

冷却 Ar 導入の電界電離イオン電流に 及ぼす影響

令和 3 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

明石 寛己

目次

第1章	序論	3
第2章	理論	8
2-1	電界イオン顕微鏡(FIM)	..
2-1-1	電界放射顕微鏡(FEM)と電界イオン顕微鏡(FIM)の原理	8
2-1-2	電界イオン顕微鏡のイオン化の過程	11
2-1-3	冷却ガス導入による電界イオン顕微鏡のイオン化確率への影響	13
2-1-4	ガスの供給関数	15
2-2	電界蒸発	16
2-3	FIM像からの曲率半径の計算	17
2-3	電界誘起化学エッチング法	20
第3章	実験装置の構造及び手順	..
3-1	電界イオン顕微鏡装置	23
3-2	ガスの導入方法の変更に伴う装置改良	25
3-2	電流測定機構	33
3-3	Wの電解研磨	34
第4章	冷却したArガスの導入によるイオン放出電流への影響	..
4-1	Wエミッタのナノ突起の作製	36
4-2	Arイオン放出電流の印加電圧特性	38
4-3	Arイオン放出電流の温度依存性	40
4-4	ガスの冷却方法変更による放出イオン電流への影響	42
第5章	まとめ	46
	参考文献	47
	謝辞	49

第1章 序論

1-1 はじめに

集束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB)装置は、走査イオン顕微鏡機能、エッチング機能、デポジション機能を有している。その中で、エッチング機能を使用した微細加工は、半導体配線変更やフォトマスクの修正など、今日のナノテクノロジーを支える重要な製造手段となっている。一般的な FIB 装置のイオン源には、Si のドープド元素である Ga を使用した液体金属イオン源(Liquid Metal Ion Source : LMIS)が使用されている。LMIS を用いるメリットとして、単位立体角あたりの電流である放射角電流密度が、 $10\sim 60 \mu\text{A}/\text{sr}$ であり^[1]、微細加工を行うにあたり十分な大きさである。一方、加工試料に対する Ga イオンによる汚染というデメリットがある。このため次世代 FIB には、試料汚染のない希ガスイオンが発生可能な電界電離型ガスイオン源 (Gas Filled Ion Source :GFIS)の搭載が期待されている。

GFIS は、強電界のかかった針状の金属表面先端にガス分子が近づくと、ガス分子内の電子が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とにより正イオンとなり放出される。これをイオンビームとして利用するイオン源である。針状金属エミッタ先端の原子配列を直接観察できる電界イオン顕微鏡(FIM)から始まっており、従来の GFIS は FIM 観察を目的としているため、放出電流は 1 原子当たり 10^{-16} A と非常に小さく、微細加工の高速化には、放出電流を向上させる必要がある。そのため、イオン電流を増大させるためにエミッタ先端を原子レベルで先鋭化する研究が行われてきた。その結果、集束性の高いビームを得るための理想形状^[2]である大きな先端ベース上にナノサイズの突起を有する形状のエミッタを作製することで、イオン電流を向上させる手法がとられてきた。電界誘起化学エッチング法による、理想形状エミッタの作製が報告されており本研究でも電界誘起化学エッチング法を用い理想形状を作製した。

1-2 重希ガスイオン源の需要

Ar、Kr、Xeといった原子量が大きい重希ガスを用いた電界電離型重希ガスイオン源は、微細加工に適している。それは、重希ガスのスパッタ収率が高いためである。表 1-1 に GFIS で使用する希ガスの特性を示す。^[3] 質量数が高い希ガスほどスパッタ収率が高く、Ar のスパッタ収率は、Ne のスパッタ収率の約 2 倍である。これは、同じ量のイオン電流を得た際 2 倍の効率微細加工ができ、微細加工の高速化が可能である。

表 1-1 GFIS に使用する各ガス種の特性

ガス種	質量数	沸点(K)	スパッタ収率 (Si/20kV)
He	4	4	-
Ne	20	27	0.66
Ar	40	87	1.55
Kr	84	120	2.5
Xe	131	165	2.9

1-3 重希ガスイオン源の問題点

電界電離型重希ガスイオン源の問題点として、イオン電流の増強と安定度の増強がある。電界電離型重希ガスイオン源のイオン電流の安定度が低い要因について説明する。表 1-2 に希ガスと装置内に残留しているガスの最良像電界を示す。^[4] 重希ガスイオンの最良像電界は、軽希ガスイオンに比べ低く、装置に残留しているガスと同程度である。重希ガスを放出している際、残留しているガスが先端に引き寄せられ放出サイトに吸着されることにより、イオン電流の不安定化が起きている。Taira Esaki によって、エミッタに Ir を使用した際エミッタに W を使用した時と比べ、ナノ突起からのイオン放出電流の安定度が上昇したという報告がされている。^[5] Ir のナノ突起を作製する際、Ir を電界蒸発させ清浄表面を確認する必要がある。先端表面の電界は

$$F = \frac{V}{kr} \quad (1-1)$$

である。ここで、 V は印加電圧、 k は形状因子で ~ 5 、 r は曲率半径である。そして、Ir の蒸発電界が 53 V/nm、装置の耐電圧が 13 kV であることを考慮すると、電解研磨で曲率半径 50 nm 以下のエミッタの製作が必要である。しかし、電解研磨による曲率半径 50 nm 以下の Ir エミッタの作製の歩留まりは 14% しかない。電解研磨条件の検討により、曲率半径 50 nm 以下の Ir エミッタの作製は、14% から 38% まで上昇したが、Ir を使用するには、十分な歩留まりは得られず、本研究ではエミッタには W を使用した。本研究では、電界電離型ガスイオンの電流増強に取り組んだ。

表 1-2 希ガスと装置内に残留しているガスの最良像電界

結像ガス	最良像電界[V/nm]
He	44
Ne	34.5
Ar	19
Xe	12.2
H ₂	18.8
N ₂	16.5
O ₂	14.5
H ₂ O	12.2

1-4 本論文の内容

本研究では、電界電離型ガスイオンのイオン電流の増強に取り組んだ。2-1-2で電界電離型ガスイオン源のイオン化の過程を示す。通常、電界電離型ガスイオン源でのイオン化では、ガスに軽希ガスを用いた場合ホッピングと呼ばれる現象で、エミッタ温度と同程度の温度でイオン化する可能性が高い。一方ガスに重希ガスを用いた場合、エミッタと衝突する際失う熱エネルギーが大きいため、エミッタに電界吸着が起きやすくなる。そのため、イオン化する原子が少なくなるため、電流が減少する。そこで、ホッピング現象を利用した冷却方法ではなく、事前に冷却したガスを導入する方法を検討した。冷却したガスを導入すると熱エネルギーが低いため、イオン化ディスクの通過時間が長くなるため、エミッタに衝突することなくイオン化する確率が高くなる。そのため、電流増強が可能であると考えた。本研究では、事前に冷却した Ar ガスの導入機構を作製し、ホッピングによる冷却と比較した際の、イオン電流への効果について検討した。

本論文では全 6 章で構成されており、第 2 章では電界イオン顕微鏡と電界誘起化学エッチング法に関連する理論について述べる。第 3 章では、実験装置と装置の改良と電流測定機構について述べる。第 4 章では、冷却した Ar ガスの導入による電流への影響について述べる。最後に第 5 章では、本研究のまとめについて述べる

2 章 理論

2-1 電界イオン顕微鏡(FIM)

2-1-1 電界放射顕微鏡(FEM)と電界イオン顕微鏡(FIM)の原理^[6]

FIM は、電界イオン化現象を利用して針状金属エミッタの原子配列の拡大像を得る方法である。FEM と FIM の構造は基本的に同じで、図 2-1 に模式図を示す。ここで、 r は曲率半径で、 R はエミッタ先端からスクリーンまでの距離である。図 2-2 に正電界が印加された金属表面近傍のポテンシャル分布を示す。ここで、臨界距離を x_c 、イオン化エネルギーを I 、仕事関数を ϕ 、ショットキー効果によるポテンシャル障壁の降下量を ΔV とする。金属または半導体の針の先端の半球面(tip)が試料面で、針に負の電圧をかけると tip 面上に高電界(1.0~5.0 V/nm)が発生し、電界によって引き寄せられた原子が金属表面近傍に存在すると、原子中の電子は、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真空中に飛び出る確率より、金属中の許された状態にトンネルトンネルして飛び込む確率の方が大きくなり、電子を失いイオン化する。放射角電流密度は半球面上の結晶面の仕事関数により増減するのでスクリーン上には半球面上の仕事関数に対応した明暗像が映し出される。

FEM 内に He や Ne などの不活性ガスを $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Pa 程度導入し、針に正電圧を印加することで装置は FIM として動作する。 $r \approx 50$ nm の tip に 10 kV の正電圧をかけると、tip 上の電界は約 40 V/nm となり、この電界中にガス原子が入ると、ガス原子の電子を閉じ込めているポテンシャル障壁の tip 側が大きく引き下げられ、トンネル効果により電子がガス原子より tip 面へ移動してガス原子は陽イオン化する。この現象を電界イオン化と呼び、イオンは直ちに正電位にある tip より反発力を受けて、電界線に沿ってスクリーンへ飛ぶ。したがって、入射イオンによりスクリーン上に映し出される像の倍率は FEM と同じであり、エミッタの曲率半径を r 、エミッタ先端から蛍光スクリーンまでの距離を R とすると、倍率 η は、

$$\eta = \frac{R}{\beta r} \quad (2-1)$$

となる。ここで、 β は電気力線の圧縮因子を示し、一般的なエミッタでは $\beta \approx 1.5$ である。

しかし、イオンの de Broglie 波長は電子に比べて格段と短いのでイオン化される位置の不確かさは原子の直径よりはるかに小さい。FEM の分解能は約 2 nm であり、それに比べ FIM の分解能は、より高い分解能約 0.25 nm で、この分解能で像がスクリーン上に映し出されることになる。しかし、ガス原子の室温での熱運動は激しいので、電界線に垂直な速度成分が大きく、イオンの軌道は電界線よりずれて隣接の表面原子上でイオン化されたガスイオンの軌道と交わり、原子的な分解能は得られなくなる。したがって、分解能を高めるにはガスを冷やさなければならない。tip を冷却すると、ガス原子はイオン化する前に何度か tip 表面と接触するのでそのたびに熱エネルギーを失い、イオン化されるときにはほぼ tip 温度まで冷却されている。

