

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286024

研究課題名(和文) ナノカーボン電界エミッタを用いた小型高性能電子顕微鏡およびX線顕微鏡の開発

研究課題名(英文) Development of compact, high-performance scanning electron microscope and X-ray microscope equipped with carbon nanotube field emitter

研究代表者

齋藤 弥八 (Yahachi, Saito)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90144203

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：独自に設計作製した電子源室および集束系を既製の卓上SEMの鏡筒に組み込み、単一のカーボンナノチューブ(CNT)を電界放出エミッタとする小型SEMシステムを構築した。引出電極とButlerレンズは、近軸軌道計算および実軌道計算に基づいて設計した。電子源室を 10^{-7} Paオーダーの真空まで排気することにより安定した電子ビームが得られ、分解能30 nmのSEM像の観察に成功した。さらに、小型SEMの試料室に金属ターゲット、Be窓を取り付けることにより、X線顕微鏡として用いることにより、電子の加速電圧17kV、ビーム電流8.5nAにおいて、140 μm幅のSDメモリの配線の撮影に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have experimentally manufactured a carbon nanotube (CNT)-based compact field emission scanning electron microscope (FE-SEM) by installing an originally designed electron source chamber and a condenser lens system to a commercially available miniature SEM. Structure of an extraction electrode and a Butler lens were designed using the near-axis trajectory and the actual trajectory calculations. The vacuum pressure in the emitter chamber is on the order of 10^{-7} Pa, and thus a stable emission was obtained without a ballast resistance. SEM images with a resolution of 30 nm were successfully recorded. Furthermore, by setting out a metal target in a specimen chamber of the SEM and a Be window, X-ray micrographs of a SD memory with resolution of 140 μm could be recorded at an acceleration voltage of 17 kV and a beam current of 8.5 nA.

研究分野：結晶物理学

キーワード：カーボンナノチューブ 電子源 電界放出 走査電子顕微鏡 電子線 電子レンズ X線像 X線源

1. 研究開始当初の背景

独自に設計作製した電子源室および集束系を既製の卓上走査電子顕微鏡 (SEM) の鏡筒に組み込み、単一のカーボンナノチューブ (CNT) を電界放出エミッタとする小型 SEM システムを構築した。引出電極と Butler レンズは、近軸軌道計算および実軌道計算に基づいて設計した。電子源室を 10^{-7} Pa オーダーの真空まで排気することにより安定した電子ビームが得られ、分解能 30 nm の SEM 像の観察に成功した。さらに、小型 SEM の試料室に金属ターゲット、Be 窓を取り付けることにより、X 線顕微鏡として用いることにより、電子の加速電圧 17kV、ビーム電流 8.5nA において、140 μ m 幅の SD メモリの配線の撮影に成功した。

2. 研究の目的

これまでの小型走査電子顕微鏡 (小型 SEM) への CNT 電子源の利用においては、CNT が無数に集まった陰極が用いられていた。これでは、複数の CNT から電子放出が起こるため、単一の集束電子ビームを得るのは困難である。その欠点を解消し、既存のタングステン冷電界エミッタを超える高分解能を得るために、本研究では、塊状 CNT ではなく、1本の CNT を電子源とする。この実現にあたり、申請者らのこれまでの CNT 電界放出に関する研究により開発してきた走査電子顕微鏡観察下での CNT ナノマニピュレーション技術を利用し、1本の CNT を W 針先に固定した単一 CNT からなる電子エミッタを作製する。

この単一 CNT エミッタを小型 SEM の電子源として装着し、その特性 (分解能、ビーム電流、時間安定性、輝度、寿命など) を測定する。CNT エミッタは、従来の W 冷陰極とは異なり、極めて細長い形状を有するため、電子引出用のレンズの幾何構造および電圧配分を最適にする必要がある。このためのレンズ設計を行う。さらに、電子ビームの軸合せを容易にするために、FE 電子銃 (gun) の機械的な平行移動機構および電子ビーム傾斜機能を付加する。これらの調整により、CNT 電子源の本来の高輝度電子ビームの引出が可能となる。小型 SEM としては、市販の卓上 SEM を改造し、CNT 電子源搭載に最適化する。その後、電子ビーム引出しと調整の最適化により、試料への nm サイズの極微収束ビームの照射と高分解能 SEM 観察を実現する。さらに、この集束ビームを金属ターゲットに照射することにより、点光源 X 線を発生できるように小型 SEM の試料室を改造し、この X 線源を光源とする投射型 X 線顕微鏡像の撮影と分解能の評価を行う。X 線発生用の電子ビームの加速電圧 (いわゆる管電圧) は、当面、小型 SEM の加速電圧 17kV とする。これに対応する連続 X 線の波長は概ね 0.1nm から 1nm 程度に分布し (ピーク波長は約 0.15nm) これは丁度、生態観察に適した軟 X 線領域にある。投射型 X 線顕微鏡像の分解能は X 線源サイ

