

TOF-SIMS による PEG 試料測定における酸化膜の影響

青柳 里果¹, 濱村 忠佑², 加藤 信彦³, 工藤 正博⁴

Effect of Oxidized Film on TOF-SIMS Measurement of PEG Samples

Satoka AOYAGI^{*1}, Tadasuke HAMAMURA^{*2}, Nobuhiko KATO^{*3}, and Masahiro KUDO^{*4}

1. はじめに

飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)はバイオ材料や複雑な有機・高分子材料評価への応用¹⁻³⁾が期待されている。TOF-SIMSは材料表面の化学構造情報を高感度に与える手法だが、高分子の場合はフラグメント化が避けられず、スペクトルは様々な物質由来のフラグメントイオンが重なり合った複雑なものとなる。また、一般に 300u 以上の質量領域では十分な強度の二次イオンが得られないことも多く、同定が困難となる場合が多い^{4,5)}。

そこで、本研究では、高分子を高感度に測定するために、酸化膜をもつ基板を効果的に用いることを試みた。酸化膜の存在によって、TOF-SIMSによる有機物の正二次イオン測定における二次イオン強度が増大することがある⁶⁾。そこで、TOF-SIMSによる高分子や生体高分子測定を有利にする条件を検討するため、厚みの異なる酸化膜が付着したシリコンウェハを基板として、PEGを塗布したサンプルを測定し、スペクトルを比較した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

厚さ 10, 25, 50, 70 nmの酸化膜付きSi基板それぞれに、トルエン 10mlに溶解した 0.01gのPEG600 (平均分子量 540-640) 溶液 50 μ lをスピンドーター (SC2005, アイデン, 神戸) で塗布した試料と、酸化膜なしのSi基板にPEG溶液を同様に塗布した試料を作製した。ただし、酸化膜なしのSi基板にも自然に発生した酸化膜は存在する。

2.2 TOF-SIMS測定およびG-SIMS解析

各試料の正二次イオンスペクトルを m/z 0~1000 の質量範囲、一次イオンに 12keVのGa⁺を用いてTOF-SIMS (TFS-2000) で測定した。各TOF-SIMSスペクトルを解析し、酸化膜の有無による二次イオン強度を比較した。また、一次イオンに 25keVのBi³⁺を用いTOF-SIMS 5 (ION-TOF GmbH, Munster, Germany)でも測定した。

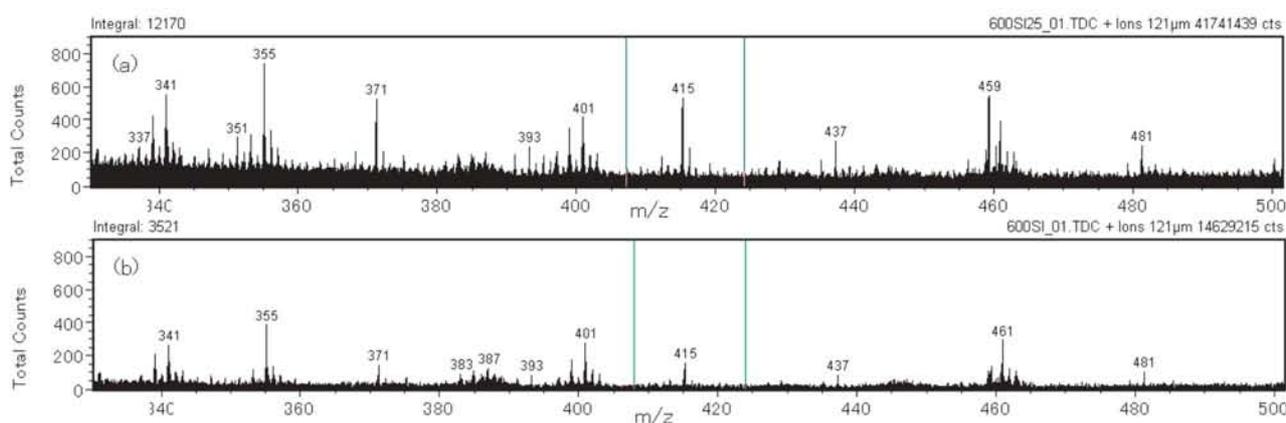


図1 25nm酸化膜付きSi基板 (図上) と酸化膜なしSi基板 (下) のTOF-SIMSスペクトル比較

*1,2 : 島根大学生物資源科学部 〒690-8504 松江市西川津町 1060

*3 : 物質生命理工学科助教 (kato-nobuhiko@st.seikei.ac.jp)

