下地金属の薄膜表面への偏析による仕事関数変化の測定*

吉武 道子・吉原 一紘

(受理1997年12月1日, 掲載決定1998年2月7日)

Measurement of Work Function Change with Surface Segregation of Substrate Element on a Deposited Film

Michiko YOSHITAKE and Kazuhiro YOSHIHARA

(National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305)

(Received December 1, 1997, Accepted February 7, 1998)

Surface composition saturates when metal atoms of substrate diffuse through the deposited film on the substrate and segregate on the surface of the film. Property of surface with segregation is expected to be similar to that with adsorption. Therefore, it seems possible to modify work function by segregation phenomena as well as adsorption. Saturation behavior of surface composition in segregation phenomena will be useful for easy fabrication of surface with stable work function. Therefore, work function change upon surface segregation of Cu on Ti film has been measured. Work function was measured by observing an off-set energy of secondary electrons under negative bias voltage applied to a specimen. Off-set energy was measured using a cylindrical mirror analyzer. Reduction of work function by approximately 0.3 eV was observed upon surface segregation of Cu on Ti film. This change of work function has been previously expected from the XPS results.

1. はじめに

著者らは、金属基板上に別の金属を蒸着して真空中で加熱した時に基板元素が特定の飽和濃度を持って表面に偏析する現象において、以下の特徴を見出している¹⁾。

(1)飽和濃度が広い温度範囲において一定、(2)飽和濃度が蒸着膜の厚さに依存しない、(3)飽和濃度に達した表面をイオンスパッタリングにより削り取っても、再度加熱すると容易に元の組成に戻る。これらの特徴は、蒸着や加熱時に精密な制御を行わなくても特定の組成を持つ表面が自発的に作りだされ、スパッタなどによる損傷を受けても自発的に回復するという材料創製上の利点を持つ。偏析により生成する表面構造は吸着によるものと同じと考えられるので、異種原子の吸着により仕事関数が変化すると同様、偏析によっても仕事関数が変化すると予

想される。電界放出電流は仕事関数に敏感に影響されるので、偏析により仕事関数を低下させることができ、かつ、安定な表面組成を自発的に作り出せるという上述の利点を生かせば、薄膜における偏析現象は電界放出源の材料創製法として有望な方法となると期待される^{2,3)}。また、このような薄膜を利用する方法は、真空デバイスとして期待されているマイクロエミッターへの適応も可能な方法である。そこで、偏析表面における仕事関数の測定方法を検討し、偏析による仕事関数の変化を測定した。

2. 実験方法

仕事関数の測定法としては、円筒鏡型分析器 (CMA) をエネルギー分光器とするオージェ電子分光装置を用いて、二次電子が観測され始めるエネルギー位置 (ここでは off-set と呼ぶことにする) を測定する方法を用いた。試料に数ボルト程度のマイナス電圧を印可して、二次電子が観測され始めるエネルギーがプラスになるようにし

* 平成9年11月7日 第38回真空に関する連合講演会で講演
金属材料技術研究所 (〒305 つくば市千現 1-2-1)

Fig. 1 Experimental setup for work function measurement.

Fig. 2 Secondary electron spectra of Cu with specimen bias.

た。この様子を Fig. 1 に模式的に示した。なお、CMA の軸と試料法線が一致するように試料角度をセットして測定を行った。二次電子の励起は、加速エネルギー 5 kV の電子線を試料法線方向から入射することにより行った。これにより、仕事関数の測定と同時にオージェ電子による組成の観測も可能である。

二次電子の off-set 位置から仕事関数が測定できることを確認するために、ダイヤモンドペーストで研磨した 10 mm×10 mm の Cu 板及び Pt 板を用いた。

偏析による仕事関数変化の測定には、ダイヤモンドペーストで研磨した 10 mm×10 mm の Ti 板を基板とし、アルゴンガスを用いてマグネトロンスパッタ法により約 1 μ m の Cu 膜を蒸着したものを用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 二次電子の off-set 位置による仕事関数の測定

まず、純銅を試料としてバイアス電圧をかけながら二次電子の off-set 位置を観測した。その様子を Fig. 2 に示した。バイアス電圧の変化にしたがって、二次電子の off-set 位置がシフトしていることがわかる。次に、純白金において同様な測定を行い、純銅における測定結果と

Fig. 3 Secondary electron spectra of Cu and Pt.

