

先端追跡

[R-131] DNAを用いたナノ構造の作製の試み

金属や半導体原子が数十個程度集まった微粒子は、バルクとは異なる光学的・電気的特性を示すことが期待されている。また、その構成粒子がほとんど表面に露出しており、表面科学的にも興味深い研究対象である。特性を調べたり、あるいは機能を発現させるためには、微粒子の構造を壊すことなく、規則正しく配列して凝集させることが不可欠であり、さまざまな物理的・化学的手法が模索されている。STMやAFMによる分子マニピュレーションや金表面でのチオール系分子の自己組織化膜の利用もその一例である。

ごく最近DNAを用いて、金粒子を規則正しく配列させる試みが、ノースウエスタン大学のMirkinらのグループ¹⁾およびカリフォルニア大学のAlivisatosらのグループ²⁾によって発表された。手法はやや異なるが、基本的な考え方はヌクレオチドの塩基が1対1対応の結合を作って螺旋構造を作ることを利用する点にある。DNAはよく知られているように、2本の鎖のT、G、A、Cとラベルされる4つの塩基を持つヌクレオチドが対を形成して螺旋構造をとる。長さの揃ったヌクレオチドの末端を化学修飾して金粒子と結合できるようにして、螺旋構造を取らせると、ヌクレオチド鎖の長さの間隔で金粒子が配列する。彼らの得た電子顕微鏡写真では、金粒子が規則正しく配列している様子が示されている。末端の化学処理によって金以外の粒子や分子への応用も可能であり今後の展開が期待される。

文 献

- 1) C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, R.C. Mucic and J.J. Storhoff: *Nature* **382**, 607 (1996).
- 2) A.P. Alivisatos, K.P. Johnsson, X. Peng, T.E. Wilson, C.J. Loweth, M.P. Bruchez Jr. and P.G. Schultz: *Nature* **382**, 609 (1996).

(京大工 多田博一)

[R-132] ナノクリスタル蛍光体材料の合成

プラズマディスプレイやフィールドエミッションディスプレイの実用開発が本格化する中で、蛍光体材料の合成・性質が見直されている^{1,2)}。一般的には、輝度が最大となるのはミクロンサイズの粒子と考えられてきたが、ディスプレイ用としてナノクリスタル蛍光体材料が注目され始めた。この研究領域の活発化は、1995年11月にThe First International Conference on the Science and Technology of Display PhosphorsがSan Diegoで開催されたことから伺える。

ナノクリスタル蛍光体に関する基礎的な研究として特に目を引くのは、Bhargavaらの最近の研究報告である³⁻⁵⁾。彼らはジエチル亜鉛とジエチルマンガンを含む溶液にH₂Sガスを吹き込むことによってMn²⁺をドーブしたZnSを合成すると同時に、メタクリル酸メチル(MMA)と複合化させることを報告している^{3,4)}。この方法によって3 nm程度の粒子が生成し、バルクのものと比較すると、発光波長はレッドシフト、励起波長はブルーシフトする³⁾。ZnS : Mn²⁺ナノサイズ粒子にUV照射すると発光強度が増加するが、その原因としてMMAの重合と架橋が進行し、粒子表面が不動態化することが指摘された⁴⁾。また、発光の減衰には、3.7 nsecと20.5 nsecと2つの成分があること、ナノサイズの範囲では粒子サイズが減少すると共に量子効率が増大することが報告された⁵⁾。論文³⁾には、ZnS : Tb³⁺、ZnS : Eu³⁺、Y₂O₃ : Tb³⁺、Y₂O₃ : Eu³⁺に関する研究も紹介されている。

文 献

- 1) P.D. Rack, A. Naman, P.H. Holloway, S-S. Sun and R.T. Tuenge: *Mater. Res. Soc. Bull.* **21** (3), 49 (1996).
- 2) L.F. Weber and J.D. Birk: *ibid.* **21** (3), 65 (1996).
- 3) E.T. Goldburt and R.N. Bhargava: *Proc. Electrochem. Soc. 95-25 (Advanced Luminescent Materials, 1996)* p. 368.
- 4) D. Gallagher, W.E. Heady, J. M. Racz and R.N. Bhargava: *J. Mater. Res.* **10**, 870 (1995).
- 5) R.N. Bhargava, D. Gallagher and T. Welker: *J. Lumin.* **60/61**, 275 (1994).

