



Title	結合型原子プローブ電界イオン顕微鏡の開発と極微小領域分析に関する研究
Author(s)	村上, 健司
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1355">https://hdl.handle.net/11094/1355</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 結合型原子プローブ電界イオン顕微鏡の 開発と極微小領域分析に関する研究

昭和 58 年 9 月

村 上 健 司

## 内 容 梗 概

本論文は、著者が大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻博士課程在籍中に、産業科学研究所表面電子物性部門で行なった“結合型原子プローブ電界イオン顕微鏡の開発と極微小領域分析に関する研究”を一つにまとめたものである。本論文は、7章から構成されている。

第1章では、原子プローブ電界イオン顕微鏡(APFIM)ならびにそれによる固体表面に関する研究の歴史と現状を概観した。特に、極微小領域分析への応用における成果と問題点を述べ、本研究の目的と意義を明らかにした。

第2章では、原子プローブ法による分析の基本原則である電界蒸発機構について記述し、飛行時間型APFIMの原理を、映像型と扇形磁界型にまで広げて明らかにした。また、原子プローブ法による分析の定量性に影響を与える要因について考察し、原子プローブ法の有用性と問題点を明らかにした。

第3章では、本研究を行なうために開発した、3つの特徴を有する結合型APFIMの構成と特性を明らかにした。3つの特徴とは、(i) 質量分析計としてエネルギー補償型に直線型を結合している。(ii) 試料交換用に、エアロック機構を利用している。および (iii) コンピュータを中心とした実験援助用情報処理システムを備えている。

第4章では、結合型APFIMの装置定数の校正方法と校正結果および検出率と質量分解能の測定結果についてまとめ、本装置の性能を明らかにした。また、直線型とエネルギー補償型の両質量分析計の性能を比較した結果を記述した。

第5章では、高輝度陰極材料である $\text{LaB}_6$ を、FIMおよびAPFIMを用いて分析した結果を記述した。さらに、 $\text{LaB}_6(001)$ 面の電界蒸発ならびに結像機構を明らかにした。

第6章では、 $W(011)$ 面の電界蒸発速度に関するデータの解析方法と、その定量分析の可能性を明らかにした。また、 $W(011)$ 面から蒸発した $W^{4+}$ イオンの相対比の蒸発速度ならびに温度依存性および1原子層内の価数分布を測定し、ポストイオン化の機構を考察した。

第7章では、本研究で得られた結果を総括し、結論をまとめた。

# 目 次

第1章 序 論	1
1-1 緒 言	1
1-2 原子プローブ電界イオン顕微鏡による固体表面の研究の歴史と現状	2
1-3 本研究の目的	6
第2章 飛行時間型原子プローブ電界イオン顕微鏡の原理と原子プローブ法による分析の定量性	8
2-1 緒 言	8
2-2 電界蒸発	8
2-3 原子プローブ電界イオン顕微鏡の原理	11
2-3-1 飛行時間型原子プローブ電界イオン顕微鏡	12
2-3-2 映像型原子プローブ電界イオン顕微鏡	16
2-3-3 扇形磁界型原子プローブ電界イオン顕微鏡	17
2-4 原子プローブ法による分析の定量性	19
2-5 結 言	23
第3章 結合型原子プローブ電界イオン顕微鏡の構成	24
3-1 緒 言	24
3-2 電界イオン顕微鏡体	26
3-2-1 結像用スクリーン系とアインツェルレンズ	26
3-2-2 試料台	27
3-3 飛行時間型質量分析計	29
3-4 試料準備室	30
3-5 真空排気系	31

3 - 6	実験援助用情報処理システム	32
3 - 6 - 1	機能分散形システム	33
3 - 6 - 2	デジタルタイマー	34
3 - 6 - 3	結合型 APF IM の操作システム	35
3 - 6 - 4	結合型 APF IM の操作プログラム	37
3 - 7	結 言	39
第 4 章 結合型原子プローブ電界イオン顕微鏡の性能		40
4 - 1	結 言	40
4 - 2	装置定数	40
4 - 2 - 1	エネルギー補償型質量分析計の透過率	41
4 - 2 - 2	$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ および $l$ の校正	46
4 - 3	結合型 APF IM の性能	47
4 - 3 - 1	検出率	47
4 - 3 - 2	質量分解能	48
4 - 4	両質量分析計の性能の直接比較	50
4 - 5	結合型 APF IM の性能に影響を及ぼすその他の要因	55
4 - 6	今後の課題と結言	57
第 5 章 原子プローブ法による六ホウ化ランタンの研究		59
5 - 1	結 言	59
5 - 2	電界イオン顕微鏡による観察	60
5 - 3	原子プローブ法による分析	64
5 - 3 - 1	$\text{LaB}_6(001)$ 面の組成分析	65
5 - 3 - 2	$\text{LaB}_6(001)$ 面の 1 原子層毎分析	70
5 - 4	$\text{LaB}_6(001)$ 面の電界蒸発過程と結像機構	74
5 - 5	結 言	75

第6章 原子プローブ法による電界蒸発過程に関する研究	76
6-1 緒言	76
6-2 原子プローブ法による電界蒸発に関する分析結果の解析法	77
6-3 W(011)面から蒸発したWイオンの価数分布	80
6-3-1 W <sup>4+</sup> イオンの相対比の変化	80
6-3-2 1原子層内でのWイオンの価数分布	82
6-3-3 ポストイオン化	84
6-4 結言	85
第7章 結論	87
謝辞	89
参考文献	91

# 第 1 章 序 論

## 1-1. 緒 言

表面に関する研究は、電子工学（エレクトロニクス）が目覚ましく発展している今日においては、非常に重要な研究分野である。例えば、最近の大規模集積回路（超 LSI）技術の開発とともに、表面の安定化が問題となっている。

このように技術的な必要性からますます盛んになっている表面の研究は、表面の (i) 化学的組成、(ii) 原子の配列、および (iii) 電子的・化学的諸性質を観測することを主題としている。その究極の目的は、固体内部（バルク、bulk）の研究と同様、表面の諸性質と組成および構造との関係についての理解を確立することにある。このような表面の研究は古くから行なわれていたが、超高真空が得られなかったので、研究の遂行が非常に困難であった。しかしながら、電子工学の発展とともに超高真空技術も目覚ましく発展し、今日では清浄表面が容易に得られるようになり、種々の表面研究の手段が確立されてきた。特に、表面研究の重要な手段として、固体表面と電子、イオン、および光子との相互作用を用いる方法が確立し、それによって表面の状態を観察し、解析することが可能になった。

例えば、X線電子分光（XPS）やオージェ電子分光（AES）などを用いて固体表面の化学的組成を観察し、低速電子回折（LEED）、低速イオン散乱分光（ISS）、および高速電子回折（RHEED）などを用いて表面の原子構造の決定がなされている。また、紫外線光電子分光（UPS）や電子エネルギー損失分光（EELS）などを用いて表面電子のエネルギー状態に関する情報を得ている。

一方、電界イオン顕微鏡（FIM）もまた非常に強力な表面研究の手段の一つである。特に、固体表面の個々の原子を直接観察することができ、さらに分解能が  $2 \text{ \AA}$  という精度を持つ特徴については、前出の種々の分析装置の進歩にもかかわらず、FIM が今なお唯一の手段である。さらに、FIM と質量分析計とを組み合わせた、いわゆる原子プローブ FIM (APFIM) は、FIM で得られる電界イオン像の個々の表面原子、特に、極微小領域の原子および分子を同定

することが可能であり、化学的性質を調べるために非常に優秀な手段である。

このような優れた特性を持つAPFIMを開発し、実際に固体表面の研究に應用することは、表面研究の発展に不可欠なことである。そこで、まず、日本真空技術㈱の協力を得て、APFIM装置を開発し、それをを用いた実験の諸条件を明らかにし、問題点を改良して、測定値の校正ならびにコンピュータによるデータ処理技術を確立した。さらに、開発されたAPFIM装置を用いて、実験を行ない、考察を加えて新しい知見が得られたので、ここで本論文をまとめた。

## 1-2 原子プローブ電界イオン顕微鏡による固体表面の研究の歴史と現状

個々の原子を蛍光面へ拡大投影されたものを直接観察することを可能にした電界イオン顕微鏡 (field ion microscope, FIM) は、1951年Müller<sup>1)</sup> によって発明された。以来30余年、結晶の種々の欠陥や表面での原子間の相互作用の直接観察<sup>2)</sup> など、金属学などの諸分野でFIM がかなり利用されてきた。

しかしながら、FIM は試料表面の結晶構造を原子のスケールで詳しく調べることはできても、例えば、吸着原子や合金試料の場合、電界イオン像で見えている表面原子が何であるかという疑問には答えられなかった。ところが、1967年Müller<sup>3)</sup> によって発表された原子プローブ電界イオン顕微鏡 (atom-probe FIM, APFIM) を用いて、それが可能となった。この装置は、従来のFIM に飛行時間型質量分析計をパルス技術などを用いて巧妙に結合<sup>4)</sup> しているので、試料表面上の個々の原子を観察できるだけでなく、質量分析法を用いて原子や分子を同定することができる。APFIMは、組み合わせる質量分析計の種類により、飛行時間型、扇形磁界型<sup>5)</sup>、および四極子型<sup>6)</sup> に分けられるが、分析装置として日常的に使用され興味ある実験結果<sup>2, 7)</sup> を報告しているほとんどのAPFIMは飛行時間型である。飛行時間型には、また、飛行距離が長い高分解能型と、飛行距離が短かく分解能は低いが試料表面上の元素分布を直接観察できる分析領域の広い映像型<sup>8)</sup> とがある。

APFIMの開発の本来の動機は、FIM において最も基本的な物理過程であ

る電界電離現象、電界イオン像の結像機構、および電界蒸発現象に関して今なお数多く残されている未解決な問題に対する理解を得るために用いることであった。したがって、APFIMは、それが開発された当初は実用的な応用よりむしろ表面現象の基礎研究<sup>9)</sup>のために利用された。

これらの初期の研究においても、APFIMは電界電離ならびに電界蒸発に関する多くの予期しない現象を明らかにした。そこで得られた新しい発見は、FIMの基本的な物理過程のそれまでの知識を広げるとともに、確立したかのように見えた理論に対して新しい考え方の導入を要求した。

まず最初の驚くべき結果は、3価または4価という多価の電界蒸発イオンの出現<sup>4)</sup>だった。というのは、それまでの電界蒸発の理論<sup>10-14)</sup>は、金属原子はせいぜい2価として電界蒸発すると予想していたからである。事実、Cu、Au、Alなどの外に、Pd、Ti、Fe、Ni、Co、Beなども予想と一致した結果<sup>15)</sup>を示していた。しかし、高融点金属であるW、Ta、Re、Mo、Nb<sup>16-19)</sup>などは予想と反して主に3価および4価として電界蒸発することが分かった。RhやIr<sup>20)</sup>の場合にも2価とともに3価の電界蒸発イオンが検出された。そして、これらの価電数の高いイオンの出現が、蒸発速度、試料温度、および雰囲気ガスなどに依存することも実験的に確かめられた<sup>16-20)</sup>が、それらに対する十分な解釈は未だに与えられていない。

別の興味ある結果は、金属試料を種々の雰囲気ガス中で電界蒸発させたときに得られた。第1には、不活性結像ガスの金属表面上への電界吸着がAPFIMによって明らかになった。WなどをHeまたはNeガスを結像ガスとして用いて、イオン像を観察しながら、パルス電界蒸発させると、金属イオンによる信号の外にそれぞれ質量が4または20の位置に信号が現われた<sup>16、17)</sup>。表面原子の電界イオン像は $10^{-3}$  Paのガス分圧では毎秒 $10^2 \sim 10^3$ 個のガスイオンによって形成されているので、ナノ秒台の蒸発パルスが印加されたときに表面近傍の電離帯にそのガスイオンが捕えられる確率はわずかに $10^{-6}$ 台である。したがって、上述の信号は金属表面原子上に吸着した結像ガスによるものと考えられる。

Ar も金属表面上に吸着することが観察され、He や Ne については、吸着が起こる温度範囲ならびに電界強度範囲などが測定された<sup>21)</sup>。これらの実験事実は、普通の物理吸着とは異なる分極した金属表面原子と結像ガス原子とによる電界誘導双極子-双極子相互作用に基づく吸着として説明<sup>22)</sup>されている。

金属表面上へのこのような結像ガスの電界吸着現象は、電界電離機構にも基本的に重要な影響を及ぼした。なぜならば、結像ガス原子の外殻電子は、金属表面に吸着した原子を介して金属内にトンネルしなければならないからである。それはまた、電界イオン像の従来の結像機構に関する理論<sup>2)</sup>の修正をも要求した。第2の驚くべき結果は、不活性結像ガス原子と表面金属原子とから形成される複合体イオンの出現<sup>16-19, 23)</sup>であった。これらの複合体イオンの存在は、分解能の点で飛行時間型 APFIM よりも優れていた扇形磁界型 APFIM によって初めて明らかにされた<sup>24)</sup>。金属表面における不活性ガスの振舞いは FIM にとっても非常に興味ある問題であったので、多くの実験結果が報告された。

一方、その外の普通のガス分子についても、予備的な性格のものではあったが、重要な結果が得られていた。例えば、水素中ではあらゆる金属が水素化物を形成して電界蒸発することや水素が金属表面から脱離するときは主に  $H^+$  として脱離するが、ときには  $H_2^+$  や  $H_3^+$  として脱離することもあるということなどが明らかになった。

その他、CO や  $N_2$  についても、W、Rh、Ni などの上に吸着することや解離して脱離することなどが確かめられ、分子の形でのみ吸着するという熱脱離実験の解釈と矛盾する結果を与えた。このように、強電界下での種々のガスとの金属表面反応に関する指標を与え得る多くの実験結果が得られているけれども、その解釈については今なお未解決な部分が多い。

APFIM を表面分析装置として用いると、深さ方向には1原子層毎の組成分析が可能であり、表面に平行な方向では数 Å という極微小領域の分析が可能である。このような優れた特徴のために、APFIM は早い時期から、実用分析機器としての種々の困難さがあるにもかかわらず、金属学の分野への応用が試み

られ、特に、従来の分析法では不可能であった極微小領域の分析において多くの成果をあげている。

APFIM を金属学の分野に本格的に応用し始めたのは、U、S、スチールの Brenner 達<sup>25)</sup> およびケンブリッジ大学のグループ<sup>26)</sup> であり、彼らは稀薄合金の熱処理の過程における析出物の分析を行なった。このような種々の析出物の組成分析<sup>27-35)</sup>の外に、規則合金の構造決定<sup>36-38)</sup>、スピノーダル分解<sup>39)</sup>、ならびに粒界偏析や表面偏析などのような種々の偏析<sup>40-45)</sup> などの問題に APFIM が応用されている。

最近では、エレクトロニクスの中心材料である半導体の表面分析にも APFIM が利用され、Si<sup>46、47)</sup>、SiC<sup>48)</sup>、GaAs<sup>49、50)</sup>、GaP<sup>49、50)</sup> などから分析の第 1 段階としての質量スペクトルが得られている。しかしながら、APFIM は高電圧パルスを用いて表面原子を電界蒸発させるので、半導体のような電気伝導性の悪い試料では、表面での電界透入効果のために金属試料の場合のような規則正しい電界蒸発が起こらないという弱点を持っている。

以上のような応用研究の歴史の中で、APFIM それ自身にも種々の改良が加えられ、表面分析機器として、性能の向上に努力が払われてきた。初期の APFIM は直線型質量分析計を組み合わせていたので、表面電位の不均一や印加高電圧パルスの波形の歪などが引き起こす電界蒸発イオンの初速度のばらつきによる飛行時間のばらつきが、その質量分解能を約  $1/200$  以下に抑えていた。これに対して、蒸発イオンが飛行するドリフト空間中に、静電偏向電極<sup>52)</sup> を挿入することによって、同じ質量対価数比のイオンの初速度がばらついても、その飛行時間を一定の値に収束することが可能なはずである。Müller 達は、 $163.2^\circ$  同心トロイダル静電偏向電極を用いてそれを実現<sup>53)</sup> し、 $1/1000$  の高質量分解能を達成した。この装置は、Poschenrieder 型またはエネルギー補償型 APFIM と呼ばれ、最近の高分解能 APFIM はすべてこの方式を採用している。

さらに、最近では、高電圧パルスの代わりにレーザーパルスを用いて試料表面原子を蒸発させるレーザーパルス照射型 APFIM (pulsed-laser APFIM、PLAP) も開発されている<sup>54)</sup>。表面原子の蒸発過程が、レーザー光による加

熱によるのか、光電導による表面の実効電界の増加によるのか、その動作機構については十分明らかではない。しかしながら、PLAPは前述の半導体などの電気伝導性の悪い材料や、さらに絶縁体などの分析に利用することができるため<sup>54)</sup>、その有用性が期待されている。また、電界による蒸発イオンの初速度のばらつきも、レーザーパルスを用いることによって取り除かれて<sup>55)</sup>、直線型APFIMの高質量分解能化が期待されている。直線型APFIMの高分解能化には、次のような利点がある。つまり、直線型質量分析計においては、蒸発イオンは人工的なエネルギー収束などを受けないので、蒸発イオンのエネルギー分布をそれらの飛行時間から直接測定できる。したがって、APFIMを用いて蒸発イオンのエネルギー分析も可能<sup>55)</sup>になるであろう。

以上のように、APFIMが種々の材料の表面分析に盛んに応用された結果、多くの成果が報告されている。しかし、APFIMの定量性、すなわち、定量分析の手法としての信頼性については、その他の表面分析法と同様に、多くの未解決な問題を残している。特に、APFIMの基本原理であるパルス電界蒸発に関しては、詳細なデータもなく、定量的で系統的な研究が期待されているのが現状である。

### 1-3. 本研究の目的

本研究の第1の目的は、新しいAPFIM装置を開発して、その性能を明らかにすることである。大阪大学産業科学研究所中村研究室においても、1972年に直線型APFIMを製作<sup>56)</sup>し、多くの研究結果<sup>48,57-60)</sup>を報告してきたが、最近の表面研究の状況から、超高真空でしかも高質量分解能を有するAPFIMが必要となってきた。また、組成分析の立場からは、多量のデータの収集ならびに処理が必須となっている。そこで、本研究では、 $163.2^\circ$  同心トロイダル静電偏向電極を備えた超高真空のエネルギー補償型APFIMを開発した。測定データなどの収集および処理には、ミニコンピュータを中心とした実験援助用情報処理システムを導入している。新しいAPFIMは、直線型質量分析計をも合わせ持つ結合型になっていて、表面からの電界蒸発の過程で形成される可能性

のある中性粒子の検出、ならびに PLAP の実現とそれによる蒸発イオンのエネルギー分布の測定など、将来の研究課題も考慮した。

第 2 の目的は、この新しい APFIM を、実際に、表面の極微小領域の組成分析に応用することである。本研究では、六ホウ化ランタン ( $\text{LaB}_6$ ) およびタングステン (W) の表面層の分析を行なった。

$\text{LaB}_6$  は、電子銃の高輝度熱陰極材料としての実用的な興味とともに、電界イオン顕微鏡学的にも興味を持たれている。というのは、 $\text{LaB}_6$  は、共有結合、イオン結合および金属結合の三種類の異なった結合を同時に含む結晶構造を持つ無機化合物だからである。そこで、本研究では  $\text{LaB}_6$  の電界イオン像の観察を行ない、特に仕事関数の低い結晶面の 1 つである (001) 面について原子プローブ法で分析を行なった。その結果、 $\text{LaB}_6$  (001) 面の電界蒸発過程を明らかにし、電界イオン像の結象機構も明らかにした。

次に、FIM を用いた研究に最も良く適した材料の 1 つであるタングステン (011) 面を、原子プローブ法を用いて詳しく分析し、W (011) 面からの 1 原子毎の電界蒸発の様子を明らかにした。その結果を用いて、最近、電界蒸発理論において問題となっているポストイオン化について考察するとともに、APFIM の定量性についても考察を加えた。

## 第2章 飛行時間型原子プローブ電界イオン顕微鏡の原理と 原子プローブ法による分析の定量性

### 2-1. 緒言

個々の原子を直接観察できるという特徴を持つFIMには、他に、電界蒸発現象を直接観察できるという特徴がある。この電界蒸発現象を応用したものに、APFIMがある。これらのFIMの基本的動作原理である電界電離、結像および電界蒸発機構などについては、優れた著書<sup>2,7)</sup>があるので、本論文の記述に必要と思われる範囲で、2-2節で簡単に触れる。2-3節には、TOF型APFIMの測定原理を種々の型のAPFIMとともに記述する。これらの原子プローブ法による分析の長所および組成分析などに応用するときの固有の制約などについては、2-4節に述べる。

### 2-2. 電界蒸発

FIMは、曲率半径が数十nmという鋭い先端を持つ針状試料(specimen-tip、以下チップと呼ぶ)に、数十V/nmの強電界を印加して生じた、チップ表面の強電界分布を結像ガスの電離確率に変えて、チップに対向して置かれた蛍光面上に拡大投影する顕微鏡である。結像ガスと呼ばれる雰囲気ガスとしては、 $H_2$ 、He および Neなどが用いられている。

図2-1にFIMの基本構造の概略図を示す。図に示されているように、FIMはチップと蛍光面を含む鏡体部、排気系およびガス導入系の3つの部分から構成されている。鏡体内を $10^{-4}$  Pa以下に排気した後、結像ガスを $10^{-1} \sim 10^{-4}$  Pa程度導入し、チップに正の高電圧を印加することによって、試料の電界イオン像が得られる。なお、

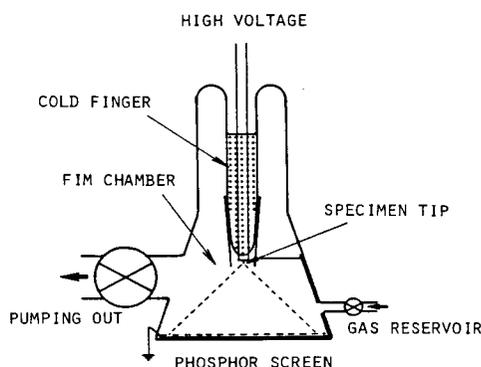


図2-1. 電界イオン顕微鏡の基本構成図

図のコールドフィンガーは、その内部に冷媒（液体窒素または液体水素など）を入れてチップを冷却し、高分解能像を映し出すためのものである。

チップに高電圧が印加されると、その先端の半球面上に強電界（ $\leq 50 \text{ V/nm}$ ）が発生する。そのような強電界表面に分極した結像ガス原子が到達すると、図

2-2に示したようにチップ表面上で弾道的跳躍を繰り返す。何回かの表面原子との衝突で運動エネルギーを失なったホッピングガス原子は、特に電界の強い突出した表面原子上の電離帯（ionization zone）と呼ばれる狭い領域で量子力学的トンネル効果によって選択的に電離され陽イオンとなる。

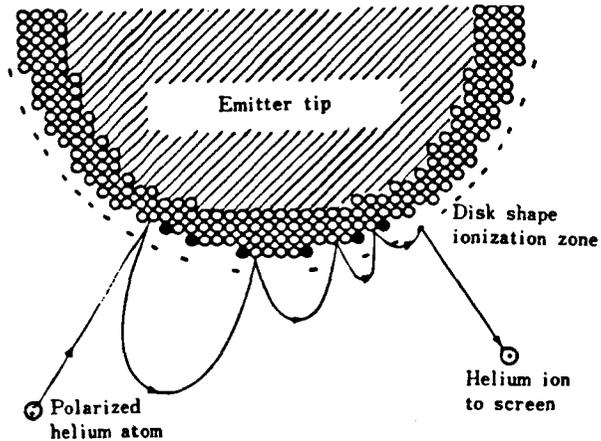


図 2-2. チップ表面上での電界電離と結像機構の概念図

これが電界電離（field ionization）と呼ばれる現象で、電離した結像ガスイオンは、チップと蛍光面との間の電気力線の影響を受けながら飛行し結像する。電気力線はチップ表面から蛍光面上へ放射状に拡がっているので、結像ガスイオンが映し出すイオン像の倍率は、チップの曲率半径とチップから蛍光面までの距離の比にほぼ等しく約百万倍にも達する。したがって、チップ表面上で  $0.3 \text{ nm}$  離れた二つの原子は、理想的には、蛍光面で  $0.3 \text{ mm}$  離れた2つの輝点として観察されることになる。

FIM の今一つの特徴は、電界蒸発（field evaporation）または電界脱離（field desorption）と呼ばれる現象を用いてチップ先端の半球面上の原子層を一層ずつ規則正しく剥離させることができることである。この方法によって種々の試料の清浄表面を得ることができる。

図 2-3 は表面原子が電界蒸発するときの様子を示したポテンシャル図であ

る。図の中性状態曲線とは表面原子Aと基体Mとの間のポテンシャルを示しており、この曲線はAの半径 $r_a$ の位置で最も深く、その位置のポテンシャルの値はAM間の結合エネルギー $A$ に等しい。イオン状態曲線はAの $n$ 価のイオン $A^{n+}$ とMとの間のポテンシャルを示している。この曲線は中性状態曲線より $\sum I_n - n\phi$ の値だけ高くなっている。ここで、 $\sum I_n$ はAを $n$ 価のイ

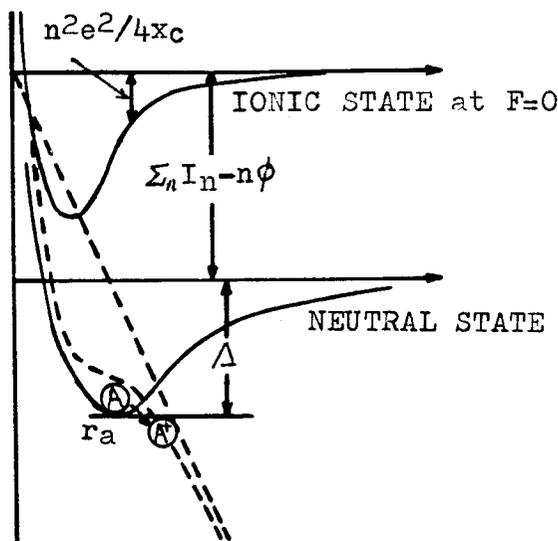


図 2-3. 表面原子が電界蒸発するときのポテンシャル図

オンとして電離するために必要なエネルギーであり、 $n\phi$ はAから仕事関数 $\phi$ のMへ $n$ 個の電子が遷移するとき放出されるエネルギーである。

表面に電界 $F$ が印加されると、イオン状態曲線は、 $F$ による力 $neFx$ だけ下に押し下げられ、図のようになり中性状態曲線と交差する。このとき、表面原子Aが $n$ 価の陽イオン $A^{n+}$ となって蒸発するために必要な活性化エネルギー $Q_n$ は、図から、

$$Q_n = A + \sum_n I_n - n\phi - n^2 e^2 / 4\pi \epsilon_0 c - neFx_c \quad (2-1)$$

となる。ここで、 $x_c$ は図の二つの曲線が交差する位置を表わしており、上式の第四項は $A^{n+}$ とM内のAの鏡像 $A^{n-}$ との間の鏡像ポテンシャルである。ただし、ここでは、(i)原子が表面に近づいたときのエネルギー準位の移動や拡がり、(ii)電界がチップ内部に透入することによるポテンシャル曲線の変化、および(iii)強電界 $F$ にある原子やイオンの分極による効果などは無視されている。したがって、印加電界 $F$ が大きくなると、 $x_c = r_a$ と近似できるので $Q_n = 0$ となる。そうすると、Aは電離して $A^{n+}$ となってより低いポテンシャルに移る。この

ときの電界  $F_n$  を A の蒸発電界と呼び、式 ( 2 - 1 ) より、

$$F_n = (A + \sum_n I_n - n\phi) / n r_a - 3.6 n^2 / r_a^2 \text{ [ V/\AA ]} \quad ( 2 - 2 )$$

で与えられる。ここで、 $A$ 、 $I_n$ 、 $\phi$  は eV で、 $r_a$  は  $\text{\AA}$  で測られている。蒸発したイオン  $A^{n+}$  は直ちに正電位にある基体 M より反発力を受けて表面より離れ、電界電離された結像ガスイオンと同様に電気力線に沿って蛍光面に向かって飛行する。このように表面原子が電界によって陽イオンとなり表面から脱離する現象が電界蒸発である。表面原子が基体と異種原子のときを特に電界脱離と呼んで区別することもある。

チップ表面は曲率半径が非常に小さいとは言え、多くの小さい結晶面によって取り囲まれた多面体であり、図 2 - 2 に示されているように結晶面の積み重ねによって構成されていると見ることができ、多くの結晶ステップを含んでいる。これらのステップにある原子は配位数が小さく最も強い電界が作用しているので、電界蒸発はステップの原子 ( 図 2 - 2 において黒丸で示した ) から順序正しく進行する。したがって、電界蒸発は、熱蒸発 ( thermal evaporation ) やスパッタリング ( sputtering ) などによる表面層の除去の場合のように、内部まで原子配列や組成を乱すことなく、結晶面のステップから 1 原子層毎に進行していく。また、印加電圧を制御することにより蒸発率の大きさを任意に変えることができる。

