

高出力ナノフォーカス X 線顕微鏡開発に向けた  
液体リチウム電子源の電界放射特性評価



平成 21 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

柴原 和樹

# 目次

第 1 章	序論	2
第 2 章	理論	4
2-1	電界電子放射	4
2-1-1	電界電子放射の原理	4
2-1-2	電界放射型顕微鏡法	8
2-1-3	電子光学的輝度	9
2-2	空間電荷効果	11
2-3	リチウム Taylor cone 形成プロセス	13
2-4	走査型電子顕微鏡(SEM)	15
第 3 章	実験装置及び実験手順	19
3-1	電界放射型電子顕微鏡	19
3-2	液体リチウム電子源	20
3-2-1	タングステンフィラメントの作製	20
3-2-2	針状エミッタの作製	21
3-2-3	蒸着源	23
3-2-4	リチウム Taylor cone の FEM 像	24
3-3	透過型 X 線顕微鏡の電子光学系	27
3-3-1	透過型 X 線顕微鏡	27
3-3-2	二次電子検出系	28
3-3-3	真空排気システム	28
第 4 章	実験結果及び考察	29
4-1	液体リチウム電子源の電界放射特性	29
4-1-1	放射電流-電圧特性	29
4-1-2	cone の安定化機構	30
4-1-3	放射角電流密度	32
4-1-4	放射電流の窒素雰囲気圧力依存性	35
4-1-5	放射電流のアルゴン雰囲気圧力依存性	38
4-2	液体リチウム電子源を搭載した X 線顕微鏡の特性評価	40
4-2-1	タングステン薄膜ターゲットでの吸収電流	40
4-2-2	銅 300 メッシュ表面の SEM 像の検出	42
第 5 章	まとめ	44
	参考文献	45
	謝辞	46
	付録(部品図面リスト)	47

## 第 1 章 序論

大きな透過能を持ち、陰極線のように磁気を受けても曲がらない新種の放射線で、未知のものということが名前の由来である X 線は、1895 年に W.C.Rontgen によって発見された[1]。X 線は発見以降、さまざまな分野に利用されその一つとして X 線ラジオグラフィ法(XR)がある。この XR は医療では診断用画像を得るための手法、産業では非破壊検査をするための手法として用いられている[2]。特にここ数十年で産業はめざましく発展し、電子デバイスが精巧になるとともに集積回路(IC)の小型化が進み、現在ではその最小線幅は数 10nm のオーダーで実用化されている。今後はさらに線幅が微細化されかつ多層化する方向にある。このため製品化された IC 配線がショートしていないかなどを検査するために IC を非破壊検査できるナノオーダーの分解能を持ち高出力・高分解能な X 線源が強く求められるようになってきた。

1950 年代に W.C.Nixon が低収差の磁界型レンズを用いた高分解能 X 線顕微鏡を開発し[3]、日本でもその開発が篠田らや菰田らによって試みられた[4,5]。1980 年に矢田らは容易に微小 X 線を形成するために走査型電子顕微鏡(SEM)を改造した X 線顕微鏡を開発し、生物学への応用が進んだ。現在では高分解能 X 線源が盛んに開発、製品化されている[6-9]。また本学の藪下らにより多層カーボンナノチューブ(MWCNT)電界放射陰極を搭載したサブミクロン X 線顕微鏡が開発され、CNT 電界放射陰極から放射された電子ビームを微小集束させるための Butler 型静電レンズを登載し 400nm の分解能を得ている[10]。しかしながら、陽極ターゲット上におけるプローブ電流が数 10nA と非常に小さいため励起される X 線強度も小さく、実時間観察が困難という問題があった。陽極ターゲット上で大電流かつ微小径の電子プローブを得るためには、更なる高輝度な電子源が必要になる。現在、高輝度で電流安定性に優れた Zr-O/W<100>は電子顕微鏡などに用いられており、高分解能観察に大きく貢献している[11]。

一方、従来の固体金属から脱却して液体金属を用いた高性能な電子源の開発も試みられている。液体金属表面に正の高電圧を印加すると液体金属の表面張力と電界応力とが数十 V/nm の電界強度でつり合い、Taylor cone と呼ばれる円錐状の突起が形成され[12]、cone 先端からは電界蒸発・電界電離によって極めて高輝度のイオンビームが放出される。この現象を利用したイオン源である液体金属イオン源(Liquid Metal Ion Source :LMIS)は現在、集束イオンビーム用の光源として実用化され、超微細加工技術に応用されている。液体金属に作用する電界応力は電圧の極性に依存しないため、負の電圧を印加しても同様に Taylor cone が形成されると考えられる。そこで Taylor cone をエミッタとする電子源の開発

が試みられている[13-20]。しかしながら Ga-In 共晶合金を用いた Swanson らは、電子放射モードでは、Taylor cone の周期的な形成と破壊によるパルス電子放射が生じ、cone は安定に存在しないと報告した[13]。これに対し、1987 年に Ga-In-Sn 共晶合金を用いた畑らは、タングステン(W)エミッタの曲率半径が小さく液体量が少ない場合には、直流モードの電子放射が生じることを発見した[15]。さらに 1994 年には超高圧透過型電子顕微鏡 (High-Voltage Transmission Electron Microscope :HV-TEM)によるその場観察の結果、液体膜厚が薄い場合には、Taylor cone と比較して幾何学的寸法の小さい cone が形成されることを見出した[17]。表 1-1 に示すように、液体金属としてリチウムを用いた場合、Taylor cone からの電流は数 100 $\mu$ A 以上であり、また電子放射領域が cone 先端部であるために電子線の輝度は極めて高いことが期待できる。このような背景のもと、X 線顕微鏡の高分解能化および高出力化を目的として、CNT 電界放射陰極よりも 1 桁以上高い放射角電流密度が得られる高輝度な液体リチウム電界放射電子源の X 線顕微鏡への応用を試みた。

本研究は、液体リチウム電子源の電界放射特性評価を行い、液体リチウム電子源を X 線顕微鏡に搭載時のタングステナーゲット上での吸収電流、および電子光学特性評価のための銅 300 メッシュ表面の SEM 像の検出を行った。本論文ではこれらについて述べるものである。

表 1-1 陰極の特性評価

	$dI/d\Omega$ (mA/sr)	Emission current( $\mu$ A)
Tungsten hairpin	0.04	100～300
LaB <sub>6</sub>	0.1	100～300
ZrO/W	0.2～0.8	10～200
MWCNT	0.1～0.4	10～50
リチウム Taylor cone	10～20	100～700



## 第2章 理論

### 2-1 電界電子放射

#### 2-1-1 電界電子放射の原理

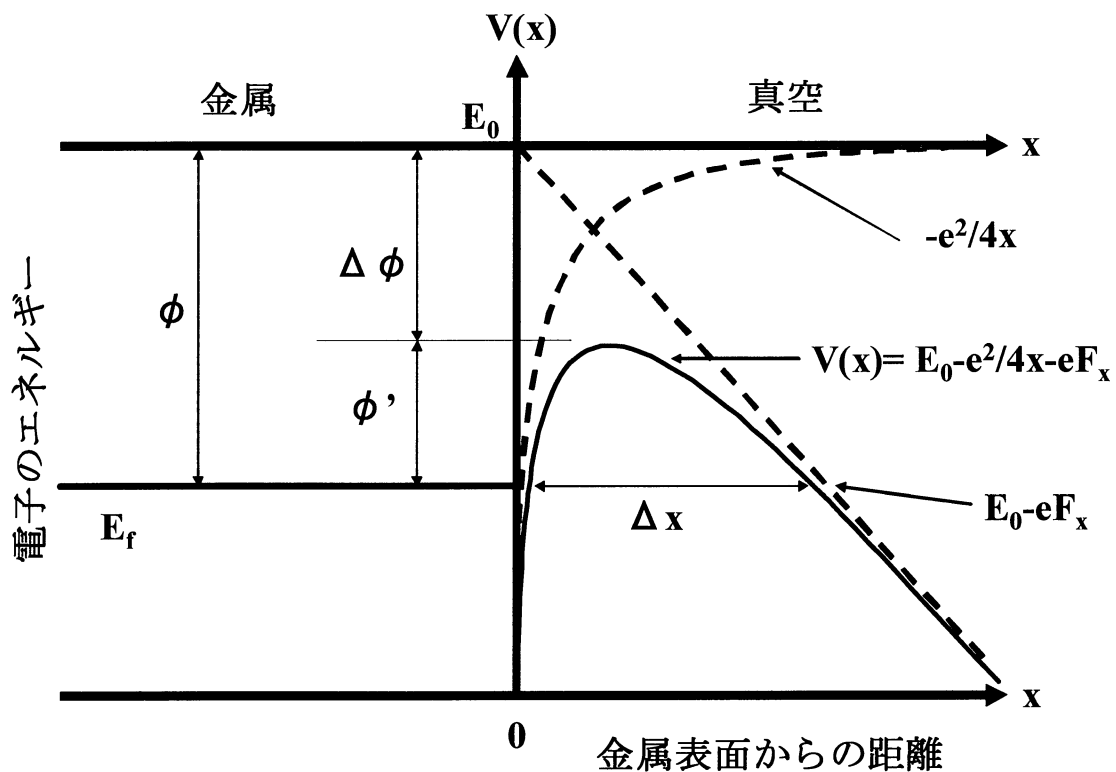


図 2-1 外部電界が存在するときのポテンシャル障壁

金属もしくは半導体に外部から強電界(金属の場合 $\sim 10^7\text{V/cm}$ )をかけると、室温でも電界の作用だけで、その表面から電子が放射される。この現象を電界放射(Field Emission)[21]という。

金属表面に外部電界が無い場合は、金属内の電子は固体内の陽イオンの作るポテンシャルに束縛され真空準位より低い状態にある。金属表面に外部電界を加えると、ポテンシャル障壁は図 2-1 のようになる。この図から分かるように、金属表面( $x=0$ )近傍における電子のポテンシャル障壁は鏡像力( $-e^2/4x$ )と外部電

界  $F$  によるポテンシャルエネルギー ( $-eFx$ ) の合成となり、障壁の厚さは非常に薄くなる。このポテンシャル障壁は

$$V(F, x) = E_0 - \frac{-e^2}{4x} - eFx \quad (x > 0) \quad (2.1)$$

と表される。ここで  $E_0$  は真空準位である。外部電界が  $10^7 \text{V/cm}$  程度になると、電子放射面のポテンシャル障壁の厚さ  $\Delta x$  が薄くなり、トンネル効果により電子はこの障壁を透過し外部に放射される。電子は障壁を越えるためのエネルギーを必要としない。これは量子力学特有の現象で、電界放射と呼ばれる。この電界放射による電流密度  $J$  は、Fowler と Nordheim によって理論的に示されている。

この理論は、金属表面 (図 2-1 の  $x=0$ ) に達した電子が外部電界  $F$  により薄くなったポテンシャル障壁  $\Delta x$  を透過する確率の計算である [22]。金属表面に垂直な電子のエネルギー成分を  $E_x$  とすると、この透過率  $D(E_x, F)$  は、(2.2) 式で与えられる。

$$D(E_x, F) = \exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF} \cdot \sqrt{(E_0 - E_x)^3}\right\} \quad (2.2)$$

ここで  $m$  は電子の質量、 $h$  はプランク定数である。

また  $E_x$  と  $E_x + dE_x$  のエネルギー範囲で表面に達する固体内の電子数  $n(E_x)dE_x$  は Fermi-Dirac 分布に従って (2.3) 式で与えられる。

$$n(E_x)dE_x = \frac{4\pi mkT}{h^3} \cdot \ln\left\{1 + \exp\left(-\frac{E_x - E_f}{kT}\right)\right\} dE_x \quad (2.3)$$

ここで  $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $E_f$  はフェルミエネルギーである。放射される電流密度  $J$  は (2.2) 式と (2.3) 式をかけて  $E_x$  に関して全エネルギーで積分したものであり、次式で与えられる。

$$J = \frac{4\pi emkT^3}{h^3} \int_0^{E_f} \ln\left\{1 + \exp\left(-\frac{E_x - E_f}{kT}\right)\right\} \exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF} \cdot \sqrt{(E_0 - E_x)^3}\right\} dE_x \quad (2.4)$$

積分内の  $\ln\left\{1 + \exp\left(-\frac{E_x - E_f}{kT}\right)\right\}$  は、 $E_x$  が  $E_f$  より大きくなるときにはほぼ 0 になる関数

であり、 $\exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF} \cdot \sqrt{(E_0 - E_x)^3}\right\}$  は、 $E_x$  が  $E_f$  より小さくなると急激に小さく

なる関数であるので、積分に有効な領域は  $E_x$  が  $E_f$  より小さいごく狭い範囲に限られる。以上のことを考慮し、仕事関数を  $\phi$  とすると、これらの関数を次のように近似できる。

$$\ln\{1 + \exp(-\frac{E_x - E_f}{kT})\} \cong \frac{E_f - E_x}{kT} \quad (E_f > E_x) \quad (2.5)$$

$$\cong 0 \quad (E_f < E_x) \quad (2.6)$$

$$\exp\{-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF} \cdot \sqrt{(E_0 - E_x)^3}\} \cong \exp[-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF} \{\sqrt{\phi^3} + \frac{3}{2}\sqrt{\phi}(E_f - E_x)\}] \quad (2.7)$$

また、 $E_x$  の積分範囲に  $-\infty \sim 0$  を加えても、積分値にはほとんど影響がない。そこで、(2.5)から(2.7)式を(2.4)式に代入し、 $E_x$  を  $-\infty \sim E_f$  まで積分すると、電流密度  $J$  が(2.8)式で与えられる。

$$J = \frac{e^3 F^2}{8\pi h \phi} \exp(-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF} \sqrt{\phi^3}) \quad (2.8)$$

電流密度  $J$  を  $[\text{A}/\text{cm}^2]$ 、電界  $F$  を  $[\text{V}/\text{cm}]$ 、仕事関数  $\phi$  を  $[\text{eV}]$  で表すと、

$$J = \frac{1.54 \times 10^{-6} F^2}{\phi} \exp(-\frac{6.83 \times 10^7 \sqrt{\phi^3}}{F}) \quad (2.9)$$

となる[21]。これは Fowler-Nordheim(F-N)の方程式と呼ばれる。さらに縦軸に  $\ln(I/V^2)$ 、横軸に  $10^4/V$  をプロットしたものを、F-N プロットと呼ぶ。

電界による放射電流  $I$   $[\text{A}]$  は、電流密度  $J$   $[\text{A}/\text{cm}^2]$  と陰極の電子放射面積  $A$   $[\text{cm}^2]$  の積で与えられ、

$$I = JA = \frac{1.54 \times 10^{-6} A F^2}{\phi} \exp(-\frac{6.83 \times 10^7 \sqrt{\phi^3}}{F}) \quad (2.10)$$

陰極に印加される電界  $F$   $[\text{V}/\text{cm}]$  は陰極と陽極間の電圧  $V$   $[\text{V}]$  に比例し、

$$F = \beta V \quad (2.11)$$

と表される。ここで  $\beta[\text{cm}^{-1}]$  は陰極の幾何学的形状により決まる定数である。(2.10)式のように放射電流  $I$  は、指数関数内の  $\phi^{3/2}/F$  に強く依存するため、仕事関数  $\phi$  が低くなり、また電界  $F$  が高くなれば、放射電流が増加する。(2.11)式を(2.10)式に代入すると、

$$I = \frac{1.54 \times 10^{-6} A (\beta V)^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6.83 \times 10^7 \sqrt{\phi^3}}{\beta V}\right) \quad (2.12)$$

ここで、 $a = 1.54 \times 10^{-6} A \beta^2 / \phi$ 、 $b = -6.83 \times 10^7 / \beta$  とし、さらに(2.12)式の両辺を  $V^2$  で割り、自然対数をとると、

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \frac{b\sqrt{\phi^3}}{V} + \ln(a) \quad (2.13)$$

となる。また F-N プロットの直線の勾配  $\zeta$  は、

$$\zeta = -\frac{6.83 \times 10^3 \sqrt{\phi^3}}{\beta} \quad (2.14)$$

と表される。頂点が半径  $r$  の半球でキャップされた直円錐に対して、 $\beta$  は、

$$\beta \cong \alpha \frac{1}{r} \quad (2.15)$$

と、近似される。ここで  $\alpha$  は、陰極の形状に依存する係数である。従って、電子放射領域の曲率半径  $r$  がわかれば、直線の勾配、仕事関数を求めることができる。

