

3P061 PMMA 薄膜の内殻励起電子分光の研究

(広島大院理)○飯塚陽一，和田真一，村上晴輝，隅井良平，輪木覚，
関谷徹司，田中健一郎

【序】物質表面の内殻励起における励起サイトについての帰属、その電子状態を研究することはその後引き起こる反応についての議論をするうえで重要である。内殻電子には同種の原子でも、分子内において周りの化学的性質の違いから来る束縛エネルギーの差（化学シフト）が見られる。また、内殻電子をイオン化しきい値以上のエネルギーで励起することにより観測される電子には、通常の光電子の他に、分子の遠心ポテンシャルに一時的に束縛された光電子がある。

本研究は、半球型電子エネルギー・アナライザーを使用し、炭素K殻吸収端の励起エネルギーの光を試料表面に照射した際に観測される光電子とオージェ電子の観測、解析を行った。

試料として使用したPMMA (- [CH₂C(CH₃)COOCH₃]_n-) (図1)は工業的にもよく使われている物質で、内殻励起によるサイト選択的なイオン脱離反応が詳しく調べられている。

【実験】広島大学の放射光研究施設HiSORのBL-13において常温、真空度4×10⁻¹⁰torr程度の条件下で実験を行い、PMMA薄膜の形成はSi上にAuを蒸着した基板にスピコートを行うことで得られた約200 nmの膜厚のものを使用した。スペクトル計測は、半球型電子エネルギー・アナライザーの分解能1 eV程度で行った。炭素1sからの光電子の測定をイオン化閾値より高いエネルギーの光を照射することで、オージェ電子の測定を吸収端近傍のエネルギーの光を照射することでそれぞれ行った。

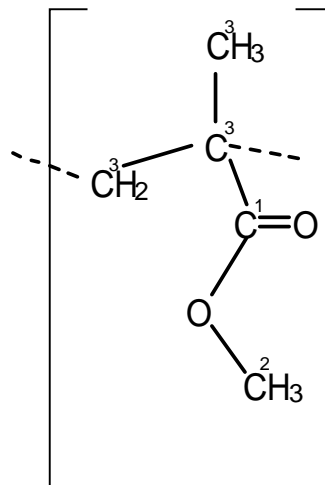


図1 PMMAの単量体

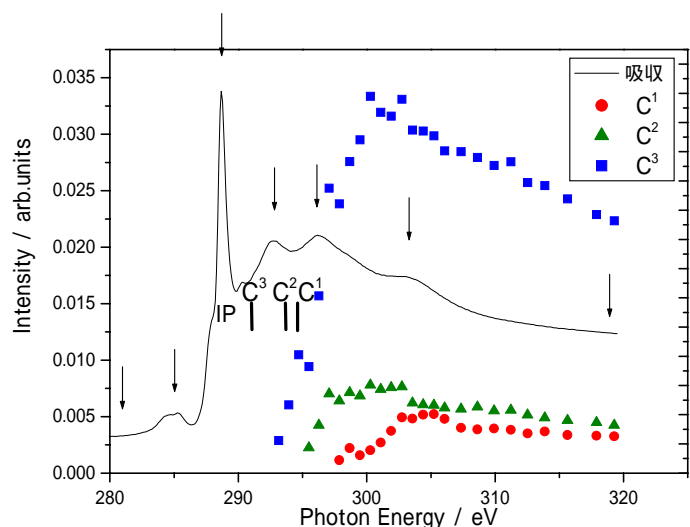


図2 炭素1s吸収スペクトルと光電子収量スペクトル

【結果と考察】図2は炭素1sの吸収スペクトルと、励起エネルギーを変化させて得られる1s光電子の収量スペクトルを示す。IPは各原子のイオン化ポテンシャルで、元素記号の右上の数字は分子中の異なったサイトを示している（図1参照）。

