電子放射材料に関する研究

（昭和56～60年度　無機材質特別研究）

1986

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第48号

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

目　　次

1.　研究概要……1

1.1　はじめに……1

1.2　研究の概要……1

1.3　研究構成員および執筆分担……2

2.　TiCx単結晶の育成に関する研究……3

2.1　はじめに……3

2.2　単結晶育成法……3

2.3　不定比組成領域における組成制御……4

2.4　TiCx単結晶の育成……5

2.5　TiCx良質単結晶育成のための諸条件……6

2.6　溶融TiCxからの蒸発……10

2.7　まとめ……13

3.　表面処理TiCフィールドエミッターの電子放射特性に関する研究……14

3.1　TiC単結晶チップの電子放射特性……14

3.2　TiC〈110〉チップの表面処理法……21

3.3　表面処理TiC〈110〉チップからのエミッションパターン……24

3.4　表面処理TiC〈110〉チップの先端形状……24

3.5　表面処理TiC〈110〉チップの電流安定性……27

3.6　アノード材料およびその構造……33

3.7　極高真空電界放射型電子銃の試作……35

4.　表面フォノンに関する研究……41

4.1　はじめに……41

4.2　高性能電子エネルギー損失分光装置の開発……41

4.3　微視的表面フォノン……52

4.4　微視的光学表面フォノンの実験的検証……52

4.5　TaC(100)とNbC(100)表面の表面フォノン……56

4.6　まとめ……65

5.　今後の課題と将来展望……68

6.　研究成果……70

6.1　発表論文……70

6.2　特許出願……72

1. 研　究　概　要

1.1 はじめに

本報告は，昭和56年4月から昭和61年3月迄の5年間に行った特別研究“電子放射材料に関する研究”の成果の概要である．

本研究は，第12研究グループが昭和53年度から研究した“炭化ジルコニウムに関する研究”の中で見いだした炭化チタン（TiC）単結晶を用いたフィールドエミッター（冷電界電子放射材料）の高性能化に挑戦したものである．昭和47年度から昭和52年度にかけて研究したホウ化ランタン（LaB_6）単結晶熱陰極の開発経験・技術を背景に遷移金属炭化物の新しい応用分野であるフィールドエミッターの開発研究を行ったものである．

これまでに，炭化物の電子放射材料としての研究は国内外の2～3ケ所で試みられたが，いずれも実用化にはいたっていない．炭化物フィールドエミッターの開発には，良質炭化物単結晶育成技術，エミッターチップの表面処理技術，アノード材料およびその構造，そして極高真空発生技術が重要であり，又これらの技術の結集が必要であった．本研究の基盤には，これまでに蓄積した炭化物材料の諸情報と炭化物研究ではぐくんだ単結晶育成手法と表面研究手法がある．これらの情報および手法を最大限に利用，発展させた成果が本特研の成果といえる．本特研の成果の主要部は，新技術開発事業団の委託開発課題“高安定電界放射型電子銃”および“高分解能電子エネルギー損失分光装置”として昭和61年3月から民間企業へ技術移転することになった．実用化への第一歩を踏みだしたのである．いずれも波及効果の大きい新技術であり，今後の展開が楽しみである．

最後に，本研究の推進に際し，客員研究官の故柴田幸男教授（東北大工），河合七雄教授（阪大産研），土井良彦部長（住電）をはじめ多くの方々から御指導，御協力を頂いた．ここに深謝申し上げる．

1.2 研究の概要

本研究の目的は，安定な電子放射特性を示す種々の条件を検討し，従来使用されているWフィールドエミッターよりも質的に優れた高性能フィールドエミッターを開発することにある．大別して，カソード材料，アノード材料，極高真空技術の三要素が主要研究課題である．アノード材料はその構造も含めて，カソード材料の研究に比べると軽視されがちであったが，本研究によりその重要性が充分に認識できたことは，極高真空電界放射型電子銃の実用化にとって大きなプラスになりうると確信している．

カソード材料としては，定比に近い組成をもつ$TiC_{0.96}$単結晶が重要である．本研究では$TiC_{0.96}$の良質単結晶の育成研究を行ない，具体的条件を設定し，又，育成条件下における結晶内温度分布の計算も行ない，実験条件にフィードバックした．〈110〉方位を軸としたTiC〈110〉チップの電子放射特性の実験から，酸素ガス等で表面処理した表面処理TiC〈110〉チップが極めて安定な電子放射を行うフィールドエミッターであることを見いだした．表面処理に有効なガスとしては，O_2，C_2H_4，H_2Sがあげられるが，C_2H_4以外の炭化水素系ガス，Sを含んだCS_2のようなガスも有効であると考えている．表面処理操作は，TiC〈110〉チップの導入ガス中における1100°Cの加熱とそれに続く10μA，30分間の電子放射である．導入ガスに2種類以上のガスを用いれば，多段表面処理となる．このような表面処理によりフィールドエミッションパターンが変化し，放射電流は安定化される．電流安定性は，電流変動が±0.1%，電流減衰率は0.1%/h 以下と極めて優れた特性を示す．

アノード材料としては，Ta，Pt，Au，黒鉛について評価した．表面吸着物の加熱除去が容易で且つ水素などの残留ガスの吸着しにくい材料であること，更には融解などを考えなくともよい等の実理的な理由から黒鉛アノードが最も優れていると結論した．なお，アノード構造についても提案を

行なった．

上記のカソードおよびアノードを組みこみ，しかも，10^{-10}Paオーダーの真空度で電子放射が可能な極高真空電界放射型電子銃を試作した．到達真空度は2.5×10^{-10}Paを記録した．エチレンと酸素ガスを用いた二段表面処理TiC〈110〉チップを搭載した電子銃の放射実験では，極高真空下で実用電流10μAを5時間安定に放射することに成功した．

電子ビームを利用した表面研究手法の一つである電子エネルギー損失分光法は，装置の工夫，散乱条件の適切な選択によって，2次元ブリルアン帯の全域にわたって微視的表面フォノンの分散関係が測定できる有力な手法であることがわかってきた．本研究のもう一つの大きな成果は，世界最高の分解能（2.8meV）をもつ高分解能電子エネルギー損失分光装置を新たに開発したことである．この装置を用いて，微視的光学表面フォノンを，TaC（100）面についてはじめて検出することに成功し，炭化物の表面フォノンの分散関係も明らかにした．

最後に，表面処理TiC〈110〉フィールドエミッターの将来展望を試みた．

1.3　研究構成員および執筆分担

本報告は，各研究項目の担当者が執筆分担し，全体を石沢が整理したものである．なお，研究協力者については発表論文の共著者として明示されているので原著論文を参考にしていただければ幸いである．

第1章　石沢芳夫
第2章　大谷茂樹，田中高穂
第3章　石沢芳夫
第4章　大島忠平
第5章　石沢芳夫
第6章　石沢芳夫

2. TiCx単結晶の育成に関する研究

2.1 はじめに

電界放射電子線源に用いる陰極材料は，従来単結晶タングステンが使用されていたが，輝度は十分高いもののノイズ，ドリフトの点に多分に改善の求められるところがあった．これに変わる新素材としてTiCxの特にxの最高値0.96～0.97を持つ単結晶が望ましい性質を持つことが明らかとなってきた。TiCxは約3000°Cの融点を持ち，単結晶育成にはフローティング・ゾーン（FZ）法が適するが，x＝0.96～0.97の組成域では，平衡共存できる融液の組成は炭素との共融組成C/Ti＝1.4にほぼ等しい。ＦＺ法により$TiC_{0.96\sim0.97}$単結晶を育成するには，融帯組成をこの値にほぼ一致させる必要があり，炭素の優先蒸発から起る組成変動などもあり，一定組成の結晶を育成するのは容易ではない。以下に実験技術，組成制御の原理，良質単結晶育成のために行った結晶中温度分布の解析，融帯からの蒸発に関して行った実験研究，そしてこれらをもとにした最高炭素濃度を持つ良質TiCx単結晶の育成について報告する。[1)~3)]

2.2 単結晶育成法

図１(a)に焼結棒作成からFZ法単結晶育成にいたるプロセスを，(b)に焼結炉及び単結晶育成炉の概念図を示した。以下にプロセスの順に従って簡単に説明する。

2.2.1 原料粉の選択

原料粉として，TiC粉，Ti金属粉，カーボン粉を用い，後二者は組成制御の為に添加するのに使用する．TiCx単結晶に際し，帯域精製を繰り返し，高純度化することは後に述べる様に，組成変動をひき起すため不可能である．原料粉は極力純度の高いものを選ぶ必要があり，メンストラム法によるもの，酸化物粉を炭素還元したものは望ましくない．Ti金属粉とカーボン粉との直接反応によるものが良い．粉末の粒度は小さい方が高密度焼結棒を得るのに好都合であるが，一般に微粒粉は粉砕過程でタングステン不純物が混入しており，ある程度，粒度が犠牲になるのはやむを得ない．我々はW不純物500ppm以下のものを使用した。

2.2.2 焼結棒作成

FZ法による単結晶育成では，原料焼結棒の出来具合が融帯移動の成否を左右する．密度が高く，均一で真直な棒が望ましい．TiCx単結晶育成においては焼結棒の組成を制御する必要があり．xの最高値を持つ単結晶育成には原料TiC粉にカーボン粉を添加する必要がある．結合剤として樟脳のエタノール溶液を加え，十分混合しエタノールを乾燥させて，冷間加圧成形を行う。10×10×200㎜³の角柱にしたものを丸棒に成形した後10^2MPaで静水圧加圧を行った．冷間加圧の手間を省き直接静水圧加圧で丸棒を作成する方法も併用している．焼結は高周波加熱された黒鉛サセプター内で，真空雰囲気，温度1800°C，0.5時間の条件で行った．得られた棒の密度は理論値の約75％であった．

2.2.3 FZ法による単結晶育成

TiCx単結晶育成は加圧型の高周波誘導加熱多目的単結晶育成炉（Arthur D. Little Inc.）をFZモードで使用して行った．炉の駆動部分には改良を加えており（精電社エレクトロニクス），まず駆動シャフトの径を８㎜から15㎜に増し，強度を高め回転に伴う振動の抑制をはかった．またシャフトに炉を加圧することによる負荷がかからない様に炉内圧と等しい圧力でバック・アップする方式を採用した．これにより従来以上のスムーズな駆動が可能になり，制御電子回路系の改良と合わせ駆動速度の制御精度を高めることができた．

FZ単結晶育成は２段各３回巻，内径約18㎜の高周波コイルの中心に後述する初期融帯部となる部分を位置させる．加熱開始後，約20分で初期融帯を形成し，通常下方に駆動する．駆動速度は通常５㎜/hであり，上下棒をそれぞれ数rpmで逆方向に回転させた．炉内はHe加圧雰囲気，通常５～６×10^5Paとした．融帯移動終了後．クラックの発生をおさえるため結晶は徐冷しなくてはならない．

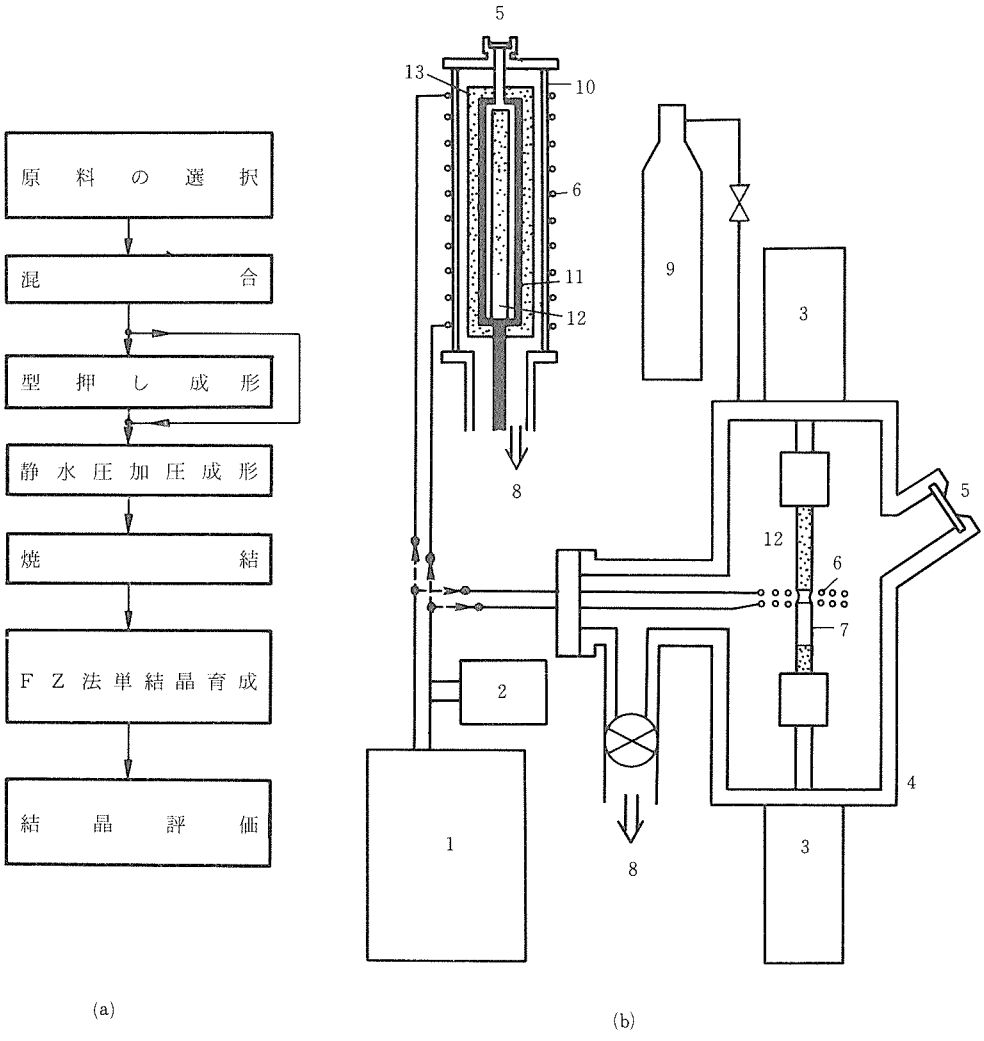


図1　(a)FZ法単結晶育成のプロセス
(b)焼結及び結晶育成炉システムの概念図
1：高周波電源，2：高周波電流計，3：駆動機構，4：高圧多目的単結晶育成炉，5：ノゾキ窓，6：ワーク・コイル，7：結晶，8：排気系，9：ガス・ボンベ，10：石英管，11：黒鉛サセプター，12：焼結棒，13：黒鉛断熱ウール．

2.3　不定比組成領域における組成制御

FZ法は成長する結晶の組成と平衡共存する融液の組成が異る一致溶融ではない化合物でもゾーン・レベリング（ZL）条件を満たすことにより結晶を育成することが可能であるという大きな利点を持つ．このZL技術[4]は結晶内の不純物濃度を一定に保つための方法として開発されたものである．その溶質と溶媒の間の結晶成長界面での分配の概念を，化合物の構成元素間の分配に拡張することができる．図2にTiCxのx＞0.8の不定比組成領域の相図を模式的に示す．今，組成x_1の棒にFZをほどこす場合を考える．温度T_2に於て融帯を形成できる．融帯の移動開始により組成x_4の結晶が折出し、これは融帯の炭素濃度を増大させる作用を持つ．引き続いての融帯移動により，融帯及び結晶の組成は液相線及び固相線に沿って変化する．例えば融帯組成がx_6に到達した時，x_5の組成を持つ結晶が折出する．十分長い融帯移動の後に，融帯組成がx_2に達すると，x_1の結晶を定常的に析出し続ける．この状態が化合物に於けるZL状態である．

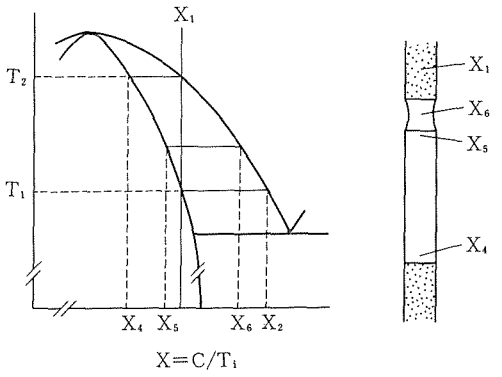


図2　TiCxのx>0.8に於ける模式的相図.

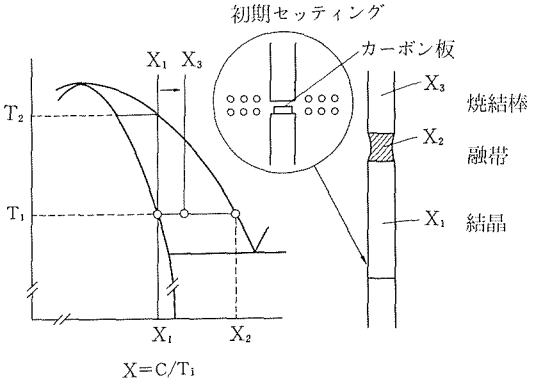


図3　一様組成の単結晶育成のための原理及び，初期融帯形成のためのセッティング.

TiCxに限らず遷移金属炭化物のFZ法単結晶育成に於ける問題点はそれらが非常な高融点であるために，融帯からの蒸発が激しく．融帯の組成を変化させてしまうことである．この蒸発によりZL状態が崩れることを防ぐ為に図3に示す様に供給棒の組成をx_3にし，蒸発分を補う必要がある．この方法によりZL状態からの結晶成長が保証されるが，供給棒の組成と結晶組成が異ることからModified ZL法と名付けている．

2.4　TiCx単結晶の育成

2.4.1　組成図の作製

Ti—C系の相図[5]は既に報告されたものがあるが，単結晶育成は本来平衡とはずれたところでおこるので，液相，固相の組成関係は単結晶育成の条件で検討し直す必要がある．C/Tiの値が1.2，1.1，0.98等の焼結棒に通常の方法で融帯移動を行った．得られた棒の各部の組成分析を行い，組

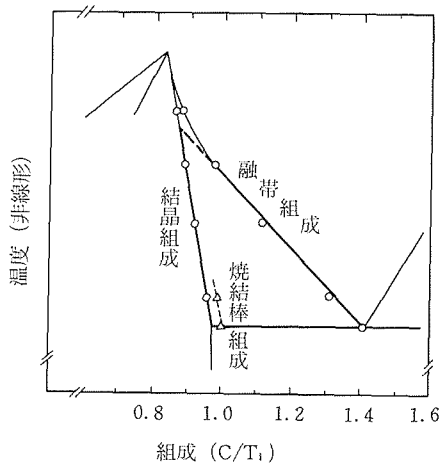


図4　TiCxのModified ZL法による単結晶育成のための組成図，実線が融帯組成と結晶組成を示し，点線が焼結棒組成を示す．縦軸の温度は各組成線を直線にするために線形関係からずらしてある．

成図上の液相線．固相線を決定した．即ち，焼結棒組成（初期融帯組成，図2中X_1に相当）と結晶始端部組成（X_4に対応）が一組の液相線．固相線を決めるデータ点となり，融帯固化部組成と結晶終端部組成でもう一組のデータ点となる．この様にして求めた液相，固相の関係は相図とほとんど一致していた。今単結晶育成に必要なのは組成関係のみであるので，縦軸の温度を任意にとり，利用し易い様に液相線，固相線を直線化したものを図4に示す．

一方融帯からの蒸発分を補う様，供給棒の組成を調節し，融帯の組成を一定に保つ必要があるが，この供給棒の組成は実験的に決める他ない．今組成C/Ti=0.988の焼結棒を用いた時，蒸発による組成変動が起らなければ，十分長い距離，融帯移動を行えば結晶の組成もまた，0.988に一致する．この様子は図4を基に計算することができて，図5中点線で示す様な曲線になる．しかし，実際の組成は白丸及び実線で示す様にC/Ti=0.956に到達するにすぎない．この差が，融帯からの蒸発に起因する．一方この実験から，組成0.96の単結晶を育成するには焼結棒の組成として0.99が必要であることがわかる．この様な実験を繰り返すことにより，目的とする単結晶の組成に必要な焼結棒の組成を図4の組成図に書き込むことが可能になる．図中点線で示したのが．原料焼結棒の組成である．但しこの焼結棒の組成は実験条件に強く依

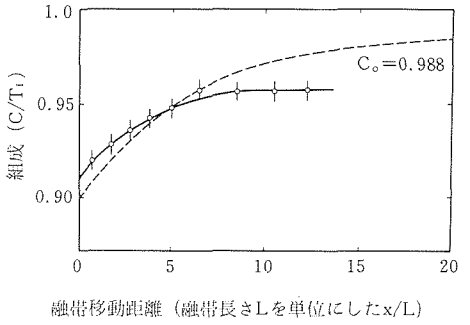


図5　C/Ti=0.988の焼結棒の一部を融解し，融帯を形成及び移動させた時の結晶組成の変化の様子．点線は図4の組成図を基に，蒸発がないと仮定した時の予測される結晶組成の変化の様子．

存する．実際，固相線，液相線は融帯と結晶の間の界面での分配に関する組成を示すが，これは平衡状態から僅かにずれているのみで，結晶育成速度等にはそれ程依存しない．一方焼結棒の組成は融帯からの蒸発量と直接に関係するので，育成速度が変われば直ちに変化させねばならない量である．

2.4.2　xの最高値附近でのTiCx単結晶育成

図4の組成図を基にxの最高値附近でのTiCx単結晶の育成を行った．x=0.96の結晶は焼結棒として組成C/Ti=0.99のものを用いる．図3の右側に示すような配置をとり，初期融帯部となる部分には，その組成C/Ti=1.3となる様に相当量のカーボン板をおいた．これにより融帯形成と同時にZL条件が達成されることになる．実際，育成した単結晶の組成は表1(a)に示す様に，始端部，中間部，終端部でそれぞれx=0.962，0.959，0.959と一定を保っていることがわかる．一方，結晶の半径方向での中心部と周辺部では表1(b)に示すようにxは0.957と0.964であり，周辺部がやや高い値を示すが，その差は1%以内である．さらに高い組成値を持つ結晶を育成するために，焼結棒組成をC/Ti=1.006とし，初期融帯組成も共融組成にほぼ等しいC/Ti=1.4に設定して結晶育成を行った．表2に示すように結晶組成xは始端部，中間部，終端部でそれぞれ0.962，0.960，0.960とほぼ一定であるが，中心部までは若干の遊離炭素を含む．これは融帯組成がTiC—Cの共融組成にほぼ一致しているため，僅かの攪乱でも炭素が析出してしまうことに依る．

表1　C/Ti=0.988の焼結棒を用い育成した結晶の炭素濃度と組成．TC，FC，CCは全炭素，遊離炭素，結合炭素を示す．Cry—I，M，Fは結晶始端部，中間部，終端部を示す．Mは融帯，Sは焼結棒である．

(a)成長軸方向

	TC (wt%)	FC (wt%)	CC (wt%)	組成 TC	組成 CC
Cry—I	19.44	0.00	19.44	0.962	0.962
Cry—M	19.39	0.00	19.39	0.959	0.959
Cry—F	19.38	0.00	19.38	0.959	0.959
M	24.29			1.28	
S	19.86			0.988	

(b)半径方向

	TC (wt%)	FC (wt%)	CC (wt%)	組成 TC	組成 CC
結晶中心部	19.35	0.00	19.35	0.957	0.957
結晶周辺部	19.47	0.00	19.47	0.964	0.964

表2　C/Ti=1.006の焼結棒から育成した結晶の炭素濃度と組成

	TC (wt%)	FC (wt%)	CC (wt%)	組成 TC	組成 CC
Cry—I	19.46	0.04	19.42	0.964	0.962
Cry—M	19.41	0.02	19.39	0.961	0.960
Cry—F	19.40	0.00	19.40	0.960	0.960
M	26.14			1.41	
S	20.14			1.006	

2.5　TiCx良質単結晶育成のための諸条件

2.5.1　はじめに

前節までに，FZ法単結晶育成時に於ける組成制御について述べてきた．本項では良質単結晶育成のための実験条件の検討を目的とし行った温度分布の計算と，雰囲気圧力の影響の実験研究の結果について述べる．

2.5.2　モデルと計算

計算に用いたモデルを図6(a)に示す．充分長い（ℓ）円柱棒の中央部分を直径に等しい長さだけ一様に加熱し，融帯の長さが直径の60%になる様に加熱電力を加える．径方向の加熱分布は，高周

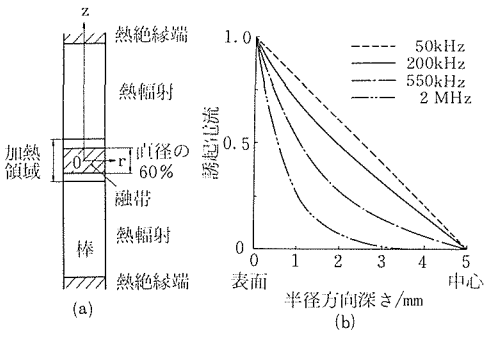


図6　(a)FZ法温度分布計算モデル，(b)種々の加熱周波数に対する誘起された電流の径方向分布

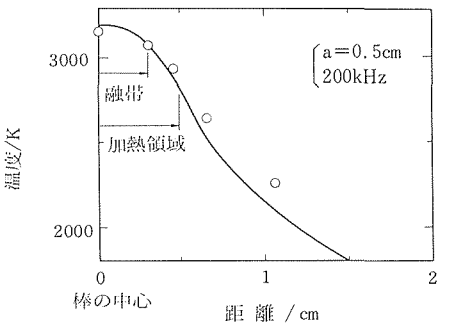


図7　計算及び実測による結晶成長軸方向温度勾配.

波誘導により被加熱物に誘起される電流密度分布（図6(b)）から求めた．加えられた熱は，棒表面より輻射で全てが失われる．簡単のために固体と融液の物質定数は変わらないものとした。このモデルでの定常状態における熱伝導方程式は次の様になる．

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}+\frac{W}{k}=0$$

ここで，Wは熱発生率（cal/sec・cm³），kは熱伝導率（cal/cm・sec・K）である．境界条件としては，

$$r=0\ (\text{中心軸})\qquad \frac{\partial T}{\partial r}=0$$

$$z=0\ (\text{中央面})\qquad \frac{\partial T}{\partial z}=0$$

$$r=a\ (\text{表　面})\qquad -k\frac{\partial T}{\partial r}=\varepsilon\cdot\sigma\cdot T^4$$

$$z=\frac{\ell}{2}\ (\text{棒の端})\qquad \frac{\partial T}{\partial z}=0$$

である．計算は緩和法を用いて行った．計算に用いた$TiC_{0.96}$結晶の融点における各特性値及び結晶育成条件を表3に示す．

表3　融点に於ける$TiC_{0.96}$結晶の性質と結晶育成条件

融　　点 Tz	3100K
熱伝導度 k	0.084cal cm⁻¹,deg⁻¹,s⁻¹
電気抵抗 R	340μΩ・cm
放射率 ε	0.75
結晶半径 a	5mm
結晶長さ L=40a	200mm
融帯長 ℓ_z=1.2a	6mm
加熱長さ ℓ_h=2a	10mm
加熱周波数 f	200kHz

2.5.3　計算結果と実験との比較

結晶成長軸方向に沿っての温度勾配を図7に示す．実線が計算結果，白丸が実測値である．融帯近傍での両者の一致は良い．融帯直下の温度勾配は200K/mmと非常に大きい．融帯近傍の温度分布を図8(a)に示した．斜線部が融帯に対応する．等温線は100Kきざみに描いてある．(b)に示した実際の融帯形状と良い一致をみせている．

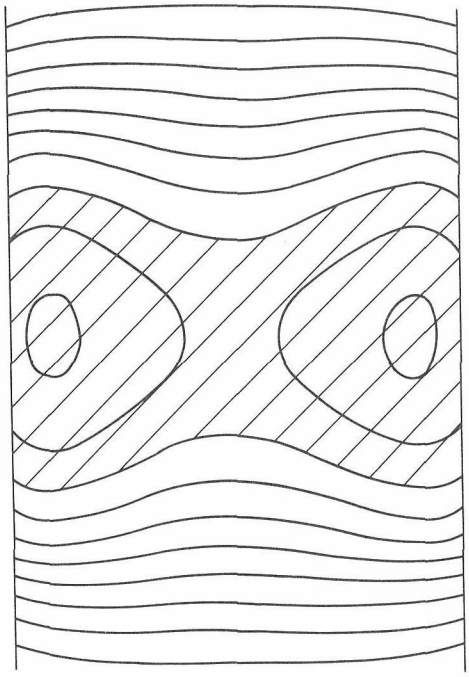
2.5.4　良質結晶育成のための成長条件

前項の結果から明らかな様に計算結果は十分実際の温度分布を反映している．結晶成長に対する加熱周波数，結晶径，加熱長さの影響を調べるため表4に記す様に各パラメータを変化させて計算を行った。

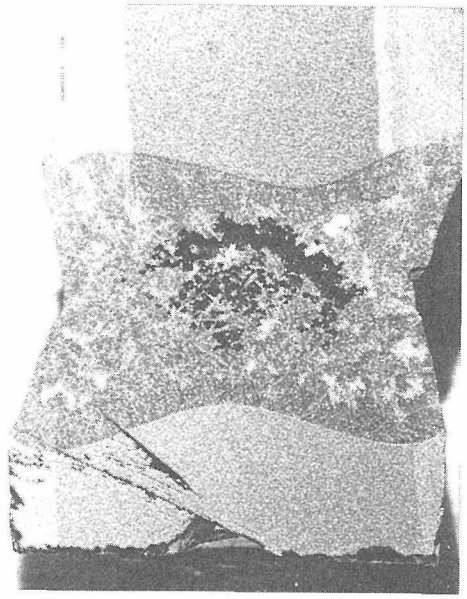
加熱周波数を変化させた時の固液界面の形状を図9に示した．2MHzの時，固液界面は融帯に向って大きく凸になる．このため融帯直近の結晶において，中心部と外周部の温度差は約200°Cにもなり，結晶は大きな応力を受けることが予想され，良質結晶育成の条件とは相容れない．一方200kHzと50kHzの間では固液界面の形状はほとんど差はない．外周から少し内側に入った所に固液界面が凹になる部分が生じ，このために結晶外周部は多結晶になるが，全体としては固液界面は平面に近い．結晶内部と外周の間の温度差が小さく良質結晶育成にとって望ましい条件と言える．TiCx結晶の育成には50～200kHzの比較的低い加

表4　数値計算に用いた各育成条件

加熱周波数 f	50	200	2000kHz
結晶半径 a	2.5	5	10mm
加熱長さ ℓ_h	3	10	20mm

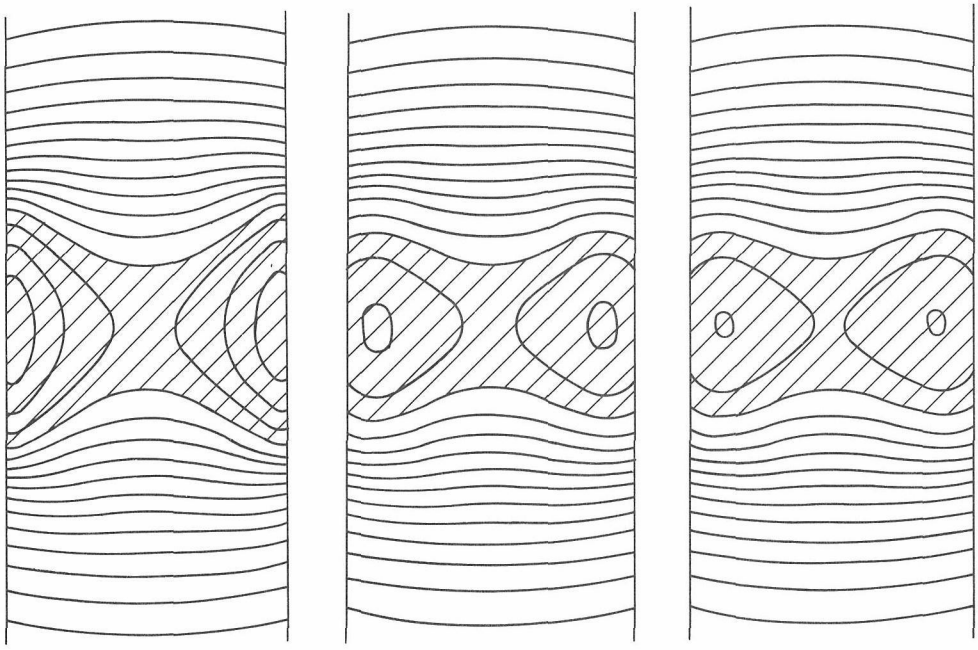


(a)



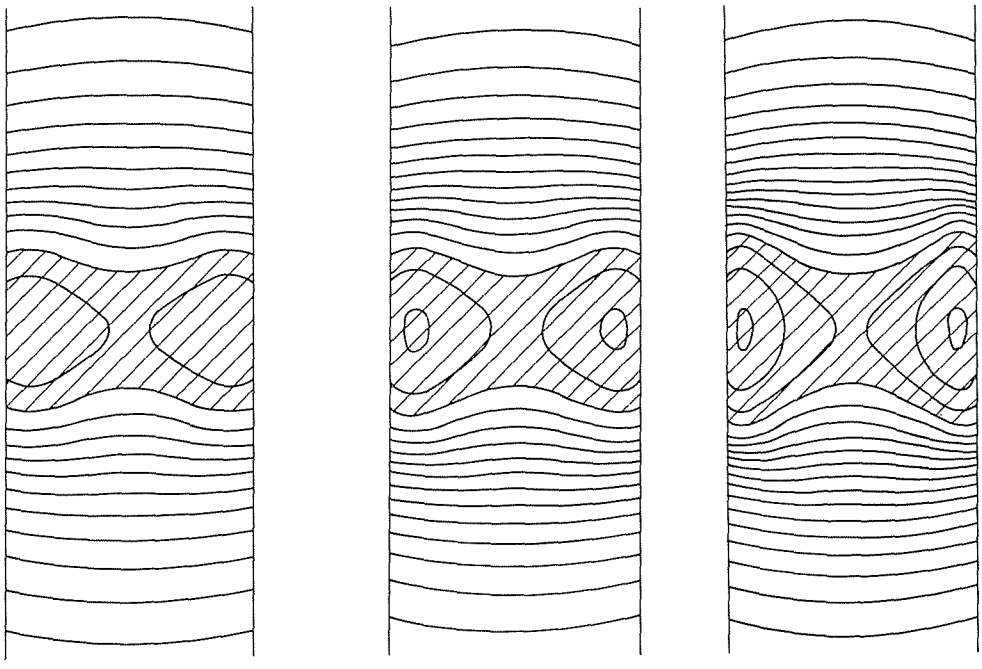
(b)

図8　(a)融帯近傍の温度分布，等温線は100Kごと
(b)融帯部分断面形状



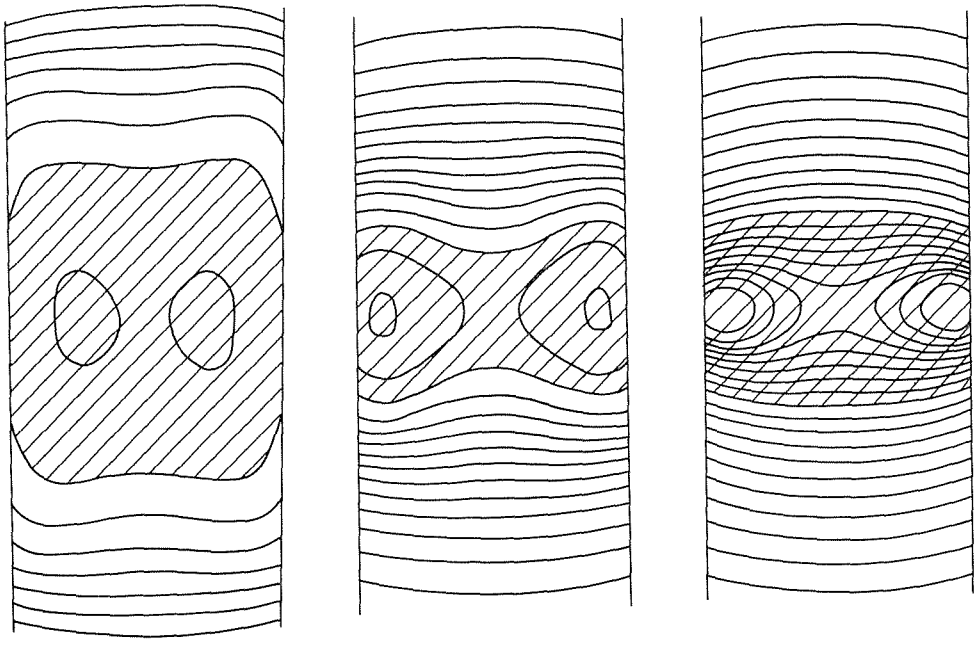
2 MHz　　200kHz　　50kHz

図9　加熱周波数を変化させた時の温度分布の様子．(結晶半径5㎜，加熱長さ10㎜)



a＝2.5mm　　a＝5mm　　a＝10mm

図10　結晶半径を変化させた時の温度分布の様子．a＝2.5mmの図は2/1倍の，a＝10mmの図は1/2倍の縮尺で描いてある．（加熱周波数200kHz，加熱長さは直径に同じ．）



ℓ_h＝20mm　　ℓ_h＝10mm　　ℓ_h＝3mm

図11　加熱長さを変化させた時の温度分布の様子
（加熱周波数200kHz，結晶半径5mm）

熱周波数が望ましいと言える．

次に加熱周波数を200kHzに固定し，結晶半径を2.5，5，10mmと変化させてみた。結果を図10に示す．a＝2.5mmの図は5mmの図に比べ，2倍の，そしてa＝10mmの図は1/2倍の縮尺で描いてある．aの小さい程，固液界面は平らになっていることがわかる．従って結晶は許される範囲内で径の小さい方が良質にできると言える．

