

1C10 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, 物構研³, 井上科学振興財団⁴, JST/さきがけ⁵)
奥平幸司^{1,2}, 小林英一^{3,4}, 解良聡^{1,2}, 間瀬一彦^{3,5}, 上野信雄^{1,2}

【序】強誘電体高分子であるポリビニリデンフルオライド(PVDF; $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$)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分解することが知られている。一方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。PVDFに関して、F 1s 付近の軟 X 線を照射した時、 $\sigma(\text{C-F})^*$ F1s 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[1]。内殻電子励起による光刺激イオン脱離の機構として提唱されているオージェ刺激脱離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[2]。

本発表では、PVDF の F1s 領域での、AEPICO スペクトル、放出イオンの運動エネルギー (E_k) 分布測定し、 $\sigma(\text{C-F})^*$ F1s 励起における選択的 F^+ 脱離機構に関する研究報告を行なう。

【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-) BL8A および 13C にて行った。測定用 AEPICO 分光装置は、飛行時間型質量分析器が組み込まれた同軸対称鏡型電子エネルギー分析器を用いている[3]。全イオン収量(PIY)および部分電子収量(PEY)スペクトルは、入射光強度で規格化した。実験には、Cu 基板上に 10^{-6} Torr で PVDF を蒸着(膜厚 100)したものを試料として用いた。

【結果と考察】図 1(a)に、PVDF の F K-edge 領域の TIY スペクトルと PEY スペクトル($E_k = 640\text{eV}$)を示す。PEY の $h\nu = 689\text{--}693\text{eV}$ にあらわれている幅広いピークは、 $\sigma(\text{C-F})^*$ F1s ($h\nu = 690.3\text{eV}$)と $\sigma(\text{C-C})^*$ F1s (692.0eV)と帰属された遷移から成っている[1]。一方、TIY は、 $\sigma(\text{C-F})^*$ F1s への遷移に対応する $h\nu = 690.3\text{eV}$ に大きなピークが見られる。TIY/PEY では $h\nu = 690.3\text{eV}$ にピークがあらわれており、この波長で高効率のイオン放出が occurring ことを示している。PVDF の F^+ の部分イオン収量(PIY)が $h\nu = 690\text{eV}$ で最大になることが報告されている。[1] これより、PVDF 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。この結果は SIMION を用いたシミュレーションの結果と一致している。

図 2 に PVDF の F K-edge 領域での AEPICO-TOF(横軸が飛行時間 (Time of Flight) 差)スペクトルを示す。(a)は $h\nu = 690.3\text{eV}$

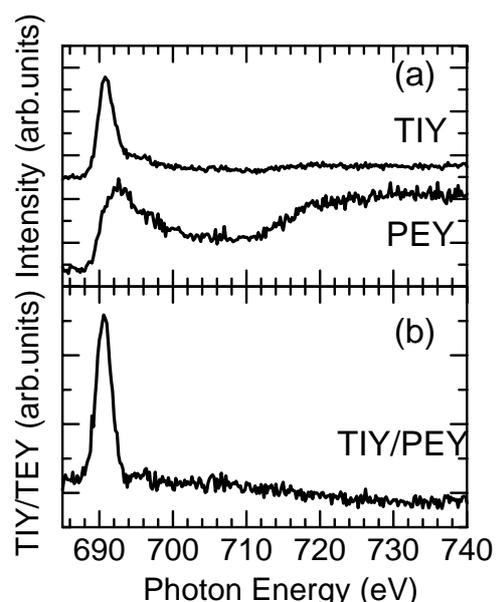


図 1 (a) PVDF/Cu の F 1s 領域の TIY、PEY スペクトル (b) TIY/PEY

($\sigma(\text{C-F})^* \text{ F1s}$)、(c) $h\nu = 692.0\text{eV}(\sigma(\text{C-C})^* \text{ F1s})$ 、(d) $h\nu=740\text{eV}$ (F1s イオン化ポテンシャルより高い $h\nu$)である。それぞれ $E_k = 650\text{eV}$ のオージェ電子とのコインシデンス測定を行なった結果である。飛行時間差 1100nsec 付近にピークがあらわれている。このピーク強度は、 $h\nu = 692.0\text{eV}$ (c) および 740eV (d)と比べて、 $h\nu = 690.3\text{eV}$ ($\sigma(\text{C-F})^* \text{ F1s}$)で大きいことが分かる。ピーク強度の励起波長依存性から、1100nsec 付近に現れるピークは F^+ に由来するものであると帰属できる。一方、同じ励起波長($h\nu = 690.3\text{eV}$)においても、(a) ($E_k = 650\text{eV}$)と(b) ($E_k = 600\text{eV}$)に見られるように、選択したオージェ電子によって F^+ のピーク強度が大きく変化していることが分かる。

