

電界誘起酸素エッチングで形状制御された W-tip の組成分析に関する研究

令和 5 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

南條 匡紀

目次

第1章 序論	3
1-1 はじめに	3
1-2 電界誘起酸素エッチング	3
1-2-1 定電界方式.....	4
1-2-2 定電圧方式.....	6
1-3 研究目的	8
第2章 理論	9
2-1 電界イオン顕微鏡法	9
2-1-1 電界イオン化	9
2-1-2 電界イオン顕微鏡の原理	11
2-1-3 FIM 像からの試料先端曲率半径の算出	14
2-2 アトムプローブ法	17
2-2-1 電界蒸発.....	17
2-2-2 アトムプローブ	19
第3章 実験装置と試料作製	21
3-1 電解研磨.....	21
3-2 アトムプローブおよびFIM装置の構成	23
3-3 アトムプローブの信号処理系.....	26
3-4 アトムプローブの質量分解能.....	29
3-5 電界誘起酸素エッチング	31
第4章 酸素エッチングを施したエミッタの組成分析	32
4-1 定電界および定電圧方式で作製したエミッタ頂点の組成	32
4-2 ナノ構造体周辺の組成.....	34
4-3 二次元アトムプローブ構築の必要性.....	38
第5章 二次元アトムプローブの構築	39
5-1 システムの概要	39
5-2 位置敏感検出器の動作原理	42
5-3 プリアンプ及びポジションコンピュータの波形.....	45
5-4 マススペクトルと位置情報の表示	48
5-5 位置による飛行時間の補正と補正後のマススペクトル.....	51
結論	55
謝辞	56
付録	58
プリアンプの回路図と動作説明	58

第1章 序論

1-1 はじめに

近年電子デバイスの微細化はますます進展し、回路線幅は数ナノメートルに到達している。これらの進歩は、数ナノメートルオーダーでの加工を実現した収束イオンビーム加工装置 (FIB) や、電子顕微鏡などの微細構造を分析評価する技術の発展により支えられている。これらの装置のエミッタには電界電離ガスイオン源や、電界放出型電子源が用いられている。装置の空間分解能はエミッタの光源径と輝度で制限されるため、エミッタ先端を単原子、あるいはナノメートルオーダーで先鋭化する技術が研究されてきた。

E.W.Müller の開発した電界イオン顕微鏡 (field ion microscopy FIM) を利用して、エミッタの表面構造を常に観察しながら先鋭化する手法が報告されている。Fink らは、タングステン (W) 三量体に W 原子を蒸着することで単原子 tip (single atom tip SAT) を作製した[1]。また、W に貴金属を蒸着後にアニールすることによって単原子終端したピラミッド構造の形成も報告されている[2-5]。

1-2 電界誘起酸素エッチング

電界誘起化学エッチングもまた、エミッタ先端を先鋭化する手法の一つである。この手法は N_2 、 O_2 、 H_2O などのエッチングガスと金属を反応させることで酸化または窒化させ、酸化物または窒化物を電界蒸発により取り除くことを繰り返すことで先鋭化する[6-10]。Rezeq は He-FIM 観察中に反応ガスに N_2 を用いてエッチングを行い、単原子終端したエミッタを作製した[6]。Rhaman らはエッチングガスに酸素を用いて同様に単原子終端させた[7]。酸素エッチングはエミッタ先端の電界強度を制御することで単原子終端させるだけでなく、曲率半径数 100 nm のベース頂点にナノ突起を形成することもできる[9]。本節では2種類の酸素エッチングの進行モデルについて説明する。

1-2-1 定電界方式

Rhaman らの提唱した定電界方式のモデルを図 1-1 に示す。酸素エッチングは He および O_2 雰囲気チャンバー内で、エミッタを液体窒素で冷却し、エミッタに He の最良像電界 (He-Best Image Field BIF) を印加しながら FIM を観察した状態で開始される。図 1-1(a) のように、He と O_2 は、高電界により分極し、エミッタ先端に引き寄せられる。ここで表 1 に He と O_2 のイオン化電界を示す。エミッタ先端は He-BIF が印加されているため He はエミッタ表面の突出した原子の直上でイオン化する。一方 O_2 はエミッタ先端に近づく前にイオン化してしまい、エミッタ先端に到達できない。そのためより電界の低いエミッタシャンク部分に電界吸着する。電界吸着した O_2 は下地の W 原子と反応し W 酸化物を形成する。図 1-1(b) に示すように、W 酸化物は、W よりも蒸発電界が低いため強電界によりエミッタのシャンクから電界蒸発を始めることで先端が先鋭化される。それに伴い赤丸で示す領域で電界が增強され、純 W の蒸発も始まる。図 1-1(c) の赤丸に示すように、やがてエミッタ先端でも純 W が蒸発する電界に達する。定電界方式では印加電圧を減少させることでエミッタ先端の電界強度を He-BIF に保ち続ける。それに伴い酸素が吸着する領域はエミッタ先端から遠ざかる。その結果エミッタ先端は図 1-1(d) に示すように円錐形に先鋭化されたナノ構造体を形成する。図 1-2 に示すのは定電界方式で先鋭化されたエミッタの Scanning transmission electron microscopy (STEM) 像である[10]。

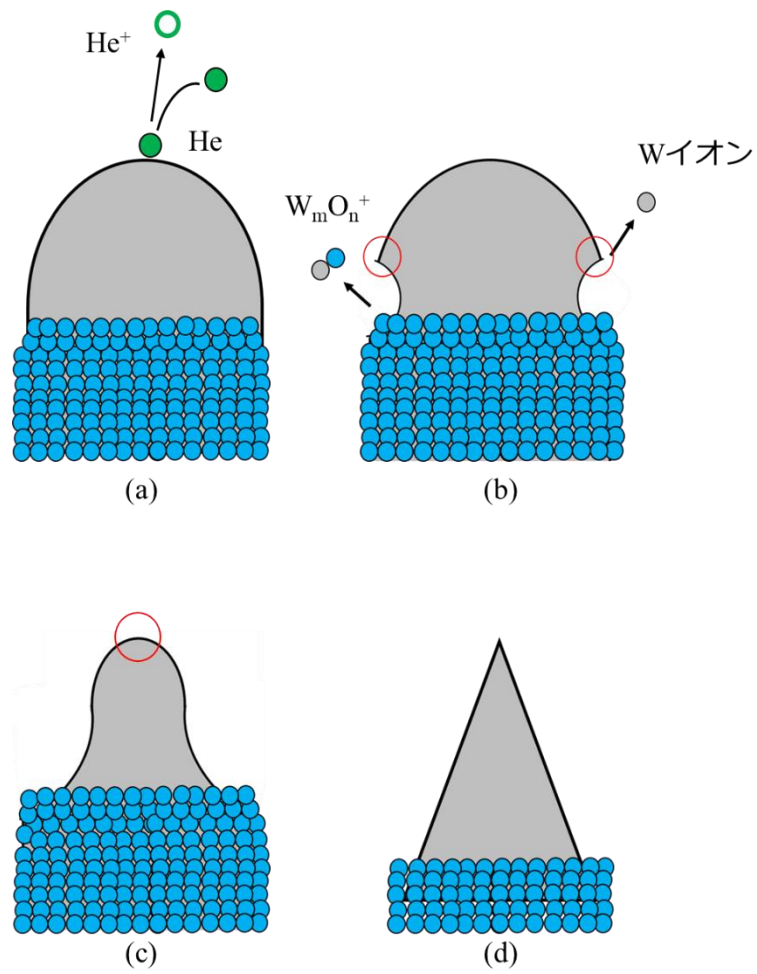


図 1-1 定電界方式のエッチング進行モデル[9]

表 1 He と O_2 のイオン化電界

	イオン化電界 [V/nm]
He	44.0
O_2	14.5

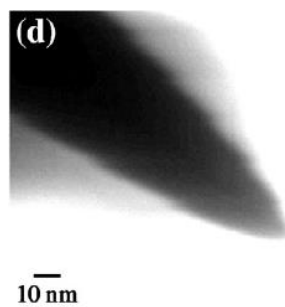


図 1-2 定電界方式で作製されたエミッタ先端の STEM 像[10]

1-2-2 定電圧方式

酸素エッチングを通してエミッタにエッチング前の最良像電圧(He-Best image Voltage BIV)を印加し続けることにより、大きい曲率半径を持つベースの上に曲率半径数 nm のナノ突起が形成できることが報告されている[9]。本論文ではこのようにエミッタにエッチング前の He-BIV を印加し続ける手法を定電圧方式と呼称する。定電圧方式で作製したエミッタからのビーム開き半角は約 1.23° であり Kalbitzer が提唱する電界電離ガスイオン源の理想形状モデル[11]を実現した。杉浦が報告した定電圧方式のモデルを図 1-3 に示す。図 1-3(b)に示すようにエミッタシャンク部で酸化が起こるのは定電圧方式でも共通である。定電界方式との違いは印加電圧が固定されているため、図 1-3(c)に示すようにエミッタ先端の電界強度は W の蒸発電界を超え、シャンク部の W 酸化物と同時に電界蒸発することである。エミッタ先端の W 原子の蒸発が進むと最終的に図 1-3(d)に示すようなナノ突起が形成される。図 1-4 に示すのは定電圧方式で先鋭化されたエミッタの Transmission electron microscopy (TEM)像である[9]。

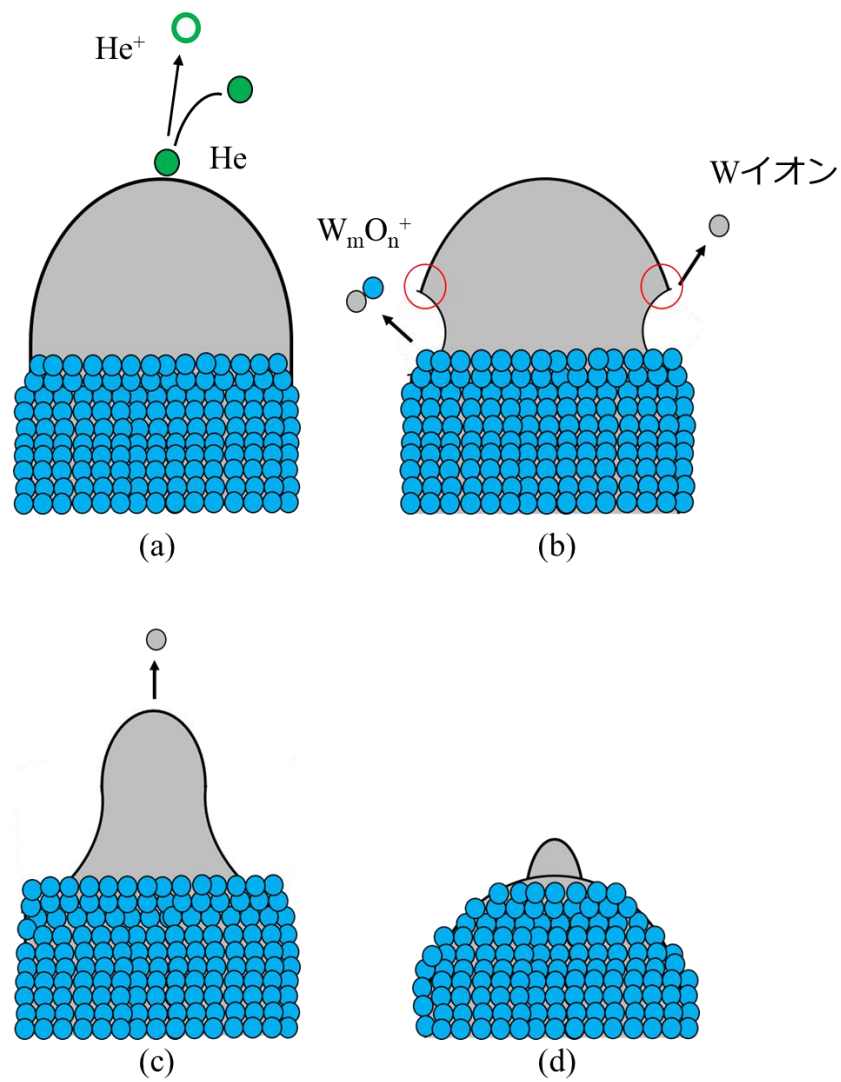


図 1-3 定電圧方式のエッチング進行モデル[9]

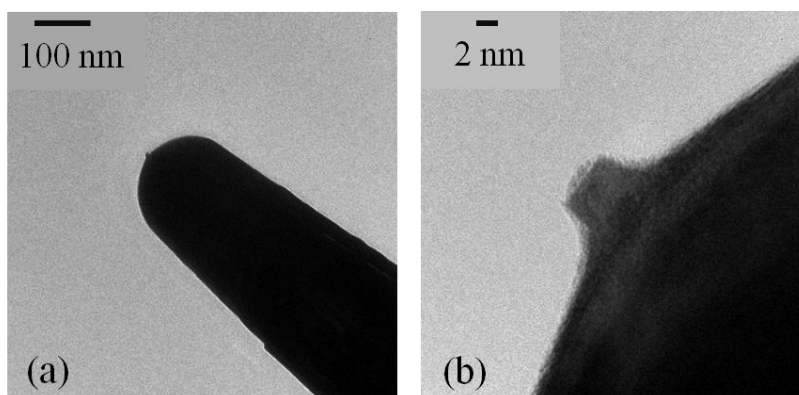


図 1-4 O_2 エッチングを施したエミッタ先端の TEM 像,(a)低倍率像,(b)高倍率像[9]

1-3 研究目的

2 種類の酸素エッチングエミッタの組成分析

酸素エッチングは酸素を導入するため、電界放出が起こる高電界領域の酸化が懸念される。Rhaman は定電界方式で作製したエミッタからの電界放出特性が調査されており、バイアス電圧 4 V という極低バイアスでの電界放出が確認された[7]。実際にこの結果の説明として、エッチングによるエミッタの組成変化の可能性に言及している。酸素エッチングエミッタの組成分析については長縄が定電圧方式で作製されたエミッタのアトムプローブ分析を行っている[12]。しかし、酸素エッチングとアトムプローブ分析を別のチャンバーで行っているためエミッタを一度大気に晒している。分析結果として、表面には不純物層が形成されると報告されたが、酸素導入による影響なのか、大気暴露による影響なのか判別できない。定電界方式においてはまだ組成分析は行われていない。そこで、本研究では、2 種類の酸素エッチングエミッタを、酸素エッチング後大気に晒すことなくアトムプローブ分析することで、電界放出の起こる高電界領域の組成を明らかにした。

二次元アトムプローブの構築

長縄は定電圧方式での酸素エッチング完了後のエミッタのアトムプローブ分析を行い、W 酸化物で覆われたベースの上に純 W のナノ突起が形成されるというモデルを提唱している[12]。また、若本は酸素エッチング進行中のアトムプローブ分析を、角度を変えながら行っており、角度によって検出されるイオン種が異なるという結果を報告している[13]。このようにエミッタの位置によって組成が異なることが分かったため、エッチング中の表面サイトに対する反応生成物の関係を明らかにする必要がある。現有の一次元アトムプローブでは位置情報は失われてしまうため、検出器上のイオン衝突位置を計算できる位置敏感検出器を導入し、二次元アトムプローブの構築を実施した。

第2章 理論

2-1 電界イオン顕微鏡法

2-1-1 電界イオン化

金属表面に数十 kV/nm の強電界が印加されたとき表面近傍では原子や分子が電子を失う電界イオン化が起こる[14]。図 2-1 に正電界が印加されているときの金属表面に入射したガスがイオン化するときのポテンシャル図を示す。電子親和的な金属ポテンシャルは原子近傍にあるため、原子中の電子は金属中の許された状態にトンネルする。原子が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がトンネルしていく金属内の状態が金属電子に占有されるようになるためイオン化は起こらなくなる。

この臨界距離 x_c は原子のイオン化エネルギーを I とするとほぼ $x_c = (I - \Phi)/eF$ で与えられる。 x_c において電子が金属中に透過する確率は WKB 近似を用いて求めると

$$D(x_c) = \exp \left\{ -4.55 \times \frac{10^7 (I - \Delta V)^{\frac{1}{2}} (I - \Phi)}{F} \right\} \quad (2-1)$$

となる。ここで F は電界強度、 Φ は仕事関数を表している。 ΔV はショットキー効果によるポテンシャル障壁の降下量であり $\Delta V = 2(e^3 F)^{\frac{1}{2}}$ と表せる。次項で述べる電界イオン顕微鏡はこの電界イオン化を用いて表面構造を観察する装置である。

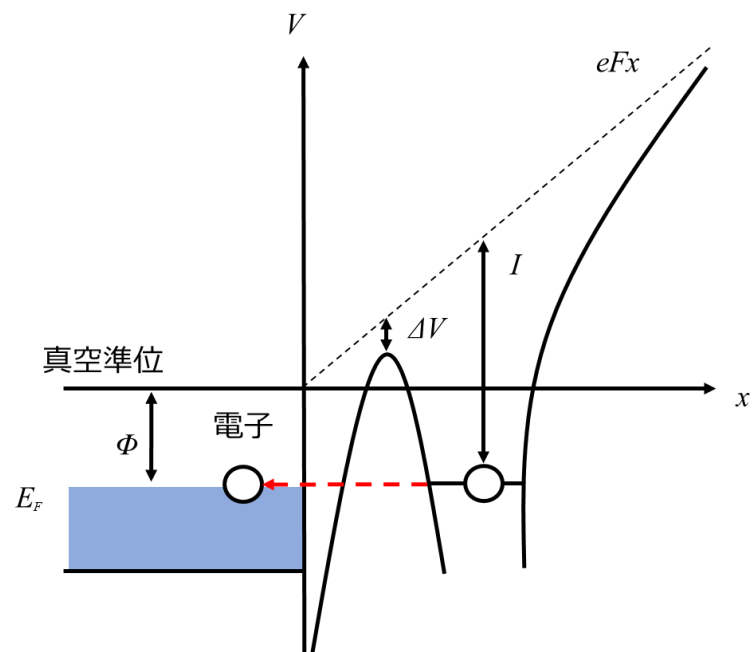


図 2-1 電界イオン化のポテンシャル図

2-1-2 電界イオン顕微鏡の原理

2-1-1 項で説明したように強電界を金属試料に印加すると原子や分子が電界イオン化し、電気力線に沿って放射される。この現象を利用して表面原子の配列を直接拡大して蛍光面に投影する装置が電界イオン顕微鏡（FIM）である[15]。FIM の概略図を図 2-2 に示す。先端の半径が 50~200 nm の針状試料を液体窒素やクライオスタットなどで低温に保つ。ここに He、Ne などの結像ガスを導入し、試料に高電界を印加する。すると分極した結像ガスが表面に引き寄せられ電界吸着する。結像ガスはエミッタ先端に次々供給され、エミッタに衝突したガス原子は表面で跳ね返される。それが再度表面に引き寄せられるというホッピングモーションを繰り返し、徐々に熱エネルギーを失っていく。エミッタ表面原子のうち、突出原子から約 4Å 離れた位置にあるイオン化ディスクでガス原子の電界イオン化の確率が高くなる。ホッピングを繰り返す中でこのイオン化ディスクを通過するときにイオン化する。その後イオンは試料表面と、設置されたスクリーン間の電界により加速されスクリーンに衝突する。結果としてスクリーンには試料の表面の原子配列を示す像が投射される。像の倍率 η は曲率半径 r 、試料スクリーン間距離 R を用いて

