単原子電子源を搭載した低速 走査型電子顕微鏡の開発

石川 剛¹・米澤 彬²・齋藤秀一³・神田 誠⁴・大島忠平¹¹早稲田大学各務記念材料技術研究所 ☎ 169-0051 東京都新宿区西早稲田 2-8-26²株式会社 ホロン ☎ 359-0011 埼玉県所沢市南永井 1026-1³株式会社 アプコ ☎ 192-0906 東京都八王子市北野町 522-10⁴電気化学工業 株式会社 ☎ 377-8520 群馬県渋川市中村 1135

(2008 年 8 月 29 日受理)

A Low-voltage Scanning Electron Microscope with a Single-atom Electron Source

Tsuyoshi ISHIKAWA¹, Akira YONEZAWA², Hidekazu SAITO³,
Makoto KANDA⁴ and Chuhei OSHIMA¹¹Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University,
2-8-26 Nishi-Waseda, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0051²HOLON Co., Ltd., 1026-1 Minami-nagai, Tokorozawa, Saitama 359-0011³APCO Co., Ltd., 522-10 Kitano, Hachioji, Tokyo 192-0906⁴DENKA Co., 1135 Nakamura, Shibukawa, Gunma 377-8520

(Received August 29, 2008)

A single-atom electron source was applied to a low-voltage scanning electron microscope. We developed a mounting technique of an electron emitter by using X-ray diffraction method, and a mounting stage which enables us the mechanical adjustment of the emitter's tilt angle as well as its XY positions. It was made possible to align the emission direction precise enough for the electron optics of the microscope. In the trial operation, a spatial resolution of 1.7 nm was achieved at an acceleration voltage of 5 kV by using a ZrO/W Schottky electron emitter. At present, the mounting of a single-atom electron source is in progress.

KEYWORDS : single-atom emitter, scanning electron microscope (SEM), brightness, spatial coherence

1. は じ め に

電子はマイナスの電荷を持った荷電粒子であり、X線や中性子と比較して、物質との相互作用が大きい。また1931年のRuskaによる発明以来、多くの先人によって開発されてきた電子顕微鏡の技術により、現在では電子線をナノメートル領域に収束させることは容易である。そのため、電子線はナノメートル領域の物性を探る最も強力なプローブの一つであり、材料科学・物性研究に不

可欠なものとして幅広く利用されている。

電子顕微鏡は、近年の球面収差補正技術¹⁻⁴⁾や、検出器やエネルギーフィルタなど、絶え間のない性能向上が続いている。一方、この電子線を発生させる電子源に注目し、重要な物理量である輝度*を例に、その開発の歴史を振り返ってみると、約1世紀前に熱電子源(輝度: 1×10^5 A/cm²/sr.)が発明され、その半世紀後にはCreweらによって冷陰極電界電子放出型(cold field emission, CFE)電子源(輝度: 1×10^8 A/cm²/sr.)が開発され^{5,6)}、輝度が飛躍的に向上した。さらに、LaB₆⁷⁾やZrO/W⁸⁾といった電子源も開発され、稼動条件の緩和

や全放出電流の増加をもたらし使いやすくなったが、この半世紀の間に実用化された電子源の中で、CFE 電子源の輝度を越えたものはない。この電子源開発の状況は、他のビーム関連技術（例えば電子光学系のレンズや偏向器、エネルギー分析器、検出器等）の性能向上と大きな対照をなしている。

そのような状況の中、約 20 年前に Fink によって⁹⁾、原子一個から電子ビームを放出させる単原子電子源が発明され、その高い輝度、高い可干渉性等の優れた特性が知られていた。その後も、Binh ら^{10,11)}、Nagaoka ら¹²⁾によって異なる作製法の単原子電子源が報告されたが、これらの単原子電子源の電子ビーム機器への応用は著しく制限されていた。その主な要因は、いずれの単原子電子源にも実用電子源に不可欠な二つの機能（自己修復機能とデマウント機能）が欠けていたからである。

