ショットキー型熱電界電子源 Zr/O/W の表面分析[†]

松永 宗一郎・片桐 創一

(株)日立製作所 中央研究所 ☎ 185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

(2015 年 2 月 4 日受付；2015 年 3 月 3 日掲載決定)

Surface Analysis of Zr/O/W Schottky Emitter

Soichiro MATSUNAGA and Souichi KATAGIRI

Central Research Laboratory Hitachi Ltd., 1-280 Higashi-koigakubo, Kokubunji, Tokyo 185-8601

(Received February 4, 2015 ; Accepted March 3, 2015)

Zr/O/W Schottky emitter surface was investigated by using surface analytical techniques. We improved RHEED equipment by installing a heating stage and a micro-imaging system, and surface periodicity on the Zr/O/W(100) and (110) of a Schottky emitter tip have been directly measured. Reversible structural change from $c(2 \times 4) + c(4 \times 2)$ to $p(1 \times 1)$ has been observed only in (100) surface. We also measured initial velocity of the secondary ions by using specialized TOF-SIMS and investigated generation sites of Zr, W, and their oxides. A structural model of a Zr/O/W surface was proposed that Zr atoms are adsorbed on O atoms in W-O layers formed on the W single crystal.

KEYWORDS : Schottky emitter, Zr/O/W, zirconia, RHEED, TOF-SIMS

1. は じ め に

電子顕微鏡をはじめとする電子線照装置は近年のナノテクノロジーを支える基盤装置であり¹⁾、学術研究のみならず産業応用にも広く用いられている。これらの装置性能は電子照射系の最上流に位置する電子源の性能に依存する。そのため、冷陰極電界放出電子源 (Cold Field emitter: CFE)^{2~4)}、熱電子源⁵⁾、ショットキー型熱電界電子源 (Schottky emitter: SE)^{6,7)}などが用途に応じ使用されている。各電子源から発せられる電子線の主な特徴は、CFE は輝度が高く、単色であること、熱電子源は安定に大電流を得られること、SE はこれらの性能を高いレベルで両立することなどがある。SE は Fig. 1 に示すように先端を電解研磨したタングステン (W) のチップ表面をジルコニウム酸化物 (Zr, O) で被覆した構造が 1970 年代に Swanson らによって開発され^{8,9)}、現在もこの材料が使われて続けている。1800 K 程度に加熱すると Zr と O が W の表面を熱拡散し、被覆する。チップ

先端には (001), (110), (211), 面方位の定義できない曲面が現れるが、Zr, O の被覆により (001) 面の仕事関数が選択的に 4.7 eV から 2.8 eV まで低下し^{6~10)}、引出電極によって生じる電界がチップ先端に集中することでこの低仕事関数面から電子が引き出される¹¹⁾。しかし、この選択的仕事関数低下メカニズムは不明な点も多い。その主な理由は、実際の電子源先端は直径 1 μm 程度の極小領域であり、さらに動作温度である 1800 K もの高温状態分析が困難であったためである。

Fig. 1. (color online). (a) Schematic of Schottky emitter tip, (b) Schematic of crystal structures of the emitter tip apex. (From Ref. 12, with permission)

[†] 第 34 回表面科学学術講演会 (2014 年 11 月 6 日~8 日) にて発表

E-mail : soichiro.matsunaga.vs@hitachi.com

1990年代に志水ら¹³⁻¹⁵⁾、佐藤ら^{16, 17)}によって Reflective high-energy electron diffraction (RHEED) や Low energy electron diffraction (LEED) を用いて、よく規定された単結晶 W(001) を基板とし、Zr を蒸着した後、酸化処理された表面の周期構造の研究が行われた。彼らは 1000 K ~ 1400 K の間で $c(4 \times 2) + c(2 \times 4)$ 超構造が $p(1 \times 1)$ に相転移し¹³⁻¹⁶⁾、この転移と同時に仕事関数が低下することを報告した^{14, 15)}。現在期待されていることは、この仕事関数低下メカニズムを解明するために、実際の電子源表面を直接分析し単結晶基板が電子源表面の現象を再現していることの妥当性を示すこと、Zr, O, W 間の結合状態を調べその構造を明らかにすること、電子源表面に現れる (100), (110), (211) 面のうち (100) 面の仕事関数のみが選択的に低下する要因を調べるなどがある¹⁸⁻²¹⁾。

