

電子顕微鏡の分解能を世界一にする高性能電子源を開発

— LaB₆(六ホウ化ランタン)ナノワイヤを用いた電界放射電子源 —

平成22年9月7日

独立行政法人物質・材料研究機構

独立行政法人科学技術振興機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）材料信頼性萌芽ラボ（ラボ長：原田 幸明）の一次元ナノ材料グループ唐 捷グループリーダー及び Zhang Han 研究員はランタンホウ化物（LaB₆）¹⁾ナノワイヤの表面清浄化技術・結晶制御技術を確立することに成功し、電子顕微鏡の性能を飛躍的に向上させると期待されているランタンホウ化物の実用化に目途をつけることができた。
2. 現行の電子顕微鏡では、針状のタングステン（W）の先端から放出された電子を高電圧により加速し、それを用いた電子線によって拡大像を得てきた。電子源をさらに長寿命化しつつ、より高い分解能を目指すためには、電子源から電圧によって直接電子を引き出す電界放射型²⁾とし、その目的により適した材料の開発が求められてきた。その材料の代表例がLaB₆である。
3. NIMSは、先に米国ノースカロライナ大学との共同研究で、LaB₆のナノワイヤを作成することに成功し、技術として確立してきた。これは、特殊な環境下においてナノワイヤを自然に成長させるもの（化学気相法）である。このナノワイヤを電子源として実用化するためには、特性の安定化が必須であり、表面の清浄化と表面の構造、すなわち結晶面の制御が必要である。
4. 今回、電界蒸発によりナノワイヤ表面の清浄化を行うことに成功した。これによって電子源の高輝度放射のために不可欠な不純物の除去ができた。また、化学気相法の最適化によって自然成長されたナノワイヤの結晶方位・結晶面の制御を行うことにも成功した。本技術の確立によって、LaB₆のナノワイヤを電子源として用いるために最適な結晶面を得ることが可能となった。
5. 本開発成果により、従来の性能を大幅に超える電界放射電子源の実用化に必要な課題を解決する事が出来た。LaB₆電界放射型電子源を用いた電子顕微鏡が実用化されれば、電子顕微鏡等の計測・分析装置の性能を一桁程度向上させ、より鮮明な画像や元素識別能力を上げることができる。また、電子線描画装置や医療用X線装置等の性能向上の他、ナノテクノロジーの研究水準と研究効率を格段に向上させると期待される。今後、民間企業との共同研究開発によって実用化・製品化を進めていく予定である。
6. 本成果は、独立行政法人科学技術振興機構 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】要素技術開発プログラムの開発課題「ナノ構造制御 LaB₆次世代電界放射電子銃の開発」（チームリーダー：唐 捷）の一環として得られたものである。なお、本開発成果は、9月8日の米国科学誌 Nano Letters に掲載される予定である。

開発の背景

透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡の技術について、我が国は世界一であり、電子顕微鏡は輸出の花形であったが、現在は、米国、ドイツにその座を奪われている。最近、国内研究機関での電子顕微鏡システムのレンズ系の研究開発により、電子顕微鏡の分解能については、世界のトップに追いついている。今後は、独自の新規な技術により、世界水準を大幅に超える技術が必要となる。電子顕微鏡等の電子ビームを用いる計測機器の精度は、レンズ系の技術と電子源技術によって決定づけられる。本開発では、従来にない電子源を開発し、電子源性能を飛躍的に向上させ、電子顕微鏡等の性能を世界一とすることである。