動作状態の電子源では、電離したプラスイオンの衝撃に電子源表面がいつもさらされているため、電子源表面は化学組成や原子構造が変化する。その結果、仕事関数の空間分布等が変化し、電子ビームの形状や放出方向、電流密度が大きく変化する。これまでに実用化された電子源では、加熱によってこれらの変化を元の状態に戻すことのできる自己修復機能を有している。また、収差を低減するために電子源は、電子銃の電子光学系の光軸上に高精度に配置する必要がある。このため、電子顕微鏡の電子源は鏡筒外部で製造され、大気中で高い精度で電子銃へ取り付けが行われる。このように、完成した電子源を一旦大気にさらし、他の真空容器に移し替え再び元の特性に戻すことができる性質をデマウント機能という。このデマウント機能も顕微鏡等の実用電子源に必要不可欠な性質である。

2. 実用単原子電子源

最近、我々のグループで、この自己修復機能とデマウント機能をもった単原子電子源の開発に成功した^{13~15)}。この単原子電子源の原型は、1990 年代 Madey らの触媒の研究で見出されたナノメートルサイズのピラミッド構造である。Fig. 1 (a) に示す通り、彼らは、Pd, Pt, Au, Rh, Ir のいずれかの金属を、清浄なタングステン (W) の (111) 面上に 1 原子層程度の厚さ蒸着した後、超高真空中で約 1000 K で加熱すると、その表面は巨視的には (111) 面を保つ一方、微視的には、三つの等価な {211} ファセット面が広がり、Fig. 1 (b) に示すような (211) 三側面からなる無数のナノピラミッドが W 表面を覆い尽くすことを見出した¹⁶⁾。この構造変化の源泉は、ファセットの形成によってもたらされる表面積の増加によるエネルギー増よりも、表面エネルギーの

Fig. 1. (color online). (a) A schematic drawing of faceting of W(111) surface induced by ultrathin Pd films. (b) Top view of a hard-sphere model showing the atomic structures near the top of nano-pyramid. The single atom sits on a pyramid with three {211} facets.

低い {211} ファセット面が広がることで系全体の自由エネルギーが低下する¹⁷⁾ことである。すなわち、このナノピラミッド構造は熱力学的に安定した構造である。また、Fu らは先鋭化した W<111>針先端の (111) 面上に Pd 等の金属を蒸着し、同様なナノピラミッドを針先端に一つだけ作成できることを示し、その原子スケールでの構造や、表面原子の熱拡散運動を詳細に調べた。その結果、頂上原子が占有すべき第二層目 Hollow サイトのポテンシャル井戸の障壁が約 2.8 eV と高い値であることを確認し、単原子終端構造をとることが、このナノピラミッドの属性であることを明らかにした^{18,19)}。

この手法を用いて作製される単原子電子源は、Fig. 2 で示す構造をとり、この構造が熱力学的平衡状態であるという特徴が、従来の単原子電子源^{9~12)}とまったく異なる点である。この特徴を反映して、ピラミッド頂上の終端原子が化学エッチング、イオン衝撃、電界等で除去された場合でも、貴金属の表面拡散によって単原子を再度先端に配置できる自己修復機能を有している。また、大気曝露等による酸化で先端の原子構造が乱されても、真空中で加熱処理を行うだけで、再び初期の電子源特性へ戻すことが可能な特性（デマウント機能）を有していることも確認しており^{14,15)}、実用的な単原子電子源である。

この単原子電子源から放出したビームは指向性が高く（ビームの開き角が約 $\pm 1^\circ$ ）、輝度は従来の CFE 電子源と比べ二桁ほど向上し、加速電圧 2 kV の時 1×10^{10} A/

Fig. 2. Schematic diagram of the apex of the novel single-atom source: The ball model of the pyramidal structure at the tip apex is shown. Three sides of the pyramid correspond to three {211} facets.

cm^2/sr となる¹⁴⁾。また、理想的な点光源であることを反映して、従来の電子源と比較し空間的な可干渉性が向上することを確認した²⁰⁾。高い輝度は、走査型電子顕微鏡において、低加速領域でも高い分解能を保ったまま S/N 比の高い観察を可能にする。また可干渉性の向上によって、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) では、高周波領域まで良好な位相コントラスト伝達関数を持つことになり、空間分解能の向上に寄与すると期待されている。

