研究

タングステンティップの(111)極ビルドアップ過程と先端形状変化

森川 浩志^{*1}・松坂 慶二^{*1}・倉田 博基^{*2}・吉野 康裕^{*1}

(受理2000年5月22日, 掲載決定2000年11月4日)

The Build-up Process of (111) Pole of a Tungsten Tip and the Shape Change of a Tip Cap

Hiroshi MORIKAWA^{*1}, Keiji MATSUSAKA^{*1},
Hiroki KURATA^{*2} and Yasuhiro YOSHINO^{*1}

^{*1}(Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555)

^{*2}(Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195)

(Received May 22, 2000, Accepted November 4, 2000)

The shape change of tip-end of a tungsten field emitter due to the treatment of flashing and build-up process has been studied in detail using TEM and FE-SEM. A protrusion at every (111) pole has been obtained by annealing at ~ 1500 K of the W-tip which in advance had been flashed at ~ 2500 K and then kept in a vacuum for more than 4 hours. The (111) protrusion could be shaped up to a very sharp emitter, hopefully a single atom emitter, by so-called T-F treatment using a positive high voltage. Some kind of surface contamination seems to play a very important role on the build-up process of a sharp [111] emitter.

1. 緒 言

高輝度でエネルギー分布幅が狭い電子の点光源である冷陰極電界放射 (Field Emission) 型エミッタとして, タングステンティップが用いられている. また, タングステンティップは走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針としても高い性能を発揮する. エミッタや探針としての性能はティップの局所の曲率半径を小さくすることにより改善されると考えられており, 単原子をその先端に残すようなティップの作成方法が模索されている.

ティップ先端形状の成形方法として, 古くからビルドアップを用いた手法が研究されてきた¹⁾. ビルドアップは, ティップに高電界を印加した状態で熱処理する (以後, T-F 処理と呼ぶ) ことによりティップ先端の特定の極に突起を形成する現象で, 種々の結晶面を選択的に

突起させるための T-F 処理条件が調べられてきた^{2,3)}. また近年, Binh ら^{4,5)}は, ビルドアップさせた突起よりさらに突き出した突起を(111)極に形成し, その先端の単原子からのエミッションを得たと報告している. しかし, これらのビルドアップの形成過程におけるティップ先端形状の変化の詳細はまだ明らかではない.

本研究では, 最も小さな電界放射領域の得られる(111)極のビルドアップに注目し, 再現性良く電界放射領域を最小にする T-F 処理条件の確立を目指した. また, その T-F 処理途中の放射領域の変化とティップ表面形状の変化を, 電界放射顕微鏡 (FEM) 像とその局所の電流-電圧特性の測定, 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察, 走査電子顕微鏡 (SEM) 観察により調べた.

2. 実 験

ティップは, [110]配向多結晶線および[111]配向単結晶線の2種類のタングステン線を用い, 電解研磨 (AC 1~6 V) により作製した. [111]配向単結晶線は高価なため(111)先鋭化領域での放射電流測定や F-N プロット

^{*1} 名古屋工業大学・材料工学科 (〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

^{*2} 日本原子力研究所・物質科学研究部 (〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4)

Fig. 1 A field emission microscope (FEM) equipped with a Faraday cup which enables us to measure a local field emission current even while we are observing a full FEM image.

測定が必要な場合にのみ用い、通常は[110]配向の線材を用いた。なお、ティップの配向による(111)極におけるビルドアップの進行に違いは見られなかった。

ファラデーカップ組み込みのスクリーンを備えた金属製FEMを用い、同時にFEM像観察とその局所領域からの電界放射電流を測定した(**Fig. 1**)。このスクリーンは、透明電導性コーティングを施した3枚のガラス板からなり、ティップ側のガラス板が通常のスクリーンで、その中央に直径1mmのプロープホールがある。プロープホールを通過した電子を中央のガラス板で受け、局所領域の放射電流を測定する。電流検出板にバイアス電圧+30Vをかけることにより2次電子放出による誤差を押さえた。測定領域のエイミングは、スクリーン全体を上下に、ティップの位置を横方向に動かすことによって行った。スクリーンとティップ先端との距離は約40mmであり、FEM像はスクリーン正面に位置したCCDカメラで記録した。排気はイオンポンプとチタンゲッターポンプを用い、到達圧力は $\sim 2 \times 10^{-8}$ Paである。像観察および放射電流測定は、ティップ温度室温または液体窒素温度(77K)で行った。

ティップのフラッシング、T-F処理の際の加熱はループの直接通電によって行い、そのおよその温度はループの色から推定し、実験中は加熱電流をモニターしながら種々の処理を行った。フラッシング温度は ~ 2500 Kで、T-F処理時は加熱温度1000 $\sim$ 1200 K、加熱時間1 $\sim$ 3 minで行った。また、正電界を用いたT-F処理では、

Fig. 2 An FEM image (a) and a TEM image (b) of a tungsten tip which was flashed at around 2500 K. The shape of the tip cap is almost spherical.

