

### 3P059 炭素・酸素内殻励起領域における PMMA 薄膜からの中性脱離反応の研究

(広大院理) ○松本吉弘, 和田真一, 河野美鈴, 関谷徹司, 田中健一郎

【序】 光刺激脱離(Photon stimulated desorption, PSD)は表面吸着系における重要な光反応過程の一つであり、初期励起エネルギーに依存して異なった脱離現象を示すことが知られている。我々が着目している内殻励起領域では、特定の励起エネルギーによって分子内サイトの選択的結合切断(脱離)が促進されることが分かってきており、化学反応制御、表面微細加工などの観点から多くの研究が行われてきている。これまでの内殻励起反応の研究は、大部分はイオン性脱離に関する研究であり、中性脱離に関する情報はその検出の困難さゆえ非常に限られたものとなっている。しかしながら中性脱離反応は、電荷移動を伴わない直接的過程やエネルギー緩和による間接的過程、脱離イオン種の再中性化などに関する情報を含んでおり、中性脱離過程に関する知見を得ることが内殻励起による PSD 過程を総合的に理解するには必要不可欠である。本研究では、サイト選択的イオン性脱離過程が明らかになっているポリメチルメタクリレート(PMMA,  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3)_n-$ )を試料として用い、得られた中性脱離の結果とイオン性脱離の結果との比較・考察を行った。

【実験】 実験は広島大学放射光科学研究センター内の軟 X 線ビームライン HiSOR BL-13 で行った。本研究では軟 X 線照射により生成された脱離中性種を、Ti:Sapphire パルスレーザー(800nm, ~200fs, ~ $10^{14}\text{Wcm}^{-2}$ , 1kHz)によるフェムト秒レーザーイオン化法により非選択的にイオン化させたのち、飛行時間型質量分析器(TOF-MS)で質量選別して検出するシステムを採用した。このシステムでは、中性種と同時に脱離するイオン種はレーザーパルスをトリガーとすることによりコンスタントなバックグラウンドとして検出される。さらに実験槽に存在する残留ガス成分もレーザー光によりイオン化されるため、実験は超高真空下(~ $7 \times 10^{-10}\text{Torr}$ )で行い、正味の中性脱離種のシグナルは放射光照射の有無の差から得た。

【結果・考察】 炭素、酸素内殻励起による中性脱離反応ではイオン性脱離とは異なり、 $\text{H}$ ,  $\text{CH}_n$ ( $n=0-3$ ),  $\text{OCH}_n$ ,  $\text{COOCH}_n$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{HCOOCH}_3$  を含む数多くの中性種が検出された。図 1 に代表的な脱離中性種である  $\text{CH}_3$ 、 $\text{OCH}$  の収量を全電子収量(吸収スペクトルに相当)、イオン収量と共に示す。全電子収量スペクトルにみられる構造は  $\text{C}1s$ 、 $\text{O}1s$  から  $\pi^*$  や  $\sigma^*$  反結合性軌道への共鳴励起に相当する。全電子収量スペクトルとイオン収量スペクトル、中性収量スペクトルを比較すると、イオン性脱離に関しては特定の反結合性軌道への共鳴励起において吸収強度に対する収量が増大しており、サイト選択的な脱離現象を現していることが分かる。一方、中性種収量スペクトルはいずれも全電子収量スペクトルに沿う振る舞いを示しており、イオン性脱離に見られる内殻励起特有のサイト選択的な脱離現象は見られない。このことは以下のような反応過程により脱離中性種が生成されるものと考えられる。

1. 軟 X 線照射によって生成された内殻励起状態は崩壊して Auger 終状態へと遷移するが、Auger 終状態もまた 1 価の高励起状態であるため分子間・分子内への統計的なエネ

ルギー分配が起こり、脱離中性種が生成される。このような余剰エネルギーの再分配過程では脱離中性種の収量は単純に吸収強度に比例するため、全電子収量スペクトルに沿うような振る舞いを示す。

- 軟X線照射により Auger 電子や二次電子などの高エネルギー電子がバルク中で生成された場合、近傍の分子に衝突することで化学結合の切断を引き起こす。このような電子衝撃はランダムな過程であるため、脱離した中性種の収量は全電子収量(吸収)スペクトルに沿うような照射光依存性を示す。

