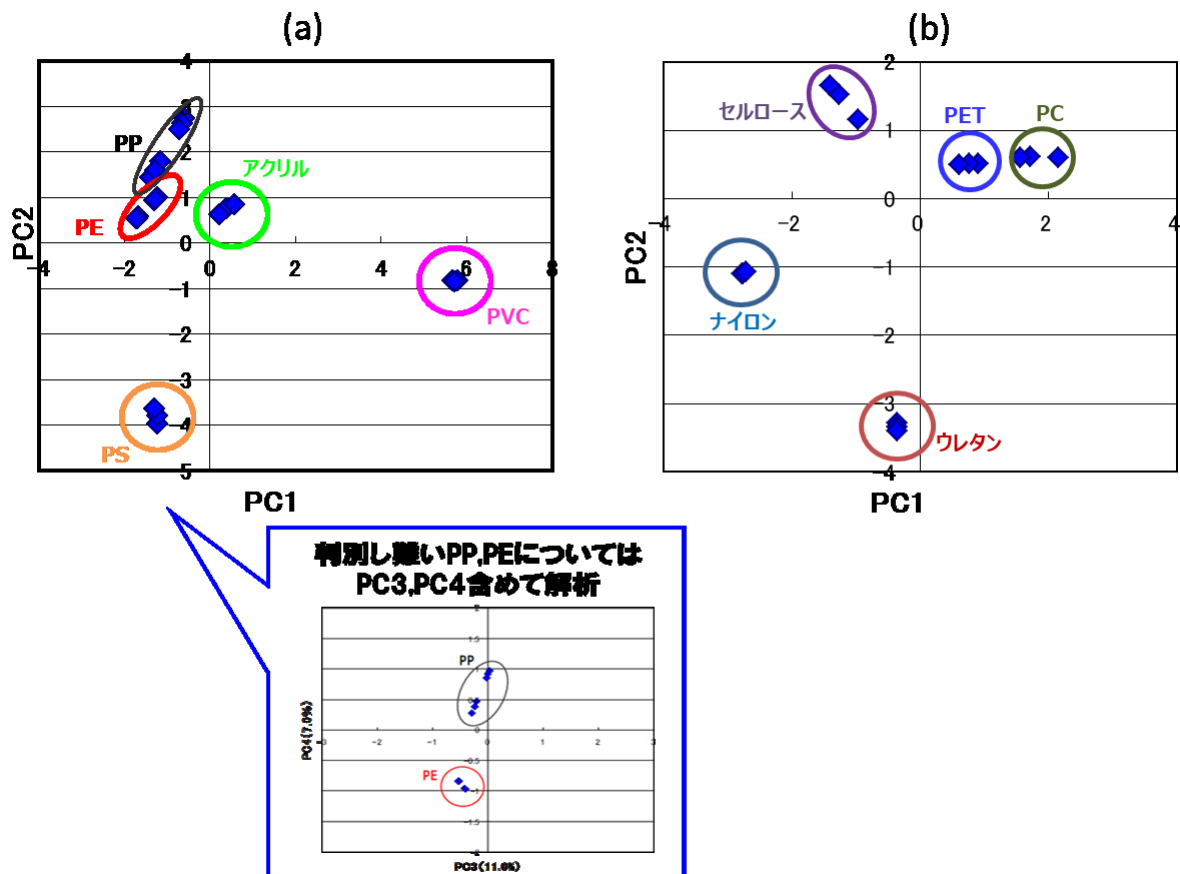


図 2-16 各種ポリマーの多変量解析(主成分分析)による定性

おける主成分分析結果であり、図 2-16(b)は電氣的偏りが大きいポリマーにおける主成分分析結果である。電氣的偏りが少ないポリマー、電氣的偏りが大きいポリマー夫々で、各ポリマーが主成分分析により分離できていることが分かる。

図 2-16(a)において、ポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)は構造も特性も近く、主成分分析結果においても、PC1 と PC2 による分離だけでは分かり難いが、更に PC3 と PC4 を解析に用いることにより、明確に分離することができることを確認できた。

これらの結果より、各ポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオンを用いて主成分分析を行うことで、構造がよく似たポリマー材料でも分離して定性できることを確認できた。

2-4. まとめ

本章では、合成ポリマーの代表材料として、有機 EL デバイス製造プロセスにおいて混入する可能性が高いパーティクル材料であり、C、H のみから構成されているため定性が困難なポリスチレンを用いて、TOF-SIMS における開裂経路とフラグメントイオン構造の詳細について検討を行った。

EI-MS/MS(低エネルギーCID)と TOF-SIMS MS/MS(高エネルギーCID)の2つの CID を用いた MS/MS により検討を行い、G-SIMS 解析により TOF-SIMS の開裂経路として矛盾がないことを確認した結果、下記傾向を確認することが出来た。

A. PS の主骨格構造を表すフラグメントイオン ($C_8H_9^+$ 、 $C_9H_9^+$ 、 $C_{10}H_{11}^+$ 、 $C_{14}H_{13}^+$ 、 $C_{15}H_{13}^+$ など) : ポリマーの定性に有効と考えられる

B. 末端構造を含むフラグメントイオン ($C_{12}H_{17}^+$ など) : 二次イオン強度は、ポリマーの分子量により変化すると考えられる

C. 環化イオン ($C_9H_7^+$ 、 $C_{10}H_8^+$ 、 $C_{12}H_8^+$ 、 $C_{13}H_9^+$ 、 $C_{14}H_{10}^+$ など) : 過剰なエネルギーにより環化したと考えられるため、定性には不向きと考えられる

TOF-SIMS において起こりやすい開裂パターンの特徴としては、単純開裂、水素脱離、アルカン脱離、ベンゼン脱離、環化が多く見られることを確認した。固層で過剰なエネルギーが得られやすい環境が影響しているものと推察される。

環化イオンについては、熱分解 MS により過剰なエネルギー(1000°C)を与えた場合、構造が異なるポリマー材料(ポリエチレン)でも同じイオンが検出されることから、定性に不

向きであることを確認した。また、末端構造を含むフラグメントイオンは、分子量が異なるポリスチレンを TOF-SIMS 測定すると、分子量が大きくなると末端構造の比率が低くなるため、二次イオン強度が低くなる傾向があり、定性に不向きであることを確認した。更に、TOF-SIMS 一次イオンのエネルギーを変えた場合、環化イオンは約 10 eV 以下で、急激に二次イオン強度が下がる傾向が見られた。環化イオンは、分析条件の違いにより検出強度が変わるため、定性に不向きなイオンであることが分かり、更に、環化が約 10 eV 程度で起こっている現象であることを見出した。

一方、ポリスチレンの主骨格構造を表すフラグメントイオン ($C_8H_9^+$ 、 $C_9H_9^+$ 、 $C_{10}H_{11}^+$ 、 $C_{14}H_{13}^+$ 、 $C_{15}H_{13}^+$ など) は、サンプル条件や分析条件が変わった場合でも安定にポリスチレンの定性が出来ることを確認できた。

ポリスチレン以外のポリマー (ポリカーボネート、ナイロン、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなど) についても、CID-MS/MS を利用して、主鎖構造の特徴を表すフラグメントイオンを選出し、選出したフラグメントイオンを利用して、多変量解析により各ポリマーを分離、定性できることを確認した。

以上、従来解明されていなかった TOF-SIMS における開裂現象について考察し、定性に有効なフラグメントイオンを選出することが出来た。本検討により得られた、各種ポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオンを用いて、第 4 章では、微小ポリマーの定性検討を行う。

(参考文献)

- [1] 二次イオン質量分析法 日本表面学会編, 丸善株式会社, p.67-69
- [2] A. Benninghoven, "Proceedings of SIMS II" ed. by C. A. Evans, Jr., R. A. Powell, R. Shimizu, A. Storm, p.116, Springer (1979)
- [3] R. G. Cooks, *Journal of Mass Spectrometry*, 30, 1215 (1995)
- [4] D. Briggs, A. Brown, J. C. Vickerman, *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)*, Wiley, Chichester (1989)
- [5] R. Luijk, HAJ Govers, GB Eijkel, JJ Boon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 20, 303 (1991)
- [6] GJO Vanderpeyl, TCT Linnartz, CAJJ Vanrossum, M. Zeelenberg, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19, 279 (1991)
- [7] RP Lattimer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 26, 2, 65 (1993)
- [8] S. Abrahamsson, E. Stenhagen, F.W. McLafferty, *Atlas of Mass Spectral Data*; 1st ed. ,John Wiley & Sons: New York, Vol.1-3 (1969)
- [9] *Eight Peak Index of Mass Spectra*; 3rd ed.; Royal Society of Chemistry: London, Vol.1-3 (1983)
- [10] F. W. McLafferty, D. B. Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*; 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, Vol.1-7 (1989)
- [11] S. E. Stein, P. Ausloos, S. G. Lias, *Comparative Evaluations of Mass Spectral Databases. Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2, 441 (1991)
- [12] F. W. McLafferty, D. B. Stauffer, A. B. Twiss-Brooks, S. Y. Loh, *An Enlarged Data Base of Electron-Ionization Mass Spectra. Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2, 432 (1991)
- [13] F. W. McLafferty, D. B. Stauffer, S. Y. Loh, *Comparative Evaluations of Mass Spectral Data Bases. J. Am. Society. Mass Spectrometry*, 2, 438 (1991)
- [14] D. Henneberg, B. Weimann, U. Zalfen, *Computer-Aided Interpretation of Mass Spectra Using Databases with Spectra and Structures. I. Structure Searches. Org. Mass Spectrometry*, 28, 198 (1993)
- [15] GJ Leggett, A. Chilkoti, BD Ratner, JC Vickerman, *Surface and Interface Analysis*, 18, 3, 210 (1992)
- [16] M. P. Seah, I. S. Gilmore, *Surface and Interface Analysis*, 43, 228 (2011)

- [17] Static SIMS Handbook of Polymer Analysis, ed. by T.Hohlt et.al., p.26-27, Perkin-Elmer Corporation (1991)
- [18] D. Briggs, A. Brown, J. C. Vickerman, “Handbook of static secondary ion mass spectrometry (SIMS)”, p.42-43, Wiley, Chichester (1989)
- [19] J. H. Gross, Mass Spectrometry, 日本質量分析学会出版委員会訳, Springer Japan, p.291-302 (2007)
- [20] I. S Gilmore and M. P. Seah, Surface Science, 203–204, 551(2003)
- [21] M. P. Seah et al., The Journal of Physical Chemistry C, 114, 5351 (2010)

第3章 一次イオンによる有機材料へのダメージに関する研究

3-1. はじめに

TOF-SIMS 分析では、一次イオン照射時には分析対象試料が損傷（ダメージ）を受けるため[1]、特に有機材料などの分析時には一次イオンによる試料のダメージ（二次イオン強度が低下する現象）を考慮する必要がある。第1章で示したように、 Bi_3 一次イオンなどの照射限界は一般的に 1×10^{12} ions/cm² 程度以下（スタティック限界）[2]である。このスタティック限界が、有機材料などの構造特定が必要な分析においては、検出限界となり、微小、微量な有機材料の分析を行う上での感度不足の要因となっている。

一方、最近ではアルゴンクラスターイオンを用いて[3]、有機材料を低損傷で加工する技術が確立され、有機材料の深さ方向の分析[4]を可能としている。

本研究では、有機材料を低損傷でスパッタ可能なアルゴンクラスターイオンを用い、合成ポリマー（ポリスチレン）[5]への Bi_3 一次イオン照射によるダメージ[6]について検討を行った。 Bi_3 一次イオンにより形成される、有機試料のダメージについて検討を行うことにより、一次イオン照射によるダメージの影響を受けにくい測定手法の確立を目指す。得られた結果を応用して、第4章では微小な高分子有機材料において、スタティック限界を超えた感度向上が可能かについて検討を行う。

Bi_3 一次イオンによるダメージの検討としては、ダメージの構造的特性（ダメージ深さなど）、およびダメージによる物性変化（スパッタ速度など）の検討を行った。

3-2. 実験

実験は、スピコートでシリコンウエハー上に形成したポリスチレン、 α メチルスチレン膜を使用した。ポリスチレン、 α メチルスチレンは、分子量を変えた試料を用いて検討を行った。ポリスチレン試料は、Shodex 製の S-1.2 (Mp : 1200), S-1.7 (Mp : 1700), S-13 (Mp : 13 000), S-53 (Mp : 53 000), S-809 (Mp : 809 000) を用いた。 α メチルスチレンは、Polymer Source 製 (Mp : 1900) および Scientific Polymer Products 製 (Mp : 5000) の試薬を用いた。シリコンウエハーへの設置は、各試料をキシレンに溶解し、スピコートを行った後、溶媒であるキシレンを気化させることで行った。

試料の評価は、ION-TOF 社製 TOF.SIMS5 を用いた。TOF-SIMS 分析の一次イオンには、15 keV で加速した Bi_3^+ および 30 keV で加速した Bi_3^+ 、 Bi_3^{++} を用い、スパッタイオンには、5 kV で加速した Ar_{2500}^+ (2 eV/atom)、5 kV で加速した Ar_{1000}^+ (5 eV/atom)、10 kV で加速した

Ar_{1000}^+ (10 eV/atom)、20kV で加速した Ar_{1000}^+ (20 eV/atom) 、20kV で加速した Ar_{500}^+ (40 eV/atom) を用いた。スパッタの電流は 1 nA~2 nA、範囲は $320 \times 320 \mu\text{m}^2$ とした。

スパッタ箇所の高さは、Tencor 社製の段差計 P-10 により測定した。

3-3. 結果および考察

3-3-1. Bi_3 一次イオンのポリスチレンへのダメージ

図 3-1(a)に、30 kV で加速した Bi_3^{++} 一次イオンを用いてスタティック限界以下のドーズ量でポリスチレン (S-1.2) の測定を行った場合の、TOF-SIMS における二次イオンマススペクトルを示す。図 3-1 は、横軸に TOF-SIMS における二次イオン質量、縦軸に二次イオン強度を示したグラフである。 m/z 800-1500 付近にポリスチレンの分子イオンが検出され、また第 2 章で検討した、ポリスチレン由来と考えられる、 C_8H_9 、 C_9H_7 、 C_9H_9 、 C_{10}H_8 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ 、 C_{12}H_8 、 C_{13}H_9 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$ などのフラグメントイオンが検出されている [7]。これらのフラグメントイオンには、ポリスチレン主骨格構造由来の二次イオンと、過剰なエネルギーにより環化したイオンが含まれているが、それらについては後述する。一方図 3-1(b)には、30 kV で加速した Bi_3^{++} 一次イオンをスタティック限界以上である $4 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ 照射後のポリスチレンの TOF-SIMS マススペクトルを示す。図 3-1(a)で確認された、分子イオンやポリスチレン由来のフラグメントイオンのイオン強度は急激に下がり、 C^+ のイオン強度が高くなっている。

図 3-2 に、30 kV で加速した Bi_3^{++} 一次イオンを $4 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ 照射した場合の、二次イオン強度の変化を示す。図 3-2 の横軸は一次イオン照射量 (ドーズ量) を示しており、縦軸は二次イオン強度を示している。図 3-2 から、 Bi_3 一次イオン照射により、ポリスチレンの分子イオン、およびポリスチレン由来のフラグメントイオンの二次イオン強度は著しく減少し C^+ などが支配的なピークとなっていることが分かる。これは一般的に一次イオン照射によりポリスチレン構造が破壊され、元素イオンである C^+ まで開裂が進むためと考えられる。

3-3-2. アルゴンクラスタースパッタによるダメージ層の評価

Bi_3 一次イオン照射によるポリスチレンへのダメージについて、アルゴンクラスターイオンスパッタを用いて [8][9]、ダメージ層の厚みやスパッタ速度への影響について検討を行った。

アルゴンクラスターは照射エネルギーやクラスター数を調整することで、1 原子当たりの

照射エネルギーを数 eV～数百 eV 程度の範囲で変えることが出来る。本検討ではポリスチレンに対して低損傷でスパッタ可能なエネルギーを確認するため、2 eV～40 eV/atom の範囲で検討を行った。低損傷でスパッタ可能かについては、スパッタ時に分子イオンやポリスチレンのフラグメントイオンの二次イオン強度が低下しないことで確認した。その結果、スパッタイオンの照射エネルギーを 10 eV/atom 以下にすることで、ポリスチレンを低損傷にスパッタ可能であった。

図 3-3 に、ポリスチレンを低損傷にスパッタを行った場合の二次イオン強度を示す。図 3-3 は、シリコンウエハー上に厚み 2820 nm のポリスチレン (S-1.2) 膜を形成した試料を、アルゴンクラスタースパッタを用いて深さ分析を行った結果である。一次イオンとしては 30 kV で加速した Bi_3^{++} を用い、スパッタイオンとしては 5 kV で加速した Ar_{2500}^+ (2 eV/atom) を用いた。図 3-3 の横軸は、アルゴンクラスタースパッタイオンのイオン照射量を示しており、縦軸は二次イオン強度を示している。図 3-3 の横軸はスパッタイオン照射量に応じたスパッタ深さとも考えることができる。そのため、表面付近ではポリスチレン由来の二次イオンが検出され、2820 nm よりも深くスパッタされた場合はシリコンウエハー由来の二次イオン (Si^+) のイオン強度が高く検出される。

図 3-3 より、アルゴンクラスターイオンを 6×10^{15} ions/cm² 以上照射してもポリスチレン構造由来の二次イオン強度は減少することなく安定であることが分かる。下地のシリコンウエハーまで到達した後は、ポリスチレン由来の二次イオン強度は減少し、代わりに Si^+ イオン強度が上がった。この結果より、2 eV/atom のアルゴンクラスタースパッタイオンを用いることで、ポリスチレンを二次イオン強度減少のない低ダメージで、下地のシリコンウエハーまでスパッタ可能であることを確認できた。

次に、 Bi_3 一次イオン照射時のダメージ状態を検討するため、 Bi_3 一次イオンを照射した後、アルゴンクラスタースパッタを用いて深さ分析を行うことで、ダメージの詳細解析を試みた。

図 3-4(a) にポリスチレン (S1.7) に 30kV で加速した Bi_3^{++} 一次イオンを 1×10^{13} ions/cm² 照射した時のポリスチレン由来の二次イオン強度の変化を示す。ポリスチレン由来の二次イオン強度が下がり、ポリスチレン構造に大きなダメージが入っていることが分かる。図 3-4(b) は、図 3-4(a) を測定した後、同箇所をアルゴンクラスターイオン (5 kV で加速した Ar_{2500}^+ (2 eV/atom)) でスパッタを行い、 Bi_3 (30kV で加速した Bi_3^{++} スタティック限界以下のドーズ量) 一次イオンにより測定を行う、深さ分析を行った場合の二次イオン強度の変化を示している。横軸は、アルゴンクラスターイオンの照射時間 (照射量と正の相関がある値) を示している。

