

# 軟 X 線内殻分光を用いたフッ素系有機分子薄膜のイオン脱離反応

(千葉大) 奥平幸司

**【序】**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して、高い切断位置選択性を得ることが期待できる。本手法は”分子メス”ともよばれ、固相における新たな光化学反応として興味深い。内殻励起による化学結合の選択的切断は、結合切断により放出されるイオンの脱離反応を調べることで、その反応機構に関する知見を得ることができる。これまで主に気体分子や、吸着系等について研究が行われてきた[1-4]。一方、高分子系に関しては主にポリメチルメタレート(PMMA)について選択的結合切断の報告がなされている。[5]。

Poly(tetrafluoroethylene):  $-(CF_2-CF_2)_n-$  (PTFE) に代表されるフッ素系高分子は、化学的に安定であり、生体との親和性がよいため、医療分野におけるマイクロマシン等の材料として期待されている。しかしながら、これらの高分子はほとんどの溶媒に不溶であり、微小構造物の作製が困難という問題点がある。一方、フッ素系高分子は、イオンや電子線、X線等の照射により、容易に光分解が起こることが知られている。このような高分子において、内殻励起によって選択的解離を制御できるのか、およびその解離機構を知ることにより、光化学反応を利用した新たな加工法の開発が期待される。

PTFE 等のフッ素系高分子における選択的結合切断の可能性またその機構について知見を得るため、軟 X 線領域でのイオン分光、およびオージェ電子-光イオンコインシデンス分光(AEPICO)測定を行ったので報告する。

**【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ー(PF)) BL 8 A および 13C にて行った。Time-of-flight(TOF)マスペクトルの測定は、PF のシングルバンチモードで行った。測定用 AEPICO 分光装置は、円筒鏡型電子エネルギー分析器と飛行時間型質量分析器が組み込まれている。測定はすべて室温、超高真空下 ( $5 \times 10^{-10}$  Torr)で行った。試料は Cu 基板上に  $10^{-6}$  Torr で PTFE (分子量 3000~12000)、Poly(vinylidene fluoride): PVDF  $-(CF_2-CH_2)_n-$  (分子量 5000 以下)を蒸着(膜厚: 50~150 Å)したものを用いた。

## 【結果と考察】

図 1 は PTFE に  $h\nu=319\text{eV}$ (炭素 1s イオン化領域)、 $722.5\text{eV}$ (フッ素 1s イオン化領域)を照射したときの TOF マスペクトルである。どちらの励起においても、主要な放出イオンは  $F^+$ 、 $CF^+$ 、 $CF_3^+$  である。このことは、軟 X 線の照射により PTFE 分子中の C-F 結合だけでなく、高分子鎖である C-C 結合の

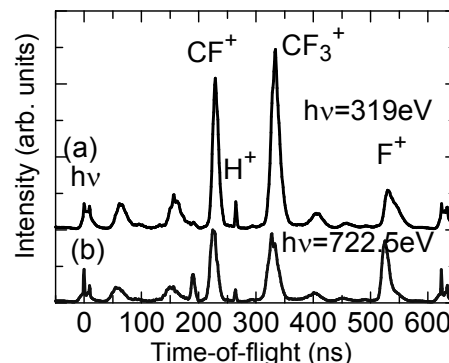


図 1 PTFE の TOF マスペクトル。(a)  $h\nu=319\text{eV}$ , (b)  $h\nu=722.5\text{eV}$ 。

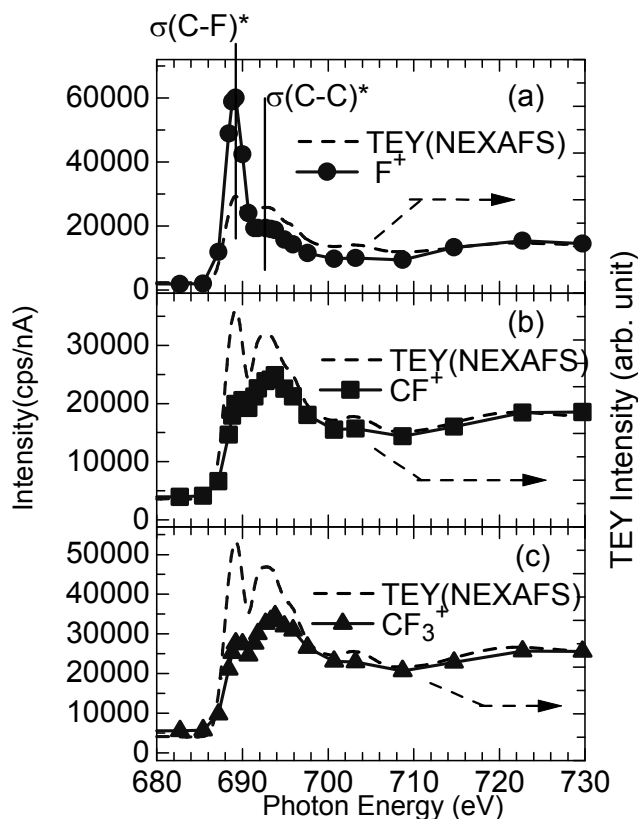


図 2 PTFE の F1s 領域での部分イオン収量スペクトル(a)  $F^+$  (b)  $CF^+$  (c)  $CF_3^+$ 。破線は全電子収量(TEY)を表す。

