

電界電離型ガスイオンエミッター先端形状の
原子レベル構造制御と希ガスイオン放出特性

平成 20 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

電子材料工学研究室

岸本 芳樹

目次

第1章 序論	1
第2章 理論	4
2-1 電界放出顕微鏡法	4
2-1-1 電界放出の理論 Fowler-Nordheim 方程式	4
2-1-2 電界放出顕微鏡の倍率と分解能	9
2-2 電界イオン顕微鏡法	12
2-2-1 電界電離現象	12
2-2-2 電界イオン顕微鏡の原理	14
2-2-2 電界イオン顕微鏡法の倍率、分解能および表面原子構造観察	16
2-2-3 電界蒸発現象	21
2-2-4 電界電離現象によってエミッターから放出されるイオン電流	25
第3章 実験装置の構造および実験手順	26
3-1 電界電離イオンエミッター評価装置	26
3-2 タングステンエミッターの作製	29
3-3 実験手順	32
第4章 リモルディング処理によるナノ構造の作製と原子レベル制御	33
4-1 W<100>エミッター先端の酸素雰囲気中におけるナノ構造体の構造制御 とイオン放出特性	35
4-2 W<111>エミッター先端の超高真空中におけるナノ構造体の構造制御と イオン放出特性	39
4-3 まとめ	44
第5章 W<111>エミッターナノ構造体からの希ガスイオン放出電流特性	45
5-1 He、Ar イオン放出電流のエミッター温度特性	45
5-2 He、Ar イオン放出電流のガス導入圧力特性	49
5-3 He、Ar イオン放出電流の安定性	51
5-4 エミッターのシャンク形状によるイオン放出電流特性	56
5-5 まとめ	61
第6章 結論	62
参考文献	63
謝辞	65

第1章 序論

集束イオンビーム(FIB)装置は、見る、削る、付けるといった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。これら 3 つの機能の組み合わせにより半導体の配線変更、フォトマスクの修正、走査電子顕微鏡(SEM)や透過電子顕微鏡(TEM)の試料作製などの超微細加工に用いられ、今日のナノテクノロジーを支える重要なツールとなっている。現在の一般的な FIB システムはガリウム液体金属イオン源(Ga-LMIS)を使用している。この Ga-LMIS は針状の先端に液体状の金属表面に強電界が印加されると、液体表面は液体の表面張力による応力と電界による応力の大小関係によってその状態が変化し、テイラーコーンと呼ばれる微小な円錐形状を形成する。その先端から電界蒸発した Ga イオンがイオンビームとなる。これらのことから Ga-LMIS FIB システムは構造が簡単で点光源が得られる特徴がある。しかし Ga-LMIS はエッチング加工時において、Ga イオンビームによる試料内部への Ga 汚染が問題視されている。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ガス電界電離型イオン源(GFIS)の搭載が求められている。

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って正イオンとなり放出され、これをイオンビームとして利用するイオン源である。イオン化領域がエミッター先端の極めて狭い範囲に限られ、イオンビームのエネルギー幅が小さいので、最も細く絞ることができる可能性があるイオン源と考えられている。また、針状金属表面先端でイオン化したガス分子は表面原子を反映しており、対向電極に蛍光板やマイクロチャンネルプレート(MCP)を使用することで、原子配列を観察することができる。これを電界イオン顕微鏡法(FIM)と言う。従来の GFIS は FIM 観察を目的としたエミッターを使用しているため、放出電流は 1 原子あたり 10^{-16}A と非常に小さく、またビーム開き角も数 10° と大きい。

表 1.1 に LMIS と GFIS の放射角電流密度とイオン種および特徴・問題点¹⁾を示す。GFIS はイオン種に希ガスを使用することによって、LMIS で問題であった試料汚染がなくなり、またイオン種を変えることで、He は走査イオン顕微鏡、Ar や Kr はエッチング、デポジション機能と使い分けが可能である。しかし、GFIS は高輝度ではあるものの Ga-LMIS と比較して放出電流が小さいという問題点がある。そのため、エミッション電流を増大させるためにエミッター先端を原子レベルで先鋭化する研究が、電子源やイオン源応用に関わらず盛んに行われている²⁾⁻¹²⁾。

電子源応用として、Gomer は半球状エミッター上の先端部に微小な突起が静電レンズ効果を引き起こし、ビームが集束され増加することを示した²⁾。Binh らは高温・高電界処理を行う表面融解法による Nano-Tip と呼ばれる微小突起構造を形成させる方法³⁾、Nagaoka らは残留ガスが吸着したエミッターに負電圧を印加して先鋭化する Field-Enhanced Diffusion Growth (FDG) Nano-tip を作製する方法⁴⁾が報告されてきた。また Fu らは、真空蒸着法によって W<111>エミッター先端上に Pd、Pt などの貴金属を堆積させ、真空中において 1000 K で熱処理することによって W(211)面がファセット化し先端にピラミッド構造が形成され、単原子終端された Single Atom Tip (SAT)を作製する方法⁵⁾を報告している。Kuo らは、真空蒸着法を電析堆積法に置き換えることで、試料準備の方法を簡略化した W<111>SAT の作製⁶⁾に成功している。他にも、W エミッター先端をガスによってエッチングし、原子レベルで先鋭化させる電界誘起窒素エッチング法⁷⁾や電界誘起酸素エッチング法⁸⁾が見出されている。

イオン源応用として、Kuo らは、W<111>SAT を GFIS 用エミッターとして単原子先端から放出されるイオン電流特性を報告した⁹⁾。Kalbizer らは、Supertip と呼ばれる、W<111>先端に微小突起構造を形成させる方法を見出し、またそのエミッターを GFIS として利用するために、電圧電流特性および最適操作条件などを報告した¹⁰⁾⁻¹²⁾。

次世代GFIS用エミッターの搭載を目指して、本研究ではエミッター金属材料に単結晶タングステンを用いて、この先端に原子レベルで制御されたナノ構造を作製することでイオン放出電流を改善すると共に、He、Arに対する最適動作条件(エミッター温度、ガス圧、電界強度)を調べることを目的としている。

本論文は6章から構成されており、第2章では電界放出現象、電界放出顕微鏡法および電界電離現象、電界イオン顕微鏡法について述べる。そして第3章では本実験で使用した装置、エミッター試料の作製方法および実験手順について述べる。

第4章では、エミッター先端結晶面がビルドアップすることが知られている2つの方法により先端部にナノ構造体の形成を試みた。そして形成されたナノ構造を電界放出顕微鏡法(FEM)および原子分解能を有する電界イオン顕微鏡法(FIM)を用いて観察すると共に、イオン電流特性を評価した。

第5章では、FIBに搭載するために重要な知見となる、ナノ構造体から放出されたHe、Arに対するイオン放出電流のエミッター温度、ガス導入圧力特性、安定性、またエミッター形状が与える影響について調べた。

最後に本研究の結論を第6章で述べる。

表 1.1 GFIS と LMIS の比較 ¹⁾

	電流放出特性	イオン種	特徴・問題点
LMIS	放射角電流密度 10～60 $\mu\text{A/sr}$	金属元素 (Ga^+)	放出電流が大きい 金属イオンによる試料汚染
GFIS	10^{-16} A/atom ビーム開き角 数 10°	気体元素 (He^+, Ar^+)	試料汚染なし 放出電流が小さい 機能によってガス種の切換えが必要

第2章 理論

2-1 電界放出顕微鏡法

2-1-1 電界放出の理論¹³⁾

強電界を印加した金属表面から真空中への電界電子放出^{*}を記述した Fowler-Nordheim (F-N) 理論は、次の4つの仮定に基づいている。

- ① 金属の温度は0 K である。
- ② 金属内部では自由電子近似が成り立つ。
- ③ 金属表面は滑らかな平面である。
- ④ 真空側の表面近傍のポテンシャル障壁は、鏡像力ポテンシャルと印加電界 E によるポテンシャルとの和で表される。

図 2-1 は電子の一次元ポテンシャルエネルギー $V(x)$ を、表面からの距離 x の関数として示している。ここで仕事関数 Φ は、無限に広い金属平面内のフェルミ一準位にある電子を真空準位まで励起するために必要なエネルギーである。 $V(x)$ は次式のように書くことができる。

$$V(x) = V_p \quad (x < 0) \quad (2.1.1)$$

$$V(x) = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - eFx \quad (x > 0) \quad (2.1.2)$$

ここで、 V_p は金属内部の電子がもつポテンシャルエネルギー、 e は素電荷である。また、真空準位を $V(x) = 0$ とする。F-N 理論は図 2-1 中の一次元障壁を通しての電子のトンネリングに基づいている。電子の運動量の x 方向成分を p_x 、電子の質量を m_e とすると、電子のエミッター表面に対して法線方向(x 方向)のエネルギー W は

$$W = \frac{p_x^2}{2m_e} + V(x) \quad (2.1.3)$$

となる。ここで、電子のポテンシャル障壁の透過確率は W によってのみ決定されると仮定する。

Fowler-Nordheim の式(F-N 式)は電流密度 J 、電界強度 F 、仕事関数 Φ の間の関係を与える。金属内部から真空中へトンネルする、 $W \sim W+dW$ の範囲のエネルギーをもった電子の個数は normal energy distribution と呼ばれ次式で表される。

$$P(W)dW = N(W)D(W)dW \quad (2.1.4)$$

* 通常、電界放出は強電界による固体表面からの電子が放出されることを言う。それとは逆に、固体表面へ気体原子または分子が電子を失ってイオン化することを電界イオン化と呼ぶ。

ここで $N(W)dW$ は、単位時間あたりに $W \sim W+dW$ の範囲のエネルギーをもった電子が x 軸に垂直な単位面積に入射する個数で供給関数と呼ばれる。また、 $D(W)$ は障壁の透過確率である。

F-N 式は(2.1.4)式を W の全範囲について積分することにより得ることができる。

$$J = e \int_{V_p}^{\infty} P(W) dW \quad (2.1.5)$$

供給関数はフェルミ・ディラック分布関数より導かれる。

$$N(W)dW = \frac{4\pi m_e kT}{h^3} \ln \left\{ 1 + \exp \left(-\frac{W - \Phi}{kT} \right) \right\} dW \quad (2.1.6)$$

ただし、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 h はプランク定数である。 T が小さいときには $|(W - \Phi)/kT| \gg 1$ となり、 $W \leq \Phi$ ならば、

$$kT \ln \left\{ 1 + \exp \left(-\frac{W - \Phi}{kT} \right) \right\} = \Phi - W \quad (2.1.7)$$

となる。

障壁の透過確率 $D(W)$ は(2.1.2)式で与えられるポテンシャルエネルギー $V(x)$ を用いてシュレディンガー方程式を解くことにより求めることができる。 $W \ll V_{\max}(x)$ のもとで WKB 近似を適用すると次の式が得られる。

$$D(W) = \exp \left\{ -\frac{4(2m_e |W|^3)^{1/2}}{3\hbar e F} f(y^*) \right\} \quad (2.1.8)$$

ここで、

$$f(y^*) = 2^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 + (1 - y^{*2})^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \left[E(k) - \left\{ 1 - (1 - y^{*2})^{\frac{1}{2}} \right\} K(k) \right] \quad (2.1.9)$$

$$k^2 = \frac{2(1 - y^{*2})^{\frac{1}{2}}}{1 + (1 - y^{*2})^{\frac{1}{2}}} \quad (2.1.10)$$

$$y^* = \frac{(e^3 F)^{\frac{1}{2}}}{|W|} \quad (2.1.11)$$

また $K(k)$ 、 $E(k)$ はそれぞれ第一種、第二種完全楕円積分である。障壁を通り抜けた電子はすべてフェルミ準位近傍から生じるので、(2.1.8)式中の指数部を $w = \Phi$ の周りでべき級数に展開した形に書くことができる。最初の二項のみをとると、

$$D(W) = \exp\left(-c + \frac{W - \Phi}{d}\right) \quad (2.1.12)$$

ただし、

$$c = \frac{4(2m_e \Phi^3)^{\frac{1}{2}}}{3\hbar e F} f(y) \quad (2.1.13)$$

$$d = \frac{\hbar e F}{2(2m_e \Phi)^{\frac{1}{2}} t(y)} \quad (2.1.14)$$

$$t(y) = f(y) - \frac{2}{3}y \left\{ \frac{df(y)}{dy} \right\} \quad (2.1.15)$$

である。また、(2.1.11)式を次のように置き換える。

$$y = \frac{(e^3 F)^{\frac{1}{2}}}{\Phi} \quad (2.1.16)$$

(2.1.6)、(2.1.12)式を(2.1.4)式に代入すると次の式が得られる。

$$P(W)dW = \frac{4\pi m_e (\Phi - W)}{h^3} \exp\left(-c + \frac{W - \Phi}{d}\right) dW \quad (2.1.17)$$

この式を(2.1.5)式に代入すると、

$$J = \frac{e^3 F^2}{8\pi \hbar \Phi t^2(y)} \exp\left\{-\frac{4(2m_e)^{\frac{1}{2}} \Phi^{\frac{3}{2}}}{3\hbar e F} f(y)\right\} \quad (2.1.18)$$

となる。電流密度 J を A/cm^2 、電界強度 F を V/cm 、仕事関数 Φ を eV で表し、 e 、 \hbar 、 m_e の値を代入すると次式が得られる。

Fowler-Nordheim 方程式

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{F^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left\{-6.83 \times 10^7 \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{F} f(y)\right\} \quad (2.1.19)$$

実際の電界放出の実験では、放出電流 $I_e[A]$ がエミッターと対向電極間の電位差 $V[V]$ の関数として測定される。これらの量は J 、 F を用いて

$$I_e = JA \quad (2.1.20)$$

$$F = \beta V \quad (2.1.21)$$

と表される。ここで、 $A[cm^2]$ は電子放出面積、 $\beta[1/cm]$ はエミッター形状により決まる幾何学的因子であり、電界増強因子(field enhancement factor)と呼ばれる。

(2.1.20)式および(2.1.21)式を(2.1.19)式に代入すると次式を得る。

$$I_e = 1.54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 V^2 A}{\Phi t^2(y)} \exp \left\{ -6.83 \times 10^7 \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta V} f(y) \right\} \quad (2.1.22)$$

この式の両辺を V^2 で割り、さらに両辺の自然対数をとると

$$\ln \frac{I_e}{V^2} = \ln \left\{ 1.54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 A}{\Phi t^2(y)} \right\} - 6.83 \times 10^7 \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta V} f(y) \quad (2.1.23)$$

となる。また、表面の吸着の影響などを考慮すると(2.1.23)式は次式のようにになる。

$$\ln \frac{I_e}{V^2} = \ln \left\{ 1.54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 A}{\Phi t^2(y)} \right\} - 2.97 \times 10^7 \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta V} f(y) \quad (2.1.24)$$

ここで、縦軸に $\ln(I/V^2)$ 、横軸に $10^4/V$ をとりプロットしたものを Fowler-Nordheim Plot (F-N プロット) と呼ぶ。 Φ 、 β および A が V に無関係に一定であるとき、(2.1.24) 式から F-N プロットの傾き m および y 切片 q は次式のようにになる。

$$m = -2.97 \times 10^3 \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta} s(y) \quad (2.1.25)$$

$$q = \log \left\{ 1.54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 A}{\Phi t^2(y)} \right\} \quad (2.1.26)$$

ただし、

$$s(y) = f(y) - \frac{y}{2} \left\{ \frac{df(y)}{dy} \right\} \quad (2.1.27)$$

である。鏡像力を無視し、Fowler-Nordheim 理論を簡略化すると、 $s(y)=1$ となる。

すなわち、 Φ 、 β 、 A のうちのどれか 1 つが既に知られているエミッターを用いて電界放出実験を行うことで、得られた F-N プロットの傾きと切片から残りの 2 つの未知量を求めることができる。

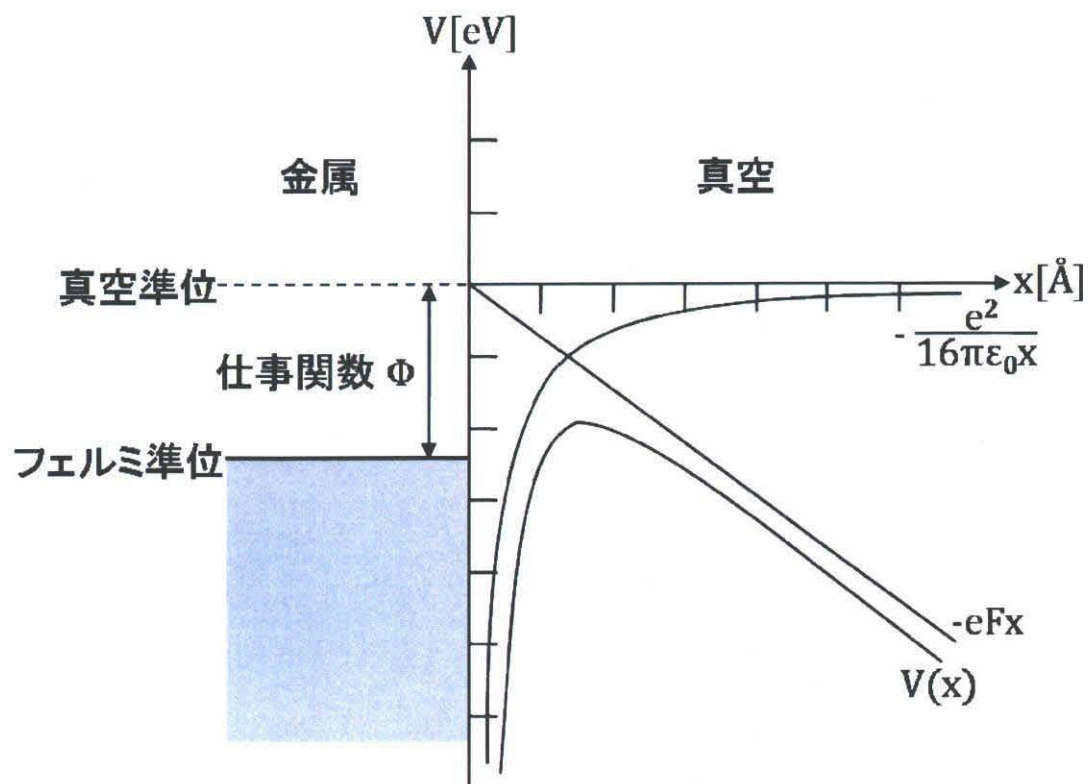


図 2-1 負電界の作用する金属表面近傍のポテンシャル分布

2-1-2 電界放出顕微鏡の倍率と分解能²⁾

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

$$\beta = \frac{1}{kr} \quad (2.1.27)$$

とすると(2.1.21)式から次式で与えられる。

$$F = \frac{V}{kr} \quad (2.1.28)$$

ここで、 V/r はエミッター形状が球であるときの表面電界である。 k は形状因子 (geometric factor) と呼ばれ、実際のエミッターに存在するシャンク (shank) のための補正因子であり、先端において $k \approx 5$ である。この式は、先端曲率半径が数 100 nm の針状エミッターに数 kV の電圧を印加することで電界放出に要する電界が得られることを示している。

針状エミッターに対面する陽極として蛍光スクリーンを用いることで、エミッター先端の電子放出サイトの拡大像を得る方法が電界放出顕微鏡法 (Field Emission Microscopy: FEM) である。この模式図と典型的な FEM 像を図 2-2 に示す。もしエミッターと蛍光スクリーンが同心球であれば、電気力線はエミッターから放射状に広がっていく。エミッター表面から放出された電子の運動エネルギーは十分小さいので、電子はその電気力線に沿って放射状に加速される。蛍光スクリーンに電子が衝突すると、各結晶面の仕事関数の差による放出電子の密度分布を反映した明暗をもつ拡大像が得られる。図 2-2 では $W<111>$ エミッターの三回対称性を反映した FEM 像である。エミッター先端曲率の中心から蛍光スクリーンまでの距離を R とすると、この像の倍率は R/r となる。エミッターのシャンクは、先端の電界を減少するだけでなく、電気力線をエミッターの軸方向に圧縮する。そのため倍率は次式で与えられる。

$$\eta = \frac{R}{\rho r} \quad (2.1.29)$$

ここで、 ρ は電気力線の圧縮因子 (compression factor) と呼ばれ、一般的なエミッターにおいては $\rho \approx 1.5$ である。

