接触電位差法による金属仕事関数の大気中連続測定

中島嘉之*, 石地 徹*, 中野信夫*, 宇田応之**,***

Serial Measurements of the Work Function of Metals Exposed to Air Using a Contact Potential Difference Method

Y. NAKAJIMA*, T. ISHIJI*, N. NAKANO* and M. UDA**,***

The work functions (WFs) of Al, Zn, Cd, Mo, Fe, Ni and Cu exposed to air were continuously measured in air using a contact potential difference method (CPD). Here, a gold plate was used as a reference material whose WF was measured precisely using an "electron spectroscopy in air" (ESA) method. The WFs of Al, Zn and Cd increased by approximately 0.1 eV within 10 minutes after exposing the fresh surface of these metals to air. However, the WFs of Mo, Fe, Ni and Cu remained unchanged even after prolonged exposure to air. This can be explained by the influence of the stress in oxide films, which is induced by lattice misfit between the oxide films and bulk metals. The WFs measured by ESA and CPD were fundamentally the same for all these metals when they were exposed to air for 10 minutes or more.

Key Words : Contact Potential Difference, ESA, Open Counter, Work Function, Metal Surface

1. 緒 言

仕事関数は固体表面の化学反応性や物質の化学活性度を見積もったり、ショットキー障壁の高さのような半導体の特性を予測するのに利用できる。そして、この仕事関数の測定には、光電子分光法と接触電位差法とが用いられてきた。

光電子分光法は、電磁波励起により固体表面から放出される光電子を測定する方法で、その最低励起エネルギーから仕事関数を決定する。そしてこの方法では、金属の仕事関数の絶対値が測定できる。従来は、この測定は真空中でのみなされてきたが、電子計数技術の発達により、近年では大気中でも測定可能になった。オープンカウンター¹⁾を用いた大気中電子分光法^{2),3)}(Electron Spectroscopy in Air : ESA)がそれで、大気中でも固体や液体の仕事関数を測定することができる。しかし、この方法は一回の測定に、通常数分を要するので、短時間内に変化する仕事関数の測定には不向きである。

接 触 電 位 差 法⁴⁾(Contact Potential Difference

Method : CPD)では、異種の導体や半導体を接触させたときに発生する接触電位差を測定し、この電位差が個々の導体の仕事関数差に等しいことを利用して、目的物質の仕事関数を決定する。この際、導体中の一つの物質には、仕事関数既知の物質を選び、基準試料とする。このような電氣的測定方法を用いると、半導体の仕事関数も容易に測定することができる。また、測定は瞬時に終了するので、短時間内に変化する固体表面の仕事関数を、経時的に測定することもできる。しかし、接触電位差法では、仕事関数が既知である基準試料を必要とするので、光電子分光法などの絶対測定法と併用する必要がある。たとえば、柳田は基準試料の仕事関数を大気中電子分光法で測定した後、接触電位差法で各種ポリマーの仕事関数を測定した⁵⁾。また、本法は接触帯電の研究や、有機半導体の接合界面での電荷移動の研究^{6),7)}などにも有効に利用されるようになってきた。

しかし、大気中で、経時的に変化する仕事関数の、絶対値測定に応用された例⁸⁾はまだ少ない。そこで、我々は、金属の表面を研削して酸化膜を除去し、この仕事関数が、大気中でどのように変化するかを経時的に測定したので報告する。

2. 実験方法

金属板(Al : 99.999%, Fe : 99.99%, Ni : 99.9%, Cu : 99.9%, Zn : 99.9%, Mo : 99.9%, Cd : 99.9% : 高純度化学研究所製)の表面を、石英ガラスのエッジを400回以上往復させて表面酸化膜を研削し、金属面を露出させた。そして、ケルビンプローブに取りつけて、研削後40秒以内に接触電位差の測定を開始した。

* 理研計器(株) 研究部 (〒174-8744 東京都板橋区小豆沢2-7-6)

Riken Keiki Co., Ltd., Research Department (2-7-6, Azusawa, Itabashi-ku, Tokyo 174-8744)

** 早稲田大学 材料技術研究所 (〒169-0051 東京都新宿区西早稲田2-8-26)

Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda Univ. (2-8-26, Nishiwaseda, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0051)

*** 早稲田大学 理工学部 物質開発工学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)

Department of Materials Sci. and Eng., Waseda Univ. (3-4-1, Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555)

Fig. 1 The schematic diagram of the Kelvin probe.
R : reference electrode,
S : sample, V_E : applied
voltage, and G : Galvanometer.

