

新博士紹介

1. 氏名 藤井健太郎 (広島大学大学院理学研究科)
2. 論文提出大学 広島大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 所得年月日 2000年3月
5. 題目 内殻電子励起による高分子薄膜の光刺激イオン脱離

6. 要旨

【序】本研究は内殻電子励起によって引き起こされる、サイト選択的結合切断の反応機構を明らかにするために、種々の高分子薄膜において、軟 X 線照射によって生じた脱離イオンを検出し、その励起光エネルギー依存性を X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) スペクトルと比較し、反応機構についての議論を行った。このような内殻電子励起の場合、表面では様々な光化学反応が起こるが、このうち光照射により表面からイオンの飛び出す現象は、光刺激イオン脱離 (PSID, photon stimulated ion desorption) 反応と呼ばれている。一般にイオン脱離反応は、中性の脱離に比べて断面積が小さいものの、検出が中性種より容易であること、内殻電子励起の起こる領域では重要な過程であること、気相で行われている光イオン化過程の詳しい研究との比較から反応機構の解明が期待されること、などから重要な反応である。PSID 反応は、初期の速い電子励起 (10^{-16} s)、励起状態の緩和、原子位置の組み替えを伴う励起エネルギーの再分配 (10^{-15} ~ 10^{-14} s)、表面から離れるときの脱離種のエネルギー、電荷、軌道の修正 (10^{-14} ~ 10^{-13} s)、の三段階の過程を経て進むものと考えられる。PSD 反応を説明するために、提唱されているいくつかのモデルのうち、ASD (Auger stimulated desorption) モデルは、内殻電子の励起に伴うオージェ遷移後の原子間クーロン反発による脱離過程を説明するものである。

本研究では特に内殻電子励起に着目して研究を行った。内殻電子軌道は特定の原子に局在し、化学結合に関与しない。また、内殻電子の束縛エネルギーは原子の種類によって大きく異なるが、同種の原子の場合でも、分子内の化学的性質の異なる部位 (サイト) の原子では、化学シフト (0~数 eV) と呼ばれる量だけ異なる。また、内殻電子の非占有軌道 (π^* , σ^* など) への遷移は大きな遷移確率を持つものがあり、特異な偏光依存性を示す。これらの特徴により、内殻軌道から種々の非占有軌道への共鳴吸収の励起エネルギーは、分子内の異なるサイトの原子で異なるので、放射光のエネルギー連続性、直線偏光性などの優れた特徴を生かし、内殻共鳴吸収を利用することにより、分子内の特定の原子を選択的に励起することができる。このような、内殻電子励起で生じた内殻正孔はオージェ過程により、短時間に崩壊し、価電子軌道に2個以上の正孔を生じる。このような状態は非常に不安定で、高い確率でイオ

ン分解する。このようなサイト選択的励起による反結合性の励起状態の局在性、及び引き続いて起こるオージェ過程による近傍の結合性電子の排除により、励起した原子近傍での選択的な結合切断が期待できる。この反応は、分子内のサイトを選別した化学反応と呼ばれ、科学者の永年の夢である、「分子メス」を実現できる有力な候補の一つとして注目されている。

内殻励起の特徴であるサイト選択性を利用した研究は、化学反応の操作の面からも非常に興味のある課題である。これまでの内殻励起イオン脱離の研究によってフォトレジストとして標準的な物質である、PMMA 薄膜において酸素の内殻吸収端近傍で CH_3^+ , OCH^+ 脱離の顕著な励起エネルギー依存性の違いに見られるサイト選択的結合切断が起こることが調べられている¹⁾。また、ポリスチレン薄膜の炭素の内殻励起において、C-H*共鳴励起によってイオン脱離効率が增大することが確認されている²⁾。本研究の目的は内殻励起によるサイト選択的結合切断の詳細な情報を調べることにより、光刺激イオン脱離反応の反応機構を明らかにすることである。本研究では PMMA 薄膜のサイト選択的結合切断の結果をもとに、PMMA の側鎖の構造を変化させたポリ酢酸イソプロペニル (Fig. 1) の薄膜を試料として用い、そこで起こる PSID 反応を観測することで、側鎖の構造変化によるイオン脱離反応の相違を調べ、反応機構についてのより詳細な情報を得ることを試みた。

【実験】本研究では、Au 蒸着した Si(100) 基板上に、スピンコートによって作製した、高分子薄膜を試料として用いた。また PMMA のカルボニルの炭素とエステル酸素の位置を入れ替えた構造異性体である PiPac (ポリ酢酸イソプロペニル) 薄膜を試料として用いた。本研究で主たる測定手法として用いたのは、放射光のパルス特性を利用した飛行時間型のイオン質量分析器である。試料から飛び出すイオンの検出には、加速電極と飛行管および MCP 型二次電子増倍管からなる飛行時間型 (TOF, time of flight) イオン質量分析器を用いた。イオン種の同定およびその収量スペクトルの測定は、放射光のパルス特性を利用し、物質構造科学研究所のリングの単バンチ運転によるパルス光 (幅 100 ps, 間隔 624 ns) を用い BL-11A によって分光された軟 X 線を試料に照射した。マルチチャンネルアナ

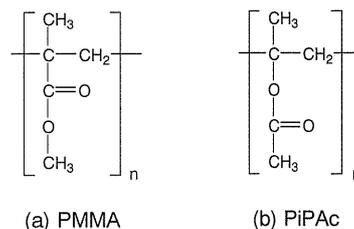


Figure 1. Structures of monomer unit of (a) poly (methyl methacrylate) (PMMA) and (b) poly (isopropenyl acetate) (PiPac).