ズと物体の背後で起こるフレネル回折で決まる。また、像の S/N 比は X 線強度に強く影響を受ける。分解能および S/N 比の評価を行い、これらの性能指標がターゲット金属の種類、物体-カメラ間の距離、X 線源サイズ、電子ビーム強度により受ける効果を明らかにする。得られたデータに基づき、従来のマイクロフォーカス X 線顕微鏡を凌駕する分解能 100 nm 以下の CNT-X 線顕微鏡実現のための技術開発の指針を得る。

3. 研究の方法

(1) 電子顕微鏡用電子源に適した CNT とポイントエミッタの作製

電界放出ナノ電子源としては、電子顕微鏡などのように高輝度で収束ビームの形成に適しているという理由で、アーク放電法で作製された多層 CNT (MWCNT) を使用した。この MWCNT の 1 本をタングステン (W) 針先端に固定して、ポイントエミッタとした。W 針先端への単一の CNT の固定は、既設の走査電子顕微鏡 (SEM) 内に搭載したマイクロマニピュレータを用いて、SEM で観察しながらマイクロナノピュレータを用いて行なった。CNT と金属針表面との接着を強固にするために、W(CO)6 ガスを吹き付けながら、電子線照射によりタングステンを接合部に堆積させる電子線誘起堆積 (EBID) 法を用いた。この W 針先に固定した単一 CNT エミッタにより、低閾値電圧で、高電流密度、高コヒーレンスの超高輝度の電子源が実現できる

(2) CNT 電子源搭載用の小型 SEM 鏡体の改造

市販の小型 SEM をベースに、この電子銃部分を CNT 電子源搭載に適した構造に改造するとともに、真空排気系を強化し、 10^{-7} Pa の超高真空にすることができた。さらに、電子ビームの軸調整を容易にするため、電界放出電子銃の機械的および磁界による平行移動および傾斜機能を付加した。

(3) CNT 電子源用の電子引出電極および集束レンズの設計と製作

CNT 電界エミッタの幾何構造とサイズは、従来のタングステン冷電界エミッタとは大きく異なる。CNT のナノメートルオーダーの幾何寸法とミリメートルオーダーの電極穴径やレンズ焦点距離とを整合性良く繋ぎ、効率良く電子ビームを引出すために、電界計算、電子軌道解析に基づくレンズ設計を行う必要がある。電子軌道シミュレーションには、見通しよくシミュレーションを行うため、先ず、近軸軌道計算法を用い、次に、その結果に基づき、より詳細な実軌道計算を行なった。近軸軌道計算では、光軸 (Z 軸) 上の電位・電界分布を求める必要があるが、これは、境界電荷法などの数値シミュレーションにより計算した。また、実軌道計算においては、三次元荷電粒子軌道解析ソフトウェア「ELF Series ver. 2.20ELF/BEAM」を用いた。これ

らの結果に基づき、FE 電子銃および引出レンズを設計し、引出電極や集束レンズを作製し、レンズ電圧を見積もった。

(4) CNT 電子源搭載小型 SEM の電子光学的特性および分解能の評価

単一 CNT エミッタから得られる電子ビームの放出電流、ビーム電流、時間安定性などの電子光学的評価を行なった後、標準試料（金の蒸着微粒子）の SEM 像から空間分解能を評価する。目標とする分解能は、加速電圧 15kV、ビーム電流 1nA において 5nm である。この分解能は、これまでの塊状 CNT 電子源の場合（30nm）より格段に優れており、市販の FE-SEM の分解能に匹敵する。SEM の分解能は電子ビームの試料表面上での電子ビームのスポットサイズに対応するので、この目標分解能は、ビーム径 5nm に対応する。

