

無機材研ニュース

第42号

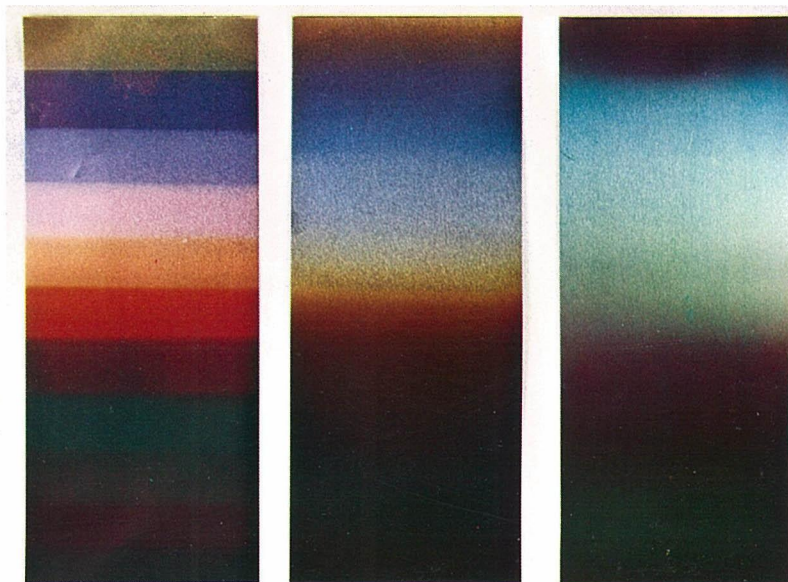
昭和51年12月

多色アルミナ皮膜の合成

アルミニウムは素材のまま使用されることはまれで、普通表面処理が施されている。アルミニウムの表面処理には多くの方法があるが、取分けその表面を電気化学的に陽極酸化処理して、酸化皮膜を生成させる方法が有名である。このアルミニウムの陽極酸化皮膜（皮膜と省略する）は1925年に我国で発明され、アルマイトの名で親しまれているが、正確に言えばアルマイトは商品名である。発明当時の使用目的は耐熱性の電気絶縁皮膜であったが、約半世紀の間に耐久性能に優れていることから腐食防食が中心となり、現在では建築材料、家庭日用品、精密機械部品等に多く利用されている。最近の傾向としては、基礎研究の展開に伴って電子材料部門への用途開発が進んでいる。

ところで我々は、アルミニウムというとまだまだ腐食しやすい金属を想像し、終戦直後の日の丸弁当を思い出すであろう。梅干と接触する部分が簡単に腐食し、穴の開いた弁当箱が台所に転がっているのを誰もが経験したことであろう。しかし今日では、材料と表面に関する精力的な研究が展開された結果、先に述べたような陽極酸化処理法が確立したため、アルミニウムに対する悪評はやっと昔の語草になりつつあるようである。建材を主体とした用途開発の点では、付加価値のあるカラー製品の開発が脚光を浴びており、最近日本を含めた世界的な傾向としてカラーアルマイト法の開発が急がれている。

