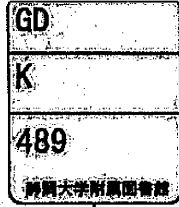


電子科学研究科:



0007507239 R

博士学位論文

グラファイトナノニードルフィールドエミッタの開発と  
電子線励起光源への応用に関する研究



塩澤 一史

# 目 次

<b>第 1 章</b>	<b>序 論</b>	1	頁
1. 1	背景と目的	1	頁
1. 2	本論分の構成	3	頁
	参考文献	7	頁
<b>第 2 章</b>	<b>グラファイトナノニードルフィールドエミッタの開発</b>	8	頁
2. 1	はじめに	8	頁
2. 2	実験系	9	頁
2. 3	Ar ガススパッタによるグラファイトナノニードルの作製	11	頁
2. 4	H <sub>2</sub> ガススパッタによるグラファイトナノニードルの作製	14	頁
2. 4. 1	H <sub>2</sub> ガススパッタによるグラファイトナノニードルの作製及び観察	14	頁
2. 4. 2	H <sub>2</sub> ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルの成長過程	22	頁
2. 4. 3	H <sub>2</sub> ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルの電界電子放出特性の測定	27	頁
2. 5	まとめ	30	頁
	参考文献	31	頁
<b>第 3 章</b>	<b>Si 電子線透過膜の開発</b>	32	頁
3. 1	はじめに	32	頁
3. 2	電子線透過膜厚の設計及び電子線の利用効率の計算	32	頁
3. 3	Si 電子線透過膜の作製	43	頁
3. 4	電子線透過率及び透過電子のエネルギー分布の測定	47	頁
3. 5	まとめ	53	頁
	参考文献	54	頁
<b>第 4 章</b>	<b>電子線励起光源の開発</b>	55	頁
4. 1	はじめに	55	頁
4. 2	電子線励起ガス発光の理論	55	頁
4. 2. 1	Ne 原子及び N <sub>2</sub> 分子発光の原理	55	頁

4. 2. 2	エキシマ発光の原理と発光効率	57	頁
4. 2. 3	ガス中における電子散乱	59	頁
4. 3	電子線励起ガス発光の実験系	62	頁
4. 4	窒素及び希ガスの電子線励起発光	64	頁
4. 5	真空紫外光の測定	77	頁
4. 6	考察	79	頁
4. 7	まとめ	81	頁
	参考文献	82	頁
<b>第5章</b>	<b>結論</b>	<b>83</b>	<b>頁</b>
	本論文に関する成果発表	85	頁
	謝辞	87	頁

## 第一章 序論

### 1-1 背景と目的

半導体微細加工技術において、紫外線光源はリソグラフィ用光源やウェハのドライ洗浄、表面改質などに用いられ重要な役割を果たしている。従来は低圧水銀ランプ（波長 436, 365 nm）等が用いられてきたが水銀の処理は問題であった。さらに、半導体プロセスの微細化の進展に伴ってリソグラフィ用光源の短波長化が進んだことにより、KrF\*レーザー（波長 248 nm）、ArF\*レーザー（波長 193 nm）の放電励起希ガスハライドエキシマレーザーが用いられるようになった<sup>1,2)</sup>。エキシマ光源は高効率な短波長光が得られる特長がある。さらに短波長な希ガスエキシマレーザーはXe<sub>2</sub>\*レーザー(172 nm)<sup>3)</sup>、Kr<sub>2</sub>\*レーザー(147 nm)<sup>4)</sup>、Ar<sub>2</sub>\*レーザー(126 nm)<sup>5)</sup>が報告されている。短波長のエキシマ発光ほど高い励起密度を必要とするため高ガス圧での動作が必要になる。よって、希ガスの励起は放電方式では難しく、希ガスエキシマレーザーはいずれも電子線励起によるものである。電子線励起は放電励起と比較して高効率であるが、短パルス高電圧大電流（パルス幅：数十 ns～μs、加速電圧：200 kV～2 MV、電流：1～100 kA）の電子ビーム発生装置が必要であるため、装置が大型、高繰り返し動作が困難といった点から工業的な応用には不向きであった<sup>6-11)</sup>。このことから、次世代のリソグラフィ用光源としてはF<sub>2</sub>レーザー（波長 157 nm）が開発されている。また、Si デバイス時代の最後のリソグラフィと言われる EUV（Extreme Ultra-Violet：極端紫外）リソグラフィ（波長 13～14 nm）の研究も活発に行われている<sup>12-14)</sup>。従来のリソグラフィでは既存の光源を利用してリソグラフィ技術を開発してきたが、EUV リソグラフィでは具体的な光源が無いまま開発が始まった。EUV 光を透過する材料は無いため、光学系やマスクは全て反射型が用いられる。波長 13～14 nm 帯が選ばれたのは 13.5 nm 近傍に垂直入射で 67% の反射率を持つ Mo-Si 多層膜が開発されていたためである。EUV 光源の有力な候補としては、ノズルから噴出させた Xe ガスをターゲットにしそこに高輝度 YAG レーザー光を照射する LLP (Laser Produced Plasma) 方式、Xe ガスの放電による DPP (Discharge Produced Plasma) 方式が研究されている。しかし、LPP 方式は 13 nm で高効率を得られず、装置は大型、高コストであり、DPP 方式は小型で低コストであるがイオン衝突により電極がスパッタされ飛散微粒子が光学系を汚染する問題等、実用化にはまだ解決されていない課題が多く、高出力高効率の新しいコンセプトの光源の開発が期待されている。

従来から用いられてきた水銀ランプ等の放電ランプは放電空間内に電極が存在するため、電界により加速されたイオンの衝突により電極が劣化するため寿命が短いという欠点がある。実用上は光源に光学系を組んで用いるため、電極が劣化すると図 1-1 に示すように発光点が光学系の焦点から外れてしまい放射照度が低下する。また、図 1-2<sup>15)</sup>に示すようにイオン衝突により電極材料がスパッタされ、飛散した微粒子が真空管の内面に付着することにより真空管の透過率が低下し放射照度が減衰するという問題があった。これらの問題を解決するために、放電空間内に金属電極が無い無電極放電エキシマランプが開発された。代

表的な例として、マイクロ波放電ランプ<sup>16)</sup>、誘電体バリア放電ランプ<sup>17)</sup>がある。マイクロ波放電エキシマランプは発振したマイクロ波を直径 30 mm 程度の球形放電管の外側に配置した共振器によって共振して強力な電磁界モードを作ることにより管内のガスを放電して発光させる。これは KrF\* (波長 248 nm) で入力 678 W に対して出力 53 W (効率 8.3%)<sup>18)</sup>、ArF\* (波長 193 nm) で入力 655 W に対して出力 29 W (効率 4.4%)<sup>19)</sup>が得られており高い放射輝度を有しているのが特長である。誘電体バリア放電ランプは一つの誘電体管 (外管) の内側に管径がより小さいもう一つの誘電体管 (内管) を同軸に挿入し両端を閉じて放電空間を形成し、内管の内面と外管の外面に電極を設け電極間に電圧を印加することにより 2 枚の誘電体を通して放電空間に電圧を印加しガスを放電して発光させる。これは XeCl\* (波長 308 nm)、XeCl\* (波長 222 nm)、Xe<sub>2</sub>\* (172 nm)、Kr<sub>2</sub>\* (147 nm)、Ar<sub>2</sub>\* (126 nm) エキシマランプが商品化されており、入力 20 W に対して出力 2 W (効率 10%) が得られており高効率である<sup>17)</sup>。しかし、電極は放電空間外に配置されているものの、外部に光を取り出す際に光をさえぎらないために外側電極は細線の網形状であるため、真空紫外光により発生するオゾンなどにより損傷しやすく、商品化されているエキシマランプの寿命は 500~700 h と短い<sup>15)</sup>。よって、我々は従来光源に変わる新しい高効率長寿命な紫外光源の開発を目的とした。また、励起方式は以下の理由から電子線励起方式に着目した。

電子線励起方式は図 1-3 に示すように電子線を発生する真空部とガスを封入するガス管を薄い金属膜で隔離し、加速した電子線を金属膜を通してガス管内に注入してガスを励起する。電子線励起方式は高ガス圧動作が可能でありガス管内に電極が無い場合、高効率、長寿命が達成可能である。さらに、放電励起と比較して発光媒質が電源への負荷として働かないため放電の不安定性のような電源へのフィードバックによる悪影響が生じない、インピーダンス整合などを考慮することなく動作パラメータを設定できるため最適条件が得やすいといった利点がある。しかし、この方式は前述したように短パルス高電圧大電流の大型電子ビーム発生装置が必要であるため汎用性が無かった。よって、低エネルギー電子線 (30 keV 以下) をガスの励起発光に用いることができれば小型で高効率長寿命な紫外光源を実現可能である。低エネルギー電子線を用いるには電子線透過膜を非常に薄膜化させる必要がある。これまでに電子源に熱電子源を用い電子線透過膜に 300 nm 厚の SiN<sub>x</sub> 薄膜を用いた低エネルギー電子線励起エキシマランプの報告例がある<sup>20, 21)</sup>。しかし、熱陰極の放熱の問題や加熱用電源の必要性から完全な小型化が困難であった。そこで、熱電子源を微小冷陰極に置き換えることにより、低消費電力化、小型化を実現しようと考えた。

最近、カーボンナノチューブ (CNT) 等のカーボン微細構造を利用した微小冷陰極が、非常に高いアスペクト比を持つ構造であるため強い電界が印加できること、化学的に安定で不活性であること等から注目を集めている<sup>22-24)</sup>。しかし、CNT には基板との密着力の問題がある。CNT は電界電子放出のために高電圧 (1 kV 程度) を印加した場合、電界に引っ張られ基板から剥がれてしまう。これは放出電流の飽和を引き起こし、さらに剥離が進行すれば微小冷陰極は破壊されてしまう。そこで、我々は基板からの剥離がなく、より低コスト

で作製可能な微小陰極の開発を目指した。CNTの一般的な作製方法はCVD装置等で基板の上に堆積させる方法であるが、我々はより汎用性の高いスパッタ装置を用い、カーボン基板をスパッタリングすることにより基板表面に微小構造を有するグラファイトナノニードルフィールドエミッタを開発した。入力電力は誘電体バリア放電ランプの20 Wを目標とし、加速電圧を25 kVとするとフィールドエミッタからの放射電流は0.8 mA以上必要である。また、光源の安定性を考慮しフィールドエミッタからの放射電流の安定性を重要視した。

従来の大型電子線励起エキシマレーザーでは、真空チャンバーとガスセルを分離し電子線のみを透過させる電子線透過膜は厚さ100  $\mu\text{m}$ 程度のTiフィルムなどが用いられてきた。しかし、低エネルギー電子線励起光源を開発する上で、電子線透過膜を数 $\mu\text{m}$ 程度まで薄膜化させる必要がある。熱電子源を用いた低エネルギー電子線励起光源の報告で300 nm厚の $\text{SiN}_x$ 薄膜を用いた例がある<sup>20,21)</sup>。しかし、 $\text{SiN}_x$ 膜は絶縁体であるため、電子線を照射した際に膜表面がチャージアップして実効加速電圧が低下するために電子線透過率が低下する可能性がある。一方、Siは構造的にも温度特性的にも強固な材料であり導電性もある。さらに、Siの微細加工技術は成熟しているため、比較的簡単に電子線透過膜を作製することが可能である。その上、Siの密度は $\text{Si}_3\text{N}_4$ よりも低い。膜中における加速電子の飛程はその膜材料の密度と反比例の関係にあるため<sup>25)</sup>、電子線の透過率は $\text{Si}_3\text{N}_4$ よりもSiの方が高くなる。電子線の利用効率を高めるために電子線の透過率は高い方がよい。以上の理由から単結晶Siを電子線透過膜として用いることとした。

本研究では、小型で高効率長寿命な紫外線光源の開発を目的として、グラファイトナノニードルフィールドエミッタとSi電子線透過膜を開発し、これらの素子を用いて30 keV以下の低エネルギー電子線でガスを励起発光する電子線励起光源の研究を行った。図1-4に示すように、この光源はフィールドエミッタ、電子線透過膜、ガスセルにより構成されている。真空層にフィールドエミッタを配置し、ガスセル内に大気圧程度のガスを注入する。目標性能は商品化されている誘電体バリア放電エキシマランプの性能(入力20 W、効率10%)を当面の目的とした。

## 1-2 本論文の構成

本研究は、前述の研究目的に基づいて行った、グラファイトナノニードルフィールドエミッタの開発とSi電子線透過膜の開発、これらの素子を用いて作製した電子線励起光源の研究結果をまとめたものであり、序論及び結論を含めて全五章により構成されている。以下本論文の内容を簡単に説明する。

第二章ではフィールドエミッタの開発について述べる。汎用性があり操作が簡便なスパッタ装置を用いてArガス又は水素ガスでカーボン基板をスパッタリングすることにより基板表面に微小な針構造を有するグラファイトナノニードルフィールドエミッタを作製し放射電流特性を測定した。また、水素ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルの構造解析を行い、成長メカニズムを議論した。

第三章では電子線透過膜の開発について述べる。まず、固体中における電子飛程の計算により 30 keV 以下の低エネルギー電子を透過可能な電子線透過膜の膜厚を算定した。次に電子ビームの利用効率を知るために、電子の軌跡をシュミレーションにより解析し電子の透過率及び透過電子のエネルギー分布を計算して求めた。次に実際に SOI 基板をドライエッチング及びウェットエッチングすることにより Si 電子線透過膜を作製した。作製した電子線透過膜について、電子線の透過率及び透過電子のエネルギー分析を行い、モンテカルロシュミレーションより得られた計算値と比較した。

第四章では電子線励起光源の開発について述べる。ガス発光の原理を述べ、ガス原子の電子の阻止能の計算及びモンテカルロシュミレーションによりガス中における電子散乱について検討した。第一章、第二章で作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタ、Si 電子線透過膜を用いて作製した電子線励起ガス発光装置により  $N_2$  ガス及び希ガス (Ne, Ar, Kr, Xe) の電子線励起発光の観察を行った。発光強度のガス圧依存性を測定し、モンテカルロシュミレーションによりガス中における電子散乱の軌跡を計算することにより測定結果を議論した。

第五章は本研究によって得られた結論である。

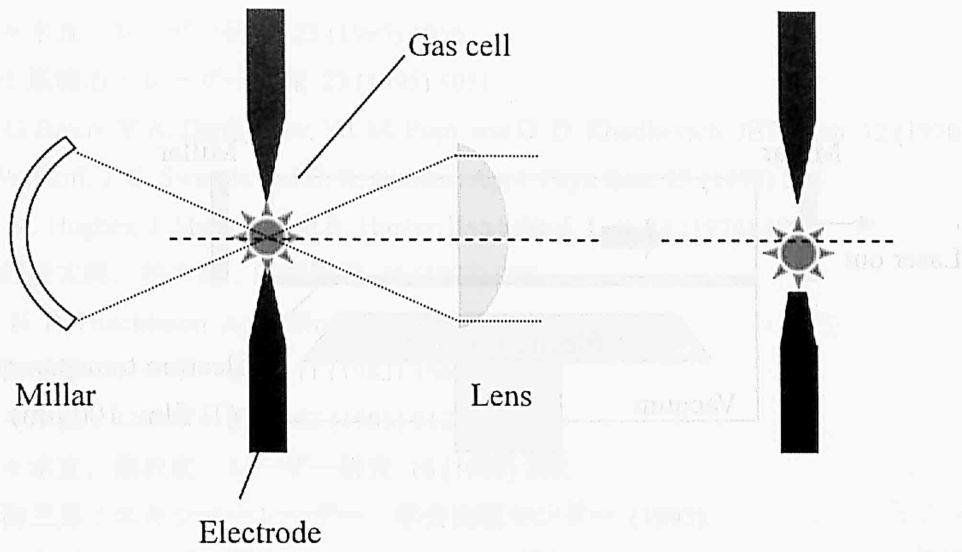


図1-1 放電ランプの電極劣化による光学系の焦点と発光点のずれ

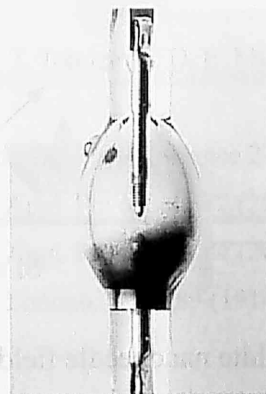


図1-2 電極劣化により生じた飛散粒子によるガス管の汚染



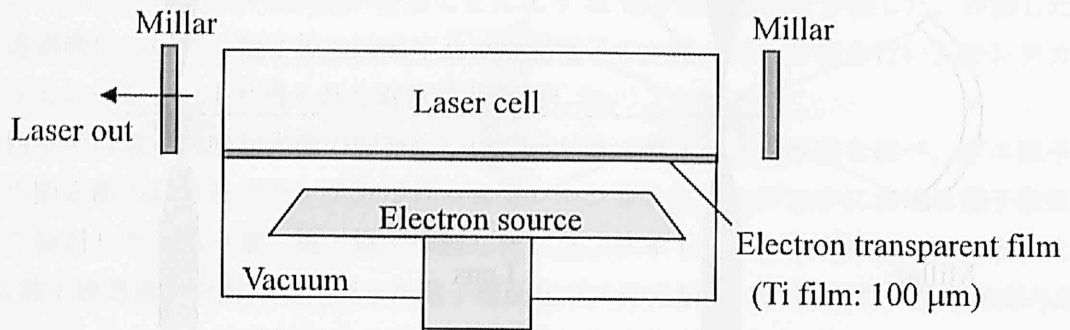


図1-3 電子線励起方式レーザーの概略図

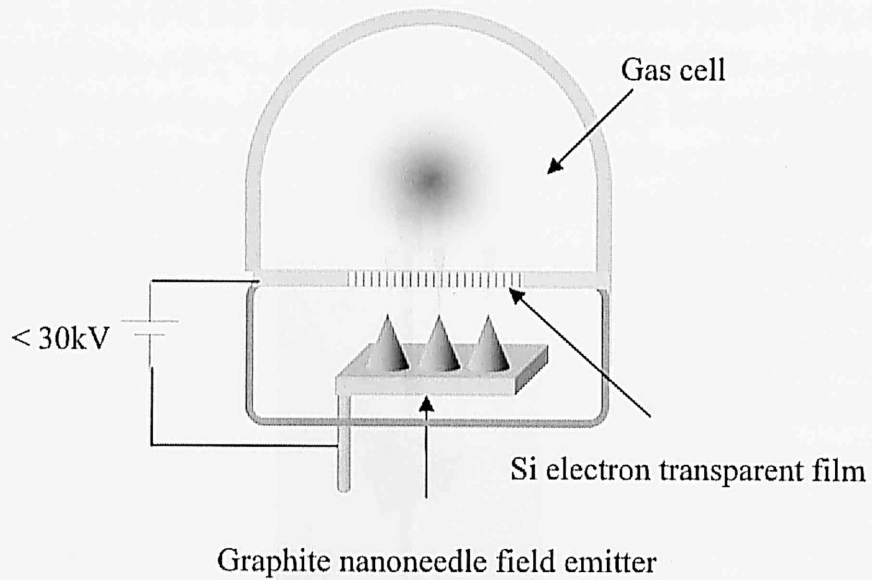


図1-4 低エネルギー電子線励起光源

## 第一章の参考文献

- 1) 佐々木直：レーザー研究 23 (1995) 1056.
- 2) 五十嵐龍志：レーザー研究 23 (1995) 1051.
- 3) N. G. Basov, V. A. Danilychev, Yu. M. Popv and D. D. Khodkevich: JETP Lett. 12 (1970) 329.
- 4) P. W. Hoff, J. C. Swingle and C. K. Rhodes: Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 245.
- 5) W. M. Hughes, J. Shannon and R. Hunter: Appl. Phys. Lett. 24 (1974) 488.
- 6) 渡部俊太郎、柏木寛：応用物理 46 (1977) 978.
- 7) M. H. R. Hutchinson: Appl. Phys. 21 (1980) 95.
- 8) 前田三男：レーザー研究 11 (1983) 356.
- 9) 佐々木直：レーザー研究 13 (1985) 912.
- 10) 佐々木直、黒沢宏：レーザー研究 16 (1988) 200.
- 11) 前田三男：エキシマーレーザー 学会出版センター (1993).
- 12) 堀田和明：レーザー研究 29 (2001) 638.
- 13) 岡崎信次：レーザー研究 32 (2004) 744.
- 14) 遠藤彰：レーザー研究 32 (2004) 757.
- 15) ウシオ電機製品カタログ
- 16) 熊谷寛、小原實：レーザー研究 18 (1990) 456.
- 17) 五十嵐龍志：レーザー研究 23 (1995) 1051.
- 18) H. Kumagai and M. Obara: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2619.
- 19) H. Kumagai and M. Obara: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1583.
- 20) J. Wieser, D. E. Muenick, A. Ulrich, H. A. Huggins, A. Lidle and W. L. Brown: Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 1360.
- 21) A. Ulrich, C. Niessl, J. Wieser, T. Tomizawa, D. E. Murnic and M. Salvermoser: J. Appl. Phys. 86 (1999) 3525.
- 22) W. A. De Heer, A. Chatelain and D. Ugarte: Science 270 (1995) 1179.
- 23) T. Matsumoto and H. Mimura: Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1637.
- 24) T. Matsumoto and H. Mimura: Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1804.
- 25) R. Whiddington: Proc. R. Soc. London, Ser. A89 (1914) 554.

## 第二章

## グラファイトナノニードルフィールドエミッタの開発

## 2-1 はじめに

固体表面に強い電界を印加すると、固体内の電子が表面のポテンシャル障壁を透過する量子力学的トンネル効果により真空中に放出される。この現象を電界放出 (field emission) と呼ぶ。放射電流密度  $J$  [ $A/cm^2$ ] は Fowler-Nordheim の式<sup>1)</sup>、

$$J = A \frac{F^2}{\Phi} \exp \left[ -B \frac{\Phi^{1.5}}{F} \right]$$

により得られる。ここで、 $F$  [ $V/m$ ] は電界強度、 $\Phi$  [ $eV$ ] は仕事関数、 $A$ 、 $B$  は定数である。電界放出を得るためには  $1 V/nm$  オーダーの強い電界を表面に印加する必要がある。このような強電界を実現するために、通常は先端を鋭く尖らせた金属針をエミッタに用い、その先端への電界の集中効果を利用する。この電界電子放出源はすでに高分解能電子顕微鏡の高輝度電子源として用いられおり、さらには低消費電力で高輝度の電界放出型ディスプレイや真空マイクロエレクトロニクス電子源としても注目されている。

微小冷陰極として現在広く用いられているのは、半導体微細加工技術を用いて作製する Spindt 型金属エミッタや<sup>2)</sup>、CVD 法等で作製するカーボンナノチューブ(CNT)やグラファイトナノファイバー(GNF)等のカーボン電子源<sup>3-5)</sup>である。しかし、Spindt 型エミッタは製作プロセスが複雑で大面積に製作するのはコスト高である。一方 CNT や GNF は大面積に製作するのは容易だが、基板との密着力に問題がある<sup>6,7)</sup>。CNT は電界放出のために高電圧 (1000 V 程度) を印加した場合、電界に引っ張られ基板から剥がれてしまう。これは放出電流の飽和を引き起こし、さらに剥離が進行すれば微小冷陰極は破壊されてしまう。そこで、我々は基板からの剥離がなく、より低コストで作製可能な微小冷陰極の開発を目指した。これまでに、我々の研究室ではカーボン棒の先端を先鋭化させたものを Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition (MPCVD) 装置を用いて水素プラズマエッチング処理を施して微細構造を有する電子源を開発し基板からの剥離もなく優れた放射電流が得られたが<sup>7)</sup>、エミッションサイトが少ないことから放射電流の電流変動は約 10% と大きい値であった。光源の安定性を考える上でフィールドエミッタからの放射電流の安定性は重要であるため、電流変動は 5% 以下に抑えたい。そこで、本研究ではエミッションサイトを増やし安定性を向上させるために、カーボンの平板基板表面をエッチング処理して基板表面に多くの微細構造を有するフィールドエミッタを作製した。また、光源の入力電力は 20 W を目標として、加速電圧を 25 kV とするとフィールドエミッタからの放射電流は 0.8 mA 以上必要である。

本章では、基板からの剥離がなく安定した放射電流が得られるフィールドエミッタの開発について述べる。汎用性があり CVD 装置等と比較して操作が簡便なスパッタ装置を用

いてカーボン基板をプラズマエッチングした。エッチングガスはAr、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>とそれぞれ原子量の異なるガスを用いた。当初、エッチングにより電界強度の強い基板のエッジ部には微細構造が形成されたが、基板表面に微細構造を形成することはできなかった。しかし、作製条件を検討した結果、Ar、H<sub>2</sub>を用いた場合に基板表面に微小な針構造を有するグラファイトナノニードルフィールドエミッタを作製することができた。なお、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>に関しては微細構造を形成することはできなかった。はじめにArガススパッタによりナノニードルを作製し、エミッション特性を測定した結果を述べる。次にH<sub>2</sub>ガススパッタによりナノニードルを作製し、エミッション特性を測定した結果を述べる。また、H<sub>2</sub>ガススパッタにより作製したナノニードルは構造解析を行い、成長メカニズムについて議論した。

## 2-2 実験系

グラファイトナノニードルフィールドエミッタはアネルバ製の並行平板型RFマグネトロンスパッタ装置(図 2-1)を用いて作製した。RF電圧を下側の電極(陰極)に印加し、上側の電極はアース電位とした。カソード電極はCu製又はステンレス製のものを用いた。基板はニラコ(株)より純度99.5%のカーボンシートを購入し、10 x 10 x 0.1 cm<sup>2</sup>のシートを直径4 mmの円盤に切断研磨して用いた。洗浄したカーボン基板を陰極上に配置し、Arガス又はH<sub>2</sub>ガスを用いてスパッタリングを行った。作製条件はガス圧:0.1~70 Pa、RFパワー:50~600 W、スパッタ時間:30分である。スパッタ条件にもよるが基板温度はスパッタ時のイオン衝突により上昇しており、基板の赤熱の程度から400~700℃程度であると考えられる。

作製したグラファイトナノニードルの表面形状はScanning Electron Microscope (SEM)及びField Emission SEM (FESEM)を用いて観察した。構造解析はTransmission Electron Microscope (TEM)及びHigh Resolution TEM (HRTEM)を用いて行った。成分分析はEnergy Dispersive Spectrum (EDS)を用いて行った。グラファイトナノニードルのラマンシフトをマクロラマン分光器により測定した。励起光は波長532 nmの半導体レーザーである。エミッション特性は2 × 10<sup>-5</sup> Pa程度の真空中で図 2-2に示すようなエミッタの反対側に電子のコレクタとなるアノードを配置した2極構成で測定した。カソード-アノード間距離は約100 μmとした。電圧は0~1300 Vまで印加し、電流は半導体パラメータアナライザーを用いて測定した。

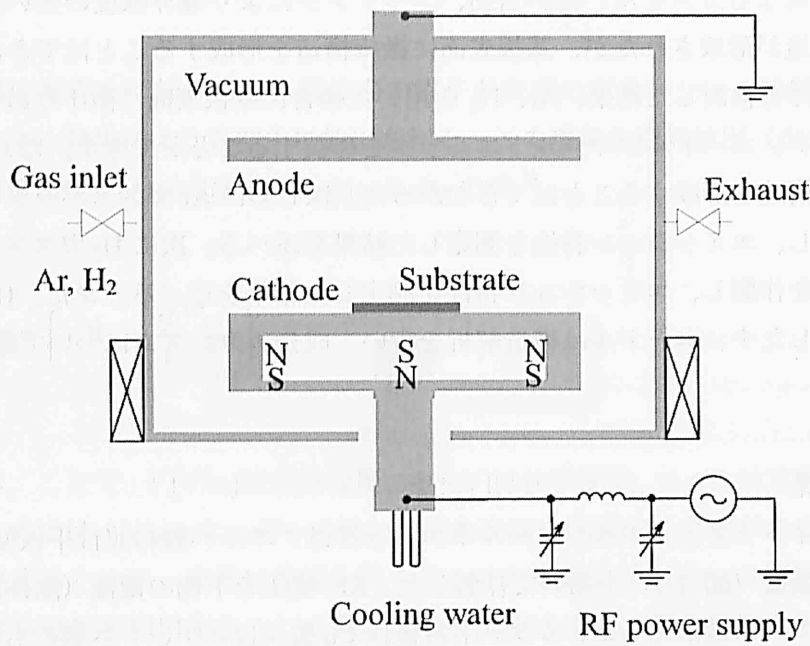


図2-1 RFマグネトロンスパッタ装置

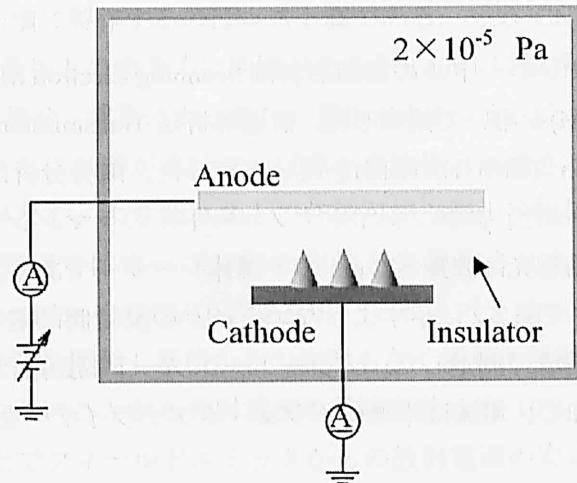


図2-2 電界電子放出特性の測定系

## 2-3 Ar ガススパッタによるグラファイトナノニードルの作製

図 2-3 は Ar ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルの SEM 像である。針状のチップが電界方向に沿って垂直に形成されている。図 2-3(a)の作製条件は RF パワー 200 W、ガス圧 4 Pa であり、図 2-3(b)は 50 W、4 Pa である。図 2-3 に見られるように RF パワーを減少させるとナノニードルの密度は増加した。しかし、RF パワーが低すぎる (50 W 未満) 場合やカーボン基板が赤熱するほどの高 RF パワーの場合はナノニードルを形成することができなかった。また、様々な条件でナノニードルの作製を試みたが、図 2-3(b)に見られるナノニードルの密度よりも高密度なものは得られず、得られたナノニードルは基板内において不均一であった。

図 2-3(c)(d)は RF パワー 50 W、ガス圧 4 Pa で作製したナノニードルの FESEM 像である。コーン状のカーボンの先端にファイバー状のカーボンが形成されている。先端径は 50 nm 以下であり、ナノニードルの長さは全体で 3  $\mu\text{m}$  程度である。このナノニードルの蛍光 X 線の Energy Dispersive Spectrum (EDS)を測定したところ、カーボンが主で 90%、残りの 10%が Cu であった。Cu 成分はスパッタ装置の Cu 製カソードプレートがスパッタされ Cu 微粒子がカーボン基板の上に飛来したものである。なお、ステンレス製のカソードプレートを使用した場合も同形状のチップが形成され、カソード金属材料の違いによる変化はなかった。図 2-4(a)(b)は 50 W、4 Pa で作製したチップ先端の TEM 像、図 2-4(c)は電子線回折像 (ED) である。電子線回折像にリングパターンが観察できるためナノニードルはカーボンの多結晶体であることが分かった。なお、SEM 内においてイオンガンから Ar イオンビームをカーボン表面に照射することにより同様の形状をしたカーボンファイバーを作製した報告例がある<sup>8,9)</sup>。これは、イオンビームに沿ってカーボンが堆積して形成されたと考えられている。

図 2-5 は 50 W、4 Pa でスパッタしたグラファイトナノニードルフィールドエミッタのエミッション特性である。横軸は印加電界、縦軸は放出電流である。電子放出の閾値電界は約 5 V/ $\mu\text{m}$  であり、13 V/ $\mu\text{m}$  で約 60  $\mu\text{A}$  の電流が得られた。このナノニードルフィールドエミッタから得られた放射電流は不十分であった。これは形成されたナノニードルの密度が低すぎ、エミッションサイトが少ないことが原因であると考えられる。