1s光電子の測定については、その運動エネルギーが小さく、非弾性散乱電子による大きなバックグラウンドの存在している領域に観測されるため、1sピークの観測されない状態で非弾性散乱電子のみの測定をバックグラウンド測定として行

い、1s光電子からくるシグナルを見積もった。その後、見積もったシグナルを、金メッシュを用いて測定した励起光強度で規格化した。

C¹s光電子の収量スペクトルを見ると、イオン化ポテンシャル以上の励起エネルギーを与えられたときC¹光電子の収量は、304.5eV付近で増大している。これは*(C¹=O)軌道への励起だと帰属されており、イオン化ポテンシャルよりも高エネルギー側に存在する*軌道に一時的に束縛され、その後ポテンシャルバリアーを抜け出た電子が観測されているためだろうと推測される。吸収スペクトルにもブロードなピークが観測されており、C¹の光電子からの寄与があると考えられる。

図3に、図2で番号をつけた各励起エネルギーでのオージェ電子のスペクトルを示す。スペクトルに見られる鋭い2本のピークはAu4fの光電子である。

オージェ電子は、内殻正孔が価電子によって埋められる際の余剰エネルギーによって放出される。そのため、そのエネルギーはイオン化ポテンシャルと終状態での価電子帯の正孔束縛エネルギーによって決まるので励起エネルギーに依存せず、その元素特有のものになる。しかし、励起された電子が励起先の軌道に残っている場合には、その遮蔽効果によって観測されるオージェ電子の運動エネルギーが変化する(傍観型オージェ過程)。また、非占有軌道に励起された電子がオージェ過程に参加した場合には、励起エネルギーと終状態での価電子帯の正孔束縛エネルギーによって決まるため励起エネルギーに依存したふるまいを示す(参与型オージェ過程)。

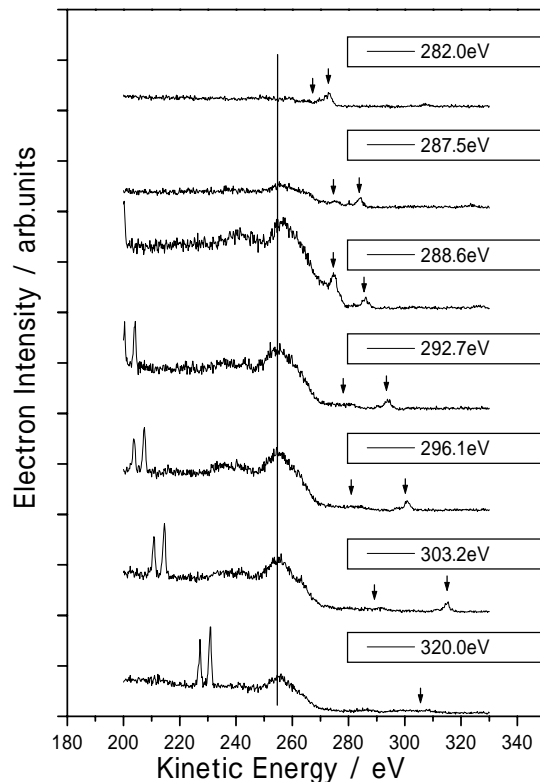


図3 炭素1s吸収端でのオージェ電子スペクトル

図3の励起エネルギーと共に高エネルギー側へ移動している成分(矢印)は価電子イオン化の光電子と2次光による炭素1s光電子である(2次光による1s光電子は2倍の速さで動いている)。*(C¹=O)と帰属されている288.7eVでの励起で、価電子イオン化の光電子強度が著しく増大するのは参与型オージェによるものである。また、この励起において260eV付近のピークの位置が高エネルギー側へずれているのは、励起電子からくる遮蔽の効果を表している。気相の結果よりも変化が少ないのは表面では隣接した分子へ電子が移動できるため、励起された電子の寄与が少なくなっているためだと考えられる。さらに励起エネルギーを細かく変化して、得られたスペクトルから電子状態について詳細な検討を行っている。