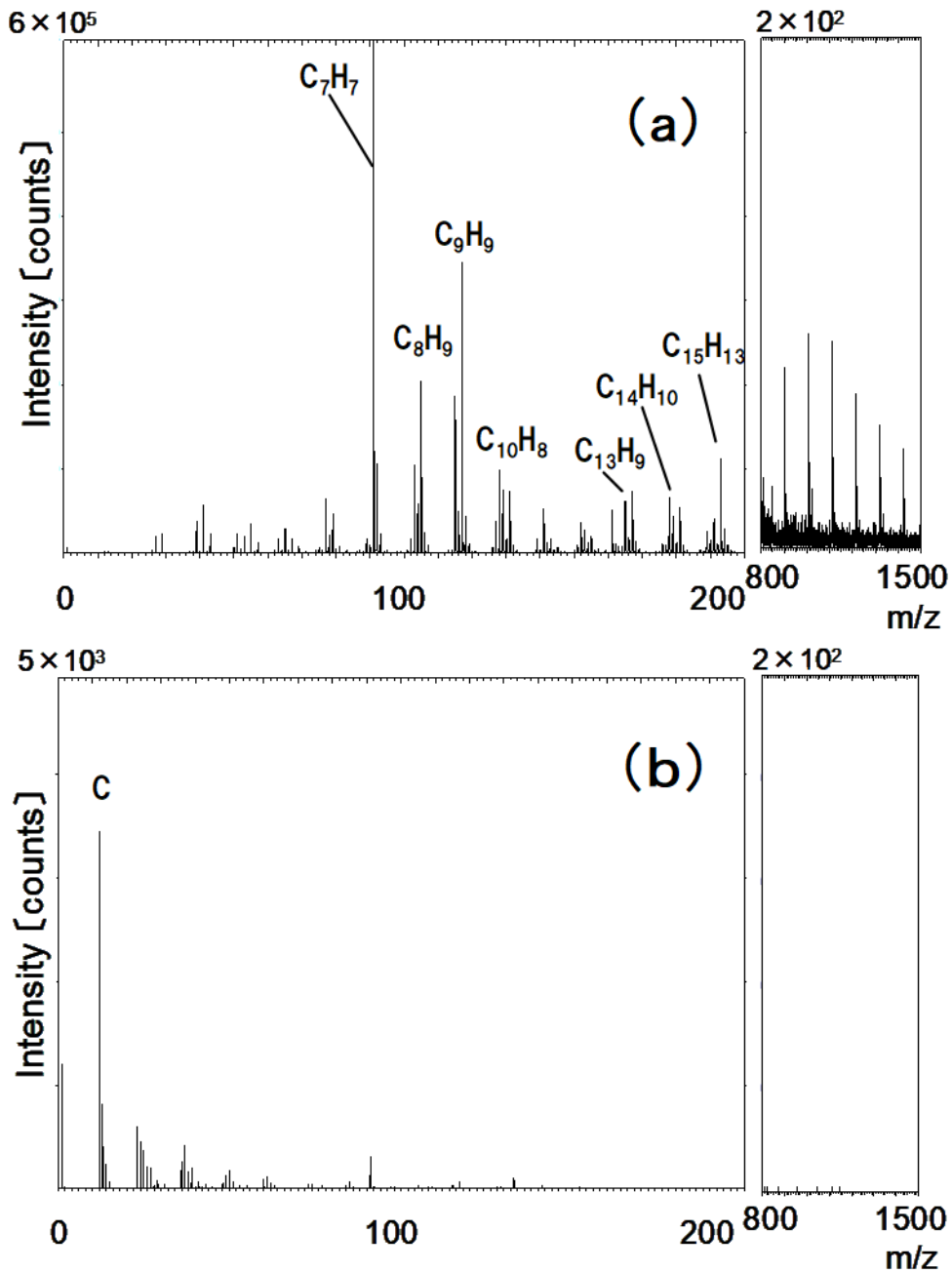


図 3-1 ポリスチレンの TOF-SIMS マススペクトル

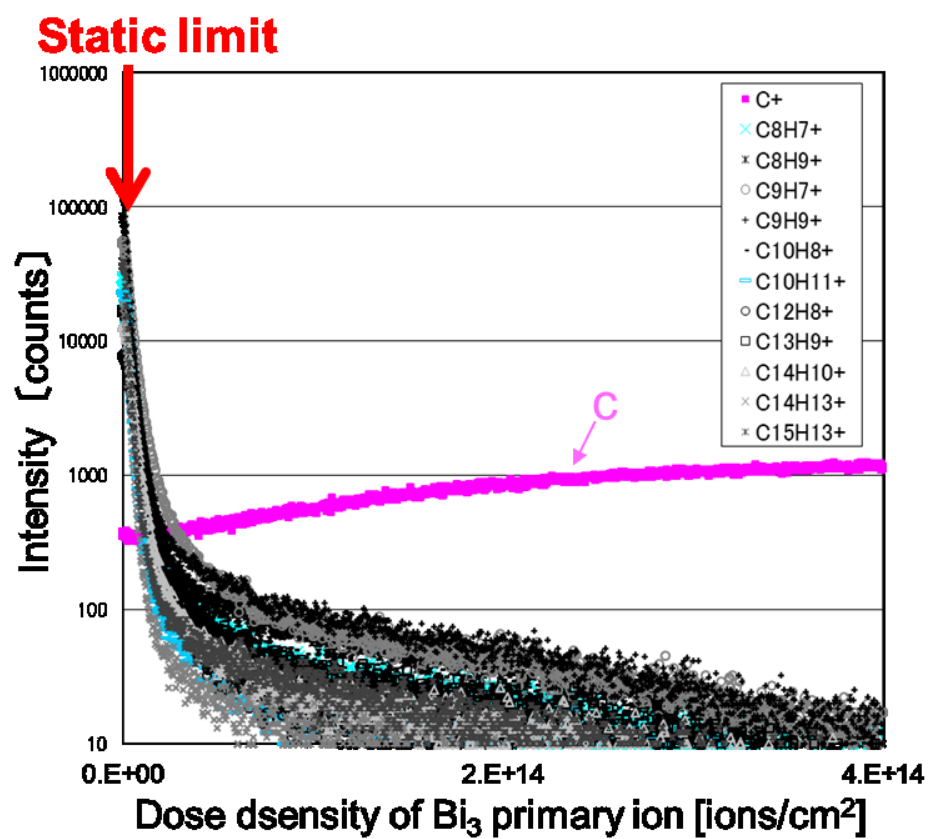


図 3-2 ポリスチレンの二次イオン強度

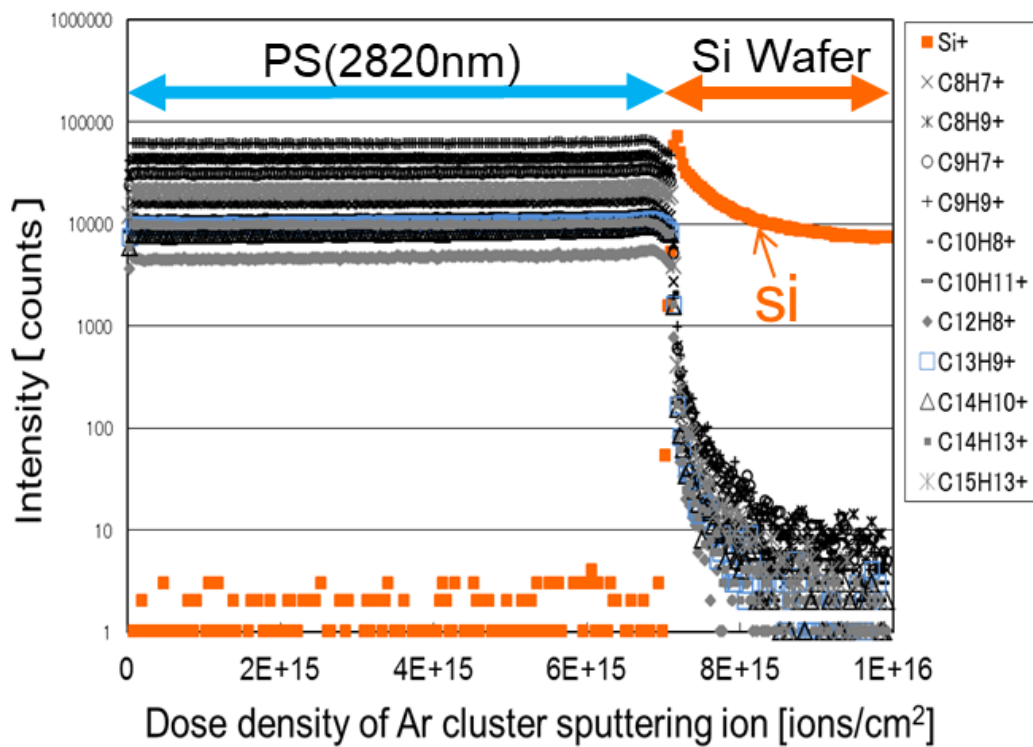


図 3-3 ポリスチレン（厚み 2820nm） /Si のアルゴンクラスタースパッタによる深さ分析結果

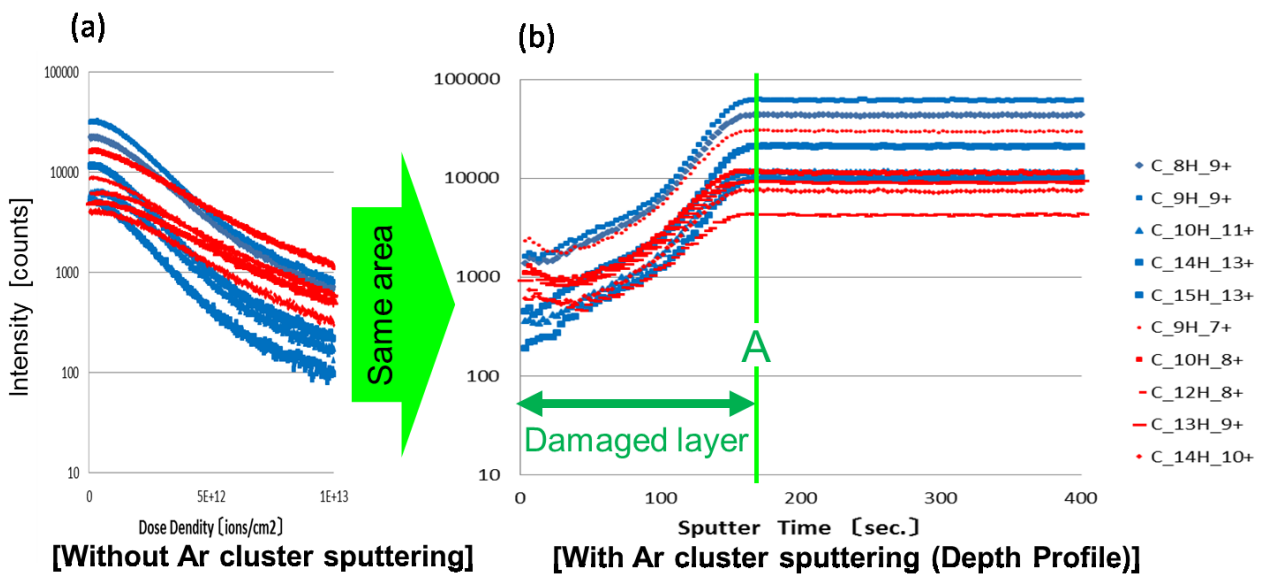


図 3-4 (a) ポリスチレンの Bi_3 一次イオン照射時の二次イオン強度の変化,
 (b) アルゴンクラスタースパッタ時の二次イオン強度の変化

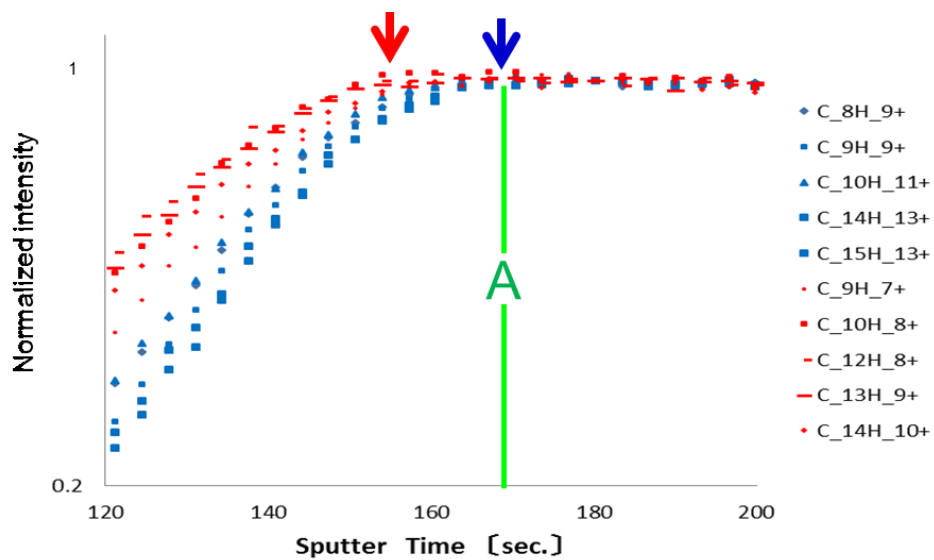


図 3-5 図 3-4(b)の二次イオン強度の規格値

図 3-4 より、 Bi_3 一次イオン照射のダメージにより減少していたポリスチレン由来の二次イオン強度が、アルゴンクラスターイオンの照射時間が増える（深くスパッタする）と、増化し安定することが分かる。これは、アルゴンクラスターイオンスパッタでダメージ層を除去することにより、二次イオンが増加、安定したと考えられる。なお、図 3-4 に示した二次イオンは、第 2 章で、ポリスチレン主骨格構造由来のフラグメントイオンと考察した C_8H_9 、 C_9H_9 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$ と、過剰なエネルギーにより環化したと考えられるフラグメントイオン C_9H_7 、 C_{10}H_8 、 C_{12}H_8 、 C_{13}H_9 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ である。

より詳細な検討を行うため、図 3-5 に、図 3-4(b)の二次イオン強度を、スパッタ後二次イオン強度が安定した状態（スパッタ時間 180 sec.）の二次イオン強度で規格化したグラフを示す。過剰なエネルギーにより環化したと考えられるフラグメントイオン（ C_9H_7 、 C_{10}H_8 、 C_{12}H_8 、 C_{13}H_9 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ）と比較して、ポリスチレン主骨格構造由来と推察されるフラグメントイオン（ C_8H_9 、 C_9H_9 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$ ）は、深くまでダメージ（二次イオン強度の低下）が確認できる。これは、一次イオンにより与えられたエネルギーが伝搬する過程で、深さ方向にエネルギー分布を持ったことに起因すると考えられる。より深い位置における、低いエネルギーで起こったと考えられる開裂において、ポリスチレン主骨格構造由来のフラグメントイオンが検出されやすい傾向を示すことが分かった。

3-3-3. ダメージ層の厚み検討

本研究では、図 3-5 において、全ての二次イオンの強度が安定する、図 3-5 の A（二次イオン強度がほぼ変化しなくなる（変化率 1%以下等）点）の深さでスパッタを止めて、スパッタ深さを段差計で測定することで、 Bi_3 一次イオン照射によるダメージ層の厚みを確認することが可能と考え検討を行った。

図 3-6 は、ポリスチレン(S-1.7)の $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ の範囲に 30 kV で加速した Bi_3^{++} 、 5×10^{12} ions/cm² 一次イオンを照射した後、同箇所を含む $320 \times 320 \mu\text{m}^2$ の範囲をアルゴンクラスターイオン(5 kV で加速した Ar_{2500}^+ (2 eV/atom))でスパッタし、図 3-4、図 3-5 の A に相当する時間でスパッタを止めた場合の、スパッタ部の写真と段差測定結果である。段差測定箇所は、写真に示されているクレータの中央部分（Thickness measurement と記載の箇所）である。グラフの横軸は写真と同じ位置を示しており、縦軸は試料表面を基準としたスパッタ深さを表している。凹んでいる場合は－で表示される。図 3-6 において、B は一次イオン照射部、C は照射していない箇所を示している。B におけるスパッタ深さが一次イオン照射

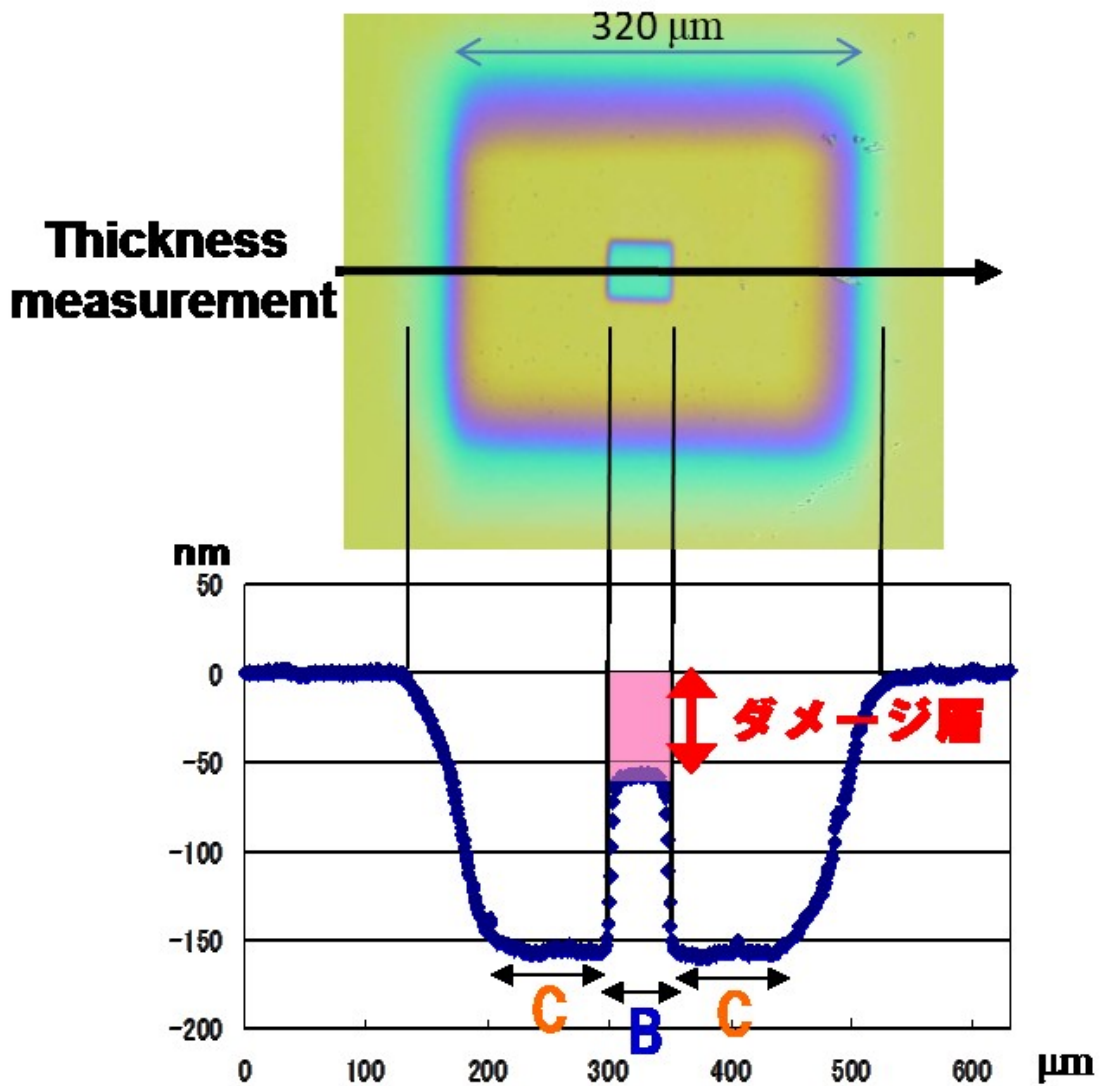


図 3-6 一次イオン照射部を中心としてアルゴンクラスターイオンでスパッタしたスパッタ箇所の写真と段差計の測定結果

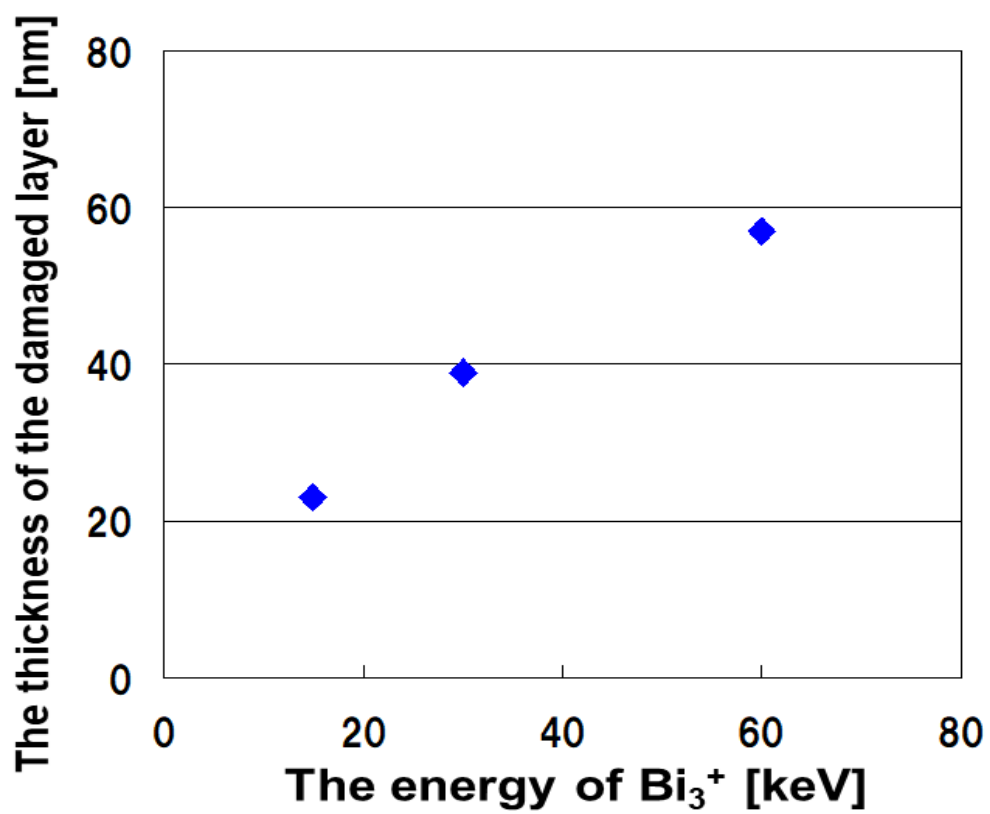


図 3-7 ポリスチレンへの Bi₃ 一次イオン照射によるダメージ層厚み

によるダメージ層の厚みを現していると考えられ、30 kV で加速した Bi_3^{++} (20 keV/atom) 一次イオン照射によるポリスチレンのダメージ深さは、約 60 nm 程度であることが分かった。更に、スパッタ箇所が凸形状であることから、一次イオン照射部 (B) では、照射していない箇所 (C) と比較してスパッタされにくい傾向を示すことが分かった。

