

高分解能レーザー分光法によるエッチング反応の研究 — フッ素と銅表面の反応により生成する CuF の振動回転並進エネルギー分布 —

菅 原 孝 一

産業技術融合領域研究所 ㊟305 つくば市 東 1-1-4

(1995年 4 月12日受理)

Internal and Translational Energy Distributions of CuF Produced in the Etching Reaction of Copper Surfaces with Fluorine

Ko-ichi SUGAWARA

National Institute for Advanced Interdisciplinary Research (NAIR)
1-1-4 Higashi, Tsukuba 305

(Received April 12, 1995)

波長分解能の高いレーザー分光法は、気相中の自由分子を状態選択的に検出できることから、分子の構造や気相化学反応の動力学的研究に広く用いられている。この手法は表面に束縛された分子の検出には適さないが、表面化学反応の最終過程である生成物の脱離過程を取り扱うには有力である。脱離直後の分子のエネルギー状態が観測できるため、分子と固体表面との間にどのような相互作用があるのか、あるいは脱離に際してどのような動力学的な振る舞いがあるのか知ることができる。本稿では、この観点からはほとんど調べられていないエッチング反応における分子脱離を取り上げる。筆者らは高分解能レーザー分光法を用いてフッ素と銅表面との反応において脱離する CuF 分子の状態選択的な検出を行った。反応出口の情報である脱離分子の振動回転並進エネルギー分布は、フッ素分子線の並進エネルギーや流量、フッ素源の温度、銅表面の種類など、反応入口の条件にどのように依存するのか、またその結果からどのような分子表面相互作用が考えられるのかについて述べる。

1. は じ め に

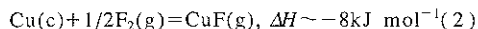
近年のレーザー技術とエレクトロニクス技術の急速な進展に伴い種々のレーザー分光法が開発され、分子の構造¹⁾や化学反応の動力学²⁾が精力的に研究されている。気相の分子を波長分解能の高い分光法で観測すると、固体表面に束縛された分子とは異なり、振動構造のほかにスペクトルに回転構造が現れる。分子の個々の振動回転状態に対応するスペクトル線は、低圧では主に分子の並進運動による Doppler 効果で幅をもつ (波長 500nm, 室温で $\sim 10^{-2} \text{cm}^{-1}$)。Doppler 幅より狭い分解能の分光法を用いるとスペクトル線の形状が明らかになり、分子の振動回転状態分布のほかに並進エネルギー分布も得られ

ることになる。この特性を利用して、気相中の光分解や二分子反応の生成物のエネルギー分布が測定されてきた。孤立系ではエネルギーや角運動量が保存されるため、反応前の保存量を規定して反応生成物のエネルギー分布や角運動量分布を観測することにより、ポテンシャルエネルギー面やエネルギー移動の様子など分子間相互作用が詳しく議論できる。

これに対し、固体表面で起こる化学反応は、分子の付着、表面での拡散、反応、生成分子の脱離など多くの素過程からなる。そのため気相反応のような厳密な議論はしにくい。入射分子のエネルギーや角運動量などを規定し、脱離分子のエネルギー分布や角運動量分布を上記の手法で観測することによりこの系のポテンシャルエネルギー

ギー面やエネルギー移動など分子-表面相互作用が議論できるはずである。事実ここ十数年の間にレーザー誘起蛍光法 (LIF) や共鳴多光子イオン化法 (REMPI) に代表されるレーザー分光法を用いて、表面で散乱された分子や脱離分子の状態選択的な検出が行われている³⁾。特に NO 分子を用いた研究が多く行われ、散乱においては Boltzmann 分布ではない回転エネルギー分布、脱離においては Boltzmann 分布にはなっているが表面より低い温度を与える回転分布、さらに回転に異方性のあることが報告されている⁴⁾。この回転冷却効果は他の熱脱離の系、OH(OD)/Pt(111)⁵⁾、H₂/Pd(100)⁶⁾ などでも観測され、付着と脱離との詳細釣り合いにより説明されてきた⁷⁻⁹⁾。すなわち、速く回転している分子の付着係数は一般に小さいと考えられるが、このことは回転量子数の大きな状態への脱離が起きにくいことを意味し、結果として脱離分子に回転冷却効果が見られる。脱離分子の *J* ベクトルが表面に対し垂直になりやすいことも同様に説明されている⁴⁾。一方、銅表面からの H₂ の脱離では大きな振動励起が観測されている。H₂ は表面温度に相当する分布に比べ、*v*=1 振動励起状態に 2 けた多く分布している¹⁰⁾。遷移状態では H-H 核間距離が H₂ よりかなり長く、反応の入口側に障壁があると考えられる^{11, 12)}。このポテンシャルでは振動励起状態の H₂ が解離吸着しやすいことになるが、実際に振動励起による付着係数の増加が報告されている¹³⁻¹⁵⁾。

