

# 無機材研ニュース

第82号

昭和58年 8月

## 浩宮殿下のご視察

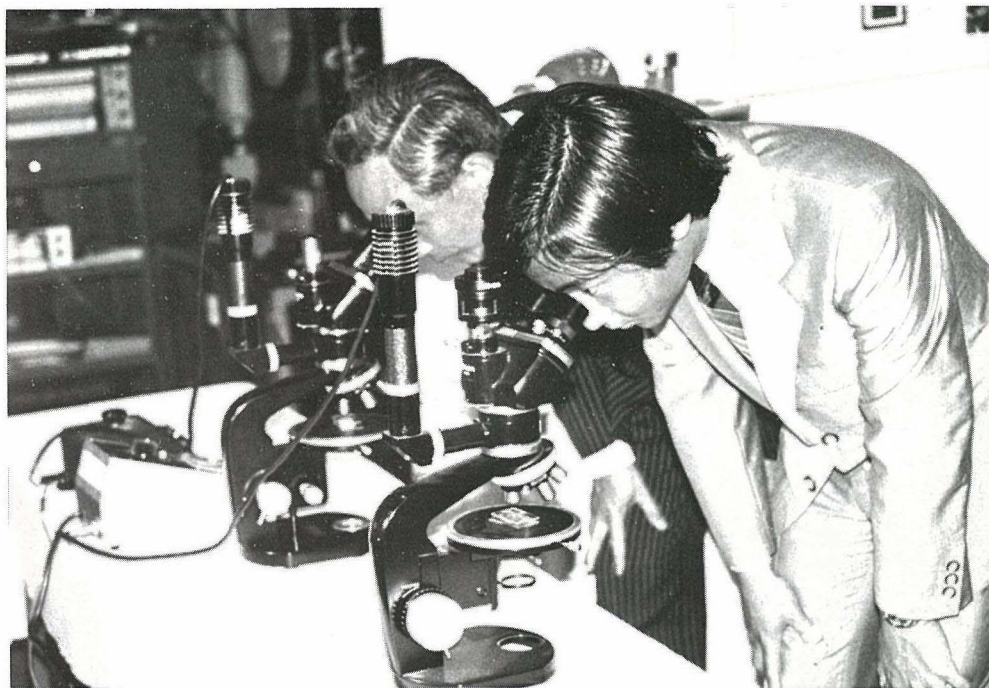
浩宮殿下は、去る6月7日皇太子殿下、同妃殿下と共に筑波研究学園都市をご訪問された折に、お一人で当研究所をご視察された。

原田科学技術庁振興局長、田中所長ほかがお出迎えし田中所長による無機材質の研究及び代表的な研究成果についてご説明の後、高圧力特殊実験棟にご案内し、当研究所で合成した人工ダイヤモンド等をご覧いただいた。

浩宮殿下は、無機材質の研究について（各種先端

技術や応用分野）ご理解を深められ、光の利用方法、ダイヤモンドの合成条件などについて、ご質問されるなど、無機材質の研究、なかでも、合成ダイヤモンドについては深いご関心を示された。

浩宮殿下の今回のご視察により、昭和49年10月23日の天皇陛下・皇后陛下のご視察、昭和47年7月19日の皇太子殿下のご視察に併せて、当研究所は三代に亘るご訪問の栄誉を受けることとなった。



