アトムプローブによる強電界中における金属腐食の in-situ 分析

研究代表者 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻 准教授 永井 滋一

1. 緒言

一般に、反応性ガスの分解、および化合物の形成は、触媒を用いても加熱による熱エネ ルギーの供給が必要である。その一方で、100K 程度の低温下で、酸素および窒素を導入 しながら、針状のタングステンに数10V/nmの強電界を印加すると、室温でさえ形成され にくい酸化タングステン、および窒化タングステンが形成される。これを「電界誘起化学 反応」といい、高い化学耐性をもつイリジウムでさえ酸化イリジウムが形成される。電界 誘起化学反応は、針状陰極を形成する必要がある電界放出型電子源および電界電離型ガス イオン源のエミッタの高輝度化を目的に、タングステンエミッタ先端形状を原子レベルで 制御する手法として提案された[1]。この手法によって, エッチングガスとして酸素および 水蒸気を用いた単一原子で終端されたタングステンエミッタ[2,3],および100 nm 程度の 曲率半径の先端に数 nm のナノ突起構造体の形成が報告されている。電界有化学反応を用 いた形状制御は、反応の進行状態を観察するために電界イオン顕微鏡(FIM)によって原子 分解能観察をしながら行われる。Fig.1に室温における電界誘起酸素エッチングにおいて 観察された連続した W<011> tip の FIM 像を示す。エッチングガスとして O₂(1×10⁻³ Pa), および結像ガスとして He(3×10⁻³ Pa)を混合したガスを導入した。Fig. 1 (a)は,O₂導入前 の電界蒸発によって表面清浄化された W tip の最良像であり, FIM 像の中央に(011)およ び周囲に{111}および{001}が観察される。Fig. 1(b)のように O₂を導入すると,FIM 像中の 輝点がランダムに観測され, 導入 28 分後には清浄表面の FIM 像と同様の表面原子配列が 観察される。規則性をもつ FIM 像が観察される領域は,He によって結像される領域であ り,44 V/nm に達している。その後,Fig.1(d)および(e)のように He によって結像される 領域は縮小する。周囲の領域は電界強度の低い領域であり,O2のイオン化によって結像さ れた領域である。反応過程の生成物については明らかでない。反応過程で生成される化合 物および反応と電界蒸発が生じる電界強度を解明すれば、さらにエミッタ形状を精密化で きる可能性がある。

これまで研究代表者は、電界誘起化学反応の速度、および生成物を解明するため、アト ムプローブ装置によるその場分析を進めてきた。多種多様な化合物が形成されることが明 らかになった。さらに、電界強度および導入圧力が、生成される化合物種に影響を及ぼす ことを解明してきた。しかしながら、この酸化・窒化のプロセスは、強電界による酸素お よび窒素の解離・吸着・反応過程によるため、反応ガス種および電界強度だけでなく、原 子レベルでの表面状態に依存すると予測される。そこで、本研究では、in-situ アトムプロ ーブにより、表面サイト(エッジ、キンク、レッジなど)毎で生成物と反応速度を評価し、 電界誘起反応のメカニズムの解明を試みた。



Fig. 1 O₂(1×10⁻³ Pa) and He(3×10⁻³ Pa)雰囲気下における電界誘起化学反応中の W<110>エミッタの FIM 像((a) W<110>エミッタの清浄表面,
(b), (c), (d) and (e) 酸素導入後 0, 28, 178, 255 分後の FIM 像)

