

TOF-SIMS によるポリマーアロイの構造解析[†]

築嶋 裕之・田中 浩三・白神 昇

住友化学工業(株)筑波研究所 ㊟300-32 つくば市北原 6

(1993年3月17日受付, 1993年5月10日掲載決定)

TOF-SIMS Analysis of the Surface Chemical Structure of Polymer Alloys

Hiroyuki YANASHIMA, Kouzou TANAKA and Noboru SHIRAGA

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tsukuba Research Laboratory
6 Kitahara, Tsukuba, Ibaraki 300-32

(Received March 17, 1993; Accepted May 10, 1993)

Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) has become a powerful tool to analyze surface chemical structures of organic materials. In this study, TOF-SIMS imaging and quantitative analysis were done with two immiscible polymer alloys: polystyrene (PS)/ethylene/vinyl acetate (EVA) and nylon-6/poly phenylene ether (PPE). It was confirmed that TOF-SIMS imaging technique could be used to identify the micro chemical structure of polymer alloys. In the surface quantitative analysis of these polymer alloys, however, the surface compositions calculated from the characteristic fragment ion intensities varied to a large extent. The maximum scattering of data occurred at near the composition of 1:1. The scattering might be caused by differential charging on the polymer surfaces.

1. はじめに

2次イオン質量分析法 (SIMS) は、試料表面に1次イオンを照射し、スパッタされて表面から放出された2次イオンの質量分析を行うことにより表面についての情報を得る手法である。SIMSは、1次イオンの照射量によって大きく二つに分けることができる。そのひとつが1次イオン電流量を μA 程度にするダイナミック SIMSである。通常 SIMSと呼ばれているのはダイナミック SIMSである。ダイナミック SIMSは1次イオン照射量が大きいため、多くの2次イオンを放出させることができ、高感度な微量分析を行うのと同時に、スパッタにより深さ方向分析が可能な手法として半導体分野を中心に広く活用されている。ところがダイナミック SIMSは多量の1次イオン照射のため、表面の化学構造をほとんど破壊してしまい、得られる情報は主に構成元素に関す

るものになってしまう。

これに対して、1次イオン照射量をできる限り抑え、表面の化学構造を破壊することなくイオン化する手法をスタティック SIMSという¹⁾。その中で、飛行時間 (TOF) 型イオン質量分析器を用いた TOF-SIMS と呼ばれる手法が最近注目されている。

TOF-SIMSはスタティック SIMSの中のひとつの手法であるため、スタティック SIMSの特徴をそのまま備えている。

スタティック SIMSの特徴は

① 固体最表面の分析が可能である。

② 表面化学構造の分析が可能である。検出されるイオンは、元素のイオンのほかに、分子がそのまま、またはHがひとつ増減しイオン化した分子イオンや、分子が化学情報を残したまま破壊されイオン化したフラグメントイオンがある。

③ 他の状態分析法に比較して検出感度は高い。一般に検出下限は数十～数百 ppmといわれている。

[†] 第12回表面科学講演大会 (1992年12月15～17日) にて発表

TOF 型イオン質量分析器を用いると、①～③の特徴がさらに強調され、以下の特徴が新たに加わる。

④ 絶縁体の測定が容易である。パルスイオンを照射していない間に電子などによる電荷の中和が容易に行える。

⑤ 検出できるイオンの質量範囲は理論上無限大である。

つまり、TOF-SIMS はさまざまな表面分析法の中では、化学情報能、感度に優れた手法として位置づけられる。そして、このような特徴を備えるため、有機物の化学構造分析に有効である。TOF-SIMS は最近の有機物材料、特に高分子材料開発における表面分析法として重要な位置を占めるようになってきている。

高分子材料開発において現在主流となっているもののひとつに異種ポリマーの複合化があげられる。一般にはそのような新材料はポリマーアロイやポリマーブレンドと呼ばれている（以後、ポリマーアロイと統一する）。ポリマーアロイの開発は、ひとつひとつのポリマーがもつ長所を活かし、短所を補い、さらに単体のポリマーでは得られない特性を発現させることを目的としている。このような開発の現状においては、組織構造が物性値を決定づける大きな要因となっているため、組織構造を解明することが必要不可欠になっている。

