

電子顕微鏡用高輝度単色電子源の研究  
Studies of Highly-Bright and  
Monochromatic Electron Sources for  
Electron Microscopy

2013 年 7 月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

大嶋 卓

Takashi OHSHIMA



# 目次

第1章 緒論	1
1.1 緒言	1
1.2 研究の歴史	2
1.3 SEMの分解能	3
1.4 実用となっている電子源	10
1.4.1 CFE 電子源	11
1.4.2 熱電子放出	15
1.4.3 SE 電子源	17
1.5 本論文で扱う電子源	18
1.6 その他研究中の高輝度電子源	21
第1章の参考文献	24
第2章 電界放射電子源の共鳴トンネルによる単色化	27
2.1 緒言	27
2.2 共鳴トンネル電子放出による単色電子源の提案	27
2.2.1 共鳴トンネル電子放出の原理	27
2.2.2 方式の検討	29
2.2.3 共鳴トンネル効果による電子放出特性の予測	32
2.2.4 GaAs からの放出電子の計算	39
2.2.5 結論	45
2.3 GaAs からの電界放出実験	46
2.3.1 エミッタ形成方法	48
2.3.2 電子放出実験	52
2.3.3 結論	56
2.4 超格子からの放出電子のエネルギー分布測定	57
2.4.1 プローブ電流取り出し装置	57
2.4.2 エミッタのクリーニングと電子線引き出し	59
2.4.3 エネルギー分布測定結果	62
2.4.4 結論	68
2.5 GaAs 表面のSパッシベーションによる電子放出特性	69
2.5.1 Sによる表面処理	70
2.5.2 エミッション実験	75
2.5.3 エネルギー分布測定結果	77
2.5.4 結論	87
2.6 バンド間トンネル効果によるn-p 接合 GaAs エミッタ	88

2. 6. 1	バンド間トンネル効果の応用	89
2. 6. 2	実験と結果	91
2. 6. 3	ピーク分離と考察	94
2. 6. 4	結論	96
2. 7	結言	97
	第2章の参考文献	99
第3章	SE 電子源の低仕事関数化による単色化	103
3. 1	緒言	103
3. 2	原理	104
3. 2. 1	構造	104
3. 2. 2	エネルギー幅	105
3. 2. 2	仕事関数	107
3. 3	単色化の実験的検討	110
3. 4	エネルギー分布の詳細な測定	114
3. 4. 1	高分解能アナライザー	114
3. 4. 2	エネルギー分布	115
3. 4. 3	結論	117
3. 5	エネルギー分布の検討	117
3. 5. 1	自由電子モデル	117
3. 5. 2	モデルの検討	122
3. 5. 3	有効質量の違いによる電子の透過率	124
3. 5. 4	有効質量近似による単純な電子放出モデル	127
3. 5. 5	測定値との比較検討	130
3. 5. 6	電子放出のより精密なモデルの検討	132
3. 5. 7	結論	134
3. 6	結言	135
	第3章の参考文献	136
第4章	光励起電子源	139
4. 1	緒言	139
4. 2	NEA 電子源の原理	142
4. 2. 1	電子親和力	142
4. 2. 2	単色性	144
4. 2. 3	電子の放出角	146
4. 2. 4	空間電荷効果	146
4. 3	単色性の基礎検討	147
4. 3. 1	実験方法	147

4. 3. 2	GaAs カソードの実験結果	150
4. 3. 3	Si 基板の実験結果	156
4. 3. 4	結論	162
4. 4	NEA 電子源のポイントソース化	162
4. 4. 1	励起光学系とカソード方式	162
4. 4. 2	ポイントソース化による電子放出実験	171
4. 4. 3	電子銃の光学系	174
4. 4. 4	結論	178
4. 5	NEA 電子銃の試作と SEM への搭載	178
4. 5. 1	構成	178
4. 5. 2	測定結果と考察	183
4. 5. 3	結論	186
4. 6	表面クリーニング方法の検討	187
4. 6. 1	ホトカソードの表面処理	187
4. 6. 2	原子状水素クリーニング	188
4. 6. 3	実験方法	190
4. 6. 4	加熱クリーニング結果	192
4. 6. 5	原子状水素クリーニング結果	194
4. 6. 6	SEM 適用結果	200
4. 6. 7	結論	202
4. 7	NEA ホトカソードの輝度の検討	202
4. 7. 1	実験方法	203
4. 7. 2	輝度の評価結果	209
4. 7. 3	電子ビーム広がりの評価結果	211
4. 7. 4	空間電荷効果の評価結果	212
4. 7. 5	考察	216
4. 7. 5	結論	218
4. 8	結言	218
	第4章の参考文献	220
第5章	総合結論	225
5. 1	本論文の結果概要	225
5. 2	今後の課題	228
5. 3	総合結論	230
	第5章の参考文献	231

謝辞

業績リスト



## 第1章 緒論

## 1. 1 緒言

電子顕微鏡 (Electron Microscope) は電子ビームを用いることで、光学顕微鏡では見えない小さな物の観察が可能であり、さまざまな分野の研究・開発・製造現場など多くの場で利用され、社会を支える基盤技術の一つとなっている。世界の電子顕微鏡の市場は経済の好不況により波があるがおおむね年々増加し、2017年には43億ドル程度の市場が見込まれている[1]。この中で、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) は、半導体とその関連材料、液晶、鉄鋼、金属、自動車、機械、化学、製薬、化粧品、電子部品、原材料などの広い分野で利用されており、最新ではナノテクノロジー分野における研究開発、材料検証、評価、故障解析、および品質管理といった幅広い需要に答えている。特に、微小な、ナノメートルサイズで、薄い、壊れ易い試料、たとえば半導体デバイスやバイオ試料、高分子、ナノ材料の観察向けには、高分解能でかつ電子線の入射エネルギーを低く、数 keV から 1keV 以下に抑えた、いわゆる低加速 SEM のニーズが高まっている。入射エネルギーが小さいと電子線による試料へのダメージが抑えられること、また、絶縁体材料に対して帯電を抑制する条件が低加速域にあることが主な利点である(図 1.1 参照)。この目的で使われる電子源は、高輝度でかつ電子ビーム中の電子のエネルギーがそろっている、すなわち、単色の電子源である。筆者は、低加速 SEM の分解能向上のための鍵として、単色電子源の研究を行ってきた。

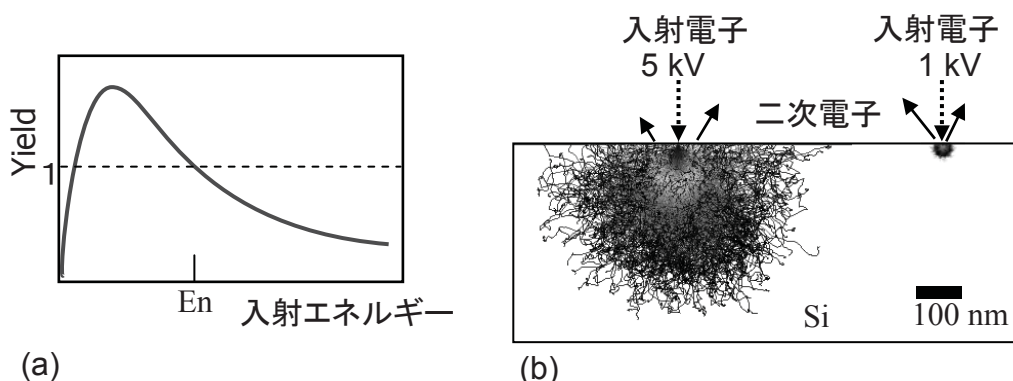


図1.1 低加速電子の特徴

- (a) 二次電子発生量 (Yield) と入射エネルギーの関係、エネルギー  $E_n$  では入る電子と出る電子量が同じになるため、帯電が進まない。 $E_n$  は材料により異なるが、1 kV 付近にある  
 (b) 固体 (Si) 中での入射電子の軌道の比較 (Monte-Carlo 計算)、1 kV は 10 nm 以下

本論文では、従来からある、電界放射 (CFE: Cold Field Emission) 電子源、及び、Schottky 放出 (SE: Schottky Emission) 電子源をより単色化するための検討を行った。さらに、これまで SEM に適用されなかった、光励起方式電子源を応用するために、この電子源の単色性の評価と高輝度化の検討を行った。本論分は、これら 3 種類の電子源の構想、試作、評価解析結果などをまとめたものである。

## 1. 2 研究の歴史

電子顕微鏡の歴史は、1931 年 Max Knoll と Ernst Ruska による透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) の発明に始まる[2]。基本的に光学顕微鏡を電子に置き換えた構造であり (図 1.2 a)、光源である電子源から取り出した電子ビームを試料の観察領域に照射し、ここから透過してきた電子線をレンズを用いた拡大結像系によって集束し、蛍光板に試料の拡大像を得るものである。現在では数百万倍もの拡大が可能であり、結晶の格子像や格子欠陥も可視化されている。試料は電子が透過できる程度に薄いものを用いる必要がある。一方、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) は、光源からの電子ビームを収束させて試料表面の一点に照射し、この位置を走査して発生する二次電子の強度を見るもので、光源と試料の間に縮小結像系があることが一つの特徴である。歴史的には、Knoll らにより 1934 年頃、電子レンズを用いて焦点を検出器表面に結び、コイルを用いた磁界で走査し、この信号をブラウン管上で走査信号と同期させて吸収電流による像を表示するという原理検証がなされているが、実用には程遠かった。

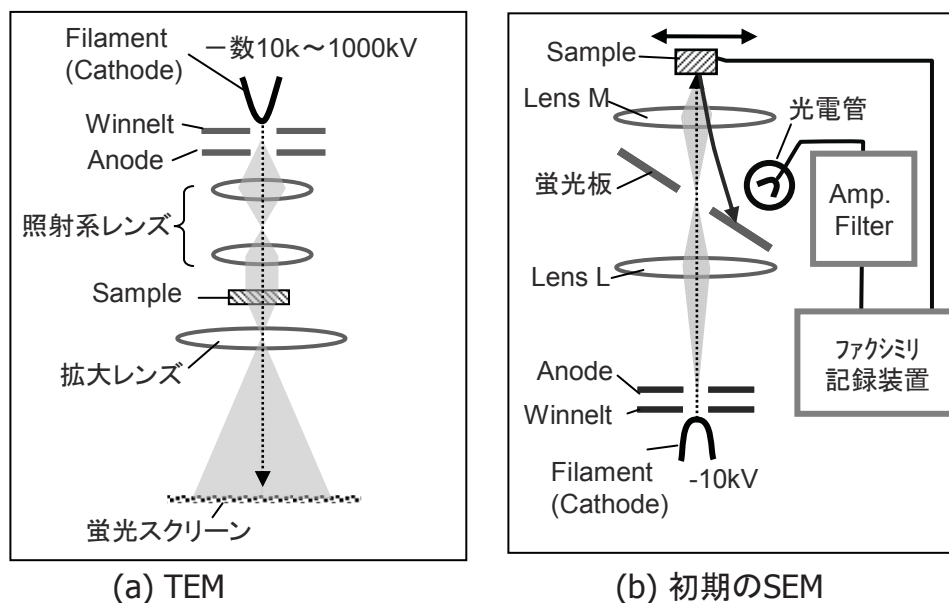


図1.2 電子顕微鏡の構成例



その後、電子レンズによる縮小光学系で電子ビームをサブミクロンまで絞れるようになり、さらに微弱な二次電子を一度蛍光板に当てて光に変換し、この光を光電子倍增管で測定するという高速で高感度な検出手法[4]が開発されてきた。これを応用した物が SEM の始まりと言われ、模式図を図 1.2 b に示す[3]。1942 年に RCA にて Zworykin らにより最初に試みられたとされ、電子源は下にあり、収束した電子ビームの先の試料を動かし、ファクシミリ記録装置を使って記録していた。倍率は 8000 倍、分解能 50nm である。当時の問題は、蛍光板の残光時間が長く速いスキャンができなかったこと、さらにビームを高速で正確に走査する電子回路が難しいなどあり、実用の SEM が開発されたのはさらに遅れて 1965 年といわれている。これらの電子線機器に用いられている電子源は W フィラメントを用いた熱電子源である。分解能は、電子レンズや電子銃の改良で目覚しく進み、特に 1968 年には Crewe 等により電界放射 (FE: Field Emission) 電子源を搭載した電子銃が提唱され[5]、画期的な分解能改善に至った[6]。従来の熱電子と区別するために CFE (Cold Field Emission) 電子源とも呼ばれる。1972 年にはこの CFE 電子源を搭載した SEM が製品として実用化され、分解能 5 nm (加速 25 kV) と、大きな進歩が得られた。近年では、加速が 1 kV 前後の低加速と呼ばれる領域が多用されるようになって来た。主な原因の一つとして、半導体産業の進展に伴い、電子線による Si 結晶への欠陥を最小限にし、SiO<sub>2</sub> などの絶縁体の帯電を最小限にして微細なパターンを観測するには低加速 SEM が最も適していることがあげられる。このため、SEM の技術開発も進み、2011 年には加速 30kV で 0.4nm、加速 1kV で 1.2nm の分解能が得られるまでになった。

高分解能化には多くの技術開発の歴史があり、例えば、ナノメートルオーダーの振動を抑える機械技術、正確なビームコントロールを行う電子回路技術、二次電子を検出するセンサー技術、高分解能の電子レンズを実現する電子光学、電子ビームを散乱したり電子源を劣化させるガス分子を排除する真空技術など、どれが欠けていても分解能の進歩は無かった。しかし、最高分解能を決めているものは電子源の物理特性が最も重要であったといっても過言ではない。次に、この分解能を決めるファクターについて説明する。

### 1.3 SEMの分解能

現在の SEM の基本構造を図 1.3 に示す。電子源から出る電子ビームは発散しているので、コンデンサレンズによりビームを集めており、ここでビーム電流量を決める。対物レンズは試料上に小さな焦点を結ぶもので、分解能を決めている。また、この対

物レンズには最適な電子ビームの開き角の条件があり、これを途中で絞りを入れて決定する。多くの場合、金属板に複数の径の異なる穴をあけたものを置き、用途により絞りの径を選んで用いられる。電子ビームの焦点位置は途中で置いた偏向器からの電磁界により水平移動し試料表面上を走査する。試料表面から発生する二次電子の量を検出器で電気信号に変えて、この強度を走査信号によりモニタ上に表示することで表面の形状を知ることができる。これを SEM 像と呼んでいる。

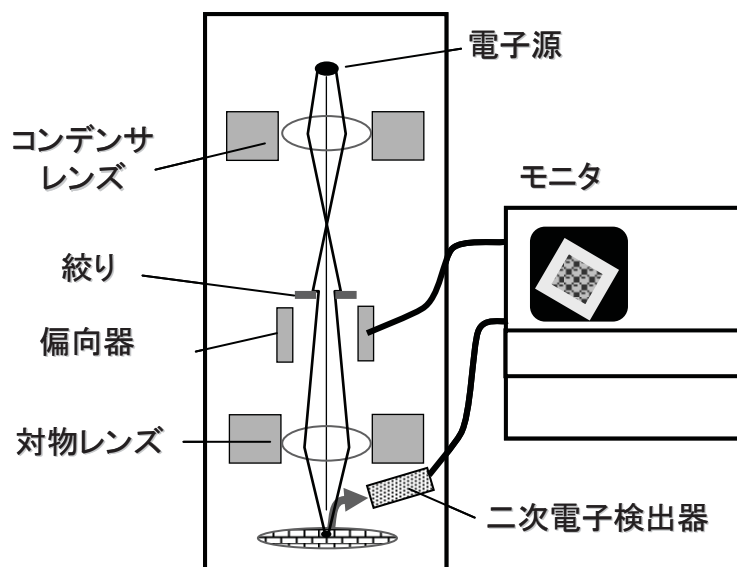


図1.3 現代のSEMの基本構成

光学のアナロジーから、電子の光源があり、ここからのビームをコンデンサレンズや対物レンズ等の電子光学系によって、微小な焦点に収束させるとも説明される。同様にして分解能を議論する際には、レンズ収差が用いられる。電子ビームが光と最も異なる点は、電子線の波長は可視光よりはるかに短いこと、電界や磁界で曲げることができる事、及び、物質との相互作用が強いので入射した表面付近でエネルギーを失いたくさんの二次電子を発生させることである。

電子の波長は以下の式で表され、実用的な SEM のエネルギー1 kV から 30 kV では 0.1 nm よりはるかに小さい。

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{m_e eV}} \approx 1.16 / \sqrt{E[eV]} \quad [nm] \quad (1-1)$$

しかし、SEMにおいて、分解能はこの波長 0.1 nm のオーダーには達していない。これは、電子光学系のレンズの収差が大きい事、プローブ電子線が試料内に入って広がるために二次電子の発生領域がある程度の大きさを持っていることなどによる。特

に、電子レンズは軸対称の電界と磁界で形成するために、思いのままに収差を小さくできない事が光学レンズと大きく異なる点である。この電子光学系の収差の特徴に関しては本節の後半で説明する。

SEMの分解能を高くするには、プローブ電子線をいかに細い径まで絞り込めるかであるが、これを決めているのは、大きく分けて、電子源と、電子光学系である。電子光学系は主に電子レンズで構成されており、電子源から発した電子線は所定の光源サイズを持っており、レンズによりこれを適当な大きさに縮小して試料表面に結像する。一方、レンズには収差があり、焦点をあるサイズ以下にする事ができない。この収差には後述するが開き角依存性があり、最適な開き角 $\alpha$ が存在する。従って高分解能を得るために重要な部品として、絞りを置き、この角度を最適化している。この角度制限があるために、電子源から放出した電子のうち試料上に到達するものは、極狭い角度範囲のものしか使われない。この電流量が少ないと検出器で信号が得られなくなるので、SEM像にすることや、焦点合わせが困難となってくる。したがって、通常の高分解能SEMでは電子源の持っている輝度という尺度がなるべく大きい事が要求される。

#### 輝度

電子源の輝度( $\beta$ )は、SEMの最高分解能をほぼ決定している重要なパラメータであり、この概要を図1.4に示す。放射した電子のうち電子線として使用する部分をプローブと呼び、この電流量をプローブ電流 $I_p$ と呼ぶ。光源から放射した電子線のうち、ある立体角( $\Omega$ )中にどれほどの電流が得られるかが、放射角電流密度( $J = I_p / \Omega$ )であり、これを光源の面積( $S$ )で割った値が輝度である。放出する開き角( $\alpha_s$ )と光源の直径( $d_s$ )を用いて下式が用いられる。

$$\beta = \frac{I_p}{\Omega S} = \frac{I_p}{\pi^2 \alpha_s^2 (d_s / 2)^2} \quad (1-2)$$

なお、プローブ電子の開き角は加速に反比例して小さくなるので、この輝度は特定の加速の場合である。この依存性をなくすために輝度を加速で割った換算輝度も用いられている。この換算輝度は、電子銃から放射した後に加速したり減速したりしても保存される。言い換えれば、個々の電子がエネルギー保存して運動しているときには輝度は不変である。

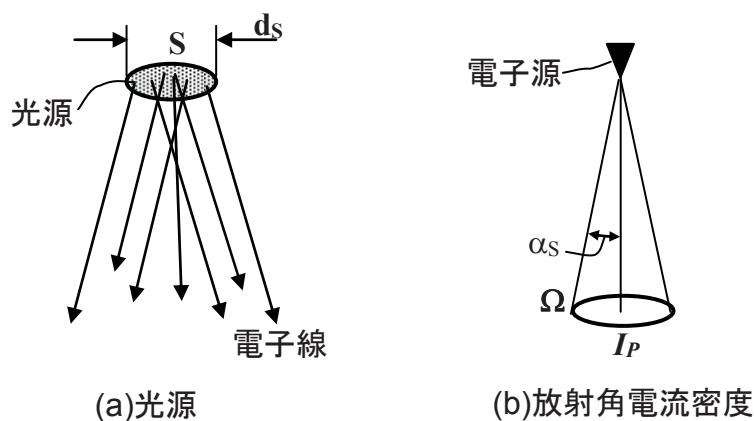


図1.4 輝度の説明図

先述のようにある大きさの光源を電子光学系によって所望のサイズに収束させる際に、電子光学系の制約により対物レンズから試料に絞り込む際に最適なビーム開き角度  $\alpha_{opt}$  がある。このため、電子源から発生する電子ビームのうち限られた立体角 ( $\Omega$ ) 内の電子しか利用できない。電子光学系により光源を  $M$  倍 ( $M < 1$ ) にして試料に照射すると、電子源側の取り込み角は  $\alpha_{opt}M$ 、立体角は  $\pi \alpha_{opt}^2 M^2$  となる。光源径が大きい場合、分解能を良くしようとする、 $M$  を小さくする必要がある。この結果、電子源の取り込み角も小さくなるので、使用できる電子の量が減ってくる。電子数が少なくなってしまうと、検出器のゲインを上げるのでノイズが目立つようになり、しまいには像を形成したり、焦点を調整することが困難となり、SEM 像が得にくくなる。従って、なるべく小さな光源径で、狭い立体角でも大電流であることが望まれる。これを数値化したものが輝度である。なお、この輝度制限は、SEM のオペレーターである人間が SEM 像を観察しながら焦点合わせを行うために、適度な電子線量が必要である要請からできたとも言え、装置の進歩と共に基準が変わっていく可能性も考えられる。

### 光源サイズ

実際の光源のサイズに関しては、現在使われている電子源により二種類ある。一つは実光源と呼ばれるものである。W フィラメントや LaB<sub>6</sub> 電子銃のような熱電子放出の電子銃では、図 1.5 a のようにウェネルト (Wehnelt cylinder) により電子源の電子放出領域を制限し、さらにそのレンズ効果により直下の空間中に電子を絞りここにクロスオーバーを形成する。これが電子ビームの光源となるので、実光源と呼ばれる。電子源表面には強い電界をかけないので、放出する電子線は空間電荷制限電流と呼ば

れ、固体中の電子が真空中に放出する際にすでに真空中にある電子の影響を受ける。このような電子源は雑音が小さいという特長の反面、クロスオーバー径は $1\mu\text{m}$ のオーダーであり輝度は小さい。

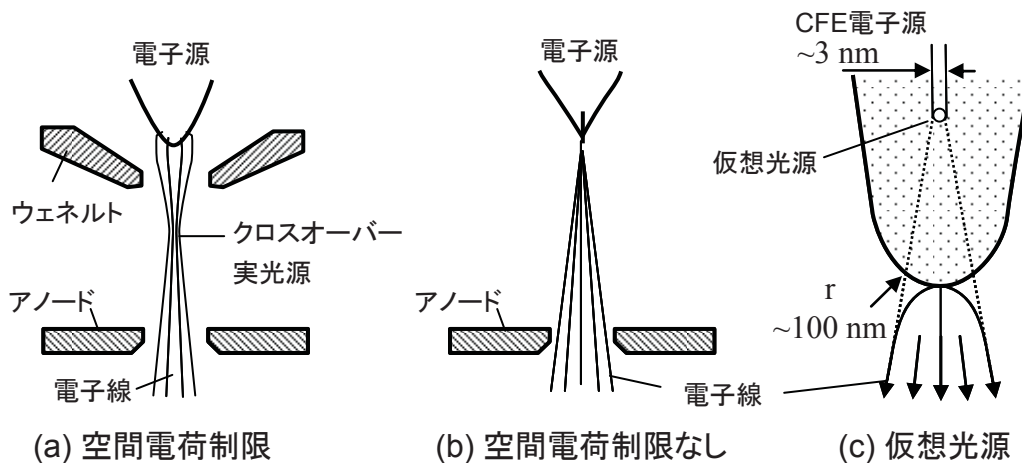


図1.5 電子光源のタイプ

これに対して、CFE や SE などの高輝度な電子源では、図 1.5 b のように電子源表面にアノードから直接高電界を印加して電子放出する。このため、放出した電子は速やかに電界で加速されて離れて行くため、空間電荷制限の無い系である。この場合、図 1.5 c のように電子源先端部分で、放出した電子の軌道をさかのぼってたどると、あたかも W 針の内部に小さい光源があり、そこから電子放出しているように見える。このため、先ほどの実光源に対して、仮想光源と呼ばれる。CFE 電子源の場合先端曲率半径が  $100\text{ nm}$  のオーダーであるのに対して仮想光源の直径が  $3\text{ nm}$  程度と言われている[16][22]。実光源を作る電子源の  $1/300$  のサイズであり、面積にして  $5$  桁小さい。強い電界で針状の先端から放出する電子源の輝度が高いのはこの光源サイズが桁違いに小さいことに起因している。なお、この仮想光源を実験的に評価することは容易ではない。直接的な方法は、TEM のような拡大光学系のある装置に組み込み、光源の拡大像を見ることであり、このとき電子銃は収差が十分小さくなるように注意する必要がある。ほかには、電子線の干渉性を利用して評価する方法もあるが、それに応じた性能の光学系を準備する必要がある。

#### 収差

通常、SEM で支配的となるものは、球面収差、色収差、回折収差の3つである。得られるプローブ径  $d$  は光源を光学系で縮小した径  $d_{ss}$  と各収差の二乗和平方根で表

される[7]。

$$d = \sqrt{d_{ss}^2 + d_D^2 + d_S^2 + d_C^2} \quad (1-2)$$

それぞれ、 $d_D$  は回折収差、 $d_S$  は球面収差、 $d_C$  は色収差である。

回折収差は、光の場合と同様、電子の波の性質に起因するもので、開き角  $\alpha$  が大きいほどそれに反比例して小さくなる。

$$d_D = 0.61 \frac{\lambda}{\alpha} \quad (1-3)$$

これに対して、球面収差と色収差は光と事情が異なる。電子レンズでは、図 1.6 a に示すように、通過する電子に対して、中心軸から離れるに従いレンズ作用が大きくなり焦点距離が短くなるという性質がある。この結果、全体の電子ビームの焦点がぼけ、 $d_S$  の大きさを持つ。これが球面収差であり、幾何学的に球面収差係数  $C_S$  と、 $\alpha$  の 3 乗に比例する。

$$d_S = 0.5 \times \frac{1}{2} C_S \alpha^3 \quad (1-4)$$

一方、色収差は、電子ビームのエネルギー分布に起因したもので、図 1.6 b に示すように、速度の大きい電子ほど電磁界による軌道の曲がり小さくなるので、焦点が遠くなる。この結果、全体の電子ビームの焦点がぼけ、 $d_C$  の大きさを持つ。この場合、収差量は色収差係数  $C_C$  および、 $\alpha$  に比例すると同時に、エネルギー分布にも比例する。

$$d_C = 0.5 \times C_C \frac{\Delta E}{E} \alpha \quad (1-5)$$

加速  $E$  が分母にあるため、 $E$  の小さい低加速 SEM にとってはこの色収差が支配的となる。ここで  $\Delta E$  は電子のエネルギー分布の半値幅を用いている。

これらの結果、図 1.6 c のように全収差の最小値が、 $\alpha$  の最適値となる。この場合は、低加速で色収差が支配的となっている場合である。高分解能化には収差係数を小さくする必要があり、これを決めているのが電子レンズの構造である。これら収差係数を小さくするためのレンズ技術が開発されて来ているが、実用上高分解能を狙うレンズでは、 $C_C$ 、 $C_S$  共にレンズの焦点距離  $f$  のオーダーである。この焦点距離をいかに小さくするかが高分解能化の鍵であり、これは光学顕微鏡と類似している。しかし、実用上、焦点距離を小さくするのもにも限度がある。このため、色収差を小さくしようとすると、 $\Delta E$  を小さくすることがきわめて重要となってくる。

この $\Delta E$ は電子源で決まっている。すなわち、真空中の電子は散乱等が無ければ電磁界で曲げても電界で加速、減速してもそのエネルギー分布は変わらないので、電子源を出たときのエネルギー幅がそのままレンズに来るためである。従って、エネルギー幅の狭い電子源が必須となる。エネルギー幅は、現行で使われているもっとも単色のCFE電子源が半値幅にして0.3 - 0.4eVであり、また、大電流の電子源としてSE電子源では0.4-0.8eV以上である。新しい電子源の研究としては、実用的な輝度でエネルギー幅がこれらを下回ることが目標である。

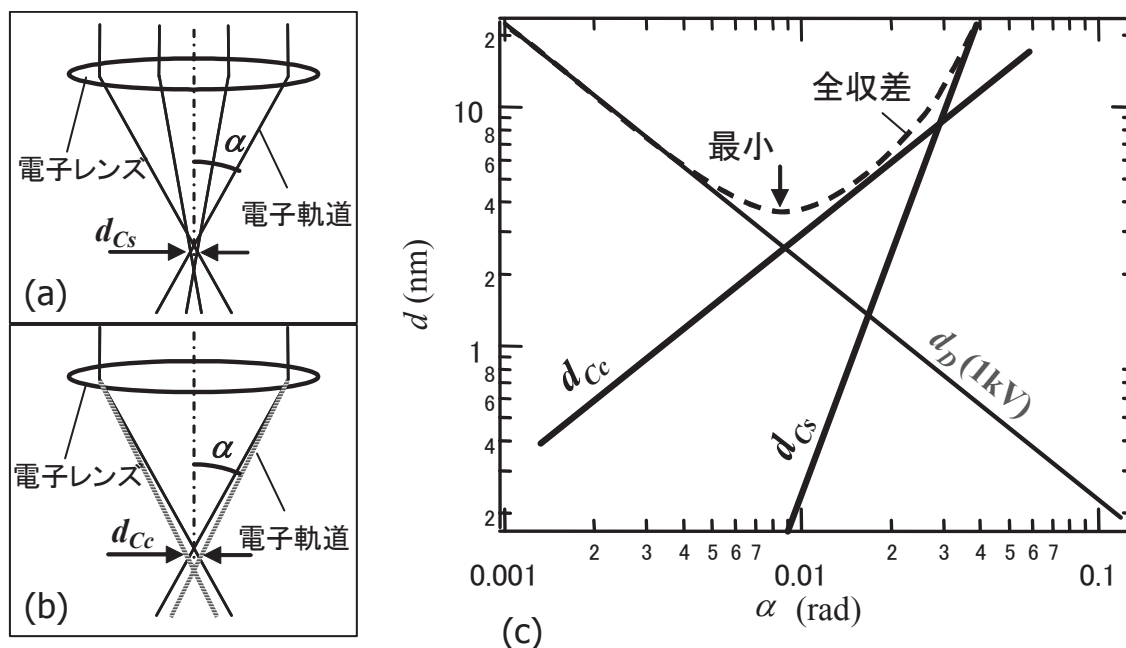


図1.6 SEMで主に問題となる収差

電子軌道の模式図で球面収差の説明(a)及び、色収差の説明(b)、点線はエネルギーの高い電子線を示す。各収差の角度依存性(c)、破線はこれら3つの収差を合わせた全収差。

### 収差補正技術

光の場合は、レンズの形状を自由に変えられるために、非球面形状にして球面収差を補正したものが実現されている。また光の場合の色収差は、レンズを形成する硝材の屈折率が波長で異なる事に起因しているので、屈折率の違う硝材、屈折率の波長分散の異なる材料、凹レンズになどにより色収差を低減した色消しレンズが可能である。これに対し、電子の場合は、真空中に広がる軸対称の電界や磁界のレンズを使っているために収差が常に正で0にすることができず、また、色消しに重要な凹レンズを単独で得られないことが理論的に証明されている[9]。このため電子光学系では球面収差や

色収差を劇的に低減する事ができなかった。

この理論的制限は、レンズ界が連続的、静的、軸対称という条件下での結論であり、これらの条件のどれかを崩せば原理的には逆の符号の収差を作れるので打ち消しあうことが期待される[10]。最近脚光を浴びている収差補正技術は、六極子場のような多極子レンズを使うと一軸方向の負の収差を生成できる。これをビーム進行方向と垂直な二軸分備え、あらかじめ負の収差を作っておくことで、対物レンズでの球面収差を打ち消すことが可能となるもので、Roseらが1970年代に提案したが[11]、実用化は長い間困難であった。最近の周辺技術の進歩により、CCDカメラで収差の様子をリアルタイムで測定し、PCでこの結果を基に多極子のパラメータを計算し短時間にフィードバックできるようになったため、TEMに組み込む球面収差補正器が開発され、高分解能化の必須技術となってきている。また、この収差補正技術をSEMに応用する試みが始まっており、低加速SEMでは色収差が重要となるので、色収差の補正も提案されている[13]。

将来、実用的な色収差補正が開発されれば、電子源の単色性はそれほど重視されなくなるとも見えるが、色収差補正は構造が複雑であり、装置として高価、かつユーザーの要求に従って一台の装置で様々な加速電圧に対応するにはかなりの開発年数を要すると考えられる。また、色収差補正を施すにしてもあらかじめ単色性の良い電子線のほうがより効果的に補正できるので、当面は単色電子源の必要性は変わらないと考えられる。むしろ、作りやすい球面収差補正器と単色電子源との組み合わせで高分解能のSEMが期待されるなど、単色で高輝度の電子源の要求が高まって来ると予想される。

### 1.4 実用となっている電子源

本節では、知られている単色で輝度の高い電子源で、現在使われているものについてその原理、特性などを紹介する。

現在、電子顕微鏡用に主に使われている電子源は大きく分けて、表に示される4種類のみである。これらは用途により使い分けられている。過去の多くの研究があるにも関わらず実用化されたものの種類が少ないことは、電子源開発の難しさを物語っているといえよう。



表 1. 1 実用電子源

電子源	方式	輝度* ( $\text{A sr}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	$\Delta E$ (eV)
W(310) 針	電界放出 (CFE)	$\sim 2 \times 10^8$	0.2 - 0.4
Zr-O/W(100) 針	Schottky 放出 (SE)	$1 \sim 5 \times 10^7$	0.4 - 0.8
LaB <sub>6</sub>	熱電子放出	$\sim 8 \times 10^4$	> 1
W フィラメント	熱電子放出	$\sim 8 \times 10^3$	> 1

\*輝度の値は加速 5kV の場合のもの

輝度や単色性意外に、安定性、ノイズ、使い勝手、経済性なども重要となり、どれかが欠けても実用には供されない。電子源は材料の特性が主体となり、全てを満たす材料や使用条件はなかなか見つからないためと考えられている。これら電子源のうち、高分解能 SEM に使われているものは、CFE 電子源と、SE 電子源である。輝度が高く、単色である特徴を持つ。他の 2 種、LaB<sub>6</sub> 電子源と W フィラメントは熱電子放出の中でも、空間電荷制限の領域で用いるもので、輝度が低い、光源サイズが大きい、エネルギー幅が広いと、分解能という点では利点はないが、電流が極めて安定で、比較的安価という特徴があり、高分解能が要求されない汎用 SEM や、安定性が重要な電子線描画装置などに使われている。

次に、これらの電子源の原理と特徴を紹介する。

#### 1. 4. 1 CFE 電子源

極めて先端が尖った金属の針に負の電圧をかけると、電子を放出することは 19 世紀から知られていた。20 世紀の初めの頃になり、Fowler と Nordheim により、この放出現象が量子力学によるトンネル効果を考えるとうまく説明されることが示された[15][16][17]。平行平板のコンデンサのような 2 枚の電極に電圧をかけた場合は、均一な電界となるが、尖った針の場合、幾何学的に先端には 5 から 6 桁以上の電界が集中する。このような場合、図 1.7 に示すように、針先端では真空順位のポテンシャル障壁が針先端で薄くなり、内部の電子がこの薄くなったポテンシャル障壁中をトンネル効果で真空中に抜けて出られるようになる。彼らは、一次元ポテンシャルモデルでの波動関数を計算し、真空順位の障壁の透過率を WKB 近似によって数式化し、放出電子量を求めるためには固体中から電子が真空との界面に向かって入射する量 (supply function) を自由電子モデルから求める。この結果、次式のようなシンプル

な近似式を導き出した。

$$j = \frac{A F^2}{\phi_B} \exp\left(-B \frac{\phi_B^{3/2}}{F}\right) \quad (1-6)$$

ここで、A, B は定数である。放出電流  $I$  とそのときの電界  $F$  という 2 つの実測値から、縦軸に  $\text{Log}(I/F^2)$ 、横軸に  $1/F$  をプロットすると直線となる。これは F-N プロットと呼ばれ、金属の電界放出の実験結果をよく説明することから現在でも実験において、電界放出の確認手段として用いられている。なお、自由電子モデルではフェルミ準位よりも低エネルギー側にたくさんの電子があり、電界が強くなると低エネルギーの電子の放出確率が高くなるため、より多くの電子が放出される、この効果を入れて補正した結果が右辺の第一項の分子に入った  $F^2$  である。半導体などのフェルミ面付近にエネルギーギャップのあるような系は別の扱いが必要である。詳細に関しては第2章で取り扱う。この電子放出は、FE (Field Emission) 現象を利用した FE 電子源の一種だが、近年 W の針を高温に加熱して用いる TFE (Thermal Field Emission) や、SE (Schottky Emission) 電子源も FE 電子源と呼ばれるケースがあり、これらと区別するために CFE (Cold Field Emission) 電子源と表記する事が多い。

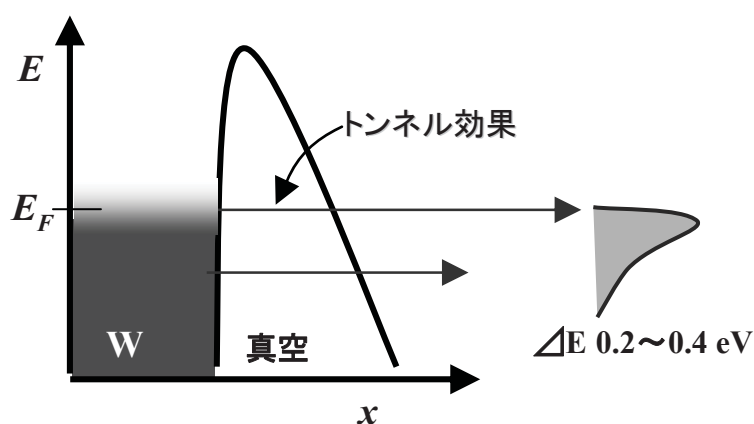


図1.7 電界放出の原理

CFE 電子源から放出された電子線のエネルギー分布は、トンネル確率と Fermi 分布関数で決まり、

$$P(E)dE = \frac{4\pi m d}{h^3} \exp\left(-c - \frac{\zeta}{d}\right) \frac{\exp(E/d)}{\exp[(E-\zeta)/k_B T] + 1} dE \quad (1-7)$$

で表される[18]。ここで、 $\zeta$  は Fermi エネルギーである。また、 $c, d, \zeta$  は次のとおりである。

$$\begin{cases} c = \frac{4\sqrt{2m\phi^3}}{3\hbar q F} \cdot v(y), \\ d = \frac{\hbar q F}{2\sqrt{2m\phi} \cdot t(y)}, \\ \zeta = -\phi, \\ y = \frac{\sqrt{q^3 F}}{\phi} \end{cases} \quad (1-8)$$

ここで、 $v(y)$ ,  $t(y)$ は金属表面での鏡像力によるポテンシャル低下を考慮に入れた場合の補正関数であり、緩変動関数なため、定数として扱われる[19]。実用的な電界では、 $t(y)^2 = 1.1$ 、 $v(y) = 0.95 - y^2$  とされている[21]。

エネルギー分布は、ピークが高エネルギー側に偏っており、低エネルギーに向かってなだらかなテールを引く特徴的な形状をしている[19]。現行のCFEの多くは、W単結晶で、先端が(310)面になっているものを用いている。これは、(310)面の仕事関数が4.3 eVと、他の低指数面よりも低いので、高い輝度が得られるためである[23]。このW(310)CFE電子源の場合、エネルギー分布の半値幅は、よく用いられる放射角電流密度10~30  $\mu\text{A/sr}$  では、0.3 - 0.4eV程度である。電界を強くすると真空の障壁が薄くなるので電流が増加する。このとき低エネルギーの電子の放出が増加するため、エネルギー幅は徐々に広がってゆく。さらに電界を強くして電流が増加すると、真空中に出た電子のクーロン効果によりさらにエネルギー幅が広がる。また、放出電流を増加すると、引出電極などから電子衝撃によるガス放出などの影響があつて放電で破損しやすいなどの問題もあり、実用上の上限値は数十  $\mu\text{A}$  のオーダーであり、実用的なプローブ電流は10  $\mu\text{A/sr}$  程度である。

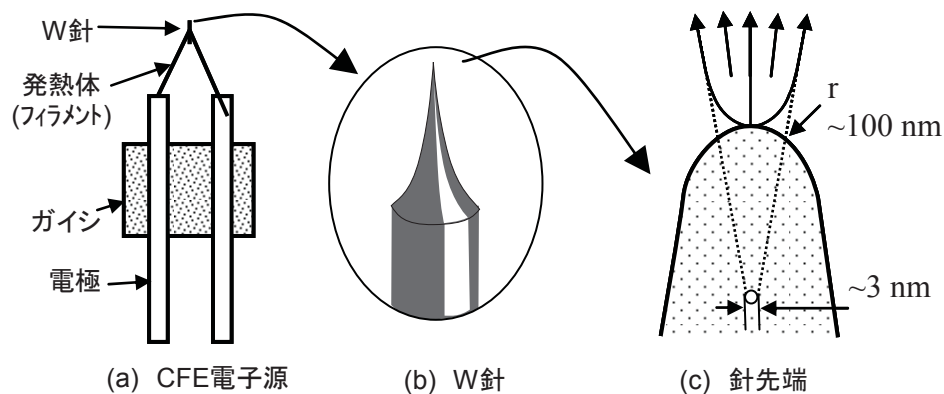


図1.8 CFE電子源の概略図

この針を仕事関数の低い材料で構成すれば、原理的に同じ電流量の放出でもエネルギー幅が狭くなる。例えば、 $\phi_B=2 \cdot 2.6\text{eV}$  のアルカリ金属を用いれば3割以上の単色化が期待される。仕事関数が低い場合より弱い電界で電子放出するので、相対的に低エネルギー側の電子に対する真空障壁が厚くなり、放出が抑えられるためである。しかし、実用上は、電子放出時の Joule 熱や、Nottingham 効果による発熱で温度が上昇するので[24]、高融点の材料でないと壊れてしまう。現在用いられている W は、純金属のうちで融点が最も高い材料である。

現行の CFE 電子源では図 1.8 a に示すように、電子源となる W 針は、発熱体になっている W フィラメント上にマウントされている。熱電子源で使われていた W フィラメントに W 針をつけたポイントカソードがあり、ここに単結晶 W を設けたという歴史がある。この構造では、発熱体への通電加熱により電子源を 2000 K 程度に加熱して、表面に付いた汚れを蒸発させる表面清浄化と、イオン衝撃などでダメージを受けた表面を原子の拡散によりアニールして形状の初期化ができるという利点がある。また、電界放射顕微鏡により、W は {310} 面が最も仕事関数が低い事が知られており、電子源用としては主に<310>方位のロッド状の単結晶 W の先端をエッチングして針状にして用いられる。

前述のように W の(310)面を放出源に用いる CFE 電子源は光源が小さく、輝度が極めて高いために、Crew らにより走査型透過電子顕微鏡に搭載されて高分解能の像が得られることが示された[6]。光源の大きさを見積もると、非常に小さく 3 nm である[16][22]。これは、図 1.8 c に示すように、軌道からたどって見える電子の光源は、実際に電子放出している表面ではなく、その奥にある小さな点、すなわち仮想光源となっているためである。

ここで支配的な現象であるトンネル効果は、表面状態に極めて敏感であり、残留ガスの吸着により放出電流が不安定になり、これが実用化の大きな障害であった。このため、超高真空を維持できるような電子銃構造が開発されて、1972 年によく FE 電子銃が量産機に搭載された。さらに、周りの環境、特に電子線がたくさん当たる引き出し電極からは、電子励起による放出ガスがありこれが安定性に支配的であることがわかり、超高真空を維持する技術が開発され[25]、より安定化した CFE 電子銃は現在でも最高分解能の SEM に受け継がれている。

## 1. 4. 2 熱電子放出

加熱した物体から電子が放出される現象は真空中のフィラメントからの一方向にのみ流れる電流として見いだされ、Edison 効果とも呼ばれている。熱により電子のエネルギー分布が高エネルギー側にも広がり、図 1.9 a のように、真空準位を超えた電子が放出されるものである。実際の熱電子放出には 2 つのモードが存在する。図 1.9 b に温度一定の場合の放出電流密度と引き出し電圧の関係を示す。引き出し電圧が低い領域は、印加電圧  $V$  の  $3/2$  乗に比例して電流が増加する。ここでは、電子が固体から真空中に脱出した後、電界で加速されて遠ざかってゆくが、この電界が比較的弱いために、放出された電子の作るポテンシャルによって後から出てくる電子の放出が制限を受ける。これは空間電荷制限電流、あるいは Child-Langmuir 領域と呼ばれる。先述の W フィラメントと  $\text{LaB}_6$  電子源はこの領域で用いられる。このままでは電子が広い面積から広い角度で放出されてしまうので、ビームを細く絞れない。電子顕微鏡に用いる場合は、Wehnelt という制限電極を設けここを抜けた電子をアノードで加速して用いる。Wehnelt のレンズ作用で直下にできる電子線の焦点が光源となることは先述した。この領域で用いる電子源は、輝度が低くエネルギー幅も広いが、空間電荷による電子放出制限があるために、ノイズや電流変動が小さいという利点がある。さらに表面電界を強くしていくと、電流増加がほぼ飽和する。このときの放出電流は温度で決まり、温度制限領域と呼ばれ、次の Richardson-Dushman の式で表される。

$$j = A_R T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right) \quad (1-9)$$

このとき  $j$  は電流密度、 $A_R$  は Richardson 定数で物質に依存する値、 $k_B$  は Boltzmann 定数 ( $8.62 \times 10^{-5}$  [eV/K])、 $\phi_B$  は仕事関数である。より詳細にこの領域を見ると、 $V$  増加に従って電流がわずかずつ増加している。この電流増加は印加する電界によってカソードの見かけ上の仕事関数が下がることに起因する。真空中の自由電子と金属のフェルミ面との間には仕事関数のポテンシャルエネルギー差があるが、電子が金属の極表面に近づくと、金属中の自由電子中に、近づいた電子の鏡像すなわち、正の電荷が形成されるために、電子のポテンシャルが表面に近づくほど下がる。この鏡像によりできたイメージポテンシャルによる実効的な仕事関数低下は Schottky 効果と呼ばれる。電界  $F$  を印加した場合の表面近くのポテンシャル  $U$  は次式で表される。

$$U = -F x - \frac{q}{4\pi\epsilon_0 x} \quad (1-10)$$

ここで  $q$  は電子の電荷 ( $1.602 \times 10^{-19}$  [C])、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $x$  は距離を示す。

このために電界が強くなると、図 1.9 a の様に電子に対する真空準位の障壁が  $\Delta W$  だけ下がる。これで式(1-2)の仕事関数を置き換えると、次式が得られる。

$$j = A_R T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B - \Delta W}{k_B T}\right) = A_R T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T} + \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0}} \frac{\sqrt{F}}{k_B T}\right) \quad (1-11)$$

これが成り立つ場合、電流  $I$  の対数 ( $\log I$ ) と電界  $F$  の平方根をプロットすると直線になる。これは Schottky プロットと呼ばれ、実験で得た値が直線にのる事が SE 電子放出の指標となっている。

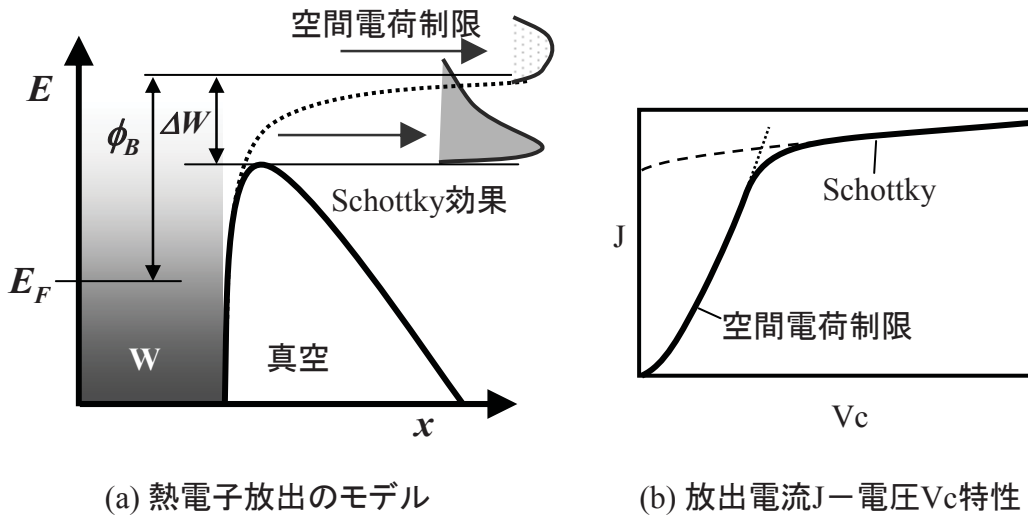


図1.9 熱電子放出の原理図

熱電子放出で、空間電荷効果を受けない場合のエネルギー分布は次式となる [18][19]。

$$P(E)dE = \frac{4\pi m}{h^3} E \exp\left(-\frac{E - \zeta}{k_B T}\right) dE \quad (1-12)$$

金属内の自由電子ガスのうち、 $x$  方向の運動エネルギーが真空準位の障壁を越えた電子が真空中に放出され、これらの電子のエネルギー分布である。この式より、熱電子放出のエネルギー分布の半値幅は  $2.45 k_B T$  と得られる。

## 1. 4. 3 SE 電子源

SE 電子源は、W <100>方位の針を用い、この表面に Zr と O を吸着させる構造が特徴である(図 1.10)。電界を印加しながら 1800 K 程度の加熱で、先端の(100)面から電子放出が得られる。この温度は W の熱電子放出の 2000 K より低く、また、電界放出するよりも弱い電界である。この原因は、(100)面のみ仕事関数が 2.8eV 程度に低下している事に起因する[27]。針先端の空間電荷制限の無い Schottky 領域で用いるため、Schottky emission を略して SE 電子源と呼ばれている。また、さらに電界を強くして Field Emission 成分も入る場合、TFE (Thermal Field Emission) 電子源と呼ぶケースもある。

この電子源にはいくつかのユニークな特徴がある。一つは、動作温度 1800 K 付近では、Zr と O が surfactant として W (100)面のみを安定化させる事である。この結果、通常 W を真空中で加熱すると様々な低指数面のファセットが現れるが、Zr-O の拡散により(100)のファセットのみ現れ、ほかの方位の面が消失し、針の先はほぼ半球形で先端部分のみ平らで円形の(100)ファセットがあるという形状となっている。さらにこの表面は自己修復作用があり、蒸発やイオン衝撃で Zr 原子が失われても、直ぐに他から供給されてこの構造を保つという事が上げられる。このため、W 針先端より離れたところに Zr と O を補給する拡散源を設け、ここから材料を表面拡散で補給することで、1年以上の長期間にわたって安定な電子放出が得られ、しかも電流変動が極めて小さいという特徴を持っている。なお、(100)表面には Zr-O という吸着構造がありこれが仕事関数低下の原因とされているが、現在でもその詳しい構造は明確ではない。

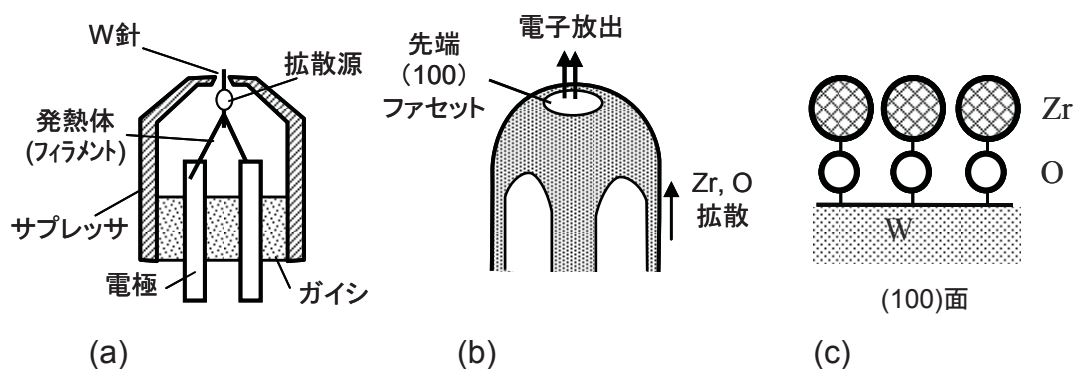


図1.10 SE電子源の概略  
(a)断面、(b)単結晶W針先端、(c)電子放出表面のモデル

SE 電子源のプローブ電流が大きい事と、長期間安定な点は CFE 電子源では不可能なことであり、この利点のために最近広く使われるようになって来ている。特に半導体のラインなどに入り 24 時間自動で運転する SEM や、X 線分析装置を備えて大電流の電子ビームを用いて短時間で元素分析ができる SEM では有用な電子源となっている。仮想光源径は数十 nm と CFE の 10 倍程度あり、輝度が 1 桁程度劣る事、エネルギー幅が CFE に比べて広いことが欠点である。

エネルギー分布は、低電界では空間電荷制限の無い熱電子放射と同じである。実際の使用条件では針先端への電界印加のためにトンネル効果も起きており、エネルギー分布の説明には、この電界放出成分を入れた、拡張 Schottky モデルが用いられている[28]。

$$\frac{dJ_{ES}(E)}{dE} = \frac{\alpha U(F)}{1 + \exp\left(\frac{E+W}{kT}\right)} \ln\left\{1 + \exp\left(\frac{E+\Delta W(F)}{U(F)}\right)\right\}$$

$$U(F) = C_2 F^{3/4} \tag{1-13}$$

$$C_2 = \frac{\hbar(4\pi\epsilon_0 e)^{1/4}}{\pi\sqrt{m}} \approx 2.28 \times 10^{-27} \frac{\text{J}}{(\text{V/m})^{3/4}}.$$

## 1. 5 本論文で扱う電子源

次に、本論文で扱う電子源の特徴を本節で紹介する。

第2章は、CFE 電子源にエネルギーフィルターをかけて単色化しようという試みである。金属の針の表面に別の原子が吸着すると原子の持っている電子準位を介して共鳴トンネル効果がおき、放出電子量が変わることは知られていたが、単色化の報告は無かった。一方、半導体超格子の量子井戸二重障壁構造では、井戸と障壁層を最適化すると井戸の量子準位に一致したエネルギーのみが高い確率で透過することが知られている。本研究ではこの原理を電子放出に応用してエネルギーフィルターとすることを期待し、単色化の理論検討と原理実証実験を行ったものである。

このためには、ポテンシャル構造を設計する必要がある。材料として W は使いにくいいため、超格子が成長できる GaAs 基板を用い、AlAs/GaAs 系の超格子を用いた。理論検討では、共鳴トンネルに必要な井戸層とその両側の障壁層だが、これを図 1.11 b のように、一つの障壁と井戸は固体中に AlAs/GaAs 系で構成し、もう一つの障壁を真空とする構造を考案した[29]。

共鳴トンネル効果が実験的に観測できる感触をつかむために、数値計算により真空



の障壁は針先端に電界をかけて作り、内部の障壁層と同程度のトンネル確率にするというモデルを作成した。この計算は、入手しやすい材料ということで、GaAs/AlAs系と、Si/SiO<sub>2</sub>の系で計算し、結果を比較する。

次にこの原理実証のための実験を行った。電子放出実験のためには1本1本針を作って実験する方法は難しいため、基板上に少しずつ条件を変えて多数の針を作り（図1.11 a）、引き出し電極のほうでこれを選択する手法を開発した。さらに、GaAs表面で問題となる表面酸化物や表面準位による電荷のトラップなどを表面パッシベーション法により解決しエネルギー分布を測定し、単色性や量子井戸に起因するサブバンド構造を確認する[30]。

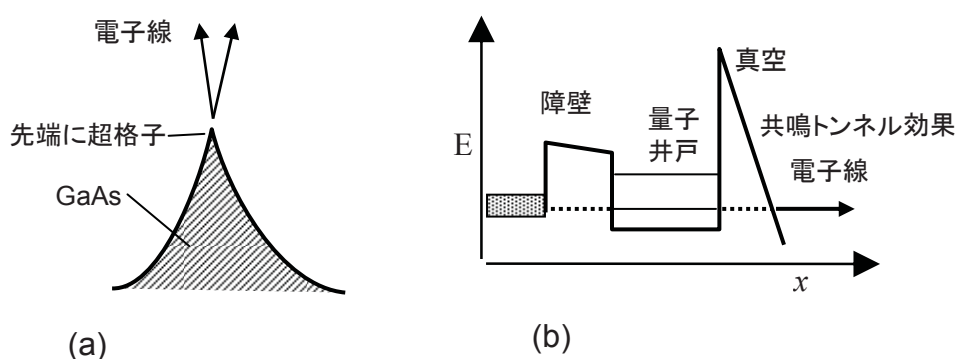


図1.11 共鳴トンネル電子源  
(a)GaAs針からのCFEで表面に超格子、(b)エネルギー構造、共鳴トンネル効果

第3章は、SE電子源の単色化の試みとして、動作温度を下げるための、表面の低仕事関数化の研究である[31]。このSE電子源の単色性は基本的に熱電子放出で決まるので、最小エネルギー幅は温度に比例する。ただし、そのまま動作温度を下げると電子分布が変わり、高エネルギー電子の量が減るので放出電流が減ってしまい使えない。これを解決するには表面の仕事関数を下げる必要がある。従って、低温動作させるためには、表面に吸着する材料を変え、より仕事関数の低い吸着構造を、低温で形成する事が必要となる。この材料に求められることは、先のSE電子源の節で解説したように、W表面に仕事関数の低い吸着構造を形成すること、及び、拡散源からW表面を拡散して針先端まで安定に供給されることが必要となる。このような振る舞いはシミュレーションで全て予想することは困難なため、実験で探す必要がある。

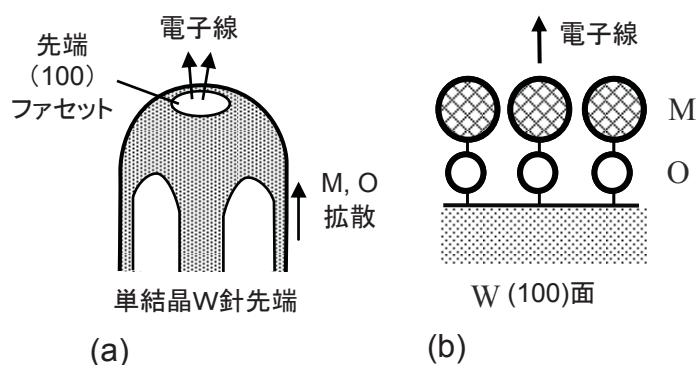


図1.12 単色SE電子源  
(a)形状はSE電子源と同じ、(b)表面吸着構造を低仕事関数化し、低温動作

このために、ある金属元素 M と W が O または N を介してある程度大きなダイポールモーメントが予想される系、具体的には、IV 族、遷移金属、アルカリ土類の酸化物及び窒化物からえらび、さまざまな材料を試したところ、Sc-O/W と、Ba-O/W がそれぞれ候補として得られ、エネルギー幅測定により単色化が確認されてきた[31]。

これらの電子源からの電子線の詳細なエネルギー分布は、低電界条件では Schottky 電子放出のモデルと異なっていることがわかり、実験結果を説明するための理論的考察を行なった。従来使われてきた自由電子モデルから、より実際に近いバンド構造で導入される、有効質量近似を取り入れたモデルを考案した。具体的には、電子放出する場合に固体中の有効質量の重い系から真空中の自由電子に移る際に電子の波長が変わるので、表面近傍での屈折現象が考えられる。この結果、放出電子に角度制限を設けることで実験結果のエネルギー分布を説明する[32]。

第4章は、他の2つの電子源と異なり、平面状の GaAs をベースとし、これに励起光を入射して電子を放出させる光励起方式を検討した。

光電子放出は以前から知られているが、ここでは負の電子親和力 (NEA: Negative Electron Affinity) と呼ばれる系を検討した。具体的には、 $p^+$ -型の半導体、例えば GaAs の基板表面に Cs-O を吸着させると、表面の仕事関数が低くなり、真空準位が内部の伝導帯の底よりも低くなる条件があるため、光で伝導帯に励起された電子が外部電界なしに真空中に放出される系である(図 1.13 b)。

まず、単色性の確認のために、NEA 電子源から放出した電子のエネルギー分布を精密に測定し、最小で室温付近での熱電子放出となるので、0.1eV 以下も可能であることを確かめる。材料として、GaAs と Si を比較・評価する。

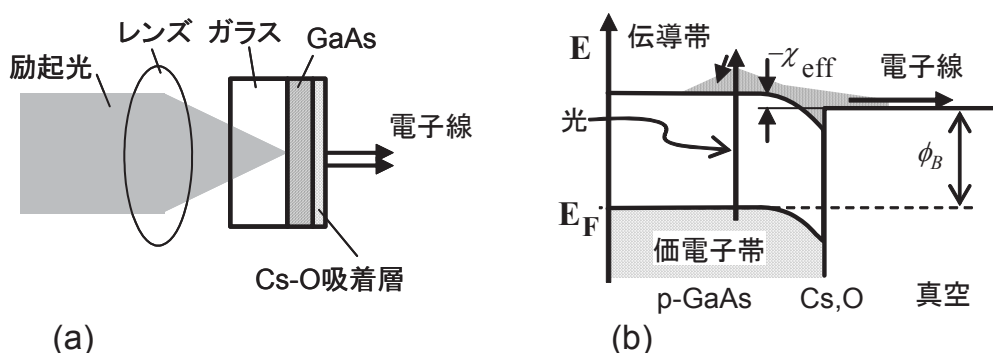


図1.13 光励起電子源  
(a)ポイントソース化構造、(b)NEAによる単色電子放出

次に、この電子源を SEM に適用するための高輝度化の検討を行った。SEM の電子銃に用いるには、形状が平面であり、入射する励起光により電子の光源が決まるので、ほかの電子源に比べて光源サイズが桁違いに大きい。このために、まず、励起光を最小に絞るために、光ディスク技術を応用し、球面収差補正された非球面レンズを用い、カソードは GaAs 薄膜をガラスに接着したものを用い、電子放出する GaAs 面の裏側から励起光を入射することで、集光レンズを最適な位置まで近づけ、回折限界の  $1\mu\text{m}$  程度の励起光を得る (図 1.13 a)。

予備実験では、この励起光を集光する効果と、GaAs から電子放出する際に電子波が屈折して放出角度が狭くなるという効果により、SE 電子源並みの高輝度を実現する条件を検討する。

次に、NEA ホトカソードの電子銃を試作し、低加速 SEM に搭載し、SEM 像を得る。さらに、原子状水素による表面クリーニング法を検討し、この機能を銃に搭載して高分解能化を図る。最後に、いろいろな条件による光源径、放射角電流密度、輝度を評価し、その劣化原因と表面処理条件、GaAs 中の空間電荷効果との関係を検討する。このために GaAs の不純物高濃度化や、励起光のパルス化による効果を調べる。[33][34]。

第5章は、これら三つの章の結果を総括し、さらに今後の展望について言及する。

## 1.6 その他研究中の高輝度電子源

本論分で扱う電子源のほかには現在多数の電子源の研究がされているが、その中で従来よりも高輝度化や単色性向上の可能性があり、電子顕微鏡の高性能化が期待されるものを紹介する。

## ナノ電子源

CNT や単原子 tip、ナノロッド等のように、従来は得られなかった小さな構造で、その先端を構成している原子一個あるいは数個から放射される電子線を使おうとする試みがある[35][36][37]。特徴としては、形状が小さく電界集中係数が大きいので、低い引出電圧で電子放出すること、および、原子1個程度から放出されるので極めて小さい光源サイズが期待されること、あるいは電界の効果で極めて狭い放射角を持っていること等で、これらの結果、輝度は現行の W 針の 10 倍以上が期待されている。このため、将来、ナノ電子源は顕微鏡の高分解能化のブレークスルーとなる可能性がある。

しかし、CNT などの極めて細い針金状のものは、W 針などの先端に金属や C の蒸着で固定しており、W と C との反応や、電子顕微鏡中で組み立てるので生産性が悪いなどの問題があった。また、先端の炭素原子一個からのエミッションを使う場合、これが壊れて抜けていくと修復できないという問題がある。炭素からなる電子源は CNT 以前に、ガラス状カーボン電子源の研究がされており、このときの特徴として、電流ドリフトやフリッカー雑音が無いという利点がある[39]。これは水素ガスの吸着によるプローブ電流変化が金属の針を使った CFE 電子源では避けられないため、炭素系の大きなメリットとして期待されたものである。しかし、硬いガラス状カーボンの場合は、イオン衝撃などにより欠損した電子源表面は修復ができないので、発生源や引出電圧などの条件が変わる、場合によっては壊れるという問題があり実用化には至らなかった歴史がある。

一方、金属のナノ構造で、W 針先端に Pd 原子などを少量置くと、小さいピラミッド構造を作り、壊れても低温で再配列しやすいので部分的に自己修復するという電子源が開発され、さらに、ガス分子が当たりにくい、光源位置の変化が小さいので安定に電子放出するなどの魅力ある現象が報告されており[35]、今後の進展が期待される。

なお、一般的に、実験で光源が小さいことを証明することはきわめて難しい。SEM に搭載して評価する場合は、従来電子源を使って出した装置の最高分解能を、新しい電子源を搭載して更新する必要があり、他の分解能劣化要因が多いので困難な実験となる。小さな光源の場合、干渉性で評価する方法があり、例えば、極めて細い CNT の場合、N. de Jong らが、ナイフエッジの投影像に現れる干渉縞の数を観察し、現状の W 針の仮想光源と同程度という報告がある[38]。しかし現状ではこの方法はばらつきが大きく、正確なことはまだわからないと言えよう。

電子顕微鏡として実用化するためには、ナノ電子源に向けた電子銃構造が必要と考えられる。従来の電子源は光源サイズがある程度大きかったので、電子光学系で光源像を縮小して用いる。このため、電子銃の収差がある程度大きくとも、対物レンズで縮小されるので分解能の障害とならない。しかし、光源が小さいことを活用するには、電子光学系を等倍から拡大系とする必要があり、今まで無視していた電子銃の収差や振動や電源のふらつきなどが大きな問題となる。何よりも電子銃の収差により光源のサイズが大きくなってしまえば、もはや電子光学系で利用できる輝度は低いものになってしまう。従って、ナノ構造の光源サイズを劣化させない極低収差電子銃の開発や、低振動、低ノイズ技術の進歩がこれからの実用化の課題と考えられる。

### 重い電子系

特定のエネルギーに電子の状態密度が集中した、いわば、有効質量の重い電子系の材料を電子源とした単色化の試みがある。超電導体金属を針にして電界放射させると、超伝導転位によりフェルミ面付近に現れたエネルギーのそろった高い状態密度からの、極めて単色の電子放出が実験的に実証されている[40]。

同様の考えとしては f 電子を持つ材料では、電子の有効質量が極めて重くなる場合があり、このとき、狭いエネルギー範囲に状態が詰まっているので、ここから電子を放出すれば単色電子放出するというアイデアがある[41]。

実用上はこのような極単色電子のみを取り出して使いたいが、実際には常電導や他のバンドのエネルギー分布の広い電子が存在するため、通常の CFE と同オーダーのエネルギー幅の電子が主となってしまふ。従って、単色電子のみを取り出す工夫、例えば他のバンドとの間にエネルギーギャップを設ける、トンネル効果のエネルギーフィルターを設けるなどが必要である。将来、よりギャップの広い高温超電導体の応用や、超格子など材料の進展によっては、バンドの制御を行うなどして、単色電子源としての検討ができるようになる事が期待される。

以上、1.3 節、及び、1.4 節で紹介してきた電子源研究は今後の電子顕微鏡の進化のための糧となるものと期待している。

第1章の参考文献

- [1] WWW で市場動向を見ることができる。例えば、  
[http://www.researchandmarkets.com/reports/1870050/the\\_world\\_market\\_for\\_electron\\_microscopes](http://www.researchandmarkets.com/reports/1870050/the_world_market_for_electron_microscopes)
- [2] 例えば、E. Ruska, "The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy", *Bioscience Reports* **7** (1987) 607.
- [3] Zworykin VA, Hillier J, Snyder RL: A scanning electron microscope. *ASTM Bull* **117**, 15-23 (1942).
- [4] T. E. Everhart and R. F. M. Thornley, "Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents", *J. Scientific Instrum.* **37** (1960) 246.
- [5] A. V. Crewe, D. N. Eggeberger, J. Wall and L. M. Welter, "Electron Gun Using a Field Emission Source", *Rev. Sci. Instrum.*, **39** (1968) 576.
- [6] A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmore, "Visibility of Single Atoms", *Science* **168** (1970) 1338.
- [7] M. Sato, "Chap.8 Resolution", in "Handbook of Charged Particle Optics" Ed. J. Orloff (1977) CRC Press NewYork, p325.
- [8] E. W. Plummer and T. N. Rhodin, "Atomic Binding of Transition Metals on Clean Single-Crystal Tungsten Surfaces", *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 3479
- [9] O. Scherzer, "Über einige Fehler von Elektronenlinsen", *Z. Physik* **101** (1936) 593.
- [10] O. Scherzer, "Sphärische und chromatische Korrektur von Elektronenlinsen", *Optik* **2** (1947) 114.
- [11] H. Rose, "Berechnung eines elektronenoptischen Apochromat", *Optik* **31** (1970) 144, H. Rose, "Abbildungseigenschaften sphärisch korrigierter elektronenmikroskopischer Achromate", *Optik* **33** (1971) 1, H. Rose, "Elektronenoptische Aplanate", *Optik* **34** (1971) 285, 裏 克己「極子系によるレンズ収差補正に関する Rose 三部作の全訳」学振第 132 委員会 第 169 回研究会(東京)資料 平成 17 年 7 月 29 日.
- [12] M. Haider, G. Braunhausen, E. Schwan, "Correction of the spherical aberration of a 200 kV TEM by means of a Hexapole-corrector", *Optik* **99** (1995) 167.
- [13] J. Zach and M. Haider, "Aberration correction in a low voltage SEM by a multipole corrector", *Nucl. Instrum. Meth. A* **363** (1995) 316.
- [14] S. Uno, K. Honda, N. Nakamura, M. Matsuya and J. Zach, "Aberration correction and its automatic control in scanning electron microscopes", *Optik* **116** (2005) 438.

- [15] R. H. Fowler and L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields", Proc. Royal Soc. London, **119** (1928) 173.
- [16] R. G. Forbes, "The theory of bright field electron and field ion emission sources", in Chapter 1 "Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications" Ed. I. Utke, S. Moshkalev and P. Russell, Oxford 2012
- [17] C. Kleint, "Comments and references relating to early work in field electron emission", Surf. Interface Anal. 36 (2004) 387.
- [18] R. D. Young, "Theoretical Total-Energy Distribution of Field-Emitted Electrons", Phys. Rev. **113** (1959) 110.
- [19] R. D. Young and E. W. Muller, "Experimental Measurement of the Total-Energy Distribution of Field-Emitted Electrons", Phys. Rev. **113** (1959) 115
- [20] J. W. Gadzuk and E. W. Plummer, "Field emission energy distribution (FEED)", Rev. Modern Phys. **45** (1973) 487.
- [21] 石川順三、「第3章電子の発生とビーム形成」、「荷電粒子ビーム光学」(2001) コロナ社
- [22] K. Kuroda and T. Suzuki, "Electron Trajectory and Virtual Source of Field Emission Gun of SEM", Jpn. J. Appl. Phys. **11** (1972) 1390.
- [23] E. W. Müller, "Work Function of Tungsten Single Crystal Planes Measured by the Field Emission Microscope", J. Appl. Phys. **26** (1955) 732.
- [24] F. M. Charbonnier, R. W. Strayer, L. W. Swanson and E. E. Martin, "Nottingham effect in field and T-F emission: Heating and cooling domains, and inversion temperature", Phys. Rev. Lett. **13** (1964) 397.
- [25] H. Todokoro, N. Saitou and S. Yamamoto, "Role of Ion Bombardment in Field Emission Current Instability", Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) 1513.
- [26] 山本, "真空ナノエレクトロニクスの基礎" (2006) 独立行政法人 日本学術振興会 真空ナノエレクトロニクス第158委員会.
- [27] L. W. Swanson and N. A. Martin, "Field electron cathode stability studies: Zirconium/tungsten thermal-field cathode", J. Appl. Phys. **46** (1975) 2029.
- [28] M. J. Fransen, J. S. Faber, Th. L. van Rooy, P. C. Tiemeijer and P. Kruit, "Experimental evaluation of the extended Schottky model for ZrO/W electron emission", J. Vac. Sci. Technol. **B 16** (1998) 2063
- [29] T. Ohshima, M. Okamoto and K. Kuroda, "Proposal of Monochromatic Electron Beam

- Source Using Resonant Tunneling Effect", *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L1390.
- [30] T. Ohshima, T. Mishima, M. Okamoto and K. Kuroda, "Resonant tunneling electron beam source using GaAs/AlAs/GaAs field emitter", *Appl. Surf. Sci.* **111** (1997) 170.
- [31] H. Nishiyama, T. Ohshima and H. Shinada, "Tungsten Schottky emitters with reservoirs of metal oxide or nitride", *Appl. Surf. Sci.* **146** (1999) 382.
- [32] T. Ohshima and H. Nishiyama, "Study of Energy Distribution of Schottky Emitted Electrons and its Theoretical Analysis using Effective Mass Approximation", *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 6564.
- [33] T. Ohshima, "NEA photocathode for SEM application", *Microelec. Eng.* **67.68** (2003) 951.
- [34] T. Ohshima and M. Kudo, "Electron Beam Brightness from Negative-Electron-Affinity Photocathodes for Scanning Electron Microscopy Application", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 8335.
- [35] Y. Akamine, K. Fujiwara, C. Oshima and B. Cho, "Low fluctuation and drift of field emission currents emitted from Pd/W nanotips", *J. Vac. Sci. Technol.* **B29** (2011) 041808.
- [36] Y. Saito and S. Uemura, "Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources", *Carbon* **38** (2000) 169.
- [37] C. Oshima, K. Matsuda, T. Kona, Y. Mogami, T. Yamashita, Y. Saito, K. Hata and A. Takakura, "Energy spectra of field emission electrons from multiwalled carbon nanotubes", *J. Vac. Sci. Technol.* **B 21** (2003) 1700.
- [38] N. de Jonge, Y. Lamy, K. Schools and T. H. Oosterkamp, "High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube", *Nature* **420** (2002) 393.
- [39] S. Yamamoto, S. Hosoki, S. Fukuhara and M. Futamoto, "Stability of Carbon Field Emission Current", *Surf. Sci.* **86** (1979) 734.
- [40] K. Nagaoka, T. Yamashita, S. Uchiyama, M. Yamada, H. Fujii, and C. Oshima, "Monochromatic electron emission from the macroscopic quantum state of a superconductor", *Nature*, **396** (1998) 557.
- [41] H. Nishiyama, T. Ohshima and M. Okamoto, " Monochromatic Electron Emitters using Heavy-Fermion Materials", *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 6066.



