

論文の内容の要旨

論文題目 二次イオン質量分析法による
高分子材料の三次元分析に関する研究

氏 名 山崎 温子

[序論]

本研究においては、近年急速に開発・普及の進む新規複合材料のための三次元分子分布分析手法の確立を目的とする。

材料開発に用いられる素材は、無機化合物、有機化合物、生物試料など多様化を極めている。とりわけ、高分子材料は現代社会における不可欠な材料として広範囲に活用されている。更に新規材料の開発と機能・性能を一段と高める部材技術開発に伴い、高分子材料の特性評価や品質管理などに対する分析手法や技術の発展なくしては、有意な新規材料開発はあり得ない。

有機物である高分子材料の三次元分析に向けて実現すべきこととして、次の 2 点が挙げられる。①一般に軟らかいとされている有機高分子材料の結合情報を破壊することなく深さ方向の情報を取得すること。②FIB の高い収束特性を活かした高空間分解能での二次元マップを取得するために高い二次イオン収率を確保すること。①については、ToF-SIMS と Shave-off 断面加工法を連携させた Dual FIB ToF-SIMS 装置による技術としての三次元分析を確立したことで可能となった。指向性の高い FIB をほぼ水平に入射して断面加工を行う Shave-off 断面加工法は、有機物の結合開裂を抑えることができる。②については、本研究で特に検討したことであり、実験的検討および数値解析的アプローチを行って判明した課題を解決するために新たな手法の提案に至った。Dual FIB ToF-SIMS 装置による高分子材料の三次元分析が実現されれば、材料の局所領域中における任意成分の形や大きさ、分布位置が把握でき、新規材料開発の強力なツールとなる。

[Dual FIB ToF - SIMS]

Dual FIB ToF-SIMS 装置は、二つの Ga-FIB を用いて三次元分析を実現する。これら Ga-FIB カラムは直交して配置しており、鉛直方向のものは ToF-SIMS のプローブとして用い、サブミクロンの分解能で表面や断面の二次元分析を行う。もう一方の水平方向のものは、

Shave-off 断面加工用である。Shave-off 断面加工法とは FIB のラスタ走査において、深さ方向を極めて遅く走査することで、試料の一端から連続的に断面を作製する手法で、加工断面を FIB 入射方向と平行かつ平滑に削り出すことができる。この FIB の走査位置から直接的に深さ位置が決まるため、深さ方向のスケールが正確に定義できる。試料のサブミクロン微小領域に対し、面分析、引き続き行う FIB による断面出しの二つの操作を繰り返し、各段階の面分析で得られるイオンマップを積層することで、高精度な三次元像を取得することができる。また、各 FIB カラムの延長線上交点に試料が設置されるため、Dual FIB ToF-SIMS 装置は、試料を動かすことなく三次元分析を可能とする。すなわち、加工断面を像観察で探す必要がないため、FIB 照射による高分子試料断面の有機物共有結合の開裂を最小限に抑えることができる。

[Shave-off 加工断面に関する実験的検討]

二種ポリマーを用いて作製したモデル試料に対して Dual FIB ToF-SIMS 装置による三次元分析を行い、深さ方向への Shave-off 断面加工と、断面から得られる二次元マップの面分解能について基礎的検討を行った。

加工後の二次電子像により、Shave-off 断面加工による平滑な断面形成を確認した。作製した断面から、各ポリマーに対する質量スペクトルを抽出したところ、高質量側のピークは得られなかったが、低質量側のポリマー由来の二次イオンピークが得られたことを確認した。ただし、その二次イオン信号強度は低く、二種ポリマーの識別は困難であった。次に各ポリマー断面から抽出された質量スペクトルから ^{69}Ga と ^{71}Ga の二次イオンカウントを比較することで、断面のダメージに関する考察を行った。その結果、Shave-off 断面への Ga イオンの加工による打ち込みは抑制されていると言え、また Shave-off 断面加工による有機物の共有結合の開裂が抑えられえいることが示唆された。そして二次イオン収率を算出することにより、二次イオン信号強度の 2~3 桁の増強が必要であることが明らかとなった。

[数値解析]

モデル試料の実験において、FIB による高空間分解では二次イオン信号強度が低く、有意な二次元マップにならないことが判明した。そこで、実用的な三次元分析のために必要となる二次イオン信号強度について検証するため、数値解析的アプローチを行った。二次元マップの空間分解能を保ったままで有意な分布情報を抽出することを企図し、得られた測定データに対して多変量解析の主成分分析法 (PCA) と多変量スペクトル分離法 (MCR) の数値解析法を適用した。しかし、有意な分布を示す計算結果は得られなかった。この原因として、S/N 比の悪さ、加工断面の構造情報損失、妨害成分の存在、の三点が挙げられた。その中の S/N 比に関連して、モデルスペクトルを用いた模擬データを設定し、数値解析法を適用し得る実験データの精度について検討した。その模擬データを利用して、これら原因について検討し、各解析手法の原理及び計算過程を反映したマップを取得した。更に、数値解析により

得られたマップの評価を定量的に行う手法を新たに提案し、その結果、信号に対して抑えられるべきノイズ量が明らかとなった。これにより、二次イオン信号強度に対するノイズ強度が高いことが、分布情報の抽出を阻害する主たる要因であることが判明した。模擬データに対する計算結果から、数値解析手法は高分子の ToF-SIMS マップの解析に有用な手法であることは明らかとなったが、実際の測定データに適用するには、まだいくらかの問題があり、特に、ポリマー断面からの二次イオン信号強度の革新的な向上の必要性が強まった結果となった。

[3D MetA-SIMS とその高精度化]

