金属元素の偏析した表面の作製と偏析による 仕事関数制御の可能性*

吉武 道子**・吉原 一紘**

(受理1993年11月30日, 掲載決定1994年1月8日)

Preparation of Metal Segregated Surface and the Potential of Work Function Control by Surface Segregation

Michiko YOSHITAKE and Kazuhiro YOSHIHARA

(National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki)

(Received November 30, 1993, Accepted January 8, 1994)

1. はじめに

仕事関数は表面の性質を表す物理量の一つであるとともに、低仕事関数の表面は電子銃のフィラメントなどに利用されている。特に最近ではフィールドエミッタに対する関心が高まっており、マイクロバキュームエレクトロニクスや微小領域分析用の電子銃への応用が考えられる。しかし、フィールドエミッタは表面の汚染などにより経時変化があり、安定にエミッション電流を確保するためにはエミッタ表面の組成を常に制御する必要がある。

著者らは金属基板上に別の金属薄膜を蒸着したものを真空中で加熱すると、基板金属が薄膜上に偏析し、偏析表面では基板金属と薄膜金属の組成が一定になる現象を見いだした¹⁾。仕事関数は吸着により大きく変化する²⁾ので偏析によっても同様に変化すると予想される。そこで薄膜での偏析現象を利用して仕事関数を制御することを考え、予備的な実験を行った。

2. 実験方法

大きさ10 mm×10 mm×1 mmの数種類の金属板を機械研磨後アセトン洗浄したものを基板とし、別の金属の

薄膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した。基板及び蒸着に用いた金属の種類を Table 1 に示す。蒸着時のアルゴン圧は0.53 Pa、基板は特に加熱や冷却は行わなかった。薄膜を蒸着した試料をオージェ電子分光(AES)装置またはX線光電子分光(XPS)装置に導入し、 10^{-7} Pa 台の真空中で加熱しながら表面組成を観察した。基板元素が薄膜表面に現れた後試料を室温に戻して、アルゴンイオンスパッタにより試料を研削しながらAESにより組成を観測して深さ方向の組成分布を調べ、薄膜表面に現れた基板元素が表面に偏析しているのか、それとも薄膜金属と合金、あるいは金属間化合物を生成しているのかを判別した。Table 1 に示される薄膜-基板の元素の組み合わせの内いくつかについては、特定温度における基板元素の表面組成の変化を観測した。

偏析による仕事関数の変化と密接な関係があると考えられる内殻電子の結合エネルギー変化について、次の2つの場合についてXPSにより調べた。①Cu基板上にイオンビームスパッタ蒸着によりTiを蒸着しながらXPSスペクトルを測定し、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ の結合エネルギーの変化をTi蒸着量の関数として観測した。②Ti膜/Cu基板を加熱することにより生成したCu偏析表面での $\text{Cu}2p_{3/2}$ の結合エネルギーを測定し、この値を純銅及び数種のTi-Cu系金属間化合物の結合エネルギーと比較した。

* 平成5年10月27日 第34回真空に関する連合講演会で講演

** 茨城県つくば市千現 1-2-1 (金属材料技術研究所)

Table 1 The segregation occurrence of substrate element in the several film/substrate combinations. ○ represents that substrate element segregates on the film surface. × represents it does not.

		film					
		Ti	Cu	Nb	Cr	Al	Zr
substrate	Ti		○	○	○	×	○
	Cu	○		×	-	×	-
	Nb	×	○		-	-	-
	Cr	×	-	-		×	-
	Al	○	-	-	-		-

3. 実験結果及び考察

3.1 偏析層の生成

数種類の薄膜-基板の金属の組み合わせにおいて基板元素の偏析がみられたかどうかを Table 1 に示した。表中、○は基板元素が偏析したことを、×は偏析がみられなかったことを、—は実験を行っていないことを示す。

