

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年12月28日(28.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/248271 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 37/073 (2006.01) H01J 1/304 (2006.01)
H01J 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/024469
- (22) 国際出願日: 2022年6月20日(20.06.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立ハイテク
(HITACHI HIGH-TECH CORPORATION) [JP/
JP]; 〒1056409 東京都港区虎ノ門一丁目
17番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 楠 敏明 (KUSUNOKI Toshiaki);
〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6
番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).
橋詰 富博(HASHIZUME Tomihiro); 〒1008280
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株

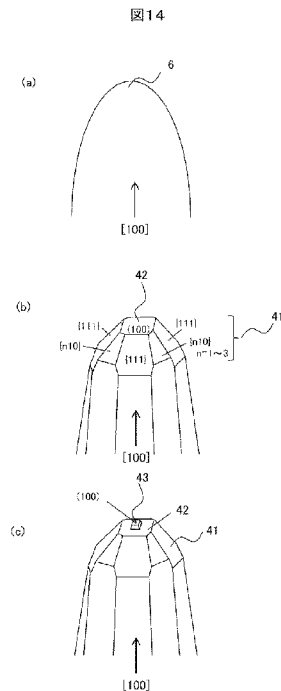
式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 荒井 紀明
(ARAI Noriaki); 〒1056409 東京都港区虎ノ門
一丁目17番1号 株式会社日立ハイテク
内 Tokyo (JP). 福田 真大(FUKUTA Masahiro);
〒1056409 東京都港区虎ノ門一丁目17番1
号 株式会社日立ハイテク内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: ポレール弁理士法人(POLAIRE I.P.C.);
〒1030021 東京都中央区日本橋本石町三
丁目3番5号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: FIELD EMISSION ELECTRON SOURCE, METHOD OF PRODUCING SAME, AND ELECTRON BEAM
DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 電界放出電子源とその製造方法およびそれを用いた電子線装置



(57) Abstract: The present invention: improves the ratio of an emission angle current density to the total current of a field emission electron source in which a (100) plane of hexaboride single crystal or transition metal carbide single crystal is used as an electron emission surface; and improves current stability. Formed at a distal end of a tip of hexaboride single crystal or transition metal carbide single crystal of a <100> axis constituting an electron source is a top facet of a first (100) plane, surrounded by such side facets as to be constituted of at least four {n11} planes and at least four {n10} planes where n = an integer 1, 2, or 3, the total surface area of the side facets of the {n11} planes being > than the total surface area of the {n10} side facets. Furthermore formed is a microcrystal having a top facet of a second (100) plane, inside the top facet plane of the first (100) plane. Electrons are mainly emitted from the top facet of the second (100) plane.

(57) 要約: 六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶の(100)面を電子放出面として用いる電界放出電子源の全電流に対する放射角電流密度の比率を向上させ、電流安定性を向上させる。電子源を構成する<100>軸の六ホウ化物単結晶または遷移金属炭化物単結晶のティップの先端に、n=1,2,3の整数とする少なくとも4面の{n11}面と、少なくとも4面の{n10}面から構成され、かつ{n11}面の側部ファセットの合計面積>{n10}の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセットに囲まれた第一の(100)面の頂部ファセットを形成し、さらに該第一の(100)面の頂部ファセット面内に第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶を形成し、主に該第二の(100)面の頂部ファセットから電子を放出させる。

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

電界放出電子源とその製造方法およびそれを用いた電子線装置

技術分野

[0001] 本発明は、電子顕微鏡などの電子線装置の電界放出電子源とその製造方法およびそれを用いた電子線装置に関する。

背景技術

[0002] 電子顕微鏡は光学限界を超えた空間分解能をもち、nmからpmオーダの微細構造の観察と組成の分析ができる。このため、材料や物理学、医学、生物学、電気、機械などの工学分野で広く利用されている。電子顕微鏡のなかでも、簡便に試料表面の観察を行える装置として走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM) がある。

[0003] 走査型電子顕微鏡などの電子線装置に用いられる電子源としては、熱電子源 (Thermionic Emitter : TE)、電界放出電子源 (Field Emitter : FE)、ショットキー放出電子源 (Schottky Emitter : SE) がある。これらの電子源のうち、電界放出電子源 (FE) は最も単色性がよく高輝度の電子ビームを放出できるため、電子光学系の色収差を低減でき、高空間分解能の走査型電子顕微鏡用の電子源として使用されている。この電界放出電子源には針状電極 (ティップ) の先端を尖らせたタングステンの{310}結晶面を用いたWティップが広く用いられている。

[0004] 図1に電界放出電子源の放出原理となるエネルギーダイアグラムを示す。外部電界FをWティップ先端に集中させることにより高電界を印加し、Wティップ内の電子eを実効的に薄くなったエネルギー障壁を量子力学的に透過させて真空中に放出させる。室温で動作できるため、引き出される電子eのエネルギー半値全幅 ΔE_{FE} は0.3 eV程度と狭い。また非常に尖ったティップ先端の狭い電子放出面から高密度の電子線を放出するため、輝度が 10^8 (A/cm²sr) と高い特徴を有する。

- [0005] 電界放出電子源でもさらにエネルギー半値全幅 ΔE を狭くし、輝度 B を上げるため、 W より仕事関数 ϕ が低い LaB_6 などの六ホウ化物のナノワイヤを用いた電界放出電子源も提案されている（例えば、特許文献1）。 W に比べ仕事関数障壁が低いため、より低電界で電子を透過させ電界放出できエネルギー半値全幅 ΔE_{FE} をさらに低減することが可能である。
- [0006] 発明者らは、これまでにフローティングゾーン法などで作製した CeB_6 などの六ホウ化物単結晶を用い、その先端を電解研磨、電界蒸発などを駆使して半球状に整形し、さらに $700\sim 1400^\circ C$ の加熱処理を行うことで仕事関数の低い CeB_6 の $\{310\}$ 結晶面を形成し、室温で電界放出させる冷電界放出電子源（Cold Field Emitter、CFE）を開発し開示してきた（特許文献2）。この六ホウ化物単結晶の電界放出電子源は、従来の W の電界放出電子源に比べて単色性がよく、また全電流 I_t (μA) に対する放射角電流密度 J_Ω ($\mu A/sr$) の比 J_Ω / I_t が $6\sim 13$ ($1/sr$) 以上と放射角電流密度 J_Ω ($\mu A/sr$) を高めることができる。この発明により、特に低加速電圧での走査電子顕微鏡の色収差を改善でき、試料の極表面の観察や、炭素系化合物などの軽元素物質の観察の高空間分解能力が可能となった。またフローティングゾーン法などで作成した六ホウ化物単結晶の大きさは 0.1 mm から数 mm 程度であることから、人の手や、機械を用いて電子源へと組み立てることができ、直径が数十から数百 nm 程度のナノワイヤを用いる電子源より安価で簡便に歩留まり高く生産できる利点がある。
- [0007] さらに発明者らが検討した結果、六ホウ化物単結晶の $\langle 100 \rangle$ 軸の六ホウ化物単結晶のティップ頂部に (100) 面のファセットを形成し、 (100) 面からの電界放出電子をプローブすると、 $\{310\}$ 面からの電界放出電子に比べ放出電流の安定性が高いことが分かった。その理由は主に (100) 面の方が $\{310\}$ 面に比べて仕事関数がやや高く、吸着ガスによる仕事関数変動の影響を受けにくいこと、また $\{310\}$ 面に比べ原子面密度が高いため構造が安定で原子の振動も抑制されること、加熱によって平坦で面積の大きなファセットを形成しやすく電界集中度が下がること、さらに電界電子放出の際のガス吸着と脱離による局所的な仕事関数変化が大きなファセットの面内で平均化され、全体変動が小さ

くなることなどによる。そのため<100>軸の六ホウ化物単結晶ティップの先端に(100)面のファセットを形成し、(100)面から放出した電子ビームをプローブすると電流安定性を向上させることができる。

[0008] しかしながら、仕事関数が高く電界集中度が下がることは、逆に(100)面は{310}面に比べて電子放出しにくいことを示しており、また(100)面の周りのティップ側部に形成される{310}面などからの電子放出が電子顕微鏡の光軸外に無駄に放出されるため、全電流 I_t (μA) に対する放射角電流密度 J_Q ($\mu\text{A}/\text{sr}$) の比が1 (1/sr) 未満と著しく低下してしまうことが課題であった。

[0009] 全電流 I_t (μA) が多すぎると、光軸外に無駄に放出された電子が、電子顕微鏡内の引き出し電極などにあたり、電極表面から電子線刺激脱離ガスを発生させ、それが電界放出電子源の表面に入射、吸着し、仕事関数変動を引き起こして電流安定性を損なっていく。

[0010] そこで発明者らがその改善方法を鋭意検討した結果、電子源を構成する<100>軸の六ホウ化物単結晶のティップ先端に、 $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の仕事関数の高い{n11}面と、少なくとも4面の仕事関数の低い{n10}面から構成される側部ファセットに囲まれた(100)面の頂部ファセットを形成し、かつ{n11}面の側部ファセットの合計面積 > {n10}の側部ファセットの合計面積であるように構成することにより、側部ファセットからの不要な放出電流を減らして、六ホウ化物単結晶のティップの電子源の頂部(100)面の電子放出部から取り出したプローブ電流の放射角電流密度 J_Q ($\mu\text{A}/\text{sr}$) と、電子源から放出される全電流 I_t (μA) の比を2.6~4 (1/sr) に改善でき、従来と比べて電流変動が少ない安定した電子源を実現することができることを開示した(特許文献3)。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第05660564号公報

特許文献2：特許第06694515号公報

特許文献3：国際公開第2022/064557号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 背景技術で前述したように、 CeB_6 などの六ホウ化物単結晶を用いた電界放出電子源は、(100)面からの電界放出電子をプローブすると、{310}面からの電界放出電子に比べ放出電流の安定性が高く、放射角電流密度 J_{Ω} ($\mu\text{A}/\text{sr}$) と全電流 I_t (μA) の比 J_{Ω}/I_t を上げることによってさらに安定性を上げることができる。また発明者がさらに検討した結果、 CeB_6 などの六ホウ化物単結晶と同様に、Wより低い仕事関数を持ち、同じ立方晶の結晶構造を持つ化合物であるHfC、ZrC、TiCなどの遷移金属炭化物単結晶においても、(100)面からの電界放出電子をプローブすると、{310}面からの電界放出電子に比べ放出電流の安定性が高いことが分かってきた。これらの低仕事関数材料を用いた電界放出電子源は、放射角電流密度 J_{Ω} ($\mu\text{A}/\text{sr}$) と全電流 I_t (μA) の比 J_{Ω}/I_t を上げれば上げるほど、電子線刺激脱離ガスの発生を抑制でき、安定性が向上する。そのため、さらなる J_{Ω}/I_t の向上が期待されているとともに、電子放出面へのガス吸着を抑制する新たな技術開発も期待されている。

[0013] 本発明の目的は、上記の課題を解決して、ガス吸着の影響が少ない所望の形状的、時間変化的に安定した電子放出面の局所領域から放出される安定した電子線を利用し、さらに該放出面以外から放出される不安定な電子線の混入を抑制する手法を用い、単色性と放出電流の長期安定性を兼備えた六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶の電界放出電子源を提供し、高分解で長期安定性が必要で、様々な用途に用いることができる電子顕微鏡などの電子線装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 上記した課題を解決するために、本発明では、電界放出電子源を構成する<100>軸の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のティップの先端に、 $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の{n11}面と、少なくとも4面の{n10}面から構成され、かつ{n11}面の側部ファセットの合計面積 > {n10}の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセットに囲まれた第一の(100)面の

頂部ファセットを形成し、さらに該第一の(100)面の頂部ファセット面内に第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶を形成し、該第二の(100)面の頂部ファセットから電子を放出することを特徴とする電界放出電子源を用いた。

[0015] ここで、六ホウ化物単結晶としては LaB_6 や CeB_6 を主成分とする単結晶、遷移金属炭化物単結晶としては HfC 、 ZrC 、 TiC を主成分とする単結晶が、仕事関数が低く、耐熱性が高く、上記のティップ先端の第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶を形成するうえで必要な立方晶系の結晶構造を持ち、本発明に適する材料である。

[0016] また上記の第二の(100)面の頂部ファセットは、第一の(100)面の頂部ファセットより小さく、第一の(100)面の頂部ファセットの一辺と第二の(100)面の頂部ファセットの一辺の比は0.05～0.35であること、また第二の(100)面の頂部ファセットを形成する微小結晶は、側面も{100}面群で形成された立方体形状、または側面が{111}面群で形成された台形形状であり、第二の(100)面の頂部ファセットの一辺は、10～60 nmの範囲であること、また微小結晶の高さが第二の(100)面の頂部ファセットの一辺の0.7倍以上であることによって有効に課題を解決できる。

[0017] また、第一の(100)面の頂部ファセットは1辺が1.5 μm 以下で、4段以下の多段構造であることにより、ティップ側壁から電子放出面に向かっての吸着ガスの表面拡散を抑制することができ、有効に課題を解決できる。

[0018] 上記した課題を解決するための電子源の製造方法として、本発明では、 $\langle 100 \rangle$ 方位の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッドの先端部分を電解研磨することによりロッドの先端部分が錐体状の整形されたティップに加工し、このティップを加熱しながらティップを正極性とする強電界を印加することにより、ティップの先端に $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の{ $n11$ }面と、少なくとも4面の{ $n10$ }面から構成され、かつ{ $n11$ }面の側部ファセットの合計面積 > { $n10$ }の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセットに囲まれた第一の(100)面の頂部ファセットを形成した後、主に電界

を低下させることにより、ティップ先端の第一の(100)面の頂部ファセット面内に第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶を形成して解決することができる。

[0019] さらに、上記した課題を解決するために、本発明では、電子源と、試料を載置する試料台と、電子源から放出された電子をビーム状に収束させて試料台の上の試料に照射する電子光学系とを備えた電子線装置において、電界放出電子源を、 $\langle 100 \rangle$ 軸の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のティップの先端に、少なくとも $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の $\{n11\}$ 面と、少なくとも4面の $\{n10\}$ 面から構成され、かつ $\{n11\}$ 面の側部ファセットの合計面積 $>$ $\{n10\}$ の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセットに囲まれた第一の(100)面の頂部ファセットを形成し、さらに該第一の(100)面の頂部ファセット面内に第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶を形成したティップを備えて構成することにより解決することができる。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、単色性と放出電流の長期安定性を兼備えた新たな電界放出電子源と、この電界放出電子源を備えて高分解で長期安定性が必要な様々な用途に用いることができる電子顕微鏡などの電子線装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]電子顕微鏡などの電子線装置に用いられる電界放出電子源の動作原理を示したエネルギーダイアグラムである。

[図2]実施例1に係る電子源で用いる六ホウ化物単結晶の結晶構造（単位格子）を示す斜視図である。

[図3]実施例1に係る電子源で用いる遷移金属炭化物単結晶の結晶構造（単位格子）を示す斜視図である。

[図4]実施例1に係る $[100]$ 結晶軸に成長させた六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶から $[100]$ 結晶軸に沿って四角柱、または円柱のロッドを切り出

した様子の模式図である。

[図5]実施例1に係る金属管を六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッドを組み立て台に装着した状態を示す斜視図である。

[図6]実施例1に係る金属管と六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッドの接合方法を説明する六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッドを組み立て台に装着した金属管と圧接用工具と実体顕微鏡との位置関係を示す斜視図である。

[図7]実施例1に係る金属管と六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶の四角柱のロッドの接合構造を説明する図で、(a)は平面図、(b)は斜視図、(c)は正面の断面図である。

[図8]実施例1に係る電子源の組み立て構造を説明する電子源の原型となる構造体の正面図である。

[図9]実施例1に係る電子源の組み立て時の位置あわせ治具を説明する図で、(a)は金属管とフィラメントとそれらの位置を合わせる位置あわせ治具の斜視図、(b)はフィラメントをスポット溶接した金属管とステムとそれらの位置を合わせる位置あわせ治具の斜視図である。

[図10]実施例1に係る金属管と六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶の円柱のロッドの接合構造の別の例を説明する図で、(a)は平面図、(b)は斜視図、(c)は正面の断面図である。

[図11]実施例1に係る電子源のロッド先端を電解研磨で尖鋭化し、ティップを作成する工程を説明する電子源構造体を電解研磨液に浸漬した状態を示す正面の断面図である。

[図12]実施例1に係る電子源のロッド先端を電解研磨し、ティップを作成する原理を説明する六ホウ化物ティップや遷移金属炭化物単結晶と電解研磨液の正面の断面図である。

[図13]実施例1に係る六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶の電子源の正面図である。

[図14]実施例2、実施例3のティップ先端の電子放出面の形成過程を示す図

であり、(a)は電解研磨後のティップ先端形状を示す斜視図であり、(b)は第一段階の熱電界処理を行った後のティップの先端形状を示す斜視図であり、(c)は第二段階の熱電界処理を行った後のティップの先端形状を示す斜視図である。

[図15]実施例2の製造方法のプロセス条件範囲を示す図であり、(a)は第一段階の熱電界処理のプロセス条件範囲を示す図であり、(b)は第二段階の熱電界処理のプロセス条件範囲を示す図である。

[図16]実施例2、実施例3の製造方法で第一の(100)面の頂部ファセット面内に第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶が形成するメカニズムを示すティップ先端の断面図で、(a)は第一段階の熱電界処理を行った時の頂部ファセットの状態を説明する断面図であり、(b)は第二段階の熱電界処理を行った時の頂部ファセットの状態を説明する断面図である。

[図17]実施例3の製造方法のプロセス条件範囲を示す図であり、(a)は第一段階の熱電界処理のプロセス条件範囲を示す図であり、(b)は第二段階の熱電界処理のプロセス条件範囲を示す図である。

[図18]実施例4のHfCを用いた遷移金属炭化物単結晶のティップの電界放出顕微鏡観察像で、(a)は第一段階の熱処理後のティップの電界放出を撮影した電界放出顕微鏡観察像であり、(b)は第二段階の熱処理後のティップの電界放出で撮影した電界放出顕微鏡観察像である。

[図19]実施例4のHfCを用いた遷移金属炭化物単結晶の電界放出電子源で、第一の(100)面の頂部ファセットのみが形成された場合と、第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶が形成された場合の全電流 I_t (μA) に対する放射角電流密度 J_Q ($\mu\text{A}/\text{sr}$) を測定したグラフである。

[図20]実施例4のHfCを用いた遷移金属炭化物単結晶の電界放出電子源で、第一の(100)面の頂部ファセットのみが形成された場合と、第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶が形成された場合の放射角電流密度 J_Q ($\mu\text{A}/\text{sr}$) の安定性を比較したグラフである。

[図21]実施例5の第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶のサイズ (

一辺の長さ) による電界放出電子源の電子放出特性の変化を示すグラフであり、(a)はティップ先端中央の電界強度の変化を示すグラフであり、(b)は放射角電流密度 J_{Ω} ($\mu\text{A}/\text{sr}$) の変化を示すグラフであり、(c)は光源径の変化を示すグラフである。

[図22]実施例5の第二の(100)面の頂部ファセットの一辺の長さに対する微小結晶の高さの比による電界放出電子源の電子放出特性の変化を示すグラフであり、(a)はティップ先端中央の電界強度の変化を示すグラフであり、(b)は放射角電流密度 J_{Ω} ($\mu\text{A}/\text{sr}$) の変化を示すグラフである。

[図23]実施例5の第一の(100)面の頂部ファセットの1辺が170 nmの場合と、340 nmの場合にの関係について検討した結果を示し、(a)は第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶のサイズ(一辺の長さ)によるティップ先端中央の電界強度の変化を示す図であり、(b)は第二の(100)面の頂部ファセットと第一の(100)面の頂部ファセットの1辺の長さの比に対する電界強度比の変化を示す図であり、(c) 第二の(100)面の頂部ファセットと第一の(100)面の頂部ファセットの1辺の長さの比に対する放射角電流密度 J_{Ω} ($\mu\text{A}/\text{sr}$) の変化を示す図である。