## 第2章 電界放射電子源の共鳴トンネルによる単色化

### 2. 1 緒言

低加速で高分解能の走査電子顕微鏡 (SEM) には、第1章で述べたように、高輝度で単色性の良い電子源が必須であり、現状最もこれに適している電子源が、電界放出現象を用いた金属の針、W(310)電界放出 (FE: Field Emission) 電子源である。使用温度は室温であり、針状の W 電極で高温で動作する熱陰極や SE 電子源と区別するために冷陰極電界放出 (CFE: Cold Field Emission) 電子源とも呼ばれている。このエネルギー幅は実用上 0.3eV 程度である。SEM の分解能向上にはさらに単色化することが有効である。電界放出現象は、尖った針先端で電界集中が起こり、真空準位の障壁が薄いところをトンネル効果により針中の電子が真空中に放出されるものである。本章では、0.1eV 以下という大幅な単色化を狙い、エネルギー フィルターとして共鳴トンネル効果が利用できるか、その原理を実証するための検討を行った。電界放出では吸着原子などを介して共鳴トンネル効果が現れることは知られているが[1][2]、これを単色化に応用する試みは他には見られず、本研究が初めての試みと考えられる。

本章では、まず方式検討を行い、シミュレーションを用いて共鳴トンネル電子放出の理論検討を行った。これにより、超格子が形成できる材料系として III-V 族半導体の GaAs と AlAs の超格子を選び、原理実証を目指していくつかの実験を行った。まず GaAs 基板から電界放出する針を形成し、放出電子をビームとして蛍光板やエネルギーアナライザーに導く電子銃構造を開発した。実験による検討は、エネルギー分布を評価して進めた。まず、GaAs に固有な表面準位が障害となることを突き止め、この対策を行った。これにより超格子構造をもつ針からの電子線のエネルギー分布を詳細に測定、検討した。さらに共鳴トンネルの特徴である、井戸層のサブバンド構造を確認するためにバンド間トンネル効果を利用したエミッタを試作し、エネルギー分布を評価した。

### 2. 2 共鳴トンネル電子放出による単色電子源の提案

#### 2. 2. 1 共鳴トンネル電子放出の原理

金属針からの電界放出 (FE: Field Emission) は第1章にて紹介したように、真空の障壁中を電子がトンネル効果で抜ける現象であり、真空中では電子がエネルギーを失うような散乱現象が無いので、固体中の電子のエネルギー分布と障壁の透過確率で

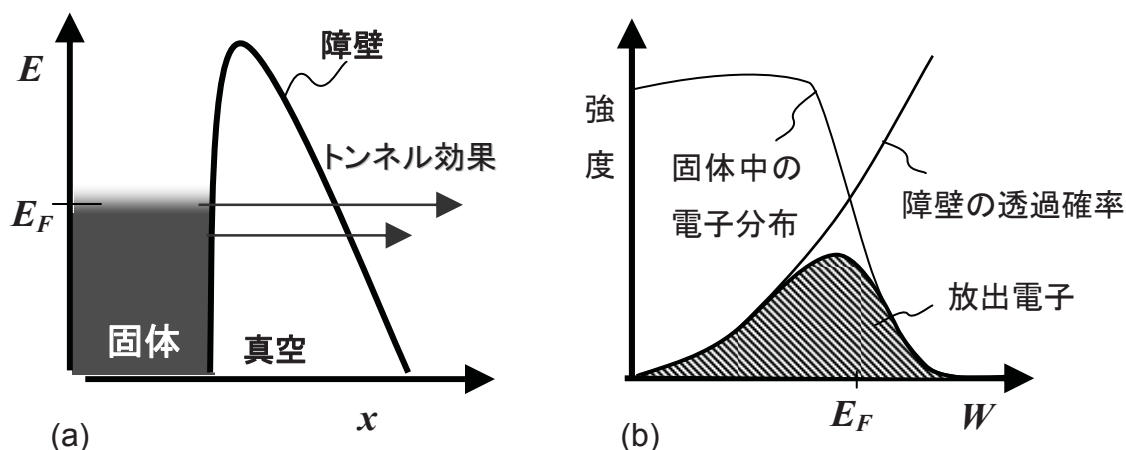


図 2.1 電界放出電子源の原理

エネルギー分布が決まる。この様子を図 2.1 に示す。高いエネルギーの電子にとっては真空の障壁はより低く薄くなる(図 2.1 a)。このため、トンネル確率は大きくなり、図 2.1 b 中の障壁の透過確率のように高エネルギー側で大きくなる。固体中の電子はバンド構造に従う状態密度に低エネルギーから詰まり、上限付近は Fermi 分布関数で決まるので、図 2.1 b 中の固体中の電子分布のように高エネルギー側で減衰する。

この透過確率をエネルギーフィルターとしてみると、この場合はエネルギーの高いほうが透過しやすいのでハイパスフィルターである。なお、ここではトンネル効果の確率は電子放出方向 (x 方向) の運動量  $k_x$  が支配するので、ここでの横軸  $W$  は、

$$W = E_x = \frac{\hbar^2}{2mq} k_x^2 \quad (2-1)$$

である。Fermi エネルギーの大きい金属の場合、透過できる電子のエネルギーはほぼ  $W$  に相当するものと近似している。

共鳴トンネル効果は、半導体ヘテロ構造で盛んに研究され観測されており[7][4]、図 2.2 のように、薄膜を積層して、電子に対する障壁層 2 個とその障壁層に囲まれてできる量子井戸層を持つ系、二重障壁と呼ばれる構造で現れる[7]。この二重障壁構造に周りの GaAs から電子を入射すると、ほとんどのエネルギー領域で高い確率で反射されるが、量子井戸層にできる量子準位に一致した場合に、極めて高い確率で透過する。これを共鳴条件と呼び、ポテンシャル構造が量子井戸を中心に対称な場合には、共鳴条件において完全に透過確率が 1 となる。この現象は、直感的には、量子井戸中の定在波に一致したエネルギーでは、最初の障壁層で反射される波と、2 番目の障壁層で反射され戻る波がちょうど打ち消しあい、結果として全ての波が透過する、いわば電子波干渉フィルターとなっていると理解される。

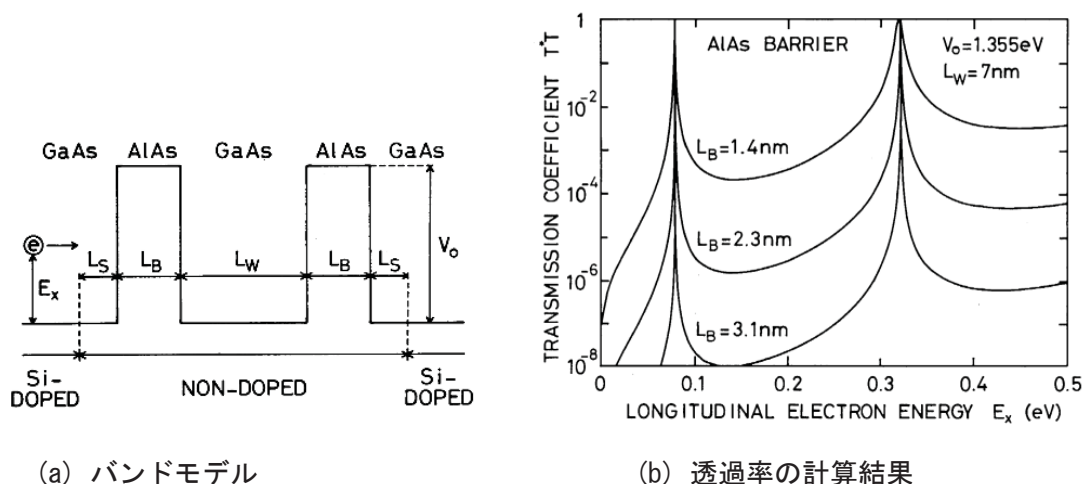


図 2. 2 共鳴トンネル効果の例[3]

Copyright 2013 The Japan Society of Applied Physics

この共鳴条件は井戸の量子準位に従いとびとびに存在し、しかも透過確率の高いエネルギー帯域は極めて狭いために、特定のエネルギーの電子にたいする鋭いバンドパスフィルターが得られると期待される。なお、上記原理は電子がフォノンや不純物などによる散乱を受けないことが前提であり、実際には室温で、かつ、不純物や欠陥がある程度存在するため、実験で観測するには、二重障壁を構成する障壁の一つ一つが独立でも十分な透過率を持つことが必要であろう。室温での幅を大まかに見積もると、例えば、熱振動により電子準位のエネルギーが広がりを持っていると考えたと、エネルギー幅にして Boltzmann 分布 ( $k_B T = 26 \text{ meV}$ ) の程度、約  $30 \text{ meV}$  のフィルターになると期待される。この値は、現行の CFE 電子源の  $1/100$  である。

電子放出時の共鳴トンネル効果に関しては、第 1 章でも述べたが、1968 年に Plummer らにより W 針上に吸着した Zr 原子が、共鳴トンネル効果により放出電流を増加させていると報告しているが、エネルギー分布に単色化は認められていない[2]。これは、系を最適化しなければ単色化は得られないためと考えられる。前述のように最近の半導体超格子技術の進展によりバンド構造を設計して所望のフィルターが得られるようになってきており、共鳴トンネル効果による単色化の検討の価値は大きいと考えられる。

### 2. 2. 2 方式の検討

先述の共鳴トンネル効果を、固体中から真空中への電子放出に応用すれば、極めて単色性の良い電子線が得られるはずである。実験的にこのような系を形成するには、

電子が放出される経路中に、電子波干渉フィルターとなる二重障壁構造を挿入すればよい。その方式として次のような2種類が考えられる。

i) MIM方式

二重障壁構造を固体中に形成し、その後電子を真空中に取り出す構造。図2.3に示すように、半導体/二重障壁/半導体の多層構造として、基板と引き出層との間にバイアス電圧  $V_b$  を印加し、基板の電子を共鳴トンネル効果により引き出し電極中に取り出す。このとき、 $V_b$  が仕事関数よりも大きいと、引き出し電極を通り抜けた電子は真空中に放出される。この方式は、従来の金属/絶縁体/金属 (MIM) 型電子源と同様であり、固体中で電子を加速してホットエレクトロンと呼ばれる運動エネルギーの大きな電子とするものである。この方式では、引出層の表面の仕事関数の値が高くとも、 $V_b$  の選択により容易に電子が取り出せるというメリットが考えられる。しかし、量子井戸の両側の障壁層に  $V_b$  というポテンシャル差が現れ、二重障壁構造の対象性が悪くなること、及び、引き出し層中ではホットエレクトロンは散乱によってエネルギーを失いやすく、どんなに材質や厚さを最適化したとしても放出電子のエネルギー分布を広げるといった問題が予想される。

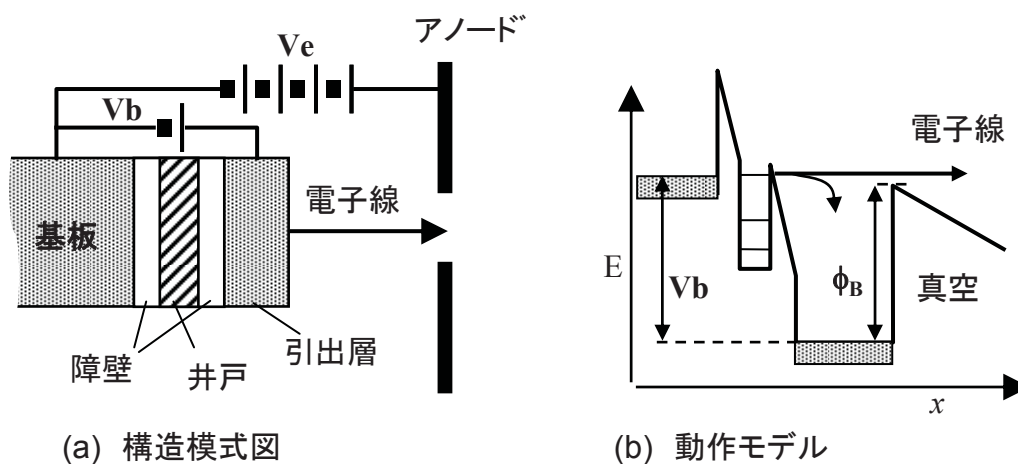


図2.3 MIM方式

ii) FE方式

固体と真空とで二重障壁構造を形成する。すなわち、図2.4に示すように、CFE電子源のように針状にして高電界下で真空の三角ポテンシャル障壁を二重障壁の一つとし、もう一つの障壁と量子井戸を電子源内部に形成する。この方式では、真空の障壁が十分に透過率を持つ条件は、数  $V/nm$  の高電界であり、これはすなわち、CFE電子源と同じ条件となる。なお、この方式では量子井戸層の一方の端は固体表面であり、表面準位や再配列などによる系の擾乱の可能性が考えられる。

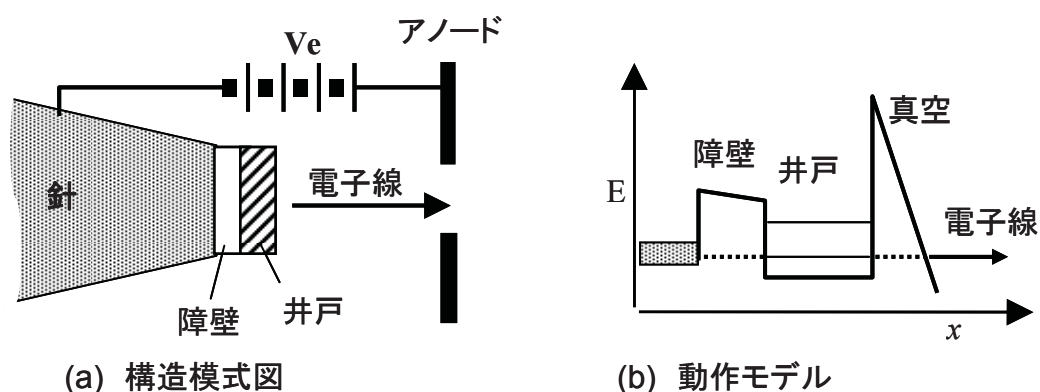


図2.4 FE方式

両者の方式を比較すると、FE方式では固体中でホットエレクトロンができないため、エネルギー分布は量子井戸層の準位をそのまま反映して観測されることが期待される。CFE電子源の単色化に向けたエネルギーフィルターであると考えられる。

ところで、図2.4からわかるようにFE方式ではポテンシャル構造が量子井戸を中心に固体側が四角形、真空側が三角形と、対称な構造とはならない。このため、計算によるトンネル確率の定量的な予想が必要である。この場合、材料に大きく依存するので、障壁層、量子井戸層、電子を供給する基板を構成する材料系を決める必要がある。この構成を実現する材料の組み合わせとして代表的なものを表2.1に示す。

表2.1 共鳴トンネル電子源の材料系の候補[6][7]

材料系	構造	井戸	障壁	基板	作成技術
IV族超格子	SiGe/Si/SiGe	SiGe	Si	SiGe	MBE, CVD
III-V族超格子	GaAs/AlGaAs/GaAs	GaAs	Al(Ga)As	GaAs	MBE, MOCVD
II-VI族超格子	ZnSe/ZnS/ZnSe	ZnSe	ZnS	ZnSe	MBE, MOCVD
半導体-絶縁体	Si/SiO <sub>2</sub> /Si	Si	SiO <sub>2</sub>	Si	SOI
金属-絶縁体	CoSi <sub>2</sub> /CaF <sub>2</sub> /CoSi <sub>2</sub> /Si	CoSi <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CoSi <sub>2</sub> /Si	MBE
金属-半導体	NiAl/AlAs/GaAs	NiAl	AlAs	GaAs	MBE
非晶質	a-Si:H/a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :H/W	a-Si:H	a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :H	W	CVD

この中で、比較的入手が容易なものとしては、GaAs/AlAs/GaAs系のIII-V族超格子と、Si/SiO<sub>2</sub>/SiのSOI (Silicon on Insulator) 構造があげられる。両者は以前から製造方法や応用の研究が行われてきており、作成法が確立され、また周辺技術の蓄積もある。従って、次にこの二種類の構造で電子放出特性がどうなるか、計算機を用いて予想した。

## 2. 2. 3 共鳴トンネル効果による電子放出特性の予測

## 計算方法

エネルギーフィルタ特性を見るには、二重障壁層に入射する電子の透過確率のエネルギー依存性を見ればよい。これを求めるために、トランスファー・マトリックスを求める手法を用いた[4]。この手法は、一次元のポテンシャル構造で一電子の定常状態と近似し、このときの **Schrödinger** 方程式の解を求める。

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*(x)} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E_x\psi \quad (2-2)$$

ここで  $\psi$  : 波動関数、 $V(x)$  : ポテンシャル、 $m^*(x)$  : 電子の有効質量、 $\hbar$  : Plank 定数である。ポテンシャル  $V(x)$  と有効質量  $m^*(x)$  は、 $x$  に依存して変わる。

本検討では原理検証を目的としており、簡便な計算で短期間で検討するために、電子のフォノンや不純物による散乱を無視している。この手法は固体デバイスの共鳴トンネルの計算でも用いられており[4]、定性的な評価には有用な手法である。

具体的には、任意のポテンシャル形状の解を求めるのは困難なため、系のポテンシャル構造を、有限な区間に分割し、各々の領域では一次元の **Schrödinger** 方程式の定常解の式が一つになるようにしている。この分割の仕方には2種類あり、

- a) 真空中のポテンシャル形状を階段で近似して複数に分割する図 2.5 の方式
- b) 真空中は一定の電界として扱う方式

を用いている。これは、研究初期(1990年代初期)は、計算する場合には大型計算機上での Fortran により計算プログラムを作るために方式 a) を用いた。その後、パーソナルコンピュータが普及し、その上で動作する数式処理ソフト Mathematica に一定の傾斜のポテンシャルにおける **Schrödinger** 方程式の解析解を表せる Airy 関数が見えるようになったため、共鳴領域のエネルギー微細構造の計算や、GaAs の価電子帯と伝導帯からの放出電流量の比較は方式 b) を用いた。以下に方式 a) を中心として手法を説明する。

## 方式 a)

ここでは小さな一定のポテンシャル領域をつないでポテンシャルを近似する。実際の計算では図 2.5 より滑らかとなるように細かく分割している。一定のポテンシャルのでの **Schrödinger** 方程式の定常解は、

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= A_n \exp(ik_n x) + B_n \exp(-ik_n x) \\ k_n &= \sqrt{\frac{2m_n^*}{\hbar^2}(E_x - V_n)} \end{aligned} \quad (2-3)$$

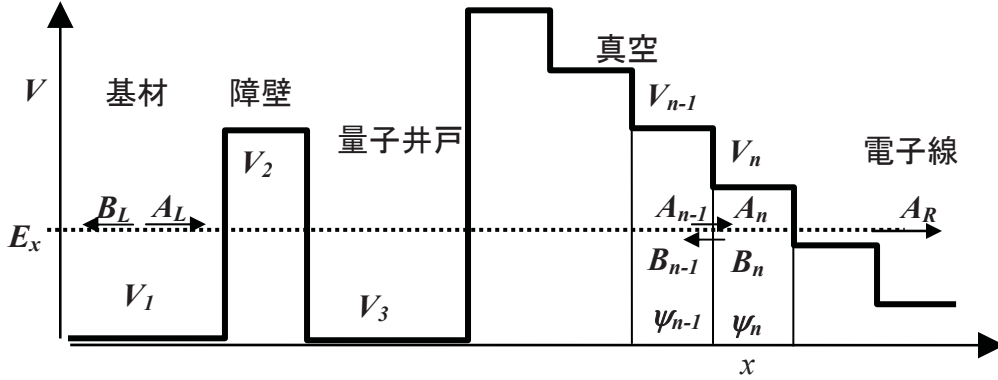


図2.5 ポテンシャル構造モデル

ここで  $A_n, B_n$  はそれぞれ右向きと左向きの波の振幅に相当する量、 $k_x$  は  $x$  方向の運動量である。エネルギーがポテンシャルより高い領域、すなわち基材や井戸および真空のポテンシャルが  $E_x$  より低い領域では、解は平面波であり、一方、エネルギーがポテンシャルより低い領域、すなわち障壁の領域では、解は減衰波となる。隣り合うポテンシャル領域での波動関数の接続条件：

$$\begin{aligned} \psi_n(x_n) &= \psi_{n+1}(x_n) \\ \frac{1}{m_n^*} \frac{d\psi_n}{dx} \Big|_{x=x_n} &= \frac{1}{m_{n+1}^*} \frac{d\psi_{n+1}}{dx} \Big|_{x=x_n} \end{aligned} \quad (2-4)$$

から、振幅に関して次のトランスファー・マトリックス  $\mathbf{T}$  が得られる。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} &= \mathbf{T}_{n+1} \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} \\ \mathbf{T}_{n+1} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{m_n^* k_{n+1}}{m_{n+1}^* k_n} \right) \frac{\exp(ik_{n+1} x_n)}{\exp(ik_n x_n)} & \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{m_n^* k_{n+1}}{m_{n+1}^* k_n} \right) \frac{\exp(-ik_{n+1} x_n)}{\exp(ik_n x_n)} \\ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{m_n^* k_{n+1}}{m_{n+1}^* k_n} \right) \frac{\exp(ik_{n+1} x_n)}{\exp(ik_n x_n)} & \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{m_n^* k_{n+1}}{m_{n+1}^* k_n} \right) \frac{\exp(-ik_{n+1} x_n)}{\exp(ik_n x_n)} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2-5)$$

これを系全体にわたって掛ける事により、入射波と透過してくる波の振幅の比が得られる。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_L \\ B_L \end{pmatrix} &= \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 \cdots \mathbf{T}_N \mathbf{T}_{N+1} \begin{pmatrix} A_R \\ B_R \end{pmatrix} \\ B_R &= 0 \end{aligned} \quad (2-6)$$

サブスクリプトに  $L, R$  とついた項はそれぞれ系の左端、右端を表す。真空中に放出された電子は反射されることは無いため、左向きの波は無い ( $B_R = 0$ )。電子の流れ密度は、

$$j = \frac{i\hbar}{2m^*} \left\{ \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \psi - \psi^* \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right\} \quad (2-7)$$

であるので、(2-2)式より系への入射電流量  $j_{in}$ 、反射電子流  $j_{ref}$ 、透過電子流  $j_{out}$  は、

$$j_L = \frac{\hbar k_L}{m_L^*} (|A_L|^2 - |B_L|^2) = j_{in} + j_{ref} \quad (2-8)$$

$$j_R = \frac{\hbar k_R}{m_0} |A_R|^2 = j_{out}$$

これより電子の透過率  $D$  が求められる。

$$D(E_x) = \frac{|j_{out}|}{|j_{in}|} = \frac{m_L^* k_R |A_R|^2}{m_R^* k_L |A_L|^2} \quad (2-9)$$

ここで、本計算では簡略化のために、固体内の障壁層の電界は0とし、また、表面での Schottky 効果を見逃し、真空中のポテンシャルは一定の電界とした。なお、金属表面では多くの自由電子のために電子の鏡像によるポテンシャル低下が現れるが、今回検討している系では表面は半導体であり、この効果が現れるかは不明である。

方式 b)

一定電界での真空中のポテンシャル ( $V = \chi - Fx$ ) では、波動方程式の解は以下のような Airy 関数  $Ai, Bi$  の和の形になる[11]。

$$\psi_R(x) = C \{ Ai(x/l_s) - i Bi(x/l_s) \}$$

$$l_s = \frac{\hbar^{2/3}}{2m_0 q F} \quad (2-10)$$

ここで  $C$  は定数、 $l_s$  は浸透長、 $F$  は電界強度である。Airy 関数  $Ai$  は  $x$  の増大で0に収束する項、 $Bi$  は増大する項であり、この式の結果は、 $E > V$  の条件では進行波、 $E < V$  の条件では減衰波の形となっている。従って、式(2-2)の  $n = 4$  の領域にこの式を用い、後は同様に透過率が得られる。

方式 a)、b)共に本質的に結果は同じであるが、透過する電子の細かなエネルギー分布は方式 b)で求めた。さらに次節で超格子の無い GaAs からの放出電子の数を計算する場合には、エネルギーを連続的に変え易いことから、方式 b)を用いた。方式 a)では真空中のポテンシャルとエネルギーが一致する条件が特異点となり避ける必要があ



るためである。

### 計算結果

図 2.6 に GaAs/AlAs 系での計算結果を示す。計算に用いた構造は、図 2.6(a)のように、AlAs 障壁層 1.4nm、GaAs 井戸層 7nm とした。この厚さは、固体中に二重障壁構造を形成した共鳴トンネルダイオードにおいて動作確認されており [3]、実験的に最も確認しやすい構造と予想したために選んだものである。なお、AlAs は間接遷移型であり、伝導帯の最低エネルギーは図 2.6(a)中の AlAs ポテンシャルよりも低いが、基板を GaAs とすると、 $k = 0$  付近の電子が注入されるため  $\Gamma$  点のエネルギーを用いている。同様に有効質量  $m^*$  も  $\Gamma$  点での値である。

電界強度は、5 V/nm と 10V/nm の場合について計算しており、比較のために AlAs の障壁層が無い場合の値も計算した。結果を図 2.6 (b) に示す。障壁層の無い場合は電界放出条件であり、エネルギーが高くなるにつれて単調に透過率  $D$  は増加する。これに比べて、本検討の構造では、透過確率が桁違いに高く、かつ鋭いピークが 2 つ現れている。この 2 つのピークエネルギーは、GaAs 井戸中にできる量子準位に一致している。また、この 2 つのピーク以外のエネルギー領域では、障壁層の無い場合よりも透過確率は桁違いに減少している。従ってこのモデルでは、共鳴トンネル効果により、急峻なエネルギーフィルタ特性が期待されることがわかる。低エネルギー側のピークの詳細なエネルギー分布を図 2.6(c)に示す。この場合、通常の電界放出よりも 3 桁程高い確率で放出され、半値幅は 0.1 meV 程度である。W の CFE 電子源と比較すると、エネルギー幅が 0.3eV 程度であり、共鳴トンネル効果によりエネルギー幅を 3 桁狭くして、透過確率を 3 桁大きくすると考えると、十分な数の電子を供給すれば、電界放出と同程度の電流量が期待される。

ここでの計算は、最も簡便に計算するために温度を考慮しない 0 K と近似したものであり、実際にはいろいろなファクターによりエネルギー幅が広がることは当然と考えられる。ここでは、例えば、フィルターの役をしている量子井戸中のエネルギー準位が格子の熱振動により分裂してボケを生じる事を考慮すると、室温では、Boltzmann 分布 ( $k_B T$ ) 程度、すなわち 30meV 程度の半値幅を持つと予想される。この値は W の CFE の 1/10 である。また、本系では、手本とした共鳴トンネルダイオードの系と異なり、量子井戸から右側は散乱の無い真空の障壁層を用いている。このため、量子準位で選択されたエネルギーの電子は、エネルギーを失うような散乱が無く真空中に放出されると期待される。また、実際に使う場合、二つのピークのうち

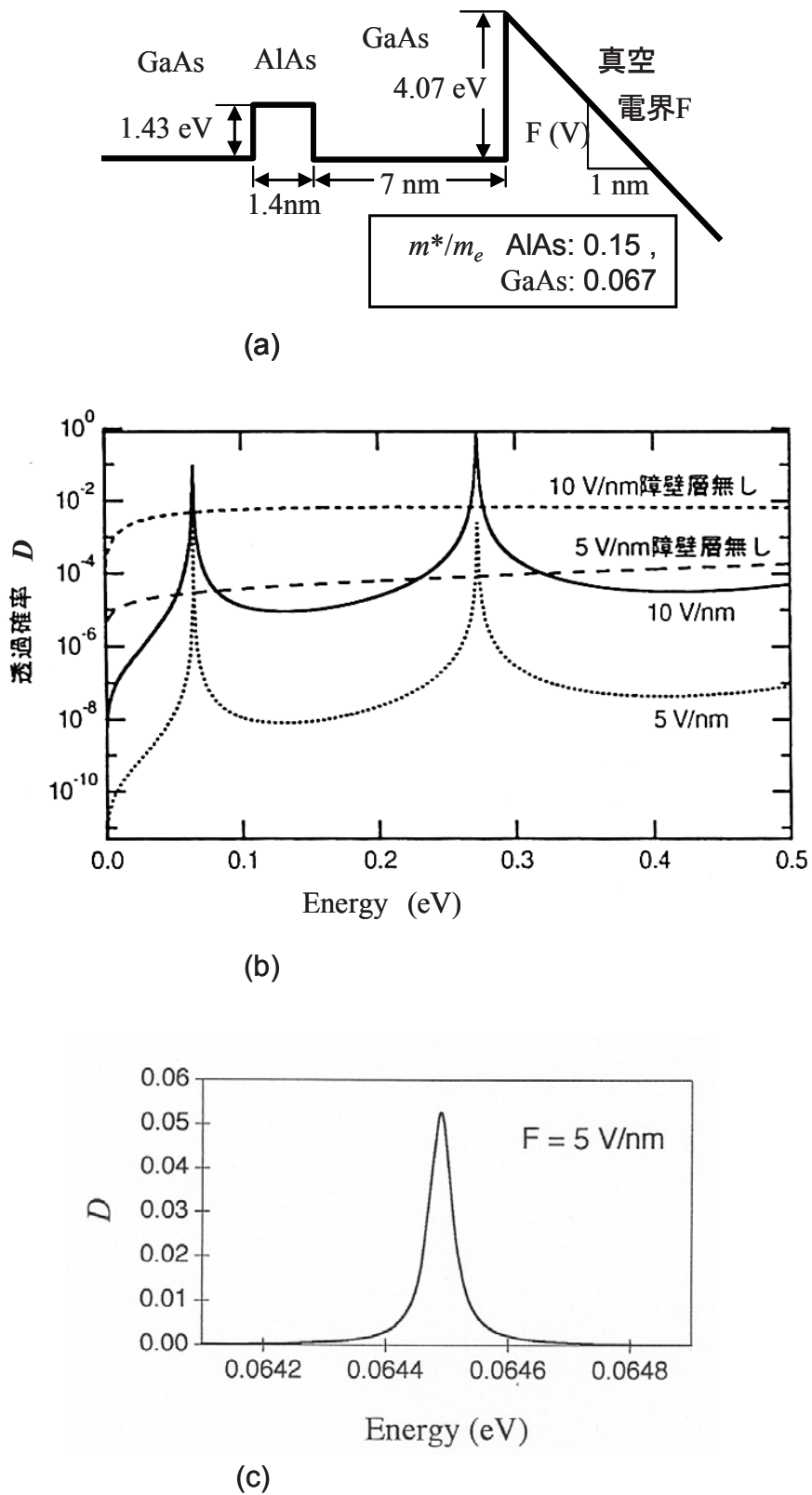


図2.6 GaAs/AlAs系の計算結果

(a)モデル、(b)透過確率 $D$ のエネルギー依存性、(c)共鳴条件の拡大図、電界強度  $F=5$  V/nmの場合。

一つを選んで使うことが可能である。例えば、GaAs 基板の伝導帯のうち、0.2eV 以下に電子をためれば、ここに供給される電子は、低エネルギー側のトンネル条件を選択する事になると予想される。

次に、Si/SiO<sub>2</sub> 系で構成した場合の計算結果を図 2.7 に示す。計算に用いた構造は、図 2.7(a)のように、SiO<sub>2</sub> 障壁層 1.4nm、Si 井戸層 7nm とした。各厚みは GaAs 系のものをそのまま当てはめたものであるが、実際に作成する場合も最小限に近いサイズである。それぞれの領域での有効質量は文献による[10][8][9]。計算結果の図 2.7(b)をみると、電界強度を 1 から 20V/nm の各条件で共鳴トンネル効果を示す透過確率の鋭いピークが多数現れる。しかし、GaAs 系と異なり、透過確率の値が小さい。障壁層の無い電界放射条件の透過確率を大きく 4 から 5 桁も下回っていることがわかる。また、各ピークのエネルギー間隔が数十 meV と狭く、室温のエネルギーに近い。以上のことから、この系では実験的に共鳴トンネル効果を観測することは困難であることがわかる。

透過確率が低い原因としては、障壁層のポテンシャルが AlAs/GaAs の 1.4eV に比べ、SiO<sub>2</sub>/Si は 3.1eV と高すぎるためと考えられる。これは、よりポテンシャルの低い障壁層の材料の選択により解決できる可能性がある。一方、ピークの間隔が狭い原因は、Si の井戸中の量子準位の間隔が狭いため、有効質量が GaAs に比べて大きいことに起因している。量子井戸のエネルギー準位の間隔を決める要因は有効質量と井戸の厚さであるから、Si の井戸をより薄くできれば原理上エネルギー間隔を広げることができると考えられる。

今後、Si に限らず、ナノ構造の技術の進展によりより小さな構造の制御ができるようになれば、量子干渉フィルターとして期待される系が現れる可能性はあると考えられる。

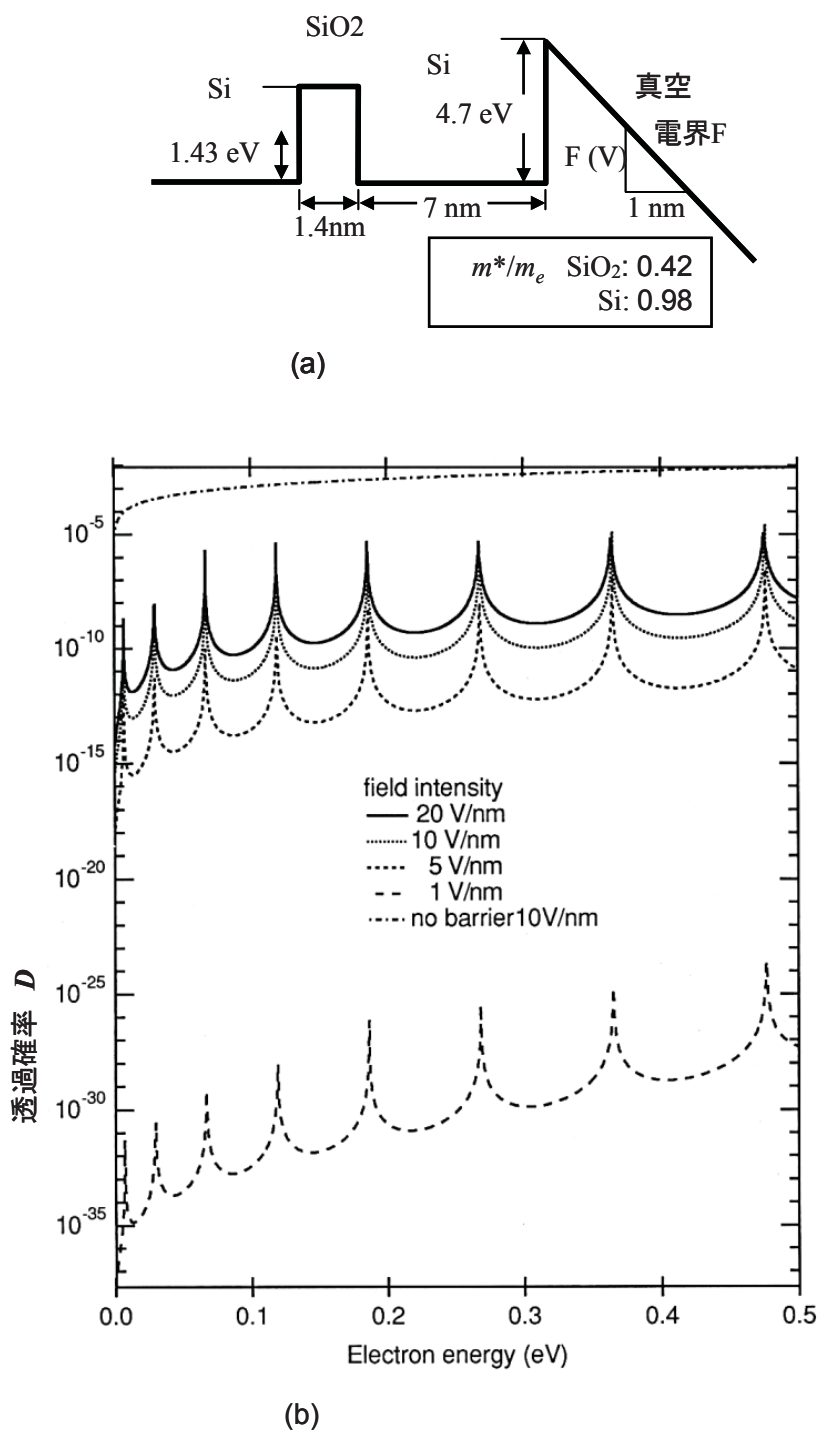


図2.7 Si/SiO<sub>2</sub>系の計算結果

(a)モデル、(b)透過確率Dのエネルギー依存性、10V/nmの場合は障壁層が無い場合に比べて4桁以上小さい。

2. 2. 4 GaAs からの放出電子の計算

前節での検討により AlAs/GaAs/真空という量子干渉フィルターが期待できることがわかった。次にこのフィルターに電子を供給する母材について検討を行った。GaAs のような半導体の場合、図 2.8 a に示すように、禁制帯をはさんで伝導帯と価電子帯がある。表面に高電界をかけて、真空準位を薄くした場合、図 2.8 b のように、伝導帯、価電子帯それぞれから電子放出することが予想される。しかし、本検討では、共鳴トンネル効果を検出するためには伝導帯からの電子が支配的になる必要がある。そこで、本節では伝導帯と価電子帯からの放出電流の電界強度依存性、及び、不純物濃度の依存性を理論計算により大まかに見積もった。

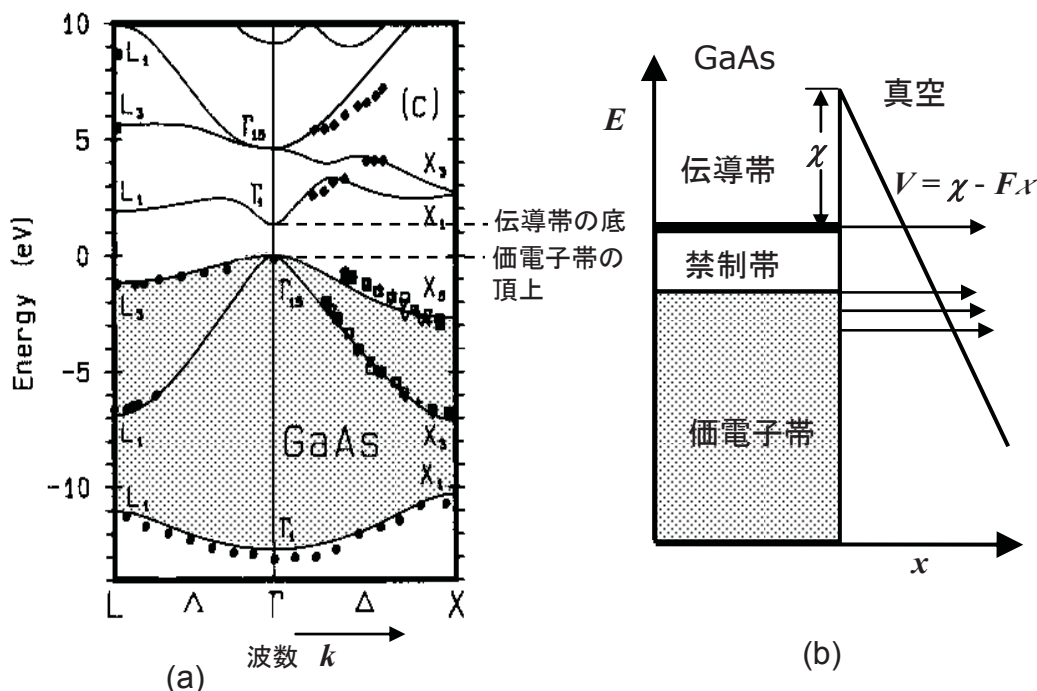


図2. 8 GaAsのバンド構造(a)と、電界放出モデル(b)

なお、電子放出の場合に用いる仕事関数は Fermi 準位から真空準位のエネルギー差と定義されるが、半導体では多くの場合、Fermi 準位は禁制帯内かこの付近にあり、不純物量や内部の電界により変化する。このため、この図では、電子親和力  $\chi$  を用いている。これは、真空から電子一個を入れるときのエネルギー差であり、伝導帯の底からみた真空準位の高さに相当する。GaAs の場合  $\chi = 4.07 \text{ eV}$  である。

計算方法

ここでは、電子放出するという現象を、放出する表面に固体中から電子が入射し、ある確率で真空中に透過するとして、固体中の運動量分布とその放出確率を扱う[12]。

伝導帯の電子は固体中でいろいろな向きと大きさの運動量  $\mathbf{k}$  を持っているが、電界放出、すなわちトンネル確率に関与するものは  $x$  方向の成分  $k_x$  である (図 2.9)。従って、放出される電流密度  $J_c$  は、運動量  $k_x$  を持った電子の密度  $S(k_x)$  と、 $k_x$  に対する透過確率  $D(E_x)$  と、電子の波の速度  $v_x$  との積を取り、これを  $k$  空間で積分した量となる [5]。  $S(k_x)$  はサプライ・ファンクションとも呼ばれる。

$$J_c = -q \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} S(k_x) v_x D(E_x) dk_x \quad (2-11)$$

ここで、 $-q$  は電子の電荷である。波の速度は

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{\hbar}{m^*} k_x \quad (2-12)$$

であり、 $k_x$  と  $E_x$  は、

$$E_x = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x^2 \quad (2-13)$$

$$dE_x = \frac{\hbar^2}{m^*} k_x dk_x$$

という関係にある。これより(2-11)式の積分をエネルギー  $E_x$  で書き直すと、次式が得られる。

$$J_c = -\frac{q^2}{\hbar} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} S(k_x) D(E_x) dE_x \quad (2-14)$$

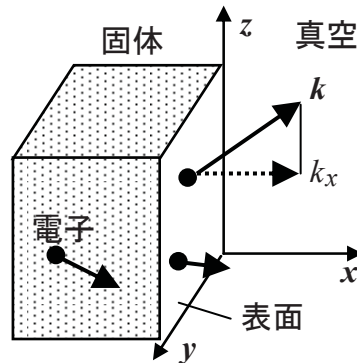


図2.9 放出電子のモデル

この(2-14)式を元に放射電流値を求めた。

放出する確率  $D(E_x)$  は基本的に前節で説明したトランスファー・マトリックス方式により、式(2-9)を用いる。ここでは、半導体から電子放出の一般的な条件を大まかに見積もることが主眼であり、ポテンシャル構造は前節とは異なりバリア層の無い、通常の電界放出 (図 2.8 b) としている。伝導帯の電子放出の計算は、自由電子的な取り扱いであり、エネルギー  $E$  は運動量  $k$  の二乗に比例し、その係数の中の質量  $m$  を有効質量  $m^*$  に置き換えて扱っている。

一方、価電子帯からの電子放出は、一般的に自由電子と同様の式で扱うことはできない。有効質量は  $k$  の関数となり変化し、またバンドにより異なる。しかし、本検討で問題としているものは、電界放出に寄与する領域であり、これは、図 2.8 a にあるように価電子帯の頂点付近であり、エネルギーにして 0.5 eV 程度以内である。ここは  $k = 0$  の  $\Gamma$  点なので、ホール(正孔)として自由電子的な近似が可能となる。このモデルは、電子が放出される地点から、あたかも真空中からホールが注入され、その運動量は電子と逆向きで大きさが同じという現象として捉えられる。従って、価電子帯の場合もエネルギーと運動量の関係を(2-13)式で近似し、有効質量をホールの有効質量に-1 をかけたものとして扱う。なお、GaAs には重い正孔(ヘビーホール)と軽い正孔(ライトホール)があるので両者の放出電子を計算し、足し合わせたものを用いた。電子の有効質量( $m^*/m_0$ )は 0.067、ヘビーホールが 0.45、ライトホールが 0.082 とした [9]。

次に、サプライファンクション  $S(k_x)$  は、伝導帯と価電子帯で異なるために、求め方を図 2-10 を使って説明する [8]。

バンド理論では、結晶中に許される電子軌道は、 $k$  空間内の体積要素： $(2\pi/L)^3$  当たり到一个ずつ分配される。一つの軌道にはスピンの自由度のために電子が 2 個入ることができる。各軌道への電子の配分はエネルギーに依存しており、Fermi 分布関数： $f(E)$  に従う。従って、単位体積： $L^3$  内の電子の個数： $n$  は次式で表される。

$$n = \frac{2L^3}{(2\pi)^3} \iiint f(E) dk_x dk_y dk_z$$

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{1}{k_B T} (E - E_F)\right)}$$
(2-15)

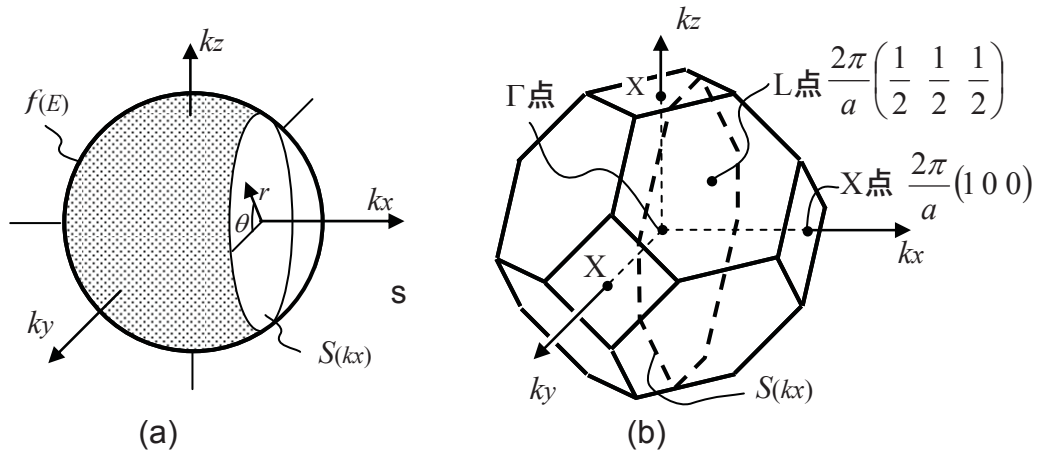


図2.10 k空間内での電子分布モデル

伝導帯は自由電子的(a)、価電子帯はブリルアンゾーン内に詰まっている(b)

サプライ・ファンクションは上式のうち、トンネル確率に寄与する特定の  $k_x$  を持つものである。

$$S(k_x) = \frac{dn}{dk_x} \frac{1}{L^3} = \frac{2}{(2\pi)^3} \iint f(E) dk_y dk_z \quad (2-16)$$

GaAs の伝導帯の電子は、図 2.10 a に示すように、 $k$ 空間内で原点から Fermi 面付近まで球状に分布しており、特定の  $k_x$  成分を持つものはこの球の  $k_x$  が一定の平面での切り口上にある。これより、 $x$ 軸を対称軸とする円筒座標系を用いて式(2-16)の積分を実行すると次式が得られる。

$$S(k_x) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{m^* k_B T}{\hbar^2} \ln \left\{ 1 + \exp \left[ \frac{1}{k_B T} (E_F - E_x) \right] \right\} \quad (2-17)$$

ここで Fermi 準位のエネルギー  $E_F$  は  $n$  型不純物の濃度  $N_D$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) により決まる。ドーピングした不純物原子がドナーとして 100%イオン化しているとするれば、

$$E_F = E_i - k_B T \ln \left( \frac{N_D}{n_i} \right) \quad (2-18)$$

で表される。ここで、 $E_i$  と  $n_i$  は真性半導体(intrinsic)の場合の Fermi エネルギーとキャリア密度で、 $E_i$  は禁制帯の中央、 $n_i$  は GaAs の場合室温で  $1.79 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  である [9]。

一方、価電子帯は電子で満たされており (図 2.8 a 参照)、Fermi 分布関数  $f(E)$  は 1 とおける。したがって、 $k$  空間内では、図 2.10 b の様なブリルアンゾーン内に電子が均一に詰まっていると表せる。これより、式(2-15)の積分はこのゾーンの  $k_x$  一定の切り口の面積に比例し、図 2.10 b から幾何学的に求められる。電子放出する領域



は  $k = 0$  の  $\Gamma$  点付近であるから次式となる。

$$S(k_x) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{16\pi^2}{a^2} - 2 \left( \frac{\pi}{a} + k_x \right) \right\} \quad (2-19)$$

ここで、 $a$  は結晶の格子定数で、 $0.565 \text{ nm}$  である。

### 計算結果

伝導帯および価電子帯それぞれに、計算で得られた、透過確率  $D$  と、電子の密度  $S$ 、および電流密度  $J_c$  のエネルギー分布を図 2.11 に示す。ここでは、 $N_D = 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $F = 5 \text{ V/nm}$  の場合の結果を示している。価電子帯の電流密度  $J_c$  のエネルギー分布はヘビーホールとライトホールの和である。エネルギーの原点は、伝導帯の底が 0 としてある。伝導帯のエネルギー分布の半値幅は  $0.1 \text{ eV}$  以下と狭い。これは、もともと伝導帯の電子は少なく、電子密度のエネルギーの広がりが小さいためである。一方、価電子帯の放出電流はその数倍広い分布となっている。この場合は、ほぼ透過確率で分布が決まっている。この計算結果を元に、電流密度  $J_c$  と電界強度  $F$  の関係をプロットしたものが図 2.12 である。伝導帯は  $N_D$  が  $1.3 \times 10^{18}$  と、 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の二つの場合について示した。不純物濃度が大きいほうが放出電流量が多いのは電子密度  $S$  が大きいためである。図中三つの場合のプロットは、 $\log J_c$  と  $1/F$  がほぼ直線に乗っている。これは、Fowler-Nordheim による三角ポテンシャル障壁の WKB 近似によるトンネル確率[14]、

$$D = \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m_0}\phi^{3/2}}{3\hbar qF}\right) \quad (2-20)$$

より、 $\log D$  と  $1/F$  は直線になることと一致している。

それぞれのエネルギーレベルから見た真空準位の高さが  $\phi$  であり、図 2.12 中で見られる価電子帯と伝導帯の傾きの比  $\sim 1.6$  は、両者での  $\phi^{3/2}$  の比  $(4.07+1.42)^{3/2}/4.07^{3/2} = 1.57$  と近いのでトンネル確率が支配的となっているといえる。

この結果で重要なことは、電界  $F$  を大きくしていくと放出電流量が増大するが、その増加率は価電子帯のほうが大きいということである。したがって、不純物濃度  $10^{17}$  の場合は、 $F > 2.3 \text{ V/nm}$  の条件では、価電子帯からの放出電流量のほうが多くなると予想される。

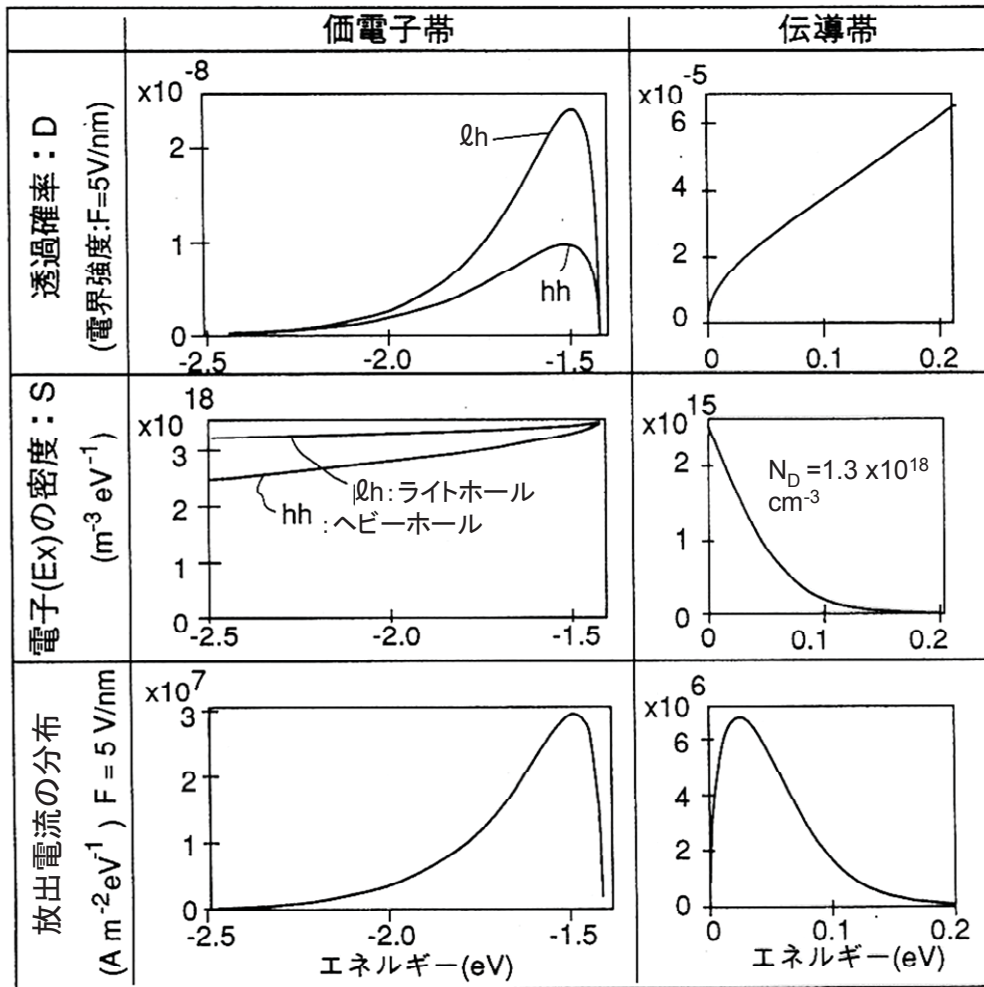


図2.11 GaAsからの電界放射電流の計算結果

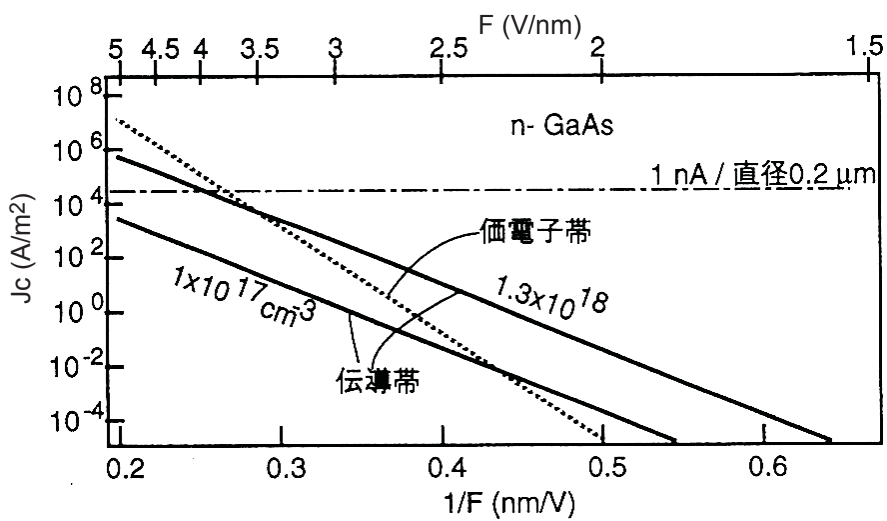


図2.12 放出電流密度( $J_c$ )の電界( $F$ )依存性

実際に電子放出の実験をする場合、価電子帯からの電流量が大きいことは望ましく

ない。電子源の加熱、大量のホール注入によるポテンシャル変化や伝導帯電子の減少など共鳴トンネル効果の検証の障害となることが予想される。従って、不純物濃度  $N_D$  はできるだけ高いことが望ましい。入手が容易で濃度の高い n-型 GaAs 基板は  $1 \sim 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  程度である。なお、不純物濃度がどんどん高くなると金属的になり Fermi エネルギー増加による横方向のエネルギー成分増大や、プラズモン散乱などの影響の可能性があるが、これらは予め予想することは難しく、実際に実験を進めたときに必要に応じて検討すべきものと考えられる。

現行の W による CFE 電子源では、針形状の先端は曲率半径  $0.1 \mu\text{m}$  であり、この程度を狙うのであれば、直径  $0.2 \mu\text{m}$  の領域から、放出電流にして  $1\text{nA}$  程度あれば分析可能とすると、図 2.12 中の水平な一点鎖線が大まかな目安でこれ以上の電流量が望ましい。不純物濃度  $N_D=1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  の条件では電界  $F$  は  $4 \text{V/nm}$  以上が必要となり、このとき倍程度の価電子帯からの放出電流があるが、この程度であればエネルギーアナライザーで十分計測可能であると考えられる。また、共鳴トンネル効果により電子放出が増大すればさらに計測は容易となると期待される。

なお、ここでの計算は、極めて単純なモデルによるものであり、電流の絶対値については実験結果と照らし合わせて議論する必要がある。また、ここでは固体内部の電界は考慮していない。固体デバイスの共鳴トンネルダイオードの計算では両端に電位差を設け、トンネル効果により電子の分布が変わるので障壁層に電界が生じ、計算の元になるポテンシャル構造が変化するため、条件を変えて繰り返し、セルフコンシステントな計算をしている[4]。本計算モデルは、真空中の電界が固体内にしみこまないというモデルである。

## 2. 2. 5 結論

エネルギー幅の小さい極単色電子線源の候補として、共鳴トンネル効果による電子源を提案した。共鳴トンネル効果で必須の、障壁層/量子井戸/障壁層という、二重障壁構造のうちの一つの障壁を高電界のかかった真空準位とすることで、共鳴トンネル効果により固体中の電子を真空中に放出するものである。このとき、二重障壁構造は特定のエネルギーの電子のみ取り出す、電子波干渉フィルターとして機能する。これにより極単色の電子線を得ようとするものである。本節において得られた結果は、以下のとおりである。

- 1) 材料系の候補の中から、入手が比較的容易なものとして、GaAs/AlAs と、Si/SiO<sub>2</sub> 系について一次元のポテンシャルで温度を考慮しない簡単なモデル

で計算機シミュレーションを行い、電子の透過確率のエネルギー依存性を求めた。その結果、GaAs 井戸層(7nm)/AlAs 障壁層(1.4nm)/GaAs 基板の構造において、井戸層の量子準位に一致するエネルギーにおいて、透過確率の鋭いピークが現れることがわかった。障壁層の無い、通常の電界放出の場合と比べ、ピークの大きさは約3桁大きくなり、半値幅は0.1meV以下と見積もられ、期待通りの電子波干渉フィルターとなることを見出した。実際に使う場合には、温度などの影響があるので、半値幅30meV程度が期待されると予想した。一方、Si(7nm)/SiO<sub>2</sub>/(1.4nm)の系では透過率のピークが低く、またその間隔も狭いので、実験的に効果を観測することは困難と予想される。

- 2) GaAs/AlAs のエネルギーフィルターに伝導帯の電子を供給する条件を条件を得るためにGaAsからの電界放出電流をバンドモデルにより計算で見積もった。この結果、伝導帯に比べて価電子帯の電子密度が大きいため、電界強度が大きいくほど価電子帯からの電子放出が支配的になるという問題があることがわかった。これを避けるためには、n型不純物濃度を高く( $N_D \geq 1 \sim 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )するという指針を得た。

なお、伝導帯からの電子のみを取り出せるとすれば、もともとのエネルギー分散が小さいので0.1eV程度の単色の電子線が期待できることもわかった。本章では共鳴トンネルによるエネルギーフィルター効果を主眼として論じるので、これ以降話題にしないが、第4章で論じる半導体を光で励起して電子放出させる電子源は、この伝導帯からの単色電子を狙ったものである。

### 2.3 GaAsからの電界放出実験

前節において簡単なモデル計算により、GaAs/AlAs系で、共鳴トンネル効果による単色電子線源の可能性が得られた。実際に確かめるには、超格子構造の表面に強い電界をかけることが必要である。このため、先端の尖ったGaAsエミッタを形成し、電界を印加して電子放出させることが必要である。本節ではGaAsの針を作成し、先端からの電子放出を電子ビームとして得る方法を検討した。

GaAsの電界放出は1960年代に詳しく調べられており[15][16][17]、これには図2.13aのような単結晶のGaAs棒の先端を尖らせて針型にして実験していた。これらの検討により、電界放出パターンから、仕事関数は(111)B面が最小で、(111)A面が最大、その他の低指数面は両者の中間となることが報告されている[17]。ここで、GaAs

のA面とB面とは、最表面原子がAsかGaかの違いである。GaAsの結晶はzincblende型であり、結晶を切り出して{111}面を出した場合、AsとGaがお互いに3配位でつながった層が安定な表面を形成する(図2.14参照)。この面は、片側はGa原子が最表面、反対側の面はAs原子が最表面となるため、物性が異なり、それぞれA面、B面と呼ばれている。GaAsの電界放出実験では仕事関数の低い(111)B面が電子放出量も多く理想的である。

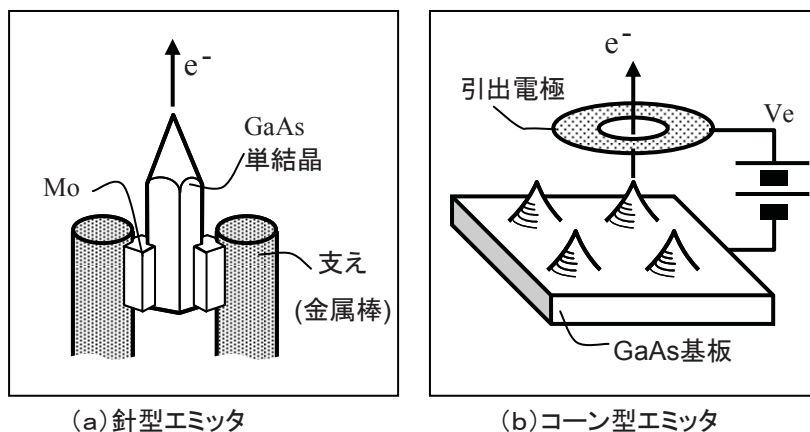


図2.13 GaAsの電界放出実験方法

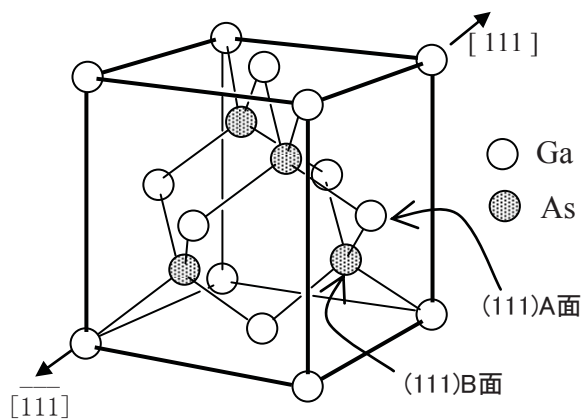


図2.14 GaAsの結晶構造

しかし、本検討においてはGaAs表面に超格子が必要であり、これを作成するための分子線エピタキシー(MBE: Molecular Beam Epitaxy)法には面方位依存性があり、(111)B面上に成長する方法は知られていない。また、MBE方は主としてウエハ状の基板に結晶成長する物で、針の先端上に超格子を成長できる装置構成にはなっていない。従って、図2.13aのような電子放出実験は難しい。このため、本検討では确实

に超格子構造が成長でき、かつ入手も容易という点で GaAs (100) 単結晶基板を用い、この表面にエッチングにより図 2.13 b のようなコーン形状のエミッタを作成する方法を採った。この場合、十分な電界を印加するには引出電極を近づける必要がある [19]。次に、コーン状のエミッタを形成する方法、固定する方法、及び、アノードを近づけて電子放出する方法を示す。

### 2. 3. 1 エミッタ形成方法

本節では、先端に超格子を持つコーン型 GaAs エミッタの作成方法を検討した。フォト エッチング プロセスにより GaAs 基板の上に形成する。検討した形成手順を図 2.15 に示す。

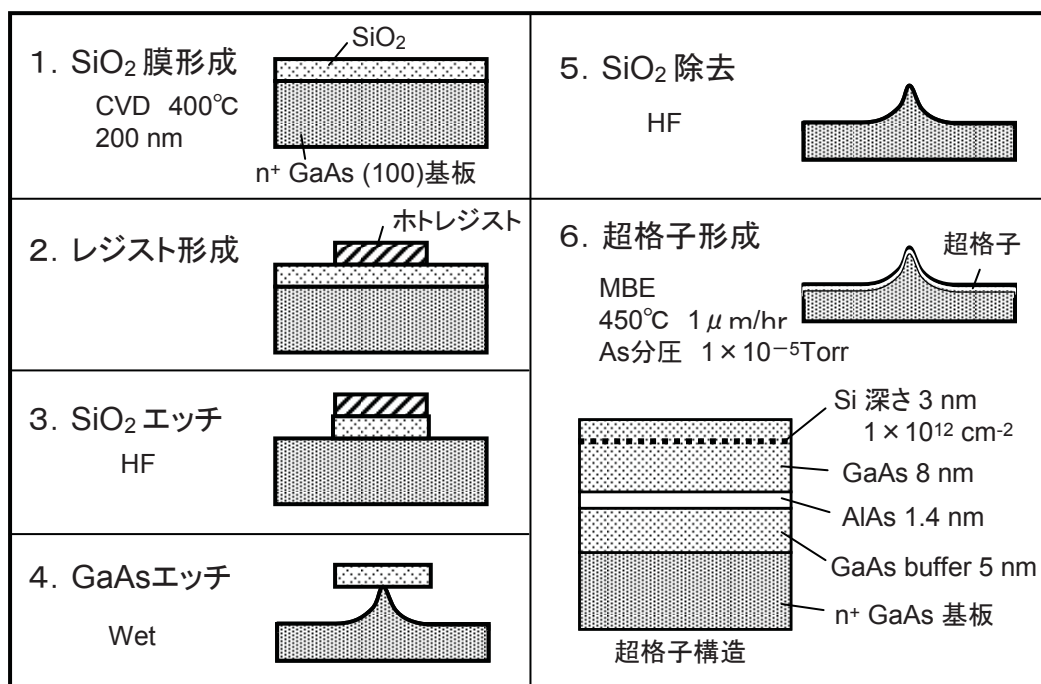


図2. 15 エミッタ形成手順

GaAs 基板にエッチングのマスクとなる SiO<sub>2</sub> 膜を形成し (1)、ホットエッチング法でレジストのパターンを形成し (2)、これをマスクとして SiO<sub>2</sub> 膜をパターン化(3)する。次に、液体によるウェットエッチングにより GaAs の針を形成する (4)。エッチングは基板中を掘り下げていくと同時に横方向にも進むので、最後に先端が尖ったところで停止して針形状を得る。その後、SiO<sub>2</sub> を除去し (5)、超格子を MBE 法

により形成して(6)出来上がる。MBE成長条件は、通常のGaAs(100)面の条件を用い、基板温度450°C、As分圧 $1 \times 10^{-5}$ Torrに保ち、GaAs成長時にはGa蒸発源のシャッターを開けGaを蒸着することで結晶成長が進む。AlAs成長時には同様にAlを蒸着する。これらの成長レートは1時間で1 $\mu$ mに設定されており、結晶成長がうまく行っているか高速反射電子回折(RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction)により確認している[23][24]。針先端の(100)面にも同様の超格子が形成されると期待される。超格子の成長順序は、始めにGaAsのバッファ層を5nm成長し、次に障壁層のAlAsを1.4nm、次に井戸層のGaAsを8nm成長する。バッファ層は、表面の微細な凹凸、異物、欠陥などの影響を低減するために成長させたものである。また井戸層の厚さは、大気中で取り扱うさいに自然酸化膜が1nm程度でき、これを除去した残りが7nmとなるように厚めに成長している。また、不純物濃度の高い条件が必要との事から多くの場合、量子井戸中に $n^+$ の $\delta$ ドープ層を設けている。これは、GaAsの最表面から深さ3nmのところでドナーとなるSi原子を $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 蒸着したものである。As蒸気中でGa分子線を止めると表面第一層はAsとなるので、これにSiを堆積するとGaサイトに入り、結合の電子が過剰となり、ドナーとなる[25]。厚さ7nmの井戸層中に電子がたまるとすると、 $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の $n^+$ 型が得られる。またこれは後の節で論じるが、表面準位( $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )によるFermi準位のピン留めの対策としても期待される。

次に、針形成のためのウエットエッチング方法を検討した結果を記す。GaAs単結晶はエッチングされるときに強い異方性がある[18]。図2.16挿入の断面図にあるように、順メサと、途中にくびれが生じる逆メサに代表される異方性が現れる。これは、GaAsの(111)面がA面とB面で化学的性質が異なることに起因している。コーン状のエミッタ形成のためには異方性を抑えてなるべく等方的なエッチングを行う必要があるために条件の検討が必要である。検討に用いたエッチング液は、比較的異方性が少なくかつ再現性が良いとされている、硫酸過酸化水素系  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (体積比10:1:1) 混合液である[18]。図2.16には温度を変えたときのエッチング後の断面形状を示す。温度が低い(27°C)と異方性が顕著になり、逆メサの断面にはくびれが生じる。この条件では尖った部分を残すことは難しい。温度が50°Cを超えると異方性が低減されてくびれができなくなる。しかし、高い温度でもエッチングが深く10 $\mu$ m以上になると逆メサ側の頂上の側壁が垂直に近くなるので、針先が薄くなってしまふ。これは、エミッタとして高電界印加や放出電流による発熱などの懸念があり、望ましくは無い。エッチング深さは数 $\mu$ m以内にする必要がある。温度が高

くなるに従い、エッチング速度が速くなり、60°Cで0.7–0.8 μm/分、70°Cで2.3–3.3 μm/分であった。針形成のエッチングの温度としては、異方性が小さく、ばらつきの小さい60°Cが最適という結論を得た。

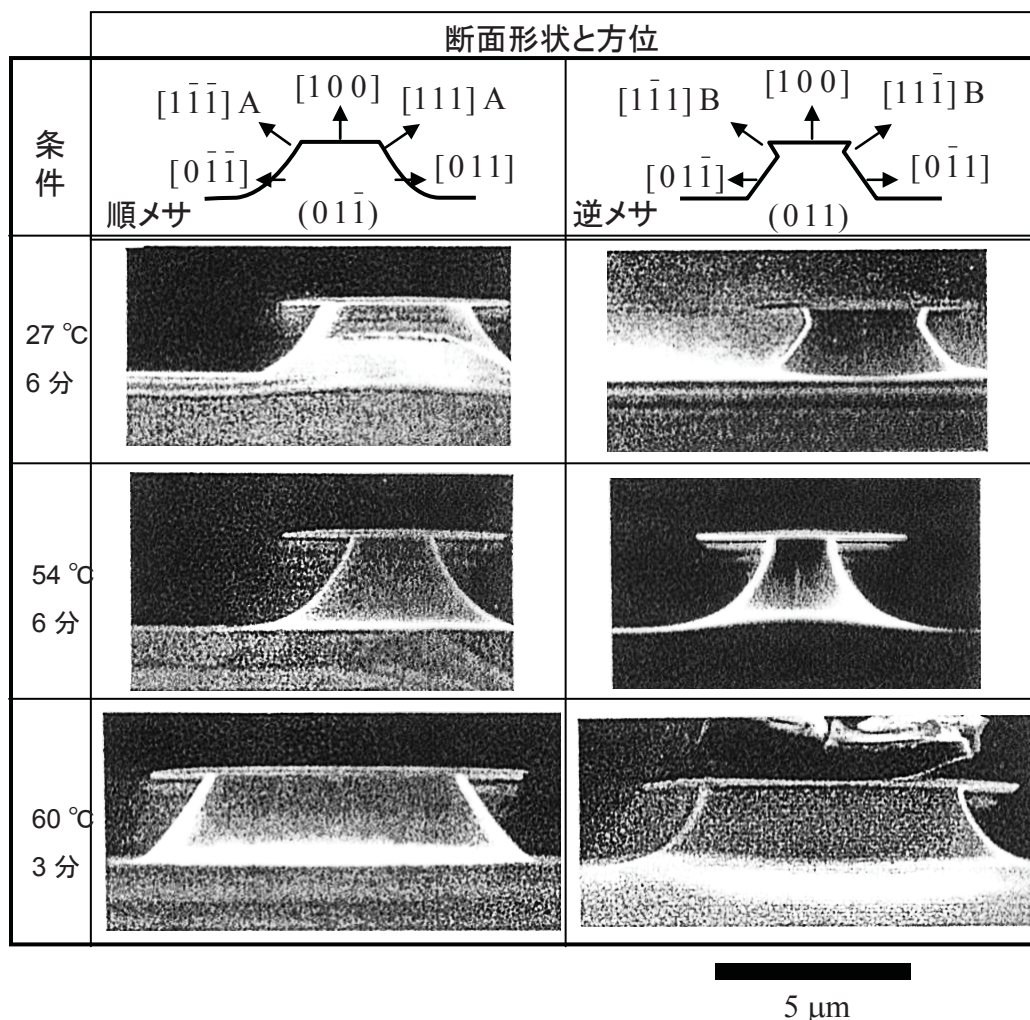


図2.16 断面形状のエッチング温度依存性

以上の検討結果から、エミッタ形成するためには深さ数 μmのエッチングで行うとすると、半径が数 μmのマスクを準備すれば良い。このためにホトマスクを作成し、2mm角の区画に、直径 11.5 μm から 2 μm までの SiO<sub>2</sub> マスクを 0.1 μm 刻みで並べた。エッチング後、どれか一つは先端直径が 0.1 - 0.2 μm 程度の針先を得るためである。また、円形のマスクどうしの間隔は 400 μm 以上離し、近くで 2 個のエミッタが同時に電子放出しないようにした。

このようにして得られたエミッタ形状の例を図 2.17 に示す。SiO<sub>2</sub> マスクが残って



いる場合は、図 2.17 の **A** のように先端はテーブル状になり、この(100)面上に超格子を形成する。エッチングが進んで先端の一部と  $\text{SiO}_2$  マスクが取れた場合は **B** のように尖った先端となる。このままでは先端の(100)面には超格子が形成されるという保証は無いが、加熱すると(100)面は安定なため、微小な(100)のテラスが現れると期待される。実際に MBE 装置内に入れて結晶成長の前には、表面清浄化として、As 蒸気圧  $8 \times 10^{-6} \text{Torr}$  中で  $600^\circ\text{C}$  10 分間加熱するが、このとき表面原子の再配列が起こり、平らな(100)面が得られる事が知られている。なお、エッチング後、光学顕微鏡を用いて  $\text{SiO}_2$  の残部分を確認できるので、この中から選んで使えばよい。

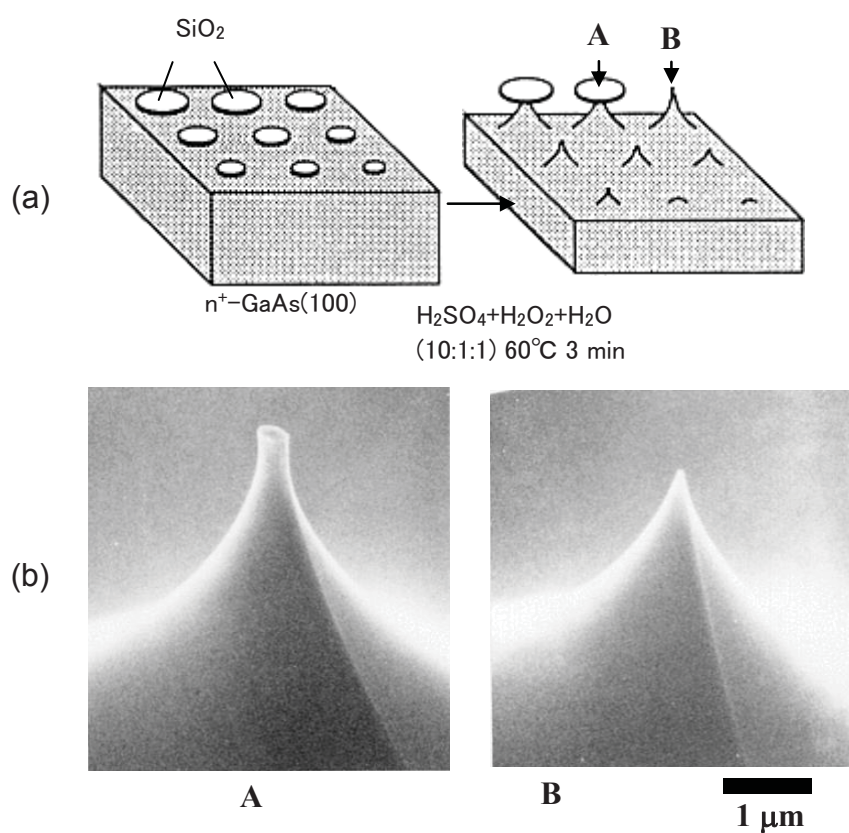


図2.17 エミッタ形状

(a)形成の概念図、(b)SEM像 **A,B**は $\text{SiO}_2$ が残った場合、及び、残っていない場合

実際には、入手しやすい2インチ GaAs 基板にプロセスを施し、 $\text{SiO}_2$  マスクを形成したところで、劈開により小さいチップに分離し、それぞれを、エッチング条件などを細かく変えたい場合や MBE 成長条件を変えたい場合などのために分けて用いた。

### 2. 3. 2 電子放出実験

#### 実験系

作成したエミッタからの電子放出を確認するための実験を行った。装置の構成を図2.18に示す。先述の工程で作成した針を顕微鏡で観察し、ちょうど良い形状の針に、大気中で中空のコーン型をしたアノードを近づけ位置を調整し、真空中で放出実験するものである。

針を形成したGaAsはMo板に接着し固定した。窒素雰囲気中で200°Cに加熱して溶けたInをハンダとして取り付ける。材料としてInを用いたのは、他のAu-Snハンダ(融点270°C)などと比べて低い温度(157°C)で溶け、n<sup>+</sup>-GaAs基板であれば問題なくオーミックコンタクトが取れる事、真空中で加熱しても蒸気圧が低い(500°Cで $2 \times 10^{-8}$  Torr、)ためである。注意点としてはInの量が多すぎると、真空立ち上げ時のベーキング(~200°C)や、表面の加熱清浄化(400~500°C)のような融点を超える加熱でGaAsが動いたり落下したりするので、Inの量はできる限り少なくして界面張力で保持することである。

位置決めは、顕微鏡でのぞきながら大気中で行う。アノードはスライダにネジ込み式で、アノードの回転によりz位置の調整を行う。アノードとエミッタの距離dが0.1~0.3mmとなるようにした。アノード穴と針のアラインメントはスライダの外側のネジによりx-y位置の調整により行った。

これを真空装置に入れ、引出電圧( $V_e+V_a$ )を印加して針からの電界放出電子を引き出し、下の蛍光板で放出パターンを確認、ファラデーカップでプローブ電流( $I_p$ )を測定した。真空排気は、ロータリーポンプとソープションポンプで粗排気を行い、イオンポンプ(60L/s)で真空保持した。ベーキングは真空チャンバーにテープヒーターを巻き、イオンポンプはシーズヒーターにより各々200°Cで10時間以上行った。到達真空度は実験初期 $2 \times 10^{-8}$  Torr程度であったが、内壁の有機溶剤によるクリーニング、真空バルブの弁(ポリイミド)交換などにより $2 \times 10^{-9}$  Torrである。

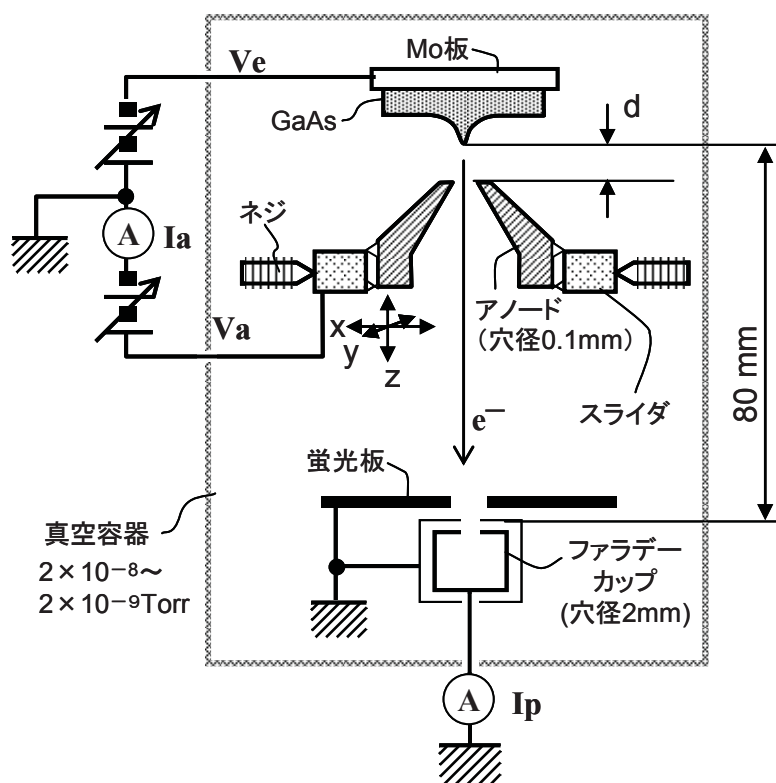


図2.18 電子放出実験系の概略図

### GaAs エミッタからの電子放出

真空中でアノード電流  $I_a$  をモニタしながら、注意深く引出電圧を上げていくと、エミッションが得られるが電流の増減が激しいので、 $100\text{nA}$  から  $1\ \mu\text{A}$  程度にして2時間程度保持すると、異常放電でエミッタが壊れる場合と、電流変動が収まり、電流が安定する場合がある。

安定となった場合に蛍光板上に得られたエミッションパターンの例を図 2.19 a, b に示す。測定したエミッタ全てが蛍光板にエミッションパターンが現れるわけではない。図 2.19 のパターンでも中心になく、また、引出電圧  $8\text{kV}$  のときはフレアのような線状のパターンが重畳していた。これらは、GaAs エミッタからの電子放出が斜めになっているものが多いためと考えられる。主な原因としては、図 2.17 のエミッタ A のような場合、(100)面のへりの方に電界集中する場合が多いと考えられる。このとき測定した  $I_a$  と引出電圧  $E$  の逆数の関係を図 2.19 c に示す。ここでは F-N プロット ( $\log(I/E^2) - 1/E$ ) の代わりに  $\log(I) - 1/E$  を使っている。これは、第 2.2.4 節の計算結果の議論から、半導体では式 2-19 のように、三角ポテンシャル障壁のトンネル確率が支配的であり、 $E^2$  の項は効かないため省略している。

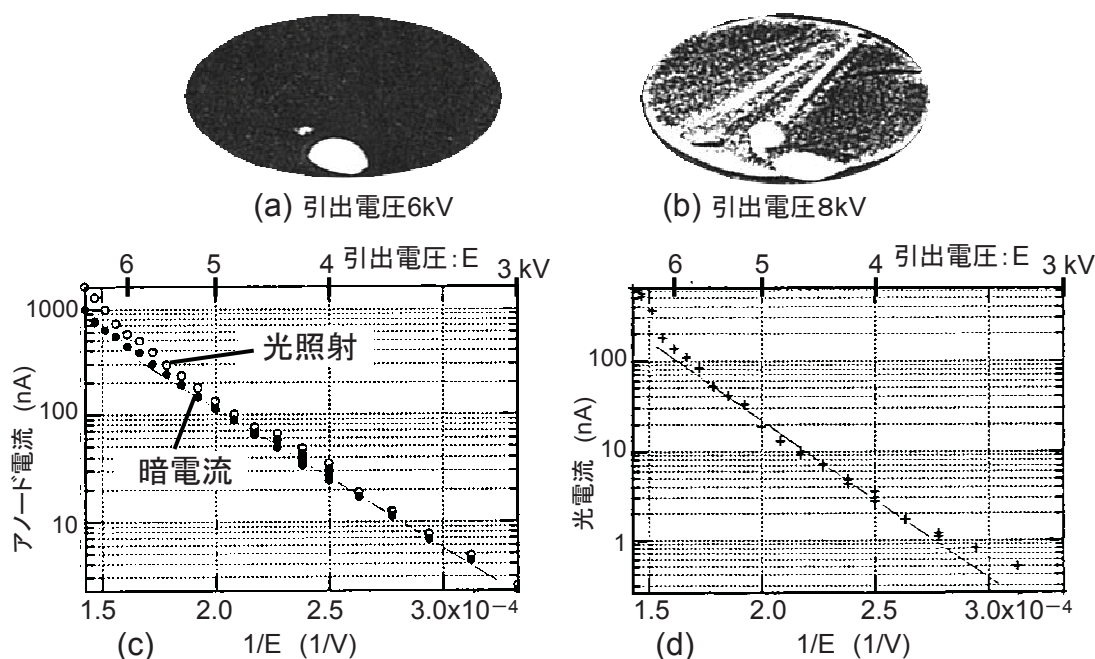


図2. 19 GaAsエミッタからの電界放出  
エミッションパターン(a)(b)および電流電圧特性(c)、光照射で増加した電流のプロット(d)

なお、電圧の範囲が小さいので F-N プロットしてもほぼ同じ形である。

測定結果は、ほぼ直線に乗っており、電界放出電流である事が確認される。また、このとき W の白熱ランプの光を横から照射すると電流増加が見られた。この増加分を同様にプロットすると、図 2.19 d のように傾きの近い直線になることがわかった。基板が  $n^+$ -GaAs のため、本来であれば電流増加は観察されないはずである。もともと伝導帯には電子がドーパしたドナーと同程度存在しているため、伝導帯から光照射によるバンド間遷移で多少電子が増加しても放出電流の変化としては観測できないと考えられる。したがってこの場合、表面準位による Fermi 準位のピン止めのような効果により針先端付近が空乏化しているものと考えられる。この表面準位による効果の考察と実験的な対策は後の節で詳細に取り扱う。

以上のようにして電子放出実験した後の GaAs エミッタの SEM 像を図 2.20 a に示す。このエミッタは数  $\mu A$  で 2 時間程度エミッションし続けたもので、先端の径が太く、縁の角になった部分からエミッションしたと考えられるが、針の近傍に表面荒れが見られる。また、図 2.20 b には加熱しただけの GaAs エミッタを示す。これは、表面をクリーニングしようとして、別の真空チャンバーで  $600^{\circ}C$  10 分間加熱した後のものである。ここでは、(100)面には変化がないが、コーン型を形成している斜面では凹凸が見られる。ここでは加熱中に原子の動きが活発となり、再配列したか、ある

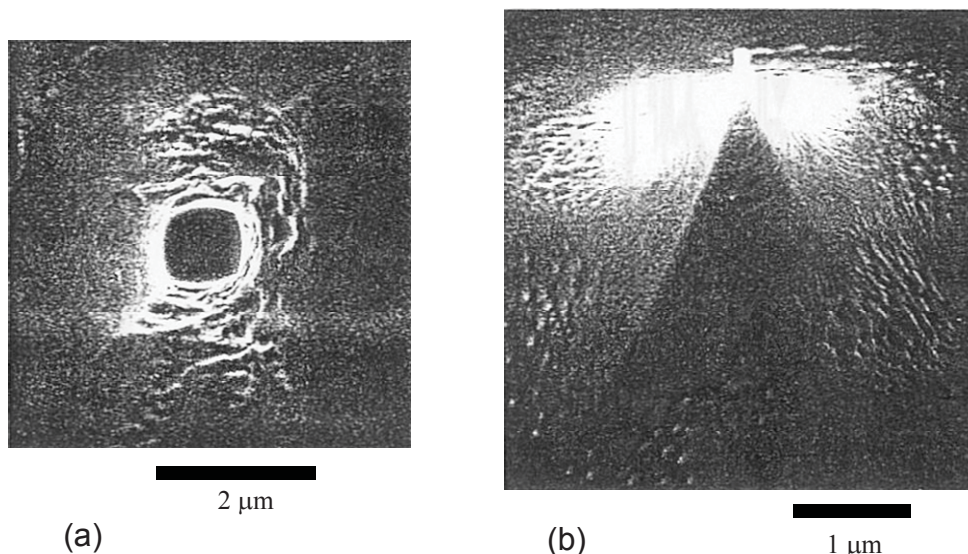


図2. 20 電子放出後、及びクリーニング後のGaAsエミッタのSEM像

表面クリーニングは真空中600°C10分間加熱。(a)は基板の正面から、(b)は傾けて観察。

いは蒸気圧の高いAsが抜け易くなりGa金属が残った可能性がある。電子放出時にも大電流で長時間置くと発熱により表面荒れが生じたものと考えられる。なお、ほとんどのエミッタは実験中に放電で壊れてしまい、実験後の観察はこのエミッタのみであり、十分な検討はできていないが、このSEM像から、表面清浄化のための加熱温度をなるべく下げること、及び、電子放出時に温度上昇しすぎないように放出電流量を制限する必要があることがわかった。

#### 超格子エミッタからの電子放出

次に、超格子を設けたエミッタ3個からの電流電圧特性を示す。先の実験から放出電流をとりすぎるとエミッタを壊す可能性が高まるため、アノード電流を10nA程度以下に抑えた。このうちエミッタ3においてはプローブ電流が測定された。この時間変化を図2.21bに示す。電流変動が抑えられていないが、部分的に\*で表示した時にプローブが得られており、放射角電流密度は最大で $5 \mu\text{A/sr}$ である。

ここでは光照射による電流増加は見られなかった。表面から3nm下にSiの原子層を $1 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$ 、設けたため、これがドナーとして表面の空乏化を防いだ物と考えられる。ドーパしたSiが100%活性化して厚さ7nmの井戸層に広がるとすると、 $1.4 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ のn型となり、表面の空乏層を極めて薄い構造にしたものと考えられる。

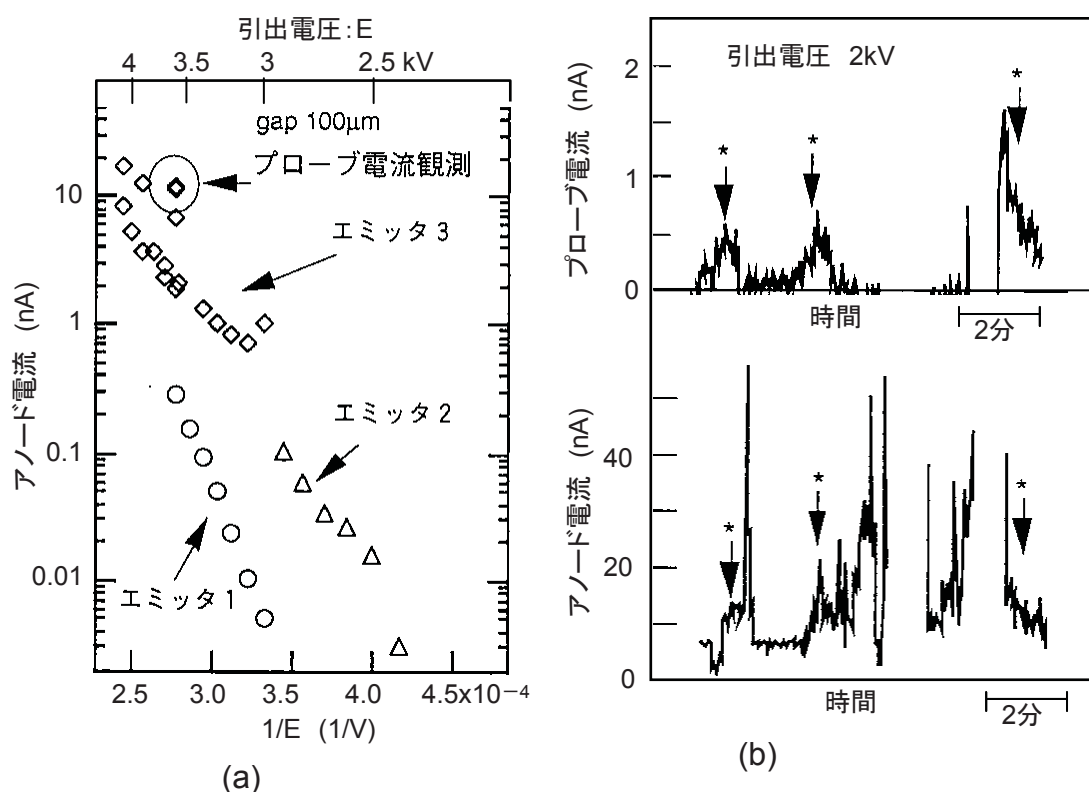


図2. 21 超格子形成エミッタからの電子放出特性  
 電流電圧特性(a)、アノードとプローブ電流の時間変化(b)

### 2. 3. 3 結論

本節では、GaAs および超格子を形成した GaAs からの電界放射電子を得るために、基板をエッチングで形成したコーン状のエミッタにアノードを近付ける方法を試した。この結果、電界放出に十分な電界強度が得られることがわかった。また、MBE 法により表面に超格子を形成したエミッタからも電子を引き出し、プローブ電子も得られることがわかった。しかし、時間的に不安定、ファラデーカップに電子線が来ないケースが多かった。また、加熱や電子放出時の発熱で(1 0 0)面以外の斜面を形成している面が荒れる事がわかった。

共鳴トンネル効果を実証するには、エネルギー分布を計測することが必要である。このための次の課題としては、プローブ電子を再現性良く計測するために、a) 真空中でアノードとエミッタの位置を微調する機構、b) 表面クリーニングできる加熱機能が必要である。

## 2. 4 超格子からの放出電子のエネルギー分布測定

前節までの検討において、GaAs 基板上にエッチングにより高さ数  $\mu\text{m}$  の針形状を形成し、これに引き出し電極を近づけることで、針からの電界放出電子が得られることがわかった。超格子構造を形成した針からの共鳴トンネル効果による電子放出を実証するためには、電子線をエネルギーアナライザに導き、エネルギー分布を測定すればよい。しかし、エミッタ表面には大気中で形成された自然酸化膜があり、電流が安定せず、しばしばガス脱離によると思われる放電によりエミッタが壊れる事がわかった。また、エッチングによる寸法制御が困難なために、サブミクロンオーダーの先端形状を得るために、基板上に少しずつ大きさの異なるエミッタを形成しており、その中から最適のものを選ぶ必要があった。さらに、エミッタとアノードを固定して真空装置に入れていたため、エミッタのばらつきや位置ずれにより、所望の方向に電子線を引き出すことが困難であった。

本節では、以上の問題を解決するために、基板上的コーン型エミッタ表面を加熱清浄化する機構と、エミッタとアノードの位置を調節する機構を持った装置を試作した。これにより GaAs および超格子を形成したエミッタから真空中に電子線を引き出し、エネルギー分布を測定した。

### 2. 4. 1 プローブ電流取り出し装置

GaAs 基板上に形成した高さ数  $\mu\text{m}$  のエミッタからの電子線をエネルギーアナライザやファラデーカップに照射し、その特性を評価するために、図 2.22 の様な装置を試作した。エミッタを形成した GaAs 基板を厚さ 1mm の Mo 板に貼り付けたものをカソードとし、これを碍子をはさんで x-y-z 三軸のマニプレータに取り付け、真空外部からマイクロメータヘッドを回して、精度  $\pm 10\mu\text{m}$  でカソードを微動できるようにした。GaAs 基板を Mo 板に貼り付けるためには前節と同様、In を用いている。手順は窒素ガス中で Mo 板を  $200^\circ\text{C}$  に加熱し、In を塗り、その上から GaAs 基板を押し付け、少し動かして In が薄く均一になるようにして接着する。この方法は MBE 法で用いられており、脆い GaAs 基板を真空中で搬送したり装置の所定位置に固定したりするために硬い Mo 板に接着して扱っている。注意点としては、In 量が十分少なくて均一に施すことができれば、使用時に動いたり落ちたりすることはない。さらに真空立ち上げ時のベーキング ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) や、クリーニング用の加熱 (最高  $500^\circ\text{C}$ ) の際には In が液体となるので、Mo と GaAs の熱膨張係数の差を吸収して GaAs の変形や欠陥の発生を防ぐという利点がある。

アノードはエミッタに向かって中心が尖ったコーン型で、電子を取り出すために中

心に直径 0.1 mm の穴を設けた。

電子放出の安定化のために GaAs の表面をクリーニングする必要がある。このために行う処理は、GaAs を加熱し、表面に付いた水や酸化膜を蒸発させることであり、Mo 板の裏にヒーターを設けこの輻射熱によりカソードを加熱する。GaAs はバンドギャップがあるために室温付近では赤外線は透過してしまうので加熱や温度管理が難しいが、Mo 板に貼れば Mo と同じ温度になるので温度管理が容易となるという利点がある。ヒーターにかける電圧を制御パラメータとし、あらかじめヒーター電圧一定のときの到達温度を熱電対および放射温度計で測定し、これにより基板温度を決めた。

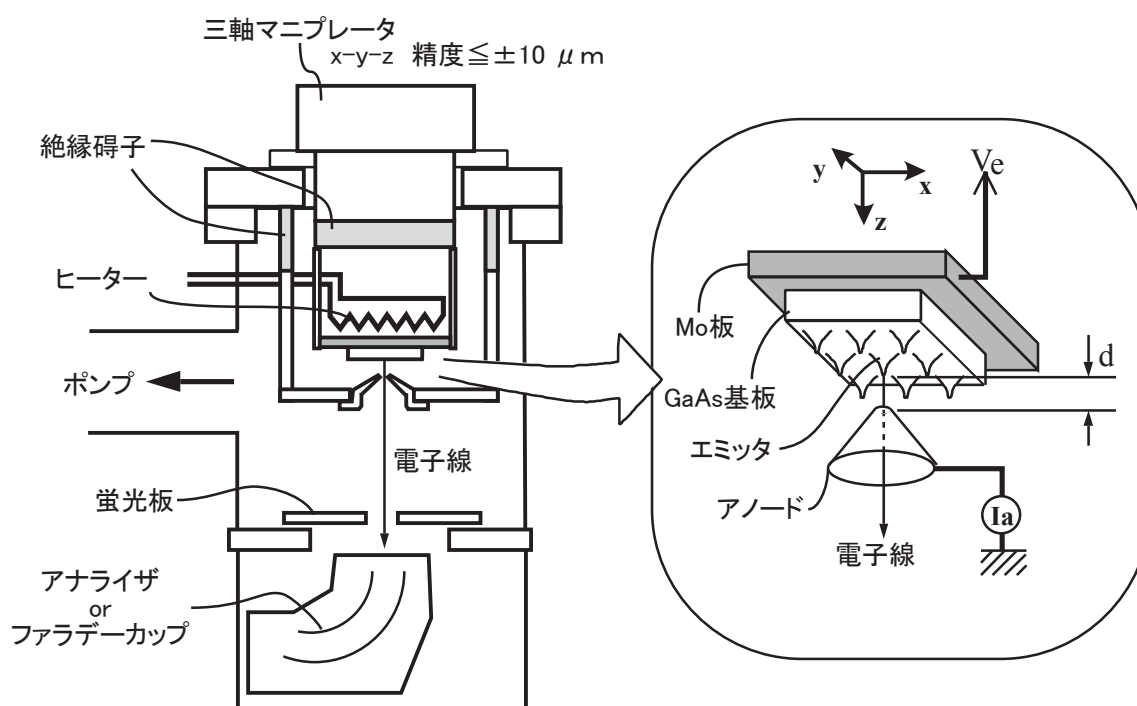


図 2. 2 2 実験装置の構成

エネルギーアナライザは米 Comstock 社の静電型エネルギーアナライザ AC-901 を用いた。これは二枚の同心球面の一部を切り出した電極の間を電子を 10 eV 程度以下に減速してエネルギー弁別を行うもので、実験で使用した条件はパスエネルギー 15 V と 7.5 V である。パスエネルギー 15 V では分解能は約 130 meV である。一方、7.5 V ではその半分の 65 meV が期待されるが、測定電流量が大きく減少してうまく測定できなかった。プローブ電流を測定する場合はここにファラデーカップを挿入して行う。

