TOF-SIMSの現状と将来展望

—化学分野におけるTOF-SIMSの応用から—

築 嶋 裕 之

住友化学工業(株) 筑波研究所 ☎300-32 つくば市北原6

(1996年7月5日受理)

Present Status and Outlook of TOF-SIMS — Its Application in Chemical Fields —

Hiroyuki YANASHIMA

Tsukuba Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.
6 Kitahara, Tsukuba 300-32

(Received July 5, 1996)

TOF-SIMSは固体極表面の微小な領域について、高感度に化学状態分析を行える優れた表面分析法である。しかし、その実用材料への応用は未だ十分になされているとは言いがたい状況である。本稿では、現在までに行われた化学分野で取り扱う材料、特に有機材料へのTOF-SIMSの応用例からTOF-SIMSのもつ分析法としてのポテンシャルを示し、現在抱える問題点や将来目指すべき方向について解説した。

1. は じ め に

近年、固体表面の重要性が様々な分野において大きくなっている。それに伴い表面分析法は重要性を増しており、特に最近の表面分析法は、より微小領域において、より高感度に、より表面敏感に、より多くの化学的、物理的情報を得るような方向に進みつつある。この要求を満たす可能性のある表面分析法の一つがスタティックSIMS(2次イオン質量分析法)であると考えられるが、その中でも特にTOF(飛行時間)型の質量分析計を用いるTOF-SIMS(飛行時間型2次イオン質量分析法)が注目されている。

TOF-SIMSは、現在、欧米各国でXPS(X線光電子分光法)、AES(オージェ電子分光法)などと並ぶポピュラーな表面分析法となりつつあるが、国内では稼動している装置の数も少なく、研究が盛んに行われているとは言いがたい状況にある。この最大の原因は、TOF-SIMSの表面分析法としてのポテンシャルが明らかにされていないことであろう。

本稿では、TOF-SIMS研究の現状と、抱える問題点、

将来の展望を、化学分野で取り扱う材料、特に有機材料を中心とした応用例から解説する。

2. TOF-SIMSの概要

2.1 TOF-SIMSの原理

SIMSでは、1次イオンの照射により固体最表面の原子または分子がイオン化され、表面から放出された2次イオンの質量を調べることで表面組成に関する情報を得る。この時、1次イオンの照射量を小さく抑えることにより、表面の受けるダメージを少なくし、表面の化学構造をできる限り「そのまま」検出する手法がスタティックSIMSである。図1にスタティックSIMSの原理をごく簡単に示した。通常 1×10^{13} 個/cm²程度のイオン照射量(スタティック限界と呼ばれる)で固体表面の1原子層は剥ぎ取られるため、それ以下の1次イオン照射量で測定を行う場合には固体表面の構造を反映した2次イオンを検出することが可能である。スタティックSIMSスペクトルには、分子がそのまま(正確には、ひとつのHが付加または脱離したイオン構造をとることが多い)イオン化された分子イオン、ポリマーなどを分析した場合

図1 スタティック SIMS の原理

には繰り返しユニットを反映したオリゴマーイオン、分子の特有な構造が壊れてイオン化したフラグメントイオンさらには化学構造が再配列したイオン（これも通常はフラグメントイオンと呼ばれる）が検出される。

スタティック SIMS において現在広く用いられている質量分析計は TOF 型のものであり、これを用いた SIMS が TOF-SIMS である。TOF 型質量分析計を用いることの利点としては、①分析器の透過率が高いこと、②検出可能な質量の上限が非常に高いこと（現実的には数万である）、③広い質量範囲を一度に測定することが可能であることがあげられる。TOF-SIMS の詳しい原理についてはすでにさまざまな参考書など^{1~4)}に報告されており、それらを参考にされたい。

2.2 TOF-SIMS の特徴

TOF-SIMS の特徴をまとめると以下ようになる。これらはスタティック SIMS の特徴が基本となっているが、TOF 型質量分析計を用いることにより新たな特徴が加わり、またはスタティック SIMS の特徴がさらに顕著になっている。

1) 固体最表面の分析が可能である

前述したように1次イオン照射量が非常に小さいため、固体表面でのエッチング現象はほとんど見られない。TOF-SIMS の分析深さは、試料によっても異なるが一般に表面数原子層といわれている。

