

原子レベルで形状制御された  
電界電離型 Ne ガスイオン源の  
ビーム放出特性の解明



平成 24 年度

三重大学大学院 工学研究科  
博士前期課程 電気電子工学専攻  
量子エレクトロニクス研究室

鈴木 優介

## 目次

第 1 章 序論.....	3
第 2 章 理論.....	5
2-1 電界放出顕微鏡.....	5
2-1-1 電界放出 <sup>10-11)</sup> .....	5
2-1-2 電界放出顕微鏡 <sup>10-11)</sup> .....	6
2-1-3 電界放出顕微鏡の倍率と分解能 <sup>10-11)</sup> .....	8
2-2 電界イオン顕微鏡法.....	9
2-2-1 電界電離現象 <sup>2, 10-12)</sup> .....	9
2-2-2 電界イオン顕微鏡 <sup>10-13)</sup> .....	11
2-2-3 電界イオン顕微鏡の倍率と分解能 <sup>11-12)</sup> .....	13
2-2-4 FIM 像から見積もるエミッタの曲率半径 <sup>10-12)</sup> .....	14
2-3 電界蒸發現象 <sup>10-12)</sup> .....	16
2-4 電界電離イオンの放出電流 <sup>11)</sup> .....	19
2-5 エミッターテーパー角と放出イオン電流の関係 <sup>14-19)</sup> .....	20
2-6 GFIS の理想先端形状 <sup>3)</sup> .....	22
2-7 一般 3 次元境界電荷法.....	23
2-8 飛行時間型質量分析(ToF)法の原理 <sup>12, 20)</sup> .....	24
第 3 章 実験装置の構造及びエミッタ試料作製方法.....	26
3-1 電界誘起酸素エッチング及び電流測定装置.....	26
3-2 飛行時間型質量分析(ToF)装置.....	28
3-3 エミッタ試料作製.....	31
3-3-1 タングステンエミッタの作製.....	31
3-3-2 電界誘起酸素エッチング.....	33
3-3-3 リモルディング.....	35
第 4 章 Supertip エミッタの Ne イオン電流安定度及び寿命.....	37
4-1 放出イオン電流-印加電圧特性.....	38
4-2 放出イオン電流-ガス圧力特性.....	39
4-3 放出イオン電流-時間特性.....	42
4-4 電流安定度の評価.....	44
4-4-1 電流変動の比較.....	44
4-4-2 FIM 像に見られる不純物ガス吸着の比較.....	46
4-4-3 一般三次元境界電荷法による数値計算.....	48
第 5 章 電界電離 Ne イオンの飛行時間型質量分析.....	51



5-1 電界電離 Ne 中における多価イオン及び同位体存在比 .....	51
5-2 電界電離 Ne のエネルギー幅 .....	55
第 6 章 結論 .....	58
参考文献 .....	59
謝辞 .....	61

## 第 1 章 序論

現在、LSI や集積回路のマスク及び回路サイズは hp32nm まで到達しており、そのマスク製造・リペアには主に電子線が使用されている。基盤の表面にレジストと呼ばれる感光物質を薄く塗布し、そこに電子ビームを照射することでレジストを構成する分子の化学的特性が変わり、照射した部分のみが削り取られた（あるいは照射した部分のみが残った）レジストのパターンが出来上がる。電子ビーム径は数 nm まで絞ることができるが、質量の小さい電子はレジスト内で分子に散乱されながら広がっていくため（前方散乱）、実際のビーム径よりも広がってしまう。さらに基盤表面付近で散乱されて跳ね返ってきた（後方散乱）電子や基盤表面で生成される二次電子もレジストに影響を与える為、電子線での加工可能な直径サイズは 20-30nm である<sup>1)</sup>。そこで、電子線に変わる次世代の微細加工装置として注目されているのが、集束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB)装置である。FIB 装置は、最小数 nm まで集束させたイオンビームを基盤に照射し、表面原子を直接弾き飛ばして加工を行うため、10 nm 程度の位置精度で試料の微細加工が可能である。また、発生した二次電子を検出することで走査イオン顕微鏡法(Scanning Ion Microscopy : SIM)による試料の表面観察、化合物ガスを用いることでマスクレス蒸着も行うことができる。

これまで一般的な FIB 装置のイオン源には、低融点・低蒸気圧の Ga を使用した液体金属イオン源(Liquid Metal Ion Source : LMIS)が搭載されてきた<sup>2)</sup>。鋭利な金属エミッタを液体 Ga で濡らし、そこに正の強電界を印加すると、液体表面は表面張力と電界応力の釣り合いにより、テイラーコーンと呼ばれる円錐状突起を形成する。Ga-LMIS は、その先端で電界蒸発される Ga イオンをビームとして利用している。LMIS の長所は、構造が簡単かつ加工に対しても十分な単位立体角あたりの電流密度；放射角電流密度( $20 \mu \text{ A/sr}$ )が得られることであるが、照射された Ga イオンの試料表面及び内部への汚染、広いエネルギー拡がり起因する集束特性の制限が問題視されている。一方で、化学的に不活性な希ガスを用いた電界電離型希ガスイオン源(Gas Field Ion Source : GFIS)は、試料表面・内部への汚染がないため今後更なる研究開発が望まれている。強電界が印加された針状金属の先端にガス分子が近づくと、ガス分子内の電子は電界によって低減したポテンシャル障壁をトンネリングする。この原理を用いて、GFIS はエミッタ先端の極めて狭い領域で希ガスをイオン化させているため、ビームのエネルギー拡がりには 1 eV 以下で、LMIS( $\sim 5 \text{ eV}$ )よりも高輝度かつ収差の影響が少ないイオン源である。しかし、典型的な針状 GFIS エミッタの放射角電流密度は  $0.1 \mu \text{ A/sr}$  と LMIS に比べて 2 桁小さい。この欠点を改善するために、S.Kalbizer によって提唱されたのが“Supertip”モデルである<sup>3-4)</sup>。曲率半径 100nm 程度の金属エミッタ上に  $\sim 1 \text{ nm}$  の半球状突起を作製することで、ビームは湾曲した等電位面に従って集束されるため、放射角電流密度を向上することができる。この GFIS 理想形状を基に、これまで様々な手法によってエミッタ先端の形成に関する研究が行われてきた。Sugiura は、電子源の先鋭化手法である電界誘起酸素エッチング法の条件を改良し、“Supertip”の作製に応用した<sup>5)</sup>。

GFIS は、用いるガス種によって特性が変化する。イオン化電界の違いから、He は非常に安定したビームを数日間に渡って放出できるが、Ne-、Ar-GFIS はビームの安定度と寿命の観点から、未だ実用化レベルには至っていない。従って、SIM 観察や蒸着は安定性の高い He、微細加工にはスパッタリングレートの高い Ne、Ar が望ましいとされている。特に Ne は、He の次にイオン化電界が高く、スパッタレート(1Si 原子/イオン@20keV)、飛程(Si 中 46nm @20keV)が高い<sup>6)</sup>ため、より注目がされている。最新の GFIS に関する研究では、スパッタやインプラントに関して、材料との相互作用も調査が必要であると報告されている<sup>7)</sup>。

新たなイオン種をビームとして用いる場合、もう一つの重要な懸念事項がある。それは、イオンビーム中における多価イオン及び同位体の存在比である。この存在比は、スパッタレート及び加工精度に大きな影響を及ぼす。Müller らは希ガス雰囲気中における金属表面のアトムプローブ分析において、Ne の 2 価イオンの存在を報告しており<sup>8-9)</sup>、GFIS の動作環境においてもその存在比を明らかにする必要がある。

このような背景から、本研究では Ne-GFIS の実用化を目的として、まず電界誘起酸素エッチングで作製した Supertip エミッタから放出されるイオン電流の安定度・寿命を調査した。次に、Ne-GFIS から放出されるイオンビームの多価イオン・同位体存在比を明らかにするために飛行時間型質量分析 (Time of Flight : ToF) 装置を用いて調査を行った。

## 第2章 理論

### 2-1 電界放出顕微鏡

#### 2-1-1 電界放出<sup>10-11)</sup>

金属表面の電界強度を 3~7 V/nm 程度にすると、常温においても電子放出が起こる。これを電界放出という。電界放出時の表面近傍の電子に対するポテンシャル分布を図 2.1 に示す。鏡像力に基づくポテンシャルエネルギー  $-e^2/4x$  と、表面に印加された電界  $F$  に基づくポテンシャルエネルギー  $-eFx$  の合成によって、 $V(x)$  は次式のように表される。

$$V(x) = -\frac{e^2}{4x} - eFx \quad (2.1)$$

電界強度  $F$  を大きくするとポテンシャル障壁が薄くなるため、フェルミ準位近傍の電子は障壁を透過(トンネリング)して真空中に放出される。

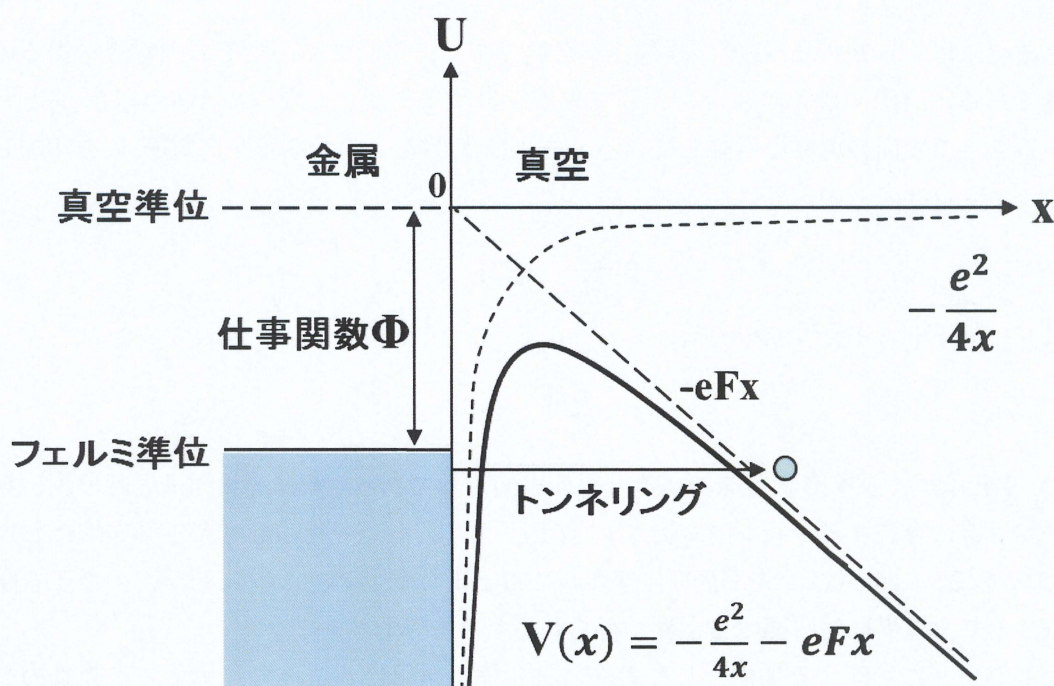


図 2.1 電界放出時の表面近傍の電子に対する金属表面ポテンシャル



電界放出される電子の密度；電流密度  $J$  は、Fowler-Nordheim (F-N) 理論によって与えられる。以下の 4 つの仮定が成り立つ場合、

- ・ 金属の温度は 0 K である。
- ・ 金属内部では自由電子近似が成り立つ。
- ・ 金属表面は滑らかな平面である。
- ・ 真空側の表面近傍のポテンシャル障壁は、鏡像力ポテンシャルと印加電界  $E$  によるポテンシャルの和で表される。

電流密度  $J$  は、放射面の単位面積に対して  $E \sim E+dE$  のエネルギーを持った電子が単位時間あたりに供給される個数；供給関数  $N(E)dE$  と電子がポテンシャル障壁をトンネリングする確率；透過確率  $D(E)$  の積で表される。

$$J = e \int_0^{\infty} D(E)N(E)dE = 1.54 \times 10^{-6} \frac{F^2}{\Phi} \exp\left(-6.83 \times 10^7 \frac{\Phi^{\frac{2}{3}}}{F}\right) \quad (2.2)$$

ここで、 $e$  は素電荷量、 $\phi$  は仕事関数である。(2.2)式は、Fowler-Nordheim 方程式と呼ばれる。

## 2-1-2 電界放出顕微鏡<sup>10-11)</sup>

電界放出には、3~7 V/nm 程度の強電界が必要であり、平面においてその強電界を得るのは困難である。実際には、エッチング等で先端を針状に先鋭化したワイヤをエミッタとして用いることで表面の電界を増強している。先端曲率半径  $r$  のエミッタに電圧  $V$  を印加したときのエミッタ表面の電界は

$$\beta = \frac{1}{kr} \quad (2.3)$$

とすると、次式で表すことができる。

$$F = \frac{V}{kr} \quad (2.4)$$

ここで、 $V/r$  はエミッタ形状が球であるときの表面電界である。 $k$  は形状因子と呼ばれ、実際のエミッタに存在するシャンクのための補正因子であり、一般的なエミッタ先端において  $k \approx 5$  である。この式は、先端局率半径が数 100 nm の針状エミッタに数 kV の電圧を印加することで、電界放射に要する電界が得られることを示している。

針状エミッタに対面する陽極として蛍光スクリーンを用いることで、エミッタ先端の電子放出サイトの拡大像を得る方法が電界放出顕微鏡法(FEM)である。この模式図と典型的な FEM 像を図 2.2 に示す。エミッタ表面から放出された電子の運動エネルギーは十分小さいので、電子は電気力線に沿って放射状に加速される。蛍光スクリーンに電子が衝突すると、半球状のエミッタなら各結晶面の仕事関数の差による放出電子の密度分布を反映した明暗



をもつ拡大像が得られる。図 2.2 中の像は中心が $\langle 111 \rangle$ に配向したタングステンエミッタの 3 回対称性を反映した FEM 像である。

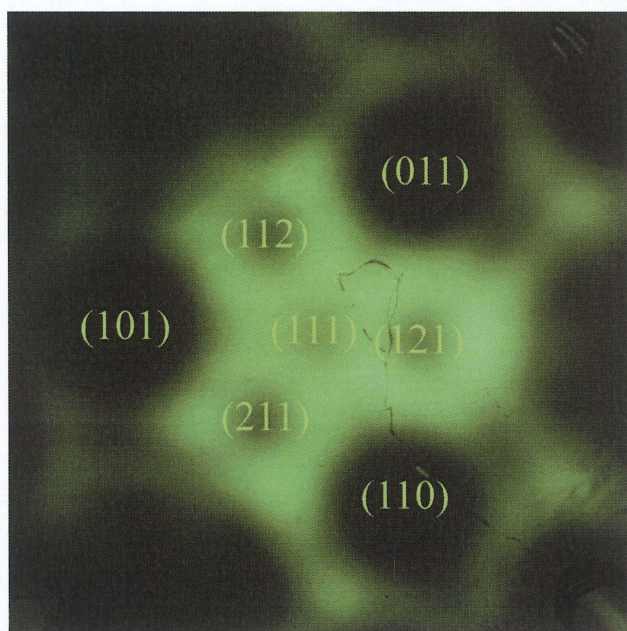
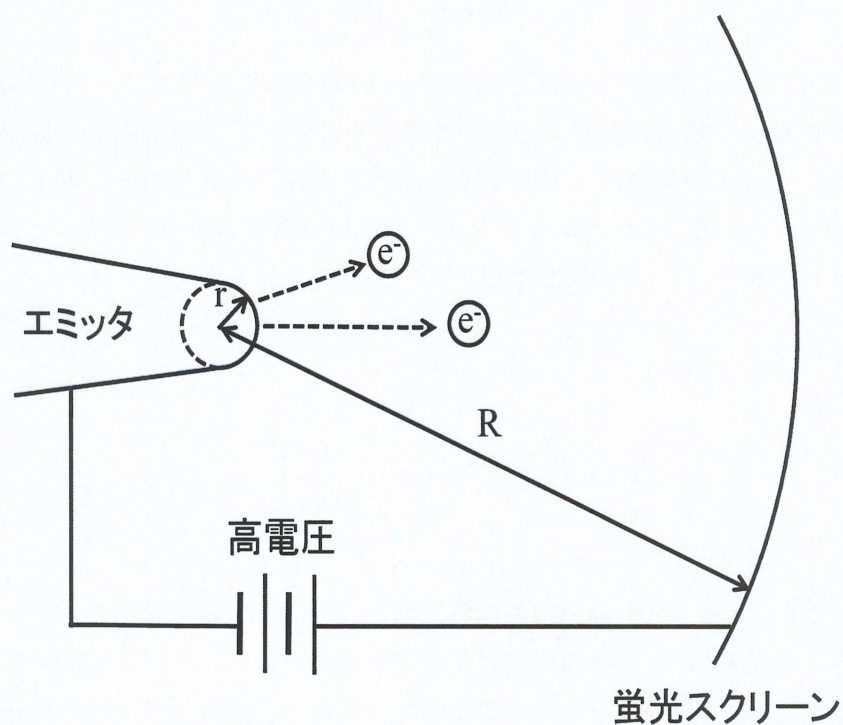


図 2.2 FEM の模式図(上)と W $\langle 111 \rangle$ エミッタ先端の FEM 像(下)



### 2-1-3 電界放出顕微鏡の倍率と分解能<sup>10-11)</sup>

FEM の倍率は、エミッタ先端曲率の中心から蛍光スクリーンまでの距離を  $R$  とすると

$$M = \frac{R}{\rho r} \quad (2.5)$$

と表される。ここで  $\rho$  は電気力線の圧縮因子で、一般的なエミッタにおいて 1.5~1.8 である。

電界放出顕微鏡は、構造が簡単で容易に作製できるが、その分解能は、放出電子のもつ運動量のうち、表面の法線方向に対して垂直面内の成分の統計分布と、電子の持つ不確定性により制限される。用いられるエミッタからの電界放出が 2-1-1 節で述べた F-N 理論に従う場合、電界放出顕微鏡の分解能は次式で与えられる。

$$\delta = 2.62 \times 10^{-4} \rho r^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{1.16}{\rho V^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{k\alpha\Phi^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

ここで、 $\alpha$  は 2-1-1 で述べた電界放出の理論において、表面近傍の鏡像力ポテンシャルが無視されるとき 1 の値を持つ。電界放出に要する印加電圧が数 kV である先端曲率半径 100 nm の金属エミッタでは、分解能は約 2nm に制限されるため、エミッタ先端の原子構造を原子レベルで観察することはできない。



## 2-2 電界イオン顕微鏡法

### 2-2-1 電界電離現象<sup>2, 10-12)</sup>

正の高電界がかけられた金属表面近傍に気体原子(分子)が近づくと、その原子内の電子は金属側にトンネリングし、イオン化が起こる。これを電界電離現象と呼ぶ。電界電離時の原子内の電子に対するポテンシャル分布を図 2.3 に示す。原子中の電子は、一定電界とイオン核により作られたポテンシャル障壁をトンネルして空間中(真空中)に飛び出すよりも、金属中の許された状態にトンネルして飛び込む確率の方が大きくなる。原子が金属に近づくほど、分子のイオン化確率は大きくなるが、ある距離以上近づくと原子内の電子が金属電子に占有されているフェルミ準位以下となり、トンネルしなくなる。この臨界距離  $x = Z_c$  は原子のイオン化エネルギーを  $I$  とすると、ほぼ

$$Z_c = \frac{(I - \Phi)}{eF} \quad (2.7)$$

で与えられる。また、表 2.1 に種々のガス分子の電離電界の理論値を示す。

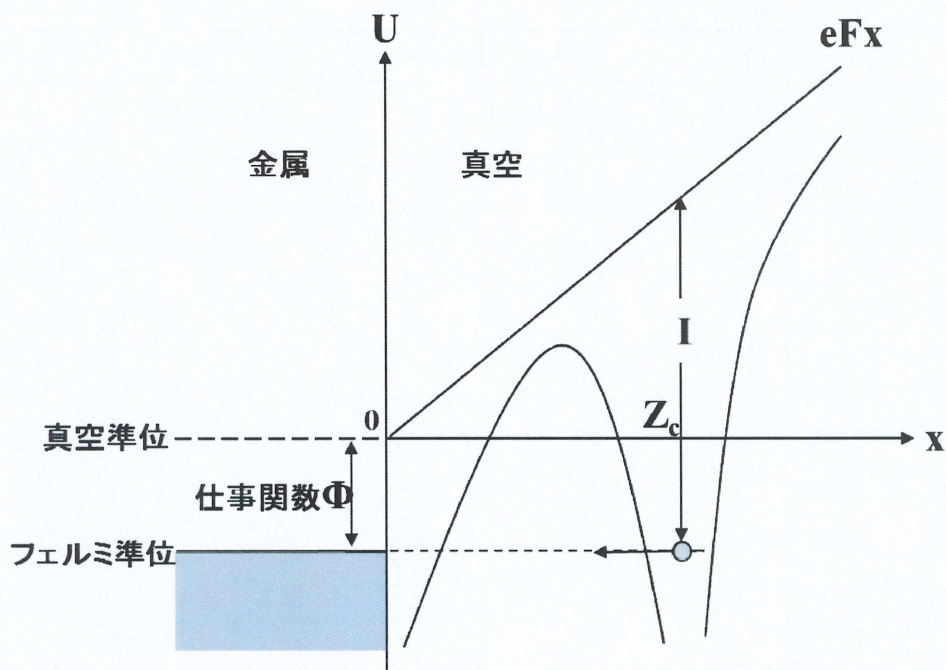


図 2.3 正電界の作用する金属表面に入射した気体原子が電界電離する場合のポテンシャル分布



表 2.1 ガス原子(分子)の電離電界の理論値 <sup>2)</sup>

ガス分子	電離電界[V/nm]
He	44.0
Ne	34.5
Ar	19.0
H <sub>2</sub>	18.8
N <sub>2</sub>	16.5
CO	15.2
Kr	15.1
O <sub>2</sub>	14.5
H	14.5
Xe	12.2
H <sub>2</sub> O	12.2