真空チャンバーはターボ分子ポンプ：TMP (排気速度 200 L/s) とイオンポンプ：



IP(排気速度 100 L/s)で排気され、150~200°Cで 10 時間以上のベーキングを行う。到達真空度は $2\sim 5\times 10^{-9}$  Torr 程度であった。実験時はゲートバルブにより TMP 側を閉じ、IP のみで排気を行う。

### 2. 4. 2 エミッタのクリーニングと電子線引き出し

装置の機能確認のための実験を行った。表面に吸着している水や酸化物が仕事関数を高くし、電界放出を阻んでいると考えられるので、まず、表面クリーニング条件を、GaAs エミッタの電子放出量から判定した。加熱温度としては、先節にて 600°Cは原子の動きが激しく適さないことから、1つのエミッタについて温度の低い方から加熱を行い、電子放出特性の変化を見た。最高温度は、MBE 法でよく用いられている 500°Cである。MBE 法において表面クリーニングする場合には真空中で GaAs を 500°Cに加熱して表面の酸化物を蒸発させる。このとき、表面から蒸気圧の高い As が脱離し組成のずれを起こすため、As 蒸気を基板に吹きつけ、一定の As 蒸気圧を与える方法が行われている。しかし、本検討では装置の制約から As 蒸気を発生できないため、実験条件として、基板温度 500°Cで実験する場合は、昇温後に表面温度が安定化する時間でなるべく短い時間として、30 分間加熱とした。低い温度は、ヒーターを使わず、真空装置の立ち上げ時のベーキングで最高 230°Cで 3 時間の加熱、次に 400 °C40 分の場合について比較した。

実験結果を図 2.23 に示す。 $\text{Log}I_a$  と  $1/V_e$  がほぼ直線になるのは電界放出の特徴である。低温の 230°Cの場合は電子放出により高い  $V_e$  が必要であり、表面クリーニン

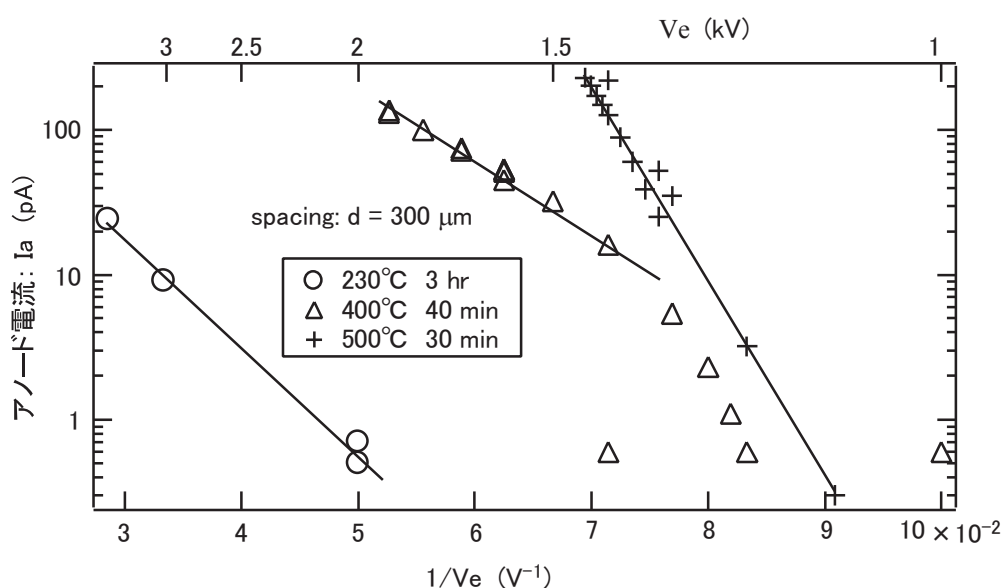


図2.23 基板加熱条件と電子放出特性

グができていない事がわかる。加熱温度 400°C の  $\Delta$  のプロットで電流の低い領域がばらついているのは、電流測定初期に  $I_a$  が低かったためであり、表面酸化物が除去できていなかったことが原因と考えられる。その後、電子放出により加熱や電界によって表面酸化物が除去され電流が増加したのと考えられる。この傾きの低下は仕事関数低下を反映しているのと考えられる。長時間電子放出してエミッションを安定化させることは金属の電子源でも知られており、エージングと呼ばれている。この場合も同様の効果があったのと考えられる。より高い、500°C に加熱後は、より低い  $V_e$  でより多くの電流が得られているが、傾きが大きくなっている。

これらのプロットにおいては、電子状態が同じであり、エミッション電流は 2.2.4 節の式 2-20 に示した三角ポテンシャルのトンネル確率に比例すると考えられる。同式の電界強度  $F$  を印加電圧  $V_e$  と距離  $d$  および先端形状による電界集中係数  $a$  の積として置き換えると、下式となる。

$$\log I_a = B - A \frac{\phi^{3/2}}{a} \frac{d}{V_e} \quad (2-21)$$

このとき  $A, B$  は定数で、 $1/V_e$  の係数  $A\phi^{2/3}/a$  は図 2.23 上での傾きとなる。形状が同じならば  $a$  が一定であり、仕事関数  $\phi$  が小さいほうが傾きが小さい。230°C と 400°C の差はこれに相当するものと考えられ、表面酸化物の蒸発で説明できる。一方、500°C の場合は電流の絶対値は大きい傾きが大きくなっている。より酸化物が蒸発して電流が増えただけではない現象がおきていると考えられる。式 2-20 が成り立つとすれば、傾きが大きくなるには仕事関数の増加、もしくは、電界集中係数の減少が原因となるが、この場合電流の減少が伴う。従って、電子状態が変わっている可能性がある。原因としては、前述したように As が抜け Ga リッチになる、あるいは表面再配列による表面準位により表面が空乏化して価電子帯から電子放出しているなどが考えられる。表面準位の関与に関しては後の節で実験データを交えて詳しく論じる。本検討においては、表面の数 nm の厚さの電子状態を重視するため、基板加熱によるクリーニングは As 脱離の問題を重視し、温度を 400°C から 450°C に保ち、40 分間行う条件とした。

次に、電子線を引き出すためのエミッタの位置制御の検証を行った。図 2.24 は  $z$  軸を変え、アノードに向かって T エミッタを近づけながら、放出電流 (アノード電流) を計測したものである。エミッターアノード間隔  $d$  が小さくなるにつれて電流が増加することが確認された。このとき、 $\log I_e$  と  $d$  がほぼ直線に乗っている。これは、式 2-20 のようにエミッタ表面にかかる電界は、アノードとカソードである GaAs 基板間の電界  $V_e/d$  に比例しているためと考えられる。

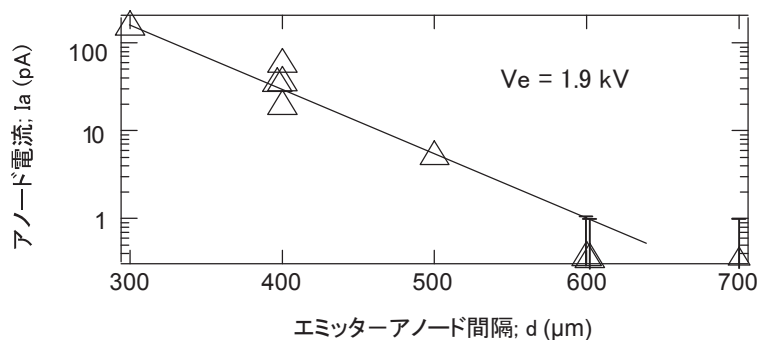


図2. 24 z軸制御による放出電流量変化

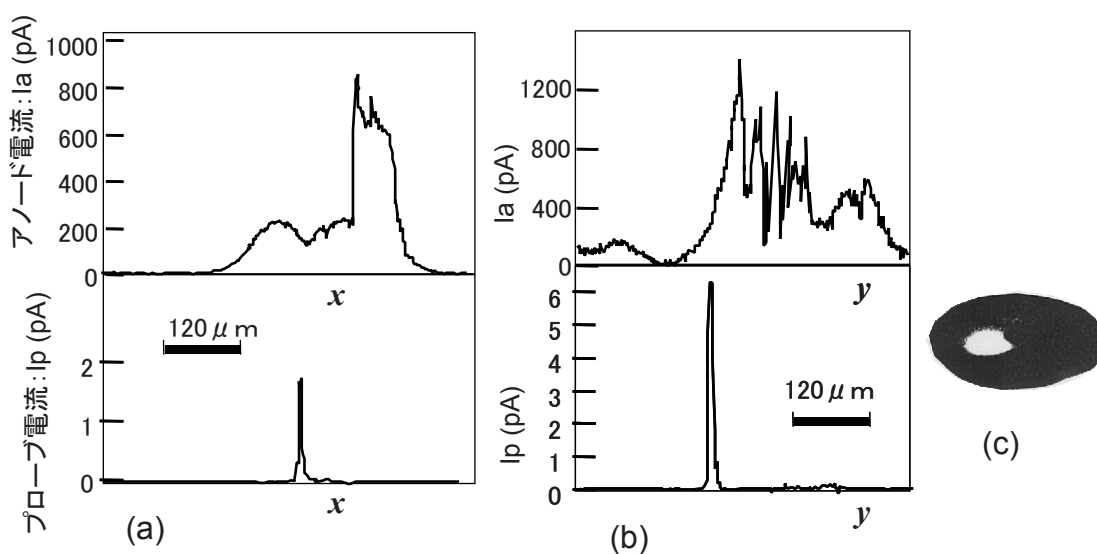


図2. 25 x-y軸制御による電子線放出

(a) x軸、(b)y 軸、(c)蛍光版上の電子線パターン、右上が欠けているのはプローブ測定用の穴

$V_e = 2.6 \text{ kV}$ 、 $d = 100 \text{ } \mu\text{m}$ 、プローブの立体角  $1 \text{ msr}$

次に、エミッタを x 方向に動かしたときのアノード電流  $I_a$  とプローブ電流  $I_p$  の変化を図 2.25 a に示す。x 軸は初めにグラフ上の左側から右側に移動させている。エミッタ先端がアノード穴を通過するときにプローブ電流のピークを観測している。なお、 $I_a$  の二つのピークのうち右側が高い。原因としては、アノードの先端の高さのばらつき、及び、右側に来るときに時間経過があったためにエージングの効果が出てエミッション量が増加した事が考えられる。次に x 軸を  $I_p$  のピーク位置に固定し、y 軸を動かしたものが図 2.25 b である。 $I_p$  のピークがより高いものとなっているのは軸があったためと考えられる。このようにして引き出された電子ビームのパターンを図 2.25 c に示す。測定用の穴から少しずつらして蛍光板上にビームを照射したものであ

る。ここで、図 2.25 b のアノード電流では、右側のピークが大きく、さらに電流の変動が大きい。これは、エージングの効果と、引出電極周りの放出ガスが増加したためと考えられる。アノードはエミッタ選択のために尖った先端に直径 0.1 mm の細い穴が必要であり、加工性を重視してステンレスで作成し、表面はダイヤモンドペーストによるバフ研磨で仕上げたのみであり、電子線衝撃によりガスが放出しやすくなっているためと考えられる。従って、電子放出するエミッタを探す場合には、放出電流をなるべく小さく、1 ~ 10 nA 程度のオーダーとなるように  $V_e$  や  $d$  を選ぶ必要がある。

以上の結果から、真空チャンバー中でエミッタを選んで電子線プローブを得るための手順として以下のように行った。

- (1) 基板クリーニングの加熱を  $400^{\circ}\text{C}$  40分で行う。
- (2) カソードに  $-1\text{ k} \sim -2\text{ kV}$  程度の電圧を印加し、z 軸を調節して  $d = 100 - 200\ \mu\text{m}$  程度にする。
- (3) アノード電流をモニタしながら x、y 軸を調整し、電子放出するところを探す。見つからない場合は印加電圧を高くして探す。
- (4) 電子放出するエミッタが見つかったら、蛍光板でパターン位置を観察し、エネルギーアナライザに向かう穴に電子線が入るよう、x - y 軸調整する。

### 2. 4. 3 エネルギー分布測定結果

本節で評価したエミッタは、図 2.26 に示す 3 種類、A : GaAs エミッタ、B : 超格子付きエミッタ、C :  $\delta$  ドープ層と超格子付きエミッタである。超格子構造は前節までのものと同じである。表面の GaAs 層の厚み(8 nm)は、自然酸化し、清浄化で除去される分(1 nm)を余分に成長している。

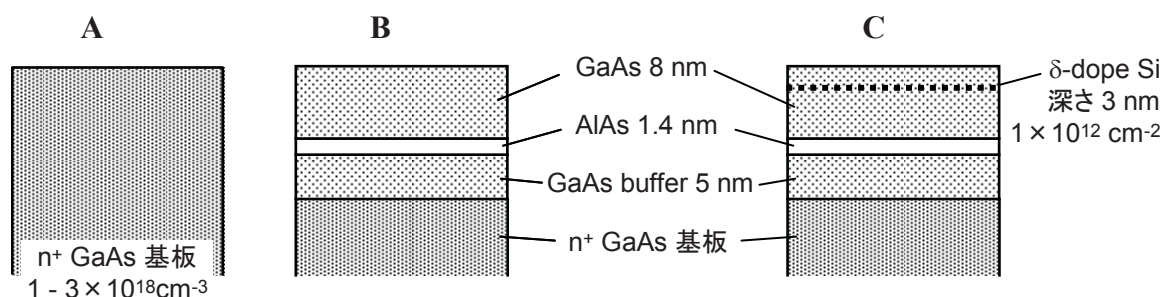


図2.26 測定したエミッタの表面構造

## A : GaAs エミッタ

始めに超格子を形成していない  $n^+$ -GaAs エミッタからのエネルギー分布を評価した。GaAs を加熱クリーニング後に電子放出させると、初期には電流が安定せず増減を繰り返す。図 2.27 はこのときにエネルギー分布を測定したもので、開始後 6 分、10 分、20 分とエネルギー分布が変化している。これは表面の残留酸化物や水の影響と考えられる。なお、グラフ中のエネルギーはアナライザ側の Fermi レベルを 0 として決めたもので、この絶対値に関しては、試料との仕事関数差、配線や GaAs 基板/Mo 板の接合電位差、あるいは、アナライザ中での電子軌道の予想からのずれ等による誤差を含んだものである。従って同一種類の試料 (GaAs 基板) で、アナライザへの印加電圧条件が同じ場合は、相対的なエネルギー位置の精度はあると考えられる。本節で示すエネルギー分布は同じ条件で測定したものである。

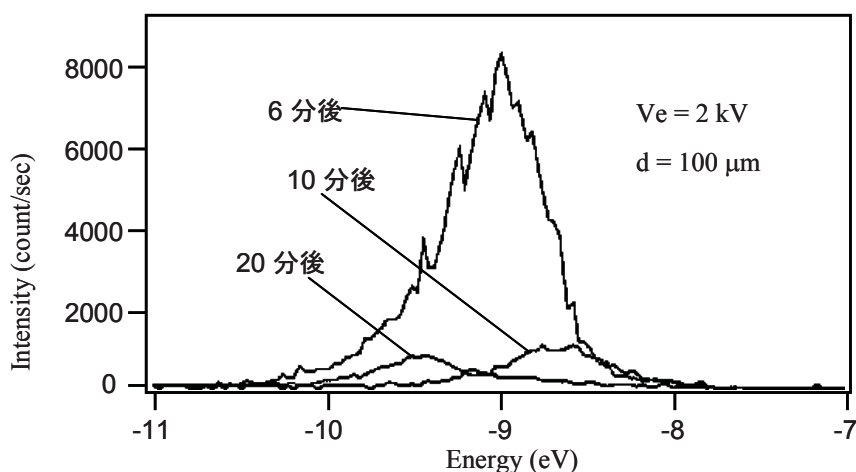


図2. 27 開始直後の GaAs からの放出電子のエネルギー分布

このままでは電流変動が大きく再現性のある測定ができないため、エージングを行った。これは、エミッション電流数十 nA のまま電流変動が小さくなるまで電子放出を続けるもので、数時間必要とする。このエージング後にエネルギー分布を測定したものが図 2.28 a である。高エネルギー側の立ち上がりが、エージング前はピークの 50% の所で  $-8.5$  から  $-9$  eV であったものが  $-8$  eV 付近に来ており、仕事関数が小さくなったことがわかる。この半値幅 : FWHM (Full Width at Half Maximum) の引出電圧  $V_e$  依存性が図 2.28 b である。同一エミッタでも未だ電流の増減があるためエネルギー分布は  $0.5 \sim 1.4$  eV とばらついているが、 $V_e$  が大きい方が幅が広い傾向が見

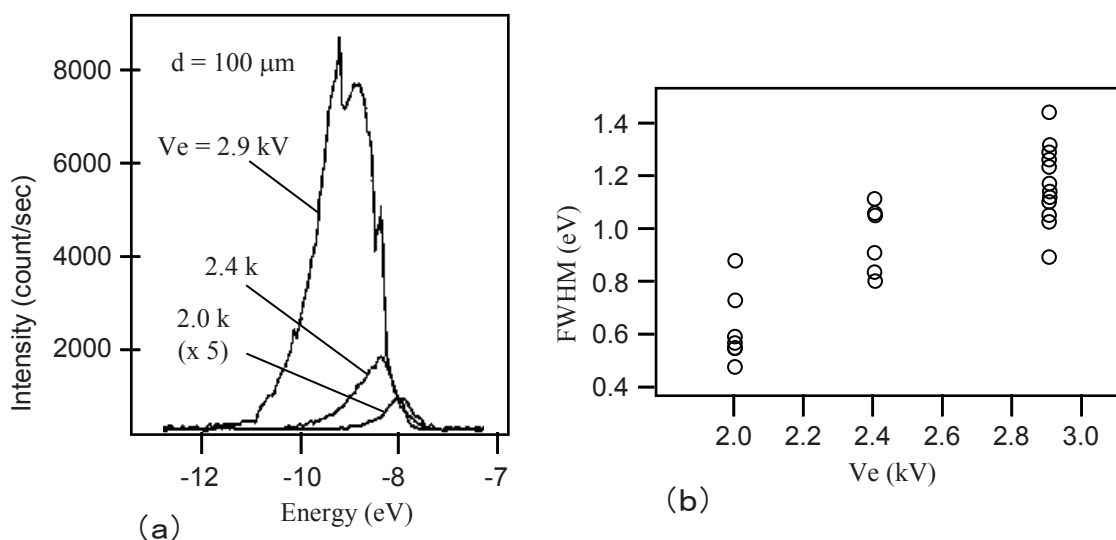


図2.28 エージング後のエネルギー分布(a)と半値幅の引出電圧  $V_e$  依存性(b)

られる。GaAs からの電子放出に関しては 2.2 節で検討したが、伝導帯電子が放出する場合、もともとのエネルギー分布が狭いので理想的には引出電圧によらずほぼ一定となるはずである。一方、価電子帯は広いエネルギー分布を持っているため金属からの電界放出と同様、電界が強くなるとトンネルする真空準位の障壁が低エネルギー側でも薄くなるため、放出電子のエネルギー分布が広がる。従って、ここで得られた結果は、価電子帯からの放出を示唆するものである。

半導体は、表面では結晶の周期性がなくなるためにバンドギャップエネルギー内に準位を形成し[20]、ここにキャリアが捕獲されることで表面のポテンシャルが内部と異なり[21]、GaAs (100) の清浄表面にはバンドギャップ内に  $10^{12}\text{cm}^{-2}$  程度の表面準位があり、表面の Fermi 準位が伝導帯の底から  $-0.6$  eV 付近にピン留めされる事が知られている[22]。針を形成した  $n^+$ -GaAs はほぼ伝導帯の底に Fermi 準位があるため、表面近傍でのピン留めにより空乏層ができていると考えられる。この様子を図 2.29 に示す。この空乏層幅  $W$  は固体中のデバイ長で決まり、この不純物濃度の場合、 $W$  は 10 nm 程度である。従って伝導帯電子は真空準位と空乏層に阻まれて放出できず、価電子帯から放出していると説明される。

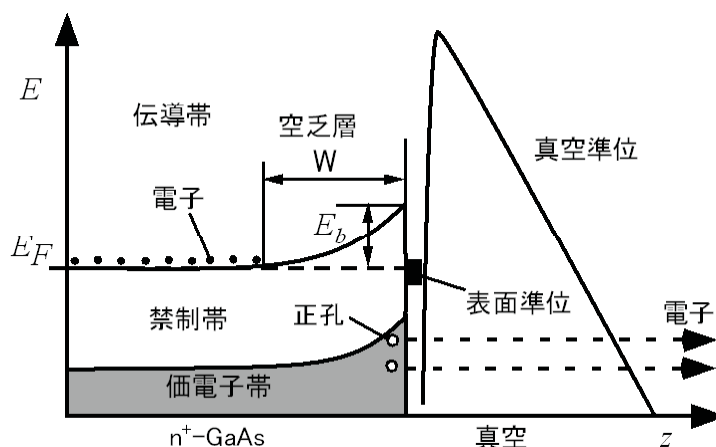


図2.29 GaAsからの電界放出のポテンシャルモデル

価電子帯から電子放出する場合、半導体内部では真空中から正孔が注入される事と等価である(図2.29)。表面の価電子帯に注入された正孔が電荷を運んで電流を通すには、主に次の2種類の経路が考えられる。

- 1) 表面にたまった正孔が表面の電子ポテンシャルを下げ、基板からの伝導帯の電子と再結合する。
- 2) 表面から注入された正孔に表面準位から電子が供給され中和する。空席ができた表面準位は表面ポテンシャルを下げ、伝導帯の電子が禁制帯の障壁をトンネルして供給される。

このうちどちらが主体となっているかは本測定ではわからないが、いずれにしても電子放出に伴い表面のポテンシャルが下がりその幅は最大で  $E_b \approx 0.6 \text{ eV}$  程度と考えられる。また、 $V_e$  を大きくすると GaAs の針の中に電界が入り込み、放出電子のエネルギーが下がっていく効果も考えられる。しかし、実測の図2.28 a の分布を見ると、高エネルギー側の立ち上がりはほぼ一致して見え、 $V_e$  増加に伴うエネルギー低下は目立っていないことがわかる。これは、元々用いた GaAs が不純物濃度が高く伝導帯に十分な電子が存在するので外からの電界を短い距離(10 nm)でスクリーニングしていること、及び、放出電流が nA のオーダーと小さいので表面ポテンシャルが大きく変わるほどの量の正孔の注入が無かったためと考えられる。

#### B : 超格子付きエミッタ

GaAs エミッタの上に超格子を成長したのも、変動が激しく、エージングした後のエネルギー分布の測定結果を図2.30に示す。半値幅は0.5~0.8eVとばらついている。また、エージング後も再現性が悪く、明瞭な  $V_e$  依存性は得られなかった。

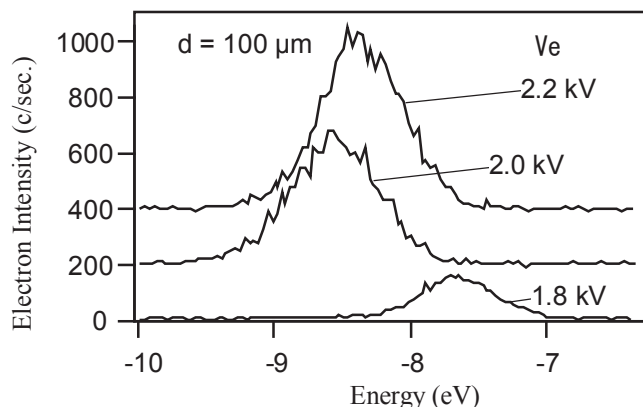


図2. 30 エージング後の超格子エミッタからの放出電子のエネルギー分布

$V_e = 2.0, 2.2 \text{ kV}$  のベースラインはシフトしてある

この場合もエミッタ A と同様、表面準位により表面ポテンシャルが持ち上がり、伝導帯電子の放出が抑えられ、価電子帯から放出したものと考えられる。試料 A との違いは、エネルギー位置の違いが大きいことである。高エネルギー側のエッジは表面の価電子帯の一番高いエネルギーに相当するはずだが、図 2. 30 を見ると  $-7 \sim -8 \text{ eV}$  と広がっている。ポテンシャルモデルを図 2. 31 に示す。エミッタ B では MBE 成長層にはドーピングしていないので、ここでの空乏層幅は  $13.4 \text{ nm}$  あり、なおかつ、内部に入っている AlAs 層にはキャリアが存在せず絶縁体層であり、またこれが母材の  $n^+ \text{-GaAs}$  からの伝導帯電子に対する障壁層となって供給を阻んでいるため、表面電位が変わりやすくなっていたものと考えられる。

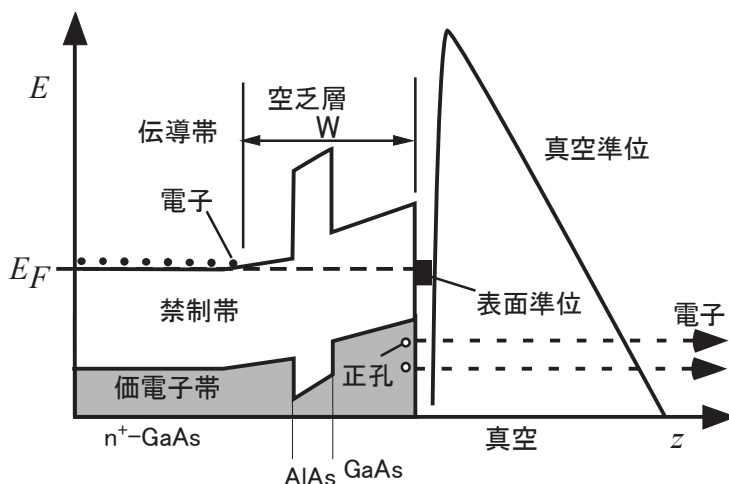


図2. 31 超格子エミッタのポテンシャルモデル



C :  $\delta$  ドープ層と超格子付きエミッタ

エミッタCも他と同様に電子放出初期は電流が不安定でばらついている。測定開始直後から490秒後までの測定結果を図2.32 a に示す。電流の時間変動が激しいために分布の形も激しく変化しているが、他のエミッタと異なることは、高エネルギー側(-7 eV以上)にもエミッションが見られることである。エージング後は図2.32 b に示すように、ピークは一つになっている。エネルギー幅 $\Delta E$ は半値幅(FWHM)で $V_e$ が3.0 kVの時に0.37 eV、3.3 kVの時に0.58 eVと広がっており、これに関してはこれまでの傾向と同じであり、共鳴トンネル効果によるサブバンド構造は観測できなかった。

ここで、エネルギー分布を詳細に見ると、メインピークのほかに低エネルギー側(-9 eV)にサブピークが、高エネルギー側(-7 eV)に肩が現れている。この傾向は開始直後も同様に見られる。

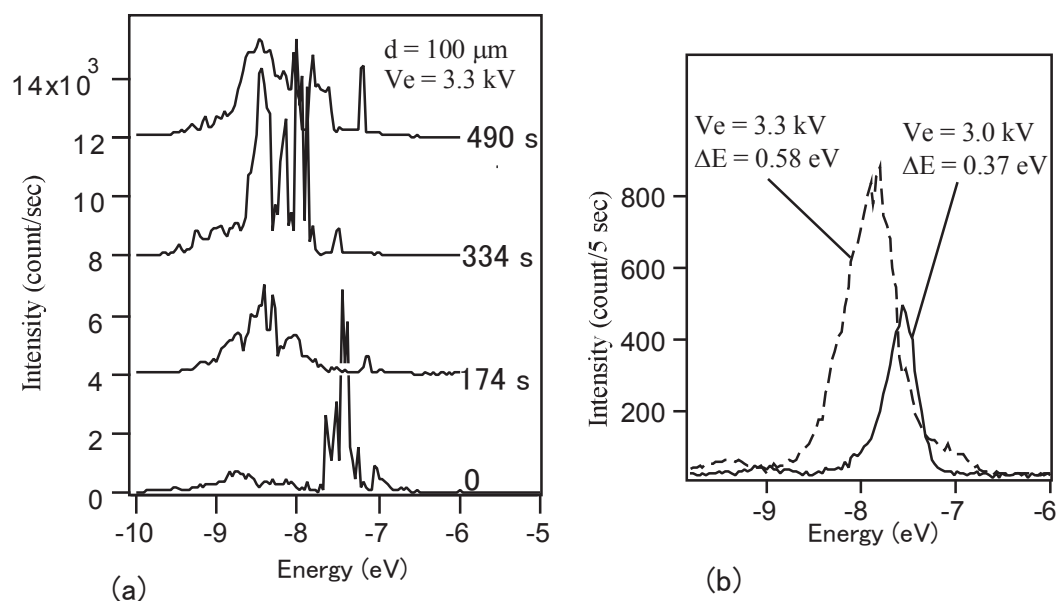


図2.32  $\delta$  ドープ層と超格子付きエミッタからの  
放出電子のエネルギー分布測定結果

(a)開始直後、(b)エージング後

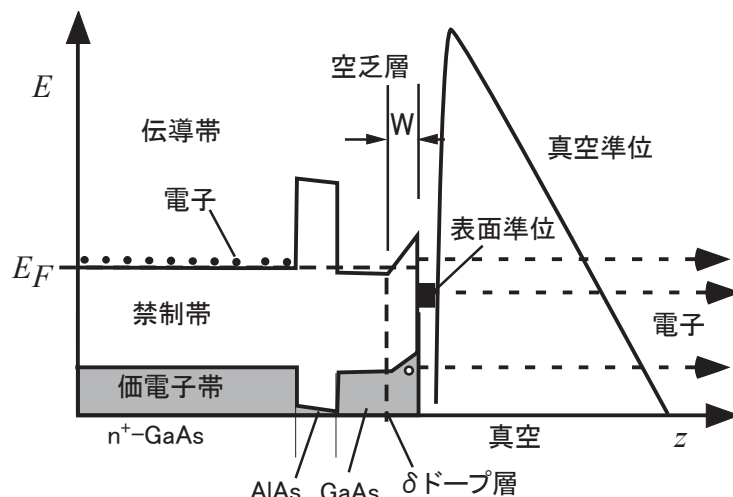


図2. 33  $\delta$  ドープ層と超格子付きエミッタの電子放出モデル

エミッタ C では、 $\delta$  ドープ層を表面近傍(3 nm)に設けておりこれが 100%活性化すると  $10^{12}\text{cm}^{-2}$  のドナーがイオン化し、同数の電子が発生する。この数は、表面準位の数と同数であり、表面準位による Fermi レベルのピン留めを解消するか、あるいは解消できずとも同等の数のドーピングによりポテンシャルを下げることであれば、表面準位に起因する障壁が薄く( $\sim 2$  nm)なり、トンネル効果で行き来がし易くなる効果が期待される。今回得られた  $-7$  eV 付近のエミッションが伝導帯のものとするれば、これより禁制帯のエネルギーギャップ 1.4 eV だけ低いエネルギーから低エネルギー側に出るエミッションは価電子帯からのものと説明できる。とすると、図 2. 32 b のメインのピークはその間にある表面準位のようなところからの放射とも考えられる。

また、今回は  $400\text{--}450^\circ\text{C}$  の低温加熱とエミッションをして放出を安定させるエージングを用いたので、エージング中に壊れるケースが多くあり、壊れずとも質の変わったものも測っている可能性は否定できない。従って、GaAs 系の超格子から共鳴トンネル効果で電子放出することを実証するには、表面酸化膜や吸着ガスなどを加熱なしに除去する方法、および、表面準位をターミネートする等の方策が必要である。

#### 2. 4. 4 結論

本節では、共鳴トンネル効果による単色電子放出の原理実証のために、GaAs 基板上に形成したエミッタからの電子線をエネルギーアナライザやファラデーカップで計測できるように真空中でエミッタと引出電極の位置を調整できる装置を作成した。そして、これを用いて、GaAs エミッタ、超格子を形成したエミッタ、及び、 $\delta$  ドープ層と超格子を形成したエミッタのエネルギー分布を測定した。その結果、以下のことが

わかった。

- 1)  $n^+$ -GaAs エミッタから得られた電子線は半値幅 0.5~1.4 eV と広く、引出電圧が大きくなるに従い広がった。原因として、表面準位のために表面に厚さ 10nm 程度の空乏層が形成され、伝導帯電子の障壁となったため、価電子帯から電子放出したためと考えられる
- 2) GaAs/AlAs/GaAs 超格子を形成したエミッタから得られた電子線は半値幅 0.5~0.8 eV であった。この場合も表面準位のために価電子帯から電子放出したものと考えられる。
- 3) 超格子の表面近傍(深さ 2 nm)に  $10^{12}\text{cm}^{-2}$  の  $\delta$  ドープ層を形成したエミッタの場合、半値幅 0.37 と 0.58 eV と単色化は確認できなかった。メインピーク以外からの電子放出が観測され、価電子帯意外に、伝導帯や表面準位からの放出が見えた可能性がある。

次の課題としては、表面クリーニングを加熱のみでなくより有効な方法を用いること、及び、表面準位の効果をなくす手段が必要である。

## 2.5 GaAs 表面の S パッシベーションによる電子放出特性

共鳴トンネル効果による電子線単色化の原理実証を目的として、真空/GaAs/AlAs/GaAs という二重障壁構造を取り上げ、GaAs 基板をエッチングして高さ数  $\mu\text{m}$  のエミッタを作り、この表面に超格子を形成したものに引出電極を近づけることで電子の電界放出が得られることを確かめた。前節においては、真空中で加熱クリーニングしてカソードの位置を調節する機構を試作し、エミッタからの電子線を引き出し、これをエネルギーアナライザによってエネルギー分布を測定することができた。しかし、共鳴トンネルによる単色ビームは確認できていない。この原因としては、加熱のみのクリーニングでは GaAs 表面の耐熱温度が低いことで十分な清浄化ができないこと、及び、GaAs 表面にある表面準位による Fermi 準位のピン留め効果が大きいと考えられる[22]。

共鳴トンネル効果を確認するには、伝導電子を放出させ、エネルギー幅が狭いこと、量子井戸中のサブバンド構造が見えることなどが必要と考えられる。従って、このための妨げとなっている表面準位による表面空乏化を抑制すること、及び、表面の残留酸化物や大気中での吸着ガス等の影響を低減し、放出電流を安定化することが次の課題である。本節では、以上の問題を解決するために、表面準位を終端化し表面酸化も防ぐといわれている S 原子吸着により、エミッタの GaAs 表面をパッシベーションす

る方法を検討し、この結果得られたエミッタの電子放出特性、エネルギー分布を測定した。

### 2. 5. 1 Sによる表面処理

GaAs の表面準位は、微視的には Ga-As 結合の切れた部分がダングリングボンドとして存在していることに起因し、そのエネルギー準位は GaAs の禁制帯内にある。各ダングリングボンド同士の波動関数の重なりが小さい、すなわち電子のやりとりが小さいためにバンドとなって広がらず、比較的狭いエネルギー領域に集中しているものと説明される。この特徴のため、n型 GaAs の清浄表面では伝導帯にあった電子が表面準位に捕捉され、表面が負に、内部が正に帯電するため、表面近傍に伝導帯電子の空乏層ができる[22]。このとき、表面のポテンシャルエネルギーは内部に比べて 0.6 eV 程度持ち上がり、しかも表面準位密度が  $1\text{ cm}^{-2}$  当たり  $10^{12}$  と多く、通常の不純物ドーピングや外部電界ではこの持ち上がりを解消できないため、Fermi 準位のピン留めと呼ばれている。

このピン留めにより、本研究で必要とされる伝導帯電子の放出を阻み、価電子帯からのエネルギー幅の広い電子線を放出していると予想されることは前節で論じた。また、このピン留めを解消することを期待した Si の  $\delta$  ドープ層も十分な効果が見られなかった。次の手段として、この表面準位を禁制帯から追い出すことが有効と考えられる。この方法として2つの候補があげられる。

#### 1) S原子による表面パッシベーション

溶液中で GaAs 表面に S を化学吸着させると、表面準位によるピン留めを抑え、かつ、大気中で自然酸化の進行を阻止することが報告されている[25][31]。

#### 2) 面方位を選ぶ。

GaAs (110) 面では表面再配列により表面準位が禁制帯の外に移ることが知られている[28][29]。

このうち2)は、実験を行っていた時点では(110)面上の結晶成長条件が最適化されておらず、超格子の作成が困難な事から採用しなかった。従って S による表面パッシベーションを検討した。

表面にある Ga や As のダングリングボンドが S と結合すると、禁制帯内にあったエネルギー準位が価電子帯および伝導帯に移り、その結果、表面に補足される電子が減少し Fermi 準位のピン留めが解消されると説明されている[33]。表面準位による Fermi 準位のピン留めは表面準位密度が  $10^{12}\text{ cm}^{-2}$ 、およそ表面原子 1000 個当たり 1 個の準位を境とし、これを下回ると急激に解消され、バンドの曲がりがなくなることが

知られている[21][22]。また、硫黄は酸素と同じカルコゲンであり、Sで表面を覆っておけば自然酸化が防がれることも説明される。溶液中に浸すことでこの表面処理が行えることが報告されており、溶液として、硫化ナトリウム： $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [25]、及び、硫化アンモニウム： $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  [31]が報告されている。このうち、表面にSを吸着させた残りの成分を考えると、硫化アンモニウムは真空中で蒸発するが、硫化ナトリウムはNaが蒸発せずに残ると考えられるので、本検討では硫化アンモニウム水溶液を用いた。この溶液は、1.3~2.1 wt.%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  水溶液に6%の過剰Sを含んだ黄色の液体であり、Sにnまたはxを添えて表記している(関東化学 cat. No. 01324-00)。人体に対する腐食性があるので実験には安全対策(ドラフト、保護眼鏡、手袋、廃棄時の中和等)が必要である。処理の手順は以下のとおり。

1. 酸化膜除去：1/10 HF 水溶液中に 20 秒間 dip
2. 水洗 1 分間
3.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  水溶液中に 20 秒から 60 分間 dip
4. 乾燥： $\text{N}_2$  ガスブロー

処理の前後、および真空中においたときの表面の光学顕微鏡像を図 2.34 に示す。エミッタパターンを形成した GaAs 基板を用いている(図 2.34 a)。処理後の表面は表面が析出物で覆われる(図 2.34 b)ため、目視では白濁している。室温で大気中に 20 時間程度放置すると小さい析出物は消える(図 2.34 c)。これを真空中に入れると、30 分で数  $\mu\text{m}$  以下の小さい析出物は消え(図 2.34 d)、さらに 30 分追加して 1 時間後には析出物は消え(図 2.34 e)、目視で鏡面に戻っている。

実際の電子放出実験では、真空中に入れる前に Mo 板に貼り付けるために、 $\text{N}_2$  ガス中で  $200^\circ\text{C}$  に加熱しており、この場合も析出物は消失し、鏡面に戻っている。析出物は、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  や  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  などの分解蒸発し易い化合物であると考えられる。

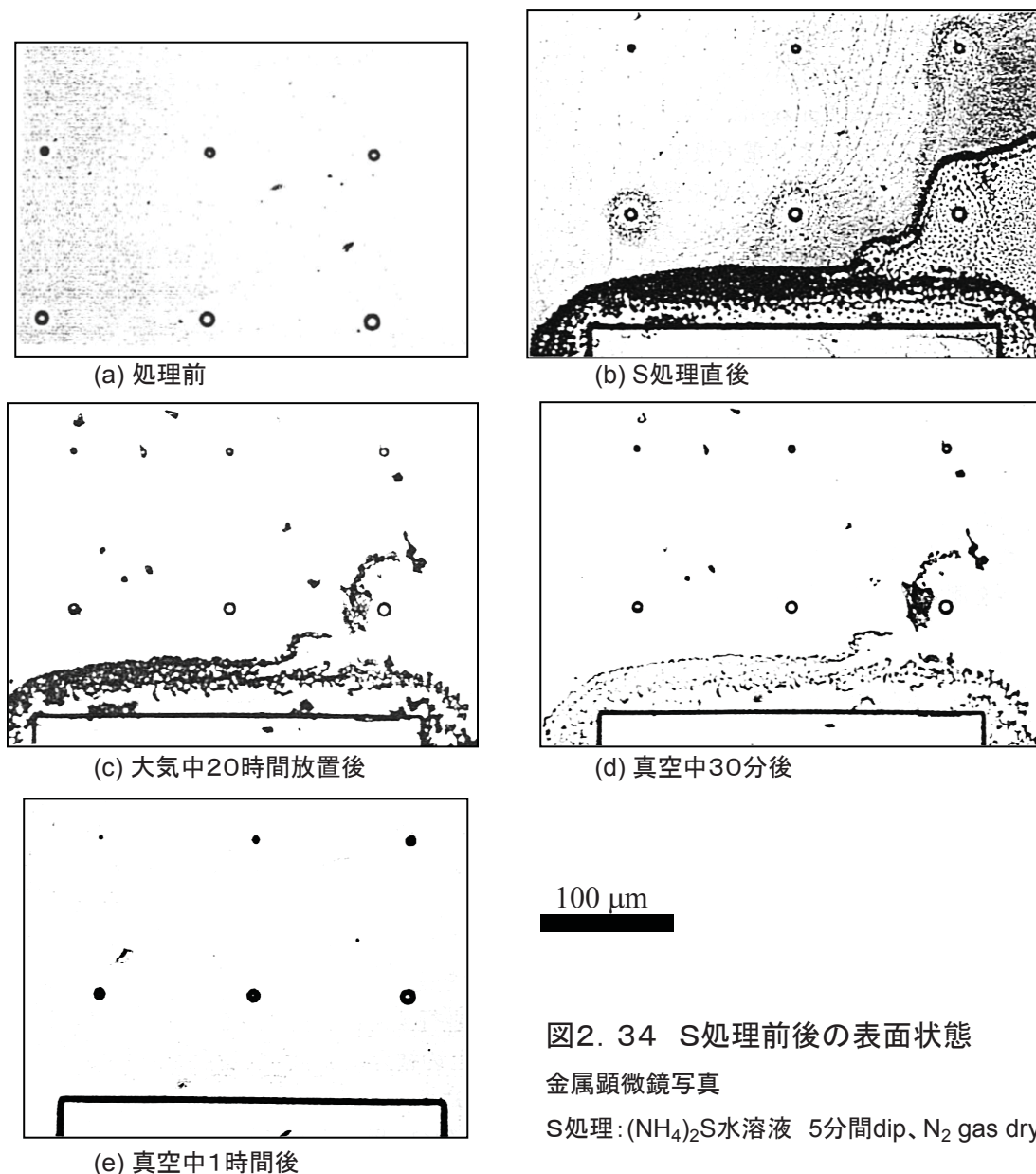


図2. 34 S処理前後の表面状態

金属顕微鏡写真

S処理:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水溶液 5分間dip、 $\text{N}_2$  gas dry

S 処理した表面の Auger 分析を行った。用いた装置は Auger Microprobe ( PerkinElmer 社 PHI670)であり、電子銃と、電子レンズを備え、励起電子線を小さく $\sim 1 \mu\text{m}$ 絞れ、CMA (Cylindrical Mirror Analyzer)により Auger スペクトルと、元素の二次元分布が測定できるものである。スペクトルを図 2.35 に示す。S 処理後、大気中に 10 時間程度放置したものである。

最も強いシグナルは S であり、次いで C、O、Ga、As が見られる。表面に最も多く存在する元素は S である事がわかる。O は GaAs の酸化物あるいは S の酸化物、 $\text{H}_2\text{O}$ 、CO 等の吸着種からのものと考えられ、大気中に長時間放置してあったにも拘らず S

の強度よりもはるかに小さいことは、本処理により表面酸化が抑制された結果と考えられる。また、Cは、Oのシグナルより強いので、COの吸着ではなく hidrocarbon系の吸着物と考えられる。これはコンタミネーションの源となる可能性があるため、S処理後の大気暴露時間はできる限り短くする必要があると考えられる。

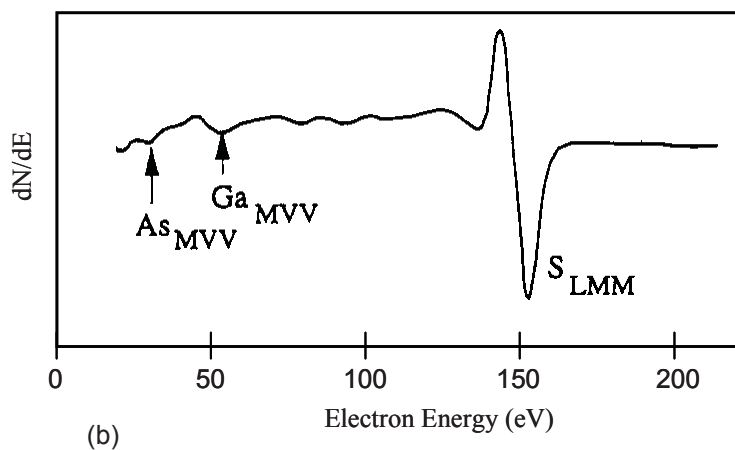
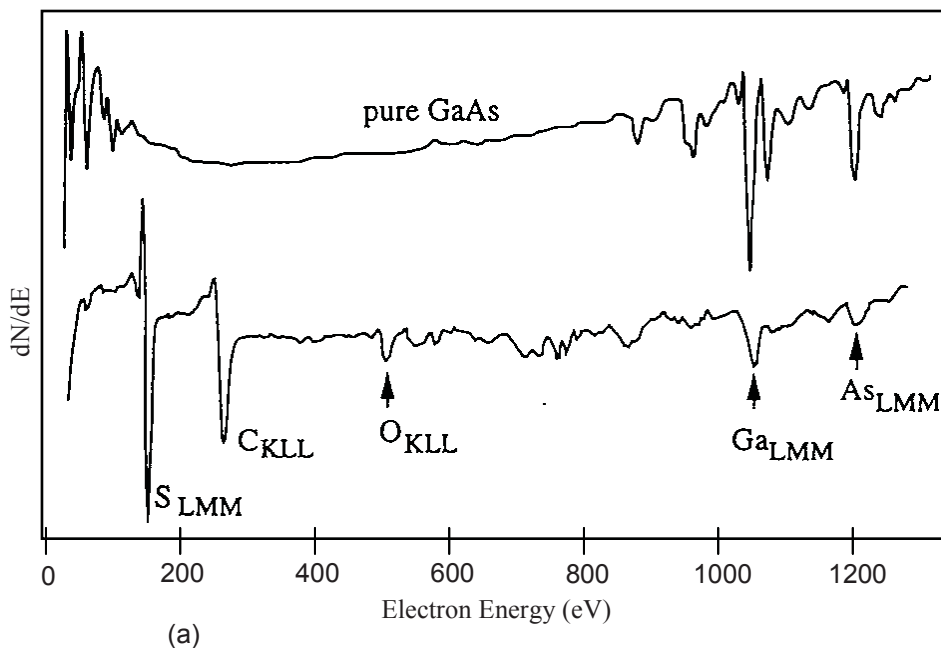


図2. 35 S処理 GaAs の Auger スペクトル

広範囲(a)、低エネルギー側の高分解能測定(b)、pure GaAs は清浄表面の場合

得られた Auger スペクトルから、吸着している S の量を見積もることができる [35][36]。基板の Ga と As のシグナル強度に着目すると、高エネルギー側 (~ 1 keV) の LMM 遷移に対する低エネルギー側 (30~50 eV) の MVV 遷移のシグナル強度の比は 1/5 程度である。これに対して GaAs 清浄表面の場合この強度比は 1/2 程度以上ある(図 2.35 a 中 pure GaAs)。計測される Auger 電子の脱出深さ  $\lambda$  はエネルギーによって異なり、1 keV の場合は数原子から 10 原子層であり、数十 eV となると 1 原子層のオーダーとなる[36]。脱出深さ  $\lambda$  のとき、深さ  $l$  からの信号強度は  $\exp(-l/\lambda)$  だけ減衰する。ここで、大まかに、表面に厚さ  $t$  の吸着層があり、この下から真上に脱出する Auger 電子を考える。脱出できるトータルの強度  $I$  は、深さ  $t$  から  $\infty$  まで減衰強度を深さ  $l$  で積分して

$$I = I_0 \int_t^{\infty} \exp(-l/\lambda) dl = I_0 \lambda \exp(-t/\lambda) \quad (2-22)$$

である。ここで  $I_0$  は発生電子量である。LMM と MVV 遷移の信号強度比  $N_t$  は次式となる。

$$N_t = \frac{I_{MVV}}{I_{LMM}} = \frac{I_{0MVV} \lambda_{MVV} \exp(-t/\lambda_{MVV})}{I_{0LMM} \lambda_{LMM} \exp(-t/\lambda_{LMM})} \quad (2-23)$$

清浄表面の GaAs の LMM と MVV 遷移の信号強度は 2 : 1、すなわち、厚さ  $t=0$  のときの発生電子量がこの比率と考えられるので、

$N_0 = 1/2$  となる。これより、厚さ  $t$  が求められる。

$$t = \ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) \left(\frac{1}{\lambda_{LMM}} - \frac{1}{\lambda_{MVV}}\right)^{-1} \quad (2-24)$$

ここで、 $N_t$  は 1/5、 $\lambda_{LMM} = 5 \sim 10$  ML、 $\lambda_{MVV} = 1$  ML とすると、 $t$  は 1.0~1.1 ML という結果が得られる。ここで 1 ML は単原子層 (Mono-layer) を示す。従っ

て、Auger スペクトルから、表面は S 原子がちょうど 1 原子層覆っているものと考えられる。本検討では、溶液中に浸す時間を 20 秒から 60 分まで変えても表面の S の量に差は見られなかった。従って、20 秒以内で表面が S の 1 原子層で覆われ、それ以降は反応が進まず、表面に変化が無いものと考えられる。

S の吸着量の均一性を調べるために S のシグナルの二次元分布 (SAM: Scanning Auger Microprobe) を測定した。図 2.37 a は同一視野で測定した二次電子像であり、針形成のためのエッチングにより傾斜面や凹凸ができて見える。これに対し

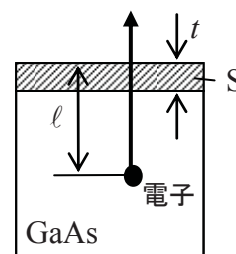


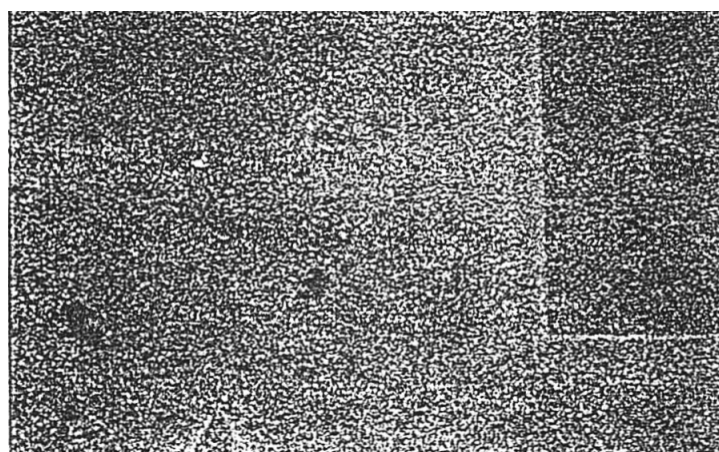
図 2. 36 GaAs からの Auger 電子の放出モデル



て図 2.37 b の SAM 像では均一に分布していることがわかる。像のざらつきは Auger 電子の量が小さいために検出系のノイズが乗ったものであり、 $1\mu\text{m}$  の分解能で観察しても構造は見られない。GaAs 表面に S が均一に吸着していることがわかる。



(a) 二次電子像



(b) SAM像 S原子分布

100  $\mu\text{m}$

図2.37 S の面内分布

以上の結果、GaAs 基板を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$  水溶液に浸すことによって、表面に均一で単原子層の S 吸着層が得られること、この層は大気中での表面酸化を防ぐ効果があることがわかった。

### 2. 5. 2 エミッション実験

電子線を引き出す方法は前節と同じであり、エミッタとアノード距離を  $80\sim 150\mu\text{m}$  に近づけ、 $x-y$  方向にエミッタを移動しながら最適の場所を選ぶ。引出電圧  $V_e$  は、エネルギーアナライザーに飛び込む電流量が  $0.1\sim 100\text{pA}$  のオーダーとなるよう

に調節した。これは、パルスカウントでエネルギー分布を計測しているのものでこれに適したレートとなる電流であり、また、上限値はエミッタ先端を物理的に壊さないためでもある。エミッタからアナライザー入り口までの距離は268 mm、角度を制限しているアパーチャは $\phi 1$  mmであり、立体角にして $11 \mu\text{sr}$ なので、エミッタからの放射角電流密度は $0.01 \sim 10 \mu\text{A/sr}$ である。

本節で測定したエミッタは4タイプある(図2.38)。前節と異なるのは、伝導帯電子からの電子放出を確認するために、**A**: GaAs 基板のみの他に **B**: 超格子無しで GaAs の中に  $\delta$  ドープ層を設けた試料を準備した事である。他は共鳴トンネル効果を狙った **C**: 超格子付き、及び、**D**: 超格子 +  $\delta$  ドープである。また、比較のために W(310)CFE 電子源のエネルギー分布も測定した。

本検討では表面酸化膜を除去する  $400^\circ\text{C}$  程度の熱処理は不要と考えられるが、水や hidrocarbon 類の吸着種を取り除く必要がある。この加熱は通常真空立ち上げのさいの  $200^\circ\text{C}$  程度で十分と考えられる。なお、真空立ち上げ時の真空チャンバーのベーキング(最高  $200^\circ\text{C}$  で2時間維持)ではエミッタの温度が十分に上がらない懸念があり、ベーキング後にカソードのヒーターにより  $200^\circ\text{C}$  4時間の加熱を追加した。ベーキング中の真空度は  $5 \times 10^{-8}$  Torr、最終的な到達は  $2 \times 10^{-9}$  Torr であった。

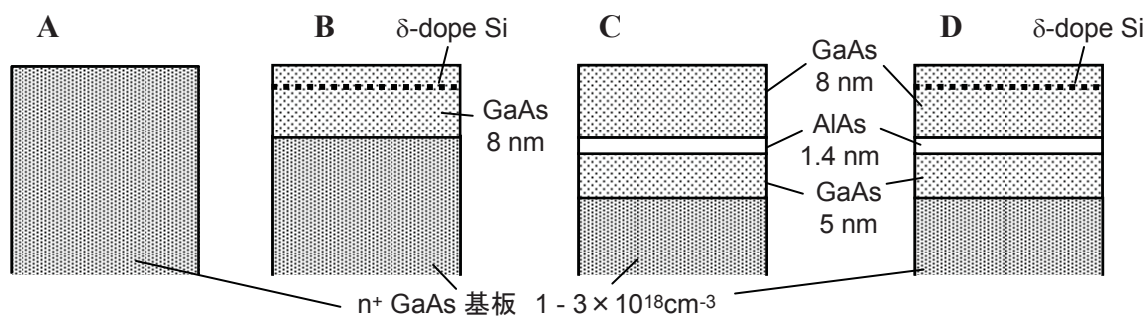


図2.38 測定したエミッタの表面構造

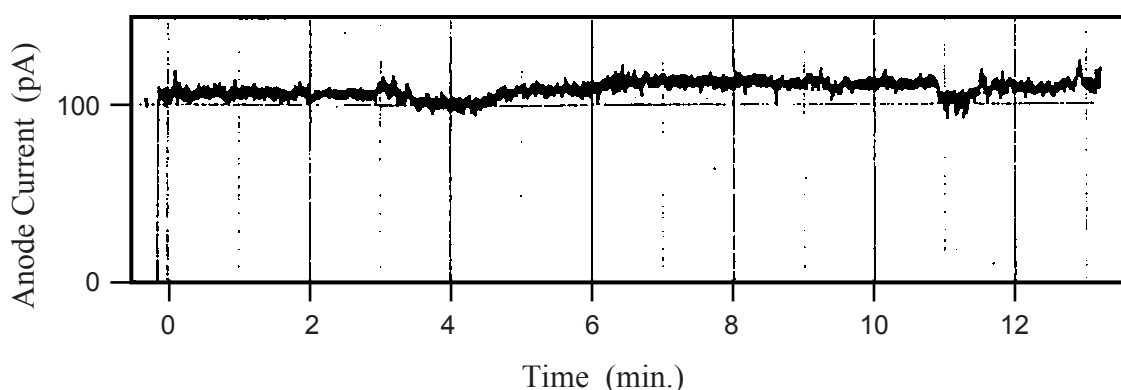


図2. 39 S 処理後の放出電流(アノード)の時間変化  
 $d = 100 \mu\text{m}$ 、 $V_e = 3.7 \text{ kV}$

初めにエミッタ A ( $n^+$ -GaAs) において電流安定性を見た結果を図 2. 39 に示す。エミッション電流値は測定時間内(13 分)で変動 $\pm 7\%$ 以内に収まっており、これまでの実験から格段の進歩となったことが確認される。これによりエネルギー分布を評価した。

### 2. 5. 3 エネルギー分布測定結果

A : S/GaAs エミッタ

タイプ A のエミッタより得られたエネルギー分布を図 2. 40 a に示す。S 処理の効果によりノイズの少ないスペクトルが得られている。測定したエミッタ I、II 共にエネルギー幅は  $1\text{eV}$  程度と広く、かつピークの形が低エネルギー側に広がっている。これは、Fermi エネルギーよりも低いエネルギーにも連続的に電子が存在する特徴であり、価電子帯からの電子放出と考えられる。これは S 処理以前の場合と同様である。しかし、価電子帯からの放出の場合、引出電圧が大きくなるにつれて低エネルギー側の電子放出が増加して、エネルギー幅が広がるはずである。ところが I の場合、低エネルギー側の分布の増加が顕著ではなく、ピーク位置も同じであり、半値幅は引出電圧  $3\text{kV}$  で  $1.04\text{eV}$ 、 $3.1\text{kV}$  で  $0.85\text{eV}$  となっていることは説明が付かない。これに関しては、次のタイプ B のエミッタの項で考察する。一方 II の方は低エネルギー側にピークがシフトしている。ピーク位置自体も  $3\text{eV}$  以上低い、この場合は表面ポテンシャルが下がったためであり、原因として 2 つ考えられる。① S 処理により表面準位のピン留めが解消されたので表面に電界が侵入した、② エミッション電流の経路に抵抗が大きい部分があり、電圧降下した。

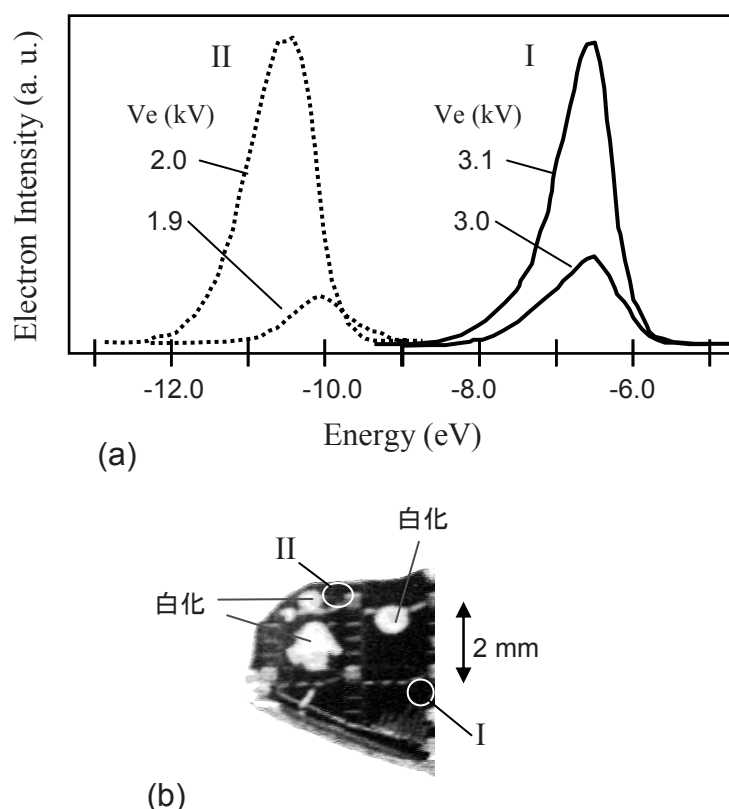


図2. 40 S/GaAs エミッタの測定結果  
エネルギー分布(a)、測定後の GaAs 基板の写真(b)

なお、実験で作成した GaAs 基板上でエネルギー分布を測定できたエミッタは2個のみであり再現性は確認できていない。他にも何点かエミッションする場所があったが、測定中にエミッションが出なくなった。後に GaAs 基板を取り出して観察すると、図 2. 40b に示すように、エミッタよりも大きな領域 ( $\sim 500 \mu\text{m}$ ) の表面が荒れて白くなっており、放電により壊れたものと考えられる。エミッタ先端付近の細い部分では、GaAs の抵抗値が高く発熱しやすいと考えられ、ここからガスが発生すれば、電子との散乱によりイオン化するものが現れ、これが電界で加速されてエミッタ周辺を叩くという、異常放電の連鎖により広い領域が壊れたものと考えられる。これ以降、実験ではより慎重に印加電圧を調整する事にした。

この結果から次のような結論が得られる。a) 表面を S 処理して酸化物や表面準位を低減してエミッタからの電子のエネルギー分布を評価しやすくなる。b) エミッタそのものの先端構造はいろいろなものができており、これまで検討してきたモデルとは必ずしも同じものではない。従って、得られたエネルギー分布の中から都合の良いものを取り出して議論する必要がある。

B : S/ $\delta$  ドープ GaAs エミッタ

表面近傍に Si をドーピングし、伝導帯の電子を発生したタイプ B のエミッタの代表的なエネルギー分布を図 2.41 に示す。基板内の 3 箇所のエミッタでエネルギー分布の測定ができ、同様の傾向である。3 つのピークが現れ、時間と共にそのバランスが変化しているように見える(図 2.41 a)。10 分以上経過すると低エネルギー側のピークが主になっている。このとき引出電圧 3.9 kV で、半値幅 0.6 eV (図 2.41 a, b) である。引出電圧を小さくしても半値幅が明確に減少していかない(図 2.41 b)。この後引出電圧を 3.5 kV にしてエミッション電流を下げて 80 分保持し、その後電圧を上げて分布を見ると、再びピークが 3 つ現れている(図 2.41 c)。このとき、低エネルギー側の主ピークの半値幅は 0.4 eV と狭くなっている。

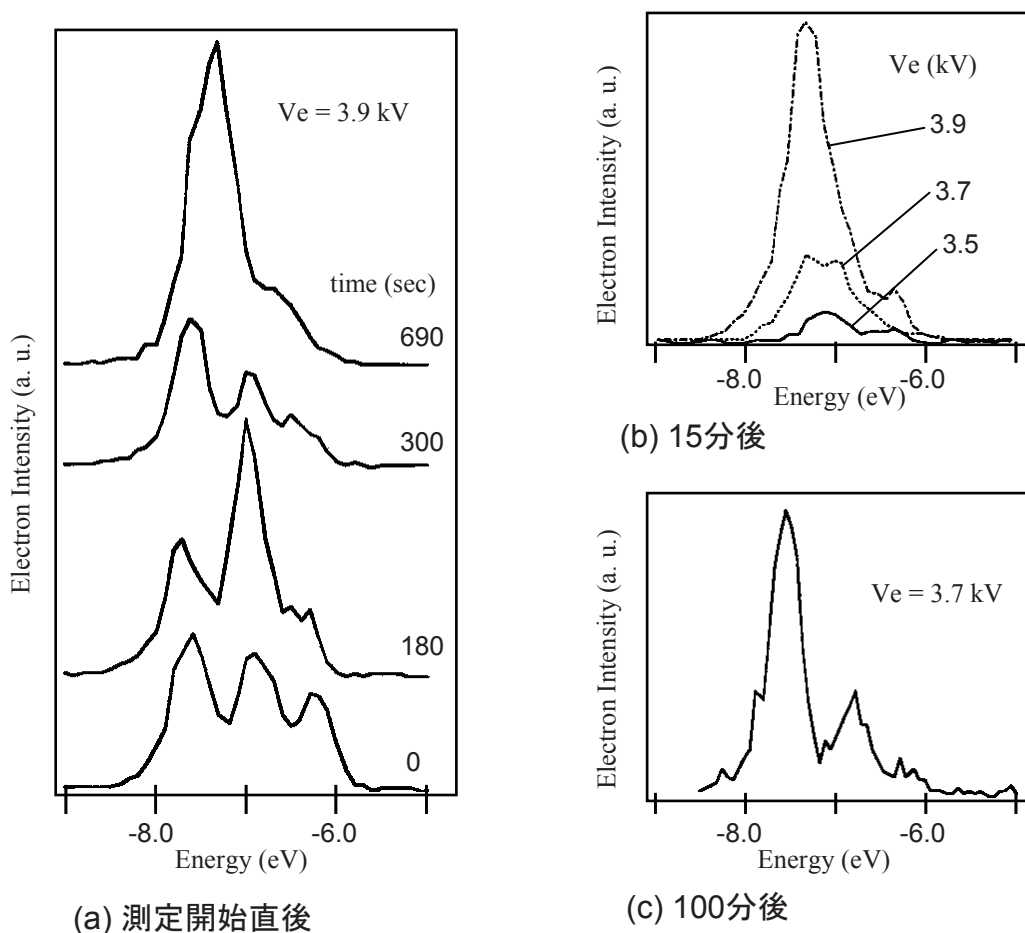


図2.41 S/ $\delta$ ドープエミッタからの放出電子のエネルギー分布

この場合両端のピークのエネルギー差が 1.4eV と、GaAs のバンドギャップと一致していることから、図 2.42 のようなモデルが考えられる。表面準位を形成している Ga, As のダングリングボンドは、S との化学結合により反結合性軌道と結合性軌道に分かれ、エネルギー準位はほぼバンドギャップ内から消えると言われている [33]。なお、S のダングリングボンドが残るが、これは電子が軌道を満たしているので電子の出入りが無く、ピン留めには寄与しない。表面電位のピン留めの解消には、必ずしも全ての表面準位をターミネートする必要は無く、先節で述べたように、表面原子 1000 個に 1 個を下回ればよい。このような状態のときは表面ポテンシャルの上昇は顕著では無く、伝導帯電子の放出をさえぎるものは無い(図 2.42)。しかも、本試料は  $\delta$  ドープ層があるのでより表面電位は安定しているものと考えられる。以上の結果から、図 2.41 a はエネルギーの高いほうからそれぞれ、伝導帯、表面準位、価電子帯からの電子放出であると考えられる。なお、中央のピークは表面準位のみではなく S のダングリングボンドとの組合せの可能性もある。また、エネルギーの半値幅が引出電圧に依存して単調に広がっていかない現象(図 2.41 b)は、タイプ A の場合でも見られたが、単純な価電子帯からの電子放出だけでは説明できない。この場合、表面準位と S の結合でできた結合性の軌道の関与が考えられる [34]。結合性軌道を介したエミッションが多いと、電界をかけて真空準位の障壁を薄くしても結合性軌道は低エネルギー側に広がっていないので、エネルギー幅も広がらない。なお、価電子帯から供給される電子は図 2.10 b に示したように、 $k_x = 0$  付近には、 $k_z, k_y$  成分のエネルギーを持った電子が存在し、かつエネルギー分布が広い。このために低エネルギー側のピークはたとえ狭い結合性軌道を介したとしても広がっているものと考えられる。

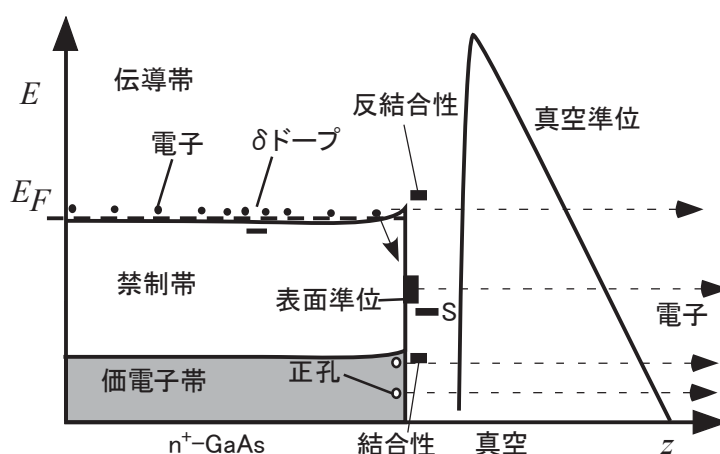


図2.42 タイプ B エミッタの電子放出モデル

これらの電子は伝導帯からの電子の供給が必要であるが、表面付近に $\delta$ ドープしたドナーがイオン化して表面ポテンシャルの上昇を抑え、ここからの電子が、空になった表面準位や、伝導帯中にできた正孔と再結合しているものと説明される。したがって、タイプAとBのエネルギー分布の違いは $\delta$ ドープ層の有る無しで説明できる。

時間によってスペクトルが変化するのは、表面の状態の変化を反映しているもので、例えば表面に吸着したSが徐々に失われていく様子が表れているとすれば、伝導帯電子放出が減少し、表面準位からの電子が増加、さらに進むと表面ポテンシャルが上昇すると説明される。このポテンシャル変化は300秒後で0.1eV、690秒後で0.4eVと読み取れる(図2.41 a)。同タイプの他のエミッタでも同様の傾向が見られている。

この一連の変化では、初期にエミッション中にSが失われて表面ポテンシャルが上昇したが、エミッション電流を抑えるとこれが回復していることを示している。このような現象は、SE電子源でよく知られており、先端のZrが抜けると、他から表面拡散により補給されるので自己修復される。この場合も室温近くで電子放出点で失われたS原子が表面拡散により周りから補給された可能性を示唆するものである。

#### C : S/超格子付きエミッタ

タイプCの超格子付きエミッタをS処理した場合のエネルギー分布を図2.43に示す。この場合もエミッタによりばらつきがあり、ピークが一つのもの(図2.43 a)及び、電流変化が激しいものは二つのピークが見られるものがあった(図2.43 b)。安定なエミッタはピークが一つで半値幅は0.2eV程度と狭く、しかも半値幅の引出電圧による変化が小さい(図2.43 c)。これは、これまでのエミッタに無かったことである。これらは、S処理により表面準位の影響が減ったため、伝導帯からのエミッションが見えたものと考えられる。ピークが2つのものは低エネルギー側と高エネルギー側の差が約1.4eV程度とGaAsの禁制帯幅と一致しており、高エネルギー側が伝導帯のものと考えられる。これらのエネルギー分布において伝導帯からは、超格子構造によりトンネル確率が高くなっていることが期待されるがこれまでの実験では直接的な証拠とは言えない。また、今回は、ピークが一つのエミッタでは、引出電圧が大きくなるにつれてピークが低エネルギー側にシフトしている現象が顕著である(図2.43 a)。これを説明するモデルとして、図2.44に示すようなものが考えられる。元々タイプCの場合、バッファ層から表面まで約13nmのMBE成長層は不純物をドーピングしていないので、電界が入り込み、印加電圧を高くして真空中の電界を強くすると放出する電子のエネルギーが下がると説明される。表面準位によるピン留め効果があ

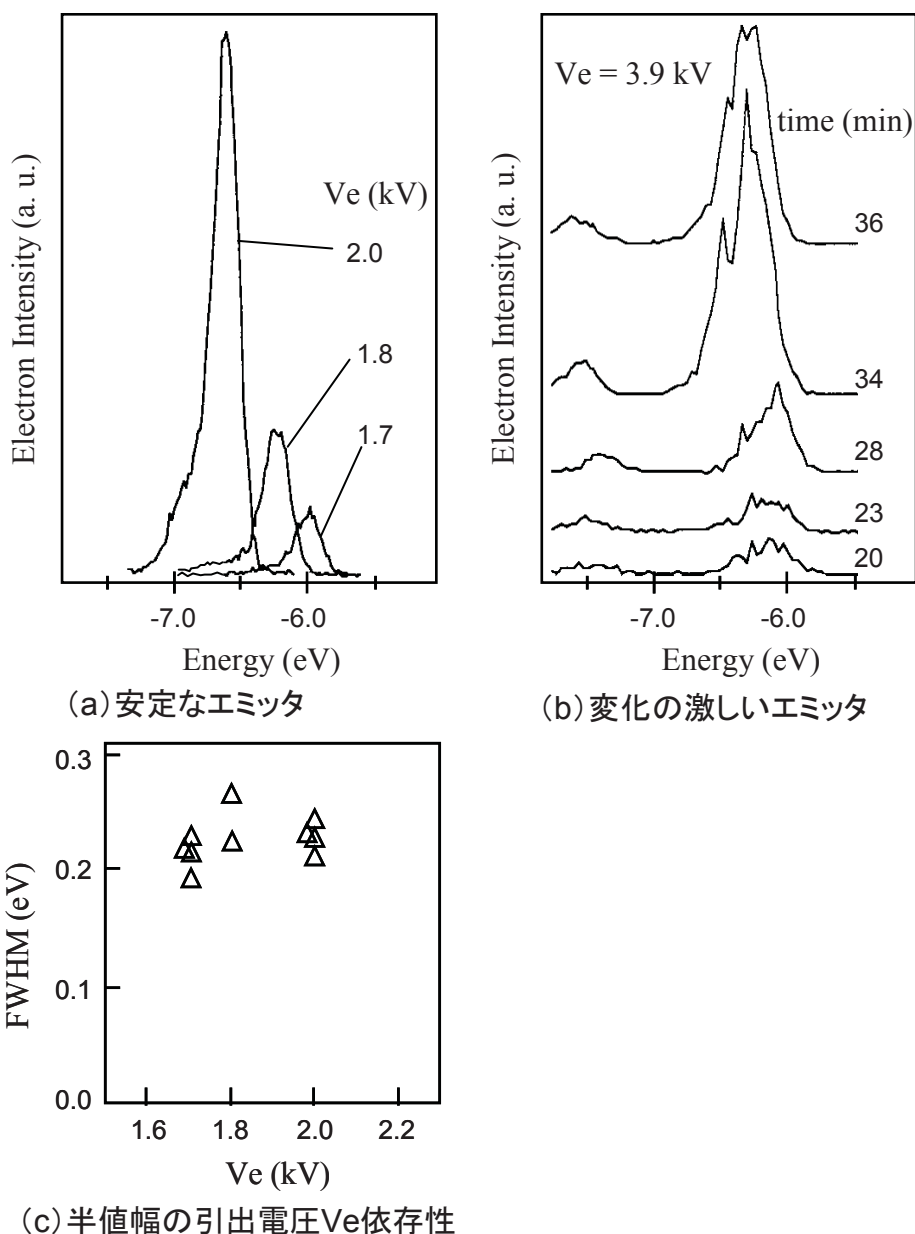


図2.43 S/超格子エミッタの測定結果

ると電位の変化は無いが、S処理によりピン留めを緩和したことが原因と考えられる。さらに、図2.44のように、量子井戸中のサブバンドを介した共鳴トンネル効果で電子放出していることも期待されるが、計測されたエネルギー幅0.2 eV程度であり、計算による予想より広がっている。したがって、このデータのみからは共鳴トンネル効果の証拠が得られたとは結論できない。このエネルギー幅を決めている原因としては、エネルギーアナライザの分解能、シミュレーションでは無視したいくつかのファクター、例えば、温度の効果、進行方向と垂直成分の運動量、表面近傍での伝導電子等によるエネルギーロスなどが考えられる。



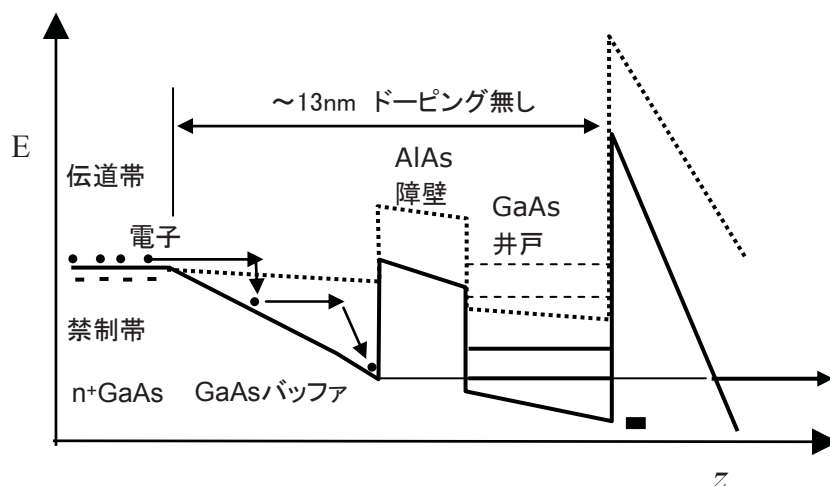


図2.44 タイプC エミッタの電子放出モデル

D :  $S/\delta$  ドープ超格子付きエミッタ

タイプDの $\delta$ ドープ層が入った場合のエネルギー分布を図2.45 aに示す。これまでの場合と同様、エネルギー分布が広く、いくつかのピークに分かれるものも現れるが、ここではピークが1つの場合の結果について述べる。エネルギー分布のピーク位置は引き出し電圧を上げて-6 eV付近である。Sパッシベーションにより表面準位のピン留めを解消しても内部に電界が侵入しにくい状態となっている証拠である。タイプCの場合と異なっているのは、表面付近に $\delta$ ドープ層がある事により、伝導帯に電子が存在することで、この遮蔽効果によるものと考えられる。半値幅の引出電圧依存性は図2.45 bに示すが、低い引出電圧で0.3 eV程度、引出電圧が大きくなると0.4 eV程度に広がっている様子が見られる。 $\delta$ ドープのない場合に比べて広がっている。

このエネルギー幅は、表面付近の伝導帯の電子密度が増えたことが原因と考えられる。モデルを図2.46に示す。表面付近には $\delta$ ドープしたSiがイオン化してドナーとなり、同数の電子を量子井戸中に発生させている。量子井戸中にはサブバンドができていると期待されるが(図2.46 a)、ここでは電子放出方向(z)には電子の許容される運動がサブバンド準位に量子化されている。一方量子井戸中ではzと垂直なx, y方向への運動に関しては制約せず、自由電子的な分布となりFermi準位まで電子が分布している(図2.46 b)と考えられる。この結果、図2.46 aに示すように複数の準位を介して電子放出したためにエネルギー幅が広がったと説明される。図2.45 a中の\*の付いた部分に見え、ピークに重畳した肩はこのもう一つのサブバンドが関与していることが期待される。モデル計算で予想している $n=1$ と2のサブバンド間隔は0.2 eV程度なので、この肩とメインピークのエネルギー差とほぼ一致している。

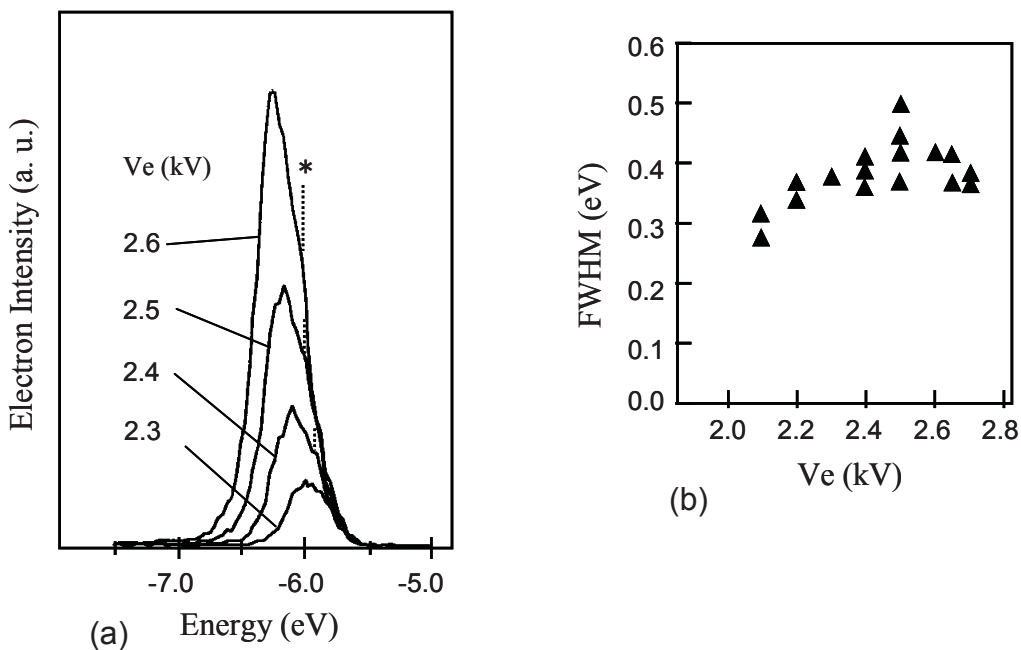


図2. 45 S/ $\delta$ ドープ超格子エミッタの測定結果  
エネルギー分布(a)、及び、半値幅 FWHM の引出電圧  $V_e$  依存性(b)

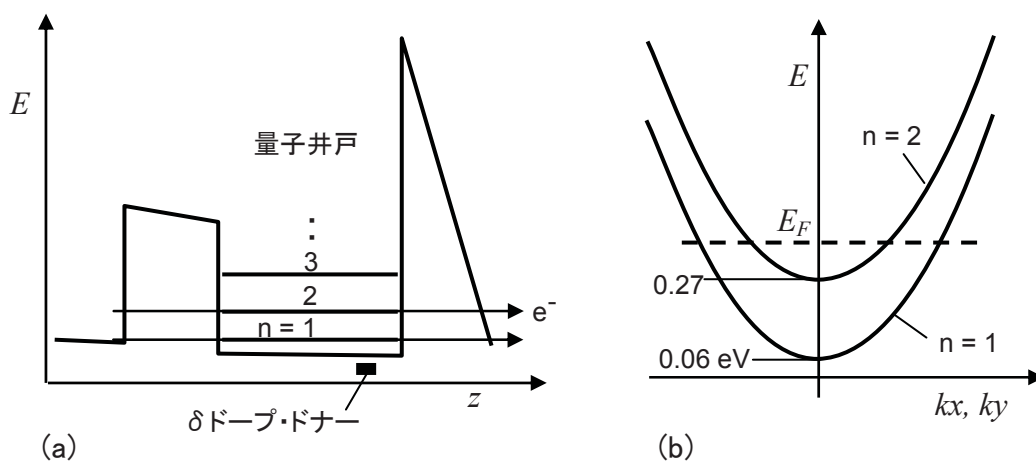


図2. 46 タイプ D エミッタの放出モデル  
放出方向  $z$  軸に沿ったバンド構造(a)、及び、垂直方向  $x, y$  のサブバンド構造(横軸、運動量  $k_x, k_y$ )(b)

ここで、井戸中で量子化がおきていることがバルクの場合との比較で検証される。通常バルクではドナーをドーピングしたときの電子のエネルギー分布は、三次元の運動量空間に割り当てられるので、 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  で 7nm の厚みとすると、 $N_D = 1.4 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$  の電子密度となる。GaAs の伝導帯の有効状態密度  $N_C$  は  $4.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  であり、Fermi 準位の位置は次式であらわされ、室温で  $9 \times 10^{-4} \text{eV}$  となり、伝導帯からわずかに約 1 meV 上という結果となる。

$$E_F - E_C = k_B T \ln \left( \frac{N_D}{N_C} \right) \quad (2-25)$$

本実験において得られた放出電子のエネルギー分布の広がりには  $\delta$  ドーピングが無い場合と比べて 0.1-0.2 eV 広がっており、これが  $\delta$  ドーピングにより発生した電子が広がったものと考えられる。井戸中で量子化している結果、状態密度が小さくなり、バルクの場合と比べ、桁違いに Fermi 準位を持ち上げたものと考えられる。

次に超格子付きのエミッタのエネルギー分布と W(310) CFE 電子源のものとの比較する。各分布の対数プロットを図 2.47 に示す。GaAs と W でのエネルギー位置がピークで 0.7 eV 以上異なっていること、形状が違うことがわかる。

エネルギー位置に関しては、基本的に Fermi 準位付近からの電界放出の場合、仕事関数差はスペクトルのエネルギー位置に現れないはずである。ここでのピーク位置の違いは電子源周りの接合電位の違いが考えられるが、ここではこれ以上議論しない。

次に、各分布の低エネルギー側の傾きの違いに着目する。W(310) とタイプ D は図 2.47 から容易に傾きを得ることができる。これを電圧に対して両対数プロットしたものが図 2.48 である。W(310) の方は電界が強くなると傾きが緩やかになる。すなわち、真空準位の壁が低エネルギーでも薄くなってくるため、より放出しやすくなることに由来している。これは、Fermi 準位よりも低エネルギー側に電子が分布している自由電子からの電界放出の特徴といえる。これを定量化するために第 1 章で示したエネルギー分布、式 1-7 に着目する。ピークより低エネルギー側の形状は、次式のように近似できる。

$$P(E) \propto \exp \left( \frac{2\sqrt{2m\phi}}{\hbar q F} E \right) \quad (2-26)$$

ここでは  $\phi$  はエネルギー  $E$  から見た真空準位の障壁の高さであり、この障壁の頂上を基準とすれば、 $\phi = -E$  と置きかえ、対数をとると、次式となる