Fig. 4 Relation between specimen bias voltage and secondary electron off-set.

比較したものが Fig. 3 である。この図より、純銅と純白金とで、二次電子の off-set 位置が試料に印可したバイアス電圧に対して同じように変化すること、同じバイアス電圧において純銅と純白金の off-set 位置は異なることがわかる。印可したバイアス電圧と二次電子の立ち上がりエネルギー位置の関係を、純銅と純白金についてプロットしたものが Fig. 4 である。Fig. 4 より、二次電子の off-set 位置は試料に印可したバイアス電圧に比例して変化していることがわかる。また、純銅と純白金の off-set 位置の差は、文献値⁴⁾から得られる銅と白金との仕事関数の差、約 1.4 eV とほぼ一致した。したがって、オージェ電子分光装置で二次電子の off-set 位置を観測することにより仕事関数の測定ができることが確認できた。

次に、試料加熱下においても上の方法が適用できるかを検討した。まず、試料を室温とし電子線を照射せずに試料バイアスを変化させながらバックグラウンド電子を計測した。次に試料を測定温度である 550 K に保持し、電子線を照射せずに試料バイアスを変化させながらバックグラウンド電子を計測した。試料加熱時のバックグラウンド電子と室温時のバックグラウンド電子との間にス

Fig. 5 Relation between specimen bias voltage and secondary electron off-set at RT and 550 K.

Fig. 6 Relation between specimen bias voltage and secondary electron off-set, before and after Cu segregation on Ti film.

ベクトル形状の違いは見られず、550 K 程度の加熱においては、熱電子の二次電子 off-set 位置への影響は無視できることが明らかになった。さらに、純銅、純チタンを試料として、清浄表面において室温と550 K とにおける仕事関数を上記の方法により測定した。Fig. 5 に示したのは、室温と550 K において純銅のバイアス電圧と二次電子 off-set 位置の関係を比較したものである。このように、温度による二次電子 off-set 位置の違いは見られず、550 K で仕事関数が測定できることを確認した。

3.2 偏析による仕事関数の変化

Ti 膜を Cu 基板上に蒸着後オージェ電子分光装置内に導入し、アルゴンイオンにより表面を清浄化後、550 K に加熱して仕事関数を測定した。次に 10^{-7} Pa 台の真空中で700 K に加熱して Ti 膜表面に基板元素である Cu を偏析させた後、試料温度を550 K に保持した。Cu が偏析していることを Cu オージェピークにより確認後、偏析による仕事関数の変化を二次電子の off-set 位

Fig. 7 Relation between off-set difference and experimental error.

置のシフトから測定した。Ti 膜上に Cu が偏析する前後で、二次電子 off-set 位置とバイアス電圧との関係を示したのが Fig. 6 である。図中の実線と破線は、白丸と黒三角のそれぞれのデータに対して最小二乗法によりフィッティングした直線である。この2つの直線のずれが、偏析による仕事関数の変化を表している。直線のずれが、データのばらつきに対して有為な差を持つことを、以下に示す。まず Fig. 6 中の実線を基準とし (off-set 0.0 V), 偏析前の各バイアス電圧におけるデータ点が直線からどれだけばらついているかを示したのが Fig. 7 の白丸である。off-set 0.0 V を中心とした網がけは、データのばらつきの標準偏差内の領域を示している。次に Fig. 6 中の破線は、Fig. 6 中の実線を基準とすると約0.27 eV 下方にずれている。そこで Fig. 7 では、off-set -0.27 V のところに破線を引き、偏析後のデータの基準とする。偏析後の各バイアス電圧におけるデータ点が Fig. 6 の破線からどれだけばらついているかを示したのが、Fig. 7 で off-set -0.27 V の破線の近辺に分布している黒三角である。ほとんどの黒三角を含む網がけが、偏析後のデータのばらつきの標準偏差内の領域である。偏析前と偏析後のデータの標準偏差の範囲が重なり合っていないことから、Fig. 6 中の破線と実線とのずれは有為であると考えられる。すなわち、Ti 膜表面に比べ Cu の偏析により仕事関数は約0.3 eV 低くなることがわかった。純金属同士を比較すると Cu の方が仕事関数が高い⁵⁾にも関わらず、Ti 上に Cu が偏析した方が仕事関数は低下した。

