

先端追跡

[R-55] ジルコニアタンゲステン (ZrO/W) 陰極の表面

電子顕微鏡や電子線描画装置の分解能を向上させるには、輝度の高い陰極が必要となる。電界放射陰極は、そのような目的のために開発されてきたが、真空中の残留気体が吸着するために動作が不安定になることが最大の欠点であった。その対策に陰極を加熱して動作させ残留気体の吸着を抑えることが考えられたが、陰極先端での強い静電力のために陰極先端が変形(ビルドアップ現象)するので扱いが難しく実用的ではなかった。

ZrO/W (100) 陰極は、このような欠点を改善した陰極として登場し、実用化されてからほぼ 10 年が経過する。Zr を付着させ、酸素で処理すると W の (100) 面の仕事関数が選択的に低下する。仕事関数の変化は 2 eV 以上もあり、非常に大きい。現象そのものの発見は 1960 年代¹⁾に行われたが、実用の陰極が市販されたのは 1980 年代になってからである。この陰極は安定動作に必要な真空が冷電界放射陰極に比べて約 2 けた軽減され、他の電界放射陰極に比べると格段と扱いは楽になっている。

程度に差はあるが、W の (100) 面の仕事関数が選択的に低下する現象は Ti, Hf, Mg, Al, Ce, Th などでも発生する²⁾。Ti の場合は陰極として実用化されたが広く使われるには至らなかった。Ti 陰極の場合は真空中にある程度の酸素分圧が必要であるとされていたが、Zr 陰極の場合には真空中の酸素分圧の存在はかえって陰極の動作を阻害し、寿命を極端に短くする。この違いの現れる原因がどこにあるか現状では定かではないが、それよりも (100) 面の仕事関数がなぜ選択的に低下するのかまったくわかっていない。他の結晶方位の面の仕事関数も低下している可能性もあるが、(100) 面の仕事関数の低減が非常に大きいため他の方位面の仕事関数の変化についてはほとんど調べられていない。なぜ (100) 面のみに顕著に現れるのか興味のもたれる物性現象である。

文 献

- 1) V. N. Shrednik: Soviet Phys. Solid State 3 1268 (1961).
- 2) S. Hosoki, K. Takata and H. Kaga: Proc. XI Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto (1986) p. 219. (室蘭工大 安達 洋)

[R-56] セルフアセンブリング——機能性 表面構築の新手法

固体表面上の単分子層膜作製法としては、ラングミュア・プロジェクト (Langmuir-Blodgett: LB) 法がよく知られており、長鎖アルキル基をもつ分子を高秩序に配列することができる。しかし、LB 膜と基板の間に化学結合はなく、単に物理的な力で結びついているにすぎないので、膜が必ずしも安定であるとはいえない。これに対し、セルフアセンブリング (Self-Assembling: SA) 法では、金属表面に有機分子を共有結合により固定化できるため、近年とくに注目をあつめている¹⁾。報告例が多いのは金 (Au) 表面にチオール (R-SH) を配列させるもので、「自己組織化」の名前のとおり、R-SH の溶液に Au 板を浸しておくだけで Au-S-R の共有結合をもつ単分子層が形成される。できた膜の構造解析については、赤外吸収や X 線光電子分光などの ex-situ 測定のほか、水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance: QCM) 法により in-situ で膜形成反応過程を追跡し、重量変化から単分子層が生成していることを確認した例もある²⁾。

最近、SA 法により作製した電子移動仲介分子 (メデイエータ) 層の機能がいくつか報告されている。たとえば、フェロセンとチオールをアルキル鎖で結んだ分子を Au 板上に配列させた電極では、溶液中の鉄イオン (Fe²⁺/Fe³⁺) の酸化がフェロセン含有膜により抑制され、還元だけが起こる、つまり電子が電極から溶液の一方方向だけに流れるダイオード機能をもつことが明らかになっている³⁾。今後、種々の機能をもった単分子層膜が SA 法により数多く作製されるものと思われる。

文 献

- 1) A. Ulman: "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-assembly" (Academic, San Diego, 1991).
- 2) K. Shimazu, I. Yagi, Y. Sato and K. Uosaki: Langmuir 8, 1385 (1992).
- 3) Y. Sato, H. Itoigawa and K. Uosaki: Bull. Chem. Soc. Jpn. 66, 1032 (1993).

(京大工 大谷文章)