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

で表される。ここで ρ はシャンクが存在するため像が圧縮を受ける際の圧縮率を表している。試料先端に印加される電界は、電界増強因子 β 、試料とスクリーンの間に印加された電圧 V を用いて

$$F = \beta V \quad (2-3)$$

で与えられる。なお、電界増強因子 β は曲率半径 r 、形状因子 k を用いて

$$\beta = \frac{1}{kr} \quad (2-4)$$

と表せる。実際のエミッタにはシャンクがあり、完全な半球状ではないため k によって補正している。酸素エッチングに用いるガスのイオン化電界はすでに表 1 にまとめている。FIM の分解能は識別可能な隣接する原子間の距離で与えられる。図 2-3 に示すように試料上の一

点から出発したイオンが蛍光面で広がる範囲 Δy_s を試料面上に換算した値 $\Delta y_s / \eta$ を理論的に計算した結果を整理すると、分解能 δ は次式で与えられる。

$$\delta = \delta_0 + \left\{ 4 \left(\frac{\rho^2 r \hbar^2}{2 \alpha e m F} \right)^{1/2} + 16 \left(\frac{\rho^2 r k T}{\alpha e F} \right)^{1/2} \right\} \quad (2-5)$$

ここで、 \hbar はプランク定数/ 2π 、 α は ~ 5 の定数、 m はイオンの質量、 k はボルツマン定数、 e は素電荷、 T はイオン化直前の結像ガスの温度、 δ_0 は結像ガス原子の半径に関する定数である。 $\{ \}$ 内の第 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 項はイオン化直前の結像気体原子の温度によって決まる熱運動に基づく項で、試料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。FIM の分解能は高く、例えば 60 K で $r \sim 50$ nm の W(112) 面の最近接原子間隔 0.247 nm で隣接する原子を分解することができる。

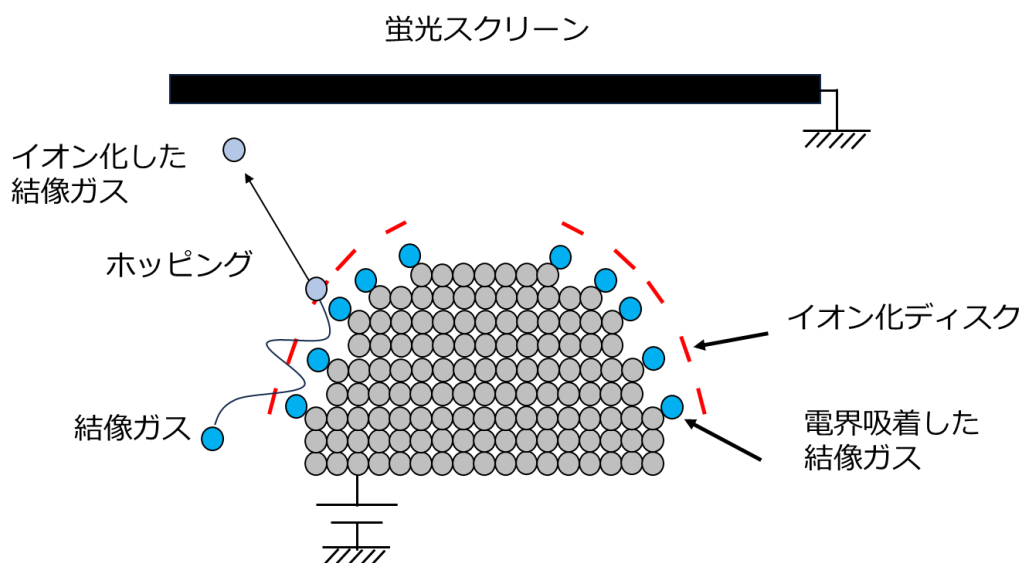


図 2-2 FIM における電界イオン化の機構

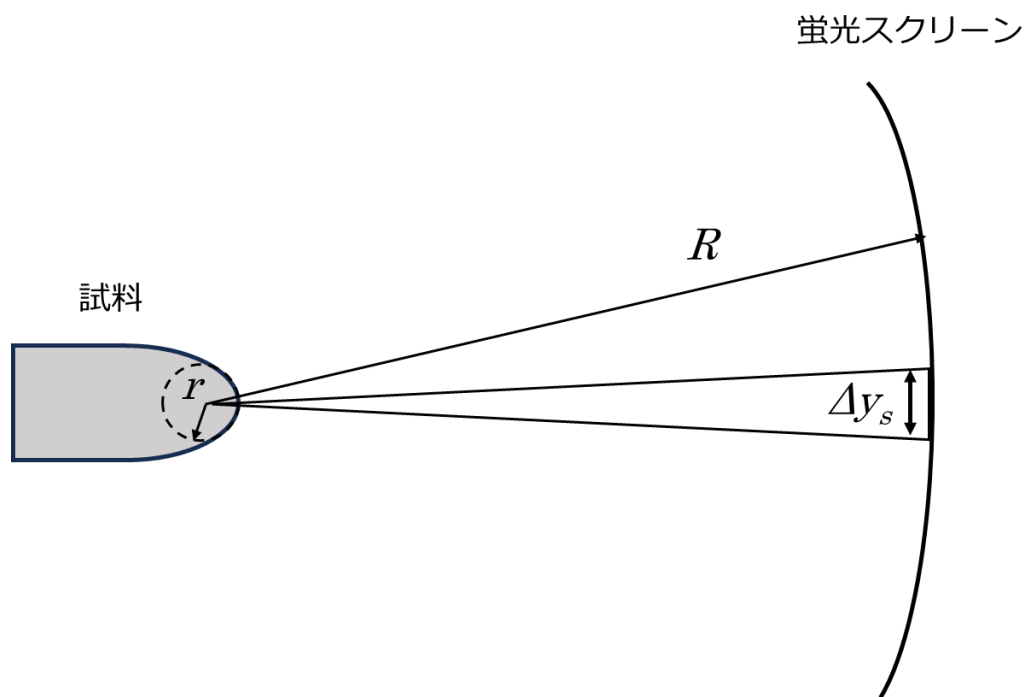


図 2-3 試料から放出されたイオンの軌道

2-1-3 FIM 像からの試料先端曲率半径の算出

試料先端は巨視的には半球面に近いので、各結晶面の原子配列を示す像が一つの露光面に投影される[14]。一例として **W** の FIM 像と各結晶面のステレオ投影図の面指数を図 2-4 に示す。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及び主要結晶面の間の角度の比較、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 θ は各々の面指数を $(h_1 \ k_1 \ l_1), (h_2 \ k_2 \ l_2)$ とした時

$$\cos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)} \quad (2-6)$$

で与えられる。FIM 像における主要結晶面 $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ の周囲のステップ数 n は、その周辺の結晶面 $(h_2 \ k_2 \ l_2)$ の中心まで数えられ、結晶面 $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ の近傍の曲率半径 r は図 2-5 に示すように

$$r = \frac{ns}{1 - \cos \theta} \quad (2-7)$$

と表される。ここで s は結晶面 $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ のステップ高さである。

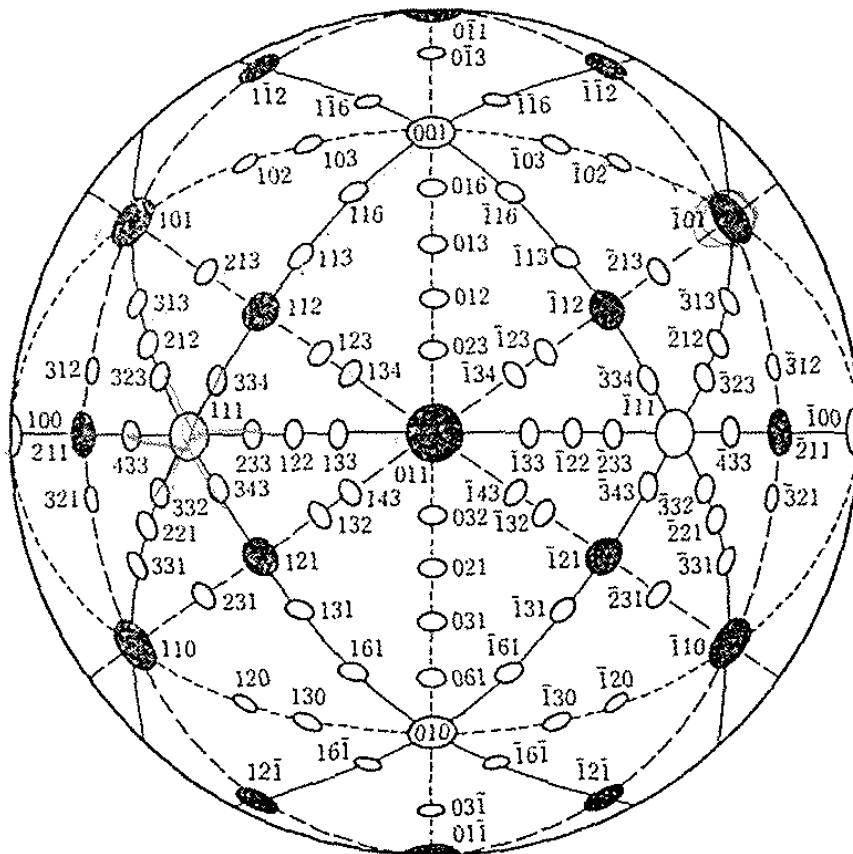
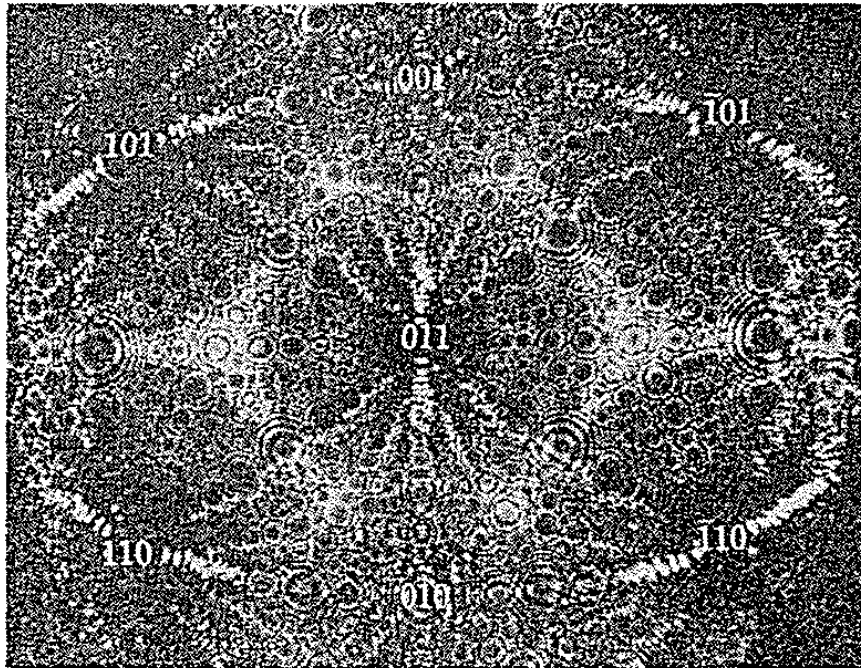


図 2-4 W の FIM 像と[011]晶帯軸のステレオ投影図[14]

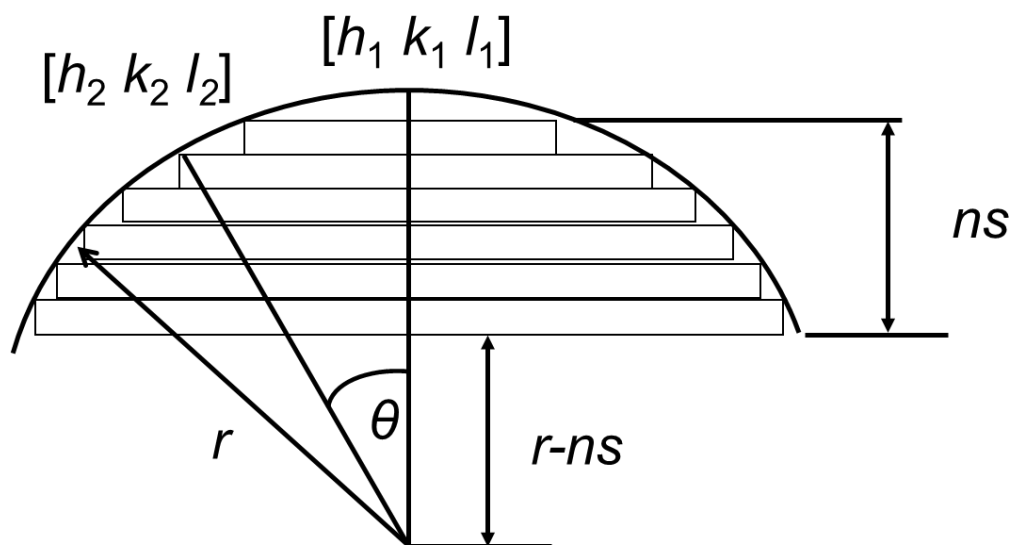


図 2-5 試料先端の曲率半径とステップの関係[14]

2-2 アトムプローブ法

2-2-1 電界蒸発

試料先端の電界が十分に高いと物質表面上の原子の電子が物質内部に移ってイオン化し、そのまま飛び出す。飛び出したイオンが試料を構成していた原子である場合や、試料に吸着していた異種原子であった場合、それぞれ電界蒸発、電界脱離と呼ぶ[14]。電界蒸発のモデルは鏡像ポテンシャルモデルと、電荷交換モデルがあるがここでは鏡像ポテンシャルモデルについて説明する。図 2-6 は鏡像力モデルのポテンシャル図である。実線の曲線は電界が印加されていないときの、点線の曲線は正電界が印加された際の金属原子のポテンシャルエネルギーをそれぞれ示す。また、実線の直線は電界によるポテンシャルの勾配を示している。まず、電界が印加されていない状態の障壁 Q_0 は次の式で与えられる。

$$Q_0 = A + \sum I_n - n\varphi \quad (2-8)$$

ここで、 A は表面原子の結合エネルギー、 $\sum I_n$ は原子を n 価までイオン化するためのエネルギー、 φ は表面の仕事関数である。電界 F が作用する表面から表面原子が n 価の陽イオンとなって蒸発するのに必要な活性化エネルギー Q_n は

$$Q_n = Q_0 - \frac{n^2 e^2}{4x_c} - neFx_c \quad (2-9)$$

で与えられる。ここで、第二項は金属内部に生じた鏡像ポテンシャルであり、 x_c は電界が十分大きいとき、 $Q_n = 0$ の時の電界 F を蒸発電界と呼び、

$$F_n = \frac{Q_0 - 36n^2 r_0}{nr_0} \quad (2-10)$$

となる。ただし単位は、エネルギーは eV、 r_0 は nm で与える。本研究で使用した W の価数に対する蒸発電界を表 2-1 に示す。

表 2-1 W イオンの価数に対する蒸発電界の理論値

価数	蒸発電界 [V/nm]
1	102
2	57
3	52
4	62

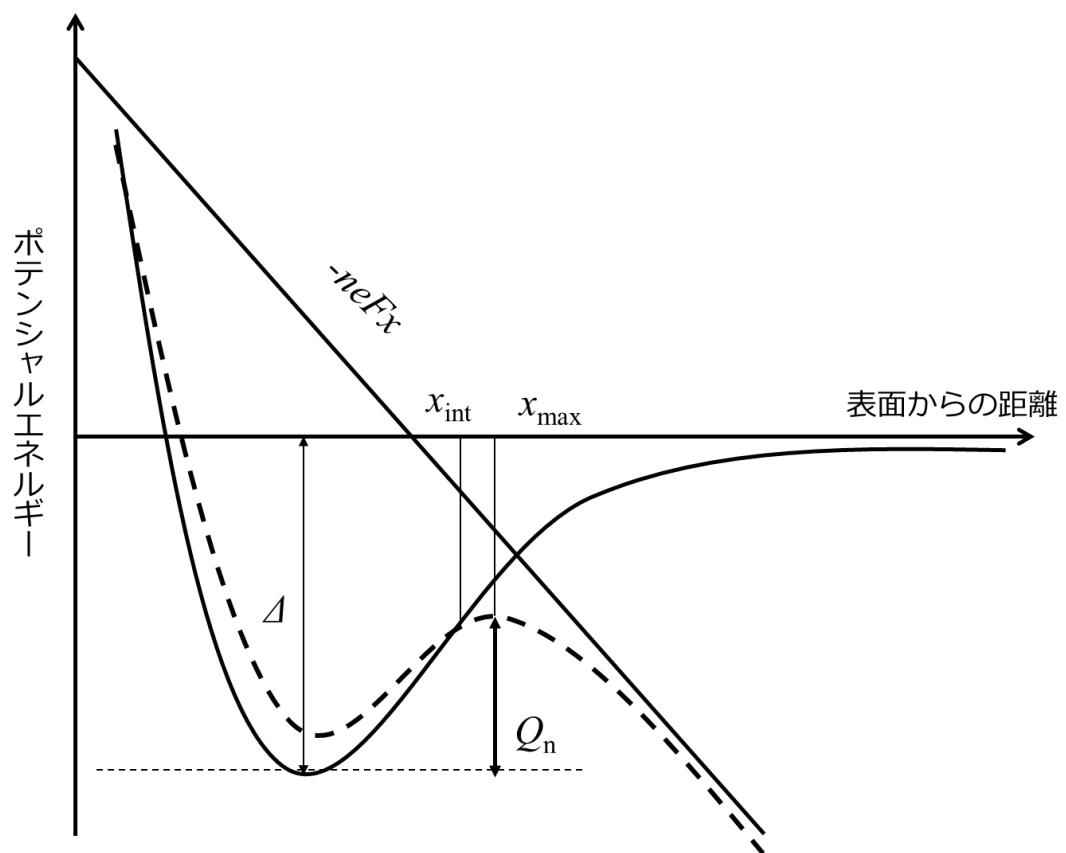


図 2-6 鏡像ポテンシャルモデルのポテンシャル図

2-2-2 アトムプローブ

アトムプローブの概略図を図 2-7 に示す[13]。試料に直流正電圧 V_{DC} とパルス高電圧 V_P を重畳して印加することで、2-2-1 項で述べた電界蒸発を引き起こす。そうするとステップの原子から一原子層ずつ電界蒸発が始まる。蒸発イオンは前面が接地された検出器に向かって加速される。イオンが検出器に到達するまでに得るエネルギーは試料に印加された全電圧とイオンの価数 n によって $ne(V_{DC} + V_P)$ と求められる。このエネルギーは力学的エネルギー保存則により運動エネルギーに変換されるため、質量 m のイオンが速度 v で飛行しているとすると

$$ne(V_{DC} + V_P) = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2-11)$$

が成り立つ。長さ L の電界のないドリフト空間を飛行して検出器に到達するまでの時間を Time to Digital Converter (TDC) で計測することによりイオンの v が決まり、質量電荷比 m/n が求まる。

$$\frac{m}{n} = \frac{2e(V_{DC} + V_{Pulse})t^2}{L^2} \quad (2-12)$$

ただし、実効的なパルス電圧はパルスフォームファクター α を係数とする αV_P となり、回路系の時間遅れ δ も考慮しなければならないため、実際には、

$$\frac{m}{n} = \frac{2e(V_{DC} + \alpha V_{Pulse})(t - \delta)^2}{L^2} \quad (2-13)$$