加熱周波数200kHz，結晶半径5mmとし，加熱長さℓ_hを20，10，3mmと変化させた結果を図11に示した．外周から見た融帯長さを6mmに固定している．ℓ_hが20mmの時，融帯は一様に加熱され，固液界面近傍の温度勾配もゆるやかで，この点に関しては優れている．一方，界面が凹になっているので，単結晶を成長させるのが難かしくなる．加熱電力を減少させると，融帯の温度勾配が小さいことから，融帯中心部で見た融帯長さは急速に縮小するであろうが，一定の値に保つのが難かしく結晶育成は容易とはなり得ないであろう．

固液界面が凹になるということでは，ℓ_hが3mmの場合も同じである．この場合は融帯内部の温度勾配が大きいので，加熱電力を減少させれば，凸の固液界面も実現できる．しかしその時ℓzは小さく，界面近傍の温度勾配は急峻で，良質結晶育成の条件に適さない．以上の結果から見れば，ℓ_h＝10mm程度が適していると言える．

以上をまとめると，TiCxの良質単結晶育成に望ましい条件というのは，加熱周波数は50～200kHzの比較的低く，結晶径は10mmからそれを少し下回る値で，加熱長さも10mm程度ということになる．我々の行っているTiCx単結晶育成の条件はこの条件に一致させてある．

2.5.4　雰囲気圧力の影響

4cmの長さを持つ$TiC_{0.96}$の結晶を5×10^5及び30×10^5PaのHe雰囲気下で育成しその結晶性を調べた．図12に融帯部の縦断面，結晶横断面及び結晶へき開面を示す．固液界面の形状は雰囲気圧力にほとんど影響を受けていない．固液界面の形状を決める要因として，温度と組成があるが結晶内部と外周部に有意と言える程の組成差はないことは既述したとおりであり，固液界面は等温線と一致していると考えて良い．

一方雰囲気圧力を5気圧から30気圧に増大させた時，加熱電力は7～8％余分に必要となるにすぎない．即ちTiCxの様な高融点化合物のFZ法では発生する熱の大部分は熱輻射により失われていることがわかる．

上記二点から考えると雰囲気圧力の増大は結晶内の温度分布をほとんど変化させていないと考えられる．それにもかかわらず，得られた結晶の品質には大きな差が認められる．図からもわかる様に30×10^5Paで育成した結晶は中心部でもいくつかの結晶粒が存在していることが明確に認められる．これはへき開面の性質にも現われていて平滑な面が得られていない．他方5×10^5Paで育成した結晶は大部分で単結晶となり外周部の一部に異なる粒子が存在するのみで，対応してへき開面も平滑である．

このようにTiCx単結晶育成には雰囲気圧力は低い方がより良い結晶を得ることができると言える．但しここで述べた値よりさらに低い雰囲気圧力では融帯からの蒸発が多く，高周波コイルに多量に付着し融帯移動の障害となるので不都合である．

2.6　溶融TiCxからの蒸発

2.6.1　はじめに

TiCxの様な高融点化合物の融液からの蒸発について，蒸発組成，蒸発速度等を求めるのは容易ではない．

Modified ZL法は蒸発を伴う不定比組成化合物の単結晶育成にとって必要な方法であるのは既に述べたところであるが，蒸発に関する種々の物理量を測定するのに大変有用でもある．何故なら，所定の組成を持った初期融帯を形成すれば，Modified ZL法では融帯移動の間中融帯組成は一定である．従って実験前後の系の重量減から蒸発量が測定でき，融帯表面積及び融帯移動時間で除することにより蒸発速度を求めることができる．また蒸発物の化学分析からその組成を決定することができる．これらの測定値が，一定組成の溶融TiCxからの蒸発に対する測定値であることに意味がある．

2.6.2　溶融TiCxからの蒸発

融帯の組成と蒸発物の組成の関係を図13に示す．TiC—Cの共融組成がC/Ti＝1.41であるので測定はこれより炭素濃度の低い領域で行っている．C/Ti＝1.25で融帯組成と蒸発物組成が一致してい

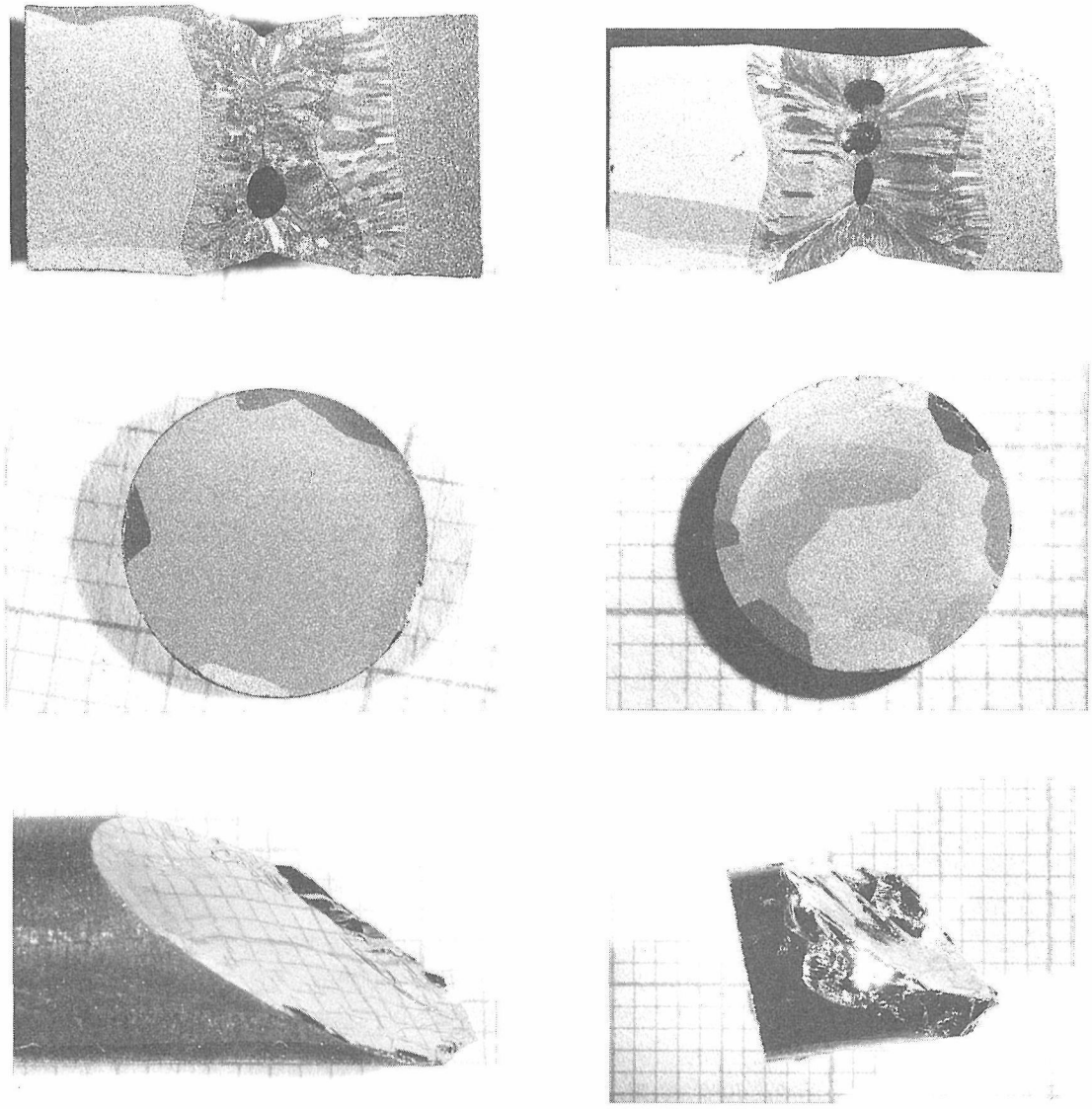


図12　(a) 5×10^5　Pa及び(b) 30×10^5　PaのHe雰囲気下で育成した$TiC_{0.96}$結晶の融帯部縦断面，結晶横断面及びへき開面.

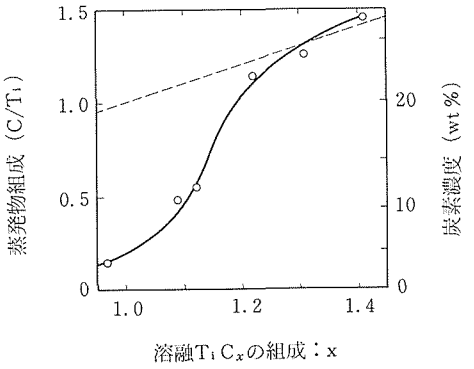


図13　溶融TiCxからの蒸発物の組成.

る．それより融帯の炭素濃度の高い領域でも両者の組成はほぼ一致していると見て良い．この領域で，蒸発物をX線粉末回折法を用いて解析するとTiCxが検出されるのみである．TiCxのxの最高値は0.97であるから，これ以外の炭素はX線回折で検出できないことから不定形炭素の状態にあると考えられる．

一方C/Ti＝1.25より低い融帯の炭素濃度領域では，融帯の組成よりもさらに急激に炭素濃度が低くなる．その様な領域では蒸発物はTi金属とTiCxとになる．この様に蒸発物の組成は溶融TiCxの組成とは大きく異なるので，融帯からの蒸発はTi及びCが別々に蒸発し，その後再び反応することで蒸発物中のTiCxは形成されていると推論できる．

図14に溶融TiCxからの蒸発速度を示した．C/Ti＞1.3の領域では蒸発速度は，溶融TiCxの組成にほとんど依存しない．他方C/ti＜1.2の領域では炭素濃度の減少と共に急速に蒸発速度が増加する．この増加の大部分がTiの蒸発によるものである．Ti及びCの蒸発速度は融帯の組成と温度に依存する．融帯の温度は図14の左側で最も高く右側に移行するにつれて単調に低下する．従って，図の左側で融帯の温度と共にTi濃度も高いのでTiの蒸発速度が急速に増大することになる．他方Cについては融帯温度と濃度が逆の関係になるので，融帯の組成にあまり依存しないほぼ一定の蒸発速度を持つことになる．

2.6.3　蒸発速度の圧力依存性

蒸発速度が融液の組成にほとんど依存しないC/Ti≳1.3の領域で，雰囲気圧力の蒸発速度への影響を調べた．結果を図15に示す．3.6～32×10^5

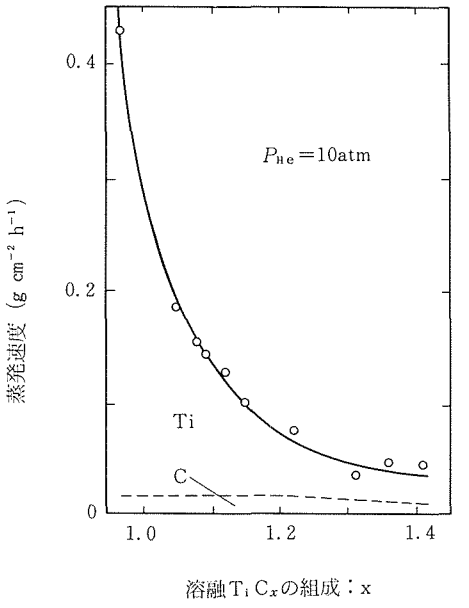


図14　溶融TiCxからの蒸発速度．点線でTiとCの寄与を分けている．

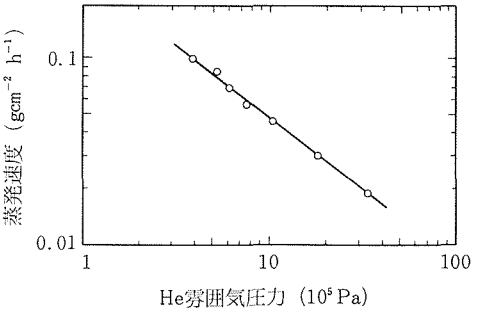


図15　溶融TiCx（x＝1.3～1.35）からの蒸発速度に対する雰囲気圧力の抑制効果

Paの範囲で，蒸発速度は$P^{-3/4}$に比例する．Haggertyら[6]は強制対流モデルを用い，蒸発速度の圧力依存性を$P^{-1/2}$と求めた．実際には雰囲気圧力の蒸発抑制効果はさらに強いことが我々の実験から明らかになった．

2.6.4　不純物の蒸発による精製効果

前項までに述べてきた構成元素であるTiとCの蒸発に加え，TiCxの様な高融点化合物では不純物の蒸発による精製効果が期待できる．結晶終端部，原料，焼結棒，蒸発物中の不純物を蛍光X線分析法を用いて調べた．結果を表5に示す．表に示した数字は，各不純物の検出されたピークの強度をTiKβピークの強度で正規化したものである．原料に含まれる各不純物の絶対量はいずれも500ppm以下であった．Fe及びCo不純物が焼結の段階

表5　結晶，出発原料，焼結棒，蒸発物中の不純物．蛍光X線分析を用い各ピーク強度はTi K_βの強度で正規化した．

		結晶 P_c	出発原料 P_r	焼結棒 P_F	蒸発物 P_E	ピーク比 P_E/P_F
Cr	K_α	—	—	—	0.6	>6
Fe	K_α	—	3.0	1.5	35	23
Co	K_α	—	0.1	—	0.5	>5
Ni	K_α	—	—	—	0.2	>2
W	$L_{\alpha 1}$	0.6	0.6	0.6	—	<0.2

で既に一部精製されている．Wは焼結の段階での精製効果はない．

各不純物の焼結棒でのピーク強度(P_F)に対する蒸発物のピーク強度(P_E)の比をとった．結果は表4に示してある．この比の意味するところは，不純物の蒸発速度のTiCの蒸発速度に対する比である．融帯移動の間に蒸発により完全に精製されてしまうものは，TiCの蒸発ロスは5wt%であるので比$P_E/P_F=20(=1/0.05)$になる．一方全く蒸発しないものに対しては$P_E/P_F=0$になる．表の値からFeが前者であることがわかる．またCr, Co, NiもP$_F$の値が不明確なためにP_E/P_Fの値を正確に求めることができないが，恐らく前者に属するものであろう．他方Wについては他の分析手法を用いて$P_E/P_F<0.01$であることがわかっているので後者に属する．この様な不純物は融帯を通過させた後濃縮されて結晶内に残ることになる．したがって，原料粉末を選択する時は蒸気圧の低い不純物を含まないものを選ぶことが高純度単結晶育成には不可欠である．

2.7 まとめ

Modified ZL法を用いて，TiCxのxの最高値に近い組成領域，即ちx≈0.96で単結晶育成を行った．

得られた結晶は成長軸方向，円周方向の全てにわたって1%以内の均一な組成を持っていることが確認された．さらに良質結晶育成の条件を求めるため，結晶内の温度分布の計算を行った．得られた結果から，その条件は，加熱周波数50～200 kHz，結晶径≦10mm，加熱長さ～10mmである．また結晶性に対する雰囲気圧力の影響を調べ，圧力は可能な範囲で低い方が良いことがわかった．その値は，4～5×10^{5}Paである．その他Modified ZL法の特徴を生かし，溶融TiCxからの蒸発について，従来困難であった．蒸発速度，蒸発物組成等について定量的なデータを得ることができた．また雰囲気圧力の蒸発抑制効果が$P^{-3/4}$に比例することも見出した．

References

1) S. Otani, S. Honma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **61** (1983) 1
2) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Less-Common Metals **113** (1985) 205
3) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Mater. Sci. **21** (1986) 176
4) W.G.Pfann, "Zone Melting" Robert E.Krieger Publ. Co. New York 1978
5) E.Rudy, Technical Report AFML-TR-65-2, PART V, 1969
6) J.S.Haggerty, D.W.Lee and J.F.Wenckus, Technical Report AFML-TR-68-228, 1968

3.　表面処理TiCフィールドエミッターの電子放射特性に関する研究

3.1　TiC単結晶チップの電子放射特性

3.1.1　はじめに

フィールドエミッター（電界放射型冷陰極）は，熱陰極に比較して，輝度が2桁以上大きく，放射電子のエネルギー幅は約1/5と小さいので，よりコヒーレントであり，しかも電子源の大きさが3桁小さい，という特徴をもつ．このような特徴をもつフィールドエミッターは，低加速走査型電子顕微鏡，分析電子顕微鏡をはじめとする各種理化学機器の高性能化に寄与し，また，ナノメートルリソグラフィーが可能な電子線描画装置，その他の新規装置の電子源として利用できることが期待されており，分野によっては，その実用化が既にはじまっている．フィールドエミッターとしては，現在，W単結晶チップが実用化されているが，放射電流には数%の電流変動と大きなドリフトが観測されており[1]，したがって，応用範囲が限られている．

食塩型構造を有する遷移金属炭化物は，融点が3000°C以上の共有結合性の強い安定な化合物であり，イオン衝撃に強く，しかも仕事関数が比較的小さい等の性質をもつ．これらの特質は，遷移金属炭化物が高安定フィールドエミッターとして期待できることを示す．

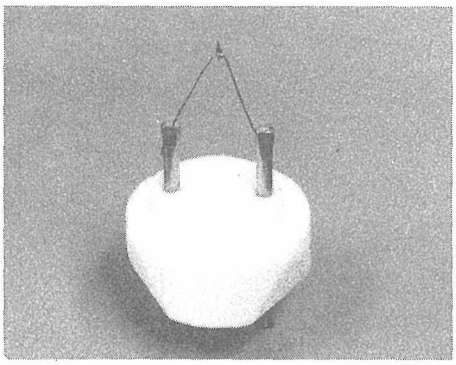
これまでに，$TiC_{0.96}$，$ZrC_{0.98}$，$HfC_{0.95}$，$TaC_{0.95}$の各単結晶を用いて，チップ長軸方位を〈100〉とする炭化物〈100〉フィールドエミッターの電子放射特性を調べてきた[2]．この中で，TiCフィールドエミッターが最も優れた特性を示すことを見いだした．チップ長軸方位も〈110〉が理想的であることも確認した．本研究は，これらの成果を基盤にして，実用可能な高安定フィールドエミッターの開発をめざしたものである．フィールドエミッター材料の研究過程で，アノード材料およびその構造，極高真空発生技術もエミッター材料の研究に劣らず重要であることを認識したのは幸いであった．これらの3要素技術の総合化により，高安定電子放射が可能な極高真空電界放射型電子銃の試作にも成功した．

はじめに，$TiC_{0.96}$単結晶（以下，TiC単結晶）チップの諸特性について，最新のデータも含めて考察する．フィールドエミッターの実用化には，TiCチップの表面処理が極めて有効であることを数多くのデータにもとづき詳述する．次に，アノード材料・構造，極高真空電界放射型電子銃の技術的側面についても項をもうけた．

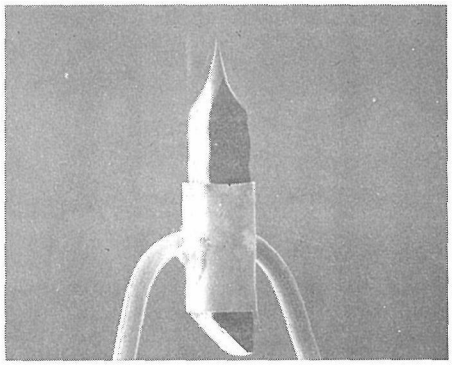
3.1.2　清浄表面チップからのフィールドエミッションパターン

実験に用いたTiC単結晶は，ゾーンレベリングFZ法により育成した．〈100〉，〈110〉，〈111〉方位をチップ長軸方位とするTiC〈100〉，〈110〉，〈111〉チップは，放電加工機により大型単結晶から0.2×0.2×3 ㎣の直方体状試料に切断した後，フッ硝酸を電解液とする電解研磨法を用いて作製した．作製したTiC単結晶フィールドエミッターを図1に示す．図(b)において，チップを囲んでいる金属シートおよび金属シートに溶接されている金属線はいずれもTa金属である．チップ先端の曲率半径（先端径）は約0.1μmである。電界電子放射特性の評価には，既報の極高真空電界電子放射測定装置[3]と3.7で詳述する極高真空電界放射型電子銃を用いた．観測量は，フィールドエミッション（FE）パターンと放射電流の経時変化である．なお，放射電流の安定性の評価には，全放射電流と局所電流では特性が殆ど同じことから，全放射電流について行った．チップのフラッシュ加熱は0.1㎜ϕのTa線への通電により行った．チップ先端温度の測定には，二色光温計を用いた．

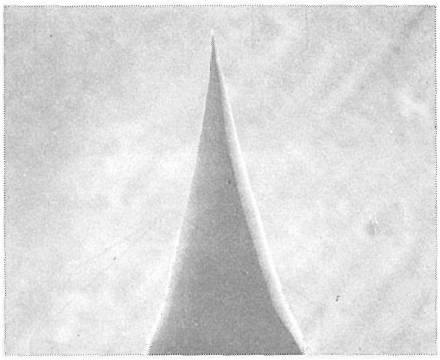
図2は，TiC〈100〉チップ（図(a)，(b)），TiC〈111〉チップ（図(c)，(d)），TiC〈110〉チップ（図(e)，(f)）からのFEパターンと，チップ先端形状である．図(a)，(c)，(e)のFEパターンは，各チップの結晶軸の



(a) 全体写真,



(b) チップ拡大写真(40倍),



(c) チップ先端写真(1000倍)

図1 TiC単結晶フィールドエミッター.

対称性をよく反映したパターンであり，1500°～1600°Cの加熱により現われてくる．この温度は清浄表面作成温度[4]である．TiC単結晶面の清浄表面の仕事関数[5]は，表1に示す通りである．すなわち，(111) 面の仕事関数は4.7eVと大きいが(100)，(110)，(210)，(310)の各面の仕事関数はほぼ同じ値を示し，3.7～3.8eVである。(111) 面の仕事関数が特に大きい値を示すことは，(111)

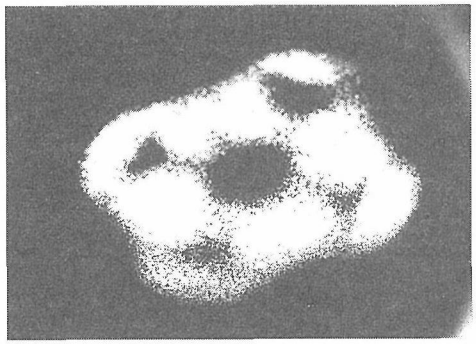
表1 $TiC_{0.94}$単結晶の仕事関数

結晶面	仕事関数(eV)	LEED
(100)	3.8	1×1
(110)	3.7	ファセット構造
(210)	3.7	ファセット構造
(310)	3.7	1×1
(111)	4.7	1×1

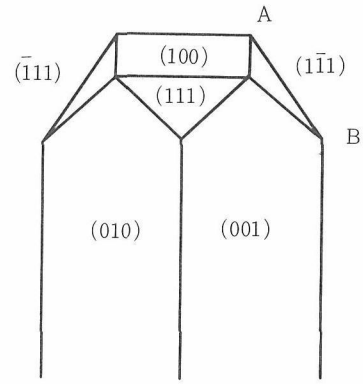
面の最外層がTi原子で構成されていることに関連していると考えられている[6]．フィールドエミッターでは，電子は，仕事関数の小さい面か或は電界強度の大きい局所部分から放射される．TiC〈100〉チップでは，チップ先端は (100) 面であるので，前者の理由により電子放射がおきるのであればFEパターン中央部は明るくなるはずである．TiC〈100〉チップからのFEパターンは4回対称性を示すが，常に中心部は暗く，電子ビームがきていないことを示している．TiC単結晶チップからのFEパターンは，チップ先端の電界強度の大きい局所部分からの電子放射で説明できる。TiCの表面研究から明らかになったことは，1500°C以上の高温では，(100)，(111)面が安定であることである[6]．1500～1600°Cのフラッシュ加熱により，チップ先端形状はほぼ球状から，(100)，(111) 面で囲まれたファセット構造に変化する．図2の(b), (d), (f)は，〈100〉，〈111〉，〈110〉の各チップの先端形状モデルである．このファセット形成の初期過程は，電界イオン顕微鏡でも観察されている[7]．電子放射は，3本の稜線の交点A，Bでおきている．観測したFEパターンと交点A，Bの対応は極めてよい．

図3および図4はそれぞれ$TiC_{0.94}$(100)，(111)面の酸素吸着特性と仕事関数の酸素吸着依存性である[6]．TiC (111) 面は，(100) 面に比して約2桁活性度が大きいことがわかる．TiC (111) 面の仕事関数は，酸素吸着量に応じて増大し，5.4eVに達した後，徐々に減少する．TiC (100) 面の仕事関数は，酸素の飽和吸着量である2000Lでも4.2eVであり，(111) 面の清浄表面の4.7eVより小さい．(100)，(210)，(310)の各面の吸着特性は，(100)と (111) 面の中間に位置する[8]．

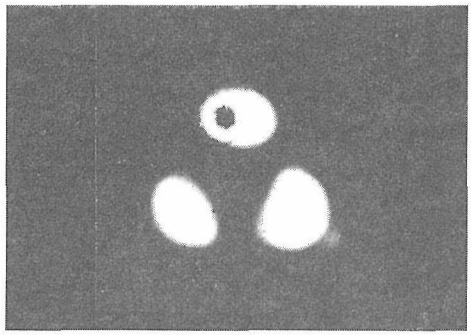
図5は，TiC〈110〉チップのFEパターンについて，酸素露出効果をみたものである。0.06L，0.16L，1.2L，9.0Lの酸素露出に対してFEパターン



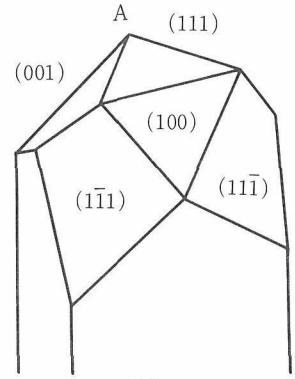
(a)



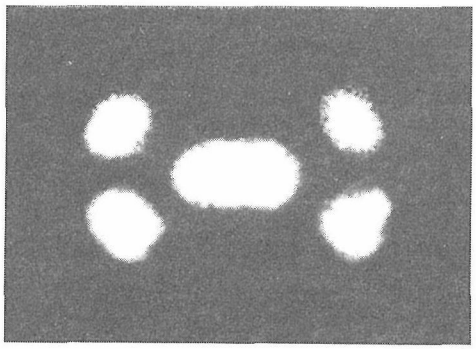
(b)



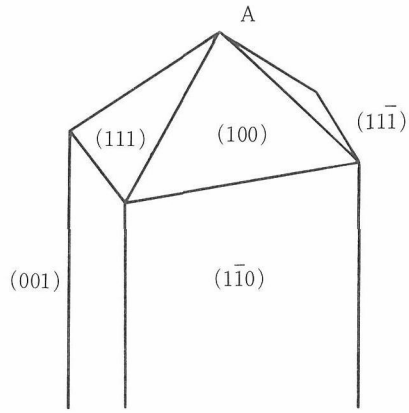
(c)



(d)



(e)



(f)

図2　TiC単結晶チップからのフィールドエミッションパターンとチップ先端形状．(a)，(b)，TiC〈100〉チップ，(c)，(d) TiC<111>チップ，(e)，(f) TiC〈110〉チップ．

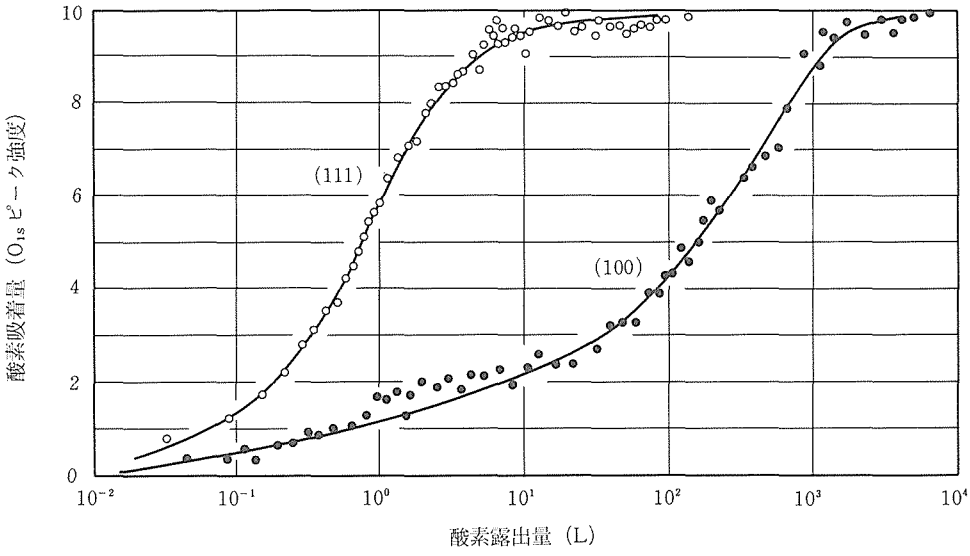


図3　$TiC_{0.94}$（100）面および（111）面の酸素吸着特性.

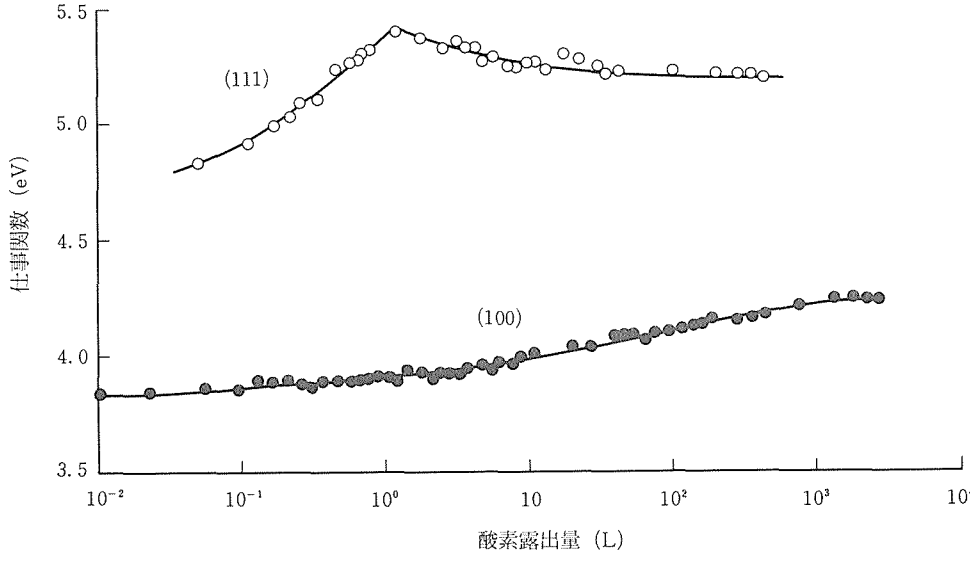


図4　$TiC_{0.94}$（100）面および（111）面の仕事関数の酸素吸着依存性.

は清浄表面からのFEパターンと全く同じであると考えてよい．2000L露出後のFEパターンのフラッシング温度依存性をみたのが図6である．2000Lの酸素露出後もFEパターンは本質的には変っていない．これらのFEパターンの観察結果は，単結晶表面の酸素吸着特性を考慮しても，チップの形状効果でよく説明できることを示しており，図2に示したチップ先端のファセット構造モデルを支持している．

3.1.3　TiC単結晶チップの電子放射特性

カソード材料の評価で特に注意すべき点は，アノードからの脱ガスの影響のない条件で行うことである．アノードからの放出ガスを小さくするために全放射電流を25nAにして，一定放射電流の条件下での印加電圧とフラッシュ加熱温度の関係を調べた結果が図7である[5]．実験に用いたTiC〈100〉チップは，1850°Cにフラッシュ加熱したのち大気に露出したものである．放射電流は三つの

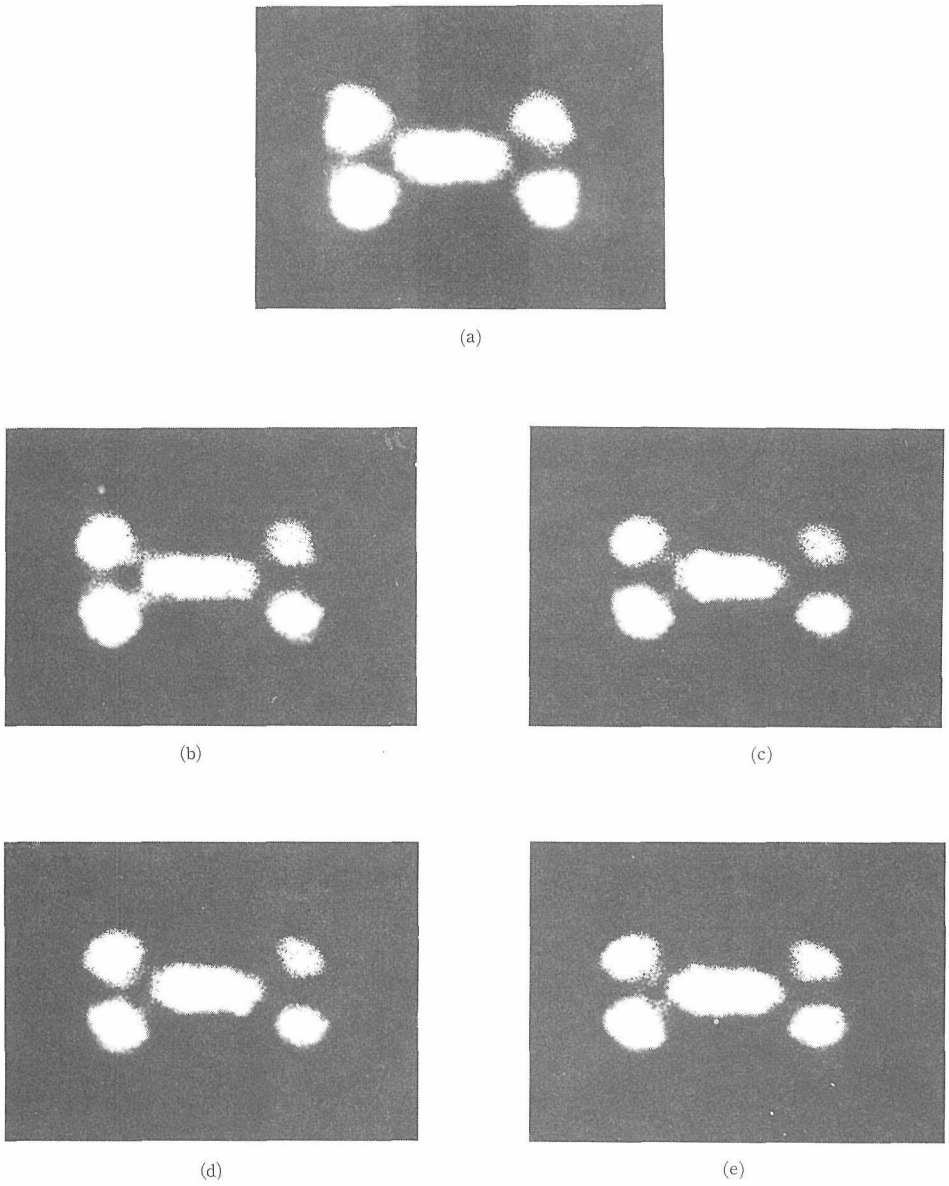


図5　TiC〈110〉チップのフィールドエミッションパターンへの酸素露出効果．(a)　清浄表面，(b)　0.06L，(c)　0.16L，(d)　1.2L，(e)　9.0L．1Lは1×10^{-6}Torr×1秒の露出量である．なお，酸素露出後は，フラッシュ加熱はしていない．

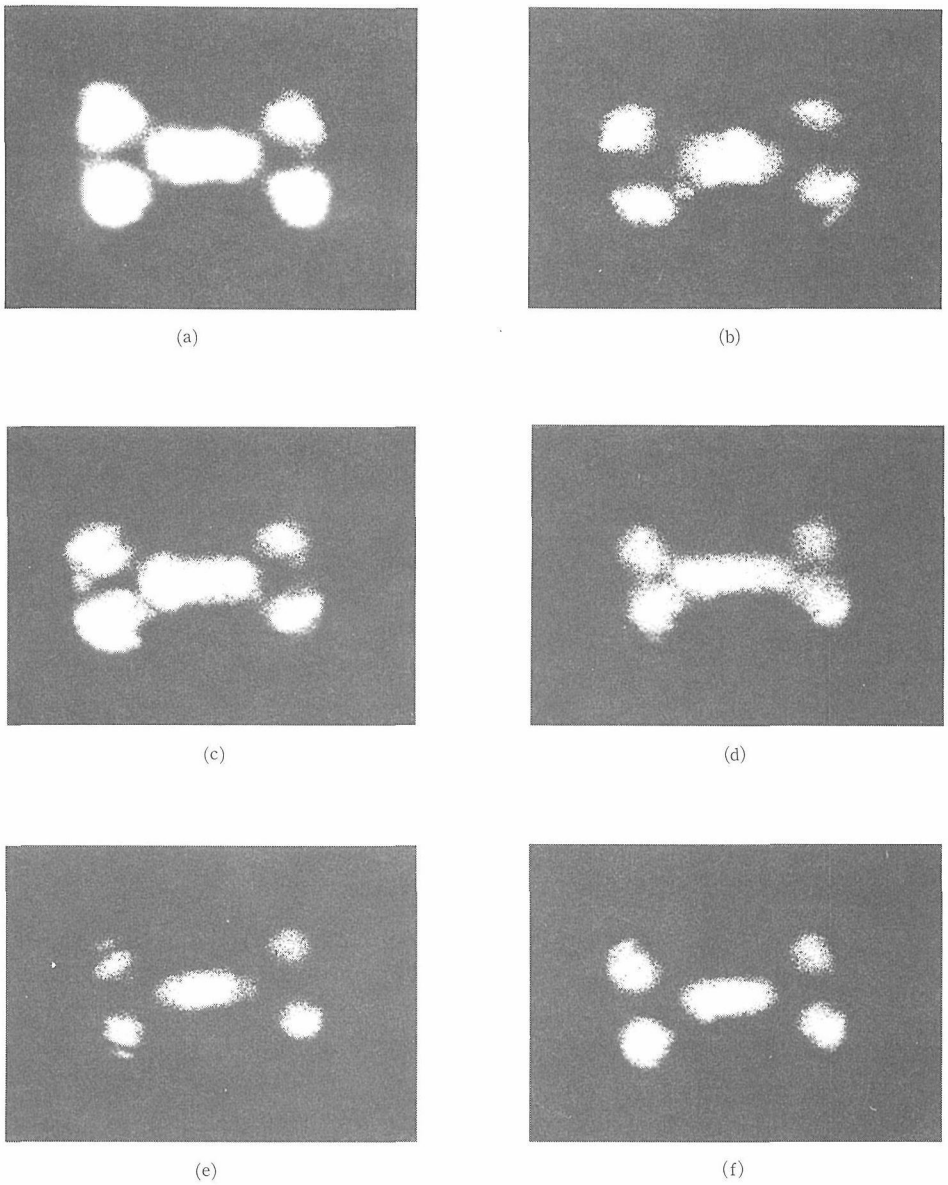


図6　TiC〈110〉チップの2000L酸素露出後のフィールドエミッションパターンのフラッシング温度依存性．(a)　清浄表面，(b)　2000L酸素露出後，フラッシング温度（T_f）700°C，(c)　T_f＝870°C，(d)　T_f＝950°C，(e)　T_f＝1050°C，(f)　T_f＝1300°C．

