

# 先端追跡

## [R-91] 収束イオンビームによるナノメートル加工

イオンは質量が大きいため、散乱効果が少ない。一番軽いプロトンでも質量は電子の1840倍もある。それが微細加工を可能にしている。水素やヘリウムといった軽元素では実用的な高輝度イオン源が実現できていない。その理由は、これら軽元素は通常気体として存在し、固体と同じ程度にまで分子密度を高めた状態でイオン化することがほとんどできないことにある<sup>1)</sup>。

この限界を乗り越えているのが、ガリウムなどを用いた液体金属イオン源 (LMIS) である<sup>2)</sup>。微細な液滴が強電界の中に置かれると、静電力により鋭い突起状 (テララーコーン) に変形する。その先端はナノメートル程度になる。金属の鋭い突起には電界が集中するので、先端の原子がイオンとなって表面から離脱する。テララーコーンは瞬時に回復するので、連続的にイオンが放出され、高輝度イオン源となる。

質量が大きいと、レンズに課せられる条件もその分だけ大きく、電子と同じ程度にまで収束することは現状ではできていない。ビームの断面強度分布は釣り鐘型になり、その半値幅は20nm程度が現状の実用技術の限界である<sup>3)</sup>。特殊な場合を除いて、ビーム径が加工の分解能を制限するといっても過言ではない。

低入射角で照射すると、表面原子を順次スパタリング効果で除くことも可能であり、鋭い針の先端を円形に走査して加工すると先端半径が数nmの先端も得られる<sup>4)</sup>。

## 文 献

- 1) 寺岡 努, 中根英章, 安達 洋: 真空 **35**, 823 (1992).
- 2) R. L. Seliger, et al.: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1610 (1979).
- 3) FEI 社のカタログによる (1995).
- 4) 武笠 (私信による) (1995).

(室蘭工大 安達 洋)

## [R-92] 窒化ガリウムのエピタキシー

窒化ガリウムは青色発光素子材料として注目され、最近そのエピタキシーについて盛んに研究されている。発光ダイオードに関しては、有機金属気相成長 (MOCVD) 法を用いて作製され、すでに日本のメーカーから市販されている。一般に MOCVD による窒化ガリウム成長は、原料ガスとしてトリメチルガリウムとアンモニアが用いられ、サファイア基板上に1000℃以上の温度で成長されている<sup>1)</sup>。1000℃というのは III-V 族化合物半導体の成長温度の中では著しく高い。高品質の成長層を得るために、なぜこのような高い基板温度が必要なのか現在まだよくわかっていない。一つには、窒化ガリウムの layer-by-layer 成長に必要なマイグレーションを確保するために、ガリウムヒ素など、他の III-V 族半導体よりも高い基板温度が必要であるのか、あるいは、原料ガスの分解、特にアンモニアの分解に高温が必要なのであろうか。

最近、窒化ガリウム成長に原子層エピタキシー (ALE) を適用し、550℃という低温で device-quality の窒化ガリウムの成長が可能になったという報告が米ノースカロライナ州立大学からなされた<sup>2)</sup>。ALE 成長は原料ガスを同時に供給するのではなく、交互に供給し、吸着モードで成長が進行する成長方法である。この報告では、ALE の特性の一つである単原子層ずつ成長する成長速度自己律速作用は観測されず、それよりも著しく低い成長速度である。したがって、基板全面にわたってガリウムの原子層、窒素の原子層が交互に形成されるのではないが、この温度で従来分解が不可能と考えられていたアンモニア分子が部分的ではあるが解離吸着し成長に寄与していることを示している。しかもマイグレーションによって最適のサイトに収まるとは考えにくい基板温度であるから、吸着サイトに吸着した原料分子が分解し、そのまま格子に取り込まれ結晶成長が進行している描像が描かれる。このような低温成長を可能にしている表面の吸着サイトは、ステップあるいはキंकであろうが、一体どのような原子構造をしているのか興味深く解明が望まれるところである。

## 文 献

- 1) S. Nakamura, Y. Harada and M. Seno: Appl. Phys. Lett. **58**, 2021 (1991).
- 2) N. H. Karam, T. Parodos, P. Colter, D. McNulty, W. Rowland, J. Schetzina, N. El-Masry and S. M. Bedair: Appl. Phys. Lett. **67**, 94 (1995).