[図24]実施例6のティップ先端の第一の頂部(100)ファセットを多段構造で作成したティップの斜視図である。

[図25]実施例7に係る電子線装置(本発明の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物のティップを用いた電界放出電子源を搭載した走査電子顕微鏡)の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下の説明において、結晶面や結晶方位の表記はミラー指数に則り、単一の面の指定は()で示し、等価な面群は{ }で示す。結晶軸方向は[], それと等価な軸方向は< >で示す。

[0023] 発明者等が鋭意検討した結果、発明を実施するための形態は、電界放出電子源を構成する<100>軸の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のティップの先端に、 $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の{ $n11$ }面と、少なくとも4

面の $\{n10\}$ 面から構成され、かつ $\{n11\}$ 面の側部ファセットの合計面積 $> \{n10\}$ の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセットに囲まれた第一の (100) 面の頂部ファセットを形成し、さらに該第一の (100) 面の頂部ファセット面内に第二の (100) 面の頂部ファセットを持つ微小結晶を形成し、該第二の (100) 面の頂部ファセットから電子を放出することを特徴とする電界放出電子源を用いることである。以下、その理由について説明する。

[0024] 特許文献3で発明者らが開示したように、 (100) 面を用いた電界放出電子源は (310) 面を用いた電界放出電子源に比べ、放出電流の安定性は高いが、全電流 I_t (μA) に対する放射角電流密度 J_Q ($\mu A/sr$) の比が低いことが課題であり、その解決策として、頂部の (100) 面のファセット以外の周辺からの電子放出を減らすことが必要であることを示した。そこで、新たな製造方法を開発することにより、 $\langle 100 \rangle$ 軸の単結晶のティップの先端に、 $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の $\{n11\}$ 面と、少なくとも4面の $\{n10\}$ 面から構成される側部ファセットに囲まれた (100) 面の頂部ファセットを形成し、かつ仕事関数の高い $\{n11\}$ 面の側部ファセットの合計面積 $>$ 仕事関数の低い $\{n10\}$ の側部ファセットの合計面積となる電子源ティップの作製に成功し、全電流 I_t (μA) に対する放射角電流密度 J_Q ($\mu A/sr$) の比 J_Q / I_t を2.6~4に高めることができた。

[0025] しかしながら、この構造でも頂部の (100) 面のファセットは平坦な構造であり、面積は小さくなったとはいえ、頂部の (100) ファセットに隣接する側部ファセットの $\{310\}$ 面などの $\{n10\}$ 面の方が尖っているため電界集中しやすい構造になっており、 J_Q / I_t をこれ以上高めるのが困難であった。

[0026] そこで、本発明の実施形態では特許文献3の製造方法をさらに改良することによって、 $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の $\{n11\}$ 面と、少なくとも4面の $\{n10\}$ 面から構成され、かつ $\{n11\}$ 面の側部ファセットの合計面積 $> \{n10\}$ の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセットに囲まれた第一の (100) 面の頂部ファセットを形成し、さらに該第一の (100) 面の頂部ファセット面内に第二の (100) 面の頂部ファセットを持つ微小結晶を形成することによ

り、第二の(100)面の頂部ファセットに電界が集中し、安定性の高い(100)面からの電子放出が増加すること、また相対的に側部ファセットの{110}面に印加される電界が弱くなるため、不要な光軸外電流の放出を抑制でき、 $J_{\text{Q}}/I_{\text{t}}$ をより高めることができることを見出した。

[0027] 以下、本発明について、実施例により図面を参照して説明する。電子線装置の実施例では走査電子顕微鏡（SEM）を例に説明するが、本発明はこれに限らず透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM) や走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)、電子ビーム露光装置、電子ビーム式3DプリンタやX線管などを含む電子線装置に適用することができる。なお、以下の図面では、発明の構成を分かりやすくするために、各構成の縮尺を適宜変更している。

実施例 1

[0028] 実施例 1 では、本発明の電界放出電子源（以下、単に電子源と記載する場合もある）の構造、及びその組み立て方法について図 2 乃至図 13 を用いて説明する。本発明の特徴であるティップ先端の第一および第二の(100)面の頂部ファセットの形成方法については実施例 2 以降で説明する。

[0029] まず本発明の電子源の材料としては、希土類の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶を用いる。六ホウ化物単結晶としては具体的にはランタノイド系の元素であるLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gdなどを用いることができ、それぞれ LaB_6 、 CeB_6 、 PrB_6 、 NdB_6 、 SmB_6 、 EuB_6 、 GdB_6 などの化学式で表される。図 2 にその単位格子200の模式図を示す。単位格子200は、金属原子1の単純立方格子の体心に6個のホウ素原子2のブロックが位置した立方晶の結晶構造をしている。これらの材料は一般に融点が高く（例えば LaB_6 : 2483 K、 CeB_6 : 2463 K）、蒸気圧が低く、硬度が高く、イオン衝撃に強く、かつWより仕事関数が低い電子源の材料（例えば LaB_6 、 CeB_6 : 約2.6 eV < ϕ : 約4.3 eV）として適する。このうち、 LaB_6 、 CeB_6 は熱電子源の材料として特に広く使われている材料である。六ホウ化物単結晶としては特に LaB_6 や CeB_6 を主成分とする単結晶が有効に用いることができる。

[0030] 一方、遷移金属炭化物単結晶としては特にHfC、ZrC、TiCを主成分とする単結晶が有効に用いることができる。図3にその単位格子201の模式図を示す。単位格子201は、金属原子1の炭素原子3が交互に配置された立方晶の結晶構造をしている。これらの材料は六ホウ化物単結晶よりさらに融点が高く（例えばHfC：4163 K、ZrC：3805 K、TiC：3443 K）、蒸気圧が低く、硬度が高く、イオン衝撃に強く、かつWより仕事関数が低い電子源の材料（例えばHfC、ZrC、TiC：約3.3 eV）として適する。

[0031] 本実施例では、主に六ホウ化物単結晶のCeB₆と、遷移金属炭化物単結晶のHfCを用いた例について説明する。CeB₆は希土類の六ホウ化物単結晶の中でもフェルミ準位直下に、エネルギー局在性が強く状態密度の高いf電子が存在し、放出電流を供給するための電子密度が高く、電界放出電子源を作製する六ホウ化物単結晶の材料として特に適する。一方、HfCは遷移金属炭化物単結晶の中で最も融点の高い材料であり、特に適する。

[0032] 六ホウ化物単結晶と遷移金属炭化物単結晶で、本発明の製造方法は概ね同じであるが、融点や電子源を構成する他の材料（特に単結晶を保持する金属管）との反応性の違いなどにより、処理温度や電子源の組み立てプロセスが若干異なるところがあり、それについては適宜、説明を加える。

[0033] 六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶は図4に示すように例えばフローティングゾーン法などを用いた融液（液相）結晶成長により直径が数mm、結晶が優先的に成長する晶癖面の(100)面に垂直な[100]結晶軸方向に成長した長さ数mmから数10 mmの大形の単結晶4を作成できる。この単結晶4を切削や研磨により一辺数100 μm の四角柱、または直径数100 μm の円柱、長さ数mmのロッド5に切り出して利用する。本実施例では一辺200 μm 、長さ5 mmの四角柱、または直径280 μm 、長さ5 mmの円柱のロッド5を用いた。ロッド5は長手方向が[100]方位である。

[0034] なお、上記の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶の結晶構造は図2および図3のように立方晶系の単純立方格子であり、(100)面と(010)面や(001)面、[100]結晶軸と[010]結晶軸、[001]結晶軸などはそれぞれ等価で

あり、どの面、軸方向を用いても効果は同じである。そのため以下の説明では等価な面群として{100}など、等価な軸群として<100>等と表記して説明する。

[0035] 続いて、六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5を保持し、加熱するためのフィラメントを取り付ける接合方法について図5～図10を用いて説明する。本実施例に係る電子源では、タンタルやニオブなどの金属管11の内側に六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物のロッド5を配置する構造とした。

[0036] 六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5との接合に用いる金属管11の材料は、タンタルやニオブなどのような高融点金属でかつ延性に富み、伸管により微小な金属管11が作成しやすく、また後述する凹部を加工しやすい材質のものが適する。本実施例では、一例としてタンタルを用い、外径が $\Phi 500\ \mu\text{m}$ 、内径が $\Phi 320\ \mu\text{m}$ 、肉厚 $90\ \mu\text{m}$ 、長さ $5\ \text{mm}$ の微小な金属管11を作製した。

[0037] 続いて上記の金属管11を用いた遷移金属炭化物単結晶や六ホウ化物単結晶のロッド5の接合方法を述べる。まず図5に示すように金属管11の内径に入る直径 $300\ \mu\text{m}$ 、長さ $1\sim 3\ \text{mm}$ のガイドピン12を垂直に立てた台座13を用いて、金属管11にガイドピン12を挿入して金属管11を台座13に対して鉛直に立てる。続いて、六ホウ化物単結晶を用いる場合は、平均粒径が $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$ の四炭化ホウ素 B_4C などのナノ粒子と、フラン樹脂などの炭素樹脂を混合したペースト14を、金属管11の中に上部から充填する。ここでは、平均粒径が $0.05\ \mu\text{m}$ のナノ粒子を用いた。一方、遷移金属炭化物単結晶の場合は、高温でタンタルやニオブなどの金属管11と反応しないため、本充填工程は行う必要はない。

[0038] さらに六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5を金属管11の上部から挿入する。ガイドピン12により六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5が金属管11の内部から突き出る長さ h をコントロールできる。本実施例では図11～図12で後述するように六ホウ化物単結晶や遷移金属

炭化物単結晶のロッド5の片側先端を電解研磨で削るため、突き出る長さhを2〜3 mmと長くしておく。

[0039] 続いて図6に示すように六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5と金属管11をロッド5の鉛直方向とは垂直な面内の直交する2軸、4方向から本発明者が開発した特殊な工具で圧接する。図6では説明を簡単にするため、圧接用の工具の刃15の部分のみ示している。圧接用工具の刃15の先端には金属管11に凹部を形成するための突起150が上下に一对設けられている。圧接用工具の刃15を2軸、4方向から均等なストロークで金属管11に近づけ、突起150で金属管11の外周から押し潰すことにより、金属管11に図7(c)に示すような凹部17を複数形成する。

[0040] 作業中は金属管11と六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5との位置関係を実体顕微鏡16で確認し、四角柱の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5の各側面が工具の刃15のストローク方向と一致するように六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5の回転軸を適宜調整する。それにより金属管11の外周から中心軸を囲むように複数の凹部17が形成され、凹部17それぞれの底部が、六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5の外周面に押し当てられて接触することにより、六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5を自動的に金属管11の中心軸に合わせて固定することができる。

[0041] 図7は本実施例の方法で接合した六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5と金属管11の模式図である。図7の(a)にロッド5の先端側から見た接合部の平面図、(b)にロッド5の斜視図、(c)にロッド5の鉛直方向の断面図を示す。

[0042] 本接合方法を用いると、金属管11と六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5を2軸、4方向から均等に圧接することができ、機械的に強固な接合が得られる。また、2軸、4方向から均等なストロークで金属管11に近づけ金属管11の外周から押し潰していくため、四角柱の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5を金属管11の中心軸に自動的に整列させて接合

することができ、組み立て精度が向上するため電子源の軸出しが容易になり、歩留まりも向上する。さらに軸方向の上下2箇所では接合されることで、ロッド5が接合部で傾くことを防止でき、軸出しの精度がさらに高くなる効果がある。

[0043] また六ホウ化物単結晶を用いた場合、圧接の際、四炭化ホウ素 B_4C のナノ粒子と、フラン樹脂などの炭素樹脂を混合したペースト14は柔軟に変形し、変形した金属管11と六ホウ化物単結晶のロッド5の間を隙間なく埋める。ペースト14として平均粒径が $0.1\mu m$ 以下の小さいナノ粒子を用いているため、圧接の際、六ホウ化物単結晶のロッド5を傷め、破損することがなく、圧接工程における歩留まりを向上させることができる。なお、ナノ粒子の平均粒径を $0.01\mu m$ 以上としたのは、平均粒径が小さすぎると B_4C 粉末の見掛けの体積が増えペーストの混合がしにくくなることや、ナノ粒子自体の製造が難しくなり、コストが高くなるためである。

[0044] 金属管11を六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5に圧接した後は、金属管11のうちガイドピン12が挿入されていた点線の部分11-1は不要となるため、金属管11をガイドピン12から取り外したのち、金属管11の熱容量低減のためカッターで切断する。その後、六ホウ化物単結晶の場合は大気中で加熱し、ペースト14を硬化させたのち、真空中にて $1000^{\circ}C$ 以上で数時間高温加熱することにより、ペースト14を炭化させる。これにより、ペースト14からの脱ガスをなくし、またタンタルなどの金属管11と六ホウ化物単結晶のロッド5との間の高温での反応を防止する反応障壁層を形成することができる。

[0045] 続いて図8に示すように、六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5を接合した金属管11にタングステン等のフィラメント18を直接スポット溶接する。さらに、フィラメント18の両端をステム19に固定された一対の電極20にスポット溶接して電子源の原型となる構造体1001を形成する。構造体1001は金属同士の接合で形成されるため、スポット溶接により容易に強固な接合を得ることが可能である。

- [0046] この構造体1001を形成する溶接工程の具体例を、図9を用いて説明する。
- 六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5を接合した金属管11にタングステン等のフィラメント18を直接スポット溶接する際には、図9の(a)に示すような位置合わせ治具21を用いる。まず金属管11にタングステン等のフィラメント18を位置合わせ治具21-1を用いて正確に位置合わせして、金属管11とフィラメント18とをスポット溶接する。
- [0047] 続いて、図9の(b)に示すように、フィラメント18をスポット溶接した金属管11とステム19とを位置合わせ治具21-2を用いて正確に位置合わせして、フィラメント18とステム19に固定された一对の電極20とをスポット溶接して構造体1001を形成する。このように、位置合わせ治具21-1と21-2を用いることにより、構造体1001として組み立てた段階において、金属管11と六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5の中心軸とステム19に固定された一对の電極20の中心は揃っているので、構造体1001は精度の高い軸出しが可能となる。
- [0048] 以上の実施例では、構造体1001の構成部品として四角柱状に切削した六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5を用いた。六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5は図4で示したように円柱に加工してもよい。図10は、円柱の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5-1を用いた場合の例である。円柱の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5-1と金属管11を接合する場合は、少なくとも六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5-1の鉛直方向とは垂直な面内の等間隔の3軸、3方向から本実施例で開発した特殊な工具で圧接すればよい。特に遷移金属炭化物単結晶のロッド5の場合は、ペースト14を用いずに圧接できるので、金属管11の内径と相似形である円柱に加工する方が、圧接しやすく好ましい。
- [0049] 図10の(a)にロッド5-1の先端側から見た接合部の平面図、(b)にロッド5-1の斜視図、(c)にロッド5-1の鉛直方向の断面図を示す。図10の(b)と(c)においては、図6で説明した金属管11の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5の圧接後に不要となる部分11-1に相当する部分を切断した後

の状態を示している。

[0050] また、図6及び図7を用いて説明した四角柱の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5の場合と同様に、金属管11と円柱の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5-1とを、2軸、4方向から圧接して接合しても当然構わない。

[0051] 続いて構造体1001において、六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5の金属管11からはみ出ている部分の先端を電解研磨により錐体状に縮径する。電解研磨は、図11に示すように組み立てた六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5の先端部分を容器25に入れた硝酸などの電解液22中にディップし、リング状に形成した白金などの対向電極23との間に交流や直流の電源24から電圧を印加して行う。

[0052] 六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5は、図12に示すように電解液（電解研磨液）22に浸漬すると液面にメニスカスを形成し、液面部分の研磨速度は遅く液中部分の研磨速度は速い。電解研磨が進み電解液22に浸漬した部分における六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5の研磨面積が少なくなるに従い電解電流が減衰する。電界電流が一定レベル（カットオフ電流）まで減衰した際に電源24を遮断すると、図12の点線で示すよう先端部が先細りのティップ6に加工することが可能である。ティップ6は長手方向が[100]方位である。

[0053] 以上の工程により、電子源の組み立ては完了する。図13に作成した電界放出電子源100の構造を示す。電解研磨で縮径されたティップ6を持つ六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5は金属管11に保持され、金属管11はフィラメント18に溶接され、さらにステム19の電極20に溶接された構造になっている。そして、金属管の外周において、中心軸を囲むように少なくとも2軸方向から複数の凹部を設け、この複数の凹部のそれぞれの底部が、内側に配置した六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5の外周に接触させるようにした。これにより、高温で加熱しても六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物単結晶のロッド5が脱落しない強固で信頼性のある接合を行う構

造とした。なお六ホウ化物単結晶を用いる場合は、高温でタンタルやニオブなどの金属管11と反応するため、金属管11と六ホウ化物単結晶のロッド5の間に平均粒径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の四炭化ホウ素のナノ粒子と、炭素樹脂の混合物のペースト14を充填し、それを硬化してさらに炭化させることで、耐熱性の高い接合を行うようにした。一方、遷移金属炭化物単結晶の場合は、高温でタンタルやニオブなどの金属管11と反応しないため、本工程は行わなかった。

実施例 2

[0054] 実施例2では、実施例1で作製した六ホウ化物単結晶の電界放出電子源100の先端のティップ6に本発明の電子放出面を形成するプロセスについて述べる。遷移金属炭化物の電界放出電子源100の場合については実施例3で述べる。

[0055] 図14は、実施例2および実施例3のティップ先端の電子放出面の形成過程を示す図である。図14の(a)は電解研磨後のティップ先端形状を示す斜視図であり、図14の(b)は第一段階の熱電界処理を行った後のティップの先端形状を示す斜視図であり、図14の(c)は第二段階の熱電界処理を行った後のティップの先端形状を示す斜視図である。図15は、実施例2の製造方法のプロセス条件範囲を示す図であり、図15の(a)は第一段階の熱電界処理のプロセス条件範囲を示し、図15の(b)は第二段階の熱電界処理のプロセス条件範囲を示す図である。

[0056] まず、第一段階のプロセスとして、図14(a)に示す先端を電解研磨し先端にティップ6を形成した長手方向が $[100]$ 方位の六ホウ化物単結晶の電界放出電子源100を図示していない真空チャンバにセットし、図14(b)に示すように、 $\langle 100 \rangle$ 軸の六ホウ化物単結晶のティップ6に $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の $\{n11\}$ 面と、少なくとも4面の $\{n10\}$ 面から構成され、かつ $\{n11\}$ 面の側部ファセットの合計面積 $>$ $\{n10\}$ の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセット41に囲まれた第一の (100) 面の頂部ファセット42を形成する。六ホウ化物単結晶の $\{n11\}$ 面は $\{n10\}$ より仕事関数が高いため、 $\{n11\}$ 面の側部ファセットの合計面積 $>$ $\{n10\}$ の側部ファセットの合計面積とすること

により側部ファセット41からの光軸外に放出される不要な電流を減らすことが可能である。

[0057] この製造方法の特徴は、図15(a)のプロセス領域151に示すように真空中で1500～1700℃で加熱しながらティップ6を正極性とする $1\sim 4.5\times 10^9$ V/mの電界を印加する熱電界処理を行うことである。以下、図15(a)を用いて第一段階の熱電界処理における加熱と電界印加の効果について具体的に説明する。

[0058] まず、第一段階の熱電界処理における加熱の効果について説明する。六ホウ化物単結晶のロッド5は高融点材料(LaB_6 : 2210℃、 CeB_6 : 2190℃)であるが、真空中で700～1400℃に加熱するとプロセス領域152に示すように表面の原子移動により特に先端のティップ6の結晶面の再構成がおきる。この場合、ティップ6の頂部に(100)面、側部に $\{n10\}>\{n11\}$ 面が成長する傾向がある。さらにプロセス領域153のように1500℃以上に加熱すると表面からの蒸発が徐々に進み表面の結晶構造が崩れ、プロセス領域154の1700℃以上ではさらに蒸発が顕著になってくる。

[0059] そのため、1500～1700℃での加熱は主に蒸発の役割を担っており、六ホウ化物単結晶のティップ6に電界をまったく印加しない、あるいは 1×10^9 V/m以下の弱い電界印加の下で加熱した場合は、ティップ6はプロセス領域153のように電解研磨で作成した形状の相似形をほぼ維持しながら細っていく。さらに、領域154のように1700℃以上に加熱した場合は、蒸発が激しくなり、電解研磨で作成した形状の相似形の維持が困難になってくる。