## 2-2-2 電界イオン顕微鏡<sup>10-13)</sup>

電子放出の原理を用いて金属表面の局所的な電界強度及び仕事関数の分布を観察する FEM とは異なり、電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope:FIM)では電界電離現象を利用して、金属表面の原子レベルでの局所的な電界強度分布及び原子配列の観察が可能である。FIM の機構を図 2.4 に示す。正の高電圧が印加されたエミッタ金属表面上のうち、突出した原子の外側には最も強い電界が存在するため、ガス原子はこの突出原子上に分極した形で吸着される。またこの原子の約 0.6 nm 離れたところにはイオン化確率のもっとも大きな領域があり、小円板状をしているためイオン化ディスクと呼ばれる。金属エミッタに近づくガス原子は室温に相当した運動エネルギーと、高電界による原子分極に起因する引力で生じた運動エネルギーとの和のエネルギーを持ってエミッタ表面に衝突する。衝突したガス原子は一旦はね返り、また強電界により引きつけられて衝突する。このようなホッピングと呼ばれるバウンドを何回も繰り返す。エミッタはあらかじめ極低温(~20 K)に冷却されているので、ガス原子は衝突毎にそのエネルギーを失い、ホッピングの高さは次第に低くなる。この過程を accommodation 過程と呼ぶ。エネルギーの失い方は温度差と入射する結像ガス原子から表面へ移送されるエネルギーの割合である、accommodation coefficient  $a$  で決定される。 $a$  は次式、

$$a = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_s} \quad (2.8)$$

で表すことができ、 $E_i$  は入射結像ガス原子の平均運動エネルギーで、熱エネルギーと分極エネルギーの和である。 $E_r$  は反跳する結像ガス原子の平均運動エネルギーであり、 $E_s$  は表面と熱平衡に達したときにリバウンドする原子のエネルギー(表面の温度を換算したエネルギーとしてよい)である。各々のガス種における accommodation coefficient  $a$  を表 2.2 に示す。ホッピングを繰り返すことでエネルギーを失ったガス原子は、このイオン化ディスクに捕捉されると、電界吸着原子を通して金属側に電子を受け渡し、正イオンとなる。この正イオンは、高電圧のかかったエミッタに反発されて、電気力線に沿って放射状に加速される。FIM は、放出されたイオンの初期速度が 0 に近いので、電界方向に加速された後も速度の分散が小さく、表面原子の直上で輝点となるので、スクリーンには先端の原子配列を示す分解能高い像が拡大投射される。



表 2.2 accommodation coefficient $a$

ガス種	金属	表面状態 or 吸着剤	$a$
He	W	清浄表面	0.020
	W	H <sub>2</sub>	0.041
	W	O <sub>2</sub>	0.185
	W	N <sub>2</sub>	0.040-0.064
	Mo	清浄表面	0.026
Ne	W	清浄表面	0.055
	W	H <sub>2</sub>	0.112
	W	O <sub>2</sub>	0.406
	W	N <sub>2</sub>	0.117
	Mo	清浄表面	0.055
	Fe	清浄表面	0.056
Ar	Mo	清浄表面	0.315
H <sub>2</sub>	W	H <sub>2</sub>	0.165

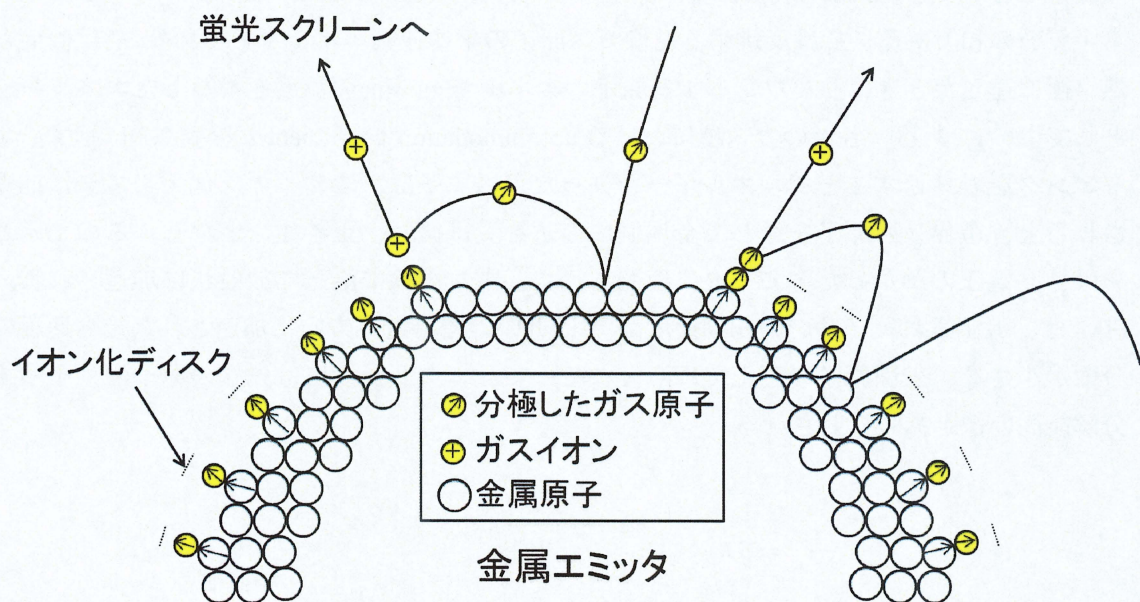


図 2.4 電界イオン化の原理

### 2-2-3 電界イオン顕微鏡の倍率と分解能<sup>11-12)</sup>

FIM の倍率は FEM の倍率と同様に  $M=R/pr$  である。また FIM の分解能は FEM に比べて高いため、識別可能な隣接する原子間距離で与えられる。図 2.5 に示すように試料エミッタ上の 1 点から出発したイオンが蛍光面で拡がる範囲  $\Delta y_s$  を試料表面上に換算した値、 $\Delta y/M$  を理論的に計算した結果を整理すると分解能は次式で与えられる。

$$\delta = \delta_0 + \left\{ 4 \left( \frac{\rho^2 r h^2}{2 \alpha e m F} \right)^{1/2} + 16 \left( \frac{\rho^2 r k T}{\alpha e F} \right)^{1/2} \right\} \quad (2.9)$$

ここで、 $\alpha$  :  $\sim 5$  の定数、 $M$  : イオンの質量、 $k$  : ボルツマン定数、 $e$  : 素電荷、 $T$  : イオン化直前の結像気体の温度、 $\delta_0$  : 結像気体分子の直径によって決まる項である。分解能は理論的に上式の主な 3 項からなり、 $\{ \}$  内第 1 項はハイゼンベルグの不確定性原理による速度のばらつきによる項、第 2 項は電離直前の結像ガスの温度によって決まる運動に基づく項で、エミッタ温度まで十分下がっている場合は第 1 項に比べて無視できる。実験的にエミッタ半径  $r$  及びエミッタ温度をかえて  $\delta$  の変化を求めると式(2.9)によく一致する。しかし、 $\delta_0$  の実験値は結像気体原子の直径によって決まる項であるが電界によって多少変化し、結晶面によっても異なる。FIM の分解能は高く、例えば 60 K で  $r \sim 500$  nm のタングステン(112)面の再近接原子間隔 0.247 nm で隣接する原子を分解することができる。

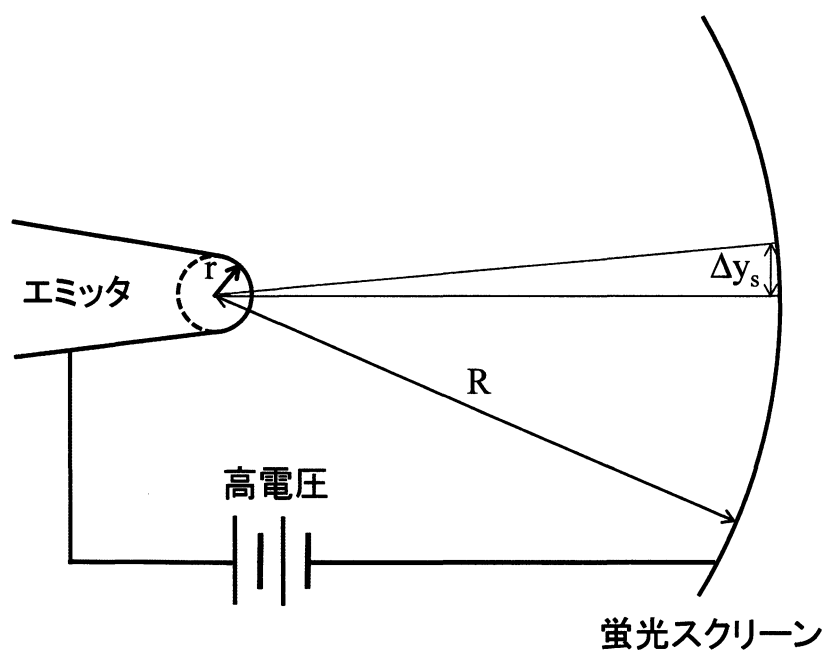


図 2.5 エミッタから放出されたイオンの軌道

#### 2-2-4 FIM 像から見積もるエミッタの曲率半径<sup>10-12)</sup>

試料エミッタの先端は巨視的には半球面に近いので、FIM により各結晶面の原子配列を示す像が対向電極の蛍光面に投射される。図 2.6 は一例としてタングステンの FIM 像と各結晶面のステレオ投影図の面指数を示す。

各結晶面のミラー指数はそれぞれの面を中心とする回転対称性および主要結晶面間の角度の比較、各結晶面の原子配列等から決定される。なお立方晶系の各結晶面間の角度  $\theta$  は各々の面指数を  $(h_1 k_1 l_1)$ 、 $(h_2 k_2 l_2)$  とすれば、

$$\cos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)} \quad (2.10)$$

で与えられる。

FIM 像における主要結晶面  $(h_1 k_1 l_1)$  の周囲の円形ステップ数  $N$  がその周辺の結晶面  $(h_2 k_2 l_2)$  の中心まで数え、その値を  $N$  とすれば、結晶面  $(h_1 k_1 l_1)$  の近傍の曲率半径  $r$  は図 2.7 に示すように

$$r = \frac{nS}{1 - \cos \theta} \quad (2.11)$$

で与えられる。ここで  $S$  は結晶面  $(h_1 k_1 l_1)$  のステップ高さである。例えばタングステンの場合、中心の結晶  $(011)$  面から  $\{112\}$  面の中心までの円形のステップの数を  $N$  とすればエミッタの平均曲率半径  $r_a$  は、

$$r_a = \frac{N}{1 - \cos 30^\circ} \cdot \frac{a}{2\sqrt{2}} \quad (2.12)$$

で与えられる。ここで、 $a$  は格子定数である。



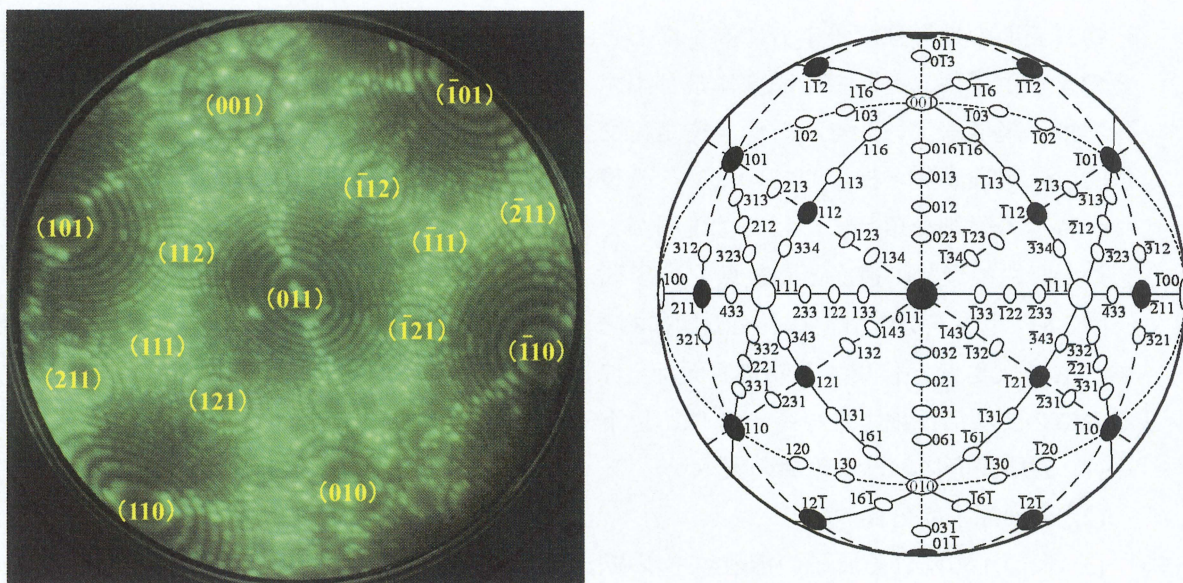


図 2.6 (左)タングステンの FIM 像(End Form)と(右)BCC 構造のエミッタの各結晶面のステレオ投影図

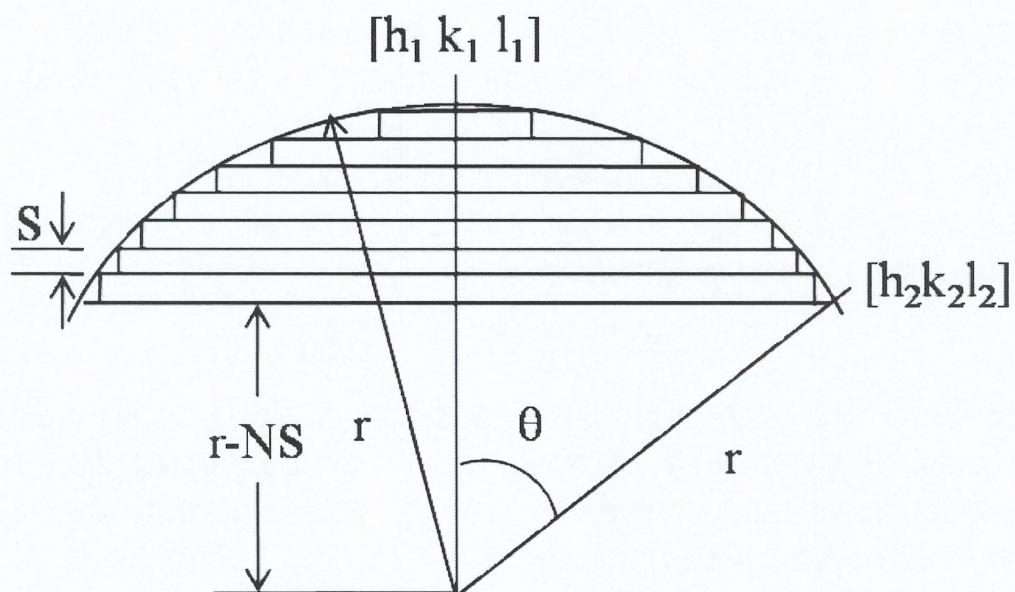


図 2.7 FIM 像からのエミッタの曲率半径  $r$  とステップ  $S$  の関係



## 2-3 電界蒸発現象<sup>10-12)</sup>

物質表面の電界強度が十分に高くなると、表面原子の電子が物質内部に移って電離し、そのまま正イオンとして空間中に飛び出す。これを電界蒸発と呼ぶ。初期の電界蒸発の理論では、鏡像ポテンシャルモデルや電荷交換モデルでの説明が提案されたが、いずれも定量的には実験事実と相違していた。その後、多くの研究者達によってモデルの修正がなされ、特定の詳細な項目については説明ができない部分も存在する。ここでは、物理的意味をつかむため理論の道筋と問題点を述べる。

図2.8は電界 $F$ が作用する表面近傍にある原子及びイオンのポテンシャルエネルギーを示す。電界強度 $F$ が作用する物質表面から原子が $n$  個の陽イオンとなって蒸発または脱離するのに必要な活性化エネルギー $Q_n$ は、以下の項目

- (1) 固体表面における電界の侵入
- (2) 表面原子の分極
- (3) 表面から離れる原子の電離エネルギーの変化

を無視すると、

$$Q_n = Q_0 - \frac{n^2 e^2}{4x_c} - neFx_c \quad (2.13)$$

となる。ここで、第一項 $Q_0$ は表面原子の結合エネルギー $\Lambda$ (表面サイトによって異なる)と、中性原子を $n$  個のイオンに電離するためのエネルギー $\sum_i I_i - n\Phi$ の和なので

$$Q_0 = \Lambda + \sum_i I_i - n\Phi \quad (2.14)$$

となる。第二項は、鏡像ポテンシャルエネルギー、第三項は印加電圧によるポテンシャルエネルギーである。 $x_c$ はポテンシャル障壁の山までの距離 $x_c = (ne/4F)^{1/2}$ であるから、(2.13)式は、

$$Q_n = Q_0 - \sqrt{n^3 e^3 F} \quad (2.15)$$

となる。よって、エミッタ金属から $n$  個のイオンとして電界蒸発するために必要な電界強度 $F_n$ は式(2.13)の $Q_n = 0$ となる条件から、

$$F_n \simeq \frac{(\Lambda + \sum_i I_i - n\Phi)^2}{n^3 e^3} \quad (2.16)$$

となる。ただし、ほとんどの金属および低融点金属に対して $n \simeq 2$ である。種々の金属について式(2.16)から計算値が与えられている。しかし、半導体のように電気抵抗の大きい物質では金属内部に浸入する電界が無視できなくなるので、更に複雑な計算が必要となる。表2.3に種々の金属の蒸発電界強度の実験値を示す。

金属エミッタの表面原子が低温で電界蒸発する場合、ステップの位置から順序正しく蒸発するため、パルス電圧で電界蒸発したイオンの質量を、飛行時間型質量分析計を用いて決定することができる。これを利用した装置がMüllerによって発明されたAtom Probe Field Ion Microscope (APFIM)であり、エミッタ表面の組成分析に利用されている。

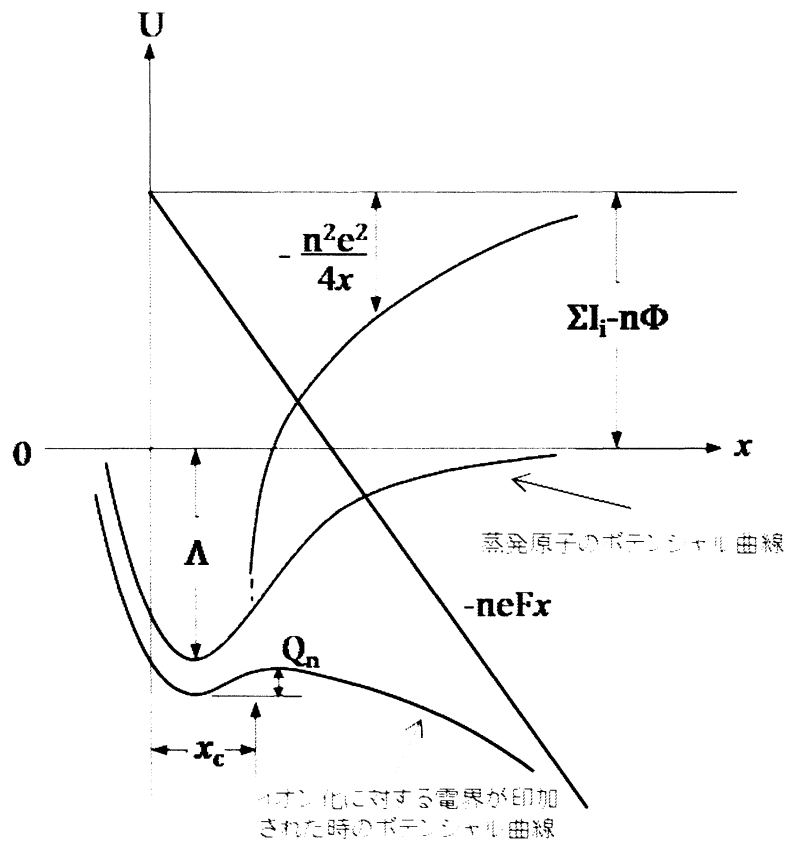


図 2.8 表面原子が電界蒸発する過程におけるポテンシャルエネルギー曲線  
(鏡像ポテンシャルモデルを用いた場合)



表 2.3 金属の蒸発電界強度の実験値

金属	蒸発電界強度[V/nm]
Be	34
Al	22
Si	30
Ti	25
Fe	36
Co	37
Ni	36
Cu	30
Zr	35
Nb	40
Mo	45
Ru	45
Rh	47
Ag	22
Ta	47
W	61
Re	48
Ir	50
Pt	47.5
Au	35

## 2-4 電界電離イオンの放出電流<sup>11)</sup>

強電界によってエミッタ先端のイオン化部に供給されるガス分子の量は一般的に次式によって与えられる。

$$S = \frac{AP}{2k} \sqrt{\frac{\alpha}{M} \frac{F}{T}} \quad (2.17)$$

ここで、 $A$  はイオン化領域の表面積、 $P$  は原料ガス圧力、 $F$  は電界強度、 $T$  はエミッタ温度である。また、 $\alpha$ 、 $M$  は原子の分極率と質量、 $k$  はボルツマン定数である。エミッタの電界が十分高く、入射する結像ガスがすべて電離する場合のイオン電流は、式(2.17)から、

$$I_{ion} \approx eS = \frac{eAP}{2k} \sqrt{\frac{\alpha}{M} \frac{F}{T}} \quad (2.18)$$