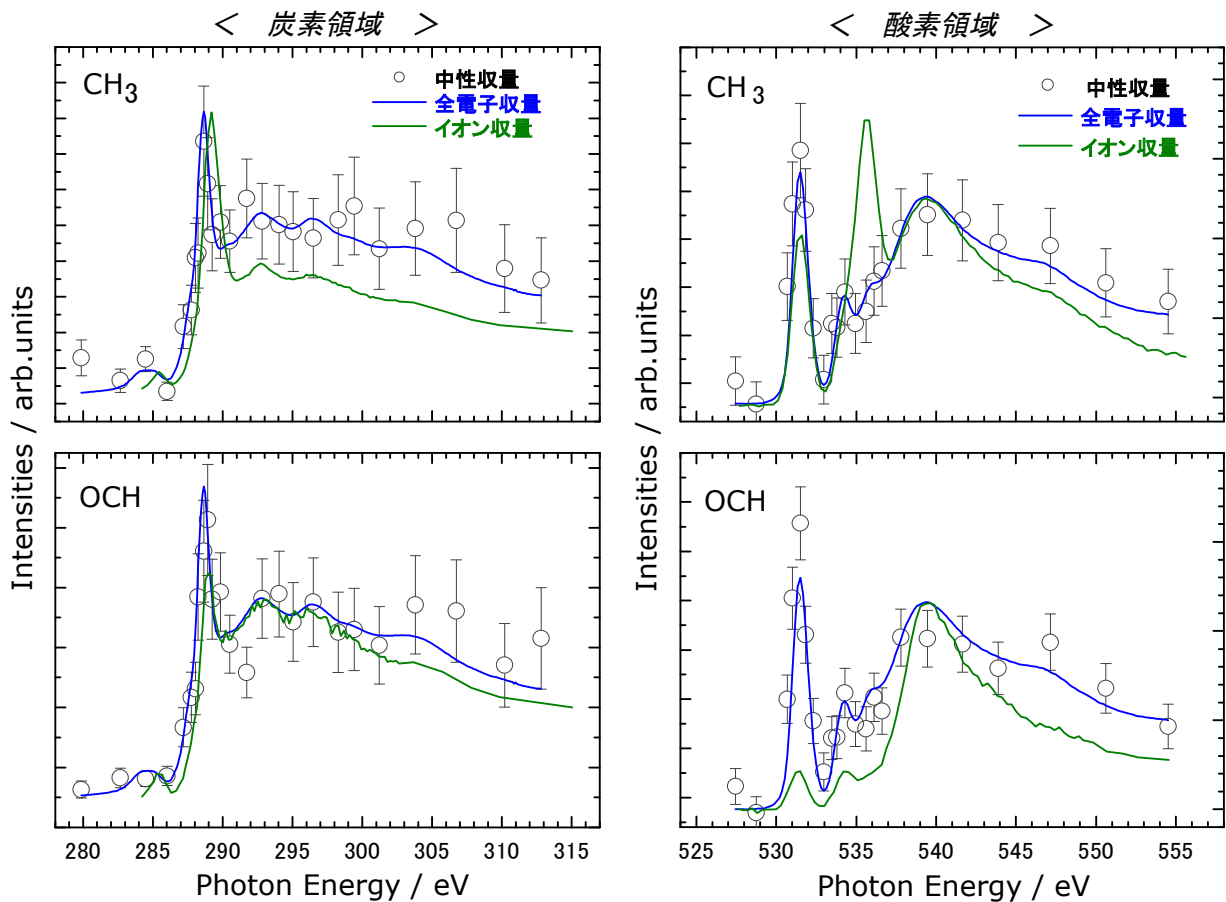


図1. PMMAの炭素、酸素内殻励起による全電子収量スペクトル(—)、イオン収量スペクトル(—)、中性収量スペクトル(丸点)

また  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{HCOOCH}_3$  の存在は、上記のような直接的な化学結合解離による脱離以外に、図2に現されるようなラジカル生成後、近傍から水素を引き抜くことにより脱離中性種が生成される反応経路が存在することを示している。

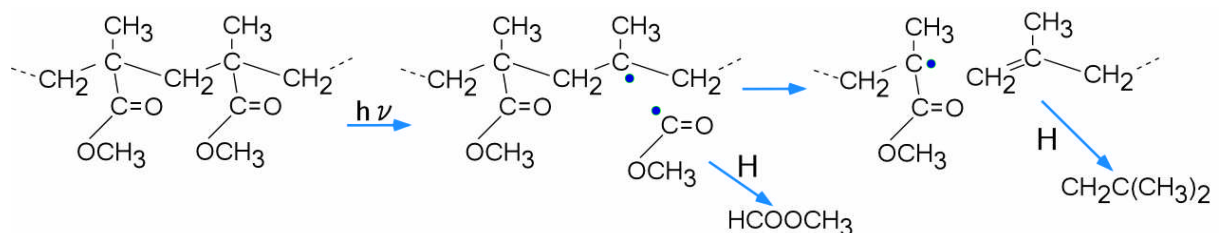


図2. PMMA内殻励起による  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{HCOOCH}_3$  生成メカニズム