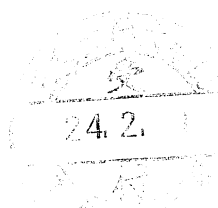


FIM/TOF 法による電界電離希ガスイオンの
電流安定度と価数分布の評価

平成 23 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 電子設計システム研究室

大川 隆太



目次

第1章 序論.....	3
第2章 理論.....	6
2-1 電界放射顕微鏡法.....	6
2-1-1 電界放射の理論.....	6
2-1-2 電界放射顕微鏡.....	8
2-2 電界イオン顕微鏡法.....	10
2-2-1 電界電離現象.....	10
2-2-2 電界イオン顕微鏡.....	13
2-2-3 電界イオン顕微鏡の倍率と分解能.....	16
2-2-4 FIM 像からのエミッタ先端曲率半径の計算.....	18
2-2-5 電界蒸発現象.....	20
2-2-6 電界電離イオンの放出電流.....	23
2-2-7 エミッタシャンクがイオン電流に与える影響.....	24
2-3 飛行時間型質量分析法の原理.....	26
第3章 実験装置の構造および手順.....	28
3-1 電界電離イオンエミッタ飛行時間型質量分析装置.....	28
3-2 TOF 測定における TDC の制御信号発生装置.....	33
3-3 タングステンエミッタの作製.....	35
3-4 リモルディング法によるナノ構造体作製.....	38
3-5 電界電離希ガスイオン源の電流測定手順.....	40
3-6 飛行時間型質量分析の実験手順.....	40
第4章 電解研磨によるエミッタシャンク部のテーパー角制御.....	41
第5章 電界電離希ガスイオン源の電流安定度測定.....	45
5-1 作製した実験装置の性能評価.....	45
5-2 Ar-GFIS におけるエミッタ先端構造変化.....	48
5-3 電界電離 Ne イオンの安定度.....	51
5-4 電界電離 Ar イオンの安定度.....	55
5-5 電流安定度の評価.....	59
第6章 電界電離希ガスエミッタの飛行時間分析.....	63
6-1 電界電離 He イオンの飛行時間分析.....	63

6-2	電界電離 Ne イオンの飛行時間分析.....	66
6-3	電界電離 Ar イオンの飛行時間分析.....	68
6-4	リフレクトロンを用いた TOF 測定.....	70
6-4-1	電界電離 He イオン.....	70
6-4-2	電界電離 Ne イオン.....	70
6-5	価数分布の評価.....	74
6-6	まとめ.....	75
第 7 章	結論.....	76
	参考文献.....	76
	謝辞.....	78

第1章 序論

集束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB)装置は、最小数 nm まで集束させたイオンビームを数 keV から 200 keV で加速し、試料に照射することで、走査イオン顕微鏡法(Scanning Ion Microscopy : SIM)により試料表面を観察しながら、10 nm 程度の位置精度で試料の微細加工が可能である。また、化合物ガスを導入することで、マスクレスで選択的に蒸着を行うことが可能である。FIB 装置はこれらの機能を組み合わせることにより、半導体の配線変更や、フォトマスクの修正、透過型電子顕微鏡の試料作製などに用いられ、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、一般的な FIB 装置のイオン源として低融点・低蒸気圧の Ga を使用した液体金属イオン源(Liquid Metal Ion Source : LMIS)が搭載されている¹⁾。Ga-LMIS は鋭利な金属エミッタを液体 Ga で濡らし、エミッタに正の強電界を印加することで、液体表面は表面張力と電界応力によりテイラーコーンと呼ばれる頂角 98.6°の微小な円錐形の突起を形成し、その先端から電界蒸発により Ga イオンを放出することができる。LMIS の特徴は、構造が簡単で、高輝度の点光源が得られることであるが、照射された Ga イオンの試料表面及び内部への汚染、広いエネルギー拡がりに起因する集束特性の制限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(Gas Field Ion Source : GFIS)の搭載が求められている。

GFIS は強電界が印加され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イオン化し放出されるイオン源である。また、イオン化領域がエミッタ先端の極めて狭い領域に限られるため、イオンビームのエネルギー拡がりは 1 eV 程であり、5 eV よりも大きい LMIS よりもビーム径を細くしぼることができるため、LMIS よりも高輝度のイオン源である。化学的に安定な希ガスを用いた GFIS は LMIS で問題となる試料汚染がないが、質量が小さい He は SIM 観察や蒸着に、試料加工にはスパッタリングレートの高い Ne、Ar といったように用途に応じてガス種を交換する必要がある。また、一般的な電界電離イオン顕微鏡に用いられるエミッタ試料の放出特性は、1 原子あたりの放出電流は 10^{-16} A と非常に小さく、ビーム開き角も数 10°と大きいため、放出電流を向上させるため、エミッタ先端形状を原子レベルで先鋭化する研究が盛んに行われてきた²⁻¹³⁾。

電子源エミッタとして、Gomer は半球状エミッタ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報告した²⁾。これを実現するために、Tsong らは真空蒸着により W<111>エミッタ表面に Pt、Pd などの貴金属を堆積し、真空中で加熱することによって先端が 1 原子で終端した三角錐形状の突起構造の形成(Single Atom Tip : SAT)について報告した³⁻⁵⁾。また、Binh らは W<111>エミッタを負の強電界中で高温でアニーリングすることで溶解した表面原子を移動させ、先端にナノレベルの突起の作製に成功している⁶⁾。また、Nagaoka らは、W<111>エミッタを正の電界下でアニーリングすることで、エミッタに吸着した残留ガスを先端に拡散させ、ナノ突起を作製した(Field-Enhanced Diffusion Growth 法)⁷⁾。他にも、電界イオン顕微鏡(FIM)の結像ガスの He とともに酸素や窒素ガスを導入し、先端の原子配列を確認しながらタングステンエミッタ先端を原子レベルで先鋭化できる電界誘起ガスエッチング法が報告されている⁸⁻¹⁰⁾。

イオン源エミッタ応用として、Kalbizer らは Super-tip と呼ばれる、W<111>先端上に微小突起を形成させる方法を見出し、GFIS への応用として、電流電圧特性および最適動作条件などを報告した¹¹⁻¹³⁾。ALIS 社によって開発された He イオン顕微鏡は、イオン源として先端が 3 原子で終端された三角錐状のナノ突起を持つ GFIS を搭載し、最大 100 pA の He イオン放出電流を得ている¹⁴⁾。しかし、Ne-、Ar-GFIS は電流安定度と寿命の問題から実用化には至っていない。Notte らは Ne-GFIS について放出電流の変動率が 30 % よりも大きいことを報告している¹⁵⁾。また当研究室では Ar-GFIS の 1800 秒の電流測定を行い約 5%の安定度を得たが、3 原子で構成される放出サイトの構造変化による安定度の低下を報告した¹⁶⁾。Müller らは希ガス雰囲気中の金属表面の組成分析において、Ne、Ar の 2 価イオンの存在を報告しており¹⁷⁻¹⁸⁾、FIB の微細加工への実用化において Ne-、Ar-GFIS のイオンビーム組成の分析がスパッタレートの算出に必要である。

このような背景から本研究は、次世代 GFIS 用エミッタの作製のため、エミッタ金属材料にタングステンを使用し、リモルディング法によりナノ構造体を形成させることで高電流化とイオンビームの集束を行い、実用化に向けたビーム特性の評価として、電流安定度測定と放出イオンの組成分析を行うことを目的としている。

本論文は 7 章から構成されており、第 2 章では電界放射顕微鏡法、電界イオン顕微鏡法、エミッタ先端のナノ構造体形成法、エミッタシャンクが放出電流

に与える影響、組成分析に用いる飛行時間型質量分析法について述べる。第 3 章では本実験で使用した装置、エミッタ試料の作製法および実験手順について述べる。第 4 章では電解研磨によるエミッタシャンク部のテーパー角制御、第 5 章では、Ne、Ar-GFIS における電流の測定結果と電流変動の原因の考察、第 6 章では放出イオンの組成分析として行った価数分布の測定について述べる。最後に、本研究の結論について述べる。

第2章 理論

2-1 電界放射顕微鏡法

電界放射顕微鏡(Field Emission Microscope, FEM と略す)は放出電子流が主として金属表面の局所的な電界強度と仕事関数によって支配されるため、吸着、表面化学反応、表面拡散、エピタキシー、仕事関数の測定などが主な研究対象となり、蒸着膜やウィスカーの研究に有力な顕微鏡である。また、FEM は試料選択が幅広いことからほとんどの金属や半導体が使用される。試料温度も極低温からその試料の融点近くまで可能である。

2-1-1 電界放射の理論¹⁹⁻²⁰⁾

金属表面の電界強度を 3~7 V/nm 程度にすると、常温においても電子放出が起こる。これを電界放出という。図 2-1 に電界放出時のポテンシャル図を示す。鏡像力に基づくポテンシャルエネルギー $-e^2/4x$ と、表面に印加された電界 F に基づくポテンシャルエネルギー $-eFx$ の合成によって、 $V(x)$ は次式のように表される。

$$V(x) = -\frac{e^2}{4x} - eFx \quad (2.1)$$

電界強度 F を大きくすると電位障壁の厚さが薄くなる。十分に厚さが薄くなると、フェルミ準位近傍の電子はトンネル効果により障壁を透過して真空中に放射される。

電界放出によって放出される電流密度 J は Fowler-Nordheim (F-N) 理論に従い、以下の 4 つの仮定

- ・ 金属の温度は 0 K である。
- ・ 金属内部では自由電子近似が成り立つ。
- ・ 金属表面は滑らかな平面である。
- ・ 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の和で表される。

の場合、次式で表される。

$$J = e \int_0^\infty D(E)N(E)dE = 1.54 \times 10^{-6} \frac{F^2}{\Phi} \exp\left(-6.83 \times 10^7 \frac{\Phi^{\frac{2}{3}}}{F}\right) \quad (2.2)$$

ここで、 e は素電荷量、 $N(E)dE$ は単位時間あたりに $E \sim E+dE$ の範囲のエネルギーを持った電子が放射面に垂直な単位面積に到達する個数、 $D(E)$ はポテンシャル障壁に到達した電子が障壁を量子力学的なトンネリング効果で透過して真空中に放射される確立である。(2.2)式は、Fowler-Nordheim の式と呼ばれる。

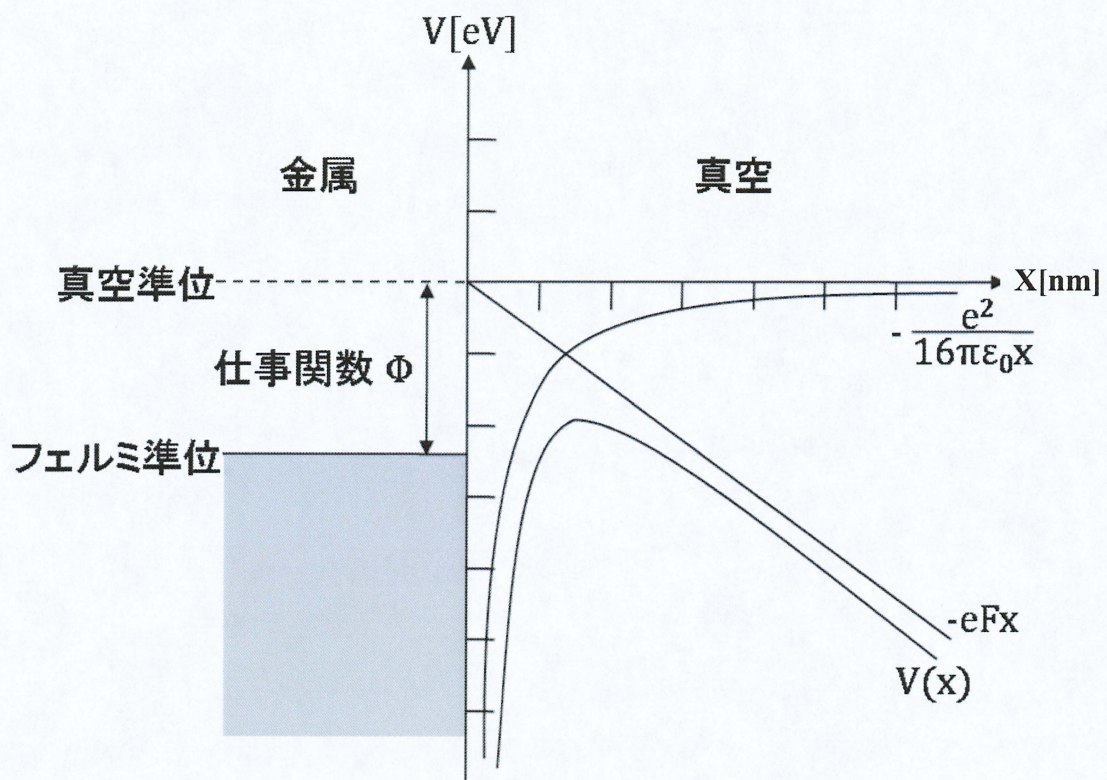


図 2-1 負の電圧を印加した場合の電子に対する金属表面ポテンシャル

2-1-2 電界放射顕微鏡⁹⁻²⁰⁾

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先鋭化したワイヤーをエミッタとして用いることで表面の電界を増強している。先端局率半径 r のエミッタに電圧 V を印加したときのエミッタ表面の電界は

$$\beta = \frac{1}{kr} \quad (2.3)$$

とすると、次式で表すことができる。

$$F = \frac{V}{kr} \quad (2.4)$$

ここで、 V/r はエミッタ形状が球であるときの表面電界である。 K は形状因子と呼ばれ、実際のエミッタに存在するシャンクのための補正因子であり、一般的なエミッタ先端において $k \approx 5$ である。この式は、先端局率半径が数 100 nm の針状エミッタに数 kV の電圧を印加することで、電界放射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、エミッタ先端の電子放出サイトの拡大像を得る方法が電界放射顕微鏡法(FEM)である。この模式図を図 2・2 に示す。エミッタ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、半球状のエミッタなら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 中の像は中心が<111>に配向したタングステンエミッタの 3 回対称性を反映した FEM 像である。エミッタ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、倍率は

$$M = \frac{R}{\rho r} \quad (2.5)$$

と表される。ここで ρ は 1.5~1.8 の係数である。また、分解能は約 2 nm とされている。

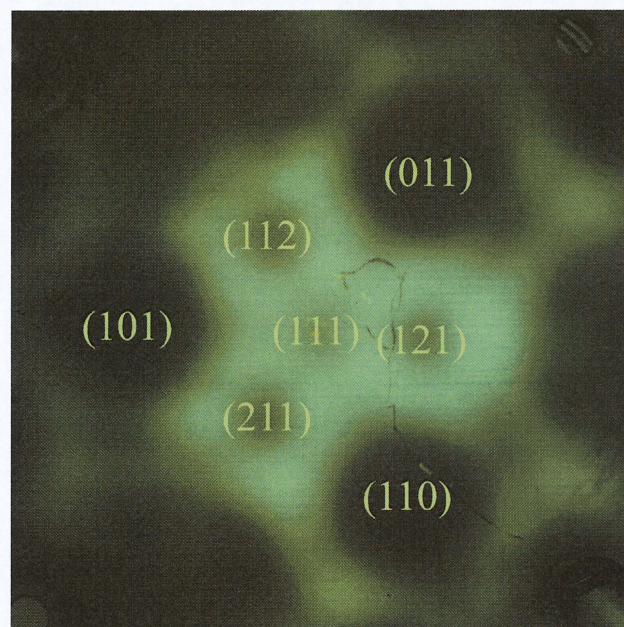
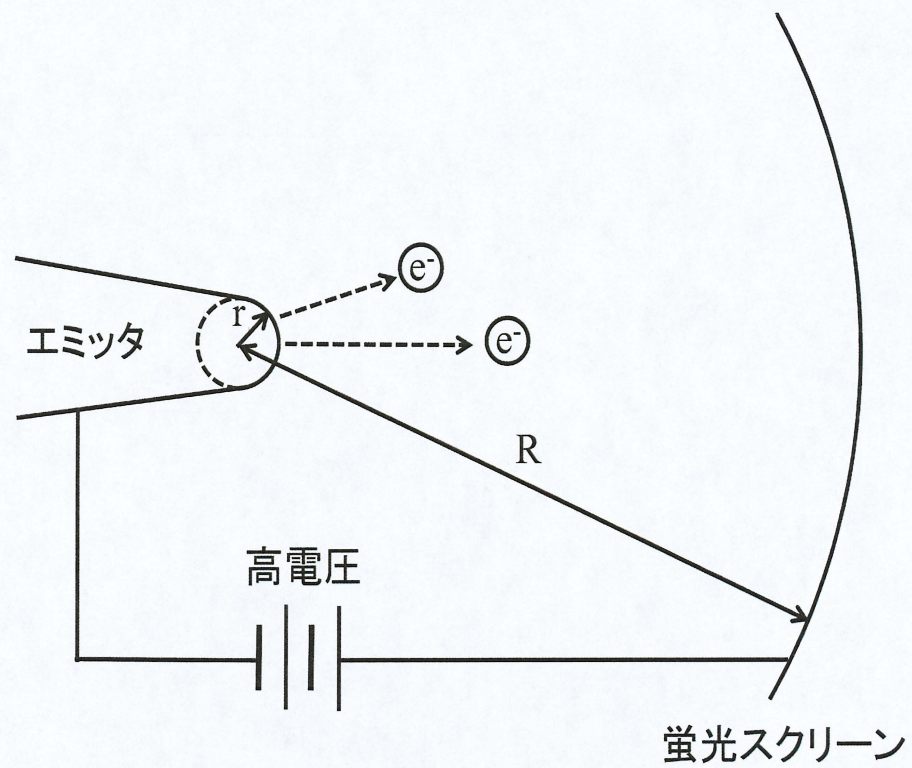


図 2・2 FEM の模式図と、W<111>エミッタ先端の FEM 像

2-2 電界イオン顕微鏡法

2-2-1 電界電離現象^{1,19-21)}

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原子(分子)が金属表面近傍に存在すると、原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)に飛び出ていく場合より、金属中の許された状態にトンネルして飛び込む確率の方が大きくなる。原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も原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、トンネルしなくなる。この臨界距離 $x = Z_c$ は原子のイオン化エネルギーを I とすると、ほぼ

$$Z_c = \frac{(I - \Phi)}{eF} \quad (2.6)$$

で与えられる。また、表 2.1 に様々なガス分子の電離電界の理論値を示す。

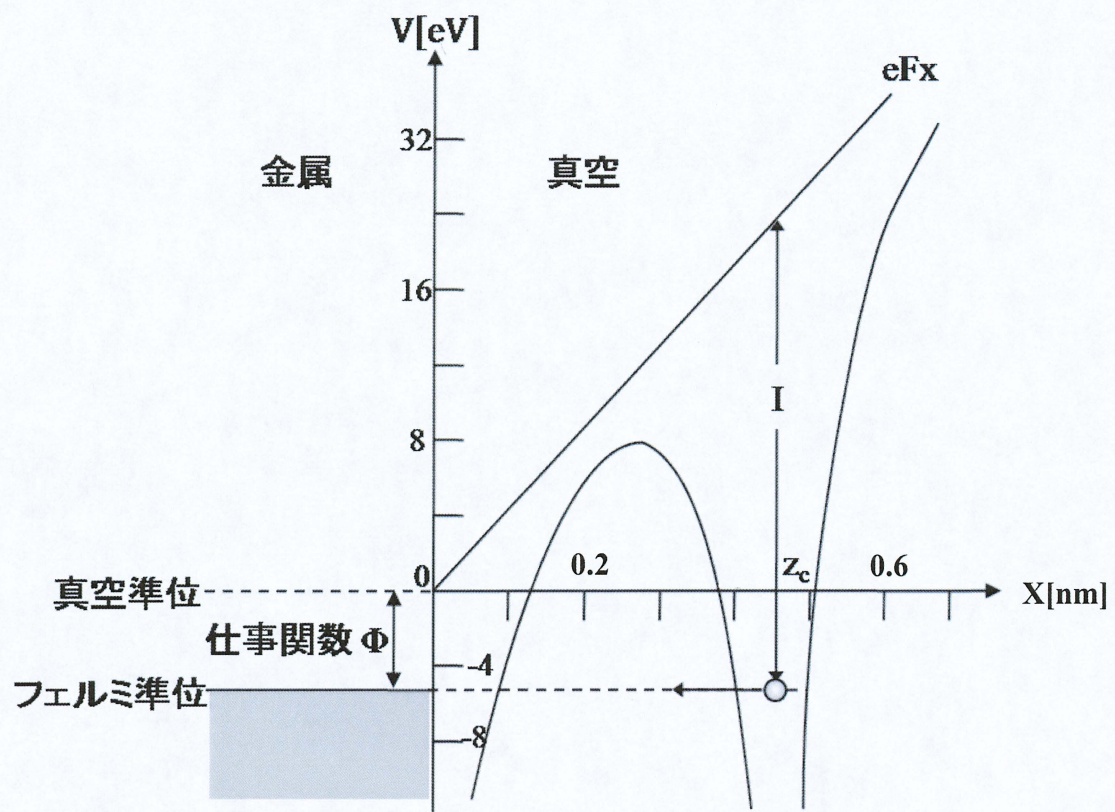


図 2-3 正電界の作用する金属表面に入射した He が電界電離する場合のポテンシャル分布

表 2.1 ガス原子(分子)の電離電界の理論値

ガス分子	電離電界[V/nm]
He	44.0
Ne	34.5
Ar	19.0
H ₂	18.8
N ₂	16.5
CO	15.2
Kr	15.1
O ₂	14.5
H	14.5
Xe	12.2
H ₂ O	12.2

2-2-2 電界イオン顕微鏡¹⁹⁻²²⁾

電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope:FIM)は Erwin W. Müller によって 1951 年に開発された。電子を用いる FEM と異なり FIM では He、Ne、H₂ イオンなどを利用する。10⁻³ Pa 程度入れられた He などの結像ガスの原子は、正の高電圧がかけられている金属表面上で電界イオン化され、正イオンとなって金属に反発され対向に置かれているスクリーン上に金属表面の突出した原子に対応した拡大像を得る。この機構を図 2-4 に示す。正の高電圧が印加されたエミッタ金属表面上のうち、突出した原子の外側には最も強い電界が存在するため、ガス原子はこの突出原子上に分極した形で吸着される。またこの原子の約 0.6 nm 離れたところにはイオン化確率のもっとも大きな領域があり、小円板状をしているためイオン化ディスクと呼ばれる。金属エミッタに近づくガス原子は室温に相当した運動エネルギーと、高電界による原子分極に起因する引力で生じた運動エネルギーとの和のエネルギーを持ってエミッタ表面に衝突する。衝突したガス原子は一旦はね返り、また強電界により引きつけられて衝突する。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。エミッタはあらかじめ極低温(~20 K)に冷却されているので、ガス原子は衝突毎にそのエネルギーを失い、ホッピングの高さは次第に低くなる。この過程を accommodation 過程と呼ぶ。エネルギーの失い方は温度差と入射する結像ガス原子から表面へ移送されるエネルギーの割合である、accommodation coefficient a で決定される。 a は次式、

$$a = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_s} \quad (2.7)$$

で表すことができ、 E_i は入射結像ガス原子の平均運動エネルギーで、熱エネルギーと分極エネルギーの和である。 E_r は反跳する結像ガス原子の平均運動エネルギーであり、 E_s は表面と熱平衡に達したときにリバウンドする原子のエネルギー(表面の温度を換算したエネルギーとしてよい)である。種々のガス分子の accommodation coefficient a は表 2.2 に示す。ガス分子がエネルギーを失うことによってホッピングの高さが次第に低くなり、このイオン化ディスクに捕捉されると、ガス原子は既に電界吸着しているガス原子を通して金属側に電子を受け渡し正イオンとなり、正の高電圧のかかっているエミッタに反発されてスクリーン方向に飛び、その上に光点を生じる。電界イオン化は放出されたイオンの初期速度が 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、表面