[0060] 次に、第一段階の熱電界処理におけるティップ6に印加する電界の効果について説明する。これには2つの効果がある。まずひとつめの効果について以下に説明する。

[0061] 本実施例では、上述したようにプロセス領域153の1500～1700℃の加熱だけでティップ6の表面の蒸発が起きているが、それにティップ6を正極性とした電界を印加することで電界蒸発も起きる。電界蒸発の特徴は、加熱だけによる蒸発と異なり、ティップ6の尖った部分が優先的に蒸発するため、ティップ

6の先端が全体として半球状に近い形状になるように加工されていくことである。

[0062] 次に2つめの効果を説明する。一般に加熱したティップ6に強い電界を印加すると、静電気力による表面の原子拡散が生じ、原子密度の高い結晶面が大きく成長し、ビルドアップすることがショットキー電子源用のZrO/W(100)のティップなどで知られている。

[0063] 本発明者らが鋭意検討した結果、 $\langle 100 \rangle$ 軸の六ホウ化物単結晶のティップにおいても、プロセス領域151のように1500～1700℃に加熱したティップ6に1～ 4.5×10^9 V/mの強い電界を印加するとティップ6の頂部に(100)面が形成されるビルドアップが起こることを見出した。またビルドアップさせる電界には極性依存性はなく、正極性の電界でも負極性の電界でも(100)面をビルドアップさせることができることが分かった。

[0064] ただし、ティップを負極性とした電界を印加した場合には上記の電界蒸発の効果がなく、また高温かつ高電界を印加した六ホウ化物単結晶のティップからは大量の電子放出が起こるため、電子線刺激脱離ガスの発生により真空度が低下し、ティップが放電破損するなどのリスクがあるので、本実施例の製造方法では、印加する電界は正極性とするのが好ましい。

[0065] なお、プロセス領域155のように 4.5×10^9 V/mよりさらに強い電界をかけると電界蒸発の効果が強くなりすぎ、ティップ6の先端は半球状に加工されていく。

[0066] 本実施例の第一段階の熱電界処理（プロセス領域151）では、この熱電界蒸発の効果と、ビルドアップの効果を適度に組み合わせることにより、 $\langle 100 \rangle$ 軸の六ホウ化物単結晶の先端のティップ6に、 $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の $\{n11\}$ 面と、少なくとも4面の $\{n10\}$ 面から構成され、かつ $\{n11\}$ 面の側部ファセットの合計面積 $>$ $\{n10\}$ の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセット41に囲まれた第一の(100)面の頂部ファセット42を形成することができた。これは、熱電界蒸発の効果によって、 $\{n10\}$ 面などティップ6の表面全体の曲率に比べて尖った部分が削られて成長しにくくなるとともに、ビ

ルドアップの効果によってティップ6の頂部に(100)面、それを囲む側部に{n11}面、特に{111}の高密度結晶面の成長が促進されるためである。これが本発明の第一段階の熱電界処理の効果である。

[0067] 本発明ではこれに続けて新たに第二段階の熱電界処理を行うことで、図14(c)に示すように上記の(100)面の頂部ファセット42の面内に(100)平面の第二の頂部ファセット43を持つ微小結晶を形成した。ここで、第二の(100)面の頂部ファセットを形成する微小結晶は、側面も{100}面群で形成された立方体形状、または側面が{111}面群で形成された台形形状である。

[0068] 具体的には、図15(b)のプロセス領域156に示すように上記の第一段階の熱電界処理で第一の(100)頂部ファセット42まで形成した後、加熱温度を1300~1500℃に下げ、正極性の電界も半分以下の $1 \sim 2.25 \times 10^9$ V/mに下げた。加熱温度を1300~1500℃に下げたのは、CeB₆の蒸発を抑制するためであり、電界を半分以下に下げたのはビルドアップの効果を弱めるためである。

[0069] 図16は図15(a)の第一段階の熱電界処理と図15(b)の第二段階の熱電界処理でティップ6の第一の(100)頂部ファセット42の端面に起こる構造変化を断面図で示す。ビルドアップは図16(a)に示すように電界Fの静電気力によるティップ6の先端に向かった原子拡散量が、温度Tによるティップ6の下方に向かう原子拡散量に勝り、ティップ6の頂部に向かって原子拡散が促進され、頂部に(100)面、それを囲む側部に、特に{111}面の高密度結晶面の側部ファセット41の成長が促進されることによって起こる。その状態から図15(b)の第二段階の熱電界処理のように電界Fを下げると、ティップ6の先端に向かった表面の原子拡散量が減少する。その際、温度Tによるティップ6の下方に向かった表面の原子拡散量が勝るようになると、図16(b)に示すようにティップ6の頂部の第一の(100)面のファセット42の端面が崩れ、(100)面内に段差が発生し、第一の頂部ファセット42の面内に(100)平面の第二の頂部ファセット43を持つ微小結晶を形成される。本実施例では、CeB₆の蒸発を抑制するため温度も下げたが、温度Tを下げすぎるとティップ6の下方に向かった表面の原子拡散量も減るため、1300℃以下に下げるとは好ましくない。

[0070] つまり、電界放出電子源100の製造方法としては、次のようにまとめることができる。六ホウ化物または遷移金属炭化物の長手方向が[100]方位の単結晶のティップ6に対し、高温で、ティップ6を正極性とした高電界を印加することにより、ティップ6の先端に向かう原子の移動によるビルドアップを引き起こして第一の(100)面の頂部ファセット42を形成する。そして、その後、ティップ6に印加する電界を低下させることにより、第一の(100)面の頂部ファセット42の面内に、第二の(100)面の頂部ファセット43を持つ微小結晶を成長させる。

[0071] なお、本実施例はCeB₆の例であるが、融点など熱的特性、化学的特性がほぼ同じLaB₆も同じプロセスを適用することが可能である。

[0072] 以上の2段階の熱電界処理により<100>軸のCeB₆、LaB₆などの長手方向が[100]方位の六ホウ化物単結晶のティップ6に $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の{ $n11$ }面と、少なくとも4面の{ $n10$ }面から構成され、かつ{ $n11$ }面の側部ファセットの合計面積 > { $n10$ }の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセットに囲まれた第一の(100)面の頂部ファセット42を形成し、さらに該第一の(100)面の頂部ファセット42の面内に第二の(100)面の頂部ファセット43を持つ微小結晶を形成することができた。

実施例 3

[0073] 続いて本実施例では、HfC、ZrC、TiCなどの遷移金属炭化物単結晶のティップ先端に電子放出面を形成するプロセスについて図14と図16、図17を用いて述べる。遷移金属炭化物単結晶は融点が六ホウ化物単結晶より著しく高く（HfC：3890℃、ZrC：3532℃、TiC：3170℃、LaB₆：2210℃、CeB₆：2190℃）、蒸気圧も非常に低いので、プロセスの温度や蒸発の効果が実施例1とは異なるが、基本的なプロセスの考え方は同じである。

[0074] 図17は、実施例3の製造方法のプロセス条件範囲を示す図であり、図17の(a)は第一段階の熱電界処理のプロセス条件範囲を示し、図17の(b)は第二段階の熱電界処理のプロセス条件範囲を示す図である。

[0075] まず、第一の熱電界処理として、六ホウ化物単結晶の場合と同じように、

図14 (a) に示す先端を電解研磨し先端にティップ6を形成した遷移金属炭化物単結晶の電界放出電子源100を図示していない真空チャンバにセットし、図17 (a) のプロセス領域161が示すように、示すように真空中で1500～1800℃で加熱しながらティップ6を正極性とする $3\sim 6\times 10^9$ V/mの電界を印加する。これにより<100>軸の遷移金属炭化物のティップ40に $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の{ $n11$ }面と、少なくとも4面の{ $n10$ }面から構成され、かつ{ $n11$ }面の側部ファセットの合計面積 > { $n10$ }の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセット41に囲まれた第一の(100)面の頂部ファセット42を形成する。遷移金属炭化物単結晶の{ $n11$ }面も{ $n10$ }より仕事関数が高いため、{ $n11$ }面の側部ファセットの合計面積 > { $n10$ }の側部ファセットの合計面積とすることにより側部ファセット41からの光軸外に放出される不要な電流を減らすことが可能である。

[0076] プロセス領域162に示すように、真空中で1500～1800℃に加熱すると、表面の原子移動により特に先端のティップ6の結晶面の再構成がおきる。この場合、ティップ6の頂部に(100)面、側部に{ $n10$ } > { $n11$ }面が成長する傾向がある。プロセス領域163に示すように、真空中で1500～1800℃に加熱し、 6×10^9 V/mよりさらに強い電界をかけると電界蒸発の効果が強くなりすぎ、ティップ6の先端は半球状に加工されていく。

[0077] 六ホウ化物単結晶の場合と同じティップ6の先端構造になるのは、遷移金属単結晶が六ホウ化物単結晶と同じ立方晶の結晶構造を持つ化合物であり、ビルドアップさせた際に表面エネルギーが安定になる側部ファセット41および頂部ファセット42の幾何学的な関係が類似しているためである。ただし、融点の違いなどを反映し、六ホウ化物単結晶のティップより高い温度、高い電界をかける必要がある。

[0078] 続いて、本実施例でも第二の熱電界処理として図17 (b) のプロセス領域164に示すように1500～1800℃のまま加熱しながら、正極性の電界を半分以下の $1\sim 3\times 10^9$ V/mに下げた。これにより、電界Fの静電気力によるティップ6の先端に向かう表面の原子拡散量より、温度Tによるティップ6の下方に向かう

原子拡散量の方が勝り、第一の(100)面の頂部ファセット42の端面が崩れ、(100)面内に段差が発生し、第一の頂部ファセット42の面内に(100)平面の第二の頂部ファセット43を持つ微小結晶を形成することができた。

実施例 4

[0079] 本実施例では、本発明で作製した電界放出電子源の電子放出特性について述べる。ここでは第一の頂部(100)ファセット42が縦170 nm×横170 nmの正方形形状で、第二の頂部(100)ファセット43を構成する微小結晶のサイズが縦50 nm×横50 nm×高さ50 nmの立方形状になっている遷移金属炭化物単結晶のHfCを用いた電界放出電子源の例について説明する。

[0080] 本実施例では説明しないが、ZrCなどの他の遷移金属炭化物単結晶の電界放出電子源を用いた場合や、CeB₆などの六ホウ化物単結晶を用いた電界放出電子源の場合も、多少の差はあるがほぼ同様の特性を得ることが可能である。

[0081] まず、図18(a)に図17(a)の第一の熱電界処理までの工程で作製したHfCの電界放出電子源からの電界放出顕微鏡像(FEM: Field Emission Microscope 像)を、図18(b)に図17(b)の第二の熱電界処理までの工程で作製したHfCの電界放出電子源のFEM像を示す。

[0082] 図17(a)の第一の熱電界処理の工程で作製したタイプ6は、図18(a)のFEM像が示すように、タイプ6の第一の頂部(100)面のファセット42は面積が広く平坦なため、電界がかかりにくく、放出電流量が相対的に少なく暗くなる。一方、周辺の{310}{210}{110}などの{n10}ファセット (n=1~3) は尖っていて電界が集中しやすいため放出電流量が相対的に多く明るくなる。

[0083] 一方、図17(b)の第二の熱電界処理までの工程を行って作製したタイプは、図18(b)のFEM像が示すように、第一の(100)面の頂部ファセット42の面内に形成された微小結晶で形成される第二の頂部ファセット43の(100)面に電界が集中するため、タイプ中央が相対的に明るくなる。一方、下地となる第一の頂部(100)面のファセット42や、その周辺の{n10}面からの側部ファセットは、相対的に電界強度が低下して暗くなる。

[0084] 図19は図18(a)の第一の(100)ファセット42のみが形成されたタイプ6

と、図18(b)の本発明の第二の(100)ファセット43を持つ微小結晶が形成されたティップ6の全電流 I_t (μA) あたりの放射角電流密度 J_Q ($\mu A/sr$) を比較したものである。線1900が第一の(100)ファセット42のみを持つ電界放出電子源のティップ6の全電流 I_t (μA) あたりの放射角電流密度 J_Q ($\mu A/sr$) である。線1901が第二の(100)ファセット43の微小結晶を持つ電界放出電子源のティップ6の全電流 I_t (μA) あたりの放射角電流密度 J_Q ($\mu A/sr$) である。本発明のティップ6は、線1901で示される様に、 J_Q/I_t は12以上の約4倍に増強され、少ない全電流 I_t (μA) で多くの放射角電流密度 J_Q ($\mu A/sr$) が得られることがわかる。

[0085] 図20は、図18(a)の第一の頂部(100)面のファセット42のみが形成された電界放出電子源と、図18(b)の本発明の第二の頂部(100)面のファセット43を持つ微小結晶が形成された電界放出電子源の放射角電流密度 J_Q ($\mu A/sr$) の安定性を比較した結果である。線2000が第一の(100)ファセット42のみを持つ電界放出電子源のティップ6の放射角電流密度 J_Q ($\mu A/sr$) を示し、線2001が第二の頂部(100)面のファセット43を持つ微小結晶が形成された電界放出電子源の放射角電流密度 J_Q ($\mu A/sr$) を示す。

[0086] 第一の頂部(100)面のファセット42のみが形成されたティップは J_Q ($\mu A/sr$) の初期値を $14 \mu A/sr$ 、第二の(100)ファセット43を持つ微小結晶が形成された電界放出電子源は2倍の $28 \mu A/sr$ に設定した。第一の頂部(100)面のファセット42のみが形成された電界放出電子源は、線2000に示すように、放出電流にノイズがあり、時間とともにノイズは増大していき、また放出電流が減少していく。これに対し、線2001に示すように、第二の(100)ファセット43を持つ微小結晶が形成された電界放出電子源は J_Q ($\mu A/sr$) の初期値が2倍と多く設定したにも関わらず電流ノイズがほとんどなく、電流の減少もなく安定している。

[0087] この理由の一つは、第二の頂部(100)面のファセット43を持つ微小結晶が形成された電界放出電子源は、第一の頂部(100)面のファセット42のみが形成された電界放出電子源に比べ、 J_Q/I_t が4倍あるため、2倍の J_Q ($\mu A/sr$) を出

しても半分の全電流 I_t (μA) で済み、電極から発生する電子線刺激脱離ガスが半減することである。これにより、第二の頂部(100)面のファセット43に入射する電子線刺激脱離ガスが半減する。

[0088] ただし、それだけではこの安定性の大きな差異は説明できない。そこで2つめの理由として、第二の頂部(100)ファセット43を形成する微小結晶の段差が、ティップ6の側壁に吸着したガスがティップ6の頂部に向かって表面拡散してくる際の拡散障壁や、吸着ガスのトラップサイトとなり、第二の頂部(100)面のファセット43に吸着ガスが到達しにくくなっていることが考えられる。

[0089] このように、本発明の電界放出電子源を用いると、従来の電界放出電子源に比べ4倍以上の $J_o / I_t > 12$ (1/sr) が得られ、少ない全電流 I_t (μA) で、電子顕微鏡に必要な放射角電流密度 J_o ($\mu\text{A/sr}$) を得ることができる。具体的には $I_t = 0.7 \sim 2$ μA と非常に少ない全電流 I_t (μA) で、電子顕微鏡で通常必要となる $10 \sim 25$ $\mu\text{A/sr}$ の J_o ($\mu\text{A/sr}$) を得ることができる。また通常の電子顕微鏡で一般的な全電流 $I_t = 10$ μA の条件では、 100 $\mu\text{A/sr}$ 以上の大放射角電流密度 J_o ($\mu\text{A/sr}$) を得ることができ、例えば大放射角電流密度が必要な元素分析などの高速化などに対応することが可能である。

実施例 5

[0090] 微小結晶のサイズ（ここでは微小結晶の(100)ファセットの1辺の長さで定義する）は実施例2、実施例3の第二の熱電界処理で印加する電界、温度、保持時間によってコントロールすることが可能である。そこで、本実施例では、第一の頂部(100)面のファセット42の面内に形成する微小結晶のサイズによる電子放出特性の変化を調べ、最適な微小結晶サイズや、高さ、第一の頂部(100)面のファセット42のサイズと第二の頂部(100)面のファセット43のサイズの関係などを求めた結果について説明する。

[0091] 図21は、実施例5の第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶のサイズ（一辺の長さ）による電界放出電子源の電子放出特性の変化を示すグラフである。図21(a)はティップ先端中央の電界強度の変化を示すグラフであ

り、図 2 1 (b)は放射角電流密度 J_Q ($\mu\text{A}/\text{sr}$) の変化を示すグラフであり、図 2 1 (c)は光源径の変化を示すグラフである。

[0092] 図 2 1 には、第一の頂部(100)ファセット面内に形成される第二の(100)頂部ファセットを形成する立方形状の微小結晶のサイズによりチップ6の先端中央の電界強度 (図 2 1 (a))、放射角電流密度 (図 2 1 (b))、電子顕微鏡で用いる場合の光源径 (図 2 1 (c)) がどのように変化するかを示す。なお、ここでは第一の頂部ファセット42面内の(100)平面のサイズは実施例 4 と同じ 170 nmの例 (縦170 nm×横170 nmの正方形状) を示している。また、図 2 1 (a)－(c)において、引き出し電圧は2 kVとしている。

[0093] まず、図 2 1 (a)の左端から、微小結晶がなく第一の(100)頂部ファセット42のみが形成されている場合のチップ6の先端中央の電界強度は約 $1.5 \times 10^9 \text{V}/\text{m}$ であるのに対し、第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶のサイズが大きくなるとともに第二の(100)頂部ファセット43のチップ6の先端中央の電界強度は上がり、微小結晶のサイズが20 nmで $3.2 \times 10^9 \text{V}/\text{m}$ に達し、その後緩やかに減少していくことが分かった。

[0094] また、図 2 1 (b)に示す放射角電流密度 J_Q ($\mu\text{A}/\text{sr}$) は、第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶のサイズが30 nmの時に $93 \mu\text{A}/\text{sr}$ で最大となった。電界強度と放射角電流密度 J_Q ($\mu\text{A}/\text{sr}$) が最大となる微小結晶のサイズが若干異なるのは、電界強度が強くても電子放出面となる第二の頂部(100)面のファセット43の面積が小さいと、取り出せる放射角電流密度 J_Q が少なくなるためである。一方、第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶のサイズが大きすぎると電界集中しにくくなり、やはり取り出せる放射角電流密度 J_Q が少なくなる。従って、第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶のサイズには最適範囲が存在する。

[0095] さらに、図 2 1 (c)は、電界放出電子源の光源径が第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶のサイズでどのように変化するかを示している。光源径は微小結晶のサイズが小さいほど小さくなり電子顕微鏡の分解能が向上する。一方、第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶がないと、比較的大きな第一

の頂部(100)ファセット42から電子が放出されるため、光源径は大きくなる。

[0096] 以上の結果から、第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶のサイズとしては、小さすぎず大きすぎずが良く、具体的には、従来の電界放出電子源で一般的に得られる $J_o=20\mu A/sr$ 以上が容易に得られ、かつ光源径も2 nm以下と小さい10~60 nmの範囲がよい。さらに、微小結晶のサイズとして20~40 nmの範囲を用いれば従来の3倍以上の J_o/It が得られ好ましい。特に、微小結晶のサイズを30 nmとすれば従来の約4倍の J_o/It が得られ好ましい。

[0097] 上記の検討は、第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶が立方体状の場合である。微小結晶は頂部の(100)面のファセット43の一辺の長さに対し、高さが異なる場合がある。そこで図21から微小結晶のサイズ（ここでは第二の頂部(100)面のファセット43の一辺の長さとして定義）として最も適する30 nmの時に、微小結晶の高さが変わるとどのように電界、放射角電流密度 J_o ($\mu A/sr$) が変化するかを調べた結果を図22に示す。

[0098] 図22は、実施例5の第二の(100)面の頂部ファセットの一辺の長さに対する微小結晶の高さの比による電界放出電子源の電子放出特性の変化を示すグラフであり、図22(a)はティップ先端中央の電界強度の変化を示すグラフであり、図22(b)は放射角電流密度 J_o ($\mu A/sr$) の変化を示すグラフである。また、図22(a)、図22(b)において、引き出し電圧は2 kVとしている。