図 3 に飛行時間差 1100nsec 付近にあらわれた AEPICO ピーク積分強度のオージェ電子の E_k に対するスペクトル(以下 AEPICO スペクトルと呼ぶ)とオージェスペクトルを示す。それぞれの励起波長において、AEPICO スペクトルはオージェスペクトルと大まかな形状は一致している。しかしながら、 F^+ の選択的結合切断が起こっている $h\nu = 690.3\text{eV}(\sigma(\text{C-F})^* \text{ F1s})$ においては、 $E_k = 650\text{eV}$ のオージェ電子と相関を持つ AEPICO 強度が急激に増大していることが分かる。 $E_k = 650\text{eV}$ に見られるオージェピークは、ノーマルオージェが主に起こっていると考えられる $h\nu = 740\text{eV}$ (c)には見られない。以上の結果から、 $\sigma(\text{C-F})^* \text{ F1s}$ 遷移によっておこる PVDF の F^+ の選択的結合切断は、スペクテーターオージェ過程を経て起こっていると考えられる。

発表当日は、放出イオンの E_k 分布に関して報告し、イオン脱離機構に関する議論を行なう。

[文献]

- [1] K. K. Okudaira, *et al.*, *Surf. Rev. Lett.*, 9(2002) 335.
 [2] K. Mase *et al.*, *Fizika Nizkikh Temperatur* 29 (2003) 321.
 [3] K. Isari *et al.*, *J. Vac. Soc. Jpn.* 46 (2003) 377 (in Japanese).

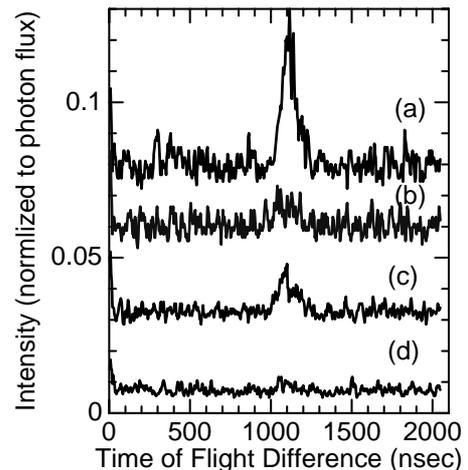


図 2 PVDF の F 1s 領域の AEPICO-TOF スペクトル。(a) $h\nu = 690.3\text{eV}$ 、 $E_k = 650\text{eV}$ 、(b) $h\nu = 690.3\text{eV}$ 、 $E_k = 600\text{eV}$ 、(c) $h\nu = 692.0\text{eV}$ 、 $E_k = 650\text{eV}$ 、(d) $h\nu = 740\text{eV}$ 、 $E_k = 650\text{eV}$ 。

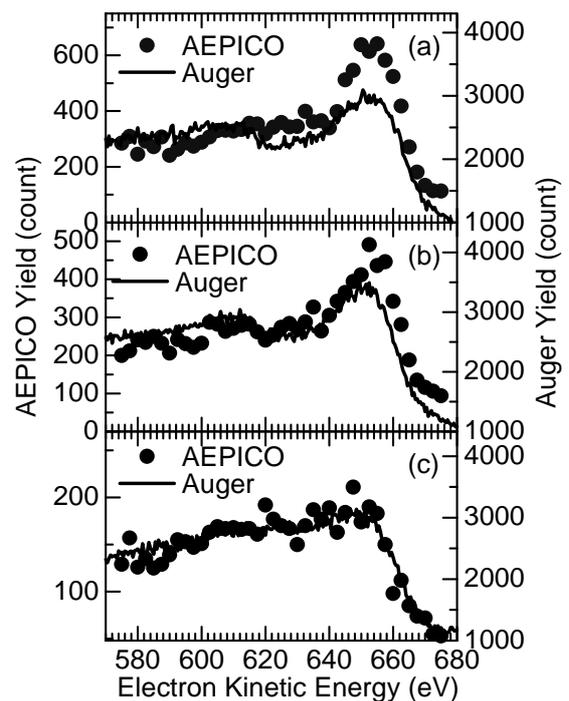


図 3 PVDF の F1s 領域の AEPICO スペクトル(●)、オージェスペクトル(実線)。(a) $h\nu = 690.3\text{eV}$ 、(b) 692.0 eV 、(c) 740eV 。