

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 14 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360021

研究課題名(和文) ナノフォーカスX線源応用に向けた液体リチウム電子源の高輝度特性の実証化

研究課題名(英文) Investigation of high brightness property of Li-LMES for nano-focused X-ray microscope

研究代表者

畑 浩一 (Hata, Koichi)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30228465

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円、(間接経費) 4,470,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ナノテクノロジーの進歩に伴って要求される高分解能X線源の励起一次電子ビーム源として、液体金属電子源(Li-LMES)の諸特性の有効性を検討するものである。X線源評価装置を新規作製し、これにLi-LMESを搭載して検証実験を行った。加速電圧7kVの同一条件下で、Li-LMESで得られるターゲット電流は14nAであり、既存の電界放射陰極と比較して3桁改善された。この結果は、Li-LMESの高い放射角電流密度による結果であり、Li-LMESが高輝度特性を有していることを実証している。Li-LMESの性能を最大限発揮させるために、高効率輸送できる電子光学系を再検討している。

研究成果の概要(英文)：In this study, we verified emission properties of Lithium liquid metal electron source (Li-LMES) as one of candidate of electron source for high-resolution X-ray microscope used in a field of nanotechnology. Our newly developed an X-ray microscope equipped with Li-LMES. Under condition of the acceleration voltage of 7 kV, the target current of 14 nA could be obtained by using Li-LMES, which value is three orders of magnitude higher than a conventional W field-emitter due to high current density of Li-LMES. The value of the target current was not enough to establish a contrast for X-ray imaging. For getting time-resolved X-ray images, we must consider new electron optics with higher transparency.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：Taylorコーン X線顕微鏡 リチウム 液体金属電子源 超高真空走査型電子顕微鏡 電界放射型陰極

### 1. 研究開始当初の背景

X線を利用した透視法は、試料内部を非破壊で観察出来る顕微観察手法である。このため、NEMSやナノバイオ試料観察における重要性が高まっている。近年のナノテクノロジーの進歩に伴い、更なる高分解能化と実時間観察が要求されている。この要求に応えるX線顕微鏡の高分解能化には、X線を励起する一次電子ビームの高輝度化と電子ビームを集束する電子光学系の性能向上が必須である。また、実時間観察には、X線を励起する一次電子ビームの強度の向上が必須である。一般的に、用いられている電子源として挙げられる熱電子陰極は大電流であるが、輝度が低く高分解能化は望めない。一方、電界放出陰極は高輝度であるが、単位立体角当たりの電流量(放射角電流密度  $dI/d\Omega$ )が低く、実時間観察には適さない。これらの問題を解決できる電子源が要求されており、申請者らが開発した液体リチウム電子源(Li-LMES)は大電流かつ高輝度な電子線を放出する唯一の電子源であることを実証してきた。

### 2. 研究の目的

申請者らは、高輝度電子源の陰極材料として有望視されているカーボンナノチューブ(CNT)を、市販の走査型電子顕微鏡を改造したX線源に搭載した。これを用いて得られたX線像の分解能400nmを達成した。この値は、世界トップレベルの値であるものの、電流量が小さく、像検出に長時間を要する。また、複数のCNTから放出された電子ビームを用いているため、これらがゴーストや焦点ぼけを引き起こし、分解能低下を招いた。

本研究課題では、CNT陰極に替わる電子源として電界放出型液体リチウム電子源(Li-LMES)のX線源用陰極への応用を目的として、その高輝度特性の有効性と実用化の検討を行うものである。

### 3. 研究の方法

Li-LMESは、電解研磨で針状にしたタングステン<111>単結晶ワイヤーに、リチウムを側面から真空蒸着したものである。タングステン<111>ワイヤーは2000Kの高温下で高電圧を印加するリモルディング処理が施され、(111)面が隆起した形状になる。このワイヤーにリチウムを蒸着し、リチウムの融点

(180℃)以上に加熱しながら、高電圧を印加すると、溶融したリチウムは頂角98.6°の微少なTaylorコーンを形成して、この先端から電界電子放出が生じる。Li-LMESの動作温度で電界放出に伴う発熱によってリチウムが蒸発するので、Taylorコーンへのリチウムの供給量で寿命が制限されてしまう。これを解決する陰極の表面構造を検討する。