電子源の性能は、電子放射源に用いる材料と、電子を放射させる方式によって決まる。電子放射源材料として、高性能で実用性のあるものとして、タングステン (W) と六ホウ化ランタン (LaB₆) がある。電子放射源材料には、電子放射を容易とする仕事関数³⁾の低いこと、化学的に安定であること、高硬度であること、融点が高いこと、導電率が高いこと、などが求められる。本開発で用いた LaB₆ の仕事関数は 2.5 eV とタングステン 4.5 eV に比べ、はるかに優れており、また、化学的安定性、高硬度、融点などにおいても、タングステンより優れている。電子放射方式としては、電子源を高温にして、熱電子を放射させる方式と電子源先端を高電界にして電子を放射させる方式とがあるが、電界放射方式の方がはるかに高輝度で細く絞れた電子ビームを放射する。従って、LaB₆ を電子放射源材料とし、電界放射方式の電子源が望まれているが、LaB₆ はタングステンの倍以上硬いため、タングステンのようにナノワイヤとすることができず、電界放射方式に適する電子源は開発されていない。唐研究グループは、先に米国ノースカロライナ大学 Lu-Chang Qin 教授グループと共同研究で、LaB₆ を、化学気相堆積 (CVD) 法⁴⁾を用いて単結晶ナノワイヤとすることに初めて成功した。そして得られた LaB₆ 単結晶ナノワイヤを電子放射源とする LaB₆ 電界放射型電子源を世界に先駆けて開発した。LaB₆ 単結晶ナノワイヤの CVD 法による作製及び LaB₆ 単結晶ナノワイヤを用いた電界放射型電子源作製については、既に公表している。(① Single crystalline LaB₆ nanowires, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 2862. ② Field emission of electrons from single LaB₆ nanowires, Adv. Mater., 2006, 18, 87.)

この電子源は、さらなる研究により現在最高のタングステン電界放射電子源より、10 倍以上の高輝度と 3 分の 2 以下のエネルギーの広がりとなることが期待される。図 1 に電子源を組み込んだ電子銃のこれまでの発展と本研究開発の目標を示す。

研究成果の内容

LaB₆ 単結晶ナノワイヤ電子源の実使用に向けて必須である特性の安定化のために、最適な単結晶ナノワイヤの表面構造制御を行い、高輝度で使用劣化の少ない電子放射源の表面清浄化を行う必要がある。今回の研究では以下のようにその技術開発に成功した。

(1) LaB₆ 単結晶ナノワイヤ電界放射電子源表面の清浄化法の開発

図 2 に本開発で試作した電子源を示す。電子放射源には CVD 法で形成させた 50 nm 径の LaB₆ 単結晶ナノワイヤを用いた。ナノワイヤをタングステン支持針の平滑加工面に接合させた。この電子源に電界イオン顕微鏡内で 3 kV の電圧を負荷し、その表面の汚れを含む原子を電界蒸発させた。この電界蒸発により、図 3a 及び図 3b に示すように、表面が清浄化され、明瞭な原子像が電界イオン顕微鏡⁵⁾により得られた。その電子源から得られた電界放出電子像を図 3c に示す。また、この電界蒸発により電子源先端が図 3d 及び図 3e に示すように先鋭化され、図 3f のように、吸着原子、表面の汚れ、不必要な電界放射する高電

界となるコーナー部分を除かれる。この電界蒸発の清浄化は望ましい結晶面からの高輝度な電子線を放射するだけでなく、使用中の劣化が極めて少ない清浄化方法であることが示された。

(2) LaB₆ 電界放射電子源最適結晶制御法の開発

CVD 法によるホウ化物の成長はガスの量などの最適条件が極めて限られており、従来単結晶成長面の制御は不可能であった。今回、成長面制御できる条件を見出すことができた。また、系統的に LaB₆ 単結晶ナノワイヤの結晶制御と結晶方位、結晶面からの電子放射特性を計測・評価した。その結果、①結晶方位<001>のナノワイヤからの電界放射電子線からの電界放射顕微鏡像は極めて対称性がよく、安定していること、②結晶方位<210>からの電界放射電子顕微鏡像の相対的な明るさから、最も、仕事関数が低いことが分かった。長時間使用耐久性からは、<001>結晶方位がよく、より高性能化を進めるには、結晶方位<210>の LaB₆ 単結晶ナノワイヤが適することが分かった。