そこで本報告では、以下2点に関する研究結果を紹介する。初めに、RHEED 装置を改良することで、動作温度状態にある実際のショットキー電子源表面を直接観察した。次に、Auger electron spectroscopy (AES) と Time of flight-secondary ion mass spectroscopy (TOF-SIMS) を用い Zr/O/W (100), (110), (211) のそれぞれの表面における Zr, O, W の結合状態を調べた。TOF-SIMS では二次イオン化初期速度に注目することで各イオンの発生サイトについて考察した。これらの結果に基づき、電子源表面の構造モデルを提案する。

2. 実験方法

2.1 測定試料

測定には2種類の Zr/O/W 試料を用いた。一つは実際のショットキー電子源（以下チップ）であり、もう一つは板状単結晶（以下板状試料）である。実験ではどちらの試料も 1700 K まで加熱し、温度はパイロメーター (Keller HCW GmbH, Germany) を用いて測定した。チップは RHEED 測定に用い、実際の電子源動作時と同じように ZrO₂ から熱拡散させることで Zr/O/W 表面を作製した。チップの作製に関する詳細は既報に記す²²⁾。測定した面は Fig. 1 (b) に示される電子源側面の (100) と (110) 面である。一般的な電子線照射装置では先端の (001) 面から放出される電子線を用いるが、bcc 構造を持つ W では (001) 面はこの面と直交した面（たとえば (100) 面）と等価であり、実際にこれらの面からも電子放出が起こる。そのため、測定面は側面の (100) 面とした。この面と比較するため、電子放出が起こらないつまりは仕事関数が低下しない面として (110) 面も測定した。板状試料 (Mateck GmbH, Germany) は AES と TOF-SIMS 分析に用い、試料の調整はチップと同じく焼結

Fig. 2. A schematic of improved RHEED equipment for tip.

ZrO₂ からの加熱拡散により行った。試料サイズは 17 (長さ) × 1 (幅) × 0.3 (厚さ) mm であり、試料の端 5 mm の位置に ZrO₂ が焼結してある。試料のラフネスは 0.03 μm 以下であり、面方位精度は 0.1° 以内である。

2.2 RHEED

本研究では高温に加熱したチップの回折パターンを直接測定するため、Fig. 2 に示す2点の改良を行った。まずは加熱用電流をチップに通電するためのサンプルホルダーを作製した。次に電子ビームを 20 nm まで収束するための電磁レンズと可視化をするための電子ビーム偏向走査コイルとマルチチャネルプレートを設置する²³⁾ことで、チップ先端の走査電子顕微鏡像を取得し、サブマイクロメートルの領域しか持たないチップ先端にビームを的確に照射できるようにした。(100)面と(110)面を測定したときのビームの入射方向はそれぞれ $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ と $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ であり、20 keV に加速した電子を 4° で入射した。また、チップの設置角度を正確に決めるために、チップを2軸に精密回転可能な機構を導入した。また、加熱したチップからは強い熱放射が起こるため、蛍光板で検出した RHEED パターンはこの光に埋もれてしまう。そこで画像処理技術を用いて、熱放射によるバックグラウンドを差し引くことで加熱チップからの RHEED パターンを取得した。

2.3 AES

板状試料を PHI670 Auger Nano probe (Perkin Elmer Inc.) を用いて測定した。一次電子の加速は 10 keV、電流量は 10 nA、測定時間は 40 msec で測定を行った。必要な S/N 比を確保するため 20 回の積算を行った。

2.4 TOF-SIMS

板状試料を TOFLAS-3000 (Pascal Co., Ltd., Japan) を用いて測定した。一般的な TOF では高い質量数分解能を達成するためにイオン化の初期速度を相殺、もしくは実質的に無効化できる光学系を構築する²⁴⁾。しかし、本測定では初期速度を含んだ飛行時間データを取得し、そこから初期速度を抽出することでイオン化の初期速度について議論を行った。もし二次イオンが初期速度を持てば、飛行時間は想定されるよりも短くなるため、TOF-

