

工学博士鎌田 仁君の「高感度分析機器の開発とその応用に

関する研究」に対する授賞審査要旨

半導体とかニューセラミックスその他種々の高機能材料の出現に伴い、従来可能であったよりも、より高い感度、精密さで超微量の不純物や添加物、極く薄い表面層内の元素、化合物を、より迅速に、存在状態を変えずに分析する非破壊状態分析方法の要求が生まれ、すでに種々の分析機器が実際化されている。

鎌田君はこのような目的の機器に対して、いくつかの独創的な基礎技術を生み出し、極めてすぐれた高感度分析機器を考案し、材料科学のみならず環境科学に関連する具体的な応用研究を行い、興味ある成果を得ている。これらのうち主なものを以下に述べる。

一、光電子回折法の開発と応用

鎌田君はX線を材料の表面に照射したとき表面近く(幾 10^{-1} ~ 100\AA)に存在する各元素から放出される光電子によって生じる光電子回折の測定に成功し、固体の表面層の研究に対し、新しい方法を作り上げた。これは従来の電子を試料に投射して、その散乱電子の回折を利用する方法とは全く異なっており、成分元素別の光電子回折が測定できる有用な特徴をもっている。鎌田君のこの成功は、X線光電子分光法の感度を位置敏感検出法という新しい方法を考案することによって、二桁高感度化したことによるものである。

鎌田君はこの方法を利用し、半導体などの単結晶にドーブされた元素の置換位置、結晶表面の乱れと再結晶化、金属界面での合金化過程などの研究を行い、表面層内での元素の拡散の様子を直接的に明らかにすると同時に、光電子スペクトルの化学シフトを測定することにより、表面の初期酸化、選択酸化、分別気化などの反応過程を解明し、半導体デバイス、金属の腐食などの基礎研究を行い、その成果は国際的に注目されている。研究の一例を示すと、光電子回折現象の出現、そのパターンの一致性、光電子スペクトル強度比の測定から、GaAs 半導体上ではGeは加熱しても拡散もせずアモルファス状に蒸着したままであるが、その上Auをさらに蒸着すると、300°C程度の低温でAuがGe層を通り、GaAs中に拡散し、GeはGaAs上にエピタキシャルな結晶成長をはじめたことを見出し、この成果は半導体デバイス製造の新技术として実用化されている。

二、超微細X線スペクトル法の開発と応用

鎌田君は二個の分光結晶を利用した高分解けい光X線分光計を開発し、10-eV程度の化学シフトを正確に測定することに成功し、さらに得られたX線スペクトルから不確定性原理にもとづく自然幅の重なりを計算処理して取り除くことによって、原子価状態、配位状態に帰因する新しい超微細構造があることをはじめて見出し、これを利用した新しい状態分析方法を開発した。またこれとは別に、鎌田君は加速イオンを固体表面に照射することにより発生するX線を利用したイオン励起X線分光法の研究を行い、Ne⁺, Ar⁺, O⁺, N⁺などのイオンでの励起により、従来極めて困難であった原子番号10以下の軽元素のX線分析に成功している。同君はこれらの方法を利用し、ケイ素、硫黄、燐などの酸化状態の研究を行い、固体化学の基礎研究に寄与すると同時に金属の耐蝕性、触媒機能、放射線損傷など

の材料物性の研究にも応用した。この方法は今日固体材料製造の工程管理にも広く実用されている。

三、レーザー誘起光音響分光法の開発と応用

物質に断続光を照射させた際生ずる光吸収を、それに伴って断続的に発生する熱変化にもとづく音響波に変えて測定するという原理は、古く Bell によって発見されているが、鎌田君は光源にレーザー光源、音響波測定に圧電セラミックスという新しい機器と素子を利用することによって、微弱で従来検出が困難であった光音響スペクトルの高精度測定に始めて成功し、ppt (10⁻¹² g/g) レベルの Cd, Mn などの重金属元素の超高感度分析法への道を開いた。

上記の方法は従来スペクトルの測定が困難であったコロイド溶液、固体——液体界面、固体——固体界面の研究にもきわめて有効であり、この方法により半導体電極を用いる光電極反応、半導体触媒上で行われる光触媒反応などの過程を直接にその界面上で追跡することが可能となり、界面機能の研究に新しい方法を提供した。その一例を示すと、鎌田君は、酸化スズ (SnO₂) 半導体電極上に色素 (フレオレセン) を吸着させた際あるいは酸化亜鉛半導体粉末上に色素 (ローズベンガル) を吸着させた際生ずる光増感作用の研究を行い、その作用スペクトルを本方法で測定し、励起色素から電子が半導体に移行することによって増感作用が生ずることを明らかにし、太陽光エネルギーの交換の基礎研究に極めて有効であることを示した。その後この方法は世界的に注目され、太陽光を利用した半導体光電極反応による水電解反応、層状組織をもつ物質の研究などに広く利用されている。

