

六ほう化ランタン単結晶を用いた高輝度・長寿命の電子線源

Electron Beam Source of High Brightness and Long Life Employing LaB₆ Single Crystal

日立製作所は、電子線応用の各種機器、特に電子顕微鏡に必要な電子線源として、六ほう化ランタン(LaB₆)の単結晶を用いた高輝度・長寿命・高安定の直熱形電子線源の開発に成功した。熱陰極用の良質なLaB₆単結晶を金属融剤法で育成し、この単結晶を炭素フィラメントに接合することによって、在来のタングステンヘアピン形熱陰極に比べ、輝度・寿命ともそれぞれ20倍以上優れた電子線源を開発した。これは既に試用されている多結晶のLaB₆を用いたものに比べても輝度・寿命共に約5倍優れている。

この明るい電子線源により、電子顕微鏡では分解能が向上し、良質な画像が得られ、また電子線を用いた分析装置では分析感度が向上する。

川辺 潮* *Kawabe Ushio*
 二本正昭** *Futamoto Masaaki*
 細木正行** *Hosoki Shigeyuki*
 外村 彰*** *Tonomura Akira*

1 緒 言

電子顕微鏡や電子ビームを用いた各種分析器などの電子線応用機器で、画質や分析感度を上げるためには、高輝度の電子ビームを出す電子線源が必要である。電子線源としては、針状の陰極に高電圧をかけて電界の作用で電子を引き出す電界放射形の電子銃と、陰極を加熱することによって電子を引き出す熱電子銃がよく知られている。前者の場合は後者に比べて、約100倍以上も高輝度の電子ビームを得ることができるが、電子ビームを得るためには電子銃室内を0.1 μ Pa以下の超高真空に保つことが必要であり、そのほか特殊な技術が要求される。一般に広く使用される電子ビーム応用機器には、超高真空を必要とせず、使いやすい熱電子銃が専ら用いられている。

熱電子銃の主な陰極材料としては、従来多用されているタングステン(W)と六ほう化ランタン(LaB₆)とがある。LaB₆はWに比べて低い温度で高電流密度が取れる熱陰極材料として、Laffertyの報告¹⁾以来特に注目されるようになった^{2)~4)}。しかし、LaB₆は高温でほとんどの金属材料と反応すること⁵⁾や融点が2,500°Cと高いこと⁶⁾のため、高純度で欠陥の少ない良質の単結晶が作りにくいなどの難点があった。このため、従来のWヘアピン形熱陰極を置き換えることができるほど使いやすく、かつ高輝度で長寿命の電子線源としてのLaB₆熱陰極はまだ開発されていなかった。

日立製作所はこの難点を解決するために、まず金属融剤法という特殊な結晶育成法を用いて、LaB₆の融点よりはるかに低い温度で、高純度でかつ転位などの欠陥の少ない良質の<100>LaB₆単結晶の育成を行なった^{7),8)}。更にLaB₆と高温でも反応し合わない炭素フィラメントにこのLaB₆単結晶を接合する技術を開発して、実用的な直熱形の<100>LaB₆熱陰極の開発に成功した⁹⁾。この<100>LaB₆熱陰極は、従来のWヘアピン形熱陰極と容易に互換して使用でき、しかも輝度、寿命共に約20倍優れたものである。

