

有機ケイ素分子の Si:1s 光イオン化後のサイト選択的解離への カスケードオージェ過程の影響の研究

A Study of Influence of Cascade Auger Process on Site-Specific Fragmentation Caused by Si:1s Photoionization

長岡伸一^a、Georg Prümper^b、福澤宏宣^b、竹本真唯^a、清水亜由美^a、新井将太^a、
為則雄祐^c、James Harries^c、鈴木 功^d、田林清彦^e、上田 潔^b

Shin-ichi Nagaoka^a, Georg Prümper^b, Hironobu Fukuzawa^b, Mai Takemoto^a, Ayumi Shimizu^a, Syouta, Arai^a,
Yusuke Tamenori^c, James Harries^c, Isao H. Suzuki^d, Kiyohiko Tabayashi^e, Kiyoshi Ueda^b

^a愛媛大学、^b東北大学、^c高輝度光科学研究センター、^d高エネルギー加速器研究機構、^e広島大学
^aEhime University, ^bTohoku University, ^cJASRI, ^dKEK, ^eHiroshima University

本研究では、有機ケイ素分子の Si:1s イオン化後の KLL、KVV、カスケード LVV オージェ電子とイオンペアの三重同時計数の測定によるサイト選択的解離の解明を目指していたが、電子エネルギー分析器のトラブルと低いカスケードオージェカウントレートの為に予定を変更し、 $\text{F}_3\text{SiCH=CHSi}(\text{CH}_3)_3$ と $\text{Cl}_3\text{SiC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ の Si:2p 光電子と光イオンの三重同時計数測定を用いたサイト選択的解離の研究を行った。 $\text{F}_3\text{SiCH=CHSi}(\text{CH}_3)_3$ では一部の解離がほぼ 100% のサイト選択性で観測されたが、 $\text{Cl}_3\text{SiC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ ではそのような高い選択性は見られないというように、サイト選択的解離に架橋の結合次数依存性が観測された。

Although we attempted to perform a study of influence of cascade Auger processes on site-specific fragmentation caused by the Si:1s core-level photoionization of organosilicon molecules, the plan went wrong because of some trouble of our electron energy analyzer and low count-rate of the cascade Auger electrons. Instead, we here studied site-specific fragmentation caused by Si:2p photoionization of $\text{F}_3\text{SiCH=CHSi}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{Cl}_3\text{SiC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ in the vapor phase by means of high-resolution energy-selected-electron photoion-photoion triple-coincidence spectroscopy. The site-selectivity for the production of some ions (ion-pairs) was almost 100% in $\text{F}_3\text{SiCH=CHSi}(\text{CH}_3)_3$, but it was small in $\text{Cl}_3\text{SiC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$. The site-specificity thus depended on the bond order of the bridge connecting the two Si sites.

背景と研究目的

1 辺 10cm の正方形の紙の一つの頂点から
1 辺 1cm の正方形を切り取るにはハサミが用
いられる。対象が小さくなって 1 辺 1cm に
なるとナイフを用いると便利である。ところが、さらに対象が小さくなって分子や分子集

団になると、現状ではハサミに相当する便利
な手段がない。我々は、内殻励起によるサイ
ト選択的解離¹⁾は分子用のナイフになりうる
と考えている。つまり、切断したいサイトに
局在している内殻電子を励起することによっ
てサイトの周りでの局在した結合切断を引き

起こすことができると推測する。こうした結合切断が実現すると、ナノスケールレベルでの原子分子操作が可能になるであろう。我々の研究では、こうした操作を開発し、分子集団の原子レベルでの構造解析や改造・創製を行うために、内殻励起後のサイト選択的解離のメカニズムを解明することを目的とする。ターゲットとしては半導体プロセスで重要な有機ケイ素分子を選び、環境が異なる2個のSiサイトを含む分子 ($\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) とその関連分子を合成した²⁻⁴⁾。また、SiのK殻領域での研究は、SPRING-8でしか行うことができない。

