

メチルエステルで修飾した自己組織化単分子膜の内殻励起中性脱離反応の研究

(広大院理) ○森下健太, 松本吉弘, 和田真一, 田中健一郎

【序】 内殻電子の束縛エネルギーは、同じ元素であっても分子内の化学環境の違いにより化学シフトするため、適切なエネルギーを選ぶことで特定の原子のみを励起することができる。内殻励起状態はオージェ過程を経て 2 正孔終状態を生じ、この正孔間のクーロン反発によりイオン性の結合切断が起こる。このため、軟 X 線領域の照射によって特定の原子を励起すれば、結合サイトを選択した切断を引き起こすことが可能である。このような結合切断によって脱離するイオン種は、特定の励起エネルギーにおいて収量の増大が観測される。一方、内殻励起領域の光刺激によって脱離する中性種は、光吸収により放出される光電子や二次電子による結合切断や脱離イオン種の再中性化など、イオン種とは異なる過程によって生じると考えられる。このため中性脱離種の観測から、脱離イオン種が持たない情報を得ることが期待できる。過去に行われたポリメチルメタクリレート (PMMA) 薄膜の内殻励起脱離の研究では側鎖 COOCH_3 からのイオン種が特定のエネルギーで収量の増大を示したことに對して [1]、中性種の収量はどれも光吸収量に似た形状を示した [2]。しかしながら、この研究で用いられた PMMA 薄膜のエステル基は基板上に無配向に並んでいるため、脱離の際に周辺環境の影響を受けていると考えられる。このため、本研究ではより直接的な中性脱離反応を観測することを目的として、PMMA と同じ末端官能基を持つ 16-メルカプトヘキサデカン酸メチル自己組織化単分子膜 (MHDA SAM) を試料として用いた。MHDA SAM は、メチレン鎖間の相互作用によって末端基 COOCH_3 が最表面を向いて配向しており、脱離の際に周辺分子から受ける影響が小さいと考えられる。

【実験】 本実験は広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) の放射光リング BL-13 に設置された真空チャンバーで行った。実験を通して真空度は 1×10^{-9} Torr 以下であり、全て室温条件で行った。試料は MHDA SAM ($\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S}/\text{Au}$) の他に、比較として重水素置換体 SAM ($\text{CD}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S}/\text{Au}$: MHDA- d_3 SAM)、エチルエステル修飾 SAM ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S}/\text{Au}$: EHDA SAM) を用いた。これらの試料の分子構造を図 1 に示す。試料に軟 X 線を照射した際の吸収スペクトルは、電子放出を補うために試料に流れ込む漏れ電流により測定した。脱離した中性種はフェムト秒レーザーイオン化法を用いてイオン化した後、飛行時間型質量分析装置 (TOF-MS) を用いて質量を分別することで検出を行った。TOF-MS の飛行時間のトリガーにレーザーパルスを用いることにより、レーザーに相関性の無いイオンをバックグラウンド化した。TOF スペクトルで観測される各ピークの質量は、PMMA の結果や MHDA- d_3 SAM の同位体シフトを利用して同定した。時間減衰等の放射光強度の変化による影響は、チャンバー上流側に設置した光強度モニター用金メッシュの測定値により補正した。

