

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810077

研究課題名(和文) ガスクラスターイオンビームによる有機高分子の選択的結合破断と表面分析への応用

研究課題名(英文) specific chemical bond breaking on polymers by gas cluster ion beam and its application to surface analysis

研究代表者

盛谷 浩右 (Moritani, Kousuke)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20391279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、複数の高分子試料の測定結果から、分子構造(官能基の種類)とクラスターイオンの照射条件(Eatom、クラスターの大きさ等)により解離パターンおよび結合解離の閾値が変化することを見いだした。また、短時間で大量のスペクトルデータを取得できるようにし、解析時の統計的な誤差を小さくできるようにした。その結果、スペクトルのEatom依存性に、分子構造以外の情報が含まれていることが示唆されている。今後は、同様な分子構造を持ちながら積層構造や配向性の異なる試料から得られる二次イオンスペクトルと、その統計解析結果を元にして、複雑なスペクトル解析法の基本的な考え方を確立していく。

研究成果の概要(英文)：In this study, it is demonstrated that the dissociation pattern and the threshold of bond dissociation is determined depending on molecular structure (type of functional group) and irradiation condition of cluster ion (Eatom, cluster size etc) from the experimental results of multiple polymer samples. In addition, we made possible to acquire a large amount of spectral data in a short time, so that the statistical error of analysis could be reduced. As a result, it is suggested that information of chemical structure of molecules is included in the Eatom dependency data of the SIMS spectrum. In the future, we will establish the basic idea of complicated spectrum analysis method by the multivariate analysis based on the secondary ion spectrum obtained from samples with different chemical structure.

研究分野：表面科学

キーワード：質量分析 表面科学

1. 研究開始当初の背景

GCIBは、ファンデルワールス力により数百～数千個もの気体原子が凝集した巨大クラスターのイオンビームである。弱い力で凝集しているクラスターは、表面に衝突した際に壊れ、多数のクラスター構成原子が同時に表面と衝突して、スパッタリング現象を起こす。この際、当初クラスターが持っていた運動エネルギー(数keV～数十keV)は、それぞれの構成原子に分配されるため、クラスター構成原子1個当りの平均運動エネルギー(E_{atom})はわずか数eV程度となる。このような超低エネルギー粒子が高密度で衝突することで、通常のイオンビームでは不可能な、ソフトなスパッタリングが可能となる。[1]

この1原子当たり数eVというエネルギーは、分子内の化学結合と同程度であるため、 E_{atom} を調節して照射すれば、イオン照射時に表面で起きる化学反応を制御できる可能性があると考えた。そこで、申請者は、クラスターの大きさやエネルギーを調整することで、 E_{atom} を1～25eVの間で調整できるGCIB-SIMS装置を開発[2]し、様々な有機分子・高分子試料からの二次イオン発生について調べてきた。[3-5]また、 E_{atom} を変えながら、GCIBを高分子薄膜に照射し、発生する解離イオンの強度の E_{atom} 依存性を詳細に調べた。例えば、GCIB照射時にポリスチレン試料から発生する解離イオン種について解析すると、アルキル鎖に由来する解離イオンとフェニル基に由来する解離イオンでは、強度変化の E_{atom} 依存性が異なり、これはベンゼン環部分のC-C結合とアルキル基部分のC-C結合の結合エネルギーの差に対応していることがわかった。[6-8]。

上記の結果は、GCIBの E_{atom} を精密に調整すれば、イオンビーム照射による有機高分子の分解を能動的に制御できることを示している。この原理をSIMSに応用すれば、未知試料の分子構造を極めて簡単に決定できると考えられる。しかし、SIMSスペクトルの E_{atom} 依存性には、分子の解離だけでなく、分子の深さ方向の濃度分布に関する情報も含まれると考えられる。そのため、 E_{atom} 依存性を正しく解釈し分子構造を決定するためには、複雑なスペクトルパターンから必要な情報を抜き出す手法が必要である。また、GCIB照射による分子解離のメカニズムを理解し、発生する解離イオンを予測することも必要である。

[1] S. Ninomiya, et al, Appl. Surf. Sci. 255, 1588 (2008).

