

# 高輝度軟 X 線放射光と高分解能コインシデンス分光を用いた 機能性有機・生体分子薄膜の内殻励起、オージェ、イオン脱離研究

間瀬一彦 (KEK 物構研、総研大、JST / さきがけ)

## 1. はじめに コインシデンス分光による表面分子の内殻励起、オージェ、イオン脱離研究

放射光を利用して表面分子の内殻電子をイオン化すると、オージェ過程を経由してイオン脱離に到る (オージェ刺激イオン脱離、**図 1**)。我々は、内殻励起に由来するダイナミクスを解明するために、オージェ - 光電子コインシデンス分光法 (APECS) 光電子 - 光イオンコインシデンス (PEPICO) 分光法、オージェ電子 - 光イオンコインシデンス (AEPICO) 分光法を開発して研究を進めている (**図 1**) [1]。それぞれの手法の特徴を以下に示す。

1) APECS: 特定サイトの内殻イオン化に由来する光電子とオージェ電子を同時測定することにより、特定サイトの内殻励起に由来するオージェスペクトルを測定できる (**図 2**)。2) PEPICO: 特定サイトの内殻イオン化に由来する光電子と脱離イオンを同時測定することにより、特定サイトの内殻励起に由来する脱離イオンの質量と収量を測定できる (**図 3**)。3) AEPICO: オージェ電子と脱離イオンを同時に測定することにより、個々のオージェ最終状態に由来する脱離イオンの質量と収量を測定できる (**図 3**)。

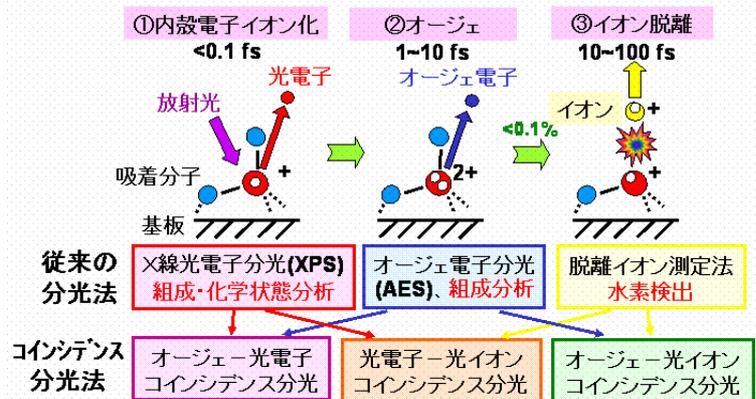


図 1 . オージェ刺激イオン脱離機構とコインシデンス分光法。

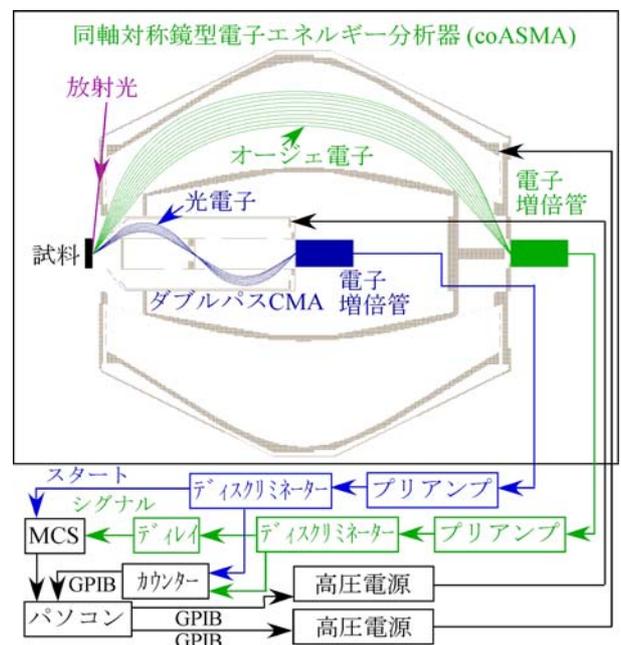
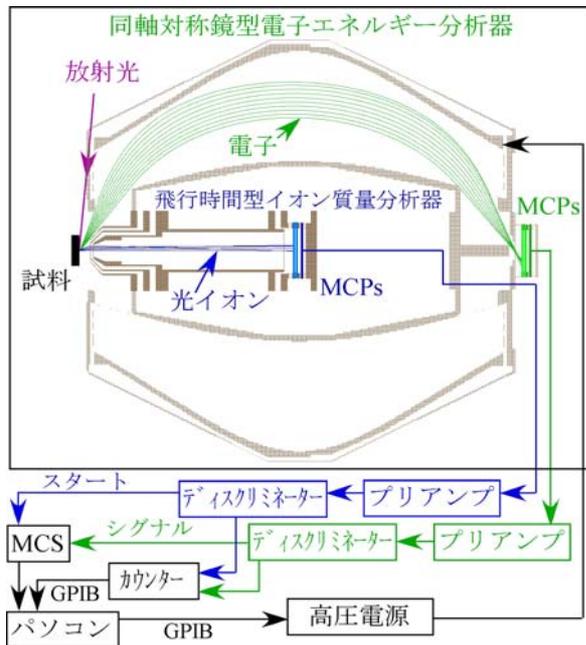