2) 化学構造分析が可能である

1次イオン照射量が非常に小さいため、固体表面に存在する化学構造はあまり破壊されず、構造を反映した分子イオンやフラグメントイオンを検出することができる。

3) 検出感度が高い

一般には、検出下限は数 ppm といわれている。

4) 絶縁体の測定が容易である

イオン照射量が非常に少ないため、絶縁体の測定の場合でもチャージアップは起こりにくい。チャージアップが起こる試料についても、パルス照射が可能な中和電子銃を用い、1次イオンパルスを照射していない間に電子パルスを試料表面に照射することにより電荷の中和が容易に行える。

5) イオンイメージ測定が可能である

液体金属1次イオン源（一般には Ga を用いる）を用いた場合、イオンビーム径をミクロン以下にすることができ、空間分解能 1 μ m 以下でイオンイメージを得ることができる。

6) 1つのパルスで励起された2次イオンは同時検出される

7) すべての元素について分析が可能である

8) 2次イオンの検出上限質量数は理論上無限大である

3. 化学分野における TOF-SIMS 利用の現状

3.1 概要

TOF-SIMS には、固体表面の化学構造に関する情報をイオンの構造から得ることができるという他の表面分析法には見られない特徴があることを述べた。この特徴から、有機材料など化学分野で扱う材料の表面に対して非常に強力な分析法となりうる。また、絶縁体の測定が容易であることや検出可能な質量の上限が大きいことも有機材料などに TOF-SIMS を用いる大きな強みである。

TOF-SIMS の研究状況を全体的に見ると、その大部分を2次イオンのフラグメンテーションの解析など、いわば「基礎的な」研究が占めている。近年ようやく工業的または実用的な材料への応用が増加してきたが、依然として研究の主流は TOF-SIMS の「基礎的な」研究である。つまり、TOF-SIMS は未だ表面分析法としてのポテンシャルについて未知の部分が多く、世界中でその解明を行っているという状況にある。

以下、研究内容から、または取り扱う材料から見た TOF-SIMS 研究事例をいくつか紹介する。

3.2 イオンフラグメンテーションの解析

イオンフラグメンテーションの解析に関する研究は、1980年代半ばから1990年代にかけて、つまり TOF-SIMS が開発される以前の四重極型質量分析計などを用いた研究が中心であった頃から研究の主流をなすものである。この研究は、TOF-SIMS を含むスタティック SIMS の最も基本となる部分であるため研究事例は非常に多い。

ポリマー材料のフラグメンテーション解析に関しては D. Briggs らが精力的に研究を行ってきた^{5, 6)}。彼らによって扱われた材料は、脂肪族炭化水素、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリグリコー

ルなど実に多様である。他のグループにおいても炭化水素系だけでなくフッ素系樹脂⁷⁾などに対して研究がなされている。そして、その結果、試料の化学構造と得られるスペクトルとの相関を中心に多くの基礎的データが蓄積されてきた。また、これらの研究の中には、重水素化した有機材料についてのスペクトルからイオン生成機構を推定した報告⁸⁾や、タンデム型質量分析器（これは正確には四重極型質量分析器を用いたスタティックSIMSにおける研究であるが）を用いてイオン生成機構を推定する⁹⁾などさまざまな工夫により新たな知見を得ている研究も見られた。

現在では、フラグメンテーション解析に関する研究の占める割合は低下しつつある。しかしながら、TOF-SIMS装置自体が高質量分解能化され、イオンの質量を正確に測定することが可能になってきたことから、フラグメンテーションの解析能力は向上し、より詳細なイオン生成機構の解析が行われている。この例としてPET（ポリエチレンテレフタレート）を測定した場合に検出される149 amuのイオンをあげる¹⁰⁾。この質量領域を高質量分解能で測定すると、 $\text{HO-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$ (149.0239 amu) と $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2^+$ (149.0603 amu) の2つの構造の異なるイオンが検出されており、前者のイオンの占める割合が主となっている。

3.3 オリゴマー、分子の分子量分布の解析

TOF-SIMSを用いると、超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）やゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）などで得られるような試料の分子量分布を得ることができる。

