

含浸形カソードの単原子層

山 本 恵 彦

日立製作所中央研究所 〒185 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

(1988年8月26日 受理)

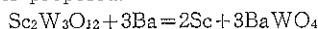
Mono-Atomic-Order Surface Layer on Impregnated Cathodes

Shigehiko YAMAMOTO

Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.
1-280 Higashi-Koigakubo, Kokubunji, Tokyo 185

(Received August 26, 1988)

Low temperature operation of an impregnated cathode has been achieved by introducing Sc atoms into a mono-atomic-order layer on the cathode surface. The mechanism of electron emission enhancement of the Sc type impregnated cathode has been clarified by Auger electron spectroscopy as well as X ray diffraction. It is found that the electron emission is enhanced by the presence of the surface mono-atomic-order layer composed of Ba, Sc and O, that reduces the cathode work function. Among all, formation mechanism of atomic Sc plays the most important role. The following reaction to produce Sc atoms is proposed.



Based on the mechanism of electron enhancement, a (W-Sc₂W₃O₁₂) coated impregnated cathode is proposed. This cathode is found to be more stable, i.e. more reproducible, than the previously proposed (W-Sc₂O₃) coated impregnated cathode. Improved stability is seen both in obtaining a good electron emission current and in fabricating coated films of designed properties.

1. 緒 言

近年の著しい表面分析機器の発展により単原子層オーダーの種々の測定が可能になり、また人為的に単原子層を制御することも可能になってきている。

表面単原子層が特性を支配する代表的なデバイスとして含浸形カソードが挙げられる。このカソードは新しい情報機器産業を支える基幹部品の一つである高電流密度カソード ($\geq 10\text{A}/\text{cm}^2$) として注目されている。

含浸形カソードは Fig. 1 にその基本構造を示すように W 等高融点金属の多孔質基体中に電子放出物質 (BaCO_3 , CaCO_3 , Al_2O_3) を含浸させたものである。動作時に遊離 Ba がカソード表面を拡散して単原子層を形成し、この働きにより高い電子放出特性が得られる仕組みである。

含浸形カソードの最大の欠点はその高い動作温度 (約 10000°C) にあり信頼性の点から動作温度の低減即ち、

カソードの電子放出特性の改善が迫られている。

我々は、Sc 系の含浸形カソードを開発し大幅な動作温度低減を可能にした。これは、単原子層を制御することにより低仕事関数 (約 1.2eV) カソード表面を実現

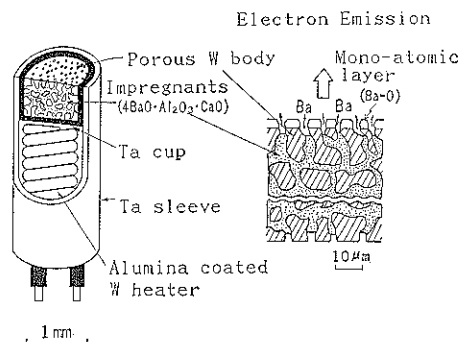


Fig. 1 The structure of a basic impregnated cathode.

し、電子放出特性を向上させた結果である。

本報告では Sc 系含浸形カソード開発の経緯を述べると共に Sc を含む単原子層の形成過程について言及する。

2. 含浸形カソードの単原子層の形態

含浸形カソードの表面に存在する単原子層の形態に関しては最近多くの報告がなされている。これらの報告によれば、単原子層の構成元素は Ba と O であり、その形態は (Ba-O-下地材料) の結合状態である。

Skinner らはオージェ電子分光法を用い、O(KLL) と Ba(MNN) のオージェ電子強度比の放出角依存性から被覆型の一つ、M型含浸形カソード動作状態 (活性状態) では Ba が O のの上に乗った状態であることを見いだした¹⁾。これは Baun らの ISS (低速イオン散乱分光法) による基本型 (B 型) 含浸形カソード表面での Ba-O の結合状態の結果²⁾と一致する。一方、Naval Research Lab. (NRL) の Haas らは Ba の低エネルギー・オージェ電子強度 (68, 73 eV) を詳細に検討した結果、単原子層の主たる構成元素は、W を基体とする基本型では化学量論的な BaO であり Os や Ir を被覆した被覆型では Ba であることを見いだした³⁾。