二次イオン収率の低さによる分析感度の低さは、SIMS による高分子材料分析の最大の課題のひとつである。Ga-FIB を用いて高分子材料を分析した場合、高分子の構成分子は高いエネルギーをもつ Ga イオンの衝突によりフラグメント化を起こし、試料の化学構造情報を多くもつ高質量分子イオンの強度が相対的に低くなってしまふ。そこで、特に Ga-FIB による高感度な有機物分析(高質量分子イオンの高感度検出)が可能である Metal-assisted SIMS (MetA-SIMS) に着目した。MetA-SIMS は分析試料の上に金などの金属を蒸着させることで二次イオン強度が増強するというものである。しかし、この方法であると分析する度に金属蒸着を行わなければならない、本研究で

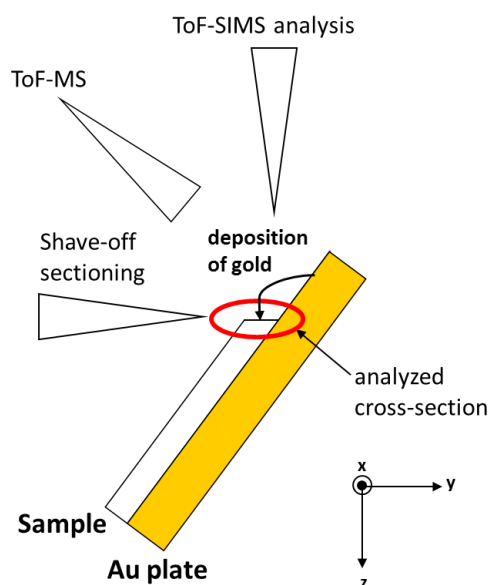


図1. 3D MetA-SIMS の概念

提案する三次元分析には不向きであることに加え、深さ情報等の再現性が極めて困難となる。そこで Dual FIB ToF-SIMS 装置による三次元分析に向けて、新規性と独創性の極めて高い 3D MetA-SIMS という手法を提案した。図1に 3D MetA-SIMS の概念を示す。3D MetA-SIMS は試料の背面に金板を配置することで実現する。材料内部の任意の面を精確に削り出す Shave-off 断面加工の操作と同時に、加工用の Ga-FIB がその試料背面の金板をスパッタし、加工した分析面に金蒸着が施される。これはつまり、断面加工の度に分析面へメタルアシスト源が付与されるので、Shave-off 断面加工法によるダメージの少ない平滑な断面加工と、その断面の面分析における高感度・高空間分解能を同時に実現するものである。

この手法の効果を検証するために、試料後方に金板を配置して Shave-off 断面を作製し、その断面に対して XPS 測定と ToF-SIMS 測定を行った。その結果、加工断面に金蒸着されていることが確かめられ、また蒸着がないものに比べて、二次イオン信号強度は約 10 倍の、二次イオン収率では 1 桁の向上が観察された。このことは、MetA-SIMS を三次元分析への応用が可能であることを強く示唆しており、3D MetA-SIMS の有効性が高いことが判明した。

しかし、XPS 測定結果より見積もった平均膜厚からも、本実験において断面に蒸着された金の量は不十分であると考えられ、背面金板と試料との距離や FIB 照射条件、特に追加加工をする場合の FIB 照射位置や FIB の条件等を最適化することで、メタルアシスト源の付与効率が向上し、さらなる高感度化が期待された。

そこで、膜厚条件の最適化に対して、Shave-off 加工断面に対する金蒸着の蒸着領域および蒸着量の精密な制御を目的とした実験を行い、3D MetA-SIMS の高精度化を図った。はじめに、断面加工後の金の追加蒸着における最適な Shave-off FIB の照射条件をシミュレーションによって決定した。その妥当性を確かめるために、共焦点レーザー顕微鏡によって実測し、両者の形がよく一致していることが確認された。次に、シミュレーションで得られた照射条件を基に、Dual FIB ToF-SIMS 装置における Ga-FIB カラムと背面金板ならびに加工断面の機械的な位置関係を考慮した実験を計画し、ToF-SIMS 測定を行った。その結果、質量スペクトルから二次イオン信号強度の増強が観察され、ポリスチレンのフラグメントピークパターンの確認および同定されたピークに対する分布をもった二次イオンマップを取得した。さらに、追加加工の FIB 照射条件に関わるパラメータ、すなわち照射位置（断面からの高さ）、照射幅、照射時間もしくはビーム電流値を決定することができ、同時にその妥当性を確認した。これにより Dual FIB ToF-SIMS 装置による Shave-off 断面加工法を用いた高分子材料の精確な三次元分析の実現性が高まった。

以上をもって 3D MetA-SIMS という手法を方法論的に確立した。3D MetA-SIMS は、一般的な MetA-SIMS の二次元マッピングに実験操作的な工夫のみを加えることで、その適用範囲を三次元分析に拡張した手法であり、装置的な改良が一切必要ないことから、市販の SIMS 装置においても用いることのできる汎用性の高い手法である。さらに金板を試料の近辺に配置するだけで実現する、大変簡便で低コストかつユニークな手法である。本手法の要素技術としての価値は非常に高いと言っても過言ではない。

[結論]

本研究では高分子材料の微小領域における三次元分析・化学構造分析の実現のために、Dual FIB ToF-SIMS 装置による技術としての三次元分析手法を確立した。Shave-off 断面加工法と組み合わせた 3D MetA-SIMS を提案し、その手法の方法論的開発を達成した。高分子材料に対する Shave-off 低ダメージ断面加工および ToF-SIMS 測定（3D MetA-SIMS）に、数値解析を併用すれば、高感度・高分解能・高精度な三次元分析手法の確立となり、SIMS における技術的發展に大きく寄与するものである、と結論付ける。