軟×線と光電子顕微鏡を組み合わせた有機薄膜・ポリマーの顕微 XAFS

馬場祐治,関ロ哲弘,下山 巖,本田充紀,平尾法恵、成田あゆみ (日本原子力研究開発機構)

薄膜やポリマーなどから成る有機デバイスの機能は、ナノメートル領域の電子構造、分子配向な どに依存する。これらの情報を高速で観察する目的で、軟X線領域の放射光と光電子顕微鏡(PEEM) を組み合わせた顕微 XAFS を BL-27A に立ち上げたので、装置の概要[1]と有機薄膜・ポリマーへの 応用例を示す。PEEM は、全電子を拡大して結像する投影型(Elmitech PEEMSPECTOR)を用いた。

空間分解能は約 40 nm である。BL-27A は偏向電磁石を用 いており、ひとつの顕微鏡像を観測するのに 10 秒以上を 要していたが、X 線ポリキャピラリー集光レンズ[2]を導 入することにより、1 秒以下の画像観測も可能となった。 右図にマイクロパターン状の Au-Si 標準試料について、キ ャピラリーレンズによる集光前後の PEEM 像を示す。同 一の計測時間において、約 50 倍の輝度が得られた。



Fig.1 Au-Si マイクロパターンの集光 前(左図)および集光後(右図)の PEEM 像。視野径は 100 μm、放射光のエネルギ ーは 3000 eV である。

本装置は、放射光の入射角が表面から30°で固定である

が、放射光は水平偏光しているので、ある種の分子やポリマーでは、PEEM 画像中の輝度の放射光 エネルギー依存性に元素分布、原子価状態、電子構造だけでなく分子配向に関する情報も含まれる。 たとえば、フタロシアニンなどの平面分子は、加熱により配向を変えながら拡散していくことがわ

かった[3]。ポリマーの例を Fig.2 に示す。Fig.2 の左図は、 銅表面にパターン状に蒸着したジメチルポリシラン

(-Si(CH₃)₂-) n の PEEM 像である。×印の部分の輝度を放 射光のエネルギーに対してプロットした結果を右図に示す。 加熱とともに Si-C 軸上の σ *軌道への遷移[4]を含むピーク (A)の強度が増大する。従って高温でポリマーが、表面に平 行に配向したと考えられる。さらに高温では、Si-C 結合の 切断によると考えられえるピーク(B)の強度が増大する。以 上のようにポリマーが配向・分解する様子をナノスケール、 リアルタイムで観測することができた。今後、さらに高速 ドig.2 と×印 化をはかることにより、ナノメートル領域の表面反応ダイ



Fig. 2ジメチルポリシラン蒸着膜の PEEM 像と×印部分の輝度の放射光エネルギー依存性

[1] 平尾, 馬場, 関口, 下山, 本田, 分析化学 57, 41 (2008).

[2] M.A. Kumakhov et al., X-ray Spectrom. 29, 343 (2000).

[3] 馬場、関口、下山、本田、平尾、成田, J. Deng、第25回 PF シンポジウム要旨(2008).

[4] V.R. McCray et al., J. Chem. Phys. 88, 5925 (1988).