この論文では、LaB₆熱陰極に関する研究のうち、特に<100>LaB₆単結晶の特徴、その熱陰極の電子放射特性及び寿命に

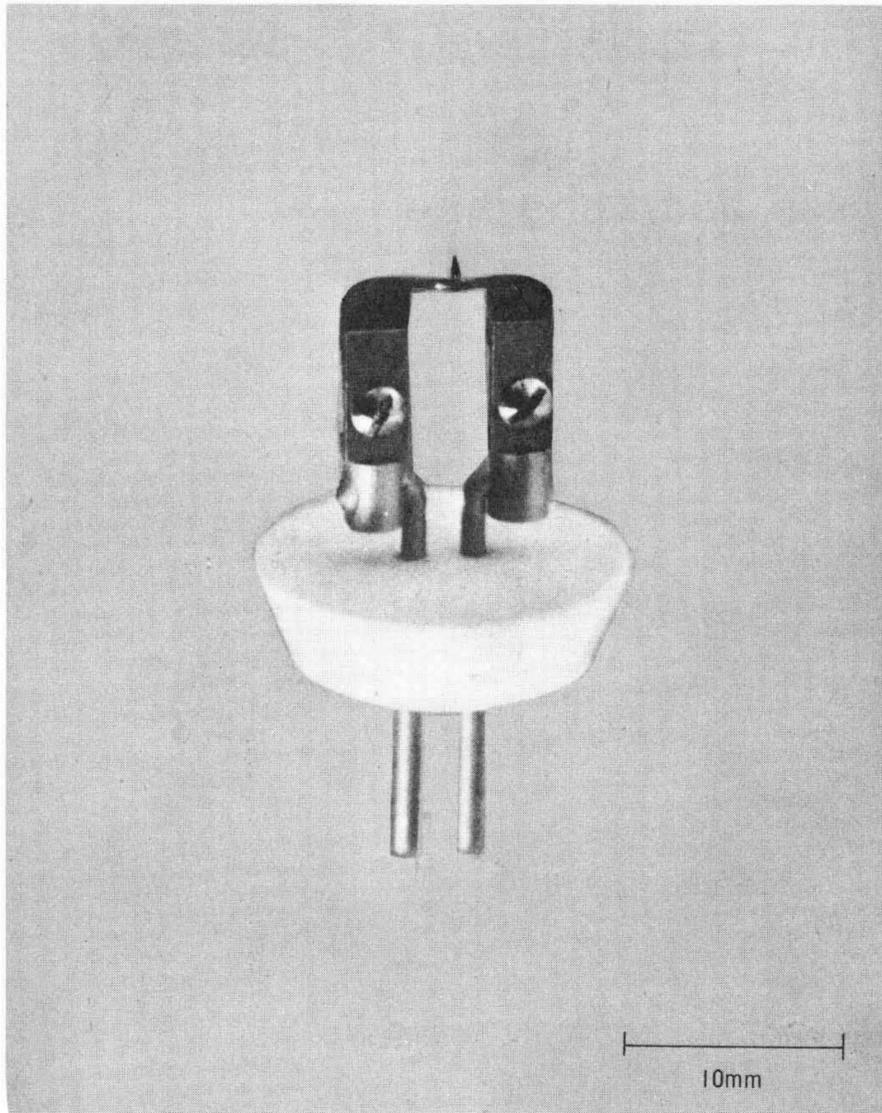
ついて述べる。

2 LaB₆熱陰極の構造と単結晶育成

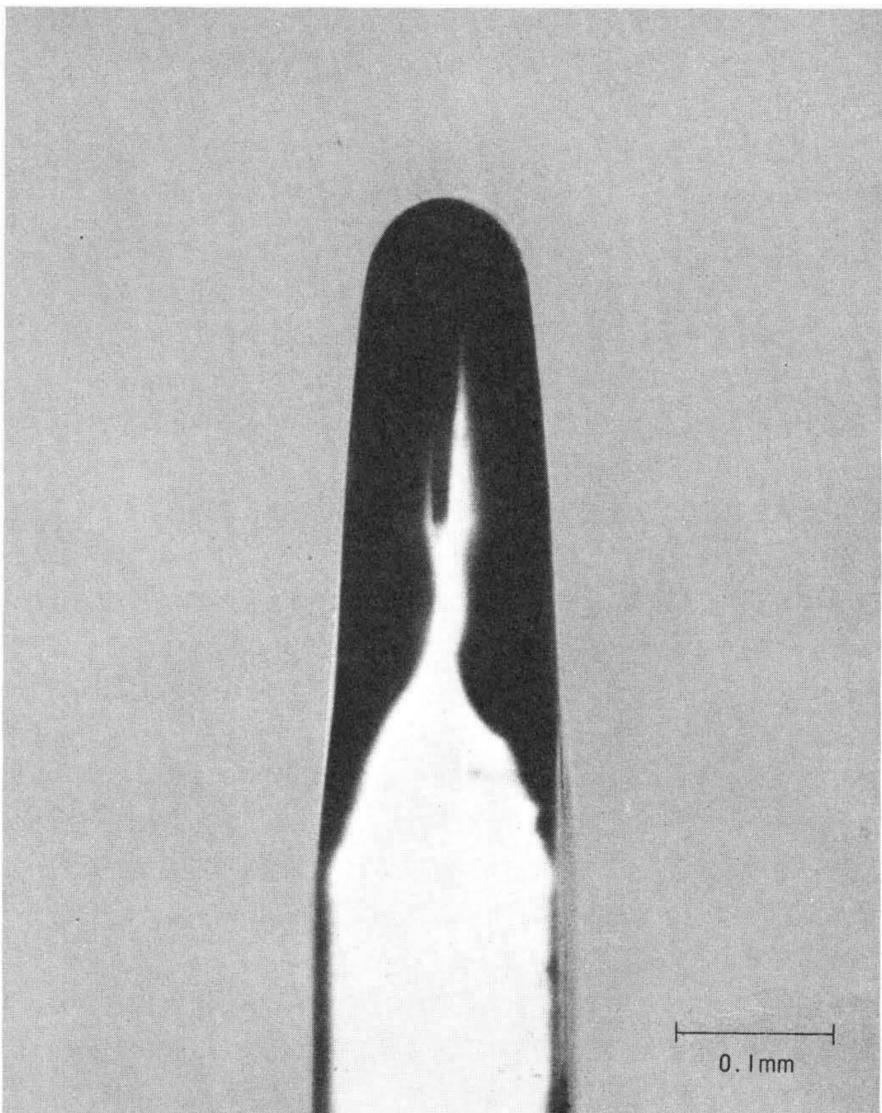
図1(a)にこの研究によるLaB₆熱陰極の外観写真を示す。LaB₆熱陰極はセラミック製のステム、金属製の支持金具、炭素フィラメント及び<100>方位のLaB₆単結晶チップから成っている。同図(b)にはLaB₆チップの先端部を示す。LaB₆チップは正方断面の一辺が約150 μ mの角柱で、長さ約1mmである。チップの先端表面は、均一な分布の電子ビームが得られるように、滑らかな半球面状に電解研磨法で加工されている。LaB₆チップは炭素フィラメントの中央部に接合されていて、この炭素フィラメントを通電加熱することによってLaB₆チップを高温に加熱し、熱電子が放射できる構成になっている。このような単純な構造であるため、LaB₆熱陰極の動作温度に加熱するのに必要な加熱電力は数ワットで十分である。

