

デュポン社における表面科学関連 プロジェクト

大内 二三夫

(1988年12月20日受理)

Surface Science Projects in DuPont

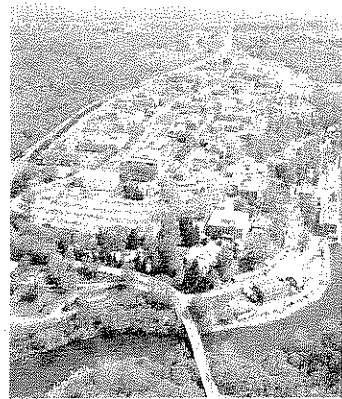
Fumio S. OHUCHI

E. I. DuPont de Nemours and Company
Central Research and Development Department
Experimental Station
Wilmington, DE 19880-0356, USA

(Received December 20, 1988)

デュポン社は、その昔、フランス革命時に移民してきた Eleuthere Irenee duPont により黒色火薬の製造販売がなされたことに始まる。なだらかな丘陵と美しいブランドーワイン川に沿って建つハグリー博物館を訪れると200年におよぶデュポン社の歴史にふれることができ、川沿いに建てられた数々の石造りのミルから当時の様子がうかがえる。フランスの著名な化学者 Lavoisier の下で会得した当時最高水準の知識を生かし、火薬技術の進歩に大きく貢献した“研究主義”の精神は、その後デュポン家の人々に引き継がれデュポン社の社風として生き続けた。それから100年、これらの研究中心の政策は、人類の生活に革命をもたらした人工合成繊維ナイロン、つづいてテフロン、ケブラー等の一連の発明として実を結んでいる。ここデラウェア州ウィルミントン市郊外にある Experimental Station (中央研究所) は、そうした化学の中核と言うにふさわしい。

この研究所は基礎研究を担当する Central Research and Development (CR & D) 部門を中心に、Operating Department の長期研究開発グループから構成されている。設立は1903年で、産業界が設けた基礎研究所としては最古のものである。木立に囲まれた50ヘクタールの広大な敷地には、昔でこそ十分な空間を保って点在した研究棟も現在では80棟にも及び、あらゆる分野の科学者1700人をふくむ所員4000人を有する Experimental Station はデュポン社の総合研究機関として知られている。デュポン社の研究開発は、その歴史が語るように時代の変遷と共に変化し、現在は物質(material)と生命(life)科学に最重点がおかれている。CR & D 部



デュポン社中央研究所の全景。左前方はデュポン社発祥の地として現在はハグリー博物館となっている。左後方はデュポンカントリークラブ。右後方は A. I. DuPont Institute, 小児病院として有名。

門は先端物質、物理化学、高分子、生命科学、分析の5つのセクションからなり、ここでは大企業が故にはじめて成り立つゆとりをもって、研究者が自由な発想で研究の芽を生み出し育成することが尊重されている。

筆者は上述の CR & D 部門先端物質科学セクションに所属し、異種物質界面の物性と層状化合物表面の研究に取り組んでいる。最近のエレクトロニクスパッケージングや複合材料への応用として、金属、セラミックス、ポリマー等の異種物質間の反応性とその界面構造の解明は新しい物質を開発する上で重要な課題である。筆者の関連するプロジェクトに金属とポリマー、金属とセラミックスの界面反応実験がある。超高真空下において金属原子を蒸着し XPS, UPS, LEED, ELS, AES 等を使って金属膜成長、反応をみる実験手法をとっている。最近の研究では、一連の遷移金属 (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) と (0001) Al_2O_3 の初期反応を、酸素分圧、生成温度条件等をかえ分解能の高い単色光電子分光及び低電子線回折で測定し、界面でスピネルや中間金属構造がどのようにできるかを調べる実験を行っている。金属 d 電子がどのように初期反応に影響するかは、理論面からも興味深い問題であるが、筆者らは“ab-initio”エネルギー計算も行い、実験、理論の両面から金属-セラミックス界面を研究している¹⁾。

層状構造をもつカルコゲナイドは、低次元固体としてその研究の歴史は古い。超高真空下で簡単にへき開でき、さらにその面が原子的に平滑かつ欠陥が少ないという特性は表面科学者にとって研究上大変魅力である。

ベルリンの Hahn-Meitner-Institute の W. Jaegermann との協同研究により、半導体性質をもつ遷移金属ニカルコゲン化合物と金属の反応性をしらべ、数々の興味深い結果がえられている。銅を (0001) SnS₂ 上に蒸着していく際にその蒸着速度をコントロールすることにより、常温で銅は金属膜を形成せずに内部へ拡散し新しい層状化合物 CuSnS₂ をつくることを見出した²⁾。この場合スズの原子価が通常ではみられない +3 をとることを示しており、これはホスト格子の再配列によって Sn (5s) 電子のペアリングの影響によるものと説明できる。B. A. Parkinson は同等の層状化合物を電気化学的につくられることを見出して光電気化学効果の実験を行っている。この欠陥が少なく原子的に平滑な遷移金属ニカルコゲン化合物の表面は、金属との接合において金属/半導体界面の ohmic 接触、Schottky 障壁、初期結晶成長過程、合金化過程、内部拡散現象などのモデル実験にも応用できることがわかった³⁾。また最近これら一連の実験に走査型トンネル顕微鏡で直接表面を観察することが可能になりマイクロな眼が加わった (S. L. Tang と B. A. Parkinson)。

