

TOF-SIMS によりポリメタクリル酸メチル(PMMA)

表面から得られた二次イオン強度の解析[†]

長沼康弘・曾我雅康・星 孝弘*

遠藤一央**・一戸裕司***・工藤正博***

神奈川県産業技術総合研究所 ☎ 243-0435 神奈川県海老名市下今泉 705-1

*アルバック・ファイ (株) ☎ 253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

**金沢大学理学部 ☎ 920-1164 石川県金沢市角間町

***成蹊大学工学部 ☎ 180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

(1998 年 3 月 31 日受付 ; 1998 年 4 月 23 日掲載決定)

Investigation of the Secondary Ion Intensity from Poly (methyl methacrylate) (PMMA) Surface by TOF-SIMS

Yasuhiro NAGANUMA, Masayasu SOGA, Takahiro HOSHI*,

Kazunaka ENDO**, Yuji ICHINOHE*** and Masahiro KUDO***

Kanagawa Industrial Technology Research Institute, 705-1 Shimo-imaizumi, Ebina, Kanagawa 243-0435

*ULVAC-PHI Incorporated, 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-0084

**Department of Chemistry, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1164

***Department of Applied Physics, Seikei University, 3-3-1 Kitamachi, Kitijyoji, Musashino, Tokyo 180-8633

(Received March 31, 1998 ; Accepted April 23, 1998)

Intensity changes of secondary ions from Poly (methyl methacrylate) (PMMA) with ion bombardment has been investigated by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). The "dose profiles" of several ion species, which were recorded as intensity variations versus primary ion dose, were observed. It was found that the profile have various tendencies over a range of ion dosage from 10^{12} to 2×10^{14} ions/cm². By using a high mass resolution TOF-instrument, the closely located mass peaks such as $C_3H_7^+$ and $C_2H_5O^+$ at 43 amu were found to show different intensity change for different ion dosages. The relationship between the observed secondary ion intensities and bond breaking was discussed with referenced to the bond orders obtained by a semi-empirical MO calculation. It was found that the secondary ion formation reflects the bond strength of the analyzed polymer and the stability of the formed ions, and that the rearrangement processes may also have some influences on the detected ion intensities.

1. は じ め に

スタティック二次イオン質量分析法 (S-SIMS) は非破壊分析法に分類され、主に高分子材料のような有機材料表面の化学状態分析に用いられてきた^{1, 2)}。しかし、S-SIMS で扱われる二次イオンの形成過程は複雑であり、二次イオンイールドのマトリックス効果が生じることも

知られている。また、二次イオン強度は試料形態や一次イオン照射量にも大きく依存するため、データの定量的な評価には問題が多い。いくつかの材料について、フラグメント解析やフラグメント化の機構の予測は行われているものの、厳密な二次イオン形成メカニズムの解明や定量分析の実用的な基準は未だ確立していない。

近年、飛行時間 (Time-of-flight: TOF) 型装置の開発により、高感度高質量分解能での二次イオンの検出が可能になってきたものの、状態分析や定量分析に関する未解

[†] 第 17 回表面科学講演大会 (1997 年 12 月 2 日~12 月 4 日) にて発表

決な問題も多く、イオンと固体との相互作用の解明に関する取り組みが強く求められている。また、高分子材料のイオン照射損傷については、いくつか報告されているが³⁻⁸⁾、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) を使用したものは少ない。

本研究では、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を試料として用い、TOF-SIMS により得られた二次イオン強度の一次イオン照射量に対する変化を測定した。また、スタティック限界よりも少ない照射量におけるマスペクトルを半経験的分子軌道 (MO) 法から計算された結合次数を用いて解析し、イオン照射による二次イオン放出と分子構造の対応に関する基礎的な知見を得ることを目的とした^{9, 10)}。

2. 実験

測定に用いた PMMA 薄膜は、クロロホルムに溶解した顆粒状の PMMA (アタクティック型¹¹⁾ M_w 93300) を、濃度約 30% の硝酸で化学エッチングした Ag 基板上にキャストして作製した。試料の表面状態を評価するために X 線光電子分光法 (XPS) 測定を行ったが、XPS スペクトルでは、基板からの Ag 3d や残留溶媒分子からの Cl 2p スペクトルは観測されず、また、C 1s と O 1s スペクトルはデータ集¹²⁾ におけるスペクトルともよく一致していたので、今回の測定においては、基板や溶媒の影響は無視できるものと考えられる。

