

# FIBによりGa<sup>+</sup>イオンビーム照射されたLiFの TLおよびTSEE

田中 武雄\*, 大谷 浩司\*\*, 安元 培\*\*\*, 福田 和悟\*\*\*\*

Thermoluminescence and Thermally Stimulated Exoelectron Emission from  
LiF Single Crystal Irradiated with focused Ga<sup>+</sup> ion beam

TANAKA Takeo\*, OHOTANI Khoji\*\*, YASUMOTO Tsuchika\*\*\* and  
FUKUDA Yasunori\*\*\*\*

## Abstract

A study on thermoluminescence (TL) and thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) has been performed for LiF single crystal irradiated by focused Ga<sup>+</sup> ion beam (FIB). The result indicates that the intensities of TL and TSEE glow spectra depend strongly on the accelerating voltage of FIB. A 40keV beam of Ga<sup>+</sup> ions leads a very intensive peak of TSEE glow around 725K. A beam defining aperture with 300 μm size in diameter also leads a more intensive peak of TSEE glow around 640K. The TSEE glow may be attributed to F<sub>A</sub> center induced by implantation of Ga<sup>+</sup> ions.

Keywords: Focused ion beam (FIB), Ga<sup>+</sup> ions implantation, Thermoluminescence (TL), Thermally stimulated exoelectron emission (TSEE), LiF

キーワード: 集束イオンビーム (FIB), Ga<sup>+</sup>イオン注入, 熱刺激蛍光 (TL), 熱刺激エキソ  
電子放射 (TSEE), フッ化リチウム (LiF)

---

平成24年12月18日 原稿受理

\*大阪産業大学 工学部機械工学科

\*\*元大阪産業大学 大学院工学研究科 アントレプレナー専攻, 現, インテグラル・テクノロジー (株)

\*\*\*大阪産業大学 大学院工学研究科 アントレプレナー専攻

\*\*\*\*元大阪産業大学 人間環境学部 生活環境学科

## 1. はじめに

集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) 技術<sup>[1]</sup>は、主に透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) などの高倍率観察のための極薄片試料作製に用いられている。また、ナノメートルオーダーの超微細加工が可能であることから、従来の加工法では不可能であった、走査型TEM (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) 用電子光学系輪帯瞳用アパーチャ開発<sup>[2, 3]</sup>に用いられている。筆者らはこれまでに、FIB加工の際にGa<sup>+</sup>イオンミキシング層が形成することを報告した<sup>[4]</sup>。

また、筆者らはこれまでに、希土類元素や遷移金属元素を不純物添加したCaF<sub>2</sub>やCa<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F基の熱ルミネッセンス (TL: Thermoluminescence) や熱刺激エキソ電子放射 (TSEE: Thermally Stimulated Exoelectron Emission) 現象について調べてきた。その結果、X線や紫外線により一次励起された物質において、F中心などの格子欠陥が起源となって、励起された電子の再結合過程でTL発光ならびにTSEE放射が起こることなどを明らかにしてきた<sup>[5, 6]</sup>。

本報では、イオン注入により導入される格子欠陥がどのようにTLならびにTSEE現象に影響するかが興味ある<sup>[7]</sup>ことから、FIBによりGa<sup>+</sup>イオン注入した物質からのTL発光ならびにTSEE放射について調べたので、その結果を報告する。

## 2. 実験方法

本研究では、実験試料として応用光研工業株式会社製のLiF (Lithium Fluoride: フッ化リチウム) 単結晶を使用した。試料の大きさは10mm×10mm×1.0mm、面方位は(100)、純度は99.99%とし、両面は鏡面研磨仕上げとした。

