

# 先端追跡

## [R-17] 電界放出型分析電子顕微鏡による ナノメータ領域の元素分析

極微小部の元素分析に対して、像観察機能に加え EDX (エネルギー分散型 X 線分光) や EELS (電子エネルギー損失分光) の元素分析機能をあわせもつ分析電子顕微鏡の応用が盛んである。特に、加速電圧 200~300 kV の電界放出型電子銃を備えた分析電子顕微鏡は、ナノメータ領域の分析に威力を発揮している<sup>1)</sup>。電界放出電子銃は、曲率半径 0.1 μm 程度のチップ (一般に W 単結晶) に数 kV の電圧を印加し、トンネル効果によって電子放出させる。通常の熱電子銃と比較して、電子源サイズは数万分の一の 5 nm 径、輝度は約千倍の  $10^9$  A/cm<sup>2</sup>/str, エネルギー幅は数分の一の 0.2~0.4 eV である<sup>2)</sup>。これらの特徴によって、照射系電子レンズで微小電子プローブを作ったときに、直径 1 nm 以下で、かつ  $10^{-10}$  A オーダーの電流が得られ、十分な S/N 比で元素分析が可能となる。EDX による分析モードでは、透過電子顕微鏡像を観察しながら注目する構造に対して電子プローブを細く絞っていき、そこから放出される特性 X 線を半導体検出器で分光して元素分析する。

これまでに、55 個の Au 原子からなるクラスターの分析<sup>3)</sup>、Cu-Si 合金中の積層欠陥 (2 原子層幅) に鈴木効果によって偏析した Si の分析<sup>4)</sup>、MOS デバイスの poly-Si ゲート中に粒界偏析したドーパント P の分析<sup>5)</sup> など、従来の元素分析手法では測定困難であった極微小部の元素分布がつつぎと明らかにされている。EELS を併用すれば電子状態を測定することも可能であり、高分解能電子顕微鏡像による原子配列情報と合わせて極微小部のキャラクタリゼーションが行える。ナノメータ領域の高感度、高分解能評価法として、今後の広範な応用が期待される。

### 文 献

- 1) H. Murakoshi, M. Ichihashi and H. Kakibayashi : Proc. 50 th Ann. Meeting of the Electron Microscopy Society of America, Boston (1992) p. 936.

- 2) 市橋幹雄, 砂子沢成人, 上野武夫 : 電子顕微鏡 26, 169 (1991).
- 3) T. Hashimoto, Y. Sato, Y. Ueki, T. Kamino, S. Isakozawa, Y. Ikematsu, R. Uemori and H. Morikawa : Proc. 49 th Ann. Meeting of the Electron Microscopy Society of America, San Jose (1991) p. 352.
- 4) 坂 公恭, 植木泰光, 上野武夫 : 日本電子顕微鏡学会第 47 回学術講演会予稿集 (1991) p. 67.
- 5) M. Ushiyama, Y. Ohji, T. Nishimoto, K. Komori, H. Murakoshi, H. Kume and S. Tachi : Proc. Int. Rel. Phys. Symp., Las Vegas (1991) p. 331.

(日立中研 柿林博司)

## [R-18] AFM による摩擦・摩耗の測定

G. Binning らによって開発された AFM (原子間力顕微鏡)<sup>1)</sup> は当初は絶縁体の表面トポグラフィーを得るのに用いられていたが、その後トライボロジーの有力な手段になりうることが明らかになってきた。探針が表面をスキャンする際に、垂直および水平方向の力を測定できるものは、別名 FFM (Frictional Force-Microscope) と呼ばれ、 $10^{-6}$  N 以下の荷重時の摩擦力および摩擦係数が原子レベルの空間分解能で得られる。グラファイト表面をタングステン探針でスキャンした際、接触面積が  $1.6 \times 10^6 \text{ \AA}^2$  と大きいにもかかわらず、原子間隔を反映した摩擦力分布が得られている<sup>2)</sup>。さらには実用面でも興味のある境界潤滑の研究が L-B 膜を用いて行われはじめた<sup>3,4)</sup>。単分子膜は下地に強く吸着し、その上の吸着層は弱く吸着していることが明らかになり、また L-B 膜の存在により、下地の表面よりも摩擦力が著しく減少することが観測された。摩耗の初期過程においては分子が集団となって移動することも確認された。古典的なマクロのトライボロジーの分野にはいろいろとわからないことが山積していることは周知のとおりである。ようやく市販の FFM も出始めた。難しい分野であるが、今は確固とした基礎データを集める時であるように思われる。

### 文 献

- 1) G. Binning, C. F. Quate and Ch. Gerber : Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
- 2) C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson and S. Chiang : Phys. Rev. Lett. 59, 1942 (1987).
- 3) G. S. Blackman, C. M. Mate and M. R. Philpott : Vacuum 41, 1283 (1990).
- 4) E. Meyer, R. Overney, D. Brodbeck, L. Howald, R. Lüthi, J. Frommer and H.-J. Güntherodt :

Phys. Rev. Lett. **69**, 1777 (1992).

