マグネトロンスパッタ法による遷移金属炭化物薄膜の
形成と冷陰極材料としての評価*後藤 康仁*¹・紀和 伸政*¹・辻 博司*¹・石川 順三*¹

(受理2001年12月10日, 掲載決定2002年2月2日)

Magnetron Sputter Deposition of Transition Metal Carbide
Thin Films and Their Evaluation as a Cold Cathode

Yasuhito GOTOH, Nobumasa KIWA, Hiroshi TSUJI and Junzo ISHIKAWA

Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University,
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

(Received December 10, 2001, Accepted February 2, 2002)

Transition metal carbide thin films were prepared by radio frequency magnetron sputter deposition. The target used was hafnium carbide and tantalum carbide, and sputtering was taken place by argon gas discharge. It was necessary to adjust the sputtering condition, in order to obtain carbide films, otherwise the resultant films contained much oxygen. Higher gas pressure and lower input power gave almost stoichiometry carbide films for tantalum, while the condition was not still appropriate for hafnium. We have evaluated crystallinity and work function of the deposited films.

1. はじめに

遷移金属炭化物は融点が高く, 化学的にも安定であり, 良好な電気伝導性を有する¹⁾だけでなく, 炭化により金属よりも仕事関数が低くなることもあって²⁾, 陰極材料として広く研究されてきた. この遷移金属炭化物の有する性質は真空マイクロエレクトロニクスにおける陰極に望まれる性質でもある. しかしながら, 薄膜状の遷移金属炭化物からの電子放出特性はこれまでも研究例はさほど多くなく, ごく最近になって, いくつかの例が現れてきたにすぎない^{3,4)}. 我々はこれまで遷移金属窒化物に着目してきたが, 同時にこれまで重要視されてきた炭化物の薄膜についても評価することで, 窒化物・炭化物の冷陰極材料としての総合的な性能評価を開始した. 本報では, マグネトロンスパッタ法により作製した遷移金属炭化物について, 冷陰極材料という観点から評

価した結果について報告する.

2. 薄膜の作製方法と評価方法

2.1 薄膜の作製

今回は遷移金属として Hf と Ta を選んだ. 薄膜の作製には高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた. ターゲット直径は 80 mm であり, 基板・ターゲット間距離は 30 mm とした. 化合物を形成する際は, 通常, 反応性スパッタを利用することが多いが, 炭化物形成には炭化水素系のガスを導入することにより, 膜中への水素の混入や炭化水素分子自体の重合などが生じる可能性があり, 適当ではない. HfC, 及び TaC ターゲットを Ar プラズマでスパッタするという方法を採用した. 成膜条件を Table 1 に示す. HfC については基板温度を室温 (RT), 500°C, 及び 600°C で, TaC については基板温度を RT で成膜した. ターゲットのプレスパッタは 3 分から 5 分行った.

2.2 薄膜の評価方法

形成した薄膜の形状膜厚は触針式表面荒さ計により測

* 平成13年10月18日 第42回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 京都大学 大学院工学専攻 電子物性工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Table 1 Deposition condition of HfC and TaC thin films

Term	Condition
Substrate	Si
Target	HfC, TaC
Discharge gas	Ar
Residual pressure	3×10^{-4} Pa
Ar gas pressure	1 Pa and 2 Pa
Substrate temperature (T_s)	RT, 500°C and 600°C
Input power	100 W and 50 W

Fig. 1 Rutherford backscattering spectrum of TaC film prepared by magnetron sputter deposition with the Ar gas pressure of 2 Pa and the input power of 50 W.

定した。薄膜の組成はラザフォード後方散乱 (RBS) 法により求めた。得られた RBS スペクトルをシミュレータによりフィッティングし、ベストフィットの条件から組成を求めた。また炭化の状態を確認するために原子間結合を X 線光電子分光法 (XPS) により評価した。薄膜の結晶性については X 線回折により調べた。薄膜の仕事関数については、ケルビン法を用いて大気中の値を評価した。ケルビン法は対向電極との接触電位差を測定する方法であるので、絶対値を決めるに当たっては、蒸着直後の金の仕事関数を測定し、この値が 5.34 eV である⁵⁾ものとして校正した。

3. 薄膜の物性評価

3.1 炭素組成

HfC 薄膜については、同様な手法により窒化物薄膜を形成することのできた条件、すなわち Ar ガス圧力 1 Pa、高周波電力 100 W⁶⁾で成膜した場合、膜中に炭素は全く入らず、代わりに酸素が大量に混入していた。この傾向は基板温度が RT でも 500°C でも変わらなかった。そこで、TaC 薄膜を形成する際に Ar ガス圧力を 2 Pa

(a)

(b)

Fig. 2 Photoelectron spectra of TaC film. (a) C1s spectrum and (b) Ta4p spectrum.

