真空計測用の遷移金属炭化物皮膜エミッタ*

北 条 久 男**・中 山 勝 矢**

(昭和51年6月5日受理)

Coated Emitters of Transition Metal Carbides
for Vacuum Measurement

Hisao HOJO and Katsuya NAKAYAMA

(Electrotechnical Laboratory, Tanashi, Tokyo)

(Received June 5, 1976)

This paper describes experimental investigation of the thermionic emission properties of the transition metal carbides (TiC, ZrC, HfC, TaC, NbC) coated on tantalum wires. The carbide coating was carried out by rf reactive sputtering or direct carburization. It was found that these coated emitters were suitable for hot cathode used in vacuum measurements. The emission characteristics of these emitters during and after interaction with several gases was compared with that of tungsten emitter, especially for TaC, the variation of emissivities was investigated in relation with the change of surface chemical composition analyzed by Auger spectroscopy.

1. 緒 言

熱電子放射によって電子流を得るための陰極材料としては、金属、酸化物、硼化物、炭化物などがあるが、真空計、電子顕微鏡、電子ビーム応用機器等では、タングステン [W] 線が最も広く用いられている。しかしタングステンは仕事関数が大きいため動作温度を高くせざるを得ず、またさらに真空計ではフィラメント表面上で気体の反応、分解等を伴うので正確な圧力の測定を困難にする。高輝度を要求される電子顕微鏡や電子ビーム応用機器の場合には、寿命の点で問題がでてくる。これらの機器の熱陰極材料としては仕事関数が小さく、蒸気圧が低いとともに化学的に安定で、しかも必要な加工性と機械的強度をもっていることが望ましい。

真空計測における電離真空計や残留ガス分析計の熱陰極には動作温度の低いバリウム・ストロンチウム酸化物 [(Ba Sr)O]、六硼化ランタン [LaB₆]、酸化トリウム [ThO₂] などの使用が試みられている^{1,2)}。

これらのうち (Ba Sr)O は、仕事関数が最も小さく、熱陰極温度を低くできるが、H₂O や O₂ に弱いという欠点があり、真空計には適していない。

Lafferty が発表した LaB₆ は、各種硼化物のうちでは最

も仕事関数が小さく 2.66 eV である³⁾。しかし金属に塗布して用いる場合、硼素の拡散が起り、金属を破壊すること、また他方 La が蒸発して電極間の絶縁劣化とグリッドエミッションが大きくなりやすいなどの問題が指摘されている⁴⁾。

ThO₂ は (BaSr)O や LaB₆ に比較して同じ電子電流を得るのに必要な温度が高い (仕事関数 ϕ 2.96 eV) が化学的に安定で、大気にさらしても電子放射の減少が小さいことから最近真空計に使用されつつある。この陰極は温度を高くすると Th の蒸発速度が大きくなり、寿命が短くなることや^{5,6)}、ThO₂ 被覆が剥れやすいという欠点がある。

高融点遷移金属 (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb 等) の炭化物の場合、W, Ta 等の純金属に比較して仕事関数が小さく (3.0~4.0)、融点が高く (3400~4200 K)、さらに化学的にも安定であるなど、物理的、化学的性質が優れているので、これらの性質が電離真空計および残留ガス分析計などの熱陰極材料として可能性があると思われ、実験を試みた。

電子顕微鏡、電子ビーム応用機器等においても高輝度用陰極材料として TiC 単結晶の応用が試みられているが、加工性が悪く、加熱や支持の方法に問題があり、現状ではタングステンを追越すまでになっていない^{7,8)}。

