

次世代集束イオンビーム技術に供する 高輝度電界電離型希ガスイオン源の開発

Development of High-Brightness Field Gas Ion Source for Focused Ion Beam Technology

畑 浩 一

Koichi Hata

三重大学大学院・工学研究科

要 旨 集束イオンビーム (FIB) 技術は、今日のナノテクノロジーを支える要素技術となっている。その一方で、微細加工寸法の縮小化に伴い、Ga イオンによる試料汚染やイオンのエネルギー拡がりに起因して集束特性が制約される問題が顕在化しており、次世代 FIB には液体金属イオン源に替わり、電界電離型希ガスイオン源 (GFIS) の搭載が求められている。本稿では、GFIS のイオンエミッターの開発状況について紹介する。

キーワード：電界電離型イオン源、集束イオンビーム、電界誘起ガスエッチング、タングステン、アルゴン

1. はじめに

液体金属イオン源 (LMIS) は、高輝度・点光源であり多種の金属イオンビームを放出可能なことから、集束イオンビーム (FIB) 装置に搭載され、今日のナノテクノロジーを支える要素技術の一つとなっている。特に Ga は、低融点・低蒸気圧のため LMIS のイオン種に適しており、さらに Si のドーパント元素でもあることから、FIB に最もよく用いられている。しかしながら、スパッタリングによる微細加工機能を重視した FIB では、Ga イオンによる試料汚染や、大きなエネルギー拡がりに起因する色収差で集束特性が制限される問題が顕在化している。今後も FIB には、加工サイズの縮小化への要求は必定であり、また電子顕微鏡の試料作製や 2 次イオン質量分析法による極微量元素分析などの計測・分析分野でのニーズもより一層高まることは想像に難くない。このため、Ga-LMIS に替わり、エネルギー拡がりが狭く試料汚染がない希ガス元素の高輝度イオン源開発は、次世代 FIB にとって急務であり、この候補として電界電離型ガスイオン源 (GFIS) が挙げられている。

GFIS 開発の歴史は、1951 年の Müller による針状金属エ

ミッター先端の原子配列を直接観察できる電界イオン顕微鏡 (FIM) の発明¹⁾ に端を発するが、一般には FIM の高分解能力が目的であり、イオン種としては He, H₂, Ne などの軽元素ガスが主として研究されてきた²⁾。1980 年代に電子技術総合研究所で Ar-GFIS の開発研究がなされたが³⁾、当時のエミッター作製技術および真空技術では、安定かつ長寿命のイオン源開発は困難で、実用化には至らなかった。1980 年後半になり走査型トンネル顕微鏡の性能向上の要求から、Fink による単原子終端された Single-atom tip⁴⁾ や Binh によるナノ突起構造を持った Nano-tip⁵⁾ が作製できるようになり、また 2000 年代初頭には Fu ら⁶⁾ や六田ら⁷⁾ により異種金属の疑似格子整合 (pseudomorphic) を用いて Single-atom tip が簡便に再現性よく作製できる事が示され、エミッター作製技術は現在新たな展開を見せている。しかしながら、これらのエミッターは電界放出型陰極への応用に主眼が置かれており、イオンエミッターへの応用研究は、Kuo ら⁸⁾ によるものなどまだ数例である。2006 年にタングステン 3 量体で終端された W<111> エミッターの GFIS を搭載した He イオン顕微鏡が ALIS 社によって開発されているが⁹⁾、イオン種は He のみであるため、スパッタリングによる微細加工目的には適しておらず、Ar など重希ガスイオン源の開発が待望されている。そこで本稿では、最近我々が開発を進めている重希ガスのための GFIS エミッター開発について紹介する。

2. GFIS エミッター形状の最適化

GFIS で得られるイオンビームの輝度は約 10⁹ A/cm²sr であり¹⁰⁾、LMIS に較べて約 3 桁高いものの、イオン電流値は小さい。GFIS で放出されるイオン電流値は、原料ガス分子がエミッター先端のイオン化領域に単位時間当たり何個供給されるかを表す供給関数 S で決まり、半経験的に次式で与えられる。

$$S = \frac{AP}{2k} \sqrt{\frac{\alpha}{M}} \frac{F}{T} \quad (1)$$

ここで k , α , M , はそれぞれボルツマン定数、ガス分子の分極率および質量であるため、実験的に制御できるのはガス圧力 P 、電界強度 F 、ガス温度 T であるが、これらは原料ガス種が決まれば、その平均自由行程、絶縁破壊電界、および三重点温度により自ずと最適値が存在する。このため供給関数 S を最大にするためには、エミッター形状で決まる幾何学因子 A を大きく取ることが必須となる。この観点から、以下に述べる 2 項目についてエミッター形状の最適化を行った。