これまで、TOF-SIMSによる分子量分布の研究は、ポリジメチルシロキサン¹¹⁾、ポリスチレン¹²⁾などについて行われている。これらの研究では、サンプリング方法として、ポリマーをいったん溶媒に溶解し、スピコートなどにより金属基板（Agが用いられることが多い）上に塗布し、溶媒を揮発させて薄膜化する方法を用いている¹³⁾。このように作製したポリマー薄膜からは、基板金属との相互作用で大きな質量の分子イオンやオリゴマーイオンが安定化されて生成されやすくなる。このサンプリング方法は前述のイオンフラグメンテーションの研究にも頻繁に用いられている。

TOF-SIMSにより分子量分布を測定する場合、GPCなどから得られた分子量分布と良い対応を示すのは分子量10000 amu程度までである。例として、図2にポリスチレンの分子量分布を検討した結果を示した¹²⁾。これより、平均分子量3770 amuのポリスチレンでは実際の分子量によく対応したイオンが検出されているにもかかわらず、平均分子量858000 amuのものは分子量分布に対応し

図2 分子量の異なるポリスチレンのpositiveスペクトル¹²⁾ (上) Mn = 858000, (下) Mn = 3770

た分布は見られず、分子鎖が切れたフラグメントイオンのみが検出されている。この原因のひとつは、分子鎖長の非常に大きな試料を扱う場合には、薄膜化された試料においても分子鎖同士の絡み合いが多く、イオン化する過程で分子鎖を切る必要が生じるためであろう。

3.4 末端基構造の解析

TOF-SIMSを用いるとNMRなどで得られる末端基に関する情報を得ることができる。

そのポテンシャルが最も端的に現れた例を図3に示した¹⁴⁾。試料はポリスチレンの一方の末端基をさまざまな割合でシランに置換させたものである。この結果から、末端基を置換したことにより検出されるオリゴマーイオン（置換しない場合の質量から134 amuずれたイオン）の強度は、置換率にほぼ比例していることがわかる。つまり、未置換のポリスチレンのイオンと、置換されたポリスチレンのイオンとの間隔から置換された末端基が解明され、さらにその割合も見積もることができることになる。

上の例は最も単純なモデル系に対してなされた研究で

図3 末端基を置換したポリスチレンのpositive スペクトル¹⁴⁾

あるが、その他にもポリグリコール¹⁵⁾や実用材料としてハードディスク表面の潤滑材として用いられるフッ素系オイルについての報告¹⁶⁾もなされている。

3.5 表面処理、表面劣化などの表面改質

表面をさまざまな処理により改質し、表面の特性を変化させることは工業的に重要な手段である。というのは表面の接着性、濡れ性などが最表面の化学構造に大きく依存しているためである。

TOF-SIMSによる改質表面の研究として最もポピュラーな系は、Ar, O₂, N₂などのプラズマ処理されたポリマー表面^{17~21)}や紫外光照射処理を施されたポリマー表面²²⁾である。

図4にN₂プラズマ処理を施されたポリスチレン表面と未処理のポリスチレン表面のスペクトルを示した²⁰⁾。これらのスペクトルより、N₂プラズマ処理によりCN⁻, CN₂⁻, C₃N⁻, C₂N₃⁻など、未処理品では検出されなかったイオンが新たに検出されていることがわかる。これらはプラズマ処理によって表面に形成された構造によるものである。この試料はXPSによっても検討されており、C1sスペクトルについてみるとプラズマ処理後にC-N,

C=N, C≡N, N-C-NなどのCN結合成分が新たに観測されており、XPSとTOF-SIMSから相補的な結果を得ることで信頼性の高い検討が行われている。

3.6 ポリマーブレンド

2つ以上の異なるポリマーをブレンドすることにより、各々のポリマーが持つ長所を活かした新たな機能を有するポリマーを生み出すことができる。これを一般にはポリマーブレンドと呼んでいる。

ポリマーブレンドの構造解析の目的は大きく分けて二つあると思われる。その一つは各ポリマーの組成比を解明すること、もう一つは相構造を解明することである。前者については、アクリレート系のポリマーブレンド^{23, 24)}, スチレン/ビニルエーテル²⁵⁾, スチレン/カーボネート²⁶⁾およびその他のポリマーブレンド^{27~29)}に対してTOF-SIMSによる検討が行われてきた。

