

エクステンディッド・アブストラクト

高分子材料の表面現象解明における TOF-SIMS の役割

前野 直人,^{1,*} 伊藤 幹直,¹ 高田 尚¹

¹ 株式会社日東分析センター
〒567-8680 大阪府茨木市下穂積 1-1-2
*naohito.maeno@nitto.com

(2019年2月21日受理; 2019年4月13日掲載決定)

The Role of TOF-SIMS in Elucidating Surface Phenomena of Polymeric Materials

Naohito Maeno,^{1,*} Mikinao Ito,¹ and Nao Takada¹

Nitto Analytical Techno-center Co., Ltd.
1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki, Osaka, 567-8680, Japan
*naohito.maeno@nitto.com

(Received: February 21, 2019; Accepted: April 13, 2019)

1. はじめに

飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は、固体材料の極表面 (深さ 1 nm 程度) に存在する有機・無機成分を高感度に分析できる手法である。TOF-SIMS は測定プローブにイオンビームを用いるため、全反射フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR/ATR) や X 線光電子分光法 (XPS) などと比較して空間分解能が高く (数百 nm)、表面・微小部における有機物の化学構造情報が得られるという特長がある。近年の装置性能の進歩とともに、高分子材料、電子デバイスから生体材料まで幅広い分野で、研究開発や不良解析などに利用されるようになってきた[1, 2]。本講演では、有機高分子材料 (とくに機能性高分子フィルム) における、接着・剥れ・防汚・帯電など表面・界面現象の発現メカニズムを解明する際の TOF-SIMS の有効性と課題について、解析事例を交えて述べる。

2. 高分子フィルム分析における TOF-SIMS の進展

粘着テープや光学フィルムなどの機能性高分子フィルムは、様々な機能を持たせるために多層化したり、表面処理が施される。製品開発者が意図する機能を付与するためには、表面や界面に関わる緒現象

の発現メカニズムを理解して材料設計する必要がある。しかし、表面・界面の性質は、材料そのものの性質 (バルク物性) と大きく異なるうえに、厚み方向に極めて薄い領域のみ関与するため、現象のメカニズムを正確に捉えるには困難を伴う。メカニズム解明のための分析的アプローチとしては、形態面、物性面、組成面から複合的に解釈することが重要であり、TOF-SIMS は表面・界面の組成情報を得るための有力なツールである。特に、高分子フィルム中に含まれる添加剤の表面・界面への偏析、製造工程での外来成分の汚染付着などは、FT-IR などの手法では検出できない微量であっても特性に影響を与える場合があり、TOF-SIMS でのみ分析可能なケースも多い。

市販の TOF-SIMS 装置を用いて高分子フィルムを分析するうえで、これまでに大きく二つの装置的な技術革新があったと考えている。一つは測定に用いる一次イオンが Ga イオン (Ga^+) から Au や Bi のクラスターイオン (Au_3^+ , Bi_3^+ 等) へ変わること、有機成分の検出感度が大きく向上したことであり[3]、もう一つは、Ar ガスクラスターイオン銃の搭載により高分子材料を低ダメージでデプスプロファイル測定できるようになったことである[4]。これ