### 2 - 3. 原子プローブ電界イオン顕微鏡の原理

前節で説明したように、FIM では電界蒸発法によって一原子層ずつ正確に制御しながら表面原子を蒸発させることができる。したがって、蒸発イオンを同定することができるならば、試料表面を深さ方向に一原子層毎に組成分析することが可能になる。これを実現した装置が原子プローブ電界イオン顕微鏡 ( atom-probe field ion microscope、APFIM ) であり、これは従来の FIM と質量分析計とを組み合わせたものである。つまり APFIM は FIM の電界蒸発現象を巧みに利用した質量分析器であり、組み合わせる質量分析計の種類によって飛行時間 ( time-of-flight、TOF ) 型と扇形磁界 ( magnetic -

sector、MS)型とに分けられる。TOF型APFIMは、また、飛行距離の長い高質量分解能型と飛行距離の短い映像(imaging)型とに分けることができる。

本節では、本研究で開発されたTOF型APFIMの原理を中心に他の二つの型のAPFIMについても簡単に述べる。

### 2-3-1. 飛行時間型原子プローブ電界イオン顕微鏡の原理

TOF型APFIMは試料表面原子を電界蒸発させる方法としてパルス電界蒸発法を用いており、蒸発した陽イオンを一定距離飛行させその飛行時間を測定することによって蒸発イオンの質量を決定する。図2-4にTOF型APFIMの基本構成を示す。

図に示されているように、APFIMは方向を任意に変えることのできるチップとプローブ孔と呼ばれる検査用の小孔を中央にもつ蛍光面とを含むFIM鏡体と蛍光面から検出器までの質量分析計とから構成されている。

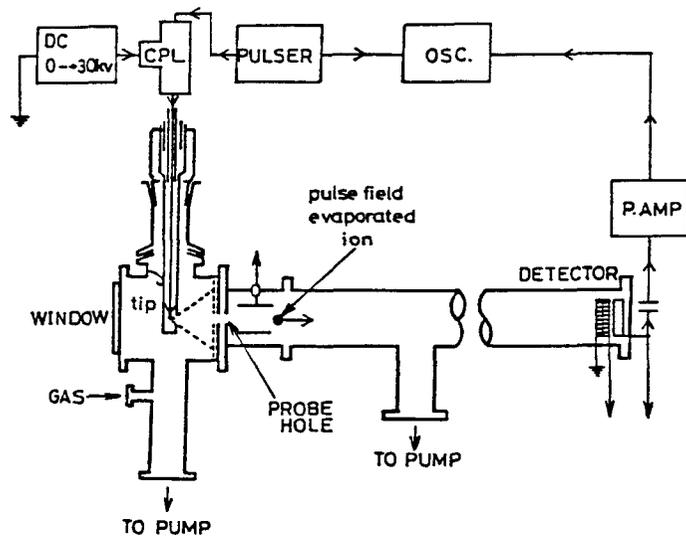


図2-4. TOF型APFIMの基本構成図

FIM鏡体内の蛍光面上に結像させたチップ表面のイオン像を観察しながらチップの方向を操作して分析したい領域をプローブ孔に合わせる。このときチップにはFIM像観察のための直流電圧 $V_{dc}$ が印加されているが、この電圧に幅が数ナノ秒から数十ナノ秒のパルス電圧 $V_{pls}$ を重畳してチップの蒸発電圧よりも高くすると、表面原子や吸着分子が瞬間的に電界蒸発する。このときの蒸発電圧 $V_e$ は $V_e = V_{dc} + V_{pls}$ で表わされる。プローブ孔に対応す

る表面領域から蒸発したイオンのみが孔を通過して飛行空間に入り終端の検出器に到達する。イオンの飛行時間  $t$  は、高電圧パルスがチップに印加されてから蒸発イオンが検出器に到達するまでの時間差をオシロスコープまたは電子タイマーで測定することにより決定される。したがって、飛行路長を  $\ell$  とすると、イオンの質量  $M$  と価数  $n$  との比は力学的エネルギー保存則より

$$M/n = 2e(V_{dc} + V_{pls})t^2 / \ell^2 \quad (2-3)$$

で与えられる。ここで、 $e$  は電気素量である。実際の装置では、高電圧パルスの伝送回路での減衰や反射などによる波形歪みのために、チップに印加される実効的なパルス電圧は  $\alpha V_{pls}$  ( $0 \leq \alpha \leq 2$ 、定数) となる。この  $\alpha$  をパルス因子 (pulse factor) と呼んでいる。また、蒸発イオンの飛行時間の測定値には、検出回路や測定回路での時間遅れ (delay time)  $\delta$  ( $\delta > 0$ 、定数) を含んでいる。したがって、実際の装置では、式 (2-3) は、

$$M/n = 2e(V_{dc} + \alpha V_{pls})(t - \delta)^2 / \ell^2 \quad (2-4)$$

と修正される。式 (2-4) に含まれるパルス因子  $\alpha$ 、時間遅れ  $\delta$ 、および飛行路長  $\ell$  は、装置によって異なるので、各装置毎に決定されるべき装置定数である。

このように、TOF型 APFIM では、パルス電界蒸発法を用いて、蒸発イオンの飛行時間を測定することにより、その質量対価数比を決定する。しかし、表面原子や吸着分子は、パルス電圧が最大値のときに蒸発するとは限らないし、蒸発イオンが充分加速されるまでパルス電圧が降下しないとも限らない。特に、導電率の悪い試料では、蒸発する原子の位置の電位が一定でないことや試料の軸方向の電圧降下などが蒸発過程に影響を与えるであろう。このような、チップ表面電位の不均一および印加高電圧パルスの波形の歪みなどのために、蒸発イオンの運動エネルギーは等しくなく、同じ質量のイオンでもその初速度にばらつきが生じる。このため、飛行時間もばらつくことになり、質量分解能が低下する。図 2-4 のような直線型 TOF 質量分析計をもつ APFIM では、質量分解能  $\Delta M/M$  は約  $1/200$  で抑えられている。この問題を解決する方法としては、(1)電界蒸発速度を低くしてパルス電圧の

最大値の位置でのみ蒸発が起こるようにする。(ii)半導体などの導電率の悪い試料に対しては、試料温度の上昇や試料への光照射などで導電率を高くする、などの実験的工夫が考えられるが、根本的に解決するには、(iii)同じ質量対価数比のイオンの初速度の大小による飛行時間のばらつきをある一定の値に収束できる静電偏向電極を飛行空間中に挿入すれば良い。これを実現したPoschenrieder型のエネルギー補償TOF質量分析計<sup>52)</sup>の原理図を図2-5に示す。このシステム

は、図のように  
163.2° 同心トロイダル静電偏向電極を備えており、チップ先端、プローブ孔および検出器がこの偏向電極の中心線上に整列するように配置されている。また、チップ先端から放射

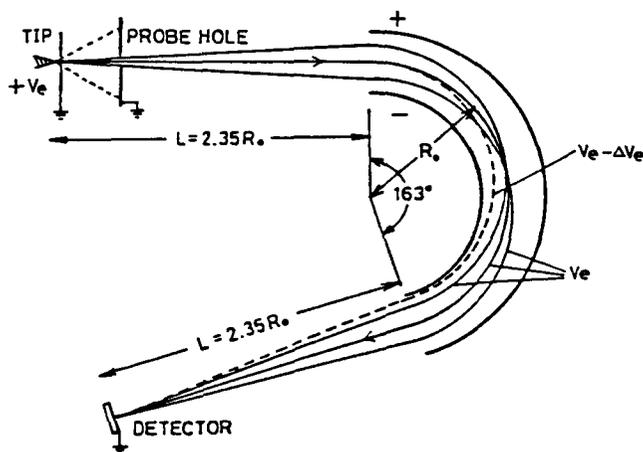


図2-5. Poschenrieder型 TOF 質量分析計の原理図

状に放出される蒸発イオンが検出器上に収束されるようにするため、チップから偏向電極の入射端までの距離および偏向電極の出射端から検出器までの距離はともに偏向電極の曲率半径の2.35倍になるように設計されている。このシステムを用いると、同じ質量対価数比のイオンの中で十分に加速された高速イオンは外側の軌道を、低速イオンは内側の軌道を通ることによって飛行時間が等しくなり、検出器上へは同時に到達する。これによって、 $\Delta M/M \geq 1/1000$ の高質量分解能が実現<sup>53)</sup>され、各元素の同位体が明確に分離される。

TOF型 APFIM の今一つの問題として飛行時間の測定精度がある。質量分解能と飛行時間の時間分解能との間の関係は、式(2-3)の微分を用いて

$$\Delta M/M \approx 2 \Delta t/t \quad (2-5)$$

と求められる。ここでは試料への印加電圧の変動は非常に小さいとしている。したがって、質量分析計の高性能化は飛行時間の測定の高精度化を同時に要求している。今、質量 184 amu の W を TOF 型 APFIM で分析する場合を考える。APFIM では W は主に 3 価イオンとして検出され、その飛行時間  $t$  は、蒸発電圧  $V_e$  が 15 KV、飛行路長  $l$  が 2.5 m の場合には、式 (2-3) より  $t \approx 11.5 \mu\text{sec}$  となる。この場合に  $\Delta M/M \geq 1/1000$  の質量分解能を実現するためには、式 (2-5) より  $\Delta t \leq 5.75 \text{ nsec}$  の時間分解能が要求される。このような精度での時間測定の方法としては、(i) 高速オシロスコープ<sup>53)</sup> または蓄積型オシロスコープ<sup>20)</sup>、(ii) 時間振幅変換器 (time-to-amplitude converter、TAC)<sup>61)</sup>、(iii) デジタル電子タイマー<sup>62)</sup> などを利用する方法が考えられる。(i) のオシロスコープを用いる方法が最も容易で、 $\pm 1 \text{ nsec}$  の高時間分解能が得られる。しかしながら、この方法はオシロスコープ上の信号を写真に記録して個々に解析しなければならないので、多数のデータを処理するのは極めて困難で長時間を必要とする。さらに、時間分解能を高くするために遅延掃引という方法を用いるので、測定時間範囲に限られ範囲外のイオンを検出することができない。(ii) の TAC による測定は、コンデンサー両端の電圧が充電時間に比例するという原理を利用したもので、飛行時間の長短が電圧の大小に変換される。したがって、測定時間を数値化して自動的に解析することも可能である。しかし、オシロスコープと同様、時間分解能を高くしようとすると測定時間範囲が限られてしまうという欠点がある。(iii) のデジタル電子タイマーは、高電圧パルスが試料に印加されてから蒸発イオンが検出器に到達するまでの時間差をクロック・パルスの数に置き換えて飛行時間を測定しようとするものである。したがって、時間分解能は一個のクロックパルスの幅、すなわちクロックの周波数によって決定される。初期の頃はその周波数が最高 100 MHz 程度であったが、最近では 200 MHz のデジタル電子タイマーが実際の APFIM で稼動しており、さらに高い周波数のものも可能となってきている。また、カウンターのチャン

ネル数を増やすことにより、一つの印加高電圧パルスで同時に蒸発した質量対価数比の異なる複数のイオンも検出できる。さらに、電子タイマーではデジタル量を取り扱っているので、コンピュータとの接続が容易で多量のデータを高速で処理でき、その処理方法も簡単に拡張できる。

このような状況から最近では飛行時間の測定にはデジタル電子タイマーが多く用いられており、コンピュータシステムと接続することによりデータ処理能力の向上を図っている。また、高質量分解能という点では質量分析計として Poschenrieder 型のエネルギー補償質量分析計を採用した TOF 型 APFIM が主流になっている。それと共に、同じ飛行時間型で質量分解能は低いが試料表面全体を一度に分析できる次節の映像型 APFIM も注目されている。

### 2-3-2 映像型原子プローブ電界イオン顕微鏡

図 2-6 に映像型原子プローブ電界イオン顕微鏡 ( imaging atom - probe、IAP ) の

基本構成<sup>8,63)</sup>を示

す。前節の TOF 型

APFIM と大きく異なる

点は、プローブ

孔が存在せず検出器

までの距離が非常に

短いということ

であり、その検出器は

大きくて特殊な二次

曲面を持っている。

また、試料には正の

直流電圧のみが印加

され、表面原子を電界蒸発させるための高電圧パルスは負のパルスとして試

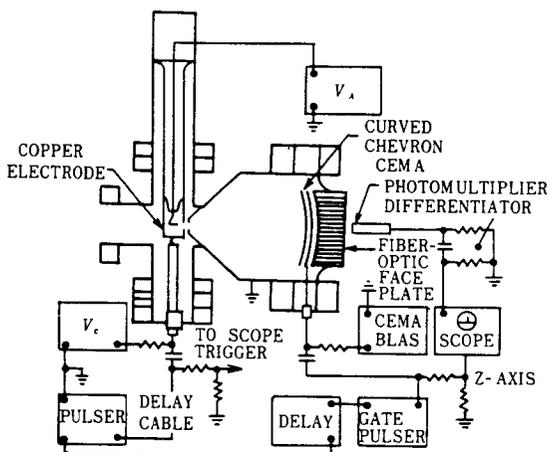


図 2-6. 映像型 APFIM の基本構成図<sup>63)</sup>

料すぐ前方の陽極に印加される。IAPでは蒸発イオンの飛行距離が非常に短かいので質量分解能を良くするために蒸発イオンは陽極を通過すると減速され飛行空間へは零電位で入射する。一方、表面原子を蒸発させるために印加された負の高電圧パルスの一部は遅延回路を通過して検出器に印加される。このときの遅延時間として希望する質量対価数比の値を持つイオンの飛行時間を設定しておけば、一個の高電圧パルスで蒸発したイオンの内で希望する質量対価数比のイオンのみの試料表面上の二次元分布が一度に投影されることになる。このときに試料表面からあらゆる方向に放射されたイオンが全て同時に検出器に到達するように、検出器の表面が特殊な二次曲面になっている。このように、IAPを用いると試料表面上の任意の原子の二次元分布が一度に観察でき、これをパルス蒸発法で深さ方向に繰り返すことによってその原子の三次元分布を一原子という極限の分解能で観察できるわけである。質量分解能は低いが、試料の質量分析も当然可能である。最近では、前節の高質量分解能APFIMと組み合わせた装置<sup>42)</sup>もできており、今後の表面研究への寄与が期待される。

### 2-3-3. 扇形磁界型原子プローブ電界イオン顕微鏡

扇形磁界(magnetic-sector、MS)型原子プローブ電界イオン顕微鏡は、イオンの質量対価数比の決定に磁界レンズを用いている。つまり、磁界レンズ内でのイオンの軌道を正確に捕え、検出器における信号の空間的位置を測定することによって質量対価数比を決定することができる。磁界レンズとFIMを組み合わせる方法は、1954年にすでにInghramとGomer<sup>64)</sup>によって試みられ水素の電界イオン化の過程の研究に利用されている。ClementsとMüller<sup>65)</sup>も同様な装置を開発しているが、従来のこの種の装置は精度を高くするために狭いスリットを検出器の前に設けており、このため二種類以上のイオンを同時に検出することができなかった。また、検出器の感度も低かったので、試料表面から電界蒸発した個々のイオンを検出することは不可能であった。これに対して、MüllerとSakurai<sup>5)</sup>は検出器としてシェ

ブロン型チャンネルプレート ( chevron channel plate ) を用いることによって前述の困難を解消して新しいMS型APFIMを開発した。その基本構成を図2-7に示す。

この場合も試料には正の一定電圧 (1000 ~ 2000V) のみが印加されており、表面原子を電界蒸発させるための高電圧は負の電圧 (  $\geq -20\text{kv}$  ) として試料すぐ前方の補助電極に印加される。ただし、MS型APFIMでは高電圧パルスを用いる必要はなく、直流電界蒸発したイオンの質量分析が可能である。

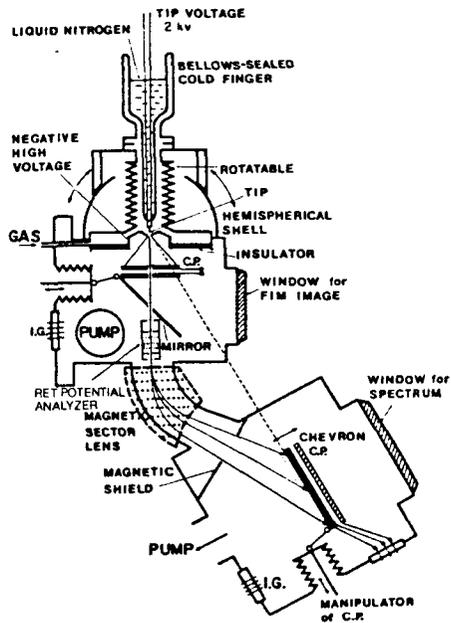


図2-7. 扇形磁界型APFIMの基本構成図<sup>66)</sup>

この点がTOF型APFIMと大きく異なる点である。試料への印加電圧を一定にするのは、質量分析計に入射するイオンのエネルギーが試料表面での電界の変化によらず一定となるようにするためである。こうして試料表面から電界蒸発したイオンはプローブ孔を通過して磁界レンズで分析され、それらの運動量スペクトルがレンズの結像面の位置に置かれた検出器上に直接投影される。レンズの結像面は完全な平行面でも、その位置が一定でもないの、精度を高めるためには検出器の位置がかなりの範囲で自由に変わることが必須であり、この微調整によって質量分解能  $\Delta M/M = 1/2000$  が実現している<sup>5)</sup>。

このようにMS型APFIMは電圧パルスを必要としないので、定常的な過

程を含めたあらゆる電界電離ならびに電界蒸發現象に応用でき、特に導電率の悪い半導体や絶縁体への応用が期待される。また、磁界レンズは運動量分析計であるので質量だけでなくイオンのエネルギー分布が測定できる。最近では磁界レンズの前に遅延型エネルギー分析計を挿入したMS型APFIMも開発<sup>66)</sup>されており、これによってイオンのエネルギーの絶対値も正確に決定できるようになっている。しかしながら、MS型APFIMは、検出器の大きさに制限があるのでプローブ孔を通過した全てのイオンを同時に観察できないという弱点を持っている。

#### 2-4. 原子プローブ法による分析の定量性

前節で述べたように原子プローブ電界イオン顕微鏡には種々の型があり、それぞれの特徴を生かした研究が行なわれているが、その中で現在最も多く表面研究に応用されているものはTOF型APFIMである。特に、合金や無機化合物などの極微小領域の表面組成分析および深さ方向への組成分析などに利用され数多くの成果をあげている。このようにTOF型APFIMは試料表面の電界イオン像を観察して任意の極微小領域を一原子のオーダーで質量分析できるとともに、表面から一原子層ずつ順序良く蒸発させることによって、表面層から

何原子層目のどの位置に何の元素があるかを決定できるという他の表面分析法と比較して非常に優れた特徴を持っている。これらの分析の様子を示したものが図2-8である。しかしながら、その

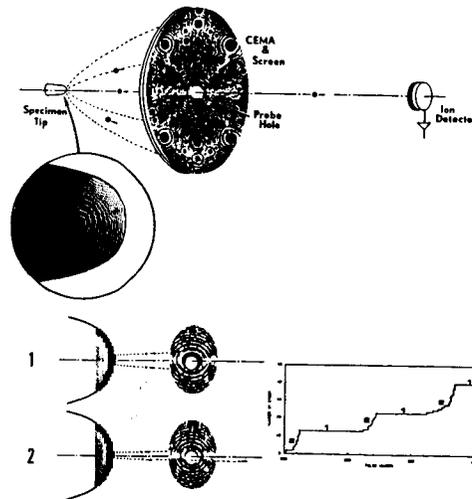


図2-8. 原子プローブ法による分析の原理図

定量性については、他の表面分析法と同様、未解決の問題が多く残っている。本節では、TOF型APFIMによる分析の定量性の問題についての現状を概観し、その問題に影響を与える要因について検討する。

APFIMが開発されて以来、原子プローブ法によって得られるデータは直接試料の真の組成を与えるということが多くの研究者に受け入れられており、最近まで、データの信頼性についてはあまり議論されなかった。ところが、1977年の第24回国際フィールドエミッション会議<sup>67)</sup>でAndr enとNord enが幾つかの合金試料における組成のずれに注目しその信頼性に疑問を投げかけ、会議においても特別に議論されたが結論を出すには至らなかった。その翌年Tsong達<sup>68)</sup>は原子プローブ法によるデータが直接には試料の真の組成を与えないことを明確に指摘し、統計的処理を用いて得られたデータを真の組成に変換する方法を与えた。また、WattsとRalph<sup>69)</sup>は金属中の連続変態に関する研究における原子プローブ法を用いた分析の適合性を考察し、そのような分析に対する装置自身をも含めた実験パラメータの必要条件を与え、得られたデータの統計的解析方法も提案している。さらに、MillerとSmith<sup>70)</sup>およびYamamotoとSeidman<sup>38)</sup>はそれぞれ珪素鋼およびPt<sub>3</sub>Coなる規則合金の組成分析において、種々の実験パラメータに対する組成の依存性を詳しく調べ、定量分析において重要となる標準的実験パラメータの効果を議論して各系でのそれらの最適条件を与えている。このように原子プローブ法による分析の定量性の問題はようやく注目され始めたばかりであり、得られたデータの統計的処理の方法も与えられてはいるが、その根本である物理的基礎を確立するための電界蒸発現象に関する定量的なデータは与えられておらず、今後の系統的研究が期待されているのが現状である。しかし、原子プローブ法による組成分析の定量性に影響を与える要因は明らかになってきており、定量的なデータを得るための実験的工夫が可能になってきている。

原子プローブ法による分析の定量性に影響を与える要因としては、(i)残留ガス、(ii)パルスフラクシオン(パルス電圧の直流電圧に対する比)、(iii)電界蒸発速度、(iv)試料温度、(v)結晶面、および(vi)その他が考えられる。以下に各要因の

影響を簡単に記述する。

(i) 残留ガスの影響。鏡体内に残留ガスが存在すると、強電界下で試料金属とガスが反応し金属原子の蒸発電界を著しく低下させることが知られている。このような反応は金属とガスの種類によって異なるので、合金の分析に際しては、一方の元素のみが直流電界によって選択的に電界蒸発することが考えられ、これが分析による見掛けの組成を変化させてしまうであろう。この影響を避けるためには、パルスフラクションを大きく取り直流電圧をできるだけ低くすることが考えられるが、これにも限界があるので水素ガスのような反応性の高いガスの影響を抑えることは非常に難しい。そこで、これらの残留ガスの影響を根本的に避けるために、 $10^{-8}$  Pa 以下の超高真空下での分析が要求されている。

(ii) パルスフラクションの影響。合金などの各構成元素の固有の蒸発電界が異なる場合には、超高真空下で分析を行なっても一方の元素の選択的電界蒸発のためにやはり見掛けの組成が変化することが考えられる。この影響を避けるためにもパルスフラクションを大きく取る必要があり、実際に、パルスフラクションがある値以下になると一方の元素の濃度が零になるということが報告されている<sup>38)</sup>。逆にパルスフラクションがある値以上になると組成比が一定の値に収束している<sup>38、70)</sup>が、これは一方の元素の選択的蒸発速度がパルスフラクションのある値（すなわち、ある直流電圧の値）で実効的に零になるためであろう。

(iii) 電界蒸発速度の影響。希薄合金のような一方の元素（溶質元素）が極めて少ないものの分析では、実験効率を高めるために電界蒸発速度を大きくすることがあるが、蒸発速度が大きくなると一個の印加パルスで多数のイオンが同時に蒸発するようになり、電子タイマーのチャンネル数を越えたり、極めて短かい時間間隔で連続的に検出器に到達したりして、検出されないイオンが出て来る。また、通常の試料でも、原子が密に詰まっている結晶面では一原子層の最終蒸発段階で蒸発速度が急に大きくなりこのようなことが起こる。特に、半導体試料では表面電位がかなり変化するので注意を必要とする。これらの影響

を避けるために、分析試料に応じて電界蒸発速度をできるだけ小さくすることが要求される。

(iv) 試料温度の影響。一般に、試料温度が高くなると電界蒸発速度が大きくなるので、試料温度はできるだけ低くする必要がある。また、試料温度が低くなるとパルスフラクションの影響が少なくなるという実験結果<sup>38、70)</sup>も得られており、これは実際の分析においては好都合である。なぜならば、チップのシャンク ( shank ) からの不純物の拡散や機械的応力によるチップの破壊などを防ぐために、パルスフラクションをできるだけ小さくしたいという要求があるからである。

(v) 結晶面の影響。Waugh達<sup>71)</sup>はIAPを用いた観察から、表面原子はこれらの本来の格子位置から直接蒸発するのではなく、むしろ蒸発する前に試料表面上を動いていると考えられるとしており、実際に、表面上を横方向に電界の高い方へ移動することが推測される。このような移動が一方の元素について起これば当然見掛けの組成を変化させることになる。これを避けるために、組成分析のときには結晶面についても十分に考慮する必要がある。

(vi) その他。以上の五つの要因の他にも、検出器の検出効率や電界蒸発後の複合体イオンの解離による中性原子の形成などが定量性に影響を与えられられる。また、電界蒸発が規則正しく起こらない試料の場合には、一原子層毎の深さ方向分析が困難であり、この種の分析の分解能も悪くなる。

したがって、原子プローブ法によって定量的な分析をするためには、(1)パルスフラクションを十分に大きくし、(2)試料温度をできるだけ低くし、(3)電界蒸発速度をできるだけ小さく抑えて、(4)結晶面を良く吟味し、(5)超高真空下で分析することが推薦される<sup>38)</sup>。また、飛行時間の測定の分解能を高めることも必要であろう。しかしながら、これらの条件は一般的なものではなく、なお多くの基礎データが望まれる。特に、原子プローブ法による分析の定量性をより一般的に検討するためには、パルス電界蒸発過程に関する詳細で定量的なデータが渴望される。

## 2-5. 結 言

本章では、まず、原子プローブ法による分析の基本原理である電界蒸発現象について記述した。次に、本研究で製作した飛行時間型原子プローブ電界イオン顕微鏡の動作ならびに測定原理を明らかにし、分析装置としての改良の過程をも記述した。合わせて、原子プローブ電界イオン顕微鏡の別形である映像型原子プローブ電界イオン顕微鏡および扇形磁界型原子プローブ電界イオン顕微鏡についても簡単に記述し、それぞれの特性を明らかにした。最後に、原子プローブ法による分析の定量性についての問題を提起し、特に、飛行時間型原子プローブ電界イオン顕微鏡を用いた分析の定量性に影響を与えると考えられる要因を明らかにし、各要因に対して検討を加えた。その結果を踏まえて、原子プローブ法を用いて定量的な分析結果を得るための現状における実験上の解決方法をも記述した。

### 第3章 結合型原子プローブ電界イオン顕微鏡の構成

#### 3-1. 緒言

本研究を行なうために開発された結合型原子プローブ電界イオン顕微鏡(Combined-type APFIM、以下結合型 APFIM と呼ぶ) <sup>72、73</sup> は、次の2つの大きな特徴を持っている。第1は、飛行時間型質量分析計として高質量分解能を有するエネルギー補償型に直線型を結合していることである。このように、直線型質量分析計を結合することによって、(1)チップ表面から電界蒸発した複合体イオンから主に表面近傍での解離などによって形成される中性粒子の検出、および(2)レーザーパルス照射型 APFIM の実現ならびにレーザーパルス照射法による電界蒸発イオンのエネルギー分布の測定など、将来の研究課題をも考慮した。このような特徴を持つ本体系の構成を図3-1に示す。図に示されている

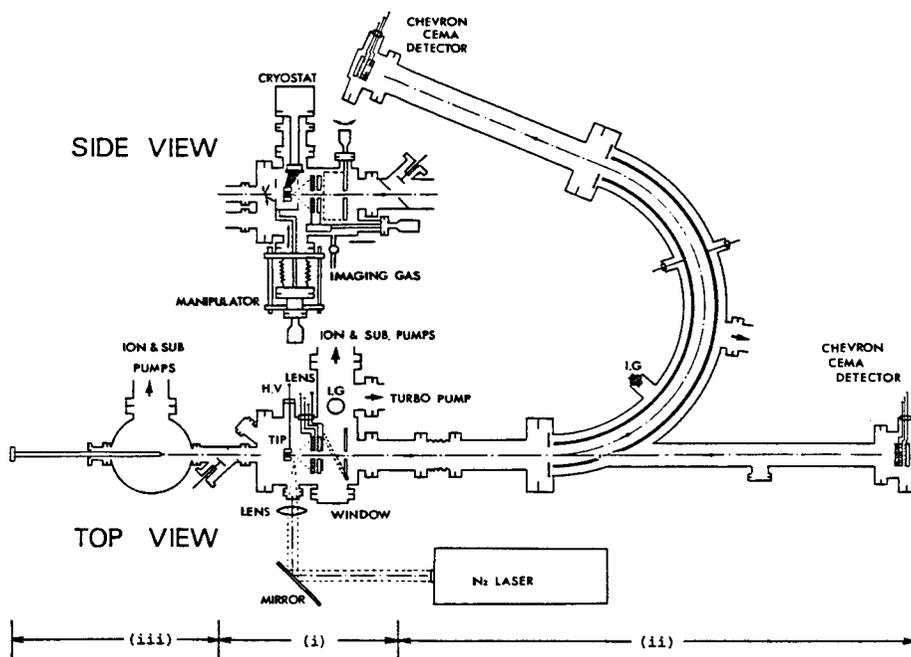


図3-1. 結合型 APFIM の構成図

ように、本体系は、(i)電界イオン顕微鏡体、(ii)飛行時間型質量分析計、および (iii)試料準備室の3つの部分から構成されている。各部の詳細は、3-2節、3-3節および3-4節に記述されている。また、本体系の真空排気系は3-5節に記述されている。