### 2-1-2 電界放射顕微鏡法

図 2-1 で説明した電界放射の原理を応用して、尖った針先端の電子放射面の拡大した電子放射像を得る方法が電界放射顕微鏡法(Field Emission Microscopy : FEM)である。

図 2-2 に示すように、蛍光板に対してエミッタに負の電圧を印加し、エミッタの先端に  $10^7\text{V/cm}$  の電界がかかったとき、トンネル効果によってエミッタから電子が電界放射される。この電子が蛍光板に衝突すると、放射電子密度の分布を反映した明暗を持つ拡大像が得られる。

一般的に、FEM の分解能は約  $2\text{nm}$  程度であるため、原子レベルの分解能は期待できない。電界放射時の真空圧力値が高いと表面に分子が吸着して仕事関数が増加し、電界放射特性が影響されるが、FEM は構造が簡単で容易に作製できる、表面の変化に敏感に反応する、といった特徴を持っているため、金属や半導体の表面現象、触媒、吸着等の表面研究の観察装置に用いられている。

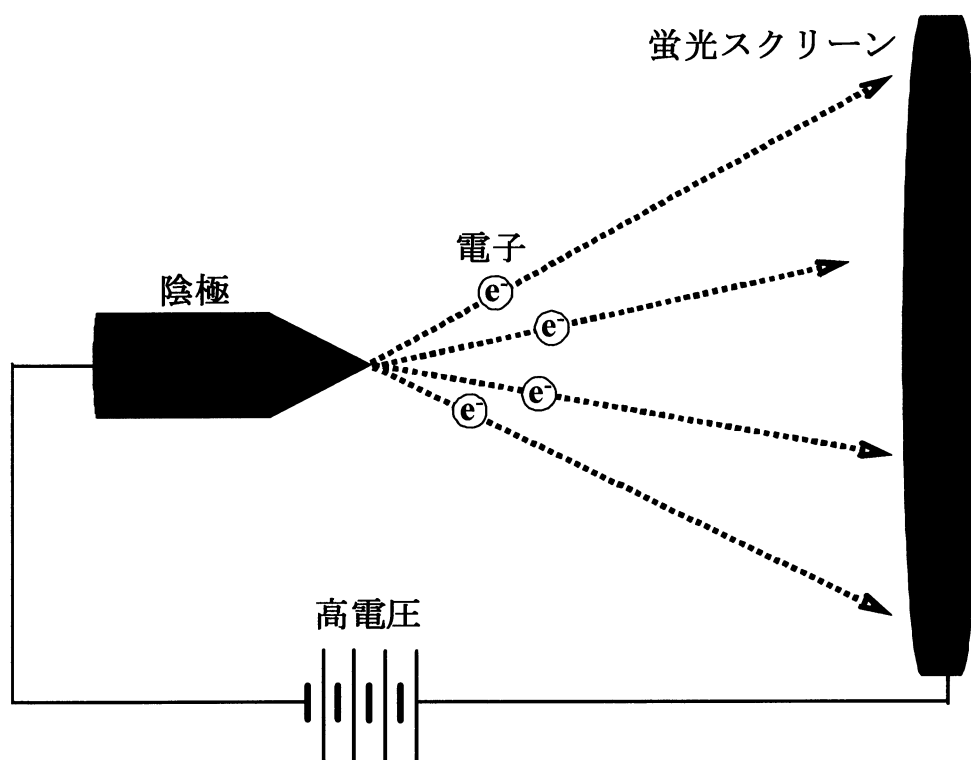


図 2-2 FEM の原理図

### 2-1-3 電子光学的輝度

電子源の性能は、一般的に放射電流などによって特徴付けられるが、最も重要な因子は放射電流と電子線の開き角とを同時に考慮する輝度(brightness)である。図 2-3 で、微小面積  $ds$  を通って、その法線方向と角度  $\alpha$  をなす方向を囲む微小立体角  $d\Omega$  の中へ流れ込む電流を  $dI$  とすると、輝度は次式で与えられる。

$$B = \frac{dI}{dS d\Omega \cos \alpha} \quad [A/cm^2 \cdot sr] \quad (2.16)$$

さらに、実際の電子光学装置では光軸上の点における光軸上( $\alpha=0$ )の輝度が重要となり、この場合は、

$$B_{axis} = \frac{dI}{dS d\Omega} \quad [A/cm^2 \cdot sr] \quad (2.17)$$

となる。これを軸上輝度と呼んでいる。

これらの量は無限に小さい  $d\Omega$  と  $dS$  に関するものであるが、実際に我々が使用する電子線は、光軸のまわりの有限の面積範囲  $\Delta S$  と角度範囲  $\Delta\Omega$  を通過する電流  $\Delta I$  であるので、その明るさを決定する量はこれらの範囲に関する平均輝度

$$\bar{B} = \frac{\Delta I}{\Delta S \cdot \Delta\Omega} \quad [A/cm^2 \cdot sr] \quad (2.18)$$

である。この  $\bar{B}$  は厳密には軸上平均輝度と呼ぶべきものであるが、通常単に輝度と呼ぶ。輝度の測定値と言われる量はこの平均輝度である。平均輝度は電子源の性能を表す量として重要な意味をもち、透過型電子顕微鏡、電子線ホログラフィ等、各種電子光学装置の性能の本質的な向上には高輝度電子源が不可欠である。

軸上輝度  $B_{axis}$  の値は、陰極全面において空間電荷効果が無視できる場合には、陰極面から放射される電子の初速度分布と加速電圧のみによって一義的に定まる量であり、その途中の電子光学系をどのように変化させたとしても一定不変に保たれる性質を有している。この性質は電子光学において非常に重要であり、輝度不変の法則と呼ばれている。しかし、平均輝度  $\bar{B}$  の値は一般に電子光学系の収差の影響を受けるので、不変性を適用することができない場合がある。電子光学装置の性能を実際に決定するのは平均輝度であり、これは軸上輝度と異なり、特に電界放射型電子源の平均輝度は軸上輝度に比べはるかに小さい値し

か得られない。しかし、平均輝度の値が理論的に達成できる最高値の目安として、軸上輝度は重要な意味をもつ。

電子源の特性を論じるときに、次式で与えられる規格化（平均）輝度  $\overline{\beta_{sd}}$  を用いると便利である。

$$\overline{\beta_{sd}} = \frac{\overline{B}}{V} = \frac{\Delta I}{\Delta S \cdot \Delta \Omega \cdot V} \quad [A/cm^2 \cdot sr \cdot V] \quad (2.19)$$

上式で与えられる規格化輝度は加速電圧  $V$  に依存せず、電子源固有の特性を示す量である。また放射角電流密度  $dI/d\Omega$  は

$$\frac{dI}{d\Omega} \cong \frac{\Delta I}{\Delta \Omega} \quad [A/sr] \quad (2.20)$$

で与えられ、ビームの収束性を表す。

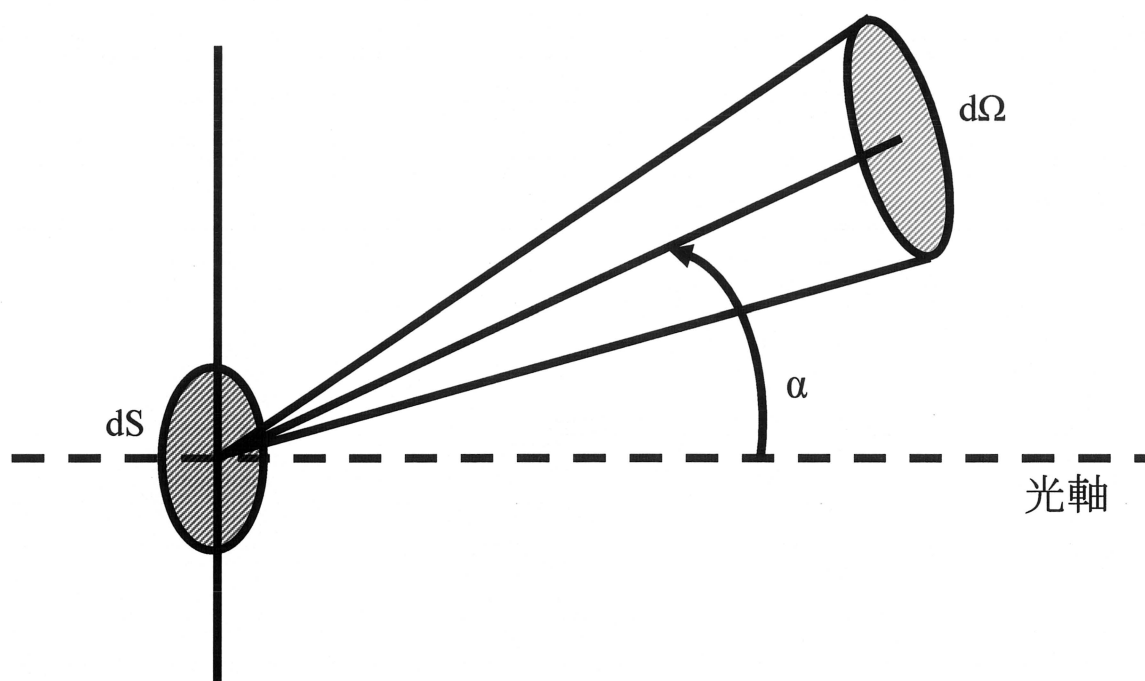


図 2-3 輝度の定義

## 2-2 空間電荷効果

2 極管において、陰極付近に多くの荷電粒子が空間電荷として存在する場合、これによる電界分布が荷電粒子の運動に影響を与える。粒子の進む方向には、電界が荷電粒子ビーム電流量を制限する形で現れ、粒子の進行方向に対して直行する方向には、ビーム径を発散させる形で現れる。このように空間電荷が、荷電粒子の流れに影響を及ぼす効果を空間電荷効果と言う。

空間電荷で制限されている平行平板電極間の電流密度  $J$  (A/m<sup>2</sup>) は、空間電荷密度を  $\rho$  (C/m<sup>3</sup>)、電子の移動速度を  $v$  (m/s) とすると、

$$J = -\rho v \quad (2.21)$$

で表される。 $\rho$  および  $v$  はともに陰極からの距離  $x$  (m) の関数であるが、定常状態では電流の連続性から電極間の任意の断面で電流量は等しいため  $J$  は同じ値でなければならない。従って、 $v$  の小さな陰極付近で  $\rho$  は大きく、陽極付近では  $v$  が大きくなるので  $\rho$  は小さくなる。

$J$  を求めるためには、 $\rho$  と  $V$  を知る必要があるが、陰極からの距離  $x$  の点の電位を  $V$  (V) とし、真空の誘電率を  $\epsilon_0$  とすると、ポアソンの方程式から  $V$  と  $\rho$  の関係は

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.22)$$

で与えられる。また、初速度 0 の場合の電位  $V$  の点における電子の速度は

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \quad (2.23)$$

であるから、次の関係式が得られる。

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{J}{\epsilon_0 v} = \frac{J}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{m}{2eV}} \quad (2.24)$$

ここで、陽極電圧を  $V_0$  (V)、陰極-陽極間の距離を  $D$  (m) とすると、陰極面  $x = 0$



では  $V = 0$ 、陽極面  $x = D$  では  $V = V_0$  であり、 $x = 0$  で  $dV/dx = 0$  として、式(2.24)を解くと、次式が得られる。

$$J = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{V_0^{\frac{3}{2}}}{D^2} = 2.335 \times 10^{-6} \frac{V_0^{\frac{3}{2}}}{D^2} \quad (2.25)$$

式(2.25)は  $K$  をパービアンسとして

$$J = K V_0^{\frac{3}{2}} \quad (2.26)$$

の形で表され、電流密度は、陽極電圧だけで決まることを示している。

式(2.26)の関係は、 $3/2$  乗則と呼ばれ、この状態のときに流れている電流を空間電荷制限電流という。

### 2-3 リチウム Taylor cone 形成プロセス

ここでは Taylor cone の形成プロセスを説明する。表 2-1 に示す物性を持つリチウムは表面張力が小さく、エミッタ材料であるタングステン(図 2-4(a))と濡れ性が良いため均一な液体薄膜の形成が可能である(図 2-4(b))。この状態でエミッタ温度をリチウムの融点以上に保ちリチウムを完全に融解し、エミッタに印加する電圧を増加させていくと、リチウムの表面張力と電界応力とが釣り合う閾値電圧があり(図 2-4(c))、その均衡点でリチウムは頂角  $98.6^\circ$  の Taylor cone と呼ばれる微小円錐形状を形成する(図 2-4(d))。ここで  $\gamma$  は物質固有の表面張力、 $r$  はエミッタ先端の曲率半径、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $E$  は電界強度である。

表 2-1 リチウムの物性

融点	仕事関数	蒸気圧(453K)	表面張力
453(K)	2.39(eV)	$1.63 \times 10^8(\text{Pa})$	$398(10^{-3}\text{N/m})$