FIB加工には、(株)日立ハイテクノロジーズ製集束イオンビーム加工観察装置FB-2100を使用した。本装置は、図1の光学系を有し、イオン源としてGa<sup>+</sup>を用いた。本研究では、加速電圧を10~40kVに変化させた。ビーム制限アパーチャは直径がφ40, 80および300μmのものを使用した。Dwell timeを1.0μsと設定し、オートスキャンと手動スキャンを組み合わせ、試料表面の1mm×3mmの範囲にFIB照射を行った。FIB照射時の引出し電極への印加電圧は8.6~8.7kV、電流は3.2μAとした。なお、本研究で用いたLiF単結晶は絶縁体であるためFIB照射時にチャージアップが発生する場合があったが、導電性コーティング処理は行わなかった。

Ga<sup>+</sup>イオン注入されたLiF単結晶試料について、図2に示すTL/TSEE同時測定装置を用いて、TL発光とTSEE放射の測定を行った。用いた装置は、2π型ガスフローカウンタおよび光電子増倍管フォトンカウンティングユニットを備えたもので、ガスフローにはQガス (Quenching Gas: He 99% + iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 1%混合ガス) を用いた。

なお、Ga<sup>+</sup>イオン注入の場合と比較するために、Cu-Kα線源によるX線照射 (波長約0.154nm) および低圧水銀灯による紫外線 (UV: Ultraviolet ray) 照射 (波長約253.7nm) を用いて一次