最近、単原子層の形態に対する定量的な検討が表面に敏感な Surface Extended X-ray-Absorption Fine Structure (SEXAFS) によって行なわれている⁴⁾。Norman は Thorn-EMI-Varian の協力のもとに軌道放射光を用いて ~5247 eV 付近の BaL₃ 端に注目し B 型と CD (Controlled Doped) 型 (一種の被覆型) の含浸形カソード表面での Ba-O 及び Ba-基体の結合距離を測定した。Ba-O の距離に関しては両カソードに差が無いが Ba と下地材料との結合距離は CD 型の方がわずかに長いことが分かった。

この単原子層の表面被覆率は前述の Haas らのオージェ電子分光法による測定によれば M 型 (Os/Ru 合金被覆) では約 1.0 であり、B 型では約 0.7 となる³⁾。この結果は現在定説になりつつあるが、オージェ電子強度の感度補正法が単純過ぎるという欠点がある。オージェ電子強度の原子密度依存性を考慮すると上記の結果は大幅に修正されるべきである。Hasker らは厳密な計算をした結果被覆率は M 型では約 0.2 と報告している⁵⁾。さらに、Hasker らは後述の Sc 系含浸形カソードでは被覆率が M 型より大きくなり約 0.3 となるとしている。

3. 単原子層による仕事関数低減効果

単原子層の働きはカソード表面の仕事関数を低減することにあるが、その原理は定性的には以下のように説明される。単原子層の構成元素対 (Ba-O) は電荷交換により電気双極子を形成する。下地が W の場合の様子を Fig. 2 に示す。ここで電気双極子モーメントを P、この密度を σ とすると、単原子層の作る表面電位 V は $P\sigma/\epsilon_0$ で表される。 ϵ_0 は真空の誘電率である。この表面電位の作用により W の見掛け上の仕事関数が低下する。

この低下分 $\Delta\phi$ が 2.5~2.9 eV となるため、含浸形カソードの仕事関数は 1.6~2.0 eV となる。これは W は言うに及ばず Ba の仕事関数 (2.5 eV) よりも低い値である。 $\Delta\phi$ は単原子層の密度すなわち被覆率に比例するが、密度の増大と共に電気双極子同志の相互作用が働き比例関係が無くなる。格子間隔 a の正方格子の場合について計算すると $\Delta\phi$ は次式で与えられる。

$\Delta\phi = (\Delta\phi)_0 / [1 + (9\alpha\theta^{3/2}/4\pi\epsilon_0 a^2)]$ ここで $(\Delta\phi)_0$ は相互作用の無い時の仕事関数変化である。なお、 a = 原子層の分極率、 θ = 被覆率である。基本型の含浸形カソードでは $\Delta\phi = 2.5 \sim 2.7$ eV、被覆型では $\Delta\phi = 2.7 \sim$

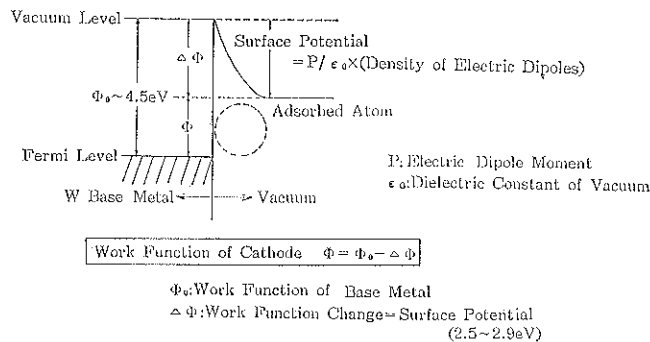


Fig. 2 Potential diagram of an impregnated cathode. The diagram shows how the work function is reduced by adsorption of a mono-atomic-order surface layer.

