レーザー誘起固体表面反応

川合真紀*, 川合知二**

Laser Induced Surface Reaction

Maki KAWAI* and Tomoji KAWAI**

1. 光誘起固体表面反応

固体表面分析法としての光電子分光法, 赤外分光法など光と固体表面の相互作用の研究は以前から興味ある対象であったが, 近年になりシリコン, ゲルマニウムの化合物や有機金属化合物のレーザー誘起反応により堆積させた薄膜が半導体の分野で注目されるにともない, 光によって誘起される表面反応が新しい材料の創製法としても重要なものとなってきた。レーザー光によって金属, 半導体薄膜形成だけでなくエッチング, 表面アニーリングなども試みられ, 広い面積の膜形成のみならず, 微細なパターンを描画する試みなど, 応用的見地からのこの方面の研究の発展は目を見はるものがある¹⁾。しかしながら, このような応用研究としての膜形成, エッチングなどの報告は数多いが, その基本となる光誘起表面反応の基礎的理解はいまだ乏しく, 報告例も数多くはない。この光誘起表面反応の基礎的理解こそが今後の光誘起プロセスの発展のカギを握っており, まさにこれからの興味ある分野といえよう。

本稿では, レーザーによって誘起された固体表面での反応に関し, 最近の基礎的な研究を紹介するとともに, その代表的な応用例についてもふれてみた。

1.1 励起光源

固体表面反応を誘起させる光源としては, 従来のインコヒーレントな光源 (例えば, 水銀ランプなど) とレーザーがあるが, レーザーには, 単色性がよい, 指向性がある, 位相がそろっている, 偏向特性がある, 短時間パルスで発振できる, また集光することによりエネルギー密度を非常に大きくできる等のすぐれた特性があり, 誘起光源として多く用いられている。反応率を上げる点か

らも, 高出力が可能であるレーザー光の利点は大きい。

レーザーで励起反応を行う際には誘起する反応に対して適切なレーザー波長を選ぶことが必要となる。分子や固体表面の振動励起には, 赤外領域のレーザー, 電子励起には, 可視, 紫外領域のレーザーが必要であり, 電子励起の中でも特に分子を分解, 解離させるにはより短波長の紫外レーザーが用いられる。可視領域で用いられる色素レーザーは連続的に波長可変であるのに対して, 赤外領域の気体分子レーザーおよび紫外エキシマーレーザーは, そのままではいくつかの不連続な波長しかえられないことが多い。CO₂ レーザーに代表される赤外領域の気体分子レーザーは, 分子の振動-回転準位からの発光であるため, その準位からのエネルギーを中心とした発光線のみがえられるが, 気体の圧力を上げることにより発光線の Pressure broadening を生じさせ, 連続的に変調することもできる。また, 紫外領域ではエキシマーレーザーで色素を励起し, その高調波をとったり, 高次アンチ・ストークス・ラマンシフトにより変調することができる。また, 遠赤外から, X線領域まで可変波長の光をとり出せる SOR 光が最近, 光励起プロセスの光源としても注目されており, アンジュレーターなどにより, SOR の欠点であった光強度の不足を補う試みがされている。

1.2 レーザー誘起表面反応の基本的メカニズム

レーザー誘起表面反応は, レーザーによる何らかの励起過程を伴う。直接励起される媒体としては, 図1に示すように気体(a), 固体表面(b), 吸着種(c)あるいは

図1 レーザーによる励起過程
a); 気体 b); 固体表面及び吸着種
c); a), b)の組み合わせ

* 理化学研究所 (〒351-01 埼玉県和光市広沢2-1)
Institute of Physical and Chemical Research (1, Hiro-sawa 2-chome, Wako-shi, Saitama 351-01)

** 大阪大学産業科学研究所 (〒567 大阪府茨木市美穂ヶ丘)
Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University (Mihogaoka, Ibaraki-shi, Osaka 567)