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

られる。

$$\delta = 2.62 \times 10^{-4} \rho r^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{1.16}{\rho V^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{k\alpha\Phi^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1.30)$$

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

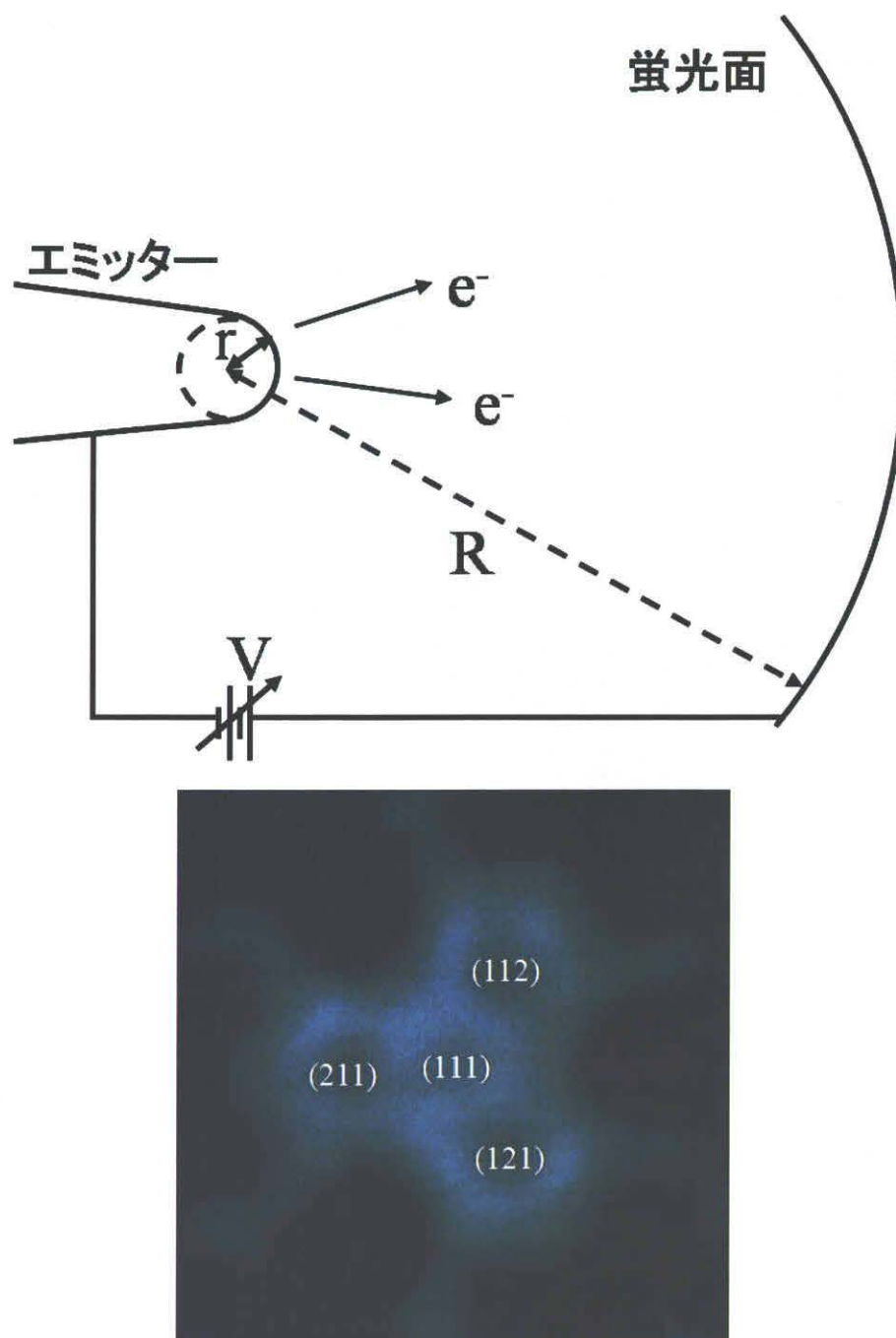


図 2-2 FEM の模式図と蛍光面に投影された典型的な FEM 像。蛍光面に対してエミッターに負電界をかけることによって電界放出し、放出された電子は電気力線に沿って蛍光面に拡大投影される。放出電子の密度分布を反映した明暗が観察され、三回対称性を持つので中心は(111)面である。

2-2 電界イオン顕微鏡法

2-2-1 電界電離現象^{14),15)}

物質の表面から外側に向かう方向に電界がかけられた場合、分子(原子)が表面近傍に近づいた時イオン化の確率は大きくなる。図 2-3 に示すように金属を例として考えると、電界によって引き寄せられた分子が金属表面近傍に存在すると、分子中の電子は一定電界とイオン核により作られたポテンシャル障壁をトンネルして空間中(真空中)に飛び出てゆく場合より、金属中の許された状態にトンネルして飛び込む場合の確率のほうが大きくなる。分子が金属に近づくほど、分子のイオン化確率は大きくなるが、ある距離以上近づくと分子内の電子が金属電子に占有されているフェルミ準位以下となり、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 $x = z_c$ は分子のイオン化エネルギーを I とすると、ほぼ $z_c = (I - \Phi)/eF$ で与えられる。 z_c において電子が金属中に透過する確率は WKB 近似により求めると、

$$D(z_c) = \exp \left\{ -4.55 \times \frac{10^7 (I - \Delta V)^{1/2} (I - \Phi)}{F} \right\} \quad (2.2.1)$$

となる。ここで 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、 $\Delta V = 2(e^3 F)^{1/2} = 7.60 \times 10^{-4} F^{1/2}$ と表せる。分子のイオン化に対する寿命 τ は電子が障壁に衝突する回数 ν と障壁を通過する確率 D の積で与えられる。半球状タングステンエミッター表面に He が入射する場合、臨界距離 z_c は約 4.6 Å で、 z_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 $1.8 \times 10^{-14} \text{ sec}$ となる。

電界電離現象を利用して原子の配列を直接蛍光面に投影する方法が電界イオン顕微鏡法(Field Ion Microscopy : FIM)であり、次節で述べる。

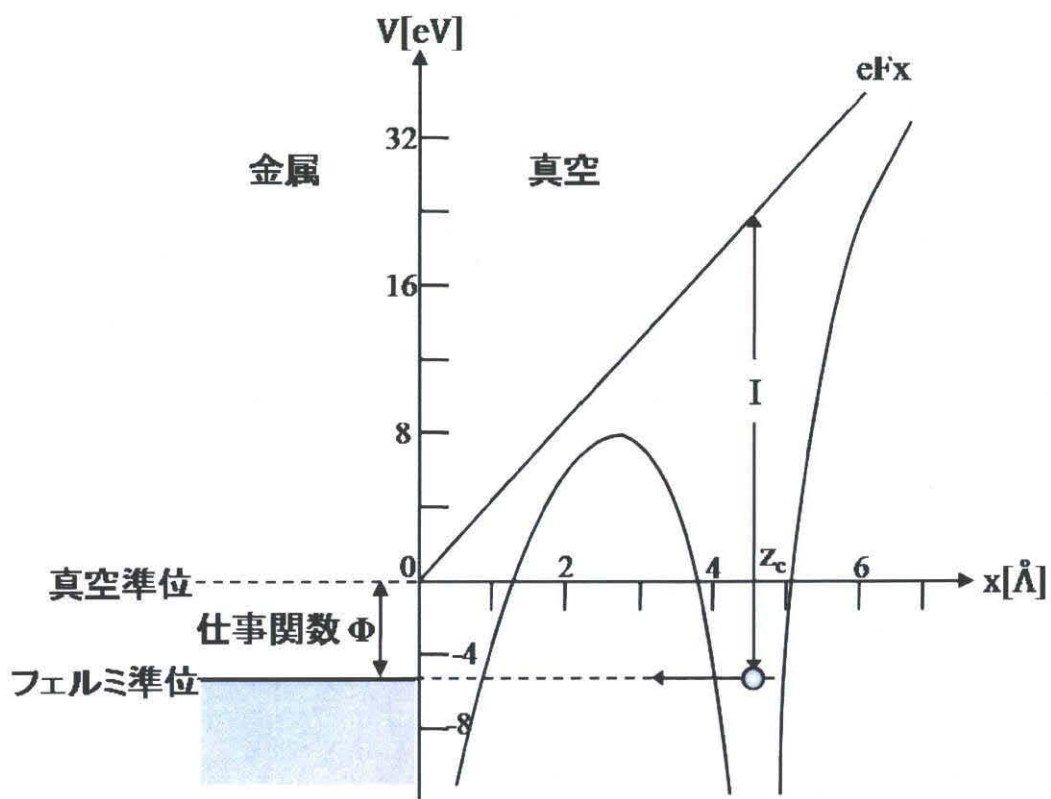


図 2-3 正電界の作用する金属表面に入射した He が電界電離する場合のポテンシャル分布。

2-2-2 電界イオン顕微鏡の原理¹⁶⁾

2-2-1 で述べたように針状の金属エミッターの先端に正の強電界(20~45 V/nm)を印加した時、そこに入射した希ガス原子は金属表面で電離し陽イオンとなって再放出される電界イオン化現象を引き起こす。この現象を利用してエミッター先端の原子配列の拡大像を得る方法が FIM である。その機構を図 2-4 に示す。正の強電界がかかっているエミッター表面原子のうち、突出原子の外側には、最も強い電界が存在する。突出原子上、約 6 Å の離れた所にはイオン化確率の最も高い領域があり、小円盤状をしているのでイオン化ディスクと呼ばれている。エミッター先端に近づいてくる希ガス原子(例えば He)は常温での運動エネルギーと、強電界において分極したことによる引力で生じる運動エネルギーとの和の運動エネルギーをもってエミッター表面に衝突する。衝突した He 原子は一旦跳ね返るが、また強電界に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。エミッターは極低温(~20 K)に冷却されているので、He 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。そしてこのイオン化ディスクに捕捉されると、電界イオン化し、自身は正イオンとなり、正の高電圧の印加されているエミッターに反発されて対向電極の蛍光スクリーン方向に再放出される。再放出されるイオンは初速度が 0 に近いので電界方向に加速された後も速度の分散が小さく、しかも電界イオン化は表面原子の直上の限られた領域で選択的に起こるので蛍光面にはエミッター先端の原子配列を示す分解能の高い像が拡大投影される。

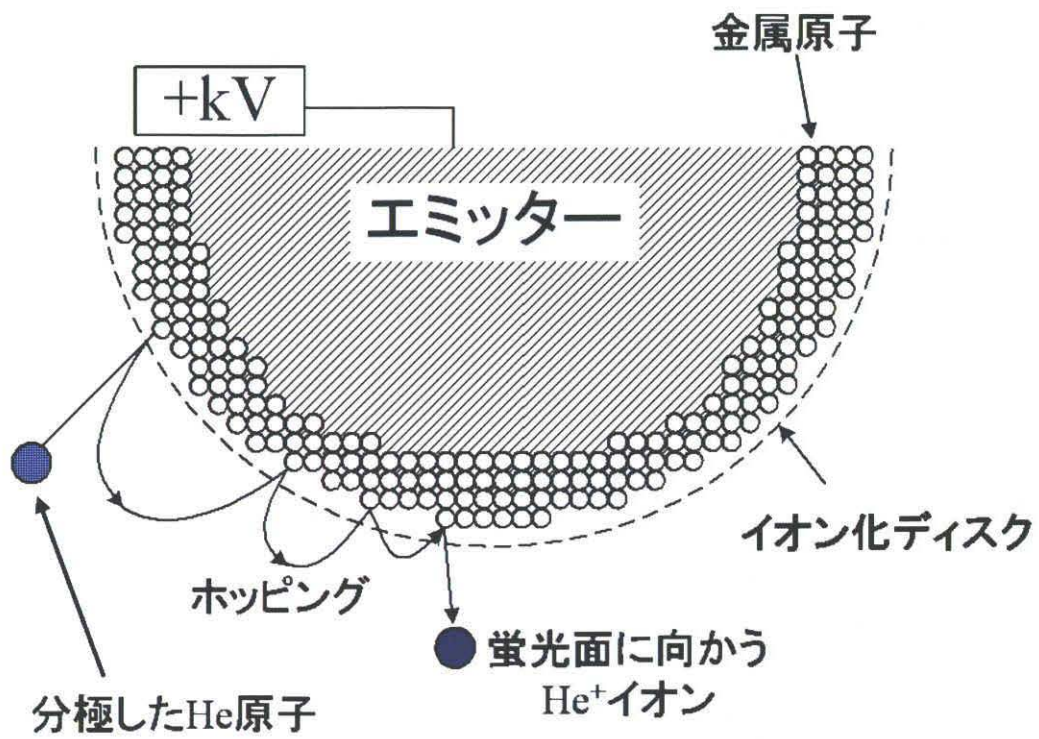


図 2-4 電界イオン顕微鏡法の機構

2-2-2 電界イオン顕微鏡法の倍率、分解能および表面原子構造観察¹⁴⁾⁻¹⁶⁾

FIM の倍率は FEM の倍率と同様に $\eta \doteq R/pr$ (R : 蛍光面試料間距離, r : エミッター半径, ρ : compression factor) である。

FIM の分解能は識別可能な隣接する原子間距離で与えられる。図 2-5 に示すように試料エミッター上の 1 点から出発したイオンが蛍光面で拡がる範囲 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は次式で与えられる¹⁶⁾。

$$\delta = \delta_0 + \left\{ 4 \left(\frac{\rho^2 r \hbar^2}{2 \alpha e M F} \right)^{1/2} + 16 \left(\frac{\rho^2 r k T}{\alpha e F} \right) \right\}^{1/2} \quad (2.2.2)$$

分解能は理論的に上式の主な 3 項からなる。ここで、 $\alpha \sim 5$ の定数、 M : イオンの質量、 k : ボルツマン定数、 e : 素電荷、 T : イオン化直前の結像気体の温度、 δ_0 : 結像気体分子の直径によって決まる項である。

{ } 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 項は電離直前の結像ガスの温度によって決まる運動にもとづく項で、エミッター温度まで十分に下がっている場合は第 1 項に比べて無視できる。実験的にエミッター半径 r 及びエミッター温度を変えて δ の変化を求めると式 (2.2.2) によく一致する¹⁴⁾。ただ式中 δ_0 の実験値は結像気体分子の直径によって決まる項であるが電界によっても多少変化し、しかも結晶面によっても異なる。

また、FIM の結像機構には未解決な問題が存在する。図 2-6 のように FIM の結像条件のもとではエミッター表面に作用する電界によって表面原子およびエミッターに入射する結像ガスが共に分極し、双極子相互作用によって表面原子の頂上に結像ガスが電界吸着し、吸着ガス原子を介して電界電離が起こるといふ複雑な電離機構が考えられるためである。分解能が理論的に当てはまらなくても、実験的に FIM の分解能は高く、例えば、60 K で $r \sim 50$ nm のタングステン (112) 面の最近接原子間隔 2.74 \AA で接する 2 個の原子配列を分解することができる。

試料エミッター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 2-7 は一例としてタングステンの FIM 像と各結晶面のステレオ投影図の面指数を示す。

各結晶面のミラー指数はそれぞれの面を中心とする回転対称性および主要結晶面の間の角度の比較、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 $(h_1 k_1 l_1)$ および $(h_2 k_2 l_2)$ とすれば、

$$\cos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)} \quad (2.2.3)$$

で与えられる¹⁴⁾。

FIM 像における主要結晶面($h_1k_1l_1$)の周囲の円形ステップの数がその周辺の結晶面($h_2k_2l_2$)の中心まで数えられ、その値を N とすれば結晶面($h_1k_1l_1$)の近傍の曲率半径 r は図 2-8 に示すように、

$$r = \frac{NS}{1 - \cos \theta} \quad (2.2.4)$$

$$S = \frac{a}{\sigma(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2}} \quad (2.2.5)$$

にて与えられる。ここで S は結晶面($h_1k_1l_1$)のステップの高さで、 a は格子定数、 σ は単純立方格子においておよそ 1 である。体心立方格子に対して、もし $h_1 + k_1 + l_1$ が偶数ならば $\sigma = 1$ 、奇数ならば $\sigma = 2$ である。また、面心立方格子に対して、 h_1 、 k_1 、 l_1 が同じパリティならば $\sigma = 1$ 、そうでなければ $\sigma = 2$ である。例えば、図 2-7 のタングステンエミッターの曲率半径 r を見積もると、中心の結晶面(011)面から{112}面の中心までの円形のステップの数 n は FIM 像から 13 個である。式(2.2.4)と(2.2.5)から

$$r = \frac{11}{1 - \cos 30^\circ} \times \frac{3.164}{\sqrt{2}} = 183.7 \text{ \AA}$$

と求められる。このときエミッターの平均電界強度 F は経験的に、式(2.1.28) $F = V/kr$ (V/nm)にて与えられ $k \approx 5$ である。他の実験方法によって求めた電界強度と良く一致する。ここで V は蛍光面と試料間に加えられた電圧 V (ボルト)である。式(2.1.28)で評価された電界強度を用いて FIM 像の結像電界を求めたものが表 2.1 である。導電性の良くない半導体エミッターの結像電界強度は約 40~50 % 低くなるがその原因の 1 つは電界が半導体表面に浸透するものと考えられる。