皮膜の着色法には有機染料法、無機塩浸漬着色法及び電解着色法などがあり、皮膜生成後着色するため二段法

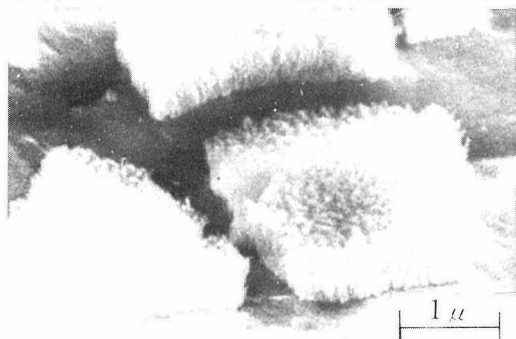


多色のアルミナ皮膜

と呼ばれる。更に、陽極酸化時に直接皮膜を発色させる方法（一段法）として電解発色法（自然発色法ともいう）があり、この方法は1959年にアメリカのカイザーアルミニウム社が開発した、芳香族スルホン酸を用いたカルカラー法に端を発し、その後有機酸を用いた類似の方法が多く開発された。日本では、住友軽金属のスミトーンや日本軽金属のニッカラーなどが著名である。しかしこの方法で得られる皮膜の色はアンバー色、ブロンズ色といった褐色系の色と黒色に限定される。これらの着色法及び発色法の中で、建材用として世界的に普及している方法は電解発色法と電解着色法であり、後者は種々の特長を有するため最近話題を呼んでいる。この着色法は電解条件の違いによって更にいくつかに分類されるが、日本の浅田太平洋氏によって発明された二液二段電解を行う浅田法（海外ではアナロックと呼ばれている）は最も有名である。浅田法では、あらかじめ硫酸水溶液中でアルミニウムの表面に無色透明の皮膜（硫酸皮膜と呼ぶ）を生成し、続いて金属塩を含む電解液中で交流電解して皮膜を着色させる。一例を示すと銅からは黄色、ワインレッド色、セレンからはレモンゴールド色、銀からは黄色、橙色、エンジ色及びスズ、鉄、ニッケル、コバルトからは、アンバー色とブロンズ色を主体とした色が得られている。このように従来法では、金属塩の種類を変えても得られる色は限定され、アンバー色やブロンズ色が中心である。したがってアルミニウムの陽極酸化に携わる者の間では、虹の7色を自由自在にコントロールする技術の開発が夢であり、世界各国で盛んに夢の実現に向けて研究が行われている。

最近の学会報告や研究論文から、アルマイトのカラー化の動向を見ると電解波形、電解の工程（段数）及び電解液の種類を変えることが主流を占め、いずれの報告も全ての色を着色させるには至っていない。

今日最もポピュラーな皮膜は硫酸皮膜としゅう酸皮膜であるが、これらの皮膜を生成させるための標準的な電解条件がJISで定められている関係上、皮膜を多色化さ



アルミナ皮膜の微細構造

（皮膜に見られるクラックは電子顕微鏡用試料作成時に入ったものである。）

せるために電解条件が詳細に検討されたことはほとんどない。一般に電解生成皮膜は表面に垂直な微細な孔（微細孔）が無数にあいており、その孔の直径は100～300 Å程度であって、深さは電解条件によって変化する。この微細孔を着色の目的で積極的に活用しようとする従来の方法では、孔の直径を大きくする努力が払われてきた。

当研究所第4研究グループでは、上述のような従来の研究動向とは発想を異にし、微細孔の直径をより小さくするための電解条件の確立を図った。その結果として工業化が容易なカラーアルミ皮膜の生成に成功した。

皮膜に微細孔ができる理由として次のように考えられる。つまり電解時のアルミニウム陽極上に活性点ができるためである。電解時の電流密度が減少すればこの活性点の数は増加し、これに伴い単位面積あたりの微細孔の密度も増加しその直径は減少する。そこで我々は、皮膜を多色化させるために低電流密度電解法を採用した。

実験には、99.8%の純度を有するアルミニウム箔を用いた。前処理として通常の加温したNaOH溶液中で脱脂・エッチングを行った。皮膜の生成は5～50 Vの範囲で定電圧電解を行い、電解液組成は20～60 g/lのリン酸に均一皮膜生成用の0.5～1 g/l 硫酸を添加したものである。この電解条件での電流密度は0.04～0.2 A/dm²であり、電解時間は2～60分とした。また、第二段の金属塩を含む着色用の電解液として20～50 g/lの酢酸ニッケルに、30～60 g/lのホウ酸と5～30 g/lのジェタノールアミンを添加したものをを用いた。電解には10～18 Vの交流を印加し、0.5～5分間着色を行った。この場合、電流密度は比較的低く0.2～0.5 A/dm²の値を示した。

二液二段電解法には上述の直流－交流法の他に交流－交流法があつて、後者は前者に比べて電解条件が多少異なる程度であつて、使用する電解液は同一でよい。したがって実験では、両方の二液二段電解法により多色化実験を試みた。