表 1 レーザー誘起表面反応を支配するパラメータの組み合わせと反応の種類

パラメータ	励起波長 (レーザーの種類)	①赤外(振動状態) ②可視 紫外(電子状態) CO ₂ , YAG 色素, Ar ⁺ イオン, エクシマー
	レーザーの特性	①偏光特性 ②指向性 ③パルス, cw ④コヒーレンシー
	励起媒体	①気相 ②吸着種 ③固体表面
プロセス	励起プロセス	気相, 吸着種: 振動励起, 高次振動励起 電子励起(解離レベル, 前期解離レベルなどへ) 固 体: 振動励起(バンクフォノン, 表面フォノンなど) 電子励起(エキシトン, キャリア生成, プラズモンなど)
	反応プロセス	①吸着種の脱離(含熱脱離) ②吸着種反応(分解反応など) ③表面構成原子の脱離, イオン化
応用		①膜形成 ⑤触媒反応
		②エッチング ⑥センサー ③アニーリング ④回路診断, 修正

これらの組み合わせ(c)が考えられる。気体および吸着種では励起光の波長により分子の振動励起または電子励起を起こすことができ、強いパルスレーザー光を用いた場合は多光子的により高い励起状態になる。固体励起の場合は電子励起として、電子-正孔対の生成、エキシトン生成、プラズモン生成などがあり、固体の素励起はバラエティーにとんでいる。一方、気体分子がある種の反応を表面において起こすには、各々に見合った活性化エネルギーを乗り越える、あるいはある種の活性化状態にあることが必要とされる。レーザーにより直接気体分子を励起することにより、上述の特定の励起状態を生じることができ、吸着、反応が促進されるのである。二次的に生じた熱により反応が促進されることも多い。また、吸着種の励起によって吸着種間や吸着種と固体表面との相互作用を起こしたり、前述の固体表面の直接励起、固体の加熱効果によって表面反応や脱離反応を起こすことができる。固体表面の直接励起では、加熱効果と電子-正孔対生成による反応促進(光触媒効果)が大きい²⁾。レーザー誘起表面反応にたいする励起媒体の寄与の大きさは、固体表面にたいするレーザーの入射方向を変化させることにより変えることもできる。これら励起波長、励起媒体、反応形式などの組み合わせを表1にまとめている。本稿では表面反応の立場から最も興味がある表面吸着種の光励起時の挙動に焦点を絞り、次章で吸着種および固体表面のレーザー光照射による脱離過程、反応過程についていくつかの実例にもとづくメカニズムの解説を行う。

2. 吸着種励起レーザー誘起反応

2.1 振動励起脱離

赤外領域の CO₂ レーザーによる表面脱離反応は、レーザーに透明な基板を選べば、吸着種や表面に凝集した分子の内部振動モードの励起とカップルして起こすこと

ができる。Heidberg らは、NaCl 上に SF₆ を 67K で吸着させ、946 cm⁻¹ のレーザー光で SF₆ が脱離することを示したが、この系では SF₆ の吸収波長からレーザー光をずらしても、光脱離が生じた³⁾。一方、NaCl 上の吸着 CH₃F の脱離は CO₂ レーザーの励起波長依存性が観測された。NaCl 上に吸着した CH₃F は、995 cm⁻¹ 付近に中心をもつバンド幅 30 cm⁻¹ の吸収を持っており、波長を 980-990 cm⁻¹ の領域でレーザー照射したところ、バンド幅 10-15 cm⁻¹ の脱離スペクトルが観測された(図2)。質量分析スペクトルのクラッキング・パターンより CH₃F は中性分子として脱離すること、吸着率に一

図 2⁴⁾ NaCl 上の吸着 CH₃F による吸収スペクトルとレーザー励起脱離速度(CH₃F⁺のイオンカレント i_m)のレーザー励起波長依存性

次の単分子脱離であることが示された。また、脱離効率とレーザーの強度の関係から、 CH_3F の脱離にはおよそ3光子が関与していると考えられた⁴⁾。さらに、 NaCl 上で C_2H_6 と CH_3F を共吸着させ、 975 cm^{-1} のレーザーを照射したところ、この領域に吸収のない C_2H_6 の脱離は認められず、 CH_3F のみが脱離し、赤外レーザー光子による分子選択的な脱離が示された⁵⁾。