TOF-SIMS 測定には、投影型の飛行時間型質量分析器をもつ PHI-TFS 2000 を使用し、一次イオン種には Ga^+ を用い、 Ga^+ の加速エネルギーは正イオン測定については 12 kV、負イオン測定については 18 kV とし、ビーム電流は直流換算で 2 nA とした。また、一次イオンビームのパルス周波数は 15 kHz、パルス幅は 13 ns とした。一次イオン照射量 (以下、ドーズと記す) に対する二次イオンスペクトルの強度変化 (以下、ドーズプロファイルと記す) をドーズが約 2×10^{14} ions/cm² になるまで測定した。なお、ドーズは連続一次電流量から換算した。スペクトル測定は照射一次イオンにバンチングを行い、質量数 28 ($C_2H_4^+$) において約 $m/\Delta m = 6000$ の高質量分解能条件で行った。また、試料表面の帯電が最小になるように、約 20 eV のパルス状電子ビームにより帯電中和を行った。

3. 結果と考察

3.1 TOF-SIMS 測定

Fig. 1 (a) と (b) にスタティックドーズ (約 1×10^{12} Ga^+ ions/cm²) における、それぞれ PMMA からの正と負イオンの TOF-SIMS スペクトルを示す。Fig. 1 (a) に示

すように、PMMA に特有な 15 amu (CH_3^+)、31 amu (CH_3O^+)、41 amu ($C_3H_5^+$)、55 amu ($C_4H_7^+$)、59 amu ($C_2H_3O_2^+$)、69 amu ($C_4H_5O^+$) ピークが観測されているが、これらの相対強度は各質量数のピークについて $15 > 41 > 69 > 59 > 55 > 31$ の順であった。この傾向は、同じイオン種 (Ga^+) を用いた報告^{14, 15)} と比較すると、測定条件は多少異なるものの類似の傾向を示した。しかしながら、一次イオン種に Cs^+ を用いた場合の分析例¹³⁾ と比較すると、各ピークの相対強度には、多少差異が認められた。また、負イオンスペクトルについては、特有な 31 amu (CH_3O^-) と 85 amu ($C_4H_5O_2^-$) スペクトルの相対強度が $31 > 85$ の順で観測された。これらのスペクトル強度比は、高分子の側鎖や骨格部の結合の切断を特徴づけているものと思われる¹⁶⁻¹⁹⁾。このことは次節で議論する。

Fig. 2 に TOF-SIMS 測定による PMMA の正イオンドーズプロファイルを示す。この図より、15 amu (CH_3^+) と 41 amu ($C_3H_5^+$) のピーク強度はドーズの増加に対して、ほぼ一定であった。しかし、29 amu ($C_2H_3^+$) と 91 amu ($C_7H_7^+$)、133 amu ($C_{10}H_{13}^+$) の各ピーク強度は、低ドーズ領域では増加し、その後減少する傾向を示し、ドーズプロファイルの形状中にピークがあらわれることが認められた。これは、二次イオンの放出が、低ドーズ領域では一定であるか、あるいはそれ以前のイオン照射による結合の切断の影響により、わずかながら増加するのに対し、高ドーズ領域では、化学結合の損傷が増加するにつれて表面上の二次イオン放出源そのものが減少し、二次イオンピーク強度も減少するためと考えられている³⁾。Fig. 2 の 29 amu ($C_2H_3^+$) と 91 amu ($C_7H_7^+$)、133 amu ($C_{10}H_{13}^+$) のドーズプロファイルについて、二次イオン種の質量が大きくなるにつれてピークトップがより低ドーズ側に移動する傾向がみられた。これは、低ドーズ領域では表面損傷が少なく、高質量のイオンが比較的生成されやすいのに対し、ドーズの増加により損傷箇所が多くなると、質量の大きなイオンはもはや発生できなくなるためと考えられる。

Briggs と Hearn は四重極型装置を用いて Xe^+ を照射し、PMMA の正イオンのドーズプロファイルをドーズが 10^{14} ions/cm² になるまで測定している³⁾。本研究の結果をそれと比較すると、91 amu と 133 amu ピークについては、ドーズプロファイルのピーク最大値を示すドーズにわずかな違いがあるものの、傾向は類似していた。しかしながら、41 amu ピーク強度のドーズに対する減少度は Briggs らの結果よりもかなり緩やかなものであった。この差異は、質量分析器の違いによる質量分解能、一次イオンの種類やエネルギー、ドーズ換算の方法等の