原子の直上の限られた領域で選択的に起こるのでスクリーンには先端の原子配列を示す分解能高い像が拡大投射される。

表 2.2 accommodation coefficient a

ガス種	金属	表面状態 or 吸着剤	a
He	W	清浄表面	0.020
	W	H ₂	0.041
	W	O ₂	0.185
	W	N ₂	0.040-0.064
	Mo	清浄表面	0.026
Ne	W	清浄表面	0.055
	W	H ₂	0.112
	W	O ₂	0.406
	W	N ₂	0.117
	Mo	清浄表面	0.055
	Fe	清浄表面	0.056
Ar	Mo	清浄表面	0.315
H ₂	W	H ₂	0.165

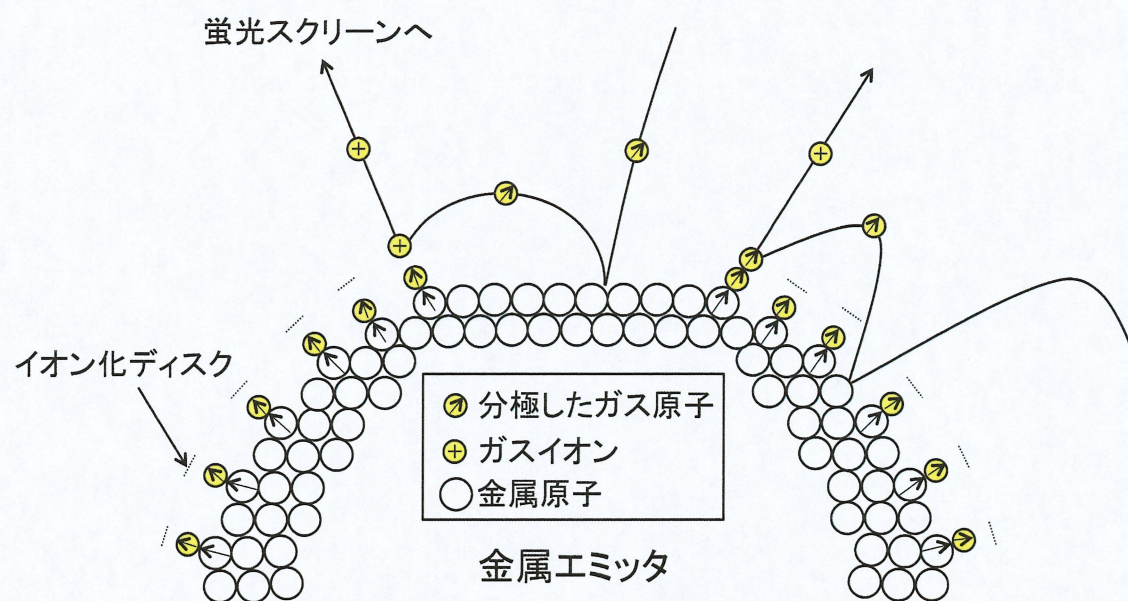


図 2-4 電界イオン顕微鏡の機構

2-2-3 電界イオン顕微鏡の倍率と分解能²⁰⁻²¹⁾

FIM の倍率は FEM の倍率と同様に $M=R/\rho r$ 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 を試料表面上に換算した値、 $\Delta y/M$ 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。

$$\delta = \delta_0 + \left\{ 4 \left(\frac{\rho^2 r \hbar^2}{2 \alpha e m F} \right)^{1/2} + 16 \left(\frac{\rho^2 r k T}{\alpha e F} \right)^{1/2} \right\} \quad (2.8)$$

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。分解能は理論的に上式の主な 3 項からなり、 $\{ \}$ 内第 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基づく項で、エミッタ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。実験的にエミッタ半径 r 及びエミッタ温度をかえて δ の変化を求めると式(2.7)によく一致する。しかし、 δ_0 の実験値は結像気体原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、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。これは、図 2-4 のように FIM の結像条件のもとではエミッタ表面に作用する電界によって表面原子およびエミッタ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おこるという複雑な電離機構が考えられるためである。いずれにしても FIM の分解能は高く、例えば 60 K で $r \sim 500$ nm のタングステン(112)面の再近接原子間隔 0.247 nm で隣接する原子を分解することができる。

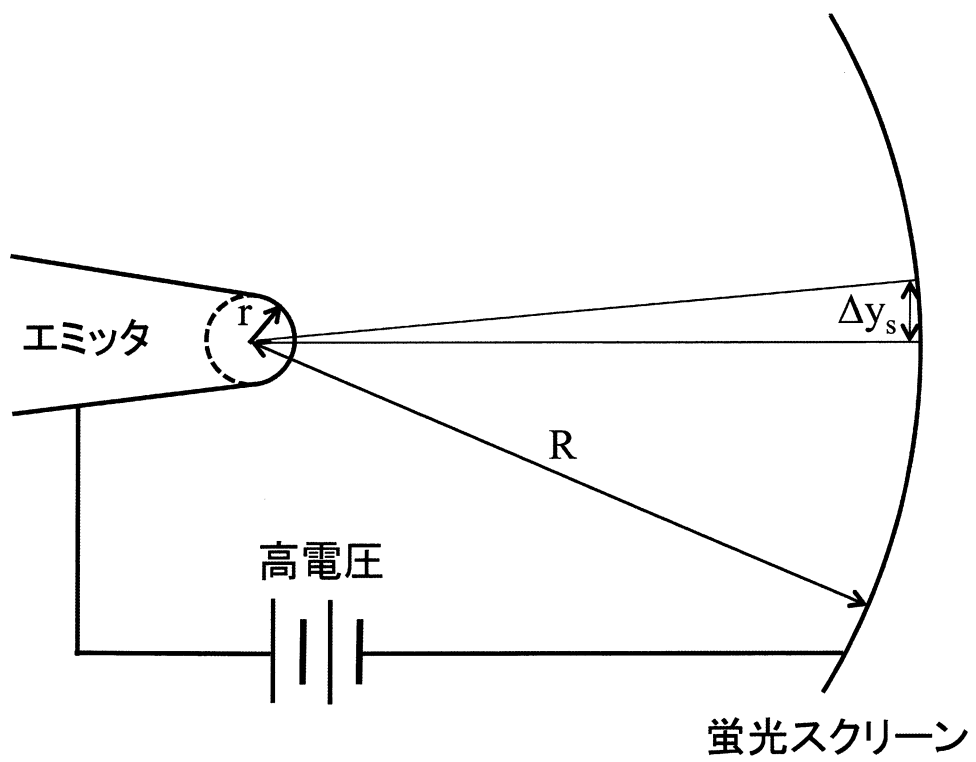


図 2-5 エミッタから放出されたイオンの軌道

2-2-4 FIM 像からのエミッタ曲率半径の計算²⁰⁻²¹⁾

試料エミッタの先端は巨視的には半球面に近いいため、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 2-6 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。なお立法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、

$$\cos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)} \quad (2.9)$$

で与えられる。

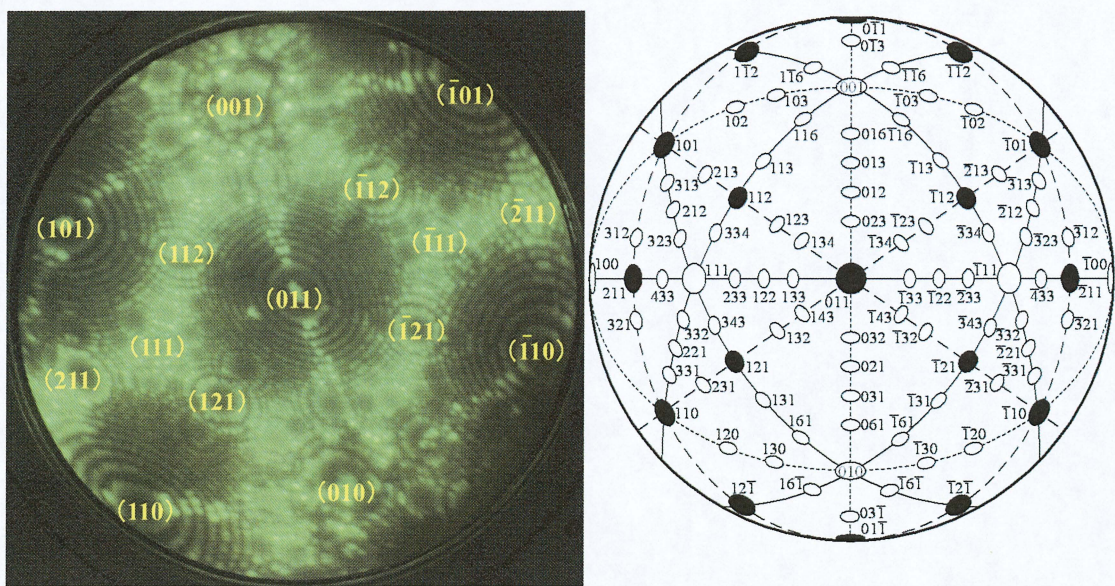
FIM 像における主要結晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ の周囲の円形ステップ数 N がその周辺の結晶面 $(h_2 k_2 l_2)$ の中心まで数え、その値を N とすれば、結晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ の近傍の曲率半径 r は図 2-7 に示すように

$$r = \frac{nS}{1 - \cos \theta} \quad (2.10)$$

にて与えられる。ここで S は結晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ のステップ高さである。例えばタングステンの場合、中心の結晶 (011) 面から $\{112\}$ 面の中心までの円形のステップの数を N とすればエミッタの平均曲率半径 r_a は、

$$r_a = \frac{N}{1 - \cos 30^\circ} \cdot \frac{a}{2\sqrt{2}} \quad (2.11)$$

で与えられる。ここで、 a は格子状数である。



2-2-5 電界蒸発現象¹⁹⁻²¹⁾

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離し、そのまま正イオンとして空間中に飛び出す。これを電界蒸発と呼ぶ。

初期の電界蒸発の理論は、FIM が発明された際、鏡像ポテンシャルモデルを用いての説明が試みられ、その後電荷交換モデルが提案されたが、いずれも定量的には実験事実とかなり相違していた。その後、多くの研究者によって修正されたが実験結果を十分説明できるに至っていない。

物理的意味をつかむため理論の道筋と問題点を述べる。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。電界強度 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侵入
- (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

等を見捨ると、

$$Q_n = Q_0 - \frac{n^2 e^2}{4z_c} - neFx_c \quad (2.12)$$

となる。ただし $Q_0 = \Lambda + \sum_n I_n - n\Phi$ 、 n はイオンの荷数、 Λ は表面原子の結合エネルギー(表面サイトによって異なる)、 $\sum_n I_n$ 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、 x_c はポテンシャル障壁の山までの距離で $x_c = (ne/4F)^{1/2}$ であるから、

$$Q_n = Q_0 - \sqrt{n^3 e^3 F} \quad (2.13)$$

となる。しかし一般に $x_c = 0.08 \sim 0.12$ nm 程度で、最近接原子間の距離の 1/2 より小さい場合は $x_c \sim r_a$ (表面原子の半径) として、電界蒸発のための電界強度は式(2.13)の $Q_n = 0$ なる条件から、

$$F_n = \frac{Q_0 - 36n^2 r_a}{nr_a} \quad (2.14)$$

となる。ただしエネルギーは eV、 r_a は Å の単位で与えられる。種々の金属について式(2.14)から計算値¹³⁾が与えられている。しかし、半導体のように電気抵抗

の大きい物質では金属内部に浸入する電界が無視できなくなるので更に考慮が必要となる。表 2.3 に種々の金属の蒸発電界強度の実験値を示す。

金属エミッタの表面原子が低温で電界蒸発する場合、ステップの位置から順序正しく蒸発するため、パルス電圧で電界蒸発したイオンの質量を飛行時間型質量分析計を用いて決定することができる。これを利用した装置が Müller によって発明された Atom Probe Field Ion Microscope (APFIM)であり、エミッタ表面の組成分析に利用されている。

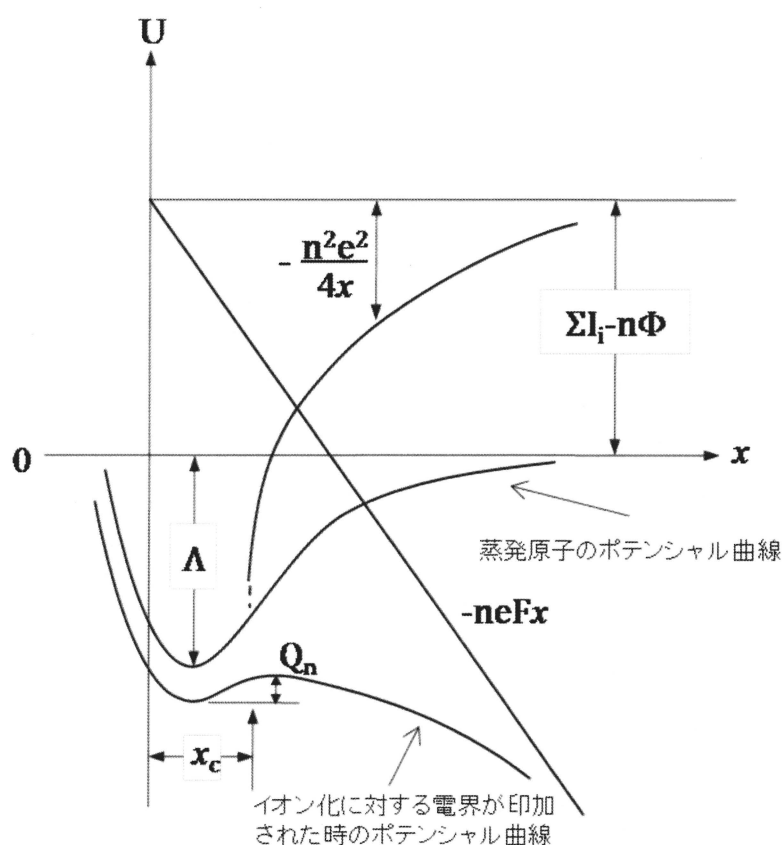


図 2-9 表面原子が電界蒸発する過程におけるポテンシャルエネルギー曲線
(鏡像ポテンシャルモデルを用いた場合)

表 2.3 金属の蒸発電界強度の実験値

金属	蒸発電界強度[V/nm]
Be	34
Al	22
Si	30
Ti	25
Fe	36
Co	37
Ni	36
Cu	30
Zr	35
Nb	40
Mo	45
Ru	45
Rh	47
Ag	22
Ta	47
W	61
Re	48
Ir	50
Pt	47.5
Au	35

2-2-6 電界電離イオンの放出電流²⁰⁾

強電界によってエミッタ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。

$$S = \frac{AP}{2k} \sqrt{\frac{\alpha}{M}} \frac{F}{T} \quad (2.15)$$

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(2.14)から、

$$I_{ion} \approx eS = \frac{eAP}{2k} \sqrt{\frac{\alpha}{M}} \frac{F}{T} \quad (2.16)$$

となる。ここでは e は電子の電荷である。

2-2-7 エミッタシャンクがイオン電流に与える影響²³⁻²⁸⁾

ここではエミッタのシャンク形状が放出イオン電流に与える影響について述べる。また Sugiyama らはシミュレーションを用いてエミッタ先端近傍のガス捕獲領域の計算を行い、図 2-10 に示すテーパー角 θ が小さいほどガス分子捕獲領域が広がり、放出イオン電流が増加することを報告している。また、Kishimoto、Morikawa らは、 θ が小さいほど放出電流が大きくなることを実験的に証明しており、Sugiyama のシミュレーション結果と一致する。以下にガス分子捕獲領域の理論を示す。

一般に、電界 F 中のガス分子は分極ポテンシャルエネルギー U_{PPE} を持っており、次式で表される。

$$U_{PPE} = -\frac{1}{2}\alpha F^2 \quad (2.17)$$

ここで、 α は、ガス分子の分極率である。種々のガス分子の分極率は表 2.3 に示す。また温度 T でのガス分子は、熱平衡エネルギー U_{TEE} を持っており、1 自由度あたり次式で与えられる。

$$U_{TEE} = \frac{1}{2}kT \quad (2.18)$$

ガス分子捕獲領域は、

$$|U_{PPE}| > |U_{TEE}| \quad (2.19)$$

の条件を満たす領域である。一度この領域に入射したガス分子は、エミッタに引き寄せられこの領域から出ることはいない。捕獲されたガス分子は、ホッピングを繰り返し最終的に電界電離され放出されるため、放出イオン電流は、ガス分子捕獲領域の大きさに依存している。またエミッタ先端からシャンクにかけての電界の減衰はエミッタシャンクの形状に大きく依存するため、エミッタシャンクの形状は放出イオン電流を決定する重要な要因である。

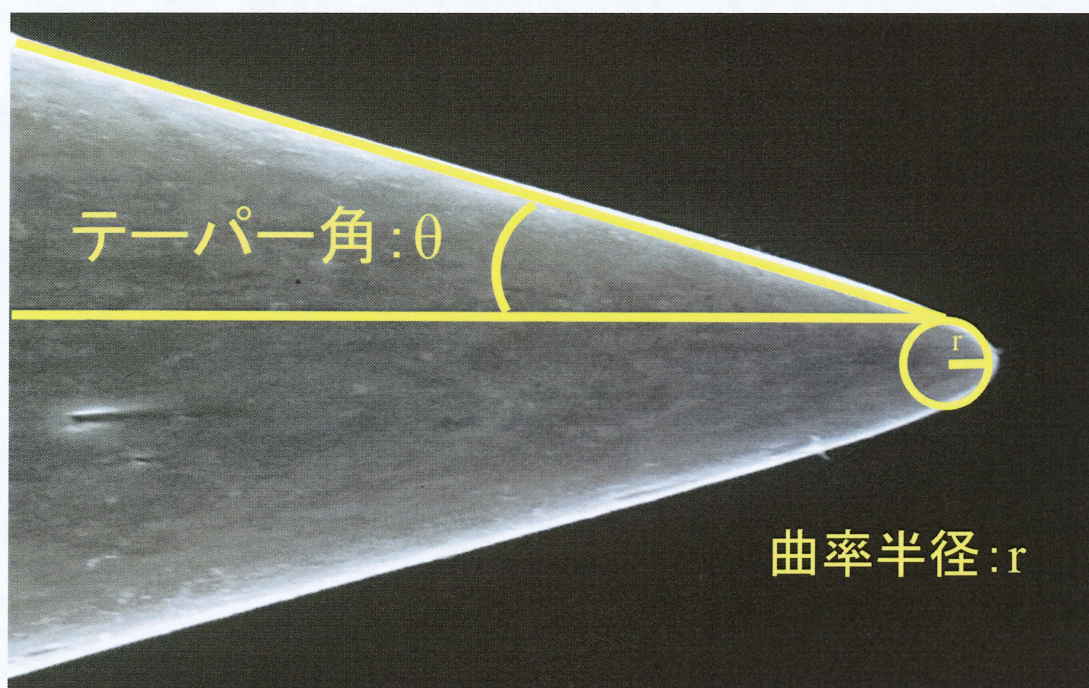


図 2-10 エミッタのテーパー角と曲率半径

表 2.4 ガス分子の分極率（分極エネルギーは最良像電界を用いて算出）

ガス種	分極率 α [meV · nm ² /V ²]	最良像電界 [V/nm]	分極エネルギー [meV]
He	0.143	44	138
Ne	0.275	35	168
Ar	1.14	18.5	195
Kr	1.75	14	171
Xe	2.78	11	168
O ₂	0.412	14.5	43
N ₂	0.607	16.5	83
CO ₂	2.6	-	-
H ₂	0.551	22	133

2-3 飛行時間型質量分析法の原理^{21,29)}

2-2-1 で述べたように、針状の金属エミッタ先端に正の強電界を印加した時、そこに入射した希ガス原子は金属表面上で電離し陽イオンとなる。イオン化された希ガス原子はエミッタの正の高電圧により加速され、検出器に到達する。このイオンビームを偏向器にパルス電圧を印加し、チョップすることで偏向器から検出器までの飛行時間を求めることができる。その模式図を図 2-14 に示す。

イオン化したイオンの持つエネルギーはイオンの価数 n とエミッタに印加した電圧 V から

$$Q = neV \quad (2.20)$$

となる。また、加速されたイオンの持つ運動エネルギーは

$$K = \frac{1}{2} m(L/t)^2 \quad (2.21)$$

となる。ここで、 m はイオンの質量、 L は飛行距離、 t は飛行時間である。(2.20)、(2.21)式より

$$neV = \frac{1}{2} m(L/t)^2$$

$$\frac{m}{n} = 2neV(t/L)^2 \quad (2.22)$$

となる。よって、この式から飛行時間を計測することで質量電荷比を求めることができる。

また、電界電離されたイオンはイオン化される位置によって初期エネルギーが異なるため、リフレクトロンを用いて初期エネルギーの分布広がりを見減すること、TOF の分解能を向上させることが可能である。図 2-12 はリフレクトロンの模式図である。リフレクトロンは数段の電極で構成されており、2 次イオンの発散を防ぐためのメッシュ電極が前段に備えられている。各電極間には同じ抵抗値の抵抗が接続されており、これをレジスタチェーンと呼ぶ。両端の電極に電圧を印加することで各電極間に均一な電位差が生じ、線形な電場が作られる。この電場内に入射したイオンは同一の質量電荷比を持つならば、大きなエネルギーを持ったイオンは深い位置で、小さなエネルギーを持ったイオンは浅い位置で偏向され、初期エネルギーの差によって生じる飛行時間の差を見減することができる。

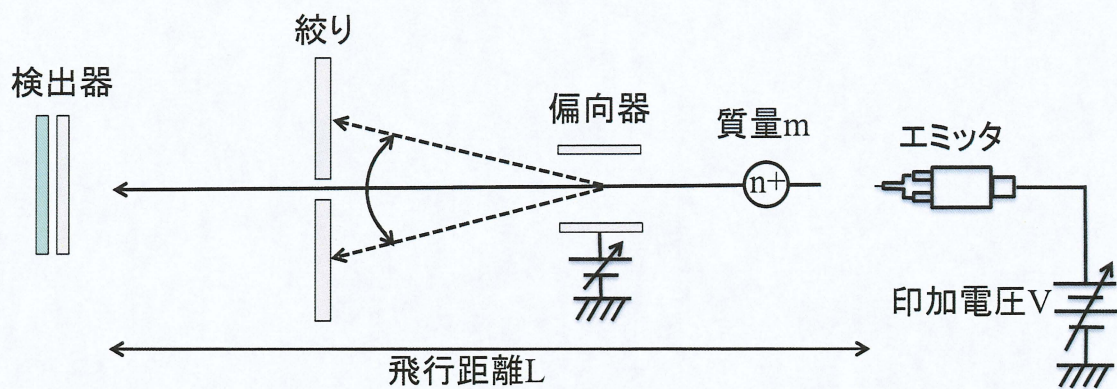


図 2-11 飛行時間型質量分析装置の模式図

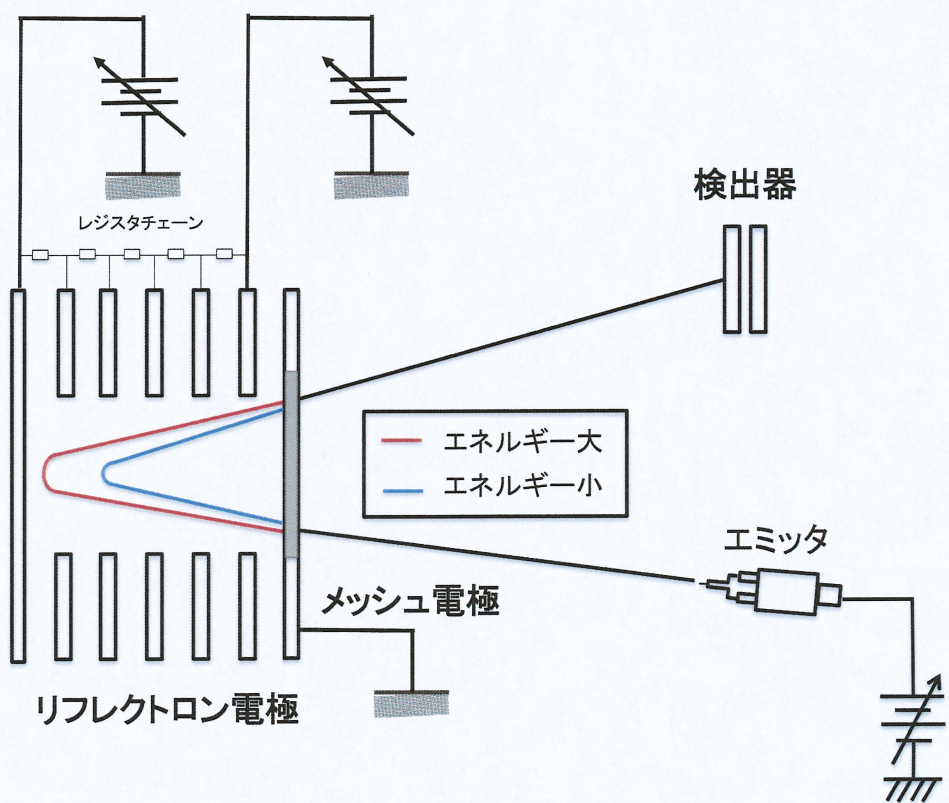


図 2-12 リフレクトロンの模式図

第3章 実験装置の構成および実験手順

3-1 電界電離希ガスイオンエミッター飛行時間型質量分析装置

本研究で用いた実験装置の概略図を図 3-1 に示す。実験装置は試料準備室、ガス導入室、電流測定室、TOF 測定室の4つのステンレス製のチャンバーで構成されている。電流測定室とガス導入室はターボ分子ポンプと NEG ポンプで、試料準備室、TOF 測定室はターボ分子ポンプで真空排気されている。試料準備室、ガス導入室、電流測定室、TOF 測定室の到達圧力はそれぞれ 1.0×10^{-7} Pa、 8.0×10^{-6} Pa、 1.5×10^{-8} Pa、 7.0×10^{-8} Pa である。電流測定室において、エミッターへの電圧印加は Matsusada 社製の電源(± 15 kV)を用い、エミッターの表面清浄化のための通電加熱を高電圧印加時でも行えるよう耐圧 15 kV の絶縁トランスを用いて電源を高圧に浮かしている。エミッターはロータリープラットホームに搭載されており、実験に応じて FEM、FIM 及び TOF を併用することが可能である。エミッター温度はクライオスタットを用いて 35 K まで冷却することができ、温度調節器で 35~300 K まで設定が可能である。温度測定はエミッターを導入するステージ側面に取り付けられている金-鉄クロメル熱電対で測定する。FIM のための各種ガスには純度 99.9995 % up のものを使用し、ガス導入室内のゲッターポンプ、ガスラインに備えられたガスピュリファイヤ、電流測定室のゲッターポンプの3段階で不純物を徹底して取り除いている。また、He、Ne を用いる場合、ガスラインを液体窒素により冷却することで、窒素の沸点以上の不純物ガスをトラップすることが可能である。また、ガス導入時の測定室内のガス分圧は四重極質量分析計を用いて測定される。