次に、 Bi_3 一次イオンの加速エネルギーを変えた場合のダメージ層厚みの影響の検討を行った。図 3-7 に、ポリスチレン (S-13) における、一次イオンの加速エネルギーを変えた場合の一次イオン照射によるダメージ層厚みの結果を示す。ダメージ層の厚みは、ポリスチレン $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ の範囲に Bi_3 一次イオンの照射エネルギーを変えて (15 kV で加速した Bi_3^+ (5 keV/atom)、30 kV で加速した Bi_3^+ (10 keV/atom)、30 kV で加速した Bi_3^{++} (20 keV/atom))、 5×10^{12} ions/cm² の一次イオンを照射した後、同箇所を含む範囲をアルゴンクラスタリーオン (5 kV で加速した Ar_{2500}^+ (2 eV/atom)) でスパッタし、図 3-4、図 3-5 の A に相当する時間でスパッタを止めた場合の、スパッタ部の深さを測定することで得た。図 3-7 より、一次イオンの照射エネルギーが大きくなるほど、ダメージ深さが深くなることが分かる。一次イオン照射によるダメージ深さは、5 keV/atom~20 keV/atom の照射エネルギーにおいて、20 nm~60 nm 程度であった。固体試料に対する照射イオンの注入深さについては、半導体などにおいて、Si へのイオン注入挙動の研究が多く報告[10][11]されており、照射エネルギーが高くなるほど、イオンは深く侵入する傾向を示す。本検討における一次イオン照射によるダメージは、一般的なイオン注入モデルと同様に、カスケード状の原子衝突やそれに伴うエネルギー伝搬による影響が大きいと考えられる。

3-3-4. ダメージ層の物性検討

図 3-6 より、 Bi_3 一次イオンの照射の有無で、スパッタされる深さが大きく異なる傾向が見られることから、ポリスチレンは Bi_3 一次イオン照射有無で物性 (スパッタ速度) が変化していることが分かった。そこで、 Bi_3 一次イオン照射有無での物性変化について詳細検討を行った。

スパッタ速度は、評価試料の物性 (密度や分子量など) により影響を受けると考えられるため、本研究では、分子量の異なるポリスチレンについて、 Bi_3 一次イオン照射有無でのスパッタ速度への影響の検討を行った。図 3-8 にポリスチレンの分子量に対する、一次イオンによるダメージ深さおよび Bi_3 一次イオン照射 (30 kV で加速した Bi_3^{++} (20 keV/atom)) 有無

でのアルゴンクラスターイオン (5 kV で加速した Ar_{2500}^+ (2 eV/atom)) のスパッタ速度を示す。スパッタ速度は、図 3-4、図 3-5 における A でスパッタを止めた場合のスパッタ深さを、スパッタ時間で割ることで求めた。

図 3-8 より、何れの分子量においても、一次イオン照射によりスパッタ速度が遅くなる傾向が確認された。スパッタ速度への分子量の影響としては、分子量が小さくなるほどスパッタ速度が速くなる傾向が見られたが、一次イオン照射後ではその傾向が小さかった。一方、一次イオンダメージ深さに対しては、分子量が大きいほど若干ダメージ深さが浅くなる傾向が見られたものの、大きな違いは見られなかった。

次に、 Bi_3 一次イオン照射量 (ドーズ量) が異なる場合のスパッタ速度の変化を図 3-9 に示す。図 3-9 は、ポリスチレン (S-1.7) に対して、30 kV で加速した Bi_3^{++} (20 keV/atom) 一次イオンの照射量を変えた場合の、アルゴンクラスターイオン (5 kV で加速した Ar_{2500}^+ (2 eV/atom)) によるスパッタ速度の変化を示している。スパッタ速度は、図 3-8 と同様の手順で確認した。図 3-9 より、一次イオン照射量が増えるとスパッタ速度が遅くなることが分かる。

一次イオン照射量によりスパッタ速度が変化したのは、一次イオン照射時のエネルギーにより、ポリスチレンの構造が変化したためと考えられる。一般的に有機材料に高いエネルギーが与えられた場合の現象として、十分に酸素が存在する状態では、燃焼が起こり CO_2 と H_2O に分解されるが、酸素が不足した環境では、水素脱離や炭素の環化や C-C 架橋などの現象を経て、固体の炭素が多く残る、“炭化”と呼ばれる現象が進むことが知られている[12]。TOF-SIMS における一次イオン照射環境は、超真空状態であることから、環境からは、酸素はほとんど供給されないため、炭化が進む可能性が高い[13]。図 3-8 において、一次イオン照射前はポリスチレンの分子量が小さいほどスパッタ速度が速いが、一次イオン照射後はスパッタ速度が、全ての分子量のポリスチレンで遅くなり、分子量の違いによる影響が少なくなる結果が確認されている。これは、一次イオン照射により、炭化により環化や架橋[14]が進み、分子量が異なる各試料が、変質して同じような構造の材料(炭化後の構造)に変化した可能性が考えられる。また、図 3-9 の結果より、一次イオンから与えられるエネルギーが多いほど物性 (スパッタ速度) が変化していることから、一次イオン照射により反応が進んでいるものと推察される。

一次イオン照射により、環化などの構造変化が進んでいるかの確認を行うため、 Bi_3 一次イオン照射量を増やした場合の、ポリスチレンのフラグメントイオンの二次イオン強度の変

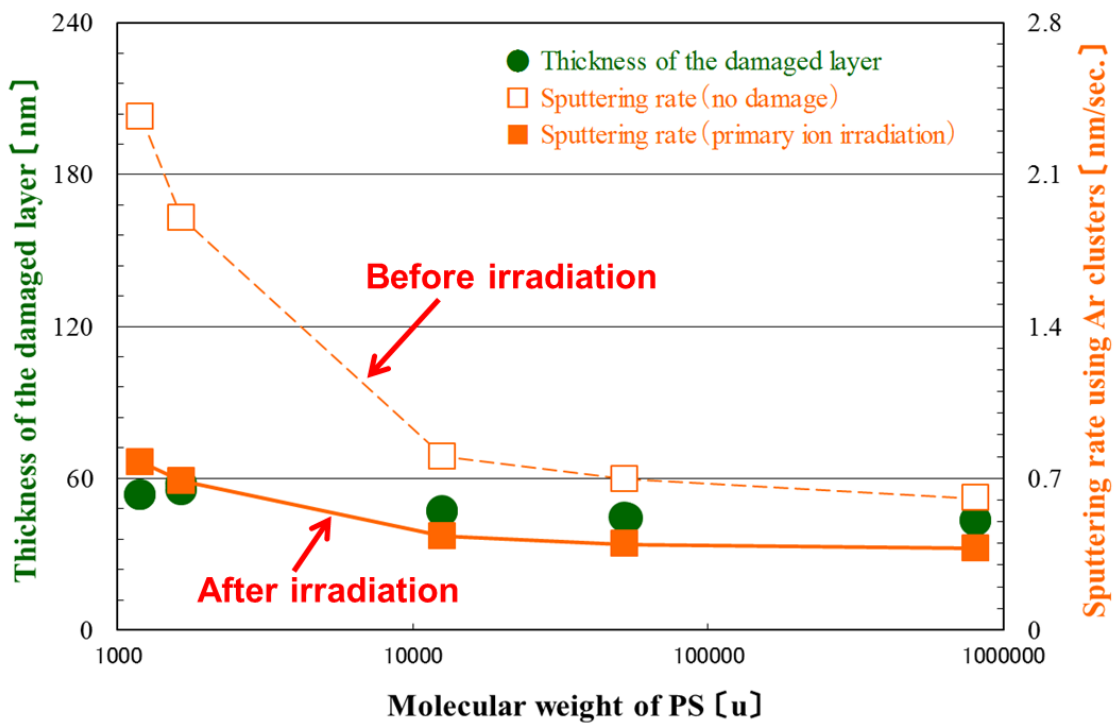


図 3-8 ポリスチレンの分子量に対するダメージ深さ
 および Bi₃ 一次イオン照射有無でのスパッタ速度の変化

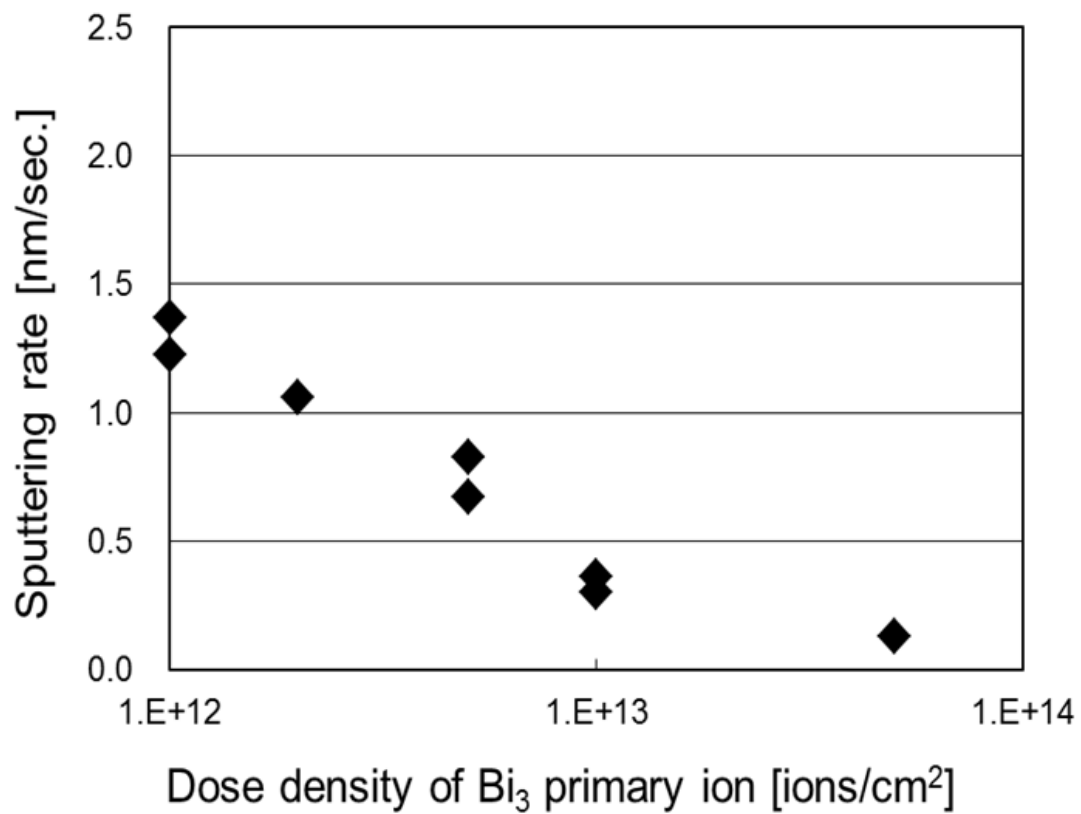


図 3-9 Bi₃一次イオン照射ドーズ量に対する、ポリスチレンのスputタ速度の変化

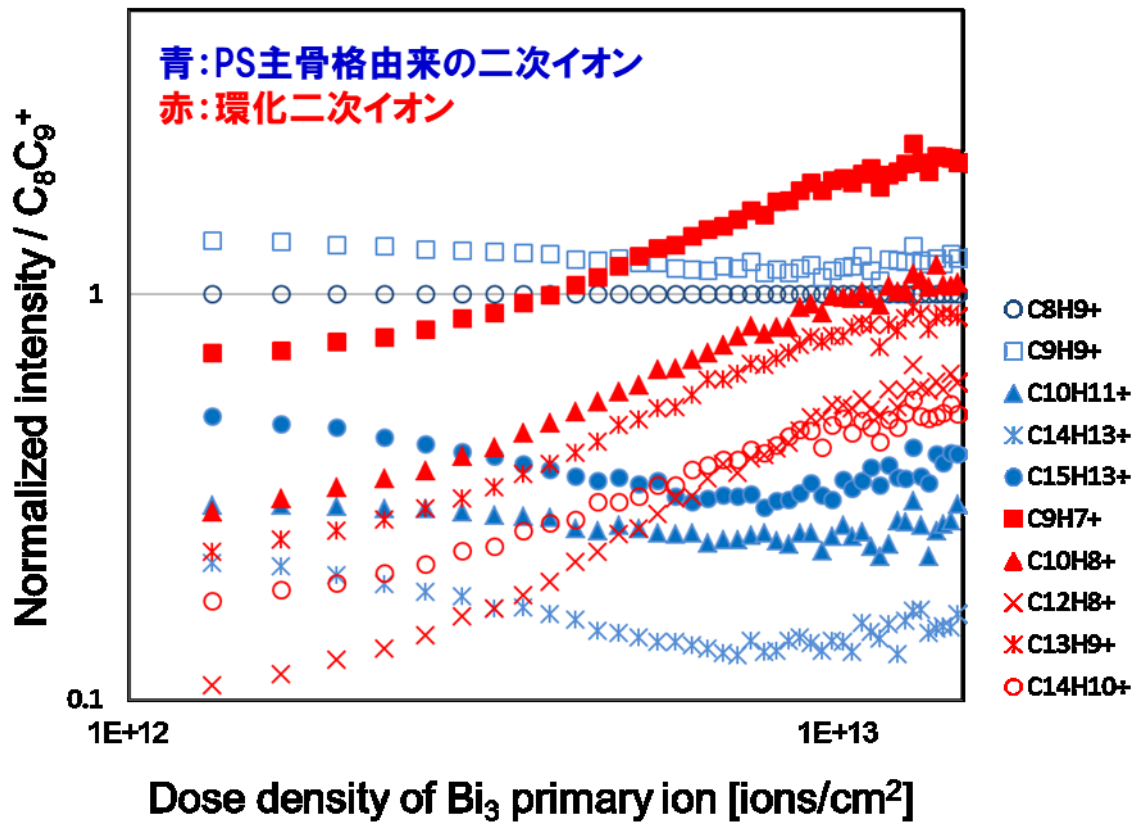


図 3-10 Bi_3 一次イオン照射ドーズ量に対する、ポリスチレンの規格化した二次イオン強度比

化について検討を行った。

図 3-10 に、 Bi_3^+ 一次イオン(30 kV で加速した Bi_3^{++} (20 keV/atom)) 照射量に対する、ポリスチレン(S-1.7) の規格化した二次イオン強度の変化を示す。ポリスチレン主骨格構造に由来するフラグメントイオンである、 C_8H_9 、 C_9H_9 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$ と、環化構造を持つフラグメントイオン C_9H_7 、 C_{10}H_8 、 C_{12}H_8 、 C_{13}H_9 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ について、二次イオン強度の変化を比較した。傾向を分かりやすくするため、各二次イオン強度は、ポリスチレン主骨格構造由来の二次イオンの 1 つである C_8H_9 の二次イオン強度により規格化した。

図 3-10 より、ポリスチレン主骨格構造由来のフラグメントイオンと比較して、環化構造を持つフラグメントイオンは、一次イオンの照射量が多くなるに従い、二次イオン強度比が上がる傾向が確認できた。一次イオン照射により、環化などの構造変化が進んでいるものと考えられる。また、図 3-9、図 3-10 の結果の比較により、一次イオンの照射量が増え、環化イオンが多くなるに従って、スパッタ速度が遅くなる傾向があることを確認できた。

次に、一次イオン照射により、炭素の環化や架橋が進む(炭化)可能性を検討するため、環化等による架橋が起りやすい材料と起り難い材料での、一次イオン照射時のスパッタ速度への影響について比較を行った。

ポリスチレンは、一般的に α 位の H 脱離や主骨格の環化等により架橋が起りやすい材料と言われている[14]。一方、 α 位にメチル基を導入したポリ α -メチルスチレンは、 α 位のメチル基が脱離し難い特性や、立体障害等により架橋(環化)が進み難い特性を持つ[14]。そこで、ポリスチレンと α -メチルスチレンにおいて、一次イオン照射有無でのスパッタ速度の変化を比較することで、スパッタ速度の変化に対する、環化や架橋の影響を確認できる可能性があると考えた。図 3-11 にポリスチレンと、ポリ α -メチルスチレンの構造を示す。ポリ α -メチルスチレンでは、環化や架橋が進み難く、一次イオン照射によるスパッタ速度の変化は少ないと予測される。結果を図 3-12 に示す。

[ポリスチレン]

[ポリ α -メチルスチレン]