2.1 エミッターのシャンク形状

GFIS エミッターは、電界電離に必要な数 10 V/nm の強電界を発生させるために、先端曲率半径が 100 nm 以下の先鋭な針形状に加工される。通常、この加工には電気化学的な電解研磨法が用いられる。本研究では、シャンク (先端に向かって細くなっている部分) および先端の形状制御を念頭に置き、一般的な DC 電解研磨法に加え AC 研磨法についてもエッチング条件を検討した。エミッター母材となる直径 0.127 mm

〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577
TEL & FAX: 059-231-9393
E-mail: hata@elec.mie-u.ac.jp
2011 年 7 月 1 日受付

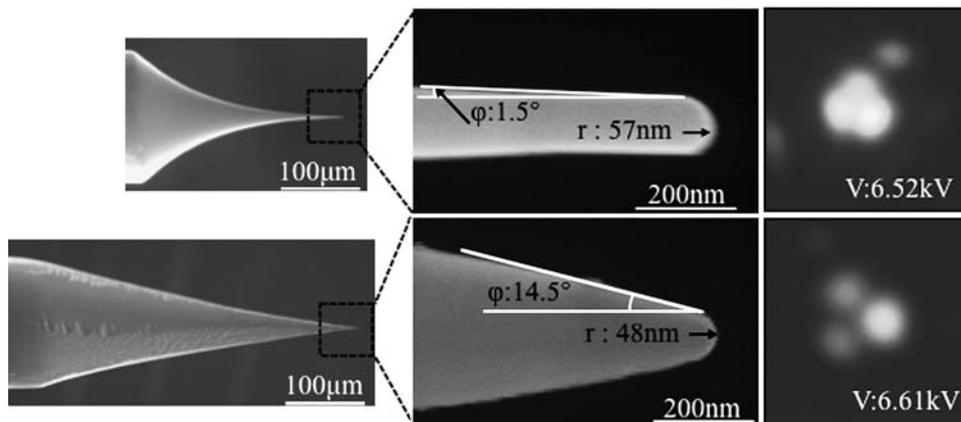


図1 DC (上段) および AC (下段) 電解研磨で作製した W <111> エミッターの SEM 像とその先端の He-FIM 像.

の単結晶 W<111> ワイヤーについて, *conc.*NaOH (5 mol/L) を研磨液に用いた DC および AC 法のエッチング結果を図 1 に示す. DC 研磨 (上段) および AC 研磨 (下段) とともに, ほぼ 50 nm 前後の先端曲率半径を持つエミッターが作製されているが, シャンク形状は両者で大きく異なり, DC 研磨ではカスプ形状で先端でのテーパ角 ϕ は約 1.5° であるのに対し, AC 研磨では直円錐形状で ϕ は 14.5° と大きい. このことから, 研磨モードを変えることで形状制御が行えることが判る. 加工後のエミッターを超高真空中で加熱しながら高電圧を印加して先端 (111) 面を Remolding した後, 電界蒸発法により先端をタングステン 3 量体で終端した時の He-FIM 像を併せて示してある. 両エミッターとも首尾よく 3 量体終端されたナノ構造が形成されていることが判る.

電界電離時のエミッター先端近傍には, 電界によりガス分子が分極して得る運動エネルギーが, 分子の持つ 1 自由度当たりの熱エネルギーを上回る領域, すなわち

$$\alpha F^2 / 2 > kT / 2 \quad (2)$$

を満足するガス分子の捕獲領域¹¹⁾ が存在する. 捕獲領域内に入った分子は脱出できず, 冷却されたエミッターとの衝突を繰り返すことで徐々に熱エネルギーを失いながら電界の勾配に沿って先端部に運ばれ, ある確率でイオン化される. この捕獲領域は, 先端テーパ角が小さいほど大きくなるのが最近の我々の数値計算¹²⁾ で判明しており, また実験結果¹³⁾ ともよく一致する.

