303

# 大気中での熱処理における TiN 薄膜の酸化に関する検討

新居浜高専 〇松英達也 神戸高専 西田真之 徳島大学 英 崇夫

## Influence of oxidation at heat-treatment in the atmosphere of TiN film depodited by arc ion plating

## Tatsuya MATSUE, Masayuki NISHIDA nad Takao HANABUSA

### 緒

言

1

窒化チタン (TiN) は硬質であり、耐熱性に優れるこ とから,工具や金型の強化被膜として多方面で活用され ている.ところが近年、可視光応答型の光触媒薄膜の製 法において TiN 薄膜を出発材料とする手法が報告され ており<sup>1)</sup>、TiN 薄膜の新たな活用に向けた取り組みが行 われている。

そこで本研究では,アーク・イオンプレーティング (AIP)法によって成膜された Ti-N 薄膜を大気中にて 熱処理することにより、Ti-N 薄膜の酸化に関して薄膜 の状態および元素組成,結晶状態および初期残留応力が 酸化に対してどのように影響するか検討を行った.

#### 2 実験方法

2.1 試験片 本研究では基板材料として石英ガラスを 用いた.ガラス基板の形状は 50×25×1 (mm<sup>3</sup>) であり, 熱膨張係数は 0.55×10<sup>-6</sup>/℃である.

TiN 薄膜の作製には PVD 法の一種である AIP 法を用 いた.成膜過程の初期では、基板表面の不純物を取り除 くため窒素雰囲気下においてアーク電流 60A,バイアス 電圧-600V の条件でイオンのスパッタ効果を利用したイ オンクリーニング処理を行った.その後、アーク電流値 60A およびバイアス電圧値 0V とし、窒素ガス圧力値を 0.5,1.0,3.0 および 6.0Pa の4 種類の条件で TiN 薄膜を 作製した. 膜厚は成膜時間を統一して処理を行ったため、 窒素ガス圧力値の増加に伴い 0.55~0.80μm と増加する 傾向がある.

次に、TiN 薄膜を酸化させるため、一気圧下の大気中 にて熱処理を行った.処理温度は 450、550 および 650 ℃の 3 種類であり、各温度まで 10℃/min で昇温したの ち1時間保持し、その後炉冷した.

2・2 X線応力測定法 通常,X線応力測定を行う場合には sin<sup>2</sup> ψ法が用いられるが,これまでの研究 3)において AIP 法による TiN 薄膜は[111]軸の優先配向性を有することがわかっている.そこで,結晶学的方位関係から導き出される特定の2方向の格子面間隔 dを測定することにより次式を用いて応力算出した.

$$\sigma_{\psi} = \frac{E}{1+\nu} \frac{d_{\psi 1} \cdot d_{\psi 2}}{d_0} \quad \frac{1}{\sin^2 \psi_1 \cdot \sin^2 \psi_2} \tag{1}$$

ここで, TiN 結晶は[111]軸の優先配向性を有する場合 {111}面が互いに 70.5°の角度で交差することから, ψ<sub>1</sub> およびψ<sub>2</sub> は 0° および 70.5°となる.測定はψ一定法を 用い,集中ビーム法による側傾法に CuKα特性X線を使 用した. 応力測定は 222 回折線を用いて行った. また, X 線的弾性定数は単結晶の弾性コンプライアンス定数を 用いて, Kröner modulus にて算出した弾性定数から算出 した値 E/(1+λ)=353.6 (GPa)を用いた.

#### 3 実験結果および考察

3・1 試料の表面形態 成膜状態および熱処理後の TiN 薄膜の色調について紫外可視分光光度計を用いて拡散反 射における光吸収スペクトルを測定した. Fig.1 は成膜 時の窒素ガス圧力 1.0Pa の試料における結果を示す.成 膜時においては 436nm に吸収極大があり、700nm 以上 で幅広く反射することから色調は橙色であることがわか る. 次に 450℃の処理後では、 試料の色が目視において 赤紫色へと変化しており、吸収スペクトル分析では 382, 457, さらに 604nm と複数の波長において吸収極大がみ られる. これより, 表面の酸化により薄膜内部の組成が 複層化しているものと予想できる.また,650℃の処理 後においては目視では若干白色掛かった半透明となって いる. 光吸収スペクトルでは 383nm において吸収極大 がみられ,約400≦λ≦550nmの可視光を吸収している ことがわかる.また,成膜時の窒素ガス圧力 0.5Pa の試 料については 1.0Pa の場合とほぼ同様の傾向がみられた. ところで, 3.0 および 6.0Pa の試料では成膜時に目視に おいては濃褐色であり、450℃の処理後において一部透 明となった. 光吸収スペクトルについては 550℃の処理 後において、3.0Pa の試料は 1.0Pa の場合とほぼ同様で あるが、6.0Pa の試料は全体的に短波長側にあらわれて いる.また,650℃の処理後においてはすべての試料に おいて 1.0Pa の場合とほぼ同じ吸収スペクトルを示すこ とがわかった.

