

先端追跡

[R-64] 内殻光励起による PMMA からの イオン脱離

内殻励起では局在的な電子励起が起こりやすいため、site-specific な光刺激イオン脱離 (fragmentation) が可能と考えられる。Tinone ら¹⁾ は放射光からの軟X線を用いて PMMA (ポリメチルメタクリレート) からの光刺激イオン脱離挙動を測定し、炭素および酸素K吸収端近傍 (250~600 eV, $\lambda=20\sim50$ nm) での各種部分イオン収量の光エネルギー依存性から、フォトレジストとして利用されている PMMA の内殻励起による光分解過程を議論すると同時に NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収端近傍微細構造) に現れる各バンドの帰属を行った。ここでは、特に後者の観点からこの研究を紹介する。

PMMA 中には2種類の酸素原子と5種類の炭素原子が含まれているため、通常的全電子スペクトルからでは、NEXAFS に現れる各バンドの帰属は困難となっている。一方、部分イオン収量の結果は各バンドの帰属をきわめて容易にする。たとえば、酸素K吸収端近傍に現れる 535.6 eV のバンド強度は、 CH^+ , C^{2+} , CH^{3+} 収量のスペクトルで最大であることからメチル基が脱離しやすくなるメトキシ基中の C-O 結合の反結合性軌道への遷移 ($\text{O}_{1s}(\text{OCH}_3) \rightarrow \sigma^*(\text{C-O})$) に帰属される。この結果は内殻励起による光イオン脱離が局在化して起こることを実証すると同時に、部分イオン収量スペクトルが NEXAFS の解析に有用であることを示している。

Knotek, Feibelman らの K-F 理論²⁾によれば、イオン結合性表面などの特定条件下では光刺激脱離はオージェ崩壊と対応してとらえられ、NEXAFS 測定の一手法となる。ところが、吸着分子など多くの試料では K-F 理論は成立しない³⁾。Tinone らの結果はこれを逆手にとって部分イオン収量法が複雑な分子の NEXAFS 解析に有効であることを示している。実験手法自体⁴⁾も近年の放射光技術の進歩や放射光のパルス性を有効に活用しており興味深い。

文 献

- 1) M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi: *J. Chem. Phys.* **100**, 5988 (1994).
- 2) P. J. Feibelman and M. L. Knotek: *Phys. Rev. B* **18**, 6531 (1978).
- 3) たとえば, R. Jaeger, J. Stohr, R. Teichler and K. Baberschke: *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1300 (1981).
- 4) 田中健一郎: *表面科学* **14**, 153 (1993).

(物質研 島田広道)

[R-65] 走査型フォース顕微鏡による超高速 電気現象の検出

極短パルスレーザーを用いた超高速観測技術は、フェムト秒の時間分解能を可能としたが、その空間分解能は光の波長程度である。原子間力顕微鏡に代表される Scanning Force Microscope (SFM) は、局所領域に働く極微弱な力 ($10^{-8}\sim 10^{-12}$ N) を、高い空間分解能で2次的に画像化することが可能であるが、従来の測定モードのままでは、その時間分解能はナノ秒はおろか、マイクロ秒も技術的に困難である。それは、SFM の力に対する応答速度がレバーの機械的特性により制限されているためであり、一般に使用されているレバーでは、その共振周波数は高くてもせいぜい数百 kHz である。このような SFM の低速性を克服し、超高速応答 SFM を実現させるのが、試料-探針間の非線形相互作用を利用したヘテロダイナミクス周波数変換法である。

電気力 SFM では、探針と試料の間に働く静電気力は電圧に関して非線形であり、探針に二つの周波数の異なる電圧を印加すると周波数の混合が引き起こされる。この周波数混合性を利用して、レバーの共振周波数よりも低い、任意の高周波数成分の差周波数をもつビート力を検出する。

SFM による高速電圧サンプリングの実験は、Hcu らにより行われ¹⁾、また、周波数ドメインでの実験としては、Böhm らの報告がある²⁾。さらに、横山らによる走査型マクスウェル応力顕微鏡を用いたヘテロダイナミクス周波数変換の検証も行われた³⁾。

文 献

- 1) A. S. Hou, F. Ho and D. M. Bloom: *Electronics Lett.* **28**, 2302 (1992).
- 2) C. Böhm, F. Saurenbach, P. Taschner, C. Roths and E. Kubalek: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 1801 (1993).
- 3) H. Yokoyama, M. J. Jaffery and T. Inoue: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1845 (1993).