一般に図 2-7 のような各結晶面の原子配列を示す FIM 像(End Form)は電界蒸発法によって作られる。電界蒸発現象については次節で述べる。

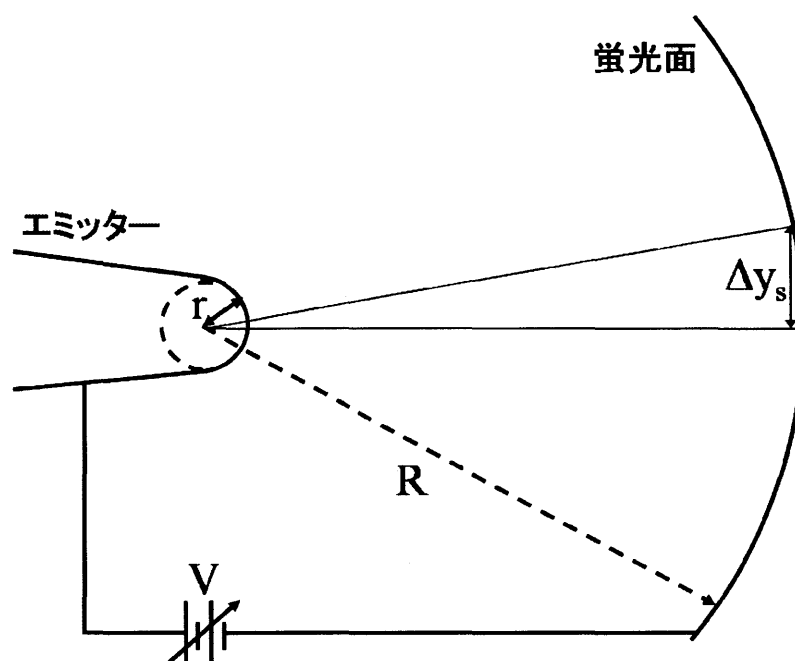


図 2-5 FIM の倍率およびエミッター上の 1 点から放出されたイオンが蛍光面で拡がる範囲

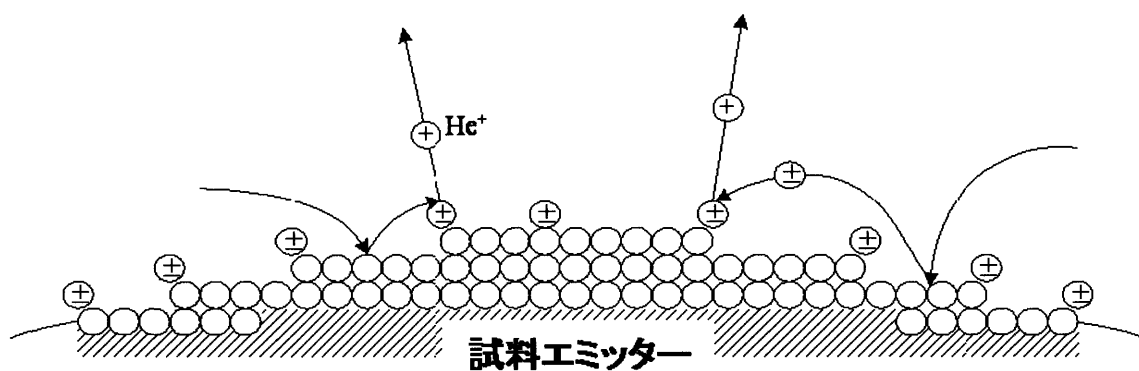


図 2-6 エミッター先端に電界吸着された結像ガス上における電界イオン化現象の模式図

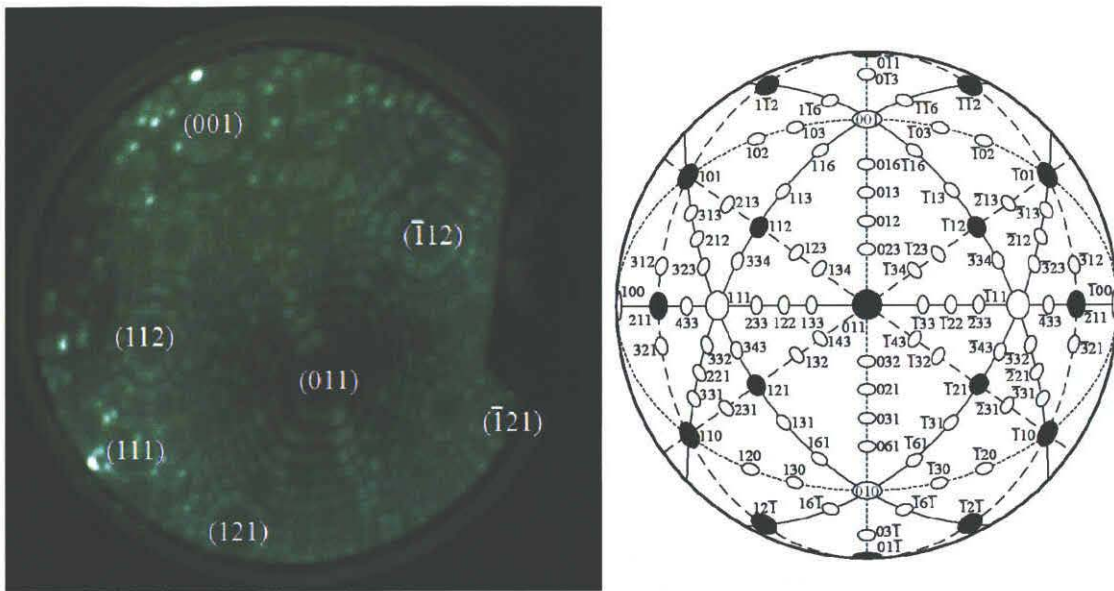


図 2-7 タングステンの FIM 像(End Form)と BCC 構造のエミッターの各結晶面のステレオ投影図¹⁵⁾

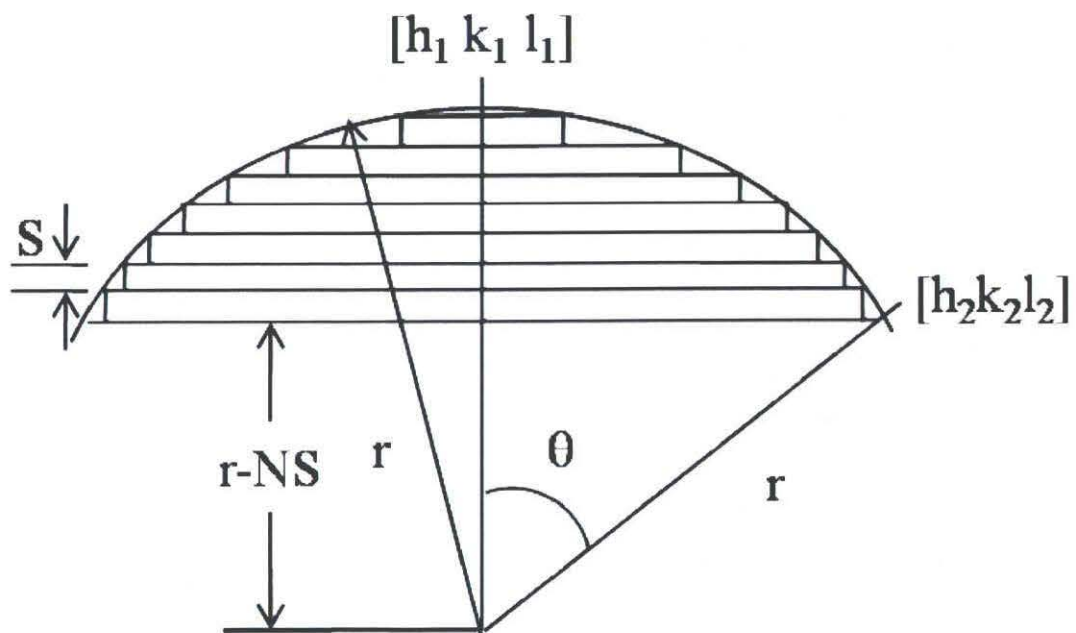


図 2-8 FIM 像からエミッターの曲率半径 r とステップ S の関係

表 2.1 結像ガスの最良像電界強度(BIF : Best Image Field)¹⁵⁾

結像ガス	電離エネルギー (eV)	最良像電界 (V/nm)	
		理論値	実験値
He	24.5	44.0	44.0
Ne	21.5	34.5	35.0
Ar	15.7	19.0	~22.0
Kr	14	15.1	-
Xe	12.6	12.2	-
H ₂	15.6	18.8	~22.0
H	13.6	14.5	-
N ₂	14.5	16.5	-
CO	14.1	15.2	-
O ₂	13.6	14.5	-
H ₂ O	12.6	12.2	-
*ヘリウムの理論値を実験値に合わせて他のガスに対する理論値を計算した。実験値はいずれも金属表面のイオン像の場合である。			

2-2-3 電界蒸発現象^{14), 15)}

前節ではエミッター先端に入射してくるガス分子の電界イオン化について述べた。エミッター先端の表面原子や吸着原子についても同じことが言える。エミッター先端の電界が相当に高いと物質表面上の原子の電子が物質内部に移って電界イオン化し、そのまま正イオンとして空間中に飛び出す。飛び出したイオンが物質を構成していた原子である場合と表面に吸着した異種原子であった場合、これらをそれぞれ電界蒸発および電界脱離と呼ぶ。

初期の電界蒸発の理論は、FIM が発明された際にMüller(1956)が鏡像ポテンシャルモデル(Image-hump model)を用いて説明が試みられ、その後 Gomer(1963)によって電荷交換モデル(Charge-exchange model)が提案されている。ここでは代表的な鏡像ポテンシャルモデルを示す。

図2-9は電界Fが作用する表面近傍にある原子及びイオンのポテンシャルエネルギーを示す。電界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または脱離するのに必要な活性化エネルギーは、

- (1) 固体表面における電界の浸透
 - (2) 表面原子の分極
 - (3) 表面から離れる原子の電離エネルギーの変化
- 等を見無視すると、

$$Q_n = Q_0 - \frac{n^2 e^2}{4x_c} - neFx_c \quad (2.2.6)$$

となる。ただし、第1項の $Q_0 = \Lambda + \sum_i I_i - n\Phi$ 、 Λ は表面原子の結合エネルギー、 $\sum_i I_i$ は中性原子をn 価のイオンに電離するためのエネルギーである。また第2項は鏡像ポテンシャルエネルギー、第3項は印加電界のポテンシャルエネルギーである。ポテンシャル障壁の山までの距離は $x_c = (ne/4F)^{1/2}$ であるから、

$$Q_n = Q_0 - (ne)^{3/2} F^{1/2} \quad (2.2.7)$$

となる。エミッター金属からn 価のイオンとして電界蒸発するために必要な電界強度 F_n は式(2.2.7)の $Q_n = 0$ という条件から、

$$F_n \simeq \frac{(\Lambda + \sum_i I_i - n\Phi)^2}{n^3 e^3} \quad (2.2.8)$$

となる。ただし、ほとんどの金属および低融点金属に対して $n \simeq 2$ である。種々の金属について式(2.2.8)から計算値¹⁴⁾が与えられている。しかし理論と実験とは定性的にもまだかなり違うことが多くある。また半導体のように電気抵抗の大きい物質では表面近傍に浸透する電界が無視できなくなるのでそのための考慮が必要となる。表2.2に種々の金属が電界蒸発する電界強度の実験値¹⁵⁾を示す。

金属エミッターの表面の原子が低温(~ 78 K)で電界蒸発する場合、一般にステ

ップの位置から順序正しく蒸発する。したがって表面原子を 1 原子および 1 原子層ずつ制御しながら電界蒸発させることができる。パルス電圧で電界蒸発したイオンの質量を Time of Flight 型質量分析器を用いて決定できるので、エミッター表面の微小領域やエミッターの最外層の組成分析に利用することができる。これは発明者Müllerによって Atom Probe Field Ion Microscope (APFIM)と命名され、原子 1 つずつを分解できる表面分析装置の原理として利用されている。

また、エミッター先端に液体状の金属表面に強電界を印加させると、液体表面は表面張力と電界による応力の釣り合いで、テイラーコーンと呼ばれる微小な円錐形状を形成する。その先端を電界蒸発させることで得られる液体金属イオンをイオンビームとして利用することができる。これが液体金属イオン源である。

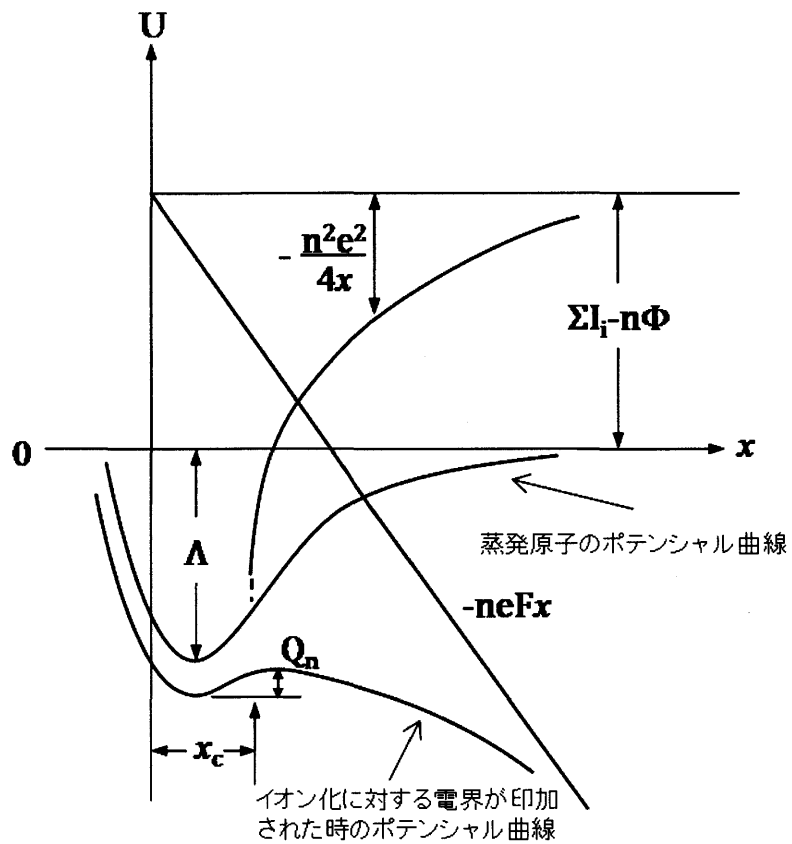


図 2-9 鏡像ポテンシャルモデルを用いた場合における表面原子が電界蒸発する過程のポテンシャル分布

表 2.2 電界蒸発が起こる電界強度の実験値¹⁵⁾。(電界蒸発の速度が毎分 2 原子層程度を基準としている。真空中では蒸発電界強度はわずかなくなる。)

金属	試料温度 K	結像ガス	蒸発電界強度 V/nm
Be	20	He	34
Al	20	H ₂	22
Si	20	Ne	30
Ti	20	Ne	25
V	20	Ne	-
Fe	20	Ne*	36
Co	20	Ne*	37
Ni	20	Ne*	36
Cu	20	H ₂ ,He	30
Ge	78	Ar	-
Zr	20	He	35
Nb	20	He*	40
Mo	78	He	45
Ru	78,20	He	45
Rh	20	He	47
Pd	20	Ne	-
Ag	20	H ₂ ,Ne*	22
Sn	20	H ₂	-
Hf	78,20	Ne,He	-
Ta	78,20	He	47
W	78,20	He	61
Re	78	He	48
Ir	78	He	50
Pt	20	He	47.5
Au	20	He+Ne	35
*水素ガス中で水素化学作用を併用して電界蒸発。			

2-2-4 電界電離現象によってエミッターから放出されるイオン電流¹⁵⁾

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

$$S = \frac{AP}{2K} \sqrt{\frac{\alpha}{M}} \frac{F}{T} \quad (2.2.9)$$

ここで、 A はイオン化領域の表面積、 P は原料ガス圧力、 F は電界強度、 T はエミッター温度である。また、 α 、 M は原子の分極率と質量、 k はボルツマン定数である。エミッターの電界が十分高く入射する結像ガスがすべて電離する場合のイオン電流は、式(2.2.9)から、

$$i_{\text{ion}} \approx eS = \frac{eAP}{2k} \sqrt{\frac{\alpha}{M}} \frac{F}{T} \quad (2.2.10)$$

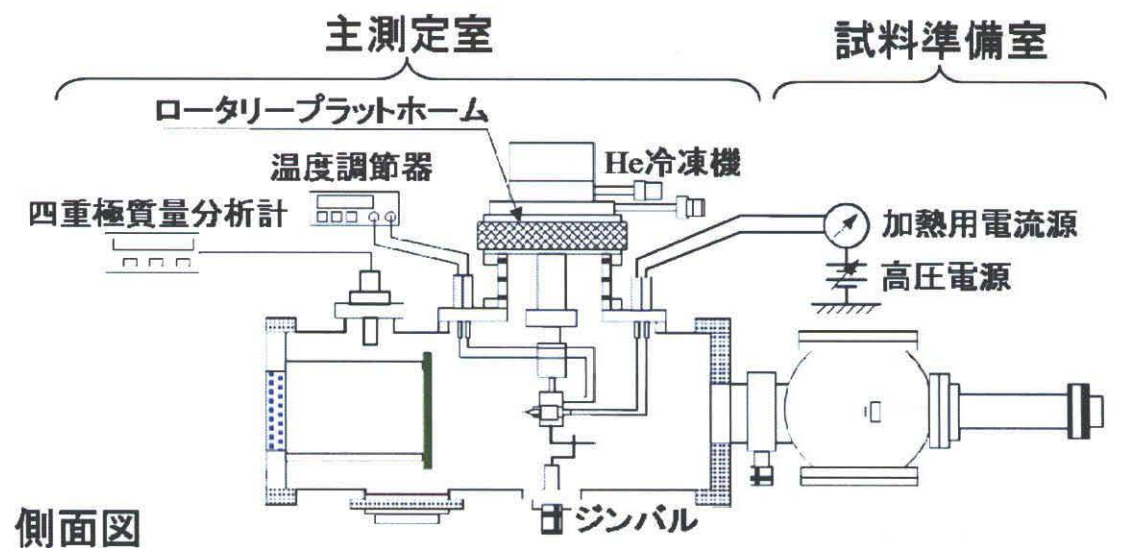
となる¹⁵⁾。ここで e は電子の電荷である。

第3章 実験装置の構成および実験手順

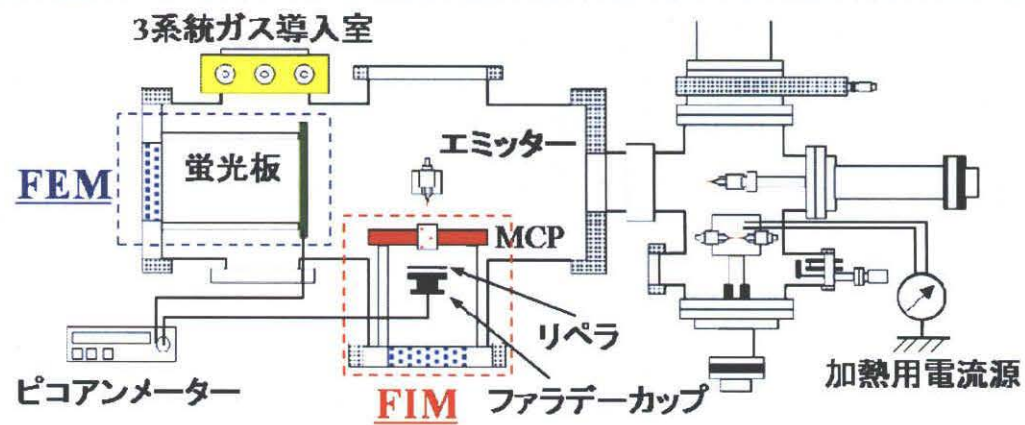
3-1 電界電離イオンエミッター評価装置

本研究で用いた実験装置の概略図を図 3-1 に示す。実験装置は 3 つのステンレス製超高真空チャンバーで構成された主測定室、試料準備室、清浄ガス導入室から成り、各室内はそれぞれターボ分子ポンプおよび NEG ポンプで排気されている。主測定室、試料準備室、ガス室の到達圧力はそれぞれ 1.0×10^{-8} Pa、 1.0×10^{-7} Pa、 1.0×10^{-7} Pa である。エミッターに正負の高電圧を印加するための電源 (15 kV) は Matsusada 社製であり、通電加熱用電源は高圧印加時でもエミッターの加熱を行えるように、耐圧 15 kV の絶縁トランスを用いて高圧に浮かしている。通電加熱時、エミッター温度はパイロメーターを用いて測定している。実験は FEM および FIM を併用するため、実験方法に応じてロータリープラットフォームによりエミッターを 90° 回転することが可能である。エミッター温度は He 冷凍機を用いて到達温度 19 K まで冷却することができ、温度調節器を用いて 19 ~ 300 K の温度設定が可能である。温度測定のための熱電対はエミッターを導入するためのステージ側面に設置しているため、真のエミッター先端温度と測定値にはずれが生じる。FIM を行うための各種希ガスは一旦ガス導入室内に封入することで清浄化しており、主測定室へバリアブルリークバルブを介して導入している。また、各種ガス導入時における主測定室内のガス分圧は、四重極質量分析計を用いて測定している。

FEM 像観察用の蛍光板は、直径 92 mm のガラス板に導電性を持たせるため ITO 膜がコーティングされており、その上に蛍光塗料が塗布されている。蛍光板に流入する放出電流は Keithley 社製のピコアンメーターを使用して測定している。エミッターに印加される電圧は、高圧電源の電圧モニター用信号を Keithley 社製マルチメーターに入力して測定している。放出されるイオン電流が微小な FIM 像は、浜松ホトニクス社製マイクロチャンネルプレート (MCP) を使用して観察している。図 3-2(a) はイオン放出電流の測定機構の模式図、(b) は実際の MCP とファラデーカップを示す。ファラデーカップは、FIM 像観察とイオン放出電流測定のために上下可動式であり、ファラデーカップ前方にリペラ電極を設置している。リペラ電極は負電圧を印加することで、放出されたイオンによる二次電子を阻止する役割を持つ。エミッターから放出したイオンは、MCP 中央の開口半角 30 mrad のプローブホールを通過し、ファラデーカップで検出される。マルチメーターとピコアンメーターは GP-IB 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計測用ソフトウェアツールの LabVIEW を用いて測定されている。