しかし、ここに述べる方法によれば、真空計の場合と同

* 昭和50年11月14日、第16回真空に関する連合講演会において一部講演

** 電子技術総合研究所 (東京都田無市向台町)

様にこれらの機器でも良好な結果が得られている⁹⁾。これについては別に報告する予定である。

2. 実験

2.1 炭化物陰極の作製

炭化物陰極の作製は、膜の組成、厚さを比較的容易に制御できる高周波化成スパッタリング法によった。

Fig. 1 にスパッタリング装置の概略を示す。Ti の場合の実験条件は中村、篠木らの報告¹⁰⁾に基づいて、 $P(\text{CH}_4 + \text{Ar}) = 5.0 \times 10^{-3}$ Torr, $P(\text{CH}_4)$ を 1.0×10^{-3} Torr, V_{RF} を 2 kV, RF 入力を 200~300W に設定し、Ti と C との組成比が 1 対 1 になるようにした。他のものについてはこれに準じて作成する。

基体金属（芯線）には、あとから電離真空計にとりつけることを考え、0.178 mmφ のタンタル (Ta) 線をスパイラル状に 8 回巻いたものを用いた。これは市販 (NEV A 社製) のヌード型電離真空計の陰極と同じ形状のものである。

10^{-3} Torr 領域の Ar と CH_4 混合雰囲気中で Ti, Zr, Hf, Nb, Ta のスパッタを行った。膜中への不純物の混入を防ぐために、装置をあらかじめ 5×10^{-6} Torr 以下の圧力まで排気した後、純度 99.99% の高純度 Ar および CH_4 を導入し、残留気体の影響を少なくした。またターゲット表面の汚染の混入を除くため、プレスパッタリング ($P_{\text{Ar}} = 4 \times 10^{-3}$ Torr, $V_{\text{RF}} = 2$ kV, $t = 15$ min) 操作を行った。

スパッタリングを行う場合、基体金属を裏返してそれぞれ 2 度スパッタリングを行った。スパッタ時間は 15, 30, 60 分の 3 通りに変えたが、ZrC の場合、それぞれの膜厚は 770, 1500, 3250 Å であった。他の炭化物薄膜については膜厚の測定は行わなかったが、スパッタリング率が Zr とほぼ同じであることから¹¹⁾、ZrC の膜厚値と

Fig. 1 Apparatus for rf reactive sputtering.

ほぼ同じ値と思われる。

2.2 熱電子放射特性

高周波化成スパッタリングで作製した炭化物陰極は、そのままでは熱電子放射が悪いので熱処理を行った。

熱処理は、陰極をヌード型電離真空計に取り付けた後、グリッド電圧 (V_g) を 300V に保ち、既定の電子電流 (I_e) が得られるように陰極加熱電力を調整して行っ

Fig. 2 Electron emission from the carbide coated emitters.

Fig. 3 Richardson plots of the coated carbide J: Current density T: Temperature ϕ : Work function.

Table 1 Properties of tungsten and carbide emitters.

	W	TiC	ZrC	NbC	TaC	HfC
Melting point [K]	3680	3450	3830	4170	4160	4180
Work function	4.54	3.25	3.00	3.50	3.40	3.40
Cathode temp. at $I_e = 1$ mA [K]	1970	1710	1520	1800	1770	1690
Relative emissivity [mA/cm ²]	1	2.65×10^2	9.41×10^3	4.4×10	8.5×10	2.70×10^2
Vapor pressure [Torr] [K]	6.55×10^{-5} [3000]	4.94×10^{-2} [2650]	—	5.89×10^{-5} [2800]	6.96×10^{-5} [3000]	6.22×10^{-5} [2800]
Evaporation rate [g/cm ² ·sec] [K]	1.47×10^{-7} [2800]	1.6×10^{-4} [2650]	—	9.83×10^{-7} [2800]	1.16×10^{-6} [3000]	7.17×10^{-7} [2800]

た。既定（ここでは 40 mA）の I_e を得るための陰極加熱電力は徐々に低下し、最終的には陰極温度が一定になった状態で十分熱処理されたと判断した。この方法では TiC で I_e を 40 mA にしたとき、熱処理の時間は約 8 分位であったが、陰極をより高い温度にすることによって、熱処理時間を短縮することもできる。

Fig. 2 は熱処理後、 V_g を 300 V に一定に保ち、所要の I_e が得られたときの陰極温度を示す。この場合陰極温度は光高温計によって測定した。比較のために W と LaB₆ も同じ条件で測定を行った。