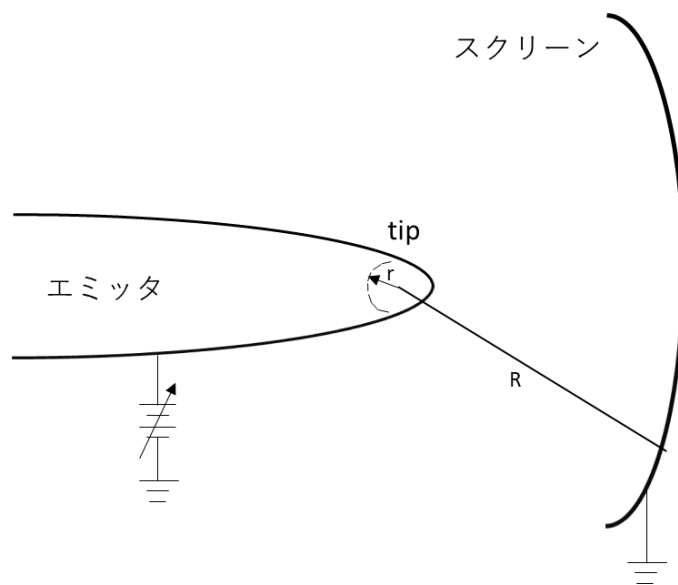


図 2-1 FEM と FIM の構造の模式図

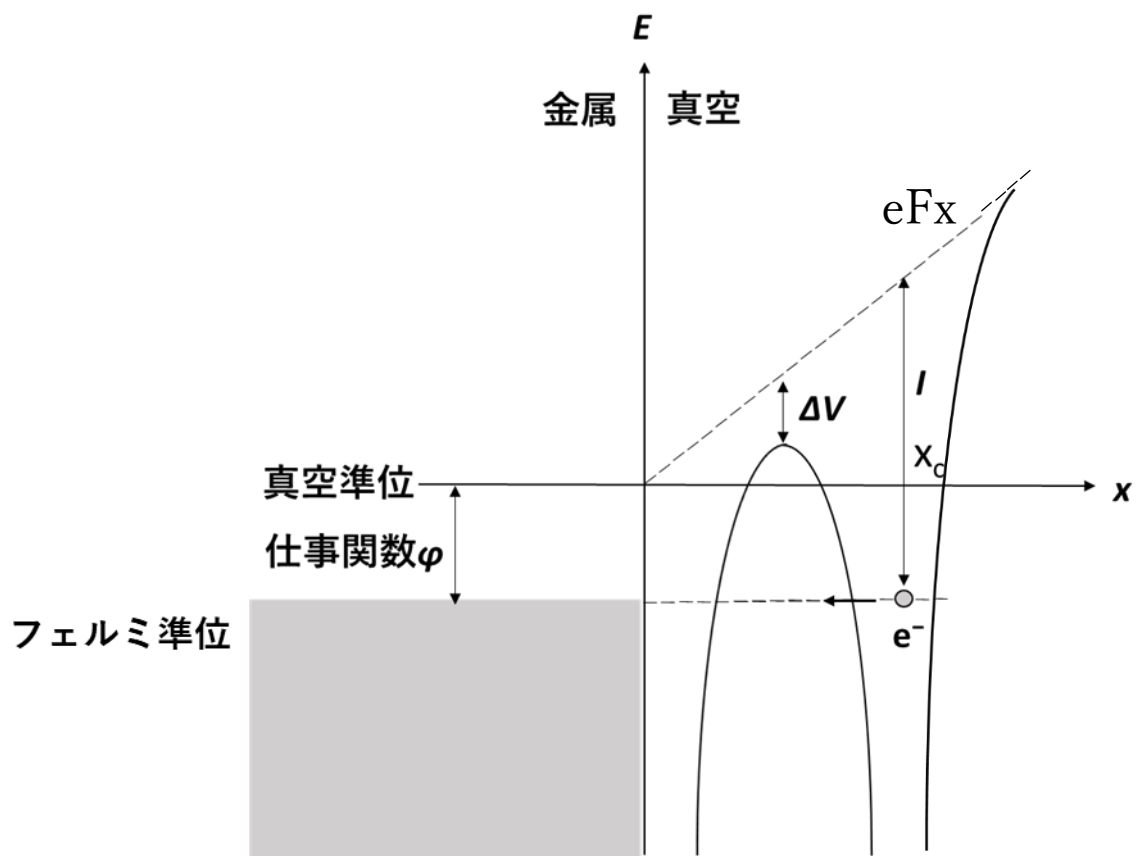


図 2-2 正電界が印加された金属表面近傍のポテンシャル分布

2-1-2 電界イオン顕微鏡のイオン化過程

図 2-3 に結像ガスに軽希ガスを用いた時と重希ガスを用いた場合での、FIM におけるエミッタ先端でのイオン化機構を示す。金属エミッタの先端に正の強電界(20~45 V/nm)を印加すると、結像ガスは強電界により分極しエミッタ先端に引き寄せられる。エミッタに引き寄せられる結像ガスは、常温に相当する運動エネルギーと、強電界により分極したことによる引力で生じる運動エネルギーの和のエネルギーでエミッタ表面に衝突する。衝突した結像ガス原子は一旦跳ね返るが、再び強電界により引き付けられて衝突する。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。結像ガス原子は衝突毎にそのエネルギーを失い、次第にホッピングの高さは低くなる。このときのエネルギー交換の程度を表す係数を熱適応係数と呼ぶ。W 表面での希ガス分子に対する熱適応係数を表 1-3 に示す。^[7]質量数が多い程熱適応係数が大きくなる。つまり、熱適応係数が大きい程一度の衝突で失う熱エネルギーが大きくなりホッピングの回数は少なくなる。そのため重希ガスの場合では、電界吸着が起きやすくなる。

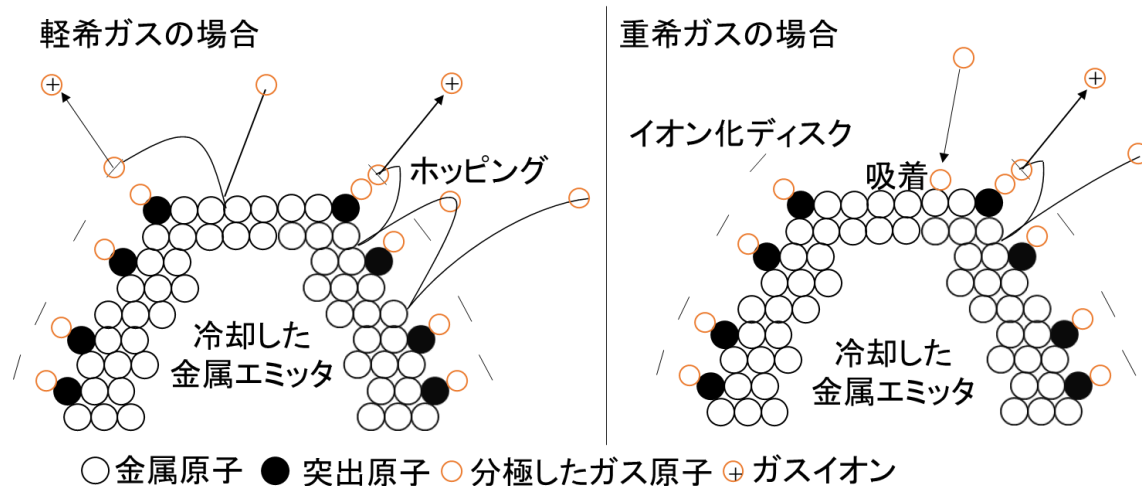


図 2-3 FIM におけるエミッタ先端でのイオン化機構

(a) FIM で結像ガスに軽希ガスを用いた場合、 (b) FIM で結像ガスに重希ガスを用いた場合

表 1-3 W 表面での希ガス分子に対する熱適応係数

ガス種	熱適用係数
He	0.029-0.067
Ne	0.059-0.094
Ar	0.30-0.44
Xe	0.61-0.67

2-1-3 冷却ガス導入による電界イオン顕微鏡のイオン化確率への影響^[8-9]

原子は金属に近づくほど、原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のポテンシャルが金属電子に占有されているフェルミ準位以下となり、パウリの禁制則によりトンネルしなくなるためイオン化は起こらなくなる。この臨界距離 x_c は、 I はイオン化エネルギー(eV)、 ϕ は仕事関数(eV)、 F は電界強度(V/Å)とすると、

$$xc = (I - \phi)/eF \quad (2-2)$$

で与えられる。任意形状のポテンシャル障壁における電子のトンネル確率(透過率)は Wentzer-Kramers-Brillouin(WKB)近似を使用して計算できる。WKB 法に基づいた金属表面近傍の電界電離の理論は、1954 年 Inghram と Gomer により提唱された。^[8] Tsong はショットキー効果によるポテンシャル障壁の減少を考慮して、3 角形で近似したポテンシャル障壁のトンネル確率 D を次式のように導いている。^[9]

$$D(xc, F) = \exp\{-0.683(I - 7.59\sqrt{F})^{1/2} \frac{I - \phi}{F}\} \quad (2-3)$$

で表せる。原子がイオン化するまでの時間 τ は、電子が単位時間あたりに障壁に衝突する回数 ν と障壁を通過する確率 D の積の逆数で与えられる。半球状の W エミッタ表面に He が入射する場合、臨機距離は x_c 約 4.6 Å で、 x_c における τ は He に対する ν の値を $2.4 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1}$ として、 D が 1.0×10^{-4} なので、 τ は $4.0 \times 10^{-13} \text{ sec}$ となる。Ar の場合、臨界距離 x_c は 5.1 Å で、 D が 6.0×10^{-4} なので、 τ は $6.9 \times 10^{-14} \text{ sec}$ となる。

エミッタに引き寄せられる結像ガスは、常温に相当する運動エネルギーと、強電界により分極したことによる引力で生じる運動エネルギーの和のエネルギーでイオン化ディスクを通過する。その際のエネルギーは、

$$kT + \frac{\alpha F^2}{2} \quad (2-4)$$

ここで k をボルツマン定数、 T を温度、 α を分極率、 F を電界強度とする。結像ガスが Ar で常温の状態を通過する場合、(2-4)より 2.2×10^{-1} eV で、90 K で通過する場合は、 1.9×10^{-1} eV である。このことから、常温での速度 v は、 6.8×10^3 [m/s]、90 K の場合では速度 v は、 9.6×10^2 [m/s] となる。イオン化ディスクの幅は約 0.2 \AA より、イオン化ディスクを通過する時間 t は、常温の場合 2.9×10^{-15} sec、90 K の場合 2.1×10^{-14} sec となる。よって、 τ と t より、常温の場合ではイオン化ディスクに入射した原子は 4.2 % の確率でイオン化する。一方 90 K まで冷却されたガスは、30.4 % の確率でイオン化する。このことから冷却したガスを導入した場合、ホッピングを介さずにイオン化する確率は上昇する。

2-1-4 ガスの供給関数^[10]

ガス供給関数は、エミッタ表面に供給されるガス原子の量である。エミッタ形状の複雑さから、電界による増強因子を正確に見積もることは非常に困難である。半球状のエミッタに関して、近似を用いて電界による増強因子を決定した場合、ガス供給関数は、

$$S = \frac{2\pi r^2 P}{k} \sqrt{\frac{\alpha F}{M T}} \quad (2-4)$$

で表すことができる。ここで r は曲率半径(nm)、 P は原料ガス圧力(Pa)、 F は電界強度(V/m)、 T はエミッタ温度(K)である。また、 α および M は原子の分極率 ($\text{meV} \cdot \text{nm}^2/\text{V}^2$) と質量(kg)、 k はボルツマン定数($\text{m}^2 \cdot \text{kg}/\text{s}^2 \cdot \text{K}$)である。実際には、これらのガス供給関数は満足できるものではない。実験では主なガス供給はシャンクに沿って行われるものであるが、この式にはこれらの形状を反映する因子が含まれていないからである。シャンクの因子を含まず実験値との一致とは良くないが、簡単であるため一般的によく引用される。

エミッタの電界が十分高くして入射する結像ガスがすべて電離する場合のイオン電流(A)は式(2-4)から、

$$i \approx eS = \frac{2e\pi r^2 P}{k} \sqrt{\frac{\alpha F}{M T}} \quad (2-5)$$

となる。ここで e は電子の電荷、 S はガスの供給関数である。

2-2 電界蒸発^[6]

tip 表面上の電界が高いと、表面原子や吸着原子・分子が陽イオンとして表面より脱離する電界蒸発とよばれる現象が起こる。表面原子と下地との結合エネルギー A 、この原子半径を r_0 、 n 価にイオン化するエネルギーを I_n 、表面の仕事関数を ϕ とすると、蒸発電界 F_n は

$$F_n = \frac{A + I_n - n\phi}{ner_0} - \frac{3.6n^2}{r_0^2} \text{ (V/\AA)} \quad (2-6)$$

