

アトムプローブを用いた
W の電界誘起化学エッチングレートに
関する研究

令和 2 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

小柳津 瑛司

目次

第一章 序論	1
1-1 本研究の背景	1
1-2 本研究の目的	3
1-3 本論文の構成	3
第二章 理論	4
2-1 分子の吸着	4
2-2 エミッタ表面の電界強度	5
2-2-1 電界イオン化における電界強度	5
2-2-2 電界蒸発における電界強度	7
2-2-3 電界強度の局所分布	8
2-3 エミッタ表面の構造	10
2-4 電界中での反応ガスの挙動	10
2-4-1 分極	11
2-4-2 ガス到達レート	12
2-5 電界誘起化学現象	13
2-5-1 O ₂ エッチングの機構	13
2-5-2 H ₂ O イオン化に関する電界誘起化学反応	16
第三章 実験手順	18
3-1 W<011>エミッタの作製	18
3-2 FIM 観察	19
3-2-1 FIM 装置	19
3-2-2 エミッタ表面の清浄化	21
3-2-3 電界誘起化学エッチング時間の測定	22
3-3 アトムプローブ分析	23
3-3-1 アトムプローブ装置	24
3-3-2 エミッタの電界増強因子の校正	25
3-3-3 <i>in-situ</i> での電界誘起化学エッチング	27
3-3-4 ジンバル回転角度に対する試料分析領域	28

第四章	反応ガスに対する電界誘起化学エッチングレートの差	31
第五章	電界誘起 H_2O エッチングの機構	33
5-1	電界誘起化学エッチングによるイオン化サイトの経時変化	33
5-2	H_2O エッチングによる電界蒸発イオン強度の経時変化	36
5-3	低電界条件における分析	39
5-3-1	電界蒸発イオン種	39
5-3-2	H_2O エッチング後の W エミッタの組成.....	41
5-3-3	H_2O 雰囲気中での W 酸化物の生成電界強度.....	42
5-4	H_2O エッチングの機構	43
第六章	反応ガスに対する電界蒸発イオン種の電界強度依存性の比較	44
6-1	反応ガス種に対する電界蒸発イオン種の電界強度依存性の比較	44
6-1-1	O_2 雰囲気中での電界蒸発イオン種の電界強度依存性.....	44
6-1-2	H_2O 雰囲気中での電界蒸発イオン種の電界強度依存性	48
6-1-3	W 酸化物生成の機構.....	52
6-2	H_2O 圧力に対する電界蒸発イオン種の電界強度依存性の変化	53
6-2-1	純 W イオン種の検出レート	54
6-2-2	WO_3 イオン種の生成電界強度	58
6-3	反応ガスに対する W 酸化物生成領域の相違.....	60
第七章	結論	62
	参考文献.....	64
	謝辞	67

第一章 序論

1-1 本研究の背景

ナノテクノロジーの発展は、電子顕微鏡、集束イオンビームシステムなどの真空装置により支えられている。それらの装置では、試料に入射する荷電粒子ビームをエミッタから放出させる。エミッタとして、電界放出型(field emission, FE)電子源、電界電離型ガスイオン源(gas field ionization source, GFIS)が挙げられる。FE 電子源は電子顕微鏡、GFIS は集束イオンビームシステムで、最高の空間分解能を達成した。しかし、空間分解能はエミッタの輝度で制限される。輝度は、荷電粒子ビーム源の仮想光源径に依存する^[1]。そのため、エミッタ先端の曲率半径を数 nm 以下に縮小させることが試みられてきた。種々の手法によりエミッタ先端に作製された終端単原子、終端三量体、ナノピラミッドなどの構造が、電界イオン顕微鏡法(field ion microscopy, FIM)で確認された^[2-9]。

1950 年代に開発された FIM^[10-11]により、強電界が印加されたエミッタ先端の表面原子、および欠陥などのアーティファクトが観察された。欠陥は、 H_2O ^[12-13]、 N_2 ^[14-16]、 CO ^[14, 16]、 O_2 ^[16]、 H_2 ^[17-18]などの反応ガス雰囲気中で生じた。この現象は、電界誘起化学エッチング(field-assisted chemical etching)と呼ばれた。2000 年代、 N_2 雰囲気中でのエッチングにより W エミッタ先端に終端単原子が作製された^[19]。終端単原子は、 O_2 ^[20]、 H_2O ^[21]雰囲気中でのエッチングによって同様に作製された。著者の研究グループの先行研究者ら^[22-25]は、電界誘起化学エッチングにより終端三量体を作製し、放出イオン電流を測定した。同研究グループの Sugiura ら^[26-27]は、 O_2 エッチング手法を改良し、W<111>エミッタを先鋭化させた。図 1-1 に、その手法で作製されたエミッタ形状を示す。数 nm の曲率半径の突起が、大きい曲率半径のベース上に作製された。この形状と類似するエミッタは、サブミクロンオーダーのエミッタよりも放射角電流密度が 2 桁増強されることが理論的に予測された^[28]。著者の研究グループでは、 O_2 エッチングにより W ナノ突起を作製し、GFIS^[27, 29-30]、FE 電子源^[31]の放射角電流密度を測定してきた。

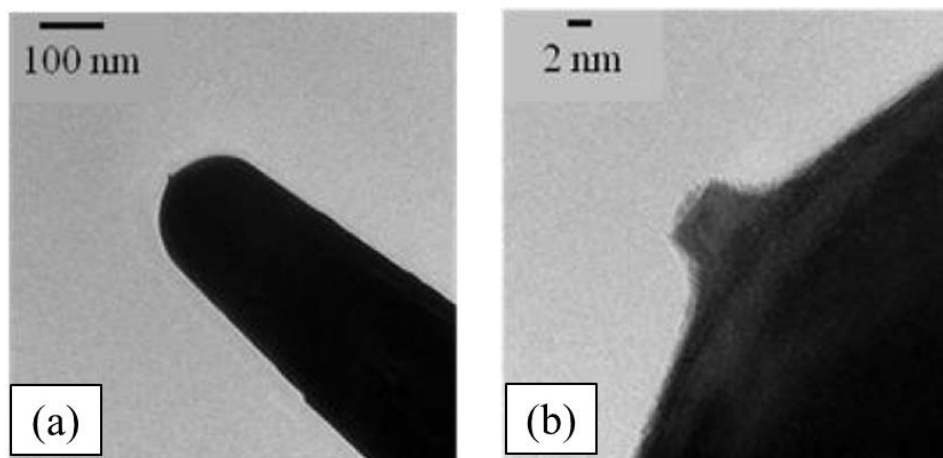


図 1-1. ナノ突起構造体を有する W エミッタの透過型電子顕微鏡像^[25]

エミッタの高輝度化には、電界誘起化学エッチングによりナノ突起を作製することが望まれる。しかし、W ナノ突起が O_2 、 N_2 エッチングにより作製されるまで、数時間以上を要した^[29, 31-33]。Onoda ら^[21]は、 H_2O エッチングにより $W<011>$ エミッタにナノ突起が作製される時間は、 O_2 エッチングによる作製時間よりも短時間であると報告した。大谷^[33]は、 H_2O エッチングにより W ナノ突起が数 10 分以内で作製されたと報告した。

エミッタは、典型的に蒸発電界強度が金属元素の中で最も高い W を材料として用いられる。一方で、化学的な活性が最も高い貴金属 Ir を材料として用いたエミッタが注目されている^[34]。Ir ナノエミッタの放出イオン電流の安定性は、種々のガスに対して評価された^[35-37]。Wood ら^[38]は、 O_2 エッチングにより Ir エミッタ先端に終端単原子を作製した。しかし、Ir ナノ突起が O_2 エッチングにより作製されるまで、数時間以上を要した^[33, 39]。江崎^[40]は、 H_2O エッチングにより Ir ナノ突起が数 10 分以内で作製されたと報告した。

1-2 本研究の目的

H₂O エッチングによりナノ突起が作製される時間は、O₂ エッチングによる作製時間よりも短い。H₂O エッチングによって、ナノ突起は数 10 分以内で作製される。この作製時間の逆数として、エッチングレートが定義される。H₂O エッチングレートが増強される要因として、次の説^[21]が考えられる。

1. 気相からエミッタ表面へのガス供給レートの増強
2. エミッタシャンクでの化合物生成レートの増強

本論文では、室温の W<011>エミッタの電界誘起化学エッチングレートに関する研究を行ったので、その成果を報告する。エッチング時にエミッタから放出されるイオンを、*in-situ* でアトムプローブにより分析した。その結果より、電界誘起化学エッチングの機構を明らかにする。

1-3 本論文の構成

第二章では、本研究と関連する表面現象の理論について述べる。第三章では、実験手順について述べる。第四章では、電界誘起化学エッチングレートの反応ガスに対する差について述べる。第五章と第六章では、アトムプローブによる実験結果、および考察について述べる。第七章では、本研究の結論について述べる。

第二章 理論

本章では、本研究と関連する表面現象の理論について述べる。

2-1 分子の吸着^[41-42]

物理吸着した分子は、ファン・デル・ワールス力により弱い結合力で表面に束縛される。分子と表面との間には引力が働くため、系のポテンシャルエネルギーが低下する。一方で、分子が表面に近づきすぎると、反発力でエネルギーが上昇する。エネルギーは、引力と反発力の兼ね合いである位置で極小値をとる。図 2-1 に、表面からの距離 x の関数として原子のポテンシャルエネルギーを示す。この図の実線は、物理吸着分子のポテンシャルエネルギーを表す。物理吸着分子は極小値に対応する距離に位置し、エネルギー E_a を得る。

化学吸着した分子は、化学的な結合力で表面に束縛される。化学吸着した分子は、解離する可能性がある。図 2-1 の点線は、解離吸着原子のポテンシャルエネルギーを表す。物理吸着分子が解離障壁 E_{act} を乗り越えたとき、解離吸着する。

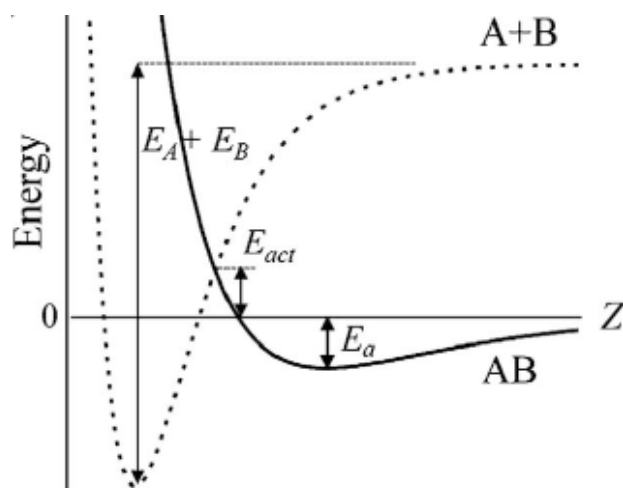


図 2-1. 吸着分子のポテンシャル図^[41]

実線は物理吸着分子 AB のポテンシャルエネルギー、点線は化学吸着した解離種 A + B のポテンシャルエネルギーを表す。

2-2 エミッタ表面の電界強度

エミッタ表面の電界により引き起こされる現象には、電界イオン化、電界蒸発、電界誘起化学エッチングがある。本節では、それらの現象における電界強度を算出する方法について述べる。

2-2-1 電界イオン化における電界強度^[43]

自由原子の電子のエネルギー準位は、井戸型ポテンシャルの底にある。図 2-2 に示すように、自由原子が表面近傍に存在するとき、片側のポテンシャル障壁は表面電界に依存して低下する。電界強度が高いほど、原子と表面との間の距離が短くなるため、自由原子電子は薄くなった障壁を透過しうる。電界強度の増加により低下した自由原子電子のエネルギー準位がフェルミ準位と一致するとき、電子のトンネル確率は最も高くなる。このとき、自由原子電子と表面との間の距離を臨界距離(critical distance)、電界強度を最良像電界強度(best image field, BIF)と呼ぶ。臨界距離 x_c 、最良像電界強度 F は、自由原子電子のイオン化エネルギー I 、表面の仕事関数 ϕ と関係し、次式で表される。

$$eFx_c \cong I - \phi \quad (2-1)$$

電界イオン顕微鏡(field ion microscopy, FIM)では、表面電界中の結像ガスをイオン化させる。このとき、表面から放出されるイオンを対向するスクリーンに投影させることで、表面原子配置の拡大像を得られる。その結像ガスとして、あらゆる元素の中で最も不活性な He がよく使用される。He の BIF は経験的に 44 V/nm と知られている^[44]。この値を基準として算出された、種々のガスに対するイオン化電界強度^[44]は表 2-1 に示される。

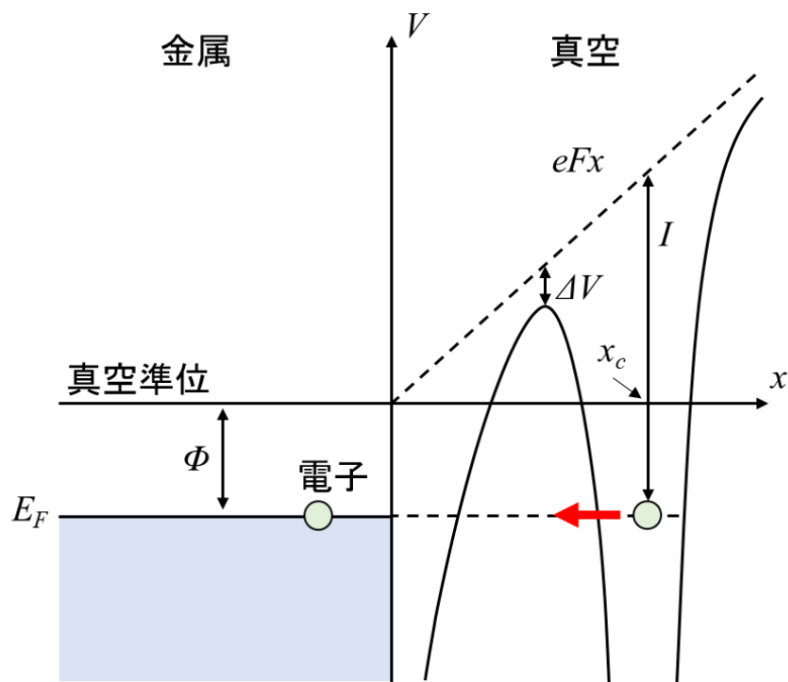


図 2-2. ガス原子に付随する電子のポテンシャル図^[43]

表面近傍において、ガス原子に付随する電子はトンネリングにより金属表面へ移動し、ガス原子はイオン化する。

表 2-1. ガス原子のイオン化電界強度^[43]

Gas	Field strength [V/nm]
He	44
N ₂	14
O ₂	14
H ₂ O	13

2-2-2 電界蒸発における電界強度^[17, 43]

Müller^[45]は、初期の電界蒸発研究で、Schottky 効果に基づくイメージハンプモデル(image-hump model)を用い、種々のガスの脱離電界強度を計算した。その後、Gomer^[46]はこのモデルを修正し、電荷交換モデル(charge-exchange model)を提案した。

まず、イメージハンプモデルでの表面近傍原子の電界蒸発の理論^[17]について述べる。エミッタ先端の強電界中で、表面の突出原子はイオンとして電界蒸発する。図 2-3 に、表面からの距離 x の関数としての原子のポテンシャルエネルギーを示す。原子のポテンシャルエネルギーと比較し、 n 価のイオンのポテンシャルエネルギーは表面電界 F で $nFex$ だけ減少する。表面原子は、原子曲線とイオン曲線との交点を乗り越えたとき、イオンとして放出される。

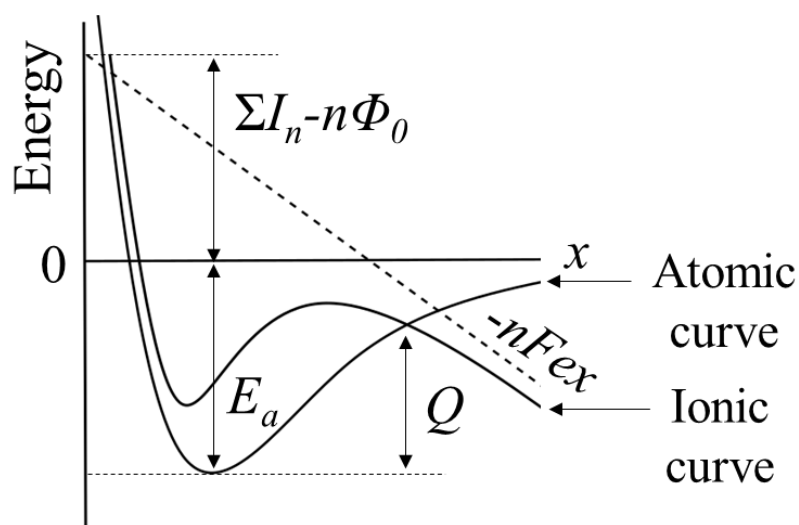


図 2-3. 電界蒸発原子のポテンシャル図^[43]

電界蒸発の活性化エネルギーは次式で与えられる。

$$Q = E_a + \Sigma I_n - n\Phi_0 - (n^3 e^3 F)^{\frac{1}{2}} \quad (2-2)$$

低温で Q は十分小さいため、 n 価イオンの蒸発電界強度は次式で与えられる。

$$F_n \cong \frac{(E_a + \Sigma I_n - n\Phi_0)^2}{n^3 e^3} \quad (2-3)$$

この式は電荷交換モデルにより修正され、次式となる^[43]。

$$F_n \cong \frac{1}{nr_0} \left(E_a + \Sigma I_n - n\Phi_0 - \frac{3.6n^2}{r_0} \right)^2 \quad (2-4)$$

ここで、 r_0 は原子半径である。表 2-2 に、この式より求められた n 価の W イオンの蒸発電界強度^[43]を示す。蒸発電界強度が最も低い W イオン種は、 W^{3+} である。

また、FIM で W 原子の電界蒸発が観測される電界強度は、経験的に 57 V/nm である^[43]。

表 2-2. n 価の W イオンの蒸発電界強度^[43]

Charge state n	Field strength [V/nm]
1	102
2	57
3	52
4	62

2-2-3 電界強度の局所分布^[47]

エミッタ表面の平均電界強度 F は、先端曲率半径 r に対して次式で与えられる^[44, 47]。

$$F \cong \frac{V}{5r} = \beta V \quad (2-5)$$

ここで、 V はエミッタに印加した電圧値である。電界強度 F は電位差 V に比例し、その係数は電界増強因子 β と呼ばれる。

Dyke ら^[47]は、エミッタ先端の電界増強因子 β_0 に対する局所的な電界増強因子 β を計算した。図 2-4 は、 β/β_0 の分布をエミッタ角度の関数として示す。式(2-5)より、エミッタ印加電圧が一定であるとき、 β は表面電界強度 F に比例する。したがって、エミッタ先端から離れるほど、その領域での局所的な表面電界強度は減少する。

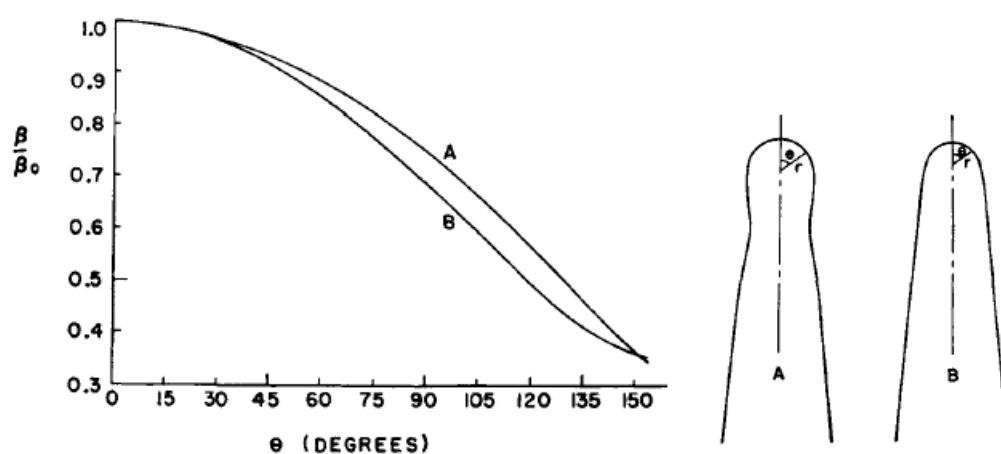


図 2-4. 局所的な電界増強因子のエミッタ角度依存性^[47]
分布 A、B は、それぞれ、右図のエミッタ形状 A、B と対応している。

2-3 エミッタ表面の構造^[42]