側面図



上面図

図3-1 電界電離イオンエミッター評価装置

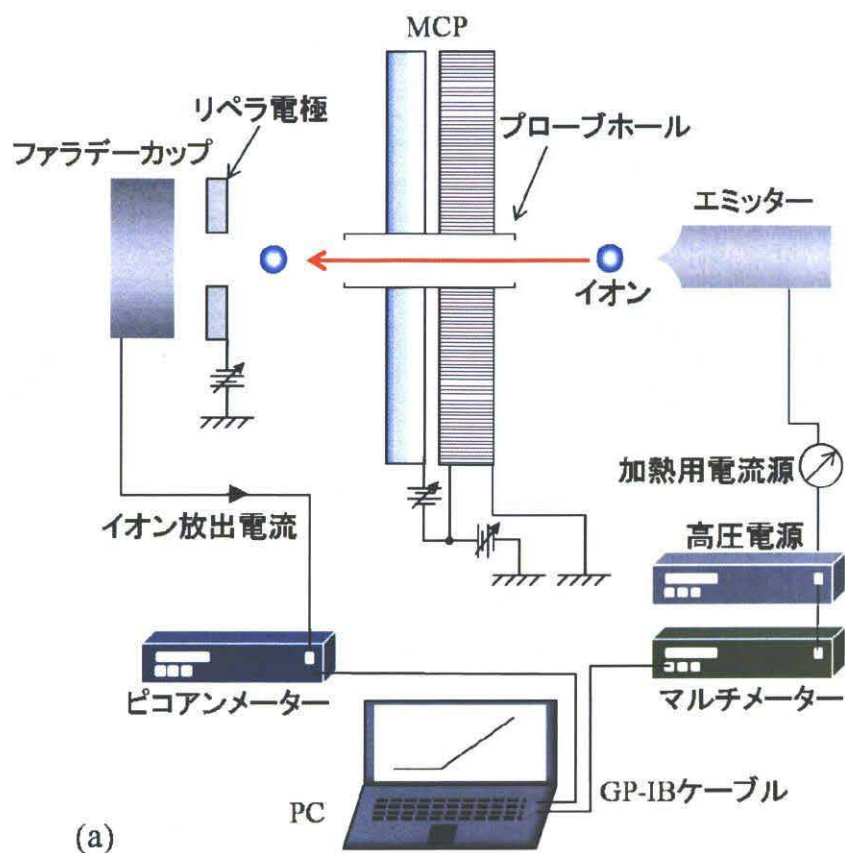


図 3-2 イオン電流測定機構。(a):模式図 (b):MCP およびファラデーカップの写真

3-2 タングステンエミッターの作製

FIM の試料エミッターは金属や半導体のような電導性のあるものに限られ、結像気体のイオン化電界強度より低い強度で電界蒸発してしまう試料や、電界脱離してしまう吸着原子および分子の像は観察できない。また結像気体と試料表面が高電界下で化学反応を起こすような時、例えば Cu と H₂ の組み合わせのような電界誘起反応を起こす場合も FIM 像は得られない。種々の金属の蒸発電界および結像気体の電離電界は前述の表 2.1、表 2.2 に示した。

本研究では、大電流 GFIS 用のエミッターの作製を目的としている。このためエミッター金属材料には、すべての希ガスがイオン化できるように蒸発電界が高く、かつエミッター先端にナノ構造を作製するための熱処理に耐えられる高融点材料のタングステンを使用した。エミッター試料には希ガスを電界イオン化するために正の強電界(~ 45 V/nm)を印加しなければならず、このような強電界は平行平板では実現できないため、エミッター先端を非常に細い針状にしなければならない。ここではその針状エミッターの作製について述べる。

はじめに、図 3-3 に示すように固定用支持線として直径 0.15 mm のタングステンヘアピンを用い、このタングステンヘアピンの先端にエミッター試料として約 2 mm の単結晶タングステンワイヤー(W<100>または<111>：直径 0.127 mm)をスポット溶接する。タングステンヘアピンはエミッター試料を支持すると共に、通電させることで試料表面を加熱する役割を持つ。このエミッター先端を電解研磨法により針状にする。エッチング電圧は DC または AC 電圧を印加することができる。電解研磨装置の概略図と研磨条件を図 3-4 および表 3-1 にそれぞれ示す。手順は、研磨溶液として 5 mol/l の NaOH 溶液を用意し、単結晶タングステンワイヤー先端から 0.5 mm の所まで液中に浸す。そして表 3-1 に示すエッチング電圧、閾値電流にそれぞれ設定し、電解研磨を行う。その後、蒸留水でエミッター先端を洗浄した。これにより作製した針状エミッター試料先端の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図 3-5 に示す。図 3-5(a)は DC エッチングをしたエミッター試料の先端 SEM 像で、エミッターのシャンク部分は双曲線形の針状になっていることが分かる。また、図 3-5(b)は AC エッチングの SEM 像で、エミッターのシャンク部分は直線的な針状になっていることが分かる。電解研磨により作製されたエミッター先端の一般的な先端曲率半径は数 10 nm から数 100 nm であり、FIM 像を観察できる電界まで達することができる。

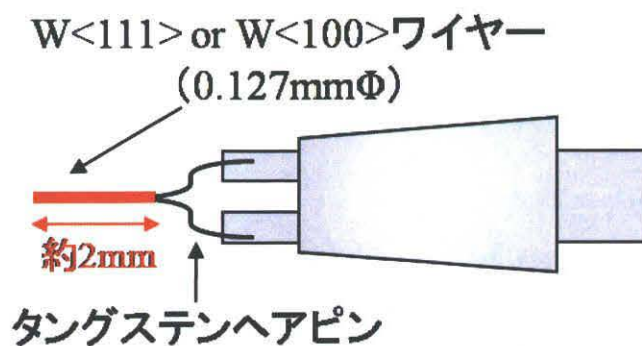


図 3-3 電解研磨前のエミッターの模式図

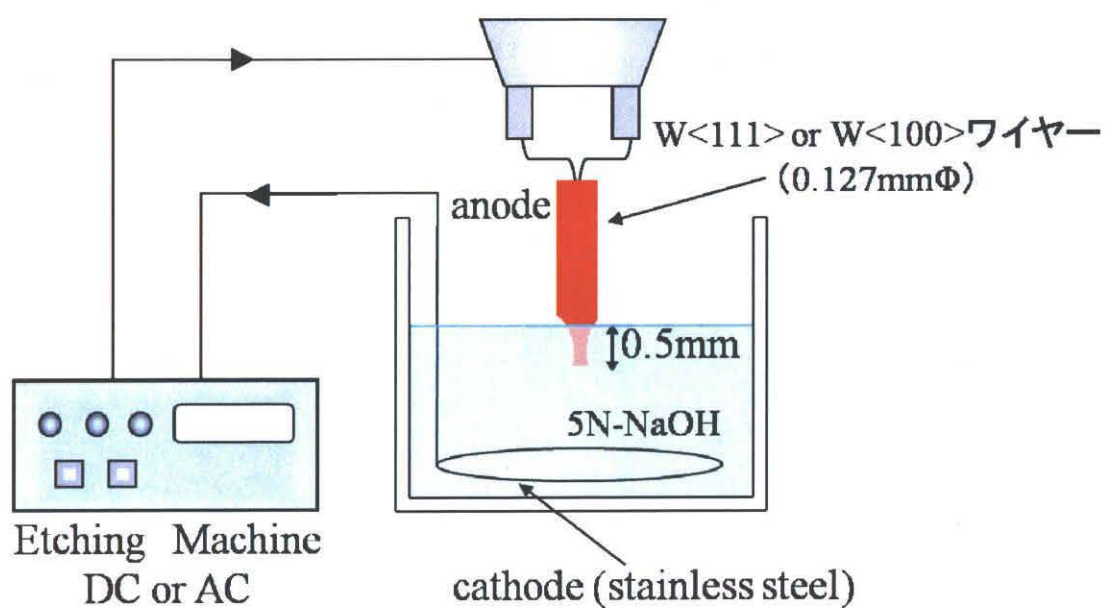


図 3-4 電解研磨法による針状エミッターの作製

表 3-1 電解研磨の条件

	DC	AC
研磨溶液	NaOH 5 mol/L	
エッチング電圧	5.0 V	1.5 V
閾値電流	0.5 mA	0 mA
液中の長さ	0.5 mm	

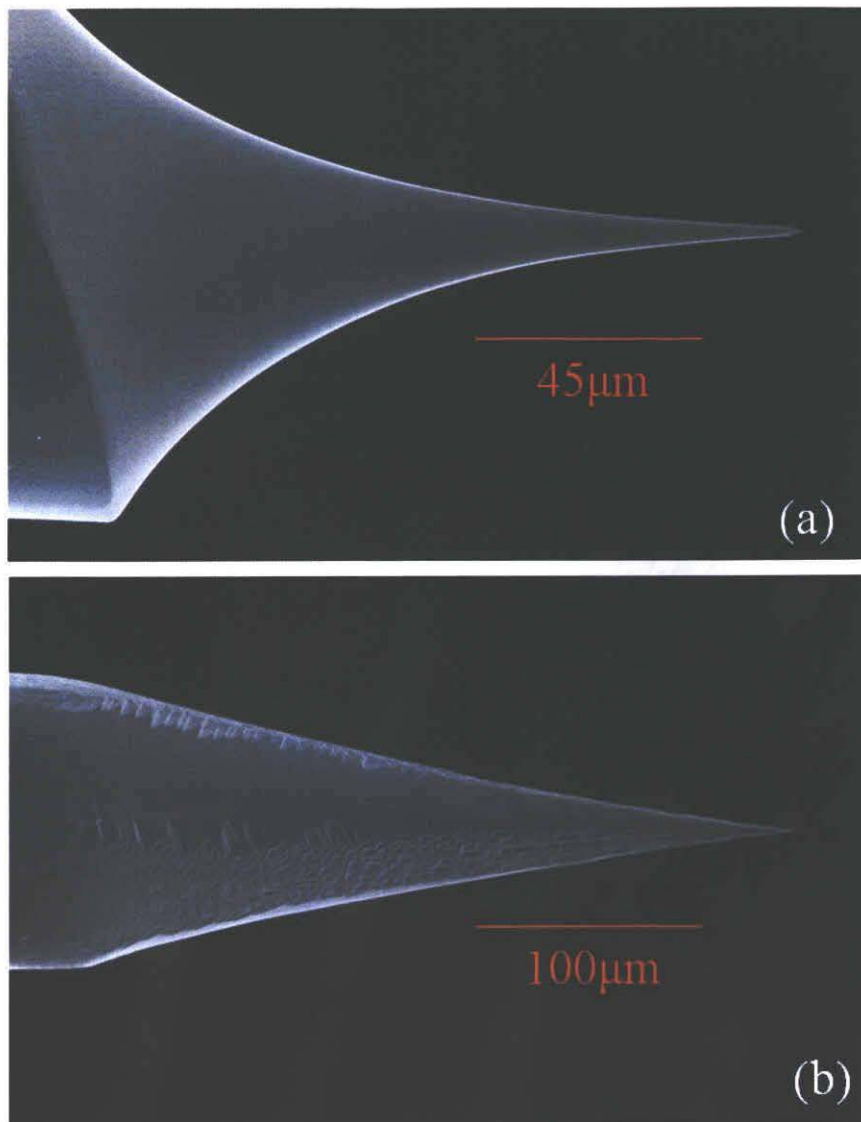


図 3-5 エミッター試料の先端 SEM 像。(a):DC エッチング (b):AC エッチング

3-3 実験手順

前節で述べた手順で作製したエミッターは、 1.0×10^{-7} Pa の試料準備室内でタングステンヘアピンに約 2 A を通電して約 1000 K、10 分間の加熱(フラッシング)により表面清浄化を行う。このエミッター試料を主測定室に導入し、W(100)および(111)先端結晶面がそれぞれビルドアップすることが知られている 2 つの方法により先端部にナノ構造体の形成を試みる。これらのリモルディング処理手順および条件については第 4 章で述べる。次に、エミッターを所定の温度まで冷却後、結像ガスを導入してナノ構造体の FIM 観察を行い、電界蒸発法によって得られた終端数原子から成る FIM 像を商用デジタルカメラで撮影する。次にジンバル機構を用いて放出されたイオンを MCP 中央のプロープホールに入射させ、通過したイオンのみをファラデーカップで測定している。この時のビーム捕集立体角は 2.8 msr である。イオン電流特性は、エミッター温度、ガス圧、電界強度に対する放出電流依存性について評価した。測定後、エミッター試料を試料準備室に再び取り出し、大気暴露した。そして走査電子顕微鏡(SEM)によりエミッター先端の曲率半径を測定した。

第4章 リモルディング処理によるナノ構造の作製と原子レベル制御

図4-1はナノ構造体によるレンズ効果²⁾を示したエミッター先端の模式図である。エミッター先端にナノレベルの突起状の構造体が存在することによって、ナノ構造体付近の等電位面が集中することで、電気力線も曲げられる。このため電界電離したイオンは、ほぼ電気力線に従って対向電極に向かうため、集束したイオンビームを得ることができる。実際にナノ構造体を形成させる方法として、W(100)およびW(111)に対してそれぞれ、酸素雰囲気中および超高真空中でのリモルディング処理は所定の雰囲気中で電界印加し、加熱するものであり、この処理により図4-2に示すように先端結晶面が隆起(build-up)する¹⁷⁾。

本章では、エミッター先端にナノ構造体を作製するために行った、リモルディング処理について詳述するとともに、形成されたナノ構造体の原子配列をFIMで観察・評価した結果、および放出されるイオン放出電流を測定した結果について述べる。

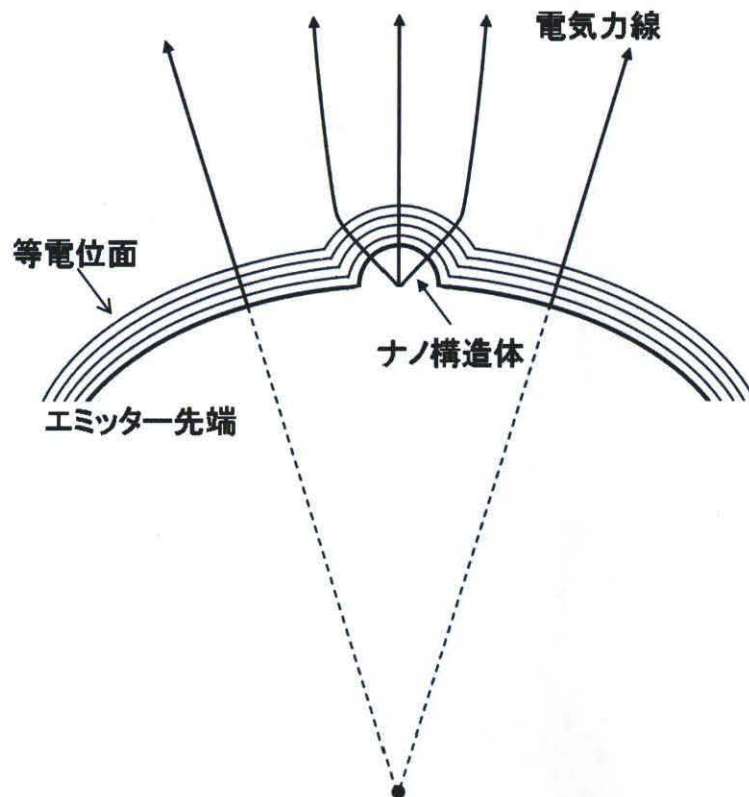


図 4-1 エミッター先端のナノ構造体によって起こるレンズ効果。

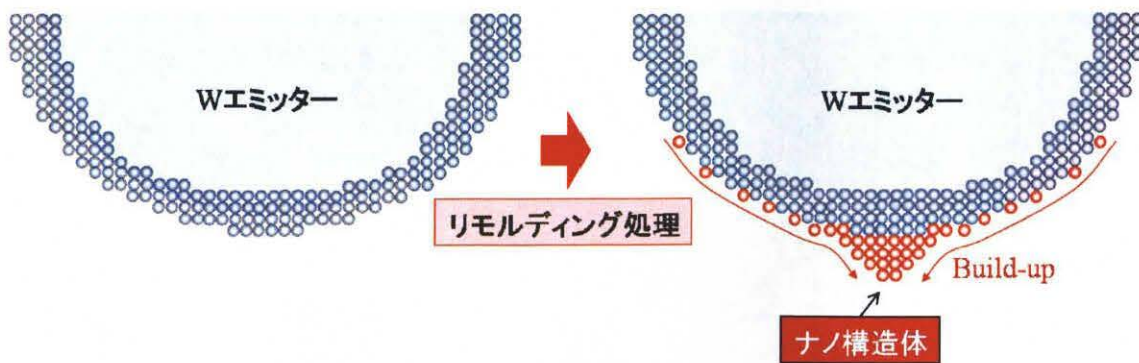


図 4-2 リモルディング処理によるナノ構造体の形成。

4-1 W<100>エミッター先端の酸素雰囲気中におけるナノ構造体の構造制御とイオン放出特性

本節では、W<100>エミッターを用いて酸素雰囲気中で熱と電界印加によってW(100)がビルドアップするリモルディング処理条件と形成されたナノ構造体の構造および放出イオン電流特性について述べる。

図 4-3 にリモルディング処理前後の FEM 像を示す。図 4-3(a)は 1×10^{-8} Pa の超高真空中において印加電圧 -2.50 kV で撮影された清浄表面の FEM 像である。W(100)面の四回対称性を反映した像が得られている。この状態から酸素ガスを 1×10^{-6} Pa まで導入し、エミッター温度 1500 K、印加電圧 3.0 kV で 30 分間のリモルディング処理を行った。図 4-3(b)はリモルディング処理後に印加電圧 -1.19 kV で撮影された FEM 像である。輝点が中心に集中していることから、(100)にナノ構造体が形成していることがわかる。印加電圧を-1.19 kV 以上にすると輝点の明滅を繰り返すことが観察された。これは酸素雰囲気中でのリモルディング処理のために、吸着した酸素分子が電界により表面拡散しているものと思われる。

このナノ構造体の原子配列を観察するために、エミッターを冷却し結像ガスの He を導入して FIM による観察を行った。図 4-4 は He 導入ガス圧 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 19.0 K において観察されたナノ構造体の FIM 像である。印加電圧 5.50 kV の時、まず図 4-4(a)のようなまばらな輝点の FIM 像が観察された。図 4-4(b)-(f)は印加電圧を徐々に上昇させた時の FIM 像である。印加電圧のわずかな上昇と共に、次々と先端原子から電界蒸発することが観察された。図 4-5 は He 導入ガス圧 5.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 19.0 K において図 4-4(c)のナノ構造体終端部から放出されるイオン電流の印加電圧に対するイオン電流をプロットしたものである。印加電圧を上昇させても、イオン放出電流は非常に小さく、不安定である。この原因として、酸素雰囲気中でのリモルディング処理によりナノ構造体表面が、酸化物を形成していることが考えられる。一般に酸化物、たとえば酸化タングステンの蒸発電界はタングステンより低いことが知られており¹⁸⁾、このナノ構造体は、電界蒸発法によって先端原子配列を制御することが困難であるものと思われる。また、図 4-4(d)の白丸において(1×1)原子配列が観察され、図 4-4(e),(f)においては、W(100)面の四回対称性を反映した像が見られたため、酸化物で構成されたナノ構造体がほぼ電界蒸発してしまったと考えられる。

以上の実験結果から、酸素雰囲気中でのリモルディング処理による W<100>エミッターは、ナノ構造体は形成されるものの表面には酸化物を形成すると考えられ、電界蒸発法による原子レベルでの構造制御は困難であり、また GFIS 用

のエミッターとして不適であると判断した。

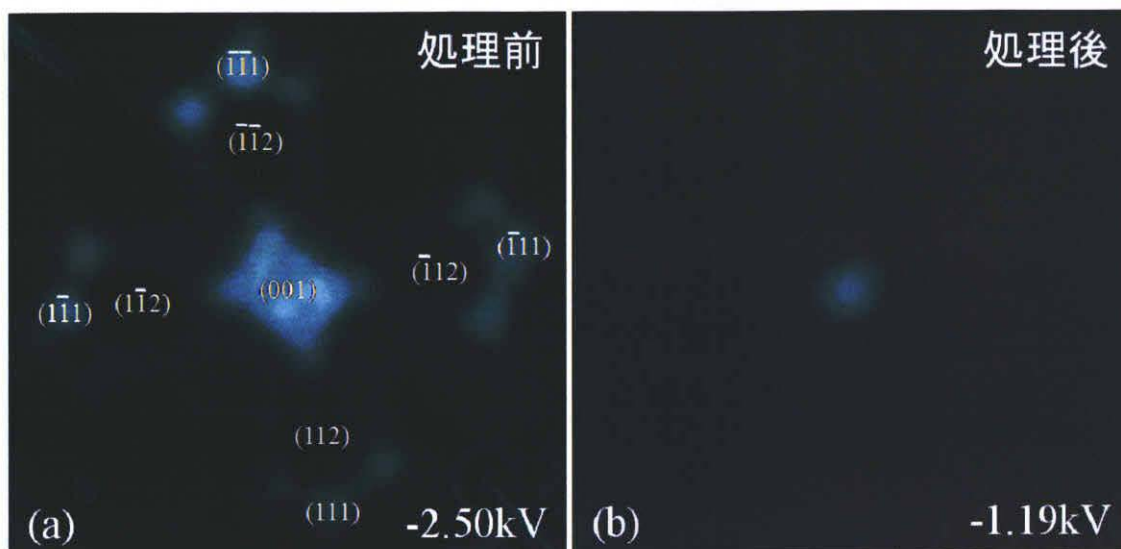


図 4-3 酸素雰囲気中のリモーディング処理前後の FEM 像。(a):処理前の清浄表面の FEM 像。W(100)面の四回対称性を反映している。(b):処理後の FEM 像。中央の(100)面に輝点が集中しており、ビルドアップしたことが判る。