これまでに実験的に明らかになっているLi-LMESの特性は、ソースサイズ(~10nm)、ビーム開き半角(~10°)および放射角電流密度(~20mA/sr)である。この測定データを基にマイクロアンペア級の大電流を低損失でターゲット上に輸送し、かつ100nm以下の焦点径を形成可能な電子光学系をCAD設計する。この電子光学系は、Li-LMESの銃レンズと対物レンズと非点補正器を兼ねた2段の静電型偏向器で較正されたコンパクトな構造とする。X線像分解能評価については、二次電子(および反射電子)像をモニターしながら光軸調整、非点補正、フォーカス調整を行い、最小ビーム径でX線管の分解能を評価する。

### 4. 研究成果

#### (1) Li-LMESの長寿命化

Li-LMESを長寿命化するために、タングステンワイヤー自体をリチウムのリザーバーとして機能させるため、酸処理を施してワイヤー先端にマイクロポラスを形成した。

新規作製したX線源評価装置に搭載する前に、下地タングステンワイヤー表面へのマイクロポラスの形成によるLi-LMESの長寿命化の検討を行った。マイクロポラスを形成したタングステン<111>単結晶ワイヤー表面を2000Kのフラッシングで清浄化した。さらに、リチウムTaylorコーンの形成を促すために、2000Kの高温下で高電圧を印加するリモルディング処理を施した(図1(左図))。図1(左図)に示すように、中央の(111)面からの電界放出電子が支配的であり、三角錐形状のナノ突起が形成されて電界集中が生じていることを示している。リモルディング処理を施したタングステン<111>ワイヤーの側面からリチウムを0.2 μg/sで40nm堆積させ、リチ

ウムの融点(180 °)に加熱しながら3.1kVの高電圧を印加した.図1(左図)に示すように,下地タングステンの(111)面上にTaylor コーンが形成され,円形の電子放出パターンが観測される.このときの全放出電流は,約140 $\mu$ Aであった.この条件下で,放出電流のタイムトレースを測定した結果を図2に示す.その結果,寿命に相当するTaylor コーンの持続時間は約225分であり,マイクロポーラス化処理無に比べ持続時間は20倍以上増加した.また電流減少率は3.5 $\mu$ A/hであり,約1/40に改善された.下地タングステンワイヤーの表面をマイクロポーラス化することで,これに真空蒸着させたりチウムが入り込むことによりリザーバーとして動作し,追加蒸着無しでLi-LMESの長寿命化を達成した.

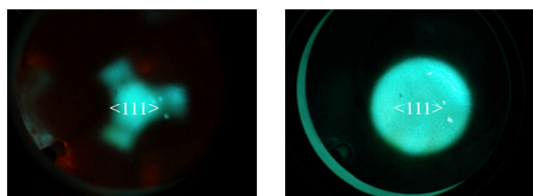


図1 . (左)下地タングステン<111>ワイヤーのFEM像.(右)Li-LMESのFEM像.(印加電圧3.1 kV)

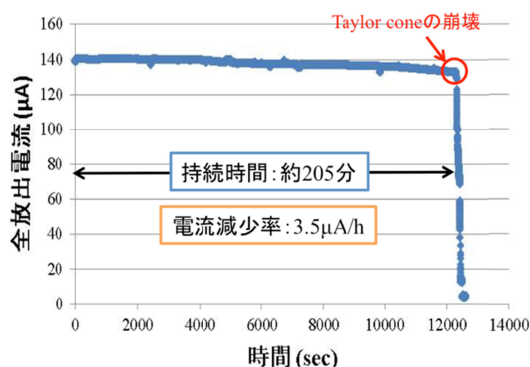


図2 . 全放出電流のタイムトレース. ポーラス化処理無しの持続時間(10分)に比べ,約20倍の持続時間を達成した.

## (2) X線源評価装置の作製

新規作製した透過型X線源評価装置の外観の写真と概略図を図3に示す.鏡体は大気側の回転直線導入器のノブからBe窓フランジまで全長約700mmとコ

ンパクトに設計した.陰極はX-Y-Zステージ上に設置されており,機械的な軸調整が可能である.陰極加熱用電源と引き出し電源は,最大加速電圧-15 kVでフローティングされている.鏡体内でLi-LMESを作製するために,シャッター機構を兼ねた膜圧計を備えた蒸着源採用した.