固体表面上での分子の挙動をよりよく理解するためには、表面や表面上の吸着分子の状態を直接的に知る必要があるが、Auger 電子分光法や、X線光電子分光法 (XPS) の併用は、表面種の電子状態を知るうえで有効な手段である。T.J. Chuang らは、ビリジンの脱離を KCl , Ag 蒸着膜、 Ag (110) 単結晶および Ni 箔上に吸着させて調べた。彼らは、超高真空系内でビリジンの吸着量 (被覆率) を制御し、 CO_2 レーザーを用いてその脱離挙動を調べると同時に、表面吸着種の状態を XPS および Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) により観測した (図3)⁶⁾。 Ag (111) 面上へのビリジンの吸着状態は、Demuth らの、EELS (電子エネルギー損失分光) と USP (真空紫外光電子分光) の研究によって、被覆率が小さい単分子吸着以下の領域では、 Ag (111) 表面に平行に吸着しており、ビリジンの π 電子が直接 Ag と相互作用しているが、被覆率が大きくなるにしたがい、 N の lone pair が Ag 表面と結合する形の吸着状態が出現することが知られている⁷⁾。それぞれの吸着種に対応して SERS による吸着ビリジンの振動スペクトルは ν_8 , ν_9 モードによる吸収が異なった波数に観測されている (図4 (b))。 CO_2 レーザーで励起すると、 π 電子で結合している低被覆率のビリジン種は、全く変化を受けないのに対して、多層吸着しているビリジンは、レーザー励起により表面から脱離することがわかった。また光脱離反応の速度に励起光源の偏光依存性があるこ

図3⁶⁾ UHV装置の概略図

レーザー誘起表面反応研究用に XPS, イオン銃, 質量分析器, RF ヒーター, CO_2 レーザーが一体となっている。レーザー光は表面に対し、 75° で入射し、 $\lambda/2$ wave plate により p または s 偏光をとり出せる。

と、表面への入射角度を大きくするほど、脱離効率が上がることなどを見いだした。重水素化ビリジン $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ と $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ との共吸着層についても CO_2 レーザー脱離が試みられた。 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ はそれぞれ、その吸着種の振動状態を反映する脱離波長依存性を示すにもかかわらず (図4 (a)), 共吸着系においてはレーザー励起波長による選択脱離は観測されず、どちらかの分子の吸収波長のレーザーを照射すると $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 共に吸着量比に見合った脱離を示した。これらのことから、彼らは、レーザー励起表面脱離反応は、まず、レーザーの多光子吸収によって吸着分子が高い振動状態に励起され、次にそのエネルギーを非常に速い速度で近傍の分子に受け渡し、その後、脱離が起こると考えた。Chuang らの結果は、熱的に非平衡な分子選択的脱離反応ではなかったが、

図4⁶⁾

- a) ; 脱離 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ の励起レーザー波長依存性。
b) ; ビリジン分子の対称 (ν_8) 及び逆対称 (ν_9) 骨格振動。
 Ag 上に吸着すると、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ の ν_8 , ν_9 が各々 $990 \sim 1000$ と 1031 cm^{-1} に、 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ は 965 と 1004 cm^{-1} になる (SERS)。

各種の表面分析法を併用し、実際の表面種を調べることにより、固-気相界面での分子の挙動を的確に把握できることを示したといえよう。

2.2 イオンの脱離

ここまでは主として中性分子の脱離する反応について述べてきたが、表面分子の光イオン化についても少しふれてみたい。表面の光イオン化は Letkhov らによりはじめて報告された⁹⁾。UV レーザー (249, 308, 337 nm) パルスを分子性結晶に照射すると、分子単位でイオン化され、フラグメンテーションが起こらない。金属基板上に吸着している生体系分子にも応用され、巨大分子のイオン化が起こることが示された。赤外領域のレーザーでは、Hess らがメタノールの凝集層のイオン化を報告している⁹⁾。 CH_3OH 、 CD_3OH 、 CD_3OD の層に各々の IR 吸収バンドに対応する波長のレーザーを照射すると (10^6 – 10^7 W/cm²) 表面で光イオン化した種が観測された。詳しい反応の機構はわからないが、彼らは、メタノールによって吸収された光子が振動-振動、あるいは振動-回転-並進エネルギーに変換され、それにより分子吸着層が急激に過熱され、凝集メタノールの分解やイオン化が生ずる結果、中性分子やイオン化された分子の脱離が起こると考えた。

