圧延タングステン材を用いた熱電界放射陰極の作製

安達 洋*・曹 涵清**・矢田 慶治***

(受付1990年10月16日, 掲載決定1991年2月2日)

Experimental Fabrication of ZrO/W(100) Cathode by Use of a W Tip Cut
at 45° of the Rolling Direction.

Hiroshi ADACHI*, Cao Han-Ging** and Keiji YADA***

*(Department of Electric and Electronic Engineering, Muroran Institute of Technology,)

(27-1 Mizumotocho, Muroran 050, JAPAN)

*** (Research Institute for Scientific Measurement, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai 980, JAPAN)

(Received October 16, 1990, Accepted February 2, 1991)

ZrO/W(100) thermal-field-emission-type cathodes were fabricated by cutting a tungsten sheet of high purity at 45° toward the rolling direction. The apexes of the tips were conformed by being oriented to a (100) direction, and the work function of the (100) surface was selectively lowered by coadsorption of zirconium and oxygen. The thermal field emission was very stable, and the emission current fluctuation was less than 3%.

概 要:

圧延されたタングステン板から、圧延方向と45度をなす方向に切り出した細片を針状に加工して用い、Zr/W型の熱電界放射陰極を製作することを試みた。針の先端には{100}面が出現し、表面にZrとOを共存させることで、{100}面からの選択的な電子放射が観察された。長時間にわたる寿命試験は行なっていないが、数時間での安定度は市販の陰極と同程度のものが得られた。

1. はじめに

タングステンとは、表面にZrやTi等の遷移金属がごく少量存在するときに、酸素の共存のもとに{100}面の仕事関数が選択的に低下することが知られている¹⁾。この現象の物理的な機構は未だ解明されていないが、熱

電界放射陰極に応用され、電子顕微鏡や電子線露光装置といった高輝度電子ビームを必要とする機器ではその性能を発揮し始めている²⁾。この陰極では、単結晶のタングステンが用いられていて、それがこの陰極を高価なものにしている一つの要因にもなっている。タングステンは金属の中では最も高い融点をもつので、結晶育成には高度の技術を必要とする。単結晶は実験室で片手間に作れるものではなく、このような陰極の実験に簡単に用いることは出来ない。安価にタングステンの単結晶の実験を行なう試みとして、ここでは圧延タングステンから細片を切り出して用いた。

2. タングステン針の製作

本来、圧延タングステンは多結晶体であるが、圧延の際に各粒子の結晶方位がそろう。金属組織論に従うと、タングステンはBCCの結晶構造をもつので、外力が加えられたときの滑り面は{110}面になる³⁾。従って、圧延されたタングステンでは、圧延方向が〈110〉軸になる。薄板に圧延する場合、圧延方向と直角な方向でも

* 室蘭工業大学電気電子工学科 (050室蘭市水元町27-1)

** 東北大学科学計測研究所, 上海宝山製鉄所より留学

*** 東北大学科学計測研究所, 現東北大学名誉教授 (980仙台市青葉区片平2-1-1)

Fig. 1 Schematics of the cutting at 45° toward the rolling direction.

延びるので、やはり $\langle 101 \rangle$ 方向を向くことになる。従って圧延方向と45度をなす方向に切り出した細片では、長手方向が $\langle 100 \rangle$ 方向を向く可能性が非常に高い^{4,5,6)}。

タングステンは、一般に粉末冶金法で精錬されるので、精錬したままのタングステン金属は粉末状である。圧延するには、まず金属粉末を圧縮して塊状にしたあと焼結して固める。さらに大電流を流して自己加熱させ、焼結度を高める。そのようにしたものは、密度が高くなり金属タングステンの密度とほとんど変わりなくなり、圧延できるようになる。高温にして鍛造し、整形してからローラで圧延する。このように製造工程には高温にして熔融する過程がないので、金属タングステン塊は、微粉粒の集合体となっている⁷⁾。圧延する前では、微粉粒の結晶方位は一定の向きにそろってはいないが、圧延する過程で結晶の容易滑り面に沿って結晶粒が並ぶことになる。事実、線引きされたタングステンでは、電界放射顕微鏡で観察してみると、針の先端は必ず $\langle 110 \rangle$ 方向を向いており、そのほかの面が先端にくることはない⁸⁾。

タングステン板の切断には、なるべく加工に伴う歪が入らないようにすることを考え、放電加工を採用した。電極には普通用いられる0.2 mmφのしんちゅう線では加工面が粗すぎ加工代も大きいので、0.05 mmφのタングステン線を用いて平滑な加工面を得た。また、加工液には純水を用いた。0.1 mm厚のタングステン板から0.1 mm幅の細片、すなわち断面が正方形の細片を、

Fig. 2 Shaping of the tungsten needle by use of electrochemical etching.

