高輝度電子線源材料—LaB₆

大 島 忠 平* 青 野 正 和*
田 中 高 穂* 河 合 七 雄*

1. ま え が き

走査型電子顕微鏡 (SEM) の分解能は電子プローブの直径によって決まり、その可能な最少径は電子ビーム輝度によって決める。このために、SEM の分解能の向上は高輝度電子源を用いることによって可能になる。超 LSI の実現には収束と偏光が容易である高輝度電子ビームを用いた超微細加工技術の確立が不可欠である。高輝度電子ビームの実現を可能にするものは、結局、高輝度電子源——陰極材料——であり、新しい材料の開発が重要になる。

高輝度電子源の方向には、熱陰極と電界放射型陰極とがある。前者は、単位面積・単位立体角当りの放出電流量で示される輝度は $10^8 \sim 10^{10}$ A/m²·sr であるが、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa の真空中で使用できる。後者の輝度は $\sim 10^{13}$ A/m²·sr と極めて高いが、 $\sim 10^{-7}$ Pa 程度の超高真空を必要とする。陰極材料として不可欠な性質は、仕事関数が低いことは勿論のこと、高温で安定(熱陰極)であり、イオン衝撃に強い(熱陰極、特に電界放射型陰極)ことである。熱陰極には硼化ランタンが最も有望視され、従来のタングステン以外に、これに比較される物質は、未だ見あたらない。一方、電界放射陰として、残留ガスとの反応、イオン衝撃に強い炭化物和グラファイトが期待されている。

本稿では、超 LSI のサブミクロン加工に最有力視されている LaB₆ 熱陰極について述べる。

LaB₆ は仕事関数 (LaB₆: 2.6 eV, W: 4.6 eV) が低いのみでなく、強い共有結合で連なった硼素原子の 3 次元格子が存在するため、融点 (約 2900 K) が高く、高温の蒸気圧が低い物質であるために、熱陰極として着目された。しかし、この電子源の評価はこれからであり、未解決の問題が山積しており、その問題点も未だ整理されていないのが現状である。

2. LaB₆ 陰 極

表 1 にタングステンと LaB₆ の輝度、寿命等を示した⁽¹⁾。この表から明らかなように、LaB₆ はタングステンより優れた性質を持っている。しかし、このデータは 1 つの目安に過ぎない。つまり、輝度と安定度は相反する傾向を示し、輝度を高くすれば、安定度は低下する。輝度を高くするために、温度を高くすると寿命は短くなる。したがって、個々の電子ビーム応用機器に必要なビーム特性にしたがった最適使用条件の検討が必要となる。特に、前述の電子ビーム露光装置では、輝度、安定性、ビーム断面の一様性と長寿命の電子源が必要となる。

表 1 タングステンとホウ化ランタン熱陰極の比較⁽¹⁾

陰 極	β/V_0^* (kA/m ² sr eV)	先端曲 率半径 (μ m)	寿命 (h)	使 用 真空度 (Pa)
ヘアピン型 タングステン	10	50	30	$<10^{-2}$
尖端型 タングステン	50	10	10	$<10^{-3}$
ホウ化ランタン	200~500	5	500	$<10^{-4}$

* β : 輝度, V_0 : 加速電圧, ヘアピン型タングステンの β/V_0 は 10 になるため、比較が容易である。

LaB₆ 電子銃については、(1)その幾何学的構造、(2)消費電力の少ない加熱方法、(3)陰極先端の曲率半径、(4)高温では支持材料と反応し易い、などのために、安定した支持方法の確立が急がれている。現在のところ LaB₆ の優れた素材を十分に生かすことが可能な電子銃は開発されてない。IBM の Broers は高輝度電子源を実現することを第 1 の目的として、電子放射を阻げる空間電荷のない印加電圧の高い領域で電子ビームを得られるようにした⁽²⁾⁽³⁾。このために、焼結 LaB₆ を機械研磨して尖端陰極とし、陰極先端の電場勾配を大きくする。加熱はタングステンコイルを用いて、電子衝撃と熱輻射によって行った。このときの消費電力は約数十 W である。加速電圧 75 kV のときに、 1.5×10^{11} A/m²·sr (W: $10^8 \sim 10^9$ A/m²·sr) の高輝度を得ることに成功し、この電子銃を走査型透過電子顕微鏡に装着して数 Å の分解