Fig. 2 Experimental setup for "Electron Spectroscopy in Air" (ESA).
1 : deuterium lamp,
2 : grating monochromator,
3 : optical fiber,
4 : sample or photodiode,
5 : open counter,
6 : controller,
7 : personal computer,
8 : sample holder.

この接触電位差を、大気中電子分光法を用いて仕事関数を決定した基準試料の接触電位差と比較して仕事関数に換算した。

図1に示すように、ケルビンプローブは、装置に固定されたまま振動する参照電極 R と、交換可能な試料 S と、電圧可変の外部電源 V_E とガルバノメータ(検流計) G とから構成されている。参照電極 R と試料 S とは導線につながれ、接触電位差 V が生じている。その大きさは R の仕事関数 ϕ_R と S の仕事関数 ϕ_s から

$$V = \phi_s - \phi_R \dots\dots\dots(1)$$

と表すことができる。R と S 間の静電容量を C とすれば、R から S に移る電荷量 Q は

$$Q = C(\phi_s - \phi_R) \dots\dots\dots(2)$$

となる。さらに外部から V_E の電位を与えると

$$Q = C(\phi_s - \phi_R - V_E) \dots\dots\dots(3)$$

となる。次に、参照電極を振動させて、 ΔC の容量変化が生ずるように距離変動させる。そうすると、

$$\Delta Q = \Delta C(\phi_s - \phi_R - V_E) \dots\dots\dots(4)$$

の電荷変化が起こる。この電流(交流)をガルバノメータで検出し、 ΔQ が 0 になるまで V_E を変化させれば、

$$V_E = \phi_s - \phi_R \dots\dots\dots(5)$$

となり、この時の V_E が参照電極と試料との接触電位差となる。本実験で用いたケルビンプローブ(理研計器製 FAC-1)の参照電極は ϕ 6.45 mm の圧延金板で、この金板に与えた振動数は 400 Hz、振幅は 0.4 mm であった。

さて、参照電極と試料との接触電位差から各試料の仕事関数を求めるためには、参照電極の仕事関数 ϕ_R が既知でなければならない。そこで、まず、基準試料を用意し、この仕事関数 ϕ^{ph}_{ss} を大気中電子分光法(ESA)で測定した。次いで、基準試料と参照電極との接触電位差 V_{ss} を測定し、参照電極の仕事関数 ϕ_R を

$$V_{ss} = \phi^{ph}_{ss} - \phi_R \dots\dots\dots(6)$$

から決定した。測定金属の仕事関数は(5)に(6)を代入した式

$$\phi_s = V_E + \phi^{ph}_{ss} - V_{ss} \dots\dots\dots(7)$$

から求めた。

本実験では基準試料としては圧延金板(99.95%：徳力本店製)を研削した後、大気中に1年以上放置し、充分安定化させた後で使用した。大気中電子分光法で測定したその金板の仕事関数は 4.96 eV であった。なお、本測定は図2に示す表面分析装置(理研計器製 AC-1)を用いて行った。この装置では、重水素ランプより放射される紫外線を、グレイティングモノクロメーターを通して分光し、試料に照射した。そして、光電効果により放出される光電子を、大気中で、オープンカウンターを用いて計数した。また、試料に照射した紫外線のフォトン数は、フォトダイオードに流れる電流で見積もった。なお、光電子測定に際しての、照射フォトンのエネルギー走査範囲は、3.80-5.00 (Zn), 4.00-5.20 (Fe, Cd), 4.20-5.40 (Ni, Mo), 4.40-5.60 eV (Au, Cu) とし、そのステップサイズを 0.05 eV、ステップ毎の計数時間を 10 秒間とした。