基板元素の偏析における表面組成の変化の一例として、Nb 膜/Ti 基板の場合³⁾を取り上げる。XPS により測定した表面 Ti 濃度を、①試料を真空中で 820 K に加熱、②Ti 濃度飽和後室温まで放冷したものをスパッタリング（スパッタ速度約 21 nm/ks）、③表面に Ti が無くなったところで再加熱、という過程において観測すると、まず①の過程においては、一定時間後に基板元素である Ti が Nb 膜中を拡散して表面まで現れ、その濃度が増加した後、飽和濃度に達する。次に②の過程において、拡散の起こらない室温でスパッタリングすると表面から 20 nm 程度で完全に Ti が観測されなくなり、Ti は Nb 膜の表面付近にのみ存在する。さらに③で、再加熱をしようと 820 K まで昇温する途中の 740 K で既に Ti が観測され始め、820 K に到達して 1.8 ks 程度で Ti は飽和濃度に達した。①と比べるとすぐに Ti が表面に現れており、スパッタにより Ti が観測されなくなっても、Nb 膜中には Ti が既に存在していることを示している。このように偏析層が消失した後再加熱により容易に偏析層が再生されることは、容易に表面組成を一定に制御できるため、電界電子放出源の材料として非常に好ましい。

Table 2 Bindingenergy of Cu2p_{3/2}.

	Cu2p _{3/2} (eV)
segregated Cu	932.91
γ-TiCu	932.90
Ti ₃ Cu ₄	932.80
TiCu ₃	932.81
Cu metal	932.67

3.2 偏析による電子状態の変化

Cu 原子が 5 % 程度の濃度で Ti 膜上に偏析したときの電子状態を、純金属と TiCu 金属間化合物の場合と、XPS により測定した Cu2p_{3/2} の結合エネルギーで比較した結果を Table 2 に示す。偏析した Cu の結合エネルギーは純銅のものより 0.24 eV も高く金属間化合物 γ-TiCu の値に近い。偏析したときに Cu の濃度は約 5 % で飽和する⁴⁾ので、二次元の金属間化合物が生成されているといえる。結合エネルギーが純銅よりも高いことは、一般的には電子が Cu から Ti のほうに流れていることを示しており、真空側にプラスの双極子が生成して仕事関数を低下する方向に作用している⁵⁾ことを示唆している。

Fig. 1 には、Cu 基板の上に Ti を蒸着したときの Cu2p_{3/2} の結合エネルギーの変化を Ti の蒸着量の関数として示した。いちばん左の Ti 濃度 0 が純銅の結合エネルギーである。Ti 蒸着にしたがって Cu の結合エネルギーが高くなるのがわかる。ただし、観測では Ti と接触している Cu のみを測定しているのではなく、より

Fig. 1 The change of the binding energy of Cu2p_{3/2} by Ti deposition on Cu substrate.

深いCuを含めた平均値となっており、Ti濃度が100%に近づくにつれて、Tiと接触しているCuが観測している大部分を占める。従って、Tiと接触しているCuの結合エネルギーはTi濃度が100%に近いところの値を取っていると考えられる。Ti濃度95%，すなわちCu5%程度の時の結合エネルギーは、Table 2の偏析Cuの値に近い。蒸着した場合でも電子はCu側からTiへ流れていると推測される。

3.3 Ti上へのCuの吸着による仕事関数変化の予想

以上の結果から、Ti基板上にCuを蒸着したときにCuの結合エネルギーや仕事関数がどう変化するかを以下のように予想してみた。まずCuの結合エネルギーはTiとの接触で偏析Cuの値に近いものとなり、Cuの蒸着量が増加するにつれて基板のTiの影響が減少して徐々にバルクの値に近づき、基板からのシグナルが観測されなくなる数十原子層程度でバルクの値になると予想される。言い換えれば、Fig. 1の横軸を逆に右から左へCuの蒸着量と読み変えたような結果が得られると予想される。仕事関数の変化は、一般に、結合エネルギーの変化とパラレルではなく、蒸着物質が一原子層に満たないところで仕事関数の変化は最大となる⁹⁾。これは、蒸着物質と基板物質との間の電子移動により表面に生成した電気双極子が、蒸着量が増すと互いに相互作用し始め、電気双極子によるポテンシャルの低下が効果的に働かなくなり、最終的には蒸着物質の仕事関数に近づくためと考えられている⁷⁾。ここでは、Ti基板上にCuが偏析したときのCu量をもとに、どの程度の仕事関数の低下が期待できるかを見積もってみる。電気双極子による仕事関数の変化($\Delta\phi$)は次のように書ける²⁾。