人工ダイヤモンドの表面構造を顕微鏡で観察される浩宮殿下

# 極高真空電界電子放射測定装置

第12研究グループ主任研究官 大島 忠平

最近タングステン熱陰極に代って当研究所で開発したLaB<sub>6</sub>単結晶熱陰極が高輝度・長寿命の電子ビーム源として広く使用されるようになったが、更に特殊な性能向上を目指す電子顕微鏡等の理化学機器やナノメータ・リソグラフィーと呼ばれる原子・分子領域の微細加工の先端技術の分野ではより一層高性能な電子ビーム源の実現が望まれている。LaB<sub>6</sub>電子銃に比較して電界放射型電子銃は輝度が2桁高く、干渉性が良く、点光源であるなど幾つかの優れた特性を持っているが、最近に至るまで使用されなかった。この最大の理由は放射電流の不安定性にある。この放射電流の変動は真空度と密接に関係しており、電界放射電子銃が世の中に初めて登場したのはイオンポンプの普及により $10^{-7}$ パスカル(圧力のMKS単位1パスカル=N/m<sup>2</sup>、本文中で示す圧力の値は総てN<sub>2</sub>換算値)の真空が得られるのを待ってCrewが走査型透過顕微鏡に応用し原子像を観測した時である。以来十数年電界放射電子源の多くの研究は $10^{-8}$ パスカルの真空中での使用を前提にして進められてきたが、質的に大きな進展はなく、今日でも放射電流の約5%の変動および大きなドリフトがこの電子源の広い普及を拒んでいる。

この電界放射電流の大きな変動には2つの要因が

ある。第1に熱電子放射での空間電荷のような電流変動を緩和する機構が電界放射では原理的に存在しないこと。第2に熱電子放射に比較して放射領域が100Å程度と極端に狭いことである。このため残留気体の吸着やイオン衝撃等による僅かな表面の変化が直接放射電流の大きな変動を引き起すことになる。高性能の電界放射型電子銃の実現のためには、これらの影響を軽減させる技術的な対策とイオン衝撃等に対して強い材料の開発が重要になろう。

今回当研究所で試作した装置はポリフェニル系の拡散ポンプと油の逆流を徹底的に抑えた液体窒素トラップの採用により、手軽に $10^{-10}$ パスカルの極高真空に到達する優れた性能を持っている。これにより残留気体・イオン衝撃の影響を従来より2桁軽減することを狙ったものである。以下に装置の詳細について紹介する。

図1と図2に本装置の写真と概略図を示す。中央部の真空容器内には2対の電子放射測定電極があり、各々独立に電子放射パターンと全放射電流および局所放射電流が測定可能である。真空容器はおもにステンレス鋼304で作られており、主ポンプは液体窒素冷却のトラップ付き油拡散ポンプであり、使った油はポリフェニルエーテルである。このポンプの排気

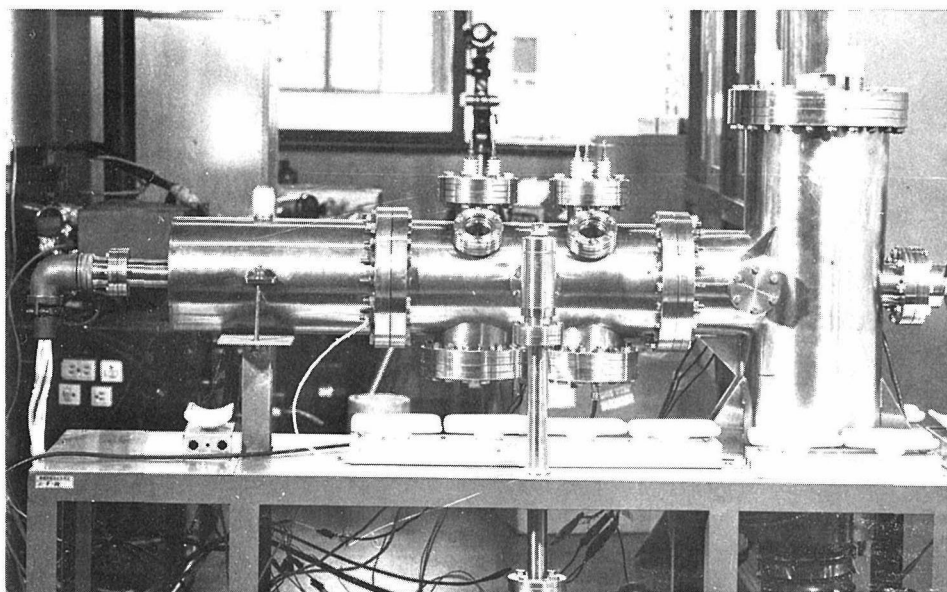


図1 極高真空電界電子放射測定装置

速度はトラップの引き口で $200\ell/\text{sec}$ である。 $10^{-9}$ パスカル以上の真空では更に $800\ell/\text{sec}$ のサブレーションポンプも働かせる。本装置には2個の真空計があり、一方は使用温度の低いトリア・フィラメントを持つB-A真空計で、電子放射測定端子の近くに取り付けられている。他方は拡散ポンプの引き口付近に取り付けたタングステン・フィラメントのB-A真空計である。 $10^{-8}$ パスカル以上の真空では2つのフィラメントからの放出ガス量の差が目立ってくるため、 $10^{-8}$ パスカル以上の真空度ではタング