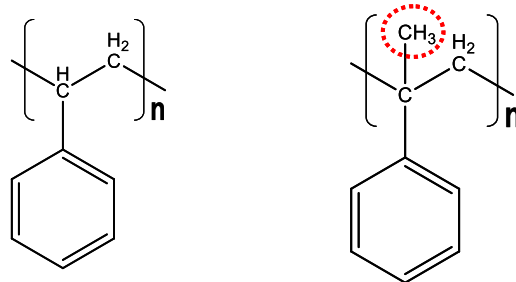


図 3-11 ポリスチレンと、ポリ α -メチルスチレンの構造

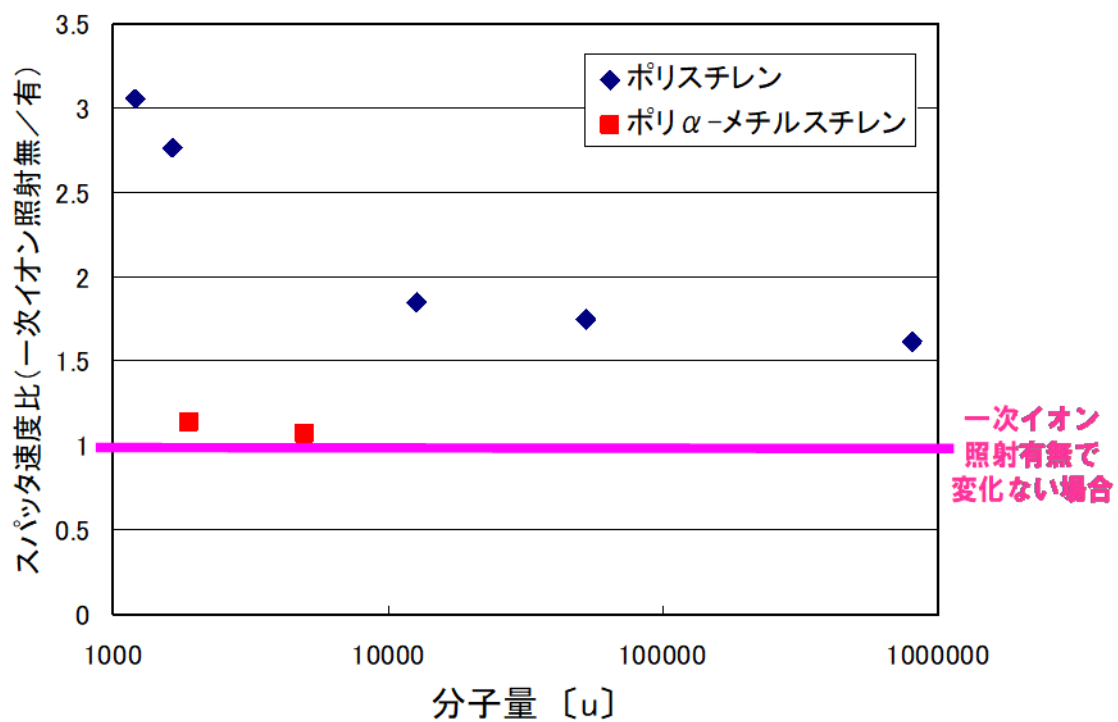


図 3-12 ポリスチレンとポリ α -メチルスチレンのアルゴンクラスターイオンによるスパッタ速度比 (一次イオン照射有に対する照射無の速度比率)

図 3-12 は、ポリスチレンおよび α -メチルスチレンの分子量に対する、 Bi_3 一次イオン(30 kV で加速した Bi_3^{++} (20 keV/atom)) 照射有無でのアルゴンクラスタースパッタ(5 kV で加速した Ar_{2500}^+ (2 eV/atom)) のスパッタ速度比を示したものである。 α 位にメチル基を有するポリ α -メチルスチレンでは、ポリスチレンと比較して、一次イオン照射有無によるスパッタ速度の変化が少ないことが確認できた。

以上の結果より、一次イオン照射時のポリスチレンのスパッタ速度の変化は、環化や C-C 架橋などの、炭化が進むことによるものと考えられるが、その検証には、今後更に試料材料や分析条件を増やし、検討を行う必要がある。

3-4. まとめ

TOF-SIMS における Bi_3 一次イオンによる照射時の高分子有機材料 (ポリスチレン) のダメージについて詳細検討を行うために、10 eV/atom 以下のエネルギーのアルゴンクラスタースパッタを利用し検討を行った。ポリスチレンに Bi_3 一次イオンをスタティック限界以上に照射すると、一次イオン照射によるダメージにより二次イオン強度は減少するが、同箇所に対してアルゴンクラスタースパッタを行うと、ダメージが除去されて二次イオン強度が上がることを確認した。ポリスチレン主骨格構造由来のフラグメントイオン (C_8H_9 、 C_9H_9 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$) は、過剰なエネルギーにより環化したフラグメントイオン (C_9H_7 、 C_{10}H_8 、 C_{12}H_8 、 C_{13}H_9 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) より、より深くまでダメージを受けている傾向を確認した。

一次イオンのダメージを除去した深さでアルゴンクラスタースパッタを止めて、スパッタ深さを段差計で測定することで、 Bi_3 一次イオン照射時のダメージ深さを確認することが出来た。30kV で加速した Bi_3^{++} のダメージ深さは約 60nm であった。一次イオン照射エネルギーを変えることで、 Bi_3 一次イオンによるダメージ層厚みは変わり、5 keV/atom ~ 20 keV/atom の照射エネルギーにおいて、ダメージ層厚みは 20 nm ~ 60 nm 程度であることを確認した。

また、 Bi_3 一次イオン照射により、試料が変質して、アルゴンクラスタースパッタによるスパッタ速度が大きく変わることが分かった。一次イオン照射によるスパッタ速度は、一次イオンの照射量(ドーズ量)増やすとより遅くなる傾向を確認した。

一次イオン照射による試料の変質の要因は、過剰なエネルギーによる環化現象などの炭化と推察される。そのため、環化現象が起りやすい材料 (ポリスチレン) と起り難い材料 (α -ポリスチレン) で、スパッタ速度の変化の傾向を確認したところ、環化が起り易い

材料の方が、スパッタ速度が変化する傾向を確認した。一次イオン照射時に起こっている現象(炭化現象など)については、今後更に検証が必要であるものの、本検討においては、Bi₃ 一次イオン照射時の、ダメージ深さを明確化し、一次イオン照射により物性が変化する(アルゴンクラスタースパッタによるスパッタ速度が遅くなる)ことを確認することができた。

これらの結果を利用して、第 4 章では微小 (1 μmφ) ポリスチレンの分析手法の検討を行う。

(参考文献)

- [1] I. S. Gilmore, M. P. Seah, *Surface and Interface Analysis*, 24, 11, 746 (1996)
- [2] H. J. W. Zandzliet et al, “Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII”, ed. by A. Benninghoven, K. T. F. Janssen, J. Tumpner, and H. W. Werner, John Wiley & Sons, p.3 (1992)
- [3] N. Toyoda, J. Matsuo, T. Aoki, I. Yamada, D. B. Fenner, *Applied Surface Science*, 203, 214 (2003)
- [4] S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 11, 1601 (2009)
- [5] K. Moritani, G. Mukai, M. Hashinokuchi, K. Mochiji, *Surface and interface Analysis*, 43, 1-2, 241 (2011)
- [6] G. Gillen, S. Roberson, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 12, 1303 (1998)
- [7] T. Kawashima, T. Kurosawa, S. Aoyagi, S. Sheraz (née Rabbani), J. S. Fletcher, M. Futigami, N. P. Lockyer and J. C. Vickerman, *Surface and Interface Analysis*, 46, 92 (2014)
- [8] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick, *Materials Science and Engineering*, 34, 231 (2001)
- [9] J. Matsuo, K. Ichiki, Y. Yamamoto, T. Seki, T. Aoki, *Surface and Interface Analysis*, 44, 729 (2012)
- [10] A. J. Steckl, H. C. Mogul, S. M. Mogren, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 8, 6, 1937(1990)
- [11] R. K. Nadella, M. V. Rao, D. S. Simons, P. H. Chi, M. Fatemi, H. B. Dierich, *Journal of Applied Physics*, 70, 3, 1750 (1991)
- [12] 高橋治男, 日本化学雑誌, 第 69 卷, 第 7-9 号, p.97-100 (1948),
https://www.jstage.jst.go.jp/article/nikkashi1948/69/7-9/69_7-9_97/_pdf (最終閲覧日 : 2020. 1. 1)
- [13] D. Briggs, M. P. Seah 編, 表面分析 : SIMS, 志水隆一, 二瓶好正 監訳, アグネ承風社, p.365 (2003)
- [14] C. M. Mahoney, *Mass Spectrometry Reviews*, 29, 247 (2010)

第4章 微小ポリマー分析

4-1. はじめに

第2章において、ポリスチレンの主骨格構造由来のフラグメントイオンを選出し[1]、第3章でアルゴンクラスターイオンにより、一次イオン照射によるダメージ層の除去が可能であることや、ダメージ層の厚みやスパッタ速度を確認できた[2]。これらの結果を利用して、アルゴンクラスターイオンスパッタ[3]により、評価試料であるポリスチレンの Bi_3 一次イオンによるダメージ層を除去し、除去した後に再度 Bi_3 一次イオンにより測定を行いその二次イオンシグナルを加算することで、スタティック限界[4]を突破して、微小なポリスチレン粒子の分析ができる可能性があると考え、検討を行った。図4-1に概念図を示す。

まず、試料表面を Bi_3 一次イオンでスタティック限界(1×10^{12} ions/cm²)まで測定する。その後、一次イオンによりダメージを受けたダメージ層(30 kV で加速した Bi_3^{++} の場合は、約 60 nm) をアルゴンクラスタースパッタ (10 eV/atom 以下) で除去する。その後、再度 Bi_3 一次イオンでスタティック限界まで測定する。これをポリスチレン粒子が、スパッタで無くなるまで繰り返し測定する。各層で測定を行った二次イオン強度を積算することで、従来の数倍の感度向上が可能と考えた。

実サンプルでは、微小領域の位置測定精度の課題や、一次イオン照射、スパッタイオン照射の角度の影響など(各々の照射銃が別方向から照射[5])が懸念されるため、実試料を用いて感度向上効果が得られるかについて、検討を行なった。

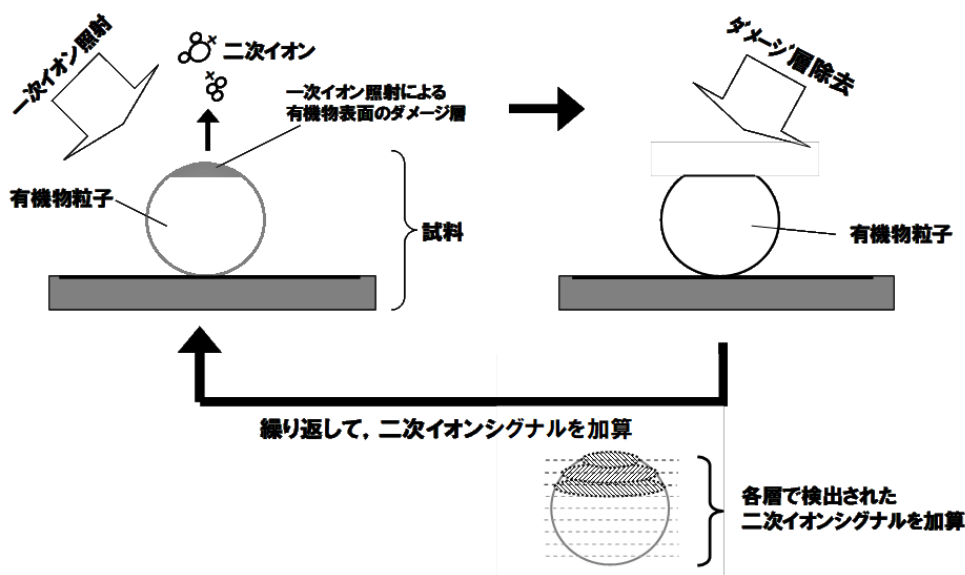


図4-1 微小有機物を分析するための、アルゴンクラスタースパッタによる感度向上の概念図

4-2. 実験

評価試料として、従来の評価手法（IR など）では定性が困難であった、 $1\ \mu\text{m}\ \phi$ のポリスチレン粒子（Thermo Scientific 製、水分散 $1\ \mu\text{m}\ \phi$ ポリスチレン粒子）を用いて検討を行った。ポリスチレン粒子分散水溶液を、シリコンウエハー上(一部のシリコンウエハーは表面に有機層有)に噴霧し、水を乾燥することでポリスチレン粒子をシリコンウエハー上に固定した。

TOF-SIMS は、ION-TOF 社製 TOF.SIMS5 により測定した。一次イオンとして、面分解能に優れる、 $30\ \text{kV}$ で加速した Bi_3^{++} を用いた。測定モードとしては、サブミクロン程度の面分解能を持つ、Fast Imaging モード（TOF.SIMS5 において、バンチングを抑制した測定モード）[5]を用いた。

一次イオン照射エリアは $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$ 、照射イオン量は $(1\sim 2) \times 10^{12}\ \text{ions/cm}^2$ とした。スパッタイオンとしては、ポリマーを低ダメージでスパッタ可能な、 $5\ \text{kV}$ で加速した Ar_{2500}^+ ($2\ \text{eV/atom}$)、 $15\ \text{kV}$ で加速した Ar_{2000}^+ ($7.5\ \text{eV/atom}$) を用いた。

一次イオンのダメージを除去して、得られた二次イオンを積算し、スタティック限界以上に感度を向上させる方法は、以下の手順で行った。

1. Bi_3 一次イオンでポリスチレン／シリコンウエハー試料の表面を、スタティック限界 ($(1\sim 2) \times 10^{12}\ \text{ions/cm}^2$)まで測定
2. アルゴンクラスタースパッタ (ex. $5\ \text{kV}$ で加速した Ar_{2500}^+ を $2\ \text{nA}$ 、 $320 \times 320\ \mu\text{m}^2$ に 105 秒以上照射) で、 Bi_3 一次イオンによるダメージ層 ($60\ \text{nm}$ 以上の厚み) を除去する
3. 手順 1→2 を、ポリスチレンが全てスパッタされるまで繰り返す。
4. 表面および各スパッタ後の層で、 Bi_3 一次イオンにより測定した二次イオン強度を積算する

ポリマーの定性は、TOF-SIMS のマッピング表示（第 2 章で選出した、各ポリマー主骨格構造由来のフラグメントイオンの二次イオンマッピング）、および多変量解析(PCA)[6][7]により行った。

4-3. 結果および考察

4-3-1. アルゴンクラスタースパッタによる微小ポリマー分析における感度向上

図 4-2 に、1 μm ϕ のポリスチレン粒子を TOF-SIMS を用いてマッピング分析を行った結果を示す。図 4-2(a)は、有機物で表面コーティングを行ったシリコンウエハー上に設置した 1 μm ϕ のポリスチレン粒子の光学顕微鏡写真である。図 4-2(b)に、1 μm ϕ のポリスチレン粒子の表面分析を行った場合の TOF-SIMS トータルイオンマッピング結果を示す。トータルイオンマッピングは、検出された二次イオン全てを足し合わせてマッピング表示を行ったものである。トータルイオンマッピングにより、ポリスチレン粒子の形状を確認することができるが、ポリスチレンが未知の材料であった場合は定性を行う必要がある。そこで、第 2 章で検討したポリスチレン主骨格構造由来のフラグメントイオンである、 C_8H_9^+ 、 C_9H_9^+ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}^+$ を用いてマッピング解析により検出可能であるかの確認を行った。最表面（スタティック限界まで一次イオン照射）のマッピング結果を図 4-2(c)に示す。図 4-2(c)より、スタティック限界まで測定しても、フラグメントイオンはマッピングで確認できないことが分かる。図 4-2(d)は、表面汚染の影響を無くすために、アルゴンクラスタースパッタ (5 kV で加速した Ar_{2500}^+ (2 eV/atom))を行った後、スパッタ後の試料をスタティック限界まで測定した場合のマッピング結果を示したものである。TOF-SIMS は検出深さが 1 nm \sim 2 nm と非常に浅いため、表面汚染の影響を受けやすく、環境からの汚染などでも試料の検出感度が大きく下がる[8]場合があるため、表面汚染の影響を排除した検討を行った。しかし、スパッタ後においても、スパッタ前の表面分析の結果と同様に、フラグメントイオンはほとんど検出されておらず、定性は困難であった。これらの結果より、一般的な TOF-SIMS の測定方法（表面クリーニング含めた表面分析）では、1 μm ϕ のポリスチレン粒子のフラグメントイオンは、感度が不足により検出が困難であることが分かった。

一方、図 4-2(e)は、図 4-1 で概念を示した、一次イオンでの測定(スタティック限界まで)とアルゴンクラスタースパッタを 10 回繰り返して、得られた二次イオン強度を積算した場合のマッピング結果である。二次イオン強度の積算により、従来手法より 5 倍 \sim 10 倍程度の感度向上が実現できていると考えられる。図 4-2(e)では、ポリスチレン主骨格構造由来のフラグメントイオンである、 C_8H_9^+ 、 C_9H_9^+ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}^+$ が明瞭にマッピング表示されることを確認できた。

なお、図 4-2 においてポリスチレン粒子以外箇所に見られる二次イオン(バックグラウンド)は、本検討では面分解能が高い、バンチングを制限した測定モード (Fast Imaging モード) で測定を行っているため、質量が近い物質が分離できずに、同時にマッピング表示されたことに起因すると考えられる。

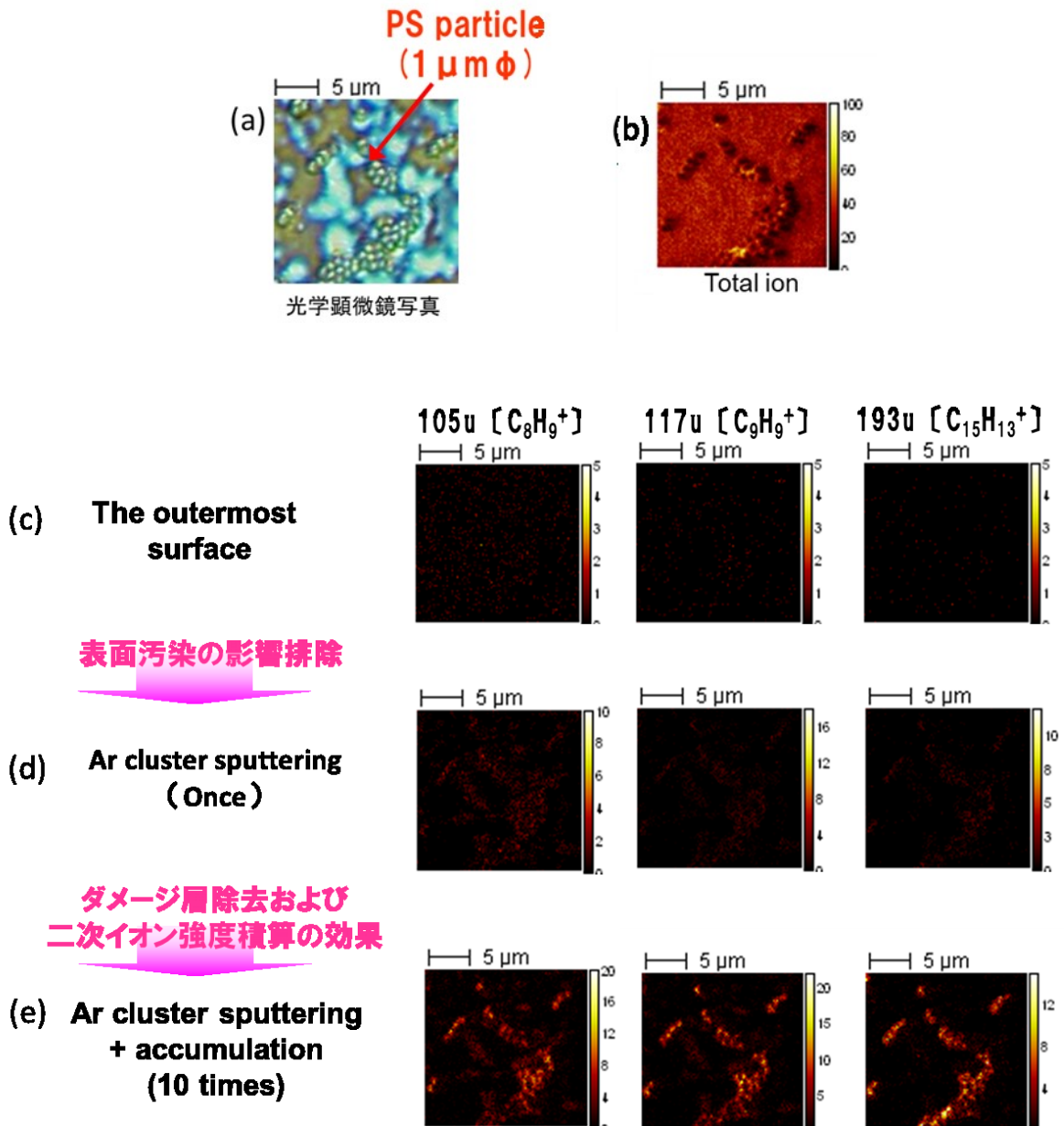


図 4-2 1 μm ϕ のポリスチレン粒子の光学顕微鏡写真(a)、最表面のトータルイオンマッピング(b)、フラグメントイオンのマッピング解析結果(c)(d)(e)