単位時間に、オープンカウンターに入射した光電子数 N_{in} は

$$N_{in} = N_{em}f = N_{obs}/1 - \tau N_{obs} \dots\dots\dots(8)$$

と表すことができる²⁾。ここで N_{em} は試料より放出された単位時間当たりの光電子数、 f は光電子のカウンターへの入射効率、 τ はカウンターの計数中の不感時間、そして、 N_{obs} は単位時間に計数された電子数である。さて、光電子の量子収率 Y は N_{in} を試料に照射したフォトン数で割ることにより得られる。したがって、仕事関

Fig. 3 Time dependency of change in the work functions measured by the CPD method (●) and ESA method (□).

数は、フォトンエネルギーに対する $Y^{1/2}$ のグラフの、立上りエネルギーから決定する²⁾。なお、これらの測定は、すべて大気中(温度 21–22°C, 相対湿度 22–25% Rh, 気圧 1026–1027 hPa)で行った。

3. 結果および考察

図3に測定結果を示す。横軸は、表面が研削直後から大気に晒されていた時間、縦軸は接触電位差法で測定した仕事関数(●印)である。この結果より、Al, Zn, Cdの仕事関数は10分以内に約0.1 eV上昇したが、Mo, Fe, Ni, Cuの仕事関数はほとんど変化しなかったことが判る。

一方、図中に示した□は大気中光電子分光法で測定したAlの仕事関数である⁹⁾。大気中光電子分光法では、照射光のエネルギーを数十回変え、その度に10秒間、電子を計数する。このため、測定終了までに数分を必要とする。したがって、研削直後の仕事関数を測定するためには、照射光のエネルギーを変える度に試料を研削し直さなければならない。これは、大変な労力を必要とする。たとえば、3.0から4.4 eVまで、0.05 eVステップで測定すると、29回研削する必要がある。接触電位差法は経時連続測定が可能なので、試料の研削は1回ですむ。図3より、接触電位差法で測定した仕事関数は大気中光電子分光法での測定値と良く一致していることがわかる。Alの仕事関数の変化は、Al表面の酸化膜—バル

ク界面に存在するストレスと深く関わり、ストレスが大きければ、その仕事関数は小さく、ストレスが少なくなるとともに上昇すると説明されている⁸⁾。

今回測定した金属は、すべて大気中で容易に酸化するものなので、測定時には表面に酸化層が存在していたはずである。仕事関数が増える金属と、ほとんど変化しない金属との差は、酸化膜と金属との界面に生じるストレスが大きいか小さいかであると推測した。酸化膜の成長が比較的遅い場合や、酸化膜が薄い場合には、ストレスが発生し難いと考えられる。短時間内に酸化膜が成長するタイプの金属の仕事関数には、経過時間変化が起こり、酸化膜が成長し難いものでは、仕事関数の変化が起こらない可能性が高い。

そこで、これらの金属の酸化のしやすさの程度を酸化還元電位より考えてみる。これら金属および酸素の酸化還元電位は次の通りである⁹⁾。

$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	−1.662 V vs. SHE
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	−0.7631 V vs. SHE
$\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^-$	−0.563 V vs. SHE
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	−0.440 V vs. SHE
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	−0.4019 V vs. SHE
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	−0.228 V vs. SHE
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	−0.200 V vs. SHE
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.337 V vs. SHE
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	+0.401 V vs. SHE
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229 V vs. SHE

Al, Znの酸化還元電位は O_2 単体の反応のそれより明らかに負電位であり、極めて酸化されやすいと言える。このため、酸化膜が急激に成長し界面にストレスを溜め込みやすいとも考えられる。つまり、上記金属の仕事関数は、大気中に放置する時間が長くなれば、増加すると予想される。一方、Mo, Ni, Cuの酸化還元電位は O_2 単体の電位より充分大きい H_2O や H^+ をとまう反応の電位よりは負電位である。これら金属の酸化は、 H_2O や H^+ を必要とするため、比較的緩やかに進行するので酸化膜と下地金属との間にストレスを残し難いと考えられる。このため、これらの仕事関数の経時変化は少ないと思われる。Fe, Cdについては、電位が O_2 と近い Fe^{2+} や Cd^{2+} の酸化還元電位から酸化性を議論することは難しい。また、Feの酸化膜は酸化初期に2 nm程度、すなわち、 Fe_3O_4 や Fe_2O_3 に換算して僅か3–4分子層程度が形成されると、それ以上厚くはならないことが知られている。また、その皮膜が緻密でないことも知られている。したがって、 O_2 単体による酸化を受けたとしても、その酸化膜は薄く、緻密でないため、ストレスが発生しにくく、図3に示すような初期から安定した仕事関数になると考えられる。上記予測は図3の実験結果とほぼ一致している。