理想的にエミッタ表面の構造は半球形状であり、先端には数多くのステップが存在する。図 2-5 に、単純立方格子の(001)表面において、ステップを構成する原子層の構造を示す。平面部はテラス(terrace)と呼ばれる。ステップを構成する原子はレッジ原子(ledge atom)と呼ばれる。レッジ原子のうち、角に位置する原子はキンク原子(kink atom)、レッジ原子の列から張り出た原子はレッジ孤立原子(ledge adatom)と呼ばれる。

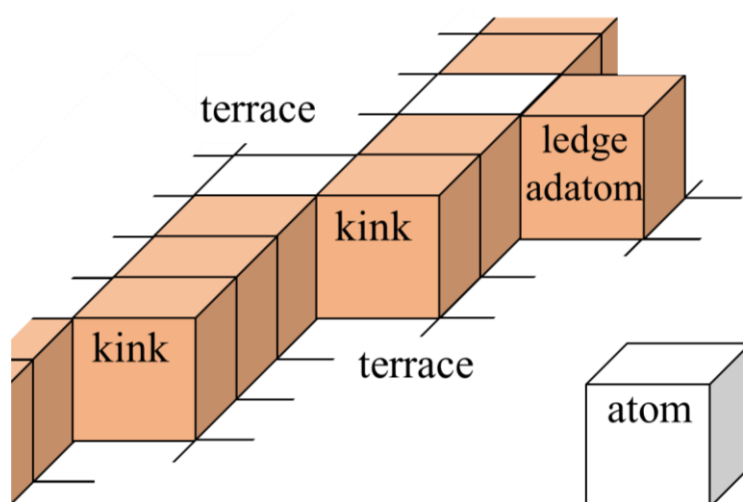


図 2-5. ステップを構成する原子層の構造
単純立方格子の(001)表面。赤い立方体はレッジ原子を表す。

2-4 電界中での反応ガスの挙動

H₂、O₂、N₂、CO、H₂O 等の反応ガスは、強電界中で気相からエミッタ表面へと供給され、電界誘起化学エッチングを引き起こす。本節では、電界中での反応ガスの挙動について述べる。2-4-1 項では、反応ガスの分極について述べる。2-4-2 項では、反応ガス到達レートについて述べる。

2-4-1 分極^[41]

反応ガス分子は、 O_2 などの二原子分子、 H_2O などの多原子分子に分類される。図 2-6 に、多原子分子 H_2O 、 CO の構造が示される。 H_2O 、 CO は、無電界中でも電荷が局在する永久双極子である。一方で、全ての分子は、電界中に置かれると分極する。分極の大きさは電界強度に比例する。その比例係数は分極率と呼ばれる。表 2-3 に、反応ガス分子の双極子モーメントと分極率^[41, 48]を示す。

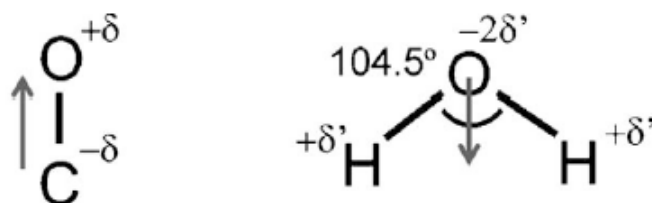


図 2-6. 極性分子 CO 、 H_2O の構造^[41]

表 2-3. 反応ガス分子の永久双極子モーメントと分極率^[41, 48]

Gas	Dipole moment [$10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$]	Polarizability [$10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2/\text{V}$]
H_2	0	0.9
O_2	0	1.8
N_2	0	1.9
CO	0.4	2.2
H_2O	6.2	1.5

2-4-2 ガス到達レート^[17]

単位面積あたりのガス入射レートは次式で与えられる。

$$n_0 = p(2\pi mkT)^{-1/2} \quad (2-6)$$

ここで、 p はガス圧力、 m はガス分子の質量、 T はガス温度である。

ガス分子の横方向速度成分と熱エネルギーを無視すると、無限遠からエミッタに到達する分子の運動エネルギーは、電界中での分極により生じるエネルギーと等しくなり、次式で与えられる。

$$\frac{1}{2}m\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \mu F_0 + \frac{1}{2}\alpha F_0^2 \quad (2-7)$$

ここで、 r はエミッタ半球の中心からの距離、 μ は永久双極子モーメント、 α は分極率、 F_0 は表面上空の電界強度である。電界中で、ガスの供給は次式の係数により増強される。

$$\xi = \frac{\mu F_0}{kT} + \left(\frac{\pi\alpha F_0^2}{kT}\right)^{1/2} \operatorname{erf}\left[\left(\frac{\alpha F_0^2}{2kT}\right)^{1/2}\right] \quad (2-8)$$

ここで、誤差関数

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

である。

エミッタ先端へのガス到達レートは、中程度の電界強度での分極効果により増強されるが、高い電界強度では空間中でのガスの電界イオン化により、到達レートが大幅に低下する。ガス分子がエミッタ先端に向かう途中でイオン化される確率は次式で与えられる。

$$P = 1 - \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right) \quad (2-9)$$

ここで、 τ は距離 x でガス分子をイオン化するために必要な特性時間である。

単位面積あたりのガス分子の到達数は次式で与えられる。

$$n = n_0 \xi (1 - P) \quad (2-10)$$

この式に式(2-6)、(2-8)、(2-9)を代入し、次式の到達レートが求められる。

$$\ln \frac{n}{n_0} = \ln \left\{ \mu \frac{F_0}{kT} + \left[\frac{\pi(1/2\alpha F_0^2)}{kT} \right]^{1/2} \right\} - \frac{rv}{2a} \left(\frac{F_0 m}{\alpha a} \right) x_0^{-\frac{1}{2}} e^{-x_0} \quad (2-11)$$

ここで、 a 、 v 、 x_0 は定数である。この式の第一項は分極、第二項は電界イオン化

に依存する。この式より電界強度 F_0 の関数とする反応ガス到達レート $\ln(n/n_0)$ が計算され、図 2-7 に示される。

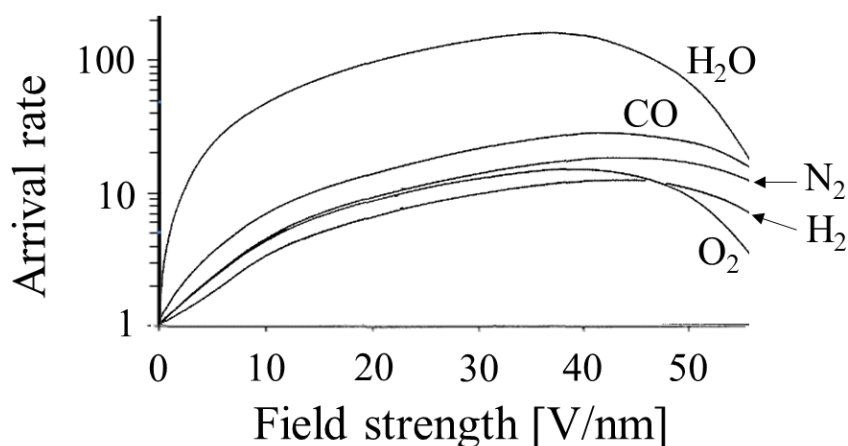


図 2-7. 反応ガス到達レートの電界強度依存性^[17]

2-5 電界誘起化学現象

本節では、これまでの学説を基に、電界誘起化学現象について述べる。2-5-1 項では、O₂ エッチングのメカニズムについて述べる。2-5-2 項では、H₂O イオン化に関する電界誘起化学反応について述べる。

2-5-1 O₂ エッチングのメカニズム

これまで、様々な研究者が反応ガス N₂、O₂ 雰囲気中での電界誘起化学エッチングの機構を提唱してきた。Rezeq ら^[19]は、W エミッタに N₂ が吸着するとき、W 原子が微小突起を形成し、優先的に電界蒸発されると推察した。Rahman ら^[20]は、O₂ 雰囲気中で形成された W 酸化膜が優先的に電界蒸発されると推察した。当研究室では、図 2-8 に示される O₂ エッチングのプロセスモデルを提唱してきた^[22]。エミッタシャンクに引きつけられた O₂ 分子は、W 原子と反応し、W 酸化

物を生成する。W 酸化物は純粋な W よりも低いエネルギーで電界蒸発される。また、高温中での酸化で生成された W 酸化物は、純粋な W よりも優先的に蒸発することが、Yamaguchi ら^[49]による W エミッタの炎エッチングに関する研究で提唱された。

He を結像ガスとした FIM 観察時に、電界誘起化学エッチングにより W エミッタは先鋭化される。結像ガス He のイオン化電界強度 44 V/nm よりも、反応ガスのイオン化電界強度^[44]は低い。そのため、エミッタ先端よりも表面電界強度が低いエミッタシャンクに、反応ガスは吸着すると考えられる。エミッタシャンクが削れていき、ナノ突起がエミッタ先端に作製される。当研究室では、O₂ エッチングメカニズムに関する研究を行ってきた。浅井^[50]は、ナノ突起が O₂ エッチングにより作製される途中のエミッタが、オーバーハング形状になっていることを示した。若本^[32]は、O₂、N₂ エッチングされる W エミッタを *in-situ* でアトムプローブにより分析し、W 化合物が高いエミッタ角度領域で生成されることを示した。

図 2-9(a)(b)に、O₂ エッチングでの W<011>エミッタの FIM 像の経時変化^[33]を示す。図 2-9(a)は、エッチング開始後の W 原子で構成される領域が、He により結像されている様子を表す。その領域は、先端(011)面を中心としたまま、時間経過により縮小していく。図 2-9(b)の FIM 像は、先端にナノ突起構造体が形成されていることを示唆している。この結果は、当研究室が提唱した O₂ エッチングのプロセスモデルと対応している。

また、図 2-9(c)(d)に、H₂O エッチングでの W<011>エミッタの FIM 像の経時変化^[33]を示す。O₂ エッチングと同様に、W 原子で構成される領域が縮小していく。他の研究報告^[19-23, 26-27, 31-33, 38-40]でも、種々の反応ガスによるエッチングにおいて FIM 像の経時変化が示された。

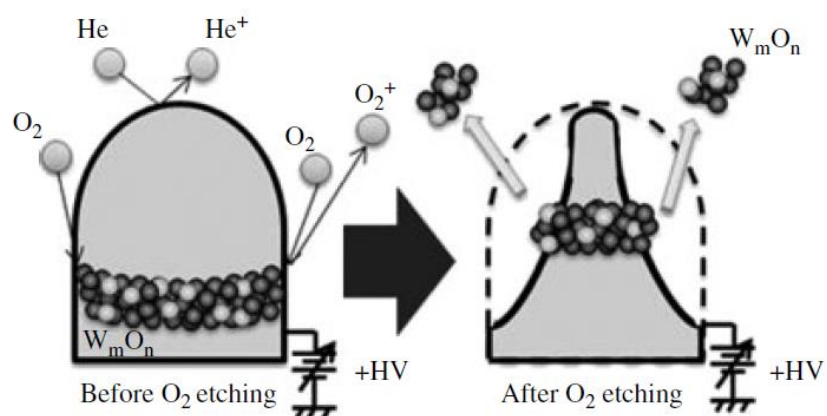


図 2-8. 電界誘起 O₂ エッチングのプロセスモデル^[22]

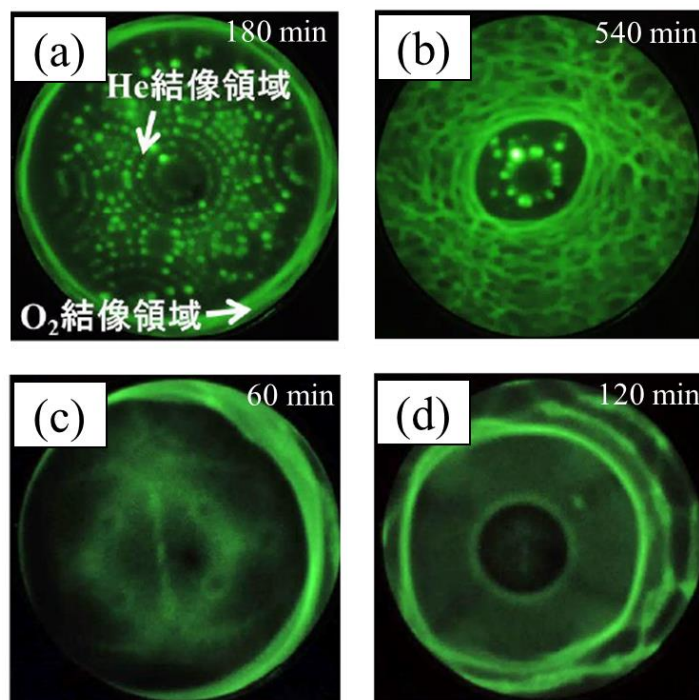


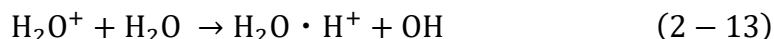
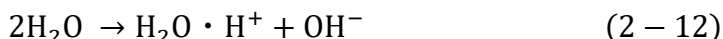
図 2-9. 電界誘起化学エッチング時の W 先端構造の経時変化^[33]

(a)(b) O₂ 圧力 3×10^{-3} Pa、エミッタ温度 ~ 110 K、(c)(d) H₂O 圧力 5×10^{-4} Pa、室温のエミッタ。図中にエッチング時間が示される。

2-5-2 H₂O イオン化に関する電界誘起化学反応

1950 年代、Müller^[10]により FIM が発明された後、Inghram、Gomer^[51]は、結像ガス H₂ の雰囲気中で W エミッタから放出されるイオンの質量を測定した。同氏ら^[52]は、この手法を代表的な残留ガス H₂O の場合にも適用した。その後、複数の研究者^[13, 53-55]は、H₂O の電界誘起化学現象に関する調査のため、H₂O 雰囲気中でエミッタから放出されるイオンの質量分析を行った。

エミッタから放出される H₂O イオン種として、H₂O⁺、(H₂O)_n・H⁺ (n=1, 2, ...) などが存在する^[13, 53-55]。プロトン化水イオン種(H₂O)_n・H⁺として、エミッタ上に形成した氷層の分析^[54-55]で、n = 7 近くの高分子水イオンが検出された。Schmidt^[13]は、H₂O・H⁺の生成経路について、次の二通りの式を示した。



H₂O・H⁺は H₂O がエミッタ表面で解離し、別の H₂O と水素結合することで生成される。式(2-12)の生成経路では、H₂O の解離により水酸化物アニオン OH⁻が生じる。図 2-10 に、Rothfuss ら^[54]による H₂O の解離イオン化のモデルを示す。図 2-10(a)は、エミッタ表面に H₂O 層が存在している状況での H₂O の解離を表す。図 2-10(b)に示されるように、生成した H₂O・H⁺は真空界面に、OH⁻はエミッタ金属界面に移動する。このとき、H₂O・H⁺は放出され、一方で OH⁻は表面酸化を引き起こす可能性がある。

また、Schmidt^[13]は、H₂O 雰囲気中で W エミッタから電界イオン化した物質の質量分析より、WO₃ イオン種、およびその水和物イオン種が検出されたと報告した。Nowak ら^[56]は H₂O 雰囲気中で電界誘起により酸化させた W エミッタをアトムプローブトモグラフィーで分析し、WO₃ 層の形成を示した。

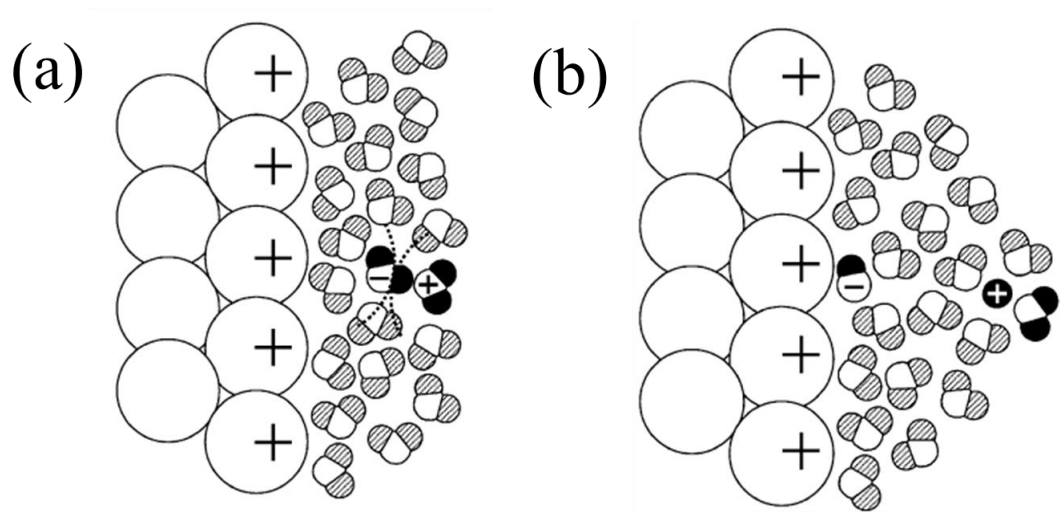


図 2-10. H_2O の解離イオン化モデル^[54]

第三章 実験手順

本章では、本研究の実験手順について述べる。3-1 節では、実験に使用した W<011>エミッタ試料の作製方法について述べる。3-2 節では、FIM 装置での実験方法について述べる。3-3 節では、アトムプローブ装置での実験方法について述べる。

3-1 W<011>エミッタの作製

先行研究者の大谷^[33]の手法を踏襲し、本研究室の電解研磨装置で多結晶 W エミッタを作製した。エミッタ材料として、直径 0.15 mm の多結晶 W ワイヤーを使用した。FIM 実験の準備では、長さ~2 mm の W ワイヤーを W ヘアピンフィラメントの頂上にスポット溶接した。一方、アトムプローブ実験の準備では、同 W ワイヤーを内径 2 mm のアルミニウム管に圧着した。それらを各実験用のホルダー^[33]に固定した。

電解研磨装置の概略図は図 3-1 に示される。研磨溶液に 0.5 mm で浸漬させた W ワイヤーは、DC 電圧 5 V、NaOH 水溶液 5 mol/L で電解研磨された。対極として、Au ワイヤーを溶液中に設置した。

電解研磨プロセスでは、ワイヤーの中腹がエッチングされていく。最終的にワイヤーの下端が落下したとき、急減した電極間電流が閾値を下回ることによって、自動的に電解研磨が停止される。形成された多結晶 W エミッタ先端には、bcc 結晶の最密面(011)で終端されることが知られている。作製した W<011>エミッタの先端を精製水、およびアセトンでリンスし、実験装置に搬入した。

