RF-スパッタ法によって合成された

 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の耐酸化性

稲村 偉* 高橋 昌男** 延谷 宏治**
金丸 文一*** 宮本 大樹*

Resistance against Oxidation of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Films

Prepared by RF-Sputtering Method

by

Suguru INAMURA*, Masao TAKAHASHI**, Kohji NOBUGAI**,

Fumikazu KANAMARU*** and Hiroki MIYAMOTO*

The effect of Al on the resistance against oxidation of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films prepared by the rf-sputtering method was investigated.

ESCA spectra of the samples exposed in air for one day at room temperature showed that $\text{Ti}2p_{3/2}$ peak shifted to the higher binding energy side by adding AlN and oxidation of the surface of the Al-bearing films was reduced in comparison with TiN.

The Oxidation of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ at high temperatures in O_2 gas flow was examined by thermo-gravimetry. TiN was converted to TiO_2 above 600°C in O_2 gas flow, while the NaCl-type $\text{Ti}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{N}$, $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (a new crystal phase) and the Wurtzite-type $\text{Ti}_{0.15}\text{Al}_{0.85}\text{N}$ were stable below 800°C but oxidized at 900°C in O_2 gas flow. Each oxidized sample was a mixture of TiO_2 , Al_2TiO_5 , Al_2O_3 and AlN.

In N_2 atmosphere, the NaCl-type $\text{Ti}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{N}$ was stable below 800°C , but decomposed to two nitrides, TiN and AlN, at 1000°C . This phase separation is surely related to the oxidation of $\text{Ti}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{N}$ described above.

Key words: RF-sputtering method, TiN-AlN solid solution, Durability for oxidation

1 緒 言

高温材料として有望視されている窒化物の一つとして TiN と AlN がある。TiN は大きな硬度と高い導電性を示す被膜材料として、また AlN は 6.2 eV という広いバンドギャップを持ち、熱伝導性に優れた基板材料として、それぞれ注目されている。両者を端成分に持つ固溶体の合成は、熱的、電気的、および機械的な物性の改質と新機能の付与の点で興味を持たれる。 Ti-Al-N 系においていくつかの研究^{1)~3)}がなされているが、それらは TiN-AlN 系の広い組成領域にわたる固溶体についての報告ではない。

我々は、RF-スパッタ法を用いて、均質な気相状態からの高速急冷によって、TiN-AlN 系固溶体薄膜および複窒化物薄膜を合成した。生成した結晶相は、NaCl 型固溶体⁴⁾、ウルツ鉱型固溶体、および新複窒化物(新相)の三種類であり、それらの化学組成を $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ で表すとそれぞれ、 $0 \leq x \leq 0.58$,

$0.83 \leq x \leq 1.0$, $x \approx 0.70$, の範囲にあった。窒化物を高温材料として用いる場合、耐酸化性の検討は重要な評価基準の一つである。TiN は酸化されやすく空气中 600°C の熱処理によって完全に酸化される。他方、AlN は酸化に対して強く、大気中の加熱ではほとんど酸化されない。

そこで本研究では $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜について、TiN に AlN を添加することによって生じる耐酸化性の変化を(1)室温大気中での表面酸化、および(2)高温酸化雰囲気中での酸化過程、の二側面から検討した。さらに高温還元雰囲気中での安定性についても検討し、それらの結果をもとに $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ の酸化機構について考察した。

2 実 験

試料の合成には RF-マグネトロンスパッタ装置(日電アネルバ社製 SPF-210H)を用い、反応性同時スパッタにより $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜を作成した。ター

原稿受理 昭和62年4月7日 Received Apr. 7, 1987

* 大阪府立工業技術研究所 大阪市西区江之子島, Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Enokojima, Nishi-ku, Osaka

** 大阪大学産業科学研究所 茨木市美穂ヶ丘, Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki

*** 正 会 員 大阪大学産業科学研究所 茨木市美穂ヶ丘, Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki

ゲットには直径 100 mm の Al 板上に 5 mm 角の Ti 小片を均等に配置した複合ターゲットを用い, Al/Ti 面積比を変化させることによって生成膜の金属元素の組成比を制御した. さらにスパッタガスに Ar, N₂ の等モル混合ガスを用いて, 反応性スパッタにより窒化物薄膜を合成した. スパッタ条件は, RF パワー 100 W, ガス圧 1×10^{-2} Torr に調節し, その条件で基板温度は 110~120°C であった. 基板は主としてスライドガラスを用いたが, ESCA 測定用にはチャージアップ防止のために Mo 板を用いた. 生成膜の化学組成は, Al₂TiO₃ を標準物質として分析電顕により測定した. また, 生成相の同定は強力粉末 X 線回折装置 (理学電機社製 RAD-RB) により行った.