ステン・フィラメントは原則として使用しない。

図3に本装置の典型的な排気過程を示した。大気を容器内に導入した後の装置の焼出しは摂氏 $150^\circ\text{C}$ ～ $200^\circ\text{C}$ で約10時間行う。 $10^{-10}$ パスカルの真空をえるためには特別の場合を除いて摂氏 $150^\circ\text{C}$ の焼出し温度で充分であった。特に注意した点は焼出し温度を均一にし、かつ装置の2ヶ所に取り付けた熱電対の出力によって温度を正確に制御したことである。場所による温度の不均一は $150^\circ\text{C}$ の焼出しで $\pm 3^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ の時は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以下であった。更に省力化・迅速化

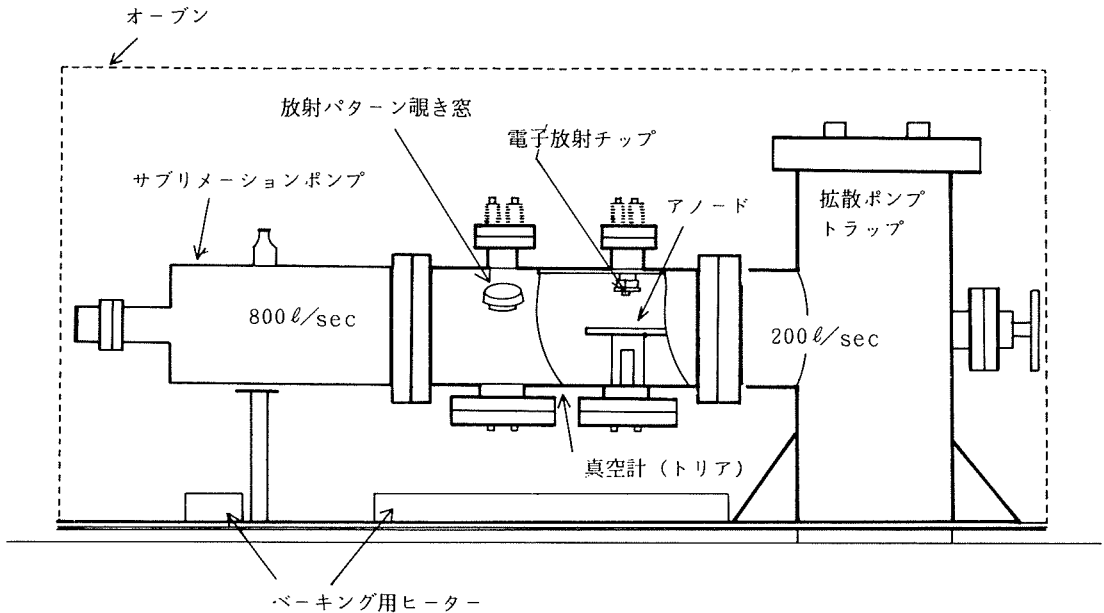


図2 装置の説明図

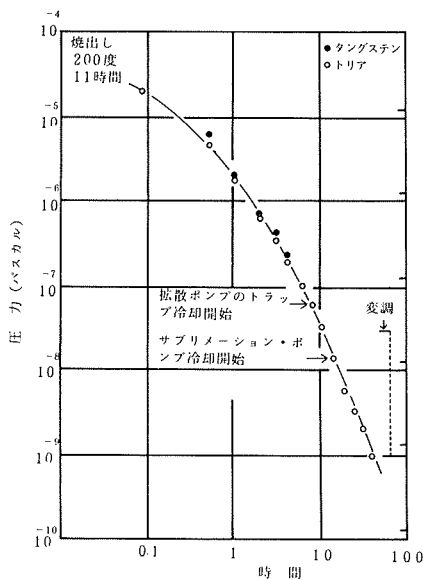


図3 焼出し後の典型的な排気過程

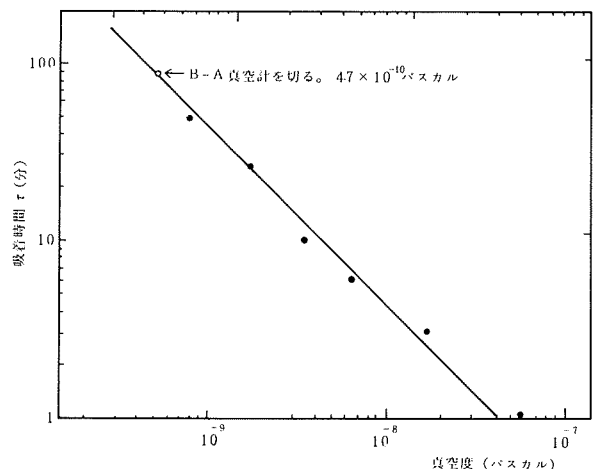


図4 いろいろな真空中で一定の吸着の生ずる時間

の対策がとられ、通常の焼出しは夜間に無人で行われている。焼出し直後の熱い状態の真空度は  $2 \times 10^{-5}$  パスカルであるが、冷えるに従って真空度は高くなり、室温に近づく約6時間後には  $10^{-8}$  パスカルに至る。ここで拡散ポンプのトラップを冷やし始め、真空度が  $10^{-9}$  パスカルに近づくサブリーメーションポンプを冷やし始める。 $2 \times 10^{-8}$  パスカル以上の真空度は軟X線の影響を除くために変調電極を使用して測定した。通常  $10^{-10}$  パスカルの真空に到達するのは、焼出しのあと24時間後である。