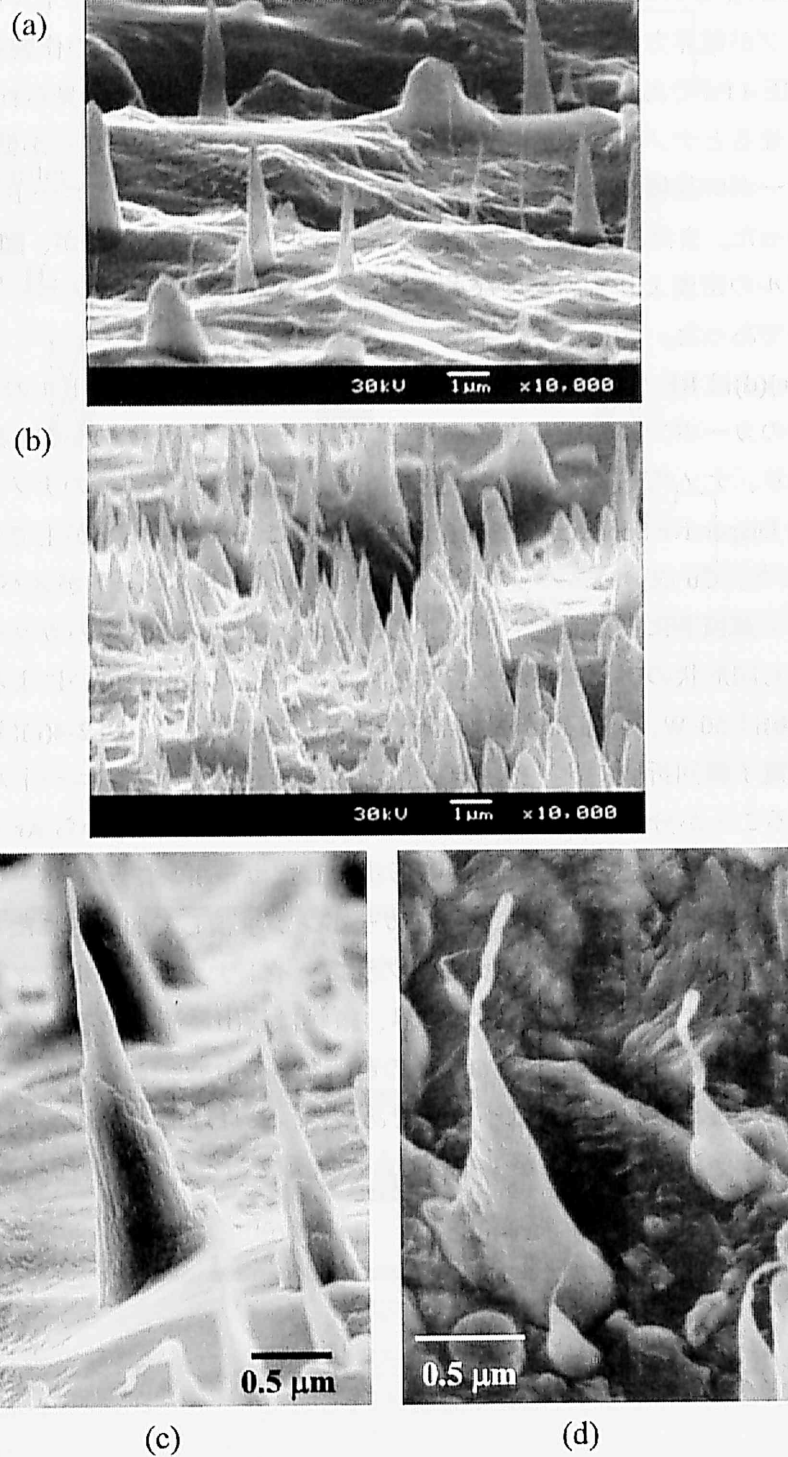
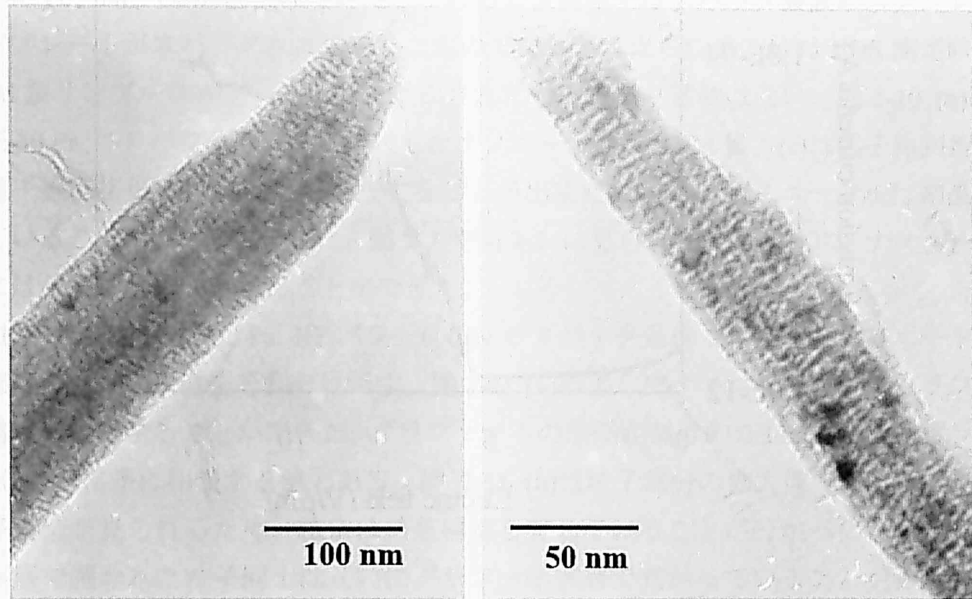
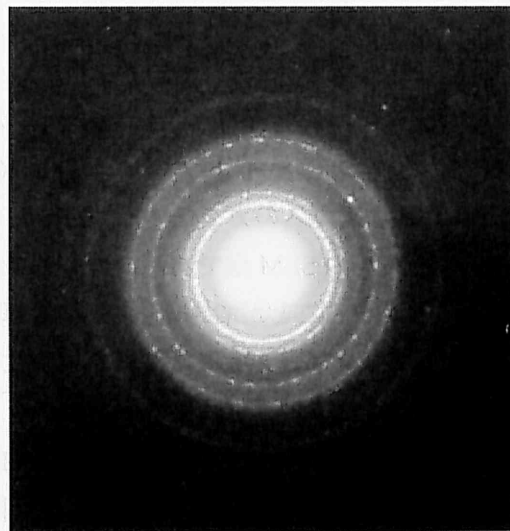


図2-3 Arガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルのSEM像：  
(a)RFパワー200 W、(b)50 W、(c)と(d)は(b)を拡大したFESEM像



(a)

(b)



(c)

図2-4 (a) (b) Arガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルのTEM像。

(c) 電子線回折像



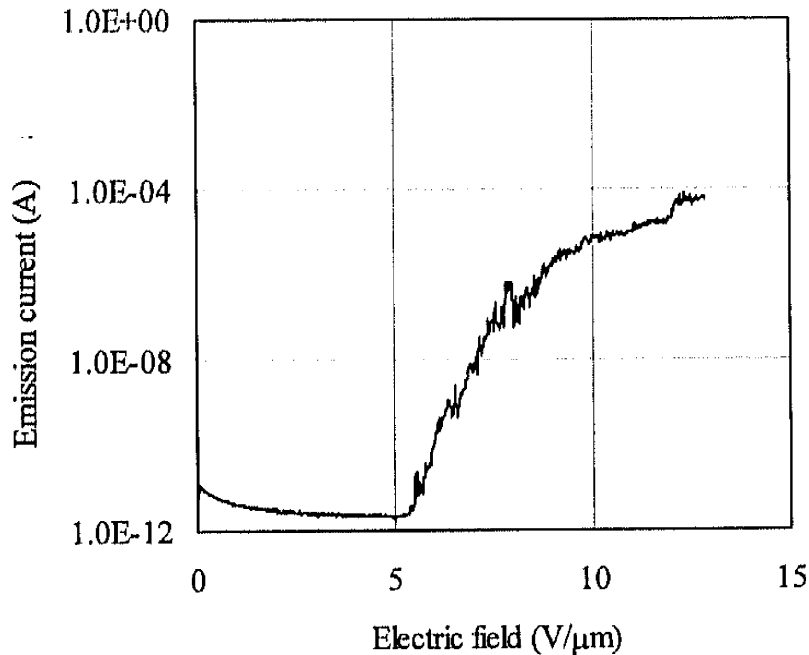


図2-5 Arガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルの電界電子放出特性

## 2-4 H<sub>2</sub>ガススパッタによるグラファイトナノニードルの作製

### 2-4-1 H<sub>2</sub>ガススパッタによるグラファイトナノニードルの作製及び観察

図2-6 (a) (b) (c) (d)はそれぞれ水素ガスのガス圧 10、30、50、60 Pa、RF パワー600 W で作製したグラファイトナノニードルの SEM 像である。カーボン基板表面に無数の微小なグラファイトニードルを均一に形成することができた。表 2-1 に単位面積当たりのおおよそのナノニードルの本数を示す。図 2-6 及び表 2-1 に見られるようにナノニードルの密度はガス圧を増加させるほど増加した。なお、RF パワーを低下させたときも同様にナノニードル密度は増加した。しかし、低い RF パワーで作製した場合、基板内におけるナノニードルの均一性が低下したため、出来るだけ高い RF パワー (600 W) に固定し、ガス圧をパラメータとして作製した。図 2-7 はガス圧 10 Pa、RF パワー600 W で作製したナノニードルを FE-SEM 像である。図 2-7 (a)は全体像、(b)はナノニードル先端の拡大像である。ナノニードルの根元の直径は 200 nm 程度であるが、先端は 50 nm 以下まで細くなっていた。また、先端は粒子状になっていた。ナノニードルの長さは 0.5 ~ 1.0 μm 程度であった。図 2-8 はガス圧 30 Pa、RF パワー600 W で作製したナノニードルの FE-SEM 像である。図 2-8 (a)は全体像、(b) (c) はナノニードル先端の拡大像である。ナノニードルの根元の直径は 1 μm 程度であり、先端

は 50 nm 程度まで細くなっていた。また、ナノニードルの先端には多くの粒子形状を観察することができた。ナノニードルの長さは 5~10  $\mu\text{m}$  程度であった。図 2-9 にガス圧 30 Pa、RF パワー 600 W で作製したナノニードルの EDS の測定結果を示す。主成分はカーボンであるが僅かに Fe、Ni、Cr が含まれていた。これらの金属粒子はスパッタ装置のステンレス製カソードプレートがスパッタされ飛来したものであると考えられる。Al は EDS 測定時に使用した Al 製サンプルホルダーの影響で検出されたものであり意味はない。図 2-10 (a)、(b) はガス圧 30 Pa、RF パワー 600 W で作製したナノニードルの TEM 像、(c) は電子線回折像である。電子線回折像にスポットを観察することが出来たためこのナノニードルは結晶構造を有していることが分かった。また、図 2-7 や図 2-8 に見られたのと同様に、ナノニードルの先端には粒子形状を観察することができた。

図 2-11 (a) (b) にガス圧 30 Pa、RF パワー 600 W のスパッタ条件で作製したナノニードル及び粒子部分の HRTEM 像をそれぞれ示す。図 2-11 (a) のようにナノニードル中にグラファイトの層構造を観察することができた。グラファイトの層間距離は約 0.34 nm でありグラファイトの (002) 格子に相当する値である。図 2-11 (b) は粒子部分の拡大像である。粒子の内部に格子構造が見られるため、粒子は結晶構造を有していることが分かった。また、グラファイト層で覆われた粒子同士は互いにグラファイト層で繋がっていることが分かった。EDS 測定により粒子の成分は Fe、Ni であることが分かった。以上により、SEM 像や TEM 像に見られた粒子状の物体は、グラファイト層に覆われた Fe、Ni の nanocrystal であることが分かった。過去に、同様にグラファイト層に覆われた金属粒子構造が得られた報告がある<sup>10-12)</sup>。

表2-1 単位面積当たりのナノニードルの本数

	Pressure (Pa)			
	10	30	50	60
$\frac{\text{Counts}}{\text{mm}^2}$	$1.0 \times 10^5$	$1.4 \times 10^5$	$1.6 \times 10^5$	$2.0 \times 10^5$

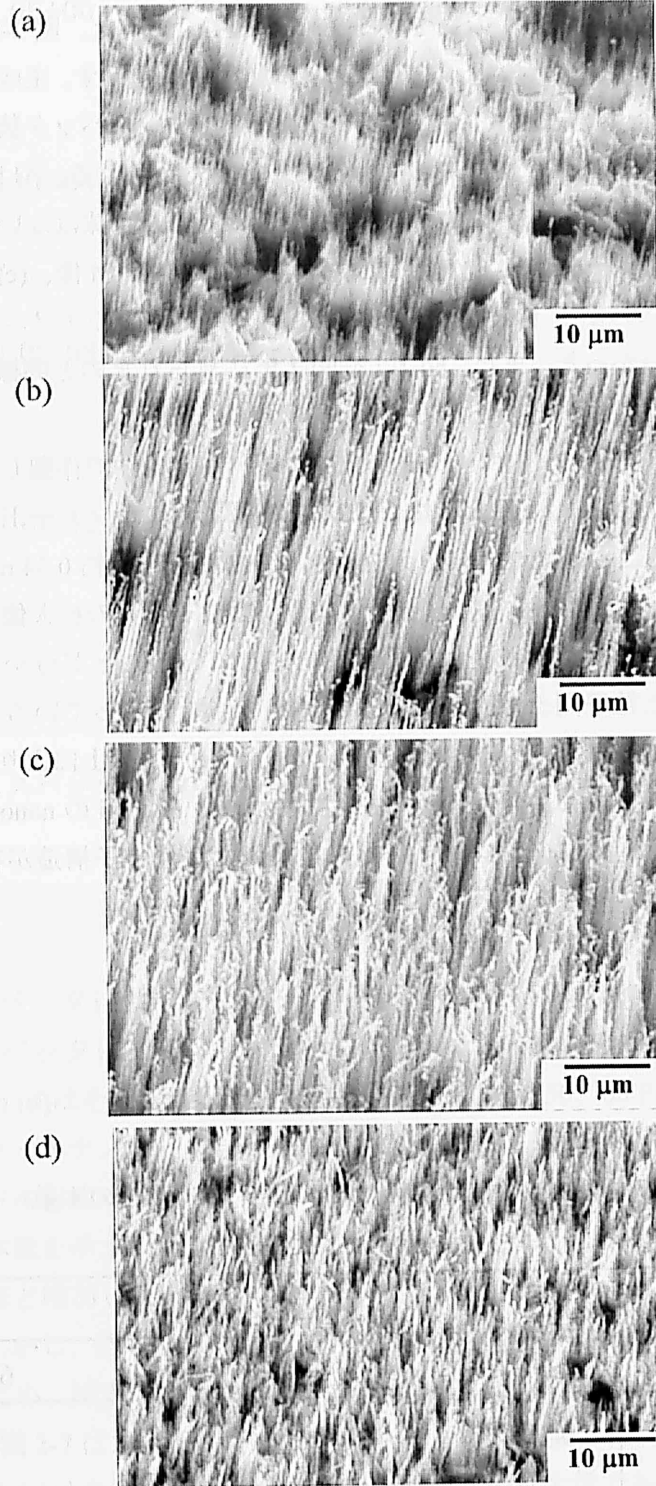


図2-6  $H_2$ ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルのSEM像。(a)、(b)、(c)、(d)はそれぞれガス圧10、30、50、60 Pa、RFパワー600 Wで作製。

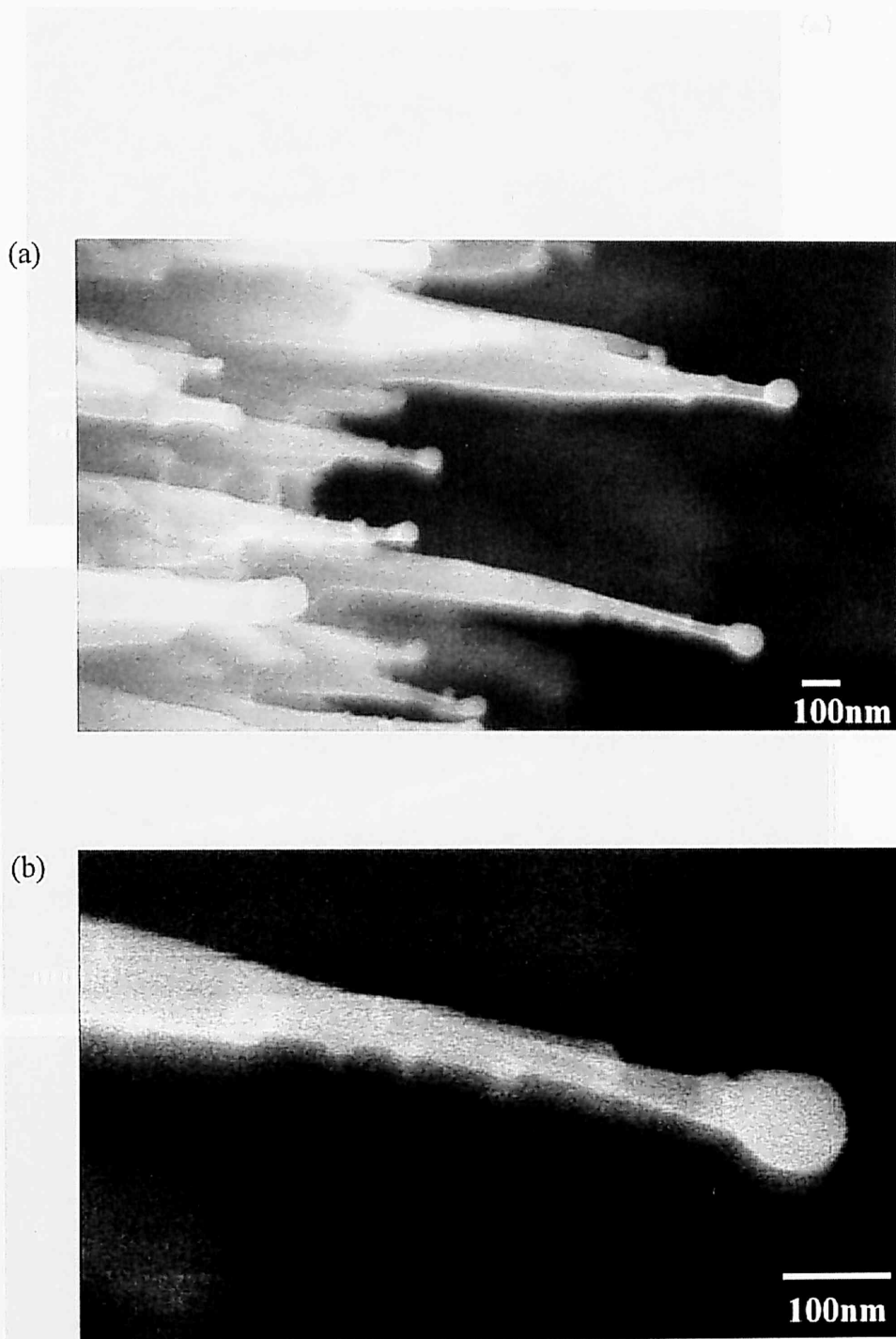


図2-7 ガス圧10 Paの $H_2$ ガスパツタにより作製したグラファイトナノニードルのFESEM像。(a)全体像、(b)ナノニードル先端の拡大像。

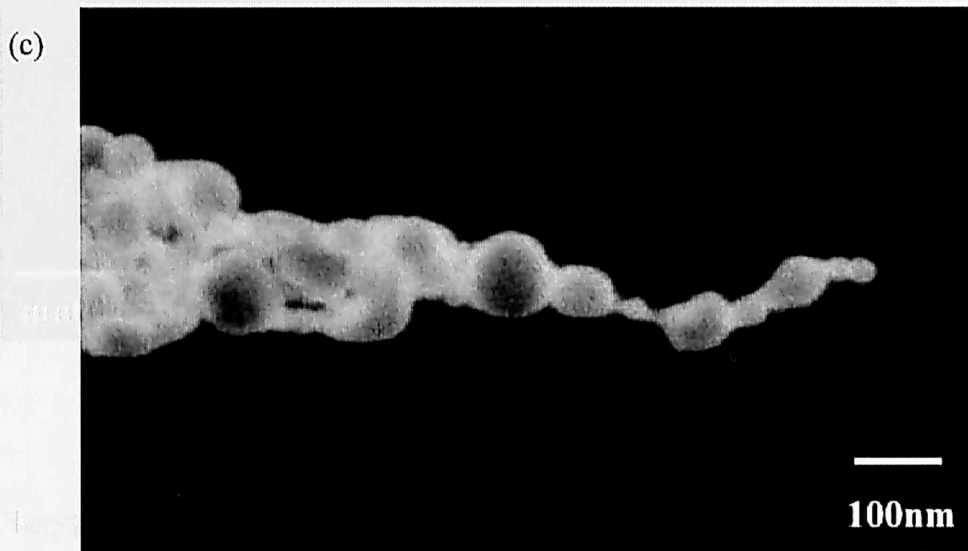
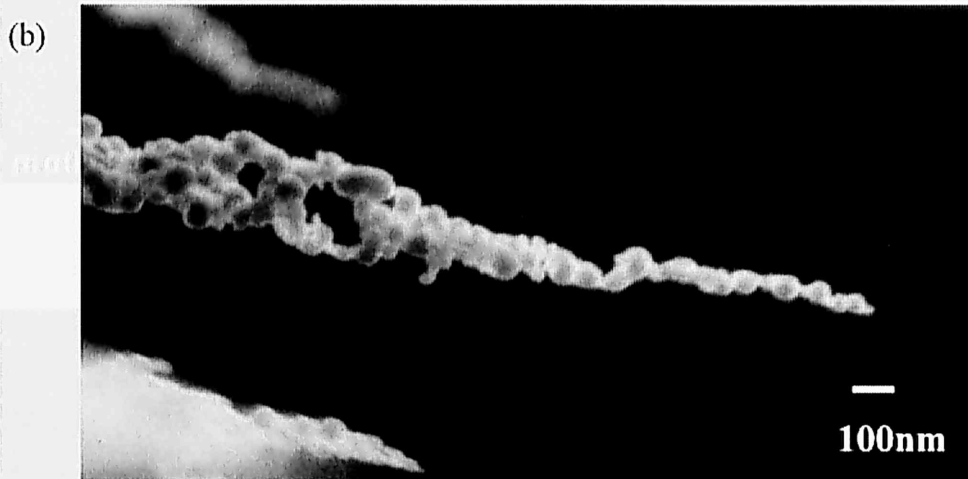
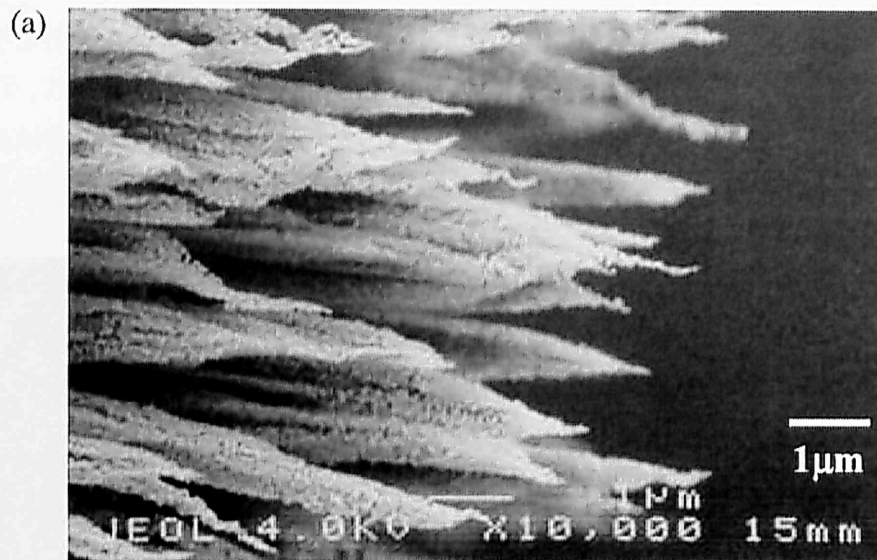


図2-8 ガス圧10 Paの $H_2$ ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルのFESEM像。(a)全体像、(b)(c)ナノニードル先端の拡大像。

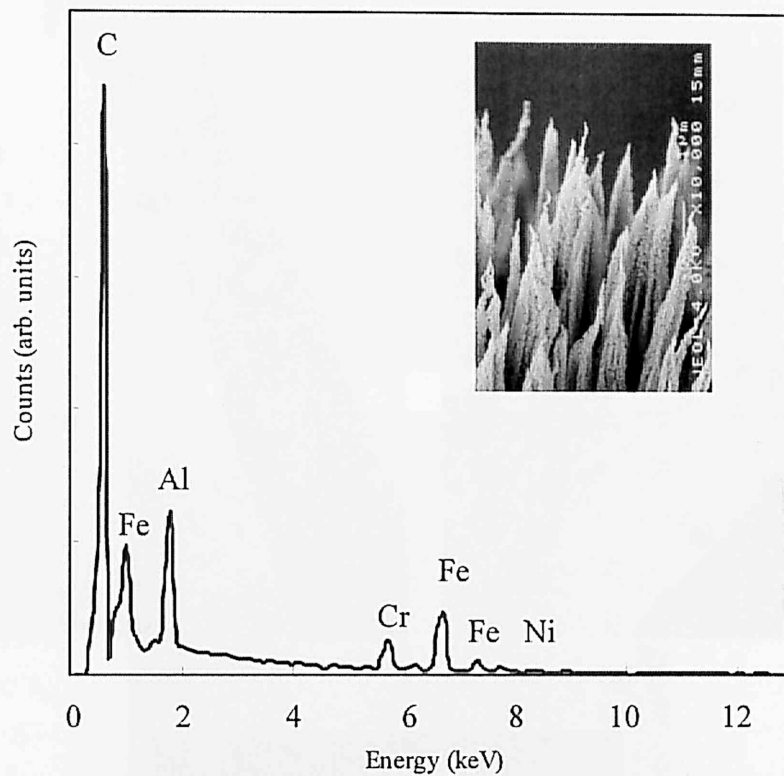


図2-9 H<sub>2</sub>ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルのEDS測定結果。挿入図は測定したナノニードルのSEM像。

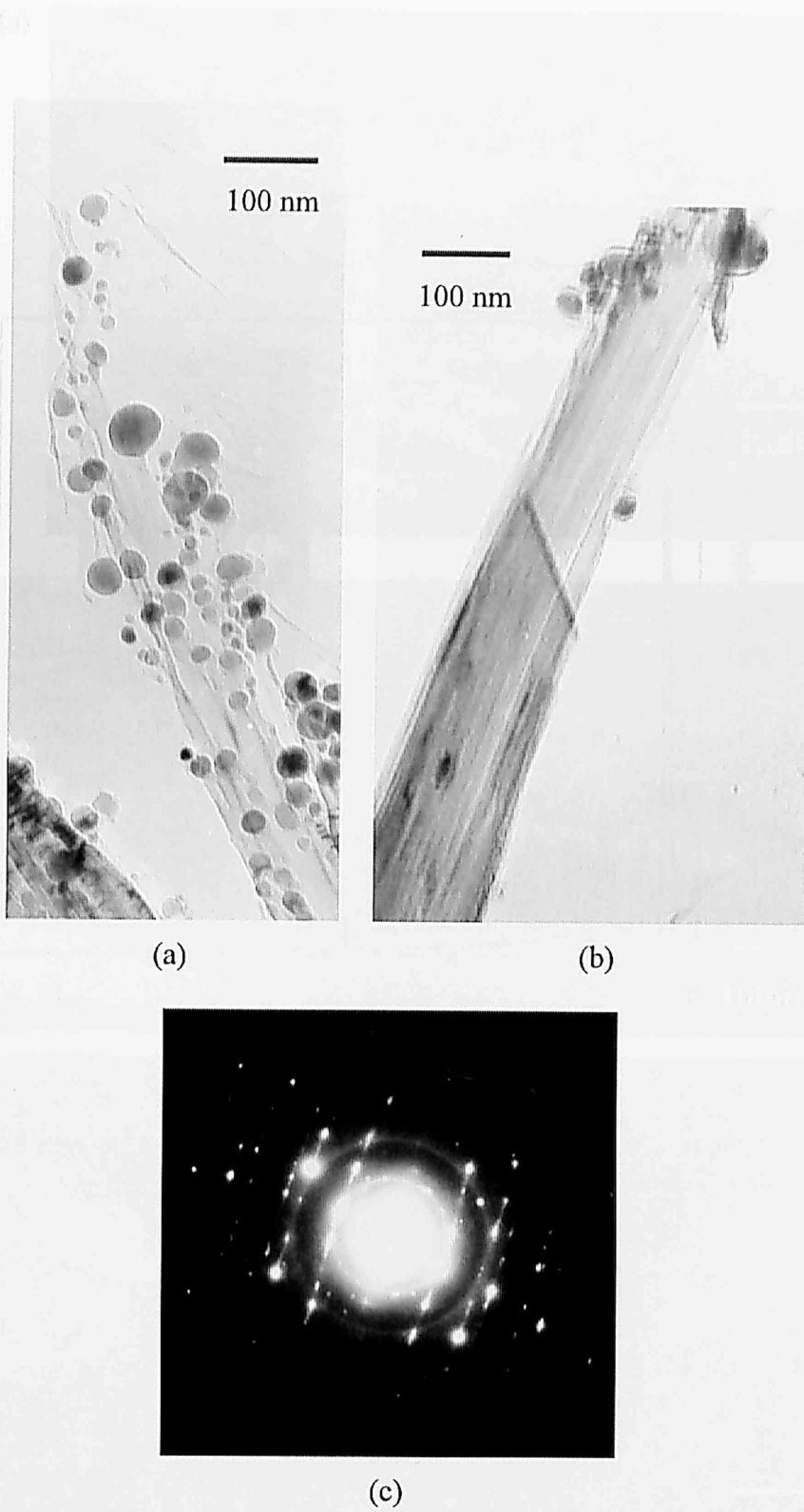


図2-10 (a) (b)  $H_2$ ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルのFESEM像。(c)電子線回折像