(Ethyl Petroleum Additives, Inc. 大谷比呂子)

### [R-19] 微粒子の表面改質

微粒子材料の表面改質と複合化の最先端で扱われている努力は、マイクロ化、ソフト化、その場 (in situ) 化の3点に集約される。マイクロ化とは、粒子自体の微細化も意味するが、表面改質をナノメートルオーダーで行うことに、より大きな重点が置かれている。従来のマイクロカプセル化技術をさらに微小粒子に当てはめた表面改質法に代表される<sup>1)</sup>。

ソフト化は、地球規模でのトレンドに沿ったものであり、昨年9月にマドリッドで開かれた第12回固体の反応性国際シンポジウムの重点テーマにも挙げられた。粉体処理機器の弱点である摩耗と不純物の問題を、水酸基の利用によって摩耗が起りにくいようなマイルドな条件に置き換え、機械的エネルギーを有効に利用するソフトメカノケミストリーの概念もソフト化の範疇に含まれる<sup>2)</sup>。

その場合は、新鮮表面の速やかな有効利用を意味する。セラミックコンポジット組織の in situ 制御の総説には多くの具体例が紹介されている<sup>3)</sup>。粉碎機中で微細化と同時に表面改質を行うことも、その場化の具体例のひとつである。

改質または複合化技術の発展のためには、製造技術と並行して評価技術の確立もまた重要な課題である。マイクロ均一性の定量化はその試みのひとつである<sup>4)</sup>。

### 文 献

- 1) 吉松英之, 尾坂明義, 三浦嘉也, 川崎仁士: 日本セラミックス協会学術論文誌 **99**, 594 (1991).
- 2) M. Senna: Solid State Ionics, in press.
- 3) 平野真一: 粉体および粉末冶金 **39**, 1093 (1992).
- 4) T. Isobe, S. Komatsubara and M. Senna: J. Non-Cryst. Solids. **150**, 144 (1992).

(慶大理工 仙名 保)

### [R-20] 高分解能走査オージェ顕微鏡

オージェ電子分光法 (AES) のイメージタイプである走査オージェ顕微鏡 (SAM) は、試料表面の微小領域分析や2次元的元素分布の測定が可能との特徴から、表面偏析の分析などに広く利用されている。しかし、従来のSAMは実用上の空間分解能が数十nm以上であり、一般に10nm以下の粒子サイズをもつ担持金属触媒の分析など、ナノスケールの局所分析には利用が困難であった。

これに対し、G. G. Hembreeら<sup>1)</sup>から走査透過電子顕微鏡 (STEM) の鏡体に同心半球型分析器を取り付けた高分解能のオージェ電子分光装置が発表された。この装置は対物レンズ系内に magnetic parallelizer<sup>2)</sup> をもち、1~2nm (100 keV) の電子ビームを用い高収率で2次電子とオージェ電子の検出が可能なのが特徴である。これにより  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  上に担持した Ag 超微粒子を測定し、直径1nm程度のAg粒子もオージェイメージとして観測可能であった<sup>3)</sup>。このオージェ電子分光装置で原子数20個、 $3 \times 10^{-21}\text{g}$ のAg粒子が検出可能となる。

SAMの高分解能化により、元素分析可能な極微小領域の表面分析法として広範囲での応用が期待できるほか、電子エネルギー損失分光 (EELS) など、他の検出方法との併用によりさらに詳しい表面局所情報が得られる可能性がある。

### 文 献

- 1) G. G. Hembree, J. S. Drucker, F. C. H. Luo, M. Krishnamurthy and J. A. Venables: Appl. Phys. Lett. **58**, 1890 (1991).
- 2) J. A. Venables, J. M. Cowley and H. S. von Harrach: Inst. Phys. Conf. Ser. **90**, 85 (1987).
- 3) J. Liu, G. G. Hembree, G. E. Spinnler and J. A. Venables: Surf. Sci. Lett. **262**, L111 (1992).

(コーセー研 佐藤信夫, 亀山浩一)