ポリマーブレンドの組成比は、従来XPSによって決定されてきたが、TOF-SIMSを用いて各ポリマーに特有なイオンの強度を比較することにより、イオン強度比と組成比に相関が見られるといった結果が得られている。

一方、相構造の解析は、従来、電子顕微鏡観察や

図4 N₂プラズマ処理前後のnegativeスペクトル²⁰⁾, (上) 処理前, (下) 処理後

EPMA (電子プローブマイクロ分析法), AES (オーグ電子分光法) などで行われてきたが, これらの分析法にはそれぞれ短所が存在する。電子顕微鏡観察の場合を考えると, ポリマーブレンド中の相構造が観察されるにはコントラストが認識できる程度に各ポリマー間での密度差が存在しなければならない。しかし, ポリマーの多くは密度約1.0であり, コントラストがつきにくいことになる。さらに, たとえコントラストがつき, 相構造が確認できたとしても, 相の同定までも行えることはまれである。EPMA, AESによる分析では基本的に構成元素が異ならなければ相構造の観察は困難である。

これらの分析法に対し, TOF-SIMSはそれらの短所を補う分析能力を有する。簡単に言えば, 各ポリマーの構造を反映したイオンによりイメージ測定を行うことにより, 相構造の観察と相の同定を同時に行うことが可能なのである。

図5には, ポリスチレン (PS)/ポリエチレンビニルアセテート (EVA) のポリマーブレンドについて相構造の解析を行った例を示した³⁰⁾。このポリマーブレンドの断

図5 PS/EVAポリマーブレンドのpositiveイオンイメージ³⁰⁾, (上) トータルイオンイメージ, (中) PSフラグメントイオンイメージ, (下) EVAフラグメントイオンイメージ

面から得られたスペクトルにはPS由来のイオンとEVA由来のイオンが検出されていた。これらのイオンを用いてイメージ測定を行ったところ, 海島構造が観察され, 島部がEVAであり海部がPSであることが明らかになった。

この他のポリマーブレンドについてもイメージ測定の応用例がいくつか報告されている^{31), 32)}。

3.7 添加剤の表面偏析の解析

さまざまなポリマーは空気中に放置することにより自然酸化を受け劣化する。具体的には、酸化により分子鎖が切断され引っ張り強度などの低下が生じることになる。実際のポリマー中には、酸化などの劣化を防止するため、さまざまな添加剤が加えられている。それらの添加剤は熱処理や経年変化によって表面に析出することがある。

ポリマー表面にごく薄く析出物の層が存在する系を分析することは、いわば「有機物上に存在する構造の異なるごく少量の有機物を分析すること」であり、XPS, AES, さらにIRなどの分析法では多くの場合、化学状態分析能、検出感度、分析深さなどの点から分析が困難と予想される。それに対して、TOF-SIMSではその特徴を活かせる「分析に適した系」となる。なぜならば、析出した分子はポリマー上に「乗っているだけの状態」であり、イオン化されやすい状態にあるからである。また、析出物の厚さは（析出量にも依存するが）単分子層程度であることが多く、分析深さ、検出感度、化学状態分析能などの点からもTOF-SIMSが適する系となる。このような系についての報告はポリエチレン、ポリスチレンに対してなされている^{33, 34)}。これらの報告からは、酸化防止剤などの添加剤が酸化を受けて析出している様子が報告されている。

3.8 有機薄膜 (LB膜, SA膜) の解析

LB (Langmuir-Blgett) 膜やSA (Self-Assembled) 膜は最近工業的に重要性を増しつつある有機材料である。これらについても、いくつかのTOF-SIMSによる報告例がみられる^{35~39)}。それらでは主に、分子の脱出深さやLB膜やSA膜と基板との結合の様子などに着眼点を置いている。

3.9 触媒に関する研究

化学分野において触媒は非常に重要な役割を担っている。ポリマーの合成に触媒が使用される場合、反応率や選択率を数%増加させることにより、生産性が大幅に向上することがある。このような観点から考えると触媒の活性発現機構の解明は、化学分野において非常に重要である。