従来、ポリマーアロイの組織構造解析は、透過電子顕微鏡 (TEM)、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) などによる電子顕微鏡観察や電子線プローブ微小部分分析法 (EPMA)、オージェ電子分光法 (AES) による元素イメージング測定などで行われてきた²⁾。ところが、電子顕微鏡観察では密度差をコントラストとして認識するため、各組成の密度差が非常に小さいポリマーアロイを観察しようとする場合には染色などの特殊な前処理が必要となる。さらには、電子顕微鏡観察のみからでは観察したイメージ中の各組成を直接同定することは困難である。また、EPMA や AES のイメージ測定では、各組成の構成元素に違いがなければ組織構造を観察することはできない。

上の問題点を解決する手段として、分子構造を反映した分子イオンやフラグメントイオンを検出することのできる TOF-SIMS 分析が有効であると考えられる。TOF-SIMS は、Ga イオンを使用した場合、照射するイオンビームの大きさが一般的に μm 以下であるため空間分解能も高く、各組成に特有な分子イオンやフラグメントイオンからイオンイメージを得ることにより、ポリマーアロイ各組成の μm オーダーの分布状態を直接的に明らかにすることができると思える。

現在までに TOF-SIMS によるイオンイメージ測定が

繊維、粒子、微結晶、Si ウェハなどの表面について行われている³⁻⁸⁾。これらのうち Si ウェハを除く試料については、分子イオンやフラグメントイオンの検出強度分布から表面に存在する物質の分布を得ることに重点がおかれており本研究の目的と類似している。しかし、それらの研究では試料表面をそのまま観察しなければならぬという制限があるため、得られたイオンイメージには測定箇所の凹凸や歪曲に起因するイオン検出強度のばらつきが見られ、注目する物質の正確な分布を得ることが困難となっている。本研究では、TOF-SIMS を用いて、従来行われていなかったポリマーアロイの組織構造観察の可能性について検討を行うことを第一の目的とした。その際組織構造を正確に観察することを可能にする平滑な測定面作製法の検討を合わせて行うこととした。

さらに、TOF-SIMS によるポリマーアロイの構造解析を進めていくうえで、スペクトル上に表面の構造がどの程度反映されているか、つまり定量性についての検討も重要であると思われる。本研究では、その第一段階として、スペクトル上の各組成に特有なイオンの検出強度と、実際の測定領域での組成比との間の相関について検討を行うことを第二の目的とした。

2. 実 験

2.1 試 料

イオンイメージ測定のための試料として、電子顕微鏡観察から数 μm のドメインをもつと思われる非相溶系のポリマーアロイを選んだ。検討した試料を Table 1 に示した。また、各組成の化学構造を Fig. 1 に示した。

各試料は、ライヘルツ社製ウルトラカットを用いて常温または -90°C で薄切片を削り取った後のバルク表面を測定面とした。このサンプリング方法により、清浄でかつ平滑な測定面を得ることに成功した。なお、測定面の清浄性は、測定時にまずスペクトル測定を行い、コンタミとして表面に付着することの多い Na やポリジメチル

Table 1 Polymer alloys

Polymer alloy	Blend ratio
Polystyrene / ethylene/vinyl-acetate	90/10
	70/30
	55/45
	50/50
	30/70
	10/90
Nylon-6/poly phenylene ether	65/35

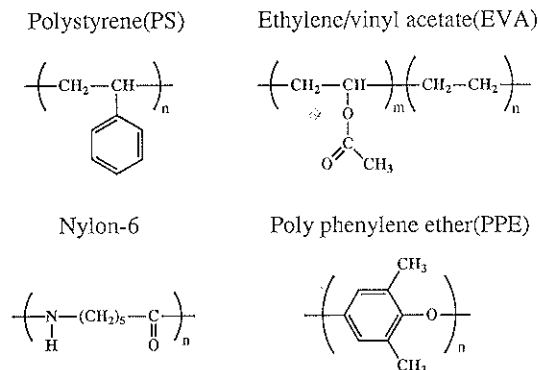


Fig. 1 Chemical formulas of four polymers.

