

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 2013 年 6 月 10 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2013

課題番号：23760037

 研究課題名（和文）アルゴンクラスターイオンビームによる高分子表面の化学結合
 選択スパッタリング

研究課題名（英文）Preferential sputtering of polymer surface using Ar cluster ion beam

研究代表者

盛谷 浩右（MORITANI KOUSUKE）

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20391279

研究成果の概要（和文）：本研究では、一原子当たりエネルギー（ E_{atom} ）を制御した気体クラスターイオンを試料に照射し放出される二次イオン種の変化を解析した。スペクトル変化を多変量解析の手法を用いて解析した結果、試料に含まれる成分をメタクリル酸由来、アクリル酸由来、シランカップリング材によるものと同定できた。また、前年度に立ち上げを開始した X 線光電子分光装置(XPS)の立ち上げを完了し、XPS スペクトルの測定を行った。

研究成果の概要（英文）：In this study, we measured SIMS spectra of organic thin film and a contaminated substrate sample using gas cluster ion projectiles, and then analyzed the data using the self-modeling curve resolution method (SMCR). As a result, we could classify many secondary ion peaks into 3 or 4 species. As a result, the many secondary ion peaks from the contaminant and sample is classified into the components from methacrylic acid, that from acrylic acid and that from silane coupling agents. And also we have finished the development of the XPS apparatus in the lab. In the next step, we will study the mechanism of GCIB sputtering processes using the SIMS and XPS.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学 工学基礎・薄膜 表面界面物理

キーワード：ビーム応用 表面分析

1. 研究開始当初の背景

SIMS は、高分子表面の分析において分子構造に関する情報を、断片的にはあるが、直接得られる唯一の分析法である。SIMS は試料にイオンビーム（1次イオンビーム）を照射し、スパッタリングにより表面から放出される2次イオンを質量分析する。2次イオンには試料分子から解離した分子の断片（フラグメント）が含まれるため、分子の断片的な構造を知ることができる。しかし、プローブである高エネルギー（数 keV 程度）の1次イオンビームが試料分子を破壊（フラグメント化）してしまうため、得られる質量スペクトルは、解離した分子の断片や解離した後に再結

合してできたイオンなど、多数のピークが出現する非常に複雑なものとなる。そのため、従来型の SIMS 法では未知の高分子試料の分子構造を正確に決定することはできなかった。最近、 C_{60} 等のクラスターイオンビームを SIMS のプローブとすることが提案され、高分子材料の深さ方向分析の高精度化に一定の成功を納めている。しかし、試料のフラグメント化に起因する問題は未だに解決できていない。

2. 研究の目的

アルゴン(Ar)ガスクラスターイオンビーム(GCIB)をプローブとした SIMS によりこの

問題の解決に取り組む。本研究で用いる Ar-GCIB は、ファンデルワールス力により数百～数千個もの Ar 原子が結合した巨大クラスターである。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表面と衝突しスパッタリング現象を起こす。この際、クラスターの運動エネルギー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 原子当りの平均運動エネルギー(E_{atom})はわずかに数 eV 程度となる。そのため、通常のイオンビーム(数 keV)では不可能な、数 eV 程度の超低エネルギーでのスパッタが容易に可能となる。これにより、①試料分子の損傷を抑制し試料最表面の吸着物や表面修飾官能基だけをスパッタできる、また数 eV というエネルギー領域は分子の化学結合エネルギーと同程度であるため、② E_{atom} を精密制御することで、試料分子内の化学結合の切断場所を制御できる、と考えている。

そこで、本研究では、GCIB の E_{atom} を精密制御することで、試料表面の物質選択的スパッタリング方法について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

これまでに申請者らが開発してきた飛行時間型サイズ選別 GCIB-SIMS 装置を用いて、運動エネルギーと大きさ(クラスターサイズ; クラスターの構成原子数)を精密に調整した Ar クラスターイオンを試料表面に照射し、放出される二次イオンを検出する。数種類のモデル試料を作製し、試料の分子構造(官能基の種類等)とクラスターの照射条件(E_{atom} 、クラスターサイズ)の変化による二次イオン種の出現パターンの変化を詳細に解析する。また、得られた複雑なスペクトルを他多変量解析を用いて解析を行う。そのための多変量解析方法についても同時に検討する。これらの結果を比較検討することで E_{atom} と分子内の化学結合エネルギーの関係に対応づける。

上記の結果が得られた後、GCIB-SIMS による未知試料の分子構造・化学量論比決定を行うために、同時に X 線光電子分光(XPS)装置の立ち上げと調整を行う。XPS 装置が立ち上がった段階で二次イオン放出前後での試料表面の化学状態を分析し、GCIB-SIMS のデータと対応づけることで、GCIB-SIMS による分子構造特定の精度を確かめる。

4. 研究成果

平成 23 年度は、発生する二次イオン種の 1 原子当りのエネルギー(E_{atom})依存性を調べるために、比較的分子構造が単純な、ポリスチレン薄膜、ドデシルベンゼン(DDb)薄膜、PMMA 薄膜、銀、ITO ガラスなど、数種類の無機及び有機物試料に照射し、二次イオン質