となる。ここで、 $e$  は電子の電荷である。

## 2-5 エミッタテーパー角と放出イオン電流の関係<sup>14-19)</sup>

ここではエミッタのテーパー角と放出イオン電流の関係について述べる。Sugiyama らはシミュレーションを用いてエミッタ先端近傍のガス捕獲領域の計算を行った。その結果、図 2.9 に示すテーパー角  $\theta$  が小さいほど、ガス分子捕獲領域は広がり、放出イオン電流は増加すると報告している。また、Kishimoto, Morikawa らは、 $\theta$  が小さいほど放出電流が大きくなることを実験的に証明した。以下にガス分子捕獲領域の理論を示す。

一般に、電界  $F$  中のガス分子は分極ポテンシャルエネルギー  $U_{PPE}$  を持っており、次式で表される。

$$U_{PPE} = -\frac{1}{2}\alpha F^2 \quad (2.19)$$

ここで、 $\alpha$  はガス分子の分極率である。種々のガス分子の分極率を表 2.47 に示す。また温度  $T$  でのガス分子は、熱平衡エネルギー  $U_{PEE}$  を持っており、1 自由度あたり次式で与えられる。

$$U_{PEE} = \frac{1}{2}kT \quad (2.20)$$

ガス分子捕獲領域は、

$$|U_{PPE}| > |U_{PEE}| \quad (2.21)$$

の条件を満たす領域である。一度この領域に入射したガス分子は、エミッタに引き寄せられこの領域から出ることはいない。捕獲されたガス分子は、ホッピングを繰り返し最終的に電界電離され放出されるため、放出イオン電流は、ガス分子捕獲領域の大きさに依存している。またエミッタ先端からシャンクにかけての電界の減衰はエミッタシャンクの形状に大きく依存するため、エミッタシャンクの形状は放出イオン電流を決定する重要な要因である。

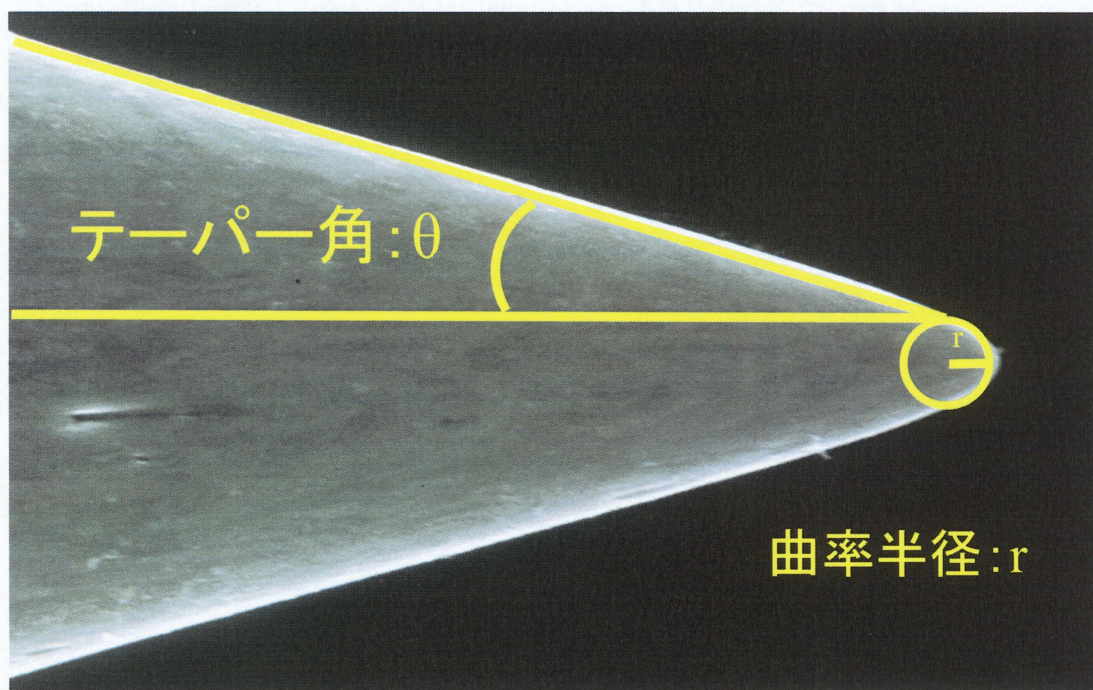


図 2.9 エミッタのテーパ角と曲率半径

表 2.4 ガス分子の分極率(分極エネルギーは最良像電界を用いて算出)

ガス種	分極率 $\alpha$ [meV · nm <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> ]	最良像電界 [V/nm]	分極エネルギー [meV]
He	0.143	44	138
Ne	0.275	35	168
Ar	1.14	18.5	195
Kr	1.75	14	171
Xe	2.78	11	168
O <sub>2</sub>	0.412	14.5	43
N <sub>2</sub>	0.607	16.5	83
CO <sub>2</sub>	2.6	-	-
H <sub>2</sub>	0.551	22	133



## 2-6 GFIS の理想先端形状<sup>3)</sup>

GFIS エミッタの欠点である放射角電流密度を増大させるために、先端の理想形状モデルは、Kalbitzer によって提唱された。図(a)は GFIS 技術の初期の研究で用いられた標準的エミッタ先端形状のモデルであり、先端の直径は~100 nm である。それに対し、図(b)は Supertip と呼ばれる GFIS の理想形状で、標準的なエミッタの先端に直径~1 nm の半球状突起が形成されている。この形状を満たすことで、イオンビームの開き半角は 30°から 1°に集束される。ここで、放射角電流密度  $dI/d\Omega$  は放出イオン電流  $I$  とイオンビームの立体角  $\Psi$  を用いて以下の式で与えられる。

$$\frac{dI}{d\Omega} = \frac{I}{\Psi} \quad (2.22)$$

さらに式(2.10)をビーム開き半角  $\alpha$  を用いて表すと、

$$\frac{dI}{d\Omega} = \frac{I}{\alpha^2 \pi} \quad (2.23)$$

と書くことができる。ここから、放射角電流密度は開き半角  $\alpha$  の二乗に反比例して大きくなることが判る。Supertip 形状を満たす場合、放射角電流密度は 30  $\mu\text{A}/\text{sr}$  に達すると予測されており、LMIS(30  $\mu\text{A}/\text{sr}$ )と同等の値となる。

さらに、イオンビームの集束はビームの輝度にも同様に影響を与える。輝度  $L$  は、放射角電流密度  $dI/d\Omega$  をイオン化領域の表面積  $A$  で割ったものなので、式(2.24)で表わされる。

$$L = \frac{I}{A \cdot \Psi} = \frac{I}{A \cdot \alpha^2 \pi} \quad (2.24)$$

Supertip エミッタの輝度は、標準的エミッタと比べて 1000 倍以上になると報告されている。

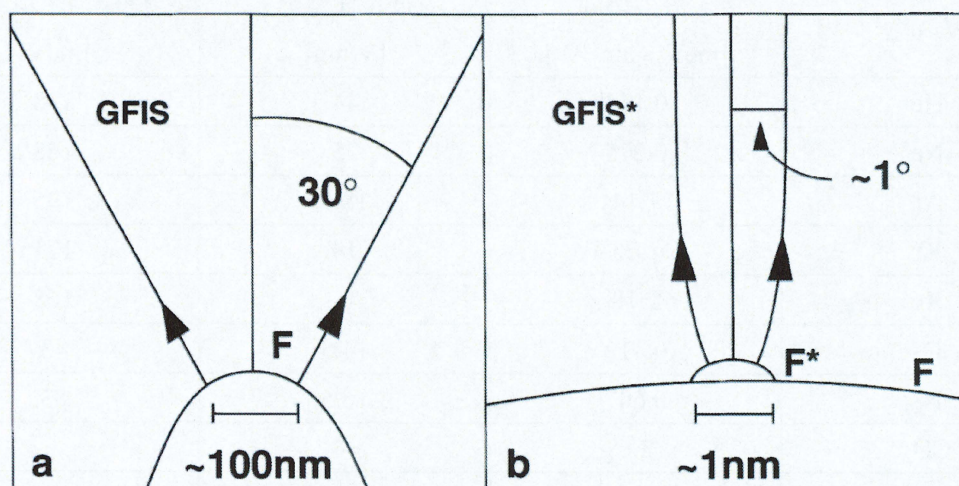


図 2.10 GFIS エミッタの形状モデル。

(a)標準的なエミッタ先端形状,(b)理想形状“Supertip”。

## 2-7 一般3次元境界電荷法

本研究の遂行にあたり、エミッタの局所電界を数値計算するために用いた一般三次元境界電荷法について説明する。一般三次元境界電荷法は、忠実に電極形状を再現することができ、電界を求める際に電位の微分を経由しないため、高精度な計算が可能である。また、電極の寸法比が極端に異なる場合でも電位・電界計算が可能であり、本研究で求める数十mmオーダーの陽極と陰極表面における原子との計算にも対応することができる。

原理について説明する。まずPCのプログラム上で平面、円盤面、球体、円筒面、円錐面、トーラス面の六つの基本モデルを組み合わせて電極形状を作成する。さらに、各電極を任意の数に分割し、境界条件を与えて各要素に電位を割り当てる。モデルは全て導体であるため、各要素の電位、電荷密度をそれぞれ  $V_1, V_2, \dots, V_m, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$  とすると次式の関係が成立する。

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \dots & \rho_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \rho_{n1} & \dots & \rho_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \vdots \\ \sigma_n \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

ここで、各係数  $\rho_{11}, \rho_{12}$  等は導体の形状や配置だけによって定まる係数で、これらを電位係数(coefficient of potential)という。この電位係数マトリクス  $P$  から

$$P = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \dots & \rho_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \rho_{n1} & \dots & \rho_{nn} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

逆マトリクス  $P^{-1}$  を計算し、

$$P^{-1} = \frac{1}{|P|} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \dots & \rho_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \rho_{n1} & \dots & \rho_{nn} \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

要素ごとの電荷密度  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$  を求めることができる。

$$\frac{1}{|P|} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \dots & \rho_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \rho_{n1} & \dots & \rho_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \vdots \\ \sigma_n \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

真空中における導体外部の電界  $E$  は、真空の誘電率  $\epsilon_0$  を用いて

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (2.29)$$

と表されるので、(2.29)式から各要素にかかる電界を計算できる。このように、要素数を任

意に決めることができるため、影響力の少ない部分は分割数を少なくし、計算量を少なくすることができる。

## 2-8 飛行時間型質量分析(ToF)法の原理と電界電離イオンのエネルギー幅<sup>12, 20)</sup>

本節では、GFIS 上で電界電離した Ne ビーム中における多価イオン及び同位体の存在比を調査するために用いた飛行時間型質量(ToF)法とリフレクトロンの原理について説明する。

2-2-1 で述べたように、針状の金属エミッタ先端に正の強電界を印加した時、そこに入射した希ガス原子は金属表面近傍で電離し、陽イオンとなる。イオン化された希ガス原子はエミッタの正の高電圧により加速され、検出器に到達する。ToF 法は、このイオンビームの飛行時間を計測し、ビームの質量電荷比を求める手法である。ToF 法の模式図を図 2.11 に示す。イオンの持つエネルギー $Q$ は、イオンの価数 $n$ とエミッタ～検出器間の電圧差 $V$ から

$$Q = neV \quad (2.30)$$

と表される。ここで $e$ は素電荷量 $1.6 \times 10^{-19}$  [c]である。

また、放出されたイオンの持つ運動エネルギー $K$ は

$$K = \frac{1}{2} mu \left( \frac{L}{t} \right)^2 \quad (2.31)$$

となる。ここで、 $m$ はイオンの質量数、 $L$ [m]は飛行距離、 $t$ [s]は飛行時間、 $u$ は原子質量単位で $1.66 \times 10^{-27}$  [kg]である。(2.30)、(2.31)式より

$$neV = \frac{1}{2} mu \left( \frac{L}{t} \right)^2 \quad (2.32)$$

となる。(2.32)式から、質量電荷比は

$$\frac{m}{n} = \frac{2eV}{u} \left( \frac{L}{t} \right)^2 \quad (2.33)$$

と求まる。

しかし実際には、エミッタよりも数 nm 上でイオン化しているため、イオンが持つエネルギーは計算値よりも僅かに小さい。そして、そのイオン化領域は 0.015 ～ 0.025 nm の厚みを持っており、ビーム中には、異なる初期エネルギーを持ったイオンが含まれてしまう。

一般的に、GFIS から放出されるイオンビームのエネルギー分布の半値幅は $\leq 1$  eV として知られている。しかし、この初期エネルギーの広がりにはリフレクトロンを用いることによって補償することができる。それ故、リフレクトロンを搭載した ToF 計測は、直線型のものに比べて、高い分解能で計測を行うことが可能である。

リフレクトロンの模式図を図 2.12 に示す。リフレクトロンは数段の電極で構成されており、2 次イオンの発散を防ぐためのメッシュ電極が前段に備えられている。各電極間は同じ



抵抗値の抵抗が接続されており、これをレジスタチェーンと呼ぶ。両端の電極に電圧を印加することで、各電極間に均一な電位差が生じ、線形な電場が作られる。この電場内に入射したイオンは、同一の質量電荷比を持つ場合、初期エネルギーが大きなイオンは深い位置で、初期エネルギーが小さなイオンは浅い位置で偏向されて MCP に到達する。このように初期エネルギーの差によって生じる飛行時間の差を低減することができる。

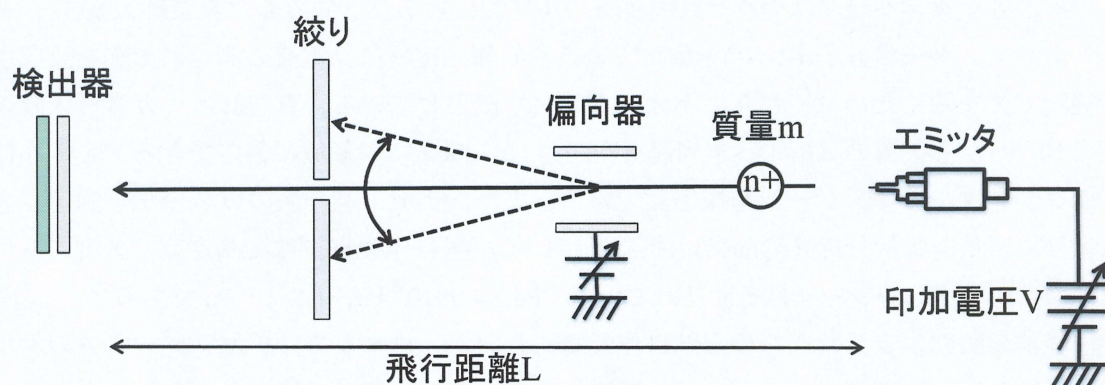


図 2.11 飛行時間型質量分析(ToF)装置の模式図

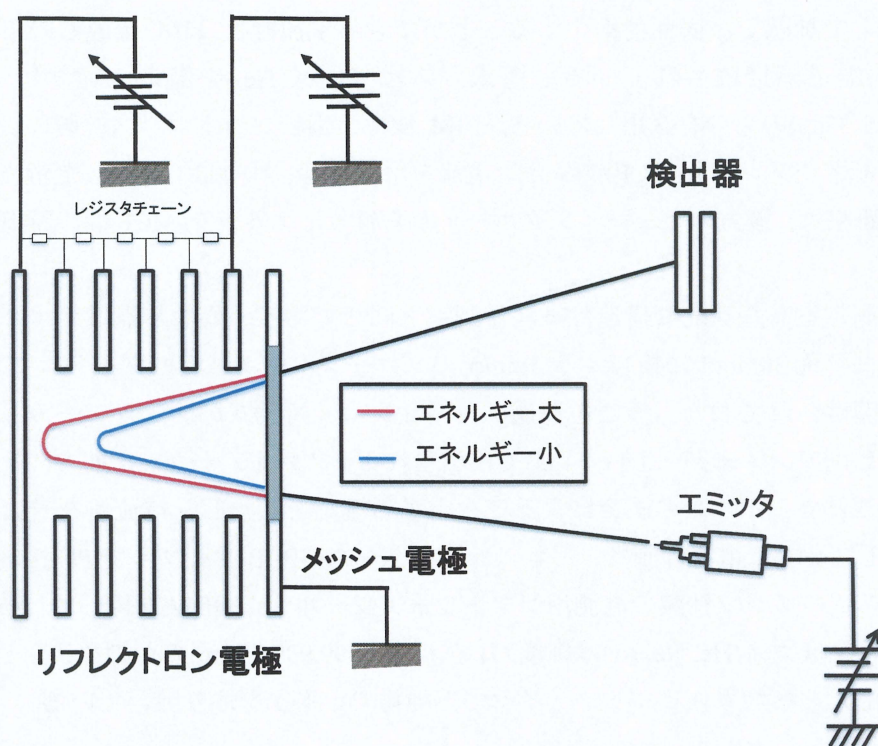


図 2.12 リフレクトロンの模式図



## 第3章 実験装置の構造及びエミッタ試料作製方法

### 3-1 電界誘起酸素エッチング及び電流測定装置

Supertip エミッタの作製と電流安定度測定を行った実験装置を図 3.1 に示す。実験装置は試料作製室、電流測定室、試料ストッカーの三つのステンレス製のチャンバーで構成されている。各チャンバー間はそれぞれカットバルブで仕切られ、独立した真空排気系(ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ)を備えている。電流測定室は、電流の測定に影響を及ぼす不純物ガスを除くために、さらにイオンポンプを使用している。真空計は、ガス導入時の圧力  $10^{-3}$  Pa から装置の目指すべき到達真空圧力  $10^{-8}$  Pa までの領域に対応できるアネルバ社製のクリスタルイオンゲージを採用している。また、チャンバー内のガス分圧を測定できるように四重極質量分析計(Qmass)も搭載している。試料作製室、電流測定室、試料ストッカーのベースプレッシャーはそれぞれ  $2.0 \times 10^{-8}$  Pa、 $4.0 \times 10^{-8}$  Pa、 $1.5 \times 10^{-7}$  Pa である。

電界誘起酸素エッチングを行う試料作製室において、エミッタはチャンバー中央のホルダー受けリングに固定され、ジンバル機構による角度微調整が可能である。エミッタの温度は He クライオスタットを用いて最下 35[K]まで冷却可能であり、温度調節器によって 35 ~ 300K の間で固定が可能である。温度のモニタリングはホルダー受け側面に取り付けた金-鉄クロメル熱電対で行う。さらにホルダー受けにはエミッタのタングステンワイヤを通電することで加熱し、表面清浄化することができる電流源と FIM 像観察のための高圧電源(+30kV)端子が接続されている。導入ガスは  $O_2$  と He を備え、純度は G1 グレード(99.9995 %up)のものを採用している。FIM 像は、浜松フォトニクス社製のシェブロンマイクロチャネルプレート(MCP)でイオン電流を増倍させ、対向して配置した蛍光板に投影させる。像観察は、後方のビューイングポートから行う。エミッタ-MCP 間の距離は 50mm である。

電流測定室も基本的な構造は試料作製室と同じである。異なる点は、エミッタ先端から見て開口半角 30mrad に相当する 3mmφ のプローブホールが浜松フォトニクス社製の MCP 中央に開けられており、そこを通過したイオンは、可動式のファラデーカップと Keithley 社製のピコアンメーター(type-6485)で検出される。ファラデーカップ前方にリペラ電極を設置することで、イオンの衝突による二次電子の流出を阻止し、電流値を最大限利用できるようにしている。電流計測は、ピコアンメーターを GP-IB ケーブルで PC 接続し、ナショナルインスツルメンツ社製の計測用ソフトウェアツール LabVIEW を用いて行った。FIM のための各種結像ガス(He, Ne, Ar)は純度 G1 グレード(99.9995 %up)のものを使用し、ガス導入ラインに備えられたガスピュリファイヤで不純物( $O_2$ ,  $H_2O$ )を取り除いている。