一度  $10^{-10}$  パスカルの真空が実現すると、サブリーメーションポンプと拡散ポンプのトラップの冷却を停止しても  $10^{-9}$  パスカルの真空が保持されている。本装置で実現した超高真空の残留気体の主成分は  $H_2$  と  $CO$  であった。更にロータリーポンプや拡散ポンプの油の逆流による炭化水素の量は、4重極質量分析計の検出感度 ( $10^{-10}$  パスカル) 以下であり、ドライの真空が達成されていることが分った。

次にタングステン・チップからの電界電子放射現象を利用して全く別の原理から真空度の確認を行ってみた。フラッシングの後タングステンからの放射電流は減少する。これは残留気体の吸着による放射面の仕事関数の増加に原因する。すなわちある一定の吸着は一定の仕事関数の変化を生み、従ってある一定の放射電流の減少を引き起こす。この吸着速度  $u$  は分子運動論によって次式で与えられる。

$$u = S \cdot P \cdot (2 \pi M k T)^{-1/2}$$

ここで  $S$  は吸着確率、 $P$  は圧力、 $M$  は吸着分子の質量、 $k$  はボルツマン定数そして  $T$  は絶対温度である。放射面への吸着量 (分子数/cm<sup>2</sup>) は圧力  $P$  と吸着時間  $\tau$  の積  $P \cdot \tau$  に比例することになる。実験では放射電流を20%減少させる吸着量に至るまでの吸着時間を幾つかの真空中で測定した。結果が図4の白丸で示されている。分子運動論で予想されたとおり各測定点は-45度の直線上に分布し、吸着時間  $\tau$  が圧力  $P$  に反比例していることを示している。本装置で真空計を使って測定された最高の真空度は  $7.4 \times 10^{-10}$  パスカルであるが、真空計のフィラメントを消すと吸着速度は更に遅くなり、更に高い真空に到達したことを示している (図4の白丸)。  $P \cdot \tau = \text{一定}$  の関係からこの真空度を概算してみると  $4.7 \times 10^{-10}$  パスカルに相当する。