となる。時間遅れ δ 、および飛行距離 L などの装置定数は、標準試料に対する実験で校正しなければならない。

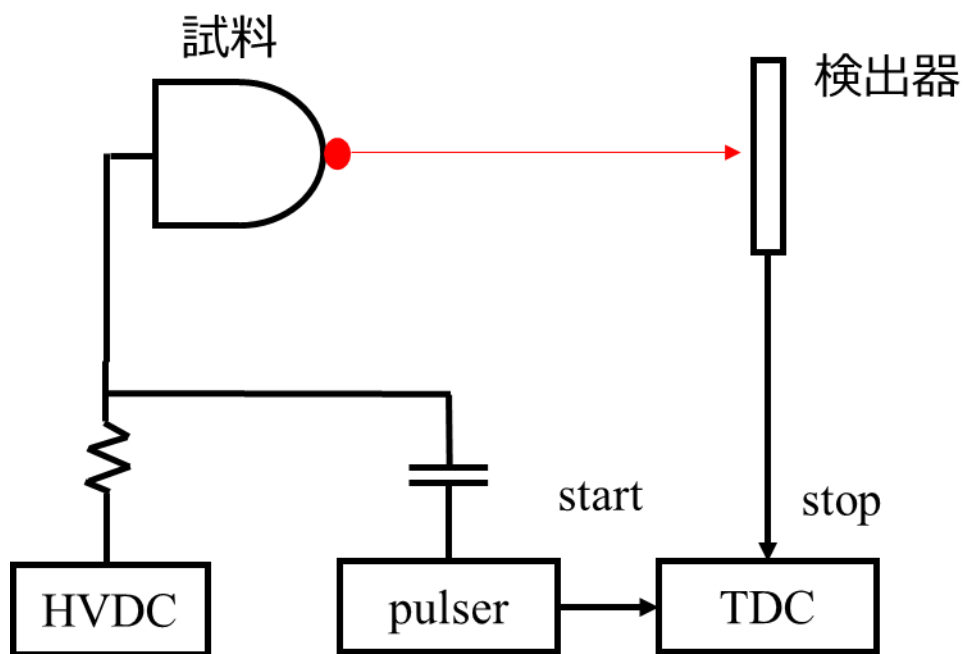


図 2-7 アトムプローブの概略図

第3章 実験装置と試料作製

本章では実験に使用した 1 次元のパルス電圧型アトムプローブおよび FIM 装置と電界誘起酸素エッチングによる先鋭化の手順について述べる。

3-1 電解研磨

FIM 観察やアトムプローブ分析は電界イオン化や電界蒸発現象を利用するため、エミッタに正の高電界（数十 V/nm ）を印加する必要がある。このような強電界を実現するため、エミッタ先端を非常に鋭い針状に加工する。試料には直径 0.15 mm の多結晶 W ワイヤを使用している。まず、図 3-1 に示すように直径 2 mm のアルミ管に W ワイヤを固定する。次に図 3-2 に示すように電解研磨装置に搭載する。研磨液は 5 mol/L の NaOH 水溶液を使用している。エッチング電圧は DC 電圧で 5 V 、また、エッチングの終了タイミングは電流で制御しており、エッチング進行につれ先端が細くなるため電流が減少し、閾値電流である 0.1 mA に到達した時点でエッチングが終了する。その後、精製水とアセトンで洗浄した後、3-2 節で述べる装置に挿入した。

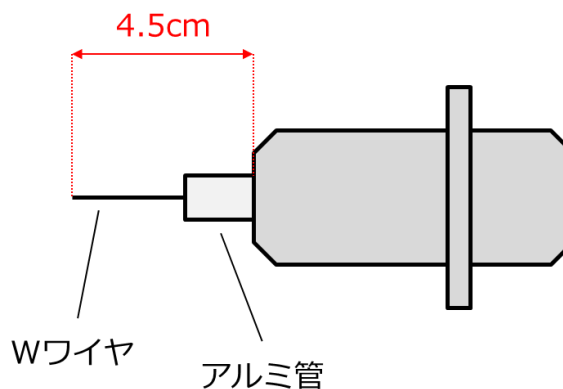


図 3-1 アトムプローブのホルダー

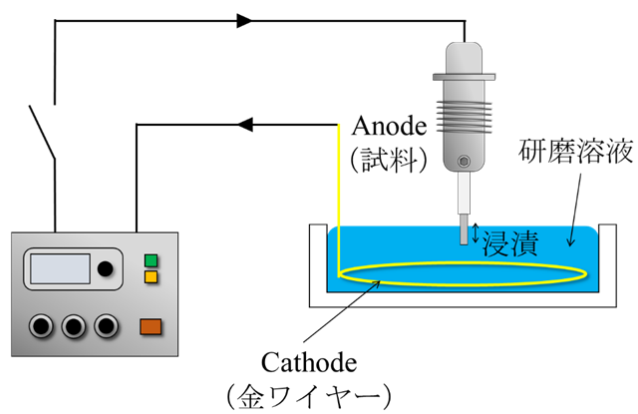


図 3-2 電解研磨装置の概略図

3-2 アトムプローブおよびFIM装置の構成

FIM を備えたアトムプローブ装置の概略図を図 3-3 に示す。装置はターボ分子ポンプとロータリーポンプで排気されており、ベース圧力は約 10^{-7} Pa である。FIM 観察における結像ガスである He とエッチングガスである O_2 はバリアブルリークバルブを介して導入できるようになっている。エミッタは銅ブレードを介して液体窒素リザーバーに接続されており、冷却しながら分析を行うことができる。エミッタには DC 電圧 (Brandenburg 社製, ± 30 kV) にパルス電圧 (Kentech Instruments 社製, $+10$ kV) を重畳できるようになっている。試料の角度は 3 軸の平行移動と 2 軸の回転移動ができるようになっており、FIM で酸素エッチングの終了を確認した後、in-situ でアトムプローブ分析に移ることができる。FIM 観察時に使用する蛍光スクリーン付きマイクロチャンネルプレート (MCP) は有効直径 42 mm であり、エミッタから 50mm の位置に設置している。アトムプローブに使用する MCP の有効直径は 70 mm で、エミッタとの距離、すなわち飛行距離は 400 mm である。

FIM およびアトムプローブの試料、検出器間の距離と検出器の有効直径から FIM 像のどの範囲をアトムプローブ分析しているかを見積もった。図 3-4 に示すように現在飛行距離 400 mm、検出器の有効直径 70 mm の条件である。もし飛行距離が、FIM 観察時の試料とスクリーン間距離である 50 mm だとすると検出器の有効直径は相似の関係から 8.75 mm であると見積もれる。図 3-5 に液体窒素で冷却しながら He を 1.0×10^{-3} Pa 導入し、6 kV を印加した W<011> エミッタの FIM 像を示す。赤い丸は見積もったアトムプローブ検出範囲を表している。

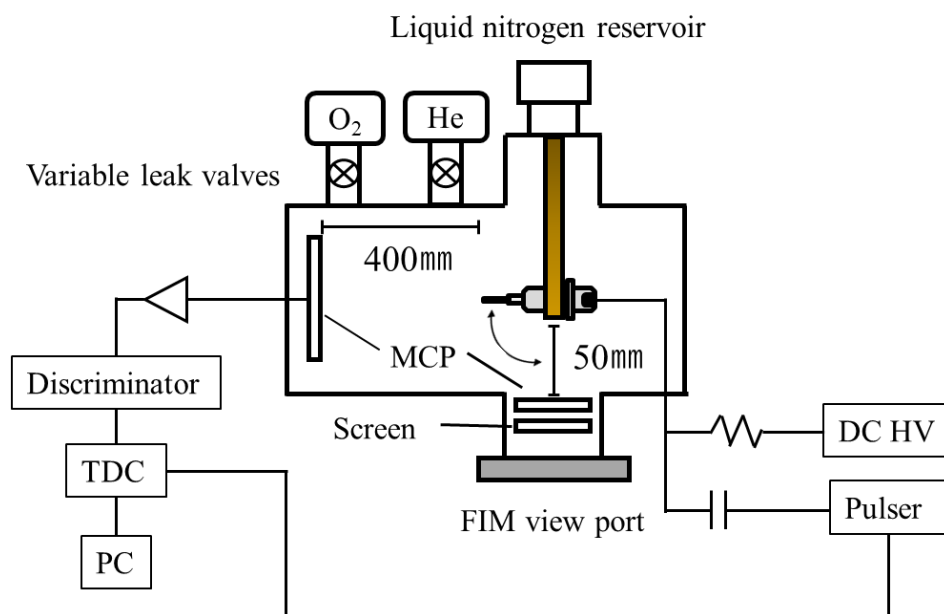


図 3-3 アトムプローブおよびFIM 装置の概略図

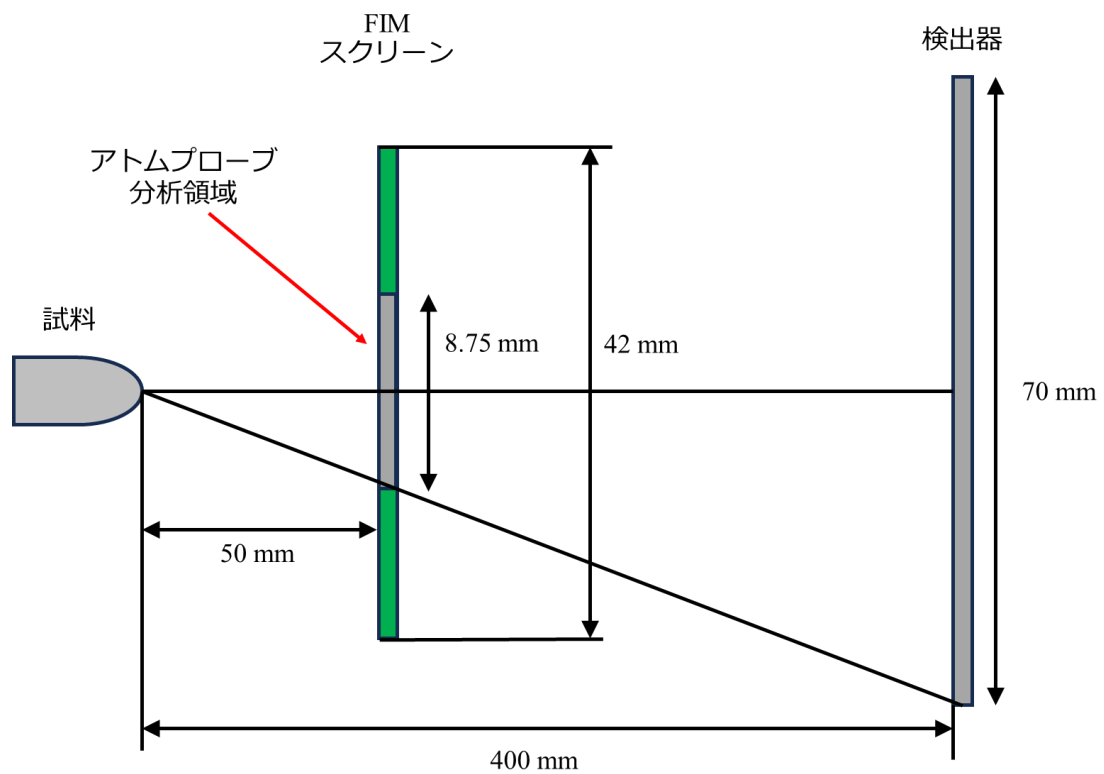


図 3-4 アトムプローブの分析領域の見積り

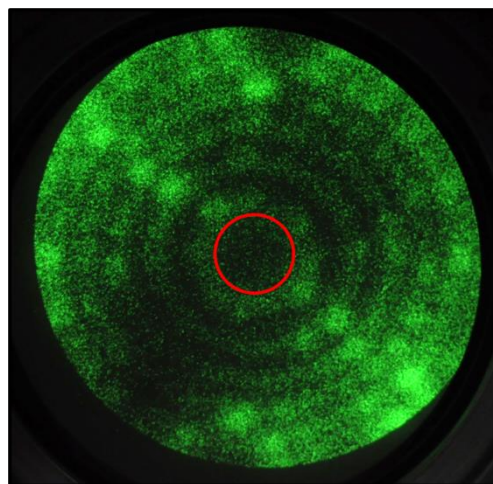


図 3-5 FIM 像に対するアトムプローブ分析領域

3-3 アトムプローブの信号処理系

アトムプローブの信号処理系は佐藤が構築したものを改良して使用した[16]。マイコンである Arduino と Texas Instruments 社製の Time to Digital converter 7200(TDC)を使用しており TDC7200 の時間分解能は 50 ps である。本装置構成における W の飛行時間のオーダーは μ s なので十分な時間分解能を有している。飛行時間計測システムのブロックダイアグラムとタイムチャートをそれぞれ図 3-6、図 3-7 に示す。本文中の（色）はブロックダイアグラムとタイムチャートの色と対応している。マイコンである Arduino のデジタル I/O 端子から出力されたデジタル信号（黄）はパルス幅が 60μ s と長いと単安定マルチバイブレータによってパルス幅を 200 ns 程度に狭めて TDC のスタート信号としている。また、Arduino から信号では入力抵抗 50Ω 、動作電圧 5 V であるパルサートリガを駆動させるのに十分な電流を確保できなかった。そこで、バッファアンプによって電流を増幅することによってパルサーを動作させるのに必要な電流を確保している。このようにして、TDC にスタート信号が入ると同時にパルサーが駆動し、試料表面の原子が電界蒸発する。蒸発イオンが検出器に衝突し、MCP によって電荷パルスに変換された後、ディスクリミネータによってアナログ信号（緑）からデジタル信号（青）に変換され、TDC のストップ信号となる。ディスクリミネータの入出力波形を図 3-8 に示す。黄色で示す Arduino からスタート信号が立ち上がった瞬間に、パルサーが駆動したため発生したノイズが水色の波形で示されるディスクリミネータの入力に表れている。ディスクリミネータの閾値を調整し、紫の波形に示すようにパルサーのノイズより波高値の高いイオン信号のみ出力されるようにした。

試料に印加された電圧は DC 電源、パルス電源から最大 10 V の電圧で表されるモニタ端子からの出力を、Arduino のアナログピンを用いて AD 変換することで取得した。しかし、アナログピンの最大読み取り電圧は 3.3 V である。そこでモニタ端子の出力を 1/3 に分圧して Arduino の AD コンバータに入力した。Arduino に内蔵された AD コンバータは 0-3.3 V の電圧を 0-4096 のデジタル値に変換している。

佐藤が構築した飛行時間計測システムではパルス電圧が印加されても電界蒸発が起きなかったとき、「ストップ待ち」状態が継続したまま次のパルス電圧を印加してしまう。そのためパルス電圧印加に対して飛行時間計測が一对一対応しないという問題があった。その問題に対して次のような対策を取った。スタート信号である Arduino のパルス幅は測定する飛行時間よりも十分長い 60μ s であるため、Arduino の立下りと同期した TDC リセット信号を作製した。この TDC リセット信号とディスクリミネータの出力の OR 取ったものを TDC のストップ信号とした。こうして、一回の計測で必ずストップ信号が TDC に入力され、パルス電圧が印加されると必ず飛行時間の返り値が得られるようになった。

パルサーを駆動させる際、パルサーのノイズが TDC リセット信号、または OR の閾値を超えることで OR が出力され、TDC にスタート信号が入る瞬間にストップ信号が出力される問題があった。そこで、TDC の機能の一つであるマスクを用いることで対処した。マスク機能はスタート信号が入力されてから指定したクロックの間、ストップ信号を受け付け

なくする機能である。TDC7200 のクロック周波数は 8MHz であるため、1 クロック 125 ns である。そのため 125 ns の倍数でマスクする時間を変更できる。パルサーノイズの影響がある時間は約 300 ns までであるため 3 クロック、つまり、375 ns までをマスクしている。

TDC が計測した飛行時間は SPI 通信によって Arduino に送信している。Arduino に集められた飛行時間と印加電圧はボーレート 9600 bps でシリアル通信によって PC に送られ、CSV ファイルに保存される。

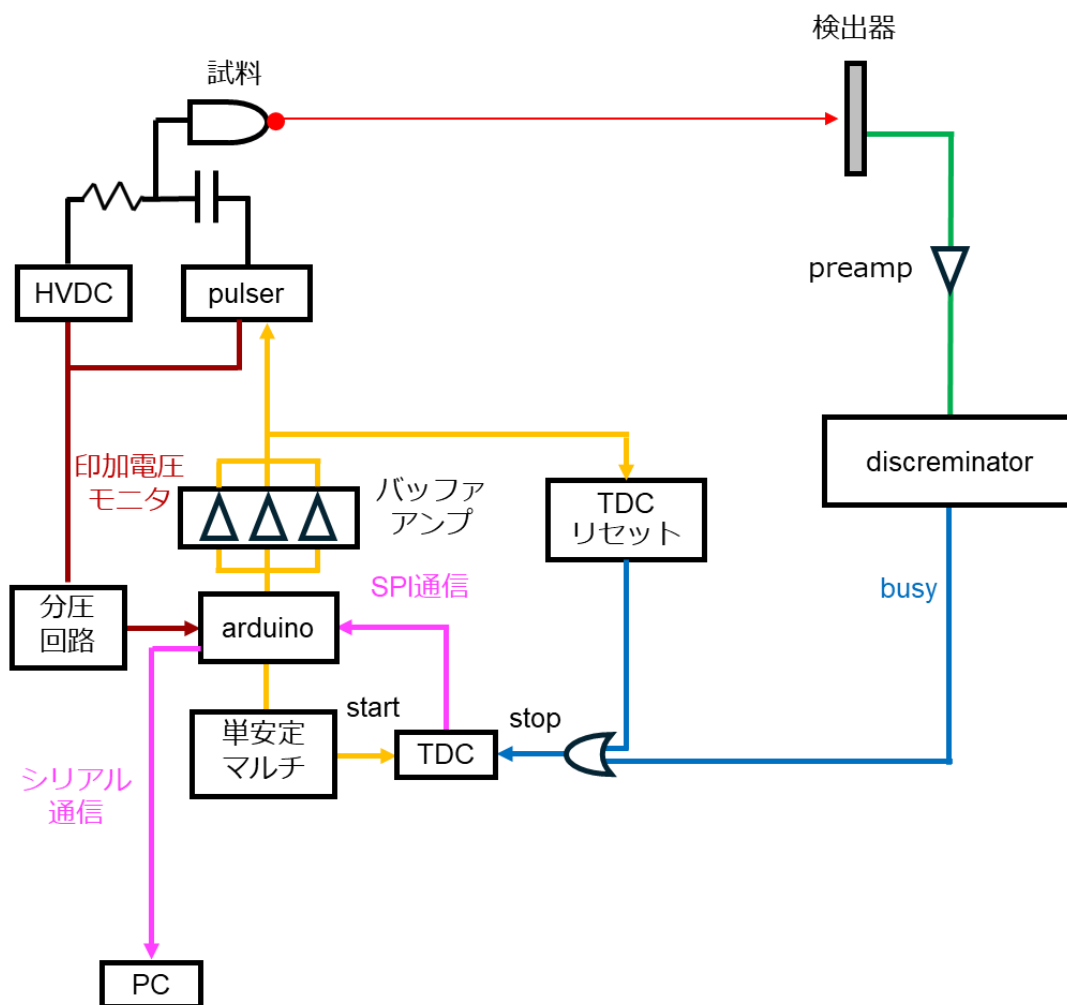


図 3-6 飛行時間計測システムのブロックダイアグラム

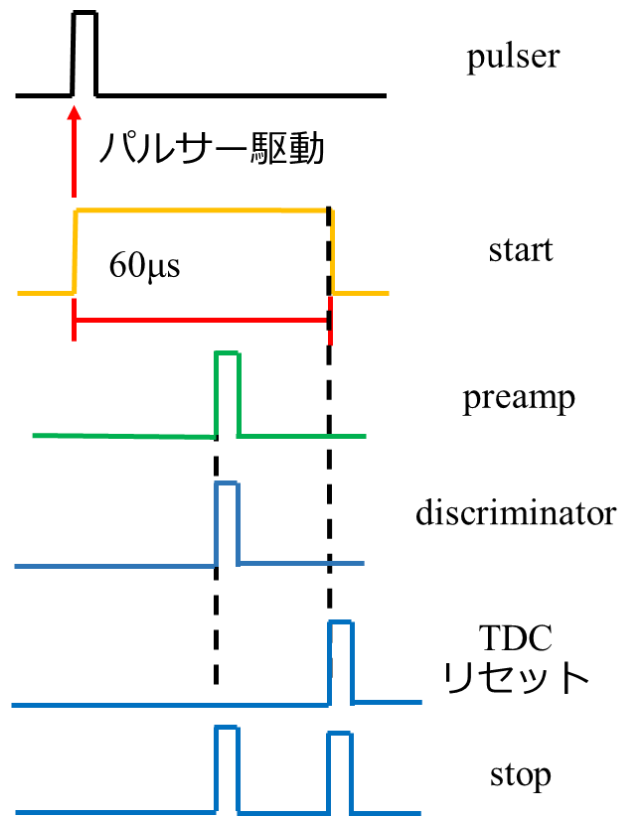


図 3-7 飛行時間システムのタイムチャート



図 3-8 閾値調整後のディスクリミネータの入出力

3-4 アトムプローブの質量分解能

図 3-9 に典型的な W のマスペクトルを示す。質量電荷比 46 及び 61 のピークはそれぞれ W^{4+} と W^{3+} であり、純 W を蒸発させた際に典型的に検出されるイオン種である。図 3-10 に bin 幅 0.05 での W^{3+} のマスペクトルを示す。表 3-1 に示す同位体存在比から同位体分離ができていないか確認した。同位体存在比では 60.7 のほうが 61 より多いがスペクトルでは逆の結果になっており、本装置の質量分解能では 0.3 は見分けられないことが分かる。一方で質量電荷比 61.3 と 62 を完全に分離できており、質量電荷比 0.7 の差は、見分けることができた。そのため本装置の質量分解能は W^{3+} の質量電荷比を 61 とし $\Delta m/m = 0.7/61 \approx 86$ と算出された。 W^{3+} に酸素が 1 つついた WO^{3+} の質量電荷比は 66 であり、 W^{3+} の中で最も質量電荷比が大きい 62 に比べて 4 離れている。質量電荷比 0.7 の差が見分けられるので W 酸化物の酸素原子数を同定するのに十分な質量分解能を有している。