現在、分子や分子集団からの原子もしくは置換基の切り取りは、個別に色々な化学反応を用いて行われているが、論理的で合目的な方法、即ち分子用のナイフは開発されていない。本研究の実施によって分子用のナイフを開発することができれば、自由自在に分子や分子集団から原子や置換基の切り取りを行うという合成化学者の夢が現実となる。そしてそれを用いることによって、半導体プロセスにおける光CVDでの薄膜形成・修復やドライエッチングに直ちに応用できるのみならず、複雑な分子素子の創製やナノスケールにおける改造、原子レベルにおける機能性材料の局所構造の解析が可能になるであろう。

本課題では、周辺の環境が異なる2個のケイ素原子を含む分子 ($\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) のSiのK殻イオン化（数居値は約1850eV）およびオージェ崩壊後に起こるサイト選択的解離を三次元イオン運動量／高分解電子同時計数法を用いて観測することを目的としていた。この方法により、内殻電子放出サイトやオージェ終状態と生成物イオンの関係を直

接的に観測することができる。今回の予定では、 $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ のSi:1sイオン化後のKLL、KVV、カスケードLVVオージェ電子とイオンペアの三重同時計数の測定を目指していたが、直前に電子エネルギー分析器（シエンタ）の放電があって高電圧の付加ができなかったことと、カスケードオージェカウントが低いことよりオージェ電子との三重同時計数はあきらめた。その代わりに、 $\text{F}_3\text{SiCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ と $\text{Cl}_3\text{SiC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ のSi:2p光電子と光イオン（イオンペア）の同時計数測定を行った。

実験

実験は、BL27SUのcブランチに設置されていて位置検出型delay-line detectorを取り付けた電子エネルギー分析器 (Gammadata-Scienta SES-2002) 及び飛行時間型質量分析器を用いて行った⁴⁾。図1にレイアウトを示す。実験データの解析方法は、従来のものから三重同時計数カウントを抽出できるように改良されている⁵⁾。

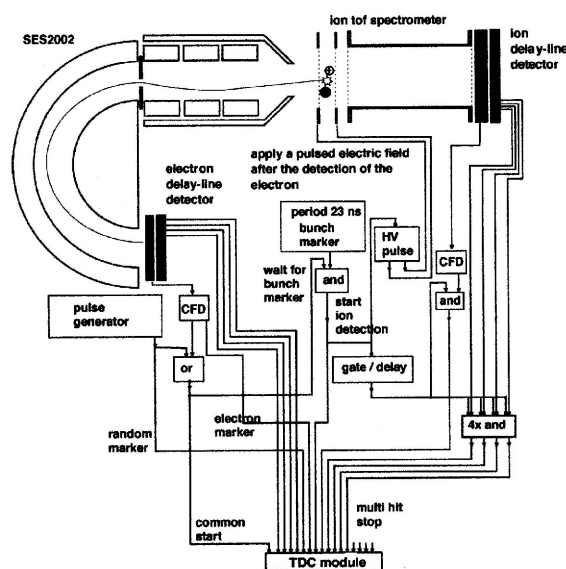


Fig. 1 A schematic diagram of the experimental setup including the data acquisition system.

結果、および、考察

いずれのサンプルもイオン化領域の蒸気圧を安定させるのに手間が掛かったが、一応のスペクトルを得ることに成功した。 $F_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$ と $Cl_3SiC \equiv CSi(CH_3)_3$ の Si:2p 光電子と光イオンの同時計数スペクトルのサイト依存性をそれぞれ図 2 と 3 に示す。例えば、 $F_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$ では F 原子と結合した Si(Si[F]) の 2p 光電子の放出と共に F^+ が生成するが、メチル基と結合した Si(Si[Me]) の 2p の場合は生成しないというように、イオン化サイト付近での一部の解離がほぼ 100% の選択性で観測されたが、 $Cl_3SiC \equiv CSi(CH_3)_3$ ではそのような高い選択性は見ら

