高温における Zr-O/W 系の表面組成に関する研究

李 壽燦・田村 仁志・井上 雅彦・志水 隆一

大阪大学工学部応用物理学科 565 吹田市山田丘 2-1

(1994 年 2 月 16 日受付, 1994 年 3 月 3 日掲載決定)

Surface Characterization of Zr-O/W System at High Temperature

Suchan LEE, Hitosi TAMURA, Masahiko INOUE and Ryuichi SHIMIZU

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering
Osaka University, Suita, Osaka 565

(Received February 16, 1994; Accepted March 3, 1994)

Surface chemical analysis of Zr-O/W system was performed at two different sample temperatures, room temperature and ~ 1600 K, by using Auger electron spectroscopy (AES) and ion scattering spectroscopy (ISS). Depositing Zr onto a polycrystalline W-substrate the surface was exposed to oxygen. AES and ISS measurements have revealed that the oxygen adsorbed on the Zr/W surface at room temperature diffuses into Zr/W at ~ 1600 K, keeping a major part of Zr remained on the outermost atomic layer.

This result strongly supports the model proposed by Danielson and Swanson for Zr-O/W(100) system that the oxygen adsorbed on the Zr/W(100) surface at room temperature diffuses into the Zr/W(100) as a composite Zr-O at high temperature and this results in considerable decrease of work function, leading the Zr-O/W(100) system to an electron source of high brightness.

1. はじめに

大規模集積回路用の電子ビーム露光装置や高分解能の走査電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM), あるいは電子ホログラフィーなどの分野において装置性能向上のためにより高輝度な電子線源が要求され開発されてきた。最近, 汎用の電子源として広く用いられている LaB₆ の熱陰極 (TE) は高輝度で長寿命かつ, 取り扱いが簡単で動作も安定しているが, 先に述べたような電子光学機器の性能向上に伴う要求から, より高輝度な熱電界放射型陰極 (TFE) として $\sim 10^{-8}$ Torr の高真空下でも安定に動作する Zr-O/W(100) 陰極が注目され^{1,2)}, 電子ビーム露光用としてかなり以前よりすでに実用化されている^{3,4)}。この陰極は W 表面に Zr をコーティングし, さらに酸素処理を行うことによって実現されるが, このとき W(100) 面の仕事関数が選択的に低下するという現象を利用している。しかし, この酸素吸着に伴う仕事関数の低下機構についてまだ十分には

明らかにされていない。1979 年, Danielson と Swanson はオージェ電子分光法 (AES) を用いて高温の W(100) 面に Zr と酸素を吸着させ, 仕事関数と表面組成の関係を調べている⁵⁾。彼らによると, 酸素雰囲気中で試料を ~ 1500 K に加熱すると Zr-O 複合体が W パルク中へ拡散し, さらに $\sim 10^{-9}$ Torr の真空中で ~ 2100 K に加熱すると逆に W パルクから表面へ拡散する。このとき低い仕事関数が得られることから最表面層を形成する Zr-O 複合体において酸素が Zr の下に存在し電気二重層を形成することにより仕事関数が低くなるものと推論している。しかし, AES 測定ではオージェ電子の脱出深さに対応する平均組成を検出していることになるので彼らの最後の結論に関して直接的な証拠を与えることができない。

そこで本研究では AES と表面第一層の組成に敏感なイオン散乱分光法 (ISS) を併用することを考え, 高温状態で AES と ISS の同時測定が可能な装置の試作を行った。この装置を用いて多結晶 W を用いた一連の AES-

Fig. 1 Schematic diagram of experimental arrangement.

ISS 測定を行った結果、多結晶Wを用いた Zr-O/W 系において、 ~ 1600 K の高温状態の下では、AES では Zr, W, O が検出されたにもかかわらず、ISS では酸素はまったく検出されないことを確認した。すなわち、W 表面の Zr-O 層において最表面には Zr が存在し、酸素はその下に存在することが結論として得られた。

2. 実験装置

Fig. 1 は本研究で用いた実験装置の構成図である。基本構成は、 Ar^+ , He^+ , $\text{Ar}^+ + \text{He}^+$ のイオンビームを照射できる差動排気型イオン銃、電子銃、 160° 同心半球型エネルギー分析器からなっている。試料台とエネルギー分析器は独立に、かつ同軸で回転できるようになっており、各ビーム入射角や検出角を任意に変えることができる。実験チャンバーは、ターボ分子ポンプ、イオンポンプ、チタンゲッターポンプを用いて $\sim 5 \times 10^{-9}$ Torr まで排気できる。図の中に ISS と AES 測定時の位置関係を模式的に表わした。イオンと電子ビームの入射角は試料表面からそれぞれ $\pm 45^\circ$ で、エネルギー分析器は検出角が 90° となるように配置した。このとき、ISS モードにおいてイオン散乱角は 135° となり、Zr と W のピークを分離検出することが可能である。また検出角が 90° であるため AES モードにおいて2次電子の立ち上がりエネルギーの変化から直接仕事関数の変化を測定することが可能である。

