

単原子電子源を搭載した 低加速走査型電子顕微鏡

Low Energy Scanning Electron Microscope Mounted with a Single-atom Electron Source

千代田直紀^a, 石川 剛^{a, b}, 趙 福来^{a, c},
米澤 彬^d, 齊藤 秀一^e, 神田 誠^f,
大島 忠平^a

Naoki Chiyoda, Tsuyoshi Ishikawa, Bokurai Cho,
Akira Yonezawa, Hidekazu Saito, Makoto Kanda
and Chuhei Oshima

^a早稲田大学各務記念材料技術研究所

^b現(株)豊田中央研究所

^c現(株)日立ハイテクノロジーズ

^d(株)ホロン

^e(株)アプロ

^f電気化学工業(株)

要 旨 単原子電子源を搭載した低速走査型電子顕微鏡の開発の現状について報告する。新電子銃では放出位置だけでなく、放出方向も正確に調整可能とした。従来の電界放出電子銃に比較して、3桁少ない全放出電流（数 nA）で、通常の SEM 観察ができることを確認した。現存空間分解能の向上が進行中である。

キーワード：ナノ電子源、単原子電子源、電界放出走査型電子顕微鏡、極高真空 SEM

1. はじめに

電子放出に関する知見は古く、白色電球のフィラメントから負の電荷が放出してくるエジソン (Edison) 効果の発見 (1883 年) まで遡ることができる。Richardson がこの熱電子放出現象を利用して電子銃を作り、その後、ポインテッド (日比カソード) 熱電子源が検討された後、電界電子放出現象による高輝度電子源として実用化された。一方、熱電子放出現象に適した材料が検討され、比較的大電流を安定に放出する LaB₆ や Zr-O/W ショットキー電子銃などが広く普及している。一般に、電子源の動作環境は高エネルギー粒子が飛び交っているホットバキュームであり、電子の放出表面はイオン衝撃

に常時さらされている。電子放出現象は表面の変化に敏感で大きな電流変化を生ずるため、加熱処理等によって簡単に修復できる機能が長寿命の電子源面には必要とされている。

1986 年、放出領域を原子 1 個に制限して、電子ビームの空間的可干渉性や輝度を飛躍的に向上させるナノ電子源 (または単原子電子源と呼ばれる) が、Fink によって提案された¹⁾。彼は電界蒸発をつかって、鋭い W 針先端をさらに先鋭化し、原子 3 個で終端した原子構造を作り、その上に、W 原子を 1 個蒸着して単原子終端の針を作製した。やや遅れて Binh らは、高温・高電界条件下の表面拡散 (表面融解法と呼んでいる) によって、W 針先端にナノ突起を製作し²⁾、その先端の単原子からコヒーレントな電子ビームを放出させ、投影電子顕微鏡に適用した。同様に、我々も、残留気体の吸着した W 針先端に負の電界を印加して、電子ビームの放出過程で、先端にナノスケールのナノ突起を成長させ、先端が 1 原子で終端した電子源を製作できることを報告した³⁾。似た現象は 1989 年に遷移金属炭化物上でも既に報告されている⁴⁾。