[0099] 第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶のサイズ（一辺の長さ）に対し、高さが低くなるに従い、図22(a)に示すように、電界強度が低下し、図22(b)に示すように、放射角電流密度 J_o ($\mu A/sr$) も減少する。この図22から、第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶による電界集中の効果を十分得るには、第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶の高さは、微小結晶のサイズ（一辺の長さ）の少なくとも0.7倍以上であることが好ましいことが分かる。

[0100] 次に、下地の第一の(100)頂部のファセット42のサイズ（一辺の長さ）と電子放出面となる第二の頂部(100)面のファセット43のサイズ（一辺の長さ）の関係について検討した結果を示す。図23は、実施例5の第一の(100)面の頂部ファセットの1辺が170 nmの場合と、340 nmの場合の関係について検討し

た結果を示す。図23(a)は第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶のサイズ（一辺の長さ）によるティップ先端中央の電界強度の変化を示す図である。図23(b)は第二の(100)面の頂部ファセットと第一の(100)面の頂部ファセットの1辺の長さの比に対する電界強度比の変化を示す図である。図23(c) 第二の(100)面の頂部ファセットと第一の(100)面の頂部ファセットの1辺の長さの比に対する放射角電流密度 J_{Ω} ($\mu\text{A}/\text{sr}$) の変化を示す図である。また、図23(a)–(c)において、引き出し電圧は3 kVとしている。

[0101] 図23(a)は、第一の(100)頂部ファセット42のサイズ（一辺の長さ）が170 nmの場合（線2301）と、第一の(100)頂部ファセット42のサイズ（一辺の長さ）がその2倍の340 nmの場合（線2302）のティップ6にかかる電界強度の微小結晶のサイズ（一辺の長さ）の依存性を示す。下地の第一の(100)頂部ファセット42のサイズが大きくなると、同じ微小結晶のサイズでも電界集中が起きにくくなるため、電界強度が低下することがわかる。

[0102] そこで、第一の(100)頂部ファセット42のサイズ（一辺の長さ）と第二の頂部ファセット43の微小結晶のサイズ（一辺の長さ）の比に対する規格化した電界強度を調べた結果を図23(b)に示す。線2303は第一の(100)頂部ファセット42のサイズが170 nmの場合を示し、線2304は第一の(100)頂部ファセット42のサイズが340 nmの場合を示している。電界強度比の変化はほぼ、第一の頂部(100)面のファセット42のサイズと、微小結晶の第二の頂部(100)面のファセット43のサイズの比で決まっている。

[0103] 図23(c)に放射角電流密度 J_{Ω} ($\mu\text{A}/\text{sr}$) の第一の(100)頂部ファセット42のサイズ（一辺の長さ）と第二の頂部(100)面のファセット43の微小結晶のサイズ（一辺の長さ）の比に対する依存性を示す。線2305は第一の(100)頂部ファセット42のサイズが170 nmの場合を示し、線2306は第一の(100)頂部ファセット42のサイズが340 nmの場合を示している。第一の頂部ファセット42が170 nmの場合は引き出し電圧が2 kV、第一の頂部(100)面のファセット42のサイズが340 nmの場合は、引き出し電圧が3.2 kVのものを比較した。このように引き出し電圧は異なるものの、第一の(100)頂部ファセット42のサイズと、

第二の頂部(100)面のファセット43の微小結晶のサイズの比を0.05~0.35とすれば、第二の頂部(100)面のファセット43の微小結晶による電界集中の効果を有効に活用できることが分かる。さらに、第一の(100)頂部ファセット42のサイズと、第二の頂部(100)面のファセット43の微小結晶のサイズの比を0.1~0.25とすれば、従来の3倍以上の J_{Ω} / I_t (放射角電流密度 J_{Ω} ($\mu\text{A}/\text{sr}$) と全電流 I_t (μA) の比) が得られる。また、第一の(100)頂部ファセット42のサイズと、第二の頂部(100)面のファセット43の微小結晶のサイズの比を0.15~0.2とすれば従来の約4倍の J_{Ω} / I_t が得られ、特に好ましい。

[0104] 以上の結果から、以下の事項が分かった。

[0105] 1) 第二の頂部(100)面のファセット43の微小結晶のサイズ(一辺の長さ)としては、10~60 nmの範囲が適し、さらに20~40 nm、特に30 nmが適する。

[0106] 2) 第二の頂部(100)面のファセット43の微小結晶の高さは、微小結晶の縦横サイズ(一辺の長さ)の0.7倍以上が適当である。

[0107] 3) 下地の第一の(100)頂部のファセット42のサイズ(一辺の長さ)に対する第二の頂部(100)面のファセット43の微小結晶のサイズ(一辺の長さ)の比率は0.05~0.35の範囲が適し、さらに0.1~0.25の範囲、特に0.15~0.2の範囲とするのが適当である。

[0108] 4) 第二の(100)面の頂部ファセット43を形成する微小結晶は、側面も{100}面群で形成された立方体形状、または、側面が{111}面群で形成された台形状である。

実施例 6

[0109] 上記の実施例2~5では、下地となる第一の頂部(100)ファセット42が1段の場合について述べてきた。実際には、実施例2、実施例3の第二の熱電界処理で印加する電界、温度、保持時間によって第一の頂部(100)ファセット42を多段構造で作成することも可能である。第一の頂部(100)ファセット42を多段構造にすると、チップ6の側壁を拡散してくる吸着ガスの拡散障壁の段数が増えるので、放出電流の安定性がさらに向上する効果がある。

[0110] 図24は、実施例6のチップ先端の第一の頂部(100)ファセットを多段構

造で作成したティップの斜視図である。

[0111] 図24は、第一の頂部(100)ファセット42が2段の場合の電界放出電子源の構造図を示す。この場合も実施例5と同様に最頂部の第二の頂部(100)ファセット43の微小結晶のサイズ（一辺の長さ）としては、10～60 nmの範囲が適し、さらに20～40 nm、特に30 nmが適すること、下地の第一の(100)頂部ファセット42のサイズに対する最頂部の微小結晶の第二の(100)頂部ファセット43のサイズの比率は0.05～0.35の範囲が適し、さらに0.1～0.25の範囲、特に0.15～0.2の範囲とするのが適当である。

[0112] この関係は段数が増えても同じため、段数が増えるに従い最下段の頂部(100)ファセット42のサイズは大きくなり、ティップ6の直径が太くなっていく。具体的には、第二の頂部(100)ファセット43の微小結晶のサイズが最適範囲で最も小さい10 nm、第一の(100)頂部ファセット42のサイズに対する第二の(100)頂部ファセット43の微小結晶のサイズの比率を最も大きい0.35にしても、5段以上にするとティップ6の直径が1.5 μm を超えてしまう。その場合、電界放出電子を得るために必要な引き出し電圧が高くなりすぎ、電子顕微鏡で用いられる高圧電源の制約や電極間の耐電圧の制限で電子顕微鏡で動作させるのが困難になってくる。そのため、第一の(100)頂部ファセット42の段数としては4段以下とするのが適当である。

実施例 7

[0113] 実施例7について図25を用いて説明する。図25は、実施例7に係る電子線装置（本発明の六ホウ化物単結晶や遷移金属炭化物のティップを用いた電界放出電子源を搭載した走査電子顕微鏡）の概略断面図である。

[0114] 実施例7では、実施例4で評価したHfCの遷移金属炭化物単結晶のティップ6の第二の頂部(100)面のファセット43を電子放出面に用いた電子源（電界放出電子源）100を搭載した走査電子顕微鏡1000の例を示す。なお、本実施例では触れないがCeB₆などの六ホウ化物単結晶を用いた場合も、同様の効果が得られる。

[0115] 図25には、実施例7に係る電子線装置である走査電子顕微鏡1000の概略

図が示される。電界放出電子源100は、コンピューター101と制御器102により制御された加熱電源103により一定電流を流して常時加熱され、引き出し電源104により引き出し電極105に、電界放出電子源100のティップ6に対して正電圧を印加して電界放出により電子を放出する。

[0116] 放出された電子ビーム106は加速電源107で印加された負の高電圧により接地された陽極108に向かって加速されて、第1コンデンサレンズ109、絞り110、第2コンデンサレンズ111、対物レンズ112、非点収差補正コイル113で集束され、偏向走査コイル114で走査されて試料115上の観察領域に照射され、発生した二次電子が二次電子検出器116で検出される。検出器は2次電子検出器以外を図示していないが、他に反射電子検出器や元素分析器なども利用される。

[0117] つまり、走査電子顕微鏡1000は、電界放出電子源100と、試料115を載置する試料台117と、電界放出電子源100から放出された電子をビーム状に収束させて試料台117の上の試料115に照射する電子光学系とを備えている。

[0118] HfCのティップ6の(100)面を電子放出面に用いた電界放出電子源100から電子が放出される。放出された電子は、HfCの仕事関数が3.3 eV程度と、W{310}面を用いた電界放出電子源の4.3 eVに比べ低いため、エネルギー半値全幅が狭く、かつ、単色性がよい。そのため、対物レンズ112等での色収差が低減され、より絞られた電子ビーム106を試料115に照射することができる。これにより、高分解の走査電子顕微鏡画像を得ることができる。CeB₆を用いた場合も仕事関数が2.6 eV程度と、W{310}面を用いた電界放出電子源の4.3 eVに比べ低いため、さらに狭く同様の効果が得られる。

[0119] また、本発明の電界放出電子源100は、面積の小さい微小結晶の第二の頂部(100)面のファセット43から電子放出されるため、光源径が小さく分解能の向上に寄与する。また従来の電子源と比べて J_Q/I_t （放射角電流密度 J_Q （ $\mu A/sr$ ）と全電流 I_t （ μA ）の比）が4倍以上高く、光軸外の電流を減らすことができるため、電子源周辺の部材に余計な電子が照射されるのを低減することができる。さらに、電極からの電子線刺激脱離ガスの発生を抑制し、電界放出

電子源100の安定性を向上することができる。さらに微小結晶の段差が、ティップ6の側壁を表面拡散してくる吸着ガスの障壁となるため、第二の頂部(100)面のファセット43への吸着ガスの到達を遅らせることができるので、電界放出電子源100の安定性をさらに向上させることができる。そのため、電界放出電子源100の表面清浄化に必要なフラッシング処理の作業間隔を長くすることができ、安定な測定が長時間に亘って可能である。

[0120] また、本発明の電界放出電子源100は J_0/I_t が従来の電子源の4倍以上高いため、大放射角電流密度を出すことも可能である。特に元素分析などを行う場合は、分析時間の短縮のため大放射角電流密度が必要であり有効である。

[0121] 上記した実施例は本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることも可能であり、また、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

符号の説明

[0122] 1…金属原子、2…ホウ素原子、3…炭素原子、4…単結晶、5…ロッド、6…ティップ、11…金属管、12…ガイドピン、13…台座、14…ペースト、15…刃、16…実体顕微鏡、17…凹部、18…フィラメント、19…ステム、20…電極、21-1, 21-2…位置合わせ治具、22…電解液、23…対向電極、24…電源、25…容器、41…側部ファセット、42…第一の頂部ファセット、43…第二の頂部ファセット、100…電界放出電子源、101…コンピューター、102…制御器、103…加熱電源、104…引き出し電源、105…引き出し電極、106…電子ビーム、107…加速電源、108…陽極、109…第1コンデンサレンズ、110…絞り、111…第2コンデンサレンズ、112…対物レンズ、113…非点収差補正コイル、114…偏向走査コイル、115…試料、116…2次電子検出器、117…試料台、150…突起、151～156…六ホウ化物単結晶のティップのプロセス領域、161～165…遷移金属炭化物単結晶のティップのプロセス領域、200, 201…単純立方格子、1000…

走査電子顕微鏡、1001…構造体

請求の範囲

- [請求項1] <100>軸の六ホウ化物単結晶または遷移金属炭化物単結晶のティップの先端に、 $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の $\{n11\}$ 面と、少なくとも4面の $\{n10\}$ 面から構成され、かつ $\{n11\}$ 面の側部ファセットの合計面積 $>$ $\{n10\}$ の側部ファセットの合計面積であるような側部ファセットに囲まれた第一の(100)面の頂部ファセットを形成し、さらに該第一の(100)面の頂部ファセット面内に第二の(100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶を形成し、主に該第二の(100)面の頂部ファセットから電子を放出する、ことを特徴とする電界放出電子源。
- [請求項2] 請求項1に記載の電界放出電子源であって、
前記六ホウ化物単結晶は LaB_6 または CeB_6 を主成分とする単結晶である、ことを特徴とする電界放出電子源。
- [請求項3] 請求項1に記載の電界放出電子源であって、
前記遷移金属炭化物単結晶は HfC 、または ZrC 、または TiC を主成分とする単結晶ある、ことを特徴とする電界放出電子源。
- [請求項4] 請求項1に記載の電界放出電子源であって、
前記六ホウ化物単結晶または前記遷移金属炭化物単結晶のティップの前記 $\{n11\}$ 面は前記 $\{n10\}$ 面より仕事関数が高い、ことを特徴とする電界放出電子源。
- [請求項5] 請求項1に記載の電界放出電子源であって、
前記微小結晶の前記第二の(100)面の頂部ファセットは、前記第一の(100)面の頂部ファセットより小さい、ことを特徴とする電界放出電子源。
- [請求項6] 請求項1に記載の電界放出電子源であって、
前記微小結晶は、頂部および側部が $\{100\}$ 面で構成される立方体形状、または、頂部ファセットが(100)面で側部が $\{111\}$ 面で構成される台形形状である、ことを特徴とする電界放出電子源。
- [請求項7] 請求項1に記載の電界放出電子源であって、

前記微小結晶の前記第二の(100)面の頂部ファセットの一辺の長さ
と、前記第一の(100)面の頂部ファセットの一辺の長さの比が0.05～0
.35の範囲である、ことを特徴とする電界放出電子源。

[請求項8] 請求項1に記載の電界放出電子源であって、
前記微小結晶の前記第二の(100)面の頂部ファセットの一辺の長さ
は、10～60 nmの範囲である、ことを特徴とする電界放出電子源。

[請求項9] 請求項1に記載の電界放出電子源であって、
前記微小結晶の高さは、前記第二の(100)面の頂部ファセットの一
辺の長さの0.7倍以上である、ことを特徴とする電界放出電子源。

[請求項10] 請求項1に記載の電界放出電子源であって、
前記第一の(100)面の頂部のファセットが4段以下の多段構造である
、ことを特徴とする電界放出電子源。

[請求項11] 六ホウ化物または遷移金属炭化物の長手方向が[100]方位の単結晶
のティップに対し、高温で、ティップを正極性とした高電界を印加す
ることにより、前記ティップの先端に向かう原子の移動によるビルド
アップを引き起こして第一の(100)面の頂部ファセットを形成した後
、前記ティップに印加する電界を低下させることにより、前記第一の
(100)面の頂部ファセットの面内に、第二の(100)面の頂部ファセット
を持つ微小結晶を成長させる、電界放出電子源の製造方法。

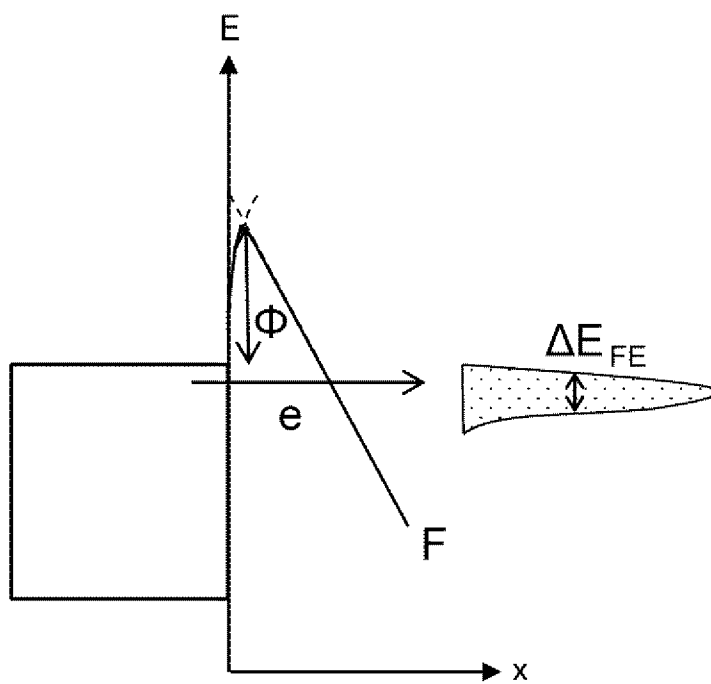
[請求項12] 電子源と、試料を載置する試料台と、前記電子源から放出された電
子をビーム状に収束させて前記試料台の上の試料に照射する電子光学
系とを備えた電子線装置であって、

前記電子源は、 $\langle 100 \rangle$ 軸の六ホウ化物単結晶または遷移金属炭化物
単結晶のティップの先端に、 $n=1, 2, 3$ の整数とする少なくとも4面の $\{n$
11 $\}$ 面と、少なくとも4面の $\{n10\}$ 面から構成され、かつ $\{n11\}$ 面の
側部ファセットの合計面積 $>$ $\{n10\}$ の側部ファセットの合計面積で
あるような側部ファセットに囲まれた第一の(100)面の頂部ファセッ
トを形成し、さらに該第一の(100)面の頂部ファセット面内に第二の(

100)面の頂部ファセットを持つ微小結晶を形成し、該第二の(100)面の頂部ファセットから電子を放出する電界放出電子源を備える、ことを特徴とする電子線装置。

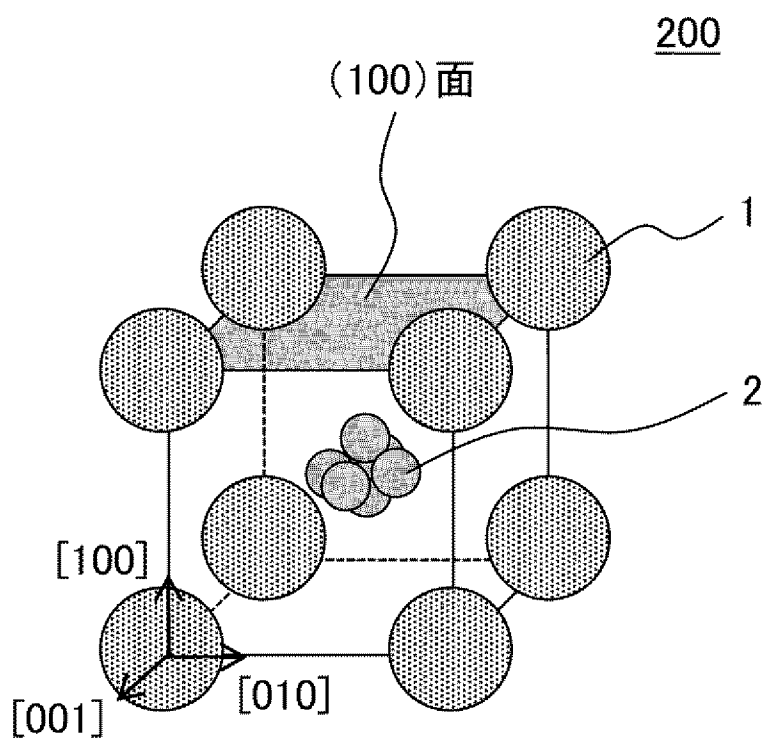
[図1]