処理後に負電界に切り替えてFEM像を得てから電流・電圧特性を測定した。

ティップの先端形状は、TEM (JEM-2000FX) とFE-SEM (Hitachi S-4700) で観察した。TEM観察では試料の振動が少なく高分解能での観察が比較的容易であったが、ティップの横一方向からの影絵の観察に制限された。一方、FE-SEMでは、回転と傾斜を組み合わせることにより、ティップを断面方向だけでなく先端方向からも観察できた。

3. 結 果

電解研磨により作成したティップにそのままT-F処理を施した場合に得られたFEM像の形の再現性はあまり良くない。それは、ティップ表面の凹凸がティップごとに異なっており、T-F処理における電界の分布が均一でないためと考えられる。今回は、まず ~ 2500 Kのフラッシングを行い、ティップを清浄化、整形したものにT-F処理を施すこととした。**Fig. 2**に、 ~ 2500 Kでフラッシングした[110]ティップのFEM像とその断面TEM像を示す。FEM像の矢印の方向はTEM写真の断面の方向を示す。無電界で高温加熱したティップ先端は非常にきれいな半球状である。[111]ティップについても同様にその先端はほぼ完全な球形であった。フラッシングしたティップをFE-SEMでも観察した(**Fig. 3**)。ティップを先端方向から見る(**Fig. 3(a)**)と、先端が暗い六角形になっているのに対し、横方向から見ると(**Fig. 3(b)**)、TEM観察の結果と同様に半球状である点が興味深い。ティップ先端から観察すると頂上の六角形の部分が暗い。このような六角柱が積み重なったティップ形状は、比較的細いティップでよく見られた。

フラッシング後1, 2時間以内に約1500 K以上で超高真空中加熱処理を施す(**Fig. 4(a), (b)**)と、その

Fig. 3 An FE-SEM image of a tungsten tip which was flashed at around 2500 K, (a) top view and (b) side view. The tip cap seemed as a uniformly dark area in the top view.

Fig. 4 FEM images of a tip annealed at ~ 1500 K after keeping a flashed tip in a vacuum for the periods, (a) 1 hr, (b) 2 hrs and (c) 4 hrs, respectively.

FEM 像はほぼフラッシング処理した状態に戻った。しかし、フラッシング後ティップを超高真空中に少なくとも 4-5 時間放置した後熱処理を施す (Fig. 4(c)) と、 $\{121\}$ 面が優先的に成長 (ファセッティング) しその交差点にある (111) 極近辺および (310) 面の明るさが目立つ状態となり、その内でも特に (111) 極近辺の輝度上昇が顕著であった。この $\{121\}$ 面の優先的なファセッティングは、ティップ表面への真空中残留ガスの吸着の影響によるとするのが妥当と考えられる^{7,8)} が、現在のところ詳細は不明である。しかし、本研究の目的である (111) 極の微小電子源作成には、フラッシング後超高真空中にティップを数時間放置したものに対して約 1500 K で加熱処理を施すことが適当である。この状態のティップに以下に述べる T-F 処理を施すと、(111) 極の輝点がさらに小さく収縮し輝度が上昇した。

T-F 処理中の加熱温度は 1000 $\sim$ 1200 K で FEM 像において明るい領域の (111) 極への収縮が顕著であり、それより高温になると相対的に (310) 領域の輝度が上昇し、期待した (111) 極の点エミッタとはならなかった (Fig. 5)。また、それより低温ではビルドアップ形成速度が遅くなった。1000 $\sim$ 1200 K での T-F 処理では、処理時間 1 $\sim$ 3 分で十分であり、以下のデータは 1000 $\sim$ 1200 K, 3 min の T-F 処理を標準とした。

T-F 処理によるビルドアップの進行の駆動力は、ティップ表面にかかっている非常に高い電界による表面原

Fig. 5 Dependence of FEM image on the temperature in T-F treatment. ($[111]$ tip) (a) before T-F treatment, (b) after T-F treatment (~ 900 K, 5.0 kV), (c) after T-F treatment (~ 1000 K, 5.0 kV) and (d) after T-F treatment (~ 1300 K, 5.0 kV).