第2の特徴は、実験援助用情報処理システムとしてミニコンピュータシステムを備えていることである。これによって、データ収集および処理の高速化ならびに高精度化を実現している。情報処理システムの模式図を図3-2に示した。図から明らかのように、ミニコンピュータが本体系への各種高電圧の入出力、蒸発イオンの飛行時間測定用の電子タイマーの入出力、および得られた情報の蓄積や処理ならびに出力を管理する。これらの詳細は3-6節に記述されている。

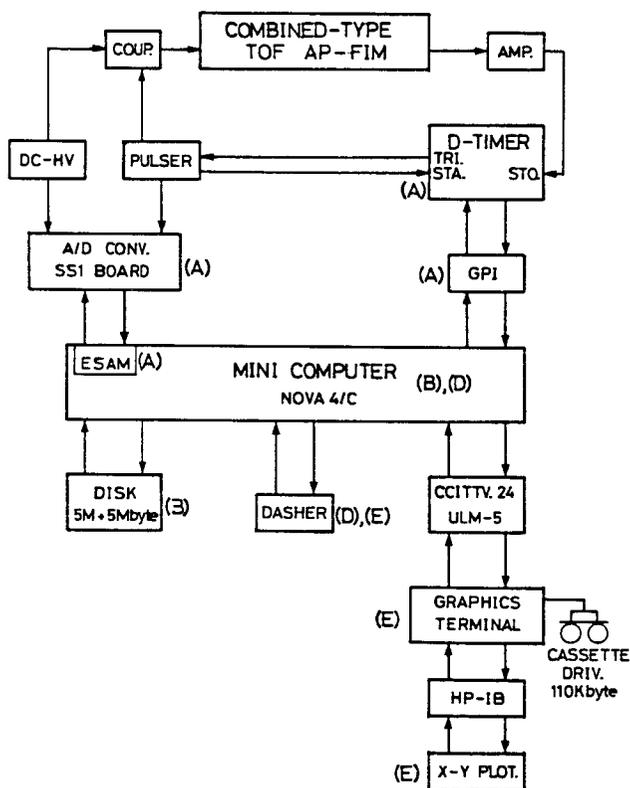


図3-2. 実験援助用情報処理システムの構成図

### 3-2. 電界イオン顕微鏡体

試料の電界イオン像を観察する部分（図3-1を参照）であるが、従来のFIMと異なる点は、2次電子増倍器と蛍光面からなる結像用スクリーン系の中央に、プローブ孔（probe hole）と呼ばれる小さな孔が開いていることである。電界電離または電界蒸発したイオンは、このプローブ孔を通して質量分析計に達する。このように、プローブ孔が試料表面の分析領域を決定するので、試料を任意の方向に向けるための機構が必要なのも、APFIMの特徴の1つである。この結像用スクリーン系の一部はまた、直線型質量分析計において、イオンビームを収束するために用いられるアインツェルレンズ（einzellens）の電極の1つを兼ねている。結像用スクリーン系および試料台については、それぞれ、3-2-1節および3-2-2節に詳しく述べられている。その外に、この電界イオン顕微鏡体（FIM chamber、以下主鏡体と呼ぶ）には、試料を約20 Kの極低温まで冷却できるヘリウムガス冷凍機（CRYOMINI-D）および残留ガス分析のための四極子型の質量分析計（ANAVAC-2）が取り付けられている。さらに、チップへのレーザーパルス照射用の石英（quartz）ガラス付きの入射窓および主鏡体外へ放射するための出射窓が、チップ軸に対して横方向から45°の傾きで取り付けられている。

#### 3-2-1. 結像用スクリーン系とアインツェルレンズ

結像用スクリーン系、収束レンズ用電極および像観察用反射鏡の詳細が図3-3に示されている。スクリーン系は電界イオン像増強のための二次電子増倍板

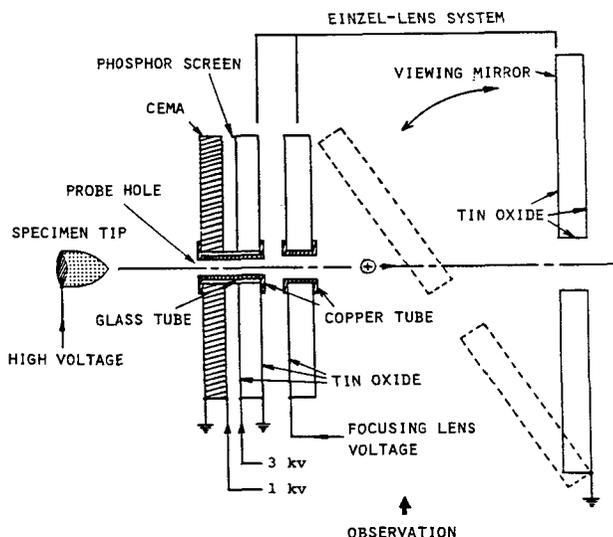


図3-3. 結像用スクリーン系の構成図

である直径 50 mm のチャンネルプレート ( channel plate または channel-electron-multiplier array、CEMA ) と蛍光物質が塗布されたスクリーンとから構成されている。中央には直径 6 mm の孔が開けられている。電界イオン像を結像するために、CEMA の後面およびスクリーンの前面にそれぞれ 1 kV および 3 kV の直流電圧が印加されているので、スクリーン系を通過するイオンビームをこれらから電氣的に絶縁するために、内径が 3 mm の銅管をスクリーン系の中央の孔に挿入し、CEMA の前面を通して接地している。この銅管と CEMA の後面およびスクリーンの前面との間の絶縁には、ガラス管を利用している。したがって、スクリーン系の中央には、直径 3 mm のプローブ孔が開いていることになり、その内部は接地電位に保たれている。

スクリーンのすぐ後ろにあるガラス板はイオンビーム収束用の電極である。両面に酸化錫の透明な導電性膜が塗布されていて、中央の孔に挿入された銅管によって孔の内部も両面と同電位になっている。この電極とスクリーンの後面および反射鏡の前面とでアインツェルレンズを構成している。スクリーンの後面と反射鏡の前面は接地されているので、この電極に印加する正電圧のみでイオンビームの収束の程度を調節する。

反射鏡は回転式で、質量分析を行なうときにはスクリーン系と平行にし、電界イオン像を観察するときには約  $45^{\circ}$  まで傾けられるようになっている。表面には酸化錫膜が塗布されていて支持板を通して接地されている。中央の孔の直径は 10 mm である。

なお、スクリーン系全体が 1 つの支持台に載せられていて、これを摺動させてチップとの距離を約 35 mm から約 80 mm まで変化させることができる。これによって、電界イオン像の拡大率および試料表面上の実効的なプローブ孔の面積を変えることができ、より微小な領域の分析を可能にしている。

### 3-2-2. 試料台

試料台は以下の特徴を持つように構成されている。すなわち、(1)電界イオン像の像質や分解能を高めるために、チップを約 20 K の極低温まで冷却で

きる、(2)チップ表面の希望する分析領域をプローブ孔上に投影するために、チップの先端を中心にして上下・左右の2方向にチップを回転することができる、および(3)後述のエアロック ( air-lock ) システムによる試料交換を可能にするため、試料チップホルダーの交換が容易にできる。

このような特徴を持つ試料台の構成が図3-4に示されている。試料台は、熱伝導性の

良い銅製の試料ホルダー、ホルダー受けおよび熱シールドボックスから構成されている。試料チップは試料ホルダーの先端に取り付けられ、ホルダー受けにネジ込み式で挿入され

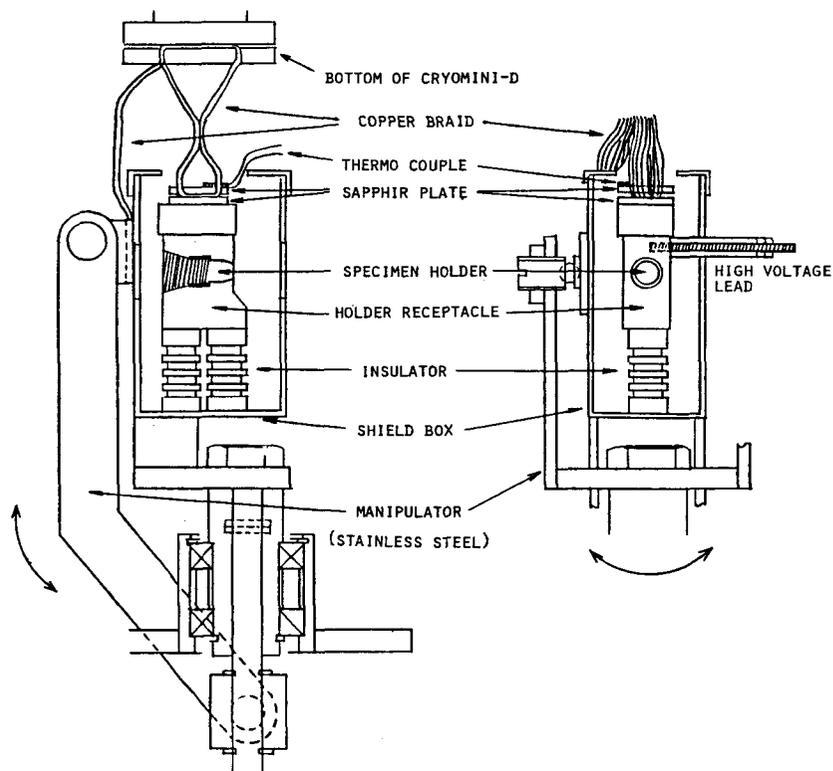


図3-4. 試料台の構成図

る。したがって、試料ホルダーを回転させて着脱することにより試料交換を容易に行なうことができる。また、チップへの高電圧の印加はホルダー部の側面にネジ込まれているリード棒を通して行なわれる。

試料ホルダー受けは、絶縁碍子を通して下部で熱シールドボックスに固定され、上部でヘリウムガス冷凍機に接続されている。特に、上部では絶縁碍子として熱伝導性に優れたサファイア板が用いられていて、これと冷凍機の

底とが細い銅線のブレード ( braid ) で熱的に結合されている。このブレードは、試料台の方向の自由度を損わないためのものである。なお、試料温度測定用の熱電対 ( Au-Fe0.07 % / クロメル ) は、サファイア板の上部に取り付けられている。

熱シールドボックスも銅製のブレードによって冷凍機に結合され、ホルダー受けの冷却性を高めている。これはまた、その下部と背部で熱伝導性の悪いステンレス製のマニピュレーターに固定され、外部から試料台を試料ホルダーの先端を中心にして、上下および左右の 2 方向に回転させることを可能にしている。さらに、このマニピュレーターは、ベローズ ( bellows ) を介して主鏡体に取り付けられている ( 図 3 - 1 を参照 ) ので、ベローズを伸縮させることによって、試料台全体の位置も動かすことができる。このため、イオンビームの軸合せが容易にできる。

### 3 - 3. 飛行時間型質量分析計

エネルギー補償型質量分析計として、Poschenrieder 型<sup>52)</sup>の 163.2° 同心トロイダル 静電偏向電極を採用している。その幾何学的条件ならびに実際の寸法が図 3 - 5 に示されている。

図には示されていないが、両電極の軸上の半径は、それぞれ、1390 mm および 1430 mm である。直線型質量分析計用の分析管を結合するために、静電偏向器の外側電極の一部に、イオンビーム軸に垂直に直径 15 mm の円形になるように小孔がくり貫かれている ( 図 3 - 1 を

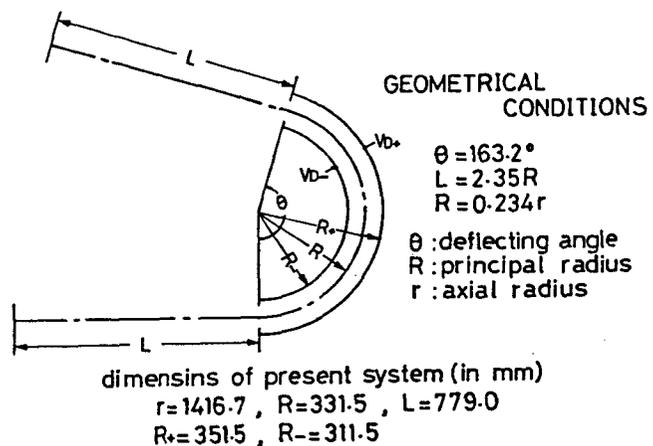


図 3 - 5. エネルギー補償型質量分析計の幾何学的条件

参照)。この部分には、直径約 0.1 mm のタングステン線が約 1 mm の間隔で平行に張られていて、静電偏向電極に電圧を印加したときの電界の乱れを防いでいる。また、静電偏向電極の入射側と出射側にそれぞれ直径 30 mm と 40 mm の孔を持つ接地されたシールド板が取り付けられていて、電極の端での電界の乱れを抑制している。これらの質量分析計がペローズと直線型バルブ (straight through valve、SV) とによって主鏡体と結合されていて、イオンビームの軸合せを容易にすると共に、必要に応じて主鏡体を孤立することができる。なお、これらの質量分析計の全飛行路長は、直線型で約 1.9 m、エネルギー補償型で約 2.5 m となっている。

各質量分析計の終端のイオン検出器として、直径 25 mm のシェブロン (chevron) 型 CEMA を用いている。これはチャンネルプレート (CEMA) を 2 枚重ねたもので、その背部には蛍光スクリーンを備えている。したがって、1 粒子検出特性に優れているとともに、収束されたイオンビーム像なども観察することができる。イオンビームの軸合せや収束条件の調節などが、これによって非常に簡便になっている。シェブロン CEMA の各部の電圧は、次のようになっている。イオンの入射面は接地電位で、1 枚目の CEMA の後面に 1 kV の、2 枚目の後面には 2 kV の直流電圧を印加する。また、蛍光面には 3 kV の直流電圧が印加され、到達イオンの検出信号は、ここから直流電圧遮断用コンデンサーを通して、負のパルス信号として取り出される。

#### 3-4. 試料準備室

主として、試料交換用エアロック (air-lock) システムの予備排気室として、設けられたものであるが、容積を比較的大きくしている (図 3-1 を参照) ので、試料の加熱や試料への蒸着などの試料チップの前処理を行なうことができる。主鏡体とは、直線型バルブで結合され、差動排気になっている。

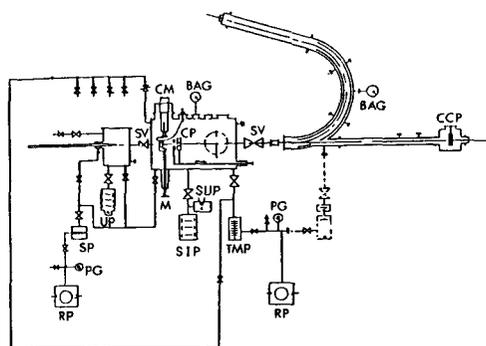
試料交換は試料交換棒 (specimen exchange rod) を用いて行なう。まず、試料準備室を  $10^{-6}$  Pa 台まで排気し、直線型バルブを開けて試料交換棒を試料ホルダーに挿入して交換棒を回転させながらホルダーをホルダー受けから

取り出す。次に、交換棒を準備室まで引き抜いて直線型バルブを閉じる。その後、準備室を大気に戻しフランジ（frange）ごと試料交換棒を取り外して試料を交換する。最後に、新しい試料チップを取り付けたホルダーを交換棒の先端に付けて準備室に装着して前述と同じ手順でホルダー受けにネジ込む。このとき試料交換棒とホルダー受けとの軸合せを容易にするため、交換棒取り外しフランジ部にはベローズを挿入している。また、交換棒のすべりを良くするために交換棒とフランジとの間の真空封じにはバイトンOリング(viton 'O' ring)の上にテフロンリングを被せたキャップシール（cap seal）を用いている。これによって、 $10^{-6}$  Pa台の真空度に影響を及ぼすことなく交換棒を非常に滑らかに摺動させることができる。

このように試料準備室と主鏡体とが差動排気になっているため、主鏡体の超高真空を維持したままでの試料交換が行なえる。実際、試料交換時の主鏡体の真空度は $10^{-6}$  Pa台を維持し、直線型バルブを閉じると同時に $5 \times 10^{-7}$  Pa以下の真空度まで回復する。また、試料交換に要する時間は30分程度で、実験の効率を高めるのに役立つ。

### 3-5. 真空排気系

前節までに述べた本体系の真空排気系の構成を図3-6に示す。主鏡体と質量分析計部とはスパッタイオンポンプ（sputter ion pump）とチタンサブレーション（titanium sublimation）ポンプとを併用して超高真空を維持する。チタンサ



- |                            |                          |
|----------------------------|--------------------------|
| BAG: B-A GAUGE             | RP: ROTARY PUMP          |
| CCP: CHEVRON-CHANNEL PLATE | SP: SORPTION PUMP        |
| CM: CRYO-MINI D            | SV: STRAIGHT VALVE       |
| CP: CHANNEL PLATE          | TMP: TURBOMOLECULAR PUMP |
| M: MANIPULATOR             | UP: UNIT PUMP            |
| PG: PIRANI GAUGE           | SUP: SUBLIMATION PUMP    |
| SIP: SPUTTER ION PUMP      |                          |

図3-6. 真空排気系の構成図

プリメーションポンプは液体窒素冷却が可能なので、活性ガスに対して巨大な排気速度を実現できる。しかしながら、電界イオン像の観察には、ヘリウムやネオンガスのような不活性ガスがよく用いられるので、これらのガスの排気用に空冷式のターボ分子（turbo-molecular）ポンプも取り付けられている。このターボ分子ポンプはまた、本体系の粗排気や加熱排気（baking）および主鏡体へのガス導入のためのガス蓄積管の排気にも用いられる。

試料準備室は、スパッタイオンポンプ内に水冷式のチタンサブプリメーションポンプを組み込んだユニットポンプ（unit pump）によって、 $10^{-6}$  Pa台の真空中に排気する。粗排気や加熱排気には、ソープション（sorption）ポンプが用いられる。

加熱排気は主鏡体、質量分析計部、導入ガス蓄積部および試料準備室を個別に行なうことができ、マンテルヒータ（mantle heater）およびテープ（tape）ヒータによって約 200 K まで加熱できる。主鏡体と質量分析計部の場合約 12 時間の加熱排気で  $10^{-8}$  Pa 台の超高真空を得ることができる。導入ガス蓄積管のみをターボ分子ポンプを用いて加熱排気できるので、種々のガスを高純度で主鏡体へ導入することができる。

このように本結合型 APFIM は完全にオイルフリー（oil free）のドライな真空（dry vacuum）を実現している。さらに、真空排気ポンプの保守管理も非常に簡単で、特に、常時はスパッタイオンポンプのみで超高真空を維持しているため、突発の事故などによる影響もほとんど無い。

### 3-6. 実験援助用情報処理システム

本結合型 APFIM は、ミニコンピュータを中心とした実験援助用情報処理システムを実現しているが（図 3-2 を参照）、まず、そのシステム構成の基本的概念となっている機能分散形システムについて<sup>74)</sup> 記述する。続いて、本装置の実際の操作システムについて詳しく記述する。

### 3-6-1. 機能分散形システム

実験援助用情報処理システムは、以下のような目的を持って構成されている。すなわち、(1)研究の能率向上、(2)実験装置の操作性の向上、(3)実験の質的向上、(4)高性能実験の実現、(5)実験の多様化への適応、(6)実験に対する柔軟性、および(7)情報の一元化などである。そして、このシステムの実現によって持たせられる効果としては、(1)研究領域の拡大、(2)実験結果の実時間把握、および(3)実験データ処理の標準化、などがあげられる。

そこで、本実験援助用情報処理システムには、以下のような5つの機能を持たせている。すなわち、(A)種々のデータの収集と実験装置の制御、(B)データに対する科学技術計算、(C)データの蓄積および検索、(D)実験手順の管理、および(E)実験結果の表示と記録、である(図3-2を参照)。しかしながら、実際にシステムを構成するときには、実験者の要求に対応できる柔軟性と拡張性および操作が容易な高水準の利用者インタフェースを考慮する必要がある。したがって、本システムでは上の5つの機能をそれらの特性によって、以下の3つの機能に分け、機能分散を図っている。すなわち、(i)実験装置制御やデータ収集などの機能(A)、(ii)データ処理とその管理および実験管理などの機能(B、C、D)、および(iii)実験結果の表示と記録などの機能(E)、の3機能である。これらの機能分散の効果を高めるために、ミニコンピュータが本システムの心臓部ではあるが、図3-7に示すように本システムを(i)インタフェースモジュール、

(ii)データ処理および管理モジュール、および(iii)表示ならびに記録モジュールの3モジュールに分散して構成している。このようなシステム構成は機能分散形シ

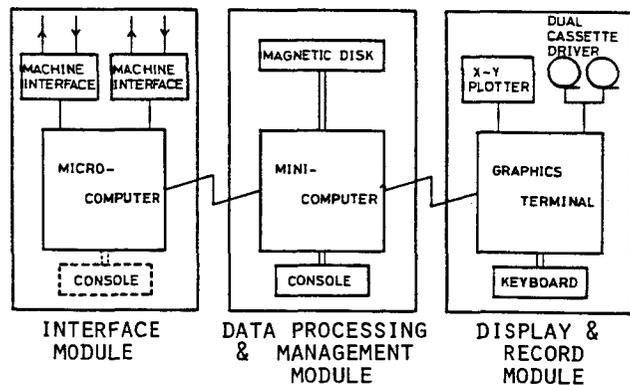


図3-7. 機能分散形システムの概念図

システムと呼ばれ、実際の構成要素をモジュール別に以下に記述する。

(i) インタフェースモジュール。各種電圧の分圧器とA/D変換器(SS/1 board)および蒸発イオンの飛行時間用の電子タイマー(8-channel digital timer)から構成されている。

(ii) データ処理および管理モジュール。心臓部であるミニコンピュータ(NOVA 4/C)、磁気ディスク(5947 E)およびダッシャープリンター(TP1)から構成されている(全て、Nippon Data General製)。

(iii) 表示ならびに記録モジュール。グラフィクスターミナル(HP-2647A)およびプロッター(HP-7225A)から構成されている。

### 3-6-2. デジタルタイマー

本装置の実際の操作システムを記述する前に、インタフェースモジュールの1つである電子タイマーについて簡単に述べる。

電子タイマーは、チップ表面からパルス電界蒸発したイオンの飛行時間を測定するものなので、TOF型APFIMにとってはその性能に影響を与える重要な要素である。

本装置のために開発されたデジタルタイマーは8個までの連続したイオンの飛行時間を、10 nsecの精度で655.35  $\mu$ sec(16進4桁)まで測定することができる。このデジタルタイマーのブロック図を図3-8に示

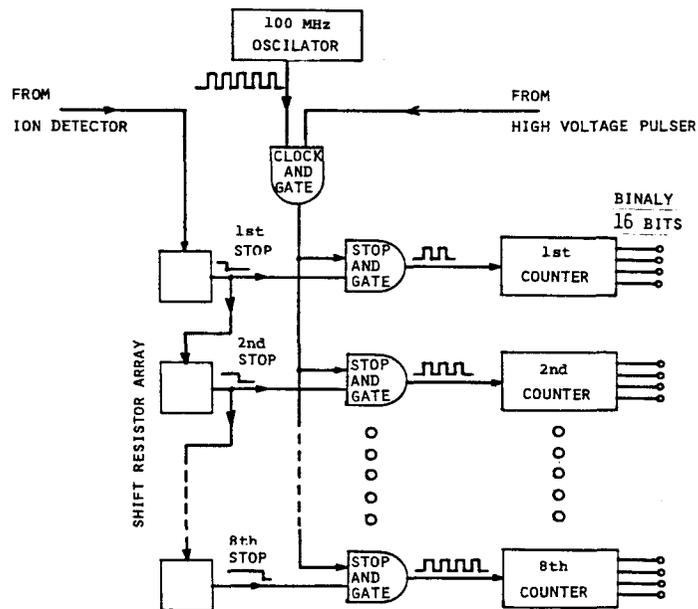


図3-8. 8チャンネルデジタルタイマーのブロック図

す。その動作を“0”および“1”の二値状態を用いて以下で簡単に説明する。本タイマーはその初期状態では、全てのカウンタが“0”、全てのシフトレジスタが“1”およびクロックアンドゲートが“0”に設定されている。チップへパルス電圧を印加する高電圧パルサーからスタート信号が供給されると、クロックアンドゲートは“1”になり100 MHz 発振器からのクロックパルスがストップアンドゲートを通して8個のカウンタへ入力される。各カウンタは10 nsec 毎に1つずつカウントアップされていく。次にイオン検出器からのストップ信号が入力されると、シフトレジスタが1つのストップ信号に付き上から順に1つずつ“0”に変わっていく。したがって、ストップアンドゲートも上から順に“0”になり、カウンタが上から1つずつ順にストップ信号の時刻に対応する数値を保持して停止していく。各カウンタに保持された数値はミニコンピュータからの指令にしたがって順に転送される。

本タイマーはデータ処理システムから切り離して手動でも使用できるようになっている。このためタイマーの前面パネルには、チャンネル番号と飛行時間の表示機能が備わっている。さらに、手動時にはタイマーから高電圧パルサーを動作させることもできる。

### 3-6-3. 結合型 APFIM 操作システム

本装置の操作システムのブロック図を図3-9に示す。これは、本装置を用いて分析を行なうときのデータ収集および処理の原理を示したもので、直線型またはエネルギー補償型質量分析計で本質的な違いは無いので直線型質量分析計を用いた場合を例に説明する。

ミニコンピュータより高電圧パルサーにトリガーがかけられると、チップの印加直流電圧にパルス電圧が重畳され、チップ表面の原子がパルス電界蒸発する。このときの直流電圧ならびにパルス電圧の出力は分圧器 (CPS-HVP 250) によって1/1000の値になり、バッファアンプ (buffer amplifier) によってインピーダンス整合が行なわれたのちA/D変換器 (analog-to-digital converter) で測定される。これらの測定値は飛行時間の測定が行なわれて

いるときにミニコンピュータに入力される。また、高電圧パルスの一部を抵抗分割で取り出したピクオフパルス (pick-off pulse) は弁別器 (discriminator、LeCroy-161L) によって波形整形されたのちタイマーをスタートさせるとともにゲート発生器 (gate generator、LC

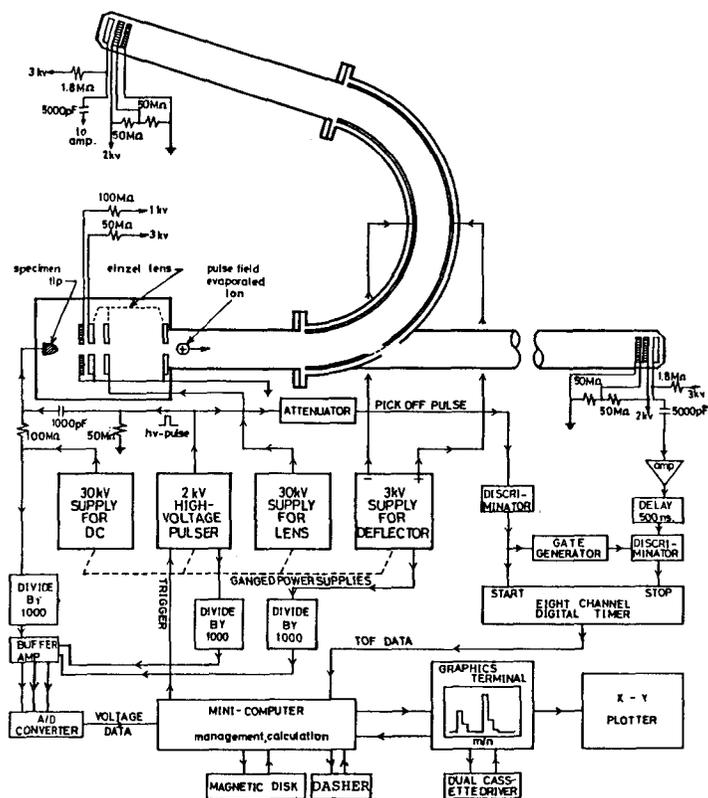


図 3 - 9. 結合型 APFIM の操作システムのブロック図

- 222) をトリガーする。一方、質量分析計の終端にある検出器に蒸発イオンが到達したときに発生する検出信号電圧パルスは、増幅器 (LC-133B) によって増幅され約 500 nsec の遅延ケーブルを経て弁別器を通過してタイマーをストップさせる。このとき、ストップ信号用の弁別器は、ゲート発生器により、スタート信号が供給されてから約 500 nsec (可変) 後にゲートが開くように設定されている。このように、検出信号を遅延させ、さらに、ストップ用弁別器をゲーティングすることによって、高電圧パルスからの干渉を避け真の検出信号のみを測定することができる。タイマーは合計 8 個までのストップ信号を測定することができ、したがって、8 個までのイオンが同定できる。これらの飛行時間のデータは次のスタート信号が入力される前に