シロキサンなどの油脂由来のイオンがほとんど検出されていないことと、組成から帰属できないイオンが検出されていないことなどスペクトルを検討した結果から判断した。また、表面の平滑性は測定したイオンイメージに凹凸によってつくられるイオン強度の濃淡が観察されていないことから判断した。

2.2 TOF-SIMS 測定

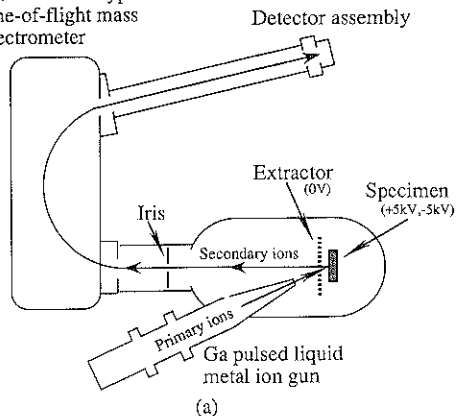
本研究に用いた TOF-SIMS 装置は VG scientific 社製 IX 23 LS である。装置の概要と主な測定条件を Fig. 2 に示した。1 次イオン ($^{69}\text{Ga}^+$) により励起された 2 次イオンはポッシェンリーダー型 TOF 質量分析器⁹⁾を通過した後検出される。なお、本研究で測定を行ったポリマーアロイはいずれも絶縁体であるため、測定中は電子照射による電荷補正を行った。

表面での化学構造に関する情報は、一般に 1×10^{13} ions/cm² 以上のイオン照射で失われるといわれており、この照射量はスタティック限界と呼ばれている。Fig. 3 は本研究で用いたポリスチレン (PS)/エチレンビニルアセテート (EVA) ポリマーアロイについて、各組成特有のフラグメントイオンの検出強度とイオン照射量との関係を調べたものである。これより、イオン照射量 2×10^{12} ions/cm² 以上で EVA 特有の 43 atom mass unit (a. m. u.) のイオンの検出強度が、 1×10^{13} ions/cm² 以上で PS 特有の各イオン (91, 128, 165 a. m. u.) の検出強度が減少していることがわかった。本研究では、スペクトル測定をイオン照射量 2×10^{12} ions/cm² で行った。また、本研究では、ある程度フラグメントイオンが壊されたとしてもイオン検出強度を大きくし、良質のイオンイメージを得ることを優先したためイオンイメージ測定をイオン照射量 5×10^{13} ions/cm² の条件で行った。

3. 結果および考察

3.1 イオンイメージ測定

Poschenreider type time-of-flight mass spectrometer



Primary ion	$^{69}\text{Ga}^+$
Ion energy	30 keV
Ion current (continuous mode)	1 - 2 nA
Ion pulse width	20 ns (spectrum) 50 ns (image)
Analytical area	250 x 250 μm^2 (spectrum) 120 x 120 μm^2 (image)
Ion dose	2×10^{12} ions/cm ² (spectrum) 5×10^{13} ions/cm ² (image)
Number of image pixels	256 x 256

(b)

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the IX 23 LS TOF-SIMS instrument; (b) experimental conditions.

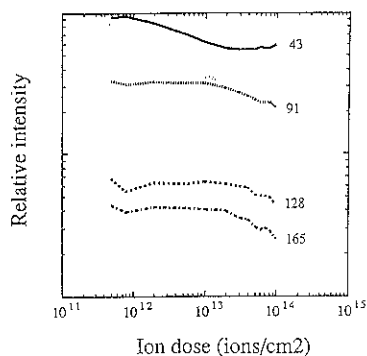
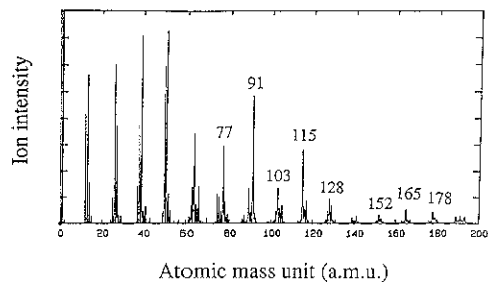


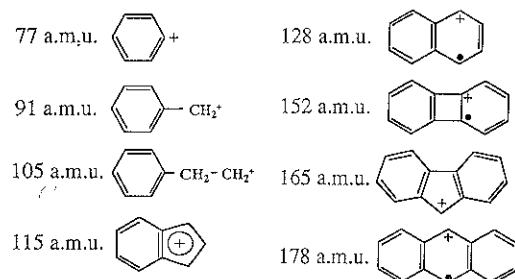
Fig. 3 Variation in relative intensity normalized by total ion counts of positive ions from PS/EVA polymer alloy as a function of ion dose.