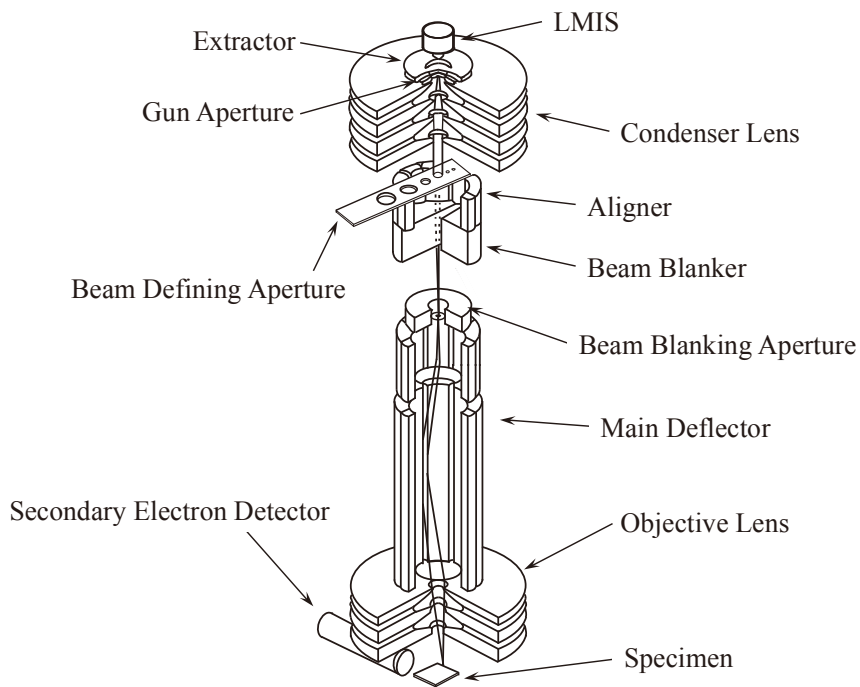


図1 集束イオンビームの光学系の概略図

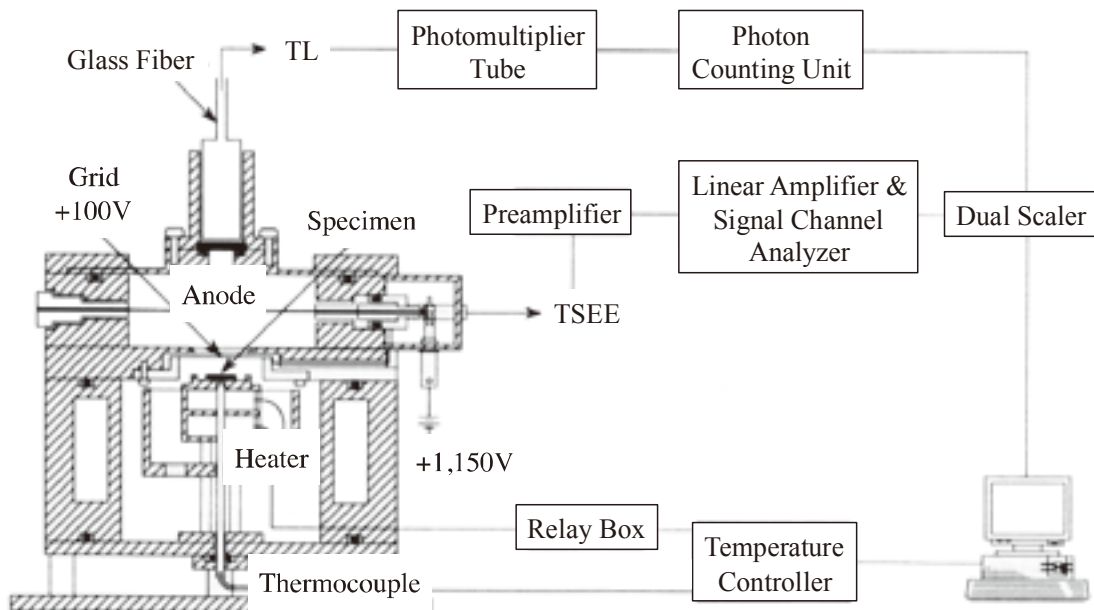


図2 TL/TSEE 同時測定装置の概略図

励起した場合のTLおよびTSEE測定を行った。

### 3. 結果および考察

図3にFIBによりGa<sup>+</sup>イオンビーム（加速電圧40kV）照射されたLiF単結晶表面の加工痕のSIM（Scanning Ion Microscope）像を示す。絶縁物試料をFIB加工する際には、Ga<sup>+</sup>イオン荷電粒子プローブを使用するため試料表面層およびその近傍がプラス電位に帯電（チャージアップ）する。このため、金属や半導体試料についてはそのままFIB加工することが可能であるが、通常、絶縁物試料を加工する際にはタングステンやカーボンなどの導電性コーティングを必要とする。本実験では、コーティング材の混入を避けるために導電性コーティング処理をせずにFIB加工を行った。その結果、LiFのような絶縁物質でもイオンビームが照射された部分は凹んでおり、スパッタされていることがわかった。イオンビーム照射時の試料表面のチャージアップは、加速電圧が高いほど少なくなる傾向を示し、30kVおよび40kVの加速電圧では殆どチャージアップを示さなかった。このことから、本研究に用いたFIB加工では、スパッタリングとイオン注入が同時に起こることが示唆される。

図4には、FIB加工によるTLおよびTSEE放射への影響を比較するためにX線およびUV線により一次励起されたLiF単結晶からのグロー曲線を示す。この結果から、X線およびUV線による一次励起では、本研究に用いたLiF単結晶については、530K近傍で微弱でブロードなTLグローが観測されたが、それ以外には特に明確なグローは観測されなかった。なお、650K近傍からの急激な曲線の立ち上がりは、試料および測定装置試料室内壁の温度が高温になったためにおこる黒体放射によるものであり、TL発光とは異なる。同様に、TSEE曲線に現れている750Kよりも高温度における曲線の上昇は、試料が大きな熱エネルギーを得たことにより電子を放射する熱電子型放射のシグナルであると考えられる。

LiFなどのハロゲン化アルカリ結晶は、X線照射によりF中心を生成することが知られている。これは、結晶内にその成長過程で混入した原子の乱れによるハロゲンイオン空所にX線照射によって励起された電子がトラップされて発光中心が生成することを示す。また、適量の不純物を賦活剤として添加すると不純物イオン自体が電子や正孔をトラップすることがある<sup>[8]</sup>。しかしながら、本実験でのX線およびUV線照射条件では顕著なTLおよびTSEEグローを示さなかった。これは、本実験に用いたLiF単結晶には不純物中心をもともと有していなかったことと、X線およびUV線照射に感受するに十分なF中心を生成しなかったことに起因していると思われる。