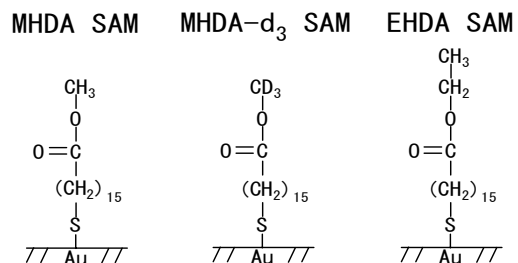


図 1 本実験で使用した試料の構造式

【結果と考察】 図 2 にそれぞれの試料において測定された TOF スペクトルを示す。各試料からは CH_3 や OCH_n ($n=1\sim 3$)、 COOCH_3 などの末端からの脱離種に加えて、メチレン鎖由来の C_2H_m ($m=2\sim 6$) や C_3H_k ($k=3\sim 8$) などの多くの脱離種が観測された。MHDA SAM において mass59 に観測される COOCH_3 は、PMMA では水素を一つ引き抜いた HCOOCH_3 の形で観測されている。MHDA SAM においてこの水素引き抜きの過程が起きていないことは、周辺分子の影響を受けない直接的な脱離過程を観測できたことを示す。MHDA- d_3 SAM の COOCD_3 や EHDA SAM の $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ においても同様の過程が観測された。一方で MHDA SAM における $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ など末端基とメチレン鎖を 1 つ含んだ脱離種は、水素を引き抜いた形で検出された。この $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ の水素引き抜き前の質量は、EHDA SAM からの直接的な脱離を示した $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ と等しい。このように質量の等しいラジカル脱離種間でも、化学環境によって水素引き抜き反応に差異が見られた。

図 3 は炭素内殻励起領域における末端基からの代表的な脱離種の収量スペクトルである。MHDA SAM におけるイオン脱離種の収量測定では 288.9eV の $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3) \leftarrow \text{C}1s(\text{OCH}_3)$ 遷移において CH_3^+ イオン収量の増大が観測されたが[1]、図 3 に示された中性 CH_3 種のスペクトルはこのエネルギーでの特異な収量の増大を示していない。ここで示した末端からの脱離種は、実線で示された吸収スペクトルに沿った形状を示しており、図 3 には示していない他の脱離種や PMMA からの脱離種においても同様の結果が得られた。収量が吸収スペクトルに沿う脱離過程としては、光吸収によって放出される光電子や二次電子によって結合が切断される電子刺激脱離が考えられる。また内殻励起により引き起こされるオージェ最終状態は高エネルギー状態であり、エネルギー再分配による緩和によっても中性脱離が生じる。これらの脱離過程では、結合切断の選択性は失われ多様な中性種を生成する。さらに収量は光吸収量に比例するために、吸収スペクトルと同じ形状を示すと考えられる。

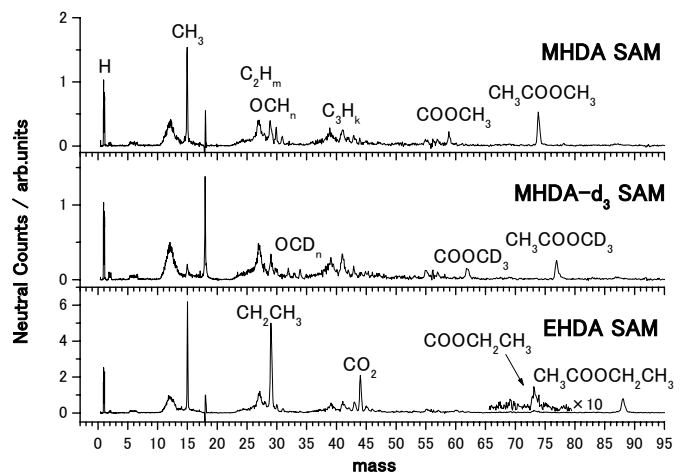


図 2 各試料における TOF スペクトル

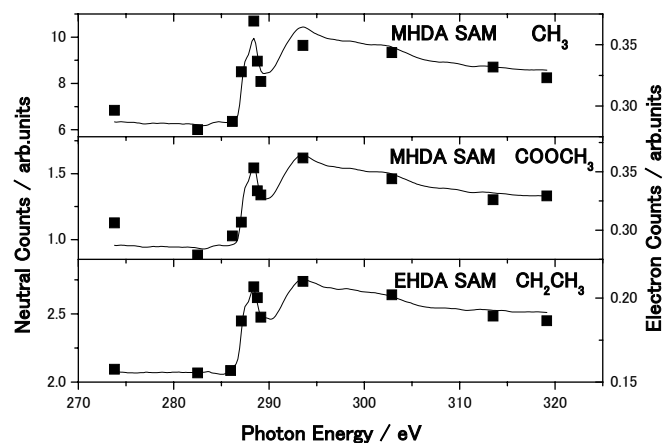


図 3 中性脱離収量スペクトル(■)と吸収スペクトル(実線)

[1] S. Wada et al., Surf. Sci. 528 (2003) 242.

[2] S. Wada et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 137-140 (2004) 211.