(1) 室温大気中での表面酸化については, 生成膜をスパッタ装置から取り出した後, 室温大気中に 1 日以上さらした試料を用いて, ESCA (島津製作所製 HIPS-70) 測定により検討した. 電子の結合エネルギー (E_b) は Cls=285.0 eV として補正した.

(2) 還元雰囲気下での試料の熱処理は, 液体窒素温度で脱酸素および脱水した 10 % H₂ 混合 N₂ ガス気流中 (Fig. 1) で, 各 5 時間所定の温度で行った. 試料は基板から剝した薄片を, TiN 板および Ti 板 (酸素ゲッター用) で二重に包み込んで用いた.

(3) 大気中での高温酸化挙動については, 基板からはく離した薄膜試料 600~900°C の範囲の所定温度まで赤外線イメージ炉により一気に昇温して定温重量変化を測定することにより検討した. 1 回の測定に用いた試料の量は 5 mg 程度であった.

3 結果および考察

3・1 室温大気中における Ti_{1-x}Al_xN 薄膜の表面酸化

Fig. 2(a)は, スパッタ蒸着後大気中に放置した TiN 薄膜のオージェスペクトルである. 高強度の酸素 KLL 線が観測されるのに対して, 窒素 KLL 線が相対的に弱いことから, TiN 薄膜は強く酸化されていることがわかる. しかし, 同試料の表面を高真空中 (5×10^{-8} Torr) でエッチング (Ar スパッタ) 後, ただちにオージェスペクトルを測定すると, Fig. 2(b) にみられるように酸素 KLL 線の強度は著しく低下す

*1 真空理工製高速示差熱天秤 TGD-5000RH を用いて測定した.

Fig. 1. Diagram of the apparatus used for heat-treatment in reduced atmosphere.

Fig. 2. Auger electron spectroscopy of the TiN film.

る (5×10^{-8} Torr の高真空中においても, 微量酸素の再吸着がわずかに観測される). これらの結果は, 今回のスパッタ条件の下で作成された TiN 薄膜の酸素含有量は極めて低いこと, しかし, 大気中に試料をさらすことによって, 表面層のみが強く酸化されることを示している.

この室温大気中での表面酸化をより定量的に検討するため, 各試料について ESCA スペクトルの測定を行った. Fig. 3 に測定された TiN($x=0$), NaCl 型固溶体 ($x=0.35$) および新相 ($x=0.70$) の Ti2p のピークを示す. 高エネルギー側および低エネルギー側にみられる二つのピークはそれぞれ Ti2p_{1/2} および Ti2p_{3/2} のシグナルを表している. 信号強度の大きい Ti2p_{3/2} についてピーク分離を行うと, 少なくとも 2 種類のピークから成ることがわかる. そのうちの一つ, 高 E_b 側のピークは, TiN, NaCl 型固溶体および新相の三試料とも同じエネルギー位置にあり, しかもその結合エネルギーは, Sen らによる TiO₂ の E_b 値とほぼ一致している. 観測されたこの高 E_b 側のピークは表面酸化によって形成された TiO₂ によるものと考えられる. 残りのもう一方のピークは N に結合した Ti によるピークと考えられ, $x=0$ におけるエネルギー位置は Ramquist らによる TiN の E_b 値と一致している. このピークの結合エネルギーは, TiN から NaCl 型固溶体を経て新相へ x が増加するにつれ

Fig. 3. Ti2p spectra in ESCA of TiN, NaCl-type $\text{Ti}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{N}$ and new phase, $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$.

て高 E_b 側にシフトしており, Ti が陽イオン化する傾向にあることを示している. さらに分離された二つの $\text{Ti}2p_{3/2}$ ピークの信号強度を比べると, AIN 成分の増加に伴って表面酸化物に起因したシグナルが小さくなり, TiN より NaCl 型固溶体さらに新相の方が表面酸化を受けにくいと推測される.

3・2 高温での安定性

(a)窒素雰囲気中での安定性 まず, 還元雰囲気下での高温安定性について検討するために, 各試料を 800°C および 1000°C において熱処理した. 結果の一例を, $x=0.35$ の NaCl 型固溶体について Fig. 4 に示す. 800°C 加熱後の X 線回折パターンは NaCl 型固溶体のパターンを示し, 格子定数も加熱前と比べてほとんど変化しない. しかし, 1000°C で熱処理した NaCl 型相のピーク位置は低角度側にシフトし, 求めた格子定数は端成分の TiN とほとんど同じ値を示した. Fig. 4 はさらに, 1000°C の加熱によって AIN に特徴的な回折線が現れることを示している. すなわち還元雰囲気下では, NaCl 型固溶体は 800°C まで安定であるが, 1000°C において TiN と AIN に分解することがわかる.