これに対し、次に示すFIB照射の場合には、顕著なTLおよびTSEEグローを示している。これは、X線およびUV線照射では電子励起が支配的であるのに対して、FIB照射では結晶中へ

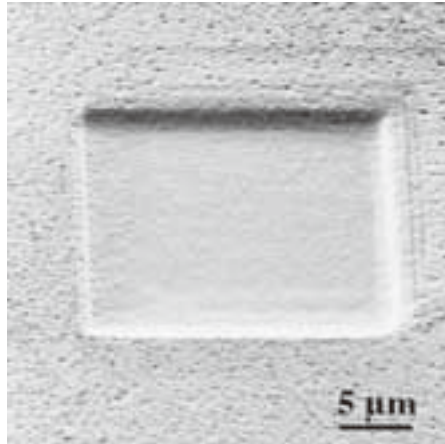


図3 FIBによりGa<sup>+</sup>イオンビーム照射したLiF単結晶の加工痕のSIM像  
(加工時の加速電圧は40kV)

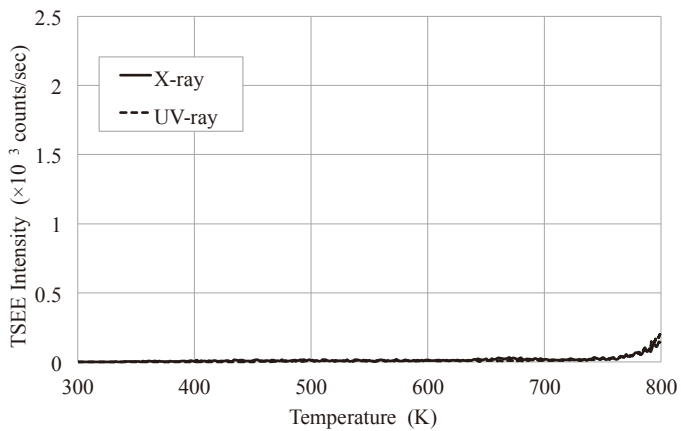
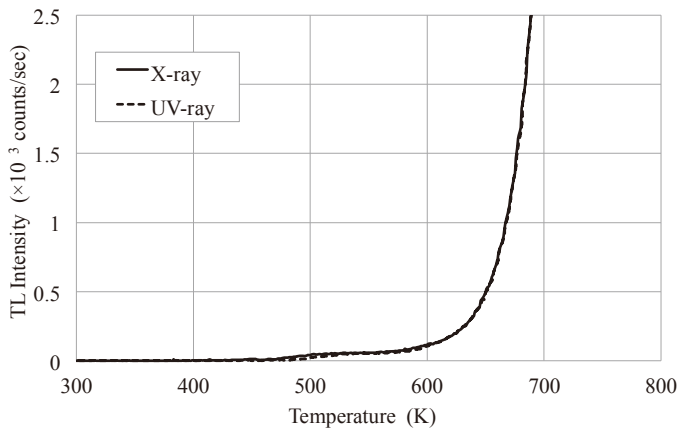


図4 X線およびUV線照射により一次励起したLiF単結晶からのTL (上) および  
TSEE (下) グロー曲線

のGa<sup>+</sup>イオン注入による欠陥生成が支配的になることを示唆している。

図5にFIB照射時のイオンビーム加速電圧を10kV、20kV、30kVおよび40kVと変化させた場合のTL発光およびTSEE放射曲線を示す。

FIBイオンビーム照射を行った試料からのTLグロー曲線には、いずれの場合でも、約340Kおよび約380Kにおいて、微弱なTL発光が観測された。また、425K近傍から675K近傍までの温度域では、全体的にブロードであるが、バックグラウンド強度が上昇するような傾向のグローを示した。これらのグローは、イオンビーム加速電圧の上昇に伴って、強度が強くなる傾向を示し、加速電圧40kVの場合に最も高い水準のTLグローを示した。同図に示すアニール（焼鈍）処理試料については、TLグローが殆ど観測されないため、それよりも高い値の部分もTLグローであることを示唆している。675K以上のさらに高温領域では、急激な曲線の上昇が見られた。この急激な上昇は、アニール（焼鈍）処理試料についても見られる。従って、その発光は、上