これらの単原子源から放出してくる電子ビームは、高い輝度や高い空間的可干渉性をもっているが、電子源の寿命や電流安定性、及び製作した電子源の再現性の点で大きな問題を抱えており、現在まで投影電子顕微鏡以外への応用は試みられていなかった。最近、我々は自己修復機能をもつ単原子電子源を新たに提案した⁵⁾。この新しい提案では表面科学分野で良く知られたファセット構造の自発的成長によってできるナノ突起構造を利用する。30 年以前からのファセット構造研究の結果、W 表面上に Pd や Pt などの FCC 金属原子を 1-2 原子層堆積させ、700°C 前後に加熱すると、{211} ファセット面が拡がり、(111) 面では 3 つの等価な {211} を側面にもつ沢山のナノピラミッドが成長することが知られている。針先端のナノ領域の (111) 面に限ると、多くの場合、単独のナノピラミッドが成長する⁵⁾。このナノピラミッドは 3 つの稜線が 1 点で交差する 3 角錐構造をとり、この頂点は単原子で終端する。そして、この先端原子がイオン衝撃等によって取られても、700°C 前後の加熱処理によって、他の FCC 原子が拡散し再び終端する。つまり、先端構造が一部破壊しても複数回の修復が可能となる⁵⁾。その上、この電子源は Pt や Pd などの比較的の不活性な金属で被覆されているために、一度大気に取り出しても、真空に戻し加熱することだけで再動作する“デマンタブル機能”も合わせもっている。図 1 に、ナノピラミッドの模式図とこの先端から放出した電子の放出分布 (電界電子顕微鏡—FEM—パターン) を示す。この“自己修復性”と“デマンタブル機能”は従来の単原子電子源にはない特徴である。ここでは、先端計測分析技術・機器開発事業 (JST) の研究テーマとして 2007-2009 年に推進した、“この新電子源を低速 SEM に搭載した試み”について紹介する。

2. 電子放出方位調整機構つき電子銃

試作した電子銃容器は極高真空対応に仕上げた。ステンレ

^a 〒169-0051 東京都新宿区西早稲田 2-8-26
TEL: 03-5286-3784; FAX: 03-3205-1353
E-mail: coshima@waseda.jp
2010 年 3 月 8 日受付

ス鋼やパーマロイ鋼の部品表面は複合電界研磨施によって鏡面に仕上げ、真空に接する実表面積を下げた。パーマロイ部品は 850°C で水素焼鈍の後、他の電子銃部品と一緒に 350°C で 24 時間真空中で焼き、放出ガスを低減させた。その後装置を組み上げ、真空排気した結果、電子銃動作時で 1×10^{-9} Pa (エキストラクター真空計の読み) の圧力に達し、この圧力は非蒸発ゲッターポンプとノーブルポンプで安定に維持している⁶⁾。

図 1 に示すように、単原子電子源から放出される電子ビームの放出角は ± 1 度 (FWHM) と狭く指向性が高いため、従来の FE 銃の方向調整では精度が十分ではない。このため、電子源位置を高精度で調整する 2 軸 (X, Y) の平行移動の自由度に加え、ほぼ独立に放出方向を調整できる 2 軸 (仰角) の自由度を新たに加えた。図 2 に作製した電子銃と放出方向評価装置の概略を示す。この装置の下部では、電子源先端を中心とした球面状静電ポテンシャルによって、電子は真直

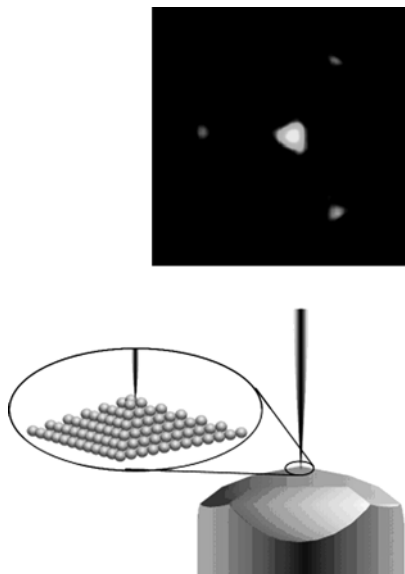


図 1 単原子電子源の模式図と、放出された電子ビームの方位分布 (FEM パターン)。

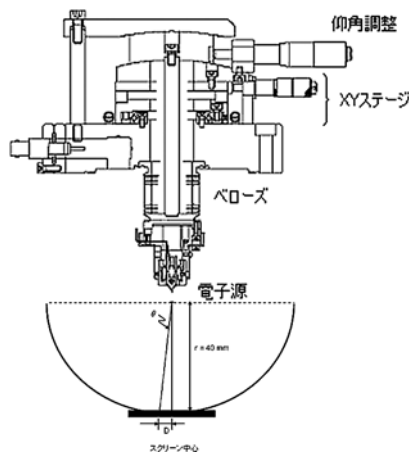


図 2 試作した電子放出方向調整機構。拡大した FEM パターンをみて放出方向が調整でき、位置もほぼ独立に調整可能である。

ぐに加速され、スクリーン上に、軸近傍の放出方位分布 (FEM 像) が拡大されて映しだされる。この FEM 像を見ながら、電子ビームの放出方位を 0.3 度以内に調整した。