図1



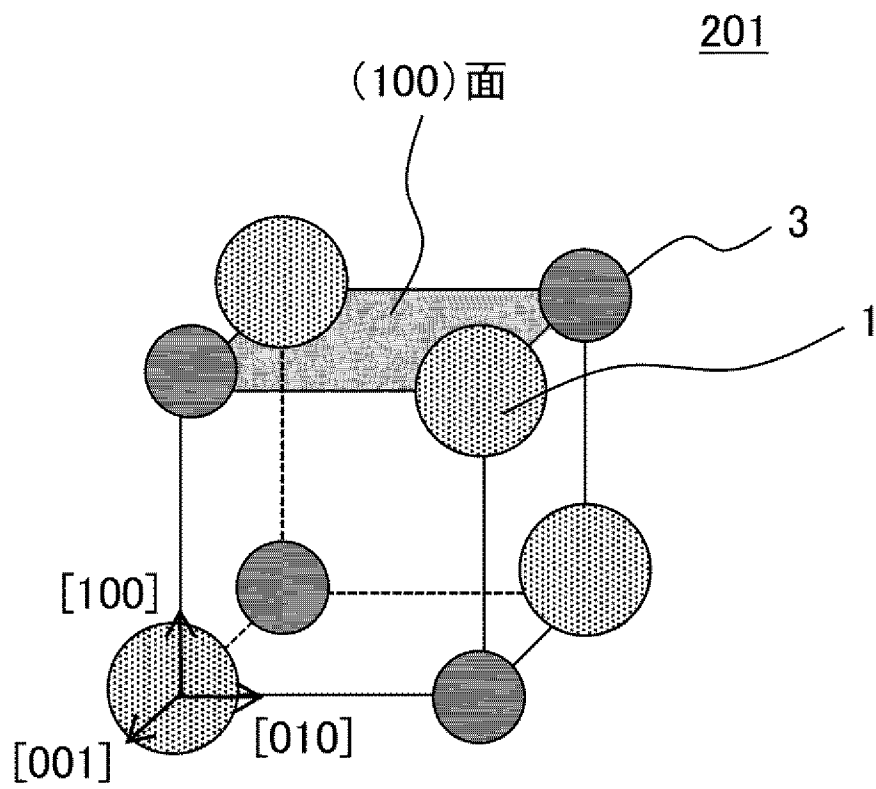
[図2]

図2



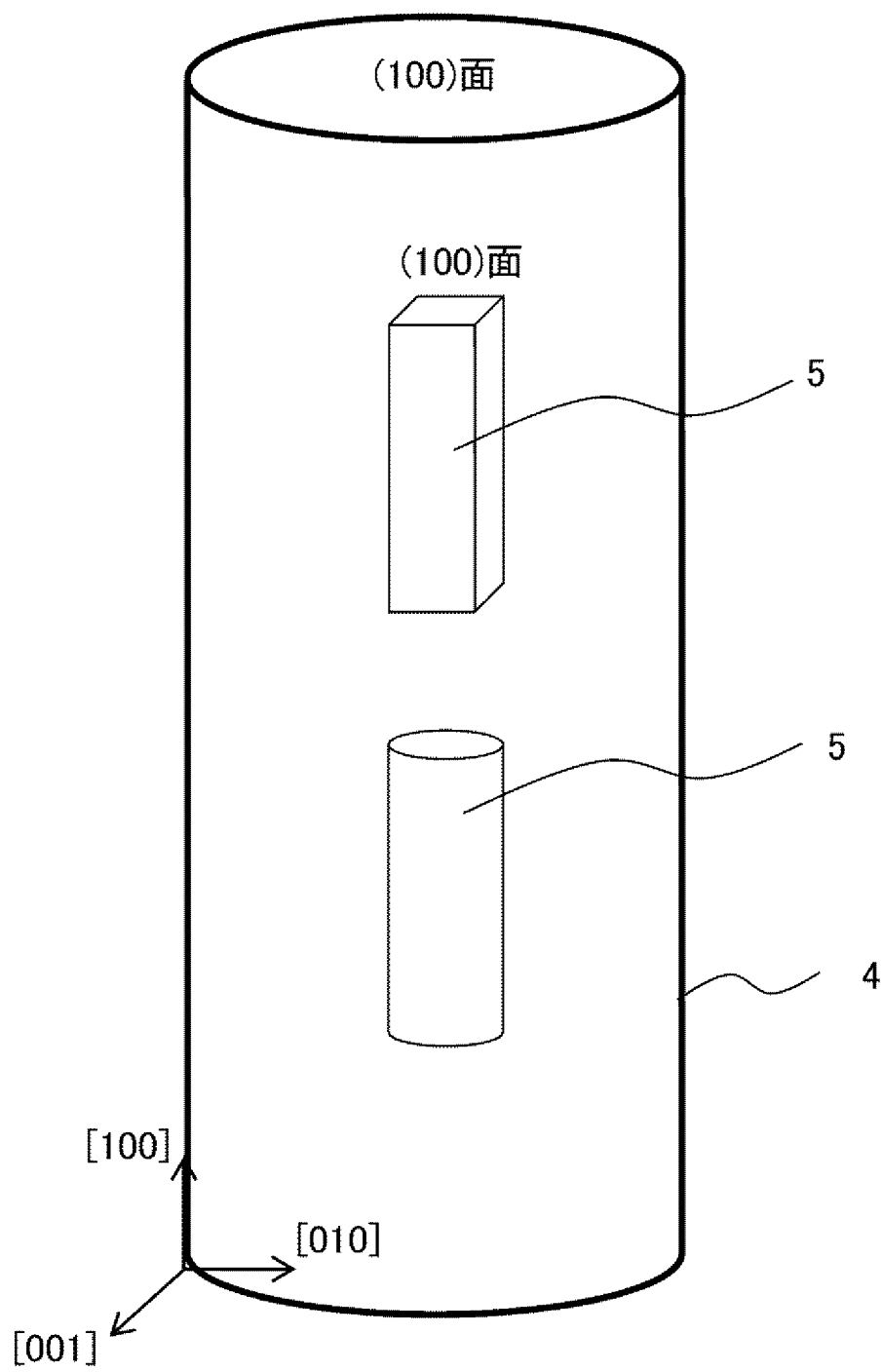
[図3]

図3



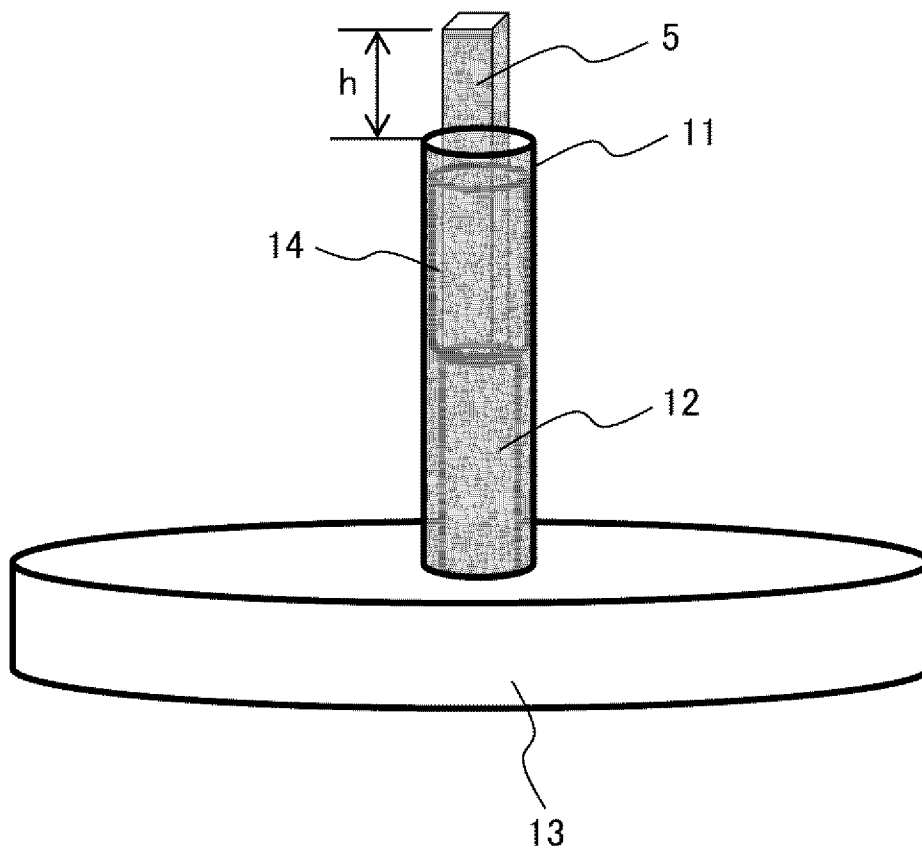
[図4]

図4



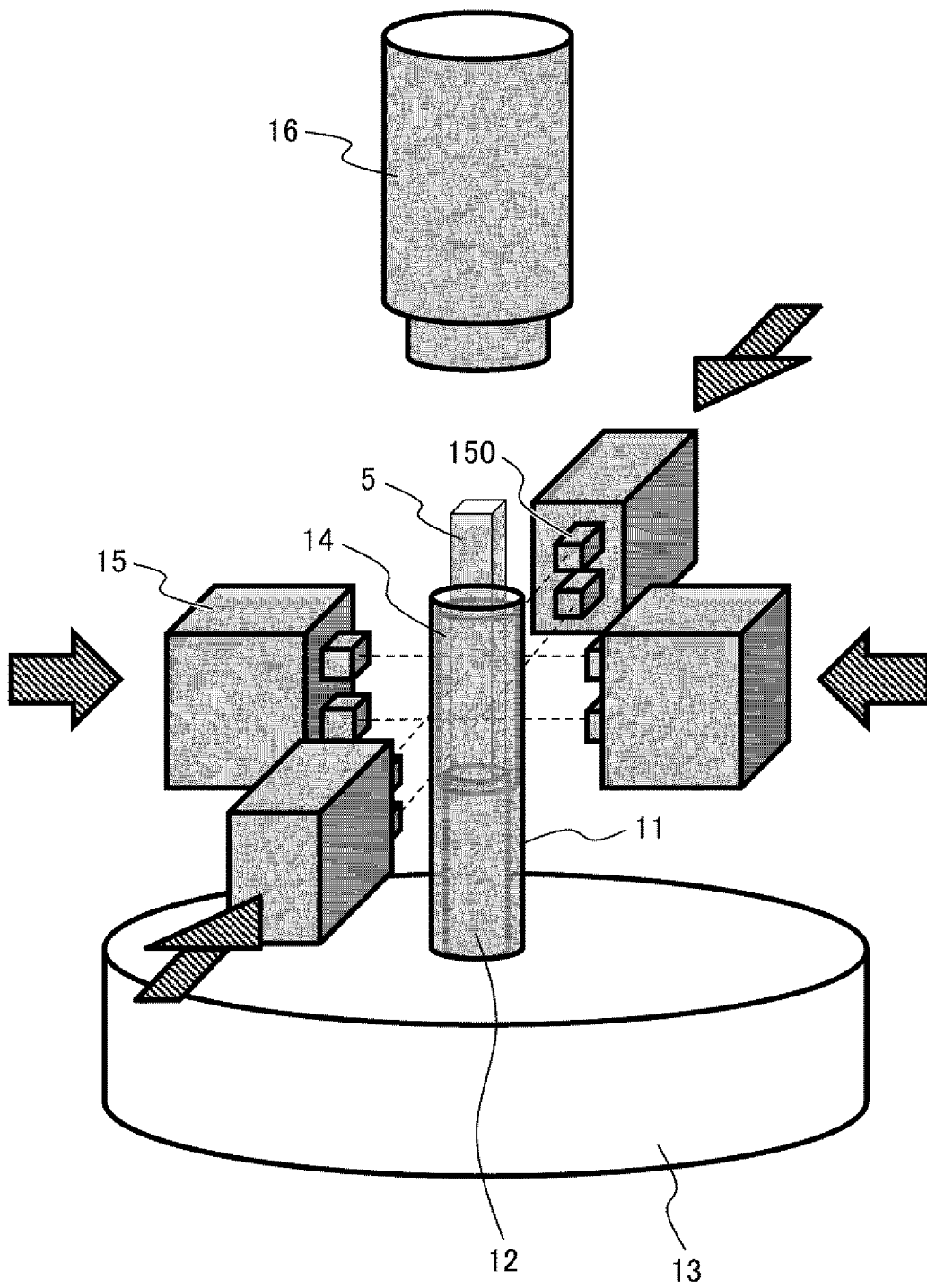
[図5]

図5



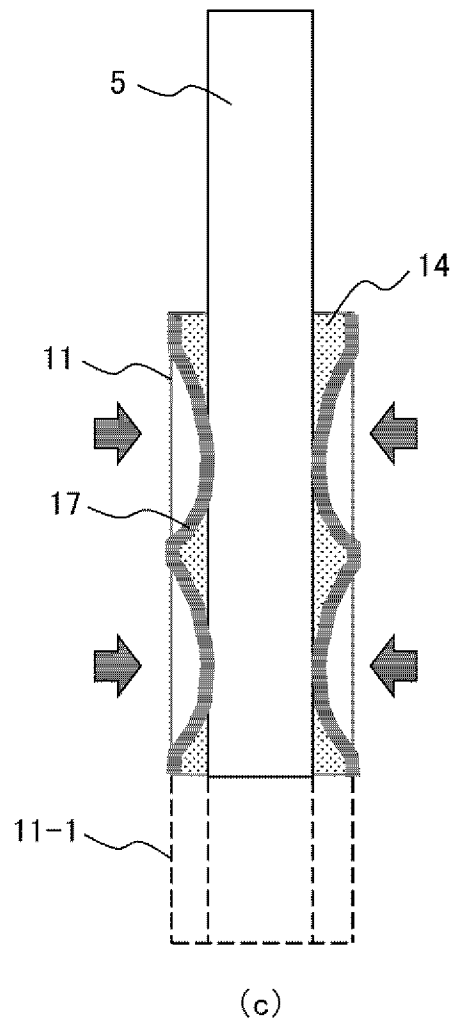
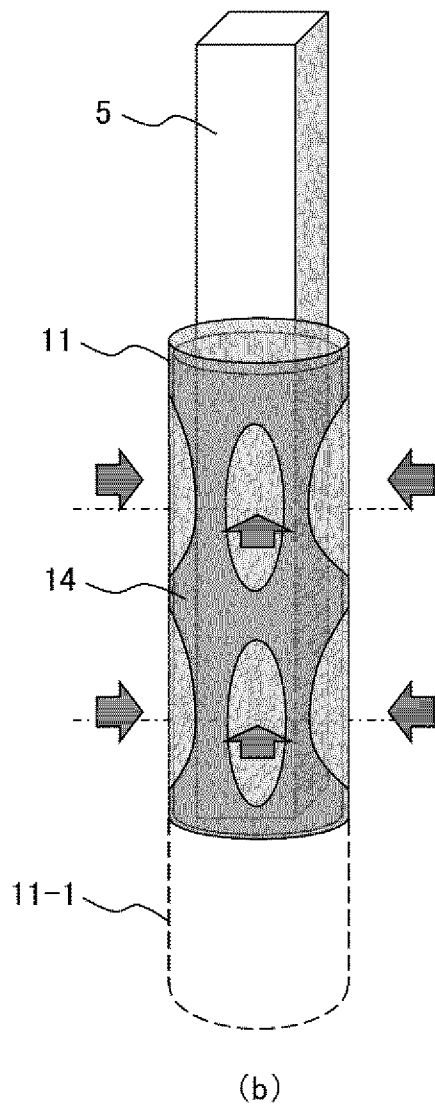
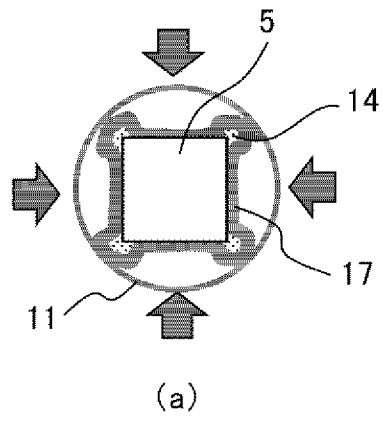
[図6]

図6



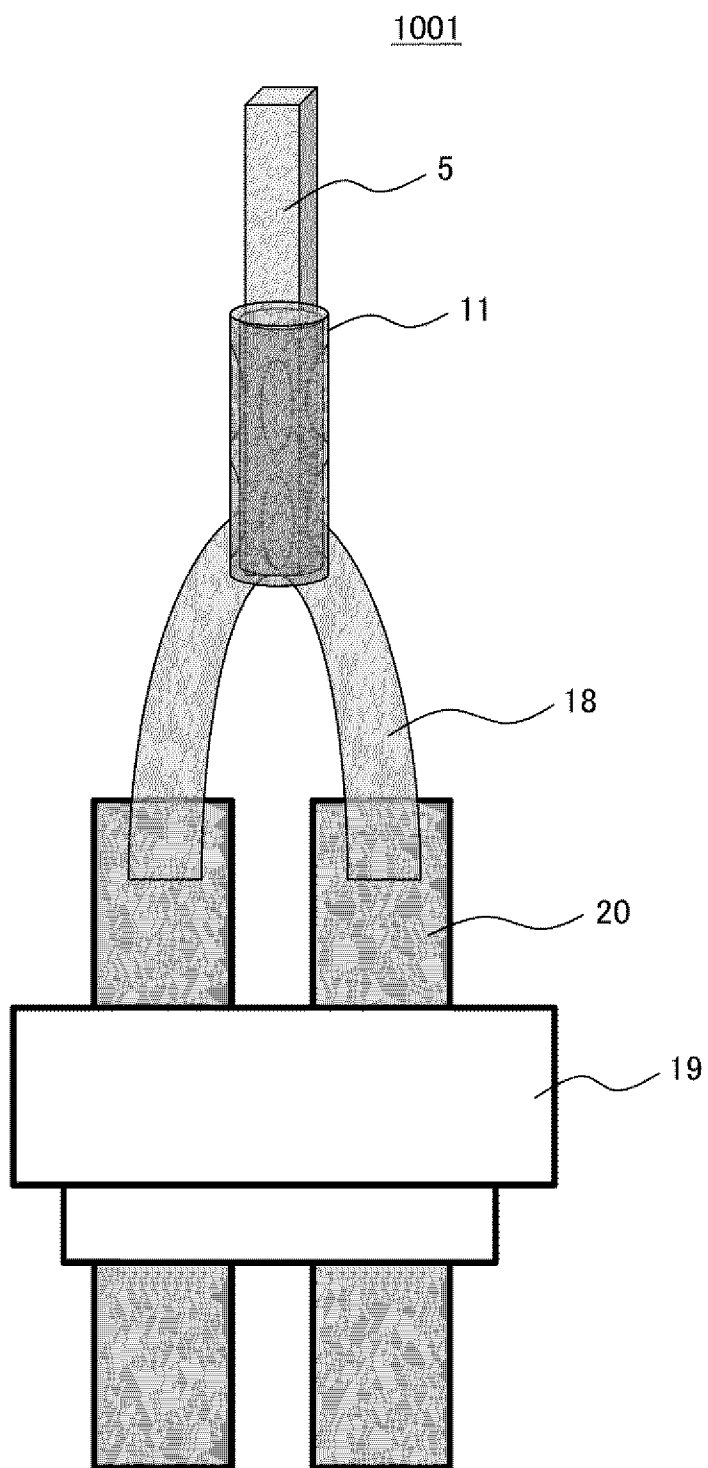
[図7]