本装置を使った電界放射の実験が目下進められているが、予備実験においてすでに新しい知見が幾つか得られている。従来の  $10^{-8}$  パスカル中でのタングステンからの放射電流には、最小でも1%の程度の

変動が含まれていたが、図5に示すように真空が向上すると0.3%まで変動は減少する。しかし、この0.3%の変動は  $10^{-9}$  パスカル以下では変化せず一定となる。この変動の原因は吸着やイオン衝撃でなく放射面の不純物原子やタングステン原子の表面移動が考えられる。次に電子放射材料をタングステンから炭化物のTiCに代えると、この0.3%の雑音も消え、10時間に亘って低周波雑音の皆無でドリフトの存在しない電界放射の状態が実現する。これはLaB<sub>6</sub>等の熱電子放射の安定性をも凌駕するものである。このように、高性能電界放射電子銃の実現には技術的問題の解決だけでなく材料開発が不可欠であるが、この材料開発の紹介は別の機会に譲ることにする。

本装置の試作により手軽に  $10^{-10}$  パスカルの真空を得る技術が確立された。現在  $10^{-10}$  パスカルの真空は大型の加速器で一部実用化されているが、高性能電子ビーム源の実現の点からも、更に高真空の技術的發展が期待されており、近い将来実際に使用される日がくるものと考えられる。

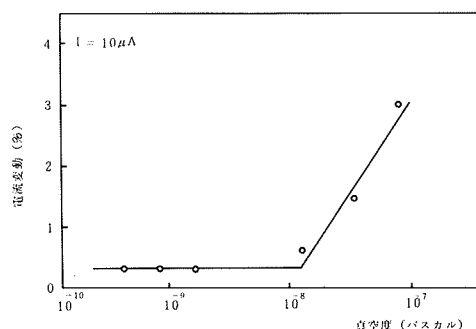


図5 電流変動の真空度依存性

## 第11回無機材質研究所 研究発表会のお知らせ

当所では例年のとおり、昭和57年度で解散した3研究グループによる研究発表会を予定しています。

題目は、酸化スズに関する研究

ニオブタンタル酸カリウムに関する研究

アルミン酸バリウムに関する研究

です。詳細は、次号 (第83号, 昭和58年10月発行) に特集する予定です。

## 中国におけるダイヤモンド合成研究

超高压カステーション総合研究官 福長 脩

中国は独自技術により、年間500万カラット以上の合成ダイヤモンドを生産している。生産工場のほとんどは機械工業部に所属している。同部龍先生の招請によりその研究開発部門の中心、鄆州磨料磨具磨削研究所を中心に訪問した。鄆州は古都洛陽の東方、黄河右岸の工業都市である。我々（瀬高、福長）に合せて14ヶ所の研究生産部門の専門家が鄆州に集まった。特に印象深かったのは地球化学研究所・王副教授との再会であった。彼は当所に10日程滞在した友人である。3,000km離れた貴陽からかけつけてくれた。

鄆州では3日間にわたり当所のダイヤモンド及び立方晶窒化ほう素の研究成果について講演を行った。また鄆州その後上海で研究および生産用超高压力発生装置を見学した。中国の装置は独特な六面体アンビル型であった。一般に六面体装置はコスト高であるが中国のように設計を規格化し、多数製作すればメリットが出てくる。操作性が良く、部品が単純化できるので経済性が増す。当所のベルト装置との優劣が常に問題となった。それぞれに特徴があり目的に応じて考える必要性を強調した。機械工業部が指導し全国的規模で規格化する良さと悪さがあるようだ。装置を規格化することはメリットかも知れないが考えることまでそうであってはならない。装置の優劣論争の背後にこのような危惧も感じた。

中国の装置や合成手法の大部分は60年代に完成されたもので、その後の文化大革命10年の空白が歴然としていた。指導者の多くは40代後半ないし50代前半で、30代の中堅メンバー不足が目立った。とはいえダイヤモンド研究に従事する人数は圧倒的で、おそらく我国の100倍はいると思われる。これは近い将来への大きな潜在力である。現在中国では日本の先進技術に学べというかけ声が強いが、ダイヤモンドに関する限り逆に学ぶ時代が来るかも知れない。技術の優劣は決して固定的ではない。日米間の技術の消長などはその好例である。