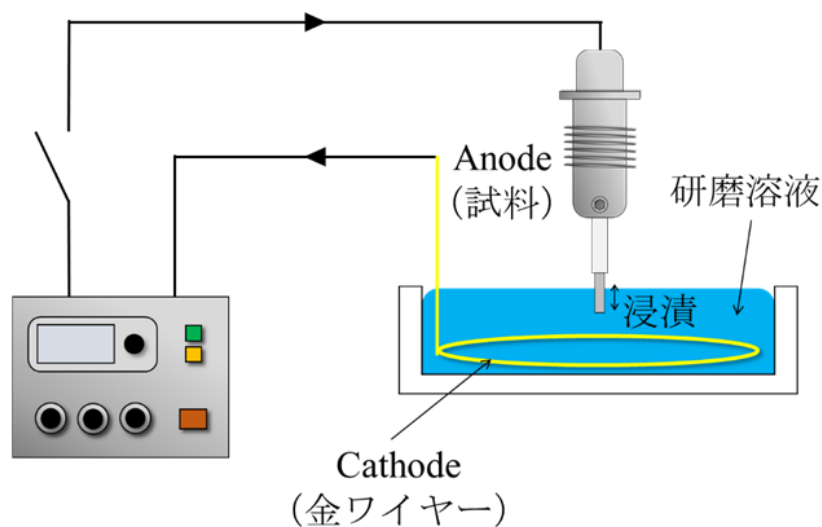


図 3-1 電解研磨装置の概略図^[33]

3-2 FIM 観察

本研究では FIM でエッチング進行過程の $W<011>$ エミッタ先端を観察し、エッチング時間を測定した。3-2-1 項では実験で用いた FIM 装置を示す。3-2-2 項ではエミッタ表面を清浄化する手順について述べる。3-2-3 項ではエッチング時間を測定する手順について述べる。

3-2-1 FIM 装置

図 3-2 は、本実験で用いた FIM 装置^[32]であり、 $\sim 1 \times 10^{-7}$ Pa に排気された超高真空(ultrahigh vacuum, UHV)チャンバーである。この FIM 室は、ゲートバルブを介して試料交換室と接続されている。試料交換室を排気し、W エミッタを FIM 室中のステージに搬入した。エミッタとスクリーンとの間の距離は ~ 54 mm である。スクリーンの前面に、マイクロチャンネルプレート(micro-channel plate, MCP)が併設されている。まず、MCP に 0.99 kV、スクリーンに 3.5 kV のバイアス電圧を印加した。次に、FIM 室内に結像ガス He を導入した。He 圧力 3×10^{-3} Pa で、

エミッタに高電圧を印加した。

FIM では、2-2-1 項で説明された電界イオン化により、エミッタ表面の原子配列が直接スクリーンに投影される。FIM 像の倍率は $\sim 10^6$ であり、次式^[44, 57-58]で与えられる。

$$\eta = \frac{R}{\xi r} \quad (3-1)$$

ここで、 R はエミッタとスクリーンとの間の距離、 r は先端曲率半径、 $\xi \sim 2$ は像の縮小率である。

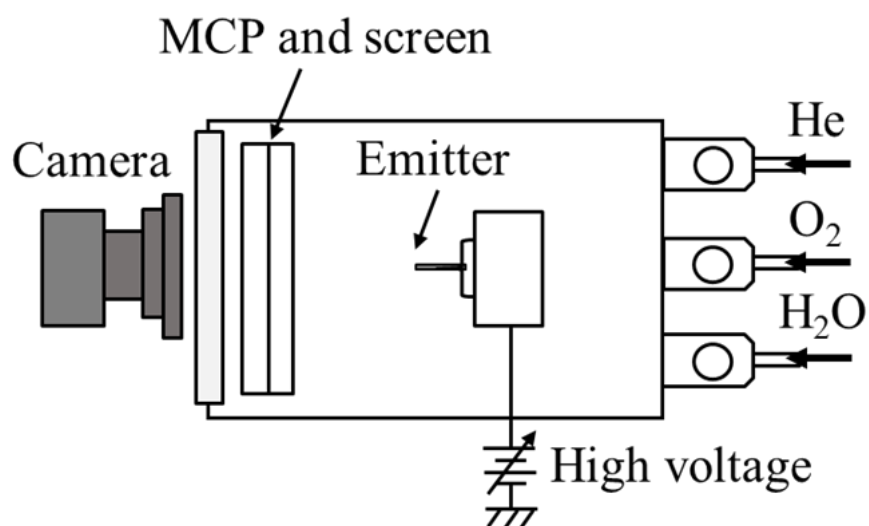


図 3-2. FIM 装置の概略図

3-2-2 エミッタ表面の清浄化

まず、液体窒素で温度~110 K まで冷却されたエミッタは、徐々に~6 kV まで電圧印加されたエミッタ表面は、電界強度 57 V/nm^[43]での電界蒸発で清浄化された。次に、BIF 44 V/nm^[44]に対応する一定電圧をエミッタに印加した。図 3-3(a)に、W の最良像を示す。(011)面が先端に位置する二回対称のエンドフォームであり、W 表面が清浄化されたことを示す。

室温まで放冷した後、BIF に対応する電圧をエミッタに再び印加した。図 3-3(b)に示される室温エミッタの FIM 像は、温度~110 K のエミッタの像よりも分解能が低い。分解能は次式^[43, 58]で与えられる。

$$\delta = \delta_0^2 + \left\{ 4 \left(\frac{\xi^2 \hbar^2 r}{2m k_f e F} \right)^{\frac{1}{2}} + 16 \left(\frac{\xi^2 r k T}{k_f e F} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3-2)$$

ここで、 F は表面電界強度、 m は結像ガスの質量、 δ_0 は結像ガス分子の半径に係する定数、 $k_f \sim 5$ である。{}中の第二項は、電界イオン化が生じる直前の結像ガスの熱エネルギー kT に依存する項である。結像ガス温度 T が、FIM の分解能を制限する。

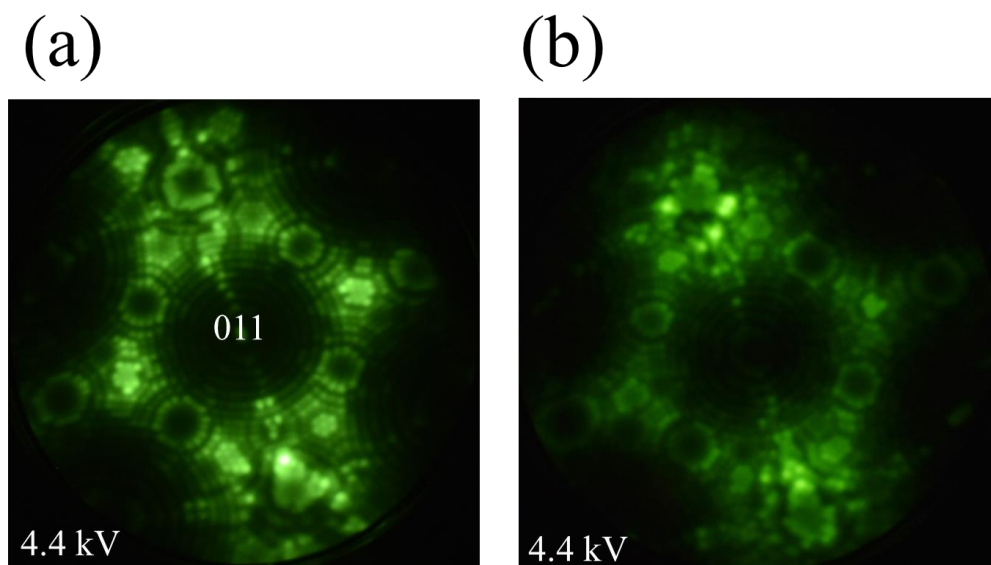


図 3-3. 清浄化された W エミッタ表面の FIM 像の例

(a) 低温~110 K のエミッタ、露光時間 3 秒、(b) 室温のエミッタ、露光時間 20 秒。電圧を~6 kV まで印加した後、BIF に対応する印加電圧(図中の電圧値)で観察した。(011)面が先端に位置する二回対称のエンドフォームを示す。

3-2-3 電界誘起化学エッチング時間の測定

前項で述べた手順の後、バリアブルリークバルブにより反応ガス O_2 、 H_2O を一定圧力で導入し、BIF 44 V/nm に対応する一定電圧をエミッタに印加し、室温で電界誘起化学エッチングを開始した。その後、FIM 像を撮影した。

2-5-1 項で述べた通り、反応ガスによらず W エミッタのエッチングは進行し、最終的に先端のナノ突起の存在を示唆する FIM 像が観察される。円形の FIM スクリーンの投影範囲の半径に対し、W 原子が結像される領域の半径が~1/3 であるとき、先端にナノ突起が形成されているとみなした。ナノ突起作製時間の逆数をエッチングレートとした。

3-3 アトムプローブ分析

本節では、アトムプローブ分析の実験手順について述べる。3-3-1 項では、実験で使用したアトムプローブ装置を示す。3-3-2 項では、電界強度因子を校正する手順について述べる。3-3-3 項では、アトムプローブでの *in-situ* エッチングの方法について述べる。本実験では、試料ステージのジンバルを回転させ、先端から離れた領域を分析した。3-3-4 項では、ジンバル回転角度に対する分析領域について述べる。

3-3-1 アトムプローブ装置

1960 年代、Müller ら^[59]は FIM で観察される表面原子の化学種を同定するため、アトムプローブを開発した。FIM と組み合わされたアトムプローブでは、分析領域を原子レベルで選択でき、エミッタからパルスで電界蒸発したイオンの質量を測定できる。さらに、FIM で表面構造を観察しながら、深さ方向に対して分析できる。後に、位置感度検出器がアトムプローブ装置に導入され、分析された原子種の分布が二次元^[60]、および三次元^[58, 61]で構築された。近年、集束イオンビームによりエミッタ形状に加工した合金試料^[58]、酸化試料^[62-64]の組成が、アトムプローブにより分析されている。特に、酸化試料の組成は、触媒性能、酸化メカニズムとの対応を示唆していた^[62-64]。

本研究室では、荷電粒子ビーム源に関する研究において、エミッタ試料をアトムプローブで調査してきた。長縄^[65]は、アトムプローブでナノ突起構造体の組成を示した。若本^[32]は、O₂、N₂ エッチングの機構を解明するため、同装置に反応ガスボンベを接続し、*in-situ* でエッチングを行った。エミッタ表面現象の機構解明に関する研究において、反応ガス雰囲気中での飛行時間型質量分析手法により、エミッタ表面で発生したイオン種が分析されてきた^[13, 18, 51-56, 66-68]。

本研究では、H₂O、O₂ エッチングレートを調査するために、図 3-4 に示されるアトムプローブ装置を用いた。このアトムプローブ室は、 $\sim 10^{-7}$ Pa に排気された UHV チャンバーであり、ゲートバルブを介して試料交換室と接続されている。試料交換室を W エミッタをアトムプローブ室中のステージに搬入した。エミッタと検出器との間の距離は約 320 mm であり、検出器は直径 70 mm の MCP で構成される。MCP に 3.4 kV のバイアス電圧を印加した。一方で、エミッタには DC

電圧に重畳されたパルス電圧が印加された。パルス電圧は、本研究室で自作された制御回路^[65, 69]により周期的に印加される。

エミッタにパルス電圧が印加されると、最表面で電界蒸発したイオンが真空中に放出される。この時点からイオンが検出器に到達するまでの時間は、時間分解能~1 ns のタイムデジタルコンバーター(time to digital converter, TDC)により計測された。

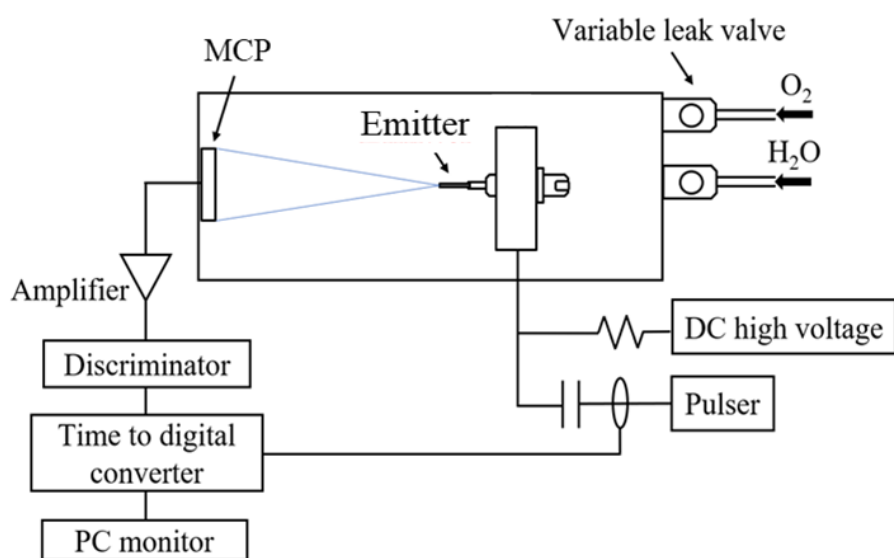


図 3-4. アトムプローブ装置の概略図

飛行時間 t に対して、質量電荷比は次式で与えられる。

$$\frac{m}{n} = \frac{2eV_{\text{total}}}{L^2} t \quad (3-3)$$

ここで、 L は電界蒸発イオンの飛行距離、 V_{total} は DC 電圧とパルス電圧値との和である。検出イオンの質量電荷比に対してカウント数を積算させ、質量電荷比スペクトルが得られる。

質量分解能は、質量電荷比スペクトルにおいて、異なる質量のイオン種を互いに分離する性能を示す。アトムプローブの質量分解能は、式(3-3)より導出された次式^[42]で与えられる。

$$\frac{\Delta m}{m} = \left[\left(\frac{2\Delta L}{L} \right)^2 + \left(\frac{2\Delta t}{t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3-4)$$

ここで、 ΔL はイオン飛行経路長の広がり、 Δt は計測システムによる飛行時間の不確実性、 ΔV はエミッタ印加電圧の変動を含む定数である。 $\Delta V/V$ は高電圧パルスの高さに関係し、ある測定^[43]では 0.03 と求められた。 Δt は TDC の時間分解能が要因と考えられ、質量電荷比 300 以下の場合の飛行時間 t は数 μm である。本装置内の構成より、 $\Delta L = \sim 1.9 \text{ mm}$ 、 $L = \sim 320 \text{ mm}$ である。式(3-4)の[]内の第 3 項を無視すると、本装置の質量分解能は $\sim 1/80$ である。

3-3-2 エミッタの電界増強因子の校正

室温の W エミッタに徐々に電圧を印加し、電界蒸発させた。同時にアトムプローブでエミッタを分析し、全電圧 5 kV まで印加した時点で、図 3-5 の質量電荷比スペクトルが得られた。質量電荷比 46、61 のピークは、それぞれ、純 W イオン種 W^{4+} 、 W^{3+} のイオンとして同定された。ここで、 W^{3+} のカウント数は W^{4+} よりも高い。これは、 W^{3+} 、 W^{4+} の蒸発電界強度^[43]が、それぞれ、52 V/nm、62 V/nm であることと対応している。

図 3-6 に、アトムプローブ室中の残留ガスを四重極型質量分析器(quadrupole mass spectrometer, QMS)で分析した結果を示す。この結果より、主な残留ガス成分は H_2 、 N_2 (または CO)、 H_2O である。図 3-5 にも示されるように、これらのガス種に関係する電界蒸発イオンは、エミッタ表面が清浄化される過程で殆ど検出されなかった。したがって、本ベース圧力では残留ガスにより W エミッタの電界誘起化学エッチングが引き起こされない。

W^{3+} の検出レートが、周波数 $\sim 10 \text{ Hz}$ のパルス印加で 12 cps であるときの印加電圧を、W エミッタの蒸発電圧と定義した。電圧 V が印加されたエミッタ先端の表面電界強度は次式で与えられる。

$$F = \beta V \quad (3-5)$$

ここで、 β は電界増強因子であり、エミッタ形状に依存する係数である。この式に W^{3+} の蒸発電界強度 52 V/nm^[43]、実測した蒸発電圧を代入し、 β を算出した。

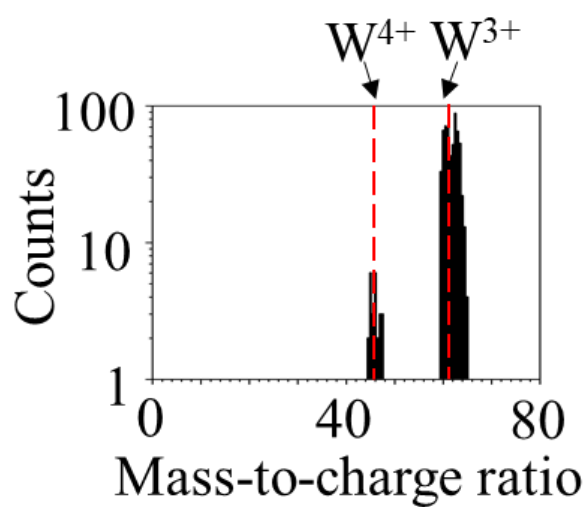


図 3-5. W エミッタの質量電荷比スペクトルの例

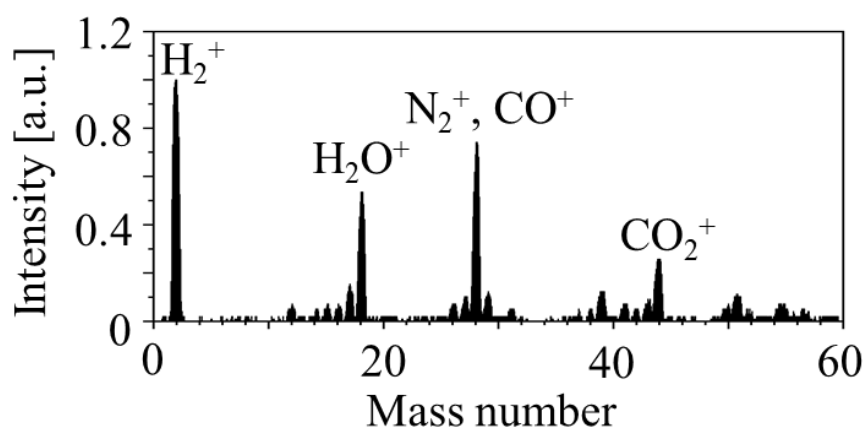


図 3-6. アトムプローブ室中の残留ガスの質量スペクトル

3-3-3 *in-situ* でのエッチング

前節で述べた手順の後、バリアブルリークバルブで反応ガス O_2 、 H_2O を導入し、装置中の圧力を一定に保った。このとき、DC 電圧 V_{DC} に重畳されたパルス電圧を周期的にエミッタに印加した。図 3-7 に、その電圧波形を示す。ここで、全電圧 V_{total} は DC 電圧とパルス電圧との和である。全ての分析で、全電圧に対するパルス電圧の割合として定義されるパルスフラクション(pulse fraction)を 25% に設定した。また、duty 比は $\sim 1 \times 10^{-7}$ である。

V_{DC} 、 V_{total} と β の積より算出された電界強度を、それぞれ、DC 電界強度、全電界強度と定義した。DC 電界強度は、アトムプローブで化合物イオンが検出された場合、その化合物が生成されるために必要な電界強度である。一方、電界蒸発したイオンは、パルス電圧が印加されたときに検出される。全電界強度は、検出イオンの蒸発電界強度である。図 3-8 に、パルスフラクション 25% のとき、DC 電界強度に対応する全電界強度を示す。