FEM 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の ITO 膜で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(type-6485)で測定している。エミッターに印加する電圧は高圧電源の電圧モニター信号を Keithley 社製のデジタルマルチメーター(type-2000)により測定している。FIM は放出されるイオンが微小なため、浜松フォトニクス社製のマイクロチャネルプレート(MCP)を使用し、後方に取り付けられた角度可変式のミラーで側面のビューイングポートから像を観察する。図 3-2 にイオン放出電流測定機構の概略図を示す。MCP には開口半角 30 mrad のプローブホールが備えられており、プローブホールを通

過してきたイオンを可動式のファラデーカップで検出する。ファラデーカップ前方にリペラ電極を設置することで放出されたイオンによる二次電子の流出を阻止している。デジタル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の計測用ソフトウェアツール LabVIEW を用いて測定される。

TOF 測定はトヤマ社製のリフレクトロン型飛行時間質量装置を用いている。図 3-3 に作製した測定システムの概略図を示す。イオンの集束と偏向はアインツェルレンズ、3 段の偏向器で行う。偏向器の一段目はチョップ電極、2、3 段目は水平、垂直方向の偏向器として使用している。TOF 測定室は偏向器の後段に 3 mm ϕ の差動排気絞りが備えられており、ガス導入時には電流測定室よりも 2 桁低い真空値に保たれている。絞りを通過したイオンはエミッタと対向側に設置された浜松フォトニクス社製の MCP(有効径 14.5 mm ϕ)で検出される。また、エミッタと対向側に設置された角度可変式のリフレクトロン電極でイオンを偏向させ、対向側の MCP で測定することにより初期エネルギー分布の広がりを低減することができる。図 3-4 にリフレクトロン使用時の TOF 測定システムの概略図を示す。MCP、レンズ、偏向器、リフレクトロン電極の電圧印加はトヤマ社製の 6 系統直流高圧電源を使用している。MCP の出力信号はプリアンプにて増幅され、ORTEC 社製のディスクリミネータにてアナログからロジックパルスに変換され、Agilent 社製の Time to Digital Converter (TDC)により飛行時間を計測している。

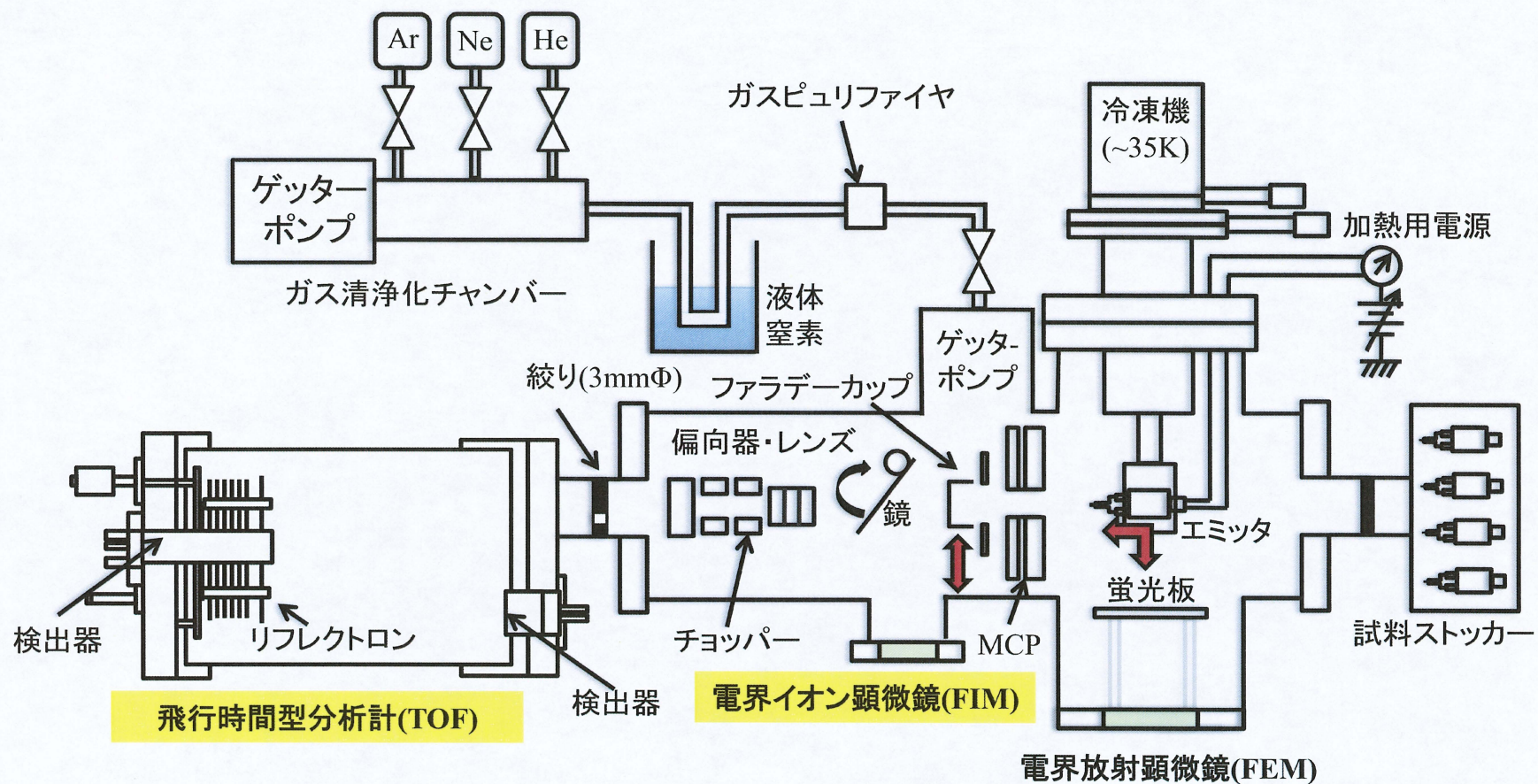


図3-1 電界電離希ガスイオンエミッター飛行時間質量分析装置

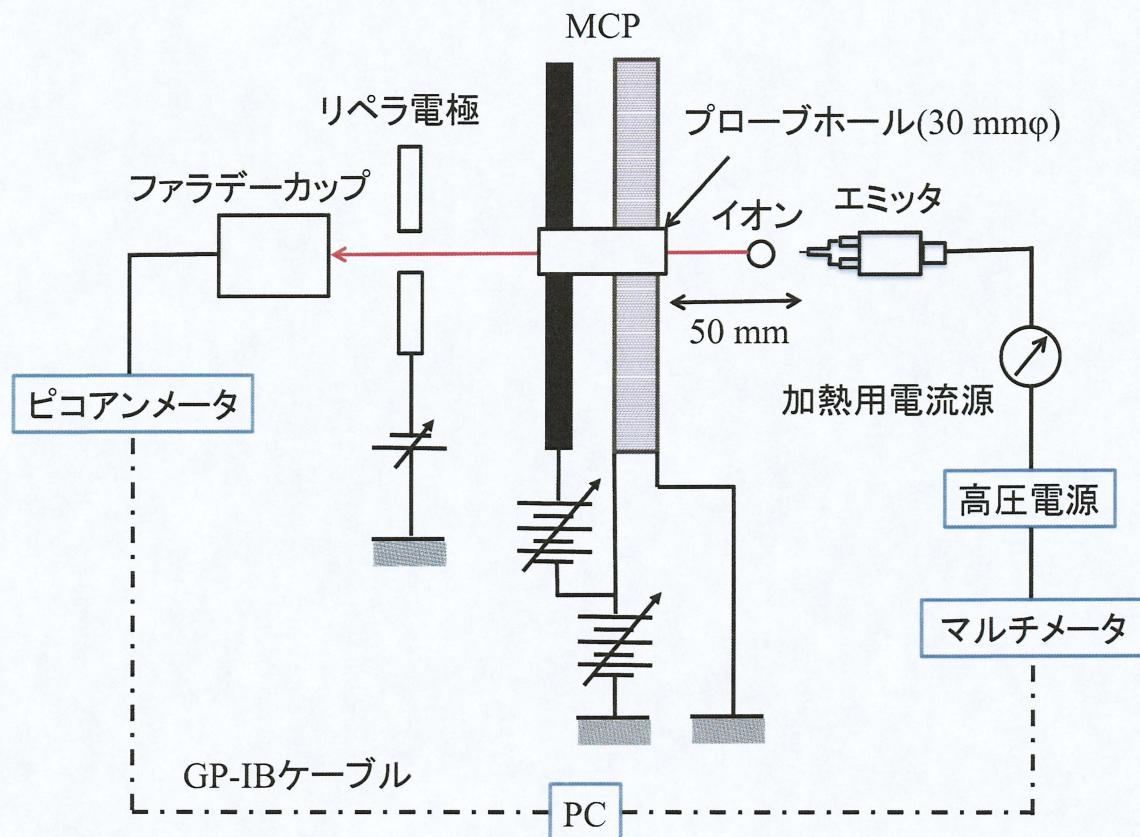


図 3-2 イオン電流測定機構の概略図

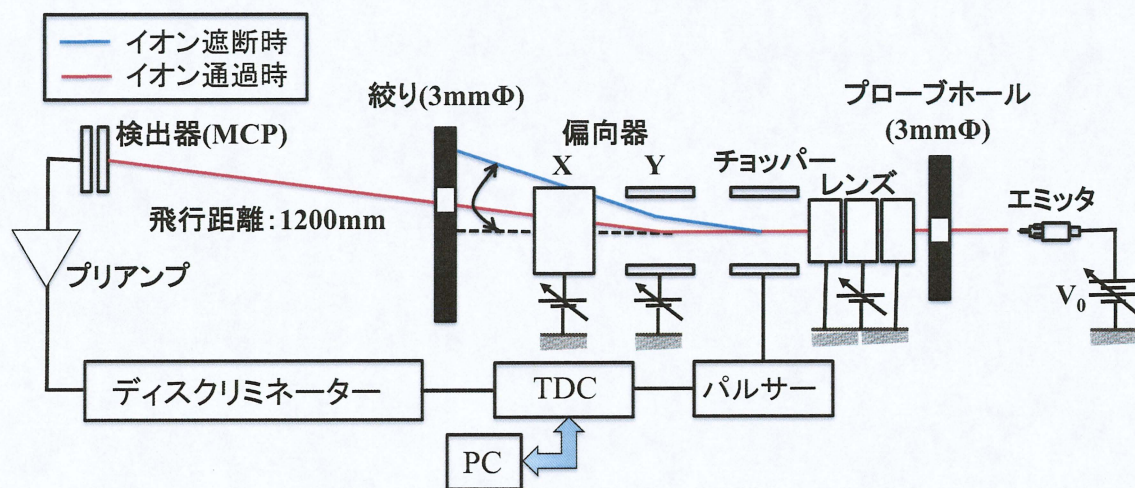


図 3-3 直線型 TOF 測定システムの概略図

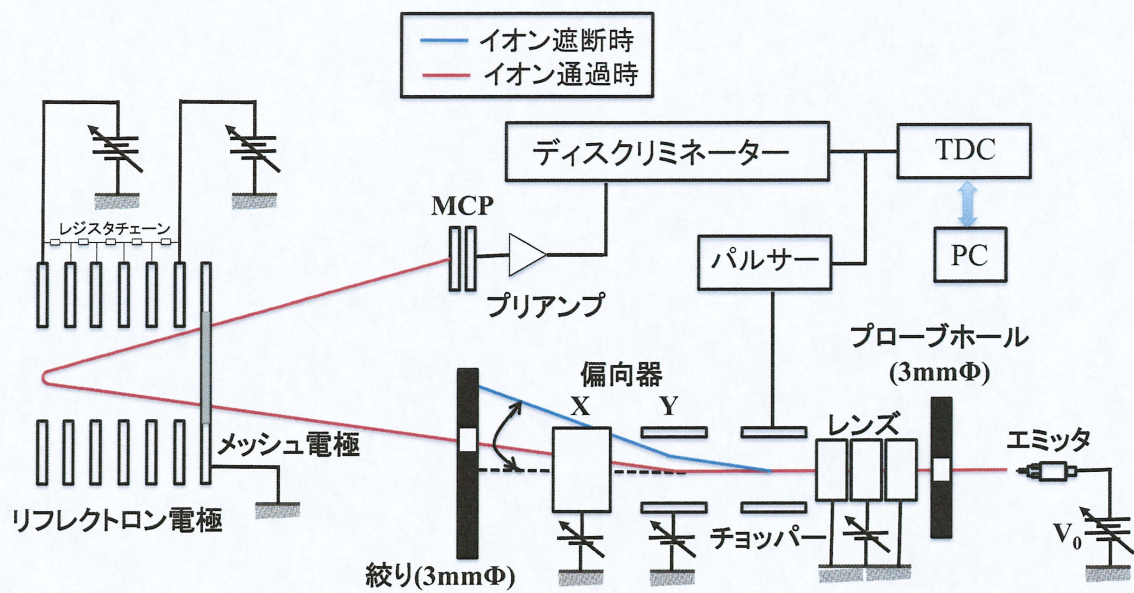


図 3-4 リフレクトロン型 TOF 測定システムの概略図

3-2 TOF 測定における TDC の制御信号発生装置

本節では TOF の制御系について述べる。図 3-5 に TDC の制御信号のタイミングチャートを示す。信号 1 はクロック信号(パルスレートの 2 倍で発振)、信号 2 はチョッパ電極に印加する高電圧パルスを入力信号波形であり、Low のときパルサーが電圧を印加する。信号 2 は VETO 信号であり、High の時のみ信号を受け付ける。信号 3 は COMMON 信号であり、立ち下がりが TOF の $t = 0$ である。大振幅パルスからのノイズを避けるため、パルス入力信号の立ち下がりと VETO 信号の立ち上がりに時間差を設けている。図 3-6 はオシロスコープによる実際の信号波形であり、タイミングチャート通りの信号が出力されていることが確認できる。

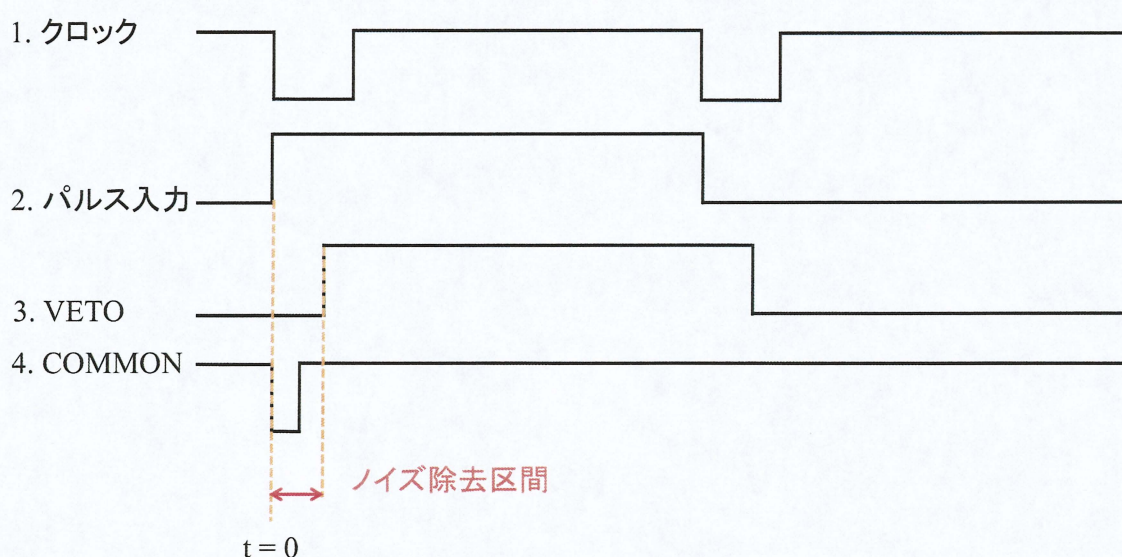


図 3-5 TDC の制御信号の詳細なタイミングチャート

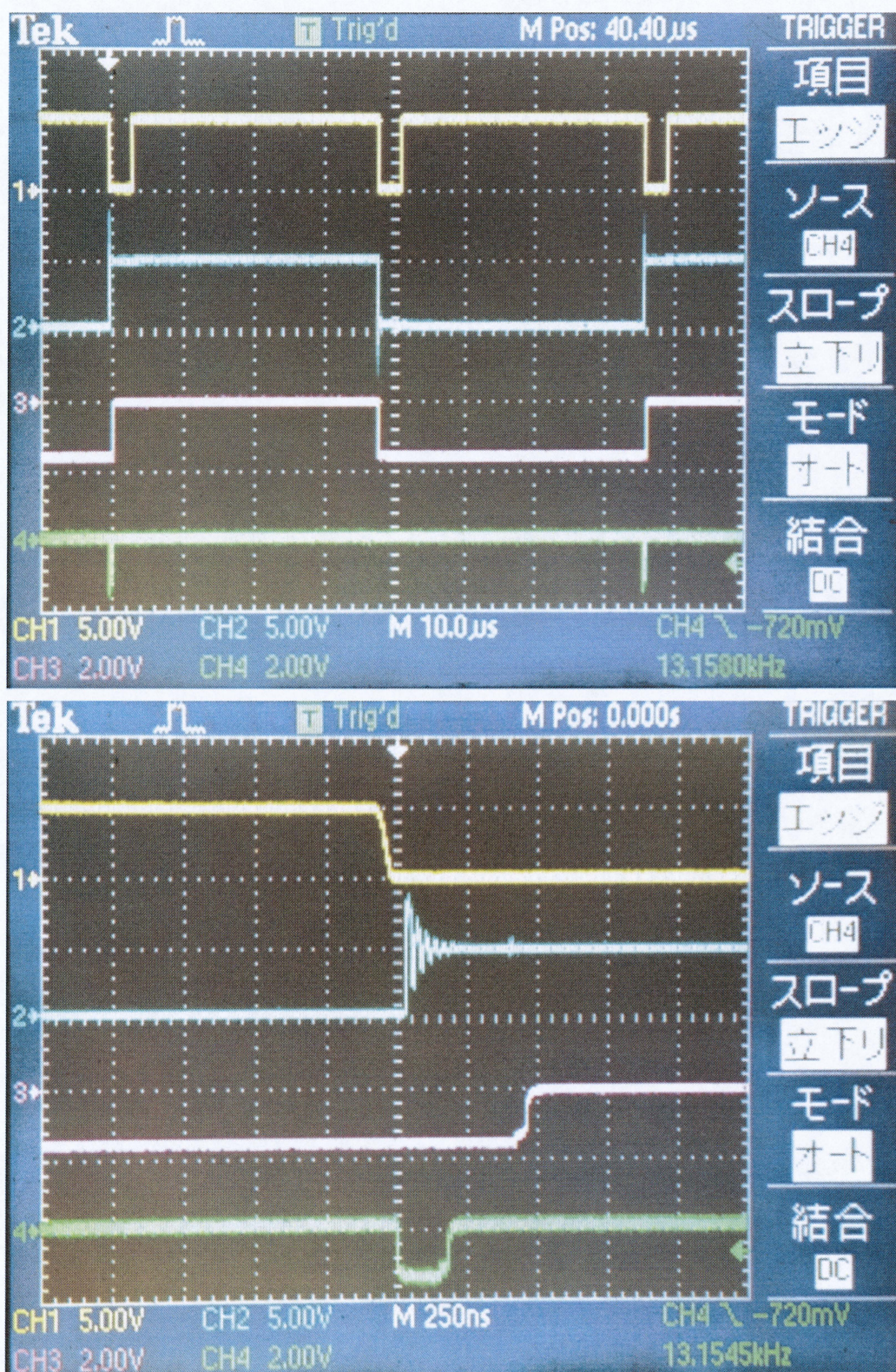


図 3-6 制御信号波形

3-3 タングステンエミッタの作製

FIM の試料エミッタには金属や半導体のような導電性のあるものに限られ、結像気体のイオン化電界より低い蒸発電界の試料や、電界脱離してしまう吸着原子および分子は観察できない。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場合も安定した 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イオン化電界強度は前章で示した。

本研究では、高い放射角電流密度の GFIS 用エミッタの作製を目的としており、エミッタ金属材料には、すべての希ガスのイオン化電界強度よりも蒸発電界が高く、かつエミッタ先端にナノ構造体を形成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。エミッタ金属には希ガスを電界イオン化するため正の高電界($\sim 45 \text{ V/nm}$)を印加しなければならず、エミッタ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の作成方法について述べる。

図 3-7 は試料ホルダの概略図を示したものである。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、このヘアピンの先端にエミッタ試料として単結晶タングステン(111)ワイヤーをスポット溶接する。タングステンヘアピンは試料を支持するとともに、通電することにより試料を加熱する役割を持つ。このエミッタ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 電圧を印加する。電解研磨装置の概略図を図 3-8 に示す。研磨溶液である 5 mol/L の NaOH 溶液にエミッタ先端を 0.5 mm 程浸し、エッチング電圧、閾値電流を設定し電解研磨を行う。研磨溶液の温度はペルチェ素子で制御しており、温度は熱電対温度計で測定している。電解研磨中ではタングステン表面に反応生成物の被膜ができ電解研磨の進行を妨げる。その被膜は研磨溶液よりも密度が大きいため、重力により下方に流れ落ちるが、溶液と空気の界面付近では毛細管力により上方へ吸い上げられる。図 3-9 は被膜の流れを模式図で示したものである。このように上方と下方の対流が存在し、その境界付近では被膜の膜厚が薄くなり研磨が進行しやすくなることが Kulakov らによって報告されている³⁰⁾。このように、対流の境界で優先的にエッチングが進行し、ネッキングが生じることで、最終的にネッキングポイントより下のタングステンワイヤーは切断される。図 3-10 はエッチング後のエミッタ先端の SEM 像で、エミッタのシャンク部分が双曲線形状の針状になっており、エミッタ先端は曲率半径が $10\sim 100 \text{ nm}$ まで先