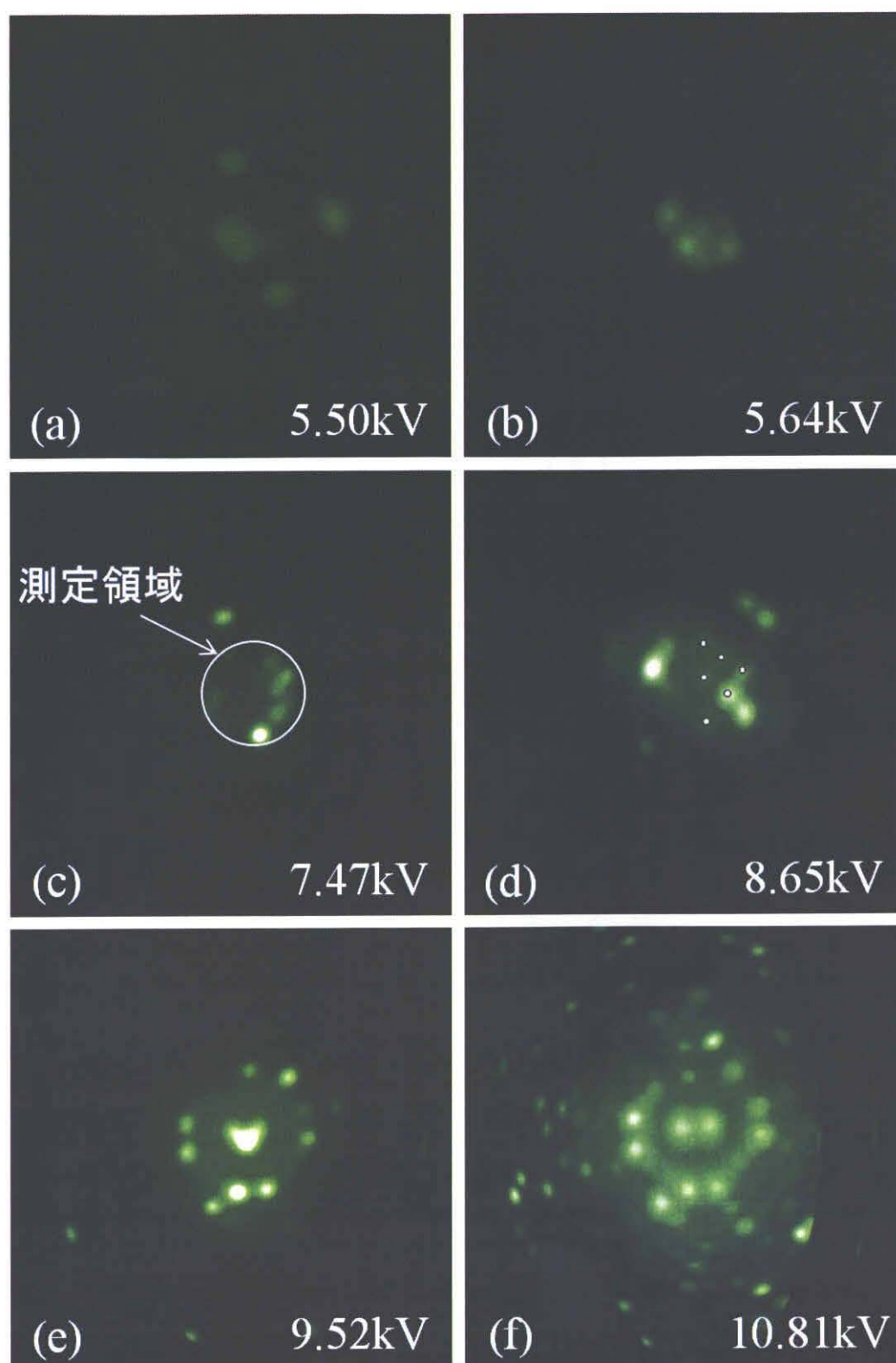


図 4-4 ナノ構造体先端の FIM 像。He ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 19.0 K。(a)-(f):印加電圧のわずかな上昇と共に先端原子の電界蒸発が生じ、安定な構造を保持できない、このため原子配列の制御は困難である。

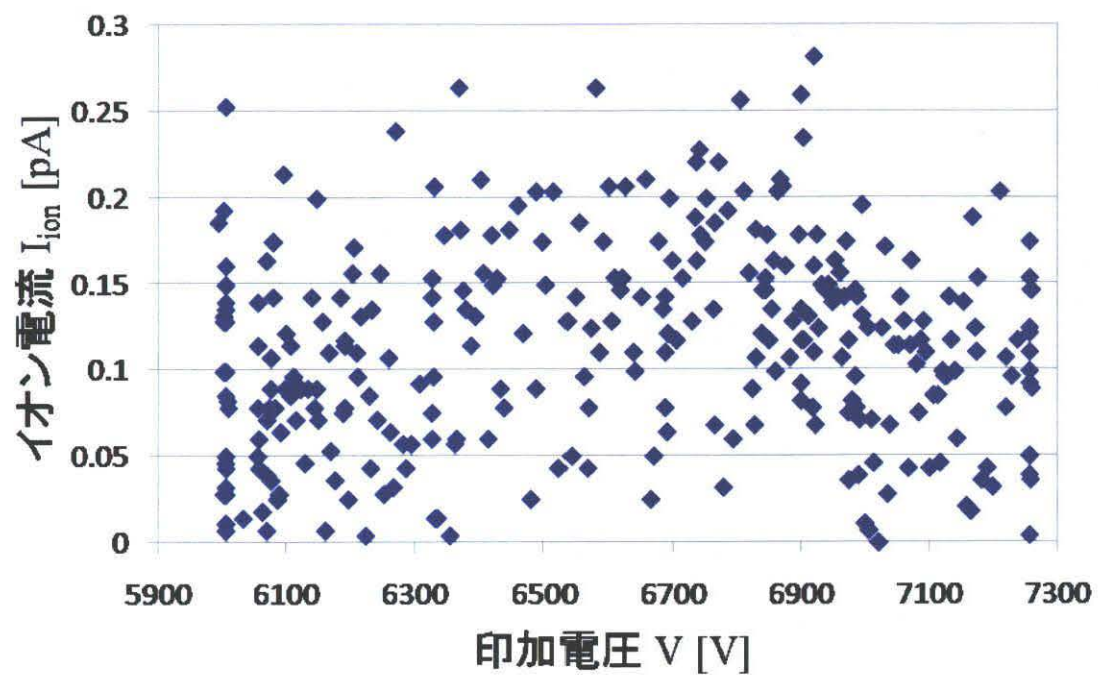


図 4-5 He 導入ガス圧 5.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 19.0 K における He イオンの印加電圧対イオン電流特性。印加電圧に関わらず、非常に不安定である。

4-2 W<111>エミッター先端の超高真空中におけるナノ構造体の構造制御とイオン放出特性

本節では W<111>エミッターを用いて超高真空中で熱と電界印加によって W(111)がビルドアップするリモルディング処理条件と形成されたナノ構造体の構造および放出イオン電流特性について述べる。

図 4-6 はリモルディング処理前後の FEM 像を示す。図 4-6(a)は 1×10^{-8} Pa の超高真空中において印加電圧 -1.55 kV で撮影された FEM 像である。W(111)面の三回対称性を反映した像が得られている。この状態からエミッター温度 1100 K、印加電圧 2.0 kV で 10 分間のリモルディング処理を行った。図 4-6(b)はリモルディング処理後に印加電圧 -1.05kV で撮影された FEM 像である。前節の W<100>エミッター同様、輝点が中心に集中し印加電圧が減少していることから、(111)面にナノ構造体が形成していると考えられる。また、輝点は非常に前節の W<100>エミッターに比べ、非常に安定していた。これは超高真空中で処理したため、ナノ構造体がタングステンのみで形成していると思われる。

次にこのナノ構造体の原子配列を FIM で観察した。図 4-7 は He ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 20.0 K において観察されたナノ構造体の FIM 像である。図 4-7(a)-(h)は印加電圧を上昇させ、先端から徐々にタングステン原子を電界蒸発させた FIM 像である。図 4-7(a)の FIM 像は全部で 4 つの原子からなる 3 回対称性の原子配置(図中の白丸)を持っていることが分かる。先端原子の電界蒸発によって図 4-7(b)のような Y の字に連なる原子列がみられ、図 4-7(c)、(d)のような 9 原子からなる三角形の原子配列が観察された。電界蒸発によってさらに 13 原子からなる原子配列が観察された。これらはトップレイヤーから 1 層毎に電界蒸発したと思われ、ナノ構造体は(111)面の対称性を反映した三角錐ピラミッド状であると考えられる。図 4-8 にタングステンの結晶構造である体心立方格子(BCC)の(111)面の三角錐ピラミッド構造の模式図を示す。このピラミッド構造では、各層の構成原子数が最表面から 1 個、3 個、10 個となることから、第 4-6(a)が第 1 層目、図 4-7(b)が第 2 層目およびピラミッド構造の稜線、図 4-7(c)、(d)が第 3 層目を反映した FIM 像であると考えられる。また、図 4-7(e)-(h)は第 4 層目の 21 原子中の 13 個の輝点が FIM 像で観察されている。これらのことから超高真空中でのリモルディング処理によって作製されたナノ構造体は三角錐ピラミッド構造であり、電界蒸発法によって原子レベルで先端原子配列を制御することが可能であることがわかった。また、このナノ構造体先端から放出されるイオンビームは開き角が約 4° であり、ほぼ平行ビームであった。

図 4-9 は、He ガス導入圧力 5.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 18.0 K において、図 4-7(e)の第 4 層 13 原子から放出されたイオン電流を印加電圧に対してプロッ

トしたものである。印加電圧の上昇と共にイオン放出電流は増加し、8.6 kV で最大イオン放出電流 1.48 pA(放射角電流密度 0.52 nA/sr)が得られた。7.1 kV から 7.8 kV までは勾配が急な領域(直線 1)、7.8 kV から 8.9 kV までは傾きが緩やかな領域(直線 2)、そして 8.9 kV 以上ではイオン放出電流が減少する領域(直線 3)が存在している。直線 1 は電界に強く依存し、直線 2 はエミッター先端およびシャンクからのガス供給量に依存していると考えられる。また、図 4-7(f)-(h)はイオン放出電流が減少した領域の FIM 像である。印加電圧が上昇するにつれて、ピラミッド構造の第 4 層の輝点が暗くなり、周辺部の輝点が明るくなっていることが観察された。これはピラミッド周辺部が電界イオン化の起こる電界強度に達し、測定領域でもあるピラミッド構造先端に供給される He ガスの供給量が減少したためであると考えられる。

本節で述べた実験結果から、GFIS 用のイオンエミッターとして超高真空中でリモルディング処理を施した W<111>エミッターが適していることがわかった。このエミッターでは、電界蒸発法により原子レベルでの構造制御が可能であり、また放出電流は少ないものの安定なイオン放出電流が得られた。第 5 章では、放出電流の増大化について述べる。

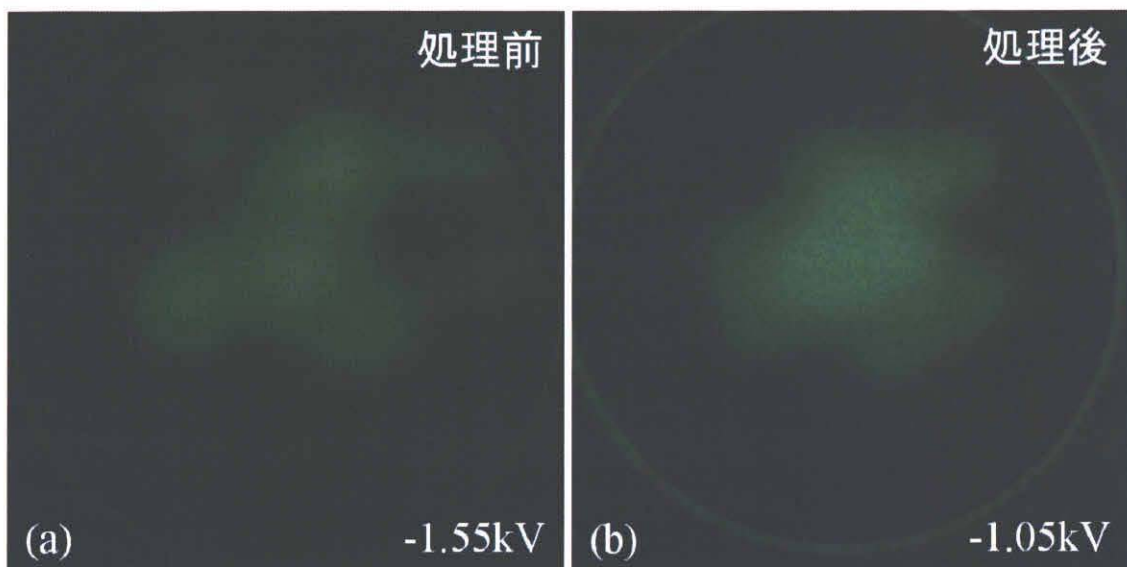


図 4-6 超高真空中でのリモーディング処理前後の FEM 像。(a):処理前の FEM 像。W(111)面の三回対称性を反映している。(b):処理後の FEM 像。中央の(111)面が明るくなり、印加電圧が低下したため、ビルドアップしたことが判る。

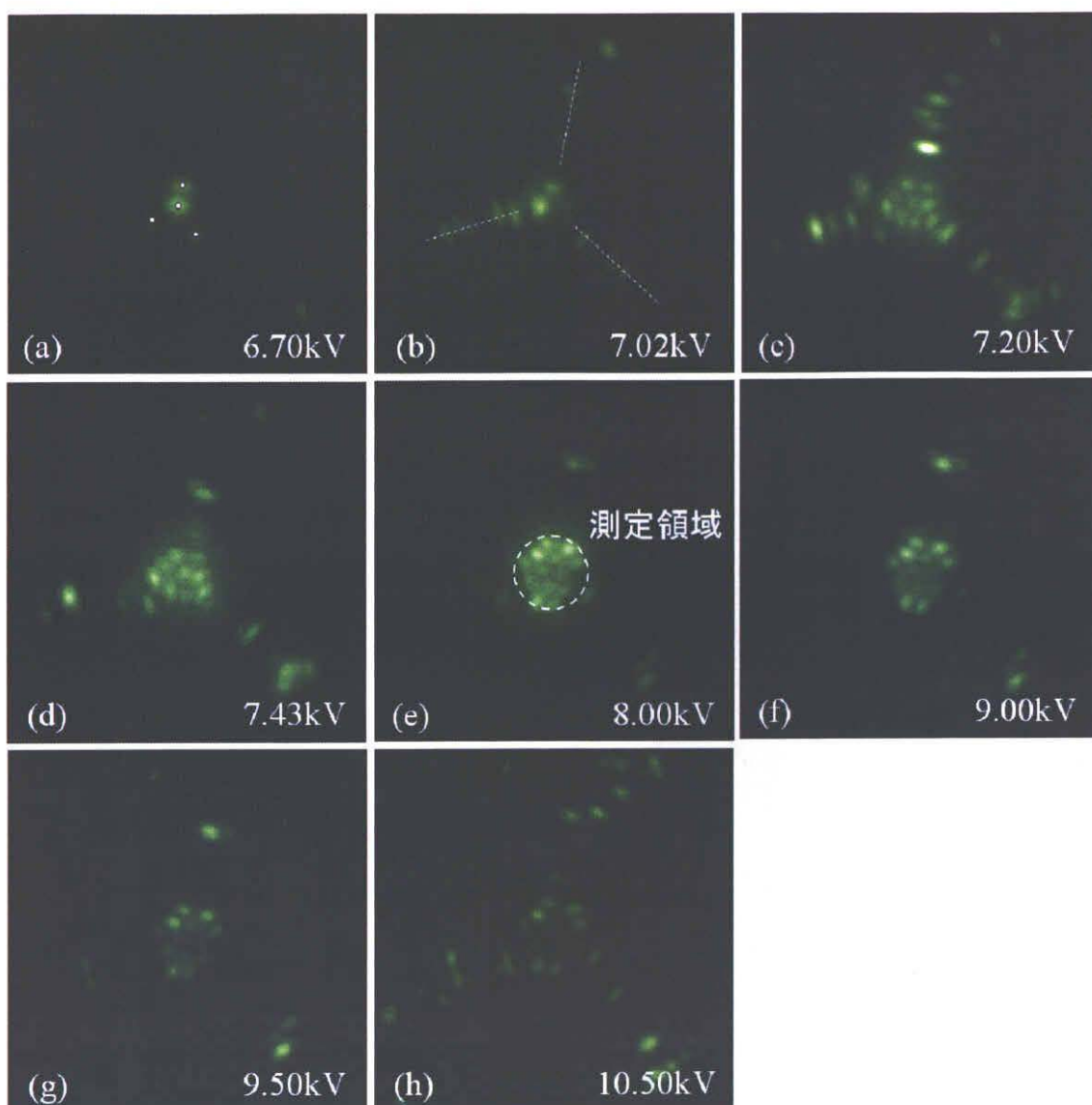


図 4-7 ナノ構造体先端の FIM 像。He 導入ガス圧 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 20.0 K。(a):ピラミッド構造の第 1 層。(b):第 2 層と稜線。(c),(d):第 3 層、9 原子終端。(e):第 4 層、イオン放出電流は破線内を測定した。(f)-(h):印加電圧が増加するにつれて、ピラミッド構造周辺部がイオン化する電界強度に達したため、測定領域でのガス供給量が減少し、像が暗くなっている。