(5) X 線顕微鏡利用のための小型 SEM 試料室の改造

CNT 電子源の X 線顕微鏡への応用のため、上記の CNT 電子源搭載小型 SEM の試料室を改造し、X 線発生用金属（銅）ターゲット、X 線取出用ベリリウム窓を取り付ける。

(6) CNT-X 線顕微鏡の性能評価と開発指針の取得

まず、X 線像の撮影の可能性を見るために、試料としては SD メモリを用い、X 線用 CCD カメラにより撮影と記録を行い。得られた X 線像を解析し、電子ビーム強度と感度の関係、分解能の評価を行なった。X 線発生領域の広がりを抑えて X 線源サイズを小さくできる薄膜ターゲットの使用による高分解能 X 線顕微鏡開発の指針を得る。

4. 研究成果

(1) 近軌道計算法による電子レンズ設計

図 1 に、FE-CNT 電子銃および対物レンズから構成される電子光学系全体を模式的に示す。電子銃は、CNT をエミッタとした電子源、その引出電極 (V_{ext})、2 枚の電極をもったバトラーレンズ (V_1 と V_2) より構成されている。また、引出電極 (V_{ext}) およびバトラーレンズ (V_1 と V_2) は、3 電極の静電レンズと見なすこともできる。この電子銃の解析に近軌道計算法を用いる。また、対物レンズ（永久磁石）は、固定の焦点距離 $f = 11.23$ mm を持った薄いレンズとして見なすことができる。このような条件のもとで、引出電極 $V_{ext} = 1.823$ kV（実際の装置で、CNT エミッタから電子を引き出すために必要とした電圧）、第 2 電極 $V_2 = 15$ kV 一定として、第 1 電極 V_1 を変化させて、光学系全体の各種光学定数を計算した。

図 2 は、バトラーレンズの第 1 電極電圧 V_1 を横軸として、各種光学パラメータの変化の様子をまとめたものである。これを見ると、実際の装置の動作電圧のひとつである $V_1 =$

911.3 V の場合、対物レンズによって形成される最終的な像面位置は $Z_{I2} = 142$ mm（電子線プローブが最も集束される位置）となり、ほぼ試料位置 ($Z = 133$ mm) 付近になっていることが分かる（図 1 参照）。また、電子銃の静電レンズ系により形成される像面位置 Z_{I1} は、通常、第 1 電極電圧 V_1 により大きく変動するが、対物レンズを導入することで、最終的に形成される像面位置 Z_{I2} は、 $V_1 = 600 \sim 900$ V の広い範囲に亘って、試料位置 ($Z = 133$ mm) 付近になり、調整しやすい（操作性の良い）光学系となることが分かる。このように、近軌道計算法を用いることで、電子光学系の特性を系統的かつ定量的に解析することができた。

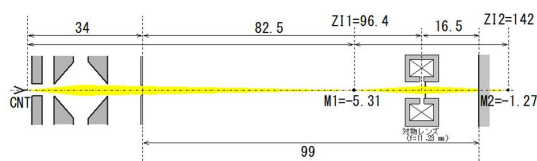


図 1 電子光学系全体の模式図

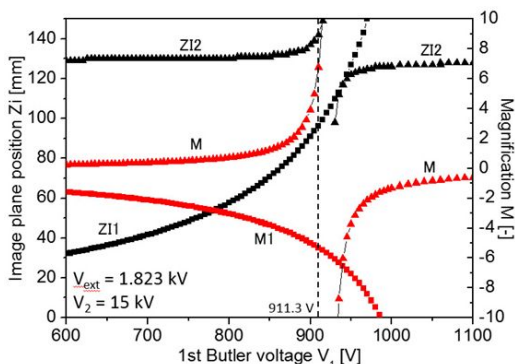


図 2 光学パラメータの電圧依存性

(2) 実軌道計算法による電子銃と引出電極の設計

CNT エミッタと引出電極の距離 3.0 mm、引出電圧 1.0 kV、バトラー電圧 0.65 kV における実軌道計算では、CNT 先端からの放出角 5° から 45° までのすべての電子ビームがコンデンサー絞りでビームが通過した。焦点位置 Z_f [mm] は 5° から 45° までのすべての電子ビームの光軸からの広がりが最も小さくなるときの CNT エミッタからの距離とした。この条件における焦点位置は 35.1 mm である。