Table 1 The work functions measured by the CPD and ESA methods for several metals exposed to air for 10 minutes.

Metals	CPD in Air (eV)	ESA (eV)
Zn	4.05	4.08
Cd	4.38	4.36
Mo	4.44	4.46
Fe	4.51	4.52
Ni	4.60	4.63
Cu	4.78	4.76

表 1 は研削 10 分後の Zn, Cd, Mo, Fe, Ni および Cu の、接触電位差法と光電子分光法とで測定した仕事関数である。それぞれの測定値の差は最大で 0.03 eV と良く一致している。ただし、表面に仕事関数の異なる部位が複数存在する場合、接触電位差法では、その平均値を測定し、大気中光電子分光法ではその最小値を測定することになる。また、ZnO などほとんどの酸化物は半導体なので、金属表面の酸化層が十分に厚くなると、光電子分光法で測定した仕事関数と接触電位差法で測定したそれとは一致しなくなる。以上のことから、研削 10 分後の金属表面は、きわめて薄い酸化膜に覆われているが、電子状態は一樣で、酸化膜を通したトンネル効果により、外殻電子は金属的に振舞っていることもわかった。

4. 結 言

大気中光電子分光法で決定した金の仕事関数を基準値とし、接触電位差法を用いて各種金属の仕事関数の経時変化を、大気中で経時的に測定した。その結果、Al, Zn, Cd の仕事関数は大気露出 10 分以内に約 0.1 eV 程

度上昇し、その後ほぼ一定値になるが、Mo, Fe, Ni, Cu の仕事関数は、最初からほとんど変化しない。

Zn, Cd, Mo, Fe, Ni, Cu の研削 10 分後の仕事関数は、大気中電子分光法と接触電位差法の両方で良く一致した。

時間とともに仕事関数が増加する Al, Zn, Cd は酸化膜の成長が早く、そのため、表面の酸化膜とバルクとの界面にストレスが発生する。このストレスの緩和過程で、仕事関数はある一定値に近づくよう上昇する。

謝 辞

本論文の作製について、日立製作所大橋健也主任研究員より、貴重なご意見を頂いたことを付記して、謝意を表します。

(Received February 8, 2000 ; Accepted June 5, 2000)

文 献

- 1) 宇田 忠之, 桐畑 文明 ; 特公昭 59-9879 (出願 1979)
- 2) H. Kirihaata, and M. Uda ; *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 68 (1981)
- 3) M. Uda ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 284 (1985)
- 4) たとえば, 塚田 捷 ; 仕事関数, p. 120 (共立出版, 1985)
- 5) K. Yanagida, O. Okada, and K. Oka ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 5603 (1993)
- 6) M. Hiramoto, K. Ihara, H. Fukusumi, and M. Yokoyama ; *J. Appl. Phys.*, **78**, 7153 (1995)
- 7) 大塚正男, 内田孝幸, 菅原 将, 佐俣博章, 永田勇二郎 ; 電気学会論文誌 E, 177-E, 537 (1997)
- 8) M. Uda, Y. Nakagawa, T. Yamamoto, M. Kawasaki, A. Nakamura, T. Saito, and K. Hirose ; *J. Electron. Spectrosc. and Related Phenom.*, 88-91, 767 (1998)
- 9) 伊豆津公佑, 岡田 勲, 上平 恒, 片山駿三, 仁木克己, 春山志郎, 松田博明, 横井政時 ; 化学便覧基礎編 改訂 3 版, II-474, (丸善, 1984)