(3) LaB₆ 単結晶ナノワイヤの仕様作成が可能となり、長時間使用のための処理法が開発された。

今回の開発成果により、従来の電子源性能を大幅に超える LaB₆ 単結晶ナノワイヤ電界放射電子源の実用化に必要な課題を解決することができ、開発成果の一部については、9月8日の Nano Letters) 誌に “Nanostructured LaB₆ field emitter with lowest apical work function” として発表予定である。今後は、既に共同研究開発を実施している、(株) 日立ハイテクノロジーズと共同して、透過型電子顕微鏡に装着し、分解能を飛躍的に向上させることを確認し、実用化、製品化を進めていく。

波及効果と今後の展開

LaB₆ 単結晶ナノワイヤ電界放射型電子源は、現在の電子源に比べ、格段に高性能となる。輝度は 10 倍以上 ($10^{13} \text{A/m}^2\text{sr} \rightarrow 10^{14} \text{A/m}^2\text{sr}$ 以上)、エネルギーの広がりとは 3 分の 2 以下 ($0.3 \text{eV} \rightarrow 0.2 \text{eV}$ 以下) と飛躍的な性能向上が期待される。この電子源は、既存技術の改良ではなく、次のような新規・独創的技術によるものである。①LaB₆ 単結晶ナノワイヤの世界に先駆けての創製、②LaB₆ 単結晶ナノワイヤ電界放射型電子源の開発と従来にない優れた電子源特性の実証、③安定な電子源とするための LaB₆ 単結晶ナノワイヤの結晶構造と電子源表面清浄化処理技術の開発。これらに関わる基本的技術に関する特許は出願済である。本開発成果は高性能の電子源を必要とする電子顕微鏡、電子線描画装置、医療用 X 線装置等に今回開発した LaB₆ 単結晶ナノワイヤ電界放射型電子源を活用することにより、これらの計測・分析装置の性能を格段向上させ、この分野における我が国の競争力向上に大きく寄与させると期待される。また極微細半導体素子、ナノデバイス、量子コンピュータなどナノスケールデバイス等のナノテクノロジーの研究水準を大きく引き上げるものと期待される。我が国が世界一の性能と競争力を誇った透過型電子顕微鏡は、現在、技術及び競争力とも外国の後塵を拝しているが、最近、国内で開発された球面収差補正レンズに本開発の LaB₆ 単結晶ナノワイヤ電界放射型電子源が加われば、超分解能透過型電子顕微鏡が可能となり、世界一の透過型電子顕微鏡が開発され、世界一の座を取り戻すことも可能と考えられる。

問い合わせ先：

<開発内容に関すること>

独立行政法人物質・材料研究機構
材料信頼性萌芽ラボ
一次元ナノ材料グループ グループリーダー
唐 捷 (トウ ショウ)
Tel: 029-859-2728
E-Mail: tang.jie@nims.go.jp

<JSTの事業に関すること>

独立行政法人科学技術振興機構
イノベーション推進本部 産学基礎基盤推進部 (先端計測担当)
安藤 利夫 (アンドウ トシオ)
〒102-0075 東京都千代田区三番町5 三番町ビル5階
Tel : 03-3512-3529 Fax : 03-3222-2067
E-mail : sentan@jst.go.jp

<報道に関すること>

独立行政法人物質・材料研究機構 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL : 029-859-2026

独立行政法人 科学技術振興機構 広報ポータル部
〒102-8666 東京都千代田区四番町5番地3
TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432 E-mail:jstkoho@jst.go.jp

【用語解説】

1) 六ホウ化ランタン (LaB₆)

六ホウ化ランタンは、仕事関数が低く、電子放射が容易なセラミックスである。仕事関数 2.5 eV、融点 2535°C、電気抵抗 $1.5 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 、硬さ 2470 kg/mm²、と電子源材料として、極めて優れているが、微細加工、特にナノ加工ができなかったため、ナノワイヤとする必要のある電界放射型電子源（下記2参照）に利用されてこなかった。