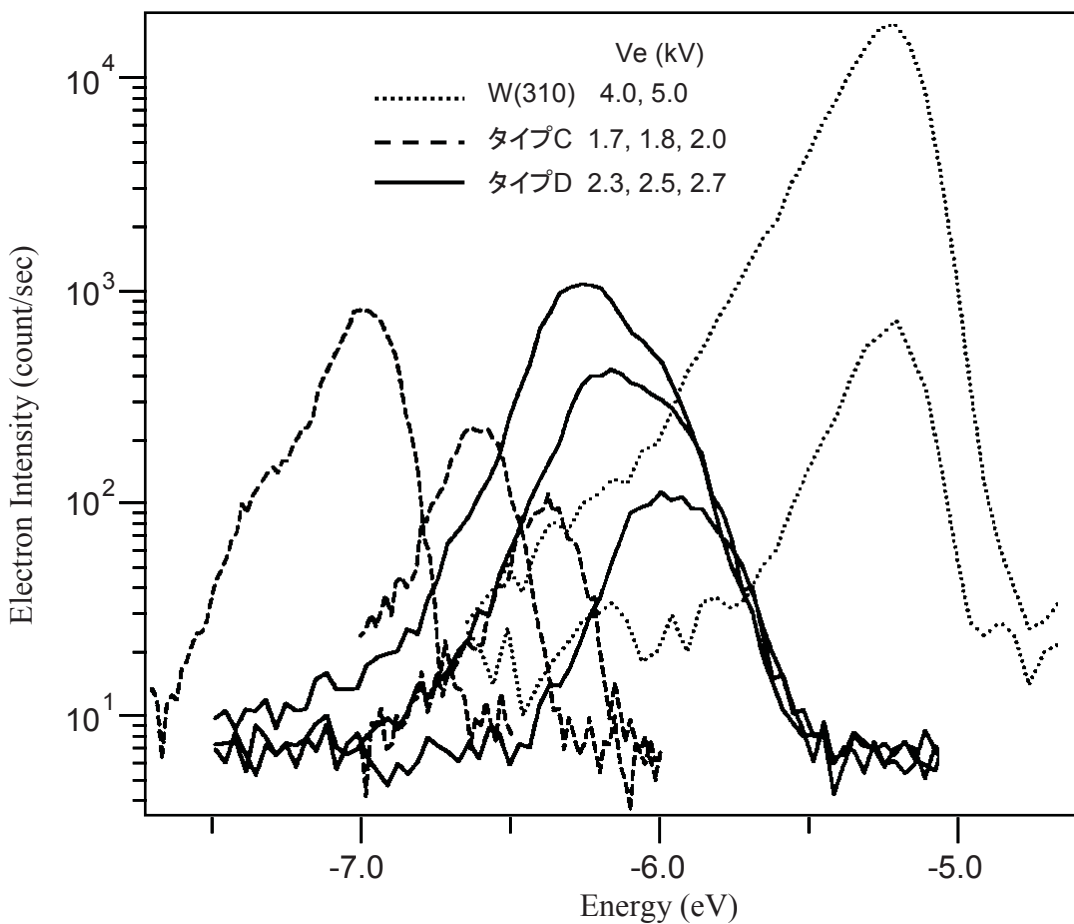


図2. 47 エネルギー分布の比較

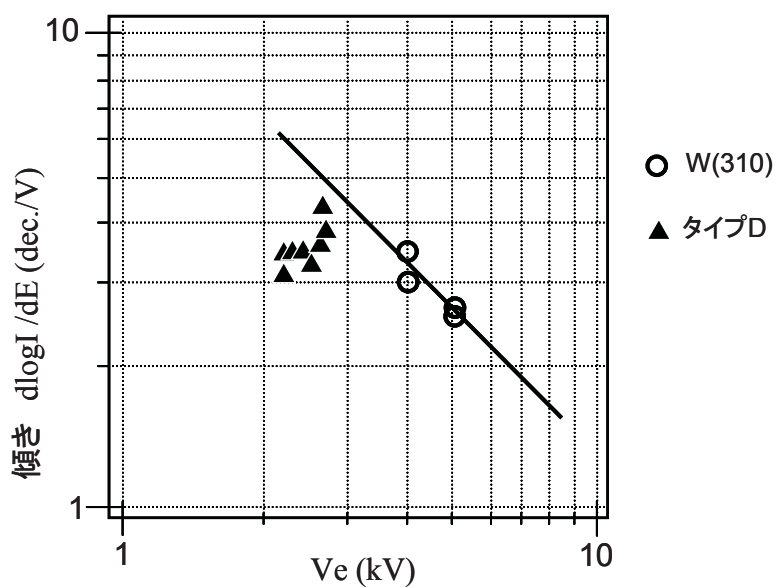


図2. 48 低エネルギー側の傾きと引き出し電圧の関係

$$\log(P(E)) \propto -\frac{\phi^{3/2}}{F} \quad (2-27)$$

この形は、真空準位の障壁をトンネルする確率、式 2-29 に示した三角形のポテンシャルの WKB 近似と同じ形状となる。すなわち、電界放出のエネルギー分布の低エネルギー側の形状はほぼトンネル確率が支配的となっている。式 2-26 を  $\phi$  に対してプロットすると上に凸の曲線であるが、問題としている領域は、仕事関数 4.5 eV と Fermi 準位より約 0.5 eV 低いので、あわせて 5 eV のうち 0.3-0.4 eV と狭い領域なので、ほぼ直線とみなせる。電界 F を電界集中係数  $\alpha$  と印加電圧  $V_e$  との積として、次式のように傾き-1 の直線となる。

$$\log\left(\frac{dP(E)}{d\phi}\right) \propto -\log V_e \quad (2-28)$$

図 2.48 にプロットした実験値のうち、W(310)はほぼ傾き-1 となっており、自由電子金属からの電界放出である。これに対して、タイプ D のエミッタでは、ほとんど変わっていない。これは、電子のエネルギー分布が低エネルギー側まで広がっていない証拠である。むしろ、このエネルギー分布は表面近傍の電子状態を反映しているものであり、表面の GaAs 量子井戸からの電子放出と考えられる。

#### 2. 5. 4 結論

本節においては、共鳴トンネル効果による電子線放出を実証するために。電界放出現象を観測する上で最大の障害となっていた表面酸化物の生成と真空中での清浄表面に形成される表面準位を低減することを目的として、GaAs 表面を S 原子でパッシベーションを試みた。これにより S/n+-GaAs 及び、S/GaAs/AlAs/GaAs 超格子構造を持ったエミッタから真空中に電子線を引き出し、安定性とエネルギー分布を測定評価した。得られた事項を以下に示す。

- 1) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sn 水溶液に浸すことにより、GaAs 表面に 1 原子層程度の S 吸着層が得られた。この S/n+-GaAs エミッタから、真空中 200°C 4 時間のベーキング後、安定な電子放出が得られた。放出電流 100pA の時、12 分間での変化は±7%p-p 以下と大幅な安定化を達成した。S 吸着層が表面参加を抑え、安定な状態にしたものと考えられる。
- 2) S/ $\delta$  ドープ GaAs エミッタからの電子線では、2eV にまたがる 3 つのピークが観測された。それぞれ、伝導帯、表面準位、価電子帯からのものと帰属される。これは、S により表面準位の数を減らし、伝導帯からの電子をより多く引き出

した結果と考えられる。また、スペクトルの時間変化から、電子放出面のSが時間と共に減って行くこと、その後、電界を弱く保っていると回復すると考えられる現象を見出した。

- 3) S/GaAs/AlAs/GaAs 超格子エミッタからは、一つのピークで半値幅 0.2 eV 程度、S/ $\delta$  ドープ GaAs/AlAs/GaAs 超格子エミッタからは、半値幅 0.4 eV 程度の電子線が得られた。これらは、引出電圧依存性が無いこと、エネルギー位置が伝導帯からの電子放出と一致することから、ピークより低エネルギー側の分布の引き出し電圧依存性から、明らかに伝導帯からの電子放出が確認されたと考えられる。また、 $\delta$  ドープしたエミッタではピークに現れた明瞭な肩の存在がサブバンド構造とほぼ一致することは共鳴トンネル効果による電子放出の可能性を示唆するものである。

## 2.6 バンド間トンネル効果による n-p 接合 GaAs エミッタ

本章では、共鳴トンネル効果によりエネルギーのバンドパスフィルターを設け、電子線を単色化する電子源を提案し、原理実証を目指して検討を進めてきた。

先節までに、GaAs 単結晶基板をエッチングによりコーン状の尖ったエミッタを形成し、これに引出電極となるアノードを近付けて電子線を取り出すことができる事。伝導帯からの電子放出のためには、表面の自然酸化膜や表面準位によるポテンシャルのピン留め効果が障害となる事。このため、溶液中で表面にSを吸着させるSパッシベーション処理を行うと、電子放出が安定し、GaAsの伝導帯からの電子放出が得られる事が明らかとなった。エネルギー分布がピークからサブバンド間隔と一致したところに肩を持つ構造が得られているが、エネルギー幅が 0.2 eV と予想よりも広い事、ピークが明瞭に分離していない等のために、共鳴トンネル効果の明瞭な証拠とはいえない。この原因の一つとして熱の影響が考えられる、熱振動による電子散乱によって、実際の実験での共鳴条件がブロードになる、あるいは、共鳴条件以外の電流増加なども考えられる。

共鳴トンネル電子放出の原理を実証するには、放出電子のエネルギー幅がより狭くなるか、あるいは井戸内にとびとびにできる量子準位、サブバンドに対応するピーク分離などの、共鳴トンネルに固有の効果を観測する必要がある。そこで、固体素子である共鳴トンネルダイオードの研究において、GaAs/AlAs系よりも温度の影響を受けにくい構造として注目されているバンド間トンネル効果に着目した。本節では、この効果を電子源に利用するため、これまでのGaAs/AlAs超格子に代わり、GaAsの高濃度

p-n 接合により量子井戸構造を形成し、その電子放出特性を評価した。

### 2. 6. 1 バンド間トンネル効果の応用

高不純物濃度の p-n 接合 ( $p^+n^+$ とも表記される) では、両者の間にできる空乏層が極めて薄くなるため、電子は p 型領域の価電子帯と n 型領域の伝導帯をトンネル効果で禁制帯を通り抜けて行き来できるようになる。これは、バンド(帯)間トンネル効果と呼ばれており、特に、Ge の  $p^+n^+$  ダイオードの順方向領域にこのトンネル効果の消失に伴う負性抵抗領域が表れるの電流電圧特性は、エサキダイオードとして有名である [37]。近年、このバンド間トンネル効果を利用した共鳴トンネルダイオードがいくつか報告されている。これらは、以下に示す三種類に大別される。

(a) タイプ I 超格子 + p-n 接合 [38]

$p^+n^+$  接合の間に量子井戸を 2 つ近接して設け、価電子帯の量子井戸から伝導帯の量子井戸にトンネルさせる。

(b) ドーピング超格子 [39]

$n^+$ -GaAs の間にドーピングしていないアンドープ層を設け、その中に  $\delta$  ドーピングにより  $p^+$  領域を設け、この価電子帯を量子井戸とし、両側の空乏層の禁制帯を共鳴トンネル効果の二重障壁構造として用いる。

(c) タイプ III 超格子 [40] [41]

InAs/GaSb 接合は、両者の禁制帯が完全にずれ、InAs の価電子帯と GaSb の伝導帯が重なっているため金属的な電気伝導を示す。しかし、きわめて薄い InAs 層の両側を GaSb で挟む構造にすると、InAs の量子準位を介した電流が支配的となる。

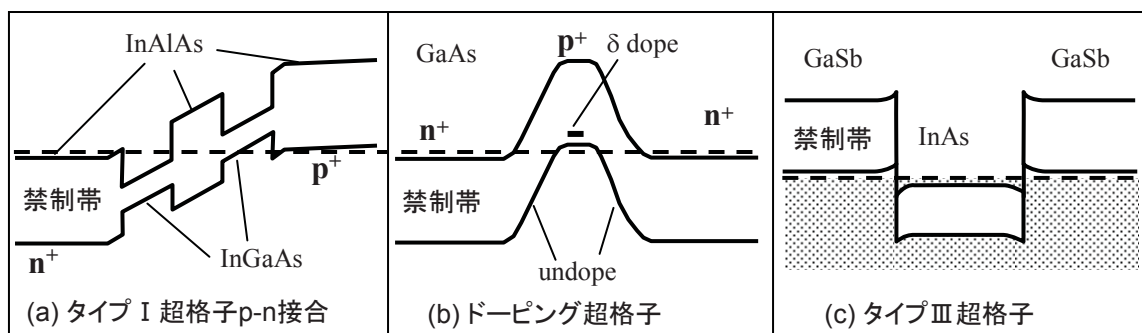


図2. 49 バンド間共鳴トンネルダイオードのポテンシャル構造

上下の実線は、それぞれ伝導帯の底、価電子帯の頂上を、破線は Fermi 準位を示す。

タイプ I の超格子とは GaAs/AlAs の様にバンドギャップの狭いものと広いものの組み合わせで、かつ、ナローギャップの禁制帯のポテンシャルは、ワイドギャップの禁制帯の内側にあるという組み合わせである。すなわち、ワイドギャップ層が伝導帯の電子にも価電子帯の正孔にも障壁となる。タイプ II の場合は一方が電子の障壁、もう一方が正孔に対する障壁となる。タイプ III は上記のように両者の禁制帯が完全にずれたものである。

これらはいずれも量子準位を介するバンド間トンネル効果を利用するもので、電流電圧特性には共鳴トンネルダイオード特有のピークと谷が現れる。このバンド間トンネル効果は、GaAs/AlAs 系のようなタイプ I の超格子の共鳴トンネル効果と比べて温度の影響を受けにくく、室温でも明瞭に観測されると報告されている。これは、価電子帯と伝導帯では有効質量の符号が逆となること、障壁となる禁制帯のエネルギーが大きいので共鳴条件から外れた電子の透過を抑えていることなどが効果的に機能していると考えられる。

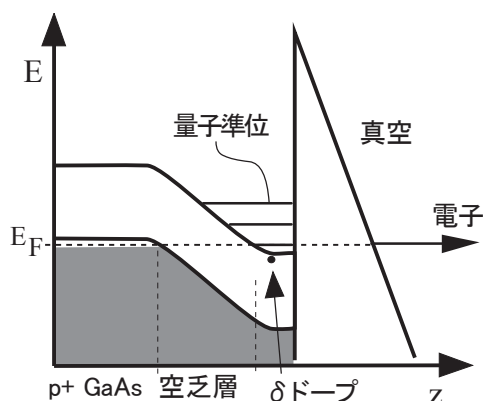


図2.50 バンド間トンネル効果を用いた共鳴トンネル電子源のモデル

そこで、室温でも明瞭な共鳴トンネル効果による電子放出を期待して、バンド間トンネル効果を応用した電子源の検討を行った。これまでの検討で確立した GaAs エミッタの技術が利用可能なものとしては、図 2.50 に示すドーピング超格子を応用した構造が考えられる。全体を  $p^+$ -GaAs とし、その中に厚さ 40 nm 程度の狭い領域に n 型の  $\delta$  ドーピング層を形成すると、ここに量子井戸が形成されることが知られている[42]。電子源ではこれまで扱ってきたように、真空準位が一つの障壁となるために、表面に n 型の  $\delta$  ドーピング層、内部を  $p^+$ -GaAs とすると、表面にサブバンドが形成される。内部の価電子帯にある電子は、空乏層をトンネルし、この量子準位を介して真空中に放出すると期待される。この場合、バンド間トンネル確率を十分高くするために空乏層を薄



くしているため、 $\delta$  ドープ層の不純物密度が十分高くないと電子が p+領域に吸い取られて p-n 接合にならない可能性がある。一方で密度を高くしすぎると結晶欠陥や不純物の析出等の問題があるので、実験では2種類の密度を試した。なお、図 2.49b の構造は p 型の  $\delta$  ドープ層の価電子帯を量子井戸として使うので、電子源向けには採用しなかった。理由としては、i) 電子の有効質量が大きく、量子準位の間隔が狭くなる事、及び、ii) 表面が価電子帯となるので低エネルギー側に電子が充満している事により共鳴トンネル効果の実証が難しいと考えられるためである。

### 2. 6. 2 実験と結果

検討に用いたエミッタ構造は図 2.51 に示す3種類である。

今回は p<sup>+</sup>-GaAs 基板を用いたので、対照用にタイプ A はそのまま p 型のエミッタ、タイプ B、C は GaAs を MBE 成長し、途中に Si の  $\delta$  ドープ層をドナーのサイトに設け、p-n 接合を形成したものである。図 2.50 に示すような所望のポテンシャル構造を得るためには、エミッタ先端形状や表面準位等の影響の定量化が難しいので、Si 密度の違うもの2種類作成した。タイプ B は表面準位密度と同程度のオーダーで  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、タイプ C はできる限り密度を高くし、Si が偏析しない上限の  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  とした。エミッタ構造のエッチング方法、MBE 成長条件、S パッシベーション方法、電子線引出、エネルギー分布測定方法は前節と同じである。

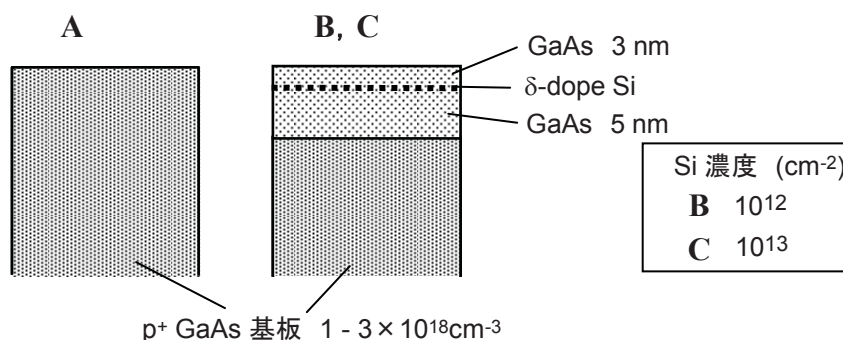


図2.51 測定したエミッタの表面構造

タイプ A, B, C それぞれから得られたエネルギー分布と半値幅 (FWHM) の引出電圧 ( $V_e$ ) 依存性を図 2.52、図 2.53、図 2.54 に示す。

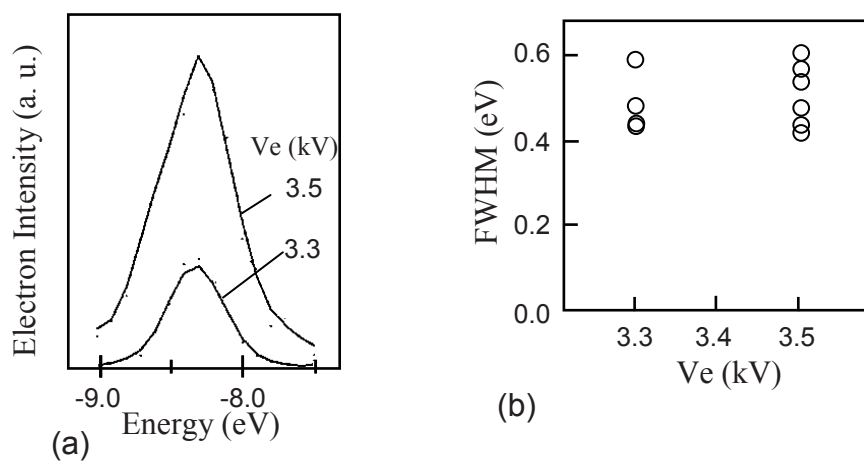


図2. 52 タイプ A エミッタの測定結果

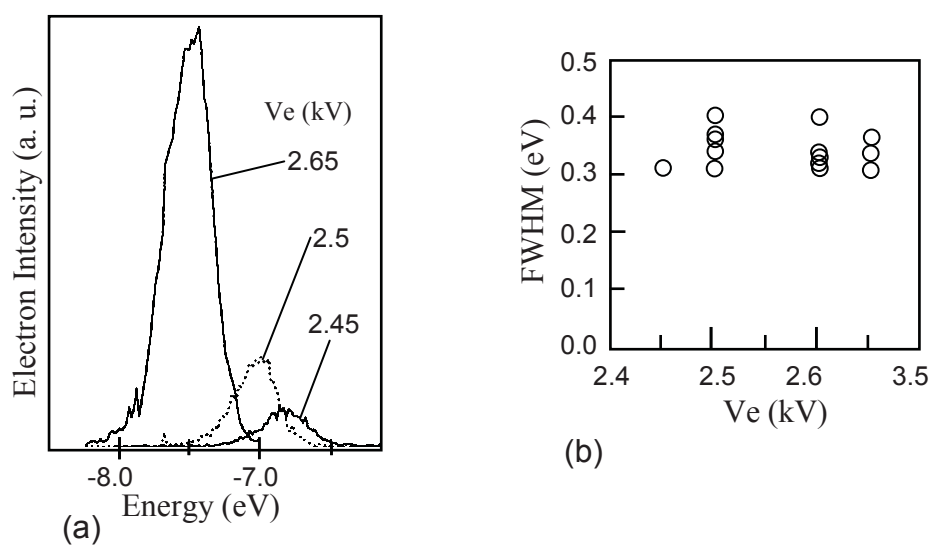


図2. 53 タイプ B エミッタの測定結果

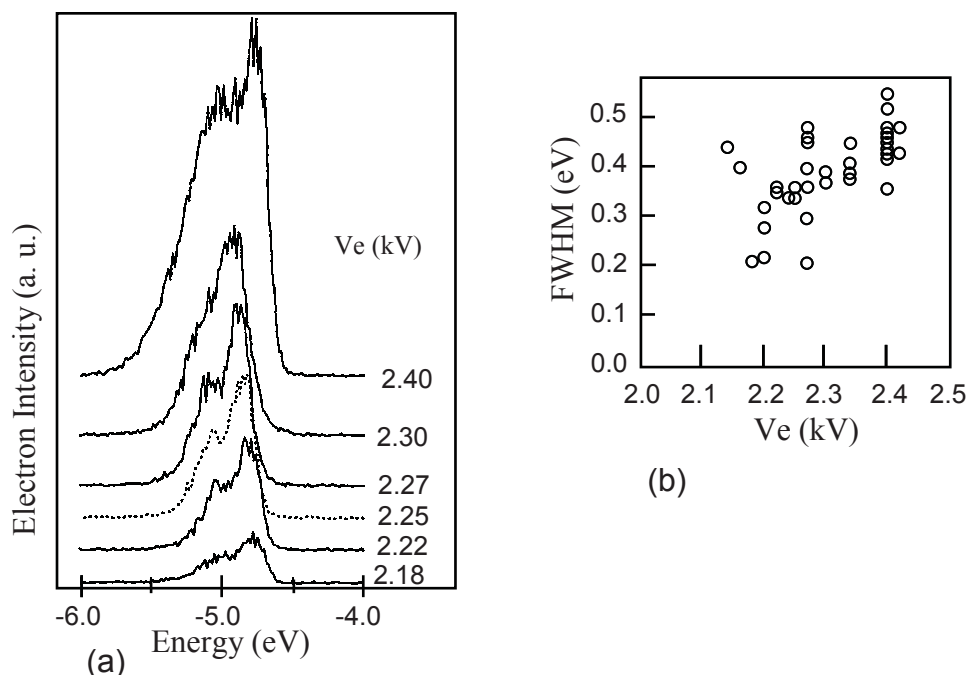


図2.54 タイプC エミッタの測定結果

タイプCのエミッタでは、エネルギー分布に明らかなサブピークの分裂が見られる。ピークのエネルギーは-5 eV付近と、他のタイプのどれよりも高い、これら3タイプの基板は同じであり接触電位などは同じ条件であるから、この測定エネルギーの違いはエミッタ表面の違いである。したがって、タイプCがGaAsのFermi準位に一番近いエネルギーから放出していると考えられる。また、 $V_e$ を変えても大きな変動はしていないので、表面ポテンシャルはほぼ一定であり、予想どおり、図2.50のようなp-n接合を形成しているものと考えられる。半値幅のプロットがばらついてるのはこれらのピークの1つを測るか2本分を測るかによりばらついてるものと考えられる。これに関しては後に詳細に検討する。タイプBのエミッタはピークが1つで半値幅0.3 eV程度であるが、引出電圧が大きくなるにつれてピークが低エネルギー側にシフトしている。この場合タイプCに比べて $\delta$ ドープ密度が1/10と薄いために表面電界が変化しているものと考えられ、期待どおりのp-n接合が形成されていないものと考えられる。タイプAのエミッタは、p型であり、価電子帯からの放出と考えられ、エネルギー幅が広がっている。

以上の結果から、 $p^+$ -GaAs表面に $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のn型の $\delta$ ドープ層を設けることによりバンド間トンネルにより電子線放出できること、そのピーク形状はサブピークが現れることがわかった。

### 2. 6. 3 ピーク分離と考察

タイプCのエミッタから得られたエネルギー分布の主ピークは、図2.55の実線のように Gauss 分布としてフィッティングできる。元の分布からこの Gauss 分布を差し引くと点線のようにサブピークが分離される。このようにして得られる2つのピークのエネルギー位置と半値幅をプロットしたものが図2.56である。引出電圧が低い (<2.2 kV) 場合は、放出電流が少なく、ノイズのために誤差が大きいのでエラーバーが入っている。

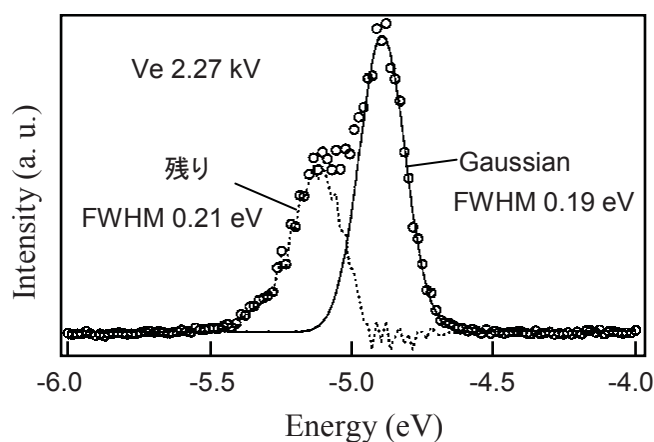


図2.55 エネルギー分布のピーク分離

○:測定値、実線:Gauss 分布、点線:測定値から Gauss 分布を引いた残り

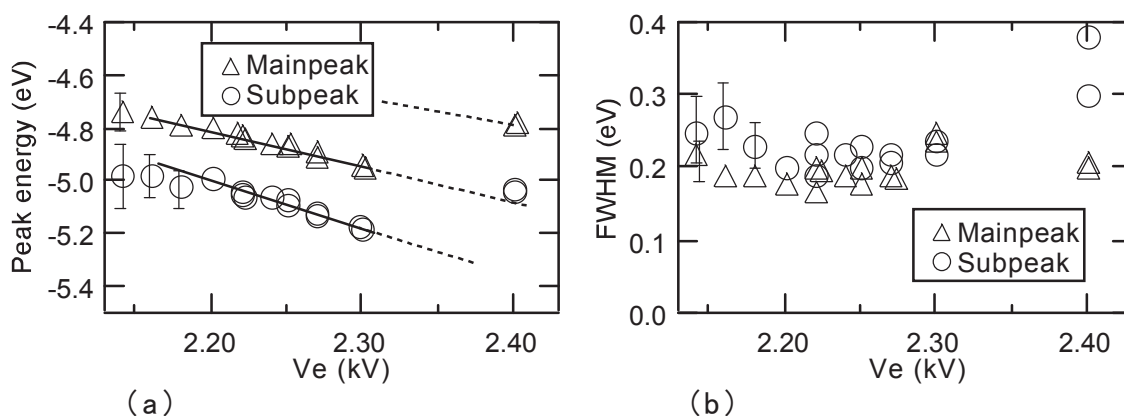


図2.56 ピーク分離結果

各ピークエネルギーと引出電圧:Ve (a)、半値幅(FWHM)と引出電圧:Ve (b)

図 2.56 a を見ると、主ピークとサブピークは 0.2 eV から 0.25 eV 離れており、引出電圧が大きくなるに従い離れていき、かつ低エネルギーになる傾向がある。ピークエネルギーの低下は引出電圧が大きくなるに従い、表面のポテンシャルが少しずつ下がっていくためと考えられる。また、図 2.56 b を見ると、各ピークの半値幅は、ほぼ 0.18 から 0.25 eV の範囲に入っている。例外は  $V_e = 2.4$  kV の場合で、ピーク位置が高く、主ピークの幅も広い。

ここで、今回作成した表面のポテンシャル構造をより精密に予想するために、有限要素法シミュレータ (HIHEART) [43] を用いた。1次元近似で  $\delta$  ドープ条件を入れて求めた結果が図 2.57 a のプロットである。表面準位は無視した。これを実線で表したものをポテンシャルモデルとして、この量子井戸にできる量子準位を見積もった。

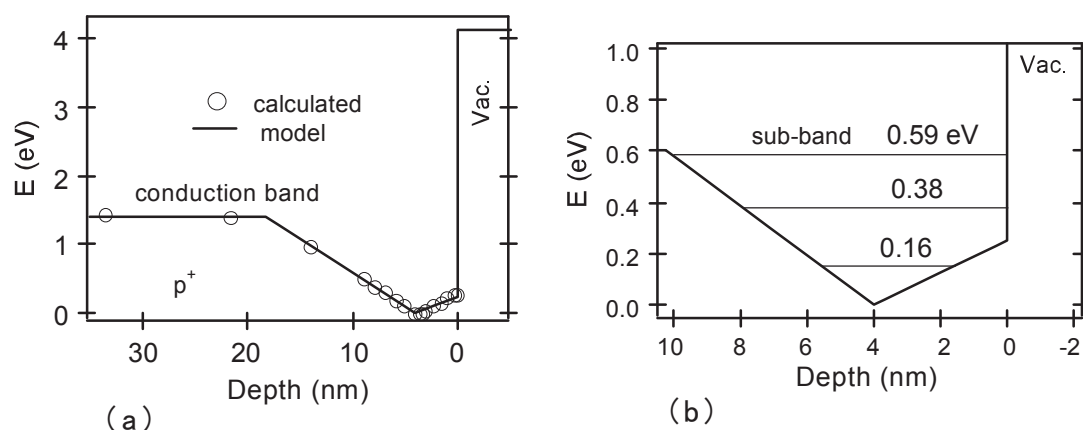


図2.57 計算により得られたポテンシャルモデル

結果を図 2.57 b に示す。ここに示されているエネルギーは、 $\delta$  ドープした伝導帯のエネルギーを 0 としたときのそれぞれの量子準位である。1 番目の準位と 2 番目の準位の差は 0.22 eV であり、測定結果の 2 つのピーク間隔とよく一致している。また、このポテンシャルモデルは真空中に電界をかけていないときのものであり、電界をかけるとより井戸が深くなるので、量子準位間隔は広くなると予想され、これは 2 つのピーク間隔が徐々に開いていく結果(図 2.56 a)と一致している。

以上のことから、図 2.58 a のような電子放出モデルが考えられる。すなわち、表面の井戸にできる 2 つの量子準位を介して共鳴トンネル効果により電子放出している。また、引出電圧 2.4 kV の場合が図 2.56 のプロットで例外だったのは、図 2.58 b のように、3 つの量子準位を介して放出したものと説明できる。図 2.57 b より 3 番目と 2 番目のエネルギー差は、0.21 eV であり、図 2.56 a のプロットではそれに近い

差となっている。さらに、図 2.56 a のプロットで、主ピークの位置が  $V_e$  が大きくなるに連れて徐々に下がってきたが、2.4 kV の場合に不連続的に高くなったことも、図 2.58 のモデルで説明できる。すなわち、p-GaAs 中の Fermi 準位より下の電子が供給されるので、これより高い量子準位は放出に関与しないためである。また、このときのサブピークの半値幅が広い(図 2.56 b)事は、1 番目と 2 番目の量子準位を介した 2 つのピークの集合となっているものと説明される。

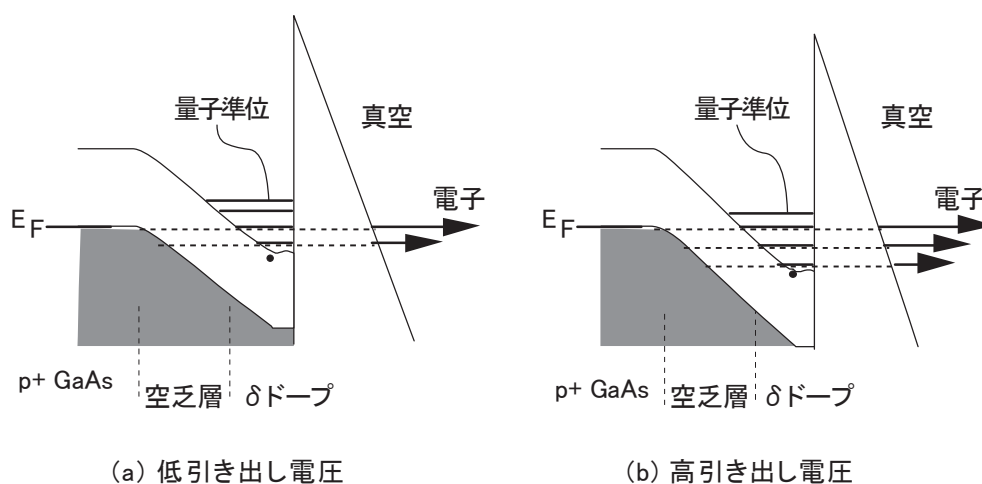


図2.58 電子放出モデル

#### 2.6.4 結論

本節共鳴トンネル効果による電子放出を実証するために、 $p^+$ -GaAs エミッタの表面に Si の  $\delta$  ドープ層を設け、真空/ $n^+$ -GaAs/ $p^+$ -GaAs というバンド間トンネル効果を利用した電子放出を試みた。得られた結果は以下のとおりである。

- 1)  $\delta$  ドープ n 型 GaAs/ $p^+$ -GaAs 構造の表面を持つエミッタで Si の密度が  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  の場合、放出電子のエネルギー位置は引き出し電圧によらずほぼ一定であり、ピーク分離後のエネルギー幅は 0.2-0.3 eV であった。これに比べて、Si の密度が  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  の場合と表面にドープしていない  $p^+$ -GaAs エミッタの場合、ピークのエネルギー位置はそれぞれ 1 ~ 2 eV、及び 3.5 eV 程度低くなり、また、エネルギー幅もそれぞれ 0.3-0.4 eV、及び 0.4-0.6 eV と広がった。これらの結果は、Si の密度が  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  の  $\delta$  ドープ n 型 GaAs/ $p^+$ -GaAs 構造の場合、バンド間トンネル効果によって価電子帯から供給された電子が表面の伝導帯を通過して電子放出したことを示している。

- 2) バンド間トンネル効果により電子を放出したエミッタでは、幅 0.2 eV 程度のエネルギー幅のピーク二つに分離される。両者のピークの間隔は 0.2 - 0.25 eV であり、不純物分布から計算で求めた量子準位間隔(0.22 eV)とよく一致しており、さらに、その引き出し電圧依存性も量子準位を介したモデルで定性的に説明できる。以上のことから、共鳴トンネル効果による電子放出を確認したものと結論付けられる。

以上述べたように、本検討においてはバンド間トンネル効果を導入することにより、共鳴トンネル効果による電子放出を実証できた。残る問題点は半値幅が最小でも 0.2 eV 程度であり、大まかな理論計算したときの予想 (~30 meV) よりはるかに広いことである。原因として、アナライザーの分解能制限、温度の影響、電子の横方向の運動量、表面近傍での伝導帯電子等によるエネルギーロスの様な材料起因の効果が考えられる。

## 2.7 結言

本章では、高輝度で単色性の良い電界放射電子源の実用上のエネルギー幅 0.3 eV を大幅に単色化することを目標として、共鳴トンネル効果をエネルギーフィルターとして利用する試みを、理論検討から始め、実験を行ってきた。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 理論計算による検討では、半導体(GaAs)の針表面に、GaAs 7 nm/ AlAs 1.4 nm を形成すると、真空/量子井戸/障壁層という二重障壁層が得られる事。一次元近似で波動関数の計算から、共鳴トンネル効果によりとびとびのエネルギー位置で極めて狭いエネルギー範囲で電子放出確率が極めて高く、通常の電界放出の 100 倍程度となる領域が予想されること。熱による準位のボケを考慮して 30meV 程度のエネルギー幅の電子源が期待されることがわかった。さらに、価電子帯の電子放出の影響を小さくするために、針の GaAs は n 型で不純物濃度は  $1\sim 3\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  以上が必要であることがわかった。
- 2) 実際に電子放出実験をするために GaAs 基板にマスクをかけてエッチングすることにより、高さ数  $\mu\text{ m}$  のエミッタを形成し、これに引き出し電極を  $\sim 100\ \mu\text{ m}$  程度の距離まで近付けることで電子線が得られる事がわかった。
- 3) 最適エミッタを真空中で選択できるように微動機構を備えた電子源実験装置を試作し、電子ビームをエネルギーアナライザーに導いてエネルギー分布を測定した。酸化物や表面準位のためにエネルギー分布が広い、エミッションが不安定な

ため分布の測定が十分にできない等の問題があることがわかった。

- 4) 表面の酸化を抑え、表面準位をターミネートするためにS処理(Sパッシベーション)を行ったところ、放出電流が安定し、エネルギー分布が評価できることが分かった。 $\delta$ ドープ層を表面に施したGaAsエミッタでは、表面準位とSパッシベーションとが拮抗するように、伝導帯、価電子帯、表面準位に帰属される3本のピークが得られた。また、GaAs/AlAs/GaAs超格子を持ったエミッタではエネルギー幅0.2 eV程度と狭いこと、引き出し電圧を変えても幅が大きく広がらないこと、ピークより低エネルギー側の分布がW(310)エミッタと明らかに異なり、低エネルギー側に電子が存在しない準位からの電子放出であることなどから、伝導帯の電子から電子放出できたことがわかった。
- 5) 共鳴トンネル効果を明瞭に観測する目的で、n型 $\delta$ ドープGaAs/p<sup>+</sup>-GaAs構造のエミッタを作成し、バンド間トンネル効果の利用を試みた。その結果、ピーク分離したエネルギー分布が得られ、両者のエネルギー間隔、引き出し電圧依存性は、ポテンシャルモデルから計算した量子準位を一致しており、価電子帯から表面の量子準位を介して共鳴トンネル効果により電子放出したことが裏付けられた。

以上述べてきたように、GaAsの針先端に、超格子構造と、Sによる表面パッシベーションを施すことにより、共鳴トンネル効果による電子放出が得られることがわかった。

エネルギー幅が最低で0.2 eV程度と期待よりも広がった原因に関しては解明するには至らなかった。より大きな電流密度を放出しながらエネルギー幅0.2 eVが得られれば、高輝度単色電子源と言える。しかし、実用的な見地から考えると、GaAsという材料は、電界放射電子源として実用化されているWと比べると、脆いので壊れ易い、温度が上がると蒸発や変形するなどの問題がある。さらに超格子や $\delta$ ドープ、Sパッシベーションなどが必要となると、加熱で相互拡散によりこれらの構造は容易に壊れるので、より実用化は困難であろう。Wの場合は、常に電子銃中で残留ガスにさらされているので、定期的にフラッシングといって瞬間的に高温(> 2000 K)にして吸着ガスを蒸発させ、同時にイオン衝撃等で痛んだ表面の結晶状態を回復するという工程に好都合な高融点材料である。したがって、今後、電界放射に共鳴トンネルの知見を応用するには、そのような壊れにくい材料系を探すか、あるいは、in-situで表面処理できるような設備が必要と考えられる。また、第4章で述べるような平面状の電子源として、強い電界印加無しに電子放出できる系に適用する方がより現実的と考えられる。すでにこの方面では、超格子を適用した検討が行われている。さらに、最近、



GaN などのワイドギャップ材料や、セラミック単結晶の超格子技術が進んできており、電子放出で熱劣化しにくい材料で、この共鳴トンネル効果によるエネルギーフィルタの実現を期待している。

## 第2章の参考文献

- [1] E. W. Plummer, J. W. Gadzuk and R. D. Young, “Resonance Tunneling of Field Emitted Electrons Through Adsorbates on Metal Surfaces”, *Solid State Communications* **7** (1969) 487.
- [2] E. W. Plummer and R. D. Young, “Field-Emission Studies of Electronic Energy Levels of Adsorbed Atoms”, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 2088.
- [3] M. Tsuchiya and H. Sakaki, “Precise Control of Resonant Tunneling Current in AlAs/GaAs/AlAs Double Barrier Diodes with Atomically-Controlled Barrier Widths”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) L185
- [4] H. Mizuta and T. Tanoue, “Chap.2 Introduction to resonant tunneling in semiconductor heterostructures” in “The Physics and Applications of Resonant Tunneling Diodes”, Cambridge University Press (1995).
- [5] 武内義尚 ”第2章トンネル現象の基本概念” 「トンネル現象の物理と応用」 武内義尚, 御子柴宣夫 共編, 倍風館 (1987)
- [6] 小長井誠 「半導体超格子入門」, 倍風館 (1987)
- [7] 渡辺正裕、末益 崇、浅田雅洋 「金属／絶縁体ヘテロ接合電子デバイス」 応用物理, **63** (2) (1994)124..
- [8] Stratton, “Theory of Field Emission from Semiconductors”, *Phys. Rev.* **125** (1962) 67.
- [9] S. M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup>. Ed.”, Wiley, New York (1981).
- [10] M. Lenzlinger and E. H. Snow, “Fowler-Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO<sub>2</sub>”, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 1956.
- [11] E. W. Weisstein, "Airy Functions." From Math World--A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/AiryFunctions.html>
- [12] J. W. Gadzuk and E. W. Plummer, “Field emission energy distribution (FEED)”, *Rev. Modern Phys.*, **45** (1973) 487.
- [13] C. Kittel “第7章 エネルギーバンド” in “固体物理学入門 第5版” C. Kittel 著 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎 共訳, 丸善 (1978).

- [14] R. H. Fowler and L. Nordheim, “Electron Emission in Intense Electric Fields”, Proc. R. Soc., London A119 (1928) 173.
- [15] W. R. Savage, “High-Field Electron Emission from Gallium Arsenide”, J. Appl. Phys. **34** (1962) 732.
- [16] O. H. Hughes and P. M. White, “The Energy Distribution of Field-Emitted Electrons from GaAs” Phys. Stat. Sol., **33** (1969) 309
- [17] J. R. Arthur, “Gallium Arsenide Surface Structure and Reaction Kinetics: Field Emission Microscopy”, J. Appl. Phys. **37** (1966) 3057
- [18] D. N. MacFadyen, “On the Preferential Etching of GaAs by  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ ”, J. Electrochem. Soc. Solid-State Sci. and Tech., **130** (1983) 1934.
- [19] 伊藤順司, “真空マイクロエレクトロニクス”, 応用物理, **59**(2) (1990) 164.
- [20] W. Shockley, “On the Surface States Associated with a Periodic Potential”, Phys. Rev., **56** (1939) 317.
- [21] J. Bardeen, “Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact”, Phys. Rev., **71** (1947) 717
- [22] H. Lüth, ‘Chapter 7. Space-charge layers at semiconductor interfaces’ in ‘ Surfaces and Interfaces of Solids 2<sup>nd</sup>. Ed.’ Springer-Verlag, Berlin, (1993).
- [23] Y. Horikoshi, H. Yamaguchi, F. Briones and M. Kawashima, “Growth process of III-V compound semiconductors by migration-enhanced epitaxy”, I. Crystal Growth **105** (1990) 326
- [24] M. Kudo, T. Mishima, T. Tanimoto and M. Washima, ”Single and Double  $\delta$ -Doped  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$  Pseudomorphic Heterostructures Grown by Molecular-Beam Epitaxy” Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 971.
- [25] G. E. Crook, O. Brandt, L. Tapfer and K. Ploog, “Molecular-beam epitaxially grown Si/GaAs interfaces: Delta-doping, Si on GaAs, and GaAs on Si”, J. Vac. Sci. Technol. B **10** (1992) 841
- [26] E. Yablonovitch, C. J. Sandroff, R. Bhat and T. Gmitter, “Nearly ideal electronic properties of sulfide coated GaAs surfaces”, Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 439.
- [27] S. R. Lunt, G. N. Ryba, P. G. Santangelo and N. S. Lewis, “Chemical studies of the passivation of GaAs surface recombination using sulfides and thiols”, J. Appl. Phys. **70** (1991) 7449.

- [28] D. J. Chadi, “(110) surface states of GaAs: Sensitivity of electronic structure to surface structure”, *Phys. Rev. B* **18** (1979) 1800
- [29] J. R. Chelicowsky and M. L. Choen, “Self-consistent pseudopotential calculation for the relaxed (110) surface of GaAs”, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 4150.
- [30] W. Mönch and H. J. Clemens, “Surface states at clean, cleaved GaAs(110) surfaces”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16** (1979) 1238.
- [31] J. F. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi, “The Effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  Treatment on the Interface Characteristics of GaAs MIS Structures”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1331.
- [32] Y. Nannichi, J. F. Fan and H. Oigawa, “A Model to Explain the Effective Passivation of the GaAs Surface by  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  Treatment”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L2367.
- [33] T. Ohno and K. Shiraishi, “First-principles study of sulfur passivation of GaAs(001) surfaces”, *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 11194
- [34] J. W. Gadzuk, “Tunneling from Cambridge Surface States”, *J. Vac. Sci. Technol.* **9** (1971) 591
- [35] A. Jablonski and C. J. Powell, “Information depth and the mean escape depth in Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy”, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** (2003) 274.
- [36] M. P. Seah, Chapter 5. Quantification of AES and XPS, in “Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy” Ed. by D. Briggs and M. P. Seah, John Wiley & Sons, Chichester (1983).
- [37] L. Esaki, “New Phenomenon in Narrow Germanium p-n Junctions” *Phys. Rev.*, **109** (1958) 603.
- [38] D. J. Day, R. Q. Yang, J. Lu and J. M. Xu, “Experimental demonstration of resonant interband tunnel diode with room temperature peak-to-valley current ratio over 100”, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 1542.
- [39] Y. H. Wang, “Interband resonant tunneling diode in  $\delta$ -doped GaAs”, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 1546.
- [40] K. Taira, I. Hase and H. Kawai, “Negative differential resistance in InAs/GaSb single-barrier heterostructures”, *Electron. Lett.* **25** (1989) 1708.
- [41] K. F. Longenbach, L. F. Luo and W. I. Wang, “Resonant interband tunneling in InAs/GaSb/AlSb/InAs and GaSb/InAs/AlSb/GaSb heterostructures”, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1554.

- [42] G. H. Döhler, “Ultra-thin Doping Layers as a Model for 2-D Systems”, *Surf. Sci.*, **73** (1978) 97.
- [43] H. Mizuta, K. Yamaguchi, M. Yamane, T. Tanoue and S. Takahashi, “Two-dimensional numerical simulation of Fermi-level pinning phenomena due to DX centers in AlGaAs/GaAs HEMT's”, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED36** (1989) 2307.

### 第3章 SE 電子源の低仕事関数化による単色化

#### 3. 1 緒言

低加速で高分解能の走査電子顕微鏡 (SEM) には、第1章で述べたように、高輝度で単色性の良い電子源が必須であり、最近では SE (Schottky Emission) 電子源が多用されている。最も高輝度で単色の電子源は冷陰極電界放出 (CFE: Cold Field Emission) 電子源であり、最高分解能を得る SEM に用いられているが、CFE 電子源は金属の清浄表面を用いるためにガス吸着に敏感で、1日1回程度のフラッシングと呼ばれる加熱による表面再生処理が必要で、また放出電流が10%程度変動し続けるという問題と、プローブ電流が小さい、放射角電流密度にして  $10\sim 30\ \mu\text{A}/\text{sr}$  が限度という問題がある。これに対して SE 電子源では 1800K 程度の連続加熱と Zr-O/W の低仕事関数表面のために、短期的な電流変動が2%以下と小さく1年間程度連続で稼働する、さらに  $1\ \text{mA}/\text{sr}$  程度と大きな放射角電流密度も可能という特徴がある。このため SE 電子源は、半導体の製造工程において24時間連続で安定に稼働するような SEM や、大電流プローブを照射し発生する特性 X 線を分析して短時間で元素分布を計測する SEM に向いている。この SE 電子源を低加速 SEM に用いる場合の問題点は単色性である。電子ビームのエネルギー幅を比較すると、CFE 電子源の半値幅  $0.3\sim 0.4\ \text{eV}$  に対して、SE 電子源では  $0.4\sim 0.8\ \text{eV}$  とほぼ倍であり、色収差が支配的な低加速領域では得られる分解能が劣ることになる。

SE 電子源においてエネルギー分布を決める鍵となっているのは先端の Schottky 効果により放出される熱電子であり、このエネルギー幅は温度に比例し簡単なモデルにより  $2.45\ \text{kbT}$  と近似されている。したがって、エネルギー幅を狭くするには温度を下げればよい。しかし、動作温度のみを下げると放出電子が減少するので電界を強くして電界放出電子を増やす必要がある。そうすると、より低エネルギーの電子が放出されるのでエネルギー幅は広がってしまう。低温でも十分な熱電子を放出するためには、表面をより低仕事関数化する必要がある。現行の SE 電子源では、表面に Zr-O/W という構造があって仕事関数が W(100)面の  $4.6\ \text{eV}$  から  $2.8\ \text{eV}$  に低下していることが分かっているので、より低仕事関数の吸着構造を目指して探索が行われた。本章では、この研究の紹介と、この時にエネルギー分布を詳細に調べたところ、従来のモデルでは説明できない分布となっていることを見出し、理論的な説明を試みた結果を述べる。

### 3. 2 原理

金属針からの電界放出 (FE: Field Emission) は第 1 章にて紹介したように、表面敏感な性質を持つために、吸着ガスにより電流が変化することである。吸着ガスを防ぐ最も良い方法は加熱することであり、古くは、W フィラメントによる熱電子源の輝度を上げるために W の針をつけた日比陰極[1]や、W(310)電子源を加熱する熱電界放出 (TFE: Thermal Field Emission) 電子源、W(100)表面に Ti を吸着させた TFE 電子源[2]など多くの研究がある。これらは、熱電子放出と電界放出が同時に起きる現象であり、エネルギー幅が広い、長期的な安定性が低い等という問題がある。これらを解決したものが 1970 年代に Swanson 等が提案した SE 電子源であり、以下詳細に解説する。

#### 3. 2. 1 構造

SE 電子源の基本的な構造を図 3.1 に示す。フィラメントの先端部分に W 単結晶からなる針が固定され、針の中ほどには拡散源が設けられており、フィラメントに通電して、1800K 程度の温度で動作する。針先端は(100)面となっており、Zr-O の吸着によりこの面が安定化して平らで境界がほぼ円形のファセットを形成し、かつ、(100)面の仕事関数が 4.6 eV 程度あったものが、他の面よりも低く、2.8eV となる。このため、針先端に電界をかけると(100)面からのみ高い電流密度で電子放出する。FEM (Field emission microscope) で観察すると、中心に丸くコンファインしたエミッションパターンが得られる。これより電子放出の仮想光源サイズが 50 nm 程度と小さくなっており、この結果、電子源の輝度が高いものとなっている。この特異な面方位依存性は、図 3.1 c のように、W(100)面では下側に O、最表面に Zr という吸着構造を形成していると考えられている。

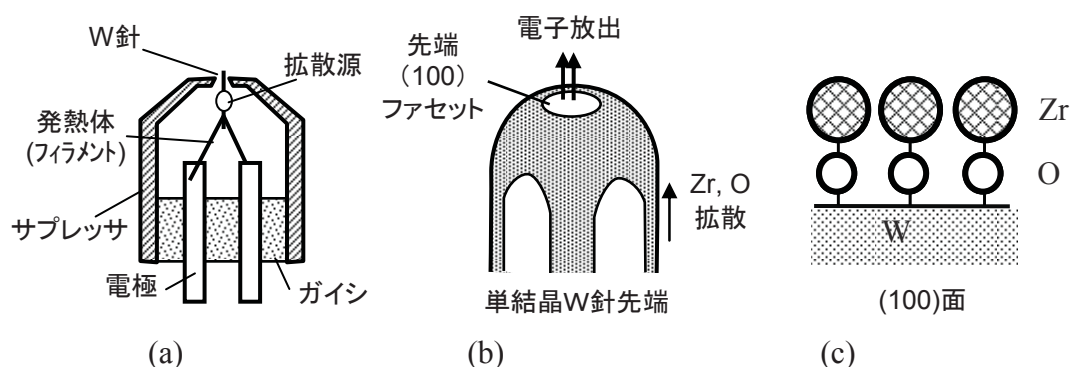


図3.1 SE電子源の模式図

使用状態の断面(a)、電子放出する先端(b)、先端表面の構成(c)

これが低仕事関数化とエミッションの安定化に寄与している。高い温度で表面の Zr-O/W 構造が自己整合的に形成され、この一部がイオン衝撃や原子の蒸発などにより壊れても自己修復し、常に拡散源から材料が補給されるため、ノイズが小さく、かつ 1 年程度のオーダーで安定した動作が可能となることが最大の特徴である。なお、SE 電子源では、Zr 酸化物の拡散源やその近くのフィラメントから大量に発生する熱電子放出を防ぐためにサプレッサ電極を設け、電子源より負の電圧を印加して用いられる。

近年になり加熱中の W 表面を in-situ で表面分析する方法が開発され、その表面構造が測定されている[13]。この結果は、最表面には Zr 原子が 1 原子層存在しその下に O があるので、部分的に従来のモデルを確認しているが、酸素原子の存在量が単原子層より多いことが指摘されており、未だ詳細な構造は解明されていない。そもそも 1800K では W と O は酸化物となって蒸発する系であり、ここに Zr が 1 原子層あるだけで安定化するという現象は化学に奇妙な系であり、今後の詳細な研究が待たれる。

### 3. 2. 2 エネルギー幅

各電子放出方式とエネルギー分布の模式図を図 3.2 に示す。電子放出する表面付近での電界  $F$  が強い順に、CFE, TFE, SE, TE と並べている。ここでの TE は電界がほぼ 0 でかつ空間電荷の制限が無い場合の熱電子放出 (Thermionic Emission) である。固体中でのエネルギーが真空準位を超えた電子が外に放出され、このエネルギー分布は次式のように Fermi 分布関数とエネルギー  $E$  の積の形となる[3]。

$$P(E)dE = \frac{4\pi m}{h^3} E \exp\left(-\frac{E - \zeta}{k_B T}\right) dE \quad (3-1)$$

これより、半値幅は温度に比例し  $2.45 k_B T$  となる。なお、実際の SEM に用いられている熱電子放出電子源は、空間電荷制限領域であるため、この式には従わずはるかに広く、1eV オーダーの幅を持つ。SE 電子源は CFE よりも弱い電界  $F$  の印加で、鏡像力による真空準位の低下を利用して、より多くの熱電子放出を得るものであり、電界強度によりトンネル効果で放出する FE 電子が混じるが、エネルギー分布はほぼ 3-1 式で表せる。従って、図 3.1 b に示すように、SE 電子源は比較的弱い電界では動作温度 1800 K により決まり 0.4eV 程度である。実際の使用条件ではより高い電界で大きな電流密度で用いるために FE 成分が増加し、0.6~0.8 eV 程度となる[5]。

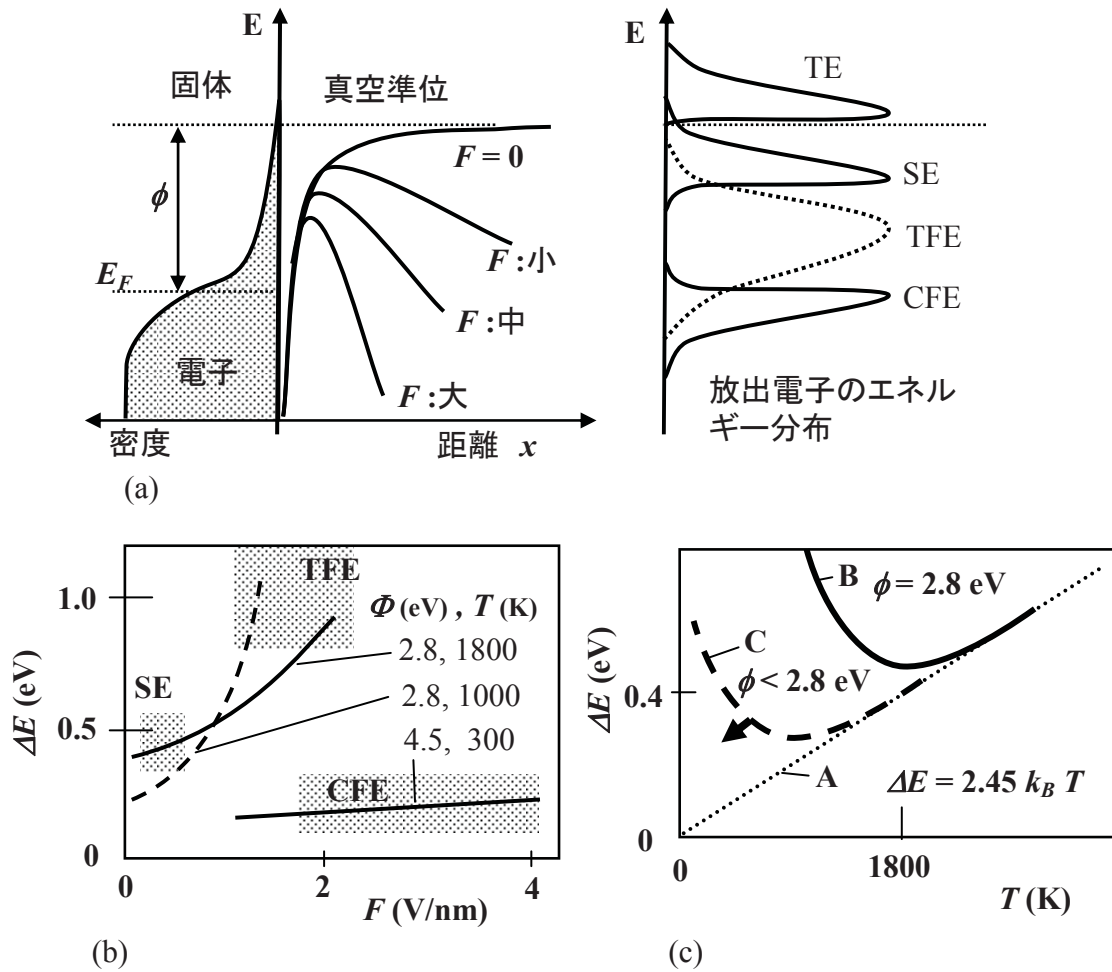


図3.2 電子源のエネルギー幅の説明図

固体表面のエネルギー準位と、放出電子のエネルギー分布の模式図(a)、エネルギー幅と電界の関係(自由電子モデル計算)(b)、エネルギー幅と温度の関係(電流密度一定となるように電界を変えた)(c)

なお、この図は一電子近似の自由電子モデルにより計算した結果であり、空間電荷効果は考慮していない。電子放出する表面での電流密度が増加すると真空中の電子同士のクーロン散乱によりエネルギー分布が広がる。

ここで仮に単色化を狙って、SE 電子源の動作温度を 1000 K にすると、弱い電界領域でのエネルギー幅は、計算上では 0.2 eV 程度となる。しかし、仕事関数一定で温度を下げた場合、真空準位を超えられる電子の数が減少する。実際にはほとんど電子放出が検出されない。この関係は Richardson-Dushman の式で表される。

$$j = A_R T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right) \tag{3-2}$$



ここで  $j$  は電流密度、 $A_R$  は Richardson 定数、 $k_B$  は Boltzmann 定数  $8.62 \times 10^{-5}$  [eV/K]、 $\phi_B$  は仕事関数である。電子銃としてある量のプローブ電流を発生できなければ、試料から発生する二次電子の量も極少なくなるので、SEM 像を見ながら焦点合わせや視野探しができなくなるので装置として使えなくなる。従って、一定量のプローブ電流を得るために電界を強くしてトンネル電流を増やし TFE 領域で使用することになるので、エネルギー幅が広がり、実用的な単色電子源は望めない事になる。一定の仕事関数を持った SE 電子源において、放出する電流密度  $j$  が一定になるように電界を調節した場合、図 3.1 c に示すように、エネルギー幅が最小となる温度の最適値が存在する。エネルギー幅を狭くするためには、仕事関数を小さくし動作温度を低くすることが必須であることがわかる。

### 3. 2. 2 仕事関数

金属の仕事関数は、フェルミ準位にある電子を真空中の十分離れた場所に持ち出すに必要なエネルギーであり、構成する金属原子の電子親和力や電気陰性度のみからは説明できない。その最大の要因は固体を形成する際の凝集エネルギーと、内部の自由電子の表面からのしみだしである [6][7]。バルクの金属の電子的性質は+イオンの格子とそれを取り巻く自由電子ガスとして取り扱えるが、表面では図 3.3 a のように、固体中の電子がわずかにしみ出した一の領域と、その抜けたあとにできる格子の+の領域が、表面に電気二重層を形成しており、これによる表面ダイポール  $D$  が電子を真空中に引き出す際のポテンシャル障壁となっている。これが元々の固体の仕事関数  $\phi_{IN}$  を大きくしている要因となっている (図 3.3 b)。

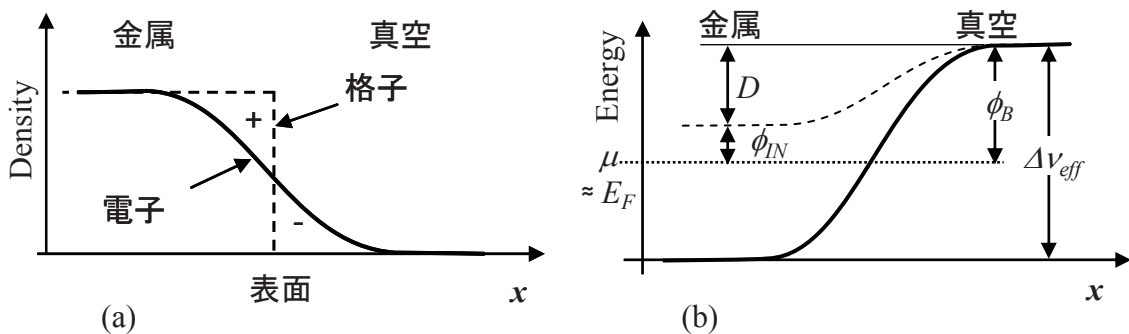


図3.3 表面ダイポールによる金属の仕事関数の説明図

金属表面での格子と電子密度分布の模式図(a)、この結果できる電子のポテンシャルエネルギーの模式図(b)。 $\phi_B$ : 仕事関数、 $D$ : 表面ダイポール、 $E_F$ : Fermiエネルギー、 $\mu$ : 化学ポテンシャル。厳密には  $T = 0$  K のとき  $E_F = \mu$ 。 $\phi_{IN}$ : バルクの仕事関数、 $\Delta V_{eff}$ : 固体内外のポテンシャル差

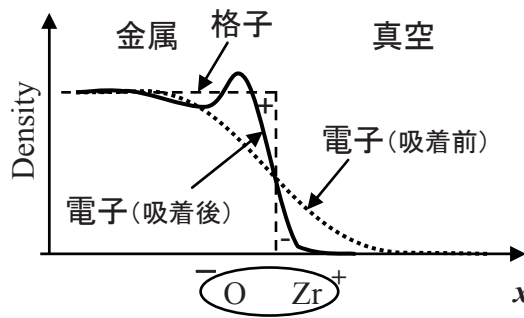


図3.4 吸着による表面ダイポール低減の模式図

この結果できる仕事関数 $\phi_B$ は、真空と固体のポテンシャル差 $\Delta v_{eff}$ から固体中の化学ポテンシャル $\mu$ を引いたものと見することもできる。

さらに、実際の固体表面は均一でなく原子レベルで見ると凹凸があるので、電子のしみだしも一様ではなく、隣接する原子が粗な場合は、横方向にしみだす電子が増え、表面により近いところにしみだすために障壁が低くなるなどのような、ならし効果と呼ばれる現象が知られている[9]。例えばWは面方位により仕事関数が異なり、(310)面が一番小さいがこれは、表面原子の幾何学的な構成によるならし効果の結果であると説明されている[10]。

金属表面に異種の原子が吸着すると仕事関数が変わる事が知られているが、これは、表面ダイポールが変わるとして説明される。表面ダイポールを打ち消すようなダイポールを持つ吸着種が表面にあると仕事関数は小さくなる。例えば、Zr-O/Wの場合図3.4に示すように、構成する元素の電子親和力 $\chi$ はZrよりOの方が大きいため電子の移動が起こり、最表面のZrが+に、二層目のOが-に分極しており、表面ダイポールを緩和するように働く。この結果、定性的には仕事関数がW表面よりも小さくなっていると説明される。実験的には仕事関数が $\phi_M=4.6$  eVから $\phi_A=2.8$  eVに小さくなっており、この仕事関数低下 $\Delta\phi_B$ は表面のO-Zr構造が作るダイポールによる分極 $P$ と密度で決まっていると考えられる。なお、この $\Delta\phi_B$ の定量的な説明はまだできていない。これは表面の正確な構造がわかっていないためである。

以上、簡単な物理モデルによる放出電子の取り扱いをもとに論じてきた結論として、SE電子源を単色化するには、より低温で先端から熱電子放出するように、表面を低仕事関数化することが必要。そして、このためには表面ダイポールをより低減する吸着層を形成することが有効であると考えられる。

上記の結論から単色電子源としての材料の組合せは無数に考えられるが、W針を加

熱し、表面に吸着させる材料を拡散で補給する方式を考えた場合に、探索範囲をある程度限定する必要がある。針表面の W 原子の上に吸着して、M-X-W という構造を形成すると仮定すると、M と X の電子親和力の差が大きいこと、さらに両者のイオン半径の和が大きい事が重要となる。このことから表面吸着種の分極 P として単純に次式を考える。

$$P = (\chi_X - \chi_M)(R_X + R_M) \quad (3-3)$$

この単純なモデルでは、Zr-O の場合、Pauling の電子親和力  $\chi_{Zr} = 1.6$  ,  $\chi_O = 3.45$ 、およびイオン半径  $R_{Zr} = 1.58$ ,  $R_O = 0.73$  (Å) を用いると、 $P = 4.27$  となる。仕事関数が低い表面を探すには、この P の値が同等かより大きな値となる組み合わせを選ぶという指針が得られる。実際の系では物質ごとに化学反応が異なり必ずしも W 表面に期待したダイポールを作るとは限らず、また被服率も同じではないので実際に試して見る必要がある。さらに、加熱して用いることから、Cs のように蒸気圧が高すぎてすぐ蒸発するものは除く。このようにして選ばれた材料系が、M1-O/W のうち M1 として Sc, V, Y, Nb, La のいずれか、M2-N/W のうち M2 として Ti, V, Y, Zr, Nb, La のいずれかという組み合わせである。

また、既知の組み合わせとして、ブラウン管や蛍光灯などの電子源に実用化されている Ba-O/W、さらに蒸発を防ぎより低仕事関数に改良された(Ba,Ca, Sr)-O/W が候補としてあげられる。仕事関数 1.2 eV あるいはそれ以下が実現されており、この構造が基本的には Ba-O/W であると報告されている[12]。これら選択した元素の電気陰性度  $\chi$  と原子半径の値を表に示す。

表3. 1 負イオン候補

	N	O
$\chi$ (Pauling)	3.0	3.5
R (Å)	0.75	0.73

表3. 2 正イオン候補

	Sc	Ti	V	Y	Zr	Nb	La	Ba
$\chi$ (Pauling)	1.3	1.5	1.6	1.2	1.4	1.6	1.1	0.9
R (Å)	1.32	1.32	1.22	1.62	1.45	1.34	1.69	1.98

### 3. 3 単色化の実験的検討

前節で、SE 電子源の単色化には低温動作と低仕事関数化が必須であり、W 表面の吸着する材料選択によりその可能性があり、表面ダイポールという単純なモデルからいくつかの候補をリストアップした。電子源表面で実際にどの程度の仕事関数低下が起きるかは表面での吸着構造や被服率や温度に依存する、さらに Zr-O の様に W 表面を拡散して低仕事関数面を安定持続するか等電子源として重要な特性を左右する事項は、シミュレーションで探し出す事は困難であり、実際に実験で確かめる必要がある。

拡散源は前節で示した、M1-O/W として M1 は Sc, V, Y, Nb, La, Ba, Ba+Ca+Sc、M2-N/W として M2 は T, V, Y, Zr, Nb, La をそれぞれ用いた[11]。

実験は以下の手順で行われた。

電子源は図 3.1 a に示す先端が針状で、先端曲率半径  $0.2\mu\text{m}$  以上のものである。針形状は、 $\langle 100 \rangle$  方位に切り出した外径約  $0.1\text{mm}$  の針金状の単結晶 W を、NaOH 5% 水溶液中で電解研磨により切り離れたときに形成される。先端より  $1\text{mm}$  程根元のところに、拡散源を設け、ここにそれぞれの原料となる酸化物あるいは窒化物の粉末を塗布して整形した。

測定は、図 3.5 のような装置を組み、真空中でゆっくり加熱し、温度上昇させていき、エミッション電流を観測する。エミッションしたものは、蛍光板でエミッションパターン観察し、プローブ電流がある程度持続することを確認し、エネルギーアナライザで電子線のエネルギー分布を評価した。

エミッション実験の結果、試した候補のうち V-O/W のみ電子放出が得られなかったが、他のすべての電子源で適切な温度域(2000 から 800K)で特定の結晶面からの電子放出が得られている[11]。これは、期待したように表面に拡散により補給され低仕事関数化が発生した事を示している。これらの電子源の中で(100)方位に電子放出し、かつ 1800K 以下でエネルギー幅  $0.4\text{eV}$  以下の特性のものは、Sc-O/W と Y-N/W, (Ba, Ca, Sr)-O/W の 3 種類が見出された。

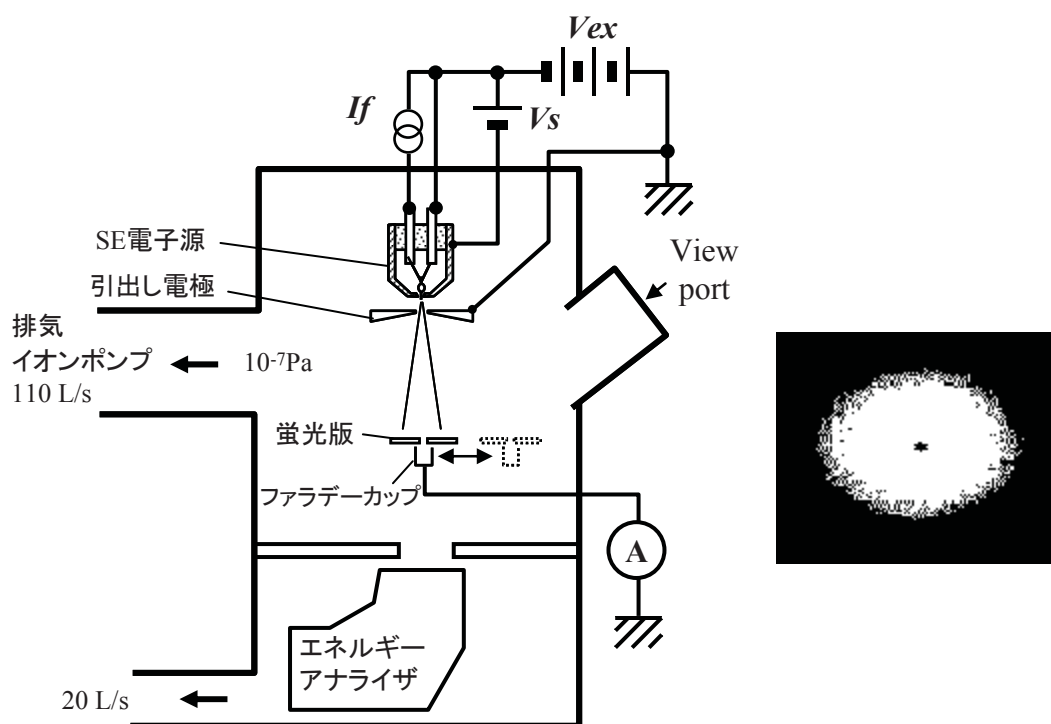


図3.5 評価装置の模式図

これらのエネルギー分布の測定結果を図 3.6 に示す[11][17]。それぞれ動作温度が 1550 K, 1250 K, 1000 K と Zr-O/W より低温でエミッションしており、明らかにより仕事関数の低い面が得られている。この中で Y-N/W は電流変動が激しく 50%程度あり、実用的ではない。概して窒化物系は電流変動が大きく、SEM の用途には向かないようである。

Sc-O/W は Zr-O/W と同等の 1%程度の電流変動であり、実用化が期待される。しかし、1 か月程度経過すると電流が 1/10 以下になってしまい実用化のためには長期的安定性に課題がある。後に、大阪大学の志水、高井らが表面分析手法を用いて加熱状態で in-situ 測定した結果、Sc-O/W 電子源は Zr-O/W と同様の表面構造により低仕事関数化されていること[14]、さらに、高温では仕事関数の異なる 2 種類ある事がわかった[15][16]。使っているうちに仕事関数の高いフェーズに転移し放出電流が減衰する事が不安定性の原因と説明される。これに対して、温度制御で常に仕事関数の低い状態を保持して用いる方法が提案されている[16]。

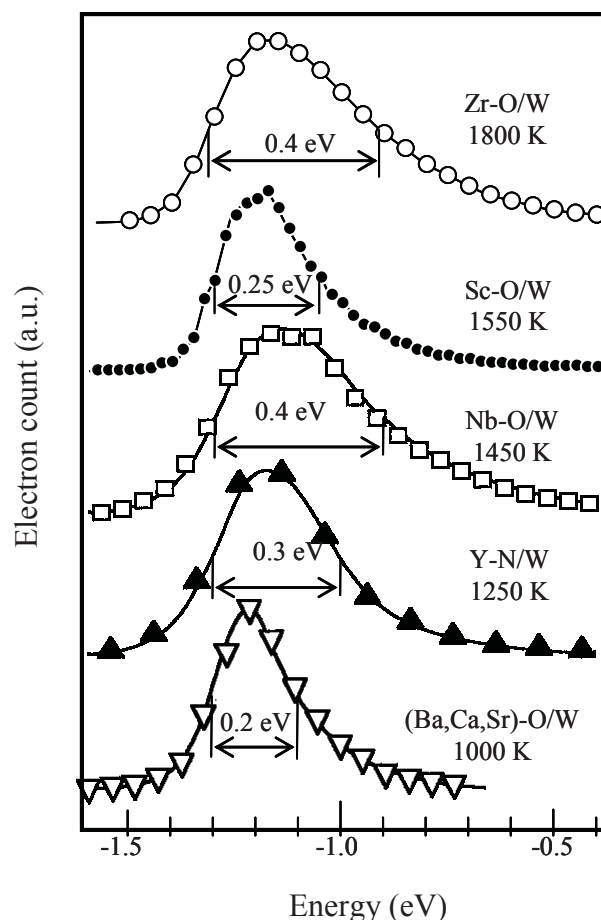


図3.6 放出電子のエネルギー分布

放射角電流密度は数  $\mu$  A/sr 以上で測定。図中の数値はエネルギーの半値幅。

一方、Ba を用いた電子源は一度 1500 K に加熱後 1000 K に保持することでエミッションが開始するも、電流変動が数%あり、また 2 時間ほどで停止してしまう。つぎにまた一時的に 1500 K の加熱を行うことで繰り返し 1000 K でエミッションする。加熱後エミッションするまで 2 時間程度待ち時間が必要なため、連続して使えるわけではない。おそらく、Ba の拡散は 1000 K では持続せず、より高い温度で供給しておく必要があるのと考えられる。その後、Al 酸化物を混ぜると長期安定化できるという報告があったが、この系ははまだ実用化はされていない。Ba は蒸発しやすい金属であり、電子源の系での吸着エネルギーは不明だが、金属の蒸気圧を見ると、Ba の場合、電子源の動作温度 1000 K では 10 Pa である。一方、金属 Zr の場合、動作温度 1800 K では、 $10^{-5}$  Pa 以下と、6 桁以上異なっている。この事が Ba 系の SE 電子源の安定化を難しくしている可能性がある。

より詳細にエネルギー分布を評価するために、Zr-O/W、Sc-O/W、(Ba, Ca, Sc)-O/W

の三種のエネルギー幅の放射角電流密度依存性を図 3.7 に示す[11][17]。電界が弱くなると電界放出電子成分が減少し、電界放射成分の無い Schottky 電子放出成分のみになるので、ほぼ一定の幅に収束するはずである。そして、それぞれの破線は、半値幅最小の理論値  $2.45 k_B T$  であり、それぞれの動作温度 1800 K、1550 K、1000 K に相当する 0.38、0.33、0.23 eV である。ここでは Sc と Ba 系では実測値が理論値を下回っている事がわかる。真空中で散乱の無い場合はエネルギー保存則のために加速エネルギーを変えても電子線のエネルギー分布は不変である。電子放出源付近や低速で焦点を結ぶと、電子同士が近くにある程度の時間存在するために反発しあい、Coulomb 散乱と呼ばれ、エネルギー分布が広がる。また、SE 電子には常にわずかにトンネル効果で放出する FE 成分が入るのでこれもエネルギー幅の測定値は理論値より広がる事が自然である。さらにエネルギーアナライザーの分解能により、得られるエネルギー幅の実測値は実際よりも広がる。しかし、実測で理論値よりも狭いということは、これまでにない効果が潜んでいるはずである。また、この効果が単色化へのヒントとなる可能性がある。

以上の事から、この理論値よりもエネルギー幅が狭い原因を追究する事が本章の主眼である。誤差の要因としては、温度の測定誤差、あるいはアナライザーの電圧誤差、などが考えられるので、より精密な測定から着手した。

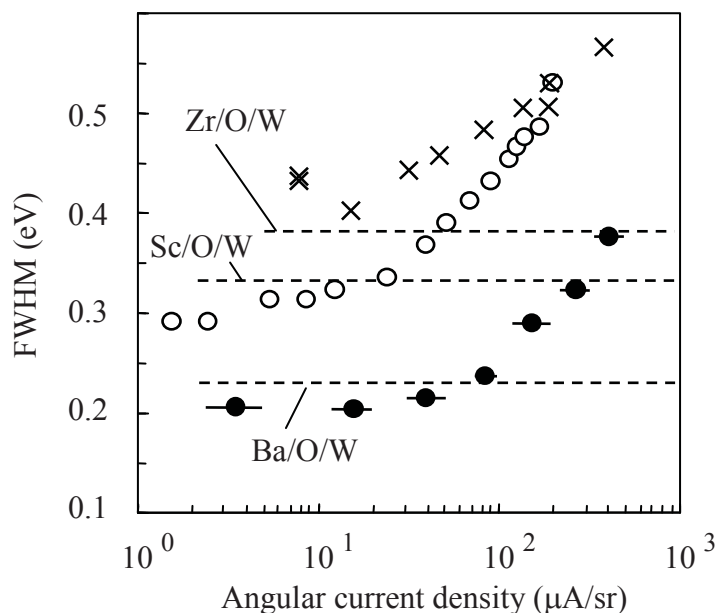


図3.7 エネルギー幅の放射角電流依存性

### 3. 4 エネルギー分布の詳細な測定

前節において、SE 電子源の単色化を目指して低仕事関数の吸着系を形成するとエネルギー幅が狭くなることを実証したが、低い電界で到達する最も狭いエネルギー幅が従来のモデルより狭くなる現象を見出した。本節では、このメカニズムを調べるために、より分解能の高いアナライザーを用いて放出電子のより詳細なエネルギー分布を測定した結果について述べる。

#### 3. 4. 1 高分解能アナライザー

詳細なエネルギー分布評価のために、より高分解能のエネルギーアナライザーを用いた。基本的な実験系は図 3.5 と同じである。アナライザーは米国 LK technologies 社の LK-2000 型、高分解能反射電子エネルギー損失分光装置(HREELS : Hi-resolution electron energy loss spectrometer) のうち電子検出系部分(図 3.8 破線囲み部分)のみを用いた。この分光装置は分子の振動準位が観察できるように高分解能同軸円筒による静電型[18]で、元々の装置は最高分解能 3 meV のものである。本実験では問題としているエネルギー幅が 200~400 meV であり、これを詳細に解析し、かつ検出量も十分得られるように分解能 7 meV の設定で行った。前節までの実験で用いたアナライザー Comstoc AC901 は実用上 0.1eV 程度の分解能であり、1/10 以下のエネルギー分解能で測定することができる。

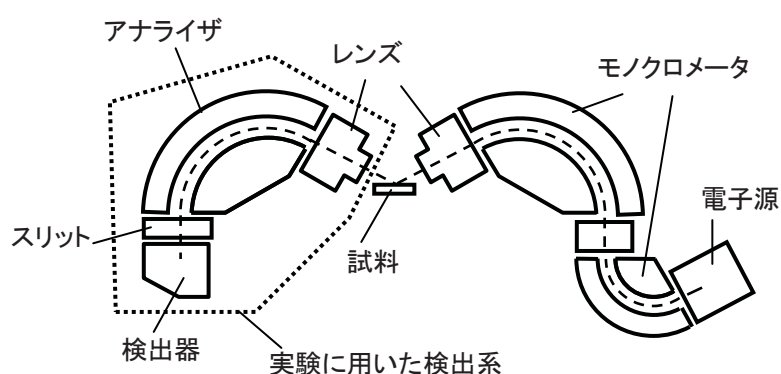


図3. 8 HREELS装置の概略



## 3. 4. 2 エネルギー分布

測定した電子源は、Zr-O/W、Sc-O/W および Ba-O/W であり、引出電極(図 3.5)に印加する  $V_{ex}$  を調節し、放射角電流密度を変えて測定した。引出電圧  $V_{ex}$  を小さくしていったエネルギー分布の形状が変わらなくなるところで取得したエネルギー分布が図 3.9 である。このとき放射角電流密度は数  $\mu A/sr$  以下であり、通常の SEM では使われない領域である。なお、実用的な数十  $\mu A/sr$  の時は、前節の結果と同じであり特別な分布は見られなかった。それぞれの Tip の温度は 1800 K, 1550 K, 1100 K であった。

図 3.9 においてエネルギーの位置が異なるのは、熱電子が真空準位を越えて出てくる際に、表面の仕事関数が異なるためである。相対位置の違いには、仕事関数差の他に、針先端への電界集中による Schottky 効果で仕事関数が下がる分があり、これは印加電圧と先端形状による電界集中の違いにより異なるので正確な比較はできない。

エネルギー分布の半値幅は、Zr-O/W で 0.23 eV、Sc-O/W で 0.24 eV、Ba-O/W で 0.17 eV であった。それぞれの温度での理論値が 0.38, 0.33, 0.23 eV なので、測定した 3 つの系全てにおいて実測が理論値よりも 39-19%程度狭い事がわかった。

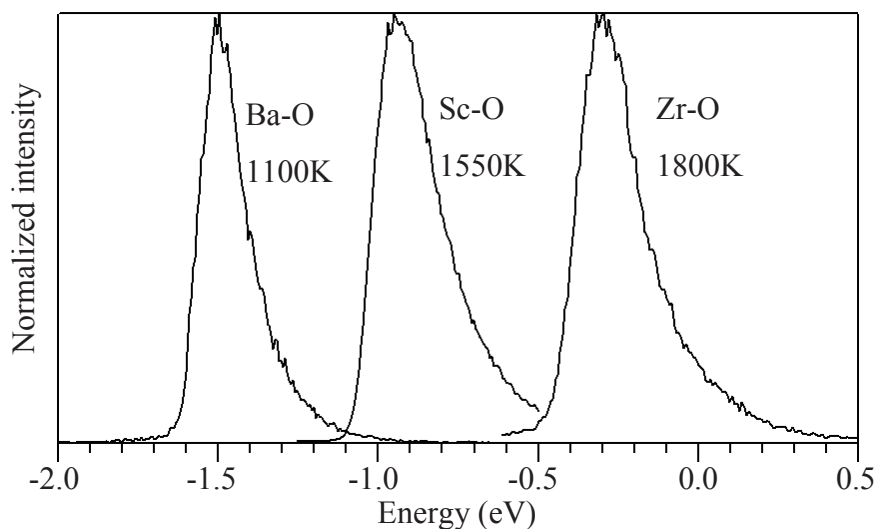


図3. 9 各電子源のエネルギー分布

測定は、放射各電流密度、数  $\mu A/sr$  以下

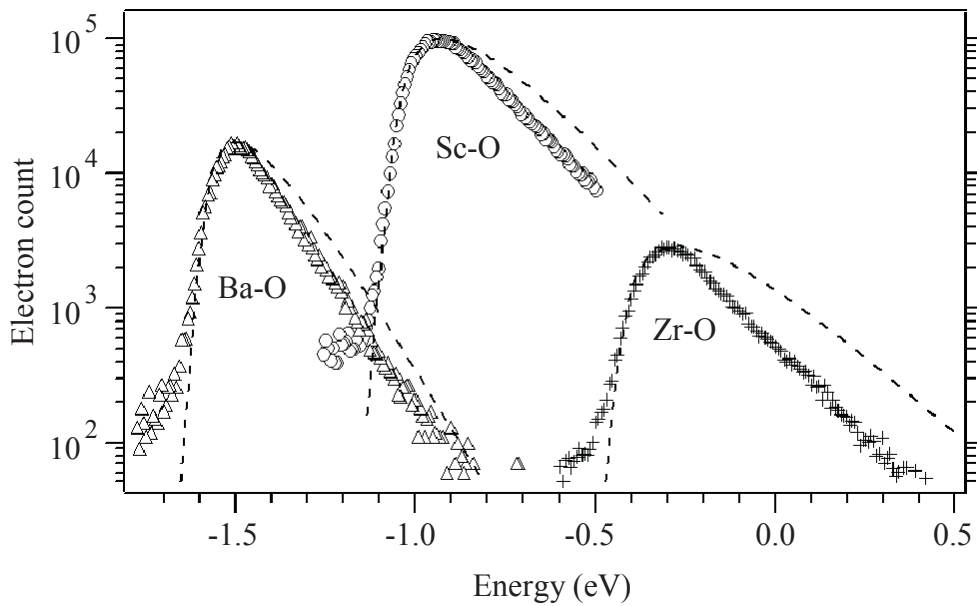


図3.10 エネルギー分布の対数プロット  
破線は、各温度域での理論曲線

これらの分布を対数プロットしたものが図 3.10 である。破線は各温度での理論エネルギー分布(式 3-1)をプロットしたもので、実測値とピーク位置をフィッティングしてある。図 3.10 で顕著なのは、ピークより低エネルギー側はよく一致しているが高エネルギー側があっていないことである。理論曲線は上に凸の曲線を描くのに対して、実測は直線に近い。なお、低エネルギー側のすその部分が理論曲線と外れているのは、電界放出した電子が入ったものあるいは、アナライザー中のゴーストと考えられるが、ピークの 1/100 程度以下と小さいことから、本実験で得られたメインのスペクトルの形状には電界放出は関与していないので、ここでは議論しない。

図 3.11 は、Ba-O/W の立ち上げ時の変化を示す。Ba-O 系は前節にあるように、一度 1500K に短時間加熱してから 1000K 付近に保持すると徐々にエミッションが現れるのでこのときのエネルギー分布を計測したものである。図 3.11a を見ると、時間が経つに連れて、ピークが高く、低エネルギー側にシフトしていく。これは Ba-O 構造が拡散で徐々に増えて行き、仕事関数が低下していくことに対応している。ここで各ピークを規格化して並べると、それぞれの分布の形状は相似形である事がわかる(図 3.11 b)。