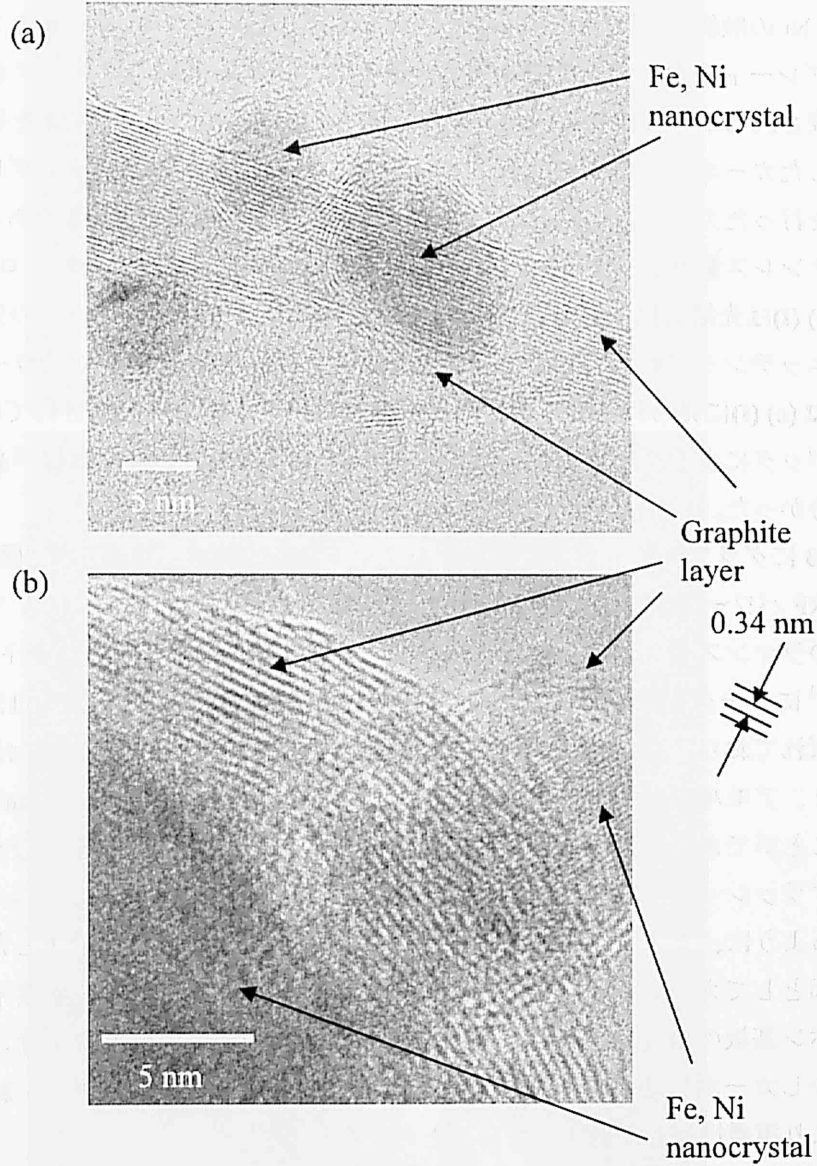


図2-11 H<sub>2</sub>ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルのHRTEM像



2-4-2 H<sub>2</sub> ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルの成長過程

CNT が Fe、Ni、Co の磁性材料を触媒として成長することは良く知られており、グラファイトナノニードル先端に Fe、Ni の微粒子が存在していたため、グラファイトナノニードルも Fe や Ni の触媒作用により形成された可能性がある。そこで、Cu 製とステンレス製のカソードプレートを用いてそれぞれ同じ条件下でカーボン基板のスパッタを行いナノニードルが形成されるかどうかを調べた。試料は図 2-12 (a) に示すように先端を研磨して鉛筆状に先鋭化したカーボンのロッドを用いた。図 2-12 (b) (c) に Cu 製カソードプレートを用いてスパッタを行ったカーボンロッドの SEM 像を示す。(c) は先端の拡大像である。図 2-12 (d) (e) (f) にステンレス製カソードプレートを用いてスパッタを行ったカーボンロッドの SEM 像を示す。(e) (f) は先端の拡大像である。Cu 製カソードではカーボンロッドの先端がイオン衝突によりエッチングされたのみであったが、ステンレス製カソードではカーボンロッド全体に図 2-12 (e) (f) に見られるようなさらに微細なニードル構造が形成されていた。よって、H<sub>2</sub> ガススパッタによるグラファイトナノニードルの形成には Fe-Ni 触媒が必要であるということが分かった。

図 2-13 にグラファイトナノニードルのラマン散乱の測定結果を示す。図 2-13 (a) はガス圧 30 Pa、RF パワー 600 W で、図 2-13 (b) はガス圧 60 Pa、RF パワー 600 W で作製したナノニードルのラマンスペクトルである。グラファイトナノニードルのスペクトルからは 1580 と 1350 cm<sup>-1</sup> にピークを持つ二つのメインバンドを観察することが出来る。1580 cm<sup>-1</sup> は G バンドと呼ばれており、グラファイトの存在を示している。また、1350 cm<sup>-1</sup> は D バンドと呼ばれており、アモルファスカーボンの存在を示している。さらに、1620 cm<sup>-1</sup> にもピークを観察することができる。これは D' バンドと呼ばれており、若干欠陥を含むグラファイトの微結晶やグラッシーカーボンなどのグラファイトライクカーボンを示している<sup>13)</sup>。図 2-13 に見られるように、ガス圧が高くなると D' バンドが増加し結晶性が低下した。結晶性が低下した原因としてカーボン基板の温度が低下したことが考えられる。水素イオンの衝突によりカーボン基板の温度は上昇しているが、ガス圧の増加により水素イオンの衝突エネルギーが減少しカーボン基板温度の上昇幅が低下したと考えられる。また、結晶性が低下したことにより導電性は若干低下していると考えられる。

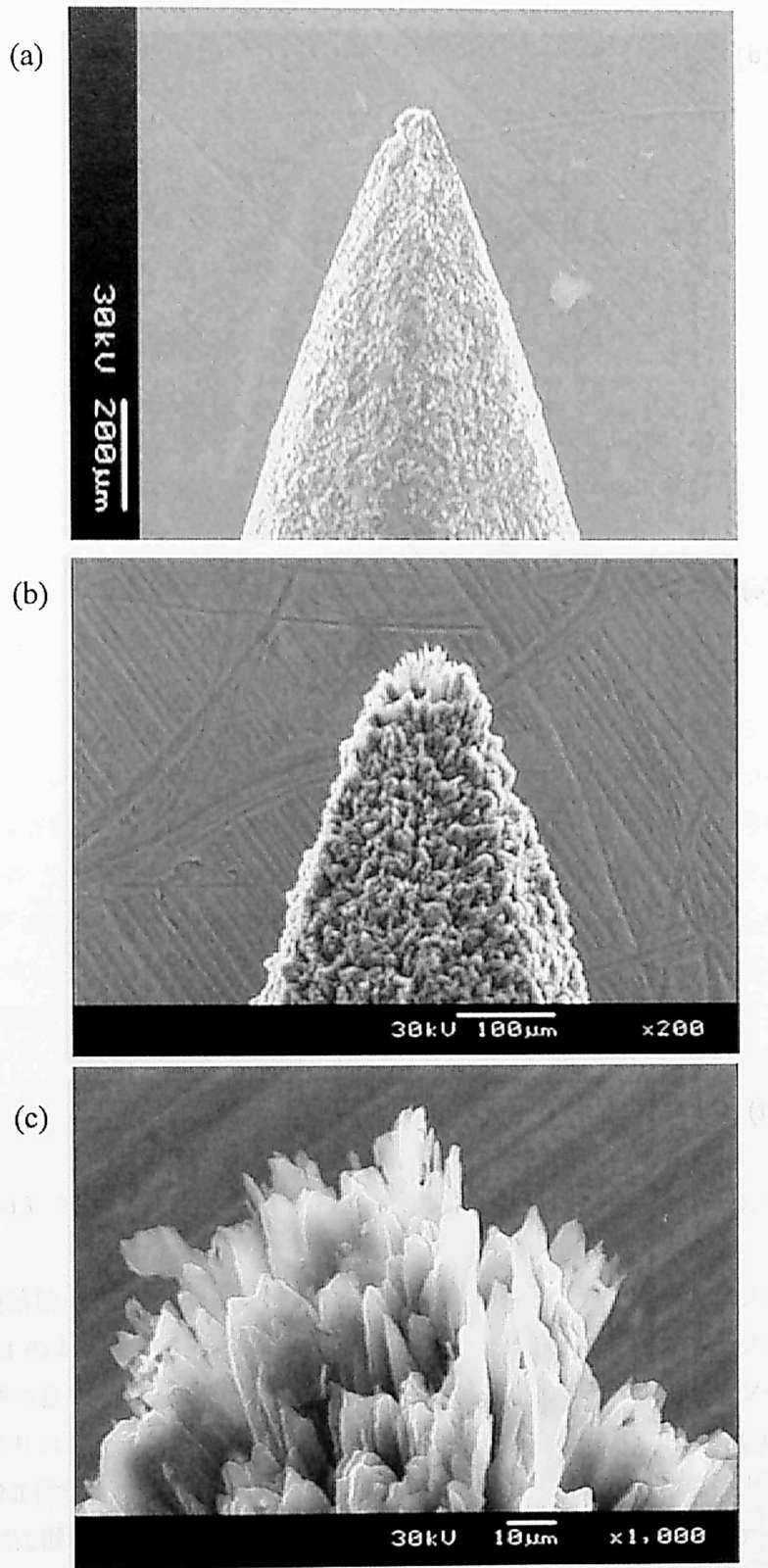


図2-12 (a) 鉛筆状に研磨したカーボンロッド。(b) (c) Cuカソード上でスパッタしたカーボンロッド。

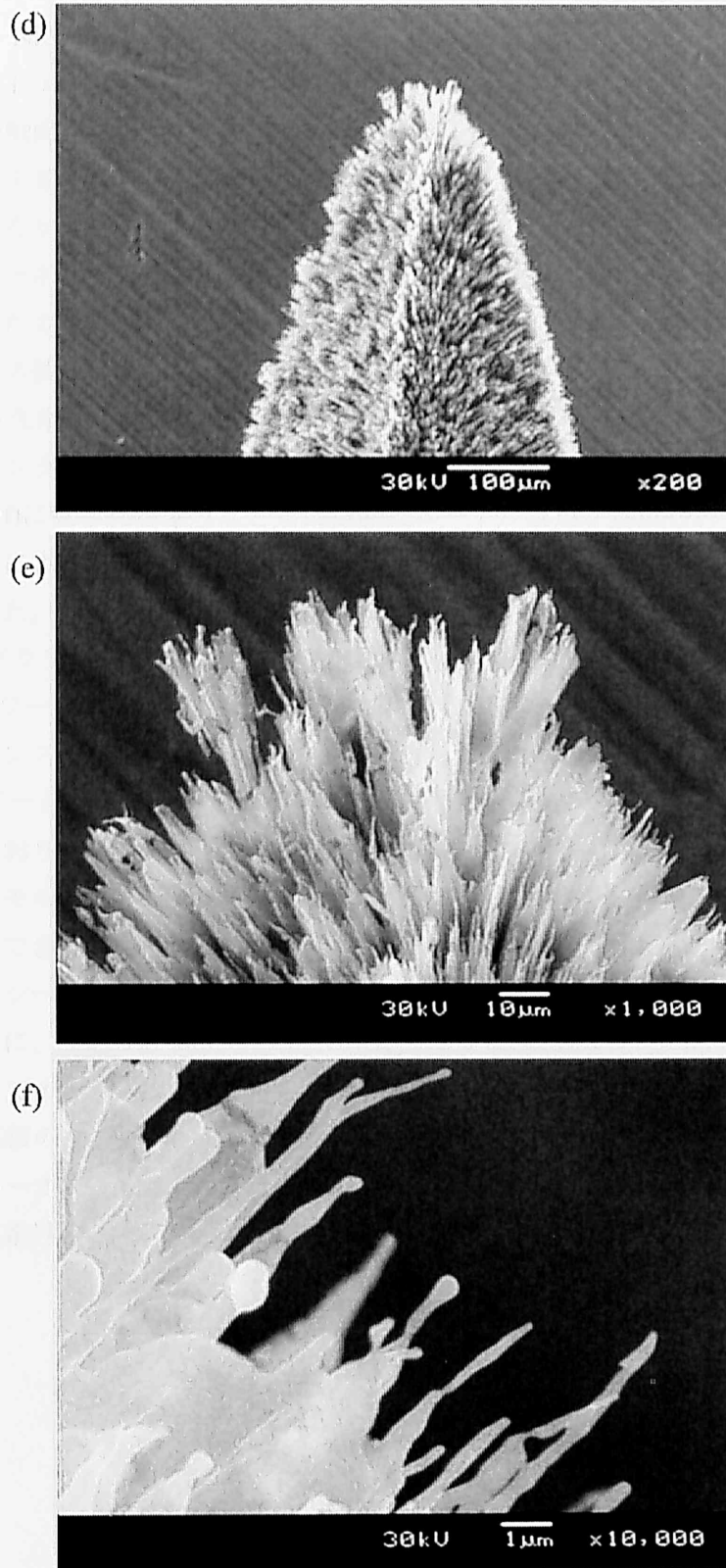


図2-12 (d) ステンレスカソード上でスパッタしたカーボンロッドのSEM像。  
(e) (f) 先端の拡大像。

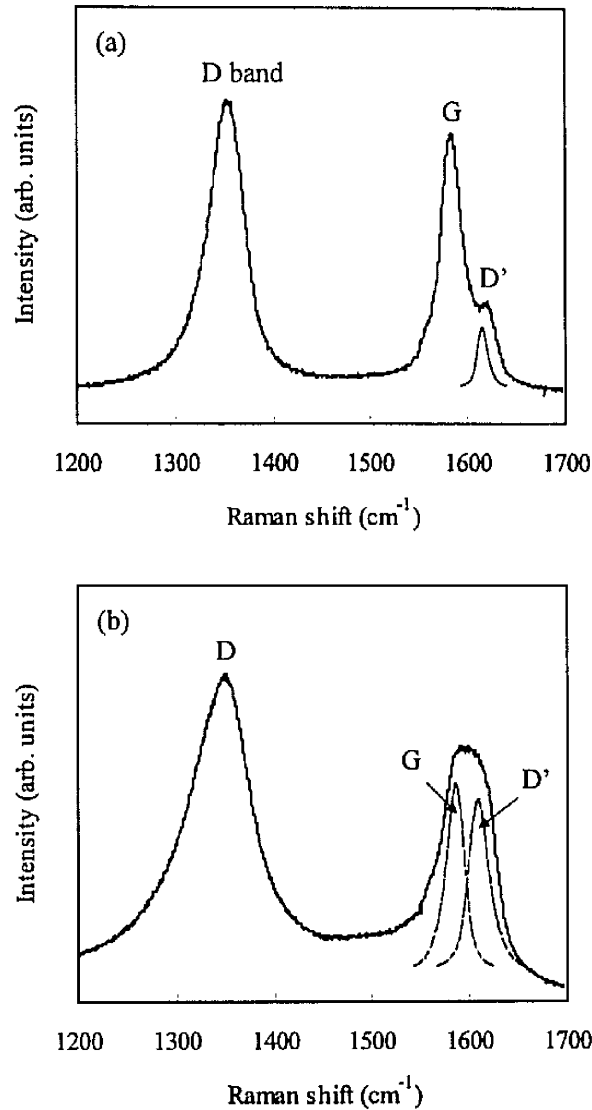


図2-13 グラファイトナノニードルのラマンスペクトル。30 Pa (a)、60 Pa (b)。

以上の実験結果から、水素ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルの成長過程を図 2-14 のように提案する。カーボン基板が水素ガスによりスパッタされ生じた炭素と水素が結びつき基板表面付近に  $C_xH_y$  が生じる。また、ステンレス製カソードプレートが水素ガスによりスパッタされ Fe-Ni の微粒子が生じる。Fe-Ni と  $C_xH_y$  が衝突し  $C_xH_y$  中の炭素原子が Fe-Ni 微粒子に取り込まれる。Fe-Ni-C 混合粒子がカーボン基板上に堆積して温度が低下した際に混合粒子表面に析出した炭素や基板表面の炭素でグラファイト層を形成しナノニードルが成長する。

以上のようにグラファイトナノニードルは成長したと考えた場合、スパッタ時のガス圧によりナノニードルの密度が変化した原因は次のように考えられる。ガス圧が低い場合、H

イオンの衝突によるエッチング作用が大きく、ナノニードルは形成されにくい。ガス圧が高い場合、H イオンの散乱確率が増加することにより H イオンの衝突エネルギーが低下してナノニードルはあまりエッチングされず成長は促進される。

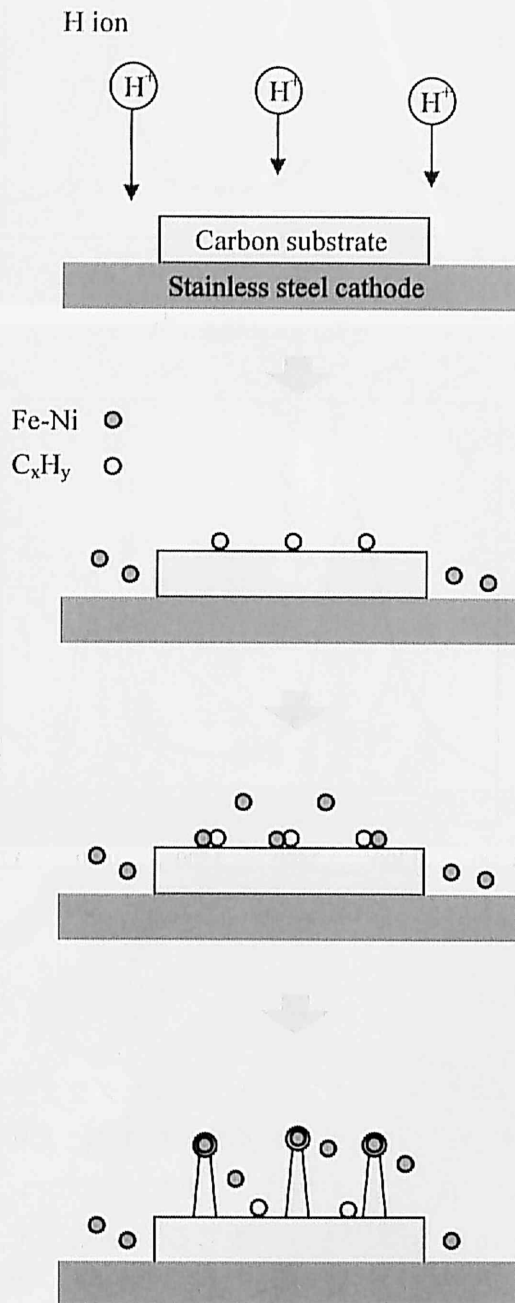


図2-14 水素ガススパッタで作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタの成長過程

2-4-3 H<sub>2</sub> ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルの  
電界電子放出特性の測定

図 2-15 に RF パワー 600 W、ガス圧 10、30、50、60 Pa (形状はそれぞれ図 2-6 (a) (b) (c) (d) に対応している) の水素ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタのエミッション特性を示す。水素ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタは Ar ガススパッタにより作製したものよりも優れた特性が得られた。これは水素ガススパッタで作製したナノニードルが Ar ガススパッタで作製したナノニードルよりも高密度で均一に形成されているためであると考えられる。水素ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタは RF パワー 600 W、ガス圧 30 Pa で作製したものが最も優れたエミッション特性を示した。このようにエミッション特性が変化した主な理由は次のように考えられる。ガス圧 10 Pa の場合はナノニードルのアスペクト比が低いためにナノニードル先端の電界強度が弱く、さらにナノニードルの密度が低いためにエミッションサイトの数は不十分である。50、60 Pa ではナノニードルの密度が過度になりナノニードル先端の電界強度がスクリーニング効果により低下したと考えられる。ナノニードルの結晶性の変化は放射電流には殆ど影響していないと思われる。RF パワー 600 W、ガス圧 30 Pa の水素ガススパッタで作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタの電子放出の閾値電界は約 4 V/μm であり、12 V/μm で約 1.1 mA (8.8 mA/cm<sup>2</sup>) の放出電流が得られた。エミッタ-アノード間に最大で 1300 V の電圧を印加したが、基板からのナノニードルの剥離は生じなかった。RF パワー 600 W、ガス圧 30 Pa の水素ガススパッタで作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタの電界放出の Fowler-Nordheim plot<sup>1)</sup>を図 2-16 に示す。負の勾配を持つ直線となるため、電界電子放出が生じていると確認できる。図 2-17 に RF パワー 600 W、ガス圧 30 Pa の水素ガススパッタで作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタの放射電流変動を示す。電流の安定性は電流変動の平均値 (ΔI) を放出電流の平均値 (I) で割った値である。電流の安定性は印加電界を増加させるほど改善され、11 V/μm で約 2.7%であった。これは、印加電界を増加したことにより多くのナノニードルからエミッションが始まり、電流変動が打ち消される積分効果によると考えられる。

以上のように、水素ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタは目標とした放射電流 0.8 mA、放射電流の安定性 5%以下を達成することができた。

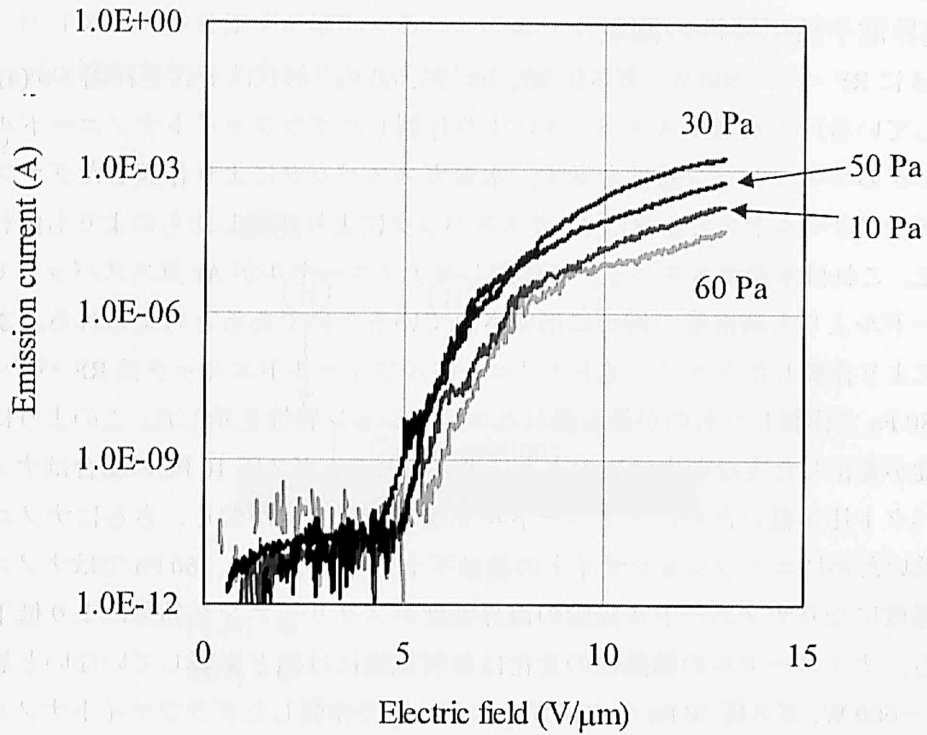


図2-14 H<sub>2</sub>ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルの電界電子放出特性

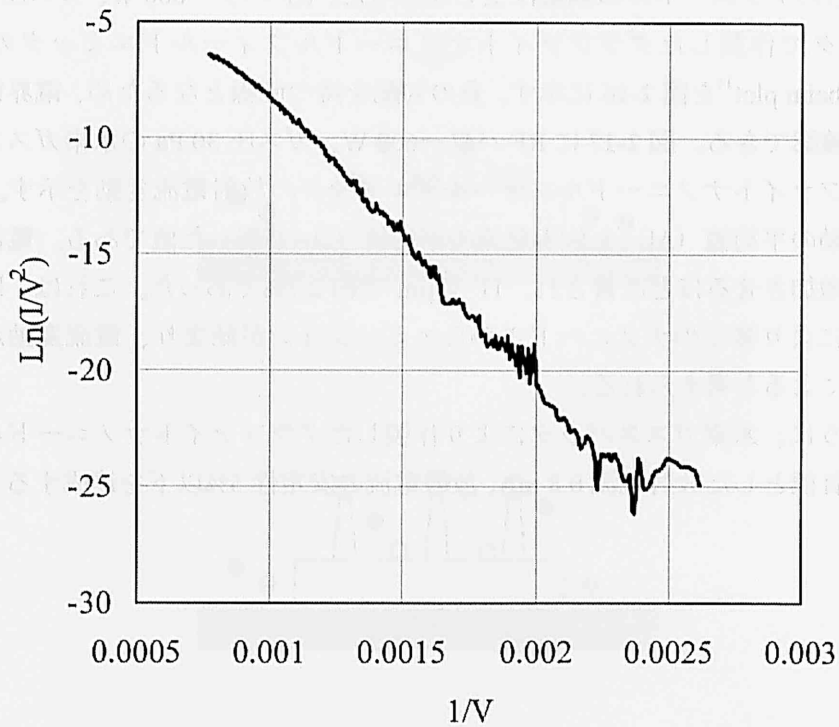


図2-15 RFパワー600 W、ガス圧30 Paの水素ガススパッタで作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタの電界放出のFowler-Nordheim plot

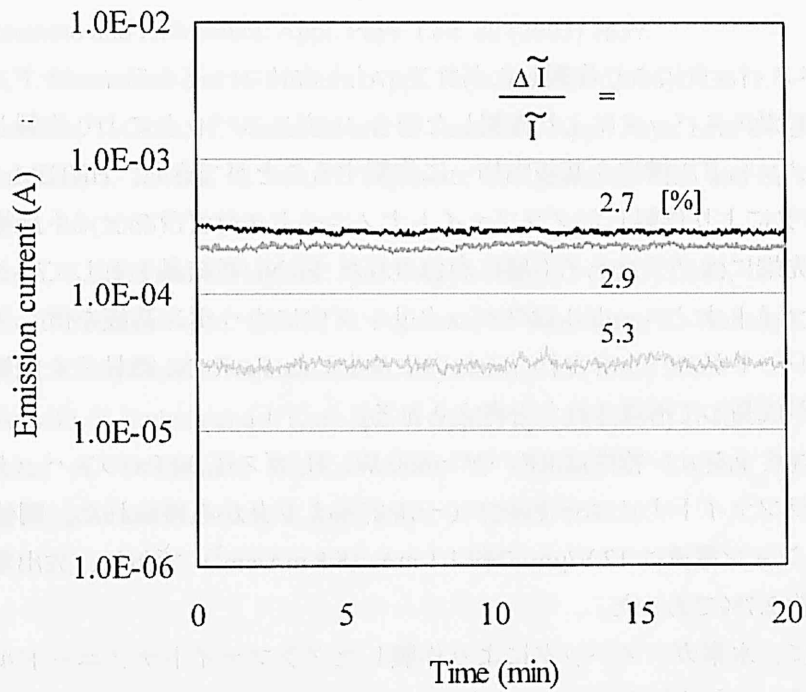


図2-16 RFパワー600 W、ガス圧30 Paの水素ガススパッタで作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタの放射電流変動



## 2-5 まとめ

本章では、基板からの剥離がなく安定した放射電流が得られるフィールドエミッタの開発について述べた。汎用性があり、操作が簡便なスパッタ装置を用いてカーボン基板をスパッタリングすることにより、基板表面に微小な針構造を有するグラファイトナノニードルフィールドエミッタを作製することができた。

初めに Ar ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタについて述べた。先端径が 50 nm 以下の微小なニードル構造を作製することができた。しかし、このエミッタはナノニードルの密度が低く、十分な放射電流を得ることはできなかった。

次に H<sub>2</sub> ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタについて述べた。H<sub>2</sub> ガススパッタにより作製した場合 Ar ガススパッタにより作製した場合よりも高密度なナノニードル構造を基板内均一に作製することができた。HRTEM 観察により、H<sub>2</sub> ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルはグラファイト層構造を有し、ナノニードル先端にはグラファイト層に内包された Fe-Ni 微結晶を有していることが分かった。グラファイトナノニードルはスパッタリング中にカーボン基板を置くステンレス製のカソードプレートがスパッタされ、それにより生じた Fe や Ni 微粒子を触媒として、グラファイト層が成長して形成されたと考えられる。

最も優れたエミッション特性は RF パワー 600 W、H<sub>2</sub> ガス圧 30 Pa のスパッタリング条件で作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタから得られた。閾値電界は約 4 V/μm、エミッション電流は 12 V/μm で約 1.1 mA (8.8 mA/cm<sup>2</sup>) であり、放出電流の安定性は 11 V/μm で約 2.7%であった。

以上のように、水素ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタは目標とした放射電流 0.8 mA、放射電流の安定性 5%以下を達成することができた。

今後、より多くの放射電流を得るための試みとして、ナノニードル先端の Fe-Ni 粒子を熱処理及びエッチング処理により除去することにより、ナノニードル先端の先鋭化を行いたい。また、ナノニードル先端の結晶構造（ファセット等）と電子線の放射パターンとの関係性を調べたい。

第二章の参考文献

- 1) R. H. Fowler and L. W. Nordheim: Proc. R. Soc. London, Ser. A 119 (1928) 173.
- 2) C. A. Spindt: J. Appl. Phys. 39 (1968) 3504.
- 3) S. Iijima: Nature 56 (1991) 354.
- 4) M. Hirakawa, C. Koakutsu, H. Murakami and H. Yamakawa: IDW'00, Proceedings (2000) 1027.
- 5) W. A. De Heer, A. Chatelain and D. Ugarte: Science 270 (1995) 1179.
- 6) T. Matsumoto and H. Mimura: Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1637.
- 7) Y. Neo, T. Matsumoto and H. Mimura: Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 073511.
- 8) M. Tanemura, T. Okita, H. Yamauchi and S. Tanemura: Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3831.
- 9) M. Tanemura, J. Tanaka, K. Itoh, Y. Fujimoto, Y. Agawa, L. Mial and S. Tanemura: Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 113107.
- 10) M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L280.
- 11) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, S. Yamamuro, K. Wakoh, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya and Y. Nishina: Chem. Phys. Lett. 212 (1993) 379.
- 12) M. Kusunoki, Y. Ikuhara and J. Kon: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 1610.
- 13) S. Kurita, A. Yoshimura, H. Kawamoto, T. Uchida, K. Kojima, M. Tachibana, P. Molina-Morales and H. Nakai: J. Appl. Phys. 97 (2005) 104320.