図 2 . 電子 - イオンコインシデンス分光装置。

図 3 . オージェ - 光電子コインシデンス分光装置。

## 2. 研究例 - 凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ のサイト選択的イオン脱離研究 - (愛媛大理、長岡研究室との共同研究)

APECS、PEPICO、AEPICO 分光法を組み合わせるとかなり複雑な表面分子の内殻励起、オージェ、イオン脱離過程を研究できる。ここでは一例として、凝縮  $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  の研究を紹介する。図 4 に凝縮  $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  の光電子スペクトルを示す。2つの Si サイトの化学環境が異なることを反映して光電子ピーク Si[F] 2p と Si[Me] 2p が大きく分裂している。35 - 90 eV に Si[F] LVV と Si[Me] LVV

が重複した Si LVV オーজে電子スペクトルが現れる。Si[F] 2p と Si[Me] 2p 光電子領域において測定した凝縮  $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  の  $\text{F}^+$  PEPICO(○)、 $\text{H}^+$  PEPICO(●)スペクトルを図5に示す。Si[F] 2p をイオン化すると  $\text{F}^+$  が優先的脱離し、Si[Me] 2p をイオン化すると  $\text{H}^+$  の脱離が優勢になる。

Si[F] 2p - Si LVV APECS(○), Si[Me] 2p - Si LVV APECS (●)を図6に示す。Si[F] 2p - Si LVV APECS は Si[F] 2p をイオン化した場合の Si [F] LVV スペクトル、Si[Me] 2p - Si LVV APECS は Si[Me] 2p をイオン化した場合の Si [Me] LVV スペクトルである。両者が大きく異なることから、Si [F] LVV オージェ過程は Si [F] サイト近傍で、Si [Me] LVV オージェ過程は Si [Me] サイト近傍でそれぞれ起きていることがわかった。

AEPICO 分光により得られた、Si LVV -  $\text{F}^+$ 、Si LVV -  $\text{H}^+$  AEPICO スペクトルを図6に示す。図4の Si 2p - Si LVV APECS スペクトルとの比較によりそれぞれのイオン脱離がどのオージェ過程に由来するかを決定できる。図6(a)の  $\text{F}^+$  脱離に関しては、オージェ電子運動エネルギー (AeKE) = 43 eV、50 eV、63 eV 付近で APECS と AEPICO のピークがよい一致を示しているため、 $\text{F}^+$  脱離は Si[F] LVV オージェ過程に由来していると結論できる。AeKE > 70 eV 領域で  $\text{F}^+$  AEPICO 収量が小さいのは、この領域でのオージェ過程が F の孤立電子対から起きるためと考えられる。図6(b)の  $\text{H}^+$  脱離に関しては、一般的に APECS と AEPICO ピークの一致は良くない。この結果は、Si LVV オージェ終状態から直接  $\text{H}^+$  が脱離するのではなく、もう一段階の電子緩和を経由して  $\text{H}^+$  が脱離することを示唆している。