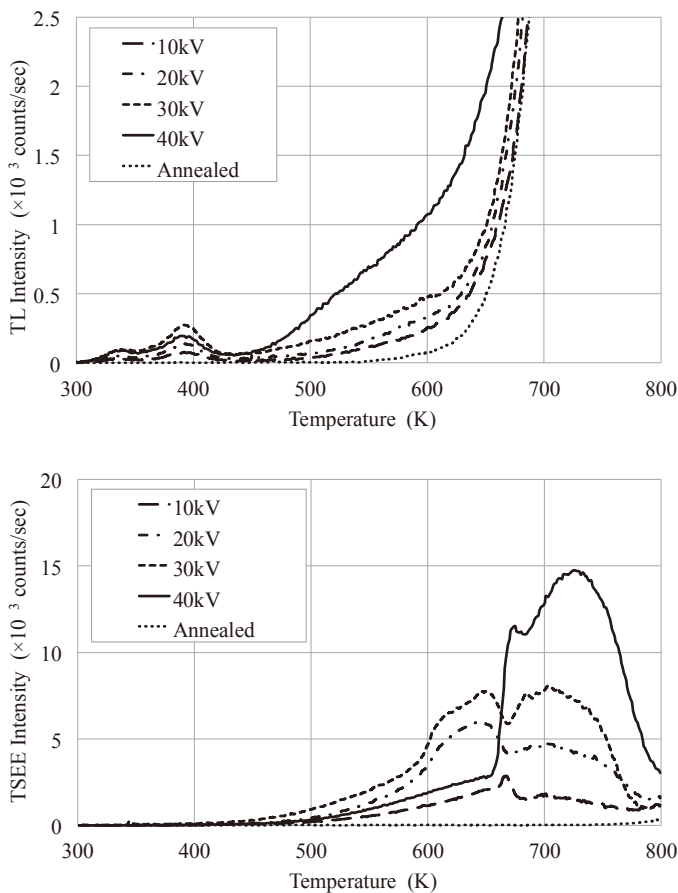


図5 加速電圧を変化させてGa<sup>+</sup>イオンビーム照射したLiF 単結晶からのTL（上）およびTSEE（下）グロー曲線

述の図4の場合と同様に、試料および測定装置試料室内壁の温度が高温になったためにおこる黒体放射によるものであり、TL発光とは異なる。

一方、TSEEグロー曲線には、TL発光曲線に比べより顕著にイオンビーム加速電圧の違いが現れた。30kV以下の加速電圧でイオンビーム照射した試料では、650Kおよび700K付近にピークトップを有するブロードなピークが現れた。それらのグロー強度は、ビーム強度の増加と共に高くなる傾向を示した。さらに、40kVの加速電圧の場合には、725K近傍に強いグローピークが現れ、670K近傍にサブピークが現れた。加速電圧が最も高い40kVの場合が、最も高いTSEEグロー強度を示した。670K近傍のサブピークは、660K近傍から急速に立ち上がっており、その上昇は、TL曲線における急速な立ち上がりと合致している。

一方、アニール（焼鈍）処理試料から観測されたTSEEグロー曲線には、750Kよりも高温度において、試料が大きな熱エネルギーを得たことにより電子を放射する熱電子型放射のシグナルであると考えられるTSEE曲線の上昇が見られるが、それ以外には顕著なグローシグナルが認められない。このことから、加速電圧40kVの場合の二つのピークについては、次のように考えられる。