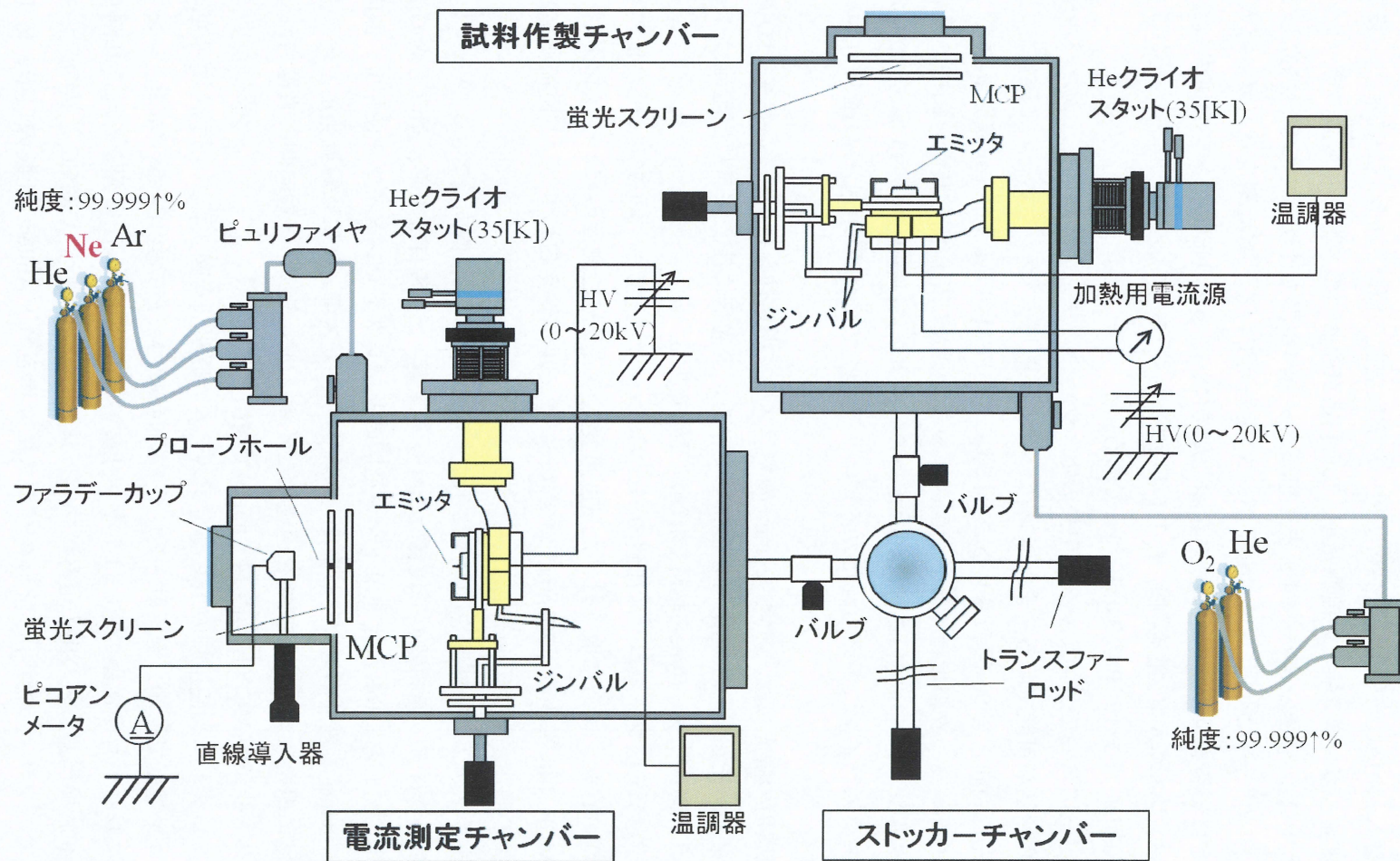


図 3.1 電界誘起酸素エッチング及び電流測定装置



### 3-2 飛行時間型質量分析(ToF)装置

電界電離 Ne の飛行時間型質量分析で用いた実験装置の概略図を図 3.2 に示す。実験装置は試料準備室、ガス導入室、電流測定室、ToF 測定室の 4 つのステンレス製のチャンバーで構成されている。各チャンバー間はそれぞれカットバルブで仕切っており、独立した真空排気系(ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ)を備えている。電流測定室とガス導入室は、電流の測定に影響を及ぼす不純物ガスを除くために、さらに NEG ポンプを使用している。試料準備室、ガス導入室、電流測定室、ToF 測定室のベースプレッシャーはそれぞれ  $1.0 \times 10^{-7}$  Pa、 $8.0 \times 10^{-6}$  Pa、 $1.5 \times 10^{-8}$  Pa、 $7.0 \times 10^{-8}$  Pa である。

電流測定室において、エミッタは中央のホルダー受けリングに固定し、ジンバル機構による角度微調整が可能である。またジンバルはロータリープラットフォームに固定しており、エミッタ先端の向きを 90°回転させることによって、FEM、FIM 及び ToF を選択することが可能である。エミッタ温度は電界誘起酸素エッチング及び電流測定装置と同様の機構で制御・モニタリングを行っている。FIM のための各種ガスには純度 99.9995 % up のものを使用し、ガス導入ラインに備えられたガスピュリファイヤで不純物( $O_2$ ,  $H_2O$ )を取り除いている。

FEM 観察用の蛍光板は、直径 92 mm のガラス板に導電性を持たせるための ITO 膜をコーティングし、その上に蛍光塗料を塗布している。蛍光板に流入する放出電流は Keithley 社製のピコアンメーター(type-6485)で計測が可能である。

FIM 観察は、浜松フォトニクス社製のシェブロンマイクロチャネルプレート(MCP)でイオン電流を増倍させ、後方に取り付けた角度可変式のミラーで側面のビューイングポートから行う。MCP には開口半角 30 mrad のプローブホールが備えられており、電流測定装置と同様に電流の測定が可能である。

ToF 測定システムの概略図を図 3.3 に示す。イオンの集束と偏向はアインツェルレンズ、3 段の偏向器で行う。偏向器の一段目はチョップ電極、2, 3 段目は水平、垂直方向の偏向器として使用している。ToF 測定室はトヤマ社製のリフレクトロンタイプを使用し、偏向器の後段には 3 mmφ の差動排気絞りが備えられており、ガス導入時には電流測定室よりも 2 桁低い真空値に保たれている。絞りを通過したイオンはエミッタと対向側に設置された浜松フォトニクス社製の MCP(有効径 14.5 mmφ)で検出される。

次にリフレクトロン使用時の ToF 測定システムの概略図を図 3.4 に示す。角度可変式のリフレクトロン電極でイオンを反射させ、その対向側の MCP で検出する。MCP、レンズ、偏向器、リフレクトロン電極の電圧はトヤマ社製の 6 系統直流高圧電源をそれぞれ割り当てている。MCP 検出器からの出力信号はプリアンプにて増幅され、ORTEC 社製のディスクリミネータにてアナログからロジックパルスに変換され、Agilent 社製の Time to Digital Converter (TDC)により飛行時間を計測している。



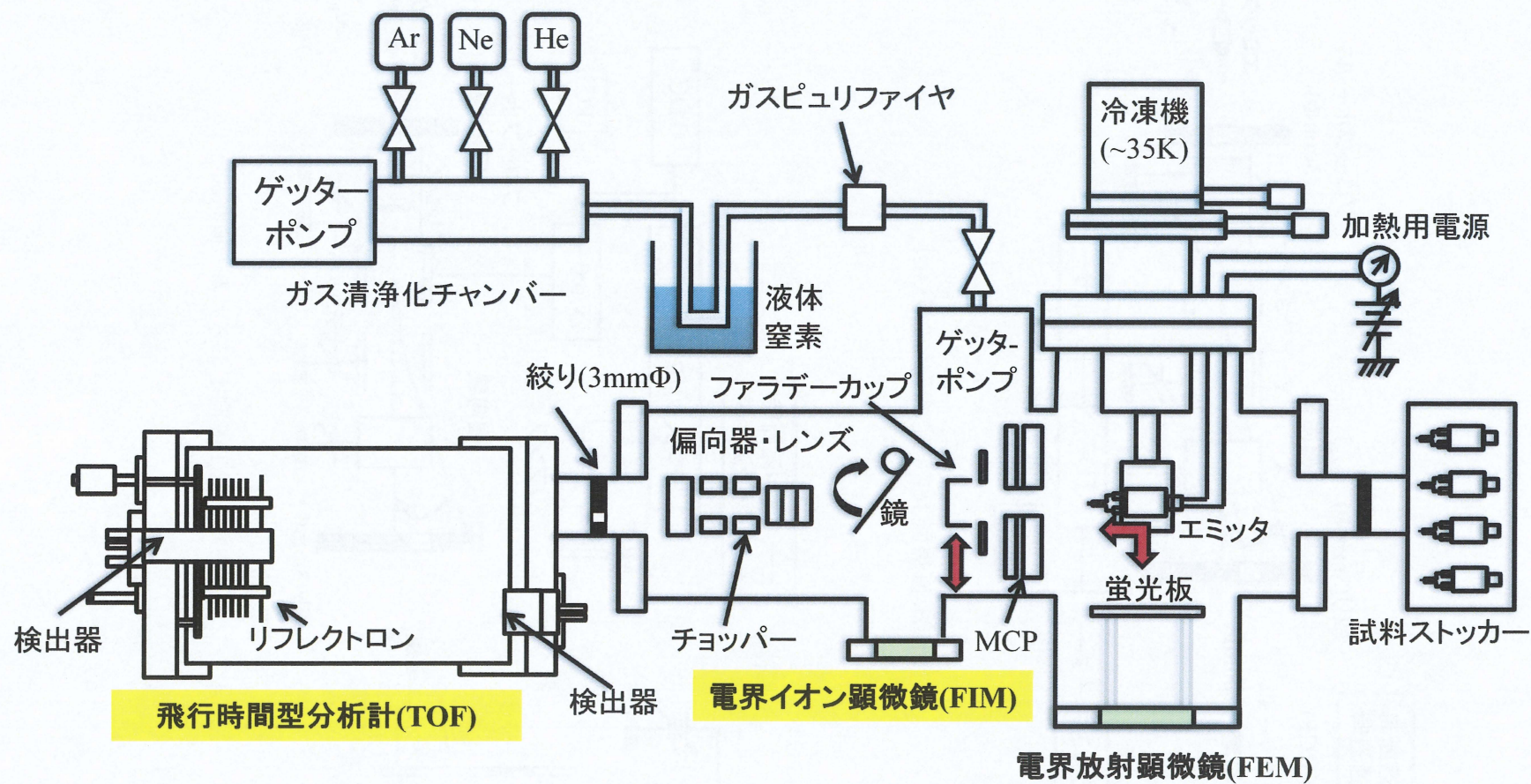


図 3.2 飛行時間型質量分析(ToF)装置



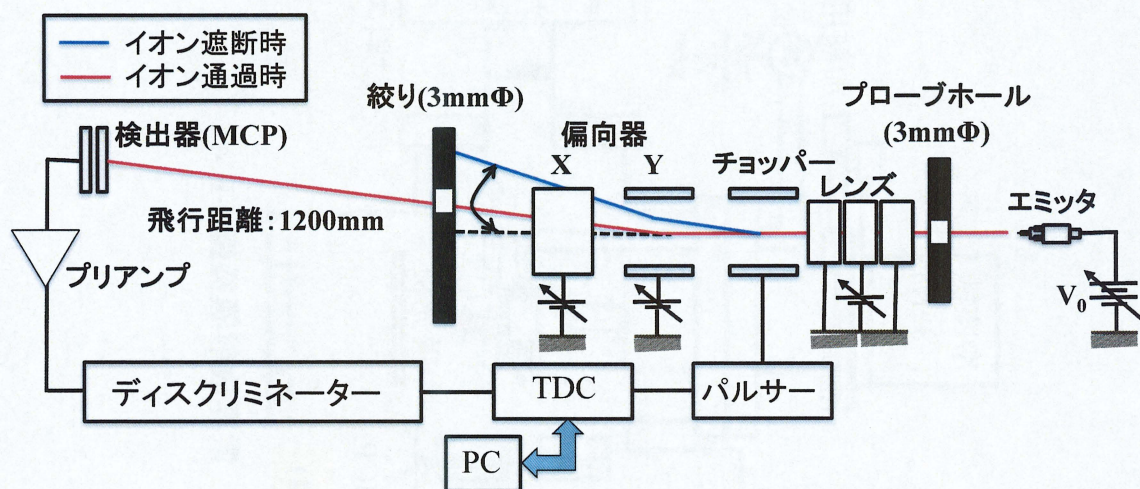


図 3.3 直線型 ToF 測定システムの概略図

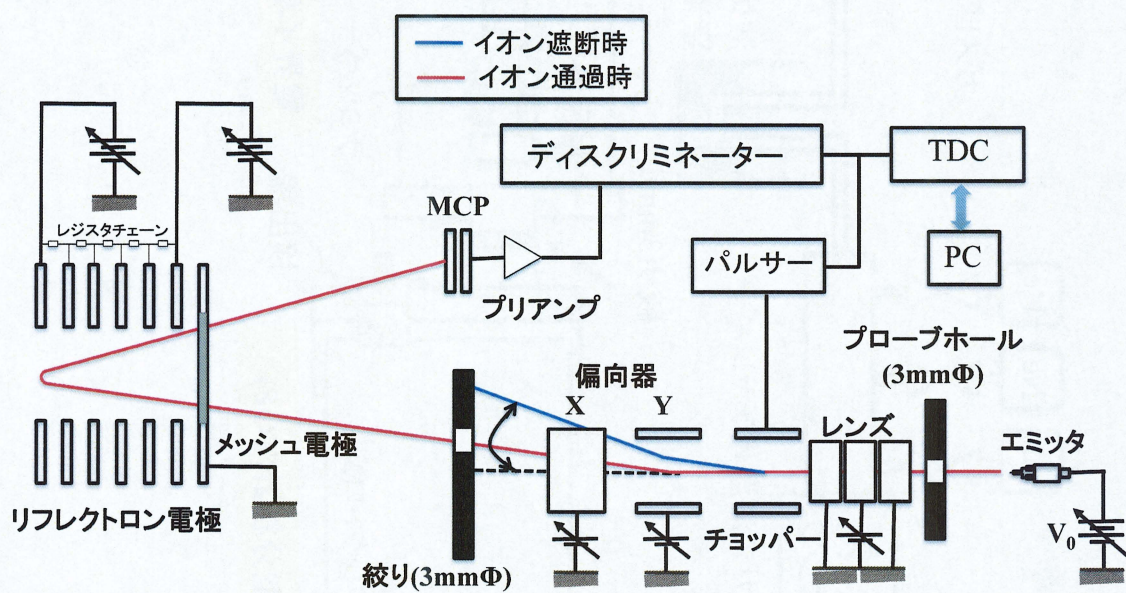


図 3.4 リフレクトロン型 ToF 測定システムの概略図



### 3-3 エミッタ試料作製

#### 3-3-1 タングステンエミッタの作製

GFIS エミッタの金属材料には、すべての希ガスがイオン化できるように蒸発電界が高く、かつエミッタ先端にナノ突起構造を作製するための熱処理に耐えられる高融点材料が条件となるため、一般的にタングステンが使用されている。また Supertip エミッタを作製するためには、ナノ突起の下地となる曲率半径 100nm 程度の針状エミッタが必要となる。本節では、Supertip エミッタのベースとなるタングステンエミッタの作製について述べる。

試料ホルダーの概略図を図 3.5 に示す。固定用支持線として直径 0.15 mm の多結晶タングステンヘアピンを用い、このヘアピンの先端にエミッタ試料として単結晶タングステン (111)ワイヤをスポット溶接する。タングステンヘアピンは試料を支持するとともに、通電することにより試料を加熱する役割を持つ。このエミッタ先端を電解研磨法により針状にする。電解研磨の概略図を図 3.6 に示す。研磨溶液である 5 mol/L の NaOH 溶液に W<111>エミッタを 0.5 mm 浸し、固定する。これが研磨時のアノードとなる。それに対して、カソードは Au ワイヤを輪にしたものを使用した。エッチング電圧は DC+5V で、図中の矢印は、電流の流れる向きを示している。図 3.7 はエッチング後のエミッタ先端の SEM 像である。

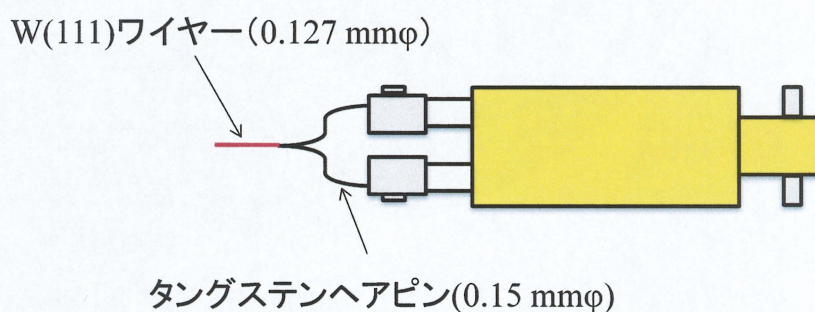


図 3.5 試料ホルダーの模式図



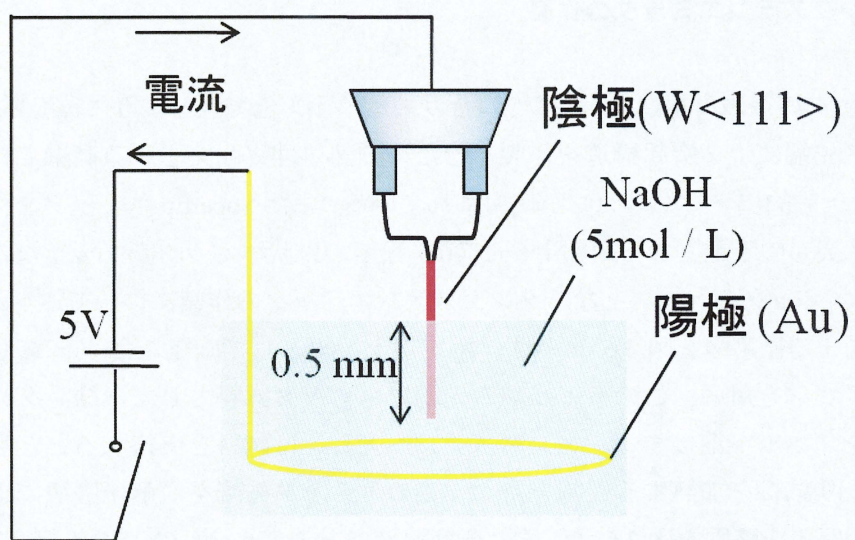


図 3.6 電解研磨装置の概略図

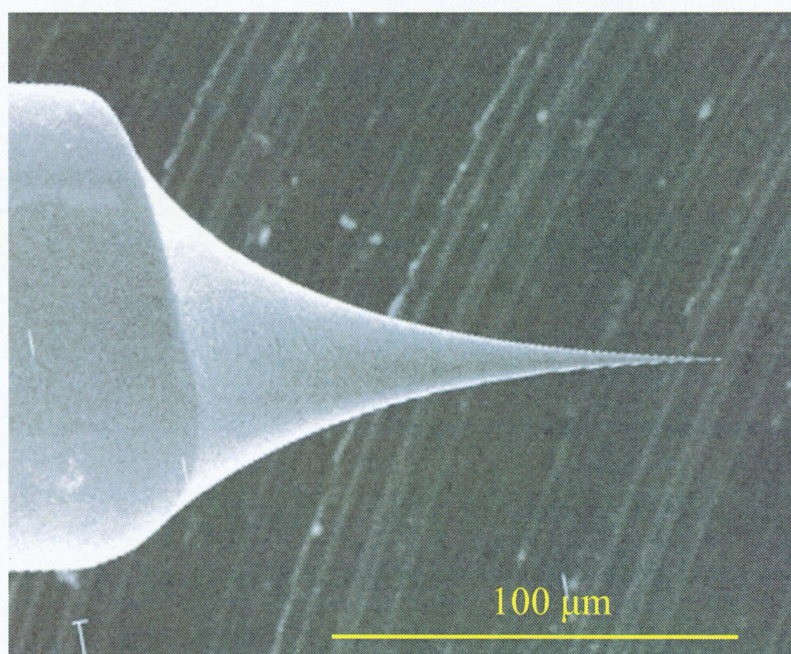


図 3.7 電解研磨後のエミッタ先端の SEM 像



### 3-3-2 電界誘起酸素エッチング

電界誘起エッチング法は、Rezeq らによって報告されており、FIM 観察中に追加的に  $N_2$  ガスを導入する事で、エミッタ自身を化学的にエッチングする手法である<sup>22)</sup>。また、Mizuno は  $N_2$  の代わりに  $O_2$  を導入する事でも、タングステンエミッタをエッチングできるという事を報告し<sup>23)</sup>、この手法は電界誘起酸素エッチング法と呼ばれている。Sugiura は、この電界誘起酸素エッチング法を利用し、標準的な針状エミッタの先端に半球上の突起を作製することで図 3.9 に示すような Supertip の作製に成功した<sup>5, 27)</sup>。

Sugiura によって提唱された電界誘起酸素エッチングの進行過程を図 3.9 に示す。He-FIM 観察時に  $O_2$  を導入すると、He と  $O_2$  はエミッタの高電界により分極し、エミッタ先端に引きよせられる。エミッタ先端において、イオン化電界強度の大きい He は吸着するのに対し、 $O_2$  はエミッタ先端上空でイオン化してしまう(図 3.9 (a))。しかし、エミッタのシャンク部では電界が低いので、 $O_2$  はシャンク部に吸着する。この  $O_2$  が吸着した領域では、エミッタ材料の W と  $O_2$  が化学反応し、タングステン酸化物( $W_nO_m$ )が形成される。この  $W_nO_m$  は蒸発電界が小さいため、徐々に電界蒸発が起こりはじめる(図 3.9 (b))。この時、赤丸で囲った部分では局所的に電界の増強が起こり、次第に金属 W の電界蒸発が起こりはじめる。この断続的な  $W_nO_m$  と金属 W の電界蒸発が進行することで、先端は先鋭化されていく(図 3.9 (c))。さらに赤丸で囲った先端でも電界蒸発が起こるため、最終的に先端には回転対称な突起構造ができる(図(d))と考えられている。