切断も起こっていることを示している。 $F^+$ のピーク強度の $CF^+$ および $CF_3^+$ に対する相対強度は、 $h\nu=722.5\text{eV}$  励起の場合のほうが $h\nu=319\text{eV}$  より大きくなっている。本測定 (TOF マススペクトル) では、正イオンしかとらえていないが  $h\nu=722.5\text{eV}$  励起の場合  $319\text{eV}$  と比較すると、より効率よく C-F 結合切断が起こっていると考えられる。このことは、軟 X 線照射による内殻励起により、PTFE の結合切断に励起波長依存性があることを示している。

図 2 は、図 1 で示した、PTFE の F1s 領域での各イオン収量の励起波長依存性である。電子による切断効果を考慮するため、全電子収量 (TEY) も示す。特に  $F^+$  イオンに関して、 $h\nu=689\text{eV}$  に見られる  $(\sigma(C-F)^* \leftarrow F1s)$  の励起に対応する光を照射したとき、高効率な放出が見られる。一方これより  $3\text{eV}$  はなれた  $h\nu=692.6\text{eV}$  ( $(\sigma(C-C)^* \leftarrow F1s)$  では、このような増大は見られない。これは  $(\sigma(C-F)^* \leftarrow F1s)$  に対応する励起波長の光を照射することにより、C-F 結合の選択的結合切断が起こっていることを示している。ここでは示さないが、PVDF に関しても同様に、 $(\sigma(C-F)^* \leftarrow F1s)$  で C-F 結合の高効率の切断が起こっていることがわかった。

このようなフッ素系高分子の C-F 結合の選択的切断が、オーজে刺激脱離機構 (ASID) で説明できるのか。ASID 機構を研究するには、オーজে過程に由来する放出イオンの質量と収量を測定できる AEPICO 分光法が最適である [6]。

図 3(a),(b) はそれぞれ  $h\nu=689.1\text{eV}$  と  $692.6\text{eV}$  における  $F^+$  AEPICO 強度の、 $E_k$  依存性を示したものである (以下 AEPICO 収量スペクトルとする)。 $h\nu=689.1\text{eV}$  の場合 AEPICO 収量スペクトルの  $E_k=650\text{eV}$  のピーク位置は、対応するオーজে電子スペクトル (AES) のピーク位置より高  $E_k$  側に約  $2.5\text{eV}$  シフトしており、Spectator-Auger の成分に対応する (normal -Auger の成分を差し引いた) AES 差スペクトルのピーク位置とよく一致している。以上の結果から PTFE における  $F^+$  の  $F1s \rightarrow \sigma(C-F)^*$  での選択的脱離は、Spectator-Auger 過程を経て起こっていることがわかる。これは Spectator-Auger の終状態では、反結合性軌道  $\sigma(C-F)^*$  に励起された電子が残っており、そのため、C-F 結合の解離性が強くなることに由来すると、考えられる。

### 【まとめ】

フッ素系高分子である PTFE に F1s 領域の軟 X 線を照射し、放出イオンの TOF マススペクトルおよび AEPICO スペクトルを測定した。その結果 (i)  $\sigma(C-F)^* \leftarrow F1s$  の軟 X 線照射を照射することにより、C-F 結合の選択的結合切断が起こっていること、(ii) 軟 X 線照射により C-F 結合だけでなく高分子の主鎖も切断される。すなわち PTFE の分解が起こっていること、(iii) 選択的結合切断は主に、spectator-Auger を経ておこるオーজে刺激脱離機構で説明できることが、わかった。

### 【文献】

- [1] W. Eberhardt, W. T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng, and D. Wesner, *Phys. Rev. Lett.*, 50(1983)1038.
- [2] A. P. Hitchcock, P. Lablanquie, P. Morin, E. Lizon, A. Lugin, M. Simon, P. Thiry, and I. Nenner, *Phys. Rev.*, A37(1988)2448.
- [3] S. Nagaoka, I. Koyano, K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sano, A. Yagishita, T. Nagata, and T. Hayaishi, *Chem. Phys. Lett.*, 154(1989)363.
- [4] D. Menzel, G. Rocker, D. Coulman, P. Feulner, and W. Wurth, *Phys. Scr.*, 41(1990)588.
- [5] M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura, and N. Matsubayashi, *J. Chem. Phys.*, 100(1994)5988.
- [6] K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Sekitani, S. Nagaoka, *Fizika Nizkikh Temperatur* 29 (2003) 321.

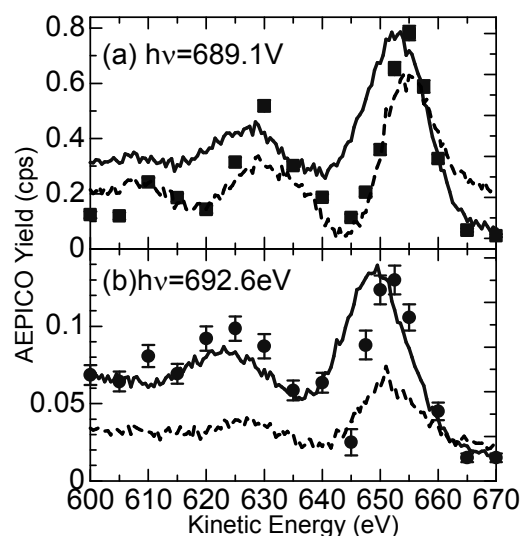


図 3 PTFE の  $F^+$  AEPICO 収量スペクトル (■) (a)  $h\nu=689.1\text{eV}$  (b)  $692.6\text{eV}$ 。実線は AES、破線は AES 差スペクトルをあらわす。(arb.units)