以上の結果より、アルゴンクラスタースパッタを利用して、 Bi_3^+ 一次イオンによるダメージ層を除去しながら繰り返しマッピング測定を行った後、二次イオン強度を積算することで、スタティック限界を超える感度が得られ、従来の手法では分析が困難であった、ポリスチレン骨格構造由来のフラグメントイオンが検出できることが分かった。次に、この二次イオン強度の積算により高感度化されたフラグメントイオンのマッピングデータを利用して、未知のポリマーを定性するための方法について検討する。

4-3-2. フラグメントイオンマッピングによる定性

図 4-2 より、アルゴンクラスタースパッタ応用による、二次イオン強度の積算により、ポリスチレン主骨格構造由来のフラグメントイオンのマッピング表示が可能であることを確認できた。しかし、有機材料は構成元素が少なく (C、O、H、N などが主材料)、異なる材料でも、同じフラグメントイオンが検出される可能性が考えられる。本節では、微小ポリマーが未知で材料であったと仮定した場合でも、定性可能かについて検討を行なった。

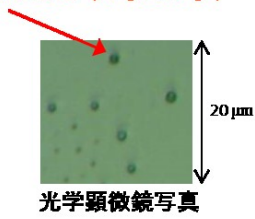
検討は、第 2 章で得られた、各ポリマー材料における主骨格構造由来のフラグメントイオンを用いて、アルゴンクラスターイオンスパッタを行い、二次イオン強度を積算した場合の TOF-SIMS 二次イオンマッピング解析により行った。更に、定性結果をより分かり易くするために多変量解析の応用も検討した。

図 4-3 に、シリコンウエハー上に設置した $1\ \mu\text{m}\ \phi$ のポリスチレン粒子を、30 kV で加速した Bi_3^{++} 一次イオンでスタティック限界 ($1 \times 10^{12}\ \text{ions/cm}^2$) まで測定し、アルゴンクラスタースパッタ (15kV で加速した $\text{Ar}_{2000}^+(7.5\text{eV/atom})$) により一次イオン照射によるダメージ層を除去することを 10 回繰り返して、得られた二次イオン強度を積算した場合の、フラグメントイオンの二次イオンマッピングを示す。表示したフラグメントイオンは、第 2 章で選出した、各ポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオンである。図 4-3(a) は、試料の光学顕微鏡写真、図 4-3(b) は各ポリマー (ポリスチレン(PS)、ナイロン、セルロース、ウレタン、ポリカーボネート(PC)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)) の主骨格構造由来のフラグメントイオンの二次イオンマッピングである。

図 4-3(b) より、ポリスチレン主骨格構造由来のフラグメントイオンは全て二次イオンマッピングで表示できているのが分かる。一方、ポリスチレン以外の全てのポリマーは、何れかの二次イオンマッピングで検出できないことが分かる。

図 4-4 は、図 4-3 のフラグメントイオンマッピングの中で、粒子の存在箇所に二次イオン

(a) PS particle (1 μm ϕ)



(b)

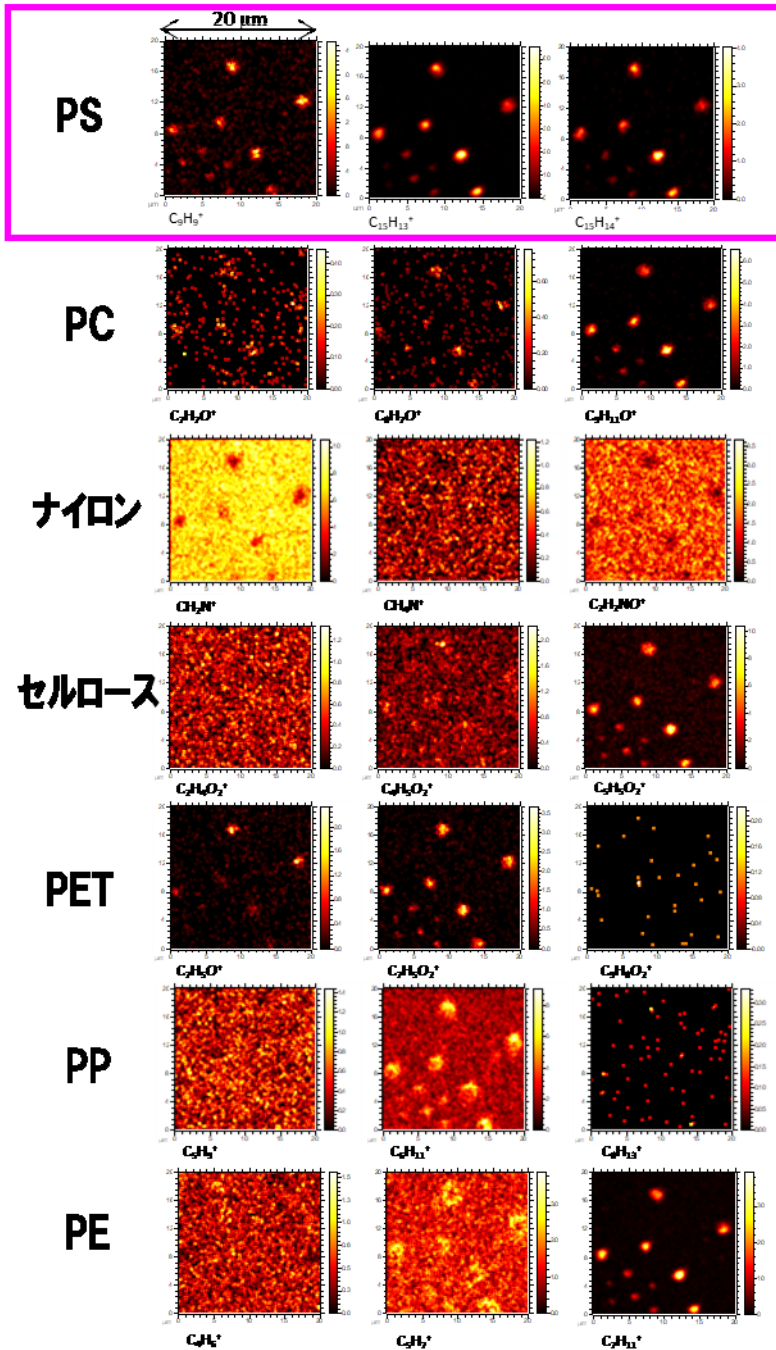


図 4-3 1 μm ϕ のポリスチレン粒子の光学顕微鏡写真(a)と、TOF-SIMS 測定において、アルゴンクラスタースパッタによりダメージ層を除去して二次イオン強度を積算した、各ポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオンの二次イオンマッピング(b)

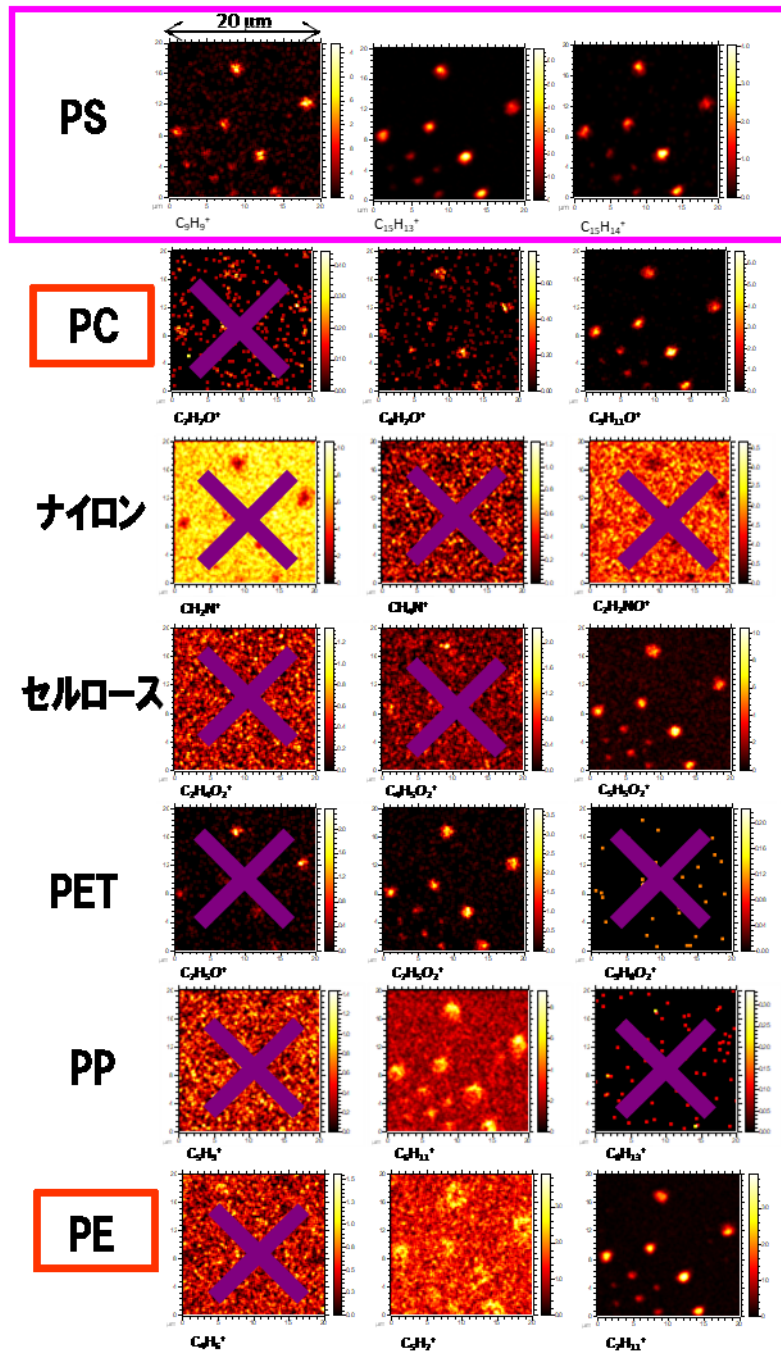


図 4-4 1 μm ϕ ポリスチレン粒子の TOF-SIMS 測定において、アルゴンクラスタースパッタによりダメージを除去して二次イオン強度を積算した、各ポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオンの二次イオンマッピング (二次イオンマッピングにより粒子が確認されないフラグメントイオンに×を表示)

が際立って検出されていないフラグメントイオンには×をつけたものを示す。ナイロン、セルロース、ウレタン、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリプロピレン(PP)では、各ポリマー主骨格構造由来のフラグメントイオンマッピングにおいて、半数以上が検出されていないのに対して、ポリカーボネート(PC)とポリエチレン(PE)については、検出できていないフラグメントイオンは1個のみであった。微小有機物が未知材料であった場合、候補材料は、ポリスチレンが最も有力であるものの、ポリカーボネートやポリエチレンも可能性があるため、更に多変量解析を利用した定性を行った。

4-3-3. 多変量解析による定性

微小ポリマー粒子の定性を行うため、微小ポリマー粒子が存在する箇所のマスマスペクトルを抽出し、多変量解析による定性が可能かについて検討を行った。微小ポリマー粒子のマスマスペクトルは、TOF-SIMS5のROI解析(マッピングの特定箇所のマスマスペクトルを抽出する解析手法)により、トータルイオン強度が高い微小ポリマー粒子の存在箇所のマスマスペクトルを抽出することにより解析を行った。

多変量解析としては、よく似た構造を持つ有機材料の特徴を分離するため、主成分分析(PCA) [7]を用い検討を行った。PCAには、第2章で得られた各ポリマー主骨格構造由来のフラグメントイオンを用いた。各ポリマー (n=3) 標準試料のTOF-SIMSマスマスペクトルおよび、今回解析を行いたい微小ポリスチレン粒子のROI解析を行ったマスマスペクトルにおいて、各々のポリマー (ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレン) 特有のフラグメントイオン強度比 (トータルイオンで規格化) を用いて主成分分析を行った結果を図4-5に示す。図4-5は、PC1とPC2を軸として各ポリマー標準試料および微小ポリスチレン粒子を示したものである。図4-5よりポリスチレン、ポリエチレン、ポリカーボネートが区別できていることが分かる。更に、評価対象の微小ポリスチレン粒子は、ポリスチレン標準試料に最も近く、微小ポリスチレン粒子が未知の材料であったとしても、主成分分析によりポリスチレンであることを定性できることを確認できた。

多変量解析(PCA)を用いた定性については、今後標準試料のデータを充実(異なる環境や測定条件を変えた場合のデータを追加)させることにより、より精度が高い解析ができる可能性があると考えられる。

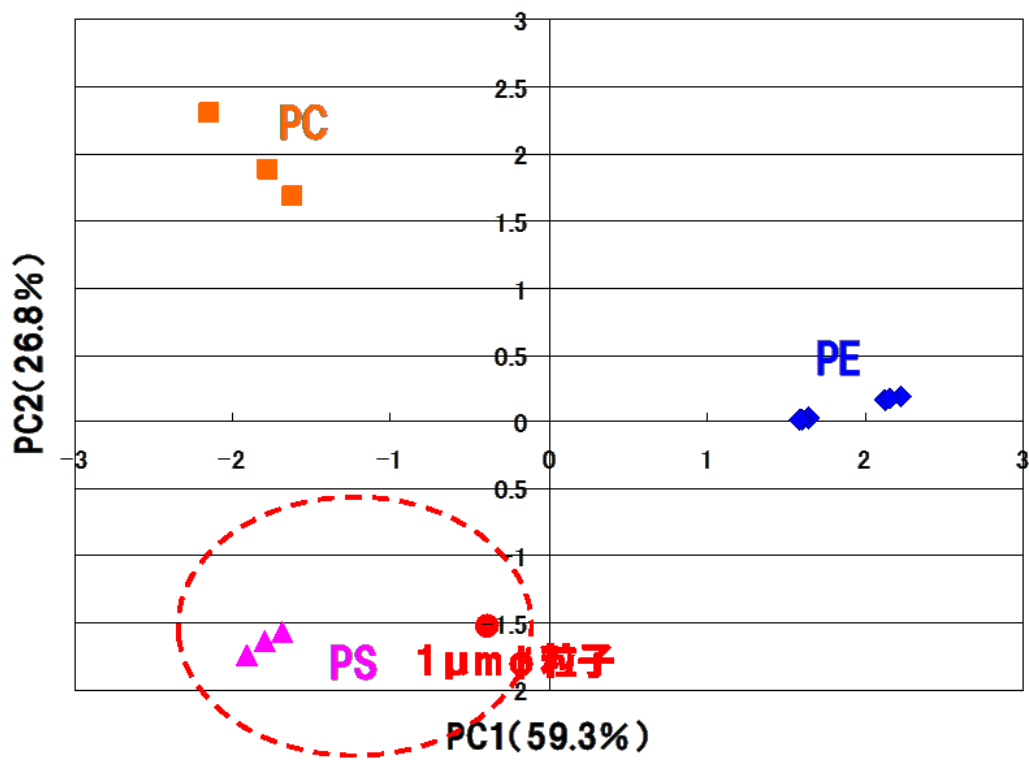


図 4-5 多変量解析(PCA)による微小ポリマーの定性

4-4. まとめ

アルゴンクラスタースパッタにより、 Bi_3 一次イオン照射によるダメージ層を除去し、二次イオン強度を積算することで、スタティック限界以上の二次イオン強度を得ることができ、従来の手法では測定が困難であった、 $1\ \mu\text{m}\ \phi$ の微小ポリスチレン粒子が検出できることが確認できた。

また、TOF-SIMS マッピング解析により、各ポリマーにおける、主骨格構造由来のフラグメントイオンが全て検出されるかにより、微小ポリマー粒子が定性できる可能性があることを確認した。更に、評価対象の微小ポリマー粒子の存在箇所のマススペクトルを抽出し (ROI 解析)、多変量解析を行うことで、微小ポリマー粒子がポリスチレンであることを、より明確に検証可能であることを確認出来た。

これらの結果より、従来手法では解析が困難な微小ポリマーの定性を行うには、以下の方法が有効であることが分かった。

1. Bi_3 一次イオンによる測定(スタティック限界まで)とアルゴンクラスタースパッタ ($10\ \text{eV/atom}$ 以下) を繰り返し、得られる二次イオン強度を積算する。
2. 候補ポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオンによる、マッピング解析を行い、可能性が高いポリマー材料を絞り込む。
3. 可能性が高いポリマーの主骨格構造由来のフラグメントイオンを用いて、多変量解析 (PCA) を行い、定性を行う。

上記分析、解析を行うことにより、従来手法では評価が困難であった、数 μm 以下の微小ポリマーの定性が可能となる。

本検討では、ポリマー材料の代表としてポリスチレンを用いて、微小ポリマーの定性分析手法の事例を示した。各デバイスやプロセスによっては、混入する可能性がある材料は異なると考えられるが、同様の手法で候補材料の特徴となるフラグメントイオンを選出し、一次イオン照射時のダメージ特性を確認することで、夫々のプロセスに適した評価が可能であり、有機デバイス開発に広く応用できるものとする。

(参考文献)

- [1] T. Kawashima, T. Kurosawa, S. Aoyagi, S. Sheraz, J. S. Fletcher, M. Futigami, N. P. Lockyer and J. C. Vickerman, *Surface and Interface Analysis*, 46, 92 (2014)
- [2] T. Kawashima, H. Morita, N. Fukumoto, T. Kurosawa and S. Aoyagi, *Surface and Interface Analysis*, 48, 11, 1175 (2016)
- [3] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick, *Materials Science and Engineering*, 34, 231 (2001)
- [4] I. S. Gilmore, M. P. Seah, *Surface and Interface Analysis*, 24, 746 (1996)
- [5] 石川 修司, THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS, 59, 1, 日立ハイテクノロジー誌 (2016), <https://www.hitachi-hightech.com/file/jp/pdf/sinews/technology/5131.pdf> (最終閲覧日 : 2020.1.1)
- [6] S. Aoyagi, M. Hayama, U. Hasegawa, K. Sakai, T. Hoshi and M. Kudo, *Applied surface Science*, 231, 411 (2004)
- [7] C. A. Barnes, J. Brison, R. Michel, B. N. Browne, D. G. Castner, S. F. Badylak, B. D. Ratner, *Biomaterials*, 32, 1, 137 (2011)
- [8] M. Vermeulen, C. Poleunis, A. Delcorte, P. Bertrandb, J. Sanyovaa, *Surface and Interface Analysis*, 46, 781 (2014)

