高分子表面に関する最近の分析 3. 微小物の分析

木 村 慎 一*

Recent Progress of Surface Analysis of Polymers 3. Microscopic Analysis

Shin-ichi KIMURA (JSR Corporation, Material Characterization and Analysis Laboratory, 100 Kawajiri-cho, Yokkaichi, Mie)

Analytical methods which are and will be applied to the microscopic analysis of organic materials and polymers are explained along with some results.

This article also shows that aggregates in polymer solutions could cause small defects to appear on thin polymer films.

Key Words : Microscopic Analysis, Raman Spectroscopy, TOF-SIMS, Dynamic Light Scattering, Aggregates, Small Defects

1. は じ め に

本講座の第1回で高分子表面の分析や表面形状の測定に
応用される代表的な装置を挙げて、測定の感度や分解能、
得られる化学情報などについて説明した¹⁾。表面分析で使
われる分析法や測定法は微小物の分析でも使用されるた
め、微小物あるいは微小領域の分析は表面分析あるいはそ
の応用として述べられる場合が多い²⁻⁴⁾。

今回は高分子あるいは有機系材料の微小物の分析に応用
される分析法に焦点を当てて説明する。これらの有機系材
料の分析には顕微FT-IRがよく使用されている。近年で
は顕微レーザーラマン分光やマイクロ光電子分光(μ -XPS)
も用いられるようになった。また、飛行時間型二次イオン
質量分析(TOF-SIMS)装置の開発が進み、有機系材料へ
の応用性が高まっている。本稿では主にレーザーラマン分
光とTOF-SIMSについて述べる。

製品などで微小な異物や欠陥が見出された場合には、表
面分析でその物の同定が進められると同時に発生原因の特
定や推定も行われる。高分子溶液から作られた薄膜で微小
な異物や欠陥が発生する原因は原料や工程で混入した不純
物によるものが多いが、高分子溶液中の会合体が薄膜表面
の微小な欠陥を引き起こす例が最近見出された。機能性高
分子では溶液状態を経て薄膜化されることが多く、高分子
溶液の特性も視野に入れて表面分析を行うことが原因究明
の取り組みに役立つことがあるため後半で記述した。

2. 微 小 物 の 分 析

微小物や欠陥部の分析においては、その大きさや考えら
れる成分などを考慮して表面分析法や表面形状測定法が選
択あるいは組み合わせられる。有機物はC, H, O, Nなどの限
られた元素から構成されているため、単に構成元素を特定
するだけでは不十分であり、化学結合や結合状態の情報が
不可欠である。表面分析装置でこれらの化学情報を与える
装置は、FT-IR、レーザーラマン分光、XPS、TOF-
SIMSであり、微小な測定では顕微(マイクロ)測定が行わ
れる。表面形状の測定では、光学顕微鏡から走査型電子顕
微鏡(SEM)まで、微小物や欠陥の大きさに応じて使用さ
れる。これらの装置から得られる化学情報や測定の分解能、
感度などについては本講座の第1回の表1と2にまとめ
た。ここでは微小物分析の応用例のほか、微小な有機系材
料の分析で今後応用が増加と思われるレーザーラマン
分光とTOF-SIMSに関して最近の装置・技術について述
べる。

* JSR(株)四日市研究センター物性分析室(〒510-8552 四日市市川尻町100)室長、工博。昭和46年、京都大学工学研究科工業化学科修士修了。同年、日本合成ゴム(株)入社、現在に至る。専門は、高分子物性、高分子分析。

2.1 顕微FT-IR, 顕微ラマン分光

FT-IRでは化学結合や官能基の検出ができる。データベースも豊富で検索しやすく、また装置も低価格となり普及が進んでいる。顕微FT-IRでは $10\mu\text{m}$ の空間分解能の測定が可能であり、微小な有機物の分析で最もよく使用されている。微小物の分析に対してはサンプリング法の工夫などが行われている⁵⁾。

