

(¹千葉大融合科学, ²九州シンクロトロン光研究センター, ³物構研, ⁴CREST さきがけ)

○奥平 幸司¹, 小林英一², 間瀬 一彦^{3,4}, 上野 信雄¹

[序]フッ素系高分子ポリビニリデンフルオライド(PVDF; $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$) は、TrFE 共重合体が強誘電性を示し、メモリー素子へ適用が期待される興味深い物質である。[1] またこの高分子は、化学的には安定でありながら、光や電子線の照射により容易に C-F 結合や、C-H 結合が切断し、高分子鎖中に 2 重結合が導入されることが知られている。[2] 一方テトラフルオロエチレン(PTFE; $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$)は同じフッ素系高分子でありながら、光や電子線照射により、PVDF とは異なり、主に主鎖の分解が起こる。このような PVDF に特有な性質は、高分子主鎖に水素原子と結合した炭素原子と、フッ素原子と結合した炭素原子という 2 種類の化学的環境の異なる炭素原子が存在することに起因していると考えられる。

オージェ電子-光電子コインシデンススペクトル(APECS)は、内殻励起により放出される光電子と時間相間を持って放出されるオージェ電子を測定する手法である。本手法は、内殻電子のケミカルシフトの違いを利用して、特定の化学的環境をもつ原子を選択することができ、それが関連する価電子帯の電子構造に関する知見を与える。[3]

[実験] 実験は、高エネルギー加速器研究機構、放射光研究施設(フォトンファクトリー) ビームライン 8A において行った。オージェ-光電子コインシデンス分光器は同軸対称鏡型電子エネルギー分析器と円筒鏡型電子エネルギー分析器 (CMA) から構成されている。[4] 光電子を CMA で検出し、そのシグナルをトリガーとし、オージェ電子を同軸対称鏡型電子エネルギー分析器で検出し、測定する。全ての測定は、室温 (293K) で行った。実験には、Cu 基板上に 10^{-6} Torr で PVDF を蒸着(膜厚 10nm)したものを試料として用いた。

[結果と考察] 図 1 は PVDF の炭素(C) 1s 領域の XPS スペクトルである。PVDF の C1s XPS は CF_2 と CH_2 の炭素に由来するピークがそれぞれ、結合エネルギー(E_b)=291.0eV、286.4eV に現れるシンプルなスペクトル構造をもつ。図 2(a)-(f)は、PVDF の C1s 領域の オージェ電子-光電子コインシデンス飛行時間(TOF)スペクトルを示している。図 1 の XPS より、 CF_2 と CH_2 の炭素からの光電子の強度はほとんど同じである。しかしながら CF_2 の炭素からの光電子と相関をもつオージェ電子の TOF スペクトル (a),(c),(e)と、 CH_2 の炭素からの光電子と相関を持つオージェ電子の TOF スペクトル (b),(d),(f)は、それぞれ同じ運動エネルギーをもつオージェ電子でありながら、TOF スペクトルの強度が異なっていることがわかる。

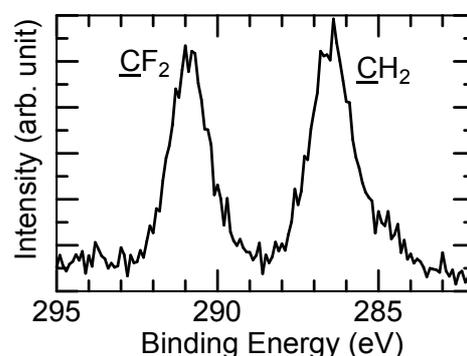


図 1 PVDF の C1s XPS スペクトル。
 $h\nu=330\text{eV}$ 。

図3にオージェ電子-光電子コインシデンス TOF スペクトルの(TOF 時間差 -24nsec から-10nsec の領域の)ピーク面積強度をとった APECS を示す。比較のため、通常のオージェスペクトルを示す。特に $E_k=255\text{eV}$ の APECS において、 CH_2 の炭素にホールが局在したときのオージェ遷移確率が、 CF_2 の炭素にホールが局在したときより、大きくなっていることがわかる。これは、オージェ始状態によりオージェ遷移確率が異なっていることを示している。これらの結果は、特定の化学的環境をもつ炭素原子を選択し、それが関連する価電子帯の電子構造の違いを反映しているものと考えられる。