この結果、生成した皮膜の表面には写真に示したように非常に微細な繊維状構造が見られ、かつ皮膜の断面からも微細孔の直径が小さくしかも密度が大であることがわかる。一方、二液二段電解法のいずれの方法からも多色の着色皮膜が得られ、この中から直流－交流法で生成した代表的な多色の皮膜をカラー写真に示した。カラー写真の左側の皮膜は、第二段電解を開始後20秒間隔で段階的に引上げたときの色の移り変りを示したものである。また、第一段目の陽極酸化時に電流密度を変えて皮膜を生成し、更にカラー写真の左側と同じ条件で第二段目の電解を行い、連続的に引上げた場合の結果をカラー写真の真中と右側に示した。

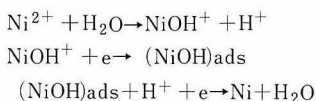
更に、第一段目の電解液の種類を変えて実験を行ったが、着色に大きな変化はなかった。

次に、第二段目の金属塩の種類を変えて同様に多色化

実験を試みたが、硫酸ニッケル、硫酸スズ、硫酸コバルト、硫酸鉄及び硫酸銅からもそれぞれ多色のカラーアルマイトが生成した。特に、スズとコバルトからは酢酸ニッケルと類似の色が得られ、皮膜の多色化には金属塩の種類も重要ではない。以上の結果から、従来法では目的の色を得るためにその都度金属塩の種類を変えていたが、本方法の開発により単に1種類の金属で自在の色を呈色させることが可能となった。また、第一段の皮膜生成用の電解液と第二段の着色用電解液をある比率で混ぜ合わせるによって、一液一段電解法（1種類の電解液中で交流電解のみを行う）及び一液二段電解法（1種類の電解液中で直流電解後、更に交流電解を行う）が可能となり、それぞれの方法からも多色の皮膜を生成させることに成功した。したがって本方法は、基本的な電解液と電解条件を適当に組み合わせることにより、電解法に関係なく多色の皮膜が得られるため、万能型の電解法といえよう。

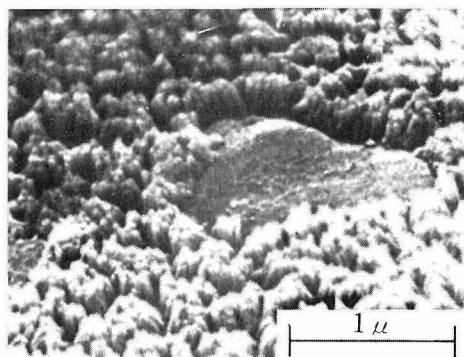
この皮膜は、更に湿度によって色がさまざまな色に変化する。この変色現象は単に息を吹きかけるだけで観察され、変色が起り始めるのは湿度が65%付近からであって、表面が乾くと再び元の色にもどり再現性は良かった。またこの皮膜は、見る方向によっても色彩が変化する。そしてこれらの現象は、皮膜表面のおうとつと微細孔の存在に起因すると思われる。

着色原因はまだ明らかではないが、皮膜の微細孔と色との関係を外観的に観察した結果を簡単に報告する。着色皮膜（厚さ2 μ ）のアルミナ質の部分の全てを溶解したところ、写真に示したように無数の円柱状突起が観察された。この突起は皮膜の微細孔中に析出したニッケルであると思われる。そして着色時間が180秒でも高さが約1500 \AA 程度であるため、微細孔の底部にしか詰まっていない。一般に、微細孔中で金属イオンを電解によって金属として析出させる方法は細孔電解と称され、孔中では攪拌あるいは対流でイオンを供給することが難しいので、この電解は拡散が律速となり、ニッケルイオンは還元反応によって中間化合物を経て析出する。この間の反応過程は一般に次式で表され、皮膜とアルミニウム素地との界面に存在するバリアー層内の電子電流により、微細孔の底に電析する。



この際、電流が電解時間と共に低下すれば電解着色となり、逆に増大していくときは電気メッキになるが、本方法は前者に該当し、アルミナ質皮膜の微細孔底部に円柱状のニッケルが析出することになる。