[2] K. Moritani, M. Hashinokuchi, J. Nakagawa, T. Kashiwagi, N. Toyoda, and K. Mochiji, Appl. Surf. Sci., 255, 948-950, (2008).

[3] K. Moritani, S. Houzumi, K. Takeshima, N. Toyoda, K. Mochiji, J. Phys. Chem. C, 112, 11357-11362 (2008).

[4] K. Mochiji, M. Hashinokuchi, K. Moritani, and N. Toyoda, Rapid Commun. Mass Spectrom., 23, 648-652, (2009).

[5] 盛谷浩右、橋之口道宏、向井元、持地広造、電気学会論文誌 C, 129, 288-293 (2009).

[6] K. Moritani, G. Mukai, M. Hashinokuchi, K. Mochiji, Appl. Phys. Express 2, 046001-3, (2009).

[7] K. Moritani, G. Mukai, M. Hashinokuchi, K. Mochiji, Surf. Interface Anal., 43, 241-244, (2011)

[8] Fragment distribution of polystyrene by QMD method using the model hexamer, K. Hayashi, K. Moritani, N. Inui, K. Mochiji, K. Endo, J. Surf. Anal. 17, 15-27, (2010).

2. 研究の目的

本研究では、アルゴン(Ar)原子の巨大クラスターのイオンビーム(Ar gas cluster ion beam; Ar-GCIB)を用いた有機高分子材料のスパッタリングにおいて、照射するクラスターイオンの大きさとエネルギーを精密に制御することで、スパッタリング時に起きる分子内化学結合の破断を制御することを目指す。さらに、この原理を用いて二次イオン質量分析(SIMS)におけるスペクトル解析を大幅に簡略化し、有機高分子試料表面に存在する分子種の同定を容易にする手法を構築する。

研究期間内では、 E_{atom} を調節したGCIBを用いて数種類の高分子のモデル試料のSIMSスペクトルを測定する。その結果を多変量解析の手法を用いて精密に解析し、分子の解離パターンを整理する。これにより化学結合の選択的解離が、様々な材料系において可能であることを確かめる。また、多変量解析の手法により、GCIB-SIMSスペクトルから詳細な情報を抽出する手法を検討する。

3. 研究の方法

比較的構造が単純な複素芳香族の構造を含む高分子と、さらにはそれらに類似した化学組成を持つ高分子から成るモデル試料を数種類作成し、分子構造とクラスターイオンの照射条件(クラスターサイズ、加速エネルギー等)によって、GCIB-SIMSスペクトルがどのように変化するかを多変量解析法を用いて詳細に解析する。

4. 研究成果

本研究では、いくつかのポリマー材料を測定し、そのスペクトルを多変量解析の手法を用いて統計的に整理、解析した。

(1) 混合材料のスペクトル解析

ポリスチレン(PS)とポリエチレングリコール(PEG)をトルエンに濃度0.3%重量比(w/w)となるように溶解し、PS溶液とPEG溶液を重量比1:1で混合した。混合試料はシ

リコン基板の上にスピコーターで塗布した後、加熱してトルエンを蒸発させた。

図1に混合試料のSIMSスペクトルを示す。PS由来と思われる質量電荷比91、105、117、129、131、167、179、181、193のピーク、またPEG由来と思われる質量電荷比29、43、45のピーク、そして過去の研究から汚染物であることがわかっているポリジメチルシロキサン (polydimethylsiloxane : PDMS) のピークである質量電荷比73、147、207、221が検出されている。複数のピークが混在しており、成分が未知であればこのスペクトルの解釈は困難である。この混合試料のSIMSスペクトルの分離を行った。