2) 電界放射型電子源

固体中の電子を空間にとりだす電子源には、熱エネルギーにより電子放射させる熱電子放射型と、高電界により料力かセクのトンネル効果により電子をとりだす電界放射型とがある。電界放射型電子源は微細な点電子源が得やすく、高い電流密度が得られるため、高分解能電子顕微鏡や電子線描画装置に適する。

3) 仕事関数

高温加熱による熱電子放射や高電界による電子を放射させるためには、電子にエネルギーを与える必要がある。仕事関数は、絶対零度における電子放射のためのエネルギーを電子ボルト単位で表したものである。

4) 化学気相堆積 (CVD) 法

CVD (Chemical Vapor Deposition) 法は、原料物質を含むガスに熱や光によってエネルギーを与えたり、高周波でプラズマ化したりすることにより、原料物質がラジカル化して反応性に富むようになり、基板上に吸着されて堆積する。本開発では、高温加熱により、LaB₆を生成させ、基板上にファイバ状に結晶成長させている。

5) 電界イオン顕微鏡と電界放射顕微鏡

電界イオン顕微鏡は、光の代わりにイオンを用いて拡大してみる装置であり、鋭く尖った針状試料に高電界を負荷し、試料表面原子を放射させ、その先端部分の原子配列を半球状のスクリーンに拡大投影して観察する。電界放射顕微鏡は、同様の針状試料表面から高電界により、トンネル効果により電子を放射させる。この放射された電子を電気力戦に沿って加速し、蛍光スクリーンに投影する装置である。