第5章 バイオ材料の分布分析手法検討

5-1. はじめに

近年の美容、健康への意識の高まりにより、生体に対する効果検証に対する要望が高まっている。生体に対する効果検証手法の確立を行うためには、生体に対する有効成分（微量有機材料であることが多い）を、有機材料である生体（皮膚）と区別して分析[1]する必要がある。しかし、従来の皮膚中の有効成分の評価方法としては、有効成分を蛍光ラベル化して観察する方法[2]が一般的であるが、蛍光ラベル化できる有効成分が限定的であり、また蛍光ラベル化により物性が変わるため、評価を行いたい有効成分そのものの分布分析を行うのは困難であった。

第4章までに、前処理なしで、高面分解能で分布分析可能な TOF-SIMS を用いて、微小の高分子有機材料（合成ポリマー）を定性するために、その背景となる物理化学機構の研究および、その結果を応用した未知有機材料の定性手法を報告した。バイオ材料はタンパク質[3][4]などの構造のよく似た複雑な高分子を区別する必要があるため、合成ポリマーよりも更に定性が困難な材料である。本研究では、アルゴンクラスタースパッタによる感度向上[5]や、多変量解析[6][7]を利用した定性技術が、バイオ材料に対しても応用可能かについて検討を行った。

バイオ材料であるタンパク質は、多くのアミノ酸により構成されており、合成ポリマーのように、主骨格固有の繰り返し構造を持たないため、特徴的なフラグメントイオンを選出するのは困難と考えられる、そのため、二次イオンマススペクトル全体での定性解析が必要となる。生体中の有効成分分布分析は、生体材料と未知材料ではない（標準試料として用いることが出来る）有効成分を区別して定性することが求められる。そのため、本検討では標準試料を利用して解析を行うことで、従来手法では困難な、よく似た構造の有機材料(生体材料)を区別して分析を行った。

第5章では、評価試料データに標準試料データを合成した TOF-SIMS マッピングデータを用いて、多変量解析（PCA、MCR）[8]を行った。更に、アルゴンクラスタースパッタを利用して、深さ方向の二次イオン強度を積算することで感度を向上させ、従来分析が困難であった、皮膚中の微量有効成分（コラーゲン）の分布を確認したので、その詳細について報告する。また、最後に機械学習[9]により解析を行った結果についても報告する。

5-2. 実験

コラーゲン試料は、低分子コラーゲンとして、Jellice 社の collagen tripeptide (CTP-F60, 分子量 Mw ~500) を用いた。また、高分子コラーゲンとして、和光の collagen peptide (分子量 Mw 2000) を用いた。

評価試料は、低分子コラーゲン 10 wt%水溶液を前腕屈側部に 10 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 塗布し、30 分静置後テープストリッピング法 (CuDerm Corp.製 D-Squame stripping Discs) で角質層中の皮膚を採取[10]した。角質層は、最表面の皮膚は用いず、表面から 2 層目の角質層を評価に用いた。

標準試料の作製方法を以下に示す。皮膚の標準試料は、コラーゲン水溶液を塗布していない、前腕屈側部の角質層をテープストリッピング法で、表面から 2 層目の角質層を採取した。ストリップテープ標準試料は、ストリッピングテープ (CuDerm Corp.製 D-Squame stripping Discs) の粘着剤側を用いた。各種コラーゲン標準試料は、シリコンウエハー上に各コラーゲン水溶液を滴下した後、自然乾燥を行うことで得た。

TOF-SIMS 測定は、ION-TOF 社製 TOF.SIMS5 を用いた。分析としては、30 kV で加速した Bi_3^{++} 一次イオン (1×10^{12} ions/ cm^2) を、First Imaging モードで 256×256 pixels の解像度でマッピング分析を行った。また、アルゴンクラスタースパッタとしては、5 kV Ar_{2500}^+ (2 eV/atom), 5 kV Ar_{1000}^+ (5 eV/atom), 7.5 kV Ar_{1000}^+ (7.5 eV/atom), 10 kV Ar_{1000}^+ (10 eV/atom) を用いた。

多変量解析は、TOF-SIMS 測定で得られた二次イオンデータの、 m/z 23-331 の内、二次イオン強度が高い 143 個のピークを選択し、二次イオンイメージデータ (256×256 pixels) を用いて、Eigenvector 社製 MIA-Toolbox により、 65536×143 のマトリックスデータに変換した。その後 Eigenvector 社製 PLS-Toolbox を用いて、多変量解析 (PCA、MCR) を行った。データは、PCA を行う前には Auto scaling、MCR を行う前には Poisson scaling を行った。

自己符号化器 (オートエンコーダー) による TOF-SIMS のデータ解析は、二次イオンデータの m/z 23-331 の内、二次イオン強度が高い 143 個のピークを選択し、二次イオンイメージデータ (256×256 pixels) を用いて、Eigenvector 社製 MIA-Toolbox を用いてマトリックスデータに変換した。その後、Mathworks 社製 Matlab の Deep Learning Toolbox のオートエンコーダーを用いて解析を行った。

5-3. 結果および考察

5-3-1. 皮膚中の美容成分分布分析 (TOF-SIMS マッピング(従来手法))

まず、一般的な TOF-SIMS 分析手法を用いて皮膚中のコラーゲン分布分析[10]を試みた。コラーゲンは皮膚中にも含まれる材料で、皮膚のハリや保水機能を持つ重要な成分であることから、その存在量や分布を評価することは重要である。しかし、皮膚成分と似た構造を持つため、皮膚中の有効成分(コラーゲン)を、皮膚と区別して分布分析を行うのは非常に難しい。本研究では、有効成分として皮膚表面から浸透させた低分子コラーゲンの、分布分析が可能かについて検討を行った。

皮膚中のコラーゲンは、アミノ酸から構成されるたんぱく質の一種である。I型コラーゲンの構造は、アミノ酸残基数 1,000 程度のポリペプチド鎖 (α 鎖) が 3 本で三重らせん構造を作る、分子量約 30 万の細長い棒状のタンパク質である。コラーゲンを低分子化したものを、コラーゲンペプチド[11]と呼ぶ。更に、アミノ酸 3 個の最小単位で構成されたものがコラーゲントリペプチドである。

本研究では、肌に浸透する[12]可能性がある分子量 (500 Da 以下) の、コラーゲントリペプチド (低分子コラーゲン) を用いて、肌への浸透性の検討を行った。

コラーゲントリペプチド (低分子コラーゲン) 標準試料の TOF-SIMS マススペクトルを図 5-1 に示す。分子イオンを示す、 m/z 329 にピークを確認することが出来る。

低分子コラーゲン水溶液を塗布した皮膚をテープストリップ法により採取することで[10]、皮膚中に低分子コラーゲンが存在する評価試料を得た。図 5-2 に分析箇所 CCD カメラ画像(a)と TOF-SIMS 分析の total ion マッピング(b)を、図 5-3 に 1×10^{12} ions/cm²(スタティック限界)まで TOF-SIMS 測定を行った場合の、マススペクトル(a)と m/z 329 (低分子コラーゲンの分子イオン) のマッピング(b)結果を示す。低分子コラーゲンの分子イオンが検出される m/z 329 にほとんどピークが確認されず、マッピング解析(図 5-3 の(b))においても、低分子コラーゲンの分布を確認できなかった。

以上の結果より、従来の一般的な TOF-SIMS 分析手法では、皮膚中の微量な低分子コラーゲン分布を分析するのが困難であることが分かった。

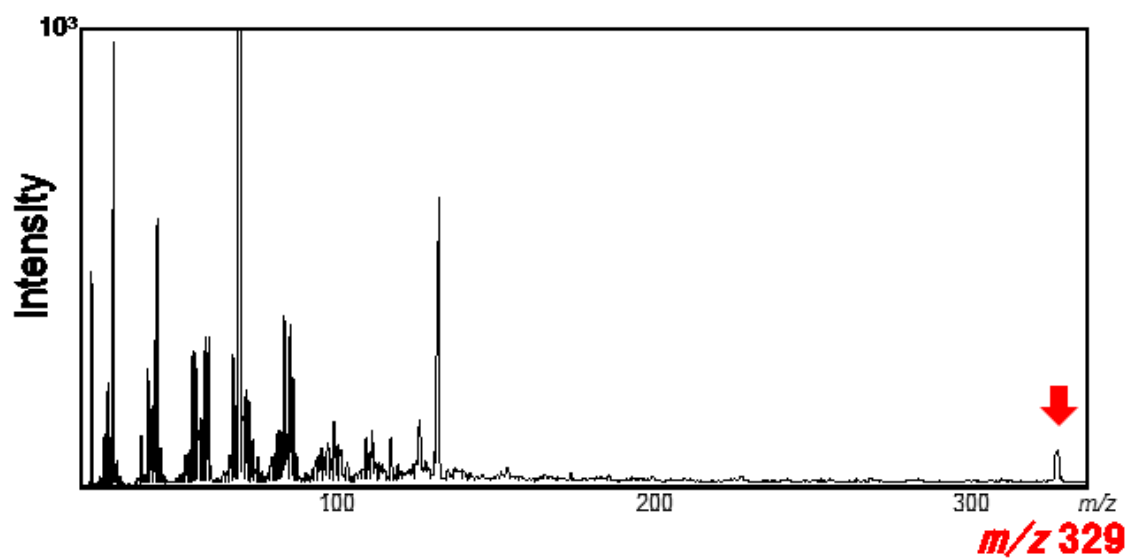


図 5-1 低分子コラーゲン標準試料の TOF-SIMS マススペクトル

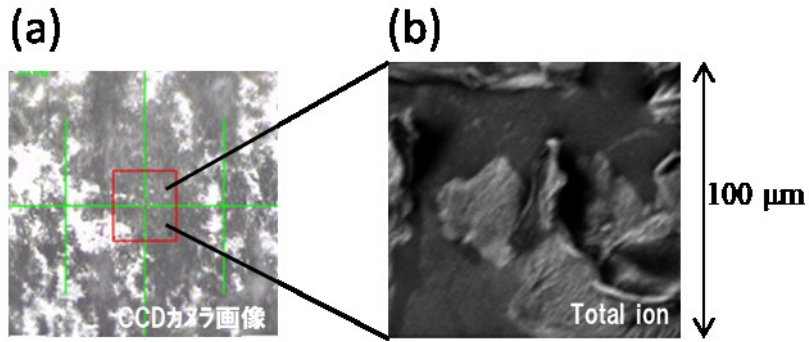


図5-2 TOF-SIMS分析箇所(ア)のCCDカメラ画像とtotal ionマッピング(イ)

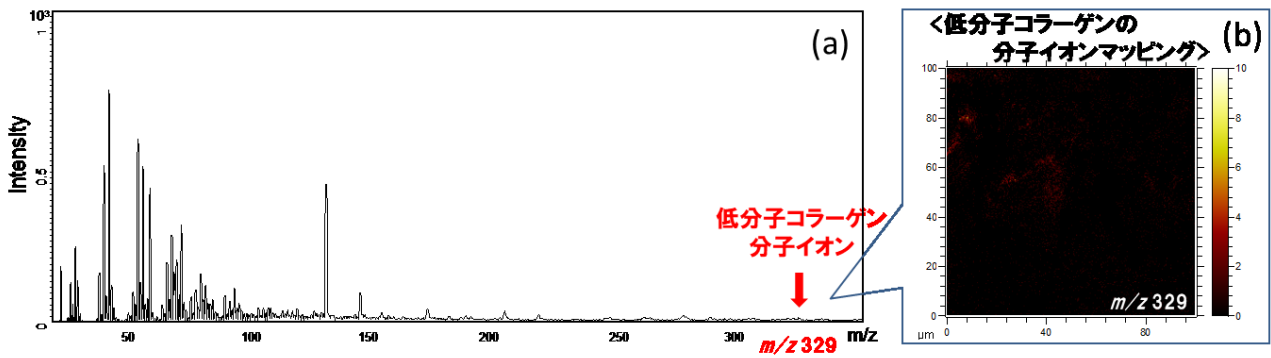


図5-3 TOF-SIMSマススペクトルとm/z 329 (低分子コラーゲン分子) のイオンマッピング

5-3-2. 多変量解析を用いた分布分析

従来の TOF-SIMS 分析では検出が困難な皮膚中の微量コラーゲン分析手法の検討を行うために、TOF-SIMS の分布分析に多変量解析を応用することで、分子イオン単独ではなく、フラグメントイオン含めて多くのイオンから情報を得ることができ、定性精度および感度向上に期待ができると考え検討を行った。多変量解析としては PCA と MCR の双方を用いて検討を行った。

多変量解析を行うには、検討を行いたい条件（今回は二次イオンピーク数）よりも多くのデータが必要となる。本検討では、TOF-SIMS 分析により得られた 256×256 pixel のデータについて、pixel 毎にマススペクトルを抽出し、計 65 536 個 (256×256) のデータを用いることで、多変量解析を可能とした。手順としては、先ず解析を行いたい二次イオンをピークリストとして選択 (m/z 23~331 の内、二次イオン強度が高い 143 個のピークを選択) した後、選択した全ての二次イオンについて、マッピング解析を行う。そのデータを出力することで、各 pixel の位置情報を持つ 65 536 個のマススペクトルデータを作成した。

先ず、評価試料のマッピングデータに対して、PCA を用いて解析を行った。PCA 解析の結果、主に 3 つの成分に分かれてスコアマッピングにより分布解析が可能であることを確認できた。3 つの成分は、皮膚、テープ、低分子コラーゲンが分離出来ている可能性が高いと考えられ、ローディングデータより得られるマススペクトル解析を行うことで、どの成分が低分子コラーゲン由来かを確認しようとしたが、標準試料のマススペクトルとの明確な一致が見られず、定性を行うのは困難であった。

そこで本研究では、評価試料データと標準試料データを合成した TOF-SIMS マッピングデータを用い[13]、多変量解析を行うことで、各試料の情報を明確に分離できる可能性があると考え検討を行った。多変量解析としては、PCA に加えて MCR[13]の検討を行った。MCR は得られたスペクトルが純成分のスペクトルの和となるように各純成分のスペクトル分離を行う方法であるため、標準試料を含むマッピングデータ解析に有効と考えた。標準試料を含む情報を多変量解析し、マッピング表示を行うことで、どの成分(標準試料)が抽出されたかを容易に解析でき、更に多変量解析結果より得られるマススペクトルを標準試料の TOF-SIMS マススペクトルと比較することで検証可能と考えられる。

図 5-4 に標準試料と評価試料の TOF-SIMS マッピングデータを合成した模式図を示す。マッピングデータの合成を行う試料としては、標準試料として、皮膚、ストリップテープ、低分子コラーゲンを用い、評価対象の試料としては、低分子コラーゲンを塗布した部位の角

質層中の皮膚試料を用い検討を行った。PCA 解析により得られたスコアマッピングを図 5-5 に示す。図 5-6 に成分数を $n=3$ として MCR 解析した濃度マッピングの結果を示す。PCA のスコアマッピング (図 5-5) では、PC1 (テープ) と PC2 (皮膚) は他の標準試料と分離出来ていることが分かるが、PC3 はテープと低分子コラーゲン双方に共通する成分が抽出されており、低分子コラーゲンが単独では分離できなかった。一方、MCR の濃度マッピング (図 5-6) は、成分 1 はストリップテープ、成分 2 は皮膚、成分 3 は低分子コラーゲンと、各々の標準試料のマッピング強度が高く、各成分を明確に分離できていることが分かる。成分 3 の評価試料の濃度マッピングから、低分子コラーゲンが皮膚中に浸透している傾向を確認することが出来た。

評価試料の TOF-SIMS マッピングデータに標準試料のデータを合成し、MCR 解析を行うことで、微量の有効成分(コラーゲン)の皮膚中の分布分析が可能であることを確認した。ただし、図 5-6 の評価試料の低分子コラーゲンの分布は明瞭ではないため、皮膚中の分布分析を行うためには、更に感度を上げて解析を行うのが望ましい。

5-3-3. アルゴンクラスタースパッタによる感度向上

TOF-SIMS 分析の感度向上を目的に、第 3 章、第 4 章で検討した、アルゴンクラスタースパッタを用いた深さ分析[14]を行い、二次イオン強度を積算することで疑似的に感度向上を行う手法[5]について、バイオ材料への適用検討を行った。

Bi_3 一次イオンによりスタティック限界 (1×10^{12} ions/cm²) まで測定した後、一次イオンにより発生した試料のダメージ層を、アルゴンクラスタースパッタにより除去して、更に Bi_3 一次イオンで測定を繰り返すことにより、深さ方向の二次イオン強度を積算することが可能と考えた。測定イメージを図 5-7 に示す。

アルゴンクラスターによるスパッタは、クラスター中の原子数と加速電圧を変えることにより 1 原子当たりのエネルギーを変えることが出来る。アルゴンクラスタースパッタを行うために、先ず、皮膚を低損傷でスパッタ可能なエネルギーの確認を行った。損傷の有無は、スパッタを行った場合の二次イオンのイオン強度の低下の発生有無で評価した。

(2~10) eV/atom の範囲で検討を行った結果、5 eV/atom 以下ではほぼ損傷なしに皮膚がスパッタ可能であることが確認できた。そのため、本検討では、5 eV/atom (Ar_{1000}^+ 、5 eV) でスパッタを行った。

図 5-8 に、表面分析 (二次イオン強度を積算しない) を行った場合と、アルゴンクラスター

ースパッタにより、二次イオン強度を積算（4回積算）した場合の、MCR 結果（濃度マッピング）を示す。アルゴンクラスタースパッタを利用した二次イオン強度積算により、感度向上が可能であることが分かる。図 5-8 の結果より、図 5-6 では確認が困難であった、低分子コラーゲンが角質細胞全面に浸透している傾向を、明確に確認することが出来た。図 5-6 と図 5-8 の低分子コラーゲンの分布の違いについては、図 5-6 はマトリックス効果や試料の表面汚染の影響が大きいと考えられる。アルゴンクラスタースパッタにより二次イオン強度を積算することで、感度向上だけでなく、マトリックス効果や汚染の影響を受けにくい、分布分析を行うことが出来ることを併せて確認できた。

図 5-9 は、MCR における成分 1~3 のマススペクトルと、標準試料（テープ、皮膚、低分子コラーゲン）の TOF-SIMS マススペクトルを比較したものである。成分 1 とテープ、成分 2 と皮膚、成分 3 と低分子コラーゲンはそれぞれ特徴的なピークがよく似ており、これらの結果からも、各成分を分離して解析できていることを検証することが出来た。

5-3-4. 分子量が異なるコラーゲンの定性

皮膚へのコラーゲンの浸透性評価を行う場合、皮膚の成分として存在するコラーゲンと有効成分として皮膚表面に塗布したコラーゲンを区別し分布分析を行う必要がある。

そこで本検討では、分子量が異なる、低分子コラーゲンと高分子コラーゲンを区別して評価可能かについて検討を行った。図 5-10 に、評価試料の TOF-SIMS マッピングと標準試料データを合成した模式図を示す。標準試料として、皮膚、ストリップテープ、低分子コラーゲン、高分子コラーゲンをを用い、評価試料として、低分子コラーゲンを塗布した部位の角質層中の皮膚試料を用い検討を行った。これらの試料を用いて、成分数を $n=4$ （標準試料数）として MCR 解析した濃度マッピング結果を図 5-11 に示す。

