N/Ti 原子比の異なる TiN_x 膜の性質

西田 典秀*, 川崎 仁士*, 本田 和男**, 細川 智生***

Properties of TiN_x Films with Different N/Ti Atomic Ratios

Norihide NISHIDA*, Hitoshi KAWASAKI*, Kazuo HONDA**, and Norio HOSOKAWA***

TiN_x films with N/Ti atomic ratios of 0.99/1 ~ 0.56/1 were prepared by RF ion plating, and the phase, color and oxidation behavior in air of these films were investigated. X-ray diffraction showed film structures with N/Ti ratios in the 0.99/1 ~ 0.79/1 range were $\text{TiN}(\delta)$ single phase, and those with ratios in the 0.72/1 ~ 0.56/1 range consisted of $\text{TiN}(\delta)$ and $\text{Ti}_2\text{N}(\gamma)$. The color of the TiN_x films varied from reddish gold for an N/Ti ratio of nearly 1/1 to pale yellow for a ratio of 0.6/1. For films with an N/Ti ratio of nearly 1/1, oxidation proceeded quickly at about 800 °C, resulting in TiO_2 . At lower N/Ti ratios, oxidation of the films proceeded at lower temperature, but at elevated temperature, the rate of oxidation decreased. These results show there is a significant difference in the oxidation behavior of TiN_x films depending on the N/Ti ratio.

Key Words : RF Ion-Plating, TiN_x Film, Color, Oxidation Behavior

1. 緒 言

TiN_x (δ 相) は B1 型の結晶構造を有しながら, N/Ti 原子比 (以下 N/Ti 比) で 1.0 ~ 0.7 前後の比較的広い組成範囲を有している¹⁾. このため, N 濃度の違いによって機械的性質, 化学的性質等の変化が考えられ, TiN の性質を論ずるときには酸素等の不純物の他, N/Ti 比の差異も重要な因子として考慮に入れる必要があると思われる. このような観点から著者らは, 高周波イオンプレーティング (以下 RFIP) による TiN 膜形成条件ならびに皮膜の諸性質を検討するにあたって, 皮膜の組成比はほぼ一定になるように配慮してきた^{2), 3)}.

ところで, IP 法では種々の組成の TiN_x 膜を作成することが可能であり, さらに Ti_2N 相の形成も報告されている^{4), 5)}. しかし, 皮膜の組成比と性質の関係を詳細に検討した例は少ない. また, 従来 TiN ・IP 膜については, 常温における硬さや耐磨耗性等の機械的性質に関する報告が多く, 高温下での性質, とりわけ耐酸化特性⁶⁾については, ほとんど検討がなされていない. そこで, 本報告では, RFIP 法を用いて N/Ti 比の異なる種

々の皮膜を作成しこれらの皮膜の酸化挙動を中心に調べた。

2. 実 験

2.1 TiN_x 膜の作成

皮膜の作成は既報²⁾の RFIP 装置 (昭和真空機製) を用い, RF 電力 600W, 窒素導入圧 6.77×10^{-2} Pa 一定のもとで行った. 基板には鏡面仕上げの SUS 304 板 (2 mm 厚, 浪速ステンレス工業機製) を用いた. また, TiN_x 単独膜を得る目的で一部 Al 箔基板を用いている. Al 箔基板の溶解は NaOH 溶液で行った.

基板温度, バイアス電圧は, それぞれ 500 °C, -200 V 一定とした. なお Al 箔基板については, 高温の影響を考慮して 300 °C, -100 V とした. 膜厚は表面粗さ計 (小坂研究所製) で測定した結果 3.3 ~ 4.0 μm の間であった. 皮膜の組成は, 反応時の圧力を規定することで制御した. 圧力の測定は B-A 型の電離真空計を用いて行った.

作成した皮膜について, X線回折による生成相の同定, 測色計 (株式会社製作所製カラーアナライザ-607) による皮膜の色調の測定を行った.