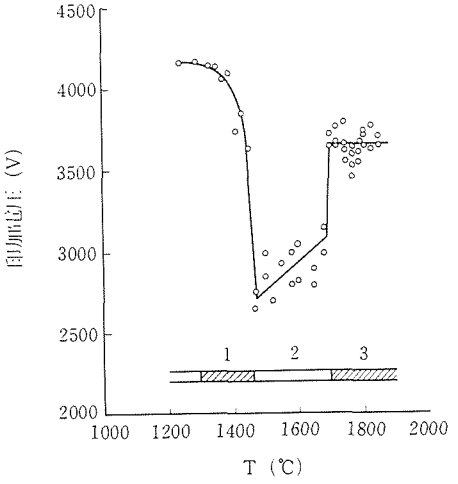


図7　フラッシュ加熱による$TiC_{0.96}$〈100〉チップの電子放射特性の変化．縦軸は全放射電流25nAを得るための印加電圧．

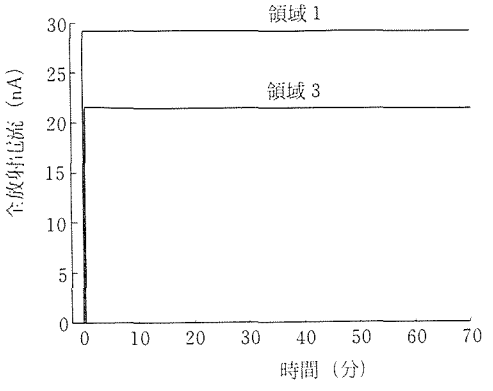


図8　図7のフラッシュ加熱温度領域1，3における$TiC_{0.96}$〈100〉チップの電子放射特性．$P=1\times10^{-8}$Pa．

温度領域によって特徴づけられる．低温側の領域1（1300℃≦T≦1500℃）と高温側の領域3（T≧1700℃）における放射電流は，図8に示したように極めて安定であり，電流変動は0.2%以下，ドリフトも−0.5%／hと極端に小さい．しかし，放射電流を大きくすると一般に電流変動も大きくなり，電流の安定化は容易ではなく，また再現性にも乏しい．TiCの電流変動はステップ状ノイズおよびスパイク状ノイズから構成されるのが特徴である．図9に示した領域2における放射電流の経時変化はその典型例である．なお，領域2と3において結晶軸の対称性を反映したFEパターンが観測される．この領域の温度は清浄表面をつくる

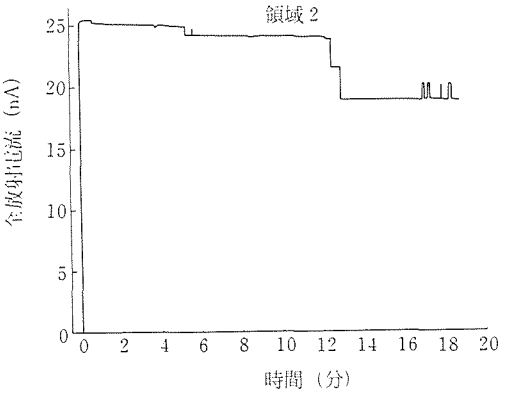


図9　フラッシュ加熱温度領域2における$TiC_{0.96}$〈100〉チップの電子放射特性．$P=1\times10^{-8}$Pa．

温度でもある．

領域2と3における放射電流の安定性の問題は，FEパターンが著るしく変化していない事実から，対応する表面状態の相異に基づく可能性がある．TiC（100）面の表面組成については，直衝突イオン散乱分光法により，温度領域2の表面には炭素原子空孔がかなり存在し，領域3の表面では原子空孔が消滅していることが見いだされている[9]．すなわち，表面組成が定比に近いほど放射電子は安定化していると考えられる．しかし，後述するように，チップの高温加熱（1900℃）によりチップ形状が大きく変化することが確認されており，また，安定性の再現性も良くないことから，領域3における安定電流の利用は実際上は困難である．

温度領域1は清浄表面作成温度より低いことから，チップ表面は，酸素等の吸着した表面で構成されていると考えることができる．領域1における安定な放射電流はどのような吸着表面からの電流放射であるかは，今後の重要な研究課題であると考え，実験研究の末見いだしたのが表面処理TiCチップの開発である．

応用的な視点からみると，FE電子がエミッター長軸に平行に放射するTiC〈110〉チップの電子放射特性の研究が重要である．しかしながら，図2に示したチップ形状を考慮すれば，TiC〈110〉チップ先端の電子放射領域は，本質的にTiC〈100〉チップ先端の電子放射領域と同じと考えられるので殆ど同じ電子放射特性が期待される．図10は，1600℃のフラッシング温度におけるTiC〈110〉チップの放射電流の経時変化である．図9にみられるス

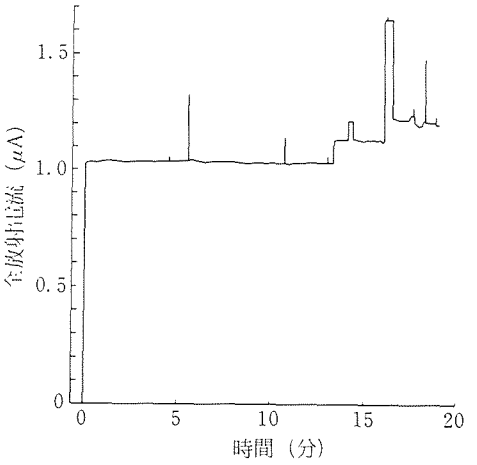


図10　$TiC_{0.96}$〈110〉チップの電子放射特性．フラッシング温度1600°C，P＝3.2×10^{-8} Pa．

チップ状およびスパイク状ノイズが同様に観測される．又，1900°Cの高温加熱後のチップ形状は，図11に示すように，使用前のチップ形状に比較して大きく変化し，FEパターンも対称性のくずれたパターンに変化する．これは高温下で（100）面がかなり発達し，安定化した結果と解釈できる．したがって，前述したように，高温加熱（領域３）するチップの使用は応用上好ましくない．本研究の主課題はTiC〈110〉チップの表面処理効果に関するものである．

3.2　TiC〈110〉チップの表面処理法

TiC〈100〉，〈110〉，〈111〉チップの清浄表面からのFEパターンの実験から，放射電子はチップ先端の電界強度の大きい局所部分からの放射であることを明らかにした．TiC単結晶チップの表面処理は，(1)FEパターンの変化，(2)放射電流の増大，(3)放射電流の安定化，の３つの効果があり[10]，特に放射電流の安定化は再現性がよく且つ大電流放射が可能である点で実用的である．次に，応用上重要であるTiC〈110〉チップの表面処理法を説明する．

TiC〈110〉チップを1500～1600°Cのフラッシュ加熱により清浄表面にする．このフラッシュ加熱操作は，清浄表面作成と同時に，チップ先端形状を（100），（111）面のファセット構造に変化させる．TiC〈110〉チップからのFEパターンおよびチップ先端形状モデルを図12(a)，(b)に再度示した．図12(a)のFEパターンを確認後，真空容器に表面処理用のガスを導入して，1.33×10^{-4}Pa（1.0×10^{-6} Torr）の真空度の下でチップを約1100°Cに加熱する．加熱時間をx秒とすると，この時のガス露出量がxL（L：ラングミュア）である．次に超高真空に排気後，10μA，30分間の電子放射を行う．この２段操作がチップの表面処理操作である．導入ガスとして，酸素（4N），窒素（6N），エチレン（6N），および硫化水素ガス（2N）について実験した．この中で，窒素ガスを除く酸素，エチレン，硫化水素ガスが表面処理に有効であった．なお，例えば，酸素ガスを用いた20L，1100°C加熱の表面処理操作をO_2（20L，1100°C）と表記する．

エチレンおよび酸素ガスの２種類のガスを用いた２段表面処理は，放射電流の安定性の点から，単独ガス表面処理に比較して優れていることを見いだした．これは，エチレンガス中におけるチップ加熱と，それに続く酸素ガス中におけるチップ加熱を行い，超高真空排気後に10μA，30分間の電子放射を行うものである．この２段表面処理操作を，例えば，C_2H_4（100L，1100°C）＋O_2（20L，1100°C）と表記する。この場合，逆の操作，すなわち，O_2（20L，1100°C）＋C_2H_4（100L，1100°C）の２段表面処理による放射電流の安定性は前者に比較すると劣る．

３種類のガスを用いた３段表面処理も有効である．実際にテストしたのは，$C_2H_4+O_2+H_2S$と$C_2H_4+H_2S+O_2$である．２段および３段表面処理において，最初のプロセスでエチレンガスを用いることには意味がある．表面最外層近傍に存在する炭素原子空孔を，エチレン分解で生成する炭素原子でみたして定比表面組成にしようと試みたものである．このような考え方は，既に3.1.3で示した．実験結果は，後述のように良好な成果をおさめている．

表面処理のもう一つの方法として，変形２段表面処理法ともいうべき方法についても実験した．これは２回目のガス処理として，ガス中で10μAの電子放射を行うものである．したがって，後段のチップ処理はこれまでに説明した，“10μA，30分間の電子放射”を兼ねたものである．具体例としては次のようなものである．チップを酸素ガス下で20L，1050°Cで処理し，次のチップ処理は，２×

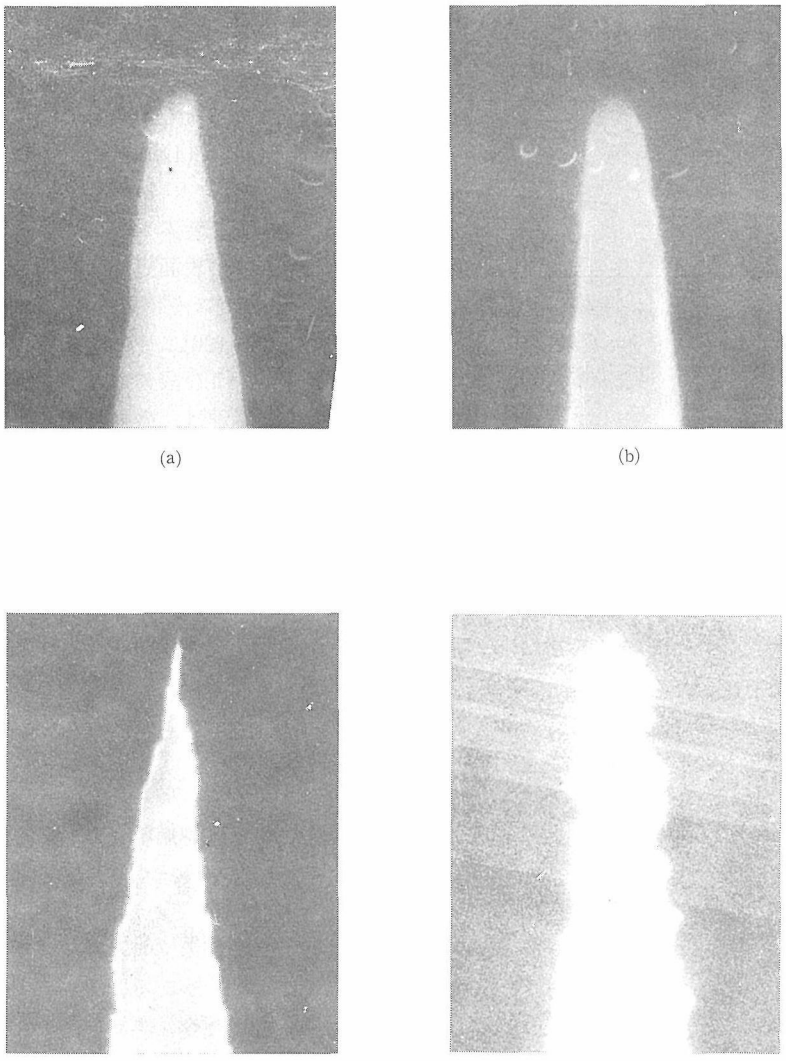
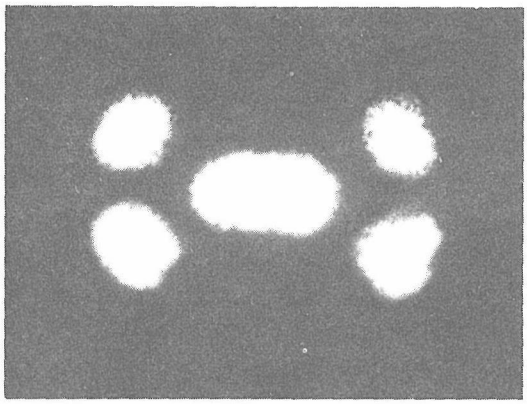
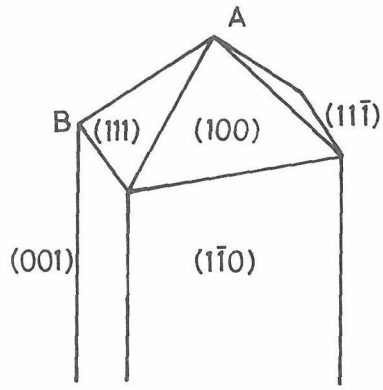


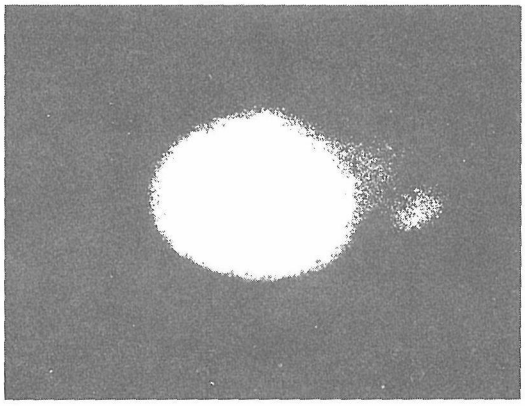
図11　$TiC_{0.96}$ 〈110〉チップの先端形状SEM写真（40,000倍）．(a)，(b)は電解研磨直後のフラッシュ加熱前のSEM写真．(a)，(b)はほぼ90°異なる方向からみた写真である．(c)，(d)は，多数回の1900°Cフラッシュ加熱後のチップ形状である．(c)は(a)に対応し，(d)は(b)に対応する．



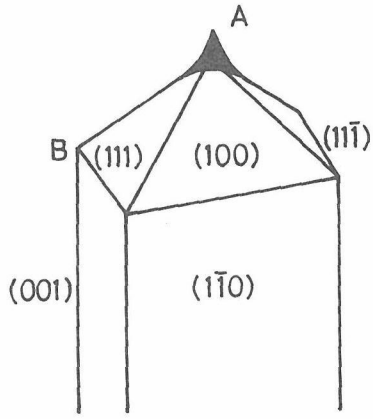
(a)



(b)



(c)



(d)

図12　TiC〈110〉チップのFEパターンとチップ先端形状.
(a), (b)：清浄表面TiC〈110〉チップ,
(c), (d)：酸素表面処理TiC〈110〉チップ.

10^{-7}Paの硫化水素ガス中で10μAの電子放射を行うものである．この表面処理をO_2(20L, 1050°C)＋H_2S (FE, P＝2×10^{-7}Pa) と書く．この方法も放射電流の安定化をもたらすが，表面処理技術がかなり必要であり，したがって再現性に難があるのが今後の課題である．

以下に，上記のチップの表面処理効果として，FEパターンの変化，定電流条件下における印加電圧の変化，それに加えて，放射電流の安定化がおきるが，これらの実験結果を示しそれぞれについて考察を加える．

3.3　表面処理TiC〈110〉チップからのエミッションパターン

TiC〈110〉チップの表面処理O_2 (8L, 1100°C) 後のFEパターンを図12(c)に示す．すなわち，図12(a)に示した清浄表面チップからのFEパターンの中心部が非常に明るくなった結果である．表面処理後に現われる図12(c)のようなFEパターンは，表面処理に用いるガスの種類や処理方法に依らない．図12(a)から(c)へのパターン変化は，早ければ数分，遅くとも30分で完了する．FEパターンが変化するかどうかは，表面処理に用いるガスの種類および露出量に依存する．本実験で用いたガスの中では，酸素，エチレン，硫化水素ガスはパターン変化をおこすが，窒素ガスではおきない．パターン変化をおこすガス露出量は，酸素ガスでは7L以上，エチレンガスでは500L以上，硫化水素ガスでは3L以上である．酸素ガスを用いた表面処理では，表面処理と表面清浄化を繰り返し，表面処理の効果を調べると，回数がふえると表面処理効果がなくなってくる（FEパターンが変化しない）ことが観測された．この場合には，最初のガス処理にエチレンを用いる2段或いは3段表面処理法が極めて有効であり，FEパターンも短時間で変化することが確認された．また，2段表面処理C_2H_4＋O_2の際のエチレン露出量は，単独ガス表面処理における露出量に比較すると100L以上と少くてすむのも利点の一つである．

表面処理により，FEパターン変化と次に示す定電流条件下における印加電圧の急激な減少は同時におこる．すなわち，FEパターンの変化或いは印加電圧の減少をモニターすることにより，表面処理が完了したことを知ることができる．3.4では，印加電圧の変化，Fowler-Nordheimプロット，の実験結果を提示し，FEパターンのデータも考慮して，表面処理TiC〈110〉チップの先端形状について考察する．

3.4　表面処理TiC〈110〉チップの先端形状

3.4.1　印加電圧の変化（定電流条件）

TiC〈110〉チップに表面処理を施すことにより，定電流条件下において，印加電圧が変化する．すなわち，表面処理チップでは，放射電流が増大する．図13は，酸素ガスを用いた表面処理における定電流条件下の印加電圧と露出量の関係図である．全放射電流は5nAと小さくとっている．これは陽極からの脱ガスの影響を小さくするためである．図13の曲線(a)は，ガス露出（酸素ガス中における1100°Cのチップ加熱）直後の，10μAの電子放射をさせる前の印加電圧の変化である．この時点では，FEパターンは清浄表面パターンと同じであり，未だ変化していない．露出量の増大とともに印加電圧も大きくなる．これは酸素吸着による仕事関数の増大に対応する．図13の曲線(b)は，10

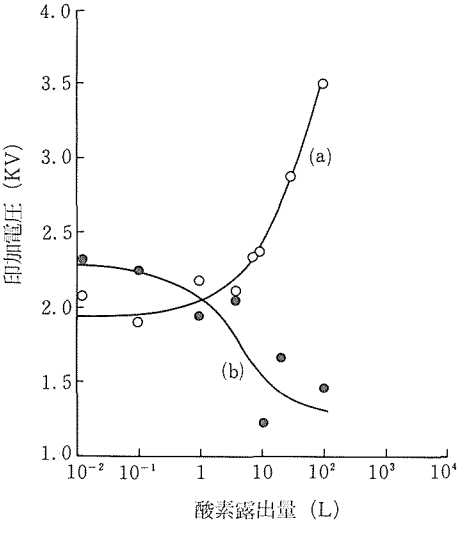


図13　定電流（5nA）条件下におけるTiC〈110〉チップの印加電圧と酸素ガス露出量の関係．横軸は酸素ガス導入後の真空度（1×10^{-6}Torr＝1.33×10^{-4}Pa）における1100°Cのチップ加熱時間（秒）である．(a)10μAの電子放射をする前の印加電圧，(b)10μA，30分間の電子放射後の印加電圧．

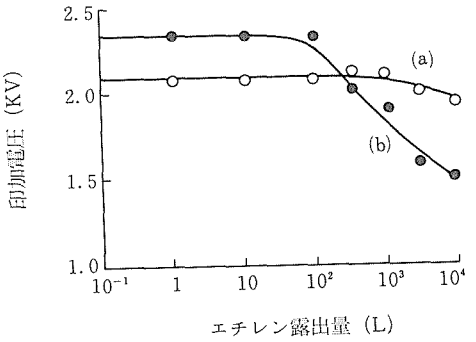


図14　定電流(5nA)条件下におけるTiC〈110〉チップの印加電圧とエチレンガス露出量の関係. (a)　10μAの電子放射をする前の印加電圧, (b)　10μA, 30分間の電子放射後の印加電圧.

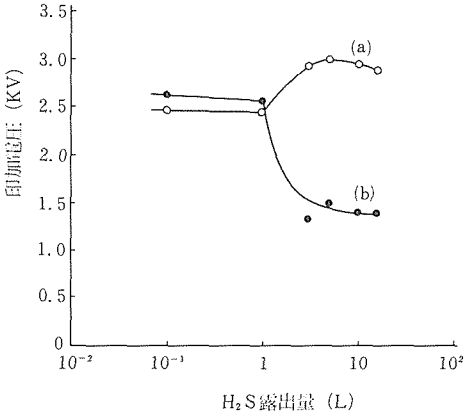


図15　定電流(50nA)条件下におけるTiC〈110〉チップの印加電圧と硫化水素ガス露出量の関係. (a)　10μAの電子放射をする前の印加電圧, (b)　10μA, 30分間の電子放射後の印加電圧.

μA, 30分間の電子放射後の印加電圧である. 7L以上の酸素露出で印加電圧が減少することを示す. この時にFEパターンも図12(c)に示したように変化する. 5L以下では, 10μA, 30分の電子放射後でも印加電圧の低下およびFEパターンの変化はおきない.

エチレンおよび硫化水素ガスを用いた表面処理による印加電圧の変化を図14, 15に示す. これらの実験結果は, エチレンガスの場合は500L以上, 硫化水素ガスでは3L以上のガス露出により印加電圧の急激な低下がおこり, FEパターンも変化することが確認された.

窒素ガスを用いた表面処理による印加電圧の変化を図16に示す. 窒素ガス処理の場合は, 表面処理効果がないことが明らかになった. すなわち, 図16の曲線(a)および(b)は露出量とともに単調に減少するだけであり, 1000Lの窒素露出まで印加電圧の急激な減少およびFEパターンの変化はおきていない.

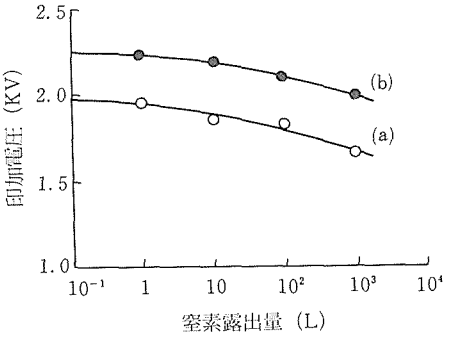


図16　定電流(5nA)条件下におけるTiC〈110〉チップの印加電圧と窒素ガス露出量の関係. (a)　10μAの電子放射をする前の印加電圧, (b)　10μA, 30分間の電子放射後の印加電圧.

3.4.2　表面処理チップのFowler-Nordheimプロット

表面処理を施すことによりチップ先端に何がおこったかを知ることは重要である. 図17は, TiC〈110〉の清浄表面チップおよび表面処理O_2 (7.5 L, 1100°C) チップのFowler-Nordheimプロットである. 表面処理チップはFEパターン変化をおこしたものである。明らかに表面処理チップの勾配は小さくなっている。清浄表面チップの勾配をGc, 表面処理チップの勾配をGsとすると, Gs/Gcは0.50である. 表面処理チップについてのより詳細な実験結果を図18示す. この場合のチップの表面処理はエチレンと酸素ガスを用いた2段表面処理, すなわち, C_2H_4 (500L, 1000°C)+O_2 (20L, 1000°C) である. 実験点(a)は, フラッシング温度1600°Cで作製した清浄表面チップに関するものである. この清浄表面チップに上記の表面処理を施し, 950°Cフラッシュ加熱後の実験結果が直線(b)である. フラッシング温度を1150°Cにすると直線(c)により, 勾配がやや小さくなる. フラッシュ熱温度を1200°Cに上昇させると, 電子放射は急激に小さくなり, 実験点(d)は清浄表面チップの実験結果に一致するようになる. この振舞は1200°Cのフラッシュ加熱により, チップは清浄表面状態に

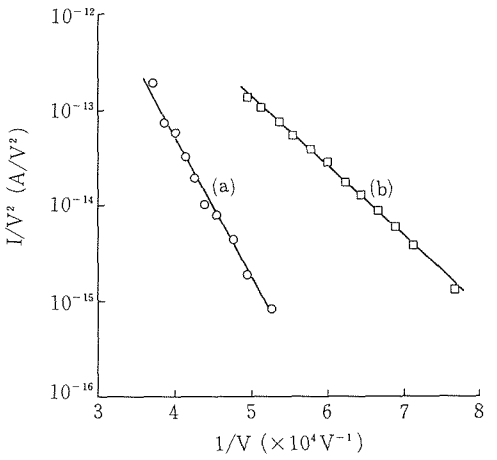


図17　TiC〈110〉チップのFowler—Nordheimプロット．(a)　清浄表面チップ，(b)　表面処理O_2(7.5L，1100°C)チップ，フラッシング温度1100°C．

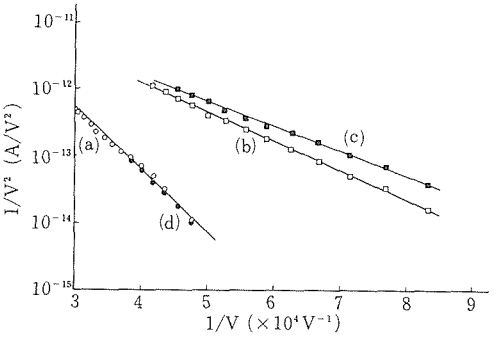


図18　TiC〈110〉チップのFowler—Nordheimプロット．(a)　清浄表面チップ（フラッシング温度T_f1600°C)，(b)　表面処理C_2H_4(500L，1000°C)＋O_2(20L，1000°C)チップ，T_f＝950°C，(c)　表面処理チップ，T_f＝1150°C，(d)　表面処理チップ，T_f＝1200°C．

戻ったことを意味する．実験点(a)，(d)よりなる直線の勾配をGc，直線(c)の勾配をGsとするとGs／Gcは0.39である．Fowler-Nordheimプロットにおいて，表面処理チップの勾配が清浄表面チップの勾配より小さいという傾向は，表面処理に用いるガスの種類および処理操作に依らない．

3.4.3　表面処理チップの先端形状

TiC単結晶チップからのFEパターンは，チップ先端の電界強度の強い局所部分からの電子放射である．これは，次の実験事実に基づいている．(1) TiCの単結晶表面の仕事関数が，(111)面の4.7eVを除けば，(100)，(110)，(210)，(310)の各面について3.7～3.8eVと結晶面依存性が小さい[5]．(2) 1500°C以上の加熱により，表面エネルギーの小さな(100)，(111)面が発達する[6]．(3)チップのファセット形成が電界イオン顕微鏡により観察された[7]．さらに，FEパターンがガス吸着により本質的に変らないことも上記解釈を裏づけている。したがって，TiC〈110〉チップからのFEパターン中心部の輝点は，(110)面からの電子放射ではない．TiC (110)面は，他の結晶面に比べて特に仕事関数が小さいわけではなく，しかも1500°C以上の加熱により(310)面からなるファセット構造を示し，不安定だからである[6]．

TiC〈110〉チップの表面処理は，2段階の操作を経る．すなわち，(1)ガス中における1100°Cのチップ加熱，(2)その後の10μA，30分の電子放射である．(1)の段階では，FEパターンはまだ変化しない．また，放射電流の安定化もおきていない．(2)の段階でFEパターンが変化し，放射電流が増大し，しかも安定化する．但し，FEパターンの変化には，ガス種，および処理操作法に依存する有効露出量が必要である．

表面処理TiC〈110〉チップからのFEパターンは，図12に示したように，清浄表面チップからのFEパターンの中心部の輝点が周囲の4つの輝点に比べて相対的に明るくなった結果である．表面処理によりTiC〈110〉チップに何がおきたかをみるためには，図17，18のFowler-Nordheimプロットの実験結果を考察する必要がある．FEパターンの変化した表面処理，O_2 (7.5L，1100°C) チップの勾配 (Gs) は，明らかに清浄表面チップの勾配 (Gc) より小さい．Gs／Gcは0.50である．しかし，表面処理の第1段階(上記(1))で停止したチップについては，図17には示していないが，酸素吸着により仕事関数が増加する結果とみられるFowler-Nordheimプロットの勾配の増大が観測されている。この結果は，図13(a)の印加電圧の増大からも明らかである。Fowler-Nordheimプロットの勾配Gは，

$$G \cong -2.97\times10^3\phi^{3/2}/\beta$$

の近似式で与えられる．ここでϕはエミッション領域の仕事関数（eV単位）であり，βはチップ先端の形状因子で，通常は

$$\beta \cong 1/5r$$

で近似される[11]．rはチップ先端径（cm単位）である．したがって，勾配Gは　$r\phi^{3/2}$に比例するとし

てよい．図17に示した結果は，表面処理により $r\phi^{3/2}$ の値が小さくなったことを意味する．一方，酸素吸着（表面処理の第1段階）によりチップの仕事関数は増加しているので，表面処理の第2段階で仕事関数が変らないとすれば，$r\phi^{3/2}$ の値の減少は先端径rの減少，すなわち，チップの先鋭化がおきていると解釈できる．表面処理チップの先端径は，Gs／Gc＝0.50より，清浄表面チップの先端径の0.5倍以下になっていると考えられる．

表面処理，C_2H_4(500L，1000°C)＋0_2（20L，1000°C）を施したチップのFowler-Nordheimプロットについても，図18に示したように，表面処理チップでは先鋭化がおこっており，清浄表面チップの0.4倍以下になっていると考えられる．図18の実験で明らかになったことは，表面処理後のチップの勾配はフラッシング温度で異ることである．図18(b)の950°Cのフラッシュ加熱よりは，図18(c)の1150°Cフラッシュ加熱後のチップの勾配は明らかに小さくなっており，電子放射も容易になっている．後述するように，放射電流の安定性も1150°Cのフラッシュ加熱条件の方が優れている．しかし，この表面処理チップでは，1200°Cのフラッシュ加熱により，チップは再び清浄表面状態に戻る．すなわち，清浄表面チップのFowler-Nordheirプロットにのってくる．このことは，仕事関数，チップの先端径が清浄表面チップと全く同じ状態になったことを示す．

表面処理TiC〈110〉チップの先端形状モデルを図12(d)に示した．チップ先端Aの黒色部分が表面処理により生じたものである．図13，14，15に示した印加電圧の急激な減少もチップの先鋭化により解釈できる．TiC〈110〉の清浄表面チップでは，10μA，30分間の電子放射によりFEパターンは変化しないし，印加電圧の減少も観測されない．表面処理チップのみがFEパターン変化をおこすことを考慮すれば，チップの先鋭化は，例えばエチレン，酸素ガスを用いた表面処理では，Ti-C-O系のような表面生成物質が強電界によりチップ先端部に移動する電界効果[12]であると考えられる．この基本的な現象は，表面処理が有効な場合，表面処理に用いるガスの種類および3.2で説明した表面処理操作に依らない．

3.5 表面処理TiC〈110〉チップの電流安定性

3.5.1 表面処理チップの放射電流の安定化

TiC〈110〉チップの清浄表面からの放射電流（図10参照）の電流変動はスパイク状およびステップ状雑音よりなる．W単結晶フィールドエミッターに観測されるフリッカー雑音（1／f雑音）が存在しないことは注目に値する．TiC〈110〉チップで観測されるスパイク状およびステップ状雑音は，チップの表面処理により安定化される．以下に，電流安定化の具体例を示す．

図19に，酸素処理，O_2(20L，1000°C)とエチレン処理，C_2H_4（10^4L，1100°C）したチップからの放射電流の経時変化を示す．また，図20には，硫化水素処理，H_2S（10L，1100°C）したチップからの放射電流の経時変化を示す．表面処理によりスパイク状およびステップ状雑音は大幅に減少し，電流変動幅は，高安定状態では0.2%以下と極めて小さくなる．特に放射電流のドリフトが極めて小さい（−0.1%／h以下）という特性は，Wチップにはない優れた特長である．表面処理用ガスとしては，エチレン以外の炭化水素系ガス，Sを含んだ他のガスも有効であると考えられる．窒素ガスでは電流の安定化はおきない．電圧の印加直後から20分間に1%以上の電流雑音の入らない最大電流（以下，安定電流）は，単独ガス表面処理では数μAである．

エチレンと酸素ガスを用いた2段表面処理チップからの放射電流は安定性が一段と増す．図21に

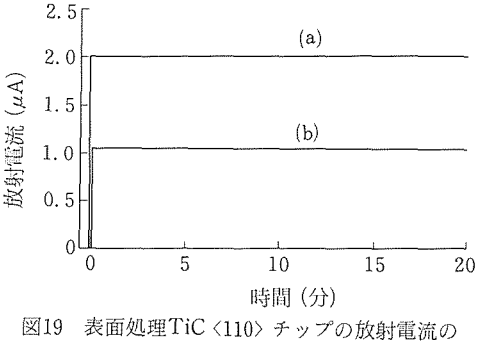


図19　表面処理TiC〈110〉チップの放射電流の経時変化．フラッシング温度1100°C．(a) 表面処理：C_2H_4(10^4L，1100°C)，P＝4.7×10^{-9}Pa，(b) 表面処理O_2(20L，1100°C)，P＝6.7×10^{-9}Pa．

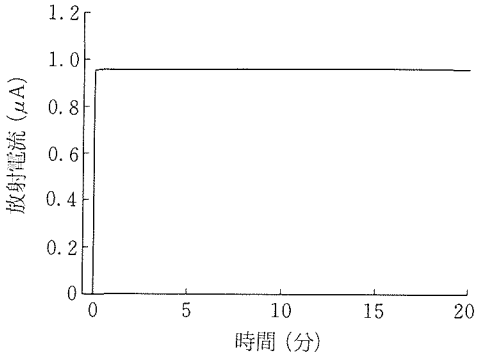


図20　表面処理TiC〈110〉チップの放射電流の経時変化．フラッシング温度1100°C．表面処理：H_2S（10L，1100°C），P＝4.4×10^{-9}Pa．

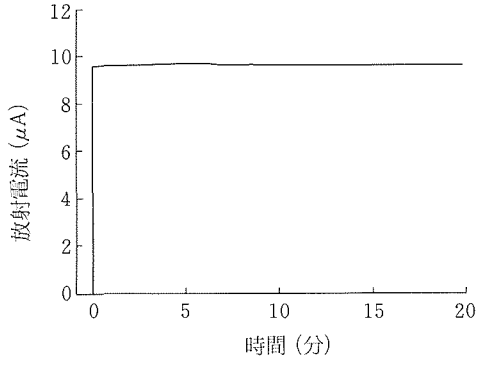


図21　表面処理TiC〈110〉チップの放射電流の経時変化．フラッシング温度1100°C．表面処理：C_2H_4（100L，1100°C）＋O_2（20L，1100°C），P＝2.0×10^{-9}Pa．

示すように，C_2H_4（100L，1100°C）＋O_2（20L，1000°C）の表面処理チップでは，2.0×10^{-9}Paの真空度で約10μAの電流が安定に得られる．2段表面処理では，エチレンガスを最初に用いると安定性がよい．しかも，電流安定性はエチレンガスの露出量に依存する．C_2H_4（500L，1100°C）＋O_2（20L，1100°C）の表面処理チップでは，図21の真空度より5倍以上真空度の悪い，1.2×10^{-8}Pa（通常の超高真空度）でも，約10μAの安定電流が得られている．

硫化水素ガスを含んだ3段表面処理の例を図22，23に示す．図22は，最後に硫化水素ガスで処理したもので，具体的には，C_2H_4（300L，1050°C）＋O_2（20L，1050°C）＋H_2S（20L，1050°C）の表面処理

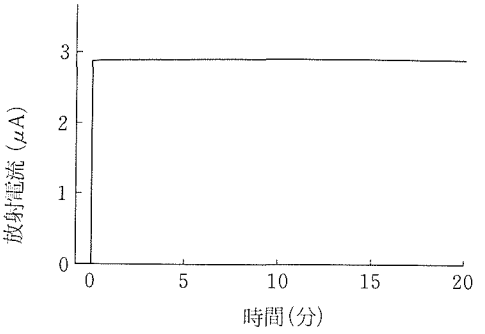


図22　表面処理TiC〈110〉チップの放射電流の経時変化．フラッシング温度1050°C．表面処理：C_2H_4（300L，1050°C）＋O_2（20L，1050°C）＋H_2S（20L，1050°C），P＝3.6×10^{-9}Pa．