LaB₆単結晶の育成は、アルミニウム(Al)を融剤に用いた融剤法によって行なった^{7),8)}。これは約1,300°Cに加熱して溶かしたAlの中に、適量のランタン(La)とほう素(B)とを十分に溶解させたのち、徐々に冷却することによって溶けたAlの中にLaB₆単結晶を晶出させるものである。この方法では、LaB₆の融点(2,500°C)よりも1,000°C以上も低い温度で結晶成長が行なえること、更にLaB₆単結晶は溶融Alの中に包まれて成長するため結晶に熱ひずみが入りにくいことから、転位などの欠陥が極めて少ない良質な単結晶が得られるという特長がある。結晶の純度は99.99%以上であり、特に熱電子放射に悪い影響を及ぼす炭素不純物の量が少ない。Al融剤法では、正方断面の一辺が100~400 μ mで長さが5~8mmの、軸方位が<100>LaB₆の角柱状単結晶が優先的に得られるので、ほとんど機械加工せずにそのまま熱陰極のチップに使用できる。これは、LaB₆が非常に硬い材料である点(微小硬度1,980kg/mm²)¹⁰⁾を考えれば、大きな長所となっている。LaB₆単結晶の太さは、結晶成長の際の冷却速度に依存して変化する。図2に、LaB₆の角柱状単結晶の断面の大きさと冷却速度との関係を示す。

* 日立製作所中央研究所 理学博士 ** 日立製作所中央研究所 *** 日立製作所中央研究所 工学博士



(a) 外観写真



(b) <100> LaB₆チップ

図1 本研究の直熱形<100>LaB₆熱陰極 電子を放射しやすく、しかも高温で安定な<100>結晶面を先端にもつ<100>LaB₆チップが使われ、そのチップは炭素フィラメントの中央部に接合され、炭素フィラメントを通電加熱することによって熱電子を放射できる構成になっている。