他方、CNT エミッタと引出電極の距離 3.0 mm、引出電圧 1.5 kV、バトラー電圧 0.72 kV においては、 5° から 40° までのすべての電子ビームがコンデンサー絞りでビームが通過していることが確認できるが、 45° の電子ビームは途中で途切れていた。このとき、焦点位置 Z_f [mm] は 45° の電子ビームを除いた 5° から 40° までの電子ビームに対して焦点位置は 35.0 mm である。

エミッタと引出電極の距離 h による焦点位置 Z_f の変化を明らかにするため、引出電圧 V_e

=1.0 kV、バトラー電圧 $V_b = 0.65$ kV において、エミッタから引出電極までの距離 h を 2.5、2.7、3.0、3.1、3.2、3.7、4.0 [mm] としたときの実軌道計算を行った。その結果、エミッタと引出電極の距離が長くなるにつれ比例して焦点位置が短くなること分かった。また、焦点位置がコンデンサー絞り付近で集束する条件(エミッタとコンデンサー絞りまでの長さは 35 mm である)は $h=3.0$ mm であった。

また、引出電圧 V_e による焦点位置 Z_f の変化を明らかにするため、エミッタと引出電極の距離 $h = 3.0$ mm、バトラー電圧 $V_b = 0.65$ kV において、引出電圧 V_e を 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 kV としたときの実軌道計算を行った。その結果、焦点位置 Z_f [mm] は、引出電圧 V_e が大きくなるとともに短くなる傾向にあることが分かった。また、焦点位置がコンデンサー絞り付近で集束する条件は $V_e = 0.5、1.0$ kV であった。

さらに、バトラー電圧 V_b による焦点位置 Z_f の変化を明らかにするために、エミッタと引出電極の距離 $h = 3.0$ mm、引出電圧 $V_e = 1.0$ kV において、バトラー電圧 V_b を 0.62、0.63、0.64、0.65、0.66、0.67、0.68 kV としたときの実軌道計算を行った。その結果、バトラー電圧 V_b が大きくなるにつれ比例して焦点位置が長くなること分かった。また、焦点位置 Z_f がコンデンサー絞り付近で集束する条件は $V_b = 0.65$ kV であった。

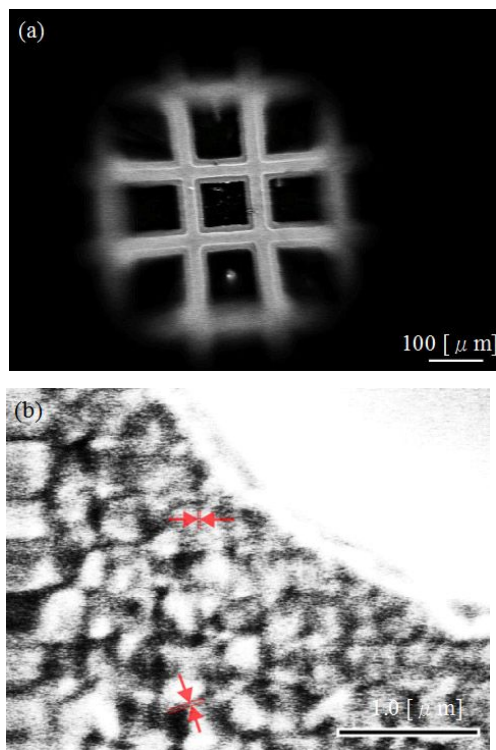


図3 SEM像

最後に、引出電圧 V_e とバトラー電圧 V_b の関係を知るために、エミッタと引出電極の距離 $h = 3.0$ mm、引出電圧 $V_e = 0.5、1.0、1.5、2.0、$

3.0 kV に対して、焦点位置がコンデンサー絞り付近(34.5 Z_f 35.5 mm)で集束するときのバトラー電圧 V_b を算出した。引出電圧 $V_e = 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0$ kV に対して、焦点位置がコンデンサー絞り付近になる V_b はそれぞれ 0.65、0.65、0.72、0.81、0.94 kV であった。引出電圧 V_e が大きくなると、電子ビームを収束させるためにより大きなバトラー電圧 V_b が必要であることがわかる。

(3) 単一 CNT エミッタから得られた FE-SEM 像

単一 CNT エミッタを用いて、Cu メッシュを撮影した FE-SEM 像を図 3 に示す。この時の引出電圧、バトラー電圧、加速電圧は、それぞれ 1.63、0.23、10.2 kV である。図 3 (b) から単一 CNT エミッタによる FE-SEM 像の空間分解能として約 30 nm 程度を得た。