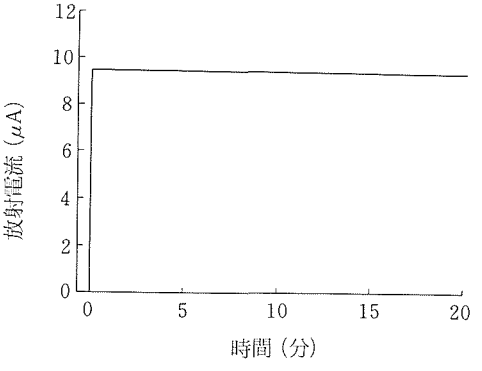


図23　表面処理TiC〈110〉チップの放射電流の経時変化．フラッシング温度1000°C．表面処理：C_2H_4（300L，1000°C）＋H_2S（20L，1000°C）＋O_2（20L，1000°C），P＝4.5×10^{-9}Pa．

を行ったものである．3.6×10^{-9}Paの真空度で約3μAの安定電流が得られる．表面処理条件の最適化により，同じ真空度で約7μAの安定電流が得られている．図23は，C_2H_4（300L，1000°C）＋H_2S（20L，1000°C）＋O_2（20L，1000°C）の表面処理チップの電流安定性である．これまでの表面処理チップと異なる点は，ドリフトがやや大きいことである．このチップの場合，ドリフトは−6.3%／hである．したがって，電流安定性は若干劣るといえる．

変形2段表面処理したチップの電流安定性を図24に示す．この場合のチップは，酸素処理O_2（20L，1050°C）後，2×10^{-7}Paの硫化水素ガス中で10μAの電子放射を行ない，FEパターンを変化させたものである．明らかに放射電流は安定化している．1.1×10^{-8}Paの真空度で安定電流は約3μAである．

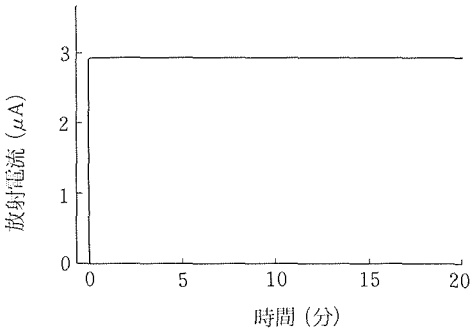


図24　表面処理TiC〈110〉チップの放射電流の経時変化．フラッシング温度1050°C．表面処理：O_2（20L，1050°C）＋H_2S（FE，P＝2×10^{-7}Pa），P＝1.1×10^{-8}Pa．

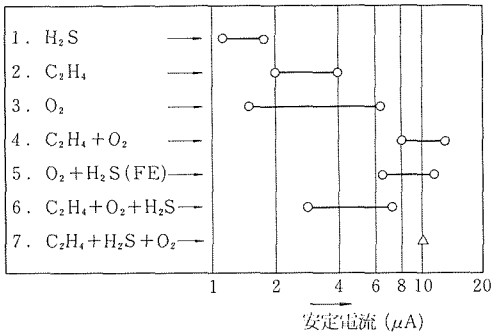


図25　TiC〈110〉チップの表面処理と安定電流の関係．安定電流は20分間に1％以上の電流変動のない最大放射電流である．P＝3×10^{-9}Pa．

TiC〈110〉チップの表面処理効果を電流安定性の観点からまとめたのが図25である．安定電流は同じ真空度（P＝3×10^{-9}Pa）で比較した．例えば，硫化水素ガスを用いた単独ガス表面処理チップの安定電流は3×10^{-9}Paの真空度では1～2μAの間に入り，それ以上の安定電流は得られなかったことを示す．この図から単独ガス表面処理よりは，多段表面処理の方が安定性が優れていることが読みとれる．特に$C_2H_4+O_2$の2段表面処理は最も優れている．O_2+H_2S（FE）の変形2段処理も優れているが，再現性の点でやや劣る．$C_2H_4+H_2S+O_2$の3段処理は，安定電流が大きく，電流変動幅も小さいが，ドリフトが大きいのが難点である（したがって，△印で示した）．

表面処理チップのフラッシュ加熱温度は1000～1150°Cが適当であるが，通常は1100°Cが無難である．1200°C以上のフラッシュ加熱は，表面処理により安定化した電流を再度不安定にする．

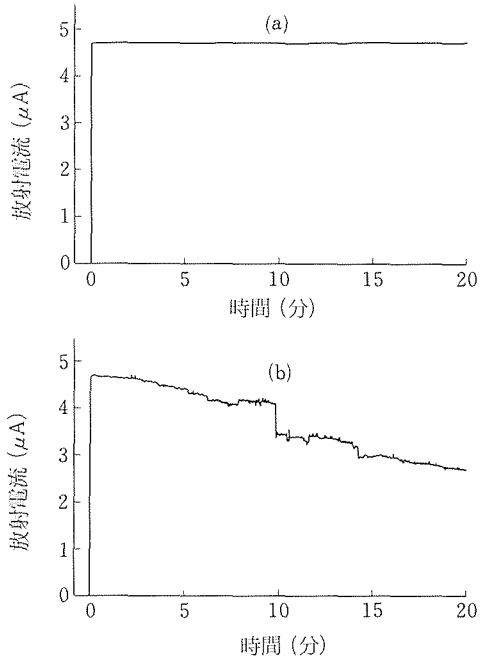


図26　表面処理TiC〈110〉チップの放射電流のフラッシュ加熱による変化．表面処理：C_2H_4（500L，1000°C）＋O_2（20L，1000°C），P＝6.5×10^{-9}Pa．(a)　フラッシング温度1100°C，V＝2270V，(b)　フラッシング温度1200°C，V＝3440V．

FEパターンは清浄表面チップのパターンに戻り，チップ先端径は大きくなるために印加電圧も大きくしなければならない．したがって，表面処理チップは1200°C以下のフラッシュ加熱で使用することが望ましい．

C_2H_4（500L，1000°C）＋O_2（20L，1000°C）の表面処理チップの，1100°Cフラッシング温度，および1200°Cフラッシング温度における電子放射特性を図26に示す．100°Cのフラッシング温度の相異で明らかに安定性が変化し，1200°Cのフラッシングにより放射電流は不安定化している。放射電流の減衰も大きくなっている．図27は安定電流のフラッシュ加熱温度依存性である．安定性がくずれる直前の1150°Cフラッシュ加熱で最も大きい安定電流を示すが，この振舞は，どの表面処理チップでもみられる現象である．定電流条件下における印加電圧のフラッシュ加熱電流（温度）による変化を図28に示す．チップはH_2S（5L，1100°C）の表面処理を施したものである．この場合は1260°Cで急激に印加電圧が増大し，表面状態が変化した

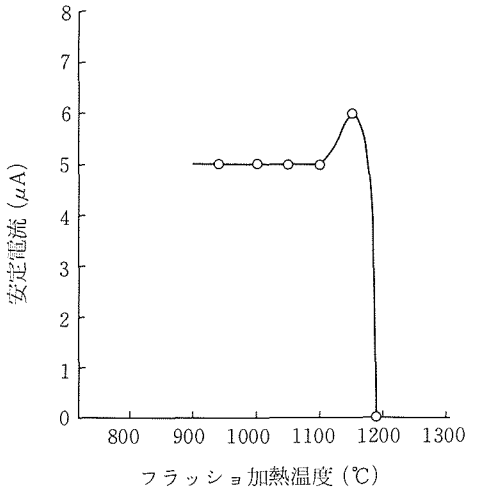


図27　表面処理TiC〈110〉チップの安定電流のフラッシュ加熱温度依存性．表面処理：C_2H_4(500L，1000℃)＋O_2(20L，1000℃)，P=5.5×10^{-9}Pa.

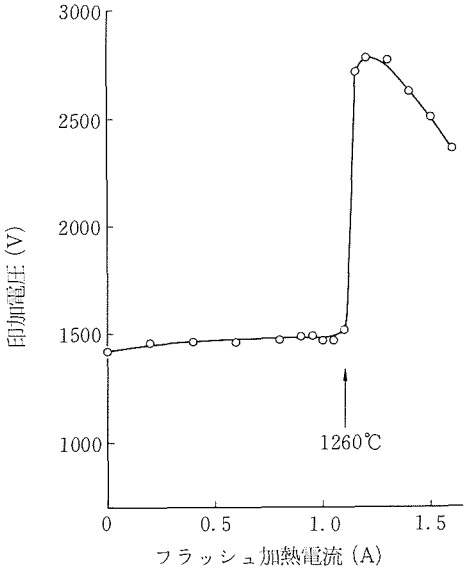


図28　表面処理TiC〈110〉チップの印加電圧のフラッシュ加熱電流（温度）変化．全放射電流50nA．表面処理：H_2S（5 L，1100℃）.

ことを示している．この温度を境に，放射電流は低温側で安定であり，高温側で不安定になっている．この印加電圧の振舞も表面処理方法（ガスの種類，処理操作）によらず，一般に観測できるものである．以上の実験結果は，表面処理チップの安定状態は，ある臨界温度を境に不安定状態に変化することを示している．この臨界温度は，表面

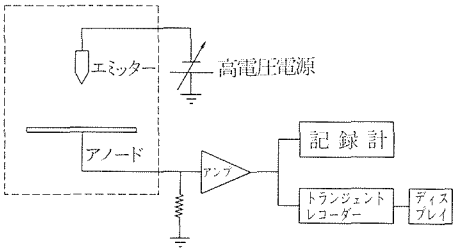


図29　放射電流雑音の測定法

処理方法に若干依存しているようにみえるが，1200～1300℃の範囲である．

3.5.2　放射電流の安定性

表面処理チップからの放射電流の安定性について考察する前に，電流安定性に関する2種類の実験結果を提示する．一つはスパイク状雑音の実体に関するものであり，もう一つは電流雑音の真空度依存性である．

スパイク状およびステップ状雑音を高速現象としてとらえ，その時間変化を測定するために，トランジェントレコーダーを用いた．図29は雑音測定法である．アナログ記録計と並用して，スパイク状およびステップ状雑音とのコインシデンスを調べた．トランジェントレコーダーにはプリトリガーをかけ，一定電流（電圧）以上の雑音をピックアップした．

図30，31は，スパイク状雑音の測定例である．表面処理チップの周囲の環境条件(真空度，アノード）を悪い状態にして，雑音を発生しやすい状態にして測定したものである．図30(a)は(b)の矢印部のスパイク状雑音の時間軸を拡大したものである．(a)の矩形波の時間幅 △t は12.6msである．電流増加は全電流1μAに対して0.14μAであるので，約14%の雑音が入ったことになる．図31(a)も矩形波状雑音であるが △t は980μsと短い例である．雑音の時間変化は矩形波からずれているが，これは測定装置の時定数からきていることを確めている．図31(b)は △t ＝980μsのような時間幅の小さい雑音はアナログ記録計には記録されていないことを示す．これまでに，スパイク状雑音の △t は数10μsから数10msにまたがることを実験的に確めた．△t が数msより短かくなるとアナログ記録計には記録されない．△t が分或は時間オーダで長い

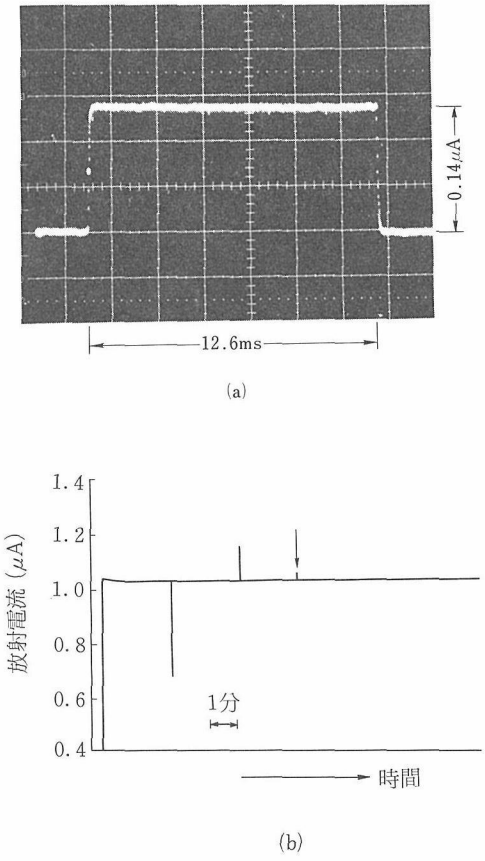


図30 (a) トランジェントレコーダで観測した矩形波状雑音 ((b)の矢印), Δt=12.6ms.
(b) 記録計(送り速度1cm/min.)に記録した放射電流雑音.

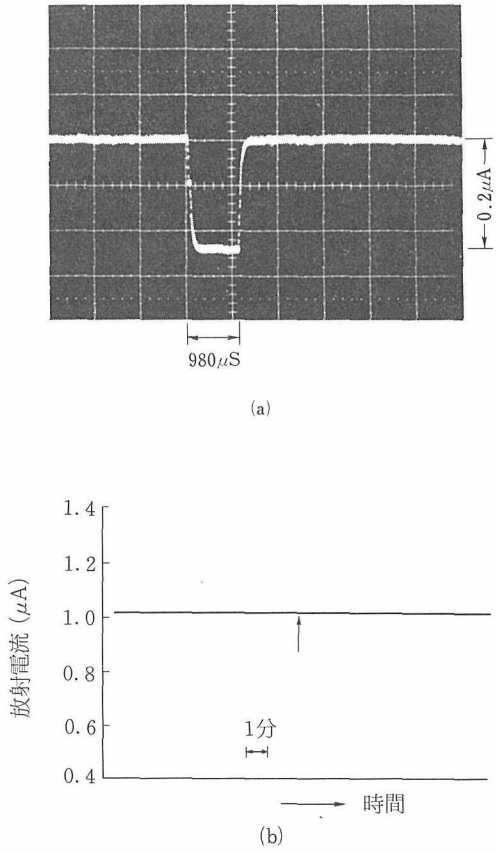


図31 (a) トランジェントレコーダで観測した矩形波状雑音, Δt=980μs.
(b) 記録計で記録した放射電流の経時変化. 矢印部分で矩形波状雑音(a)が発生した.

で長い場合がステップ状雑音である. このようなステップ状及びスパイク状雑音は, 真空度の向上につれて激減し, 極高真空下では極めて安定になる. さらに, 以下に説明するような"安定表面"チップの実現により, 安定性の一層の向上が期待できる. 観測した矩形波の立上り (下り) 時間は速すぎて本方法では測定できなかったが, 1μsより速いことは実験的にいえる. イオン衝撃をうけた表面は約1ps (ピコ秒) 後に定常表面に戻ることがシミュレートされている[13]. したがって, 矩形波状雑音の立上り (下り) 時間は1psオーダーかそれよりも高速であることが推定できる.

次に, 安定電流の真空度依存性を図32に示す. 表面処理は次の通りである. (a) C_2H_4 (500L, 1100°C) + O_2 (20L, 1100°C), (b) C_2H_4 (100L, 1100°C) + O_2 (20L, 1100°C), (c) C_2H_4 (300L, 1050°C) + H_2S (20L, 1050°C) + O_2 (20L, 1050°C), (d) O_2 (20L, 1100°C), (e) H_2S (10L, 1100°C). 実験結果は, 負の45°の勾配をもつ直線で近似される. (d)の10^{-10}Paにおける実験点は, アノードからの放出ガスの影響で安定性が低目にでたものと解釈できる. 図32は3.5.1でも説明したように, 単独ガス表面処理よりは多段表面処理の方が安定性向上にかなり有効であることを示す. 特に, (a)のチップでは, 10^{-8}Paの真空度で10μAの安定電流が得られており, 表面処理の重要性を示唆している. 1×10^{-9}Paでは最適条件下において約100μAの安定電流の放射が可能であることを示している.

表面処理TiC〈110〉チップからの放射電流は, 図19から図24に示したように, 図23の表面処理チップの小さなドリフトを除けば, 極めて安定である. しかし, 電流変動は放射電流の増大および

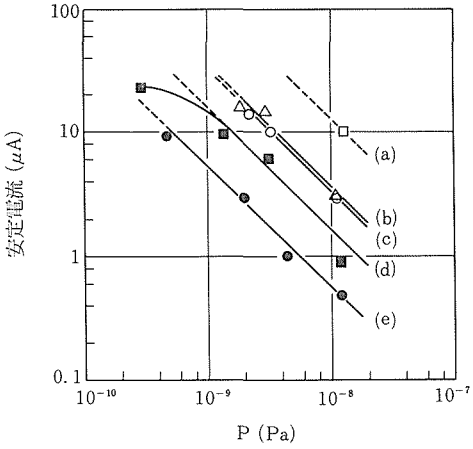


図32　表面処理TiC〈110〉チップ（(a)〜(e)）の安定電流（20分間に1％以上のノイズの入らない最大電流）の真空度依存性.
(a)　C_2H_4(500L, 1100°C)＋O_2(20L, 1100°C)
(b)　C_2H_4(100L, 1100°C)＋O_2(20L, 1100°C)
(c)　C_2H_4(300L, 1050°C)＋H_2S(20L, 1050°C)＋O_2(20L, 1050°C)
(d)　O_2(20L, 1100°C)
(e)　H_2S(10L, 1100°C)

チップ環境の真空度低下とともに現れる．しかもこの電流変動は，図10に示したようなスパイク状およびステップ状雑音と基本的に同じであり，1/f雑音が存在しないのが特徴である．このような電流変動の形態は，電子放射領域が極めて小さいことと関連していると考えられる．表面処理TiCおよび清浄表面TiCの各チップからの電子放射は，仕事関数の小さい結晶面からの放射ではなく，チップ先端の電界強度の大きい局所部分からの放射であることからも，このことは理解できる．以下に，表面処理TiC〈110〉チップからの放射電流の安定化について考察する．

表面処理TiCチップからの放射電流は真空度の向上とともに安定性を増す．図32に示したように，安定電流の真空度依存性は45°の勾配をもつ．これは電流変動が真空度と電流値の積に比例することを意味する。同様な現象は清浄表面TiC〈100〉，〈111〉の各チップについても観測されている[14,15]．これらの実験結果は，電流変動の原因として放射電流による残留ガスのイオン化が関与しており，放射電子によるアノードからの放出ガスや表面原子の熱励起マイグレーション（migration）の影響は無視できることを示す．

表面処理チップの電流変動は，放射電子によりイオン化された残留ガスの正電荷イオンがチップ先端の電子放射領域に入ってくることに起因する．衝突イオンがkeVオーダのエネルギーをもてば，チップはイオン衝撃により表面損傷をうけ，少なくともそのほとんどがステップ状雑音を発生するはずである．観測した電流変動はスパイク状およびステップ状雑音よりなる．特にスパイク状雑音は，電流変動がおきても有限時間後にははじめの電流状態に戻る，本質的には矩形波状雑音であり，チップがイオン衝撃により表面損傷をうけているとしては説明できない．放射電子による残留ガスのイオン化は，主としてチップ表面より1μmオーダの距離以内の領域の残留ガスが関与する[16,17]．したがって，電子放射領域に入ってくるイオンのエネルギーは〜100eVと推定できる[17]．超高真空中の残留ガスの主成分は水素分子であることを考慮すれば，このような状況のもとでは，チップの表面損傷は無視できるほど小さいと考えることができる．

表面処理TiC〈110〉チップの電流変動は，電子放射領域に入ってくるイオンが誘起する表面（吸着）原子のマイグレーションが主原因と考えられる．ほぼ同じようなスパイク状およびステップ状雑音を示すグラッシーカーボンフィールドエミッターでは，入射イオン誘起表面吸着原子脱離モデルが提案されている[18]が，スパイク状雑音はこのモデルでは説明できない．TiCの場合，電子放射領域に入ってくるイオン（主として水素イオン）が表面原子を励起して準安定（吸着）サイトに移し，同一原子が有限時間内にもとの安定（吸着）サイトに戻るという微視的モデルがあてはまる．表面原子が準安定状態からはじめの安定状態に戻るまでの時間△tが短かくなれば矩形波状雑音も説明できる．ステップ状雑音は△tが極めて長いケースという，スパイク状雑音の特殊例と考えると，表面処理TiCフィールドエミッターで観測される電流変動は，入射イオン誘起表面原子マイグレーション(Imppinging Ion-Induced Surface Atom Migration,ISAM)モデルで統一的に説明できる．

ISAMモデルにしたがえば，放射電流がドリフトしないことも理解できる．チップの表面処理に

よりステップ状雑音が激減する．このことは図10と図19を比較すれば一目瞭然である．ステップ状雑音が多いと結果として放射電流はドリフトする．表面処理チップでは，電流雑音の入らない領域では電流の減衰は認められない．チップ表面は残留ガスの吸着しにくい表面状態になっている．ISAMモデルでは電流変動がおきてももとの状態に復帰するので，矩形波状雑音の発生だけではドリフトは生じないのである．

図25，32に示した安定電流に関する実験結果は，放射電流の安定化は表面処理に用いるガスの種類と処理操作に依存することを示す．すなわち，同じ真空度においても（電子放射領域に入ってくるイオン数が同じでも），放射電流の安定性はチップの表面処理法により異なる．したがって，この実験結果は，チップの“安定表面”状態の存在を示唆している．TiC〈100〉の清浄表面チップでは，チップの表面組成が定比組成に近く，炭素原子が空孔の少ないほど，放射電流の安定性が優れていることが指摘されている[5]．“安定表面”は，表面原子組成，表面原子配列のみならず，吸着原子種とその活性化エネルギー，吸着サイト間の遷移確率等に依存すると考えられる．表面処理TiC〈110〉チップからの放射電流の安定化は，ISAMのおこりにくい“安定表面”の形成と，さらには，チップの先鋭化にともなう電子放射領域の減少（入射イオン数の減少）が主原因と考えるのが妥当である．

3.5.3 まとめ

TiC〈110〉の清浄表面チップに表面処理を施すことにより，超・極高真空下で電流雑音が0.2%以下，ドリフトが−0.1%／h 以下という極めて安定な電子放射特性を示すフィールドエミッターの作製に成功した．チップの表面処理には，エチレン，酸素，硫化水素ガスを用いたが，エチレンおよび酸素ガスを用いた2段表面処理法を典型とする多段表面処理法が最も有効であった．放射電流が大きい場合，又は低真空度における放射電流の場合にみられるスパイク状およびステップ状雑音は，入射イオン誘起表面原子マイグレーション（Impinging Ion-Induced Surface Atom Migration, ISAM）モデルで統一的に説明した．

3.6 アノード材料およびその構造

電界放射型電子銃では，3.5で説明したように，フィールドエミッターの近くの真空度は，できるだけ高真空であることが望ましい．具体的には10^{-9}Paオーダか或はそれ以上の高真空の発生が要請される．しかしながら，電子銃の真空度をあげるとアノードの問題が浮上する．電子放射によりアノードから放出ガスがおこり実質的に真空度を悪くするからである．これは電子衝撃脱離によるものである．また，チップの破壊につながるおそれも出る．ここでは，アノードの問題をその構造，および材料の観点から検討した．

従来の典型的な電界放射型電子銃は，図33(a)に示すように，アノードにはバトラー(Butler)型アノードを用い，第1アノードのガス出し用フィラメントを，第1アノードの斜め上方に配置している．良いアノードはガス出しが容易でなければならない．バトラー型アノードは熱容量が大きいためにアノードのガス出しを充分に行うことは容易ではない．この欠点を解消するために，図33(b)に示すアノード構造をテストした．この新型アノードは，煙突形状アノードとその周囲に配置される制御電極より構成される．

先ず，煙突形状アノードについて説明する．このアノードは，Ta, Pt, Auの各金属薄板で作製した。煙突形状アノードの特徴は，ガス出しが容易なことである．金属薄板で作製しているため熱容量が小さく，加熱が容易である．しかも電子ビームの照射されるアノード先端部が最も温度があがり清浄化される．煙突アノードの評価は，全電流

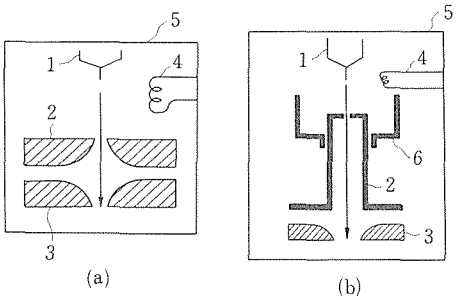


図33 アノードの構造．(a) 従来構造，(b) 制御電極のついたアノード．図中，1：カソード，2：第1アノード，3：第2アノード，4：ガス出し用フィラメント，5：真空容器，6：制御電極．

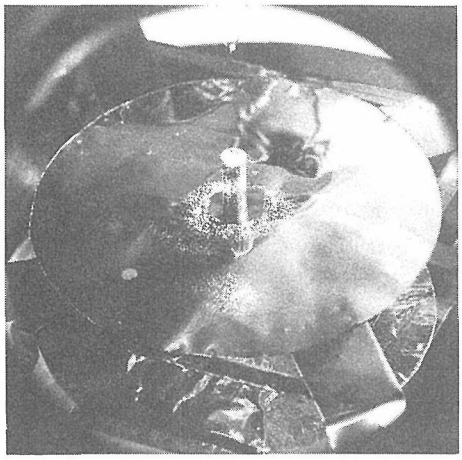


図34　円板状制御電極付アノード．電子ビームの照射位置をみるために，アノード及び制御電極にはZnS蛍光体がスプレーされている．カソード，アノード間距離10mm．

数μA～10μAの電子放射により真空度がどの程度低下するかを目安とした．Ta，Ptアノードのガス出し温度を各々，1500～1700°C，1500°Cとした場合，10^{-8}Paレンジで真空度の低下（例えば，1→2×10^{-8}Pa）を観測した．Auアノードは，1000°Cのガス出し温度で真空度の低下は認められず，優れていることがわかった．これはAuは気体の吸着確率が小さいことからきている．しかし，Auアノードは，ガス出しの際しばしば融解させてしまうトラブルが多く実用的でないことがわかった．耐熱性があり，しかも気体の吸着確率が小さく，比較的低温（800～1000°C）で清浄表面の作製ができる物質にグラファイト（特にC面）がある．煙突状Ptアノードの先端にグラファイトのC面をとりつけたアノードについてテストした．1000°Cのガス出し温度で真空度の低下は認められなかっ

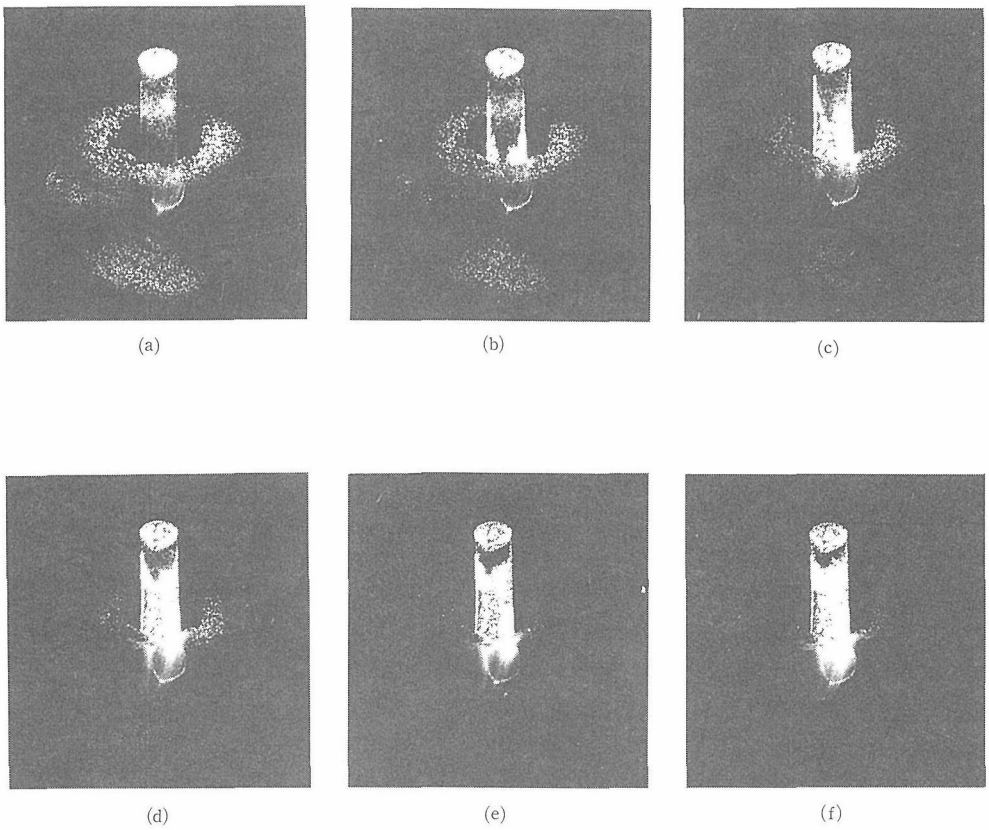


図35　図34の状態における電子ビームの制御電極電位効果．カソードは表面処理O_2（20L，1100°C）TiC〈110〉チップ．カソード電位Vc＝－1600Vとアノード電位Va＝0Vを固定して，制御電極電位Vpを(a)～(f)に変えたものである．(a)　Vp＝0V，(b)　Vp＝－100V，(c)　Vp＝－200V，(d)　Vp＝－300V，(e)　Vp＝－400V，(f)　Vp＝－500V．

た．ガス出し温度が1000°Cという低温であるので，Ptの融解もなく，本質的なトラブルは一つも経験しなかった．グラファイトアノードは実用性に優れているので，3.7で説明する極高真空電界放射型電子銃に組みこんだ．

図33(b)に示す制御電極は次の性能をもつ電極として設計された．基本性能は制御電極の電位をアノード電位に対して負にして，放射電子ビームをアノード先端に集中，収束させることである．放射電子がアノード基部にあたると，その部分はガス出しが充分に行われていないので，脱ガスのおそれがある．これを防ぐのも制御電極の役割である．実際に製作した制御電極アノードを図34に示す．この場合の制御電極は円板状である．煙突形状アノードの直径は5㎜ϕである．この実験では，電子ビームの照射位置が判るように，アノードと制御電極にZnS蛍光体をスプレーした．図34では，アノード先端部と制御電極の中心部（アノードの周囲）は明るくなっており，電子ビームがあたっていることを示す．制御電極付アノードを暗くして，電子ビーム照射位置だけを観測したのが，図35である．カソードは表面処理O_2（20L，1100°C）したTiC〈110〉チップである．カソード電位Vc＝－1600V，とアノード電位Va＝0Vを固定して制御電極電位Vpを0から－500Vに変化させて電子ビームの照射位置をみたものである．Vpが－400～－500Vでは電子ビームは全部アノードにあたっていることを示す．すなわち，収束効果が明確に観測されている．制御電極付アノードは，所期の性能を発揮することを確認した．

3.7　極高真空電界放射型電子銃の試作

図36，37は極高真空（電界放射型）電子銃のついた真空排気系の全体写真と概略図である．FEパターン観察用のビューイングポートのある真空容器の左側に，サブリメーションポンプを設置した排気系（強電界電子放射測定装置）の性能については既に報告した[2,3]．本装置を用いてエミッターチップの表面処理を行ない，極高真空電子銃で電流安定性を調べるものである．真空容器は主にステンレス鋼304で作られており，主ポンプは液体窒素冷却トラップ（VG社CCT100）付きの油拡散ポンプ（エドワード社E04）である．トラップの引き口での排気速度は200ℓ／sである．拡散ポンプ油

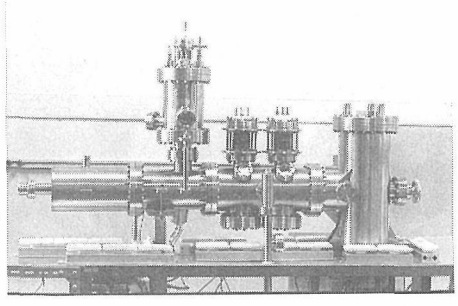


図36　電界電子放射測定装置の全体写真．

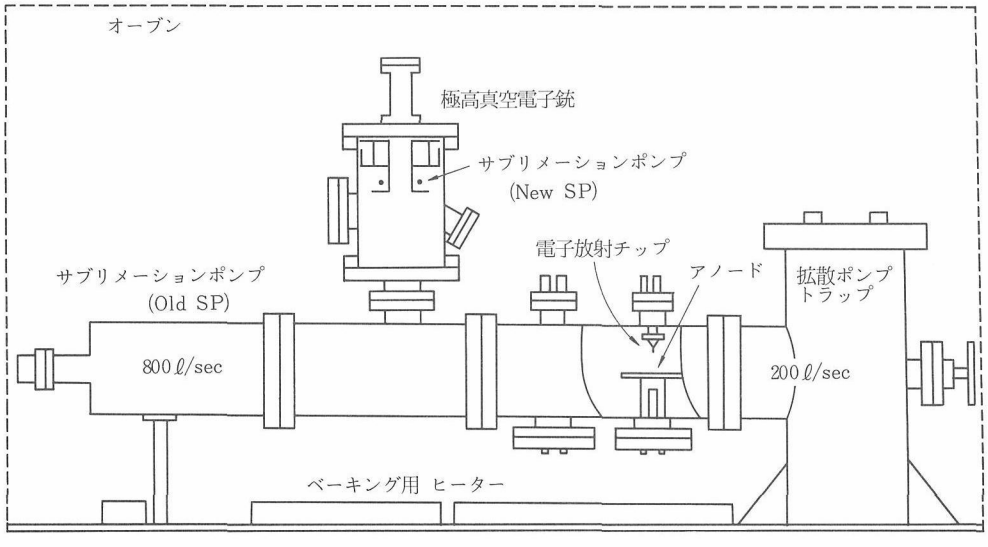


図37　電界電子放射測定装置とその真空排気系の説明図．

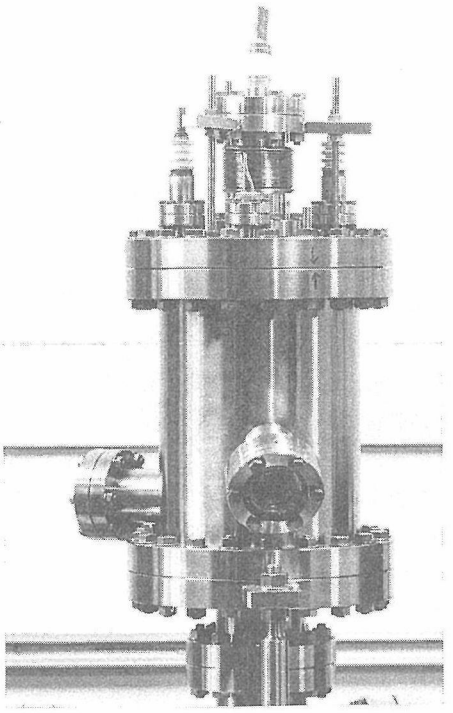


図38　極高真空電界放射型電子銃外観

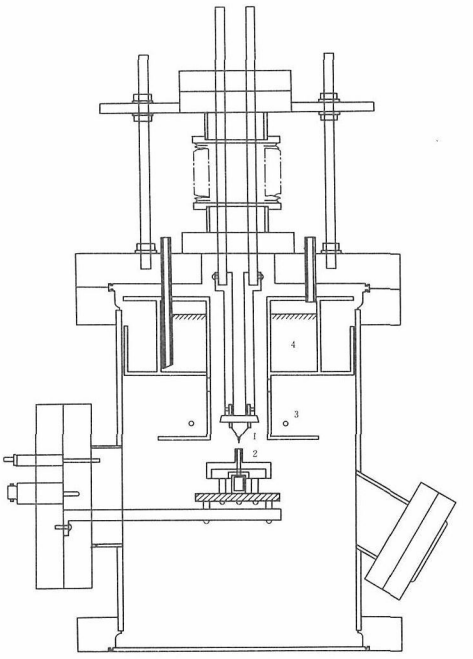


図39　極高真空電界放射型電子銃の断面図．
1．カソード，2．アノード，3．サブリメーションポンプ用フィラメント，4．液体窒素．

は蒸気圧の低いポリフェニールエーテルである．真空度を更に良くするために液体窒素冷却のサブリメーションポンプ（排気速度約800ℓ／s，Old SPと略記）も働かせる．図38，39に極高真空電子銃の外観写真とその断面図を示す．図39に示すように，極高真空電子銃には液体窒素冷却可能なチタンサブリメーションポンプが内蔵されている（このサブリメーションポンプをNew SPと略記）．カソードには表面処理TiC〈110〉チップ，アノードには，Au或はグラファイトで作製した煙突形状アノードを使用している．アノードは，種々の材料及び構造について実験できるように，交換が容易な構造になっている．

強電界電子放射測定装置の到達真空度は4.7×10^{-10}Paであった[3]が，極高真空電子銃を付加した本装置の真空度試験を行った．第1回目から第3回目までのベーキング温度と真空度の関係を図40，41，42に示す．極高真空計として変調電極付のイオンゲージ（VG社TCS8，ゲージヘッドVIG10M）を用いた．なお，フィラメントは仕事関数の低いトリア塗布のイリジウムを用いた．ゲージヘッドは図39に示した極高真空電子銃のチップ位置に配置した．第1回目のベーキングでは，脱ガス量がかなり多いので，真空度が1×10^{-4}Paを大きく越えないように，徐々にベーキング温度をあげた．ベーキング開始後45時間でベーキング温度は250°Cに達した．60時間のベーキング後の真空度の変化は図40に示した通りである．図中で，LN_2（DP）は油拡散ポンプのトラップに液体窒素を入れたことを表わす．New SPは極高真空電子銃内蔵のサブリメーションポンプを働かせたことであり，LN_2（New SP）はこのサブリメーションポンプを液体窒素で冷却したことを意味する．Old SP，LN_2（Old SP）も同様の意味である．到達真空度は拡散ポンプ用トラップと二つのサブリメーションポンプを液体窒素で冷却した状態，すなわち，最大排気速度の真空下で1.8×10^{-9}Paに達した．更に約40時間後のLN_2（DP）の条件下では，3.8×10^{-9}Paの真空度であった．

この段階ではベーキングは充分でないので第2回目のベーキングを行なった．図41が実験結果である．ベーキング温度は，はじめは250°Cにあげたが，真空度が予定以上に低下したので，230°Cに下げた．ベーキング時間は約12時間である．サブリ

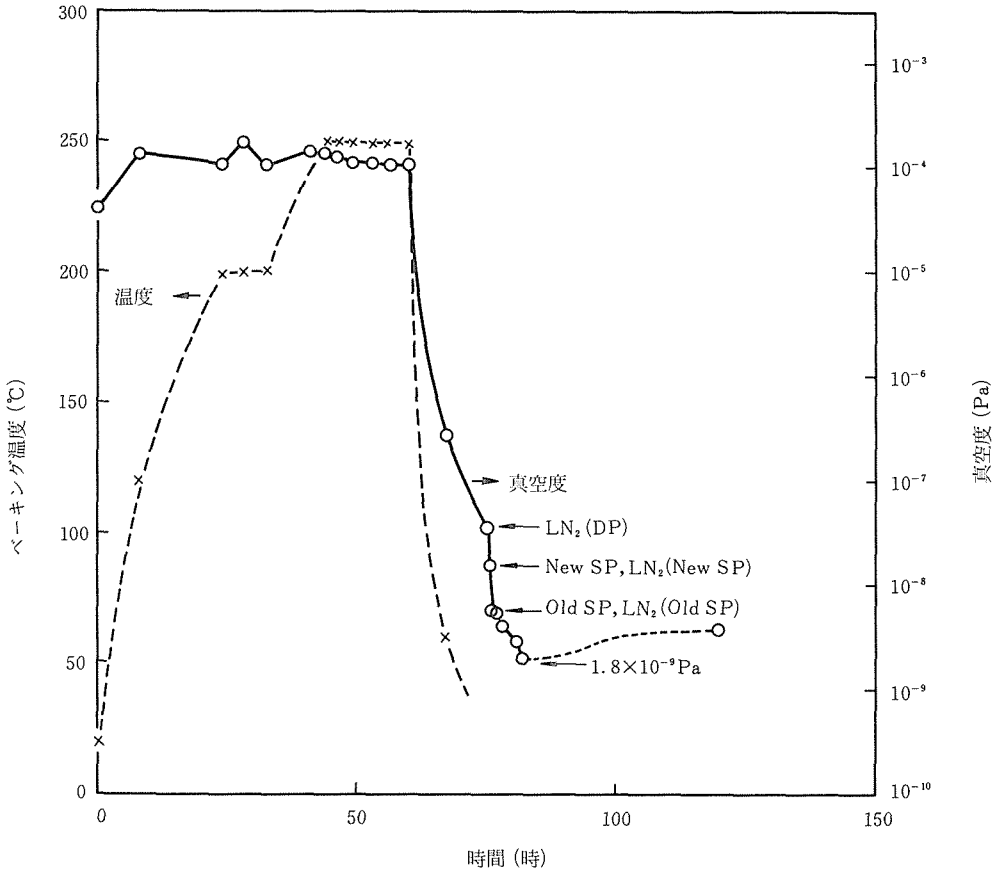


図40　極高真空電界放射型電子銃の真空度のベーキング温度による変化（第1回目のベーキング）.