2. 分析方法

本研究で試料として使用する W<110>エミッタは、多結晶タングステンワイヤ(0.15 mmq)の端部を水酸化ナトリウム水溶液で電解研磨することで、先端を 100 nm 以下に先 鋭化している。この試料を Fig. 2 に示すアトムプローブ装置に導入して電界誘起化学反応 で生成されるイオン種を同定した。本アトムプローブ室は、~10⁻⁷ Pa に排気された UHV チャンバーであり、ゲートバルブを介して試料交換室と接続されている。反応ガスとして H2O と O2 における反応生成物の差異を明らかにするために、それぞれバリアブルリーク バルブを介して 10⁻³ Pa 台まで導入できるようになっている。イオン検出器として直径 70 mm のマイクロチャンネルプレートが、試料から約 320 mm に設置されており、この距離 を飛行距離としている。試料には直流電圧 VDC にパルス電圧 Vpulse を周期的重畳し、電界 蒸発したイオンのトリガー信号となる。ここで、全電圧 Vtotal は直流電圧とパルス電圧との 和である。全ての分析において、蒸発電界の低い酸化物が直流電圧だけでイオン化しない ように、Vtotal に対するパルス電圧の割合として定義されるパルスフラクションを 25%に設 定した。

エミッタにパルス電圧を印加した時,最表面で電界蒸発したイオンが真空中に放出される。この時点からイオンが検出器に到達するまでの時間は,時間分解能~1 ns のタイムデ

ジタルコンバーター(T 直流)により自動的に計測された。なお、本装置の質量分解能は Δm/m=~1/80 と推定され、酸化数の判別には十分な値である。



Fig.2 アトムプローブ装置の概略

3. 電界強度と反応ガスの電界蒸発イオン種に及ぼす影響

3.1 O₂との電界誘起反応

 O_2 圧力 1×10³ Pa において,直流電界強度 26·37 V/nm に対して, O_2 エッチングで生成 される化合物イオン種の質量電荷比スペクトルを Fig. 3 に示す。各分析前後で,最大 13% の電界増強因子の増加なので,分析中の電界強度の変化は十分無視できると仮定した。酸 素が導入されているにもかかわらず,酸素分子イオン種 O_2 +(m/n = 32)はいずれの電界強 度においても検出されなかった。その要因は,室温のタングステン表面に酸素分子が吸着 する場合,解離障壁が無いので,原子状酸素として表面吸着するためである。ごく微量の N⁺, N₂+(または CO⁺), WO₃・H₂O₂+として同定されるイオンが検出されたが,10⁻⁷ Pa に 排気された装置内の残留ガスの電界電離に起因すると考えられ,導入した O₂ の圧力より も十分低いため,電界誘起反応への関与は十分に小さい。



Fig. 3 O₂圧力 1×10⁻³ Pa での質量電荷比スペクトル(直流電界強度条件は, (a) 37
 V/nm, (b) 35 V/nm, (c) 32 V/nm, (d) 28 V/nm, (e) 26 V/nm、イオンカウント数は
 4 分間にわたり積算された、点線はピークの質量電荷比を示す)

Fig. 4 に, 直流電界強度の関数として, O₂圧力 1×10⁻³ Pa での検出イオン数を示す。直 流電界強度 28~37 V/nm において, O⁺および WO₂⁺, WO₃⁺が検出され, WO イオン種の 検出が生じる直流電界強度の最大値 37 V/nm と比較して, WO₂²⁺は 24~28 V/nm で検出 された。

O₂雰囲気中で W³⁺は直流電界強度 28 V/nm 以上で検出され,パルス電界を重畳した全 電界強度は 37 V/nm であり,超高真空中の蒸発電界強度 52 V/nm よりも低い。その要因 として,O₂による W の蒸発電界の低下あるいは,酸素原子イオン種の検出電界強度と同 程度のイオン化電界であるので,W酸化物が表面の上空で電界解離した可能性がある。



Fig. 4 O₂圧力 1×10⁻³ Pa での電界蒸発イオン種の電界強度依存性
(a) 酸素原子イオン種, (b) WO イオン種, (c) WO₂イオン種,
(d) WO₃・H₂O イオン種, (e) 純 W イオン種

3.2H₂Oとの電界誘起反応

アトムプローブ室内に H₂O 圧力 5×10⁻⁴ Pa で導入して試料の先端電界強度を 44 V/nm に固定した。その状態で、試料を検出器に対して 30°回転させて in-situ アトムプローブ分 析を行った。Fig. 5 は、30°の傾きとエッチング進行中における分析領域の対応関係を示