(電総研 井上貴仁)

[R-66] ゼオライト配向膜の合成

金属や半導体表面に創られた分子レベルの細孔をもつ物質の配向膜は、分子の識別と配向性をコントロールでき、センサーや膜触媒として非常に興味ある機能を発揮することになろう。そのような物質の一つとしてゼオライトが考えられる。ゼオライト膜の合成は、近年、分子篩作用を用いる高度分離場の作成を目的に多く試みられているが¹⁾、細孔構造に異方性をもつゼオライト結晶の配向性を制御したゼオライト配向膜の調整には至っていない。最近、有機化合物で表面修飾した金表面上に配向性をもったゼオライト結晶の合成に初めて成功した例²⁾が報告されたので紹介したい。

金表面にまず 11-mercapto-1-undecanol (MUD) を吸着させ、 POCl_3 で処理するとホスホン化された MUD の密な吸着相が生成する (厚さ: 1.6 nm)。さらに ZrOCl_2 および両端にホスホン基をもつ有機ホスホン酸と反応させると、ホスホン酸ジルコニウムで MUD と結合した末端にホスホン酸基 PO_3^{2-} をもつ有機物層が生成する (RAIR で確認)。この系に所定濃度の NaOH, H_3PO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 有機カチオンを注入し 7°C で 5 時間反応させたところ、有機物層で修飾した金表面にフォージャサイト構造をもつリン酸亜鉛系ゼオライト結晶が生成し、しかもゼオライト結晶は金表面に (111) 面が平行である (>90% の配向性) ことが見出された。結晶性、配向性は SEM, XRD などから確認されており、またゼオライトは超音波処理によっても金表面から剝離しないほど堅固に固定化されていることが明らかにされている。

しかし、本研究で合成されたゼオライト結晶は配向性をもってはいるものの金表面上に島状に結晶成長しており、膜を形成していない。分子識別と分子配向性を制御するためには連続したゼオライト薄膜を合成しなければならないが、本研究はその第一歩を踏み出したといえよう。今後、ゼオライト核の生成、結晶成長過程、有機物層の役割について表面科学的検討が加えられれば、ゼオライト配向膜の創製も夢ではないであろう。

文 献

- 1) 佐野庸治: ゼオライト 10, 61 (1993).
- 2) S. Feng and T. Bein: Nature 368, 834 (1994).

(阪大基礎工 岡本康昭)

[R-67] 有機金属気相成長中に観察される光反射強度の振動

超高真空中で成長が行われる分子線エピタキシ (MBE) では、高速反射電子線回折 (RHEED) で成長表面をモニターしながら成長を開始すると、鏡面反射スポットの強度が振動し、その周期が、GaAs などの化合物半導体では単分子層の厚さの成長速度に対応することが知られている。実際にこの方法は、成長速度のその場観察に広く使われている。電子線の波長は、数オングストロームであるから、2次元核成長による凹凸の発生と、それらの合体による平坦面の形成をモニターできる。

一方、光をプローブに用いた場合、可視光では、波長は数千オングストロームであるから、電子線回折と同じ原理での成長速度の観察はできない。しかし最近ガス雰囲気成長方法である有機金属気相成長中に、光反射強度の振動が観察され、その周期が成長速度に対応することが見出された¹⁾。この光反射モニターは、RAS (Reflection Anisotropy Spectroscopy) 法で、ほぼ垂直に直線偏光を入射し、反射光の偏光の回転角から表面の誘電率の異方性を検出する方法である。表面の誘電率の異方性は、表面のダイマー結合などによってもたらされることから、表面の化学構造に敏感で、観測された振動は、2次元核の存在する単分子層の段差をもつ表面が平坦になっていくときの表面の誘電率変化として解釈されている。

文 献

- 1) F. Reinhardt, W. Richer, A. B. Müller, D. Gutsche, P. Kurpas, K. Ploska, K. C. Rose and M. Zorn: J. Vac. Sci. Technol. B 11 (4), 1427 (1993).

(NTT 基礎研 小林直樹)