2.2 組成分析

皮膜の組成分析は既報²⁾に示した条件で EPMA (日本電子機製 JCSA 733) を用いて行った. N 含有量既知の標準試料は化学分析 (機場製作所製 EMGA 2800) した TiN ・IP 膜 (窒素濃度 = 20.11 wt %, 酸素濃度 = 2.19 wt %) を用いた.

皮膜の組成比 (N/Ti 比) は $\text{N/Ti 比} = \text{N at \%} / \text{Ti at \%}$

*岡山県工業技術センター (〒701-01 岡山県岡山市今保661-1)

Industrial Technology Center of Okayama Prefecture (661-1, Imaho, Okayama-shi, Okayama 701-01)

**岡山大学工学部 (〒700 岡山県岡山市津島中)

Faculty of Engineering, Okayama University (Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700)

***岡山理科大学 (〒700 岡山県岡山市理大町)

Okayama College of Science (Ridai-cho, Okayama-shi, Okayama 700)

%で計算した。なお、今回実験に供した TiN_x 膜には不純物として、0.6~1.6 at %の酸素、0.1~0.6 at %のFeが含まれていたが、本報告では組成比の算出にこれらの不純物については考慮を加えていない。

2.3 酸化の評価

SUS板に被覆した TiN_x 膜の酸化実験は、横型の管状炉を用い、静止大気中で行った。酸化温度は300~800℃の範囲で、所定の温度に達した炉中に試料を挿入し所定の時間保持する方法をとった。酸化状態の検討はEPMA, ESCA (株式会社製作所製 ESCA-750), X線回折を用いて行った。EPMAの分析条件は、既報²⁾の定量分析の条件に準じた。ESCA分析は、入射X線として $\text{MgK}\alpha$ 線を用い、光電子スペクトルの補正を $\text{Au } 4f_{7/2}$ の結合エネルギーを基準として行った。また、前処理として Ar^+ (2 kV, 2 min) によるエッチングを行った。

TiN_x 単独膜は、SUS板に被覆した TiN_x 膜同様静止大気中で、熱分析(TG-DTA, 理学電機製)に供した。分析条件は、昇温速度10℃/min, 基準物質 Al_2O_3 , 試料重量約10 mgであった。

3. 結果及び考察

3.1 TiN_x 膜の作成

TiN_x 膜の作成は窒素導入圧一定のもとで行ったが、窒素の放電雰囲気下でTiの蒸発量を増加させていくと窒素ガス分圧は明瞭な低下を示し、それに伴って形成される皮膜の組成は変化した。図1に基板温度500℃における皮膜作成時の窒素ガス分圧と、得られた皮膜の組成の関係を示す。皮膜作成時の窒素ガス分圧が低下するに従い、皮膜のN/Ti比が減少するのが認められる。このような現象はRFIPによる窒化物皮膜作成において一般に認められている。真空排気系を全開にし、反応ガスを一定圧導入した状態で金属を蒸発させていくと、一定蒸発速度まで、窒素ガス分圧が次第に減少していき、それに伴って析出する皮膜の組成が変化することが知られている。柏木はこの金属蒸発に伴う圧力低下と皮膜の形成速度の増加がよく対応することを示し、プラズマ中にお

Fig. 1 Relation between N/Ti ratios of the films and nitrogen partial pressure.