Fig. 1に示すように圧延方向に対して45度の方向に長辺がくるようにNC制御して切り出した⁴⁾。切り出した細片は、タングステンポートにのせて、油拡散ポンプで排気した真空中で加熱処理した。この際、とくに昇温速度に注意して、結晶の成長を促進するように努めた⁹⁾。900°Cに達するまでは比較的早く昇温をさせたが、それを越えるところからは昇温速度が20°C/minになるようにヒーター電力を手動で制御しながら昇温した。2300°Cに達したとき、15分間その温度で一定に保ち、その後冷却した。冷却時の温度は特に制御しなかった。温度の測定は、波長0.6 μmの光高温計を使用した。

セラミックススペースのついたタングステン製の加熱ループの先端に熱処理した試料をスポットウェルドし、取扱いやすいようにしてから、0.6 N-NaOH水溶液中で電解研磨により針状に加工した。研磨はFig. 2に示すように、1 mmφのNi線で直径5 mm程度のループを作り、そこに電解液を表面張力を利用して保持し、中央に試料を垂下させた。直流法を採用し、試料が正、Niループが負になるような極性で、電圧90~100 V、電流は回路の可変抵抗で調整し、10~15 mA程度で行なった。研磨が進行して、電解研磨部分が極めて細くなると切断して先端が落下し、自動的に電流が切れて研磨が終了する。研磨の終了した試料は純水で充分に洗浄したあとエチルアルコールで乾燥処理した。

ターボ分子ポンプで排気された超高真空中で2000°C程度のフラッシング（瞬時の加熱）を行い、表面を清浄にしてから電解放射像を観察したところ、21個の試料の全数で図5a)に示すような四回対称の $\langle 100 \rangle$ 方向特有の放射パターンが得られた。母材が多結晶質のタングス

テンであるから、試料細片全体にわたって長辺方向が〈100〉方向の単結晶になっていると考えるには無理があるが、少なくとも針の先端の近傍では単結晶化していることは間違いないものと考えられる。

3. ZrO/W(100) 陰極の製作

真空処理して清浄化した試料を空気中に取り出し、Fig. 3 に示すように試料の先端と加熱ループの先端とのほぼ中間の部分に ZrH_2 の微粉末を塗布した¹⁰⁾。塗布には酢酸イソアミル中に ZrH_2 粉を解いて、細い筆の先に付けて行なった。用いた ZrH_2 は特級試薬として販売されたもので、純度は99.0%であった。特に微粉にするための処理はおこなわず、供給された粉末をそのまま用いた。

ZrH_2 を塗布した試料は乾燥の後、再び真空装置の中にいれ、加熱ループを用いて通電加熱した。特に昇温速度は規定しなかったが、1200°Cまでゆっくり昇温し、1200°Cで30分保持した。特に物理測定をして決定した温度ではないが、この温度に保持することで水素化ジルコニウムから分解生成した金属ジルコニウムがタングステン表面を拡散して先端近傍まで達する。熱処理後の状態のSEM写真をFig. 5b)に示す。

加熱処理した後、真空系に 10^{-6} Torr程度の酸素を導入し、試料を数時間高温に保持したあと、酸素を排気した。酸素中での熱処理温度と時間には最適条件が存在するものと考えられるが、今回の実験では最適処理条件について全く検討しなかった。1300°Cで数時間の処理で一応の電子放射が得られる状態になった。

4. 電子放射特性

Fig. 4 に示した回路で電子放射特性を測定するとともに、放射パターンの観察を行なった。加熱ループからの放射電子を追いつ返す目的で、シールド電極を設けた。この電極には、陰極に対して300 V程度の負電圧を印加し

Fig. 3 The main part of the cathode structure.

た。陰極の先端は、シールド電極の中央の孔から約0.2 mm 前面に出るように設定し、また、陽極を陰極に充分近付けることで、陽極の高電圧による強電界が陰極先端に集中するように配慮した。シールド電極の孔は0.4 mmφ、陽極の孔は1.0 mmφであった。シールド電極と陽極の間の距離は1 mm 以下に設定することとし、大方の場合は0.7 mm 程度にした。陽極は陰極に対して数 kV を印加した。陽極と蛍光板とは同電位に保った。放射電流は、陽極に流入する電流と蛍光板に流入する電流との合計で評価した。電子放射の測定は、 10^{-9} Torr 台の半ばの真空中で行なった。蛍光板からのガス放出が大きく、真空度の維持が困難であったが、すべての電子放射実験を通して、 10^{-8} Torr 台にはならないように注意をした。電子放射の最中には、特に酸素を供給する必要はなく、高真空の状態安定な電子放射が観測された。