ミニコンピュータへ転送される。

直流電圧、パルス電圧および飛行時間から構成される素データは、測定毎に磁気ディスク上に蓄積され、必要に応じて計算処理を施される。さらに、ミニコンピュータはグラフィックスタターミナルおよびX-Yプロッタに接続されているので、各種計算処理結果をターミナル上に表示させたり、また、X-Yプロッタを用いて記録として取り出すことができる。

エネルギー補償型質量分析計を用いる場合は、パルス電圧の代わりに静電偏向器の外側電極（正）の電圧をデータとして読み込むようになっている。

なお、直流電圧、パルス電圧、アインツェルレンズ電圧および静電偏向電圧の各電源は、図3-9に示されているように、連動式になっているので、パルス電圧、アインツェルレンズ電圧および静電偏向電圧を直流電圧に対して或る一定の比に保つことができ、効率の良い測定を可能にしている。

#### 3-6-4. 結合型APFIMの操作プログラム

本実験援助用情報処理システムは一つの主プログラムで管理され、その中にサブルーチンとして種々の副プログラムが含まれている。主プログラムはFORTRAN言語で書かれているが、副プログラムの中には、BASICまたはASSEMBLY言語で書かれたものもある。これは、BASIC言語は利用者による変更が非常に容易であり、ASSEMBLY言語で書かれたプログラムはその実行速度が速いという特徴を生かしたためである。

主プログラムは、Nakamura-Lab.'s Atom-Probe Operating System (NAPOS) と呼ばれ、その流れ図が図3-10に示されている。まず、実験の諸条件を登録し、その後、直線型 (Linear-Part) またはエネルギー補償型 (Energy Compensated-Part) 質量分析計の選択を行なって、それぞれのサブルーチン (subroutine) に入る。ここで、INITIALIZATION というサブルーチンが設けられているが、これは次章に記述される種々の装置定数を磁気ディスク上に書き込むためのサブルーチンである。各サブルーチン内もまた、データ収集、データ処理、校正、質量分析計の選択、および

終了、の5つのサブルーチンに分かれている。データ収集用プログラム(FD-LOG)は主にFORTRAN言語で書かれているが、タイマーやA/D変換器などのインターフェースを制御する部分はASSEMBLY言語を用いて書かれている。データ処理用プログラム(PROCESS)も主にFORTRAN

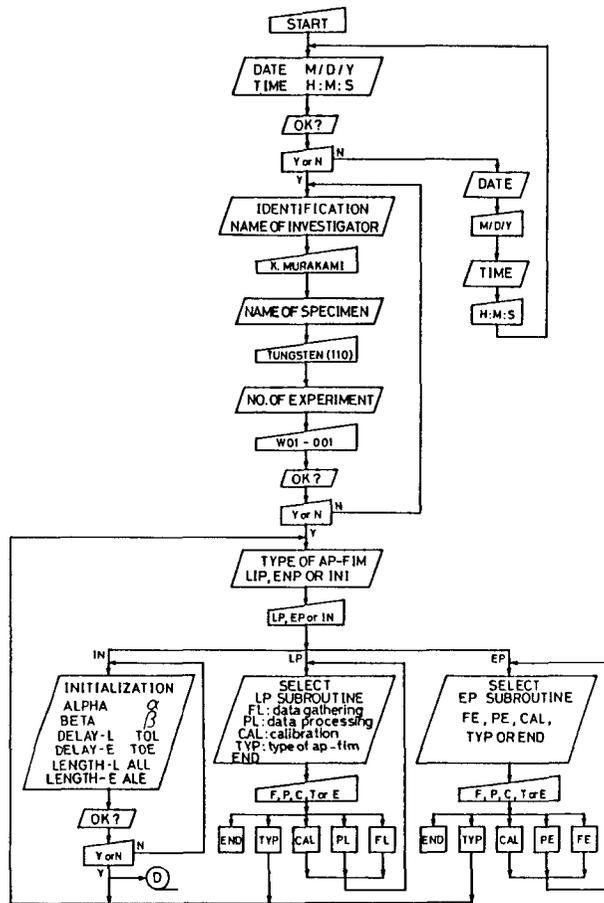


図 3-10. 主プログラム (NAPOS) の流れ図

言語で書かれているが、実際にターミナルに表示させたり、プロッタに書かせたりする部分は BASIC 言語で書かれている。この BASIC 言語で書かれたプログラム (PLOT) はカセットテープから直接ターミナルへロードすることができ、プログラムの修正および拡張がターミナルのキーボード上から容易にできる。校正用プログラム (CALB) は FORTRAN 言語で書かれ、測定データを用いて装置定数の修正を行なう。

この主プログラム NAPOS には、次の2つの大きな特徴がある。すなわち、(1)測定データの管理を容易にするために、磁気ディスクに内蔵されている固

定ディスクに主プログラムおよびその他のシステムプログラムを保管し、測定データの保管には、取り換え可能なカートリッジディスクを用いている、および(2)ミニコンピュータのCPUの記憶容量に余裕を持たせるために、スワップ（swap）という機能を用いて、必要に応じてCPUの内容と磁気ディスクの内容とを入れ換えながら主プログラムを実行している。

### 3-7. 結 言

本章では、本研究で開発された結合型APFIMの構成を記述した。本結合型APFIMは、(1)質量分析計としてエネルギー補償型に直線型を結合したものを備えている、(2)試料交換のためにエアロックシステムを利用している、および(3)ミニコンピュータを中心とした実験援助用情報処理システムを採用している、という特徴を持っているので、それらを中心にして詳しく記述し、本装置の構成上の優れた性能を明らかにした。

## 第4章 結合型原子プローブ電界イオン顕微鏡の性能

### 4-1 緒言

第3章に記述された構成ならびに特徴を持つ本結合型 APFIM の性能を評価するために、種々の測定を行なったので、それらの原理および結果について本章に記述する。

本装置の性能を決定する前に、TOF型 APFIM には、各装置毎に決定されるべき装置定数が存在する。特に、本装置は2種類の質量分析計を備えているので、それぞれの装置定数を校正する必要がある。したがって、これらの装置定数の内容、校正方法および校正結果を、まず4-2節に記述する。本装置の性能としては、チップ表面から蒸発するイオンの検出率と質量分解能を測定した。これらの結果は、4-3節に記述されている。さらに、こうして決定された性能を、両質量分析計で比較することによって得られた新しい知見<sup>75)</sup>については4-4節に記述している。その他、本装置の性能に影響を及ぼすと考えられる幾つかの要因が4-5節にまとめて記述されている。ここでは、それらの要因に対する考察、性能向上のための改善策の検討および今後の課題についても合わせて記述されている。

### 4-2 装置定数

本結合型 APFIM には2種類の装置定数が存在する。1つはエネルギー補償型質量分析計に関するものであり、今1つは2-3節で述べられた未知定数である。

エネルギー補償型質量分析計においては、静電偏向器の外側(正)と内側(負)の電極に印加する電圧の最適値を決定する必要がある。これは、実際には、或るエネルギーを持った蒸発イオンが静電偏向器内を通過するときに、それらのイオンの最大の透過率を与える2つの電圧の最適な組み合わせとして決定される。この詳細は4-2-1節に記述されている。

今1つの装置定数の組である。パルス因子(pulse factor,  $\alpha$ ) 時間遅れ、

(delay time,  $\delta$ ) および飛行路長 (flight path length,  $l$ ) は、2 - 3 節において次式 (式 (2 - 4) と同じ) によって定義されていた。

$$M/n = 2e(V_{dc} + \alpha V_{pls})(t - \delta)^2 / l^2 \quad (4-1)$$

ここで、 $M/n$  はイオンの質量対価数比であり、 $V_{dc}$  と  $V_{pls}$  は、それぞれチップに印加される直流電圧とパルス電圧である。さらに、 $t$  はイオンの飛行時間の測定値を表わしている。したがって、両質量分析計において  $\alpha$ 、 $\delta$  および  $l$  が決定されていないと、飛行時間の測定から蒸発イオンの質量対価数比を決定することができない。しかしながら、エネルギー補償型質量分析計を用いる場合は、式 (4 - 1) による以外に、次のようにして蒸発イオンの質量対価数比を決定することができる。

すなわち、エネルギー補償型質量分析計の終端の検出器に到達する蒸発イオンのエネルギーは、静電偏向器によって選択されている。したがって、そのようなイオンの質量対価数比は、静電偏向電極に印加される電圧の組み合わせによって決定される。静電偏向電極電圧は、最適な組み合わせに設定されているので、例えば、外側電極の電圧 (正) を  $V_{D+}$  とし、エネルギー補償型質量分析計における飛行時間を  $t$  とすると、そのイオンの質量対価数比は、

$$M/n = 2e\beta V_{D+}(t - \delta)^2 \quad (4-2)$$

で表わされる。ここで、 $\delta$  は式 (4 - 1) と同じ時間遅れであり、 $\beta$  はその逆数が  $[L^2]$  の次元をもつ比例係数である。このように、エネルギー補償型質量分析計を用いると、装置定数は  $\beta$  と  $\delta$  の 2 つとなる。これらの  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$  および  $l$  の装置定数の校正については、4 - 2 - 2 節に記述されている。

#### 4 - 2 - 1 エネルギー補償型質量分析計の透過率

APFIM の大きな特徴は、任意に選ばれた表面原子を検出できることである。これを実現するためには、イオン検出器の高い検出効率およびチップから検出器までの電界蒸発イオンの高い透過率が要求される。

APFIM の真空度は普通  $10^{-4}$  Pa よりも良いので、直線部の飛行空間ではイオンの透過率は高い。したがって、エネルギー補償型質量分析計を用いたとき

の透過率は、静電偏向器内のイオンの透過率に依存する。そこで、図3-5に示された幾何学的条件を持つ本静電偏向器において最高の透過率を得るための最適な条件を見出すことが必須となる。

静電偏向器内に入射された蒸発陽イオンは、外側電極 ( $V_{D+}$ ) から内側電極 ( $V_{D-}$ ) に向かう電界によって遠心力を受ける。したがって、このイオンの軌道は  $V_{D+}$  と  $V_{D-}$  の値に依存する。透過率は、質量分析計の終端で検出されるイオンの数に比例するので、本測定では、タングステン表面からの電界電離ヘリウムイオンの計数率を測定して、 $V_{D+}$  と  $V_{D-}$  の最適な組み合わせを決定した。 $V_{D-}$  を固定したときの  $V_{D+}$  によるヘリウムイオンの計数率の変化が図の4-1に示されている。ここで、 $V_{D+}$  と  $V_{D-}$  はチップ電圧  $V_E$  によって規格化され、計数

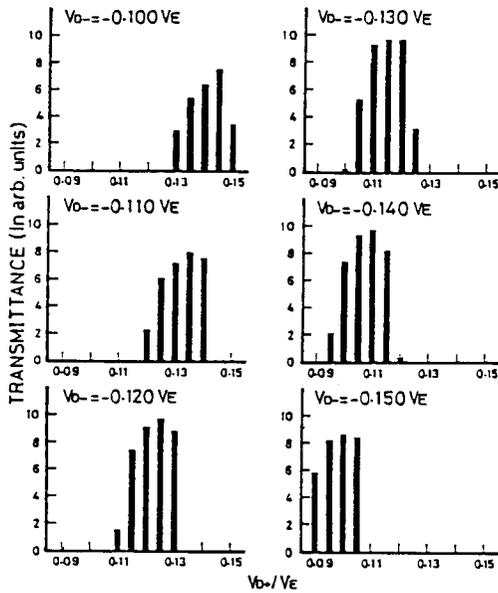


図4-1 静電偏向器の透過率の  $V_{D+}$ - $V_{D-}$  特性

率はそれぞれの測定での最大値によって規格化されている。図から明らかなように、或る範囲の  $V_{D+}$  の値で透過率が最大になっているのは、どの  $V_{D-}$  の値でも同じである。また、この最大の透過率を示す  $V_{D+}$  の最適範囲は、 $|V_{D-}|$  の値の増加とともに、低電圧側へ移動している。この様子を表わしたグラフが図4-2である。すなわち、図4-2は、横軸に  $|V_{D-}|/V_E$  を取り、縦軸に  $V_{D+}/V_E$  を取って、最大の透過率を示す  $V_{D+}$  の最適範囲が  $V_{D-}$  の変化とともにどのように変化するかを、表わしている。図に示されているように、 $V_{D+}$  の最適範囲は  $V_{D-}$  に対してほぼ -1 の傾きで線形に減少している。これは  $V_{D+}$  と  $V_{D-}$  との差が一定に保たれている限り透過率が高いということを表わしている。実際、こ

率はそのそれぞれの測定での最大値によって規格化されている。図から明らかなように、或る範囲の  $V_{D+}$  の値で透過率が最大になっているのは、どの  $V_{D-}$  の値でも同じである。また、この最大の透過率を示す  $V_{D+}$  の最適範囲は、 $|V_{D-}|$  の値の増加とともに、低電圧側へ移動している。この様子を表わしたグラフが図4-2である。

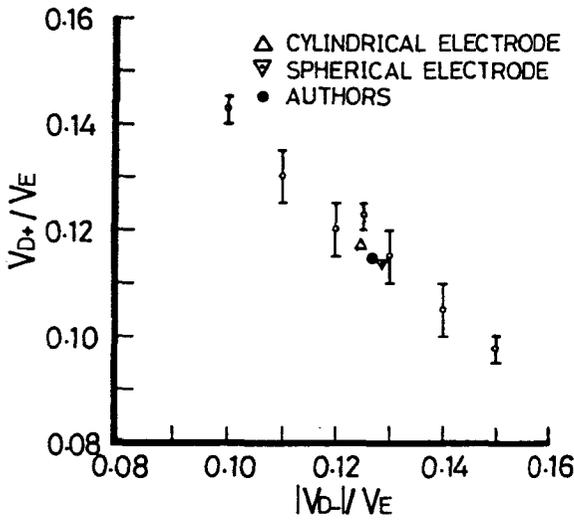


図4-2 最適透過率範囲の  $V_{D+}$ - $V_{D-}$ 特性

を  $R_+$  および  $R_-$ 、それぞれの電極の電圧を  $V_{D+}$  および  $V_{D-}$  とすると両電極間の電界  $F(r)$  は、同心球電極に対しては、

$$F(r) = (1/r^2)(V_{D+} - V_{D-})R_+R_- / (R_+ - R_-) \quad (4-3)$$

と、円筒電極に対しては、

$$F(r) = (1/r)(V_{D+} - V_{D-}) / (\ln R_+ - \ln R_-) \quad (4-4)$$

と表わされる。ここで、 $r$  はそれぞれの中心からの距離である。今、電極間の中心  $R$  での電位を零と仮定すると、各電極での電圧は、同心球電極では、

$$V_{D+} = [1 - (R_- / R_+)] V_E = 0.1138 V_E \quad (4-5)$$

$$V_{D-} = [1 - (R_+ / R_-)] V_E = -0.1284 V_E$$

となり、円筒電極では、

$$V_{D+} = 2 V_E \ln(R_+ / R) = 0.1172 V_E \quad (4-6)$$

$$V_{D-} = 2 V_E \ln(R_- / R) = -0.1245 V_E$$

となる。ここで、本静電偏向器の実際の寸法(図3-5を参照)を用いて計算している。図4-2には、式(4-5)と式(4-6)の計算結果も一緒に示されている。図から明らかのように、これらの計算結果は本測定結果である直線上にほぼ乗っている。したがって、本静電偏向器の電極電圧の最適な組み合

これらの電圧の組み合わせでの透過率は、 $|V_{D-}|$  が  $0.11V_E$  から  $0.15V_E$  までという比較的広い範囲で、ほぼ一定になっている。この様子は図4-3に示されている。

次に、 $V_{D+}$  と  $V_{D-}$  の最適な組み合わせを理論的に求めるために、同心球電極および円筒電極に対する電極電圧を計算する(本装置の静電偏向電極は、同心トロイダル形である)。電極の主半径

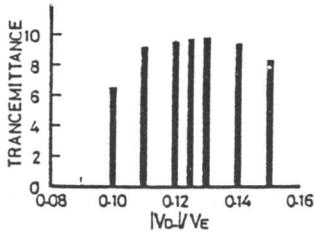


図 4-3 最高透過率の  $|V_{D-}|$  依存性

せとして、式(4-5)と式(4-6)の組み合わせに近い値を取るのが良いと考えられる。そこで、最終的な最適な組み合わせを決定するために、終端の検出器上のヘリウムイオンビーム像を観察して、図4-2の直線上の組み合わせで最も良くビームが収束されているものを選択した。その結果、本

静電偏向器の電極電圧の最適な組み合わせは、

$$V_{D+} = 0.1145 V_E \quad (4-7)$$

$$V_{D-} = -0.1267 V_E$$

と決定された。図4-4は、式(4-7)、(4-6)および(4-5)の電圧の組み合わせに対する検出器上でのヘリウムイオンビーム像である。図から明

#### IMAGE OF FOCUSED He BEAM

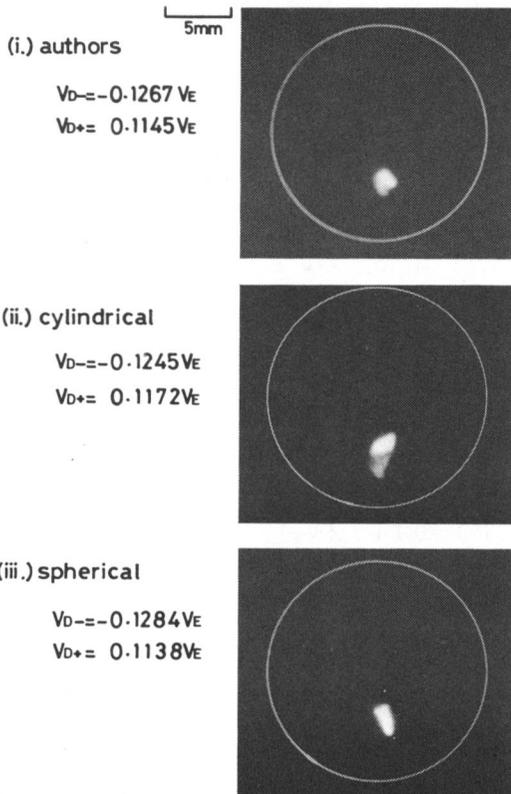


図 4-4 エネルギー補償型部の検出器上での収束イオンビーム像。(i)本装置の最適条件の電圧の組み合わせ、(ii)円筒電極のときの電圧の組み合わせ、(iii)同心球面電極のときの電圧の組み合わせ

らかなように、本測定で決定した式(4-7)の組み合わせが、最も良く収束されたイオンビーム像を与えている。さらに、図4-5は、エネルギー補償の性能を示したものである。式(4-7)を用いて、静電偏向器の電極電圧を設定する。このときのチップ電圧 $V_E$ を $V_{E0}$ とする。次に電極電圧は変えないで、チップ電圧を少し変化させたときに、イオンの透過率がどのように変化するかを測定する。こうして得られた結果が図4-5のグラフである。図には、グラフ上の各点(a, bおよびc)でのイオンビーム像も合わせて示されている。図から明らかなように、チップ電圧が約+2%および-6%変化しても透過率が変わらないことが分かる。このことは、蒸発イオンのこの程度のばらつきが十分補償されることを示している。

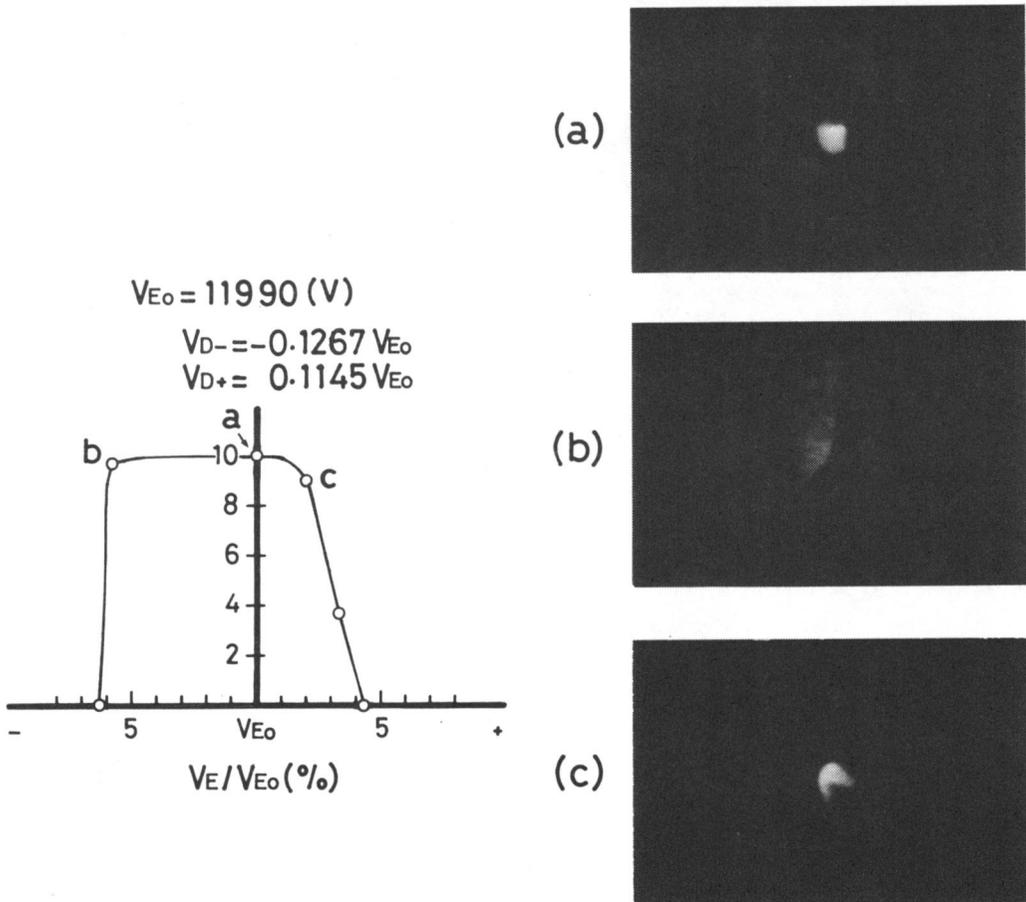


図4-5 エネルギー補償型質量分析計の特性図

4-2-2  $\alpha, \beta, \delta$  および  $l$  の校正<sup>72)</sup>

時間遅れ  $\delta$  とパルス因子  $\alpha$  は次のようにして決定される。同位元素を持たない試料を標準試料として質量分析を行なう。今、一定の直流電圧  $V_{dc1}$  およびパルス電圧  $V_{p1s1}$  を印加したときに、標準試料から 2 種類以上の異なった価数を持つイオンが検出されたとする。これらのイオンの中の 2 種類のイオンの価数と飛行時間を、それぞれ、 $n_1$  と  $t_1$  および  $n_2$  と  $t_2$  として式 (4-1) を用いると、

$$\delta = \{ t_2 (n_2 / n_1)^{1/2} - t_1 \} / \{ (n_2 / n_1)^{1/2} - 1 \} \quad (4-8)$$

が得られ、この式より時間遅れ  $\delta$  を決定することができる。次に、或る 1 つの価数 (例えば  $n_1$ ) のイオンに注目して、直流電圧またはパルス電圧を変化させてその飛行時間を測定する。今、 $V_{dc1}$  および  $V_{p1s1}$  のときの飛行時間を  $t_1$ 、 $V_{dc2}$  および  $V_{p1s2}$  のときのそれを  $t_1'$  として、再び式 (4-1) を用いると、

$$\alpha = \{ V_{dc2} (t_1' - \delta)^2 - V_{dc1} (t_1 - \delta)^2 \} / \{ V_{p1s1} (t_1 - \delta)^2 - V_{p1s2} (t_1' - \delta)^2 \} \quad (4-9)$$

が得られる。この式と式 (4-8) で決定された  $\delta$  を用いて  $\alpha$  が決定される。最後に、こうして得られた  $\alpha$  および  $\delta$  を式 (4-1) に代入して、実際のイオンの飛行路長  $l$  が求められる。すなわち、

$$l = (t_1 - \delta) \{ 2e(V_{dc1} + \alpha V_{p1s1})(n_1 / M) \}^{1/2} \quad (4-10)$$

実際には、標準試料として質量が 92.9 amu のニオブ (Nb) を用いた。

Nb は 2 価および 3 価のイオンとして検出されるので、それらの飛行時間スペクトルと式 (4-8) から (4-10) を用いて、 $\alpha, \delta$  および  $l$  を決定した。その結果、直線型質量分析計に対しては、

$$\alpha = 0.7, \quad \delta = 501 \text{ (nsec)}, \quad l = 1.89 \text{ (m)} \quad (4-11)$$

が得られ、エネルギー補償型質量分析計に対しては

$$\alpha = 0.7, \quad \delta = 582 \text{ (nsec)}, \quad l = 2.44 \text{ (m)} \quad (4-12)$$

が得られた。

また、式 (4-2) に含まれる  $\beta$  および  $\delta$  も同様な方法で決定される。その結果

$$\beta = 1.44, \quad \delta = 582 \text{ (nsec)} \quad (4-13)$$

が得られた。エネルギー補償型では、普通、式(4-13)の装置定数を用いる。

### 4-3 結合型APFIMの性能<sup>75)</sup>

本結合型APFIMの性能として、質量分析計終端での蒸発イオンの検出率および質量分解能を測定した。検出率の測定には、タングステン(011)面での1原子層毎分析の結果を、質量分解能の測定には、モリブデン(011)面での質量分析の結果を用いた。それらの結果は、それぞれ、4-3-1節および4-3-2節に記述されている。

#### 4-3-1 検出率

検出率は、チップ表面上から電界蒸発するイオンの中でプローブ孔を通過するものの数に対する実際にイオン検出器で検出されるイオンの数の比で定義される。実験的には、検出率は次のようにして決定される。すなわち、チップ表面を1原子層毎に分析して、1原子層当りに検出されるイオンの平均の数 $N_d$ を測定する。このときのプローブ孔でおおわれたチップ表面原子の数を $N_s$ とすると、検出率は、 $N_d/N_s$ で決定される。実験による $N_d$ の測定の方法を説明する。図4-6はW(011)面を1原子層毎に分析した結果である。ここで横軸はチップに印加したパルスの累積数を、縦軸は検出されたWイオンの累積数を表わす。図には、階段状の分析結果が示されているが、図2-8で説明されたように、これらの1つ1つの立ち上がりが(011)面の1つ1つの原子層に対応している。したがって、図中の11段の階段は、この面から11層の原子層が電界蒸発したことを示している。このときのWイオンの総検出数を11で割ることによって、1原子層当りの検出イオン数の平均、すなわち、 $N_d$ を決定することができる。

直線型およびエネルギー補償型の両質量分析計の検出率を測定するために、プローブ孔をW(011)面の最上層の中央付近に合わせて、図4-6と同様な分析を行なった。その結果、3000個の印加パルスに対して、直線型では13原子層が電界蒸発して83個のWイオンが検出され、エネルギー補償型では13

原子層で93個のイオンが検出された。したがって、直線型およびエネルギー補償型質量分析計でのNdは、それぞれ、6.4および7.2となる。これらの分析結果の代表的な部分が図4-7に示されている。図4-7の(a)が直線型の結果であり、(b)がエネルギー補償型の結果である。

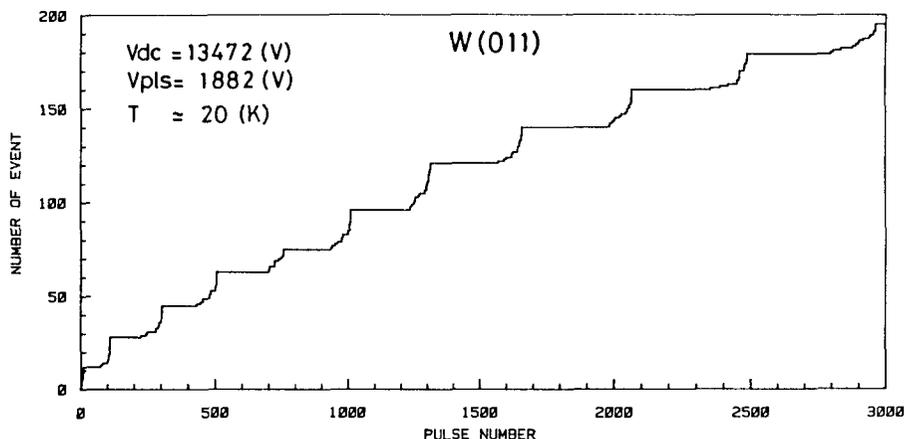


図4-6 W(011)面の1原子層毎分析の結果

一方、W(011)面の最上層の原子でプローブ孔におおわれているものの数 $N_s$ は、チップ先端の曲率半径 $r_t$ および(011)面上でのプローブ孔の実効的な直径 $d_{pe}$ によって見積もられる。用いられたWチップの曲率半径 $r_t$ は、チップの電界イオン像を観察して、(011)面と(112)面の間にあるリング(ring)の数を数えることによって求められる。その結果、本測定時のチップの曲率半径は $r_t=22\text{ nm}$ であることが分かった。また、 $d_{pe}$ は $r_t$ に対するチップからチャンネルプレートまでの距離の比を用いて、粗く見積もり、その結果、 $d_{pe}=1.26\text{ nm}$ を得た。これらの結果から、本測定中の $N_s$ は約30であると見積もられた。