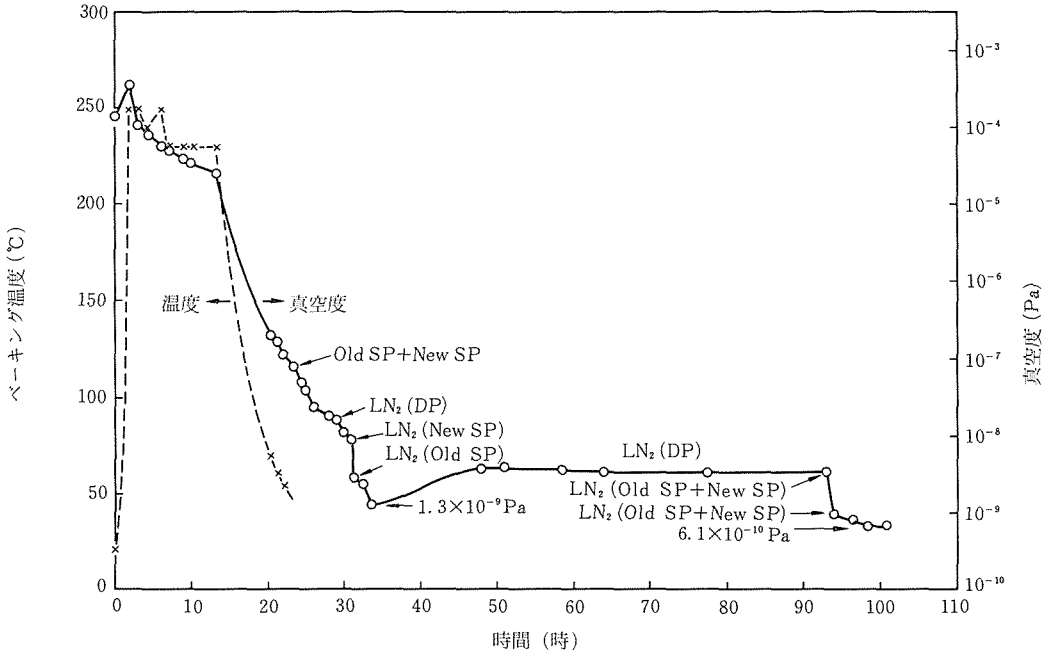


図41　極高真空電界放射型電子銃の真空度のベーキング温度による変化（第2回目のベーキング）.

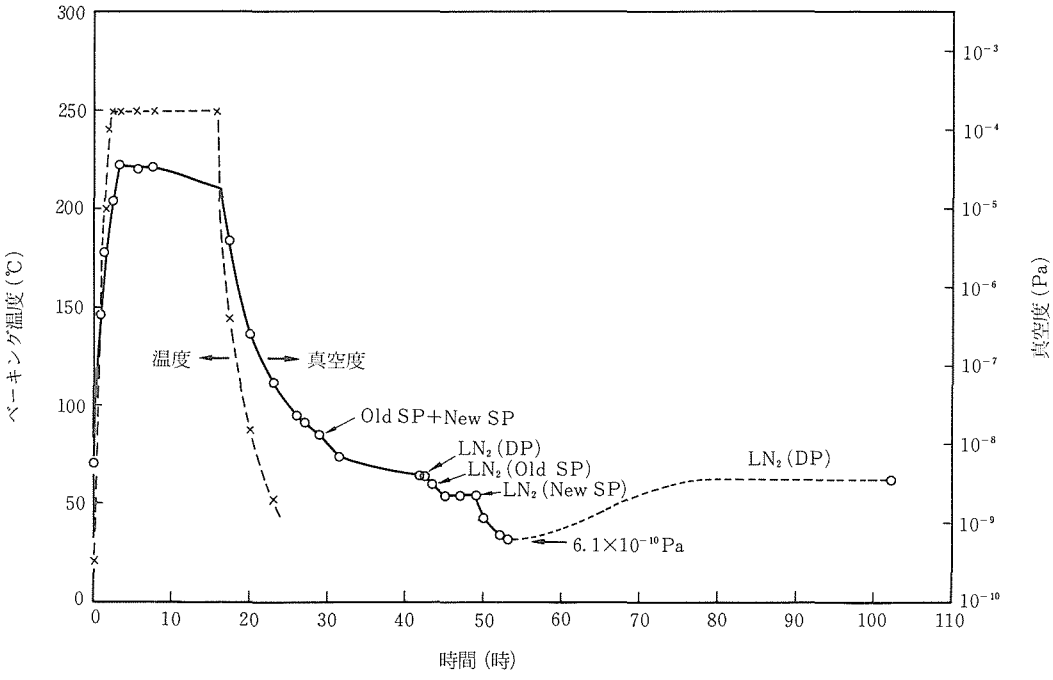


図42　極高真空電界放射型電子銃の真空度のベーキング温度による変化（第3回目のベーキング）.

メーションポンプおよび液体窒素冷却の効果をみるために到達真空度に達するまでに充分の時間をとった．図41の排気過程からわかるように，ベーキングを開始して33時間後に1.3×10^{-9}Paの真空度に達しているが，これまでの過程では，二つのサブリメーションポンプの液体窒素冷却が効果的であることを示す．次にLN_2(DP) の状態に戻し，93時間後に，二つのサブリメーションポンプを働かせ，液体窒素で冷却することにより，6.1×10^{-10} Paの極高真空度に達した．

第3回目のベーキングの結果を図42に示す．250°C，17時間ベーキングで，ベークオフ後38時間で，第2回目のベーキングと同様に6.1×10^{-10}Paの極高真空度に達した．この実験で明らかになったことは，10^{-9}Paオーダの真空度ではLN_2(Old SP) よりLN_2 (New SP) の方が効果的であるということである．すなわち，極高真空電子銃内蔵のサブリメーションポンプを液体窒素で冷却することが真空度の向上に大きく寄与している．

イオンゲージを用いて真空度を測定する場合，フィラメントを点火する．この時，フィラメント自体からか或はまたフィラメントによる真空容器内壁の加熱により，若干の放出ガスがあり，極高真空下の場合，到達真空度に影響を与えることは既に実験的に確認した[3]．極高真空電子銃においても到達真空度がさらによくなることが予期されるので次の実験を行った．ゲージヘッドは図38の写真左側のゲージポートに設置し，エミッターチップと同じ空間の真空度を測定することにした．イオンゲージコントローラはVG社IGP-3型である．一方，エミッターとして，W〈110〉チップを用いた．これはWからの放射電流の減衰時間は真空度に反比例するからである．図43は，Wチップ

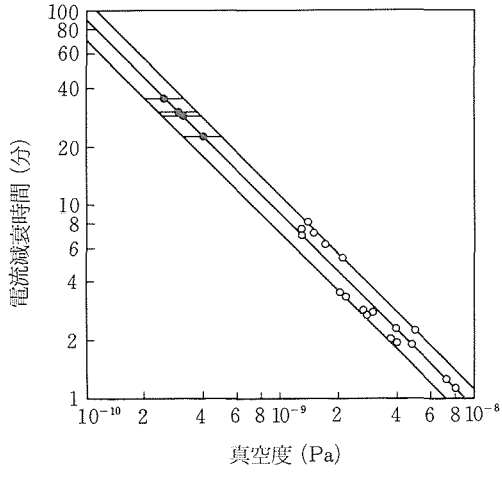


図43　Wフィールドエミッションの減衰時間（70%）と真空度の関係．白丸が測定点，黒丸は極高真空（ゲージオフ）下における電流減衰時間．

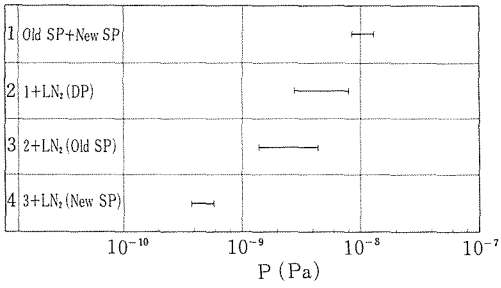


図44　極高真空電界放射型電子銃の典型的な真空排気過程．ベーキング温度は180°C．

からの放射電流の減衰時間(70%に減衰する時間)と真空度の関係である．白丸は電流減衰時間と真空度の測定点である．黒丸はゲージフィラメントを切った場合の電流減衰時間である．白丸の測定点の誤差には二つの理由があげられる．第一は，電流減衰時間は真空の質とも関係していることであり，もう一つの理由は，B-Aゲージを用いているため10^{-9}Paの領域では，真空度向上とともに見掛け上の真空度（ゲージ圧）が悪くなるからである．測定点は45°の2本の直線で囲まれる領域に入るので，中心部の直線をもって期待値とし，黒丸の実験点をそれにのせて到達真空度の推定を行った．この実験結果より，極高真空電子銃の到達真空度は，$(2.5\pm0.5)\times10^{-10}$Paであることがわかった．この真空度は，ゲージオンの状態の6.1×10^{-10}Paの1/2以下であり，極高真空下ではイオンゲージは真空度に影響を与えることが再確認された．

図44は極高真空電子銃の180°Cベーキングにおける真空排気過程の要約である．第1過程はOld SPとNew SPを作動させるものである．真空度は～1×10^{-8}Pa前後の値が得られる．第2過程は第1過程にLN_2（DP）を追加したものであり，真空度は$(3\sim8)\times10^{-9}$Paに達する．第3過程はさらにLN_2（Old SP）を追加したもので，$(1.5\sim4)\times10^{-9}$Paの真空度が得られる．第4過程は，DP, Old SP, New SPを液体窒素で冷却するもので，$(4\sim6)\times10^{-10}$Paの真空度が得られる．各段階における真空度はベーキング温度にも依存するのは当然である．180°Cは通常の実験におけるベーキング温度である．なお，本真空排気系の性能向上と技術の進展により実用レベルの10^{-11}Paオーダの到達真空度は，近い将来達成可能になったと考えられる．

図45は極高真空電子銃を用いた表面処理TiC

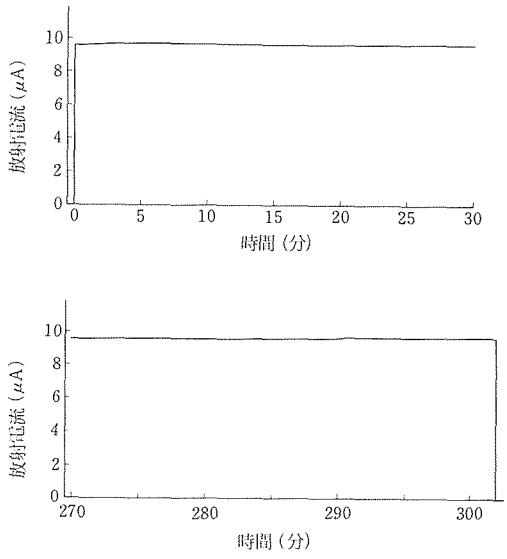


図45　極高真空電界放射型電子銃の特性．カソードは表面処理C_2H_4(100L, 1100°C)＋O_2(20L, 1100°C)チップ，アノードは煙突形状金アノード，フラッシング温度1100°C，P～5×10^{-10}Pa．(a)　最初の30分間の電子放射特性，(b)　4.5時間後の電子放射特性．

〈110〉チップの電子放射特性の具体例である．約5×10^{-10}Paの極高真空下で，全電流10μAの電子放射を行った．表面処理はC_2H_4(100L, 1100°C)＋O_2(20L, 1100°C)，アノードは煙突形状金アノードを用いた．フラッシング温度は1100°Cである．図45は5時間連続電子放射の実験結果である．図(a)は印加電圧直後の30分間の放射電流の経時変化である．図(b)は4.5時間後の30分間の放射電流の経時変化である．5時間経過後も電流値に変化がなく，電流変動（雑音）及びドリフト（電流減衰）が極めて小さいことを示している．この条件下における1時間当りの減衰率は0.1%以下である．

文　　献

1）　山本恵彦：応用物理　**46**, 1230 (1977).
2）　無機材質研究所研究報告書第40号 (1984).
3）　大島忠平，左右田龍太郎，青野正和，石沢芳夫：真空 **26**, 726 (1983).
4）　C. Oshima, M. Aono, T. Tanaka, S. Kawai, S. Zaima and Y. Shibata: Surf. Sci. **102**, 312 (1981).
5）　大島忠平，左右田龍太郎，大谷茂樹，石沢芳夫：応用物理　**53**, 206 (1984).
6）　S. Zaima, Y. Shibata, H. Adachi, C. Oshima,

S. Otani, M. Aono, and Y. Ishizawa: Surf. Sci. **157**, 380 (1985).
7) M. Futamoto, I. Yuito. U. Kawabe, O. Nishikawa, Y. Tsunashima and Y. Hara: Surf. Sci. **120**, 90 (1982).
8) 財満鎮明：東北大学博士論文 (1982).
9) M. Aono, Y. Hou, R, Souda, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. Lett. **50**, 1293 (1983).
10) 石沢芳夫, 青木　進, 大島忠平, 大谷茂樹：真空 (1986)　印刷中.
11) L. W. Swanson and N. A. Martin: J. Appl. Phys. **46**, 2029 (1975).
12) J. P. Barbour, F. M. Charbonnier, W. W. Dolan, W. P. Dyke, E. E. Martin and J. K. Trolan: Phys. Rev. **117**, 1452 (1970).
13) 志水隆一：応用物理 **54**, 876 (1985).
14) H. Adachi, K. Fujii, S. Zaima. Y. Shibata, C. Oshima, S. Otani. and Y. Ishizawa: Appl. Phys. Lett. **43**, 702 (1983).
15) 安達　洋, 藤井　清, 財満鎮明, 柴田幸男, 大谷茂樹：真空 **27**, 658 (1984).
16) N. Saito: Surf. Sci. **66**, 346 (1977).
17) R. Smith: J. Phys. D **17**, 1045 (1984).
18) S. Yamamoto, S. Hosoki, S. Fukuhara and M. Futamoto: Surf. Sci. **86**, 734 (1979).

4. 表面フォノンに関する研究

4.1 はじめに

電子放射材料の開発と表面科学の関係は今から70年前のLangmuirの仕事迄遡ることができる．彼のタングステンからの電子放射の研究は固体表面に対する近代的研究の黎明期に位置する．Langmuirは電子放射現象を通して表面科学で今日使用している多くの概念を確立した．[1]

一方最近になると超高真空技術の発展とともに電子分光法やイオン分光法などの新しい表面観測手段が急速に開発し固体表面の最外層付近の化学組成，原子構造，電子状態に関する詳細な情報が容易にしかも正確に手に入るようになってきた．このためLangmuirの時代とは逆に表面研究が新しい電子放射材料の開発に有用なデーターを提供するようになった．例えば本研究所で過去15年間に渡って行われたLaB_6熱陰極とTiCフィールドエミッターの開発研究において表面研究は重要な役割を果している．[2,3]

しかし現代の発展した表面科学の分野の中でも表面原子の振動の研究が著しく遅れている．原子振動は単に電気伝導や熱伝導を支配しているだけでなく，相転移や表面融解，超伝導等の現象では中心的な役割をはたす重要な研究課題である．本研究の目的はこの分野を実験的な側面から1歩進展させることにある．本研究においてまず高分解電子エネルギー損失分光（High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy以後HREELSと略す）の装置開発を行い，この装置を使用することにより幾つかの遷移金属炭化物表面で微視的な表面フォノンの存在を実験的に検証した．これらの振動モードは固体の最外原子層に強く局在するモードであり，古くから理論的には知られていたが，今日まで実験的な検証が長く待たれていたものである．さらにこれらのフォノンモードのエネルギー分散関係を測定すると同時に従来の理論でも議論されていない表面フォノンモードの存在を明らかにした．

4.2 高性能電子エネルギー損失分光装置の開発

4.2.a 分析器の最適設計

ここでは本研究で採用した円筒静電偏向型エネルギー分析器についてその最適偏向角を議論する．理想的な電場をもつ円筒静電偏向型エネルギー分析器では1点を通過した同じエネルギーの電子は127.3度の偏向角で収束する．このためこの分析器は127度型エネルギー分析器と呼ばれ広く使用されている．しかし実際には入口スリットと出口スリットが偏向電極の端に存在し，スリット近くの電場が乱れ理想電場から変化する．この乱れた電場はFringing Fieldとして知られている．このFringing Fieldは電子ビームの2種類の影響を与える．ビームの曲がりとビームの収束の効果である．この曲がりの補正は有名なHerzogの議論によって処理できるが，[4] 収束効果への補正はHerzog補正ではできない．しかし従来の議論ではこの収束効果に対する影響については無視していた．このため幾つかの教科書には偏向電極の偏向角（Φ）として次の式が掲げてある．[5,6]

$$\Phi = 127.3 - 2q \qquad (4.1)$$

また多くの分析器も（4.1）式を基礎に設計されている．ここでqは図4.1にしめす偏向電極とスリットの間の角度である．その値はHerzog法によって電子ビームの曲がりを補正するように決められる．もしWollikの導入した理想電場境界（Ideal Field Boundary）を偏向電極の端に一致させた場合はqの値は次の式で与えられる．[7]

$$q = (180/)0.265(r_2 - r_1)/r_0 \qquad (4.2)$$

ここでr_2，r_1は偏向電極の外側の半径と内側の半径である．r_0（$= \sqrt{r_2 \cdot r_1}$）は中心軌道半径である．

図4.2に式(1)で設計した従来の円筒静電偏向型エネルギー分析器の中心軌道に沿った電場の径方向成分を模式的に示した．水平の点線は理想電場（$\Delta V/2\,[\ln(r_2/r_1)]$）を示しており，実線は実際の電場を示している．今スリット径は他の寸法に

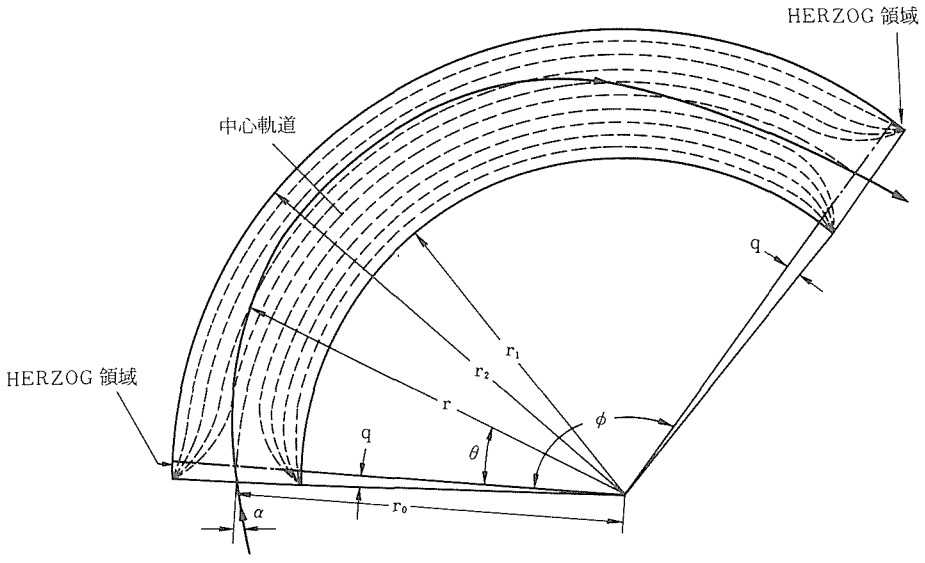


図4.1　円筒静電偏向型エネルギー分析器の模式図

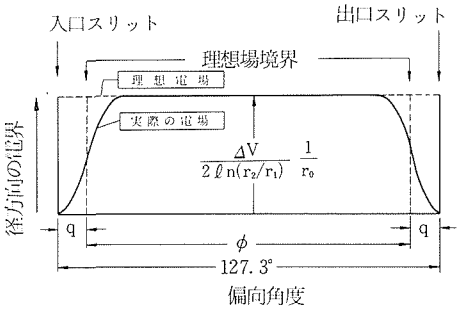


図4.2　中心軌道に沿った径方向の電界

比較して充分に小さいため，スリット近傍での実際の電場は零となる．ここでΔVは内側と外側にかかる電位差である．図4.2で分るように理想電場と実際の電場ではスリット近傍で大きな差を生ずる．理想電場では127.3度の偏向角で収束することは，図4.2の設計の実際の分析器では127.3度で収束することができないことを意味する．スリット近傍で収束電場が弱くなるために式（4.1）の条件では収束が充分ではなく，充分な収束を実現するためには偏向角を増加させる必要がある．この増加分を正確に知るためにはFringing Fieldを考慮した電子軌道の計算が必要となる．次に本研究で行った計算方法と結果について述べる．

［計算方法］

通常のEELS分析器（アナライザー）の場合の入射電流は10^{-12}A以下であるのでここでは分析器内の空間電荷効果を無視した．それ故に電子の運動方程式は次の円筒座標の1電子のラグランジャンLから導くことができる．

$$L=m(\dot{r}^2+r^2\dot{\theta}^2)/2+eV(r,\theta) \qquad (4.3)$$

ここでmは電子の静止質量であり，eは電子の電荷である．rとθは分析器内の電子の径座標と偏向角である．分析器内の静電ポテンシャル$V(r,\theta)$は次節で詳細に述べる．ここでは簡単のために収束性の無い円筒の筒に沿った運動は無視し，偏向面内の2次元の運動について計算した．電子の初期値は2つのパラメターで特徴付けられる．正規化したエネルギーE/E_0と入射角αである．入射スリットの位置は$r_0=1$である．通過エネルギーEは偏向電極の電位差ΔVとr_1，r_2との関数である．

$$E=e\Delta V/\ln(r_2/r_1) \qquad (4.4)$$

電子軌道の計算は次の手順で行った．入口スリットから出口スリットまでの軌道を約100個の領域に分け，各領域での電子の速度および変位を運動方程式を直接積分することにより求めた．この数値積分により時間の関数として電子の位置（r，θ）が求まり，電子軌道が決る．

この手法をFringing Fieldをもつ実際の分析器に適用する前に，理想電場を使用してこの計算精度を調べた．2つの物理量（角度収差とエネルギー

分散）を計算し解析的な解と比較した．結果は0.001%の誤差で一致した．これは本装置の寸法（$r_0=35$mm）では誤差は0.35μmになる．

［Fringing Fieldを含んだ分析器の電場］

図4．3に示すような電極で囲まれた127度型分析器内の電場に対してBryce達はLaplace方程式をといてフーリエ級数の形の解を求めた[8]．しかしその解は適用上に制約がある．即ち偏向角が127.3度に固定され，またスリット電位が偏向電極の電位差の平均値であった．そこでここではBryce等のポテンシャルを一般化した解を見いだした[9]．この解は任意の偏向角2Ψにもまた2つのスリットが各々$2V\gamma_1$と$2V\gamma_2$の電位をもった場合にも適用可能である．Herzog補正を計算の中で導入するためにはこの一般化が不可欠である．

図4．3に示すようにポテンシャルの境界条件は次の通りである．

$$V(r_2,\ \theta)=-V_0\ ;\ 0<\theta<2\Psi \qquad (4.5)$$

$$V(r_1,\ \theta)=V_0\ ;\ 0<\theta<2\Psi \qquad (4.6)$$

$$V(r,0)=2V_0\gamma_1\ ;\ r_1<r<r_2 \qquad (4.7)$$

$$V(r,2\Psi)=2V_0\gamma_2\ ;\ r_1<r<r_2 \qquad (4.8)$$

静電ポテンシャルは次の式で記述される．

$$V(r,\theta)=V_1(r,\theta)+2V_0\sum_{n=1}^{\infty}\cos(n\pi)\sin[(\theta-\Psi)nR]/n\pi\times[(r'^{nR}-r'^{-nR})/(r'^{nR}_2-r'^{nR}_2)+2\gamma_1(r'^{nR}+r'^{-nR})/(r'^{nR}_2+r'^{nR}_2)]+2V_0\gamma_1, \qquad (4.9)$$

ここで，

$$V_1(r,\theta)=-2V_0[1+\theta/\Psi-1)][\ln r'/\ln(r_2/r_1)+\gamma_1] \qquad (4.10)$$

$$\gamma_1=\begin{cases}\gamma_1;0<\theta\Psi\\ \gamma_2\ ;\ \Psi<\theta<2\Psi.\end{cases} \qquad (4.11)$$

またここで$r'=r/r_0$で$R=\pi/R$である．式（4.9），（4.10）をLaplace方程式に代入すれば解であることが確認され，また$V(r,\theta)$は式（4.5）－（4.8）の境界条件を満足することが簡単に分る．

式（4.9）の級数の収束性は電子の位置によって著しく変化する．分析器の内側と外側の偏向電極に比較して中心軌道近くの収束性は$(r'/r'_2)^{-nR}$と$(r'/r'_1)^{-nR}$の収束性に依存して良くなる．このため電子が$0.88<r'<1.13$の外にでた場合には計算を止めた．この計算した領域は設計しようとする分析器内の80%の面積に相当する．電場の級数の和もある収束性がえられた時には計算時間を節約するために打ち切った．この打ち切り効果の精度についても後で議論する．

図4．1の点線はBryceの場合（$2\Phi=127.3$度，$\gamma_1=\gamma_2=0$）の電位分布を示す．Fringing Fieldは入口と出口に局在しているので，2つのポテンシャルを分析器の真中で滑らかに接続することができる．このため（γ_1，γ_2）の異なったFringing Fieldに対しても電子の軌道が計算できる．

［Herzog補正の必要性］

図4．4にBryceポテンシャル（$2\Phi=127.3$，$\gamma_1=\gamma_2=0$）の場合の電子軌道の計算結果を示す．計算は同じエネルギーをもち異なる角度で入射した電子に対して行った．図4．4の縦軸は正規化した径座標（r'）であり，横軸は偏向角θである．Bryce達が指摘したように電子ビームは127.3度だけではなく，他の角度でも収束していない．その上垂直に入射した電子（$\alpha=0$）の軌道は中心軌道（r'＝1）から外側に飛び出している．これらの現象は分析器の入口と出口近傍のFringing Fieldに原因

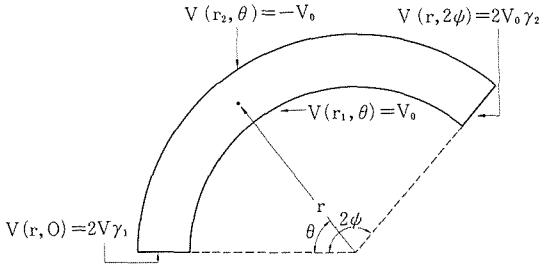


図4．3　静電場の計算のための境界条件

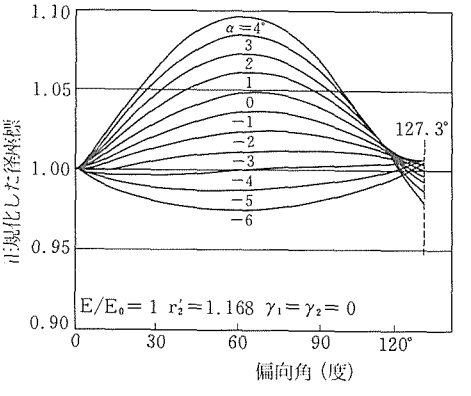


図4．4　Bryceポテンシャル中の電子軌道の計算例

する．即ち図4．2に示したようにスリット近傍で電場が弱くなっているために，電子の円軌道による遠心力と電場の力がバランスが崩れて，軌道は外側へ曲る．この曲がりを補正するために多くの分析器ではHerzog補正をしており，この計算にもHerzog補正を考慮しなければならない．

Wollnikの定義による理想電場境界を式（4．9），（4.10）で記述したポテンシャルから計算すると3.9度となる．この値は図4．4で中心軌道近くを通過する電子軌道の4度と比較的一致している．

この計算ではHerzog補正は次のような形で導入した．図4．5に示すように分析器の両端の外側に幅qの直方体の空間を加えることである．以後この空間をHerzog領域と呼ぶ．図4．6は領域qを変化させて出口スリットでのビームの収束性を調べたものである．±1度で入射した電子の軌道はHerzogの議論によって求まる$q'=6.982_{x}10^{-2}$で極小になっていることが分る．以上のことはHerzog補正の妥当性がこの数値計算でも確認されていることを示している．

［計算結果］[10)]

図4．7－4.10に代表的な幾つかの計算結果を示す．正規化した径座標r'を偏向角θについてプロットした．計算した電子のエネルギーはすべて$E=e\Delta V/2\ln(r_2/r_1)$の通過エネルギーを持ち入射角が±2度，±1度及び0度について計算した．これらの図で2本の縦の線は理想場境界を表している．この計算での分析器の寸法は2つのパラメーター

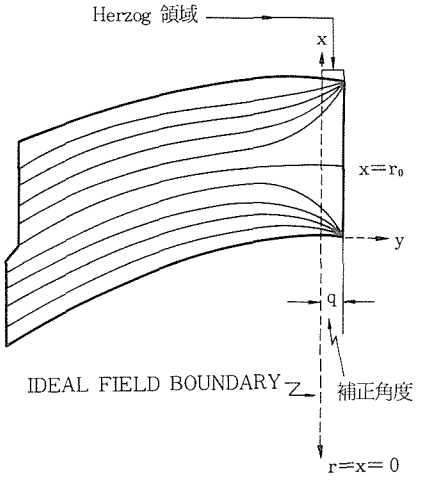


図4．5　Herzog補正の概念

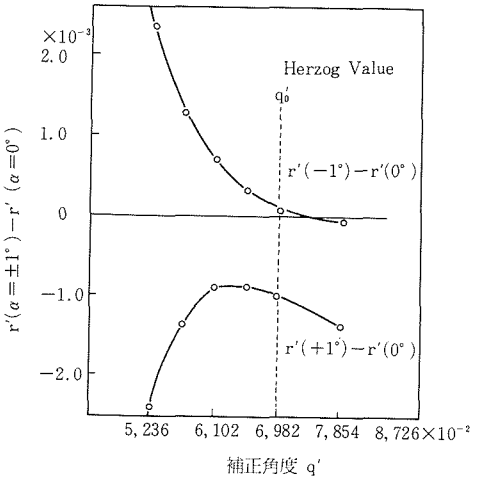


図4．6　Herzog空間の大きさg'に対する収束性

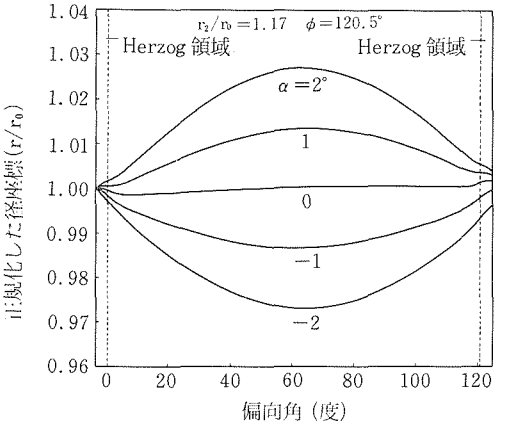


図4．7　電子軌道（$\gamma_2=1.17$，$\phi=120.5°$）

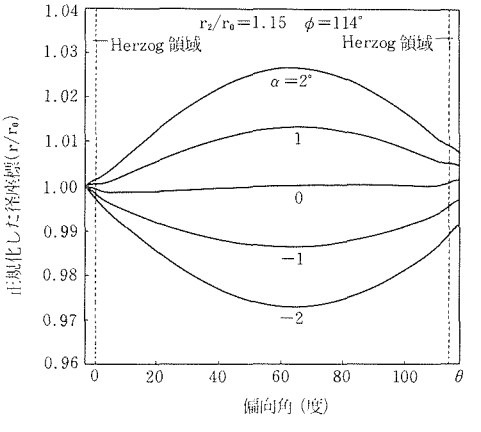


図4．8　電子軌道（$\gamma_2=1.15$，$\phi=114°$）

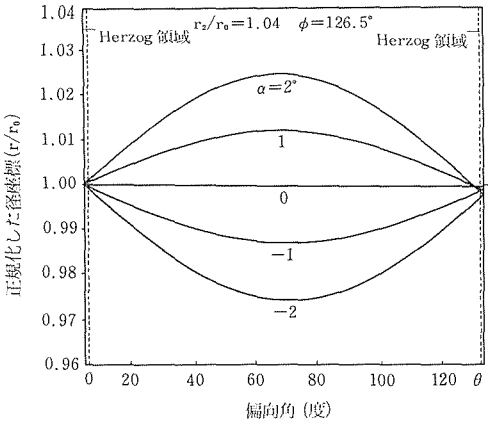


図4.9　電子軌道（$\gamma_2'=1.04$, $\phi=126.5°$）

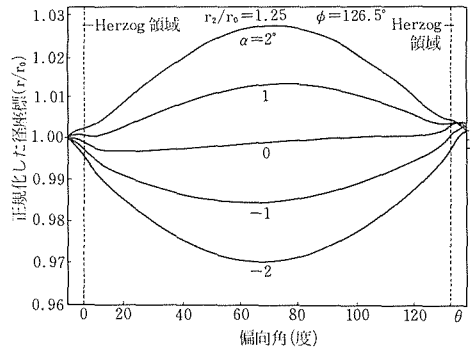


図4.10　電子軌道（$\gamma_2'=1.25$, $\phi=126.5°$）

で表される．1つは正規化された偏向電極の半径 $r_2'=r_2/r_0$ であり，これは電極間距離を $(r_2-r_1)/r_0=r_2'-1/r_2'$ を決める．もう一つのパラメーターは電極の偏向角(Φ)であって，この最適値を決めることがこの計算で最も興味の持たれる点である．

図4.7と図4.8は従来のEELS測定に使用された分析器の場合であり，設計は式（4.1）に従って行われた．前節で予想したように電子ビームは出口スリット位置では収束していない．一方垂直に入射した電子は $r'=1$ 近くの中心軌道近くを通過し，ビームの曲がりの補正はHerzog法によって旨く処理されていることが分る．