金属担持触媒を例にとると、触媒の活性はほとんどの場合に担持された金属粒子表面において発現しておりその表面状態は非常に重要である。これまで多くの触媒に関する研究はXPS, AES, IRなどを用いて行われてきたが、どの分析法も表面の化学構造を「直接的に」観測しているわけではない。このような系に対して表面の化学状態を「より直接的に」観測しているTOF-SIMSが強力な分析法となりうる。

図6 固体超強塩基性触媒のスペクトル⁴⁰⁾。(a) γ -アルミナ、(b) aのRbOH処理品、(c) bのRb処理品、(d) cの大気曝露後

図6はオレフィンの異性化などを行うための固体超強塩基性触媒のスペクトルである⁴⁰⁾。この触媒は γ -アルミナ粒子 (図6(a)) に、500°C, N₂中でRbOHを加熱混合した (図6(b)) 後、250°C, N₂中で金属Rbを加熱混合して生成される (図6(c))。この状態で触媒活性が発現するが、空気 (特に水分) に曝すと急激に失活する (図6(d))。この検討から、活性状態でのみアルミン酸Rb塩由来のイオン [B] が検出されることが明らかになり、これが触媒活性と密接な関係があることが推測された。

4. TOF-SIMSの問題点と将来展望

4.1 TOF-SIMSの抱える問題点

TOF-SIMSの将来展望を述べる上で最初に必要なのは、現在のTOF-SIMSがどのような問題点を抱えているのかということである。

現在、TOF-SIMSが抱える問題点は以下のようなものである。

1) 表面汚染の影響が大きい

表面に非常に敏感な分析法であるため、試料表面のわずかな汚染もスペクトルに大きく影響する。実用的な試料を考えると、表面の汚染がない試料はほとんど見られないといってよい。つまり、固体表面の汚染物そのものを分析することが目的である場合以外、分析する表面が清浄な状態で露出していることはまれであり、このことがTOF-SIMSの実試料への応用を阻んでいる要因である。ここで、TOF-SIMSにおける「清浄な表面」とは、通常大気中に試料を保持した場合に表面に付着するNa, K, Clなどの無機汚染物や、炭化水素系汚染物さえも検出されない表面である。

2) 標準試料がない

TOF-SIMSは表面分析法の中でも表面敏感な手法の一つであるため、何を標準試料と定めるのが大きな問題である。特に、有機材料を考えると必ずフラグメンテーションが起こる。フラグメンテーションの様子は試料の形態（例えば、薄膜かバルクか微分散状態か）や測定する環境（例えば真空度）などにより大きく影響を受けるため、慎重に定めた厳密な基準なしには、標準データとの単純な比較によって研究を進めることは困難な状況にある。

3) 定量性、再現性が未知である

前述の1)、2)と関係が深いと思われるが、定量性に関して、例えば、フラグメンテーションの様子が試料形態に依存することは定量分析を行う上で大きな障害となる。一般に、有機材料に対して定量的な議論を行う場合には、対象とする有機材料に特有ないくつかのフラグメントイオンを用いて行う。さまざまな形態の試料について、検出されるイオンの種類は同様であるが、それら間の強度比が変化する（つまり、マスパターンが変化する）。

また、再現性を調べるには、まず、TOF-SIMSが観測する表面数原子層において、「全く同じ」表面をどう規定するかという問題にぶつかる。特に有機材料を扱う上ではまったく同じ表面をどう作製するのか、またどう確認、規定するのか、非常に困難といわざるをえない。最近ではLB膜に対して再現性を確認した報告⁴¹⁾があるが、バルクポリマーの表面などでの再現性の検討は困難であろう。

4) 未知物質の同定は困難である

化学構造とスペクトルとの関係が明らかにされている有機材料は少ない。さらに、マスパターンは試料の形態に依存することなどから、スペクトルから未知の物質を

同定することは困難と思われる。

5) イオン化が困難である試料が多い

既に述べたように、「基礎的な」研究の場合には有機材料を溶解し、薄膜化した試料を対象とすることが多い。この理由は、薄膜化によりイオン化が容易になるためである。一方、工業的に見てより実用的な試料、特にバルクポリマーを扱う場合、比較的质量の大きなフラグメントイオンは検出されにくい。