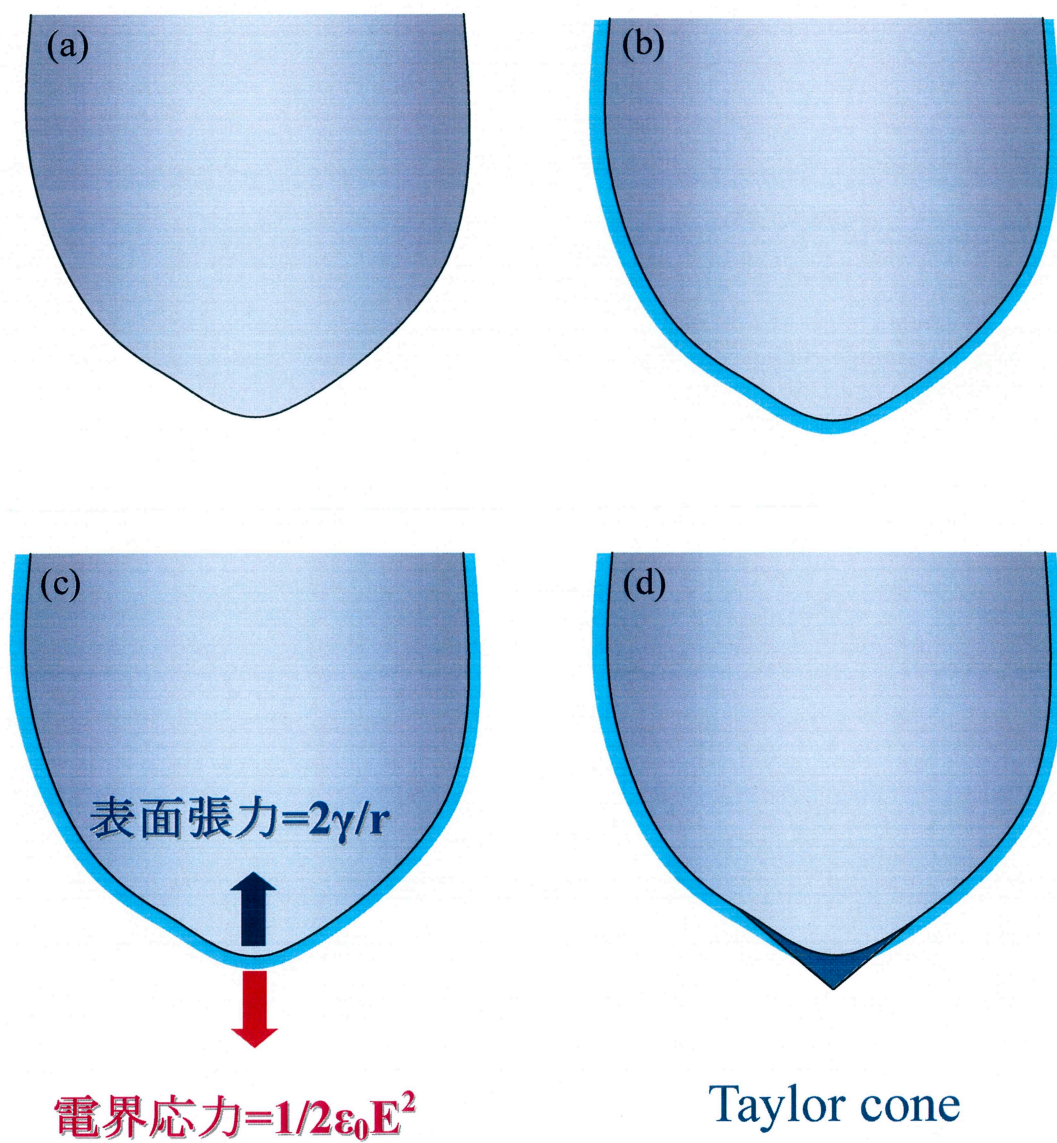


図 2-4 Taylor cone 形成プロセス

(a)下地タングステンエミッタ (b)液体リチウム薄膜形成  
(c)表面張力と電界応力とが釣り合う均衡点 (d)Taylor cone 形成

## 2-4 走査型電子顕微鏡(SEM)

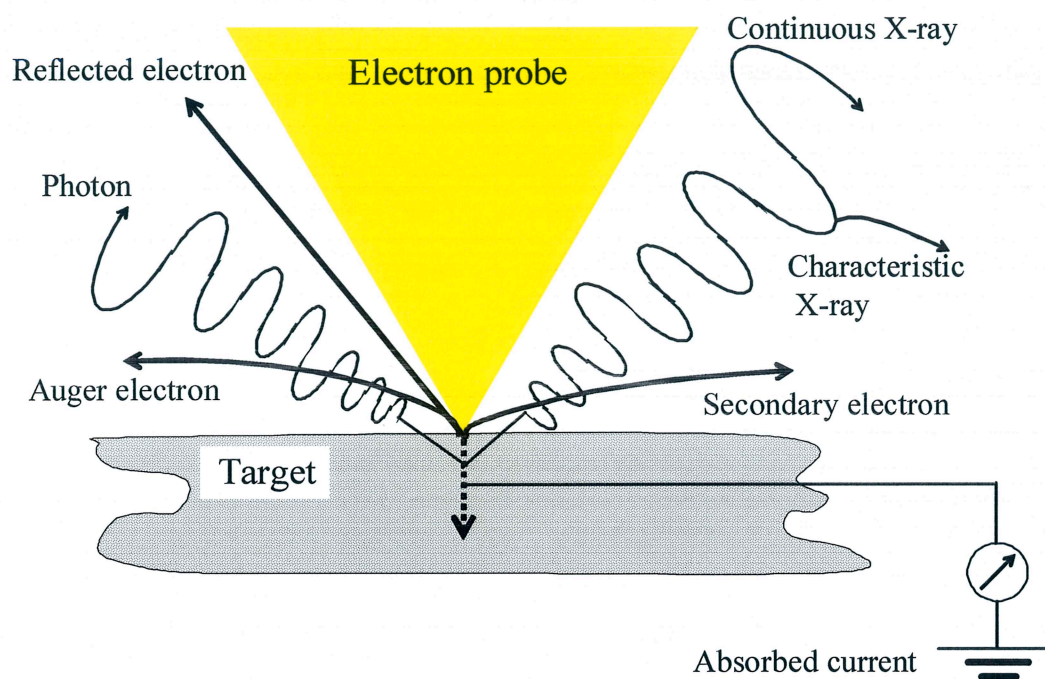


図 2-5 電子線照射による発生信号

表 2-2 発生信号と利用方法

発生信号	発生原因	利用方法
二次電子	表面構造	二次電子像
反射電子	組成,凹凸,結晶状態	反射電子・凹凸像
吸収電流	ターゲットに照射される電流	電流のモニター・吸収電流像
オージェ電子	表面の元素分析	元素分析,化学状態分析,オージェ電子像
光(カソードルミネッセンス)	結晶性ターゲットの格子欠陥	カソードルミネッセンス像
特性X線	元素分析	元素分析,定量分析,X線像
連続X線	特性X線のバックグラウンド	X線像



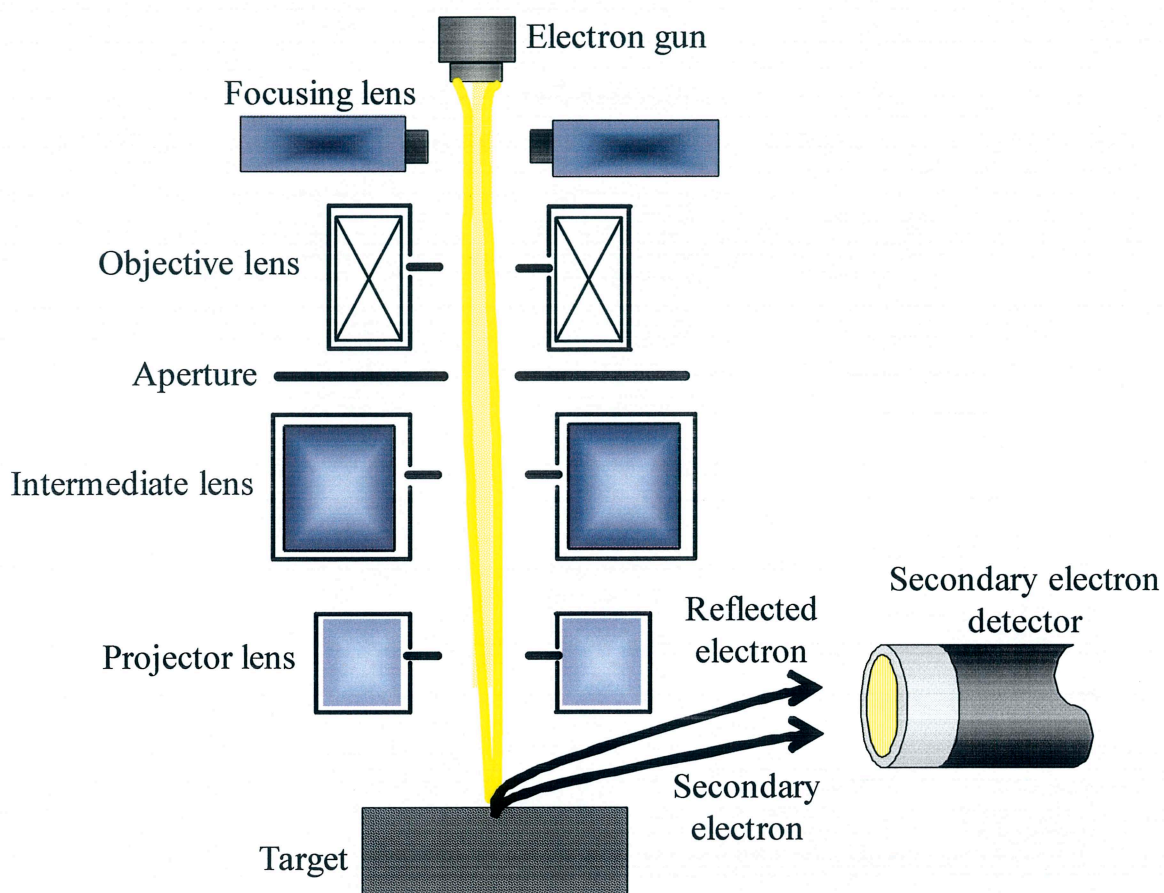


図 2-6 SEM の構造

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM)は 1935 年にクノルによって原理が示され、1938 年にアールデンによって試作された[23]。SEM はその名の通り電子線を試料の表面上で走査(スキャン)し、得られた信号で像を形成する。物質表面に電子線を照射すると相互作用により様々な情報を持つ信号が発生し図 2-5 に示すように、物質から上方に放射される信号を利用している。

SEM 像と呼ばれているものは多くの場合、二次電子を利用して像にしたものである。その他、発生する信号と、発生原因、利用方法を表 2-2 にまとめた。典型的な SEM の構造を図 2-6 に示す。真空中でエネルギーを与えられた電子は軸対称の磁場あるいは電場の電子レンズによりその軌道を変えて、電子線を集束させることができる。すなわち、SEM では電子銃で発生した電子線を 2 段ないし数段の電子レンズで細く絞り、偏向コイルの磁界により偏向して試料表面をラスタースキャンさせることができる。試料への電子線照射により試料から二次電

子や反射電子が放射される。二次電子は検出器に印加された高電圧に引かれて、検出器表面に塗布された蛍光面に衝突して光に変換され、この光は光電子倍增管(PMT)で増幅される。この信号はプリアンプで電流-電圧変換され、その強度に応じた明るさを CRT モニタに表示することで、拡大像を観察することが可能である。SEM 像は透過型電子顕微鏡(TEM)のように像一面が一度に写されるのではなく一点ごとに構成されていく。試料表面を走査する走査面の大きさは CRT 画面よりずっと小さいため最終画像は試料表面の拡大像になる。

試料表面から放射された二次電子のエネルギーは、たかだか数十 V であることと、検出器に印加された高電圧による電界は試料表面全域におよんでいるため、検出器から見て影になっている部位から放射した二次電子も検出器に捕捉され、試料表面の凹凸による情報の欠損はあまりない。しかし、二次電子では傾斜角効果とエッジ効果とよばれる試料表面の形態に依存してその放射が増減する現象があるため、得られる二次電子像においては試料表面の凹凸に依存するコントラストがつき立体感のある像になる。この傾斜角効果とは、電子線の入射方向に対して試料が傾いている場合、試料内に進入した電子線の拡散領域が傾斜していない場合に比べて試料表面に近くなるため、試料内で発生した二次電子が試料表面に到達しやすくなり、結果的に試料表面からの二次電子の放射量が増大する現象である。

二次電子像のコントラストは、試料の構成元素によっても変わる。ただし反射電子の放射量は原子番号が大きくなるにしたがい増大するが、二次電子の放射量は必ずしも原子番号の順ではないため、二次電子像で明るい部位が暗い部位に比べて平均原子番号が一概に大きいとは言えない。試料表面の凹凸や組成によらない二次電子像のコントラストを形成する他の要因としては、試料表面の電位差に依存するものがある。例えば、生物試料などの非導電性試料を観察する時に、試料表面が電子線照射により帯電する。これが、試料からの二次電子の放射量に影響を与え、異常なコントラストを示すことがある。これを避けるには、試料表面に金属などの導電物質をコーティングするか、加速電圧を低くして試料が帯電しないようにする必要がある。また二次電子像のコントラストは、試料へ入射する電子線の加速電圧によってもかわる。加速電圧が変化すれば二次電子の発生率が変わるばかりではなく、電子線の試料内での拡散領域が変わるため前述の傾斜角効果やエッジ効果にも大きく影響を及ぼすためである。

一般の SEM の二次電子検出器では、特に試料からの反射電子を除く手段を持たないため、検出器には二次電子だけでなく反射電子も捕捉されている。二次電子捕捉のためには検出器に正の電位を印加しているが、この電位を印加しないとエネルギーの小さな二次電子は検出されなくなるが、反射電子は入射電子

とほぼ同程度のエネルギーであり試料から放射した方向へ直進するため、検出器に向かって放射された反射電子のみが検出器に捕捉される。このようにして得られた反射電子は二次電子像とは異なり、試料の凹凸に対応した情報の影響を受ける。

## 第3章 実験装置及び実験手順

### 3-1 電界放射型電子顕微鏡

本実験で用いた電界放射型電子顕微鏡の概略図を図 3-1 に示す。ステンレス製の真空チャンバー内の真空排気は、ターボ分子ポンプで行っており、補助ポンプとして油回転ポンプを用いた。24 時間のベークアウト後、到達圧力は  $2 \times 10^{-10}$  Torr である。陰極に負の高電圧を印加するための直流電源と通電加熱用電源が接続されている。通電加熱用電源は電界放射中でも陰極試料の加熱を行えるように、絶縁トランスを用いてその高圧に浮かしている。陰極に対向させた蛍光板は、直径 92 mm のガラス板に導電性を持たせるため ITO 膜をスパインコーティングし、その上に蛍光塗料を塗布したものである。開口半角 4.2 mrad のプローブホールを持ち、その後方にファラデーケージが取り付けられており全放射電流とプローブ電流の同時測定が可能である。また測定時にプローブ電流により生じた2次電子を再びケージ内へ戻すためのリペラー電極とともに x-y ステージにより軸調整が行える。実験では Taylor cone の中心部にプローブホールが位置するように軸調整を行った。放射パターンを観察する蛍光板とティップ間の距離は直線導入器で調節が可能である。蛍光板に投影された電界放射パターンは市販のビデオカメラを用いて斜め上方向および蛍光板背面から撮影した。

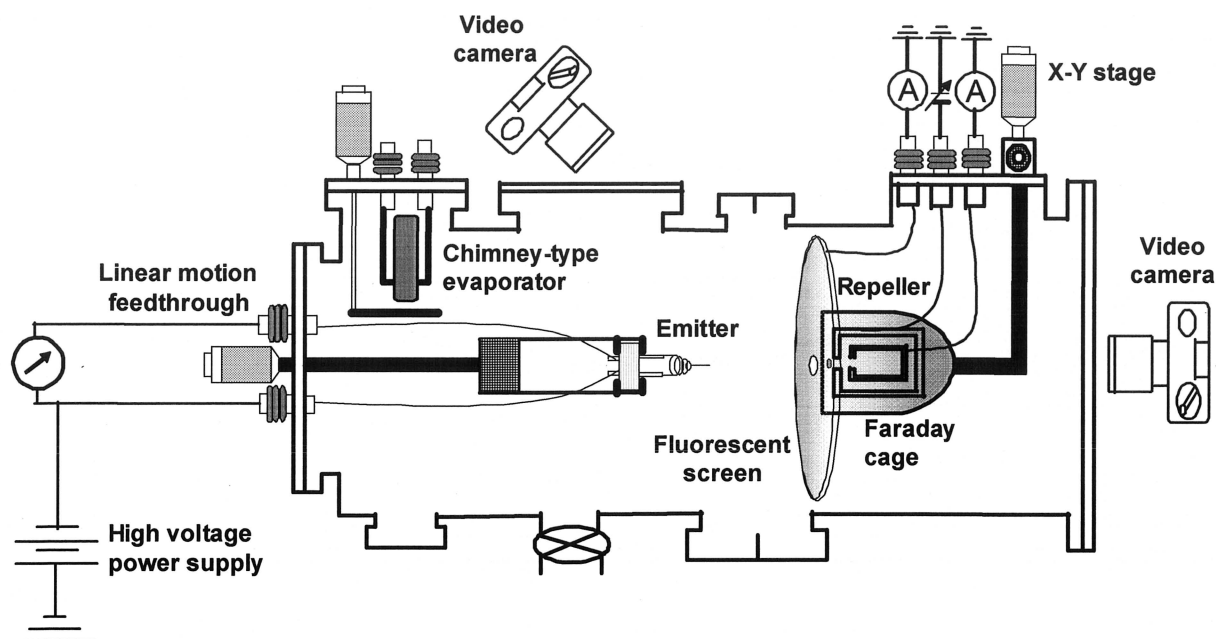




図 3-1 電界放射型電子顕微鏡の概略図

## 3-2 液体リチウム電子源

### 3-2-1 タングステンフィラメントの作製

エミッタ先端の固定用支持線として直径 0.25mm のタングステンをを用いて、ヘアピンフィラメントとバスケットフィラメントを作製した。それぞれのフィラメントの模式図を図 3-2 に示す。ヘアピンフィラメントは畑らが報告しているようにエミッタ側面から蒸着源を使用してリチウムを真空蒸着する際に用いたフィラメントである[24]。しかしながら、この蒸着源を使用した真空蒸着法ではリチウムを長時間蒸着する際に真空槽内を汚染する恐れがあるため、できる限りリチウムの蒸着量を制限するために、後述の 4-1-2 に記する長時間にわたる測定では図 3-2(b)に示すタングステン線をバスケット状に作製して、そのバスケットにリチウムを挿入し、リチウムの流動現象を利用するバスケットフィラメントを採用した。

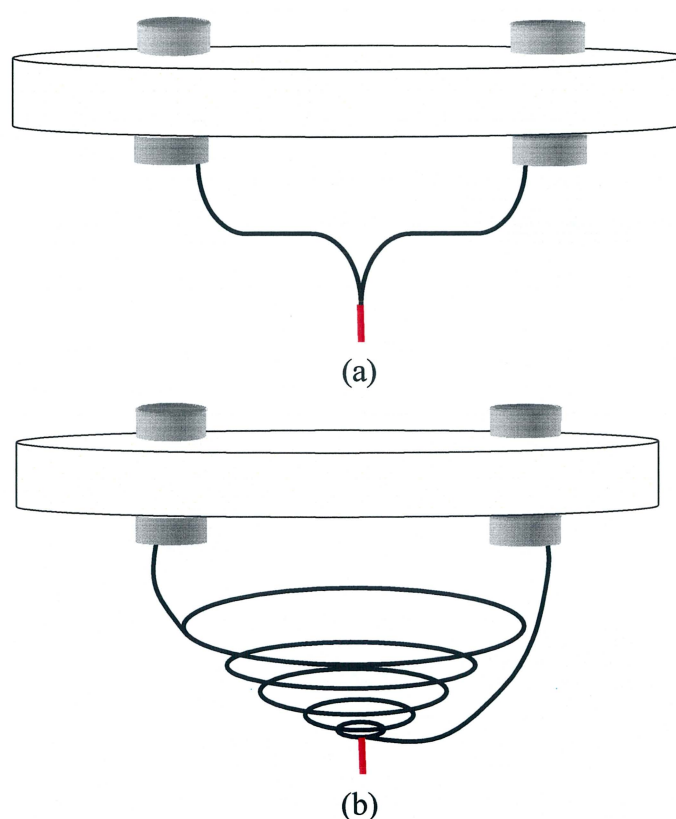


図 3-2 本研究に用いたフィラメント

(a) ヘアピンフィラメント

(b) バスケットフィラメント

### 3-2-2 針状エミッタの作製

ここでは針状エミッタの作製について述べる。

はじめにエミッタ先端の固定用支持線として直径 0.25mm 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試料として約 3mm の単結晶タングステン<111>ワイヤー( $\phi$ :0.127mm)をスポット溶接した。その後エミッタ先端が中心にくるように、センタリング治具を用いて位置調整を行った。タングステンヘアピンはエミッタ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清浄化する役割を持つ。このエミッタに DC のエッチング電圧を印加して、電解研磨法により針形状に加工した。電解研磨装置の概略図と研磨条件を図 3-3 および表 3-1 に示す。