(NTT 基礎研 小林直樹)

## [R-93] 高圧反応中の金属触媒表面の再構成

高圧、高温で反応中の金属触媒において高分散化された金属粒子の構造、表面状態に関する知見は、表面構造と触媒機能の関係および担体、添加物効果などを理解するうえでも非常に重要である。実用触媒での現象を単純化するためモデル触媒として単結晶が低温、低圧下でしばしば利用される<sup>1)</sup>。このような温和な条件下で起こる表面構造の変化と高温、高圧反応条件下で起こる現象が同一という直接的証拠はない。STMは表面構造変化のin situ 研究手法として注目されている。ここでは、実用反応条件下での測定が最終目的ではあるが、まず高圧、高温下での反応後の触媒表面についてUHV下でSTM観察した例<sup>2)</sup>を紹介する。

Co(0001)面を用いてCO/H<sub>2</sub>、4気圧下、523KでFT合成反応を行った。1時間後、平坦な表面は平均直径1.75nm、1原子高さのほぼ均一な島状構造が密に生成した表面構造に変化することがSTMにより明らかとなった。このような島状構造が生成する機構としてetch—再成長による表面再構成機構が提案されている。反応3時間後では、表面の再構成はさらに進行し、1.75nmの島状構造は消失し、低指数面に沿って三角形の成長した島が観察された。このことは、7配位のCo種がエッジに生成することを示唆しており、長鎖の炭化水素生成のサイトになると推定されている。

吸着物質の存在する場合にも同様な表面構造変化が観察されたことから反応中でのSTM測定の可能性が示唆されている。表面構造と触媒機能との関連を明らかにするためにはin situでのSTM測定と同時に触媒活性、選択性の測定が不可欠であり、今後の進展が望まれる。

## 文 献

- 1) G. Ertl : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 1219 (1990).
- 2) J. Wilson and C. de Groot : *J. Phys. Chem.* **99**, 7860 (1995).

(阪大基礎工 岡本康昭)

## [R-94] フラクタル表面

ご存知のように、線は1次元、面は2次元、立体は3次元である。したがって、表面科学の対象とする固体表面は2次元である—というのが今までの常識であった。

驚くかもしれないが、自然界にはそうではない固体表面がある<sup>1)</sup>。いわゆるフラクタル図形の形状を有する表面(フラクタル表面)である。それは、2と3の間の次元をもっている。たとえば、活性炭の表面はおよそ2.8次元のフラクタル表面である。また、少しスケールが大きいが、アルプスの山肌も2.2次元程度のフラクタル表面となっている。その表面は非常に凹凸しており、それゆえ莫大な表面積を有する、という特徴がある。

フラクタル表面は種々の面白い物性を示す。先ほど例としてあげた活性炭は、古くから脱臭剤として使われてきた。活性炭が臭い分子を大量に吸着したのは、実は、その表面がフラクタルであったおかげである。また最近になって、フラクタル表面が超撥水性あるいは超親水性を示すことが明らかにされた<sup>2)</sup>。水の接触角が174度ともなる超撥水性を、ワックスで作ったフラクタル表面で実現したのである。また、フラクタル表面での、電波や音の散乱、摩擦、(インピーダンスなどの)電気的特性などにも、特徴的な現象が現れるだろうと指摘されている<sup>3)</sup>。

## 文 献

- 1) 高安秀樹：フラクタル(朝倉書店、1986)。
- 2) 恩田智彦、四分一敬、佐藤直紀、辻井 薫：*応用物理* **64**, 788 (1995)。
- 3) 高安秀樹：*固体物理* **30**, 87 (1995)。

(花王基礎研 恩田智彦)