

審査の結果の要旨

氏名 山崎 温子

本論文は「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」と題し、収束イオンビーム（FIB）による微小領域三次元分析の新しい展開に関する研究をまとめたもので全7章から構成されている。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。まず、一般に軟らかいとされる有機高分子材料の結合を破壊することなく深さ方向の情報を取得すること、そしてFIB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である。前者については、分子由来の化学構造情報を取得できる飛行時間型質量分析計を用いた二次イオン質量分析法（ToF-SIMS）に、深さ方向の情報を得るためのFIBを用いた特徴的な試料の微細加工技術（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手法を確立したことで可能となる。後者については第3章で実験的検討、そして第4章で数値解析的アプローチを行って、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した。その結果、断面からの大幅な二次イオン信号強度の増強が必要と判明し、Metal-assisted SIMS（MetA-SIMS）を導入した。さらにShave-off断面加工法と組み合わせれば三次元分析にも適用できる画期的な手法を提案した。高分子材料にこ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。

第1章は序論であり、研究の背景および意義と目的が述べられている。

第2章では、二次イオン質量分析法（SIMS）について概観するとともに、Shave-off 断面加工法の原理を示し、本研究で主として用いた Dual FIB ToF-SIMS 装置について記述してある。

第3章では、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の基礎検討を行った。その結果、Shave-off 加工による高分子試料へのダメージは小さく、加工後の断面からも高分子材料由来の二次イオン信号が得られることが分かった。しかし一方で、その二次イオン信号強度の大幅な（2

～3桁) 増強が必要であることが明らかとなった。

第 4 章では、数値解析的アプローチにより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図り、測定データに対して多変量解析法を適用した。結果、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明らかとなった。また、モデルスペクトルを用いた検討によって、信号に対して抑えるべきノイズ量を明らかにした。

第 5 章では、二次イオン信号強度の向上を目的として、特に Ga-FIB で強度増強が確認されている Metal-assisted SIMS (MetA-SIMS) を Dual FIB ToF-SIMS 装置による三次元分析に取り入れ、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。この手法は高分子材料における高感度・高分解能を同時に実現する。この手法の効果を確かめるために、試料後方に金板を配置して断面を作製した。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、また二次イオン信号強度の約 10 倍の向上が観察された。このことは、MetA-SIMS を三次元分析に応用できることを強く示唆しており、3D MetA-SIMS の有効性の高さが判明した。

第 6 章は、3D MetA-SIMS の高精度化について基礎的な検討をした研究である。Shave-off 加工断面に対する金蒸着の蒸着領域及び蒸着量の精密な制御を目的とした実験を行った。断面加工後の追加蒸着における最適な Shave-off ビーム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顕微鏡によって実測し、シミュレーション結果とよく一致していることを確認した。次に得られた照射条件を基にスパッタ蒸着をし、ToF-SIMS 分析を行ったところ、二次イオン信号強度の増強及び分布をもった二次イオンマップを取得した。加工のビーム照射条件に関わるパラメータの妥当性も確認でき、3D MetA-SIMS の方法論的開発を達成し、3D MetA-SIMS の高い実現性を示した。この 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、金板を試料の近辺に設置するだけで実現する、大変簡便で低コストな手法である。さらには装置的な改良が一切必要ないことから、市販の SIMS 装置においても簡単に応用することのできる汎用性の高いものであると考えられ、本手法の要素技術としての価値は非常に高いと言える。

第 7 章は結論であり、同時に将来の展望がまとめられている。

以上のように本論文においては、収束イオンビームによる高分子材料の微小領域三次元分析の新しい展開として、新規性と独創性および汎用性の高い 3D MetA-SIMS を提案し、方法論的にこれを確立した。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められるが、本論文の記載に不十分な点が認められるため、いったん保留とした上で、記載が修正された段階で合格とする。