図7



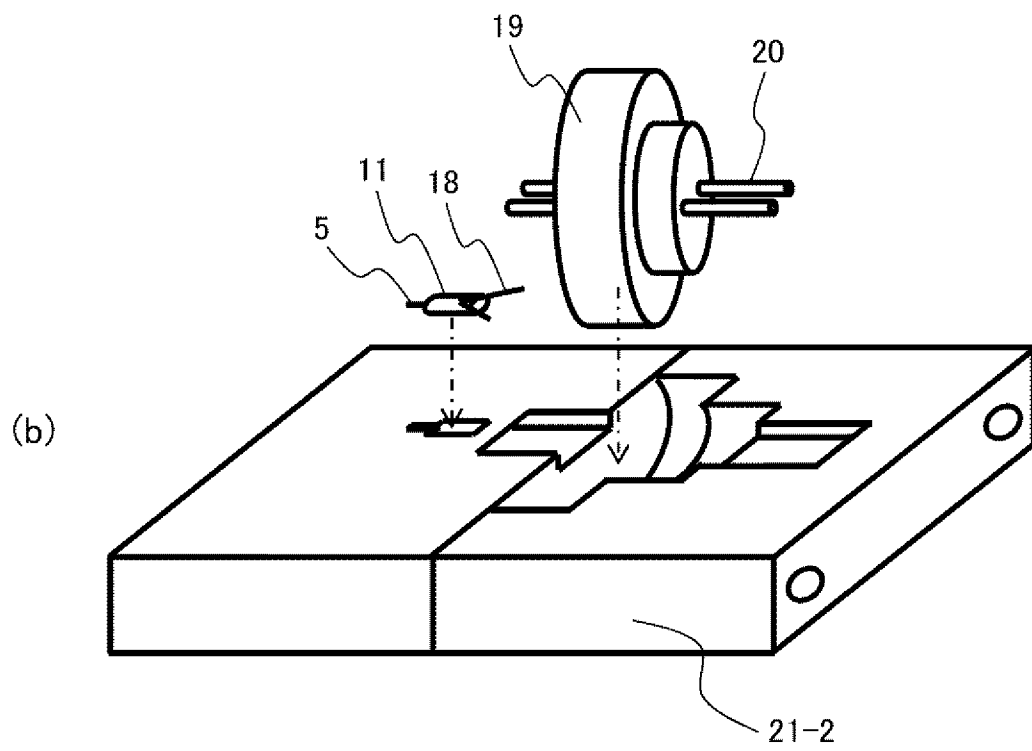
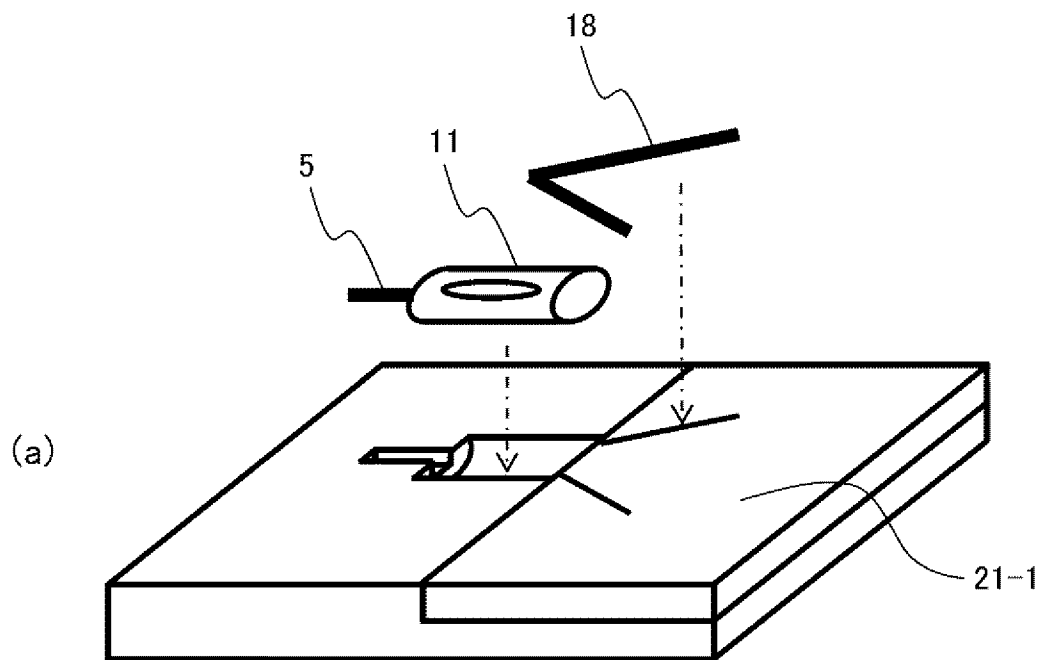
[図8]

図8



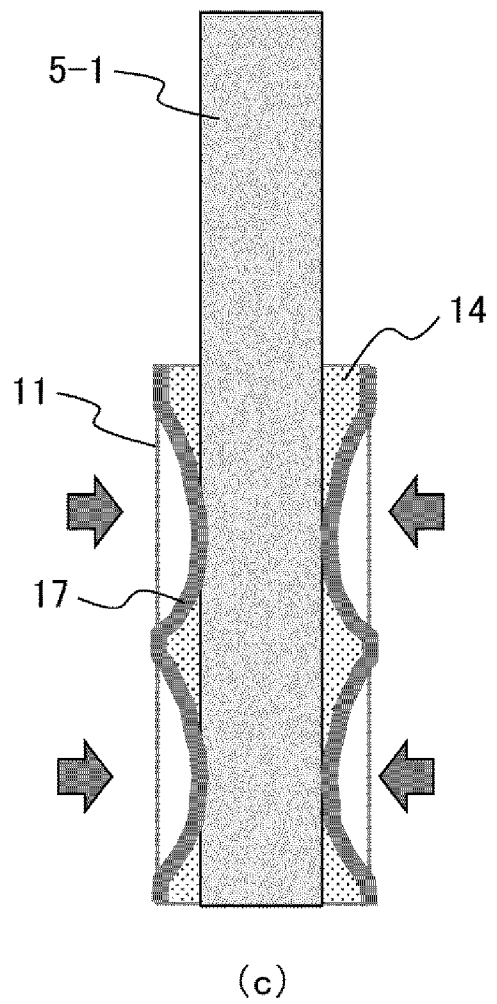
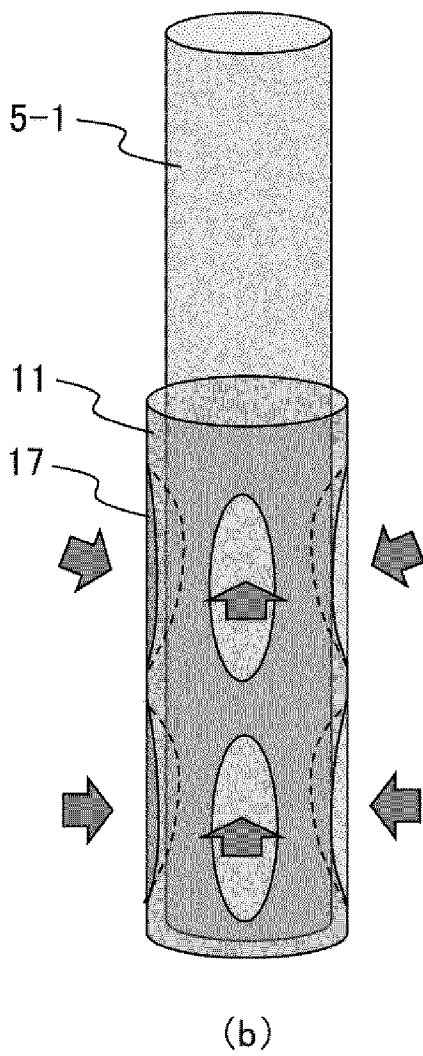
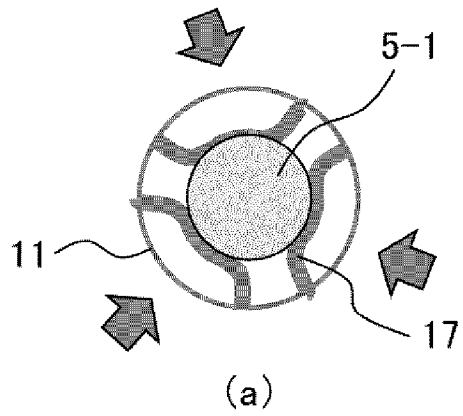
[図9]

図9



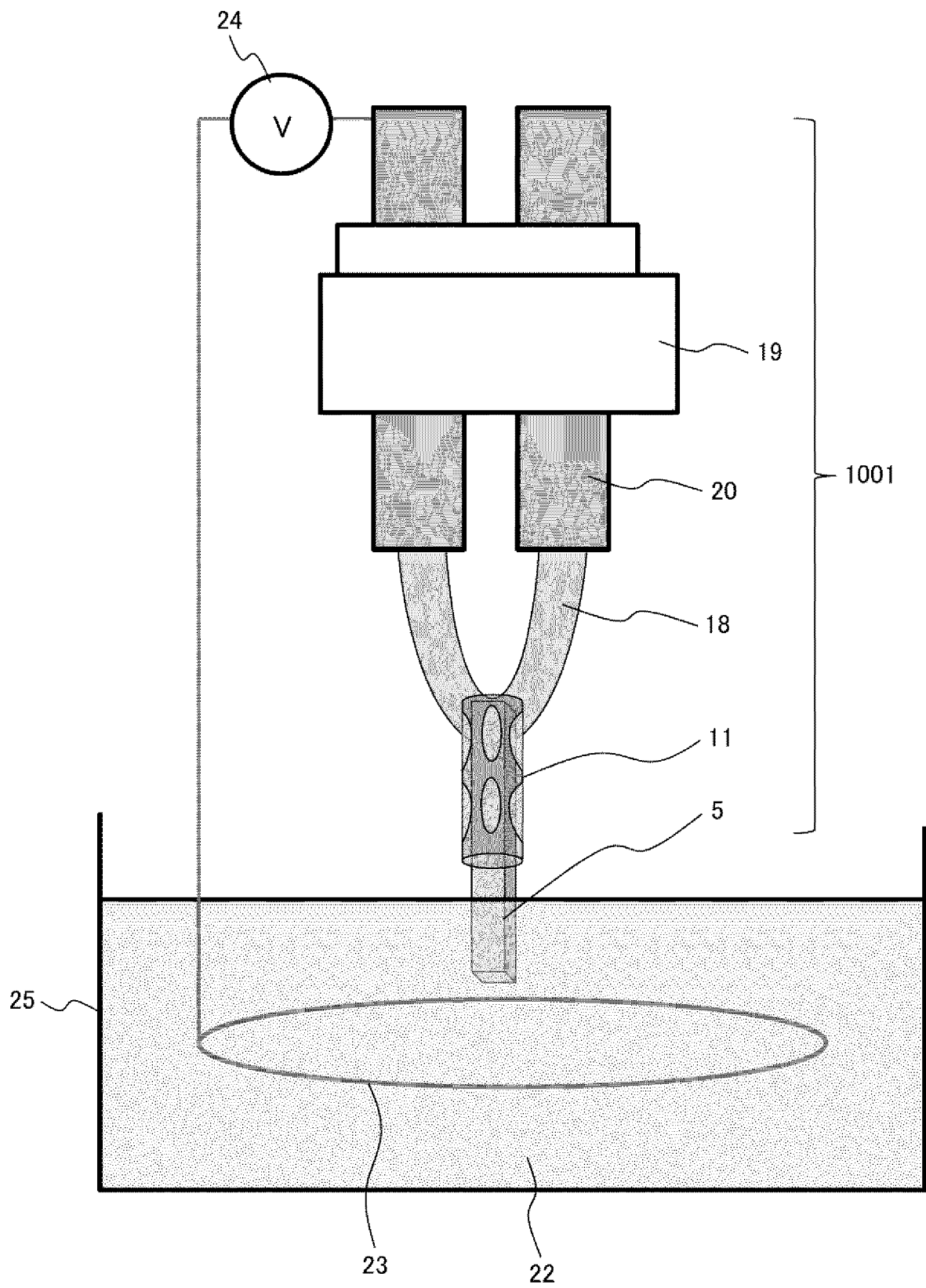
[図10]

図10



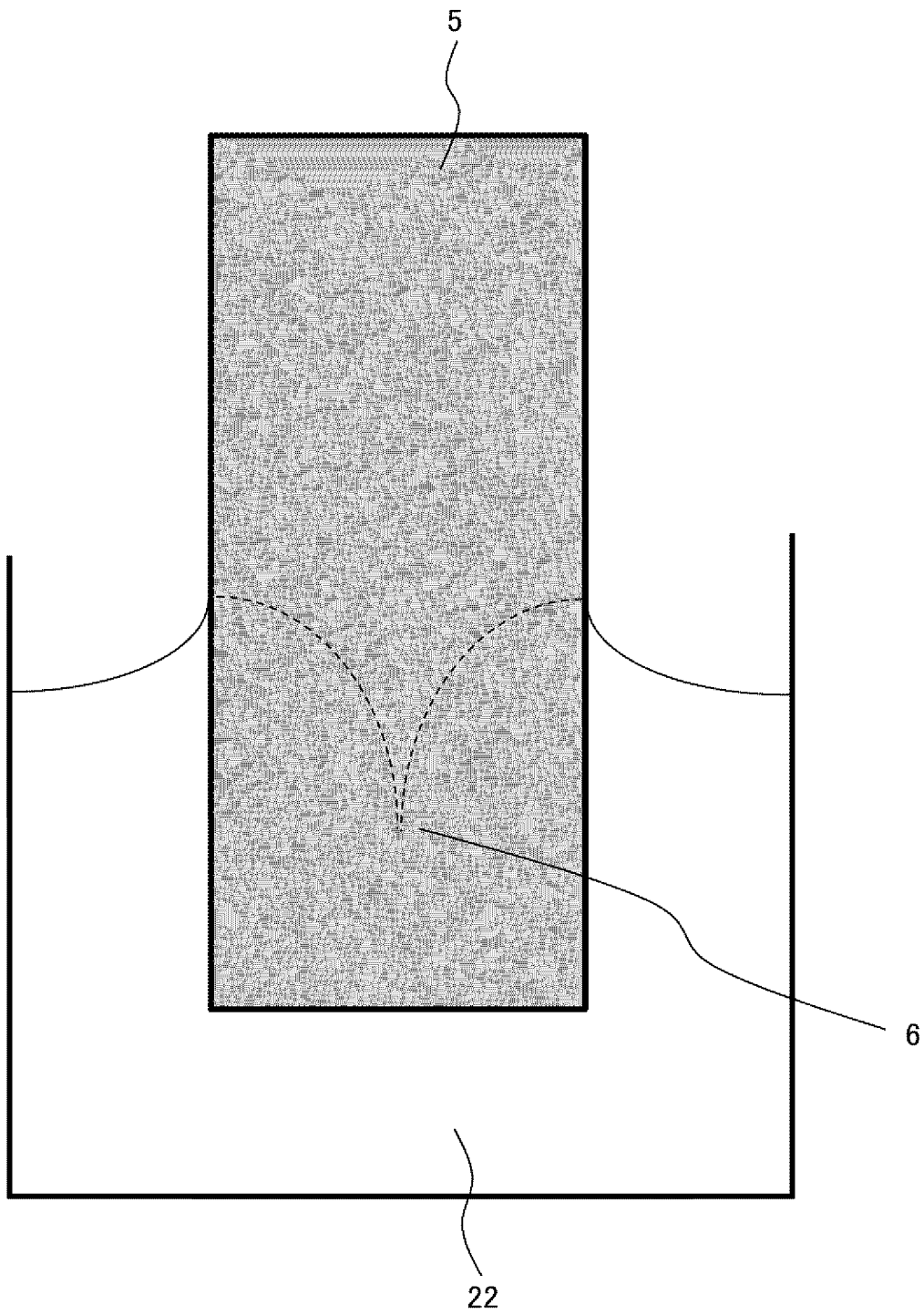
[図11]

図 11



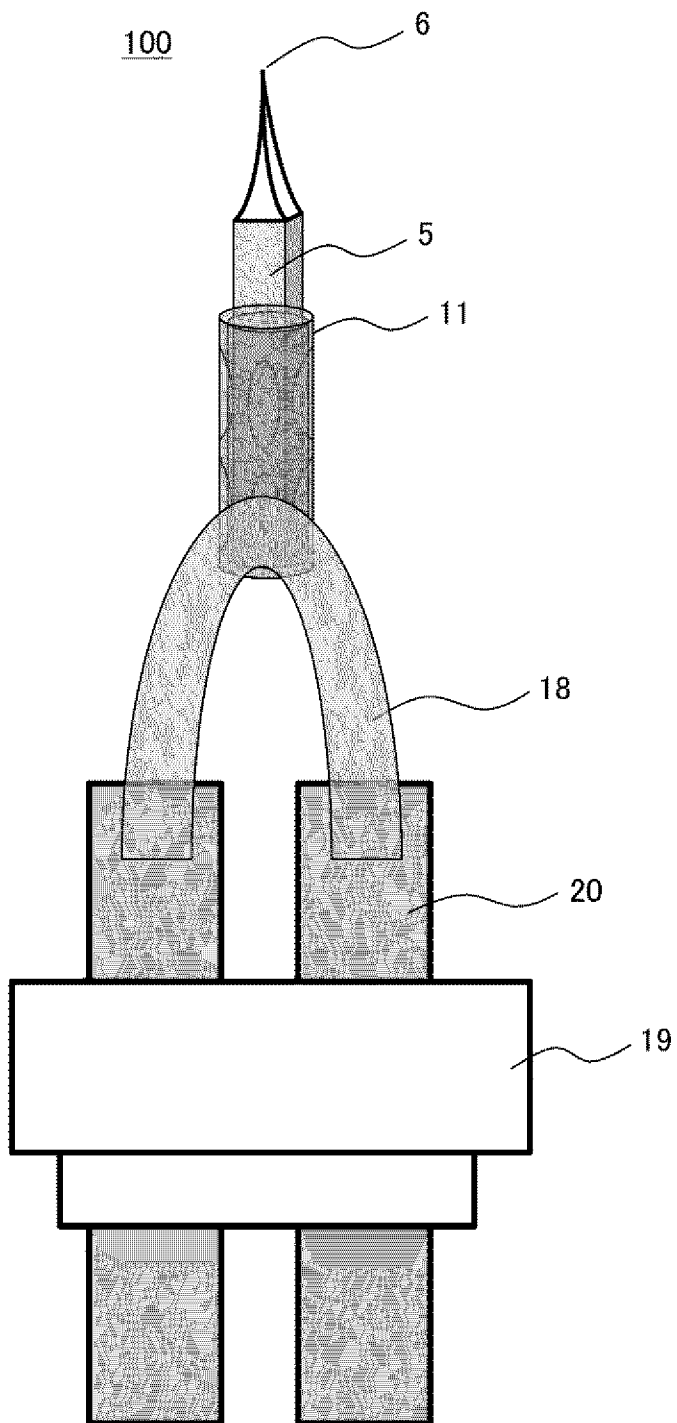
[図12]

図12



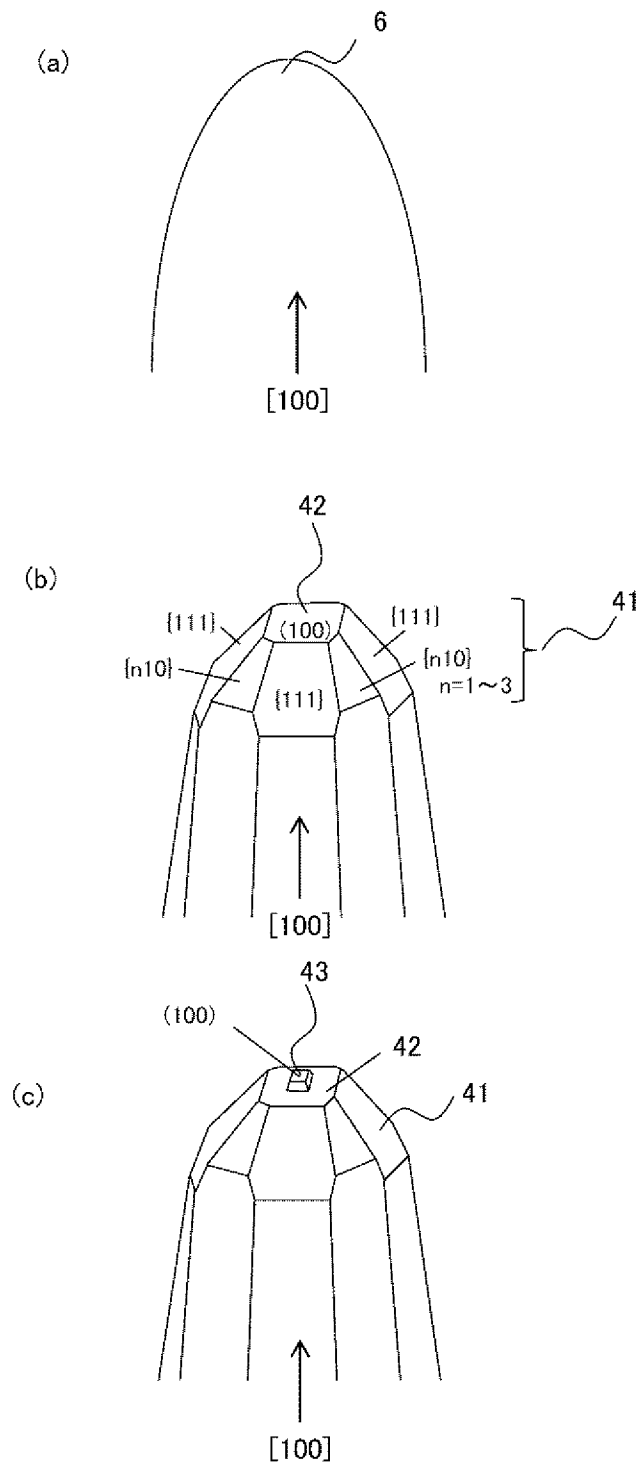
[図13]