3. 単原子電子源の電子顕微鏡への適用

以上の優れた特性を有する、単原子電子源を電子顕微鏡の電子銃に適用すれば、分解能等の性能が向上する。現在、単原子電子源を搭載した電子顕微鏡の開発が進行中である。ここでは、電子顕微鏡へ単原子電子源を搭載し、その高い性能を十分に生かすために必要となる技術について説明する。

3.1 電子源高精度取付け技術・調整機構

単原子電子源を電子顕微鏡に搭載する前段階として、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 用に設計した電子銃へ単原子電子源を搭載し予備的な実験を行った。電子銃下部の SEM の電子光学系 (レンズ等) を想定した位置に、ファラデーカップを配置し SEM で使用するプローブ電流に相当する電流を測定した。その結果、全放出電流量に対して約 80% のビーム電流が電子光学系の下に配置したファラデーカップに到達した²¹⁾。この値は従来の ZrO/W 電子源や、CFE 電子源を用いた電子銃と比較して桁違いに (2~3 桁) 高い効率であり、本電子源の持つ高い指向性を反映した結果である。

一方、この電子銃を用いた実験によって、実用化に向けて新たな課題が認識された。電子顕微鏡では、収差を小さくするために電子ビームの放出方向および位置を、

Fig. 3. (color online). Schematic diagram showing the relationship between optical axis and electron beam form a conventional emitter (a), and from a single-atom emitter (b).

レンズ等の電子光学系の光軸と一致させる必要がある。ZrO/W 電子源や CFE 電子源などの従来型の電子源は、Fig. 3 (a) に示すようにビームは広い方向に放出されるため、取付け時に多少のずれがあった場合でも、電子銃の機械的な調整機構を利用して、比較的容易にその一部を光軸に一致させることができる。そのため電子源の取付けに高い精度は要求されなかった。一方、単原子電子源の場合は Fig. 3 (b) に示すとおり電子ビームの開き角は $\pm 1^\circ$ と非常に指向性が高いため、ビームの最大輝度方向を光軸に一致させるためには、X 軸、Y 軸、仰角 (tilt) の全ての方向に対して正確に調整を行う必要がある。しかし、従来型の機械的な軸調整機構では、それぞれを独立に調整することができずビームの最大輝度方向を正確に光軸に合せることは困難であった。単原子電子源の優れた性能を十分に引き出すためには、電子源の取付け方向精度の向上と、電子銃の機械的軸調整機構の改良が必要となる。

電子源の取付け精度を向上させるために、X 線回折の手法を用いた取付けを行った。本研究で使用する単原子電子源は、その形成原理から電子ビームの放出方向は母材となる単結晶 W の $\langle 111 \rangle$ 方向に厳密に一致するので、母材の $\langle 111 \rangle$ 方向を基準として、電子銃等の光学系に正確に取付けを行えば光軸に対して正確に調整を行ったことになる。そのために、Fig. 4 (a) に示すような反射型のラウエカメラを用い、単結晶 W $\langle 111 \rangle$ 線の $\langle 111 \rangle$ 方向を確認しながら、電子源を固定している基台の基準面に対して高精度な取付けを行う。さらに、高精度な取付けで除去し切れなかった、わずかなずれの修正は、Fig. 4 (b) に示した新たに製作した、X 軸、Y 軸、仰角 (tilt) の 3 軸を独立に調整することが可能な電子銃を用いて行う。これらの技術の検証を行うため、Fig. 4 (c) に示した放出方向測定装置を用いて、電子銃に取付けた電子源

Fig. 4. (a) Schematic diagram showing a mounting technique of an electron emitter by using X-ray diffraction method. (b) Schematic drawing of an electron gun with adjusting elements of X, Y axis and tilt angle. (c) Schematic diagram showing the principle of measuring the electron emission direction. (d) A picture of the emission direction measurement system.