図から明らかなように、炭化物陰極の熱電子放射特性は W と LaB₆ の中間にあり、W に比較して同じ電子電流を得るための陰極温度 200～500 度低いことが分かる。

Fig. 3 は Fig. 2 を用いてリチャードソン・プロットを行ってみた結果であり、これから炭化物の仕事関数 ϕ を求めた。測定はやや不完全であるが、得られた LaB₆ の ϕ の値は従来の報告値 (2.66 eV) とよい一致を示した。

Table 1 にはここで得られた ϕ の値の他、これまでの測定と同様ヌード型電離真空計に取り付けて、 I_e を 1 mA 得るのに必要な陰極温度、同じ温度 (1700 K) で得られる単位面積当りの熱電子流 (mA/cm²) を W における値を 1 として、それぞれの値を示した。またこれまでに報告されている炭化物の諸特性を付記してある¹²⁾。

2.3 寿命試験

熱陰極の寿命には、高温に熱せられた金属が蒸発して細くなり、遂に断線する場合と、残留気体と高温フィラメントが反応して^{13,14)}、消耗し焼切れる場合とが考えられる。

炭化物の蒸発速度および蒸気圧については、すでに多くの報告がある¹²⁾。これによると TiC、ZrC を除いて、W、Ta 等の金属とほぼ同じ値となり、あまり問題ない。

寿命試験としては、スパッタリング時間を変えて作製した厚みの違う各種陰極をヌード型電離真空計に取り付け、 1×10^{-7} Torr 以下の圧力領域において、 V_g を 300 V、 I_e を 20 mA に設定し、作動時間に対して I_e の変化を調べた。

TiC、TaC、HfC、NbC 陰極では、スパッタリング時間 15 分（膜厚約 800 Å）の陰極でも 15 時間の寿命試験の間、極端な I_e の減少は認められなかった。しかし ZrC では **Fig. 4** に示すように、スパッタリング時間 60 分（膜厚約 3200 Å）の陰極でも、約 5 時間で 20% 程度の I_e の減少が見られ、他の炭化物陰極に比較して非常に寿命が短い。これは熱陰極材料として 1 つの問題点である。

ZrC の場合でも低温度で使用すること、あるいはまた、膜厚を厚くすることによって、この問題は解消するかもしれない。

Fig. 4 Variations of emission from the transition metal carbides.

Fig. 5 Experimental apparatus for emitter poisoning.

2.4 活性気体との相互作用

熱陰極材料の必要な条件の1つとして、化学的に不活性なことも重要なことである。

炭化物陰極と活性気体との相互作用を調べる方法として、Fig. 5 に示すような実験装置を用いて、試験用炭化物陰極をヌード型電離真空計に取り付け、活性気体に対する被毒性を比較した。

試料気体はガラスボンベ入りの純度 99.88% 高純度 O_2 , H_2 , CH_4 , CO_2 の4種類の気体を使用した。気体の導入は可変リークバルブ V_2 を通して行い、このときのドーム内の圧力は MKS ダイアフラム真空計で読みとった。試験装置はターボモレキュラーポンプで排気し、ベアキングしないで到達圧力 5×10^{-8} Torr が得られた。

試験用炭化物陰極を取り付けた真空計を V_g 150 V, I_e 1 mA 一定に保っておき、ダイアフラム真空計の読みが 5×10^{-5} Torr 一定になるように、それぞれの気体を V_2 を通して導入した。このとき V_1 は絞って、 V_1 の上流で圧力が安定になるようにした。5分後に V_2 を閉じて気体の導入を止め、 V_1 を開いて急速に排気した。この間の I_e の変化を Fig. 6 に示した。HfC については試料の都合上、実験をしなかった。

図から明らかなように、気体を導入することによって I_e は著しく低下し、気体の導入を止めたとき、その回復が遅いものが見られた。

O_2 雰囲気では TaC の場合、 I_e の変化が最も小さく導入前の約50%の値に減少するにとどまったのに対して、ZrC は導入前の5%の値にまで減少している。あとで述べるようにこの I_e の低下は、オージェ分析の結果によれば陰極表面が TaO_2 , ZrO_2 等の酸化物で覆われているためと思われる。

Fig. 6 Poisoning and recovery of the carbide coated emitters.