2.9 eV であるが、これは単原子層密度(被覆率)の違いとして理解されている。今後は電気双極子モーメントの大きさの差異(電荷交換量や電気双極子の長さ)に注目する必要がある。

仕事関数をさらに低減するためには、 ϕ を大きく、すなわち大きなモーメントを持つ電気双極子を高密度に形成しなければならない。このためには単原子層構成元素が従来の BaO(Ba) では最早限界であり、第3の元素の導入が必要である。この線に沿って開発を行ってきたのが次章で述べる Sc 系含浸形カソードである。

4. Sc 系含浸形カソード開発の経緯

Sc 系含浸形カソード開発の動機は前章で述べたように如何にして低い仕事関数表面を実現するかと言うことに始まる。そのヒントになるものとしては酸化物カソードがある。酸化物カソードの主成分は BaO であるが、SrO や CaO の存在がこのカソードの低い仕事関数に貢献している。含浸形カソードではこれら(Ca, Sr)が有効でないことが初期の含浸形カソード開発時に既に明らかになっていたので、選択肢として周期率表のⅢ族元素(Sc, Y)や希土類元素が注目された。

4.1 スカンドレートカソード

最初の発表は Figner によるスカンドレートカソードである⁶⁾。これは BaSc_4O_9 を含有する多孔質物質の焼結体でありディスペンサーカソードであるが厳密には含浸形カソードではない。その後、このカソードは van Oostrom らによって詳細に検討が加えられた⁷⁾。

次に発表されたのが Koppius⁸⁾や Zalm⁹⁾らによる含浸形カソードである。このカソードの特徴は含浸する電子放出物質に $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ もしくは Sc_2O_3 を最大10重量%添加することにある(これ以上添加すると熔融含浸しない)。以上2種類のカソードの電子放出特性はM型の含浸形カソードを凌ぐことが分かったが、イオン衝撃により一旦劣化すると再び特性が回復しないことも明らかになった。このためイオン衝撃に強く信頼性の高い Sc 系含浸形カソードを開発するのが次のターゲットとなった。

4.2 混合基体型含浸形カソード

混合基体型には耐イオン衝撃性を高める目的の他にもう一つの特徴がある。混合基体型では Sc_2O_3 を含有する高融点材料の混合物を基体とし、通常の電子放出物質を含浸する。この時 Sc_2O_3 の含有量を広範囲に選ぶことができる。筆者らはW中の Sc_2O_3 の含有量を、1~16重量%と変化させ電子放出特性を測定し、1~13%の範囲で特性の向上があることを見いだした¹⁰⁾。このカソードの特徴として以下のことが明らかになった。(1) 飽和

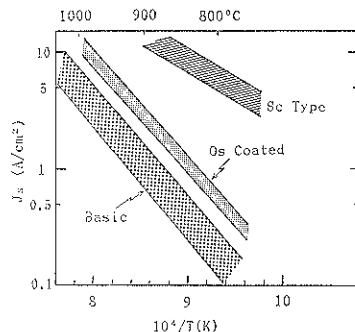


Fig. 3 Saturation current density of various type impregnated cathodes¹⁵⁾.

電流密度は $\sim 850^\circ\text{C}$ (輝度温度) で 10 A/cm^2 となる (Fig. 3), (2) 仕事関数は $\sim 1.2 \text{ eV}$, (3) van Oostrom らの結果と同様⁷⁾ 低電界での電子放出特性が低下する (Patch 効果と呼ばれている)。またこのカソード表面の元素密度の加熱に伴う変化をオージェ分析法を用いて観察し、(1) Ba: Sc: O の比が一定になる、(2) Ba/W の比が基本型の2倍以上になる、等の結果を得た¹¹⁾。これは密度の高い Ba-Sc-O 単原子層の存在が仕事関数を低下させ、電子放出特性の向上に寄与していることを示唆している。

筆者らの発表から1年後 Philips の Hasker らの発表した Top-layered カソードは数 μm の厚さの混合基体 (~ 5 重量%の Sc_2O_3 を含有) に基本型の基体を密着させ焼結し、この複合基体に含浸させたものである¹²⁾。その働き及び特性は前述の混合基体型と変りがない。

筆者らはさらに、Sc 以外の元素 (Y 及び希土類) の酸化物を含む混合基体型を製作して電子放出特性評価を行なった¹³⁾。しかしながら、Sc の場合のように電子放出特性を向上させるカソードは得られなかった。