Fig. 5. (a) Emission pattern of a single-atom tip attached by a conventional method. It shows that the $\langle 111 \rangle$ direction of the emitter is tilted by an angle of 2.3 degree with respect to the optical axis. (b) Emission pattern of a single-atom tip attached by using X-ray diffraction. It shows that the $\langle 111 \rangle$ direction of the emitter is tilted by an angle of 0.89 degree with respect to the optical axis. (c) Emission pattern after fixing the rest of the misalignment.

から実際に電子ビームを放出させて放出方向の計測を行った。放出方向は、Fig. 4 (d) に示すように電子ビームを一定距離走行させ、スクリーン上での中心位置からのずれを計測して求めた。

放出方向計測装置内で単原子電子源を形成し、放出方向の計測を行った結果を Fig. 5 に示す（白い部分が電子ビームの強度が強い位置に対応している。放出パターンの最大輝度の位置が $\langle 111 \rangle$ 方向に対応する。中央の暗い

円の領域は、プローブホールであり、蛍光体がない領域である)。X線回折による方位調整法を適用せずに従来法で取付けを行った場合は、Fig. 5 (a) に示す通り〈111〉方向は中心軸に対して 2.3° ずれていた。一方、X線回折を用いて高い精度で取付けを行った電子源では、Fig. 5 (b) に示すように〈111〉方向の中心からのずれは 0.89° に抑えられている。残った中心軸からのずれは、電子銃の軸調整機構を使用して Fig. 5 (c) に示す通り補正できることを確認した。

3.2 ノイズの低減

SEMの分解能はそのビーム径だけでなくS/N比にも依存する。ノイズは、電子源の放出電流の安定性に起因するものなど、様々な要因が存在する。例えば、動作状態の電子源では、前述したように電離したプラスイオンの衝撃に電子源表面がいつもさらされている (Fig. 6)。このイオン衝撃によって電子源表面の原子構造や仕事関数の空間分布等が変化し、放出電流の時間的変動や空間的変動を生み出す²²⁾。これは一定の電子ビーム放出を理想とする電子源にとって好ましくなく、ノイズの原因となる。さらに、単原子電子源のようにナノ領域からの電界電子放出では、放射領域が狭いためイオン衝撃による破壊の確率が下がる一方、その狭い放出領域が一旦破壊されれば電子源動作を維持するうえで致命的な打撃となる場合がある。この確率を減少させ安定した電子放出および、長寿命化を実現するためには、真空度を上げて(圧力を下げて)脱離分子や脱離イオンの発生を抑制すればよく、各電極表面、容器内壁表面からの放出気体できるだけ少なくすることが必要である。

また別のノイズの要因として、特に低速の電子線に対しては、地磁気等の外部の擾乱磁場があげられる。そのため電子顕微鏡の高分解能化には、これらを抑制するた

Fig. 6. Schematic diagram showing severe conditions of environment near an electron sources under operation in an electron gun.

めの磁気シールドが必要となる。多くの極高真空容器は加工技術の確立したステンレス鋼やアルミ合金を採用するため、電子顕微鏡用途には磁気シールドとして更に高透磁率金属で覆う必要がある。真空内部を高透磁率金属で覆うことは、真空排気上のコンダクタンスを低下させ、また真空内部の部品数を増加させ放出気体増加の要因となり、稼働圧力を低くしたい場合には非常に不利である。これを解決するため我々は、高透磁率材料のパーマロイを使用し顕微鏡本体をおさめる真空槽の製作を行った。

軟磁性合金のPC パーマロイ (Ni+Co 70~80%, Fe 20~30%, Mo 4%, C<0.08%, Mn<0.5%) は初透磁率 ($\mu_i = 60,000$) が大きく、保磁力 ($H_c = 1.2 \text{ A/m}$) が極めて小さいので、電磁シールド材として最適である。電子顕微鏡の電子銃・鏡筒をおさめる真空槽は、パーマロイ金属ブロックから容器を削りだし ICF フランジを加工し、容器内壁や電子銃部品表面は電解複合研磨²³⁾で鏡面

Fig. 7. (color online). (a) Schematic diagram of the low-voltage scanning electron microscope. (b) Schematic diagram of vacuum evacuation system used in this experiment.