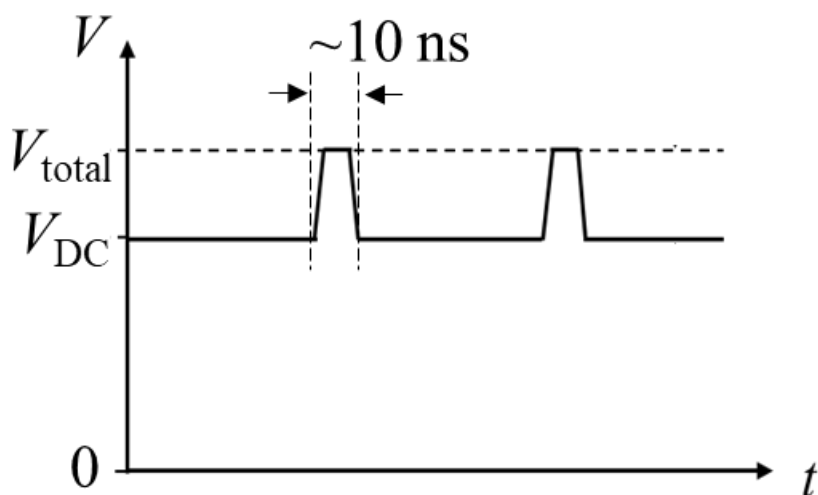


図 3-7. アトムプローブでエミッタに印加したパルス電圧波形

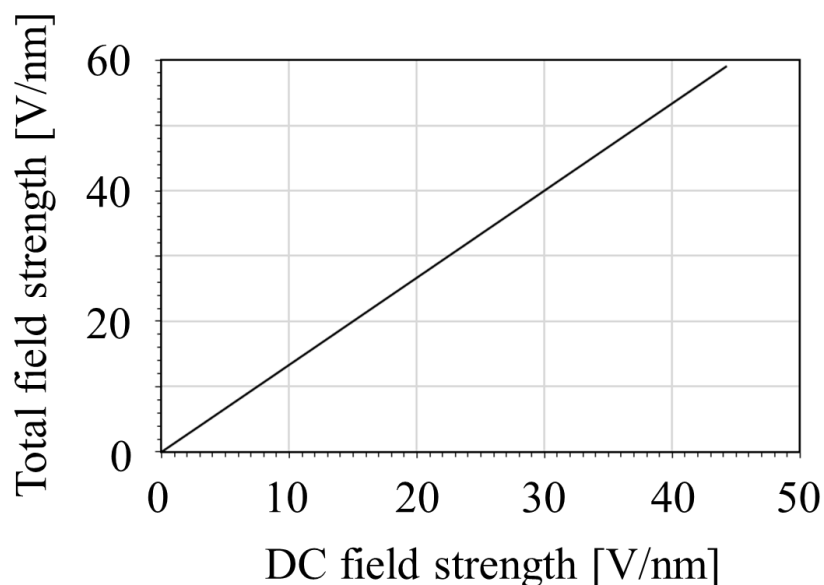


図 3-8. DC 電界強度に対応する全電界強度(パルスフラクション 25%)

3-3-4 ジンバル回転角度に対する試料分析領域

検出器に対向する位置に W<011>エミッタが配置された場合、エミッタ先端の (011)面周辺が分析領域となる。本実験では、先端から離れた表面領域に対する分析も行った。この領域に対する分析では、図 3-9 に示されるように、試料ステージのジンバルを 30°回転させた。

この回転角 30°と対応する分析領域について述べる。図 3-10 は、図 3-3(a)で示された W<011>エミッタ表面の FIM 像である。この像の各結晶面を、<011>方位の bcc 半球のステレオ投影図^[44]と対応するように同定した。

< $h_1k_1l_1$ >方位と< $h_2k_2l_2$ >方位のなす角度は、次式で求められる。

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \right) \quad (3-6)$$

表 3-1 に、エミッタ先端に位置する面の法線方向<011>と各面の法線方向との角度を示す。<011>と<112>との角度は 30°である。そのためエミッタ半球の中心がジンバル回転軸と一致するならば、図 3-10 の点線に示されるように、分析領域

は(011)面を中心として{112}面を通る円を含む。

しかし、図 3-9 に示されるように、ジンバル回転軸とエミッタ半球の中心との位置は、 $\langle 011 \rangle$ に沿って離れている。そのため、回転角 30° に対応する分析領域は、図 3-10 に示される点線よりもエミッタシャック側に位置すると考えられる。

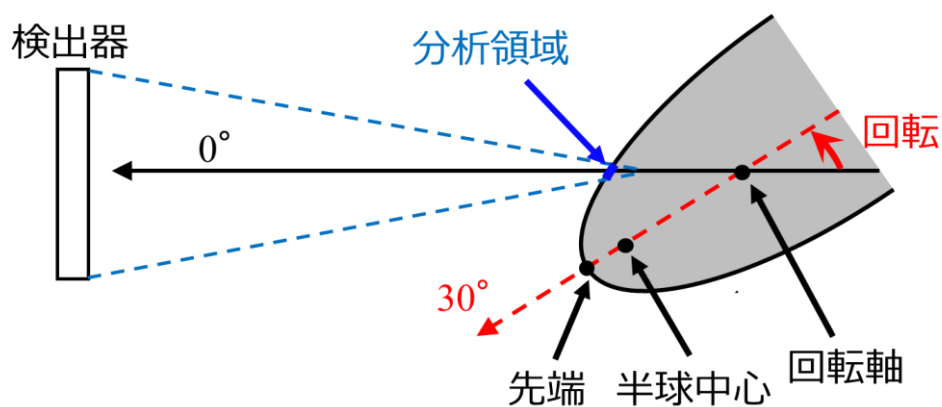


図 3-9. ジンバル回転角度 30° における試料分析領域

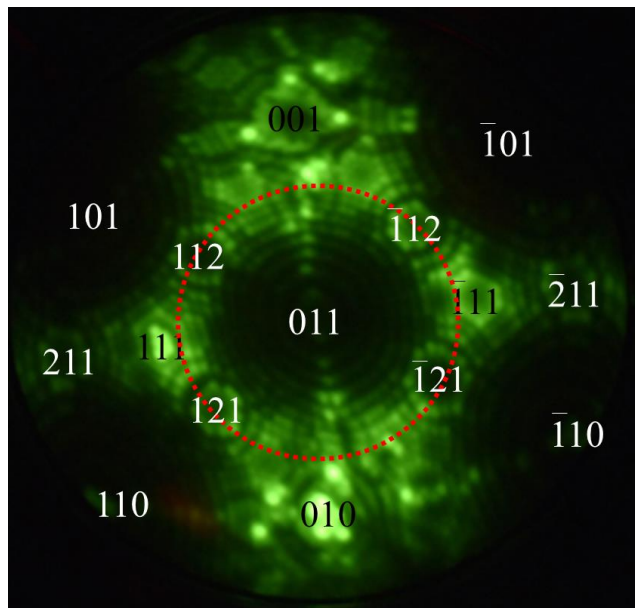


図 3-10. FIM で観察される W 結晶面

図 3-3(a)の FIM 像に結晶面を同定した。点線は先端(011)面を中心とし、(112)面を通る円を表す。

表 3-1. $\langle 011 \rangle$ と各方位との角度

Direction	Angle [deg]
$\langle 112 \rangle$	30
$\langle 111 \rangle$	35
$\langle 001 \rangle$	45
$\langle 211 \rangle$	55
$\langle 101 \rangle$	60

第四章

反応ガスに対する電界誘起化学エッチングレートの差

図 4-1 に、反応ガス O_2 、 H_2O の圧力の関数として、室温の W<011>エミッタの電界誘起化学エッチングレートを示す。エッチングレートは、反応ガス圧力に依存して増加した。プロットの近似曲線 $y = Cx^a$ は、 O_2 で $y = 0.097 \cdot x^{0.71}$ 、 H_2O で $y = 0.73 \cdot x^{0.96}$ であった。それらのべき乗数は 1 に近いので、エッチングレートは反応ガス圧力に概ね比例する。エッチングレートの逆数と反応ガス圧力との積は、エッチングプロセスの間にエミッタ表面に供給される総ガス分子数となる。図 4-1 に示されるエッチングレートの反応ガス圧力依存性より、圧力によらず総供給ガス分子数は概ね一定である。

反応ガス圧力 1×10^{-3} Pa で、前記の近似で算出された H_2O エッチングレートは、 O_2 エッチングレートの 14 倍である。Onoda ら^[21]は、 H_2O エッチングレートが O_2 エッチングレートよりも高いことを指摘した。同氏らは、その要因の一つとして、反応ガスに対する気相からエミッタ表面へのガス分子数の供給レートが異なると考えた。2-4-2 項での計算結果^[17]より、表面電界強度 10~45 V/nm で、 H_2O 到達レートは O_2 の 11 倍である。この差は、反応ガスに対するエッチングレートの差と概ね一致するため、エッチングレートは反応ガス到達レートに依存する。2-4-2 項より、反応ガス O_2 、 H_2O の到達レートは電界強度 40~50 V/nm で極大値を取る。極大値の電界強度以下で、到達レートは反応ガスの分極に依存する。 H_2O の永久双極子モーメントは、エミッタ動径方向の運動量が増強されることに寄与する。

電界誘起化学エッチングで、エミッタ先端の表面電界強度は He の BIF 44 V/nm である。強電界中ではガス分子の極性の有無がガス到達レートに関係し、 H_2O エッチングレートが増強される。一方で、W 酸化物の生成レートが、 H_2O エッチングレートが増強されることに関係する可能性がある。第五章では、 H_2O エッチングの機構について述べる。第六章では、 O_2 、 H_2O 雰囲気中での電界蒸発イオン種の電界強度依存性について述べる。

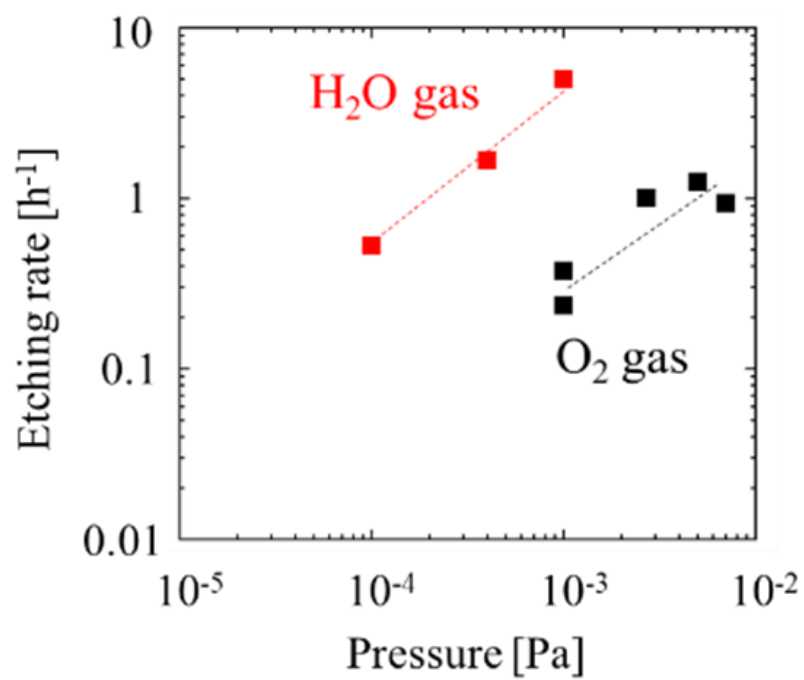


図 4-1. W の電界誘起化学エッチングレートの実験ガス圧力依存性
点線はプロットに対する近似曲線 $y = Cx^a$ を示す。

第五章

電界誘起 H₂O エッチングの機構

本章では、電界誘起 H₂O エッチングの機構について述べる。まず、5-1 節では、電界誘起化学エッチングの反応ガスに対する FIM 像の比較より、H₂O エッチングのみで観測される電界イオン化現象について述べる。5-2 節では、H₂O エッチングでの電界蒸発イオン強度の経時変化について述べる。5-3 節では、H₂O 雰囲気中での低電界条件における分析結果について述べる。5-4 節では、H₂O エッチングの機構について述べる。

5-1 電界誘起化学エッチングによるイオン化サイトの経時変化

図 5-1 に、O₂(1×10⁻³ Pa)、He(3×10⁻³ Pa)混合雰囲気中での W<011>エミッタの表面原子配置の経時変化を示す。図 5-1(a)は、O₂ 導入前の W エミッタの最良像である。図 5-1(b)より、O₂ エッチングを開始した直後、先端から離れた{111}、{001}面などの表面領域でランダムな輝点が観測された。この現象は、高温^[70]、強電界^[16]中で反応ガスを曝した後の FIM でも見られ、反応ガスの表面吸着を示唆している。図 5-1(c)より、28 分後の FIM 像では清浄表面の FIM 像と同様の表面原子配置が観察された。その後、図 5-1(c)-(e)より、先端(011)面を中心とする W 原子の結像領域が次第に縮小した。このプロセスは、液体窒素で冷却した低温 W エミッタの O₂ エッチング^[26, 33]の場合と同様である。

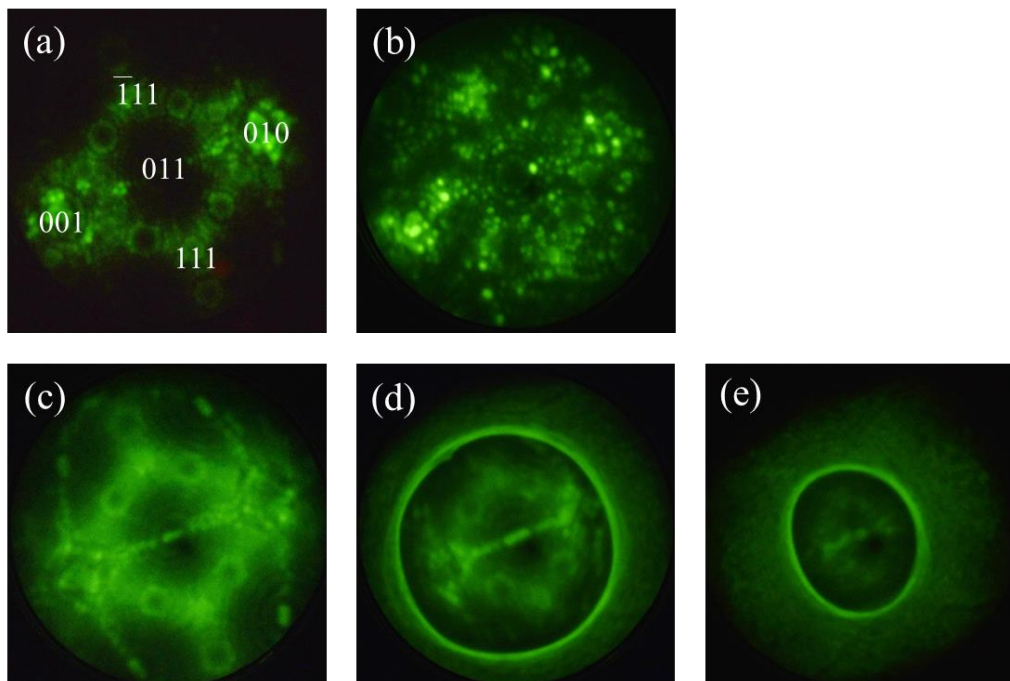


図 5-1. O_2 エッチングによるイオン化サイトの経時変化

エミッタには先端電界強度 44 V/nm に対応する一定電圧 4.4 kV が印加された。(a) エッチング開始前の清浄表面、(b) エッチング開始直後、(c) 28 分後、(d) 178 分後、(e) 255 分後(エッチング終了直前)の FIM 像。各露光時間は 20 秒。

図 5-2 に、 $\text{H}_2\text{O}(4 \times 10^{-4} \text{ Pa})$ 、 $\text{He}(3 \times 10^{-3} \text{ Pa})$ 混合雰囲気中での $\text{W}\langle 011 \rangle$ エミッタの表面原子配置の変化を示す。図 5-2(b) は、 H_2O 導入前の W エミッタの He 最良像である。図 5-2(b) より、 H_2O エッチングを開始した直後、FIM 像を構成する点の輝度が全体的に増加した。このとき、目視による観察で、輝点位置の変化が顕著に見られた。図 5-2(b)(c) より、エッチング開始後から 5 分までの間に、 $\langle 011 \rangle$ 方位を軸として、全ての W 結晶面の分布が時計回りに約 100° 回転した。図 5-2(c)(d) より、5 分から 22 分までの間に、同様に分布が時計回りに約 30° 回転した。これらの現象は、多結晶 W エミッタを構成する単結晶グレインが、電界蒸発により表面下層から露出したことを示唆している。以上の結果より、 H_2O エッチングでは先端の (011) 面まわりの領域で、電界蒸発が顕著に生じる。

図 5-2(c)-(e) より、先端 (011) 面を中心とする W 原子の結像領域が次第に縮小した。このプロセスは、 O_2 エッチングの場合と同様である。一方で、図 5-2(d) より、

W 原子の結像領域から離れた位置に、矢印で示されるリング状のイオン化サイトが観察された。このイオン化サイトは、 H_2O エッチングがある程度進行すると見られることが、参考文献^[21, 33]に示される FIM 像より分かる。この現象は、 O_2 エッチングでは観察されなかった。

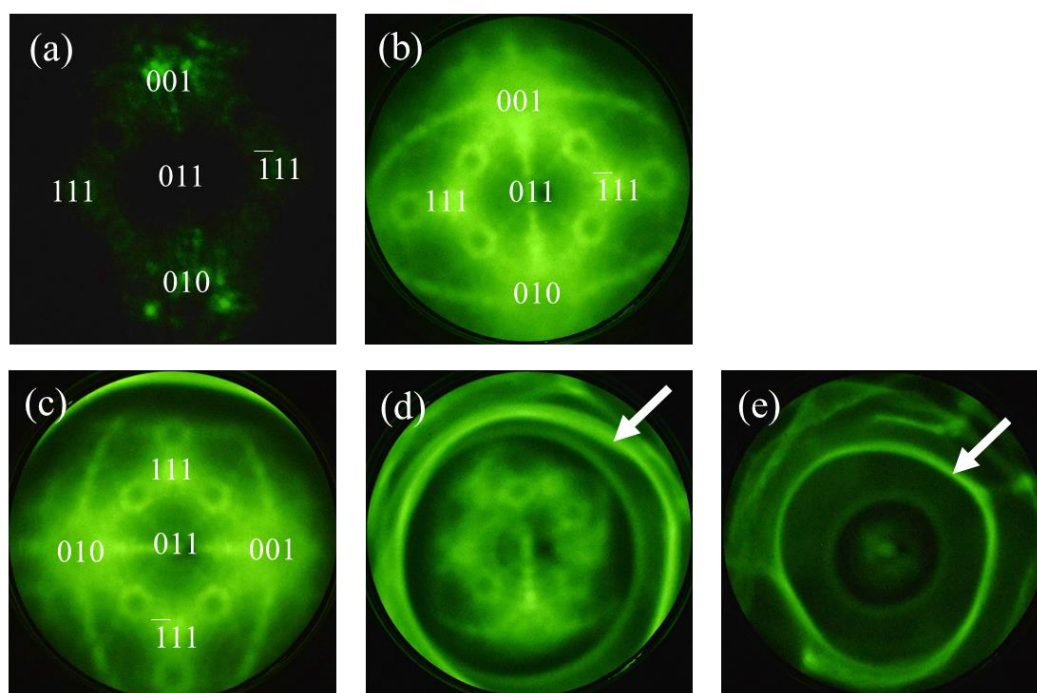


図 5-2. H_2O エッチングによるイオン化サイトの経時変化

エミッタには先端電界強度 44 V / nm に対応する一定電圧 4.4 kV が印加された。(a) エッチング開始前の清浄表面、(b) エッチング開始直後、(c) 5 分後、(d) 22 分後、(e) 36 分後(エッチング終了直前)の FIM 像。各露光時間は 20 秒。(b)の原子配置に対し、(c)で $\langle 011 \rangle$ を回転軸として全ての結晶面の分布が時計回りに約 100° 回転した。(d)(e)に示される矢印は、先端から離れた領域のリング状のイオン化サイトを示す。

5-2 H₂O エッチングによる電界蒸発イオン強度の経時変化

前節より、エッチングが十分進行した時点で、H₂O エッチングのみで生じる電界イオン化現象が、FIM により明らかとなった。本節では、その現象においてエミッタから放出されるイオン種を明らかにするため、H₂O エッチングでの電界蒸発イオン強度の経時変化について調査した。

