

3P034 電子・イオン・コインシデンス分光法を用いたフッ素系高分子の内殻電子励起に由来するイオン脱離の研究

(千葉大工¹ 千葉大院自然² 分子研³ 物構⁴) 奥平幸司^{1,2}, 八木秀樹², 渡辺崇宏², 解良聡^{1,2,3}, 小, 小林英一⁴, 間瀬一彦⁴, 上野信雄⁴

【序】放射光を利用した内殻励起による化学結合の選択的切断は、内殻励起の局在性を利用することで、高い切断位置選択性を得ることが期待できる。内殻電子励起を用いた光刺激イオン脱離の機構として、(1)内殻電子励起、(2)オージェ過程による多価ホールの生成(3)結合切断とそれに伴うイオンの放出というオージェ刺激イオン脱離(ASID)機構が提唱されている。ASID 機構を研究するには、オージェ過程に由来する放出イオンの質量と収量を測定できるオージェ電子-光イオンコインシデンス (AEPICO) 分光法が最適である。[1]

フッ素(F)系高分子 Poly(tetrafluoroethylene)(PTFE)は、F 1s 付近の軟 X 線を照射した時、 $\sigma(\text{C-F})^*$ F1 励起で F^+ の脱離が選択的に起こることが見出されている。[2] そこで本研究では、PTFE の F1s $\sigma(\text{C-F})^*$ 励起における選択的 F^+ 脱離機構を解明するため、AEPICO 分光法などを用いて研究を行ったので報告する。

【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 -) BL13C にて行った。測定用 AEPICO 分光装置は、円筒鏡型電子エネルギー分析器[3]と4つの同心円状アノードをもつ極角分解型飛行時間型質量分析器[4]が組み込まれている。全電子収量(TIY)および全電子収量(TEY)スペクトルは、入射光強度で規格化した。実験には、Cu 基板の上に 10^{-6} Torr で PTFE を蒸着(膜厚 50)し、その後、ラビング処理をしたものを試料として用いた。入射光は、斜入射(入射角 84°)で試料に入射し、その偏光面はラビング方向と一致している。

【結果と考察】図 1(a)に、PTFE の F K-edge 領域の TIY スペクトルと TEY スペクトルを示す。TIY、TEY 共に F1s から $\sigma(\text{C-F})^*$ への遷移に帰属される $h\nu = 689.1\text{eV}$ に大きなピークが見られる。図 2(b)に示した、TIY/TEY では $h\nu = 689.1\text{eV}$ に強いピークが見られた。これは $h\nu = 689.1\text{eV}$ に見られる高効率のイオン放出が放射光による直接の内殻励起に由来することを示している。一方 PTFE の場合、 F^+ の部分イオン収量(PIY)が $h\nu = 689.1\text{eV}$ で最大になることが報告されている。[2] F K-edge 付近では放出されるイオンは、主に F^+ である。これより PTFE の F K-edge TIY で観測されたイオンは主に F^+ であると考えられる。

図 2(a)に PTFE の $h\nu = 689.1\text{eV}$, 692.6eV , 720eV でのオージェ電子スペクトル(AES)を示す。各 AES には電子の運動エネルギー(E_k)が 650eV 付近、および 625eV 付近にピークが見られ、全体のスペクトル構造はよく似ている。しかしながら $h\nu = 689.1\text{eV}$, 692.6eV の AES の 650eV

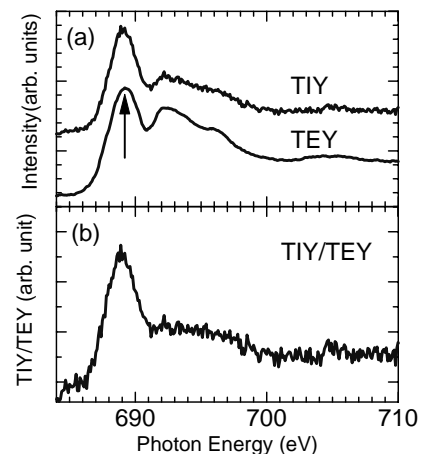


図 1 (a) PTFE/Cu の F K-edge の TIY、TEY スペクトル 矢印は TEY および TIY のピークの位置 $h\nu = 689.1\text{eV}$ を示す (b) TIY/TEY