図 5-11 より、テープ、皮膚、低分子コラーゲン、高分子コラーゲンを分離して分析することが可能であり、皮膚中に浸透している低分子コラーゲンを、高分子コラーゲンと区別して解析できることを確認できた。この結果より、アルゴンクラスタースパッタを利用して二次イオン強度を積算したマッピングデータを用いて、標準試料のデータを評価試料のマッピングデータと合成し、多変量解析（MCR）を行うことで、分子量が異なるコラーゲンでも、分離して解析できることを確認できた。

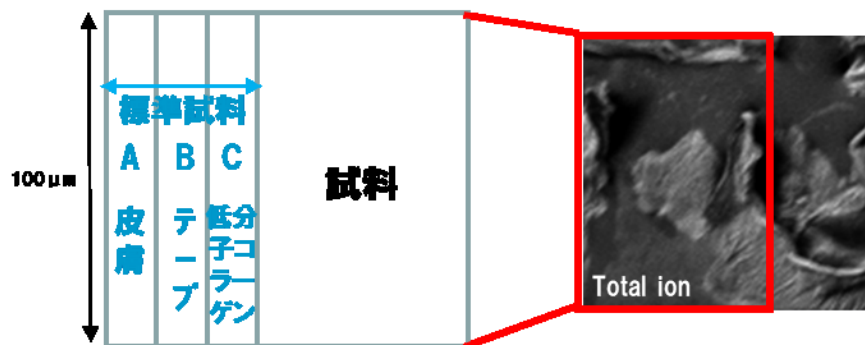


図 5-4 TOF-SIMS マッピング合成の模式図

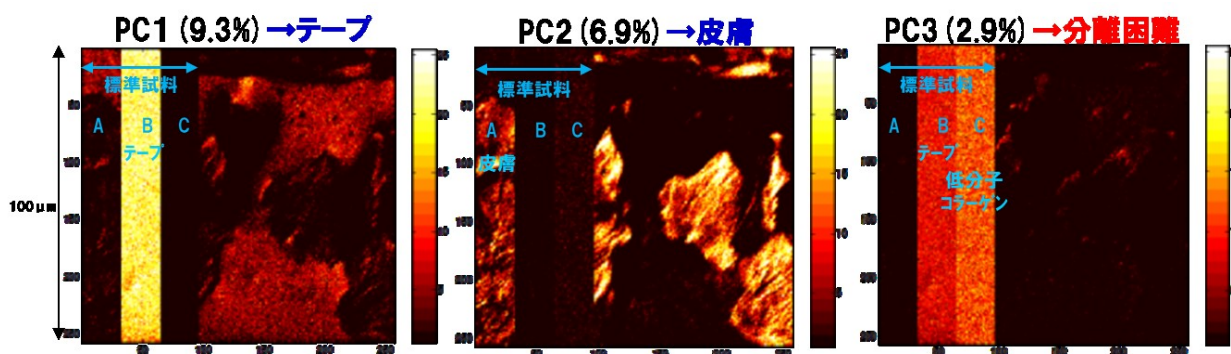


図 5-5 標準試料を含む TOF-SIMS マッピングデータの PCA 結果(スコアデータ)

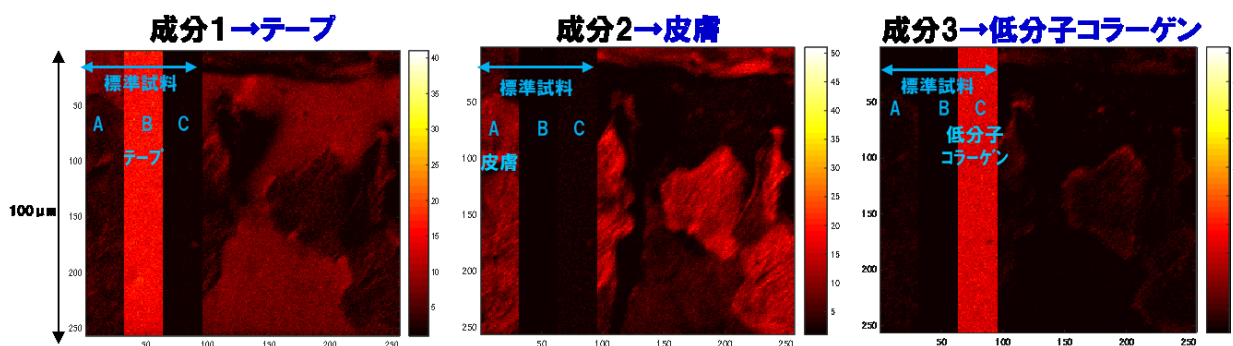


図 5-6 標準試料を含む TOF-SIMS マッピングデータの MCR 結果 (濃度マッピング)

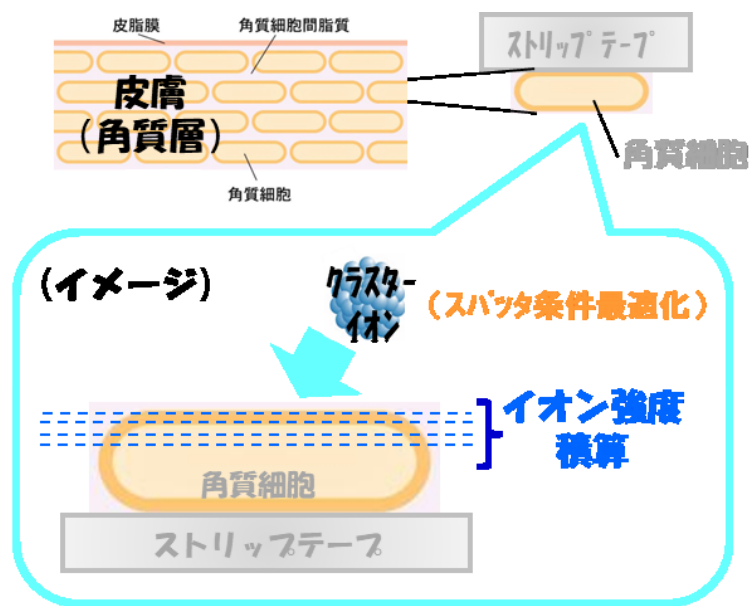


図5-7 アルゴンクラスタースパッタを利用した感度向上の概念図

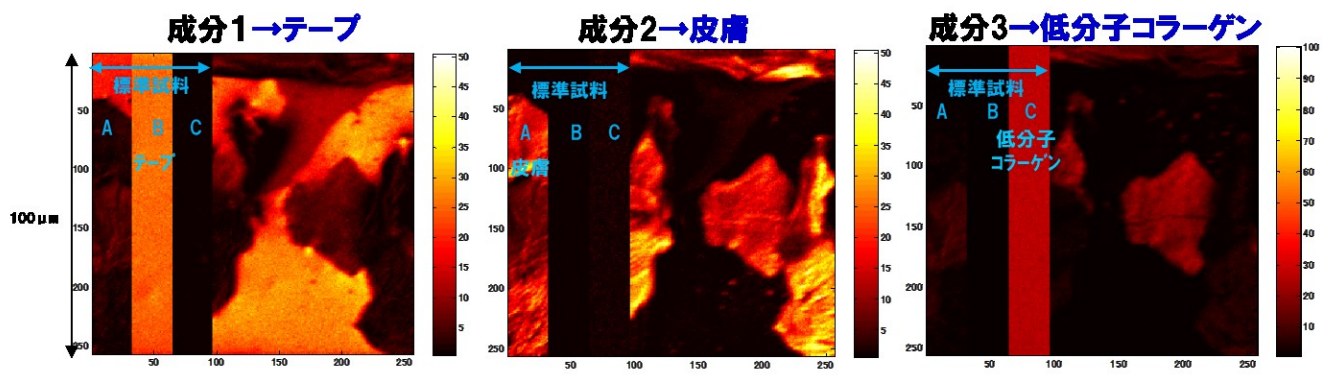
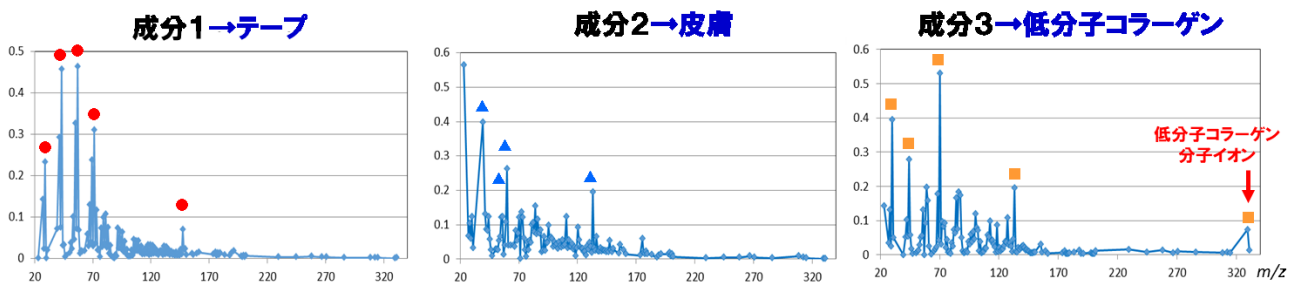


図5-8 MCRの濃度マッピング結果(二次イオン強度積算4回)

<(a) MCR結果 マススペクトル>



<(b) 標準試料TOF-SIMSマススペクトル>

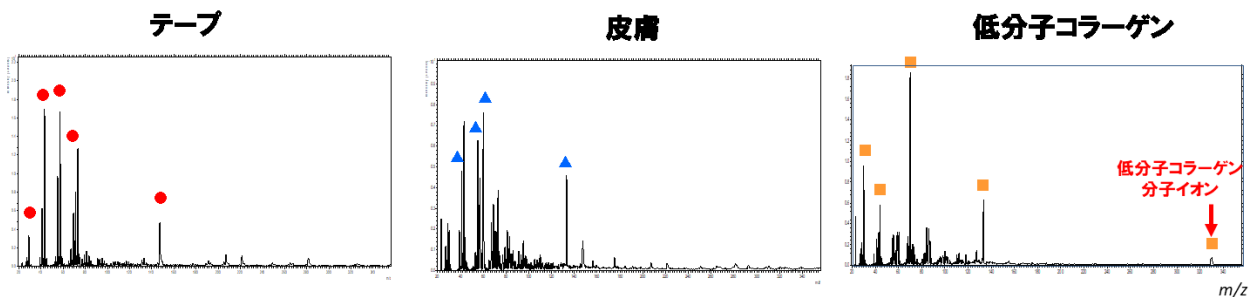


図5-9 MCR結果より得られるマススペクトル(a)と各標準試料のTOF-SIMSマススペクトル(b)

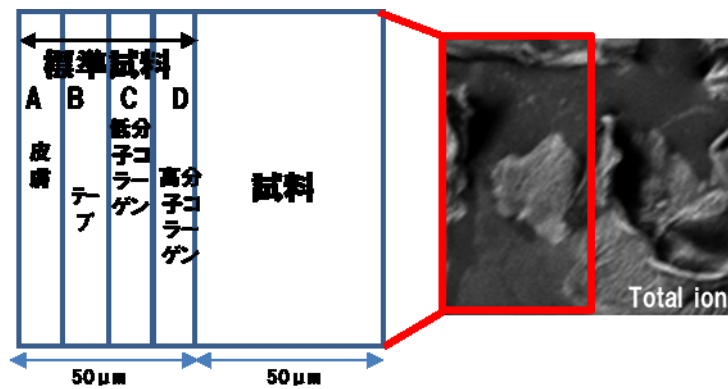


図5-10 TOF-SIMSマッピング合成の模式図

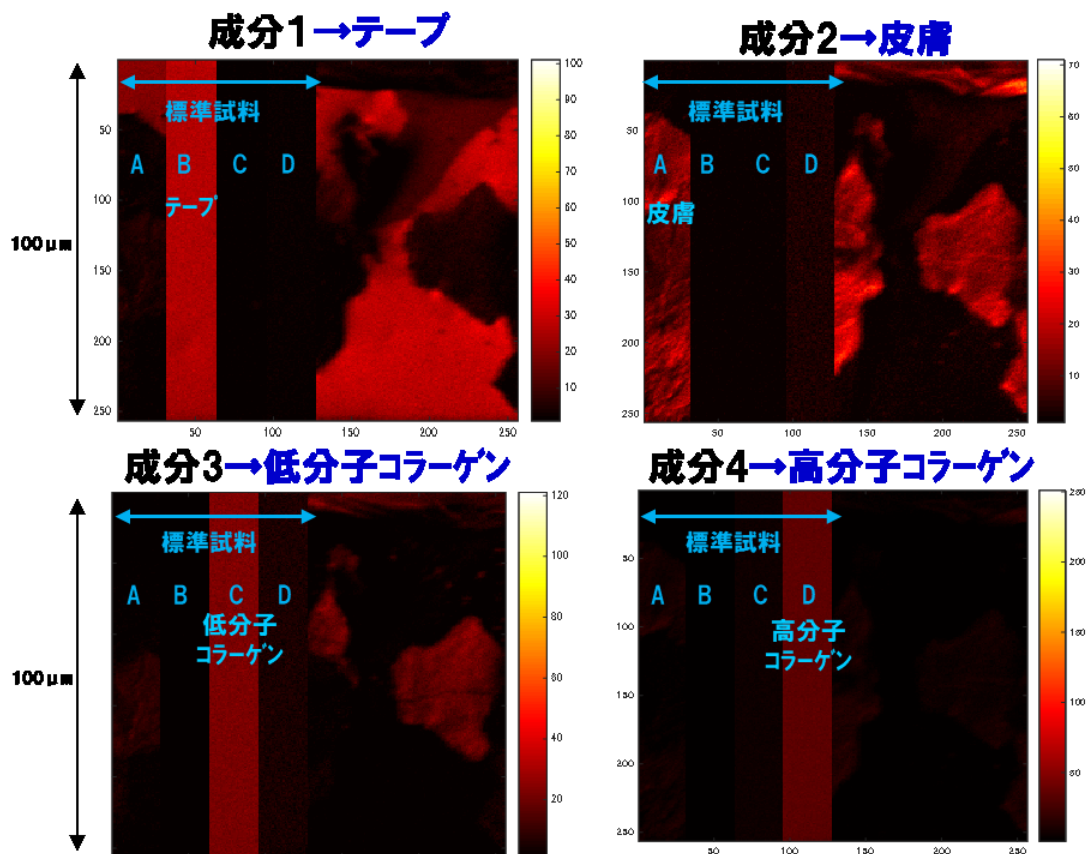


図5-11 MCRの濃度マッピング結果(二次イオン強度積算4回)

5-3-5. 自己符号化器による検討

バイオ材料の分布分析における定性は、個人差や不純物等によるマトリックス効果など、多くの変動要因が発生すると考えられる。

そこで、状態の変化に柔軟に対応できる可能性がある機械学習による解析を試みた。ニューラルネットワークを使用した次元圧縮のためのアルゴリズムであり、入力と出力情報から、純粋な特徴を分離できる可能性がある自己符号化器（オートエンコーダー）を用いて検討を行った。本研究で検討を行った自己符号化器は、1層の中間層（Hidden layer）を含む。TOF-SIMS マッピングデータとしては、図 5-10 に示す 4 つの標準試料と評価試料の測定データを合成したマッピングデータを用い、各フラグメントイオンを input、output データとして解析を行った。また、中間層で 4 つの特徴(n=4)を抽出する条件で解析を行った。

自己符号化器では、多変量解析のように各標準試料を全て分離することはできなかったが、4 つの特徴(Hidden) の一つにおいて低分子コラーゲンが、より明瞭に分離出来る場合があった。結果を図 5-12 に示す。また、図 5-12 の特徴(Hidden)における、マススペクトル結果を図 5-13 に示す。低分子コラーゲンの TOF-SIMS マススペクトル(図 5-9(b)) においてイオン強度が高い二次イオンを、図 5-12 に赤●で表示した。低分子コラーゲンで検出された多くの二次イオンが、自己符号化器解析ににおいても抽出されていることが確認された。しかし、図 5-13 と図 5-9(b)(低分子コラーゲン TOF-SIMS マススペクトル)の比較の結果、全ての低分子コラーゲン由来の二次イオンが確認されているわけではなく、低分子コラーゲンに関する情報を完全には抽出できなかった。以上の結果より、自己符号化器を有することで、皮膚中の微量な有効成分の情報を抽出できる可能性があるが、詳細な定性分析を実現するには未だ課題があることが分かった。

今後、中間層が 2 層以上あるニューラルネットワークを用いることや、中間層サイズ（抽出する特徴の数）などを最適化することで、更に精度よく各標準試料を分離することが出来ると考えられる。

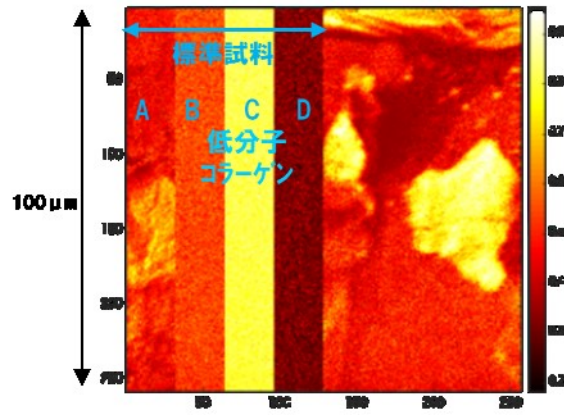


図5-12 自己符号化器による低分子コラーゲン分布解析

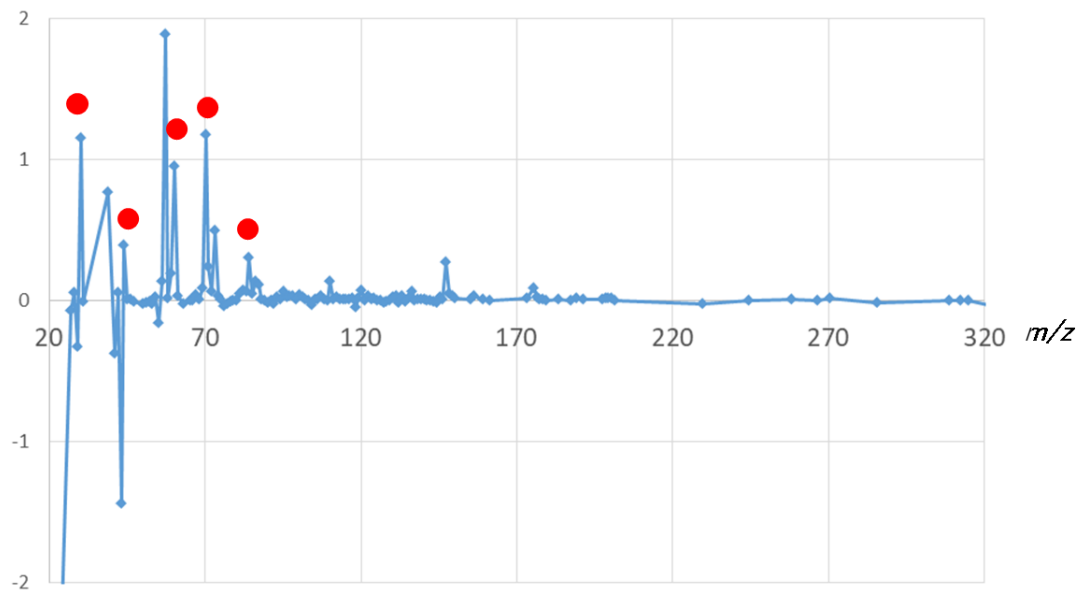


図 5-13 自己符号化器で解析した Hidden(図 5-12)のマススペクトル

5-4. まとめ

本章では、第2章、第3章、第4章で得られた知見を応用して、定性がより難しい生体材料の定性、分布分析手法の検討を行った。

皮膚に含まれる成分の一つであり、ハリや保湿に効果が得られる美容成分であるコラーゲンを評価対象として検討を行った。コラーゲンを低分子化した構造であるコラーゲントリペプチドを、皮膚表面から浸透させた後、皮膚をテープストリップにより採取し、TOF-SIMS分析を行った。標準試料（皮膚、テープ、コラーゲントリペプチド）と評価試料(コラーゲントリペプチドが浸透した皮膚)のTOF-SIMSマッピングデータを合成し、MCRを行うことで、従来のTOF-SIMS分析では評価が困難であった、低分子コラーゲンの分布分析を可能とした。