に、高周波電力を 50 W にして成膜した。このときの RBS スペクトルを **Fig. 1** に示す。このスペクトルから、組成はおおよそ $Ta_{0.5}C_{0.5}$ 、すなわち化学量論的組成の TaC と考えることができる。HfC でも Ar ガス圧力を 2 Pa に、高周波電力を 50 W に、また基板温度を 600 °C にして成膜を行ったところ、炭素の膜中への導入が可能であったが、依然として酸素も混入していた。

3.2 原子間結合

TaC 薄膜について XPS により原子間結合を評価した。**Fig. 2** にその結果を示す。Fig. 2(a)、2(b) はそれぞれ C1s スペクトル、Ta4p スペクトルを示しており、図中には薄膜表面を Ar イオンエッチングする前後のスペクトルを示した。C1s スペクトルはイオンエッチング前にはグラファイトと考えられる 285 eV 付近およびこれとは別に 284 eV 付近に二つのピークが観察されたが、イオンエッチングすることで、285 eV 付近のピークは消失し、284 eV 付近のピークのみになった。Ta4p スペク

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of TaC films deposited with the Ar pressure of 2 Pa and 1 Pa.

トルはイオンエッチング前には単一のピークが見られたが、イオンエッチングを行うことで、より低エネルギー側にピークが現れた。炭化物からの XPS スペクトルは酸化物や窒化物とは異なり、低エネルギー側にシフトすることが知られており、今回の結果も炭化によるものと考えることができる。

3.3 結晶性

Fig. 3 に TaC 薄膜の典型的な X 線回折図形を示す。Ar 圧力の高い 2 Pa の場合は TaC(111), TaC(200), 及び TaC(220) からと考えられる回折線が得られた。Ar 圧力 1 Pa の場合は、同様な回折線と考えられるものも見られるがその強度は極めて低かった。

3.4 仕事関数

仕事関数を測定した結果、TaC 薄膜では 5.0 eV であった。我々はこれまでにイオンビームアシスト蒸着法、マグネトロンスパッタ法により作製した遷移金属窒化物薄膜の仕事関数を大気中で評価してきた^{6,7)}。その結果は、TaN が 4.8 eV⁶⁾、ZrN が 4.6 eV、NbN が 4.7 eV といずれも 4.6~4.8 eV⁷⁾ であった。これらの値と比較すると今回の炭化物の 5.0 eV という値は相対的に高い値である。

4. 考 察

ターゲットを HfC としてスパッタした場合、窒化物が形成された条件で膜中に炭素が取り込まれず、酸化物のようになっていたことは、以下のようにして考えることができる。遷移金属原子と炭素原子の結合が弱く、スパッタされたときに放出される粒子は原子状か、あるいは遷移金属と炭素が結合した形ではなくなっているもの

と考えられる。Ar ガス圧力を高め、高周波電力を低下させたことは、実質的にプラズマ密度を低下させることに役立ち、高周波放電に於けるシーエ電位を低下させる効果があるものと考えられる。すなわちスパッタリング時の Ar エネルギーを下げる効果がある。このような条件でスパッタすることで、遷移金属原子と炭素原子が結合した状態で真空中に放出され、膜中に炭素が取り込まれたものと考えられる。

また、仕事関数の結果については以下のように考えることができる。従来、炭化物は仕事関数が低いと考えられてきた。金属原子と炭素原子の間での電子の遷移によって表面で分極が生じ、仕事関数が低下するという考え方に基づけば、炭素の電気的陰性度⁸⁾は低いため、窒化物よりも仕事関数が高くなったことは理解できる。

5. ま と め

ターゲットを炭化物として Ar ガスでスパッタすることにより遷移金属炭化物薄膜を形成することができた。ただし、材料によっては膜中に酸素が混入することが明らかになった。今後成膜条件を最適化し、酸素を含まない膜を形成する方針である。

謝辞

本研究の一部は文部省科学研究費補助金特定領域研究 (B) 12135204 の補助を受けて行われました。RBS 測定は本学工学研究科附属量子理工学研究実験センターのイオンビーム分析実験装置により行いました。XPS 測定は本学ベンチャービジネスラボラトリーのナノ構造表面評価装置により行いました。ここに感謝いたします。

【文 献】

- 1) L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, (Academic Press, New York, 1971).
- 2) ヴェエスフォメニコ: 電子放出特性便覧 (日ソ通信社, 1973).
- 3) W. A. Mackie, T. Xie, M. R. Matthews, B. P. Routh, Jr. and P. R. Davis: *J. Vac. Sci. Technol.*, B16 (1998) 2057.
- 4) W. A. Mackie, T. Xie, J. E. Blackwood, S. C. Williams and P. R. Davis: *J. Vac. Sci. Technol.*, B16 (1998) 1215.
- 5) N. A. Surplice and R. J. D'Arcy: *J. Phys. E* 3 (1970) 477.
- 6) 後藤康仁, 紀和伸政, 辻 博司, 石川順三: 第42回真空に関する連合講演会講演予稿集 (2001) p. 308.
- 7) Y. Gotoh, H. Tsuji and J. Ishikawa: *Rev. Sci. Instrum.*, 71 (2000) 1002.
- 8) A. H. コットレル, 木村 宏訳: コットレルの金属学 第二版 (アグネ, 1986).