(b)酸素雰囲気中での耐酸化性 大気中での高温酸化特性について検討するために, 示差熱天びんにより $600\sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で定温重量変化を測定した. その一例を Fig. 5 に示す. 横軸は測定開始後の経過時間を表し, 縦軸は所定温度での酸化による重量増加率を示している. 重量増加率は完全酸化時の重量を 100% として表した. TiN は 700°C において約 50 分で重量増加が終了し, 取り出した試料は TiO_2 単一相

*2 緩和の効果を考慮にいれて考察しているが, その詳細については別紙報告の予定である.

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the heat-treated NaCl-type $\text{Ti}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{N}$.

Fig. 5. Weight change of TiN and new phase with heating time at constant temperature in O_2 gas flow.

であった. これに対して新相では 800°C においても重量増加は観測されず, 900°C において約 200 分かって重量増加が終了した. X 線回折図から加熱後の試料は TiO_2 , Al_2O_3 , Al_2TiO_5 および AIN から成ることが分った. NaCl 型固溶体, ウルツ鉱型固溶体においても 900°C では新相と同じ傾向の重量増加が観測され, 取り出した試料はいずれも上記 4 化合物から成る混合相であった.

TiN, NaCl 型固溶体, 新相, ウルツ鉱型固溶体および AIN 各相の各温度ごとの耐酸化性を, 示差熱天びんの重量増加の有無により比較して Table I に示す. 端成分の AIN は 900°C においても重量増加が認められなかった. もう一方の端成分である TiN では 600°C においてすでに重量増加が明らかに観測され, 酸化に対する耐性が低いことがわかる. しかし, TiN に AIN 成分を添加した NaCl 型固溶体, 新相およびウルツ鉱型固溶体においては 900°C 以上ではじめて酸化による重量増加が観測された. このことから TiN にみられた低い酸化耐性は, AIN 成分を多量 ($x \geq 0.7$) に含む新相およびウルツ鉱型固溶体の形成によって向上するだけでなく, 少量の AIN 添加によ

Table I. Weight change of $Ti_{1-x}Al_xN$ after heat-treatment for 5hr at each temperature in O_2 gas flow.

Temp., °C	TiN	NaCl-type solid solution ($x=0.35$)	New phase ($x=0.70$)	Wurtzite-type solid solution ($x=0.85$)	AlN
600	○	×	×	×	×
700	○	×	×	×	×
800	○	×	×	×	×
900	○	○	○	○	×

○: Increasing
×: Non

て形成された TiN と同形の固溶体においても同様に向上することがわかる。これらの結果と、 N_2 雰囲気下での固溶体の分解実験の結果 (Fig. 4) を考え合せると、大気中においても同固溶体の酸化は TiN と AlN への分解が起こるまでは進行せず、相分離が起こってはじめて TiN の TiO_2 への酸化が進行するものと考えられる。また、相分離によって生成した微粒の AlN は高い活性のために一部 Al_2O_3 に酸化されるものと考えられる。

4 結 言

- (1) ESCA 測定から、 $Ti_{1-x}Al_xN$ 窒化物中の Ti 原子は、Al の添加によって陽イオン化することがわかった。それに伴って、室温大気中における Al 含有薄膜の表面耐酸化性は TiN より向上する。
- (2) 還元雰囲気下では、 $x=0.35$ の NaCl 型固溶体は $800^\circ C$ までは安定であるが、 $1000^\circ C$ では TiN と AlN に相分離する。
- (3) 高温での耐酸化性は、AlN の添加とともに向上し、TiN よりも NaCl 型固溶体、新複窒化物、ウルツ鉱型固溶体の方が高く、AlN はそれらよりさらに高いことがわかった。特に、 $x=0.35$ の NaCl 型固

溶体では、TiN の構造を保ったままで耐酸化性が向上している。また、固溶体および新相の酸化は、それぞれの単一相が酸化耐性の低い TiN を生成する分解反応によって進行するものと推測される。

この研究の一部は文部省科学研究費補助金および旭硝子工業奨励金の援助のもとに行われた。また、オージェスペクトルの測定にあたっては本学工学部平木昭夫教授ならびに岩見基弘教授 (現岡山大学) のご援助を得たことを深く感謝致します。

(昭和62年2月10日 第34回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) J. C. Schuster and J. Bauer, J. Solid State Chem., **53**, 260 (1984).
- 2) G. Beench-Marshwicka, L. Krol-Stepniewska and W. Pasadowski, Thin Solid Films, **82**, 313 (1981).
- 3) A. Michalski, J. Mater. Sci. Lett., **4**, 251 (1985).
- 4) S. Inamura, K. Nobugai and F. Kanamaru, J. Solid State Chem., **68**, 124 (1987).
- 5) S. K. Sen, J. Riga and J. Verbist, Chem. Phys. Let., **39**, 560 (1976).
- 6) L. Ramquist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlmann and C. Nordling, J. Phys. Chem. Solids, **30**, 1835 (1969).