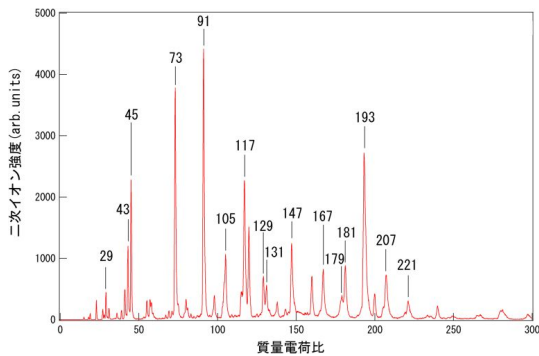


図1 混合試料の二次イオンスペクトル

・解析結果

まず主成分分析より成分数を決定した後、Self-modeling curve resolution (SMCR) を用いてスペクトルの分離を行った。

図2(a)にSMCR第2成分とPSのSIMSスペクトルの比較を示す。質量電荷比91、105、115、117、129、131、167、179、181、193、207、221のピークがPSのSIMSスペクトルと一致しており、特に質量電荷比91のピークが強く出ている。このことからSMCR第2成分はPSのスペクトルであると考えられる。図2(b)にSMCR第3成分とPEGのSIMSスペクトルの比較を示す。質量電荷比27、29、31、41、43、45のピークがPEGのSIMSスペクトルと一致しており、特に質量電荷比45のピークが強く出ている。このことからSMCR第3成分はPEGのスペクトルであると考えられる。図2(c)にSMCR第1成分を示す。PDMSのピークである質量電荷比73、147、207、221を確認することができ、特に質量電荷比73、147のピークが強く出ている。また汚染物であると考えられる質量電荷比23(Na⁺)、39(K⁺)も確認することができる。このことからSMCR第1成分は汚染物のスペクトルであると考えられる。

混合試料のSIMSスペクトルの分離を行った結果、PS、PEG、汚染物の3つのスペクトルの分離に成功した。

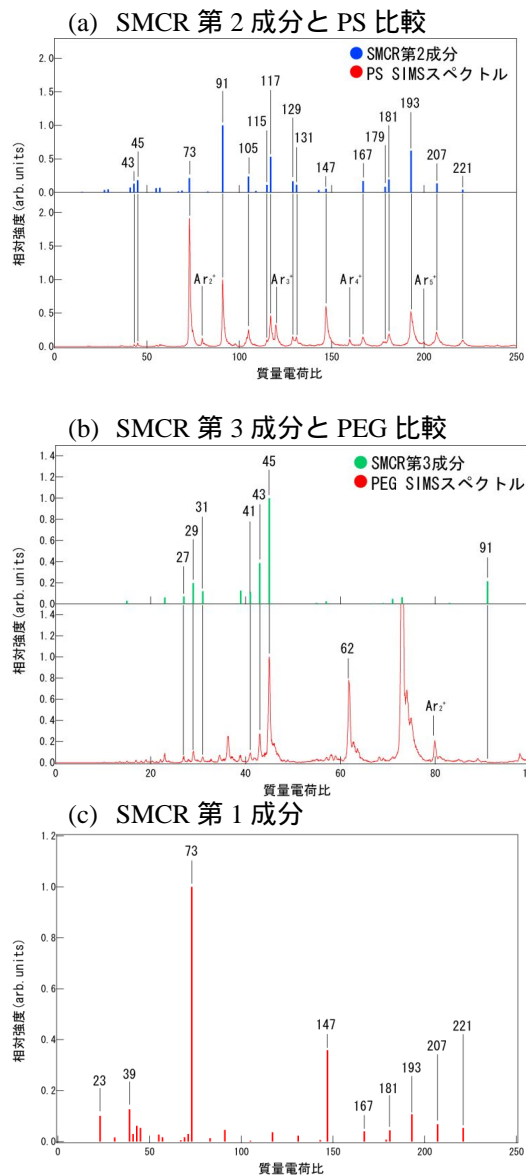


図2 SMCR結果とSIMSスペクトルとの比較

(2) ポリマー材料のスペクトル解析

次に、他の種類のポリマー材料の解析を試みた。例としてポリビニルピロリドン(PVP)を挙げる。PVPはN-ビニル-2-ピロリドン C₆H₉NO(m/z=111)が重合した直鎖状の構造を持つポリマーである。PVPはPoly(4-vinyl pyridine) (ALDRICH社製、平均重合度約40000)を使用した。PVPはエタノールに濃度0.3% (w/w)となるようになるように溶解し、10×10 mmのサイズに切り出したSi上にスピコート法(回転数4000 rpm、回転時間120 s)により塗布した。塗布後はエタノールを蒸発させるために、ホットプレートを用いて90で2分間加熱した。