Fig. 3. Schematic of shift and broadening of TOF (m/z) spectra caused by the initial velocity and its distribution of secondary ions. (From Ref. 12, with permission)

SIMS のスペクトルは低質量数側にシフトする。また初期速度が分布を持てば、スペクトルのピークはブロードになる。イオン化時の初期速度によるピークのシフトとブロード化の概念図を Fig. 3 に示す。シフトとブロードニングの大きさは TOF 装置の寸法および二次イオンの加速電圧に依存する。初期速度に関する詳細な議論は結果と考察の項で行う。

スパッタに用いる一次粒子ビームは 3 kV に加速した Ne 原子を用いた。ビームによる照射ダメージを抑えた Static 条件で測定を行うため、粒子ビーム径は 3 mm、ビーム量は 4 pA とした。この条件において一回の測定でスパッタされる表面原子の割合は 10^{-9} 台と見積もられ、十分に Static な条件とみなせる。本報告で示す TOF-SIMS スペクトルでは飛行時間を質量電荷比 (m/z) に換算してある^{25,26)}。換算には表面コンタミである H^+ , CH_3^+ , $C_3H_x^+$ ($x=3, 5, 7$) のピークを用い、それぞれの m/z は 1.01, 15.02, 39.02, 41.04, 43.06 である。

3. 結果と考察

3.1 実電子源における RHEED 測定結果

Fig. 4 (a) に室温のチップ (100) 面から得られた RHEED パターンを示す。強いスポットは 0 次および 1 次のラウエゾーン上のスポットであり、これらの間に三つのゾーンが観測される。これは W(100) より長周期の超構造が形成されていることを示しており、このパターンを詳細に解析すると $c(4 \times 2) + c(2 \times 4)$ のダブルドメイン構造をしていることがわかった。また Fig. 4 (b) に (a) の 0 次ラウエゾーンを拡大したパターンを示す。白矢印は W(100) の格子からの回折スポットであり、黒矢印は超構造からの回折スポットである。この状態で試料を加熱し、1700 K で得られたパターンを Fig. 4 (c) に示す。超構造からのスポットが消えており、 $p(1 \times 1)$ 構造に転移したことがわかる。この構造転移は既報の W(100) 単結晶試料に Zr を蒸着し酸化調整した試料でも報告されている^{14, 15, 27)}。このことから、チップ試料であ

Fig. 4. RHEED patterns from (100) on actual SE tip (a) Zr/O/W(100) at room temperature, (b) Zoom up image of (A) in Zero order Laue zone, and (c) After heated up to 1700 K. (From Ref. 12, with permission)

Fig. 5. RHEED patterns from (110) on actual SE tip (a) Zr/O/W(110) at room temperature, (b) Zoom up image of (A) in Zero order Laue zone, and (c) After heated up to 1700 K. (From Ref. 12, with permission)

る Zr, O を熱拡散で被覆した W と Zr を蒸着酸化することで調整した W 板状試料とで同じ現象が起こっていることが示され、板状試料をチップの模擬試料として用いることが妥当であると結論できる。

Fig. 5 (a) に室温のチップ (110) 面から得られた RHEED パターンを示す。0 次および 1 次のスポットしか観測されず、Zr/O/W(110) では $p(1 \times 1)$ 構造が形成されているといえる。Fig. 5 (b) に (a) の 0 次ラウエゾーンを拡大したパターン、Fig. 5 (c) に 1700 K に加熱したときのパターンを示す。すべての温度で $p(1 \times 1)$ 構造が保たれていることがわかる。これらの RHEED 測定結果と電子放出の事実から、Zr/O/W(100) 面では $p(1 \times 1)$ 構造への転移が仕事関数の低下と同時に起こっているが、(110) 面では $p(1 \times 1)$ 構造を取っていても仕事関数の低下が起こっていないことがわかる。この結果は、周期構造や表面被覆率から単純に仕事関数低下について議論することはできないことを意味している。

3.2 Zr/O/W(001), (110), (211) の AES 測定結果

Fig. 6 (a) にジルコニアを焼結、拡散させた W(001), (110), (211) 試料および清浄な W(001) 試料から得られた AES スペクトルを示す。各スペクトルは縦軸に沿って平行移動しているが、スペクトル強度の規格化は行っていない。Fig. 6 (b) は (a) を拡大したスペクトルである。すべての試料のスペクトルに W 由来の 130,