一方、ラマン分光は骨格構造に関する情報に敏感で、分子内の結合のほかに配向や結晶性などに関する情報も得られる。顕微測定では空間分解能が $1\mu\text{m}$ と顕微FT-IRよりも1桁良いという利点をもっているが、普及は遅れている。その原因として、測定時に試料から発生する蛍光によって妨害され良質なスペクトルが得られないことや高分子のような有機系材料では測定時に試料が化学反応によるダメージを受けることが挙げられる。蛍光の影響については、

複数の励起レーザー光源を準備しレーザー光の波長を選択して測定することにより、低減することができる。以下にその例を示す。

図1はアクリルシリカ系材料に蛍光剤を含んだインクジェット用紙のレーザーラマン分光スペクトルである。図1aは励起レーザー波長によるスペクトルの違いである。縦軸は見やすいようにシフトしてある。325 nmと514 nmのレーザー波長では高ラマンシフト域で蛍光強度が強くなり、一方633 nmのレーザー波長では逆に低ラマンシフト域で蛍光が強くなっている。514 nmレーザーで励起して得られたラマンスペクトルについてベースラインの補正をしたスペクトルが図1bである。使用されているアミド系バインダーのアミド基に由来すると考えられる鋭いバンドが $1,400\text{ cm}^{-1}$ 付近に浮き出してくる。この波長のレーザーでは 2500 cm^{-1} 以上では蛍光が強くなり、 $3,000\text{ cm}^{-1}$ 付近

図1 インクジェット用紙のラマンスペクトル
(a) 励起レーザー波長によるスペクトルの変化,
(b) ベースライン補正した514 nm波長励起のラマンスペクトル

図2 走査型白色干渉計による液晶配向膜表面の形状
(a) 三次元表示
(b) 断面計測図

で観測されるはずのアクリルのメチル基に由来するバンドは測定されなかった。一般的には励起エネルギーが小さい長波長のレーザーを使用することが蛍光の影響をなくすには有利であり、長波長のYAGレーザー(1064 nm)を使用してS/Nの良いスペクトルが紹介されている⁶⁾。

ラマン分光測定が普及しないもう一つの原因として、データベースが極めて少ないことが挙げられる。赤外スペクトルの吸収波数をラマンバンドの波数に対応させてラマンスペクトルを解析することも考えられるが、赤外測定とラマン測定でそれぞれ検出の得意な分子運動が異なっているため、赤外スペクトルは参考にはなるが十分ではない。ラマンスペクトルのデータベースの充実が望まれる。

2.2 マイクロX線光電子分光法(μ -XPS)

微小な異物や欠陥の分析では形状の測定とその箇所の成分の分析を並行して行なうことが多い。XPSは照射X線を集光することにより微小部の分析が可能となるため、また元素の種類や隣接する原子との化学結合状態の情報が得られるため、微小な有機系材料の分析で使用されている。

図2, 3はそれぞれ、液晶配向膜の表面に発生した不良部について表面形状の測定を行い、その箇所を μ -XPSで元素分析した結果である。表面形状の測定は走査型白色干渉計で行なった。図2aは三次元表示したものであり、中心部の黒く見える箇所は図2bの断面計測図に示されているように周囲から約0.1 μ mくぼんでいる。走査型白色干渉計はこのように広い範囲の極くわずかな高低を測定するときに大変有用である。図3aはビーム径約100 μ mに集

図3 液晶配向膜の μ -XPSスペクトル

(a) 図2の中央(くぼみ)部

(b) 図2の周辺(正常)部

光したX線を使用して中央のくぼんだ箇所を測定した μ -XPSスペクトルであり、図3bは周囲の正常な箇所のスペクトルである。くぼんだ箇所では周囲の正常部では検出されなかったSiやIn, Snが検出された。くぼんだ欠陥はSi系の化合物によって起こり、液晶配向膜が薄くなったため下地のITO(Indium Tin Oxide)中のInやSnが検出されたと考えられる。

2.3 時間飛行型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)

TOF-SIMSでは試料表面の分子にイオン(一次イオン)を照射して、一次イオンの衝突により表面から発生するイオン(二次イオン)をフラグメントとして取り出し質量分析を行なう。最表面の化学情報を質量として得ることができることが他の装置にない特徴であり、検出感度も高く有機物や高分子の分析に威力を発揮する。