で与えられる。

電界蒸発の利点は、

- 1) 極低温でも起こるので、表面や内部の構造を乱したり、吸着原子を解離したりしない。
- 2) 表面より、比較的良好に突き出た原子・分子より規則正しく進行するので、1 原子層ごとの解離ができる。
- 3) 蒸発電界より吸着粒子の下地との結合エネルギー A を推測することができる。

なお、蒸発イオンのエネルギーが均一で、イオン化のエネルギー効率が高く、しかもイオン領域が極めて小さいことから、点状イオン源としての応用がある。

2-3 FIM 像からのエミッタ曲率半径の計算^[8]

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 2-4 に W の FIM 像と各結晶面のステレオ投影図の面指数を示す。ステレオ投影図から FIM 像の面指数を決定する。

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ている。なお立方晶系の各結晶面の角度 θ は各々の面指数を $(h_1 k_1 l_1)$ 、 $(h_2 k_2 l_2)$ とすると、

$$\cos\theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (2-7)$$

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の数はその周辺の結晶面 $(h_2 k_2 l_2)$ の中心まで数えられ、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 2-5 から、

$$\cos\theta = \frac{r-nS}{r} \quad (2-8)$$

となり式(2-8)から、

$$r = \frac{nS}{1-\cos\theta} \quad (2-9)$$

となる。ここで S は結晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ のステップの高さである。図 2-4(a) の W エミッタの場合、中心の結晶面 (011) 面から $\{112\}$ 面の中心までの円形ステップ数は 7 であるのでエミッタの平均曲率半径 r は、

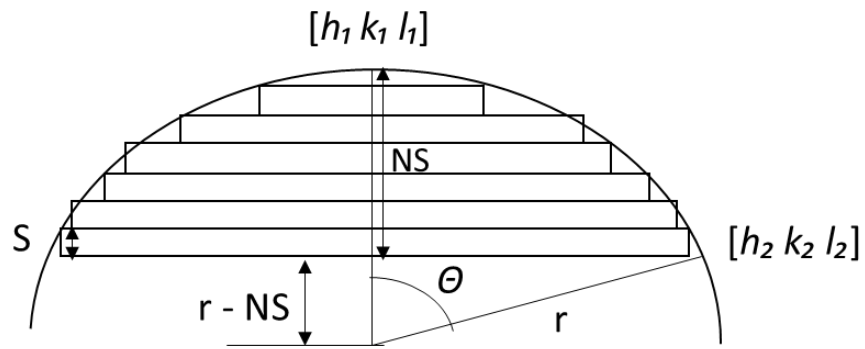


図 2-5 FIM 像からのエミッタの曲率半径 r とステップ S の関係

2-4 電界誘起化学エッチング法

電界誘起化学エッチング法は、He 結像の FIM 像観察中に、N₂を導入することでエミッタ先端をさらに先鋭化し突起構造ができる手法であり、M. Rezeq らによって報告された。^[11]加えて、N₂の代わりに O₂を導入することでも、エミッタ先端に突起構造ができると F. Rahaman らが報告した。^[12]一方、Y. Kobayashi らは電界誘起 O₂エッチングを電界電離型イオン源エミッタの作製に適応し、Y. Sugiura らは O₂エッチング法の改良することで、大きな曲率半径をベース上にナノ構造体が形成されることを報告した。

電界誘起化学エッチング法の進行過程の例として、Y. Sugiura らによって改良された W エミッタにおける O₂エッチングによるナノ突起構造体の形成過程を図 2-6 に示す。W エミッタを電解研磨により先端曲率半径を 50 nm まで先鋭化する。先鋭化したエミッタに、エミッタ先端電界を He の最良像電界(Best Image Voltage : BIV : 44 V/nm)に相当する電圧を印加し、O₂を導入する。図 2-6 の(a)に示すように、高電界によって分極した He と O₂はエミッタ表面に引き寄せられる。表 1-2 からも、He のイオン化電界は O₂のイオン化電界に比べて大きい。He はエミッタ先端でイオン化するが、イオン化電界の低い O₂はエミッタ先端まで近づけず、電界強度の低いエミッタシャンク部にのみ電界吸着する。対応する FIM 像では、He の結像だけが見えている状態である。次に、図 2-6(b)に示すように、シャンク部で電界吸着した O₂はエミッタ表面の W 原子と反応し W 酸化物を形成する。W 酸化物は W と比べ、蒸発電界が低いため、シャンク部の W 酸化物からエッチングが進行することにより、オーバーハング形状が形成される。また、オーバーハング部では局所的に電界が増強され、W も電界蒸発される。シャンク部に吸着している O₂は、シャンクに沿ってエミッタ先端方向に移動する。対応する FIM 像では、エッチングが進行したことにより、像左部分に酸素の結像が見えている。図 2-6(c)に示すように、先端までエッチングが進行し、エミッタが先鋭化されることで、先端でも W が電界蒸発され始める。対応する FIM 像では、像全体が O₂の結像となり He の結像部分が少なくなっている。最終的には、図 2-6(d)に示すように、エミッタ先端中央にナノ突起構造体

が形成される。対応する FIM 像では、ナノ突起部分のみが、He の結像となっている。

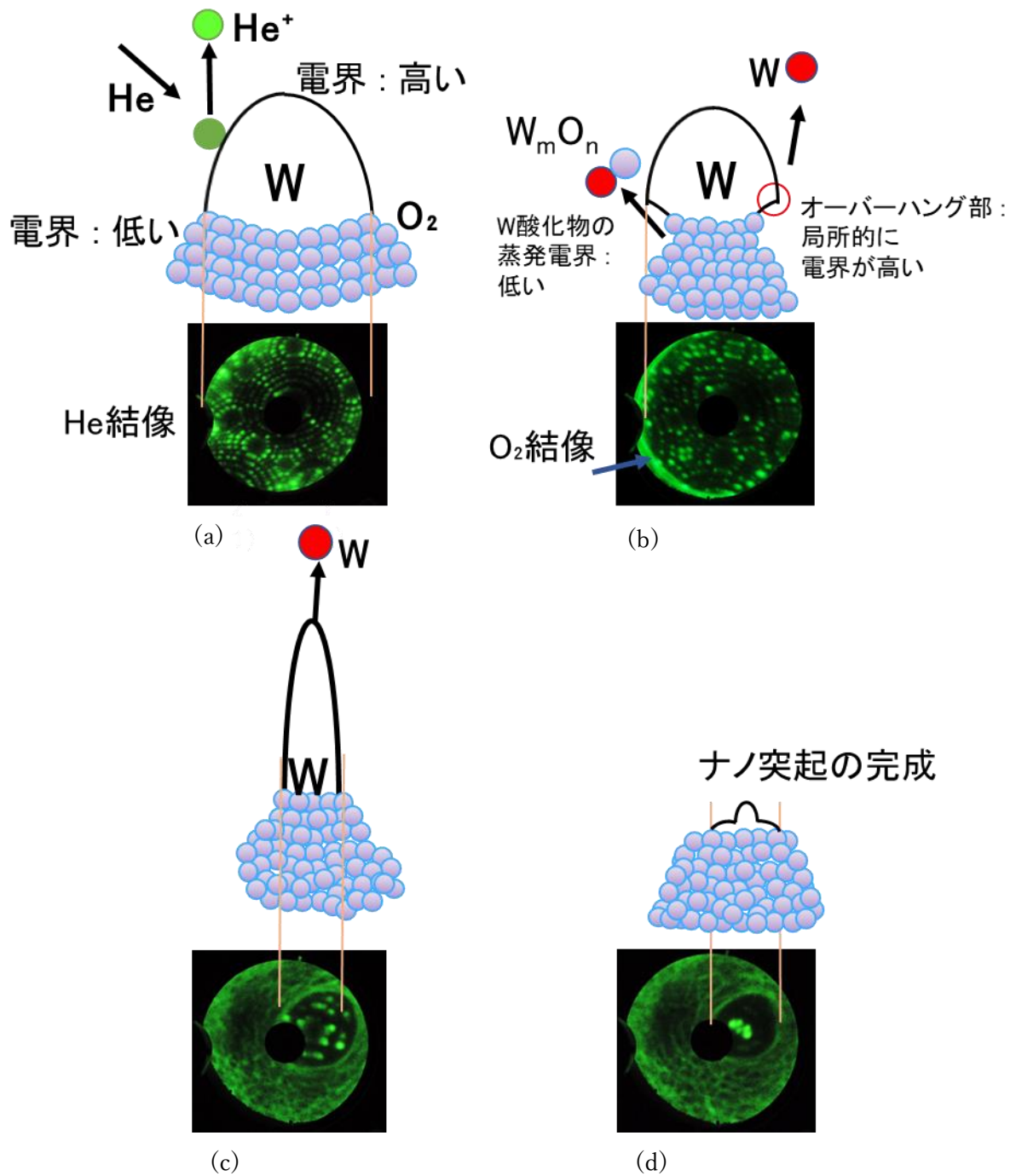


図 2-6 W エミッタにおける O₂ エッチングによるナノ突起構造体の形成過程

- (a) エッチング開始直後、 (b) エッチング序盤
(c) エッチング終盤 (d) エッチング終了時

第3章 実験装置の構造及び手順

3-1 電界イオン顕微鏡装置

本実験で使用した電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope)装置の概略図を図3-1に示す。装置にはガス導入の純度を高めるため、FIMチャンバーのほかにガス清浄化チャンバーが取り付けられている。装置は油式ロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いて真空排気されている。ガス清浄化チャンバーとFIMチャンバーの到達圧力は、 1.0×10^{-7} Pa、 2.0×10^{-7} Paである。ガス清浄化チャンバーにはHe、FIMチャンバーにはArとO₂が備え付けられている。そして、ガス清浄化チャンバーには、ゲッターポンプとガスプリアイヤーが備え付けられており、不純物ガスが取り除かれている。

FIMエミッターは、クライオスタットを使用することでエミッター温度を ~ 40 Kまで冷却することが可能である。また、温調器を用いて、エミッター温度を $40 \sim 300$ Kまで調節可能である。温度測定はエミッターを導入するステージ側に取り付けられており、極低温の温度測定に最適な金鉄-クロメル熱電対で行われる。

各ガスをFIMチャンバーに導入する際、各ポンプとガス導入チャンバー間およびガス導入チャンバーとFIMチャンバー間にあるバリアブルリークバルブを操作し、導入した。FIMチャンバーの各ガスの分圧は四重極質量分析計(QMS)を用いて測定される。

エミッター電圧印加は、Matsusada社製の高圧電源(± 15 kV)(Model: HEL-15R4-MU)を用い、AC100 Vの商用電源入力に対して電圧を昇圧する目的で、一次側と二次側を絶縁することで分離する、耐圧15 kVの絶縁トランスを用いて加熱用の電源に電圧を供給している。FIMはエミッターから放出されるイオンの数が微小なため、浜松フォトニクス社製のマイクロチャネルプレート(MCP)を用いて増幅させ、蛍光スクリーンにてFIM像を投影させる。後方に取り付けられた角度可変式のミラーで側面のビューポートからFIM像を観察する。