40kVのような高い電圧で加速された $\text{Ga}^+$ イオンは、試料表面のスパッタリングと同時に、試料内部へのイオン注入を引き起こす。これらの反応は、加速電圧が高いほど、後者が支配的になるとされている<sup>[9-11]</sup>ことから、本実験条件下では、40kVの加速電圧でイオンビーム照射を行ったことで、これよりも低い加速電圧の場合よりも深い層まで $\text{Ga}^+$ イオンが注入されたと考えられる。一般に、30kVのような加速電圧で $\text{Ga}^+$ イオンをSi基板に垂直入射させた場合、数十nmの深さまで $\text{Ga}^+$ イオンが入射するとされている<sup>[11]</sup>。それよりも加速電圧の高い40kVでは、深い層まで $\text{Ga}^+$ イオンが注入され、それによりF中心あるいは $\text{F}_A$ 中心のような欠陥が生じると

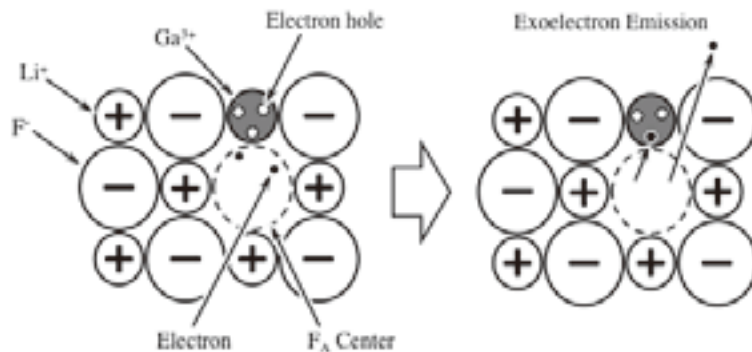


図6  $\text{Ga}^+$ イオン注入により形成した $\text{F}_A$ 中心の形成とオージェ遷移過程によるエキソ電子放射の模式図

考えられる。F<sub>A</sub>中心とは、F中心に隣り合っている陽イオンが異種イオンである場合の欠陥であり、本研究の場合にはLiF結晶格子中のF（フッ素）イオンがGa<sup>3+</sup>イオンに置き換わって格子欠陥が形成したと考えられる。その模式図を図6に示す<sup>[8]</sup>。このことから、670Kや700K近傍でTSEEグローは、F<sub>A</sub>中心に起因したオージェ遷移型エキソ電子放射であると推察される。また、注入されたGa<sup>+</sup>イオンは固体内で他の原子と複雑な相互作用を起こすことから、F中心、F<sup>-</sup>中心なども作用していると推察される。

図7は、加速電圧を40kVとして、ビーム制限アパーチャの直径をφ40, 80及び300 μmに変化させた場合のTL及びTSEEグローを示す。アパーチャ直径が大きくなると、イオンビームのイオン濃度が増してスツパタリングレートが大きくなる<sup>[12]</sup>。比較のために、焼鈍処理した場合のTLおよびTSEEグロー曲線を示すが、焼鈍処理の場合には、上述した黒体放射および