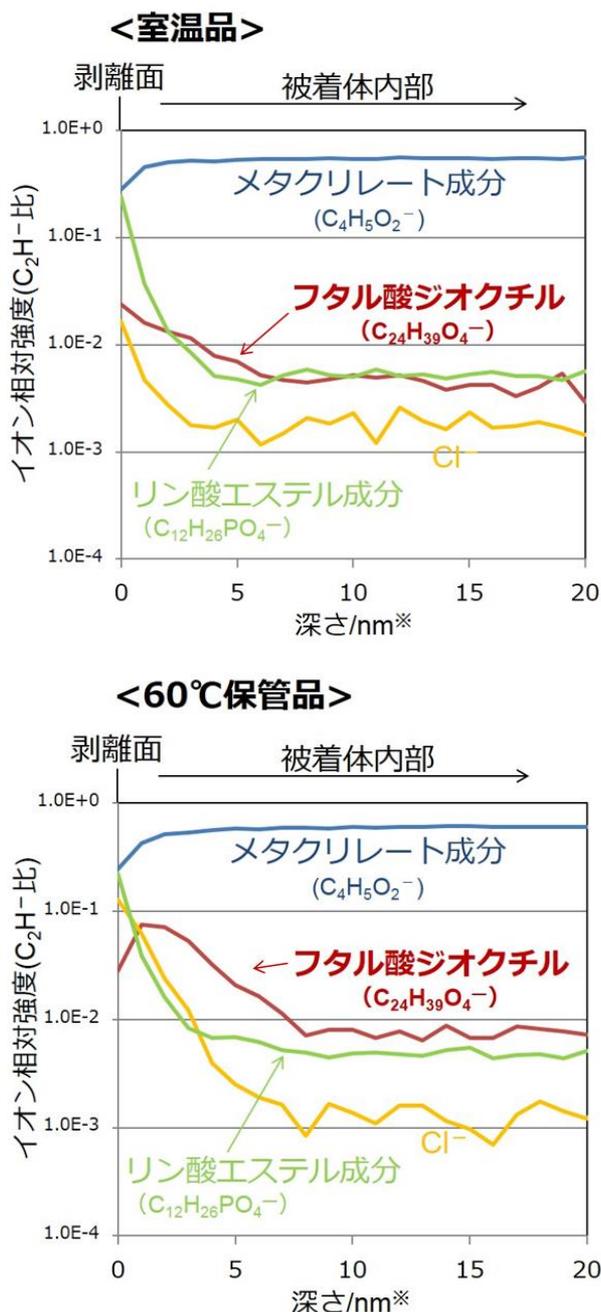
らの技術によって、高分子フィルムの表面に偏析・吸着した成分の定性分析だけでなく、面方向での成分分布評価（ケミカルイメージング）、厚み方向での成分分布評価、多層膜の各層の組成評価など、TOF-SIMS の適用範囲が大きく広がってきた。

3. 分析事例（粘着力低下の要因解明）

3.1 実験

粘着テープ〔ポリ塩化ビニル（PVC）支持体/ゴム

系粘着剤〕を被着体（メタクリレート樹脂）に貼り合わせ、室温または 60℃にて 24 時間静置したところ、60℃保管品では貼り合わせた箇所でも部分的に剥がれ（浮き）が発生しており、粘着力の低下が確認された。粘着テープをそれぞれ 90°ピールした後、両剥離面に対して Ar ガスクラスタイオンスパッタと、一次イオンに Bi_3^{2+} を用いた TOF-SIMS 測定を交互に繰り返してデプスプロファイルを取得し、擬似的な粘着剤/被着体界面近傍の成分分布評価を実施した。



※アクリルポリマーのエッチングレート換算

Fig. 1. Depth profile of MMA side peeled surface.

3.2 結果と考察

粘着剤側剥離面について TOF-SIMS 分析を行なった結果、室温品では粘着剤成分や可塑剤由来の DOP（フタル酸ジオクチル）成分等が検出されたのに対し、60℃保管品ではこれらに加えて被着体由来のメタクリレート成分も検出された。このことから、60℃保管品の剥離位置は界面近傍で被着体がわずかに凝集破壊していることが示唆された。さらに、被着体側剥離面についてデプスプロファイル測定を行った結果、室温品と 60℃保管品のいずれも剥離面（擬似界面）近傍では PVC 由来の Cl 成分や DOP 成分等が偏在しており、試料間で比較すると、60℃保管品の方がこれらの存在量が多いことが明らかとなった (Fig.1)。これらのことから、加温保管によって DOP 成分などの添加剤が粘着剤/被着体界面近傍に集まることで被着体が脆弱化し、被着体の凝集破壊を伴って粘着テープ剥がれが発生した可能性が示唆された (Fig.2)。

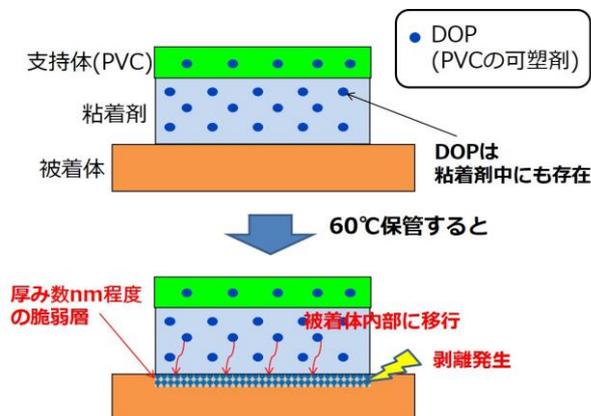


Fig. 2. Presumed mechanism of weak adhesive force.