鋭化することができる。

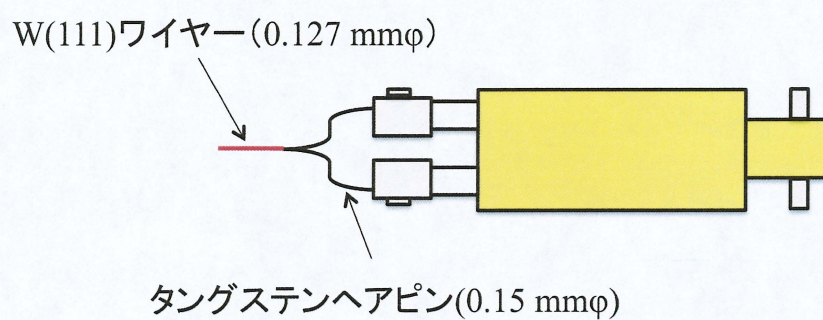


図 3-7 試料ホルダの模式図

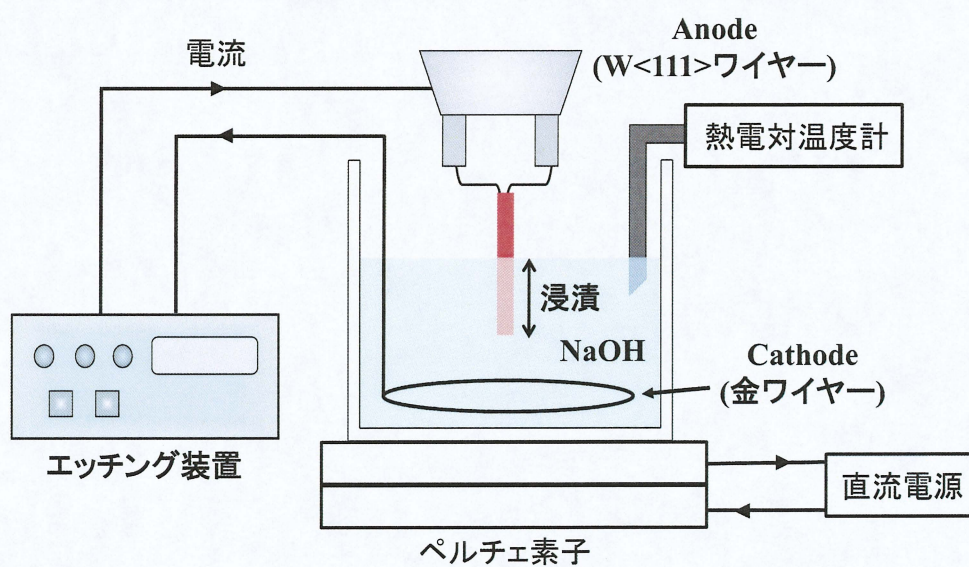


図 3-8 電解研磨装置の概略図

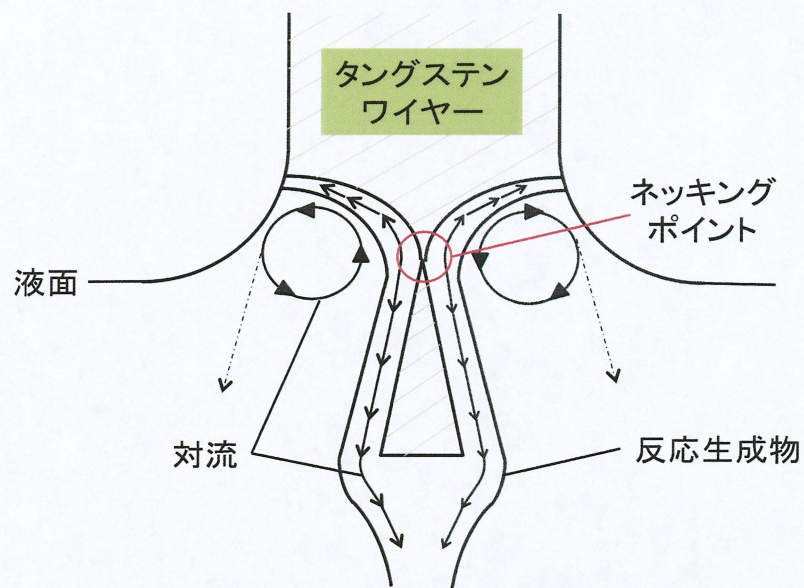


図 3-9 電解研磨中の被膜の流れ

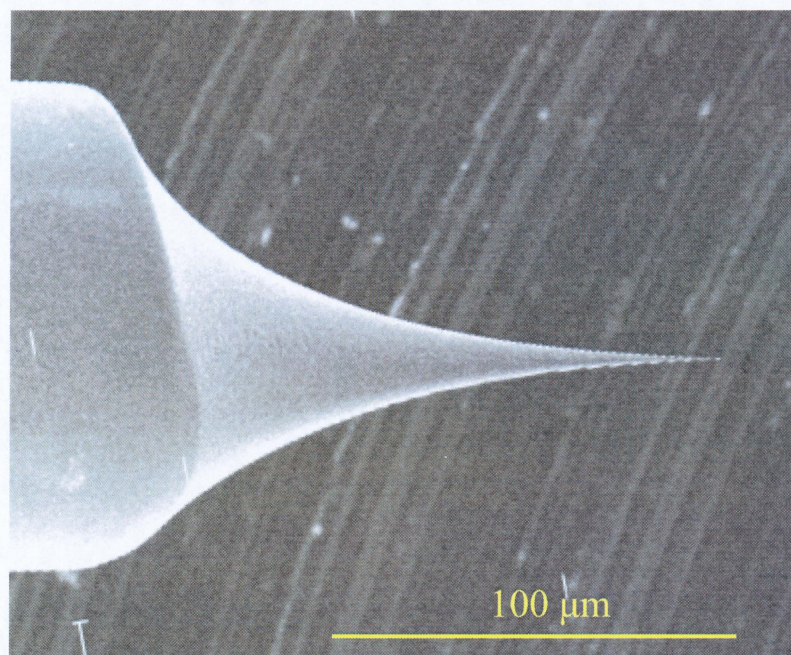


図 3-10 電解研磨後のエミッタ先端の SEM 像

3-4 リモルディング法によるナノ構造体作製

エミッタに強電界を加えたまま加熱すると特定の結晶面が盛り上がり、FEM像に特に明るい領域が現れる。この特定の結晶面が盛り上がることをビルドアップと称し、これを利用しエミッタ先端に図 2-11 に示すようなピラミッド形状のナノ構造体を形成する方法がリモルディング法である^{26,31)}。

図 2-12(a)は W<111>エミッタの FEM 像である。超高真空中で電界を加えて加熱すると図の(211)面がファセッティングし、(111)をビルドアップさせる。図 2-12(b)、(c)はリモルディング処理後の FEM 像と FIM 像である。2-12(c)よりピラミッド構造の稜線部が確認できる。

また、図 2-13 に示すように、エミッタ先端のナノ構造体によって、電気力線が湾曲し、静電レンズとして働くことによって、電子またはイオンビームが集束される。この効果により、開き角が $2\sim 3^\circ$ の非常に平行なビームを得ることができる。

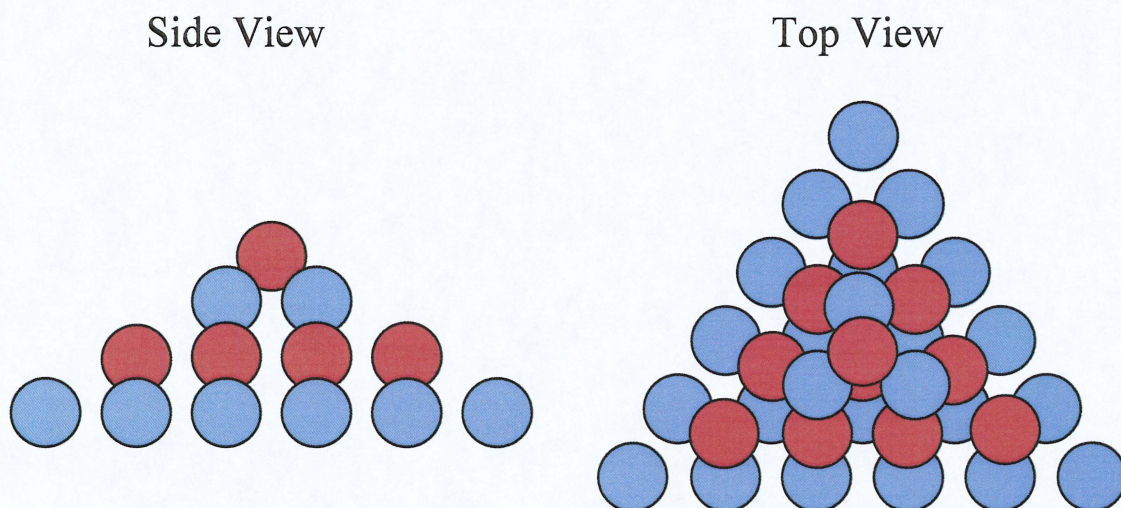


図 3-11 リモルディング処理によるエミッタ先端のナノ構造体

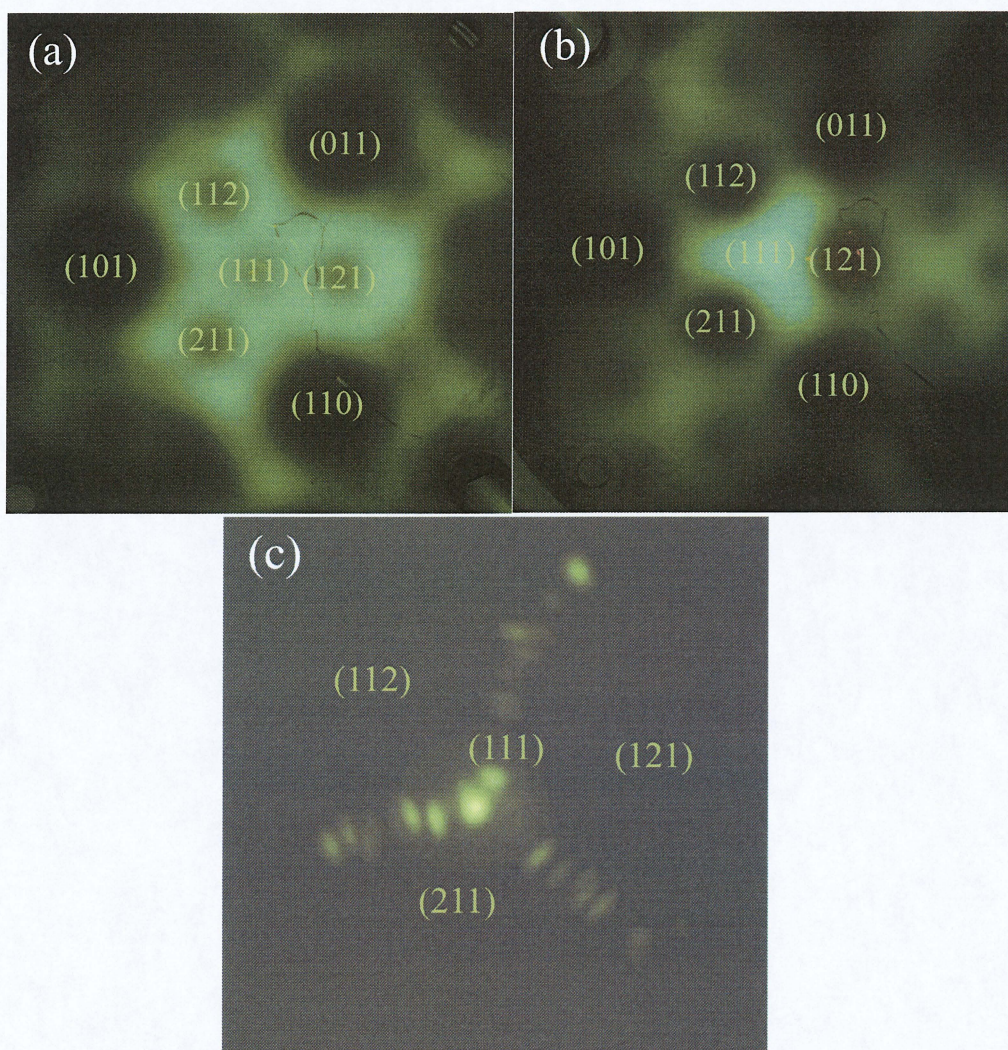


図 3-12 リモルディング法による(111)ビルドアップ。(a)処理前の FEM 像。(b) 処理後の FEM 像。(c)処理後の FIM 像。

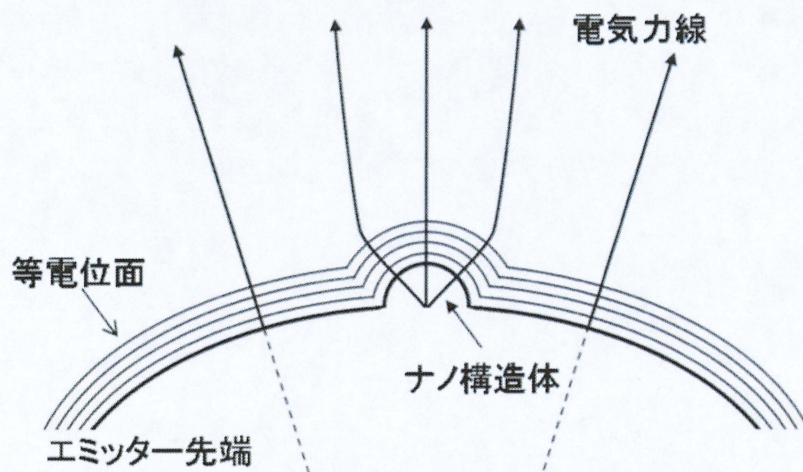


図 3-13 レンズ効果によるビーム集束

3-5 電界電離希ガスイオン源の電流測定手順

電解研磨により作製したエミッタを、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 分間の加熱により表面清浄化を行う。このエミッタ試料を測定室に導入し、W(111)先端結晶面がビルドアップするリモルディング法を用いて先端部にナノ構造体の形成を行う。次に、エミッタを 35 K まで冷却後、結像ガスとして He を導入し、He-FIM 像を観察しながら電界蒸発法でエミッタ先端を数原子に終端する。Ne、Ar イオン電流測定の際には、印加電圧を保ったまま、He を排気し、その後、各ガス種のイオン化電圧まで印加電圧を低減させる(Ar の場合のみエミッタ温度を 90 K まで昇温する)。再び先端構造を FIM で観察し、ジンバル機構を用いて MCP 中央のプローブホールに像を合わせ、通過した希ガスイオンをファラデーカップで測定する。

3-6 飛行時間型質量分析の実験手順

電解研磨により作製したエミッタを試料準備室内で表面清浄化後、電流測定室内でリモルディング処理によりエミッタ先端にナノ構造体の作製を行う。エミッタ先端形状を制御するため、エミッタを 35 K まで冷却後、結像ガスとして He を導入し、FIM 像を観察しながら、電界蒸発法でエミッタ先端を数原子で終端する。結像ガスを測定するガス種に置換後、先端構造を観察し、ジンバル機構を用いて MCP 中央のプローブホールに像を合わせ、通過した希ガスイオンをアインツェルレンズで集束させ、偏向器で差動排気絞りを通過するように偏向させる。偏向器 1 段目のチョッパ電極に電圧パルスを印可することで、偏向されたイオンが差動排気絞りを通過し、飛行距離 1200 mm の位置に備えられた MCP によりチョッパされたイオンを検出する。リフレクトロンは、角度可変式のリフレクトロン電極でイオンを偏向し、リフレクトロン電極の対向側に設置された MCP でイオンを検出する。

4 章 電解研磨によるエミッタシャンク部のテーパー角制御

当研究室の数値計算²⁴⁾では、エミッタ先端から数 μm までのシャンク部のテーパー角が小さいほど先端でイオン化されるガス分子の供給量が増加することが分かっており、Kishimoto と Morikawa は先端局率半径が同程度の電界電離希ガスイオンエミッタにおいて、エミッタシャンク部のテーパー角が小さいほど放出電流が大きくなることを、電界電離 He、Ar イオンについて実験的に証明している²⁷⁻²⁸⁾。従って、GFIS の高電流化のためにはエミッタ先端数 μm までのシャンク部のテーパー角を小さくする必要がある。本章では、電解研磨によるテーパー角の制御について述べる。

エミッタ材料には $0.15\text{ mm } \phi$ の W<110>ワイヤーを使用した。実験は 3-2 で述べた電解研磨装置で、研磨溶液に 5 mol/L の NaOH を用いて光学顕微鏡で電解研磨の進行を観察しながら行った。テーパー角を小さくするためにはネッキングによる切断部分で均一に電解研磨が進行しなくてはならない。対流により反応生成物の被膜が薄くなる一部のみ優先的に研磨が起こる従来の方法では、先端のテーパー角が大きくなってしまう。このため、溶液の温度を変化させ反応生成物の粘度を小さくすることで、均一に研磨が進む最適な溶液温度を決定した。ペルチェ素子を用いて溶液の温度を制御し、熱電対温度計で測定した。電解研磨後のエミッタ先端の SEM 像を図 4-1 に示す。(a)は溶液温度が 5°C 、(b)は 25°C 、(c)は 60°C で電解研磨を行った。溶液温度が低温の時は常温の時とほとんどエミッタシャンク部の形状に変化はなかったが、高温の時にネッキングは起こらず、均一に研磨が進行した。この結果より、研磨溶液温度を上昇させることで、被膜を均一に除去できることがわかった。しかし、図(c)の拡大図より、エミッタ先端曲率半径は 500 nm となり、実際に電界電離希ガスエミッタと使用する場合、エミッタ先端を曲率半径が 100 nm 程度まで先鋭化するため、ネッキングによる切断が必要となる。そこで、ネッキングを強制的に起こさせるため、ワイヤー先端を接着剤で被覆することで研磨の進行を防ぎ、先端被覆部を切断しエミッタ先鋭化を行った。図 4-2 にこの電解研磨の進行のモデル図を示す。この方法を用いて、テーパー角が最も小さく作製できる条件を決定するため、先端被覆部から液面までの浸漬の深さを変化させ電解研磨を行った。この時、ネッキングを防ぐために溶液温度を $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定した。エッチング電圧は研磨を低速で進行させるため、 2.5 V とした。研磨後のエミッタ先端 SEM 像

を図 4-3 に示す。SEM 像から、浸漬が大きくなるほど、均一に研磨が進行する部分が増加し、テーパ角が小さくなる結果が得られた。図 4-3(f)の浸漬が 0.4 mm の時にはテーパ角が約 1° であった。しかし、図 4-3(c)に見られるように、シャンク部の細い部分が長くなるため、エミッタの強度が低下する。これらの結果から、テーパ角とエミッタ強度を考慮して、浸漬を 0.35 mm に設定し電解研磨を行った。図 4-4 は電解研磨後の SEM 像である。SEM 像のように、この方法ではテーパ角が再現性よく $1^\circ \sim 2^\circ$ のエミッタが作製できた。表 4-1 に今回の実験でもっとも再現性よくテーパ角が作製できた条件をまとめる。

実際に実験に用いる 0.127 mm ϕ の W<111>ワイヤーにおいても、同様の条件で電解研磨を行った。図 4-5 に研磨後の SEM 像を示す。SEM 像より W<111>においても、同様の条件でほぼ 0° のテーパ角が得られることが確認できた。

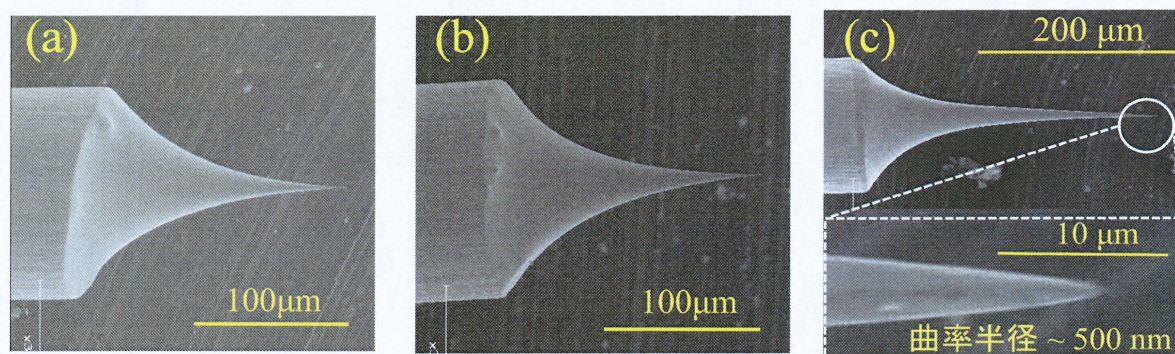


図 4-1 エミッタシャンク形状の研磨溶液温度依存性

(a) : 溶液温度 5°C 。(b) : 25°C 。(c) : 60°C 、先端拡大像。

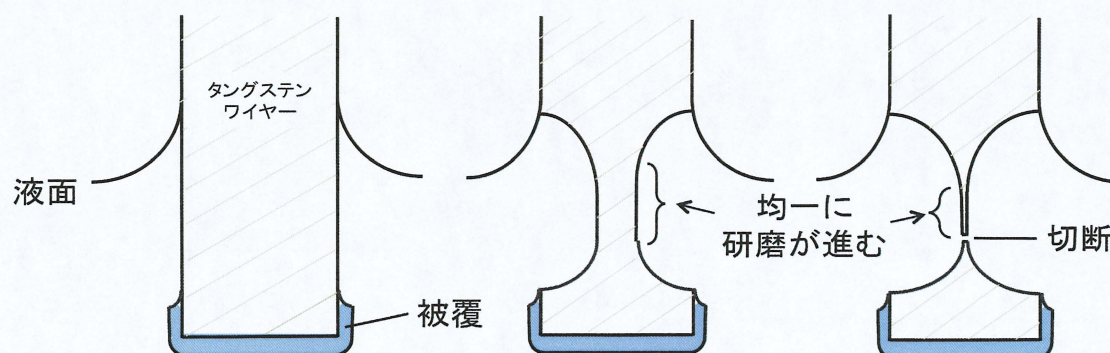


図 4-2 テーパー角制御された電解研磨のモデル図

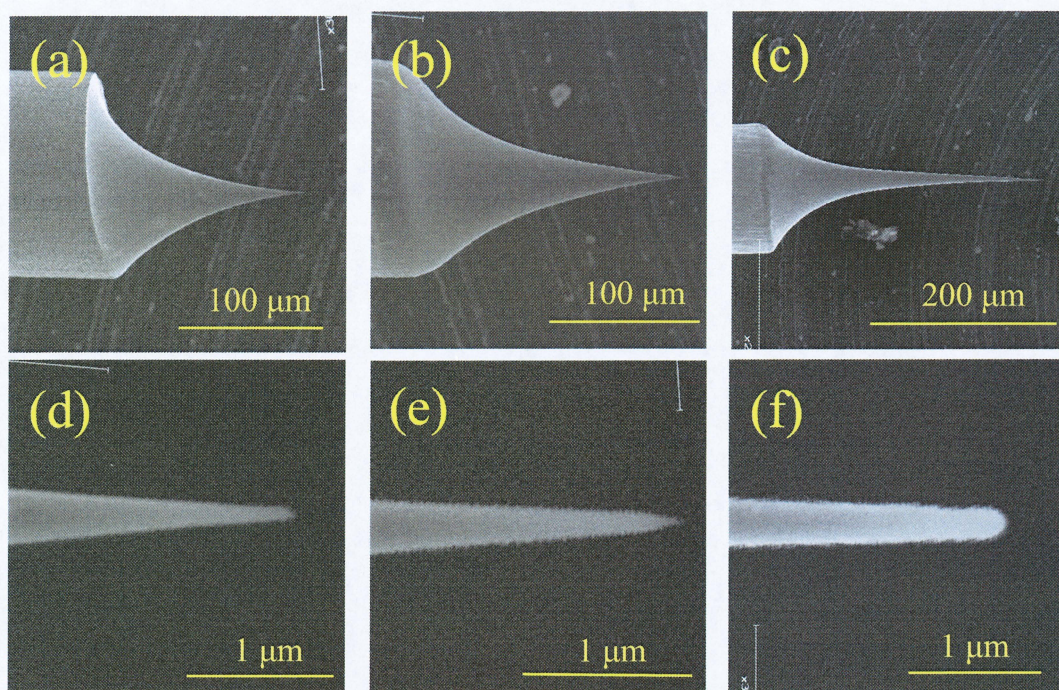


図 4-3 エミッタシャンク形状の浸漬依存性。(a),(d) : 浸漬 0.2 mm。(b),(e) : 浸漬 0.3 mm。(c),(f) : 浸漬 0.4 mm。(a)~(c)より、浸漬が大きいほど、均一にエッチングが進む部分が増加し、(d)~(f)より、浸漬が大きいほど、テーパ角が小さくなることを確認できる。