次に試料の元素組成について X 線光電子分光法 (XPS)を用いて測定した. Table 1 は成膜状態における



Fig.1 Optical absorption spectra of the Ti-N film in the asdeposited, or after annealed treatments.

N<sub>2</sub> gas



Table 1 Atomic composition ratio of as-deposited TiN films

Fig.2 XPS depth profiles of annealed TiN film on glass substrates (Ar sputtering).



Fig.3 Diffraction pattern from Ti-N or Ti-O films on glass substrates.

TiN 薄膜の Ti-2p, N-1s, O-1s の Depth Profile より計算さ れた値を Ti=1.0 としてまとめた値を示す. 測定におい ては 1.3kV の Ar イオンによるスパッタエッチングを 10 分施した後に行っている. その結果, バイアス電圧が 0V の場合, 成膜時の窒素ガス圧力の増加にともなって, 薄膜内部の窒素の値が N/Ti=1.15~0.83 と低下し, 逆に 酸素の含有量が O/Ti=0.42~0.92 へと増加することがわ かった.

また,熱処理後の薄膜内部に対する元素組成の変化に ついて,450℃の処理を施した成膜時の窒素ガス圧力 1.0Paの試料にArイオンによるエッチングと測定を交 互に行うことで評価した.その結果をFig.2に示す.こ れをみると,薄膜は熱処理によって成膜時におおよそ Ti:N:O=1:1:0.47であったものが,おおよそ Ti: N:O=2:0:3の比率へと変化し,スパッタ時間90~ 120分において窒素と酸素が入れ替わり,成膜時の組成 比へと戻ることがわかる.これは光吸収スペクトルの結 果から推測されたように薄膜が主として酸化物層,混在 層,さらに窒化物層の三層構造となっていることを示し ている.また,550℃の処理後を施した 0.5Pa および 1.0Pa の試料に対して同様の測定を行った結果,200 分 までのスパッタエッチングに対して 0.5Pa の場合では約 Ti:N:O=1:0:2,1.0Pa の場合では約 Ti:N:O=2 :0:3 の酸化物層となっている.ここで可視光を吸収 する原因は,薄膜中への窒素ドープの効果と考えられる が,本研究ではこれを検出することはできなかった.

薄膜の結晶状態を評価するために X 線回折法を用い て定性分析を行った.特性 X 線には CuKα線を用いた. Fig.3 は得られた回折線図形を示す. Fig.3 (a)から成膜状 態では全ての試料において TiN111 および 222 回折線が 得られており, TiN 結晶が {111} 配向性を有しているこ とがわかる.一方, (b)をみると 550℃の熱処理後に結 晶状態が急激に変化しており, 0.5Pa の試料からは 2*θ*= 63°付近に回折ピークが, 1.0 および 3.0Pa の試料から は 2*θ*=70°付近に回折ピークが得られている. XPS の 結果からこれらは Ti 酸化物の回折ピークであると推測 でき, 550℃以上の熱処理によって TiN 結晶が Ti-O 系 結晶へと変化すると理解できるが, 具体的な構造につい ては不明であり今後の課題である.

また、このような結晶の変化に対する初期残留応力の 影響について検討した. 成膜状態においては窒素ガス圧 力の違いに関係なく、薄膜内部には約-2.1 から-0.7GPa の圧縮残留応力が存在し、窒素ガス圧力の増加にともな い減少している. これは成膜時における基板との熱膨張 係数差による熱残留応力(約-0.62GPa)よりも大きな値 となっている. 熱処理後に対しては 1.0Pa の試料のみ 450℃の処理後において測定が可能であり、約-0.74GPa と圧縮残留応力が緩和されていることがわかった. しか し、本研究においては結晶状態の変化と初期残留応力に 関して明確な相関関係を得ることはできなかった.

#### 4 結 言

- (1) TiN 薄膜は成膜時の窒素ガス圧力の増加によって色 調が橙から濃褐色へと変化する.
- (2) 大気中において TiN 薄膜に熱処理を加えると処理 温度に依存し、薄膜の色調が大きく変化し、550℃ もしくは 650℃の処理後には成膜時の窒素ガス圧力 によらず透明となり、可視光領域の光を吸収する.
- (3) TiN 薄膜は成膜時の窒素ガス圧力の増加に対して窒 素の含有量が若干低下し,酸素の含有量は増加する.
- (4) 熱処理後の薄膜の組成は成膜時の窒素ガス圧力が
  0.5Pa の場合は TiO<sub>2</sub> の組成比となるが、1.0Pa 以上では Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など異なる組成の酸化物となる.
- (5) TiN 薄膜には成膜時の窒素ガス圧力に依存し,約-2.1 から-0.7GPa の圧縮残留応力が存在し,圧力の 増加に伴い応力値が低下する.

#### 参考文献

 桂修平,原内裕司,米倉大介,村上理一,日本材料 学会第58期学術講演会論文集,193(2010).