4. 今後の課題

高分子材料の TOF-SIMS 分析における実用面での課題は種々あるが、その最たるものはスペクトル解釈の難しさであろう。まず、材料表面に単一成分のみ存在するという事は稀であり、多成分を重ね合わせたスペクトルとなる場合がほとんどである。さらに、一次イオン照射によって有機構造の開裂イオン（フラグメントイオン）が生成するため、スペクトルはさらに複雑さを増す。これらの解決手段として、多成分系である点については、最近 MS/MS 機能を搭載した TOF-SIMS 装置が市販されており、測定時に成分分離ができるようになってきた[5]。また、フラグメンテーションの抑制には、Ar ガスクラスタイオンを一次イオンとして用いることが有効であり、今後の装置技術の進展が望まれる[6, 7]。一方、TOF-SIMS は他の質量分析法と比べてデータベースはまだ少なく、今後、基礎的なデータベースの構築と共有、さらには集積された情報をもとにした AI 等による解析技術の向上も、重要な課題であると思われる。

5. 参考文献

- [1] 星孝弘, 日本接着学会誌 **44**,193 (2008).
- [2] 七尾英孝, 森誠之, 表面技術 **59**, 887 (2008).
- [3] 眞田則明, J. Surf. Anal. **14**,204 (2008).
- [4] 宮山卓也, J. Vac. Soc. Jpn. **59**, 134 (2016).
- [5] 飯田真一, G. L. Fisher, J. S. Hammond, S. R. Bryan, 宮山卓也, 表面科学 **37**, 354 (2016).
- [6] 藤井麻樹子, 宍戸理恵, 鳥居聡太, 中川駿一郎, 瀬木利夫, 青木学聡, 鈴木茂, 松尾二郎, 表面科学 **35**, 351 (2014).
- [7] 松尾二郎, 応用物理 **83** 371 (2014).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1 阿部芳巳 (三菱ケミカルハイテクニカ)

高分子材料の表面・界面分析における TOF-SIMS の役割が事例を交えて分かりやすく紹介されており、JSA 読者にとってたいへん有意義な原稿です。ただし、JSA に掲載するに際して、数点確認しておきたいことがあります。

[査読者 1-1]

図1のデプスプロファイルではDOPを特徴づけるイオンとして $[M+H]^+$ を示していますが、 $[M+H]^+$ 型の分子イオンは正イオン側に出現しやすく、負イオン側ではオクチル基が一つ切れた $C_{16}H_{21}O_4^-$ などのフラグメントイオンが優勢に検出されることを経験します。今回の事例では、 $[M+H]^+$ と $C_{16}H_{21}O_4^-$ は同じような挙動を示したため、前者で DOP 分布を代表させたと理解してよいでしょうか？

[著者]

貴重なご意見、誠にありがとうございます。ご記載いただいた通り、今回の事例では $[M+H]^+$ と $C_{16}H_{21}O_4^-$ は類似挙動を示したため、前者で DOP の分布を代表させました。また、ご指摘の通り、 $[M+H]^+$ 型の分子イオンは主に正イオン側に出現する傾向があります。しかし、DOP の TOF-SIMS スペクトルでは、正イオン側だけでなく負イオン側にも当該イオンが検出されることを経験しており、その原因は分かっておりません。

[査読者 1-2]

60°C保管品では部分的な剥がれ（浮き）という不具合現象が生じ、TOF-SIMS 分析の結果メタクリレート成分も検出されたことから、被着体の凝集破壊と推定されています。図1のデプスプロファイルの測定視野では、90°ピール前の時点での剥がれの割合はおおよそどれくらい（ほぼ全面、ごく一部、等々）だったと考えられるでしょうか？

例えば、デプスプロファイリングの前にイメージングを実施して、部分的に剥がれた場所と剥がれずに接着したままの場所との差異に関連する情報が得られていれば、TOF-SIMS の空間分解能を活かしたケミカルイメージングの実例としても興味深くなると思われまますので、何か補足できる情報があれば追記をお願いします。

[著者]

90°ピール前の時点では剥がれた場所と剥がれずに接着したままの場所がまだら状に存在しており、各箇所大きさは数 mm 程度でした。これは一般的な TOF-SIMS のイメージングエリアより大きい分布であるため、今回のケースでは剥がれた箇所のみを狙ってデプスプロファイル測定を実施しております。