Fig. 5 推定されるアトムプローブ分析領域(点線) (a)酸素導入直後, (b)エッチング開始後 22 分後,および(c) 36 分後

し、円で囲まれた領域を分析していることになる。分析開始後5分間積算した質量電荷比 スペクトルを Fig.6 に示す。このスペクトルから、プロトン化水イオン H₂O・H+として同 定される質量電荷比19のイオン種が検出された。酸素イオン O+、O₂に対応する質量電荷 比 16 および 32 のピークも観察された。酸素原子イオンは H₂O の解離で生じたと推察され、一部はタングステンと反応するとともに、酸素原子の再結合で酸素分子イオン O₂+が 生成されたと考えられる。



Fig.6 H₂Oエッチングにおける電界蒸発イオンの質量電荷比スペクトル

Fig. 6に示すスペクトルにおいて,主要なイオン種の検出数を時間に対して積算したラ ダーチャートを Fig. 7に示す。ここで,純タングステン,タングステン,酸素および水イ オンを個別に示している。エッチングを開始した直後に純 W イオン種 W³⁺,W⁴⁺が検出さ れた。その後,1.2 分で純 W イオン種の検出レートは急激に減少した。その後 W 酸化物 イオン種 WO₃²⁺,WO₂²⁺が検出された。エッチング開始後 2.5 分移行では,H₂O・H⁺が検 出され始めた。この結果,Fig.5 に示された FIM 像の特徴的なパターンと対応し,純粋な W の蒸発に始まり,外側のリング構造の縮小に伴って W 酸化物の蒸発,H₂O・H⁺の放出 が順に発生すると分かった。

直流電界強度に対する H₂O 圧力 1×10⁵ Pa における電界蒸発イオンのカウント数を Fig. 7 に示す。水素イオンが電界脱離イオンとして検出されていることから, H₂O による表面 酸化では水素が発生することが判明した。水素原子イオン種は直流電界強度 22 V/nm で生 じており,対応する全電界強度 30 V/nm がタングステン表面での H₂のイオン化電界強度 [4,5]と一致する。また,O₂エッチングと同様に,真空中での蒸発電界よりも低い 28V/nm で W³⁺が検出されたことから,反応ガスが W 原子の電界蒸発を促進させる事を示唆して いる。

W 酸化物種 WO_xのうち,結合酸素数 x が最も高いと知られている WO₃²⁺が,直流電界 強度 20~30 V / nm で検出された。結合酸素数が最も高い W 酸化物イオン種として,O₂ 雰囲気中では WO₂イオン種が検出されたのに対し,H₂O 雰囲気中では WO₃イオン種が検 出された。反応ガスが一定のとき,H₂O の到達レートは O₂の到達レートの 11 倍である [6]。本実験では,O₂圧力が H₂O 圧力の 100 倍であるため,O₂の到達レートは H₂O の到 達レートの 9 倍となる。そのため,H₂O と比較して O₂雰囲気中では表面酸化が促進され ると予想されたが、 H_2O 雰囲気中のみで W 酸化物種のうち結合酸素数が最も高い WO_3 イオン種が検出された。