* 無機材質研究所研究員
High Bright Emitter (LaB₆) for Electron Beam; Chuhei Oshima, Masakazu Aono, Takaho Tanaka, Shichio Kawai (National Institute for Researches in Inorganic Materials, Ibarakiken)
1978 年 9 月 20 日受理

能を得ることができた⁽³⁾。陰極における消費電力が大きいと、発熱量が大きくなって設計上の問題が生ずる。Verhoeven は Broers 型陰極の温度分布と各場所における蒸発の様子を調べ、消費電力 10 W の電子衝撃のみで高輝度電子ビームを得ることに成功した⁽⁴⁾。

陰極として焼結体を用い、加速電圧を高めビーム輝度を大きくすると電子ビーム断面の強度がガウス分布からずれ、いくつかのピークを示すようになる^{(3)(5)~(7)}。勿論、グリッドバイアスを深くすると、ガウス分布を示す電子ビームを得ることができるが、空間電荷のために輝度は低下する。輝度を高くした状態でウエネルトと第 1 レンズの中間でビーム像を観察するとその像に明暗がある。明らかに、陰極表面に電子放射密度の高い部分があることを示している。この電子ビーム像の明かるい部分は“lobe”と呼ばれている。1つの“lobe”から放射される電子ビームはガウス分布を示す。“lobe”が見られない陰極からのビーム輝度は $1.3 \times 10^9 \text{ A/m}^2 \cdot \text{sr}$ であるが、使用温度 1820 K から 1970 K に 1~2 分間保った後に再び 1820 K に保つと安定な“lobe”が得られ、 $6.9 \times 10^9 \text{ A/m}^2 \cdot \text{sr}$ の輝度を保つことができた。また、加熱によって、“lobe”は鋭くなったり、あるいは、いくつかの“lobe”に分裂する。このため、“lobe”が拡がり輝度が低下すれば、使用温度以上に短時間加熱することによって輝度を回復することができる⁽⁸⁾。したがって高輝度電子ビームを得るためには電子銃と第 1 レンズの間に置いた偏向コイルを用いて、“lobe”の位置調整を行うことが必要である。焼結体を用いた陰極の使用後の SEM 像を見ると、蒸発とイオン衝撃によって極めて不規則な形状を示すようになる⁽⁹⁾。これが“lobe”の原因になるのか、仕事関数の低い結晶面、あるいは、不純物の表面への析出に起因するかは不明である。しかし、“lobe”を有効に利用しなくても(空間電荷を利用して)、ヘアピン型タングステン陰極よりも高い輝度の電子ビームが得られる。

焼結体陰極の輝度は $2.1 \sim 6.9 \times 10^9 \text{ A/m}^2 \cdot \text{sr}$ (25 kV) の範囲であり⁽⁸⁾、通常の使用温度で 400~500 時間の寿命である。焼結体の持つ不均質構造の欠点を除去し、低い仕事関数をもつ結晶面からの電子放射を用い、コントロールし易い“lobe”を形成させ、さらに陰極の長寿命化を目的とした単結晶陰極が検討されるようになった。

単結晶の輝度は、平均して $0.7 \sim 1.0 \times 10^{10} \text{ A/m}^2 \cdot \text{sr}$ (25 kV) であり、焼結体陰極よりも輝度が高く、再現性もある値が得られる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。焼結体に比較すると寿命も長い。焼結陰極の電流安定性はヘアピン型タングステン陰極よりも悪いが、単結晶陰極では空間電荷領域で $\Delta I/I = 10^{-3}/h$ とかなり良い結果が得られた⁽⁹⁾。使用後の先端形状も、焼結体よりはるかにスムーズで、陰極表面における場所による電場勾配の変動は小さいと考