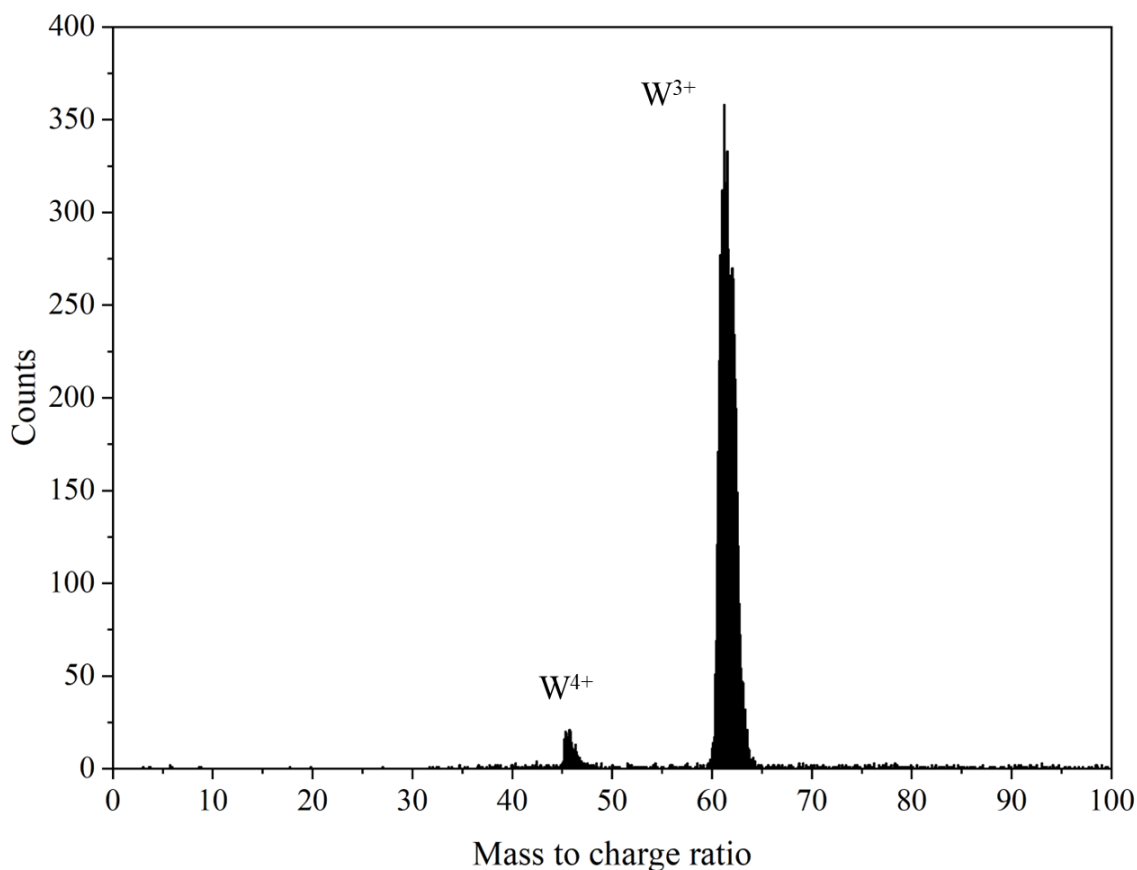


図 3-9 典型的な W のマスペクトル

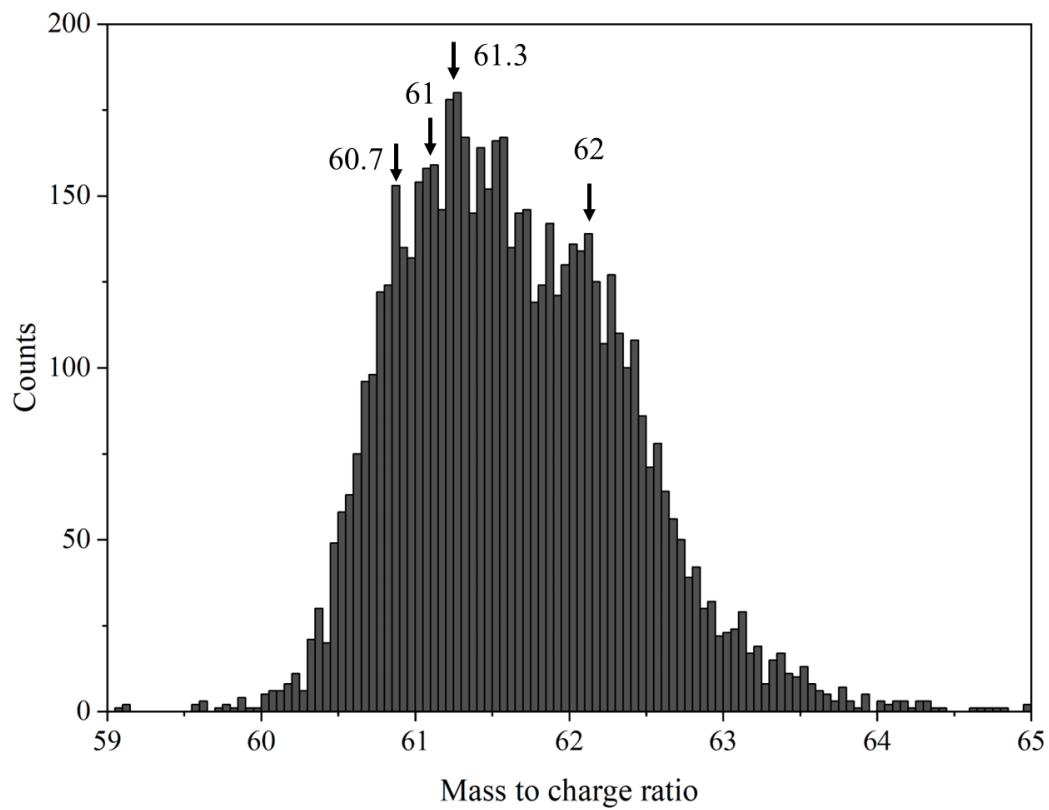


図 3-10 W^{3+} の bin0.05 でのマスペクトル

表 3-1 W の同位体存在比

	3 価の質量電荷比	同位体存在比 [%]
^{182}W	60.7	26%
^{183}W	61	14%
^{184}W	61.3	30%
^{186}W	62	28%

3-5 電界誘起酸素エッチング

酸素エッチングを始める前にエミッタを液体窒素で冷却し、電界蒸発によって表面を清浄化した。定電界方式では He を 1.7×10^{-4} Pa 導入し、エミッタに 6.0 kV 印加した。図 3-11 (a) 及び(b)はエッチング前の清浄表面である。図 3-11(b)に示すのは、(011)面と(112)面が両方見えるようにした際の図であり、2-1-3 項で述べたように、リング構造を数えて曲率半径を算出した結果、曲率半径 13 nm と見積もられた。清浄表面を確認した後、O₂ を 2.5×10^{-4} Pa 導入した。エミッタ先端の電界強度はエッチングが進むにつれ上昇するため、先端の原子が蒸発しないように印加電圧を 6.0 kV から 2.4kV まで減少させた。エッチング終了間際にはエッチングレートを下げるため、O₂ 導入圧力を 1.5×10^{-4} Pa まで下げた。図 3-11(c)に示すように、先端が単原子で終端されたところでバリアブルリークバルブを閉じることにより酸素導入をとめてエッチングを終了した。

定電圧方式では He を 8.6×10^{-4} Pa 導入した。定電界方式同様に図 3-12(a)及び(b)に示すような清浄表面を確認し、定電界方式と同様に図 3-12(b)から曲率半径 13 nm と見積もった。印加電圧は FIM 像が最も明瞭に観察できた 7.5 kV を、エッチングを通して印加した。O₂ を 7.0×10^{-4} Pa を導入し、図 3-12(c)に示すように先端部に曲率半径 5 nm のナノ突起が形成されたとき、定電圧方式と同様にエッチングを終了した。

定電界、及び定電圧方式での FIM 像観察による詳しい先鋭化過程や、先鋭化された形状については、すでに小野田[10]と杉浦[9]がそれぞれ示しているため本論文では割愛する。

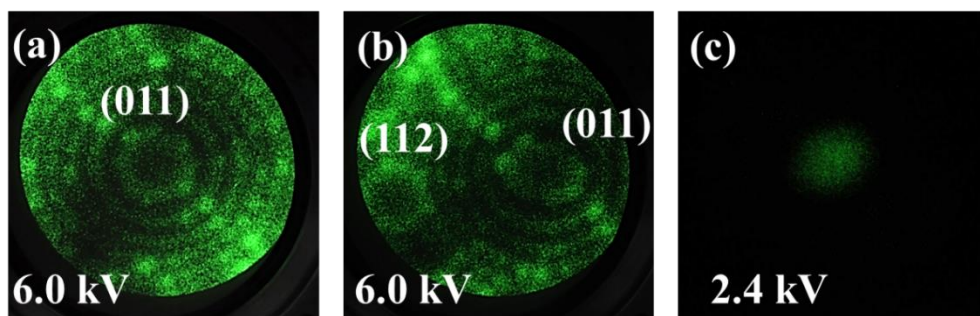


図 3-11 定電界方式におけるエッチング開始前(a)及び(b)と終了時(c)の FIM 像

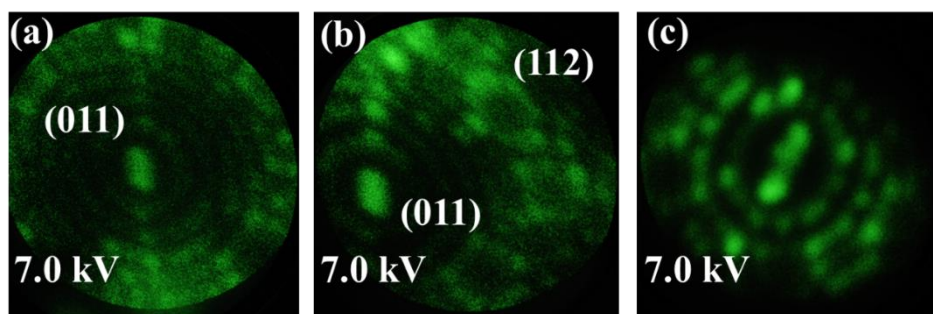


図 3-12 定電圧方式におけるエッチング開始前(a)及び(b)と終了時(c)の FIM 像

第4章 酸素エッチングを施したエミッタの組成分析

本章では 3-5 節で作製した酸素エッチングエミッタをアトムプローブ法で組成分析した結果について述べる。定電界および定電圧方式で作製したエミッタのナノ構造体とその直下の組成を比較した。なお、この章で行われるアトムプローブ分析はすべて液体窒素温度で行われており、パルスフラクションは 20%、パルス周波数は 10Hz である。

4-1 定電界および定電圧方式で作製したエミッタ頂点の組成

本節では 3-5 節で述べた、2 方式で作製したエミッタを、試料軸を検出器に対して垂直に配置し、試料頂点の組成を調査した。定電界および定電圧方式で作製したエミッタのマススペクトルをそれぞれ図 4-1(a)、(b)に示す。印加電圧はそれぞれ 9kV、11kV まで印加している。検出されたイオンは主に W^{3+} と W^{4+} であり、わずかに W^{2+} が検出されている。この結果から、定電界、定電圧方式によらず酸素エッチングによって作製されたナノ構造体の組成は純 W であることが分かった。エミッタ先端には、定電界方式では He-BIF である 44 V/nm、定電圧方式では W の蒸発電界である 52 V/nm 以上が印加されているため、イオン化電界が 14.5 V/nm の O_2 はエミッタ先端に近づく前にイオン化するからだと考えられる。

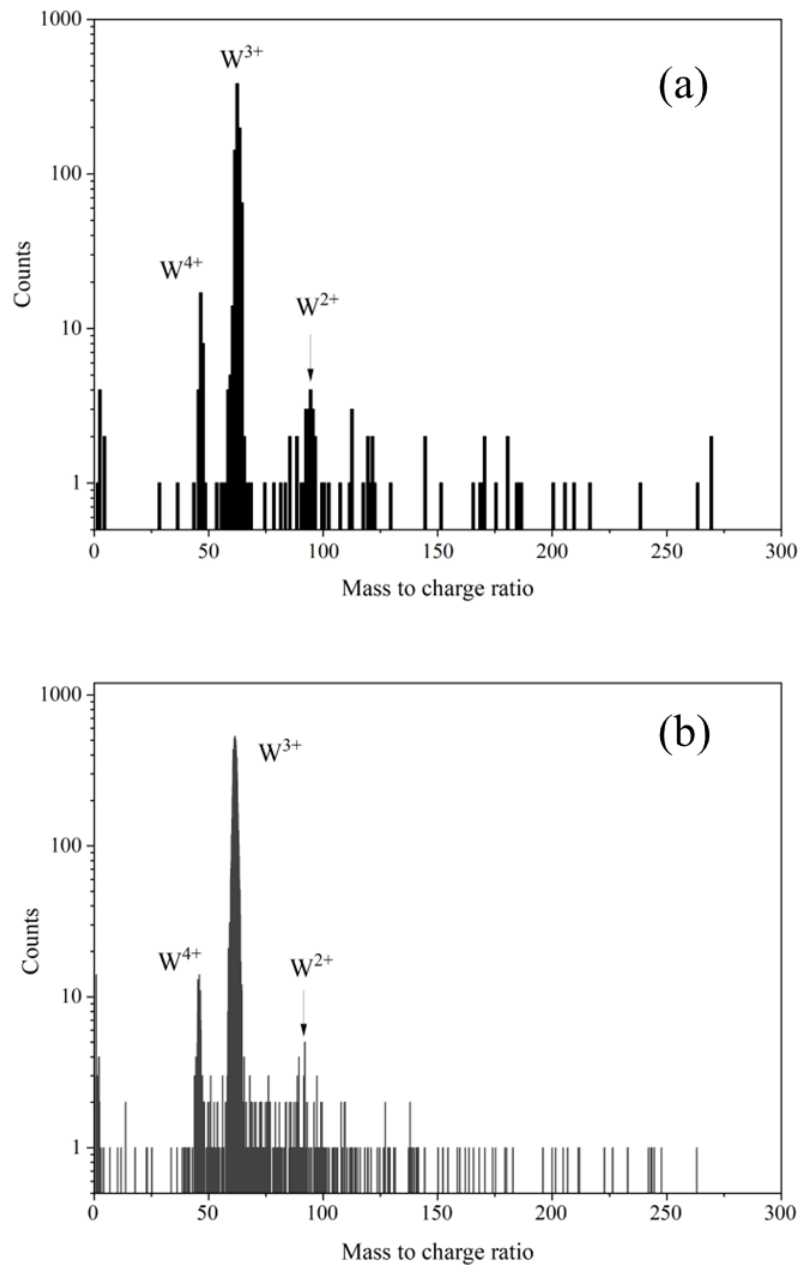


図 4-1 定電界(a)および定電圧(b)方式で先鋭化されたエミッタ先端の組成

表 4-1 純 W の典型的な蒸発イオン種

質量電荷比	イオン種
46	W^{4+}
61	W^{3+}
91	W^{2+}

4-2 ナノ構造体周辺の組成

ナノ構造体周辺の組成を調べるため、2 方式で作製したエミッタの試料軸を 2° 傾けてアトムプローブ分析を行った。定電界方式でのマスペクトルを図 4-2(a)に示す。定電界方式でのスペクトルは 7 kV まで印加されたものである。検出されたのはエミッタ先端同様純 W だった。図 4-2(b)に示す定電圧方式でのマスペクトルには表 4-1 にまとめる純 W に加えて、

表 4-2 にまとめる W 酸化物が検出された。

次にナノ突起及びベースの組成を明らかにするため、イオン種が検出された順番と、検出レートを調査した。図 4-3(a)は図 4-2(b)に示すマスペクトルのラダーチャートである。この図は左の横軸に 20000 個の全検出イオン数、縦軸に各種イオン検出数を取っており、各種イオンの検出レートを表している。また、右の縦軸は黒い線で示される印加電圧を示しており、横軸はラダーチャートと同様に全イオン検出数を取っている。図 4-3(b)は全検出イオン数 2500 までを抽出した図である。純 W と W 酸化物の検出レートから、図中赤の点線で示すように 4 つの領域に分けられる。領域 1 では、アトムプローブ分析中、印加全電圧 3 kV で O^+ イオンが検出され始めた。酸素エッチング中の印加電圧は 7.5 kV で一定であったため、式 2-3 に示した電界と印加電圧との関係から、この時ナノ突起に印加された電界は 17.6 V/nm である。その後、領域 2 では印加電圧 5.3 kV の時点で W 酸化物の検出レートが下がり、純 W が検出され始めた。領域 2 での蒸発はナノ突起から起こっていると考えられる。純 W の検出が止まった時、再び W 酸化物が検出され始めた。この領域 3 ではナノ突起がすべて蒸発した後、ベース表面を構成する W 酸化物が蒸発したと考えられる。最後に領域 4 では、ベース部を覆う W 酸化物がすべて蒸発した後ベース部を構成する純 W が蒸発したと考えられる。

これらの組成の違いは、酸素エッチング中に酸化が起こる領域が異なるためだと考えられる。定電界方式では 1-2-1 項で述べたように、エミッタ先端の原子が蒸発しないように印加電圧を減少させる。それに伴い酸化領域がエミッタ先端から離れる方向に移動したと考えられる。そのため 2° 傾けた際、分析領域に酸化領域が現れなかった。一方定電圧方式では 1-2-2 項に述べたように、印加電圧を変えずにエミッタ先端の原子を蒸発させる。そのため、酸化領域は変化せず。ナノ突起周辺に酸化領域が存在したと考えられる。定電圧方式での結果は長縄の結果とモデルを支持する結果となった[12]。