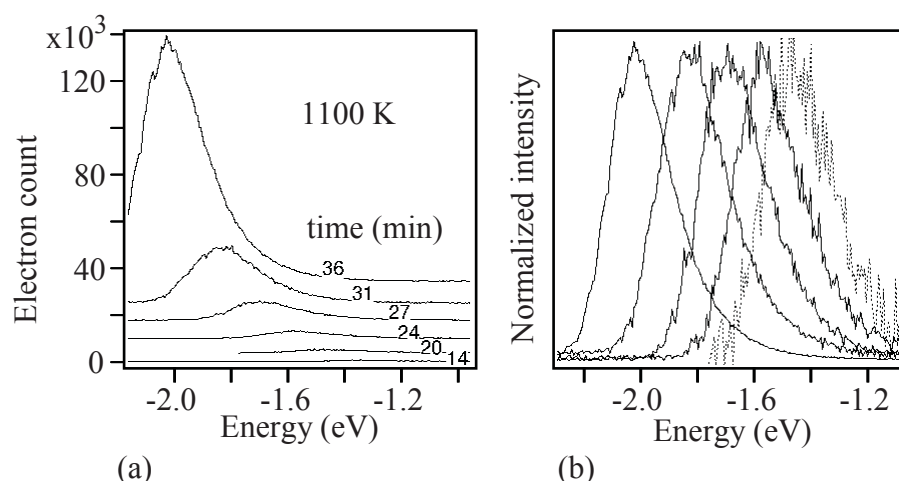


図3. 11 Ba-O/Wでの立ち上げ時の時間変化

エネルギー分布の変化(a)と、各ピークを規格化した分布(b)。Vexは1kVに固定。

### 3. 4. 3 結論

詳細にエネルギー分布を測定した結果以下の事が明らかとなった。

1. Zr-O/W, Sc-O/W, Ba-O/W 全ての系において電界強度が十分小さい領域では理論値より 39-19%エネルギー幅が狭い
2. エネルギー分布は、低エネルギー側は理論曲線に近いが高エネルギー側が異なる。
3. Ba-O/W 立ち上げ時は電流が増えるに連れてピークが低エネルギー側にシフトするがエネルギー分布は相似形である。

ここで得られた、エネルギー分布が高エネルギー側で従来モデルと異なる現象はこれまでに報告が無く、本研究で初めて明らかになった。次節以降で、この現象の理論的検討を取り扱う。

## 3. 5 エネルギー分布の検討

測定で得られた電子のエネルギー分布が従来モデルと異なる理由について本節で検討する。まず従来の自由電子的な取り扱いによるエネルギー分布に関して解説する。

### 3. 5. 1 自由電子モデル

自由電子モデルとは固体中での波動関数を扱う場合に、十分大きな幅  $L$  のポテンシャル井戸内に許される準位を考えたものであり、周期的境界条件により

Schrödinger 方程式の解の形が次式で表される[19]。

$$\psi_k(r) = \exp(ik \cdot r) \quad (3-4)$$

ここで  $k$  は運動量で  $x, y, z$  それぞれの成分を持ち、各々にとびとびの条件が許される。

$$k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots \quad (3-5)$$

この事は、三次元の運動量空間( $k$  空間)の中に一定の密度で状態が配置されることを示している。このときのエネルギー  $E$  は運動量  $k$  の二乗に比例しその分母の係数に電子の質量  $m$  が入るといものが自由電子モデルの特徴である。

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} \quad (3-6)$$

SE 電子の低電界での電子放出は熱電子放射(TE)が主体であり、エネルギー分布  $G$  は熱電子放出電流密度  $J$  をエネルギーで微分して

$$G = \frac{d}{dE} J = \frac{d}{dE} \left( -q \int S(E, W) v(W) D(W) dk_x \right) \quad (3-7)$$

と表される。 $D$  は固体から真空への透過確率、 $k_x$  は  $x$  方向への運動量、 $W$  と  $v(W)$  はエネルギーと速度の  $x$  方向成分である。電子が固体中から真空に出られるかは放出する  $x$  方向の速度が決め手となるためである。これらは次式の関係にある。

$$W = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \quad (3-8)$$

$$v = \frac{\hbar^2 k_x}{m}$$

式 3-7 中の  $S$  は第 2 章でも扱ったが、サプライファンクションと呼ばれ、電子放出する界面に単位面積あたりに供給される電子の数を表している(図 3.13 a)。この  $S$  は電子の状態密度とフェルミ分布  $f$  に依存する。これらの様子を図 3.12 の模式図に表した。電子放出する際には  $x$  方向の運動量が決め手になるが、電子放出後に電子レンズを用いて収束させる場合には電子の持っている全エネルギーが問題となる。すなわち、 $y$  方向  $z$  方向の運動量も考慮し、放出する電子の全エネルギー分布 (TED: Total Energy Distribution) を求める必要がある。

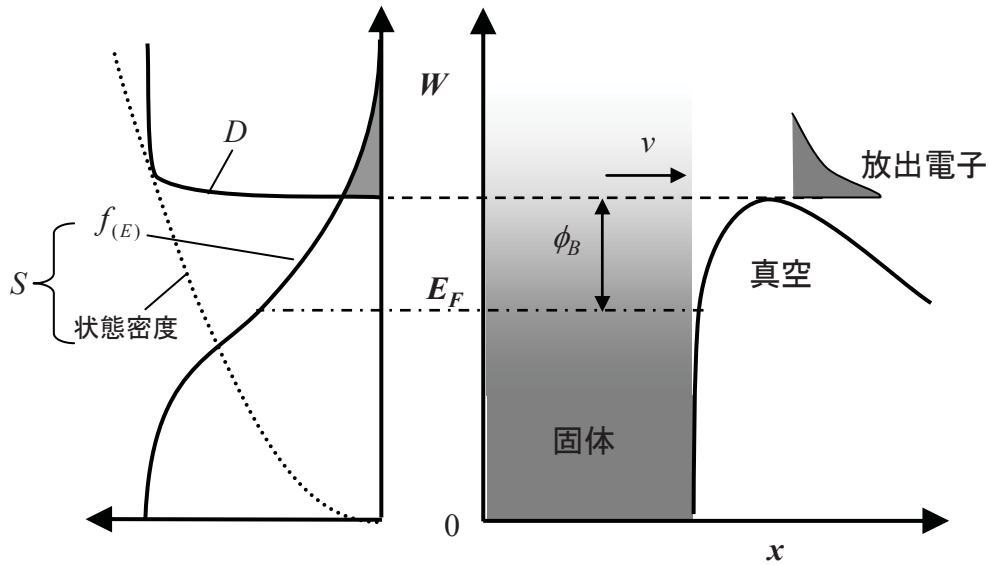


図3.12 SE電子放出のエネルギー分布の模式図

ここでは式が複雑になることを避けるために、便宜上、電界を印加してできた真空の障壁と Fermi 面のエネルギー差を仕事関数  $\phi_B$  として取り扱う。自由電子モデルでは 3 次元の運動量空間において、バンドの底 ( $E = 0$ ) から順に、均一な密度で電子が詰まる。各席を電子が埋める確率は Fermi 分布関数に従うので、低温では Fermi 準位の運動量  $k_F$  を半径とする球の中に詰まった状態であり、温度が高くなるとより高エネルギー側にも分布するようになる (図 3.12 b)。サプライファンクション  $S$  は特定の  $k_x$  を持った電子の数に相当し、 $k_y$ - $k_z$  平面上でフェルミ分布を積分して、

$$S = \frac{2}{(2\pi)^3} \iint f(E) dk_y dk_z \quad (3-9)$$

と表される。これまでの式 3-7, 3-8, 3-9 をまとめると、エネルギー分布の元となる電流  $J$  は次式となる。

$$J = \frac{-2q}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{m} \iiint k_x f(E) D(W) dk_y dk_z dk_x \quad (3-10)$$

ここで、この積分を実行するために極座標系を用いる。各変数を

$$\begin{aligned} k_x &= k \cos \theta \\ k_y &= k \sin \theta \cos \phi \\ k_z &= k \sin \theta \sin \phi \end{aligned} \quad (3-11)$$

とすると、式 3-10 は次式に書き換えられる。

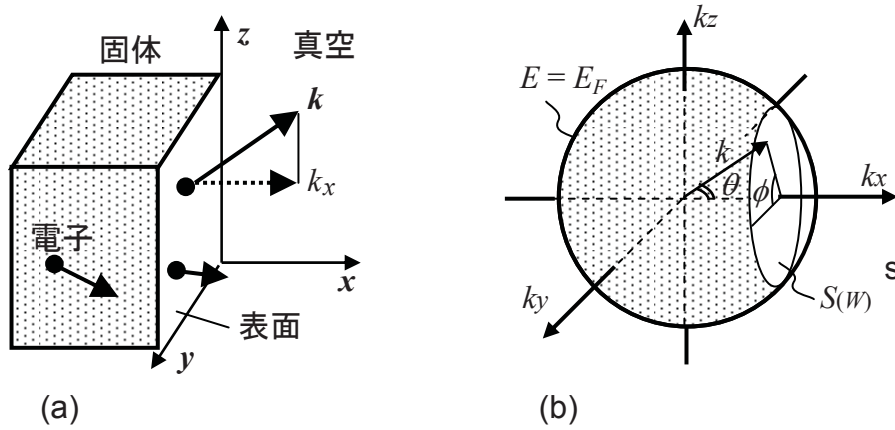


図3.13 サプライファンクションの説明図

実空間(a)および運動量空間でのFermi球との関係(b)

$$J = \frac{-2q}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{m} \iiint k^3 \cdot f(E) \cdot D(W) \cdot |\sin \theta \cos \theta| dk d\theta d\phi \quad (3-12)$$

ここで  $\phi$  を変数に持つ項は無いので、この積分は係数  $2\pi$  に置き換えられる。さらに、透過確率  $D$  は大まかに以下の式で近似すると、

$$D(W) = \begin{cases} 0 & \dots\dots (W \leq E_F + \phi_B) \\ 1 & \dots\dots (W > E_F + \phi_B) \end{cases} \quad (3-13)$$

電子放出する電子の数を図 3.14 にしたがって数えれば良いことになる。一定のエネルギー  $E$  を持つ電子の量は運動量空間中の  $k$  一定の球面の面積に Fermi 分布関数をかかけたもので、球の範囲すなわち、 $\theta$  の積分範囲は最大値  $\theta_R$  とすることで放出する電子のみを数える事ができる。

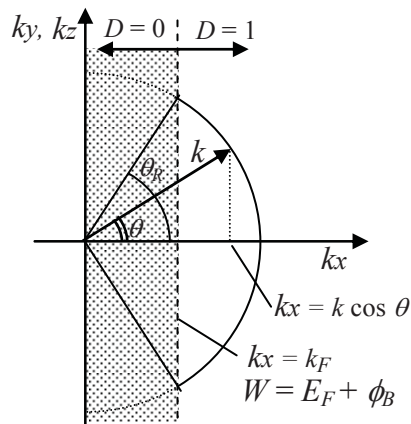


図3.14 運動量空間内での積分範囲

電子放出が許される範囲は  $\pm \theta_R$

この結果次式が得られる。

$$J = \frac{-q}{2\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} \int k^3 \cdot f(E) \cdot (1 - \cos^2 \theta_R) \cdot dk \quad (3-14)$$

ここで、

$$\cos \theta_R = \sqrt{\frac{E_F + \phi_B}{E}} \quad (3-15)$$

である。次に、式 3-11 の  $k$  に関する積分は、式 3-6 および下式を用いて  $E$  で書き換えられる。

$$dE = \frac{\hbar^2 k}{m} dk \quad (3-16)$$

この結果、次式が得られる。

$$J = \frac{-q}{\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \int (E - E_F - \phi_B) f(E) dE \quad (3-17)$$

これを用いてエネルギー分布は次式となる。

$$G = \frac{d}{dE} J = \frac{-1}{\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} (E - E_F - \phi_B) f(E) \quad (3-18)$$

ここで、エネルギーの原点を真空準位の障壁の頂上に取り

$$\varepsilon = E - E_F - \phi_B \quad (3-19)$$

とすればエネルギー分布の形状は

$$G = \frac{-1}{\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \varepsilon \cdot f(\varepsilon) \quad (3-20)$$

が得られる。SE 電子源の動作温度は高温であり、Fermi 分布関数は次式で近似される。

$$f(E) = \exp\left(-\frac{1}{k_B T} (E - E_F)\right) \quad (3-21)$$

この式を式 3-20 に代入すれば、式 3-1 の SE 電子放出の理論式の形状と一致する。

### 3. 5. 2 モデルの検討

測定されたエネルギー分布が自由電子モデルと異なる原因としては、

- i) 表面吸着種による表面準位の影響
- ii) 状態密度のエネルギー分布
- iii) 透過確率が変わる

などが考えられる。以下それぞれに関して考察する。

- i) 表面吸着種による影響

第2章で表面に特定のエネルギー構造を作り積極的にこれを利用する検討を行ってきた。この場合、特定のエネルギー位置に吸着種による状態密度やトンネル確率の違いが現れるはずである。例えば CNT 電子源の電界放出の場合は特有の肩構造が現れる事が報告されている。これらはエネルギーの特定の領域に限定して影響を及ぼすもので、本検討では、Ba-O, Sc-O, Zr-O とそれぞれ仕事関数の異なる条件、すなわち異なるエネルギー位置で同様の現象が起きている。さらに、Ba 系で立ち上がりの際に仕事関数が徐々に低下して低いエネルギー域に変化していても相似形である。このことは特定のエネルギー準位が作用している可能性は極めて低いと考えられる。

- ii) 状態密度

サプライファンクションは状態密度によって変わり、自由電子モデルでは一義的に決まり特別な構造は無いが、実際の系では状態密度は異なる事がよく知られている。これは実在の金属の電子状態は、様々なバンドからなっているためである。一様ではなく例えば途中で分布の増減があれば、高エネルギー側が減少するサプライファンクション領域ができ、放出電子もモデルと異なり高エネルギー側が少なくなる分布となることも考えられる。しかし、i)の議論と同様に、異なるエネルギー位置で同様の現象が起きていることは、状態密度の偏りでは説明できない。逆にピークの高エネルギーでモデルより増加しているところが見えるはずである。

- iii) 透過確率

自由電子モデルでは、真空のポテンシャル障壁の透過確率は運動量に相当する  $k_x$  が障壁を越えるものをカウントしている。同じ運動量  $k_x$  を持っていても横の  $y, z$  方向に大きな運動量をもっている電子が多数あるため、全エネルギー分布においてピークより高エネルギー側では上に凸になっている。ここで、透過確率に別な制限がある場合、例えば、放出面に垂直方向の運動の電子しか許さない場合は、Normal energy distribution (NED) として、エネルギー分布は Fermi 分布関数の低エネルギー側を



切り取った形状となる。この場合、ピークよりも高エネルギー側の分布形状は式 3-21 となり、エネルギー分布の対数を  $E$  に対してプロットすると、次式のように直線となり実験結果と一致する。

$$\log(f(E)) = -\frac{1}{k_B T} (E - E_F) \quad (3-22)$$

このように透過確率を制限する原因があれば、どのエネルギー域でも実験で観測したような現象が起こり得ると考えられる。

### 有効質量近似

SE 電子放出や電界放出はこれまで自由電子モデルでうまく説明されてきた。しかし、半導体や、金属においても精密な取り扱いの場合は自由電子モデルでは不足で、バンド構造を考慮した扱いを行っている。最も簡単なものは有効質量近似であり、図 3.15 に概要を示す。

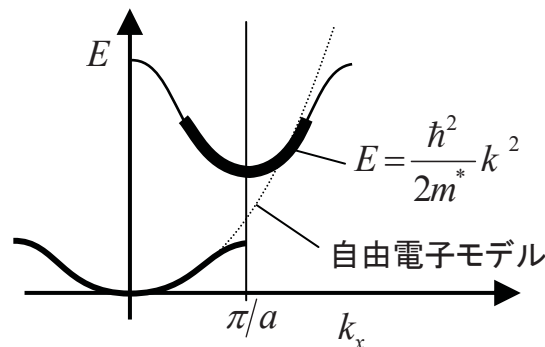


図3.15 有効質量近似の概念図  
太線部分

電子が固体中を運動する場合、格子による Bragg 反射を受ける条件でエネルギーが不連続になり、この部分にエネルギーギャップが現れる。ここですでにエネルギーと  $k$  の二乗の比例関係は無くなる。このギャップより高いエネルギーの、新しくできたバンドの底にいる電子は格子の影響を受けるが、ほとんど自由な電子として振舞うことができるので、新たに質量を有効質量  $m^*$  としてあとは自由電子の式で近似するものである。

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \quad (3-23)$$

半導体の伝導帯では、真空中の電子の数分の 1 から数百分の 1 の有効質量として電

子状態が近似され多用されている。この近似では波動関数を Bloch 関数として

$$\psi(x) = \exp(ikx)u(x) \quad (3-24)$$

のように、格子の周期性を持つ関数  $u(x)$  の係数で与え、この係数のみを新たな波動関数として扱うもので、厳密には固体から真空に放出する際にこの  $u(x)$  項の扱いが必要である。しかし、これは後に界面のどこで有効質量が変わるかという問題に帰結するが、エネルギー分布の定量的な評価には影響を与えない。

電子放出では、表面の仕事関数を下げた GaAs の伝導帯から放出する電子が真空中に出る際に放出角が狭くなる原因の一つとしてこの有効質量が用いられている [20]。これは次節で説明するが、有効質量の異なる領域の界面では波長が変わることで波が屈折するためである。小さい有効質量から真空への放出は角度が狭くなる。一方、大きな有効質量から真空への放出は角度が大きくなるので、光の場合と同様に反射率の角度依存性、特に全反射などの放出の制限となるものが考えられる。

以上のことから、実験で得られた弱い電界領域でのエネルギー分布を説明するモデルとして、真空の障壁を越える際に自由電子モデルには無い制限がある可能性が高いこと。原因としてまず考えられるのは、有効質量の違いによる制限であるために、次節で詳細な検討を行う。

### 3. 5. 3 有効質量の違いによる電子の透過率

電子の波が有効質量の異なる界面を通過するとき、図 3.16 のように現すことができる。ここではポテンシャル変化が無いものとして有効質量の変化のみを扱う。厳密には有効質量も異方性を持っているが、本検討では均一なものとして取り扱う。有効質量  $m_1$  の固体から真空  $m_e$  の界面では波面間隔( $1/k$ )が変わるので、進行方向が変わる。これはエネルギー保存条件で運動量に変化したとも言える。それぞれの運動量  $k_1, k_2$  は次式となる。

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{\sqrt{2m_1E}}{\hbar} \\ k_2 &= \frac{\sqrt{2m_eE}}{\hbar} \end{aligned} \quad (3-25)$$

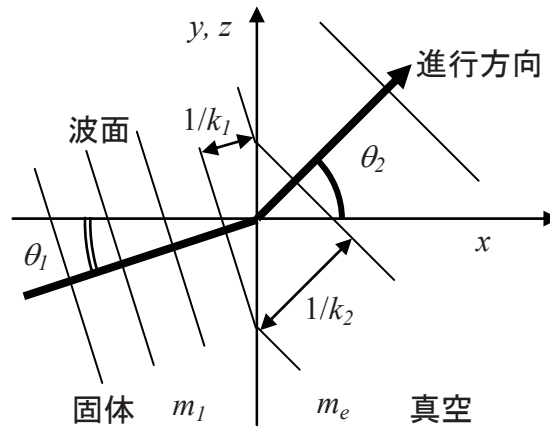


図3. 16 電子波の屈折

界面は $x = 0$

この結果、屈折の式は

$$k_1 \sin \theta_1 = k_2 \sin \theta_2 \quad (3-26)$$

となる。ここで、 $m_1 > m_e$ の場合は全反射となる条件があり、その臨界角は

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \arcsin\left(\sqrt{\frac{m_e}{m_1}}\right) \quad (3-27)$$

である。

この界面での透過率は  $x$  方向の定常状態の波動関数を用いて求められる。固体中で界面に入射する波と反射する波、界面から真空中に抜けてくる波として次のように書ける。

$$\begin{aligned} \psi_{1x} &= A_1 \exp(-ik_{1x} \cdot x) + A_2 \exp(ik_{1x} \cdot x), \\ \psi_{2x} &= \exp(-ik_{2x} \cdot x) \end{aligned} \quad (3-28)$$

ここで、 $x$  方向の運動量は

$$\begin{aligned} k_{1x} &= k_1 \cos \theta_1, \\ k_{2x} &= k_2 \sqrt{1 - \frac{m_1}{m_e} \sin^2 \theta_1} \end{aligned} \quad (3-29)$$

である。境界条件は、界面で波動関数とその傾きが一致することで、

$$\begin{aligned} x = 0 \\ \left\{ \begin{aligned} \psi_{1x} &= \psi_{2x}, \\ \frac{1}{m_1} \frac{d\psi_{1x}}{dx} &= \frac{1}{m_e} \frac{d\psi_{2x}}{dx}. \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (3-30)$$

これを解くことで、透過確率  $TT$  は次式が得られる。

$$TT = \frac{m_1 k_{2x}}{m_e k_{1x}} \frac{1}{|A_1|^2} \tag{3-31}$$

$$= \frac{4\sqrt{m_1/m_e} \sec \theta_1 \sqrt{1 - (m_1/m_e) \sin^2 \theta_1}}{\left(1 + \sqrt{m_1/m_e} \sec \theta_1 \sqrt{1 - (m_1/m_e) \sin^2 \theta_1}\right)^2}$$

この結果をいくつかの  $m_1/m_e$  についてプロットしたものを図 3.17 に示す。光のように透過率の入射角依存性が見られる。透過率  $TT$  は臨界角以上で透過できなくなるほかに  $m_1/m_e$  比が大きくなると光学の Fresnel 反射のように臨界角以内でも低下している。しかし、実際問題として、有効質量が真空中の電子の 10 倍以上という系は、f 電子等があり低温で相転位するような極限られた状態である。SE 電子源の電子供給元は W であり、これは d 電子までしかないので、このような大きな質量ではなく、 $m_1/m_e = 2$  前後のように、臨界角のみで制限を受けるものと予想される。

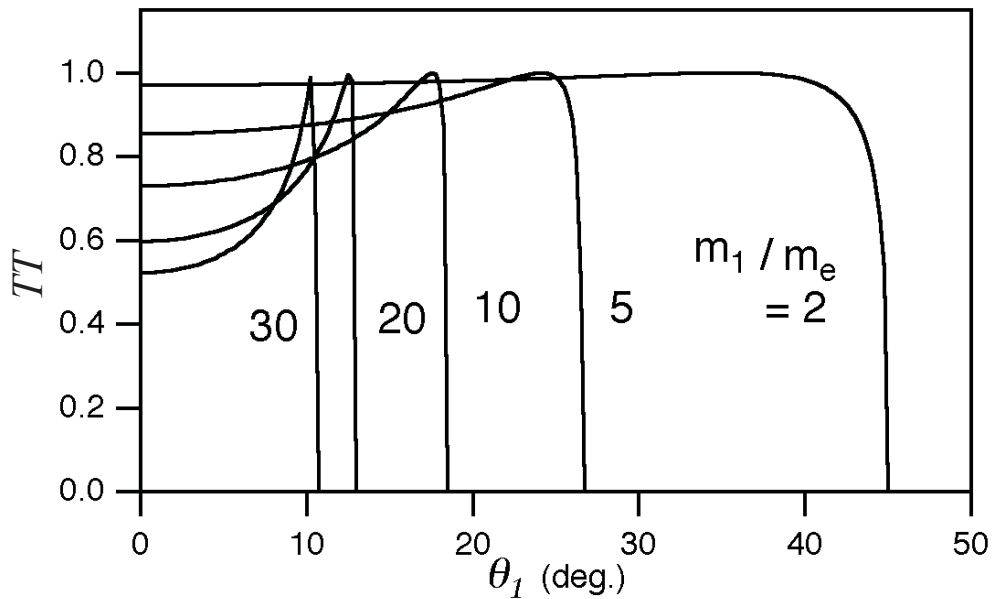


図3. 17 電子波の透過率 $TT$ の入射角 $\theta_1$ 依存性

3. 5. 4 有効質量近似による単純な電子放出モデル

固体からの電子放出時に重い有効質量を考えると、臨界角という新たな角度制限が加わることになる。そこで、初めにこの角度制限を取り入れて、単純なモデルによりエネルギー分布の検討を行う。電子放出モデルを図 3.18 に示す。ここでは固体内のある境界( $x_m$ )で固体内の有効質量  $m_1$ が真空中の電子の質量  $m_e$ に変わるために、反射する電子が現れる。電子放出のためにはここを透過する条件が加わると考える。

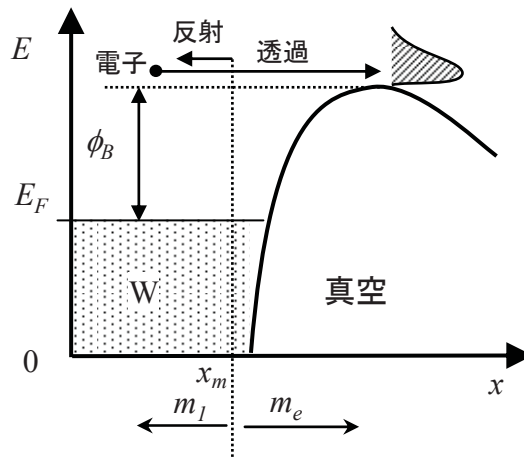


図3. 18 単純な有効質量を適用した電子放出モデル

放出電流の式は有効質量の境界での透過率  $TT$  を入れて、

$$J = -q \int S(E, W) v(W) \cdot TT(\theta) D(W) dk_x \quad (3-32)$$

と表す。ここで  $x < x_m$  での  $x$  方向の運動エネルギー  $W$ 、エネルギー  $E$ 、 $x$  方向の速度  $v$  は

$$\begin{aligned} W &= \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_1}, \\ E &= \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m_1}, \\ v &= \frac{\hbar^2 k_x}{m_1}. \end{aligned} \quad (3-33)$$

サプライファンクションは 3.5.1 節の自由電子モデルと同じ式 3-9 を使い、同様に極座標を用いると、

$$J = -\frac{2q}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{m_1} \iiint k^3 f(E) \cdot TT(\theta) \cdot D(W) |\sin \theta \cos \theta| dk d\theta d\phi. \quad (3-34)$$

ここで、透過確率  $TT$  は前節で議論したように、臨界角以下で通過し、それより大きい場合は反射すると近似する。また真空の障壁の透過確率  $D$  は 3.5.1 節と同様に近似し、以下の条件を設定する。

$$TT(\theta) = \begin{cases} 1 & \dots\dots (\theta \leq \theta_c) \\ 0 & \dots\dots (\theta > \theta_c) \end{cases} \quad (3-35)$$

$$D(W) = \begin{cases} 0 & \dots\dots (W \leq E_F + \phi_B) \\ 1 & \dots\dots (W > E_F + \phi_B) \end{cases}$$

この制限条件は、図 3.19 にあるように、運動量空間中では、ドットの網掛け部分の電子は放出できず、その右側の電子が放出できる事になる。この条件を入れると、電流の式は次式となる。

$$J = -\frac{q}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{m_1} \int k^3 f(E) (1 - \cos^2 \theta_{\max}) dk. \quad (3-36)$$

ここでは、 $\theta$  の積分範囲を場合分けするために  $\theta_{\max}$  と置いた。これは、運動量空間において、積分する範囲が、臨界角制限の場合と真空の障壁の制限の場合によって円弧 A と B に異なってくるためである (図 3.19)。

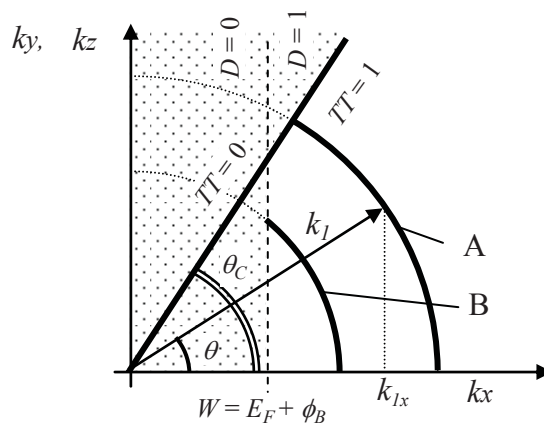


図3. 19 運動量空間内での積分範囲

電子放出が許される範囲は臨界角制限Aと真空制限Bで異なる。

両場合の境界となる運動量  $k_t$  は、

$$k_t = \frac{\sqrt{2m_1(E_F + \phi_B)}}{\hbar \cos \theta_C} \quad (3-37)$$

であり、これを境に各場合に分けて計算を進めると、以下のようになる。

1)  $k \leq k_t$  の場合

円弧 B では積分範囲は真空の障壁までとなるので、

$$\cos \theta_{\max} = \frac{k_t}{k} = \sqrt{\frac{E_F + \phi_B}{E}} \quad (3-38)$$

これより、 $k$  の積分を  $E$  に書き換えて、

$$J = -\frac{q}{2\pi^2} \frac{m_1}{\hbar^2} \int (E - E_F - \phi_B) f(E) dE. \quad (3-39)$$

エネルギー分布は、

$$\frac{d}{dE} J = -\frac{1}{2\pi^2} \frac{m_1}{\hbar^2} (E - E_F - \phi_B) f(E). \quad (3-40)$$

が得られる。

2)  $k > k_t$  の場合

円弧 A では積分範囲は臨界角までとなるので、

$$\theta_{\max} = \theta_C \quad (3-41)$$

$$J = -\frac{q}{2\pi^2} \frac{m_1}{\hbar^2} (1 - \cos^2 \theta_C) \int E \cdot f(E) dE. \quad (3-42)$$

$$\frac{d}{dE} J = -\frac{1}{2\pi^2} \frac{m_e}{\hbar^2} E \cdot f(E). \quad (3-43)$$

となる。

ここで、エネルギー  $E$  は固体のバンドの底が基準だったので、真空準位の障壁を 0 となるように  $\varepsilon$  で書き直し、分布関数として係数を省略すると、

$$G(E) = \begin{cases} m_1 \varepsilon \cdot f(\varepsilon) & \cdots E < E_C \\ m_e (\varepsilon + E_F + \phi_B) \cdot f(\varepsilon) & \cdots E \geq E_C \end{cases} \quad (3-44)$$

$$E_C = \frac{E_F + \phi_B}{\frac{m_1}{m_e} - 1}$$

が得られる。この結果を模式的にプロットしたものが図 3.20 である。 $E_C$  の値は適当にとった。

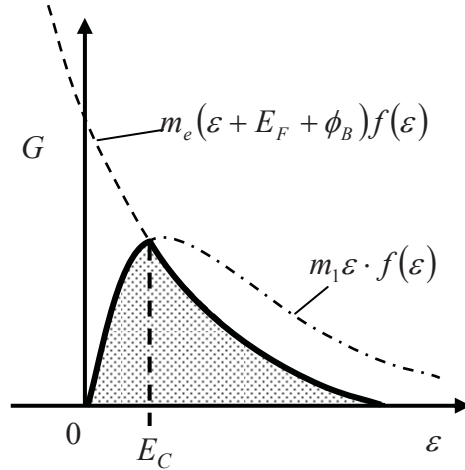


図3. 20 本モデルで得られたエネルギー分布

この結果、エネルギー $E_C$  を境にして低エネルギー側は自由電子モデルと同じ、Fermi 分布関数にエネルギーを掛けた形となることかわかる。また、高エネルギー側は、ほぼ Fermi 分布関数の形状である。ここで、係数となっている項 $(\epsilon + E_F + \phi_B)$ にはエネルギーが変数として入っているが、ここでの  $\epsilon$  の変化は  $0 \sim 0.3$  eV 程度であり、これに比べて  $\phi_B$  は 2 から 1 eV 以上あり、また  $E_F$  も 1 eV のオーダーを持っていると考えられるので、ほぼ定数と考えられる。

### 3. 5. 5 測定値との比較検討

前節で求めた式を用いて、Zr-O/W, Sc-O/W, Ba-O/W の各電子源の実測したスペクトルのフィッティングを行った。結果を図 3.21 に示す。W のフェルミエネルギーは文献中のバンドの値 1.4 eV を用いた[21]。また、仕事関数はそれぞれの代表値を用いたが、エネルギー位置に関しては測定値に合わせた。エネルギー アナライザとの仕事関数や電子軌道条件による誤差、Schottky 効果による真空障壁の低下分を決める事が実験的に難しいためである。

エネルギー分布はフィッティング結果とよく一致している。なお、低エネルギー側のテールは、先の節で説明したように、本モデルには入れていない。



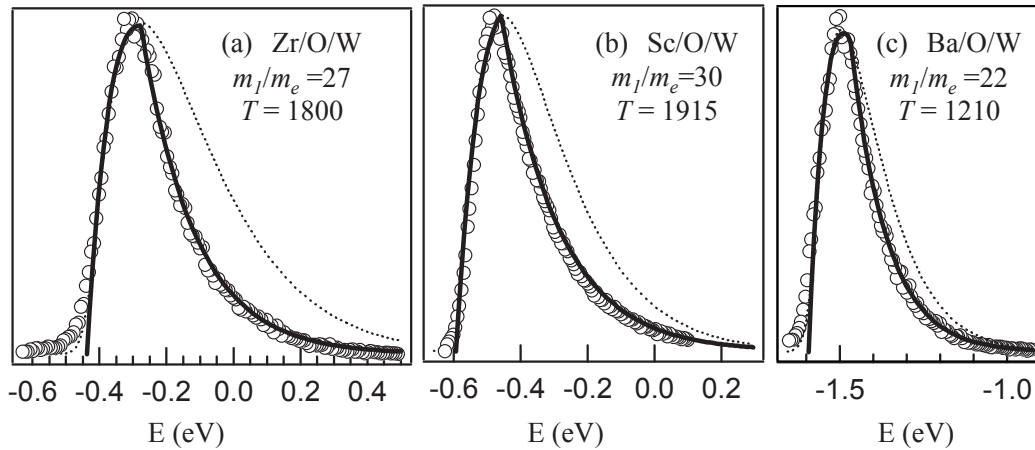


図3. 21 エネルギー分布のフィッティング結果

各図中の $m_1/m_e$ 、温度 $T$ はフィッティングより求めた。

固定した値、 $E_F=1.4\text{eV}$ 、 $\phi_B$  は(1) 2.8eV、(2)2.5eV、(3)1.2eV

有効質量を考慮することで高エネルギー側の放出時の角度制限を入れると、実測を極めて正確に表せる事がわかる。しかし、ここでは極めて単純なモデルのためにいくつかの不都合な結果が得られている。

まず、フィッティングの結果得られた有効質量の値が 22 から 30 と非現実的に大きい事である。このような大きな有効質量は f 電子を持つような系で見出されるのみで、d 電子までしかない W でこの結果は受け入れられない。次の節でより精密なモデルで補正する。

次に、Fermi 分布関数から温度が求められ、Zr-O/W と Ba-O/W の場合、ほぼ狙った温度となっている。しかし、Sc-O/W の結果のみ異なっている。狙った温度は 1500K 付近であるのに対して、1900K 付近という結果になっている。電子源は W の針の色温度を放射温度計で測定し、所望の温度に設定しているので、この温度差があれば気づくはずである。可能性としては、a) 放出電流密度が大きくなると電気抵抗により放出部分で温度上昇する、b) トンネル効果で低エネルギーの電子が放出すると、固体内に正孔が生まれこれと電子の再結合により熱を発生する(Nottingham 効果)、などが考えられるが、エネルギー分布を見ても、低エネルギー側の電界放出成分は極わずかであり、放出電流も絞っており、これらの効果があるとは考えられない。この現象は Sc-O/W 系における特別なメカニズムが絡んでいる可能性がある。

3. 5. 6 電子放出のより精密なモデルの検討

前節では、簡単なモデルを立て、角度制限を導入することで実測のエネルギー分布をよく説明できることがわかったが、この角度制限の考え方が単純であり、有効質量の値を大きくしなければならなかった。ここでより精密に検討を行う。

固体中は格子による周期ポテンシャルや表面吸着種によるポテンシャルがあるが、自由電子モデルではこれらを一つのポテンシャル井戸とし、これと真空との間の電子の移動を考えていた。有効質量近似ではこの周期的ポテンシャルによる Bragg 反射を考えるので、有効質量の適用範囲は、真空準位と電子が格子ポテンシャルに拘束される境界の領域とした方がより良いと考えられる。本節では、最表面原子から真空に至るポテンシャルのどこかにその境界を設定してみる。修正した電子放出モデルを図 3.22 に示す。

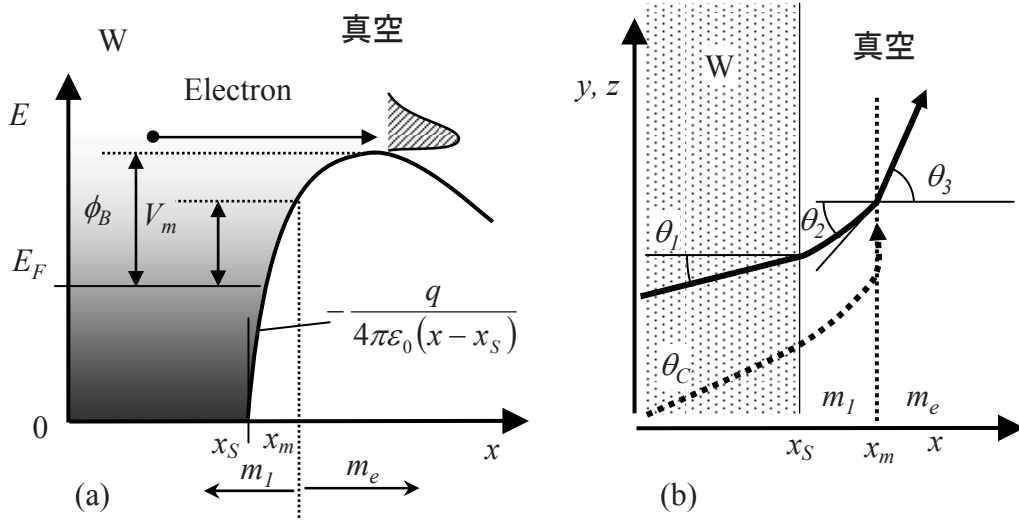


図3. 22 固体から真空への放出モデル

ポテンシャル構造(a)、電子の軌道(b)

表面の位置を  $x_s$  とする、この表面付近の真空側では鏡像によるポテンシャル低下 (Schottky 効果) があり

$$E = E_\infty - \frac{q}{4\pi\epsilon_0(x-x_s)} \quad (3-45)$$

と現される。ここで  $E_\infty$  は表面から十分遠い場所での真空準位である。次に表面近くのある場所 ( $x_m$ ) で固体内の有効質量  $m_l$  が真空中の電子の質量  $m_e$  に変わる境界を考

える。Fermi 面から見たこの真空ポテンシャルを  $V_m$  とする。とすれば、ポテンシャルエネルギーで運動エネルギーが低下するので有効質量の変化の前に入射角度が変わる現象が取り入れられる。

内部の電子が表面に入射する角度を  $\theta_1$ 、有効質量の界面への入射角を  $\theta_2$ 、出射角を  $\theta_3$  とする。それぞれに対応する運動量  $k_1, k_2, k_3$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{\sqrt{2m_1E}}{\hbar}, \\ k_2 &= \frac{\sqrt{2m_1(E - E_F - V_m)}}{\hbar}, \\ k_3 &= \frac{\sqrt{2m_e(E - E_F - V_m)}}{\hbar}. \end{aligned} \quad (3-46)$$

有効質量の境界では式 3-23 と同様に屈折する。

$$k_2 \sin \theta_2 = k_3 \sin \theta_3 \quad (3-47)$$

これに加えて、固体中からポテンシャルの高い場所に来るので  $x$  方向の運動量を失っているために角度が変わる。 $X$  方向の運動量は、

$$\begin{aligned} k_{1x} &= k_1 \cos \theta_1, \\ k_{2x} &= k_2 \cos \theta_2. \end{aligned} \quad (3-48)$$

でありエネルギーにすると、

$$\begin{aligned} W_1 &= \frac{\hbar^2}{2m_1} k_{1x}^2, \\ W_2 &= \frac{\hbar^2}{2m_1} k_{2x}^2 \end{aligned} \quad (3-49)$$

ここで両者のエネルギーは

$$W_2 = W_1 - E_F - V_m \quad (3-50)$$

という関係にある。式 3-46, 3-48, 3-49, 3-50 を連立させて、固体内から境界までの角度の変化は次式となる。

$$\sin \theta_1 = \sqrt{1 - \frac{E_F + V_m}{E}} \sin \theta_2 \quad (3-51)$$

したがって、全体での角度変化は、

$$\sin \theta_1 = \sqrt{1 - \frac{E_F + V_m}{E} \frac{k_3}{k_2}} \sin \theta_3 = \sqrt{1 - \frac{E_F + V_m}{E} \sqrt{\frac{m_e}{m_1}}} \sin \theta_3 \quad (3-52)$$

と記述できる。有効質量による臨界角は、 $\theta_3$ が $90^\circ$ の場合になるので、新たな臨界角

$$\theta_c = \arcsin \left( \sqrt{1 - \frac{E_F + V_m}{E} \sqrt{\frac{m_e}{m_1}}} \right) \quad (3-53)$$

が得られる。これは、単純なモデルで用いた臨界角の式 3-27 の  $m_1$  を次のような換算質量に置き換えたものとして扱うことができる。

$$m_1^* = \frac{m_1}{1 - \frac{E_F + V_m}{E}} \quad (3-54)$$

この結果が  $22 \cdot 30m_e$  となっていたと説明される。ここで、 $m_1$  は  $m_1^*$  の 1/10 程度とすれば、 $V_m$  は

$$V_m = \left( 1 - \frac{m_1}{m_1^*} \right) E - E_F \approx 0.9E - E_F \quad (3-55)$$

となる。この結果は、問題としているエネルギー  $E$  から  $E_F$  を引いた値に近いという事であり、真空準位の障壁の近くまで有効質量近似するという修正をすれば大きく現実を離れない事を示している。

さらに、この結果より、電界強度を上げた場合にこの現象が見られなくなることが説明できる。すなわち、エミッション電流を大きくするために、 $W$  針への印加電圧を上げると、Schottky 効果による真空の障壁が  $V_m$  を下回ってくると、電子は有効質量の違いで屈折しても電界で真空中に引き出されるので、臨界角制限が無くなり、従来の自由電子モデルのエネルギー分布となる。

### 3. 5. 7 結論

本節においては、実験で得られたエネルギー分布がこれまで文献で扱われてきた形状と異なり、また狭くなっていることから、その理論的解釈を試みた。従来の自由電子近似から、バンド構造を取り入れた有効質量近似を検討した。このために、以下の結果が導かれた。

- ・波動方程式から有効質量が変化する境界では、電子の波長が変ることから、光と同様の屈折がある。

- 固体中の有効質量が真空中の自由電子より重い系では、臨界角による放出制限が現れる。
- 固体の中に有効質量の変わる界面を仮定し、放出角制限を入れて電子放出のエネルギー分布を求めると、低エネルギー側は、従来の自由電子近似と同じだが、高エネルギー側の分布が変わる。
- 導かれた式で、実測のエネルギー分布を良くフィッティングできること、フィッティング結果の温度は  $\text{Zr-O/W}$  と  $\text{Ba-O/W}$  の場合には設定温度と良く一致している。ただし、フィッティング結果の有効質量は  $22 \sim 30$  と  $\text{W}$  の持っている  $d$  電子からは桁違いに大きくなった。
- モデルを修正し、有効質量の変化が固体中から真空の障壁ポテンシャルの間で起きると仮定した。その結果、真空の障壁近くで有効質量の変化がおきるとすると有効質量は 10 倍以内と現実的な値となる事がわかった。この結果は、強い電界では臨界角による制限が現れず、エネルギー分布は従来の自由電子モデルの形状となることも説明できる。

### 3. 6 結言

本章では、エネルギー幅の狭い SE 電子源の試みとして、表面を低仕事関数化して動作温度を下げる研究を紹介した。そして、実用的な輝度よりも放出電流を小さくしていくとエネルギー分布が従来の自由電子モデルのものと異なることを見出した。有効質量近似を用い、真空中への放出の前に重い有効質量から真空中の電子の質量に変わる際に屈折し、高エネルギー域で放出角度が制限されるというモデルを導入すると、実験結果をよく説明すること。その際の実効質量が適用される領域は固体表面より真空側に伸びているとするとうまく説明できることがわかった。表面準位や表面原子などの問題を扱わずに単純な界面として説明できたことは、第2章の  $\text{GaAs}$  電子源とは大きな違いである。この原因としては、下地が金属のため表面準位があっても大量の自由電子で覆われているので効果が見えないこと、 $\text{Zr-O-W}$ 、 $\text{Sc-O-W}$ 、 $\text{Ba-O-W}$  構造はダイポールモーメントを大きくして表面での電子のしみだしを極力抑える働きをしているので表面に特異な効果が見えなくなっているなどの点が考えられる。

SE 電子源は極めて安定でノイズも少ないので SEM、TEM、STEM に多用されるようになってきているが、材料としては Swanson らの提案の  $\text{Zr-O/W}$  以外は使われていない。本章で紹介したものは動作が低温になるにつれて安定性が悪くなり、実用には至っていない。現行の SE 電子源は、 $\text{Zr}$  と  $\text{W}$  と  $\text{O}$  という 3 種の元素が作る特異

な現象のようであり、W という金属をベースに動作を低温化することは難しいように思われる。今後、例えば高融点で導電性があるものとしては、GaN のようなワイドギャップ材料、セラミックス単結晶などの超格子技術が進めば、こちらの方面で、電子放出材料として表面ポテンシャルを下げる表面ダイポールを持ち、かつガス吸着やイオン衝撃に強い電子源が現れてくることを期待したい。

一方で、本章で明らかになったように、放出角度制限が加わると、エネルギー分布の式が変わる。この究極の形状は、表面に垂直に入射する電子のみを放出することであり、この場合、半値幅は  $k_B T$  となり、同じ温度でも SE 電子源の  $1/2.45$  の大幅な単色化が可能である。この候補としては、例えば、f 電子を含むような材料で極めて重い電子の系、超伝導のように状態密度が大きい事も等価である。あるいは固体内の電子の運動量が偏っている系などで Schottky 電子放出するものがあれば可能性があるものと考えられるが、現状で候補材料に関する知見は無い。

### 第3章の参考文献

- [1] T. Hibi and K. Ishikawa, "Study of Point Cathode by Using Müller's Type Microscope", J. Electronmicroscopy, **9** (1960) 81.
- [2] K. Kuroda, S. Hosoki and T. Komoda, "Tip Aspect Dependence in Angular Confinement of Electron Emission from Ti/W<001> Field Emitter", J Electron Microsc. **36(4)** (1987) 151.
- [3] R. D. Young, "Theoretical Total-Energy Distribution of Field-Emitted Electrons", Phys. Rev. **113** (1959) 110.
- [4] L. W. Swanson and N. A. Martin, "Field electron cathode stability studies: Zirconium/tungsten thermal-field cathode", J. Appl. Phys. **46** (1975) 2029.
- [5] M. J. Fransen, J. S. Faber, Th. L. van Rooy, P. C. Tiemeijer and P. Kruit, "Experimental evaluation of the extended Schottky model for ZrO/W electron emission", J. Vac. Sci. Technol. **B 16** (1998) 2063
- [6] N. D. Lang and W. Kohn, "Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy", Phys. Rev. B **1** (1970) 4555.
- [7] N. D. Lang and W. Kohn, "Theory of Metal Surfaces: Work Function", Phys. Rev. B **3** (1971) 1215.

- [8] J. Hölzl and F. K. Schulte, *Solid Surface Physics*, J. Hölzl, F. K. Schulte and H. Wanger, Springer (1979), Chapter 1 Work Function of Metals.
- [9] 山本, “真空ナノエレクトロニクスの基礎” (2006) 独立行政法人 日本学術振興会 真空ナノエレクトロニクス第 158 委員会.
- [10] C. J. Fall, N. Binggeli and A. Baldereschi, “Theoretical maps of work-function anisotropies”, *Phys. Rev. B* 65 (2001) 045401.
- [11] H. Nishiyama, T. Ohshima and H. Shinada, “Tungsten Schottky emitters with reservoirs of metal oxide or nitride”, *Appl. Surf. Sci.* **146** (1999) 382.
- [12] D. Norman, R. A. Tuck, H. B. Skinner, P. J. Wadsworth, T. M. Gardiner, I. W. Owen, C. H. Richardson, and G. Thornton "Surface Structure of Thermionic-Emission Cathodes", *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 519.
- [13] S.C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue, R. Shimizu, “Auger electron spectroscopy study of the Zr-O/W(100) system at high temperature” *Surf. Sci.*, **365** (1996) 429.
- [14] T. Kawano, Y. Takai and R. Shimizu, "Characterization of Sc-O/W(100) Surface as Schottky Emitter: Work Function Change for Activation Processing", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 577.
- [15] S. Iida, Y. Nakanishi, T. Nagatomi and Y. Takai, "Surface Structure of Sc-O/W(100) System used as Schottky Emitter at High Temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 6352.
- [16] Y. Nakanishi, T. Nagatomi and Y. Takai, "Phase transition on the surface of Sc-O/W(100) Schottky emitter", *Surf. Sci.* 595 (2005) 97.
- [17] 西山, 大嶋 第 46 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 29p-YC-2, p798 (1999) 東京理科大学.
- [18] H. Froitzheim, *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, ed. by H. Ibach, Springer, (1977), Chapter 6 Electron Energy Loss Spectroscopy.
- [19] 例えば、キッテル 固体物理学入門 第5版 丸善 (1978) 第6章自由電子フェルミ気体
- [20] R. L. Bell, *Negative electron affinity devices*, Clarendon Press, Oxford (1973).
- [21] N. E. Christensen and B. Feuerbacher, “Volume and Surface Photoemission from Tungsten. I. Calculation of Band Structure and Emission Spectra”, *Phys. Rev. B* **10** (1974) 2349.





## 第4章 光励起電子源

## 4. 1 緒 言

単色化の研究としてこれまで電界放出、および、Schottky 電子放出の電子源の検討結果を第2章と第3章で述べてきた。これらは、電子放出する先端が針状にとがっており、ここに電界集中することで輝度の高い電子源となっているものであった。それぞれに、表面のポテンシャル構造を所望のものにする事で単色化を狙ったが、化学的な構造安定性が十分でなく実現が難しい系であったといえる。本章では単色電子放出として、半導体という物性値を制御しやすい材料を母材とし、かつ平面状の光源で比較的弱い電界で動作するといった、これまでとは異なる、光励起方式の電子源検討について述べる。なお、原理などの物理に関しては次の節で詳細に解説する。

ここで検討した光励起方式の電子源の例を図4.1に示す。半導体としてp型のGaAs基板を用い、この表面の仕事関数を下げるためにCsとOを吸着させ、ここに励起光を照射すると電子が放出される。対向するアノードとの間に電圧をかけると電子線として取り出すことができる。この励起光のエネルギーはGaAsのバンド間遷移の1.4 eV程度以上あれば良く、通常の光電子放出とは異なる、負の電子親和力(NEA: Negative Electron Affinity)を用いる。この電子源の特徴としては、入射した光に対し出てくる電子の量子効率が高く10%程度にも達する。このため工業的には、可視から近赤外域の微弱光の検出に応用され、代表的なものとしては米国では軍用の暗視スコープ、日本では光電子増倍管に使われている。

このNEA方式は、トンネル効果やSchottky電子放出と異なり、0.1 eV以下という単色化が可能であるといわれている。問題は、電子放出する領域は、半導体結晶に光を入射した

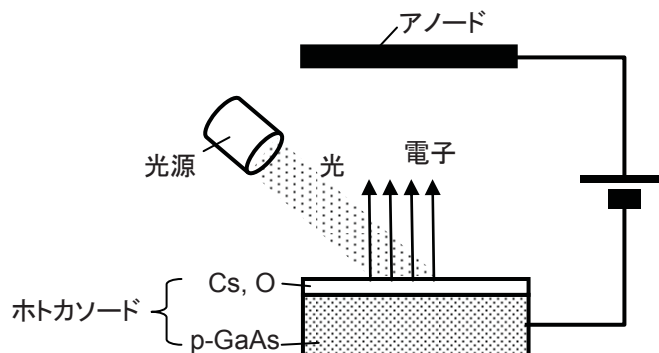


図4.1 NEAホトカソードの例

部分となるため、電子の発生源、電子光学的に言えば電子ビームの光源が大きい事である。CFE や SE 電子源の場合、針状の電子源内部の点から放出しているように見え、その仮想光源サイズは 3nm や 50nm と非常に小さい。一方、光で作る場合、小さい点に収束させることが有効となるが、いかに小さい点にしても回折限界があり、また、カソード内部で励起された電子の拡散による広がりもあり、光源は 1 μ m 程度が下限と考えられている。しかし、NEA 電子源には通常の電子源には無い効果が報告されている。それは、真空中に電子放出するときに狭い角度範囲(±4 から 10° )に集中するという現象である。この特性のために、輝度が SE 電子源並に高いという予想もある[18]。

次に上記の内容を詳細に解説する。電子源から出る電子ビームを SEM に応用する場合には、光源の輝度が高いことが重要であり、これは、なるべく小さい点から狭い立体角に多くの電流量が放出する事に相当する。この輝度  $\beta$  は、次式で表される。

$$\beta = \frac{I_p}{\Omega S} = \frac{I_p}{\pi^2 \alpha_s^2 (d_s / 2)^2} \quad (4-1)$$

ここで、 $\Omega$  は放出する立体角、 $S$  は光源の面積、 $I_p$  はプローブ電流、 $\alpha_s$  は光源から放出するときの開き角、 $d_s$  は光源径である。現行の W 針を用いた電子源は  $d_s$  が仮想光源として極めて小さい事が特徴で、CFE 電子源で 3 nm、SE 電子源で 50 nm 程度である。これに対し光励起方式の場合、電子の光源は励起光を照射する領域であり、これは小さくしても光の波長で制限があり 1 μ m 程度なので、光源面積  $S$  にして 10 万倍から 400 倍の開きがある。一方で、放射角電流密度は従来電子源の実用領域が 10-100 μ A/sr 程度に対して、NEA 電子源で放射角が狭くなり、例えば、40 mA/sr 出すことができれば SE 電子源と対等の輝度が得られ、さらに 1 A/sr の場合は CFE 電子源と同等となる。CFE や SE 電子源においてこのような大きな放射角電流密度を得るためには、印加電圧を大きくする必要があり、トンネル効果により低エネルギーの電子放出も増加してエネルギー幅が広がってしまう。さらに、対向する引出電極からのガス放出が増えて動作が不安定になる、異常放電で壊れるなどの問題があるので実用的ではない。これに比べて NEA 方式では励起光の強度を上げることで大電流化が期待される。実際には母材となる GaAs の物性による非線形効果や熱の問題などがあるので、どこまで電流を増やせるか実験で確かめる必要がある。

なお、面積が広くとも、横方向の運動量分布が 0、すなわち全ての電子の向きがそろっているような電子源が得られたと仮定すると、計算上放射角は 0 になるので輝度は無限大となる。その場合、光源サイズは大きくとも高分解能が得られるように思えるが、実際の系では必ず電子レンズを用いて収束させ、このときの収差は軸から離れるほど大きくなるので、焦点がぼけてしまう。このため光源はレンズの大きさに比べて十分小さい必要がある。電子放出源

を小さくするために、光のサイズを波長より小さくすることは可能で、例えば小さい穴からしみだすエバネセント光を使うことも考えられるが、励起された電子がカソード内部で拡散する距離がこの程度のオーダーあるので現状では小さい光源は望めない。また、電子源材料のGaAsを加工して、小さい円盤や針状にするというアイデアもあるが、第2章においてGaAs針作成の再現性や表面処理や溶損など、小さく加工することによる課題がある事がわかったので、今回は検討しなかった。

なお、ここでは輝度を従来の電子源と比較したが、低加速SEMに限って言えば、エネルギー幅0.1 eVが得られれば、色収差を大幅に低減できるので、より少ないプローブ電流でクリアなSEM像が得られる可能性があり、必ずしも輝度で勝る必要はないが、これらに近い値が得られるならば、十分実用になると予想される。

NEA ホトカソードを使うと、輝度が通常のフィラメント式の熱電子源よりも高く、エネルギー分布が狭く、かつ、光のパルス化で容易にパルス電子線が得られるので時間分解などの興味ある機能が期待される。1980年代にこの電子源をSEMやパルス化してストロボSEM等への応用を試みた例がある[5][7]。特にCornell大においては図4.2に示すように、ガラス版上に貼り付けたGaAs膜のガラス側から励起光を収束さ

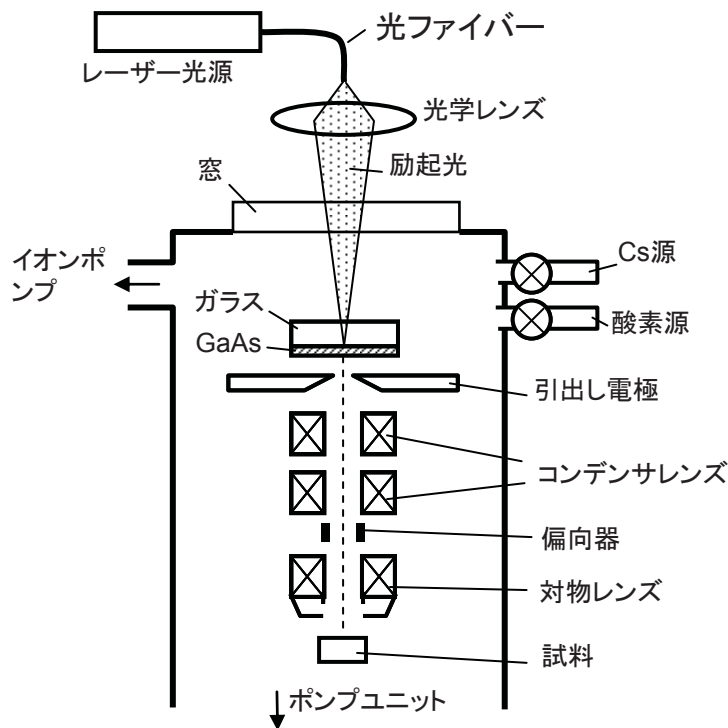


図4.2 NEAホトカソードのSEM応用例

せて照射し、反対側から電子を放出させるという透過型のホトカソードを用い、その下に SEM の光学系を配置して SEM 像が得られることが報告されている[5]。なお、このときの分解能は十分でなく、論文の画像から見るにせいぜい数 $\mu\text{m}$ であった。原因としては、励起光の収束が不十分なこと、NEA 表面が最適化されていないなどの理由で電子源の光源が大きくなってしまったものと考えられる。この現象が表面に極めて敏感なため、超高真空雰囲気中で GaAs の清浄表面を形成し、そこに Cs と O を吸着させる工程が必要であり、電子銃中でこのような表面調整をする必要があると考えられる。この研究の後も、寿命やエネルギー分布等に関して様々な検討がされてきた。長時間利用可能となったのは最近であり、水や空気などのガス吸着や Cs の蒸発が劣化の原因であると分かってきたために、超高真空技術を用いて残留ガス低減や Cs 補給などにより長時間使える電子源装置が開発されてきた[15][16]。したがって、NEA ホトカソードを SEM に応用するには、装置内を超高真空化し、表面清浄化や Cs-O 吸着手段を電子銃内に内蔵する事が必要である。

本章での検討は、NEA ホトカソードの単色性を実験で確認することから始めた。材料として入手可能な GaAs と Si の NEA ホトカソードからのエネルギー分布を測定・評価した。次に、この結果から、GaAs を選択し、透過型のホトカソードを用いて、なるべく小さい点から電子を放出する、ポイントソース化の検討を行った。この知見を元に、表面清浄化、Cs, O 供給、励起光収束機能を持った電子銃を試作し、SEM に搭載して SEM 像を得た。このときの問題点から、表面クリーニング方法を再検討し、改良を行い、最後に輝度の詳細な検討を行った。

## 4. 2 NEA 電子源の原理

### 4. 2. 1 電子親和力

電子親和力とは真空準位から表面に電子を 1 個与えたときに放出されるエネルギーであり、分子や原子の場合は空席になっている電子の準位のうち最も低い準位と真空準位とのエネルギー差に相当し(図 4.3a)、負イオンになり易さの尺度として用いられる。より多くの元素が集まって固体となると、バンドとの関係で決まり、通常金属では仕事関数に該当する(図 4.3b)。半導体のように連続的なエネルギーが許されていない場合で、たとえば、水素終端されたダイヤモンド(111)面のようにエネルギーギャップが大きく、伝導帯のエネルギー準位が真空準位よりも高い物質では、真空中から伝導帯に電子を持ってくる場合、何らかのエネルギーを吸収する必要がある(図 4.3c)、このような系が負の電子親和力(NEA: Negative Electron Affinity)と呼ばれている。

本章で扱う電子源は、p 型の GaAs のような半導体表面に Cs と O を吸着させて仕事関数

を低下し、バンド間遷移に必要な程度のエネルギーの近赤外から可視光を照射して用いる。このCsとOが仕事関数を低下させるメカニズムの詳細な部分、たとえば界面での原子の配列などは十分解明されていない。図4.4はそのモデルの一つでCs酸化物の層がn型の半導体でその伝導帯の仕事関数は小さく、GaAsとの接合はヘテロp-n接合になっているものである[1][4]。表面付近ではGaAsのバンドが曲がっており、内部で価電子帯から伝導帯に励起された電子は、伝導帯の底に1p秒程度滞在し、いずれ価電子帯の正孔と再結合するが、その間1μm程度の距離を拡散し、そのうちの一部分が表面のバンドの曲がりによって到達すると、電界により加速されて真空準位に飛び出てくる。

表面の電子親和力は正の値だが、バンドが曲がっているために、内部の伝導帯が真空準位よりも高くなっているものであり、ダイヤモンドの場合と区別して、Effective negative electron affinityとも呼ばれる。本論文では便宜上、NEAと表記する。

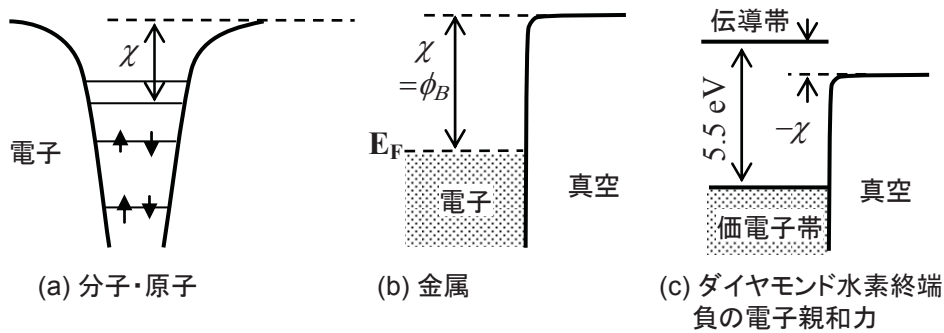


図4.3 各物質における電子親和力χ  
ポテンシャルモデル

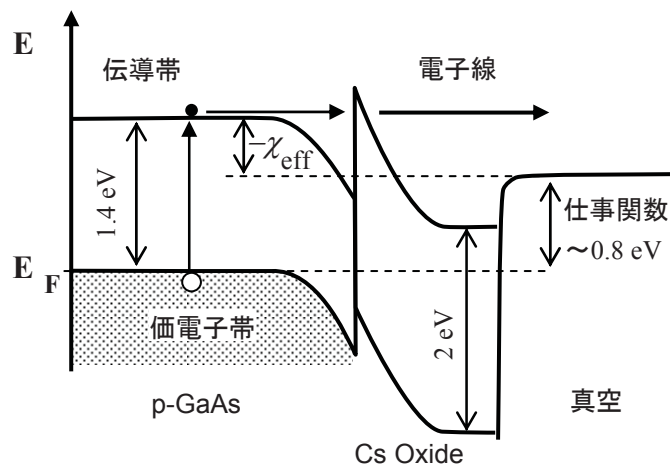


図4.4 GaAsのNEA構造の一モデル

なお、通常電子放出を扱う場合は、GaAs の曲がったバンドと真空準位のみ取り扱うことで十分現象を説明できるので次の節以降は、簡単なモデルで取り扱う。

この NEA 効果は、最初 1960 年代に GaAs の劈開面に Cs の単原子層を形成した系で見出された[2]。また、p 型の GaP を用い、内部の p-n 接合から電子注入して冷陰極として電子源となることも確認されている[3]。その後、GaAs/AlGaAs のようなヘテロ構造を用いて、電子取り出し効率を改善し、光-電子変換の量子効率を高めて、微弱光の検出器に用いられている[10]。また Si においても同様の NEA 電子放出効果が報告されている[12][13]。また、冷陰極としての検討も進められ、電子管内の電子ビーム源の検討もされている。

#### 4. 2. 2 単色性

物質に、その仕事関数より大きなエネルギーの光を入射すると、内部の電子が励起され、真空中に放出されることは、光電効果として知られている。光のエネルギーにより励起された電子のうち、真空準位を越えるものが放出される。通常、ホトカソードと呼ばれるものは、図 4.5 a のように金属に紫外光を入射して内部の電子を励起し、内部をホット・エレクトロンになって運動する電子の一部が表面に到達し真空中に放出されるものである。この場合、励起された電子はフォノン散乱によりフェムト秒のオーダーでエネルギーを失っていくので、放出する電子は少なく、また、エネルギー分布が広がっているという問題がある。エネルギー分布を狭くするには仕事関数ぎりぎりのエネルギーの光で励起すれば良いが、その場合少しでもエネルギーを失うと電子放出できないので収率はさらに低くなる。電子ビーム実験で十分な放出電流を得たい場合には高強度の紫外光が必要であり、これを SEM の光源に応用

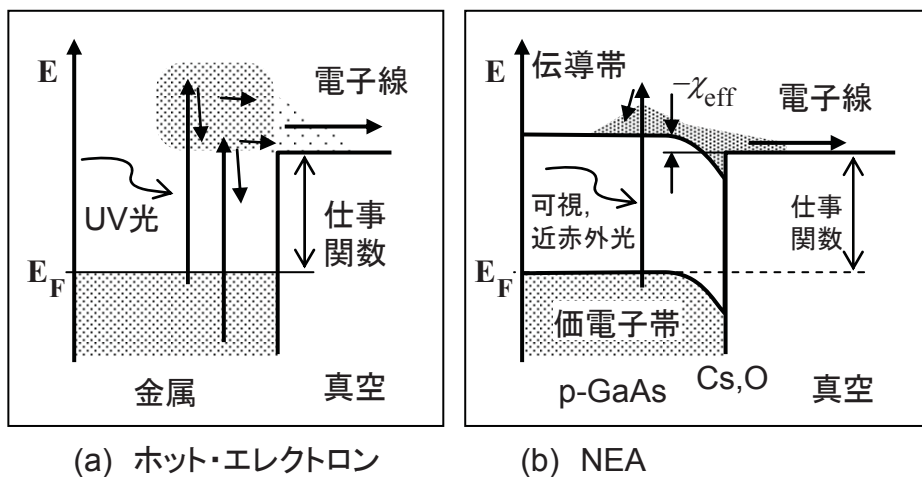


図4.5 光励起電子源の方式の比較

ポテンシャルモデル

シストロボのように瞬間的な現象を計測するアイデアがある[7]。最近のレーザー技術の進歩できわめて短い時間(<1ps)にパルスを圧縮して大強度の振幅の光ができるようになったが[5][6]、光が強すぎると基になる材料がいくら高融点の金属を使っても蒸発してしまうので、電子源の輝度としては限界があり SEM の電子銃としては実用的ではない。このようなパルス電子源は輝度が低くとも十分観察できる系では有用で、例えば回折パターンの時間分解観察に使われている[6]。

一方、NEA ホトカソードの場合、バンドギャップ以上のエネルギーの光を入射すると、価電子帯から伝導帯内に電子が励起されるが、電子は散乱によりフェムト秒のオーダーでエネルギーを失い、伝導帯の底に 1p 秒のオーダー存在しここから真空中に放出される(図 4.5 b)。この伝導帯の底に停留する電子は、エネルギーの広がり小さく、これが放出源になっていること、及び、放出現象が低温での熱電子放出に近いものである事が電子線の単色性の理由となっており、0.1eV 以下という報告もある。ちなみに熱電子放出の半値幅 (2.45 k<sub>B</sub>T) を室温(300 K)で実現できれば 63 meV である。これまでに単色性が報告された主な例を、以下に示す。

表 4. 1

年代	報告者	エネルギー幅	種類・測定方法
1989	C. A. Sanford 他[14]	200 meV	TED (CMA)
1991	J. X. Zhou 他[16]	150 meV	TED (90° 球面)
1992	A. V. Aleksandrov 他[17]	54 meV(100K)	NED (Retarding)
1995	A. W. Baum 他[19]	50 meV	NED (Retarding)

これら文献からは、少なくとも実測で 0.2eV 以下であり、さらには 0.1eV 以下というこれまでにない単色ビームが期待される。ここで、TED は全エネルギー分布 (Total Energy Distribution) であり CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) や球面のエネルギーアナライザで測定された比較的精度の高いものと考えられる。下の 2 件は電子線が当たる電極に印加する電圧を大きくして行き、電子線を追い返すときの電流変化からエネルギー分布を求める方式で、精度は低く、またエネルギー分布のうち進行方向のみ、電子源からすると表面に垂直方向成分のエネルギー分布 (NED: Normal Energy Distribution) になっているものと考えられる。SEM に応用する場合はレンズで電子線を収束するので、TED が重要である。

### 4. 2. 3 電子の放出角

緒言で紹介したがこの NEA ホトカソードの特徴の一つが、放出角が狭いことである。GaAs 基板上に Cs 単原子膜とさらにその上に Cs<sub>2</sub>O 単分子膜を付けた系では、放出角度の半値幅を見ると、開き半角にして室温で 4° 以内、ほとんどの電子は 10° 以内の範囲に放出されると指摘されている[1]。この現象は通常の金属を加熱した熱電子源では報告されておらず、NEA 電子源に特異な現象であり、電子の有効質量が極めて小さい系の熱電子放出として説明されている。これは、第3章で論じた固体中の有効質量が真空中のものと違うことによる境界での屈折が効いており、第3章では重い有効質量のために角度が広がる方向に曲がる現象を取り扱ったが、GaAs の伝導帯の有効質量は  $m^*/m_0 = 0.07$  ときわめて小さいために、逆に角度が狭くなる方向に曲がる。この結果、室温で電子親和力  $\chi$  が -0.2 eV の場合、放出角の半値幅が実験結果の 4° に一致する[1]。また、GaAs の伝導帯の底にたまる励起電子の横方向のエネルギー分布が元々狭く、表面の電界で垂直方向のエネルギーは獲得するが、横方向のエネルギーは小さいままなので放出角が小さくなる効果も考えられ、これらは実際の系で実験により評価する必要がある。

### 4. 2. 4 空間電荷効果

NEA 電子源の特異な現象として、固体内での空間電荷効果が知られている[8][39][40]。通常の電子源では真空中の空間電荷が問題となるが固体中の空間電荷効果は見られない。これは通常の電子源材料は金属であり、内部には多くの電子とこの電荷を中和するイオンによる格子があり、そのうちのごく一部の電子が真空中に放出されるため、電子放出に伴う固体内部のポテンシャル変化が無視できるほど小さいためである。NEA ホトカソードでは図 4.6 のように半導体の表面を低仕事関数化しているため、バンドが曲がり、表面には正孔が存在しない空乏層ができる。電子放出の際は、この空乏層中を光で励起された電子が通過するが、一部の電子は空乏層中でエネルギーを失い表面の伝導帯の底、あるいは表面準位にトラップされる。このようにして表面に電子がたまると、図 4.6 b のように空間電荷となって表面の電子ポテンシャルが上昇し、これに伴い真空準位が上昇するので放出電流量が減少する。表面にたまった電子は、いずれ価電子帯の正孔と再結合するが、この遷移に要する時間が長い、あるいは、電流量が多いと表面ポテンシャルがより上昇することになる。これを解消する手段としては、励起光をパルス化して表面にたまる電荷が抜ける時間を作る方法や、空乏層幅を狭くして表面の電子が正孔と再結合する時間を短くする方法がある。



また、この現象は電流密度依存性があるので、例えば、二つの強いパルス光で励起するときこの時間間隔が狭いと、同じ強さのパルス光で励起しても1回目より2回目の電流量が少なくなる。また、パルス幅が広いと電流量が途中で減衰するなどの効果が報告されている[8]。SEM用の電子源では小さい光源からなるべく大きな電流を取り出す系であり、この効果を考えに入れておく必要がある。

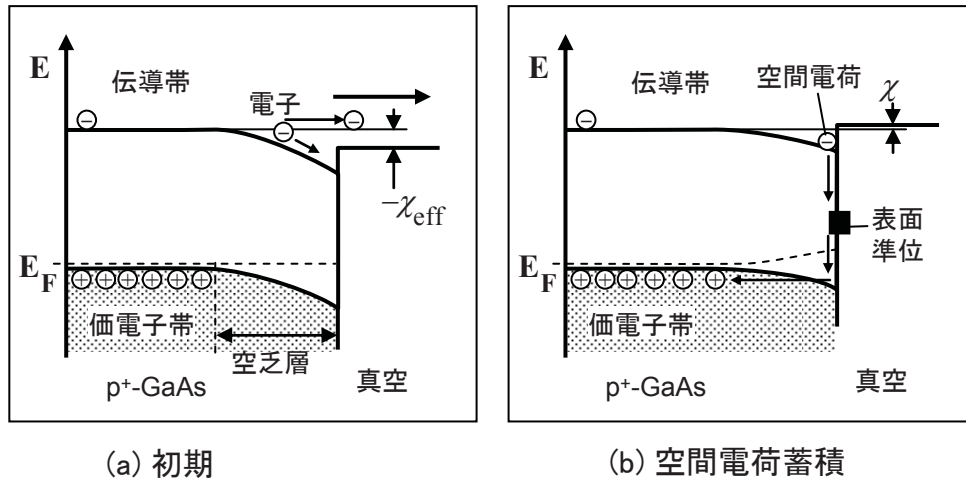


図4.6 NEA電子源の空間電荷効果

### 4.3 単色性の基礎検討

低加速 SEM 向けの電子源として、NEA ホトカソードから得られる電子ビームのエネルギー幅がどの程度のものか詳細に調べるための検討を行った。材料としては、入手しやすく、かつ実験しやすいという点で、GaAs と Si を取り上げ、これらの試料を真空装置中に入れて表面清浄化を行い、Cs 及び O を吸着させて NEA 表面を形成し、励起光を入射して放出する電子線のエネルギー分布を精密に測定した。

#### 4.3.1 実験方法

エネルギー分布評価の概要を図 4.7 に示す。エネルギーアナライザは第 3 章で紹介したものと同じ（米国 LK Technologies 製の EELS LK-2000 のアナライザ部分）である。

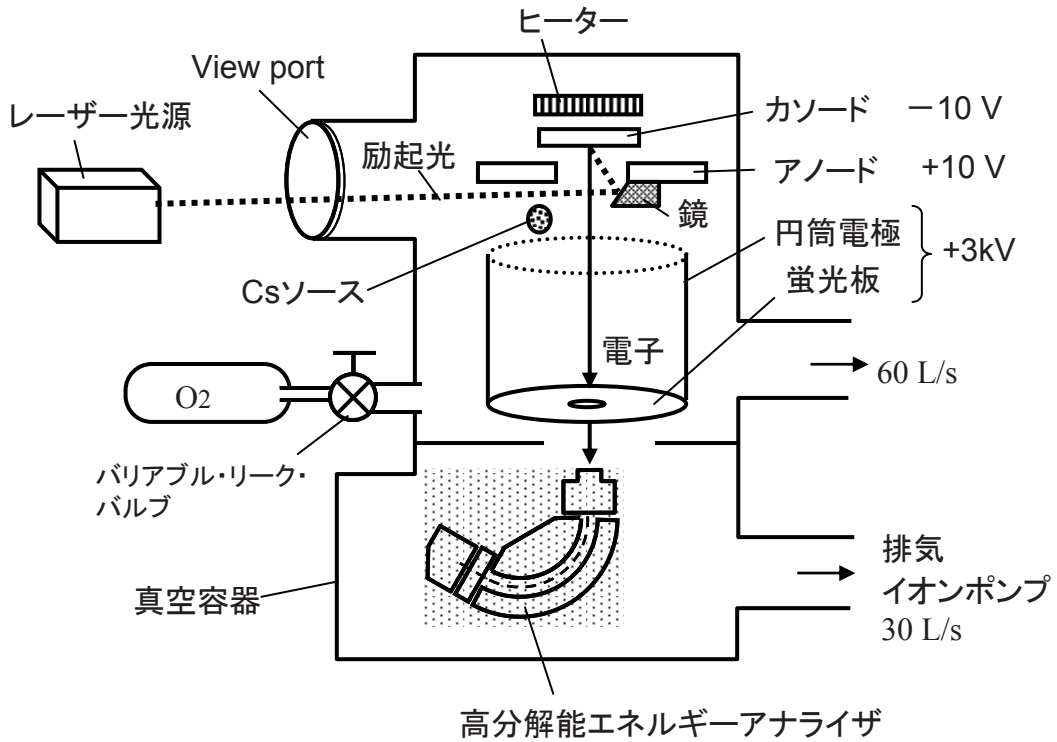


図4.7 エネルギー分布測定概略図

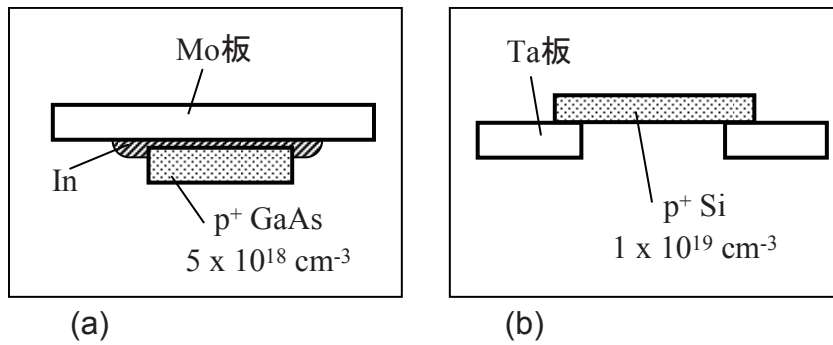


図4.8 実験に用いたカソードの構成

GaAs、Si のカソード構造を図 4.8 に示す。GaAs の表面清浄化は 500–600°C の加熱で表面酸化物を蒸発させる。赤外域では透明であり温度管理が難しい事と、加熱するとやわらかく変形しやすいために Mo 板に接着している。GaAs の前処理はまず大気中で希硫酸水溶液と HF 水溶液中で洗浄し、表面の酸化物をできるだけ取り除き、窒素雰囲気中で 200°C に加熱し In を用いて Mo 板に接着した。Si の表面清浄化は塩酸 + 過酸化水素水中で形成した薄い酸化皮膜を真空中で 800°C、20 分の加熱で蒸発さ

せて行う[20]。温度はミラーを介して Si の色温度でモニターした。Si は加熱中も十分な強度があり保持できること、不純物濃度が高く加熱温度も高いため赤外線透過率も十分低いので、金属の裏打ちが無くとも加熱温度を制御できる。このため、保持する台は Ta 板に窓を開けたものを用いた。Cs 源には SAES Getters 社製のアルカリディスペンサーを用いた (図 4.9)。クロム酸セシウム ( $\text{CrCs}_2\text{O}_4$ ) とゲッター合金 (Zr-Al) を混合したものを金属箔で包み、これに端子を設けて数 A 程度の通電加熱で Cs 蒸気を発生するものである。酸素は純度 99.9999% のシリンダーからバリアブルリークバルブで調節して導入する。

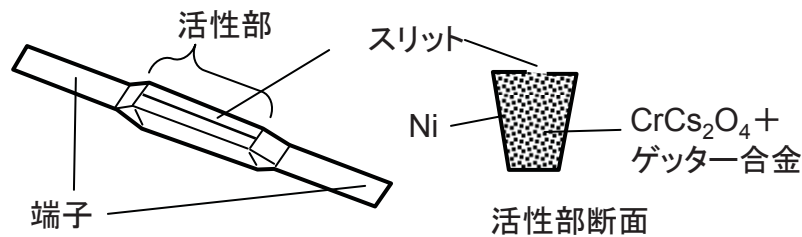


図4.9 実験に用いたCsソース

Csディスペンサー:端子から通電(3~5A)してCs蒸発。 SAES getters社製

光源としては、GaAs カソードの場合、波長 633 nm 出力 1 mW の He-Ne レーザー、ビーム直径約 1 mm を用いた。一方、Si カソードの場合は量子効率が低かったため、レーザーダイオード(LD: 日立製 HL6738MG 波長 690 nm) を用いて光のパワーを 1 mW から 16 mW まで変えて実験を行った。各出力はパワーメーターを用いて校正した。LD からは発散光が出るので、コリメータレンズによりビーム径が試料上で 1mm となるように調節した。

活性化は、試料にレーザー光を照射し、カソードからのエミッション電流をモニターしながら、Cs と酸素を供給する。この方法には、Cs 蒸着と酸素導入を交互に行うものと[23]、同時に供給する方法があり、どちらも表面の仕事関数を下げる構造を作るという点では本質的に同じである。本実験では、Cs が基板上で表面拡散して所望の状態に落ち着くように、なるべくゆっくり供給し、酸素は Cs 蒸着中に導入する方式とした。このため、Cs ディスペンサーを加熱する電流( $I_D$ )の条件として、あらかじめ、光照射しないで  $I_D$  を増加させ、カソードに流れるイオン電流が数 nA になるところを上限値として決定した。この結果、一回の Cs 蒸着時間は 10 分のオーダーであ

る。一方酸素の導入圧は、1分程度で1ML(単分子層)分供給するように、 $1.5 \times 10^{-6}$  Pa程度とした。この概略を図4.10に示す。一回目のCs蒸着時に光電流のピーク直後に酸素導入開始すると再度電流が増加し、光電流のピークが過ぎたところでCsとO<sub>2</sub>を停止、その後、放出電流は一度ピークを作りゆっくり減少する。ある程度減少したら再度Csを追加蒸着する。本実験では、酸素の供給は最初の一度で十分であり、それ以上供給すると電流減少につながった。これは、Csと酸素の供給速度が遅く、一回の導入で酸素とCsが反応して十分な量となるためと考えられる。電流減衰後はCsを追加で蒸着すると電流が回復する。それぞれの領域でエネルギー分布を測定した。なお、本実験系では1回のCs供給で使える時間の目安として、Cs蒸着停止後、放出電流がピークの1/eになる時間 $\tau_{1/e}$ を評価したところ、 $1 \times 10^{-7}$  Paで100分程度であった。この系は表面敏感であり実際の応用では電子銃内を超高真空以上の真空度が必須であると予想される。

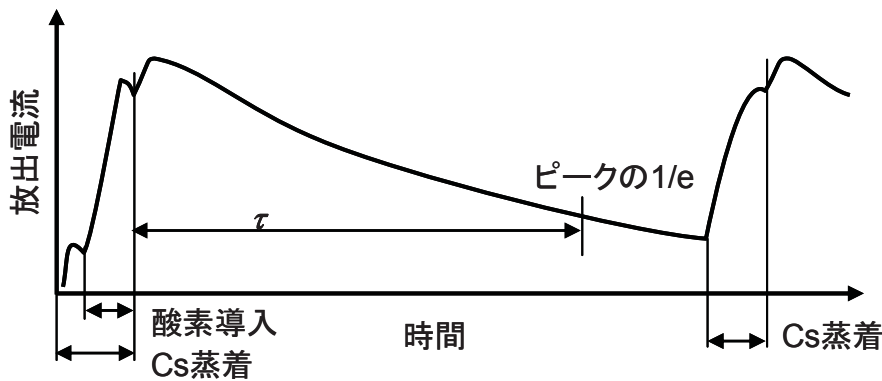


図4.10 NEA活性化の手順

#### 4.3.2 GaAs カソードの実験結果

GaAs を用いた場合の放出電子のエネルギー分布の測定結果をCs蒸着中、蒸着後の時間順に並べた物を図4.11に示す。ピークの高さ変化は、蒸着中は時間と共に電流が増加し、蒸着後は逆に減少しているためである。結果を見ると、エネルギー分布のうち、低エネルギー端が時間と共に変化している事が顕著である。Cs蒸着中は低エネルギー側、Cs蒸着後は高エネルギー側に移動している。一方、高エネルギー側の端は時間変動が小さく見える(図4.11b)。図4.12にはカソードからの放出電流 $I_c$ 、エネルギー分布の半値幅(FWHM)、及び、低エネルギー端 $E_L$ の時間変化を示す。蒸着直後、および100分後、300分後のエネルギー分布を高さをそろえてプロットし

たものが図4.13である。 $E_L$ は低エネルギー側でピークの1/2になるところで求めた。

カソード電流  $I_c$  の変化(図4.12 a)が単調に変化していない部分は、励起に用いた He-Ne レーザーの出力が変動したためである。低エネルギー端  $E_L$  は励起光の変動に関係なく一様に増加し、50分を境に傾きが変化していることがわかる。これは、負の電子親和力( $-\chi_{\text{eff}}$ )が Cs 蒸着中に大きくなり、蒸着停止後は時間と共に小さくなっていることを示しており、表面にある Cs 量の増減の結果と考えられる。この時間変化が 50分を境に傾きが変わっている。これは Cs の蒸発量の変化、吸着構造の変化などによるものと考えられるが詳細は不明である。エネルギー幅は、蒸着直後は 0.22 eV 程度あったが、徐々に減少し、50分から100分後にかけて 0.15eV とほぼ一定の領域があり、C の 300分前後までは単調に狭くなり 0.1eV 以下、最低で 0.08 eV となっており、これ以降は狭くなっていない。

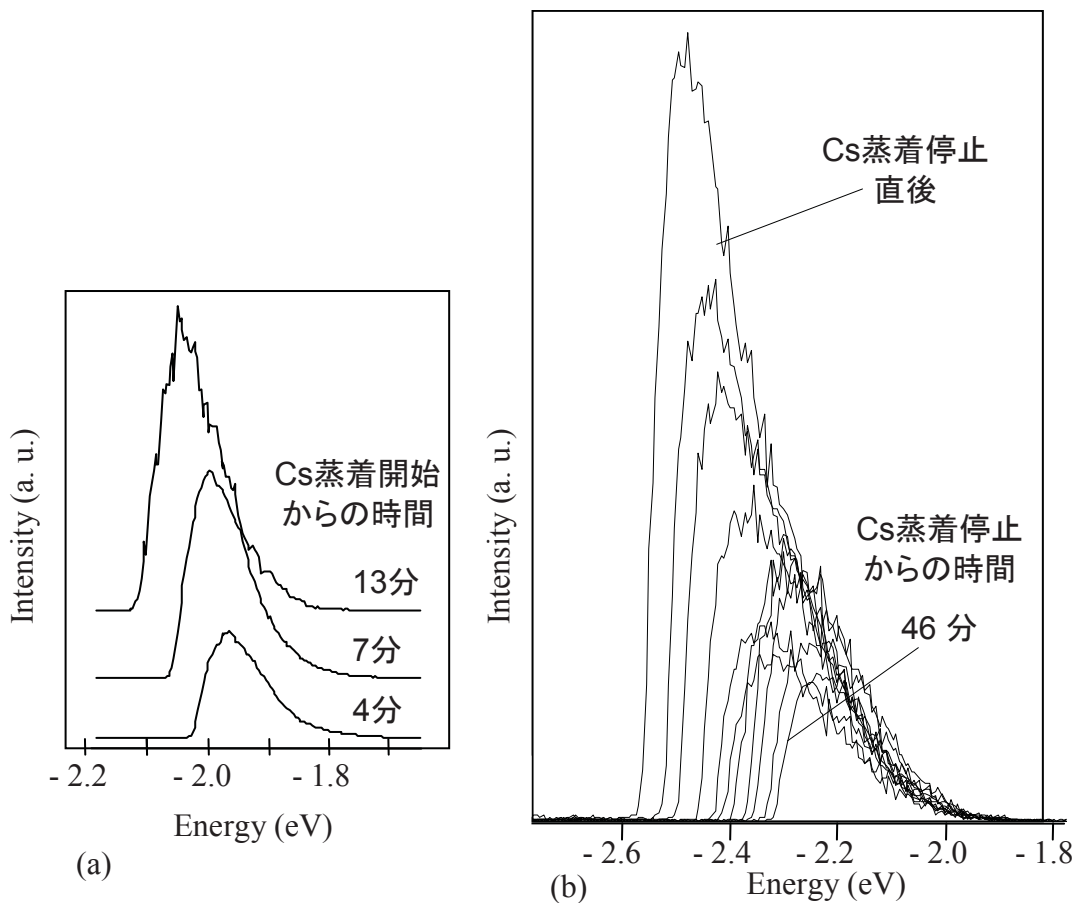


図4.11 電子線のエネルギー分布測定結果  
Cs蒸着中(a)、蒸着停止後(b)