Fig. 6. (color online). AES spectra of Bare W(001), Zr/O/W(001), Zr/O/W(110), Zr/O/W(211) at room temperature (a) Range : 100~200 eV, (b) Zoom up of (A), and (c) Difference spectra between each sample and Bare W. (From Ref. 12, with permission)

142, 169, 179 eV のピーク²⁸⁾が観測された。一方, Zr 由来のピークは 116, 128, 147 eV の位置に現れると期待される²⁸⁾。Fig. 6 (b) に示されるように, 116 eV のピークが Zr/O/W(001), (110), (211) の各試料で観測され, 清浄な W(001) 試料からは観測されなかった。この結果から Zr は面方位にかかわらず, すべての面に拡散しているといえる。Zr の 128 eV のピークは W の 130 eV のピークと重なっているため, このピーク強度が増加している。Zr の 147 eV のピークはすべての試料で観測されなかったが, このピークは Zr が酸素と結合すると 141 eV にシフトすることが知られている²⁹⁾。つまり W の 142 eV のピークと重複していると考えられる。そこで, W との重複分を差し引くため, 各スペクトルについて清浄な W との差スペクトルを求めた。その結果を Fig. 6 (c) に示す。116, 128, 142 eV のピークが明瞭に観測された。この結果から Zr と O はすべての面方位に拡散しており, Zr は O と結合していると結論付けることができる。

3.3 Zr/O/W(001), (110), (211) の TOF-SIMS 測定結果

Fig. 7 (a) に Zr/O/W(001), (110), (211) から得られた TOF-SIMS 結果を示す。すべてのスペクトルで $m/z=91$ と 105 付近にピークが観測された。これらは Zr^+ と ZrO^+ のピークと考えられる。ここで Zr は 90, 91, 92, 94, 96 の安定同位体を持つが, 今回用いた装置では初期速度を相殺しないことからそれぞれの同位体を見分けるだけの分解能がなく Zr の平均質量数 91.22 の近くにピークが現れたと考えられる。一方, ZrO^+ は $m/z=107$ にピークを持つと考えられるが, 105 にピークが観測された。また, このピークは Zr^+ の $m/z=91$ のピークよりもブロードになっている。このシフトおよ

びブロード化は 2.4 節で述べたようにイオン化時の初期速度によると考えられる。Fig. 7 (b) に m/z が 150 から 240 までの TOF-SIMS スペクトルを示す。すべてのスペクトルで二つのブロードなピークが観測され, 低質量数側のピークは W^+ , 高質量数側のピークは WO^+ であると考えられる。W の安定同位体は 182, 183, 184, 186 であり平均質量数は 183.8 であることから, これらのピークは明らかにシフトおよびブロード化している。つまりイオン化時に初期速度を持っていると考えられる。

そこで, 得られたスペクトルから各イオンの初期速度を計算した。ここで飛行時間 t_{flight} は次式で表される。

$$t_{flight} = \sqrt{\frac{2Ml_a^2}{eNV^2}} (\sqrt{E_0 + V} - \sqrt{E_0}) + l_d \sqrt{\frac{M}{2eN(E_0 + V)}}$$

ここで, M は m/z , m はイオンの質量数, z は価数, V は加速電圧, E_0 は初期速度, l_a は加速距離, l_d はドリフト距離, e は電気素量, N はアボガドロ数である。本実験では $l_a=0.015$ m, $l_d=0.38$ m, $V=2.0$ kV で一定である。つまり, M は t_{flight} と E_0 の関数としてあらわされる。ここで M すなわちイオン種を仮定すれば, t_{flight} を測定することで, 初期速度を求めることができる。上式と Fig. 7 (a), (b) のスペクトル測定結果を用いて計算した Zr^+ , ZrO^+ , W^+ , WO^+ 初期速度分布を Fig. 7 (c) に示す。 Zr^+ は数 eV の初期速度しか持たないが, ZrO^+ , W^+ , WO^+ は 20 eV 程度をピークとした初期速度を持つことがわかる。