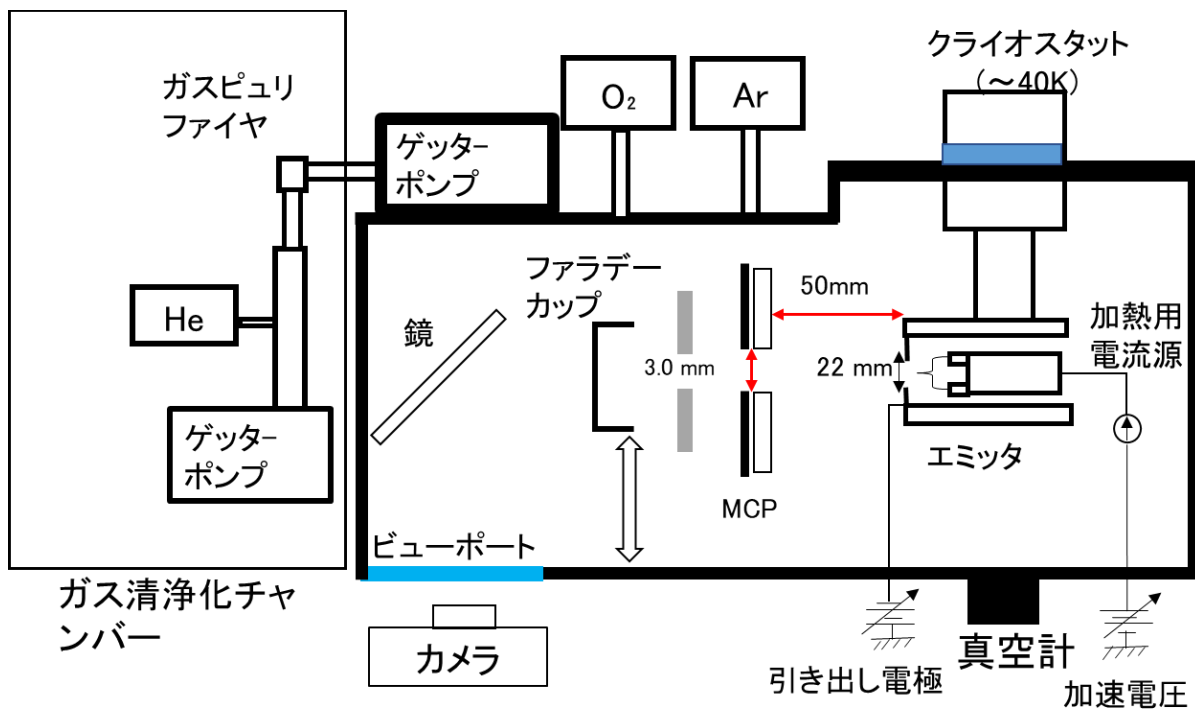


図 3-1 電界イオン顕微鏡装置の概略図

3-2 ガスの導入方法の変更に伴う装置改良^[13]

事前に冷却したガスをエミッタ周りに導入する機構の作製を行った。事前に冷却したガスの導入方法の概略図を図 3-2 に示す。図 3-2(a)に模式図を示し、(b)に実際の冷却システムの写真を示し、(c)に冷却に使用するガスシャワーの部品の構造の模式図を示し、(d)にガスシャワーからエミッタへのガスの導入機構の模式図を示す。事前冷却したガスの導入方法について説明する。初めに Ar ボンベからエミッタ周りまでパイプをつないだ。FIM 装置にガスを導入する際はリアブルリークバルブによりガス圧を調整可能である。図 3-2(a)の赤丸部分では、クライオスタットにより冷却可能な金属と接しており、その際ガスを 1 度冷却できる。図 3-2(b)の赤丸部分は、実際の写真での冷却されている部分である。次にパイプからチューブをつなぎガスシャワーと呼ばれる部品につないだ。ガスシャワーの構造と役割について説明する。ガスシャワーは図 3-2(c)に示した、エミッタから見て外側の部品と内側の部品の二つの部品からできている。ガスシャワーの内側の部品にはチューブが埋め込まれている。チューブの先には、円状に溝が彫られている。また、溝には断続的に穴が明けられている。ガスシャワーは内側の部品と外側の部品を重ね合わせている。そのため、チューブからガスが入ってくると、穴からエミッタ方向にガスがシャワー状に出ていく。ガスシャワーはエミッタと Cu ブレードで接続されている。そのため、エミッタとガスシャワーは同様にクライオスタットにより冷却可能であり、エミッタ温度と同じ温度となっている。なので、エミッタ導入されるガスはガスシャワーによりエミッタと同じ温度で導入される。この装置改良により、エミッタ温度を変化させることにより、特定の温度で冷却したガスを導入できるようになった。

次にガスの導入圧力について検討する。ガスの導入圧力は、電離真空計で測定している。ガスの導入場所からエミッタまでの距離は 4 mm なのに対して、電離真空計はガスの導入場所から 220 mm はなれている。そのため、電離真空計で読み取る値とエミッタ付近でのガスの圧力に差があると考えられる。圧力の差を二つの方法で考える。一つ目のやり方として、導入場所からの距離が圧力にどれだけの影響を与えるかを考える。図 3-3 にガス導入場所から 4 mm 離れた場所と 220 mm 離れた場所での、単位面積の円を考えた場合の図を示す。実際

は、装置は複雑な構造をしており、装置内で跳ね返った分子が入射する可能性や、ターボ分子の位置に影響を受けるが、今回はその影響を無視し、おおよその値を計算する。ガス導入場所から、導入されたガス分子が単位面積の円に当たる条件は、ガス導入場所から x 軸に 4 mm 離れた任意の場所と導入場所と円の中心での角度を θ とした場合、

$$0 < \theta < \theta_1 \quad (3-1)$$

である。ここで、 θ_1 は任意の点が円状の点の場合の時である。また、x 軸に 220 mm 離れた任意の場所と導入場所と円の中心での角度を θ' とした場合、

$$0 < \theta' < \theta'_1 \quad (3-2)$$

である。ここで、 θ'_1 は任意の点が円状の点の場合である。単位面積の円の半径を r としたら、

$$\theta_1 = \tan^{-1} \frac{r}{4} \quad (3-3)$$

である。また、

$$\theta'_1 = \tan^{-1} \frac{r}{220} \quad (3-4)$$

である。1 秒あたり N 個の分子が $x = 4$ の単位面積の円状にあたるとすると、 $x = 220$ の単位面積の円状にあたる分子の個数 N' は、

$$N' = N \frac{\theta_1}{\theta'_1} \quad (3-5)$$

である。X = 4 の場合の、単位面積の円での圧力を求める。1 分子が単位面積の円に与える力を f とすると、

$$p = \frac{fN}{4\pi r^2} \quad (3-6)$$

また、X = 220 の場合の、単位面積の円での圧力は、

$$p' = \frac{fN'}{4\pi r^2} \quad (3-7)$$

となり、それぞれの圧力の比は、(3-3)から(3-7)式を用いると、

$$\frac{p}{p'} = \frac{\tan \frac{r}{4}}{\tan \frac{r}{220}} \quad (3-8)$$

となる。電離真空計の、測定領域の半径が約 20 mm であるので、

$$\frac{p}{p'} = 15 \quad (3-9)$$

となる。エミッタ周りとメインチャンバ内のコンダクタンスを求めることにより、エミッタ周りに入ってくる圧力を計算する方法である。エミッタ周りの構造を図 3-4 に示す。図 3-4 から、エミッタ周りからメインチャンバに直径 22 mm の円から入射していく。コンダクタンスについての図 3-5 を示す。ここで、ガスの導入される圧力を P_1 、エミッタ周りのコンダクタンスを $C(\text{m}^3/\text{s})$ 、気体の流

量を $Q(\text{m}^3 \cdot \text{Pa}/\text{s})$ 、メインチャンバ内の圧力を $P_2(\text{Pa})$ とする。そうした場合、

$$Q = C(p_1 - p_2) \quad (3-10)$$

と表せる。エミッタ周りメインチャンバのオリフィスを仮定したコンダクタンスを求める。単位面積あたりのオリフィスのコンダクタンスは、

$$C_0 = 36.38 \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{M}} \quad (\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2) \quad (3-11)$$

である。なので、エミッタ周りメインチャンバのコンダクタンスは(3-12)と円の面積の積である。次にポンプへ流れ込んでくる気体の量は、

$$Q' = S'p_2 \quad (3-12)$$

である。ここで、 S' はポンプの排気速度である。ポンプへ流れ込んでくる気体の量はエミッタ付近からメインチャンバへ流れ込む気体の量 Q と等しいため、

$$C(p_1 - p_2) = S'p_2 \quad (3-13)$$

と表せる。(3-11)、(3-12)、(3-14)から、

$$p_1 = p_2 \left(72 \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{T}} S' + 1 \right) \quad (3-14)$$

である。Arの分子量40、温度90K、メインチャンバの圧力を $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ としたとき、ポンプの排気速度は $1.2(\text{m}^3/\text{s})$ であるので、エミッタ付近での圧力は、 0.58 Pa となる。どちらの場合でも、メインチャンバの圧力とエミッタ周りの圧力では1桁変わると考えられる。

装置改良前後のガス導入機構で Ar を導入した際の FIM チャンバー内の分圧

を図 3-6 に示す。図 3-6 から Ar を導入できることが確認できるが、Ar の圧力を 1.0×10^{-2} Pa 導入した時、 1.1×10^{-3} Pa 導入した時に比べ、 H_2 や H_2O や N_2 などの不純物ガスが多く導入されていることがわかる。