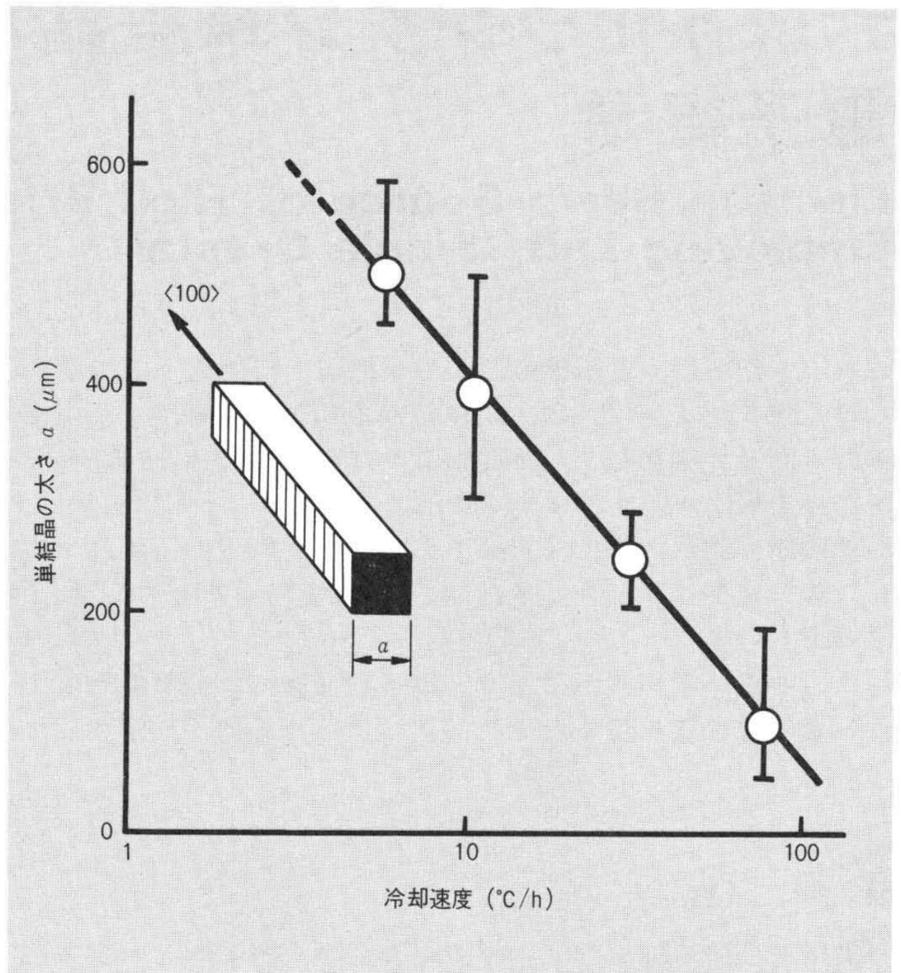


図2 LaB₆角柱状単結晶の太さと冷却速度の関係 ほとんど機械加工せずに、そのまま熱陰極チップに使用できる大きさで、<100>LaB₆の角柱状単結晶が、結晶成長の際の冷却速度に依存して得られる。

単結晶の太さは冷却速度を小さくするにつれて増大する。LaB₆熱陰極チップに用いるのに適当な太さ(1辺が150μm程度の断面)の角柱状単結晶は約70°C/hの冷却速度のときに得られやすいことが分かる。このようにして得られたLaB₆単結晶は、図1(b)に示したように、滑らかな表面をもった針状チップに先端を電解研磨法で加工される。チップの先端表面がこのような滑らかに加工できるのは、LaB₆単結晶の中に転位や亜粒界などの欠陥が少ないことに関係がある。一般に、熱陰極から放射される電子ビームの強度分布は、陰極チップの表面形状に依存する。図1(b)に示すような滑らかな表面のLaB₆チップから電子ビームを取り出すと、均一な分布の電子ビームを安定に得ることができる。

3 LaB₆熱陰極の電子放射特性

LaB₆熱陰極の電子放射は、LaB₆チップの表面状態と密接に関係している。LaB₆チップを100μPa以下の真空中で加熱すると、約1,400°Cで表面のほう素酸化物やランタン酸化物などの不純物が蒸発し、清浄なLaB₆の表面が露出する¹¹⁾。真空度が100μPa以下ではLaB₆チップ表面から高密度の電子ビームが放射されるが、真空度が悪くなると電子ビームの強度が低下したり、熱陰極の寿命が短くなるという劣化現象が起こる。これは、真空雰囲気の中でも酸素、水蒸気、炭化水素などの残留ガスがあり、これらのガスが100μPa以上ではLaB₆チップと反応し、このためLaB₆チップの表面の組成が変わったり、LaB₆チップの表面に蒸発しやすい物質が形成されてLaB₆の消耗や蒸発が促進されるためである。図3は、酸素ガスの圧力とLaB₆熱陰極の熱電子放射特性との関係を示したものである。酸素ガスの圧力が100μPaよりも高くなると、放射電流が変動し始めることが分かる。図4は、加熱状態でのLaB₆熱陰極の表面組成をAES(Auger Electron Spectroscopy:

オージェ電子分光法)で調べたものである。100 μ Pa以上の酸素雰囲気下ではLaB₆チップ表面に酸素が付着し始め、これに対応してLaB₆チップ表面が酸化される。このとき、表面の構成元素であるほう素はLaB₆より蒸気圧の高い酸化物となって