4.2 TOF-SIMSの将来展望

TOF-SIMSの発展を考える上で、今後検討すべき課題について述べる。

まず、これまでの応用例を見ると、TOF-SIMSでは、測定に適する試料と適さない試料が明確に区別されるように思われる。その一つが汚染のない清浄な系で準備された固体表面であろう。また、固体表面の汚染や付着物、さまざまな処理を施した表面なども「適する」試料であろう。当然ではあるが、分析法に適した試料に応用することが最もその分析法の利点を引き出すことになる。

化学分野への応用を考えると、着目すべき点は以下のようなものであろう。

1) 有機材料の分析における定量性、再現性については、最近ようやく検討が始められた段階である。また、現在再現性などの検討を行うため、国際的なラウンドロビンが行われている。

2) 有機材料についてのデータベースを構築する必要性が大きい。この場合、スペクトルは試料の形態に依存するため、さまざまな状態の試料についてのスペクトルを幅広く収集する必要がある。また、この作業のなかで、さまざまな有機材料に対してフラグメンテーションの解析もあわせて行われることになるであろう。

3) イオンイールド向上技術について検討の必要性が大きい。特にバルクポリマー表面からは表面の化学構造をより反映した大きな質量のイオンは検出されにくいため、表面の化学構造をいかにイオン化するかが大きな課題である。

最近の報告では、ポリマー表面に金属をわずかに蒸着して測定を行う方法³⁴⁾や、1次イオンとして従来のGaなどに代えてIn⁴²⁾などの比較的大きな質量のイオンを用いる方法などが検討され始めている。

また、レーザーなどによるポストイオン化も非常に重要な技術である。この方法はSNMS（スパッタ中性粒子質量分析法）と呼ばれている^{1, 43)}。1次イオン照射によって表面から放出されるイオンはわずかに数%であり、その他は中性粒子として放出される。中性粒子をポストイオン化することで表面に関するより多くの情報を得ることが可能になると思われる。

4) 他の分析法との複合的な解析も非常に重要である。これまでには、XPSとTOF-SIMSの複合的解析がいくつか行われており、その有効性が明らかにされている^{20, 40)}。

5. 結 べ り に

以上、TOF-SIMSの現状と将来展望について化学分野で扱われる材料を例にして述べた。TOF-SIMS研究の現状は、定量性、再現性といった分析法としての最も基本的なことについてもそのポテンシャルが明らかにされつつあるのが現状であり、まさに今発展しつつある分析法である。装置についていえば、質量分解能はすでにかなり高いレベルまで到達している感があるが、1次イオン源の改良によりイオン化のしやすさ、空間分解能の向上など今後改善される余地も十分残っている。

これまで述べたようにTOF-SIMSは、化学状態分析能、検出感度、分析深さなどについて、他の表面分析法よりも優れたポテンシャルを持つ可能性があることを示した。今後、TOF-SIMSは、研究事例の増加、理論的な現象の解明、装置の改良などにより、汎用的で強力な表面分析法になることが大いに期待できる。