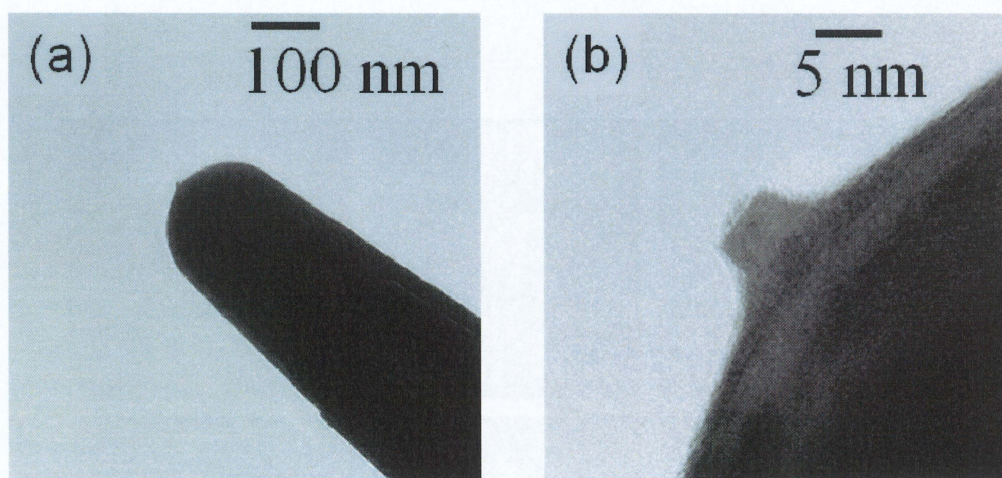


図 3.8 Sugiura が作製した Supertip エミッタの TEM 画像。

(a)倍率 100nm, (b)倍率 5nm。



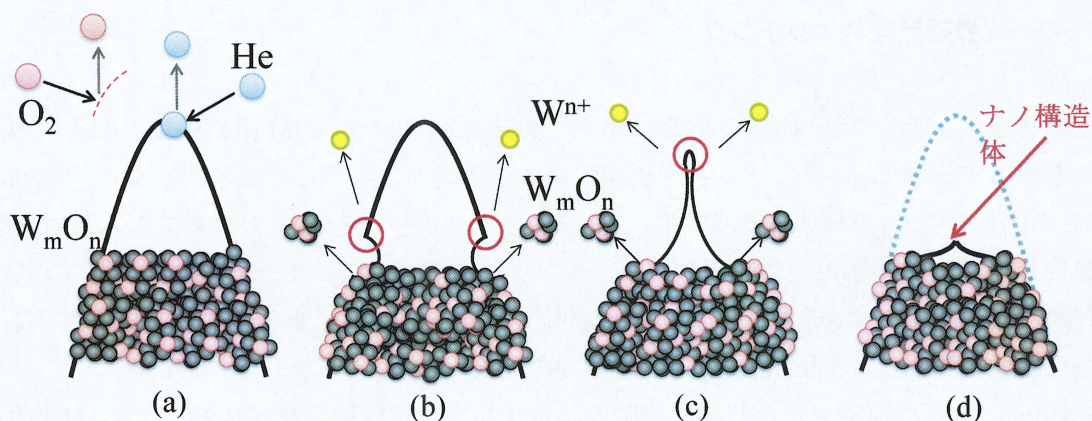


図 3.9 電界誘起酸素エッチングの進行過程モデル。

実験に用いた Supertip エミッタの作製手順について説明する。3-3-1 で作製したタングステンエミッタを超高真空の試料作製チャンバー内に導入し、通電加熱の低温アニールによって表面についた不純物を取り除く。その後、FIM によってエミッタ表面を観察するために、エミッタ温度を $\sim 35\text{K}$ まで冷却し、He ガスを  $10^{-4}\text{Pa}$  程度導入する。正の高電圧を印加し、FIM 像が観察できる電圧値に固定する。図 3.10 (a)は  $W<111>$  エミッタの結晶構造を反映した FIM 像である。次にエミッタ温度を  $100\text{K}$  に設定し、 $O_2$  を  $10^{-4}\text{Pa}$  程度導入する。酸素導入直後の FIM 像を図 3.10 (b)に示す。時間の経過とともに徐々に He の結像領域が縮小し(図 3.10 (c) ~ (d))、最終的には突起構造を反映した図 3.10(e)のような FIM 像が得られる。ここでエミッタ温度を再び $\sim 35\text{K}$ に戻し、 $O_2$  の導入を止める。 $O_2$  が排気されると図 3.10 (f)に示したような FIM 像が得られる。

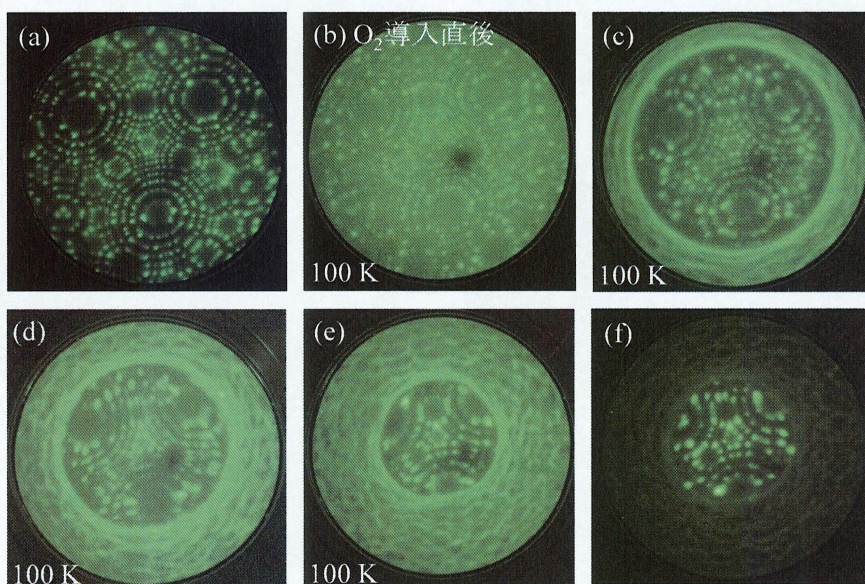


図 3.10 電界誘起酸素エッチングの進行過程



### 3-3-3 リモルディング

GFIS エミッタ作製法のうち最もよく知られているのがリモルディング法である。Supertip 形状とは異なるが、エミッタ表面にナノピラミッド構造体を作製し、放射角電流密度を向上させることができる。

Bettler と Charbonnier は、金属 tip に強電界を与えたまま加熱すると、多面体形状にビルドアップするというを発見した。また Crew らは、先端が鈍くなった電子源を修復させるために、このビルドアップ現象を利用することを提案した。そのため、この手法はリモルディング法と呼ばれるようになった。そして、Shimoyama はリモルディングを行った単結晶 W<111>エミッタは、非常に大きい放射角電流密度( $dI/d\Omega$ )を持つということを見出した<sup>24)</sup>。このような背景から、リモルディング法はイオン源の作製に応用されており、ALIS 社によって開発された He イオン顕微鏡にも搭載されている。<sup>16)</sup>

実験に用いたエミッタについて述べる。3-3-1 で作製したタングステンエミッタを超高真空装置内に導入し、通電加熱の低温アニールによって表面についた不純物を取り除く。その後、エミッタに負の電圧を印加し、FEM によって表面状態を観察する。図 3.11(a)は W<111>エミッタの結晶構造を反映した FEM 像である。ここで再度、通電加熱によって加熱すると図の(211)面がファセッティングし、(111)をビルドアップさせる。図 3.11(b), (c)はリモルディング処理後の FEM 像と FIM 像である。また、図 3.12 はリモルディング処理後の先端原子構造を模式的に図示したものである。ピラミッド形状をしているため、先端から(011), (110), (101)方向に伸びる電界の高い稜線が FIM 像からも確認できる。

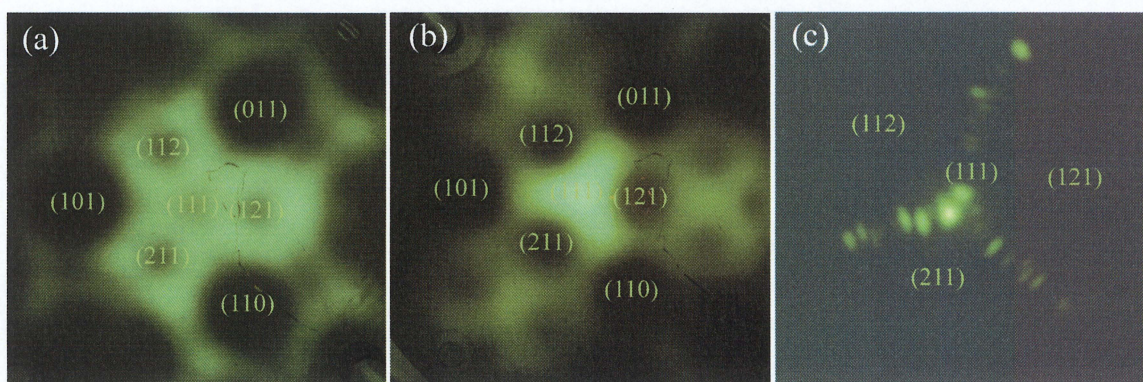


図 3.11 リモルディング法による(111)のビルドアップ。  
(a)処理前の FEM 像。(b)処理後の FEM 像。(c)処理後の FIM 像。



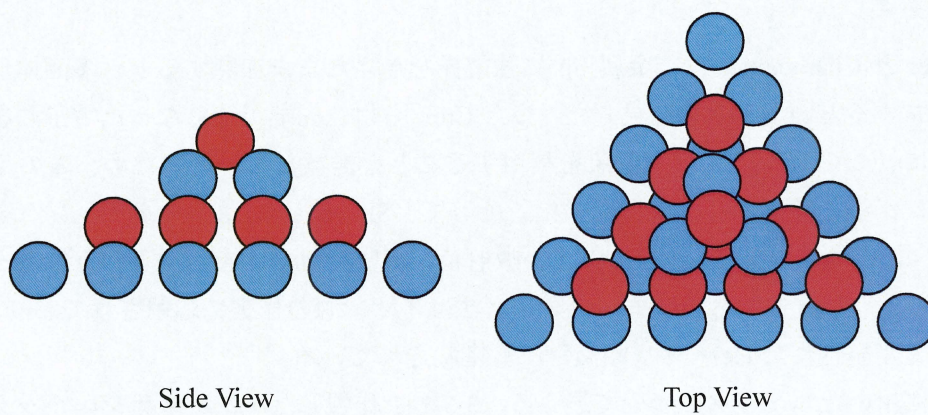


図 3.12 リモルディング処理によるエミッタ先端のナノ構造体



## 第4章 Supertip エミッタの Ne イオン電流安定度及び寿命

GFIS の電流の安定度は、SIM の明度のばらつきやスパッタの精度、インプラントの飛程に大きく関わるため、非常に重要なパラメータである。微細加工への用途に期待されている Ne-GFIS は、電流を効率良く得るためにトライマー終端での使用が望まれているが、リモルディングによってナノピラミッド構造を作製したエミッタの放出電流の安定度は実用化レベルに至っていない。Notte らが行った実験では、トライマー終端した Ne-GFIS の放出電流の変動率は 30 % よりも大きいことを報告している<sup>25)</sup>。昨年 Okawa は、モノマー終端したリモルディングエミッタの Ne イオン電流は 500 秒間ではあるが 3.8% の安定した変動であることを報告した<sup>26)</sup>。しかし、トライマー終端したエミッタに比べ、電流値が 1/3 程度に小さくなるという欠点が挙げられている。

また GFIS の性能において、エミッタの長寿命化も求められている。半導体の製造現場では、FIB 装置を数時間に渡って稼働させているため、エミッタの寿命が長いほどその実用的価値は大きい。一般的に、エミッタの寿命は電流の安定度に大きく左右され、使うガス種によってその特徴は異なる。He-GFIS は数% 程度の電流変動を数日間維持できるため、その寿命は主に放電によって決まる。しかし、Ne-GFIS の場合、動作電圧が He よりも低いため、不純物ガスの吸着の影響を受けやすく、電流値が減少してしまうことや変動率が維持できなくなることによって寿命を迎えてしまう。

本章では、電界誘起酸素エッチング法によって W<111>エミッタ上に半球状突起を作製し、電界蒸発によってトライマー終端させた Supertip の Ne イオン電流安定度及び寿命の特性について述べる。



#### 4-1 放出イオン電流-印加電圧特性

放出イオン電流に対する印加電圧の特性はエミッタにとって基本的なパラメータであり、電流の安定度及び寿命を計測する上では、動作電圧を決定するための指標となる。よって本節では、Supertip エミッタ先端のトライマーから放出される Ne イオン電流と印加電圧の特性について述べる。

本実験で用いたエミッタは、一度 Supertip エミッタとして使用した W<111>を電界誘起酸素エッチングによって再利用したものである。はじめに試料作製チャンバー内で元々のナノ突起構造を電界蒸発によって除去し、電界誘起酸素エッチングによって再びナノ突起を形成した。エッチング条件は、印加電圧 6.5kV, He 圧力  $6.1 \times 10^{-4}$  Pa, O<sub>2</sub> 圧力  $1.56 \times 10^{-3}$  Pa, エミッタ温度 100K である。その後、電流測定チャンバーにて電界蒸発を行い、先端をトライマー終端させた。図 4.1 は、測定に用いたトライマーの FIM 像である。白丸で囲ったトライマーをプローブホールに合わせ、エミッタへの印加電圧を 500V ずつ変化させながらファラデーカップに到達したイオン電流値をピコアンメータで記録した。この時の Ne ガス圧力は  $7.2 \times 10^{-4}$  Pa, エミッタ温度は 38K で固定している。

図 4.2 はエミッタへの印加電圧-イオン放出電流特性を示す。～9kV からイオン電流を放出し始め、～14kV でピークを持つことが判る。このピークを持つという傾向は、一般的な GFIS の放出特性と一致している。14kV 以降に電流値が減少していく現象は、印加電圧を大きくすることで先端以外のシャンク部でも Ne のイオン化が起こり、トライマーへのガス供給が制限されることに起因している。この実験結果から、以降の電流安定度・寿命測定ではエミッタへの印加電圧をイオン電流が最大となる電圧値に固定している。

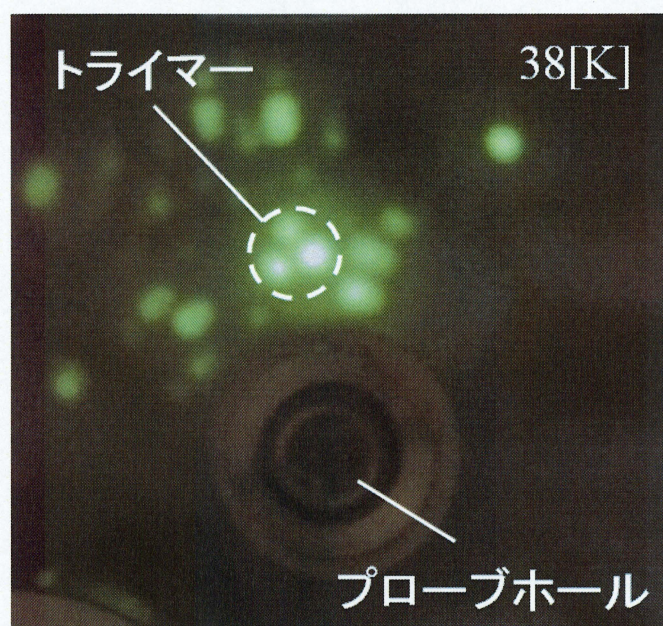


図 4.1 電界誘起酸素エッチング後、電界蒸発にてトライマー終端させた W(111)エミッタの Ne-FIM 像。Ne ガス圧力  $7.2 \times 10^{-4}$  Pa, エミッタ温度 38K, 印加電圧 14kV。



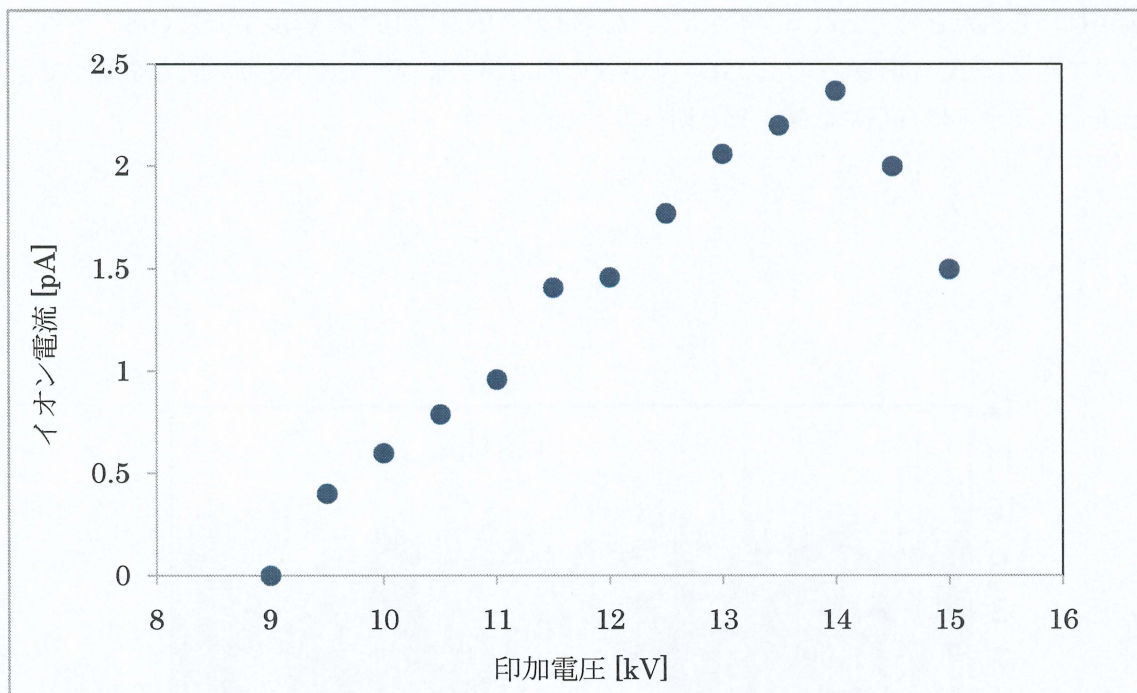


図 4.2 エミッタへの印加電圧-イオン放出電流特性。Ne ガス圧力  $7.2 \times 10^{-4}$  Pa, エミッタ温度 38K。

#### 4-2 放出イオン電流-ガス圧力特性

本節では、Supertip エミッタの先端トライマーから放出されるイオン電流の結像ガス圧力特性について述べる。

測定には 4-1 と同じエミッタを使用した。前節と同様にトライマーをプローブホールに合わせ、ガス圧力を  $7.9 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-3}$  Pa の間で四段階に変化させて電流計測を行った。計測は LabView を用いて、ピコアンメータの電流値を 2000 秒間の経時変化(4plot/s)として記録した。この時、印加電圧 14.0kV 及びエミッタ温度 38K で固定している。

図 4.3 は各ガス圧力における実際の経時変化を示したものである。下から順に Ne ガス圧力が高くなっている。図 4.3 から、Ne ガス圧力に対する放出イオン電流の平均値及び(電流変動の標準偏差)/(放出イオン電流の平均値)で定義した電流変動率を図 4.4 に示す。青色のプロット点は標準偏差を含んだイオン電流の平均値、赤色のプロット点は電流変動率を示している。図 4.3, 4.4 から、放出イオン電流は、ガス圧力に比例して増加していることが判る。このことから、電界誘起酸素エッチングで作製したエミッタにおいても、放出 Ne イオン電流は式(2.18)に従ってガス圧力に比例すると言える。しかし、エミッタの電流値はテーパー角の大きさが関係するため、一様ではない。また、電流変動の標準偏差はガス圧力が高くなるとともに増加しているが、変動率としては減少していくという傾向が見られた。



これは、ガス圧力が増加するとともにイオン化の起こるイベント数が増加し、統計的に変動が抑えられたと考えられる。本装置では、Ne ガス圧力を  $10^{-2}$  Pa 程度までしか導入することはできないが、FIB 装置のようにエミッタの周辺が 1Pa 程度まで Ne ガス圧力を高くできる場合、変動率はさらに低減すると期待できる。