図13



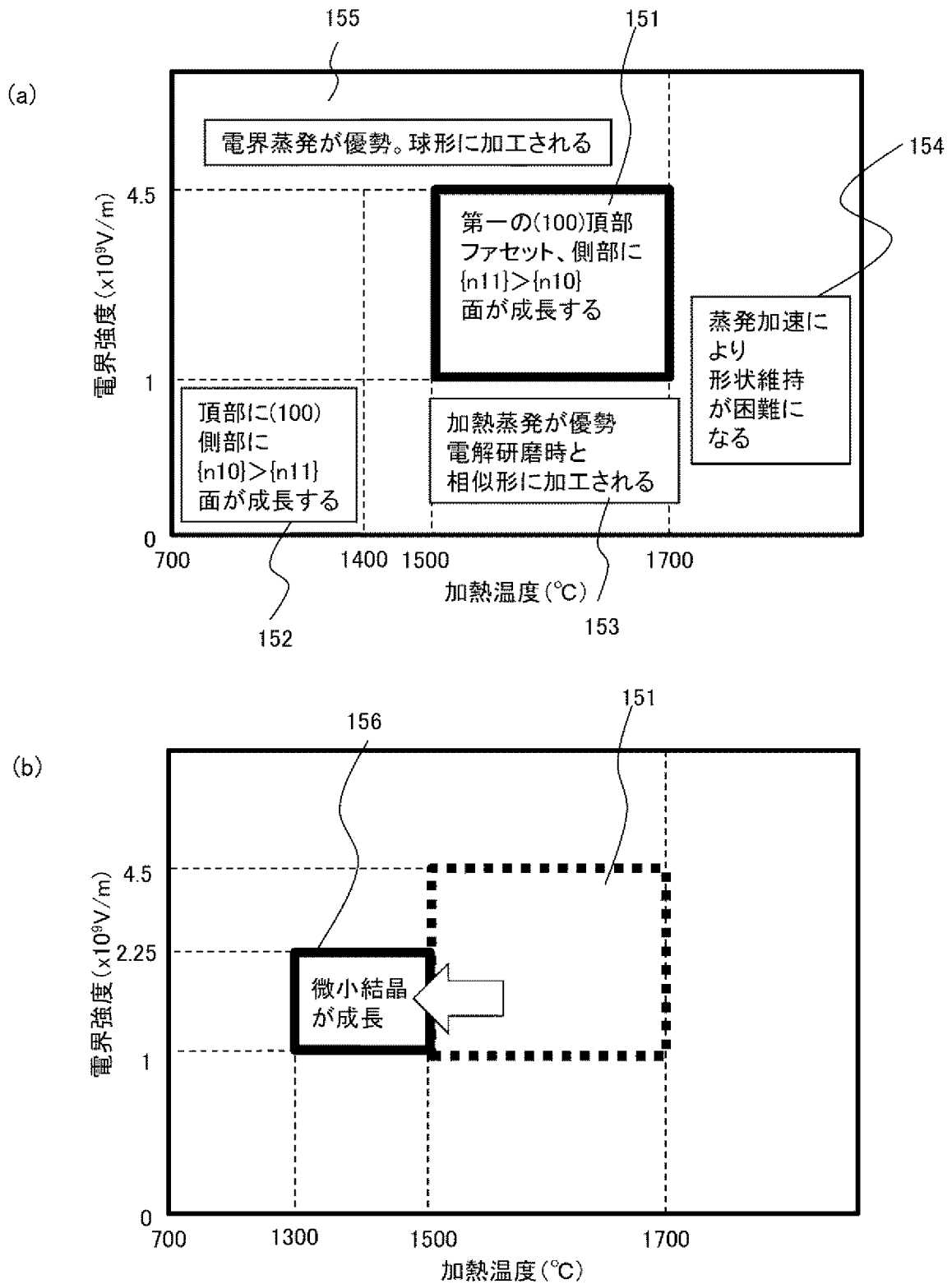
[図14]

図14



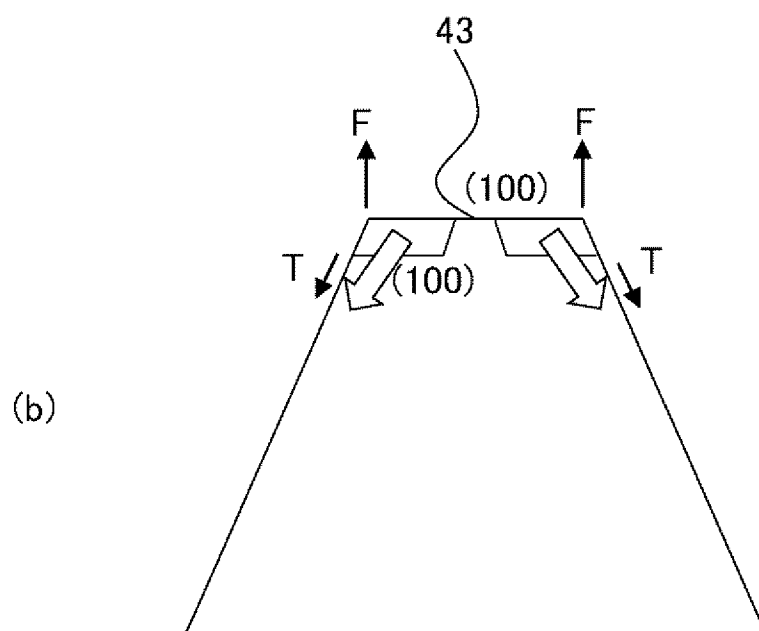
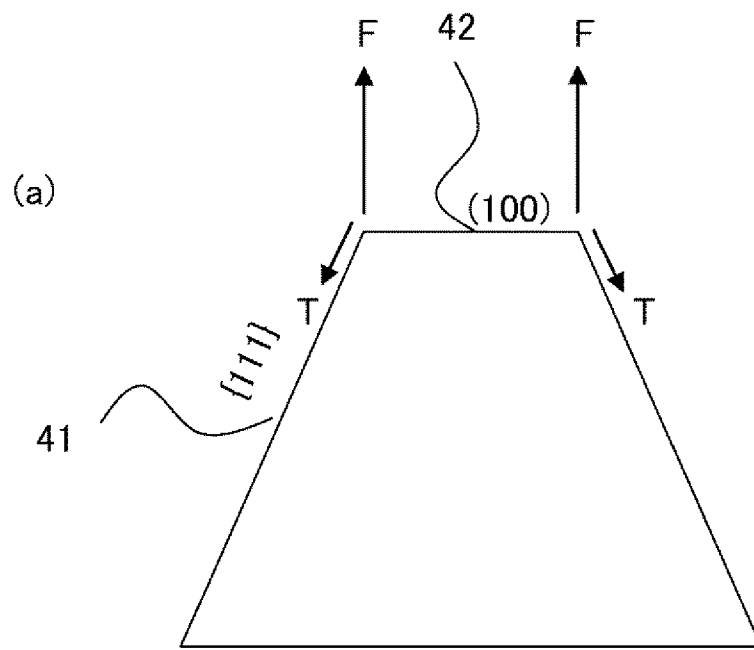
[図15]

図15



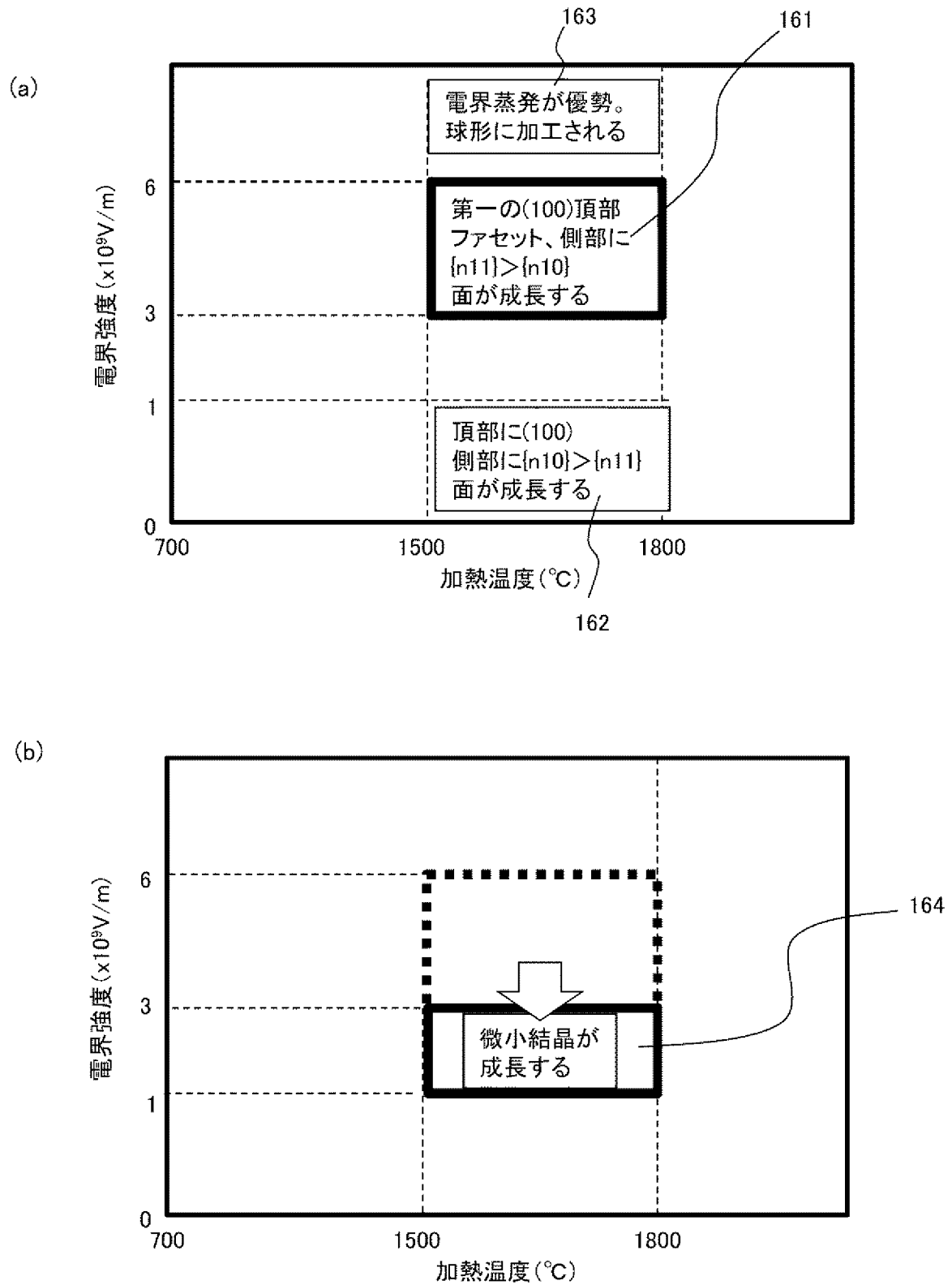
[図16]

図16



[図17]

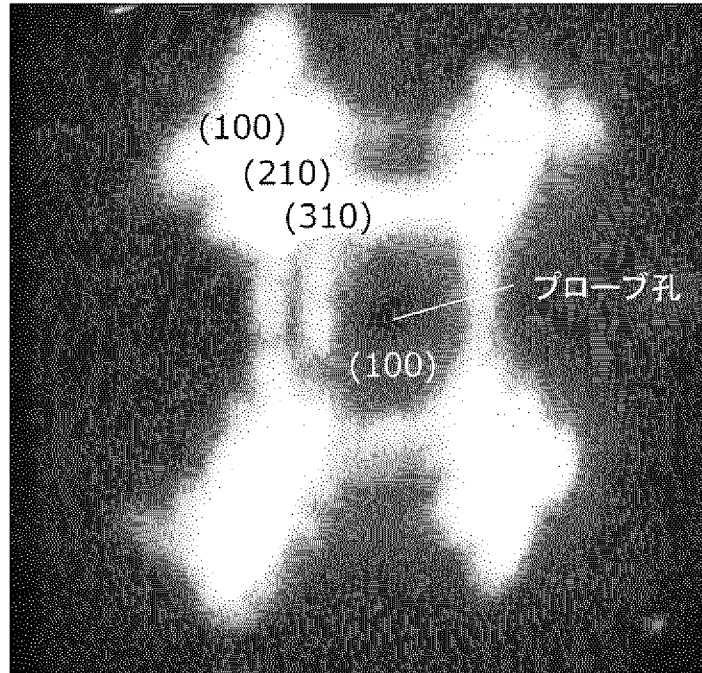
図17



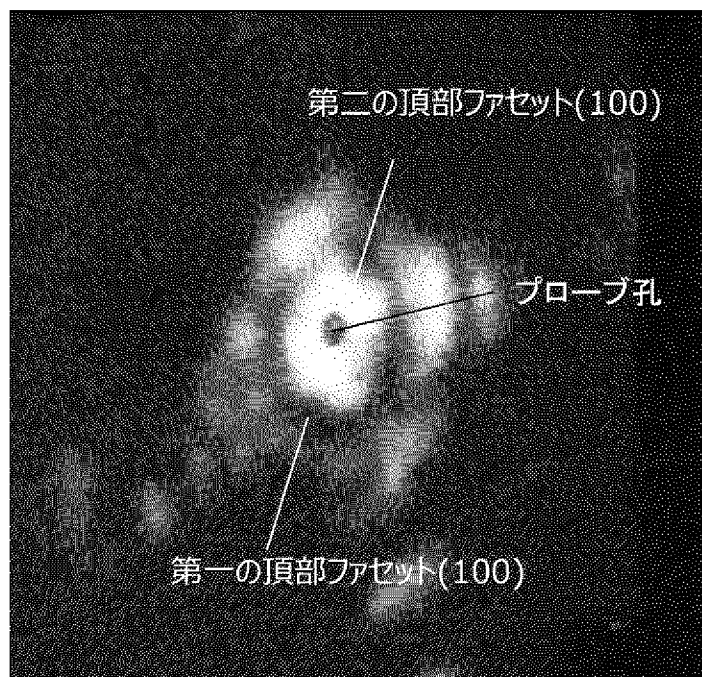
[図18]

図18

(a)

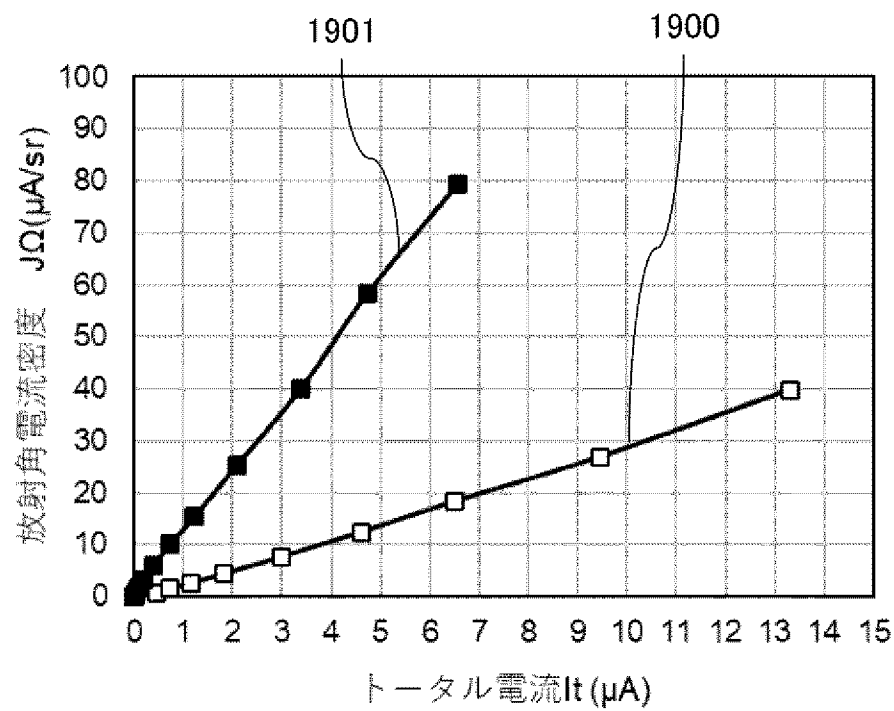


(b)



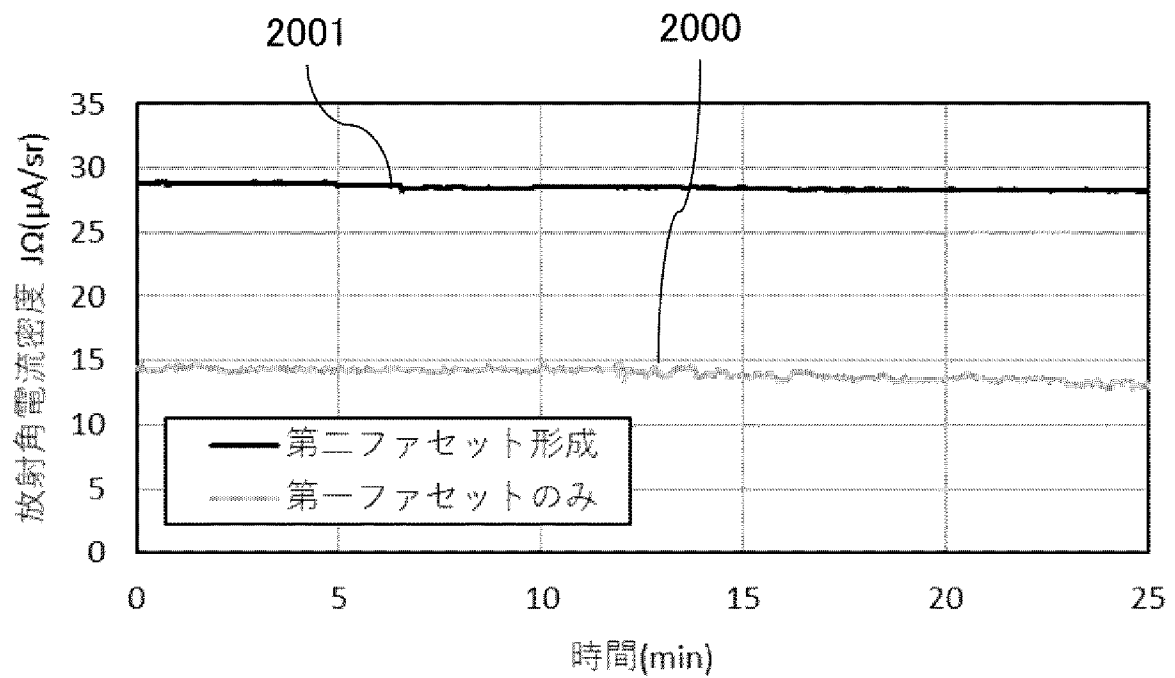
[図19]