文 献

- 1) D. Briggs and M. P. Seah: "Practical Surface Analysis, vol 2, Ion and Neutral Spectroscopy" (John Wiley & Sons, Chichester, 1992).
- 2) A. Benninghoven, F. G. Rudenauer and H. W. Werner: "Secondary Ion Mass Spectrometry" (John Wiley & Sons, Chichester, 1987).
- 3) D. Briggs, A. Brown and J. C. Vickerman: "Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry" (John Wiley & Sons, Chichester, 1989).
- 4) A. Benninghoven: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 1023 (1994).
- 5) D. Briggs: *Surf. Int. Anal.* **9**, 391 (1986).
- 6) M. J. Hearn, D. Briggs, S. C. Yoon and B. D. Ratner: *Surf. Int. Anal.* **10**, 384 (1987).
- 7) I. V. Bletsos, D. Hercules, D. Fowler, D. vanLeyen and A. Benninghoven: *Anal. Chem.* **62**, 1275 (1990).
- 8) R. H. G. Brinkhuis and W. J. van Ooij: *Surf. Int. Anal.* **11**, 214 (1988).
- 9) G. J. Leggett, J. C. Vickerman, D. Briggs and M. J. Hearn: *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **88**(3), 297 (1992).
- 10) S. Reichlmair, J. S. Hammond, M. J. Hearn and D. Briggs: *Surf. Int. Anal.* **21**, 739 (1994).
- 11) B. Hagenhoff, A. Benninghoven, H. Barthel and W. Zoller: *Anal. Chem.* **63**, 2466 (1991).
- 12) D. vanLeyen, B. Hagenhoff, E. Niehuis and A. Benninghoven: *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**(3), 1790 (1989).
- 13) I. V. Bletsos, D. M. Hercules, D. vanLeyen and A. Benninghoven: *Macromolecules* **20**, 407 (1987).
- 14) R. W. Linton and A. M. Belu: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX*, ed. by A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner (John Wiley & Sons, Chichester, 1994) p.20.
- 15) L. R. Hittle, D. E. Altland, A. Proctor and D. M. Hercules: *Anal. Chem.* **66**, 2302 (1994).
- 16) C. M. John, F. Radicati di Brozolo, R. W. Odom, K. Shingu, N. Yoshino and T. Amemiya: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX*, ed. by A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner (John Wiley & Sons, Chichester, 1994) p.784.
- 17) R. Foerch and D. Johnson: *Surf. Int. Anal.* **17**, 847 (1991).
- 18) D. J. Pawson, A. P. Ameen, R. D. Short, P. Denison and F. R. Jones: *Surf. Int. Anal.* **18**, 13 (1992).
- 19) L. O'Toole, R. D. Short, F. A. Bottino, G. Di Pasquale and A. Pollicino: *Surf. Int. Anal.* **18**, 667 (1992).
- 20) F. M. Petrat, D. Wolany, B. C. Schwede, L. Wiedmann and A. Benninghoven: *Surf. Int. Anal.* **21**, 274 (1994).
- 21) F. M. Petrat, D. Wolany, B. C. Schwede, L. Wiedmann and A. Benninghoven: *Surf. Int. Anal.* **21**, 402 (1994).
- 22) H. van der Wel and J. Lub: *Surf. Int. Anal.* **20**, 373 (1993).
- 23) D. Briggs, M. J. Hearn and B. D. Ratner: *Surf. Int. Anal.* **6**, 184 (1984).
- 24) D. Briggs and B. D. Ratner: *Polym. Commun.* **29**, 6 (1988).
- 25) Q. S. Bhatia and M. C. Burrell: *Surf. Int. Anal.* **15**, 388 (1990).
- 26) P. M. Thompson: *Anal. Chem.* **63**, 2447 (1991).
- 27) R. S. Michael, W. Katz, J. Newman and J. Moulder: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VII*, ed. by A. Benninghoven, C. A. Evans, K. D. McKeegan, H. A. Storms and H. W. Werner (John Wiley & Sons, Chichester, 1990) p.773.
- 28) J. B. Mazzanti, R. H. Reamey, M. A. Helfand and P. M. Lindley: *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**(4), 2419 (1992).
- 29) L. T. Weng, P. Bertrand, W. Lauer, R. Zimmer and S. Busetti: *Surf. Int. Anal.* **23**, 879 (1995).
- 30) 築嶋裕之, 田中浩三, 白神 昇: *表面科学* **14**, 46 (1993).
- 31) L. Lianos and Tran Minh Duc: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX*, ed. by A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner (John Wiley & Sons, Chichester, 1994) p.573.
- 32) A. Licciardello, C. Puglisi, E. Niehuis and A. Benninghoven: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS X*, in press.
- 33) M. P. Mawn, R. W. Linton, S. R. Bryan, B. Hagenhoff, U. Jurgens and A. Benninghoven: *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**(3), 1307 (1991).
- 34) R. W. Linton, M. P. Mawn, A. M. Belu, J. M. DeSimone, M. O. Hunt, Jr., Y. Z. Mencelloglu, H. G. Cramer and A. Benninghoven: *Surf. Int. Anal.* **20**, 991 (1993).
- 35) P. A. Cornelio-Clark and J. A. Gardella, Jr.: *Langmuir* **7**, 2279 (1991).
- 36) B. Hagenhoff, H.-U. Siegmund and A. Benninghoven: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII*, ed. by A. Benninghoven, K. T. F. Janssen, J. Tumpner and H. W. Werner (John Wiley & Sons, Chichester, 1992) p.289.
- 37) B. Hagenhoff, A. Benninghoven, J. Spinke, M. Liley and W.