このような研究は NO, H₂, OH などのスペクトルがよく知られた小さな分子に限られている。分子-表面相互作用の理解を深めるためには、他の多くの分子を用いた仕事が必要である。その一つとして、筆者らは初めてエッチング反応を取り上げ、脱離生成物の精密な状態分布測定を行った^{16, 17)}。反応系はフッ素と銅表面である。脱離生成物は報告されていないが、つぎのように CuF 分子の脱離が起こりうる。



高分解能の LIF 法を用いて CuF が脱離することを示し、振動回転並進エネルギー分布や *J* ベクトル分布の観測結果から脱離の機構を考察した。本稿ではその詳細をまとめる。

他のエッチングの系では、O₂/Si(111) で生成する SiO の振動回転分布が中村らにより最近報告されている^{18, 19)}。

2. 実 験

実験については概略のみを述べる。フッ素の分子線

あるいは原子線を銅表面に対し垂直に配置した。試料には銅単結晶の (111), (110) 面と多結晶面を用い、その温度を 300~1100K の範囲で調節した。差動排気された容器内に置かれたノズルから純度 99.999% のフッ素ガスを連続的に噴出し、スキマーを通して反応容器に導入した。フッ素の流量は、銅表面の位置で $5 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。反応容器内の圧力は $\sim 10^{-7} \text{ mbar}$ に保たれる。フッ素原子はフッ素分子をノズル内でマイクロ波放電することにより生成した。フッ素分子はほぼすべて分解する。フッ素分子の並進エネルギーの効果を調べるため、 $\sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ の並進エネルギーをもつヘリウムにシードした分子線も用いた (室温では $\sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$)。銅表面上の不純物が反応に影響する可能性があるためオージェ電子分光法で測定したところ、炭素と酸素を見出した。しかし、表面温度 770~1050K でフッ素を導入すると不純物は消失し銅の信号のみが残った¹⁷⁾。また、水素は 500K 以下で脱離することから¹³⁾、高温では不純物の影響は小さいといえる。CuF の LIF を観測するため Kr イオンレーザー励起のダイレイザー (分解能 $\sim 0.6 \text{ cm}^{-1}$) とリングダイレイザー (分解能 $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) を用いた。レーザー光と分子線の直交方向への蛍光を光子計数法により検出した。さらに詳しくは文献 16, 17 を参照されたい。

3. CuF の LIF スペクトル

気相の銅原子とフッ素分子との反応では、基底状態だけではなく励起状態の CuF も生成し、化学発光が観測されている^{20, 21)}。今回の系では発光がまったく見られないため、同様な励起状態の CuF は生成していないと考えられる。一方、低分解能のダイレイザーで銅表面上 1 cm 付近を観測したところ、表面温度 $\sim 720 \text{ K}$ より高温で図 1 に示すような LIF スペクトル (蛍光励起スペクトル) が観測された²²⁾。これらは CuF の $C^1\Pi-X^1\Sigma^+$ ($\Delta v=0$) 遷移と $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ ($\Delta v=1$) 遷移に帰属できるため²³⁾、銅表面とフッ素との反応で基底状態 $X^1\Sigma^+$ にある CuF が生成し脱離することが明らかになった。図 1 の括弧内の数字は電子励起状態と基底状態の振動量子数 *v'*, *v''* を表わす。CuF の振動状態は *v''*=0 から 5 にわたって分布している。ここでは回転線が分離していないため、高分解能のリングダイレイザーを用いて $C^1\Pi-X^1\Sigma^+$ ($\Delta v=0$) 遷移の回転構造を観測した。493.3nm 付近にある *v'*=0-*v''*=0 バンドのヘッドを図 2 に示す。スペクトルの帰属を容易にするため、同位体⁶³Cu の多結晶を試料とした。Q(10) 回転線 (*v'*=0, *J'*=10 と *v''*=0, *J''*=10 との間の遷移) より長波長側では回転線同士が完全に分離している。回転線の線幅 $\sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$ はレーザーの分解能より 2 けた大きく、主に CuF 分子の並進運動による Doppler 広がり