*4 : 物質生命理工学科教授 (kudo@st.seikei.ac.jp)

3. 結果と考察

PEGに特徴的なピークを各試料で比較したところ、酸化膜付きの試料で二次イオン強度の増大を確認できた。図1にそれぞれの試料のTOF-SIMSスペクトルでの、代表的なPEG由来のピークを示す。

表1:酸化膜の有無による比較(25nm酸化膜)

m/z	Si基板	PEG/Si基板 (PEG/Si)	酸化膜付Si基板	PEG/SiO2基板 (PEGSiO)	PEGSiOとPEGSiの比
28	5700000	1700000	5600000	920000	0.5
31	110000	220000	110000	330000	1.5
89	7500	220000	9400	470000	2.1
101	4900	24000	3100	53000	2.2
133	13000	34000	23000	81000	2.4
175	1300	3100	1300	12000	3.9
177	1500	2300	1500	7400	3.2
244	170	960	110	4300	4.5
288	150	350	94	2200	6.3
371	44	100	59	620	6.2
415	12	190	47	1000	5.3
437	13	71	11	260	3.7
459	3	150	35	1200	8.0
503	5	160	11	1000	6.3
525	7	110	7	320	2.9
547	14	130	13	920	7.1
569	1	94	5	340	3.6
591	3	110	2	820	7.5
613	5	55	3	240	4.4
635	2	73	9	620	8.5
657	2	45	6	220	4.9
679	2	46	4	390	8.5
総二次イオン強度	34000000	18000000	35000000	37000000	2.1

表1に、酸化膜の有無による二次イオンピーク強度の違いをまとめる。参照試料として、それぞれ基板のみ(PEGなし)の結果も示す。表1に示すように、酸化膜付きのSi基板のPEG試料(PEGSiO)からのPEG由来二次イオンピークは、酸化膜無しの基板のPEG試料(PEGSi)からよりも高強度に検出された。PEGSiと比べたPEGSiOのPEG由来二次イオン強度の増大はかなり大きく、特に、大きな質量の二次イオンでは顕著である。例えば、m/z 679に至ってはPEGSiの8倍以上の強度増加が見られた。

一方基板由来のピークはPEGSiOの場合強度が半分程度に下がっていることから、酸化膜付き基板の方が多くのPEGを吸着させていることも示唆された。参照試料である基板のみの二次イオンと比較すると、基板由来二次イオンの値は、表1に示すように、酸化膜の有無にかかわらず、値はほぼ一定である。したがって、PEGを塗布した両基板での基板由来の二次イオン強度の差は、PEG塗布領域の差と考えられる。すなわち、PEGSiOにはPEGSiの2倍の厚さのPEG膜が存在していることになる。

以上より、酸化膜付き基板の方が2倍程度PEGを吸着しているが、PEG由来二次イオンの増大は大きいもので

8倍以上もあることから、この増大は、PEG塗布量の差だけではなく、酸化膜による強度増大のためと考えられる。

表2(a):酸化膜の厚みによる二次イオン強度の比較

m/z	PEG/Si基板 (PEG/Si)	PEG/SiO2基板 (10nm)	PEG/SiO2基板 (25nm)	PEG/SiO2基板 (50nm)	PEG/SiO2基板 (70nm)
31	1500000	1700000	1700000	1700000	1700000.0
89	2000000	2100000	1900000	2100000	2000000.0
101	180000	180000	160000	180000	180000.0
133	510000	470000	420000	480000	4700000.0
175	110000	95000	77000	84000	84000.0
177	110000	91000	77000	85000	87000.0
244	11000	18000	3400	27000	30000.0
288	21000	43000	4000	37000	51000.0
371	15000	13000	9900	11000	13000.0
415	26000	22000	16000	19000	20000.0
437	4700	6900	63000	23000	15000.0
459	41000	33000	24000	27000	30000.0
503	59000	45000	33000	37000	40000.0
525	9800	12000	110000	42000	27000.0
547	74000	57000	42000	45000	49000.0
569	11000	13000	120000	45000	28000.0
591	84000	63000	47000	49000	53000.0
613	10000	12000	110000	42000	37000.0
635	85000	63000	48000	48000	51000.0
657	8800	10000	91000	35000	22000.0
679	79000	78000	45000	44000	47000.0