以上より、直線型およびエネルギー補償型質量分析計の検出率は、それぞれ、2.13%および2.40%と決定された。

#### 4-3-2 質量分解能

両質量分析計の質量分解能を決定するために、同位元素を7個持つモリブデンを試料として用いて、質量分析を行なった。Mo(011)面を質量分析すると

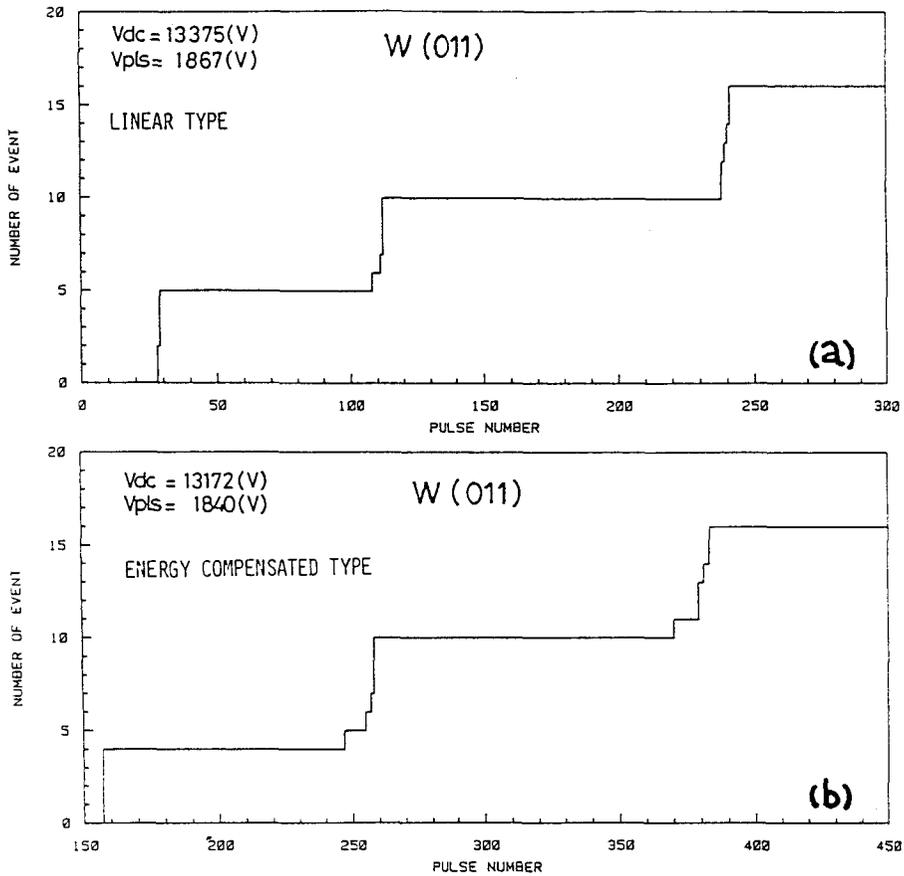


図 4-7 検出率測定の結果の一部。(a)直線型、(b)エネルギー補償型

試料温度が約 20 K では、Mo は 2 価および 3 価のイオンとして検出されるがほとんどが 3 価のイオンなので、その質量スペクトルを用いて質量分解能を決定した。両質量分析計で測定した  $Mo^{3+}$  イオンの質量スペクトルを図 4-8 に示す。図 4-8 の (a) が直線型 (b) がエネルギー補償型の結果である。質量分解能  $\Delta M/M$  を計算するために、図の 7 つの同位元素のピークの半値全幅  $\Delta M/n$  を用いた。図から、直線型では  $\Delta M/n = 0.2$ 、エネルギー補償型では  $\Delta M/n = 0.15$  が得られた。したがって M として  $^{92}Mo$  の質量 92 を用いて、直線型およびエネルギー補償型質量分析計の質量分解能は、それぞれ、 $\Delta M/M = 1/150$  および、 $1/200$  と決定された。

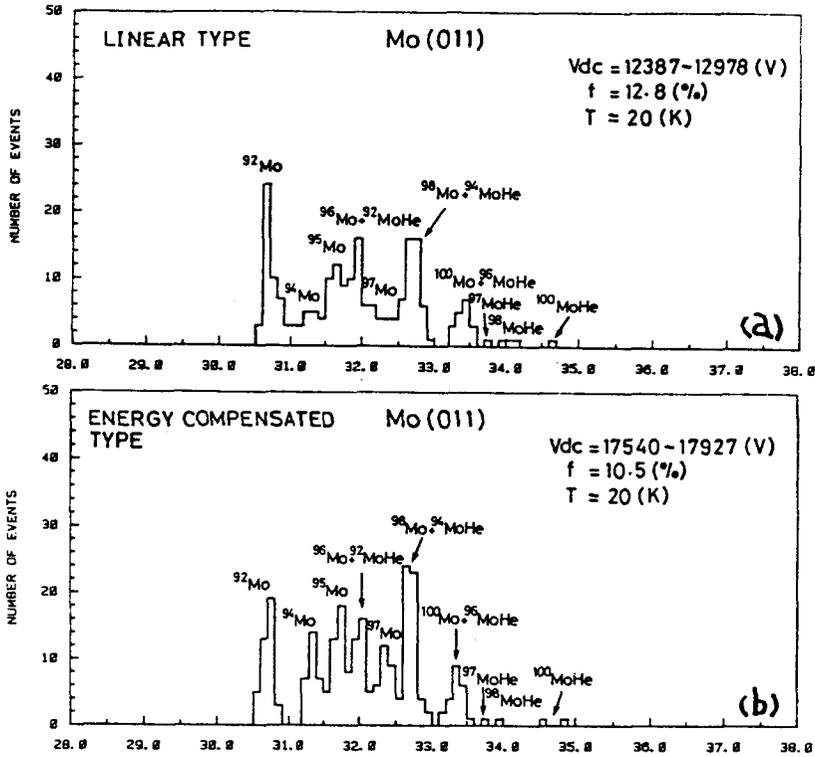


図4-8  $\text{Mo}^{3+}$  イオンの質量スペクトル

#### 4-4 両質量分析計の性能の直接比較<sup>75)</sup>

前節で記述された検出率および質量分解能の測定は、それぞれ同じ実験条件の下で、質量分析計のみを変更して行なったものである。したがって、両質量分析計の性能を直接比較することができる。本節では、それぞれの性能を両質量分析計で比較して、検討するとともに、それらの性能を理論的な性能とも比較して、検討する。

まず、本結合型APFIMにおける検出率と質量分解能の理論値を求める。蒸発イオンの検出率は、途中の飛行空間での透過率を100%だとすると、終端のイオン検出器の検出効率によって決まる。本装置では、イオン検出器としてチャンネルプレート(CEMA)を用いているのでその実効検出面積比を用いて、検出率はほぼ55%と考えられる。

したがって、4-3-1節の測定のように、プローブ孔を通過する蒸発イオンの数が30個のときには、検出イオン数の期待値Nは、標準偏差を考慮すると、

$$N = 16.5 \pm 2.7 \quad (4-14)$$

で与えられる。

質量分解能の理論値としては、飛行時間測定用のデジタルタイマーのクロックパルスの幅 $\Delta t$ のみで制限される最適質量分解能を考える。これは、次式によって与えられる<sup>9)</sup>。

$$\Delta M/M = (8neV_E)^{1/2} \Delta t / (\ell M^{1/2}) \quad (4-15)$$

したがって、4-3-2節の測定における最適質量分解能は、 $M=92 \text{ amu}$ ,  $n=3$ ,  $V_E=15 \text{ KV}$ ,  $\ell=2.44 \text{ m}$  および  $\Delta t=10 \text{ nsec}$  とすると、

$$\Delta M/M = 1/400 \quad (4-16)$$

が得られる。

一方、検出率の測定値は、直線型で2.13%、エネルギー補償型で2.40%と両質量分析計ではほぼ同じであるが、理論値の半分以下と非常に小さくなっている。特に、直線型で検出率が小さいのは、イオンビームを検出器上に収束させるためのアインシュテルレンズの収差が大きいためと思われる。実際、直線型の終端の検出器上でのW表面から電界電離したヘリウムイオンビーム像を観察すると図4-9に示されているように、かなり広がった像になっている。図では、(i), (ii), (iii)と順にレンズ電圧を高くしているが、実際の測定では(ii)の電圧を用いている。このように、終端の検出器上でのイオンビームがかなり広がっていることから、直線型では、プローブ孔端を通過した蒸発イオンを見落としているために、検出率が小さくなっていると考えられる。エネルギー補償型においても、図4-4に示されたように、イオンビームが検出器の端で収束しているため、同様な事情が起こっているものと考えられる。さらに、これらのことは、図4-7からも推察される。すなわち、各原子層を示す立ち上がり方が急峻なのは、プローブ孔のかなり中央付近を通過した蒸発イオンから検出

し始めているためであろう。

#### IMAGE OF FOCUSED He BEAM

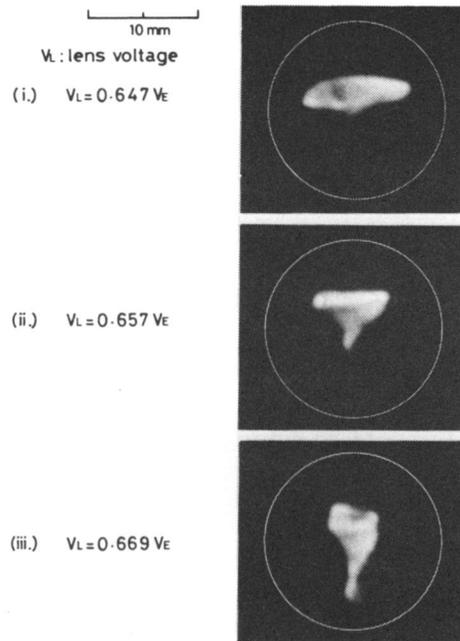


図 4-9 直線型部の検出器上での収束イオンビーム像、(i)  $V_L = 0.647 V_E$   
(ii)  $V_L = 0.657 V_E$  (iii)  $V_L = 0.669 V_E$ 。  $V_L$  : 収束レンズ電圧

質量分解能の測定値は、直線型で  $1/150$ 、エネルギー補償型で  $1/200$  と、エネルギー補償型質量分析計の方が良くなっているが、これは当然の結果である。しかし、直線型の結果は、妥当な値（2-3-1節を参照）としても、エネルギー補償型においては、式（4-16）の半分の分解能しか実現されていない。これは、前にも述べたように、エネルギー補償型ではイオンビームが終端の検出器上の中央に収束していないことから、イオンビームの入射軸が静電偏向器の軸からずれているために、蒸発イオンの飛行時間のばらつきが十分補償されないことによるものと考えられる。

以上のように、本結合型 APFIM の性能は、式（4-14）や（4-16）の理論値と比較して十分なものとは言えない。特に、検出率が非常に小さい。そこで 1 つの解決策として、エネルギー補償型質量分析計においてイオンビーム収束

用のアイツェルレンズを動作させて（「収束レンズ使用エネルギー補償型」と呼ぶ）、全く同様な性能測定を行なった。それらの結果は、図4-10に示されている。図4-10の(a)が検出率(b)が質量分解能の測定の結果である。検出率を決定するためのW(011)面上の1原子層毎分析では、3000個の

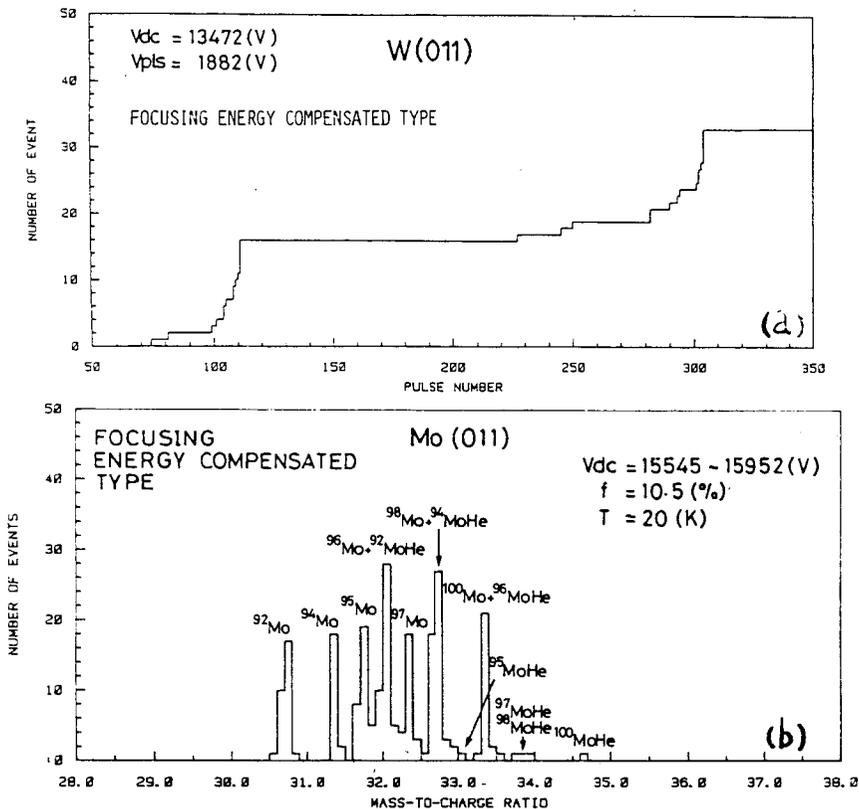


図4-10 収束レンズ使用エネルギー補償型質量分析計の性能。(a)検出率 (b)質量分解能

パルス印加で10原子層が電界蒸発し、183個のWイオンが検出された。したがって、1原子層当りの平均検出数は、 $N_d = 18.3$ となり、このときのチップ表面原子の実数も  $N_s = 30$ なので、検出率は61.0%となる。つまり、収束レンズ使用エネルギー補償型では、式(4-14)で与えられる検出イオン数の理論値に等しい数のイオンが検出されている。このことは、収束レンズを用いることによってエネルギー補償型質量分析計の透過率が100%になることを示している。ここで、収束レンズ使用エネルギー補償型における収束レンズ、

すなわちアインツェルレンズの電極に印加する電圧は、終端の検出器上の電界電離イオンビーム像が最も良く収束されている(図4-4の(j)を参照)電圧に選んでいる。その値は、直線型で使用する値より10%程度小さな値である。

収束レンズ使用エネルギー補償型の質量分解能は、図4-10(b)より、各同位元素のピークの半値全幅の平均は  $\Delta M/n=0.1$  なので、 $\Delta M/M=1/300$ であることが分かる。質量分解能においても、収束レンズを用いることによって性能が改善され、式(4-16)の理論値に近づいている。

このように、エネルギー補償型において収束レンズを用いることによってAPFIMの性能が改善されているが、これは次のように考えられる。すなわち、静電偏向器の入射口で広がっていたイオンビームが、収束レンズによって収束されて、以前に見落とされていたイオンも含めて透過率が100%近くになり、検出率が向上したのであろう。このことは、図4-10(a)の各段の前縁部の様子からも十分に推測されるが、図4-7の結果と比較すると、より明らかであろう。さらに、静電偏向器の入射口に収束されたイオンビームは平行で、その位置が偏向レンズの軸に近くなり、イオンのエネルギーが十分補償されるようになって、質量分解能も向上しているのであろう。また図4-10(b)の結果からMoの7つの同位元素の相対比を、Heとの複合体イオンの数をも考慮に入れて、求めると、

$$\begin{aligned} & {}^{92}\text{Mo} : {}^{94}\text{Mo} : {}^{95}\text{Mo} : {}^{96}\text{Mo} : {}^{97}\text{Mo} : {}^{98}\text{Mo} : {}^{100}\text{Mo} \\ = & 13 : 9 : 13 : 21 : 10 : 22 : 11 \quad (4-17) \end{aligned}$$

となるが、これは、Moの同位元素の自然の存在比

$$\begin{aligned} & {}^{92}\text{Mo} : {}^{94}\text{Mo} : {}^{95}\text{Mo} : {}^{96}\text{Mo} : {}^{97}\text{Mo} : {}^{98}\text{Mo} : {}^{100}\text{Mo} \\ = & 15.9 : 9.1 : 15.7 : 16.5 : 9.5 : 23.8 : 9.6 \end{aligned}$$

に非常に近い値であり、この点でも、収束レンズ使用エネルギー補償型の性能の良さを示している。

このようなエネルギー補償型質量分析計におけるイオンビーム収束レンズ、

すなわち、アインツェルレンズの性能は、 $90^\circ$  エネルギー分散型 APFIM<sup>53)</sup> において調べられたことはあるが、本装置のようなエネルギー補償型質量分析計では初めてである。

#### 4-5 結合型 APFIM の性能に影響を及ぼすその他の要因

TOF 型 APFIM は、その測定原理にパルス電界蒸発法を用いているので、チップに印加する高電圧パルスの形状は、その性能を左右する重要な要因の 1 つである。特に、質量分解能には大きな影響を与えることが予想される。本結合型 APFIM の開発の初期において、まず問題になったのが、この高電圧パルスであった。初期の装置定数の校正の段階では、 $\alpha \approx 0.24$  とチップ上でのパルスの実効値が非常に小さかった。これは、直流電圧とパルス電圧を結合する結合器が電界イオン顕微鏡体の高電圧端子からかなり離れていたため、その間に減衰してしまうものと考え、結合器を高電圧端子直結型に改良した。さらに、パルス電圧は結合器において  $50 \Omega$  で終端されていたが、そこでのパルス波形を観察して終端インピーダンスを  $100 \Omega$  に変更した。その結果、 $\alpha = 0.7$  まで回復したが、理論値（開放端反射）の  $\alpha = 2$  に比べてまだ小さい。これは、高電圧端子から試料ホルダー受けまでの距離もまだかなりあり、その影響によるものと思われる。また、オシロスコープによって直接観察した結合器端での高電圧パルスの波形を、図 4-11 に示す。本装置に用いられているパルサーは、パルス幅を外付けのケーブルの長さを調節することによって変えられるので、図 4-11 では、パルス幅を 3 nsec, 8 nsec, および 18 nsec としたときの波形を 5 nsec/div

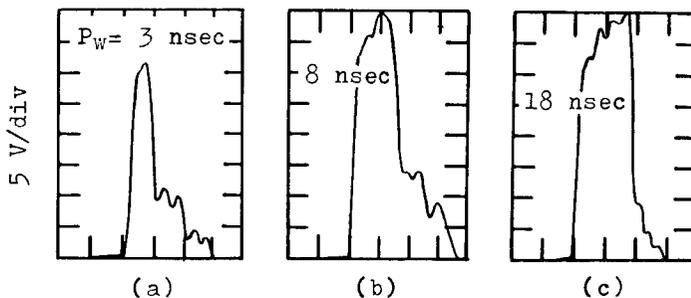


図 4-11 パルス幅を換えたときの印加高電圧パルスの波形。(a) パルス幅が 3 nsec. (b) 8 nsec. (c) 18 nsec

示した。図のように、パルス幅が狭くなる程、パルス電圧の実効値が低くなるので、通常は、パルス幅の1番広い18nsecのパルスを用いている。なお、パルス幅が質量分解能にどのような影響を与えるかを観察するために、パルス幅を変えてMo(011)面の質量分析を行なった。その結果が、図4-12に示されている。図から明らかなように、質量分解能は、パルス幅が最も狭いときに、最も良くなっているようであるが、実際の分析に対する影響は少ないものと思われる。

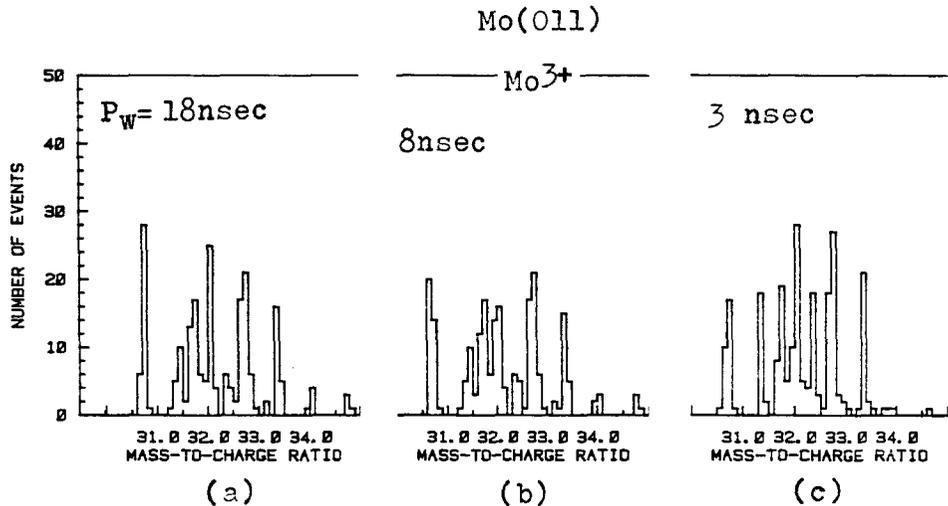


図4-12. 図4-11のパルス波形に対する質量分解能の変化。(a)パルス幅が3 nsec. (b) 8nsec. (c) 18nsec

印加高電圧パルスの波形と同様に、質量分析計終端の検出器における検出信号も、APFIMの性能に影響を与える重要な要因である。そこで、本装置では、以下のような改良を行なっている。検出器で発生する信号は、幅が狭く振幅の比較的大きなパルスであることが要求されるので、その部分の回路の浮遊容量をできるだけ小さくするために、検出器の取り出し方を工夫した。実際には、外部への信号の取り出し口および検出器への高電圧の供給口を検出部フランジの周りを取り付け、各リード線が真直ぐになるようにしている(図3-1を参照)。また、信号はコンデンサーで直流の高電圧を遮断して取り出しているが、その後図4-13のLR回路を挿入してパルス波形の整形を行なっている。その結果、振幅が10から20mV以上で、幅が10nsec以下のパルス信号を取り

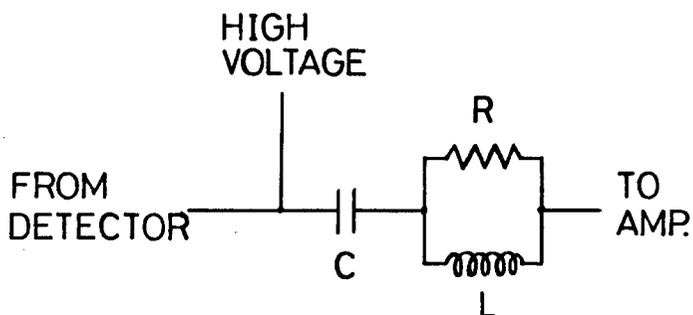


図 4-13 検出信号整形のためのLR回路図

出すことができた。  
この信号を、プリアンプ (pre-amp) を介することなく、直接アンプに入力してデジタルタイマーのストップ信号としている。

#### 4-6 今後の課題と結言

本章には、新しく開発された結合型 APFIM の性能を記述した。まず、APFIM 固有の装置定数の校正方法およびその結果を記述し、次に、本装置の性能として測定した検出率および質量分解能の結果を記述した。これらの結果については、表 4-1 および 4-2 に整理して掲げておく。これらの性能測定は、全く同じ実験条件の下で、直線型およびエネルギー補償型の両質量分析計

	$V_{D+}$ (V)	$V_{D-}$ (V)	$\alpha$	$\beta$	$\delta$ (nsec)	$l$ (m)
linear-part	/	/	0.7	/	501	1.89
energy compensated-part	$0.1145V_e$	$-0.1267V_e$	/	1.44	582	2.44

表 4-1 結合型 APFIM の装置定数の校正結果表

	$n_s$	$n$	$n_d$	detectability	$m$ (amu)	$\Delta m/n$	$\Delta m/m$
linear-part	30	$16.5 \pm 2.7$	6.4	21 %	92	0.2	1/150
energy compensated-part	—	—	7.2	24 %	—	0.15	1/200
focusing energy compensated-part	—	—	18.3	61 %	—	0.1	1/300

表 4-2 結合型 APFIM の質量分析計の種類による性能比較表

を比較する形で行なわれたので、本章ではその結果についても触れた。結論としては、各質量分析計とも、その本来の性能に十分には達していないと言うことである。そこで、エネルギー補償型におけるアインツェルレンズの働きを詳細に調べた。その結果、蒸発イオンの検出率および質量分解能とも、エネルギー補償型においてアインツェルレンズを使用することにより、著しく改善されることが明らかになった。しかも、それらの結果は理論値に近いものであった。このような質量分析の方法を収束レンズ使用エネルギー補償型と呼び、現時点では、本結合型 APFIM の測定法として、この方法が最良であると結論している。最後に、性能に影響を及ぼすその他の要因として、APFIM の入出力である印加高電圧パルスと検出信号パルスについて考察を加えた。

以上のような性能評価の結果を踏まえて、本結合型 APFIM における今後の課題および改良について、ここでまとめて記述しておく。

(1) 直線型およびエネルギー補償型質量分析計とも、その飛行空間中での蒸発イオンの透過率が低いので、これを改善する必要がある。そのためには、直線型では、アインツェルレンズのレンズとしての軸を調節可能にして、イオンビームに対して最適な方向に設定できるようにすることが必要であり、エネルギー補償型では、静電偏向器の両電極の位置を変化させて、イオンビームの収束位置が検出器の中央に来るようにするとともに、検出部にペローズを挿入して検出器自身の位置をも調節可能にすることが必要であろう。

(2) 質量分解能に関しては、(1)の改良を行なうことによってかなり改善されるものと期待されるが、根本的には、デジタルタイマーのクロックパルスの周波数を高くすることが必要である。

(3) チップに印加する高電圧パルスのパルス因子 $\alpha$ を大きくするためには、高電圧端子から試料ホルダー受けまでの経路を十分検討するとともに、試料ホルダー受けでの高電圧の印加の方法も改良する必要があると思われる。

## 第5章 原子プローブ法による六ホウ化ランタンの研究

### 5-1 緒 言

六ホウ化ランタン ( $\text{LaB}_6$ ) は、金属的な電気伝導度を示すとともに仕事関数の低い耐熱化合物である。したがって、 $\text{LaB}_6$  は高熱電子放出効率を持つ<sup>76)</sup> 実用的な電子源として用いられてきた。これらの性質に加えて、 $\text{LaB}_6$  は、共有結合 ( $\text{B-B}$ )、イオン結合 ( $\text{B}_6\text{-La}$ ) および金属結合 ( $\text{La-La}$ ) という3つの異なった結合を含む特異な体心立方格子構造を持っている<sup>77)</sup>。

$\text{LaB}_6$  の結晶構造を図5-1に示す。図から明らかなように、単純立方格子の

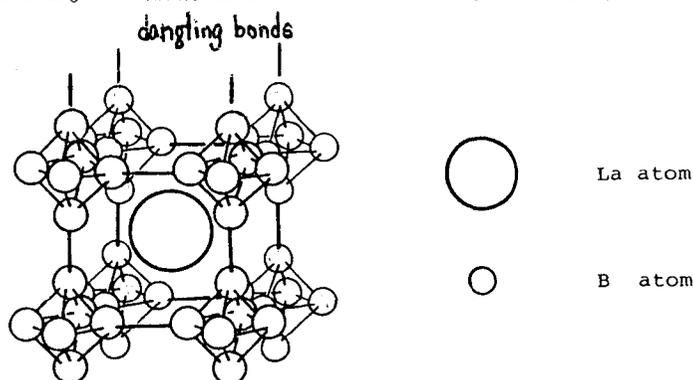


図5-1  $\text{LaB}_6$  の結晶構造

位置にB原子の八面体構造があり、それらの体心の位置にLa原子が存在している。このような構造のために、電界イオン顕微鏡学的にも、 $\text{LaB}_6$  の電界蒸発過程や結像機構を調

べることは、基本的に興味のあることである。

$\text{LaB}_6$  の最初のFIMによる研究は、二本達によって報告された<sup>78)</sup>。さらに、彼らのグループは、最近になって、 $\text{LaB}_6(001)$ 面のHeおよびNeによる原子的に分解された電界イオン像を示し、そこではLa原子のみが結像していることを示唆した<sup>79)</sup>。 $\text{LaB}_6$ の原子プローブ法による分析は、本研究室の直線型APFIM<sup>56)</sup>によっても行なわれたが、真空度などに問題があり、信頼性のある結果が得られなかった。最近、中村達<sup>50)</sup>は、エネルギー補償型APFIM<sup>53)</sup>を用いて、真空中および種々の化学反応性の高いガス中での $\text{LaB}_6$ の電界蒸発質量スペクトルを測定した。彼らの予備的な測定結果においては、結像機構解明の試みはなされなかったが、彼らも、 $\text{LaB}_6$ のHe-5% $\text{H}_2$ の混合ガスによる電界イオン像では、La原子のみが結像していると推測した。