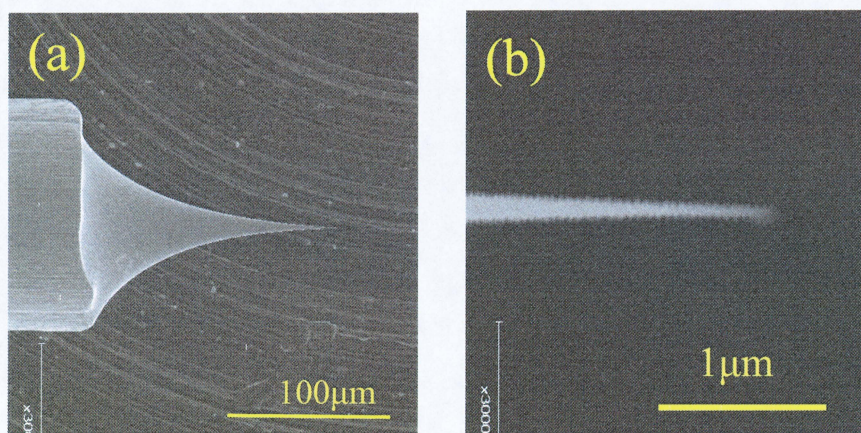


図 4-4 浸漬 0.35 mm 時の電解研磨後の SEM 像
(a) : 300 倍。(b) : 30000 倍。テーパ角は約 1°

表 4-1 電解研磨条件

研磨溶液	NaOH 5 mol/L
浸漬深さ	0.35 mm
研磨電圧	2.5 V

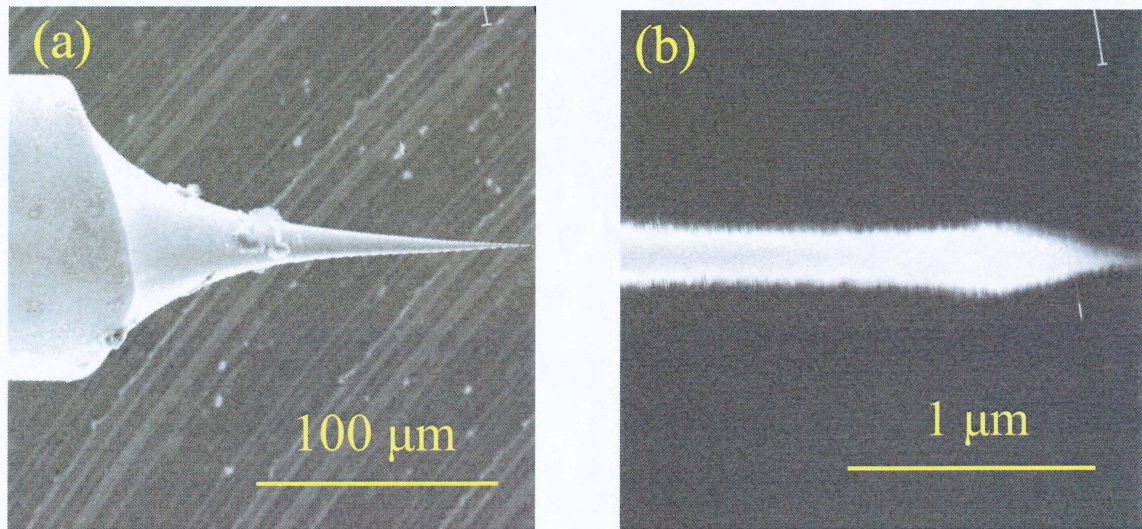


図 4-5 W(111)ワイヤーのテーパ角制御研磨後の SEM 像
(a) : 300 倍。(b) : 30000 倍。テーパ角はほぼ 0° 。

5 章 電界電離希ガスイオンの電流安定度測定

GFIS を搭載した FIB において、試料の微細加工の際には、スパッタレートを上げるため、He よりも質量の大きい Ne や Ar をガス種に用いる必要がある。しかし、既に実用化されている He-GFIS に比べ、Ne、Ar-GFIS はエミッタ電流安定度が低く、先端形状の変化により寿命が短いという問題がある。当研究室では Ar に着目し、エミッタ先端形状を最適化することで、放出 Ar イオン電流の高電流化と長寿命化を目的として研究を行ってきた。Morikawa はリモルディング法により作製したエミッタにおいて、Ar イオン放出電流の高電流化に成功しているが、エミッタ先端の構造変化が頻繁に起こり、放出イオン電流の安定度が悪化することを報告した²⁸⁾。本章では、作製した装置の動作評価、Ar-GFIS における先端形状変化について考察し、放出イオン電流の安定度向上を試みた結果を述べる。

5-1 製作した実験装置の性能評価

図 5-1 は今回作製した電極画像と側面図であり、放出イオンの減速のための引き出し電極が新たに取り付けられている。この電極によりエミッタの周りが覆われるため、エミッタ先端へのガス供給量の変化が懸念される。そのため、本節では作製した実験装置の性能評価として行った電界電離 He イオン電流の圧力特性の測定について述べる。

通電加熱により表面を清浄化した W(111)エミッタを 1.5×10^{-8} Pa の超高真空中でリモルディング処理により(111)面上にナノ構造体を作製した。次に、このナノ構造体の原子配列を観察するために、エミッタ温度を 35 K まで冷却し、結像ガスとして He を 8×10^{-5} Pa 導入して He-FIM 像を観察した。その後、図 5-2 のように電界蒸発法によりエミッタ先端を 3 原子(トライマー)に終端した。電流測定のために、エミッタ先端の FIM 像をジンバル機構を用いて MCP のプローブホール内に移動し、通過してきたイオンをファラデーカップで測定した。測定時のエミッタ温度は 40K とした。図 5-3 に He 導入圧力に対するイオン放出電流特性を示す。この結果、イオン放出電流は式(2.16)に従い、ガス導入圧力に比例して増加していることが確認できた。また、He 圧力が 1×10^{-2} Pa の時に 188.4 pA の電流値が得られ、引き出し電極設置前より 2 桁高い値が得られた。これは、冷

却された引き出し電極に結像ガス分子が衝突し冷却されることで、より冷却された結像ガス分子がエミッタに供給されたことが要因であると考えられる。

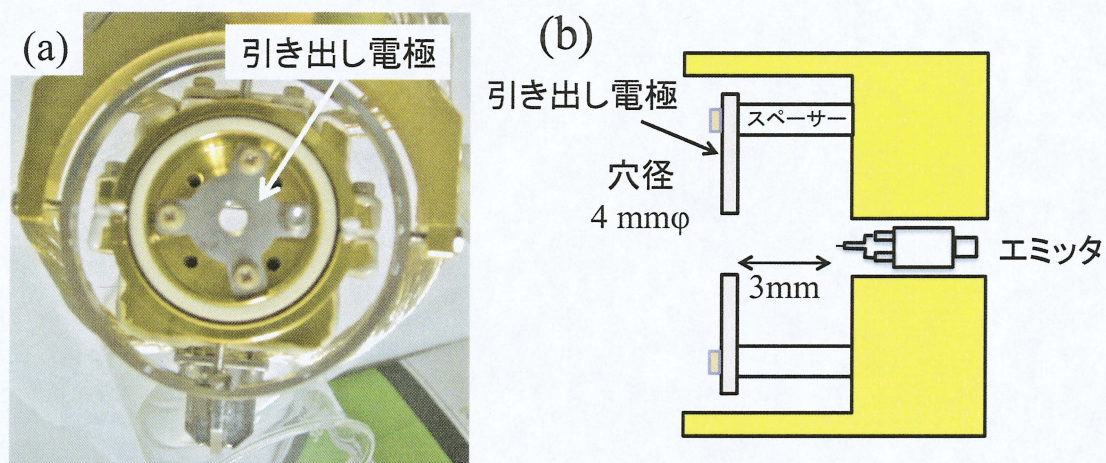


図 5-1 引き出し電極の構造 (a)：正面図 (b)：側面図

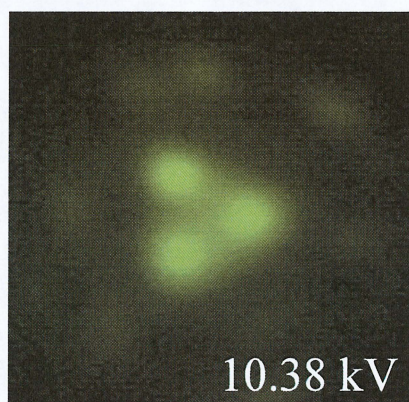


図 5-2 トライマー終端されたエミッタ先端の He-FIM 像

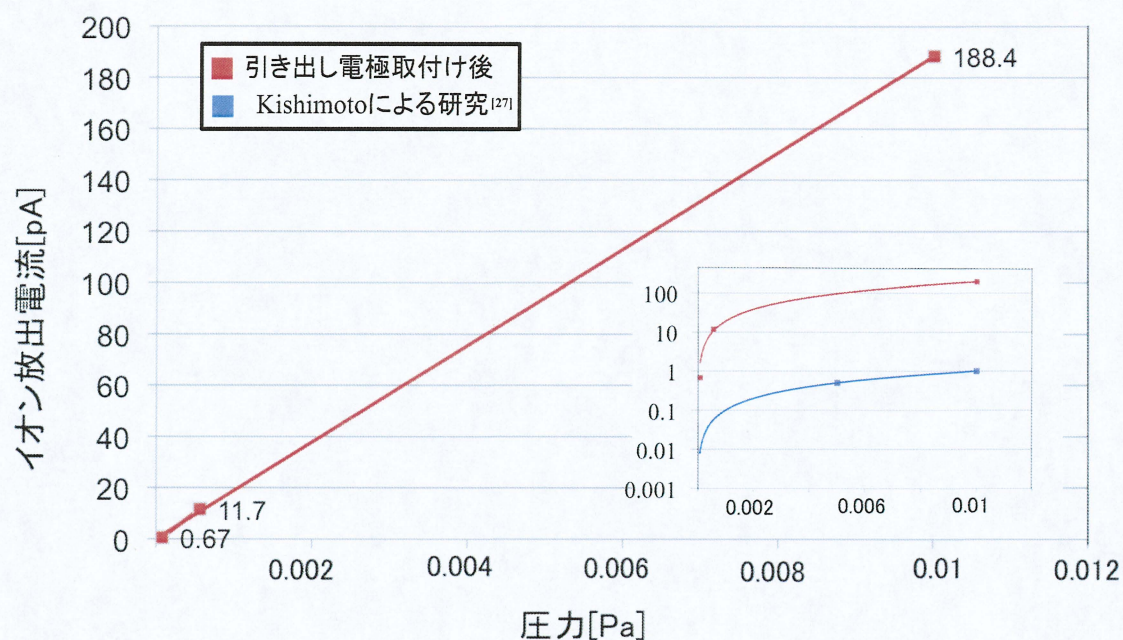


図 5-3 電界電離 He イオンエミッタの放出電流の導入圧力特性
エミッタ温度 40 K、印加電圧 10.38 kV。挿入図は縦軸を対数で表したもので、
従来より電流値が 2 桁向上していることが確認できる。

5-2 Ar-GFIS におけるエミッタ先端構造変化

Morikawa は電界誘起窒素エッチング法により先端にナノ突起を作製したエミッタにおいて、Ar イオン放出時に先端のトライマーのうちの 1 原子が消滅し 2 原子(ダイマー)になり、その後、再びトライマーに戻る現象を観察した²⁸⁾。図 5-4 はこのエミッタ先端の Ar-FIM 像を観察し、確認された先端構造変化を示したものである。このときの Ar 圧力は 5×10^{-3} Pa、印加電圧は 4.26 kV である。図 5-4(a)はトライマー状態、(b)-(d)はダイマー状態の Ar-FIM である。(b)-(d)のダイマー状態は 1 秒間程で(a)のトライマーに戻った。図 5-5 はこのエミッタにおいて、Ar 圧力 5×10^{-3} Pa、印加電圧 4.1 kV とし、1800 秒間電流を測定した結果である。図中の矢印で示した突発的な電流減少は、電流値が約 2/3 に減少していることから、エミッタ先端形状がトライマーからダイマーに変化したと考えられ、これが安定度低下の原因となっている。このトライマー、ダイマー間の形状変化の原因として以下の 3 つが考えられる。

- (1) タングステンワイヤー中に含まれる炭素原子の表面析出
- (2) 残留ガス分子の影響
- (3) ガス分子の accommodation 過程における、分極した Ar 原子のエネルギー輸送によるタングステン原子の拡散

原因(1)は Morikawa により、タングステンワイヤーを 600℃で 24 時間加熱することによりワイヤー中の炭素原子の除去が試みられたが、先端構造変化の防止に至っておらず、(2)の残留ガス分子の影響が支配的であると報告している²⁸⁾。

原因(2)は Ar の電離電界(19 V/nm)は He、Ne に比べ低く、残留ガス分子(H₂ : 19 V/nm、N₂ : 16.5 V/nm、O₂ : 14.5 V/nm など)に近いので、残留ガス分子がイオン化されず先端付近に吸着し、エミッタ先端の形状変化に影響を与えられ、また、Ar-GFIS はエミッタ温度が約 90 K で動作し、残留ガス分子は凍結することなくエミッタに到達するため、安定度は温度にも依存すると考えられる。

本節では、原因(3)に着目し、トライマー、ダイマー間の形状変化を説明する。FuらはW(111)テラス上のW29原子のクラスター上の1原子は無電界下で約650 K でstep-up motionとstep-down motionを生じることを報告している³²⁾。このとき、与えられる熱エネルギーは約56 meVである。一方、分極された結像ガス分子が持つエネルギー E は(2.17)式より、 $E = \frac{1}{2} \alpha F_i^2$ である。ここで、 F_i は結像ガスの最

良電界とする。He、Arの場合において、 E_i はそれぞれ表2.4より、138meV、195meVである。一方、低速で入射する結像ガス原子から表面へ移送されるエネルギーの割合は、次式のaccommodation coefficient a で表される。式(2.7)より

$$a = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_s}$$

である。ここで、 E_i は入射結像ガス原子の平均運動エネルギー、 E_r は反跳する結像ガス原子の平均運動エネルギーであり、 E_s は表面と熱平衡に達したときにリバウンドする原子のエネルギー(表面の温度を換算したエネルギーとしてよい)である。accommodation coefficient a は表2.2より、He原子とW清浄表面で $a=0.020$ 、Ar原子とMo清浄表面での $a=0.315$ をW清浄表面の代わりに用いれば、Heの場合、

$$0.020 = \frac{138 - E_r}{138 - 2(\leftarrow T = 20K)} \quad \therefore E_r = 135 \text{ meV}$$

となり、accommodation過程で最大約 $138 - 135 = 3 \text{ meV}$ のエネルギー輸送しか生じないのに対し、Ar の場合、

$$0.315 = \frac{195 - E_r}{195 - 8(\leftarrow T = 90K)} \quad \therefore E_r = 136 \text{ meV}$$

となり、初回のバウンドで、最大約 $195 - 136 = 59 \text{ meV}$ のエネルギー輸送が生じる。2回目のバウンドでも40 meVのエネルギー輸送が生じる。また、Neにおいては、 $a=0.055$ 、 $E_i=168 \text{ meV}$ とし、同様に計算すると、エネルギー輸送は最大 9 meVとなった。このことより、ArはHeやNeに比べ accommodation過程に輸送される熱エネルギーが大きく、オーダー程度の比較ではあるが、Fuらが報告した、W原子のstep-up、step-down motion に必要なエネルギーが多く輸送されることがわかる。よって、トライマーの1原子がstep-downしダイマーとなり、再び、step-upしトライマーの状態に戻っていると考えられる。

また、FuらはW(111)テラス上のWクラスターの表面拡散の活性化エネルギーをクラスターサイズごとに測定しており、トライマー、ダイマーの活性化エネルギーはそれぞれ1.74 eV、1.62 eVである。Fuらの実験は無電界であり、実験条件が異なるが、トライマーがダイマーに比べ活性化エネルギーが大きいことは、トライマーが優先的であった観測結果とも定性的に調和する。

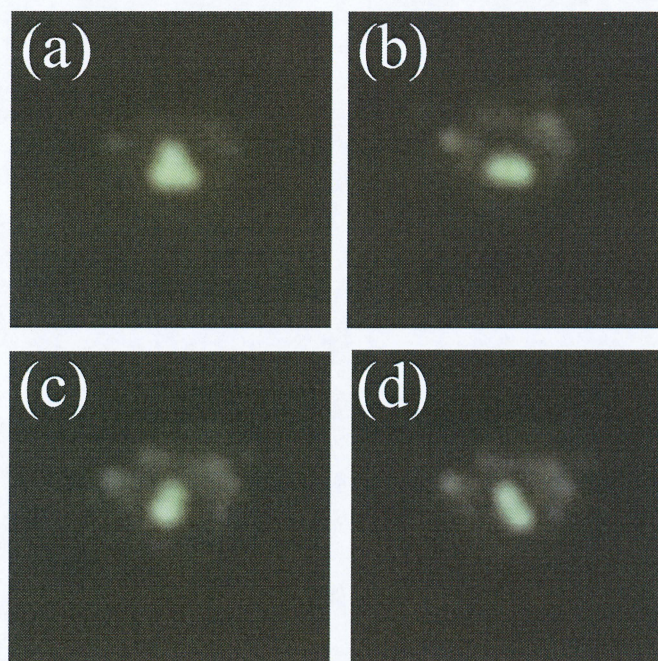


図 5-4 トライマー、ダイマー間の形状変化。

(a) : トライマー (b)-(d) : ダイマー

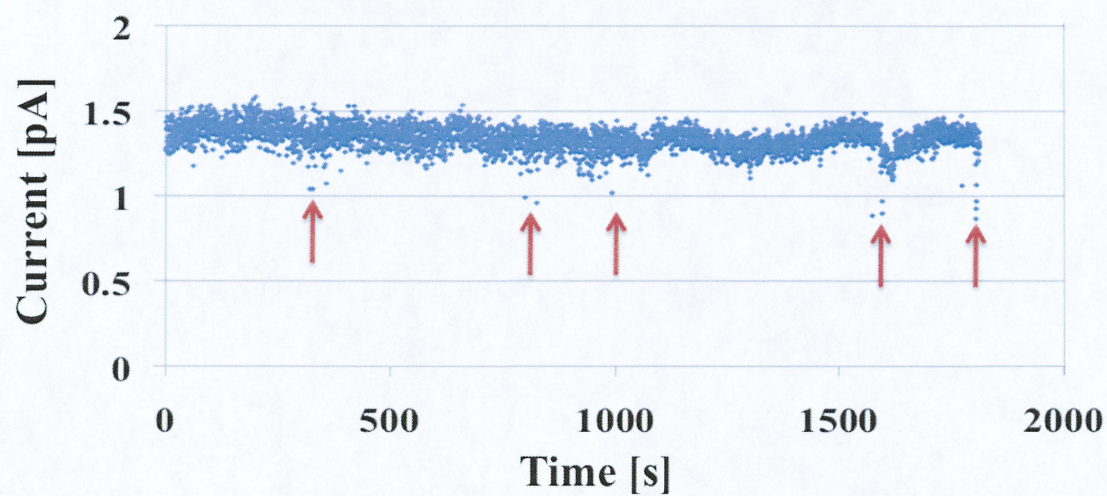


図 5-5 Ar イオン放出電流測定。Ar 導入圧力 5×10^{-3} Pa、
エミッタ印加電圧 4.1 kV、エミッタ温度 90 K。

5-3 電界電離 Ne イオンの電流安定度

本節では、Ne-GFIS の放出電流の安定度について述べる。Ne は Ar よりもイオン化電界が高く、He に比べスパッタ収率も大きいいため FIB の微細加工への実用化が期待できる。

通電加熱により表面を清浄化した W(111)エミッタを 1.5×10^{-8} Pa の超高真空中でリモルディング処理し、(111)面上にナノ構造体を作製した。次に、このナノ構造体の原子配列を観察するために、エミッタ温度を 40 K まで冷却し、結像ガスとして He を 8×10^{-5} Pa 導入して He-FIM 像を観察した後、電界蒸発法によりエミッタ先端をトライマーに終端した。図 5-6(a)はエミッタ先端の He-FIM であり、印加電圧は 10.8 kV である。ガス種を Ne に切り替えるため、印加電圧を一定に保ったまま He を排気した後、Ne のイオン化電圧まで印加電圧を低減させ、Ne を 8×10^{-5} Pa 導入してエミッタ先端を観察した Ne-FIM 像が図 5-6(b)である。この時の印加電圧は 8.5kV である。電流測定のため、FIM 像をジンバル機構を用いて MCP のプローブホール内に移動し、ファラデーカップで Ne イオン電流を測定した。図 5-7 は Ne イオン電流の測定結果である。(a)は Ne 圧力 1×10^{-3} Pa、(b)は 2×10^{-3} Pa、(c)は 5×10^{-3} Pa であり、エミッタ温度は 40 K、印加電圧は 8.37 kV で固定した。(a)において、500 秒間の測定で、平均電流値が 16.9 pA、標準偏差と平均値の比 $I_{\text{std}}/I_{\text{ave}}$ で与えられる電流変動率は 14.7%となった。この間先端のトライマーに形状変化は観察されなかったが、突発的な電流の低下が頻繁に起っていることが確認できた。(b)においては、ガス圧に比例して電流値が増加しているが、突発的な電流低下が頻繁に起こり、300 秒付近で電流値が大幅に低下していることが観察された。この原因として、図中の電流測定後の FIM 像に見られるようにナノ構造体の根元部分に新たに輝点が現れ、先端のトライマーへのガス供給量が減少したことが考えられる。測定終了後に印加電圧を上昇させ根元部分に吸着したガス分子を脱離させ輝点を取り除いた。測定後、Ne 導入圧力をさらに上げ、電流測定した結果が(c)である。こちらも圧力に比例して電流値は増加しているが、さらに電流は不安定になり、100 秒を超えたあたりで急激な電流値の減少が起こった。電流測定後の FIM 像を確認すると、(b)と比べさらに多くの輝点がナノ構造体の根元で生じていることが確認できた。図 5-8 は Ne ガス導入時のガス分圧の測定結果である。残留ガス中で H_2 が最も多く含まれるため、圧力が増加するに従いナノ構造体根元に吸着する H_2 の量が増加したこと

が原因であると考えられる。

次に、放出電流の安定化のために、リモルディング処理を行い、先端を 1 原子(モノマー)に終端したエミッタからの Ne イオン電流の測定を行った。5-2 節で参照した Fu らの研究³²⁾において、W(111)テラス上の W 原子の表面拡散の活性化エネルギーはモノマーがトライマーよりも大きいことが報告されており、電流安定化が期待できる。図 5-9(a)はモノマー終端されたナノ構造体先端の Ne-FIM 像である。Ne 圧力は 8×10^{-5} Pa、印加電圧が 10.56 kV、エミッタ温度が 40 K である。先端構造確認後、Ne 圧力を 1×10^{-3} Pa に増やし、2000 秒間の電流測定を行った。図 5-9(b)はイオン電流の時間特性である。その結果、同じ Ne 導入圧力で測定した図 5-6(a)のトライマーと比較して、平均電流値は 6.9 pA と約 1/3 に減少しているが、同じ 500 秒間の電流変動率を比較すると 3.8%と非常に安定な結果が得られた。しかし、この場合も突発的な電流減少が存在し、1000 秒以降は不安定状態となった。この場合もトライマーと同様、ナノ突起の根元で H_2 の吸着が原因と考えられる。また、0~2000 秒の電流安定度は 11%となった。以上の結果から、モノマーで終端されたエミッタは安定度の向上に有望であると考えられるが、シャンク部の H_2 吸着による電流変動を完全に除去することができなかった。これは、ガス分子の吸着電界は最良像電界に近い値である^[21]ため、 H_2 は電界の低いシャンク部で吸着し、そこからイオン化が生じることで、先端へのガス供給が低減することが原因と考えられる。ゆえに、今後ナノ構造体の作り込み、残留ガス分子の除去システムには改善の余地がある。