Li-LMESから電界放出した電子線を対物レンズに輸送し,絞りに集束させるために,Butler型静電レンズを第一レンズ系として採用した.引き出し電極を兼ねたButlerレンズの第1電極に蛍光体を塗布することで,陰極からの電子放出パターンを観察しながら機械軸調整を可能にした. Butlerレンズで電子線を集束させ,対物レンズ内に搭載された2段の十二極子偏向器に輸送する.偏向器を通過した電子線は,対物レンズで極微小径に集束される.X線像撮影の前に,X線励起用金属ターゲット上での電子プローブ径を評価することで,円滑な事件遂行が可能になる.そこで,偏向器を用いた走査電子顕微鏡(SEM)機能の付与を検討した.しかし,高分解能化を目的に対物レンズの作動距離を5mmと極端に短くしたがために,側面に二次電子検出器を搭載できなかった.そこで,対物レンズ内部に,電子検出器を搭載して試料表面からの反射電子を検出する機構を設けた.X線励起用金属ターゲットには,生体試料観察を目的に,15keV以下の特性X線を励起可能なタングステンを採用した.X線取り出し窓として,タングステンを蒸着したBe窓を作製した.

金属ターゲット上でのプローブ径を評価するための反射電子像の検出制御システムの構成図を図4に示す.本システムは,偏向器電源とこれをGPIO(General Purpose Input/Output)制御用デジタルI/Oボード,反射電子信号増幅器とA/Dコンバータで較正されている.検出制御ソフトウェアはLabVIEW8.0(ナショナルインスツルメンツ社製)を用いて作成した.本研究では,偏向器に電圧を印加する8ch電源,8ch電源をGPIO制御するデジタルI/Oボー

ド、そして反射電子信号を電流-電圧変換するプリアンプ、A/Dコンバータを同期するソフトウェアを作成した。

タングステン単結晶<111>陰極を用いて、新規作製したX線源評価装置の校正を実施した。加速電圧7kVの条件下で、引き出し電極を兼ねたバトラーレンズおよび対物レンズ励磁電流の最適条件は、シミュレーション結果と一致することが示された。また、2段の十二極子偏向器の動作を確認した。

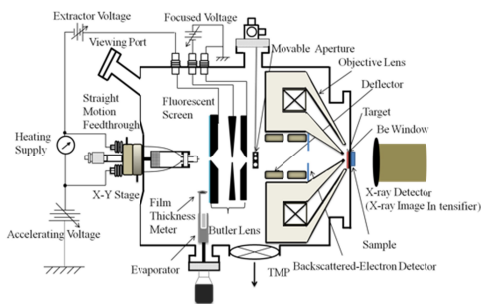
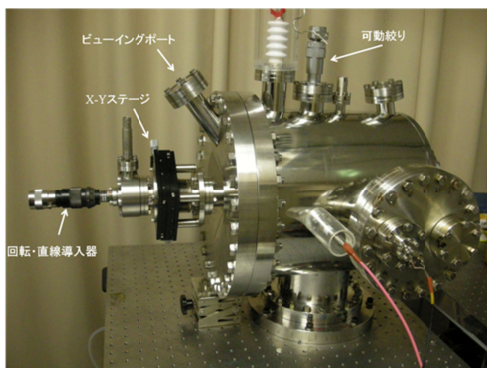


図3. 新規作製したX線顕微鏡 (上図)外観写真. (下図)模式図.

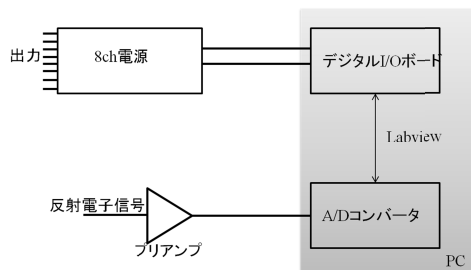


図4. 反射電子像検出系の構成図.