Fig. 5c) は安定に放射した時の放射図形の例である。ほぼ円形のひとつの輝点になっており、{100} 面に集中した電子放射が示されている。図にはみられないが、場合によっては同心円状の構造がパターンにみられることもあった。このような放射パターンは市販の陰極にも観察されることであるが、その発生の原因については、陰極の先端の形状、すなわち、結晶のファセットが関係しているものとの説が有力ではあるが、はっきりとは解明されておらず確かな説はない¹¹⁾。

Fig. 6 は放射電流を Fowler-Nordheim plot したものである。直線部分の勾配から仕事関数を評価してみると、2.7 eV であった。計算に用いた陰極の先端半径の値は陰極先端のSEM写真から評価した値を採用した。仕事関数は、試料によって多少変化し、2.4 eV~2.8 eV の範囲になった。

放射電流は2 kV 程度の陽極電圧で、数10 μA が得られたが、放射電流を多くすると蛍光板からの放出ガスが多くなりすぎて真空度が極端に低下したため、100 μA 以上の電子放射をさせることは困難であった。しかし、

Fig. 4 Electronic circuit for measurement of the emission characteristics.

a)

b)

c)

Fig. 5 a) An emission pattern of a clean W(100), b) an SEM picture of the cathode after decomposition of ZrH_2 , c) A typical emission pattern of the thermal-field-emission cathode.

これは実験環境の問題であって、陰極の能力としては $100\ \mu\text{A}$ 以上の放射電流でも安定に動作するとの感触はあった。

陰極の温度は $1500^\circ\text{K} \sim 1800^\circ\text{K}$ の範囲で変化させてみた。Fig. 7 は結果を Schottky plot した結果である。印加電圧の低い範囲で温度の効果が顕著にみられるが、印加電圧が高いと温度の影響はほとんどみられなくなる。すなわち、印加電圧が低い範囲では、熱電子放射が主体であり、印加電圧が高くなると電界放射が主体になることを示している。

Fig. 8 は放射電流の経時変化を記録したチャートの一

Fig. 6 Fowler-Nordheim plot of the emission current. The curved part at low temperatures is due to thermal emission. The work function was estimated from the slope of the linear part.

Fig. 7 Schottky plot of the emission current. The large temperature dependence at low voltages is due to thermal emission.

Fig. 8 Typical fluctuations of the emission current.
The magnitude of the fluctuation during the 20 minutes is less than 3 per cent.

部である。十数分間についての記録ではあるが、ほぼ安定な放射電流が観測された。このときの陰極温度は 1800°K 、真空は 5×10^{-9} Torr、印加電圧 2.9 kV であった。陰極の動作の安定条件については特に注意して検討はしなかった。この点についての系統的な実験をすれば、もっと安定なものが得られるものと考えられる。安定度の評価には種々の要因を考慮して比較する必要があるが、安易な比較は慎重が必要があるが、市販の陰極と比較して大きな遜色はないものと考えている。

5. ま と め

高純度タングステンとして市販されている、圧延したタングステン板を圧延方向と 45 度をなす方向に切断してタングステン細片を得、これを用いて $\text{ZrO/W}(100)$ 熱電界放射陰極を製作した。長時間にわたる寿命試験は行っていないが、短時間放射実験の結果からみれば、市販の $\text{ZrO/W}(100)$ 熱電界放射陰極と比較しても遜色ない陰極を作ることが出来た。

この研究は1989年（平成元年）度の東北大学金属材料研究所の全国大学共同研究事業の一環おいて行なわれたものである。研究は東北大学の科学計測研究所と金属材料研究所で行ない、曹の滞在費用は日本学術振興会が支弁した。研究にあたって何かとご助力頂いた関係者の方々に感謝致します。

〔文 献〕

- 1) L. R. Danielson and L. W. Swanson: Surface Science **88** (1979) p. 14
- 2) L. W. Swanson and D. Tuggle: Appl. Surface Science **8** (1981) p. 185, 安達 洋・電子顕微鏡 **21** (1986) p. 56
K. Kuroda, S. Hosoki, T. Komada: J. Electron Microsc. **36** (1987) p. 151
- 3) 小原嗣朗：金属組織学概論：朝倉書店（1966）p. 83
- 4) 矢田慶治，加賀谷孝三郎，相沢 武雄：東北大学科学計測研究所報告 **34** (1985) p. 113
- 5) 屋代雄三，石原 拓：応用物理 **36** (1967) p. 809
- 6) Y. Yashiro and T. Terao: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) p. 1415
- 7) Stephen W. H. Yih and Chun T. Wang: Tungsten (Plenum Press, 1979)
- 8) R. Gomer: Field Emission and Field Ionization: Harvard University Press (1961)
- 9) John L. Walter: J. Appl. Phys. **60** (1986) p. 3343
- 10) J. E. Wolfe: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) p. 1704
- 11) 安達 洋：真空 **31** (1988) p. 615.