まず、アトムプローブ室内を H₂O 圧力 5×10^{-4} Pa で保った。次に、先端表面の DC 電界強度を BIF 44 V/nm に設定し、試料ステージのジンバルを 30°回転させてエミッタ先端から離れた表面領域をプローブし、電界蒸発イオン種を検出した。図 5-3 に、H₂O エッチングを開始してから 5 分間で検出された電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトルを示す。このスペクトルから同定されたイオン種を表 5-1 に示す。ここで、プロトン化水イオン種 H₂O・H⁺として同定される質量電荷比 19 のイオン種が検出された。2-5-2 項より、H₂O 雰囲気中でエミッタから脱離するイオン種として、質量電荷比 18 の H₂O⁺も知られている。3-3-1 項より、質量分解能の理論値は $\Delta m/m = \sim 1/80$ であるため、質量電荷比 18 と 19 とのピークを分解できる。また、質量電荷比 16、32 のイオンは、それぞれ、酸素イオン O⁺、O₂⁺として同定された。酸素原子イオン O⁺は H₂O の解離で生じ、酸素原子の再結合で酸素分子イオン O₂⁺が生じたと考えられる。

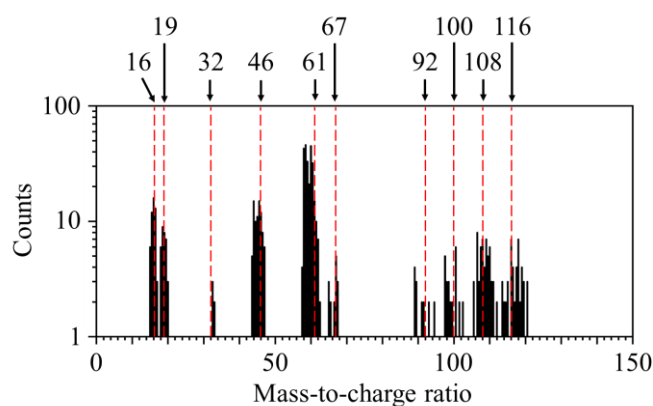


図 5-3. H₂O エッチングにおける電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトル
エッチングし始めてから、先端から離れた領域を 5 分間分析した。点線はピークの質量電荷比を示す。

表 5-1. 図 5-3 より同定された電界蒸発イオン種

m/n	Species	m/n	Species	m/n	Species
16	O^+	46	W^{4+}	67	WO_3^{3+}
19	$H_2O \cdot H^+$	61	W^{3+}	100	WO_2^{2+}
32	O_2^+	92	W^{2+}	108	WO_2^{2+}
				116	WO_3^{2+}

図 5-3 で主に検出されたイオン種について、分析時間に対する積算カウント数のラダーチャートを図 5-4 に示す。図 5-4(a)より、 H_2O エッチングを開始した直後に純 W イオン種 W^{3+} 、 W^{4+} が検出された。その後、1.2 分で純 W イオン種の検出レートは急激に減少し、図 5-4(b)より W 酸化物イオン種 WO_3^{2+} 、 WO_2^{2+} が検出され始めた。2.5 分で WO_3^{2+} の検出レートは急激に減少し、図 5-4(c)より $H_2O \cdot H^+$ が検出され始めた。

先端から離れた領域では、純粋な W の蒸発、W 酸化物の蒸発、 $H_2O \cdot H^+$ の放出が順に発生すると分かった。この結果と FIM 像との対応について述べる。図 5-5 は前節で示した H_2O エッチング進行過程の FIM 像である。図中の点線はアトムプローブで分析された領域と推定される。図 5-5(a)より、エッチングを開始した直後、分析領域は W 原子の結像領域内にある。図 5-5(b)より、22 分以内に、W 原子の結像領域の外側が分析領域に到達する。図 5-5(c)より、36 分以内に、リング状のイオン化サイトが分析領域に到達する。図 5-5(c)が撮影されたときのエッチング時間は、図 5-5(b)が撮影されたときのエッチング時間の 1.6 倍である。一方で、アトムプローブで $H_2O \cdot H^+$ が検出され始めた時間は、 WO_3^{2+} が検出され始めた時間の 2.1 倍である。それらの時間の差が概ね一致していることから、アトムプローブと FIM との結果は対応している。したがって、W 結晶面から構成される領域の外側で WO_3 イオンが蒸発し、リング状のイオン化サイトで $H_2O \cdot H^+$ が放出されていることを示唆している。

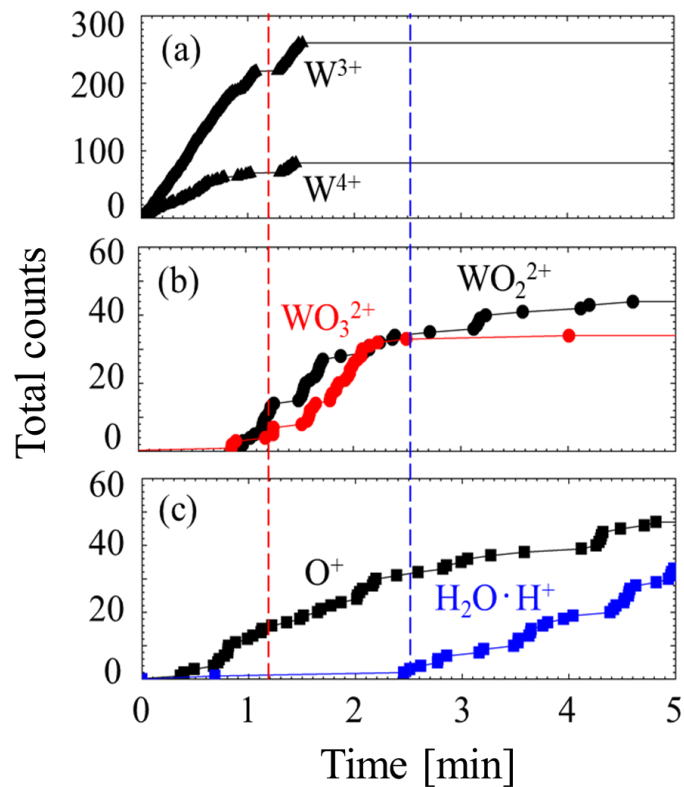


図 5-4. H_2O エッチングによる電界蒸発イオン強度の経時変化

(a) 純 W イオン種、(b) W 酸化物イオン種、(c) O^+ 、 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ について、分析時間に対する電界蒸発イオン種の積算カウント数のラダーチャートを示す。図中の点線は、 WO_3^{2+} 、 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ が検出し始める時間を示す。

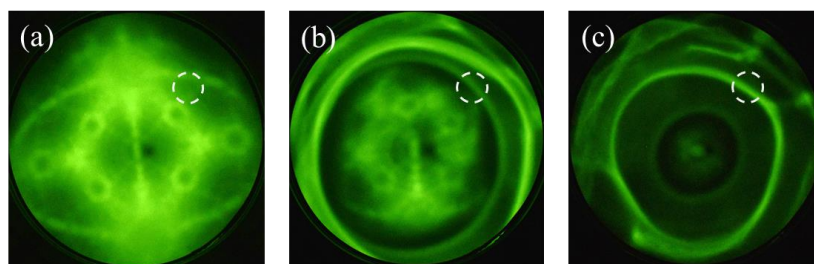


図 5-5. 推定されるアトムプローブ分析領域(点線)

(a)-(c)は、それぞれ、図 5-2(c)-(e)と同一の FIM 像。(a) エッチング開始直後、(b) 22 分後、(c) 36 分後。

5-3 低電界条件における分析

5-3-1 電界蒸発イオン種

前節より、 H_2O エッチングでは $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ が先端から離れた領域で放出される。2-2-3 項^[47]より、先端から離れるほど表面電界強度は低下する。そのため、 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ は比較的低い電界で放出されると予想される。そこで、低い DC 電界強度 15 V/nm に対応する一定の全電圧 2.0 kV を W エミッタ先端に印加し、 H_2O 圧力 5×10^{-4} Pa で先端領域をアトムプローブ分析した。図 5-6(a)に 12 分間の分析での電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトルを、図 5-6(b)に分析時間の関数とした質量電荷比のプロットを示す。1 分以降、 WO_3^{2+} 、 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ が検出された。この電界強度条件では W が酸化され、同時に H_2O がイオン化する。

また、3 分以降、質量電荷比 232 のイオンとして同定される WO_3^+ が検出された。価数 1 の WO_3 イオン種は、*ex-situ* で O_2 エッチングされた W エミッタ先端を組成分析したとき、主に検出された W 酸化物イオン種である^[65]。一方で、価数 2 の WO_3 イオン種は、*in-situ* で H_2O エッチングされた W エミッタの分析より主に検出された W 酸化物イオン種である。価数に対して、電界蒸発直前の WO_3 の構造が異なると推察される。

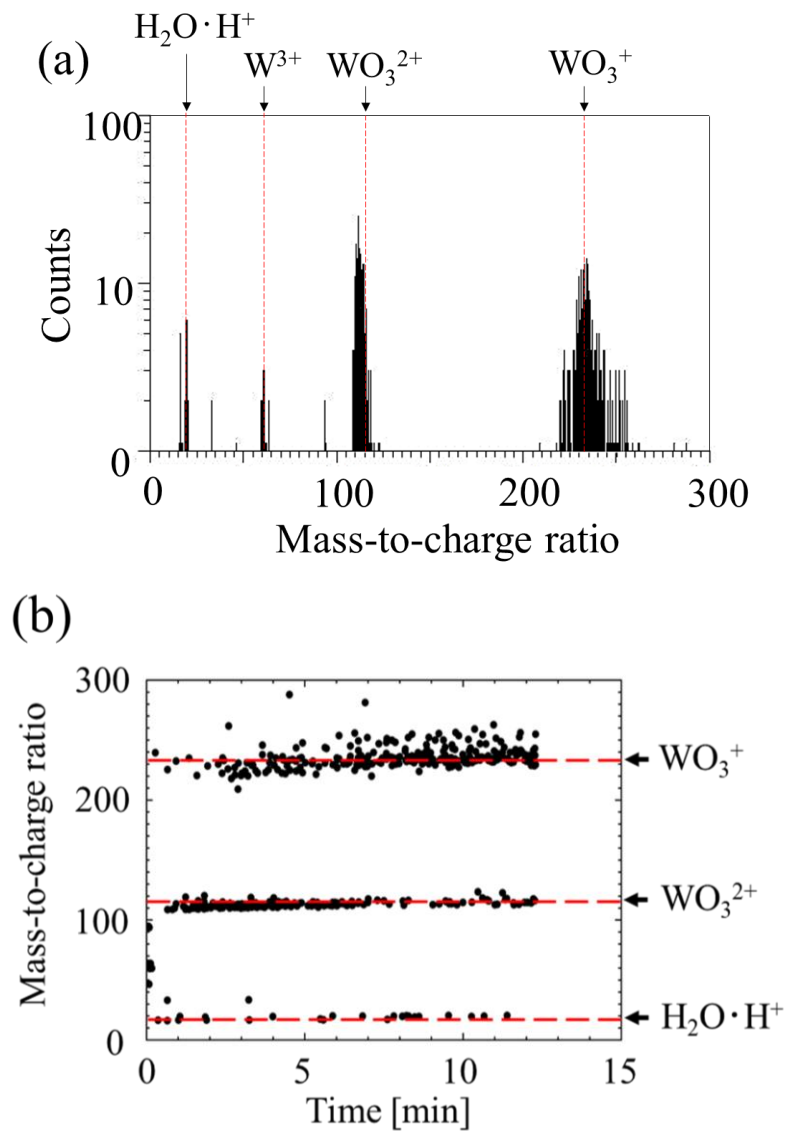


図 5-6. DC 電界強度 15 V/nm における電界蒸発イオン種
 H_2O 圧力 5×10^{-4} Pa でエッチングし始めてから、約 12 分後に分析を強制的に停止した。
 (a) 電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトル、(b) 分析時間に対する質量電荷比のプロット。

5-3-2 H₂O エッチング後の W エミッタの組成

前項より、低電界条件における H₂O エッチングで、WO₃ イオン種、H₂O・H⁺ が検出された。そのエッチングを 12 分で強制的に停止させ、H₂O を排気した後、エミッタを分析した。図 5-7 に、エミッタに徐々に電圧印加したときの電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトルを示す。WO₃²⁺などのイオン種が、全電圧 5 kV で検出され始めた。このときの WO₃²⁺の蒸発電圧は、H₂O エッチング時の印加電圧の 2 倍以上となった。低電界条件の H₂O エッチングで形成された WO₃ の蒸発レートは低く、WO₃ が最表面に残留することが分かった。

図 5-7 より、H₂O を排気した後、WO₃²⁺だけではなく、W 水和物 WO₃・H₂O²⁺ も検出された。この結果は、WO₃ が吸着した H₂O により水和されたことを示唆している。その現象は、前項での H₂O 雰囲気中での分析を強制的に停止させた直後、WO₃ 上での H₂O のイオン化が停止したために生じたと推察される。

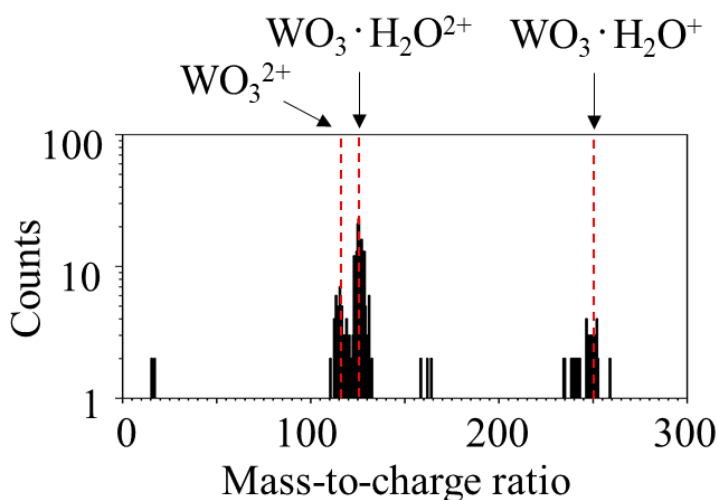


図 5-7. H₂O エッチング後の電界蒸発イオン種

図 5-6 の分析を 12 分で強制的に停止させた後、ベース圧力 $\sim 10^{-7}$ Pa で徐々に電圧を印加した。全電圧 10 kV まで印加された。

5-3-3 H₂O 雰囲気中での W 酸化物の生成電界強度

5-3-1 項より、H₂O 圧力 5×10^{-4} Pa、DC 電界強度 15 V/nm では、WO₃ イオン種、H₂O・H⁺が電界蒸発した。本項では、さらに低い電界強度条件で分析し、H₂O 雰囲気中で化合物が生成される電界強度を調査した。

図 5-8 に、DC 電界強度 11 V/nm でエッチングを開始したときに電界蒸発したイオンの質量電荷比スペクトルを示す。この電界強度条件では、W 水和物イオン種 WO₃・H₂O⁺が検出された。一方、DC 電界強度 15 V/nm では H₂O・H⁺が検出された。電界強度条件に対する電界蒸発イオン種の相違は、H₂O のイオン化電界強度の理論値^[43]が 13 V/nm であることと対応している。形成された WO₃ の表面で、13 V/nm 未満で H₂O は WO₃ と水和し、13 V/nm 以上では水和せずに H₂O・H⁺としてイオン化すると考えられる。

DC 電界強度 8 V/nm の条件では、10 分間の分析でイオンは何も検出されなかった。分析前後で、W³⁺が検出され始めた電圧値は同じであった。したがって、~8 V/nm で H₂O と W の電界誘起化学反応は生じず、~11~15 V/nm 以上で W 酸化物が生成される。

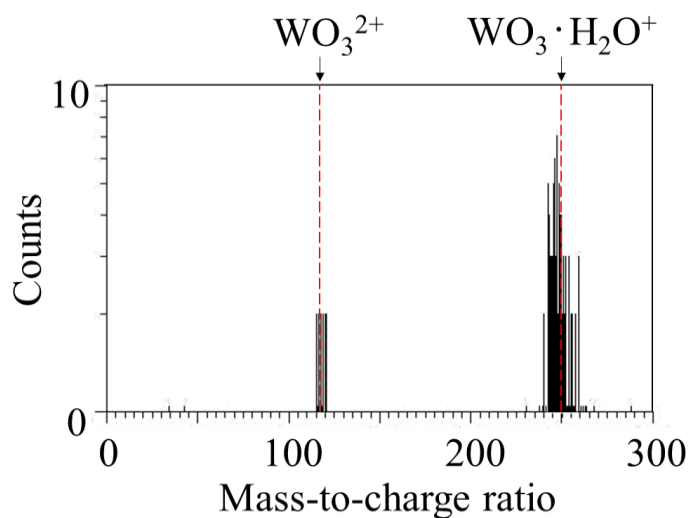
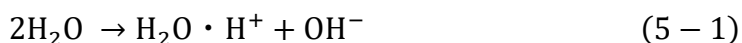


図 5-8. DC 電界強度 11 V/nm における電界蒸発イオン種
H₂O 圧力 5×10^{-4} Pa でエッチングし始めてから、10 分後に分析を強制的に停止した。

5-4 H₂O エッチングの機構

図 5-9 に、本章での分析結果より推察される H₂O エッチングの機構を示す。5-3 節より、H₂O エッチングでは、約 11~15 V/nm の低電界領域で WO₃ が形成され、その表面に H₂O が吸着される。5-2 節より、エミッタ先端から離れた分析領域では、エッチング時間に対して WO₃ イオン種、H₂O イオン種の順で検出された。その H₂O イオン種は H₂O・H⁺であったことから、次式^[13]により生成されたと考えられる。



極性分子 H₂O、CO は、低電界領域から高電界領域に表面拡散しうる^[13, 16, 21]。極性分子 H₂O、および(5-1)式で生成された OH⁻が、エミッタシャンクから先端の方向に表面拡散し、酸素が W の酸化に供給されると推察される。

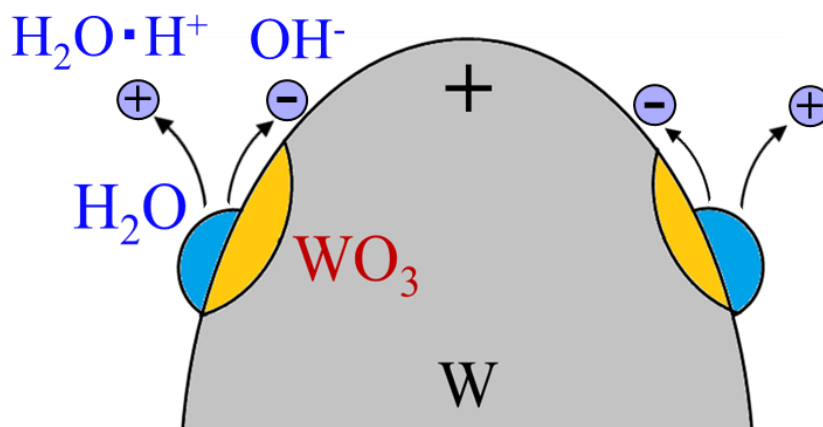


図 5-9. H₂O エッチングの機構

第六章

反応ガスに対する電界蒸発イオン種の電界強度依存性の比較

本節では、反応ガスに対する電界蒸発イオン種の電界強度依存性の比較について述べる。6-1 節では、反応ガス種に対する電界強度依存性の比較について述べる。6-2 節では、 H_2O 圧力に対する電界強度依存性の変化について述べる。6-3 節では、反応ガスに対する W 酸化物生成領域の相違について述べる。

6-1 反応ガス種に対する電界蒸発イオン種の電界強度依存性の比較

前章では、 H_2O エッチングの機構について述べた。本節では反応ガス H_2O 、 O_2 に対してエッチング機構を比較するため、電界蒸発イオン種の電界強度依存性を調査した。6-1-1 項では、 O_2 雰囲気中での電界強度依存性について述べる。6-1-2 項では、 H_2O 雰囲気中での電界強度依存性について述べる。6-1-3 項では、反応ガス種に対する W 酸化物生成機構の相違について述べる。