更に、より明確な分布分析を行うため、感度向上を目的に、アルゴンクラスタースパッタを利用して、一次イオン照射によるダメージ層を除去し、二次イオン強度を積算し評価を行った。その結果、より明瞭な皮膚中の低分子コラーゲン分布分析が可能であることを見出した。分布分析の結果、低分子コラーゲンは角質細胞全面に浸透している傾向を確認することが出来た。また、MCRにより得たマススペクトルと、各標準試料のTOF-SIMSマススペクトルは、非常に似ており、各試料の定性分析が出来ていることを検証出来た。

標準試料として高分子コラーゲン(コラーゲンペプチド)を加えて解析を行った場合でも、MCRにより、低分子コラーゲンと高分子コラーゲンを分離可能であり、皮膚中に浸透しているのが低分子コラーゲンであることを評価することが出来た。これは、皮膚中に生体由来のコラーゲンが存在する場合においても、皮膚表面から浸透したコラーゲンと区別して解析できる可能性を示唆している。

最後に、自己符号化器を応用して、皮膚中の低分子量コラーゲンの分布解析を試みた結果、皮膚中の低分子コラーゲン分布を解析できる可能性があることを確認したが、定性については今後更に検討が必要である。

以上の結果より、本研究により、TOF-SIMSを用い、アルゴンクラスタースパッタを応用した分析や多変量解析を行うことで、従来は評価が困難であった、皮膚中の微量な高分子有機材料(コラーゲン)の分布分析が可能であることを見出した。

今後更に、各種有効成分を皮膚に浸透させた場合の、皮膚中での有効成分の分布や化学構造などについて詳細解析を行うことにより、肌に対する有効性検証に役立つと考えられる。

(参考文献)

- [1] S. Aoyagi, T. Shimanouchi, T. Kawashima, H. Iwai, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 10, 2859 (2015)
- [2] K. Ishii, K. Kubo, T. Sakurada, K. Komori and Y. Sakai., *Chemical Communications*, 47, 4932 (2011)
- [3] S. Aoyagi, J. S. Fletcher, S. Sheraz, T. Kawashima, I. Berrueta Razo, A. Henderson, N. P. Lockyer, J. C. Vickerman, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405, 21, 6621 (2013)
- [4] S. Aoyagi, T. Kawashima, Y. Yokoyama, *Rapid Communications in mass Spectrometry*, 29, 18, 1687 (2015)
- [5] T. Kawashima, H. Morita, N. Fukumoto, T. Kurosawa, S. Aoyagi, *Surface and Interface Analysis*, 48, 11, 1175 (2016)
- [6] Y. Yokoyama, T. Kawashima, M. Ohkawa, H. Iwai, S. Aoyagi, *Surface and Interface Analysis*, 47, 4, 439 (2015)
- [7] T. Yamagishi, K. Honobe, S. Aoyagi, M. Okawa, T. Kawashima, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 15, 19 (2017), <https://doi.org/10.1380/ejsnt.2017.19> (最終閲覧日 : 2020.1.1)
- [8] S. Aoyagi, M. Hayama, U. Hasegawa, K. Sakai, T. Hoshi and M. Kudo, *Applied surface Science*, 231-232, 411 (2004)
- [9] R. M. T. Madiona, S. E. Bamford, D. A. Winkler, B. W. Muir, P. J. Pigram, *Analytical Chemistry*, 90, 21, 12475 (2018)
- [10] K. H. Yamaba, Y. Murakami, H. Tanaka, Y. Yashiro, A. Enomoto, D. Aoki, Y. Matsushima, S. Nakata and K. Fukushima, *Journal of Japanese Cosmetic Science Society*, 38, 4, 237 (2014)
- [11] 小山洋一, *皮革科学*, 第 56 卷, 第 2 号, p.71-79 (2010)
- [12] M. Sugino, H. Toda, K. Sugibayashi, *YAKUGAKU ZASSHI*, 129(12), 1453 (2009)
- [13] S. Aoyagi, I. Mihara and M. Kudo, *Surface and Interface Analysis*, 44, 789 (2012)
- [14] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick, *Materials Science and Engineering*, 34, 231 (2001)

第6章 まとめ

本論文は、薄膜化、微細化が進む有機デバイス開発や、生体への効果検証に必要不可欠であるものの、従来は困難であった、微小、微量な有機材料分析を実現するため、高面分解能で、かつ有機材料構造含めた多くの情報を得られる可能性がある TOF-SIMS を用いて、高分子有機材料の新しい分析、解析手法を構築した研究内容について述べた。

第1章では、有機デバイスの代表事例である有機 EL デバイスに開発における大きな課題の一つが、製造プロセスでの環境からの汚染やパーティクル混入であり、特に数 μm ϕ サイズのパーティクルは長時間経過後の不良(ダークスポット)要因となることを示した。しかし、従来の分析手法では $1\mu\text{m}$ ϕ 程度の有機物を定性可能な分析手法はなく、新しい分析手法の確立が必要であった。

TOF-SIMS は、プローブにイオンを用いた、サブミクロンの面分解能を実現可能な分析手法であり、一次イオンにより与えられたのエネルギーが試料表面付近に伝搬することで放出される二次イオンを検出するため、有機材料の構造を多く保持した二次イオンマススペクトルを得ることが出来る。しかし、マススペクトルは複雑で、定性が難しく、また微小有機材料の評価には感度不足の課題があった。本研究では、これらの課題を解決することで、有機デバイスの開発や生体への効果検証に役立つ、高分子有機材料の分析手法の構築を目指し検討を行った。

第2章では、TOF-SIMS の大きな課題である高分子有機材料の定性の難しさを解決するために、多くの開裂状態のフラグメントイオンが同時に検出される複雑なマススペクトルの中で、定性に有効なポリマー主骨格構造由来のフラグメントイオンを選出する方法について検討を行った。

TOF-SIMS において、一次イオン(Bi 多量体イオン(Bi_n))照射により試料表面に与えられるエネルギー分布により起こる高分子有機材料の開裂機構を明確化するため、CID-MS/MS を利用して、ポリスチレンの TOF-SIMS における開裂経路やフラグメントイオン構造について検討した。更に、TOF-SIMS 特有の開裂パターンについても考察し、EI-MS における現象と比較した。推定した TOF-SIMS におけるポリスチレンの定性に有効なフラグメントイオンについては、G-SIMS 解析、熱分解 MS、各種試料や分析条件での TOF-SIMS 評価などにより検証を行った。その結果、CID-MS/MS を利用して得られた、ポリスチレンの主骨格構造由来のフラグメントイオン(C_8H_9^+ 、 C_9H_9^+ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}^+$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}^+$ など)が定性に有効であることを確認できた。ポリスチレン以外のポリマー材料(ポリカーボネート、

ナイロン、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなど)についても検討を行い、各ポリマーにおいて定性に有効なフラグメントイオンを選出することが出来た。また、そのフラグメントイオンを用いて多変量解析(PCA)を行うことで、定性可能であることを確認した。

第3章では、TOF-SIMS 評価における、感度不足(スタティック限界)の原因となる一次イオン(Bi 多量体イオン(Bi_n))が試料に与えるダメージの検討を行った。 Bi_n 一次イオンによるダメージ層の検討には、有機材料を低損傷でスパッタ可能なアルゴンクラスタースパッタを利用した。アルゴンクラスタースパッタにより、 Bi_n 一次イオンによるダメージ層を検討した結果、30kV で加速した $\text{Bi}_3^{++}(20\text{keV/atom})$ 一次イオン照射時には、約 60 nm の深さのダメージ層が形成されていることが分かった。また、一次イオン照射により、ポリスチレンは変質し、スパッタ速度が遅くなる傾向があることが分かった。スパッタ速度の変化が起こる要因としては、環化を伴う炭化などが考えられるが、今後更に検証を行う必要がある。

第4章では、第2章、第3章で検討した、定性に有効なフラグメントイオンや、 Bi_n 一次イオンによるダメージ層の深さや物性変化の結果を応用して、微小高分子有機材料(代表材料として 1 μm ϕ ポリスチレン)の分析を行った結果を示した。 Bi_n 一次イオンによるダメージ層をアルゴンクラスターイオンで除去しながら、二次イオン強度を積算することで、従来の分析手法では分析が困難であった、1 μm ϕ のポリスチレンの分析を可能とした。第2章で検討した、各ポリマー材料の主骨格構造由来のフラグメントイオンを用いたマッピング解析や多変量解析(PCA)を行うことで、微小(1 μm ϕ)高分子有機材料が未知材料であった場合でも定性が可能であることを確認した。

第5章では、第2章、第3章、第4章で得られた知見を応用して、定性がより難しい生体材料の分布分析手法の検討を行った。生体(皮膚)中の微量有効成分(生体構造とよく似た高分子有機材料)の分布分析を行うためには、似た構造を持つ高分子有機材料間の区別を行う必要があるのに加えて、感度向上が必要であった。生体への有効成分としてはコラーゲンを用いて検討を行った。皮膚中のコラーゲン分布の分析を行うため、TOF-SIMS マッピングデータに標準試料の情報を合成し、多変量解析(MCR)を行うことで、皮膚、テープ、分子量が異なるコラーゲンを分離して、評価対象のコラーゲンの分布分析が可能であることを見出した。更に、アルゴンクラスタースパッタを利用して、 Bi_n 一次イオンのダメージ層を除去して二次イオン強度を積算することで、生体材料においても感度向上効果が得られることを確認した。

以上の結果より、**TOF-SIMS** の二次イオンマススペクトルの中で定性に有効なフラグメントイオンを選出し、ガスクラスタースパッタを利用し感度を向上させ、更に多変量解析などの解析手法を応用することで、従来困難であった、微小、微量高分子有機材料の定性、分布評価可能な分析手法や解析手法を構築することができた。

今後、この研究により得られた新しい分析手法、解析手法を広く応用することで、薄膜化、微細化が進む有機デバイス開発が加速され、また生体への効果検証に大きく役立つものと考ええる。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、終始懇切なご指導、ご鞭撻を賜りました、成蹊大学理工学部 青柳 里果教授に厚く御礼申し上げます。

本研究は、パナソニック株式会社において、青柳里果教授のご指導を受けながら、2010年より研究を行った内容を中心にまとめたものです。旧テクノリサーチの頃から、懇切なるご指導と御協力を頂いた、パナソニック株式会社 井垣 恵美子氏、森田 弘洋氏、原田 充氏、高原 範久氏に深く感謝いたします。特に森田 弘洋氏には、SIMS について技術面より多大なご指導を賜りました。また、原田 充氏には、デバイス課題や対策について多くの助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。また、共同研究者のパナソニック株式会社 黒澤 貴子氏、淵上 雅世氏には、EI-MS/MS の評価解析をはじめ、TOF-SIMS における開裂メカニズムの検討を行う上で、多大なる御協力、御助言を頂きました。深く感謝の意を表します。また、共同研究者のパナソニック株式会社 福本 訓明氏、大川 真弓氏、青木 貴裕氏、谷池 優子氏、および TOF-SIMS 評価に多大なご協力を頂いた、パナソニック株式会社 竹野 文人氏に深く感謝致します。

最後に、本論文の作成にあたり、多大な迷惑をかけたにも関わらず、いつも暖かく見守り、協力してくれた、夫 崇と、息子 拓稀に、心から感謝致します。

業績リスト

■論文（審査付） *○印は筆頭

1. Seishi Yamamoto and Tomoko Hosokawa (Kawashima)
“X-ray Diffuse-Scattering in Cubic Adamantane (C₁₀H₁₆)”: Journal of the Physical Society of Japan, 63, 5, 1828 (1994)
2. Satoshi Shibata, Hisako Kamiyanagi, Fumitoshi Kawase, Reiki Kaneki, Tomoko Kawashima and Akira Kitamura
“Charging Phenomena During Medium Current Ion Implantation of Carbonized Photo-Resist Surface Layers”: Ieee Transactions on Semiconductor Manufacturing, 24, 3, 455 (2011)
3. Satoka Aoyagi, John S. Fletcher, Sadia Sheraz(Rabbani), Tomoko Kawashima, Irma Berrueta Razo, Alex Henderson, Nicholas P. Lockyer and John C. Vickerman
“Peptide structural analysis using continuous Ar cluster and C₆₀ ion beams”:
Analytical and Bioanalytical Chemistry, 405, 21, 6621 (2013)
- 4. Tomoko Kawashima, Takako Kurosawa, Satoka Aoyagi, Sadia Sheraz (née Rabbani), John S. Fletcher, Masayo Futigami, Nicholas P. Lockyer and John C. Vickerman
“Examination of fragment ions of polystyrene in TOF-SIMS spectra using MS/MS”:
Surface and Interface Analysis, 46, 92 (2014)
5. Yuta Yokoyama, Tomoko Kawashima, Mayumi Ohkawa, Hideo Iwai and Satoka Aoyagi
“Extraction of hidden information of ToF-SIMS data using different multivariate analysis”:
Surface and Interface Analysis, 47, 4, 439 (2015)
6. Satoka Aoyagi, Toshinori Shimanouchi, Tomoko Kawashima and Hideo Iwai
“ToF-SIMS observation for evaluating the interaction between amyloid beta and

lipid membranes”: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 407, 10, 2859 (2015)

7. Satoka Aoyagi, Tomoko Kawashima and Yuta Yokoyama

“Peptide fragmentation caused by Ar cluster ions depending on primary ion energy”:
Rapid Communications in mass Spectrometry, 29, 18, 1687 (2015)

○8. Tomoko Kawashima, Hiromi Morita, Noriaki Fukumoto, Takako Kurosawa and Satoka Aoyagi

“Examination of ion beam induced damage on polymer surface using Ar clusters”:
Surface and Interface Analysis, 48, 11, 1175 (2016)

9. Kazuma Takahashi, Satoka Aoyagi and Tomoko Kawashima

“TOF-SIMS matrix effects in mixed organic layers in Ar cluster ion depth profiles”:
Surface and Interface, Analysis, 49, 8, 721 (2017)

10. Takayuki Yamagishi, Kenta Honobe, Satoka Aoyagi, Mayumi Okawa and Tomoko Kawashima

“Multivariate Analysis Applied to Polymer Imaging Data Obtained by Near-Field Infrared Microscopy”:
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 15, 19 (2017), <https://doi.org/10.1380/ejsnt.2017.19> (最終閲覧日 : 2020.1.1)

11. Shusuke Nakano, Takayuki Yamagishi, Satoka Aoyagi, André Portz, Michael Düerr, Hideo Iwai and Tomoko Kawashima

“Evaluation of matrix effects on TOF-SIMS data of leu-enkephalin and 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine mixed samples”:
Biointerphases, 13, 3 (2018)

12. Satoka Aoyagi, Yuuki Kodama, Melissa K. Passarelli, Jean-Luc Vorng, Tomoko Kawashima, Keisuke Yoshikiyo, Tatsuyuki Yamamoto and Ian S. Gilmore

“OrbiSIMS imaging identifies molecular constituents of the perialgal vacuole

membrane of Paramecium bursaria with symbiotic Chlorella variabilis”: Analytical Chemistry, 91, 14545 (2019)

- 13. Tomoko Kawashima, Takahiro Aoki, Yuko Taniike and Satoka Aoyagi
“Examination of beauty ingredient distribution in the skin by TOF-SIMS”:
Biointerphases (投稿中)

■講演

◇国際会議

1. Tomoko Kawashima, Takako Kurosawa, Satoka Aoyagi, Sadia Sheraz (née Rabbani), John S. Fletcher, Masayo Futigami, Nicholas P. Lockyer and John C. Vickerman
“Examination of fragment ions of polystyrene in TOF-SIMS spectra using MS/MS”:
19th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS19),
2013.9, Korea
2. Tomoko Kawashima, Hiromi Morita, Noriaki Fukumoto, Takako Kurosawa,
Satoka Aoyagi
“Examination of ion beam induced damage on polymer surface using Ar clusters”:
Atomic Level Characterizations for new Materials and Devices (ALC '15), 2015.10,
Matsue Japan (Invite)
3. Yuta Yokoyama, Alex G. Shard, Tomoko Kawashima, Satoka Aoyagi
“Matrix effects on mixed polymer layer depth profiles by means of Ar cluster ion
beam”: 20th International vacuum congress, 2016.8, Korea
4. Satoka Aoyagi, Yuuki Kodama, Melissa K. Passarelli, Jean-Luc Vorng, Tomoko
Kawashima, Keisuke Yoshikiyo, Tatsuyuki Yamamoto and Ian S. Gilmore
“Evaluation of Paramecium bursaria with symbiotic Chlorella variabilis using

TOF-SIMS with Ar cluster ion beam”: The 21st International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry(SIMS21), 2017.9, Rzeczpospolita Polska

5. Tomoko Kawashima, Takahiro Aoki, Takako Kurosawa, Yuko Taniike and Satoka Aoyagi

“The analysis of the beauty ingredient distribution in the skin by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)”: The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017.10, Japan

6. Shusuke Nakano, Takayuki Yamagishi, Satoka Aoyagi, Hideo Iwai and Tomoko Kawashima

“Evaluation of matrix effects on ToF-SIMS data of peptide and lipid mixed samples”: Symposium on Practical Surface Analysis 2017 (PSA 17), 2017.11, Japan

7. Tomoko Kawashima, Takahiro Aoki, Yuko Taniike and Satoka Aoyagi

“Examination of beauty ingredient distribution in the skin by TOF-SIMS”:
The 22nd International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS22), 2019. 10, Japana

8. Keisuke Mizomichi, Tomoko Kawashima, Michael Dürr, Takayuki Yamagishi, Satoka Aoyagi

“Investigating Matrix Effects on Different Combinations of Lipids and Peptides”:
The 22nd International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS22), 2019. 10, Japana

◇国内会議 (2013年以降)

1. 川島 知子, 森田 弘洋, 福本 訓明

“アルゴンクラスターイオンスパッタを用いた Bi 一次イオン照射によるポリマーへのダメージに関する検討”: 第40回表面分析研究会, 2013.2, 大田区産業プラザ

2. 福本 訓明, 森田 弘洋, 川島 知子

“微小有機異物解析に向けたアルゴンクラスターイオン Bi-TOF-SIMS による分析ダメージに関する検討”: 有機EL討論会 第17回, 2013.11, 新潟コンベンションセンター

3. 黒澤 貴子, 川島 知子, 森田 弘洋

“衝突誘起解離タンデム質量分析法による TOF-SIMS 分析におけるポリマーの開裂・イオン化メカニズム検討”: 第35回表面科学学術講演会, 2015.12, つくば国際会議場

4. 川島 知子, 黒澤 貴子, 青木 貴裕, 谷池 優子, 青柳 里果,

“TOF-SIMS による多変量解析を用いた皮膚中の美容成分分布分析”: マイクロビームアナリシス第141委員会第167回研究会, 2017.2, 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究研究所

5. 川島 知子, 森田 弘洋, 黒澤 貴子, 青木 貴裕, 谷池 優子, 青柳 里果,

“TOF-SIMS を用いた有機物評価”: The Scientific International Symposium on SIMS, 2018.11, 成蹊大学 (招待講演)