

CONFERENCE REPORTS (1)

第3回表面科学基礎講座
——表面分析の基礎と応用——

近 沢 正 敏

東京都立大学工学部工業化学教室
〒158 東京都世田谷区深沢 2-1-1
(1984年9月7日 受理)

The 3rd Surface Science Lecture Course

Masatoshi CHIKAZAWA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of
Technology, Tokyo Metropolitan University

(Received September, 7, 1984)

昭和59年6月6日(水)～8日(金)の3日間にわたり、総平会館(東京・お茶の水)において、第3回表面科学基礎講座が開催された。この基礎講座は3回目を迎えたの討論会、セミナー、シンポジウム等とともに表面科学会主催の主要行事の一つとして定着してきた感がある。参加人員も第1回68名、第2回44名、第3回82名と、毎回多数の参加者がありこの講座への関心も高いものと思われる。参加された方々の専門分野はエレクトロニクス、金属、機械、化学、高分子等多方面にわたり、各分野でそれぞれ表面が関与する仕事に従事している研究者、技術者が数多く参加されていたようである。今回のテーマとして、第1回、第2回の基礎講座で取り上げなかった新しい分析法を主体とする案もあったが、最終的には今までの基礎講座で講義された分析法でも、講師が違ったり、取扱い対象物が異なっていれば、それなりの工夫、新しい技術があり、また問題解決のアプローチの仕方、展開方法などに差異は当然あり、有益な点も多いものと考え、比較的繁用されている分析法も意識的に再度取り上げられた。

講座の方針としては、初心者若手研究者、技術者を対象として、具体的な実験例を数多く取り上げ、表面分析法についての原理から応用までわかり易く講義して頂く事とし、一線で精力的にご活躍している方々を講師としてお願いした。また基礎講座では毎回総合討論の場をもうけ、個々の問題、あるいは全般にわたる質問を関係ある講師の方々より解答して頂いたり、さらに質問票を受け付け後日担当講師からの解答をお送りするなど、参加者の期待にそえるよう努力している。講座用のテキストは講師の先生方のご努力により、図表も豊富で簡潔明

瞭に記述されており総ページ120pの立派なものでき上がっている。参考図書としても有用と思われる。

講座の初日は、静大電子研の島岡教授による表面分析法の総論、すなわち古くから使用されている分析法や、新しく開発された手法、あるいは開発途上のもののうち有力でしかも広く利用されている分析法について概説された。また特に表面の結晶学的な分析法としてのX線、および電子線回折法については詳細な説明があった。新しい分析法の紹介例えば固体表面上の25Åの高低をチェックできる表面粗さ計、トンネル電流を利用して表面の原子的オーダーの凹凸が評価できるスキャニングトンネルマイクロコピー(Scanning Tunneling Microscopy, STM, 表面科学会誌 Vol. 5, No. 1 (1984) 42 参照)等は大変興味深いものであった。

次に、電子顕微鏡による表面研究の方法という講演題目で、新技術開発事業団の飯島先生が話された。前半で一般的な透過型電子顕微鏡の原理を、後半で表面観察法の具体例を紹介した。結晶の厚さが50Å以下の場合、適当な条件下で撮影すると結晶内金属原子の配置と1:1に対応する像コントラスト、すなわち結晶構造像が得られることを指摘し、ニオブ酸化物結晶 Nb₁₂O₂₉の場合において、実験像、計算による結晶構造像の一致を示した。また結晶のエッチ部分で、原子の再配列が生じている点も明らかにし、結晶構造像を観察することにより結晶表面付近の原子配列についての情報が得られることを証明した。さらに酸化物触媒担体表面における金属クラスタの吸着状態の観察として γ -Al₂O₃ の(111)上における Rh_n のクラスタ像が示された。これらの点は触媒研究の新しい研究手法として有用と思われた。