## 第三章

## Si 電子線透過膜の開発

## 3-1 はじめに

電子線透過膜は大気圧程度までガスを封入したガスセルと真空排気したチャンバーを隔て、真空層に配置された電子源から放射された電子ビームを透過させる役割を担うため電子線励起光源には必要不可欠な素子である。従来の大型電子線励起エキシマレーザーでは厚さ 100  $\mu\text{m}$  程度の Ti フィルムなどが用いられてきた。光源を小型化するために 30 kV 以下の低加速電子を用いる場合、効率良く電子線を透過させるためには透過膜の膜厚は数  $\mu\text{m}$  以下である必要があり、それと同時に封入ガスの圧力に耐えうる強度が必要である。また、加速電子のエネルギーが透過膜中に蓄積されることにより、膜温度が上昇して膜の張力を低下させ透過膜の破損を引き起こすため、膜中におけるエネルギー損失はできるだけ少ないほうが良い。以前報告された熱電子源を用いた電子線励起光源では 300 nm 厚の SiNx 膜が電子線透過膜として用いられた<sup>1,2)</sup>。しかし、SiNx 膜は絶縁体であるため電子線を照射される部分はチャージアップし電子線の実効加速電圧が低下する可能性がある。Si は構造や温度特性の面で強固な材料であり導電性もある。また、Si 微細加工技術は成熟しており作製プロセスは容易である。さらに、Si の密度は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> よりも低い。固体中における加速電子の飛程は固体の密度に反比例する<sup>3)</sup>ため、電子線の透過率は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> よりも Si の方が高い。以上の理由から本研究では Si 薄膜を電子線透過膜として用いることとした。

本章では、Si 電子線透過膜の開発について述べる。はじめに固体中における電子飛程の計算により 30 kV 以下の低加速電子を透過可能な電子線透過膜の膜厚を算定した。次に電子ビームの利用効率を知るために、電子の軌跡をシュミレーションにより解析し電子の透過率及び透過電子のエネルギー分布を計算して求めた。次に実際に SOI 基板をドライエッチング及びウェットエッチングすることにより Si 電子線透過膜を作製した。作製した電子線透過膜について、電子線透過率の測定及び透過電子のエネルギー分析を行い、モンテカルロシュミレーションより得られた計算値と比較した。

## 3-2 電子線透過膜厚の設計及び電子線の利用効率の計算

固体中における加速電子の最大飛程は次式でおおよそその値が求められる<sup>4)</sup>。

$$S = 0.067V^{5/3} / \rho \quad (3-1)$$

ここで、S は電子の最大飛程、V は加速電圧、 $\rho$  は固体の密度である。加速電子の飛程は加速電圧に比例し、固体密度に反比例する。表 3-1 に膜材料として候補に挙げた物質の密度を示し、図 3-1 にそれぞれの材料における電子飛程の計算値を示す。図 3-1 に見られるように Si は他の物質と比較して密度が低いために飛程が最も長い。Si 膜中における電子の飛程は 20 kV で約 4  $\mu\text{m}$  であった。よって、20 kV で加速した電子が膜を透過するためには透過膜の膜厚は最低でも 4  $\mu\text{m}$  以下である必要があることが分かった。

表3-1 膜材料の密度

物質 \ 密度	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
Si	2.33
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.1
C	3.5
Ti	4.5

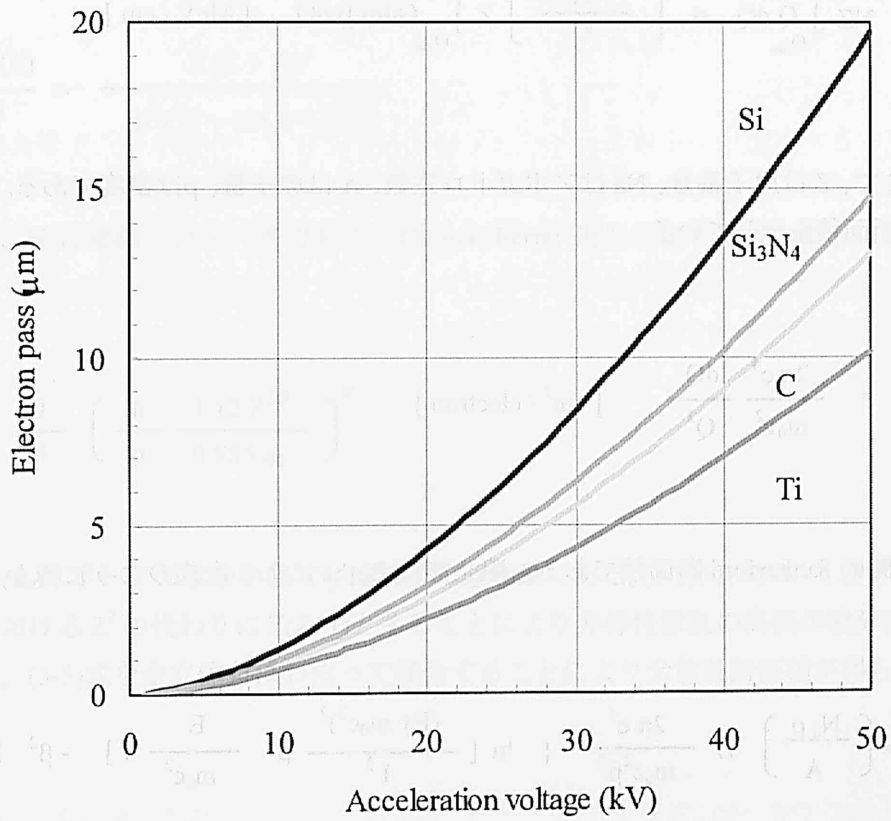


図3-1 電子飛程の計算値

次に、Si 膜に入射した電子の軌道をモンテカルロシミュレーションにより計算した<sup>5)</sup>。この計算は入射電子がある長さを進んで原子と衝突して軌道を変え、またある長さを進んで衝突して軌道を変えるといたジグザク運動の過程を追いかけていくものである。この計算では散乱とエネルギー損失を分離し、電子のエネルギーは連続的に失われるとした。計算の手順は衝突間距離の計算、その間のエネルギー損失の計算、衝突後の散乱方向の計算であり、これを繰り返す。

まず、エネルギー損失について述べる。電子が媒質中を通過するとき、単位走行距離当たり失うエネルギーを阻止能 ( $dE/dx$ ) と呼ぶ。電子質量は原子質量と比較して十分に軽いので、原子核との弾性散乱によって電子は進行方向を曲げられるが、失うエネルギーは無視することができる。入射電子は媒質原子を構成する電子と非弾性散乱を行い励起・電離を引き起こすため、阻止能は入射電子と媒質電子に関して考えなければならない。1 cm<sup>3</sup>中の原子の数を  $N$  とすると阻止能は媒質電子の数とそれぞれの媒質電子の散乱断面積を掛け合わせたもので表され、

$$-\frac{dE}{dx} = NZ \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q dQ = \left[ \frac{N_A \rho}{A} \right] Z \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q \Phi(Q) dQ \quad [\text{MeV/cm}] \quad (3-2)$$

となる。ここで、 $Z$  は原子番号、 $N_A$  はアボガドロ定数、 $A$  は原子量、 $\rho$  は密度である。また、 $\Phi(Q)$  は散乱断面積を示している。

$$Q\Phi(Q) dQ = \frac{2\pi e^4}{m_0 v^2} \frac{dQ}{Q^2} \quad [\text{cm}^2/\text{electron}] \quad (3-3)$$

は電子-電子間の Rutherford 断面積である。阻止能は Bethe により次式のように導かれた。

$$-\frac{dE}{dx} = \left[ \frac{N_A \rho}{A} \right] Z \frac{2\pi e^4}{m_0 c^2 \beta^2} \left\{ \ln \left[ \frac{(E + m_0 c^2)^2}{I^2} \beta^2 \frac{E}{m_0 c^2} \right] - \beta^2 \right\} \quad [\text{MeV/cm}] \quad (3-4)$$

これを Bethe-Bloch の式と呼ぶ<sup>6)</sup>。 $m_0 c^2$  は電子の静止エネルギー (0.511 MeV)、 $\beta = v/c$ 、

$$v = c \sqrt{1 - \left[ \frac{1}{1 + \frac{qE}{m_0 c^2}} \right]^2}$$

である。I は平均励起エネルギーで、 $Z \geq 13$  に対して

$$I = Z (9.76 + 58.8 Z^{-1.19})$$

で得られる。

阻止能はある微小区間  $\Delta S$  の範囲では一定であると仮定すると、阻止能と衝突間距離の積がその区間での損失エネルギーとなる。なお、エネルギー損失の機構として制動輻射も考えられるが、電子エネルギーが数 MeV 以上のときのみ議論の対象となるためここでは省略した。

次に、散乱方向について述べる。散乱角度分布は遮蔽 Rutherford 散乱に対する断面積を用いて計算できる。

$$\frac{d\sigma(E)}{d\Omega} = \frac{Z(Z+1)e^4}{p^2 v^2 (1 - \cos \theta + 2B)^2} \quad (3-5)$$

ここで、 $B$  は遮蔽パラメータであり、Thomas-Fermi 近似により次式のように導くことができる。

$$B = \frac{1}{4} \left[ \frac{\hbar}{p} \frac{1.12 Z^{1/3}}{0.885 a_0} \right]^2 \quad (3-6)$$

ここで、 $a_0$  はボーアの水素半径で  $p$  は電子の運動量である。(3-5)式において通常の Rutherford 散乱における  $Z^2$  の代わりに  $Z(Z+1)$  とすることにより非弾性散乱の高価が幾分かは考慮されている。(3-5)式を全立体角にわたって積分することにより全散乱断面積が得られる。

$$\begin{aligned}\sigma(E) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right] \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \\ &= \frac{\pi Z(Z+1)e^4}{B(B+1)p^2v^2}\end{aligned}\tag{3-7}$$

衝突による散乱方向は

$$\frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right] \sin\theta \, d\theta \, d\varphi}{\sigma(E)} = P\tag{3-8}$$

として P に 0 ~ 1 の乱数を対応させることによって散乱角度 $\theta$ を決定する。入射軸からの散乱角度 $\theta$ に対して方位角 $\varphi$ は入射軸を中心に等方向に散乱されると考えて

$$\varphi = 2\pi P'\tag{3-9}$$

で与えられる。ここで、P'も 0 ~ 1 の乱数を対応させる。

次に衝突間距離について述べる。電子が媒質中を $\Delta S$  進んだ後の無衝突確率 P は次式の指数関数分布で与えられる。

$$P = \exp(-\Delta S / \lambda_0)$$

$$\lambda_0(E) = 1 / \sum_i N_i \sigma_i(E) \quad (i: \text{原子種})\tag{3-10}$$

ここで、 $\lambda_0$  は平均自由行程である。上式は

$$\Delta S = -\lambda_0 \ln P$$

と書き直すことができ、P に乱数を対応させることによって自由行程 $\Delta S$ を決定することができる。以上のように、損失エネルギー、散乱方向、衝突間距離は定数以外に媒質原子の種類、密度、入射電子の初期エネルギーを決定することによって求めることができる。

Si 薄膜の膜厚は電子飛程の式より加速電圧 20 kV で 4  $\mu\text{m}$  以下である必要があることが分

かったため、膜厚を 1.5  $\mu\text{m}$ 、0.5  $\mu\text{m}$  と設定して電子の軌跡を計算した。計算の打ち切りは電子エネルギーが 1 eV 以下になったときとした。図 3-2 に Si 膜に加速電子を垂直に入射したときの電子の軌跡をモンテカルロシミュレーションにより計算した結果を示す。図 3-2 (a) は 1.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 膜に加速電圧 10、20、30 kV で電子線を入射した場合、図 3-2 (b) は 0.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 膜に入射した場合の計算結果である。電子のエネルギーはカラーバーに示すように青が最も低く赤が最も高い。図 3-2 (a) に見られるように加速電圧が 10 kV の時には電子は Si 膜を透過する前に膜中で全てのエネルギーを失う。加速電圧が 20 kV に増加すると電子は Si 薄膜を透過する。さらに加速電圧が 30 kV まで増加すると Si 薄膜を透過する電子量は増加し、透過電子のエネルギーも高くなり、透過電子の散乱の幅も狭まることが分かった。Si 薄膜の膜厚が 0.5  $\mu\text{m}$  まで薄くなるとさらに電子の透過率は高くなる。図 3-3 にモンテカルロシミュレーションにより計算した膜厚 1.5  $\mu\text{m}$ 、0.5  $\mu\text{m}$  の Si 薄膜における電子線透過率の加速電圧依存性を示す。電子線透過率は初期電子数 (10000 個) に対する透過電子数の比である。電子線透過率は加速電圧が増加するにつれて増加していき、膜厚 1.5  $\mu\text{m}$  では加速電圧 25 kV で 78.7%、0.5  $\mu\text{m}$  では 15 kV で 90.4% に達し、殆どの電子が Si 薄膜を透過することが分かった。図 3-4 にモンテカルロシミュレーションから得られた透過電子のエネルギー分布を示す。図 3-4 (a) は 1.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 膜に加速電子を入射した場合、図 3-4 (b) は 0.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 膜に入射した場合である。縦軸は透過電子の数、横軸は電子のエネルギーである。加速電圧をパラメータとしており、10 kV から 30 kV まで 5 kV ずつ変化させた。低加速電圧では透過電子のエネルギー分布はブロードであるが、加速電圧が増加すると高エネルギー側へ集中し鋭いスペクトルになることが分かる。さらに図 3-5 に透過電子の平均エネルギーを初期エネルギーで除して求めた電子のエネルギー効率を示す。縦軸は電子のエネルギー効率、横軸は加速電圧である。電子のエネルギー効率は加速電圧が増加するにつれて増加していき、膜厚 1.5  $\mu\text{m}$  では加速電圧 25 kV で 82.3%、0.5  $\mu\text{m}$  では 15 kV で 84.5% に達した。図 3-3 に示した電子線透過率と図 3-5 に示した電子のエネルギー効率の積により、透過膜全体の電子ビームの利用効率を求めた。図 3-6 に計算した電子ビームの利用効率の加速電圧依存性を示す。膜厚 1.5  $\mu\text{m}$  の Si 膜では加速電圧 25、30 kV のとき電子ビームの利用効率はそれぞれ 64.8、75.2% であり、膜厚 0.5  $\mu\text{m}$  の Si 膜では 15、30 kV のとき電子ビームの利用効率はそれぞれ 76.5、95.4% であることが分かった。

以上の結果より、30 kV 以下の低エネルギー電子を透過させる電子線透過膜として、1.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 膜及び 0.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 膜を作製することとした。



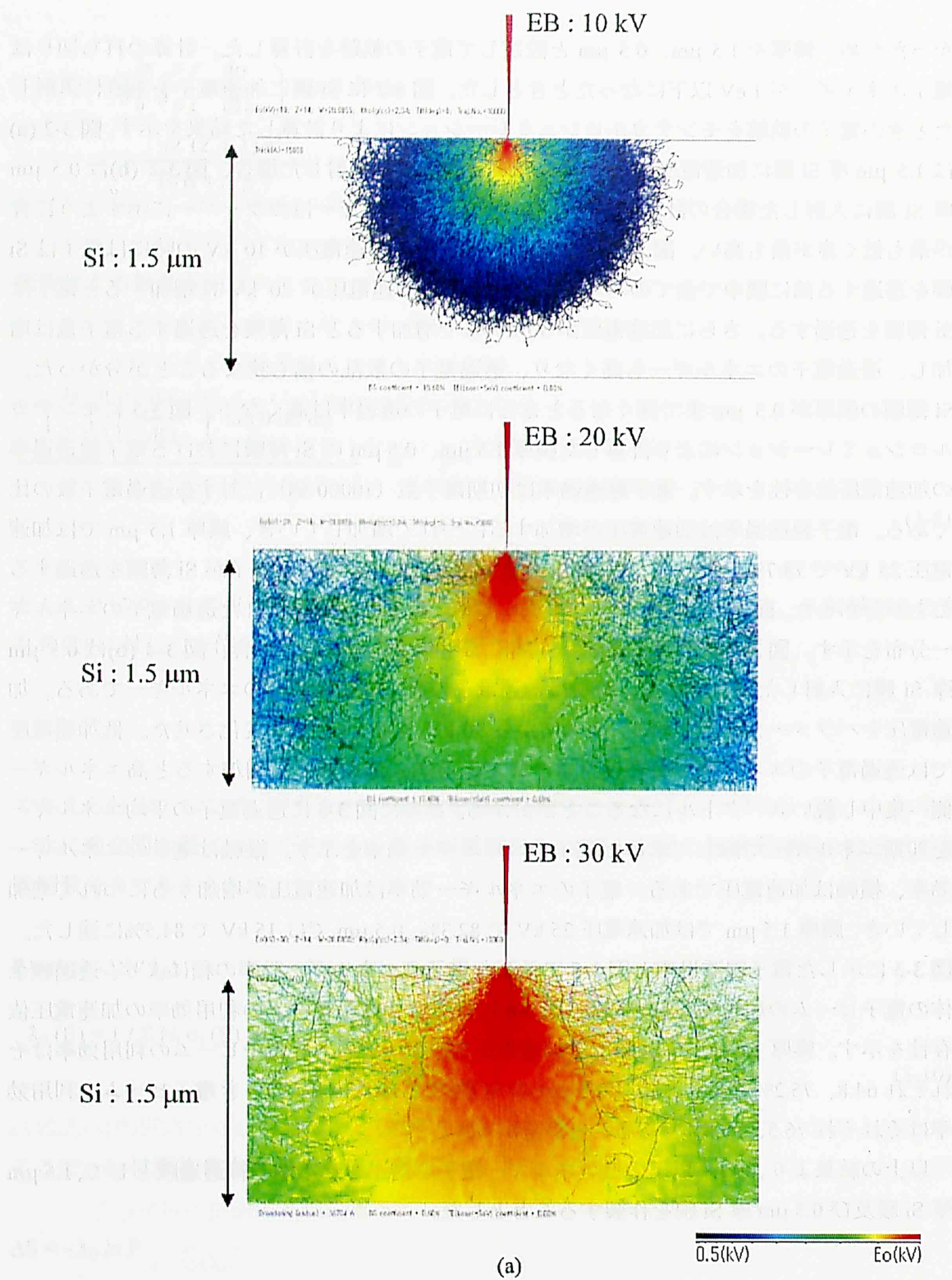


図3-2 Si膜に加速した電子を入射したときの電子の軌跡。(a) 1.5  $\mu\text{m}$ 厚Si薄膜への電子照射、(b) 0.5  $\mu\text{m}$ 厚Si薄膜への電子照射

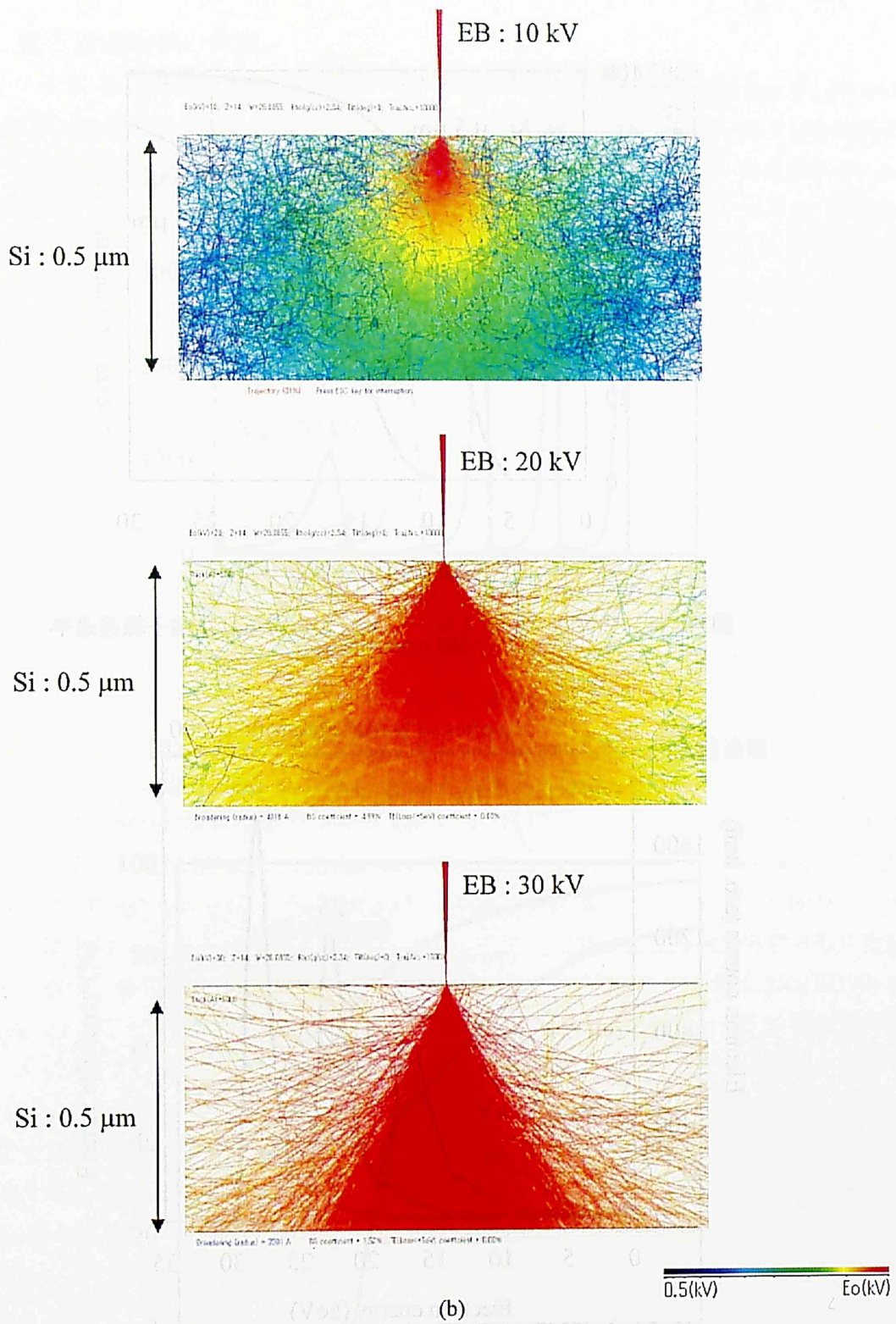


図3-2 Si膜に加速した電子を入射したときの電子の軌跡。(a) 1.5 μm厚Si薄膜への電子照射、(b) 0.5 μm厚Si薄膜への電子照射

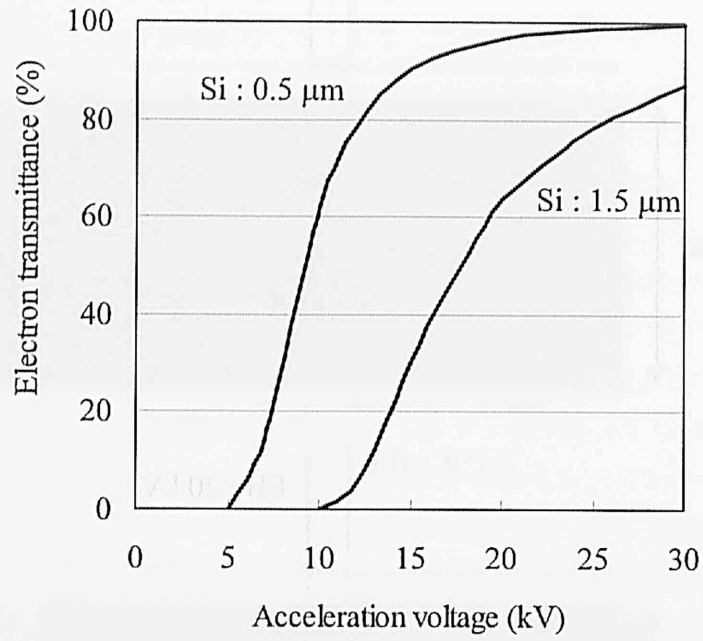
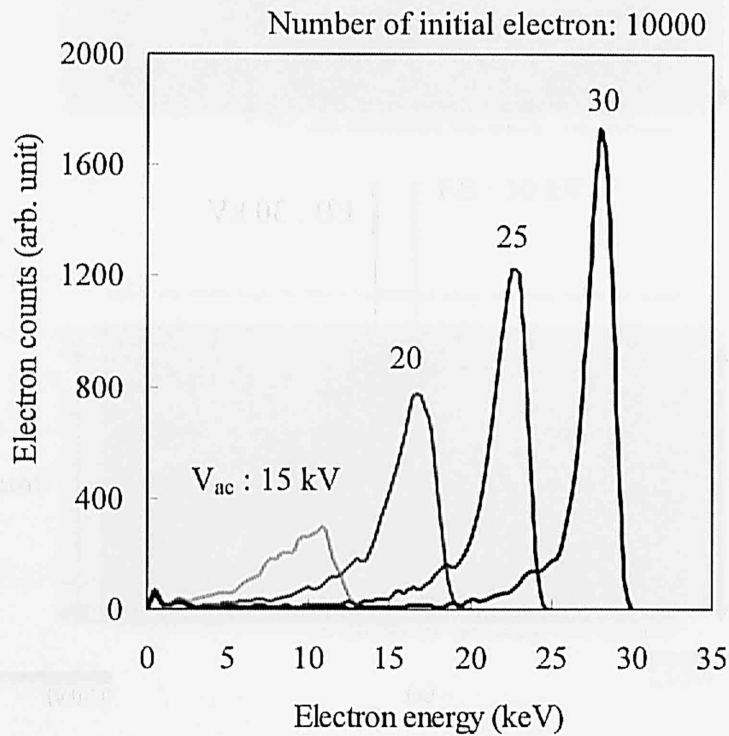
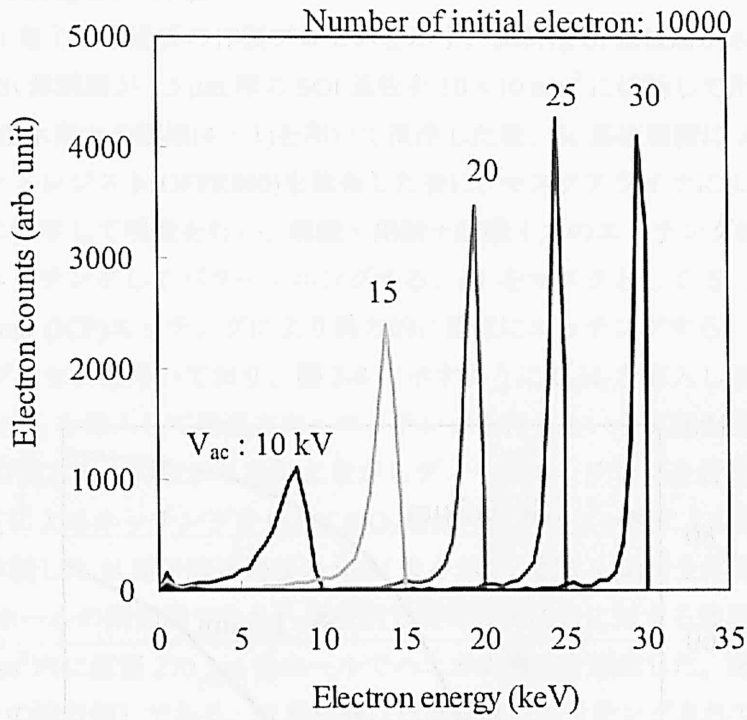


図3-3 モンテカルロシミュレーションから得られた電子線透過率



(a) Si : 1.5 μm

図3-4 モンテカルロシミュレーションから得られた透過電子のエネルギー分布。(a) 1.5 μm厚のSi薄膜の場合。



(b) Si : 0.5  $\mu\text{m}$

図3-4 モンテカルロシミュレーションから得られた透過電子のエネルギー分布。(b) 0.5  $\mu\text{m}$ 厚のSi薄膜の場合。

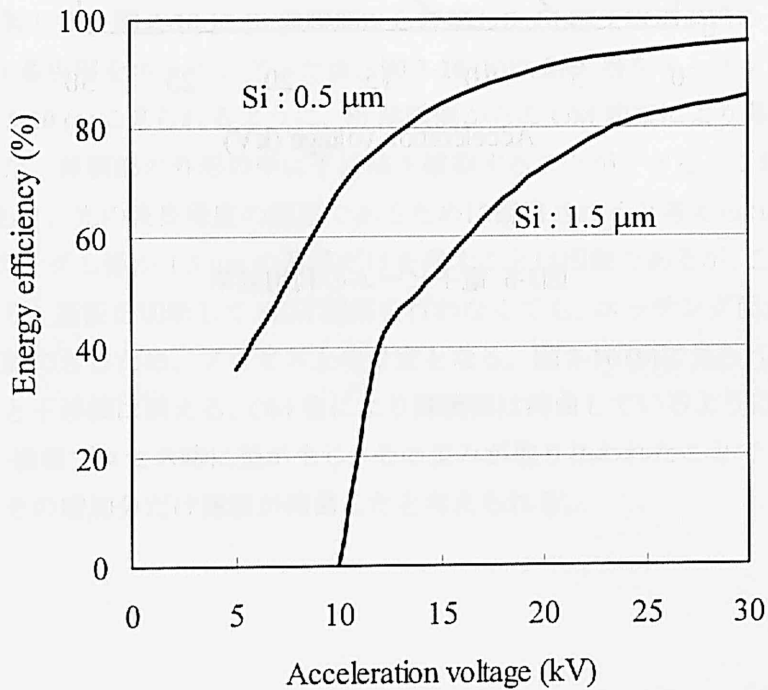


図3-5 透過電子の平均エネルギーを初期エネルギーで除した電子のエネルギー効率

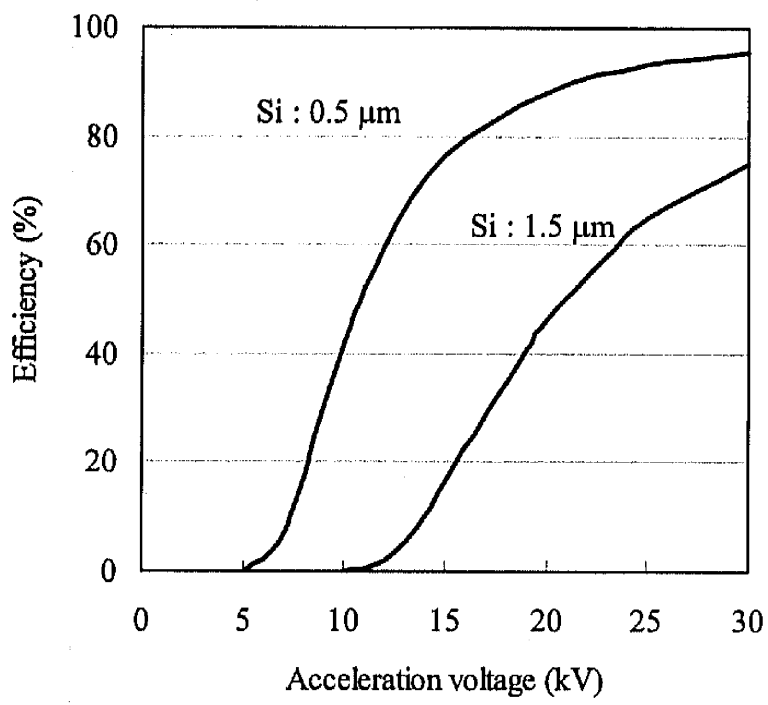


図3-6 電子ビームの利用効率

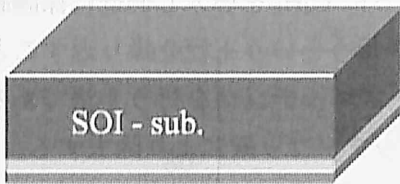
## 3-3 Si 電子線透過膜の作製

図 3-7 に Si 電子線透過膜の作製プロセスを示す。試料は Si 基板層が 675  $\mu\text{m}$  厚、 $\text{SiO}_2$  層が 1  $\mu\text{m}$  厚、Si 薄膜層が 1.5  $\mu\text{m}$  厚の SOI 基板を  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  に切断して用いた。SOI 基板を硫酸 + 過酸化水素水の溶液(4 : 1)を用いて洗浄した後、Si 基板層側に Al を蒸着する。Al 膜の上にフォトレジスト(OFPR800)を塗布した後に、マスクアライナによりマスクパターンをレジストに転写して現像を行い、リン酸 + 硝酸 + 酢酸 + 水のエッチング液 (15 : 1 : 3 : 1) により Al をエッチングしてパターンニングする。Al をマスクとして Si 基板層を Inductive coupling plasma (ICP)エッチングにより異方的に垂直にエッチングする。この ICP エッチングは Bosch プロセスを用いており、図 3-8 に示すように  $\text{C}_4\text{H}_8$  を導入し側壁に保護膜を形成した後、 $\text{SF}_6 + \text{O}_2$  を導入して垂直方向へエッチングを行うという工程を繰り返すことにより、パターン幅の横方向への広がりを抑えながらディープエッチングを行う手法である。SiO<sub>2</sub> 層により  $\text{SF}_6$  によるエッチングを止め、SiO<sub>2</sub> 層はバッファフッ酸により除去する。

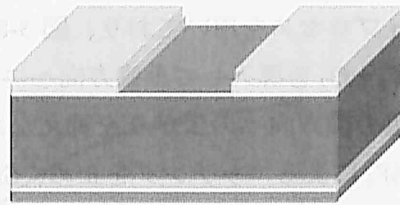
図 3-9 に作製した Si 電子線透過膜の SEM 像を示す。図 3-9 (a)は全体像、(b)は断面図、(c) (d)は一つのホールの断面図である。真空封じ時のガス圧力に対する強度を考慮し、基板中央の  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  内に直径 270  $\mu\text{m}$  のホールでハニカム構造を形成した。薄膜部の開口率は約 75% (マスクの設計値) である。Si 基板層はほぼ垂直にエッチングされており、エッチングむらによるピラー等残留物のない非常に平滑な Si 薄膜を形成することができた。図 3-9 (d) に見られるように、1.5  $\mu\text{m}$  厚の Si 薄膜が形成されていることが確認できた。Si 薄膜層をさらに薄い 0.5  $\mu\text{m}$  厚とする場合は、SOI 基板の Si 薄膜層の表面を WET 酸化した後にバッファフッ酸により酸化層を除去して Si 膜厚を薄くし、その SOI 基板を用いて同様のプロセスを行って作製した。図 3-10 に Si 薄膜側から観察した Si 電子線透過膜の OM 像を示す。図 3-10 (a)は Si 基板層をエッチングした後、図 3-10 (b)は SiO<sub>2</sub> 層をエッチングした後の OM 像である。図 3-10 (a)に見られるように、Si 薄膜側からの OM 観察により薄膜部の外形が確認できる。また、薄膜部の外形の中に干渉縞を観察することができる。これは SiO<sub>2</sub> 層の厚さが 1  $\mu\text{m}$  であり、光の波長程度の膜厚であるために観察されると考えられる。Si 基板層を数百  $\mu\text{m}$  エッチングし僅か 1.5  $\mu\text{m}$  の薄膜だけを残すことは困難であるが、この干渉縞を観察することにより、基板を切断して SEM 観察を行わなくても、エッチング面が SiO<sub>2</sub> 層へ到達したことを確認できるため、プロセス上の目安となる。図 3-10 (b)に見られるように、SiO<sub>2</sub> 層を除去すると干渉縞は消える。OM 像により薄膜部は湾曲しているように見える。Si 薄膜層と SiO<sub>2</sub> 層の接着プロセス時に歪が生じ、その歪みを取り払われたことで Si 薄膜の面積が若干増加し、その増加分だけ薄膜が湾曲したと考えられる。