AES の測定には $0.12 \mu\text{A}$, 3 keV の入射電子ビーム、また ISS の測定には $0.3 \mu\text{A}$, 1 keV の He^+ イオンビームを用いた。各ビームの径は試料上でそれぞれ $0.5 \text{ mm}\phi$ および $2.0 \text{ mm}\phi$ である。試料は $9 \times 9 \times 0.5 \text{ mm}$ の

Fig. 2 Thickness of the deposition vs. evaporation time measured with a quartz oscillator device. The W-filament heater current was 3 A (at 5.5 eV) and the emission current was 38 mA for an extraction voltage of 0.88 kV. An evaporator with control electrode is also schematically illustrated in inset.

大きさで純度 99.9% の多結晶Wを $1 \mu\text{m-Al}_2\text{O}_3$ の粉末で研磨し、アセトンで超音波洗浄した後試料台に取り付けた。Fig. 1 に示すように試料裏側には電子衝撃加熱用の W フィラメントがとりつけてあり、試料を ~ 1700 K まで加熱することができる。W フィラメントからの熱電子や輻射により試料以外の部分を加熱してしまうことを抑えるためにフィラメントを Ta 製のシールドケースで囲っている。さらにフィラメントからの熱電子がエネルギー分析器側へもれることを抑えるために、全体をステンレスのシールドケースで囲っている。試料温度は光高温計を用いて ± 50 K の精度で測定した。

Fig. 2 は蒸着時間に対する蒸着膜の厚さを示している。Zr の蒸着は図の中に示すような電子衝撃型の蒸着源を用いて行った。この場合、Zr が熱電子源の W フィラメントに付着して合金を作り、フィラメントの寿命を短くしてしまうという問題があるが、本研究では Zr ターゲットと W フィラメントの間に中間電極⁶⁾ を設けることにより電子線を効率的に Zr ターゲット上に集束させると同時に Zr が W フィラメントに付着することを避けた。

実験手順はつぎのように行った。ISS, AES で C や O などの不純物が検出されなくなるまで 1 keV の Ar^+ イオン衝撃と ~ 1700 K でのアニーリングを繰返し、清浄な W 表面を得た。つぎに 30 分間 Zr を蒸着し室温で AES-ISS 測定を行った。さらに室温で酸素を 60 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$) 導入して室温と ~ 1600 K で AES-ISS 測定を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 3(a), (b) は清浄なW表面から得られた典型的な AES と ISS のスペクトルである。AES スペクトルには 168 eV, 180 eV, 208 eV, 220 eV のところに W の NVV オージェ・ピークが確認されており、試料表面は清浄な W であることがわかる。この試料に Zr を 30 分 (~ 2 nm) 蒸着し、室温で測定した試料表面の組成は **Fig. 4(a), (b)** のようになる。AES スペクトルには 94 eV, 118 eV, 126 eV, 148 eV, 176 eV のところに Zr の MNN オージェ・ピークが確認できる。蒸着時の真空度は $\sim 3 \times 10^{-8}$ Torr であった。AES での酸素と炭素の KLL オージェ・ピークが見えるのは Zr 蒸着時に蒸着源から飛び出したものと思われる。一方、ISS では W の信号がまったく見えないことから試料表面は完全に Zr で覆われていることがわかる。ただし、きわめてわずかではあるが酸素が検出されていることから、蒸着源から飛び出した酸素による表面吸着があるものと思われる。

試料表面への酸素吸着のため 60 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) の酸素を導入した後室温で測った試料表面の組成分布を

Fig. 3 (a) AES and (b) ISS spectra obtained from a clean W surface at 300 K.

Fig. 5(a), (b) に示す。図からわかるように表面の酸素濃度はかなり大きくなっている。この試料を ~ 1600 K で加熱した結果を **Fig. 6(a), (b)** に示す。AES スペクトルでは表面の炭素はなくなって、酸素が見えているが、室温に比べて著しく強度が弱くなっており、また Zr の強度が室温のスペクトルよりも若干強くなっている。これに比べ ISS のほうは酸素はほとんど見えなくなって、若干の W の信号が見られる。また、Zr が表面を覆っているものの一部には W が露出しているものと見られる。Fig. 3(b) と Fig. 4(b) を標準スペクトルとして用いて Fig. 6(b) の ISS スペクトルを分離解析した結果を **Fig. 7** に示す。Zr と W のピーク高さは標準スペクトルに対してそれぞれ $\sim 85\%$ と $\sim 15\%$ となっており、明らかに Zr が減少した分だけ W が増加していることがわかる。また微分散乱断面積⁷⁾とアナライザの感度特性を考慮して、Zr と W のピーク高さの比から表面組成を求めると、0.896 : 0.104 となり、先の標準スペクトルを用いて得た値とほぼ一致した。なお、酸素, Zr, W に対する微分散乱断面積はおおよそ 3.578, 9.705, 15.676 [10^{-16} cm^2] であり、 He^+ の中性