2.3 反 応

吸着分子の脱離やイオン化でなく、励起分子が表面に衝突または吸着して効果的に起こる分解反応や同位体濃縮の例として以下の例があげられよう。

M.C. Lin は¹⁰⁾ Pt 上でのギ酸 (HCOOH) の分解を CO_2 レーザー照射下で行った。Pt 上での HCOOH の分解は $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ と $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ の 2 つの反応経路があり、 CO_2 と CO の生成比は表面の状態によって異なることが知られている。Pt のフィラメントを加熱し、 HCOOH を封入したところへ、 CO_2 レーザーにより気相 HCOOH の強い吸収波長の光を照射すると、生成する CO_2/CO 比が著しく向上する (図 5)。レーザー励起反応の詳細なメカニズムは明らかではないが、 HCOOH の吸収波長でのみ CO_2/CO 比の変化が顕著にみられることから、気相 HCOOH 、あるいは Pt フィラメント上に吸着されている HCOOH の励起状態の寄与が大きいことが示された。

気体の吸着波長にあわせて赤外領域レーザーを照射すると赤外多光子解離が起こることはよく知られており、この現象は同位体分離に広く応用されている¹¹⁾。

C.T. Lin らは、触媒作用を用いて、 CO_2 レーザー励起反応によるボロンの同位体濃縮を行った¹²⁾。 BCl_3 と H_2 を封入した反応セルに Ti や Pb の粉末を入れ、 $^{11}\text{BCl}_3$ のみに吸収のある $10.55 \mu\text{m}$ の光を照射する。Ti 粉末を共存させると気相中で $^{10}\text{BCl}_3$ の濃縮が見られたが、Pb の場合は同位体の濃縮は観測されなかった。ここでの

図 5¹⁰⁾ Pt 上 HCOOH 分解反応における CO_2/CO 比の変化
9.6 μm R (20) は HCOOH による強い吸収が、9.6 μm R (12) には弱い吸収がある。10.6 μm R (24) は全く吸収のない領域。

Ti の役割りは明確には示されていないが、 $^{11}\text{BCl}_3$ の励起種の反応に触媒的に寄与していると考えられた。

3. 固体表面励起レーザー誘起反応

3.1 脱 離

吸着分子の脱離は、吸着種の直接励起だけでなく、固体表面の励起によっても起こることができる。赤外レーザー光によって固体表面の格子振動を励起すると、励起光が単一波長でもそのエネルギーはただちに緩和して熱となる。これを利用して、cw CO_2 レーザーにより、 SiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 表面のクリーニングが効果的に行われる¹³⁾。表面に吸着していた炭化水素、水のみならず酸化物表面に化合物として存在する除去しにくい CO_3 吸着種も完全に除去され、非常に清浄な表面が得られることが分かった (図 6)。

図 6¹³⁾ ZnO のレーザークリーニング
a) ; 22℃で 24 h 排気後。3200~3700 cm^{-1} は OH 基、2800~3000 cm^{-1} は炭化水素種、1200~1600 cm^{-1} は CO_3 種による吸収。
b) ; 6.7 w/cm² で 14 分レーザー照射後。

固体表面の格子振動をレーザーにより励起すると、表面温度は $10^8 \sim 10^{11}$ K/s という高い速度で昇温されるといわれており、吸着種-固体表面間の結合を通じてのエネルギー移動により固体表面の吸着種は脱離する。最初にこれを示したのは G. Ertl らであり、彼らは、Nd レーザーを用いて Pd (111) 面上の吸着 CO, Ni (100) 面上の吸着 H_2 の脱離を調べた。固体表面フォノンをレーザー励起した際の昇温速度は速く、この方法は表面上での反応の中間体を脱離させる手段として注目された¹⁴⁾。