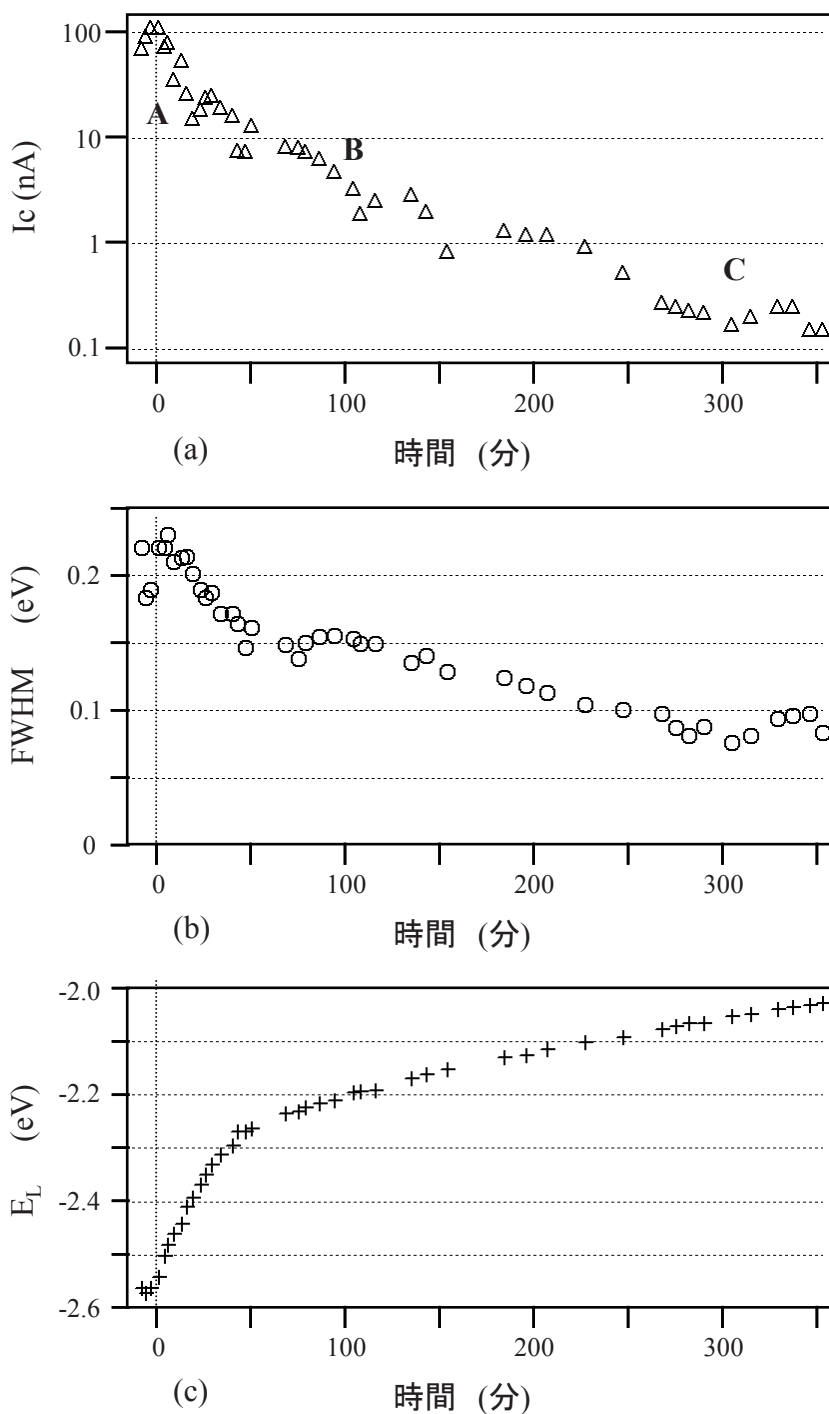


図4. 12 各測定値の時間経過

カソード電流 $I_c$ (a)、エネルギー幅FWHM(b)、低エネルギー一端 $E_L$ (c)  
Cs蒸着停止時を0とした

次に、このエネルギー分布を詳細に検討する。代表的な A, B, C の時点でのエネルギー分布を高さをもろえてプロットしたものが図 4.13 a である。空間電荷制限のない熱電子放出においては、自由電子ガスが熱平衡となっているために、各電子のエネルギーは Fermi-Dirac 分布に従っており、そのうち真空準位よりもエネルギーの高い電子が真空中に放出する。この場合、放出されたエネルギー分布は第 3 章でも論じたが、Fermi 分布関数とエネルギー E の積で表され、次式のように近似できる。

$$P(E)dE = \frac{4\pi m}{h^3} E \exp\left(-\frac{E-\zeta}{k_B T}\right) dE \quad (4-2)$$

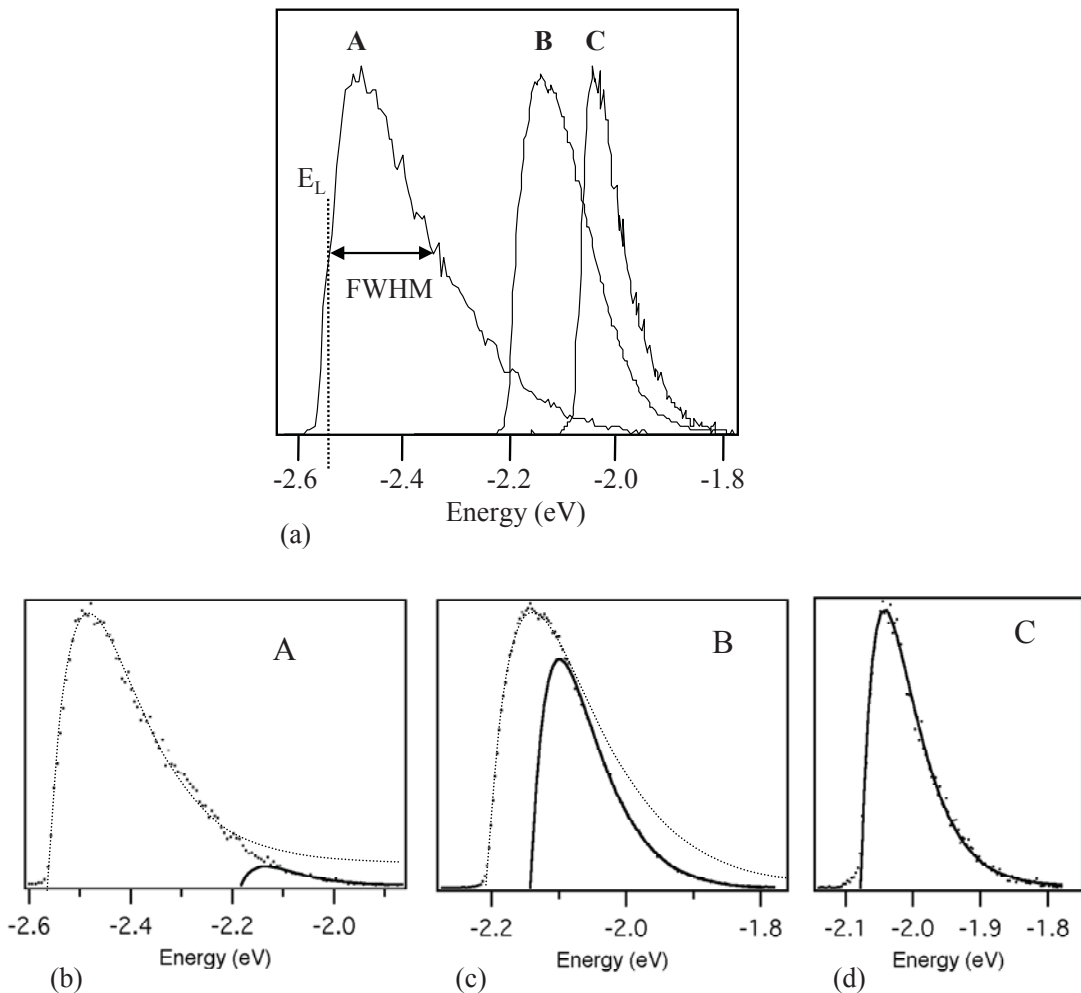


図4.13 エネルギー分布形状の詳細

各場合の形状比較(a)および、熱電子放出関数へのフィッティング結果(b),(c),(d)

蒸着停止直後: A、100分後: B、300分後: C

フィッティングの点線は低エネルギー側、実線は高エネルギー側

実験で得られたエネルギー分布をこの関数でフィッティングした結果が図 4.13 b, c, d である。それぞれ、高エネルギー側と低エネルギー側からフィッティングすると、C は両者が一致するが(図 4.13 d)、A と B は一致しない(図 4.13 b, c)。このことは、A, B の場合、光で励起された電子が伝導帯にたまり、熱平衡状態となった後、表面の空乏層で散乱によりエネルギーを失った電子も放出されるので熱平衡になっていないと考えられる。一方、C の場合は、熱平衡状態の伝導帯でのエネルギー分布を反映しているものと考えられる。従って、エネルギーを失った電子は放出できない状態、すなわち、この C 付近で負の電子親和力がほぼ 0 になっていると考えられる。このとき  $E_L = -2.05 \text{ eV}$  である。p-GaAs の Fermi 準位はバンドギャップ(1.42 eV)エネルギーだけ下にあるため、本実験系では  $-3.47 \text{ eV}$  のところにある。

ここで、C の分布のフィッティング結果から温度 T は  $138^\circ\text{C}$  と見積もられる。実験では GaAs 基板は室温であるが、この電子線の温度が室温より高い原因としては、レーザー光吸収、放出電流によるジュール熱、表面にトラップされた電子の遷移と再結合電流などによるエネルギー放出などが考えられる。しかし、通常の熱電子放出は  $1000 \sim 2000^\circ\text{C}$  のオーダーであり、これから見ると、コールド熱電子放出 (Cold Thermionic Emission) と呼べるものである。

以上の結果から、GaAs NEA 電子源では  $0.2 \text{ eV}$  程度の単色化が可能で、表面の調整によっては、これまでに無い  $0.1 \text{ eV}$  程度も可能である事がわかった。なお、エネルギーのピークが仕事関数とともに変り実験ではその変化幅が  $0.5 \text{ eV}$  であり、これは低加速 SEM においては観察中にこの値の変化があると焦点ボケにつながるので、注意が必要である。

以下は、本検討結果から得られた知見から考えられる構造について議論する。ポテンシャル構造のモデルを図 4.14 a に示す。まず、本実験系は p-GaAs(100)表面に Cs 金属が付いており、Schottky ダイオードに似た系であり、表面準位による Fermi 準位のピン留めが十分考えられる系である。例として Cs/p-GaAs からの光電子分光の実験で、おおむね Fermi 準位はバンドギャップの中央にピン留めされているという報告がある[26]。Cs 被覆率がサブモノレイヤーの場合は多少異なるがその差異は  $0.2 \text{ eV}$  程度である。一般に GaAs と金属接合では、仕事関数の異なる金属を用いても、障壁高さ(図 4.14 a 中、 $V_{bi}$ )はそれほど変わらず、おおむね  $0.7 \text{ eV}$  程度になり、これは表面準位に電子が溜まりフェルミ準位をピン留めする効果が大きいためと説明されている。また、第 2 章で取り扱った GaAs 電子源においてもフェルミ準位の表面準位によるピン留めが支配的であることがわかっている。従って、この系でも Cs 蒸着



量の大小ではGaAs内部のポテンシャル構造はほとんど変わらないモデルが妥当であろうと考えられる。

表面と内部の電位差のために表面付近のアクセプタは中性となり、キャリアの存在しない空乏層となる。この幅  $W$  は次式より求められる[25]。

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_A} \left( V_{bi} - \frac{2k_B T}{q} \right)} \quad (4-3)$$

実験に用いたGaAs中のアクセプタ濃度  $N_A = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  から、 $W$  は 14 nm となる。一方、GaAsの室温での633 nmの光に対する吸収係数は  $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  であり、これより決まる光の侵入深さは 250 nm と空乏層幅より桁違いに深いので、光入射により形成される伝導帯電子は電界のかかっていない内部にあるものが支配的と考えられる。

負の電子親和力がCs量によって変わるのは、真空準位が変わっているものと説明される。 $E_L$  が -2.05 eV 程度のところで負の電子親和力が 0 になり、散乱してエネルギーを失った電子は出られなくなり、この結果、ほぼ熱電子放出の条件となっている。より  $E_L$  が低いところでは、図 4.14 a に示すように、内部の伝導帯電子の多くはエネルギーを失い、熱平衡ではない状態で放出していると説明できる。これにより、各スペクトルとも高エネルギー側のテールがほぼ同じ (図 4.11 b) という実験結果を説明できる。すなわち、本モデルでは電子親和力が変わっても、電界のかかっていない奥の伝導帯からエネルギーを失わずに放出される電子が空乏層を通過する距離は変わらないために、高エネルギー端の電子数は変わらないと説明される。これに対して、仮に空乏層幅が電子親和力と共に変化するような場合には、高エネルギー側の電子の放出量も変わってくるはずであり、これは実験結果に反している。

なお、GaAsの伝導帯のバンド構造は図 4.14 c に示すようになっており[21]、バンドギャップエネルギーを決めている伝導帯の底は運動量 0 の  $\Gamma$  点であり、これより [111] 方位に運動量を増やしていくと 0.29 eV 高いところ L 点があり、[100] 方位に運動量を増やすと 0.48 eV 高いところ X 点がある。これを電子放出モデルに入れたものが、図 4.14 b である。空乏層の表面に近いところでは、ホットな電子は伝導帯の底にたまる前に各点に遷移するものがあると考えられる。特に表面に垂直な  $\langle 100 \rangle$  方位に向かって空乏層中の電界で加速されているので、X 点に遷移する電子は多いと考えられる。また、弾性散乱を受けて  $\langle 111 \rangle$  方位に向きが変り L 点に遷移する場合も考えら

れる。表面の GaAs の X 点のエネルギー位置は真空準位と同じか少し上にある。従って、A から B の間は各点に遷移した電子も放出しているものと考えられる。エネルギー幅が、50 分後から 100 分後の B 前後までほぼ一定なことは(図 4.12 b)、このうちの X 点への遷移が関与している可能性が考えられる。

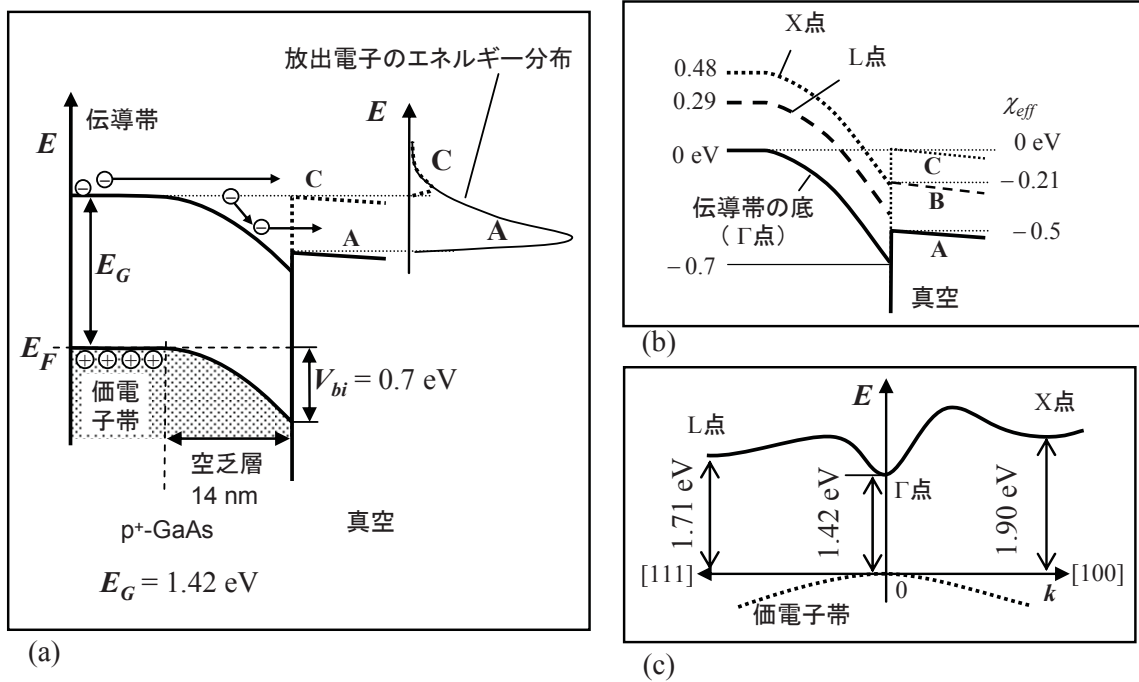


図4.14 GaAs NEA電子源からの電子放出モデル  
バンド構造(a)、表面付近でのX点とL点の位置(b)、伝導帯のバンド構造©

### 4. 3. 3 Si 基板の実験結果

次に、Si を用いた電子放出の実験では、He-Ne レーザーでは十分な放出電流が得られなかったため、LD を用い出力を変えて実験した。実験条件と放出電流の時間変化を図 4.15 a に示す。一定の光出力(5 mW)に換算した場合の電流を実線で示した、各時間でのエネルギー幅  $dE$  (半値幅) を図 4.15 b に示す。

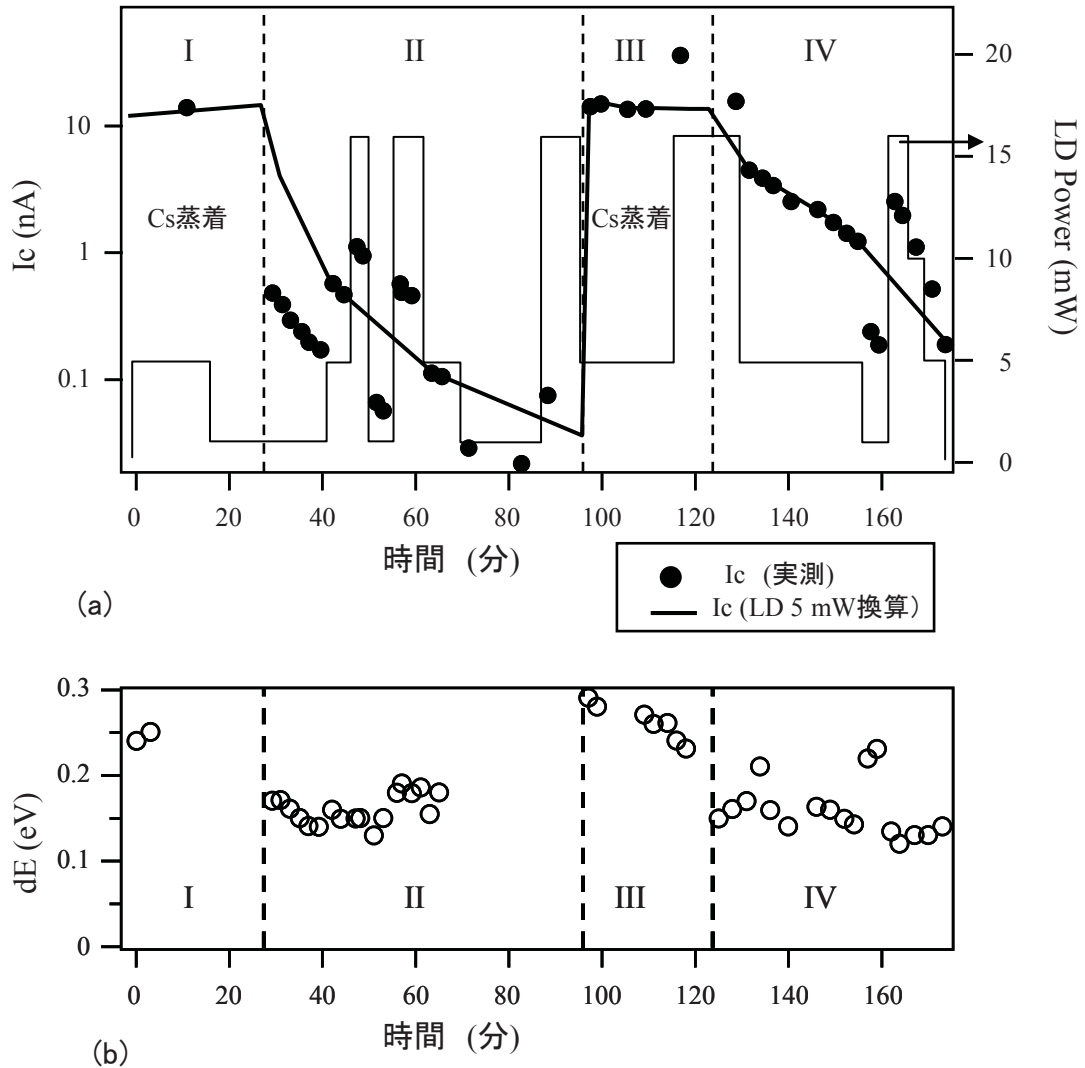


図4.15 Si NEAホトカソードの実験結果

エミッション電流 $I_c$ および励起光出力の時間変化(a)、及び、  
放出電子のエネルギー幅 $dE$  (半値幅)の時間変化

エミッション電流はCs蒸着で増加し、Cs蒸着停止すると減少することはGaAsカソードの場合と同じである。表面のCs-Oによる仕事関数により電流が決まっているためである。最大電流は光16 mWの時に40 nAであった。この値はGaAsを用いたカソードより2桁以上小さい。励起光(690 nm)に対する吸収係数は、GaAsで $30000 \text{ cm}^{-1}$ 、Siで $3000 \text{ cm}^{-1}$ と一桁異なり、励起される電子量がSiの方が少ないが、これよりも大きな差が有る。これに関しては後に議論する。

エネルギー幅はCs蒸着中(領域I、III)は比較的広く、0.24-0.3 eVである。Cs蒸着を停止すると(領域II、IV)狭くなり、0.12-0.23 eVである。次にこれらの領域ごとのエネルギー分布形状を図4.16に示す。ピーク高さを一致させている。

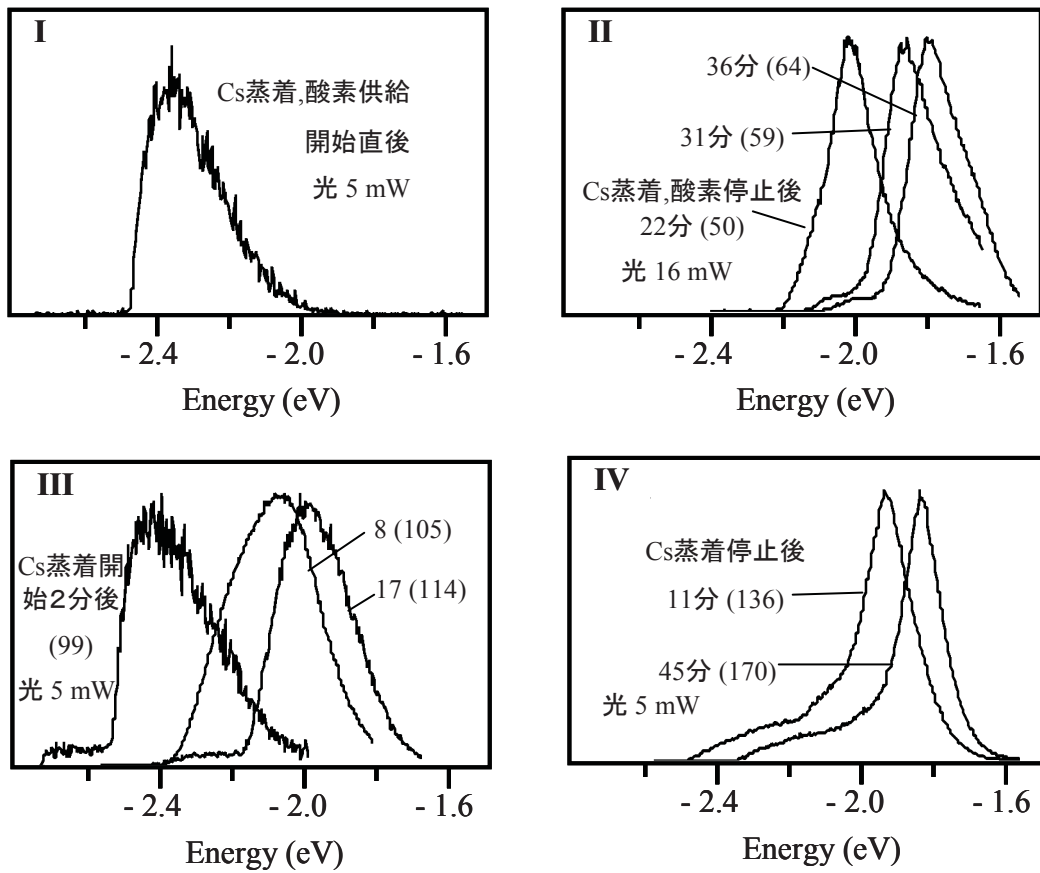


図4. 16 Si NEA 電子源からの放出電子のエネルギー分布  
( )内の数値は活性化開始からの経過分

Cs 蒸着中のエネルギー分布は低エネルギー側が急峻な熱電子放出に近い形状が得られている(領域 I, III)。一方、Cs 蒸着停止後は時間が経つに連れて高エネルギー側にシフトしているのは Cs が抜けて電子親和力が徐々に大きくなるためと考えられる。このピーク形状は低エネルギー側にもすそを引き、また、時間が経つに連れて低エネルギー側に肩が現れる事がわかる(II, IV)。この肩は領域 III の形状にも現れている。これは GaAs カソードでは見られなかったことである。

また、領域 III で Cs 蒸着が進むに連れてエネルギー位置が高くなっていくことは、Cs 量が最適値を越えて逆に電子親和力が最適値よりも少し大きくなったものと考えられる。この場合はエミッション電流も減少している。

領域 IV の比較的長時間変化の少ない時間帯に(図 4.15 の160分後)、励起光の出力を変えて得られたエネルギー分布と、その半値幅の光出力依存性が図 4.17 である。さらに詳細なエネルギー分布を対数プロットして領域 IV のスペクトルを並べたものが図 4.18 である。

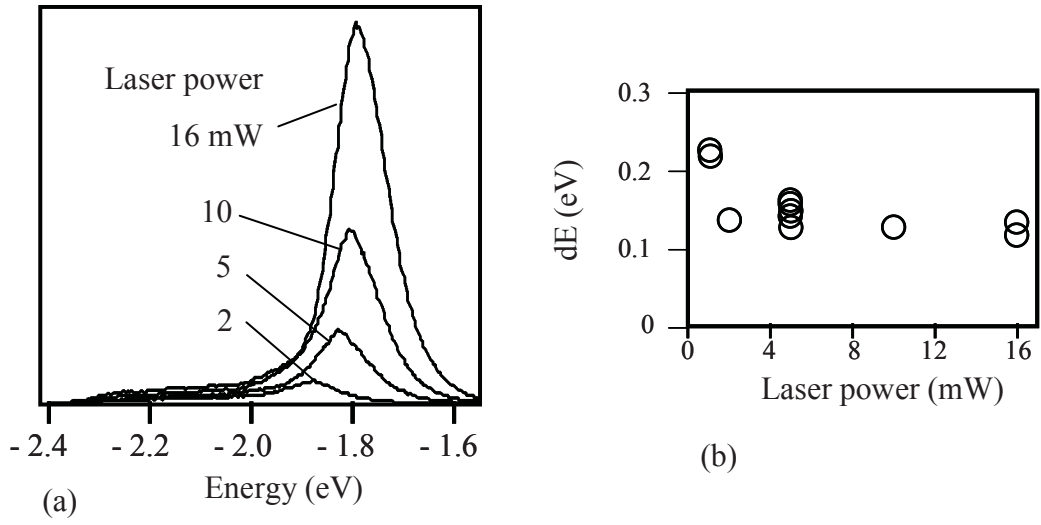


図4. 17 領域IVでの励起光出力依存性  
エネルギー分布(a)、半値幅(b)

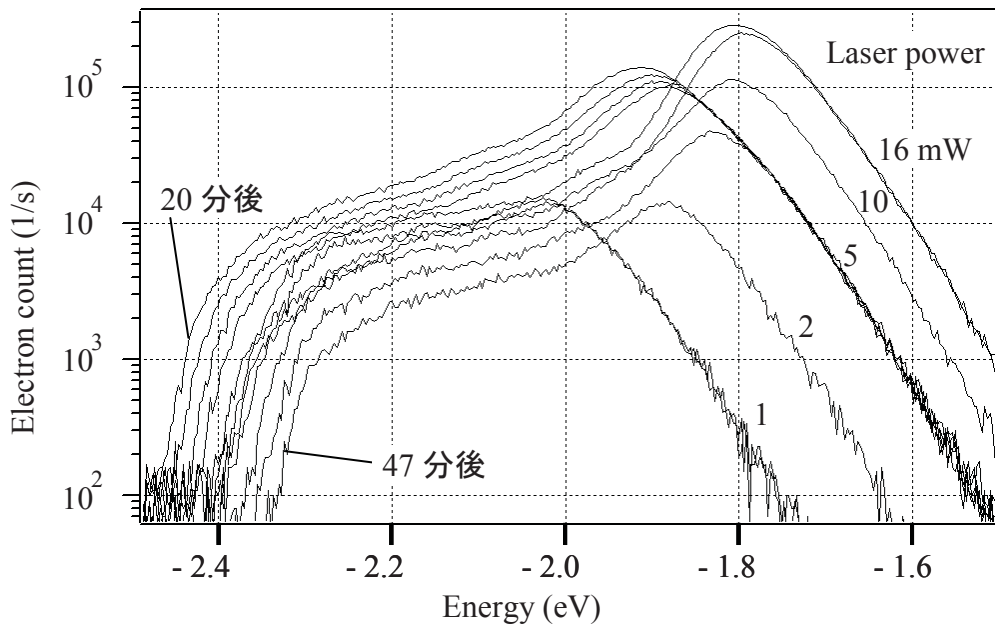


図4. 18 領域IVでのエネルギー分布の時間変化  
測定は約3分毎、Cs蒸着停止後20分から47分に測定

光出力が 16 mW から 2 mW では半値幅は 0.12-0.15 eV である。1 mW の場合にはメインピークが下がり、半値幅に低エネルギーの肩が入ってくるので広がる事がわかる。図 4.15 b の領域 IV の半値幅の散乱はこれが原因である。図 4.18 を見ると、低エネルギー端は時間と共に高エネルギー側にシフトしていくので、これが Cs 抜けによる電子親和力増加であることがわかる。一方、GaAs カソードの場合は時間と共に電子親和力が大きくなっていくとエネルギー幅が狭くなっていったが、Si の場合それが見られない事が特徴的である。Si カソードの場合、低エネルギー側のすそ引きがあること、メインピークは真空準位よりも十分高いところにあることが原因である。また、光出力を変えた場合、高エネルギー側のすそは各励起光のパワー毎に同じ形状となっていることがわかる(図 4.18)。

以上の結果、Si NEA ホトカソードにおいても 0.12-0.23 eV と単色性が見出されるが、量子効率が低いこと、エネルギー分布に時間変化があり、低エネルギー側に肩が現れることなどの問題がある事がわかった。

実験で得られた知見から、放出構造のモデル(図 4.19)について議論する。先の GaAs と比較すると、Si の不純物濃度は  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と高く、式 4-3 より空乏層幅は 6 nm と薄いのでここでの電子の透過率ははるかに大きい。最も重要な点は、Si は間接遷移型であり、バンド構造(図 4.20)から、 $\Gamma$  点での直接光励起には 3 eV 以上必要で、実験で用いた励起光は 1.8 eV とエネルギーが小さいため、フォノンアシストで価電子帯から伝導帯の X 点付近に遷移し、ここから真空中に電子放出している事である。光吸収量より放出電子量が桁違いに小さかったことはこのためである。ところで、このバンド構造には、X 点の他に放出電子のエネルギー分布に現れた肩に相当するエネルギー構造が無い。実験では、酸素導入や Cs 蒸着直後には見えず、時間が経つとできているので、Si と Cs や O が反応して反応生成物が新たな表面準位を形成している可能性が考えられる。例えば、領域 IV においてメインピークの低エネルギー側に肩が現れるのは、図 4.19 b に示すように、化学反応によって表面に新たな準位ができ、内部の CVM (Conduction Band Minimum) からの電子に加えて表面準位からの放出も入っている場合が考えられる。表面準位から電子放出してできる空席には内部からの放出電子が散乱でエネルギーを失ったものが供給される。励起光量でこれらの比率が変わっていることに関しては不明である。

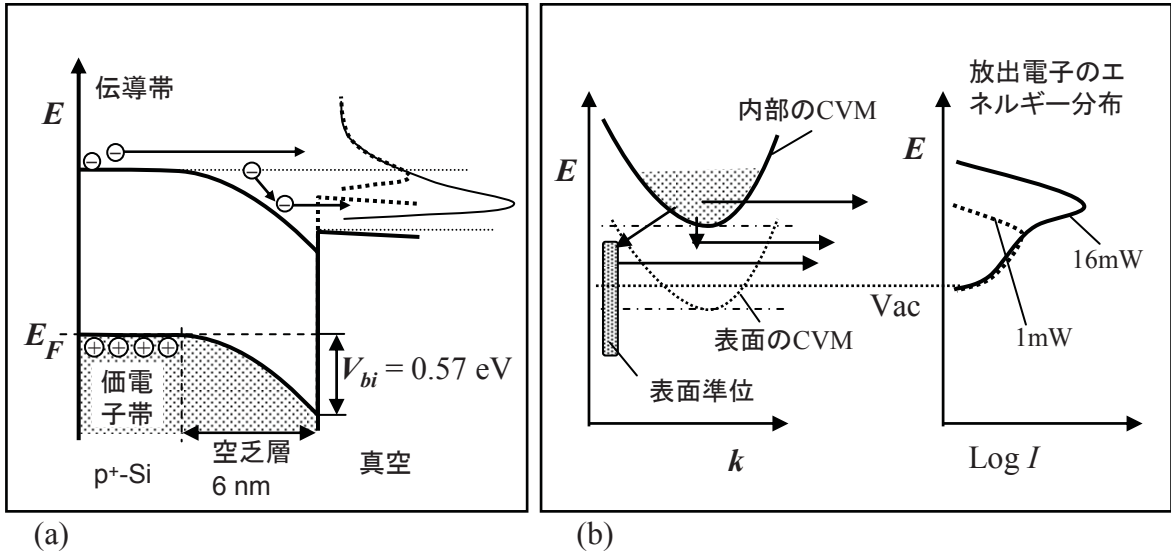


図4. 19 Si NEA電子源からの電子放出モデル  
 低エネルギー端の時間変化(a)、励起光量による分布の変化(b)

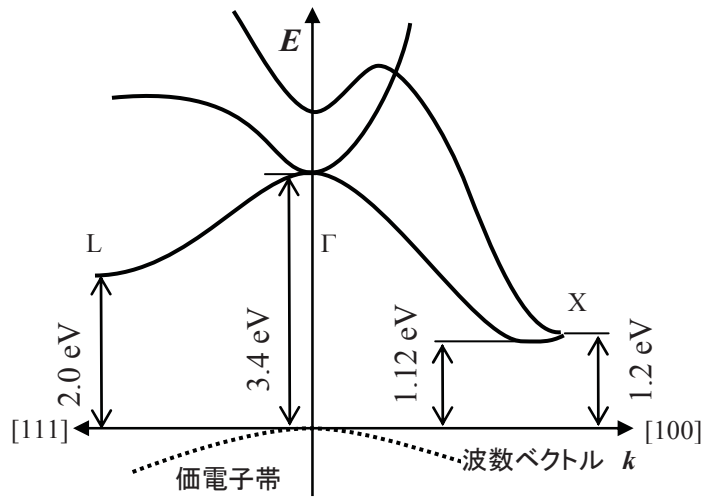


図4. 20 Siの伝導帯のバンド構造模式図

Si NEA ホトカソードに関しては、励起光として直接遷移させる 3eV 程度の紫外光を使うと新たな効果も考えられるが、後の節であるように、本研究では既存の光ディスク光学系を応用する事がもっとも時間とコストが効果的な実験ができ、対応する光波長は 600-700nm なので、今回は Si を採用せず、検討もこれまでとした。

#### 4. 3. 4 結論

本節では単色性の基礎検討として、GaAs 及び、Si 基板を用い、Cs-O 吸着と光励起で NEA により放出する電子のエネルギー分布を評価した。その結果、GaAs を用いた場合、半値幅は 0.2 程度から 0.08 eV まで、仕事関数により変ること。この 0.08 eV の場合は  $\chi_{\text{eff}}$  がほぼ 0 の条件で、エネルギー分布は 138°C という低温での熱電子放出に一致する事がわかった。これは冷熱電子放出ともいえる単色化である。一方、Si の場合は条件により 0.12 eV 程度の単色性が確認されるが、ピークが一つではなく、時間とともに肩が現れること、これが表面反応の可能性があるとわかった。また、Si の場合、赤色の励起光にたいして量子効率が桁違いに悪く、本検討で応用しようとしている光ディスク技術とあわない事がわかった。この結果から、GaAs を電子源材料として検討することにした。

なお、本実験結果のみでは Cs 量や励起光の強度でエネルギー幅が変動する可能性があるため、今後の検討が必要である。一つには表面の空乏層幅は、p-GaAs の不純物濃度で決められており、本実験の場合、0.5 eV 程度の表面電位では 14 nm 程度奥になる。これをより不純物濃度を高めて空乏層幅を狭くすることで、空乏層中の電子の走行時間を短くできるので、よりエネルギー分布を狭くできる事が期待される。また、表面付近の構造を超格子の技術などを使ってバンド幅や電子親和力を制御することで最適化が期待される。いずれにしても、NEA 電子源からの電子線のエネルギー幅 0.1-0.2 eV は、現状最も単色の W(310) CFE 電子源の実用時のエネルギー幅 (0.4-0.3 eV) の 1/2 から 1/4 であり、これまでに無い単色電子源であることがわかった。

### 4. 4 NEA 電子源のポイントソース化

光励起電子源を SEM に応用するには、放出する領域をできる限り小さい範囲に限定する事が重要である。このために励起光を小さな点に集束させて GaAs に照射する方式を検討した。本研究では、励起光の光学系として、多くの開発を経て広く実用化されている光ディスク技術を参考に構成することにした。

#### 4. 4. 1 励起光学系とカソード方式

光ディスクはレーザー光をレンズで集束させ、焦点の小さいスポットを光の波長と同程度になることを利用している[28]。この様子を図 4.21 a に示す。このときの焦点での直径  $d$  は波長  $\lambda$  と開口数 NA で決まり、次式となる。



$$d = \frac{\lambda}{NA} \tag{4-4}$$

開口数 NA は開き角  $\theta$  と焦点周りの媒体の屈折率  $n$  に依存し、次式である。

$$NA = n \sin \theta \tag{4-5}$$

レーザー光の場合 Gaussian ビームとして取り扱われるため、焦点では離軸  $r$  に対して強度分布は、

$$I_r = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{d^2}\right) \tag{4-6}$$

となる。ここでいう焦点の直径  $d$  は中心強度の  $1/e^2$  になる幅である(図 4.21 a)。

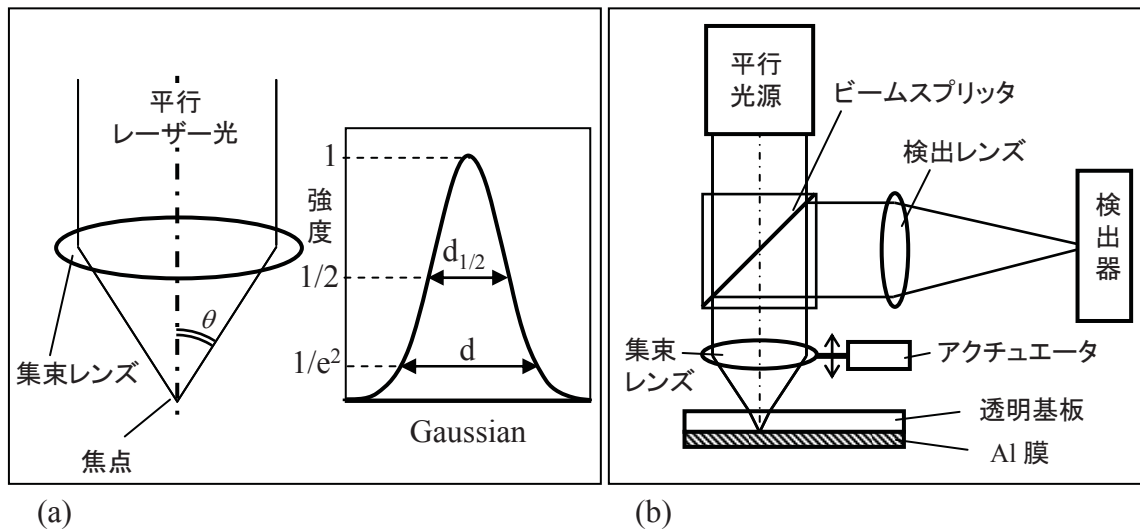


図4. 21 レーザー光集束技術の概略  
 レンズスポット(a)、及び、光ディスクのヘッド(b)

SEM では電子プローブサイズは半値幅で表現する事が多いので、ピークの  $1/2$  の直径  $d_{1/2}$  に換算すると、次式となる。

$$d_{1/2} = \sqrt{\frac{\ln 2}{2}} d \cong 0.589 d \tag{4-7}$$

実験ではレーザーダイオード (LD) やレンズなどの部品類の入手しやすさから、波長として CD の 780 nm から、DVD 用の 650 nm 対応の技術を用いた。これらの波長では、 $NA = 0.5$  程度で収差の無い理想的なレンズで絞った場合、式 4-4, 4-7 を用いると、 $d_{1/2}$  は  $0.92 \sim 0.77 \mu\text{m}$  のスポット径が期待される。これは、NEA 電子源の励起光源としては十分小さいサイズと考えられる。GaAs 内部の電子の拡散距離が  $1 \mu\text{m}$

のオーダーあるといわれているので、これより短い波長で励起しても電子の光源サイズを小さくすることには寄与しないものと予想されるので、実際に電子銃に搭載する光学系の目標として、励起光サイズ  $1\mu\text{m}$  以下とした。

光ディスクのヘッド部分の基本構造の概念図が図 4.21 b である。平行レーザービームを集束レンズで光ディスクの透明基板を通して内部の Al 記録層に集光し、ここからの反射光を集束レンズを介して平行光にし、ビームスプリッタにより横に取り出し、検出レンズと検出器により、記録信号、焦点ずれ、トラッキングのずれなどを測定する。焦点がずれた場合は集束レンズの高さをアクチュエータで調節する。電子源に応用する場合には GaAs カソードへの焦点ズレのみ観測すれば良い。なお、光ディスクではヘッドを水平移動して記録トラックを選んでいるが、電子源の場合には、光学系を水平移動することで、電子放出位置を変えることができる。これにより、光源のアライメントの調節が可能になる。通常の CFE や SE 電子源では W の針が電子放出源なので、この位置と電子光学系の軸を一致させて最良の条件を得る事は、軸合わせとして重要な機能だが、この光励起方式の場合、実際に電子放出するカソードではなく、励起する光学系の位置で電子の光源位置が変わるので、光ヘッドを含む全体の光学系の水平微動機構も有用である。

次に、どこから光を入れるかが重要となる。励起光を入射する方式が二種類あり、この比較を図 4.22 に示す。

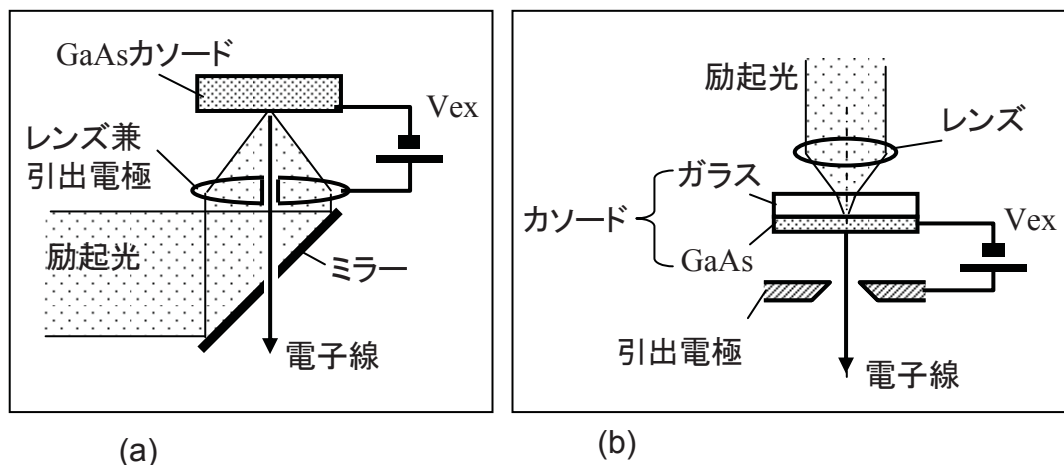


図4.22 カソードによる電子銃の構成比較  
反射型(a)、及び、透過型(b)

(a) 励起光を GaAs 表面から照射し、同面から電子線を取り出す反射方式(図 4.22 a)。

この場合カソードは GaAs 基板をそのまま使える。しかし、集束レンズがカソード

に近くなるため、この表面に導電性コーティングして引き出し電極を兼ねること、光学系に電子ビーム用の穴をあける必要があり、これによる影響の検討が必要である。

- (b) 励起光を電子取り出し面の裏側から照射する透過方式(図 4.22 b)。電子光学系は励起光の反対側に構成する。この場合、GaAs 中では光が減衰し、裏面からの侵入長が  $1\mu\text{m}$  のオーダーなので、表面から励起電子を放出するには、GaAs を薄くする必要が有る。GaAs 薄膜は機械的に弱いので、支える構造が必要であり、微弱光の検出用途では、ガラス基板に GaAs 薄膜を融着したカソードが使われている。

電子光学系としては、光源から放出した電子を加速する必要が有り、収差を小さく抑えるには、なるべく短距離で加速すること、及び、軸対称であることが要求される。さらに、引き出し電極にはカソードからの電子線が絶えず入射し、電子衝撃によりガスが脱離するとカソードの特性が劣化するので、引き出し電極は  $400^{\circ}\text{C}$  程度の高温のベークングができる事が望ましい。ガラスレンズは軟化点があるため、なるべく高い温度には加熱しないで使いたい。以上のことから、高分解能の SEM を形成するには、電子光学系と励起光の光学系を分ける事ができる透過型が優れており、本検討ではこの方式を採用した。カソードとしては、浜松ホトニクス製の GaAs ホトカソードを用いた(図 4.23)。ガラス基板を光ディスクと同様に厚さ  $1.2\text{mm}$  とした。ガラスは GaAs と熱膨張係数の近いホウ珪酸ガラスであり、軟化点は  $700^{\circ}\text{C}$  程度であり、加熱による表面クリーニングが可能、屈折率は  $1.49$  程度である。

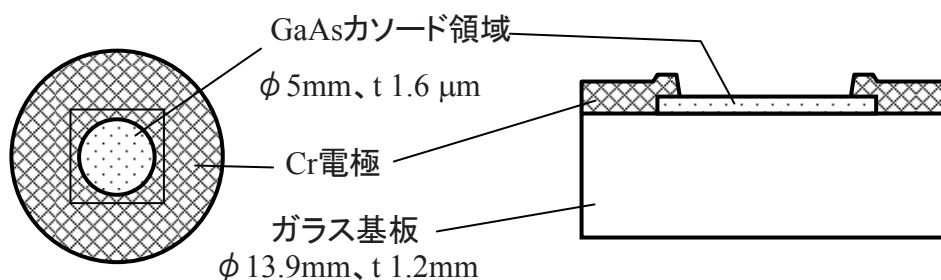


図4.23 透過型ホトカソードの概略

集束レンズは透明基板を通して回折限界まで集光できるように球面収差を補正したものが必要で、このような非球面レンズは光ディスク用としてすでに開発されている。本検討では真空装置内で最高  $200^{\circ}\text{C}$  程度のベークアウトを行うため、これに耐

えられるように、樹脂ではなくガラス製のレンズが望ましい。このため、光ディスク向けに量産されている、型に入れて非球面形状を作るガラスモールドレンズが、本目的に最適である。主な仕様を図 4.24 に示す。NA = 0.5 なので、先述のように、理想的な条件で  $1 \mu\text{m}$  以下の半値幅のスポットが期待される。このレンズにあわせて、平行光のビーム径  $d$  は 4.2 mm とした。

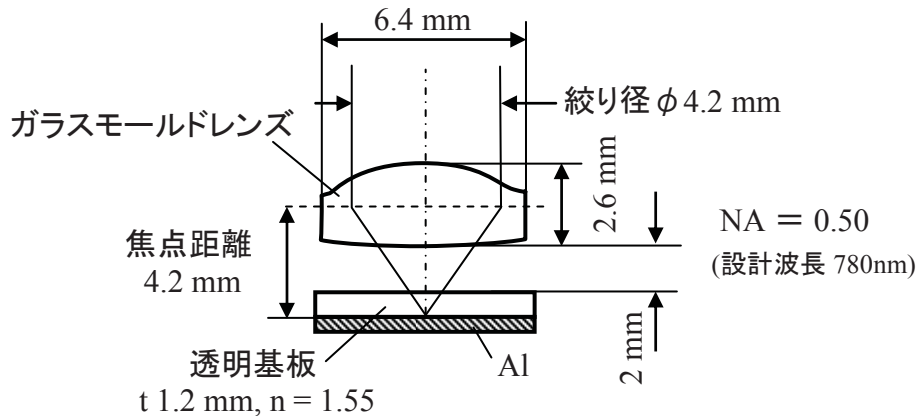


図 4. 24 実験に用いた集束レンズの特性

次に平行ビームを作る光源が必要である。ガスレーザーは発振波長が安定し、光の強度分布も軸対称の Gaussian ビームが得られるので集束には理想的な光源だが、光学定盤等の上に光学系を組む必要があり、大きく重くなるのでこれを電子銃に搭載することは難しい。光ディスクではレーザーダイオード (LD) を用いた光源が実用化されている。LD を光源として使う場合の問題は光強度分布の異方性と、温度や電流による特性変化である。この概要を図 4.25 に示す。

LD において発光する活性層は結晶成長した薄膜を用いているので、光のキャビティが軸対称ではなく、膜の垂直方向と平行方向では端面から出射する時の回折効果が異なる(図 4.25 a)。このため、広がり角が異なり、また、非点隔差と呼ばれる光源位置も違ってくるので、コリメータレンズを通した光の強度分布が楕円形となり、また、一方向が平行になってももう一方向が平行にならないという問題が生じ、このままでは集光するときに円形の対称なスポットにならない。また、ダイオードに流す電流  $I_{LD}$  が、ある閾値を越えたときにレーザー発振を開始するが、この閾値は温度で変わるので、電流のみでは光強度の制御ができないこと(図 4.25 b)。さらに、発振波長は活性層内部に作られた超格子の量子準位に依存しているので、内部の電界分布や温度

の影響を受けることで、光強度や、温度によって波長が異なるという問題がある(図4.25 c)。光ディスク用の集束レンズは量産するために単一材料のガラスであり、色収差を低減するような仕組みが無く、波長が変わると焦点位置が変わってしまう。

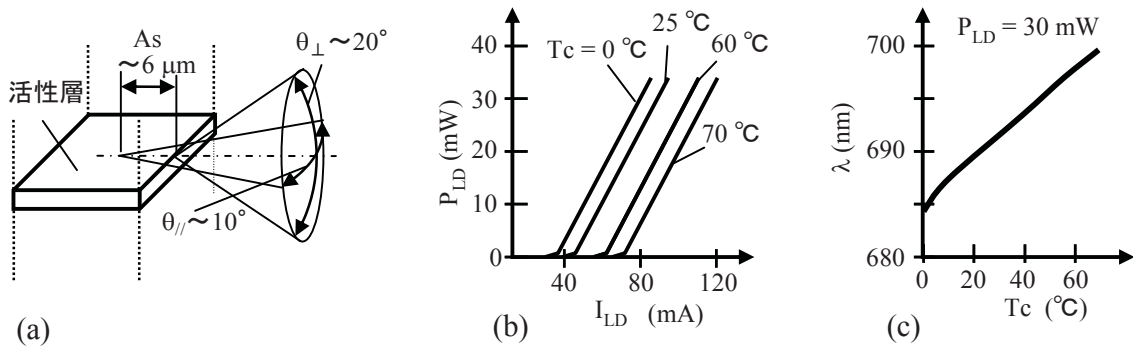


図4.25 レーザーダイオード(LD)の特性

光分布の説明図(a)、光出力 $P_{LD}$ の電流 $I_{LD}$ 及び温度依存性(b)、発振波長 $\lambda$ のケース温度 $T_c$ 依存性(c)各数値は、日立 光ディスク用レーザーダイオードHL6738MG カタログより

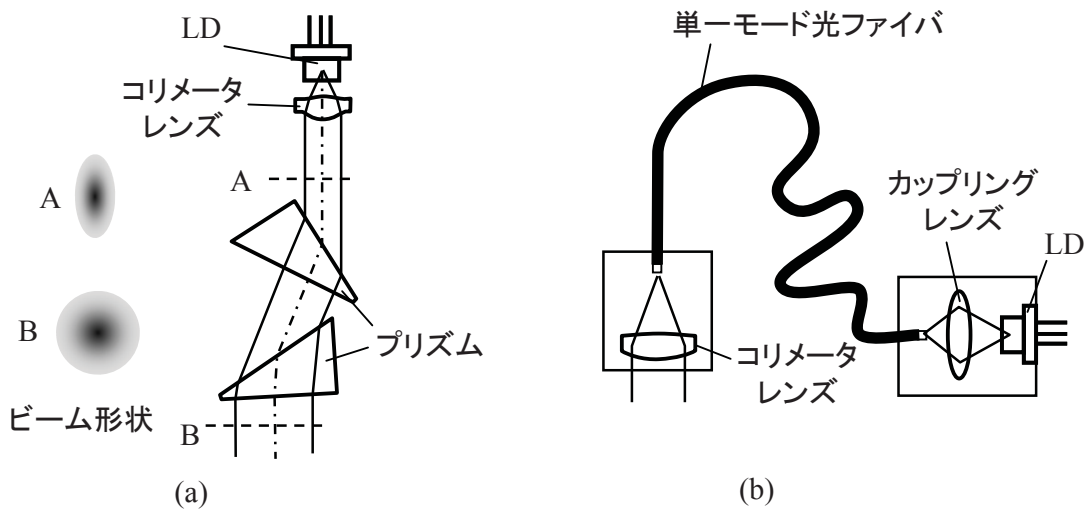


図4.26 LDを用いた平行光源構造  
プリズム方式(a)、光ファイバ方式(b)

これらの問題に関しては様々な解決方法があり、それぞれ実験で採用した方法を紹介する。光分布の異方性は、光ディスクでは図4.26 aの様に三角のくさび形のプリズムを2枚用いて並行方向の広がり角の狭いビームを広げてこれを補正している。この時、同時に非点隔差も補正される。このプリズム対が入手可能である。また、LDか

らの光をカップリングレンズを用いて単一モードの光ファイバーに入れると、波面のそろった光のみ透過できるため、もう一方のファイバー端面からは等方的なビーム広がり放射され、これをコリメータレンズを通して平行光にする方法がある。本研究では両方を試作しそれぞれ実験に用いた。プリズム方式の利点はコンパクトな光学系になること、光のロスが小さいので光のパワーを大きくできることである。欠点としては、各部品の取り付け精度で特性が変わることであるが、本研究では光の半値の直径が  $1\ \mu\text{m}$  程度で十分なので、問題なく使える。一方、ファイバー方式の利点は、LD光源をコリメータレンズとは別の離れた場所におけるので、LDの制御用に自作した大きく重い制御装置と短い配線で接続できるので発振しにくく、安定な出力制御ができることである。欠点としては、LDが故障した場合の交換が難しいことで、ファイバー端面に集光されるようにLD位置のセッティングに時間がかかる。

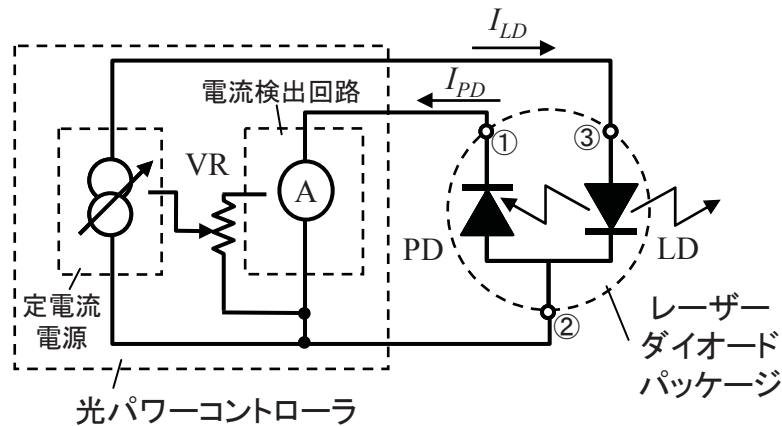


図4.27 LDの光パワー制御の電気系統

LDの発光強度の制御は、パッケージ内に入っているフォトダイオード(PD)を利用する。レーザー発振強度は、LD活性層の光取出しする面の反対側の面から一部光を漏らし、PDによりモニターできる。図4.27に自作した制御装置の概要を示す。光を受けてPDからの光電流  $I_{PD}$  を電流検出回路で電圧に変換し、この電圧をVRで調節して、定電流回路の制御電圧として、LDに流す電流  $I_{LD}$  を決める。全体の光強度は、成形した後の光をパワーメーターで測定し、校正を行った。

焦点位置は、一度設定してもLDの発振波長の変化や、カソードの微妙な位置などによっても変わるので、常にモニターする必要がある。このために、検出レンズに焦点距離の長い物を置き、この焦点位置に撮像素子(CCD)を置いた。ここには集束スポットの拡大像が投影されるのでカソードへの集光状態をモニター可能である。真空系

に適応するには大気との隔壁となるようにガラスのビューイングポートをはさみ図4.28のような光学系が考えられる。集束レンズの調整精度は以下に議論する。

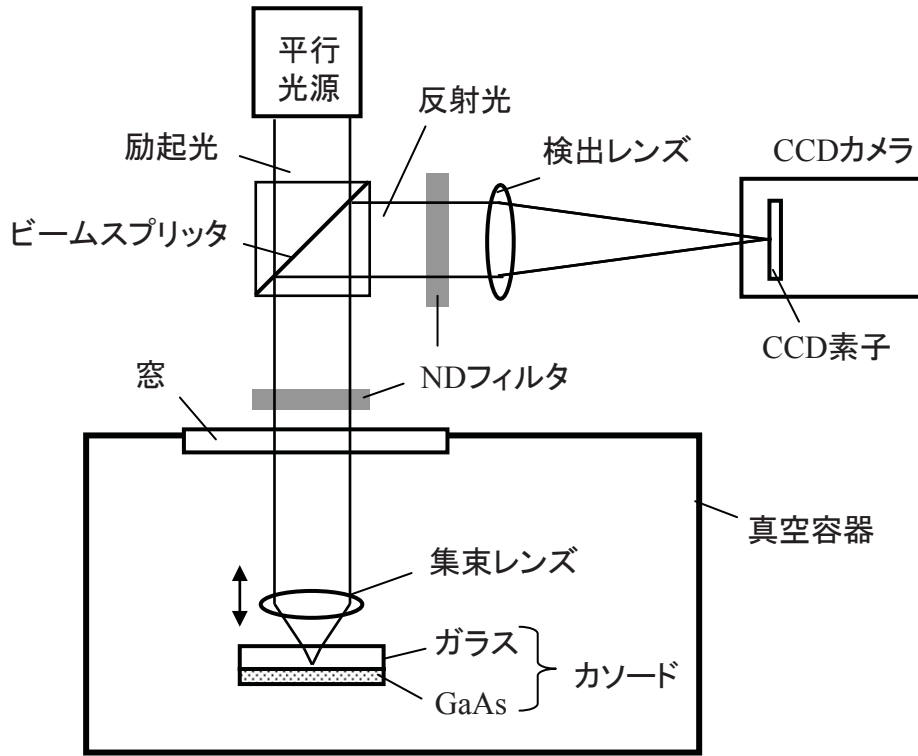


図4. 28 電子銃の励起光学系の概略

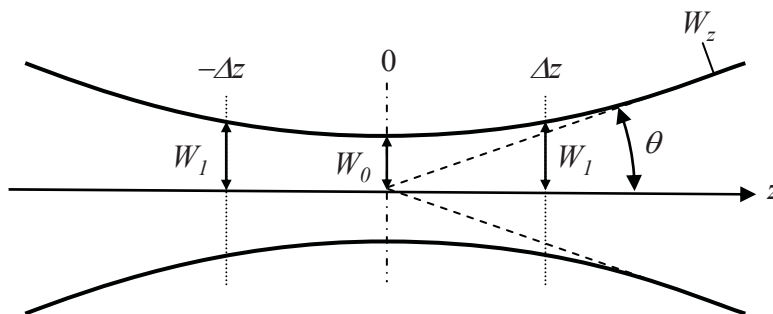


図4. 29 Gaussianビームの集束領域付近の特徴

ビーム半径:  $W_z$ 、ビームウエスト半径:  $W_0$ 、許容半径:  $W_1$ 、許容焦点深度:  $\Delta z$ 、広がり角:  $\theta$

集束レンズの位置ズレによるビーム径の広がり、Gaussian のビームウエスト (beam waist) の式から求められる。レーザー光の強度分布は離軸  $r$  に対して Gaussian であり、進行方向の軸  $z$  に対しては、ビームの狭いウエストを持ち、これより遠ざかると直線に漸近して発散することである。ビーム半径  $W_z$  は中心 ( $r = 0$ ) から強度が  $1/e^2$  となる位置である。ビームウエストでの半径  $W_0$  と、波長  $\lambda$  と  $z$  により次式で表わされる。

$$W_z = W_0 \sqrt{1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi W_0^2} \right)^2} \quad (4-8)$$

ビームウエストは  $z = 0$  である。

焦点深度  $\Delta z$  を考えるときに、ビーム半径の許容値  $W_1$  を与えると上式から

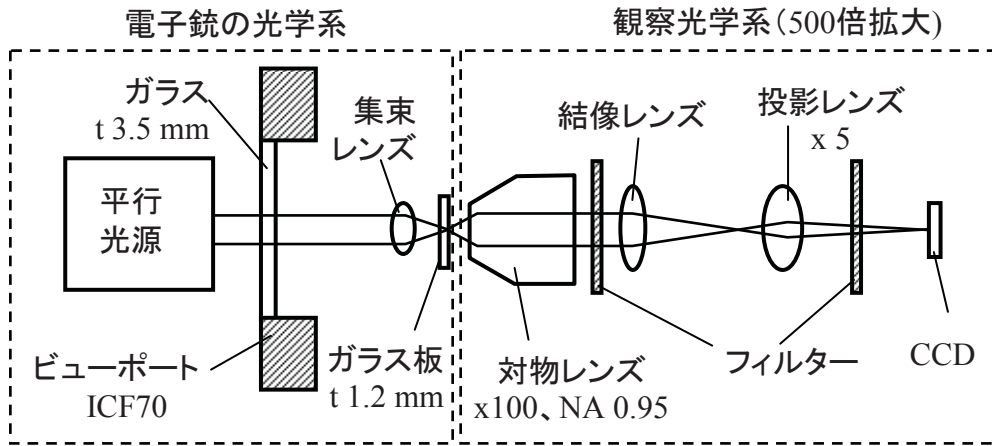
$$\Delta z = \pm \frac{\pi W_0^2}{\lambda} \sqrt{\left( \frac{W_1}{W_0} \right)^2 - 1} \quad (4-9)$$

となる。ここで、本実験系では、半値幅  $d_{1/2}$  にして  $1.0 \mu\text{m}$  以内を許容する場合、光の波長を  $690 \text{ nm}$ 、 $\text{NA} = 0.5$  とすると、 $W_0 = 0.69 \mu\text{m}$ 、 $W_1 = 0.85 \mu\text{m}$  となり、 $\Delta z$  は  $\pm 1.6 \mu\text{m}$  となる。従って、集束レンズの位置を  $3 \mu\text{m}$  程度の精度で制御できれば光源を小さく保てることがわかる。この値としては、例えば、ネジでレンズを上下させる機構を用いる場合、ネジのピッチを  $1 \text{ mm}$  としたときに回転角  $1^\circ$  で上下する距離は  $2.8 \mu\text{m}$  程度となり、十分制御可能である。

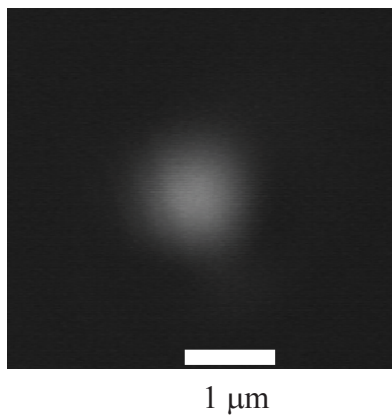
次に、図 4.28 に描いたような光学系がどの程度のスポットに集束できるか実際にテスト光学系を作り試した。LD 光源からの平行光を真空の窓を介して集光レンズに導き、ガラス板下面にできる焦点を、光学顕微鏡で拡大して観察するものである (図 4.30 a)。真空の窓は、実際の電子銃に用いる外径  $70 \text{ mm}$  のビューポート (ANELVA 製) であり、窓にはホウ珪酸ガラスの薄板が用いられている。測定系では、集束光を評価する側の光学系の回折限界が影響しないように、光学顕微鏡の対物レンズで  $\text{NA}$  が  $0.95$  と大きなものを用いている。ガラス中のスポットは屈折率  $n = 1.49$  の媒質中にあり、これを  $n = 1$  の大気中で測定しているため、CCD 上での光スポットのサイズを、測定系の光学倍率と屈折率で割ったものが焦点サイズとなる。CCD カメラで撮影したスポット形状は円形 (図 4.30 b) であり、このラインプロファイル (図 4.30 c) から、半値幅  $0.93 \mu\text{m}$  が得られた。この結果、真空中で使うために市販のビュー



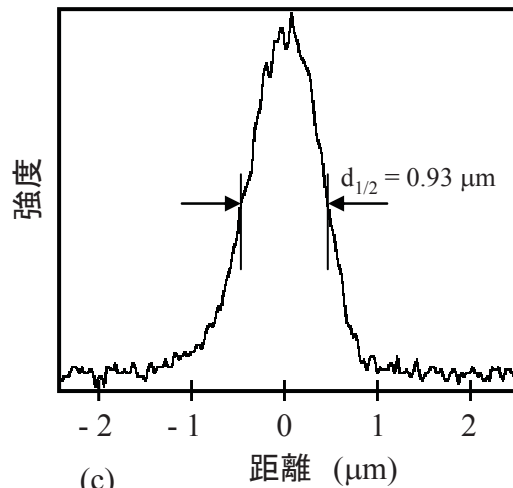
ポートを通して、サイズ  $1\mu\text{m}$  以下の十分小さな励起光スポットが得られることが確かめられた。



(a)



(b)



(c)

図4. 30 電子銃の励起光学系の評価

評価光学系(a)、これを用いて得られたCCD像(b)とラインプロファイル(c)

#### 4. 4. 2 ポイントソース化による電子放出実験

励起光の集束が確認されたので、次に、これを適用してNEA ホトカソードから電子放出し、その特性を評価した。実験に用いた装置の概略を図 4.31 に示す。

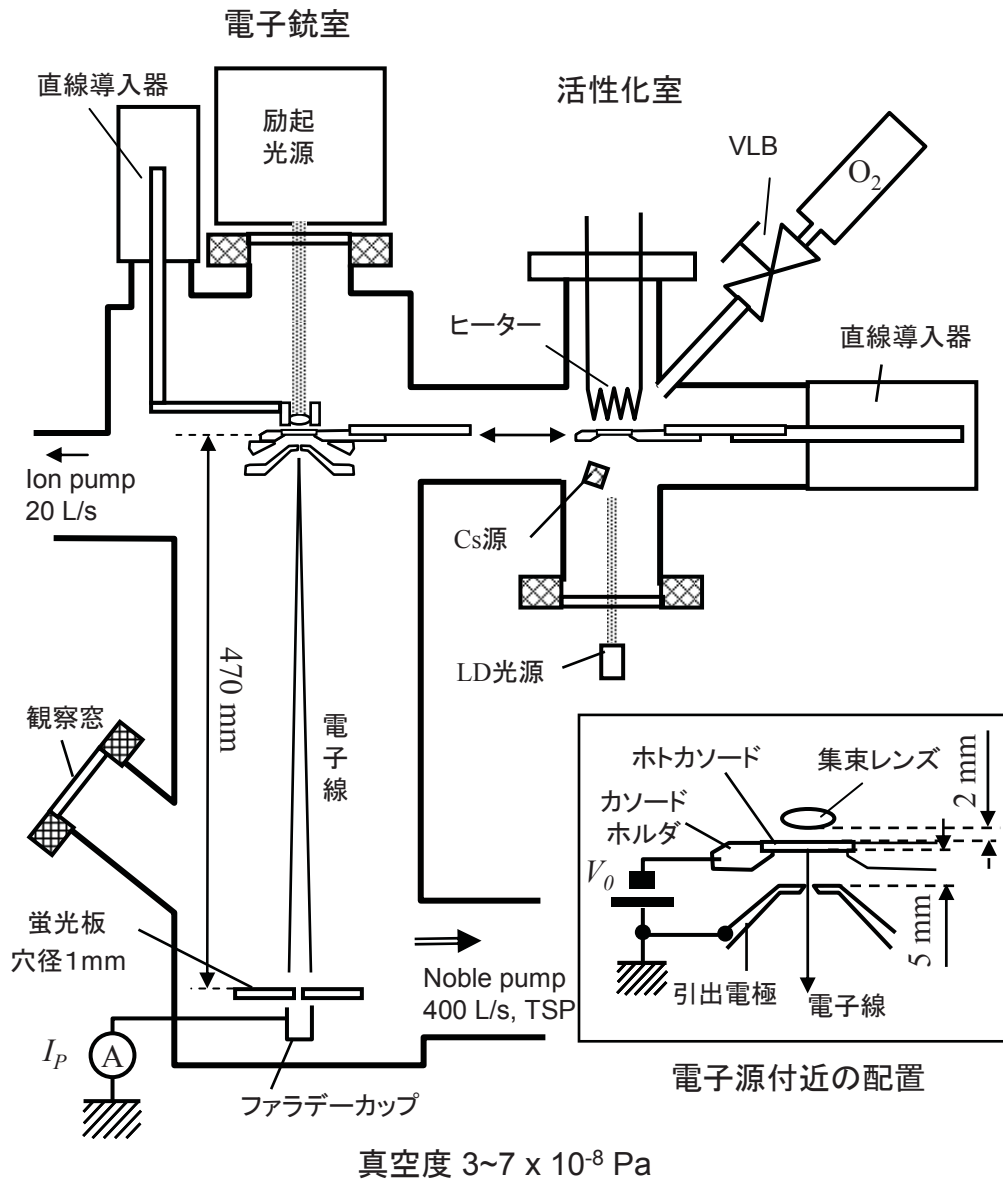


図4. 31 ポイントソース化電子放出の実験装置

実験装置は、電子銃室と活性化室の二つ設け、ホットカソードはこの間を直線導入器により移動する構成とした。活性化室ではヒーターにより GaAs 表面の加熱清浄化 (500°C、10 分間)を行い、Cs 源とバリアブル・リークバルブ(VLB)による酸素導入( $\sim 2 \times 10^{-6}$  Pa)により NEA 活性化を行う。活性化をモニターするために下部からレーザー光を照射し、カソードからの放出電流を測定する。GaAs の前処理、活性化方法は先の節と同様である。電子銃ではカソード下面に 5 mm の距離をおいて設けた引出電極により電子線を加速して下方に導く(図 4.31 囲み図)。加速電圧  $V_0$  は -3 kV とした。

集束レンズは直線導入器により上下の微調節が行える。引出電極には直径 1 mm の穴があり、ここを抜けた電子線はカソードから 470 mm 下に置いた蛍光板で形状確認と、その中心直径 1 mm の穴の下に置いたファラデーカップによりプローブ電流  $I_p$  が測定される。なお、蛍光板とファラデーカップは可動式で電子ビームパターンの電流分布を測定できる。励起光学系は先の節と同様である。

実験結果を図 4.32 に示す。観察窓から蛍光板を斜めに見込んでいるため電子放出パターンは立てに縮んで見えるが実際は円形である(図 4.32 a)。プローブ電流は Gaussian 分布であり、半値幅は 4 mm である。これからカソードからの放出角を求めると半角で  $0.24^\circ$  と狭い事がわかる。なお、カソードから見込む引出電極の穴は半角で  $5.7^\circ$  なので、この電子ビームは引出電極に当たらずに穴の中を通過してきた物である。ファラデーカップの立体角は  $3.55 \mu \text{sr}$  であり、プローブ電流はピーク値で  $22 \mu \text{A/sr}$  が得られている。なお、この場合、活性化から 10 分以上経過し、電流が安定した条件で測定しているが、活性化直後でも、さらに 30 分以上経過した場合でも電子線形状に大きな違いは無かった。カソードからの放出電流は  $1 \mu \text{A}$  未満である。活性化室において  $\phi 1 \text{ mm}$  のレーザー光で活性化の確認中には数  $\mu \text{A}$  程度の電流量が得られるが、電子銃室に搬送して収束光を照射すると電流量が  $1/10$  以下になっている。この効果に関しては後の節で議論する。なお、搬送中や蛍光板からのガス放出などがあり、本実験系は真空という点では改善の余地がある。

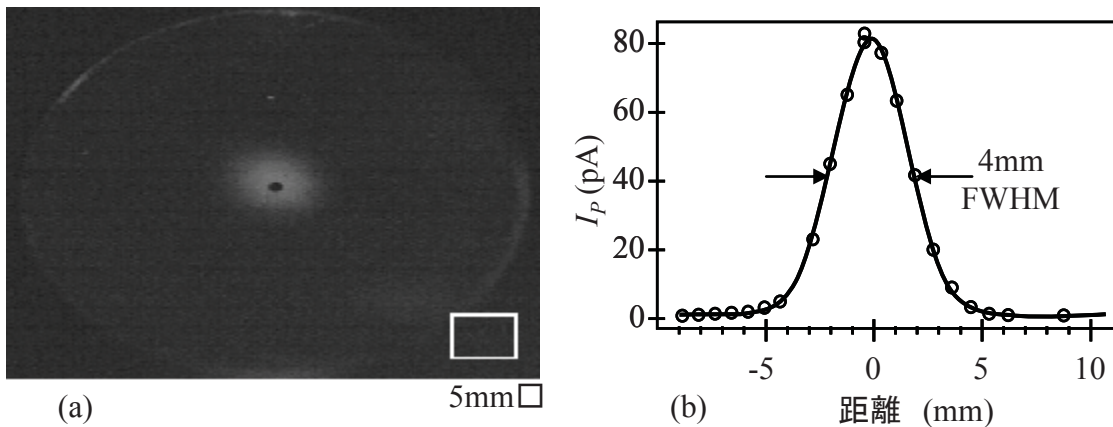


図4. 32 電子ビームスポットの測定結果  
 蛍光板上での電子放出パターン(a)、及び、プローブ電流の分布(b)

この放出角の半値幅  $0.24^\circ$  は放射角にして  $55 \mu \text{sr}$  と、極めて狭い。CFE 電子源の場合は加速電圧 4kV 程度で放射領域が  $1 \text{sr}$  程度なので、NEA 電子源では開き角で約 130 分の 1 と狭く、立体角で約 2 万分の 1 である。また、SE 電子源の先端の(100)面からの放出電子線と比べても開き角で 1/50 程度、立体角で 1/2500 程度である。

SEM に用いる際の電子源と比較すると、加速電圧 3 kV のときに、SE 電子源は放射角電流密度  $30 \mu \text{A/sr}$ 、仮想光源径  $\phi 30 \text{nm}$ 、輝度約  $4.4 \times 10^6 \text{A/cm}^2\text{sr}$  と仮定すると。NEA 電子源の立体角がこの 1/2500。これに対して NEA 電子源の光源は  $\sim \phi 1 \mu \text{m}$  とすると、SE 電子源の 33 倍、面積で 1100 倍と予想される。電子源の輝度は、電流量/(放射立体角・放出面積)で決まるので、本電子源は、放出電流量  $2 \mu \text{A}$  が得られれば、SE 電子源と同等の実用的な輝度  $4.4 \times 10^6 \text{A/cm}^2\text{sr}$  が達成されると見積もられる。さらに電流量を増せば、これに比例して高輝度化が達成されると期待される。これは、今後の電子顕微鏡に搭載した実験で評価していく必要がある。

#### 4. 4. 3 電子銃の光学系

前節での実験結果から電子源としての電子放出特性を予想するためにシミュレーションを行った。また、この電子光学系が電子銃としては特異な円孔レンズとなっているためにその特性に関して論じる。

電極形状を考慮したシミュレーション計算を行い、より詳しく電子軌道を解析した。シミュレータは Source (Erick Munro) を用い、カソード表面の垂直から  $2^\circ$  刻みの角度で放出される電子の軌道を求めた。電子線の初速はエネルギー分布測定の結果から  $0.1 \sim 0.05 \text{eV}$  と見積もった。初速が極めて遅い事から、カソード表面から引き出し電極までの加速領域で計算誤差が出やすいため、有限要素法に用いるメッシュ条件を誤差の少ないように最適化した。軌道計算結果を図 4.33 に示す。仮想光源位置はカソード奥  $1.7 \text{mm}$ 、この位置での仮想光源径はカソード表面の電子放出領域の 0.7 倍、すなわち電子放出源の直径が  $1 \mu \text{m}$  の場合は  $0.7 \mu \text{m}$  である。なお、計算結果は、円孔レンズの近似、すなわち、平行平板の電極の一方に小さい穴があいているモデルの近似式とよく一致した。この計算結果から予想される、カソードからの電子放出角と、蛍光板上のビーム径の関係を図 4.34 に示す。これより、実測のビーム径  $4 \text{mm}$  から、カソード表面からの電子放出は  $\pm 7^\circ$  以内(FWHM)と、きわめて狭い領域となっていると見積もられる。この結果は、以前から知られている、GaAs 基板の NEA ホトカソードからの電子放出角分布 (半角  $4^\circ$ ) [1]より広いが、本質的に同じ現象を見ている物と考えられる。

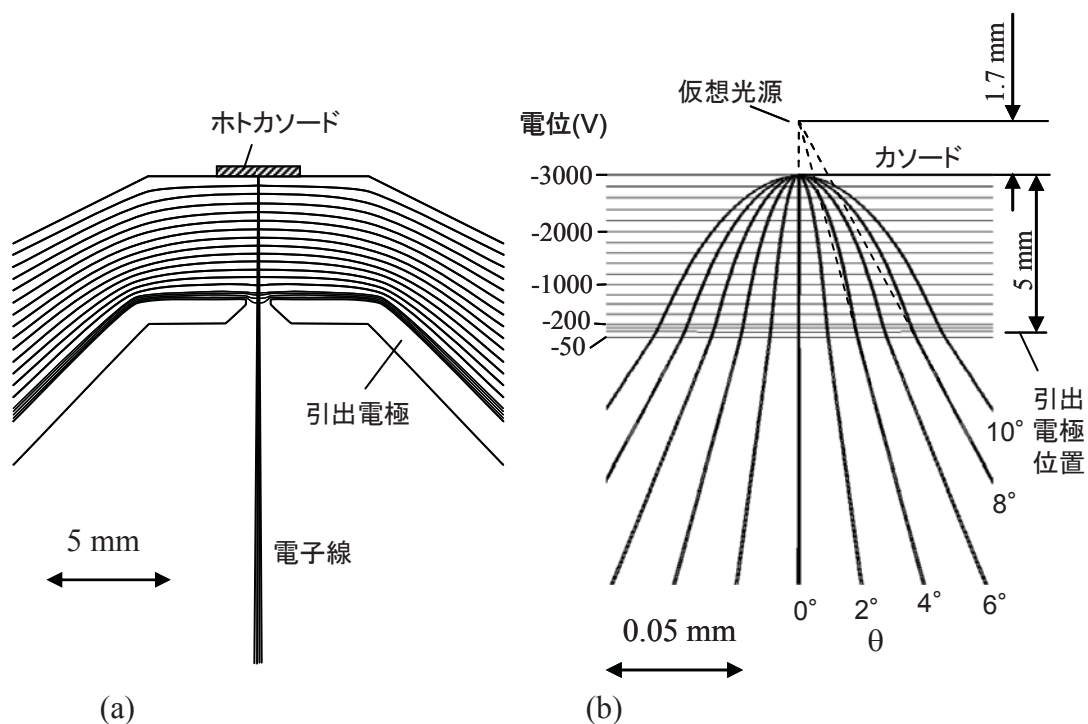


図4. 33 電界と電子軌道のシミュレーション結果  
モデル、電界分布、電子軌道(a)、及び、電子軌道の横方向の拡大図(b)

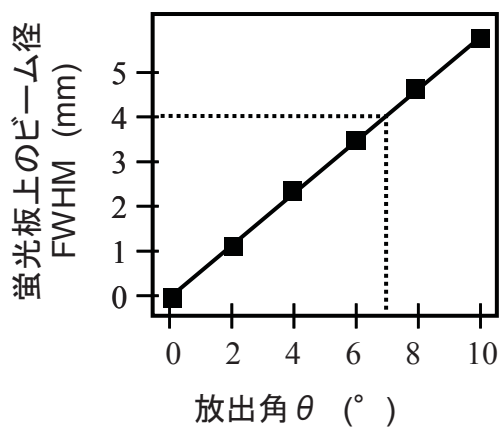


図4. 34 カソードからの放出角と蛍光板上のビーム径の関係

ここで、この電子銃でのレンズ作用についてどのような特徴があるか以下に述べる。まず、引出電極に穴の無い、カソードと引出電極が平行平板となっている場合と、穴のある場合、すなわち、円孔レンズと呼ばれるレンズ作用が入る場合に付いて比較しながら説明する。カソードから発生した電子の初速は、最終的な加速電圧 3kV と比べるとときわめて小さい。このため、カソードと引出電極が平行平板形状の場合には、z 方向の速度は電界による加速で決まり、一方、z と垂直方向は初速度のままとなるので、この結果、電子線の軌道は放物線となる。幾何学的に、引き出し電極における電子軌道から見た仮想光源位置  $s_1$  は電極距離  $D$  の 2 倍となる(図 4.35 a)。実際の電子銃では引き出し電極に直径  $d_A$  の穴が開いており、ここでは電界のしみだしがあるため、レンズ作用が発生する。これは円孔レンズと呼ばれており、軸上で電子が得るポテンシャル  $\phi(z)$  は次式で近似される[29]。

$$\phi(z) = -\frac{1}{2}(E_1 + E_2)z + \frac{d_A}{2\pi}(E_1 - E_2)\left(\frac{2z}{d_A}\tan^{-1}\frac{2z}{d_A} + 1\right) + V_0 \quad (4-10)$$

ここで、引出電極の位置は  $z = 0$ 、 $E_1$  は穴から十分離れた場所でのカソード側( $z < 0$ )の電界、 $E_2$  はその反対側( $z > 0$ )の十分離れた場所での電界、 $V_0$  は加速電圧である。このレンズの焦点距離  $f$  は Davisson-Calbrick の式

$$\frac{1}{f} = \frac{E_2 - E_1}{4\phi_{(0)}} \quad (4-11)$$

で与えられる。ここで、 $E_2 = 0$ 、 $E_1 = V_0/D = 2 V_0/s_1$  を入れて、先の二つの式から、次式が得られる。

$$f = -2 s_1 - \frac{2d_A}{\pi} \cong -2 s_1 \quad (4-12)$$

ここでは、 $d_A$  が 1mm、 $s_1$  が 10mm なので、 $f$  はほぼ  $s_1$  の 2 倍、電極間隔  $D$  の 4 倍の長さとなる。

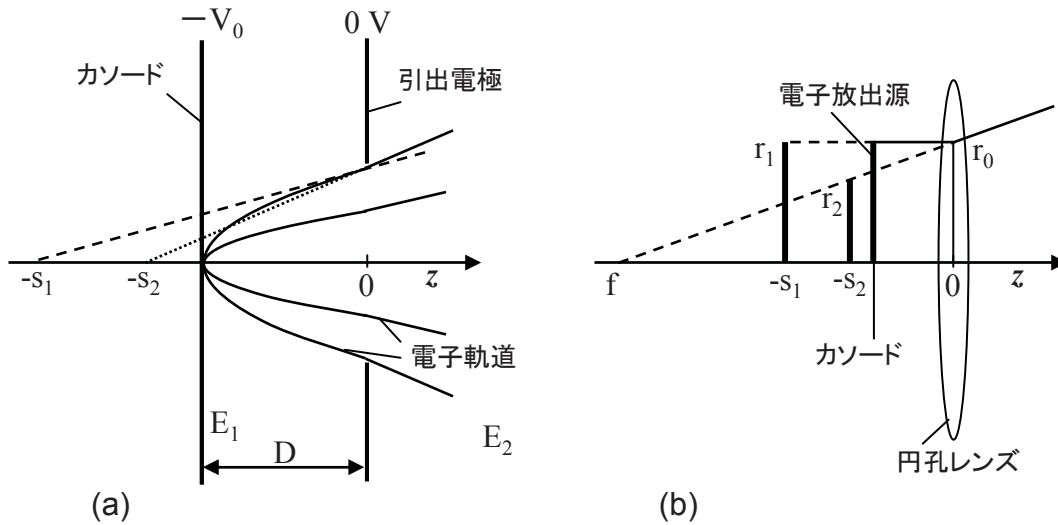


図4. 35 円孔レンズの特徴  
 仮想光源位置(a)及び、仮想光源サイズ(b)

この条件としては  $D \gg d_A/2\pi$  であれば、引き出しの開口径にほぼ関係なく焦点距離が決まる事がわかる。円孔レンズ作用による仮想光源位置  $s_2$  と  $f, s_1$  の間には、レンズの作用の式が当てはめられる。