Fig. 8. An evacuation process curve of the permalloy chamber. These chambers include electrodes of electron optics used SEM.

化処理を施し、容器の実際の表面積を減少させた。パーマロイの真空槽は850℃で水素焼鈍を行い、その後、電子銃や鏡筒の電極等と一緒に350℃、24時間真空炉(1×10^{-3} Pa)で焼きだし、壁材からの放出ガスの絶対量を低減させた。

組み上げた低速電子顕微鏡の概略図をFig. 7 (a)に、また真空排気系統図をFig. 7 (b)に示す。電子銃室およびDEF室の排気は、直列に接続された2台のターボ分子ポンプと油回転ポンプで行った。Fig. 8に一回目の排気の様子を示した。圧力計測は、電子銃室の電子源近傍に配置したエクストラクターゲージ**を用いて行った。真空排気後容器全体を150℃で約60時間のベーキングを行い、その後、極高真空領域で残留ガスの多くを占める水素に対して大きい排気速度を有する、非蒸発型ゲッター (Non Evaporable Getter, NEG) ポンプ***を1時間450℃に維持し活性化を行い、NEGポンプを動作させた。最終的に電子銃室はノーブルポンプとNEGポンプのみで排気し、最終到達圧力が 1×10^{-9} Paとなり、磁気遮蔽と極高真空の両立ができ、パーマロイ材料が極高真空容器材料として問題はないことが確認された。

4. 低速走査型電子顕微鏡

単原子電子源から放出される電子ビームの輝度は、従来のCFE電子源と比較して二桁以上向上し低加速領域でも十分に高い輝度を実現している。電子顕微鏡へ適用すれば、低加速領域においても高い分解能を保ったままS/N比の高い観察が可能になる。また、低速化によって軽元素に対する散乱断面積の増加や、電子線損傷の低下をもたらし、軽元素等で構成されるソフトマテリアル等でもS/N比の高い観察が可能となる。

Fig. 9. High-resolution SEM images of a gold on carbon sample (at Vac = 5 kV). Field of view: (a) 1340 nm × 1000 nm. (b) 338 nm × 254 nm.

今回製作した単原子電子源が搭載可能な走査型低速電子顕微鏡の概略図をFig. 7 (a)に示す。加速電圧5 kV以下での動作が可能である。また、インレンスタイプのSEMとし高分解能化を図った。単原子電子源を適用する前段階として、ZrO/W電子源を用いてSEMの評価を行った。本顕微鏡の最高加速電圧である、5 kVの入射電子でカーボン上の金蒸着試料を観察した結果をFig. 9に示す。分解能の評価を行った結果、分解能1.7 nmの達成を確認した。

5. 終わりに

電子顕微鏡への適用が可能な、実用性に優れた新たな単原子電子源を紹介した。この電子源の優れた性能を十分に生かすために、X線回折を用いた電子源の高精度な取付け方や、X軸、Y軸、仰角それぞれが独立に調整可能な電子銃を開発した。両技術を適用すれば、光軸に対して単原子電子源を十分正確に調整が可能であることを確認できた。現在、後半で紹介した低速電子顕微鏡へ、単原子電子源を搭載する実験が進行中で、SEMの更なる分解能の向上(1 nm以下)を期待している。

謝 辞

本研究は、科学技術振興機構(JST)先端計測分析技術・機器開発事業(要素技術プログラム「単原子実用電子源の開発」)の助成を受けたものである。

用語解説

*輝度：電子線の輝度の場合、単位立体角1 sr (sr, ステラジアン：立体角の単位。全球は 4π ステラジアン、半球は 2π ステラジアンに対応する。)当りの電流密度で定義され、単位はA/cm²/srとなる。電子の放出領域(面積)が小さく、電子ビームの放出開き角が小さい場合に、高い輝度を実現される。