スパッタされた二次イオンの初期速度分布については理論³⁰⁾および実験^{31, 32)}が報告されており, 表面吸着層から発生した二次イオンの初期速度は数 eV 程度と小さいが, 表面吸着物ではない, たとえば結晶構成物では数十 eV 程度と大きく, その分布が広いことが報告されている。これらの報告と, Fig. 7 (c) の初期速度分布から考

Fig. 7. (color online). (a), (b) TOF-SIMS spectra of Zr/O/W(001), (110), and (211) (c) Distributions of initial velocity of each ions from the Zr/O/W(001) surface. (From Ref. 12, with permission)

Fig. 8. (a) TOF-SIMS spectrum of ZrO₂ crystal and (b) distributions of initial velocity of Zr⁺ and ZrO⁺. (From Ref. 12, with permission)

えると、Zr は表面吸着物であるが、ZrO、W、WO は表面吸着物ではないと考えることが妥当である。

本結果の妥当性をより確実なものとするために、ZrO₂ 結晶の TOF-SIMS 分析を行った。ZrO₂ の結晶では Zr⁺ も ZrO⁺ も結晶構成物であり、表面吸着物ではないためどちらのイオンも 20 eV 程度の初期速度を持つと期待される。測定結果を Fig. 8 (a) に示す。Zr⁺、ZrO⁺ どちらのピークもシフトかつブロード化していることがわかる。一方、Fig. 8 (a) 中には表面吸着コンタミネーションである炭化水素群のピークも観測されるが、これらのピークはシフトしていない。このスペクトルから計算した各イオンの初期速度の分布を Fig. 8 (b) に示す。Zr⁺ も ZrO⁺ も 20 eV 程度の初期速度を持っていることがわかる。このことから、Zr/O/W の表面では Zr は最表面吸着物として存在するが、ZrO、W、WO は表面吸着物ではないと結論付けることができる。

3.4 Zr/O/W 表面構造モデル

本研究で得られた AES および TOF-SIMS 実験結果から W と Zr の状態および構造をまとめると以下のようになる。W は基板である単結晶以外にも W 酸化物層として存在する。Zr は最表面層に吸着物として存在し、すべての Zr が Zr-O 構造体を形成している。ただし Zr は表面吸着物であるが Zr-O 構造体は表面吸着物ではないため W 酸化物結晶を構成している O 原子の上に Zr が吸着していると考えることが妥当である。これらの結果を基に Fig. 9 に示すモデルを提案する。基板である W 単結晶上に W 酸化物層が形成され、この W 酸化物を構成する O 原子の上に Zr が吸着している。

4. ま と め

Zr/O/W ショットキー熱電界電子源の表面構造を調べるために、RHEED を用いて実際の電子源（チップ）表

Fig. 9. Proposed model of Zr/O/W. (From Ref. 12, with permission)

面に現れる(100)面と(110)面を直接観測した。またチップを加熱することで室温から動作温度である1700 Kまでの表面周期構造を調べた。また、AESとTOF-SIMSを用いて(100), (110), (211)面でのZr, O, Wの結合状態を調べた。その結果以下のことがわかった。

(1) 実際のチップ表面に現れるZr/O/W(100)面では1700 Kに昇温することで表面周期構造が $c(4 \times 2) + c(2 \times 4)$ 構造から $p(1 \times 1)$ 構造に転移する。この結果はZrを蒸着酸化して作製したW板状単結晶試料と同じであり、板状試料は実際のチップの模擬として妥当である。一方、Zr/O/W(110)面では温度に依存せず $p(1 \times 1)$ 構造をとる。

(2) AES測定結果から、ZrはW(001), (110), (211)のすべての面に拡散しており、ZrはOと結合している。

(3) TOF-SIMS測定結果から、Zrは表面吸着層として存在している。このZrはZr-O構造体を形成しているが、Zr-OはW表面上の吸着物ではなく、W酸化物層を構成しているOにZrが吸着している。