ける反応の進行でこの圧力低下を説明している⁷⁾。

3.2 TiN_x 膜のX線回折

Ti-N 系平衡状態図¹⁾によると、600℃でN/Ti比1.02~0.68まではTiN(δ 相)単相で、0.68以下で Ti_2N 相(γ 相)の析出がみられるようになる。しかしRFIPで作製した TiN_x 皮膜のN/Ti比と相組成の関連については明瞭ではない。そこでN濃度の異なる皮膜の生成相の同定を行うため、SUS板上に形成させた皮膜のX線回折を行った(図2)。N/Ti比=0.99の皮膜ではTiN(200)の強い回折線がみられ、皮膜の配向が認められる、またTiN以外の回折線はみられなかった。この傾向はN/Ti比が0.79前後までみられる。 Ti_2N の析出は、状態図に比較してN/Ti比のやや大きい0.72付近で認められる。N/Ti比=0.72ではTiN(200), (111)の回折線は弱くなり、 Ti_2N (111), (002)回折線が明瞭にみられるようになる。N/Ti比=0.56では Ti_2N (002)回折線の強度はさらに強くなり、 Ti_2N 相は(002)に配向する傾向がみられる。このときのTiN(200)のピークプロファイルはTiN単相のときに比較してブロードになっており、 Ti_2N 相の析出に伴ってTiN(δ 相)の結晶性が乱れてきていることがわかる。

以上のように、基板温度500℃でSUS板上に形成させた TiN_x 膜は、X線回折の結果N/Ti比0.99~0.79では δ 相単相として得られ、0.72で Ti_2N 相の析出がみられるようになり、0.72~0.56の範囲では TiN_x (δ 相)と Ti_2N 相の混合組織になることが認められた。

3.3 皮膜の色調

IPによる窒化チタン皮膜の色調については従来より種々報告^{8),9)}されており、皮膜の作成条件で色調が変化

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of TiN_x films with various N/Ti ratios :

(N/Ti ratio (A) : 0.99, (B) : 0.79, (C) : 0.72, (D) : 0.56)

すると言われている。本実験における TiN_x 膜も、N/Ti 比によって皮膜の色調は変化した。図 3 に N/Ti 比の異なる皮膜の分光反射率を示す、N/Ti 比=0.97の皮膜は既報²⁾で示したように、金色の特徴である、450 nm 付近の吸収が見られる。一方、N/Ti 比の減少に伴って 450 nm 付近の吸収は次第に認められなくなる。次に、CIE の色度図上で表した N/Ti 比による TiN_x 膜の色調の変化を図 4 に示す。N/Ti 比 0.99 ではやや赤味があった金色を示し、N/Ti 比の減少に伴って金色から淡黄色にとほぼ連続的に変化した。比較のために Au 蒸着膜の値も同時に示したが、Au の色調に類似する TiN_x 膜の N/Ti 比は 0.9 以上の値であった。また修正マンセル表色系で求めた皮膜の明度 6.6~7.5 は Au 蒸着膜の値 8.0 に比べ低い値であった。このように TiN_x 膜においては、皮膜の N/Ti 比を変化させることによって広い範囲に渡ってその色調を変化させることがわかる。

3.4 TiN_x 膜の酸化

SUS 板上に形成させた TiN_x 膜について、静止大気中における 300℃~800℃での酸化挙動を調べた。300℃~400℃の比較的低温で処理した試料については、その

Fig. 3 Spectral reflectance curves of TiN_x films with various N/Ti ratios : (N/Ti ratio 1 : 0.97, 2 : 0.84, 3 : 0.60)

Fig. 4 CIE chromaticity coordinates of TiN_x films with various N/Ti ratios : (G : evaporated gold film, N/Ti ratio No.1 : 0.99, No.2 : 0.98, No.3 : 0.94, No.4 : 0.90, No.5 : 0.86, No.6 : 0.84, No.7 : 0.80, No.8 : 0.72, No.9 : 0.60)