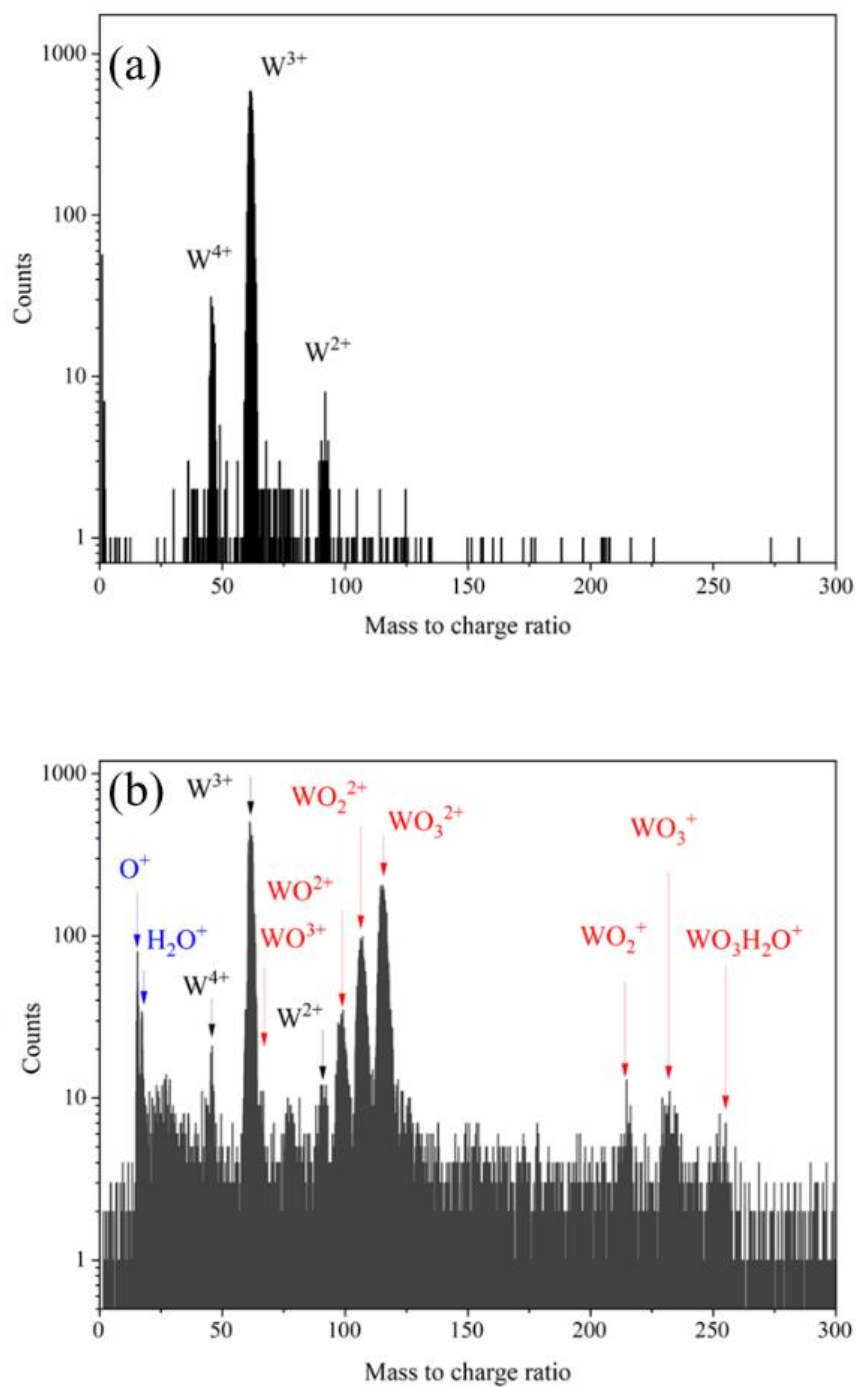


図 4-2 定電界(a)および定電圧(b)方式で先鋭化されたエミッタ先端周辺の組成

表 4-2 純 W 以外の蒸発イオン種

質量電荷比	イオン種
16	O^+
18	H_2O^+
67	WO^{3+}
100	WO^{2+}
108	WO_2^{2+}
116	WO_3^{2+}
215	WO_2^+
231	WO_3^+
249	$\text{WO}_3\text{H}_2\text{O}^+$

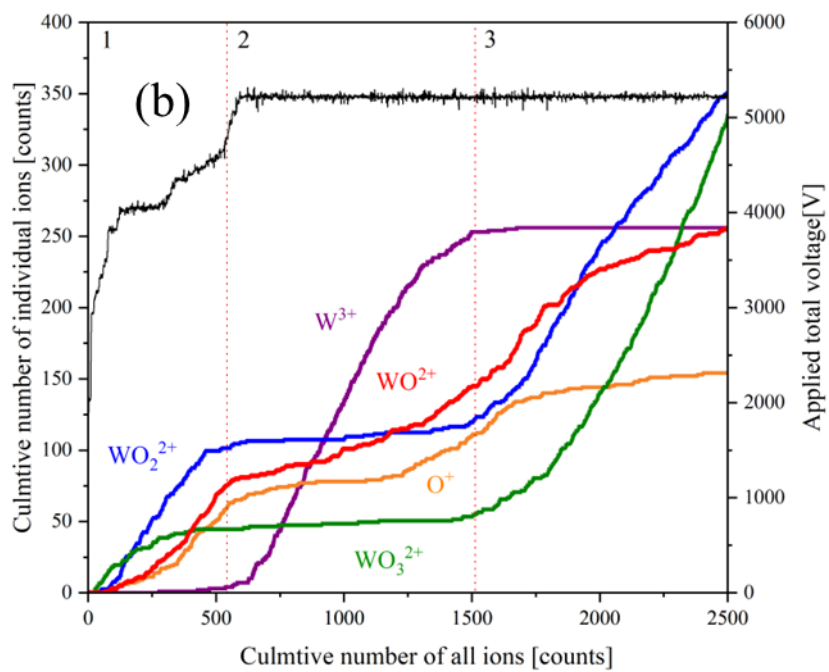
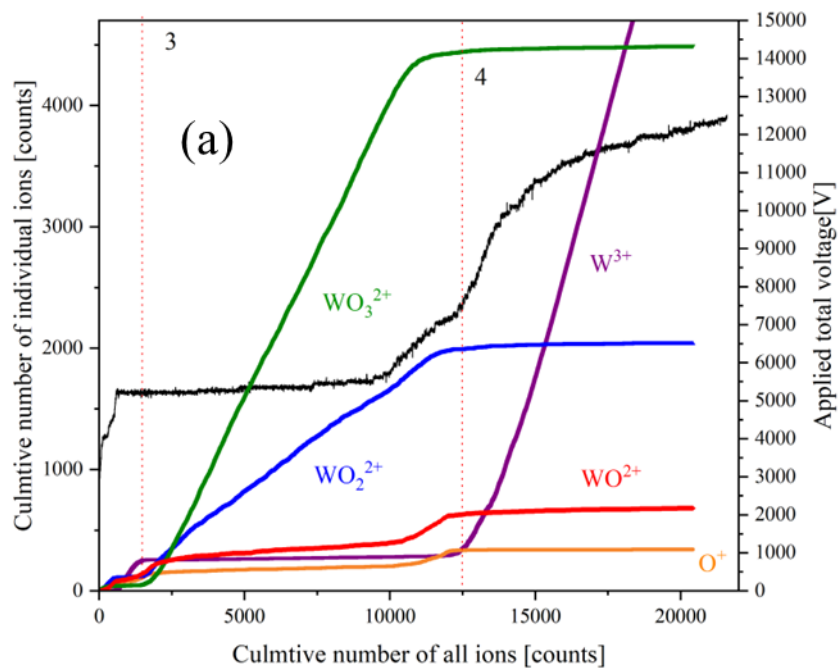


図 4-3 定電圧方式で作製されたエミッタの
イオン検出ラダーチャートの全体図(a)と拡大図(b)

4-3 二次元アトムプローブ構築の必要性

酸素エッチングエミッタの組成分析の結果から、ナノ突起とベースで組成が異なることが分かった。つまり、エミッタの位置によって組成が異なることを意味する。また、本研究は酸素エッチングを完了したエミッタを扱ったが、若本は酸素エッチング進行中でのアトムプローブ分析を行っており、エミッタを傾ける角度によって検出イオンが異なることを明らかにしている。このことからエミッタの位置と組成は関わりがある[17]。しかし、現有の一次元アトムプローブでは取り込み角 5° の範囲を位置の区別なく深さ方向に分析する。酸素エッチング完了後の組成のより詳細な分析のため、進行メカニズムのさらなる解明のため、位置情報の取得と組成分析を同時に行えることが必要である。そこで、検出器上のイオン衝突位置を計算できる位置敏感検出を導入し、二次元アトムプローブを構築した。

第 5 章 二次元アトムプローブの構築

5-1 システムの概要

図 5-1 に位置敏感検出器を導入した二次元アトムプローブのブロックダイアグラムを示す。試料と検出器の距離、すなわち飛行距離は 220 mm である。飛行時間計測システムの部分は図 3-3 に示した一次元アトムプローブ用のものを流用しているため簡単に説明する。本文中の（色）は図 5-1 のブロックダイアグラムの配線を示している。

図 5-2 のプログラムフローに示すように PC 側で C#プログラムを開始するとデータを保存する CSV ファイルを作成し、Arduino にパルス駆動命令をシリアル通信で送信する。シリアル通信を受けて Arduino のデジタル I/O からデジタル信号（黄）が出力され、TDC が飛行時間計測をスタートし、パルサーが駆動する。このタイミングで電界蒸発したイオンが位置敏感検出器に到達すると、MCPによって増幅された信号は4つの電極に分配される（緑）。分配された電荷は、それぞれ 4 つのチャージアンプと 5 つのシェイパーアンプで構成される、プリアンプによって増幅される。プリアンプからの信号がポジションコンピュータに入ると同時に、デッドタイムを示す TTL レベルの busy 信号（青）が立ち上がり、これを TDC のストップ信号として利用している。しかし、busy 信号の出力が 5 V であるのに対し、TDC の動作電圧は 3.3 V である。そのため動作電圧 3.3 V の単安定マルチバイブレータを介すことによって降圧して TDC のストップ信号とした。また、ポジションコンピュータが電荷の分配比から検出器上のイオン衝突位置を計算し、X 及び Y-Axis として出力する。X 及び Y-Axis（紫）は検出器の有効領域の端から端までを表す 0.5~4.5 V の電圧で出力され、同時に出力される strobe 信号（赤）をトリガに ADC で読み込んでいる。AD コンバータは-10-10 V を 12bit で変換する。TDC リセット信号と同様に ADC のリセット信号（赤）も用意しており、一度パルス電圧が印加されると必ず飛行時間と位置が取得できる。こうして、TDC は原子が電界蒸発してから検出器に到達するまでの飛行時間を計測し、Arduino へ SPI 通信によりデータを送信する（桃）。これと同時に Arduino は印加電圧を読み込む（茶）。Arduino が取得した印加電圧、飛行時間は PC にシリアル通信で送信される（桃）。その後 AD コンバータから X 及び Y-Axis を読み込んでいる。PC で得られた印加電圧と飛行時間から質量電荷比を計算し、印加電圧、飛行時間、質量電荷比、X 及び Y-Axis を CSV ファイルに書き込んでいる。こうして、1 回のパルス印加に対して一対の位置情報と飛行時間が得られたとき、もう一度パルスを印加するというプログラムになっている。

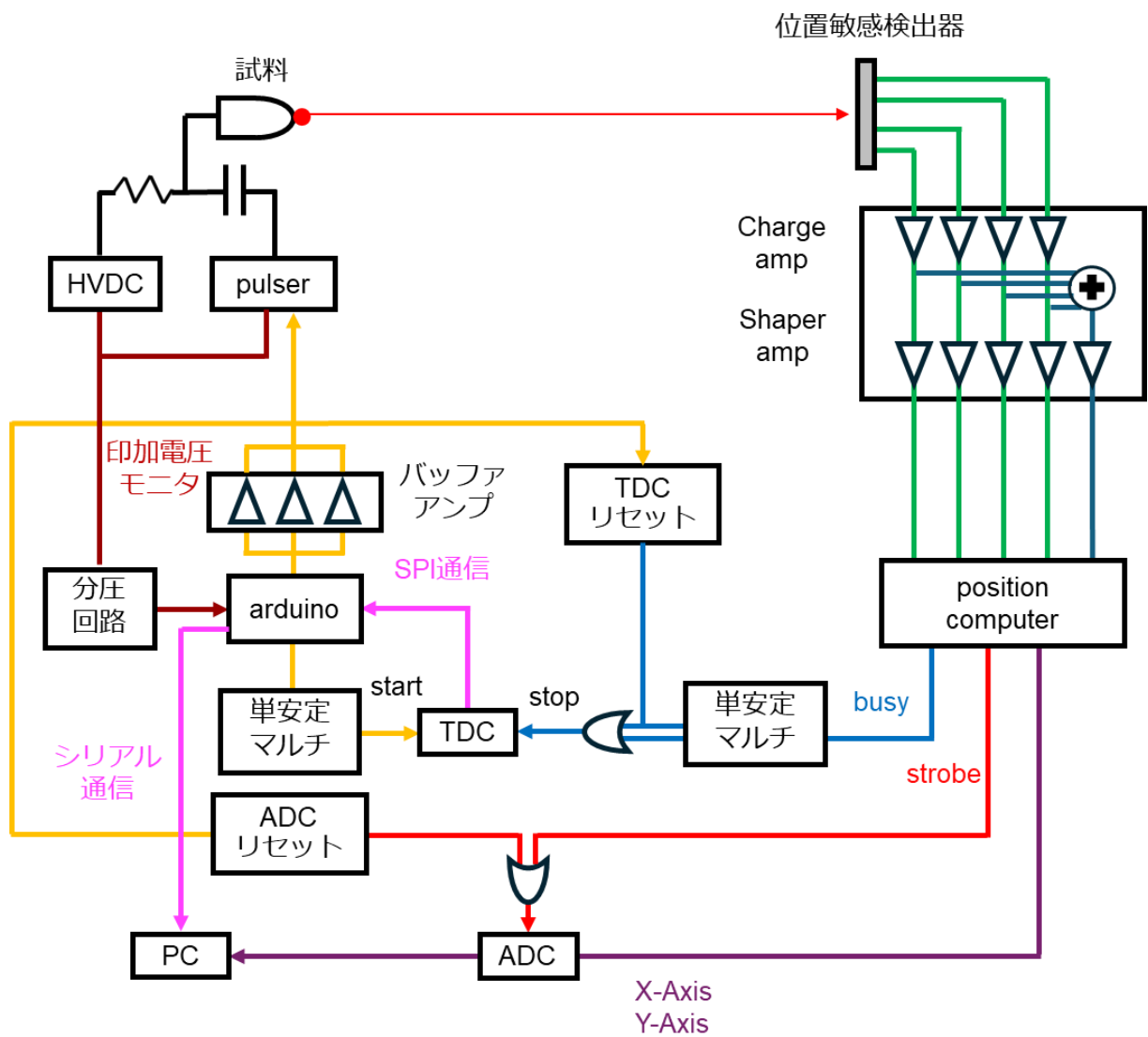


図 5-1 二次元アトムプローブの概略図とタイムチャート

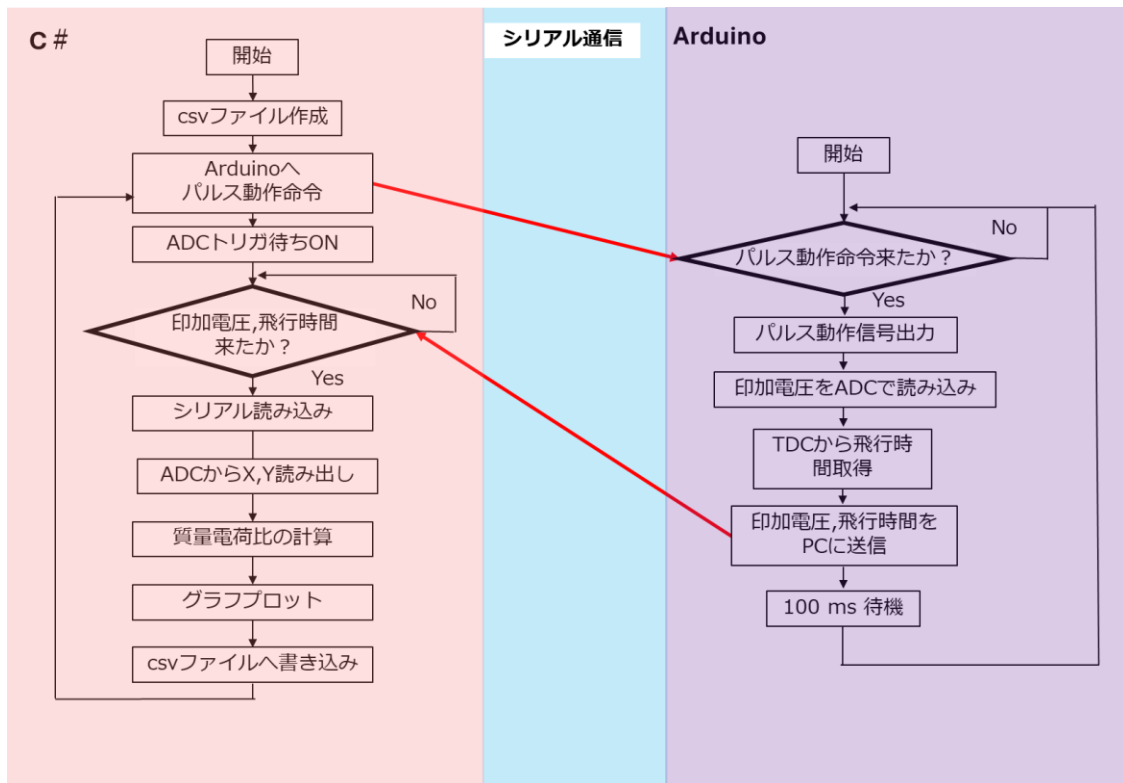


図 5-2 プログラムのフロー

5-2 位置敏感検出器の動作原理

位置敏感検出器はQUANTAR TECHNOLOGY 社製である。有効直径 40 mm の MCP 三段と、抵抗体アノード（Resistive Anode Encoder RAE）で構成されている。MCP の増幅率は 5×10^7 であり、検出器の空間分解能は $100 \mu\text{m}$ である。イオンが MCP に衝突すると電子増倍され、電荷パルスとなって出力される。電荷が RAE に衝突すると 4 つの電極に電荷が移動する。分配された電荷はそれぞれプリアンプによって増幅される。

プリアンプの概略図を図 5-2 に示す。プリアンプはチャージアンプとシェイパアンプで構成されている。RAE からの電荷はチャージアンプのコンデンサに蓄えられ、コンデンサの電荷量の変化を電圧に変換する。チャージアンプの出力はシェイパアンプによってバイポーラパルスに変換され、ポジションコンピュータに入力される。プリアンプの出力には位置を表す A-D の出力に加えてチャージアンプ A-D の出力の和を入力にとった E が存在する。E 出力は A-D 出力より出力時間が 10 倍短い。そして、E 出力はイオン衝突位置に関係なく、イオンが来たタイミングと信号の振幅をポジションコンピュータに伝えることを役割とする。