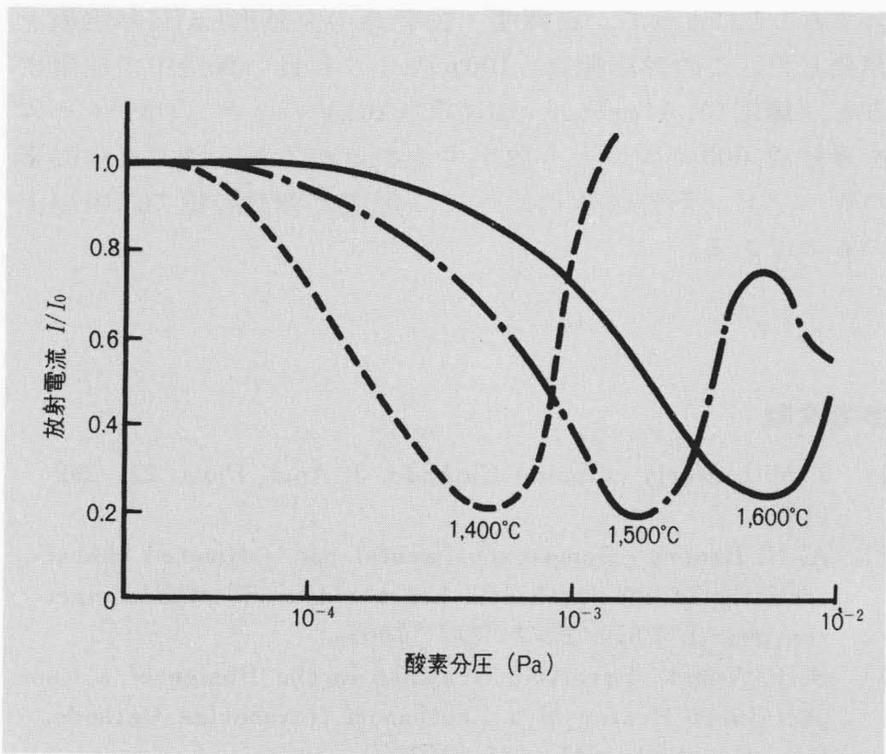


図3 酸素雰囲気下のLaB₆熱陰極からの熱電子放射 酸素分圧が100 μ Paより高くなると、LaB₆熱陰極からの放射電流は減少し始め、次いで放射電流のピークが一時的に現われるが、その後は減少していく。この傾向は加熱温度に依存する。

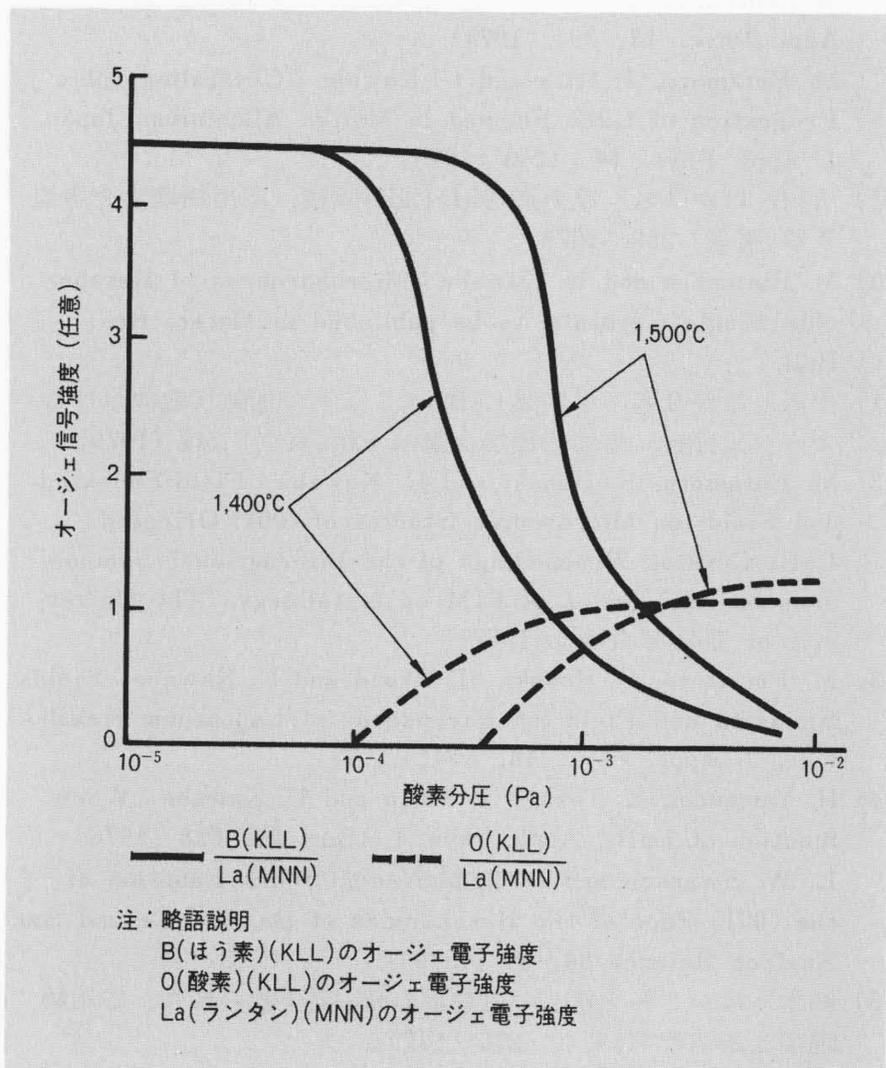


図4 動作温度近傍におけるLaB₆熱陰極の表面状態 100 μ Pa以上の酸素雰囲気下では、動作温度近傍でもLaB₆チップ表面に酸素が付着し始め、表面状態が変わり、その結果電子放射が劣化し、蒸発が促進されて寿命も短くなる。