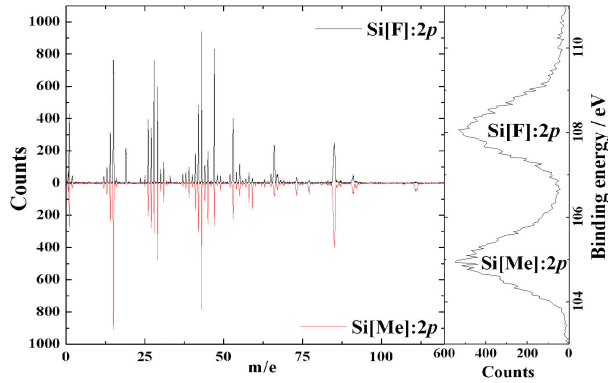


Fig. 2 Si:2p photoelectron spectrum of $F_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$ vapor and ion mass spectra measured in coincidence with the Si[Me]:2p and Si[F]:2p photoelectrons.

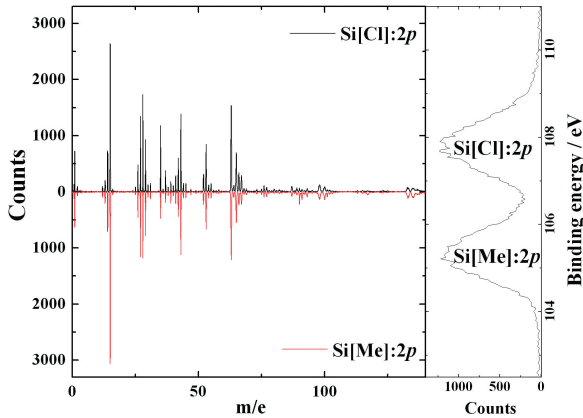


Fig. 3 Si:2p photoelectron spectrum of $Cl_3SiC \equiv CSi(CH_3)_3$ vapor and ion mass spectra measured in coincidence with the Si[Me]:2p and Si[F]:2p photoelectrons.

れなかった。

図 4 と 5 にイオンペア生成のサイト依存性を示す。サイト選択性の Asymmetry は $(a - b)/(a + b)$ と定義されている。ここで、 $a = A/AN$, $b = B/BN$ であり、 A は Si[F]:2p 光電子放出と同時に生成するイオンペア数であり、 B は Si[Me]:2p 光電子放出と同時に生成するイオンペア数である。また AN と BN は Si[F]:2p 光電子数と Si[Me]:2p 光電子数である。イオンペア生成でも、 $F_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$ では Si[F]:2p 光電子の放出と共に SiF^+ イオンを含むイオンペアが選択的に生成するが、 $Cl_3SiC \equiv CSi(CH_3)_3$ ではそのような選択性は見られな

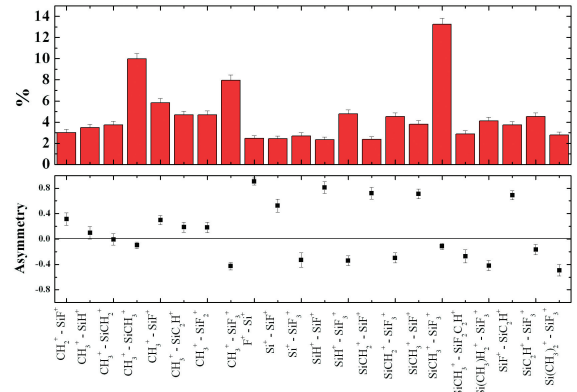


Fig. 4 Ratios of the integrated counts of the individual ion-pair peaks to the total ion-pair count and Asymmetry in ion-pairs in the Si:2p photoionization of $F_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$ vapor.