量分析(SIMS)測定をおこなった。まず、 E_{atom} の違いによる放出二次イオン種の変化を解析した。さらに、表面を真空中でスパッタによりクリーニングした場合としていない場合で二次イオンスペクトルを測定し、二次イオンスペクトルに表面汚染物が及ぼす影響を調べた。その結果、Ar クラスター SIMS では、表面汚染物の感度が単原子イオンを用いた場合と比べ 100 倍以上大きくなることがわかった。次に、Ar-GCIB の照射エネルギーと表面感性の関係を検討した。 E_{atom} を下げると、試料のフラグメントイオンが減少し、分子イオンの強度が増大した。さらに E_{atom} を下げると、試料の分子イオン強度が減少し、試料表面に付着している汚染物質の二次イオン強度が増大した。この結果は、 E_{atom} を小さくすることでより表面に近い領域の分子を検出できる、つまり表面感性を高められることを示している。しかし、汚染物質の付着量や膜厚等が試料ごとに異なるため、 E_{atom} の違いによる検出深さの違いを定量的に表すまでには至らなかった。ここまでの結果は、 E_{atom} を調整することで、表面汚染物と試料を選択的にスパッタできることを示しており、今後有機分子試料のスパッタ過程の制御方法を確立するための重要な基礎データとなる。平成 24 年度は、平成 23 年度に調べた二次イオン放出の E_{atom} 依存性から、含有成分および分子構造を解析する方法として、多変量解析の手法を導入して解析を行った。 E_{atom} の違いと、照射量の違いによる放出二次イオン種の変化を解析した解析に用いた手法は、主成分分析と、SMCR(self-modeling curve resolution)法である。まず主成分分析により成分数を類推し、次に SMCR 法によってスペクトル分解をおこなった。その結果、未知の表面汚れの成分をメタクリル酸由来、アクリル酸由来、シランカップリング材によるものと同定できた。

また、前年度に立ち上げを開始した X 線光電子分光装置(XPS)の立ち上げを完了し、XPS スペクトルの測定を行った。今後は SIMS、XPS スペクトルの結果を合わせて考察し、ガスクラスター SIMS スペクトルからの分子構造解析法を確立していく。

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 2 件)

(1) Kousuke Moritani, Masanori Kanai, Kosuke Goto, Issei Ihara, Norio Inui, Kozo Mochiji,

Secondary ion emission from insulin film bombarded with methane and noble gas cluster ion beams

Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B *in press*.

(2) Kousuke Moritani, Motohiro Tanaka, Norio Inui, Kozo Mochiji, Highly sensitive analysis for surface contaminants by Ar gas cluster SIMS Surf. Interface Anal., Vol. 45, 143-146, 2013 DOI: <http://10.1002/sia.5008>

[学会発表] (計 8 件)

(1) Kousuke Moritani, Norio Inui, Kozo Mochiji

Surface sensitive analysis of organic thin films by Ar-gas cluster SIMS

第 13 回成蹊 SIMS 国際シンポジウム(SISS-13)

2011 年 6 月 24 日

成蹊大学(東京)

(2) Kousuke Moritani, Noriaki Toyoda, Norio Inui, Kozo Mochiji

Enhanced surface sensitivity in SIMS analysis using Ar gas cluster ion projectile

18th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry

2011 年 9 月 23 日

リーバ・デル・ガルダ コンファレンスセンター(イタリア)

(3) 盛谷浩右, 乾徳夫, 持地広造
ガスクラスターSIMSによる極浅表面分析
第 53 回真空に関する連合講演会
2012 年 11 月 14 日~2012 年 11 月 16 日
甲南大学(兵庫県神戸市)

(4) Kousuke Moritani
Soft-sputtering of protein molecules in argon cluster SIMS

第 14 回成蹊 SIMS 国際シンポジウム(SISS-14)(招待講演)

2012 年 05 月 31 日~2012 年 06 月 01 日

成蹊大学(東京都武蔵野市)

(5) Kousuke Moritani, Masanori Kanani, Kosuke Goto, Issei Ihara, Norio Inui, Kozo Mochiji

Soft-sputtering of protein molecules using large cluster ion beams

25th International Conference on Atomic Collisions in Solids

2012 年 10 月 21 日~2012 年 10 月 25 日

京都大学(京都府京都市)

(6) Kousuke Moritani, Masanori Kanai, Kosuke Goto, Issei Ihara, Norio Inui, Kozo Mochiji
Soft-sputtering of protein molecules using

various gas cluster ion beams
19th International Mass Spectrometry Conference

2012 年 09 月 15 日~2012 年 09 月 21 日

京都国際会議場(京都府京都市)

(7) 盛谷浩右, 乾徳夫, 持地広造
Ar ガスクラスターSIMS による超高感度表面分析

兵庫県立大学 Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012

2012 年 12 月 07 日~2012 年 12 月 08 日

兵庫県立先端科学技術支援センター(兵庫県赤穂郡上郡町)

(8) Kousuke Moritani, Norio Inui, Kozo Mochiji

Soft-sputtering of insulin molecule using Ar, Kr and methane gas cluster ion beams

第 15 回成蹊 SIMS 国際シンポジウム(SISS-15)

2013 年 04 月 25 日~2013 年 04 月 26 日

成蹊大学(東京都武蔵野市)

[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 (MORITANI KOUSUKE)

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：