電子源位置と方位のずれはレーザー光の反射を利用して計測する。図 3 に軸中心から 5 度ずれた放出角 2 度 (FWHM) に広がった電子ビームの計測例を示す。さらに、この装置で電子源先端が単原子終端したか否かに関する情報も取得する。この操作は SEM 搭載前の、単原子電子源に必須の準備作業である。

電子源先端の状態は幾つかの方法で分かる。電界イオン顕微鏡 (FIM) による先端原子構造の確認が最も直接的であるが、電子のエネルギー分布や放出分布 (FEM) および Fowler-Nordheim (F-N) プロットの変化でも確認できる。このうち F-N プロットは、基本的には電流電圧特性であり、特別な設備なしに、どのような電子銃でも計測でき、非常に簡便な方法である。Fowler-Nordheim 理論に従って、電界放出電流と電圧の 2 乗の比の対数は電圧の逆数の 1 次関数となるが、この直線の傾きや切片は先端の状態によって敏感に変化する。図 4 に、メッキ法によって白金超薄膜で覆われたタングステン針からの F-N プロットの加熱処理ごとの変化の例を示す。図中の数字は複数回の加熱処理 (700°C) 後に



図 3 図 2 の装置で観測された典型的な FEM パターン例。ビーム中心は 5 度、軸方向からずれている。

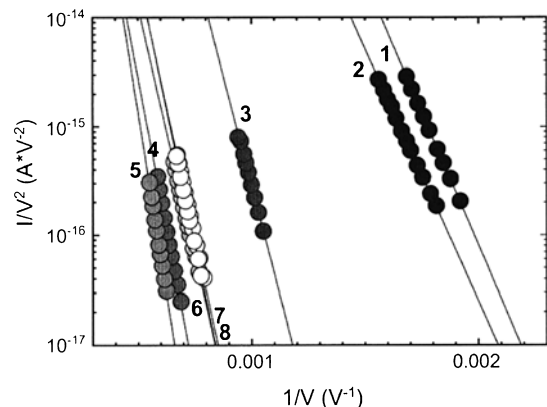


図 4 F-N プロットの温度変化。番号は加熱処理 (700°C) の回数を示す。始めの段階 (1-5) では電流が減少し、中間段階 (6-7) で、逆に増加し、最終段階 8 となり変化しなくなる。

測定したデータの順序を表す。加熱処理の初期 (1-5), 先端の形状が変化し, 放出面積の著しい減少のために, F-N プロット特性は, 左側 (低放出電流側) にシフトするが, やがて, 熱力学的に安定な構造である単原子終端構造状態 (8) になると, 右側 (高放出電流側) に少し戻り変化がとまる⁷⁾。この最終状態 (8) は他の手法によって単原子で終端されていることが確認されている。この操作後, 上部の電子銃を固定した方位調整機構と一体として, そのまま SEM の電子銃容器に設置する。