図1 電子源（ここでは電子源を組み込んだ電子銃）の発展過程と今後期待される次世代電子源

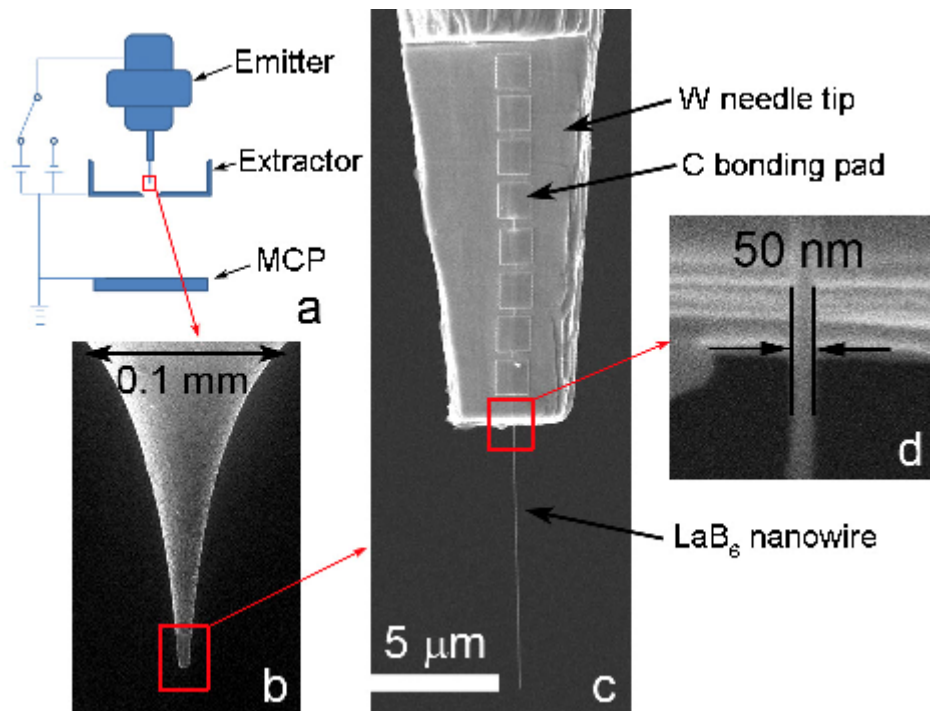


図2 LaB₆単結晶ナノワイヤを支持針に接合させた試作電子源の走査型電子顕微鏡写真

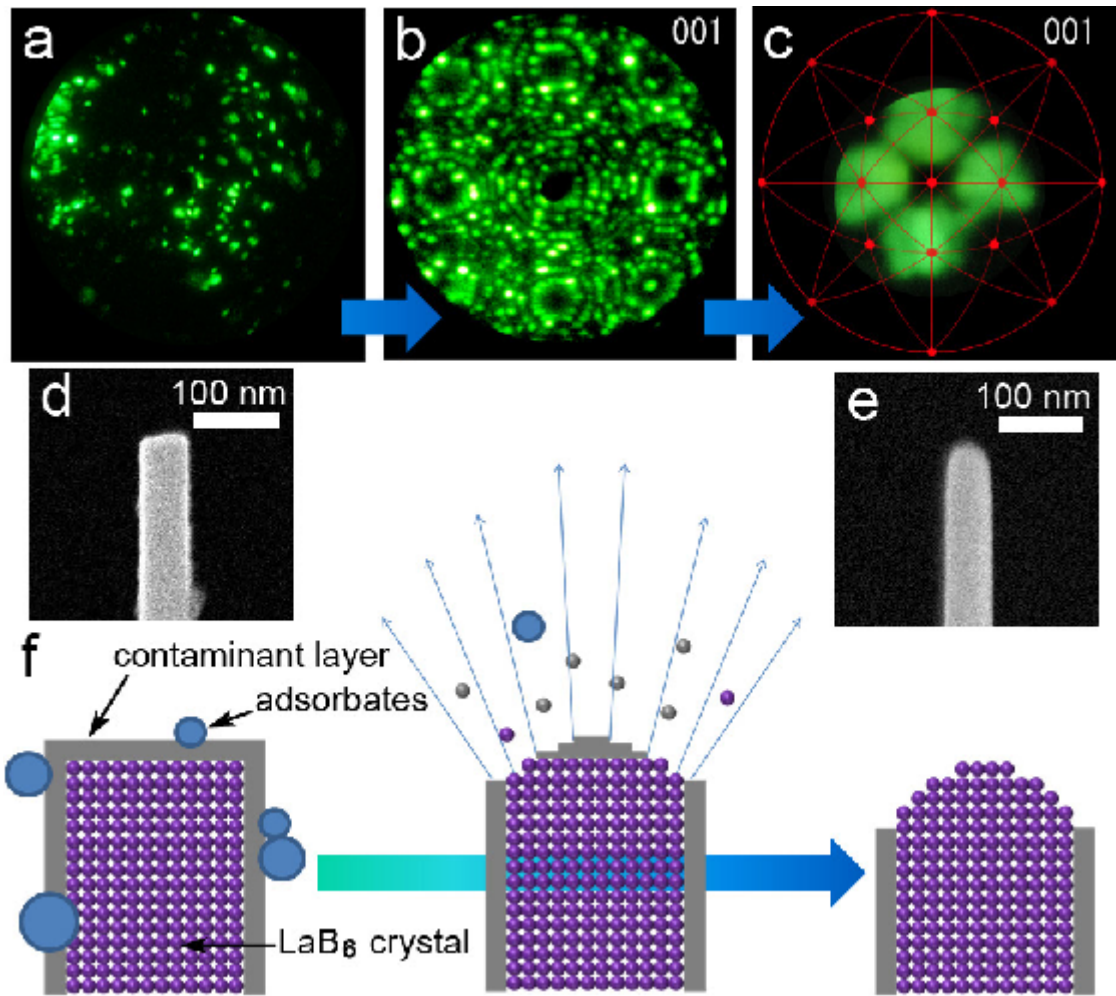


図3 LaB₆単結晶ナノワイヤ電子源表面が電界蒸発によりクリーニング化され明瞭となった電界イオン顕微鏡像(a, b)とその電子源の電界放出電子像(c)及び電界蒸発清浄化により最適化された電子源先端の走査型電子顕微鏡写真(d, e)とクリーニング過程を示すイラスト(f)。