**エクストラクターゲージ：電離真空計の一種。同じ電離真空計の一種であるBayard-Alpert (B-A) ゲージでは、グリッド電極で発生した軟X線によるコレクタ電

極での光電効果や、グリッド電極に吸着しているガス分子が電子衝撃によって中性粒子およびイオンとなって放出するため、 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ Pa 程度の圧力が測定下限である。エクストラクターゲージではこの二つの点を改良（コレクタ電極の配置とリフレクタ電極の追加）し、 10^{-10} Pa 台を安定して測定できる。

***NEG ポンプ：ジルコニウム (Zr) バナジウム (V) 等の金属の焼結体を利用した、吸着（ゲッター）ポンプの一種である。水素に対して大きな排気速度を有しており、極高真空領域の排気に利用される。

文 献

- 1) H. Rose : *Optik* **33**, 1 (1971).
- 2) H. Rose : *Optik* **85**, 19 (1990).
- 3) M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius and K. Urban : *Nature* **392**, 768 (1998).
- 4) P.E. Batson, N. Dellby and O.L. Krivanek : *Nature* **418**, 617 (2002).
- 5) A.V. Crewe, D.N. Eggenberger, J. Wall and L.M. Welter : *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 576 (1968).
- 6) A.V. Crewe, J. Wall and L.M. Welter : *J. Appl. Phys.* **39**, 5861 (1968).
- 7) A.N. Broers : *J. Appl. Phys.* **38**, 1991 (1967).
- 8) L.W. Swanson and L.C. Crouser : *J. Appl. Phys.* **40**, 4741 (1969).
- 9) H. -W. Fink : *IBM Journal of Research and Development* **30**, 460 (1986).
- 10) V.T. Binh and N. Garcia : *Ultramicroscopy* **42-44**, 80 (1992).
- 11) V.T. Binh, S.T. Purcell, N. Garcia and J. Doglioni : *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2527 (1992).
- 12) K. Nagaoka, H. Fujii, K. Matsuda, M. Komaki, Y. Murata, C. Oshima and T. Sakurai : *Appl. Surf. Sci.* **182**, 12 (2001).
- 13) E. Rokuta, T. Itagaki, D. Miura, T. Moriyama, T. Ishikawa, B.-L. Cho, T.Y. Fu, T.T. Tsong and C. Oshima : *Appl. Surf. Sci.* **251**, 205 (2005).
- 14) C. Oshima, E. Rokuta, T. Itagaki, T. Ishikawa, B. Cho, H.S. Kuo, I.S. Hwang and T.T. Tsong : *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 412 (2005).
- 15) E. Rokuta, T. Itagaki, T. Ishikawa, B.-L. Cho, H.S. Kuo, T.T. Tsong and C. Oshima : *Appl. Surf. Sci.* **252**, 3686 (2006).
- 16) T.E. Madey, J. Guan, C.-Z. Dong and S.M. Shivaprasad : *Surf. Sci.* **287/288**, 826 (1993).
- 17) J.G. Che, C.T. Chan, C.H. Kuo and T.C. Leung : *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4230 (1997).
- 18) T.-Y. Fu, L.-C. Cheng, C.H. Nien and T.T. Tsong : *Phys. Rev.* **B64**, 113401 (2001).
- 19) T.-Y. Fu, L.-C. Cheng and T.T. Tsong : *J. Vac. Sci. Technol.* **A20**, 897 (2002).
- 20) T. Ishikawa, B. Cho, E. Rokuta and C. Oshima : *Applied Physics Express* **1**, 077001 (2008).
- 21) T. Ishikawa, T. Urata, B. Cho, E. Rokuta, C. Oshima, Y. Terui, H. Saito, A. Yonezawa and T.T. Tsong : *Appl. Phys. Lett.* **90**, 143120 (2007).
- 22) H. Todokoro, N. Saitou and S. Yamamoto : *J. J. Appl. Phys.* **21**, 1513 (1982).
- 23) Ultra Finish Technology Co., Ltd. : <http://www.uft.co.jp/>