Fig. 4 (a) AES and (b) ISS spectra obtained from the Zr-covered W surface at 300 K.

Fig. 5 (a) AES and (b) ISS spectra obtained from the Zr-covered W surface after exposed to O_2 at 60 L at 300 K.

Fig. 6 (a) AES and (b) ISS spectra obtained from oxygen adsorbed Zr/W surface at 1600 K.

化確率は各原子に対して同じであると仮定している。Danielson と Swanson によると、Zr は比較的蒸気圧が高いのであるが、一度酸素中で加熱されたものは、高真空中で ~ 2100 K に加熱しても Zr の蒸発は認められない。つまり、W 表面で Zr は酸素と結合して Zr-O 複合体を形成し、そのために蒸発しにくくなる^{5,8)}。したがって、Fig. 6(a)において Zr と O の強度が弱くなるのは Zr-O 複合体を形成して W のバルク中へ拡散したためであると思われる。このことは Fig. 6(b)において酸素のピークがほとんど認められないことから裏付けられよう。すなわち、表面へ吸着した酸素が試料内部に拡散した分だけ Zr の強度が強くなっているものと考えられる。これに比べ ISS スペクトルでは酸素はまったく検出できず表面第一層にはもはや酸素は存在していないことを示している。**Fig. 8**に加熱中と室温での酸素の KLL オージェスペクトルを示す。室温におけるオージェスペクトルに比べ、高温でのオージェスペクトルはわずかに高エネルギー側にシフトしており、また main peak から約 11 eV 下に sub-peak が現れている

Fig. 7 The composition of Zr and W for Zr-covered W surface at 1600 K.

ことから明らかに酸化ジルコニウムのスペクトルになっていることがわかる⁹⁾。このことは室温で表面に吸着した酸素は加熱によって Zr 中に侵入し、Danielson と Swanson の推測したように Zr-O 複合体を形成していることを示唆しているものと考えられる。

Fig. 8 Auger electron peak shape of oxygen for oxygen adsorbed Zr/W surfaces (a) at 300 K and (b) 1600 K.

4. 結 論

熱電界放射型陰極として用いられている Zr-O/W (100) 系の表面状態を解明するために, AES-ISS による表面分析による高温加熱下での実験を試みた。すなわち, 多結晶 W 表面に Zr を蒸着し ~1600 K に加熱し AES-ISS 測定を行った結果, AES では Zr, W, O が検出されたが, ISS では O は検出されなかった。また室温と高温とでは AES における O ピークに変化が認められた。したがって, これらの結果より多結晶 W においても Zr-O/W 系では高温時において Zr-O が形成されるが, その最表面には酸素はみられず Zr が存在する

ことが明らかとなった。また, 最表面にわずかではあるが W が露出しているのは多結晶を用いたことによるものか今のところ明らかではない。今後, 単結晶 W を用いた実験を行うことで明らかにしていきたい。

謝 辞

本研究を進めるに当たり実験当初よりご協力いただいた吉川英樹博士 (現在, NEC 基礎研究所) ならび塚本忠行氏 (現在, 日本 IBM) に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) L.W. Swanson and N.A. Martin: J. Appl. Phys. **46**, 2029 (1975).
- 2) L. W. Swanson: J. Vac. Sci. Technol. **12**, 1228 (1975).
- 3) J. Kelly, T. R. Groves and H. P. Kuo: Hewlett-Packard Journal. **32**, 14 (1981).
- 4) K. Gamo, N. Takakura, N. Samoto, R. Shimizu and S. Namba: Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L 293 (1984).
- 5) L. R. Danielson and L. W. Swanson: Surf. Sci. **88**, 14 (1979).
- 6) Y. W. Beag, K. Egawa and R. Shimizu: Rev. Sci. Instrum. **64**, 3647 (1993).
- 7) H. J. Kang, E. Kawatoh and R. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 1409 (1985).
- 8) L. W. Swanson and D. Tuggle: Appl. Surf. Sci. **8**, 185 (1981).
- 9) T. Tanabe, M. Tanaka and S. Imoto: Surf. Sci. **187**, 499 (1987).