TOF-SIMSは一次イオンとしてGaの収束イオンビームが用いられるようになって空間分解能が向上し微小部の分析が可能となり、さらに検出感度も向上して高分子など有機系材料の表面分析や微小物の分析にも使用されるようになった⁷⁾。最近になって、一次イオン源としてGaよりも質量の大きいAu, Biなどの金属イオンやこれらのクラスターイオンあるいはフラーレンC₆₀を使用する製品や試作装置が現れてきた。質量の大きい一次イオンを使用することにより、分子量200~500の滑剤、スリップ剤、界面活性剤、紫外線吸収剤などの添加剤の分子イオンの収率が

Gaイオンを用いた装置よりも著しく向上し、高分子材料の表面分析への応用性が高まった⁸⁾。

図4はポリエチレンの表面に同じイオン数の一次イオンを当てて測定した結果である。スリップ剤のエルカ酸アミド分子イオン($m/z=336$)の収率はGa⁺からAu⁺にすることにより約10倍、Au₂⁺にすることにより約100倍高くなっている⁸⁾。

図5は液晶ディスプレイの保護膜で検出された約200 μ mの異物をAu⁺の一次イオンで測定したTOF-SIMSスペクトルである。異物はPTFEであったが、CF₂の質量50の間隔で規則的に800以上の質量まで二次イオンが測定されている。一次イオンの開発は継続しており、Biのクラスターイオンを用いることによって空間分解能、質量分解能ともにAuのクラスターイオンよりも向上する例が生体材料での測定で報告されている⁹⁾。

TOF-SIMS測定で表面の破壊状態や一次イオン侵入深さ、発生する二次イオン・中和物の種類と量のシミュレーションによる予測がMD(Molecular Dynamics)法で行われた¹⁰⁾。試料は高分子表面ではなくAg表面に同じエネルギーの一次イオンを照射して一次イオンによる表面の破壊や発生する二次イオンの量などが計算された。質量の大きいC₆₀⁺を一次イオンとしたときには、試料の最表面付近のみを破壊して大きな質量の二次イオンあるいは中和物を放出するのに対し、質量が小さいGa⁺の一次イオンでは内部まで破壊し、かつ試料表面を細かく砕き小さな質量の二次イオンあるいは中和物を放出することが示された。最近になって同じ系で実験が行われ、実験とシミュレーションとは定性的に一致したと報告された¹¹⁾。表面の分子のダメージを小さくして、高分子量物をより高収率で測定できる装置の開発が期待される。

3. 異質物が検出されない微小欠陥

図2に示した液晶配向膜の表面欠陥(くぼみ)では不純物としてSi系化合物が検出された。原料あるいは薄膜を作製するまでの工程で混入したものと考えられる。表面にくぼみや欠陥が現れた場合は通常表面分析を行うことにより正常部とは異なる元素や化合物が検出される。しかしながら、表面形状の測定では同様にくぼみが観測されるものの

図4 TOF-SIMSの一次イオン源による二次イオン量の変化

図5 LCD用保護膜表面異物のTOF-SIMSスペクトル

表面を分析しても正常部と変わらず、何ら不純物が検出されない小さな欠陥も見出された。この欠陥の発生に関しては微小な気泡が薄膜形成時にうまく抜けなかったためとも考えられたが、注意深く調べた結果、高分子溶液中で検出された比較的大きな会合体が関係していることが分かった。高分子薄膜で見られる微小な欠陥や異物は製造時に原料から混入するものや環境に起因するものがほとんどであるが、溶液中の高分子の安定性に起因することもあることを意味している。表面分析法ではないが、機能性高分子薄膜は高分子溶液から作られることが多く、表面欠陥の発生原因の検討の参考になると考えられるので、ここで触れる。

会合体の検出には高分子の溶液特性の研究で使用されている動的光散乱DLS(Dynamic Light Scattering)装置を用いた。DLS測定では、溶液中において高分子の熱運動により生じる濃度の揺らぎを散乱光強度として測定し、その時間相関係数から高分子の拡散係数を求める^{12, 13)}。拡散係数から剛体球と仮定したときの半径(流体力学半径 R_H)が求められ、会合体の生成や有無が考察される¹⁴⁾。DLS測定から溶液中における高分子の分子運動や溶解性などの解析や考察を行うことができ、高分子溶液に関して数多くの研究が行われている^{12, 13, 15)}。