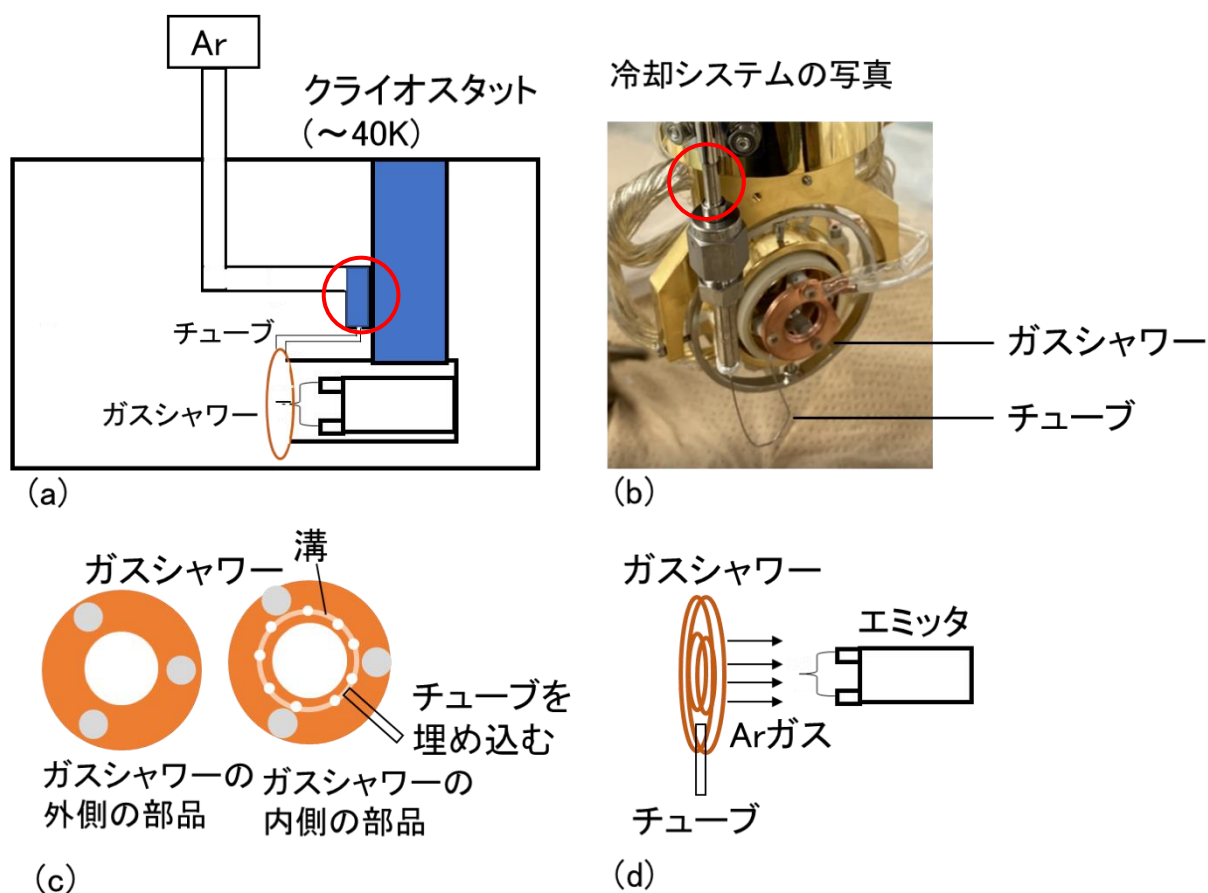


図 3-2 ガス導入方法変更後の概略図

(a) 装置改良後の模式図 (b) 実際の冷却システムの写真
 (c) ガスシャワーの部品の構造 (d) ガスの導入の方向

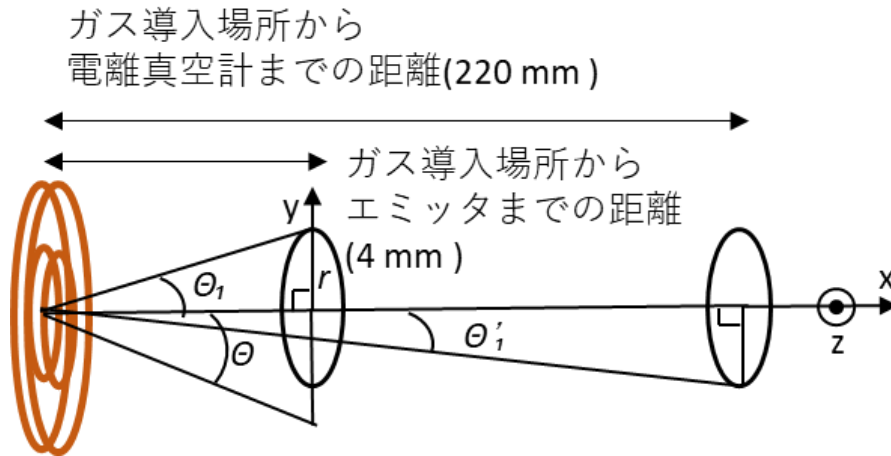


図 3-3 ガスの導入場所の圧力への影響

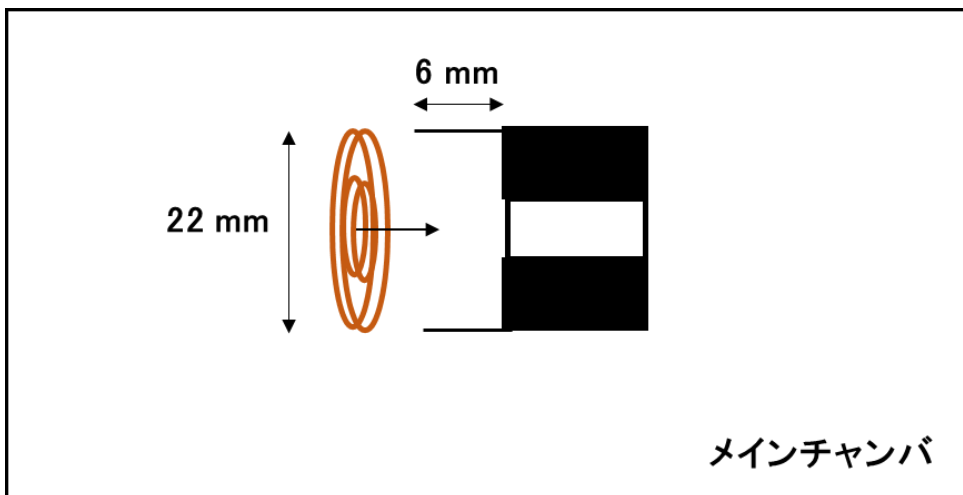


図 3-4 エミッタ周りの構造

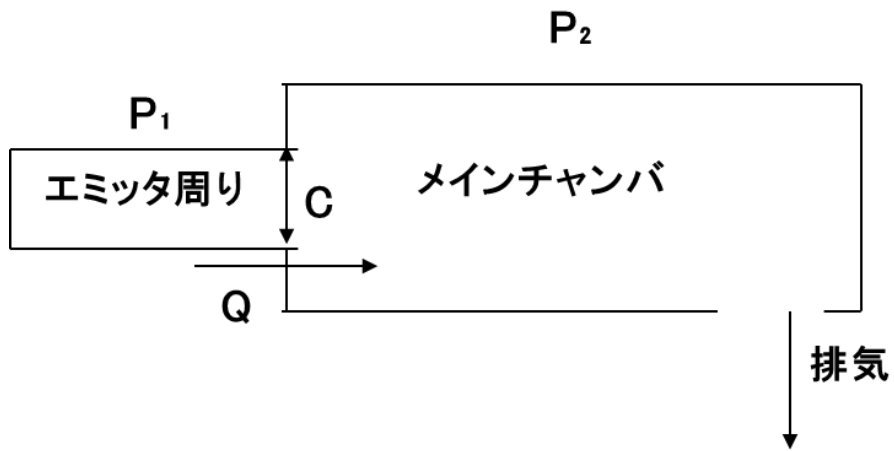


図 3-5 コンダクタンスについての図

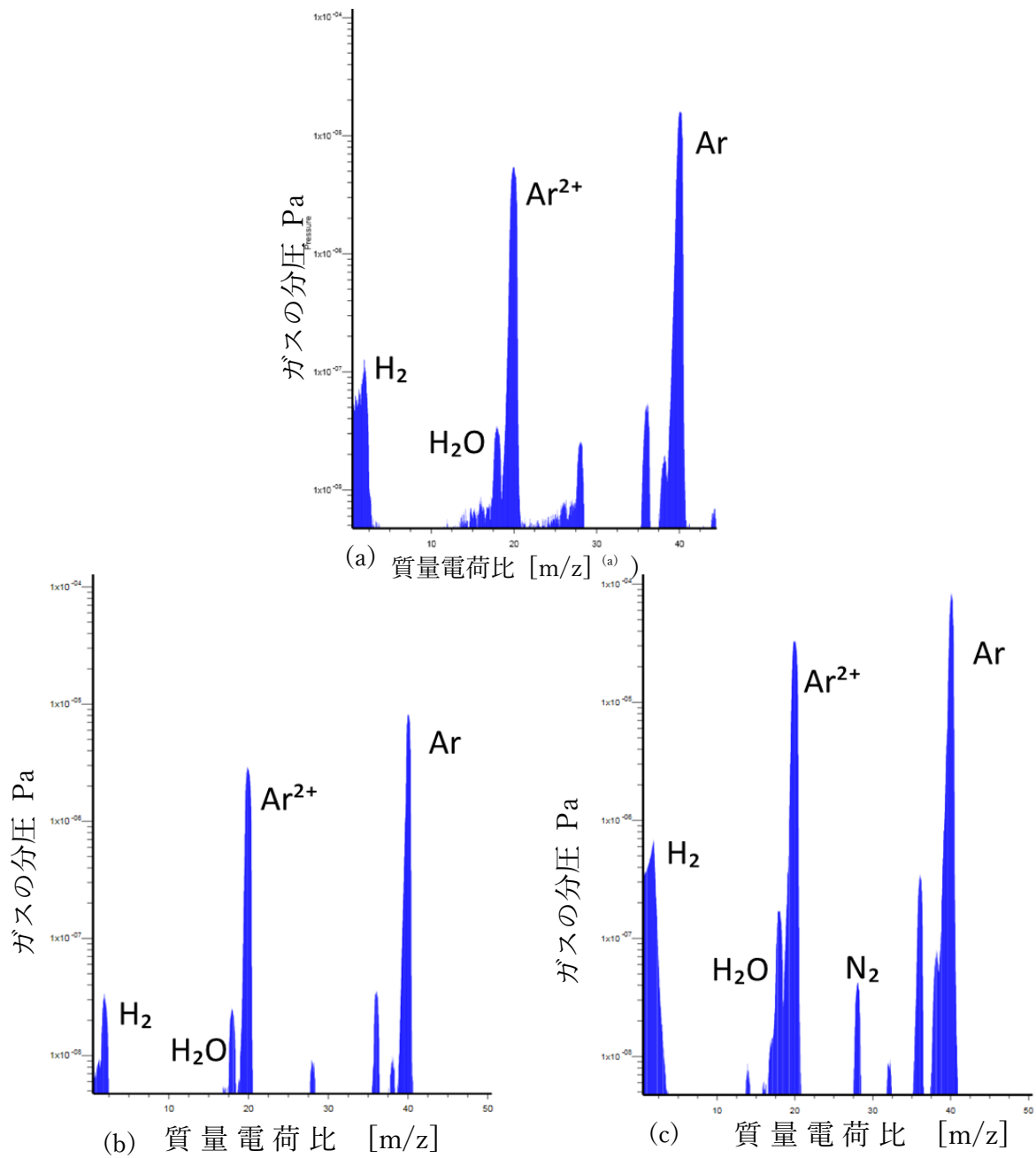


図 3-6 Ar を導入した際の FIM チャンバー内の分圧

- (a) 装置改良前 : Ar を 1.0×10^{-3} Pa 導入した時の FIM チャンバー内の分圧
- (b) 装置改良後 : Ar を 1.1×10^{-3} Pa 導入した時の FIM チャンバー内の分圧
- (c) 装置改良後 : Ar を 1.0×10^{-2} Pa 導入した時の FIM チャンバー内の分圧

3-3 電流測定機構

図 3-7 にイオン放出電流測定機構の概略図を示す。MCP には直径 3 mm のプローブホールが備え付けられており、プローブホールを通過してきたイオンを可動式のファラデーカップで検出する。ファラデーカップ前方にリペラ電極を設置することで放出されたイオンによる二次電子を負の電圧をかけることにより、ファラデーカップに送り返し、電流の損失を防いでいる。デジタルマルチメータとピコアンメータは、GP-IB(General Purpose Interface Bus)ケーブルで PC 接続され、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、印加電圧および放出電流が測定される。