この円柱状析出物の色を観察したところ、大部分が単なる褐色の濃淡差として認められ、着色時間が長くなるに伴い色が濃くなる傾向にあった。ただし、着色皮膜の



微細孔の底部における金属の析出状態

色が黄色、橙色及び赤色に相当する部分の析出物の色は、青色の濃淡の差として観察された。このように、多色の着色皮膜の表面色調と微細孔中の析出物の色とは、全く一致しないことが明らかとなった。そこで、皮膜の微細孔中に析出したニッケルをそのまま残し、皮膜の下のアルミニウム素地のみを溶解して、着色皮膜の色を観察した。この結果、皮膜を真上方向から見ると褐色の濃淡の差が観察されたのみであったが、皮膜をわずかに傾けて反射光を観察すると、もとのカラフルな色の変化が認められた。更にこの皮膜を透かして見たところ、全ての色が褐色の濃淡の差としてのみ観察された。

以上の結果を総括すると、多色の着色現象は、従来法の金属及びその化合物に起因したコロイド説に基づく着色原因とも異なるようであった。すなわち、皮膜の微細構造と微細孔の底に析出した金属析出物の量と、形状及び配向などが関与した、光学的な干渉散乱に起因するよう思われた。

本方法では、アルミニウムを主に低濃度の電解液中で低電流密度電解を行えば、電解方法、電解液及び金属塩の種類に関係なく、多色のカラーアルマイトが得られる。また、着色時間と微細孔の底に析出するニッケルの重量との関係を求めたところ、単位時間あたりの析出量は従来法の約1/5であったので、金属塩の消費量が少なくてすむためコスト的には有利である。

これによって、本当の意味でのカラーアルミの製造技術開発の第一歩が踏み出されたといえよう。まだ、工業化、企業化に伴う諸問題や着色機構の解明など未解決の部分が残されているが、本技術を開発したことによって、解決のための足掛かりができたことは疑いのない事実である。今後本技術に関して、解明のための糸が早急に手繰られるであろう。

なお、本皮膜はその特長を有効に利用することによって、将来応用研究の分野での展開が望まれる。例えば、装飾板としての内外装材のほかにカラーのネームプレート、湿度検知板、皮膜上へのメッキ及び太陽熱選択吸収板など多くの分野での応用が可能である。

第4回陽電子消滅国際会議に出席して

第14研究グループ総合研究官 津 田 惟 雄

1976年8月23日から26日にかけて、デンマークのハムレットで名高いヘルシンガーで、表記の会議が催された。デンマーク工科大学のトラムピ教授が組織委員長として努力された。会場は労働組合の研修センターであるL O スコーレンで、会議場と宿泊設備が直結していて極めて快適かつ能率を高めることができた。筑波研究学園都市にもこのような設備ができることを切望するしだいです。さて会議には24ヶ国から156名の研究者が参加し、178論文が提出された。発表形式は42論文が口頭発表で136論文がポスターセッション形式になり、パラレルセッションはもうけられなかった。ポスター発表は2時間時間がとられたから、特に非英語国民には適してて、討論をする時間は充分にあったが、発表する側は逆に自分の場所から離れられず他の発表を聞けないという不利な点があり、痛しかゆしである。我々はNiO, CoO, Fe₃O₄等の運動量分布の異方性から八面体位置のNi, Fe, Co等の酸素との共有結合性を議論した論文を口頭発表で行い、ReO₃, NiS, TiS等の伝導性化合物にむける寿命測定から、これらの伝導電子の局在性を考え、更に一般的にイオン結晶における価電子の非干渉性を議論した論文をポスターで発表した。発表論文の大半は金属に関するもので、そのなかでも格子欠陥に関する論文が52も発表された。フェルミ面あるいはそれに類した発表は33論文で、有機物等の化学関係の仕事が32論文あった。イオン結晶は19論文提出されたがソ連、インドの研究者が不参加だったため発表されたのはわずかに15論文程度である。元来イオン結晶の仕事はイタリアのグループがアルカリハライドではじめて以来ほとんどアルカリハライドに集中しているといえるが、今回もアルカリハライドやAgBrでの仕事がみられた。他にはガラスに適用してガラス化の程度を調べたもの、強誘電体の相転移を調べたもの、CaO中の転位の効果を調べたものがあった。特にスイスの研究者でイオン結晶をやっていると孤独であると嘆いている人がいたが、世界的にみても極めて少数のグループしかないだけに孤独を通りこして、何やら元気すら出てくるのは犬の遠ぼえみたいなものであろうか。今回発表の仕事でショッキングだったのは、カナダとアメリカのグループで、測定器を面状に並べて、一時に2次元的にデータをとってしまい、コンピューター処理であつという間にフェルミ面の画像を作ってしまう連中があらわれたことである。イギリスでも計画中であるが費用がかかるだけにそれ以外の連中は、気違いじみていると悪口をいうかあるいは全く打ちのめされるかどちらかで、いろ