3.1.1 PS および EVA

Fig. 4(a) に PS のスペクトルを示した。スペクトルには PS の化学構造に由来する特徴的なフラグメントイオンが検出されていた。各フラグメントイオンの質量数とイオン構造を Fig. 4(b) に示した。Fig. 5(a) に

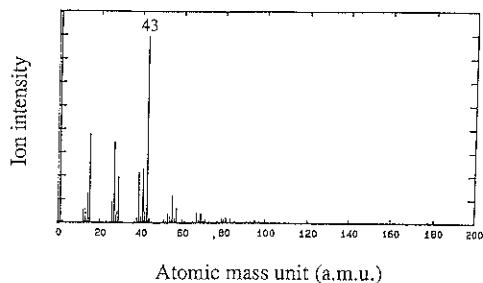


(a)

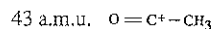


(b)

Fig. 4 (a) Positive TOF-SIMS spectrum of polystyrene; (b) fragment ions from polystyrene.



(a)



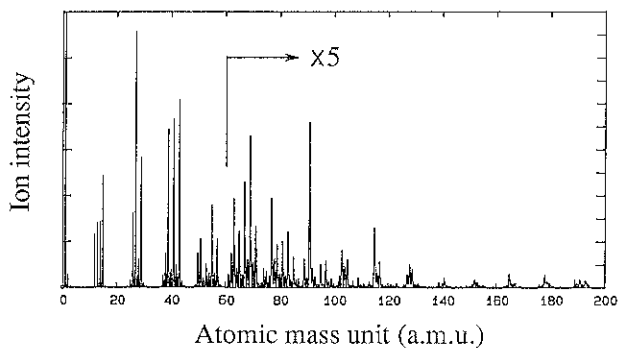
(b)

Fig. 5 (a) Positive TOF-SIMS spectrum of ethylene/vinyl acetate; (b) fragment ion from ethylene/vinyl acetate.

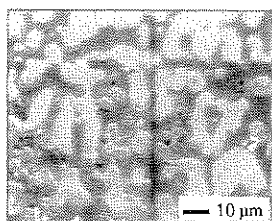
は EVA のスペクトルを示した。EVA 由来の特徴的なフラグメントイオンは 43 a.m.u. に検出された。その化学構造を Fig. 5(b) に示した。

3.1.2 PS/EVA ポリマーアロイ

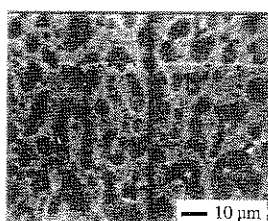
まず、PS と EVA を 55/45 の割合で混合したポリマーアロイについてスペクトル測定を行った。その結果を Fig. 6(a) に示した。スペクトル上には PS 特有の



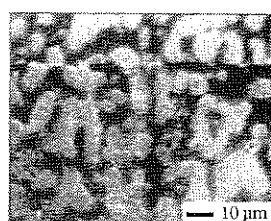
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6 (a) Positive TOF-SIMS spectrum of PS/EVA polymer alloy; (b)~(d) positive TOF-SIMS images. These images were obtained using (b) total ions; (c) fragment ions from PS; (d) fragment ions from EVA.

フラグメントイオンと EVA 特有のフラグメントイオンがともに検出された。

つぎに PS, EVA 特有のフラグメントイオンを用いてイオンイメージ測定を行った。Fig. 6(b)~(d) にその結果を示した。3種類のイメージはそれぞれ(b)全イオンイメージ, (c)PS イメージ, (d)EVA イメージであり, (b)全イオンイメージは質量数1~800 a. m. u. の範囲で検出されたすべてのイオン強度を積算したイメージ, (c)PS イメージは PS 特有のフラグメントイオン(77, 91, 105, 115, 128 a. m. u.) の検出強度を積算したイメージ, (d)EVA イメージは 43 a. m. u. のイオンの検出強度イメージである。これらのイオンイメージより, 混合比 55/45 の PS/EVA ポリマーアロイは海島構造をとり, 海部が PS, 島部が EVA となっていることを直接的に明らかにすることができた。つまり, これまで他の分析手法では困難であった組織構造の観察と各組織の同定を同時に行ったことになる。なお, このイオンイメージにおける空間分解能は $1\mu\text{m}$ 以下であった。