[参考文献]

- [1] Part 2 in Ferroelectric Polymers, edited by H. S. Nalwa ~Dekker, 1995!.
- [2] E. Morikawa, J. Choi, H. Manohara, H. Ishii, K. Seki, K. K. Okudaira, and N. Ueno, J. Appl. Phys. 87,4010 (2000).
- [3] G. Stefania, R. Gotterb, A. Ruoccoa, F. Offia, F. Da Pievea, A. Morganteb, A. Verdinib, A. Liscioc, H. Yaod, R. A. Bartynskid, S. Iacobuccic, Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 141,(2004)149.
- [4] T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K. K. Okudaira and K. Mase, JESRP, in press.

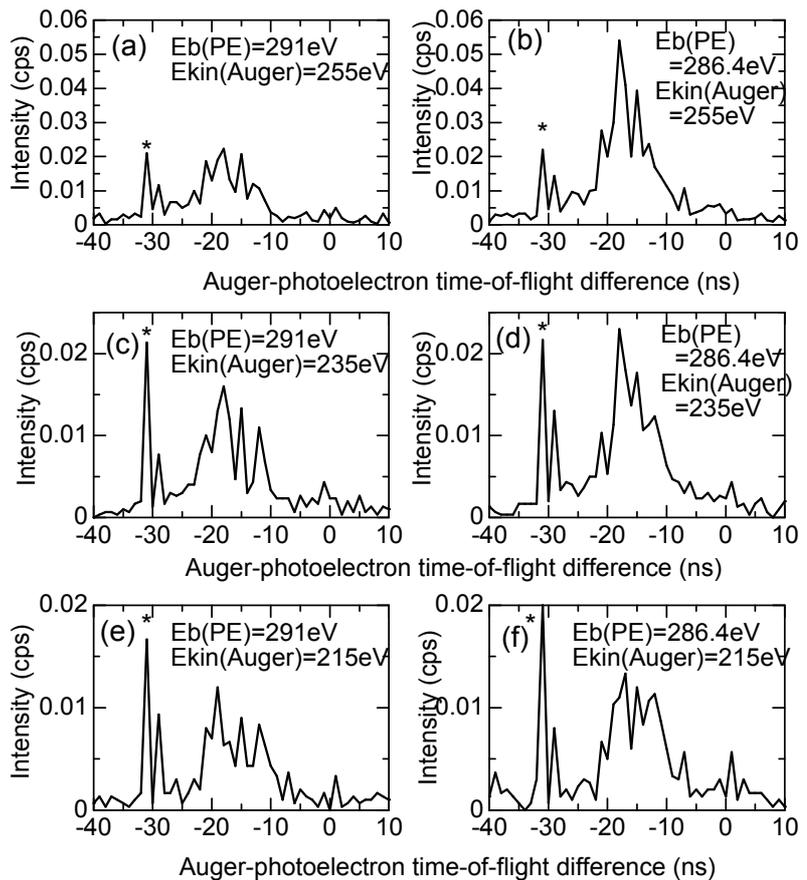


図2 PVDFのC1s オージェ-光電子コインシデンス TOF スペクトル $h\nu=330\text{eV}$ 。 (*はノイズによるピーク)

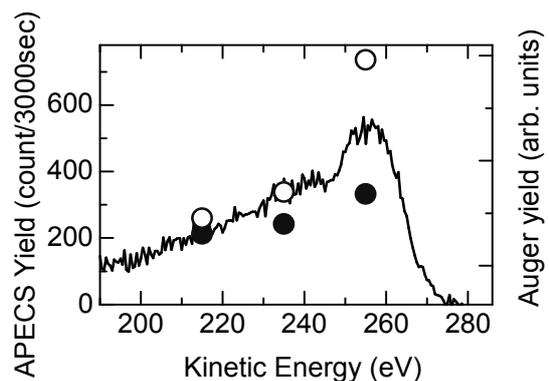


図3 PVDFのC1s APECS (●: $E_b(\text{PE})=291\text{eV}$, ○: $E_b(\text{PE})=286.4\text{eV}$), オージェスペクトル (—)。 $h\nu=330\text{eV}$ 。