(慶大理工 磯部徹彦)

[R-133] 高エネルギー分解能をもつマイクロ カロリメーターEDS検出器

電子プローブ微小部分分析法として、走査電子顕微鏡とエネルギー分散形X線分光器(EDS)を組み合わせた装置が広く利用されている。このEDS検出器はSi(Li)半導体検出器によりX線を検出し、高感度、高速応答性に特長を持っているが、エネルギー分解能が波長分散形検出器(WDS)に比較して悪いのが現状の性能である。たとえば、Tiの分析時、EDSではエネルギー分解能(TiK α スペクトルのFWHM)は約140 eVだが、WDSの場合、分光結晶により分解能は異なるがLiFの分光結晶を用いると、約10eVのFWHMが得られている。最近、さらにエネルギー分解能を改良したEDS検出器がNational Institute of Standards and Technology(NIST)から報告された¹⁾。検出の原理はX線のエネルギーを熱に変換して、この熱の測定からX線のエネルギーを測定する方法を用いている。この熱量計(calorimeter)はX線を吸収して熱に変換する金属薄膜センサーと超伝導を利用した低ノイズのSQUID(超電導量子干渉素子)から構成されている。理論的に1 mm \times 1 mm \times 1 μ mのAuの薄膜センサーの場合に、分解能は約1 eVが期待できる²⁾。実際の応用のために、小形のX線スペクトロメーターを試作し、通常の走査電子顕微鏡に組み込んで測定した。分解能はTiK α (4511eV)に対して約13 eV(FWHM)が得られた。まだWDS程度だが従来のEDSよりは約1桁分解能が良くなっている。この場合の薄膜センサーはAgで250 μ m \times 250 μ m \times 2 μ mで、応答速度は750 μ sとまだ遅く、今後の改良が待たれる。このような、高エネルギー分解能EDSの開発が進めば、容易にSEMに組み込んで、微小部の元素分析ができることが期待できる。

文 献

- 1) D.A. Wollman, G.C. Hilton, K.D. Irwin and J.M. Martinis: "Proceedings Microscopy and Microanalysis 1996" (San Francisco Press, Inc., USA, 1996) p. 488.
- 2) K.D. Irwin: Appl. Phys. Lett. **66**, 1998 (1995)

(日本電子(株) 境 悠治)

[R-134] レーザーを用いるアトムカウンティ ング(単原子検出)

アトムカウンティングとは、気相中の原子/分子を1個ずつ識別して検出する粒子検出の極限技術を意味する。このアイデアそのものは、1980年代はじめにアメリカ・オークリッジ国立研究所のHurstらによって提唱された¹⁾。この技術を、検出対象空間にただ1個しか原子・分子が存在しない極限環境(極高真空環境)で実証する試みが最近進められている²⁾。

計測対象の原子・分子は、レーザーを用いてイオン化・検出する。この場合、ほとんどの原子・分子のイオン化エネルギーがレーザー1光子あたりのエネルギーよりもはるかに大きいので、多光子吸収過程が必要となる。尖頭出力の高いピコ秒パルスのYAGレーザー(第2高調波;波長532 nm)を使用すると(照射条件:エネルギー30 mJ/pulse, 250 mmのレンズで集光), 7光子過程でイオン化する水素分子(イオン化エネルギー; 15.4 eV)でも、イオン化の飽和が実現できる。

アトムカウンティングの実証は、次のような方法で行われている。①極高真空装置へ水素ガスを導入し、導入圧力(Extractor真空計で測定)を変えながら、レーザーで生成されたイオン数をパルス計数法で測定する。②測定圧力における分子密度とその圧力でのイオン計測数から、レーザーイオン化が起こる空間の体積(体積A)を推定する。③レーザーによるイオン生成分布が直接観測できる実験システム(生成イオンの空間分布を静電レンズを使ってMCP検出器に拡大投影する検出装置³⁾)を用いて、イオン生成空間の体積(体積B)を実測する。④体積Aと体積Bを比較し、その一致を確認する。

上記のレーザー照射条件の場合、イオン生成領域の空間的な形状は焦点位置に最大直径を持つ防錘型(長さ方向、直径方向の半値幅は、それぞれ、 $L = 1.2$ mm, $a = 45$ μ m)で、体積A, Bは10%程度の誤差に収まるということが確認されている。

開発された方法は、大きさが既知の空間に存在する原子・分子数を測定可能にする。このため、新しい密度計測手法として今後の展開が期待されている。

文 献

- 1) G.S. Hurst, M.G. Payne, S.D. Kramer and C.H. Chen: Physics Today **33**, 24 (1980).
- 2) S. Ichimura, K. Kokubun, H. Shimizu and S. Sekine: Vacuum **47**, 545 (1996).
- 3) S. Ichimura, S. Sekine, K. Kokubun and H. Shimizu: J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 1734 (1994).

(電総研 一村信吾)