えられる。先に述べた、単結晶陰極の利用の目的の 1 つは、単一“lobe”の陰極を作ることにあつた。しかし、現状の単結晶では、いくつかの“lobe”が見られた。“lobe”との関連において、著者らは、[100] と [110] 方向に切り出した単結晶チップからのエミッションパターンの時間変化と電流の安定性を検討している。単結晶チップをグラファイトで圧着固定して、直接電流を流しグラファイトをヒーターにして加熱する。[100] 方向では、グリッドバイアスを浅くすると、あたかも、結晶の対称性に対応したような 4 回の対称を持つエミッションパターンが見られる場合がある。バイアスを深くすると、周辺のスポットは中央に集まり、輝度の高いビームが得られる。[110] では、2 回の対称を示すエミッションパターンが得られる場合もある。写真 1 にその 1 例を示した。(a) は使用後のチップ先端の SEM 像で、2 回対称は見られるが、それぞれの結晶表面は相当に乱れている。エミッションパターンが結晶の対称性によるか、陰極の形状効果にもとづくかを明らかにして、パターンの有効な利用を検討すべきであろう。

仕事関数 ϕ の異方性の研究も始められるようになった。仕事関数は固体表面の状態によって変化するため、最も再現性の少ない物理量である。熱電子放射から求めた値は、 $\phi_{(110)} = 2.65 \text{ eV}$, $\phi_{(100)} = 2.87 \text{ eV}$, $\phi_{(111)} = 3.5$

写真 1 [110] 方向の単結晶陰極, 10^{-6} Pa , 1820 K で 100 時間使用後。(a) 陰極先端の SEM 像 (3000 倍), (b) 電子ビームパターン

eV である⁽¹⁰⁾。再現性のある結果を得るまでに、長時間の加熱を必要としたことは、温度上昇による表面の組成と構造の再配列に相当の長い時間を要することを示している。Swanson の結果は (346) < (100) < (110) < (111) となり、(346) からの電子放射を用いると、1670 K で、 10^5 A/m² の電流を得、しかも 1 年間使用後の陰極の蒸発量を厚さにすると 1 μ m に過ぎないと述べている⁽¹¹⁾。Schmidt らは $\phi_{(110)} < \phi_{(100)}$ の結果を得ている⁽¹²⁾。後で述べるように、使用状態での LaB₆ 表面は清浄表面に近いために、清浄表面の仕事関数の異方性を求めることは実用上のみならず、化合物の表面研究にとっても大事な問題である。

3. 熱陰極と表面

陰極から放出される電子ビームの輝度、安定性および寿命はマクロからミクロに至る陰極表面の状態によって

左右される。たとえば、低い真空度では放出電流は不安定になるが、 10^{-5} Pa 台で安定化する。1700 K の陰極温度で酸素圧を 6.6×10^{-4} Pa より 2.7×10^{-2} Pa にすれば放出電流は約 70% 減少し、寿命も短くなる⁽¹³⁾。酸素吸着による仕事関数の変化を調べる目的で、(100) 面を酸素雰囲気さらに、He(I) の紫外線をあて、放出 2 次電子の低エネルギー側のカットオフエネルギーから仕事関数を求めた。この方法で求めた清浄表面の仕事関数は 2.4 eV である。酸素吸着量の増加と共に仕事関数は大きくなり、約 4 L ($L=10^{-4}$ Pa, 1 s) で飽和値約 4.0 eV に達する⁽¹⁴⁾。吸着酸素は約 1400 K から脱離し始め、1600~1700 K の温度で消失する (オージェ電子分光法 (AES))。加熱によって仕事関数は、清浄表面の値と一致するようになる^{(15)~(17)}。さらに研究を進めるために、単結晶をレーザー光で加熱し、温度を 1000~1700 K、酸素圧を $1.3 \times 10^{-4} \sim 4.6 \times 10^{-6}$ Pa に変え、紫外光電子分光法 (UPS),