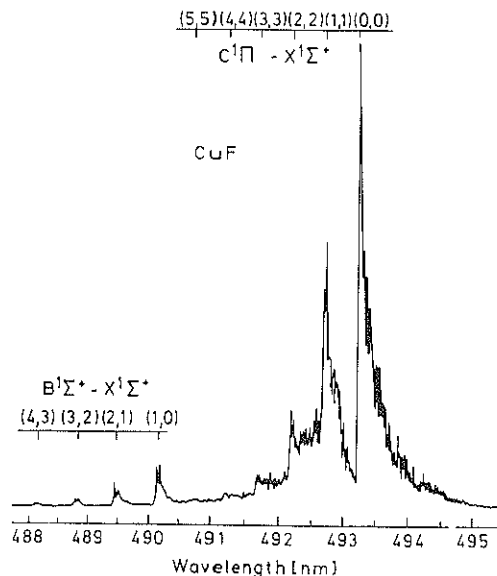


図1 銅の表面温度820K, フッ素分子の流量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で観測されたCuFの低分解能蛍光励起スペクトル
分解能は $\sim 0.6 \text{ cm}^{-1}$

である。図2を注意深く観察すると、回転量子数が小さいほど線幅が大きくなっている。ゆっくり回転しているCuFの並進エネルギーが大きいという動力学的効果、あるいは超微細分裂による。これを確かめるため、レーザー光にほぼ直行して進むCuFの蛍光のみを観測した。図2では分離していない領域の超高分解能スペ

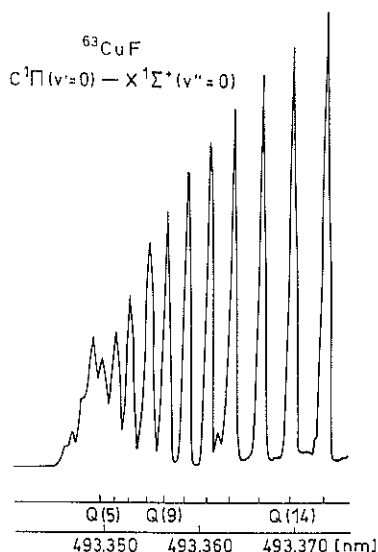


図2 分解能 $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ のリングダイレーザーで観測した ^{63}CuF の $\text{C}^1\Pi(v'=0) - \text{X}^1\Sigma^+(v''=0)$ 遷移のQ枝($\Delta J=0$)バンドヘッド

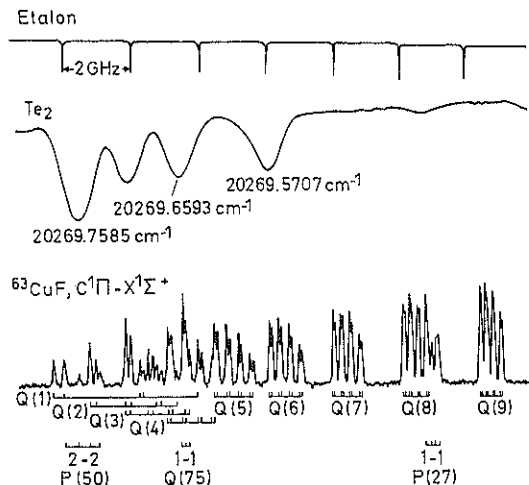


図3 レーザー光に直行して進む ^{63}CuF の蛍光励起スペクトル。遷移波長を精密に決定するため、ファブリーペローエタロンのフリンジと波長標準であるテル分子 Te_2 のスペクトルを同時に測定した

クトルを図3に示す^{24,25}。おのおのの回転線は4本に分裂し、さらにそれぞれが2本に分裂する。回転量子数が小さいほど分裂幅は大きく、 $\text{C}^1\Pi$ 状態の軌道角運動量と $^{63}\text{Cu}(I=3/2)$ および $^{19}\text{F}(I=1/2)$ の核スピンの磁気双極子相互作用が主な超微細分裂の原因である²⁵。個々の超微細成分の線幅 $\sim 0.001 \text{ cm}^{-1}$ はDoppler広がりであり、C状態の寿命 $\sim 0.4 \mu\text{s}$ ²⁶から決まる自然幅はさらに2けた狭い。振動励起状態の遷移である1-1, 2-2, 3-3, 4-4バンドについても図2や図3と同様のスペクトルが観測された。