変化は X 線回折では明瞭にとらえられないため、EPMA による酸素分析を行った。図 5 に 300℃、400℃の各温度で 0~15 h の所定時間保持した後の、 TiN_x 膜からの酸素・K α 線の強度の変化を示す。ここで、酸素・K α 線の強度は TiO_2 標準試料の酸素・K α 線の強度に対する相対強度として表した。300℃での処理においては、N/Ti 比=0.99 と N/Ti 比が 1 に近い皮膜は 15 h 保持後も酸素・K α 線の増加はほとんど見られない。一方 N/Ti 比=0.72 の皮膜は酸素・K α 線の強度に若干の増加が見られるがその変化は小さく外観的にも大きな変化は見られなかった。ところが、400℃の処理では、皮膜の組成比にかかわらず、処理時間の増加に伴って皮膜からの酸素・K α 線強度の明瞭な増加を示し、酸化によると思われる皮膜の変色が認められるようになる。また、酸素・K α 線強度は N/Ti 比が小さくなるほど増加量は大きくなった。ここで、酸素原子がどのような状態で皮

Fig. 5 Oxidation curves of TiN_x films 300℃ and 400℃.

Fig. 6 Ti 2p electron spectra of (A) as deposited TiN_x film, (B) TiN_x film after annealing at 400℃ for 1 h in air.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the oxidized TiN_x films :
(N/Ti ratio (A): 0.94, (B): 0.79; ○: TiN, ●: TiO_2 , △: Fe_3O_4 , □: substrate)

膜中に存在するかを検討する目的で、皮膜の ESCA 分析を行った。N/Ti 比=0.99 の皮膜で 1 時間熱処理した結果を図 6 に示す。熱処理後の皮膜の $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 線の結合エネルギーは、as depo. の状態に比べ 3.7 eV 高エネルギー側に移動している。このことは、Ti 原子が酸素原子と結合したことを示唆しているものと考えられる。また、この酸化相は X 線回折で回折線が認められないことから非晶質相であることが推測される。このように、今回の成膜条件下で得られた $\text{TiN}_x \cdot \text{IP}$ 膜は 400℃ の比較的低温で酸化の進行がみられた。

次に、より高温側での酸化挙動を X 線回折で検討した結果を図 7 に示す。それぞれの温度での保持時間は 1 時間である。N/Ti 比 0.94 及び 0.79 の皮膜とも 600℃ の処理で TiO_2 (ルチル型) の回折線が認められるようになる。N/Ti 比の差による酸化挙動の差異は 800℃ での処理で明瞭に現れた。N/Ti 比 0.94 の皮膜では TiN, TiO_2 の回折線は見られず、 Fe_3O_4 、及び下地の回折線のみとなった。

Fe_3O_4 回折線の出現は、処理後の試料表面の EPMA 分析で Ti が検出されなかったことから、処理中に TiN もしくは酸化物の形で皮膜層が脱落し、それに伴って下地表面が酸化されたためと考えられる。一方、N/Ti 比 0.79 の皮膜では TiN, TiO_2 の回折線が認められ、下地の酸化はみられなかった。

この相違をさらに検討するために、基板からはく離した TiN_x 単独膜による熱分析 (TG-DTA) を行った。その結果を図 8 に示す。酸化に伴う発熱および重量増は、N/Ti 比が小さくなるほど低温側から明瞭にみられる。この傾向は図 5 で示した EPMA による酸素分析の結果と一致している。一方、N/Ti 比 0.99 の試料は 800℃ 付近で鋭い発熱のピークが現れるのに対し、N/Ti 比 0.79, 0.66 の試料の発熱ピークはブロードで、高温側において

Fig. 8 TG-DTA curves of TiN_x films.

も低温側から続く緩慢な酸化の進行がみられた。この傾向は前述の SUS 板上に被覆した TiN_x 膜の酸化挙動と定性的には一致しており、N/Ti 比が 0.94 の皮膜における皮膜層の脱落は、800℃ 付近での急激な酸化の進行に起因しているものと推測される。以上のように TiN_x 膜の酸化挙動には、N/Ti 比の変化に伴って明瞭な差異が認められた。しかし皮膜の X 線回折のところで述べたように、N/Ti 比 0.72 以下で Ti_2N 相の析出がみられたが、今回の実験範囲では、 Ti_2N 相の影響として明瞭な変化は認められなかった。