ポジションコンピュータのブロックダイアグラムを図 5-3 に示す。プリアンプ E からの出力は busy 信号のトリガとなっている。busy 信号はデッドタイムを表す TTL レベルの信号であり、イベントが起きてから位置情報の出力が終わるまで出力される。位置情報は X 及び Y-Axis 信号として出力され、図 5-2 の RAE の部分に示すように検出器の有効エリアの端から端までを 0.5-4.5 V の電圧で表す。X 及び Y-Axis の値はシェイパアンプの出力 A-D を用いて、それぞれ次の式で表される。

$$X = \frac{B + C}{A + B + C + D} \quad (5-1)$$

$$Y = \frac{A + B}{A + B + C + D} \quad (5-2)$$

X 及び Y-Axis はイベントが何も無いときは 2.5 V が常に出力されている。イベントが起こると 2.5 V のオフセットは出力されなくなり、計算された X 及び Y-Axis が衝突位置に応じて 0.5-4.5V の間でサンプルホールドされ出力される。また、シェイパアンプの A-D 出力の合計を 1/2 倍したものである SUM 信号は、strobe の閾値として使用される。strobe 信号は X、及び Y-Axis の出力がホールドされている間に出力される TTL レベルの信号であり、AD コンバータのトリガに利用している。イベントが何も無いときは +5 V が出力され、X 及び Y-Axis がホールドされたときは 0 V が出力される。そのため strobe の立下りタイミングで AD コンバータのトリガがかかるようにした。十分な SUM とプリアンプ E 出力の振幅が得られたとき、有効なイベントとして strobe が X 及び Y-Axis とともに出力される。

ポジションコンピュータのタイムチャートを図 5-4 に示す。タイムチャートから E 出力と同時に busy が立ち上がっていることが分かる。そのため busy はポジションコンピュータの中でイベントが起きたら最も早く立ち上がる信号の一つである。そこで、今回は busy 信号が出力されたタイミングをイオンの検出器到達タイミングとし、TDC のストップ信号に使用した。厳密にはプリアンプに増幅される時間分遅れることになるが、式 2-13 における時間遅れの回路定数として処理する。また busy に遅れて X 及び Y-Axis と strobe が同時に出力されることが分かる。この遅れは位置を計算するのに時間がかかるためである。

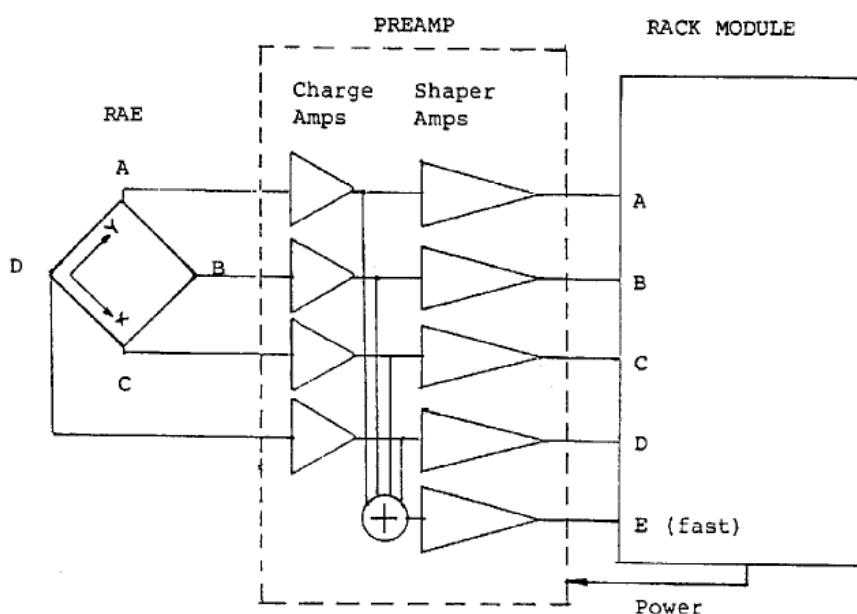


図 5-2 プリアンプの概略図[18]

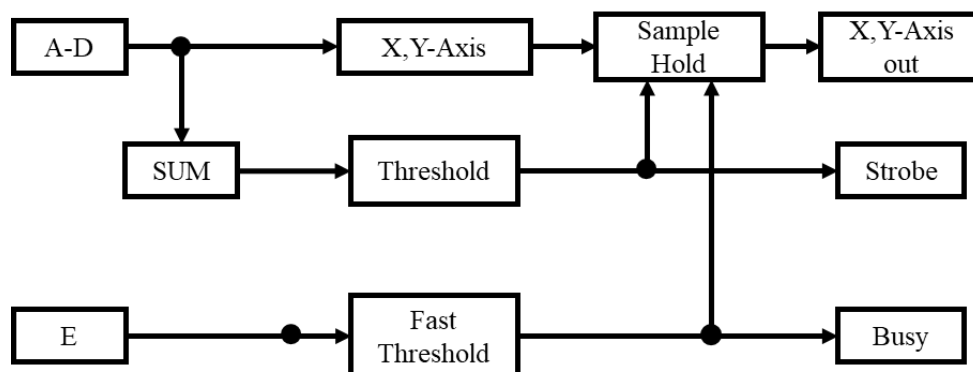


図 5-3 ポジションコンピュータのブロックダイアグラム[17]

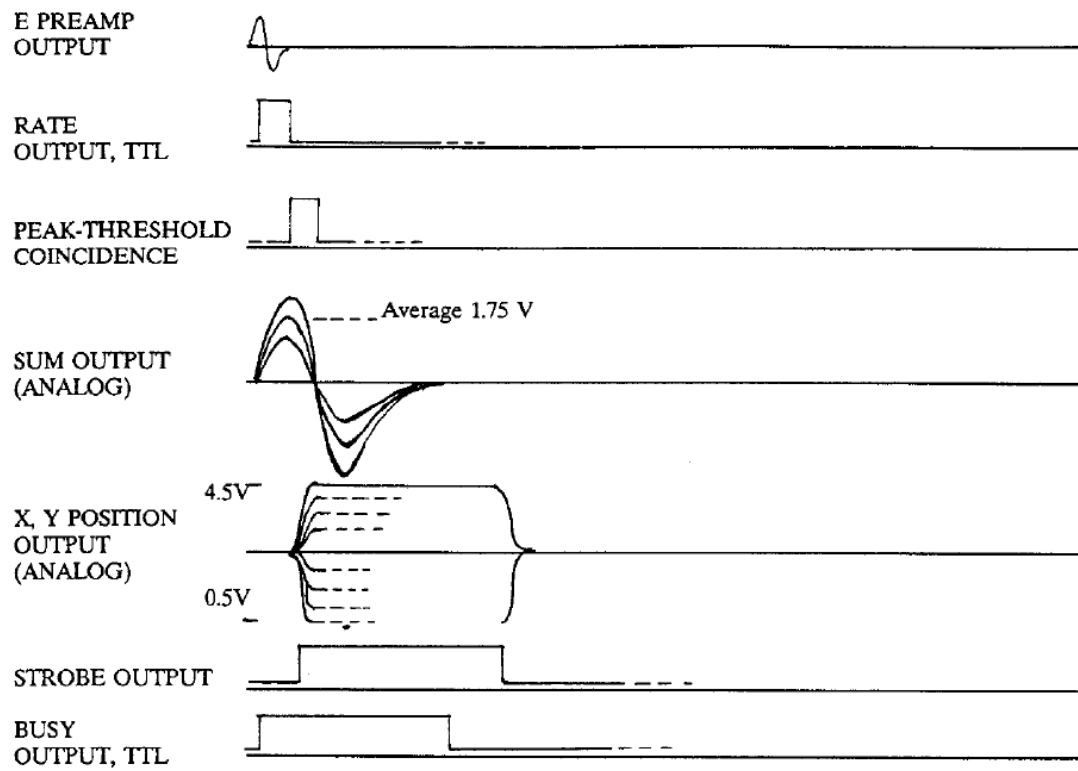


図 5-4 ポジションコンピュータのタイムチャート[17]

5-3 プリアンプ及びポジションコンピュータの波形

プリアンプ及びポジションコンピュータの波形をオシロスコープで観察した結果を示す。図 5-5 に示すのは MCP に 2.3 kV 印加した時の RAE からの信号である。パルス幅は 5 ns であり、振幅は 40mV であることが分かる。この信号をプリアンプの入力としている。

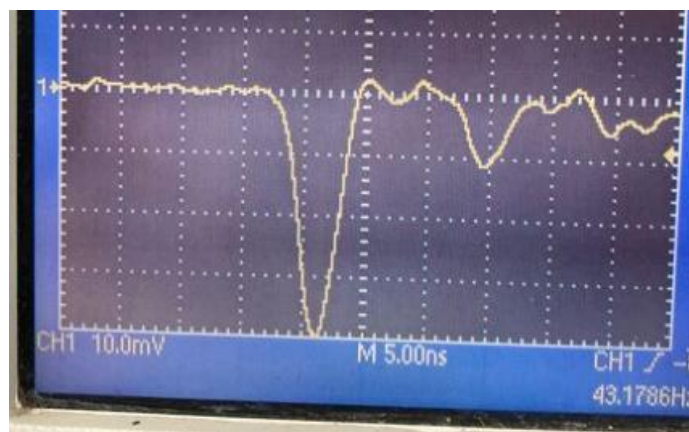


図 5-5 RAE からの信号

図 5-6 に位置敏感検出器、プリアンプ、ポジションコンピュータをアトムプローブに組み込んだ際のプリアンプの出力信号を示す。試料は W を用いており、DC 電圧 2 kV、パルス電圧 1 kV を印加している。黄色の波形が示す Arduino 出力がパルサー駆動タイミングを示しており、白い破線で示す約 2 μ s 後に、青色で示すプリアンプ E 出力に信号が検出されている。この印加電圧条件での W^{3+} の飛行時間とおおむね一致するためこの信号が W^{3+} である。プリアンプ E 出力同様、白い破線のタイミングでそれぞれ水、紫で示されるプリアンプ A 及び B が出力されている。プリアンプ A 及び B は典型的なプリアンプ A-D の出力であり、RAE からの信号を受信すると約 2 μ s のバイポーラパルスを出力する。しかし、パルサー駆動タイミングにプリアンプ A、B 及び E に出力が見られる。これはパルサーを駆動させた際に必ず起きる現象であり、印加されるパルス電圧の大きさに応じてプリアンプ A-D 及び E に現れるパルサーノイズも大きくなる。そのため、パルス電圧を印加してから 2 μ s はデッドタイムとなってしまう。そこで、SD 機能付きのプリアンプを岩田達夫リサーチフェローに提供していただき使用している。そのためこれからの説明でプリアンプが指すのは提供していただいたプリアンプである。なお、回路図と動作及びパルサーノイズの対策に関しては付録に記載している。

図 5-7 は提供していただいたプリアンプをアトムプローブに組み込みノイズ対策を施した時の波形である。試料に W を使い、DC 電圧 5700 V、pulse 電圧 500 V を、検出器に 2.1 kV をそれぞれ印加した時の波形である。この時の W^{3+} の飛行時間の理論値は 1671 ns である。黄色のパルサー駆動タイミングから 1750 ns にイオン信号を見ることができこの信号が W^{3+} である。このようにイオンが来たタイミングでのみ busy、strobe を動作させることがで

きた。

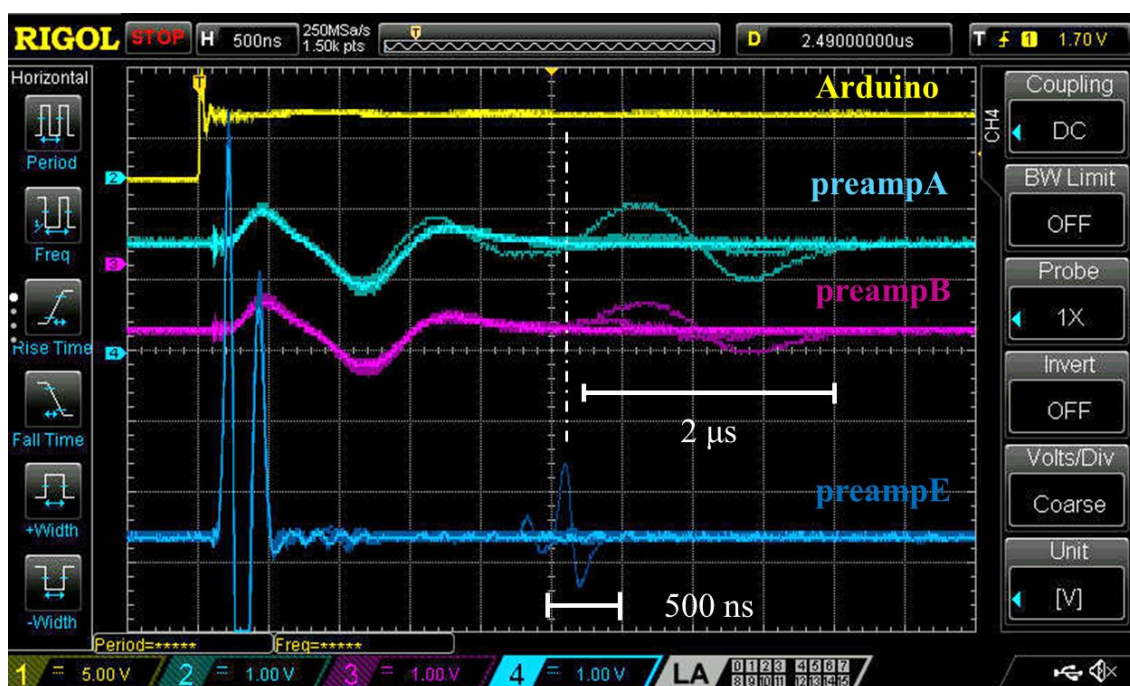


図 5-6 プリアンプからの信号

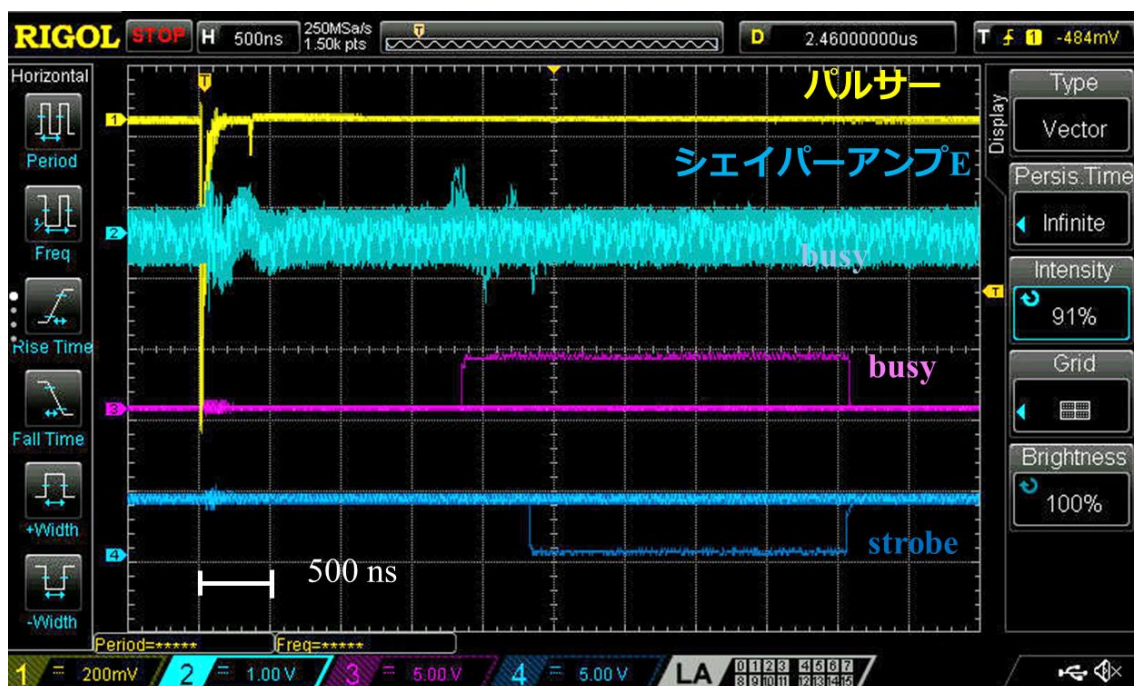


図 5-7 提供していただいたプリアンプをアトムプローブに搭載した時のプリアンプとポジションコンピュータの波形

プリアンプの出力がポジションコンピュータに入力されると位置を計算し、図 5-8 に示すように X 及び Y-Axis と strobe 信号を同時に出力する。それぞれ黄色と水色で表される X 及び Y-Axis は 0.5-4.5 V で出力され、ホールド時間は $4\mu\text{s}$ である。そのため ADC は変換時間 $1\mu\text{s}$ のものを用意し、紫色で示される strobe 信号の立下りをトリガに X 及び Y-Axis を AD 変換している。

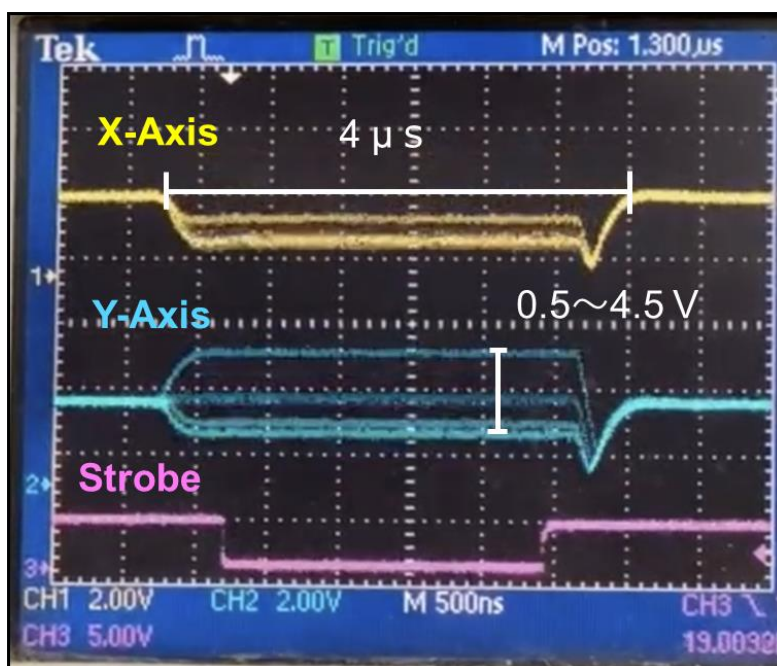


図 5-8 X 及び Y-Axis と strobe

空間分解能を制限するものとして、検出器そのものの分解能、ADC の分解能、そして出力された X 及び Y-Axis の安定性があげられる。検出器の分解能を最大限活かすには、ADC の分解能や、X 及び Y-Axis の出力のブレによる影響が、検出器の分解能より小さくなければならない。検出器の分解能は $100\mu\text{m}$ である。ADC の分解能を 1bit だとすると、1 bit 当たり $68\mu\text{m}$ であるため検出器の分解能より小さい。また、ADC は 1bit 当たり約 5mV に相当する。そのため X 及び Y-Axis の出力のブレは 5mV 以内であるのが望ましい。本来 AD 変換する際出力を何点かとして平均値を出すことが推奨されるが、X 及び Y-Axis のホールド時間が短いため、現状では 1 つの出力に対して 1 点しかとっていない。しかし、図 5-8 に示される X 及び Y-Axis は、ともに出力にぶれはなく安定しているため、問題ないと考えられる。

5-4 マススペクトルと位置情報の表示

前節で示したように、イオン信号に同期した位置情報と飛行時間を一対一対応した状態で取得することができた。本節では、取得した飛行時間から質量電荷比を計算してマススペクトルを表示し、AD コンバータが取得した X 及び Y-Axis を二次元プロットさせた。