4. CuFの振動回転エネルギー分布

図2のようなスペクトルの強度分布は、遷移の下電子状態の振動回転分布を反映している。振動回転遷移 $(v', J') - (v'', J'')$ の蛍光強度 I_{Π} を測定することにより下の電子状態の振動準位 v'' 回転準位 J'' にある分子の数密度 $N(v'', J'')$ が得られる。この二つの関係は通常

$$N(v'', J'') \propto I_{\Pi} / \nu_0 \{ I_{\text{laser}} q_{v'v''} S_{J'J''} / (2J'' + 1) \} \quad (3)$$

で与えられる。ここで ν_0 は遷移周波数、 I_{laser} はレーザー強度、 $q_{v'v''}$ はFrank-Condon因子、 $S_{J'J''} / (2J'' + 1)$ は回転線の強度因子であり $S_{J'J''}$ はHönl-London因子と呼ばれる。 $\Pi - \Sigma$ 遷移の $S_{J'J''}$ の値は $(J' - 1)/4$ (P枝: $\Delta J = -1$)、 $(2J' + 1)/4$ (Q枝: $\Delta J = 0$)、 $(J'' + 2)/4$ (R枝: $\Delta J = 1$)で与えられる²⁷。 CuF の $\text{C}^1\Pi - \text{X}^1\Sigma^+(\Delta v=0)$ 遷移の $q_{v'v''}$ はすでに $q_{00}=0.989$ 、 $q_{11}=0.969$ 、 $q_{22}=0.949$ 、...と求められている²⁸。ところで、高分解能の連続発振レーザーを用いると通常のレーザー

強度の範囲でも蛍光強度と比例しないことがよく見られる²⁹⁾。今回の実験でも $I_{\text{laser}}=0.08-100\text{mW}$ の広い範囲にわたり飽和が起こるため ($I_{\text{fl}} \propto I_{\text{laser}}^{-1/2}$)、(3)式をつぎのように修正して $N'(v'', J'')$ の相対値を求めた。

$$N'(v'', J'') \propto I_{\text{fl}} / \{ I_{\text{laser}} q_{v''v''} S_{J'J''} / (2J''+1) \}^{1/2} \quad (4)$$

回転の自由度内で熱平衡が達成されていると回転エネルギー分布は Boltzmann 分布

$$N'(v'', J'') = N'(v'') (2J''+1) \times \exp \{ -E_{\text{rot}}(J'') / k_B T_{\text{rot}} \} / Q_{\text{rot}} \quad (5)$$

になる。 $\ln \{ N'(v'', J'') / (2J''+1) \}$ を回転エネルギー $E_{\text{rot}}(J'')$ ($= B J''(J''+1) - D J''^2 (J''+1)^2$, B : 回転定数, D : 遠心力ひずみ定数) に対してプロットすると直線になり、傾きから回転温度 T_{rot} が得られる。ここで、 $N'(v'')$ は振動状態 v'' にある分子の数密度、 Q_{rot} は回転の分配関数 ($\sim k_B T_{\text{rot}} / B$) を表す。図4にこのプロットの例を示す。(a) は表面温度 $T_s = 890\text{K}$ で得られた $v''=0$ と1状態, (b) は $T_s = 935\text{K}$ で得られた $v''=0$ と2状態の回転エネルギー状態分布である。いずれも1本の直線に乗り、観測した回転エネルギーの範囲で回転温度が定義できる。傾きから得られたそれぞれの振動状態の回転温度を図中に示した。どの回

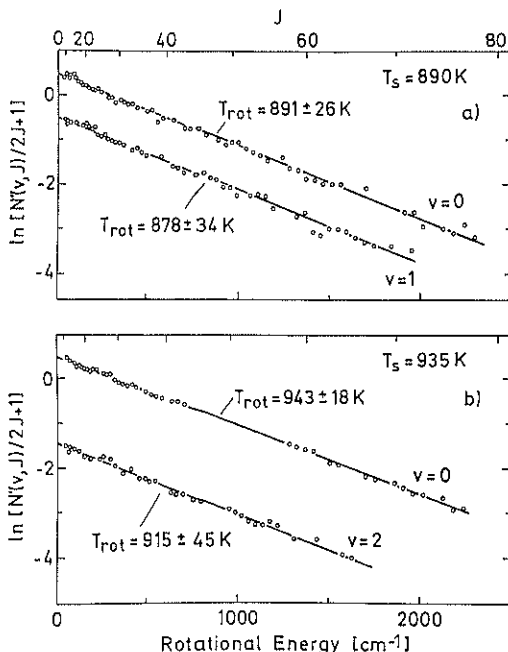


図4 ^{63}Cu 多結晶とフッ素分子の系で得られた回転エネルギー分布の Boltzmann プロット
(a) 表面温度 $T_s = 890\text{K}$, 振動状態 $v''=0$ と1,
(b) $T_s = 935\text{K}$, 振動状態 $v''=0$ と2