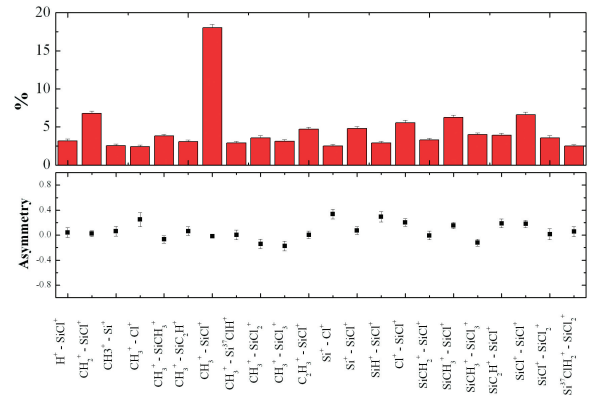


Fig. 5 Ratios of the integrated counts of the individual ion-pair peaks to the total ion-pair count and Asymmetry in ion-pairs in the Si:2p photoionization of $Cl_3SiC \equiv CSi(CH_3)_3$ vapor.

かった。

以前の結果と総合すると、サイト選択性は、 $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3 > \text{F}_3\text{SiCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3 > \text{Cl}_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ の順に減少し、サイト間結合次数の増加と共に、サイト間電子移動が活発となり、サイト選択性を低下させることがわかった。

今後の課題

$\text{F}_3\text{SiCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ のサイト選択性が $\text{Cl}_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ よりも大きいことに対して F と Cl の電気陰性度の違いが影響を与えている可能性があるので、 $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ と $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、および $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ と $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ のサイト選択性の比較を行う必要がある。また、 $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ や比較の基準となる $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ で Si:1s,2p 内殻の光電子、オージェ電子、カスケードオージェ電子スペクトルを高分解能で測定することを計画したい。

参考文献

- 1) W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng, D. Wesner, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1038.
- 2) S. Nagaoka, T. Fujibuchi, J. Ohshita, M. Ishikawa, I. Koyano, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **171** (1997) 95.
- 3) S. Nagaoka, T. Fujibuchi, J. Ohshita, U. Nagashima, and I. Koyano, Chem. Phys. **276** (2002) 243.
- 4) G. Prümper, K. Ueda, U. Hergenahna, A. De Fanis, Y. Tamenori, M. Kitajima, M. Hoshino, H. Tanaka J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144–147** (2005) 227.
- 5) G. Prümper et al, to be published.

論文発表状況

- [1] S. Nagaoka, Y. Tamenori, M. Hino, T. Kakiuchi, J. Ohshita, K. Okada, T. Ibuki, and I. H. Suzuki, Chem. Phys. Lett. **412** (2005) 459.
- [2] S. Nagaoka, A. Tamura, A. Fujii, J. Ohshita, K. Okada, T. Ibuki, I. H. Suzuki, H. Ohashi, and Y. Tamenori, Int. J. Mass Spectrom. **247** (2005) 101.
- [3] S. Nagaoka, G. Prümper, H. Fukuzawa, M. Hino, M. Takemoto, Y. Tamenori, J. Harries, I. H. Suzuki, O. Takahashi, K. Okada, K. Tabayashi, X.-J. Liu, T. Lischke, and K. Ueda, Phys. Rev. A (Rapid Communication), in press.

キーワード

・内殻電子とサイト選択的解離

分子全体に非局在化している価電子と異なり、内殻電子は元々属していた原子付近に局在化している。一つの分子中の同じ元素の同じ内殻の準位でも、その原子の周囲の結合などの環境によって内殻電子の結合エネルギーは変化する（例えば、 CF_3CH_3 ）。そこで、分子を構成する特定の原子サイトの内殻電子のみを選択的に放出させたことで生じる過程を選択的に観測することが可能であると考えられる。その結果、その原子との結合だけが選択的に切れるようなサイト選択的解離反応を見いだすことができるであろう。