ろんな点に気を配りながら研究を進めねばならぬ身にとっては、頭の痛いことではある。我々にはできるだけいろんな状態で測定ができることを主眼にして、高能率化は次の問題としていたが、一寸間違ったかと思える節もあります。会議が23日からで、到着したのが前の日の午後9時頃、予稿集を渡されて、次の日朝早くにめざましをかけ、頑張って読んでみたものの充分な時間があるわけでもなし、時差を克服しかかったところに会議が終り、次は1979年4月8～12日に東京近郊で開こうということになり、ごきげんようと終りました。

今回の会議が特にきっかけとなったわけでもありませんが、新しい技術が有効な研究手段となって他の分野にも役立つまでには、若干の時間がかかりますが、それにしても陽電子の場合はやや時間がかりすぎている点が気になります。幸い格子欠陥の分野では大いに役立ちかかっている気配ですが、それ以外でこのような心配があるのは元来運動量分布のほんのわずかな変化が固体の状態を大きくかえることと、でてくるデータが直ちに明確な形をとらないこと、測定に極めて時間がかかること、良い結晶をつくるのが困難であることなどによりますが、着実に進歩はしております。例えば我々の共有結合性等は、他の手段では極めて限定された形でしかやれないものです。一層の努力はしますが、その特殊性も御理解頂きたいと願うしだいです。

さて会議後、オランダ、西ドイツ、フィンランド、イタリア、イギリスの各国の研究室をおとずれ、実験装置を見せてもらい、種々の討論をしてきました。前に述べた2次元の装置のことを別にすれば、特にヨーロッパのほうがすぐれているとは思えません。研究の進め方自体はよくいわれているように、ヨーロッパはその輝かしい歴史に支えられて、ゆうゆうと独自の研究をすすめています。彼らの考え方からすれば明治以来の100年等ほんのわずかの時間です。腰をおちつけすぎて眠ってしまうのはよくないけれど、現に眠ってなどないのですから我々もあまりこせこせしないよう気をつけたいものです。私が出会った中で一番敬意を感じた研究者は、装置は別としてあまりめぐまれた環境にいませんでした。全ては人です。まともな科学者が、それぞれの才能を尊重されてその能力を発揮できるような雰囲気があるかないかが、本当に科学を発展させ、社会の力となっていく上で重要なことだと理解しています。

一帰国後所感— マールブルク大学での研究経験から

第2研究グループ主任研究官 中 沢 弘 基

久し振りに会った知人に「ドイツで何を学んできたのですか？」と問われて、往生したことがたびたびあった。彼は軽い「ごあいさつ」で問うているのだけれど、これに対して、「某氏のもとで、最新のこれこれ実験法を習得してきました」という型の簡単な答ができなくて答えに窮したわけである。

関連する学術雑誌上の論文を見る限り、向うへ行けば常に何かしら、最新的手段を学んでくるという彼我の関係にないことは、今や自明である。仕事中の彼らとの討論経験でも、引用文献の数という統計でも、日本の雑誌や論文の評価は、欧米のそれと同等か、時には、それ以上でさえある。極端な表現をすれば、雑誌上の論文の傾向や、構成など、欧米の一誌と区別がつかないほどである。