6-1-1 O_2 雰囲気中での電界蒸発イオン種の電界強度依存性

本項では、 O_2 圧力 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ での電界蒸発イオン種の電界強度依存性について述べる。なお、各分析後、ベース圧力で W<011>エミッタ先端の電界増強因子 β を再校正した。分析毎の β の増加率は最大 13%であった。分析の間にエミッタ先端の表面電界強度がほとんど変化しないと仮定する。図 6-1 に、各電界強度条件での電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトルを示す。表 6-1 は図 6-1 のスペクトルより同定されたイオン種、およびその質量電荷比の一覧であり、DC 電界強度 40 V/nm 以下で検出されたイオン種を全て含む。

本研究グループの大谷^[33]は、 O_2 雰囲気中で低温 $\sim 110 \text{ K}$ の W<011>エミッタから電界蒸発したイオン種の電界強度依存性を報告した。その同定イオン種は、表 6-1 に示されるものと概ね一致する。ただし、酸素原子イオン種 $\text{O}^+ (m/n = 16)$ は両方の実験で検出されたが、酸素分子イオン種 $\text{O}_2^+ (m/n = 32)$ は本実験で検出されなかった。室温 W に酸素分子 O_2 が吸着する場合、無電界でも解離障壁はほとんどなく、解離により 5 \sim 15 eV のエネルギーを得るとされる^[71]。また、W(011) 表面では、入射 O_2 のエネルギーが高いと直接過程で解離吸着するが、エネルギー

ーが低いと分子状での化学吸着を経てから解離吸着するとされる^[72]。したがって、室温の W エミッタでは O₂ の解離が起こりやすいので、本実験で酸素分子イオン種が検出されなかったと推察される。

表 6-1 より、N⁺、N₂⁺(または CO⁺)、WO₃・H₂O²⁺として同定されるイオンが検出された。これらは、ベース圧力~10⁻⁷ Pa に含まれる残留ガス種 N₂(または CO)、H₂O によるものと推測される。O₂ 圧力 1×10⁻³ Pa でのエッチングレート~0.2 h⁻¹ よりも、残留ガスに含まれる H₂O 分圧でのエッチングレートは十分低いと推定される。そのため、残留ガスが W 酸化物イオン種の生成、電界蒸発に関与しないとみなす。

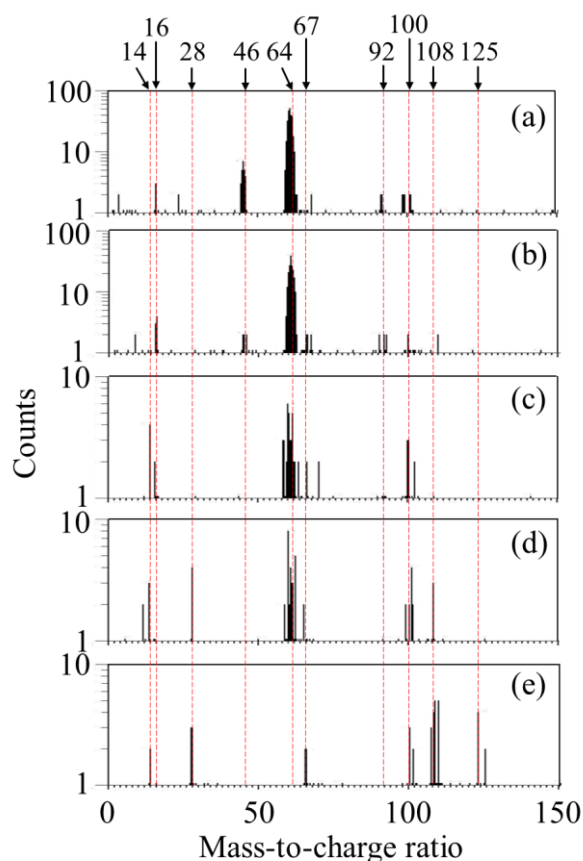


図 6-1. O₂ 圧力 1×10⁻³ Pa での電界蒸発イオン種

DC 電界強度条件は、(a) 37 V/nm、(b) 35 V/nm、(c) 32 V/nm、(d) 28 V/nm、(e) 26 V/nm。イオンカウント数は 4 分間にわたり積算された。点線はピークの質量電荷比を示す。

表 6-1. 図 6-1 より同定された電界蒸発イオン種

(i) 酸素原子イオン種、(ii) W 酸化物イオン種、(iii) 純 W イオン種、(iv) その他のイオン種に分類した。

(i)		(ii)		(iii)		(iv)	
<i>m/n</i>	Species	<i>m/n</i>	Species	<i>m/n</i>	Species	<i>m/n</i>	Species
16	O ⁺	67	WO ³⁺	46	W ⁴⁺	14	N ⁺
		100	WO ²⁺	61	W ³⁺	28	N ₂ ⁺ , CO ⁺
		108	WO ₂ ²⁺	92	W ²⁺	125	WO ₃ ·H ₂ O ²⁺

図 6-2 に、DC 電界強度の関数として、O₂ 圧力 1×10^{-3} Pa での 4 分間のカウント数を示す。図 6-2(a)(b)より、酸素原子イオン種 O⁺は DC 電界強度 28～37 V / nm で WO²⁺、WO³⁺と同時に検出された。WO イオン種の検出が生じる DC 電界強度の最大値 37 V/nm に対し、図 6-2(c)より WO₂²⁺は低い DC 電界強度 24～28 V/nm で検出された。O₂ 雰囲気中では、W 酸化物イオン種に対して電界強度依存性に相違がある。

図 6-2(e)より、O₂ 雰囲気中で W³⁺は DC 電界強度 28 V/nm 以上で検出された。DC 電界強度 28 V/nm に対応する全電界強度は 37 V/nm であり、O₂ 導入前の蒸発電界強度 52 V/nm よりも低い。以上の結果より、O₂ 雰囲気中で W 原子の蒸発電界強度は低下する。ただし、図 6-2(a)(e)より、純 W イオン種は DC 電界強度 30 V/nm 以上で酸素原子イオン種と同時に蒸発したので、W 酸化物が表面の上空で解離した可能性も考えられる。

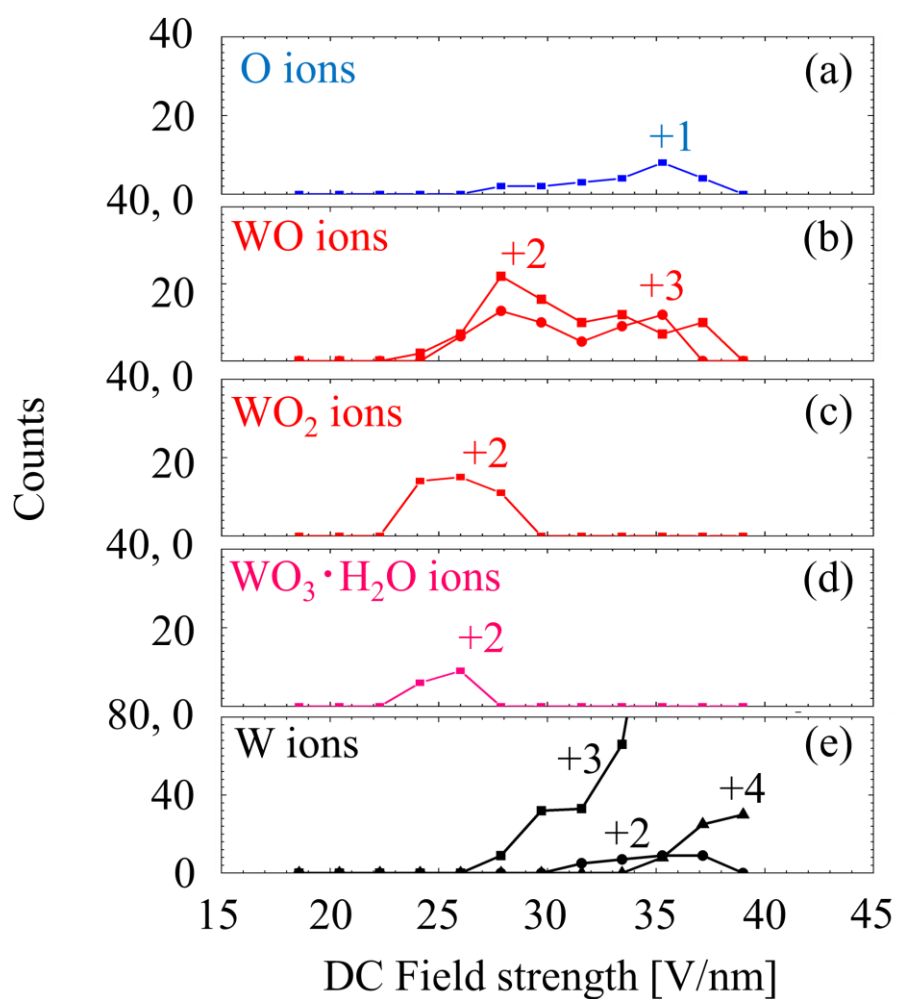


図 6-2. O_2 圧力 1×10^{-3} Pa での電界蒸発イオン種の電界強度依存性

(a) 酸素原子イオン種、(b) WO イオン種、(c) WO_2 イオン種、(d) $WO_3 \cdot H_2O$ イオン種、(e) 純 W イオン種。+ n ($n = 1, 2, 3, 4$) は正のイオン価数を表す。パルス周波数 ~ 15 Hz で分析し、イオンカウント数は 4 分間にわたり積算された。

6-1-2 H₂O 雰囲気中での電界蒸発イオン種の電界強度依存性

本項では、H₂O 圧力 1×10^{-5} Pa での電界蒸発イオン種の電界強度依存性について述べる。分析における電界増強因子 β の変動を抑制するため、H₂O 圧力を第五章での分析での圧力 5×10^{-4} Pa よりも低く設定した。分析毎の β の増加率は最大 17%であった。分析の間にエミッタ先端の表面電界強度がほとんど変化しないと仮定する。

図 6-3 に、電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトルを示す。表 6-2 は図 6-3 のスペクトルより同定されたイオン種、およびその質量電荷比の一覧であり、DC 電界強度 17~40 V/nm で検出されたイオン種を全て含む。

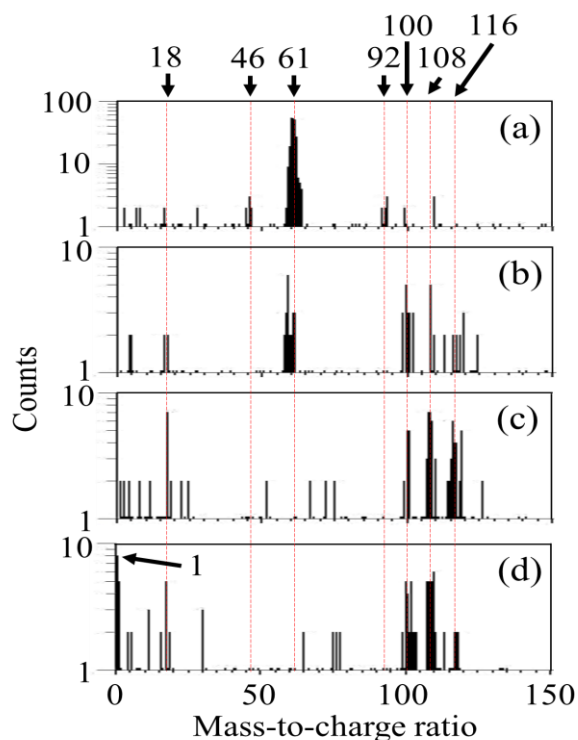


図 6-3. H₂O 圧力 1×10^{-5} Pa での電界蒸発イオン種

DC 電界強度条件は、(a) 35 V/nm、(b) 28 V/nm、(c) 26 V/nm、(d) 22 V/nm。イオンカウント数は4分間にわたり積算された。点線はピークの質量電荷比を示す。(d)では、質量電荷比1のイオンが検出された。

表 6-2. 図 6-3 より同定された電界蒸発イオン種

(i) H_2O の元素から構成されるイオン種、(ii) W 酸化物イオン種、(iii) 純 W イオン種に分類した。

(i)		(ii)		(iii)	
m/n	Species	m/n	Species	m/n	Species
1	H^+	100	WO^{2+}	46	W^{4+}
18	H_2O^+	108	WO_2^{2+}	61	W^{3+}
		116	WO_3^{2+}	92	W^{2+}

図 6-4 に、DC 電界強度の関数として、 H_2O 圧力 1×10^{-5} Pa での 4 分間のカウント数を示す。 H_2O による表面酸化で、水素が発生しうる。図 6-4(a)より、水素原子イオン種の検出レートのピークは DC 電界強度 22 V/nm に位置する。この値に対応する全電界強度 30 V/nm は、W エミッタでの H_2 のイオン化電界強度^[10, 18]と一致する。また、図 6-4(f)より、 W^{3+} は DC 電界強度 28 V/nm 以上で検出された。この結果は、 O_2 エッチングと同様に、W 原子の蒸発電界強度が反応ガスを導入する前の電界強度よりも低下したことを示している。

W 酸化物種 WO_x のうち、 WO_3 は結合酸素数 x が最も高いと知られている。図 6-4(b)より、 WO_3^{2+} が、DC 電界強度 20~30 V / nm で検出された。表 6-3 に、反応ガスに対する電界蒸発イオン種の電界強度依存性の比較を示す。結合酸素数が最も高い W 酸化物イオン種として、 O_2 雰囲気中では WO_2 イオン種が検出されたのに対し、 H_2O 雰囲気中では WO_3 イオン種が検出された。2-4-2 項での計算^[17]より、反応ガスが一定のとき、 H_2O の到達レートは O_2 の到達レートの 11 倍である。本節の実験では、 O_2 圧力が H_2O 圧力の 100 倍であるため、 O_2 の到達レートは H_2O の到達レートの 9 倍となる。そのため、 H_2O と比較して O_2 雰囲気中では表面酸化が促進されると予想されたが、 H_2O 雰囲気中のみで W 酸化物種のうち結合酸素数が最も高い WO_3 イオン種が検出された。

O_2 雰囲気中での WO_2 イオン種の電界強度依存性(図 6-2(c))、 H_2O 雰囲気中での WO_3 イオン種の電界強度依存性(図 6-4(b))より、それぞれの検出レート(4 分間あたりの検出カウント数)の最大値は互いに同じ桁である。そのため、反応ガス条件に対して W 酸化物の蒸発レートは同程度であると考えられる。本節の実

験での反応ガス条件について、 O_2 に対して H_2O 圧力は 2 桁低い。反応ガス圧力条件が同じであれば、 H_2O エッチングでの W 酸化物の蒸発レートは、 O_2 エッチングでの蒸発レートよりも大幅に高いと推定される。このことは、 O_2 と比較して H_2O エッチングレートが増強される要因の一つとして考えられる。

図 6-4(c)(d)より、 WO_2 イオン種は DC 電界強度 22~30 V/nm、 WO イオン種は DC 電界強度 22~28 V/nm で蒸発した。表 6-3(b)より、これらの DC 電界強度の範囲は、 WO_3 イオン種の電界強度の範囲と概ね一致する。一方で、表 6-3(a)より、 O_2 雰囲気中での WO_2 と WO イオン種の電界強度依存性を比較すると、それらの DC 電界強度範囲は互いに大きく異なった。反応ガスに対し、W 酸化物イオン種の電界強度依存性は異なる傾向にあると分かった。

表 6-3. 各反応ガス条件で検出された酸素含有イオン種と DC 電界強度条件

(a) $O_2(1 \times 10^{-3} \text{ Pa})$		(b) $H_2O(1 \times 10^{-5} \text{ Pa})$	
Species	Field strength [V/nm]	Species	Field strength [V/nm]
		WO_3	17 – 30
WO_2	24 – 28	WO_2	22 – 30
WO	24 – 38	WO	22 – 28
O^+	28 – 38	H_2O^+	20 – 26

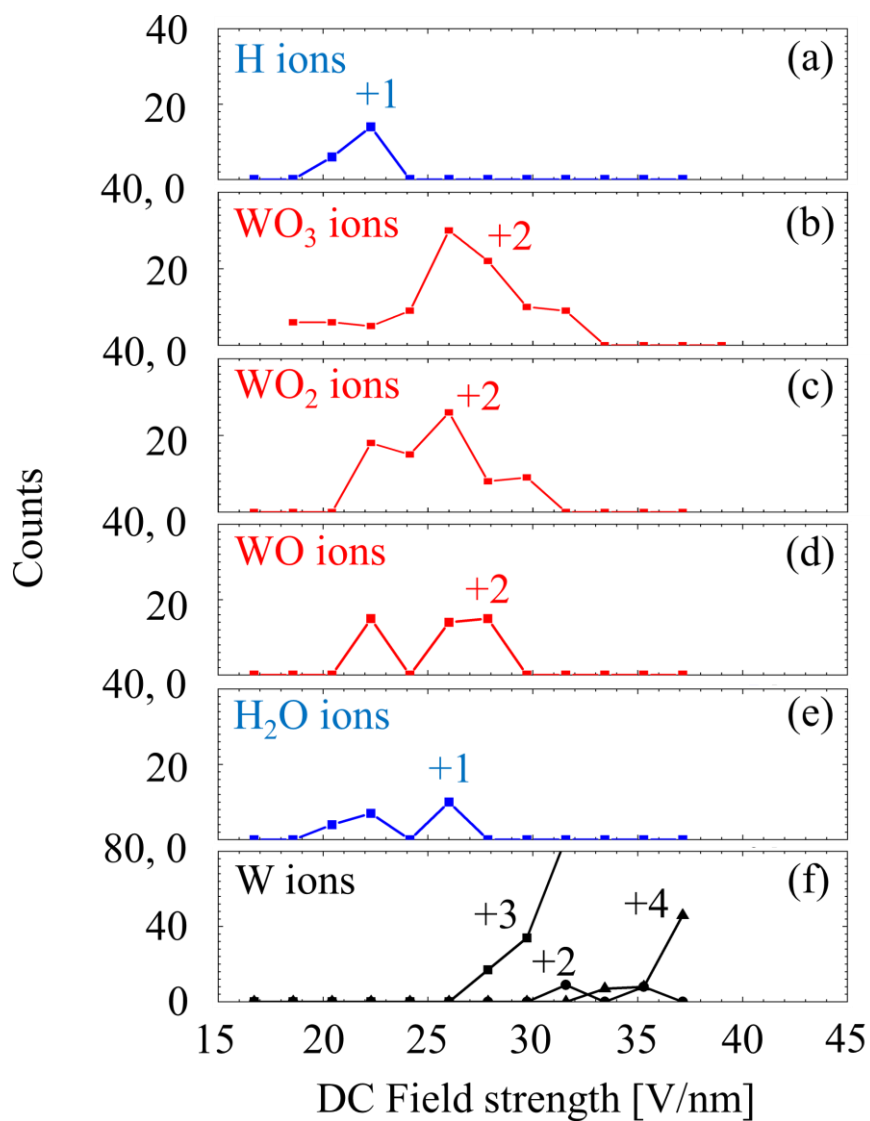


図 6-4. H_2O 圧力 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ での電界蒸発イオン種の電界強度依存性
 (a) 水素原子イオン種、(b) WO_3 イオン種、(c) WO_2 イオン種、(d) WO イオン種、(e) H_2O イオン種、(f) 純 W イオン種のカウント数。図中の + n ($n = 1, 2, 3, 4$) は正のイオン価数を示す。パルス周波数 $\sim 15 \text{ Hz}$ で分析し、イオンカウント数は 4 分間にわたり積算された。