第二日目の午前は三変化成総研の大高先生がオージェ電子分光法の実際について講演された。試料の取扱い、調整法、測定可能な試料、あるいは測定困難な試料の処理法、スペクトルの測定条件や解析法、さらに A_{1s} スパッタエッチングの方法など実際の測定例を数多く示し、豊富な経験にもとづく対処の仕方をこまかい点まで懇切丁寧に説明された。これから AES 分析を手がけようとする人、あるいは現在取扱っている研究者にとって非常に参考になった内容と思われた。また講演内容が実際のデータや、経験にもとづくものが多かったので受講者からの質疑応答も活発であった。

午後は、XPS, UPS の基礎と応用と題して日本鋼管中研の福田先生が講演された。はじめにこれらの手法の原理、特徴、有用性が解説された。次に具体的事例が紹介された。通常 XPS スペクトルの化学シフトが物質の同定に利用されるが、化学シフトのない場合(Zn, ZnO)でも、オージェピークの変化を用いることにより同定可

能である例や、化合物や合金系の表面層の除去に Ar イオンボンバードを行うが、その時の注意事項として特定元素の選択的脱離が指摘された。例えば V_2O_5 , C_2O_3 などでは酸素が選択的に除去されるのでスペクトルの解釈は注意を要する。また角度分解スペクトル測定で表面の最上層部分を調べる時において、表面に別の層が形成されている場合それが強調されるのでやはり注意すべきである事が示された。さらに UPS を用いて金属表面上への CO の吸着状態が論じられ、CO 4 σ バンド強度の角度依存性から Os, Cu (311) に対して CO が平行型吸着種であることが明確に指摘された。その他、半導体、触媒、腐食、微粒子、有機材料への応用についても解説された。

第三日目の午前は SIMS および LAMMA について富士写真フィルム足柄研究所の黒崎先生が講演された。最初に SIMS における定量法、すなわち検量線法、理論計算法が話された。前者の方法において、鉄合金中の含有元素 (Nb, V) の二次イオンの相対強度は、カーボン濃度で異なる場合のあることが指摘された。またデブスプロファイリングにおける注意事項、高分子材料への SIMS の適用についてと順次紹介された。たとえば低密度ポリエチレンフィルム表面上の 50~100 μ の有機化合物による汚染の分布、ゼラチンフィルム中の F 元素のデブスプロファイル等が示された。次に主として生体試料用に開発された LAMMA (Laser Microprobe Mass Analyzer)、金属材料を主な対象物として開発された LIMA (Laser Induced Ion Mass Analyzer) について解説された。これらは分析電頭相較べ空間分解能では劣るが、分析感度においては非常に有利である。マイクロブ

ローブとしての応用例として細胞内外における Ca の貯蔵場所の決定、IC 回路上の Al, Si 成分の分析、また無機化合物試料 Fe_2O_3 , $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ 等では陽イオンのみのスペクトルでは区別されないが、陽イオン、陰イオンの両スペクトルを測定することにより完全に識別できることを示した。

講座の最後は RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) と PIXE (Particle Induced X-ray Emission) について理化学研究所の坂入先生が講演された。イオンビーム照射後のイオンの固体内での挙動、飛程、RBS, PIXE の原理、定量性、深さ方向分析、チャンネリング RBS 等が順次解説された。チャンネリング RBS では最表面層の格子間原子の有無、表面層の結合状態が明確に議論でき、RBS の特異な有用性が強調された。また Zn を注入したダイヤモンドの RBS では、表面の非晶質層部分の厚みの定量化が議論できることを示した。一方 PIXE での利点は元素の検出感度が高いことと、RBS では質量の近接した元素の分離は困難であるのに対し容易であることが挙げられる。その例として SUS 304 中の Cr, Fe, Ni の分離が PIXE で容易にできることが紹介された。

最後に基礎講座の締めくくりにして、講師の先生方、島岡教授、大高先生、福田先生、黒崎先生、坂入先生をパネラーとして総合討論がもたれた。ほとんどの講師の先生方が出席されたので、参加者との間の質疑応答は色々な角度から活発に行われ非常に有意義な講座であった。

また各講師に対する質問票も 35 名以上の参加者から提出され、担当の講師の方へお送りして直接解答して頂いた。