混合比をさまざまに変化させた PS/EVA ポリマーアロイについても同様にスペクトル測定とイオンイメージ測定を行った。それらの結果のうち, いくつかを Fig. 7 に示した。PS/EVA 混合比は(a)70/30, (b)50/50, (c)30/70 である。スペクトルから混合比に応じて PS 特有のイオンと EVA 特有のイオンの強度比が変化していく様子が観察された。また, イオンイメージから EVA は混合比によらず島部を形成し EVA 混合比が大きくなると島部同士が融合し大きな EVA のドメインを作り上げていくことが明らかになった。

3.1.3 ナイロン-6/ポリフェニレンエーテル (PPE) ポリマーアロイ

PS/EVA と同様な測定をナイロン-6/PPE (混合比 65/35) ポリマーアロイについても行った。Fig. 8(a) にスペクトルと各組成に特有なフラグメントイオンを示した。また, Fig. 8(b)~(d) にイオンイメージ測定の結果を示した。PPE 特有のフラグメントイオンの検出強度が小さいため PPE イメージは明確でないが, この

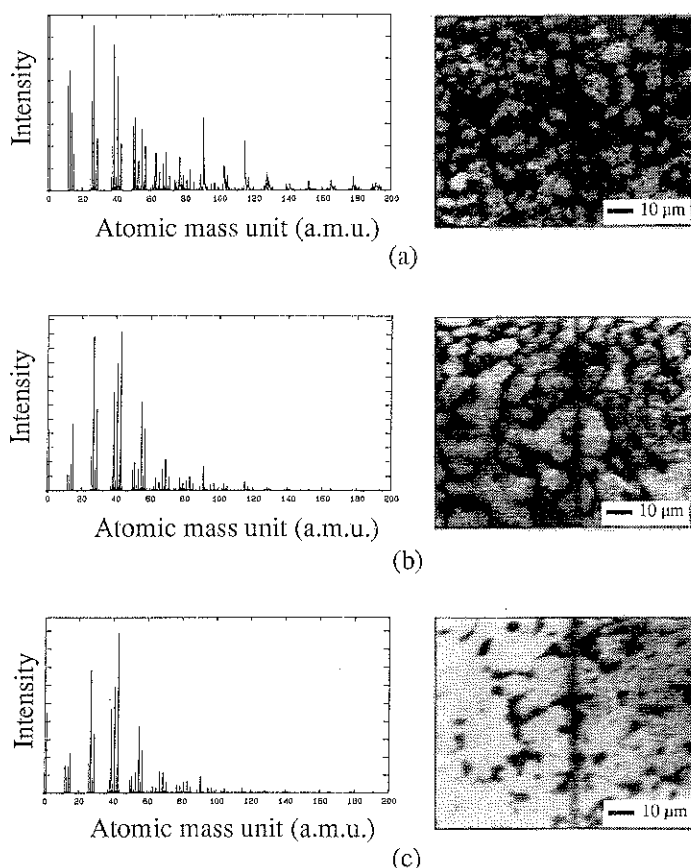


Fig. 7 Positive TOF-SIMS spectra and EVA images of some PS/EVA polymer alloys. PS/EVA=(a) 70/30; (b) 50/50; (c) 30/70.