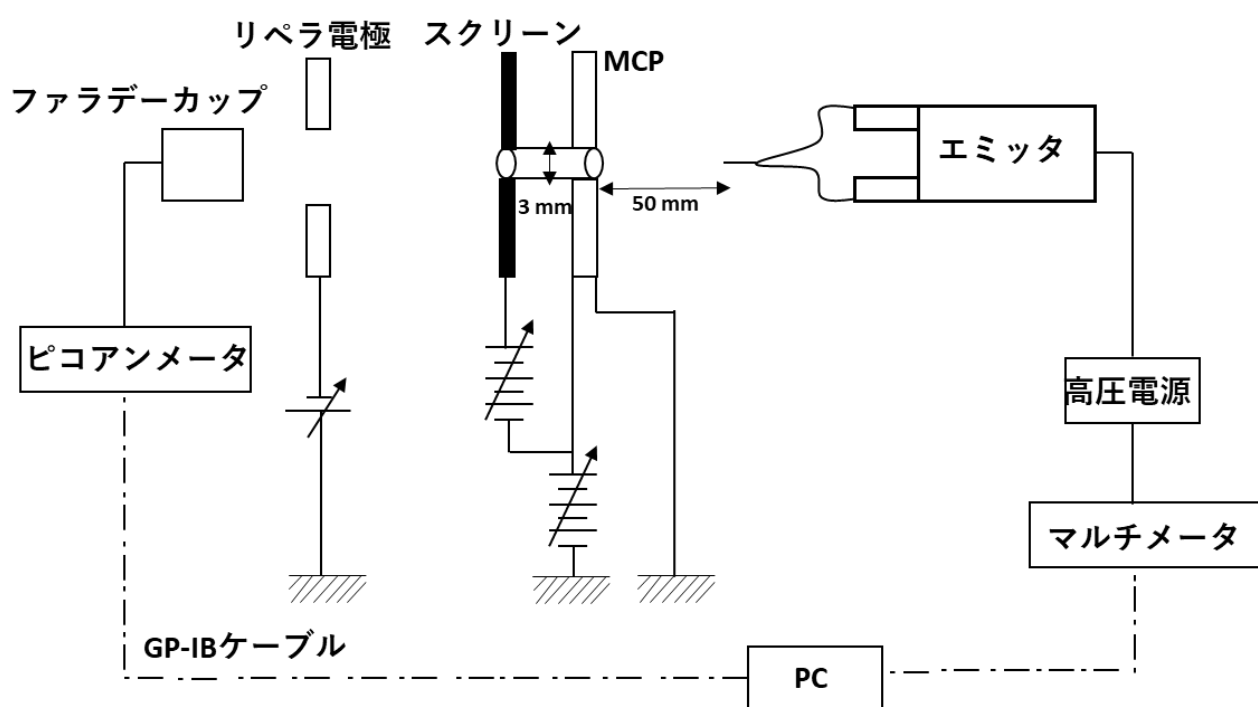
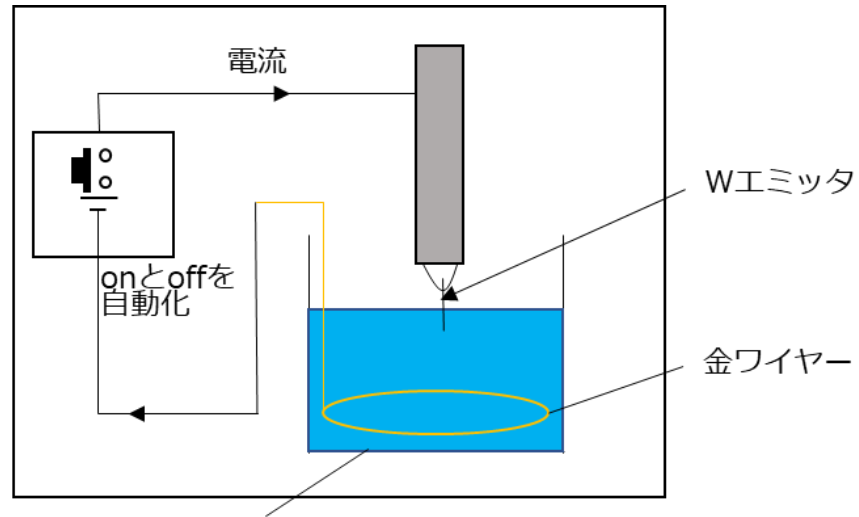


図 3-7 イオン放出電流測定機構の概略図

3-4 電解研磨による W エミッタの作製

W(タングステン)は融点が最も高い金属であり、電子源としての特性が最もよく知られている。Wはbcc構造であり、結晶面{011}に原子が最密面であるため、多結晶 W ワイヤをエッチングすることにより先端が面方位<011>を向くように終端する。

直径 0.15 mm の単結晶 W ワイヤを長さ 2 mm に切断し、ヘアピン状に加工した直径 0.15 mm の多結晶 W ワイヤにエミッタ試料をスポット溶接することで固定する。次に、図 3-8 に示すように、ワイヤの先端を 5 mol/L の NaOH 水溶液に 0.5 mm 浸し、対向電極には金ワイヤーを用い、電解研磨時には、試料に DC 電圧 5 V を印加してエッチングを開始した。DC 電圧によって液面直下でエッチングが生じ、エッチングの進行に伴って電流は低下する。エッチングが進行すると NaOH の電解作用によりワイヤ先端が細くなるように削れていき、先端に残余した W が落下し、電流が閾値 0.1mA に到達すると、電解研磨が終了される。終了後、ワイヤに残存した NaOH を除去するために、精製水とアセトンにそれぞれ軽く浸して洗浄した。



水酸化ナトリウム水溶液(20 wt.%)

図 3-8 電解研磨図

第4章 冷却した Ar ガスの導入によるイオン放出電流への影響

4-1 W エミッタのナノ突起の作製

装置に He を 3.4×10^{-4} Pa 導入し、W エミッタの電界蒸発を行い、エミッタの先端強度が He の最良像電界(BIV)である 6.5 kV での FIM 像を図 4-1(a)に示す。(011)面と(121)面のリングカウントからエミッタの曲率半径は約 14 nm である。温度は O₂の沸点である 90 K より高いなかで、分解能を高くするために低い温度を選択し、110 K で行った。次に電圧を固定したまま、O₂を 1.2×10^{-3} Pa 導入して、O₂エッチングを開始した。図 4-1(b)に O₂エッチングが開始した時の FIM 像を示す。図 4-1(b)はエッチング開始 560 分後の FIM 像で、図の左端部に酸素の結像が見られ、エッチングが進行している。図 4-1(c)はエッチング開始 670 分後の FIM 像で、O₂エッチングを終了した際の FIM 像を示している。エッチングが進行していき He の結像部分が小さくなり、像中心のプローブホールの 1.5 倍の大きさ(白丸部分)になったタイミングで O₂を排気し電圧の印加を終了し、ナノ突起の作製を行った。O₂エッチングを行った後の、He を結像ガスとしたときの FIM 像を図 4-1(d)に示す。エミッションサイトが十数個のナノ突起を作製した。O₂エッチング前後で FIM 像を観察に必要な印加電圧が 1.26 倍増加した。He のイオン化に必要な電界強度は一定なので、O₂エッチングによりエミッタの曲率半径が大きくなった。よって O₂エッチング後のエミッタの曲率半径は、約 18 nm である。FIM 像として映し出される像と実際の大きさとの倍率は、式 2-1-1 より 1.9×10^6 である。よって FIM 像で半径 4.5 mm のナノ突起は、半径 2.4 nm のナノ突起である。Ar(1.3×10^{-3} Pa)を結像ガスとしたときの FIM 像を図 4-1(e)に示す。FIM 像を観察した後、図 4-1(e)の白丸部分の放出サイトで電流を測定する。そのため電流測定に十分な電流を得るために温度を 100 K とした。

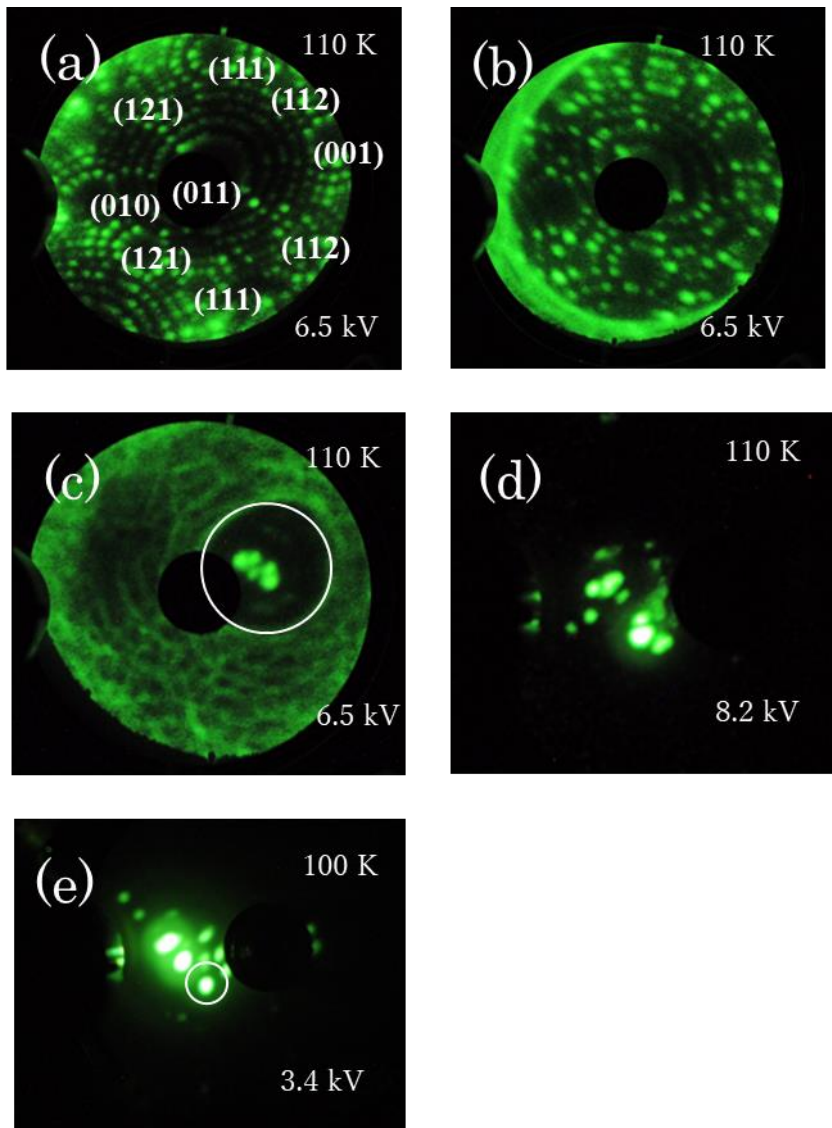


図 4-1 電界誘起 O₂エッチングの進行過程の FIM 像
 図右上：エミッタ温度、図右下：印加電圧
 (a)O₂導入前、(b) O₂エッチング開始、(c) O₂エッチング終了
 (d) He で確認したナノ突起、(e) Ar で確認したナノ突起