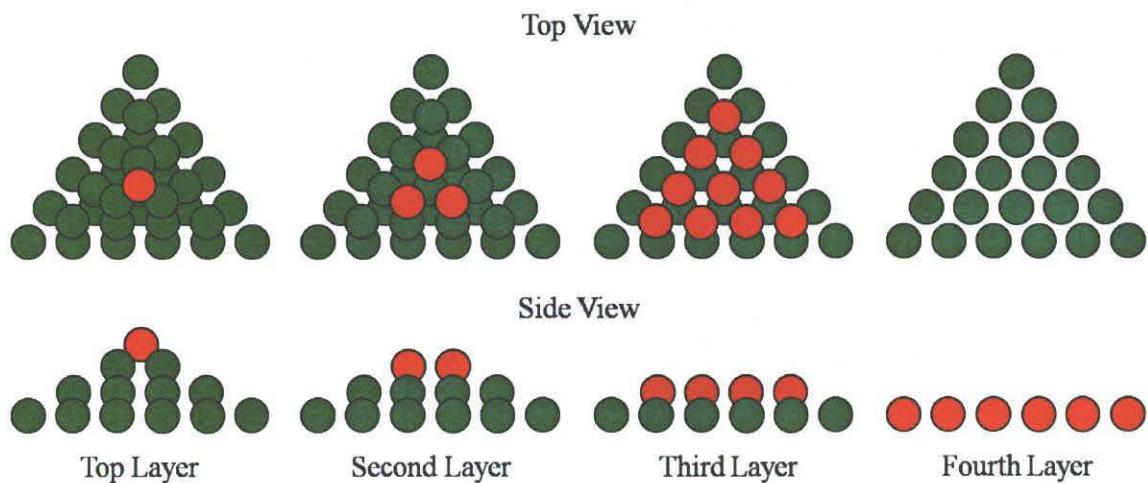


図 4-8 Bcc<111>方向の三角錐ピラミッド構造の模式図。

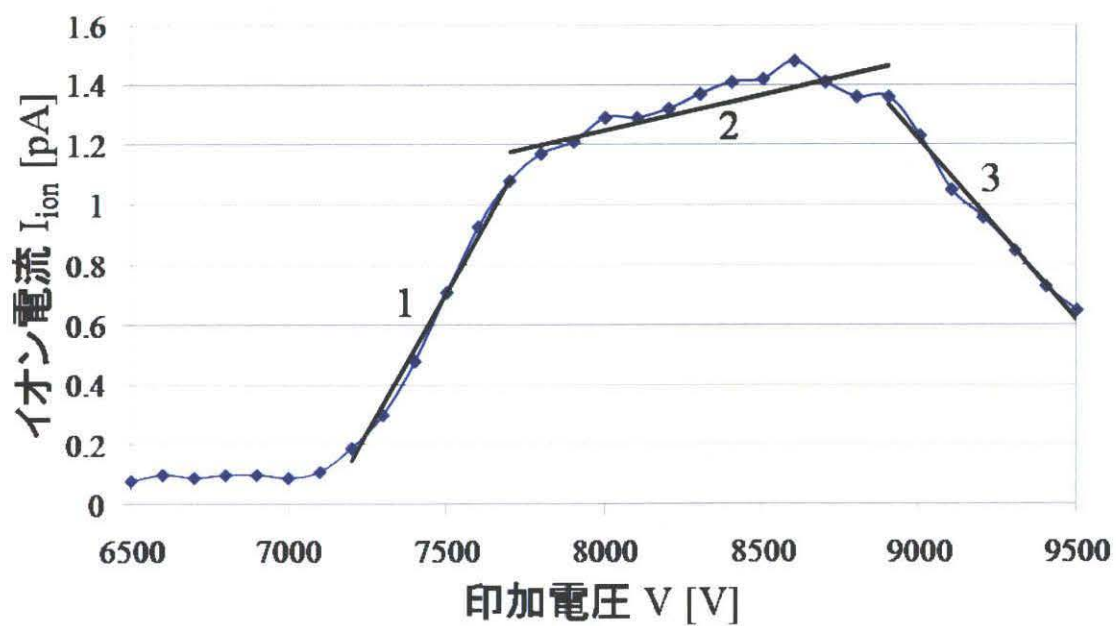


図 4-9 印加電圧に対するイオン電流。He 導入ガス圧 5.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 18.0 K。印加電圧の増加とともに、3つの勾配を持つ領域が存在する。

4-3 まとめ

第4章では2つの方法によるリモルディング処理でナノ構造体を作製したエミッターの原子構造とそこから放出されるイオン放出電流について述べた。

その結果、それぞれのエミッターについて以下のことが分かった。

(1)W<100>エミッター先端のナノ構造体

- ・リモルディング処理によりナノ構造体は形成するが、電界蒸発法によって先端原子配列を制御することが困難である。
- ・電界のわずかな増加と共に、ナノ構造が電界蒸発してしまうので、イオン放出電流は不安定である。

(2)W<111>エミッター先端のナノ構造体

- ・リモルディング処理により三角錐ピラミッド状のナノ構造体が形成し、電界蒸発によって先端原子配列を制御することができる。
- ・ナノ構造体先端からの集束したイオンビームが得られる。

これらの結果から W<111>エミッターの方が、GFIS 用エミッターに適していると考えられる。第5章ではこのエミッターを使用し、He、Ar に対しての最適動作条件およびイオン放出電流の増大化について述べる。

第5章 W<111>エミッターナノ構造体からの希ガスイオン放出電流特性

GFIS 用イオンエミッターを搭載した集束イオンビーム装置(FIB)では用途によってガス種の交換が必要になる。例えば、軽い He イオンは走査イオン顕微鏡や反応性ガスを用いたデポジション、重い Ar イオンはエッチング機能に用いられる。従って、ガス種毎のイオン放出特性および最適動作条件を調べなければならない。本章では、He および Ar について、リモルディング処理によって作製した、ピラミッド状のナノ構造体を持つ W<111>エミッター先端からのイオン電流について、以下の4つの特性について述べる。

1. He、Ar イオン放出電流のエミッター温度特性
2. He、Ar イオン放出電流のガス導入圧力特性
3. He、Ar イオン放出電流の安定性
4. エミッターのシャンク形状によるイオン放出電流特性

5-1 He、Ar イオン放出電流のエミッター温度特性

本節では W<111>エミッターナノ構造体先端から放出されるイオン放出電流のエミッター温度特性について述べる。

図 5-1 は 1.0×10^{-8} Pa の超高真空中において印加電圧 -0.87 kV、エミッター温度 1100 K で 10 分間のリモルディング処理を施した FEM 像である。W(111)面の三回対称性を反映しており、輝点が(111)面に集中している像が得られた。このため 4-3 節で述べたように、エミッター先端にナノピラミッド構造体が形成されたことが判る。

次にこのナノ構造体の原子配列を FIM 観察した。He ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 20.0 K において、印加電圧 4.52 kV で単原子が観察され、単原子を電界蒸発させるとピラミッド構造体の第 2 層と思われる 3 原子が現れた。図 5-2(a)はその FIM 像である。He イオン放出電流特性はこの 3 原子から測定された。図 5-2(b)は He での測定後、Ar ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 90 K において、観察された FIM 像である。2 原子終端のような像が観察された。これは Ar の結像電界強度まで下げたことにより、残留 H₂ のような活性ガスとの反応、および Ar イオンビームが MCP 面に照射されることによって生じる負イオンのスパッタによって先端原子が破壊されたと考えられる。Ar イオンビームのイオン放出電流特性は図 5-2(b)の先端構造から測定された。

図 5-3 にエミッター温度に対する He および Ar イオン放出電流特性を示す。それぞれの測定条件は He ガス導入圧力 1.0×10^{-2} Pa、印加電圧 5.00 kV および Ar ガス導入圧力 1.0×10^{-2} Pa、印加電圧 2.75 kV に固定された。各温度でのプロ

ット点は 100 秒間の時間トレースで 100 個の測定値の平均値である。エミッター温度の低下につれて、He および Ar イオン共に放出電流の増加が見られた。Ar イオンにおいてエミッター温度が 90 K の時、最大イオン放出電流が得られ、さらに低下すると減少していく。イオン放出電流の式(2.2.10)によれば、イオン放出電流はエミッター温度に反比例するが、実際は Ar においては 90 K の時に最大値を示した。表 5-1 に各ガス種の三重点を示す。イオン放出電流が 90 K を境に低下してしまう原因は、三重点以下になると Ar 原子がエミッターにトラップされ凝結し、先端部へのガス供給量が減少したためと考えられる。本実験において、三重点 $83.82\text{ K}^{19)}$ と最大イオン電流が得られた測定値 90 K の間に差が生じているのは、温度測定用熱電対がエミッターを導入するためのステージ側面に設置しているためである。従って、希ガス種毎の最大イオン電流値を得るためには、三重点が最適であると考えられる。

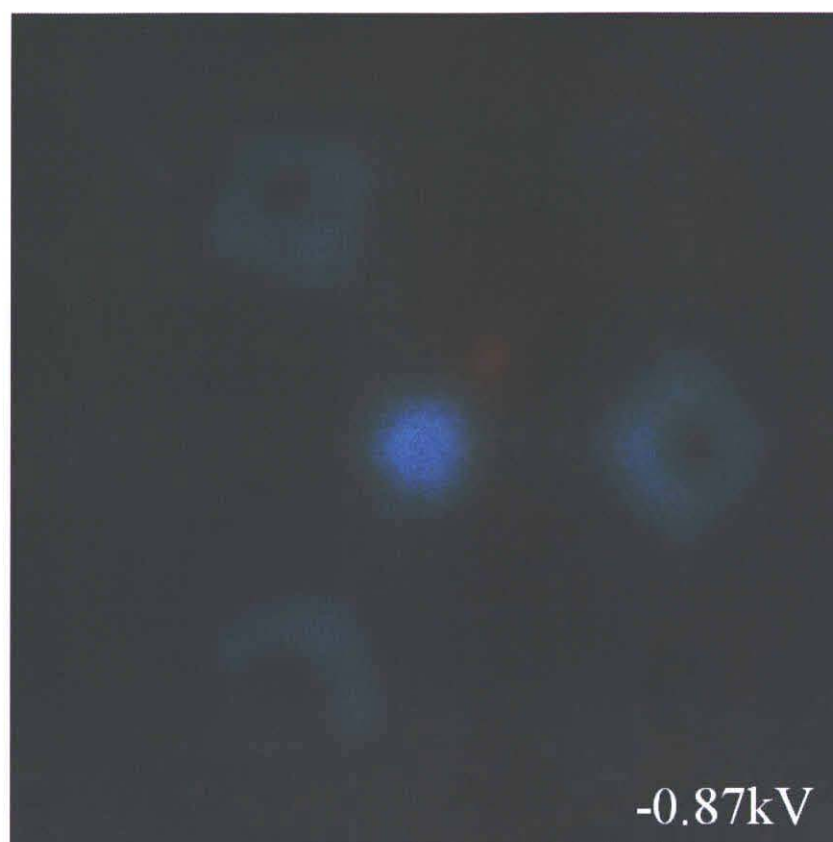


図 5-1 W<111>エミッターのリモルディング処理時の FEM 像。印加電圧 -0.87 kV、エミッター温度 1100 K。W(111)面の三回対称性を反映しており、W<111>方向に輝点が集中しているため、ビルドアップしたことが判る。

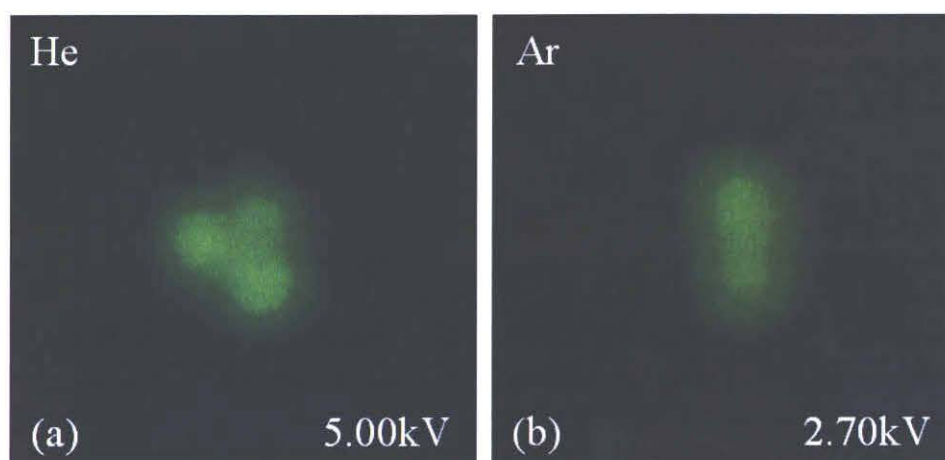


図 5-2 ナノピラミッド構造体、第 2 層目の FIM 像。(a):He ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 20.0 K、印加電圧 5.00 kV。3 原子が明瞭に観察されている。(b):Ar ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 90.0 K、印加電圧 2.70 kV。2 原子のように見える。

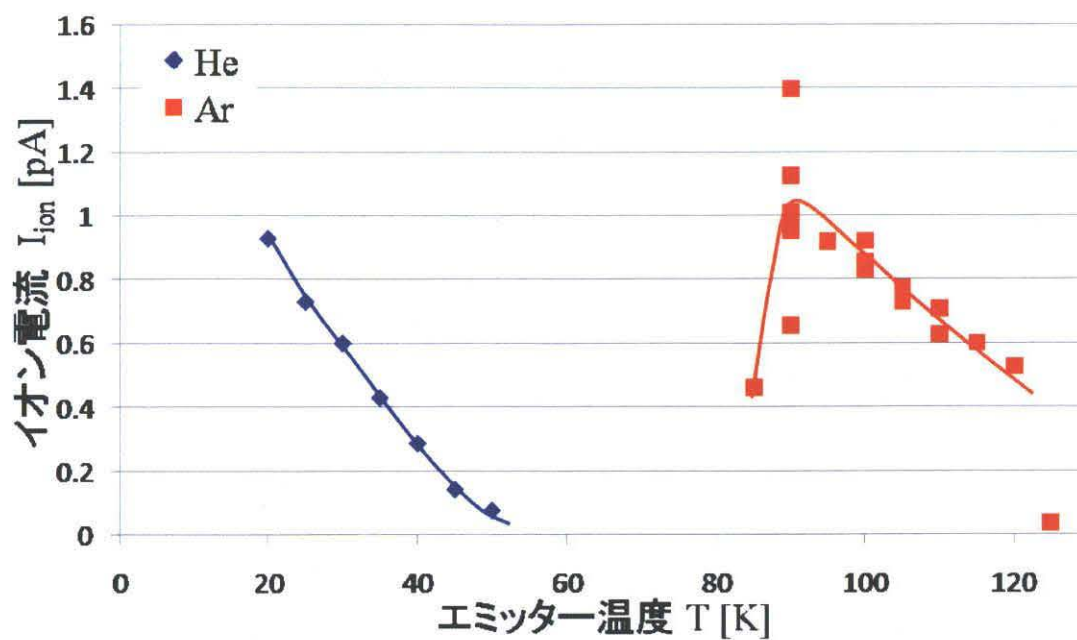


図 5-3 エミッター温度に対する He および Ar イオン放出電流特性。He ガス導入圧力 1.0×10^{-2} Pa、印加電圧 5.00 kV。Ar ガス導入圧力 1.0×10^{-2} Pa、印加電圧 2.75 kV。Ar の最大イオン電流は 90 K で得られた。

表 5-1 各ガス種の三重点¹⁹⁾

ガス種	三重点の温度 K
He	2.172
Ne	24.555
Ar	83.82
H ₂	13.956
O ₂	54.361
N ₂	63.148

5-2 He、Ar イオン放出電流のガス導入圧力特性

本節では、W<111>エミッターナノ構造体先端から放出されるイオン放出電流のガス導入圧力特性について述べる。

He および Ar のイオン放出電流特性はそれぞれ前節の図 5-2(a),(b)の先端構造から測定した。図 5-4 は He および Ar ガス導入圧力に対するイオン放出電流特性を示す。それぞれの測定条件は印加電圧 5.00 kV、2.75 kV およびエミッター温度は最大イオン電流が測定できる 20 K、90 K に固定した。ガス導入圧力の増加と共に、He および Ar のイオン放出電流が比例して増加している。このガス導入圧力特性はエミッター先端にナノ構造体が形成されていてもイオン放出電流は式(2.2.10)に従って、ガス導入圧力に比例して増加することが判った。本実験装置では 5×10^{-2} Pa 以上のガスを導入することができないが、得られた比例直線から各ガス導入圧力のイオン放出電流を見積もることができる。また、 5×10^{-2} Pa において、He および Ar イオン放出電流は 4.27 pA、6.61 pA および、両イオンビーム共に、開き角 2.4° と非常に平行なビームを得た。この値は従来の GFIS から得られる 10^{-16} A/atom より約 4 桁向上しており、ビームを細く絞るために有利な平行なビームである。

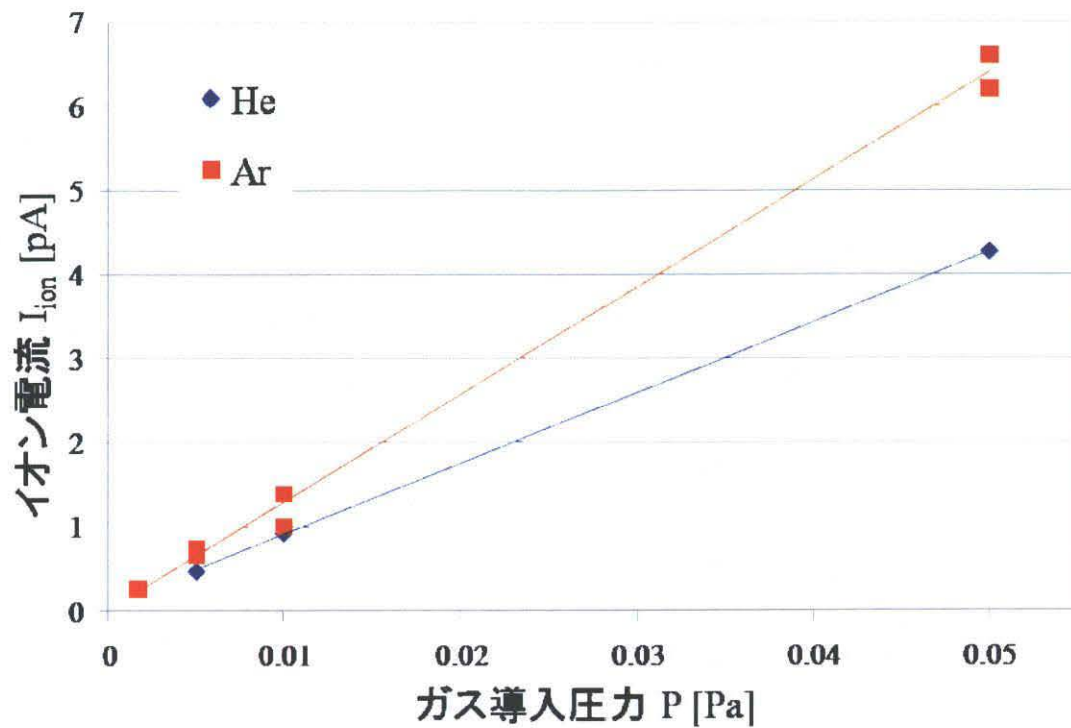


図 5-4 ガス導入圧力に対する He および Ar イオン放出電流特性。He : 印加電圧 5.00 kV、エミッター温度 20 K。Ar : 印加電圧 2.75 kV、90 K。イオン放出電流はガス導入圧力に比例して増加している。

5-3 He、Ar イオン放出電流の安定性

本節では W<111>エミッターナノ構造体先端から放出されるイオン放出電流の安定性について述べる。

図 5-5 は 1.0×10^{-8} Pa の超高真空中において印加電圧 -1.48 kV、エミッター温度 1100 K でリモルディング処理を施した FEM 像である。前節と同様にナノピラミッド構造体が形成され、次にこのナノ構造体の原子配列を FIM 観察した。図 5-6 は電界蒸発法により 3 原子終端された FIM 像である。図 5-6(a) はイオン放出電流を測定前の He ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 20.0 K、印加電圧 6.52 kV おいて撮影された。図 5-6(b) は測定後の He ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 20.0 K、印加電圧 6.50 kV において撮影された。3 原子のうち上部の 1 つが少し暗くなっているが、ほぼ変化していない。

図 5-7 は、図 5-6(a) の終端形状から He イオン放出電流を 1200 秒間測定した結果である。図 5-7(a) は He ガス導入圧力 7.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 21 K、印加電圧 6.50 kV において測定した。図 5-7(b) は He ガス導入圧力を 1.0×10^{-2} Pa と増加して測定した。前節と同様に He ガス導入圧力の増加によって、イオン放出電流も増加している。次にイオン放出電流の変動率を式(5.3.1)により評価した。

$$\Delta I = \frac{I_{STD}}{I_{AVE}} \quad (5.3.1)$$

ここで、 I_{STD} および I_{AVE} はそれぞれ測定されたイオン放出電流の標準偏差と平均値である。図 5-7(a) と (b) のイオン放出電流の変動率はそれぞれ 5.92 %、6.89 % であり、ほぼ同程度であることが判る。