表2(b):酸化膜付き基板上PEG試料とPEG/Siの二次イオンとの比

m/z	PEG/SiO2基板 (10nm)	PEG/SiO2基板 (25nm)	PEG/SiO2基板 (50nm)	PEG/SiO2基板 (70nm)
31	1.1	1.1	1.1	1.1
89	1.1	1.0	1.1	1.0
101	1.0	0.9	1.0	1.0
133	0.9	0.8	0.9	9.2
175	0.9	0.7	0.8	0.8
177	0.8	0.7	0.8	0.8
244	1.6	0.3	2.5	2.7
288	2.0	0.2	1.8	2.4
371	0.9	0.7	0.7	0.9
415	0.8	0.6	0.7	0.8
437	1.5	13.4	4.9	3.2
459	0.8	0.6	0.7	0.7
503	0.8	0.6	0.6	0.7
525	1.2	11.2	4.3	2.8
547	0.8	0.6	0.6	0.7
569	1.2	10.9	4.1	2.5
591	0.8	0.6	0.6	0.6
613	1.2	11.0	4.2	3.7
635	0.7	0.6	0.6	0.6
657	1.1	10.3	4.0	2.5
679	1.0	0.6	0.6	0.6

次に、酸化膜の厚みを変えて、高分子由来の二次イオン増大に最適な酸化膜の条件を検討した。表2(a)に厚み10nm (PEGSiO10), 25nm (PEGSiO25), 50nm (PEGSiO50), 75nm (PEGSiO75)の酸化膜にPEGを塗布した試料の二次イオン強度をまとめる。参照として、酸化膜なしのシリコン基板の結果も示す。ただし、この測定では一次イオンに25keVのBi³⁺を用いTOF-SIMS 5 (ION-TOF GmbH, Munster, Germany)で測定した。

表 2(b)はPEGSiOの値をPEGSiで割った値である。表 2(b)からは、例えば、 m/z 569 では、PEGSiO₂₅ において、10 倍以上の増強が見られた。最大の増大効果が得られたのは、厚さ 25nmの酸化膜がであり、10nmは酸化膜はそれよりも増強効果が小さく、50nm, 75nmでは酸化膜の厚みが増すことによって生じる、絶縁性の向上で相殺されて十分な増強効果は得られないことが示された。

また、負二次イオンに関しても同様の検討を行った。その結果を表 3 (a)にまとめる。PEG/SiO₂ 基板(10nm), PEG/SiO₂ 基板(25nm), PEG/SiO₂ 基板(50nm), PEG/SiO₂ 基板(70nm)は、それぞれ厚み 10, 25, 50, 70nmの酸化膜付きSi基板のPEG試料の二次イオン強度を示す。

表 3 (b)には、それぞれ厚み 10, 25, 50, 70nmの酸化膜付きSi基板のPEG試料の二次イオン強度を酸化膜無しSi基板のPEG試料における二次イオン強度で割った比を示す。ほとんどの二次イオンで酸化膜の存在によって強度が減少した。酸化膜の存在によって、試料の絶縁性が増し、二次イオン強度が下がったと考えられる。このように負二次イオンでは酸化膜による強度増大が見られないことから、正二次イオンスペクトルにおける酸化膜によるPEG由来二次イオンピーク強度の増大は酸化膜によって酸化が促進されて電子を失いやすい環境にあったためと考えられる。

4. 結言

酸化膜が存在することで、酸化雰囲気になることで、試料から電子が奪われやすくなり、正二次イオン測定で、二次イオン強度は増強されることが示された。また、酸化膜の厚みを変えると、絶縁性が増すために二次イオン強度は下がる。PEG由来二次イオンに対して、最も大きな増強効果が得られたのは厚さ 25nmの酸化膜付きシリコン基板だった。

参考文献

- 1) J. C. Vickerman and I.S. Gilmore (Eds.): "Surface Analysis -The Principle Techniques" John Wiley & Sons (2009).
- 2) I. Lanekoff, M. E. Kurczy, R. Hill, J. S. Fletcher, J. C. Vickerman, N. Winograd, P. Sjövall, and A. G. Ewing: Anal. Chem. 82, 6652-6659 (2010).
- 3) Y.-T. R. Lau, J. M. Schultz, L.-T. Weng, K.-M. Ng, and C.-M. Chan: Langmuir 25(14), 8263-8267 (2009).
- 4) B.J. Tyler, G.Royal, D.G.Castner: Biomaterials 28, 2414-2433 (2008).
- 5) J.L.S. Lee, I.S. Gilmore, I.W.Fletcher, M.P.Seah: Surf. Interface Anal., 41(8), 653-665 (2009).
- 6) S. Aoyagi, M. Inoue and T. Mitsuok: Surf. Interface Anal., 43, 272-276 (2011).