

論文題名：銀蒸着/飛行時間型二次イオン質量分析法による  
固体表面でのシリコンオイルの分子量評価

「分析化学」第52巻第11号，979～988ページ

井上雅枝・村瀬 篤・杉浦元保

2003年「分析化学」論文賞として，上記の論文が選定されましたので，お知らせいたします。

【選定理由】ならびに「論文概要」

本論文は，固体表面に微量付着したシリコンオイル等の高分子化合物の分子量と分子構造を直接評価する手法として，銀蒸着/飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）法を開発し，その有効性を実証的に示したものである。TOF-SIMS法は，表面測定能が高く，かつ有機構造情報が豊富に得られることから，固体表面の微量有機物分析等に極めて有効な方法である。そのため，半導体デバイスやガラス表面の極微量有機汚染などの，工業製品における問題解決に広く利用されてきた。シリコンオイルは，このような汚染物としてしばしば検出される物質であり，その分子量や構造（側鎖，末端基）を明確にすることが問題解決に直結する場合が多い。しかし，通常のTOF-SIMS法では，分子量が数千の分子イオンはほとんど発生しないため，シリコンオイルの分子量や構造を決定することはできなかった。このような高分子量の有機物に対しては，これまで銀板上に試料をごく薄く担持する方法，透過型電子顕微鏡用のメッシュをマスクにして試料表面に銀を厚く蒸着する方法などが検討されてきたが，固体表面に局所的に付着している成分の検出や付着物の面分布測定には適用できなかった。著者らはこれを解決する手段として，試料表面に直接銀を蒸着しTOF-SIMS法で分析する，銀蒸着/TOF-SIMS法を提案し検討を進めたところ，銀によるイオン化が起き，通常のTOF-SIMS法では生成しない質量数数千の銀を含む擬似分子イオンが検出できることを見いだした。銀蒸着法としては二極スパッタ法と真空蒸着法の2種類を検討し，二極スパッタ法を用いた場合には試料を冷却することにより，また真空蒸着法を用いた場合には室温でも，銀蒸着による試料分子の損傷を抑えることを可能とし，蒸着前の高分子化合物を正確に測定することに成功した。真空蒸着後のAMF像から，銀は数十nmの島状に蒸着されていることが認められた。TOF-SIMSの面分解能

(0.2 μm)よりも十分小さいため，イオンイメージに影響しないものと考えられた。実際に，分子量及び構造の異なる何種類かのシリコンオイルを本法で分析し，分子量と構造を評価した。その結果，線状フラグメントイオンと環状フラグメントイオンのピーク比を比較することにより分子量の相対比較が可能であること，またスペクトル上に現れる繰り返し単位の質量数間隔から側鎖の構造，さらには末端基の構造を決定できることが分かった。これらのことから，固体表面に極微量付着したシリコンオイルの分子量と構造を評価できることが確認できた。応用例として，本法を塗装工程で問題となっていた塗膜はじきの原因調査に適用した。このようなはじき部からしばしば検出される成分としてはシリコン，フッ素オイルなどがある。これらの成分は通常のTOF-SIMS法によっても容易に検出可能であるが，フラグメントイオンだけからではそれらの種類を判別できないため，原因物質の出所を特定するには至らないことが多かった。一方，本法では分子量及び構造が判明することから，原因となったシリコンオイルの判別，出所の特定に有効であることが示された。また，シリコンオイルの面分布測定を行ったところ，分子量の大きい成分に由来する環状フラグメントイオンは円周上から，分子量の小さい成分に由来する線状フラグメントイオンは円の中心部から多く検出されることが分かった。これは風乾の過程で分子量の大きい成分は円周上にとどまり，分子量の小さい成分は溶媒とともに円の中心部に移動したことを示すものと考えられるが，本法がそのような事象の解析にも使えることを意味している。さらに，本法はシリコンオイルだけでなくオイル添加剤や鉱油にも有効であり，有機物一般に幅広く適用できる可能性が見いだされている。このように，本法は固体局所表面の極微量高分子化合物の新しい分析法として汎用性が高く，今後様々な分野にその活用が大いに期待されるものである。

以上の理由により，本論文を2003年「分析化学」論文賞受賞論文に値するものと認め，選定した。

〔「分析化学」論文賞選考委員会〕