手順は研磨溶液として 5 mol/L の NaOH 溶液を用い、単結晶タングステンワイヤー先端から 0.5mm のところまで液中に浸す。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った。その後蒸留水でエミッタ先端を洗浄した。作製した針状エミッタの写真と先端の SEM 像および先端を高倍率にした SEM 像を図 3-4 に示す。

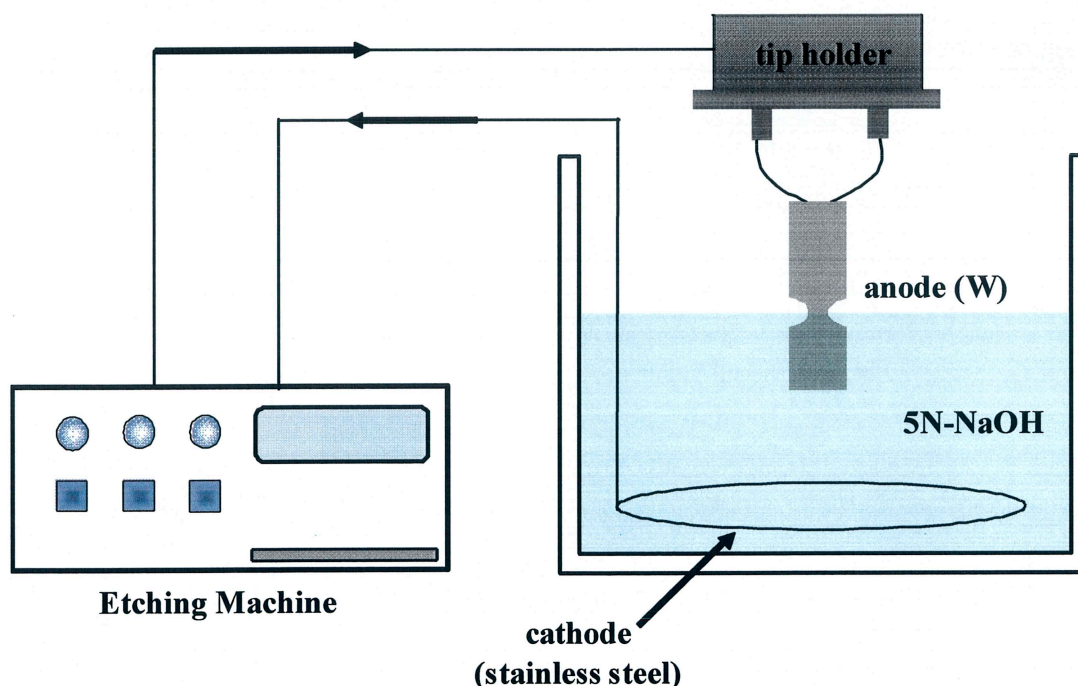


図 3-3 電解研磨装置

表 3-1 研磨条件

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

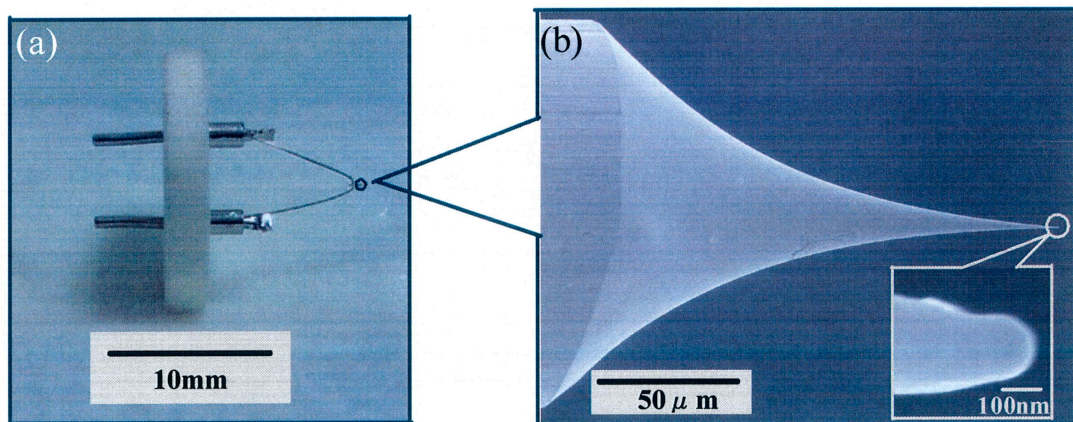


図 3-4 (a)針状エミッタの写真 (b)エミッタ先端の SEM 像と高倍率 SEM 像



### 3-2-3 蒸着源

エミッタへのリチウムのコーティングは真空蒸着法を用いて行った。蒸着源には図 3-5 に示すタンタル製の指向性の良いチムニータイプのものを用いて、リチウムをエミッタ側面から蒸着した。

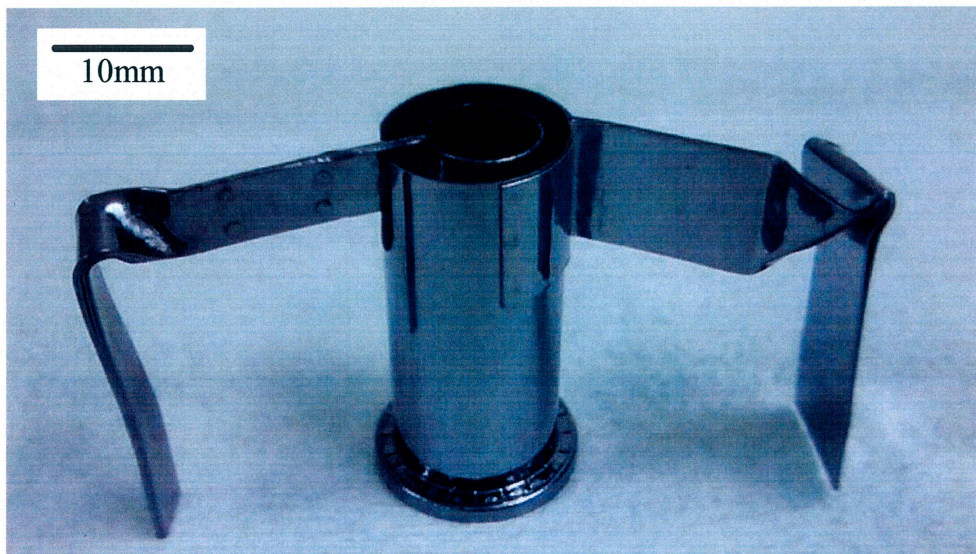


図 3-5 チムニータイプ蒸着源の写真

#### 3-2-4 リチウム Taylor cone の FEM 像

針状エミッタには、 $2.0 \times 10^{-10}$  Torr まで真空排気された超高真空中で通電加熱により表面清浄化後、電界と熱を加えることにより、先端にナノ突起を形成させるためのリモルディング処理を行った。図 3-6 がリモルディング処理前後で観察された FEM 像であり、同じ印加電圧に対して、全放出電流が 32nA から 62nA に増加していることから針状エミッタ先端にナノ突起が形成され、先鋭化していることが判る。ナノ突起形成確認後、針状エミッタ側面からリチウムを真空蒸着した。このときエミッタ温度はリチウムの融点以上であるおよそ 500K に設定し、蒸着したリチウムを完全に融解させた。この状態で徐々に印加電圧を増加させると、ある閾値電圧で Taylor cone が形成され、それを反映した輝点が観察された。そのとき観察した FEM 像を図 3-7 に示す。図 3-7(a)は、(111)面に形成した Taylor cone の FEM 像である。図 3-7(b)は、周囲の 3 つの等価な {112} 面上に形成した Taylor cone の FEM 像である。

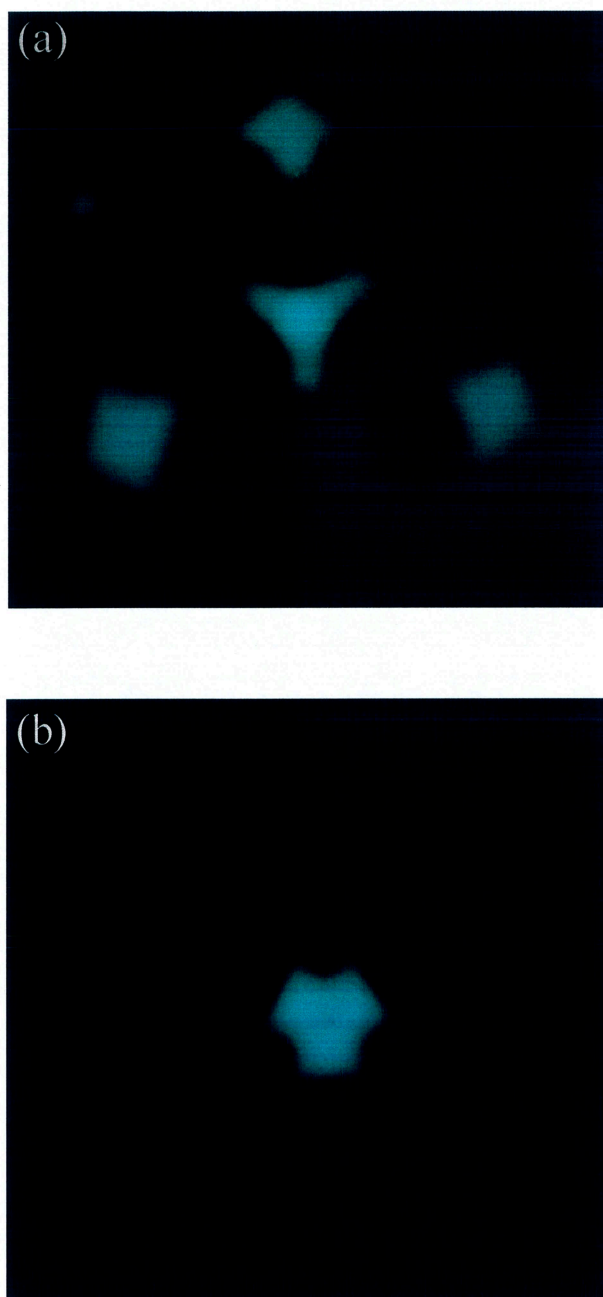


図 3-6 下地タングステンエミッタの FEM 像

- (a) リモルディング処理前(Tip voltage=5.4kV, Total Emission Current=32nA)  
(b) リモルディング処理後(Tip voltage=5.4kV, Total Emission Current=62nA)

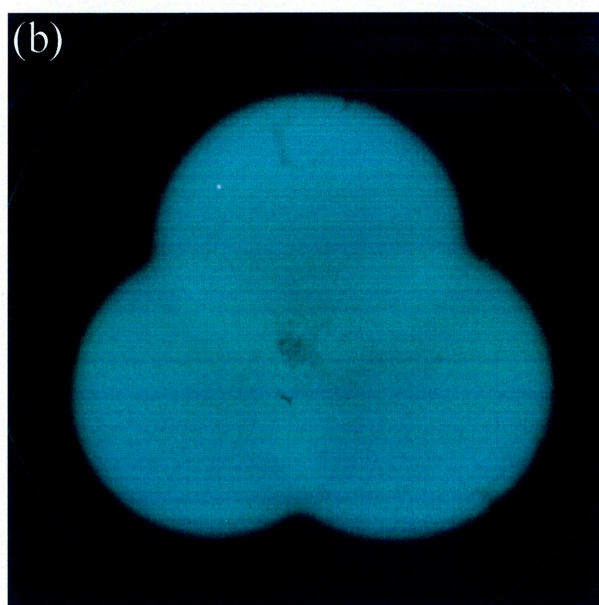
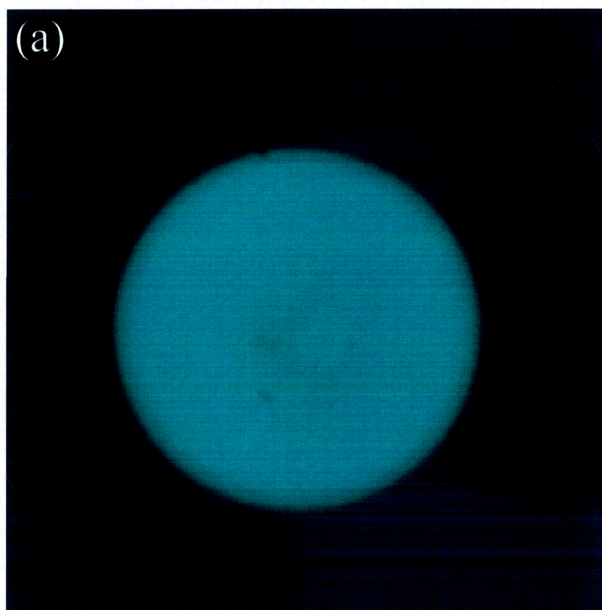


図 3-7 リチウム Taylor cone の FEM 像

(a) (111)面上に形成した Taylor cone(Tip voltage=2.95kV,  
Total Emission Current=160 $\mu$ A)

(b) 3 つの等価な{112}面上に形成した Taylor cone(Tip voltage=3.9kV,  
Total Emission Current=516 $\mu$ A)



### 3-3-1 透過型 X 線顯微鏡



本学の藪下らは、ターゲット表面の SEM 像観察により電子プローブの集束状態等を調べるために、Tiny-SEM1540 型(テクネックス工房(株)社製)を基に、陰極から電子を引き出しかつコンデンサ絞り上にクロスオーバーを結ばせる役割を持つ Butler レンズを搭載する改造を施した X 線顕微鏡装置を開発した[10]。図 3-8 に示すように、第 1,2 陽極を通過した電子ビームは接地されている第 3 陽極により最終加速され、偏向器を通過後、対物レンズによりタングステンターゲット上に集束される。Tiny-SEM の対物レンズは永久磁石を採用している。通常、磁界レンズはヨークとコイルとホールピースから成る。そのコイルに電流を流して磁場を発生させ、ヨークと呼ばれる透磁率の高い鉄などで出来た磁路で磁場が外に漏れないようにしている。そして、ホールピースと呼ばれる隙間から漏れた磁界の強さによって電子を試料台上に集束させている。対物レンズのコイルに流す電流値を変化させることができれば、磁界の強さを変えることがで



きるので、電子のエネルギーが異なっても同じ位置に集束させることができる。しかし、Tiny-SEM の対物レンズは通常の磁界レンズと構成は同じであるが、磁界の強さが決まった永久磁石をコイル代わりに使用しているため、強さを変えることはできない。そのため電子ビームのフォーカス合わせはエネルギー(加速電圧)の調整により行う。対物絞りは直径  $300\mu\text{m}$  のものを用いた。これらの改造により陰極からターゲットまでの距離がおよそ  $190\text{mm}$  となりコンパクトな鏡体となっている。

### 3-3-2 二次電子検出系

Tiny-SEM 本来の SEM 機能を用いて、試料の SEM 像を観察することにより、電子プローブの集束状態等を調べることができる。本装置の 2 次電子検出器は、シンチレータと光電子増倍管を組み合わせたものである。この検出器の原理は、1 次ビーム照射によって生じたターゲットからの 2 次電子を  $10\text{keV}$  のエネルギーまで加速してシンチレータに衝突させ、シンチレータで発生した光子が光電子増倍管によって検知される。光電子増倍管の電流増幅率が  $10^5$  倍、光子と電子の変換効率(量子効率)が  $20\%$  であるとする、1 秒間に 1 個の光子が光電子増倍管に入射した場合、 $3 \times 10^{-3}\text{pA}$  の出力が得られる。この信号電流は、検出器に装備されているプリアンプによって I-V 変換される。プリアンプからの出力は、A/D コンバータにより数値化され、フレームメモリに記録される。このメモリからの出力信号によりディスプレイ上に SEM 像が描かれる。