R. H. French は最近真空紫外領域の反射、吸収、蛍光スペクトルを 1.7 eV から 30 eV の広い領域にわたって測定できる装置を開発し、セラミックスの光学特性の研究をしている。測定時の試料温度を 10 K (液体ヘリウム) から 2300 K (CO₂ レーザ照) まで変えられるため “in situ” でセラミックスの相転移や電子構造の温度依存性を観察することが可能になった。表面科学に関連する最近の研究からユニークなものとして、Al₂O₃ の direct optical band gap の温度依存性を測定したものがあつた。温度勾配 -1.1 meV/K で常温の 8.8 eV から 1763 K で 7.2 eV にほぼ直線的に減少することがわかつた。Al₂O₃ の価電子帯幅の温度依存性はほとんどないことが光電子分光の実験で確かめられたため、ギャップの減少は伝導帯の変化によるものと判断され、格子の熱膨張と電子-音子の相互作用を組み入れた理論計算の結果ともほぼ一致した⁴⁾。

薄膜関係のプロジェクトでは、現在酸化物超伝導体薄膜と光磁気膜の研究がさかんである。Y-Ba-Cu-O 系と Bi-Ca (Sr)-Cu-O 系の薄膜をマグネトロンスパッタリング、イオンビーム法でつくっている。最近 Tl 系薄膜の実験も一部で行われている。光磁気膜の研究は Dupont-Philips のジョイントベンチャープログラムでビジネス面からもさかんであり、オランダ、アインホーヴェンの Philips 研究所との科学者の交流交換プログラムもある。I. S. Sha, P. Carcia 等はマグネトロンスパッタリ

ング法とイオンビーム法で希土類-遷移金属による光磁気膜、また情報記憶素子への応用としての金属超格子の研究も行っている。

CR & D 部門分析セクションでは (1) 新しい分析法の開発、(2) CR & D 科学者とのジョイントプロジェクト、(3) 分析サービスの 3 つのミッションが基本になって構成されている。表面関係では VG ESCA Lab Mark II, Kratos ES-300, SIMS/ISS, SIMS/SNMS 等の装置がそろっている。新しい分析法として D. G. Swartzfager はスパッター-中性原子質量分析装置 (SNMS) を開発している。100 eV 程度の低速でかつ高電流のイオンビームを試料表面にあて、そこでスパッターされる中性原子を取り出し電子衝撃でイオンに置き換え、高分解能の四重極質量分析機で分析するものである。この方法は SIMS と同様に高感度である上に物質依存性が少ないために定量化が容易で、今後の発展が期待されるものである。ポリマーや有機物表面の研究は盛んで、ポリマーブレンドの表面組成とその雰囲気による変化、表面酸化過程、また非破壊表面分析として XPS の取り出し角をかえて深度方向のプロファイルからタンパクの吸着や表面の組成変化を調べるプロジェクトがある。

以上紹介した内容は CR & D 部門のいわば限られたなかの一部であるということをつけ加えておく。その意味では表題の命題をどれだけカバーできたかは疑わしいこともお断わりしておきたい。CR & D 以外の各部門にもそれぞれの分析セクションがあり表面分析の占める役割は大きい。たとえば摩擦、腐食、電極反応、触媒、濡れ、吸着などの問題は、それぞれの分野で直接、製造や製品に影響するだけに応用研究は最もさかんである。

物がある以上表面は必ず存在する。あるときはそうした表面が物の性質を決定する。従って material (物質) と life (生命) science を基盤としていくデュボン社にとって “表面科学” は今後も重要な課題のうちの一つである。

文 献

- 1) R. V. Kasowski and F. S. Ohuchi: *Phys. Rev.* **B 35** (17), 9311 (1987); F. S. Ohuchi, R. H. French and R. V. Kasowski: *J. Appl. Phys.* **62** (6), 2286 (1987).
- 2) F. S. Ohuchi, W. Jaegermann and B. A. Parkinson: *Surf. Sci.* **194**, L69 (1988).
- 3) W. Jaegermann, F. S. Ohuchi and B. A. Parkinson: *Surf. Sci.* **201**, 211 (1988); W. Jaegermann, F. S. Ohuchi and B. A. Parkinson: *Surf. and Interface Analy.* **12**, 293 (1988).
- 4) R. H. French, R. L. Coble, R. V. Kasowski and F. S. Ohuchi: *Physica* **B 150**, 47 (1988).