図 2 は, 先端曲率半径 59 nm, テーパー角 2° のエミッター 1 と, 45 nm, 4° のエミッター 2 の 3 量体終端された 2 つの試料エミッターについて, Ar 導入圧力に対する Ar イオン電流を測定した結果である. 測定は, 各々のエミッターについて印加電圧を 3 量体の FIM 像の最良像電圧 (BIV) に, またエミッター温度は両者とも 90 K に固定して行われた. 捕獲領域の表面積は先端曲率半径の 2 乗で増加するのに加え, 放出電流のテーパ角依存性は He に比べて分極率の大きい Ar の方が強いため, 導入圧力 0.05 Pa でテーパ角 2° のエミッター 1 で約 50 pA の大きなイオン電流が得られている.

またこの実験結果も, 数値計算とよく一致することが確認されている¹⁴⁾. エミッター 1 で観測されたビーム拡がり角は 1.4° であり, これから見積もられる放射角電流密度 $dI/d\Omega$ は約 0.1 $\mu\text{A}/\text{sr}$ であった. 以上のことから, GFIS エミッターのシャンク形状は, テーパー角の小さなものほど高電流化に適していることがわかる.

2.2 エミッターの先端形状

エミッター先端にナノ構造体を作製し等電位面を湾曲させることで, イオンビームを集束し $dI/d\Omega$ を向上させる提案は, 1980 年代初頭からなされていたが¹⁵⁾, 現在のような原子レベルで構造再現性を持つナノ構造体の作製は困難であった. 電界放出型陰極で現在行われているナノ構造体の作製法としては, 前述の Remolding 法や pseudomorphic 法であるが, これらはいずれも加熱処理を施すことで熱力学的に安定な構造体を作製する方法であり, 最も安定な低指数の結晶面が発達することで, 自ずと稜線を持つ角錐形状のナノ構造体が形成される. このため GFIS エミッターに用いた場合, 印加電圧を増加させると, 稜線上の電界強度が原料ガス分子の電離電界に達した時点で稜線上でもイオン化が生じ, エミッター先端部への原料分子の供給が律速されることを実験的に確認し

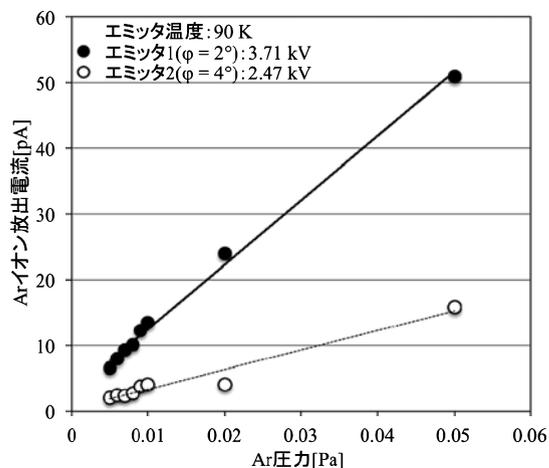


図2 Ar 導入圧力に対する Ar イオン電流の依存性.

ている。そこで我々は、稜線を持たない、すなわち回転対称形状のナノ構造体の作製方法として、エミッターを加熱せず化学的に先端を先鋭化できる電界誘起酸素エッチング法¹⁶⁾を検討している。

Rahman らが提案した電界誘起酸素エッチング法は、He を結像ガスとした FIM 観察中に酸素を導入して行う。酸素の電離電界は He に較べて低いため、FIM 観察されているエミッター先端部には到達できず、電界の弱いシャンク部分にのみ吸着しタングステン酸化物を形成する。タングステン酸化物は蒸発電界が低いため、電界蒸発によりシャンク部分から選択的にエッチングされるのである。Rahman らのエッチング条件は、先端原子を電界蒸発から温存するために、酸素導入圧力および先鋭化に伴い増加する先端電界強度を He の BIF (44 V/nm) で一定になるように逐次制御するものである。これに対して我々は、印加電圧、酸素導入圧力共に固定しておき、エッチング終了直前でこれらを停止することを提案した¹⁷⁾。エッチング条件の違いによるエミッター先端形状の模式図を図 3 に示す。図 (a) の Rahman 方式では、先端の電界強度は W 原子の蒸発電界以下で一定に制御されるため、酸素エッチングがシャンク部から先端に向かって徐々に進行していくが、先端の W 原子は蒸発しない。このため先端曲率半径は減少して先鋭化するものの、エッチング領域の高さ h および幅 w は不変である。印加電圧を固定した我々の方式図 (b) では、エッチング進行と共に先端の電界強度は増大し、やがて W の蒸発電界 (57 V/nm) に達すると先端でも電界蒸発が生じ、最終的に先端電界強度が 57 V/nm、シャンクでの強度が酸化物 WO_x の蒸発電界 (x の値で異なり、現時点では不明) の強度分布となる突起を持った擬宝珠形状に到達する。この形状は一定ではなく、エッチング開始時のエミッター形状および固定する印加電圧の初期条件に依存するが、逆にこの初期条件を変えることで h および w の制御が可能となる利点があると考えられる。