子の分極エネルギーの寄与によると一般に考えられている¹⁾。すなわち、ティップ表面の低指数面のステップエッジのわずかに突起した原子位置が、テラス内に位置する原子より高電界のもとにあるため大きな分極エネルギーを持って安定化していると考え、低指数面のステップエッジに原子が集まることになる。結局、 $\{110\}$ と $\{121\}$ といった結晶面が T-F 処理により成長し、それらの結晶面の交差する線や点の所が他の領域より突きだし、ますます高電界にさらされるためさらにビルドアップが進行することになる。

このような定性的な理解が正しいとすると、ティップに高電圧を印加した状態で表面原子が移動できる程度の熱エネルギーを与えるとビルドアップが進む。その際の高電圧は正でも負でもビルドアップに対しては同じ働きをすることになる。事実、T-F 処理の際のティップ電圧の正負の違いによるビルドアップ進行中の像変化の違いは、FEM 像観察電圧の 1.5 倍程度までではほとんど認識されなかった。しかし、負電圧の際には、ティップ表面の電界強度が大きくなるにしたがって電界放出電子流が大きくなり、ティップの破損に至ることが多い。そのため、さらに大きな電界強度を必要とする場合は正の高電圧で T-F 処理することとなる。最初から正電圧で T-F 処理を始めてもいいことになるが、負電圧の場合にはビルドアップの進行状況を見ながら T-F 処理を進めることができるため、今回は、まず負電圧で T-F 処理を

Fig. 6 Progress of build-up at (111) pole of tungsten tip. (a) Change of FEM image by T-F treatment with positive high voltage. (b) F-N plots corresponding to images in Fig. (a). (c) the change of slopes of F-N plots. The imaging-voltages of FEM patterns (A)–(D) are -2.54 , -2.08 , -1.90 and -2.01 kV, respectively. The imaging voltage of the flashed tip just before the T-F treatment is -2.57 kV.

始め(111)極へのビルドアップの進行を確認した後、正の高電圧に切り替え T-F 処理を進めた。

上記のように、以下の処理を施したのに対して正電界によって T-F 処理を施し、FEM 像、電界放射の特性、ティップ先端形状等の変化を調べた。

- 2500 K でフラッシング後長時間真空中放置
- 温度約 1500 K でフラッシング (無電界)
- FEM 像観察の際の電界よりわずかに大きな負の電界強度で、時間 3 min, 1000~1200 K の T-F 処理
この前処理を施したティップに対して、1000~1200 K, 時間 3 min の正電界による T-F 処理を行った。印加した正電界を徐々に上昇させ、それに伴う (111) 極の鋭化・突出 (ビルドアップ) の進行過程における、FEM 像の変化およびその際の (111) 極における電流-電圧特性の Fowler-Nordheim (F-N) プロットにおける勾配の変化を Fig. 6 に示す。Fig. 6(c) の印加電圧ゼロの値は、上記の標準的前処理のみを施したティップの測定結果である。印加した正電圧が $+3.0$ kV 付近までは F-

Fig. 7 (a) FEM image of a built-up tungsten [110] tip. (b) Illustration of tip shape in the area around (111) pole appearing in Fig. (a). (c) TEM image of the same tip as in Fig. (a). (d) FEM image of a built-up tungsten [111] tip. (e) TEM image of the same tip as in Fig. (d).