LaB_6 における同様な実験では、 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Torr の酸素分圧において、 I_e は導入前の1%以下の値に減少することが報告されている⁴⁾。これと比較した場合、 O_2 に原因する炭化物陰極の I_e の変化は一般に少ない。

O_2 導入時におけるWの場合の I_e の減少は、ZrC よりもさらに急激であるが、 O_2 の導入を止めると I_e は回復する。これはWの動作温度が高いために、W上の酸化物が容易に蒸発するためと思われる。これに対し炭化物は、熱処理をしない限り回復が認められない。

CH_4 雰囲気では炭化物陰極の I_e の減少の程度は、導入前の値の20%以下であり、他の気体に比べてその影響は少ない。むしろ炭化水素気体では、電子顕微鏡の陰極のように高温で使用するような場合には、陰極の炭化が促進されて寿命がむしろ長くなることも考えられる。

Wでは、表面にWCが形成されるためか、導入前より I_e がとり易くなる傾向も見られた。

H_2 雰囲気では、いずれの炭化物陰極でも I_e の減少が見られる。この中でZrCは I_e が導入前の約50%の値に減少し、その程度が最も大きい。ついでTaCが約45%の値に減少することが見られた。 H_2 導入を止めた後の I_e の回復はNbC, TiCの場合、ほとんど見られなかったが、TaCの場合、回復は大きい。

CO_2 については、炭化物陰極の中でZrCの場合の I_e の減少が最も大きく、ついでTiC, TaC, NbCの順であるが、TaC以外は H_2 の場合と同様、回復が認められなかった。

以上まとめると、TaC は H_2 雰囲気中で NbC, TiC よりも I_e の減少が大きいが、 O_2 の場合に強く、また CH_4 , H_2 , CO_2 のいずれの場合も、気体を止めた場合の回復力が他の炭化物の場合より優っており、気体に対する劣化性は最も低いと考えられる。

2.5 陰極表面のオージェ分析

仕事関数は、陰極表面における気体原子の吸着に対して、極めて敏感であることが知られている¹⁵⁾。

仕事関数と陰極表面との関係について、やや詳細に調べるために別の実験を行った。この場合、表面をアルゴン衝撃によりエッチングする必要がある、高周波化成スパッタリング法によって形成したものでは膜厚が薄すぎると考えられたので、直接炭化法によってヘアピン状の $0.2\text{ mm}\phi$ Ta 上に TaC を形成させた。TaC を作製する最適条件として、 C_2H_4 10 Torr, H_2 200 Torr, Ar 200 Torr からなる混合雰囲気において、Ta 線を 2500 K の温度に加熱した。Ta 線はこの温度まで短時間に昇温することが必要であり、ゆっくりと温度を上げて反応させて作

製した試料では、TaC の特徴である黄金色が見られず、黒色になる。

上記雰囲気中 2500 K に 3 分間保った場合、Ta 線の中心まで炭化された。2 分では表面から約 $50\text{ }\mu$ 炭化されることが確められ、この条件で試料を作製した。

Fig. 7 に TaC 表面のオージェ分析の結果を示す。図のうち(a)は直接炭化法で作製した試料そのままのものの表面を分析した結果である。(b)は 1×10^{-7} Torr 以下の真空中で、熱処理 (2000 K, 5 min) した場合である。(c)~(f)は、 O_2 , CH_4 , H_2 および CO_2 の気体を導入して、圧力を 5×10^{-5} Torr 一定に保ち、 I_e を 1 mA を得るのに必要な温度 (1750 K) で 5 分間点火した後のオージェスペクトルである。