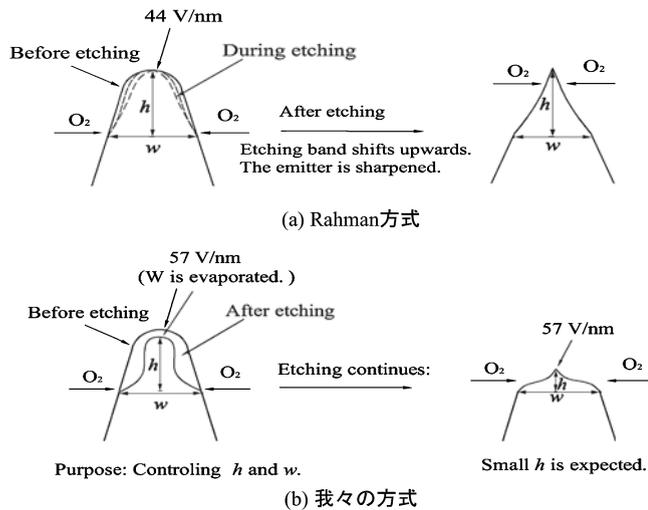


図 3 電界誘起酸素エッチング法のエッチング条件による先端形状の違いを示す模式図。

実際に、我々の条件で酸素エッチングを試みた結果を図 4 に示す。図 (a) は、W<111>エミッターの清浄表面の He-FIM 像であり、印加電圧 10 kV, He 圧力 1.0×10^{-3} Pa, エミッター温度 150 K で撮影されている。印加電圧、He 圧力およびエミッター温度を固定して、酸素を分圧 2×10^{-3} Pa 導入して 11 時間放置した時の FIM 像の経時変化が、図 (b)~(e) である。酸素導入後は、酸素の電界電離領域がシャンク部および先端から離れた位置にあるために FIM 像は霧がかかったようにぼやけるが (図 (b), (c)), エッチングの進行と共に先端 (111) 面を取り囲む領域が徐々に明瞭となり (図 (d)), エッチング開始から 11 時間後に酸素導入を停止した時点で、4 原子層 (図中に各原子層ステップを矢印で示す) から成る円形台地状のナノ構造が作製できた (図 (e))。円形台地外周部に輝点は認められず、さらにその外周部にシャンクの肩に相当する輝点リングが見て取れる。図 (f) は、酸素排気後に電界蒸発でナノ構造先端を 3 量体終端したことを示す FIM 像である。この作製プロセスではエミッターを加熱していないため、低指数面が発達することはない。このため、図 (f) の形状はピラミッドではなく、より回転対称に近い突起構造を持っている。