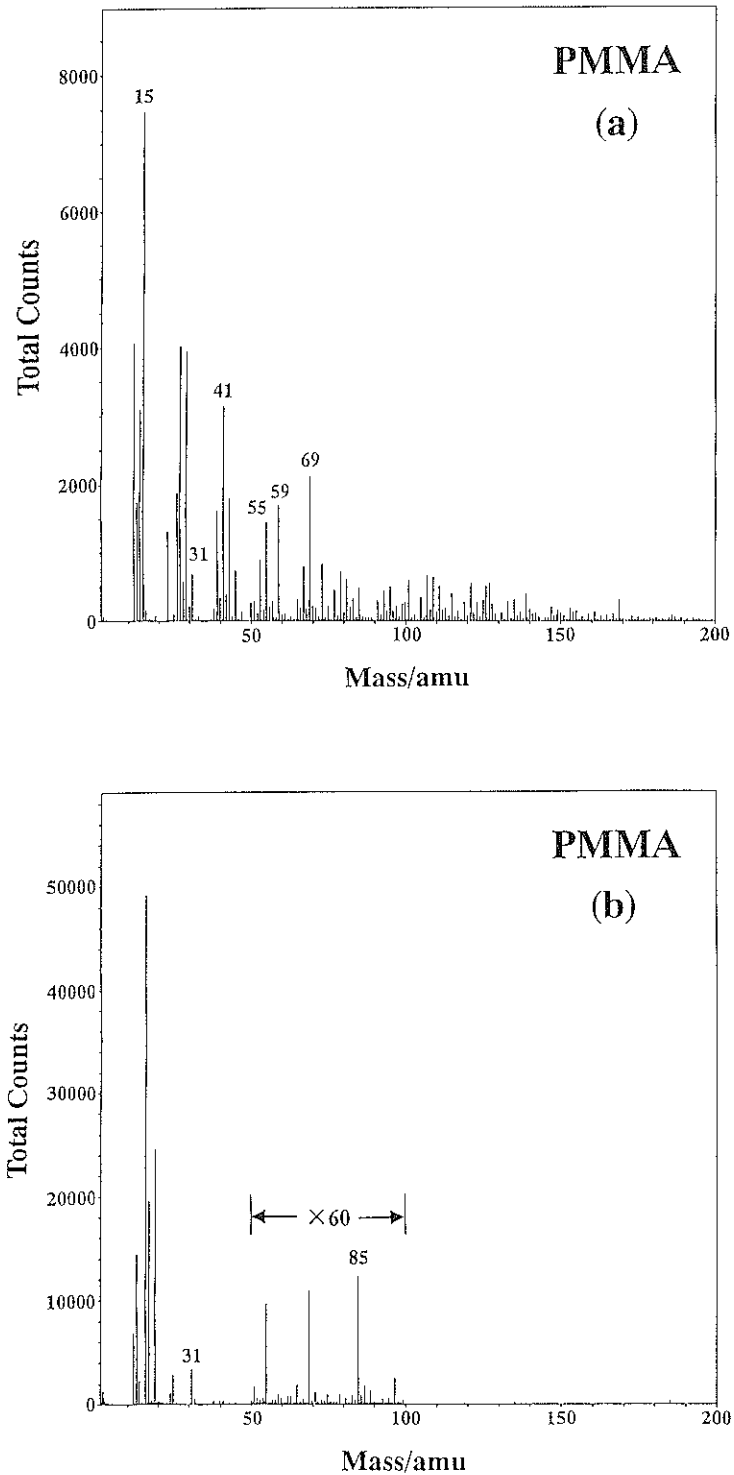


Fig. 1 TOF-SIMS spectra from PMMA obtained at a primary ion dosage of 1×10^{12} Ga⁺ ions/cm²: (a) positive and (b) negative ion spectra.

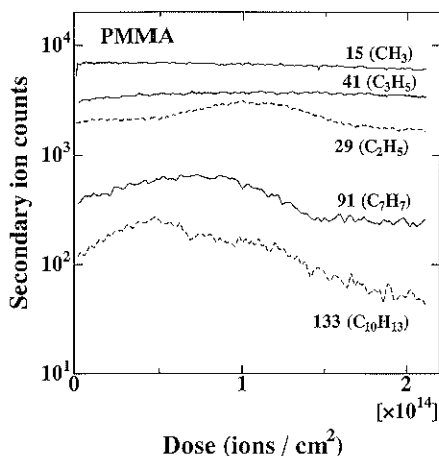


Fig. 2 Dose profiles of the positive ions from PMMA obtained by TOF-SIMS.