$$\Delta\phi = -4\pi enp \quad (1)$$

ここで、 e は電気素量、 n は電気双極子の密度、 p は電気双極子の大きさを表し、CGS静電単位系で表されている。TiとCuのオージェ電子の脱出深さ0.108 nm及び0.157 nm（文献8の方法により計算）、TiとCuの相対オージェピーク感度0.45及び0.21（純物質の強度から計算）、電子検出角45°で偏析時のCu濃度が約5%であること、を用いてCuがTiの表面第一層のみに存在しているとしたときの被覆率を計算すると約0.1となる。TiとCuの原子半径0.147 nm及び0.128 nm⁹⁾と被覆率0.1を用いて電気双極子の密度を計算すると、 $n=1.336 \times 10^{15}$ (個/cm²)となる。Cuの結合エネルギーの変化から電気双極子の電荷の大きさを以下のように見積もる。Cu⁰とCu⁺² (CuF₂)の結合エネルギーの違いが4.4 eV¹⁰⁾であることから電荷+2eで4.4 eVのシフトと考え、0.24 eVのシフトは電荷0.11eに対応すると考える。正負の電荷の位置を原子の中心とすると、上記

の原子半径から電荷の間の距離は0.232 nmとなり、電気双極子の大きさは、 $p=1.226 \times 10^{-18}$ (esu·cm)となる。これらの値を(1)式に代入すると、 $\Delta\phi=0.62$ eVとなり、偏析により表面双極子が生成され仕事関数を大きく低下することができることが予想される。

3.4 表面清浄性の保持

現在の電界放出電子源の問題点の一つは、雰囲気中の残留ガスがチップの金属表面に吸着して仕事関数を変化させるために、電界放出電流の値に大きな経時変化があるということである。

著者らはさきに、Nb膜/Ti基板を加熱してTiが偏析した表面に吸着した酸素原子が、約470 K以上に加熱すると内部に取り込まれることを示した¹¹⁾。このゲッター作用はゲッターを加熱すると真空容器内の分圧が低下することからわかるように、吸着によるものでなくゲッター内部に取り込むものである。TiおよびNbは、仕事関数が4.33 eV、4.3 eVとWの4.55 eVに比べても低く¹²⁾電子源として利用できる物質であり、この偏析した材料を電界放出電子源に使えば、吸着原子を内部に取り込み表面は清浄に保たれる。

4. ま と め

ある金属の表面に別の金属元素が偏析しているとき、その表面の電子状態はそれぞれの金属と大きく異なっており、仕事関数を制御するのに利用できると考えられる。薄膜の偏析現象を利用すると2つの金属の表面組成を一定に保つことができ、仕事関数の値が安定に保たれると期待される。また、蒸発による表面原子の損失に対して、基板から原子が供給されるので表面組成を回復することができる。さらに、薄膜-基板の組み合わせによっては、表面に存在する金属が雰囲気からの不純物を内部に取り込む機能を持ち、酸素などの吸着による性能の劣化を防ぐと期待される。適切な薄膜-基板の組み合わせを見い出すことにより、薄膜での偏析現象を利用した電子放出源材料は有望である。

【文 献】

- 1) 吉武道子, 吉原一紘: 日本金属学会誌, **54** (1990) 778; 吉武道子, 吉原一紘: 日本金属学会誌, **54** (1990) 1013; 吉武道子, 吉原一紘: 日本金属学会誌, **55** (1991) 727; 吉武道子, 吉原一紘: 日本金属学会誌, **55** (1991) 773; 吉武道子, 吉原一紘: 日本金属学会誌, **56** (1992) 89. Michiko Yoshitake and Kazuhiro Yoshihara, *Surface and Interface Analysis*, **18** (1992) 509.
- 2) J. Kolaczekiewicz and E. Bauer, *Surf. Sci.* **160** (1985) 1.
- 3) 吉武道子, 吉原一紘: 日本金属学会誌, 投稿中.

- 4) 吉武道子, 吉原一紘: 日本金属学会誌, **54** (1990) 778.
- 5) J. Holzl: Surf. Sci., **247** (1991) 226.
- 6) D. R. Baer, C. W. Hubbard and R. L. Gordon: J. Vac. Sci. Technol., **A10** 2391 (1992).
- 7) G. E. Rhead: Surf. Sci., **203** L663 (1988).
- 8) S. Tanuma, D. R. Penn and C. J. Powell: Surf. Interf. Anal., **11** (1988) 577.
- 9) 日本金属学会編集, 「金属データブック」p 8, 丸善 (1984).
- 10) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Mullenberg: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Co., Physical Electronics Div., Eden Prairie, MN, USA.
- 11) 吉武道子, 吉原一紘: 真空, **33** (1990) 198.
- 12) H. B. Michaelson, J. Appl. Phys., **48** (1977) 4729.