次に He イオン放出電流の測定後、同じエミッターを用いて Ar イオン放出電流の測定を行った。図 5-8 は Ar ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 90.0 K における FIM 像である。図 5-8(a) は測定前、印加電圧 3.30 kV で撮影された。図 5-8(b) は測定後、印加電圧 3.25 kV で撮影された。測定前の 3 つの輝点から 1 つに変化している。図 5-9 はこの先端構造から放出された Ar イオン放出電流を 1200 秒間測定した結果である。図 5-9(a) は Ar ガス導入圧力 7.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 90 K、印加電圧 3.25 kV において測定した。図 5-9(b) は Ar ガス導入圧力 1.0×10^{-2} Pa と増加して測定した。前節と同様に、Ar ガス導入圧力の増加によって、イオン放出電流も増加している。先ほどと同様に式(5.3.1)により評価すると、図 5-9(a) と (b) のイオン放出電流の変動率はそれぞれ 12.7 %、13.7 % である。これらから、イオン放出電流の安定度は Ar よりも He の方が高いことが判った。また、図 5-9(a),(b) においてステップ状の電流変動が多く、不安定である。これは図 5-8 に示したように、FIM 像の変化、つまり負イオンのスパッタなどによる先端原子の変化に起因しており、ステップ状の電流変動この変化を反映して

いると考えられる。

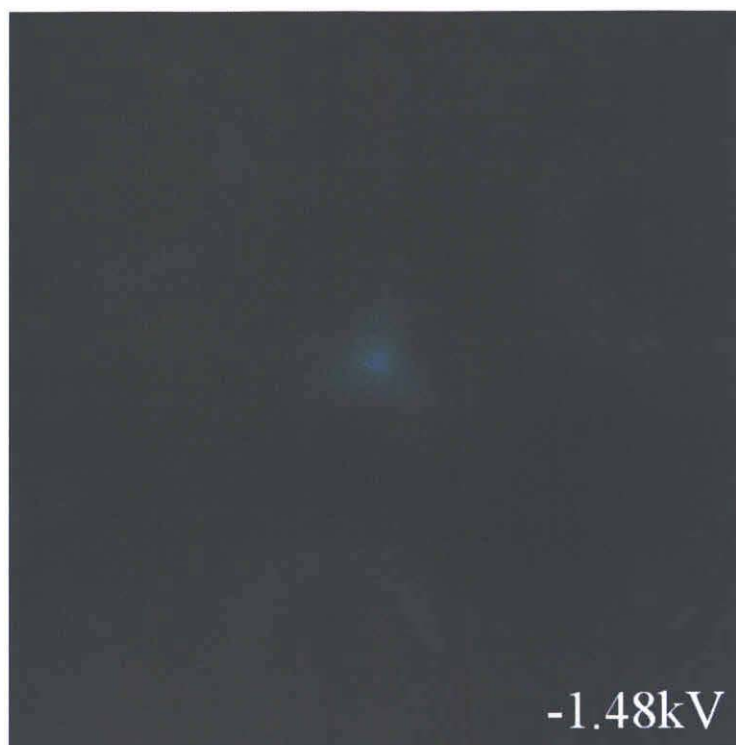


図 5-5 W<111>エミッターのリモルディング処理時の FEM 像。印加電圧 -1.48 kV、エミッター温度 1100 K。W(111)面の三回対称性を反映しており、W<111>方向に輝点が集中しているため、ビルドアップしたことが判る。

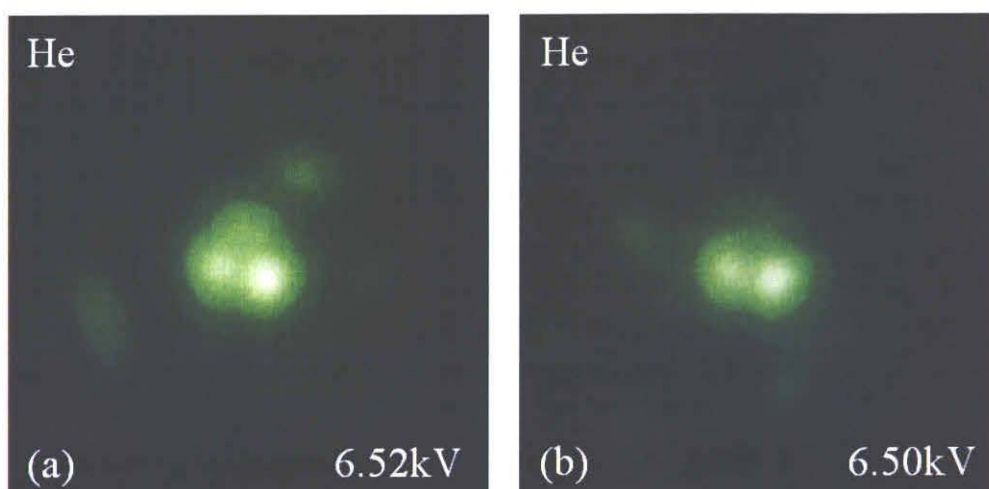


図 5-6 ナノピラミッド構造体、3 原子終端の FIM 像。He ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa。(a):イオン電流の測定前。エミッター温度 20.0 K、印加電圧 6.52 kV。(b): 測定後。エミッター温度 21.0 K、印加電圧 6.50 kV。

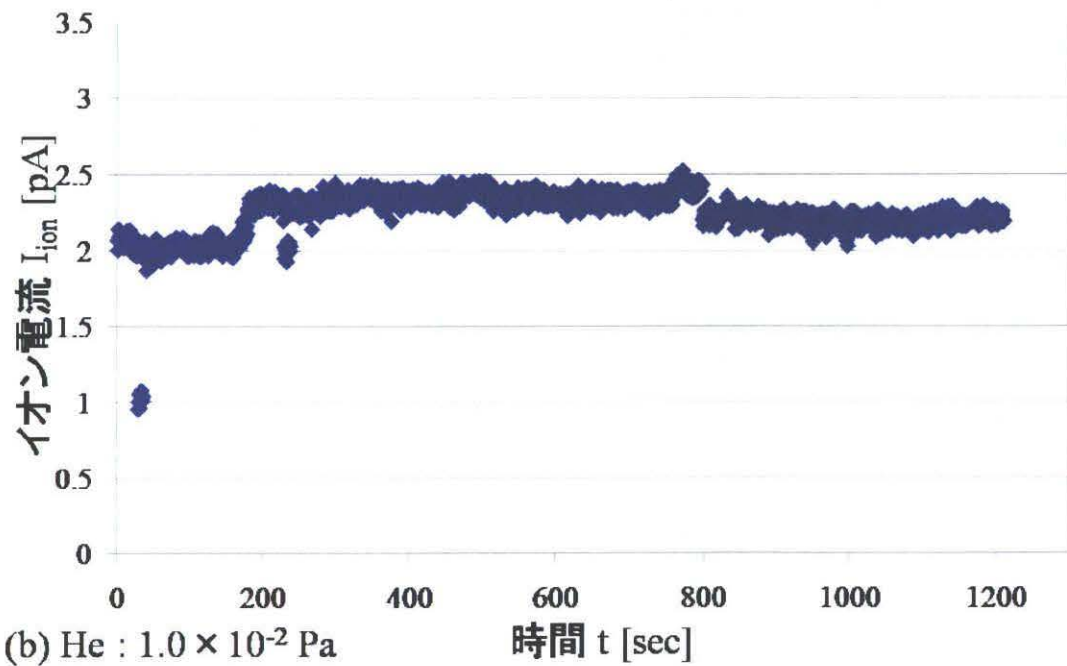
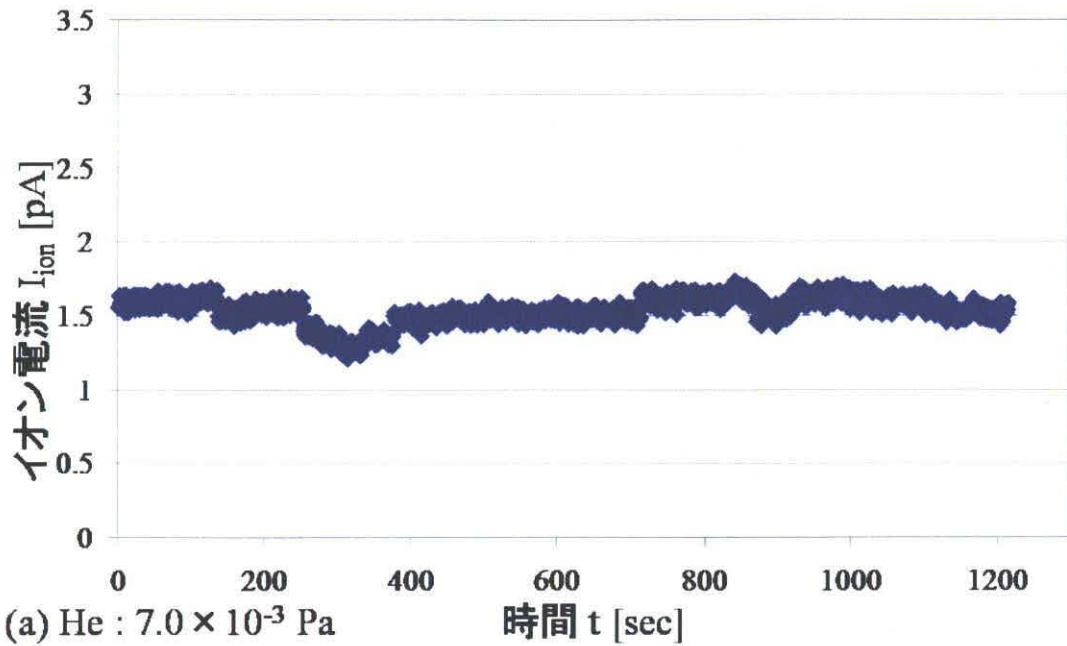


図5-7 Heイオン放出電流の1200秒間測定。エミッター温度21 K、印加電圧 6.50 kV。(a) : He ガス導入圧力 7.0×10^{-3} Pa、電流変動率 5.92 %。(b) : He ガス導入圧力 1.0×10^{-2} Pa、電流変動率 6.89 %。

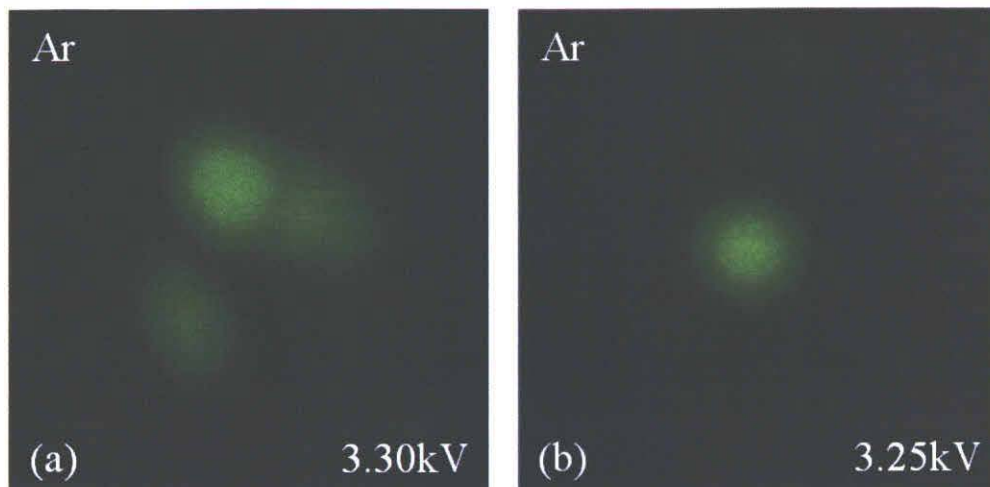


図 5-8 ナノピラミッド構造体先端の FIM 像。Ar ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 90.0 K。(a):イオン電流の測定前。印加電圧 3.30 kV。(b):測定後。印加電圧 3.25 kV。輝点の変化が観察された。

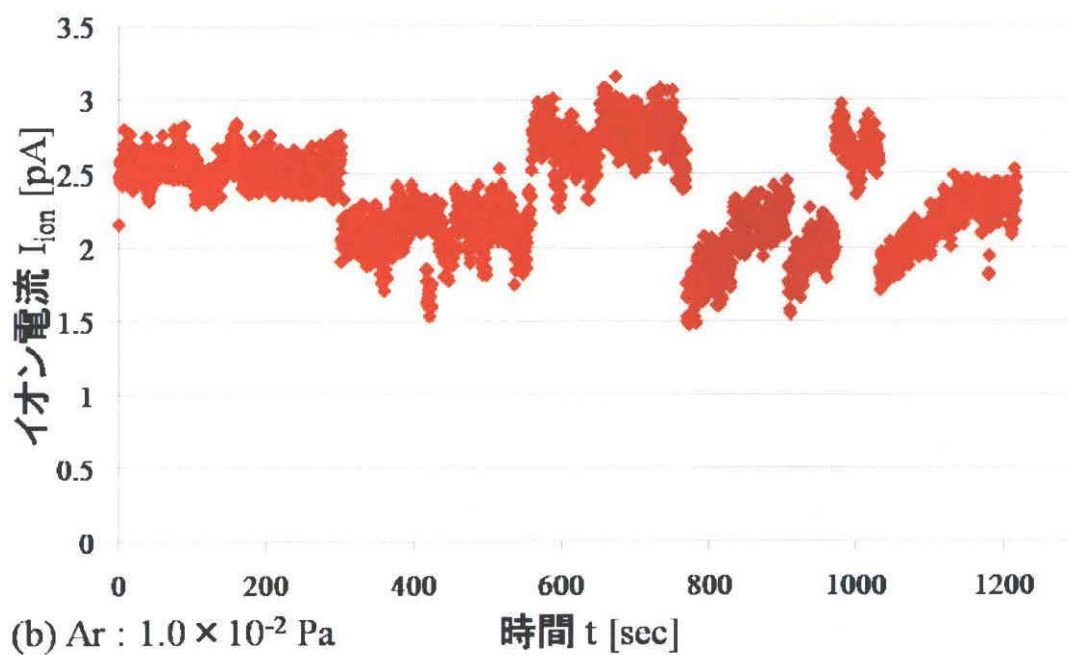
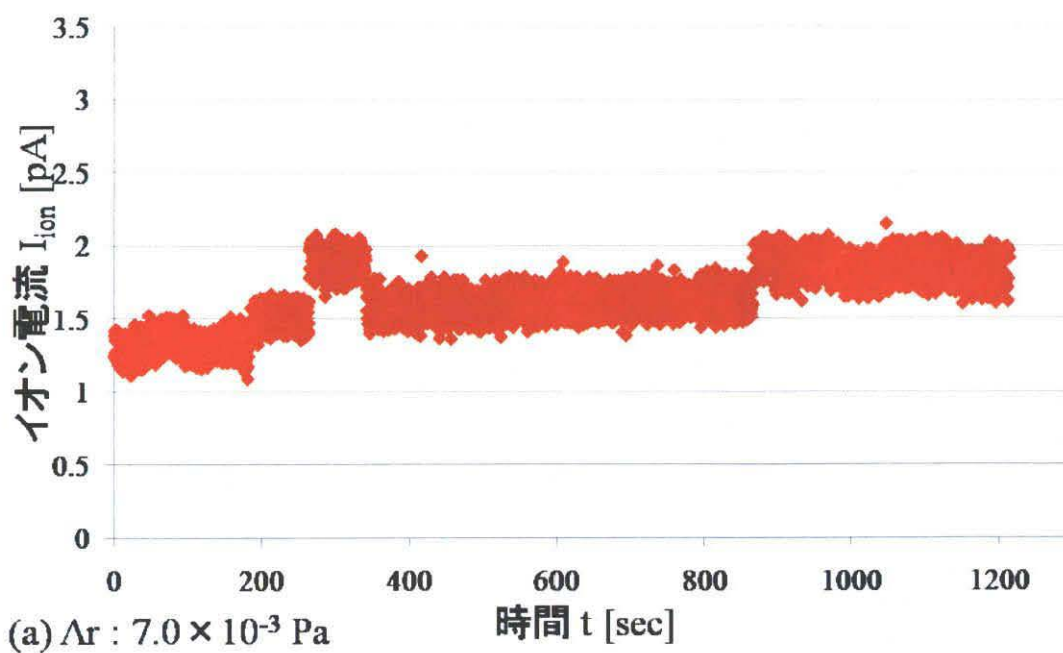


図 5-9 Ar イオン放出電流の 1200 秒間測定。エミッター温度 90 K、印加電圧 3.25 kV。(a) : Ar ガス導入圧力 7.0×10^{-3} Pa、電流変動率 12.7 %。(b) : Ar ガス導入圧力 1.0×10^{-2} Pa、電流変動率 13.7 %。

5-4 エミッターのシャンク形状によるイオン放出電流特性

本節では、W<111>エミッターのシャンク形状がイオン放出電流に与える影響について述べる。シャンク形状は、3-2 節で述べたように DC および AC エッチング法により制御した。

図 5-11 は直径 0.127 mm の W<111>ワイヤーを表 3-1 の条件によってエッチングし、リモデルイング処理を施したエミッター先端の SEM 像および、電界蒸発法によりナノ構造体を 3 原子終端させた FIM 像である。FIM 観察は He ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 20 K で行った。図 5-11(a)は DC エッチングのエミッター先端 SEM 像であり、先端曲率半径は 57 nm と見積もられる。また、シャンク形状は、巨視的には双曲線状になっており、微視的にはそれが反映されテーパ角 1.5° と非常に狭くなっている。(b)は印加電圧 6.52 kV において撮影された、ナノ構造体先端の FIM 像である。図 5-11(c)は AC エッチングしたエミッター先端 SEM 像であり、先端曲率半径は 48 nm である。また、シャンク形状は、巨視的には直線状になっており、微視的にもそれが反映されテーパ角 14.5° と広がっている。(d)は印加電圧 6.61 kV における、そのナノ構造体先端の FIM 像である。SEM 像からナノ構造体を観察することはできないが、両エミッターの先端部分はほぼ半球状になっている。このため、SEM 像で得られた曲率半径から一般的な形状因子 $k \approx 5$ として式(2.1.27)より電界増強因子 β を見積もることができる。また、観察された FIM 像での印加電圧が He の最良像電界強度 44 V/nm であるとして、式(2.1.21)からも電界増強因子 β を見積もることができる。表 5-2 にその結果を示す。FIM 像から得られた電界増強因子 β の方が大きいのは、ナノ構造体により、先端の電界強度が増強されていることを示している。従って、DC 法、AC 法で作製されたこのエミッターについて電界増強因子 β 、および曲率半径は同程度の値であり、大きく異なるのはテーパ角のみである。

図 5-12 はエッチング方法の違いによるエミッターの He ガス導入圧力に対するイオン放出電流特性である。DC(図 5-11(a),(b))および AC(図 5-11(c),(d))エッチングエミッターのイオン放出電流はそれぞれ印加電圧 6.52 kV、6.61 kV、エミッター温度 20 K に固定して測定された。従来のイオン電流式(2.2.10)から導入ガス圧力 P 、電界強度 F 、エミッター温度 T 、イオン化領域の表面積 A が同程度であるため、この両エミッターから得られるイオン電流についても同等であると思われたが、DC 法を用いたエミッターの方が得られたイオン電流が多く、直線の勾配も大きいことが分かる。これは式(2.2.10)のイオン化領域の表面積 A についてシャンク形状の影響、つまりテーパ角の違いが考慮されていないと考えられる。

ここで、エミッターの電界強度分布の広がりによる原料ガス分子の運動について考えると、一般に 1 自由度あたりのガス原子について、熱運動のエネルギーよりも、分極することによって電界から受けるポテンシャルエネルギーが大きければ、ガス原子は電界の向きに運動を始める。電界 F 中の粒子のポテンシャルエネルギー $V(F)$ は次式により与えられる²⁾。

$$-V(F) = pF + \frac{1}{2}\alpha F^2 \quad (5.4.1)$$

p は永久双極子モーメント、 α は分極率である。ガス原子の運動を考えた場合、永久双極子モーメントは無視される。するとエネルギーの関係式は次式となる。

$$\frac{1}{2}mv^2 = E_t - \frac{1}{2}\alpha F^2 \quad (5.4.1)$$

$$E_t = \frac{1}{2}kT - \frac{1}{2}\alpha F^2 \quad (5.4.2)$$

ここで E_t はトータルのエネルギーである。エネルギーの関係式から E_t の大きさの違いによるガス分子の軌道は次のようになる²⁰⁾。

- i. $E_t > \frac{1}{2}\alpha F^2$ の場合 → 運動エネルギーは正、エミッター表面から離れる。
- ii. $E_t < \frac{1}{2}\alpha F^2$ の場合 → 運動エネルギーは負、エミッター表面に近づく。つまり