そこで、本研究では、 $\text{LaB}_6$  を FIM および 結合型 APFIM を用いて観察ならびに分析を行ない、特に仕事関数の低い面の 1 つである (001) 面の電界蒸発過程および結像機構を明らかにした。FIM による観察の結果は 5 - 2 節に、結合型 APFIM による分析の結果は 5 - 3 節に記述されている。これらの結果から得られた  $\text{LaB}_6$  (001) 面の電界蒸発過程および結像機構は、5 - 4 節に記述されている。

## 5 - 2 電界イオン顕微鏡による観察

本研究に使用した  $\text{LaB}_6$  の単晶は、日立製作所中央研究所より提供されたもので<sup>78)</sup>、アルミニウムフラックス (aluminium-flux)<sup>80)</sup> によって成長させられたものである。その形状は断面が正方形に近い棒状であった。また、断面の 1 辺は約 0.2 mm で、長さは 3 ないし 5 mm であった。単結晶の成長方向は  $\langle 001 \rangle$  方位である。この  $\text{LaB}_6$  の単結晶を 30%  $\text{HNO}_3$  水溶液で電解研磨して (electrically etch)、尖端の曲率半径が数十 nm 程度のチップを製作した。

$\text{LaB}_6$  の電界イオン像は、不活性ガスとして He および Ne ガスを、活性ガスとして  $\text{H}_2$  ガスを用いて観察した<sup>81)</sup>。電界イオン像の観察に用いた FIM は、直径 7.5 mm の CEMA を備えたもので、その背圧は  $10^{-6}$  Pa 台であった。そこで、結像ガスを  $10^{-3}$  Pa 程度導入して、観察を行なった。

$\text{LaB}_6$  の不活性ガスによる電界イオン像を、図 5 - 2 に示す。図 5 - 2 の (a) が He イオン像で (b) が Ne イオン像である。チップへの印加直流電圧は、それぞれ、1.6 kV および 1.25 kV で、試料温度は約 7.8 K (液体窒素温度) であった。図から明らかのように、不活性ガスによる電界イオン像は、ガスの種類に関係なく、同じような像を示している。結晶面としては、中央の (001) 面の外に周辺部の  $\{011\}$  面や  $\{111\}$  面などの低指数面が観察されているが、それらの間の高指数面は明瞭には現われていない。なお、これらの面の指数付けは、電界イオン像の対称性と結晶のステレオ投影図とを用いて行なった。

$\text{LaB}_6$  の  $\text{H}_2$  ガスによる電界イオン像を、図 5 - 3 に示す。この電界イオン像も、試料温度が約 7.8 K で、直流電圧として 1.55 kV を印加したときのもの

である。不活性ガスによる電界イオン像に比べると、多くの結晶面が観察されている。特に、 $\{012\}$ 面、 $\{013\}$ 面および $\{112\}$ 面などの高指数面が、比較的明瞭に現われている。その他の低指数面も、不活性ガスに比べるとより

#### FIELD ION IMAGE OF $\text{LaB}_6$ at 78K

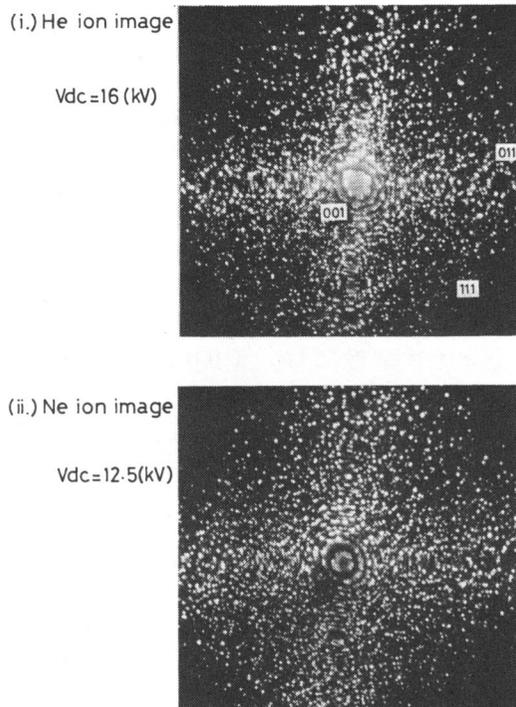


図5-2  $\text{LaB}_6$ の不活性ガスによる電界イオン像。(i)Heイオン像、  
(ii)Neイオン像

明瞭に観察される。これは、 $\text{H}_2$ ガス中では、表面原子が $\text{H}_2$ ガス原子と反応することにより、その蒸発電界が低くなるので、不活性ガス中に比べて、表面原子が電界蒸発しやすくなるためと思われる。

さらに、各結像ガスによる結像の仕方の違いを調べるために、1つ1つの結晶面を詳しく観察した。ここでは、特に明瞭に観察されている(001)面の拡大写真を図5-4に示す。図5-4の(a)と(b)がNeイオン像であり、(c)と(d)が $\text{H}_2$ イオン像である。ただし、図5-4の(d)は(110)面の拡大写真である。図から明らかなように、Neイオンと $\text{H}_2$ イオンによる分解能の違いを考慮しても、両イオンによる電界イオン像の間には、明白な違いが観察さ

H<sub>2</sub> ion image

V<sub>dc</sub> = 15.5 (kV)

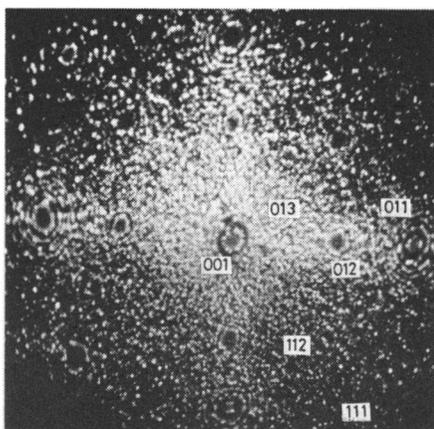
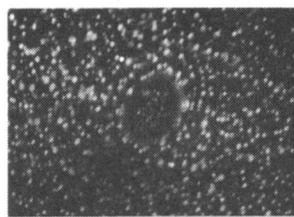
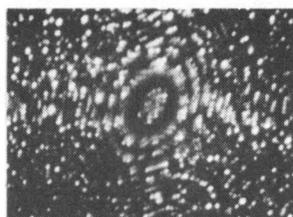


図5-3 LaB<sub>6</sub>のH<sub>2</sub>ガスによる電界イオン像

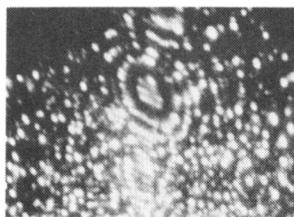
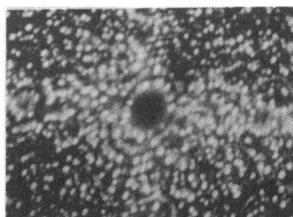
れた。すなわち、Neイオン像では、(001)面を構成するリングが2重(double ring)になっているが、H<sub>2</sub>イオン像では、そのような2重リングは全く観察されない。また、Neイオン像では、図5-4(a)のように、(001)

### FIELD ION IMAGE OF LaB<sub>6</sub>(001) at 78 K

(i.) inactive gas ion image



(ii.) H<sub>2</sub> ion image



(110)

図5-4 LaB<sub>6</sub>(001)面の電界イオン像。(i) Neイオン像、(ii) H<sub>2</sub>イオン像

面内の規則正しい原子の配列が観察されたり、面内の原子が蒸発していく段階で(b)に示された乱れた配列が観察されたりすることがあるが、H<sub>2</sub>イオン像で

は、(001)面内の原子配列は観察されない。ただし、図5-4(d)に示すように、周辺の(110)面でそのような配列が観察されることがあった。

以上のようなLaB<sub>6</sub>の電界イオン像の観察から、その結像機構について、次のようなことが推測される。すなわち、LaB<sub>6</sub>は、不活性ガス中では、B原子のぶら下がり結合(dangling bonds)<sup>82)</sup>が、主として、そのイオン像の形成に寄与し、H<sub>2</sub>中では、B原子はH<sub>2</sub>ガス原子と反応して、水素化物として電界蒸発してしまうので、La原子がイオン像の形成に寄与する。これらの推測は、図5-4の(001)面の電界イオン像の違いをも、うまく説明できるようである。図5-5に示したように、LaB<sub>6</sub>(001)面は、B原子層とLa原子層が交互に積み重なった構造をしている。なお、このLaB<sub>6</sub>(001)面の表面原子モデル

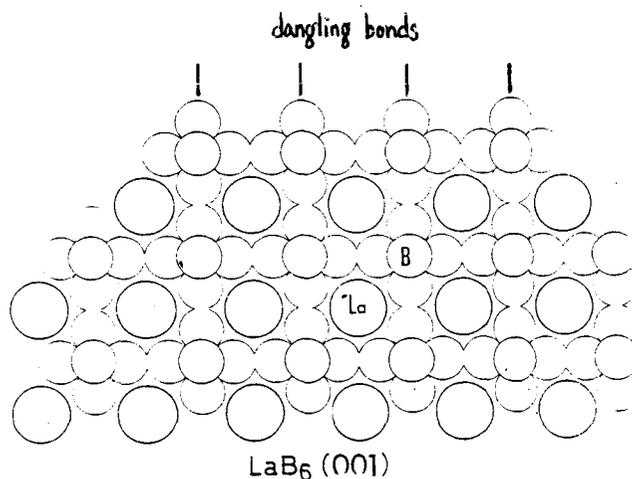


図5-5 LaB<sub>6</sub>(001)面の表面原子モデル

は、B原子の半径として共有結合半径である0.88Åを、La原子の半径としてイオン半径の1.14Åをとり、LaB<sub>6</sub>の格子定数は4.156Åとして描かれている。そこで、不活性ガス中では、(001)面の最外層にはB原子が残っている

ので、これが電界イオン像形成に寄与して、直線状に並んだ原子配列を与えるとともに、そのすぐ下にあるLa原子によって2重リングが与えられるのであろう。それに対して、水素中では、B原子が水素化物として電界蒸発してしまうので、最外層はLa原子となり、これが電界イオン像を与えているのであろう。さらに、B原子の水素化物の電界蒸発の仕方は無秩序だと考えられるので、安定な表面層が与えられず、(001)面内に原子配列が観察され難いのであろう。

しかしながら、電界イオン像の観察だけでは、これらの推測を確かめることはできない。そこで、原子プローブ法によって、LaB<sub>6</sub>表面からの電界蒸発過

程を詳しく調べる必要がある。

### 5-3 原子プローブ法による分析<sup>73, 83, 84)</sup>

LaB<sub>6</sub>(001)面を、結合型APFIMを用いて質量分析した結果の1例を図5-6に示す。ここで、試料温度は約20 Kで、 $3 \times 10^{-4}$  PaのNe中で分析を行なっている。図に示されているように、B原子は、1価および2価、そして時には3価のイオンとして電界蒸発し、B原子の八面体構造から期待されるクラスター(cluster)イオンは検出されず、全てが単一イオンとして検出されている。また、B原子の同位元素も明確に分析されている。それに対して、La

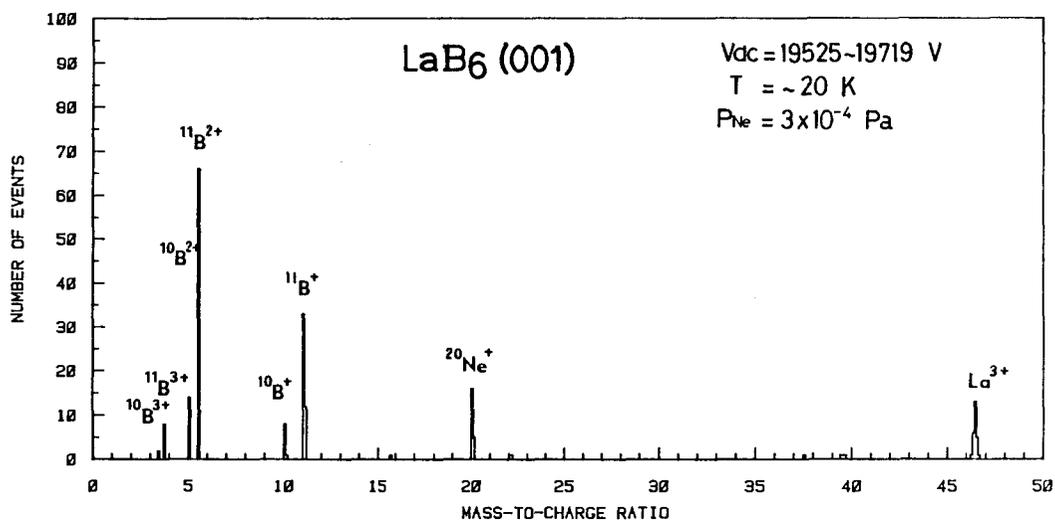


図5-6 LaB<sub>6</sub>(001)面からのNe中での質量スペクトル

原子は全てが3価のイオンとして電界蒸発している。このような測定を、試料温度および雰囲気ガスを変えて行ない、それらがLaB<sub>6</sub>の組成にどのような影響を与えるかを調べたので、その結果を、5-3-1節に記述する。さらに、LaB<sub>6</sub>(001)面を、真空中およびH<sub>2</sub>ガス中で1原子層毎に分析して、それぞれの環境での(001)面における電界蒸発過程を調べたので、その結果を、5-3-2節に記述する。

5-3-1 LaB<sub>6</sub>(001)面の組成分析

LaB<sub>6</sub>(001)面を、真空中で試料温度を変えて質量分析した結果を図5-7に示す。図5-7の(a)が試料温度が約20Kのときの結果であり、(b)が室温での結果である。図から明らかなように、B原子とLa原子の組成の比が、

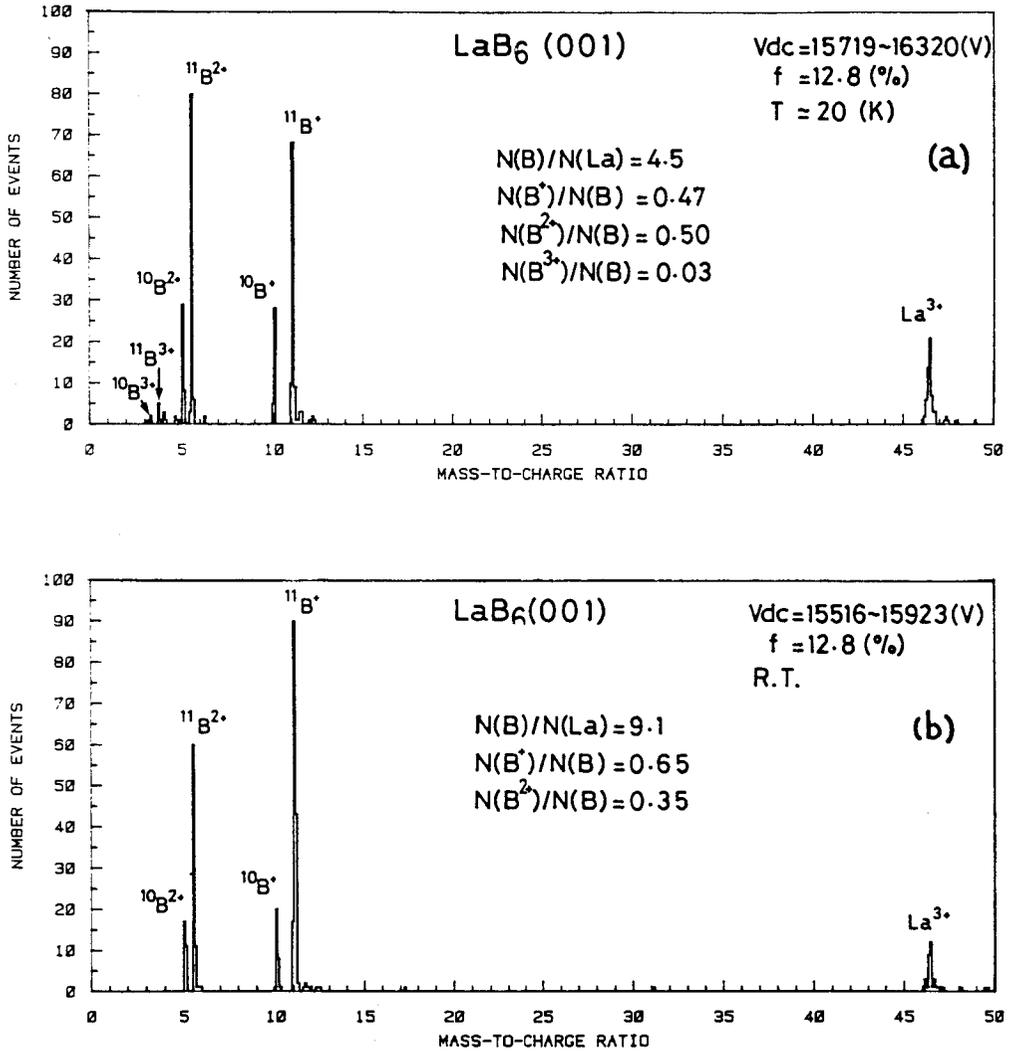


図5-7 LaB<sub>6</sub>(001)面の温度による組成変化を示す質量スペクトル。  
 (a) 約20K、(b) 室温

温度によって大きく異なっている。すなわち、20 K のときに  $B/La=4.5$  であるのが、室温では、 $B/La=9.1$  となり、B原子の比が大きくなっている。このことは、室温では、La原子が直流電界によって選択的に蒸発してしまっていることを示唆している。実際に、2-2節の式(2-2)を用いて、 $La^{3+}$ ,  $B^+$ ,  $B^{2+}$  および  $B^{3+}$  の蒸発電界を計算した結果を表5-1に示した。ここで、La原子については、 $n=3$  として、 $A=4.33\text{ eV}$ ,  $\sum_3 I_3=37\text{ eV}$ ,  $\phi=3.3\text{ eV}$  および  $r_a=1.87\text{ \AA}$  を用いて、B原子については、 $n=1, 2, 3$  に対して、 $A=5.98\text{ eV}$ ,  $\sum_1 I_1=8.28\text{ eV}$ ,  $\sum_2 I_2=33.4\text{ eV}$ ,  $\sum_3 I_3=71\text{ eV}$ ,  $\phi=4.6\text{ eV}$  および  $r_a=0.95\text{ \AA}$  を用いて計算した。また、 $LaB_6$  におけるLa原子とB原子の  $A$  としては、蒸発エネルギーの測定から得られた  $6.3\text{ eV}$  および  $6.8\text{ eV}$  を、それぞれ用いた<sup>76)</sup>。表から明らかのように、真空中では、確かにLa原子の方が蒸発しやすいことが分かる。このため、電界蒸発速度が大きくなる室温で、La原子が直流電界で選択蒸発してしまうのであろう。なお、20 Kの極低温での  $B/La$  の比も、実際の組成比6からずれているが、これは、次のように考えられる。B原子が表面から電界蒸発するときには、B原子の八面体構造の結合を切りながら電界蒸発が進行すると考えられるので、1個の印加パルスで同時に数個のB原子が電界蒸発する確率が大きくなるであろう。このことは、実際の

ions	$La^{3+}$					
	La-La	$LaB_6$				
evaporation field (V/\AA)	2.5	2.9				
	$B^+$		$B^{2+}$		$B^{3+}$	
	B-B	$LaB_6$	B-B	$LaB_6$	B-B	$LaB_6$
	6.2	7.0	7.7	8.1	10.2	10.5

表5-1 La原子およびB原子の蒸発電界の計算結果

測定中に、タイマーが同時に2～3個のイオンを検出することが多かったことから推測される。したがって、もしそれらのイオンの中に、質量対価数比が全く同じものがあれば、見落とされてしまうことになり、組成比に対するB原子の見掛けの比が小さくなる。図5-7(a)の結果は、これを反映したものである。また、試料温度が室温になることによって、B原子の高価数イオンの割合が減少しているが、この現象は、温度の上昇とともに高価数イオンの出現割合が減少するという、これまでのAPFIMによる結果と一致している。さらに、図5-7の測定は、パルスフラクション(2-4節を参照)を一定にして、試料温度のみを変えて行なっているので、La原子とB原子の組成比に関する結果は、2-4節の原子プローブ法による分析の定量性の項で述べた結論を支持するものでもある。すなわち、原子プローブ法による分析は、できる限り試料温度を低くして行なった方が良いという結論である。

次に、試料の周りの雰囲気ガスを変えて、質量分析を行なった結果を図5-8に示す。図5-8の(a)が真空中の結果であり、(b)が $8.9 \times 10^{-4}$  Paの $H_2$ ガス中の結果である。図5-8(a)で $Ne^+$ イオンが検出されているが、これは、分析の前に $LaB_6$ のNeイオン像を観察しているので、そのときに吸着していたNe原子が検出されたものと思われる。試料温度は、両方とも約20 Kである。真空中と比較して、 $H_2$ ガス中では、 $BH_2^+$ というB原子の水素化物イオンが検出され、B原子の高価数イオンが激減している。 $H^+$ イオンの検出数は比較的少ない。また、 $H_2$ ガス中では、組成比に対するLa原子の割合が非常に大きくなっている。これらの結果は、次のように解釈される。 $H_2$ ガス中では、 $H_2$ ガス原子がB原子に選択的に反応して水素化物を形成して、その蒸発電界を極端に低くする。その結果、高価数のイオンが減少するとともに、B原子の水素化物イオンが直流電界によって選択的に電界蒸発してしまい、組成比に対するLa原子の見掛けの比を大きくする。なお、La原子の水素化物イオンも、価数の低いLaイオンも検出されていないが、 $La^{3+}$ イオンのピークが広がっているようなので、このピークについて詳しく調べた。

真空中および $H_2$ ガス中での $La^{3+}$ イオンのピークの拡大図を図5-9に示

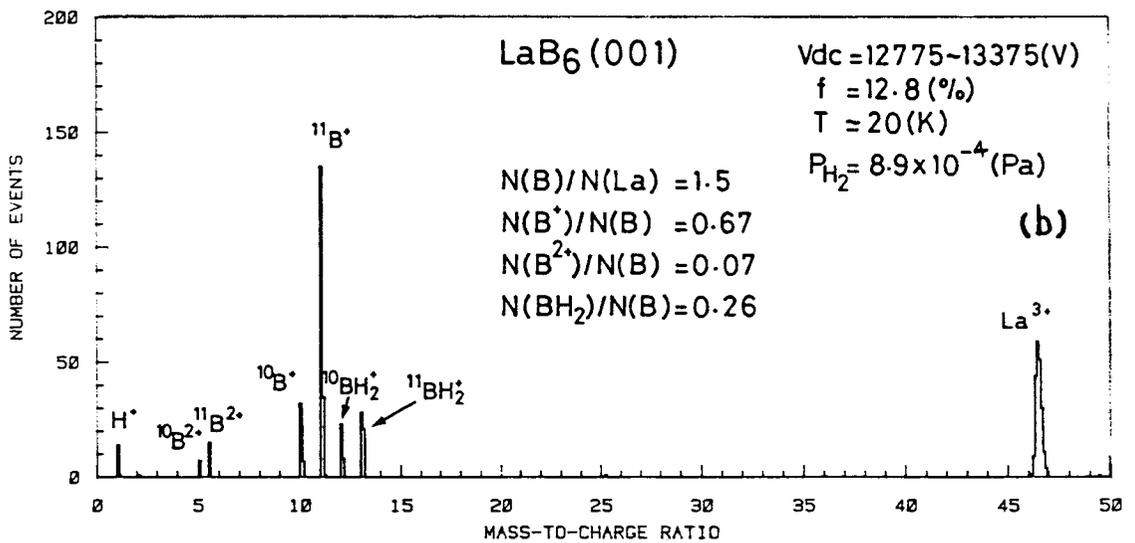
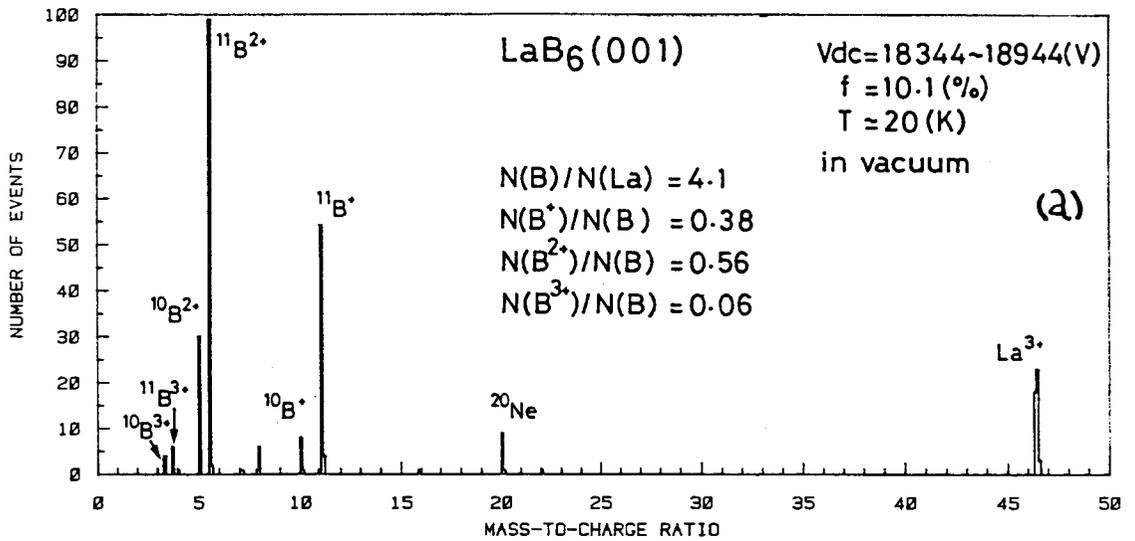


図5-8 LaB<sub>6</sub>(001)面の雰囲気条件による組成変化を示す質量スペクトル(a)真空中、(b)H<sub>2</sub>ガス中

す。図にも示されているように、ピークの立ち上りの位置は同じであるが、ピーク位置は 0.05 amu 高質量側へ移動し、半値幅および全ピーク幅もそれぞれ、0.10 amu および 0.35 amu だけ広がっている。したがって、La<sup>3+</sup> イオンのピ

ークは、 $H_2$  ガス中では、高質量側へ移動して、その幅が広がっていると思われる。この原因としては、La 原子の水素化物イオンのチップ表面での解離が考えられる。考えられる解離反応としては、次の2つの反応があげられる。

### 1.) EXPERIMENTAL RESULTS

(i) in vacuum

peak at 46.35 amu

$(\Delta m)_{50\%} = 0.15$  amu

$(\Delta m)_{100\%} = 0.30$  amu

(ii) in hydrogen gas

peak at 46.40 amu

$(\Delta m)_{50\%} = 0.25$  amu

$(\Delta m)_{100\%} = 0.65$  amu

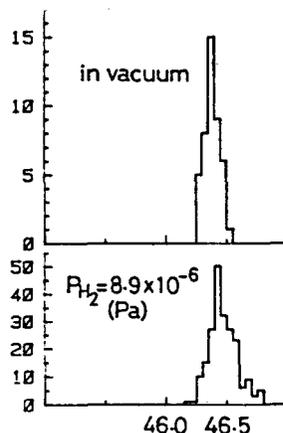


図5-9 La<sup>3+</sup>イオン質量スペクトルの拡大図



しかし、式(5-1)の反応が起こったとすると、La<sup>3+</sup>イオンのピークは低質量側へ移動するはずであり、H<sup>+</sup>イオンもより多く検出されるはずである。したがって、ここでは、式(5-2)の反応が起こっているものと考えられる。この反応によるLa<sup>3+</sup>イオンの見掛けの質量の変化は、解離の瞬間での電圧降下をVdとすると、

$$M_{La^{3+}} = \frac{m_{La} m_{LaH} V_E}{3m_{La} V_d + 3m_{LaH} (V_E - V_d)} \quad (5-3)$$

で与えられる。ここで、 $m_{La}$  および  $m_{LaH}$  は、それぞれ、La 原子 および LaH 分子の質量を表わしている。今、チップ電圧  $V_E = 14$  kV として、Vd に対する見掛けの質量の変化を求めると、図5-10 のようになる。図から、La<sup>3+</sup>

イオンの  $0.05 \text{ amu}$  の質量の増加には、約  $2.0 \text{ kV}$  の電圧降下が必要であり、この点で解離しているものと思われる。これはチップ表面からの距離にして数  $\text{nm}$  に当る<sup>85)</sup> ので、十分に可能性のある反応である。