違いによる可能性が考えられるが、現段階では明確でない。

TOF 装置を用いることにより高質量分解能測定を行うと、Fig. 3 (a) と (b) に示すような、質量的に接近したピークを分離検出し、各々のドーズプロファイルを測定することができる。これらの図は、それぞれ 43 amu と 55 amu ピークのドーズプロファイルを高質量分解能で測定したものであるが、それぞれ質量的に接近したイオン種のドーズプロファイルは明らかに違った傾向を示している。すなわち、Fig. 3 (a) の 43 amu ピークについて、 $C_3H_7^+$ ピーク強度は、はじめ増加した後に一定となる傾向を示したが、酸素を含むイオン種 ($C_3H_5O^+$) は減少した後に一定となる傾向を示した。同様のことは Fig. 3 (b) の 55 amu ピークについての $C_4H_7^+$ と $C_3H_5O^+$ についてもいえる。このように、TOF-SIMS で可能な高質量分解能測定を用いると、質量数が接近した構造の異なる二次イオンについて、それぞれの挙動を個別にとらえることができる。

3.2 半経験的分子軌道法計算による化学結合次数を用いた解析

TOF-SIMS スペクトルの相対強度とイオン照射による化学結合の切断の容易さとの対応を検討するために、PMMA の 3 量体分子に関して、半経験的分子軌道 (MO) 法計算 (AM 1 ver. 6)^{20, 21)} を行った。Fig. 4 (a) に計算により得られた化学結合次数を示す。

以下の結合次数を用いた議論では、低ドーズで得られた PMMA に特有なマスペクトルにおける各ピークの相対強度を用いている (Fig. 1 参照)。化学結合次数による解析は正イオンピークの 41 や 69, 55 amu ピークの

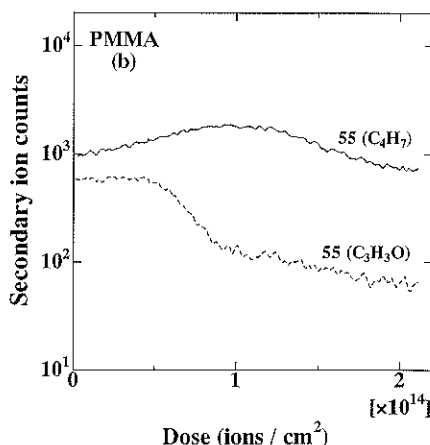
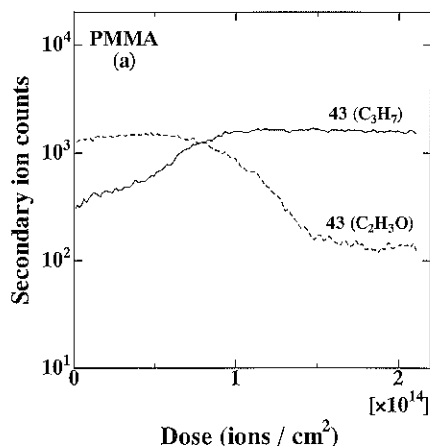
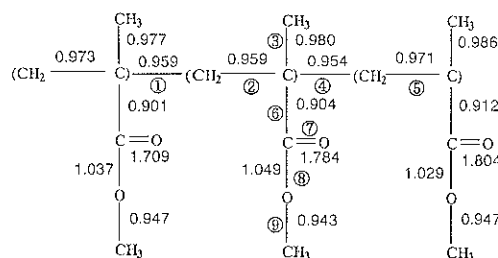


Fig. 3 Dose profiles of 43 amu (a) and 55 amu (b) peaks in the positive TOF-SIMS spectra of PMMA obtained at high mass resolution.