図1 LaB₆(100) 表面の酸素吸着量の温度と酸素圧依存性(吸着量は UPS の酸素ピークの高さより求めた)。

図2 LaB₆(100) 表面の組成比, XPS のピークの高さ, 測定は表面より 20° の方向で行う。
(a) 清浄表面, (b) 1×10^{-4} Pa の酸素圧

写真2 LaB₆ 陰極使用後の SEM 像。陰極温度 1870 K。

(a) 10^{-2} Pa (300 倍)
(b) 4×10^{-6} Pa (1000 倍)

X線光電子分光法(XPS), および低エネルギー電子回折(LEED)を用いて実験を行った⁽¹⁸⁾. 図1はUPSの酸素ピークの変化である. 1620 K以上の温度領域では吸着酸素は観測されない. 2次電子放出から求めた高温における仕事関数の温度変化は, 清浄表面の値と一致した. XPSを結晶表面から低角度で測定すれば, 内部よりむしろ表面の情報をもたらす. 図2は表面より20°の方向から測定したLaとBのスペクトル強度である. この結果から, 清浄表面の化学組成は温度によって変化しないことが理解される. 酸素気体の存在下では, LaとBの組成比が変化するが, 1620 K以上では清浄表面と同じになる. この事実から, 陰極使用温度では, 表面組成は清浄表面に近く, LEEDの回折点の著しい拡がりから, 表面層は激しい熱振動をしていることが理解される. すでに, 著者らはXPSの角度依存から(100)表面の第1層はLaイオンからなることを明らかにした⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. したがって, 使用温度でも, 表面第1層がLa層であることには間違いない.

残留酸素は仕事関数を増加させるばかりでなく, 陰極表面のマクロな形状変化にも大きい影響をあたえる. 写真2は単結晶陰極を1870 Kで, それぞれ 4×10^{-6} Paと 10^{-2} Paの真空中で使用した後の陰極先端のSEM像を示した⁽²¹⁾. 高真空中で比較的一様に蒸発し, あたかも, 4回対称を示すような結晶面が現れる. 低真空中では酸素との反応によって不規則な形状に刻々と変化する. 形状変化の初期過程を明らかにする目的で, LEEDを用いて, 高真空あるいは酸素雰囲気中における加熱にするファセット生成を調べた. (100)と(111)にはファセットの生成は見られないが, (110)面では 10^{-4} Paより悪い真空中で(111)面のファセットが形成される. 酸素雰囲気下で加熱を続けると, (110)面は(111)面の細かいファセットでおおわれ, 仕事関数は $\phi_{(110)} = 2.65$ eVから $\phi_{(111)} = 3.25$ eVに徐々に増加する⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. このような事実からも, LaB_6 陰極は 10^{-4} Paより高真空中で使うことが望ましい.

酸素気体の存在下での LaB_6 の蒸発過程も, 実用上の視点から興味を持たれるようになった. 酸素の存在下で, その圧力に依存してある特定の温度以下では, LaとBは低級酸化物として蒸発し, その温度以上では, LaおよびBの単体として蒸発する. この温度は 1.3×10^{-4} Paでは2070 K, 4×10^{-5} Paで1970 Kである. この温度以下では蒸発量は酸素圧のみに依存して, 温度にはよらない⁽²²⁾. したがってUPSによる表面吸着酸素量の温度変化の実験とを考えると, LaB_6 陰極の使用温度では, 酸素気体がたえず陰極表面と衝突し, その表面にとどまることなく, ただちに酸化物を形成して蒸発するという動的過程をくりかえしていると考えられる. さ