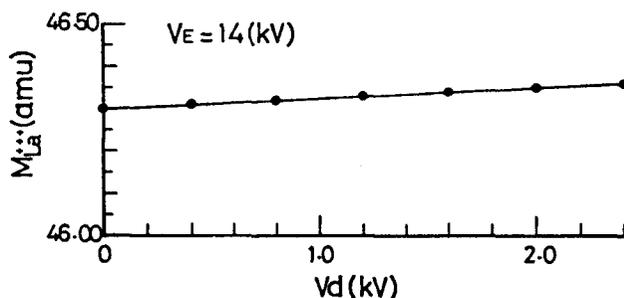


図 5-10 Vd の変化による  $\text{La}^{3+}$  イオンの見掛けの質量の変化

### 5-3-2 $\text{LaB}_6(001)$ 面の 1 原子層毎分析

$\text{LaB}_6(001)$  面の 1 原子層毎分析は、プローブ孔を  $(001)$  面の最外層の中央付近に合わせて、真空中および  $\text{H}_2$  ガス中で行なった。  $10^{-8} \text{ Pa}$  台の真空中で、試料温度が約  $20 \text{ K}$  のときの分析結果を図 5-11 に示す。図 5-11 の (a) に、4-3-1 節でも記述されたような階段状の分析結果が現われている。これらの各段が  $\text{LaB}_6(001)$  面の各最外層に相当する。図 5-11 の (b) および (c) には、(a) の分析結果を、La イオンと B イオンとに分けて示した。それらの結果は、La イオンは、記号 A および B で示したような立ち上りの部分でのみ検出されているが、B イオンは、その他の部分でも比較的連続的に検出されていることを示している。さらに、図 5-11 (a) の記号 A および B で示された部分を詳細に解析すると、図 5-12 に示すような結果が得られた。これらの結果から La イオンは、立ち上りの部分で常に B イオンとともに検出されていることが明らかになった。

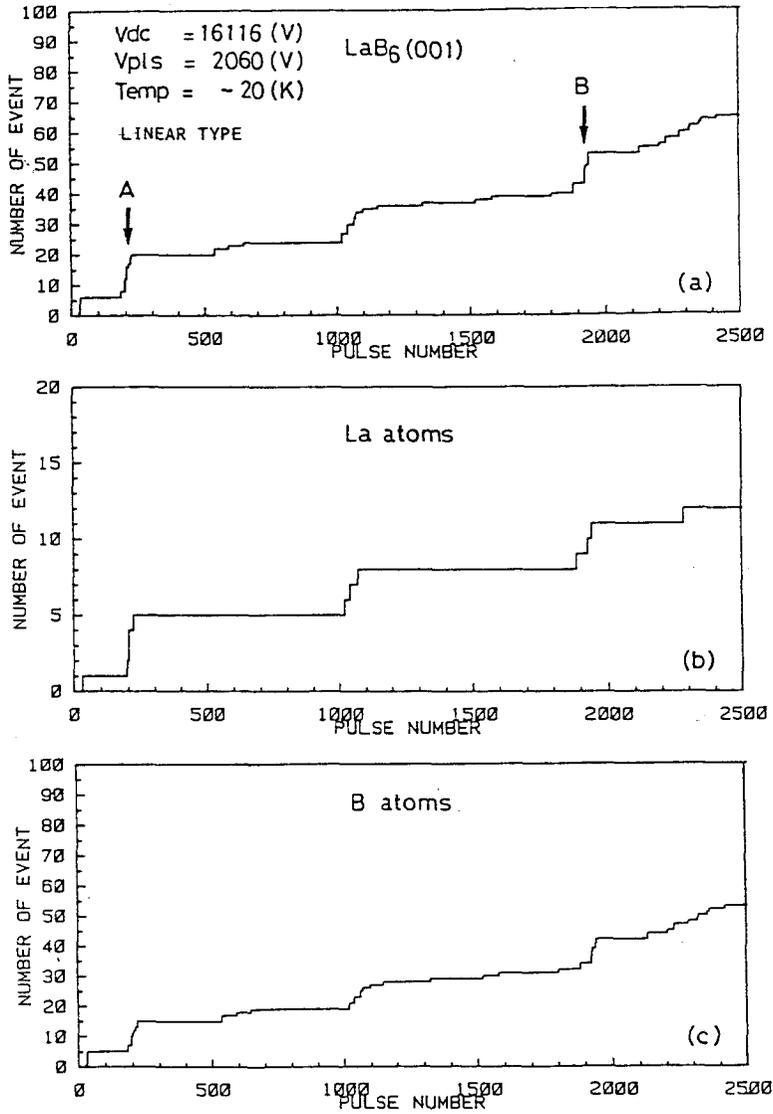


図 5-11 (a) 真空中での LaB<sub>6</sub>(001) 面の 1 原子層毎分析の結果、(b) La イオンのみを縦軸にとった場合、(c) B イオンのみをとった場合

次に、 $8.9 \times 10^{-4}$  Pa の H<sub>2</sub> ガス中で、試料温度が約 20 K のときに行なった 1 原子層毎分析の結果を図 5-13 に示す。図 5-11 と同じように、図 5-13 の (b) および (c) に、La イオンと B イオンを分離した結果を示す。

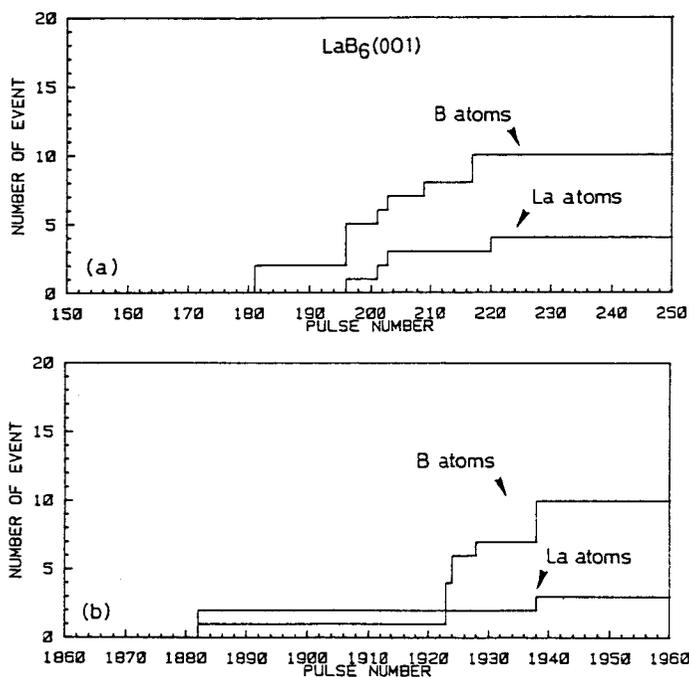


図5-12 図5-11(a)の記号AおよびBで示された部分の詳細図

出される傾向を示しているようである。

なお、図5-13(c)にはBH<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンの検出位置を示している。H<sub>2</sub>ガス中では、真空中のような、LaイオンとBイオンとの間での検出のされ方に、著しい違いはない。さらに、図5-13(a)の記号Aで示された部分を詳細に解析した結果(図5-14)からは、LaイオンとBイオンは同時に検出されることはなく、別々に、しかも、Laイオンから先に検

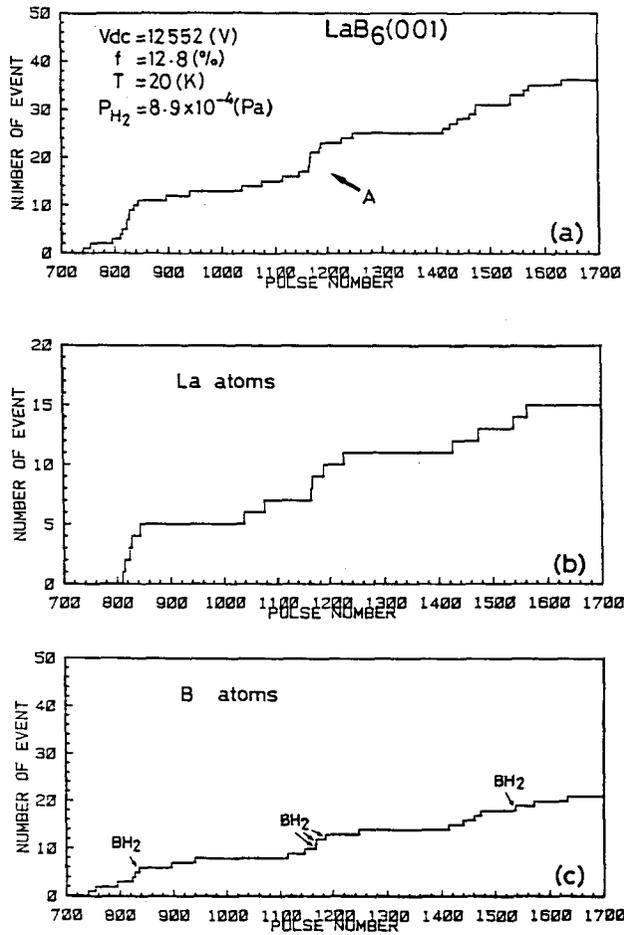


図 5-13 (a) H<sub>2</sub> ガス中での LaB<sub>6</sub>(001) 面の 1 原子層毎分析の結果。  
 (b) La イオンのみを縦軸にとった場合、(c) B イオンのみをとった場合

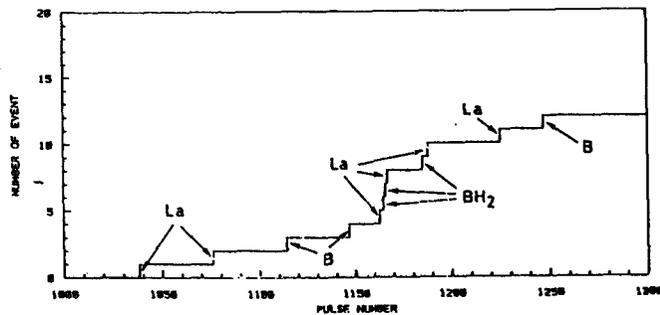


図 5-14 図 5-13 (a) の記号 A で示された部分の詳細図

#### 5-4 $\text{LaB}_6(001)$ 面の電界蒸発過程と結像機構<sup>73, 83, 84)</sup>

5-3節の原子プローブ法による $\text{LaB}_6(001)$ 面の分析結果を用いて、それらから示唆される(001)面での電界蒸発の過程、および5-2節の電界イオン像の観察から推測された結像の機構について、考察を加え、その結果を記述する。

真空中における $\text{LaB}_6(001)$ 面の質量分析および1原子層毎分析の結果から、真空中では、La原子とB原子は、(001)面の端(edge)から同時に電界蒸発し、面内に残ったB原子が、八面体構造の結合を切りながら、連続的に面から電界蒸発する、という過程が示唆される。この過程を、図5-5に示された $\text{LaB}_6(001)$ 面の表面原子モデルを用いて、さらに詳しく考察すると、以下のようになる。

すなわち、La原子は、それが面の端に現われるとすぐに、その蒸発電界がB原子よりも低い(表5-1を参照)ために、常にB原子と一緒に電界蒸発してしまう。それに対して、B原子はその面内に残ることができ、八面体構造の結合を切りながら、連続的に電界蒸発する。したがって、不活性ガスによる $\text{LaB}_6(001)$ 面の電界イオン像の形成には、B原子が寄与しているものと思われる。さらに $\text{LaB}_6(001)$ 面のNeイオン像に見られる原子の規則正しい配列(図5-15)と、図5-5の表面原子モデルとの比較から、これらの輝点に対するB原子のぶら下がり結合の寄与が示唆される。これらの結果は、以前の報告<sup>79)</sup>と異なるものである。

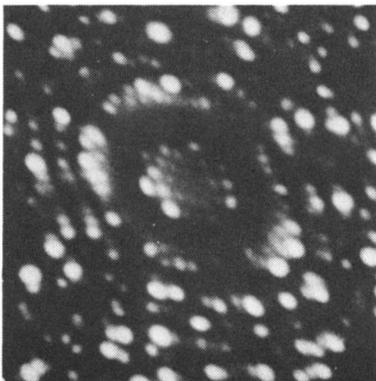


図5-15  $\text{LaB}_6(001)$ 面のNeイオン像

$\text{H}_2$ ガス中における $\text{LaB}_6(001)$ 面の質量分析および1原子層毎分析の結果からは、次のような電界蒸発過程が示唆される。すなわち、 $\text{H}_2$ ガス中では、 $\text{H}_2$ ガス原子がB原子と選択的に反応するために、B原子は水素化物を形成して、蒸発電界が急激に低くなり、水素化物イオンとして直流電界によっ

て選択的に蒸発しやすくなる。そこで、(001)面内には、主としてLa原子が残り面の端から順番に電界蒸発する。一方、B原子とH<sub>2</sub>ガス原子との反応は、かなり無秩序であると考えられる。したがって、Bイオンやその水素化物イオンの電界蒸発が無秩序になるので、これらのイオンとLaイオンが混在して検出されるのであろう。以上より、H<sub>2</sub>ガスによるLaB<sub>6</sub>(001)面の電界イオン像の形成には、主としてLa原子が寄与しているものと思われる。

## 5-5 結 言

本章には、高輝度陰極材料としての実用的興味とともに、電界イオン顕微鏡学的にも興味のある六ホウ化ランタン(LaB<sub>6</sub>)を、FIM および結合型APFIMを用いて、観察ならびに分析した結果を記述した。FIMによる電界イオン像の観察の結果、不活性ガスを用いる場合と、H<sub>2</sub>ガスを用いる場合とでは、LaB<sub>6</sub>の電界イオン像に違いがあることが明らかになった。さらに、LaB<sub>6</sub>(001)面を原子プローブ法を用いて分析した結果、真空中およびH<sub>2</sub>ガス中でのLaB<sub>6</sub>(001)面の電界蒸発過程が明らかになった。これらの結果を用いて、LaB<sub>6</sub>の不活性ガスおよびH<sub>2</sub>ガスを用いたときの電界イオン像の結像機構を示唆した。

また、LaB<sub>6</sub>(001)面の原子プローブ法を用いた組成分析の結果からは、試料温度および雰囲気ガスによるLaB<sub>6</sub>の組成の変化を明らかにした。特に、H<sub>2</sub>ガス中での、H<sub>2</sub>ガス原子とLaガス原子またはB原子との反応の仕方を明らかにし、H<sub>2</sub>ガス中でのLa原子の水素化物の解離の可能性を指摘した。

## 第6章 原子プローブ法による電界蒸発過程に関する研究

### 6-1 緒 言

電界蒸発は、強電界の効果によって、固体表面からイオンを取り去る過程であり、それは、FIMでは基礎的にも実用的にも重要な現象である。特に、原子プローブ法による分析においては、その過程の詳細は、定量分析としての信頼性に影響を与える重大な問題である。なぜならば、APFIMでは、電界蒸発現象を利用してイオンを生成しているからである。これまでにも多くの電界蒸発に関する研究が行なわれてきたけれども、それらの測定の方法は、ほとんどが電界イオン像の観察に基づいていたので、定量的なデータを得ることができなかった。しかし、APFIMを用いることによって、電界蒸発現象に関して、定量的なデータが得られることが期待される。なぜならば、原子プローブ法による1原子層毎分析を行なうことにより、表面からの1原子毎の電界蒸発の様子が観察できるはずだからである。このようにして、電界蒸発現象に関して、定量的でしかも系統的なデータを得ることは、固体表面でのパルス電界蒸発の機構を解明して、原子プローブ法による分析の定量性を高めるために、重要なことである。

そこで、本研究では、FIMによる実験が容易で、以前の結果とも比較しやすいWを用いて、(011)面での電界蒸発の過程を原子プローブ法を用いて分析し、その結果を考察した。まず、原子プローブ法を用いて得られた、電界蒸発に関するデータの解析の方法を、6-2節に示している。次に、W(011)面から検出されたWイオンの価数分布についての結果は、6-3節に記述されている。そこでは、検出されたWイオンの中で高価数のイオンである $W^{4+}$ イオンの相対比の変化および1原子層内でのWイオンの価数分布について、記述されている。さらに、それらの結果を、ポストイオン化の理論を用いて考察している。

## 6-2 原子プローブ法による電界蒸発に関する分析結果の解析法

原子プローブ法を用いて、W(011)面を1原子層毎に分析すると、図6-1に示すような結果が得られる。この結果には、電界蒸発に関して次の2つの情報が含まれている。1つは、(011)面全体にわたる平均的な電界蒸発に関する情報である。例えば、図6-1には、各原子層を連ねた1本の実線が描かれているが、これは平均的な電界蒸発速度の変化を示している。2つ目は、1つ1つの原子層における微視的な電界蒸発に関する情報である。

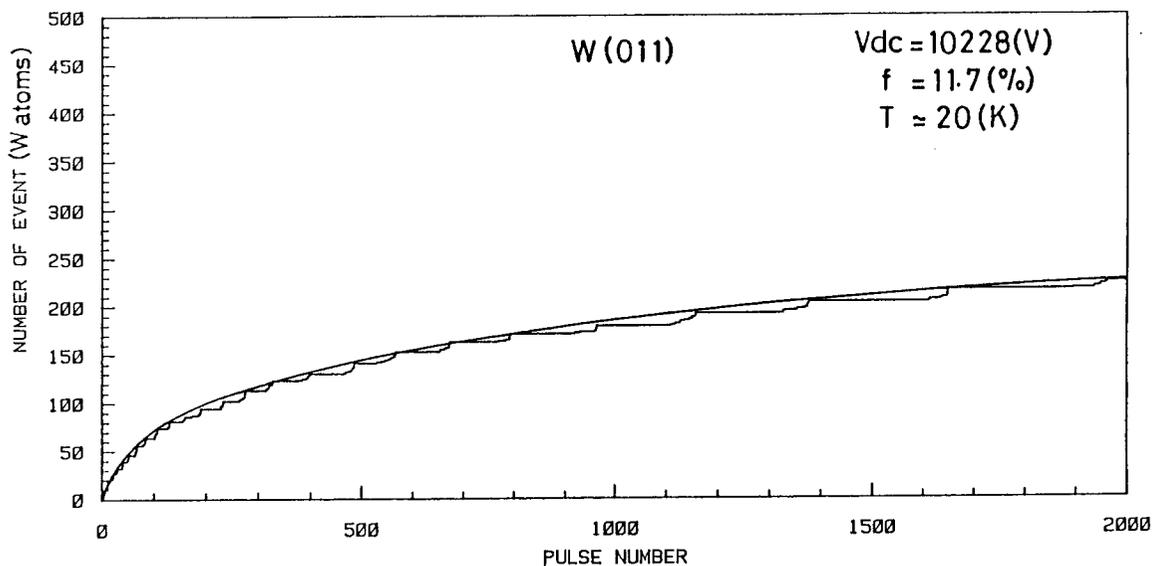


図6-1 電界蒸発速度の変化を示すW(011)面の1原子層毎分析の結果

本節では、1つ目の平均的な電界蒸発速度の変化に注目する。図6-1から明らかなように、電界蒸発速度は、印加パルス数の増加とともに、すなわち、時間の経過とともに急激に飽和している。これは、(011)面の曲率半径の増加によるその面での実効的な電界強度の減少によるものと思われる。図6-1のような分析結果の1つの解析法を以下に記述する。この方法は、Brandon<sup>86)</sup>によって与えられた方法である。

それによると、電界蒸発率  $k_e$  の変化は、印加電圧  $V$  の変化 ( $\delta V/V$ ) とチップの曲率半径  $R$  の変化 ( $\delta R/R$ ) とから、次式によって与えられる。

$$\ln(k_{e1}/k_{e2}) = (Q_0'/2kT) \{ (\partial V/V) - (\partial R/R)(1-b/a) \}. \quad (6-1)$$

ここで、 $Q_0'$  は、補正項を含めた活性化エネルギーであり、 $a$  と  $b$  は定数である。したがって、式(6-1)から  $Q_0'$  は、電界蒸発率の変化を、チップ半径を一定にして印加電圧の関数として測定するか、または、印加電圧を一定にしてチップ半径の関数として測定することによって、決定することができる。ここで図6-1の分析結果に戻ると、電界蒸発速度がほぼ飽和した時点で、印加電圧を増加させると、電界蒸発速度は変化するが、その時点のチップ半径は変化していないと考えられる。したがって、印加電圧を増加させた時点の前後の電界蒸発速度を測定することによって、活性化エネルギー  $Q_0'$  を決定することができる。

電界蒸発速度の測定は、図6-1のような分析結果の蒸発原子層を数えることによって行なえる。この方法は、従来のFIM像のリングを数える方法に比べてはるかに定量的である。こうして、印加電圧を少しずつ変えて分析した結果から、蒸発速度を求めたものが図6-2である。図で横軸は印加パルスの累積数の対数で、時間の対数に相当するものである。本測定では、1秒間にほぼ60個の割合でパルスを印加している。また、縦軸は、各電圧で検出された原子層の累積数の対数である。図6-2の(a)は約20Kの極低温での結果であり、(b)は室温での結果である。これらの図から、各電圧の最初と最後の電界蒸発速度を求めることにより、チップ半径を一定とした、印加電圧の変化に対する電界蒸発速度の変化が求められる。したがって、次式から  $Q_0'/2kT$  を決定することができる。

$$Q_0'/2kT = \ln(k_{e1}/k_{e2}) / (\partial V/V). \quad (6-2)$$

その結果、20Kに対しては、 $Q_0'/2kT = 6.24 \pm 1.57$ 、室温に対しては、 $Q_0'/2kT = 2.50 \pm 0.48$  が得られた。したがって、20Kでは、 $Q_0' = 1.07$  (eV) 室温では、 $Q_0' = 6.47$  (eV) という活性化エネルギーの値が得られる。

室温での  $Q_0' = 6.47$  (eV) という値は、Wに対して計算された<sup>87)</sup>約10(eV) という値に近いが、20Kでは非常に小さくなっている。これは、この温度で

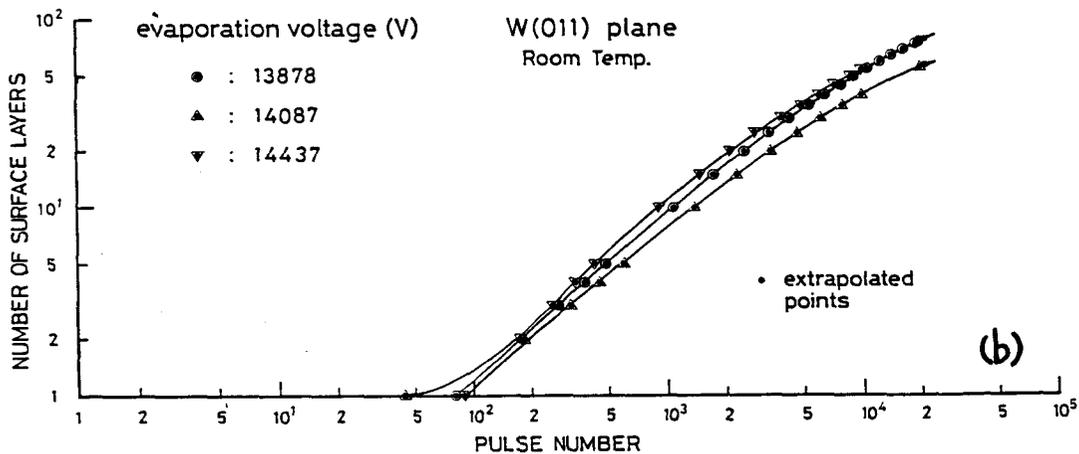
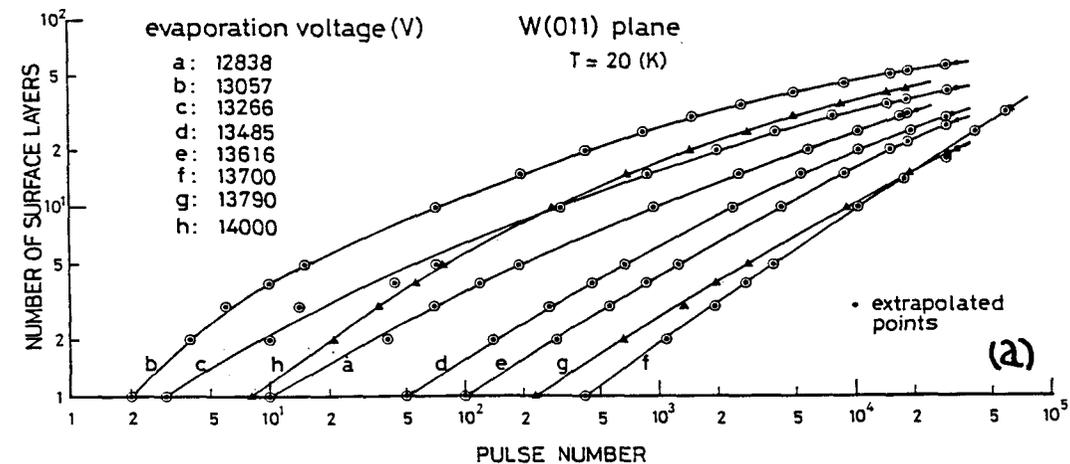


図6-2 印加電圧を変化させたときの電界蒸発表面原子層数-印加パルス数特性。(a)約20 K、(b)室温

の電界蒸発の機構として、原子自身のトンネリングが大きく寄与しているためであろう。本測定は、電界蒸発の定量分析の予備的なものであるもので、定量的な議論はまだ困難であるが、その可能性が十分に明らかになったものと思われる。

### 6-3 W(011)面から蒸発したWイオンの価数分布<sup>88, 89)</sup>

図6-1に示したような分析を、試料温度を約20 Kから室温まで変化させて行なった。試料温度は、試料冷却用のヘリウムガス冷凍機を止めることによって上昇させた。各温度での測定中の温度変化は10 K以内であった。また、どの温度においても、検出イオンは $W^{3+}$ および $W^{4+}$ イオンのみで、その他のイオンは全く検出されなかった。本節では、両イオンの中で価数の高い $W^{4+}$ イオンに注目して、これらの分析結果を詳細に検討した。その結果として得られた、全検出イオン数に対する $W^{4+}$ イオンの相対数の変化については、6-3-1節に、微視的な解析としての1原子層内でのWイオンの価数分布については6-3-2節に記述されている。それらの結果を、さらに、高価数イオンの形成機構として、最近注目されているポストイオン化の理論<sup>90)</sup>を用いて考察した結果については、6-3-3節に記述されている。

#### 6-3-1 $W^{4+}$ イオンの相対比の変化

図6-3(a)は、温度変化に対する、図6-2と同様な解析結果を示している。図から明らかなように、試料温度の上昇とともに、電界蒸発速度の変化が小さくなっている。これは、温度の上昇とともに、電界蒸発速度の電界強度依存性が小さくなるためで、理論的予測と一致している。なぜならば、電界蒸発の進行とともに、表面での実効的な電界強度は減少しているからである。このような状況での $W^{4+}$ イオンの数の検出イオンの総数に対する相対比の温度による変化が、図6-3(b)に示されている。ここで、測定は試料への印加電圧を一定にして、温度を上昇させて行なっている。しかし、室温まで上昇させるには、かなりの時間を要するので、室温のデータは別の日に測定したものである。図から明らかなように、温度の上昇とともに、 $W^{4+}$ イオンの相対比が減少している。このことは、これまでに得られている結果と一致している。しかし、本分析では、印加電圧を一定にして、温度を上昇させているので、チップ半径の増加のために、W(011)面の実効的な電界強度は減少していると考えられる。したがって、図6-3(b)は、電界強度の減少とともに、 $W^{4+}$ イオンの相対

比が減少していると観ることができる。

さらに、各温度での分析結果を、図6-4の(a)のように、前期、中期および後期の3期に分け、その各部分で $W^{4+}$ イオンの相対比がどのようになっているかを調べた。この分割の方法は、電界蒸発速度の大きい部分、中程度の部分および小さい部分の3つに分けていることに相当する。その結果が

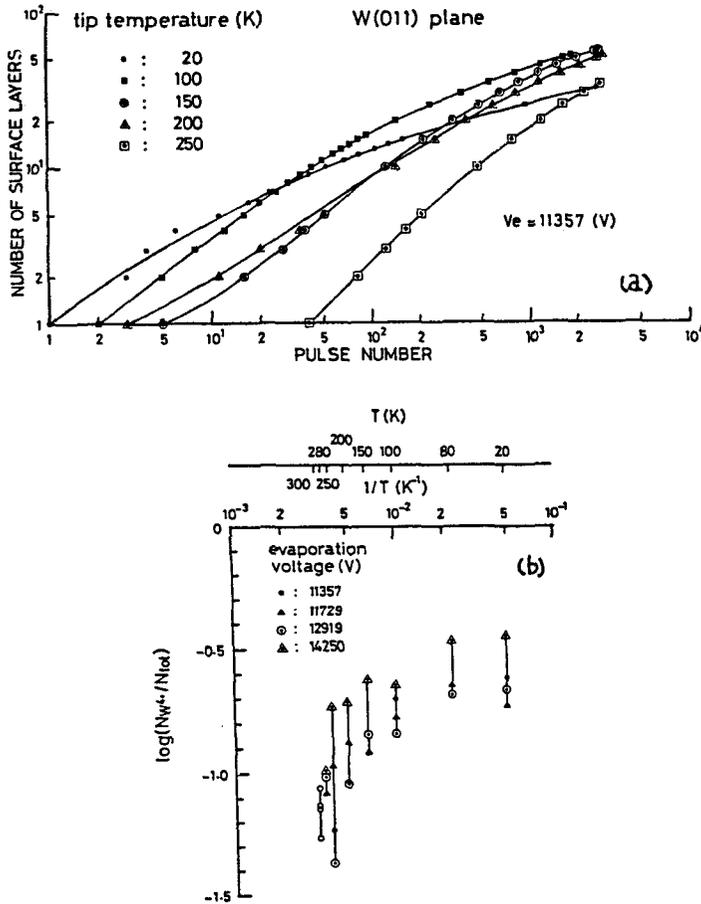


図6-3 (a) 試料温度を変化させたときの電界蒸発表面原子層数-印加パルス数特性、(b)  $W^{4+}$ イオンの相対比の温度変化

図6-4の(b)に示されている。図から明らかのように、低温では、電界蒸発が大きい部分ほど、 $W^{4+}$ イオンの相対比が大きくなっているが、200K以上では、各部による変化がなくなっている。これは、図6-3の(a)にも示したように、温度の上昇とともに、電界蒸発速度の変化が小さくなっているためであろう。