N プロットの勾配に大きな変化は見られなかったが、 $+3.0 \sim +4.0$ kV での T-F 処理では、F-N プロットの勾配の絶対値が急激に減少した (B 点)。また、 $+7.0$ kV の T-F 処理時には、FEM 像の (111) 中心と周りの小さな 3 輝点との間の直線状の明るい領域が暗くなり、逆に (111) 中心は輝度が上昇した (C 点)。さらに大きな正電界での T-F 処理により (111) 極の輝点の形が崩れ F-N プロットの勾配 (絶対値) が減少した。結局、Fig. 6 の (C) 点の状態では最も電界放射が (111) 極に集中し、T-F 処理における正の高電界は高すぎても良くないことが分かる。

正の高電界で [110] ティップを成形途中の FEM 像 Fig. 7(a) とそのティップの断面形状の TEM 観察結果を Fig. 7(c) に示す。それから推定された (111) 極 (Fig. 7(a) の左下) 周辺の表面形状を Fig. 7(b) に示す。ファセッティングした (110) と {121} の間に、{121} と {110} から構成される溝が観察される。残念ながら、この角度からでは (111) 極を直接観察できない。そこで、(111) 極を TEM で観察するために [111] 配向ティップを用いた (Fig. 7(d), (e))。Fig. 7(e) から分かるように、(111) 極はフラッシングした状態に比べて明らかに尖っていた。対応する FEM 像では (Fig. 7(d))、(111) に単一の輝点がある状態で、電子の放射が (111) 極に限られ

Fig. 8 (a) An original FE-SEM image of a T-F treated [110] tip. (b) The high contrast image which shows the fine shape of the tip end. The image (b) was obtained by modulating the contrast and brightness of the image (a) using a computer soft.

ていた。

一方、FE-SEM 観察 (Fig. 8(a)) によると、六角柱形のティップ先端はフラッシングしたティップ (Fig. 3) の場合と同様に暗い。しかし、Fig. 8(a)の最上面の六角形内の暗い部分の像のコントラストを調整すると、フラッシング処理のみを施したティップの場合と異なりファセッティングによるコントラストがはっきりと現われ、面指数も特定できた (Fig. 8(b))。このコントラストからも、(111)極が三つの成長した{121}面の交点に位置し周囲より突き出た形になっていることが分かる。

Fig. 6の(C)点に見られるような(111)極へのビルドアップがほぼ完成した後、さらに、T-F処理の印加正電圧を高くすると、(111)極の輝点の対称性が崩れその周辺にも乱れた輝点が現れた。(111)極の輝点が崩れた状態のティップ表面の形状をFE-SEMで観察すると、それまでのビルドアップされたティップ先端形状から大きく変化していた (Fig. 9)。この形状は、ビルドアップされたティップの先端形状に比べて、全体形状が球形に近い。すなわち、印加した正の高電圧の上昇によりファセッティング面の安定性が崩れ、全表面エネルギーの低い形である球形を取ろうとする変化と理解できる。特に、Fig. 9のティップでは(110)ファセッティング面の崩れが目立つ。この先端形状の崩れがさらに進むと、FEM像においては(111)極の輝点が完全に消失し{001}極のみが明るくなり、その全体形状はさらに球形に近づき、表面は多数の小さな低指数面で形成された小さな凹凸に覆われた形となる。

4. 考 察

フラッシング後のティップ先端形状が非常に球形に近かったことは、その曲率半径が100~300 nm程度では結晶面による表面エネルギーの違いが、特定の低指数面の

Fig. 9 FE-SEM image of a tip after losing the sharp image of (111) pole by the T-F treatment with a very high voltage.

みが優先的に大きくなるほどではないことを示している。ところが、高電界によるT-F処理では、{121}および{110}面が圧倒的に優勢にその表面積を広げ(ファセッティング)(111)極または(310)面周辺へFEM像観察における電界電子放出が集中する。このファセッティングの進行はBCCの結晶構造からは想像できる³⁾が、(111)または(310)極のどちらの電界放出が優勢であるべきか単純には判断できない。また、(111)または(310)極の輝度の優劣は、装置の真空状態、T-F処理の前処理等そのティップに加えた処理の履歴に敏感である。特に、ティップの高温フラッシング後の真空中放置が、T-F処理後の(111)極の輝度を(310)極より高めるのに有効であることは、コンタミネーションの影響を示唆している。現状ではティップ表面の汚染物質の特定はできていないが、今回の我々の像 (Fig. 6) は、Takai ら⁹⁾の報告における酸素のティップ表面への吸着の影響を受けたFEM像と似ている。