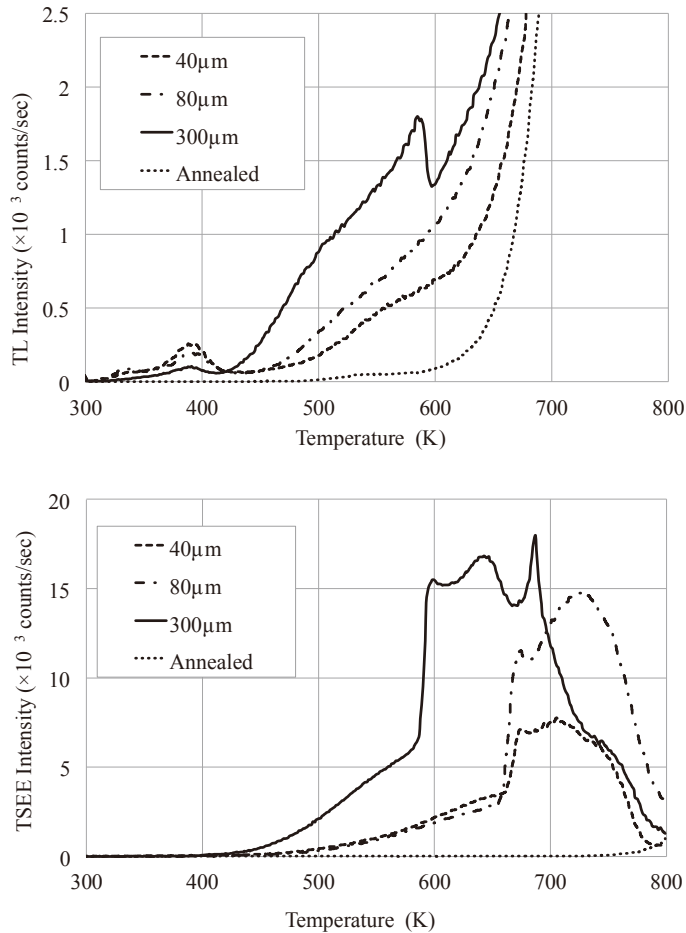


図7 加速電圧を40kVとし、ビーム制限アパーチャ径を変化させてGa<sup>+</sup>イオンビーム照射したLiF単結晶からのTL（上）およびTSEE（下）グロー曲線



熱電子型放射によるグローが主として観測された。

本実験条件下では、ビーム制限アパーチャ直径が $300\mu\text{m}$ の場合が、TLおよびTSEEの両方もグロー強度が増大する傾向を示した。

アパーチャ直径が $40$ および $80\mu\text{m}$ では、 $670\text{K}$ 近傍から立ち上がりそれよりも高温度の成分ピークが見られたが、アパーチャ直径が $300\mu\text{m}$ の場合には、立ち上がりが $590\text{K}$ 近傍の低温側にシフトした。

ビーム制限アパーチャ直径が大きくなるとスパッタリングレートが大きくなるが、 $\text{Ga}^+$ イオンの持つエネルギーは $40\text{keV}$ と大きいため、アパーチャ直径が $300\mu\text{m}$ の場合でもスパッタリングと同時に $\text{Ga}^+$ イオン注入が起こっている。主ピークが低温側へシフトすることは、 $\text{Ga}^+$ イオン注入深さが、 $40$ および $80\mu\text{m}$ のアパーチャを用いた場合よりも浅いことを示唆している。

$\text{Ga}^+$ イオンスパッタリングにより試料表面がクリーニングされることから、 $\text{Ga}^+$ イオン注入で導入された表面層での欠陥とその後に吸着した水分子との結合により生成する $\text{OH}^-$ 中心がEE電子の起源になることも考えられる<sup>[13]</sup>。

このことに加えて、イオン結晶であるLiFでは、高エネルギー線照射によりF中心や $V_{\text{K}}$ 中心をつくるのがよく知られている<sup>[8, 13]</sup>。 $\text{Ga}$ の電子配置は、 $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^1$ であることから、FIBで高エネルギーイオン化された $\text{Ga}$ は、 $\text{Ga}^+$ や $\text{Ga}^{3+}$ イオンとしてLiF格子中に注入され $F_{\text{A}}$ などの中心をつくると考えられる。その結果、近傍にあった $\text{Ga}^+$ や $\text{Ga}^{3+}$ イオンによる正孔が $F_{\text{A}}$ 中心の電子と再結合してTL発光を示すとともに、一部の電子は図6の模式図に示すようなオージェ過程によりエキソ電子を放出すると推察される。これらのTL発光ならびにTSEE放射過程については、さらに詳細に研究する必要がある。