(a)ではCが支配的であり、スペクトル形状から見て、遊離状のCにより大部分が覆われていることを示している。

(b)では Ta のピークが明瞭に、かつ大きくなり、また C のピークも炭化物に特有なスペクトルに変化している。すなわち熱処理することによって、これら遊離状の C は TaC に変化したものと思われる。

つぎに(c)では(b)に比較してOのピークが著しく大きくなる。それに対してCのピークは減少し、しかも遊離状のCに変化している。 O_2 雰囲気中における電子放射の低下は、酸化物が TaC 表面を覆うことによるものと思われる。

CH_4 を導入した場合の(d)では、(b)に比較して著しいスペクトルの変化は見られない。これは Fig. 7 に見るように、 I_e の減少すなわち熱電子放射の低下が少ないことと一致している。

H_2 の場合(e)では、Ta のピークが増加し、遊離状のCに変化している。これは TaC が H_2 との反応によって、還元され表面が遊離状のCで覆われたことを示している。Fig. 7 において H_2 導入を止めた十分後には、 I_e が回復することから熱処理をしなくても、この C は TaC に戻るものと思われる。

CO_2 の場合(f)では、O のピークに増大が見られ、酸化物が生成することを示している。

(c)~(f)のスペクトルは熱処理をすることによって、いずれも気体導入前の TaC 表面のスペクトル(b)に回復した。

3. 結 び

遷移金属である Ti, Zr, Hf, Nb および Ta の炭化物を Ta 表面に高周波化成スパッタリングで形成した陰極を電離真空計に取り付けて特性を調べた。

その結果、炭化物は融点が高く、仕事関数が低く、化

Fig. 7 Auger spectra of TaC surfaces after exposure to gases at 1750 K.

学的にも比較的安定であり，しかも作製が簡単で，この方法で作った陰極は加熱，支持方法等にも問題が少ないことが明らかとなった。

Ta表面に炭化物薄膜を形成した陰極は，電離真空計および残留ガス分析計等において，低温度で用いる熱陰極材料として利点が多いと言える。また電子顕微鏡，電子ビーム応用機器等の高輝度用熱陰極材料としても充分期待できる。

終りに，炭化物陰極の作製について，助力をいただいた電子技術総合研究所材料部高温電子材料研究室篠木藤敏氏，またこの研究について討論，助言をいただいた同じく材料部長，伊藤昭夫氏に厚く感謝したい。

〔文 献〕

- 1) J. M. Lafferty: Trans. 1961 (8th) Vac. Symp & 2nd Inten'l congr. **1** (1962) 460.
- 2) 辻 泰，岡田 怜：真空，**12** (1969) 295.
- 3) J. M. Lafferty: J. appl. Phys. **22** (1951) 299.
- 4) J. D. Buckingham: Brit. J. appl. Phys. **16** (1965) 1821.
- 5) W. E. Danforth: J. Franklin. Institute **25** (1951) 515.
- 6) D. A. Wright: Proc. I.R.E III (1953) 125.
- 7) 清水，杉崎，熊代，小野，林：第22回応用物理学関係連合講演会予稿集，4PMI (1975) 432.
- 8) 清水，熊代，井窪：第36回応用物理学会学術講演会予稿集，24aT2 (1975) 473.
- 9) 北条，清水，井窪，市の川：第23回応用物理学関係連合講演会予稿集，30a-F-7 (1976) 503.
- 10) 中村勝光，篠木藤敏，伊藤昭夫：日本金属学会誌，**38** (1974) 913.
- 11) 菅田，神田：薄膜工学ハンドブック，オーム社，(1964) p. 156.
- 12) G. V. Samsonov: High Temperature Materials. No. 2. Properties Index. (Plenum Press 1964).
- 13) I. Langmuir: J. Amer. Chem. Soc. **35** (1913) 105.
- 14) I. Langmuir: J. Amer. Chem. Soc. **35** (1915) 1139.
- 15) L. Atest and N. Hackerman: J. appl. Phys. **22** (1951) 1395.