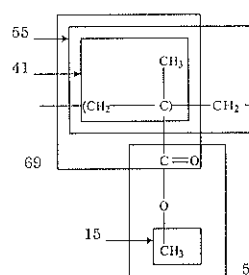
ような、PMMA の骨格部に関連した、構造の安定している二次イオンピークについて有効であると考えられる。例えば、41 amu ピークは Fig. 4 (a), (b) より、結合 (①, ⑥, ④) または (②, ⑥, ⑤) の切断により形成される。69 amu イオンに関しては、結合 (①, ⑧, ④) または (②, ⑧, ⑤) の切断が必要になる。ここで、結合⑧よりも⑥の方の結合次数が小さく切断しやすいので、結果として、69 amu イオンよりも 41 amu イオンの方が形成されやすいと予想される。このことは、実測の TOF-SIMS スペクトルにおいて、69 amu イオンよりも 41 amu イオンの強度が強いことによく対応している。

一方、負イオンスペクトルの主要なピークに関しては、相対強度が $31 > 85$ の順で観測された²³⁾。この相対強度の大きさについては、必要とされる切断箇所の数から議

(a) Chemical bond orders



(b) Positive ions



(c) Negative ions

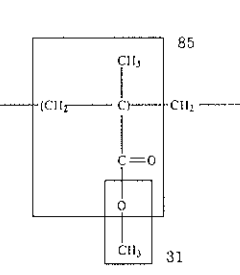


Fig. 4 Calculated chemical bond orders of a PMMA trimer (a) obtained by semi-empirical MO calculation (AM 1 ver. 6). Relations between the bond scission and the chemical structures of the ion species: (b) positive ions; (c) negative ions.

論することができる。31 amu イオンは結合⑧ (⑨は保持) の切断のみで形成されるが、85 amu イオンの形成には結合②, ⑨, ④の3か所の切断を必要とする。結合次数の差が切断に及ぼす影響の程度は現時点では定量的な評価はできないが、一次近似として、必要とする切断箇所が多くなるほど生成される二次イオン強度は減少すると推測できる。よって、31 amu イオンの方が85 amu イオンよりも形成されやすく、相対的なスペクトル強度も強くなると予想され、TOF-SIMS スペクトル強度の違いを定性的に説明している。

しかしながら、形成されたフラグメントのさらなる開裂によって生成する二次イオン強度の評価は、中間状態のフラグメント構造に大きく依存すると考えられるため、議論は複雑になる。正イオンスペクトルにおける41 amu イオンと55 amu イオンの形成には開裂し易い結合⑥が切れ、さらに① (または⑤) の開裂に続いて④ (②) もしくは⑤ (①) の開裂が起きると考えることができる。Fig. 4 (a) に示されている結果は3量体分子を仮定しているため、①, ②, ④, ⑤結合について、それぞれの結合次数は若干の差異を有しているが、本来 PMMA 分子の対称性から、一次イオンによる照射を受ける前の結合

の強さは④≒⑤ (②≒①) とすることができ、結合④と⑤ (②と①) は切断のし易さという点では、同じ確率であるといえる。つまり、結合④と⑤ (②と①) が切断あるいは保持される確率はほぼ等しい。55 amu イオンが形成されるためには、仮に結合⑤が切断されても、結合④は切断されずに保持されていることが必要となるが、結合④と⑤の開裂のしやすさが同程度だとすると41 amu イオンよりも55 amu イオンは形成されにくくなる。したがって、41 amu ピーク強度の方が55 amu ピーク強度よりも強くなると考えることができる。

Hearn らは、結合⑥の切断により、ペンダントグループが失われた後に結合① (または⑤) の切断により、2つの末端基が形成され、結合② (または④) は二重結合に変わるというフラグメント化の機構を予測している²²⁾。この機構に基づいて、中間状態のフラグメントとして、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3)_2$ なる構造を仮定して同様の計算を行ったところ、 $\text{CCH}_3\text{-CH}_2$ の結合次数は0.99、 $\text{CH}_2\text{-C}(\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3)_2$ の結合次数は0.94となり、上述のような議論は成り立たなくなる可能性がある。どのようなフラグメントを中間状態と仮定し、計算するかは、今後より詳しいフラグメント化機構を検討した上で行う必要があると考えられる。

さらに、ピークの相対強度を単に結合の強さのみで決定することのできない、(1) 二次イオンの形成には結合の切断のみでなく再配列過程を伴う場合もあることや、(2) 二次イオン強度は形成されたイオンの安定性にも依存すると考えられる場合等も考慮に入れる必要がある。例えば、MO 計算の結果ではFig. 4 (a) に示すように、結合⑥と⑨が切断しやすく、この切断により、15 amu と59 amu イオンが形成されることがわかる (Fig. 4 (b) 参照)。しかし、59 amu イオンはペンダントグループとして、骨格部からとれたカルボキシル基を有しており、安定性が低いため、さらに⑨や⑧の切断により+15や+31、-31 amu イオンに分裂しやすく、59 amu イオンの強度は相対的に低下する。よって、59 amu イオンと他のイオンのスペクトル強度については、結合次数のみを用いて比較するのは適切でないであろう。