金属表面では、可視、紫外領域のレーザーを照射しても励起エネルギーはただちに熱になってしまうが、半導体、絶縁体の表面をそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つレーザー光で照射すると、電子-正孔対が生成し、この電子や正孔が表面吸着分子に作用して、脱離や反応を起こす。このメカニズムによる表面吸着種の脱離が、昔から知られている半導体表面の光脱離であり、反応の代表例が光触媒反応である。

半導体表面の光脱離としては、Baidyaroy や Lichtman らにより表面に生成した CO_2^- イオンが、光照射で固体内に生成した正孔との再結合により CO_2 分子として脱離する例が報告されており、Volkenstein により論理的に取り扱われている¹⁵⁾。

レーザー誘起光脱離過程のダイナミクスを調べた例としては、Kawai らによる N_2 レーザー励起による ZnO, TiO_2 からの吸着 CO_2 , H_2O の脱離がある¹⁶⁾。脱離種の時間分割質量分析により、脱離時の表面温度が調べられた。その結果、脱離分子の速度はボルツマン分布を

しており、 CO_2 と H_2O とでは同一表面からの脱離においてもその LOCAL 温度が著しく異なることが見いだされた (図 7)。 TiO_2 からの脱離 CO_2 , H_2O に対する表面温度はそれぞれ 1380 K と 820 K であった。 N_2 レーザー光のエネルギーは 3.67 eV であり、これは TiO_2 のバンド・ギャップより大きく、この条件下では、電子-正孔対の生成が起こるため、表面 CO_2^- や OH 基の脱離に固体の電子励起状態が関与しうる。また、レーザーのフルエンスを上げると、ボルツマン分布を持たない CO_2 イオンの脱離が見られた。

3.2 光触媒反応

固体表面、とくに半導体表面の光励起で生じた電子-正孔の働きで反応が起きる場合、これは光触媒反応といわれる。この光触媒反応のメカニズムは、レーザーを固体表面に照射したときにも重要なメカニズムとなるため、以下に紹介する。

インコヒーレントな光源を用いた半導体光触媒の研究は、光-化学エネルギー変換の観点から重要な反応として注目された¹⁷⁾。半導体光触媒反応は、光による半導体バンドギャップの励起により電子-正孔対ができ、これらによる吸着層の酸化-還元反応が、その基本である。このため光触媒反応を効率よく行わせるためには、1) 触媒系全体としての光の吸収効率をよくすること、2) 生成した電子-正孔の分離を速やかに行わせること、3) 触媒表面での電子、正孔の反応性を上げることが必要である。そのために、触媒としては半導体の微粒子を用い光の吸収場を大きくすると同時に、表面に金属 (Pt や Ni 等) を担持し、半導体-金属結合によって生じるバンドの傾きにより、電子、正孔の分離効率を上げる方法がとられる¹⁸⁾。このように設計された光触媒としては Pt を担持した TiO_2 (Pt/ TiO_2) が代表的なものである。水の光分解反応においては、電子と H_2O の反応による H_2 生成は担持 Pt サイトでおこり、正孔による酸化反応が TiO_2 表面で起こる。反応物として H_2O よりも酸化されやすいアルコール類を共存させると、全反応の効率著しく上がる¹⁹⁾。光触媒の反応機構に関しては、ESR によるスピン・トラップ法により触媒表面に吸着している OH 基への正孔の移動などが知られているが²⁰⁾、反応中の吸着種の挙動を直接観測した例は非常に少ない。この中で、アルコール-水系の反応については、その表面反応のメカニズムが比較的良くわかっている数少ない例と思われるので以下に紹介する。

TiO_2 表面でのアルコールと水の反応系に関して、赤外分光法等を用いて、吸着種の反応中の挙動を追跡することにより反応機構が明らかになった²¹⁾。メタノールと水との共存系において、 TiO_2 表面上の吸着種の状態、その反応挙動を調べた結果、メタノールの吸着は、物理吸着型の CH_3OH (ads) と化学吸着型のメトキシ基、