分析センターも含めて企業で行われている高分子溶液の光散乱測定は希薄溶液で高分子の分子量や広がりなどを測定する静的光散乱SLS(Static Light Scattering)であり、DLSの測定はほとんど見られない。データの解釈に経験と専門知識を要するためと思われる。

図6は液晶配向膜用のポリイミド溶液についてDLS測定した結果である¹⁶⁾。横軸は溶液中の高分子あるいはその会合体の大きさの指標となる流体力学半径 R_H であり、縦軸は R_H が最大である5 nmの z 値で規格化した z -平均

量である^{14, 17)}。 z -平均量のため流体力学半径 R_H が大きい領域の量が拡大される。

試料A, Bともに2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物と p -フェニレンジアミンを主成分とするポリイミドで無水物とジアミンの比をわずかに変えたものである。5%溶液をITO透明電極付きのガラス基板の透明電極面に乾燥後の平均膜厚60 nmで塗布したとき試料Bでは数10~100 μm の異質物が検出されない欠陥(ピンホール)が発生した。図6ではいくつかのピークが見られるが、約5 nmのピークは1本の高分子鎖によるものである。中間にもピークが見られるが、溶液Bにおいて溶液Aでは検出されなかった10 μm 以上の大きなピークが見られる。図ではこのピークの量が拡大されるが、大きな会合体の重量分率はppm以下である。ここで観測された大きな会合体が欠陥を発生させたと考えられる。濃度を変えた実験などにおいてもピンホールの発生とDLSで測定された大きな会合体との間に関係がみられた。

DLS測定では会合体が検出されたが、分子量測定で用いられるGPC装置やDLSと同様に光散乱を利用するが粒子径の校正に標準粒子を使用する微粒子測定装置¹⁸⁾では表面欠陥と関係する結果は得られなかった。これらの測定では濃度が低すぎて検出できないか、流動によって会合体が消滅したことが考えられる。

フォトレジストにおいてもレジスト溶液のDLS測定から検出される会合体と現像時に発生するフォトレジスト微小な欠陥との関係が見出された¹⁹⁾。会合体は高分子の溶媒への溶解性が十分でないか不安定なため生成すると考えられる。高分子溶液中の会合体と薄膜の欠陥との関係について報告された例は見られないが、会合体が生成して不均一となった溶液からは微細な欠陥が薄膜で発生しても不合理ではない。高分子薄膜は溶液の流動、溶媒の揮発など複雑な過程を経て薄膜化される。高分子溶液特性とこれらのダイナミックスの研究を組み合わせた薄膜表面の欠陥のメカニズム解明が期待される。

4. お わ り に

トピックス的に微小部の分析をいくつか示したが、分析センターや分析装置会社の技術資料やホームページには具体的な測定例が多く、かつイメージ図などにより分かりやすく紹介されている。参照していただきたい。

分析する対象が微小になるにともない異物や欠陥を形状測定装置で認識できても、その箇所組成や成分を分析する装置に移すときに見失うことが多くなる。一部の分析装置では異常部の認識と分析が同時にできるか、スムーズに移すことができるように工夫されているが、十分とは言えない。微小な異物や欠陥などの認識とその箇所を見失うことなく分析できる複合型の分析装置がさらに開発されるこ

図6 液晶配向膜溶液の流体力学半径の分布
(a) 微小欠陥が見られない溶液
(b) 微小欠陥が発生した溶液

とが望まれる。

材料の開発や製造に関係している分析では、異物や欠陥箇所そのものの分析のほかに発生原因に関する分析も重要である。一例として、高分子溶液の会合体と薄膜表面での欠陥に関係がみられたという結果を紹介した。溶液中の微量の会合体が薄膜で不均一な箇所となり、欠陥や微小な不具合を発生させることは十分に考えられる。類似事例の蓄積とメカニズムの解明は高分子薄膜の設計にも役立つと考えられる。