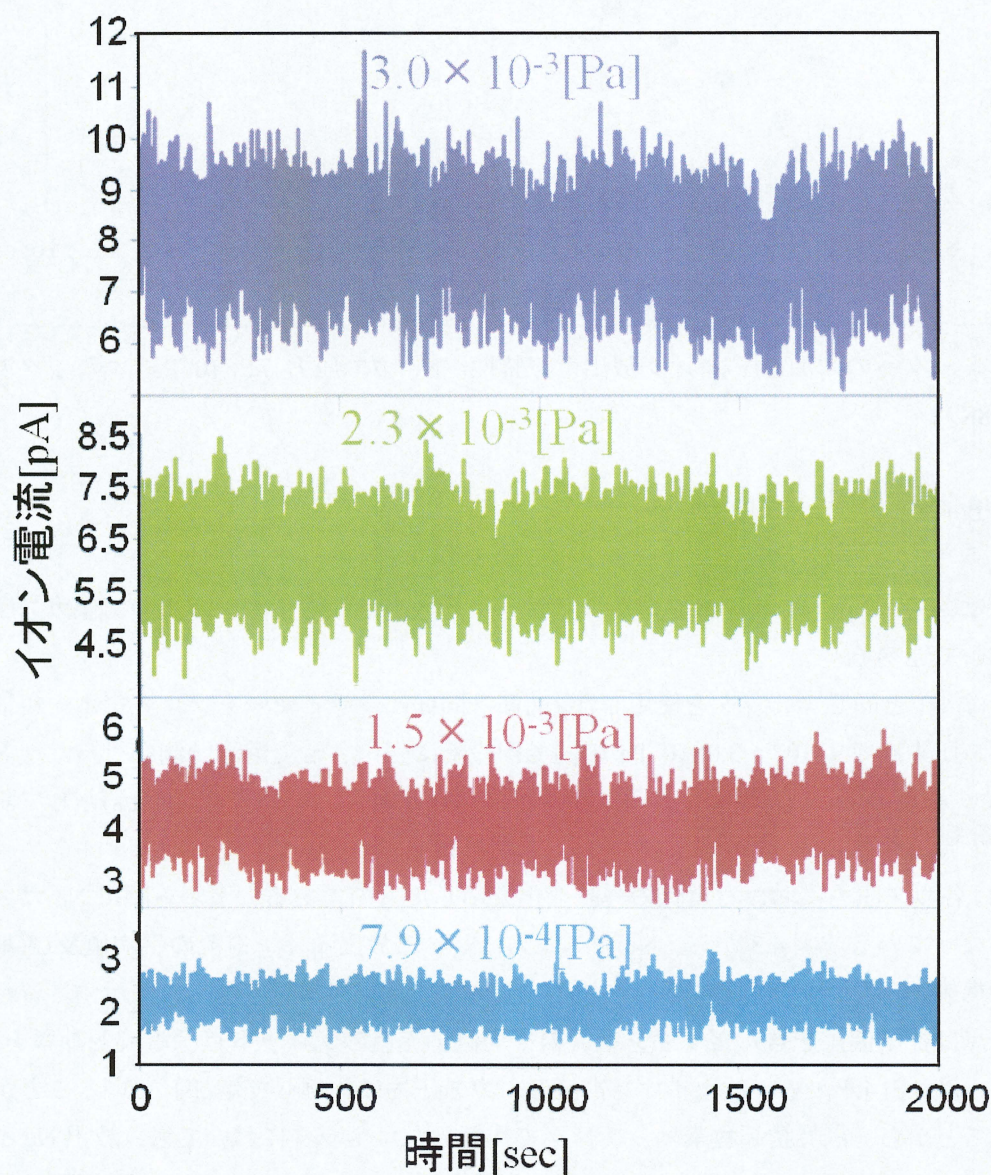


図 4.3 各ガス圧力におけるイオン放出電流の経時変化。印加電圧 14.0kV, エミッタ温度 38K, Ne ガス圧力(青) $7.9 \times 10^{-4}$ Pa, (赤) $1.5 \times 10^{-3}$ Pa, (緑) $2.3 \times 10^{-3}$ Pa, (紫) $3.0 \times 10^{-3}$ Pa。



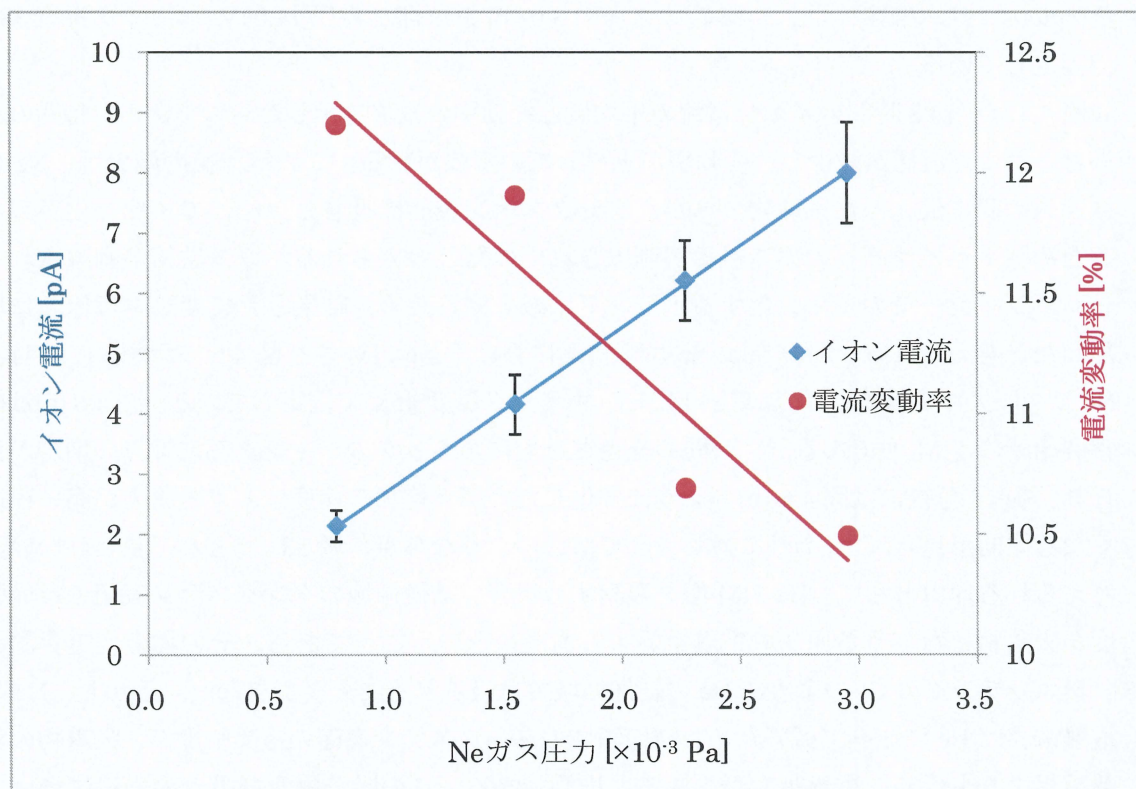


図 4.4 イオン放出電流のガス圧力特性。印加電圧 14.0kV, エミッタ温度 38K  
(青点)イオン電流平均値, (赤点)イオン電流の変動率。



### 4-3 放出イオン電流-時間特性

Ne-GFIS では、エミッタ自身の放電による寿命よりも、不純物ガスの吸着による放出電流の減少や必要な低い変動が維持できなくなることによる寿命が問題となる。本節では、トライマー終端した Supertip エミッタの放出イオン電流-時間特性を測定し、エミッタの寿命について述べる。

測定には 4-1 節と同じエミッタを使用した。前節と同様にトライマーをプローブホールに合わせ、電流測定を行った。計測は LabView を用いて、ピコアンメータの電流値を経時変化(4plot/s)として記録した。この時、ガス圧力  $3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、印加電圧 14.0kV、エミッタ温度 38K で固定している。

図 4.5 は、約 8 時間のイオン電流の平均値と変動率の推移を示したものである。時間の経過とともに電流値が減少し、変動率が上昇しているのが判る。この電流値の減少は、Ne ガス導入の際に混入した不純物ガスが、タングステン表面に吸着し、そこでイオン化が起るため、トライマーへのガス供給が制限されたのだと考えられる。ガス供給が制限されると、トライマーでのイオン化するイベントは減少するため、結果として変動率は徐々に増加したと考えられる。別の Supertip エミッタにおける Ne-FIM 像を図 4.6 に示す。この時、Ne ガス圧力  $1.6 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、印加電圧 14.5kV、エミッタ温度 45K で固定している。図 4.6 (a)は観察開始時の FIM 像であるが、時間の経過とともにエミッタのシャンク部に輝点の増加が見られ、約 15 分後には図 4.6 (b)のように変化した。輝点増加の速度は、ガス圧力が高い程速くなる傾向が見られた。それに対し、He ではこのような輝点の増加はほとんど見られない。考えられる理由として、He-FIM 像を観察する場合、結像領域のタングステン表面の電界強度が吸着物となりうる原子の電離電界よりも高いということである。その場合、電界誘起酸素エッチングの  $\text{O}_2$  のように He の結像領域では吸着することができない。しかし、Ne の電離電界は He に比べて低いため、結像領域のタングステン表面の電界強度が、吸着物の電離電界よりも低く、電界吸着が起きると推測できる。この吸着物及び吸着の過程については、まだ十分には分かっていない。しかしながら、今回我々が作製した Supertip エミッタの電流変動率は、約 8 時間の動作後においても Notte らが報告したトライマー終端した Ne-GFIS での電流変動率 30%の 1/2 以下であり、測定開始時と比べて+3 %の範囲で抑えることができた。



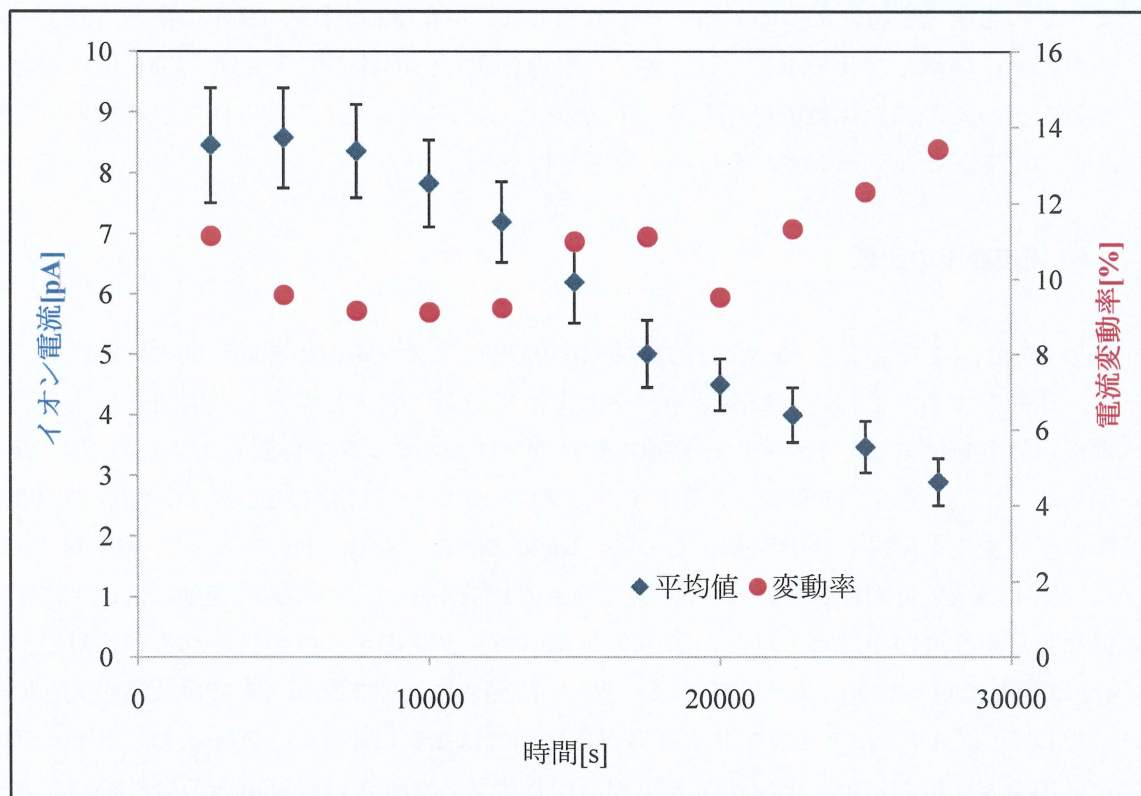


図 4.5 イオン放出電流の時間特性。Ne ガス圧力  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa, 印加電圧 14.0 kV, エミッタ温度 38 K。(青点)イオン電流平均値,(赤点)イオン電流の変動率。

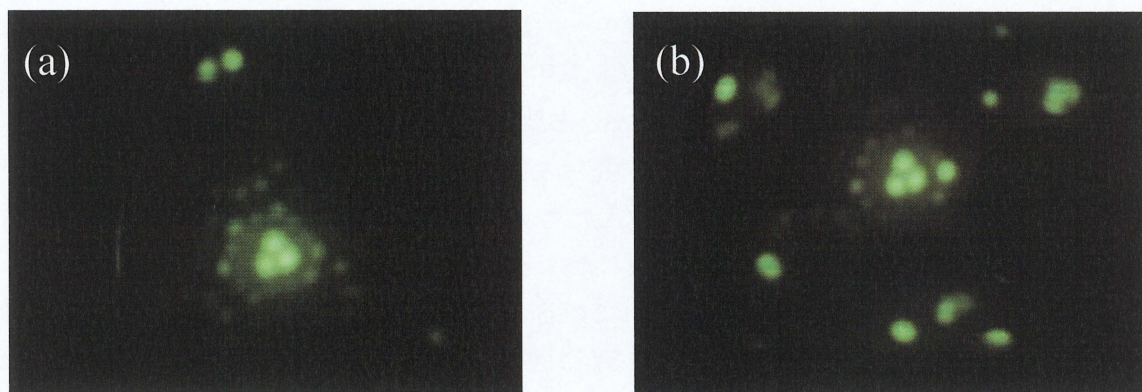


図 4.6 Supertip エミッタにおける Ne-FIM 像の変化。Ne ガス圧力  $1.6 \times 10^{-3}$  Pa, 印加電圧 14.5 kV, エミッタ温度 45 K



#### 4-4 電流安定度の評価

本章では、これまで酸素エッチングによって Supertip を作製し、トライマー終端させたエミッタの電流放出特性について述べた。本節では、現在 ALIS 社の HIM に搭載されているトライマー終端したリモルディングエミッタを作製し、両者の電流変動・FIM 像について比較を行った。また比較の結果から、リモルディングエミッタで見られた不純物ガスの吸着についてシミュレーションを行い、考察を行った。

##### 4-4-1 電流変動の比較

図 4.7 は、4-2 で示した Ne ガス圧力  $7.9 \times 10^{-4}$  Pa 時のイオン電流の 500 秒間の経時変化である。比較をするために、リモルディングによって先端にナノピラミッド構造を形成し、その後電界蒸発によってトライマー終端させた W<111>エミッタを作製した。その FIM 像を図 4.8 に示す。前述と同様に、トライマーをプローブホールに合わせ、イオン電流の 500 秒間の経時変化を記録した(図 4.9)。この時、Ne ガス圧力  $1.8 \times 10^{-4}$  Pa, エミッタ温度 44 K, 印加電圧 13.5 kV で固定している。図 4.7 と 4.9 の比較から、二つの電流変動には以下に示す様な明らかな違いが認められた。図 4.7 ではスパイク状のノイズが見られるのに対し、図 4.9 は赤丸で囲った所にステップ状のノイズが観測された。また図 4.7 では振幅が大きいものに対して、図 4.9 ではステップ状ノイズがない所では振幅は小さい。Okawa は、リモルディングエミッタにおいて、トライマー下の二層目テラスが大きいほど電流の振れ幅が大きくなると報告している。これは、トライマーと二層目の電界強度の差がなくなること、二層目でのイオン化が起き、トライマーへのガス供給量が変化することが原因であると考えられる。よって球状の突起をした酸素エッチングエミッタは、ピラミッド形状の突起をもつリモルディングエミッタよりも二層目テラスが大きく、それによって振幅が大きくなったと考えられる。今回測定に用いた酸素エッチングエミッタの突起物の曲率半径は、2.12 式から求めると約 7nm であった。今後は、より小さな半球状突起を作製し、電流の計測を行い、振幅と突起物の大きさの関係を調べる必要がある。

各々の電流変動に対して、500 秒間での電流変動率を算出した結果、電界誘起酸素エッチングしたエミッタは 11%, リモルディングしたエミッタは 23% という結果となった。この結果から、電界誘起酸素エッチングで作製したエミッタの変動率は従来のリモルディングエミッタと比較し 2 分の 1 以下に低減されていることが判る。酸素エッチングエミッタは、振幅に関しては不利な構造であると言えるが、図 4.9 で見られたイレギュラーなステップ状ノイズがないため、変動率は低くなったと考えられる。



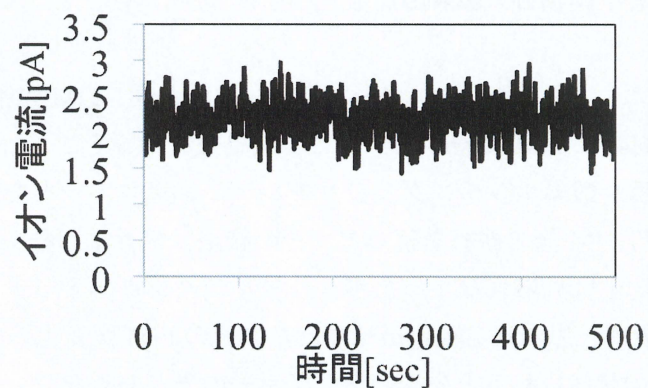


図 4.7 トライマー終端した酸素エッチングエミッタから放出された Ne イオン電流の 500 秒間の経時変化。Ne ガス圧力  $7.9 \times 10^{-4}$  Pa, 印加電圧 14.0 kV, エミッタ温度 38 K。電流変動率 11%。

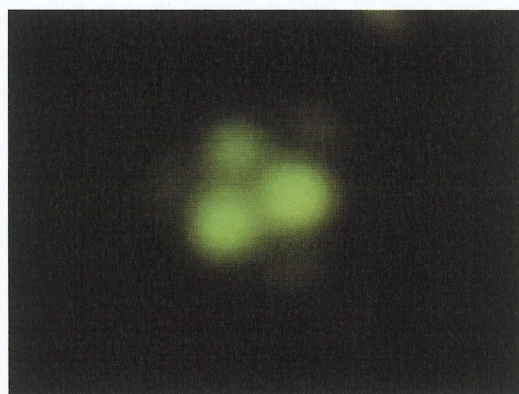


図 4.8 リモルディング後、電界蒸発によってトライマー終端させたエミッタの FIM 像。

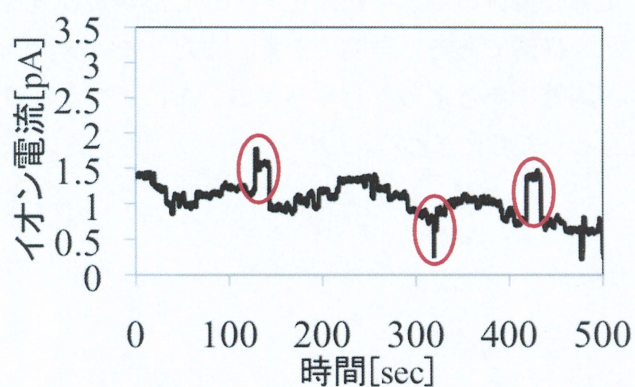


図 4.9 トライマー終端したリモルディングエミッタから放出された Ne イオン電流の 500 秒間の経時変化。Ne ガス圧力  $1.8 \times 10^{-4}$  Pa, エミッタ温度 44 K, 印加電圧 13.5 kV。電流変動率 23%。赤丸で囲った部分にステップ状ノイズが見られる



#### 4-4-2FIM 像に見られる不純物ガス吸着の比較

イオン電流測定時は、トライマーをプローブホールに合わせ、FIM 観察用 MCP 電源を切る必要があるため、同時に FIM 像を観察することが出来ない。そこで、測定を行ったエミッタとは別に、電界誘起酸素エッチング及びリモルディングエミッタを同様の手順で作製し、約 500 秒間に渡る FIM 像の観察を行った。その結果、電界誘起酸素エッチングエミッタでは先端の構造に変化は見られなかったが、リモルディングエミッタでは稜線や先端付近で、不純物ガスの吸着と思われる現象が見られた。その FIM 像変化の一部を図 4.10 に示す。(a)の状態から(b)の状態に移ると先端のトライマーの光が弱くなり、数秒後にはまた(a)の状態に戻るという挙動が見られ、また異なる原子サイトでもこのような原子の吸着・脱離現象(図 4.10(c)~(f))が見られた。不純物ガスの吸着は、電界誘起酸素エッチングをしたエミッタでも見られる現象であるが、リモルディングの方ではそれが頻繁に観測された。また、電界誘起酸素エッチングエミッタに比べて、よりトライマーに近いところで吸着・脱離が起こっているため、先端へのガス供給の制限はより大きくなると考えられる。このことから、図 4.9 の電流変動に関して、突発的に起きる電流値の減少は、上述した先端及び稜線付近での不純物ガスの吸着・脱離が原因であると考えられる。また、突発的な電流値の増加は、図 4.10 (d), (e)で見られるようなトライマー近くで不純物の吸着・脱離が起きたことによって、プローブホール内を通過できるイオン放出サイトが増加し、電流が増加したのだと考えられる。そのため、今後の計測では、CCD カメラを用いて先端の FIM 像を観察しながら、トライマーの明度を記録し、そこから変動率を計算すると言った手法が必要である。

上述したように、二つの突起構造の違いによって不純物の吸着位置・頻度は異なるという傾向が見られた。この理由について未だ詳しいことは判っていないが、観測結果から、吸着が起きている領域は、元々はエミッションしていない原子サイトであることから、リモルディングのように電界強度分布が急峻に変化している形状及び稜線を持つ構造が、不純物の吸着が起こりやすい構造であると推測できる。またリモルディングは、原子レベルでの形状コントロールが困難であるため、電界強度の分布にイレギュラーな領域ができてしまうことも一つの要因として考えられる。