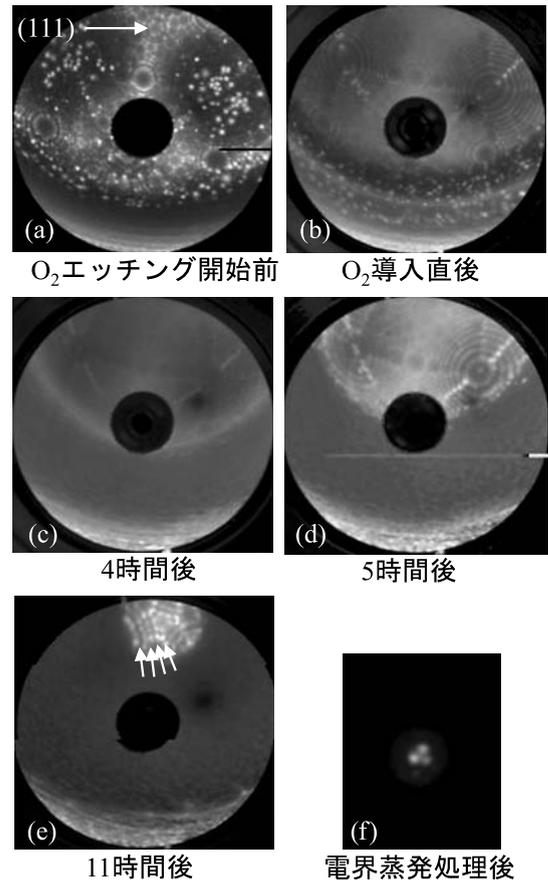


図 4 印加電圧、酸素導入圧力固定での電界誘起酸素エッチング過程 (a~e) と、エッチング終了後に電界蒸発処理により作製されたエミッター先端の 3 量体 (f) を示す FIM 像。エッチング条件: 印加電圧 10 kV, 酸素分圧 2×10^{-3} Pa, エミッター温度 150 K。

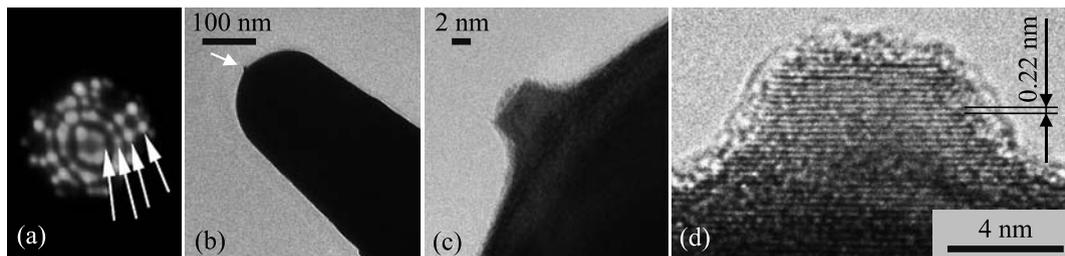


図5 電界誘起酸素エッチング法で作製されたW<110> エミッター先端ナノ構造体のFIM像 (a) とTEM像 (b～d).

電界誘起酸素エッチングによるナノ構造作製法が結晶方位に抛らず適用可能かどうかを検証するため、W<110>エミッターに同様の条件で酸素エッチングを施し、透過型電子顕微鏡 (TEM) により作製されたナノ構造体の高分解能観察を行った。その結果を図5に示す。図(a)は、エッチング終了時のHe-FIM像であり、(110)面の2回対称性を反映して4量体で終端された4原子層から成るナノ構造体が確認できる。これを一旦大気曝露し、TEM試料ホルダーに取り付けた。図(b)は、低倍率でのエミッター先端の陰影像であり、曲率半径が約90 nmの先端中央部に微小な突起構造が確認できる。この微小突起を高倍率で観察したところ、図(c)に示す通り約5 nmの平坦なテラスを持つ高さ約4 nmの構造体であることが判った。図(d)はこの構造体の高分解能像である。格子縞が確認できその面間隔が0.22 nmでW(110)面の面間隔0.224 nmに一致することから、この構造体が酸化物ではなく金属タングステンで形成されていることがわかる。以上の結果から、電界誘起酸素エッチング法により稜線を持たないナノ構造体がタングステンの結晶方位に依存せず作製でき、更に原子分解能を持つFIMでエッチングの進行状況をモニターすることで、原子層数および先端終端形状を再現性良く制御できることが示唆される。

図6に、W<111>エミッターを用いて、従来のRemolding/電界蒸発法 (図(a)) と、電界誘起酸素エッチング法 (図(b)) で作製したタングステン3量体終端構造のFIM像を示す。両図の撮影倍率は等しいため、従来法に較べて酸素エッチング法作製の3量体像が小さいことから、放出されたHeイオ