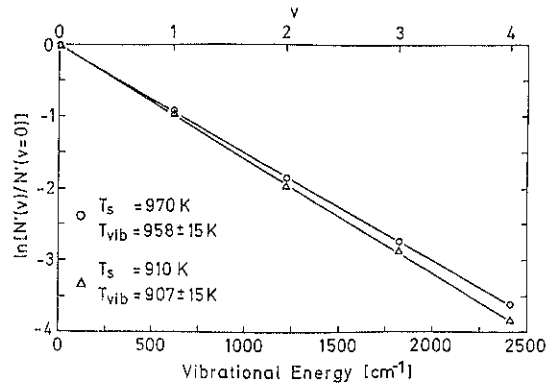


図5 ^{63}Cu 多結晶とフッ素分子の系で得られた振動エネルギー分布の Boltzmann プロット。 $N'(v'')$ を $N'(v''=0)$ に対して規格化した。○: $T_s = 970\text{K}$, △: $T_s = 910\text{K}$

転温度も誤差範囲で表面温度と一致している。NOや H_2 の脱離で観測された回転冷却効果はここではまったく見られない。また、レーザーの偏光面の回転による蛍光強度の変化を測定し J ベクトル分布を求めたが、回転異方性は観測されなかった。以上の結果は、 CuF の振動状態、表面の種類、フッ素原子・分子の種類、フッ素分子線の流量や並進エネルギー、表面温度にかかわらず成立する。

おのおのの振動状態の分子数 $N'(v'')$ は、図4に示すようなプロットの傾きと切片の値を用いて(5)式から得られる。振動の自由度内でも熱平衡が達成されているとすると

$$N'(v'') = N' \exp \{ -E_{\text{vib}}(v'') / k_B T_{\text{vib}} \} / Q_{\text{vib}} \quad (6)$$

が成り立ち、上と同様の Boltzmann プロットは直線になる。 N' は分子の数密度、 Q_{vib} は振動の分配関数である。表面温度 970K と 910K で測定された振動エネルギー分布を図5に示す。明らかに $v''=0$ から4にわたって直線に乗り、傾きから求めた振動温度 T_{vib} は測定誤差内で表面温度と一致している。回転分布と同様にこの結果は種々の実験条件にかかわらず成立する。

5. CuF の並進エネルギー分布

上で述べたように、個々の回転線の Doppler 広がりから CuF の並進エネルギーを見積もることができるが、脱離方向を分けて測定していないため、速度分布を直接得ることはできない。そこで、図6に示すように紙面手前にある蛍光の検出系とレーザー光との間にスリットを置き特定の角度に脱離する CuF の Doppler 広がりを観測した。フッ素分子線の軸は一点鎖線上にあり、銅の試料は中心部を除いてマスクされている。 $\theta = \pm 31^\circ$, $T_s = 1025\text{K}$

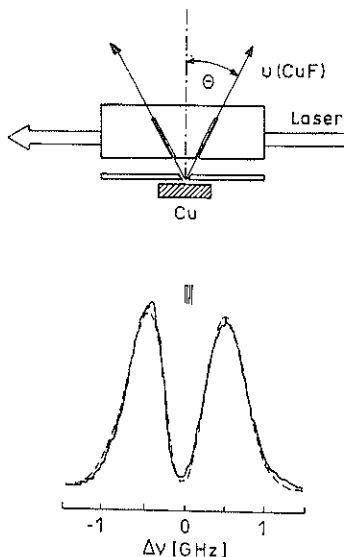


図6 速度分布を測定するための配置と $\theta = \pm 31^\circ$, $T_s = 1025\text{K}$ で得られた0-0バンドP(17)回転線のスペクトル(実線)。点線は最小二乗法によりフィットしたMaxwell分布

で測定した0-0バンドのP(17)回転線($v'=0, J'=16-v''=0, J''=17$ 遷移)のスペクトルを同じ図に示す。P(17)は超微細分裂が小さいため速度分布の測定に適する。4本の超微細成分の位置をスペクトル上に示した。並進の自由度内に熱平衡が成り立っているならば、速度分布はMaxwell分布 $v^2 \exp(-mv^2/2k_B T_{tr})$ で表わされる。図6の点線は、各超微細成分にMaxwell分布を仮定しスペクトルを最小二乗法フィットした結果である。ここで、遷移の中心 v_0 からのずれ Δv とCuFの速度 v との間には $v = c\Delta v/v_0 \sin \theta$ の関係がある。スペクトルはほぼ再現されており、並進温度 T_{tr} を $1036 \pm 41\text{K}$ と決定した。この温度も誤差内で表面温度と一致している。他の角度や表面温度、振動回転準位でも同様の結果が得られた。