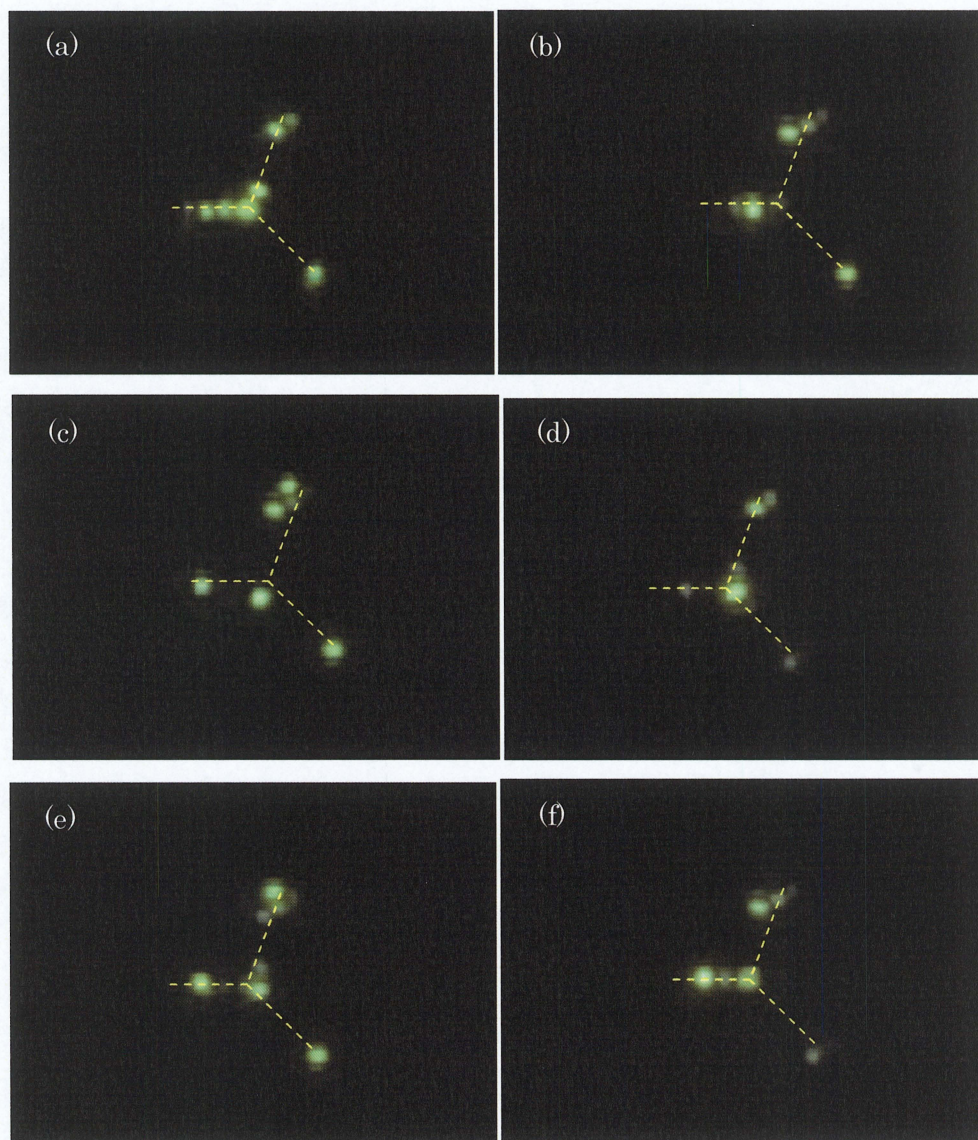


図 4.10 トライマー終端したリモルディングエミッタの Ne-FIM 像の変化



#### 4-4-3 一般三次元境界電荷法による数値計算

4-4-2 の FIM 像の変化では、リモルディングエミッタの稜線や先端原子付近に原子が吸着した際、トライマーの明度が弱くなる現象が見られた。考えられる原因として、先端に近い電界強度を持つ稜線や先端付近に原子が吸着することによって、吸着物自身の電界強度が増大し、トライマーにかかる電界強度が減少することである。そこで、名城大学の村田英一准教授に協力していただき、吸着物による局所電界の変化を一般三次元境界電荷法によってシミュレーションした。

作製したエミッタのモデルを図 4.11 に示す。行った実験条件から、長さ $\sim 1\text{mm}$ 、直径 $0.127\text{mm}$ 、先端の曲率半径 $100\text{nm}$ に設定した。先端の原子構造を図 4.12 に示す。(211), (121), (112)面で囲まれた 5 段のナノピラミッド構造に、トライマー下の 3 層までは中心の原子を配置し、それ以降は側面のみ原子を配置した。エミッタに対向して、先端から $10\text{mm}$ 上方に $40\text{mm}\times 40\text{mm}$ の陽極板を配置している。先端トライマーの電界強度が Ne の電離電界 $34.5\text{V/nm}$ になるように、エミッタ電圧 $4777\text{V}$ 、陽極をグラウンドに設定した。このときの稜線上の原子にかかる電界強度を図 4.13 に示す。また吸着物は、図 4.10 (d)を参考に、先端から 2-3 段間に配置した。原子サイズは、考えられる吸着子よりも大きな下地原子と同じモデルを使用している。

吸着子を配置後のトライマー 1, 2, 3 の電界強度は、 $34.5\text{V/nm}$ ,  $34.3\text{V/nm}$ ,  $34.5\text{V/nm}$  となり、吸着子に近いトライマー 2 はわずかに減少が見られたが、トライマー 1, 2 は変化が見られなかった。このことから、原子が吸着することによって、先端のトライマーに与える影響はほとんどないということが判る。しかし、吸着子自体の電界強度は  $34.6\text{V/nm}$  であり、稜線の原子よりも高く、先端のトライマーと同等の電界強度であった。このことから、吸着子の電界強度は、吸着によって容易に先端と同等の強さに達すると考えられる。しかし、今回行ったシミュレーションの目的は、吸着による電界分布の変化を見るために行ったものであり、得られた結果からは、図 4.10 に示したような先端の明度が弱くなり、吸着子が優先的に光るとような現象を十分に説明することは困難である。よって、電界強度以外の別の変化が関わっていると推測される。Miller らが行った FIM の研究では、He または Ne に数%の H を導入し、イオン化確率を向上させることで鮮明な FIM 像を得ることができる (Hydrogen Promotion) と報告している<sup>20)</sup>。よって、Ne 以外のガス分子が吸着した場合にも、イオン化確率が変化するため、そこがトライマーよりも優先的にイオンを放出することが考えられる。今回のシミュレーション結果のように、吸着子が先端と同等の電界強度を持つ場合、先端よりも優先的にイオン化が起これ、FIM におけるトライマー原子の明度の減少及びステップ状の電流変動に繋がるといえる。境界電荷法の原理上、モデルには導体しか用いることが出来ないため、詳細な考察を行うためには、第一原理計算のような複雑な計算が必要である。

以上の結果から、リモルディングのような熱処理を伴う手法では、多面体形状に伴う稜線



を持つため、トライマー付近での不純物ガスの吸着が起こり易く、それによって電流の安定度は低下する。一方、電界誘起酸素エッチングエミッタのようなエッチング手法では、回転対称な半球状突起を形成することができるため、シャンク部に不純物ガスの吸着が見られるが、電流への影響は少ない。よって電界誘起酸素エッチング法で作製したエミッタは、Ne-GFIS の実用化に有望であると言える。

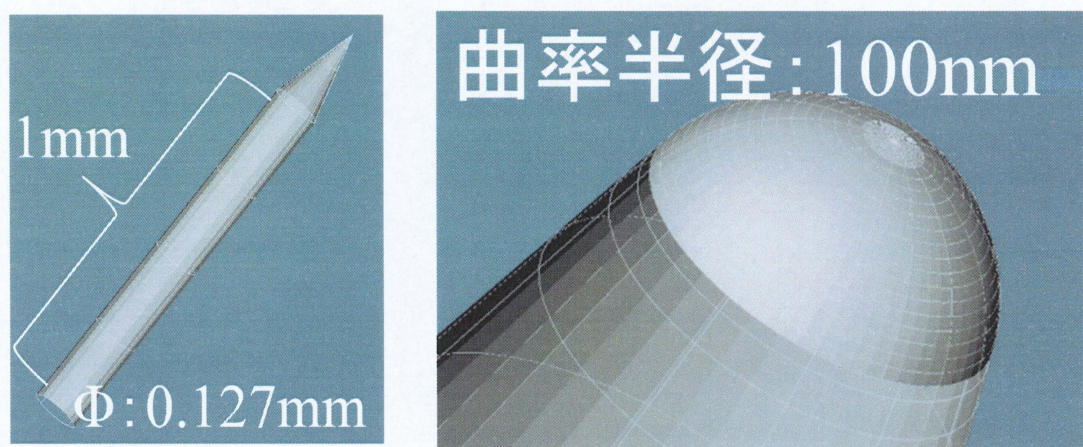


図 4.11 作製したエミッタのモデル。長さ $\sim 1\text{mm}$ 、直径  $0.127\text{mm}$ 、先端の曲率半径  $100\text{nm}$ 。



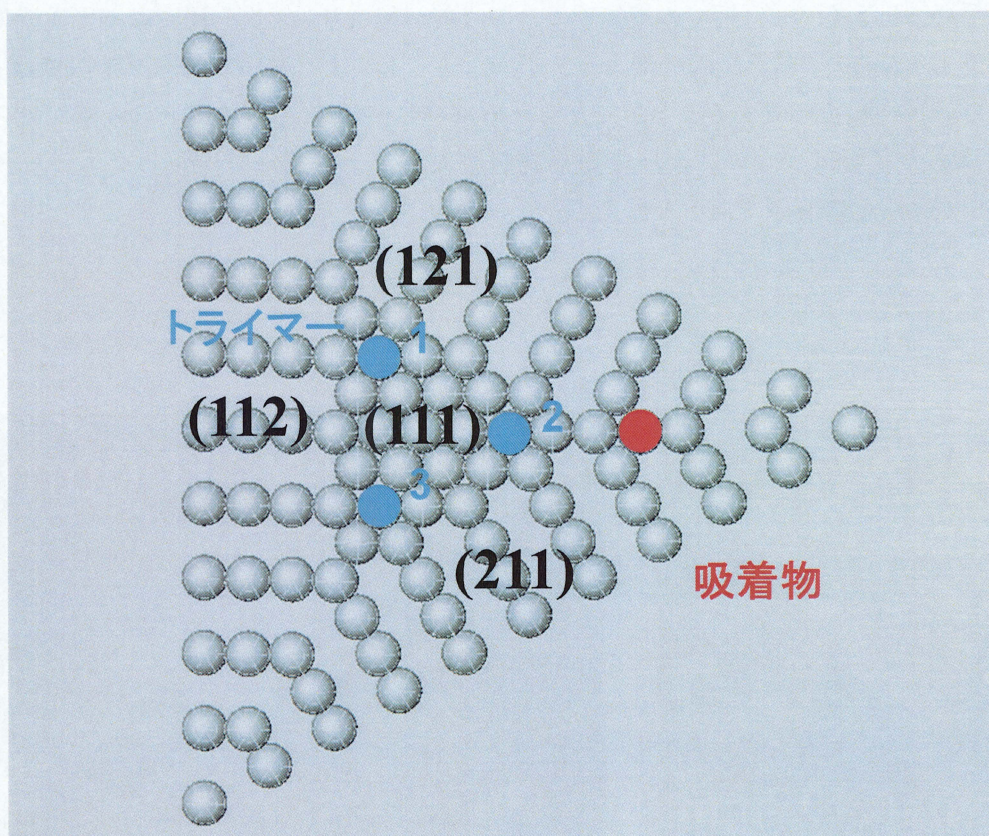


図 4.12 エミッタ先端の原子構造。(211), (121), (112)面で囲まれた 5 段のナノピラミッド構造の 2-3 段目に吸着物を配置。

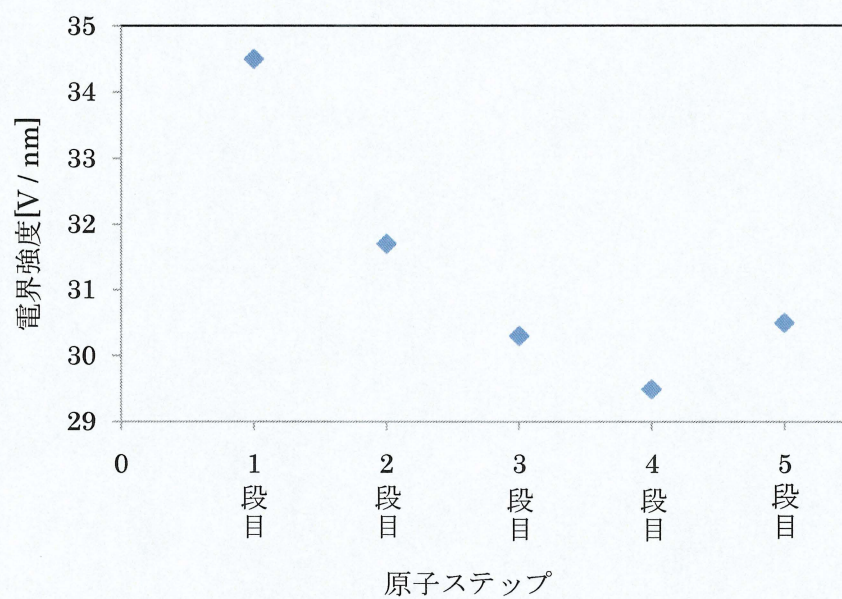


図 4.13 稜線上の原子にかかる電界強度分布。



## 第5章 電界電離 Ne イオンの飛行時間型質量分析

Müller らが行った希ガス雰囲気中における金属表面のアトムプローブ分析では、電界電離した Ne イオンに 2 価のイオンが含まれていた。このような多価イオンがビーム中に含まれる場合、スパッタレートの算出は、より複雑なものとなる。従って、FIB の動作環境において電界電離した Ne イオン中の価数分布を明らかにしなければならない。また Ne には同位体が存在するため、その存在比を明らかにしなければならない。昨年、Okawa はリフレクトロンタイプ ToF 装置を用いて電界電離 Ne ビーム中の質量分析を行った。結果、天然存在比 9.25% の同位体  $^{22}\text{Ne}^+$  を観測したが、2 価以上のイオンは観測されなかった<sup>26)</sup>。また、 $^{20}\text{Ne}^+$  のピークから算出した時間分解能  $t/\Delta t$  は 1200 であった。これまで時間分解能 1200 以下の ToF 計測において Ne の多価イオンは観測されていないが、さらに高分解能な ToF 測定を行うことで、その信憑性を高めることができる。そこで 5-1 では、より高分解能な ToF 計測を行った結果について述べる。

次に、リフレクトロンタイプ ToF 実験で明らかにしたビーム組成から、最もピーク値の大きな  $^{20}\text{Ne}^+$  に対してエネルギー幅の測定を試みた。2-8 で述べたようにリフレクトロンタイプの ToF 実験では、イオン化の際に生じたビームのエネルギー幅は低減されてしまうため、直線型 ToF スペクトルの時間分解能  $t/\Delta t$  からエネルギー幅を見積もる必要がある。GFIS のエネルギー幅は  $\leq 1\text{eV}$  とエミッタ印加電圧に対して 3 ケタ程小さいため、その幅を計測するためには、高分解能な ToF 計測が必要となる。そこで本実験では、引出し電極に負の高電圧を印加することでエミッタへの印加電圧を下げ、減速させたイオンの直線型 ToF 計測を行った。5-2 ではその結果について述べる。

### 5-1 電界電離 Ne 中における多価イオン及び同位体存在比

リモデリングによって  $W<111>$  エミッタ上にナノピラミッド構造を形成し、その後電界蒸発によってトライマー終端させた。先端の Ne-FIM 像を図 5.1 に示す。エミッタ温度 45 K, Ne ガス圧力  $1.8 \times 10^{-3}$  Pa に固定し、トライマーの FIM 像をプローブホールに合わせて MCP に到達するイオン数のカウントを行った。加速電圧 8.67kV, アインツェルレンズ 6.8 kV, リフレクトロン電極(前段) 9.0 kV, リフレクトロン電極(後段) 8.0 kV に設定したとき、MCP に到達するイオン数は 300 cps であった。パルサーの周波数を 10000 Hz に設定し、ToF 計測を行った。計測終了時の検出信号数は 593552 である。

図 5.2 は、ToF 計測で得られた電界電離 Ne イオンの飛行時間スペクトルである。図 5.2 において、6.3 $\mu$ s, 6.4 $\mu$ s, 6.7 $\mu$ s 秒付近に 3 つのピークが観測された。最も大きな 6.4 $\mu$ s 秒付近のピーク半値幅から時間分解能  $t/\Delta t$  は 1450 と得られた。Okawa の実験結果では時間分解能  $t/\Delta t$  は 1200 であったため、その分解能を上回ることができた。

次に実験条件から  $^{20}\text{Ne}^+$ ,  $^{22}\text{Ne}^+$ ,  $^{20}\text{Ne}^{2+}$  のピーク位置を算出した。(2.32)式に加速電圧と、飛



行距離を代入すると、 $^{20}\text{Ne}^+$ は  $6.27\mu$  秒、同位体  $^{22}\text{Ne}^+$ は  $6.57\mu$  秒、 $^{20}\text{Ne}^{2+}$ は  $4.43\mu$  秒と得られた。この値から、 $6.4\mu$  秒付近の最も大きなピークは  $^{20}\text{Ne}^+$ 、最も到達時間の遅い  $6.7\mu$  秒付近のピークは天然存在比 9.25%の同位体  $^{22}\text{Ne}^+$ であると考えられる。また得られた同位体の存在比は、Okawa の実験とも一致している。しかしながら、 $6.3\mu$  秒付近のピークは、本実験でのみ得られたデータである。飛行時間スペクトルから、質量スペクトルに変換を行った図 5.3 から、 $6.3\mu$  秒付近で見られるピークは質量数 19 の一価のフッ素と推測される。FIM チャンバーのベーク後のガス分圧を図 5.4 に示す。残留ガス成分の中に水素に並んでフッ素が含まれている。これまでも残留ガス成分にフッ素と思われるピークは観測されており、本装置の特徴と考えられる。発生源についてはよく分かっていないが、現段階では装置に取り付けたターボ分子ポンプのフッ素系オイルが有力な候補である。結果として、今回の測定においても  $^{20}\text{Ne}^{2+}$ のピークは観測されなかった。

Müller らが報告した実験では、希ガス雰囲気中で、W エミッタ自身の電界蒸発をさせているため、金属表面の電界強度は少なくとも  $61\text{ V/nm}$  である。一方、GFIS の動作電界は、最も放出電流が大きくなる最良像電界の 1.1 倍程の値であり、Ne では約  $38\text{ V/nm}$  である。よって本実験とアトムプローブ実験では、W エミッタにかかる表面電界が大きく異なっている。アトムプローブの高電界下では、吸着した Ne ガス原子と W 原子が複合イオンとなって放出され<sup>20)</sup>、その後 Ne が電界脱離されている。それに対し、Ne-GFIS は 2-2-2 で述べたようにホッピングしてきた Ne は、W 表面に吸着した Ne の上でイオン化されるため、複合イオンを作らない。よって多価のイオンは、複合イオンの過程を経ることによって発生すると思われ、Ne-GFIS の動作電界では多価のイオンが発生しないと考えられる。

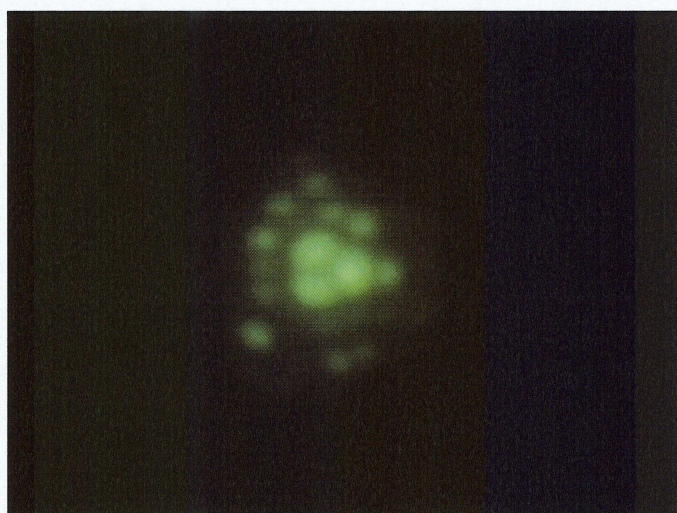


図 5.1 トライマー終端されたエミッタ先端の Ne-FIM 像。エミッタ温度 45 K, Ne ガス圧力  $1.8 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ , 印加電圧 8.67 kV。



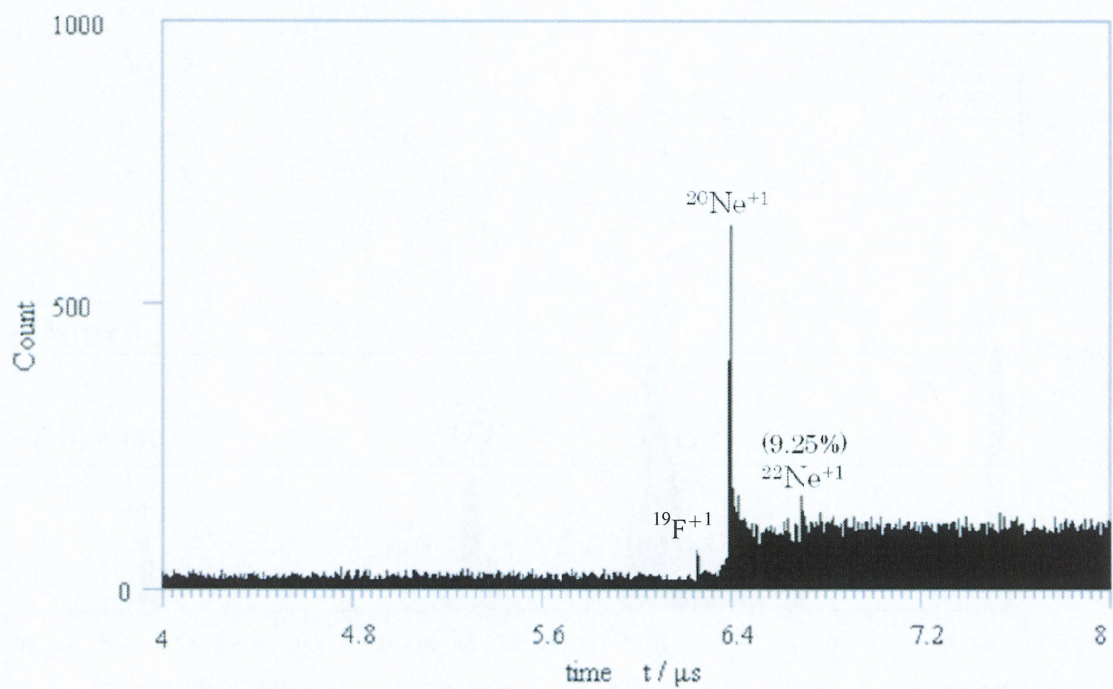


図 5.2 電界電離 Ne イオンのリフレクトロン使用時の飛行時間スペクトル。  
エミッタ温度 45 K、Ne ガス圧力  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa、印加電圧 8.67 kV。