失われるので、LaB₆チップの表面組成が変化して電子放射が劣化し、更に蒸発が促進されてLaB₆熱陰極の寿命が短くなる。酸素に限らず、更に水蒸気、炭化水素なども、分圧が約100 μ Pa以上になると、同様にLaB₆熱陰極の電子放射特性を劣化させる¹²⁾。したがって、LaB₆チップの表面を清浄に保ち高輝度な電子ビームを有効かつ安定に引き出すためには、LaB₆熱陰極を100 μ Paよりも良い真空中で使用する必要がある。

単結晶のLaB₆チップでは、チップの軸方位によって電子が出やすく仕事関数の低い面方位がある。しかも熱陰極の場合、動作中にはLaB₆チップは1,500 $^{\circ}$ C以上の高温に加熱されているので、チップ表面上の原子の拡散あるいは蒸発に結晶の方位依存性が出て、{100}、{110}、{111}などの低指数面が平坦状に発達し、LaB₆チップの先端はミクロ的には多面体状に変化する^{12),13)}。したがって、実用的なチップの軸方位としては、これらの低指数の結晶面の中で電子を最も出しやすく、かつ高温で安定な結晶面がチップの先端にくるように結晶方位を選ぶことが望ましい。LaB₆の場合、この結晶面は{100}である^{12),14)}。この研究で開発されたLaB₆熱陰極には、LaB₆チップの軸方位として{100}面が先端になるように<100>方位が選ばれている。

図5は、<100>LaB₆チップの加熱温度と輝度(加速電圧20kVの場合)の関係を示す^{9),15)}。LaB₆熱陰極の輝度はLaB₆チップの加熱温度を上げるにつれて増大することが分かる。しかし、1,600 $^{\circ}$ C以上ではLaB₆チップの加熱温度を上げて輝度はそれほど増加せず飽和する傾向が見られる。LaB₆チップの先端の曲率半径を小さくすると高い輝度が得られるが、電子ビームを絞るのが簡単でなくなる。例えば、先端の曲率半径が約5 μ mのLaB₆チップを1,600 $^{\circ}$ Cに加熱して加速電圧20kVで電子ビームを取り出すと、 2.4×10^6 A/cm²·srの輝度が得られる。

4 LaB₆熱陰極の寿命

LaB₆熱陰極の寿命は、主にLaB₆チップの消耗によって決

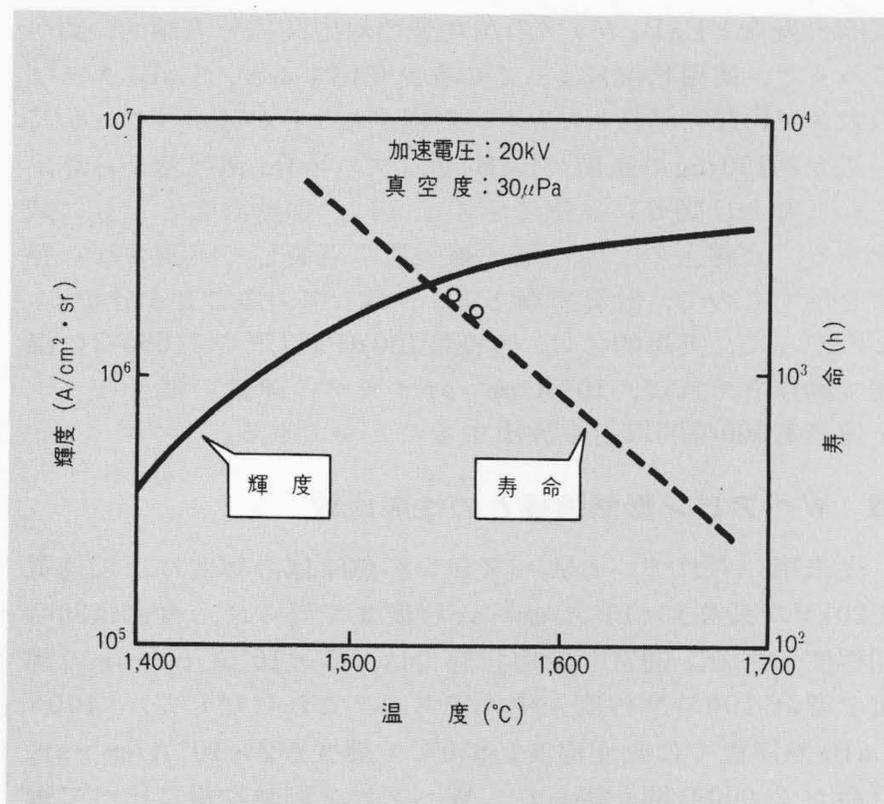


図5 <100>LaB₆熱陰極の輝度と寿命の温度依存性 LaB₆熱陰極からの電子ビームの輝度は加熱温度が高いほど増え、1,600 $^{\circ}$ C以上ではやや飽和してくるが、逆に寿命は短くなる。望ましい動作温度は、1,550~1,600 $^{\circ}$ Cであることを示している。