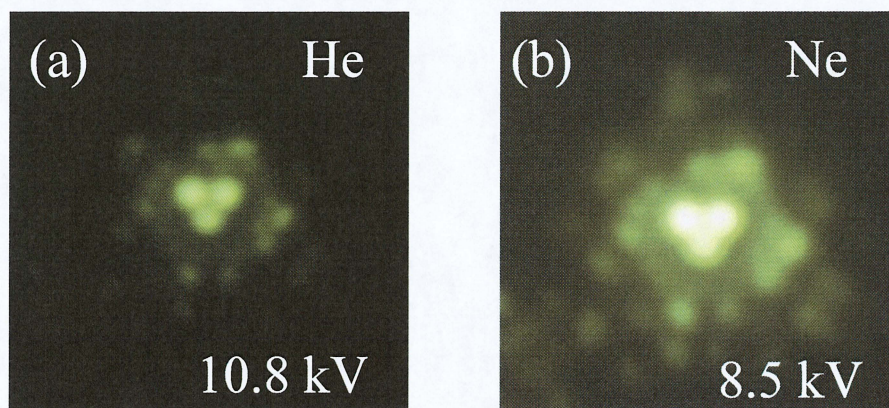


図 5-6 リモルディング法により作製されたナノ構造体先端のトライマーの FIM 像。(a) : He 導入圧力 8×10^{-5} Pa、印加電圧 10.8 kV、エミッタ温度 40 K。
(b) : Ne 導入圧力 8×10^{-5} Pa、印加電圧 8.5 kV、エミッタ温度 40 K。

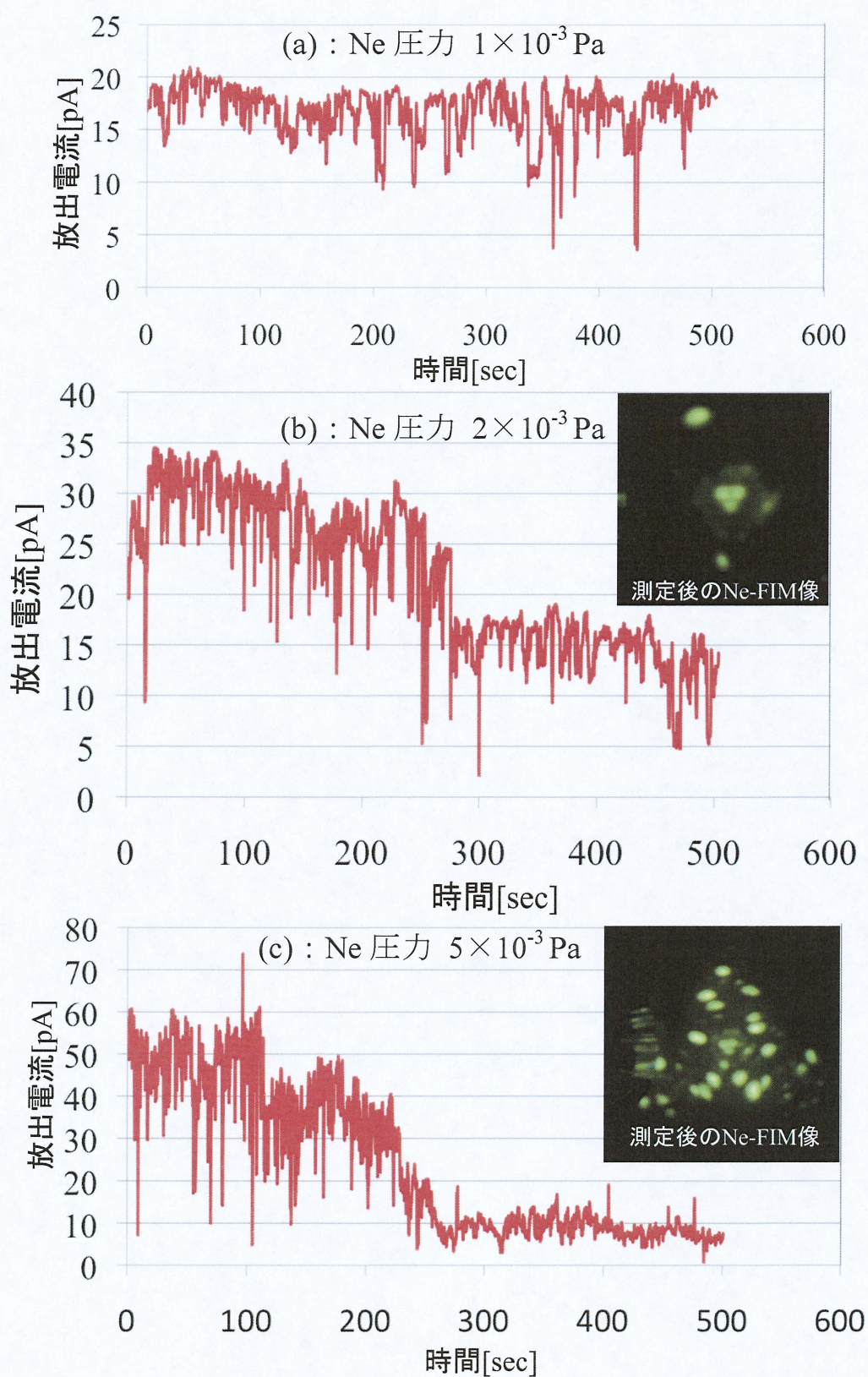


図 5-7 電界電離 Ne イオン電流測定。エミッタ温度 40 K、印加電圧 8.37 kV。

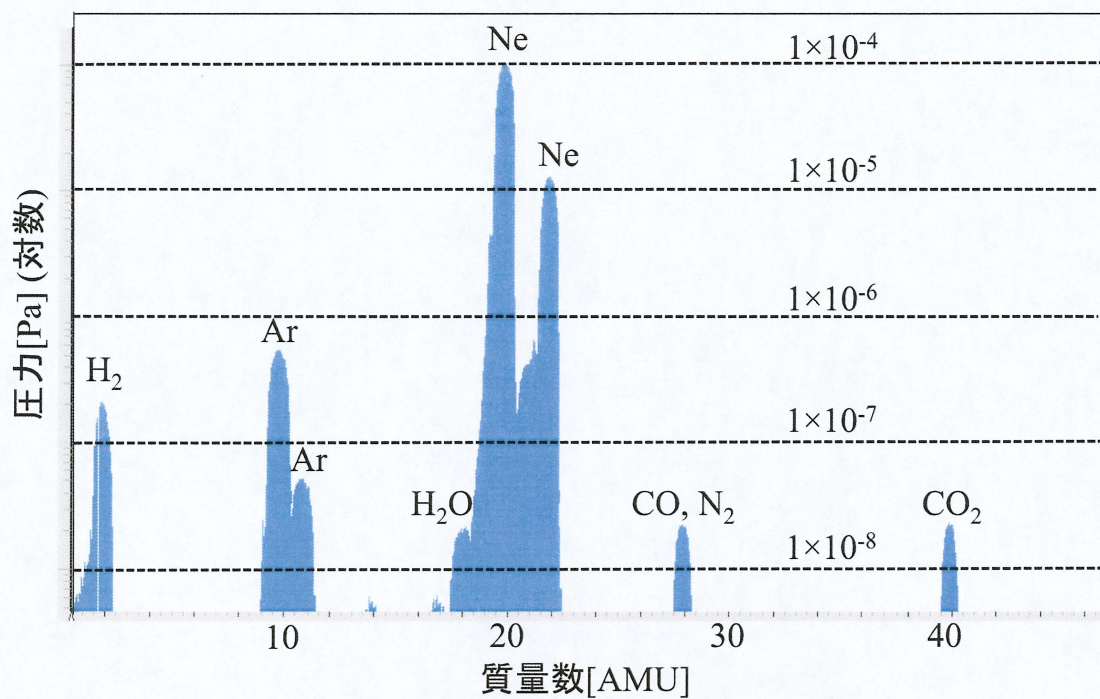


図 5-8 Ne 導入時のガス分圧

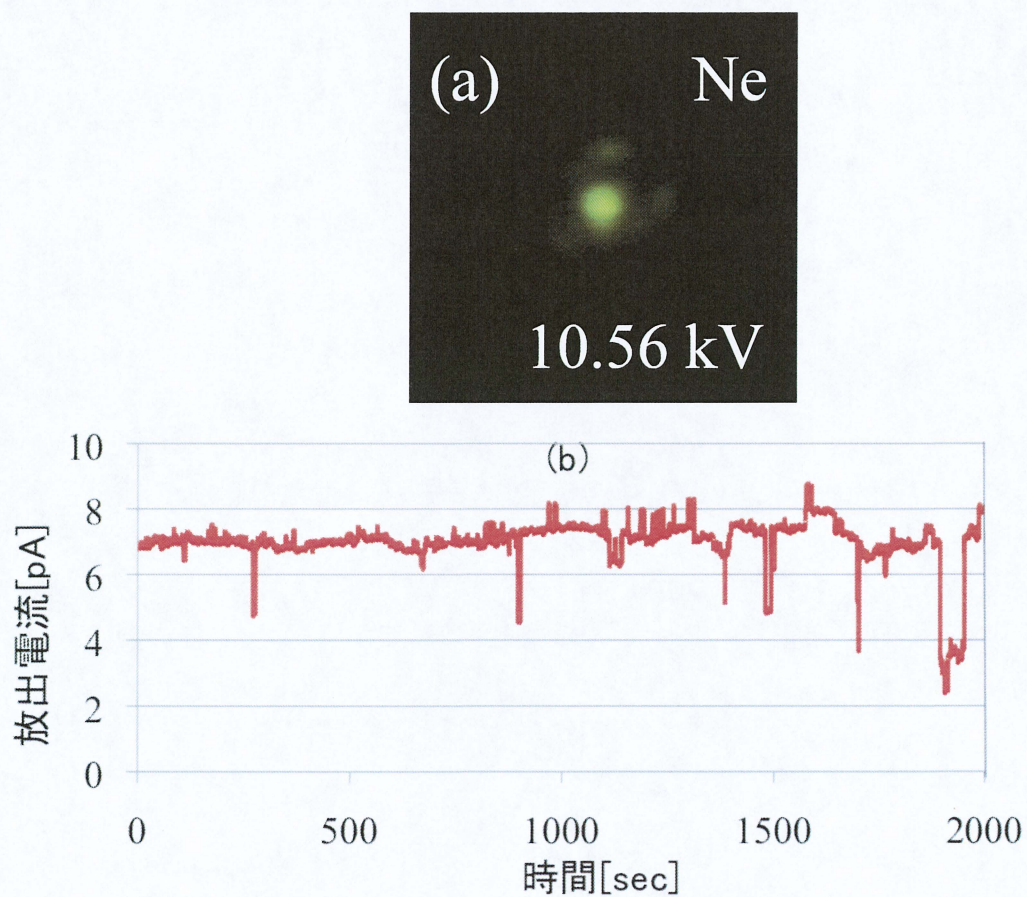


図 5-9 モノマー終端されたエミッタからの電界電離 Ne イオン電流測定

5-4 電界電離 Ar イオンの電流安定度

本節では電界電離 Ar イオンの電流安定度について述べる。5-2 節でも述べたように Ar はイオン化電界が低いため残留ガスの影響を受けやすく、accommodation 過程において、分極した Ar ガスによるエネルギー輸送が He、Ne と比較して大きいため、放出サイトの形状変化が懸念される。また、本節の実験は引き出し電極設置前に行ったものであり、前節までの測定に比べて電流値は低い。

通電加熱により表面を清浄化した W(111)エミッタを 1.5×10^{-8} Pa の超高真空中でリモルディング処理し、(111)面上にナノ構造体を作製した。エミッタを Ar の三重点付近の 90 K まで冷却後、Ar を 6×10^{-3} Pa 導入し、エミッタ先端の Ar-FIM 像を観察し、先端がトライマー終端されていることを確認した。図 5-10(a)はエミッタ先端のトライマーの Ar-FIM 像である。その後、ジンバル機構を用いて FIM 像をプローブホールに通し、通過してきたイオンをファラデーカップで測定した。図 5-10(b)は電流測定後の FIM 像、(c)は Ar イオン電流の時間特性である。測定時の印加電圧は 9.22 kV である。図 5-10(c)において、電流値が 2000 秒まで連続的に減少していることが確認できた。この原因として、ヒーターで 90 K に加熱されているティップ付近よりも冷やし続けているヘッド部分の温度が低くなるため、導入した Ar が冷却部に凍結してエミッタへ供給されるガス圧が減少したことが原因と考えられる。図中の青い四角で示した部分では突発的な電流値の減少が起こっており、これは図 5-10(b)の FIM 像に矢印で示したように、シャンク部分に H_2 などのガス分子が吸着し、新たに輝点が生じ、先端のトライマーへの供給ガスが減少したことが原因であると考えられる。Ar 導入時のガス分圧の測定結果を図 5-11 に示す。前節の Ne 同様 H_2 が多く観測された。また、安定状態における電流変動の振幅は 0.1 pA であり、これは計測系のノイズなどの統計的な変動であると考えられる。

次に、電流安定度の向上させるため先端をモノマー終端したエミッタについても電流測定を行った。図 5-12(a)はエミッタ先端の Ar-FIM 像、(b)は Ar イオン電流の時間特性である。ここで、Ar 導入圧力は 6.2×10^{-3} Pa、印加電圧は 7.35 kV である。この場合も、測定終了後の導入圧力は測定前の半分の 3.2×10^{-3} Pa まで減少しており、Ar の凍結による電流値の減少がみられた。しかし、モノマーエミッタではトライマーのときのような突発的な電流減少を伴う放出サイトの形

状変化は観察されなかった。また、こちらも電流変動幅は約 0.1 pA であり、電界電離 Ar イオンにおいてもエミッタのモノマー終端は安定度の向上に有望な結果が得られた。

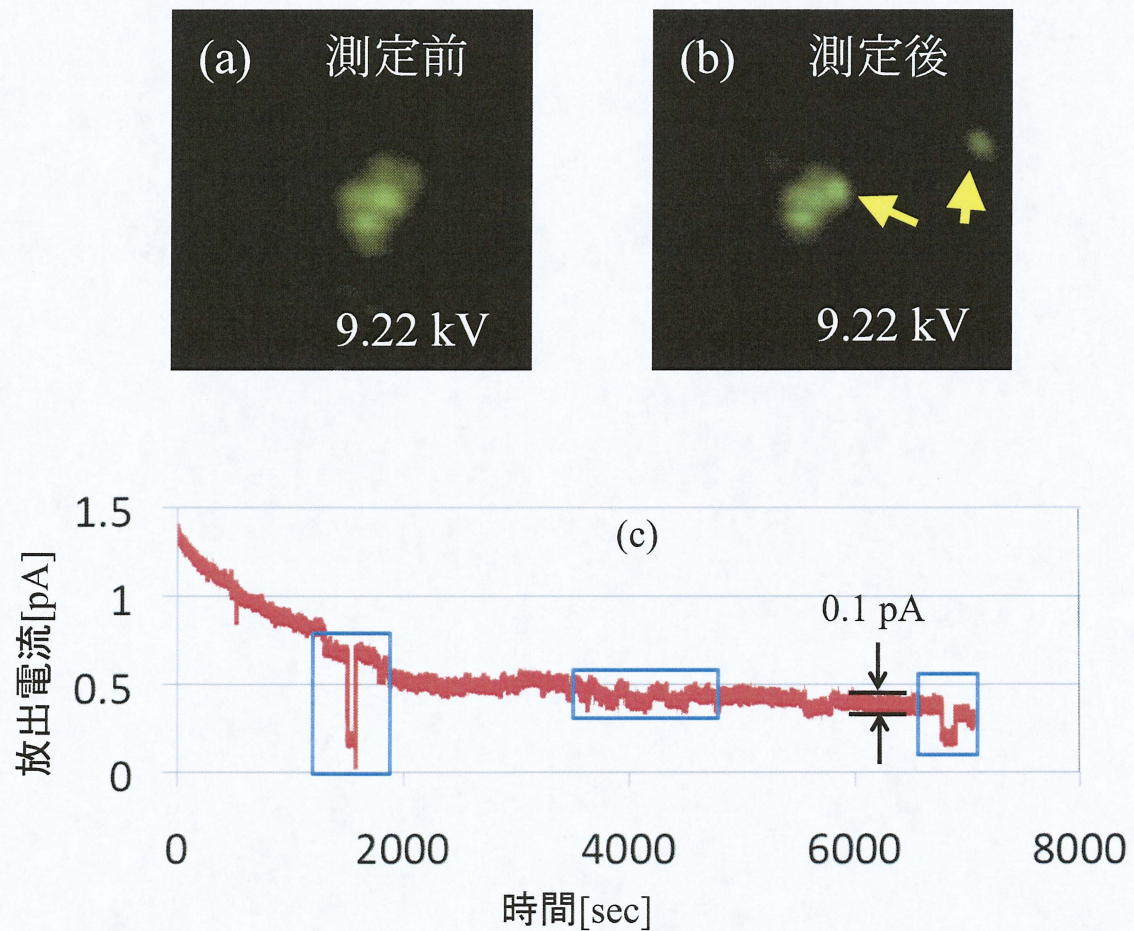


図 5-10 トライマー終端エミッタの電界電離 Ar イオン電流測定

Ar 圧力 6×10^{-3} Pa、エミッタ温度 90 K、印加電圧 9.22 kV。(a)：測定前の FIM 像。(b)測定後の FIM 像。矢印で示すところにトライマー以外に輝点が生じていることが分かる。(c)Ar イオン電流の時間特性。

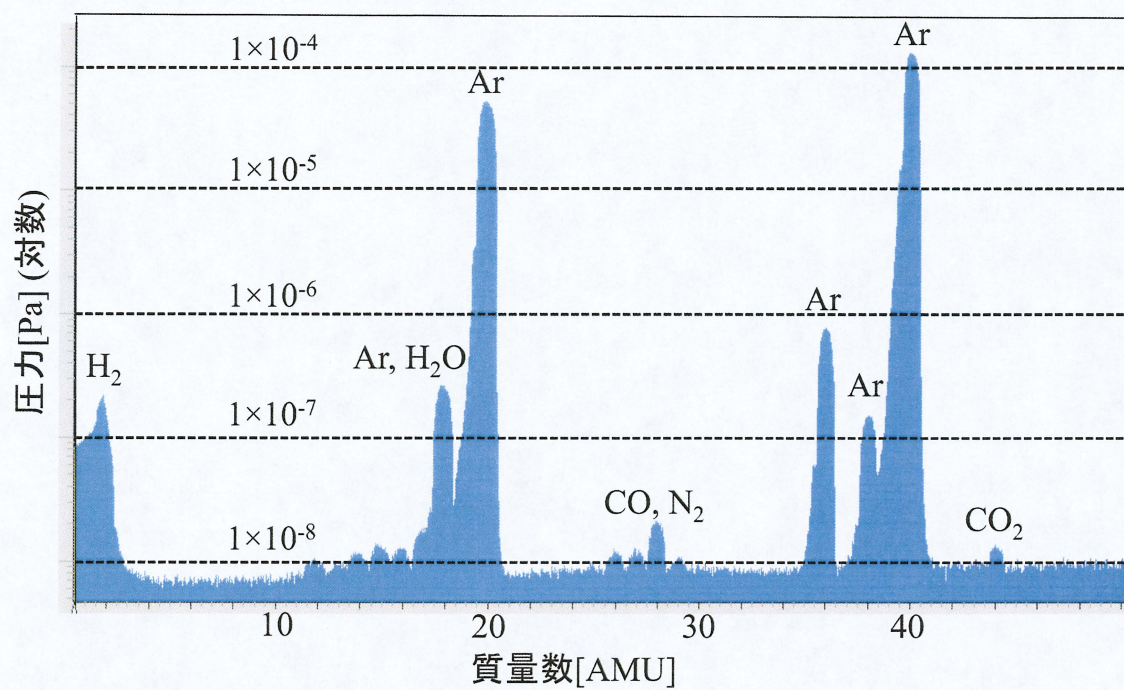


図 5-11 Ar 導入時のガス分圧

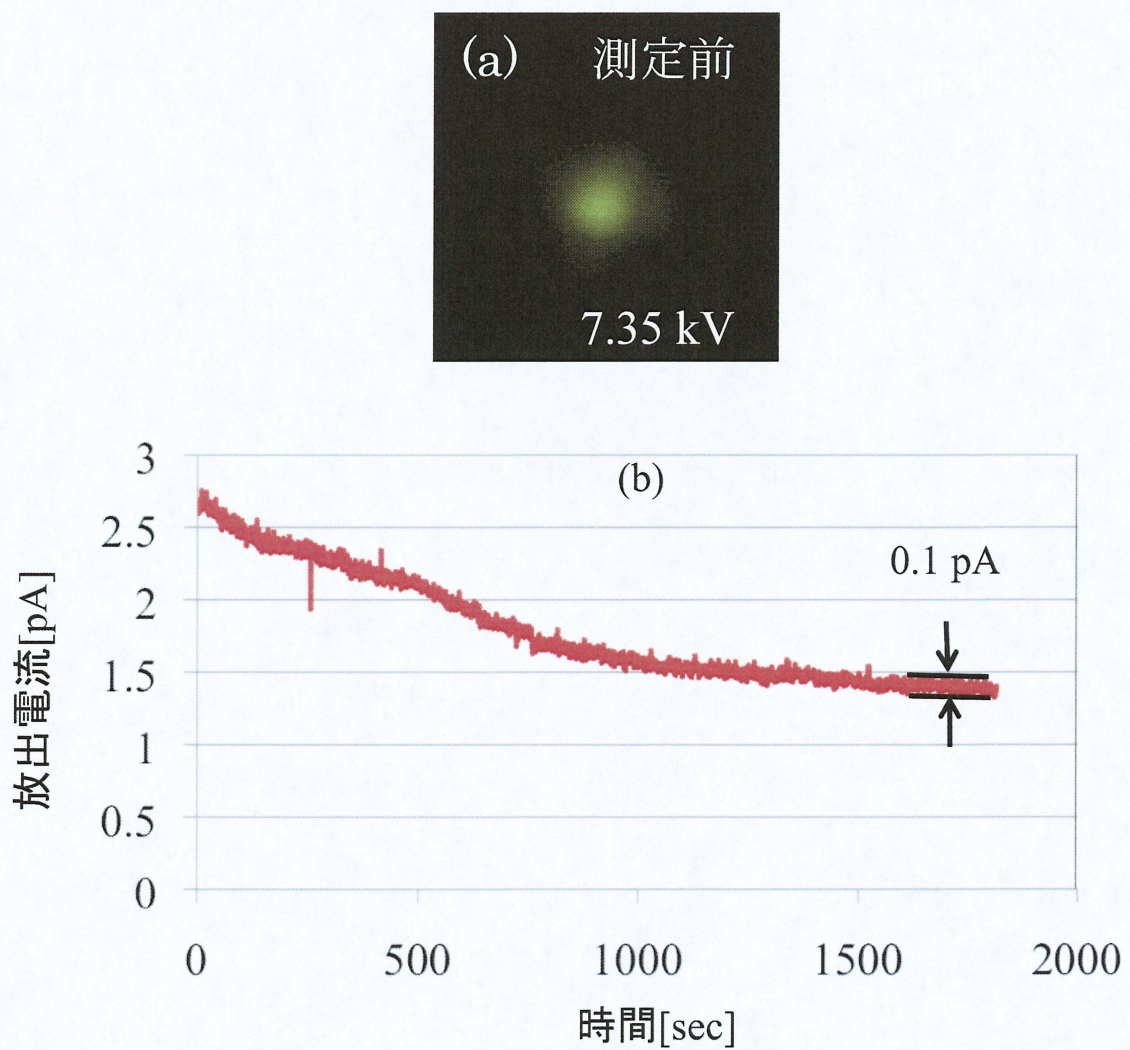


図 5-12 モノマー終端エミッタの電界電離 Ar イオン電流測定
Ar 圧力 6.2×10^{-3} Pa、エミッタ温度 90 K、印加電圧 7.35 kV。(a)：測定前の FIM 像。(c)Ar イオン電流の時間特性。

