TOF-SIMS を用いたポリマーの化学構造解析

*齋藤玲子 (株)東芝生産技術センター
Reiko SAITO● 工藤正博 成蹊大学工学部
Masahiro KUDO

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は、半導体などの先端材料等の解析・評価に広く使われる表面解析法である。有機物の構造解析は、従来から一次イオンの照射量を低く抑えた Static SIMS が用いられているが、近年、飛行時間型 (Time of Flight: TOF) 質量分析器を用いた TOF-SIMS 装置の発展により、得られる情報は飛躍的に増大した。TOF-SIMS は二次イオンの透過率が高く、全イオン同時検出が可能であり、極めて検出効率が高い。0.1 μm 程度の空間分解能での化学状態のイメージングや、10,000 amu 以上の広い質量範囲の測定も可能である。さらに質量数の近接する異なる化学構造のピークを分離することができる。このような優れた特徴は、ポリマーなどの多様な有機材料の評価に有効である。以下に、ポリマーの分析例を紹介する。

図 1 は、ポリスチレン (平均分子量 4964) の TOF-SIMS による質量数 3000～7200 の範囲のマススペクトルである¹⁾。ピーク分布は試料の分子量分布によく対応しており、GPC で求めた平均分子量とよく一致している。このように数千程度の分子量のポリマーでは、スペクトルから分子量分布の評価が可能である。また低マスレンジ ($m/z=500$ 以下) のフラグメンテーションから繰返しユニット構造の情報が得られる。

一方、高マスレンジ ($m/z=1000\sim 10,000$) でのピーク間隔は繰返しユニットの質量数 (この場合 105) に等しく、ポリマーの同定が可能である。質量数が同じでも位置異性体のモノマーはフラグメンテーションから区別できる。さらに立体規則性の識別も可能である。ポリメチルメタクリレート (PMMA) の例を図 2 に示す²⁾。アタクチックでは強い nM ($n=1, 2, 3, \dots$) のピークを中心に多くのピーク群があるのに対し、イソタクチックでは $nM + C_2H_4O_2 + Ag$ 、または $nM + C_2H_4O_2 + Ag$ が現れ、フラグメントパターンに明確な差がある。この 2 例の測定試料は検出を容易にするため、ポリマー溶液を Ag 板上に塗布薄膜化したものである。これ以外にもプラズマ処理を行った際のポリマーの最表面の化学変化や³⁾、ポリマーブレンドのブレンド状態のイメージング⁴⁾など、TOF-SIMS ならではのユニークな解析が数多く行われている。まだ基礎研究や適用の拡大など、検討すべき課題も多いが、積極的な研究が各方面で進められており、今後の発展が期待される。

文 献

- 1) I. V. Bletsos, D. M. Hercules, D. van Leyen, A. Benninghoven: *Macromolecules*, 20, 407 (1987).

図 1 TOF-SIMS で得られた PS の質量数 3000～7200 の範囲におけるマススペクトル¹⁾

図 2 TOF-SIMS で得られた PMMA のマススペクトル (上: a-PMMA, 下: i-PMMA)²⁾

- 2) P. A. Zimmerman, D. M. Hercules: *Appl. Spectrosc.*, 48(5), 620 (1994)
- 3) E. Niehuis, P. N. T. van Velzen, T. Heller, A. Benninghoven: *Surf. Interf. Anal.*, 14, 135 (1989)
- 4) 梁嶋裕之, 田中浩三, 白神 昇: *表面科学*, 14, 46 (1993)

(*プロセス研究センター・研究員。専門＝表面分析化学)

(計測数理工学科・教授、工博。専門＝表面分析化学)

TOF-SIMS Analysis of Chemical Structures on Polymer Surfaces