- Knoll: Langmuir **9**, 1622 (1993).
- 38) Jian-Xin Li and J. A. Gardella, Jr.: Anal. Chem. **66**, 1032 (1994).
- 39) B. Hagenhoff, M. Deimel and A. Benninghoven: Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX, ed. by A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner (John Wiley & Sons, Chichester, 1994) p.792.
- 40) 田中浩三, 築嶋裕之, 後藤文郷, 美濃部正夫, 鈴嶋剛夫: 触媒 **37**, 160 (1995).
- 41) M. Tozu and T. Hoshi: J. Surf. Anal. **2**(2), 301 (1996).
- 42) S. R. Bryan, F. Reich and B. W. Shueler: Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS X, in press.
- 43) N. Winograd: Anal. Chem. **65**, 622A (1993).

Bookstand

表面における理論II——吸着と動的過程

塚田 捷 編

(発行 丸善 (1995年9月) A5判 245ページ 4,635円)

本書は第1分冊の“構造と電子状態”に続く「表面における理論」の第2分冊である。第1分冊では清浄表面の結晶構造、電子構造といった静的問題の解説に多くが割かれていたが、本書では物理・化学吸着現象、表面構造の相転移、吸着・脱離の動的な側面、電子トンネルの駆動する現象、さらには結晶成長過程などの動的過程を取り上げ、そのメカニズムを理論的に記述している。

「1章 物理吸着」では基本となる分子間相互作用、分子統計力学に基づく基本概念の説明に始まり、表面形状に応じた吸着状態そして物理吸着の電子論(ファンデルワールスポテンシャル、交換斥力ポテンシャル)が丁寧に解説されている。「2章 化学吸着」ではニューンズモデルに現れる多体的な相互作用をハートリー近似で解く方法、非経験的ハートリーフォック法、密度汎関数法について要領良く述べられている。また、解離吸着についてはシリコン上の酸素吸着についてかなり詳しい解説がなされている。「3章 表面構造の相転移」では整合相、不整合相についての理論が述べられた後、ラフニング転移について述べられている。実験面にもページが割かれた記述は丁寧である。吸着・脱離の熱・統計力学がこの章で述べられている。「4章 表面の動的過程」は表題からも推察されるように、膨大な数の研究が行われている分野である。その中から、金属表面での動的過程に的を絞り、振動・回転状態の遷移に伴う分子の動的過程、複数の分子種が関与する動的過程、荷電状態の変化を伴う電子(イオン)の動的過程について解説している。ここでは実験データと理論との見事な調和と協力関係が描き出されている。「5章 トンネル過程とトンネル過程を伴う動力学」ではWKB近似によるトンネル過程の理論から、STM、FEMの理論へと進む。さらに後半では電子線刺激脱離、電気化学系の酸化・還元反応など、電子移動に伴う動的な表面現象を電子のトンネル障壁自体が時間的に変化する現象であるという立場から理論的な考え方を紹介しており、非常に興味深い。STM、FEMの研究者のみならず表面に関わる研究者に一読をお勧めする。「6章 結晶成長」では表面のステップでの気相結晶成長が中心になってはいるが、2次元核の形成、溶液成長などにも触れられている。薄膜成長の実験研究者はややもするとこのような理論面を置き去りにする傾向があるが、知識の再確認も含めてじっくり読んでみたい章である。

本章は全体的に見て冗長な表現は少なく、コンパクトに要点を押さえた内容になっている。また、序文にもあるように、華々しく進展する表面理論研究の最先端を第一線で活躍中の研究者により分担執筆されており、最新の研究成果までもを網羅した生き生きした内容になっている。しかし、逆に言えば、個々の分野に精通していない者にとってはやや難解に感じられる部分もある。初学者あるいは表面現象全般を概観したい学生、研究者向きの本とは言い難く、むしろじっくりと腰を落つけて表面現象を深く理解したい研究者向きの本と言えよう。

(樋口眞次)