一方、この Sc 系の混合基体型カソードには重大な欠陥があることがその後の研究によって明らかとなった。それは、このカソードがスカンドレートカソードと同様にイオン衝撃に弱いことである。マイクロプローブのオージェ分析によれば、これは一旦表面に形成された単原子層 (Ba-Sc-O) がイオン衝撃によって失われ、熱処理によってこれが再生されないためである¹⁴⁾。この原因は混合基体型においては、含浸時に電子放出物質、特に BaO と Sc_2O_3 が反応して $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ を形成することにある。一旦出来た $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ は熱処理によっては容易に分解しないため単原子層に必要な原子状の Sc が生成されず、低い仕事関数表面が実現されない。一方 $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ の形成が不完全でわずかな Sc_2O_3 が残っている場合は、次節で述べるプロセスによって Sc が生成する。従っ

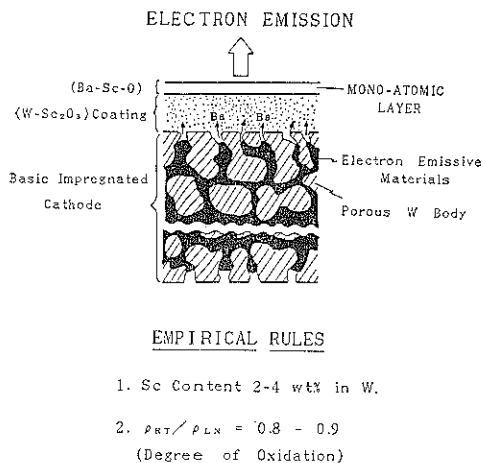


Fig. 4 The structure of a (W-Sc₂O₃) coated impregnated cathode¹⁵⁾.

て、このカソードでは単原子層形成プロセスが不安定であり、またカソードの寿命も短くなる。これは Top-layered カソードでも同じである。

このように害になる含浸時の反応を避ける目的で考案されたのが次の被覆型 Sc 系含浸形カソードである。

4.3 被覆型 Sc 系含浸形カソードの登場

被覆型は含浸時における Sc₂O₃ と電子放出物質との反応を避ける目的で考案されたものである。まず最初に考えたのが (W-Sc₂O₃) 被覆型である^{14,15)}。

4.3.1 (W-Sc₂O₃) 被覆型

これは混合基体型含浸形カソードの基体成分を薄膜にして基本型カソード表面に被覆したものである (Fig. 4)。動作時に下地から Ba、被覆膜から Sc を補給しカソード最表面に Ba, Sc, O からなる単原子層を作るのがこのカソードの狙いである。

被覆膜は高周波スパッタリング法にて形成し、そのターゲットとしては Sc₂O₃ ペレットを並べた W 板を用いた。被覆膜の厚さは 50~400 nm である。電子放出特性の向上に最適な Sc の成分比 Sc/W (重量比) は実験結果から 2~4% である (第 1 の実験則)。もう一つの重要な実験則は被覆膜の酸化状態に関するものである。酸化状態の指標として被覆膜の電気抵抗比 ρ_{RT}/ρ_{LN} を用いる。これは室温と液体窒素温度での電気抵抗率の比である。被覆膜形成時に O₂ を導入し自由に膜の酸化状態を変えることができる。膜の酸化は W の酸化であり、酸化が進むと ρ_{RT}/ρ_{LN} は低下する。なお電子放出特性の向上に最適な電気抵抗比は $\rho_{RT}/\rho_{LN}=0.8\sim0.9$ である¹⁶⁾ (第 2 の実験則)。

電気抵抗比は製膜時の値であり、被覆膜に熱処理を

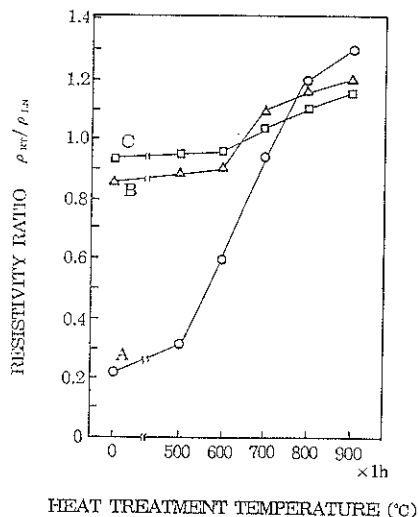
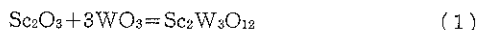


Fig. 5 The change in resistivity ratio with heat treatment temperature¹⁶⁾. Heat treatment time is 1 hour for each temperature. Initial resistivity ratios for the samples A, B, and C are 0.2, 0.85 and 0.93, respectively.