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2} \tag{4-13}$$

これより、 $s_2$  が求められる(図 4.35 a)。

$$s_2 = \frac{s_1 f}{s_1 - f} \cong \frac{2}{3} s_1 = \frac{4}{3} D \tag{4-14}$$

この結果は、図 4.33 のシミュレーション結果と良く一致しており、本電子銃構造が円孔レンズとして扱えることを示す物である。

次に、光源径は次の様に求められる。カソード上での実際の放出源の半径を  $r_0$  とすると、平行平板の場合の仮想光源半径  $r_1$  はレンズ作用が無い場合と同じ値である。円孔レンズによる仮想光源半径  $r_2$  は、中心軸より  $r_0$  離れた位置からカソード面から垂直に放出する電子軌道を考えると、図 4.35 b のように、レンズ界で外側に曲げられ直線で発散する。この直線を逆に光源側に延長すると、 $z$  軸と交わる点とレンズの距離は  $f$  になる。この延長線と長さ  $r_0, f$  の辺で作る三角形と、仮想光源  $s_2$  での仮想光源半径  $r_2$  を右側の辺に持つ三角形は相似なので次式が得られる(図 4.35 b)。

$$\frac{r_2}{s_2 - f} = \frac{r_1}{-f} \quad (4-15)$$

これより、仮想光源サイズが求められる。

$$\frac{r_2}{r_0} = \frac{2}{3} \quad (4-16)$$

この結果をまとめると、平面状のホトカソードからの放出電子を穴の開いた平板の引出電極で加速した場合、仮想光源位置はカソードの奥側でカソードー引き出し間隔の1/3の距離にあり、光源サイズは実光源よりも2/3のサイズになる(図4.35)。従って、電子光学設計の際にはこの仮想光源位置と光源径を考慮すればよい。

#### 4. 4. 4 結論

本節では、NEA 電子源をポイントソースとするための試験装置を試作し、NEA ホトカソードから引き出した電子線の特徴を測定した。その結果、加速 3kV の場合、開き半角  $0.25^\circ$  と非常に狭い事が確かめられた。この値は現行の SE 電子源の 1/50 程度と、きわめて狭い。さらに電子光学シミュレーションにより電子軌道を計算した結果と比較し、NEA 電子源から真空中への電子放出が  $7^\circ$  以下と狭くなっており、これが放出角が狭い原因であることを確かめた。電子銃の光学特性としては、円孔レンズとなっている事がわかった。SEM の電子銃として使う場合、大まかな予想から放出電流  $2 \mu\text{A}$  程度で現行の SE 電子源の使用条件と同等の輝度が期待される。これにより、エネルギー幅は 1/3 以下と狭いので、低加速 SEM の高分解能化が期待される。

### 4. 5 NEA 電子銃の試作と SEM への搭載

前節までの NEA 電子源の検討により、光源サイズ  $1 \mu\text{m}$  程度でエネルギー幅  $0.2\text{eV}$  程度以下の単色で、輝度も高いと予想されるので、低加速 SEM をより高分解能にする電子銃が期待される事がわかった。本章では、実際の SEM に搭載する NEA 電子銃を試作し、SEM 像の取得を行った結果を述べる。

#### 4. 5. 1 構成

試作した電子銃構造と SEM の筐体の概略を図 4.36 に示す。ベースとなった SEM は CFE 電子銃を搭載した日立製 S-6000 である。これは 1980 年代に作られた半導体



検査用の測長 SEM (CD-SEM) と呼ばれる機種で、1 kV 程度の低加速で使うために設計されており、分解能は加速 1 kV で 15 nm である [30]。

電子光学系を考えると、CFE 電子源の仮想光源径は 3nm 程度であり、分解能を得るためのビームスポットの光学的な縮小は不要である。これに対し、NEA 電子銃は光源が  $1\mu\text{m}$  程度あるので、1/100 以下に縮小する必要がある、これは、コンデンサレンズと対物レンズの調節により行う。S-6000 の CFE 電子銃部分を外し、その上に

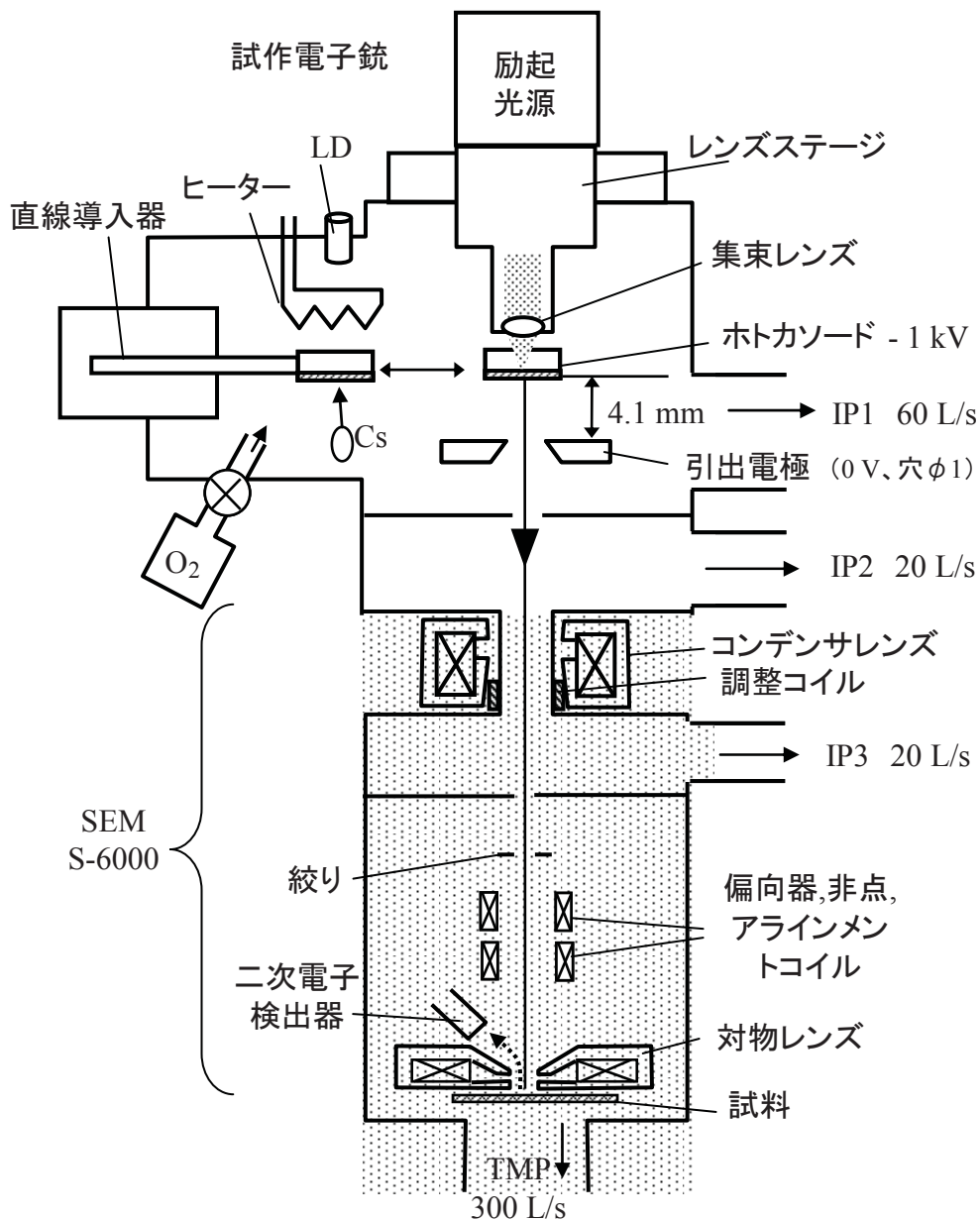


図4. 36 試作したSEMの概略

NEA 電子銃を搭載する構造で、電子光学系の縮小率は最小で 1/300 である。銃本体の外径は、カラムの外径に合わせて 150 mm とした。これを 60 L/s のイオンポンプで排気する。横には活性化のための、ヒーター、Cs、O<sub>2</sub> 供給源、活性化確認用レーザダイオード(LD)を設け、加熱表面清浄化、Cs-O 供給による NEA 活性化を行う。このためにホトカソードを移動させるので、直線導入器が横に張り出した形状になっている。

電子源のホトカソードは前述のように、p 型 GaAs 膜(厚さ 1.6 μm)が中間層を挟んでガラス(厚さ 1.2 mm)に接着されている。カソード裏面には光ディスク技術を応用した集束光学系があり、GaAs 膜に励起光を半値幅 1 μm の範囲に絞って照射する。カソード表面には Cs と O による仕事関数低減層があり、励起光で生成されたホトキャリアの一部が真空中に放出される。このカソードに対向して Ta 製の引出電極をおき、放出電子線を加速する。引出電極中の穴 φ1mm を通り、下の固定絞り φ0.2 mm を通過しコンデンサレンズに入射する。ホトカソードは酸素、水、CO 等のガスにより劣化しやすいために、引出電極はガス放出の少ない材料として Ta を用いている。さらにアノードベークヒーターをおき、電子銃の真空立ち上げ後に、引出電極を 400°C で 10 時間以上加熱し、表面の吸着ガスを低減している。電子銃室の出口の固定絞り(穴 φ0.2 mm)は、電子レンズ室との間の差動排気構造を兼ねている。電子銃室の真空はイオンポンプ 60 L/sec で維持し、稼働中にベーキングを 30 時間程度行っている。加熱温度は最低で 180°C となるように設定した。到達圧力は SEM のイオンポンプの電源によるモニターで、 $0.3 \times 10^{-7}$  Pa 以下である。

ホトカソードを使用する前処理として、GaAs の清浄表面を作り、その後、Cs と O を供給して仕事関数の低減層を形成し、活性化を行う。このため、表面清浄化と、Cs と O の供給設備が必要である。表面清浄化用ヒーターと Cs ソースを引出電極および集光レンズのある場所に配置することは現状では難しいため、前回の検討で用いた方法と同じく、直線導入器を用いて、ホトカソードを別な場所に移動し、そこで表面清浄化と活性化を行う構造とした。

表面清浄化は、最も簡便にヒーターによる加熱(500°C程度)を行った。NEA 活性化のために、加熱清浄化後、室温に下がってから、Cs 蒸着を行う。このとき、ホトカソードの電位を-10V 程度にし、ホトカソードに裏面から励起光を照射し、光励起による電子放出をモニタする。光源は LD にコリメータレンズをつけたもので、スポットの直径は数mm程度である。電流が飽和したところで各々の供給を停止する。活性化には酸素ガスが必要であるが、本構造では電子銃室のポートに設けた酸素源からの

ガス供給は不要であった。雰囲気あるいは Cs ソース加熱中の放出ガスの中に酸素が入っていたものと考えられる。

SEMのプローブ電子用の励起光の光学系を図 4.37 に示す。基本的に前節の構造と同じで、 $\phi 4.2 \text{ mm}$  の平行光を作り真空内に導入し集束レンズで半値幅  $1 \mu\text{m}$  程度に絞る。反射光をビームスプリッタで取り出して結像レンズと CCD で拡大像をモニターし、焦点位置を検出する。今回は、平行光源にコリメータレンズとビーム整形プリズムを用いた。これは、市販の光ディスクドライブの光源と同様のものである。光ファイバー方式と比べて光のロスが少ないため、最大  $30 \text{ mW}$  程度の出力が得られるので、カソードの量子効率が悪くともある程度の放出電流が得られるという利点がある。焦点検出の CCD 上には、カソード表面のスポットの、35 倍の拡大像が結像される。ここでのモニター結果から、電子源上で半値幅  $1 \mu\text{m}$  を確認している。励起光のパワーを桁違いに絞る場合には、NDフィルタを用いる。

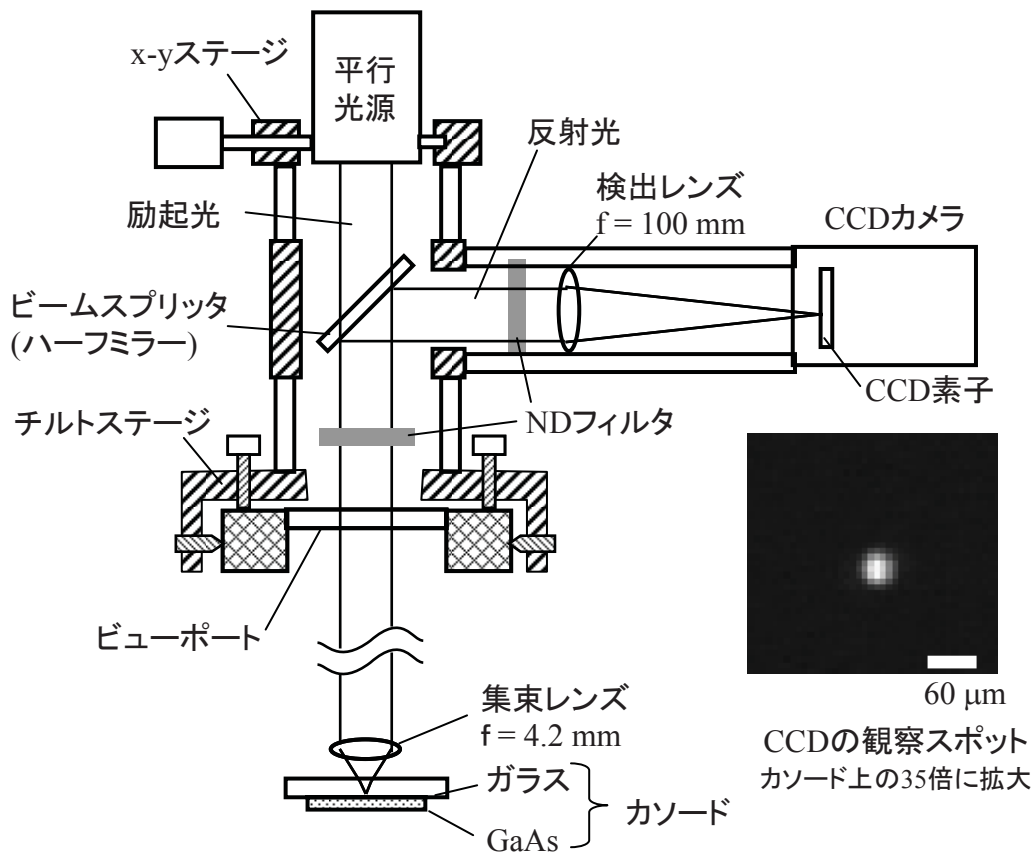


図4.37 SEM搭載の励起光学系の概略

検出レンズの手前のNDフィルターはCCDカメラによるスポット観察が飽和しないで行えるように減衰比率を選ぶためである。

今回、集束レンズの位置を調整するために、レンズステージを試作した。概要を図4.38に示す。レンズホルダはベローズを介してフランジにつながり、自由に動けるようになっている。レンズの位置の調節は、z,x,y 軸それぞれに大気側のネジにより微動させて行う。上下のz方向は、励起光の通るパイプの外側をネジとし、これに組み合わされるナットを回転させて微動させる。このネジのピッチを1mmとし、ナットを1°回転させると約3μm上下させることができる。ホトカソード上への励起光サイズを最小化する場合、このためにナットの外側に延長棒を付けて、回転の腕を長く取り、手動で少しずつ回転させ、CCDによる焦点の観察スポット(図4.37)を最小になるように調節する。

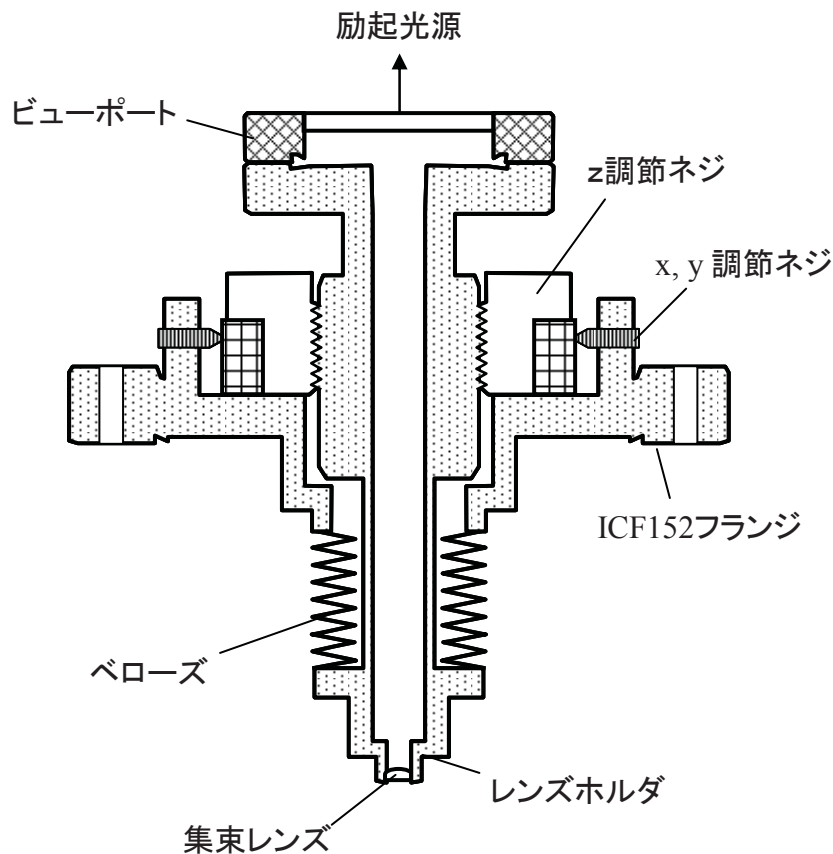


図4.38 SEM用のレンズステージの概略

電子光学系の調整は以下の手順で行った。

i) 電子銃と対物レンズの軸あわせ：

SEM のモニターを稼働し、対物レンズのみを励磁し、二次電子検出器の信号強度をモニターしながら電子ビームがたくさん入るように、レンズステージの横位置(x,y)調節。

ii) コンデンサレンズの軸あわせ

次に、コンデンサレンズに励磁電流を流し、対物レンズ電流を調節して焦点合わせを行い、対物レンズの電流を微小量増減させて、像のゆれを見る。このゆれが最小になるようにコンデンサレンズの位置を調節。

iii) 絞りの軸あわせ：

電子ビームの光路中に絞りを入れ、対物レンズの電流を微小量増減させて、像のゆれを見る。このゆれが最小になるように絞りの位置を調節。

iv) 非点収差(stigma)、アラインメント、及び、焦点調整

高倍率の SEM 観察で像がシャープになるように調整。

実際には、1 kV という低加速であり、経路内への磁界の入り込みなどのために電子ビームは光源から試料まで直線状にはなっておらず、磁気シールド（厚さ 1mm のパーマロイ板で囲う）の対策を行い、上記調整を繰り返して最良の条件を探して SEM 観察を行った。

#### 4. 5. 2 測定結果と考察

得られた SEM 像を図 4.39 に示す。銅メッシュの構造と、その周りの付着物が明瞭に観察されている。分解能は最高で  $0.5 \mu\text{m}$  程度であった。この結果、光励起電子源を用いて SEM 像観察が可能ながわかった。しかし、予想される分解能よりはるかに低い。光源サイズが  $1 \mu\text{m}$  程度で、 $1/300$  に縮小すると、試料上で  $3 \text{nm}$  程度となると予想され、SEM が本来持っているレンズ性能を考えると  $10 \text{nm}$  のオーダーの分解能が予想されていた。

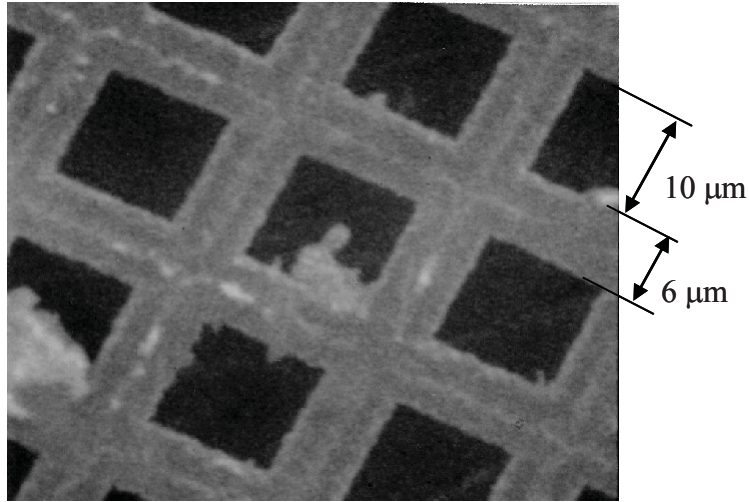


図4. 39 得られたSEM像

試料はCuメッシュ

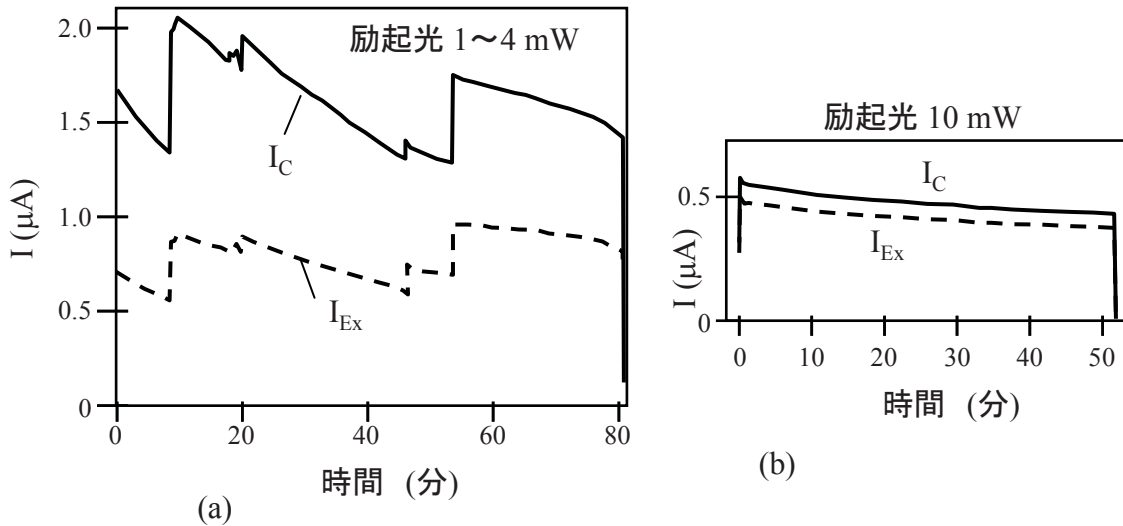


図4. 40 放出電流 $I_C$ 及び引出電極への電流 $I_{Ex}$ の時間変化

清浄化と活性化の直後(a)、及び、長時間経過後(b)

不連続点は、光パワー、カソード位置の変更を行った。(b)は清浄化後13日経過、合計12.3時間電子放出、途中でCs蒸着を2回行っている。時間軸の0は2回目のCs蒸着から3.5時間後。

図 4.40 には SEM 観察中、ホットカソードからの光励起による放出電流  $I_c$  と、引出電極に流れ込む電流  $I_{ex}$  の時間変化を示す。図 4.40 a は表面清浄化を行い活性化した直後の場合、図 4.40 b は長時間使用した後の場合である。放出電流  $I_c$  は最大で  $2 \mu\text{A}$ 、 $1 \mu\text{A}$  以上を 1 時間以上持続しており、当初の目標  $1 \mu\text{A}$  以上を達成したことがわかる。しかし、現状では、1 時間で約半分に減衰している。本電子銃の問題は真空

度であり、装置内部の低ガス放出化や排気能力の高いポンプが必要と考えられる。図 4.40 から、放出電子の多くは引出電極に入っている事がわかる。引出電極の穴を抜けて来る電子の割合は、表面清浄化直後は 60%程度、長時間使用していると 10%程度に落ちている。これは Cs 追加による活性化で 50%以上に回復する。前節の予備実験ではプローブ電子は引出電極に当たらずに通過している。この結果は、放出角が予想よりはるかに広がっている可能性を示すもので、角度の広がり大きいことは、放射角電流密度が大きく低下していることを示している。

入射光子数に対する放出電子数の割合：量子効率、最も良い場合、励起用 LD 光源の出力 1mW のときに放出電流  $1\mu\text{A}$  程度であり、光学系のロス、すなわちビームスプリッタ 50%、GaAs 表面での反射 34%を考えると、真の励起光のパワーは 0.17mW で、これより、光の波長 660nm の場合、量子効率は 1%程度と見積もられる。長時間使用後は LD10mW で  $0.5\mu\text{A}$  であるから、量子効率は 0.05%である。

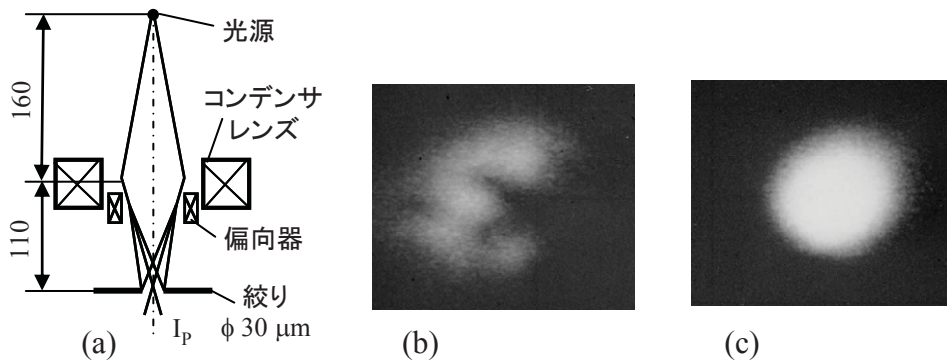


図4.41 光源サイズの確認実験

測定方法の概略 (a)、長時間使用後(LD10mW、Ic40nA)のプローブ電流 $I_p$ 像(b)、表面清浄化、活性化後(LD1mW、Ic0.7 $\mu\text{A}$ )の $I_p$ 像(c)

これらの実験の結果、SEM 用に試作した電子銃の場合は、光源サイズが期待ほど小さくなっていない、放出角度が期待ほど狭くなっていない事がわかった。次に、大まかに光源のサイズを評価するための実験を行った。概要を図 4.41 a に示す。コンデンサレンズの磁界を調節し、下にある絞り上に電子ビームの焦点を結ぶ。このときコンデンサレンズの近傍に設けてある調整コイルに走査信号を入れて絞り上をスキャンする。絞りから下に抜けてくる電子ビームの電流  $I_p$  の強度を二次電子検出器で測定し SEM モニタ上に表示させる。この系では、光源が  $1\mu\text{m}$ 程度と小さければ、光学系で 70%に縮小して絞り穴  $30\mu\text{m}$  を通過するので、輪郭のはっきりした円形のパ

ターンになるはずである。長時間実験したカソードでの測定結果は、図 4.41 の様に輪郭がぼやけたパターンであり、明らかにプローブ径が絞より大きいことがわかる。さらに内部に暗い領域があり、これはカソードを横にスライドすると一緒に移動するので、表面で電子放出量の少ない領域である。このカソードを加熱クリーニングし、Cs 蒸着で再度活性化すると、図 4.41 c の様に一様で明るくなるが、依然として輪郭がぼけている。この結果から、活性化直後でもプローブサイズは  $30\ \mu\text{m}$  程度かそれ以上になっている事、長時間使用するとさらに広がり、部分的に放出の少ない領域ができる事がわかる。この測定結果の原因としては、引出電極へも電子線が当たる程度にビーム広がりが多いので球面収差で焦点が大きくぼける事と、光源サイズそのものが大きくなっている事があげられるが、図 4.41 b の様に光源のパターンを反映した模様が見えているので、球面収差の影響は小さいことがわかる。

以上の検討の結果、光源が数十  $\mu\text{m}$  と大きくなっている事がわかった。励起光のスポットサイズは光学測定で  $1\ \mu\text{m}$  のままに保たれており、原因としては、励起された電子は高い密度となっているが、表面の仕事関数が十分に下がっていないので、GaAs 内部の伝導帯の電子は拡散で広がった可能性が考えられる。量子効率が悪くなると励起光の出力を高くしているため、より電子密度が上がると、内部の電子ポテンシャルが高くなり、ドリフトによる広がりが激しくなる。長時間経過後の光源がより大きく見えるのはこのためと考えられる。仕事関数が十分に下がっていない場合、電子放出の力となる GaAs の表面電界が十分でないので初速も小さく、放出電子の角度が広がっているものと考えられる。部分的に暗い領域は、実験中に強いパワーのレーザー光を集光し、最良条件を探してカソードを動かしたために Cs 蒸発が部分的に速くなったためと考えられる。

### 4. 5. 3 結論

本節では、NEA 電子銃を試作し SEM に搭載して SEM 像を取得した。加速  $1\ \text{kV}$  で分解能  $0.5\ \mu\text{m}$  程度の画像が得られた。この結果は Sanford らの論文より高分解能化できており、初めに予想したように、励起光の焦点径を小さくすること、及び、表面清浄化と NEA 活性化を電子銃内で行ったためと考えられる。しかし、ここで得られた分解能は、もともとの SEM の特性である数 nm の分解能には達しておらず、期待よりはるかに低いものであった。実験では入射した励起光に対する放出電子の量子効率が極めて低い状態であり、光源サイズが数十  $\mu\text{m}$  のサイズに広がり、かつ放出角度も広がっている事が確かめられた。これらが分解能劣化の原因と考えられる。



これを改善し、NEA ホトカソードの単色性を生かした高分解能 SEM を得るには、NEA ホトカソードの量子効率を改善することが必要と考えられる。そのためには、真空雰囲気改善と表面清浄化方法の検討が必要である。

本電子銃のチャンバーは主に SUS316 を用い、特別な脱ガス処理をしておらず、ベーキングも不十分なため真空度が十分高くなっておらず、NEA 活性化の際にも酸素導入の必要が無い状態である。このため、真空ベーキング追加、材料の見直し、ポンプの排気速度等の検討が必要と考えられる。真空度向上には時間と予算の制限があるためこれは今後の課題である。表面クリーニング方法に関してはこれまで加熱のみであったが、さらに効率よく清浄化する事が次に必要なことと考えられる。

### 4. 6 表面クリーニング方法の検討

本章で検討している NEA ホトカソードは GaAs の清浄表面に Cs と O を単原子層程度吸着させた、きわめて表面敏感な系を用いている。このため、活性化前に清浄表面を作ることは極めて重要であり、本節ではこの表面清浄化方法をくわしく検討した結果を述べる。具体的には、加熱による方法と、化学的な還元作用によりアシストする方法の中で、比較的小型で手軽に電子銃に取り付けられる方法として原子状水素クリーニングを検討した。さらにこの結果を元に Cs 追加蒸着で長時間連続的に電子放出する条件を検討し、最後に試作した SEM 用の電子銃に適用し、SEM 像を取得した。

#### 4. 6. 1 ホトカソードの表面処理

NEA 電子放出の放出電流の減衰が速いことに対して、これまで多くの研究がなされ、その結果、超高真空下で数時間以上持続すること、放出電流の減衰を速くする要因としては、反応性の強いガス（酸素、一酸化炭素、水、炭化水素等）の分圧が高い、放出電流が大きい、引き出し電極との間に高電圧をかける、等であることが報告されている[5]。電子顕微鏡においては、W 電界放射型電子源も表面にガス吸着して不安定化するものであり、このための機構が備わっている。すなわち、長寿命化には容器のベーキングによる高真空化と引き出し電極の高温加熱による低ガス放出化、電子源表面が汚れてきた場合はフラッシング(2000°C程度の瞬間加熱)により再生する技術である。NEA の場合これと同様に、表面敏感な系を制御する技術が必須となる。NEA では、Cs の蒸発により放出電流が徐々に減少していくため、微量の Cs を追加

蒸着することで放出電流が回復する事が分かっており、Cs 繰り返し蒸着で 120 日以上連続で電子放出したという報告がある[6]。さらに、その準備として GaAs の清浄表面を作る工程が重要となる。

SEM に応用する場合、次のようなシーケンスが考えられる。

- ①. カソード洗浄、表面処理(HF 等)  
有機洗浄、硫酸 dip、水洗、HF1/20 水溶液 dip、水洗、窒素ガスブローによる乾燥
- ②. 電子銃にカソード取り付け、超高真空立ち上げ  
ベーキング、引出電極脱ガス処理
- ③. カソードの GaAs 表面清浄化  
加熱等によるクリーニング
- ④. NEA 活性化  
Cs 蒸着、O<sub>2</sub> 導入
- ⑤. 電子放出（電子銃稼働）  
放出電流値は励起光強度で制御  
長期間使用 or 量子効率が下がった場合⑤へ
- ⑥. Cs 追加蒸着  
量子効率が下がった場合、⑤の Cs 追加を繰り返す。  
Cs 追加蒸着でも量子効率が回復しない場合、  
③の GaAs 表面クリーニングに戻る。

この使用方法での課題は 1. Cs 追加後の寿命、実用電流域で長時間（1 日程度）連続放出すること、2. GaAs 表面清浄化で表面を回復できることの 2 点である。

従って、本検討では表面クリーニング方法として、前節までの簡便な加熱によるものと、原子状水素クリーニングの 2 つの方法を用い、電子源として安定に使用できる条件を調べる。クリーニング効果は、その後の Cs-O 吸着による NEA 活性化後の外部量子効率（放出電子数/カソードへの入射光子数）により評価できる。また、各々の場合の Cs 追加後のカソードの電流保持時間を評価した。

#### 4. 6. 2 原子状水素クリーニング

水素ガスは安定状態では二原子分子の H<sub>2</sub> となっているが、これを解離させ原子状の水素(H)とすると、1 個の対電子を持つので化学的に極めて活性となり、化学的

には水素ラジカル( $H\cdot$ )とも呼ばれる。この  $H$  は反応性が高いので、超高真空中の表面修飾に用いられている[31][32]。また、 $H$  は表面酸化物を比較的低い温度で還元するために、GaAs 表面の清浄化が可能であり[33]、NEA ホトカソードの表面清浄化に用いて有用であることが報告されている[36][37]。この大まかな様子を、図 4.42 に加熱のみによるものと比較して示す。表面加熱により GaAs をクリーニングする場合、自然酸化膜の蒸発には  $500^{\circ}\text{C}$  以上の加熱が必要だが、この温度では As が先に蒸発し、残った Ga が凝集してドロップレットを作るので、表面が荒れてくる。また、酸化の進んだ  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  は蒸発せずに残る (図 4.42 a)。通常の MBE ではこの対策として As 蒸気を与え、As 抜けを防止し、As による還元作用で酸化物を蒸発させる必要がある。しかし、As は毒物であり、電子銃中で用いることは難しい。一方、原子状水素を用いた場合、 $H$  雰囲気中では  $400^{\circ}\text{C}$  程度で表面の還元反応が進むので、As 抜けを防いで表面クリーニングが可能である。また、炭化物も水素と反応して蒸気圧の高いメタンなどにして除去可能である (図 4.42 b)。水素ガスは微量で効果があるので、小さいボンベ等に入れておけば良く、この清浄化方法は電子銃に搭載可能である。

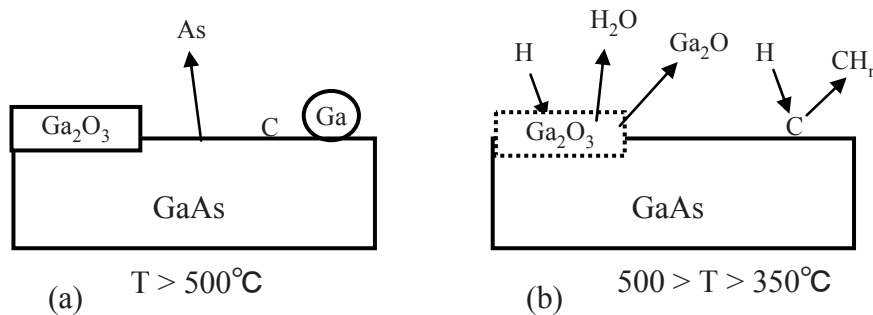


図4.42 GaAsの表面清浄化モデル  
加熱のみ(a)、及び、原子状水素クリーニングの場合(b)

次に、原子状水素を得るためには水素分子を解離させる必要がある。これにはプラズマを用いて分子を励起する方法[35]と、加熱した金属の触媒作用を用いる方法[36]が試みられている。

例えば、高周波 (RF) や直流 (DC) のマグネトロンにより水素プラズマを作成することは容易で、これにより  $H$  が作成される。しかし、同時に電子やイオン( $H^+$ )も生成され、これがエネルギーを持つので GaAs の結晶に損傷を与える可能性がある。このため、イオンを除去するための電極、磁石などが必要になると予想され、電子銃に備え付けるには、ある程度時間をかけて開発する必要があると考えられる。

一方、金属の加熱方式では、単純なコイル状に巻いた W を水素中で 2100 K に加熱すると、原子状水素の分離効率 4% (水素  $1 \times 10^{-6}$  Torr) が得られると報告されている [34]。また、これを用いて、基板温度 500°C、水素圧力  $1 \times 10^{-6}$  Torr で 3 時間クリーニングした結果、NEA ホトカソードの高い量子効率(9%)が得られたという報告もある [37]。原子状水素の表面への exposure は 430 L (Langmuir) 程度と見積もられる。この場合、H が持つエネルギーは、熱エネルギーのみであり、イオンや電子が生成されてもそのエネルギーは 1eV より十分小さく、結晶に及ぼす影響は無視できる。構造としては W フィラメントを長いコイル状に巻き、碍子でこれを支えた単純なもので、クリーニング時は、W を通電加熱しながら H<sub>2</sub> を流せばよいので、少ない部品で構成できる。したがって、本節では、この加熱方式の原子状水素クリーニング方法を検討した。

#### 4. 6. 3 実験方法

図 4.43 に実験に用いた装置の概要を示す。GaAs の基板加熱ヒータは、Ta 細線(φ 0.2 mm)をアルミナ管に巻いたもので、使用温度領域で 13~14 Ω である。今回は GaAs の表面温度を制御する必要があるが、加熱中のカソード温度の測定が困難なため、最初にヒータの電力をパラメータとしてクリーニング後のカソードの特性を評価した。

原子状水素クリーニングに用いる水素クラッキングヒータは、コイル状の W 線 φ 0.15 mm で、アルミナのチューブ(内径 3 mm)に収めて用いる。水素分子を熱解離して原子状水素を得るために、W 線を 1900°C に加熱する。この温度はあらかじめ別の真空装置の中で通電加熱し、そのときの温度を比色温度計で測定した。このときの条件は、ヒータ電流 2.3 A、電圧 20 V 程度である。

加熱クリーニングは次の様に行った。

清浄化室内でホトカソード裏面の基板加熱ヒータに通電し、5 分毎に電圧を 2 V 増加させて、所定の電圧になったところで 5 分間保持、その後すぐにヒータを停止した。ホトカソード搬送時の放出ガスの影響を低減するために、ホトカソードが熱いうちに電子銃室に搬送し、1 時間程度放置し冷却した。

原子状水素によるクリーニングを行う場合は、基板加熱ヒータ電力が所望の値になった後(本実験では 7.7 W)水素クラッキングヒータに通電し、バリアブル・リークバルブ (VLV) を調節して水素ガスを圧力  $10^{-5}$  から  $10^{-4}$  Pa のオーダー導入し、所望の時間保持する。その後、水素ガス、水素クラッキングヒータ、基板加熱ヒータの順で停止する。

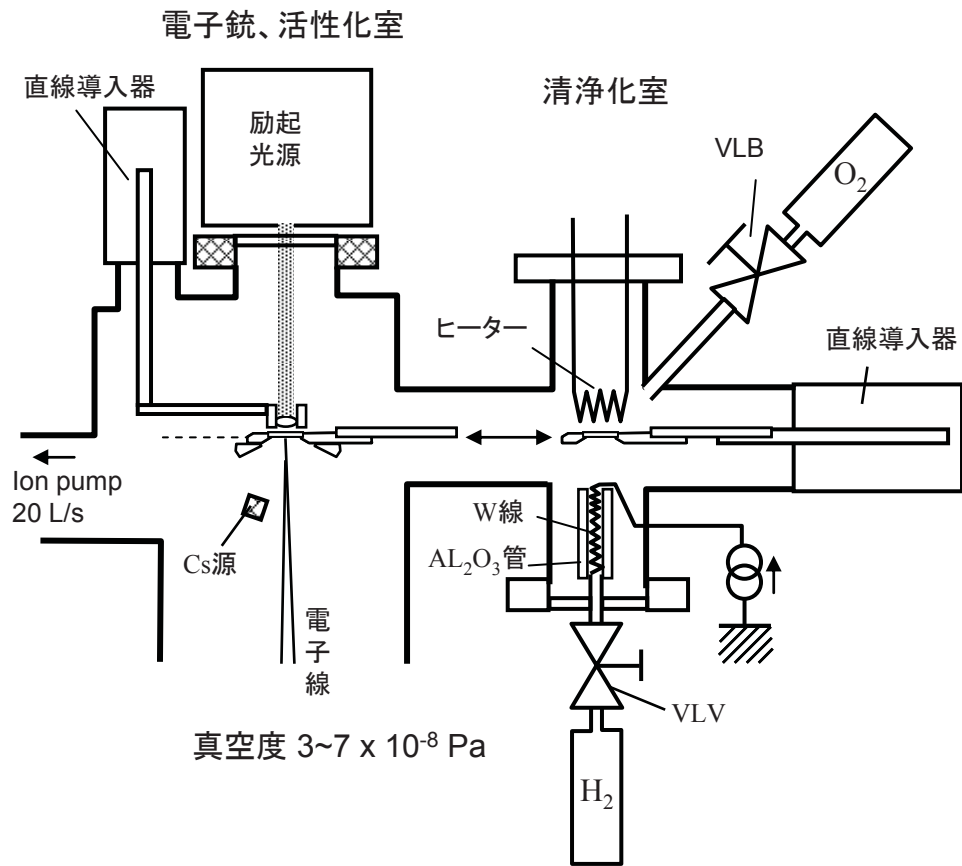


図4. 43 原子状水素クリーニングの予備実験装置

活性化は次のように行った。

電子銃室では、ホトカソードの電位を-10Vとし、集束した励起光を照射し、カソードからの電子放出電流量を測定しながら、Cs蒸着と酸素導入を交互に行い、NEA活性化をおこなった。NEA活性化時の様子を図4.44 aに示す。Cs蒸着量及び酸素導入量はカソード電流値がピークになるところで止めた。酸素導入1~2回目で放出電流増加は収まり、それ以降は酸素分圧を増加させると放出電流は減少するので行っていない。

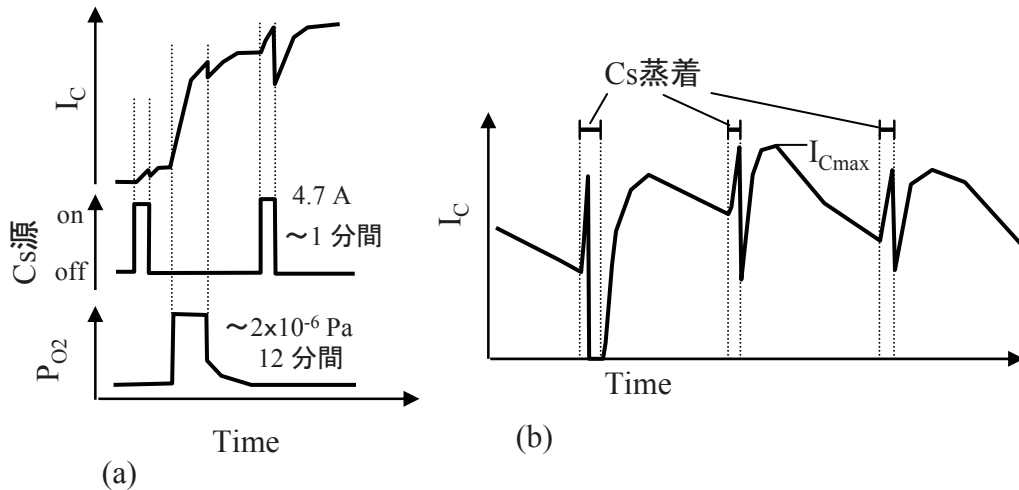


図4.44 実験時のカソード電流 $I_c$ の時間変化  
 立ち上げのNEA活性化時(a)、及び、その後のCs追加蒸着(b)

原子状水素クリーニングした場合のエミッション持続のために活性化後、Cs 追加蒸着を繰り返し行った。この様子を図 4.44 b に示す。Cs ソースは SAES Getters 製 Cs ディスペンサーに通電加熱（約 4.7A）を行い Cs 蒸気を発生する。なお、この電流値は、Cs ディスペンサーのサイズや個体差、使用履歴により異なるので、毎回注意深く決定する必要がある。本実験系では通電時間約 40 秒でカソード電流はピークに達するので、この時間をカソード表面の Cs 約 1 原子層 (ML: monolayer) 吸着の目安とした。

電子銃内のベースの真空度は  $1 \sim 3 \times 10^{-8}$  Pa 基板加熱ヒータ通電中の放出ガスは  $1 \times 10^{-7}$  Pa 以下である。

#### 4. 6. 4 加熱クリーニング結果

加熱クリーニングにより表面清浄化した場合の量子効率測定結果を図 4.45 に示す。これは、基板加熱ヒータ電力を上げていき、その都度得られた最高の量子効率の値をプロットしたものである。この場合、外部量子効率 = 放出電子数 / ホトカソードに入射する光子数とした。図 4.45 中、A は、HF 処理後装置に導入した場合で、B は真空中で使用していたホトカソードを大気中に 1 ヶ月放置後装置に導入した場合である。

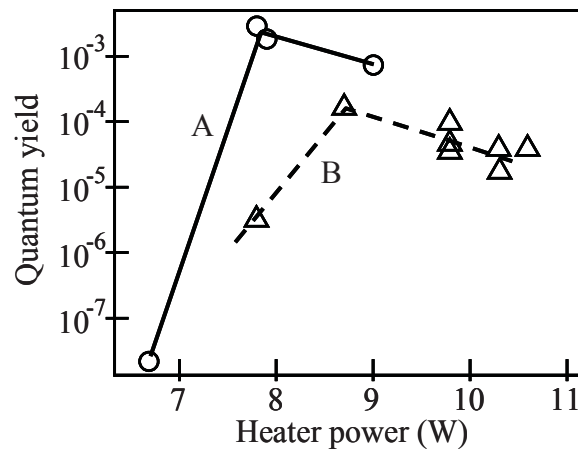


図4.45 加熱クリーニング結果

加熱時のヒーターの電力と、NEA活性化後、光励起で得られた電子線の量子効率の関係。A:HF処理後、B:大気中放置後

表面をHF処理して挿入したときのクリーニング条件は7.9 Wで量子効率が最高になっている。表面に吸着した水やフッ素の被覆が取れたものと考えられ、表面温度が400°C以上になったものと見積られる。ここでは励起光強度1 mW程度で1  $\mu$ A以上のカソード電流が得られている。一方、同ホトカソードを大気中に1ヶ月放置したものを加熱すると、より高いヒータ電力で量子効率が最大となり、そのピークは低い。さらに電力を上げた場合は、量子効率は下がり、また、カソード上の場所依存性が大きくなっていく。この領域は、GaAs表面からAsが抜け出し表面に余分のGaが局在し始める550から600°Cと見積られる。従って、この場合の量子効率が最大になる表面クリーニング温度は500°C付近と見積られる。また、量子効率がAに比べて小さい理由は、大気中で付着した酸素や炭素が表面から取りきれないためと考えられる。また、同じヒータ電力9.8 Wでも回を重ねるごとに量子効率が落ちている。この原因としては、真空容器中の残留ガスによる表面汚れが取りきれずに蓄積されていったためと考えられる。

連続で電子放出可能な時間は、Aの場合、量子効率が0.1%以上と高い場合、カソード電流1  $\mu$ A以上で最大1時間程度持続した。一方、Bの場合、レーザーダイオード(LD)の出力範囲(Max 20 mW)でもカソード電流1  $\mu$ Aまで得られなかった。ただし、カソード電流を0.1  $\mu$ Aと低くした場合、8.5時間以上持続した。これは、雰囲気を超高真空としたためと考えられる。

以上の検討結果から、加熱によるクリーニングは簡便であるが、ガス放出を極めて低く抑えた系が実現できなければ、ホトカソードの特性を十分引き出すことが困難で

あると考えられる。

#### 4. 6. 5 原子状水素クリーニング結果

原子状水素クリーニングで、水素導入圧力、処理時間を変えて表面清浄化を行った。各場合の条件と得られた量子効率を表 4.2 に示す。この量子効率は多くの Cs 追加を行ったうちの最も良い値である。ここで、基板加熱ヒータ電力は全て 7.7W であり、これは前節の検討によりカソード温度が 400°C と見積もられる条件である。これは、表面からの As 抜けが無く、かつ原子状水素で表面酸化物を除去できる温度である[7]。なお、これより低い 7.0W の加熱ではカソード電流は観測されなかった。

処理番号 1 から 6 まで原子状水素クリーニングを行う毎に、徐々に量子効率が上がっている。表面の酸化物が徐々に取れていくためと考えられる。最大で 2.5% の量子効率が得られた。GaAs やガラス板での反射のロスを除いた、内部量子効率(放出電子/GaAs に吸収された光子)は 5% 程度である。光電子増倍管に用いられている GaAs の NEA ホトカソードでは内部量子効率は 10% 以上といわれており、これと比べると半分以下である。この違いは、本系では収束による高密度光 (0.1mW/φ1μm) を用いており、ホトキャリアの高密度化による短寿命化及び、高密度電子による空間電荷効果により放出電流量が飽和した事が原因と考えられる。これに関しては後の節で詳しく取り扱う。

表 4. 2 原子状水素クリーニング条件と結果

1個のホトカソードで、処理番号順に実験

処理番号	水素導入圧 (Pa)	時間 (分)	Exposure (L)	Total Exposure (L)	外部量子効率 (%)
1	$9.3 \times 10^{-5}$	5	210	210	$7.4 \times 10^{-6}$
2	$9.3 \times 10^{-5}$	10	420	630	0.46
3	$6.7 \times 10^{-5}$	10	300	930	0.93
4	0	10	0	930	0.17
5	$2.7 \times 10^{-5}$	10	120	1050	2.1
6	$2.7 \times 10^{-5}$	20	240	1290	2.5
カソード2. 5日間大気露出					
7	$2.7 \times 10^{-5}$	20	240	240	0.0028
8	$2.7 \times 10^{-4}$	20	2400	2640	1.7
9	$2.7 \times 10^{-4}$	20	2400	5040	1.9



励起光出力範囲(0.1~2mW)で実用的なカソード電流  $1\mu\text{A}$  以上を取り出せたのは、処理番号 5,6,8,9 であった。この結果から、クリーニングの目安として、水素ガスの導入量、すなわち、Exposure (圧力/ $10^{-6}$ Torr $\times$ 時間(秒))のトータルが 1000L(Langmuir)以上という条件が得られる。表 4.2 中、処理番号 4 は対照用に水素導入しない場合で、加熱のみでは量子効率が増加しておらず、むしろ低下しており、原子状水素の存在が有効であることを確認するものである。このとき、量子効率が低下している原因は加熱中に表面の酸素と Ga が反応して蒸発しにくい  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  となった[33]、あるいは加熱中の周りからの放出ガスにより汚染したことが考えられる。

処理番号 7 以降はカソードを大気に露出後のものであり、原子状水素クリーニングにより量子効率がほぼ回復している事がわかる。大気中では水と炭化水素が表面を覆い尽す。また、自然酸化も進むため、クリーニングで除去すべき対象は酸化物と炭化物である。これらが原子状水素の存在により還元され蒸発したことを示すものである。

カソード電流  $I_c$  と励起光強度の関係を測定した代表的な結果を図 4.46 に示す。半導体レーザーは出力を大きく変えることができないため、途中に ND (neutral density) フィルタを入れて光強度を調節し測定を行った。ここで、励起光強度 0.1mW から 1mW の範囲を見ると、 $I_c$  は 700nA から 2000nA と 3 倍の変化を示している。この光強度は、レーザーダイオード (LD) に流す電流で制御できる範囲である。従って、励起光強度 0.1mW で測定して  $I_c$  が 500nA 程度以上あれば、LD の電流制御により実用的な輝度を得る目安の  $1\mu\text{A}$  を保持できることがわかる。

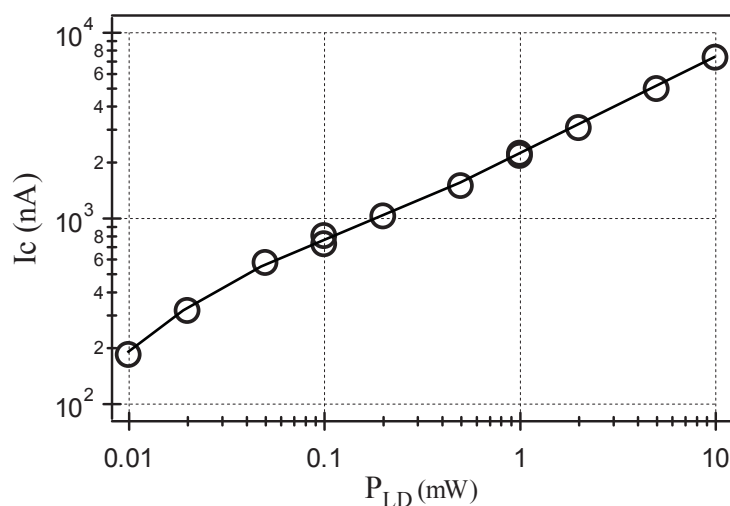


図4.46 カソード電流 $I_c$ と励起光強度 $P_{LD}$ の関係  
比例ではなく $1/2$ 乗に近い

なお、放出電流  $I_c$  は励起光出力に比例せず、ほぼ  $1/2$  乗に比例しており、これは、GaAs 表面付近での空間電荷効果によるものと考えられる。この現象に関しては後の節でくわしく検討する。

次に、カソード電流の持続時間について検討する。Cs 追加によりカソード電流  $I_c$  を増加させる際に、Cs 蒸着量の依存性を見出した。本検討における条件では、通電加熱で Cs 蒸着を開始すると、図 4.47 a に示すように、約 40 秒で  $I_c$  がピークとなり、そのまま蒸着を持続すると  $I_c$  はほぼ 0 のままとなる。この 40 秒が Cs 原子をモノレヤー相当分供給した時間であり、残りの時間は余分に Cs 堆積している時間と考えられる。次に、通電を停止し、Cs 蒸着を終了すると、緩やかに  $I_c$  が増加し、やがてピークを迎え減衰していく。ここで、カソード電流  $I_c$  が増加する待ち時間  $\tau_{wait}$  を Cs 蒸着停止からピークの半分に立ち上がる時間とし、カソード電流の寿命を  $I_c$  が半減する時間  $\tau_{1/2}$  として計測する。様々な Cs 蒸着時間で実験を行い、この時間とカソード電流の半減時間  $\tau_{1/2}$  と待ち時間  $\tau_{wait}$  の関係を図 4.47 b に示す。なお、寿命を  $1/e$  としなかったのは、減衰速度が極めて遅く、 $1/e$  に減衰するまで待つと実験時間が極めて長くなるためである。

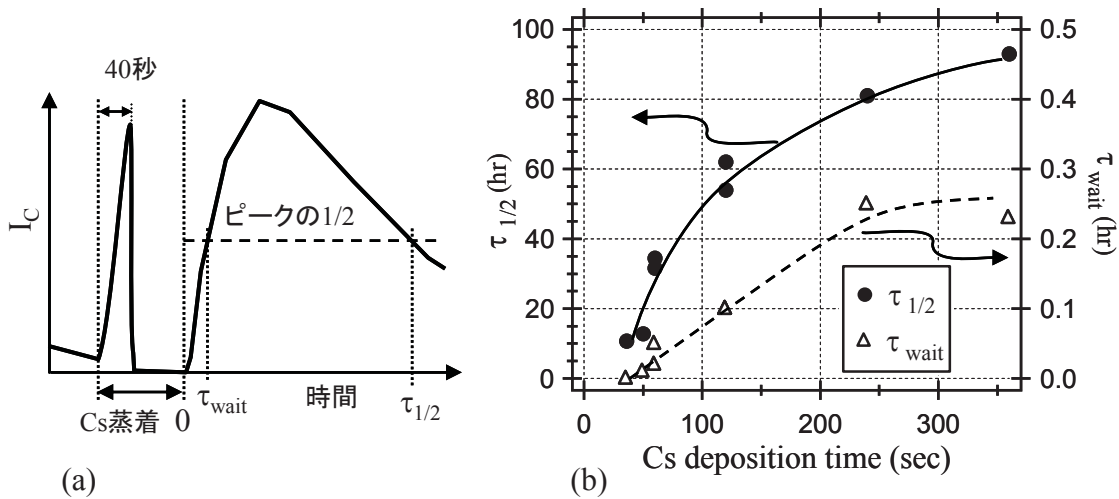


図4.47 カソード電流 $I_c$ の時間変化とCs蒸着量の関係

Cs追加蒸着によるカソード電流 $I_c$ 変化の模式図(a)、及び、立ち上がり時間  $\tau_{wait}$ と半減時間  $\tau_{1/2}$ のCs蒸着時間依存性(b)

これを見ると Cs 蒸着時間が長いほうが  $\tau_{1/2}$  が長く、最大で 93 時間が得られた。このとき、Cs 蒸着時間は 360 秒、単純に  $\sim 1ML$  形成時間の 40 秒で割ると Cs は約 9ML である。このように Cs 蒸着時間を長くすると、蒸着直後、カソード電流はほと

んど0から立ち上がり、実用になるまでの待ち時間  $\tau_{\text{wait}}$  がかかるようになる。この場合、 $\tau_{\text{wait}}$  は0.23時間（14分）であった。一方、Cs蒸着時間が40秒と、1ML ちよほどの場合は、 $\tau_{\text{wait}}$  は0で、寿命は約11時間である。この結果から、使用条件によりCs蒸着時間を選んで使えるものと考えられる。なお、ここでの待ち時間  $\tau_{\text{wait}}$  は、電子放出領域に1MLを超えてついたCsが蒸発する時間に相当し、寿命  $\tau_{1/2}$  は、電子放出領域の周囲からの拡散によるCsの供給が減少するところで決まっているものと考えられ、これに関しては後に詳細を検討する。

次に、ピーク電流値について検討する。原子状水素クリーニング後、Cs蒸着を繰り返していくと、ピーク電流はほぼ飽和し、長時間持続する傾向にあることがわかる。各処理後の実験中のピーク電流値を処理後の時間でプロットした物が図4.48である。処理番号5,6,8,9各々の場合の一度クリーニングした後にCs蒸着、酸素導入を繰り返したときに得られるカソード電流のピーク値の推移である。電流のピーク値の立ち上がり方に注目すると、クリーニング後実用的な電流値500 nAに達するまでに1日程度の時間を要している。さらに電流値は増加し、100時間以上で飽和に近づいている。これは、表面のNEA活性化には、拡散や化学反応等の活性化エネルギーを要する過程が必要であることを示すもので、この立ち上がり時間を短くすることも実用化への課題と考えられる。

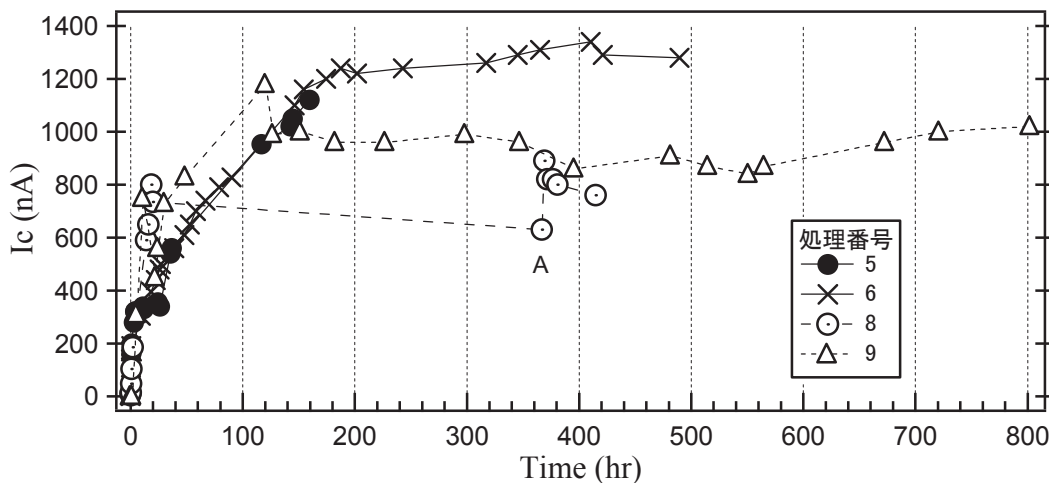


図4.48 カソード電流 $I_c$ のピーク値の時間変化

励起光:670 nm, 0.1 mW。処理番号8では、途中11日間排気装置を停止している。Aは再開後のCs蒸着中のピーク電流

一方、一度クリーニングし、次のクリーニングが必要になるまでの周期は、本検討範囲では明らかな電流減衰が見えなかったため、明確でない。しかし、最低でも 800 時間(33 日)、すなわち 1 ヶ月以上ある事がわかった。なお、クリーニング周期がどの程度長くできるかは実用化の際に重要であり、今後試作する電子銃構造で確かめる必要がある。また、処理番号 8 では、真空容器を封じたまま全ての電源を遮断し、11 日間放置後、ベーキングせずにイオンポンプを稼働し Cs 蒸着を再開した。再稼働直後の真空度は、 $2.6 \times 10^{-8}$  Pa であった。点 A は、再開後の Cs 蒸着時の最大電流である。この後、カソード電流は実用レベルになっていることから、長時間稼働を停止しても高真空を保っていればベーキングやクリーニングなしに使用できると考えられる。以上の結果より、原子状水素クリーニング機構を持ち超高真空雰囲気を作れば、表面清浄化と活性化と Cs 追加を繰り返して稼働できるので、一度立ち上げ後はメンテナンスのために電子銃を開ける必要がなくなると期待される。

ここで、Cs ソース及び水素源の寿命を見積る。

1 回の Cs 蒸着によるソースからの Cs 蒸発量は、半径 18 mm(Cs ソースとホットカソード距離)の半球面に中心から Cs が均一に蒸発すると仮定すると、面積は  $2\pi r^2 = 11.3 \text{ cm}^2$ 、この面に 1ML (原子数  $6 \times 10^{14}$  個/cm<sup>2</sup>) 付けるには、 $5.3 \times 10^{13}$  個の Cs 原子となり、この重量は Cs 原子の重量  $133 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$  をかけて、 $1.2 \times 10^{-8} \text{ g}$  となる。Cs ソース (SAES Getters 製 Cs ディスペンサー) の Cs 蒸発総量は 8 mg であり、この量は  $6.8 \times 10^5$  ML 分となる。これより、毎日 2ML 蒸着するとしても、930 年もつことになり、Cs ソース中の Cs は十分な量有る。

次に、水素ガス量を見積る。クリーニング時は、圧力  $2 \times 10^{-6}$  Torr で 1000 sec 行い、2000 Langmuir としている。このときは、電子銃をイオンポンプ(60 l/s)で排気しており、この圧力条件でのポンプ単体での水素の排気速度は 160 l/sec 程度と見積もられる (N<sub>2</sub> の排気速度 80 l/s で、H<sub>2</sub> はこの 2 倍以上：キャノンアネルバ(株)イオンポンプのカタログより)。しかし、途中にいろいろな構造物があり、コンダクタンスの制限を受けているため、大まかに 60 l/s とし、圧力を一定にするための水素流入量を求めると、 $0.12 \text{ Torr} \cdot \text{l}$  の水素ガスが必要で、これは 1 気圧の水素にすると 0.16cc となる。従って、30cc、1 気圧の水素容器を用意すれば、187 回使え、毎月クリーニングを行っても 15 年間使えることがわかる。水素ガスは空気と混合して爆発する危険性のあるものだが、この量は極めて少量であり危険性の低い値といえる。また、より実用的には、水素源として水素吸蔵合金を使えばより危険性は低減するものと考えられる。

ポイントソース化した場合の NEA 電子源の寿命や時間変化に関して、Stanford 大の Pease 等と Intevac 社の Baum 等による定性的なモデルが提唱されており [38]、本実験結果もこれで説明できると考えられる。表面のモデルを図 4.49 に示す。

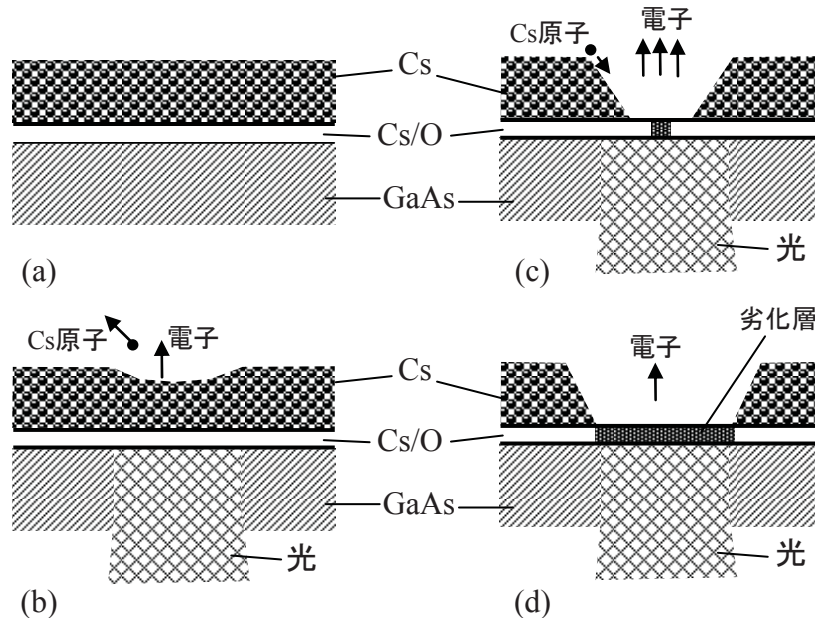


図4.49 NEA表面の時間変化のモデル

Cs蒸着後(a)、電子放出初期(b)、電子放出最盛期を少し過ぎたところ(c)、及び、劣化後(d)

GaAs 表面に最適量の Cs をつけると、Cs/O 層ができ、さらに Cs 蒸着を続けると、金属 Cs 層が堆積する(図 4.49 a)。ここに集光した励起光を照射すると部分的に Cs が蒸発し、電子が出始める(図 4.49 b)。金属 Cs が除去され、Cs/O 面が露出すると、放出電流はピークとなる。次に Cs/O 層の中に Cs 欠乏による劣化層ができ、電流が減少し始めるが、周囲の金属 Cs 膜の Cs が拡散してきて供給されるので、周囲の Cs 量が多いと減衰は遅い(図 4.49 c)。さらに時間が経過し、周囲の Cs 量が減ってくると、Cs 供給が無くなり、劣化層が広がり電流が著しく減少する(図 4.49 d)。次に Cs 蒸着すると、図 4.49 a に戻り、電子放出が再生される。この電子源となっている部分の周囲から Cs が拡散補給される現象は、ポイントソース化した NEA 電子源に特有の現象であると考えられる。なお、この劣化層がどのような状態なのかはまだ知られていない。Cs 追加のみで再生するので、GaAs への酸素原子の吸着構造となっている事は明らかである。また、ホットカソードを水平移動すれば新たに Cs のたくさんある表

面で電子放出を持続する可能性もある。なお、長時間エミッションした領域の縁には電子放出しにくい領域ができるようで、その場合、カソードの動かし方を工夫する必要がある[38]。

以上、検討した結果、原子状水素クリーニングを用いて表面清浄化したホットカソードは、高い量子効率が得られ、Cs 蒸着後長時間にわたり連続放出し、さらに繰り返しCs 蒸着で1ヶ月以上使用できる事が分かった。また、Cs、水素などは使用量が極微量なため、長年持続するので、長期間メンテナンスフリーで使用できると期待される。なお、実際の使用では、ホットカソードと引き出し電極との間に高電圧をかけるため、電子ビーム衝撃による放出ガスや、試料室等低真空の領域から廻って来るガスがあるため、それらをいかに低減して長期にわたって安定に使えるかが次の課題と考えられる。

#### 4. 6. 6 SEM 適用結果

本検討で得られた結果をもとに、前節で述べた、SEM (S-6000) に搭載の NEA 電子銃に、原子状水素クリーニング機構を追加して検討を行った。この場合、電子銃内に十分なスペースがなく、本検討と同じ形状の水素クラッキングヒータを置けなかったため、図 4.49 a に示すようにヒーターを水平にし、アルミナ管の中腹にあけた穴から水素を放出する構造とした。間にある Ta 板は、アルミナ管の熱輻射による GaAs への影響を低減するためのラディエーション・シールである。図 4.49 a, b, c は得られた SEM 像で、前節よりも細かい構造が観察できていることがわかる。図 4.49 c 中の、Cu の結晶粒界の隙間から、解像度は 50nm 程度と見積もられる。前回の加熱クリーニングによる清浄化を用いた電子銃では解像度が  $0.5\mu\text{m}$  であり、今回のものはこれに比べて 10 倍の改善があった。これは、原子状水素クリーニングにより、1) 放出電流量が  $1\mu\text{A}$  付近で安定し、SEM 像の S/N が向上し調整が容易になったこと、2) 電子放出領域すなわち光源径が小さくなったこと、の 2 点の改善があったものと考えられる。

光源サイズとしては、今回は SEM の解像度から  $5\sim 10\mu\text{m}$  程度と見積もられる。依然として、励起光照射領域の  $1\mu\text{m}$  にくらべて、電子放出領域がはるかに大きい。この電子銃では、得られる量子効率は 1% 以下と十分ではなく、また、寿命も 1 時間程度と短い。原因は、SEM カラム上の電子銃構造では到達真空度が悪いこと、原子状水素の発生効率が悪い、不純物が入っている等の原因が考えられる。

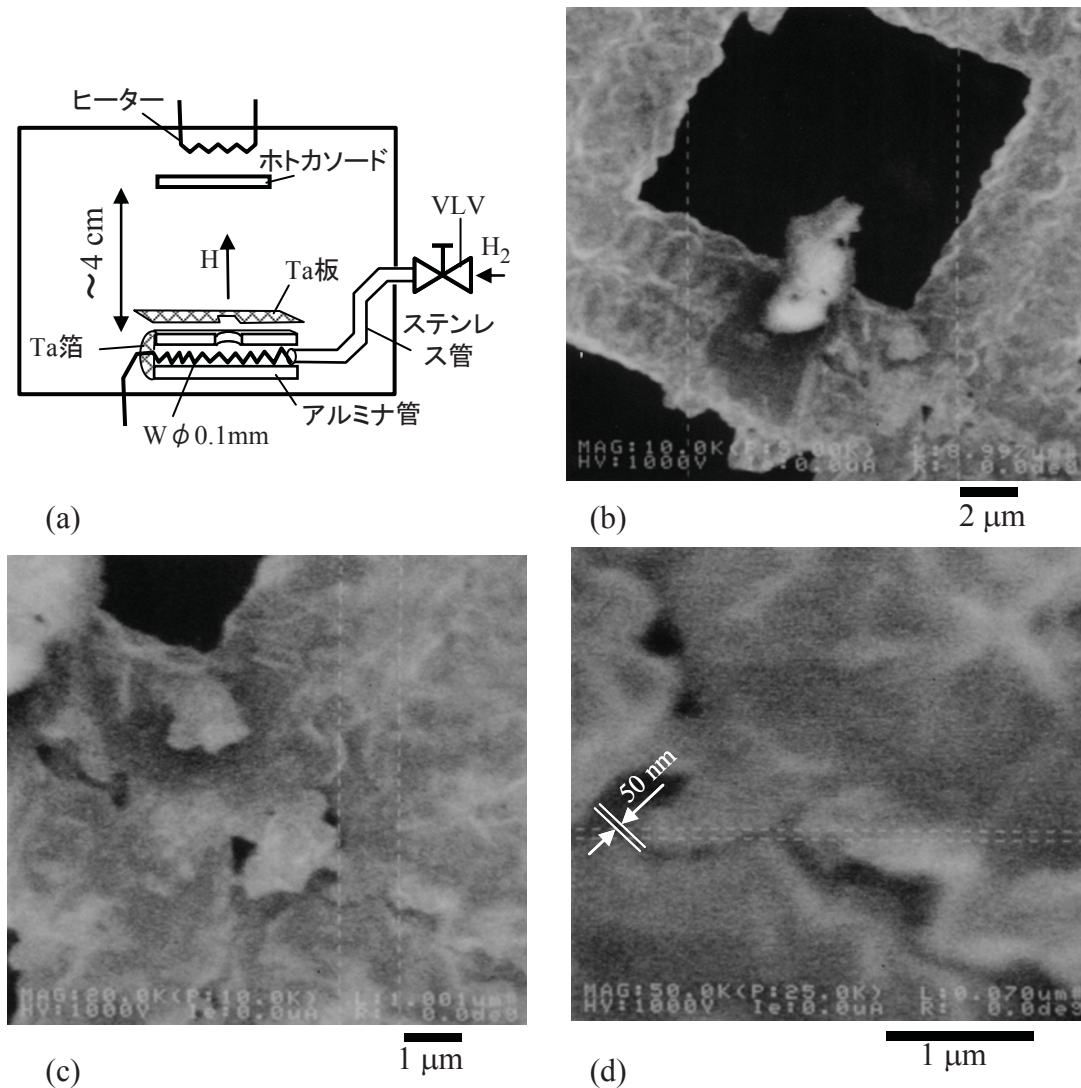


図4.49 原子状水素クリーニングのSEMへの適用

電子銃に追加した構造の概略(a)、及び、得られたSEM像(b,c,d)。試料:Cuメッシュ、加速1kV、カソード電流1~0.3 μA。

以上の検討結果から、低加速高分解能SEMを実現するには、1) 電子放出領域を励起光照射領域と同程度にすること、および、2) カソード表面付近の真空中での電子ビームの広がり角増加を防止する必要がある事がわかってきた。これらは、電子源の輝度がどの程度あるかという事に帰結する。ポイントソース化の予備実験では高輝度が期待されていたが、電子銃として実装すると輝度が低くなっている。従って、次には輝度を評価することが大切で、このためには、電子の光源サイズと放射角を精度良く測定しその原因を明確にする必要がある。

#### 4. 6. 7 結論

本節においては、光励起方式電子源の安定性を検討するためにホトカソードの表面清浄化方法を2種類検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. 加熱によるクリーニングを行った場合、初回は十分な量子効率が得られるが、繰り返していくと表面の汚れを除去できなくなる。また、実用電流  $1\mu\text{A}$  を放出可能な時間が短い。
2. 原子状水素によるクリーニングでは、水素ガス 1000 L 以上で十分な量子効率 2.1% 以上が得られ、繰り返しくリーニングが可能であった。放出電流は  $1\mu\text{A}\sim 0.5\mu\text{A}$  以上(励起光  $0.1\text{mW}$ )で最大 93 時間持続し、Cs 追加蒸着を行うことで電流を繰り返して回復させることができる。Cs 追加蒸着を繰り返した場合、次に表面クリーニングが必要になるまでは、少なくとも 33 日以上であった。
3. SEM搭載電子銃に原子状水素クリーニング機構を備えた予備実験では、寿命は1時間程度であったが、電子源の光源径が  $5\sim 10\mu\text{m}$  になり、電流持続時間がのびたため、これまでより高解像度のSEM像が得られた。解像度は、前回の  $0.5\mu\text{m}$  に対して今回は  $50\text{nm}$  であった。

#### 4. 7 NEA ホトカソードの輝度の検討

これまでの基礎検討で、NEA 表面から放出する電子の直進性が良く、光源径が大きくとも実用的な輝度が期待されること、単色性が良く  $0.1\text{eV}$  以下も可能なことがわかった。しかし、実際に SEM に搭載すると、光源径が大きくなる、電子ビームの放出角度が広がるなどの現象が現れ、原子状水素を用いて表面クリーニングしても期待したほど高い分解能は得られず、 $50\text{nm}$  程度しかない事がわかった。本節では、この NEA 電子源がどの程度の実力を持っているかを知るために様々な条件を変えて、輝度を評価することを試みた。輝度を知るには、光源サイズと電子ビームの開き角とプローブ電流値が必要である。光源サイズと開き角はナイフエッジ法で測定した。さらに、GaAs 表面の空間電荷効果が電流制限として働く事がこれまでの論文で指摘されているので、ホトカソードとしてこれまで検討に用いてきた標準仕様(A 仕様)よりも空乏層を薄くして空間電荷がたまりにくい構造のホトカソード 2 種も試した。また、空間電荷の効果を明確化するために、励起光の直径を変えたり、パルス化して放出電流変化を測定した。この結果から、輝度の制限と現状で得られる輝度を求めた。



### 4. 7. 1 実験方法

#### ホトカソード

電子源の輝度の検討に用いた三種類の NEA ホトカソードの概要を図 4.50 に示す。前節まで用いていたものは、A の仕様である。さらに今回は、高輝度化の検討に、B 仕様：高不純物濃度としたもの(浜ホト製)、および、C 仕様：A 仕様 GaAs の表面に MBE(分子線エピタキシー)法で  $\delta$  ドープ層を形成したものを 1 個ずつ用いた。各条件は図 1 中に示す。それぞれ期待される空乏層幅は、A : 13 nm、B : 5 nm、C : < 4 nm であり、これが薄いほど空間電荷がたまりにくくなると期待される。A 仕様と比べて B 仕様の膜が薄いのは、高濃度化によって光の進入が浅くなり放出電流/励起光の効率の低下が予想されるので、これを緩和するためである。

なお、C 仕様カソードにおいては、結晶成長に先立つ表面クリーニング時(約 600°C 加熱)に、基板のガラス(ホウ珪酸ガラス)の徐冷点(512°C)を超え軟化点(718°C)に近づいたため、ガラスの粘度が下がり変形が起こった。この結果、結晶成長後の表面には結晶のすべり変形のため多くの筋が現れたが、電子線の放射角電流密度の測定は可能であった。

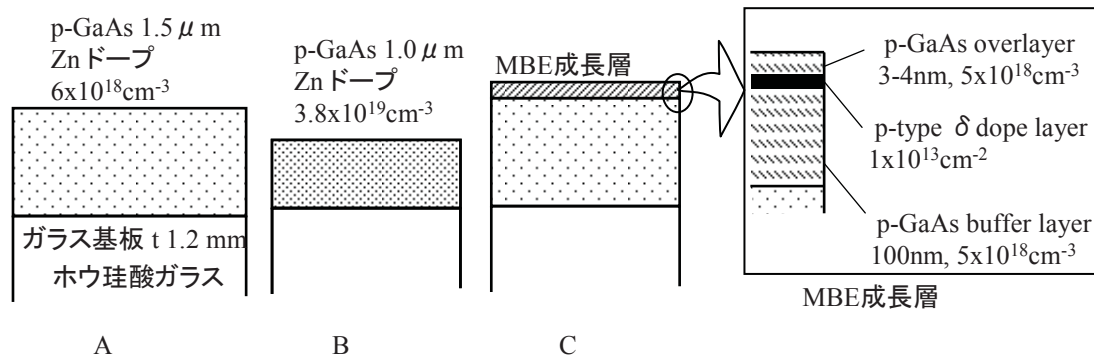


図4. 50 検討に用いたホトカソードの概要

#### 評価装置

電子放出実験に用いた装置の概要を図 4.51 に示す。電子銃は SEM カラム上では差動排気が十分でなく、真空度が悪かったため、超高真空装置の上にマウントした。電子銃構造および電子放出手順は基本的にはこれまでと同様だが、今回いくつかの改良を行った。原子状水素クリーニング用のために、縦型のクラッキングヒーターを納めた。さらに、引き出し電極回りの真空度を改善するために、引出電極の周りにシート状の非蒸発ゲッタポンプ (NEG: Non Evaporable Getter、St-122 Saes getters 社

製)を置き、引出電極の 400°Cの脱ガス時に活性化して真空排気するようにした。この NEG ポンプは Zr-Ti-V 合金の粉末を Ni-Cr シートに焼結した物で、CO や O<sub>2</sub> など NEA 表面を劣化させるガスを吸着して排気する事が期待される。排気速度は表面積に比例し、本実験で導入した約 20 cm<sup>2</sup>は 20 l/s に対応するが、室温では表面一層吸着するとポンプ作用は無くなるので、超高真空雰囲気を使う必要がある。電子銃内の真空度はイオンゲージで測定し、 $2 \times 10^{-8}$  Pa 程度の到達となっている。

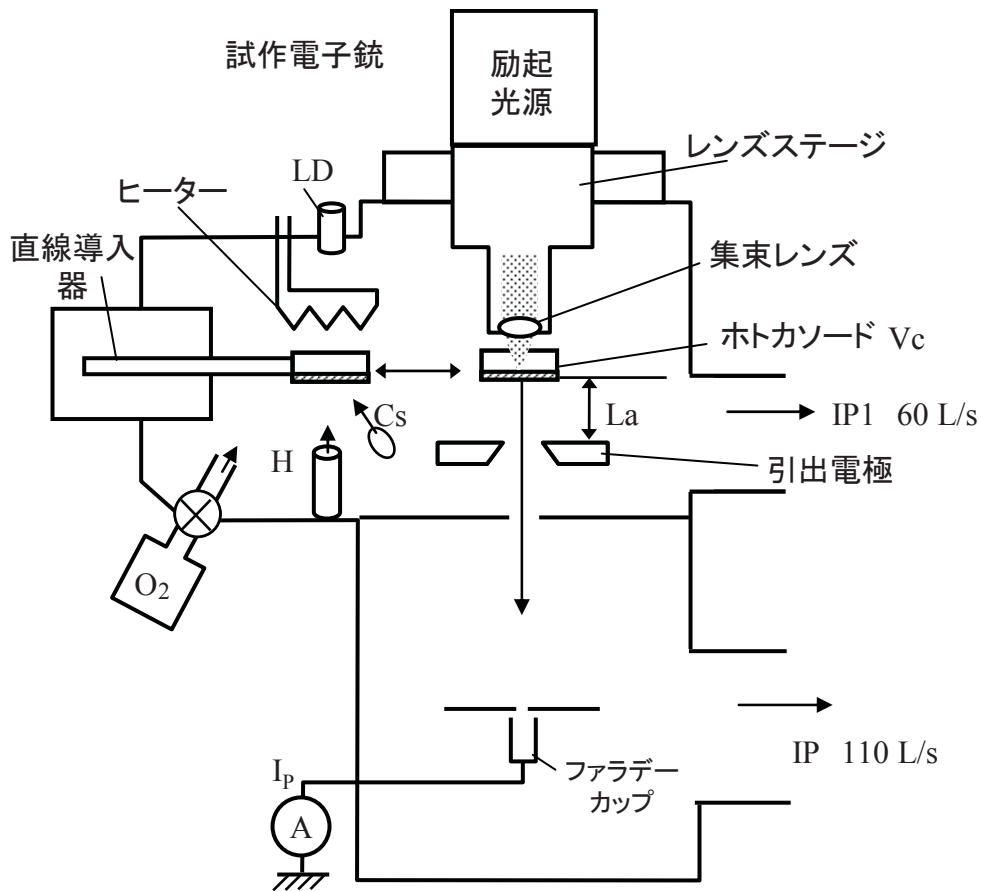


図4.51 測定系の概略

本電子銃においては、カソードの GaAs 表面から電子放出する場所は、励起光の入射位置で決められる。これを利用して、レンズステージを水平方向に移動させることでカソードの GaAs 表面の中の電子放出する領域、すなわち電子の光源径を簡便に評価した。具体的方法は後に詳述する。

電子銃下方に設置したファラデーカップにより電子のプローブ電流を測定し、放射角電流密度を評価した。さらに、輝度を制限している要因を探るために、電子プローブの形状に対する、引き出し電圧及び励起光径の依存性、及び、パルス光による励起

等を行った。

ナイフエッジ法

励起光の移動により、電子光源および電子ビーム形状を評価する原理について以下に説明する。これは、ナイフエッジを使ってビームを部分的にさえぎり、透過ビーム量の変化で分布を評価する方法であり、荷電粒子ビーム等の細いビームで CCD などによる二次元測定が難しい場合に用いられている。

ビーム形状として軸対称の Gaussian を仮定する。

$$F(x, y) = \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{b}\right) = \exp\left(-\frac{x^2}{b}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{b}\right) \quad (4-17)$$

図 4.52 のようにナイフエッジを  $x = K$  のところに置いてビームをさえぎると、 $x$  が  $K$  よりも大きいビームのみ抜けられるので、電流値  $I_K$  はこの  $x \geq K$  で積分した物となり次式の形となる

$$\begin{aligned} I_K(K) &= C_1 \int_K^\infty \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{x^2}{b}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{b}\right) dy dx \\ &= C_1 \int_K^\infty \sqrt{\pi b} \exp\left(-\frac{x^2}{b}\right) dx. \end{aligned} \quad (4-18)$$

ここで、 $K$  を  $x$  方向に移動させて測定し、電流を距離  $x$  で微分すると、

$$\frac{dI_K(x)}{dx} = C_2 \exp\left(-\frac{x^2}{b}\right) \quad (4-19)$$

となり、ビームの形状が求められる (図 4.52 c 中点線)。 $C_1, C_2$  は定数である。

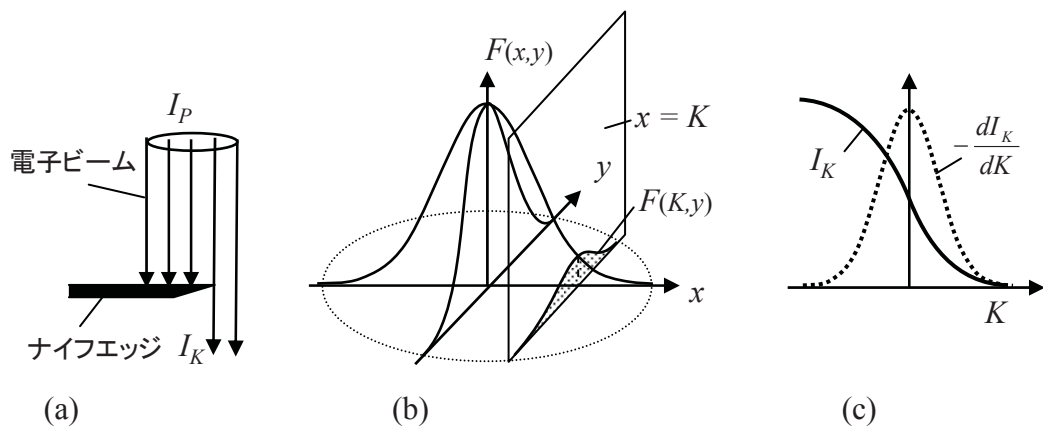


図4.52 ナイフエッジ法の概略

光源サイズ評価

電子を放出している実際の光源となる領域を調べるために、図 4.53 a に示すようにホトカソード表面に設けられている Cr 膜のエッジを用いた。ホトカソードの GaAs 膜とのオーミックコンタクト用に設けられている膜であり、励起光の焦点がこの Cr 膜上来ると、カソードからの電子放出は無くなる。従って、焦点をこの Cr 膜エッジ付近に設定し、励起光焦点を少しずつ動かすとカソード電流  $I_c$  が急変する。実際にはレンズステージの  $x$  調節のネジの送りをマイクロメータヘッドで正確に調節する。この測定で得られた、カソード電流  $I_c$  の  $x$  依存性の例を図 4.53 b に示す。この電流を  $x$  で微分した  $dI_c/dx$  が光源分布となる。これは GaAs 表面が均一であると仮定しており、エッジ付近でも励起光が Cr エッジにかかっていなければ、場所によるカソード電流は小さい事を確かめてデータ取得した。例外として、Cr エッジから十分遠い一箇所で、GaAs 表面の状態に大きなばらつきがあり、電子放出が桁違いに大きく変わっていた領域があったので、この境界でもナイフエッジ法で評価を行った。

なお、Cr/GaAs は Schottky 接合となっており、接合界面から GaAs 内部に空乏層が広がっているが、この幅が 10 nm 以下であり、問題としている光源サイズより十分小さいので本測定には影響しない。同様に、Cr エッジは円形であるが、その直径 5 mm は光源サイズより十分大きいので、直線のナイフエッジとして問題なく使用できる

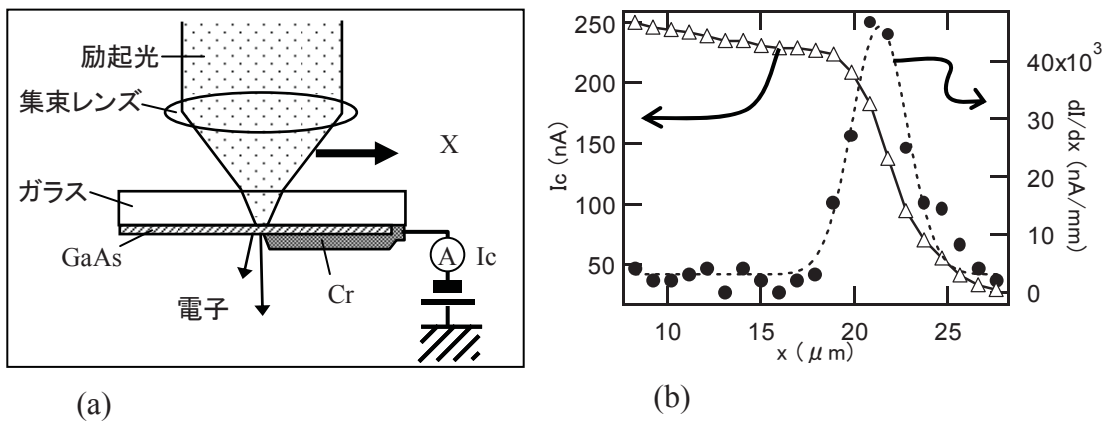


図4.53 光源径の評価  
測定系(a)、及び、測定例(b)

ビーム広がり評価

光源から引き出された電子線の形状を評価するために、引出電極をナイフエッジと

して用いる。概要を図 4.54 a に示す。この場合は、引出電極に流れ込む電子による電流  $I_{ex}$  を測定する。引出電極の穴径は 1 mm と励起光の 1000 倍のサイズであり、放出した電子が電界で加速されて引出電極に到達するときに、電子ビームの広がりがこの穴径よりも十分小さければ実際の電子線の分布を測定できる。引出電極とカソードの距離  $L_a$  は 1 mm から 4.1 mm で測定を行い、原子状水素によりクリーニングしたカソードでは、500 V 以上の加速電圧では半値幅は数十  $\mu\text{m}$  以下であり、引き出しの穴より十分小さい。測定例を図 4.54 b に示す。ここでは、 $x$  方向に比較的広い距離を移動するので、放出電流  $I_c$  の変動があり、この影響を低減するために  $I_{ex}/I_c$  をもちい、これを微分してビーム径を求めた (図 4.54 b 中破線)。

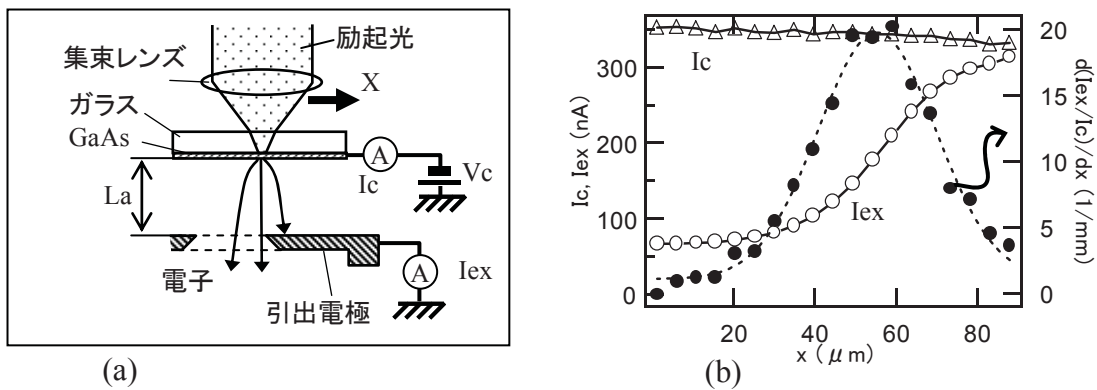


図4.54 電子線の広がり評価  
測定系(a)、及び、測定例(b)

### 励起光の径の変化法

空間電荷効果の評価のために励起光のスポットサイズを変えた実験を行った。このためには集束レンズを焦点の位置から上下に移動すればよく、 $z$  方向の移動量に応じてパワー一定で励起光のサイズを変えることができる。このとき、本実験系ではレンズの  $NA = 0.5$  で、レンズに入射する光の径と焦点距離が 4.2 mm と

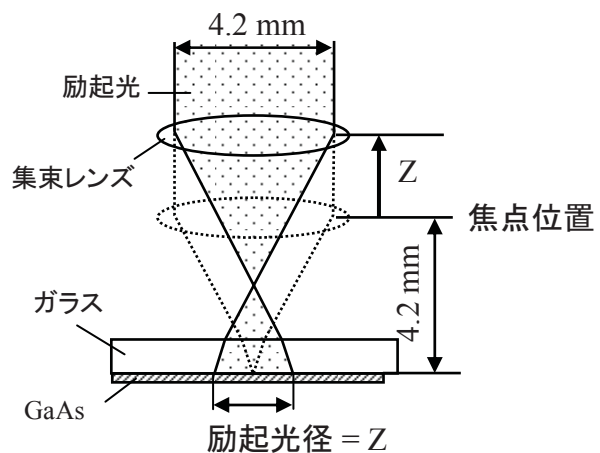


図4.55 励起光サイズの変え方

同一なため、焦点付近のビームウエスト以外の領域では、GaAs にできる励起光径はレンズの上下移動量  $Z$  と同じ値になる (図 4.55 参照)。

光のパルス化

さらに空間電荷効果の低減の実験のために、LD 光源をパルス化した。概要を図 4.56 に示す。レーザーダイオード(LD)にはバイアス電流  $I_B$  を定電流源から与え、ここにパルス・ジェネレータからパルス電圧を重畳させる。図 4.56 b に示すように、LD に流れる電流  $I_{LD}$  は  $I_B$  とパルス電圧によりできたパルス電流が流れる。このとき、LD はしきい値電流  $I_{TH}$  以上でレーザー発振するので、この  $I_B$  を調節してパルス出力を決める事ができる。この方法ではパルス・ジェネレータの出力を一定にして実験できるので、パルス電流波形などの条件を変えずに光出力( $P_{LD}$ )制御ができるというメリットがある。このとき発生するパルス光や、放出したパルス電子線を直接時間分解してモニターすることは難しいため、時間平均で測定した。光出力はホトダイオード(PD)からの電流をコイル  $L$  により平滑化して平均電流  $I_{PD}$  として測定する。放出電流は、ファラデーカップで得られる電流をピコアンメーターで時間平均の値として測定される。パルス・ジェネレータからの時間分解の出力波形は、事前にオシロスコープで確認した。また、けた違いに光強度を下げる場合には光の減衰フィルタを光路中に挿入した。

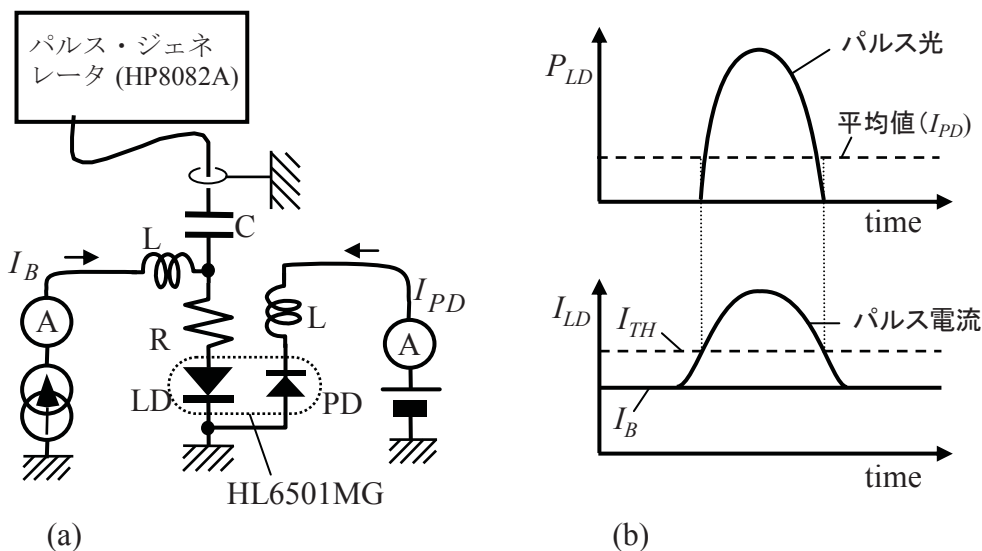


図4. 56 励起光パルス化の概略

回路構成(a)、及び、パルス電流とパルス光の関係(b)。  $R = 19 \Omega$ ,  $C = 560 \text{ pF}$ ,  $L = 1 \text{ mH}$ ,  
パルス: 電圧5V, 幅 2.5 - 7 ns, 周期 9 - 106 ns.