以上の結果と考察に基づいて、 $\text{F}^+$  脱離については、1) Si[F] 2p イオン化、2) サイト選択的 Si[F] LVV オージェ過程による Si[F] 近傍の価電子軌道による 2 正孔の生成、3) Si-F 結合性軌道における電子欠損および 2 正孔のクーロン反発による  $\text{F}^+$  のサイト選択的脱離という機構を提案する。一方、 $\text{H}^+$  脱離については、1) Si[Me] 2p イオン化、2) サイト選択的 Si[Me] LVV ノーマルオージェ過程による Si[Me] 近傍の価電子軌道による 2 正孔の生成、3) 緩和過程、4) C-H 結合性軌道における電子欠損及び 2 正孔のクーロン反発による  $\text{H}^+$  の脱離という機構を提案する(図7)。

この研究例が示すように、コインシデンス分光法は表面分子の内殻励起、オージェ過程、イオン脱離機構の詳細を解明する上で重要である。高輝度放射光と組み合わせるとコインシデンス分光装置はさらに高感度高分解能にできる。今後は、コインシデンス分光を用いて、有機薄膜や DNA などの生体分子の研究を進める。

**参考文献** [1] K. Mase, E. Kobayashi, and K. Isari: *Correlation Spectroscopy of Surfaces, Thin Films and Nanostructures*, Eds. J. Barakdar and J. Kirschner (WILEY-VCH, Weinheim, 2004.), pp.206-225.

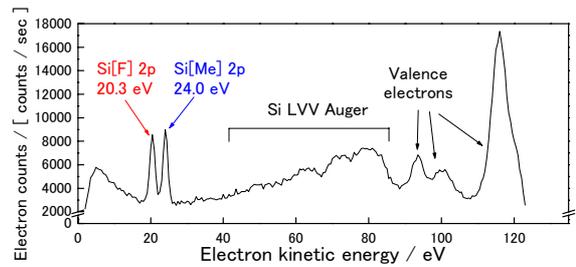


図4.  $h\nu=135$  eV の放射光を用いて測定した凝縮  $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  の光電子スペクトル、オージェ電子スペクトル。

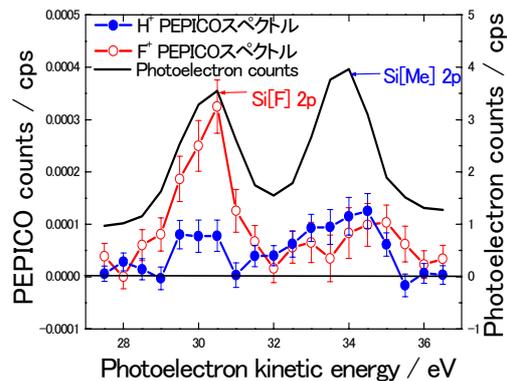


図5. 凝縮  $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  の  $\text{F}^+$  PEPICO、 $\text{H}^+$  PEPICO スペクトル。

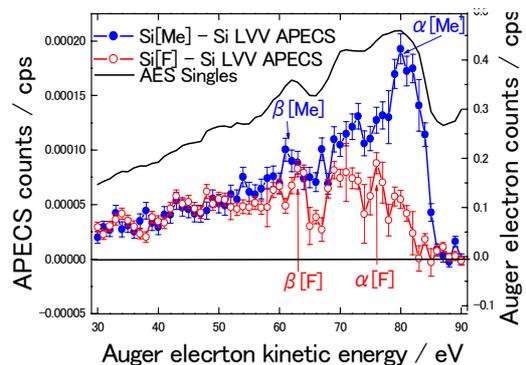


図6. 凝縮  $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  の Si[F] 2p - Si LVV APECS、Si[Me] 2p - Si LVV APECS。

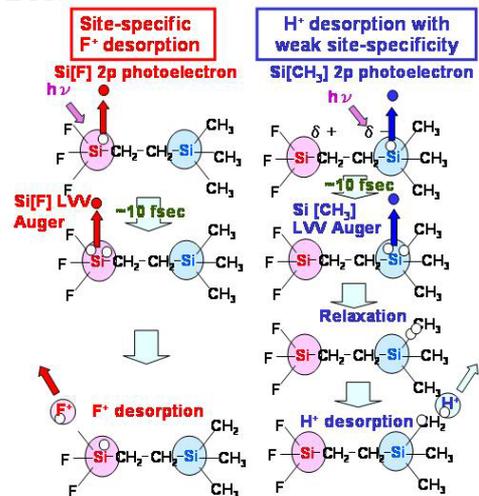


図7. 凝縮凝縮  $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  のサイト選択的イオン脱離機構。