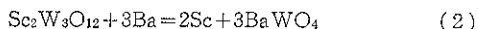
行くと ρ_{RT}/ρ_{LN} は熱処理温度 (処理時間 1h) と共に Fig. 5 に示すように変化する¹⁶⁾。ここで A, B, C は異なった電気抵抗比の被覆膜 (ρ_{RT}/ρ_{LN} がそれぞれ、0.2, 0.85, 0.93 である) を示す。900°C で 1h の処理により電気抵抗比はほぼ一定になり 1.0 以上 (通常の金属的振る舞い) になる。このことからカソードの電子放出特性は被覆膜形成時の酸化状態には依存するが、カソードの使用状態 (800~1000°C) での酸化状態 (化学状態) には依存しないことが分かる。

では、この第 2 の実験則とは何を意味するのであろうか? 結論から先に述べると、これは Sc₂O₃ と WO₃ の反応生成物である Sc₂W₃O₁₂ の生成条件に相当する (詳細は文献 17) を参照されたし)。Sc₂W₃O₁₂ は以下の反応によって生成する。



被覆膜中に含有する Sc₂O₃ の 3 倍のモル数の WO₃ が酸化処理過程で形成されている時 Sc₂O₃ と同モル数の Sc₂W₃O₁₂ が生成する。過剰の WO₃ やその他の W 酸化物は被覆膜中に残留し、電子放出の妨げになる。

それでは何故電子放出特性の向上に Sc₂W₃O₁₂ が必要なのであろうか? それは次のような反応を仮定することによって説明される¹⁷⁾。



被覆膜中の Sc₂W₃O₁₂ は下地より供給される Ba と反応して原子状の Sc を生成する。この自由な Sc 原子は

カソード最表面に拡散し、Ba 及び O と結合することによって単原子層 (Ba-Sc-O) を形成する。この単原子層はカソードの仕事関数を低減し電子放出特性を向上させる。

第1の実験則の由来は比較的容易に理解できる。まず当然のことながら単原子層の構成元素 Sc が被覆膜中に存在することは不可欠である。従って Sc の下限含有量 > 0 である。また Sc 含有量の上限は次の理由により存在することが明らかである。カソードの仕事関数は単原子層によって低減するが、その量は下地材料に依存する。(W-Sc₂O₃) 被覆型では下地は W, Sc 及び O で構成されている。仕事関数の低減量は下地が Sc の方が W の場合よりも小さいことが予想される¹⁾。従って、高い Sc 密度の下地は電子放出特性にとって有害になる。

次に、Y 及び希土類元素酸化物を含む混合基体型含浸形カソードの電子放出特性が Sc の場合のように向上しなかった¹³⁾原因について一言述べる。

電子放出特性向上には単原子層の存在が必要である。Y 及び希土類元素が原子状になり単原子層を形成するには、Sc に対して我々が提案した反応と同等の反応が存在する必要がある。現在に至るまで、これら元素を含む電子放出特性の高いカソードが報告されていない理由の1つはこれらの元素が原子状 (遊離原子) にならないためと考えられる (提案の(2)の反応が進行しない)。

4.3.2 (W-Sc₂W₃O₁₂) 被覆型

原子状 Sc の生成モデルに基づいて開発した改良カソードがこの (W-Sc₂W₃O₁₂) 被覆型である。被覆膜として W-Sc₂O₃ 合金を用い、酸化処理を経由して Sc₂W₃O₁₂ に到達する代わりに、(W-Sc₂W₃O₁₂) 合金を用いるプロセスの方がより効果的かつ安定なプロセスと言える。スパッタリング用のターゲットとして使用する Sc₂W₃O₁₂ ペレットは Sc₂O₃ と WO₃ を 1:3 のモル比に調合、プレスした後真空電気炉で 1000°C で 1 h 焼結したものである。被覆膜中の Sc 組成比 Sc/W は (W-Sc₂O₃) 被覆型同様 2~4 重量% に制御した。この時 ρ_{RT}/ρ_{LN} は自動的に 0.8~0.9 に制御される。電子放出特性を Fig. 6 に示す。本図は (W-Sc₂W₃O₁₂) 被覆型と (W-Sc₂O₃) 被覆型カソードの電子放出特性の被覆膜電気抵抗比 ρ_{RT}/ρ_{LN} 依存性を示す。測定条件に関しては動作温度 850°C_b、電界強度は電子管実装条件に近い 5.7×10^6 V/cm を選んだ。比較用として、従来型の含浸形カソードで最も特性が良いとされている Os 被覆型を用い同一条件にて評価した。電流密度は $\rho_{RT}/\rho_{LN} = 0.8 \sim 0.9$ にて最大になり、Os 被覆型と比べて (W-Sc₂W₃O₁₂) 被覆型では最大 4.5 倍、(W-Sc₂O₃) 被覆型では最大 3 倍の電子放出向上が認められる。またこの範囲内でのデータ点のばら