### 3-3-3 真空排気システム

電子銃室内の真空排気には補助ポンプとしてダイヤフラムポンプを用いて、排気速度  $60\text{ l/s}$  のターボ分子ポンプによる差動排気システムを採用した。これにより、電子銃室内の圧力はおよそ  $2.0 \times 10^{-7}\text{ Torr}$  に保たれている。またオイルフリーの排気系となっている。

## 第4章 実験結果及び考察

### 4-1 液体リチウム電子源の電界放射特性評価

#### 4-1-1 放射電流-電圧特性

液体リチウム電子源の放射電流-電圧特性を図 4-1 に示す。印加電圧 2.7kV 付近の閾値電圧で図 3-7(a)に示すような(111)面上に Taylor cone が形成され、cone 形成に伴い放射電流も不連続に増加した。さらに印加電圧を増加させていくと、再び 4.0kV 付近に閾値電圧があり、図 3-7(b)に示すように(111)面にあった cone が周囲の 3 つの等価な{112}面上に分裂し、それを反映した 3 つの輝点が観察された。

X 線顕微鏡の電子源として使用するときには、光軸上の電子ビームを利用するため、図 3-7(a)に示す単一 cone からの電界放射を利用するが、さらに大電流を得る必要があるときは図 3-7(b)に示す複数の cone からの電界放射を利用することで、大電流を得ることが可能である。

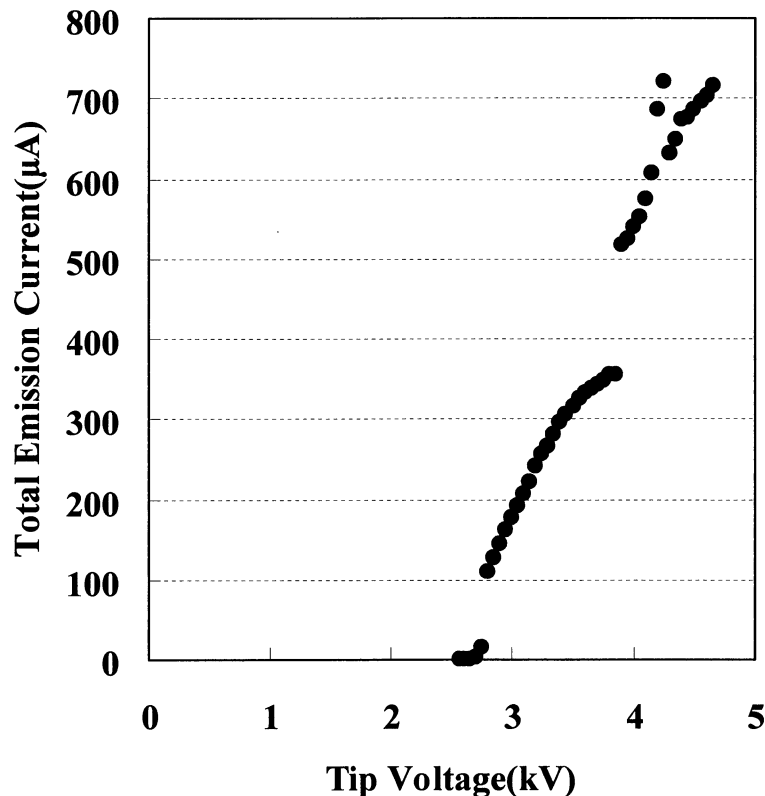


図 4-1 放射電流-電圧特性

#### 4-1-2 cone の安定化機構

6 時間以上にわたる液体リチウム電子源の放射電流の時間トレースを図 4-2 に示す。測定時間が長時間にわたるためリチウムの蒸着による真空槽内の汚染の恐れがあることから、この測定では、まずエミッタ表面に液体リチウム薄膜を形成するためある程度の蒸着量が必要なため蒸着源を使用して cone を形成し、cone 形成後は蒸着源からのリチウム供給は行わず、バスケットフィラメントに挿入したリチウムの流動現象を利用してリチウムの供給を行った。これまでの FEM を用いた液体リチウム電子源の寿命は、電子放射に伴う熱でリチウムが蒸発するためおよそ 1 時間程度であることが知られている[18]。本実験ではバスケットフィラメントからのリチウムの流動現象を利用した蒸着により、真空槽内の汚染を抑えると共に 6 時間以上にわたる電界放射が可能であった。また電流変動率 $\Delta I$ を次式により評価した。

$$\Delta I = \frac{I_{sd}}{I_{average}} \quad (4.1)$$

ここで  $I_{sd}$  と  $I_{average}$  は、それぞれ測定した放射電流の標準偏差と平均値である。図 4-2 の電流変動率は 8.2% で高い安定性を示した。

放射電流の典型的な F-N プロットを図 4-3 に示す。グラフ内に記した青色の点線の曲線は  $K=3.2 \times 10^{-9}$  と定めた式(2.26)である。cone 形成時の F-N プロットの傾きは、 $3/2$  乗則の傾きに漸近的に近づき、したがって放射電流は  $3/2$  乗則に従っている。電子放射時の Taylor cone は下地タングステンエミッタの特定サイトに局在しており、イオン放射の場合に比べて幾何学的寸法が小さく、また放射電流も数  $100\mu\text{A}$  に及ぶために空間電荷密度が高いことから、空間電荷制限領域で動作していると考えられる。cone の先端曲率半径が大きくなると電界強度が弱まる。電界強度が弱まることにより、cone から放射される電子数が減少し、それに伴い空間電荷密度が減少する。その影響で電界強度が増強し cone の先端曲率半径が小さくなる。このような負帰還作用により、cone の先端曲率半径もある程度の値を保つため、安定化していると考えられる。したがって放射電流も優れた安定性を示すものと考えられる。

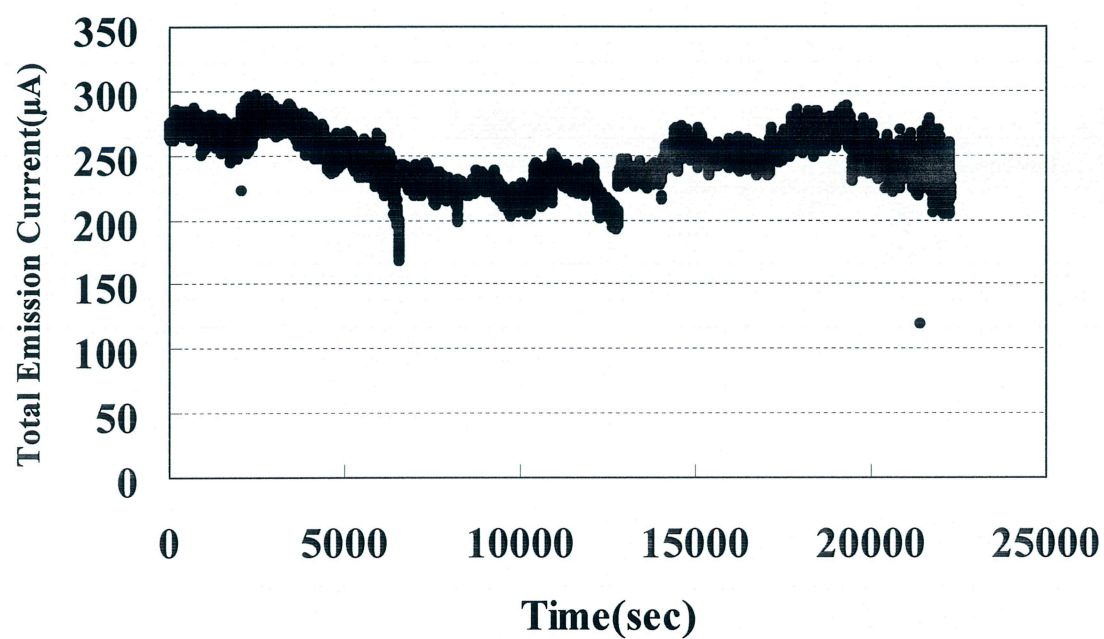


図 4-2 放射電流の時間トレース

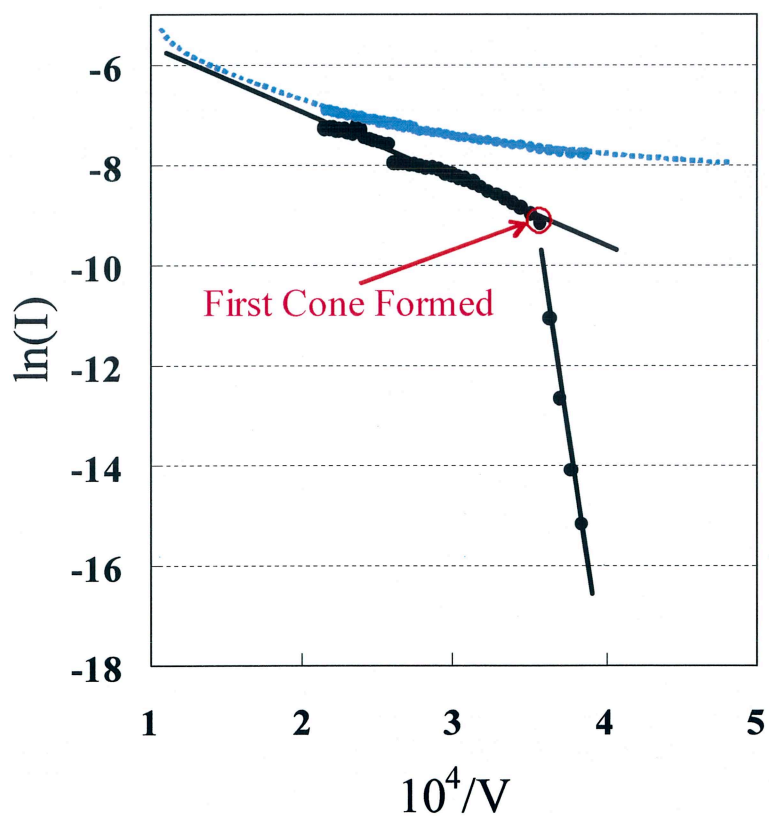


図 4-3 放射電流の F-N プロット

#### 4-1-3 放射角電流密度

電子源の性能を表すパラメータの 1 つとして電子ビームの放射角電流密度が ( $dI/d\Omega$ ) 挙げられる。 $dI/d\Omega$  はファラデーケージに流入した電流値をプローブホルルの立体角で割り算することで見積もった。液体リチウム電子源と多層 CNT 陰極のそれぞれについての放射角電流密度を図 4-4 に示す。またその時観察された FEM 像をそれぞれ図 4-5 に示す。

液体リチウム電子源は多層 CNT 陰極よりも 1 桁以上高い放射角電流密度が得られている。さらに現在高輝度電子源として実用化されている Zr-O/W 陰極よりもおよそ 1 桁以上高い放射角電流密度が得られており、また電子放射領域が cone 先端部であることから液体リチウム電子源からの放射電子ビームの輝度は極めて高いことが期待できる。

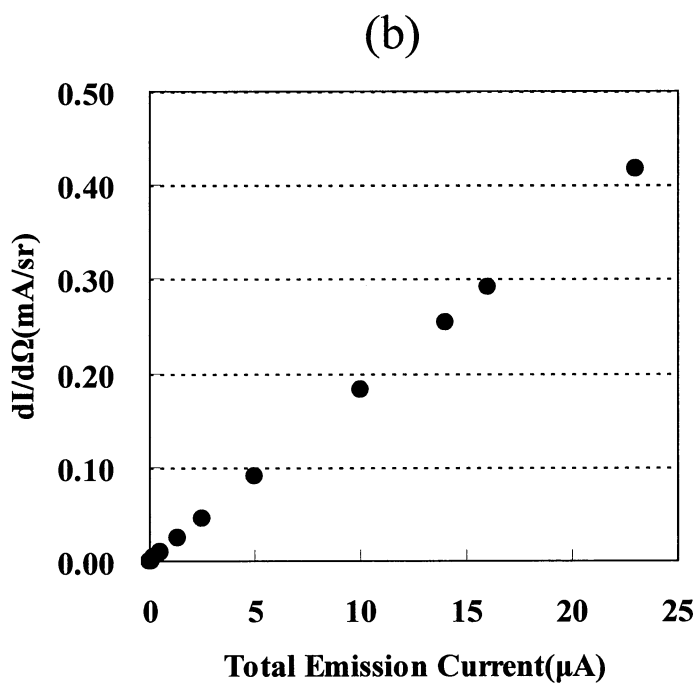
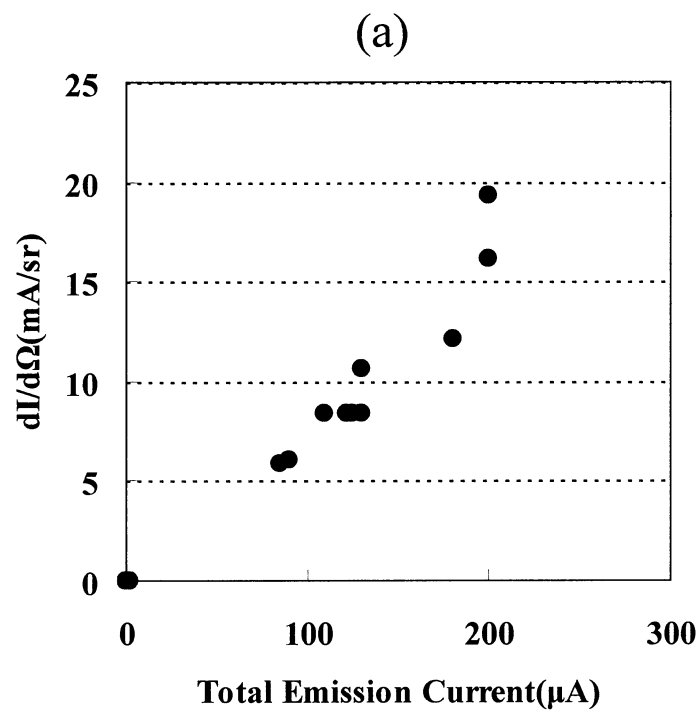


図 4-4 放射角電流密度  
 (a)液体リチウム電子源  
 (b)多層 CNT 陰極

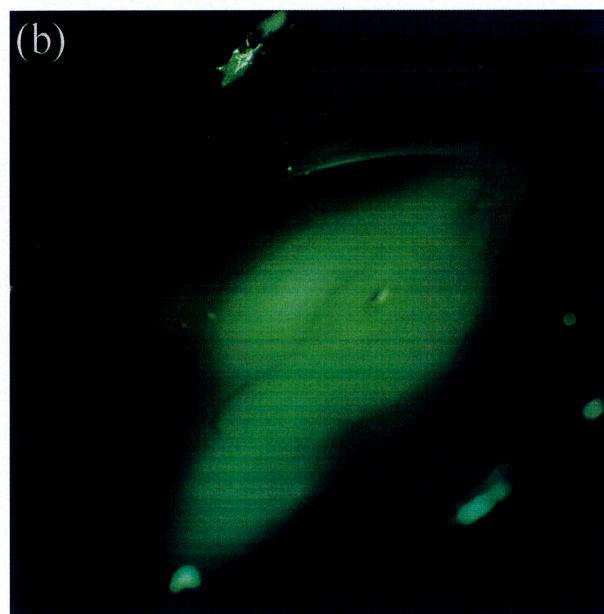
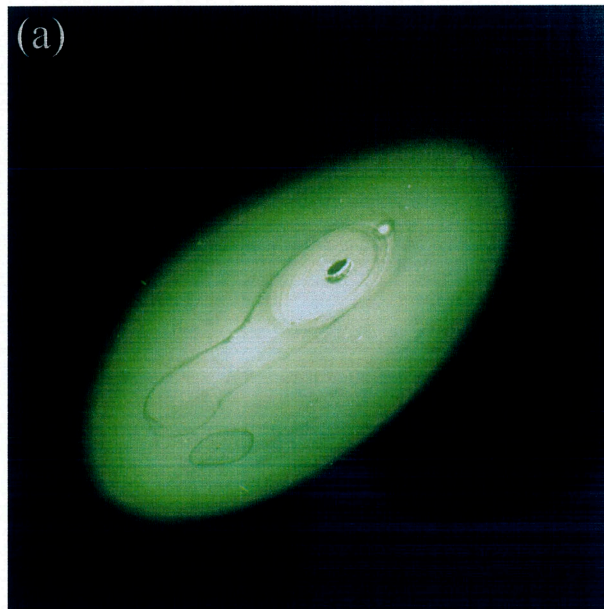