3. 低速 SEM・電子回折装置

試作した低速走査型電子顕微鏡・透過電子回折装置の概念図を図 5 に示す。電子銃容器内は前述したように動作時に

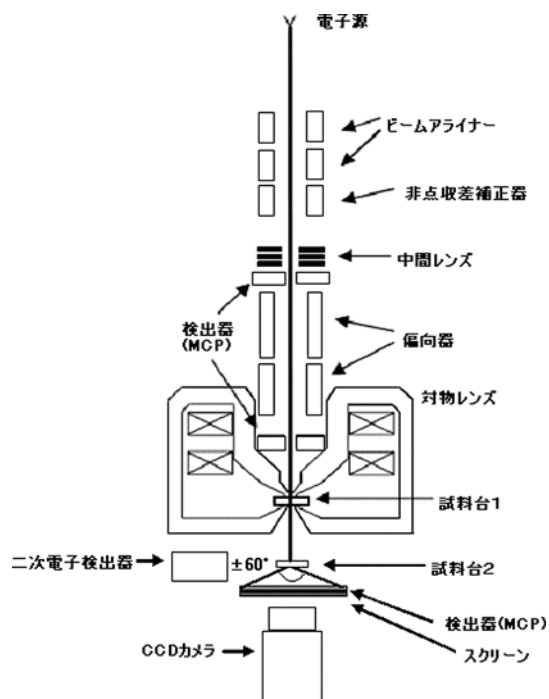


図 5 試作した低速 SEM・電子回折装置。図 2 の電子銃および電子放出方向調整機構が電子光学系上部に接続する。下部に低速電子回折用のグリッド・MCP 検出器が装着されている。

1×10^{-9} Pa の極高真空環境が実現している。電子レンズとしては静電コンデンサーレンズと磁気対物レンズをもち, 試料支持台は 2 箇所にある。対物レンズ内に高空間分解能用が 1 つあり, また対物レンズ下に電子回折用の支持台が配置されている。2 次電子検出器は MCP が対物レンズ上部に 2 箇所, 対物レンズの下にシンチレーション検出器が 1 箇所設置され, また透過電子回折観測用光学系が最下段に装備されている。回折パターン観察用検出器は非弾性散乱電子を除去するためのグリッド 4 枚と 2 枚の MCP およびスクリーンから構成されている。また, 低速電子の回折斑点は広角に広がるために, 軸方向より $\pm 60^\circ$ 内に回折された斑点が観測可能となっており, SEM 機能と併用することで, 試料のナノ領域からの低速電子回折パターンを計測することができる。

図 6 に今回得た SEM 像を示す。試料は我々のグループで作製した単原子層のグラフェン自己保持膜である⁴⁾。実験条件は, 加速電圧 1 kV, 全放出電流 7.8 nA に対し, 対物絞り径 1 mm と $60 \mu\text{m}$ を用いると, 試料電流はそれぞれ 346 pA, 22 pA であった。全放出電流に対するこれらの電流の割合を計算すると, それぞれ 4.4%, 0.3% であり, これは, 通常の FE 電子源の場合よりも数桁高い。

図 7 に単原子層グラフェン膜の透過電子回折像 (加速電

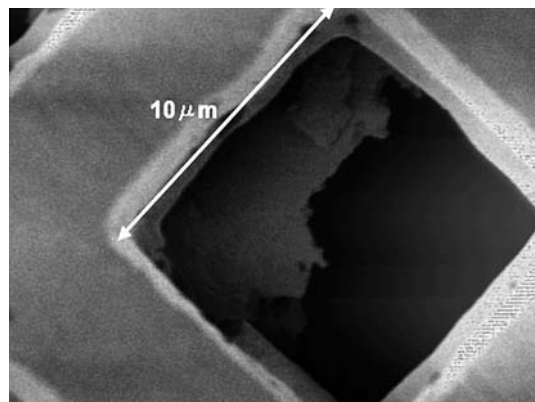


図 6 単原子電子源で観察したグラフェンの SEM 像。単原子層のグラフェンが $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の Au メッシュ上に保持されている。