図 5-9 に得られた飛行時間から計算された W のマススペクトルを示す。このスペクトルを取る際、全電圧 6.2-6.6 kV を印加しており、パルス電圧の値は 500-600 V まで上昇させている。純 W を蒸発させた際に典型的に検出される W^{3+} と W^{4+} のピークが確認できる。

次に AD コンバータによって取得された X 及び Y-Axis を二次元プロットしたものを図 5-10 に示す。縦軸と横軸は AD 変換されているため値が変わり任意単位としたが、本質的には 0.5~4.5 V の電圧を表している。黒の点で示されるダークカウントは、試料には電圧を印加せず、MCP の暗電流を積算させたものである。ダークカウントが示す円は、有効直径 40 mm の円である MCP の形状を反映したものとなっている。赤い点で示される信号は W 試料に電圧を加え電界蒸発させた際の信号となっており、ダークカウントが示す円に収まるもののみ真の信号として抽出している。

本節で示したマススペクトルと二次元プロットは得られた飛行時間と位置情報を別々に扱ったデータとなるが、先ほど述べた通り、飛行時間と位置情報が一対一対応したデータを取得できるため図 5-11 に示すように、イオン種ごとに二次元プロットを出すことも可能である。この図は図 5-9 に示されるマススペクトルから W^{3+} と W^{4+} を分け、別々に二次元プロットしたものである。このように、酸素エッチングエミッタを二次元アトムプローブ分析した際、純 W と W 酸化物を分けて表示でき、位置による組成の傾向を調べることができるようになった。

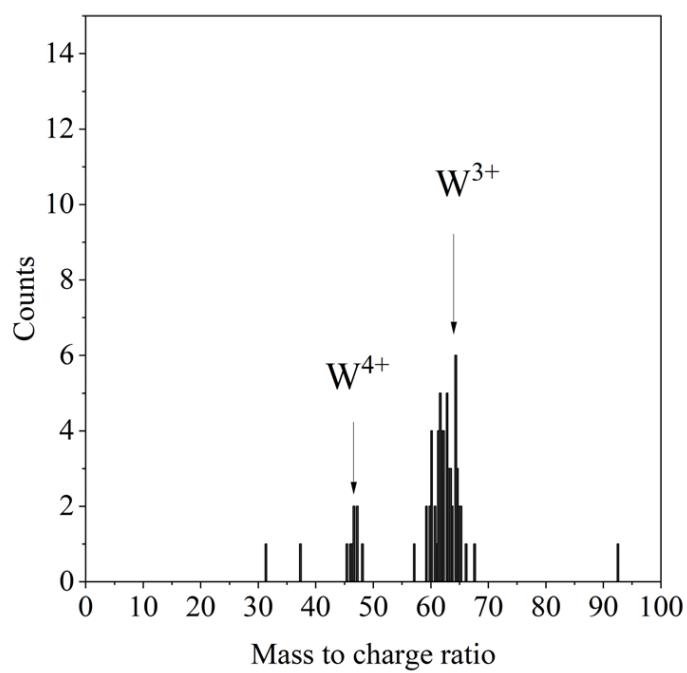


図 5-9 W を二次元アトムプローブ分析した際のマスペクトル

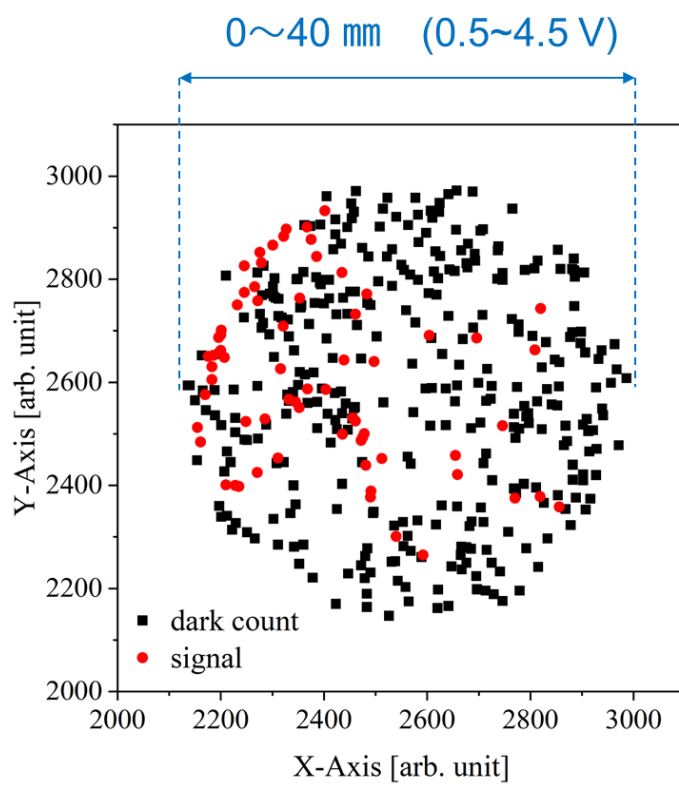


図 5-10 X 及び Y-Axis の二次元プロット

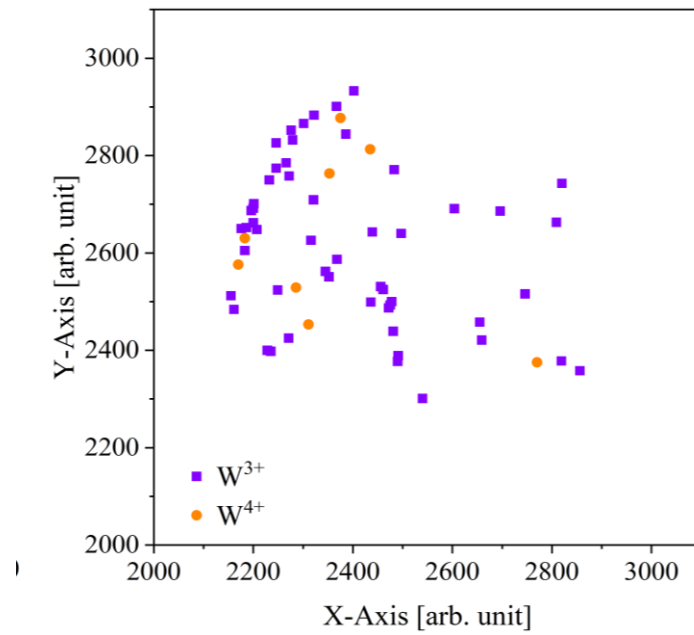


図 5-11 W^{3+} と W^{4+} を分けた二次元プロット

5-5 位置による飛行時間の補正と補正後のマススペクトル

図 5-12 に示すように検出器が球面上であるならば、飛行経路 L は一定であり、そのため同じ質量電荷比イオンの飛行時間 t_1 は一定である。しかし、図 5-13 に示すように位置敏感検出器は板状である。そのため検出器中心までの点線で示される飛行経路 L よりも飛行経路 L' は赤線で示される分だけ長くなる。そのため飛行経路 L' における飛行時間 t' は t_1 よりも長くなる。これでは同じ質量電荷比イオンでも飛行時間が異なってしまう。そこで、得られた位置情報を用いて飛行時間を補正した。

図 5-13 に示すように検出器上のイオン衝突位置 R は X 及び Y 座標を用いて

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (5-3)$$

で表される。この時の飛行経路 L' は次の式で表される

$$L' = \sqrt{R^2 + L^2} \quad (5-4)$$

飛行経路 L' における飛行時間 t' は次の式によって t_1 に補正できる。

$$t' \times \frac{L}{L'} = t_1 \quad (5-5)$$

こうして同じ質量電荷比イオンに飛行時間を、飛行経路によらず一定に補正することができた。最後に、補正した飛行時間を用いて式 2-12 に示す質量電荷比の式を補正した。

$$\frac{m}{n} = \frac{2e (V_{DC} + V_{Pulse}) t'^2}{L^2} = \frac{2e (V_{DC} + V_{Pulse}) t^2}{L'^2} = \frac{2e (V_{DC} + V_{Pulse}) t^2}{X^2 + Y^2 + L^2} \quad (5-6)$$

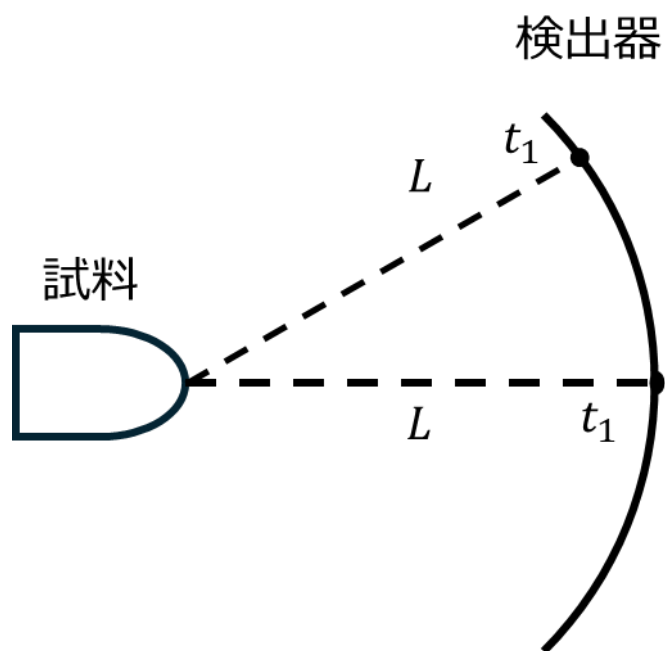


図 5-12 球面上の検出器における飛行時間

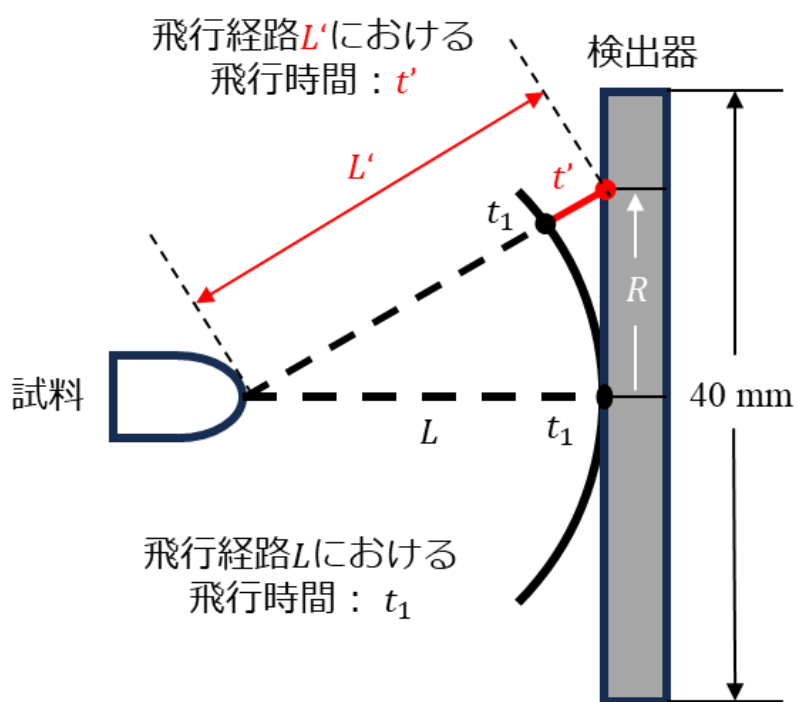


図 5-13 位置敏感検出器における飛行時間

質量電荷比の式を補正した後のマススペクトルを図 5-14 に示す。このスペクトルの W^{3+} に当たるピークを拡大したものが図 5-15 である。カウント数が少ないため、正確なアサインには至っておらず、そのため質量分解能を見積もれていないが、表 3-3 に示す同位体の数に対応する 4 つのピークが確認できる。そのため、同位体分離ができている可能性があり、高い質量分解能が期待できる。

この二次元アトムプローブで酸素エッチングエミッタを分析した際、 W に O が一つついた WO^{3+} の質量電荷比は 66 であり、 W^{3+} のテールと接することが分かる。しかし、質量電荷比 66 には純 W のピークは現れていないことから、質量電荷比 65 は純 W のテールの終わりの部分であると考えられる。そのため、 WO^{3+} のカウント数がある程度取れば現在の状態でも純 W と W 酸化物を分離できる分解能を有していることが分かる。

また、表 3-1 に示す W^{3+} の同位体の質量電荷比は 60-62 までであるのに対し、図 3-3 に示す W^{3+} のマススペクトルは 60-65 と想定より長い。Mayama は二次元アトムプローブでの質量電荷比の補正を行った際、本研究で行った飛行時間の補正に加えて検出器の試料に対する傾きを補正している[18]。検出器の傾きを補正することで同じ質量電荷比イオンの飛行時間のばらつきがさらに小さくなり、マススペクトルに現れるテールが短くなることが期待できる。そうすることで、マススペクトルに現れる W^{3+} の質量電荷比は、理論値である 60-62 に近づき、 W^{3+} と WO^{3+} を完全に分離できる可能性がある。

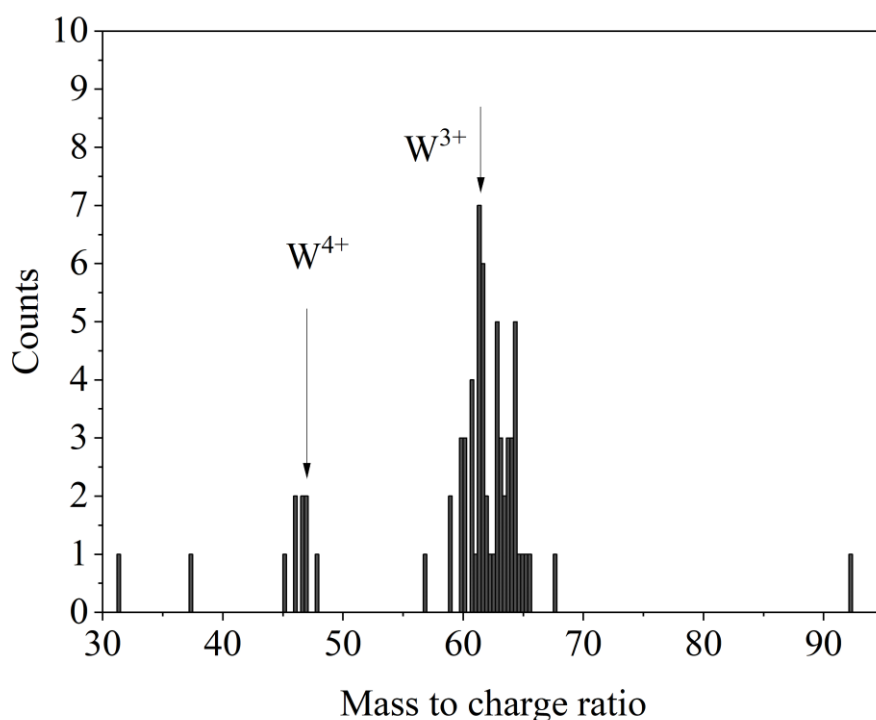


図 5-14 質量電荷比補正後のマススペクトル

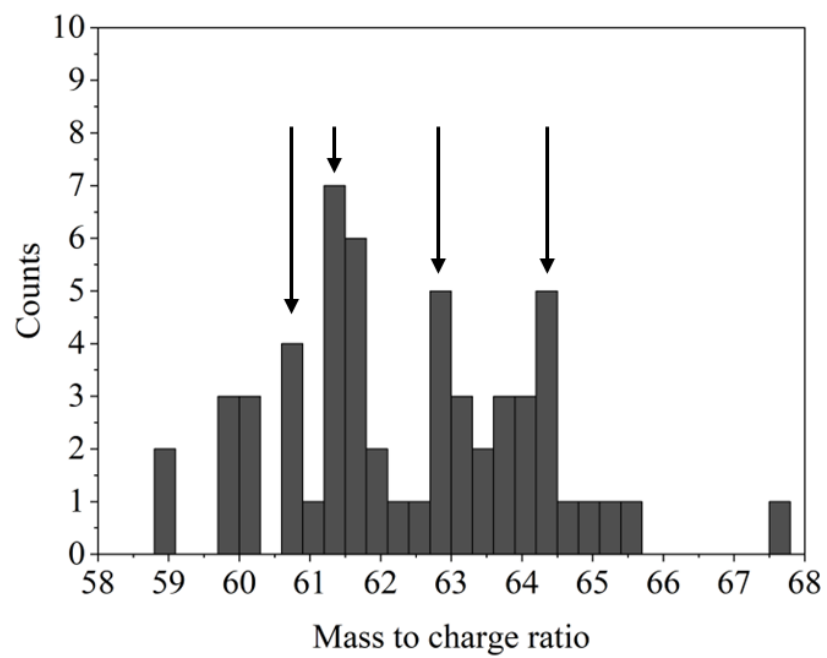


図 5-15 W^{3+} を拡大した補正後のマススペクトル

結論

本研究では、定電界方式と定電圧方式で作製された W tip の組成を一次元パルス電圧型アトムプローブで分析した。また、エッチング中の表面サイトに対する反応生成物の関係を明らかにするため、現有の一次元アトムプローブの検出器を位置敏感検出器に換装した二次元アトムプローブの構築を実施した。

アトムプローブ分析はエミッタ先端軸方向と、軸方向から 2° 傾けた領域の分析を行った。エミッタ先端軸方向の分析はどちらの方式でも純 W のみの検出だった。一方 2° 傾けた領域では、定電界方式では純 W のみの検出だったが、定電圧方式では純 W に加えて W 酸化物が検出された。これらの組成の違いは酸素エッチング中に酸化が起こる領域が異なるためだと考えられる。定電界方式では 1-2-1 項で述べたように、エミッタ先端の原子が蒸発しないように印加電圧を減少させる。それに伴い酸化領域がエミッタ先端から離れる方向に移動したと考えられる。そのため 2° 傾けた際、分析領域に酸化領域が現れなかった。一方定電圧方式では 1-2-2 項に述べたように、印加電圧を変えずにエミッタ先端の原子を蒸発させる。そのため、酸化領域は変化せず、ナノ突起周辺に酸化領域が存在したと考えられる。この定電圧方式での結果は長縄の結果とモデルを支持する結果となった。結果として電界放出や電界イオン化が起こるような高電界領域の組成は純 W であることが分かった。

二次元アトムプローブの構築については、位置情報と飛行時間を同時に取得することができた。それに伴いイオン種ごとに二次元プロットを出すことができ、酸素エッチングエミッタを組成分析した際には純 W と W 酸化物を分けてプロットできるようになった。また、得られた位置情報から同じ質量電荷比イオンが同じ飛行時間になるように補正し、質量分解能の向上を図った。しかし、カウント数不足のため質量分解能を見積もることができなかった。ただ、現在の質量分解能でも純 W と W 酸化物を見分けるのに十分な分解能を有している。また、 W^{3+} のピークを拡大したところ、W の同位体数に対応する 4 つのピークが確認できた。同位体分離ができている可能性があるため高分解能が期待できる。結論として、本研究で構築した二次元アトムプローブは酸素エッチングエミッタを分析するのに十分な性能を有している。

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始熱心なご指導と貴重なご意見を賜った三重大学大学院工学研究科の永井滋一准教授に深く感謝いたします。同研究科の竹田真帆人リサーチフェロー、岩田達夫リサーチフェローには本研究を進めていくにあたり、有益なご意見とご討論をしていただきましたことを深く感謝いたします。加えて岩田達夫リサーチフェローにはプリアンプを提供していただいたことを深く感謝いたします。また、同研究科の佐藤英樹教授、松井龍之介准教授には、本論の査読をしていただくことを深く感謝いたします。

本研究に関して、位置敏感検出器を提供していただいた元東京大学環境安全研究センター教授尾張真則先生には、深く感謝いたします。

本実験に協力していただいた同研究グループの黒田郁弥君、岡本将英君には、多大なサポートをいただいたことを深く感謝いたします。

また、日々苦楽を共にした同研究室の同期である疇地悠雅君、大櫃温人君、宮田啓太郎君、同研究室のメンバーの皆様に深く感謝いたします。在学中における経験や皆様との出会いは、著者の人生において貴重なものとなりました。最後に著者の家族の皆様には、在学中の生活を支援していただきました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] H.W. Fink, IBM J. Res. Dev. **30**, 460 (1986).
- [2] H.S. Kuo, I.S. Hwang, T.Y. Fu, Y.C. Lin, C.C. Chang, and T.T. Tsong, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **4**, 233 (2006).
- [3] E. Rokuta, T. Itagaki, D. Miura, T. Moriyama, T. Ishikawa, B.-L. Cho, T.Y. Fu, T.T. Tsong, and C. Oshima, Appl. Surf. Sci. **251**, 205 (2005).
- [4] E. Rokuta, T. Itagaki, T. Ishikawa, B.-L. Cho, H.-S. Kuo, T. T. Tsong, and C. Oshima, Appl. Surf. Sci. **252**, 3686 (2006).
- [5] T.Y. Fu, Y.C. Lin, H.S. Kuo, I.S. Hwang, and T.T. Tsong, Surf. Sci. **601**, 3992 (2007).
- [6] M. Rezeq, J. Pitters, and R. Wolkow, J. Chem. Phys. **124**, 204716 (2006).
- [7] F. Rahman, J. Onoda, K. Imaizumi, and S. Mizuno, Surf. Sci. **602**, 2128 (2008).
- [8] J. Onoda and S. Mizuno: Appl. Surf. Sci. **257** 8427 (2011).
- [9] 杉浦康史：三重大学工学院研究科電気電子工学専攻修士論文 (2012).
- [10] J. Onoda, S. Mizuno, and H. Ago, Surf. Sci. **604**, 1094 (2010).
- [11] S. Kalbitzer and A. Knoblauch American Institute of Physics rev. Sci. Instrum. **69** 1026 (1998).
- [12] 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 (2013).
- [13] 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 (2016).
- [14] 中村 勝吾, 表面の物理, 協立出版株式会社, pp.40-47, pp.80-84 (1982).
- [15] K. Hono and T. Sakurai, The Japan Society for Precision Engineering. **57**, 1145 (1991).
- [16] 佐藤優樹：三重大学工学部電気電子工学科卒業論文 (2023).
- [17] QUANTAR TECHNOLOGY MODEL2401B POSITION ANALYZER INSTALLATION AND MAINTENANCE MANUAL
- [18] N. Mayama, Y. Kajiwara, S. Mikami, S. Ito, T. Kaneko, T. Iwata, M. Owari, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **7**, 35 (2009).