図 7¹⁶⁾ a) ; ZnO 単結晶からの CO_2 脱離の時間分割質量スペクトル
b) ; CO_2 脱離時 1080 K でボルツマン分布を仮定した場合のスペクトル

図 8²¹⁾ Pt/TiO₂ 上に吸着したメトキシ基 a) は、光照射下、水と反応して b), c) と減少していく。d) は b) と c) の差スペクトル。

CH₃O (ads) があること、300-320 nm の光の照射下で CH₃O (ads) は H₂O と反応し、H₂ と CO₂ を生成すること (図 8) が確かめられた。また、水分子が表面にない場合でも分子状吸着種、即ち CH₃OH (ads) は光により分解することが確かめられた。そして、アルコールと水の系における Pt/TiO₂ 上での固体表面励起による光分解は次のような二つの反応経路を経ていることが明らかになった。

1) 物理吸着種と正孔の直接反応

一方電子は、

として使われる。

2) 正孔と吸着水とが反応して生じた・OH ラジカルとアルコール吸着種の反応

また、各種のアルコール (メタノール, エタノール, n-プロパノール, iso-プロパノール) を用いて TiO₂ 表面での光反応を調べた結果²²⁾, 反応経路 1) および 2) のあいだの選択性は、光照射によって生じる正孔と、物理吸着種 (アルコール, 水) との反応性の大小によって決まるが、それは、物理吸着種の単分子吸着状態の電子状態によりよく説明できること (図 9), 即ちより浅い電子状態の吸着種と正孔の反応が優先的に起こることが

図 9²²⁾ アルコールの単層物理吸着種の電子状態
半導体中に生成した正孔はより浅いレベルの吸着種と反応する。

図 10²³⁾ UV または可視レーザーで励起した Si 内のキャリア濃度の減衰

τ_{Auger} ; オージェ過程, $\tau_{\text{e-plas}}$; 電子-プラズモン, $\tau_{\text{e-e}}$; 電子-電子, $\tau_{\text{e-phon}}$; 電子-フォノン衝突による減衰。 $\tau_{\text{g-s}}$ は圧力 ≤ 760 Torr での気体-表面衝突時間, $\tau_{\text{ads-g}}$ は吸着種と表面の化学的相互作用の時間を示している。 n_0 , n は 1680 K 及び 1200 K における Si 内のキャリア濃度である。

示された。

以上のように、レーザー誘起表面反応を支配する要因として、固体表面および吸着種のさまざまな励起過程が含まれている。光で固体内に生成したキャリア濃度の時間変化とこれらのさまざまなプロセスの時間スケールを図 10 に示す²³⁾。

4. 応 用

半導体の分野では、デバイスの製造, プロセス診断,

材料評価、薄膜のレーザー励起エッチングと堆積等、広範囲にわたりそのレーザーの応用研究が行われている。光励起 CVD (Chemical Vapour Deposition)²⁴⁾ による Si 膜や III-V 半導体膜生成の研究の結果、熱 CVD に比べ、より低温での膜の堆積が可能であり、現在の高温プロセスでの多くの問題点 (Si における高温でのウェーハのそり、結晶欠陥の生成と伝播、III-V 族の外向きへの拡散など) を解決しうる可能性が指摘されている。また、レーザー光は狭いエネルギー分布を持っており、選択的な生成物を生じさせる分解が可能であるうえ、空間的、時間的なコントロールができるので、光分解プロセスに多くの自由度がでてくる。

レーザー CVD による半導体生成、金属薄膜生成や各種ガスを用いての半導体表面エッチングに関しては多くの報告があるので²⁵⁾ それらを参照されたい。ここではレーザー CVD 法により合成された薄膜触媒についての話題を一つ紹介する。