6. 他の脱離生成物

塩素による銅のエッチングでは脱離生成物が質量分析されており、925K以上の表面温度ではCuCl、850K以下では主に Cu_3Cl_3 が脱離すると報告されている³⁰⁾。 Cu_3Cl_3 は一定の脱離速度(零次のkinetics)をもち、その温度依存から求めた活性化エネルギーは固体の塩化銅の昇華熱と一致したことから、低温でのエッチングは塩化銅のバルクが生成しそれが昇華すると考えられた。今回のフッ素によるエッチングでも単なる昇華を観測しているのか確かめるため、 CuF_2 と銅の粉末を入れたオープンと比較した¹⁷⁾。生成物の質量スペクトルを図7に示

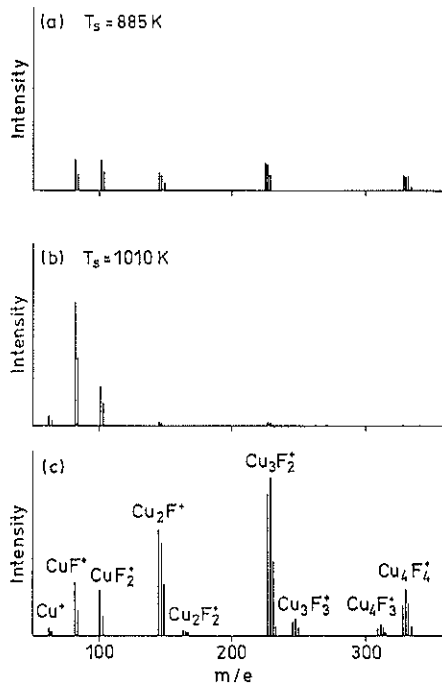


図7 銅表面の温度(a)885Kと(b)1010Kで得られた脱離生成物の質量スペクトル。(c) CuF_2/Cu 粉末を入れた1010Kのオープンからの生成物

す。 $\text{CuF}, \text{CuF}_2, \text{Cu}_n\text{F}_n (n=3,4,5)$ から生じるイオンが、両方の系で $\sim 850\text{K}$ 以上にすると観測できた。測定した温度範囲で主生成物はCuFである。オープンでは各成分の強度比に温度依存が見られないのに対し、エッチングでは大きな変化がある。低温では各成分の強度比がほぼ一定になるためバルクのフッ化銅が生成していることを示唆するが、 $\sim 900\text{K}$ 以上では $\text{CuF}_2, \text{Cu}_n\text{F}_n$ が減少しCuFのみが生成するようになる。低温ではフッ素が銅の内部へ拡散するのにに対し、高温ではその拡散速度よりCuFの脱離速度が大きくなるためと考えられる。今回観測したCuFは、バルクのフッ化銅の昇華ではなく、銅表面からの脱離により生成したものと結論できる。

7. CuFの脱離機構

フッ素分子の代わりにフッ素原子を用いたり、フッ素分子をヘリウムにシードすることにより、反応入口のエネルギーを数十 kJ mol^{-1} 増加させたが、生成物CuFの振動回転並進エネルギー分布にまったく違いは現れなかった。フッ素の銅表面への吸着、フッ素の拡散、フッ素と銅との反応によるCuF分子の生成、CuFの脱離などの素過程を通るうちに、過剰エネルギーは表面に散逸してしまいCuFと表面との熱平衡が成り立つと考えられ

る。これを確かめるため、フッ素分子線にチョッパーを用いCuFのLIF強度の時間変化を観測した。CuFのLIF強度は指数関数的に減少し、表面滞在時間は1000Kで～5msと見積もられた¹⁷⁾。これは表面との熱平衡に達するには十分すぎるほど長い時間である。このことからCuFのエネルギー分布は最終の素過程である脱離にのみ関与していると考えられる。

先に述べたように、表面と平衡に達した吸着分子の熱脱離においても脱離分子に振動励起や回転冷却など平衡からのずれが観測されている。 H_2/Cu 系¹⁰⁾のように脱離経路のポテンシャル曲線に明確なハンプが存在すると、その峠(遷移状態)を通り過ぎた後斥力が働き、脱離分子に振動励起や並進励起が起こる。今回のCuF/Cu系では振動励起も並進励起も観測されないことから、脱離経路のポテンシャル曲線は単調に増加しハンプは存在しないと考えられる。