四、環境科学への寄与

前述の鎌田君の開発した高感度分析機器は環境科学の分野にも応用され、新知見を与えると同時に実用化されてい

る。たとえばX線光電子分光法、超微細X線スペクトル法は大気浮遊粉じん中の硫黄、窒素化合物の状態分析、光音響分光法は生物中の重金属元素の極微量分析に極めて有効であることが明らかにされた。また鎌田君が開発した、分光器を用いない、非分散型原子けい光法による超高感度(Low BE)水銀分析法は実用化されており、環境科学への貢献も大きい。

鎌田君は、上述の研究以外にも一九五五年頃より、状態分析の分析化学への導入を提唱し、多くの研究成果を約一三〇篇の研究論文として発表し、分析化学の新分野の進展に終始先導的役割を果し、研究成果を「分析化学I、II、III」などの著書にまとめて体系化し、それらは学界で高く評価され、日本分析化学会賞(一九七〇年)、日本化学会賞(一九七七年)を受賞しているとともに、多くの国際会議などに招待され、講演を行い、一九八一年秋には国際分光学会議の組織委員長をこつとめた。

一、主要な論文目録

1. The Determination of Light Elements by Proton Excitation and X-Ray Spectrometry. H. Kamada, R. Inoue, M. Terasawa, Y. Gohshi, H. Kamei, I. Fujii: Anal. Chim. Acta, 46, 107 (1969).
2. K-Shell Ionization of Beryllium by Proton and Heavy Ions. H. Kamada, M. Terasawa, T. Tamura: J. Phys. Soc. Japan, 38, 1420 (1972).
3. X-Ray Spectroscopic Study of Heavy Ion-Atom Collisions. H. Kamada, T. Tamura, M. Terasawa: Proc. 6th Intern. Conf. X-Ray Optics and Microanalysis, p. 541, Univ. Tokyo Press (1972).
4. The Use of Ion-Induced X-Rays for Spectrochemical Analysis. H. Kamada, M. Terasawa:

- Anal. Chim. Acta, 71, 303 (1974).
5. Data Processing in High Resolution X-Ray Spectroscopy. H. Kamada, Y. Gohshi, M. Akita: Proceedings of Intern. Conf. on X-Ray & XUV Spectroscopy, Sendai, Japanese J. Appl. Phys., 17, Supplement 17-2, 436 (1978).
 6. Fine Structures in Sulfur and Iron X-Ray Emission Spectra. Y. Gohshi, H. Kamada: Proc. Japan Acad., 56, Ser. B, 167 (1980).
 7. Wide Range Two-Crystal Vacuum X-Ray Spectrometer for Chemical State Analysis. Y. Gohshi, H. Kamada, K. Kohra, T. Utaka, T. Arai: (Appl. Spectro., in press).
 8. Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to Some Metallic Surfaces and their Oxidations. H. Kamada, Y. Nihei, A. Nishijima, M. Kudo: Japanese J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt 2, 93 (1974).
 9. X-Ray Excited Photoelectron and Auger Electron Spectra of Oxidized States on Some Metal Surfaces. H. Kamada, Y. Nihei, A. Nishijima, M. Kudo: Physica Fennica, 9, Suppl. SL, 324 (1974).
 10. Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy on Metal Surface Oxidation. H. Kamada, Y. Nihei, A. Nishijima, M. Kudo: Proc. 7th Intern. Conf. X-Ray Optics and Microanalysis (1974).
 11. Computer Controlled ESCA for Nondestructive Surface Characterization Utilizing a TV-type Position Sensitive Detector. H. Kamada, Y. Nihei, M. Kudo: Rev. Sci. Instrum., 49, 756 (1978).
 12. Quantitative X-Ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) Measurement on the Surface of GaAs (111), (11 $\bar{1}$), and (110) Single Crystals Determination of Relative Photo-Auger Ionization Cross