4. ま と め

TOF-SIMS を用いて PMMA 表面から得られる二次イオンの強度について一次イオン照射量に対する変化や相対的な大小関係を評価した。また、主要なピーク強度についての定性的説明に半経験的 MO 法による化学結合次数の計算結果が有効であることを示した。しかしながら、二次イオンの形成は単に結合の切断のみならず、様々な再配列過程を含んでいることや、生成イオンの安定

性・寿命に起因する影響の評価等、残された問題点も多い。いずれにしても S-SIMS スペクトルは測定中の試料表面の化学状態を反映しているため、二次イオン強度の厳密な評価のためには得られた質量スペクトルと理論的計算との、より詳細かつ体系的な対応付けが必要になるものと思われる。

文 献

- 1) D. Briggs and A.B. Wootton: *Surf. Interface Anal.* **4**, 109 (1982).
- 2) D. Briggs: *Surf. Interface Anal.* **4**, 151 (1982).
- 3) D. Briggs and M.J. Hearn: *Vacuum* **36**, 1005 (1986).
- 4) G.J. Leggett and J.C. Vickerman: *Appl. Surf. Sci.* **55**, 105 (1992).
- 5) A. Delcorte, L.T. Weng and P. Bertrand: *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B* **100**, 213 (1995).
- 6) I.S. Gilmore and M.P. Seah: *Surf. Interface Anal.* **24**, 746 (1996).
- 7) D. Briggs and I.W. Fletcher: *Surf. Interface Anal.* **25**, 167 (1997).
- 8) 西原孝義, 一戸裕司, 工藤正博, 星 孝弘, 遠藤一央: *表面科学* **18**, 362 (1997).
- 9) M. Kudo, Y. Naganuma, M. Soga, T. Hoshi, K. Endo and Y. Ichinohe: 7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, ECASIA 97 (John Wiley & Sons, Chichester, 1997) p.759.
- 10) Y. Ichinohe, Y. Naganuma, M. Soga, T. Hoshi, K. Endo and M. Kudo: *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XI* (John Wiley & Sons, Chichester, 1998) p.467.
- 11) X. Vanden Eynde, L.T. Weng and P. Bertrand: *Surf. Interface Anal.* **25**, 41 (1997).
- 12) G. Beamson and D. Briggs: "High Resolution XPS of Organic Polymers — The Scienta ESCA 300 Database" (John Wiley & Sons, Chichester, 1992) p.118.
- 13) D. Briggs and M.C. Davis: *Surf. Interface Anal.* **25**, 725 (1997).
- 14) J.-B. Lhoest, P. Bertrand, L.T. Weng and J.-L. Dewez: *Macromolecules* **28**, 4631 (1995).
- 15) A.M. Leeson, M.R. Alexander, R.D. Short, D. Briggs and M.J. Hearn: *Surf. Interface Anal.* **25**, 261 (1997).
- 16) J. Lub and A. Benninghoven: *Org. Mass Spectrom.* **24**, 164 (1989).
- 17) B. Hagenhoff, D. van Leyen, E. Niehuis and A. Benninghoven: *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 3056 (1989).
- 18) D. Briggs, A. Brown and J.C. Vickerman: "Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry" (John Wiley & Sons, Chichester, 1989) p.30.
- 19) J.G. Newman, B.A. Carlson, R.S. Michael, J.F. Moulder and T.A. Hohl: "Static SIMS Handbook of Polymer Analysis" (Perkin-Elmer Corp., Minnesota, 1991) p.50.
- 20) J.J.P. Stewart: *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).
- 21) K. Endo, N. Kobayashi, M. Aida and T. Hoshi: *Polym. J.* **28**, 901 (1996).
- 22) M.J. Hearn and D. Briggs: *Surf. Interface Anal.* **11**, 198 (1988).
- 23) J. Lub, P.N.T. van Velzen, D. van Leyen, B. Hagenhoff and A. Benninghoven: *Surf. Interface Anal.* **12**, 53 (1988).