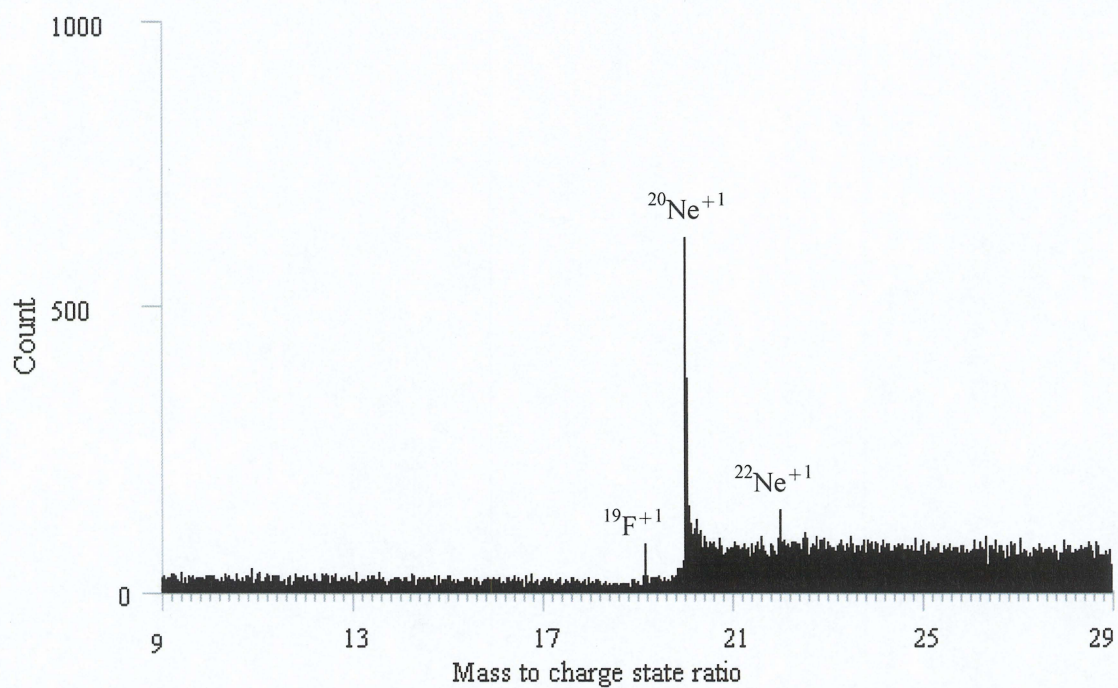


図 5.3 電界電離 Ne イオンのリフレクトロン使用時の質量スペクトル。  
エミッタ温度 45 K、Ne ガス圧力  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa、印加電圧 8.67 kV。



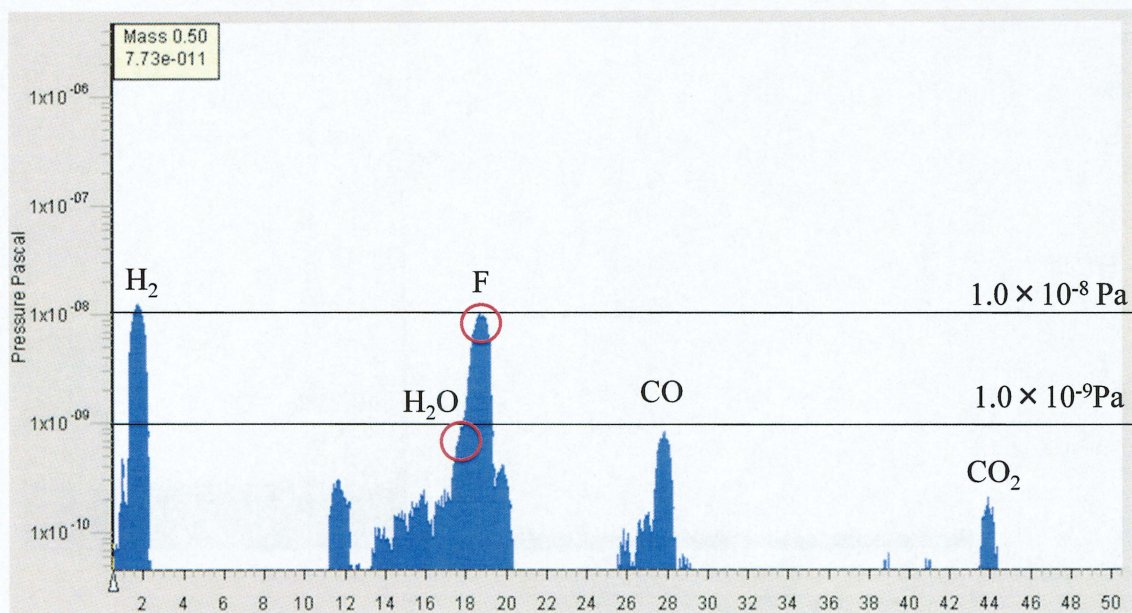


図 5.4 FIM チャンバーのベーク後のガス分圧。水素に並んでフッ素が観測されている。



## 5-2 電界電離 Ne のエネルギー幅

リモルディングによって W<111>エミッタ上にナノピラミッド構造を形成し、その後電界蒸発によってトライマー終端させた。先端の Ne-FIM 像を図 5.5 に示す。エミッタ温度 45 K, Ne ガス圧力  $3 \times 10^{-3}$  Pa に固定し、トライマーの FIM 像をプローブホールに合わせて MCP に到達するイオン数のカウントを行った。加速電圧 1.9 kV, 引出電圧-5.2 kV, アインツェルレンズ 1.5 kV, パルサーの周波数を 6000 Hz に設定したとき、MCP に到達するイオン数は 650 cps であった。更に加速電圧を低くした場合、トライマーの FIM 像は図 5.6 に示したように歪み、到達イオン数は減少したため、上記の条件で計測を行った。この歪みの原因は、低速なイオンになったことで、ビーム軌道上における電界の非対称性が関係したことが考えられる。計測終了時の検出信号数は 1224352 である。

直線型 ToF 計測で得られた電界電離 Ne イオンの飛行時間スペクトルを図 5.7 に示す。図 5.7 において、9.5 $\mu$ s, 10 $\mu$ s 付近に 2 つのピークが観測された。5-1 と同様に(2.32)式に加速電圧と、飛行距離を代入すると、二つのピークはそれぞれ  $^{20}\text{Ne}^+$ ,  $^{22}\text{Ne}^+$  と判る。最も大きな  $^{20}\text{Ne}^+$  のピークを短いタイムスケールで示した図 5.8 から時間分解能  $t/\Delta t$  は 735 と得られた。

得られた時間スペクトルの幅は、飛行時間型質量分析の時間分解能  $t/\Delta t$  とエミッタ～検出器間の電位差  $V$  からエネルギー幅  $\Delta V$  に換算することができる。

(2.32)式から

$$V = \frac{muL^2}{2ne} \frac{1}{t^2} \quad (5.1)$$

(5.1)式を  $V, t$  の関数に対して微分すると、

$$dV = \frac{muL^2}{2ne} \left(-2 \frac{dt}{t^3}\right) \quad (5.2)$$

$$= \frac{muL^2}{2net^2} \left(-2 \frac{dt}{t}\right) \quad (5.3)$$

$$= V \left(-2 \frac{dt}{t}\right) \quad (5.4)$$

よって、

$$\Delta V = -2V \frac{\Delta t}{t} \quad (5.5)$$

となる。

(5.5)式に得られた時間分解能 735 とエミッタ～検出器間の電位差 1.9kV を代入すると、実験で得られた時間スペクトル半値幅のエネルギー換算値は、5.17eV であることが確認できた。しかしながら、一般的な GFIS のエネルギー幅は  $\leq 1\text{eV}$  であるため、測定時の印加電圧及び計測の分解能は目標には及んでおらず、再度、測定手法を検討する必要がある。



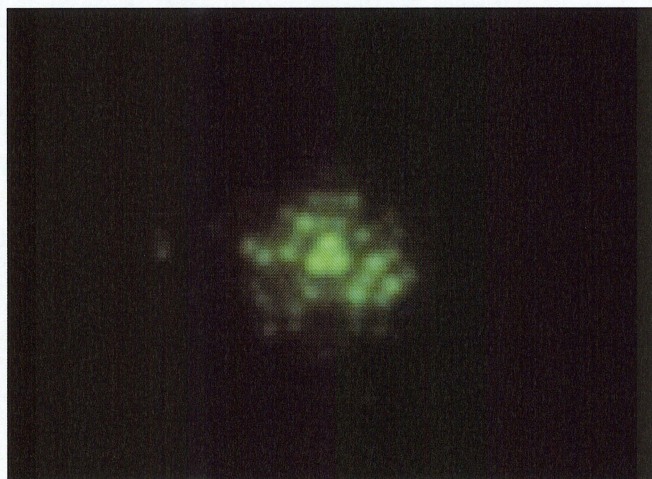
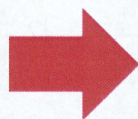


図 5.5 トライマー終端されたエミッタ先端の Ne-FIM 像。エミッタ温度 45 K, Ne ガス圧力  $3 \times 10^{-3}$  Pa, 加速電圧 1.9 kV, 引出電圧 5.2 kV。



Tip電圧:1.9kV  
引出し電圧:5.2kV



Tip電圧:0.35kV  
引出し電圧:6.8kV

図 5.6 エミッタ印加電圧及び引出電圧の変化に対する FIM 像の変化。エミッタ電圧が低くなるとトライマーの FIM 像は歪んだ。



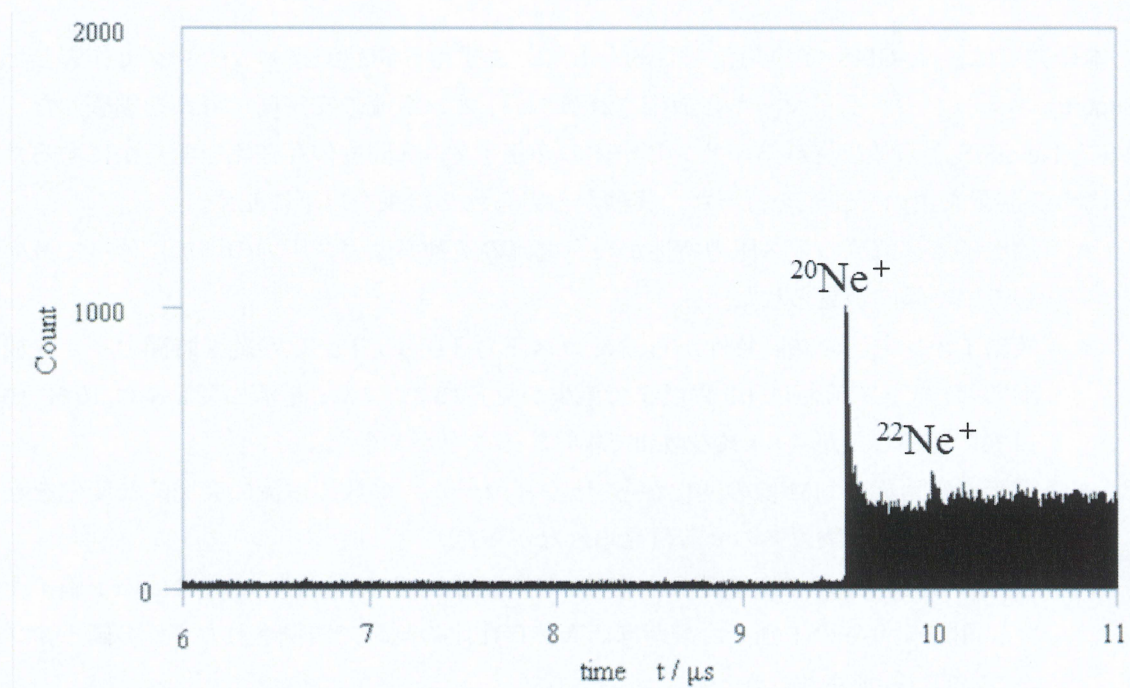


図 5.7 電界電離 Ne イオンの直線型 ToF スペクトル。

エミッタ温度 45 K, Ne ガス圧力  $3 \times 10^{-3}$  Pa, 加速電圧 1.9 kV, 引出電圧 5.2 kV。

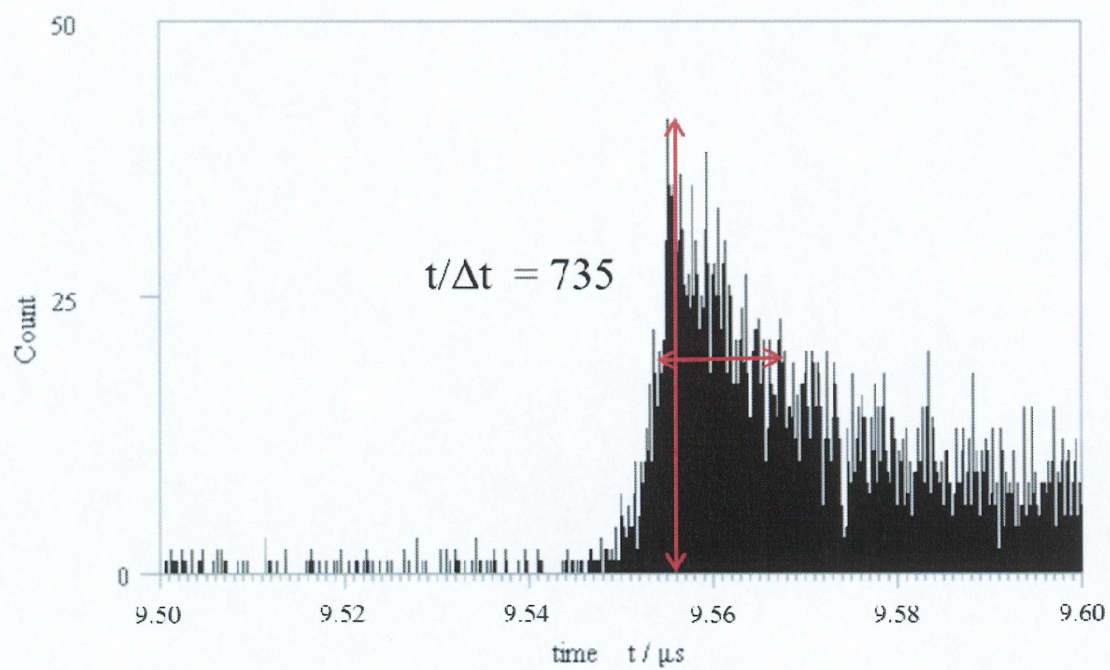


図 5.8 直線型 ToF 計測における  $^{20}\text{Ne}^+$  のピーク。



## 第 6 章 結論

本研究では、Ne-GFIS の実用化を目的として、まず電界誘起酸素エッチングで作製した Supertip エミッタのトライマーから放出される Ne イオン電流の安定度・寿命を調査した。次に、Ne-GFIS から放出されるイオンビームの多価イオン・同位体存在比を明らかにするために ToF 装置を用いて調査を行った。実験から得られた結果を以下に記す。

- 放出イオン電流のガス圧力特性から、電流の変動率はガス圧力の増加に伴って減少していく傾向が見られた。
- 放出イオン電流の時間特性から、Ne ガス圧力  $3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$  での約 8 時間のイオン放出において、電流値は 1/3 程度まで減少が見られた。また、電流の変動率は 10 % ～ 14 % に増加したが、+ 4 % の増加で維持することができた。
- 電流の変動及び FIM 像の変化から、トライマーからの放出電流に突発的な変化を与えるような不純物ガスの吸着は見られなかった。
- 時間分解能 1450 の ToF 測定において、電界電離した Ne イオンには  $^{20}\text{Ne}$  の 1 価イオンと同位体  $^{22}\text{Ne}$  の 1 価イオンがほぼ天然存在比の割合で観測されたが、多価イオンについては観測されなかった。

以上の結果から、トライマー終端した Ne-GFIS の実現には、電界誘起酸素エッチングによって作製した Supertip エミッタが有力であり、その諸特性や ToF 計測から得られた知見は、今後の Ne-GFIS の発展に大いに貢献するものと思われる。



## 参考文献

- [1] Fumio Aramaki, Tomokazu Kozakai, Osamu Matsuda, Osamu Takaoka, Yasuhiro Sugiyama, Hiroshi Oba, Kazuo Aita, Anto Yasaka : Proc. of SPIE Vol. 8441, 84410D (2012)
- [2] 石川順三 : イオン源工学, アイオニクス株式会社, p137-p139, p501-503.
- [3] S. Kalbitzer. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B 158 (1999) 53.
- [4] S. Kalbitzer and A. Knoblauch American Institute of Physics rev. Sci. Instrum. 69 (1998) 1026.
- [5] Y. Sugiura, H.Liu, T. Iwata, S. Nagai, K. Kajiwara, K. Asaka, Y. Saito, K. Hata : e-Journal of Surface Science and Nanotechnology Vol.9 (2011) p344-347.
- [6] Richard H. Livengood, Shida Tan, Roy Hallstein, John Notte, Shawn McVey, F. H. M. Faridur Rahman : Nuclear Instruments and Methods in Phys. Vol **645**, Issue 1, p136-140 (2011)
- [7] Shida Tan, Richard H.Livengood, Roy Hallstein, Darryl Shima, Yuval Greenzweig, John Notte, Shawn McVey : Proc. of ISTFA (2011) p40-45.
- [8] E. W. Müller, S. V. KRISHNASWAMY, S. B. McLANE : Surf. Sci. **23** (1970) 114-115.
- [9] Shukla KAPUR, E. W. Müller : Surf. Sci. **62** (1977) 614-615
- [10] 宝野和博, 弘津禎彦 : 金属ナノ組織解析法, アグネ技術センター(2006) pp.237-244, pp178-179.
- [11] 中村勝吾 : 表面の物理, 共立出版株式会社 (1982) p40-47, p76-84.
- [12] T. T. Tsong : Atom-Probe Field Ion Microscopy, Cambridge University Press (1990) p.14-16, p.32-37, p.75, p.93-98, p.117-118, p.159-160.
- [13] 屋代雄三 : 微小局所の分析および測定電界イオン顕微鏡 「金属物性基礎講座」 18 巻 別冊.
- [14] 小林祐介, 岸本芳樹, 杉山安彦, 梶原和夫, 畑浩一, 高輝度電界電離型希ガスイオン源の開発(I) -放出イオン電流のガス圧依存性-, 第 56 回応用物理学関係連合講演会 30p-W-1(2009) 筑波大学 (2009 年 3 月 30 日).
- [15] 杉山安彦, 岸本芳樹, 小林祐介, 梶原和夫, 畑浩一 : 高輝度電界電離型希ガスイオン源の開発(II) -原料ガス捕獲領域のシミュレーション-, 第 56 回応用物理学関係連合講演会 30p-W-2 (2009) 筑波大学 (2009 年 3 月 30 日).
- [16] R. G. Forbes, Gas Field Ionization Sources in “Handbook of Charged Particle Optics”, Ed. by J. Orloff, 2nd ed. (2009) CRC Press (New York), pp.1177-122.
- [17] R.G. Forbes, Appl. Surf. Sci.94/95 (1996) 1-16.
- [18] 岸本芳樹 : 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2009).



- [19]森川由基：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2011).
- [20]M. K. Miller：Atom Probe Field Ion Microscopy, Oxford University Press (1996)  
p.10-18, p.64-65, p.100-101.
- [21]R.Gomer：Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press (1961),  
p34-p36, p45-46, p71-73.
- [22]M. Rezeq, J. Pitters, R. Wolkow, J. Chem. Phys. 124 (2006) 204716.
- [23]水野清義：表面科学 Vol. 29, No. 11, p694-p700, 2008 特集「高性能電子源が  
拓く分析装置・計測技術」.
- [24]S. Fujita, H. Shimoyama: Journal of Vac. Sci. and Tech. B Vol.26 Issue 2 (2008)  
p738 – 744.
- [25]John Notte, FHM Faridur Rahman, Shawn McVey, Shida Tan, Richard H.  
Livengood：Microscopy and Microanalysis **16** (2010) 28-29.
- [26]大川隆太：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2012).
- [27]杉浦康史：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2012).



## 謝辞

本研究の遂行にあたり、熱心なご指導、激励および貴重なご意見を賜った三重大学大学院工学研究科 畑浩一教授、永井滋一助教授に深く感謝致します。

梶原和夫客員教授、岩田達夫客員教授には研究において大変貴重なご助言を頂き、深く感謝致します。また、一般三次元境界電荷法による局所電界計算でご協力頂いた、名城大学 理工学部 村田英一准教授に深く感謝致します。

量子エレクトロニクス研究室 M2 浅井貴之君、伊藤雅智君、長井遼君、内田直志君、M1 長縄陽介君、松本直也君、B4 伊藤慎太郎、坂井真也君に深く感謝致します。また、有益な大学院生活を共に過ごしてくれた研究室のみなさん、卒業生および出会ったすべての人に感謝致します。