図3-7 Si電子線透過膜の作製プロセス

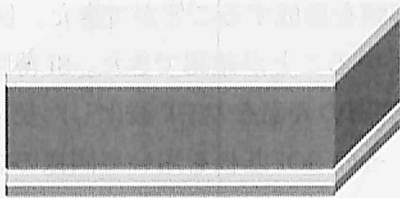
1. Cleaning



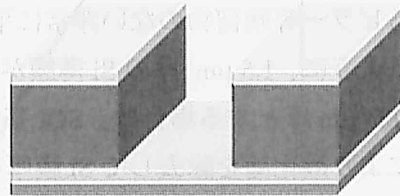
4. Etching of Al



2. Deposition of Al



5. Etching of Si substrate layer  
ICP etching  
SF<sub>6</sub>



3. Patterning (Photolithography)



6. Etching of SiO<sub>2</sub> layer  
Wet etching  
BHF

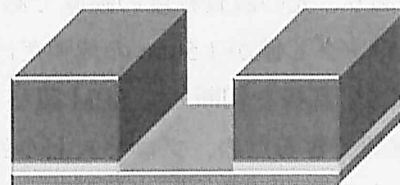
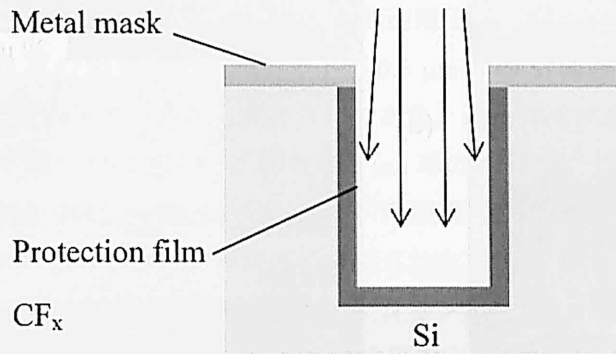


図3-7 Si電子線透過膜の作製プロセス

1. Fabrication of protection film

Gas:  $C_4F_8$

Radical:  $CF_2, F$



Repeat

2. Etching

Gas:  $SF_6 + O_2$

Radical:  $SF_5^+$

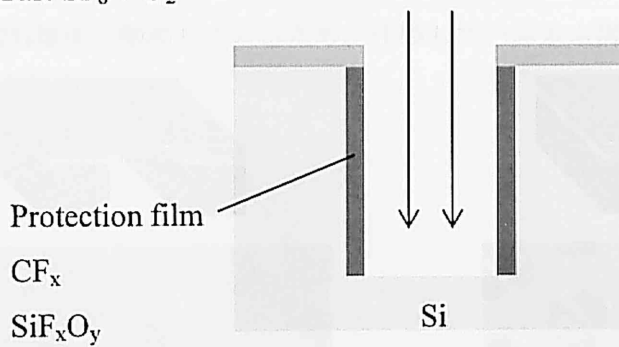


図3-8 Boschプロセス



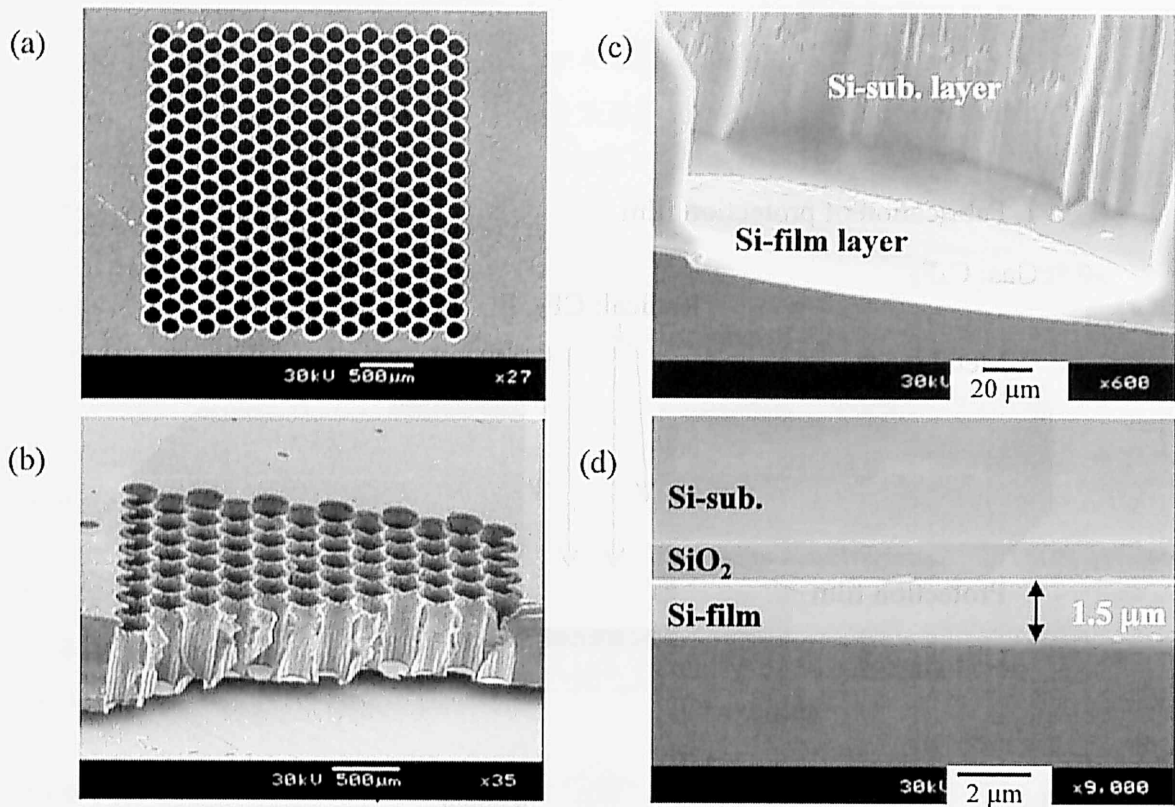


図3-9 Si電子線透過膜のSEM像。(a) 全体像、(b) 断面図、(c) (d) 一つのホールの断面図。

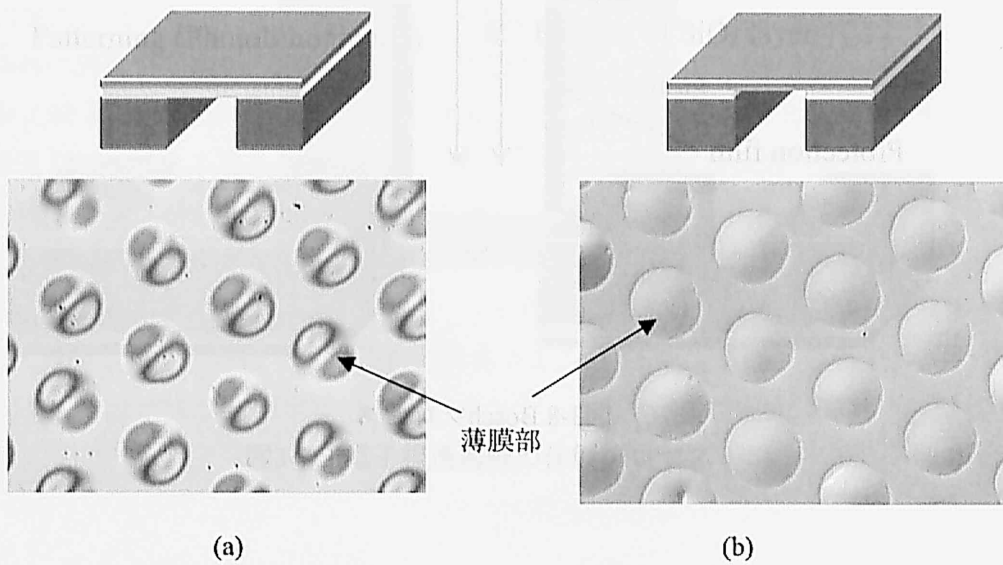


図3-10 Si電子線透過膜をSi薄膜側から観察したOM像。(a) Si基板層をエッチングした後。(b) SiO<sub>2</sub>層をエッチングした後。

## 3-4 電子線透過率及び透過電子のエネルギー分布の測定

図 3-11 に電子線透過率の測定系を示す。電子源は反射電子線回折 (RHEED) 用の熱陰極電子源を用いた。真空チャンバー内において、熱電子源から放出された電子ビームを直径 1 mm 程度に絞って電子線透過膜に照射し透過した電子を透過膜の後方に配置したコレクタ電極により収集した。測定誤差を少なくするために、コレクタ電極には +100 V を印加しコレクタ電極から生じる二次電子を収集した。得られたコレクタ電流を透過電流とした。電子ビームの初期電流と透過電流の比より電子線透過率を求めた。図 3-12 に測定した Si 電子線透過膜の電子線透過率を示す。横軸は加速電圧、縦軸は電子線透過率である。四角のドットが 1.5  $\mu\text{m}$  厚の Si 薄膜、円のドットが 0.5  $\mu\text{m}$  厚の Si 薄膜の測定値で、線はモンテカルロシミュレーションから得られた計算値である。透過率は加速電圧を増加するほど増加し、1.5  $\mu\text{m}$  厚の Si 薄膜では 25 kV で 59%、0.5  $\mu\text{m}$  厚の Si 薄膜では 15 kV で 60%に達した。それ以上の加速電圧では飽和傾向が見られた。薄膜部の開口率が 75%であることから測定した電子線透過率が 60%のとき、薄膜部に入射された電子の 80%は Si 膜を透過していることになる。この結果はモンテカルロシミュレーションから得られた計算値とほぼ一致していた。測定値と計算値は若干ずれていたが、この理由として、膜を透過する電子量が少ないためにノイズの影響を受けやすいこと、作製した Si 電子線透過膜の膜厚や開口率が設計値からずれていたことが考えられる。膜厚に関しては、SOI ウェハを購入した段階で Si 薄膜層の膜厚にある程度の分布があること、エッチング加工の過程で余分にエッチングが進行し膜厚の薄い部分が生じたことが考えられる。開口率に関しては、0.5  $\mu\text{m}$  厚の Si 膜の場合は加速電圧 10 kV 以上で測定値が計算値よりも若干低くなっており、図 3-12 に見られるように測定値は 72%程度で飽和しているため、作製したハニカム構造の実効開口率が 72%程度であると考えられる。

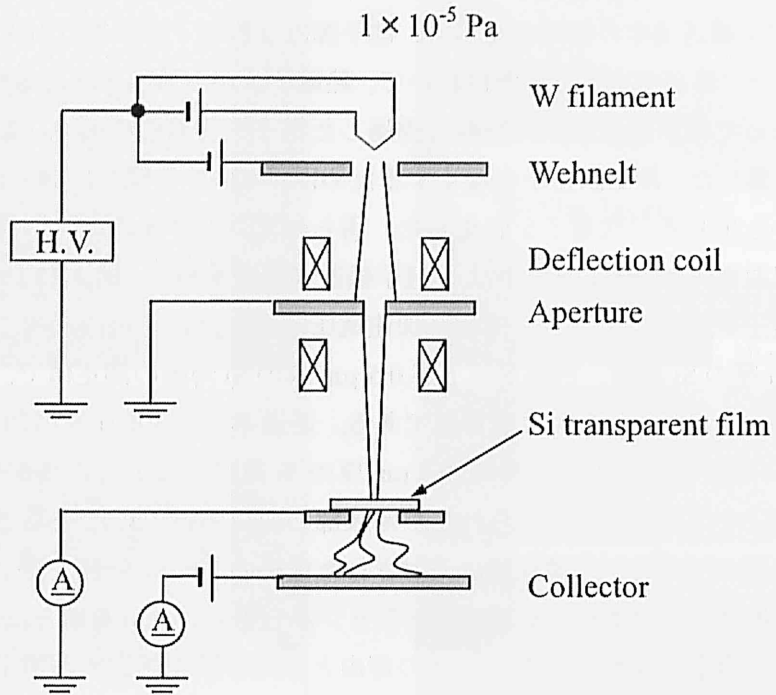


図3-11 電子線透過率の測定系

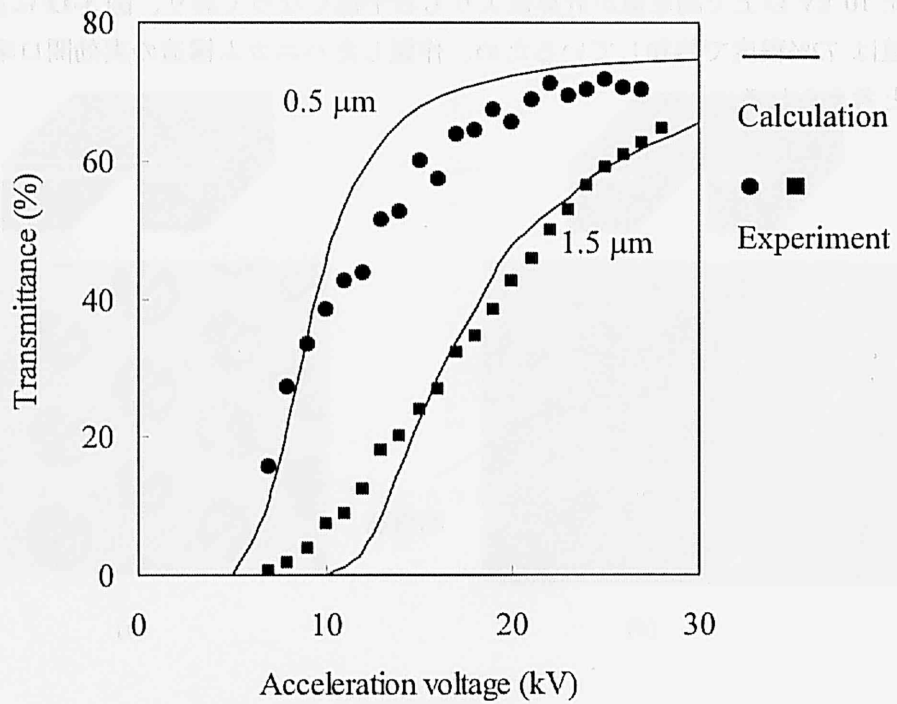


図3-12 電子線透過率の測定結果

図 3-13 に透過電子のエネルギー分布の測定系を示す。これは図 3-11 の測定系において、透過膜とコレクタの間に Retarding-Mesh 電極を配置したものである。図 3-14 に示すように、Retarding 電極に印加した電圧  $V_r$  により生じるポテンシャルよりも高いエネルギーを持った透過電子は Mesh を透過し、低いエネルギーを持った電子は撥ね返されるため、Retarding 電圧を変化させたときのコレクタ電流  $I_c$  の変化量 ( $dI_c / dV_r$ ) がそのエネルギー範囲に存在する透過電子の量となる。Retarding 電圧の変化量は 1 kV 刻みとした。Retarding 電極には高電圧を印加する必要があるため、非常にノイズが多く測定は困難であった。測定誤差を少なくするために、コレクタ電極に -100 V を印加し Retarding-Mesh 電極などから生じる 2 次電子の影響を除去した。また、透過膜を通らずにコレクタ電極に入射する電子の影響を除去するために、Retarding 電極及びコレクタ電極の周囲を絶縁材料のテフロンで囲った。Retarding 電圧は測定系に用いた高圧電源及び絶縁碍子の耐圧の影響から最高で 20 kV とした。図 3-15 (a) に 1.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 電子線透過膜の透過電子のエネルギー分布、図 3-15 (b) に 0.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 電子線透過膜の透過電子のエネルギー分布を示す。測定中に非常にノイズが多かったため、測定値の多少の上下変動は意味を持たない。1.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 電子線透過膜に加速電圧 20 kV で電子を入射した場合、透過電子は 14 kV にピークを持ち主に 9 kV から 19 kV の間に分布していた。よって、加速電圧に対して 70% 程度のエネルギーをもった透過電子が最も多く存在し、殆どの透過電子が 50% 以上のエネルギーを持っていたことになる。加速電圧 15 kV の場合はエネルギー分布全体におけるピーク位置はやや低下し、エネルギー分布はよりブロードになっていた。0.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 電子線透過膜の場合は加速電圧 15、20 kV のときのエネルギー分布は高エネルギー側に集中していたため、加速電子はほとんどエネルギーを失わずに Si 膜を透過しているといえる。低エネルギー側には小さなピークがいくつも生じているが、これはノイズによる測定誤差である。比較的安定に測定することができた加速電圧 20 kV における測定結果について、3-2 項で行ったモンテカルロシミュレーションによる計算値との比較を図 3-16 に示す。0.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 薄膜の場合、計算値と実験値のエネルギー分布は共に高エネルギー側に集中しておりほぼ一致していた。しかし、1.5  $\mu\text{m}$  厚 Si 薄膜の場合、実験値は計算値と比較して低エネルギー側へ分布がシフトしていた。これは図 3-17 に示すようにこの測定系では Retarding-Mesh 電極に入射する電子の y 軸方向のエネルギーのみが Mesh 電極に印加された電圧に反応し、x 軸方向のエネルギーが無視されることが原因であると考えられる。例えば、Retarding-Mesh  $\sim 30^\circ$  で入射した場合、透過電子のエネルギーが 15.0 keV であれば、y 軸方向のエネルギーは 13.0 kV であるため、実際のエネルギーよりも 2 keV 低くなる。よって、このことを考慮すれば、測定値はおおよそ計算値と一致しているといえる。

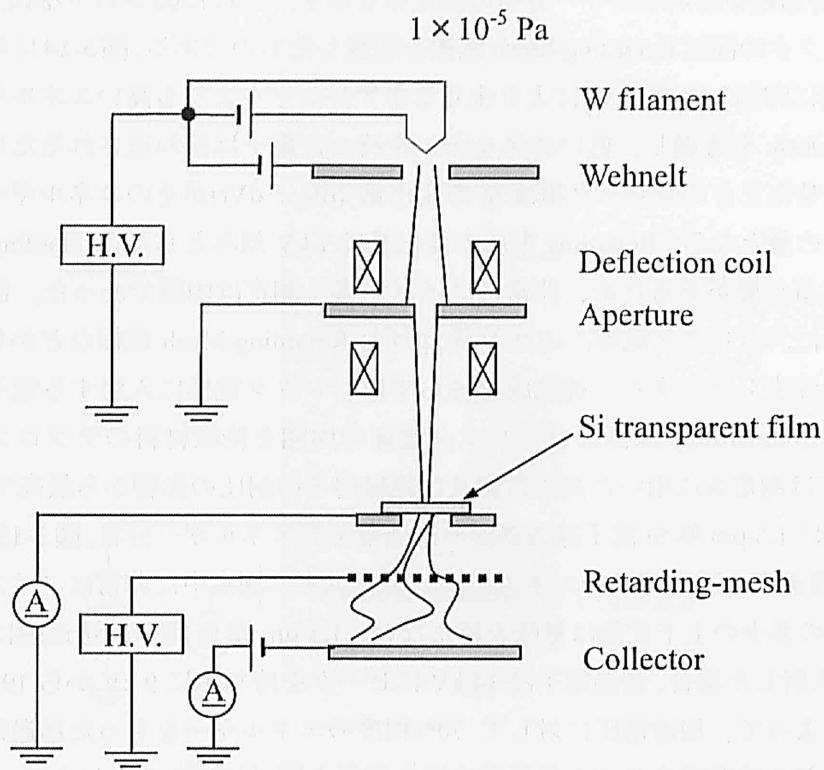


図3-13 透過電子エネルギー分布の測定系

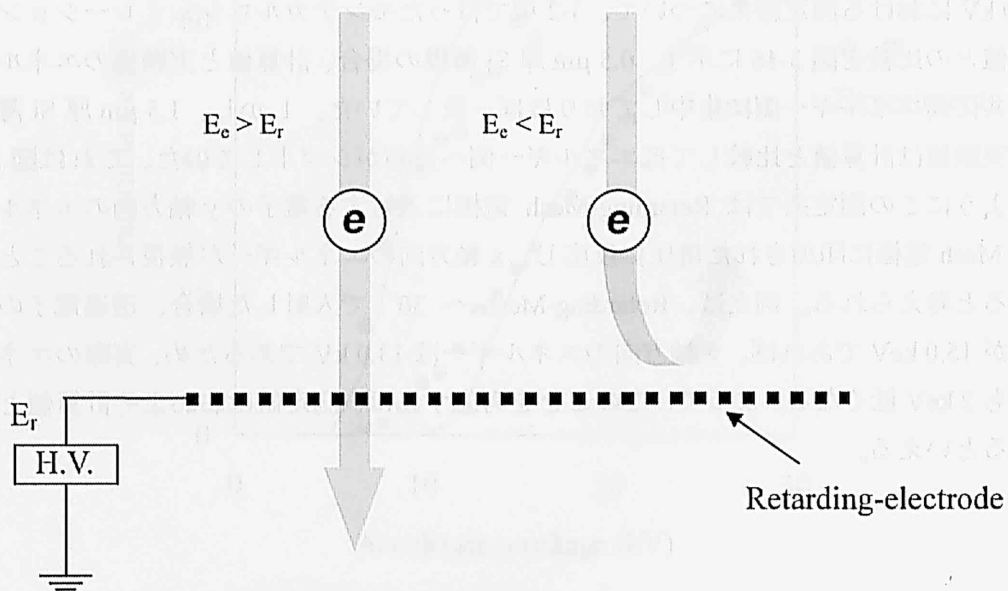


図3-14 Retarding-electrodeの作用

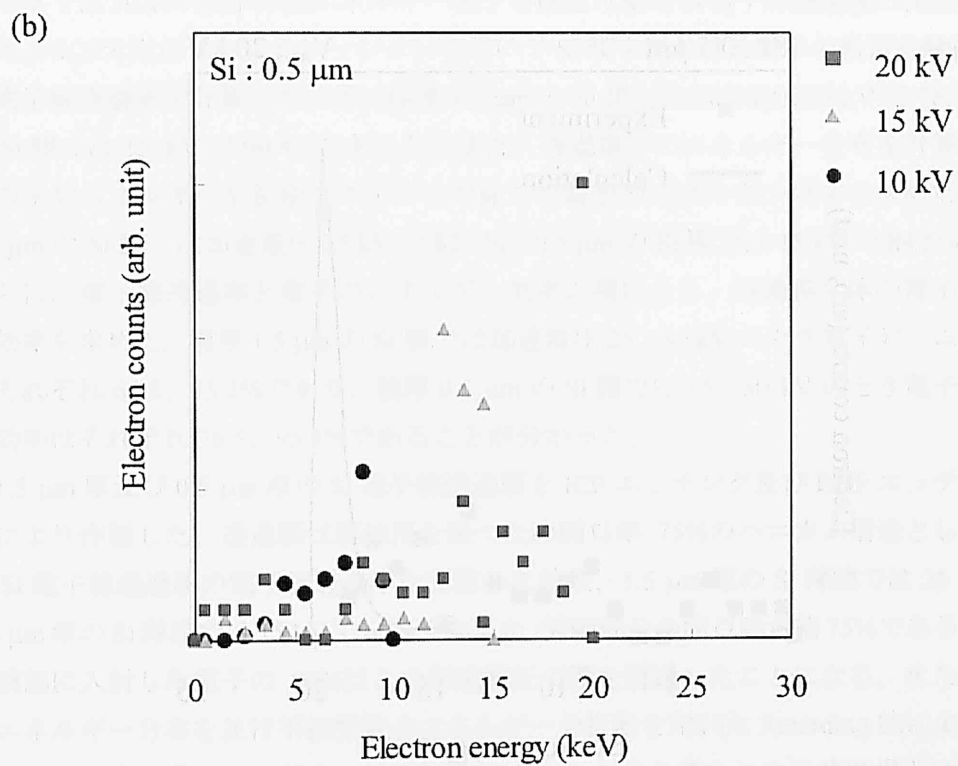
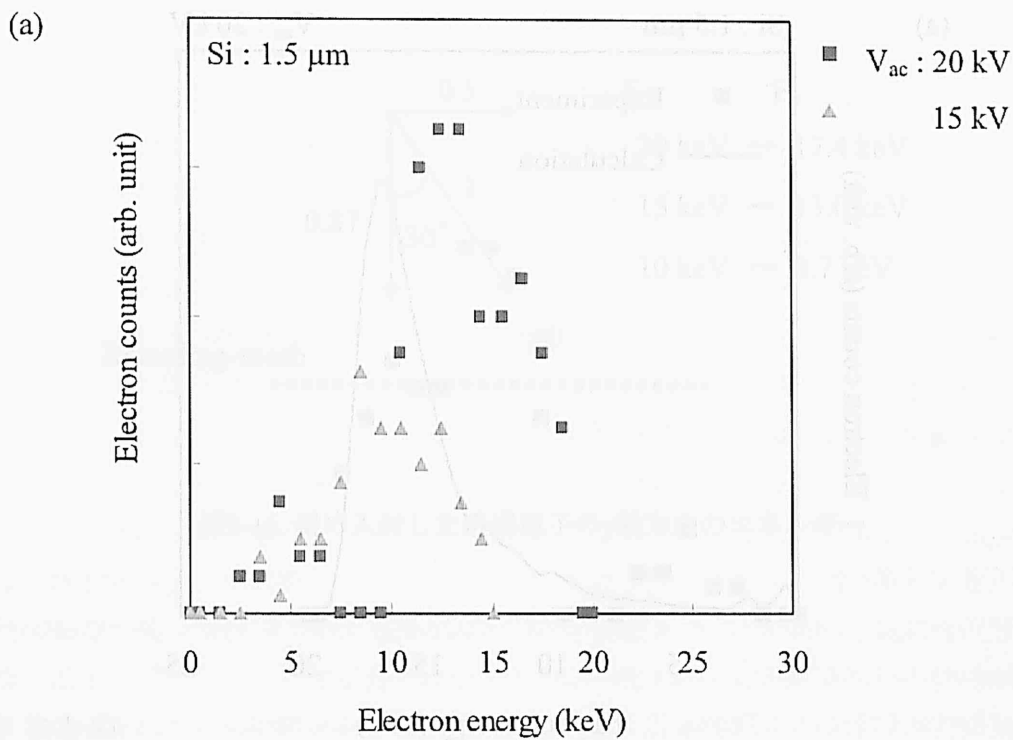


図3-15 透過電子エネルギー分布の測定結果。  
 (a) 1.5  $\mu\text{m}$ 厚のSi薄膜、(b) 0.5  $\mu\text{m}$ 厚のSi薄膜。

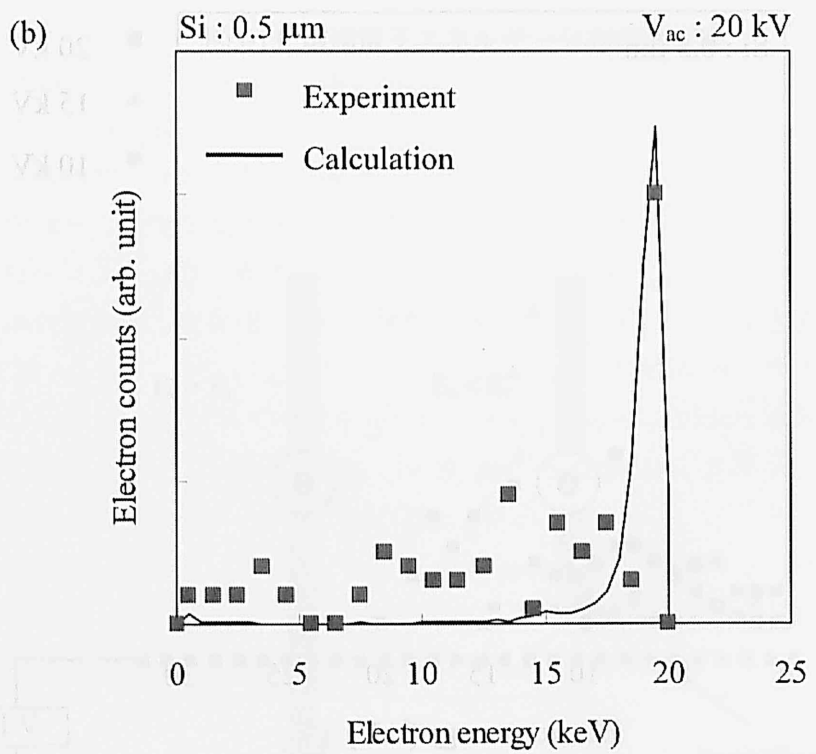
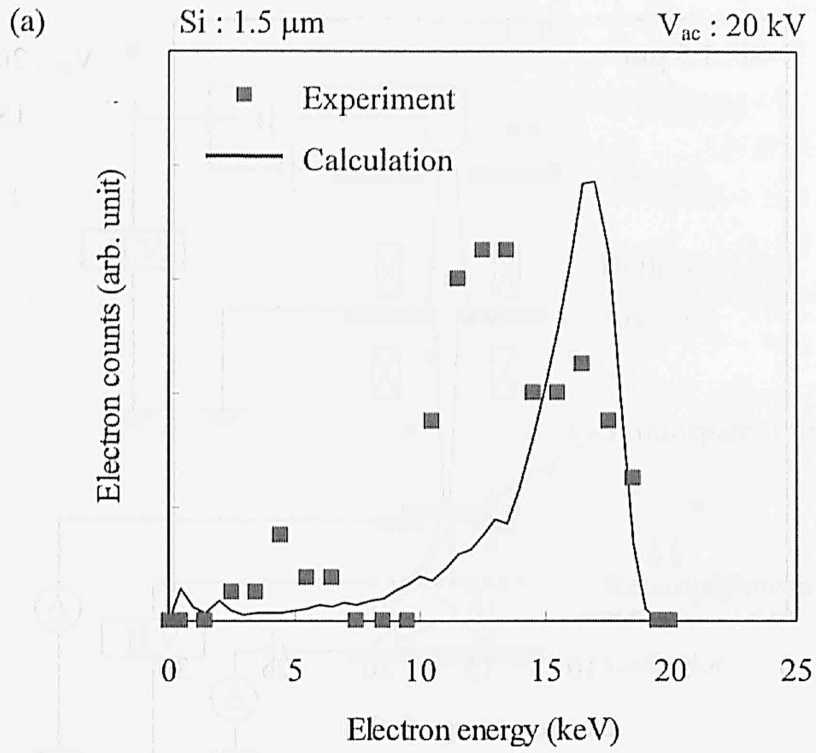


図3-16 透過電子エネルギー分布の測定結果と理論計算値の比較。(a) 1.5  $\mu\text{m}$ 厚のSi薄膜、(b) 0.5  $\mu\text{m}$ 厚のSi薄膜。

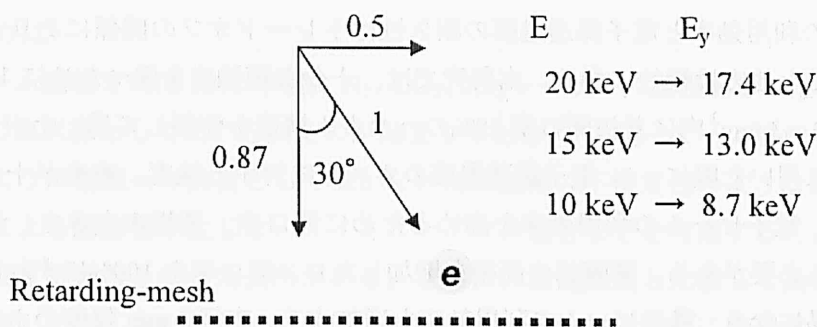


図3-16 斜め入射した透過電子のy軸方向のエネルギー

### 3-5 まとめ

本章では30 keV以下の低エネルギー電子を透過可能なSi電子線透過膜の開発について述べた。モンテカルロシミュレーションを用いてSi膜中における電子の軌道を解析しSi薄膜の電子線透過率を計算した結果、膜厚1.5 μmのSi膜では加速電圧25 kVで78.7%、0.5 μmのSi膜では15 kVで90.4%であった。また、透過電子のエネルギー分布を計算し、透過電子の平均エネルギーを初期エネルギーで除して電子のエネルギー効率を求めた結果、膜厚1.5 μmのSi膜では加速電圧25 kVで82.3%、0.5 μmのSi膜では15 kVで84.5%であった。さらに、電子線透過率と電子のエネルギー効率の積により、透過膜全体の電子ビームの利用効率を求めた。膜厚1.5 μmのSi膜では加速電圧25、30 kVのとき電子ビームの利用効率はそれぞれ64.8、75.2%であり、膜厚0.5 μmのSi膜では15、30 kVのとき電子ビームの利用効率はそれぞれ76.5、95.4%であることが分かった。

1.5 μm厚及び0.5 μm厚のSi電子線透過膜をICPエッチング及びBHFエッチングすることにより作製した。透過膜は膜強度を保つため開口率75%のハニカム構造とした。作製したSi電子線透過膜の電子線透過率を測定した結果、1.5 μm厚のSi薄膜では25 kVで59%、0.5 μm厚のSi薄膜では15 kVで60%であった。薄膜部分の開口率が約75%であることから、薄膜部に入射した電子の80%はこの加速電圧で膜を透過したことになる。また、透過電子のエネルギー分布を並行平板型電子エネルギー分析器を用いたRetarding法により測定した。これらの測定結果はモンテカルロシミュレーションより得られた計算結果とほぼ一致した。よって、計算により得られた電子ビームの利用効率を採用すると、作製した開口率75%のSi電子線透過膜の電子ビーム利用効率は膜厚1.5 μmのSi膜では加速電圧25、30 kVのときそれぞれ48.6、56.4%であり、膜厚0.5 μmのSi膜では15、30 kVのときそれぞれ57.4、71.6%



となる。以上のように、30 keV 以下の低エネルギー電子に関して良好な電子線透過特性を示す Si 電子線透過膜を開発することができた。

電子ビームの利用効率と電子線透過膜の耐久性はトレードオフの関係にあり、どちらか一方を追求すると他方は犠牲になる。本研究では、十分な膜強度を保つために  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の基板中央の  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  内に基板開口率 75% のハニカム構造を作製して用いたが、今後、電子線励起光源に用いた際に、Si 電子線透過膜のガス圧に対する強度、寿命が十分であると確認できれば、電子ビームの利用効率を高めるために開口率、基板の大きさ、薄膜部の面積を再検討する必要がある。薄膜部の面積を増加したり、開口率を 100% にすれば、薄膜の作製はより容易になり、電子ビームの利用効率も増加する。直径 1 mm 程度のホールであれば、通常のエッチング装置でより短時間で作製することができる。

#### 第三章の参考文献

- 1) J. Wieser, D. E. Muenick, A. Ulrich, H. A. Huggins, A. Lidle and W. L. Brown: Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 1360.
- 2) A. Ulrich, C. Niessl, J. Wieser, T. Tomizawa, D. E. Murnic and M. Salvermoser: J. Appl. Phys. 86 (1999) 3525.
- 3) R. Whiddington: Proc. R. Soc. London, Ser. A89 (1914) 554.
- 4) S. Schiller, U. Heisig and S. Panzer: Electron Beam Technology (John Wiley & Sons, New York, 1983)
- 5) 藤原関男、加藤義章、一村信吾、志水隆一：レーザー研究 8 (1980) 524.
- 6) H. A. Bethe: Handbuch der Physik, 24 (Springer, Berlin, 1933) 273.