DTA 曲線に現れる無機化合物の酸化反応のピークは一般に非常にシャープな場合と金属酸化の場合のように

ブロードな場合があることが言われている¹⁰⁾。本実験の TiN_x 膜では N/Ti 比の減少に伴って、結晶構造中に N-Ti 結合をとる部分が減少することが容易に考えられ、その性質がより金属的な性質に近づくことが予測される。このことから定性的ではあるが、 TiN_x 膜の酸化は N/Ti 比の減少によって、金属酸化に近い挙動をとるようになり、酸化の進行が緩慢になったものと推測することができる。またサイアロンの酸化において、酸化初期に形成される非晶質相はガスの透過がより悪く、結晶化することによりガスの透過がよくなり、酸化の進行が速くなることが示され、酸化膜の構造が酸化の進行を支配する要因になることが報告¹¹⁾されている。本実験における TiN_x 膜においても N/Ti 比が小さくなるほど、低温での酸化の進行が速くなっており、非晶質相の生成量を含め酸化相の構造が N/Ti 比によって変化していることが推測される。このようなことが N/Ti 比による酸化挙動の差異の一因になっているとも考えられる。

4. ま と め

RFIP によって N/Ti 比が 1 ~ 0.56 の範囲にある種々の TiN_x 膜を作成し、X線回折による生成相の同定、皮膜の色調ならびに静止大気中での酸化挙動の変化を検討した。その結果は次のようにまとめられる。

- 1) X線回折の結果、基板温度 500℃ で SUS 板上に形成させた TiN_x 膜は、N/Ti 比 0.99 ~ 0.79 では δ 単相、0.72 ~ 0.56 では δ 相と Ti_2N 相の混合組織となることが認められた。
- 2) TiN_x 膜の色調は、N/Ti 比が 1 前後から 0.6 まで減少するに従って、赤味をおびた金色から淡黄色までほぼ連続的に変化した。
- 3) TiN_x 皮膜の酸化は 400℃ 付近の比較的低温で認め

られるようになる。N/Ti 比が 1 に近い TiN_x 膜は 800℃ 付近で急激な酸化分解が生じ TiO_2 を形成する。一方、N/Ti 比の減少によって、酸化はより低温から開始するようになるが、高温側での酸化の進行は緩慢になる傾向がみられた。これは、N/Ti 比の減少によって、その酸化挙動がより金属的な酸化に近づくためと推測された。

謝辞

本研究を遂行するに際し、皮膜の作成について種々有益なご助言を賜りました東洋大学柏木邦宏助教授に感謝致します。また、皮膜の化学分析を行って頂いた榎堀場作所の草野、岡山両氏並びに熱分析を行って頂いた当所の矢吹達美氏に感謝の意を表します。

(昭和61年10月, 金属学会第99回講演大会で一部発表)

(1987-3-23 受理)

文 献

- 1) Metals Handbook (vol. 8), p.322 (American Soc. Met., 1973)
- 2) 西田典秀, 横山文雄; 金属表面技術, **36**, 330 (1985)
- 3) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生; 金属表面技術, **37**, 46 (1986)
- 4) B.E. Jacobson, R. Nimmagadda, and R.F. Bunshah; *Thin Solid Films*, **63**, 333 (1979)
- 5) H. Yoshihara and H. Mori; *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1007 (1979)
- 6) 小林和夫, 木村脩一; 防食技術, **32**, 331 (1983)
- 7) 柏木邦宏; 学位論文 (大阪大学), p.91 (1986)
- 8) 松村義人, 黄 燕清; 金属表面技術, **35**, 39 (1984)
- 9) 岸 松雄, 渡辺 昭, 下山良造; 金属表面技術, **35**, 50 (1984)
- 10) 神戸博太郎; 熱分析, p.141 (講談社, 1984)
- 11) 佐多敏之, 藤井清渡; 窯業協会誌, **90**, 110 (1982)