図 4-5 FEM 像

(a)リチウム Taylor cone 陰極(Total Emission Current= $130\mu\text{A}$ ,  $dI/d\Omega=10.6\text{mA/sr}$ )

(b)多層 CNT 陰極(Total Emission Current= $2.5\mu\text{A}$ ,  $dI/d\Omega=0.05\text{mA/sr}$ )

#### 4-1-4 放射電流の窒素雰囲気圧力依存性

通常の電界エミッタは、安定動作のため超高真空を必要とすることが実用上の問題となっている。真空度が悪いと、エミッタ表面への残留ガス分子の吸着・脱離による仕事関数の変動や残留ガスイオンの衝突により電流変動が起こってしまう。本実験では、液体リチウム電子源の安定動作に及ぼす残留ガスの影響を調べるため、大気の主成分である窒素を FEM 鏡体内に導入し、真空度に対する放射電流の時間変化を測定した。その結果を図 4-6 に示す。また  $10^{-8}$ Torr 台の真空における FEM 像の時間変化を図 4-7 に示す。 $10^{-8}$ Torr 台では急激な電流減少が見られ、窒素導入から急激な電流減少が起こるまでの圧力値と曝露時間の積で求められる曝露量はおおよそ 4L であることが分かった。(111)面上に形成した Taylor cone は全放射電流  $185\mu\text{A}$  から窒素曝露時間が経過するにつれ徐々に電流値が減少し、そして 330s 秒後には図 4-7(d)に示すように、安定な cone 形成はされず、その結果大幅な電流減少が見られた。

リチウムはアルカリ金属で唯一、液体状態で次の反応式によって窒素と化学反応することが知られている。



このことから  $10^{-8}$ Torr 台の真空におけるこの急激な電流減少は、おそらく液体リチウム表面に窒素が 1 分子層程度化学吸着し、窒化リチウム[25]を形成したことが原因であると思われる。窒素導入によりそれまでに液体状態であったリチウムが 1 分子層程度の窒化リチウムに覆われる。窒化リチウムの融点は 1122K であるため、おおよそ 500K で加熱されているリチウム表面上では固体である。そのためリチウムの液体流動が抑えられ、固体の窒化リチウムに覆われたエミッタからの放射電流は安定性を失い、急激な電流減少を引き起こしたと考えられる。



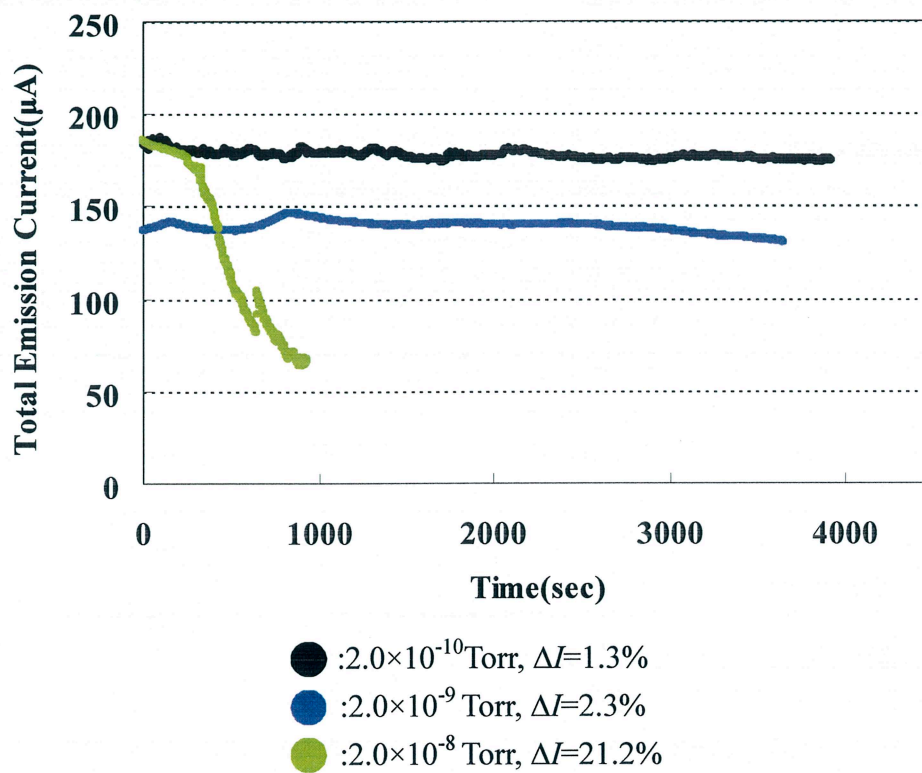


図 4-6 放射電流の窒素雰囲気圧力依存性

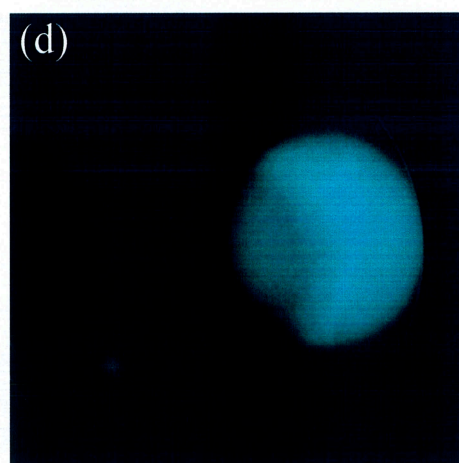
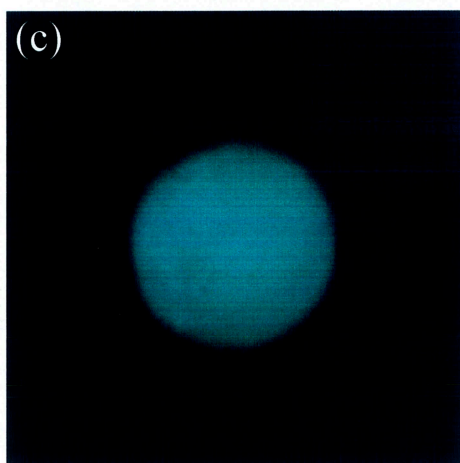
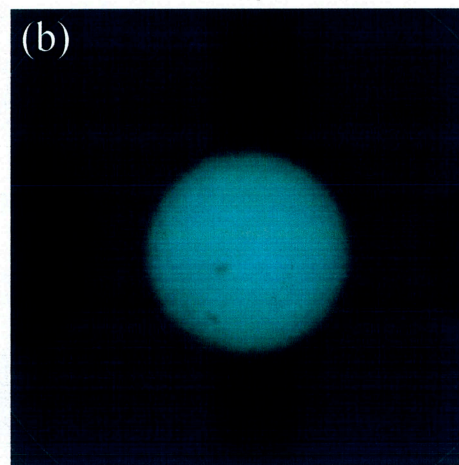
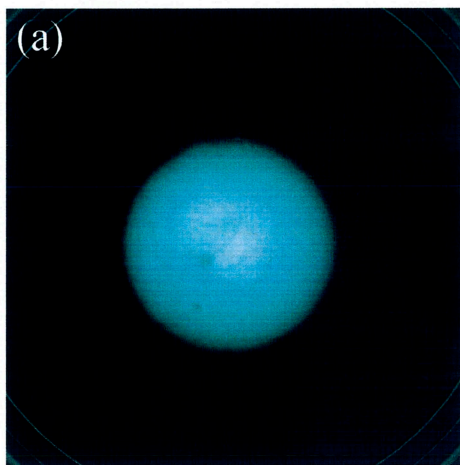


図 4-7 窒素導入した時の FEM 像の時間変化

- (a)測定開始時 Total Emission Current= $185\mu\text{A}$   
 (b)180s 秒後 Total Emission Current= $180\mu\text{A}$ , 曝露量=3.6L  
 (c)200s 秒後 Total Emission Current= $178\mu\text{A}$ , 曝露量=4.0L  
 (d)330s 秒後 Total Emission Current= $168\mu\text{A}$ , 曝露量=6.6L

#### 4-1-5 放射電流のアルゴン雰囲気圧力依存性

4-1-4 の放射電流の窒素雰囲気圧力依存性から、真空槽内の窒素分圧が増加すると液体リチウム表面に窒素が 1 分子層程度化学吸着することで窒化リチウムを形成し、それが放射電流の急激な減少を引き起こすことを記述した。このことから真空槽内の窒素分圧を下げる必要があると考えられる。本実験では真空槽内の窒素分圧を下げるため、希ガスであるアルゴンで置換した。またリチウムの蒸発に伴う放射電流減少に応じてリチウムを逐次、エミッタに蒸着を行う方法(逐次蒸着法)を用いて測定を行った。逐次蒸着法では、蒸発によって失われるリチウムを再び補うことが目的であり、そのためにリチウム蒸着制御装置を日立ハイテクノロジー(株)大西 毅氏の協力で作製した。この装置は蒸着の開始および終了をエミッタからの放射電流をモニターして自動的に行うもので、蒸着開始および終了する放射電流値を任意に設定可能である。

実験結果を図 4.8 に示す。 $10^{-8}$ 、 $10^{-7}$ Torr 台の真空でも放射電流の急激な電流減少は見られず、およそ 1 時間以上の間、安定な電流特性が得られた。したがって、アルゴンで置換することで真空槽内の窒素分圧が減少し、液体リチウム表面に窒化リチウムを形成することなく連続的に液体リチウム薄膜が形成され、その結果  $10^{-8}$ 、 $10^{-7}$ Torr 台の真空環境下でも液体リチウム電子源から安定な放射電流を得ることが可能である。

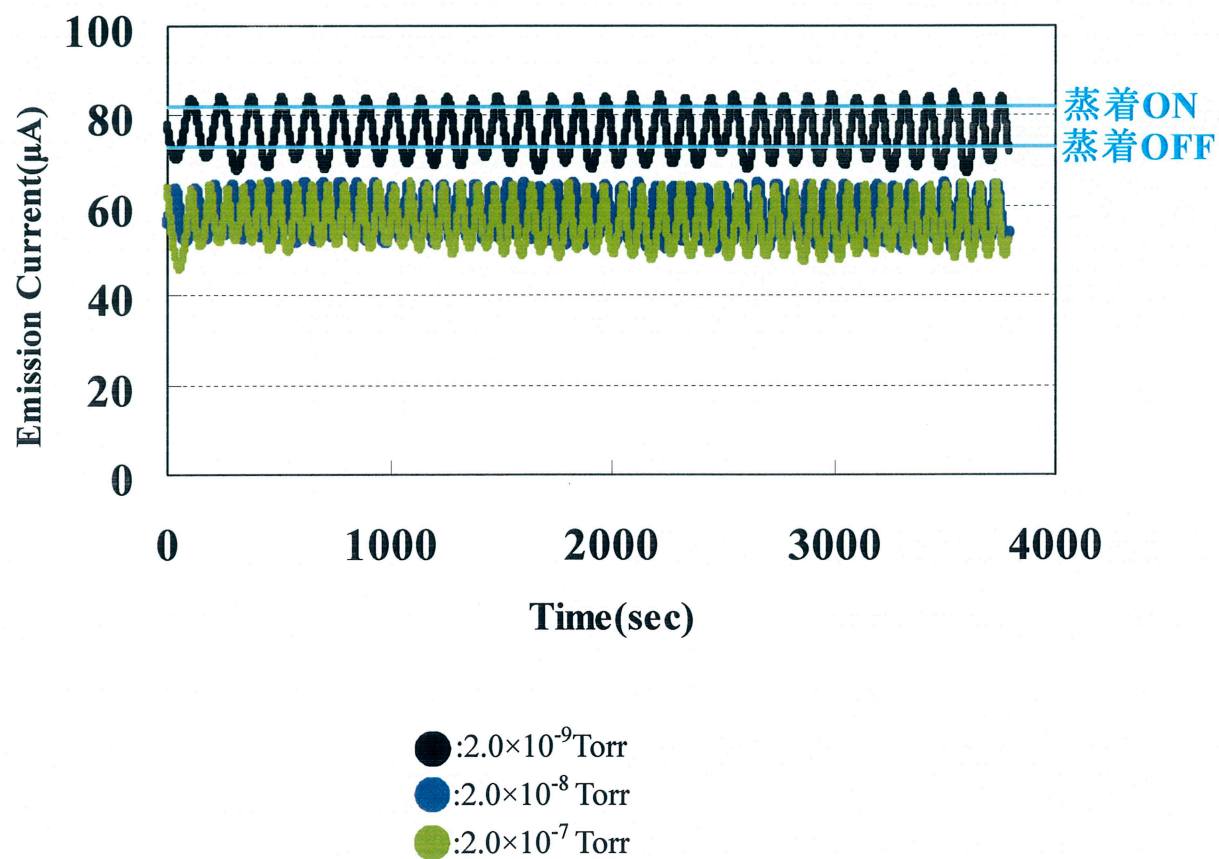


図 4-8 放射電流のアルゴン雰囲気圧力依存性

## 4-2 液体リチウム電子源を搭載した X 線顕微鏡の特性評価

### 4-2-1 タングステン薄膜ターゲットでの吸収電流

針状エミッタを超高真空環境下でリモルディング処理を施した後、そのエミッタを  $2.0 \times 10^{-7}$  Torr まで真空排気された X 線顕微鏡に搭載した。エミッタ側面から直径 2mm の蒸着口を持つスリーブからリチウムを真空蒸着し、Taylor cone を形成させ、液体リチウム電子源からの放射電子ビームが直径 300 $\mu$ m の対物絞りを通過しタングステン薄膜ターゲットに流れ込む吸収電流を測定した。第 1,2 陽極を通過した電子ビームは、接地されている第 3 陽極により最終加速され、偏向器を通過後、対物レンズによりタングステン薄膜ターゲット上に集束される。図 4-9 は測定された吸収電流の時間トレースである。

以前の多層 CNT 陰極を搭載した X 線顕微鏡の特性評価では、吸収電流はおよそ 30nA であった。その CNT 陰極を図 3-1 に示す電界放射型電子顕微鏡内で  $dI/d\Omega$  を測定したところ図 4-4(b)に示す結果が得られた。したがって液体リチウム電子源の  $dI/d\Omega$  の結果と比較するとおよそ 2 桁大きな  $dI/d\Omega$  が得られていることから、液体リチウム電子源の X 線顕微鏡への搭載時には、吸収電流は CNT 陰極で測定した吸収電流 30nA よりも 2 桁大きい 3 $\mu$ A 程度が得られるものと想定していた。しかしながら、液体リチウム電子源からの吸収電流はおよそ 300nA 程度であり、想定した値よりも 1 桁小さい結果となった。この原因について、陰極の軸調整不足が考えられる。cone 中心部の最も電流密度が高い部分を光軸上に位置合わせをすることで更なる吸収電流の増加が見込まれる。また図 4-9 の電流変動率は 29%と不安定な電流特性となったが、4-1-5 の実験で行ったように真空槽内の窒素分圧を下げることで吸収電流の安定度の向上は見込まれる。アルゴンを用いて置換した際の X 線顕微鏡内の雰囲気ガス質量スペクトルを図 4-10 に示す。窒素残圧が通常排気後とアルゴン置換後で比較すると、およそ半分にまで減少していることがわかる。