つぎに、脱離のポテンシャルにハンプがなくても見られる回転冷却効果をTullyに従い³¹⁾分子-表面間のエネルギー移動の効率から考察してみる。分子はこのポテンシャル内を振動しながら脱離に必要なエネルギーを徐々に獲得していく。一回の振動の間に分子-表面間で移動するエネルギーの平均を E_{ex} とする。もし $E_{ex} < k_B T_s$ ならば、脱離分子は平均して $k_B T_s$ より小さいエネルギーをもち表面より低温になる。このことは逆の付着過程を考えると理解しやすい。気相の分子が表面温度に相当するエネルギー $k_B T_s$ で入射するとき、 $E_{ex} < k_B T_s$ ならば過剰なエネルギーが分子に残り付着は起きにくい。脱離と付着との詳細釣り合いから、脱離に際し分子は $k_B T_s$ のエネルギーをもちにくいことになり、 T_s より低温の分子が生成しやすい。もし $E_{ex} \gg k_B T_s$ ならば、付着係数は1に近づき、脱離における冷却効果や回転異方性は消失する。CuF/Cu系で回転冷却や回転異方性が見られないことは、 E_{ex} が $k_B T_s (T_s = 1100K)$ よりかなり大きいためと理解できる。

8. お わ り に

高分解能($\sim 1 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$)のレーザー分光法を用いて、フッ素と銅表面との反応で脱離する分子の状態選択的な検出を行った。CuFの $C^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 遷移のLIFスペクトルを観測することによりCuFがこの反応系の生成物であることを示し、スペクトルから詳細な振動、回転、並進エネルギー分布とJベクトル分布を求め、脱離の機構を考察した。このように、気相の分子の構造や反応動力学の研究に用いられてきた高分解能分光法は、表面反応についても役立ち、ポテンシャルエネルギー面の様子や分子-表面相互作用が調べられることを示した。

今後は、他の多くの反応系に適用され、表面反応動力学の理解が深まっていくものと期待される。

謝 辞

本稿は、J. Wanner博士(Max-Planck量子光学研究所)との共同研究の成果をまとめたものである。またAlexander von Humboldt財団の援助に感謝する。

文 献

- 1) たとえば, E. Hirota : Chem. Rev. **92**, 141 (1992).
- 2) たとえば, M. N. R. Ashfold and J. E. Baggott : "Molecular Photodissociation Dynamics" (Roy. Soc. Chem., London, 1987); "Bimolecular Collisions" (Roy. Soc. Chem., London, 1989).
- 3) H. Zacharias : Int. J. Mod. Phys. **B 4**, 45 (1990).
- 4) D. C. Jacobs, K. W. Kolasinski, S. F. Shane and R. N. Zare : J. Chem. Phys. **91**, 3182 (1989).
- 5) D. S. Y. Hsu and M. C. Lin : J. Chem. Phys. **88**, 432 (1988).
- 6) L. Schröter, R. David and H. Zacharias : Surf. Sci. **258**, 259 (1991).
- 7) W. Brenig, H. Kasai and H. Müller : Surf. Sci. **161**, 608 (1985).
- 8) C. W. Muhlhausen, L. R. Williams and J. C. Tully : J. Chem. Phys. **83**, 2594 (1985).
- 9) C. Haug and W. Brenig : Surf. Sci. **262**, 271 (1992).
- 10) G. D. Kubiak, G. O. Sitz and R. N. Zare : J. Chem. Phys. **83**, 2538 (1985).
- 11) W. Brenig, S. Küchenhoff and H. Kasai : Appl. Phys. **A 51**, 115 (1990).
- 12) S. Küchenhoff, W. Brenig and Y. Chiba : Surf. Sci. **245**, 389 (1991).
- 13) G. Anger, A. Winkler and K. D. Rendulic : Surf. Sci. **220**, 1 (1989).
- 14) H. F. Berger, M. Leisch, A. Winkler and K. D. Rendulic : Chem. Phys. Lett. **175**, 425 (1990).
- 15) D. J. Auerbach, C. T. Rettner and H. A. Michelsen : Surf. Sci. **283**, 1 (1993).
- 16) A. Bracker, P. Jakob, U. Näher, M. Rüdiger, K. Sugawara and J. Wanner : Can. J. Chem. **72**, 643 (1994).
- 17) K. Sugawara, Th. Wach, J. Wanner and P. Jakob : J. Chem. Phys. **102**, 544 (1995).
- 18) K. G. Nakamura, H. Kuroki and M. Kitajima : J. Appl. Phys. **75**, 4261 (1994).
- 19) K. G. Nakamura and M. Kitajima : Appl. Phys. Lett. **65**, 2445 (1994).
- 20) J. M. Parson and C. C. Fang : J. Chem. Phys. **92**, 4823 (1990).
- 21) P. Baltayan, F. Hartman, I. Hikmet and N. Sadeghi : J. Chem. Phys. **97**, 5417 (1992).