良い収束性を得るためには偏向角を増加させなければならない．図4.9と図4.10は偏向角を最適に選んだ場合である．図4.9は電極間隔が狭いためにFringing Fieldの領域も狭く電子軌道は理想電場の場合とほぼ一致していることを示している．図4.10は広い電極間隔（$r'_2=1.25$）の場合であり，Fringing Fieldの大きさもまた電子軌道も狭い場合（図4.9）と異なっているが，同様な良い収束性が126.5度でえられている．これらの電子軌道では2つの入射角（$\alpha=\pm2°, \pm1°$）の電子が外部スリット位置で再び一致している．このことは1次の角度収差が消失した1次収束が実現していることを意味している．これらの最適条件でも2次の角度収差が残るのは理想電場の場合と同様である．以上の結果より，Herzog補正を行いさらに偏向電極角を最適化することによって角度収差を理想電場の収差まで減少できると結論される．

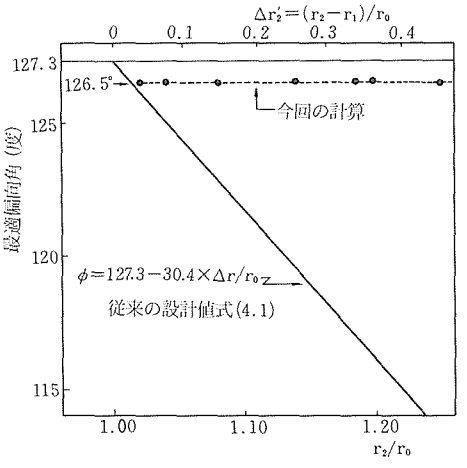


図4.11　電極間隔（$\Delta\gamma_2'$）に対する最適偏向角

図4.11に偏向電極間隔を変えた時の最適偏向角を黒丸で示した．興味あることは電極間隔によらず最適値が126.5度であることである．これは何か簡単な物理的な意味が存在し解析的に議論できる可能性を示唆しているが現在明らかになっていない．

図4.11で実線は式（4.1）を満足する従来の偏向角である．電極 $\Delta r=r_2-r_1$ が大きくなるにつれ，Herzog領域が広くなるため，2つ方法の推奨する角度の差は Δr の増加に伴って大きくなる．

角度収差による電子ビームの広がりだけでなく入口スリット幅による広がりも分析器のエネルギー分解能を決める大事な要素である．一般にスリット幅が角度収差の広がりよりも大きければ角度収差の項は余りきかないがエネルギー分解能を向上させるためにスリット幅を狭くすると角度収

差は大きく影響するようになる．図4.12に今回試作した装置の寸法を使用して計算したエネルギー分解能指数ΔE/Eの偏向角依存性を示す．ここで，r_0＝35mm，(1)スリット幅S＝0.2mmと(2)S＝0.15mmを使用して計算した．r'＝1.18で分析器の最大取りこみ角を±2度と仮定して計算した．ΔE/Eは角度収差の最少条件で最少となる．一方式(4.1)に従った推奨角は図4.11の実線から117度と計算されている．このためこの偏向電極の最適化によってエネルギー分解能は従来の装置に比較して約2倍向上することが図4.12から結論される．この値は極限的な性能を追求している現在のHREELS用の分析器にとっては決して小さな値ではない．

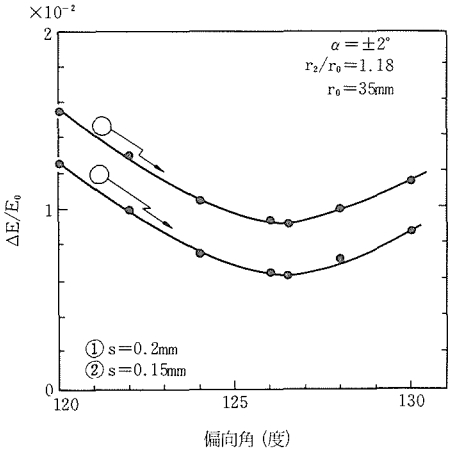


図4.12　エネルギー分解能指数の偏向角依存性

［位置敏感検出器を使用する場合］

分析器の感度を上げるためにチャンネルトロンの代りに位置敏感検出器を使用すると原理的に2桁近く明るくなる(図4.13)．この場合一様なエネルギー分解能を実現するためには中心軌道以外を通過する電子ビームの収束性も重要である．このために中心軌道以外の電子ビームの収束性についても調べた．図4.14に結果の一部を示す．入射±1度と0度の差が出口の到着位置の関数として示されている．縦軸は図4.7―4.10の縦軸に比較すると100倍拡大している．計算結果がバラついているのは各点での電場計算の際の級数の打ち切り効果である．0.02%の範囲に分布しており，r_0＝80mmでこの値は16μmの誤差に相当する．図4.14には同時にスリット幅s＝0.15mmの場合のエネルギー分解能指数を示した．ΔE/Eの値は場所によらずほぼ一定の値がえられることを示している．

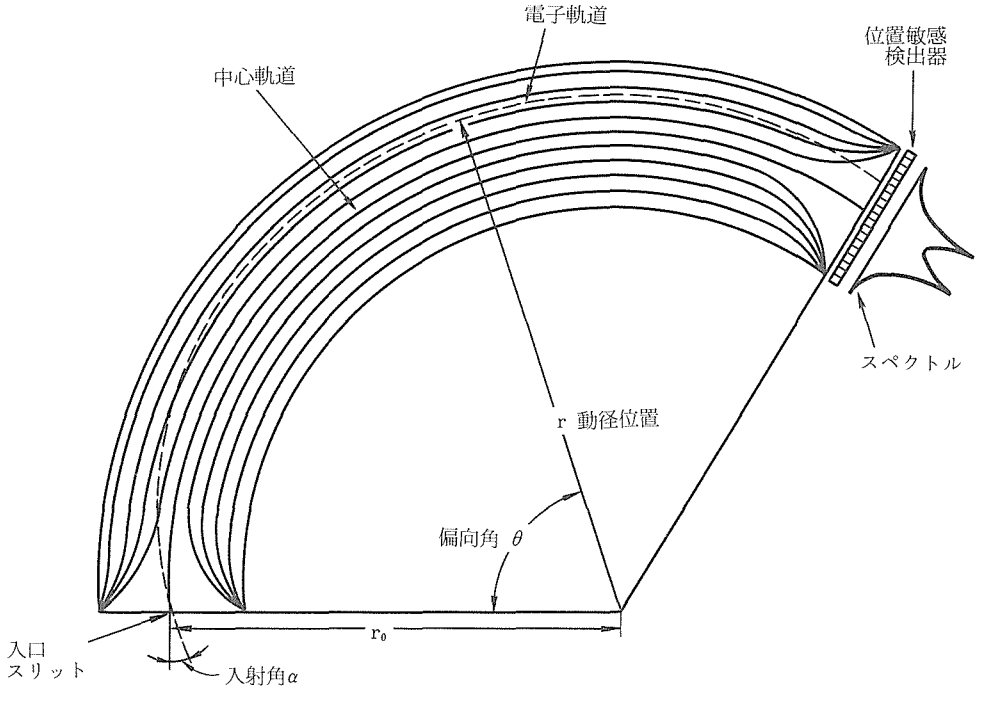


図4.13　新しいEELS用アナライザーの概略図．アナライザー内の実線は電位分布を表わす．

4.2.b　装置開発と性能

この試作の目的は実用的な試料電流（10^{-10}A）を保持したまま，3meV前後のエネルギー分解能を持つEELS装置を実現することである．ここでは図4.15に示すように円筒静電偏向型エネルギー分析器を2段重ねたモノクロメーター及びアナライザーから構成されるスペクトロメーターを基本にして設計した．

エネルギー分析器を2段重ねることにより次のような2つの利点が生まれる．

(1)　後段のモノクロメーターを理論通りに動作させ分解能を向上させる．電子銃からモノクロメーターに入射した直後の電子ビームは密度が高い為に空間電荷効果が強く，そのままでは理論通りに分析器が機能しない．このため前段のモノクロメーターで粗くエネルギー分別し10^{-9}A程度の電子ビームを後段のモノクロメーターに入射して正確にエネルギー分別を行う．また前段のモノクロメーターの電極表面には電子銃のフィラメントからの蒸発物が付着し電極表面の表面ポテンシャルを変えたり，最悪の場合は帯電し，正常に動作することが困難となる．この場合でも2段重ねることによって全体のエネルギー分解能が後段で決るようにし前段の分析器としての機能の負担を軽くすることができる．

(2)　スペクトラムのバックグランドを減少させる．スペクトルのバックグランドを減少させることは衝突断面積の小さい信号を検出するために不可欠である．エネルギー分別器を2段重ねることによりバックグランドを従来の装置に比較して数倍から2桁低くすることができる．

逆に2段重ねる欠点は(1)スペクトロメーターが暗くなる．(2)構造が複雑となり操作性が悪くなるなどがあるが，これらの点は後の本文で述べるような工夫により改善することができる．

図4.15に我々の設計したスペクトロメーターの模式図を示す．本装置によって通常の条件では4meVのエネルギー分解能が実現し，良い条件を選べば3meV前後の分解能を達成した．これは従来報告されている最高分解能に比較して20—30%の性能の向上を意味している．

EELS装置の心臓部にあたるスペクトロメーターは図4.15に示したように電子銃，2段のモノクロメーター，加速レンズ，減速レンズ，2段のアナライザー及びチャンネルトロンにより構成されている．以下に各部分について説明する．

A　電子銃

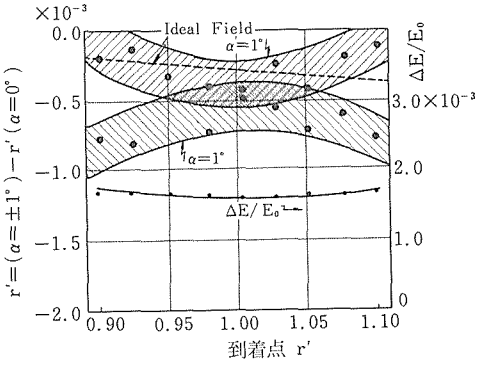


図4.14　位置敏感検出器の各位置の収束性とエネルギー分布

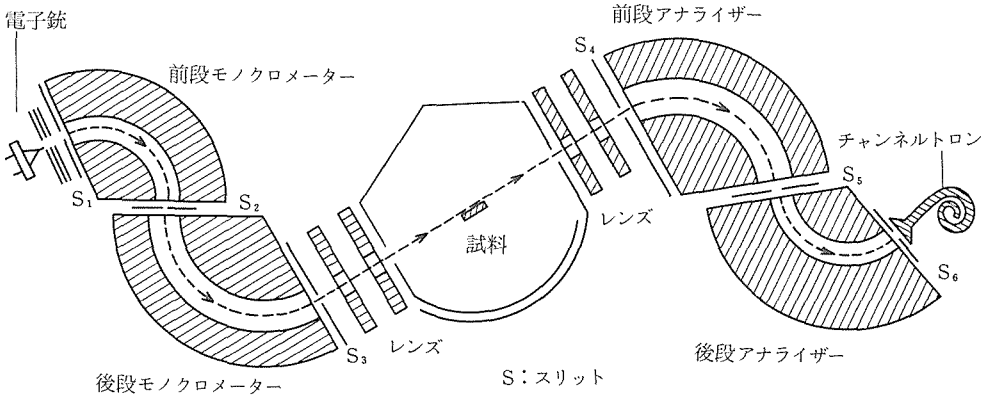


図4.15　EELS装置の概略図

電子銃はフィラメント，リペラ，3枚の板レンズから構成されている．空間電荷効果によるビームの広がりを少なくするためにフィラメントからモノクロメーターまでの距離が極端に短い．この3枚の板レンズは各々上下，左右に割れており，偏向電極もかねている．リペラはパーマロイで作られており，フィラメント加熱用電流により発生する磁場をシールドしている．これによって4Aの直流電流の流れを逆転させても電子ビームの軌道には殆ど影響はない．市販の電子顕微鏡のフィラメントの支持電極は完全に非磁性でないためにここではモリブデン金属をガラスに埋め込んだ支持を自作した．フィラメントはLaB_6ポイントフィラメント（またはトリタンポイントフィラメント）を使用している．タグステンフィラメントに比較して仕事関数が低いために動作温度が1600°Cと低く従ってエネルギー半値幅が狭いため極めて有利である，またタングステンフィラメントに比較して寿命が1桁長い長所をもつ．[11]

B　モノクロメーターとアナライザー

中心軌道半径35mmの主分析器と25mmの副分析器から構成されている．此の分析器の最大の特徴は電極の偏向角が前節で計算した最適角を採用したことである．さらに円筒型偏向電極の上下電極に逆電界と偏向を行う機能をも付加してある．本来円筒型静電偏向型エネルギー分析器では上下方向には収束がない為に2段重ねることによって上下方向の受けいれ角がほぼ半分になる．このために信号強度が減少し暗くなる．これを改善するために上下の電極に逆電界をかけ，分解能に影響しない範囲で上下方向にも収束性をもたせた[12]．

また，高分解能を実現するためには通過エネルギーを0.3—0.5eVに下げると，分析器内を通過する電子は磁場や電場の乱れに敏感となり理想的な軌道からずれる．もし円筒偏向画内でずれた場合は偏向電極の電位を変えることによって軌道を修正でき，また上下にずれた場合は上下電極間の電場の変化により修正できる．つまり電位の外部制御により分析器内の電子ビームを上下と左右に独立に修正することができる．この点は半球型静電偏向型エネルギー分析器とは異なる．半球型の場合は2方向収束のために外部から2方向に独立にビームの軌道修正をすることが出来ない．このためにこの分析器では通過エネルギーを下げて3meV前後の分解能を実現することは簡単ではない．

偏向電極からの2次電子が雑音（ノイズ）となるのを減少させるためにFroitzheim達と同様に幅0.3mmの溝を刻んだ[13]．使用したスリットの寸法は主分析器で3mm×0.2mmであり，副分析器で5mm×0.3mmである．

C　加速，減速レンズ

加速，減速レンズは2組の板状電極の組合せにより，ズームレンズになっている[14]．一方の電極は上下に割れており偏向電極をかねている．この板状のレンズは100eV以下の低いエネルギー範囲では有効に働くが，より高いエネルギーの電子ビームに対しては電極を増加させる等の工夫が必要である[15]．

D　検出器

電子の検出器としてチャンネルトロン（Mullard B419），チャンネルトロン（Galileo CEM4039），セラトロン（Murata, EMS6081B）を使用したが，価格と動作電圧はことなるが，性能にはそれほど大きな差は認められなかった．

E　電極材料と磁気シールド

使用した電極材料はすべて非磁性の物質を使用した．分析器，レンズは銅であり，スリットの枠はタンタルで造りホトエッチングで加工したモリブデン製のスリットを取り付けた．分析器で使用するすべてのねじはベリリウム—銅合金でつくり，分析器，レンズ，電子銃のカバーは静電シールドと静磁シールドをかねてパーマロイ（厚さ1mm）で作った．スペクトロメーターの支持台や，入射ビームの回転機構はステンレス鋼316Lで作り，加工の後500°Cの水素焼鈍により消磁を行った．各電極間の絶縁物はアルミナで作り，重要部分の加工精度は1/100mmで仕上げた．スペクトルメーター全体は356mm径のフランジ上に固定されており，全体は筒型のパーマロイ（厚さ1mm）で2重に覆われている．パーマロイの部品は加工後消磁のためすべて1000°Cで水素焼鈍した．この磁気シールド内の残留磁気は測定に用いたガウスメーターの検出限界（5mG）以下であった．また試料支持台も市販品には残留磁場が存在する場合が多いために，ステンレス鋼316L及びモリブデンで自作した．磁気シールド空間内に入る部品はネジ1本まで残留磁場のないことを確かめた後に組み立てた．

F　その他

スペクトロメーターの電極表面はすべてアクアダッグ（アチソン社No.154）を刷毛で塗布した．これは電極表面からの2次電子を減少させて雑音を軽減する効果と，電極表面の表面ポテンシャルを均一にする効果をもつ．このアクアダッグ塗布面の表面ポテンシャルは安定であり大気露出したあとでも数mVの変化にとどまっていた．エネルギー分析器には脱ガス用ヒーターが内蔵されており，超高真空下のベークが可能である．特に分析器の400°Cのベークは加工直後の電極表面を早く安定化させるために有効であった．モノクロ化した電子ビームは試料を中心に回転可能である．回転軸のベアリングにはルビーボール（4㎜径）を使用した．

G　エレクトロニクス（制御電源）

図4.16に試作したHREELS用制御電源の概略図をしめした．このエレクトロニクスの特徴は次の通りである．

(1)　3 meVの高いエネルギー分解能を実現するためには各電極の電位のリップルを0.2mV$_{p-p}$以下に安定化すること．

(2)　スペクトルの測定の自動化．

40余りの各電極端子に供給した電位は9個の独立した電源（出力電圧20—50V，リップル0.5 mV，ニスッタクモデルC）によって供給される．各電源の電位はこの電源を1/10以下に分割して使用した．分析器への供給にはアース線と絡めたツイスト線を使用し，線全体を更に2重にシールドした．また各電位が真空槽に入る直前にロウパスフィルター（LC回路でカットオフ周波数1MHz）を挿入した．このロウパスフィルターは外部からの偶発的なパルス雑音を防ぐために有効である．以上の処置により各電位のリップルとして0.2 meV$_{p-p}$以下の安定性が実現している．

EELSスペクトル測定用の電圧走査はパソコン（NEC 9801）により16個のリレーを切り替え，0—10KΩの抵抗を1/10000の分解能で走査し，これをもとに超低リップルの電源（HP6113，リップル50μV$_{p-p}$）で走査電圧を発生させた．通常のパルス計測技術（プレアンプ，オルテック142AH；アンプ，オルテック570；シングルチャンネルアナライザー，オルテック550：カウンター，キャンベラ3105）を使って測定した計数値はGPIBインターフェイスを通してパソコンに入れ磁気デイスクに記録した．スペクトルの拡大，縮小，平滑，微分などを行ったデーターはX—Yプロッターに出力する．

このHREELS制御電源では電源ラインを通ってはいる外部雑音は更にノイズカットトランス（電研精機）を使用して防いでいる．

更にスペクトロメーターの操作性を改善するために，動作時に各分析器前後のスリット（図4.14のS_1—S_6）に流れ込む電流がモニターできる機能を取り付けた．このことによりスペクトロメーターの各電位を最適化する時間が著しく短縮され

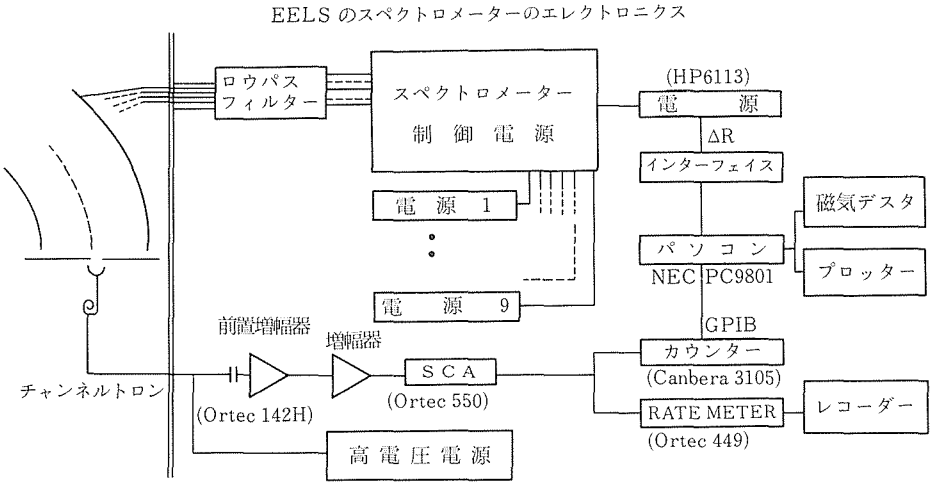


図4.16　スペクトロメーターの制御電源

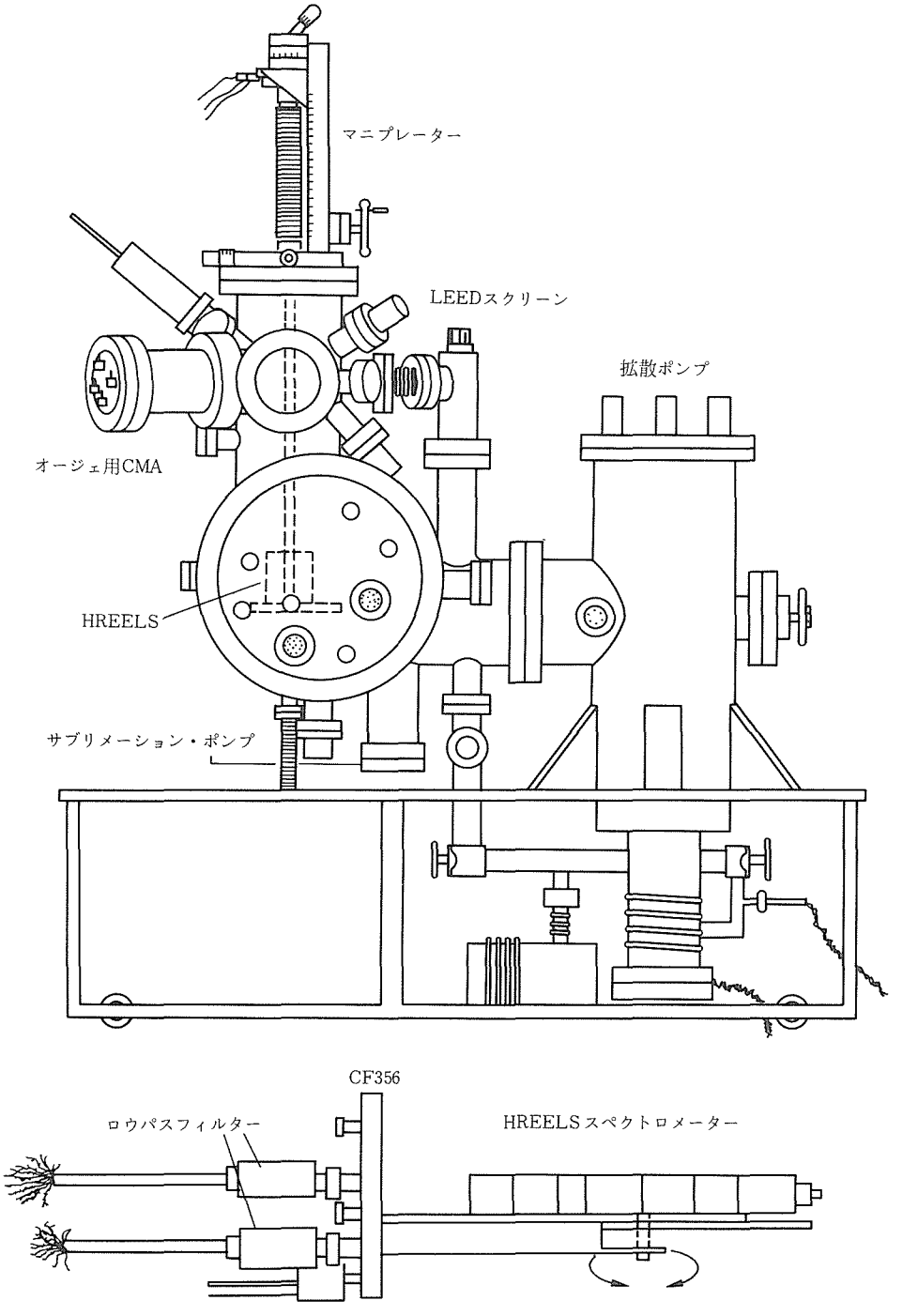


図4.17　装置の全体図

た．

H　真空槽と排気システム

図4.17にEELSの真空槽の概略図を示す．測定位置は上下2段あり，上段では低速電子線回折学系，オージェ電子分光用の円筒鏡エネルギー分析器，質量分析計，真空計，およびイオン銃と電子銃を装備している．一方下段はHREELS測定用であり，2重に磁気シールドした空間があり，測定

試料は300㎜上下するマニプレーターでこの2つの測定位置間を移動できる．試料位置はこの他水平に2軸，方位回転極回転の2軸の自由度をもっている．試料は後方からの電子衝撃により1600℃迄加熱可能で，低温は液体窒素冷却により－150℃まで下げることができる．

真空槽は液体窒素冷却の油拡散ポンプ（VG社CCT100とエドワーズ社E04）とチタンサブリメイションポンプ（山本真空）で1×10^{-8}Pa以下の超高真空に排気した．

I　装置の性能

図4.18は入射ビームをエネルギー分析器で直接分析したスペクトルである．ピークの近くはチャンネルトロンに流れこむ電流を電流計を使って測定した．バックグランドはチャンネルトロンで測定し，チャンネルトロンの検出率を100％として拡大率をきめた．ピークの最大電流は2×10^{-12}Aである．図4.18のスペクトルのバックグランドは極めて低く13meV以上のエネルギー範囲ではバックグランド対ピーク強度の比は1/10000以下である．この値は従来のモノクロメーター1段の装置に対しては2桁近くまた従来の2段の装置に対してもピークのエネルギー幅が狭いだけ（数分の1に）バックグランドが減少している．

このスペクトルを測定した時の主分析器の偏向電極間の電圧は$\Delta V=0.17$Vである．分析器の通過エネルギーEは式（4.1）を使って計算する．

即ち我々の主分析器の設計寸法（$r_2=41.5$㎜，$r_1=31.5$㎜）を(3)式に代入すると$E=1.81\Delta V$となり，$\Delta V=0.17$ボルトの条件では分析器の通過エネルギーは0.30eVとなる．

一方ピークの形をガウス分布と仮定すると，3.1 meVのエネルギー半値幅をスペクトル上で実現するには各分析器のエネルギー半値幅は2.2（$=3.1/\sqrt{2}$）meVになっていなければならない．従って2つの主分析器の実験上の$\Delta E/E$は0.007（=2.2/300）となり，この値は図4.12の最適値の値$\Delta E/E$よりやや小さいが近似的に一致している．この小さい差は計算に使用した受けいれ角が実際よりもやや大きく仮定したためやピークをガウス分布であると仮定したことなどが考えられる．一般にレンズを持つ分析器のエネルギー分解能はレンズの収束条件によって受けいれ角が異なるため簡単ではないが，以上の結果は試作したスペクトロメーターの分析器がほぼ理論通りの性能で働いていることを示している．

図4.19にエネルギー分解能に対する試料電流を示した．比較のために西独のJülichのグループとVG社の装置の性能を示す．ここで開発した装置は3 meVの分解能で10^{-10}Aの電流がとれており，Jülichのグループの2段のモノクロメーターの装置に比較してほぼ1桁近く明るいことを示している．10^{-10}Aの試料電流は従来の1段のモノクロメーターを使用した装置よりもやや大きい電流である．

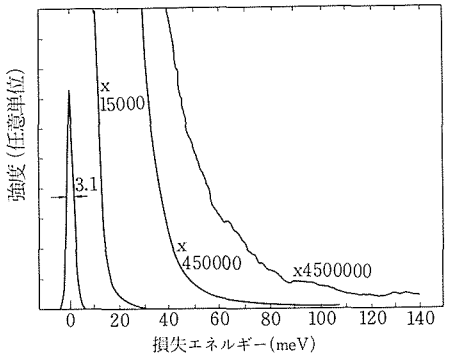


図4.18　モノクロメーターからの電子ビームを直接エネルギー分析した例．

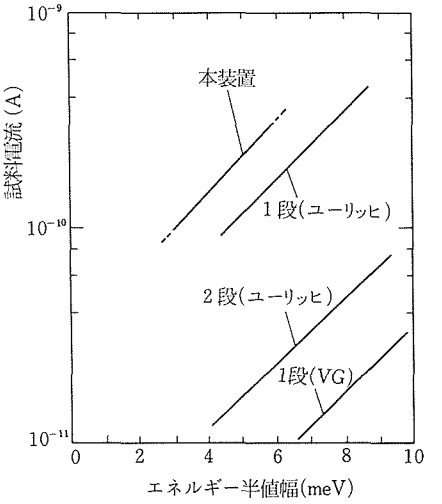


図4.19　エネルギー半値幅と試料電流の関係

4.3　微視的表面フォノン

結晶の表面近傍には幾つかの表面フォノンが存在する．この格子振動は表面に沿って伝播する波で，その振動振幅は表面から結晶内部へ浸入するにつれて減衰する特徴をもつ．表面フォノンはその表面局在の程度によって便宜的に2種類に分けることができる．第1の表面フォノンは比較的古くから知られている長波長領域の波で，音響学ブランチではRayleigh波[16]が，また光学ブランチではFuchs-Kliewer (FK) 波[17]が知られている．これらのフォノンモードの共通点は連続体モデルによって説明できることであり，表面から1波長の深さの領域に大半のエネルギーを集中して伝搬する。波長が長くなるにつれて，波長に比例して結晶内へ浸入するため，これらのモードは凝表面モード (Pseudo Surface Mode) とも呼ばれている．ここでは次にのべる第2の表面フォノンとの違いを明確にするためにこの表面フォノンを〝巨視的表面フォノン (Macroscopic Surface Phonon)〟と呼ぶことにする．

第2の表面フォノンは表面の数原子層に局在するフォノンである．バルクフォノンのエネルギーバンドの間に存在するエネルギー・ギャップ内に出現する振動モードである。バルクには同じ振動数をもつモードが存在していないため，バルク内部へは伝播できずに減衰し，表面の数原子層に局在するモードである．巨視的表面フォノンと異なり，この表面フォノンは連続体モデルでは記述できない．離散的な格子点の原子を考える微視的なモデルの格子力学の運動方程式を解く必要がある．この表面フォノンを〝微視的表面フォノン (Microscopic Surface Phonon)〟と呼ぶことにする．この表面フォノンは周期境界条件を使った従来の格子力学では無視したモードである．この微視的表面フォノンは37年前にLifshitzとRosenzweig[18]によって理論的に予言されたものの，具体的な物質の分散関係が計算されるようになったのは最近の十数年であり，さらに実験的に分散関数が測定されるようになったのはここ数年である．原子線散乱法や電子線散乱法などの測定技術の急速な進歩による．

Rayleigh波の振動モードもブリルアンゾーンの端付近では，減衰距離が原子間融に近づき，連続媒質モデルではその運動を記述できなくなる．このため離散的な原子の運動方程式を直接解くことが必要となる．この運動方程式はRayleigh波を含む音響学表面フォノンやFK波を含む光学表面フォノンの解をもつ．更にこの振動モードの解としてFK波とは異なり長波長領域でも，表面の数原子層に局在する光学モードの存在が知られており，このモードは時々〝微視的表面フォノン (Microscopic Surface Phonon)〟と呼ばれている．

固体表面では真空側の化学結合が切れているために，原子の復元力が減少する．このため光学モードの一部の振動数が減少して，固体のフォノンバンド内に落ち込むと表面に局在した振動モードとなる．Wallisは図4.20に示すような1次元モデルにより，この表面フォノンモードについて議論した．[19] 図4.21が計算結果の一部であるが，表面モードが固体の音響学モードと光学モードのバンド間のギップ内に出現する．この振動モードは最外層の軽い原子が2層目の重い原子と逆方向に変位するモードあり，その振動振幅は固体内部へ入るにつれ指数関数的に減少する。

3次元結晶の微視的光学表面フォノンについては1968年にNaCl結晶構造の(100)表面で，表面垂直方向の変位をもつモード（以下Wallisモードと呼ぶ)がWallis[20]らによって，また水平成分の変位をもつモード（Lucasモードと呼ぶ）がLucas[21]により理論的に存在が示され，ひき続いてこれらの分散関係が2次元ブリルアン・ゾーン内でTongらによって計算された．[22] 更に最近になると単に光学フォノンと音響学フォノンの間のギャプ内に出現した振動モードだけでなく，部分的に各フォノンバンド内に発生したギップ内に現われる表面モードも知られるようになってきた。

4.4　微視的光学表面フォノンの実験的検証

まず始めに本研究で試作したスペクトロメー

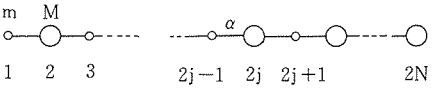


図4.20　1次元チェーンモデル（Wallisモデル）

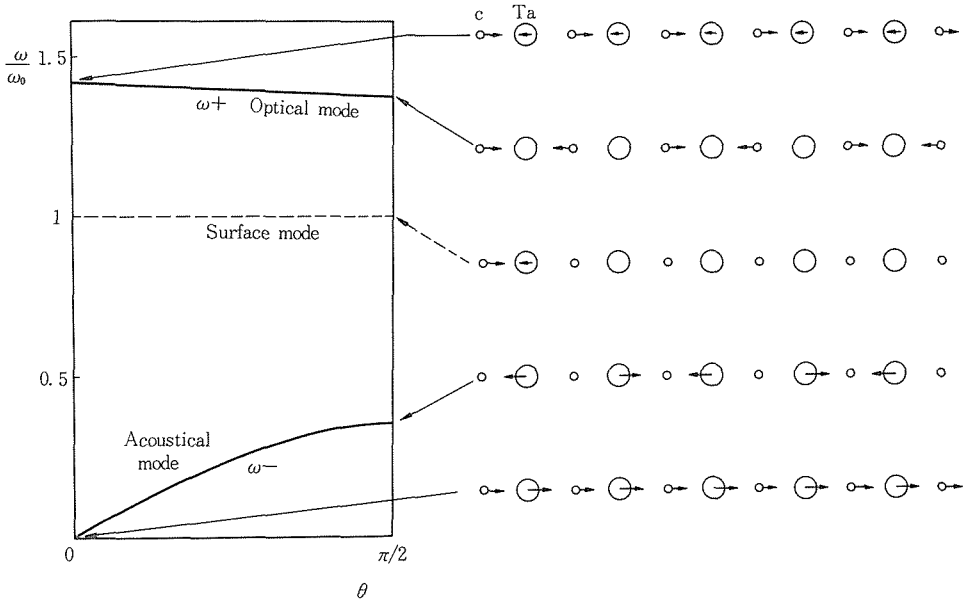


図4.21　1次元チェーンのエネルギー分散関係

ターを使用して光学フォノンの1つであるWallisモードの検出を試みた．Wallisモードは前節で紹介したように1957年に1次元モデルを使って，また1968年に3次元モデルにより，議論された表面最外層の軽い原子が表面に垂直に変位する光学表面フォノンであり，今までに実験的な検証が待たれていた．使用した試料は本研究所で育成したTaC(100)表面である．このTaC(100)面を選んだ理由は次の通りである．

(1)　TaCは金属的な電気伝導性をもち，この伝導電子がクーロン相互作用の長距離相互作用成分をシールドする．このためWallisモードに似た振動数の表面ポラリトン（Fuchs-Kliever波）が存在せず，微視的な表面フォノンが観測しやすい．

(2)　TaCは岩塩型結晶構造をしており，この(100)表面は理論的によく調べられている．

(3)　TaとC原子の質量差が大きいので，固体内の光学フォノンと音響学的フォノンの間のエネルギー・ギップは遷移金属炭化物中で最も大きい．それ故に表面でソフト化した光学フォノンがエネルギーギップ内へ高い確率で落ち込み局在モードを作る可能性が大きい．

使用したTaC(100)清浄面は大型の単結晶棒からX線ラウエ法により結晶軸を決め放電加工機により切り出した．測定表面はアルミナ，ダイヤモンドペーストで機械的に研磨することにより鏡面に仕上げた．そして最後にこの試料を10^{-8}Pa台の超高真空中で1900Kで加熱し清浄化した．このようにして得られた清浄な表面は低速電子線回折像では1×1構造の回折斑点が観測され，イオン散乱法やオージェ電子分光法では表面不純物は0.01単原子層以下であった．

図4.22にTaC(100)表面のHREELSスペクトルの例を示す。電子の加速電圧は2.2eVで72度の入射角と反射角の鏡面反射条件で測定した場合である．スペクトル(A)は1900°Kで加熱した直後に測定したスペクトルであり，スペクトル(B)は試料を130Kに冷却した時に測定した．これらのスペクトル中には57.4meVにロスピーク（エネルギーを損った電子），また−57.4meVにゲイン・ピーク（エネルギーを得た電子）が観察されている．次にこの57.4meVのピークの性質について述べる．

まず最初は温度変化である．試料温度が下がると，ゲインとロスピークの強度比はボルツマン項Exp（$-\hbar\omega/kT$）に従って減少する（図4.22）．ここで$\hbar\omega=57.4$meVであり，kとTはボルツマン

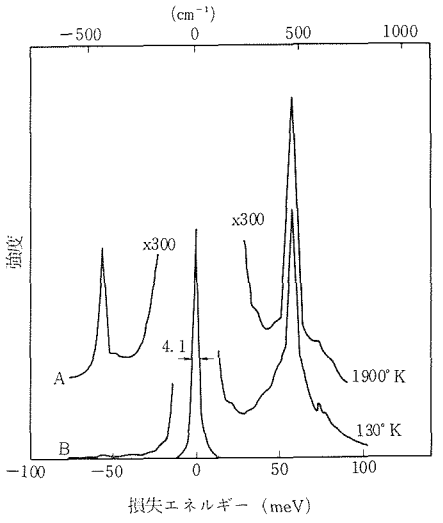


図4.22　TaC（100）清浄面のEELSスペクトル

定数と試料の絶対温度である．この温度変化は1個のフォノンの励起・吸収過程から期待される現象である．従ってピーク強度の温度変化は1個のフォノンの励起過程を支持している．

第2番目の性質は振動数（ここでは振動エネルギー）である．TaCの固体内フォノンバンドの光学的フォノンバンドの底は72meVで音響学的フォノンバンドの上限は22meVであるので，観測した振動数（57.4meV）は固体のフォノンのエネルギーバンド間の真中に位置する．この傾向はWallisモードの性質(例えば図4.21の表面モード)に一致する．

第3番目の性質はこれらのピークは表面状態の変化に敏感に変化することである．まず汚れた表面では，これらのピークは観測されず，また洗浄面でも(111)面では観測されない．従ってこのモードは洗浄なTaC(100)表面固有のモードである．