Cu が偏析して仕事関数が約0.3 eV 低下した試料を室温に戻して、Cu が観測されなくなるまでイオンスパッタリングにより表面層を除去した後、再度加熱を行った。Cu が再度偏析し、最初の加熱時とほぼ同じ表面濃度になった。再偏析による仕事関数変化は、1回目の偏

析時と全く同じであった。

Cuが偏析したときの表面濃度はオージェ電子分光法による測定で約5 at%で、表面をアルゴンイオンでゆっくりスパッタすると約0.4 nm 相当の深さで表面濃度が1%以下になる³⁾ことからCuは最表面にのみ存在すると考えられる。Cuが最表面にのみ存在していると仮定し、濃度測定の検出深さを考慮すると、最表面でのCuの被覆率は約0.1となる。従って、仕事関数の低下は、偏析したCuのXPSによる結合エネルギー測定の結果²⁾から示唆されるように、Cuの価電子がTi側へ流れ込んで真空側を正とする電気双極子が表面に生成し、電子が真空中に放出されるときポテンシャル障壁である電気二重層が弱められたためと考えられる。表面第一層にある元素の仕事関数の方が高いにも関わらず、このような元素の存在により仕事関数が低下する現象は、外部から表面に元素を吸着させる場合でも知られている⁶⁾。

今回の実験では、装置制御上の制限により、あまり精度の高い仕事関数測定ができなかったが、偏析現象を利用して仕事関数の低い表面を作製することが可能なが実証できた。

4. 今後の展望

Tiはもともと比較的工作関数の低い金属であること、TiやCuは半導体の微細加工技術の中で利用されていることから、Ti膜上へのCuの偏析は比較利用しやすい系と考えられる。しかし、偏析による仕事関数の低下が約0.3 eVしか得られなかったため、必ずしも最適な系というわけではない。

電子源表面に真空中の残留ガスが吸着して仕事関数が変化し、電界放出電流が不安定になることは良く知られており、残留ガスの影響を受けにくいことが重要である。また、偏析させるため、あるいはガス吸着を防ぐための加熱が、下地金属と薄膜の間の界面反応を進行させ

ない比較的低温で十分であることが必要である。Ti膜上へのCuの偏析では、偏析温度(700 K程度)では界面反応はほとんど起きないが、800 K以上では界面反応が起こる⁷⁾。さらに、電流の取り出しに伴って電子源の温度が上昇しても、表面の原子が蒸発せず形状が変形しないことなどが望まれる。偏析現象はどのような金属の組み合わせでも起こるわけではないので、偏析による組成の安定した表面が得られる適切な下地金属と蒸着膜金属の組み合わせを検討する必要もある。以上の条件を考慮して、より適切な系を探すのが今後の課題である。

5. ま と め

オージェ電子分光装置を用いて二次電子の立ち上がりエネルギー位置を観測することにより、仕事関数の測定ができることを確認した。この方法を用いて、Ti膜表面にCuが偏析した時の仕事関数変化を測定した。その結果、Cuが偏析することによりTi膜表面に比べ仕事関数は約0.3 eV低下することが明らかになった。これにより、偏析現象を利用して仕事関数の低い表面が作製できることが立証された。

〔文 献〕

- 1) 吉武道子, 吉原一紘: 電気学会電子材料研究会資料 EFM-97-7 (1997).
吉武道子: J. Surf. Anal., 2 (1996) 177.
- 2) 吉武道子, 吉原一紘: 真空, 37 (1994) 128.
- 3) Michiko Yoshitake and Kazuhiro Yoshihara: J. Vac. Sci. Tech., A13 (1995) 2407.
- 4) P. M. Blass, X.-L. Zhou and J. M. White: Surf. Sci., 215 (1989) 74.
- 5) H. B. Michaelson: J. Appl. Phys., 48 (1997) 4729.
- 6) J. Kolaczekiewicz and E. Bauer: Surf. Sci., 160 (1985) 1.
- 7) 吉武道子, 吉原一紘: 日本金属学会誌, 54 (1990) 778.