6-1-3 W 酸化物生成の機構

前項で、反応ガスに対する W 酸化物イオン種の電界強度依存性の相違が示された。本項では、各反応ガス雰囲気中での W 酸化物生成の機構について述べる。本節の実験で、アトムプローブによる分析領域は W エミッタ先端の(011)面を含む。図 6-5(a)に、bcc 格子(011)面の表面原子構造のモデルを示す。二層の W(011)面で構成されたステップに、キンク原子 A、レッジ孤立原子 B が存在する。レッジ孤立原子には 3 個の最近接 W 原子、キンク原子には 4 個の最近接原子がある。これらのレッジ原子は、最近接原子数が少なく、表面原子の中でも最も優先的に電界蒸発されると考えられる。図中の青丸は、最近接に位置する W 原子の数が 4 個であり、酸素原子が優先的に吸着すると考えられるサイトである。このサイトは、原子 A に隣接して 1 つ、原子 B に隣接して 2 つある。そのため、原子 A は WO、原子 B は WO₂ として電界蒸発すると考えられる。W 酸化物として電界蒸発する原子 A、B は、最近接 W 原子の数が互いに異なる。そのため、形成される W 酸化物種に対して、酸化物を構成する W 原子の金属結合エネルギーには差がある。以上で述べた考察より、O₂ 雰囲気中で WO イオン種は、WO₂ イオン種よりも高い電界強度条件で検出されたと考えられる。

一方で、H₂O 雰囲気中では、WO₃、WO₂、WO イオン種が検出される電界強度の範囲は、互いに概ね一致した。図 6-5(a)と同様に、bcc 格子(011)面の表面原子構造のモデルを図 6-5(b)に示す。O₂ 雰囲気中では、キンク原子 A と隣接するように、最近接 W 原子数の最も高いサイト A' に酸素原子が吸着すると考えられた。一方で、H₂O 分子は互いに水素結合するため、H₂O 分子を構成する酸素原子は表面のテラス全面に吸着されると考えられる。図 6-5(b)にはステップの下層、上層の W テラスが示され、それぞれ、青丸、赤丸のサイトに酸素原子が吸着すると考えられる。キンク原子 A に近接する酸素原子の吸着サイトは、A' だけではなく、下層のテラス、上層のテラスに 1 つずつある。そのため、原子 A は WO₃ として蒸発しうる。さらに、キンク原子 A と最近接のレッジ原子 C にも、最近接の酸素原子が 2 個吸着されうる。そのため、キンク原子 A が蒸発するとき、それと隣接する原子 C も WO₂ として蒸発しうる。以上で述べた考察より、H₂O 雰囲気中では W 酸化物イオン種に対して蒸発電界強度の範囲が概ね一致すると考えられる。

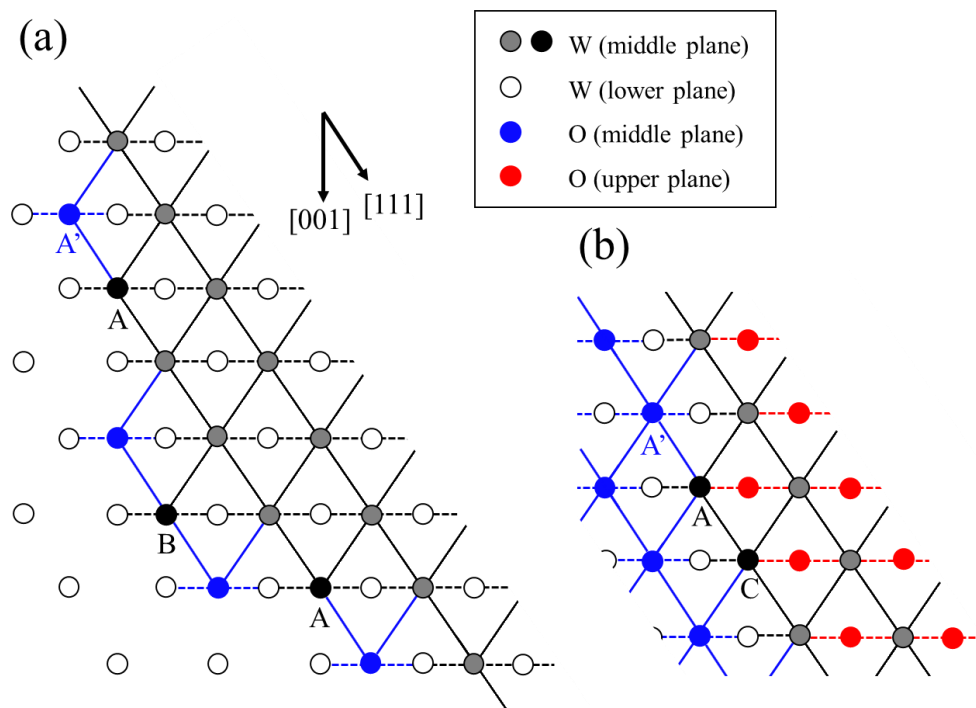


図 6-5. W 酸化物生成の機構

二層の bcc 格子(011)面で構成されるステップが示される。実線は同じ層の最近接原子どうしを、点線は異なる層の最近接原子どうしを結ぶ。A はキंक原子、B はレッジ孤立原子、C はキंक原子 A と最近接のレッジ原子。青丸、赤丸は、(a) O_2 雰囲気中、(b) H_2O 雰囲気中で酸素原子が優先的に吸着すると考えられるサイト。

6-2 H_2O 圧力に対する電界蒸発イオン種の電界強度依存性の変化

前節で、反応ガス種に対する電界蒸発イオン種の電界強度依存性の相違について述べた。ただし、第四章より、反応ガス圧力に依存してエッチングレートは増加する。そのため、反応ガスに対して電界蒸発イオン種の電界強度依存性が変化する可能性がある。本節では、その調査結果について述べる。6-2-1 項では、純 W イオン種の検出レートについて述べる。6-2-2 項では、 WO_3 イオン種の蒸発電界強度について述べる。

6-2-1 純 W イオン種の検出レート

第五章の 5-3 節より、 H_2O 圧力 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ では WO_3 が電界強度 $11 \sim 15 \text{ V/nm}$ で生成されると分かった。本項では、より高い電界強度範囲で電界蒸発するイオン種の電界強度依存性について述べる。便宜上、本項では DC 電界強度ではなく全電界強度で議論する。2-3-3 項に、DC 電界強度と全電界強度との対応を示した。

図 6-6 に、 H_2O 圧力 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ での、電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトルを示す。0.5 分間の分析において、全電界強度 $25 \sim 59 \text{ V/nm}$ で、純 W イオン種 W^{3+} 、 W^{4+} のみが検出された。なお、5-3 項より、全電界強度 20 V/nm (DC 電界強度 15 V/nm) では W^{3+} が検出され、さらに低い全電界強度 15 V/nm (DC 電界強度 11 V/nm) では純 W イオン種が検出されなかった。

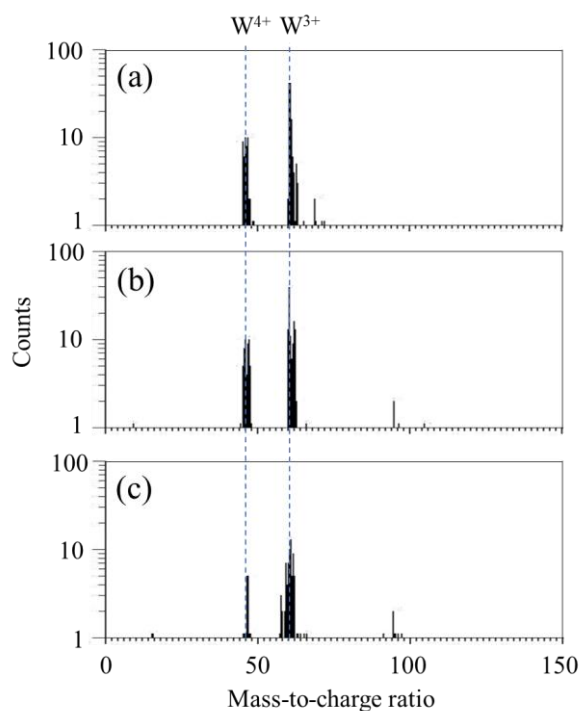


図 6-6. H_2O 圧力 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ での電界蒸発イオン種

全電界強度条件は(a) 59 V/nm 、(b) 30 V/nm 、(c) 25 V/nm 。イオンカウント数は 0.5 分間にわたり積算された。

図 6-7 に、分析時間に対する W^{3+} 、 W^{4+} の積算カウント数のラダーチャートを示す。図 6-7(a)(b) に点線として示される線形近似の直線は、いずれも積算カウント数のプロットと概ね一致している。全電界強度 30～59 V/nm では、 W^{3+} 、 W^{4+} の検出レートが一定と見なせるため、電界増強因子 β は概ね一定であると推定される。一方、図 6-7(c) より全電界強度 25 V/nm では W^{4+} 、 W^{3+} の検出が、それぞれ、2 分、3 分で停止した。

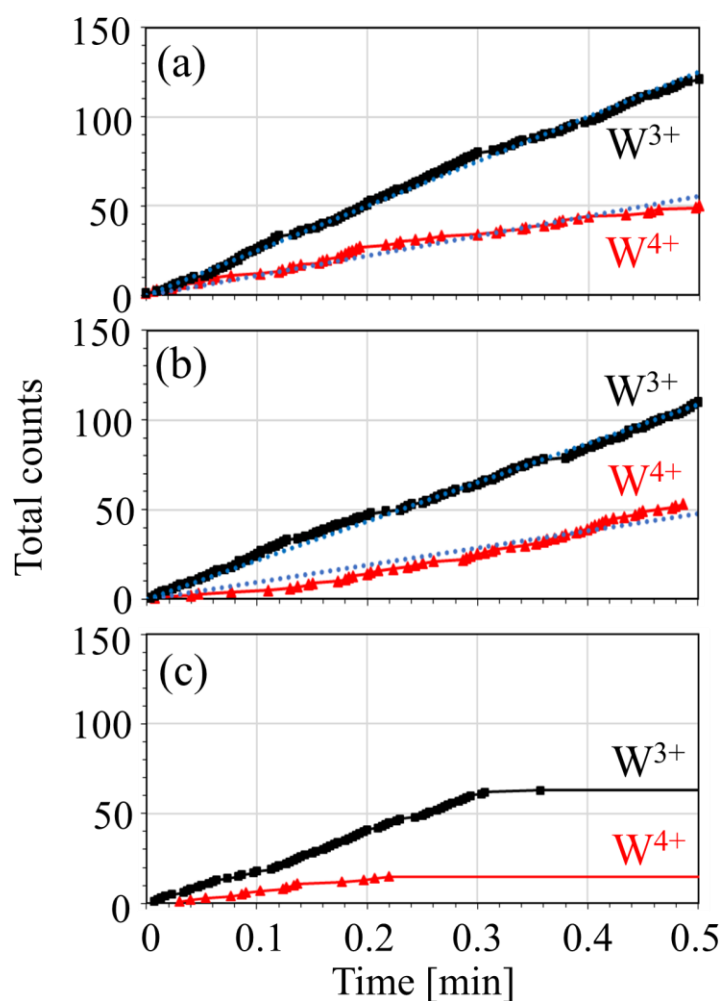


図 6-7. 純 W イオン種の積算カウント数のラダーチャート
全電界強度(a) 59 V/nm、(b) 30 V/nm、(c) 25 V/nm で分析され、それぞれ、図 6-7(a) – (c) の質量電荷比スペクトルと対応する。(b)(c) に示される点線は近似直線である。

0.5 分間の分析における、全電界強度 30~59 V/nm での純 W イオン種の検出レートを求めた。図 6-8 は、全電界強度の関数とした、単位秒あたりの W^{3+} 、 W^{4+} のカウント数を示す。 W^{3+} の検出レートは、全電界強度 45 V/nm で極小値を取る。全電界強度 30~45 V/nm の範囲では電界強度の減少により、検出レートが増加した。つまり、 H_2O 圧力 5×10^{-4} Pa では、低い電界強度で純 W イオンの蒸発が促進される。この現象は、全電界強度 30~59 V/nm で W^{4+} の検出レートが約 1.8 cps のほぼ一定であることから示唆される。一方で、前節の結果(図 6-4(f)、図 6-2(e))より、低い H_2O 圧力 1×10^{-5} Pa、 O_2 圧力 1×10^{-3} Pa で、電界強度に対して純 W イオン種 W^{3+} 、 W^{4+} の検出レートは単調増加した。また、低い H_2O 圧力 1×10^{-5} Pa での純 W イオン種の蒸発電界強度は 37 V/nm 以上であった。高い H_2O 圧力 5×10^{-4} Pa では、純 W イオン種の蒸発電界強度は 20 V/nm まで減少した。

高い H_2O 圧力ではエッチングレートが高いことで、低電界条件において純 W イオン種の蒸発促進現象が生じると推察される。この現象が生じた電界強度条件について、全電界強度 30 V/nm に対応する DC 電界強度は 19 V/nm である。第五章の 5-3 項より、これより低い DC 電界強度 11~15 V/nm で WO_3 が生成した。図 6-9 に、DC 電界強度 19 V/nm での H_2O エッチングのモデルを示す。この電界強度条件では、エミッタ先端から近い領域で WO_3 が生成し、電界蒸発する。そのため、先端曲率半径が減少し、電界増強因子 β が増加したと考えられる。一方で、より高い電界強度条件で H_2O エッチングを行った場合、 WO_3 は先端からより離れた領域で生成されると考えられる。

以上で述べた結果は、高い H_2O 圧力での W 酸化物の蒸発レートが、 O_2 雰囲気中、低圧力の H_2O 雰囲気中での蒸発レートよりも大幅に高いことを示唆している。

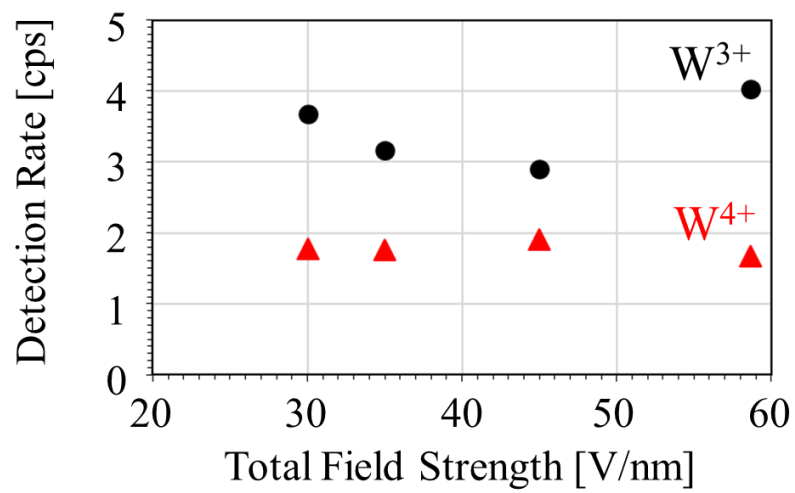


図 6-8. 純 W イオン種の検出レートの電界強度依存性

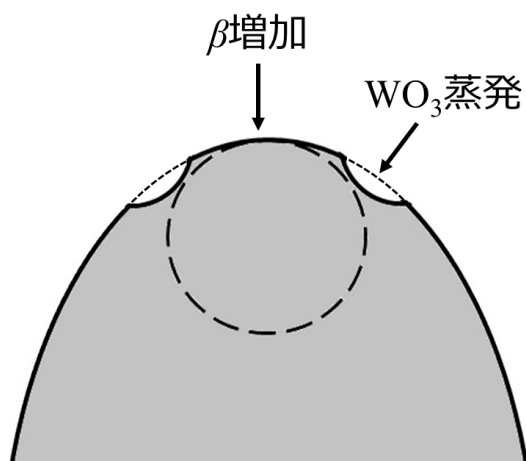


図 6-9. エミッタ先端で電界蒸発が促進されることに関するモデル

6-2-2 WO₃ イオン種の生成電界強度

前項で、DC 電界強度 22 V/nm、H₂O 圧力 5×10^{-4} Pa で、純 W イオン種 W⁴⁺、W³⁺が蒸発することを示した。図 6-10(a)に、その条件での質量電荷比スペクトルを改めて示す。同じ電界強度条件で H₂O 圧力を変化させたとき、検出される電界蒸発イオン種を調査した。図 6-10(b)に、低い H₂O 圧力 5×10^{-5} Pa での質量電荷比スペクトルを示す。この条件で純 W イオン種は検出されなかったが、W 酸化物イオン種 WO₃²⁺が検出された。H₂O 圧力に対し、純 W イオン種の電界強度依存性だけでなく、W 酸化物イオン種の電界強度依存性も変化することが分かった。

H₂O 雰囲気中での WO₃ イオン種の蒸発電界強度は、第五章の 5-3 節、本章の 6-1 節、本項で示された。図 6-11 に、H₂O 圧力の関数として、WO₃ イオン種が検出された DC 電界強度を丸印のプロットで示す。さらに、Schmidt^[13]により報告された、H₂O 圧力 4×10^{-2} Pa での WO₃ の蒸発電界強度を四角印のプロットで追加した。H₂O 圧力の増加により、WO₃ が生成される電界強度は減少する傾向にあることが分かった。

6-1 節で、H₂O 雰囲気中で WO₃ が生成される要因は、酸素原子がテラス全面に吸着するためであると考察した。2-4-2 項での計算^[17]より、同じ反応ガス圧力では、表面電界強度が低いほど、ガス到達レートは低下する。H₂O 圧力が高いほど、WO₃ が生成されるために必要な量の H₂O 分子が、低い電界強度で表面に供給されると推察される。

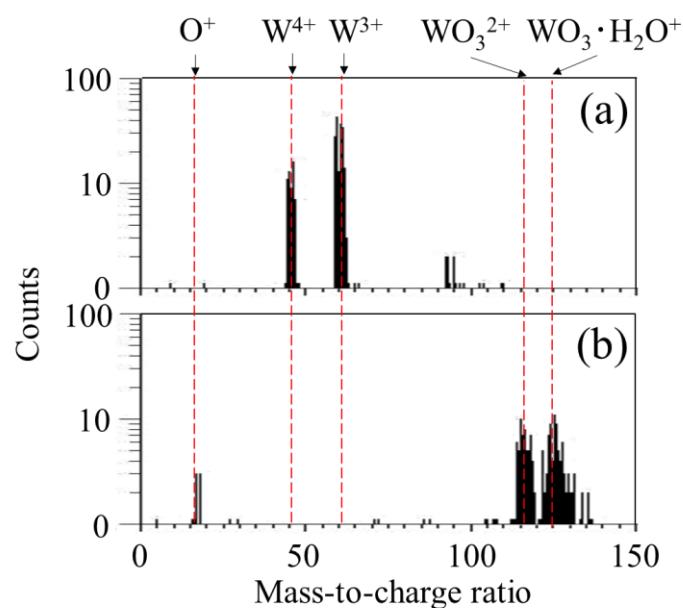


図 6-10. H_2O 圧力に対する電界蒸発イオン種の相違
DC 電界強度は 22 V/nm、 H_2O 圧力は(a) 5×10^{-5} Pa、(b) 5×10^{-4} Pa。

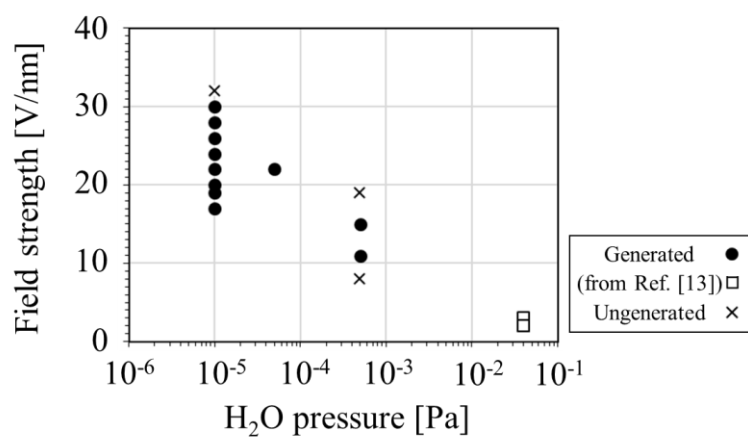


図 6-11. WO_3 イオン種の生成電界強度の H_2O 圧力依存性
丸印のプロットは、 WO_3 イオン種が検出された DC 電界強度条件を表す。四角印は、Schmidt^[13]による報告された WO_3 イオン検出電界強度。×印の条件で、 WO_3 イオン種は検出されなかった。