Ehrlich と Tsao は²⁶⁾ UV レーザー励起反応を利用して触媒を SiO_2 基板上にパターン化した。石英表面上の TiCl_4 と $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ の共吸着層に 247 nm のレーザー光を照射すると Ti と Al の薄膜層が生成する。この薄膜層はいわゆる Ziegler-Natta 触媒 (不飽和炭化水素からの高分子ポリマー生成の触媒) と同様の働きをし、エチレンやアセチレンの気体を触れさせると、重合を起こす。レーザー光を集光して 3 μm のビームにすると²⁷⁾ この線幅以下の Ti-Al の薄膜を基板上にパターン化することができる。そのうえで、室温でポリエチレンを μm のオーダーでパターン化することができるわけである (図 11)。この方法は触媒パターンニングと重合反応を in situ で行うことができ、空気に触れさせないため、酸化されやすいポリマーの形成など、通常のリソグラフィーの手法では困難であったものにも容易に適応できるうえ、光励起ポリメリゼーションよりも高い効率で反応が進行する。

図11²⁷⁾ 単分子層光デポジット触媒上でのポリアセチレン膜の成長

触媒は $\text{TiCl}_4/\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ の共吸着層を 257.2 nm の光で走査して光化学的に作られた。600 Torr のアセチレンを 23℃ でふれさせると、触媒上に数百 nm の厚さにポリアセチレンが生成した。

5. おわりに

光誘起固体表面反応は多くの分野で利用されており、そのすべてを紹介することはとてもできず、基礎研究の一部を紹介するとどまった。今後は半導体デバイス分野に限らず、より一般的な表面材料の創製法としての発展が期待される。実際にセラミック薄膜の合成をはじめ各種の機能性材料への応用の試みもなされている。気相での光励起プロセスに関しては多くの研究がなされ、励起種の状態も発光法等により詳しく調べられているのに対し、2, 3 の例を除き、その固体表面上での挙動はいまだ未知の分野として残っている。今後の発展には、より総合的に反応の機構を解明する必要があると思われるし、また詳細な反応挙動が解明されることにより、光励起表面プロセスの一層の有用性もでてくるとと思われる。

文 献

- 1) A.W. Johnson, D.J. Ehrlich and H.R. Rschlossberg (ed); *Laser Controlled Chemical Processing of Solid Surface*, Elsevier, North Holland (1984, N.Y. Amsterdam, London)
- 2) 藤井政俊, 川合知二, 河合七雄; 応用物理, **53**, 916 (1984)
- 3) J. Heidberg, H. Stein, A. Nestmann, E. Hoefs and I. Hessla; in *Laser-Solid Interactions and Laser Processing*, AIP Conf. Proc. 50 (Eds. S.D. Ferris, H.J. Leang and J.M. Poate), p. 49 (1979, Am. Indst. Phys., New York)
- 4) J. Heidberg, H. Stein and E. Riehl; *Z. Physik Chem. NF*, **121**, 145 (1980)
J. Heidberg, H. Stein and E. Riehl; *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 666 (1982)
J. Heidberg, H. Stein and E. Riehl; *Surface Sci.*, (1983)
- 5) J. Heidberg, and I. Hessla; *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena*, **29**, 105 (1983)
- 6) T.J. Chuang; *Surface Sci. Report*, **3**, 54 (1983)
- 7) J.E. Demuth, K. Christmann and P.N. Sanda; *Chem. Phys. Letters*, **76**, 201 (1980)
- 8) V.S. Antonov, V.S. Letokhov and A.N. Shibanov; *Pisma Zh. Exp. Teor. Fiz.*, **31**, 471 (1980)
V.S. Antonov, V.S. Letokhov and A.N. Shibanov; *Appl. Phys.*, **25**, 71 (1971)
- 9) M. Mashni and P. Hess; *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 541 (1981)
M. Mashni and P. Hess; *Appl. Phys.*, **B28**, 224 (1982)
- 10) M.E. Umstead and M.C. Lin; *J. Phys. Chem.*, **82**, 2047 (1978)
- 11) R.V. Ambartzumain, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov and N. V. Chekalin; *Sov. Phys. JETP Lett.*, **20**, 273 (1974)
石川洋一, 荒井重義; 放射線化学, **19**, 12 (1984)
- 12) C.T. Lin, T.D. Z. Atrarsl, F.B.T. Pessine; *J. Appl. Phys.*, **48**, 1720 (1977)
- 13) A.D. Abbate, T. Kawai and C.B. Moore; *Surface Sci.*, **136**, L 19 (1984)
- 14) G. Ertl and M. Neumann; *Z. Naturforsch.*, **27 a**, 1607 (1972)
- 15) F.F. Volkenstein and V.B. Nagaev; *Kinetics Catalysis (USSR)*, **14**, 1291, 1114 (1973)
F.F. Volkenstein and V.B. Nagaev; *Kinetics Catalysis*