付録

プリアンプの回路図と動作説明

図 1 にプリアンプの 1 チャンネル分の回路図を示す。水色で囲まれた部分がチャージアンプ、紫がシェイパーアンプ、橙がプリアンプ E 回路を表している。E 回路はチャージアンプの A-D を加算したものを入力としており、A-D 同様シェイパーアンプによって波形整形される。プリアンプ動作確認時の出力波形を図 2 に示す。黄色の波形はイオン衝突タイミングを模したファンクションジェネレータの出力である。チャージアンプ及びシェイパーアンプの出力時間は約 $2 \mu\text{s}$ となっており、シェイパーアンプ E の出力は 500 ns となっている。

図 3 は提供していただいたプリアンプをアトムプローブに搭載し、試料に W を用い、DC 電圧 5700 V 、pulse 電圧 500 V 、検出器に 2.1 kV をそれぞれ印加した時の波形である。この時の W^{3+} の飛行時間の理論値は 1671 ns である。黄色のパルサー駆動タイミングから 1750 ns にイオン信号を見ることができこの信号が W^{3+} である。このタイミングで紫と青の busy と strobe が動作しているが、イオン到着タイミングに加えてパルサー駆動タイミングでも busy と strobe が動作している。そのためチャージアンプの出力時間が $2 \mu\text{s}$ だとイオン信号が到着したタイミングで、未だチャージアンプは出力中であるためパイルアップしてしまう。そこで、図 4 の青で囲まれた箇所に示すようにチャージアンプのフィードバック抵抗を現在の $470 \text{ k}\Omega$ から半分にするべく新たに $470 \text{ k}\Omega$ を追加し、時定数を短くすることで、チャージアンプの出力時間短縮を図った。図 5 に示すようにチャージアンプの出力時間は以前の $2 \mu\text{s}$ の半分の $1 \mu\text{s}$ になっていることが分かる。この時図 4 の紫で示す可変抵抗を調整することでチャージアンプ出力の GND ラインを合わせている。

こうしてイオンが来てもパイルアップが起こらなくなったが、未だパルサー駆動タイミングで busy、strobe が立ち上がってしまう問題は解決できていない。そこで、E 出力の振幅を小さくすることによってパルサーのノイズレベルを busy、strobe の閾値以下にした。図 6 に示すように E 出力とポジションコンピュータ入力間に可変抵抗を挟み、両矢印間の抵抗を小さくすることでポジションコンピュータに入力される E 出力の振幅を小さくした。本文中の図 5-7 は使用した試料、試料及び検出器への印加電圧条件は図 3 と同じであるが、図 6 の可変抵抗を調整した後の波形であり、黄色で示すパルサー駆動タイミングでは紫、青の busy、strobe は動作しないが、 1750 ns 後の W^{3+} 到着タイミングでは動作している。こうしてイオンが来たタイミングでのみ busy、strobe を動作させることに成功したが、印加したパルス電圧の大きくするほどパルサーによるノイズも大きくなるため、現状ではパルス電圧 500 V を大きく超える電圧は印加することができないことに注意が必要である。

三重大学大学院 工学研究科

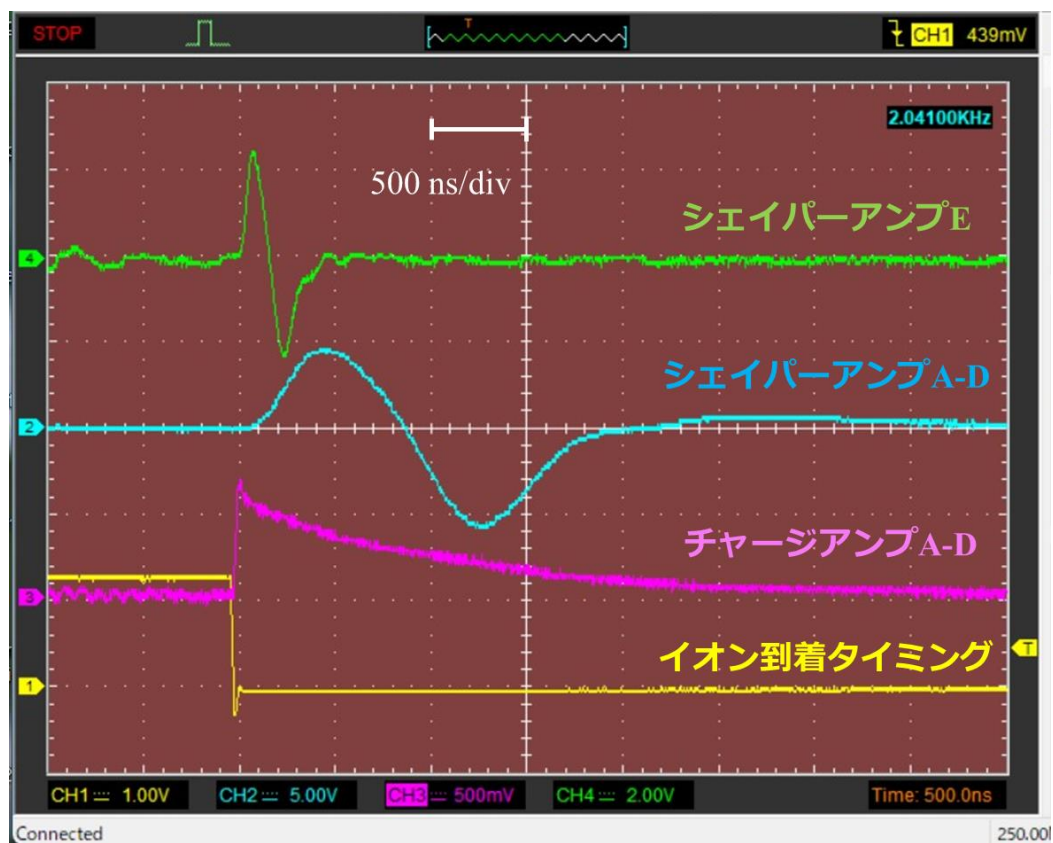


図2 プリアンプの動作確認

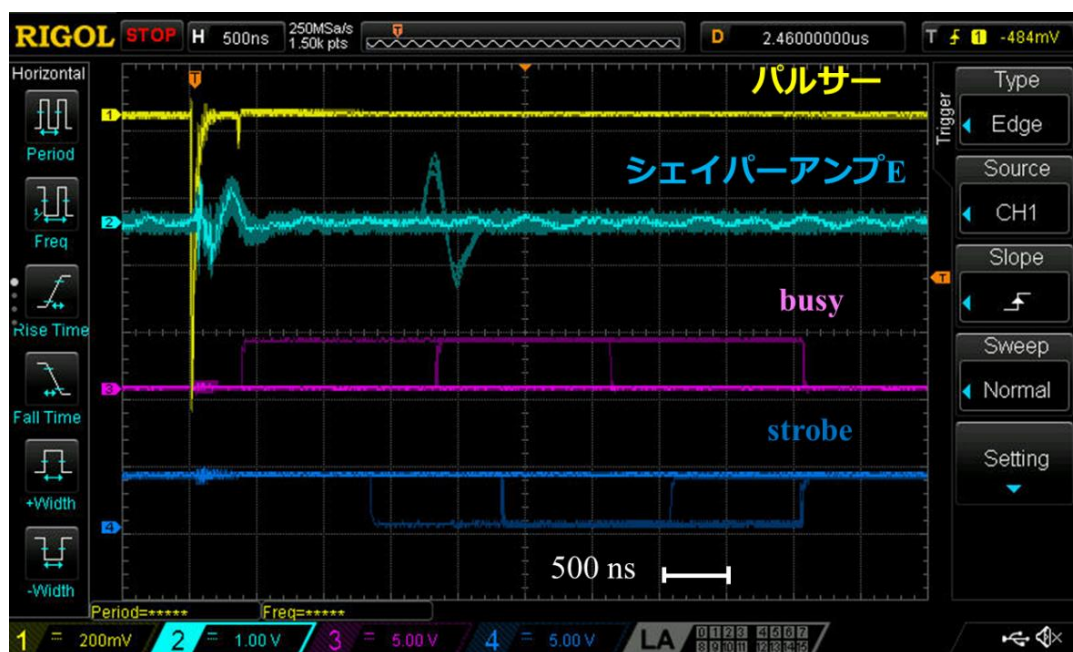


図3 アトムプローブ搭載時のプリアンプとポジションコンピュータの動作

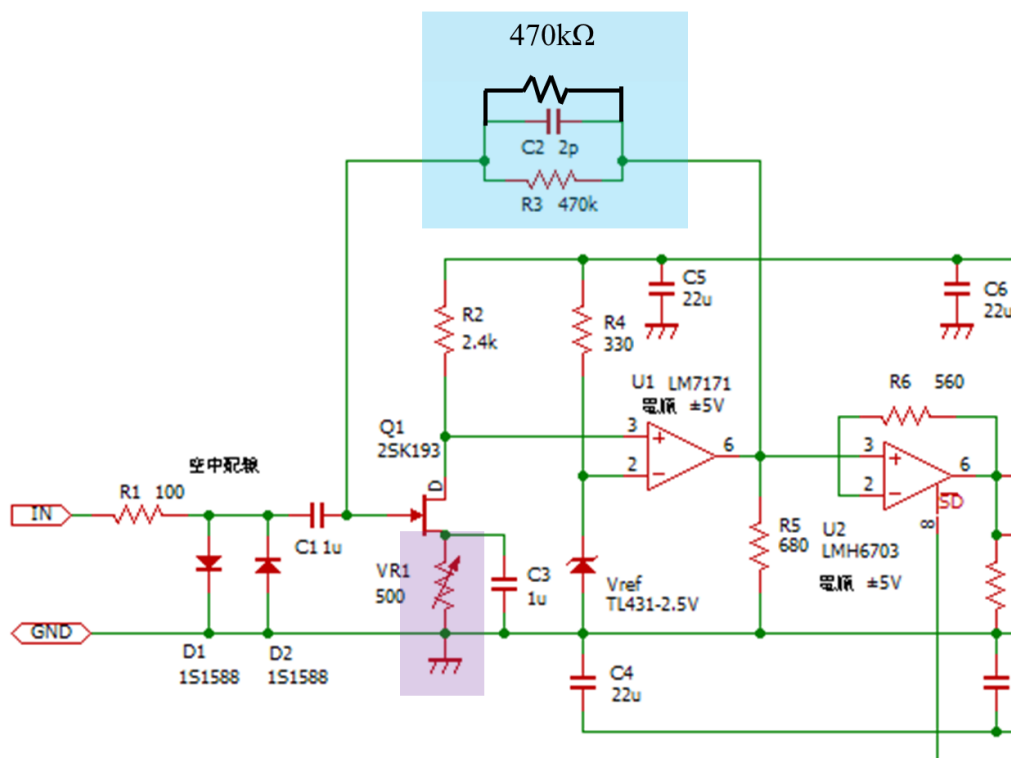


図4 フィードバック抵抗追加したチャージアンプ

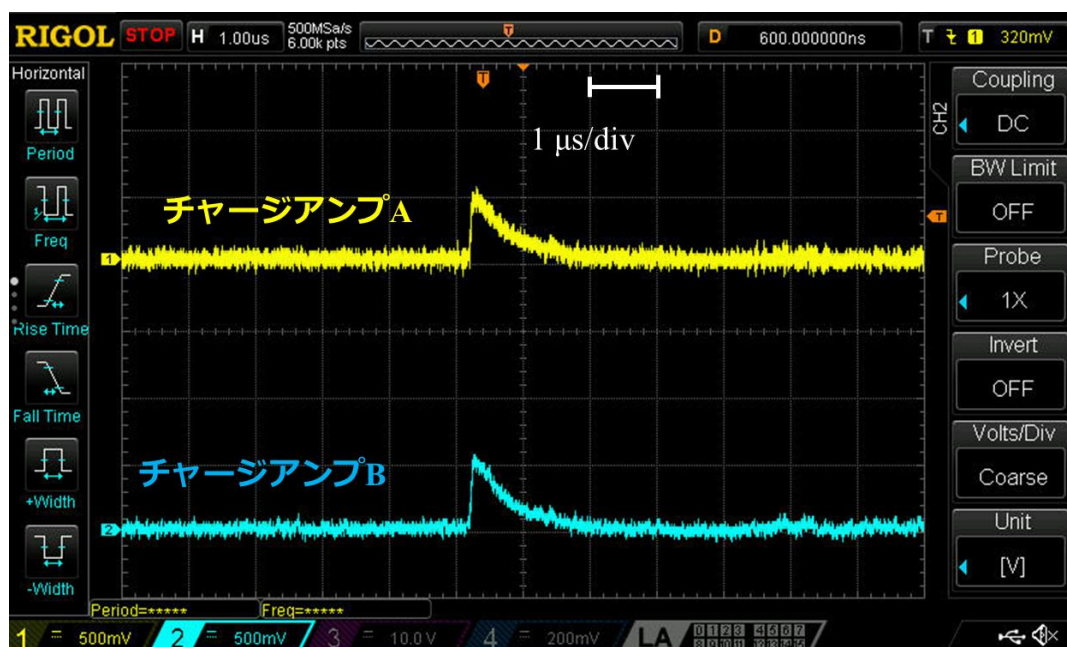


図5 フィードバック抵抗追加後のチャージアンプ出力

シェイパーアンプE

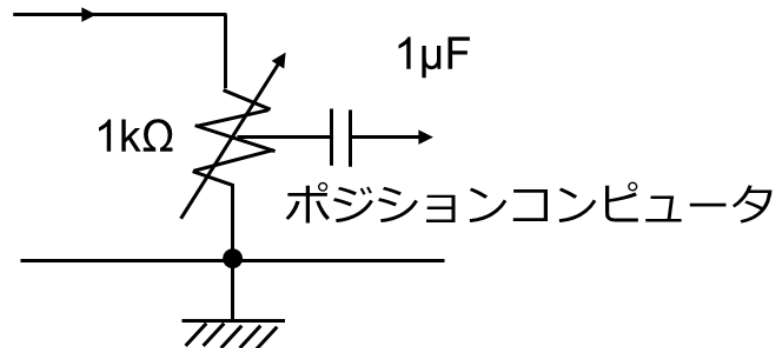


図 6 E 出力調整性回路

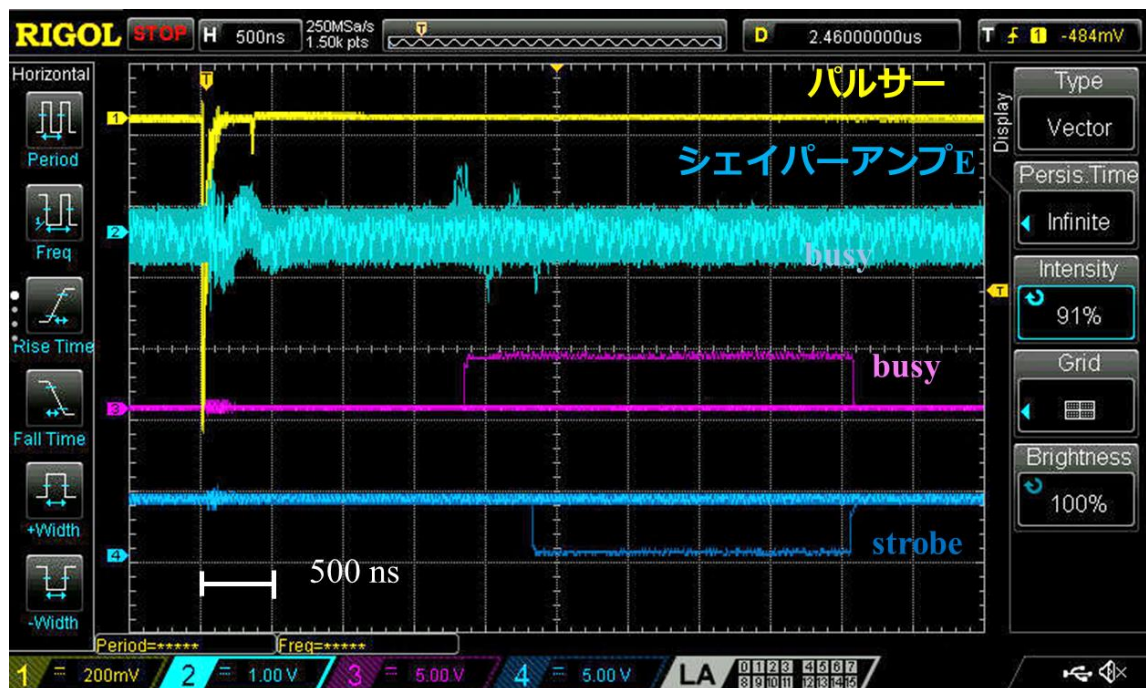


図 5-7 提供していただいたプリアンプをアトムプローブに搭載した時のプリアンプと
ポジションコンピュータの波形