### (3) Li-LMES の高輝度特性実証化

X線評価装置内でLi-LMESを作製・動作するには、in-situでリチウムをタングステンワイヤーに蒸着する必要がある。市販の蒸着源の指向性(広がり立体角: 2.17 Sr)では、

陰極に近接した引き出し電極および絶縁碍子を汚染し、放電等の問題を引き起こす。そこで、リチウム蒸発の指向性を向上させるため、制限絞りを増設した結果、広がり角は28 mSrまで改善した。蒸着装置の改造は、真空槽の汚染およびこれによる絶縁耐圧を低下させることなく、Li-LMESの動作を可能にした。

続いて、X線源評価装置でのLi-LMESの大電流・高輝度特性評価を実施した。一般的な電界放射電子源と比較するために、リチウム蒸着前のタングステン<111>単結晶陰極でのターゲット電流を測定した後、リチウムを蒸着してLi-LMESの特性を評価した。それぞれの陰極での引き出し電圧、全放出電流、ターゲット電流を纏めた結果を表1に示す。

表1. W<111>エミッタとLi-LMESの比較

	W<111>	Li-LMES
引き出し電圧 [kV]	4.1	2.3
全放出電流 [ $\mu$ A]	1	80
ターゲット電流[nA]	0.014	2.5

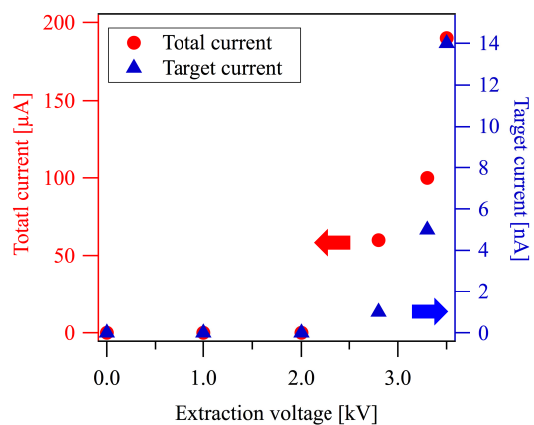


図5. 引き出し電圧に対するLi-LMESからの全放出電流とターゲット電流.

全放出電流に対するターゲット電流、つまり電子ビームの輸送効率は、Li-LMESの方が2倍高く、Li-LMESの高放射角電流密度を反映した結果である。Li-LMESが大電流輸送可能な高輝度電子源である事が示された。図5に、Li-LMESにおける引き出し電圧に対する全放出電流とターゲット電流を示す。引き出し電圧に伴って、全放出電流は最大190  $\mu$ Aまで増加し、予備測定装置での特性を十分に発揮する結果が得られた。全放出電流の増加

に伴って、電子光学系（パトラレンズ，対物レンズ）を通過した後のターゲット電流は，最大電流値 14nA まで増加した．

Li-LMES の放射角電流密度は，8-15 mA/sr であることがこれまでの研究で明らかになっており，市販の ZrO-W ショットキーエミッタの 10 倍の値である．本研究で Li-LMES の優位性が実証されたが，14nA のターゲット電流では，顕微 X 線を励起して X 線像の実時間観察は困難であった．これを解決するために，電子ビームを高効率輸送できる初段のパトラレンズ系を再検討している．

#### 5．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

K. Hata, R. Nagai, S. Nagai,  
“Newly Designed High Resolution X-ray Microscope with a Liquid Lithium Field Emission Electron Sources” 25<sup>th</sup> International Vacuum Nanoelectronic Conference (Invited) 2012年07月09日,(Jeju, Korea) .

畑浩一，前田達也，永井遼，永井滋一，津野勝重，“顕微 X 線励起用集束一次電子線のプローブ径評価システム”第 9 回真空ナノエレクトロニクスシンポジウム，2012年3月5日（大阪大学）.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

#### 6．研究組織

##### (1)研究代表者

畑 浩一 (HATA, Koichi)

三重大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30228465

##### (2)研究分担者

永井 滋一 (NAGAI, Shigekazu)

三重大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40577970

##### (3)連携研究者

岡田 知幸 (OKADA, Tomoyuki)

浜松ホトニクス株式会社 電子管事業部・専任部員

研究者番号：50394151

##### (3)連携研究者

藪下 綾介 (YABUSHITA, Ryosuke)

浜松ホトニクス株式会社 電子管事業部・部員

研究者番号：80573005