磨料磨具磨削研究所、夏副所長以下の指導者は当所との学術交流を切望していた。現時点で何が鄆州から学べるかこの際問題となろう。先方の技術的機密とも関係するので具体的な事項をどのように出していくかが問題ではあるが、一専門家の目から見て我々も中国に学ぶべきいくつかの事がらがありそうである。とかく先進国とされている欧米との学術交

流は先方から学ぶということを前提にしており交流もスムーズにいくようだ。我国が得をする交流は大いに進め、多少持ち出す交流は消極的となるような配慮があってはならないし、長期的国益からみてもそれが妥当かどうか分らない。

当所の研究は全て基礎的なものであるが、超高压のみならず低压でのダイヤモンド合成などがリンケージして進めている。また内外の訪問者に対しても、学術的立場で公開的に交流を行っている。技術的ノウハウの塊りと称せられる超高压装置においても、この点は変らない。短期的にみれば、獲得した技術が流出するという心配もあるかもしれないが、断固として公開性を保っているのは適切な当所の運営方針と考えられる。このようなペースの上での我々のすでに公表した成果に関する講義は幸い好評であった。

心持良い風が満ちた北海（北京中心の公園）や八達嶺の長城に遊んだとき、沢山の家族連れや新婚の人達に会った。東北地方などの遠方からの人も多いようで、いまやっと中国で、家族そろって旅行ができるような時代が始ったのだと感じた。筆者の第二の故郷はゆるやかではあるが、大きな本格的な回転の時代に突入しているようである。日中友好は大きな柱である。だがお互いに深い意味で信頼し、その関係の樹立に努力しなければ、それは達成できない。夏先生に「お互いにすっかり老朋友になりましたね。」といわれ、「そうです。けれど良い友人程卒直に苦言も呈しあう仲でありたいですね。」と答えた次第である。最後に今回の交流に曾先生（鄆州三磨研）の名通訳なしには、何事もし得なかったことを感謝したい。



鄆州磨料磨具磨削研究所  
指導者とともに。



# 外 部 発 表

## ※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1261	Order of Titanium Atoms and Vacancies in Polytropic $Ti_{1+x}S_2$ ( $x \approx 0.25-0.33$ )	小野田みつ子・佐伯 昌宣	Acta Cryst. 1983. B39 34~39
1262	Eisen(Ⅱ, Ⅲ) germaniumoxid $Fe_{3.2}Ge_{1.8}O_8$	加藤 克夫・高山 英治 君塚 昇	Acta Cryst 1983, C39, 148~151
1263	Application of Modulated Structure Analysis to two-Dimensional Antiphase-Domain Structure of $Au_{2+x}Cd_{1-x}$	山本 昭二	Acta Cryst 1983, B39, 17~20
1264	Eisen(Ⅱ, Ⅲ) germaniumoxid $Fe_{15}Ge_8O_{36}$	加藤 克夫・高山 英治 君塚 昇・羽田 肇 山村 博	Acta Cryst 1983, C39, 151~154
1265	Effect of the Phase Shift due to Dynamical Scattering on the Contrast of Crystal Structure Images	堀内 繁雄	Ultramicroscopy 10 (1982) 229~236
1266	Microstructre of Translucent $\beta$ -Sialon Ceramics	三友 護・守吉 佑介 鈴木仁一郎	Ceramic Powders 1983, 911
1267	オキシナイトライドガラスの作成と性質	牧島 亮男	セラミックデータブック 1983, 313
1268	Growth of $Co_{1-x}Fe_xTiO_3$ Single Crystals	武居 文彦・庄野 安彦 北村 健二・伊藤 厚子	J. Mat. Sci. 18 (1983) 894~898
1269	Electron Microscopic Study of Barium Hexaaluminates	井伊 伸夫・竹川 俊二 板東 義雄・木村 茂行	J. Sol. Sta. Chem. 47, 1, 1983, 34~40
1270	Magnetic Properties of $Fe_xV_{3-x}S_4$ ( $0 \leq x \leq 2$ )	野崎 浩司・和田 弘昭	J. Sol. Sta. Chem. 47, 1, 1983. 69~80
1271	高輝度陰極材料	大島 忠平	電気学会技術報告(Ⅱ部) 147号, 19
1272	イオンビームでながめた表面	青野 正和	月刊フィジクス 4, 3, 1983, 162
1273	粉末X線回折図形のRietveld解析とシミュレーション	泉 富士夫	X線分析の進歩 XIV 45
1274	メリライト型希土類化合物の構造と磁性	越智 康雄・森川日出貴 丸茂 文幸・野崎 浩司	窯業協会誌 91, 5, 1983
1275	Microhardness and Transparency of an La-Si-O-N Oxynitride Glass	牧島 亮男・三友 護 井伊 伸夫・堤 正幸	J. Amer. Ceram. Soc. 66, 3, 1983, C-55
1276	4 f-and core-level Photoemission Satellites in Cerium Compounds	藤森 淳	Phys. Rev. B 27, 7, 1983, 3992
1277	ファインセラミックス 研究開発上の問題点	猪股 吉三	化学と工業 第36巻, 5, 284, 1983
1278	Successive Structure Phase Transitions in $Na_xWO_3$	佐藤 正俊・B.H.Grier G. Shirane・赤羽 隆史	Phys. Rev. B 25, 11, 6876, 1982
1279	Sorption Properties and Some Separations of Divalent Transition Metal Ions on Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers	佐々木高義・小松 優 藤木 良規	Separation Sci & Technology 18(1) 49~58 1983
1280	炎	今野 重久	日本ガラス技術研究会会誌 No. 21, 38