5-5 電流安定度の評価

本節では、電界電離 Ne イオンと Ar イオンに着目し、電流安定度の評価について述べる。

前節までの実験結果より電流変動には図 5-13 に示す 3 つの要素が考えられる。

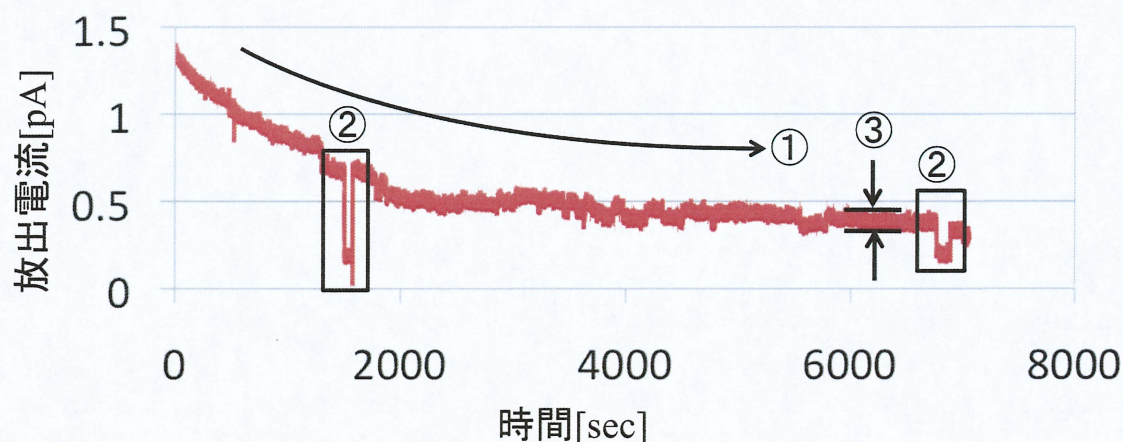


図 5-13 電流変動の 3 要素。

① 放出サイト(トライマー)へのガス供給関数の低下に起因する電流減少

Ne イオン電流測定時で観察されたように、シャンク部の輝点の増加に従い、先端のトライマーへのガス供給量が徐々に減少したことが主な要因と考えられる。また、Ar イオン放出電流においては、Ar ガスの凍結によるガス導入圧力の減少による経時的な変動も見られが、装置上の問題であるため、冷却方法の見直しで改善が可能である。

② 先端原子の安定性に起因する突発的な電流変動

Ne、Ar とともに、表面拡散の活性化エネルギーの大きいモノマーで終端することによって突発的な電流変動を改善できたことから、先端の放出サイトの形状変化が主な原因と考えられる。また、先端のトライマーと電界強度が近い稜線部やテラスのエッジに H₂ などの残留ガス分子が吸着することにより電子のトンネル確率が増加(これを Hydrogen promotion と呼ぶ²⁹⁾) し、先端のトライマーよりも優先的にイオン化が起こる。このように残留ガス分子の吸着、脱離の繰り返しにより突発的に電流変動が生じる。

③ 定常的な電流変動

5-3 の実験において、Ne イオン電流は電流変動③が特に大きくなった。エミッ

タの FIM 像(図 5-4)に着目すると、トライマーが乗るテラスのエッジが明るく観察されているため、エッジの電界強度は放出サイトであるトライマーと近い値である。このため、エッジに H_2 などの残留ガスが吸着、脱離を繰り返すことでエッジからのイオン化が生じ、トライマーへのガス供給量が変動したことが原因と考えられる。また、Ar イオン電流測定においてトライマー、モノマーエミッタ間で電流変動③の差は見られず、変動は小さくなった。どちらのエミッタにおいても下地の構造が観察できないことから、ナノ構造体先端の放出サイトの電界強度とテラスのエッジ部やシャンク部の電界強度が近いほど、残留ガス分子の影響を受け易く電流変動③が大きくなると推察できる。

以上の考察から、電流変動①、③に関しては、放出サイトとエッジ、シャンク部の電界強度の差が小さいほど変動は大きくなり、電流変動②は放出サイトの構造変化が支配的であると推察できる。これを証明するため、Ne イオンにおいて、下地の原子が観察できない、すなわち、ピラミッド形状のナノ構造体の頂点に存在するトライマーについて Ne イオン電流測定を行い、5-3 のエミッタと比較した。図 5-14 にエミッタの Ne-FIM 像、図 5-15 に測定した Ne イオン電流測定の経時変化を示す。測定条件は印加電圧 4.3 kV、Ne 導入圧力 2×10^{-3} Pa である。この結果、このエミッタは電流変動③の変動幅は約 0.1 pA と得られ、同じ Ne 導入圧力の図 5-5(b)の実験の電流変動幅の約 1 pA よりも小さい結果となった。また、100 秒付近で観察された電流変動②は放出サイトの形状変化が原因であると考えられる。このように下地の観察されなかったエミッタで電流変動③が改善された要因について図 5-13 のモデルで考察する。エミッタ先端のトライマー原子に印加される電界を F_t 、それぞれのエミッタに印加される電圧を V_1 、 V_2 、シャンク部の電界をそれぞれ F_{s1} 、 F_{s2} とする。エミッタ 1、2 共に F_t は Ne のイオン化電界強度とすると、エミッタ 1 よりもナノ構造体の根元に近いエミッタ 2 にはより高い電圧を印加する必要があるため $V_2 > V_1$ となり、シャンク部の電界は $F_t > F_{s2} \gg F_{s1}$ となる。従って、エミッタ 1 に比べエミッタ 2 はテラスのエッジやシャンク部の電界が F_t に近く、 H_2 などの残留ガス分子の吸着と脱離により、シャンク部からのイオン放出が頻繁に起こり、先端へのガス供給量が変動することで、電流変動が生じていると考えられる。

以上の考察より、安定度を向上させるためには、よりナノ構造体頂点の小さなテラス上にトライマーを作製する必要がある、トライマーの形状変化が懸念される Ar については、より活性化エネルギーの大きいモノマーで終端したエミ

ツタが安定度向上に有望であると考えられる。

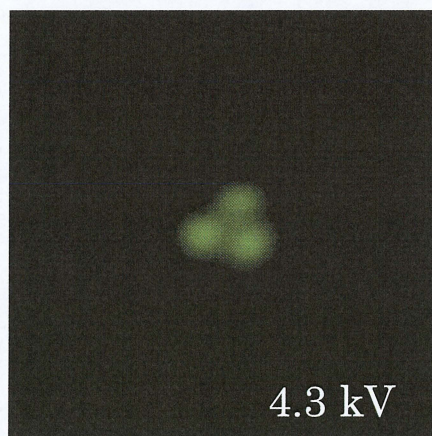


図 5-14 エミッタ先端トライマーの Ne-FIM 像。下地の原子は観察されず、先端のトライマーの電界がシャンク部の電界よりも十分高いことが分かる。

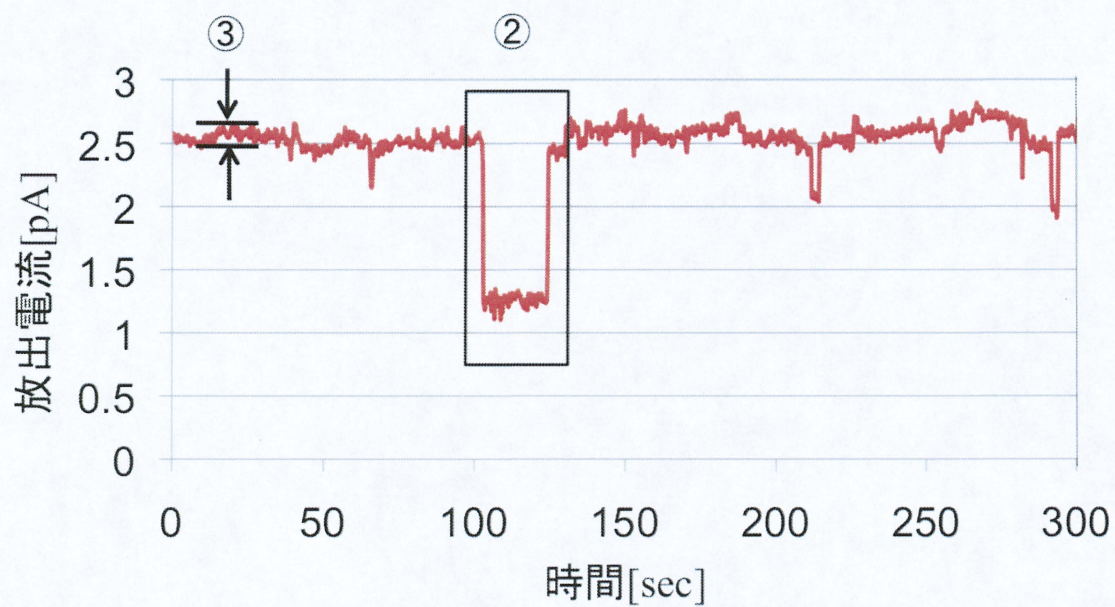


図 5-15 Ne-イオン放出電流の経時変化。印加電圧 4.3 kV、Ne 導入圧力 2×10^{-3} Pa。

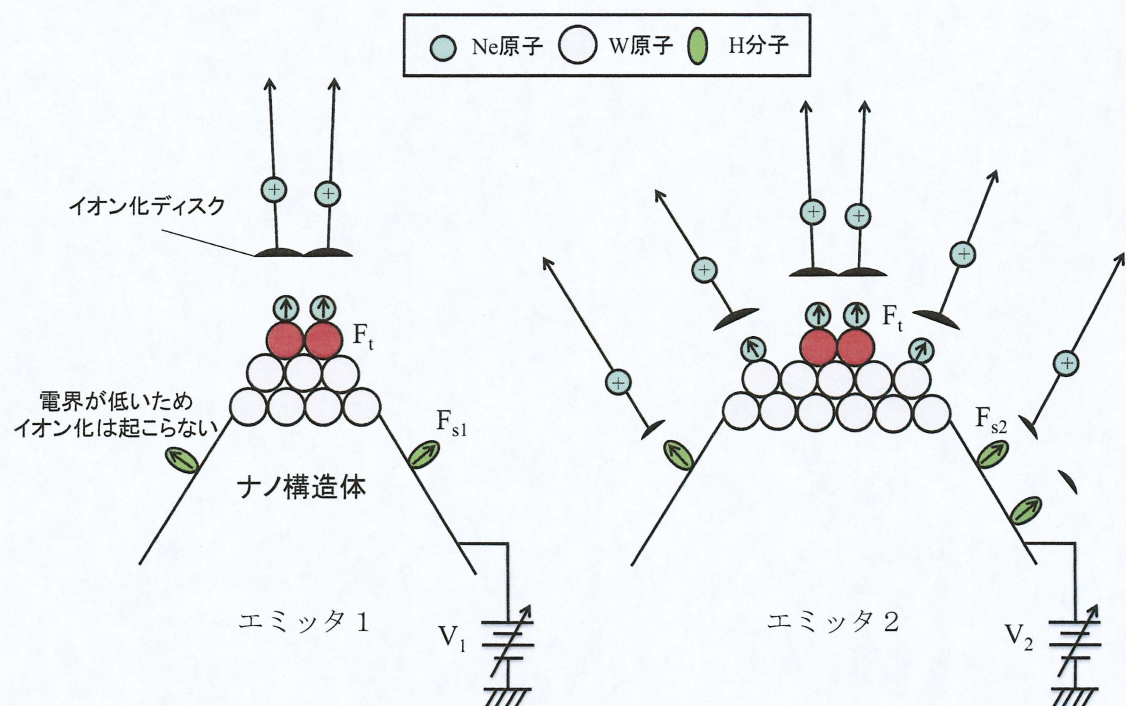


図 2-16 ナノ構造体先端近傍でのイオン化プロセスのモデル図
エミッタ 1 はピラミッド頂点付近、エミッタ 2 は根元付近。

6 章 電界電離希ガスイオンの価数分布の測定

GFIS 用イオンエミッタ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 Ne、Ar イオンはエッチング機能に用いられる。電界電離した Ne、Ar イオンは、Müller らの希ガス雰囲気中の金属表面のアトムプローブ研究によって 2 価イオンの存在が観測されており、Ar に関しては Ar イオンの 95 %は 2 価イオンと報告されている。微細加工時において、イオンの価数や質量、それらの存在比はスパッタ収率の算出に必要な要素である。従って、FIB に用いられる電界電離 He、Ne、Ar イオン中の多価イオンの存在比を調査しなければならない。本章では、増設した飛行時間型質量分析計(TOF)の性能評価と電界電離希ガスイオンの価数分布測定について述べる。

6-1 電界電離 He イオンの TOF 測定

通電加熱により表面を清浄化した W(111)エミッタを 1.5×10^{-8} Pa の超高真空中でリモルディング処理により(111)面上にナノ構造体を作製した。

次に、このナノ構造体の原子配列を観察するために、エミッタ温度を 35 K まで冷却し、結像ガスとして He を 1×10^{-3} Pa 導入して He-FIM 像を観察した後、電界蒸発法によりエミッタ先端を 1 原子に終端した。図 6-1 はエミッタ先端の He-FIM であり、印加電圧は 7.32 kV である。その後、エミッタ先端の FIM 像を MCP のプローブホール内に移動し、通過した He イオンをチョップ電圧により、3 mmφ の差動排気絞りを通過させることでパルス化し、飛行距離 1200mm の位置に置かれた MCP で He イオンを検出して飛行時間の測定を行った。図 6-2 は He イオンの飛行時間スペクトルである。(2.22)式

$$\frac{m}{n} = 2neV \left(t/L \right)^2$$

に飛行距離と、加速電圧の値を代入すると、 He^+ は 2.0μ 秒と得られる。図 6-2 において、 2.2μ 秒付近にみられるピークは飛行時間の計算値より He の一価イオンであると同定できる。得られたピークから正確な飛行距離を算出し、2 価イオンの到達時間を算出すると 1.6μ 秒と得られる。過去に He の 2 価以上のイオンの存在が報告されておらず、 He^{2+} のピークは検出レベル以下であった。また、こ

の 1 価のピークの半値幅 Δt より飛行時間分解能 $t/\Delta t$ が 90 となり、価数分布の測定には十分な分解能が得られている。

また、ピークの前後でノイズの信号量の変化が観測された。この原因について図 6-3 のモデルを用いて考察する。飛行時間の測定はチョッパ電極にパルス電圧を印加し、絞り上をイオンビームが走査し、通過したイオンのみを検出器で検出することにより測定を行っている。イオンビームが絞りを通過する時間は数十ナノ秒であり、ピークの幅と一致する。今回の測定では、FIM 像では確認できないが、実際にはモノマー原子が存在するテラスのエッジなどからもイオン放出がある程度生じており、このイオンがパルスが打たれて 0V となったときに、絞りを通過してしまい、ピーク前のバックグラウンドノイズよりも信号量が増加したと考えられる。

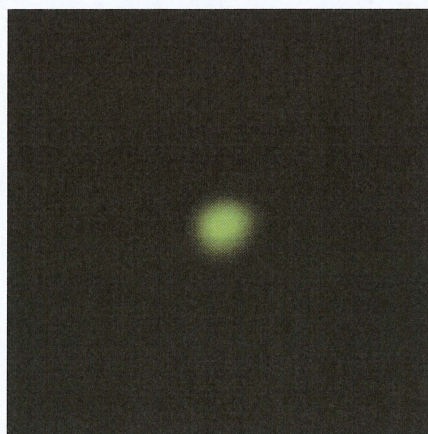


図 6-1 モノマー終端されたエミッタ先端の He-FIM 像。エミッタ温度 40 K、He 導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、印加電圧 7.32 kV。

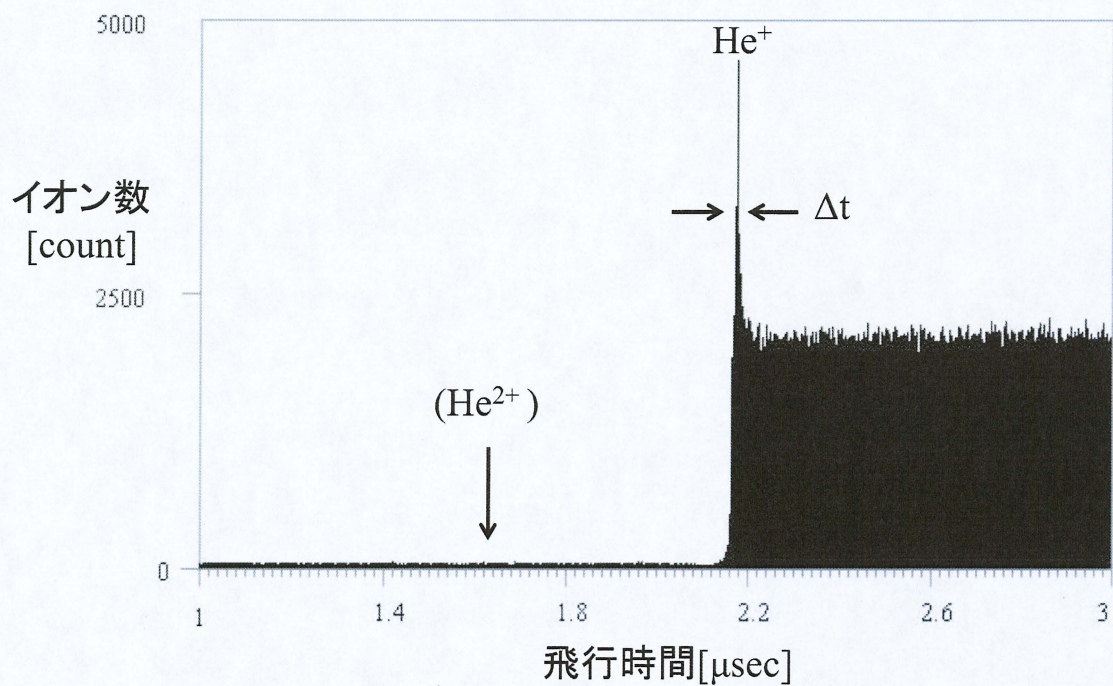


図 6-2 電界電離 He イオンの飛行時間スペクトル。エミッタ温度 40 K、He 導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、印加電圧 7.32 kV。

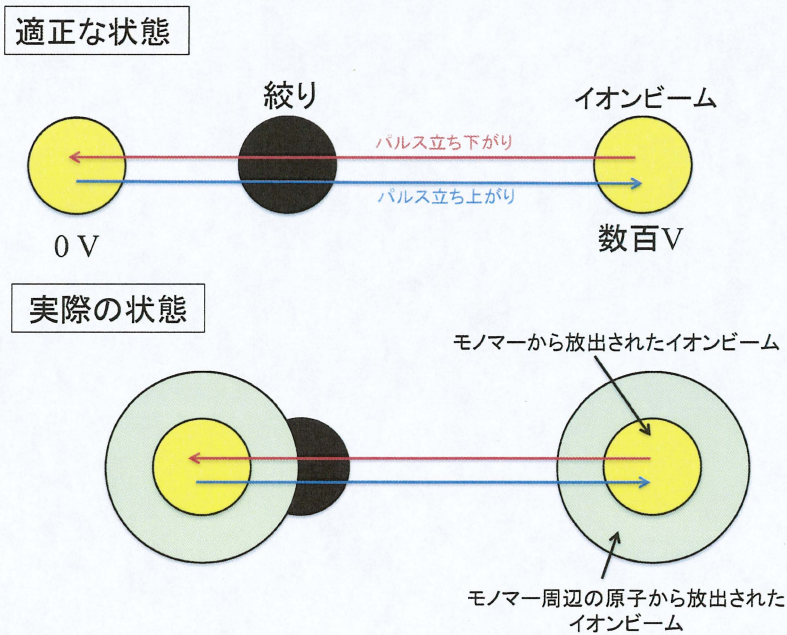


図 6-3 イオンビームのチョップ方法

6-2 電界電離 Ne イオンの TOF 測定

通電加熱により表面を清浄化した W(111)エミッタを 1.5×10^{-8} Pa の超高真空中でリモルディング処理により(111)面上にナノ構造体を作製した。エミッタを 40 K まで冷却後、Ne を 2.3×10^{-3} Pa 導入してエミッタ先端の Ne-FIM 像を観察した。図 6-4 は得られた Ne-FIM 像で、先端が 3 原子に終端していることが確認できた。この 3 原子の FIM 像をジンバル機構を用いてプローブホールに移動し、TOF 測定を行った。加速電圧は 12.52 kV である。図 6-5 は電界電離 Ne イオンの飛行時間スペクトルである。図 6-5 において、2 つのピークが得られた。(2.22)式に飛行距離と、加速電圧の値を代入すると、 $^{20}\text{Ne}^+$ は $3.45 \mu\text{s}$ 、同位体 $^{22}\text{Ne}^+$ は $3.62 \mu\text{s}$ と得られる。この値から、飛行時間から $3.8 \mu\text{s}$ 付近のピークは ^{20}Ne の 1 価イオン、 $4.1 \mu\text{s}$ 付近のピークは天然存在比 9.25% の同位体 ^{22}Ne の 1 価イオンであると特定できる。得られたピークから正確な飛行距離を算出し、 $^{20}\text{Ne}^{2+}$ の飛行時間を算出すると、 $2.7 \mu\text{s}$ と得られる。過去に報告されている $^{20}\text{Ne}^{2+}$ は検出レベル以下で観測されなかった。 ^{20}Ne のピークの半値幅から時間分解能 $t/\Delta t$ は 1300 と得られた。

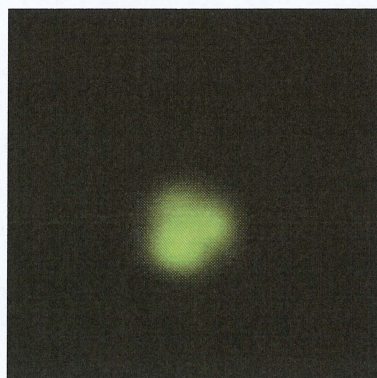


図 6-4 トライマー終端されたエミッタ先端の Ne-FIM 像。エミッタ温度 40 K、Ne 導入圧力 2.3×10^{-3} Pa、印加電圧 12.52 kV。