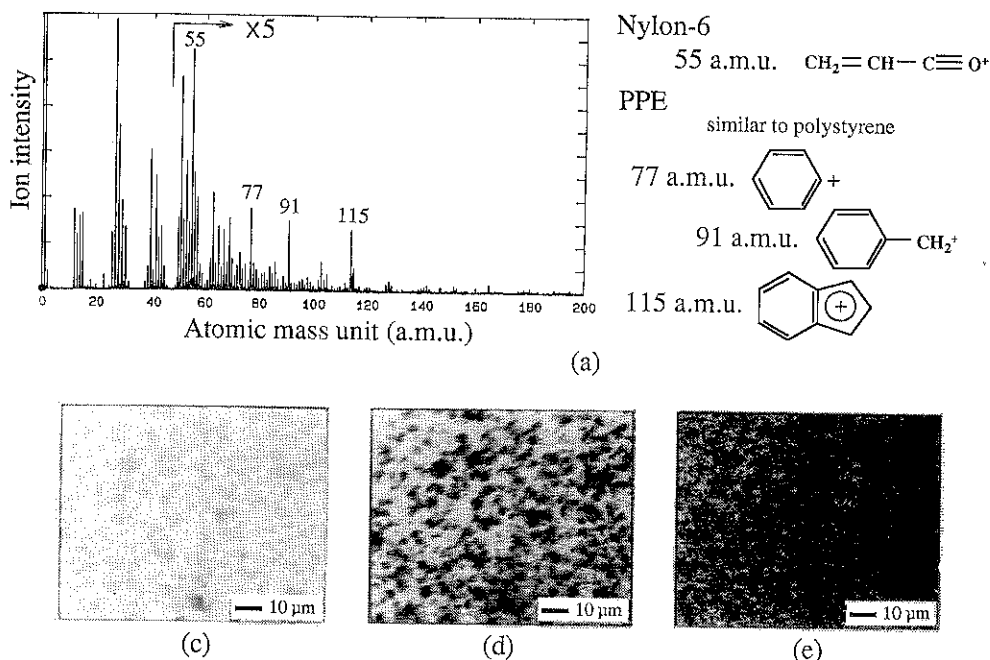


Fig. 8 (a) Positive TOF-SIMS spectrum and fragment ions; (b)~(d) positive TOF-SIMS images of nylon-6/PPE polymer alloy. These images were obtained using (b) total ions; (c) fragment ion from nylon-6; (d) fragment ions from PPE.

試料は海島構造をとり、海部がナイロン-6、島部が PPE であることが直接確認された。

3.1.4 イオンイメージ測定まとめ

以上、二つのポリマーアロイについてイオンイメージ測定結果を示したが、このような測定は現在のところ各組成から特徴的な分子イオン、フラグメントイオンが検出される試料についてのみ可能であると考ええる。

本研究で検討した二つのポリマーアロイに共通して、それぞれのスペクトルに各組成単独で検出されたイオン以外に特徴的なイオンが検出されなかった。TOF-SIMS 測定から二つのポリマーアロイの組成の界面での結合などの相互作用は確認されなかった。

3.2 TOF-SIMS の定量性

以下では、TOF-SIMS の定量性について考察する。具体的には、ポリマーアロイについてスペクトル測定を行った場合に測定領域での組成比とスペクトルに現れた各組成特有のイオンの検出強度にどのような相関がみられるのか、また、スペクトルから実際の組成比を求める場合にその精度はどの程度であるのか、これら二点について検討を行った。

Fig. 9 は混合比を変化させた PS/EVA ポリマーアロイについて、イオンイメージから求めた EVA の組成比 (=EVA の面積比) と、スペクトルから得た EVA イオン強度比から組成比とイオン強度比との相関を調べ

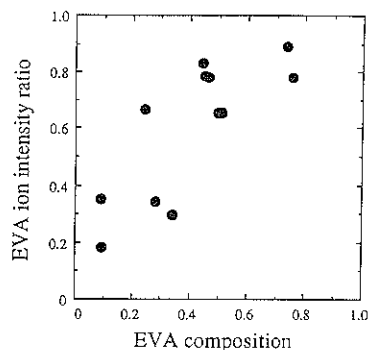


Fig. 9 Correlation between EVA composition estimated from TOF-SIMS image and EVA ion intensity ratio calculated from TOF-SIMS spectrum.

た図である。ここで、イオン強度比は下式のように定義した。

$$\begin{aligned} \text{EVA イオン強度比} &= \frac{\text{43 a.m.u. のイオン検出強度}}{\text{43 a.m.u. のイオン検出強度} + \text{91 a.m.u. のイオン検出強度}} \end{aligned}$$

これまで、ポリマーアロイについて TOF-SIMS の定量性を検討した研究はいくつかある¹⁰⁻¹⁴⁾が、それらは相溶系ポリマーアロイを扱ったものがほとんどである。Briggs ら¹⁰⁾はポリエチルメタクリレート (PEMA)/ポ

リヒドロキシエチルメタクリレート (PHEMA) の相溶系ポリマーアロイについて、また、Thompson¹⁴⁾ は相溶系のテトラメチルビスフェノールAポリカーボネート (TMPC)/PS および 非相溶系のビスフェノールAカーボネート (BPAPC)/PS ポリマーアロイについて混合比とイオン検出強度比との相関を調べている。2件の研究結果に共通して、相溶系ポリマーアロイの組成比とイオン強度比には相関が見られ、そのばらつきが小さいことがわかる。これに対し、Thompson による非相溶系ポリマーアロイでは相関はみられるもののばらつきが非常に大きい結果となっていた。