- 22) X. R. Chen, K. Wagemann, J. Wanner, W. Brenig and S. Küchenhoff : Surf. Sci. **224**, 570 (1989).
- 23) F. Ahmed, R. F. Barrow, H. Chojnicki, C. Dufour and J. Schamps : J. Phys. **B 15**, 3801 (1982).
- 24) P. Jakob, K. Sugawara and J. Wanner : J. Mol. Spectrosc. **160**, 596 (1993).
- 25) P. Jakob, K. Sugawara, J. Wanner, A. Bath and E. Tiemann : Can. J. Phys. **72**, 1087 (1994).
- 26) J. Schamps, J. M. Delaval and O. Faucher : Chem. Phys. **145**, 101 (1990).
- 27) G. Herzberg : "Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules" (Krieger, Florida, 1989).
- 28) R. W. Schwenz and J. M. Parson : J. Chem. Phys. **73**, 259 (1980).
- 29) N. Billy, B. Girard, G. Gouédard and J. Vigué : Mol. Phys. **61**, 65 (1987).
- 30) H. F. Winters : J. Vac. Sci. Technol. **B 3**, 9 (1985) ; J. Vac. Sci. Technol. **A 3**, 786 (1985).
- 31) J. C. Tully : "Kinetics of Interface Reactions" (ed. by M. Grunze and H. J. Kreuzer, Springer, Berlin, 1987) p. 37.

Bookstand

固体表面分析 I・II

大西 孝治・堀池 靖浩・吉原 一紘 編

(発行 講談社 (1995年4月) I巻 A5判 304ページ 6,500円, II巻 A5判 328ページ 6,500円)

物質表面の特性をただ一つの表面分析法でキャラクタリゼーションすることは誤った結論を出す可能性がある。このため、表面分析に携わる研究者にとって、分析法の複合化は避けられない現状にある。しかしながら、分析法の原理を理解していても、いざ実際に分析しようとするときさまざまな問題に直面する。さらに、これらの問題点を一つ一つ解決してくれるノウハウを紹介した入門成書はかならずしも多くない。

このような背景のもと、読者の期待に応えようとした待望の書が本書である。本書は金属、半導体、触媒、ポリマーなどの固体の表面分析に用いられる主要なスペクトロスコピーに的を絞る、この分野における最近の結果も交えつつ、各種分析法を原理から応用まで詳細に紹介している。目次はつぎのとおりである。

第I巻

- 第1章 総論
- 第2章 電子分光法
- 第3章 X線吸収分光法
- 第4章 二次イオン質量分析法
- 第5章 グロー放電発光分光分析法

第II巻

- 第6章 フーリエ変換赤外分光法
- 第7章 走査トンネル顕微鏡
- 第8章 原子間力顕微鏡
- 第9章 ラザフォード後方散乱法
- 第10章 ケーススタディ

本書の特徴の一つは、各章の始めに共通項目として、「得られる情報と特徴」、「適用試料」、「測定条件」、「感度」、「実験の難易度」、「市販部品」、「他の分析法との比較」などを取り上げ、それぞれを要領よく紹介し、その後本文に入る構成になっている点である。これはその章のまとめにもなり、理解に非常に役立つ。一方、本文に挿入されている図の数が多く、最新の分析データも随所に見られる。さらに図の説明文に出典文献が記載されており、そのデータがいつ頃のものか容易に理解できるように工夫されている。また第II巻第10章「ケーススタディ」で、種々の物質表面をいくつかの分析法で評価した実例を数多く紹介している点も興味深い。これは、本書の編集意図がよく現れている章の一つといえる。本書はそれぞれの分析法を簡潔な原理の説明から、装置、試料の調製法、測定法、解析法、今後の展望まで広範囲にわたって30名の研究者が執筆しているにもかかわらず、全体的に読みやすく、これから表面の分析を手掛けようとする研究者への入門書・参考書として最適な書といえよう。また、大学、大学院の学生、若手研究者にも参考になる好適な書と思える。ぜひとも一読をお薦めしたい。

(永嶋誠一)