現状で CNT 陰極よりもおよそ 1 桁高い吸収電流が得られており、高強度の X 線発生に期待ができる。

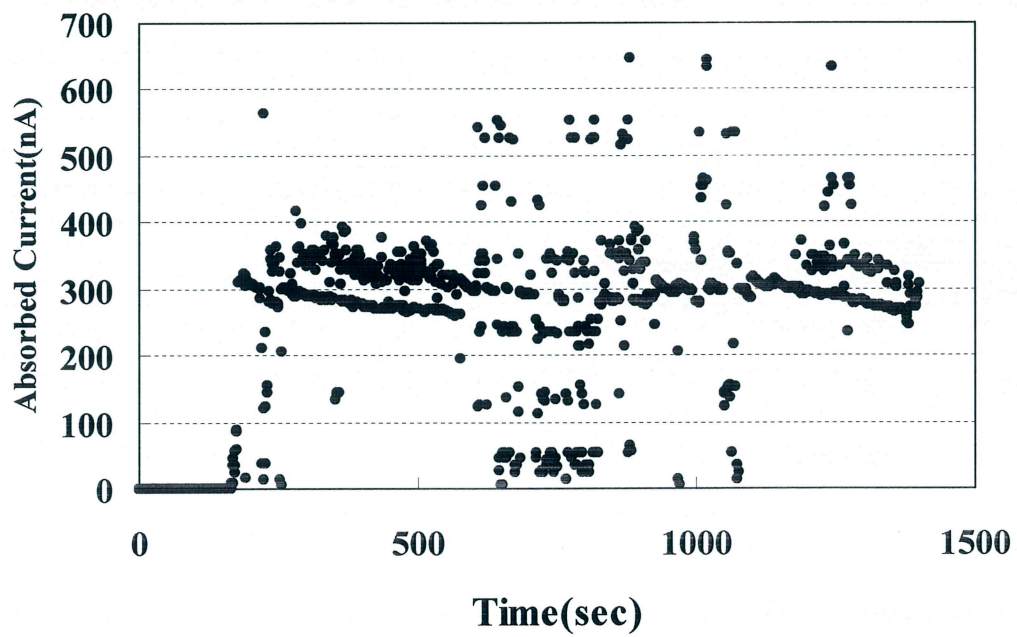


図 4-9 吸収電流の時間トレース

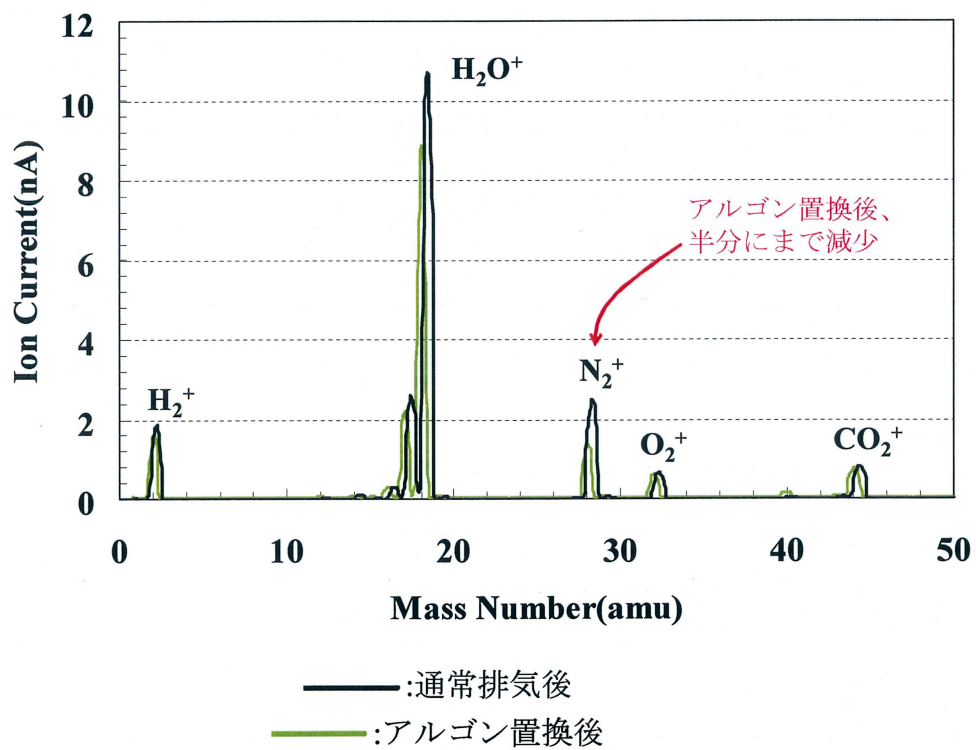


図 4-10 アルゴン導入時の雰囲気気ガスの質量スペクトル

#### 4-2-2 銅 300 メッシュ表面の SEM 像の検出

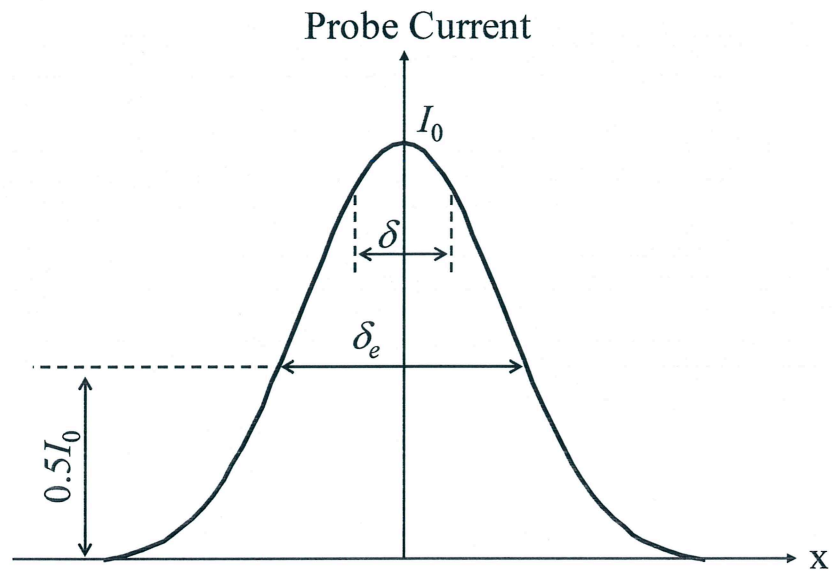
SEM 機能を用いてプローブ径の評価を試みた。図 4-11 に示す方法は、プローブ径の大きさ  $\delta_e$  を自然対数の底  $e$  で割った長さに等しい 2 点間距離は分解可能であることを基に、その評価を行うものである。即ち、SEM 像の分解能  $\delta$  は経験的に、

$$\delta \approx \frac{\delta_e}{e} \quad (4.3)$$

と表される。電子プローブの電流密度を正規分布と仮定すると、この半値幅がプローブ径であると定義される。

直径 300 $\mu\text{m}$  の対物絞りをを用いて加速電圧 8.0kV で撮影された銅 300 メッシュ表面の SEM 像を図 4-12 に示す。高圧電源のノイズによる影響が見られるが、38 $\mu\text{m}$  の線幅が分解できていることがわかる。この結果から見積もられるプローブ径はおよそ 103 $\mu\text{m}$  である。この値は多層 CNT 陰極と比較すると非常に大きな値となっている。測定に用いた本 X 線顕微鏡では、対物レンズは永久磁石を採用しているため、電子ビームのフォーカス合わせは加速電圧を調整することで実現している。多層 CNT 陰極搭載時は、10kV 付近で SEM 像のフォーカスが合っていた。しかしながら、液体リチウム電子源を搭載時の SEM 像は加速電圧 8.0kV で撮影されたため、まだ十分にフォーカスが合っているとは言えない。分解能はまだ暫定的な値であり、今後正確なフォーカス合わせや、陰極のより正確な軸調整、非点収差補正が行われると更なる分解能向上が期待でき、プローブ径も大幅に微小化すると考えられる。





$\delta$ : Image resolution

$\delta_e$ : Electron probe diameter

図 4-11 電子プローブ径の評価

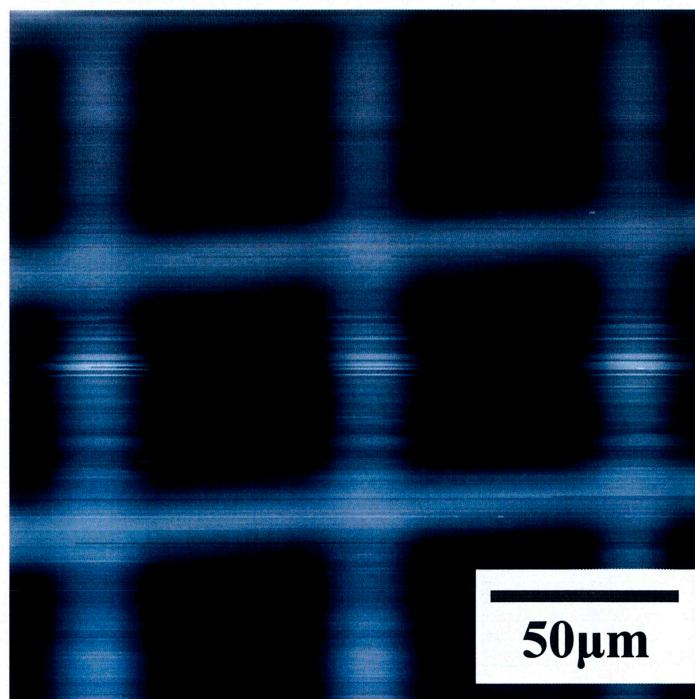


図 4-12 銅 300 メッシュの表面の SEM 像



## 第 5 章 まとめ

本論文では、高出力ナノフォーカス X 線顕微鏡の開発に向けた液体リチウム電子源の電界放射特性評価について述べ各章で以下のことについて記した。

第 2 章では電界電子放射について基礎的な理論について述べ、リチウム Taylor cone 形成プロセスについても記述した。また、液体リチウム電子源搭載時に用いる走査型電子顕微鏡(SEM)についての簡単な原理も記した。

第 3 章では本実験に用いた電界放射型電子顕微鏡と液体リチウム電子源の作製手順、リチウム Taylor cone の FEM について記した。また Tiny-SEM を基に開発された透過型電子顕微鏡の電子光学系なども記した。

第 4 章は液体リチウム電子源の電界放射特性評価を記述し、そして X 線顕微鏡に搭載時のタングステン薄膜ターゲット上での吸収電流および電子光学特性評価のための銅 300 メッシュ表面の SEM 像の検出について記した。

これまでの FEM を用いた液体リチウム電子源の寿命は、電子放射に伴う熱でリチウムが蒸発するためおよそ 1 時間程度である報告されている[18]。本研究では、蒸発によって失われたリチウムをバスケットフィラメントにリチウムを挿入して連続的に液体リチウム薄膜を形成することで、長時間の蒸着による真空槽内の汚染を防ぐと共に、およそ 6 時間以上の電界放射が可能であった。またリチウムは窒素と容易に反応し、液体リチウム表面を固体の窒化リチウムが覆い、それが急激な電流減少の原因になると記述した。この問題は真空槽内をアルゴンで置換して、窒素分圧を減少させることで解消できると思われる。液体リチウム電子源を X 線顕微鏡に搭載したときのタングステン薄膜ターゲットでの吸収電流は多層 CNT 陰極搭載時の吸収電流 30nA よりも、現状でおよそ 1 桁高い値が得られていることから、高強度の X 線発生に期待ができる。また銅 300 メッシュ表面の SEM 像から電子プローブ径を算出し、多層 CNT 陰極の電子プローブ径と比較すると非常に大きな値となった。

液体リチウム電子源の吸収電流および電子プローブ径これら 2 つの値は、まだ暫定的な値であり、今後陰極の正確な軸調整や、フォーカス合わせ、また非点収差補正が行われると更なる向上が期待できる。

## 参考文献

- [1]W. C. Rontgen, Nature (London) 53, 274(1896).
- [2]J. P. Lu, O. Zhou, et al, Appl. Phys. Lett.,81,2(2002).
- [3]W. C. Nixon, Proc. R. Soc. Lond., Ser A 232, 475 (1955).
- [4]篠田軍治, 山中 茂, 応用物理, 23, 64 (1954).
- [5]N. Morito and T. Komoda, J. Electronmicroscopy 6, 12 (1958).
- [6]J. Zhang and Y. Cheng, J. P. Lu and O.Zhou, Rev. Sci. Instrum., 76, 094301(2005).
- [7]H. Sugie, F. Okuyama, Appl. Phys. Lett., 78, 17(2001).
- [8]T. Matsumoto, H. Mimura, Appl. Phys. Lett., 82, 10(2003).
- [9]S. Senda, F. Okuyama, Appl. Phys. Lett., 85, 23(2004).
- [10]畑 浩一, 藪下綾介, 岡田知幸, 表面科学, 29(11), 682(2008).
- [11]K.Yada, Spectrochimica Acta Part B 64(2009) pp.729-735.
- [12]G.I.Taylor : Proc.R.Soc.London A 280(1964) pp.383.
- [13]L.W.Swanson and G.A.Schwind : J.Appl.Phys.49(1978) pp.5655-5662.
- [14]R.Gomer :Appl.Phys.19(1979) pp.365-375.
- [15]K.Hata, R.Ohya, S.Nishigaki, H.Tamura, and T.Noda : Jan.J.Appl.Phys.26(1987) pp.896-898.
- [16]W.Driesel.et.al. : Ultramicroscopy 57(1985) pp.45-58.
- [17]K.Hata, Y.Saito, A.Ohshita, M.Takeda, C.Morita, and T.Noda : Appl.Surf.Sci.76/77 (1994) pp.36-40.
- [18]K.Hata, M.Kumamura, T.Yasuda, Y.Saito, and A.Ohshita : Appl.Surf.Sci.87/88 (1995) pp.117-121.
- [19]K.Hata, T.Yasuda, Y.Saito, and A.Ohshita : Nuclear Inst and Methods in Phys.Res A 363(1995) pp.239-242.
- [20]K.Hata, F.Nakayama, Y.Saito, and A.Ohshita : Appl.Phys.35(1996) pp.1706-1709.
- [21]R.Gomer, "Field Emission and Field Ionization", (Harvard University Press, 1961), Chaps.1 and2.
- [22]高木 俊宣 : 電子イオンビーム工学, (電気学会, 1995) pp.37-38.
- [23]A.Bogner, P.-H.Jouneau, G.Thollet, D.Basset, C.Gauthier : Micron 38(2007) pp.390-401.
- [24]K.Hata, M.Kumamura, T.Yasuda, Y.Saito, and A.Ohshita : Appl.Phys.Vol33 (1994) pp.1431-1434.
- [25]化学辞典 : 志田 正二編. 森北出版. pp.496.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始熱心な御協力、御指導をいただいた三重大学大学院工学研究科 畑浩一准教授に深く感謝いたします。

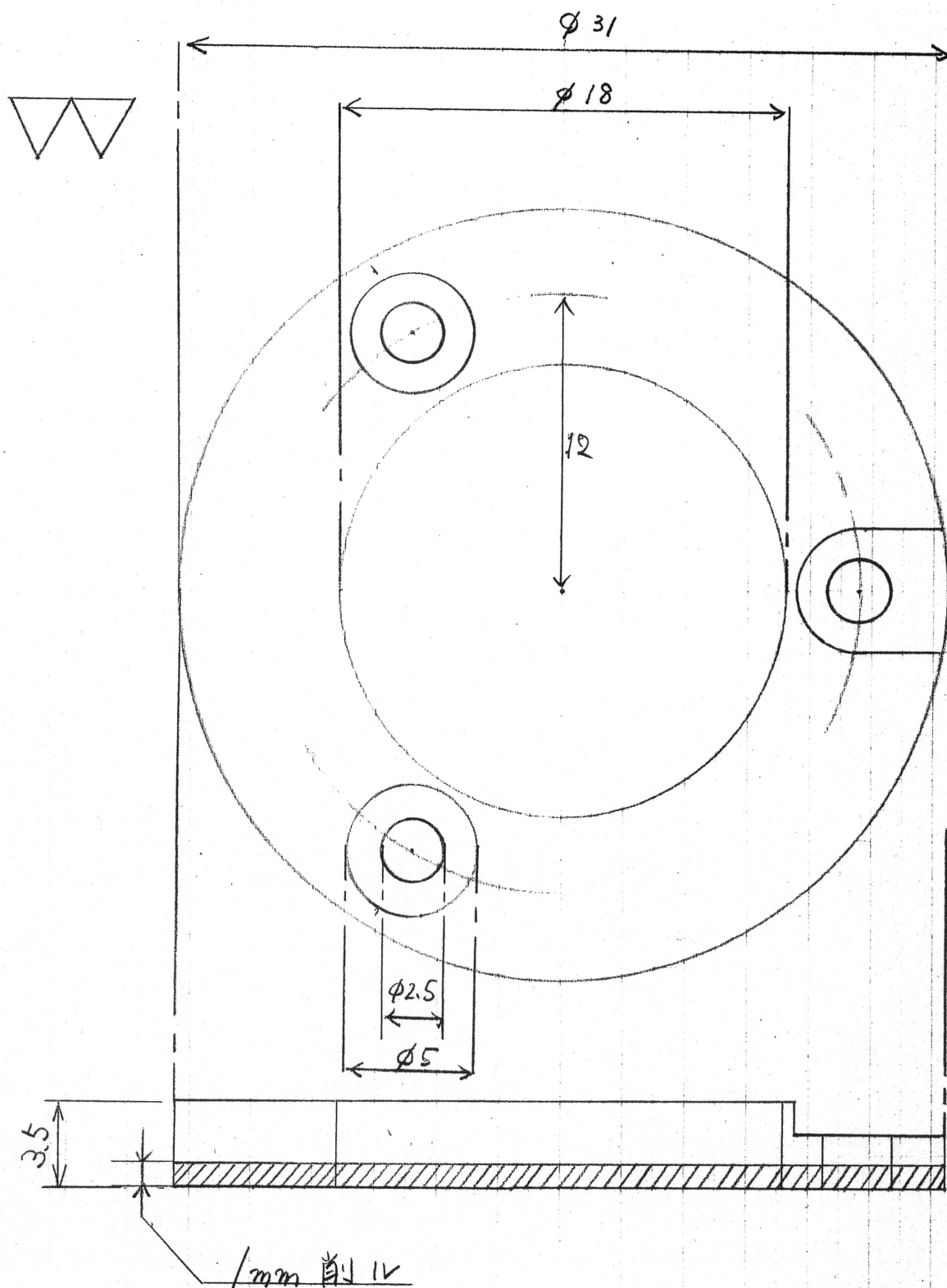
しばしば有益な御助言をいただいた佐藤英樹准教授及び梶原和夫客員教授に深く感謝いたします。本論文作成の際、有益な御意見、御指導をいただいた三宅秀人准教授に深く感謝いたします。