各組成特有のイオンの検出強度が独立であり (つまり、スペクトルに加成性が成り立ち)、かつ組成比とイオン検出強度に比例関係が成り立つとすると、Fig. 9 にならって、二成分系のポリマーアロイについての組成比とイオン検出強度との関係は、たとえば、Fig. 10 のように表わせる。この図では、組成Aに特有なイオンは組成Bに特有なイオンの2倍のイオン強度をもつと仮定している。この曲線のふくらみかたは、各組成のイオン強度に依存すると考えられる。Briggs らや Thompson による相溶系ポリマーアロイでの結果はこのような曲線とよく一致する。

Fig. 9 に見られる傾向は、Fig. 10 から予想される傾向と一致している。しかし、注目すべきことは、Fig. 9 での EVA 組成比に対する EVA イオン強度比のばらつきが非常に大きいことである。このようなばらつきの大きさは相溶系ポリマーアロイには見られなかったものである。Fig. 9 では、EVA イオン強度比のばらつきの幅が最大 0.5 程度にもなっており、そのばらつきが最大となる EVA 組成比は 0.4~0.5 であった。Thompson による非相溶系ポリマーアロイの検討結果でも、イオン強度比のばらつきは、一方の組成の組成比がおおむね 0.5 の付近で非常に大きくなっていた。これらの結果から、非

相溶系ポリマーアロイについて各組成に特有なフラグメントイオンを用いて表面の組成比を求めようとすると、その精度は非常に低くになると考えられる。

非相溶系ポリマーアロイでのイオン強度比のばらつきの原因について、Thompson は測定領域内にドメインが存在するために表面での実際の組成比が混合比と大きく異なっているためであると結論づけている。しかし、本研究ではイオンイメージを測定し、得られたイメージから表面での実際の組成比を求め、組成比とイオン強度比との相関を調べているにもかかわらず、依然としてイオン強度比のばらつきは大きい結果となった。Thompson の主張する原因は考え難い。

組成比に対するイオン強度比のばらつきの原因を以下に考察する。非相溶系と相溶系ポリマーアロイの測定において、測定領域内での各組成の分散状態が大きく異なることが影響していると考えられる。つまり、PS/EVA 非相溶系ポリマーアロイではイオンイメージ測定から明らかになったように μm オーダーサイズのドメインが測定領域に存在するのに対して、相溶系のポリマーアロイでは均一に混ざり合っているため測定面にドメインは存在しない。そこで、 μm サイズのドメインの有無や、ドメインの存在による組成間の境界領域増大が定量性に影響を与えていると考えた。

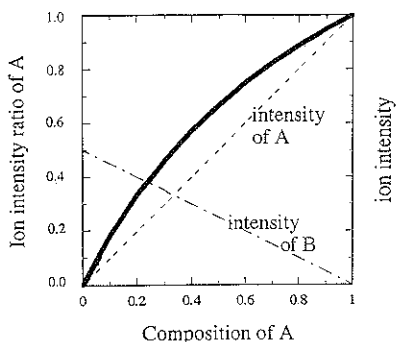


Fig. 10 Correlation between composition and ion intensity ratio expected from an ideal binary polymer alloy.

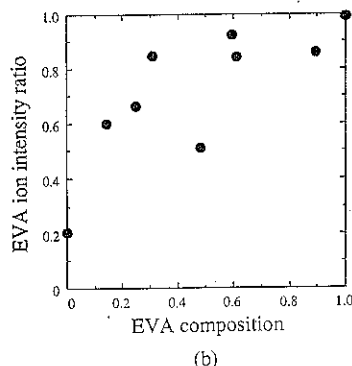
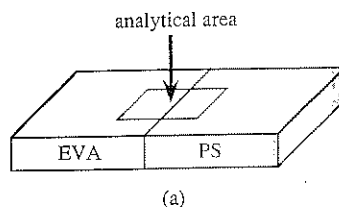


Fig. 11 (a) PS/EVA standard sample; (b) correlation between EVA composition from TOF-SIMS image and EVA ion intensity ratio from TOF-SIMS spectrum.