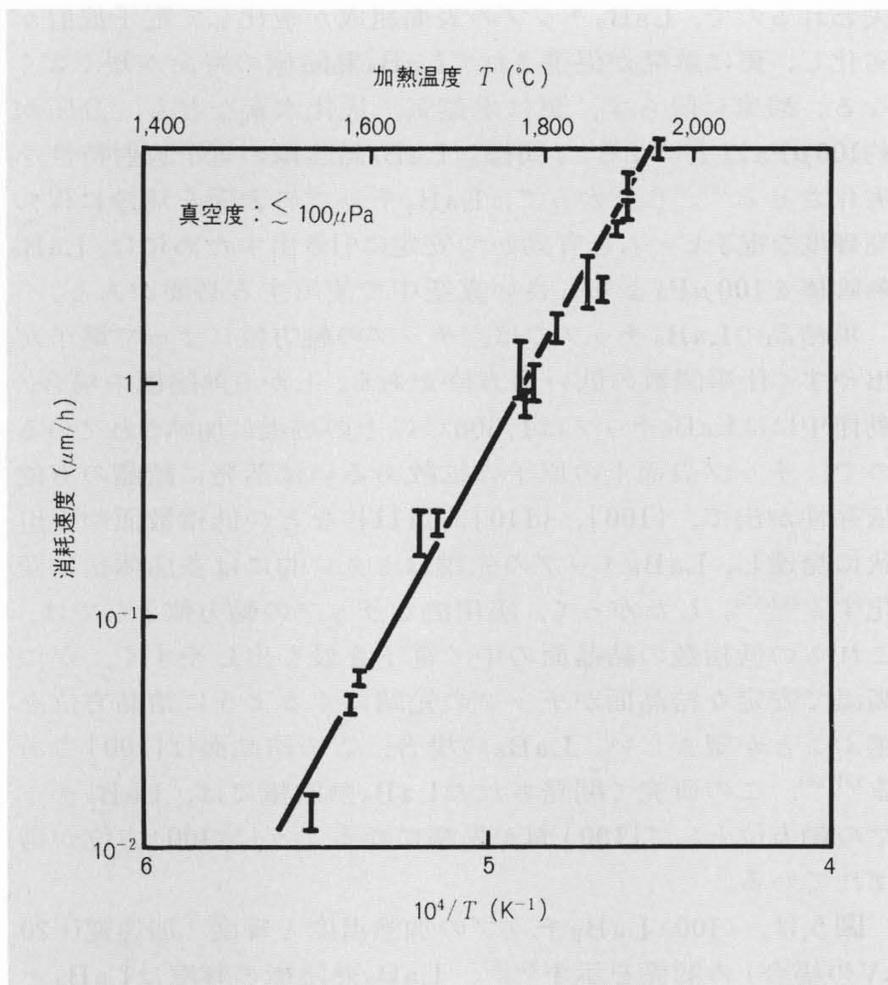


図6 LaB₆単結晶の消耗速度と加熱温度の関係 LaB₆単結晶の陰極チップの加熱温度が高いほど消耗が速く、したがって、熱陰極の寿命を短くすることを示している。

まる。LaB₆チップを支える炭素フィラメントは、LaB₆熱陰極の動作温度範囲ではほとんど蒸発しない。〈100〉LaB₆チップの蒸発速度と加熱温度との関係を図6に示す。LaB₆単結晶の蒸発の活性化エネルギーは、570kJ/molである^{16),17)}。LaB₆チップは加熱温度が高くなるにつれ、蒸気圧が急激に増加する。例えば、1,600°CのLaB₆チップの蒸発速度は1,500°Cの場合に比べて約10倍加速される。LaB₆熱陰極の動作温度を1,550°Cとすると、蒸発速度は19nm/hである。LaB₆熱陰極の実際の寿命とLaB₆チップの消耗量の対応関係を実験的に調べてみると、使用状況によっても多少変化するが、LaB₆チップの太さが約70%消耗したときに対応することが分かっている¹⁶⁾。一辺が約150μmの断面のLaB₆チップの場合、消耗量から算出された寿命は図5に点線で示すように、加熱温度とともに減少する。点線上の○印は電子線装置に実装して実測された寿命を示すもので、計算寿命とよく一致していることが分かる。したがって、実用的には、真空度100μPa以下で1,550°Cの温度で動作させれば、10⁶ A/cm²・sr オーダの輝度の電子ビームを連続2,000時間以上も放出することができる。