- (USSR), **16**, 326, 329 (1975)
 F.F. Volkenstein and V.B. Nagaev ; *Kinetics Catalysis*
 (USSR), **22**, 602 (1981)
- 16) T. Kawai and T. Sakata ; *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 33 (1980)
- 17) A. Fujishima and K. Honda ; *Nature*, **238**, 37 (1972)
- 18) A.J. Bard ; *J. Phys. Chem.*, **86**, 172 (1982)
- 19) T. Kawai and T. Sakata ; *Nature*, **282**, 283 (1979)
 T. Kawai and T. Sakata ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **19**, 694 (1980)
 T. Kawai and T. Sakata ; *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 341 (1981)
- 20) C.D. Jaeger and A.J. Bard ; *J. Phys. Chem.*, **83**, 3146 (1979)
- 21) M. Kawai, S. Naito, K. Tamaru and T. Kawai ; *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 377 (1983)
- 22) M. Kawai, T. Kawai, S. Naito and K. Tamaru ; *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 58 (1984)
- 23) T.J. Chuang ; *Vac. Sci. Technol.*, **21**, 798 (1982)
- 24) 英 貢 ; 応用物理, **52**, 560 (1983)
- 25) R. Solanki, R. Solanki, C.A. Moore and G.J. Collins ; *Solid State Technology/Jpn*, **1985**, [8], 84 (1985)
 R. Solanki, R. Solanki, C.A. Moore and G.J. Collins ; *Solid State Technology/Jpn*, **1985**, [9], 75 (1985)
- 26) J.Y. Tsao and D.J. Ehrlich ; *J. Chem. Phys.*, **81**, 4120 (1984)
- 27) D.J. Ehrlich and J.Y. Tsao ; *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 198 (1985)

機能めっき皮膜の物性

林 忠夫 編者
 山本 久

電気鍍金研究会 編

¥ 3,300

機能性めっきという言葉がすっかり市民権を得ていながら、機能めっきに関する参考書や専門書は意外と少ない。従来、書物がめっきを付ける技術が主であったのに対し、本書はめっきの機能、すなわちめっき皮膜の物性に焦点を当てて記述しているのが特徴である。

内容は4章からなり、第1章では機械的性質の意味やその測定法、第2章は代表的なめっき皮膜の機械的性質（硬さ、耐摩耗性、引張強度、伸び、柔軟性、電着応力など）、第3章では各種皮膜の物理的性質（電気伝導、電気抵抗、磁性、加熱効果、光の反射、吸収など）、第4章ははんだ付け性となっている。欲をいえば、化学的性質などもう少し機能性の幅を広げてほしかったが、現状ではデータも少なく、無理な注文かも知れない。

本書は大阪地区を中心にした電気鍍金研究会に属する有力な研究者16名の共著になるもので、それぞれの専門分野におけるデータはもちろん、数多くの文献から貴重なデータを集録している。従って、本書は機能めっきの解説やデータ集としてだけでなく、文献集としての価値も高いので、めっきに携わっている人達はもちろん、他の分野でめっきを利用しようとしている技術者や研究者にとっても必携の書といえよう。御一読をお薦めしたい。

(武蔵工業大学 星野重夫)

日刊工業新聞社 (〒102 東京都千代田区九段北1-8-10,
 ☎03-263-2311)