付近に見られるピーク位置は、720eVと比較してそれぞれ約5eV、1.5eV高Ek側にシフトしている。このシフトは一般に Spectator-Auger シフトとよばれ、非占有軌道に励起された電子と放出されるオージェ電子とのクーロン相互作用に由来する。[5] 以上の結果から、測定された AES は Normal-Auger の成分と Spectator-Auger の成分が混じっていることを示している。さらに Spectator-Auger の寄与を見るために、Normal-Auger 成分として 720eV(F 1s イオン化エネルギーより高エネルギー)の AES を引いた AES 差スペクトルを図 2(b)に示す。これより AES($h\nu=689.1\text{eV}$)の、 $E_k=653\text{eV}$ 付近に見られるピークには Spectator-Auger 電子の寄与が大きいことわかる。

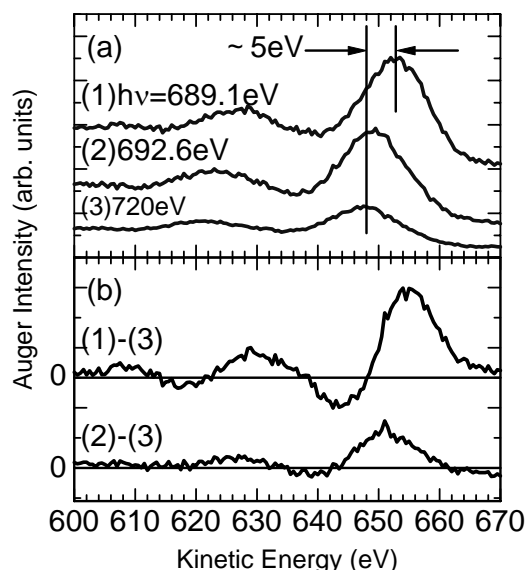


図 2 (a)PTFE/Cu の AES (1) $h\nu = 689.1\text{eV}$, (2)692.6eV, (3)720eV。 (b) AES((1) $h\nu = 689.1\text{eV}$, (2)692.6eV)と AES((3)720eV)との差スペクトル。

図 3(a),(b)はそれぞれ $h\nu=689.1\text{eV}$ と 692.6eV における F^+ AEPICO 強度の、 E_k 依存性を示したものである(以下 AEPICO 収量スペクトルとする)。 $h\nu=689.1\text{eV}$ の場合 AEPICO 収量スペクトルの $E_k=650\text{eV}$ のピーク位置は、対応する AES のピーク位置より高 E_k 側に約 2.5eV シフトしており、Spectator-Auger の成分に対応する AES 差スペクトルのピーク位置とよく一致している。以上の結果から PTFE における F^+ の F1s $\sigma(\text{C-F})^*$ での選択的脱離は、Spectator-Auger 過程を経て起こっていることがわかる。これは Spectator-Auger の終状態では、反結合性軌道 $\sigma(\text{C-F})^*$ に励起された電子が残っており、そのため、C-F 結合の解離性が強くなることに由来すると、考えられる。

【文献】[1]K. Mase et al., Fizika Nizkikh Temperatur 29 (2003) 321.

[2] K. K. Okudaira, et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 137-140 (2004) 137.

[3] K. Isari et al., J. Vac. Soc. Jpn. 46 (2003) 377 (in Japanese).

[4] E. Kobayashi, et al., in preparation.

[5] T. A. Sasaki, et al., J. .Phy. Condensed Matter 7 (1995) 463

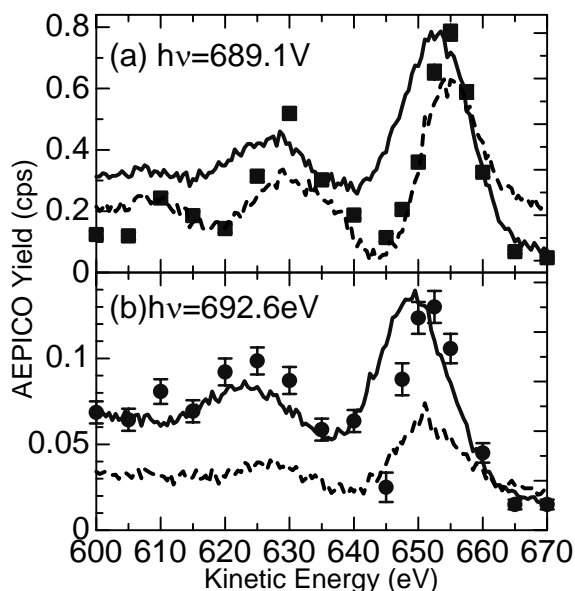


図 3 PTFE の F^+ AEPICO 収量スペクトル() (a) $h\nu=689.1\text{eV}$ (b) 692.6eV 。実線は AES、破線は AES 差スペクトルをあらわす。(arb.units)