にもかかわらず、彼らの風土の中で、彼らと一緒に仕事をして学んだことは多く、更に、要素が複雑で、一体、どういう形で学びとるべきなのか、今以てよく判らないような、いろいろの事象まで含めると、とても言い尽せないほど多い。その上、同じ事象にであっても、滞在の初期には、つい既成の観念で納得してしまい、それが時間と共に、全く異なって見えてくることもあるので、二年間という経験が、複雑な事象を解釈するのに、充分だとはとても思えない。向うでできた同僚や友人達との間柄も、当初つい合理的ドイツ人とかいう、既成の目で見ていたのが、事あるごとに、「おい 飲みに行こうや」となって、当りさわりのある話ばかりするようになると、全然異なった面が浮んでくる。それと事情は似ている。

しかし、敢えて所感の一つを述べるならば、論文という研究の「結果」のみをとらえて、西欧学ぶに足らずと判断する型の、技術優先的思考そのものが、歴史的に、西欧科学の結果だけを、ひたすら追ってきた我々の学問風土の誤った一面ではないかと、自省しながら考えている。

滞独中、関心があって、マールブルク市近郊の、ライデンホーフェンという小村の農家を、たびたび訪れた。夏二週間ほど好天が続き、ちょうど朝方小雨のあった後訪れたとき、車まで出迎えた老人に「今日は雨があってよかったですね」と握手しながら、心得ているつもりで乾天の慈雨を嬉こぶ農村の挨拶をした。ところが入婿に実権を渡した、この小柄の老人は、「いや、今朝の雨は〇〇mmだったから、あと〇〇m³は散水しなければなりません」と即座に答えてきた。彼は かつて農事試験場の技官であったわけではない、極く普通の中流の農家の老

人である。彼のみならず、この家の主人も奥さんも、自分の農業事情の把握は、常に定量的であって、単に「多い」とか「少ない」とかの語で説明しない。

こういう傾向は、この家族に限らず普遍で、招待されたビールやワインの席、居酒屋や車中の談義、どこでも統計や百分率なしに、話が進まないほどである。研究室の雑談でも同様で、ガンの死亡統計、出生率の推移、過疎過密各地の一平方kmの居住人口、離婚率、年平均気温、降水量、はては各政党の得票率の推移……クイズの問題ではない、それぞれ彼らと話していて、彼らが自国の統計を持ち出すのに、私が日本の統計を持ち出せなくて恥入った一例である。

数字を用いることが、すなわち科学的であるというわけでは勿論ない。個々の数値を捨象した観気象や諺が、時には局地的降水量の数値よりも、天候の本質的变化を予測するのに有効なこともあるだろう。しかし、これによる思考は、他に例えば、社会経済的な要素も考えねばならないとき、判断にとって無力である。その場合身の回りの事情を定量的にとらえて、抽象化された数字を組合わせて判断する思考のできるあの老人の方が、はるかに強力である。この種の思考の習慣が限られた職業人だけでなく、農家の一老人の生活にまで行きわたっているところに彼我の大いなる差がある。

この違いは、民族性という先天的な一語で片づけられるものではなく、近代科学の発達の過程を経験した民族と、結果だけを輸入した民族の差であり、科学技術の結果としての工業生産性が同等になったと見える現在、我国に社会問題として、現われてきているように見える。この異った歴史風土に育った科学的職業人も、例外ではあり得ず、研究結果としての学術雑誌の内容が、欧米のそれと同じだと見える現在、その発達を慶賀する反面、同じだということ自体、独創性を評価しない銅鉄主義に陥りやすい傾向のあることを示めている。

この種の指摘は新しいものではないが、一科学的職業人として、彼らの風土の中で、彼らと一緒に仕事をしてみて実感した。では具体的に仕事の中で一体どうするか、話は簡単ではない。彼らが仕事をしながら、充分 市民としての時間もとれたり、研究所や個々の研究自体の組織が異なったり、そういう仕事をとりまく諸々の条件も大きな要素になってくる。しかし、自分の仕事の中で、発想や過程についてできる範囲でゆっくり考えてみたいと思っている。