5 Wヘアピン形熱陰極との性能比較

従来用いられているWヘアピン形熱陰極の輝度は、加速電圧20kVで最高1×10⁵ A/cm²・sr程度まで得られ、寿命は30時間程度である。通常の使用状態では、5×10⁴ A/cm²・srの輝度で寿命100時間程度が標準である。これに対して、〈100〉LaB₆熱陰極では動作温度1,550°Cで輝度が2×10⁶ A/cm²・sr、寿命が2,000時間が得られ、Wヘアピン形熱陰極に比べて輝度、寿命共に20倍以上優れている。これは輝度と寿命の積で二桁以上の性能向上に到達するものである。また〈100〉LaB₆熱陰極の輝度と寿命を、現在までに試用されている多結晶を用いたLaB₆熱陰極に比べても、それぞれ約5倍性能が向上し

ている。この研究で開発したLaB₆熱陰極は既にH-600形の日立電子顕微鏡の新製品に装着されている。

6 結 言

以上述べたように、熱陰極用の良質なLaB₆単結晶をアルミニウム融剤法で育成し、この単結晶を炭素フィラメントに接合することによって、高輝度・長寿命の直熱形LaB₆熱陰極を開発した。この熱陰極は、100μPaよりも良い真空中で使用すると、輝度10⁶ A/cm²・sr (加速電圧20kVのとき)の電子ビームを連続2,000時間以上も放出することができる。これは従来のWヘアピン形熱陰極に比べて、輝度と寿命の積で二桁以上のものである。

参考文献

- 1) J. M. Lafferty : Boride Cathode, J. Appl. Phys. 22, 299 (1951)
- 2) A. N. Broers : Some experimental and estimated characteristics of the lanthanum hexaboride rod cathode electron gun, J. Phys. E. 2, 273 (1969)
- 3) S. F. Vogel : Pyrolytic Graphite in the Design of a Compact Inert Heater of a Lanthanum Hexaboride Cathode, Rev. Sci. Instr. 41, 585 (1970)
- 4) Kimball Physics Inc. Catalogue (1977)
- 5) G. V. Samsonov and Y. B. Paderno : Borides of the Rare Earth Metals (Izd. Akad. Nauk, Ukr. SSR, Kiev, 1961)
- 6) R. W. Johnson and A. H. Daane : The Lanthanum-Boron System, J. Phys. Chem. 22, 909 (1961)
- 7) T. Aita, U. Kawabe and Y. Honda : Single Crystal Growth of Lanthanum Hexaboride in Molten Aluminium, Japan. J. Appl. Phys. 13, 391 (1974)
- 8) M. Futamoto, T. Aita and U. Kawabe : Crystallographic Properties of LaB₆ Formed in Molten Aluminium, Japan. J. Appl. Phys. 14, 1263 (1975)
- 9) 川辺, ほか3名 : 直熱形〈001〉LaB₆陰極, 応用物理学会講演予稿(東京) 250 (1979)
- 10) M. Futamoto and U. Kawabe : Microhardness of Hexaboride Single Crystals, to be published in Mater. Res. Bull.
- 11) 中沢, ほか3名 : 単結晶LaB₆エミッタの加熱状態におけるオージェ分析, 応用物理学会講演予稿(東京) 249 (1979)
- 12) M. Futamoto, S. Hosoki and U. Kawabe : Field-Emission and Field-Ion Microscopic Studies of 〈001〉 Oriented LaB₆ Crystal, Proceedings of the International Symposium on Application of FIM on Metallurgy, (The University of Tokyo, Tokyo 1977)
- 13) M. Futamoto, S. Hosoki, H. Okano and U. Kawabe : Field-Emission and Field-Ion Microscopy of Lanthanum Hexaboride, J. Appl. Phys. 48, 3541 (1977)
- 14) H. Yamauchi, K. Takagi, I. Yuito and U. Kawabe : Work function of LaB₆, Appl. Phys. Letters 29, 638 (1976)
- 15) L. W. Swanson and D. R. McNeely : Work Function of the (001) Face of the Hexaborides of Ba, La, Ce and Sm, Surface Science 84, 31 (1979)
- 16) 細木, ほか3名 : 新しい直熱形LaB₆電子銃の特性, 応用物理学会講演予稿(東京) 276 (1979)
- 17) 二本, 細木, 川辺 : LaB₆陰極の蒸発速度と電子放射特性, 応用物理学会講演予稿(東京) 249 (1979)
- 18) M. Futamoto, M. Nakazawa, K. Usami, S. Hosoki and U. Kawabe : Thermionic Emission Properties of a Single Crystal LaB₆ Cathode, To be published in J. Appl. Phys.