- Sections and Electron Mean Free Paths by Using the Crystal Regularity of Compound Semiconductors. H. Kamada, Y. Nihei, M. Kudo: Japanese J. Appl. Phys., 17, 797 (1978).
13. Quantitative XPS Measurement on the Surfaces of GaP, GaSb, and ZnSe Single Crystals. H. Kamada, Y. Nihei, M. Kudo: Japanese J. Appl. Phys., 17, 954 (1978).
 14. Characterization of Solid Surfaces by Means of Combined Electron Spectroscopy (XPS, SEM-MicroAES). H. Kamada, Y. Nihei, M. Kudo: Proc. Japan Acad., 54, Ser. B, 183 (1978).
 15. Chemical State Analysis of Silicon-Oxygen Compounds. H. Kamada, Y. Gohshi, H. Miyamoto, M. Kudo: Proceedings of Int. Conf. on X-Ray & XUV Spectroscopy, Japanese J. Appl. Phys., 17, Supplement 17-2, 412 (1978).
 16. Angular Dependence of XPS Intensities from GaAs (110) Surface. H. Kamada, Y. Gohshi, Y. Nihei, M. Kudo, M. Owari: Proceedings of Int. Conf. on X-Ray & XUV Spectroscopy, Sendai, Japanese J. Appl. Phys., 17, Supplement 17-2, 275 (1978).
 17. Chemical State Analysis of Airborne Particles by means of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. H. Kamada, Y. Nihei: Report of Special Project Research on Detection and Control of Environmental Pollution, vol. 1, 21 (1979).
 18. Estimation of Surface Crystal Regularity by Utilizing X-Ray Photoelectron Diffraction (XPED) Effects. M. Owari, M. Kudo, Y. Nihei, H. Kamada: Japanese J. Appl. Phys., 19, 1203 (1980).
 19. Structural and Chemical State Analysis of the Heat-Treated Au/GaSb (110) Interface by Means of Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ARXPS). N. Koshizaki, M. Kudo, M. Owari, Y. Nihei, H. Kamada: Japanese J. Appl. Phys., 19, L349 (1980).
 20. Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ARXPS) as a New Tool for Solid Surface

- Characterization. Y. Nihei, M. Owari, N. Koshizaki, M. Kudo, H. Kamada: Proc. Japan Acad., 56, Ser. B, 654 (1980).
21. Photoelectron Diffraction Effects in XPS Angular Distributions from GaAs (110) and Ge (110) Single Crystals. M. Owari, M. Kudo, Y. Nihei, H. Kamada: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 22, 131 (1981).
22. Direct Atomic Site Determination of Foreign Atoms in a Crystal Surface Layer by X-Ray Photoelectron Diffraction. Y. Nihei, M. Owari, M. Kudo, H. Kamada: Japanese J. Appl. Phys., 20, L420 (1981).
23. 冷原子一非分散原子けい光法による毛髪中の微量水銀の定量—。鎌田，坂下，織田：分光研究 28, 140 (1979)。
24. レーザー誘起光音響検出法による水溶液中の過マンガン酸イオンの極微量定量。鎌田，織田，沢田：分化 27, 269 (1978)。
25. Laser-Induced Photo-Acoustic Ultra Trace Determination of Liquid Samples. H. Kamada, T. Swada, S. Oda: Proc. Japan Acad., 54, Ser. B, 189 (1978).
26. Determination of Ultra Trace Cadmium by Laser-Induced Photo-Acoustic Absorption Spectrometry. H. Kamada, S. Oda, T. Sawada: Anal. Chem., 50, 865 (1978).
27. Simultaneous Determination of Mixtures in Liquid by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy. H. Kamada, S. Oda, T. Sawada, M. Nomura: Anal. Chem., 51, 686 (1979).
28. Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy of Some Rare Earth Ions in Aqueous Solutions. H. Kamada, T. Sawada, S. Oda, H. Shimizu: Anal. Chem., 51, 688 (1979).
29. Observation of Semiconductor Electrode-Dye Solution Interface by Means of Fluorescence and

- Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy. T. Iwasaki, T. Sawada, H. Kamada, A. Fujishima, K. Honda: J. Phys. Chem., 83, 2142 (1979).
30. Analysis of Turbid Solutions by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy. S. Oda, T. Sawada, T. Moriguchi, H. Kamada: Anal. Chem., 52, 650 (1980).
31. *In situ* Observation of Semiconductor-Dye Interface by Means of Photoacoustic Spectroscopy. T. Sawada, S. Oda, T. Iwasaki, K. Honda, H. Kamada: Proc. Japan Acad., 56, Ser. B, 649 (1980).
- その他論文100編

1' 出版年別編 総編

著書

- (1) 分析化学 I コロナ社 (1965)
- (2) 分析化学 II コロナ社 (1967)
- (3) 分析化学 III コロナ社 (1968)
- (4) 測定法の基礎 II 中壘邦夫と共著 大日本図書 (1977)
- (5) 最近の鉄鋼状態分析 (編著) フグネ (1979)
- その他共著 4冊

総説

- (1) 無機材料の状態分析 鎌田：セラミックデータブック 75, 103 (1975)
- (2) 表面のキャラクタリゼーション 鎌田, 二瓶：化学工業, No. 9, 937 (1976)
- (3) ソンクロトロン放射—X線分光分析 合志, 鎌田：化学の領域 32, 12 (1978)
- (4) 新しい分光法とその応用 鎌田：分光研究 27, 53 (1978)

- (5) 高感度分析—“スペクトロスコピー” 鎌田：ぶんせき 669 (1979)
 - (6) 80年代の分析化学の動向 鎌田：化学の領域 34, 47 (1980)
- その他 30 編