硼化ランタン(LaB₆)単結晶電子銃

走査型電子顕微鏡の分解能は、電子プローブの直径が小さくなれば、それだけ大きくなる。最終段のレンズ収差が小さく、電子銃からの電子放射密度が大きいほど、試料像を観察できるビーム径は小さくなる。走査型電子顕微鏡において電子銃が最もおくれた構成要素で、その性能のほとんどが、陰極材料の電子放射効率によって決まる。理想的な陰極とは、(1)電子放射効率が良く、(2)エネルギーのそろった、(3)高密度の電子放射を、(4)長時間、(5)安定に維持できることである。

最近の電子ビームの応用とし、超LSI（超大規模集積回路）のサブミクロン加工がある。LSIは約1万個の回路素子を約 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ のシリコンチップ上に紫外線を用いて作る。しかし、100万個以上の回路素子をもった超LSIの製作は、電子顕微鏡が光学顕微鏡よりはるかに高い分解能をもつと同様に、電子ビーム技術を利用することによって、初めて可能になる。超LSIのパターンの最小線巾は約 $0.1 \mu\text{m}$ 、約 $0.01 \mu\text{m}$ (100Å)の加工精度を必要とし、従来の加工の概念と異なり、超高細度と超高精度が要求される。このためビーム特性に対する条件はきびしいので通常のタングステンヘアピン型電子銃を利用することはできない。その理由は先端を鋭くすることができないために、電子を引き出すための電界が弱く、放射電子ビームが空間電荷によって制限される。もし、十分な電流を得ようとすれば、高温に加熱しなければならず、これがヘアピンの寿命を著しく短かくする。

サブミクロン加工の熱陰極に利用されつつあるLaB₆は熱電子放射効率のパラメーターである仕事関数 (2.6 eV) がタングステンの約1/2であり、寿命が長く、かつ電子放射の活性化が容易である。この電子銃は焼結体を用い、高温において支持材料との反応を防ぐために、先端のみを加熱して、末端を冷却した銅ブロックに固定した。先端の曲率半径を約 $10 \mu\text{m}$ として、先端の電界を強め、空間電荷による放射電流の制限を取り除いた。これを透過型走査電子顕微鏡に用い、電子ビームを数Åに絞り、7Åの分解能を得た。その時の電子ビームの輝度は $1.5 \times 10^7 \text{ A/cm}^2 \text{ stv}$ (75kV) で、タングステンヘアピン型よりも10～30倍も明るく、数百時間もの寿命であった。

しかしながら、焼結体LaB₆熱陰極は、陰極先端において電子放射密度が様ではなく、電子ビーム断面の強度は必ずしもガウス分布を示さない。先端の明るい部分は時間と共に生成、移動し、数倍の輝度の変化が認められる場合もある。この明るい部分が、電子放射密度の高い結晶面、あるいは不純物によるのか、不規則な先端形状

による電界強度の不均一性によるのかは、不明である。超LSIのサブミクロン加工には長い時間を必要とするために熱陰極の寿命は大切な問題になる。この点に関連して不純物が寿命を決める要因になるという指摘がある。

純度を向上させ陰極の寿命を長くし、また、電子放射密度の不均一性をコントロールするために、我々は単結晶熱陰極を検討することにした。単結晶を用いれば、電子放射密度が高く、しかも高温で安定な結晶面を選択して使用することができる。

まず単結晶の育成について検討した。LaB₆は融点が高く、融体の蒸気圧も大きい。しかも、ホウ素原子を含んだ融体は極めて反応性に富むために、アルゴンガス圧下のフローティングゾーン法を用いて焼結体から単結晶を育成した。単結晶になるとその熱伝導度は焼結体より大きくなるために、安定した融帯を作ることが難しくなる。しかし、融帯上下の単結晶の移動速度を調節することによって、ゾーン精製を繰り返すことができる。3回まで、ゾーン精製すると、不純物含有量によって変化する残留抵抗比は750まで増加し、不純物が減少していることを示した。発光分光分析法を用いても、不純物を検出することができず、ゾーン精製法によってLaB₆から容易に不純物を除くことができる。