References

- 1) Kimura, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **79**, 250 (2006)
- 2) Nakayama, Y.: *KOBUNSHI*, **51**, 818 (2002)
- 3) Sanada, N., Kobayashi, T., Tanaka, A.: *Bunseki*, 517 (2003)
- 4) Oiwa, R., Hoshi, T., Tanaka, A.: *OYOBTURI*, **70**, 833 (2001)
- 5) Uno, Y.: *Hyomen Gijutsu*, **52**, 607 (2001)
- 6) Muraki, N., Aoki, Y., Yoshikawa, M.: *TRC News*, No.86, 24 (2004)
- 7) Hoshi, T.: 80th Gomu Gijutsu Symposium Preprint, Nippon Gomu Kyokai, Tokyo, 37 (2001)
- 8) Bryan, S. R., Belu, A.M., Hoshi, T., Oiwa, R.: *Appl. Surf. Sci.*, **231** – **232**, 201 (2004)
- 9) Touboul, D., Kollmer, F., Niehuis, E., Brunelle, A., Laprévote, O.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **16**, 1608 (2005)
- 10) Postawa, Z., Czerwinski, B., Szewczyk, M., Smiley, E. J., Winograd, N., Garrison, B. J.: *Anal. Chem.*, **75**, 4402 (2003)
- 11) Sun, S., Szakal, C., Winograd, N., Wucher, A.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **16**, 1677 (2005)

- 12) Kubota, K.: “Shin-Kobunshi Jikkengaku 6 Kobunshi no Kozo (2)”, Kobunshi Gakkai Ed, Kyoritsu Syuppan, Tokyo, p.96 (1997)
- 13) Berne, B. J., Pecora, P.: “Dynamic Light Scattering”, Dover Publications, N. Y., (2000).
- 14) Sato, T., Kanao, M.: *Kobunshi Ronbunshu*, **60**, 158 (2003)
- 15) Kato, T.: *KOBUNSHI*, **42**, 964 (1993)
- 16) Koike, A., Shimizu, S., Kimura, S.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2005-283859 (2005)
- 17) Provencher, S. W.: *Comp. Phys. Comm.*, **27**, 213 (1982)
- 18) Ichijo, K.: *Clean Technology*, **14**, No.9, 27 (2004)
- 19) Nishimura, S., Koike, A.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2005-91407 (2005)

日本語表記参考文献

- 1) 木村慎一：日本ゴム協会誌，**79**，250 (2006)
- 2) 中山陽一：高分子，**51**，818 (2002)
- 3) 眞田則明，小林 力，田中彰博：ぶんせき，517 (2003)
- 4) 大岩 烈，星 孝弘，田中彰博：応用物理，**70**，833 (2001)
- 5) 宇野佳孝：表面技術，**52**，607 (2001)
- 6) 村木直樹，青木靖仁，吉川正信：TRC News，No.86，24 (2004)
- 7) 星 孝弘：第80回ゴム技術シンポジウム，日本ゴム協会，東京，37 (2001)
- 12) 窪田健二：新高分子実験学 6 高分子の構造(2)，高分子学会編，共立出版，東京，p.96 (1997)
- 14) 佐藤尚弘，金尾雅彰：高分子論文集，**60**，158 (2003)
- 15) 加藤忠哉：高分子，**42**，964 (1993)
- 16) 小池晃広，清水成夫，木村慎一：特開2005-283859 (2005)
- 18) 一条和夫：クリーンテクノロジー，**14**，No.9，27 (2004)
- 19) 西村幸生，小池晃広：特開2005-91407 (2005)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴム工業便覧

(第四版)

B 5 版 1350頁

(1994.1 発行)

定 価 36,750円(税込)
 会員価格 33,075円(税込)
 送 料 (当方負担)

〔 ゴムの物性から製造，加工，製品，測定，分析に至るまでを，現在第一線で活躍中の斯界の権威者150余名の執筆陣により，最も新しいゴムの科学・技術を提供いたします。 〕

* お申込の場合は，必要事項(送付先住所，勤務先，氏名，電話番号など)をご記入のうえ，FAXして下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
 FAX 03(3401)4143