4-2 Ar イオン放出電流の印加電圧特性

電界電離型ガスイオン電流は、電圧により変化し、最大電流が得られる電圧 (Best Source Voltage : BSV) が存在する。^[14] サンプルごとに BSV は変化する。BSV は先端の電界強度に依存するため、サンプルの先端曲率半径によって変化する。そのため、実験条件を統一するため BSV を決定する。Ar を 1.0×10^{-2} Pa 導入しエミッタ温度 90 K で、図 4-1(e) の白丸の放出サイトからの Ar イオン放出電流を測定した。印加電圧を 3.0 kV から 4.3 kV まで上昇させた際の電流を測定した結果を図 4-2 に示した。横軸が電圧で縦軸が電流を示している。図 4-2 から 3.6 kV の時、最大イオン電流 1.5 pA が得られた。3.6 kV で最大電流が得られた理由を説明するため、印加電圧変化における W エミッタの FIM 像の変化を図 4-3 に示す。図 4-3 の(a)から(c)では、電圧を上げたことで、エミッタ先端の電界強度が上がったことが要因でトンネル確率が上昇したため、電流が増加した。一方(c)から(e)の間では、電圧を上昇させると白丸である測定領域の放出サイトは暗くなり、放出サイトが増えている。これは、電圧を上げたことにより測定領域の外側が、電界イオン化が起こる電界強度に達し、測定領域に供給される Ar ガスの供給が減少したためである。^[13] 以後、BSV (Best Source Voltage) を 3.6 kV とする。通常の FIM 像の観察条件でのイオン電流は 1 原子当たり 10^{-16} A であるので、4 桁改善されている。FIM 像観察条件では圧力は 2 桁違うため、ナノ突起構造体による、増加量は 2 桁増加されていると考えられる。エミッタ先端からプローブホールまで 50 mm であり、プローブホールの直径が 3 mm の円から、エミッタ先端からの立体角は、2.8 msr である。図 4-3 の白丸での放出サイトの面積 S_{FIM} (直径 1.8 mm)、プローブホールの全体の面積 S_{probe} としたら、エミッタ先端からの放出サイトの立体角は、

$$\Omega = \frac{S_{FIM}}{S_{probe}} \times 2.8 \quad (4-1)$$

で求められ、0.25 msr となる。よって放射角電流密度は 6.0 nA/sr となる。単一原子終端での単原子からの放射角電流密度は、0.1 ~ 1 μ A/sr である。そのため、単原子終端のエミッタと比べると放射角電流密度が 2~3 桁低い形状をしている。

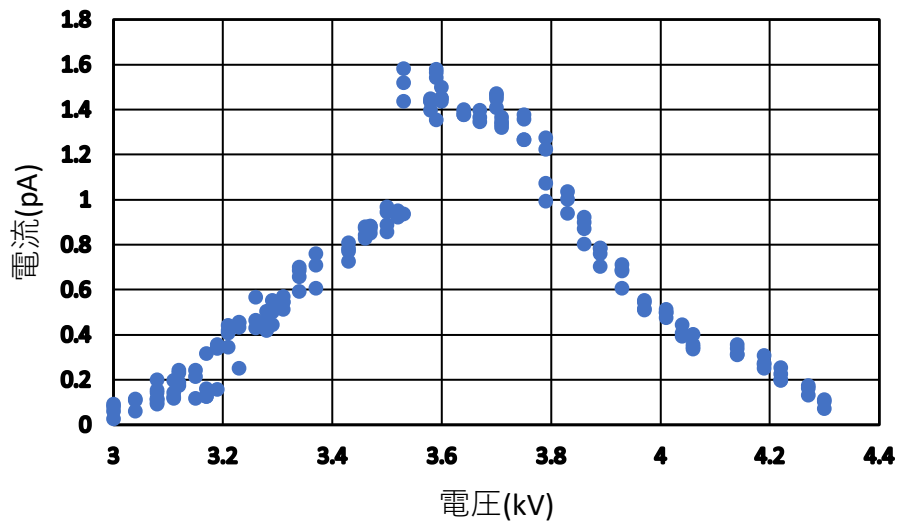


図 4-2 イオン放出電流の印加電圧特性

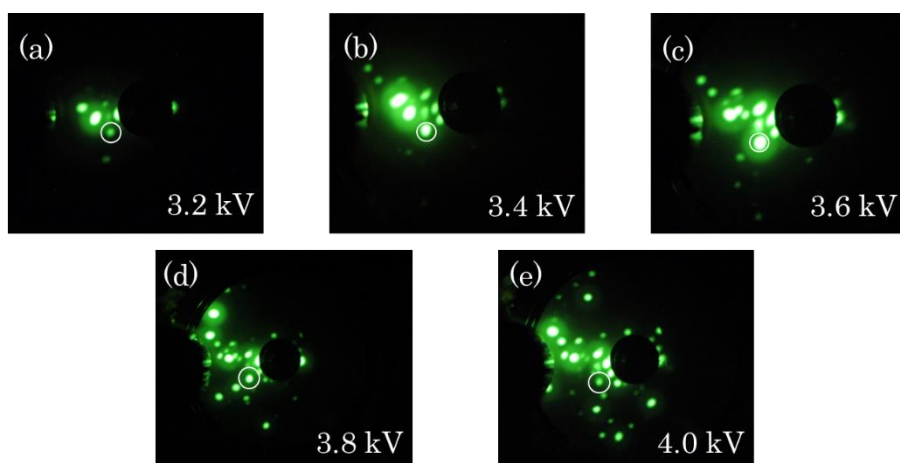


図 4-3 印加電圧変化における W エミッタの FIM 像の変化
エミッタ温度 : 100 K、図右下 : 印加電圧

4-3 Ar イオン放出電流の温度依存性

エミッタの温度を 100 K から 80 K まで減少させた際の電流の変化を図 4-4 に示す。各点 20 点の平均を示しており、エラーバーは標準偏差を表している。図 4-4 から Ar の沸点である 88 K 付近で最大電流 1.3 pA が得られた。イオン放出電流の式(2-3)から、イオン放出電流は温度に反比例するので、温度が低いほどイオン放出電流は高くなる。その要因は、原料ガスの温度が低下すると熱エネルギーが低下し運動エネルギーが低下するため、イオン化ディスクの通過時間が長くなるためである。しかし沸点以下の温度になると、ガス原子はエミッタに凝固し、放出サイトへのガス供給が減少するので、沸点で最大値を取る。^[15]電流測定前後での FIM 像の変化を図 4-5 に示す。測定前後を比較すると、測定している放出サイトの周りのサイトが変化し、測定後のほうが、測定領域の放出サイトが暗くなっている。要因として Ar の最良像電界が、装置に残留している H₂ などと同程度であるため、残留しているガスの吸着や脱離が影響している。図 3-3 に示した、Ar を 1.0×10^{-3} Pa 導入した際と 1.0×10^{-2} Pa 導入した際の Q-Mass を比較すると、 1.0×10^{-2} Pa 導入した時の方が装置に残留ガスが大きくなっていることがわかることから、残留ガスの吸着や脱離が起りやすくなっているため、電流の測定前後で FIM 像が変化したと考えられる。

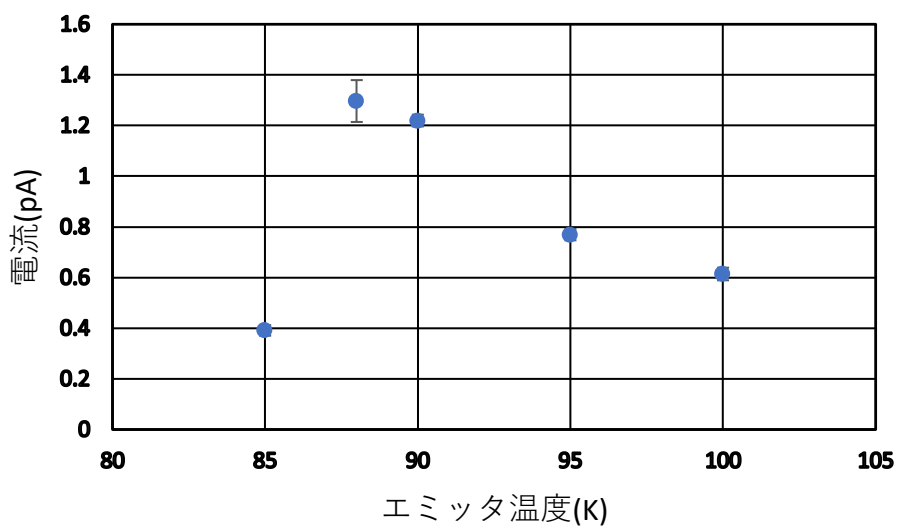


図 4-4 エミッタの温度に対する電流の変化

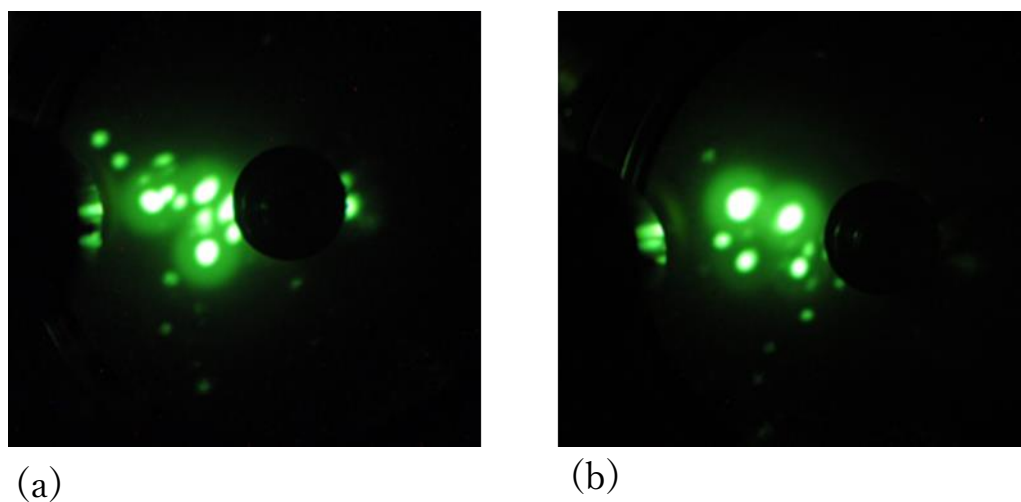


図 4-5 電流測定前後での FIM 像の変化
 Ar の圧力 : 1.2×10^{-2} Pa 、エミッタ温度 : 100 K 、印加電圧 : 3.6 kV
 (a) 電流測定前 (b) 電流測定後

4-4 ガスの冷却方法変更による放出イオン電流への影響^[16]

Yoshiki Kishimoto によってエミッタ温度を冷やすことによる Ar イオン電流の変化について述べられている。エミッタ温度を冷やしホッピングにより冷却する方法と冷却したガスを導入した際の電流を図 4-6 に示す。図 4.6 から、どちらの冷却方法も Ar の沸点(88 K)付近で同程度の電流を得た。それぞれの冷却方法で使用したエミッタのナノ突起構造体には違いがある。それぞれに使用したエミッタのナノ突起構造体の FIM 像を図 4-7 に示す。図 4-7(a)は、事前に冷却したガスを導入した際のエミッタの FIM 像を示していて、十数原子で終端されたナノ突起構造体をしている。一方、図 4-7(b)は、ホッピングによる冷却の際に使用されたエミッタの FIM 像を示していて、ナノピラミッド構造体の 1 原子が破壊された 2 原子終端の構造をしている。図 4-8 に先端原子へのガス供給の模式図を示す。ガスの供給は先端原子それぞれに分配される。そのため、図 4-7(a)では、原料ガスが十数原子に分配される。よって、測定領域へのガスの供給関数は少なくなる。一方、図 4-7(b)では 2 原子に分配されるため 1 原子当たりのガス供給関数は高くなる。そのなかで、同程度の電流が得られたということは、全体のガス供給関数は増加した。ガスの供給関数が高くなれば全体のイオン電流は増加する。式(2-3)よりガスの供給関数は、圧力に対して比例関係にある。そのため、エミッタ周りの圧力が 1 桁高くなっているため、ガスの供給関数は 1 桁高くなっている。1 桁高くなったガス供給関数から 10 原子に分配されるため、1 原子当たりのイオン電流はおおよそ同じ値になった。このことから、エミッタ周りにガスを導入することで、エミッタ周りの圧力は、装置全体の圧力より 1 桁高くなっていることを示す。