この純度の高い単結晶から、放電加工によって、任意の方向の針状結晶を切り出す。ホウ酸-グリセリン-水を電解液として電解研磨を行い、先端を鋭くしその曲率半径を $0.5 \mu\text{m}$ 以下にした。これらの加工はタングステンと同じように比較的容易であった。電子銃の構成の方針は、(1)空間電荷による放射電流の低下をさけ、高輝度ビームを得るために、熱陰極先端を鋭くする。(2)LaB₆単結晶チップをタンタルリボンに電気溶接して固定し、(3)タンタルに直接電流を通じ10w以下の電力で加熱する。(4)電子ビーム応用器機の電子銃部の大巾な設計変更なく使用する、という点にあった。この電子銃をEPMAに用い、ヘアピン型とほぼ同じ使用条件で動作させた。プローブ電流の変動は観察に支障をきたすものではなかった。LaB₆単結晶熱陰極の評価を、磁気テープのγ酸化鉄の二次電子線像を観察することによって行い、分解能と像のコントラスト共にヘアピン型よりも優れていた。真空度の変化による電子ビーム強度の変化を、 10^{-8} Torr より 10^{-6} Torr まで急速に変化させて調べたが、ビームは極めて安定であった。高温における蒸発は単結晶表面から一様になり、先端形状の変化は認められない。しかし、溶接部が残留酸素によって酸化されやすい欠点があ

LaB₆が何故に熱電子放射材料に適しているのでしょうか？。これは、低い仕事関数によるばかりでなく、融点が高く、高温で安定で蒸気圧が低く、高温で変形のない硬い物質であるためである。新しい熱陰極材料を提供するという立場から、この原因を明らかにする目的で、電気伝導、¹BのNMR、光電子分光(XPS, UPS)、ラマンスペクトル及びdHvA効果の実験を進めた。これらの結果を総合すると、LaB₆の特徴を次のように述べることができよう。硬さと、高融点の原因である強い凝

電子放射効率を決める仕事関数は固体内部の性質と表面の性質によって決る。固体内部の立場から眺めると、伝導電子数が減少すると仕事関数は一般に低くなる（アルカリ金属）。同様に伝導電子の濃度の少ない LaB_6 も仕事関数が低い。希土類元素で、自由原子の電子配置が $5d^1$ をとるLaとGdの MeB_6 の仕事関数は低い。ここに仕事関数と固体内の性質との関連がうかがわれる（XPS）。一方、表面構造の基本はホウ素格子によって決ると考えられるが、仕事関数は第一層の原子種（LaかBか）によって左右される可能性もあろう。一連の、電子配置の異なった MB_6 の単結晶を育成し、固体内との表面を研究することによって、仕事関数に対する理解を更に進められよう。

102

題	目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
Cr ³⁺ +excitation-Dy ³⁺ +spin flip absorption in DyCrO ₃	青柳 国雄 対馬 信二 辻川 雄二 瀬高 雄二 河合 大島 田中 忠平 川田 功 加藤 芝田 中沢 基 佐伯 宣司 野崎 浩司 野崎 小月 田中 平 鈴木 弘吉 鈴木 武彦	堀浦 淳子 中川 雄嗣 二 雄二 大島 忠平 芝田 研爾 石井 紀彦 和田 弘昭 小野 田みつ子 中平 光典 月 正 弘吉 武彦 大島 茂倫	磁 性 国 際 会 議 表面硬化部会講演会 研究連絡臨時委員会 (窯業協会) 研究連絡臨時委員会 (窯業協会)	9月9日 9月10日 9月13日 9月13日
CVD被覆の耐熱，耐酸化性 LaB ₆ の電子放射と表面のキャラクタリゼーション				
VS-V _{1+x} S ₂ 系不定比化合物の研究				
複酸化物の点欠陥構造のキャラクタリゼーションと物性				
けい素粉末の窒化反応におけるキャラクタリゼーション				
焼結理論の基礎 層構造(hex)BNのESRセンターとその生成条件	下平 高次郎 佐藤 忠正 岡田 至 岩田 稔 大島 忠高 田中 忠高 遠藤 忠 岩田 稔	井 茂良 葛江 良 坂内 英 平 權 河合 典 福長 雄 高 七 橋 脩	窯 業 基 礎 討 論 会 応 用 物 理 学 会 応 用 物 理 学 会 高 圧 討 論 会	9月17日 10月1日 10月1日 10月1日