図4.23に酸素を低温（130°K）と室温（300°K）で吸着させた時にHREELSスペクトルを示す．130°Kでは酸素原子がTa原子の真上につく108meVピーク，橋かけ位置73—79meVが観測されるが，室温になると108meVが消えて2つのTaとC原子上位置に62meVが観測されるようになる．この酸素吸着に伴って57.2meVピークは減少しやがて消失する．

図4.24は逆に酸素で覆われた表面を超高真空中

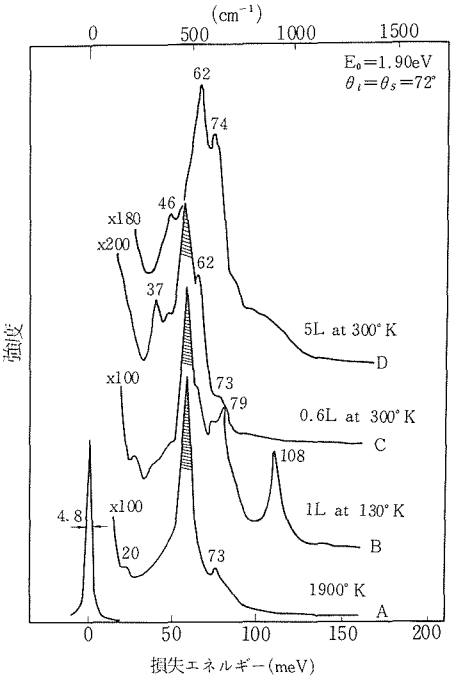


図4.23　酸素吸着のEELSスペクトル

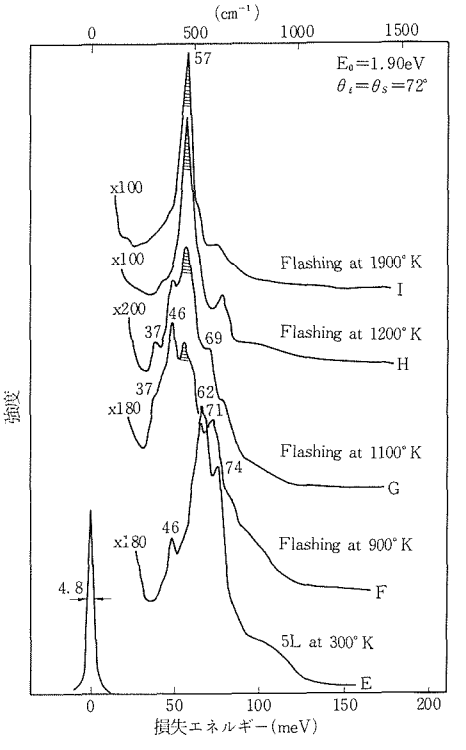


図4.24　酸素吸着面を加熱した時のEELSスペクトル

で加熱した時のHREELSスペクトルである．加熱温度が上がり，徐々に酸素が除かれるにつれて57.4meVのピークが再び出現する．1900°Kのフラッシュ加熱の後には，この57.4meVのピークだけが残る．図4.24のスペクトルFは900°Kで加熱した後の表面で観定された．このスペクトルでは吸着時では余り強くなかった46meVピークが最も大きくなる．この振動モードは振動数から考えると，(100) 表面の炭素原子位置に酸素原子が潜り込んだ状態に相当する。同様な酸素の潜り込みがTiC(100)表面でもLEEDとXPSを使って調べられている．[23]

図4.25に酸素の吸着の様子を示したが，第3図の様に多くの酸素が表面を覆うと，最外層の炭素原子が表面に垂直方向に振動しているWallisモードも当然変化することが考えられる．以上の結果，57.4meVのピークは表面状態に敏感であり，表面付近に局在した (100) 洗浄表面固有の振動モードと結論される．

このため以上の3つの性質から57.4meVの振動モードとして次の2つの原因が考えられる．

(1) 表面付近に存在する格子欠陥（例えばステップや原子空孔）に局在した振動モード．

(2) 微視的光学表面フォノン．

しかし，(1)の表面での格子欠陥については直衝突イオン散乱分光法の実験で調べた結果検出(1/100単原子層の感度)されなかった．このため残る有力な原因は微視的光学表面フォノンとなる．

更に振動モードの詳細を調べるために，EELSスペクトルの角度変化を測定した．図4.26に入射角を変えて測定したロス・ピークの強度変化を示した．横軸は鏡面反射方向からのずれの角度である．図4.26に示すように鏡面反射方向に鋭いピークが存在するが，このピークは双極子散乱の特徴であり，この結果は観測した振動モードが長波長領域では表面に垂直方向の双極子モーメントを生ずる変位成分をもつことを示している。理論計算

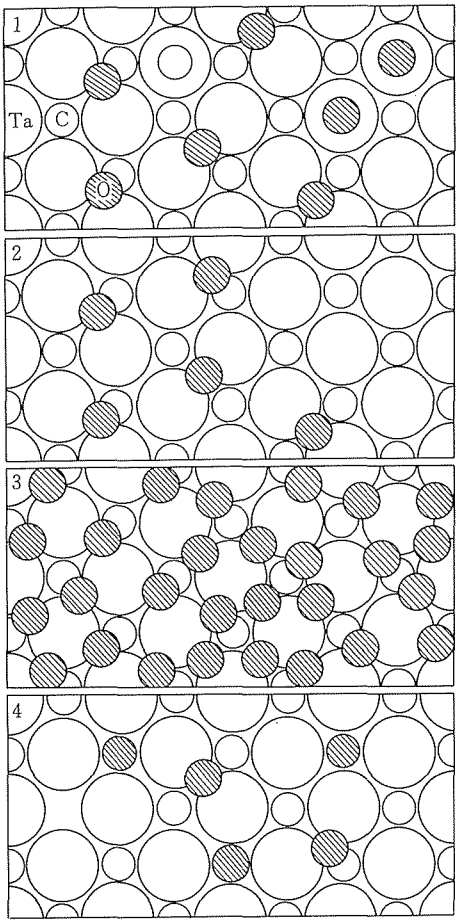


図4.25 TaC (100) 表面への酸素吸着モデル

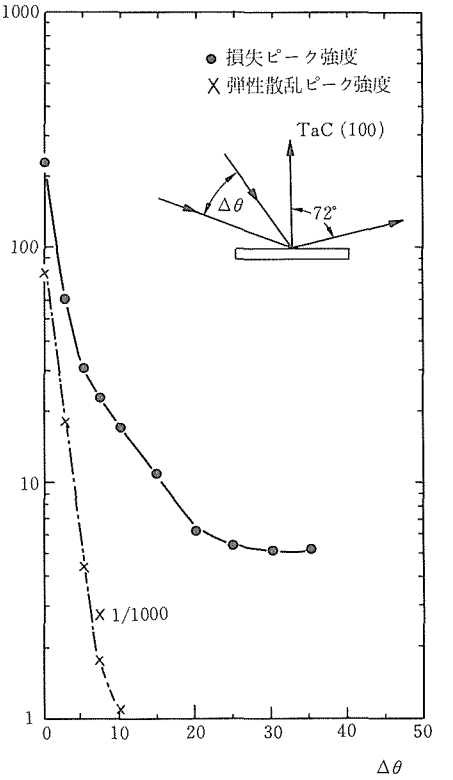


図4.26 ピーク強度の入射角依存性．

とこの結果の対応から，この観測した振動モードは長波長領域では表面に垂直方向の原子変位をもつS_2モード（即ちWallisモード）と決定される．[24] 図4.27にこのモードのΓ点（長波長領域）での原子変位を示すが，最外層の炭素原子が第2層のTa原子に対して表面垂直の方向に振動していることが分かる．

以上57.4meVの強度の温度変化，散乱条件の依存性，表面状態の敏感さ，および振動数，更に次の節でも述べる他の遷移金属炭化物表面でのモードとの比較から，この振動モードがTaC(100)表面上のWallisモードであると結論する．これらの実験的なデータはWallisモードに関する最初のものである．[24]LucasモードについてはTiC(100)で観測されている．

4.5 TaC（100）とNbC（100）表面の表面フォノン

4.5.a TaC(100)，NbC(100)表面の表面フォノンの分散関係の測定[26,27]

前節ではΓ点近傍の長波長領域のWallisモードについて述べた．この節ではブリルアンゾーン内の広い範囲の波長に対する振動エネルギーの関係，即ちエネルギー分散を議論することにする．

ここでは電子散乱の単純な運動学的理論を使って，この測定原理を説明することにする．フォノンに対する電子の衝突断面積$d^2\sigma/d\Omega\cdot d\varepsilon$は黄金則によりボルン近似の範囲で，次の式で与えられる．[25]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\cdot d\varepsilon}=A_K\delta(\omega,K) \qquad (4.12)$$

ここで

$$A_K=\frac{k^S}{k^I}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^2 V_k \qquad (4.13)$$

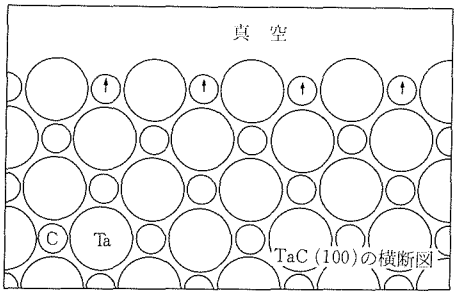


図4.27　微視的光学表面フォノン（Wallisモード）のΓ点での原子変位．

$$V_K=\langle k^S \mid V(\chi) \mid k^I\rangle$$
$$=\int dx V(\chi)e^{ik\cdot x} \qquad (4.14)$$

$$\delta(\omega,K)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}dte^{-i\omega t}$$
$$\times\sum_{ij}\langle e^{-ik\cdot xj(0)}e^{-ik\cdot x_i(t)}\rangle_T \qquad (4.15)$$

$$K=k^S-k^I \qquad (4.16)$$

ここで，mは電子の静止質量，$\mid k^I\rangle$は波数ベクトルk^Iをもつ入射電子の波動関数で，$\mid k^S\rangle$は波数ベクトルk^Sの反射電子の波動関数で，各々平面波で近似している．$V(\chi)$は原子の散乱ポテンシャルであり，そのフーリエ成分のV_Kは電子線の散乱原因である．k^S，k^Iは波数ベクトルK^S;K^Iの絶対値である．式（4.15）の

$\langle\ \rangle_T$は温度Tのフォノン系のカノニカル・アンサンブル平均であり，$\sum_{j,i}$は各原子についての和である．

次に，かたよりベクトルがe(q)で分散関係が$\omega(q)$である1つのフォノン・モードのみの散乱を考えると，式（4.15）は次のように変形される．

$$\delta(\omega,K)=NV_e^{-2W}\Big\{\sum_G\delta(K-G)\delta(\omega)$$
$$+\sum_q\frac{K\cdot e(q))^2}{2N\omega q}$$
$$\times[\langle nq+1\rangle_T\delta(\omega-\omega q)\sum_G\delta(K-q-G)$$
$$+\langle nq\rangle_T\varepsilon(\omega-\omega q)\sum_G\delta(K+q-G)]$$
$$+O\left(\frac{1}{N^2}\right)\Big\} \qquad (4.17)$$

ここで，Nは原子の数で，Vは逆格子空間の単位胞の体積である．e^{-2W}はDebye-Waller因子である．$\langle nq\rangle_T$はBose-Einstein分布関数で，Gは逆格子ベクトルである．

式（4.17）の第1項は零フォノン過程でブラック反射を示す．第2項の始めの項が1個のフォノンを励起する散乱で，次の項が1個のフォノンを吸収する散乱に対応する．この過程では，波数ベクトルおよびエネルギーに関して，次の保存則が成立する．

$$K=k^s-k^I=G\pm q \qquad (4.18)$$
$$\omega=E^S-E^I=\pm\omega_q \qquad (4.19)$$

ここで，E^S，E^Iは入射電子および反射電子のエ

ネルギーである．式（4.17）の最後の1/Nの高次の項は，2個以上のフォノンが関与する散乱過程（multiphonon scattering）であり，高温でその寄与が増加する．この過程では散乱に関与するフォノンのエネルギーおよび波数ベクトルの自由度が保存則の数を越えるため，エネルギーの連続した散乱が任意の方向に生ずる．一方，1－フォノン過程は保存則（4.18），（4.19）の制約により離散的な散乱が起こり，或る角度では或るエネルギーのみに鋭いピークを形成し，連続的な背景を与える多フォノン過程と容易に区別することができる．

以上の議論は3次元的な周期をもつ原子配列についての散乱であるが，高いエネルギー分解能が実現しているエネルギー領域は，現状では数百eV以下である．このため，電子が固体中へ侵入できる深さは～15Å程度であり，表面に垂直方向の周期性が破れ，散乱の保存則がやや弱まり，式(4.18)は次の式に置きかえられる．

$$\boldsymbol{K}_{//}=\boldsymbol{k}^{S}_{//}-\boldsymbol{k}^{I}_{//}=\boldsymbol{G}_{//}\pm\boldsymbol{q}_{//} \qquad (4.20)$$

ここで，$\boldsymbol{K}_{//}$，$\boldsymbol{k}^{I}_{//}$，$\boldsymbol{k}^{S}_{//}$，$\boldsymbol{G}_{//}$，$\boldsymbol{q}_{//}$は各ベクトルの表面平行成分である．このためEELSでは表面に局在したフォノンすなわち表面フォノンが感度よく観測されることになる．

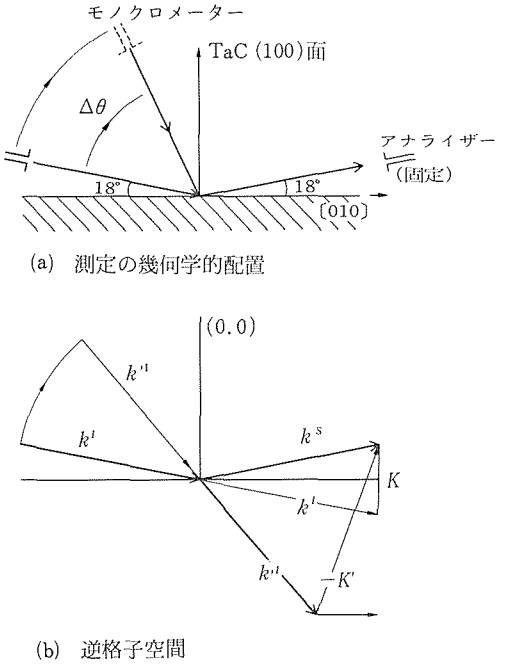


図4.28 エネルギー分散関係測定の概念図

次に表面フォノンのエネルギー分散関係の測定法について具体的に説明する．図4.28に示すように清浄なTaC(100)表面に72度の入射角でビームを入射し，出射角72度に散乱された電子をエネルギー分析する．これが前節で述べた鏡面反射条件であり，この条件では式（4.20）の$q_{//}=0$となる．エネルギー分散関係を求めるためにはこの鏡面反射条件から入射ビームの方向$\Delta\theta$を回転させる必要がある．式（4.20）を使用すると励起するフォノンの波数ベクトル$q_{//}$が求まる．即ち

$$\boldsymbol{q}_{//}=2\pi\sqrt{E_0/150}\,[\cos 18-\cos(18+\Delta\theta)]\,\text{Å}^{-1} \qquad (4.21)$$

ここではE_0は1次電子のエネルギー（eV単位）である．フォノンの励起によるエネルギー損失は1次エネルギーに比較して小さいために，ここでは無視することにする．式（4.21）で$\Delta\theta$を増加させると図4.28(b)に示すように$q_{//}$も増加する．E_0と$\Delta\theta$を適当に選べばブリルアンゾーン内での任意の波数ベクトルに対してフォノンの振動エネルギー，即ちエネルギー分散関係を実験的に決めることができる．

図4.29と図4.30に入射電子ビーム12.4eVと22.3eVの角度分散型EELSスペクトルを示す．$\Delta\theta$は鏡面反射条件から測定した入射角の変化であり，$q_{//}$は式（4.20）で決めた波数ベクトルを示す．3本の損失ピークが出現し，その強度とエネルギー位置が$\Delta\theta$を変えると変化する．各$q_{//}$の値に対する損失エネルギーの関係（分散関係）を図4.31に示した．図4.29の中で斜線の部分は固体内フォノンバンドである．S_1，S_2，S_4'およびS_6'の4本のブランチが存在し，そのうちの2本（S_1とS_2）は固体のフォノンバンドの下に出現し，S_6'およびS_4'はバンドの上に出現する．

図4.32は各モードのピーク強度の入射角依存性である．S_2ピークはWallisモードであり，前節で議論した双極子散乱の特徴（$\Delta\theta=0$の付近で鋭いピークとなる．）を示す．S_2モードは表面原子が表面に垂直方向に変位する振動モードである．

これに対してS_4'とS_6'モードは$\Delta\theta=0$の鏡面反射条件では強度が弱く$\Delta\theta$が増加するにつれて大きくなる．式（4.17）の散乱強度には$[\boldsymbol{K}\cdot\mathrm{e}]^2$の項がある．従って$\Delta\theta=0$の条件では表面に垂直方向の変位をもつモードの散乱強度が強く，$\Delta\theta$が増加するにつれて減少する傾向をもつ．逆に，表面

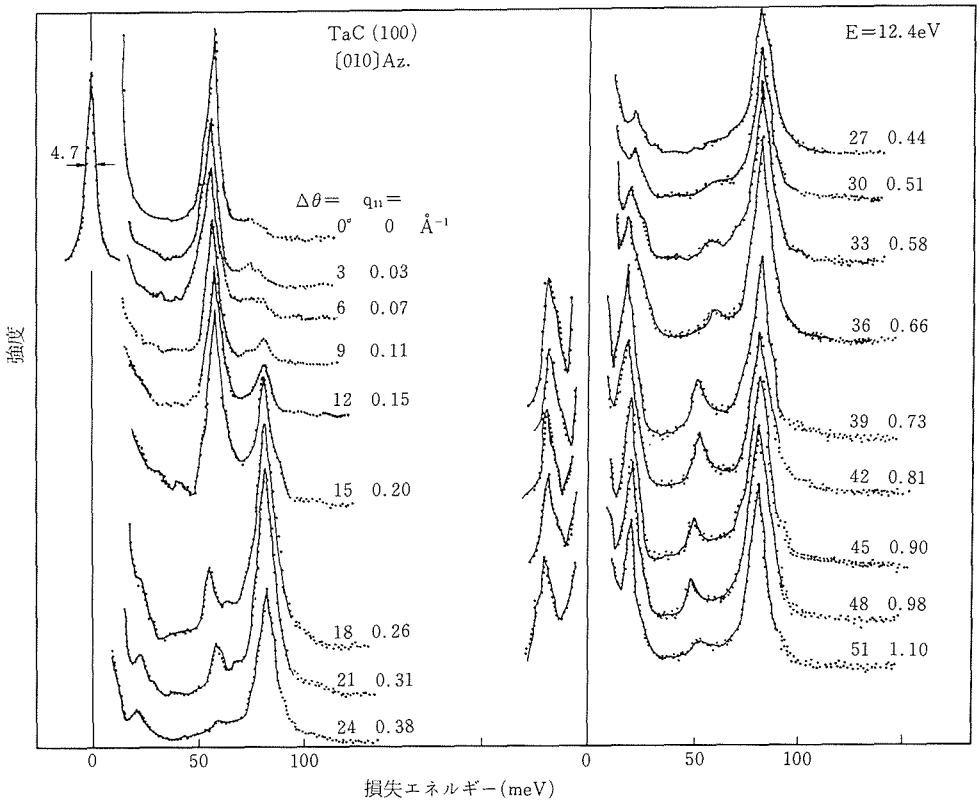


図4.29　TaCの角度分解EELSスペクトル損失エネルギー（meV）

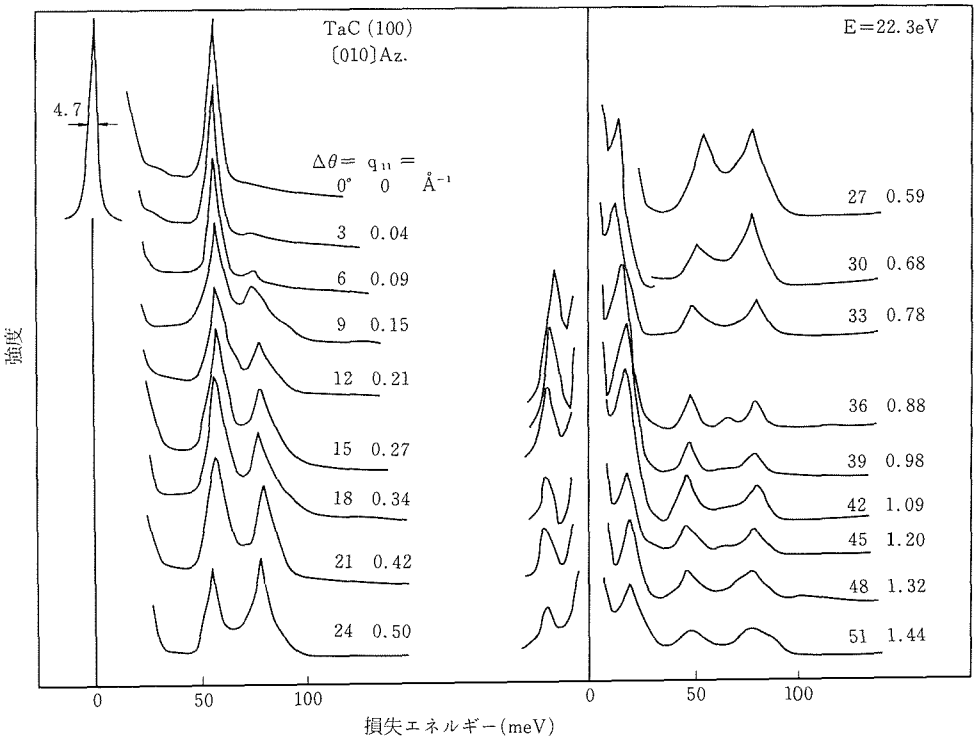


図4.30　TaCの角度分解EELSスペクトル損失エネルギー（meV）

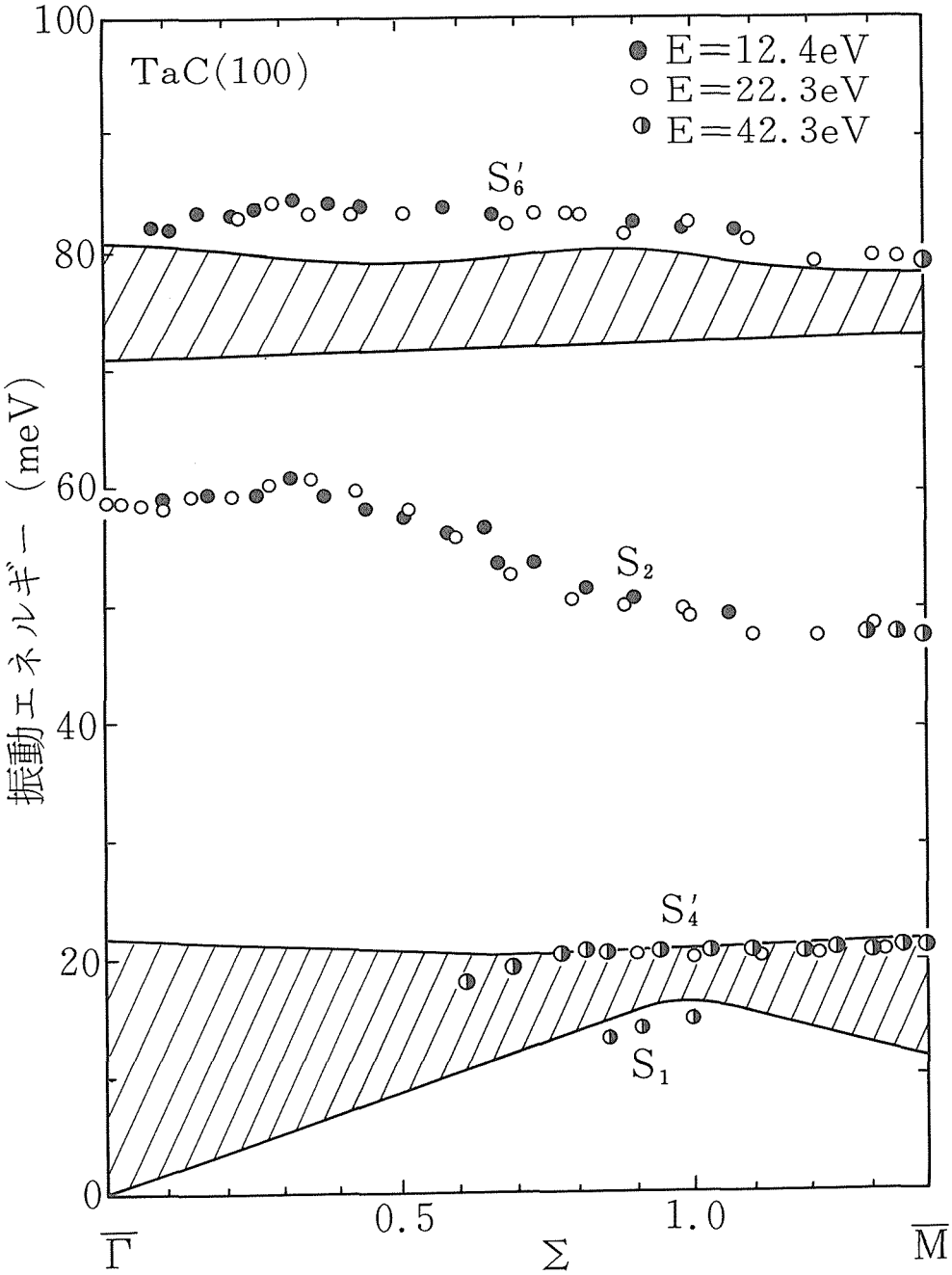


図4.31 TaC (100) のエネルギー分散関係

に平行方向の変位をもつモードでは$\Delta\theta=0$で弱く，$\Delta\theta$の増加とともに大きくなる傾向がある．従ってS_4'とS_6'モードの原子の変位方向は表面に平行方向となる．従って平行に変位するS_4'とS_6'の振動エネルギーは固体内のフォノンの振動数よりも高く，S_1とS_2の様な表面に垂直に変位するモードの振動数は固体内部よりも低いことになる．

同様なデータがNbC(100) 表面でも観測されており，その結果を図4.33に示す．表1にNbCとTaCの表面フォノンのP点とM点の振動エネルギーを示す．S_1'とS_2モードの振動エネルギーの値はほとんど等しく，その比はほぼ1となる．これ

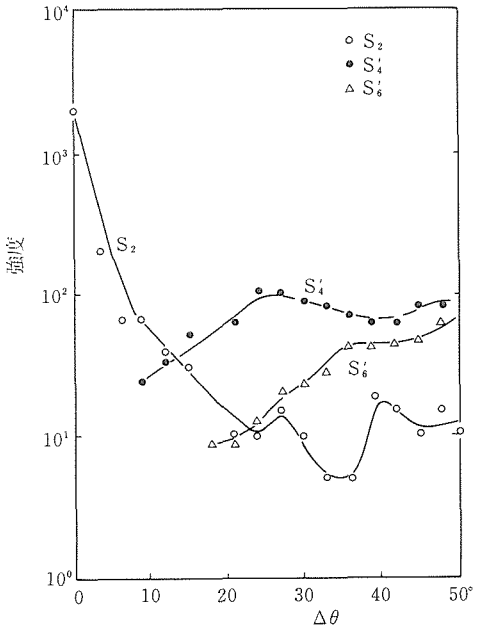


図4.32　各強度の入射角依存性

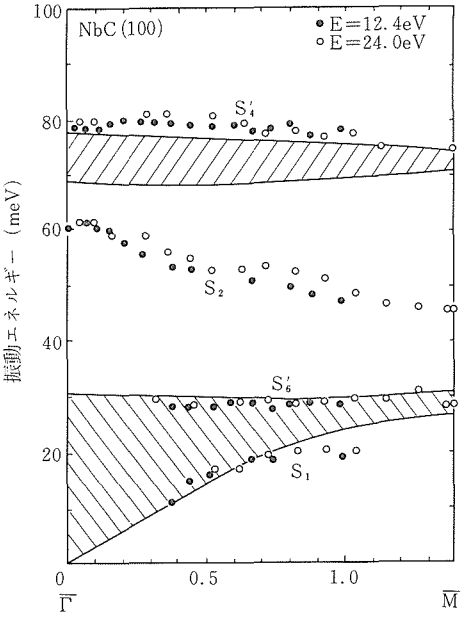


図4.33　NbC (100) のエネルギー分散関係

表1　$\bar{\Gamma}$点と$\bar{M}$点において各モードの振動エネルギー

	エネルギー(meV)		エネルギー比	(質量比) 1/2
	NbC	TaC		
$\bar{\Gamma}(S_4)$	79	82	0.96	1.03
$\bar{\Gamma}(S_2)$	61	58	1.05	1.03
$\bar{M}(S_4)$	80	79	1.01	1.00
$\bar{M}(S_2)$	45	48	0.93	1.00
$\bar{M}(S_{6'})$	30	21	1.43	1.40
$\bar{M}(S_1)$	18	13	1.46	1.40

は光学フォノンの振動数が軽い炭素原子の質量で決まっていることと，NbCとTaCの力の定数が似ていることを意味する．一方S_1とS_6'モードの振動エネルギーの比は1.4倍であり，この値は金属原子の質量によって決まっている．(正確には炭素＋金属原子の質量であるが，金属原子の質量に比較して炭素の質量は無視できる．)このため力の定数が同じとすると振動数の比はTaとNbの質量比の平方根$\sqrt{181/93}\simeq1.4$とほぼ一致している．

以上の結果はS_2とS_4'が光学表面フォノンであり，S_1とS_6'は音響学的表面フォノンであることを示している．同様な表面フォノンの分散関係は他の対称軸や，他の材料TiC(100)，ZrC(100)，TiC(310)面でも測定されている．[28]

4.5.b　理論解析

TaCとNbCは超伝導物質であり，転多温度は10°Kである．この高い超伝導転移点は図4.34の様なジャングルジム構造のフェルミ面と関係していると考えられる。図4.34に示す[100]方向にフェミン面をq_0だけ平行移動すると元のフェルミ面と重なる部分が多くなる．このために結晶全体にqの波長の変調がかかるとエネルギーが減少し，結果としてTaC，NbCの場合には図4.35に示すようにq_0に対応した波動ベクトルの位置でフォノンとソフト化(振動数が減少する)が起る．図4.35はHfCとTaCの固体内フォノンの分散関係を示す．超伝導材料のTaCは〔00ξ〕方向の$\bar{M}$点の波数ベクトルの0.63倍の位置にフォノンの分散曲線が垂れ下がる異常が存在している．同じ傾向は〔$\xi\xi$ 0〕方向でも観察される．

これらのフォノン異常幾つかのモデルによって説明されている．Weberは図4.36に示すDouble-Shellモデルによって計算し，図4.35の実線の結果を得た．一般に化合物の固体内フォノンはShell

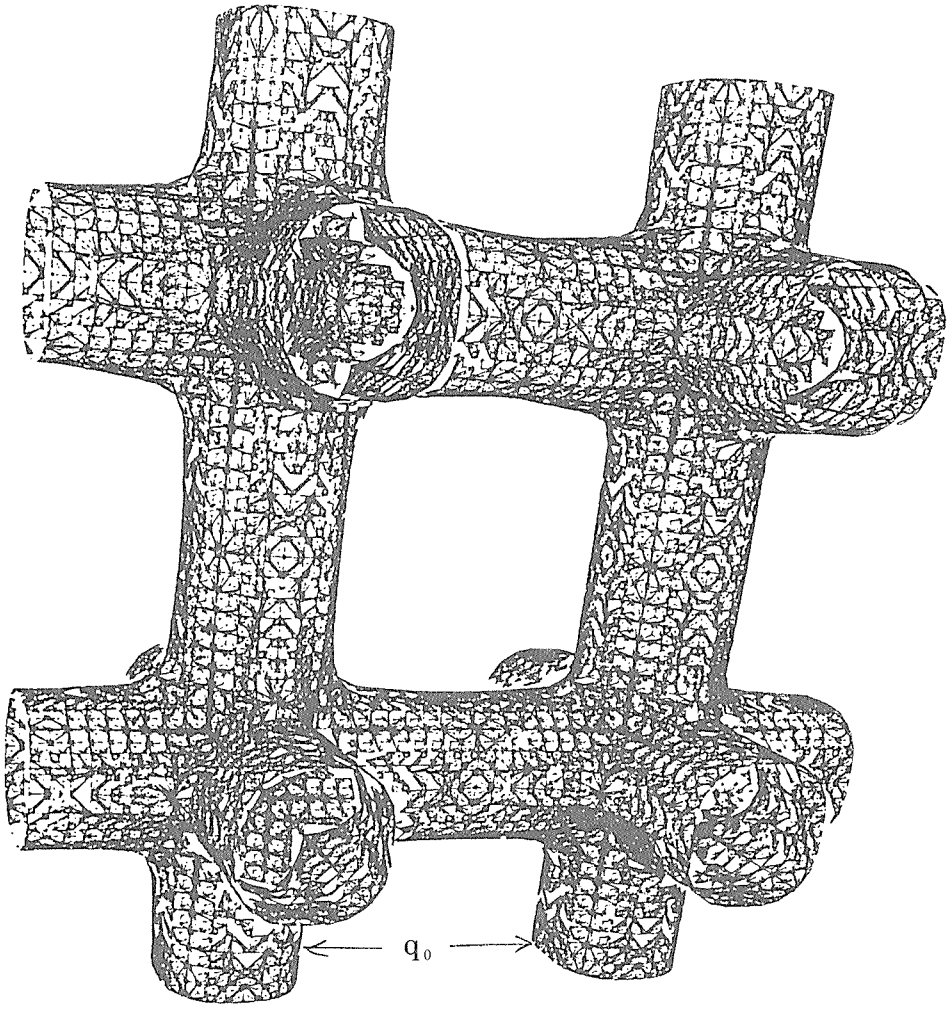


図4.34　NbCのフェルミ面

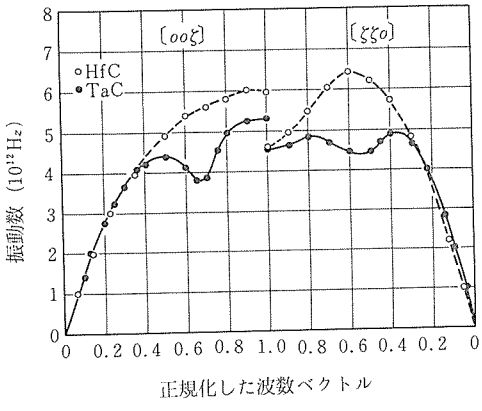


図4.35　HfCとTaCの固体内フォノンのエネルギー分散関係

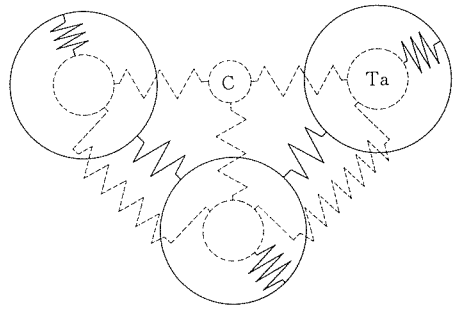


図4.36　Double—Shellモデル

モデルによって説明されている．このモデルでは原子の振動として原子核と電子雲のShellの独立した振動を考慮することによって原子の分極の効果を計算に取り込むことができる．Double-Shellモデルでは更に余分なShellを金属原子に対して考え，q_0の波数ベクトルで共鳴的に振動数を下げる負の力の定数を導入する．結果は図4.35の実線で実験値を良く説明している．またShellモデルの計算結果はHfCの実験値と一致している[29]．

最近，同じ結晶構造と類似した電子状態をもつ超伝導材料TiNのフォノンがMiuraたちによりCluster-Deformationモデルにより説明されている[30]．

表面フォノンについては，Benedekたちが，Miuraたちのモデルの範囲内でTiN（100）表面のエネルギー分散関係を計算した[31]．図4.37がその結果である．3本の光学表面フォノン（S_2，S_4，S_5）と3本の音響学表面フォノン（S_1，S_6，S_7）が存在する．S_1はRayleighモードであり，S_2はWallisモードまたS_4とS_5はLucasモードである．興味をもたれるのは縦波の音響学的（LA）モードのS_6である．S_6モードは固体内部のフォノンと共鳴状態にあり，このため固体内フォノンとほぼ同じ位置（$\bar{P}$-$\bar{M}$方向の2/3の位置）で強い異常を生ずる．このフォノン異常は表面近傍でのソフト化の摂動をうけてやや強調され，結果として電子—フォノン相互作用の結合定数が強化され，超伝導転移温度が僅かに（+0.5°K）上昇すると結論している．しかし当然考えられる表面での電子状態の変化を無視したこの取り扱いには問題が残る．

もう一方の議論はWeberたちの結果である．[32] 図3.36のDouble Shellモデルを使うと，表面付近では通常のスプリングが切れると同時に第2のスプリング（負の力の定数をもつ）も切れ，表面最外層のTa—Ta間のスプリングが固体内部よりも強くなる．これは表面近くでは，図4.34のようなフェルミ面が変化し強い電子—フォノン相互作用が消失していることに対応している．図4.38に計算結果を示すが，音響学的モードはよく実測値に一致している．

図4.39と図4.40はDouble Shellモデルを基礎にTaC（100）とNaC（100）について石田たち[33]によって計算されたエネルギー分散関係である．黒点は本実験によるデータ点である．Weberの結果と同様に音響学フォノンモードの値は良く一致し