6-3 反応ガスに対する W 酸化物生成領域の相違

ここまでの実験結果より、反応ガスに対して電界蒸発イオン種の電界強度依存性には相違があると示された。特に、W 酸化物が生成される電界強度は、O₂ 圧力 1×10^{-3} Pa で 24~37 V/nm であったのに対し、H₂O 圧力 5×10^{-4} Pa で 11~15 V/nm であった。反応ガスに対して、W 酸化物が生成される電界強度には大きく差がある。そのため、エッチングを開始したとき、表面が酸化される領域に相違があると予想される。本節では、反応ガスに対する W 酸化物生成領域の相違について述べる。

第五章の 5-2 節の実験では、H₂O 圧力 5×10^{-4} Pa で、先端表面の DC 電界強度を He の BIF 44 V/nm に設定し、試料ステージのジンバルを 30°回転させてエミッタ先端から離れた表面領域を分析し、電界蒸発イオン種を検出した。反応ガスに対する比較のため、この実験と同じエミッタ角度の表面領域を、O₂ 圧力 1×10^{-3} Pa で分析した。図 6-12(a)に、O₂ エッチングを開始してから 3 分間で検出された電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトルを示す。W 酸化物イオン種として、WO₂ イオン種、W₂O₅ イオン種、WO₃ イオン種が検出された。ここで、質量電荷比 224 のイオンが W₂O₅²⁺、質量電荷比 149 のイオンが W₂O₅³⁺として同定された。WO₃ は、先端(011)面付近の分析領域では生成されないと 6-1 節で述べたが、本分析により WO₃ⁿ⁺ ($n=1, 2$)が検出された。その理由は、先端から離れた領域では高指数面が多く存在し、単位面積あたりの原子密度が小さいためであると考えられる。

検出されたイオン種のうち O⁺、WO₂²⁺、WO₃²⁺について、図 6-12(b)に各イオン種の積算カウント数のラダーチャートを示す。エッチングを開始した直後に WO₂²⁺、WO₃²⁺が検出されたが、1.6 分で WO₃²⁺の検出レートが急減した。この結果は、エッチングの進行で分析領域の電界強度が減少したことを示唆している。

図 6-12(b)より、O₂ 圧力 1×10^{-3} Pa でのエッチングでは WO₃²⁺などの W 酸化物イオン種が検出された。一方で、第五章の 5-2 節の実験結果より、同じエミッタ角度の表面領域を分析したところ、H₂O 圧力 5×10^{-4} Pa でエッチングを開始した直後に純 W イオン種が主に検出された。H₂O 雰囲気中では、O₂ と比較して W 酸化物の蒸発電界強度が低いため、W 酸化物が生成される表面領域は先端からさらに離れた場所にあると推定される。

以上で述べた結果より、電界誘起化学エッチングを始めた時点での W 酸化物

の生成領域と電界強度依存性との対応が示された。反応ガスに対する W 酸化物イオン種の電界強度依存性の相違より、エッチングにより作製されるナノ突起を有するエミッタ形状にも相違があると予想される。

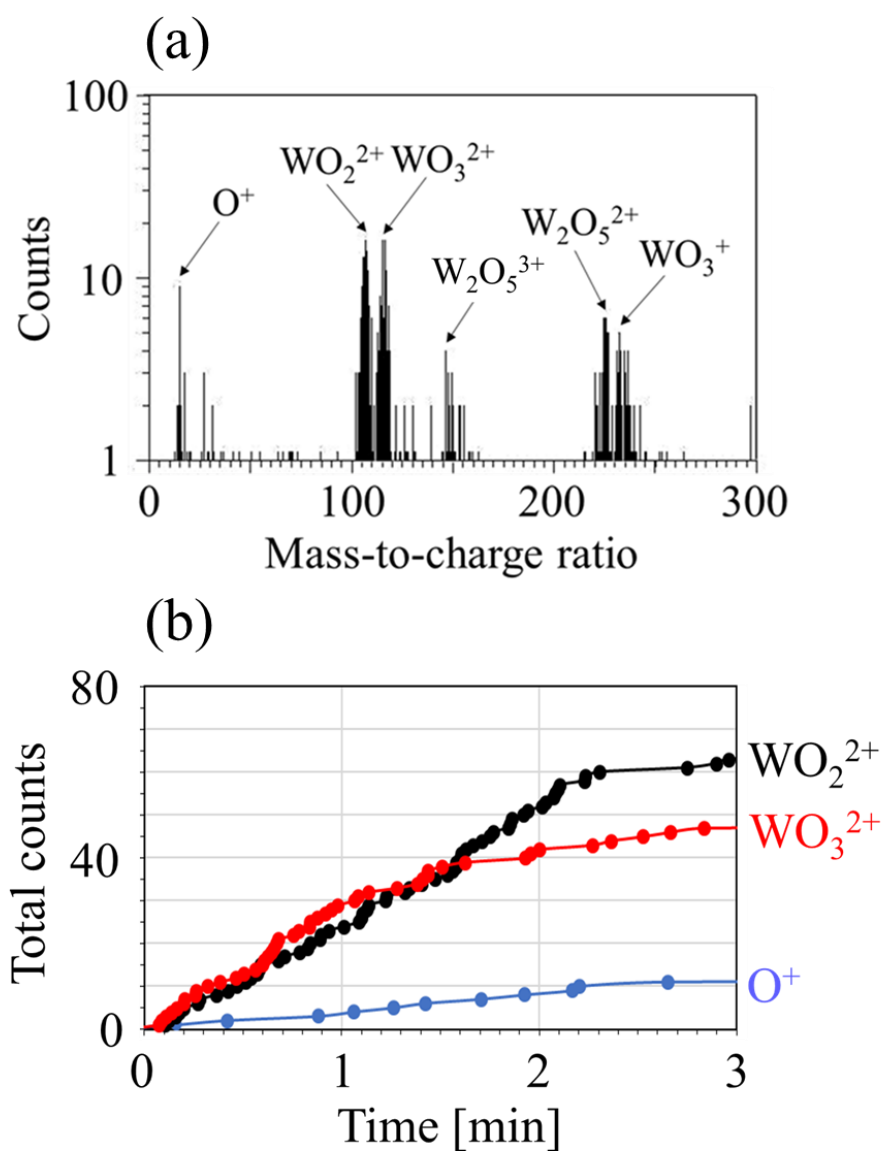


図 6-12. O_2 エッチングにおける先端から離れた領域の分析結果

(a) 電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトル、(b) 分析時間に対する各電界蒸発イオン種の積算カウント数のラダーチャート。

第七章 結論

本論文では、室温の $W<011>$ エミッタの電界誘起化学エッチングレートに関する研究を行った。エッチング時にエミッタから放出されるイオンを、*in-situ* でアトムプローブにより分析した。1) 第四章、2) 第五章、3) 第六章の結論を、以下に述べる。

1) 反応ガスに対する電界誘起化学エッチングレートの差

H_2O エッチングレートは、同じ反応ガス圧力条件で O_2 エッチングレートよりも一桁高い。このエッチングレートの差は、強電界中での反応ガスに対する到達レートの差と概ね一致した。 H_2O 到達レートは、その分子の極性により増強される。

2) 電界誘起 H_2O エッチングの機構

反応ガス O_2 、 H_2O に対する電界誘起化学エッチングにおける FIM 像の比較より、 H_2O エッチングでのみ、エミッタ先端から離れた表面領域にリング状のイオン化サイトが観測された。 H_2O エッチングを開始し、*in-situ* で先端から離れた領域をアトムプローブにより分析した。 WO_3 イオン種の検出レートはある時間を境に急激に減少し、このときプロトン化水イオン種 $H_2O \cdot H^+$ が検出し始めた。この分析結果と FIM 像との対応より、FIM で観察されるリング状のイオン化サイトで、 H_2O はプロトン化水イオンとして放出されることが分かった。

WO_3 イオン種、 $H_2O \cdot H^+$ は、DC 電界強度 15 V/nm に対応する一定電圧を印加したエミッタ先端から、同時に検出された。この分析を強制的に停止させた後、ベース圧力でエミッタを分析した結果、その表面は WO_3 、およびその水和物で構成されていることが分かった。約 $11 \sim 15 \text{ V/nm}$ の低電界領域で WO_3 が形成され、 H_2O はその表面に吸着すると推察される。

以上の結果より、 H_2O エッチングの機構を考察した。低電界のエミッタシャシに吸着した H_2O は、水素カチオン H^+ と水酸化物アニオン OH^- に解離しうる。前者は別の H_2O と結合し、 $H_2O \cdot H^+$ として脱離する。一方で、極性分子 H_2O 、および OH^- は、高電界のエミッタ先端の方向に表面拡散し、酸素が W の酸化に供給されると推察される。

3) 反応ガスに対する電界蒸発イオン種の電界強度依存性の比較

O_2 圧力 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、 H_2O 圧力 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ で電界蒸発するイオン種の電界強度依存性を調査した。 O_2 と比較して 2 桁低い H_2O 圧力で分析を行ったが、反応ガス種に対して W 酸化物イオン種の検出レートは同程度であった。反応ガス圧力条件が同じであれば、 O_2 の場合と比較して H_2O エッチングでの W 酸化物の蒸発レートは大幅に高いと推定される。また、本圧力条件において O_2 到達レートは H_2O と比較して 9 倍であるため、 H_2O と比較して O_2 雰囲気中では表面酸化が促進されると予想されたが、 H_2O 雰囲気中でのみ W 酸化物種のうち結合酸素数が最も高い WO_3 イオン種が検出された。 WO_3 が生成された要因として、 H_2O は水素結合により表面テラスを覆うためであると推察される。

純 W イオン種の検出レートの電界強度依存性より、高い H_2O 圧力でのエッチングにおいて、低電界条件では純粋な W の蒸発が促進されると分かった。この現象は、エッチングレートが高いために生じたと推察される。 WO_3 が生成される電界強度は、 H_2O 圧力の増加に伴って低下すると分かった。この結果は、 H_2O 圧力が高いほど低い電界強度で、 H_2O によりテラスが覆われ、 WO_3 が生成されることを示唆している。

W 酸化物イオン種は、 O_2 雰囲気中では DC 電界強度 24 V/nm 以上で検出されたのに対し、同じ桁の圧力の H_2O 雰囲気中では DC 電界強度 $11 \sim 15 \text{ V/nm}$ で検出された。次に、反応ガスに対し、同じエミッタ角度の領域で検出された電界蒸発イオン種を比較した。エッチングを開始した直後、 H_2O 雰囲気中では純 W イオン種が検出され、 O_2 雰囲気中では W 酸化物イオン種が検出された。この結果は、W 酸化物の生成領域と蒸発電界強度との対応を示唆している。 H_2O エッチングでは、先端からさらに離れた領域で W 酸化物が生成され始める。

以上に述べた機構より、W エミッタにナノ突起が形成されるまでの時間は、 H_2O エッチングにより短縮化される。ただし、 H_2O エッチングで作製されたナノエミッタを実用化するためには、その形状を調査することが望まれる。

参考文献

- [1] 下山宏：電子顕微鏡 **10** (1975) 76.
- [2] H.W. Fink: IBM. J. Res. Develop. **30** (1986) 460.
- [3] V. T. Binh and N. Garcia: Ultramicroscopy **42** (1992) 80.
- [4] N. Nagaoka, H. Fujii, K. Matsuda, M. Komaki, Y. Murata, C. Oshima and T. Sakurai: Appl. Surf. Sci. **182** (2001) 12.
- [5] T-Y. Fu, L-C. Cheng, C-H. Nien and T. T. Tsong: Phys. Rev. B **64** (2001) 113401.
- [6] H-S. Kuo, I-S. Hwang, T-Y. Fu, J-Y. Wu, C-C. Cheng and T. T. Tsong: Nano Lett. **4** (2004) 2379.
- [7] E. Rokuta, H-S. Kuo, T. Itagaki, K. Nomura, T. Ishikawa, B-L. Cho, I-S. Hwang, T. T. Tsong and C. Oshima: Surf. Sci. **602** (2008) 2508.
- [8] C. Oshima, M. Tomitori, T. Shimoda, A. Yasaka, H. Asai and E. Rokuta: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **16** (2018) 294.
- [9] H. Asai, T. Tanaka, H. Murata and E. Rokuta: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **18** (2020) 185.
- [10] E. W. Müller: Z. Phys. **131** (1951) 136.
- [11] E. W. Müller and K. Bahadur: Phys. Rev. **102** (1956) 624.
- [12] E. W. Müller: Advan. Electron. Electron Phys. **13** (1960) 83.
- [13] W. A. Schmidt: Z. Naturforsch. A **19** (1964) 318.
- [14] J. F. Mulson and E. W. Müller: J. Chem. Phys. **38** (1963) 2615.
- [15] K. D. Rendulic and Z. Knor: Surf. Sci. **7** (1967) 205.
- [16] 中村勝吾、足立敏之、黒田司：応用物理 **37** (1968) 526.
- [17] J. J. Hren and S. Ranganathan, ed.: “Field-Ion Microscopy” (Springer, Boston, 1968), p.p.29-32, p.p.54-61.
- [18] T. Sakurai, T. T. Tsong and E. W. Müller: Phys. Rev. B. **10** (1974) 15.
- [19] M. Rezeq, J. Pitters and R. Wolkow: J. Chem. Phys. **124** (2006) 204716.
- [20] F. Rahman, J. Onoda, K. Imaizumi and S. Mizuno: Surf. Sci. **602** (2008) 2128.
- [21] J. Onoda and S. Mizuno: Appl. Surf. Sci. **257** (2011) 8427.
- [22] Y. Kobayashi, Y. Sugiyama, Y. Morikawa, K. Kajiware and K. Hata: Surf. Interface Anal. **42** (2010) 1544.
- [23] 小林祐介：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2010).

- [24] R. Okawa, Y. Morikawa, S. Nagai, T. Iwata, K. Kajiwara and K. Hata: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9** (2011) 371.
- [25] 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).
- [26] Y. Sugiura, H. Liu, T. Iwata, S. Nagai, K. Kajiwara, K. Asaka, Y. Saito and K. Hata: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9** (2011) 344.
- [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).
- [28] S. Kalbitzer: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* **158** (1999) 53.
- [29] 加藤習：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2015).
- [30] S. Nagai, S. Katoh, T. Iwata, K. Kajiwara and K. Hata: *Surf. Interface Anal.* **48** (2016) 1132.
- [31] 横山智洋：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2018).
- [32] 若本実：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2017).
- [33] 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).
- [34] J-B. Lalanne, W. Paul, D. Oliver and P. H. Grütter: *Rev. Sci. Instrum.* **82** (2011) 116105.
- [35] K. Kalbitzer and A. Knoblauch: *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** (1998) 2455.
- [36] H-S. Kuo, I-S. Hwang, T-Y. Fu, Y-H. Lu, C-Y. Lin and T. T. Tsong: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 063106.
- [37] H-S. Kuo, I-S. Hwang, T-Y. Fu, Y-S. Hwang, Y-H. Lu, C-Y. Lin, J-L. Hou and T. T. Tsong: *Nanotech.* **20** (2009) 335701.
- [38] J. A. Wood, R. Urban, M. Salomons, M. Cloutier, R. A. Wolkow and J. L. Pitters: *Appl. Surf. Sci.* **367** (2016) 277.
- [39] 伊藤瑞起：三重大学工学部電気電子工学科卒業論文(2015).
- [40] 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).
- [41] 福谷克之、小倉正平、大野哲： *J. Vac. Soc. Jpn.* **59** (2016) 145.
- [42] 黒田司：“表面電子物性”(日刊工業新聞社, 1990), pp.142-143, pp.195-200.
- [43] T. T. Tsong: “Atom-probe field ion microscopy” (Cambridge Univ. Press, 1990), p.p.10-13, p.p.32-39, p.p.147-150.
- [44] 中村勝吾：“表面の物理”(共立出版, 1982), p.p.40-45.
- [45] E. W. Müller: *Phys. Rev.* **102** (1956) 618.
- [46] R. Gomer: *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 341.
- [47] W. P. Dyke and W. W. Dolan: *Adv. Electron. Electron Phys.* **8** (1956) 180.

- [48] S. Nir, S. Adams and R. Rein: J. Chem. Phys. **59** (1973) 3341.
- [49] T. Yamaguchi, E. Inami, Y. Goto, Y. Sakai, S. Sasaki, T. Ohno and T. K. Yamada: Rev. Sci. Instrum. **90** (2019) 063701.
- [50] 浅井貴之：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2013).
- [51] M. G. Inghram and R. Gomer: J. Chem. Phys. **22** (1954) 1279.
- [52] M. G. Inghram and R. Gomer: Z. Naturforschg. A **10** (1954) 863.
- [53] A. R. Anway: J. Chem. Phys. **50** (1969) 2012.
- [54] C. J. Rothfuss, V. K. Medvedev and E. M. Stuve: **554** (2003) 133.
- [55] E. M. Stuve: Chem. Phys. Lett. **519** (2012) 1.
- [56] C. Nowak, G. Schmitz and R. Kirchheim: Surf. Sci. **604** (2010) 641.
- [57] J. M. Walls and H. N. Southworth: J. Phys. D: Appl. Phys. **12** (1979) 657.
- [58] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney and S. P. Ringer: “Atom probe microscopy” (Springer, New York, 2012), p.p.14-18.
- [59] E. W. Müller, J. A. Panitz and S. B. McLane: Rev. Sci. Instrum. **39** (1968) 83
- [60] A. Cerezo, T. J. Godfrey, and G. D. W. Smith: J. Phys. (Paris) Colloq. **49** (1988) C65-22.
- [61] D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconihout and A. Menand: Nature **363** (1993) 432.
- [62] M. D. Boamah, D. Isheim and F. M. Geiger: J. Phys. Chem. C **122** (2018) 28225.
- [63] T. Li, O. Kasian, S. Cherevko, S. Zhang, S. Geiger, C. Scheu, P. Felfer, D. Raabe, B. Gault and K. J. J. Mayrhofer: Nat. Catal. **1** (2018) 300.
- [64] O. Kasian, S. Geiger, T. Li, J-P. Grote, K. Schweinar, S. Zhang, C. Scheu, D. Raabe, S. Cherevko, B. Gault and K. J. J. Mayrhofer: Energy Environ. Sci. **12** (2019) 3548.
- [65] 長縄陽介：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2014).
- [66] T. Shimizu, A. Ohi and H. Tokumoto: Surf. Sci. **429** (1999) 143.
- [67] K. Komaki, S. Nagai, T. Iwata, K. Kajiwara and K. Hata: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **14** (2016) 23.
- [68] 小牧啓介：三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2016).
- [69] 澤山和弥：三重大学工学部電気電子工学科卒業論文(2011).
- [70] M. A. Fortes and B. Ralph: Proc. R. Soc. Lond. A **307** (1968) 431.
- [71] I. Toyoshima and G. A. Somorjai: Catal. Rev. Sci. Eng. **19** (1979) 105.
- [72] C. T. Rettner, L. A. DeLouise and D. J. Auerbach: J. Chem. Phys. **85** (1986) 1131.

謝辞

本研究は、著者が三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程在学中に遂行されました。同研究科の畑 浩一教授、永井 滋一准教授には、本研究を実施する機会を賜りました。上記の先生方並びに、同研究科の岩田 達夫研究員、竹田 真帆人研究員には、本研究の結果を考察するにあたり、熱心なご討論を賜りました。上記の先生方並びに、同研究科の佐藤 英樹准教授には、本論文を執筆するにあたり、有益なご助言を賜りました。

本研究の遂行にあたり、著者は三重大学量子エレクトロニクス研究室に所属しました。同研究室の令和元年度修了生 江崎 泰良氏には、本研究の実験を行うにあたり、有益なアドバイスを頂きました。同氏を始めとする同研究室修了生、令和 2 年度現在の同研究室メンバーの皆様には、研究室において苦楽を共にして頂きました。

在学中における皆様との出会いは、著者にとって貴重な経験となりました。また、著者の家族の皆様には、在学中の生活を支援して頂きました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。