本研究を進める上で、貴重な御意見及び多大な御協力をいただいた浜松ホトニクス 岡田知幸氏と平成19年度修了生 藪下綾介氏(現 浜松ホトニクス)に深く感謝いたします。また蒸着制御電源の製作時に御協力いただいた日立ハイテクノロジー(株) 大西毅氏に深く感謝します。研究やその他の事において御協力いただいた三重大学大学院工学研究科博士後期課程の永井滋一氏に深く感謝いたします。また、小林祐介君、南智之君、森下逸平君、前田達也君との討論は私にとって大きな助けとなりました。ここに感謝の意を表します。最後に、その他、畑研究室の諸兄に感謝いたします。

## 付録(部品図面リスト)

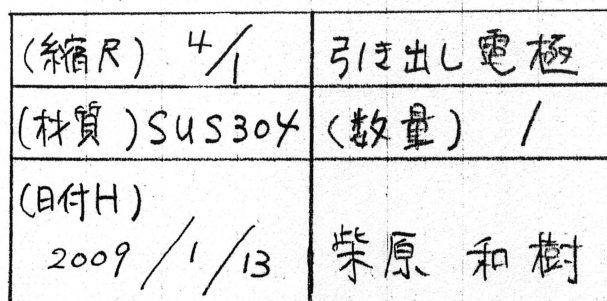
本研究を遂行するにあたり製作した各種部品の設計図を以下に示す。

- ・ テフロンスペーサ
- ・ 引き出し電極
- ・ 引き出し電極(追加工)
- ・ センタリング治具
- ・ センタリング治具キャップ



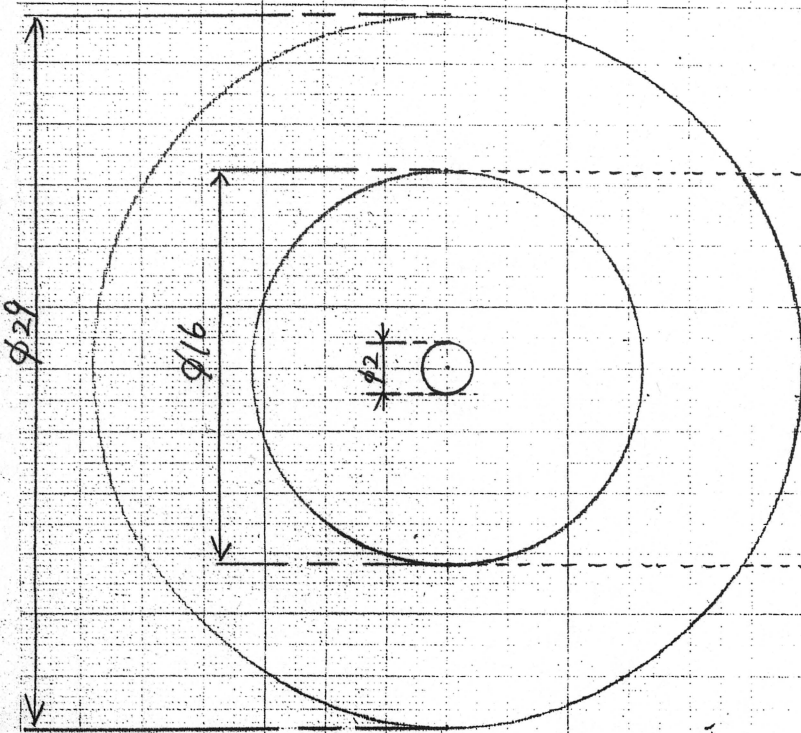
現品支給追加加工

(縮尺) 4/1	テフロンホース
(材質) テフロン	(数量) 1
(日付) 2009/1/13	柴原和樹

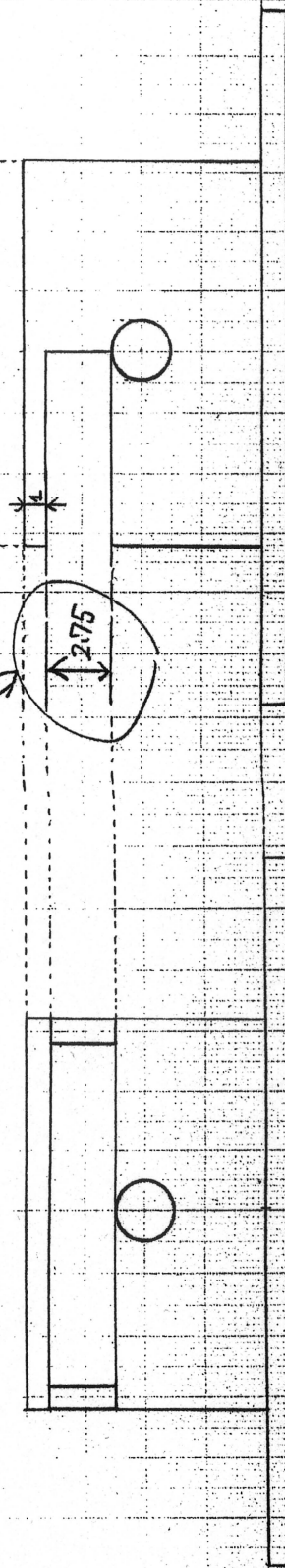




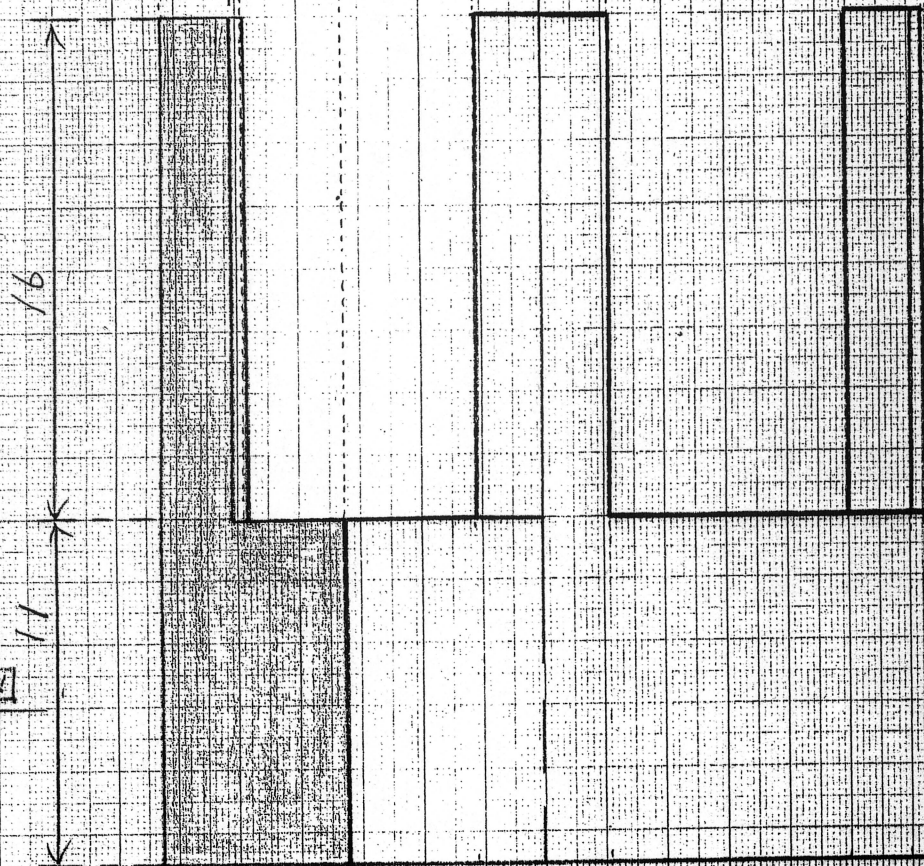
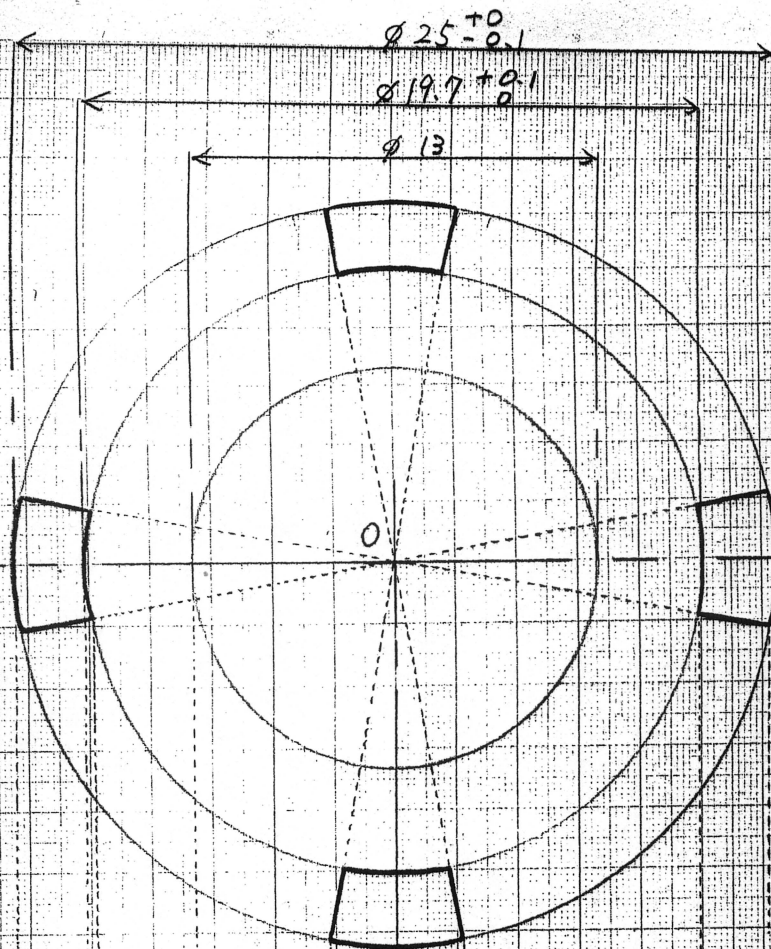
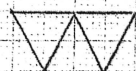
(縮尺)	4/1	引出し電極
(材質)	BUS304	(数量) 1
(日付)	2009 2/26	柴原和樹



二重加工分  
追加





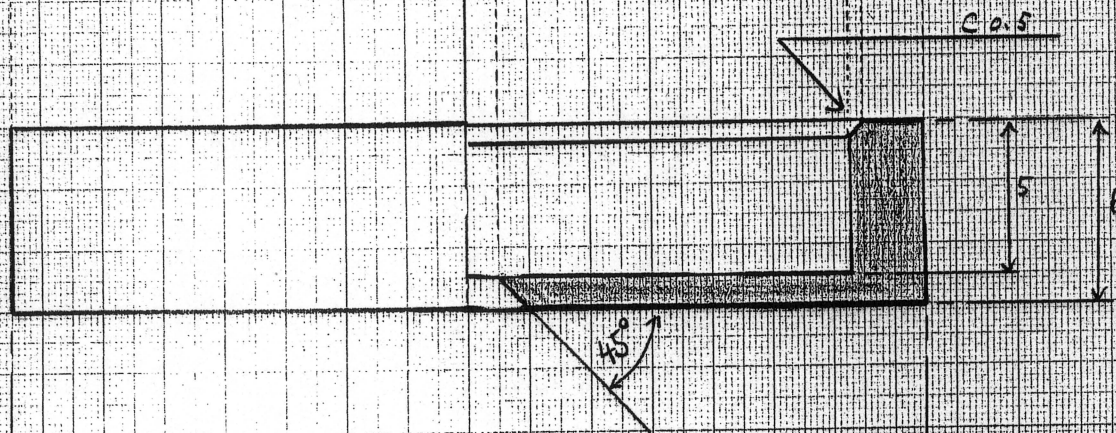
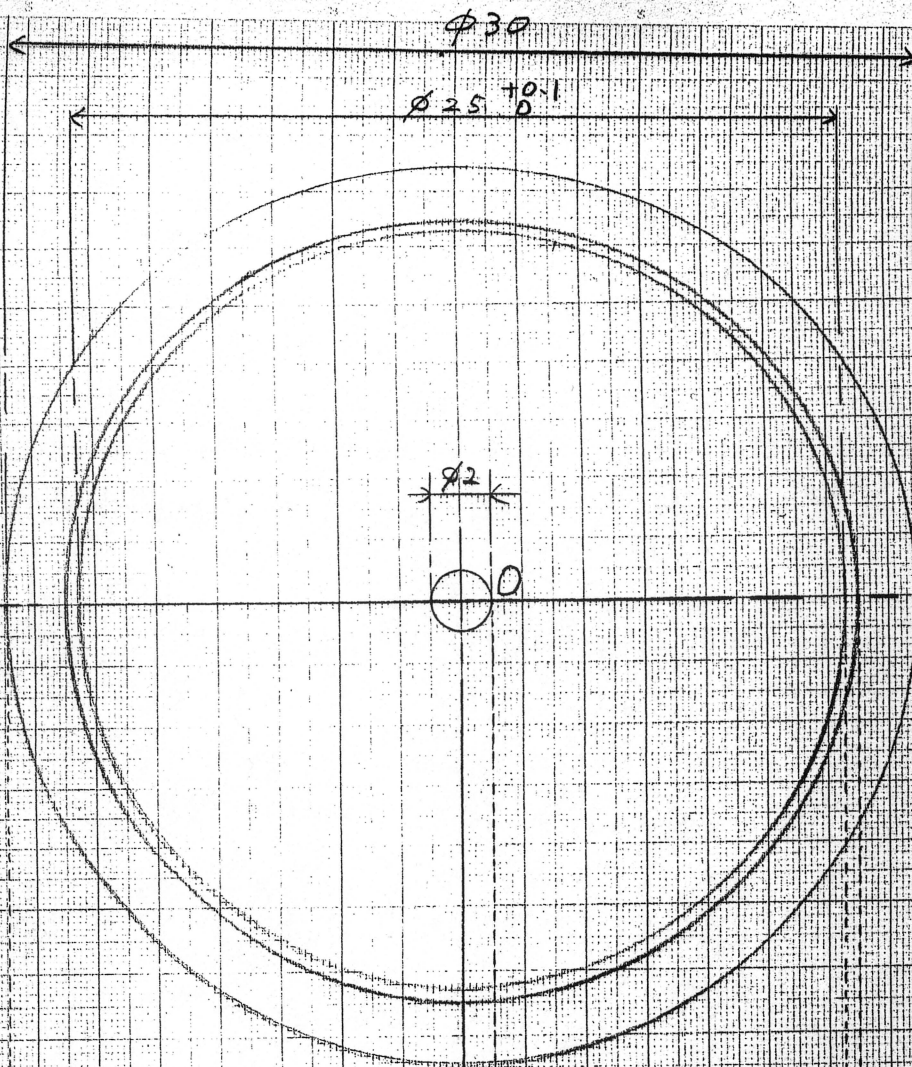
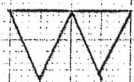


A-A' 断面図

O-A' 外観図

(材料) 5/1	治具
(数量) 1/1	青銅 (数量) 1
(2/2)	
2009/2/26	柴原和樹





A-O 外觀圖

30

O-A' 断面圖

(縮尺) 5/1	天付 7°
(材質) リン青銅	(数量) 1
(日付) 2009/2/26	柴原和樹