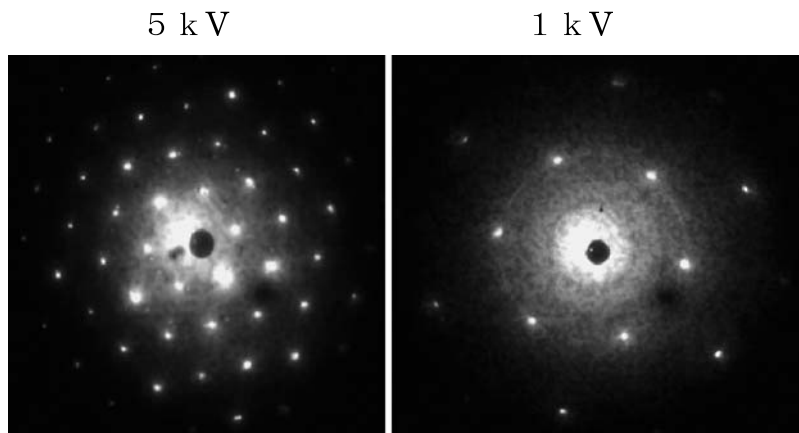


図 7 上記グラフェン膜の透過電子回折像, 加速電圧 5 kV と 1 kV。

圧 5 kV, 1 kV) を示す. 電圧を下げるにつれて, 炭素原子による電子の弾性散乱断面積が増加するために, (00) 斑点に比較した (10) 斑点の相対強度が増加し, またグラフェンに付着した吸着分子によると思われる散漫散乱電子の強度がエネルギーを下げるとともに増加している様子が分かる. グラフェンを支持膜とした軽元素物質 (生体, 有機, ソフトマター) 研究への適用が期待できる.

4. おわりに

今回, 初めて単原子電子源搭載し, 従来の FE 電子銃の全放出電流よりも数桁少ない条件で動作させた. その結果, ショットキー電子銃によるこの SEM の空間分解能 (1.7 nm) の値に近づいている. しかし, 試料電流を増しても, 空間分解能がほとんど向上しない点を見ると, 単原子電子源本来の放出特性 (輝度や空間的可干渉性) を十分に生かしきれておらず, 他の原因によって, 現状の SEM の分解能は決まっていると思われる. 原子 1 個から電子ビームを放出させても, ビーム源が 1 nm の幅で機械的にゆれれば, 実際の放出領域は大幅に拡大し, ビームの輝度は著しく劣化する. 同じことが電気雑音でも起こりうる. これらの原因を 1 つ 1 つ解決することが, SEM の分解能向上には必要である. 本電子源からの高い空間的可干渉性は, SEM よりも透過電子顕微鏡でより有効に生かされるものと期待している.

この研究中, 1 μm 以下の領域の透過低速電子回折パター

ン (図 7) を初めて取得した. 得られた回折パターンは雑音が高くまだ十分ではないが, 現在 SPALEED の電子光学系を使った検出器への交換を進めており, 単独の検出器 (チャンネルトロン) でより高感度で, 均一なパターン計測が可能となり, 大幅な雑音強度の減少した回折像の質の向上が期待される. 近い将来, オーバーサンプリング法との組み合わせでレンズの収差限界を超えた低速電子回折顕微鏡の画像の獲得を期待している.

文 献

- 1) Fink, H.W.: *IBM J. Res. Develop.*, **30**, 460 (1986)
- 2) Binh, V.T. and Garcia, N.: *Ultramicroscopy*, **42-44**, 80 (1992)
- 3) Nagaoka, K., Fujii, H., Matsuda, K., Komaki, M., Oshima, C. and Sakurai, T.: *Applied Surface Sci.*, **182**, 12 (2001)
- 4) Ishizawa, Y., Aoki, S., Oshima, C. and Otani, S.: *J. Phys. D (Appl. Phys.)*, **22**, 1763 (1989)
- 5) 六田英治, 石川 剛, 趙 福来, Kuo, H.S., Hwang, I.W., Tsong, T.T., 大島忠平: 顕微鏡, **42**, 55 (2007)
- 6) 裏田友洋, 石川 剛, 趙 福来, 大島忠平: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **51**, 642 (2008)
- 7) Ishikawa, T., Urata, T., Cho, B., Rokuta, E., Oshima, C., Terui, Y., Saito, H., Yonezawa, A. and Tsong, T.T.: *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 143120 (2007)
- 8) Odahara, G., Ishikawa, T., Otani, S. and Oshima, C.: *e-journal of surface science and nanotechnology*, **7**, 837 (2009)