別刷ご希望の方は管理部企画課までその旨お申し出下さい。(登録番号をお忘れなく)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
奇妙な形の人工ダイヤモンド4態	堤 正幸・神田 久生 大沢 俊一	窯業協会企画委員会	5月16日
印刷法によるゲルマン酸鉛厚膜の焦電性	高橋紘一郎・高松 恵二 掛川 一幸・小林 伸夫 御手洗征明・白崎 信一	強誘電体応用会議運 営委員会	5月27日
$\beta''$ -アルミナ及び同型のフェライトの高分 解能電顕観察	松井 良夫・板東 義雄 関川 善三・堀内 繁雄	日本電子顕微鏡学会	5月31日
セラミックスの析出物の分析	板東 義雄・関川 善三 進藤 勇・松井 良夫	日本電子顕微鏡学会	6月2日
$\text{Ln}_2\text{O}_3$ -Fe- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の熱化学的研究 (Ln: 希土類元素)	君塚 昇・山本 昭二 大橋 晴夫・杉原 忠 関根 達也	人工鉱物工学会	6月6日
二酸化スズ中におけるSbイオンの固溶状態	菊地 武・梅原 雅捷	日本鉱物学会	6月7日
ガーネットの不均一性に伴う光弾性効果	北村 健二	日本鉱物学会	6月7日
双晶図の作成	加藤 克夫	日本鉱物学会	6月7日
放射光を用いた六面ダイヤモンドのセクショ ントポグラフおよび二回回折投影像	中沢 弘基・佐藤 雅能 田賀井篤平・平井 寿子	日本鉱物学会	6月7日
放射光によるPdFの散漫散乱の観測	中沢 弘基・小藤 吉郎 伊藤 嘉昭	日本鉱物学会	6月7日
ペランダイトのFe/Ni分布の温度圧力依存性	月村 勝宏・中沢 弘基	日本鉱物学会	6月7日
グランダイトガーネットの離溶と低対称相と の関係	中沢 弘基・平井 寿子	日本鉱物学会	6月7日
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ の結晶構造	加藤 克夫・高山 英治	日本鉱物学会	6月8日
リン酸三カルシウムの水和と凝結に及ぼす各 種添加物の影響	門間 英毅・後藤 優 甲村 保	石膏石灰学会	6月9日
Oxygen Diffusion in Undoped and Impurities-doped Polycrystalline MgO	白崎 信一	The American Ceramic Society	6月15日
Phase Relations in the Ternary System $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ by the Slow Cooling Float-Zone Method	進藤 勇・竹川 俊二 鈴木 敏久・川田 泰生		6月21日
ニューセラミック開発の問題点	白崎 信一	工業経済研究所	6月23日
ガラス質・結晶質の多孔性バイオセラミック ス	牧島 亮男	窯業協会基礎科学部 会	6月29日
無機材料分野のハイブリッド化	白崎 信一	日本計画研究所	6月29日
セラミックス粉体の構造制御技術 及び問題点	白崎 信一	経営開発センター	7月8日
SCFZ法による $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 系 の相手衡	進藤 勇・竹川 俊二 鈴木 敏久・川田 泰生	ジルコニア研究会	7月14日
B1-B2 Transition of Rb and K Halides (Rb, KハライドのB1-B2転移)	岡井 敏	AIRAPT (高圧国際会議)	7月26日
融液成長に出現する「Rough facet」 の発生機構	北村 健二・木村 義行 押切 利広・小松 啓	日本結晶成長学会	7月26日
Impurity Effect on Morphology of Synthetic Diamond	神田 久生・瀬高 信雄 大沢 俊一・福長 脩	AIPAPT (高圧国際会議)	7月26日
The effect of Pressure during Dynamic and Isostatic Compaction on the Microstructure and Mechanical Behavior of AlN, $\text{TiB}_2$ and TiC	赤石 實 Y. Horie, H. Palmour, D. Hoy, J. Whitfield 神田 久生・福長 脩	AIRAPT (高圧国際会議)	7月27日