(4) 単一 CNT エミッタを用いた X 線像の撮影

上記の小型 SEM で生成した電子ビームを Cu ターゲットに照射することにより、X 線を発生し、SD メモリカードを試料として、フォトカウンティング型 X 線 CCD カメラにより X 線透過像 (X-ray radiograph) を撮影、記録した。その一例を図 4 に示す。電子の加速電圧 17kV、ビーム電流 8.5nA で得られたこの X 線像は、CCD カメラの 1 ピクセル当り 50 カウントを得るのに露光時間 1000 秒を要したが、140 μ m 幅の配線を撮影することができた。今後露光時間の短縮と S/N 比の改善により、分解能の向上を目指す。このためには、先ず X 線強度を上げる必要があるため、そのために、電子光学系とビーム調整機能の改良を行なう予定である。

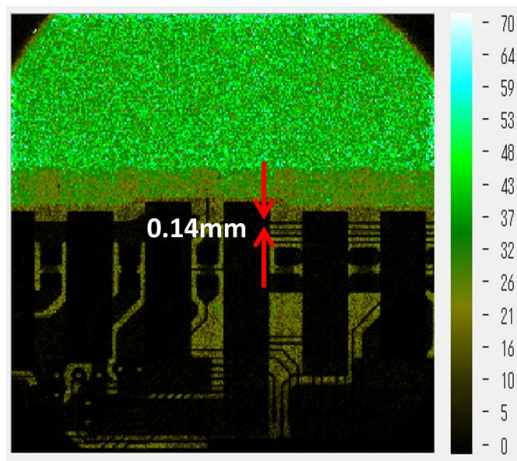


図4 X線透過像

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 8 件)

大石峻也、山崎慎太郎、中原 仁、村田英二、永井滋一、大野輝昭、安坂幸師、齋藤

弥八、「単一カーボンナノチューブを電界放出電子源とする小型走査電子顕微鏡の開発」、第 63 回応用物理学会春季学術講演会 2016 年 3 月 19 日 - 22 日 東京工業大学

齋藤弥八、「カーボンナノチューブ電子源の最近の進展」、第 13 回 真空ナノエレクトロニクスシンポジウム 平成 28 年 3 月 4 日、機械振興会館

横山 昂、星野 徹、岩田晃治、中原 仁、安坂幸師、齋藤弥八、「電界放出及び電界イオン顕微鏡法を用いたグラフェンエミッタの電子放出サイトに関する研究」、第 50 回 フラレーン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、平成 28 年 2 月 19 - 22 日 東京大学 伊藤国際学術研究センター

N. Yokoyama, K. Nakakubo, K. Iwata, K. Asaka, H. Nakahara, Y. Saito, "Field Emission Patterns Showing Symmetry of Electronic States in Graphene Edges", 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC '15), October 25-30, 2015, Kunibiki Messe, Matsue

横山 昂、中原 仁、安坂幸師、齋藤弥八、「FEM を用いた多層グラフェン電界放出エミッタの電子放出サイトに関する研究」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 13 - 16 日、名古屋国際会議場

四ノ宮悠司、横山 昂、安坂幸師、中原 仁、齋藤弥八、「Unique properties of nanocarbon materials revealed by in situ TEM and FEM」、第 49 回 フラレーン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、平成 27 年 9 月 7 - 9 日 北九州国際会議場

中原 仁、伊藤真一、齋藤弥八、「ナノカーボン微小電子源の作製と輝度評価」第 49 回 フラレーン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、平成 27 年 9 月 7 - 9 日 北九州国際会議場

Y. Saito, H. Nakahara, K. Asaka, K. Nakakubo, S. Ichikawa, "Field Emission from Nanocarbon Materials and Their Applications to Electron Beam Devices", Carbon 2014 June 29 - July 4, 2014, International Convention Center Jeju, Jeju, Korea

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

齋藤弥八研究室

<http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 弥八(SAITO, Yahachi)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90144203

(2) 研究分担者

安坂 幸師 (ASAKA, Koji)
名古屋大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：50361316

中原 仁 (NAKAHARA, Hitoshi)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20293649

村田 英一 (MURATA, Eiichi)
名城大学・理工学部・准教授
研究者番号：40387759

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