## 第四章

## 電子線励起光源の開発

## 4-1 はじめに

電子ビーム励起方式は 1971 年頃に  $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $Xe_2$  レーザーの励起あるいは HF レーザーの化学反応の点火源として用いられたのが始まりである<sup>1-4)</sup>。電子ビーム励起では、発光媒質が放電のように電源への負荷として働かないため放電の不安定性のような電源へのフィードバックによる悪影響が生じない、インピーダンス整合などを考慮することなく動作パラメータを設定できるといった長所がある。さらに、放電励起と比較して高エネルギー電子の割合が高いため、高い効率でガス原子を発光に寄与する上準位に励起することが可能である。また、希ガスエキシマはレーザー発振を得るために非常に大きな励起密度が必要であるため高ガス圧動作が必要であり放電励起が困難であった。以上の理由から希ガスエキシマレーザーには電子線励起が用いられてきた<sup>5-10)</sup>。しかし、短パルス高電圧大電流（パルス幅：数十 ns $\sim$  $\mu$ s、加速電圧：200 kV $\sim$ 2 MV、電流：1 $\sim$ 100 kA）の電子ビーム発生装置が必要であるため、装置が大型、高繰り返し動作が困難といった点から工業的な応用には不向きであった<sup>11)</sup>。そこで、本研究では低エネルギー電子ビーム（30 keV 以下）でガスを励起する電子線励起光源の開発を目指した。加速電圧が 30 kV 以下であれば、小型の電源で出力可能であり、X 線シールドも容易である。よって、コンパクトで汎用性のある電子線励起光源を実現できる。

本章では、まずガス発光の原理を述べ、ガス原子の電子の阻止能及びモンテカルロシミュレーションによりガス中における電子の軌道について検討した。次に、開発したグラフアイトナノニードルフィールドエミッタ、Si 電子線透過膜を用いてガスの電子線励起発光実験を行った。 $N_2$  ガス及び希ガス（Ne、Ar、Kr、Xe）の発光スペクトルを測定し、発光強度のガス圧依存性を測定した。

## 4-2 電子線励起ガス発光の理論

4-2-1 Ne 原子及び  $N_2$  分子発光の原理

図 4-1 に Ne 原子のエネルギー準位を示す。Ne 原子は電子衝突により  $2p^55s$  準位及び  $2p^54s$  準位へ励起され、この上準位から下準位へ遷移する際に赤色及び赤外領域に発光が得られる。特に 3390 nm、1150 nm、632.8 nm は He-Ne レーザーの発振波長として知られている<sup>12)</sup>。

図 4-2 に  $N_2$  分子のエネルギー準位を示す。 $N_2$  ガスの発光は関与するエネルギー準位が分子の内部振動に対応している。原子内の電子は常に最低エネルギー状態を取り続け励起過程に影響を与えない。 $N_2$  の第一正帯  $B^3\Pi_g$  から  $A^3\Sigma_u^+$  への遷移により赤外領域の発光、第二正帯の  $C^3\Pi_u$  から  $B^3\Pi_g$  への遷移により紫外領域の発光が得られる。この発光はいずれも多数の線スペクトルから成る。特に 339 nm、357 nm は  $N_2$  分子レーザーの発振波長として知られている<sup>13,14)</sup>。

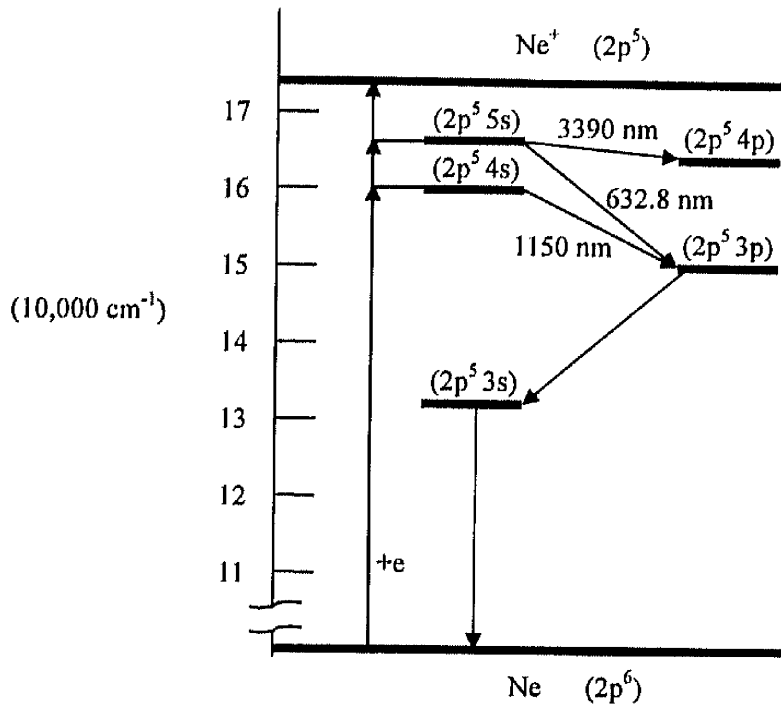


図4-1 Ne原子のエネルギー準位図

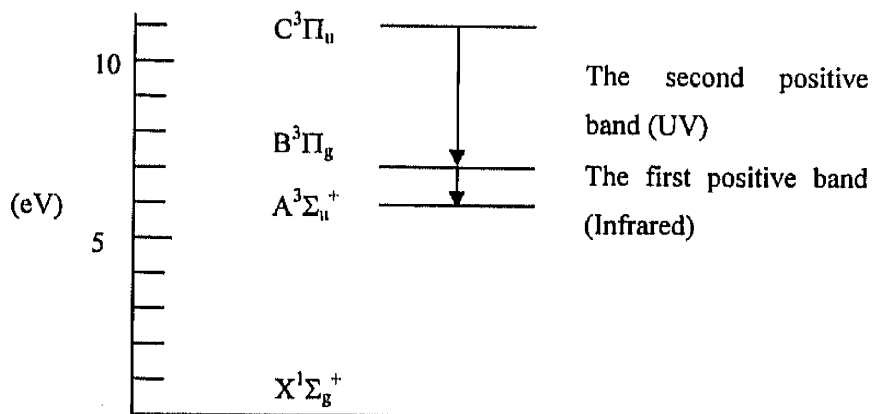
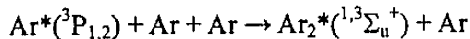


図4-2 N<sub>2</sub>分子のエネルギー準位図

#### 4-2-2 エキシマ発光の原理と発光効率

一般に2つの閉殻原子は強く反発しあう。ところが、一方の原子を励起すると相互に強い結合を示し分子化する。この状態の分子をエキシマー (excimer) もしくはエキシプレックス (exciplex) と呼ぶ。このエキシマー準位と基底準位 (解離準位) の間にはスペクトル幅の広い遷移が観測される。この遷移を bound-free 遷移もしくはエキシマー遷移と呼ぶ。この遷移は基底準位からの励起エネルギーと発光波長のエネルギーが近いこと、発光の下準位が基底準位であり、解離的ポテンシャル曲線を有し、直ちに原子状態に解離して下準位の分布を形成せず4準位で動作するといった理由から発光波長が真空紫外領域の短波長であるにもかかわらず非常に効率が良い<sup>11)</sup>。1976年にはD.C.Lorentzにより希ガスエキシマ遷移の理論的発光効率が計算され、Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup>, Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup>およびXe<sub>2</sub><sup>\*</sup>いずれにおいても50%程度に達すると報告された<sup>15)</sup>。図4-3(a)にエキシマガスの典型的な例としてAr<sub>2</sub><sup>\*</sup>のポテンシャルカーブを示す<sup>10)</sup>。図4-3(b)にアルゴン原子のエネルギー準位を基底状態(Ar)、励起状態(Ar<sup>\*</sup>)、中間励起状態(Ar<sup>\*\*</sup>)、電離状態(Ar<sup>+</sup>)の4つの準位を代表として励起緩和仮定をモデル化した図を示す。<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>、<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>状態が強い結合力(1 eV)を有するエキシマ状態である。これらは励起状態の原子と基底状態の原子との相互作用により100 Torr (0.13 atm) 以上の高気圧下において次のような三体衝突により形成される。



第三の原子が振動エネルギーを吸収し運動エネルギーとして持って出るのでエキシマは低い振動準位(<sup>1,3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)に形成される。この<sup>1,3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>準位から基底準位への遷移によりブロードなスペクトルを持つエキシマ放射が行われる。

電子のエネルギー(E<sub>0</sub>)は励起原子(E<sub>ex</sub>)の生成、イオン(E<sub>i</sub>)の生成、ガスの加熱(Q)に消費される。よって、電子のエネルギーは

$$E_0 = N_{ex}E_{ex} + N_iE_i + N_iE_{sc}(Q)$$

と表すことができる<sup>10)</sup>。N<sub>ex</sub>とN<sub>i</sub>はそれぞれ励起原子とイオンの数、E<sub>ex</sub>、E<sub>i</sub>、E<sub>sc</sub>はそれぞれ励起エネルギー、イオン化エネルギー、励起エネルギー以下の電子の平均エネルギーである。励起原子とイオンが様々な過程を経て全て発光に寄与すると仮定した場合、エキシマの生成効率η<sub>ex</sub>は次のようになる。

$$\eta_{ex} = P_{ex} \cdot hv / E_{ex} + P_i \cdot hv / E_i$$

ここで、P<sub>ex</sub>とP<sub>i</sub>はそれぞれ励起原子とイオンが生成される割合である。表4-1にエキシマ生成効率の計算結果を示す。例えばArガスでは18%を励起原子の生成に58%をイオンの生成に24%をガスの加熱に消費されるため<sup>10)</sup>、このときのエキシマ生成効率は49.8%となり非常に高効率である。この値は電子エネルギーが5~100 keVの間でほぼ一定である<sup>16)</sup>。しかし、全ての電子エネルギーがガス励起エネルギーに変換する前にチャンパーなどの壁に衝突しエネルギーを失う場合には効率は低下する。また、高気圧下(数十気圧)で生成エキシマの密度が増加し過剰になることで、エキシマ同士の衝突による損失過程が顕著に現れ、効率が10%程度まで減少するという報告がある<sup>10)</sup>。

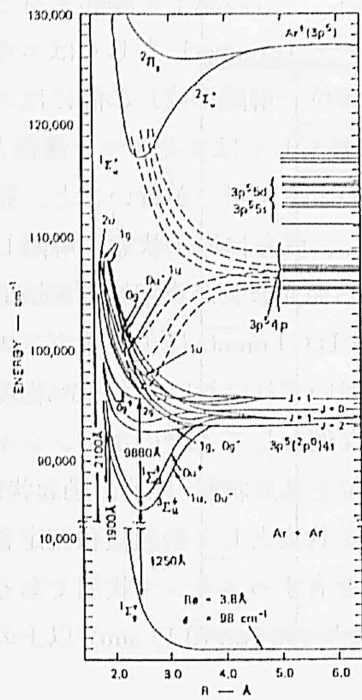
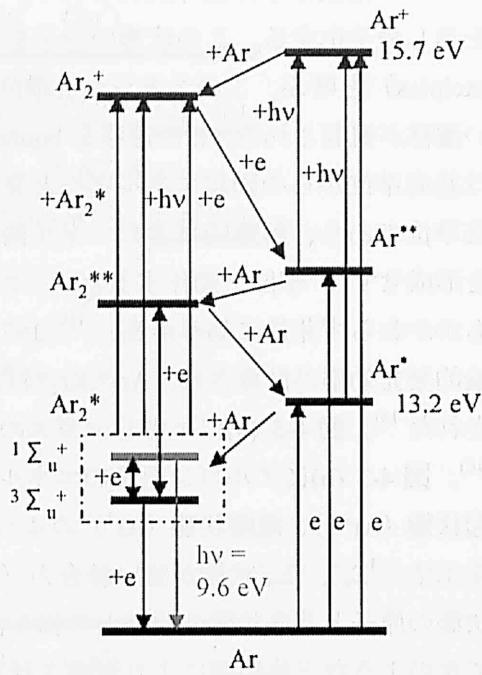


Fig.1 Argon intermolecular potential curves



(a)

(b)

図4-3 (a) $Ar_2^*$ のポテンシャルカーブ。(b)  $Ar_2^*$ 生成過程のエネルギー準位。

表4-1 エキシマ生成効率の計算

Rare gas	$E_{ex}$ (eV)	$E_i$ (eV)	$h\nu$ (eV)	$P_{ex}$ (%)	$P_i$ (%)	$h_Q$ (%)
Ar	13.2	15.7	9.85	18	58	49.8
Xe	9.8	12.1	7.20	16	61	48.1

## 4-2-3 ガス中における電子散乱

加速された電子は中性原子と衝突することにより中性原子をイオン化及び励起する。各々の衝突で電子はイオン化の場合にはイオン化エネルギーとイオン化により生じた電子のエネルギーを足した分だけエネルギーを失い、励起の場合には励起エネルギー分を失う。イオン化により生じた電子はエネルギーが 10 数 eV と低いいため衝突断面積が大きく、瞬時にガス原子と衝突して原子をイオン化又は励起する。電子は空間的位置を変えながらこれらの過程を繰り返し、イオン化、励起のしきい値以下になるかチャンバー側壁に衝突するまで、除々にそのエネルギーを失っていく。例えば、電子が Ar ガス原子のイオン化又は励起に必要なエネルギーは約 20 eV であるため<sup>16)</sup>、加速電圧 20 kV の場合、一つの電子が Ar ガス原子イオン化又は励起する回数は約 1000 回である。

3-2 項で述べたように、エネルギー E の電子が物質中を単位長さだけ通過するとき失う平均エネルギーを阻止能 ( $dE/dx$ ) と呼ぶ。阻止能を計算することにより電子がある距離を進んだときに、媒質 (ガス原子) にどれだけエネルギーを与えるかを示すことができる。式 (3-4) に示すように、阻止能はガス圧力 (密度)、電子エネルギーと原子の種類に依存する。表 4-2 に各種ガスの平均励起エネルギーを示す。図 4-4 に圧力を 1 atm に固定して計算した希ガス (Ne, Ar, Xe) と窒素の阻止能の電子エネルギー依存性を示す。電子エネルギーが低下するほど阻止能は増加し、原子量が大きいガス原子ほど阻止能が大きいことが分かる。また、この図では圧力一定として計算したが、圧力が増加した場合もガスの密度が増加するため阻止能は増加する。阻止能が大きいということはガス原子が電子から受け取るエネルギーが大きいということになる。表 4-3 に種々の条件下における阻止能の例を示す。例えば、本研究では加速電圧を 30 kV 以下とすることを目的としているため、加速電圧 25 kV でガス圧 1 atm の Ar ガスに電子を入射したときの阻止能を計算すると 13 keV/cm となる。よって、この場合加速電子は約 2 cm 走行する間にエネルギーを全て失うことになる。また、従来の希ガスエキシマレーザーでは非常に高電圧の電子ビームを用いていたため、加速電圧 700 kV でガス圧 1 atm の Ar ガスに電子を入射したときの阻止能を計算すると 2.3 keV/cm となり、阻止能は加速電圧 25 kV のときの五分の一程度である。このように同じガス圧であれば、加速電圧が低いほど単位走行距離あたりにガス原子が受け取るエネルギーは大きくなる。また、表 4-3 に示すように加速電圧 700 kV において、ガス圧を 5 atm 程度まで増加させると加速電圧 25 kV ガス圧 1 atm の場合と同じ程度の阻止能となる。ここで、阻止能は同程度で加速電圧及びガス圧が異なる場合の電子の軌跡を計算した結果を図 4-5 に示す。図 4-5 (a) は加速電圧 25 kV でガス圧 1 atm の Ar ガスに電子を注入した場合、(b) は 700 kV で 5 atm の Ar ガスに電子を注入した場合である。加速電圧 700 kV ガス圧 5 atm の場合、電子は殆ど散乱せずに直線的に進んでいた。しかし、加速電圧 25 kV ガス圧 1 atm の場合は電子が散乱する程度が強く出射部近傍の  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  内で殆ど全ての電子がエネルギーを失っていた。よって、阻止能が同じ程度であっても、加速電圧 25 kV の方が出射部近傍の  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  内において、ガス原子が電子から受け取るエネルギーの密度は高くなる。このように 30 kV 以下

の低加速電子を電子線励起光源に用いれば、電子ビームのエネルギーは 1 atm 程度のガス圧において小さな空間内に効率よく閉じ込めることが可能であり、点光源になると考えられる。

表4-2 平均励起エネルギー

	$I = Z(9.76 + 58.8 Z^{-1.19})$ [eV]
Xe	554.6
Ar	209.6
Ne	130
N	91

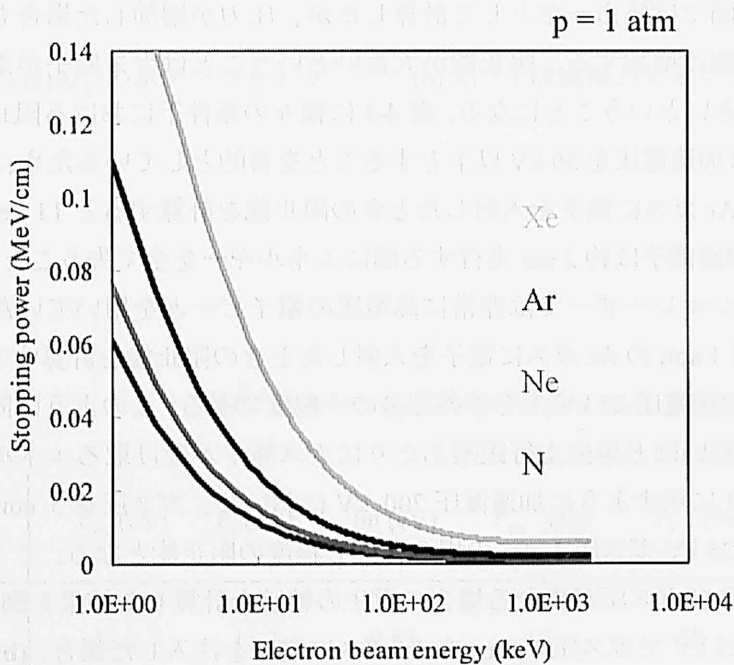


図4-4 阻止能の入射電子エネルギー依存性

表4-3 阻止能の計算例

Ar		阻止能 [keV/cm]
本研究	25 kV 1 atm	13
従来	700 kV 1 atm	2.3
	700 kV 5 atm	11

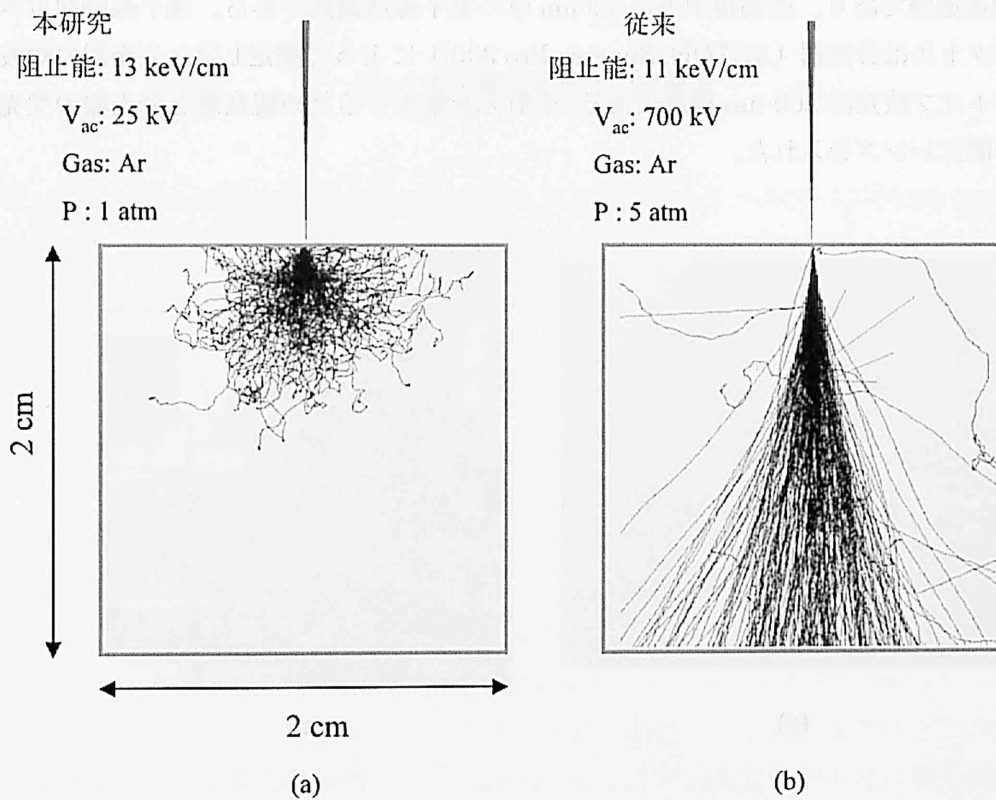


図4-5 Arガス中に低エネルギー電子ビームを入射した場合(a)、高エネルギー電子ビームを入射した場合(b)の電子の軌跡。



## 4-3 電子線励起ガス発光の実験系

図 4-6 に電子線励起発光の実験系を示す。真空チャンバーとガスセルを Si 電子線透過膜で隔て、 $1 \times 10^{-5}$  Pa 程度まで排気した真空チャンバー内にグラファイトナノニードルフィールドエミッタを配置した。電子線透過膜は膜強度を考慮し 1.5  $\mu\text{m}$  厚の Si 膜を使用した。フィールドエミッタには最大で 30 kV の電圧を印加した。フィールドエミッタに銅メッシュをゲート電極として設置し、ゲートエミッタ間に 1 kV 程度の引出電圧を印加した。チャンバーと Si 電子線透過膜はアース電位である。電子ビームが透過膜になるべく垂直に入射するように、電子線透過膜を配置したポートの入口にアース電位の銅メッシュを配置した。ガスセルは 1 Pa 程度まで排気した後に励起ガスを最大で 1 atm まで注入した。排気にはターボ分子ポンプ及びロータリーポンプを用いた。ターボポンプ上部に圧空シャッターを取り付け、真空計からリレースイッチを配線し、透過膜の破損等の原因で大きなリークが生じ真空度が低下した場合に自動的にシャッターが閉まってターボ分子ポンプを保護するようにした。ガスセルに紫外用石英窓を設置しており、そこから発光の様子を確認する。この石英窓の短波長側のカットオフ波長は約 200 nm である。図 4-7 (a) にガスセル、(b) にガスセル内部の写真を示す。ガスセル円筒の直径は 4 cm 程度である。ガスセル中央に見えるのが Si 電子線透過膜であり、透過膜中央が 1.5  $\mu\text{m}$  厚の電子線透過部である。電子線励起ガス発光のスペクトルは分光器 (ACTON, Spectra Pro 300i) によって測定した。分光器の短波長側のカットオフ波長は 200 nm 程度である。放射光を集光するため観察窓と分光器の受光スリットの間にはレンズを入れた。

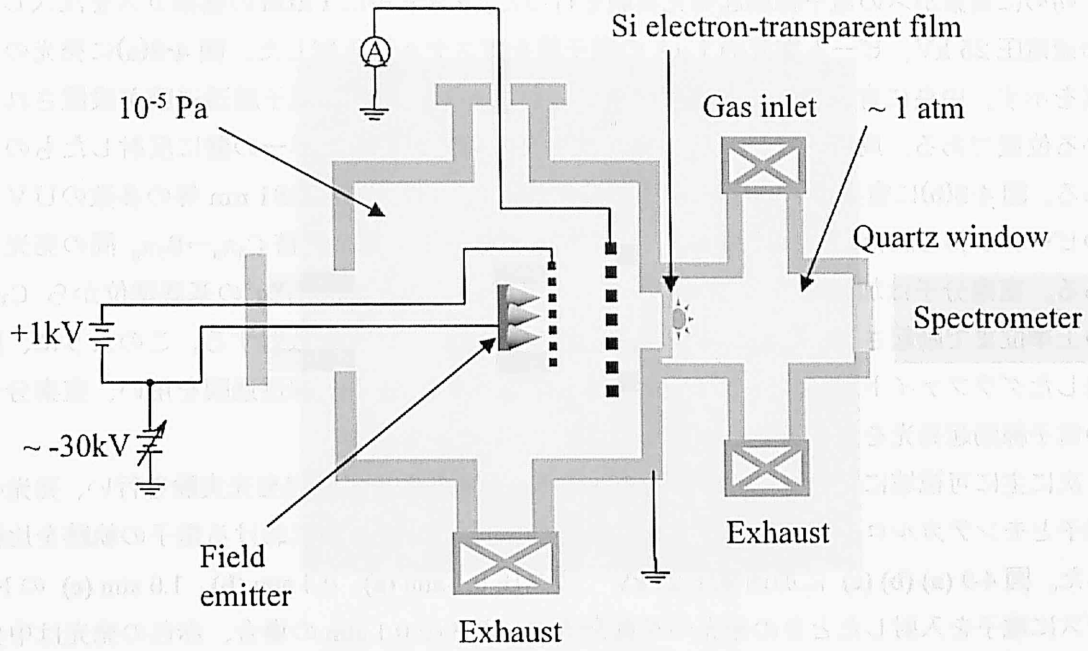
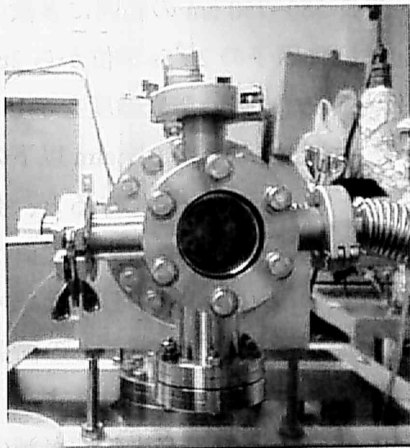
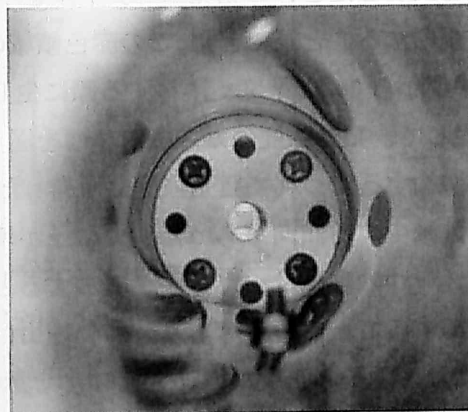


図4-6 電子線励起発光の実験系



(a)



(b)

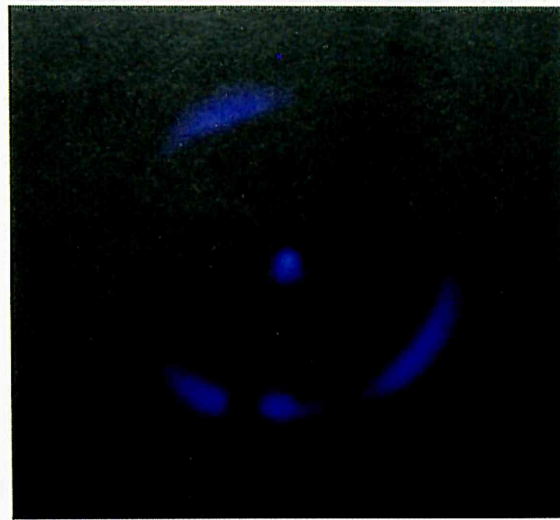
図4-7 ガスセルの写真。(a)外観(b)内部。

## 4-4 窒素及び希ガスの電子線励起発光

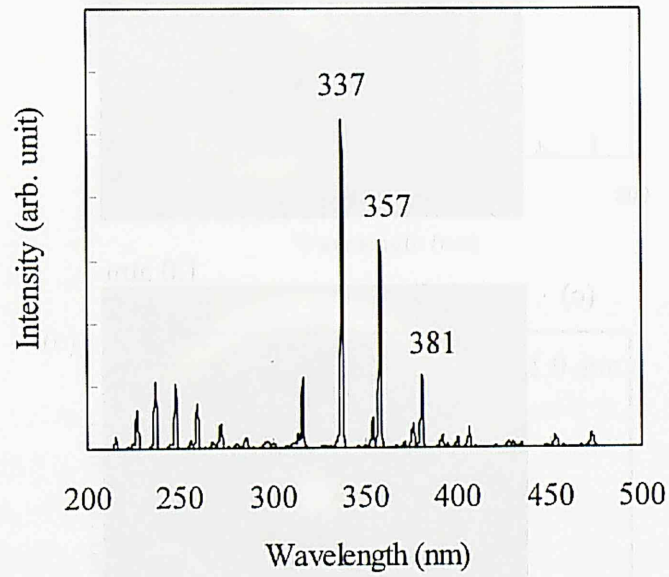
初めに窒素ガスの電子線励起発光実験を行った。ガスセルに 1 atm の窒素ガスを注入し、加速電圧 25 kV、ビーム電流約 1  $\mu$ A の電子線をガスセルに入射した。図 4-8(a)に発光の写真を示す。中央に青色の発光を観察することができた。これは電子線透過膜が設置されている位置である。周辺のリング状の発光は中央の発光がチャンバーの壁に反射したものである。図 4-8(b)に窒素ガスの発光スペクトルを示す。337、357、381 nm 等の多数の UV 光のピークが得られた。これは図 4-2 に示す窒素ガス分子の第 2 正帯  $C_3\pi_u \rightarrow B_3\pi_g$  間の発光である。窒素分子は加速電子からエネルギーを受けとることで、 $X_1\Sigma_g^+$  の基底準位から  $C_3\pi_u$  の上準位まで励起され、 $C_3\pi_u$  から  $B_3\pi_g$  へ遷移する際に UV 光を放射する。このように、開発したグラファイトナノニードルフィールドエミッタと Si 電子線透過膜を用い、窒素分子の電子線励起発光を得ることが出来た。