試料の基板はエレクトロニクス エンドマテリアルズ コーポレーション(E&M)社製のシリコン(Si)(100) (n-type、直径4 inch、厚さ500 μm、比抵抗50~ cm)を用いた。試料基板にSiを用いた理由として、表面が平坦であること、比較的安価であり所望のサイズに

容易に切り出せることなどが挙げられる。

図 3 に、PVP 試料に加速エネルギー5.0kV でクラスターサイズ 890 の Ar クラスターを照射し、リフレクトロン型質量分析器で測定した SIMS スペクトルを示す。二次イオンカウントは 1 次イオン電流により規格化した。図 3 のスペクトルにおいて CH_2N^+ ($m/z=28$), C_3H_5^+ ($m/z=41$), $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$ ($m/z=56$), $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$ ($m/z=69$), $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$ ($m/z=80$), $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}^+$ ($m/z=86$), $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}^+$ ($m/z=98$), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}^+$ ($m/z=112$), $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}^+$ ($m/z=124$), $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}^+$ ($m/z=138$), $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}^+$ ($m/z=150$), $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2^+$ ($m/z=207$) 等の PVP の代表的な解離成分が確認された。

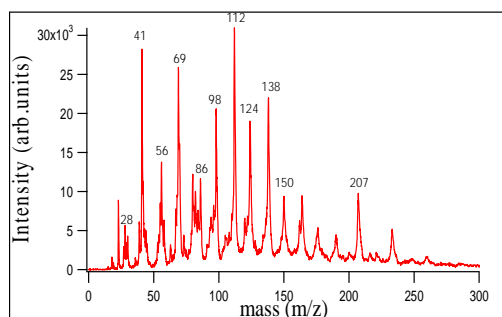


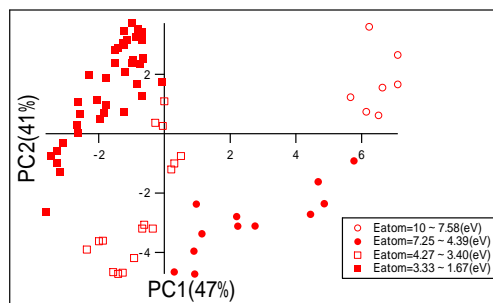
図 3 PVP に加速電圧 5kV で Ar_{890}^+ を照射したときの SIMS スペクトル

次に、 E_{atom} が 1.67 ~ 10(eV) までの 74 種類のビームを用いて PVP 試料の SIMS 測定を行った。それぞれのスペクトルデータから $m/z=28, 30, 41, 42, 44, 55, 56, 69, 70, 80, 86, 98, 112, 124, 138, 150, 207$ の 17 個のピークを抜き出して解析に用いた。各データはそれぞれ一次イオンの照射量が異なるため、本実験では相関行列を用いて PCA 解析を行った。

図 4 に縦軸を PC2、横軸を PC1 としたスコアプロット(a)、縦軸を PC2、横軸を PC1 としたローディングプロット(b)を示す。データの前処理として各スペクトルデータ内で標準化を行った後、各質量のデータでもう一度標準化を行ったデータを用いて PCA を行っている。PCA を行った結果、多変量データが PC1 から PC17 の 17 個の成分で表された。PC1~PC3 の固有値がそれぞれ 7.92、6.91、0.85 であり、また PC1 と PC2 の寄与率が 47%、41%であることから、PC1 と PC2 が有意な成分であると考えた。図 4(a)において、PC1 軸方向では E_{atom} の大きさが順に増加した。PC2 軸方向では、 E_{atom} が 1.67 ~ 4.27(eV) の範囲で減少し、4.39 ~ 10(eV) の範囲で増加した。ここで各主成分の意味を考える。図 4(b)より、低質量のフラグメントイオンはグラフの上側に多く集中し、高質量のフラグメントイオ