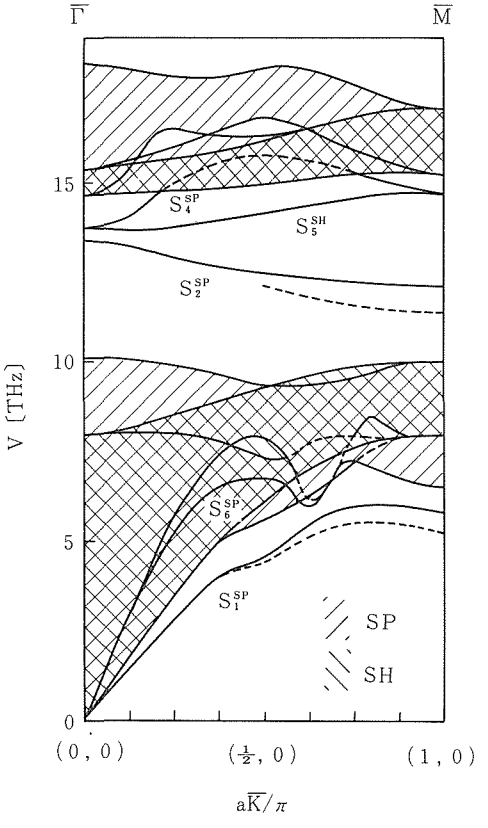


図4.37　TiN（100）の表面フォノン（計算）

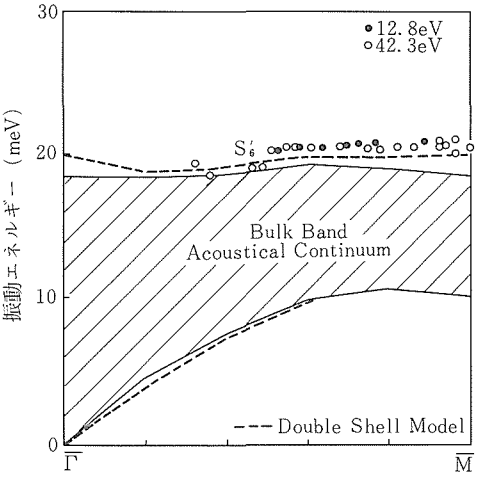


図4.38　TaC（100）の音響学的表面フォノン（点線が計算で，白丸・黒丸はデーター点）

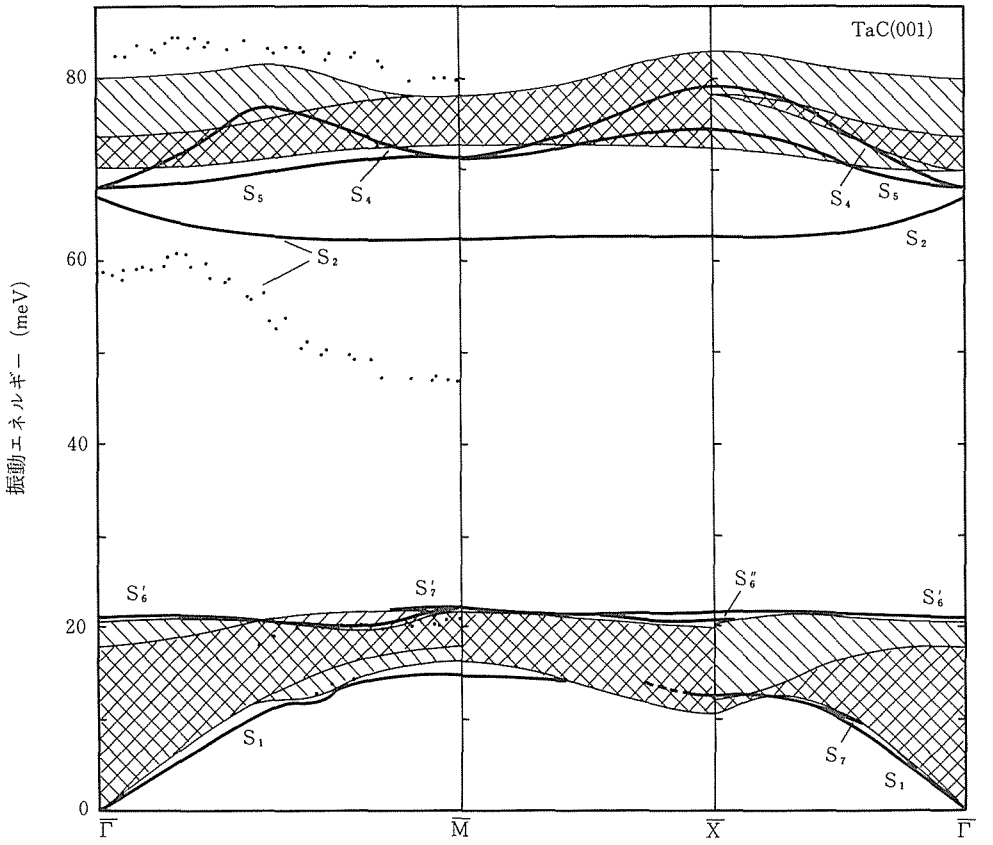


図4.39 TaC (100) の表面フォノンのエネルギー分散 (Double Shellモデル)

ているが，光学フォノンは一致していない．このことはTaやNb原子と炭素原子間の結合が固体内部よりも強化されていることを示している．

これらの現象を理解するために岩塩構造の(100)表面のエネルギー分散を最近接原子間相互作用近似の範囲で理論的に検討した．[34]ここで使用したモデルは図4.41に示す無限に広がった15原子層からなる岩塩型結晶の板状結晶の正規振動モードを求めた．90×90の大きさの格子力学マトリックスを計算機で対角化することにより固有値と固有ベクトルを求めた．図4.41に示すように最近接相互作用を2種類のパラメーターで記述した．一方は伸縮の力の定数 (A_1, A_1, A_2) であり，他は曲げの力の定数 (B, B_1, B_2) である．A_1とB_1は最外層内の原子間のパラメーターであり，A_2とB_2は最外層と第2層間のパラメータである．残りの結晶内の原子間のパラメータはAとBで記述しこの値としてNbCの中性子散乱の測定値を使用した．

図4.42に結果の一部を示す．図の中で実線は表面に強く局在したモード（表面原子の固有ベクトル要素が0.8以上，ここで固有ベクトルは90の自由度に対して1に正規化されている）を示しており，点線は次に強く局在したモード（固有ベクトル要素0.6—0.8）を示している．斜線は表面に局在していない固体内フォノンのエネルギーバンドを示す．図4.42(a)は表面での緩和のない場合であり，表面近くの力の定数が内部と同じ場合 ($A_1=A_2=A$, $B_1=B_2=B$) である．2つの良く知られた光学表面フォノンが固体内のフォノンバンドの下に現われる．Wallisモード (S_2) とLucasモード (S_4とS5) である．S_1のRayleighモードもブリルアンゾーンの端では局在モードとなる．

TaC (100) やNbC (100) 表面で観察したS_4'とS_6'の振動数を決めるパラメーターはこのモデルではA_1, B_1, B_2であり，特にA_1の変化は重要であ

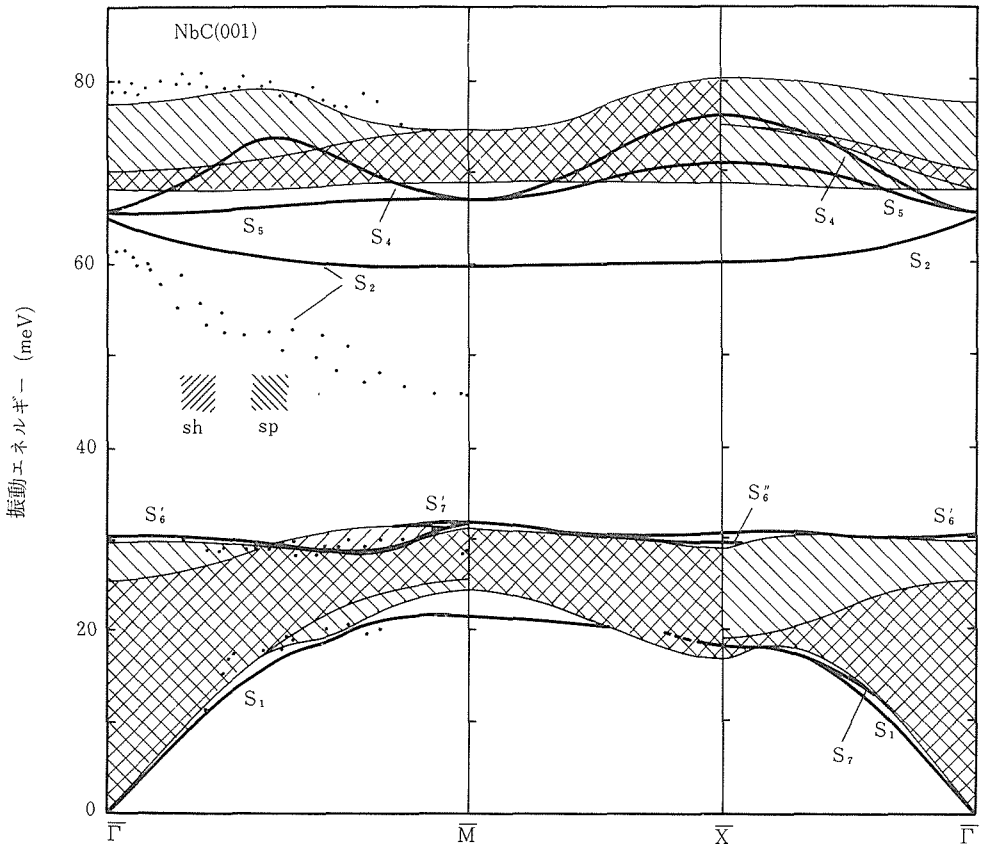


図4.40　NbC (100) の表面フォノンのエネルギー分散 (Double Shellモデル)

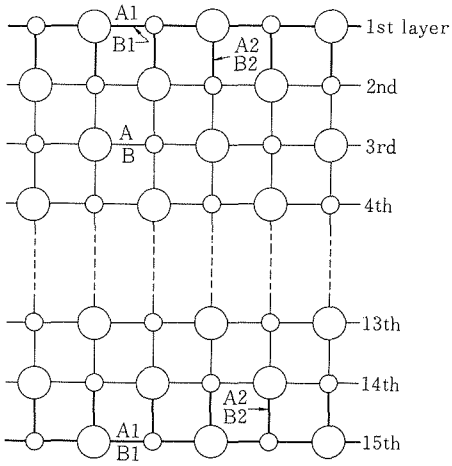


図4.41　最近接相互作用モデル

る．図4.43にA_1を増加させた時の表面局在モードの振動数変化を実線で示した．まだ最外層の原子の振動振幅と第2層の振幅の比を点線で示した．この点線の値はモードの局存性を示している．A_1が増加するのにつれてLucasモードの振動数が増加し，固体内のフォノンバンド（光学）の中へ入り，内部のフォノンとの結合が生じ，表面局在なくなる．$A_1=1.06A$に増加したところでLucasモードは消えてしまう．更にA_1を増加させると，10%増加したところから異なった振動モードが出現し，A_1が増加するにつれて振動数が増加すると同時に局在化が顕著となる．

図4.42と図4.45にP点でのLucasモード，と新しいモードの固有ベクトルの一部を示した．表面最外層から内部への各原子層の振動振幅と変位を示した．1層毎に結晶内部に入るにつれ振幅が指数関数的に減少している様子が分かる．また図4.45の新しい振動モードは層内でもまた層間でも

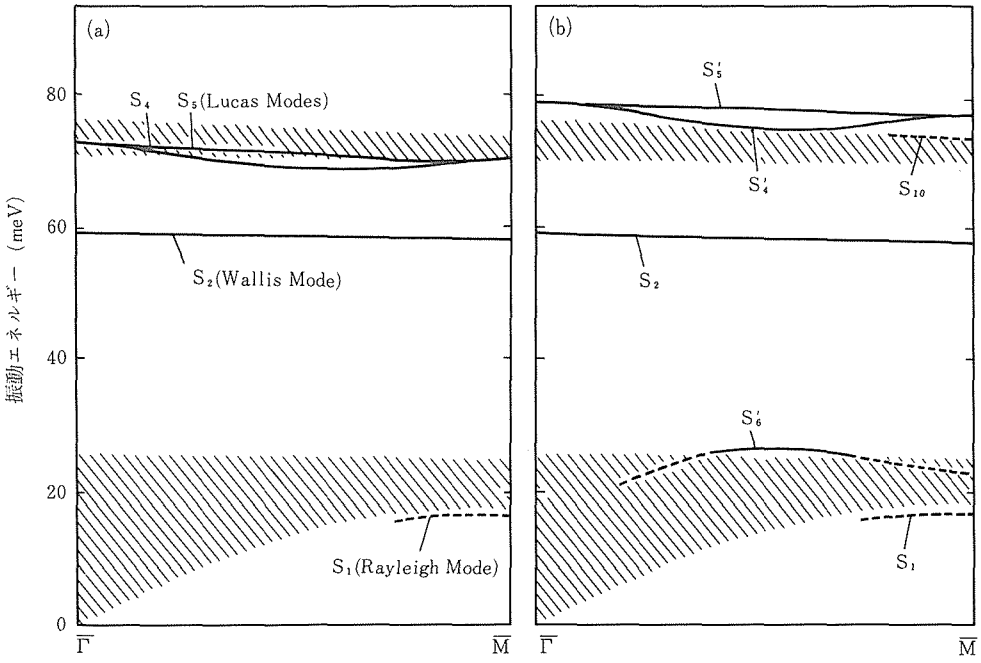


図4.42　計算したエネルギー分散関係，(a)緩和のない場合（$A_1=A$），(b)$A_1=1.2A$

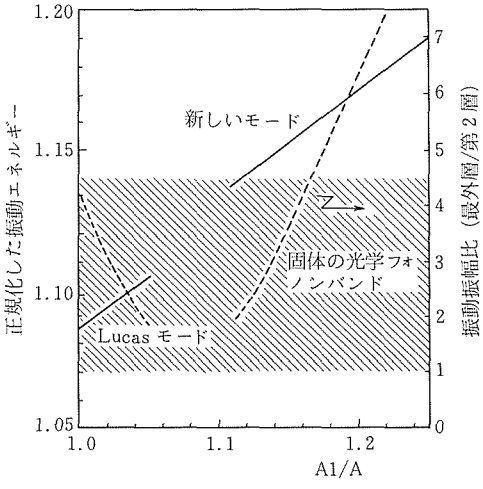


図4.43　A_1の増加による振動モードの変化

Nb原子と炭素原子が逆方向に振動しているのに対して，Lucasモードは図4.44のように層間は同じ方向である．

$A_1=1.2A$の場合のエネルギー分散関係を図4.42の(b)に示した．表面に垂直方向に変位するWallisモード（S_2）とRayleighモード（S_4）は変化がないが，光学フォノンに新しいモードS'_4とS'_5が出現する．表面に水平方向の変位のモードであるが，Lucasモードとは異なる新しいモードである．S'_5は横波であり，本実験の散乱条件では検出されない．またS'_4は縦波である．一方音響学モード側にもS'_6モードが出現する．これらの特徴は本実験の傾向を良く一致している．図4.46はS'_6モードの$\bar{M}$点における振動振幅を示した．原子の変位方向は表面に平行であり，層間ではNb原子と炭素原子は同じ方向に変位するが，層間は逆方向である．LucasモードやWallisモードに比較すると表面の局在性はやや弱い．

4.6　ま　と　め

HREELS装置の開発およびこの装置を使用した微視的表面フォノンのエネルギー分散関係の測定について述べた．ここで述べた表面フォノン分光は新しい研究分野であり，今後表面科学，材料科学，固体物理の領域で発展することが期待される．今後の問題として次の様な領域が残っている．

(1)　装置の性能向上はこの分野の発展にとって極めて重要である．第1にはエネルギー分解能の向上であり，少しでもフォノンの自然幅（～0.3 meV）に近ずけることである．現在の装置の分解

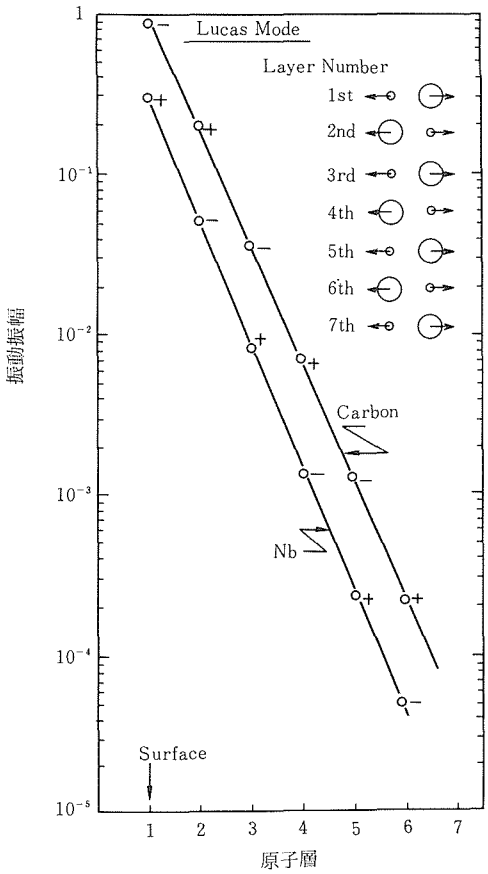


図4.44　Lucasモードの振動振幅分布

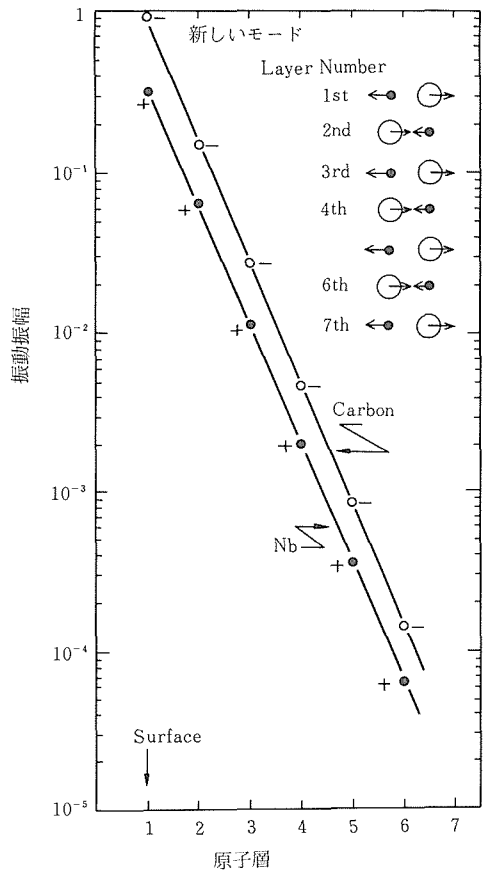


図4.45　新しいモードの振動振幅分布

能は3 meV前後であるが，この値は静電偏向型エネルギー分析器の限界に近い．磁場偏向型や飛行時間法などの異なったエネルギー分析器の適用が必要となろう．

(2)　第2番の装置上の改良点は真空度である．本研究で開発した装置を使用しても表面フォノンの信号強度は弱い場合には数カウント1秒であり他の電子分光法（AES，UPS，XPS）の信号よりも2－3桁低い．このため同じS/Nでスペクトルを再現性よく観測するためには10^{-10} Pa以下の極高真空条件での測定も重要となる．

30年前の中性子散乱法の出現と同様に，EELS法の出現は表面フォノンや電子—表面フォノン相互作用に関する研究など新しい研究分野が切り開かれるであろう．これらの表面フォノンに関する研究は固体表面での構造相転移，再配列，表面融解，腐食や触媒反応などの分野で大きな力を発揮することが期待されている．

文　　献

1）I. Langmuir: J. Am. chem. Soc., **38** 2221 (1916).

2）硼化ランタンに関する研究 (1978)　無機材質研究所報告書第17号.

3）炭化ジルコニウムに関する研究 (1984)　無機材質研究所報告書第40号.

4）R. Herzog: Z. phys. **97**, 596 (1935).

5）D. Rog and J. D. Carrette: Electron Spectroscopy for Surface Analysis, edited by H. Ibach (Springer, Berlin, 1977) p. 28.

6）H. Ibach and D. L. Mills: Electrou Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations (Academic, New York, 1982).

7）H. Wollnik: Focusing of charge Particles, Vol II, edited by A. Septier (Academic, New York, 1967) p. 163.

8）P. Bryce, R. L. Dalglish, and J. C. Kelly: Can. J. Phys. 51, 574 (1973).

9）C. Oshima, R. Franchy, and H. Ibach: Rev. Sci. Instrum. 54, 1042 (1983).

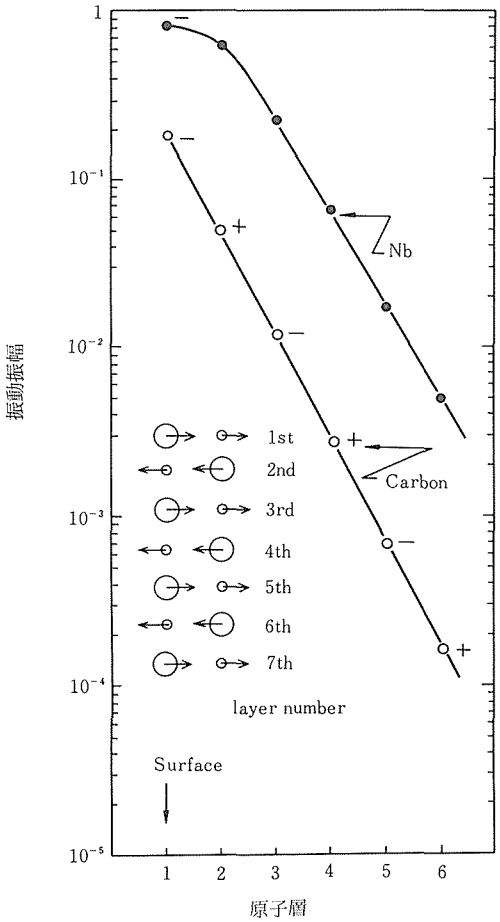


図4.46　S_6'モードの振動振幅分布

10) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, and Y. Ishizawa: Rev. Sci. Instnum, **56** 227 (1985).

11) 大島忠平・青野正和：真空, **24**, 287 (1981).

12) 大島忠平・石沢芳夫：特願昭60—1715.

13) H. Froitzheim, H. Ibach and S. Lehwald: Rev. Sci. Instrum. **46**, 1325 (1975).

14) 高柳俊暢：物性 **14** 166 (1973).

15) R. L. Strong and J. L. Erskine: Rev. Sci. Instrum **55**, 1302 (1984).

16) L. Rayleigh: Proc. London Math. Soc. **17** 4 (1887).

17) R. Fuchs and K. L. Kliewer: Rhys. Rev. **140** A2076 (1965).

18) I. M. Lifshitz and L. Rozenweig: Zh. Eksp. Theor. Fiz. **18** 1012 (1948).

19) R. F. Wallis: Phys. Rev. **105** 540 (1957).

20) R. F. Wallis, D. L. Mills and A. A. Maradudin: Localized Excitation in Solids, ed by R. F. Wallis, Plenum, New York (1968) p. 403.

21) A. A. Lucas: J. chem. Phys. **48** 3156 (1968).

22) S. Y. Tong and A. A. Maradudin: Phys. Rev. **181** 1318 (1968).

23) C. Oshima, S. Otani, M. Aono, S. Zaima and Y. Shibata: Japan. J. Appl. Phys. **22**, 930 (1983).

24) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. **B30** 5361 (1984).

25) C. Kittel: Quntum Theory of Solid (John Wiley & Sons 1963).

26) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa Solid State Communi. **57** 283 (1986).

27) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Tshizawa Phys. Rev. Lett. **56** 240 (1986).

28) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa to be published in surface Sci. (1986).

29) W. Weber: "Electronic Structure of Complex Systems" NATO-A. S. I. Series, Dlenum Press, New York (1984) p. 345.

30) M. Miura, W. Kress and H. Bilz: Z. Physik B54 103 (1984).

31) G. Benedek, M. Miura, W. Kress and H. Bilz: Surt. Sci. **148** 107 (1984).

32) G. Lakshmi and W. Weber, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **10**, 617 (1975).

33) 石田　浩 (私信).

34) C. Oshima: Phys. Rev. B34 (1986)2949.

5.　今後の課題と将来展望

表面処理TiC〈110〉フィールドエミッターの電子放射特性は，ノイズレス，ドリフトレスとも呼べるような極めて安定な特性を示す．しかしながら，この安定な特性は，アノード材料の適切な選択とアノード構造の最適形状に裏打ちされており，さらにはエミッター空間の極高真空化が望ましいことも明確になった．すなわち，カソード，アノード，真空の各材料・技術の総合化が不可欠である．

TiC〈110〉チップの表面処理により，チップの表面構造，表面組成，表面電子状態がどのように変化したかを原子オーダーレベルで研究することは，チップの一層の安定化にとって重要である．アトムプローブ法はその最適手法の一つであるが，他の表面研究手法も含めて検討していくことが必要となろう．

アノードについては，アノード材料としてグラファイトが優れていることを実験的に指摘し，また，アノード構造についても新型構造を提案した．アノードに関する技術は，安定ビームを得るためには，カソードに劣らず重要な技術であることは研究の初期の段階で既に認識したが，最終的にはアノード材料とアノード構造の再検討を余儀なくされた．安定放射電流の大電流化は，新しい応用分野を開拓するためにも，一つの大きな残された課題であるが，この問題はカソード材料だけの問題だけではなく，アノード材料・構造とも密接に関連しており，相互にフィードバックしながら大電流化が実現していくものと考えられる．

極高真空発生技術は，電界放射型電子銃の実用化にとって不可欠な要素技術である．現状では，アノードの改良によって，10^{-10}Paの極高真空下で電子放射が可能になっているが，今後は一層の高真空化が期待されている．近い将来には，10^{-11}Paオーダの真空度が実用レベルで実現する見通しが得られている．このような極高真空技術は，他の分野への波及効果も大きいと考えられており，今後の技術進展が楽しみである．

表1は各種高輝度電子源の特性比較表である．熱電子放射型電子源として，LaB_6単結晶電子源と尖端型W電子源をとりあげた．電界放射型電子源の実用材料はW単結晶である．本研究で開発した表面処理TiC〈110〉チップの高性能性は明らかである．チップ環境が10^{-9}Paの真空度を必要とする点は，前述のように極高真空の実現が可能となり，先端技術として注目を集めるようになってきた．

輝度が高く，放射電子のエネルギー幅が小さく，しかも電子源の大きさが小さい，という特徴をもつ表面処理TiC〈110〉フィールドエミッターは，低加速走査型電顕，分析電顕等の電子顕微鏡をはじめとする各種理化学機器の高性能化に寄与することが期待されている．また，ナノメートルリソグラフィーが可能な電子線描画装置への搭載も間

表1　各種電子源の特性比較表

	LaB_6熱電子放射型	W熱電子放射型	W電界放射型	TiC電界放射型(表面処理)
輝　　度 (A/cm²・str)	5×10^6	5×10^5	10^8～10^9	10^8～10^9
電流安定性				
雑　　音 (%)	0.2	0.2	5	0.2
ドリフト (%/hr)	1	1	大	0.1
エネルギー幅 (eV)	1～2	2～3	0.2	0.2
電子源径 (μm)	10～15	25	0.1	～0.05
陰極温度 (℃)	1,550	2,550	室温	室温
真空度 (Pa)	10^{-4}～10^{-5}	10^{-3}	10^{-7}～10^{-8}	10^{-9}～10^{-10}
寿　　命 (hr)	1,000	50	1,000	(1,000)

近い．電子線のコヒーレンシーに着目した新機能電顕その他の新しい応用も，将来は検討されることになろう．

本研究の主要成果は，新技術開発事業団の委託開発課題“高安定電界放射型電子銃”と“高分解能電子エネルギー損失分光装置”として，昭和61年3月から民間企業へ技術移転することになった．いずれも波及効果の大きい新技術であり，その開発成功の折には新しい分野の実現や新しい技術の萌芽が期待されている．

6. 研　究　成　果

6.1 発表論文

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，
"Preparation of TaC Single Crystals by a Floating Zone Technique" J. Crystal Growth **55**, 431 (1981).

大島忠平，
"The Chemisorption on the Carbide Surface" Institute for Plasma Physics Journal (IPPJ) IPPJ-AM (1981).

大島忠平，大谷茂樹，青野正和，財満鎮明，安達洋，柴田幸男，
"Change in Work Function of TiCx Single Crystals with Oxygen Chemisorption" 28th International Field Emission Symposium p 156 (1981).

C. Oshima, R. Francy and H. Ibach, "Numerical Calculations of Electron Trajectories in the 127° Analyzer using a Positive-sensitive Detector under Conditions of Fringing Fields" Rev. Sci. Instrum. **54** 1042 (1983).

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，
"遷移金属炭化物の良質単結晶育成とその応用" 応用物理 **52**, 139 (1983).

大谷茂樹，本間　茂，田中高穂，石沢芳夫
"Preparation of TiCx Single Crystal with Maximum Carbon Content by a Floating Zone Technique" J. Crystal Growth **61**, 1 (1983).

大島忠平，石沢芳夫，
"高分解能電子エネルギー損失分光法による表面フォノンの分散関係の測定" 固体物理 **18**, 767 (1983).

青野正和，侯　印春，左右田龍太郎，大島忠平，大谷茂樹，石沢芳夫，
"Direct Analysis of the Structure, Concentration, and Chemical Activity of Surface Atomic Vacancies by Specialized Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy: TiC (001)" Phys. Rev. Lett. **50**, 1293 (1983).

藤井　清，財満鎮明，安達　洋，大谷茂樹，大島忠平，石沢芳夫，柴田幸男，
"単結晶TiC, ZrCの電界放射基本特性" 真空 **26**, 33 (1983).

石沢芳夫，
"電子放射特性を利用したセラミックス" ファインセラミックスハンドブック p1021 (朝倉書店，1984).

大島忠平，大谷茂樹，青野正和，柴田幸男，財満鎮明，
"Titanium Oxycarbide on the TiC (100) Surface" Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 930 (1983).

石沢芳夫，
"超高真空応用技術の新しい展開" プロメテウス33号p28 (1983).

大島忠平，青野正和，大谷茂樹，石沢芳夫，
"The Hydrogen Chemisorption on TiC (111) Surface Studied by High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy" Solid State Commun. **48**, 911 (1983).

大島忠平，
"高輝度陰極材料" 電気学会技術報告147号 p19 (1983).

石沢芳夫，
"高輝度電子源材料" 化学工場 **27**, 89 (1983).

安達　洋，藤井　清，財満鎮明，柴田幸男，大島忠平，大谷茂樹，石沢芳夫，
"Stable Carbide Field Emitter" App. Phys. Lett. **43**, 702 (1983).

大島忠平，左右田龍太郎，大谷茂樹，青野正和，石沢芳夫，
"Experimental Observation of Micoscopic Optical Surface Phonon: TaC(100)" Phys. Rev. B**30** 5361(1984).

石沢芳夫，田中高穂，大谷茂樹，
"高輝度電子源としてのLaB_6, TiC単結晶" エレクトロニクス用結晶材料の精密加工技術

p116（サイエンスフォーラム，1985）.
大島忠平，左右田龍太郎，青野正和，石沢芳夫，
"Optimum Angle of Deflection Electrodes of a Cylindrical Electrostatic Analyzer" Rev. Sci. Instrum. **56**, 227 (1985).
財満鎮明，柴田幸男，安達　洋，大島忠平，大谷茂樹，青野正和，石沢芳夫，
"Atomic Chemical Composition and Reactivity of the TiC(111) Surface" Surf. Sci. **157**, 380 (1985).
大島忠平，左右田龍太郎，大谷茂樹，石沢芳夫，
"高安定TiCフィールドエミッター" 応用物理 **53**, 206 (1984).
安達　洋，藤井　清，財満鎮明，柴田幸男，大谷茂樹，
"TiC単結晶の電界放射電子のフラッシング温度依存性" 真空 **27**, 658 (1984).
藤井　清，財満鎮明，柴田幸男，安達　洋，大谷茂樹，
"Field Electron Emission Properties of TiC Single Crystals" J. Appl. Phys. **57**, 1723 (1985).
大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，
"Temperature Distribution in TiC Crystal Rod Prepared by R.F. Floating Zone Technique" J. Less-Commen Metals **113**, 205 (1985).
大島忠平，
"表面フォノン" 表面科学 **6**, 166 (1985).
大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，
"Evaporation from Molten TiCx" J. Mater. Sci. **21**, 176 (1986).
大島忠平，左右田龍太郎，青野正和，大谷茂樹，石沢芳夫，
"Dispersion Relation of Surface Phonon of TaC(100) Studied by High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy" Solid State Commun. **57**, 283 (1986).
大島忠平，左右田龍太郎，青野正和，大谷茂樹，石沢芳夫，
"Surface Phonons of the Superconducting Materials NbC (100) and TaC (100)" Phys. Rev. Lett. **56**, 240 (1986).
大島忠平，
"New Type of Surface Atomic Vibrational Modes of the (100) Surface of the NaCl-type Lattice" Phys. Rev. B 34,2949(1986).
大島忠平，左右田龍太郎，青野正和，大谷茂樹，石沢芳夫，
"Dispersion Curves of the Surface Phonons of the TiC (100) Surface" Surf. Sci (*to be published*)
石沢芳夫，青木　進，大島忠平，大谷茂樹，
"表面処理TiC〈100〉フィールドエミッターの特性" 真空（印刷中）(1986).
石沢芳夫，青木　進，大島忠平，大谷茂樹
"Carbide Field Emission Source" Proc. XI th Int. Con. on Electron Microscopy p223 (1986).
石沢芳夫，青木　進，大島忠平，大谷茂樹，
"極高真空電界放射型電子銃の試作" 真空（印刷中）(1986).
大島忠平，左右田龍太郎，石沢芳夫，
"高性能電子エネルギー損失分光装置の試作" 真空（投稿中）.
石沢芳夫，青木　進，大島忠平，大谷茂樹，
Surface-Processed TiC Field Emission Source（投稿中）.
大島忠平，（共著）.
"電子放出セラミックス" 電子セラミックス（オーム社）p151 (1986).
大島忠平，
"表面原子振動，エネルギー分析器" 表面物性ハンドブック（丸善）（印刷中）.
大島忠平，
"表面原子振動"，応用物理ハンドブック（丸善）（印刷中）.

6.2 特許出願

6.2.1 国　　内

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
56.6.30	56-101718	炭化タンタル結晶体の製造法	大谷茂樹　田中高穂 石沢芳夫
56.10.1	56-156500	炭化チタン単結晶の育成法	大谷茂樹　田中高穂 石沢芳夫
57.9.27	57-168085	炭化ニオブ結晶体の製造法	大谷茂樹　田中高穂 石沢芳夫
57.10.14	57-180499	高安定高輝度電子ビームの発生法	石沢芳夫　大島忠平 大谷茂樹　柴田幸男
57.10.14	57-180500	表面酸化型炭化物フィールドエミッター	石沢芳夫　大島忠平 大谷茂樹　柴田幸男
58.6.17	58-108890	電界放射型電子銃（I）	大島忠平　石沢芳夫
58.6.17	58-108891	電界放射型電子銃（II）	大島忠平　石沢芳夫
58.8.24	58-154354	静電型粒子エネルギー分析器	大島忠平　石沢芳夫
58.10.18	58-194674	ほう化ランタン単結晶の育成法	大谷茂樹　田中高穂 石沢芳夫
58.10.19	58-195704	フィールドエミッター	大島忠平　石沢芳夫 大谷茂樹　柴田幸男
58.10.19	58-195705	極高真空排気方法	大島忠平　石沢芳夫 左右田龍太郎
58.10.25	58-199605	遷移金属化合物からなるフィールドエミッター	石沢芳夫　大島忠平 大谷茂樹　左右田龍太郎
59.12.27	59-275220	チタンオキシカーバイドフィールドエミッターの製造方法	石沢芳夫　大島忠平 大谷茂樹　左右田龍太郎 柴田幸男　青木進
59.12.27	59-275221	高安定電子放射特性を示すフィールドエミッターの製造方法	石沢芳夫　大島忠平 大谷茂樹　左右田龍太郎 柴田幸男　青木進
60.1.10	60-001715	円筒静電型粒子エネルギー分析器	大島忠平　石沢芳夫
60.1.25	60-013265	電界放射型電子銃	石沢芳夫　大島忠平 青木進
60.7.31	60-168727	高安定フィールドエミッターの製造方法	石沢芳夫　大島忠平 大谷茂樹　青木進 柴田幸男
60.10.2	60-219833	フィールドエミッターの製造方法	石沢芳夫　大島忠平 大谷茂樹　青木進
60.10.2	60-219834	高性能フィールドエミッターの製造方法	石沢芳夫　大島忠平 大谷茂樹　青木進
60.10.2	60-219835	チタン化合物フィールドエミッターの製造方法	石沢芳夫　大島忠平 大谷茂樹　青木進
60.10.25	60-239048	チタン炭窒化物の単結晶の製造法	田中高穂　大谷茂樹 石沢芳夫　山田哲夫
61.2.5	61-023639	電界放射型電子銃	石沢芳夫　大島忠平 青木進

6.2.2 国　　外

出願国	出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
米　国	1984. 2 .14	579950	Field Emission Type Electron Gun	大島忠平 石沢芳夫
米　国	1985.12.18	810190	Field Emission Type Electron Gun	石沢芳夫 大島忠平 青木　進

発 行 日　昭和61年11月28日

無 機 材 質 研 究 所 研 究 報 告 書 第 48 号

電子放射材料に関する研究

編集・発行　科学技術庁　無機材質研究所
〒 305　茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話　0298-51-3351