## ★ M E M O ★

### 浩宮殿下のご来所

6月7日 浩宮殿下が来所された。(関連記事p1)

### 運 営 会 議

6月20日 第95回運営会議が「(1)昭和59年度重要事項について (2)大型静的超高压力発生システムの開発状況について (3)その他」の議題で開催された。

### 研 究 会

5月31日 第35回結晶成長研究会が「結晶の成長界面のモルフォロジーと成長機構」の議題で開催された。

6月28日 第29回超高压力研究会が「材料科学のための放射光利用」の議題で開催された。

### 海 外 出 張

第1研究グループ主任研究官 守吉佑介は「 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に関する国際会議出席及びセラミックスの粒界構造とその微細構造決定の研究」のため、昭和58年6月10日から9月10日までの予定でアメリカ合

衆国マサチューセッツ工科大学へ出張した。

第1研究グループ総合研究官 白崎信一は「 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に関する国際会議出席」のため、昭和58年6月11日から6月22日までアメリカ合衆国マサチューセッツ工科大学へ出張した。

### 外国人の来所

5月27日 張 昌言中国西北師範学院学長の訪問があった。

5月31日 A. W. McAuleyオーストラリアCSR副社長の訪問があった。

6月1日 Irving S. Bengelsdorf. (Ph. D)アメリカ合衆国ロサンゼルス・ヘラルド・イグザミナ紙記者の訪問があった。

6月16日 Dr. C. C. Bradley 英国大使館員の訪問があった。

6月22日 W. Markert. Jr. アメリカ合衆国マクドームット社副社長の訪問があった。

### 最近の出版物

無機材質研究所年報(昭和57年度)

### 受 賞

受賞者名	表 彰 名	表 彰 の 内 容	表彰年月日
堤 正幸 神田 久生 大沢 俊一	第8回セラミックスに関する顕微鏡写真展	奇妙な形の人工ダイヤモンド	昭和58年5月18日

### 学 位 授 与

氏 名	論 文 名	授 与 年 月 日	授与大学	学 位 名
北村 健二	Photoelastic Study on Synthetic and Natural Garnets — with special reference to chemical and Structure imperfections — (人工及び天然産ガーネットに於ける光張性効果の研究 —特に結晶の組成的・構造的不完全性に関連して—)	昭和58年5月25日	東北大学	理学博士

発 行 日  
編集・発行

昭和58年6月1日 第81号

科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番

電 話 0298-51-3351