

## 博士學位論文審査要旨

学位申請者氏名	川島 知子
論文題目	飛行時間型二次イオン質量分析による高分子有機材料分析手法の開発と基礎検討
審査委員 (職名・氏名・印)	
主査	教授 青柳 里果
審査委員	教授 富谷 光良
	教授 中野 武雄
	教授 武藤 俊介
論文審査結果 (合 否)	合 格
論文審査の要旨	<p>本論文では、高分子有機材料の飛行時間型二次イオン質量分析法 (time-of-flight secondary ion mass spectrometry : TOF-SIMS) による評価方法を表面科学の観点から深く考察し、多変量解析や機械学習などのデータ解析手法を応用して開発し、次のような知見を得ている。</p> <p>1. TOF-SIMS におけるポリマー(ポリスチレン)のフラグメント化過程の検討</p> <p>TOF-SIMS では、分子が様々にフラグメント化し、複雑なフラグメントイオンが発生する。異なる分子に由来するフラグメントイオンが重なり合うことも多く、得られる質量スペクトルは一般にかなり複雑である。そこで、TOF-SIMS の複雑な質量スペクトルを解釈するために、タンデム質量分析(MS/MS)なども用いて、TOF-SIMS におけるポリマー(ポリスチレン)のフラグメント化過程を詳細に検討した結果、一次イオンのエネルギーに関わらず安定して検出できるポリスチレンの種骨格由来の二次イオンが特定できた。また、末端構造を含むフラグメントイオンは、高分子の分子量の違いによって変化するため、異なる高分子を比較する定性分析には不向きであることを明らかにした。同様の傾向は、他の高分子からも確認でき、TOF-SIMS を用いた高分子の定性分析に有効な二次イオンの選出を可能とした。</p> <p>2. 一次イオンによる試料ダメージ生成機構の基礎検討</p> <p>TOF-SIMS は高感度な表面分析法ではあるが、一次イオンビーム径に対して小さい領域に存在する微量物質から発生する二次イオンに関しては、十分な強度が得られるほど一次イオンを照射すると一次イオン照射による試料の損傷 (ダメージ) が生じ、試料から適切な情報が得られない場合がある。したがって、TOF-SIMS では、一次イオンが一度照射された場所では、一般に試料が大きく損傷し、試料の本来の性質が評価できなくなるため、二度以上同じ場所に一次イオンビームが照射されないスタティック限界内で測定を行うことが多い。しかし、それでは、分析領域が狭い場合は十分な感度が得られない。このような感度不足を補うために、一次イオン照射による有機物のダメ</p>

論文審査の要旨（続）

ージ層除去方法を検討した。有機物を低損傷でスパッタできるガスクラスタライオンを利用して、再び適切な質量スペクトルが得られるまで、ダメージを受けた試料をスパッタすることにより、ダメージ層の厚みやダメージによるスパッタ速度の変化を明らかとした。

3. 一次イオンによる試料ダメージのスパッタリング除去による感度向上

一次イオン照射によるダメージ層生成についての基礎検討から、ガスクラスタライオンビーム (GCIB) によるスパッタリングで直前の一次イオン照射によるダメージ層を除去し、さらに一次イオンビームを照射して分析し、再び生成したダメージ層を GCIB によってスパッタして除去する工程を繰り返すことにより、スタティック限界を超えて、ダメージを受けていない試料からの情報のみを積算した分析が可能となることを示した。実際に、従来の方法では TOF-SIMS による分析が困難であった直径 1  $\mu\text{m}$  の微小ポリスチレン粒子が検出できることを明らかにした。

4. 生体試料への応用

TOF-SIMS は、有機物から無機物まで幅広く分析できる手法であり、生体試料への応用も注目されている。そこで、TOF-SIMS による生体試料測定データから効果的に情報を引き出すために、多変量解析などのデータ解析法を応用し、複雑な質量スペクトルの解釈を可能とする手法を開発し、生体試料中の微量有効成分の分布評価を可能とした。例えば、皮膚に浸透した薬剤(微量有効成分)の分布評価については、蛍光化などの前処理無しでは評価が困難であったが、本研究では TOF-SIMS とデータ解析により生体分子由来の二次イオンと区別して、薬剤成分分布を明らかにした。皮膚に有効成分(コラーゲントリペプチド)を浸透させたのち、テープストリッピングで皮膚の角質層を採取して TOF-SIMS で測定した。有効成分由来の二次イオンと生体組織由来の二次イオンが極めて類似するため、TOF-SIMS スペクトルの解釈に多変量解析などのデータ解析法の応用が必要だが、たとえ多変量解析を有効に適用してもスペクトルの解釈および分布評価は難しい。そこで、評価試料の TOF-SIMS マッピングデータに標準試料の測定データを加えたデータを一括して、多変量スペクトル分解 (multivariate curve resolution: MCR) を行うことで、分類された各成分の帰属が明確となる解析を試みた。TOF-SIMS 生データは、各ピクセルにスペクトルが格納されたデータであり、各ピクセルにおける各二次イオン強度を行列データとして数値化し、参照試料を含む複数試料のデータを統合することにより、一括で解析できる。MCR の解析結果を成分分布図と成分のスペクトルとして表示することにより、注目する成分を同定し、分布像を得ることができる。結果として、標準試料の有効成分と連動して抽出された成分に着目することにより、皮膚中への有効成分浸透の分布を明らかとした。複雑な質量スペクトルから評価対象の化学情報を取り出し、微量有効成分の分布分析が可能であることを見出した。

このように、本研究では TOF-SIMS の分析、解析方法を改良し、新たな手法を加えることで、微小、微量な高分子有機材料の定性および分布分析を可能とした。今後、これらの分析手法を広く応用することで、微細化が進む有機デバイス開発の加速や、生体への効果 検証などに大きく役立つと考える。

(以 上)