図19



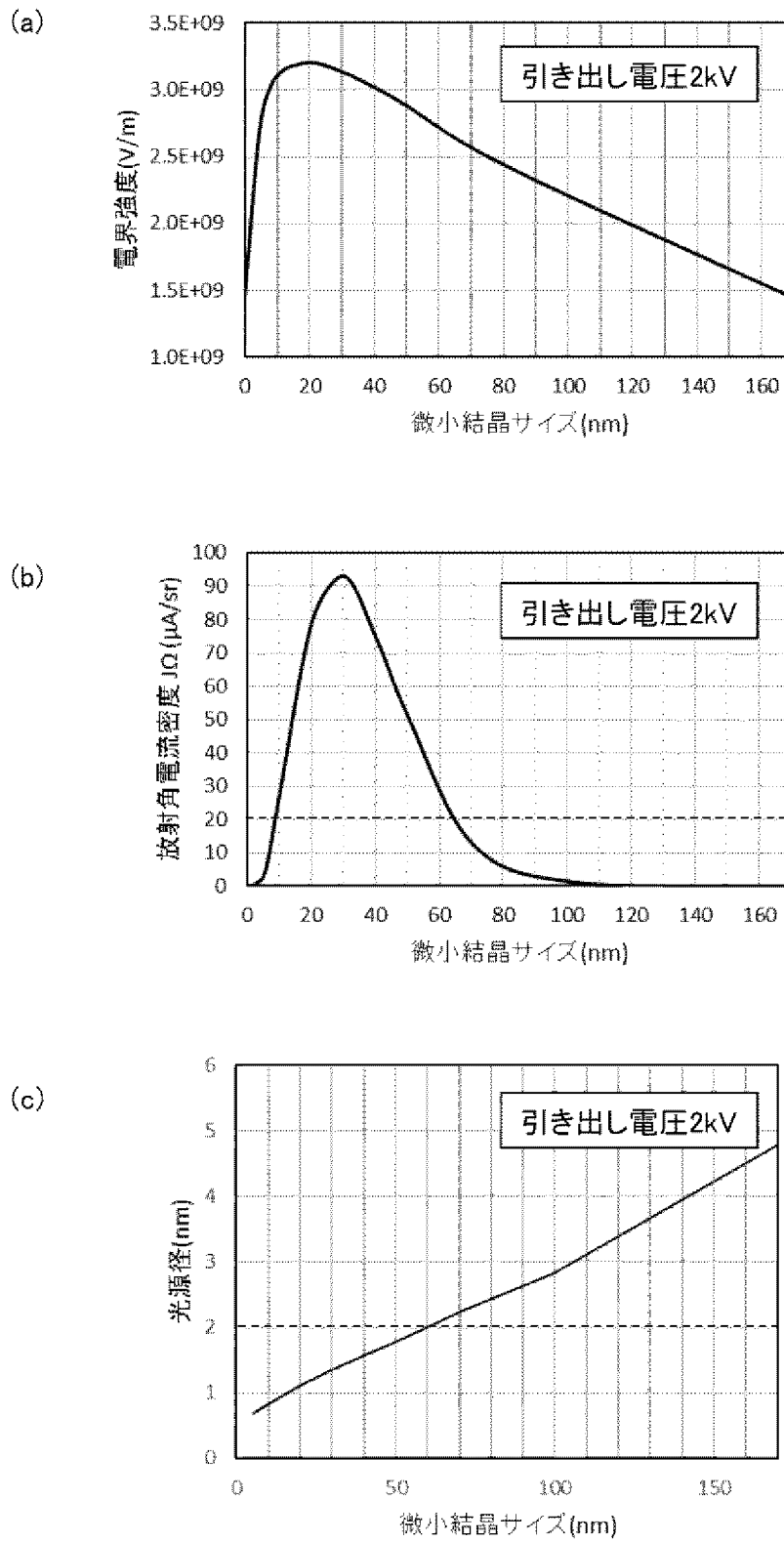
[図20]

図20



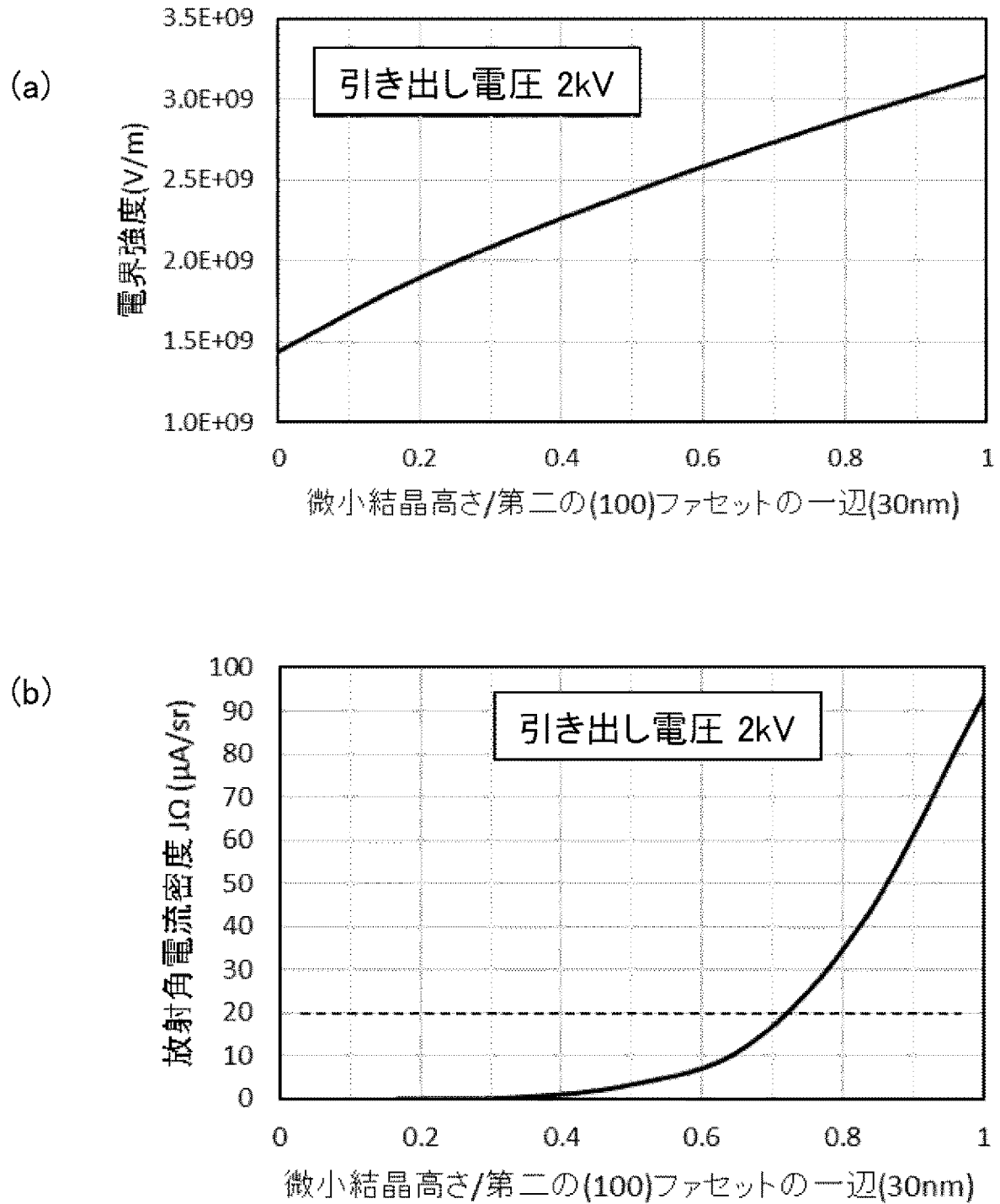
[図21]

図21



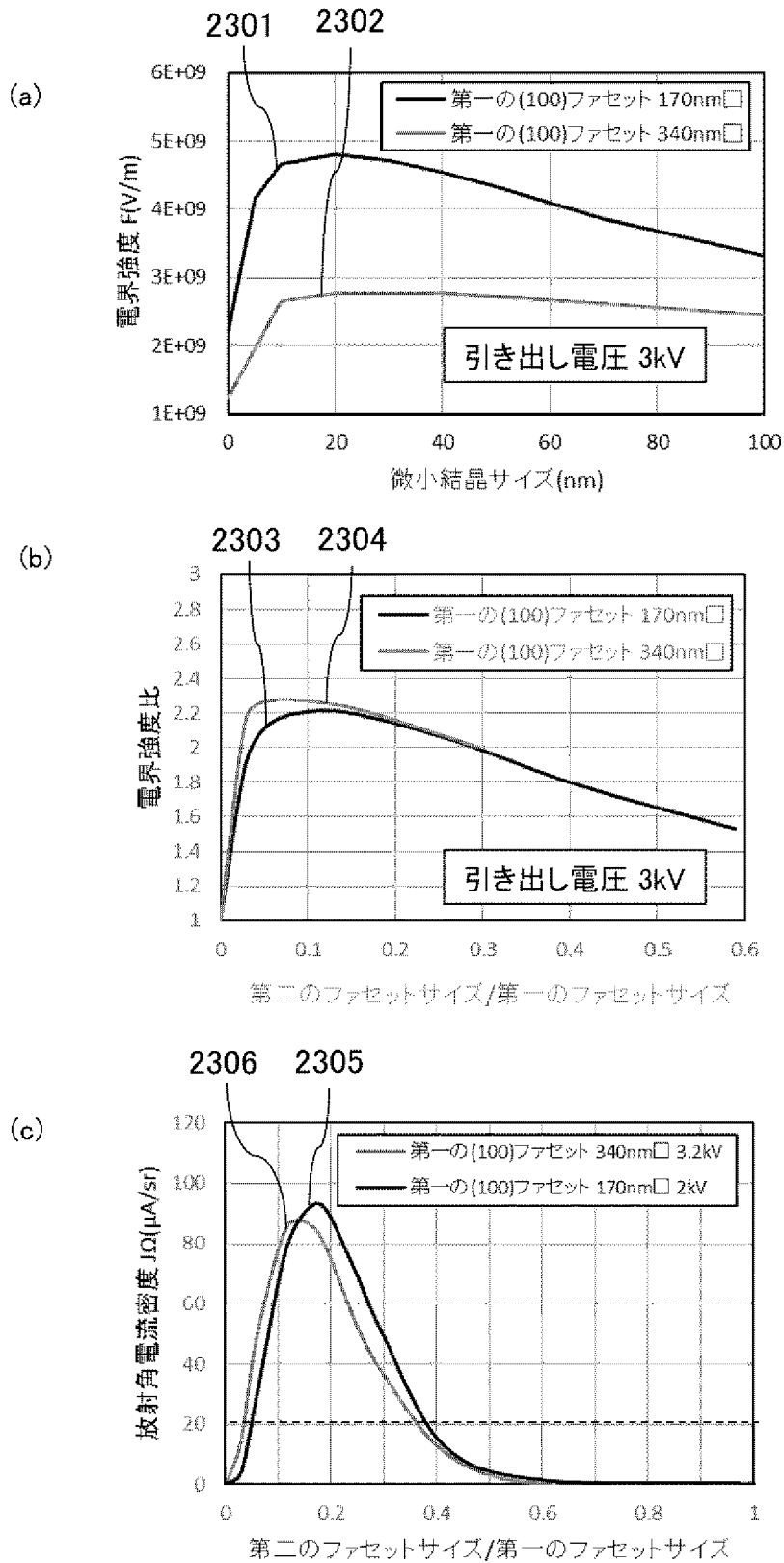
[図22]

図22



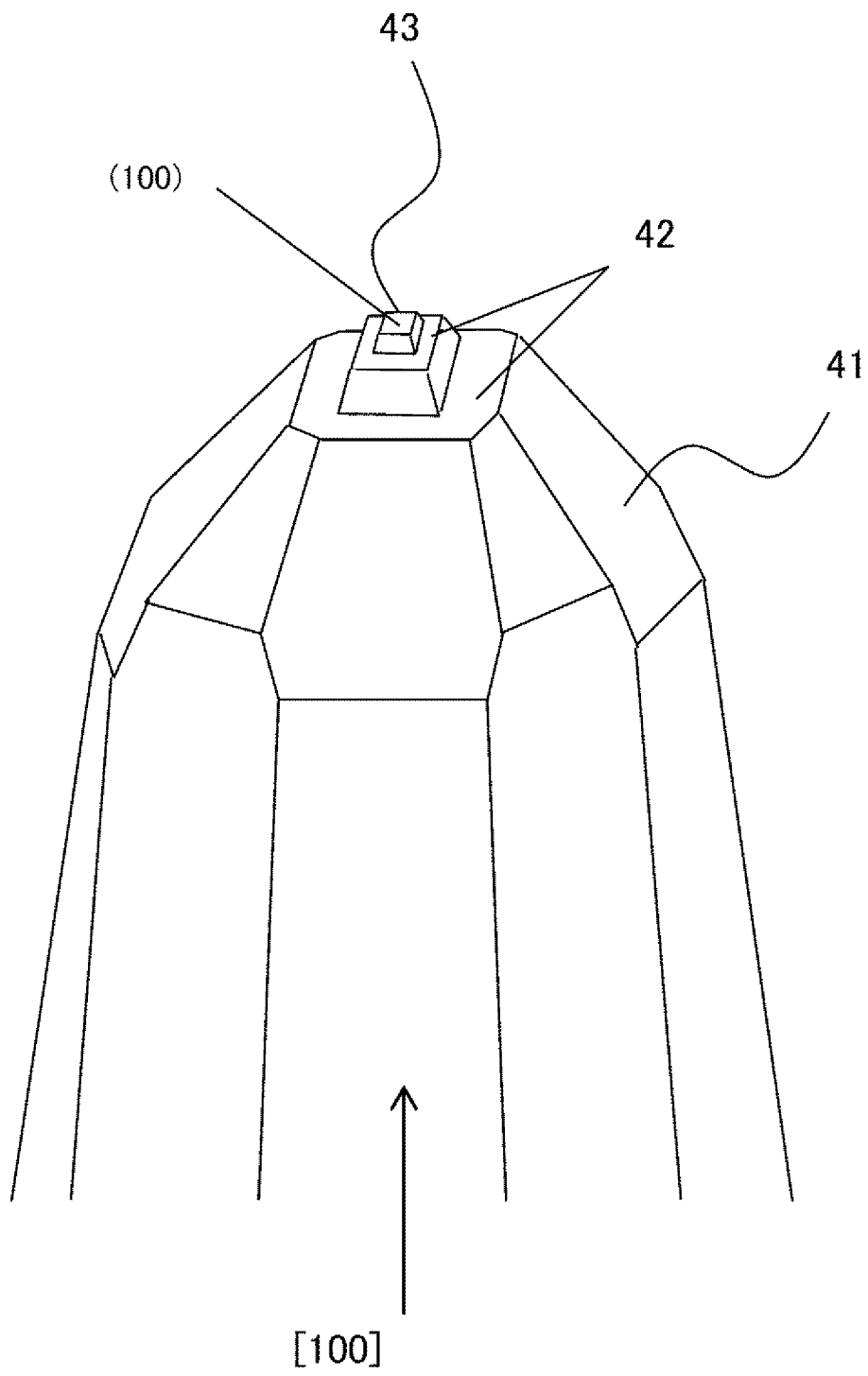
[図23]

図23



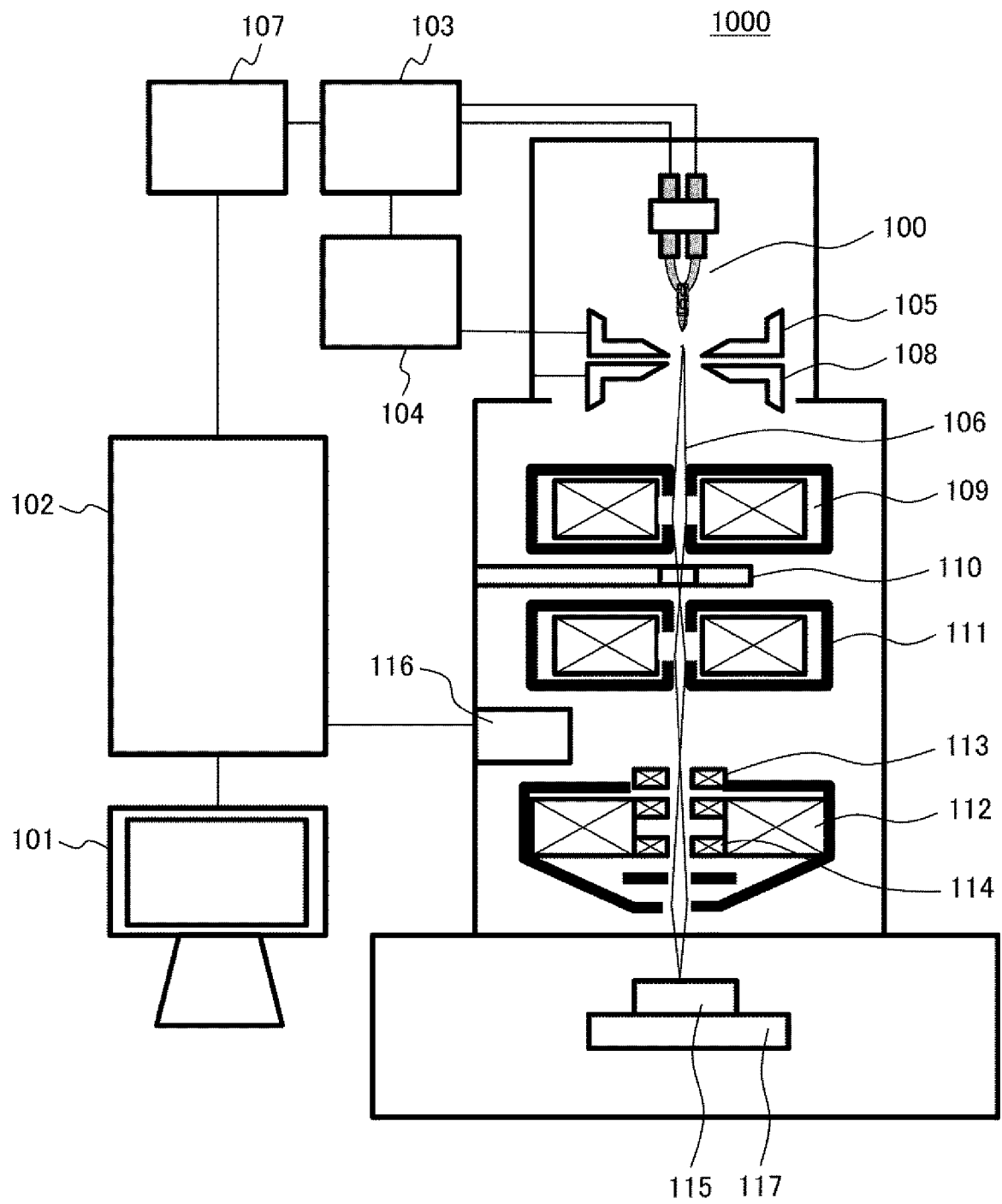
[図24]

図24



[図25]

図25



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01J 37/073**(2006.01)i; **H01J 9/02**(2006.01)i; **H01J 1/304**(2006.01)i

FI: H01J37/073; H01J1/304; H01J9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01J37/00-37/36; H01J9/02; H01J1/30-1/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/064557 A1 (HITACHI HIGH TECH CORP) 31 March 2022 (2022-03-31) paragraphs [0019]-[0023], [0040]-[0043], [0078]-[0109], fig. 14	1-12
A	JP 2008-177017 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD) 31 July 2008 (2008-07-31) paragraphs [0030]-[0034], fig. 6	1-12
A	JP 2010-251087 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD) 04 November 2010 (2010-11-04) paragraphs [0022]-[0028], fig. 1-2	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2022

Date of mailing of the international search report

09 August 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/024469

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/064557	A1	31 March 2022	(Family: none)	
JP	2008-177017	A	31 July 2008	(Family: none)	
JP	2010-251087	A	04 November 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01J 37/073(2006.01)i; H01J 9/02(2006.01)i; H01J 1/304(2006.01)i FI: H01J37/073; H01J1/304; H01J9/02										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01J37/00-37/36; H01J9/02; H01J1/30-1/316										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	WO 2022/064557 A1（株式会社日立ハイテク） 31.03.2022（2022-03-31） [0019]-[0023], [0040]-[0043], [0078]-[0109]; 図14	1-12								
A	JP 2008-177017 A（住友電気工業株式会社） 31.07.2008（2008-07-31） [0030]-[0034]; 図6	1-12								
A	JP 2010-251087 A（住友電気工業株式会社） 04.11.2010（2010-11-04） [0022]-[0028]; 図1-2	1-12								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 21.07.2022	国際調査報告の発送日 09.08.2022									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 牧 隆志 2G 2544 電話番号 03-3581-1101 内線 3226									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/024469

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/064557	A1	31.03.2022	(ファミリーなし)	
JP	2008-177017	A	31.07.2008	(ファミリーなし)	
JP	2010-251087	A	04.11.2010	(ファミリーなし)	