次に主に可視域に発光スペクトルを有する Ne ガスの電子線励起発光実験を行い、発光の様子とモンテカルロシミュレーションにより計算した Ne ガス中における電子の軌跡を比較した。図 4-9 (a) (b) (c) に加速電圧 25 kV でガス圧 0.1 atm (a)、0.4 atm (b)、1.0 atm (c) の Ne ガスに電子を入射したときの発光の写真を示す。ガス圧 0.1 atm の場合、赤色の発光は中央部が最も強く、ガスセル全体に亘って観察できた。ガス圧が増加するとチャンバー全体に広がっていた発光は徐々に消えていき、1.0 atm になると発光は中央に集中して点光源となった。よって、電子線励起により点光源を得るにはガス圧は 1 atm 程度にする必要があることが分かった。

図 4-10 (a) (b) (c) に加速電圧 25 kV でガス圧 0.1 atm (a)、0.4 atm (b)、1.0 atm (c) の Ne ガスに電子を入射したときの発光スペクトルを示す。波長 580~750 nm の範囲に多数の線スペクトルを観察することができた。この赤色領域の発光は Ne 原子の  $2p^55s$  準位から  $2p^53p$  準位、 $2p^53p$  準位から  $2p^53s$  準位へ遷移する際に生じる発光である。強い発光強度を示した 585、703 nm に関して、発光強度のガス圧依存性を図 4-11 に示す。ガス圧が 0.5 atm 以下の場合、ガス圧が増加するにつれて発光強度は増加した。ガス圧が 0.5 atm 以上になると、発光強度は飽和又は減少する傾向があった。ガス圧が増加すると発光強度が増加する理由は二つ考えられる。一つの理由は、ガス圧が増加すると電子は狭い領域内に集中し励起エネルギー密度が増加することである。もう一つの理由は、ガス圧が増加すると電子との衝突により励起された Ne 原子の密度が増加することである。しかし、図 4-11 に見られるようにガス圧が 0.5 atm から 1.0 atm に変化する間、発光強度は飽和又は減少した。発光強度が減少した理由として次の二つが考えられる。一つは、電子がエネルギーを損失すること、もう一つは励起された原子がエネルギーを損失することである。なお、放射光を集光するため観察窓と分光器の受光スリットの間にはレンズを入れており、焦点を電子線透過膜近傍に合わせているため、発光がガスセル全体に広がっている低圧下の発光強度は測定値よりも実際は若干高いと考えられる。



(a)



(b)

図4-8 窒素ガス分子の電子線励起発光。(a)発光の写真(b)発光スペクトル。

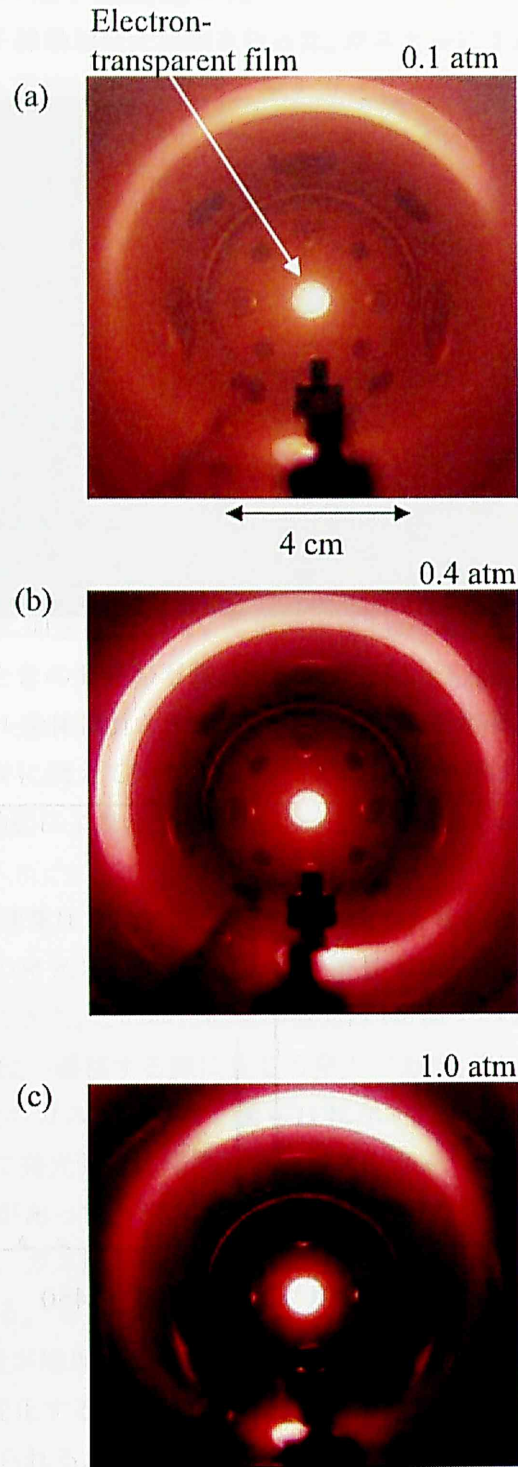


図4-9 Neガス原子の電子線励起発光の写真: ガス圧1 atm (a)、0.4 atm (b)、0.1 atm (c)。

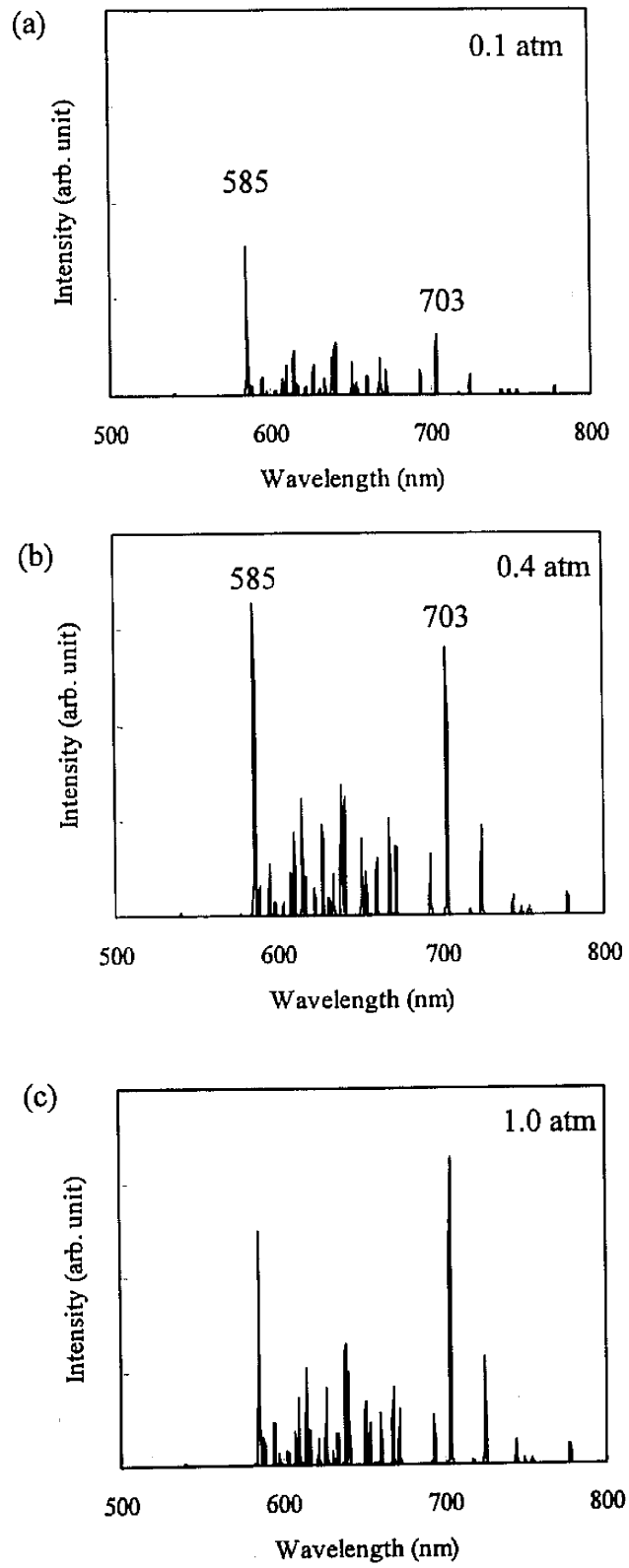


図4-10 Neガス原子の発光スペクトル: 0.1 atm (a)、0.4 atm (b)、1.0 atm (c)

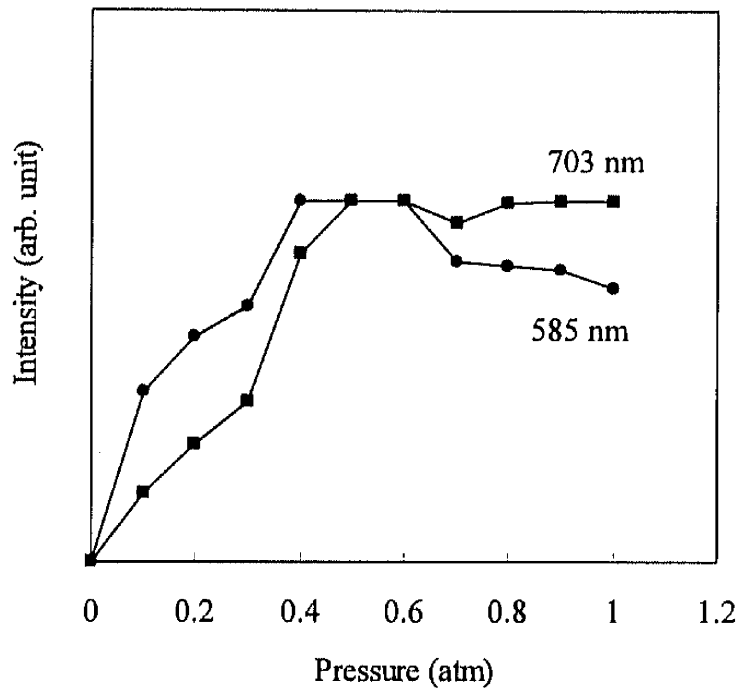


図4-11 Neガス発光強度のガス圧依存性。

ガスセルに入射した電子のエネルギー損失について検討するために、ガスセル内に電子を入射したときの電子の軌跡をモンテカルロシミュレーションにより計算した。実際の実験系を考慮し、電子線の出射領域は電子線透過部の3 mm、計算フィールドはガスセルの直径と合わせ4×4 cm<sup>2</sup>とした。電子の初期加速電圧は、透過膜に加速電圧25 kVで入射したときの透過電子エネルギー分布のピーク値である23 kVとした。電子の軌道計算はそれぞれの電子のエネルギーが1 eV以下になるか、壁面に衝突した時点で打ち切られる。図4-12 (a) (b) (c)に加速電圧23 kVでガス圧0.1 atm (a)、0.4 atm (b)、1.0 atm (c)のNeガスに電子を入射したときの電子の軌跡を示す。図に見られるように、電子はガス圧0.1 atmの場合はガスセル全体に広がっており、ガス圧1.0 atmの場合は電子線透過膜の近傍の2×2 cm<sup>2</sup>内に集中することが分かった。これらの電子の軌跡の分布は発光実験の結果と一致していた。

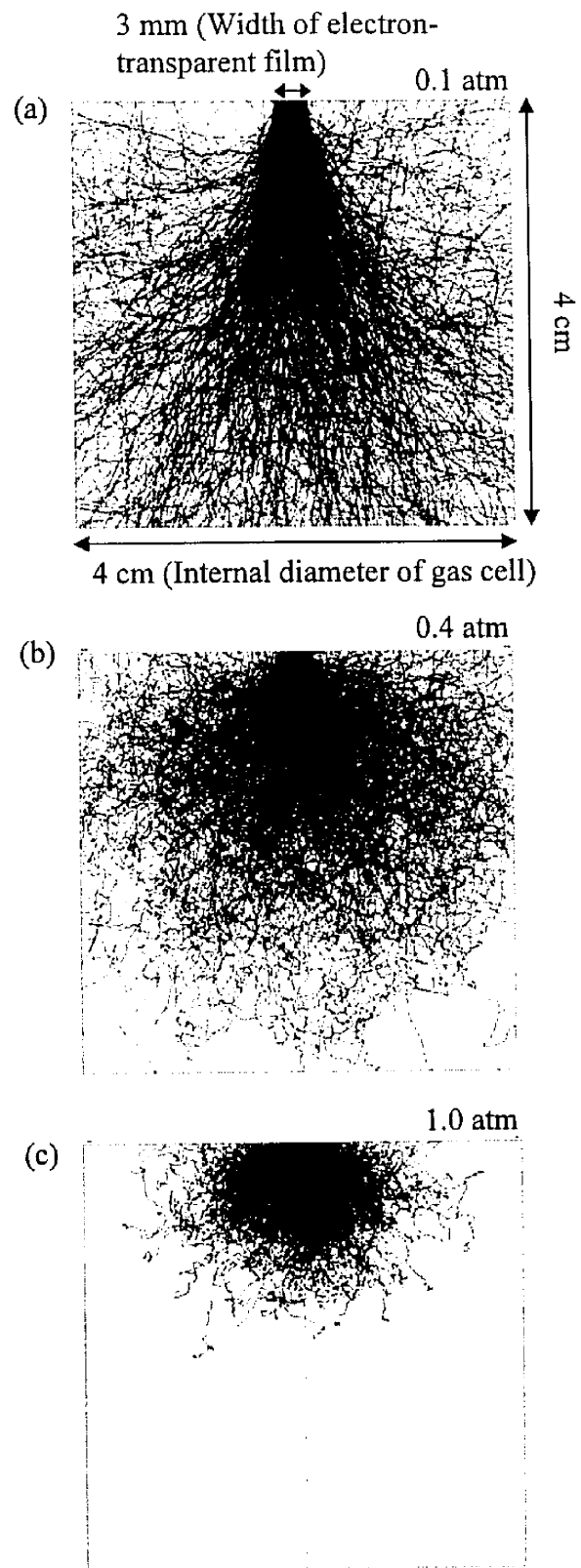


図4-12 Neガス中における電子の軌跡。ガス圧0.1 atm (a)、0.4 atm (b)、1.0 atm (c)。



入射した電子が全てのエネルギーをガス原子に吸収される前にガスセルの壁面に衝突すれば、その分のエネルギーは損失となる。図 4-12 に示したように電子の軌道を解析すれば、初期電子数に対してガスセル壁面に衝突した電子数の割合及びその衝突した電子のエネルギーを求めることができる。電子線のエネルギー損失を次式により計算した。

$$\frac{\text{壁面衝突電子数}}{\text{初期電子数}} \times \frac{\text{壁面衝突電子の平均エネルギー}}{\text{初期電子エネルギー}} \times 100 [\%]$$

図 4-13 に電子のエネルギー損失のガス圧依存性を計算した結果を示す。実際のガスセルの寸法は発光の観察方向（入射電子の進行方向）に関しては 15 cm 程度の長さがあるため、図 4-12 の計算フィールド（4 × 4 cm<sup>2</sup>）下側に入射した電子は計算の対象外とした。エネルギー損失はガス圧 0.2 atm では 40%以上あるが、ガス圧が増加するほど低下し、0.6 atm 以上では 13%程度で一定となった。この 13%程度のエネルギー損失は Si 電子線透過膜が設置してある壁面へ散乱する電子によるものである。電子のエネルギー損失の値から逆にガス中における電子線の利用効率を考えると、ガス圧 0.6~1.0 atm の範囲での利用効率は約 87%で非常に高効率である。ただし、実際の初期電子エネルギーは Si 電子線透過膜を透過した時点で分布をもっているため、いくらかの誤差は生じると考えられる。ガス圧 0.2 atm と 0.1 atm とではエネルギー損失の変化量はあまり多くなかったが、これは 0.1 atm のほうが発光の観察方向へ直進する電子の数が多いからで、計算フィールド（4 × 4 cm<sup>2</sup>）下側に入射した電子も計算の対象とすれば（実際の実験系で考えればガスセルの観察方向の長さが 4 cm であれば）、エネルギー損失はガス圧 0.1 atm の方がずっと大きくなる。以上の結果から、ガス圧 0.6~1.0 atm の高圧下における電子線励起光の発光強度の低下には、電子のエネルギー損失は影響していないと考えられる。

よって、発光強度低下の原因として、励起された Ne 原子がエネルギーを損失していると考えられる。その理由として、ガス圧の増加により Ne 原子の密度が増加することにより、励起された Ne 原子が他の Ne 原子と衝突して発光を伴わずに下準位に遷移する確率が増加するからではないかと考えられる。

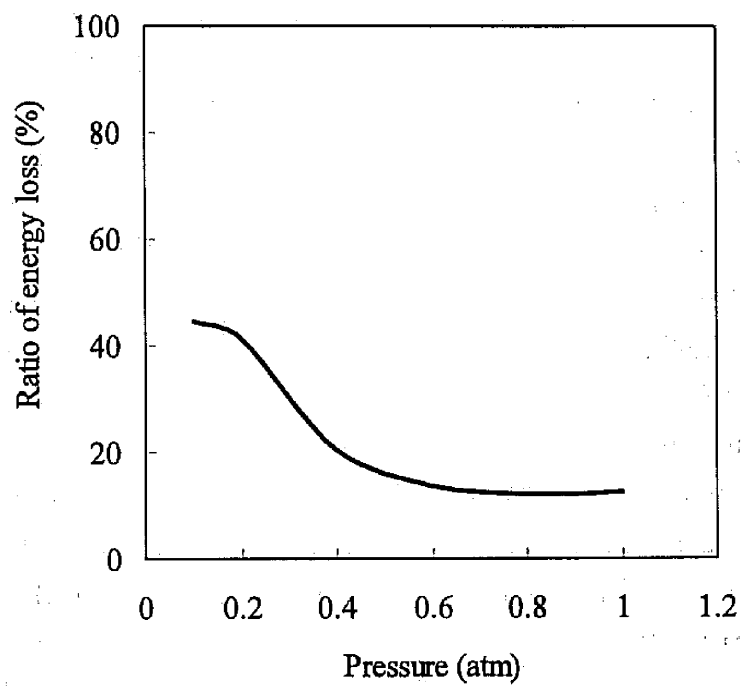


図4-13 電子のエネルギー損失のガス圧依存性

次に他の希ガス (Ar, Kr, Xe) の電子線励起発光実験を行った。これら希ガスのエキシマ発光スペクトルは波長 100~200 nm の範囲に最も強い発光強度を示すが、今回の実験系では波長 200 nm 以下はカットオフされてしまうため、200 nm 以上の発光スペクトル測定を行った。図 4-14 (a)~(c)に加速電圧 25 kV、ビーム電流約 1  $\mu$ A でガス圧 1 atm の Ar, Kr, Xe を励起した時の発光の様子を、図 4-15 (a)~(c)に発光スペクトルをそれぞれ示す。Ar ガスは 309nm に強いピークとその両側にブロードな発光スペクトルを示した。Kr ガスと Xe ガスはそれぞれ 258 nm と 271 nm にピークを持つ 200~700 nm にかけてブロードな発光スペクトルを示した。図 4-15 (e), (f)はそれぞれガス圧 0.1 atm の Kr, 0.2 atm の Xe を励起した時の発光スペクトルである。ガス圧が低下するとブロードなスペクトルが分裂し鋭いピークが現れた。これらの結果は、エキシマ発光は 100 Torr (0.13 atm) 以上の高気圧下における三体衝突により顕著となること、エキシマ発光はブロードな発光スペクトルを持つといった特徴と一致する。よって、Ar, Kr, Xe に関してエキシマ発光を得ることができたと考えられる。

Ar, Kr, Xe ガスの発光スペクトルのうち最も強いピーク波長 309, 258, 271 nm に関して発光強度のガス圧依存性を調べた。図 4-16 に発光強度のガス圧依存性を示す。ガス圧が低い場合 (~0.5 atm) ガス圧が増加するほど発光強度は増加していた。これは前述したように、励起エネルギー密度が増加したためであると考えられる。ガス圧が 0.6 atm 以上になると Ne ガスの場合と同様に発光強度は減少する傾向が見られた。これも前述したように、励起されたガス原子がエネルギーを損失していると考えられる。過去のエキシマレーザーの研究において、10~40 atm の高圧下において主にエキシマ同士の衝突により発光効率が低下するという報告がある<sup>8)</sup>。今回の実験ではガス圧は 1 atm 以下であるのでガス圧はずっと低い値であるが、従来の電子線励起方式より加速電圧は 25 kV とかなり低いため阻止能で考えればそれほどかけ離れた値ではないため同様の現象が起きている可能性がある。Ar, Kr, Xe はそれぞれ約 0.95, 0.9, 0.7 atm に発光強度のピークがあるため、これらのガス圧が加速電圧 25 kV で電子線励起発光を行うときの最適値であると考えられる。励起ガスの原子番号が大きくなるに連れてガス圧の最適値が低くなっているが、これはガス原子の阻止能が原子番号の大きい原子ほど高いということに対応しているように思われる。図 4-17 にガス圧 0.95, 0.9, 0.7 atm の Ar, Kr, Xe に加速電圧 25 kV で電子を入射したときの電子の軌跡をモンテカルロシミュレーションにより計算した結果を示す。Xe のガス圧は最も低い但し阻止能が大きいため電子エネルギーの密度は最も高かった。

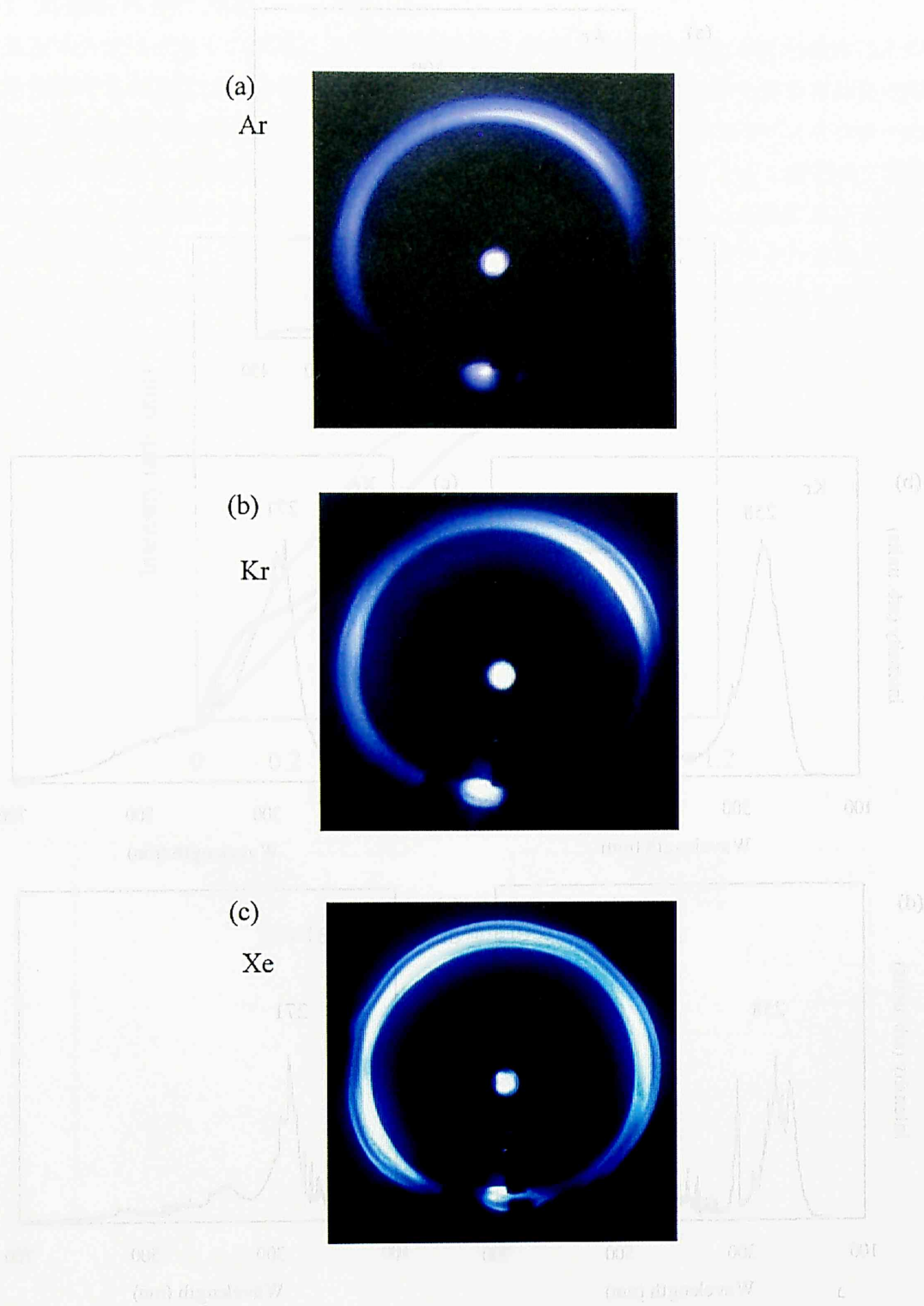


図4-14 希ガスの電子線励起発光。Ar (a)、Kr (b)、Xe (c)。

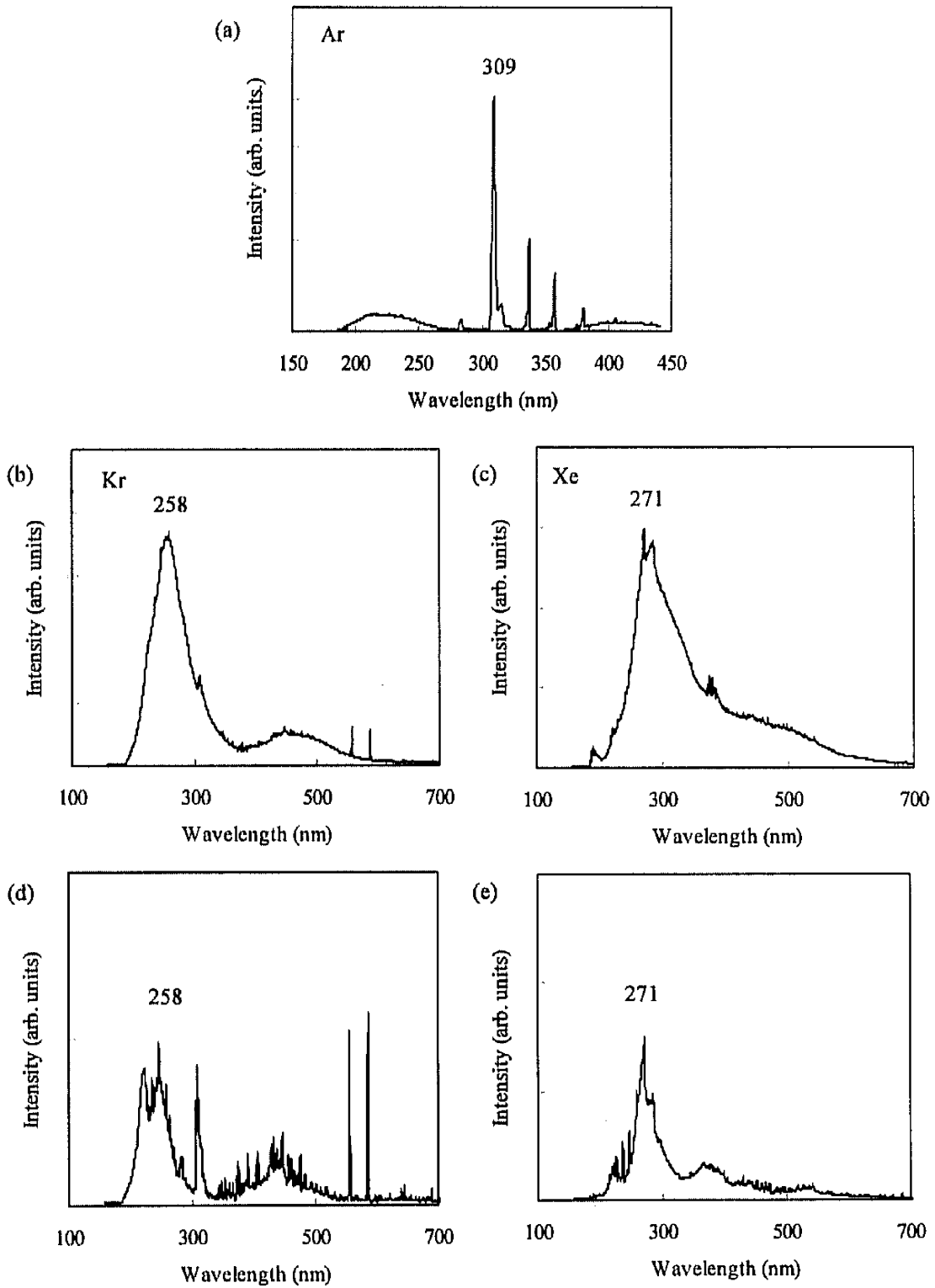


図4-15 希ガスの発光スペクトル。ガス圧1 atm : Ar (a)、Kr (b)、Xe (c)、  
ガス圧0.1 atm : Kr (d)、ガス圧0.2 atm : Xe (e)。

4.5 真空紫外光の測定

真空紫外光は、気中の酸素により、容易に吸収されるため、一般例にその光を測定するためには酸素を真空排気する必要がある（このことから高真空紫外と呼ばれる）。また、図4-16に示した真空中では、気圧及び分光器の光学的透過率やフォトカソードの光電効果のカットオフ波長等により、測定可能な波長範囲が異なる。以下に測定可能な波長範囲を測定することによって、真空紫外光の測定可能な波長範囲を測定した。