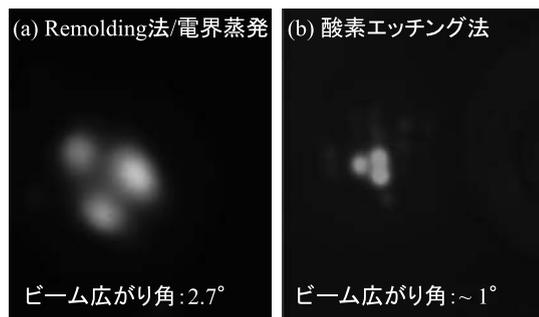


図6 Remolding/電界蒸発法作製 (a) と改良した電界誘起酸素エッチング法 (b) で作製された3量体終端構造のFIM像の比較。

ンビームが良く角度集束されていることが判る。ビーム拡がり角は図(a)で2.7°、図(b)で約1°であり、同一電流値での放射角電流密度は7.3倍の向上が見込まれ、酸素エッチング法がGFIS用エミッター作製に優れた方法であることが判る。

3. おわりに

以上、我々が行っている重希ガス用GFISの開発状況について、高い放射角電流密度を得るためのエミッター作製法を中心に述べた。電界誘起酸素エッチング法により原子レベルで構造制御されたナノ構造体エミッターは、目的のNeおよびArを原料ガスとしてイオン放出特性の評価実験が現在進行中である。実用化には、放出電流値のみならず、電流安定度やエミッター寿命は最重要な特性であり、また高電流放出時におけるイオンのエネルギー分布および価数の評価も必要である。本稿ではこれら諸特性については割愛したが、今後折を見て紹介したいと考えている。

4. 謝 辞

本研究は、平成19～21年度に実施された文部科学省科学技術試験研究委託事業「次世代の電子顕微鏡要素技術の開発」の採択課題「自己整合型四極子収差補正光学システムの開発」の研究成果を基に、平成22年度からJST産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】要素技術プログラムの採択課題「ナノプローブ形成用電界電離型ガスイオン源の開発」として実施中のものである。エミッター先端の高分解能電子顕微鏡像撮影は、名古屋大学大学院工学研究科の齋藤弥八研究室にご協力頂いた。

文 献

- 1) Müller, E.W.: *Z. Physik*, 131, 136 (1951)
- 2) Müller, E.W. and Tsong, T.T.: *Field Ion Microscopy*, American Elsevier Publishing Company, New York, (1969)
- 3) Sato, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L291 (1992)
- 4) Fink, H.M.: *Physica Scripta*, 38, 260 (1988)
- 5) Binh, V.T. and Marien, J.: *Surf. Sci.*, 202, L539 (1988)
- 6) Fu, T.-Y., Nien, L.C. and Tsong, T.T.: *Phys. Rev.*, B64, 113401 (2001)
- 7) Rokuta, E., Itagaki, T., Ishikawa, T., Cho, B.-L., Kuo, H.S., Tsong, T.T. and Oshima, C.: *Appl. Surf. Sci.*, 252, 686 (2006)
- 8) Kuo, H.S., Hwang, I.-S., Fu, T.-Y., Lin, Y.-C., Chang, C.-C. and Tsong, T.T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 8972 (2006)

- 9) Ward, B.W., Notte, J.A. and Economou, N.P.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **24**, 2871 (2006)
- 10) Orloff, J., Utlaut, M. and Swanson, L.: High Resolution Focused Ion Beams, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2003)
- 11) Forbes, R.G.: Gas Field Ion Source, in Orloff, J. (Ed.), Handbook of Charged Particle Optics 2nd ed., CRC Press, New York (2009)
- 12) Sugiyama, Y., Kobayashi, Y., Morikawa, Y., Kajiwara, K. and Hata, K.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28(2)**, C2A83 (2010)
- 13) Kobayashi, Y., Sugiyama, Y., Morikawa, Y., Kajiwara, K. and Hata, K.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28(2)**, C2A90 (2010)
- 14) Sugiyama, Y., Kobayashi, Y., Morikawa, Y., Kajiwara, K. and Hata, K.: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **8**, 174 (2010)
- 15) Hanson, G.R. and Siegel, B.M.: Proc. 28th Int. Field Emission Symp., Oregon Graduate Center, Beaverton, Oregon, 62 (1981)
- 16) Rahman, F., Onoda, J., Imaizumi, K. and Mizuno, S.: *Surf. Sci.*, **602**, 2128 (2008)
- 17) Sugiura, Y., Liu, H., Iwata, T., Nagai, S., Kajiwara, K., Asaka, K., Saito, Y. and Hata, K.: Proc. Int. Symp. On Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, Olympic Parktel, Seoul, 205 (2011)