この点を確認するために Fig. 11(a) に示した PS/EVA 標準試料を作製し、測定領域を移動させることにより組成比を変化させ、これまでと同様な検討を行った。この試料を用いた場合には測定領域内には μm サイズのドメインは存在せず、PS と EVA 間の境界領域も小さくなっている。得られた結果を Fig. 11(b) に示した。EVA 組成比に対する EVA イオン検出強度比のばらつきは依然として大きいままであった。つまり、ドメインの有無や境界領域の大小はイオン強度比のばらつきに影響を与えていないと考えられる。

Fig. 11 に示した試料に続いて同様な形態の試料を Fe と Ag で作製し検討を行った。その結果を Fig. 12 に示した。金属を用いるとイオン検出強度比のばらつきは非常に小さくなっており、PS/EVA 標準試料と Fe/Ag 試料でイオン強度比のばらつきについて異なる結果が得られたため、現在の段階では原因の特定はできないものの、ひとつの可能性として試料の導電性の違いがばらつきに影響を与えていると考えられる。

つまり、両組成ともに導体である Fe/Ag 試料ではまったく帯電は生じないが、ともに絶縁体である PS/EVA 標準試料の場合には、わずかに帯電が生じ、しかも組成間でその程度が異なることが予想される。測定領域内で生じるわずかな帯電の違いがイオン化効率やフラグメンテーションに影響を与えていると考えられる。

イオン強度比のばらつきが大きくなる現象は、ポリマーに特有なものである可能性もあるため、他の絶縁体試料、たとえばセラミックスなどについても検討を行うべきであると考えている。今後はそのような試料についても検討を加え、定量性を低下させる原因を明らかにし

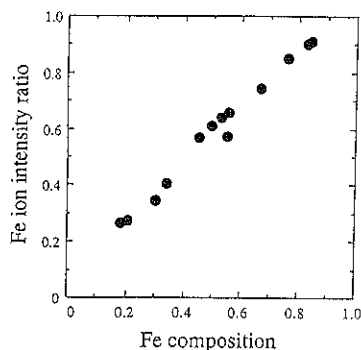


Fig. 12 Correlation between Fe composition from TOF-SIMS image and Fe ion intensity ratio from TOF-SIMS spectrum.

たいと考えている。さらには、TOF-SIMS の定量性を向上させ、幅広い分野で TOF-SIMS が有効に活用されるよう考えている。

4. ま と め

TOF-SIMS イオンイメージ測定については、サンプリング方法を工夫することにより、ポリマーアロイ内部の組織構造を観察し同時に組織の同定を行うことに成功した。

TOF-SIMS の定量性に関しては、非相溶系のポリマーアロイについてスペクトルから組成比を求める場合にはその値に大きなばらつきが生じ、このばらつきは二成分系の場合、ひとつの組成の組成比が 0.5 の付近で最大になることが判明した。

文 献

- 1) D. Briggs and M. P. Seah ed.: "Practical Surface Analysis" (Vol. 2, John Wiley & Sons Ltd., 1992) p. 303-423.
- 2) 白神 昇, 美濃部正夫, 築嶋裕之: 金属 **62**, 33 (1992).
- 3) M. C. Davies, A. Brown, J. M. Newton and S. R. Chapman: Surf. Interface Anal. **11**, 591 (1988).
- 4) D. Briggs and M. J. Hearn: Surf. Interface Anal. **13**, 181 (1988).
- 5) D. Briggs, M. J. Hearn, I. W. Fletcher, A. R. Waugh and B. J. McIntosh: Surf. Interface Anal. **15**, 62 (1990).
- 6) M. J. Hearn and D. Briggs: Surf. Interface Anal. **17**, 421 (1991).
- 7) J. Schwieters, H. G. Cramer, T. Heller, U. Jurgens, E. Niehuis, J. Zehnpfening and A. Benninghoven: J. Vac. Sci. Technol. **A 9**(6), 2864 (1991).
- 8) J. S. Brinen and F. Reich: Surf. Interface Anal. **18**, 448 (1992).
- 9) W. P. Poschenrieder: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **9**, 357 (1972).
- 10) D. Briggs, M. J. Hearn and B. D. Ratner: Surf. Interface Anal. **6**, 184 (1984).
- 11) M. J. Hearn, D. Briggs, S. C. Yoon and B. D. Ratner: Surf. Interface Anal. **10**, 384 (1987).
- 12) D. Briggs and B. D. Ratner: Polym. Commun. **29**, 6 (1988).
- 13) Q. S. Bhatia and M. C. Burrell: Surf. Interface Anal. **15**, 388 (1990).
- 14) P. M. Thompson: Anal. Chem. **63**, 2447 (1991).