ンはグラフの下側に集中している事が分かる。これより PC2 はフラグメントイオンの質量など、構造を表していると判断できる。

(a)



(b)

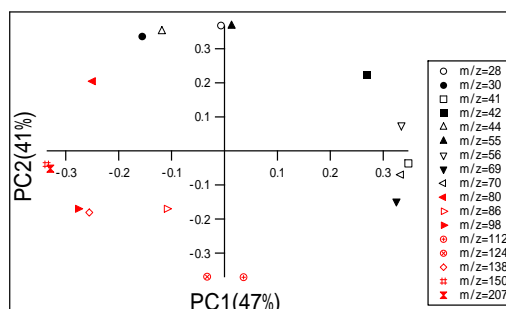


図 4 PVP の主成分分析結果, (a)スコアプロット, (b)ローディングプロット

図 5 にスパッタしきいエネルギー4(eV)を基準にプロットを分けたスコアプロットを示す。一般的に E_{atom} がある値より低い場合スパッタリングは起こらない。この時のエネルギーをスパッタしきいエネルギーと言い、Ar クラスターの場合 1 構成原子あたりのスパッタしきいエネルギーは約 3 ~ 4(eV)となる。(2) 図 5 より $E_{\text{atom}}=4$ (eV)より低いエネルギーで測定した時のプロットはグラフの左側に集中し、4 eV 以上のエネルギーで測定した時のプロットはグラフの右側に集中している事が分かる。これより PC1 はスパッタしきいエネルギーなど、エネルギーに関する事を表していると判断できる。以下に各データのスコアがこのように分布した原因をローディングより考察する。

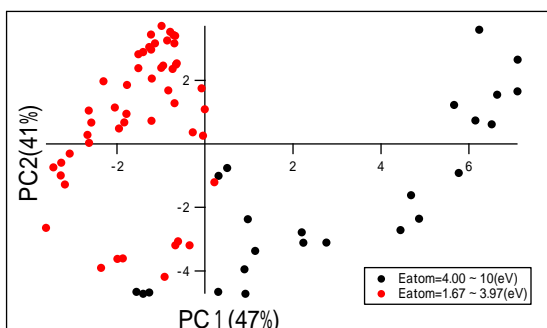


図 5 $E_{\text{atom}}=4(\text{eV})$ を基準にプロットを分けたスコアプロット

$E_{\text{atom}}=1.67 \sim 3.33(\text{eV})$ の条件で測定した場合、5員環ラクタム構造が小さく分解されたフラグメントイオン($m/z=28,30,44$)や、6員環構造を持つフラグメントイオン($m/z=80$)などが多く観測される。 $E_{\text{atom}}=3.40 \sim 4.27(\text{eV})$ の条件で測定した場合、環状構造部とアルキル基が切断された構造 ($m/z=86$) を持つフラグメントイオンや、モノマーユニット構造を保ったフラグメントイオン($m/z=98,124,138,150,207$)が多く観測される。 $E_{\text{atom}}=4.39 \sim 7.25(\text{eV})$ の条件で測定した場合、5員環ラクタム構造が破壊されてきたフラグメントイオン($m/z=41,69,70$)が多く観測され、 $E_{\text{atom}}=7.58 \sim 10(\text{eV})$ の条件で測定した場合、5員環ラクタム構造がより小さく分解されたフラグメントイオン($m/z=42,55,56$)が多く観測された。これらの結果から、 $E_{\text{atom}}=3.40(\text{eV})$ 以降は E_{atom} が増加するに伴い PVP 分子の破壊が進んでいると考えられる。 $E_{\text{atom}}=1.67 \sim 3.33 \text{ eV}$ 条件では、クラスターによる分子の破壊が押さえられた状態であると考えられる。しかし $E_{\text{atom}}=1.67 \sim 3.33 \text{ eV}$ 条件でも、モノマーユニット構造を保ったフラグメントイオンの他に、比較的低質量のフラグメントイオンが確認された。分子破壊に関する詳細なメカニズムはさらに検討する必要がある。