らに, 蒸発に生じる気相のLaとBの組成比は用いた結晶の組成比に強く依存しているという指摘がある⁽²³⁾. つまり, LaB_6 はLa不足の $\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の不定比組成の領域がある. 定比組成の LaB_6 では, 蒸発した気相の組成比はLa:B=1:6になるが, 不定比の $\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ では, 酸素気体の影響を受ける約1670 Kでは蒸発分子種のLa:B比が結晶の化学組成比と異なる. より高温の2070 Kにおいては, 結晶の化学組成比と同じになる. したがって不定比組成の結晶の表面は内部と異なった化学組成を持つことになる. 電子放射は固体表面の状態に強く依存しているために, 不定比性が電子放射の測定結果のばらつきの原因になるという指摘もある⁽²³⁾.

4. あとがき

LaB_6 が高輝度電子源としてすぐれた可能性を持つことは動かし難い事実である. 最近になって, 電子ビーム露光の分野においても, 単結晶陰極が検討されるようになった. 輝度, 寿命, 安定度およびエミッションパターンは研究者によりまだ一致が見られず, また, 再現性にもとぼしいのが現状である. LaB_6 電子銃も完成されたものではなく, そのビームの諸特性が電子銃の構造(支持部も含めて)によるのか, 陰極材料によるのか不明の点が多い. しかし, 陰極形状の変化, 結晶の異方性結晶の不完全性および酸素との反応がエミッションパターンと深い関連をもつことは徐々に明らかになりつつある. 再現性のある結果を得るために, 電子ビーム特性との関連において, LaB_6 単結晶育成と, その評価を再検討すべき時期であると考えられる.

文 献

- (1) D.C.Joy: Scanning Electron Microscopy, 1 (1977), 1. Proceedings of the Tenth Annual Scanning Electron Microscopy Symposium.
- (2) A.N.Broers: J.Phys.E., 2(1969), 237.
- (3) A.N.Broers: J.Vac.Sci. Technol., 10(1973), 979.
- (4) J.D.Verhoeven and E.D.Gibson: Scanning Electron Microscopy, 1(1977), 9.
- (5) H.Armed and E.Munro: J.Vac.Sci. Technol., 10(1973), 972.
- (6) A.N.Broers: Scanning Electron Microscopy, (1975), 661. Proceedings of the Workshop on Teaching of SEM.
- (7) J.D.Verhoeven: Scanning Electron Microscopy, 1(1977), 581.
- (8) J.D.Verhoeven and E.D.Gison: J.Phys.E., 9(1976), 65.
- (9) R.Shimizu, T.Shinike, S.Kawai and T.Tanaka: J. Vac. Sci. Technol., (1978), in press.

- (10) C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka and S. Kawai : J. Appl. Phys., **48** (1977), 3925.
- (11) L. W. Swanson, M. Gesly and D. R. McNeely : Prepared for National Aeronautics and Space Administration, (1977).
- (12) P. H. Schmidt and D. C. Joy : Appl. Phys. Lett., **28** (1976), 578.
- (13) H. E. Gallagher : J. Appl. Phys., **40** (1969), 44.
- (14) M. Aono, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai : Appl. Phys. Lett., **31** (1977), 323.
- (15) C. Oshima and S. Kawai : Appl. Phys. Lett., **23** (1973), 215.
- (16) 大島忠平, 河合七雄 : 応用物理, **45** (1976), 600.
- (17) 大島忠平, 河合七雄 : 真空, **20** (1977), 46.
- (18) 青野正和, 西谷龍介, 大島忠平, 田中高穂, 河合七雄 : 未発表.
- (19) M. Aono, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai : Phys. Rev. B., **16** (1977), 3489.
- (20) M. Aono, C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai : J. Appl. Phys., **49** (1978), 2761.
- (21) 大島忠平, 田中高穂, 河合七雄 : 未発表.
- (22) P. B. Swwell and K. H. Ramachandran : (Preprint)
- (23) E. Storms and B. Mueller : J. Phys. Chem., **82** (1978), 51.