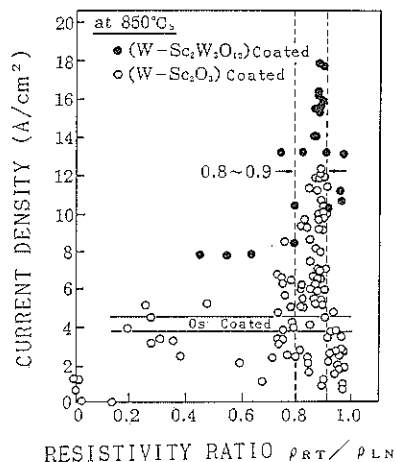


Fig. 6 The emission current density measured at 850°C_b, plotted with the film resistivity ratio.

つきは (W-Sc₂W₃O₁₂) 被覆型の方が圧倒的に少ないことが分かる。新しいカソードの電子放出特性及び、ばらつき改善の理由として次の2点が挙げられる。(1) (W-Sc₂W₃O₁₂) 被覆型には余分の W 酸化物が被覆膜中に含まれていない。このため電子放出特性が良くなると共に活性化時間も短くなる¹³⁾ 利点もある。(2) カソード最表面での元素の分布 (特に Sc) が一様である¹⁷⁾。これは原子状 Sc の生成場所が均一に分布していることに対応する。以上述べたように (W-Sc₂W₃O₁₂) 被覆型では構造プロセスが改善 (単純化及び高安定化) されるのみならず、電子放出特性も大幅に改善 (電流値及びばらつき) されていることが分かる。

5. 単原子層形成過程の観察

オージェ分析法を用いて単原子層の形成過程を観察することができる。(W-Sc₂O₃) 被覆型含浸形カソード表面での単原子層の形成¹⁵⁾については既に詳細を報告したのでここでは省略する。Fig. 7 は (W-Sc₂W₃O₁₂) 被覆型含浸形カソードの表面に存在する Sc の W に対するオージェ電子強度比 (Peak to Peak Height Ratio) の真空熱処理 (1150°C_b) に伴う時間変化をプロットしたものである。ここでは、3つの異なるロットのカソードの結果を示している。処理時間の経過と共に Sc/W が減少するがそれは以下の理由によるものである。カソード表面では図中に示した反応により Sc が生成し蒸発して消滅する。この反応により Sc₂W₃O₁₂ が徐々に失われる。これにより被覆膜中の W に対する Sc の比率が減少する。しかし、この時熱分解によって失われる Sc₂W₃O₁₂

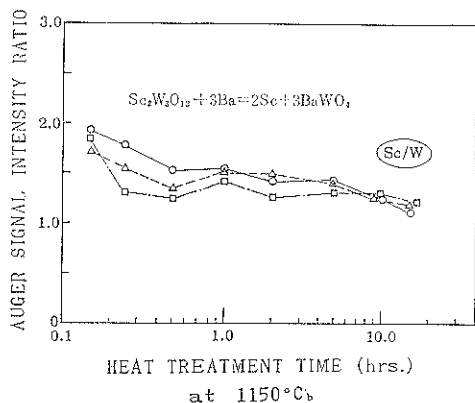


Fig. 7 The change in Auger signal intensity ratio with heat treatment time at 1150°C. Sc/W is plotted for three samples of different lots. A proposed reaction is shown in the figure.