以上の結果から、 $W^{4+}$ イオンの相対比は、電界強度が強いほど大くなる傾向にあることが示されたが、電界蒸発速度にも非常に敏感であることが示された。すなわち、電界蒸発速度が大きくなると、 $W^{4+}$ イオンが形成されやすい、ということである。

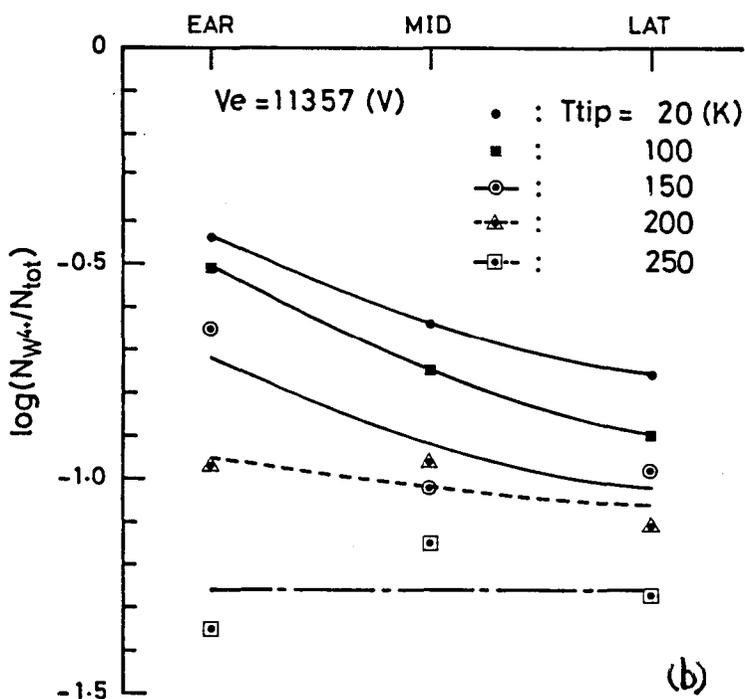
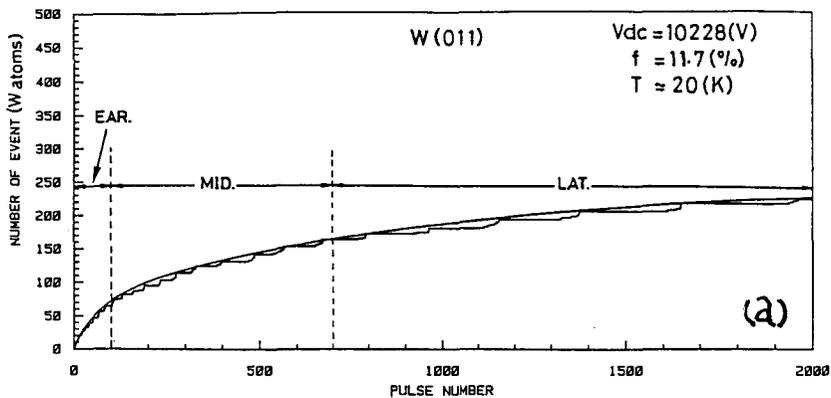


図6-4 (a) W(011)面の1原子層毎分析の結果における前期、中期および後期の定義、(b)  $W^{4+}$ イオンの相対比の各期での変化

### 6-3-2 1原子層内でのWイオンの価数分布

本節では、6-3-1節の分析結果の微視的な構造に注目して、各原子層での  $W^{4+}$  イオン形成過程を明らかにした。図6-5は、そのような分析の典型的

な1例である。図は、100 Kでの分析結果であるが、 $W^{4+}$ イオンがどの位置

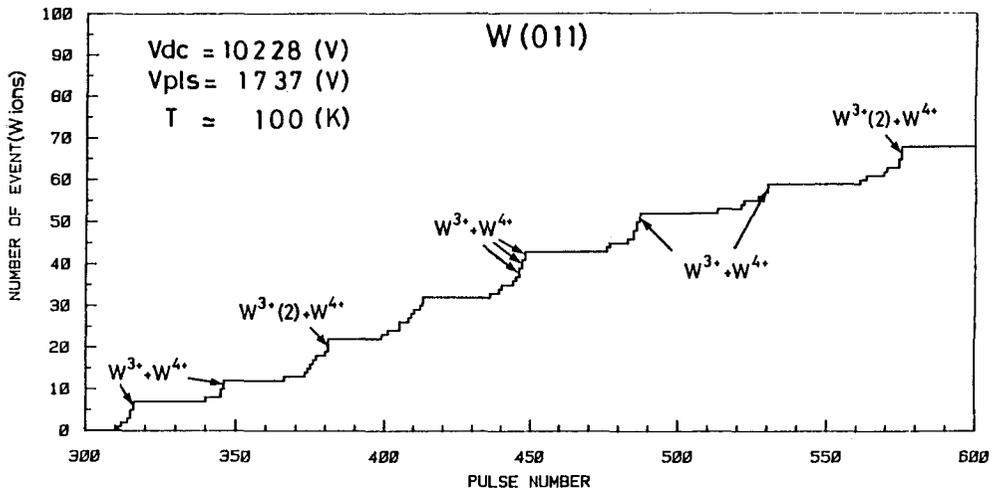


図6-5 試料温度が100Kのときに $W^{4+}$ イオンが各原子層のどの位置で検出されているかを示す図

で検出されているかを矢印で示している。ここで、 $W^{4+}$ に附随して検出される $W^{3+}$ イオンも、その個数をカッコ内に入れて示されている。矢印の付いていない検出イオンは、全て $W^{3+}$ イオンである。図から明らかなように、 $W^{4+}$ イオンは、1~2個の $W^{3+}$ イオンを伴なって、常に、1原子層の最後のイオンとして検出されている。この非常に興味ある現象を確認するために、250 Kまでの各温度での、1原子層内のWイオンの価数分布を求めた。その結果が、図6-6に示されている。図から明らかなように、各原子層に対応する部分の傾きが、温度の上昇とともに、なだらかになっている。また、低温では、各原子層の蒸発の初期の段階でも $W^{4+}$ イオンが検出されているが、温度に関係なく、各原子層の蒸発で最後に検出されるイオンは、数個の $W^{3+}$ イオンを伴った $W^{4+}$ イオンである。図では、全ての原子層で $W^{4+}$ イオンが検出されているが、もちろん、温度の上昇とともに、 $W^{4+}$ イオンが検出される原子層の総数が減少し、その結果、 $W^{4+}$ イオンの相対比は減少している。しかしながら、 $W^{4+}$ イオンの相対比が減少しても、温度が上昇しても、 $W^{4+}$ イオンが、常に1原子層の最後に検出されるという現象は、何らの影響も受けない。

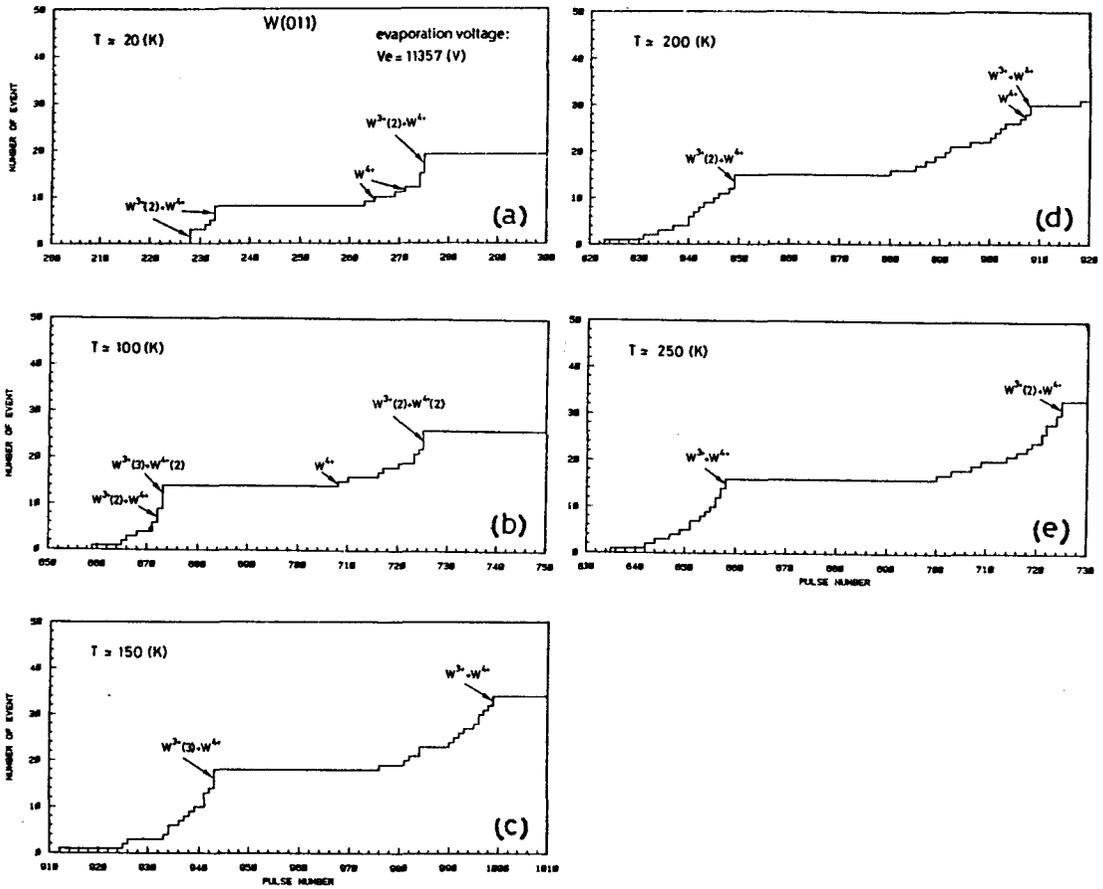


図6-6 1原子層内におけるWイオンの価数分布の温度変化

### 6-3-3 ポストイオン化

ポストイオン化 (post-ionization) は、固体表面から、低価数状態で電界蒸発したイオンが表面から離れ、臨界位置を通過するとき、イオンから固体内部へ電子がトンネルすることによって、高価数状態へさらに電離されるという過程である。最近、この過程の可能性が Ernst<sup>91)</sup> および Kingham 達<sup>90,92)</sup>

によって、理論的に確立された。ポストイオン化の理論は、この機構による高価数イオンの形成は、表面の電界強度に非常に敏感であることを明らかにし、例えば、電界蒸発イオンの価数分布が電界強度によって変化することを予測している。

図6-3の(b)の $W^{4+}$ イオンの相対比の温度変化、すなわち、電界強度変化は、ポストイオン化の予測と一致しているように見える。しかし、図6-6の1原子層内のWイオンの価数分布は、その層内の局所電界強度に依存すると考えられるので、1原子層内での局所電界強度について考察する。1原子層が蒸発する最終段階では、1個ないし2個の原子が表面から突き出ていることになるので、確かに、そこでは局所電界強度が増強されるであろう。したがって、この段階で、 $W^{4+}$ イオンが形成されているということは、正に、ポストイオン化によるものだと考えられる。しかしながら、最後の1個ないし2個の原子が、その面から電界蒸発したとたんに、その面は平らになり、局所電界強度が減少してしまうであろう。このような電界強度の変化は速やかに起こるであろうから、局所電界強度が高い状態で蒸発したイオンが、さらにイオン化される確率は非常に小さいと思われる。したがって、1原子層の最後で形成される $W^{4+}$ イオンは、ポストイオン化によるものではないであろう。

6-3-1節で、 $W^{4+}$ イオンの形成は、電界蒸発速度に非常に敏感であるという結果が得られたが、図6-6も、それを支持している結果と観ることができる。すなわち、各分析結果の傾斜部は、その最終段階で急に立ち上がっている。これは、そこで電界蒸発速度が急に大きくなっていることを示す。そして、その部分で $W^{4+}$ イオンが検出されているのである。この電界蒸発速度の変化に、電界強度以外に大きく寄与するものとして、表面原子の配位数の変化なども考えられるが、その機構は、明らかではない。しかしながら、本分析の結果から、ポストイオン化理論のより一層の吟味の必要性が示唆されるものと思われる。

#### 6-4 結 言

本章では、原子プローブ法を用いて、 $W(011)$ 面の電界蒸発の過程を詳し

く分析し、その結果を考察した。まず、電界蒸発速度に関する定量的なデータが、原子プローブ法を用いて得られることが示唆され、その結果を、Brandonの方法を用いて解析し、20 Kおよび室温でのタングステンの活性化エネルギーを決定した。次に、 $W^{4+}$ イオンの相対比の温度変化を測定した。その結果から、 $W^{4+}$ という高価数イオンの形成は、電界蒸発速度に非常に敏感であることが明らかになった。また、1原子層内のWイオンの価数分布の温度変化を求めた。そこでは、相対比および温度の変化には関係なく、 $W^{4+}$ イオンが常に1原子層の電界蒸発の最終段階で形成されることが明らかになった。さらに、これがポストイオン化理論によって説明されないことが明らかになり、その理論のより一層の吟味の必要性が示唆された。

## 第7章 結 論

本研究を行なうにあたり、まず、結合型 APFIM を開発し、その性能を評価した。引き続き、この装置を用いて、 $\text{LaB}_6(001)$  面および  $\text{W}(011)$  面の極微小領域の組成分析を行なうとともに、それぞれの面について電界蒸発の機構を明らかにした。本研究で得られた主な結論は、次に述べる 6 項目である。

1) 本研究を行なうために開発した、次の 3 項目の装置を具備した結合型 APFIM の使用上の特性を明らかにした。

- i) 質量分析計としてエネルギー補償型に直線型を結合している。
- ii) 試料交換のために、試料準備室を設けている。
- iii) ミニコンピュータを中心とした実験援助用情報処理システムを備えている。

2) 本結合型 APFIM を使用するために必要な基礎研究を行ない、主として次の 3 項目と最良の性能を示す質量分析方法について明らかにした。

- i) 静電偏向電極電圧、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$  および  $l$  からなる装置定数を決定した。
- ii) 蒸発イオンの検出率および質量分解能を評価した。
- iii) エネルギー補償型および直線型質量分析計の各種の性能を直接、比較した。その結果、エネルギー補償型のアインツェルレンズの有用性が明らかになった。

この基礎研究から、本結合型 APFIM では、収束レンズ使用エネルギー補償型という質量分析の方法が最良の性能を示すという結論を得た。

3) FIM によって  $\text{LaB}_6$  表面を観察し、得られた結果を考察した。それによると  $\text{LaB}_6$  の電界イオン像は、結像ガスとして、不活性ガスを用いる場合と  $\text{H}_2$  ガスを用いる場合とで、その特徴が異なることが明らかになった。各種ガス中で、結像機構に寄与する表面原子が異なることも示唆された。

4) 結合型 APFIM を用いて  $\text{LaB}_6(001)$  面の組成分析を行なって、その結果を考察した。それによると、 $\text{LaB}_6$  の組成は、試料温度および雰囲気ガスによって著しく変化することが明らかになった。特に、 $\text{H}_2$  ガス中において、 $\text{H}_2$

ガス原子はB原子と選択的に反応することやLa原子の水素化物の解離の可能性が明らかになった。

- 5) 結合型 APFIMを用いてLaB<sub>6</sub> (001)面の1原子層毎分析を行ない、その結果を考察した。それによると、真空中およびH<sub>2</sub>ガス中でのLaB<sub>6</sub>(001)面の電界蒸発過程が1原子オーダーの精度で明らかになった。その結果、不活性ガス中ではLaB<sub>6</sub>の電界イオン像の形成に主としてB原子が寄与し、H<sub>2</sub>ガス中では、主としてLa原子が寄与していることが示唆された。この結果は、FIMによる観察から得られた結論を支持するものである。
- 6) 原子プローブ法を用いて、W(011)面の電界蒸発過程から得られる組成分析の結果を考察した。まず、原子プローブ法による電界蒸発速度の測定の方法を示し、その結果から定量的なデータが得られる可能性を示した。次に、検出Wイオンの中で高価数のものであるW<sup>4+</sup>イオンの相対比の温度変化を測定し、それが蒸発速度に非常に敏感であることを示すと同時に、1原子層内でのWイオンの価数分布の温度変化を測定して、W<sup>4+</sup>イオンがどの温度でも、常に各原子層の最後に蒸発するイオンとして検出されることを明らかにした。これらの結果をさらに、ポストイオン化の理論を用いて考察した。

## 謝

## 辞

本研究を通じて懇切なる御指導を賜った大阪大学産業科学研究所 中村勝吾教授に心から深甚の謝意を表します。

本研究を進めるにあたり、懇切なる御助言と御指導を賜った大阪大学産業科学研究所 黒田 司助教授に深甚の謝意を表します。

また、本論文の作成にあたり、御懇篤なる御討論と御指導を頂いた大阪大学工学部 榎野宗次教授と大阪大学工学部電子ビーム研究施設 塙 輝雄教授に心から感謝致します。

さらに、本研究に関して御指導、御教示を賜った大阪大学工学部 中井順吉教授と小山次郎教授および大阪大学工学部電子ビーム研究施設 裏 克己教授に心から感謝致します。

また、本研究の過程で種々の御指導と御助言をいただいた大阪大学産業科学研究所 足立敏之助手、および岩崎 裕助手と八木秀一技官を初めとする同中村研究室の諸兄と大阪府立大学総合科学部 坂田東洋講師、大阪大学工学部 山本雅彦助手に心から感謝致します。

さらに、本研究の過程で実験援助用情報処理システムの開発に御協力を頂いた大阪府立大学総合科学部 小茂田治氏と大阪大学工学部寺田研究室 西川博昭氏に心から感謝致します。

最後に、本研究のための装置の開発に御協力をいただいた日本真空技術㈱と、LaBeの試料を御提供いただいた日立製作所中央研究所の皆様方に感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) E. W. Müller; Z. Phys. 131 (1951) 136
- 2) E. W. Müller and T. T. Tsong; Field Ion Microscopy, Principles and Applications (American Elsevier Publishing Co., New York, 1969)
- 3) E. W. Müller and J. A. Panitz; in Abstracts 14th Field Emission Symposium, NBS, Washington D.C. (1967)
- 4) E. W. Müller, J. A. Panitz and S. B. McLane; Rev. Sci. Instrum. 39 (1968) 83
- 5) E. W. Müller and T. Sakurai; J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 878
- 6) T. Utsumi and O. Nishikawa; J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 477
- 7) E. W. Müller and T. T. Tsong; Progress in Surface Science, Vol. 4 part 1, Ed. S. G. Davison (Pergamon, New York, 1973) p.1
- 8) J. A. Panitz; Rev. Sci. Instrum. 44 (1973) 1034
- 9) E. W. Müller; The Atom—Probe Field Ion Microscope in Methods of Surface Analysis, ed. A. W. Czanderna (Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam Oxford New York, 1975) p.329
- 10) E. W. Müller; Phys. Rev. 102 (1956) 618
- 11) R. Gomer; J. Chem. Phys. 31 (1959) 341
- 12) R. Gomer; Field Emission and Field Ionization, Harvard UP, Cambridge, Mass. (1961)
- 13) R. Gomer and L. W. Swanson; J. Chem. Phys. 38 (1963) 1613
- 14) D. G. Brandon; Surf. Sci. 3 (1965) 1
- 15) E. W. Müller and S. V. Krishnaswamy; Phys. Status Solidi (a) 3 (1970) 27
- 16) E. W. Müller; Quart. Rev. 23 (1969) 177
- 17) E. W. Müller, S. B. McLane and J. A. Panitz; Surf. Sci. 17 (1969) 430
- 18) E. W. Müller, S. V. Krishnaswamy and S. B. McLane; Surf. Sci. 23 (1970) 112
- 19) E. W. Müller; Naturwissenschaften 57 (1970) 222
- 20) S. S. Brenner and J. T. McKinney; Appl. Phys. Lett. 13 (1968) 29
- 21) O. Nishikawa and E. W. Müller; J. Appl. Phys. 35 (1964) 2806
- 22) T. T. Tsong and E. W. Müller; Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 911  
J. Chem. Phys. 55 (1971) 2884

- 23) E. W. Müller; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75 (1971) 979
- 24) T. Sakurai; Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State Univ. (1974)
- 25) S. S. Brenner and S.R. Goodman; Scripta Met. 5 (1971) 865
- 26) P. J. Turner, B. J. Regan and M. J. Southon; Vacuum 22 (1972) 443
- 27) S. R. Goodman, S. S. Brenner and J.R. Low, Jr.; Met. Trans. 4 (1973) 2371
- 28) P. J. Turner and J.M. Papazian, Metal Sci. J7 (1973) 81
- 29) P. J. Turner, B. J. Regan and M. J. Southon; Surf. Sci. 35 (1973) 81
- 30) A. Youle, P. J. Turner and B. Ralph; J. Microscopy 101 (1974) 1
- 31) G. L. Dunlop and P.J. Turner; Metal Sci. 9 (1975) 370
- 32) P. A. Beaven, M. K. Miller and G.D.W. Smith; Inst. Phys. Conf. Ser. No. 36 (1977) 199
- 33) S. S. Brenner; Surf. Sci. 70 (1978) 427
- 34) R. Wagner and S.S. Brenner; Acta Met. 26 (1978) 197
- 35) H-O. Andrén, A. Henjered and H. Nordén; J. Mater. Sci. 15 (1980) 2365
- 36) T. T. Tsong, S.V. Krishnaswamy, S.B. McLane and E.W. Müller; Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 1
- 37) M. Yamamoto and D.N. Seidman, in; Proc. 27th Intern. Field Emission Symp., Eds. Y. Yashiro and N. Igata, Univ. of Tokyo, Tokyo (1980) p.290 and p.307
- 38) M. Yamamoto and D.N. Seidman; Surf. Sci. 118 (1982) 535
- 39) A. J. Watts and B. Ralph; Acta Met. 25 (1977) 1013
- 40) M. K. Miller, R.J. Lewis, P. Beaven, M.N. Chandrasehariah and G.D.W. Smith, in; Proc. Inst. Metallurgists Conf. on Grain Boundaries (Chamelon, London 1976) C 19
- 41) A. R. Waugh and M. J. Southon; Surf. Sci. 68 (1970) 79
- 42) A. R. Waugh and M. J. Southon; Surf. Sci. 89 (1979) 718
- 43) Y. S. Ng and T. T. Tsong; Surf. Sci. 78 (1978) 419
- 44) Y. S. Ng, T. T. Tsong and S.B. McLane; Surf. Sci. 84 (1979) 31
- 45) T. T. Tsong, Y.S. Ng and S.B. McLane; J. Chem. Phys. 73 (1980) 1464
- 46) T. Sakurai, E.W. Müller, R. J. Culbertson and A. J. Müller; Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 578

- 47) T. Sakurai, T. T. Tsong and R. J. Culbertson; *J. Vacuum Sci. Technol.* 15 (1978)
- 48) S. Nakamura and T. Kuroda; *Surf. Sci.* 70 (1978) 452
- 49) Y. Ohno, T. Kuroda and S. Nakamura; *Surf. Sci.* 77 (1978) L187
- 50) S. Nakamura, Y. S. Ng, T. T. Tsong and S. B. McLane; *Surf. Sci.* 87 (1979) 656
- 51) M. Yamamoto, D. N. Seidman and S. Nakamura; *Surf. Sci.* 118 (1982) 555
- 52) W. P. Poschenrieder; *Intern. J. Mass. Spectrum Ion Phys.* 9 (1972) 357
- 53) E. W. Müller and S. V. Krishnaswamy; *Rev. Sci. Instrum.* 45 (1974) 1053
- 54) G. L. Kellogg and T. T. Tsong; *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 1184
- 55) T. T. Tsong, T. J. Kinkus and S. B. McLane, *Proc. 29th Intern. Field Emission Symp.*, edited by H-O. Andréén and H. Nordén (Almqvist & Wiksell International, Stockholm, 1982) p.309
- 56) 中村勝吾、石田禎宣、黒田司、足立敏之; 第13回真空に関する連合講演会予稿(大阪、10月、1972) p.31
- 57) K. Kinoshita, S. Nakamura and T. Kuroda; *Jpn. J. Appl. Phys.* 13 (1974) 1775
- 58) S. Nakamura and T. Kuroda; *Jpn. J. Appl. Phys.* 16 (1977) 657
- 59) S. Nakamura and T. Kuroda; *Jpn. J. Appl. Phys.* 16 (1977) 1499
- 60) Y. Ohno, T. Kuroda and S. Nakamura; *Surf. Sci.* 75 (1978) 689
- 61) W. Neiling and F. Stay; *Nanosecond Pulse Techniques* (Gordon and Breach, N.Y., 1968) p.219
- 62) A. S. Berger; *Rev. Sci. Instrum.* 44 (1973) 592
- 63) J. A. Panitz; *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 206
- 64) M. G. Inghram and R. Gomer; *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1279
- 65) T. C. Clements and E. W. Müller; *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 2684
- 66) R. J. Culbertson and T. Sakurai; *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 5
- 67) the 24th International Field Emission Symposium, Oxford, 1977
- 68) T. T. Tsong, Yee S. Ng and S. V. Krishnaswamy; *Appl. Phys. Lett.* 32 (1978) 778
- 69) A. J. Watts and B. Ralph; *Surf. Sci.* 70 (1978) 459
- 70) M. K. Miller and G. D. W. Smith; *J. Vac. Sci. Technol.* 19 (1981) 57

- 71) A. R. Waugh, E. D. Boyes and M. J. Southon; *Surf. Sci.* 61 (1976) 109
- 72) 村上健司、足立敏之、中村勝吾; *真空* 25 (1982) 271
- 73) K. Murakami, T. Adachi, O. Komoda, T. Kuroda and S. Nakamura; in *Proc. 29th Intern. Field Emission Symp.*, Eds H-O. Andrén and H. Nordén (Almqvist & Wiksell International, Stockholm, 1982) p.257
- 74) 西川博昭; 修士論文、大阪大学 (1981)
- 75) K. Murakami, T. Adachi, T. Kuroda and S. Nakamura: to be published in *Rev. Sci. Instrum.*
- 76) L. W. Swanson and D. McNeely; *Surf. Sci.* 83 (1979) 11
- 77) T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda and Y. Ishizawa; *J. Phys. C* 9 (1976) 1253
- 78) M. Futamoto, T. Aita and U. Kawabe; *Japan. J. Appl. Phys.* 14 (1975) 1263
- 79) M. Futamoto and U. Kawabe; *Surf. Sci.* 93 (1980) L117
- 80) T. Aita, U. Kawabe and Y. Honda; *Japan. J. Appl. Phys.* 13 (1974) 391; U. Kawabe, T. Aita and M. Futamoto, *Am. Ceram. Bull.* 53 (1974) 322
- 81) Q. Chen, T. Adachi and S. Nakamura; in *Proc. 27th Intern. Field Emission Symp.*, University of Tokyo, Tokyo, 1980, p.377
- 82) M. Aono, T. Tanaka, C. Oshima and S. Kawai; *Phys. Rev. B* 16 (1977) 3489
- 83) K. Murakami, T. Adachi, T. Kuroda, S. Nakamura and O. Komoda; *Surf. Sci.* 124 (1983) L25
- 84) 村上健司、足立敏之、黒田司、中村勝吾、小茂田治、*真空* 26 (1983) 461
- 85) P. J. Birdseye D. A. Smith; *Surf. Sci.* 23 (1970) 198
- 86) D. G. Brandon; *Brit. J. Appl. Phys.* 16 (1965) 683
- 87) D. G. Brandon; *Surf. Sci.* 3 (1964) 1
- 88) K. Murakami, T. Adachi, T. Kuroda and S. Nakamura; in *Proc.*, 30th Intern. Field Emission Symp., University of Pennsylvania, Philadelphia, 1983, p.48
- 89) K. Murakami, T. Adachi, T. Kuroda and S. Nakamura; submitting to *Surf. Sci.*
- 90) D. R. Kingham; *Surf. Sci.* 116 (1982) 273
- 91) H. Ernst; *Surf. Sci.* 87 (1979) 469
- 92) R. Haydock and D. R. Kingham; *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 1520