ガス分子が捕獲される。

この条件を満たす領域がガス分子の捕獲領域であり、図 5-13 に模式図を示した。このことから、熱運動のエネルギーよりも分極エネルギーが大きいほど、ガス分子の捕獲領域が広くなり、先端部へのガス供給量も増加し、イオン電流も増加すると考えられる。また、エミッターナノ構造体先端のイオン化電界強度はガス種によって決まっているため、同一曲率半径を持つエミッターならば電気強度分布が一様であるほど、ガス分子の捕獲領域が広がる。

エミッター先端からの電界強度分布は、テーパー角が広いほどエミッター先端からの電界強度の減少が著しいので、ガス分子の捕獲領域は DC 法によるエミッターに比べて AC 法の方が小さい。このため、DC 法によるエミッターからのイオン電流がより多く得られたと考えられる。また、従来のガス供給関数についても、単純にイオン化領域の表面積ではなく、シャンク形状まで考慮したガス分子の捕獲領域を導入しなければならない。

本節で述べた実験結果から、最もイオン電流が得られるエミッター形状は球状であることが予想される。しかし、実際にはシャンクが存在するため、図 5-14(a)のエミッターを加熱し、先端を球状にした(b)のような形状の先端にナノ構造体を作製するエミッターが最適形状であると考えられる。

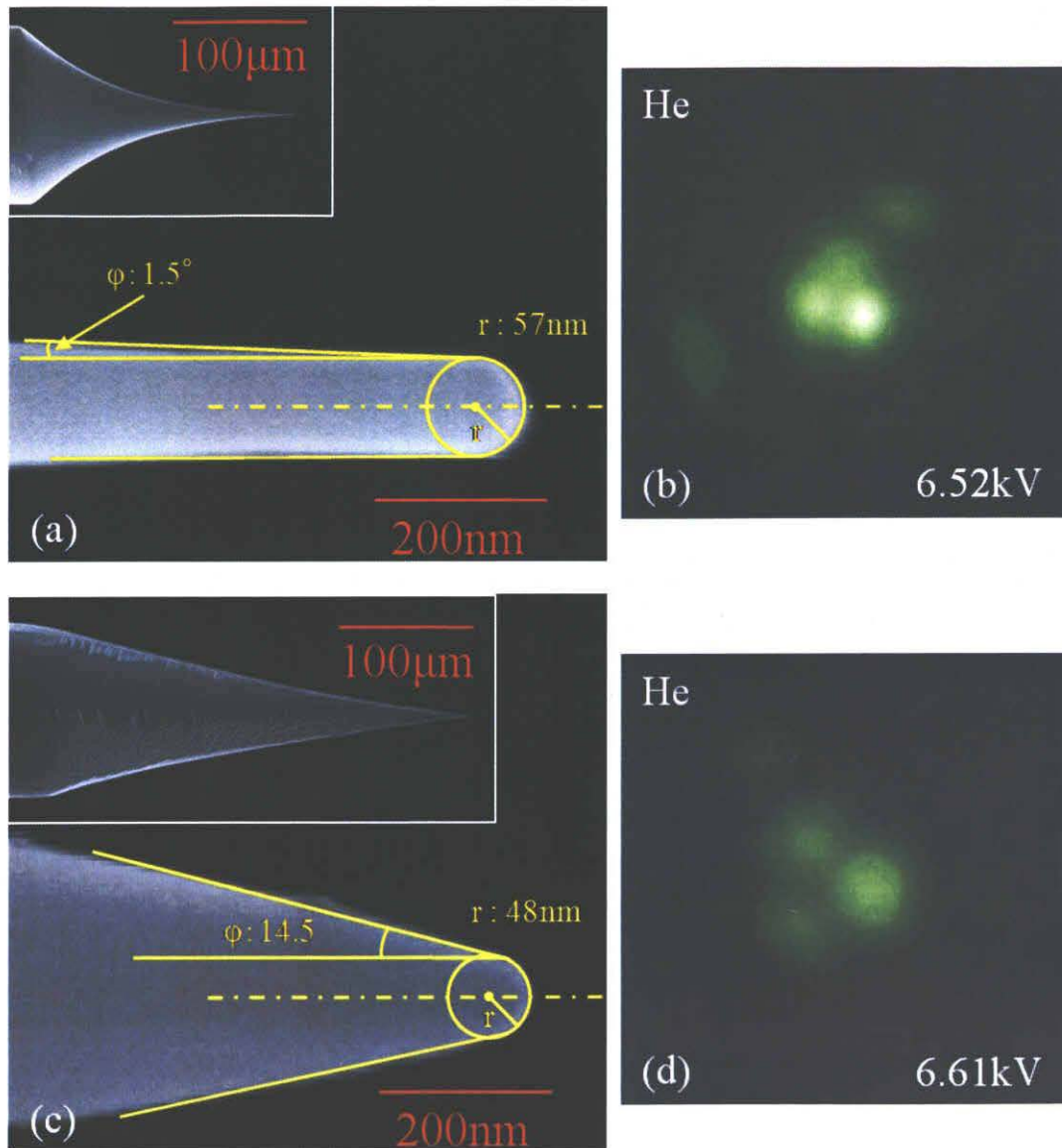


図 5-11 DC および AC エッチング後、リモルディング処理を施したエミッター先端の SEM 像および、電界蒸発法により 3 原子終端させた FIM 像である。(a):DC エッチングのエミッター先端 SEM 像。(b):そのナノ構造体先端の FIM 像。(c):は AC エッチングしたエミッター先端 SEM 像。(d):そのナノ構造体先端の FIM 像。FIM 観察は He ガス導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、エミッター温度 20 K で行った。

表 5-2 FIM 像の BIF と SEM 像から見積もられた電界増強因子の比較

	電界増強因子 β [1/nm]	
	BIF より	SEM 像より
DC エッチング	6.75×10^{-3}	3.54×10^{-3}
AC エッチング	6.66×10^{-3}	4.17×10^{-3}

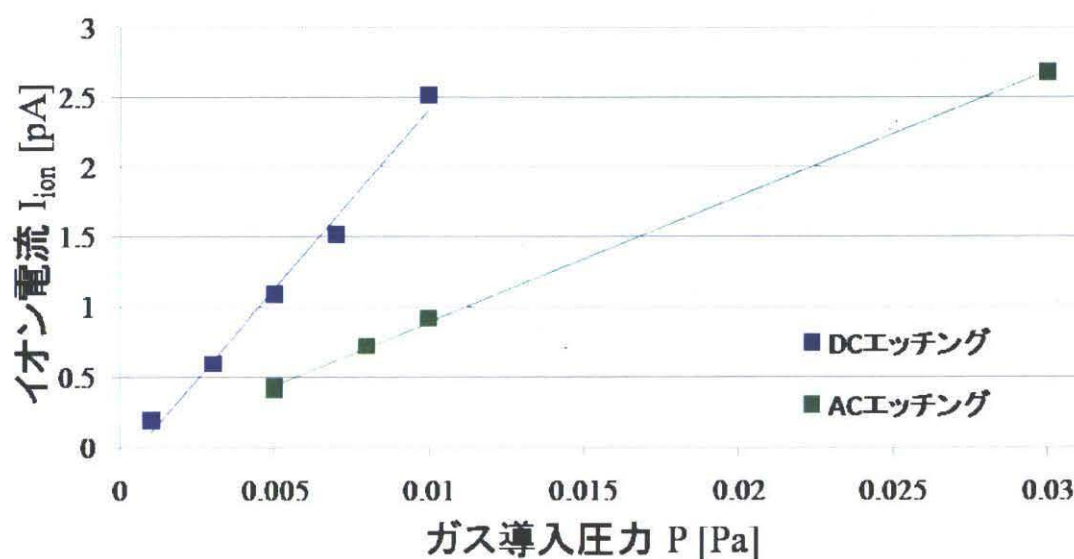


図5-12 エッチング方法の違いによるエミッターのHeガス導入圧力に対するイオン放出電流特性。圧力に対するイオン放出電流の勾配が大きく異なっている。DC エッチングおよび AC エッチングのエミッターはそれぞれ図 5-11(b), (d)に示したものである。

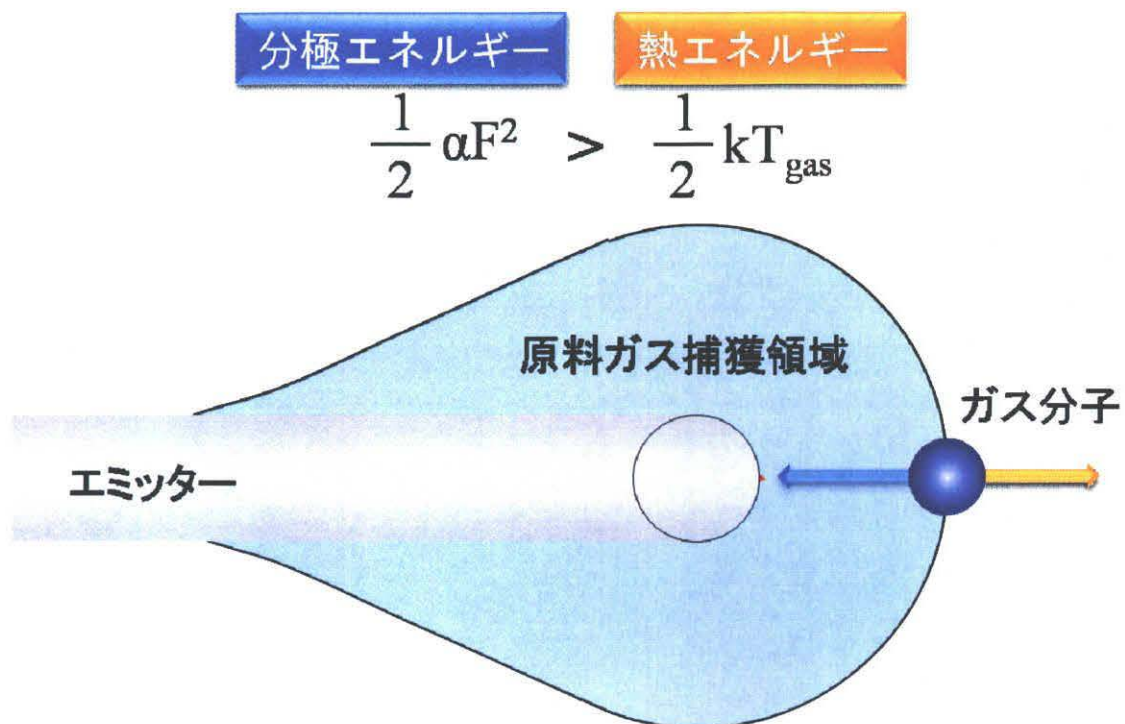


図 5-13 原料ガス捕獲領域の模式図。1 自由度あたりのガス分子について、熱エネルギーよりも分極エネルギーが大きくなる条件を満たした領域が捕獲領域となる。

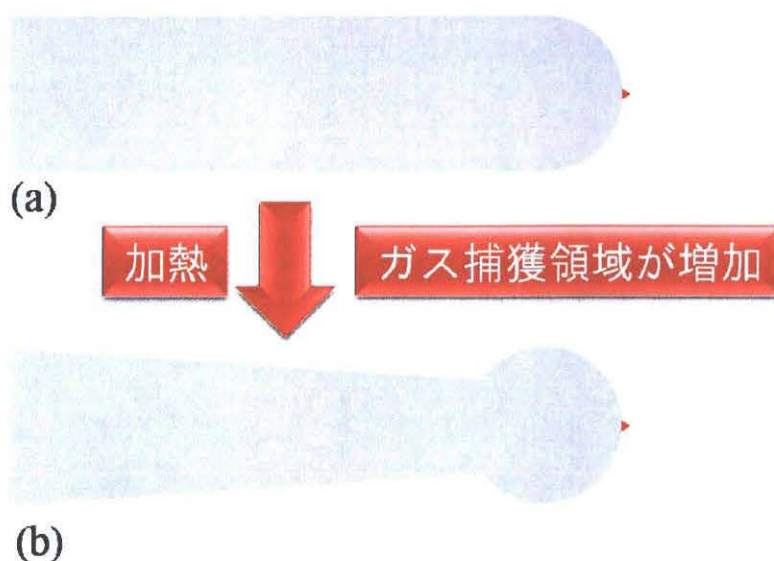


図 5-14 エミッターの最良形状。(a):従来のエミッター。(b):加熱することで先端が球状になるため、ガス分子の捕獲領域が増加する。

5-5 まとめ

第5章ではリモルディング処理を施した W<111>エミッター先端のナノ構造体から放出されるイオン放出電流の温度特性、圧力特性、安定性について述べた。

その結果、それぞれの特性について以下のことが分かった。

- ・エミッターの温度特性

エミッター温度の低下につれてイオン放出電流は増加していく。しかし、Ar の場合、低温下では Ar 原子が凝結するため、最大イオン放出電流は三重点で得られる。

- ・エミッターの圧力特性

イオン放出電流はガス導入圧力の増加共に比例して増加する。

- ・エミッターの安定性

He イオン放出電流の電流変動率は Ar に比べて安定である。しかしながらガス圧力を増加させると悪化する。

ガス導入圧力 5×10^{-2} Pa において、He および Ar イオン放出電流は 4.27 pA、6.61 pA(ビーム開き角 2.3°)を得た。この値は従来の GFIS から得られる 10^{-16} A/atom より約 4 桁向上しており、ビームを細く絞るために有利な平行なビームである。さらに高いガス導入圧力(約 1 Pa)のイオン放出特性も測定したいが、装置性能上の限界値を超える。また、1 Pa 以上のガス雰囲気中では中性粒子との散乱が顕著になり、イオン源としての性能劣化が懸念される²¹⁾という報告もある。このため、同一ガス導入圧力でより多くのイオン電流を得なければならない。

そこで、さらなるイオン電流の向上を目指して、エミッターシャンク形状の違いによるイオン放出電流についても述べた。その結果、類似する曲率半径、ナノ構造体を持つエミッターにおいてもテーパー角が小さい方が、原料ガス捕獲領域が広がるため、同一ガス導入圧力でより多くのイオン電流が得られることが分かった。このため、エミッターの最良形状は、より電界強度分布が均一になる球状であることが望ましいと考えられる。

第6章 結論

我々はFIB装置に搭載可能なGFIS用エミッターの作製を目指している。そこで本研究では、エミッター金属材料に単結晶タングステンを使用し、従来の半球状エミッター先端に原子レベルで制御されたナノ構造体を作製することで、イオン電流を向上させると共に、He、Arに対する最適動作条件を見出すために、イオン電流放出特性についてエミッター温度、導入ガス圧力、安定性、およびエミッターシャンク形状による影響について調べた。

W<100>およびW<111>エミッターにリモルディング処理を施すことで、先端にナノ構造体を作製し、FIMを用いて表面原子配列の観察、イオン電流放出特性を評価した。実験結果から、W<111>エミッターのナノ構造体は三角錐ピラミッド構造であり、電界蒸発法により原子レベルでの制御が可能であるため、先端数原子からのイオンビームが得られる。

このW<111>エミッターを使用して、He、Arに対するイオン電流放出特性をエミッター温度、導入ガス圧力、安定性を評価した。実験結果から原料ガス導入圧力0.05 Paにおいて、最大イオン電流は、Heではエミッター温度20 Kで4.27 pA、またArでは90 Kで6.61 pAを得た。またビーム開き角は共に、 2.4° であった。これはナノ構造体を形成することで、イオン電流において従来のGFISよりも約4桁向上し、ビーム開き角も1/10程度と非常に平行なビームであることを示している。最大イオン電流が得られる動作条件について、エミッター温度は各希ガス種について3重点付近であり、イオン電流は導入ガス圧力と共に比例増加していることも分かった。しかし、装置上の限界(0.05 Pa)以上は測定できないため、0.05 Pa以上のガス雰囲気下でのイオン電流放出特性を調べる必要がある。

さらなるイオン電流の向上を目指して、エミッターシャンク形状によるイオン放出について評価した。その結果、同一曲率半径ならばテーパ角が小さい方が、多くのイオン電流を得られることが分かった。これはテーパ角が小さい方が、原料ガス分子の捕獲領域を広げるため、供給効率が増加したことを示している。

本研究で得られたGFIS用エミッターの作製法および動作特性に関する知見は、次世代FIB装置の開発に大きく貢献するものと思われる。

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, p137-p139, p501-503.
- [2] R.Gomer : Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press (1961), p34-p36, p45-46, p71-73.
- [3] V. T. Binh, S. T. Purcell, V. Semet, F. Feschet : Appl. Surf. Sci. **130-132** (1998) 803-814.
- [4] K. Nagaoka, H. Fujii, K. Matsuda, M. Komaki, Y. Murata, C. Oshima, T. Sakurai : Appl. Surf. Sci. **182** (2001) 12-19.
- [5] T. Y. Fu, L. C. Cheng, C. H. Nien, T. T. Tsong : Phys. Rev. B **64** (2001) 113401.
- [6] H. S. Kuo, I. S. Hwang, T. Y. Fu, J. Y. Wu, C. C. Chang, T. T. Tsong : Nano Lett. **4**, 2379 (2004) 2379-2382.
- [7] M. Rezeq, J. Pitters, R. Wolkow : J. Chem. Phys. **124** (2006) 204716.
- [8] F. Rahman, J. Onoda, K. Imaizumi, S. Mizuno : Surf. Sci. **602** (2008) 2128-2134.
- [9] H. S. Kuo, I. S. Hwang, T. Y. Fu, Y. H. Lu, C. Y. Lin, T. T. Tsong : Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 063106.
- [10] R. Börret, K. Böhringer, S. Kalbitzer : J. Phys. D : Appl. Phys. **23** (1990) 1271-1277.
- [11] Th. Miller, A. Knoblauch, S. Kalbitzer : Materials Science Forum Vols. **248-249** (1997) 433-438.
- [12] S. Kalbitzer : Appl. Phys. A **79** (2004) 1901-1905.
- [13] A. G. J. van Oostrom : Validity of the Fowler-Nordheim Model for Electron Emission, p4-15.
- [14] T. T. Tsong : Atom-Probe Field Ion Microscopy, Cambridge University Press (1990) p14-15, p32-37, p93-98 p117-118.
- [15] 中村 勝吾 : 表面の物理, 共立出版株式会社 (1982) p40-47, p76-84.
- [16] 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
- [17] G. Fursey : Field Emission in Vacuum Microelectronics, Kluwer Academic Press, New York (2005) p122-123.
- [18] J. J. Hren, S. Ranganathan : Field-Ion Microscopy, Plenum Press, New York (1968) p32-27.
- [19] 吉川 秀司 : 真空ハンドブック増訂版, 日本真空技術株式会社 (1982) p50.
- [20] 杉山 安彦, 岸本 芳樹, 小林 祐介, 梶原 和夫, 畑 浩一 : 高輝度電界電離型希ガスイオン源の開発(I) -原料ガス捕獲領域のシミュレーション-, 第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009) 筑波大学 (2009 年 3 月 30 日)

[21] J. Orloff : Handbook of Charged Particle Optics, Second Edition, CRC Press, USA,
(2009) p87-125,

謝辞

本研究に遂行にあたり、熱心な御指導、激励および貴重な御意見を賜った三重大学大学院工学研究科の畑浩一准教授に深く感謝致します。梶原和夫客員教授には研究において大変貴重な御助言を頂き、深く感謝致します。本論文の作成にあたり有益な御意見を賜った小竹茂夫准教授に深く感謝致します。また、本研究の試料作製において、ドラフトチャンバーの利用など本研究の遂行にあたりご協力頂いた、佐藤英樹准教授に深く感謝致します。

小林嘉技術職員ならびに堀田克則技術職員には実験装置の加工など技術面で多大なご協力を頂きました。

本論文作成および実験に御協力、御助言を頂いた、エスアイアイ・ナノテクノロジー杉山安彦氏および当研究室 M1 の小林祐介君、B4 の森川由基君、D1 の永井滋一氏に深く感謝致します。また、有益な大学院生活を共に過ごしてくれた M2 の鈴木祥吾君、生杉浩一君、研究室のみなさん、卒業生および出会ったすべての人に感謝致します。