4. 7. 2 輝度の評価結果

電子の光源径

結果を図 4.55 に示す。電子分布の半値幅を光源径としている。光源径と、電子放出効率の関係を見ると(図 4.55 a)、効率が良くなると光源径は小さくなり、最小は  $3\mu\text{m}$  程度で一定になるという傾向が見られる。図中白丸は、検討初期に、クリーニングが十分でなく、表面のコンタミネーションが取りきれていない場合のもので、効率が上がるに従い光源径が小さくなる傾向が顕著である。その後、原子状水素クリーニングを行った結果が、黒三角 (A 仕様カソード) と 黒菱形(B 仕様カソード)のプロットである。この場合、以前のものに比べて効率は高く、光源径も小さい。一方、白三角は、電子銃内部でガスを発生させ、電子放出効率を落とした場合の結果であり、光源径が大きくなる事が確認された。

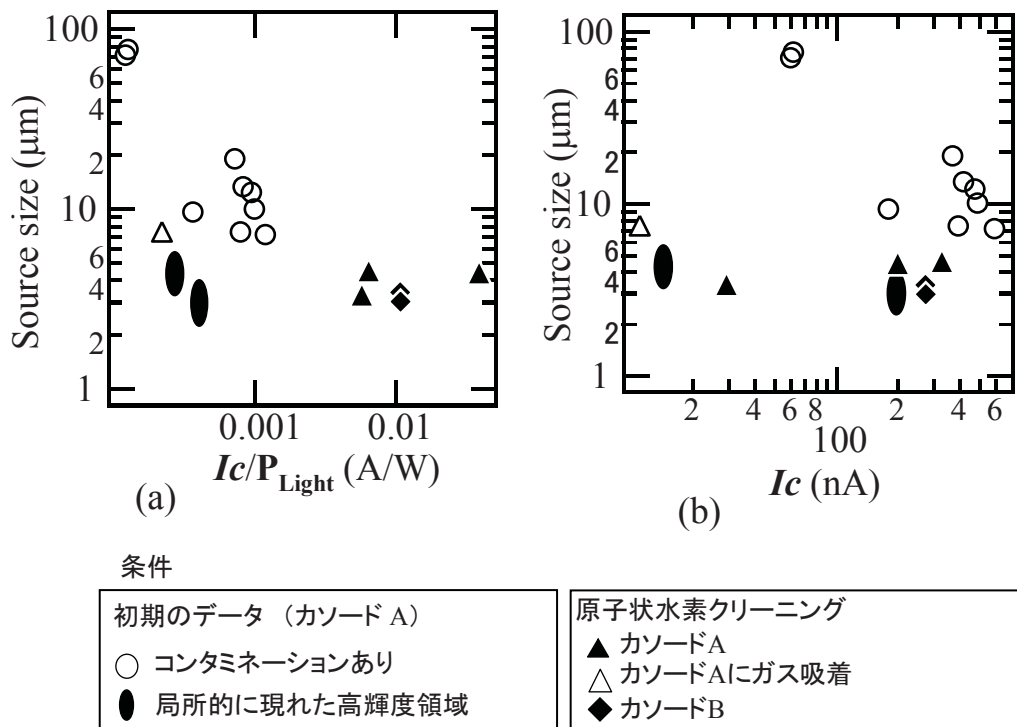


図4. 55 光源径評価結果

光源径と電子放出効率 ( $I_c/P_{\text{Light}}$ )(a)、及び、光源径と放出電流  $I_c$  の関係 (b)

以上の結果から、表面のコンタミネーションをなくし、仕事関数を十分に下げる事が光源径を小さくするカギであると考えられる。光源径が小さくなると、前節まで示し

たように、SEM 像の解像度が良くなることは、表面の清浄化などのトリートメントが十分でないとき輝度が低くて顕微鏡に使用できない事を示している。

なお、クリーニングした A 仕様においては、放出効率依存性は明確でなく(図 4.55 a 中の▲)、放出電流量密度が高いと光源径が大きくなる傾向がみられる(図 4.55 b の▲)。より不純物濃度の高い B 仕様では、より高い電流量でも光源径を小さく保てるものと考えられる。また、検討中に、偶然に 1 個のカソードの中に、局所的に電子放出の多い領域を見出した。そのエッジでは電流変化が急峻で、光源径はきわめて小さく最低で  $2\mu\text{m}$  程度と測定された(図 4.55 中の黒丸)。この領域は、幅  $100\mu\text{m}$  程の帯状に近いので、加熱前後のストレスで GaAs 結晶のすべり面のような清浄な面が現れたと想像される。しかし、このような領域はその後再現されなかった。

以上、検討の結果、光源径は少なくとも  $3\mu\text{m}$  程度まで小さくなること、表面クリーニングが十分でないとき最大で  $80\mu\text{m}$  程度と桁違いに大きくなることがわかった。NEA ホトカソードの電子の光源径は、励起光の径  $1\mu\text{m}$  に加え、GaAs 内部での光励起電子の広がり加わる。これは光励起電子が空間電荷により広がる分と、GaAs 内部での拡散長が効いていると考えられ、他の実験結果とあわせて後に議論する。

#### 放出電流密度と輝度

電子銃から放出される電子線を、下方に置いたファラデーカップで測定し、放射角電流密度を求めた結果を表 1 に示す。各々の仕様のカソード、放出電流はほぼ最大の条件である。なお、これ以上の電流を発生させようとして励起光強度を増加させても、電子放出は飽和し、かつ急速に減衰する。

この結果から、放射角電流密度は最大でも  $41\text{mA/sr}$  である。輝度を見積もると、光源サイズを  $3\mu\text{m}$  として、最大で、 $5.8 \times 10^5 \text{Asr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  である。この値を他の電子源と比較するために、第 1 章の表 1.1 のように加速  $5\text{kV}$  の場合に換算すると、 $1.5 \times 10^6 \text{Asr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  となる。この値は、LaB<sub>6</sub> 電子源より 1 桁以上大きい、Zr-O/W より 1 桁近く低い値である。

表 4. 3 各カソードより得られた最大電流密度と輝度

Type	$J$ (mA/sr)	$I_e$ ( $\mu\text{A}$ )	$V_c$ (kV)	$P_{\text{Light}}$ ( $\mu\text{W}$ )
A	3.3	1	2	40
B	41	6	2	500
C	16	1.3	2.5	500



実用的な時間で高分解能の SEM 像を観察するには、試料に到達する電子線の電流量が十分に必要である。大まかな条件としては、半角 5 mrad 中に 10 pA 程度、放射角電流密度にして 127 nA/sr である。電子源においては、電子光学系の縮小率 (1/M) を 1/1000 として、 $M^2$  倍必要となるので 100mA/sr 程度以上の放射角電流密度が必要となる。これより少ないと観察時間が長くなり実用的ではない。従って、必用な電流密度に対し、A 仕様のカソードでは 1/30、B 仕様のカソードでは 1/2.5 と、不足している。なお、C 仕様のカソードの場合、短時間ではより電流量がとれるものの、電流の減衰時間が速く、放射角電流密度の値は十分高い値が得られなかった。この原因としては、表面のすべり面による凹凸のために Cs の表面拡散が阻害されて、NEA 表面の安定性が悪くなっているためと考えられる。

#### 4. 7. 3 電子ビーム広がりの評価結果

次に、放射角電流密度が低い原因を調べるために、A 仕様のホットカソードを用いて放出された電子ビームの空間分布を測定した。図 4.56 に、電子ビーム径と、励起光の径の関係の測定結果を示す。電子源から垂直にのみ電子放出する場合は、図 4.56 中の実線のように、電子ビーム径と励起光径は一致する。NEA ホットカソード表面からの放出電子の分布幅が垂直から  $\pm 10$  度程度の場合には、電子ビーム径はほぼ一定の幅だけ増えると考えられるので、図 4.56 中の破線の関係が予想される。しかし、実測では、予想と一致するのは励起光径が  $50 \mu\text{m}$  以上の場合である。励起光径が小さい場合には電子ビーム径が小さくならず、予想より大きく開いていることがわかる。励起光径  $1 \mu\text{m}$  の場合には、この開きは 5 倍程度となっている。放射角にすると 25 倍である。一方、励起光径を小さくした場合の放出電流量は、図 4.57 に示すように、減少する。この効果は、励起光の強度を上げて放出電流量が高いほど顕著となる。励起光径  $1 \mu\text{m}$  の場合には、広い場合に比べて、 $1/2 \sim 1/3$  である。以上の結果から、励起光径を小さく絞ることで、放射角電流密度にして、 $1/50 \sim 1/75$  劣化していることがわかった。この原因として、1. 電子放出後の真空中でのクーロン反発 2. GaAs 表面空乏層での電荷蓄積効果、が考えられる。両者とも、電流密度が高くなった結果、空間電荷から電子が受ける効果が大きくなったことによるもので、空間電荷効果の一種である

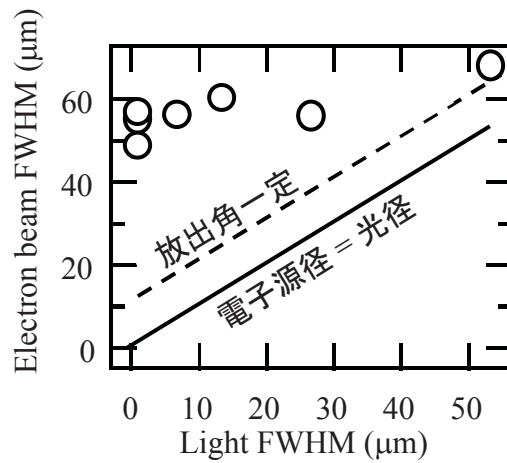


図4. 56 電子ビーム径の励起光径依存性  
 $V_c = 4.5 \text{ kV}$ ,  $L_a = 4.1 \text{ mm}$ ,  $P_{\text{light}} = 500 \text{ nW}$ ,  $I_c = 40 \text{ nA}$

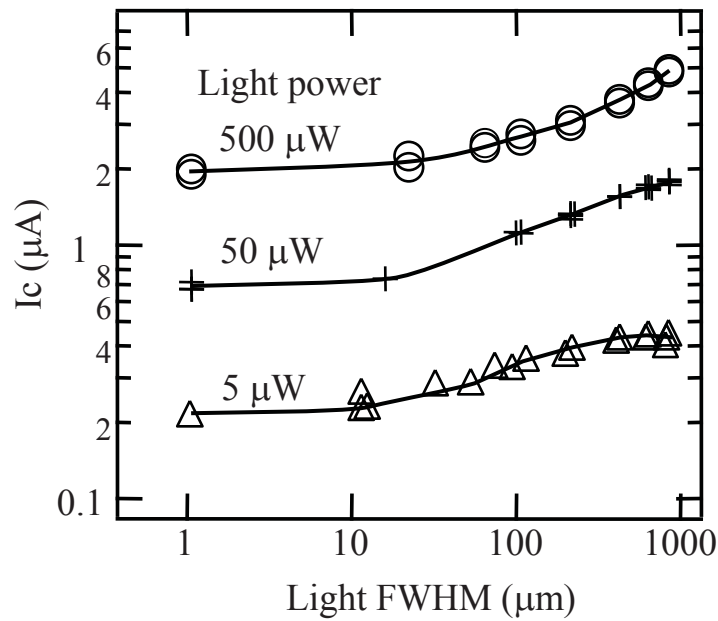


図4. 57 放出電流  $I_c$  の励起光径依存性

#### 4. 7. 4 空間電荷効果の評価結果

##### 真空中の空間電荷

加速後の電子ビーム径と引出電圧  $V_c$  の関係を調べた結果を図 4.58 に示す。電子源から真空中に放出された電子が表面近傍にあると、固体表面の電子がクーロン力により真空中への放出が制限されることは、クーロン効果の一種であり、電子源表面近くの真空中に空間電荷が有るので、空間電荷効果とも呼ばれる。この効果はカソードと引出電極との電界が大きいと、電子が素早く移動するので、緩和される。

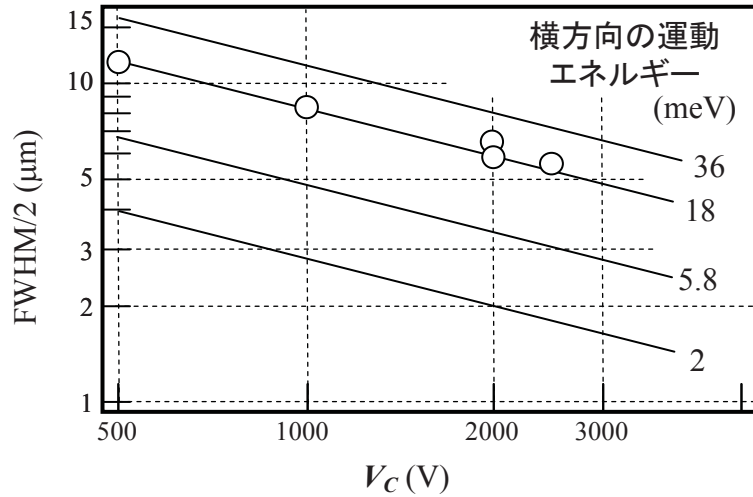


図4. 58 電子ビーム半径(FWHM/2)と引出電圧( $V_c$ )の関係

$L_a = 1 \text{ mm}$ ,  $P_{\text{Light}} = 50 \text{ } \mu\text{W}$ ,  $I_c = 75 - 170 \text{ nA}$

一方で、引出電圧が大きいと電子が引出電極に到達する時間が短くなるため、電子ビームの広がり小さくなる。空間電荷効果による擾乱がなければ、加速電圧に比べて十分小さい初速度( $v_0$ )で放出する場合、電子線は放出角( $\theta_0$ )によって決まる放物線軌道を描く。

$$\begin{aligned} x &= v_0 \sin \theta_0 \cdot t \quad , \\ z &= \frac{q}{2m} \frac{V_c}{L_a} t^2. \end{aligned} \tag{4-20}$$

ここで、初期エネルギー $E_0$ と初速 $v_0$ は次の関係にある。

$$v_0 = \sqrt{\frac{2}{m} q E_0}. \tag{4-21}$$

この結果、引出電極に到達した電子線の  $x$  方向の位置  $X_a$  は、

$$X_a = 2 \sqrt{\frac{E_0}{V_c}} L_a \sin \theta_0 \tag{4-22}$$

となり、図 4.58 中の傾き-1/2 の直線となる。実験結果は、引出電極に依存せずに直線上にのっており、この時の横方向( $x$ )の初期エネルギーは 18 meV に一致する。すなわち、電子ビームの横方向の運動エネルギーが保存されているものと考えられる。電子放出直後に空間電荷効果によるエネルギー変化があるとすれば、引き出し電圧が低い場合により大きな影響を受けるので、低電圧側で直線からはずれるはずである。なお、初速エネルギーを 0.1 eV 程度とした場合、文献にある開き角  $4^\circ$  は 2 meV、本検討でポイントソース化した際に得られた開き角  $7^\circ$  は 5.8 meV に相当する。本検討

結果は、電子放出時にすでに余分な横方向の初速を持っており、それに比べて真空中で空間電荷による影響を受けた影響は見られないことを示すものである。

次に、放出電流の引出電圧依存性を図 4.59 に示す。印加電圧  $V_C$  が 0V では電子放出せず、電圧を上げていくと 1-2 V 付近で放出電流  $I_C$  が急激に立ち上がり、より高い電圧ではほぼ一定に飽和し、100 V から 2000 V では徐々に増加している。光出力を 3 桁ほど変えて電流密度を変えても同様の形状となっている。平行平板電極で放出電子が空間電荷制限を受けている場合は、 $I_C$  は  $V_C^{3/2}$  に比例する Child-Langmuir 領域となる事が知られている。この領域があるとすれば、図 4.59 中の一点鎖線のよりに傾き 3/2 の直線となるが、実測ではこの領域は見られない。従って、本カソードでは真空中の空間電荷効果は支配的でない結論付けられる。

なお、ゆっくり電流が増加する領域は熱電子源の実験で有名な Schottky 電流領域であり、GaAs カソード表面、正確には Cs-O 表面の仕事関数が実効的に少しずつ下がって見えるものと考えられる。一方、1 V から 2 V 付近の急峻な立ち上がりは、NEA カソードからの電子のエネルギー分布に起因している物と考えられる。本章の初めに解説したように、Cs 量が多く、実効的な負の電子親和力( $-\chi_{\text{eff}}$ )が大きければ電子は大きな初速で放出され、小さければ初速は小さくなる。これらの効果が総合しているので横方向の運動エネルギーの絶対値や、低エネルギー側の電流分布の定量的な評価に関してはここでは行わない。

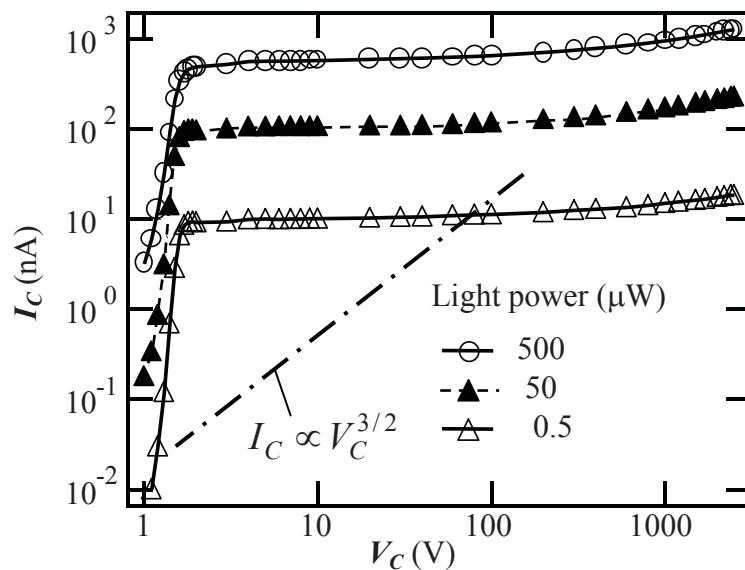


図4.59 放出電流( $I_C$ )の引出電圧( $V_C$ )依存性

La = 1 mm

GaAs 内の空間電荷効果

励起光をパルス化した結果を図 4.60 に示す。カソードは A 仕様である。ここでのパルス光の強度( $P_{\text{Light}}$ )、電流( $I_c$ )、電流密度( $J$ )それぞれは、時間平均したものではなく、パルス発生時の値に換算したものである。パルスの繰返し周期は 106 ns、半値幅は 4.2 ns である。図 4.60 b には放出電流と励起光径の関係を示す。連続光の場合、図 4.57 と同様に励起光径が小さくなると電流量は減少する。一方、パルス光の場合、励起光径が小さくとも電流の減少はわずかで高い電流密度が達成できることがわかる。励起光強度を変えた場合の放射角電流密度の測定結果を図 4.60 c に示す。連続光の場合電流密度は 3mA/sr 程度で頭打ちになるのに対してパルス光では 10 倍以上の電流密度増加が確認された。なおこの場合、時間平均した電流値でもパルス化した方が上回っている。

本結果は、パルスジェネレータの実験範囲のうち最も効果のあった結果を示しているが、パルス幅が狭いほど、またパルス周期が長いほど効果がある事を確かめている。なお、本検討では装置の制約で、十分な強度のパルスを得るためにはパルス幅が 4ns 以上必要であったが、さらに短い、パルスが得られれば、より大きな効果が確認できるものと考えられる。

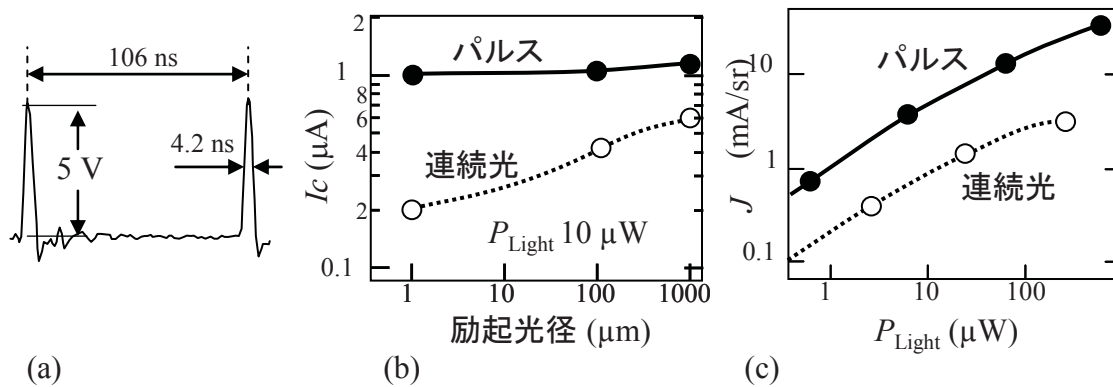


図4.60 パルス励起光による実験結果

パルス信号形状(a)、放出電流( $I_c$ )の励起光径依存性(b)、放射角電流密度( $J$ )の光出力( $P_{\text{Light}}$ )依存性(c)。パルス実験での電流、電流密度、光出力はパルスピークのときの値に換算、パルス幅は半値幅 4.2 ns とした。

以上、検討してきた結果、GaAs 表面の空乏層での空間電荷効果が NEA ホトカソードからの放射角電流密度の減少の要因であることがわかった。

4. 7. 5 考察

本検討結果得られた電子源とビーム広がりモデルを、図 4.61 に示す。本章の第 4.2.4 節で説明した GaAs 固体内での空間電荷は、励起光で作られた伝導帯電子が表面に停留することで形成されている。Cs-O を吸着させ仕事関数の下がった GaAs 表面には、幅 WD の空乏層ができています。励起光入射で伝導帯に励起電子が発生し、真空準位より高いものが電子ビームとして放出されるが、このとき、一部の電子はエネルギーを失い GaAs 空乏層にとらわれる。この電子は表面準位を介して荷電子帯のホールとトンネル効果により再結合して消滅するがこの過程に時間がかかる事がこの空間電荷効果の要因である。このため、定常状態では図 4.61 に示すように、局部的に表面付近の電子ポテンシャルが上昇する。これから放出する電子は、表面の電界で真空中に向かって加速されるが、表面電荷によりこの電界が弱くなり放出量が減り、むしろ横向き電界を受ける。これが空間電荷効果により初速を小さくし、放出角を広げた原因と考えられる。また、伝導帯に励起された電子の一部は拡散により広がっており、通常は光励起した部分からの電子放出が十分にあれば、この分布の裾として目立たない量の電子放出に寄与しているが、中央からの電子放出が極端に少なくなると、これらの裾成分が半値幅を大きくしていると考えられる。

表面清浄化が十分でなく、表面の仕事関数が十分下がっていない場合は、励起光入射領域からの電子放出はさらに減少するので、結果的に励起光強度を強くするため、より広い領域から電子放出することになる。

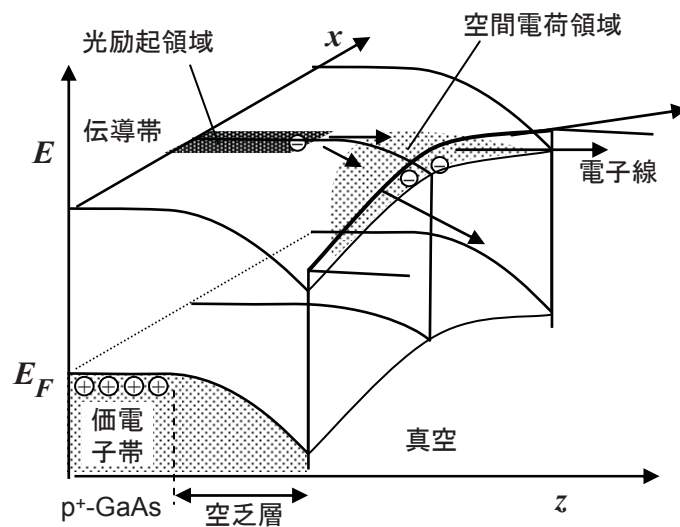


図4. 61 GaAs 内部での空間電荷効果による電子線放出のモデル

また、励起光径が広い場合は電流密度が小さくなるのでこの効果は緩和されているが、集束すると顕著になると説明される。

この効果を低減して大電流を得るには2つの方法がある。1. 短パルス光で励起し、そのときにたまる空間電荷が抜けるまでの時間を空ける。2. GaAs 表面付近の不純物濃度を高くして空乏層幅  $WD$  を小さくすることによりトンネル確率を上げ空間電荷の解消を素早くする。これに関しては、パルス光による放出電流向上と、不純物濃度の高いカソードにより光源サイズが小さく、放射角電流密度が高くなることで確認された。

今回得られた最高の輝度は不純物濃度を高くしたタイプ B のカソードを用いた場合で、加速  $5\text{ kV}$  に換算すると、 $1.5 \times 10^6\text{ Asr}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  と SE 電子源よりも一桁近く低い値である。このとき、光源サイズ  $3\text{ }\mu\text{ m}$ 、放射角電流密度  $41\text{ mA/sr}$  ( $2\text{ kV}$ ) である。この光源サイズをより小さく、放射角電流密度をより大きくできればさらなる輝度向上が期待される。これらは GaAs 内部の空間電荷効果のさらなる低減が必須になると考えられる。放出する電子源表面における電流密度を比較すると、本検討での NEA ホトカソードは光源径  $3\text{ }\mu\text{ m}$  で  $6\text{ }\mu\text{ A}$  が最高で、電流密度  $85\text{ A cm}^{-2}$  であり、加速器の電子注入では GaAs ホトカソードが  $1000\text{ A cm}^{-2}$ 、W 針の CFE が  $10000\text{ A cm}^{-2}$  と言われているので、電流密度も未だ改善の余地は有ると考えられる。

この空間電荷の対策で最近の例では、NEA ホトカソードで電子のスピンをそろえて放出する、スピン偏極電子源においては、表面に超格子構造を作り励起光のエネルギーを井戸層のミニバンドエネルギーに合わせ、余分なエネルギーの励起をしないこと、および、p 型の不純物濃度を高め空乏層を狭くする事が行われている[39][40]。また、本検討では光源サイズが半値幅で  $3\text{ }\mu\text{ m}$  と、励起光径の3倍となった原因の一つは、伝導帯に励起された電子の拡散であると考えられる。この拡散距離は少数キャリアの寿命で決まっており、通常トランジスタを作る場合には結晶性を良くしてこの寿命を伸ばす工夫をするが、これを短くすれば拡散距離が小さくなるはずである。その手段としては、不純物濃度を上げる、結晶欠陥を増やす事、あるいは材料を選択するなどの可能性がある。固体内部での結晶欠陥がある場合も、ここを介して電子は正孔と再結合する経路ができると素早く空間電荷の解消になる。本検討の実験で例外的に量子効率が悪くとも光源サイズの小さかったものは、欠陥のために伝導帯電子の寿命が短く、この結果光源サイズが小さかったと考えられる。また、今回の励起光は光ディスク技術を利用するために近赤外から赤色の光を用いていた。これをより短波長にすればより小さい光源径が期待される。そのためにはワイドギャップ半導体材料が

候補であり、SiC や GaN など極最近、電子デバイスとして結晶成長できるようになってきた材料の応用の可能性があり、今後の楽しみである。

### 4. 7. 5 結論

NEA ホトカソードの輝度を評価するために、電子の光源径と放射角電流密度の評価検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 電子の光源径は、カソードの GaAs に接合した Cr 膜のエッジで簡易測定した結果、最小で  $3\mu\text{m}$  程度であり、表面に汚れがあると大きくなる。その場合、最大で数十  $\mu\text{m}$  以上となる。
- 2) 電子の放射角電流密度は最大で  $41\text{mA/sr}$  であった。この値と光源径から、加速  $2\text{kV}$  において輝度  $5.8 \times 10^5\text{A}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  が得られた。
- 3) 電子放出領域を狭くすると電子ビームの角度分布が広がるために、輝度が予想よりも低下することがわった。
- 4) 輝度低下の原因は GaAs 膜表面の空乏層による空間電荷効果であることを突き止め、これを低減して光輝度化するためには、GaAs 表面の不純物の高濃度化、あるいは、励起光のパルス化が有効であることがわかった。

### 4. 8 結言

本章においては、単色電子源として負の電子親和力(NEA)を利用した光励起方式を取り上げ、材料やポイントソースにする方式などを検討し電子銃を試作し評価してきた。その結果、以下の事が明らかとなった。

- 1) GaAs と Si を基板として Cs-O 吸着による低仕事関数化を行い  $630\text{nm} - 670\text{nm}$  の光照射により NEA 電子放出する。エネルギー分布の評価結果から、GaAs はピークが一つで電子親和力が低い場合は半値幅  $0.22\text{eV}$  程度、時間の経過とともに電子親和力が大きくなるとエネルギー幅は狭くなり、 $0.08\text{eV}$  と極めて単色になること。その極単色の場合のエネルギー分布は熱電子放出の式と一致し、電子温度は  $138^\circ\text{C}$  と見積もられる。これは冷熱電子放出 (Cold thermionic emission) と呼べるものである。一方、Si も半値幅  $0.23 - 0.12\text{eV}$  と単色だが、時間とともにエネルギー分布が変る、ピークの近くに肩が現れ条件によっては半値幅が広がる、赤色の励起光に対する量子効率が低い。こ



の結果、電源としては GaAs のほうが適している。

- 2) SEM に応用するためのポイントソース化を検討し、透過型の GaAs/ガラスカソードを用い、光ディスク技術を適用して、励起光サイズを回折限界近くの半値幅  $1\ \mu\text{m}$  程度が得られた。電子放出実験を行い、シミュレーション結果と照らし合わせることで、光源からの放出角が  $\pm 7^\circ$  以内（半値幅）となっており、光源サイズが  $1\ \mu\text{m}$  程度と他の針状の電子源よりはるかに大きくとも輝度の高い電子源が得られる可能性がある。
- 3) 内部に表面清浄化と NEA 活性化を行う部屋を内蔵した電子銃、及び、励起光の焦点位置を上下左右に制御できる光学系を試作し、SEM に搭載した。得られた分解能は  $0.5\ \mu\text{m}$  程度(加速  $1\text{kV}$ )であり期待よりはるかに低い。原因は、電子光源が数十  $\mu\text{m}$  と広く、かつ電子線の放射角が期待よりも広がっていた事にある。
- 4) 表面清浄化を見直し、原子状水素クリーニング方を検討したところ、量子効率が 2% 前後（加熱のみでは 0.1% 以下）となり、電子放出持続が長時間となり、Cs 蒸着量を 10ML とすると、半減時間 90 時間程度に延びる。試作電子銃に原子状水素クリーニング機構を組み込んだところ、分解能が 50 nm に向上した。光源サイズは  $5\ \mu\text{m}$  程度と見積もられた。
- 5) 電子源の輝度とその要因を検討するために、電子光源サイズ、放射角電流密度をナイフエッジ法で評価した。その結果、不純物濃度が高い ( $3.8 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ ) GaAs で光源サイズ  $3\ \mu\text{m}$ 、放出電流  $6\ \mu\text{A}$ 、放射角電流密度  $41\ \text{mA}\cdot\text{sr}$  (加速  $2\ \text{kV}$ ) で、輝度は最高で  $5.8 \times 10^5\ \text{A}\ \text{sr}^{-1}\ \text{cm}^{-2}$  が得られた。これは  $\text{LaB}_6$  の 10 倍以上だが、SE 電子源よりまだ 1 桁低い。輝度低下の要因は GaAs 表面での空間電荷効果であり、これを改善する方策として、不純物の高濃度化による表面空乏層幅の減少、及び、励起光のパルス化が有効である。

今後の期待としては、様々な材料や超格子構造などの登場により、GaAs 膜では超えられなかった表面電荷効果や、キャリアの拡散による光源拡大を低減する事で高輝度単色電子源が実現されることである。

本検討結果を 2002 年に JJAP に投稿したところ、名古屋大学理学部スピン研究室中西疆教授より依頼があり、2005 年より JST 先端計測分析技術・機器開発事業「スピン偏極電子源」（代表：中西疆、2005–2009 年度）に協力した。通常の電子線はスピンの偏りはなく量子数  $+1/2$  と  $-1/2$  同数存在するが、一方のみ増加させることで電子のスピンの向きがそろった spin 偏極電子源があり、磁区観察などに利用されてい

る。従来は GaAs 基板などをそのまま用いた NEA 電子放出で、励起光の偏光状態でスピンを選択しており、光源サイズは 1 から 0.1 mm 前後と大きく輝度が低い物であった。これに本技術を適用し、点状にして輝度を 1000 倍以上に高めることに成功した。これを用い、名古屋大理学部スピン研究室において spin 偏極低速電子顕微鏡 (SPLEEM) の電子銃を開発し、大阪電気通信大学工学部第 1 部光システム工学科の SPLEEM に適用し、磁性体試料の磁区観察に適用された。これまでの spin 電子源の偏極率 60%程度を名古屋大の技術により 90%以上に高めた事と、高輝度化により、高速(20 m 秒)で磁区観察ができるようになった。現在も研究が進められ、TEM への応用も検討されている[44]。

#### 第4章の参考文献

- [1] R. L. Bell, *Negative electron affinity devices*, Clarendon Press, Oxford (1973).
- [2] J.J. Scheer and J. van Laar, "GaAs-Cs: A new type of photoemitter", *Solid-State Commun.*, 3 (1965) 189.
- [3] B. F. Williams and R. E. Simon, "Direct Measurement of Hot Electron-Phonon Interactions in GaP", *Phys. Rev. Lett.* **18** (1967) 485.
- [4] R. L. Bell, L. W. James, G. A. Antypas, J. Edgecumbe, and R. L. Moon, "Interfacial Barrier Effects in III - V Photoemitters", *Appl. Phys. Lett.* 19 (1971) 513.
- [5] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan and R. J. D. Millera, "Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets", *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 1643.
- [6] K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro, "Alignment of CS<sub>2</sub> in intense nano-second laser fields probed by pulsed gas electron diffraction", *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 6211.
- [7] P. May, J.-M. Halbout and G. Chiu, "Picosecond photoelectron scanning electron microscope for noncontact testing of integrated circuits", *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 145.
- [8] A. Herrea-Gómez and W. E. Spicer, "Physics of High Intensity Nanosecond Electron Source", *Proc. SPIE* **2022** (1993) 51.
- [9] C. A. Sanford and N. C. MacDonald, "Electron optical characteristics of negative electron affinity cathodes", *J. Vac. Sci. Technol.* **B 6** (1988) 2005.
- [10] G. A. Antypas and J. Edgecumbe, "Glass-sealed GaAs-AlGaAs transmission photocathode", *Appl. Phys. Lett.*, **26** (1975) 371.

- [11] Q-B. Lu, Y-X. Pan and H. Gao, "Optimum (Cs, O)/GaAs interface of negative- electron-affinity GaAs photocathodes", *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 634.
- [12] R. U. Martinelli, "Infrared photoemission from silicon", *Appl. Phys. Lett.* **16**, (1970) 261.
- [13] R. U. Martinelli, "Reflection and transmission secondary emission from silicon", *Appl. Phys. Lett.* **17**, (1970) 313.
- [14] C. A. Sanford and N. C. MacDonald, "Laser pulsed GaAs cathodes for electron microscopy", *J. Vac. Sci. Technol.* **B 7** (1989) 1903.
- [15] X. Q. Guo, D. M. Crowe, M. S. Lubell, F. C. Tang, A. Vasilakis, M. Eminyan and J. Slevin, "Further observations on the operation of a GaAs polarized electron source", *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990) 1858.
- [16] J. X. Zhou, D. E. Golden, J. E. Furst and D. W. Mueller, "A high energy resolution modulated GaAs photoelectron source", *Nuclear Instrum. Methods* **B56/57** (1991) 1171.
- [17] A. V. Aleksandrov, R. Calabrese, N. S. Dikansky, V. Guidi, "Influence of the laser modes on the energy spread in photoemitted electron beams", *Phys. Lett.* **A163** (1992) 77.
- [18] A. W. Baum, W. E. Spicer, R. F. W. Pease, K. A. Costello and V. W. Aebi, "Negative electron affinity photocathodes as high-performance electron sources. Part 1: achievement of ultra-high brightness from an NEA photocathode", *Proc. SPIE* **2522** (1995) 208.
- [19] A. W. Baum, W. E. Spicer, R. F. W. Pease, K. A. Costello and V. W. Aebi, "Negative electron affinity photocathodes as high-performance electron sources. Part 2: Energy spectrum measurements", *Proc. SPIE* **2550** (1995) 189.
- [20] A. Ishizaka and Y. Shiraki, "Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE", *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 666.
- [21] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, "Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors", *Phys. Rev.* **B14** (1976) 556.
- [22] J. S. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide", *J. Appl. Phys.* **53** (1982) R123.
- [23] D. T. Pierce and F. Meier, "Photoemission of spin-polarized electrons from GaAs", *Phys. Rev.* **13** (1976) 5484

- [24] 大嶋, "光励起方式による極単色電子源の検討", 日本学術振興会荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会第149回研究会 (平成12年5月)
- [25] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices 2nd Ed." Wiley 1981.
- [26] P. E. Gregory and W. E. Spicer, "Photoemission studies of the GaAs-Cs interface", Phys. Rev. B **12** (1975) 2370.
- [27] N. Szydlo and R. Poirier, "Alkaline-metals-silicon Schottky barriers", J. Appl. Phys., **44** (1973) 1386.
- [28] 例えば、角田, "光ディスクストレージの基礎と応用" 電子情報通信学会 (1995).
- [29] 裏克己, "電子・イオンビーム光学" 第4章 回転対称電磁界中の近軸軌道とその特性、共立出版 (1994)
- [30] 例えば、大林 秀仁 "イノベーションを支える電子顕微鏡の進化", 日立評論 **91** (2009) 806
- [31] T. Sakurai and H. D. Hagstrum, "Interplay of the monohydride phase and a newly discovered dihydride phase in chemisorption of H on Si(100) 2x1", Phys. Rev. B **14** (1976) 1593.
- [32] Xiang-Dong Wang, H. Lu, T. Hashizume, H. W. Pickering and T. Sakurai, "Atomic hydrogen chemisorption on Si(100) (2x1) studied by FI-STM", Appl. Surf. Sci. **67** (1993) 266.
- [33] 山田正理、井出雄一, "原子状水素による GaAs 表面酸化膜の除去機構", 応用物理 **63** (7) (1994) 704.
- [34] G. W. Wicks, E. R. Rueckwald and M. W. Koch, "Analysis of cracking efficiency of an atomic hydrogen source, and its effect on desorption of  $Al_xGa_{1-x}As$  native oxides", J. Vac. Sci. Technol. **B 14** (1996) 2184.
- [35] K. A. Elamrawi and H. E. Elsayed-Ali, "GaAs photocathode cleaning by atomic hydrogen from a plasma source", J. Phys. D: Appl. Phys. **32** (1999) 251.
- [36] K. A. Elamrawi and H. E. Elsayed-Ali, "Preparation and operation of hydrogen cleaned GaAs(100) negative electron affinity photocathodes", J. Vac. Sci. Technol. **A 17** (1999) 823.
- [37] K. A. Elamrawi, M. A. Hafez and H. E. Elsayed-Ali, "Atomic hydrogen-cleaned GaAs(100) negative electron affinity photocathode: Surface studies with reflection high-energy electron diffraction and quantum efficiency", J. Vac. Sci. Technol. **A 18** (2000) 951.

- [38] P. Sen, D. S. Pickard, J. E. Schneider, M. A. McCord, R. F. Pease, A. W. Baum and K. A. Costello, "Lifetime and reliability results for a negative electron affinity photocathode in a demountable vacuum system", *J. Vac. Sci. Technol.* **B 16** (1998) 3380.
- [39] K. Togawa, T. Nakanishi, T. Baba, F. Furuta, H. Horinaka, T. Ida, Y. Kurihara, H. Matsumoto, T. Matsuyama, M. Mizuta, S. Okumi, T. Omorid, C. Suzuki, Y. Takeuchi, K. Wada, K. Wada and M. Yoshioka, "Surface charge limit in NEA superlattice photocathodes of polarized electron source", *Nucl. Instrum. & Method in Phys. Res.*, **A414** (1998) 431.
- [40] S. Tanaka, T. Nishitani, T. Nakanishi, S. D. More, J. Azuma, K. Takahashi, O. Watanabe and M. Kamada, "Surface photovoltage effect and its time dependence in GaAs-GaAsP superlattice studied with combination of synchrotron and lased radiation", *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 551.
- [41] N. Yamamoto, T. Nakanishi, A. Mano, Y. Nakagawa, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Konomi, X. Jin, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Ohshima, T. Saka, T. Kato, H. Horinaka, T. Yasue, T. Koshikawa and M. Kuwahara, "High brightness and high polarization electron source using transmission photocathode with GaAs-GaAsP superlattice layers", *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 064905
- [42] 中西 彊, "高スピン偏極度/高輝度・電子ビーム源", *表面科学* **29** (2008) 672.
- [43] 越川孝範, "LEEM/PEEM を用いた表面研究の最前線", *応用物理* 第 79 卷 第 12 号 (2010) 1108.
- [44] M. Kuwahara, Y. Takeda, K. Saitoh, T. Ujihara, H. Asano, T. Nakanishi, and N. Tanaka, "Development of spin-polarized transmission electron microscope", *Journal of Physics: Conference Series*, **298** (2011) 012016.



## 第5章 総合結論

### 5. 1 本論文の結果概要

本論文では、電子顕微鏡、特に低加速走査型電子顕微鏡 (SEM) をさらに高分解能化するためのキーデバイスとなる、高輝度単色電子源を取り上げ、これを高性能化する方式の検討、材料探索、実証実験などを行った結果を示した。

第1章においては、本論文全体の緒言として、低加速 SEM の有用性とこのための電子光学技術を俯瞰し、現在主に使われている高輝度単色電子源である CFE 電子源と SE 電子源の概要について述べた。さらに本論文で検討した、共鳴トンネル方式、低仕事関数 SE、光励起電子源の方式の三種類の電子源、および、他に検討されているナノ電子源や重い電子系の電子源について解説した。

第2章においては、共鳴トンネル効果をエネルギーフィルターとして用いて電子源を単色化しようとの着想から、理論的に共鳴トンネル効果を最適化しやすい半導体薄膜系に着目した。この実現のための構造を検討し、電界放出電子源の系を選んだ。すなわち、共鳴トンネルに必要な、障壁層と井戸層を電子源表面に、さらにもう一つの障壁層を電界集中して薄くなった真空準位を用いる構成である。理論的に実現可能性を検討するために、モデルにより一次元の波動関数を計算して電子の透過率を計算機シミュレーションで求めた。障壁層と井戸層の材料として、AlAs/GaAs、及び SiO<sub>2</sub>/Si を検討した結果、GaAs 系で単色化の可能性が高いこと、共鳴条件では障壁層が無い場合の電界放出よりも透過確率が高い結果を得た[1]。エネルギー幅として熱エネルギーのオーダーで準位がボケるとして 30 meV と見積もった。また、共鳴トンネル効果のためには GaAs の伝導帯の電子を放出させる必要があるが、価電子帯の電子が大量にありこれが計測の邪魔になる可能性があること、これを防ぐには n 型不純物の濃度を増やす必要があることを予想した。

次に、この系からの共鳴トンネル電子放出の原理実証するための実験検討を行った。まず、MBE 法で超格子を成長するために、針は GaAs 基板の上にホトリソグラフィでエッチングして形成した高さ数  $\mu\text{m}$  の山形とし、じょうご状の引出電極を近付けて電子放出させる方法を開発した。このための電子銃を試作し、所望の電子源から電子ビームを引き出すことに成功した。次に、GaAs 針や表面に超格子を成長した針から

放出した電子ビームのエネルギー幅を評価しようとしたが、表面酸化膜や表面準位に Fermi 準位のピン留めなどの影響でうまく測れない事がわかり、表面清浄化、アニール、S による表面パッシベーションを行い再現性のあるエネルギー分布が得られるようになった。この結果、最小で半値幅 0.2 eV 程度の単色性が確認された[2]。共鳴トンネル効果の証拠として量子井戸のサブバンド構造に着目し、不純物を原子層ドーブしたエミッターでは相当する肩構造が得られた。さらに、バンド間トンネルを利用するために p<sup>+</sup>-n<sup>+</sup>接合を形成した、n 型 δ ドープ GaAs/p<sup>+</sup>-GaAs 構造エミッタではより明瞭にサブバンド間隔に一致したエネルギー間隔からの電子エミッションが確認された。これにより、共鳴トンネル効果による単色電子の原理確認ができた。

第3章は、SE 電子源の単色化の試みとして、低仕事関数化拡散源の研究である。この SE 電子源の単色性は基本的に熱電子放出で決まるので、最小エネルギー幅は温度に比例する。ただし、そのまま動作温度を下げると高エネルギーの電子の量が減るので放出電流が減ってしまい使えない。これを解決するには仕事関数を下げる必要がある。従って、低温動作させるためには、より仕事関数の低い吸着構造を、低温で形成する材料が必要となる。この材料に求められることは、先の SE 電子源の節で解説したように、W 表面に仕事関数の低い吸着構造を形成すること、及び、拡散源から W 表面を拡散して針先端まで安定に供給されることが必要となる。このような振る舞いはシミュレーションで全て予想することは困難なため、実験で探す必要がある。このためにある金属元素 M と W が O または N を介してある程度大きなダイポールモーメントが予想される、IV 族、遷移金属、アルカリ土類の酸化物及び窒化物からえらび、さまざまな材料を試したところ、Sc-O/W と、Ba-O/W がそれぞれ候補として得られ、従来よりも狭いエネルギー分布が得られている[3]。実際には安定性の点で Zr-O/W を越えるものは得られなかった。

放出電子のエネルギー分布を高分解能で測定すると、3 種類の電子源全てにおいて低電界条件ではエネルギー幅が Schottky 電子放出のモデルより狭くなっていることがわかった。測定されたエネルギーの半値幅は、Zr-O/W では 0.23 eV, Sc-O/W で 0.24 eV, Ba-O/W で 0.17 eV であり、これまでの理論値による下限よりも 39-19%程度狭いことがわかった。さらに、これらの分布形状は、ピークの低エネルギー側では従来モデルと一致するが、高エネルギー側がまったく異なっていることを見出した。実験結果を説明するために従来使われてきた自由電子モデルから、より精密なバンド構造を反映した有効質量近似を取り入れたモデルを考案した。電子放出する場合に有効質量



の重い状態から真空中の電子に移る際に波長が変わるために屈折する効果を取り入れると、固体内の電子が放出する際に全反射による角度制限が現れる。この効果を取り入れてエネルギー分布の式を立てると、実験結果を良く説明できることがわかった[4]。この結果から、熱電子放出する際に、固体の重い有効質量の効果による単色化という新しい概念が得られた。

第4章は、他の2つの電子源と異なり、平面状のp型半導体表面にCs-Oを吸着させ、これに励起光を入射して電子を放出させる、負の電子親和力（NEA）を用いた光励起方式を検討した。

単色性の評価のために、GaAsとSiを取り上げ、表面にCs-O吸着させて光励起で放出される電子線のエネルギー分布を測定した。この結果、GaAsは仕事関数の低下の程度で0.2から0.08eVと、これまでに無い単色条件があること、また、0.08eVの場合は、エネルギー分布は熱電子放出のものと一致し、その温度は138°C程度と、冷熱電子放出（Cold Thermionic Emission）と呼べるものであった。一方、Siは単色性が0.12と狭い条件があるが、時間とともにピーク形状が変る、量子効率が低い等の問題があることがわかった。

次に、この電子源をSEMの電子銃に応用するための検討を行った。まず、励起光を最小に絞るために光ディスク技術を応用し、球面収差補正された非球面レンズを用い、カソードはGaAs薄膜をガラスに接着したものを用い、電子放出するGaAs面の裏側から励起光を入射することで、集光レンズを最適な位置まで近づけ、回折限界の1 $\mu$ m程度にできることを確かめた。これを用いて真空実験装置中でGaAsホトカソードからの電子線を計測したところ、狭い範囲に放射している事がわかった。計算機シミュレーション結果と比較して、固体から電子放出する際に $\pm 7^\circ$ 以内に集中している事がわかった。この結果から、輝度が高い電子源が予想された。

次に、実際に電子銃を試作して低加速SEMに搭載し、SEM像を得たところ、分解能0.5 $\mu$ m程度と、予想よりもはるかに低い事がわかった。この原因としては、電子の光源が期待よりもはるかに大きくなっていること、放出角も広がっている事がわかった。

上記問題点の対策として、表面清浄化を検討し、原子状水素クリーニングを行うと、量子効率が $\sim 2\%$ と、加熱のみの場合の0.1%に比べ、桁違いに改善され、NEA活性化で連続して電流放出できる時間が延び、さらにCsの繰り返し蒸着で再生すること、Cs蒸着量を9ML分に増やすと連続時間が93時間（1/2減衰）まで伸びることを確

認した。この原子状水素クリーニング機構を試作電子銃に設けることで、分解能 50 nm に改善した。このときの光源サイズは 5  $\mu$  m 程度であった。

NEA 電子源の輝度劣化原因を検討するために、評価装置を試作し、光源サイズと電子ビーム広がりを用いたナイフエッジ法で測定した。表面清浄化条件、カソードの不純物濃度条件を変えた結果、不純物濃度が高い場合 ( $3.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )、光源サイズ 3  $\mu$  m、放射角電流密度 41 mA/sr (加速 2 kV)、最高の輝度  $5.8 \times 10^5 \text{ A sr}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  が得られた。この値は LaB<sub>6</sub> 電子源の 10 倍になったが、現行の SE 電子源より 1 桁程度低い値である。また、輝度の劣化原因は GaAs 表面の空間電荷効果であり、これを解消するためには、不純物濃度を高めて表面空乏層を薄くすること、もしくは、励起光をパルス化して、表面にたまった電荷を抜く時間を作る事が有効であった。

ここで得られた電子源構成は、従来の NEA 方式の電子源の輝度を飛躍的に高めるものであり、NEA を利用したスピン偏極電子源の高輝度化に貢献している。また、光のパルスによりパルス電子線を取り出すことができるため、電子顕微鏡で高輝度かつパルス化した電子線の実験に応用されている。

## 5. 2 今後の課題

本研究での知見を元に今後の実用化、新たな研究展開などの際に課題となる、安定性、空間電化などによる特性劣化、信頼性等について列記する。

共鳴トンネル効果は電界放出電子源のエネルギーフィルターとして考案し、本研究では最初の原理実証の段階として作り安い構造から始めたが、GaAs は電子放出し続けると壊れ易い材料であり。実用性の探求のためにはより硬く融点の高い材料が必要と考えられる。最近では GaN、SiC、その他セラミックス材料で単結晶に近い物が現れており、これら材料の適用が期待される。また、電界放出の場合、現行の W 針では、表面へのガス吸着が安定性を決めているが、極高真空化で大きく改善することがわかってきた[7]。このガス吸着のし易さは電子源表面の材質により異なるが、原因となるガスを取り除くということは本質的な解決と考えられる。空間電荷効果は表面から真空中への放出直後の電子の速度が遅いところで最も現れ、しかもその場所が針先端と空間的に限られているため、電子源材料が変わっても同様の問題が出ると考えられる。光源サイズが広がる、エネルギー分布が広がるなどの影響が考えられるが、現行の SEM に用いる電流密度 ( $\sim 10 \mu\text{A/sr}$ ) で使用する場合は問題とはならない。信頼性に関しては、イオン衝撃による電子源表面の損傷が問題となってくる。現行の CFE 電子源では W という金属の単結晶を使っているために、加熱により容易に結晶状態

や表面形状を回復することができる。しかし、表面に超格子を設けた場合は、どんな材料を組み合わせても単純な加熱では回復し得ないと考えられる。これに関しては電子線が照射される対向電極からの放出ガスを無くす技術が重要と考えられる。

単色化 SE は、本文中にも述べたが、表面吸着構造の安定性が問題である。Zr-O/W という材料の組み合わせの妙と言えよう。したがって、W 針をベースに使っているうちは低温で安定でかつ低仕事関数の新しい表面吸着構造は見つからない可能性がある。また、現状の構造では輝度が桁違いに小さくなり使えない領域だが、Zr-O/W でも 0.23eV 程度の単色性が可能であり、低電界での用途があれば単色性が役に立つ物と期待される。

NEA 電子源は、高分解能 SEM に適用するためには輝度をあと 1 桁上げたい。今回の検討結果から、表面の空間電荷効果の小さい事、伝導帯での電子の拡散距離が短い材料や構成が高輝度化に有効である。これは共鳴トンネルと同様、最近あるいは将来の新しい結晶材料に期待している。一方で、一部の用途、例えば spin 偏極電子銃などでは実用となっている。NEA 電子源の場合、安定性は雰囲気中のガスに大きく依存し、残留ガスと対向電極からの電子線励起による放出ガスをいかに低減できるかにかかっている。空間電荷効果に関しては、本文中で述べたが、現状では表面付近の GaAs 固体内部の空間電荷効果が輝度の制限となっており、この対策により更なる改善が期待される。真空中での空間電荷効果に関してはまだ現れていない状況であり、高輝度化が進展した場合にどうなるかは今後の課題である。しかし本研究で用いたような NEA 電子源では、通常の電子源と異なる効果がある。一般には電子源から放出する電子線にはいろいろな方向を持った電子が含まれており、最終的に対物レンズで収束するときには、大部分は途中で捨てられ、ごく一部が用いられる。NEA のように初めから直進性の良い電子のみ放出できれば、より低い電流密度で空間電荷効果を避けて、十分な輝度が得られる可能性がある。また、NEA 電子源では表面の空乏層の電界で加速して放出されるため、電子親和力を低く制御すれば真空中の空間電荷効果をより低減できる可能性がある。信頼性に関しては半導体材料を使うために、これらの特徴に依存した対策が必要となる。例えば、表面クリーニングする機構を作りこんでおくと効果的なことは本論文で実証済みである。

NEA 電子源の先の展望として、1ps 程度の程々輝度の高いパルス電子源や、光源の位置や形状が励起光で自由に変えられるといった特徴を生かす用途が考えられる。例えば、パターン転写方式の電子線描画装置への応用が検討されている[8]。また、パルス化という点では、最近、電子顕微鏡の時間分解を狙った研究がその時間スケール

を従来の TV カメラより短い時間分解能を得るために、パルス電子源を利用する方法が注目されてきている。特に、励起光照射で電子ビームを放出する光励起型の電子源は、試料をポンプ光で励起し、これと同期し、特定の遅れ時間を与えた光を使ってプローブのパルス電子を放出して試料の励起状態の時間変化を探る手法が可能となる[9]。電子顕微鏡では空間分解能を高くする場合は、電子レンズで絞る際に、電子源から出た電子ビームのかなりの部分を捨てて、わずかの電流量しか残らない。これをシンチレータで検出して高感度カメラや光電子増倍管で測定する。これがパルスとなると、その分電流量が減少する。例えば、現在 TV レートで画像を取得する場合、SEM では 512x512 画素で 33 msec で 1 画面とすると、1 画素の取得時間は 120 ns 程度であるが、これを数ナノ、ピコとしていくと検出器が追いつかなくなる。また、1 パルスあたりに電子一個程度となると、何回も繰り返し測定して積算する手法でしか検出できなくなる。これらの本質的な問題があるので、時間分解能を優先する場合は空間分解能を低下させて、プローブ電子の量を十分増加させる必要がある。この点では、高融点金属や LaB<sub>6</sub> などをホトカソードとした場合に比べて NEA ホトカソードは優秀であろう。

これらの電子源研究をまとめることで気づいたことは、従来の実用化した電子源は、自由電子モデルで十分説明できる物であった。しかし、本論文では、共鳴トンネル効果、SE 電子源では重い有効質量からの電子放出、光励起電子源では軽い有効質量からの電子放出を取り扱った物であり、今後の電子源研究にはより精密なバンド構造を考える例を示したといえる。今後の材料開発の進展に期待したい。

### 5. 3 総合結論

本論文においては、従来の高分解能電子顕微鏡、特に低加速 SEM に重要となる、輝度が高くかつ、エネルギー幅のそろった、すなわち単色の電子源の新しい物を検討してきた。

共鳴トンネル効果を電界放出のエネルギーフィルターとして使う検討では、GaAs/AlAs 超格子系でシミュレーションにより効果が期待されることを見出した。次に原理実証を目的として GaAs 基板上に針を作成し、表面に超格子を形成し、電子を引き出す電子銃構造の試作を行った。エネルギー分布を測定しながら表面条件を最適化しようと、表面準位の低減に S パッシベーションと、表面付近に原子層ドープを行い、半値幅 0.2eV 程度の単色化を確認した。エネルギー分布、表面のサブバンド構造のエネルギー間隔に一致したサブピークなどにより共鳴トンネル効果による電子放

出を確認した。

SE 電子源の表面の低仕事関数化による単色化の検討では、表面ダイポールを変えることで、Zr-O/W をより単色化できることを見出した。ただし、実用化には安定性も必要である。ここで、低電界条件ではエネルギー幅がより狭くなることを見出し、このエネルギー分布は固体中の電子の有効質量が大きい結果、真空中に放出する際の角度制限を設ける事で説明できることを示唆した。

光励起方式の電子源では低温での熱電子放出により極めて単色(0.08 eV)となる事がわかり、これをポイントソース化して SEM 像を得た。さらに高輝度化する方策を示した。

以上、本論文の検討結果が、この先の材料研究の進歩による新しい電源、電子銃、電子線応用装置に寄与できれば幸いである。

## 第5章の参考文献

- [1] T. Ohshima, M. Okamoto and K. Kuroda, "Proposal of Monochromatic Electron Beam Source Using Resonant Tunneling Effect", Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1390.
- [2] T. Ohshima, T. Mishima, M. Okamoto and K. Kuroda, "Resonant tunneling electron beam source using GaAs/AlAs/GaAs field emitter", Appl. Surf. Sci. **111** (1997) 170.
- [3] H. Nishiyama, T. Ohshima and H. Shinada, "Tungsten Schottky emitters with reservoirs of metal oxide or nitride", Appl. Surf. Sci. **146** (1999) 382.
- [4] T. Ohshima and H. Nishiyama, "Study of Energy Distribution of Schottky Emitted Electrons and its Theoretical Analysis using Effective Mass Approximation", Jpn. J. Appl.
- [5] T. Ohshima, "NEA photocathode for SEM application", Microelec. Eng. **67.68** (2003) 951.
- [6] T. Ohshima and M. Kudo, "Electron Beam Brightness from Negative-Electron-Affinity Photocathodes for Scanning Electron Microscopy Application", Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 8335.
- [7] K. Kasuya, S. Katagiri, T. Ohshima and S. Kokubo, "Stabilization of a tungsten <310> cold field emitter", J. Vac. Sci. Technol. B **28** (2010) L55.

- [8] J. E. Schneider, A. W. Baum, G. I. Winograd, R. F. W. Pease, M. McCord, W. E. Spicer, K. A. Costello and V. W. Aebi, "Semiconductor on glass photo-cathodes as high-performance sources for parallel electron beam lithography", *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 3782.
- [9] A. H. Zewail, "Four-Dimensional Electron Microscopy", *Science* **328** (2010) 187.

## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり、主査として一方ならぬご指導をいただき、また電子源研究においてもいろいろご指導いただけてきた早稲田大学理工学術院教授 大島忠平博士に感謝致します。また、副査としてご指導いただいた早稲田大学 角田頼彦教授、小山泰正教授に感謝いたします。同じく副査として論文のご指導いただき、また、私の電子源研究においてもご指導ご鞭撻をいただけてきた筑波大学名誉教授 山本恵彦博士に感謝いたします。

本論文は、(株)日立製作所 中央研究所において 1992 年から 2002 年まで行なってきた高輝度単色電子源の一連の研究の結果をまとめたものです。この研究を進める上で同中央研究所および計測器事業部(現・(株)日立ハイテクノロジーズ)においてご協力、ご指導いただいたすべての皆様に感謝申し上げます。

特に、(株)日立製作所 中央研究所 (元・(株)日立ハイテクノロジーズ) 戸所秀夫博士には、この一連の研究において電子源の特性、利用方法、評価方法などすべての点においてご指導をいただきました。これが無ければ電子源研究者としての現在の私はありえませんでした。

また、私に電子源研究をする機会を提供いただき、多大なご支援とご教授を賜った、黒田勝弘博士、宮尾正信博士、田地新一博士、斉藤徳郎博士、品田博之博士、中村道治博士、武田英次博士、西野 壽一博士に感謝いたします。

共同研究者として、共鳴トンネル効果の理論計算方法の検討をいただいた岡本正邦博士、超格子の結晶成長していただいた三島友義博士、SE 電子源実験を行なった西山英利氏、光励起電子源の結晶成長をしていただいた工藤真博士に改めて感謝いたします。皆様のおかげで研究を進めることができました。

協力者として、共鳴トンネル現象について議論いただいた田上知紀博士、水田博博士、S パッシベーションをご指導いただいた高谷信一郎博士、光励起電子源において光ディスク技術をご指導いただいた中村滋男博士、Si の NEA 実験でご協力いただいた中川清和博士、原子状水素の発生方法をご指導いただいた橋詰富博博士、レーザー光のパルス化をご指導いただいた佐野博久博士に感謝いたします。

浜松ホトニクス株式会社の皆様には、光励起電子源の心臓部ともいえる透過型のホトカソードを作成、ご提供いただきました。ここに感謝いたします。

光励起電子源で開発した電子銃構造の利用の道を開いていただき、いろいろご指導いただき、また私が本論文をまとめる力をいただいた中西疆名誉教授(故人)をはじめ

とする名古屋大学理学部のスピン研究室の皆様、および、大阪電気通信大学の越川孝範教授をはじめとする、スピン偏極電子銃のグループの皆様にご挨拶いたします。

私が研究者を志すきっかけとなったのは大学での研究であり、指導いただいた東北大学名誉教授 末高洽博士(故人)のおかげと思っております。

最後に、家族の支えがあって、研究遂行と論文を書き上げることができました。ここに感謝いたします。



## 業績リスト

### 学術誌掲載論文（査読付き）

- 1 "Proposal of Monochromatic Electron Beam Source Using Resonant Tunneling Effect", T. Ohshima, M. Okamoto and K. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L1390.
- 2 "Resonant tunneling electron beam source using GaAs/AlAs/GaAs field emitter", T. Ohshima, T. Mishima, M. Okamoto and K. Kuroda, *Appl. Surf. Sci.* **111** (1997) 170.
- 3 "Study of Energy Distribution of Schottky Emitted Electrons and its Theoretical Analysis using Effective Mass Approximation", T. Ohshima and H. Nishiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 6564.
- 4 "NEA photocathode for SEM application", T. Ohshima, *Microelec. Eng.* **67.68** (2003) 951.
- 5 "Electron Beam Brightness from Negative-Electron-Affinity Photocathodes for Scanning Electron Microscopy Application", T. Ohshima and M. Kudo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 8335.
- .....
- 6 "Monochromatic Electron Emitters using Heavy-Fermion Materials", H. Nishiyama, T. Ohshima and M. Okamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 6066.
- 7 「ショットキー電子源による電子ビームの狭エネルギー幅化」, 西山英利 大嶋卓品田博之, *応用物理* 71 (2002) 438.
- 8 "Direct observation of molecular alignment in an intense laser field by pulsed gas electron diffraction I: observation of anisotropic diffraction image", K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro, *Chem. Phys. Lett.* **353**, (2002) 27.
- 9 "Direct observation of molecular alignment in an intense laser field by pulsed gas electron diffraction II: analysis of anisotropic diffraction image", K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro, *Chem. Phys. Lett.* **353** (2002) 33.
- 10 "Alignment of CS<sub>2</sub> in intense nano-second laser fields probed by pulsed gas electron diffraction", K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro, *J. Chem. Phys.* **118**, (2003) 6211.

- 11 "Miniaturized electron-gun for a High-Resolution scanning electron microscope using non-evaporable getter pump", S. Katagiri and T. Ohshima, *Microelec. Eng.* **83** (2006) 1058.
- 12 "Laser Focusing System for High Brightness Polarized Electron Source for SPLEEM", A. Mano, N. Yamamoto, K. Tamagaki, S. Okumi, M. Yamamoto, M. Kuwahara, R. Sakai, T. Morino, A. Utsu, T. Nakanishi, and T. Ohshima, *AIP Conference Proceedings.* **915** (2007) 1081.
- 13 "High brightness and high polarization electron source using transmission photocathode with GaAs-GaAsP superlattice layers" N. Yamamoto, T. Nakanishi, A. Mano, Y. Nakagawa, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Konomi, X. Jin, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Ohshima, T. Saka, T. Kato, H. Horinaka, T. Yasue, T. Koshikawa and M. Kuwahara, , *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 064905.
- 14 "Strain of GaAs/GaAsP superlattices used as spin-polarized electron photocathodes, determined by X-ray diffraction", T. Saka, Y. Ishida, M. Kanda, X.G. Jin, Y. Maeda, S. Fuchi, Y. Takeda, T. Matsuyama, H. Horinaka, T. Kato, N. Yamamoto, A. Mano, Y. Nakagawa, M. Kuwahara, S. Okumi, T. Nakanishi, M. Yamamoto, T. Ohshima, T. Kohashi, M. Suzuki, M. Hashimoto, T. Yasue, and T. Koshikawa, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8** (2010) 125.
- 15 "Real time magnetic imaging by spin-polarized low energy electron microscopy with highly spin-polarized and high brightness electron gun", M. Suzuki, M. Hashimoto, T. Yasue, T. Koshikawa, Y. Nakagawa, T. Konomi, A. Mano, N. Yamamoto, M. Kuwahara, M. Yamamoto, S. Okumi, T. Nakanishi, X.G. Jin, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Kohashi, T. Ohshima, T. Saka, T. Kato, and H. Horinaka, *Appl. Phys. Express*, **3** (2010) #026601.
- 16 "Status of the high brightness polarized electron source using transmission photocathode", N. Yamamoto, X.G. Jin, A. Mano, T. Ujihara, Y. Takeda, S. Okumi, T. Nakanishi, T. Yasue, T. Koshikawa, T. Ohshima, T. Saka and H. Horinaka, *J. Phys.: Conference Series*, **298** (2011) #012017.
- 17 "Stabilization of a tungsten <310> cold field emitter" K. Kasuya, S. Katagiri, T. Ohshima and S. Kokubo, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28** (2010) L55.
- 18 "Electron Detection Performance of Diamond Avalanche Diode", H. Morishita, T. Ohshima, M. Hatano, Y. Iwakaji, O. Maida and T. Ito, , *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28** (2010) 1169.

## 口頭発表（国際学会）

- 1 “Resonant Tunneling Electron Beam Source Using GaAs/AlAs/GaAs Field Emitter”, T. Ohshima, T. Mishima and M. Okamoto, International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC-96) (1996/07/01-04)
- 2 “Tungsten Schottky Emitters with Reservoirs of Metal Oxide or Nitride”, H. Nishiyama and T. Ohshima, 2nd. International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC '98), (1998/07/07-10)
- 3 “NEA photocathode for SEM application”, T. Ohshima, 28th Micro- and Nano-Engineering (MNE2002), (2002/09/16-20)
- 4 “Miniaturized electron-gun for High-Resolution scanning electron microscope using non-evaporable getter pump” S. Katagiri and T. Ohshima, 31st Micro- and Nano-Engineering (MNE2005), (2005/09/19-22)
- 5 “High-resolution Miniaturized Scanning Electron Microscope using Ion Pump-Less Schottky Electron Gun and Electrostatic Lens” T. Ohshima and S. Katagiri, 16th International Microscopy Congress (2006/09/03-08)
- 6 "Laser focusing system to produce high- brightness polarized electron beam for SPLEEM", A. Mano, T. Ohshima, N. Yamamoto, K. Tamagaki, S. Okumi, T. Nakanishi, M. Yamamoto, M. Kuwahara, R. Sakai, T. Morino, and A. Utsu, 17th International Spin Physics Symposium, SPIN2006 (2006/10/02-07).
- 7 “Development of High Brightness and Highly Spin Polarized Low Energy Electron Microscope”, T. Yasue, M. Suzuki, M. Hashimoto, M. Kuwahara, A. Mano, Y. Nakagawa, S. Okumi, T. Nakanishi, X.G. Jin, N. Yamamoto, T. Ujihara, Y. Takeda, M. Yamamoto, T. Ohshima, T. Kohashi, T. Saka, T. Kato, H. Horinaka and T. Koshikawa, 7th Int. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC'09), (2009/12/06-11)
- 8 “Real Time Observation of Growth Process of Magnetic Thin Films by SPLEEM with High Brightness and High Spin-polarized Electron Source”, M. Suzuki, M. Hashimoto, T. Yasue, T. Koshikawa, Y. Nakagawa, A. Mano, N. Yamamoto, M. Yamamoto, T. Konomi, M. Kuwahara, S. Okumi, T. Nakanishi, X.G. Jin, T. Kato, M. Tanioku, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Kohashi, T. Ohshima, T. Saka, T. Kato and H. Horinaka, 7th Int. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC'09), (2009/12/06-11)

- 9 “High Brightness and Highly Polarized Electron Beam for Real-time Measurement in SPLEEM”, M. Kuwahara, A. Mano, Y. Nakagawa, S. Okumi, T. Nakanishi, M. Suzuki, M. Hashimoto, T. Yasue, T. Koshikawa, X.G. Jin, N. Yamamoto, T. Ujihara, Y. Takeda, M. Yamamoto, T. Ohshima, T. Kohashi, T. Saka, T. Kato and H. Horinaka, 7th Int. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC'09), (2009/12/06-11)
- 10 “Growth of Transmission-type Photocathode Based on a GaAs-GaAsP Strained Superlattice for Real-time SPLEEM”, T. Ujihara, X.G. Jin, Y. Maeda, S. Fuchi, Y. Takeda, N. Yamamoto, A. Mano, Y. Nakagawa, S. Okumi, T. Nakanishi, M. Yamamoto, T. Saka, T. Kato, M. Suzuki, M. Hashimoto, T. Yasue, T. Koshikawa, T. Ohshima, T. Kohashi and H. Horinaka, 7th Int. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC'09), (2009/12/06-11)
- 11 “Strain of GaAs/GaAsP Superlattices Used as Spin-polarized Electron Photocathodes, Determined by X-ray Diffraction”, T. Saka, Y. Ishida, M. Kanda, X. Jin, Y. Maeda, S. Fuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Matsuyama, H. Horinaka, T. Kato, N. Yamamoto, A. Mano, Y. Nakagawa, M. Kuwahara, S. Okumi, T. Nakanishi, M. Yamamoto, T. Ohshima, T. Kohashi, M. Suzuki, M. Hashimoto, T. Yasue and T. Koshikawa, 7th Int. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC'09), (2009/12/06-11)
- 12 "Stable Cold Field Emission from Tungsten (310) in an SEM Gun with an additional Non-Evaporative Getter Pump", K Kasuya, M Kimura, S Katagiri and T Ohshima, Microscopy and Microanalysis 2010, (2010/08/01-05)
- 13 “Highly bright and monochromatic electron sources for scanning electron microscopy” T. Ohshima and T. Ogashiwa, 53rd International Field Emission symposium, (2012/05/21-25)

## 口頭発表（国内学会）

- 1 「共鳴トンネル効果を用いた単色電子線源の提案」, 大嶋 卓, 岡本 政邦, 黒田 勝広, 第 5 5 回応用物理学学会学術講演会, (1994/09/19-22)
- 2 「GaAs/AlAs 超格子被覆を持つ GaAs フィールドエミッタからの電子放出」大嶋 卓, 三島 友義, 黒田 勝広, 第 42 回応用物理学関係連合講演会, (1995/03/26-29)
- 3 「S パッシベーション処理 GaAs フィールドエミッタの電子放出特性」大嶋卓, 三島 友義, 黒田 勝広, 第 5 6 回応用物理学学会学術講演会, (1995/08/26)
- 4 「GaAs フィールドエミッタの電子放出特性」, 大嶋 卓, 三島 友義, 岡本 政邦, 日本学術振興会 真空マイクロエレクトロニクス第 1 5 8 委員会 第 1 1 回研究会, (1995/12/19)
- 5 「 $\delta$ -ドープ  $n^+$ -GaAs/ $p^+$ -GaAs フィールドエミッタからの電子放出」, 大嶋 卓, 三島 友義, 西山 英利, 第 4 3 回 応用物理学関係連合講演会, (1996/03/26)
- 6 「重い電子系物質による電子源の極単色化」, 西山 英利, 大嶋 卓, 岡本 正邦, 第 4 5 回応用物理学関係連合講演会, (1998/03/28)
- 7 「Sc/O/W ショットキー電子源の電子放出特性」, 西山 英利, 大嶋 卓, 品田 博之, 第 5 9 回応用物理学学会学術講演会, (1998/09/15)
- 8 「(Ba, Sr, Ca) /O/W ショットキー電子源の電子放出特性」, 西山 英利, 大嶋 卓, 第 4 6 回応用物理学関係連合講演会, (1999/03/28)
- 9 「NEA ホトカソードの放出電子の全エネルギー分布」, 大嶋 卓, 第 6 0 回応用物理学界学術講演会, (1999/09/01)
- 10 「エネルギー幅の狭いショットキー電子源の研究」, 西山 英利, 大嶋 卓, 品田 博之, 日本電子顕微鏡学会第 4 4 回シンポジウム, (1999/11/17)
- 11 「Si を用いた NEA ホトカソードの放出電子の全エネルギー分布」, 大嶋 卓, 第 4 7 回応用物理学関係連合講演会, (2000/03/28)
- 12 「光励起方式による極単色電子源の検討」, 大嶋 卓, 日本学術振興会 荷電粒子ビームの工業への応用第 132 委員会 第 1 4 9 回研究会, (2000/05/11)
- 13 「パルス電子回折法による強光子場中の分子追跡」, 星名 賢之助, 加藤 景子, 山内 薫, 大嶋 卓, 小瀬 洋一, 戸所 秀男, 日本物理学会第 5 5 回年次大会、原子衝突研究協会第 2 5 回研究会, (2000/09/23)
- 14 「強光子場中の分子の配向と構造：パルス電子回折法によるアプローチ」, 星名 賢之助, 加藤 景子, 山内 薫, 大嶋 卓, 小瀬 洋一, 戸所 秀男, 日本物理学会 第 56 回年次大会, (2001/03/09)

- 15 「NEA ホトカソードの SEM 応用の検討」, 大嶋 卓, 第 4 9 回応用物理学関係連  
合講演会, (2002/03/27)
- 16 「NEA ホトカソードの輝度の検討」, 大嶋 卓, 工藤 真, 第 5 0 回応用物理学関  
係連合講演会, (2003/03/27)
- 17 「大電流電子光学系による電子音響顕微鏡の低加速化の検討」, 大嶋 卓, 牧野 浩  
士, 第 6 4 回応用物理学学会学術講演会, (2003/09/01)
- 18 「ショットキー電子放出のエネルギー分布と有効質量近似モデル」, 大嶋 卓, 西  
山 英利, 第 3 回荷電粒子光学シンポジウム, (2003/09/19)
- 19 「非蒸発ゲッターポンプを用いた高分解能な小型 SEM」, 片桐 創一, 大嶋 卓,  
LSI テスティングシンポジウム 2005, (2005/11/09)
- 20 「実時間観察可能な SPLEEM に向けた高輝度偏極電子源の開発と性能評価」, 中  
川靖英, 真野篤志, 山本将博, 奥見正治, 許斐太郎, 斉藤光, 中西彊, 孝橋照生, 大  
嶋卓, X. G. JIN, 前多悠也, 宇治原徹, 竹田美和, 鈴木雅彦, 津野勝重, 安江常夫, 越  
川孝範, 第 69 回応用物理学学会学術講演会, (2008/09/02)
- 21 「高品質 CVD ダイヤモンドを用いたアバランシェ・ダイオードによる電子検出  
性能の評価」, 森下 英郎, 大嶋 卓, 波田野 道夫, 伊藤 利道, 岩鍛冶 陽子, 毎田  
修, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, (2009/03/30)
- 22 「高偏極度・高輝度電子源を用いた SPLEEM による実時間磁区観察」, 鈴木雅彦,  
橋本道廣, 安江常夫, 越川孝範, 中川靖英, 真野篤志, 山本尚人, 山本将博, 許  
斐太郎, 桑原真人, 奥見正治, 中西 彊, 金 秀光, 加藤鷹紀, 谷奥雅俊, 宇治原  
徹, 竹田美和, 孝橋照生, 大嶋卓, 坂貴, 加藤俊宏, 堀中博道, 第 70 回応用物理  
学会学術講演会, (2009/09/08)
- 23 「非蒸発ゲッターポンプを用いた C F E 電子銃の高安定化」, 糟谷 圭吾, 片桐 創  
一, 大嶋 卓, 日本顕微鏡学会 第 6 6 回学術講演会, (2010/05/23)
- 24 「反射電子の角度・エネルギー弁別検出で得られる SEM 画像情報の評価」, 波田  
野道夫, 大嶋 卓, 伊東 祐博, 澤畠 哲哉, 片根 純一, 日本顕微鏡学会 第 6 6 回  
学術講演会, (2010/05/23)
- 25 「C F E 電子銃の安定化」, 糟谷 圭吾, 大嶋 卓, 片桐 創一, 日本顕微鏡学会 電  
顕技術開発若手研究部会, (2012/01/05)
- 26 「ペンタセン有機薄膜試料における低加速 SEM 像のコントラスト解析」, 森下  
英郎, 大嶋 卓, 竹内 秀一, 伊東 祐博, 日本顕微鏡学会 第 6 8 回学術講演会,  
(2012/05/14)