#### 4. 結論

FIBにより $\text{Ga}^+$ イオンビーム照射されたLiF単結晶からのTL発光およびTSEE放出現象について調べた。その結果、次のことがわかった。

1. FIB照射時のイオンビーム加速電圧を $10\text{kV}$ 、 $20\text{kV}$ 、 $30\text{kV}$ および $40\text{kV}$ と変化させた場合、TL発光およびTSEE放出の強度は加速電圧とともに強くなる傾向を示した。TLグロー曲線はブロードであった。TSEEグローは、加速電圧 $40\text{kV}$ において最も強いピークを示した。そのピークは主として $670\text{K}$ 以上の高温領域に現れた。
2. ビーム制限アパーチャ $300\mu\text{m}$ を用いると、TL強度が増加するとともに、TSEEピークは立ち上がり温度が $680\text{K}$ の低温側にシフトした。
3. 注入された $\text{Ga}^+$ イオンがTL発光およびTSEE放出の起源になることが示唆された。

## 参考文献

- [1] 田中武雄ほか, 「ナノメートルからマイクロメートルオーダーの切削加工を可能にする集束イオン技術」『機能材料』第22巻第2号, 2002, pp. 17-22.
- [2] T. Matsutani, M. Taya, T. Ikuta, T. Fujimura, H. Inui, T. Tanaka, I. Shimizu, Y. Kimura, Y. Takai, T. Kawasaki and M. Ichihashi, "Evaluation of annular pupil for scanning transmission electron microscope formed by focused ion beam technique" *Vacuum*, vol. 83, 2009, pp. 201-204.
- [3] T. Matsutani, T. Yasumoto, T. Tanaka, T. Kawasaki, M. Ichihashi and T. Ikuta, "Development of electron optical system using annular pupils for scanning transmission electron microscope by focused ion beam" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 272, 2012, pp. 145-148.
- [4] T. Tanaka, T. Irisawa, M. Fujiwara and N. Gennai, "Micrometer-scale fabrication and assembly using focused ion beam" *Thin Solid Films*, vol. 509, 2006, pp. 113-117.
- [5] S. Awata, T. Tanaka and Y. Fukuda, "Thermoluminescence and Thermally Stimulated Exoelectron Emission from  $\text{CaF}_2/\text{CaO}$  Dual Phase Doped with Lanthanide Oxides for UV-ray Irradiation" *physica status solidi, (a)*, vol. 174 (2), 1999, pp. 541-549.
- [6] Y. Fukuda, and T. Tanaka, "Thermally Stimulated Exoelectron Emission and Thermoluminescence in  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}$ " *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 6, Suppliment, 2000, pp. 155-159.
- [7] R. Tushima, H. Miyamaru, J. Asahara, T. Murasawa and A. Takahashi, "Ion-Induced Luminescence of Alumina with Time-Resolved Spectroscopy" *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.39 (1), 2002, pp. 15-18.
- [8] 藤村亮一郎, 山下忠興, 『放射線による固体現象と線量測定』養賢堂, 1985年.
- [9] 藤本文範, 小牧堅一郎, 『イオンビーム工学』内田老鶴圃, 1995年.
- [10] 平尾孝, 新田恒治, 三小田眞彬, 早川茂, 『イオン工学技術の基礎と応用』工業調査会, 1992年.
- [11] 平坂雅男, 朝倉健太郎編, 『FIB・イオンミリング技法Q&A』アグネ承風社, 2002年.
- [12] F. Yongqi, B.K.A.Ngoi, "Investigation of Direct milling of micro-optical elements with continuous relief on a substrate by focused ion beam technology" *Opt. Eng.* vol.39 (11), 2000, pp. 3008-3013.
- [13] 塘賢二郎 『エキソ電子放射の機構とその応用に関する研究』昭和57年度科学研究費補助金総合研究 (B) 57306015報告書, 1983, pp. 1-7.