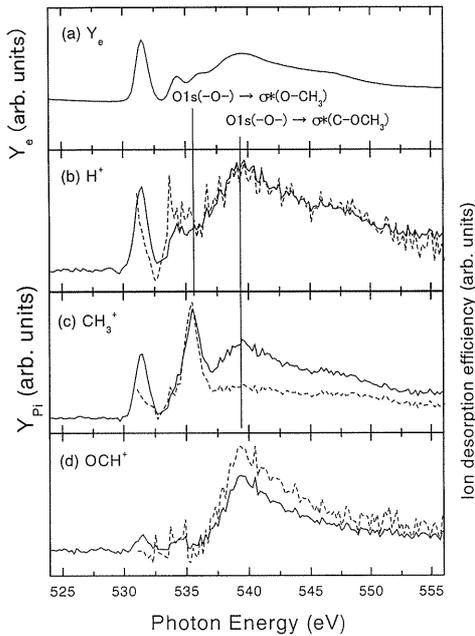


Figure 2. (a) Oxygen K-edge NEXAFS spectrum, (b)–(d) ion yield spectrum (solid line) and ion desorption efficiency (dashed line) of each ion (H^+ , CH_3^+ , OCH^+) for PMMA thin films.

イザーによって、放射光パルスと表面脱離イオンのイオン信号との飛行時間差を測定し、イオンの飛行時間が質量の1/2乗に比例することを利用して、イオンの質量分析を行った。

【結果及び考察】PMMA 薄膜では酸素の内殻励起によって、主に H^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , OCH^+ が観測され、PiPAc では H^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , $COCH_3^+$ が観測された。ここでは主に PiPAc における結果について述べる。

Figure 2, 3 に PMMA および PiPAc の酸素内殻励起領域の吸収スペクトル (NEXAFS スペクトル) (a) と、各々のイオンの収量スペクトル (PIY, 実線) および、イオン脱離効率スペクトル (PIY/NEXAFS, 破線) (b–d) を示した。PMMA 薄膜などのこれまでの研究結果によると、内殻励起によるイオン脱離はそのイオン脱離に関する結合の反結合性軌道への共鳴励起によって顕著に起こると考えられる。PMMA の場合、 $\sigma^*(O-CH_3)$, $\sigma^*(C-OCH_3)$ 励起においてそれぞれ CH_3^+ , OCH^+ のイオン脱離効率が増大している。一方、PiPAc では $O1s(C=O) \rightarrow \sigma^*(C-CH_3)$

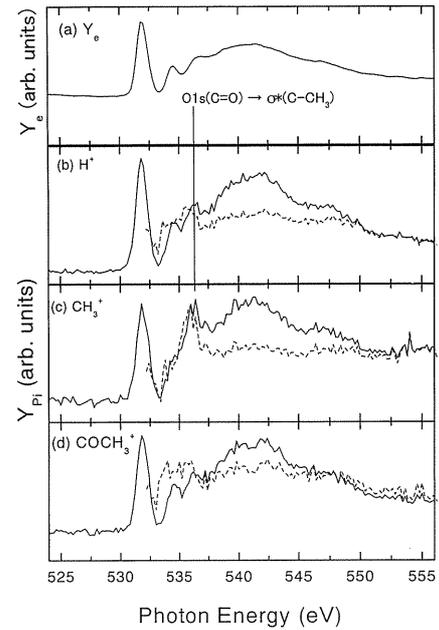


Figure 3. (a) Oxygen K-edge NEXAFS spectrum, (b)–(d) ion yield spectrum (solid line) and ion desorption efficiency (dashed line) of each ion (H^+ , CH_3^+ , $COCH_3^+$) for PiPAc thin films.

遷移において顕著な CH_3^+ イオン脱離効率の増大が見られた³⁾。つまり反結合性軌道への内殻共鳴励起による顕著なサイト選択性を示している。一方 PiPAc では PMMA で見られたような $-O-$ サイトからの共鳴励起において、顕著なイオン脱離効率の増大は見られていない。PiPAc の場合、 $-O-$ サイトが PMMA に比べ、より主鎖の近くにあることによるものと考えられる。このような高分子薄膜の場合、主鎖や主鎖に近いサイトは、分子軌道が非局在化しているため、サイト選択的結合切断は起こりにくいと考えられる。

参考文献

- 1) M. C. K. Tinone et al.: J. Chem. Phys. **100**, 5988 (1994).
- 2) K. Fujii et al.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **88–91**, 837 (1998).
- 3) K. Fujii et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 321 (1999).

(受付番号00060)