Fig. 7 H₂Oエッチングによる電界蒸発イオン強度の経時変化

 O_2 雰囲気中での WO_2 イオン種の電界強度依存性,および H_2O 雰囲気中での WO_3 イオン種の電界強度依存性より,これらの検出レートの最大値は同程度である。そのため、それぞれの反応ガス圧において、W 酸化物の蒸発レートは同程度であるといえる。本研究において O_2 に対して H_2O 圧力は 2 桁低いので、圧力が同じであれば、 H_2O エッチングでの W 酸化物の蒸発レートは、 O_2 エッチングでの蒸発レートよりも大幅に高いと推定される。 従って、表面への反応ガスの入射頻度に加え、ガス種によっても酸化反応が促進されると 考えられる。 WO_2 イオンと WO イオンはそれぞれ直流電界強度 22~30 V/nm および 22 ~28 V/nm で蒸発した。これらの直流電界強度の範囲は、 WO_3 イオン種の電界強度の範囲 と概ね一致する。一方で、 O_2 雰囲気中での WO_2 と WO イオン種の電界強度依存性を比較 すると、それらの直流電界強度範囲は異なる。反応ガスに対し、W 酸化物イオン種の電界 強度依存性は異なる傾向をもつことが判明した(Fig. 8)。



Fig. 8 H₂O 圧力 1×10⁻⁵ Pa での電界蒸発イオン種の電界強度依存性
(a) 水素原子イオン種, (b) WO₃イオン種, (c) WO₂イオン種,
(d) WO イオン種, (e)H₂O イオン種, (f) 純 W イオン種

本研究で分析した W<110> エミッタは必ず先端の(110)が分析され,この表面で O₂ あるいは H₂O の解離吸着および酸化物の生成が生じる。2 層の W(110)面で構成されたステップには、必然的にキンク原子およびレッジ原子が存在し、それぞれの最近接原子数は3 および4 である。最近接原子数が少ないほど結合できる酸素の数は多くなる。結合できる酸素原子は、キンク原子に対して1つ、レッジ原子に対して2つであり、それぞれの表面サイトで WO および WO₂ が形成され、電界蒸発した結果、酸素との電界誘起反応によって検出されたイオン種と整合する。加えて電界蒸発に要する電界強度は、酸化物を構成する W 原子の結合エネルギーに依存する。そのため、内部原子との結合が多いキンク原子の酸化によって生じる WO の方が WO₂ よりも高い電界強度で検出されたと考えられる。

一方, H₂O 雰囲気中では, 想定される WO₃, WO₂, WO イオン種が全て検出され, 電 界蒸発に要する電界強度も同程度であった。入射頻度の高い H₂O は, 表面原子が電界蒸発 するまでに第2層を形成する。その結果,酸素原子が過剰に供給されることで表面数原子 層まで酸化が進行し,WO₃層が形成されたと考えられる。酸素雰囲気下と同様にWOお よびWO₂が検出されると同時にWO₃の電界蒸発が生じたと考えられる。

4. 結言

本研究は、O₂および H₂O 雰囲気下における電界誘起化学反応によってタングステン表 面上で形成される酸化物について、in-situ アトムプローブ分析を行った。その結果、電界 イオン顕微鏡で観察されるパターンの違いと反応領域で生成されるイオンの対応関係を明 らかにした。さらに、反応ガスによって生成される酸化物と蒸発電界に差異が生じること が明らかになった。その要因として、強電界下における表面へのガス入射頻度および多層 膜の形成可否が強く影響を及ぼしている可能性が示唆された。今後、電界誘起反応が生じ る表面サイトの詳細の解明とともに、他の金属における電界誘起化学反応の系統的な研究 を進めていく。

謝辞

本研究はJFE21世紀財団 2022 年度技術研究助成の支援を受けて実施されました。関係 各位に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] M. Rezeq, J. Pitters and R. Wolkow: J. Chem. Phys. 124 (2006) 204716.
- [2] J. Onoda and S. Mizuno: Appl. Surf. Sci. **257** (2011) 8427.
- [3] Y. Sugiura, H. Liu, T. Iwata, S. Nagai, K. Kajiwara, K. Asaka, Y. Saito and K. Hata: e-J. Surf. Sci. Nanotech. 9 (2011) 344.
- [4] E. W. Müller: Z. Phys. **131** (1951) 136.
- [5] T. Sakurai, T. T. Tsong and E. W. Müller: Phys. Rev. B. 10 (1974) 15.
- [6] J. J. Hren and S. Ranganathan, ed.: "Field-Ion Microscopy" (Springer, Boston, 1968).