謝 辞

(株)日立製作所中央研究所の土井隆久博士にはRHEEDとAES測定結果について議論をいただきました。(株)Pascalの中西繁光博士、長澤裕樹氏にはTOFLAS-3000での測定に協力いただきました。また、志水隆一博士、永富隆清博士、飯田真一博士、田村圭司博士にはショットキー型電子源の表面研究の経緯について御教示いただき、有益な御助言をいただきました。各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) L. Reimer: "Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis" (Springer, 1985).
- 2) R. Gomer: "Field emission and field ionization" (American Institute of Physics, New York, 1993).
- 3) A. Crewe, D. Eggenberger, J. Wall and L. Welter: Rev. Sci. Instrum. **39**, 576 (1968).
- 4) K. Kasuya, S. Katagiri, T. Ohshima and S. Kokubo: J. Vac. Sci. Technol., B **28**, L55 (2010).
- 5) M.E. Haine and P.A. Einstein: J. Appl. Phys. **3**, 40 (1952).
- 6) L.W. Swanson: "Handbook of charged particle optics" ed. by J. Orloff (CRC press, 2008) p. 77.
- 7) H. Kim, M. Yu, M. Thomson, E. Kratschmer and T. Chang: J. Appl. Phys. **81**, 461 (1997).
- 8) L. Swanson and L. Crouser: J. Appl. Phys. **40**, 4741 (1969).
- 9) L. Swanson: J. Vac. Sci. Technol. **12**, 1228 (1975).
- 10) L. Danielson and L. Swanson: Surf. Sci. **88**, 14 (1979).
- 11) M. Fransen, J. Faber, T.L. van Rooy, P. Tiemeijer and P. Kruit: J. Vac. Sci. Technol., B **16**, 2063 (1998).
- 12) S. Matsunaga and S. Katagiri: Surf. Sci. **633**, 82 (2015).
- 13) S. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu: Surf. Sci. **365**, 429 (1996).
- 14) R. Shimizu: J. Electron Microsc. **47**, 371 (1998).
- 15) Y. Irokawa, R. Mitsuhashi, S. Lee, Y. Kimura, M. Inoue, Y. Takai and R. Shimizu: Surf. Sci. **367**, 96 (1996).
- 16) H. Satoh, H. Nakane and H. Adachi: Appl. Surf. Sci. **94**, 247 (1996).
- 17) H. Satoh, S. Kawata, H. Nakane and H. Adachi: Surf. Sci. **400**, 375 (1998).
- 18) K. Liu, G. Schwind, L. Swanson and J. Campbell: J. Vac. Sci. Technol., B **28**, C6C26 (2010).
- 19) A. Bahm, G. Schwind and L. Swanson: J. Appl. Phys. **110**, 054322 (2011).
- 20) M. Brongseest and P. Kruit: Ultramicroscopy **110**, 1243 (2010).
- 21) S. Kawata, S. Tahara, H. Satoh, H. Nakane and H. Adachi: Appl. Surf. Sci. **111**, 96 (1997).
- 22) H. Nishiyama, T. Ohshima and H. Shinada: Appl. Surf. Sci. **146**, 382 (1999).
- 23) M. Ichikawa, T. Doi, M. Ichihashi and K. Hayakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 913 (1984).
- 24) M. Toyoda, D. Okumura, M. Ishihara and I. Katakuse: J. Mass Spectrom. **38**, 1125 (2003).
- 25) A. Cameron and D. Eggers: Rev. Sci. Instrum. **19**, 605 (1948).
- 26) W. Wiley and I.H. McLaren: Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150 (1955).
- 27) K. Tamura, M. Amano, W. Chu, H. Ishii, M. Owari, T. Kawano, T. Nagatomi, Y. Takai, C. Oshima and R. Shimizu: Surf. Interface Anal. **37**, 217 (2005).
- 28) L. Davis: "Handbook of Auger Electron Spectroscopy" (Physical Electronics Industries, 1976).
- 29) J.M. Sanz, C. Palacio, Y. Casas and J.M. Martinez-Duart: Surf. Interface Anal. **10**, 177 (1987).
- 30) Z. Sroubek: Surf. Sci. **44**, 47 (1974).
- 31) S. Taya: Mass Spectroscopy **26**, 89 (1978).
- 32) T. Ishitani, H. Tamura and T. Shinmiyo: Surf. Sci. **55**, 179 (1976).