(111)極へのビルドアップを優先的に進行させるためには、(310)面への輝度集中を押さえる必要があるが、(111)極または(310)面のどちらの輝度が優勢になるのかは、結晶面に対するコンタミネーションの違いによる可能性が高い。また、T-F処理の際の温度や電界の正負等の条件によってビルドアップが変化したもの、コンタミネーションの影響であろう。ひとたび(111)極の突起が優勢になると、その部分の電界が強くなりさらに表面原子を引きつけることになると考えられ、Fig. 6に見られるように、T-F処理における正の高電圧を高くするにつれて(111)極の輝点ばかりが明るくなり、相対的に他の領域の輝度が落ちる。その結果、(111)極がFig. 7に見られるように尖ったと考えられる。(111)輝点が最も小さな領域に収縮した際のその輝点の中心部分の電界放射電流の時間変化(安定性)をFig. 10に示す。

これらのT-F処理によるビルドアップの進行に伴うF-Nプロットの勾配が、Fig. 6の例においてT-F処理

Fig. 10 The stability of field emission current at (111) pole of a built-up tip.

の際の高電圧が+3.0 kVまではほとんど変化していないことは、(111)極のわずかな盛り上がりでは、局所の仕事関数とともに局所の電界強度にも大きな変化がないことを示している。ところが、高電圧が+4.0 kVに達すると突然F-Nプロットの勾配が大きく変化した。この変化を仕事関数の変化のみに起因すると仮定して換算する¹⁰⁾と約1 eVの変化に相当し、あまりにも大きすぎる。また、放射電流の安定性 (Fig. 10) から判断して(111)極の輝点が吸着分子からの電界放射に因るとは考えにくい。この急激なF-Nプロットの勾配の変化は、ティップ表面局所の突起による局所電界強度の変化に起因するものと考えるのが妥当であろう。このことは、Binhら^{4,6)}の発表したナノティップが形成され始めていた可能性を示唆するが、現在のところまだ確認されていない。

Fig. 6に見られるような(111)極へのビルドアップがほぼ完成した後、さらに高い正の高電圧をかけたT-F処理によって(111)極周辺のFEM像の形が崩れ、(111)極の電界放射電流測定から得られたF-Nプロットの勾配(絶対値)がわずかに大きくなった。さらに、この変化がティップの表面形状の変化に起因していることが確認された (Fig. 9)。この形状変化は、ビルドアップされたティップの先端形状が多面体に近かったのに比べて、全体形状がより球形に近い形を取ろうとする変化と

考えられる。すなわち、印加した正の高電圧の上昇によりファセッティング面の安定性が崩れ、全表面エネルギーの低い形である球形を取ろうとする変化と理解できる。特に、Fig. 9のティップでは(110)ファセッティング面の崩れが目立つ。このファセッティング面の安定性の崩れは、ティップ表面の高電界を高めることにより発生したのであるが、表面原子の分極エネルギーの寄与からは理解できない。我々は、この現象もティップ表面のコンタミネーションの影響が強いと考えている。しかし、この崩れは、電界強度を強くしすぎたため(111)極の突起部分が、そこにかかっている高電界に起因する負圧力に耐えられなくなり壊れたことがその始まりとも考えられ、現在のところ詳細は明らかではない。

ま と め

タングステンティップの(111)極に微小電子源を形成するには、前記の前処理を施した後、そのティップのFEM像観察電界の3~4倍の強さの正の高電圧を用いてT-F処理を施すことが適当である。その際、ティップ表面の汚染物質が大きな影響を与えている可能性が高く、その制御が今後の課題である。

【文 献】

- 1) P. C. Bettler and F. M. Charbonnier: Phys. Rev., **119** (1960) 85.
- 2) S. Nakamura and T. Kuroda: Oyobuturi (in Japanese) **42** (1973) 975.
- 3) M. Nagai, M. Tomitori and O. Nishikawa: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 3844.
- 4) Vu Thien Binh and J. Marien: Surf. Sci., **202** (1988) L539.
- 5) Vu Thien Binh and N. Garcia: Ultramicroscopy, **42-44** (1992) 80.
- 6) Vu Thien Binh, N. Garcia and S. T. Purcell: Advances in Imaging and Electron Physics, **95** (1996) 63.
- 7) A. E. Bell, L. W. Swanson and L. C. Crouser: Surf. Sci., **10** (1968) 254.
- 8) N. J. Taylor: Surf. Sci., **2** (1964) 544.
- 9) M. Takai, T. Matsuda, K. Sato and H. Niu: Jpn. J. Appl. Phys., **8** (1969) 41.
- 10) A. van Oostrom: Philips Res. Rept. Suppl., No. 11 (1966) 102.