(3) まとめ

有機高分子試料にサイズ選別した Ar クラスターイオンを照射し、表面から放出されるイオンを質量分析した。Ar クラスターの E_{atom} によるスペクトルの変化を多変量解析により解析した結果、解離イオン種の構造によって、検出しやすい一原子当たりの平均運動エネルギーが異なることが分かった。

この結果は、クラスター一原子当たりの運動エネルギーを精密に調整して照射することで特定の化学結合を選択的に切断し、これにより出現する解離成分を検出することによって試料の分子構造を決定するという SIMS の新たな展開を示唆するものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 12 件)

Kousuke Moritani, Norio Inui, Kozo Mochoji,
Application of several kinds of large cluster ion beams to TOF-SIMS
REM9 (2016.10.26~10.28, 京都市国際交流会館(京都市))

Kousuke Moritani, Norio Inui, Kozo Mochoji,
Mass spectrometric analysis of the dissociative scattering of argon cluster ions from solid surfaces
SISS-18 (2016.7.21~7.22, 成蹊大学(東京都武蔵野市))

盛谷浩右
巨大クラスターイオンビームの生成と二次イオン質量分析(SIMS)への応用
電気学会調査専門委員会(2016.7.12, イーグレ姫路(姫路市))

Kousuke Moritani, Shogo Nagata, Yutaro Higashihara, Norio Inui, Kozo Mochoji,
Comparative study of secondary ion emission from organic thin film bombarded with water methanol and methane cluster ions
SIMS XX (2015.8.13~8.18, シアトル(米国))

Shogo Nagata, Kousuke Moritani, Yutaro Higashihara, Norio Inui, Kozo Mochoji,
Sputtered ion emission and hydrogen-exchange reactions under hydrogen-bonded cluster ions
SIMS XX (2015.8.13~8.18, シアトル(米国))

Shogo Nagata, Kousuke Moritani, Yutaro Higashihara, Norio Inui, Kozo Mochoji,
Energy dependent proton attachment to amino acid via large water and methanol cluster ions
SISS-17 (2015.6.25~6.26, 成蹊大学(東京都武蔵野市))

Kousuke Moritani, Shogo Nagata, Yutaro Higashihara, Norio Inui, Kozo Mochoji,
Energy dependent proton attachment to amino acid via large water, methanol and methane cluster ions
SISS-17 Satellite seminar (2015.6.29, 和順会館(京都市))

Yutaro Higashihara, Shogo Nagata,

Kousuke Moritani, Norio Inui, Koza Mochoji,
Hydrogen-exchange reactions between amino acid and water or methanol cluster ions

31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2015.6.3~6.5, 北海道大学(札幌市))

Shogo Nagata, Kousuke Moritani, Yutaro Higashihara, Norio Inui, Koza Mochoji,

Secondary ion emission from amino acid thin film bombarded by water and methanol cluster ions

31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2015.6.3~6.5, 北海道大学(札幌市))

楠木浩亮, 盛谷浩右, 持地広造, 乾徳夫
ガスクラスターSIMS と XPS による複合表面分析システムの開発

第 55 回 真空に関する連合講演会 (2014.11.18~11.20, I-site なんば(大阪市))

Kousuke Moritani, Issei Ihara, Norio Inui, Koza Mochiji,

Sputtering and ionization of biomolecules induced by molecular cluster and noble gas cluster ion beam

20th International Mass Spectrometry Conference(2014.8.24~8.29, ジュネーブ(スイス))

Kousuke Moritani, Issei Ihara, Norio Inui, Koza Mochiji,

Measurements of secondary ions emitted from amino acid thin film with noble and molecular cluster ion

SISS-16 (2014.6.19~6.20, 北海道大学(札幌市))

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者
盛谷浩右(Kousuke Moritani)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20391279

(2)研究分担者 ()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：

(4)研究協力者 ()