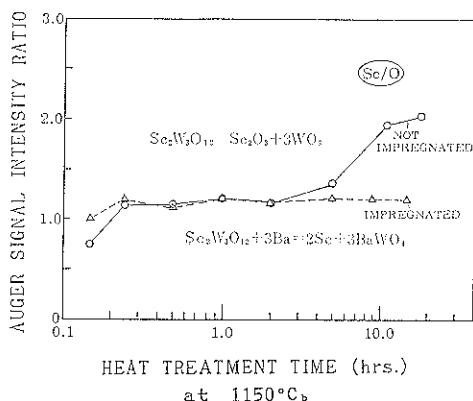


Fig. 8 The change in Auger signal intensity ratio with heat treatment time at 1150°C¹⁷⁾. Sc/O is plotted for two cases, impregnated and not impregnated. Corresponding reactions are also shown in the figure.

の量は極めてわずかである。何故ならば Sc/O のオーグメント電子強度比が Fig. 8 の点線に示すように一定であるからである¹⁷⁾。もし実際に熱分解反応が起こり、Sc₂O₃と WO₃に分解し揮発性の WO₃が蒸発すると実線に示すように Sc/O は増加することになる。なお実線のデータに用いた試料は電子放出物質を含浸していないカソードペレットに (W-Sc₂W₃O₁₂) を被覆したものである。このように、Ba の供給の有無により Sc₂W₃O₁₂ の表面での分解反応が異なってくるのは極めて興味深い。このようにして生成した Sc は下地から供給される Ba と、どこにでもある O と結合して Ba-Sc-O の単原子層を形成する。この単原子層は大きな電気双極子モーメント

を持つ高密度な電気双極子層を形成し、この働きによってカソード表面の仕事関数が低減される。

6. 結 言

(1) Sc 系の含浸形カソードの開発により高電流密度の電子線を従来型のカソードよりも低い動作温度で得ることが可能になった。

(2) Sc 系含浸形カソードの電子放出特性向上の機構が明らかになった。電子放出特性の向上はカソード表面の Ba-Sc-O からなる単原子層がカソードの仕事関数を大幅に低減するためである。また、この単原子層構成元素の中で Sc の生成機構がとりわけ重要であることが分かった。

文 献

- 1) H. B. Skinner, R. A. Tuck and P. J. Dobson: J. Phys. **D 15**, 1519 (1982).
- 2) G. A. Haas, A. Shih and C. R. K. Marrión: Appl. Surf. Sci. **16**, 139 (1983).
- 3) W. L. Baun: Appl. Surf. Sci. **4**, 374 (1980).
- 4) D. Norman, R. A. Tuck, H. B. Skinner, P. J. Wadsworth, T. M. Gardiner, I. W. Owen, C. H. Richardson and Thornton: Phys. Rev. Lett. **58**, 519 (1987).
- 5) J. Hasker and H. J. J. Stoffelen: Appl. Surf. Sci. **24**, 330 (1985).
- 6) A. I. Figner, U. Dmitrova and I. V. Juinskakja, 米国特許 3,358,178 (1967).
- 7) A. van Oostrom and L. Augustus: Appl. Surf. Sci. **2**, 173 (1979).
- 8) O. G. Koppius: US Patent No. 3,719,856.
- 9) P. Zalm and A. J. A. van Stratum: US Patent No. 4,007,373.
- 10) S. Taguchi, T. Aida and S. Yamamoto: IEEE Trans. **ED-31**, 900 (1984).
- 11) S. Yamamoto, S. Taguchi, T. Aida and S. Kawase: Appl. Surf. Sci. **17**, 504 (1984).
- 12) J. Hasker, J. van Esdonk and J. E. Crombeen: Appl. Surf. Sci. **26**, 173 (1986).
- 13) S. Yamamoto, S. Taguchi, T. Aida, T. Ooi and S. Kawase: Appl. Surf. Sci. **20**, 69 (1984).
- 14) S. Yamamoto, S. Taguchi, I. Watanabe and S. Kawase: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 971 (1986).
- 15) S. Yamamoto, S. Taguchi, I. Watanabe and S. Kawase: J. Vac. Sci. Technol. **A 5** (4), 1299 (1987).
- 16) S. Yamamoto, S. Taguchi, I. Watanabe and S. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1411 (1988).
- 17) S. Yamamoto, I. Watanabe, S. Taguchi, S. Sasaki and T. Yaguchi: Presented at 1st Intern. Vacuum Microelectronics Conf., Williamsburg, U. S. A. (1988).
- 18) 山本恵彦, 真空 **31**, 833 (1988).