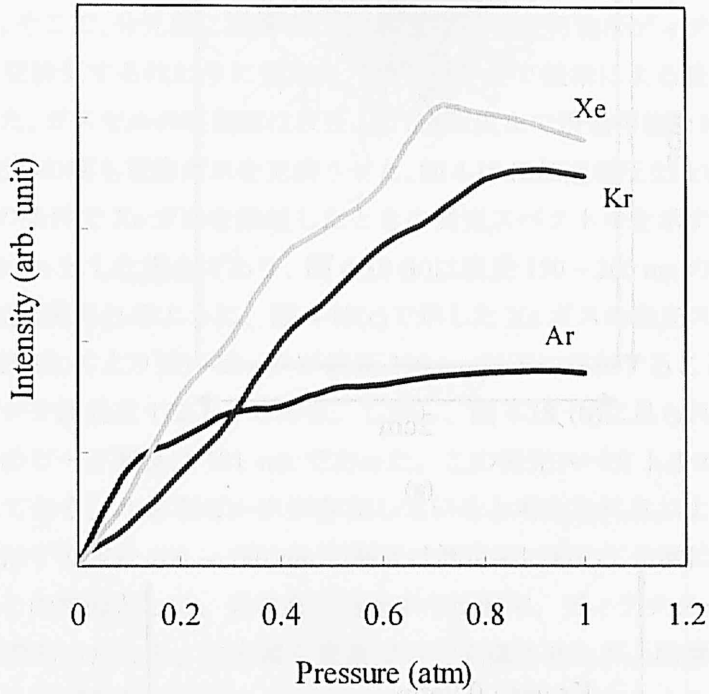


図4-16 希ガス発光強度のガス圧依存性。

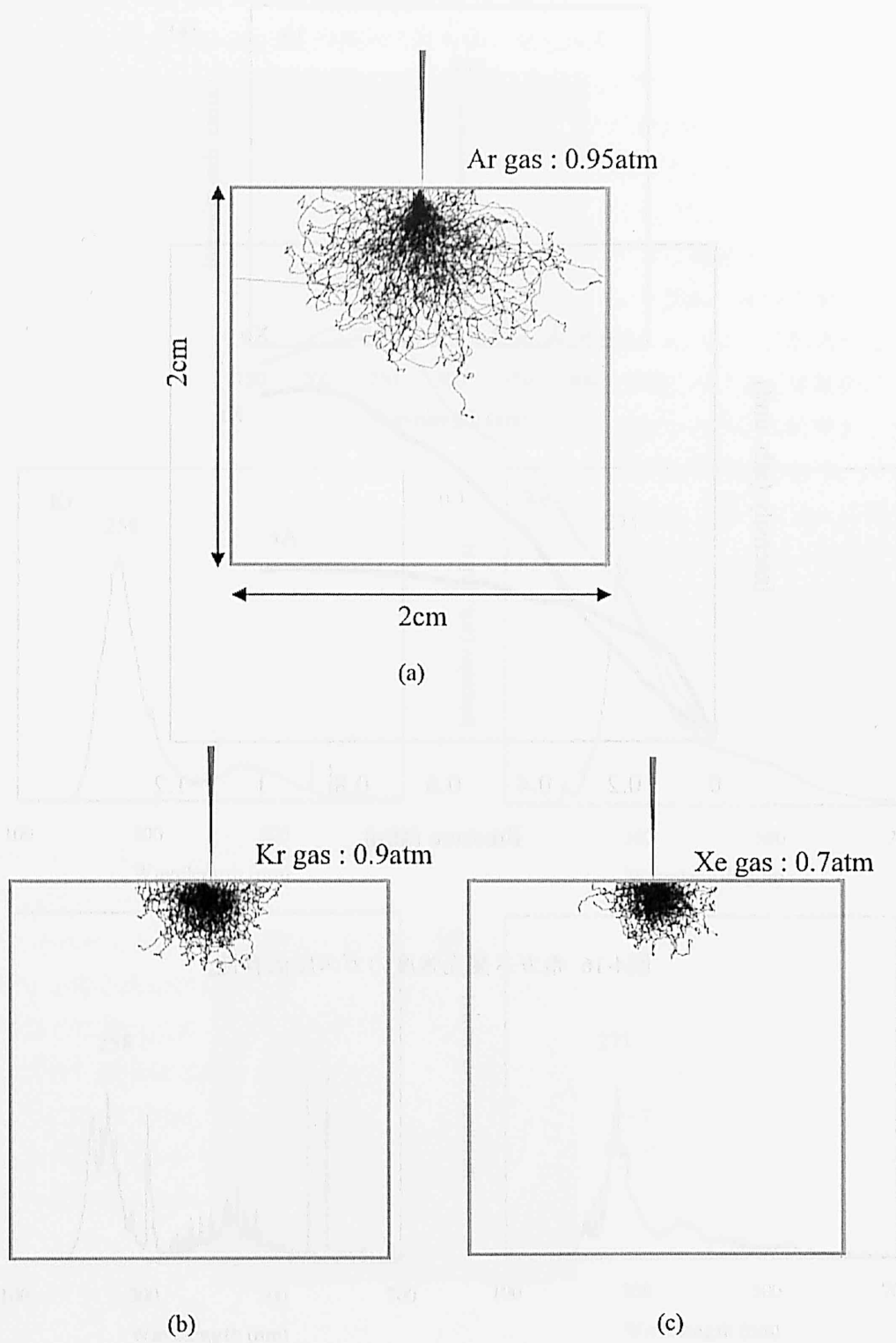


図4-17 最適ガス圧中における電子の軌跡。 Ar (a)、Kr (b)、Xe (c)。

## 4-5 真空紫外光の測定

真空紫外光は大気中の酸素により指数関数的に急激に吸収されるため、一般的にその発光を測定するためには測定系を真空排気する必要がある（このことから真空紫外光と呼ばれる）<sup>16)</sup>。また、図 4-6 に示した実験系では石英窓及び分光器の光学系やディテクターの短波長側のカットオフ波長は約 200 nm であり、それ以下の発光スペクトルを測定することはできなかった。通常の真空紫外測定用の分光器は非常に高価であり、容易に手に入れることは出来ない。そこで、分光器に波長 150 nm 程度まで受光可能なディテクターを取り付け、分光器内を真空排気する代わりに窒素ガスで充満させて酸素による吸収を抑え真空紫外光の測定を試みた。ガスセルの石英窓は波長 100 nm 程度まで透過可能な MgF<sub>2</sub> 窓に取り替え、MgF<sub>2</sub> 窓と分光器の間も窒素ガスを充満させた。図 4-18 に加速電圧 25 kV、ビーム電流約 1  $\mu$ A、ガス圧 1 atm の条件で Xe ガスを励起したときの発光スペクトルを示す。図 4-18 (a) は波長範囲を 100 ~ 500 nm とした場合であり、図 4-18 (b) は波長 150 ~ 200 nm の範囲を拡大して示した。図 4-18 (a) に見られるように、図 4-15(c) で示した Xe ガスの発光スペクトルのピーク波長 271 nm と比較してより強いピークが波長 200 nm 以下に存在することが分かった。Xe ガスの本来のピーク波長は 172 nm である。しかし、図 4-18 (b) に見られるように測定した発光スペクトルのピーク波長は 181 nm であった。この発光スペクトルの波長 172 nm の付近には肩ができており、小さなピークが存在していると考えられる。よって、本来は強い発光強度を示すはずの波長 160 ~ 180 nm の発光は測定系において急激に減衰してしまったと考えられる。この原因として、光学系の透過率や反射率、ディテクターの感度が 170 nm 以下では不十分であったこと、分光器を窒素ガスで充満させたが、酸素ガスの除去が不十分であったことなどが考えられる。



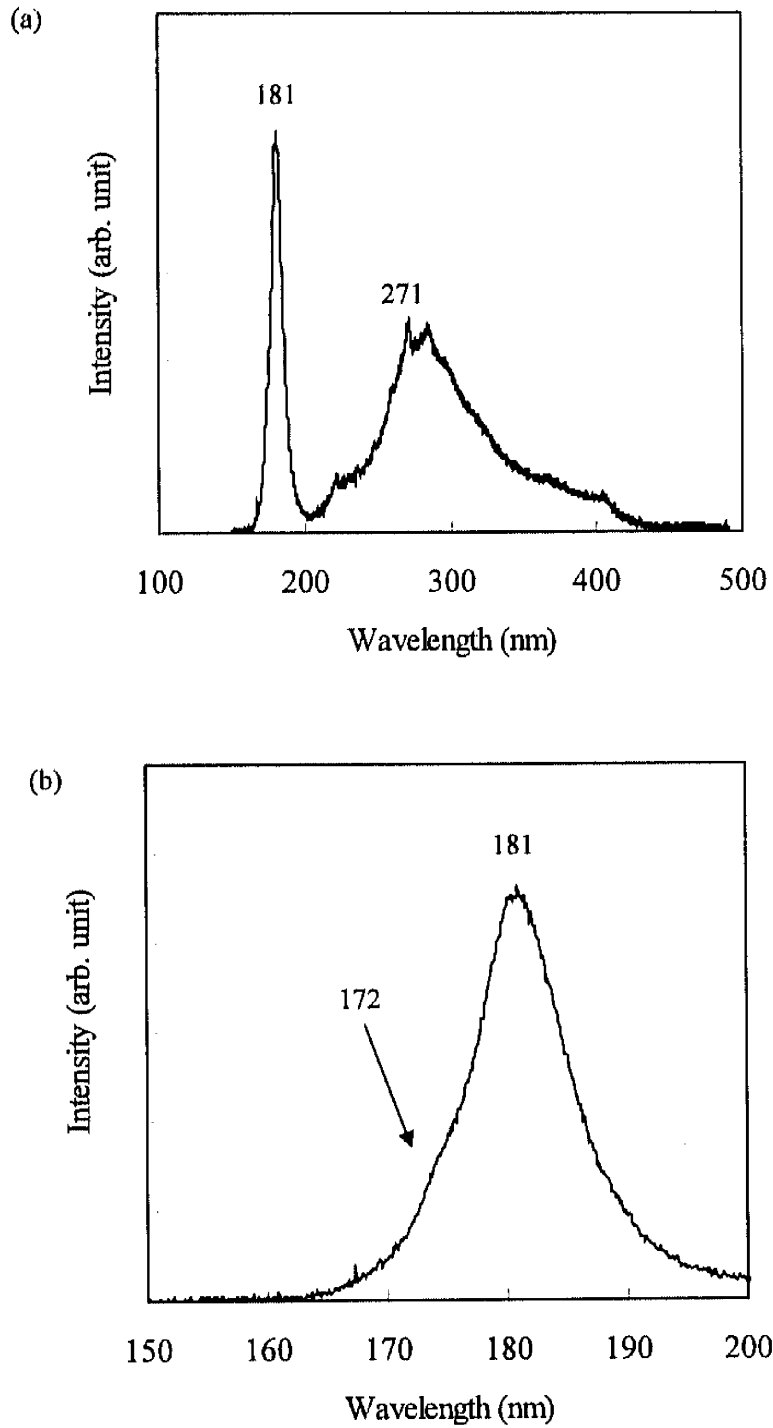


図4-18 波長200 nm以下のXeガスの発光スペクトル。波長範囲：100～500 nm (a)、波長範囲：150～200 nm(b)。

## 4-6 考察

本実験の問題点として、フィールドエミッタから放射した電子を全て Si 電子線透過膜に入射することが出来ていないということが挙げられる。これにより発光効率（入力電力に対する出力電力の割合）はかなり低下してしまう。また、大部分の電子がチャンバーに吸収されていたため、電流量を増加するほどチャンバーが加熱され真空度が低下してしまい、数 $\mu\text{A}$ 以上の電流をガスセル内に投入することが出来なかった。電子を全て Si 電子線透過膜に入射するためには、電界又は磁界により電子ビームを収束させる必要があるが、本研究ではそこまで至らなかった。同時に Si 電子線透過膜の薄膜部の面積を大きくすれば電子ビームを取り込み易くなるため、Si 電子線透過膜の設計について再検討する必要がある。また、Si 電子線透過膜の構造と耐久性の関係についても調査しなければならない。

フィールドエミッタから放射した電子を全て Si 電子線透過膜に入射できると仮定し、加速電圧 25 kV で、ガス圧 0.8 atm の希ガスに入射したとすると、1.5  $\mu\text{m}$  厚の Si 電子線透過膜における電子線の利用効率は 48.6%、エキシマ生成効率は約 50%、ガスセル内における電子線の利用効率は 87%であるため、計算により全体の効率は約 20%となり高効率な真空紫外発光が達成可能であるといえる。ただし、実際にはエキシマ発光はピーク波長以外にも存在するため実際の生成効率は 50%よりも低くなると考えられる。また、光を取り出す窓の透過率など他の光学系による減衰を考慮すれば、効率は 20%よりも低くなる可能性がある。今後、実際にパワーメータにより真空紫外光の光出力を測定し、入力電力に対する出力電力の割合を求める必要がある。

電子線透過膜の構造により発光効率は大きく変化するため、透過膜の耐久性と電子線の利用効率はトレードオフの関係にあるためどちらをどれだけ優先するかを検討する必要がある。また、ガスセル内における電子線の利用効率はガスセルの寸法に左右されるが、電子の軌道を解析すれば効率の良い条件（加速電圧、ガス圧、ガスセルの寸法）を導くことが可能である。ただし、ガス圧には最適値が存在するので注意が必要である。

発光強度の増加や発光領域のエネルギー密度を均一化させる方法として、図 4-19 (a)に示すような電子ビームを 2 方向から打ち込む方式や、(b)に示すように 4 方向から打ち込む方式など多方向から電子ビームを打ち込む方式が考えられる。これらは従来大型電子線励起エキシマレーザーでは既に用いられた方式である<sup>10)</sup>。ただし、デバイスの作製プロセスは複雑になる。

図4-19 多方向電子ビーム打込方式の例。2方向打込方式 (a)、4方向打込方式 (b)。

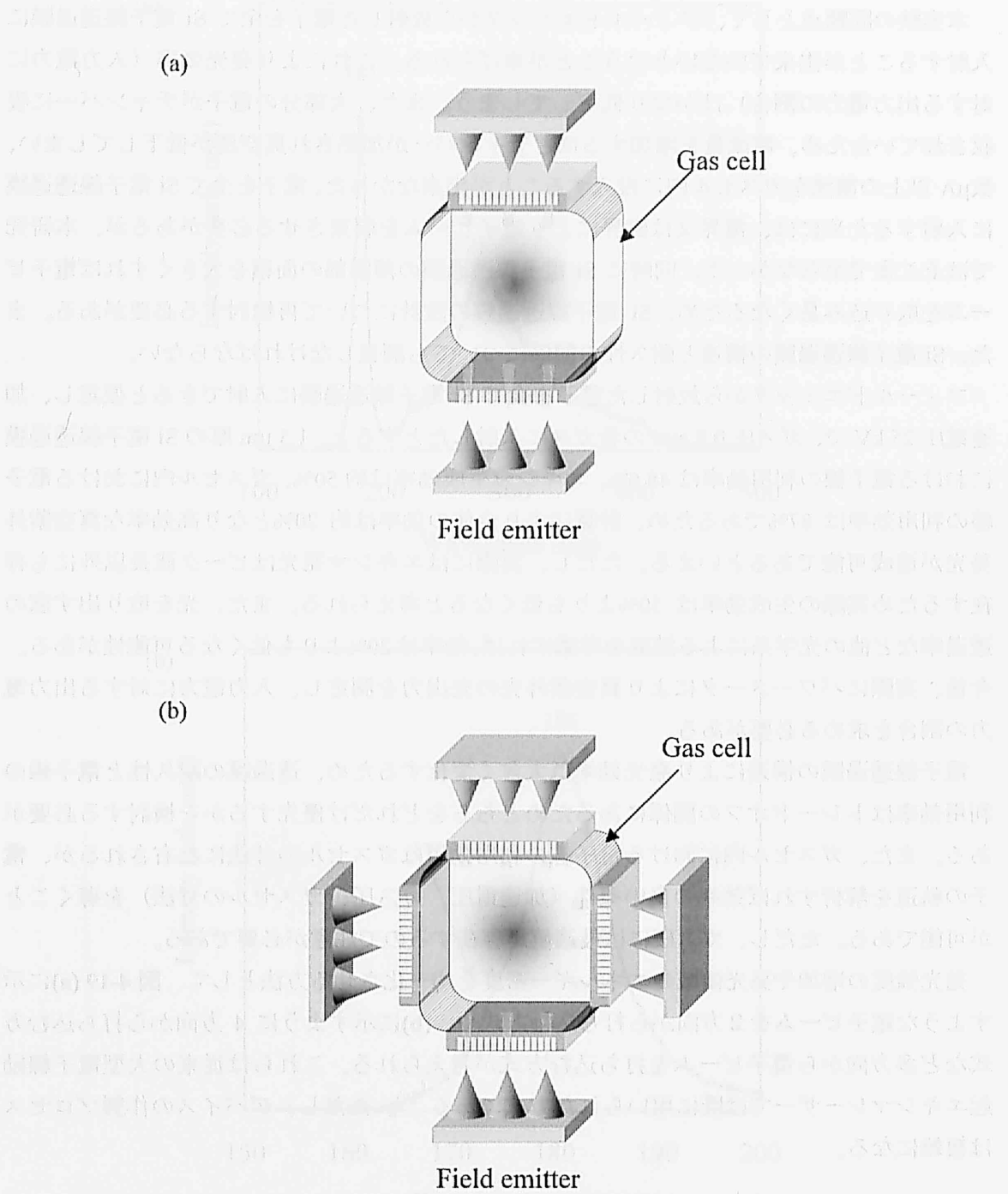


図4-19 多方向電子ビーム打込方式の例。2方向打込方式 (a)、4方向打込方式 (b)。

## 4-7 まとめ

本章では、低エネルギー電子ビーム (30 keV 以下) によりガスを励起する電子線励起光源の開発について述べた。初めに、ガス発光の原理を述べ、ガス原子の電子の阻止能及びモンテカルロシミュレーションによりガス中における電子の軌道について検討した。次に、開発したグラファイトナノニードルフィールドエミッタ、Si 電子線透過膜を用いて電子線励起発光実験を行った。N<sub>2</sub> ガス励起を行い N<sub>2</sub> 分子第二正帯の紫外発光を観察することができた。Ne ガス励起を行い、Ne 原子の赤色発光を観察しモンテカルロシミュレーションにより計算した電子散乱の軌跡と比較した。加速電圧 25 kV ガス圧 1 atm の条件下において点光源となることが分かった。これは電子散乱の軌跡の計算結果と良く一致しており、このときのガスセル内における電子線の利用効率を計算すると約 87%であった。Ar、Kr、Xe ガス励起を行い、深紫外域に強い発光強度を有し 200~700 nm の範囲にエキシマ発光の特徴であるブロードな発光スペクトルが得られた。希ガス (Ne、Ar、Kr、Xe) 発光強度のガス圧依存性を測定した結果、ガス圧を増加させると 0.6 atm までは発光強度は増加したが、それ以上のガス圧では発光強度は飽和、減少する傾向が見られた。ガス圧は 0.6~1.0 atm の範囲にそれぞれ最適値が存在すると考えられる。

フィールドエミッタから放射した電子を全て Si 電子線透過膜に入射できると仮定し、計算により全体の効率を求めると約 20%となり高効率な真空紫外発光が達成可能であるといえる。ただし、実際の装置に用いる光学系による減衰等を考慮すれば、効率は 20%よりも低くなる可能性がある。今後、実際にパワーメータにより真空紫外光の光出力を測定し、入力電力に対する出力電力の割合を求める必要がある。

第四章の参考文献

- 1) R. W. Dreyfus and R. T. Hodgson: IBM Research and Development Rep., RC3618 (1971)
- 2) J. D. Daugherty, E. P. Pugh and D. H. Douglas-Hamilton: Bull. Am. Phys. Soc. 16 (1971) 399.
- 3) N. G. Basov, V. A. Danilychev and Yu. M. Popov: Sov. J. Quantum Electron. 1 (1971) 181.
- 4) D. W. Gregg et al.: Chem. Phys. Lett. 8 (1971) 609.
- 5) 渡部俊太郎、柏木寛：応用物理 46 (1977) 978.
- 6) M. H. R. Hutchinson: Appl. Phys. 21 (1980) 95.
- 7) 前田三男：レーザー研究 11 (1983) 356.
- 8) 佐々木亘：レーザー研究 13 (1985) 912.
- 9) 佐々木亘、黒沢宏：レーザー研究 16 (1988) 200.
- 10) 前田三男：エキシマーレーザー 学会出版センター (1993).
- 11) 佐々木亘：レーザー研究 23 (1995) 1056.
- 12) A. Yariv: 光エレクトロニクス基礎編 丸善 (2000).
- 13) E. L. Patterson, J. B. Gerardo and A. W. Johnson: Appl. Phys. Lett. 21 (1972) 293.
- 14) S. K. Searles and G. A. Hart: Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 79.
- 15) D. C. Lorents: Physica 82C (1976) 19.
- 16) 藤原関男、加藤義章、一村信吾、志水隆一：レーザー研究 8 (1980) 524.
- 17) 菱沼宣是：USHIO LIGHT EDGE 18 ウシオ電機 (2000).

## 第五章

## 結論

本研究では、小型で高効率長寿命な紫外線光源の開発を目的として、グラファイトナノニードルフィールドエミッタと Si 電子線透過膜を開発し、これらの素子を用いて 30 keV 以下の低エネルギー電子ビームでガスを励起発光する電子線励起光源の研究を行った。

初めに、基板からの剥離がなく安定した放射電流が得られるフィールドエミッタの開発を行った。汎用性があり操作が簡便なスパッタ装置を用いてカーボン基板を H<sub>2</sub> ガスでスパッタリングすることにより、基板表面に均一で高密度な微小針構造を有するグラファイトナノニードルフィールドエミッタを開発することができた。HRTEM 観察により、このナノニードルはグラファイト層構造を有していること、ナノニードル先端にはグラファイト層に内包された Fe、Ni 微結晶を有していることが分かった。グラファイトナノニードルはスパッタリング中にカーボン基板を置くステンレス製のカソードプレートがスパッタされ、それにより生じた Fe、Ni 微粒子を触媒として、グラファイト層が成長して形成されたと考えられる。最も優れたエミッション特性は、RF パワー 600 W、H<sub>2</sub> ガス圧 30 Pa のスパッタリング条件で作製したグラファイトナノニードルから得られた。閾値電界は約 4 V/μm、エミッション電流は 12 V/μm で約 1.1 mA (8.8 mA/cm<sup>2</sup>) であり、放出電流の安定性は 11 V/μm で約 2.7%であった。このように、H<sub>2</sub> ガススパッタにより作製したグラファイトナノニードルフィールドエミッタからは目標とした入力電力 20 W に必要な放射電流 0.8 mA よりも多くの放射電流が得られ、放射電流の安定性は 2.7%と優れた値が得られた。

次に、30 keV 以下の低エネルギー電子を透過させることが可能な Si 電子線透過膜の開発を行った。モンテカルロシミュレーションを用いて Si 膜中における電子の軌道を解析し Si 薄膜の電子線透過率を計算した結果、膜厚 1.5 μm の Si 薄膜では加速電圧 25 kV で 78.7%、0.5 μm の Si 薄膜では 15 kV で 90.4%であった。また、透過電子のエネルギー分布を計算し、透過電子の平均エネルギーを初期エネルギーで除して透過電子のエネルギー効率を求めた結果、膜厚 1.5 μm の Si 薄膜では加速電圧 25 kV で 82.3%、0.5 μm の Si 薄膜では 15 kV で 84.5%であった。さらに、電子線透過率と透過電子のエネルギー効率の積により、透過膜全体の電子ビームの利用効率を求めた。膜厚 1.5 μm の Si 膜では加速電圧 25、30 kV のとき電子ビームの利用効率はそれぞれ 64.8、75.2%であり、膜厚 0.5 μm の Si 膜では 15、30 kV のとき電子ビームの利用効率はそれぞれ 76.5、95.4%であることが分かった。そこで、0.5 μm 厚、1.5 μm 厚の Si 電子線透過膜を SOI 基板を ICP エッチング及び BHF エッチングすることにより作製した。透過膜は膜強度を保つため開口率 75%のハニカム構造とした。作製した Si 電子線透過膜の電子線透過率を測定した結果、1.5 μm 厚の Si 薄膜では 25 kV で 59%、0.5 μm 厚の Si 薄膜では 15 kV で 60%であった。薄膜部分の開口率が約 75%であることから、薄膜部に入射した電子の 80%はこの加速電圧で膜を透過したことになる。また、透過電子のエネルギー分布を並行平板型電子エネルギー分析器を用いた Retarding 法により測定した。これらの測定結果はモンテカルロシミュレーションより得られた計算結果とほぼ一致した。

よって、計算により得られた電子ビームの利用効率を採用すると、作製した開口率 75%の Si 電子線透過膜の電子ビーム利用効率は膜厚 1.5  $\mu\text{m}$  の Si 膜では加速電圧 25、30 kV のときそれぞれ 48.6、56.4%であり、膜厚 0.5  $\mu\text{m}$  の Si 膜では 15、30 kV のときそれぞれ 57.4、71.6%となる。以上のように、30 keV 以下の低エネルギー電子に関して良好な電子線透過特性を示す Si 電子線透過膜を開発することができた。

最後に、電子線励起光源の開発を行った。まず、電子線励起ガス発光の原理を述べ、ガス原子の電子の阻止能の計算及びモンテカルロシミュレーションによりガス中における電子散乱について検討した。次に、開発したグラファイトナノニードルフィールドエミッタ、Si 電子線透過膜を用いて作製した電子線励起ガス発光装置により  $\text{N}_2$  ガス及び希ガス (Ne、Ar、Kr、Xe) の電子線励起発光実験を行った。 $\text{N}_2$  ガス励起では  $\text{N}_2$  分子第二正帯の紫外発光を観察することができた。Ne ガス励起では、Ne 原子の赤色発光を観察しモンテカルロシミュレーションにより計算した電子散乱と比較した。この結果、加速電圧 25 kV ガス圧 1 atm の条件下において点光源となることが分かった。これは電子散乱の計算結果と良く一致しており、このときのガスセル内における電子線の利用効率を計算すると約 87%であった。Ar、Kr、Xe ガス励起では、測定系のカットオフ波長が約 200 nm であったため、波長 200 nm 以下の発光は観測できなかったが、深紫外域に強い発光強度を有し 200~700 nm の範囲にエキシマ発光の特徴であるブロードな発光スペクトルを得た。また、希ガス (Ne、Ar、Kr、Xe) の発光強度のガス圧依存性を測定した結果、ガス圧を増加させると 0.6 atm 程度までは発光強度は増加したが、それ以上のガス圧 (~1 atm) では発光強度は飽和、減少する傾向が見られた。よって、それぞれの最適なガス圧は 0.6~1.0 atm の範囲に存在すると考えられる。フィールドエミッタから放射した電子を全て Si 電子線透過膜に入射できると仮定し、計算により全体の効率を求めると約 20%となり高効率な真空紫外発光が達成可能であるといえる。ただし、実際の装置に用いる光学系による減衰等を考慮すれば、効率は 20%よりも低くなる可能性もある。今後、実際にパワーメータにより真空紫外光の光出力を測定し、入力電力に対する出力電力の割合を求める必要がある。

以上、本研究ではグラファイトナノニードルフィールドエミッタ、Si 電子線透過膜を開発して、これらの素子を用いて小型、高効率、長寿命を達成可能な低エネルギー電子線励起光源を開発することができた。今後、EUV 光源への応用を目指し、30 keV 以下の低エネルギー電子線励起により波長 13.5 nm 近傍においてどれだけの発光強度が得られるか調査し研究することが望まれる。EUV 光源では光学系を含めたシステム全体を真空層内で行っているため、電子線透過膜に要求される強度は緩和されると思われる。また、システムに合わせた最適な加速電圧や Xe のガス圧を検討する必要がある。

## 本論分に関する成果発表

### 学術論文

1. 塩澤一史、山下進、根尾陽一郎、岡田守弘、知久典和、池戸智之、高橋将史、橋口原、三村秀典、“新型光源への応用を目指した新しいグラファイトフィールドエミッタの開発”、静岡大学大学院電子科学研究科報告、第27号、pp. 101-106 (2006. 3).
2. K. Shiozawa, Y. Neo, M. Okada, M. Takahashi, G. Hashiguchi, T. Ikedo and H. Mimura, “Fabrication and Characteristics of Sputter-induced Carbon Nanoneedle Field Emitters and Si Electron-Transparent Films for Application to Electron-Beam-Pumped Light Sources”, Jpn. J. Appl. Phys. 45, pp. L1067-L1070 (2006. 10).
3. H. Mimura, K. Shiozawa, Y. Neo, M. Okada, M. Takahashi and G. Hashiguchi, “Electron-beam-pumped Light Sources Using Graphite Nanoneedle Field-emitters and Si Electron-transparent Films”, IEEEJ Transactions of Electrical & Electronic Engineering, Accepted for publication May issue.
4. K. Shiozawa, Y. Neo, M. Okada, M. Takahashi, G. Hashiguchi, T. Ikedo and H. Mimura, “Fabrication and Characteristics of Novel Graphite Field Emitters for Application to Electron-Beam-Pumped Light Sources”, J. Vac. Sci. Technol. B, Accepted for publication May/AprB07 V25-2 issue.
5. K. Shiozawa, Y. Neo, M. Okada, H. Kume, T. Matsumoto, M. Takahashi, G. Hashiguchi, T. Ikedo and H. Mimura, “Dependence of the light emission characteristics on the Ne gas pressure in an electron-beam-pumped light source using a field emitter”, J. Vac. Soc. Jpn., 投稿中.
6. K. Shiozawa, Y. Neo, M. Okada, N. Ishikawa, Y. Nakayama and H. Mimura, “Structural Investigation of Sputter-Induced Graphite Nanoneedle Field Emitters”, Jpn. J. Appl. Phys., 投稿中.

### 国際会議

1. K. Shiozawa, Y. Neo, M. Okada, M. Takahashi, G. Hashiguchi, T. Ikedo and H. Mimura, “Fabrication and Characteristics of Novel Graphite Field-emitters for Application to Electron-Beam-Pumped Light Sources”, The 19<sup>th</sup> International Vacuum Nanoelectronics Conference, pp. 173-174, Guilin (2006. 7). Shoulder-Gray-Spindt(SGS) Award 受賞
2. K. Shiozawa, Y. Neo, M. Okada, H. Kume, T. Matsumoto, M. Takahashi, G. Hashiguchi, T. Ikedo and H. Mimura, “Fabrication of Novel Graphite Field Emitters and their Application to an Electron Beam Pumped Light Sources”, XXII<sup>nd</sup> International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, pp. 849-852, Matsue (2006. 9).
3. H. Mimura, K. Shiozawa, Y. Neo, M. Okada, M. Takahashi and G. Hashiguchi, “Electron-beam-pumped light sources using graphite nanoneedle field emitters and Si electron-transparent films”, Proc. 23<sup>th</sup> Sensor Symposium, pp. 509-512, Takamatsu (2006. 10).
4. K. Shiozawa, Y. Neo, M. Okada, M. Takahashi, G. Hashiguchi, T. Ikedo and H. Mimura, “Fabrication and Emission Characteristics of Sputter-induced Carbon Nanoneedle Field-emitters for Application to Electron-beam-pumped Light Sources”, International Microprocesses and Nanotechnology Conference, pp. 312-313,



Kamakura (2006. 10).

口頭発表

1. 塩澤一史、山下進、根尾陽一郎、岡田守弘、知久典和、池戸智之、高橋将史、橋口原、三村秀典、“新型光源への応用を目指した新しいグラファイトフィールドエミッタの開発”、電子情報通信学会技術報告 ED2005-190, pp. 43-48 (2005. 12).
2. 塩澤一史、山下進、根尾陽一郎、岡田守弘、知久典和、池戸智之、高橋将史、橋口原、三村秀典、“新型グラファイトエミッタの作製及び電子線励起光源への応用”、第 53 回応用物理学関係連合講演会, 25p-F-5 (2006. 3).

## 謝辞

本研究を行うにあたり、親切丁寧な御指導と御教授を賜りました静岡大学電子工学研究所の三村秀典教授に心から感謝いたします。学会発表等の貴重な経験をさせて頂き、研究のみならず学生生活においても親身になって面倒を見て頂き人生において有益な御助言をしてくださり有難うございました。

本論文をまとめるにあたり、適切な御助言、御検討を頂きました原和彦教授、永津雅章教授、青木徹助教授に心より感謝いたします。

また、青木徹助教授には研究グループを通じ機会あるごとに御指導と御助言を頂き有難うございました。

本研究を進めるにあたり、適切な御指導と御助言を頂きました久米博客員教授、松本貴裕客員教授に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、FESEM 観察に関して御指導を頂きました村上健司助教授に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、TEM 観察に関して御指導と御協力を頂きました岡田守弘客員助教授に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、電子線透過膜の作製に関して御指導と御協力を頂きました香川大学工学部の橋口原教授、大学院生の高橋将史氏に心から感謝いたします。

本研究を行うにあたり、電子線励起光源の実用化に向けて御指導と御協力を頂きました共同研究者である池戸電気工事株式会社の池戸智之氏、知久典和氏、D A Z Z 株式会社の杉山忠宏氏に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、全般にわたり丁寧な御指導、御協力を頂くとともに、学生生活や人生において有益な御助言を頂き、面倒を見てくださりました根尾陽一郎助手に心から感謝いたします。実験装置の作製にあたり、御指導、御協力を頂くとともに人生においても有益な御助言をいただいた技術職員の松原勝見氏、山下進氏に心から感謝いたします。TEM 観察に関して御協力と適切な御指導を頂いた井上翼助手に心から感謝いたします。クリーンルームで実験を行うにあたり親切な御指導を頂きました技術職員の水野武氏に心から感謝いたします。ラマンスペクトル測定に関して御協力と親切な御指導を頂いた技術職員の友田和一氏に心から感謝いたします。HRTEM 観察に関して御協力を頂きました物質材料研究機構の石川信博氏、中山佳子氏に心から感謝いたします。実験装置の製作で御協力を頂きました技術職員の勝野廣宣氏、静岡大学工作センターの技術職員の皆様に深く感謝いたします。出張や研究用備品購入などの事務に関して御協力を頂きました研究室秘書の川合圭子氏、池谷恵美子氏に心から感謝いたします。実験装置の使用に際して御協力を頂きました三村研究室の井口浩俊氏（現日東電工）、小澤準氏（現デンソー）、佐久間貞好氏（現キャノン）、池田好章氏、瀧川義史氏、坪内洋氏、青木研究室の坂田拓也氏、中島拓也氏に心から感謝します。学生生活において有益な時間を共有させていただいた三村研究室、青木研究室、天明研究室の学生諸氏に心から感謝いたします。

長い学生生活を支えてくれた家族に深く感謝いたします。