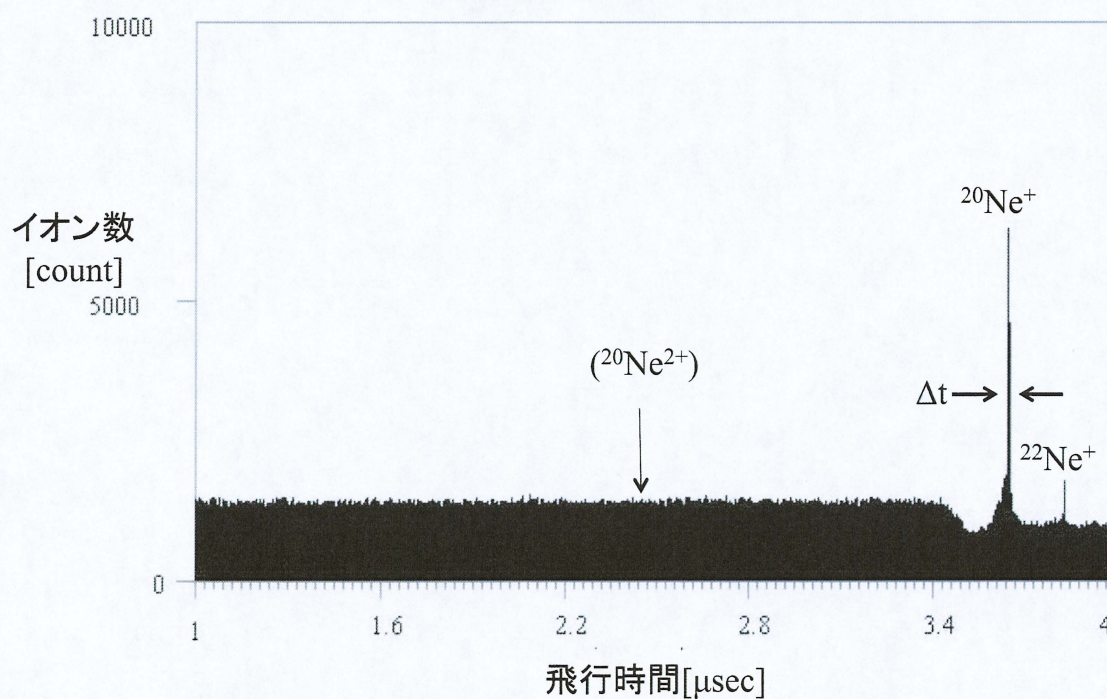


図 6-5 電界電離 Ne イオンの飛行時間スペクトル。エミッタ温度 40 K、Ne 導入圧力 2.3×10^{-3} Pa、印加電圧 12.56 kV。

6-3 電界電離 Ar イオンの TOF 測定

通電加熱により表面を清浄化した W(111)エミッタを 1.5×10^{-8} Pa の超高真空中でリモルディング処理により(111)面上にナノ構造体を作製した。その後、エミッタを Ar の融点付近の 90 K まで冷却し、Ar を 6×10^{-3} Pa 導入し Ar-FIM にて先端構造を観察した。図 6-6 は得られた Ar-FIM 像で先端が数原子で終端していることが確認できた。図中の丸で囲んだ 2 原子から放出されるイオンをプローブホールに通し、加速電圧 11.87 kV で TOF 測定を行った。図 6-7 は電界電離 Ar イオンの飛行時間スペクトルである。(2-22)式に飛行距離と、加速電圧の値を代入すると、 Ar^+ は 5.0μ 秒と得られる。図 6-7 において、飛行時間から 5.1μ 秒付近のピークは Ar の 1 価イオンであると同定できる。得られたピークから正確な飛行距離を算出し、 Ar^{2+} の飛行時間を算出すると、 4.1μ 秒と得られる。過去に報告されている Ar^{2+} は検出レベル以下で観測されなかった。 Ar^+ のピークの半値幅から時間分解能 $t/\Delta t$ は約 600 と得られた。

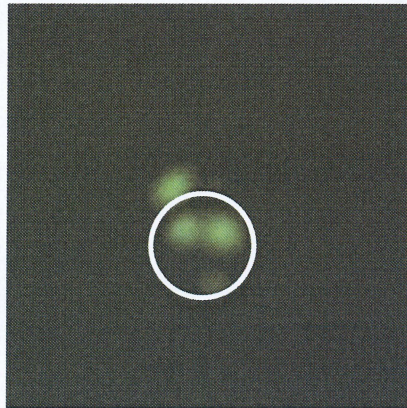


図 6-6 数原子で終端されたエミッタ先端の Ar-FIM 像。エミッタ温度 90 K、Ar 導入圧力 6×10^{-3} Pa、印加電圧 11.87 kV。

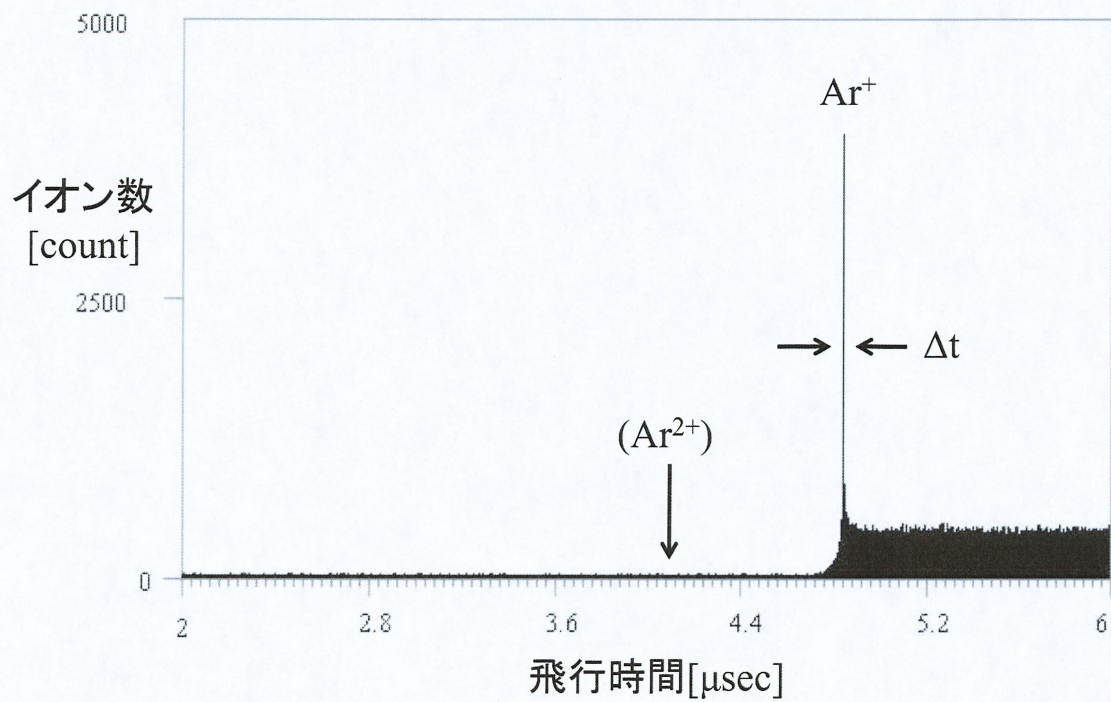


図 6-7 電界電離 Ar イオンの飛行時間スペクトル。エミッタ温度 90 K、Ar 導入圧力 6×10^{-3} Pa、印加電圧 11.87 kV。

6-4 リフレクトロンを用いた TOF 測定

リフレクトロンは初期エネルギー広がり の低減、飛行距離を延ばすことによって、TOF 測定 の分解能を向上させることができる。本節では、電界電離 He、Ne イオンについてリフレクトロンを用いた TOF 測定について述べる。

6-4-1 電界電離 He イオン

分解能の向上を確認するため、イオン源は 6-1 節と同一のエミッタを使用し、エミッタ温度 40 K、He ガス導入圧力 1×10^{-3} Pa、加速電圧 7.32 kV と同条件でリフレクトロンを用いた TOF 測定を行った。図 6-8 は得られた飛行時間スペクトルである。得られたスペクトルは図 6-2 と同様 1 価の He イオンのみが観測された。また、飛行時間が 2.2μ 秒から 3.2μ 秒に増加していることから、飛行距離が延長されていることがわかる。He⁺ピークの半値幅から時間分解能 $t/\Delta t$ は 110 と得られ、若干ではあるが分解能が向上できた。

6-4-2 電界電離 Ne イオン

イオン源にはリモルディング法で先端をモノマーに終端されたエミッタを使用し、リフレクトロンを用いて TOF 測定を行った。図 6-9 にこのエミッタの Ne-FIM 像を示す。測定条件はエミッタ温度 40 K、Ne ガス導入圧力 1×10^{-3} Pa、加速電圧 10.56 kV とした。図 6-10 は得られた飛行時間スペクトルである。²⁰Ne⁺ のスペクトルは 5.6μ 秒に観測された。図 6-5 と比較すると、飛行距離が延び、加速電圧が低減されたことにより、約 2μ 秒飛行時間を遅延することができた。今回の測定では、²⁰Ne⁺ピークの半値幅 Δt より飛行時間分解能 $t/\Delta t$ は約 1200 となり、分解能の向上には至らなかったが、6-2 節の結果と比較して S/N 比を向上させることができた。この原因は飛行距離が増したことにより、高い加速電圧でも Ne ビームを十分に集束させることができたことが考えられる。また、ノイズレベルが低減した状態においても 2 価以上のピークは観測されなかった。リフレクトロンは、信号量が増加する条件とエネルギー集束が効率よく得られる条件が異なり、Ne イオンの測定では S/N を向上させることができたが、He においてはノイズの改善できなかった。今後の課題として、分解能と S/N 比のそ

れぞれについての適切なリフレクトロン条件を決定する必要がある。

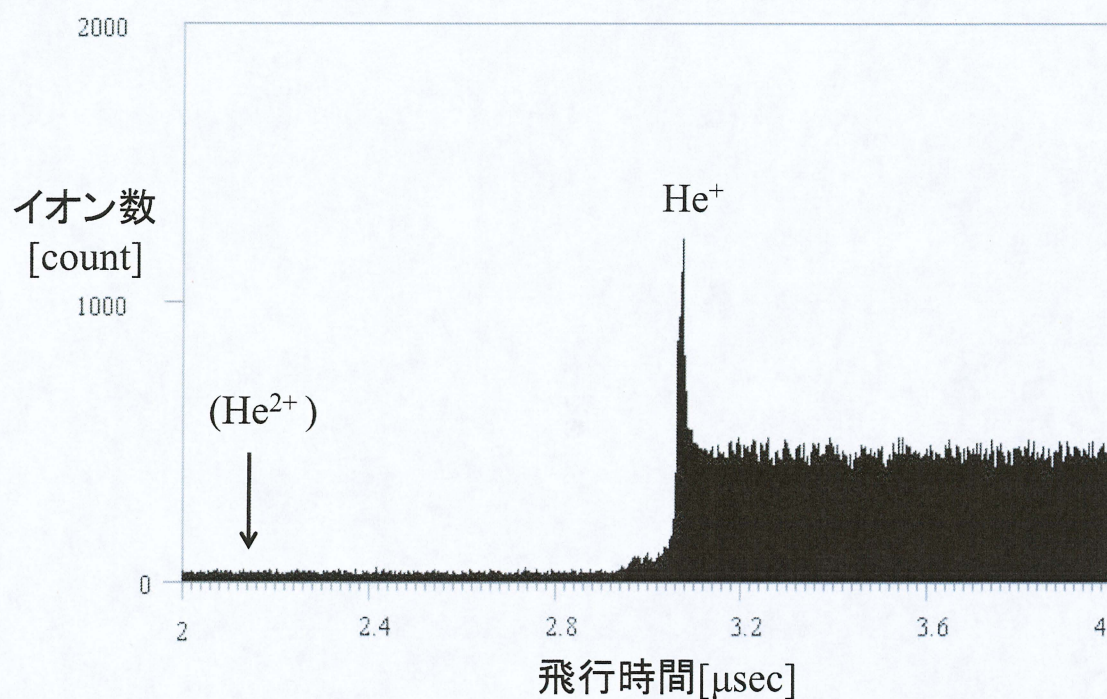


図 6-8 電界電離 He イオンのリフレクトロン使用時の飛行時間スペクトル。
エミッタ温度 40 K、He 導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、印加電圧 7.32 kV。

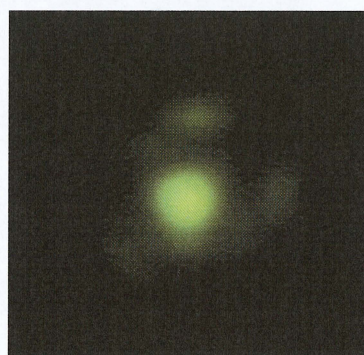


図 6-9 モノマー終端されたエミッタ先端の Ne-FIM 像。エミッタ温度 40 K、
Ne 導入圧力 1×10^{-3} Pa、印加電圧 10.56 kV。

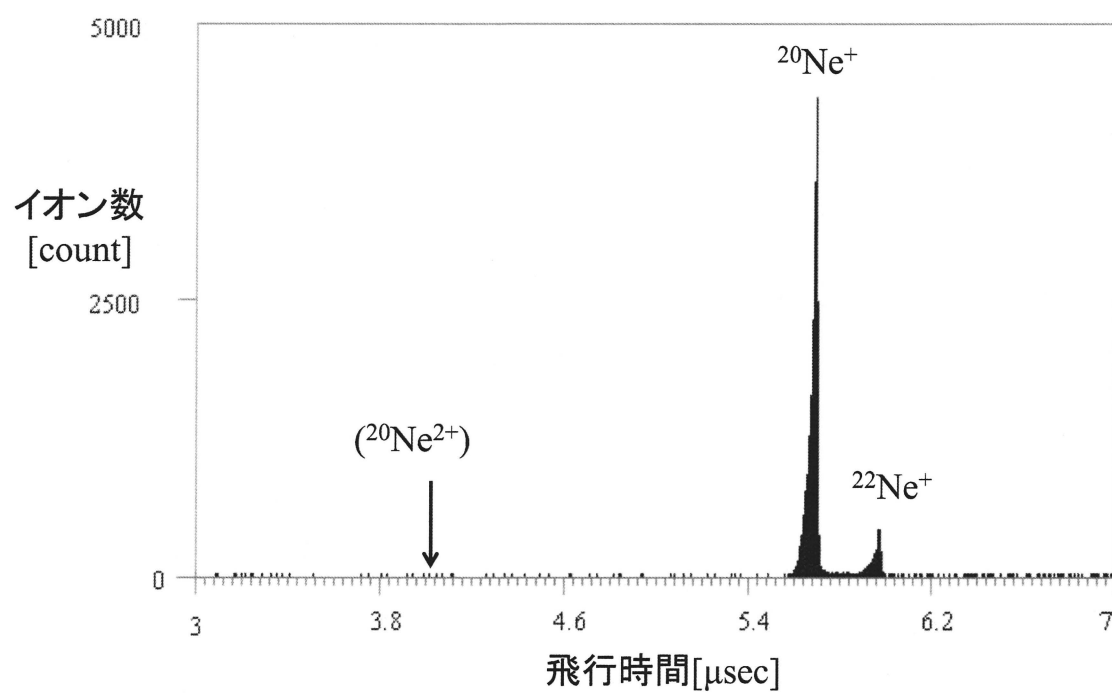


図 6-10 電界電離 Ne イオンのリフレクトロン使用時の飛行時間スペクトル。
エミッタ温度 40 K、Ne 導入圧力 1.0×10^{-3} Pa、印加電圧 10.56 kV。

6-5 価数分布の評価

本節では、GFIS の動作条件における He、Ne、Ar イオンの価数分布について述べる。

前節までの TOF 測定において、GFIS の動作条件においては、多価イオンの存在は確認されなかった。2 価イオンの存在が確認されている Müller らのアトムプローブの研究では、エミッタに金属原子の電界蒸発が生じる高電界を印加しており、タングステンの場合、少なくとも 61 V/nm 以上である。また、GFIS の動作電界は最も放出電流が大きくなる、最良像電界の 1.1 倍程の値である。すなわち、He では約 48 V/nm、Ne、Ar ではそれぞれ、約 38 V/nm、21 V/nm となり、アトムプローブの電界強度よりも十分に低い。アトムプローブの高電界下では、金属表面に吸着した希ガス原子と金属原子の複合イオンとなり放出されることが報告されている²⁹⁾。また、金属表面に希ガスイオンが電界吸着すると、吸着質である金属原子の電界蒸発電界が He で約 2 %、Ne で約 6 %、Ar で約 20 % 低減されるため、希ガスと金属の複合イオンの放出が優先的に起こる。その後、Ne、特に Ar はイオン化電界強度が小さいため、複合イオンは直ちに電界脱離される。Müller らの研究で検出される希ガスイオンはこのように高電界下でイオン化した希ガスイオンを検出しており、もっとも蒸発電界が低減される Ar-W においても 49 V/nm となり、GFIS の動作電界の 21 V/nm では複合イオンは生じない。Ne-W においても 57 V/nm で GFIS の 38 V/nm よりも十分高い。ゆえに、本実験で行った希ガスイオンのみがイオン化される電界強度では 2 価以上のイオンは存在しないと考えられる。以上より、FIB での GFIS の動作条件において、イオンビームは単一の価数のイオンのみを持つため、実用化に有望であると考えられる。

6-6 まとめ

第6章では電界電離希ガスイオンの価数分布を測定するため、FIBに使用されるHe、Ne、ArについてTOF測定を行った。その結果、それぞれのガス種について以下のことが分かった。

(1) 電界電離 He イオン

1 価の He イオンのみのスペクトルが得られ、時間分解能 $t/\Delta t$ が 90、質量分解能 $m/\Delta m$ が 45 となった。この分解能は価数分布の評価において十分な値であり、今回作製した装置が目的の性能を達成していることが確認できた。

(2) 電界電離 Ne イオン

1 価の Ne イオンのみのスペクトルが得られ、アトムプローブの研究において報告されている 2 価イオンは観測されなかった。

(3) 電界電離 Ar イオン

1 価の Ar イオンみのスペクトルが得られ、アトムプローブの研究において報告されている 2 価イオンは観測されなかった。

(4) リフレクトロンを用いた TOF 測定

He、Ne イオンの両方において、飛行時間を延ばすことができた。また、He においては、飛行時間が伸びた分、分解能を向上することができた。Ne においては、分解能 $t/\Delta t$ が 1200 と同程度となったが、S/N 比を向上することに成功した。

以上の結果より、電界電離 He、Ne、Ar イオンは GFIS の動作条件においては、多価イオンの存在は確認されなかった。よって、GFIS の放出イオンビームは単一のエネルギーを持つイオン(1 価イオン)のみで構成されており、FIB 装置への実用化に有望であると考えられる。Ne においては実用化の際に、 $^{22}\text{Ne}^+$ の考慮が必要である。

第7章 結論

本研究では、次世代 FIB 装置に搭載するための GFIS エミッタを作製し、実用化の際に問題となる電流値、電流安定度、イオンビームの組成分析に着目し、高電流化のためのエミッタ先端テーパー角の電解研磨による制御、電流値の変動原因の特定および安定化、最後に、スパッタリングレートに起因するイオンビームの価数分布について述べた。

エミッタ先端付近のシャンク部のテーパー角が小さいほど、イオン放出電流が大きくなることは、当研究室で証明されており、この形状は電解研磨の過程で決定する。先端を被覆した W<111>ワイヤーを研磨溶液温度 50 °C、浸漬 0.35 mm、エッチング電圧 2.5 V の条件で電解研磨を行うことにより再現性よくテーパー角 1° 未満のエミッタが作製できた。この技術は GFIS の高電流化ために重要である。

Ar-GFIS において報告されているトライマー・ダイマー形状変化について、ガス分子の accommodation 過程時のエネルギー輸送の値を見積もり、W 原子の表面活性化エネルギーと比較することによって、原因を定量的に示した。また、電流変動を 3 つの要素に分けて原因を考察し、ナノ構造体の頂点上に存在するモノマーで終端したエミッタがより電流安定度向上に期待できることを実験的に示した。

最後に、TOF によるイオンビームの価数分布の測定を行った。He-GFIS は 1 価の He イオンスペクトルのみが観測された。Ne-GFIS は 1 価の Ne イオンスペクトルと同位体 ^{22}Ne の 1 価のスペクトルが得られた。過去のアトムプローブの研究で、大半が 2 価イオンと報告されていた Ar-GFIS においても、1 価の Ar イオンスペクトルのみが得られた。このことは、GFIS の動作条件において、放出イオンビームは単一のエネルギーを持つイオン(1 価イオン)のみで構成されており、FIB 装置への実用化に有望であると考えられる。ただし、Ne を使用する際は天然存在比ほぼ同程度(9 %程度の混在比)同位体の 1 価イオンが含まれることを考慮しなくてはならない。

本研究で得られた、GFIS 用エミッタの試料作製法および Ne-、Ar-GFIS の安定度の評価と価数分布の評価に関する知見は、Ne、Ar-GFIS の実用化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] T. Y. Fu, L. C. Cheng, C. H. Nien, T. T. Tsong : Phys. Rev. B **64** (2001) 113401.
- [4] 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.
- [5] K. Nomura, E. Rokuta, T. Itagaki, C. Oshima, H. S. Kuo, T. T. Tsong : Surf. Sci. Nanotech., **6** (2008) pp.25-28.
- [6] V. T. Binh, S. T. Purcell, V. Semet, F. Feschet : Appl. Surf. Sci. **130-132** (1998) 803-814.
- [7] K. Nagaoka, H. Fujii, K. Matsuda, M. Komaki, Y. Murata, C. Oshima, T. Sakurai : Appl. Surf. Sci. **182** (2001) 12-19.
- [8] M. Rezeq, J. Pitters, R. Wolkow : J. Chem. Phys. **124** (2006) 204716.
- [9] J. Onoda, F. Raman, S. Mizuno : e-J. Surf. Sci. Nanotech., **6** (2008) pp.152-156.
- [10] F. Rahman, J. Onoda, K. Imaizumi, S. Mizuno : Surf. Sci. **602** (2008) 2128-2134.
- [11] R. Borret, K. Bohringer, S. Kalbitzer : J. Phys. D : Appl. Phys. **23** (1990) 1271-1277.
- [12] Th. Miller, A. Knoblauch, S. Kalbitzer : Materials Science Forum Vols. **248-249** (1997) 433-438.
- [13] S. Kalbitzer : Appl. Phys. A **79** (2004) 1901-1905.
- [14] John Morgan, John Notte, Raymond Hill, Bill Ward : Microscopy Today, Vol. 14, Number 4 (2006) pp. 24-31.
- [15] John Notte, FHM Faridur Rahman, Shawn McVey, Shida Tan, Richard H. Livengood : Microscopy and Microanalysis **16** (2010) 28-29.
- [16] R. Okawa, Y. Morikawa, S. Nagai, T. Iwata, K. Kajiwara, K. Hata : e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. **9** (2011) 371-374.
- [17] E. W. Müller, S. V. KRISHNASWAMY, S. B. McLANE : Surf. Sci. **23** (1970) 114-115.
- [18] Shukla KAPUR, E. W. Müller : Surf. Sci. **62** (1977) 614-615.
- [19] 宝野 和博, 弘津 禎彦 : 金属ナノ組織解析法, アグネ技術センター (2006) pp.237-244, pp178-179.

- [20] 中村 勝吾 : 表面の物理, 共立出版株式会社 (1982) p40-47, p76-84.
- [21] T. T. Tsong : Atom-Probe Field Ion Microscopy, Cambridge University Press (1990) p.14-16, p.32-37, p.75, p.93-98, p.117-118, p.159-160.
- [22] 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.
- [23] 小林 祐介, 岸本 芳樹, 杉山 安彦, 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) -放出イオン電流のガス圧依存性-, 第 56 回応用物理学関係連合講演会 30p-W-1 (2009) 筑波大学 (2009 年 3 月 30 日).
- [24] 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(Ⅱ) -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 30p-W-2 (2009) 筑波大学 (2009 年 3 月 30 日).
- [25] R. G. Forbes, Gas Field Ionization Sources in “Handbook of Charged Particle Optics”, Ed. by J. Orloff, 2nd ed. (2009) CRC Press (New York), pp.1177-122.
- [26] R.G. Forbes, *Appl. Surf. Sci.* **94/95** (1996) 1-16.
- [27] 岸本 芳樹 : 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2009).
- [28] 森川 由基 : 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2011).
- [29] M. K. Miller : Atom Probe Field Ion Microscopy, Oxford University Press (1996) p.10-18, p.64-65, p.100-101.
- [30] M. Kulakov, I. Luzinov and K. G. Kornev *Langmuir*, 2009, 25 (8), pp 4462–4468.
- [31] S. Fujita, H. Shimoyama : Journal of Vac. Sci. and Tech. B Vol.26 Issue 2 (2008) p738 – 744.
- [32] T. Y. Fu, W. J. Weng, T. T. Tsong : *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7831–7834.

謝辞

本研究の遂行にあたり、熱心なご指導、激励および貴重なご意見を賜った三重大学院工学研究科 畑 浩一 教授、永井 滋一 助教授に深く感謝致します。梶原 和夫 客員教授、岩田 達夫 客員教授には研究において大変貴重なご助言を頂き、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。

本論文作成および実験にご協力、ご助言を頂いた、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社 杉山 安彦 氏、電子設計システム研究室 M2 杉浦 康史 君、前田 達也 君、M1 浅井 貴之 君、伊藤 雅智 君、内田 直志 君、鈴木 優介 君、長井 遼 君、B4 坂井 真也 君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。