図 4-9 に 90~100 K の間でのエミッタ温度に対する電流の増加を示す。図 4-9 より、エミッタ温度に対する電流の増加は、ホッピングによる冷却の場合より事前に冷却したガスを導入した時の方が大きくなっている。事前に冷却したガスを導入すると、熱エネルギーが低いため、イオン化ディスクの通過時間が長くなる。そのため、ホッピングを介さず、エミッタに衝突することなくイオン化すると考えられる。なので、エミッタ温度に対する電流への応答性が高くなっている。これは本来の目的である、ホッピングを介さずイオン化をさせることに成功した。この過程は重希ガスである Kr と Xe の場合も、同様の事が言える。ホッ

ピングを介さずにイオン化することが可能であることがわかったため、吸着するガス原子を限りなく少なくし、イオン化の可能性を上げることが可能である。イオン化の可能性を上昇させれば、電流の増強も可能である。

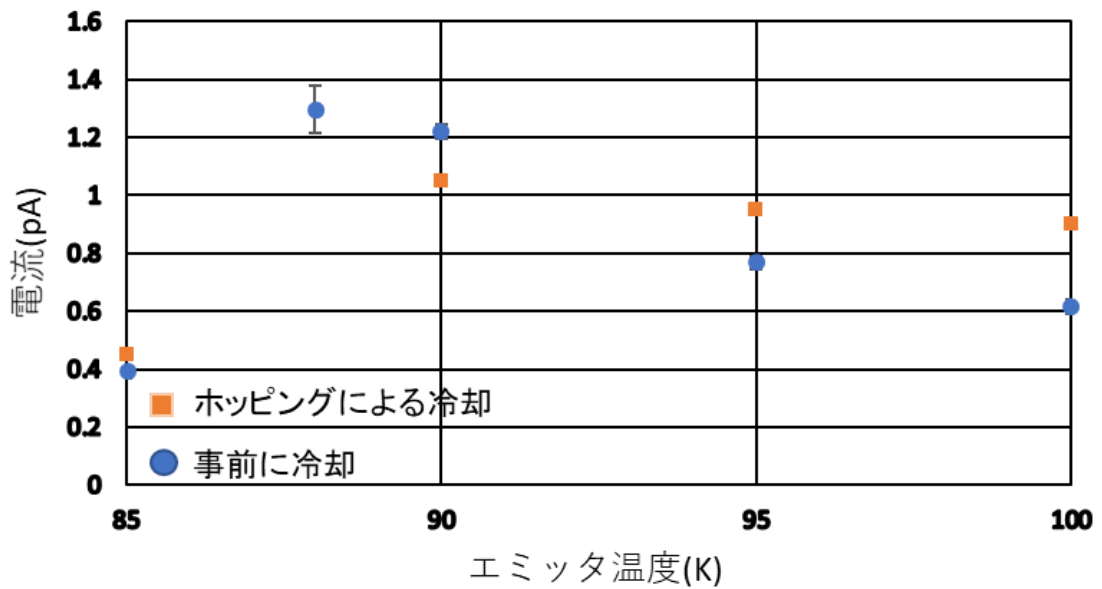


図 4-6 ホッピングによる冷却と事前に冷却したガスを導入した際の電流への影響
Ar の圧力 : 1.0×10^{-2} Pa

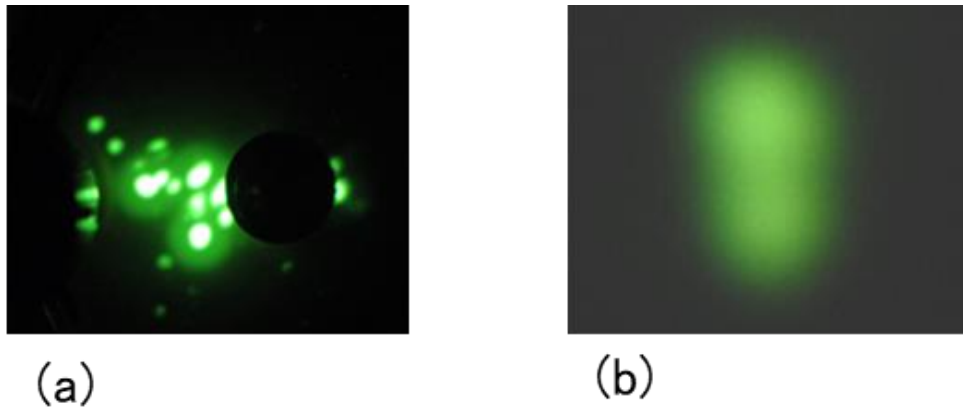


図 4-7 ナノ突起構造体の FIM 像
 (a) 事前に冷却したガスを導入した際に使用したエミッタ、
 (b) ホッピングによる冷却の際に使用したエミッタ

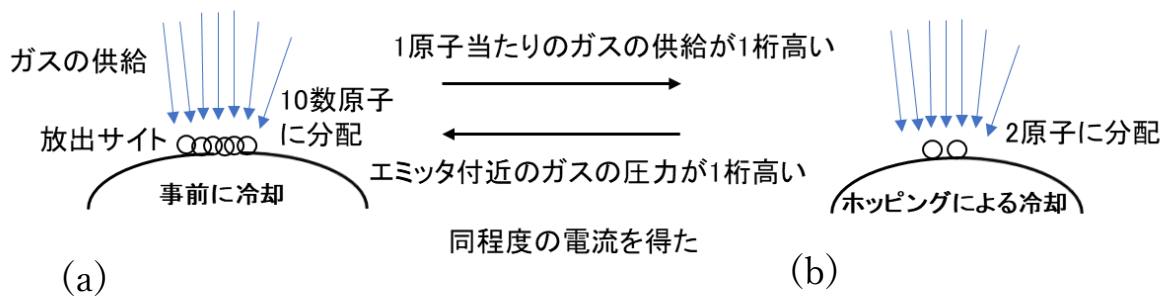


図 4-8 先端原子へのガス供給の模式図
 (a) 事前に冷却したガスを導入した場合
 (b) ホッピングによる冷却の場合

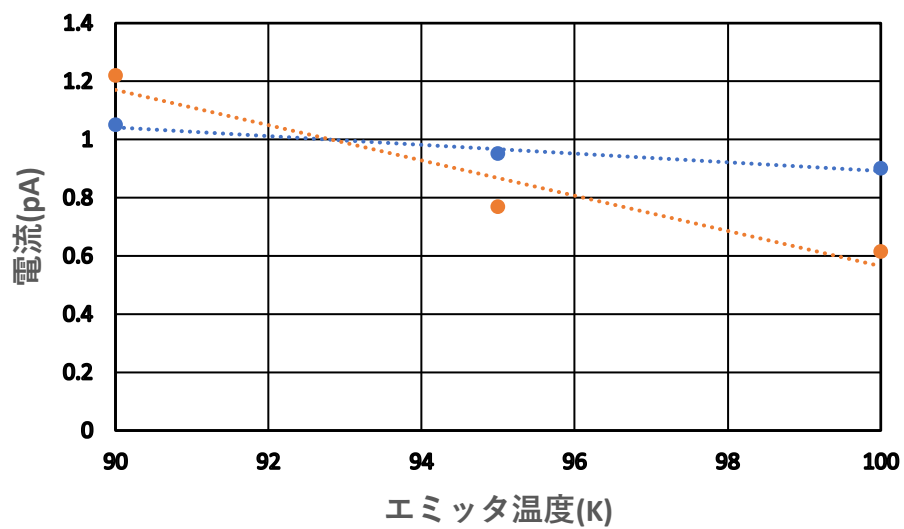


図 4-9 エミッタ温度に対する電流の増加

5 章 まとめ

本研究では微細加工を目的とした FIB 装置に搭載するための電界電離型重希ガスイオン源の問題点である電流の増強に取り組んだ。電界電離型ガスイオン源のイオン化過程から、事前に冷却したガスを導入したら、イオン電流を増加できると考えた。

初めに冷却したガスをエミッタ周りに導入できるように装置の改良を行った。その結果、エミッタ周囲の圧力を 1 桁程度向上した。その結果、エミッタ先端構造を最適化すれば、放出電流の向上が見込める。

装置を改良後のガスの導入方法で、エミッタ温度を変化させた結果、88 K で最大電流 1.3 pA を得た。冷却 Ar ガスを導入した際とホッピングによる冷却の結果を比較した結果、同程度の最大電流を得た。エミッタの構造に違いがあり、事前に冷却したガスを導入した際に使用したエミッタは、十数原子で終端されたナノ突起構造体になっている。一方、ホッピングによる冷却の際に使用したエミッタは、2 原子終端されたナノ突起構造体をしている。なので、1 原子あたりのガスの供給関数は 1 桁変わる。エミッタ周囲の圧力が 1 桁高いため同程度の電流を得た。一方、エミッタ温度に対する電流の増加は、事前に冷却したガスを導入した場合の方が大きくなっている。ホッピングによる冷却の場合では、温度に対する電流の増加は飽和している。このことから、ガス冷却により、ホッピングを介さず、直接イオン化ディスクでイオン化させることに成功した。

参考文献

- [1] 石川 順三 : イオン源工学, アイオニクス株式会社, (1986)
- [2] 大谷 一稀, 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2019).
- [3] Zalm PC, J .Appl. Phys, **54**, 2660-2666 (1983)
- [4] 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(1981)
- [5] 江崎泰良, 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2020)
- [6] 田丸謙二, 表面の化学, 学会出版センター(1985)
- [7] 日本金属学会, 金属物性基礎講座第18巻 特殊実験技術, 株式会社アグネ技術センター, (1991).
- [8] 中村勝吾, 表面の物理, 共立出版株式会社, (1982)
- [9] Tien T. TSONG, ATOM-PROBE-FIELD ION MICROSCOPY, (1990)
- [10] 杉山安彦 集束イオンビービームの要素技術に関する研究 (2011)
- [11] F. Rahman, J. Onoda, K. Imaizumi, and S. Mizuno, Surface Science, 602, 2128 (2008).

- [12] Y.Sugiura, H.Liu, T.Iwata, S.Nagai, K.Kajiwara, K.Asaka, Y.Saito, K.Hata, e-
J. Surf. Sci. Nanotech., p344-347(2011).
- [13] 飯島徹穂,真空技術活用マニユアル関山製本社(1990)
- [14]A. Knoblauch, Th. Miller, C. H. Kalbitzer, Nucl. Instr. And Meth. In Phys.
Res. B139(1998)p20~27.
- [15] K. Jousten, K. Bóhringer, and S. Kalbitzer Max-Planck-Institut fiir
Kernphysik, D-6900 Heidelberg, Fed. Rep. Germany (1998)
- [16] 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)

謝 辞

本研究の遂行にあたり沢山の御指導、激励および貴重な御意見を下さいました三重大学院工学研究科、畑浩一 教授、岩田達夫 特任教授、永井滋一 准教授、竹田真帆人 リサーチフェローに深く感謝するとともに厚く御礼を申し上げます。元垣内敦司 准教授には、ご多忙の中、本論文の副査としてご協力して戴きました。ここに厚く感謝の意を表します。また、実験において様々なご協力を戴いた江崎泰良氏、古川滉大氏に感謝申し上げます。また、有益な大学院生活を共に過ごしてくれた量子エレクトロニクス研究室の皆様に感謝いたします。そして最後に、これまで自分を支えて下さった両親に深い感謝の意を表して謝辞と致します。