

## X線光電子分光並びに薄膜 X線回折による窒化チタン コーティング鋼の界面近傍分析

山田 真爾\*, 奥 正興, 広川吉之助®\*\*

(1991年6月3日受理)

窒化チタン被覆鋼の界面近傍のチタン, 窒素, 鉄, 酸素, 炭素の状態分析を X線光電子分光 (XPS) 並びに薄膜 X線回折で行った。チタン, 窒素, 酸素の化学状態は XPS にアルゴンスパッタリングはく離を組み合わせるにより十分推定できたが, 炭素は鋼中には 0.03% と比較的少なく, XPS による検出は困難であった。しかし薄膜 X線回折法の採用で試料の熱処理により界面近傍における炭化物形成反応の推定が可能であった。薄膜 X線回折と XPS の組み合わせは固体表面, 界面の分析に有力な手段となり得る。

### 1 緒 言

構造用複合材料においては異種材料間の接合強度が極めて重要なファクターとなり, その接合強度は接合界面の物理, 化学状態に大きく左右される。従って, その正確な状態分析が必要である。

これまで複合材料の界面分析は走査電子顕微鏡, 電子線プローブマイクロアナリシスなどによるミクロンオーダーの解析が主流であったが<sup>1)2)</sup>, 今後材料が更に複雑になることを考慮するとナノメートルレベルでの界面状態の解析が必要になると考えられる。

本研究では複合材料として窒化チタン TiN-鉄を取り上げた。TiN は高融点, 高硬度, 耐腐蝕性が良好な材料で, 現在工具鋼や高速度鋼への被覆が行われている。反応性スパッタリングによって作製した TiN-鉄鋼系コーティング試料の界面状態をスパッタリングはく離による X線電子分光 (XPS) と薄膜 X線回折によって測定し, 両方法の組み合わせの有効性を確かめた。

なおオージェ電子分光法の応用も試みたが実験の結果, 炭素に関してわずかに高感度であったが, よく知られているように, オージェピーク Ti LMM と N KLL の重複があり, 解析上, 直接的に的確な情報が得られる XPS を採用した。

### 2 実 験

#### 2.1 試 料

試料は反応性スパッタリングにより作製した TiN-鉄鋼系のコーティング材で, TiN の膜厚は 0.15  $\mu\text{m}$  である。この TiN は ICP 発光分析によるチタンの分析と加熱融解/熱伝導度法による窒素分析の結果, チタンと窒素の原子比は 1 : 0.97 であった。基板には川崎製鉄で溶製された 2 種類の鋼板 (炭素含有量 0.005 wt% {TiN(0.005 C%)}, 及び 0.03 wt% {TiN(0.03 C%)}) を用い Table 1 に示す条件で大同特殊鋼研究開発本部

Table 1 Coating conditions of TiN

Vacuum	$3.8 \times 10^{-5}$ Torr
Preheating of substrate	300°C for 10 min
Cleaning of substrate	Ar ion bombardment 1400 V, for 8 min
Coating conditions	
	Target voltage: ca. 500 V
	Target current: 8 A
	Ar flow rate: 180 ml/min
	N <sub>2</sub> flow rate: 40 ml/min
	Vacuum in furnace: ca. $4.5 \times 10^{-3}$ Torr
Coating time	0.7 min (corresponds to thickness of 0.15 $\mu\text{m}$ )
Cooling	For 10 min under Ar at flow rate of 300 ml/min and in vacuum of ca. $3.8 \times 10^{-5}$ Torr

\* 花王生物科学研究所: 321-34 栃木県芳賀郡市貝町

\*\* 東北大学金属材料研究所: 980 宮城県仙台市青葉区  
片平 2-1-1

において鋼板上に TiN の成膜を行ったものである。しかし、基板中の炭素含有量の違いによる状態変化はほとんど観測されなかったため、測定結果は特に断らない場合炭素含有量 0.03 wt% の試料について述べる。

本研究においては試料の熱処理に伴う状態変化についても測定を行った。熱処理温度は炭化チタン (TiC) が安定化する 600°C 及び TiC が分解される<sup>10)</sup> 950°C で、 $10^{-7}$  Torr 程度の真空中、常温から加熱し、所定の温度に 12 時間保持の後、徐冷した。

## 2・2 測定

本研究では XPS 及び薄膜 X 線回折の二つの測定方法を用いた。XPS の測定条件を Table 2 に示す。本研究で用いた XPS 装置は SSI 社製 SSX-100 ESCA spectrometer TYPE-206 で、そのピーク位置の再現性は  $\pm 0.1$  eV である。

本研究では装置付属の定量計算ソフトをそのまま採用した。すなわちスペクトルのバックグラウンドは直線近似により削除し、スペクトル面積を計測する。X 線光電子断面積としては Scofield の値<sup>9)</sup>が採用され、光電子の平均自由行程は、その運動エネルギーの 0.7 乗に比例するとして計算される。ただ本研究での測定スペクトル線は Ti 2p (458 eV) 付近、N 1s (402 eV) 付近、そして Fe 2p (710 eV) 付近と、特に Ti と N については比較的近い運動エネルギーを持っているため、原子比を求

Table 2 Measuring conditions for XPS

Al K $\alpha$	12 kV and 7 mA
X-ray spot size	300 $\mu$ m in diameter
Vacuum	$1 \times 10^{-9}$ Torr
Sputtering	
Accelerating voltage	5 kV
Emission current	3 mA
Ar pressure	$5 \times 10^{-8}$ Torr

Table 3 Measuring conditions for X-ray diffraction

Cu K $\alpha$	40 kV, 150 mA
Scanning speed	4°/min
Sampling step	0.02°
Slit width	
Entrance	
Horizontal	0.4 mm
Vertical	5 mm
Receipt	
Horizontal	0.4 mm

めることにより、かなり定量的な結果が得られる。

又、薄膜 X 線回折法では、X 線入射角度を 0.1° から 1° まで変化させることにより情報深さを変えて、試料表面から界面付近までの深さ方向の情報を非破壊的に求めた。使用した装置は、リガク製回転対陰極型強力 X 線回折装置 (ロータフレックス RU200B) で、その測定条件は Table 3 に示す。

## 3 結果及び考察

### 3・1 試料の深さ方向の元素分布

Fig. 1 に XPS を用い、20 分の Ar<sup>+</sup> イオンスパッタリングごとにスペクトルを測定した試料の深さ方向の原子比の変化を示す。a) の熱処理を行わない試料 (as-deposit) では、スパッタリング時間が 100 分程度までチタン、窒素及び酸素の存在割合が深さ方向にほぼ一定である。この間、鉄は検出されないためスパッタリング時間 100 分程度までは TiN 膜領域でチタンと窒素の存在比はチタンのほうがやや多いが 1:1 に近い。又、酸素の存在割合は膜-基板界面付近でやや増加していることが分かる。b) の 950°C の熱処理試料では、酸素と鉄が膜中に広く拡散していることが分かる。なお、

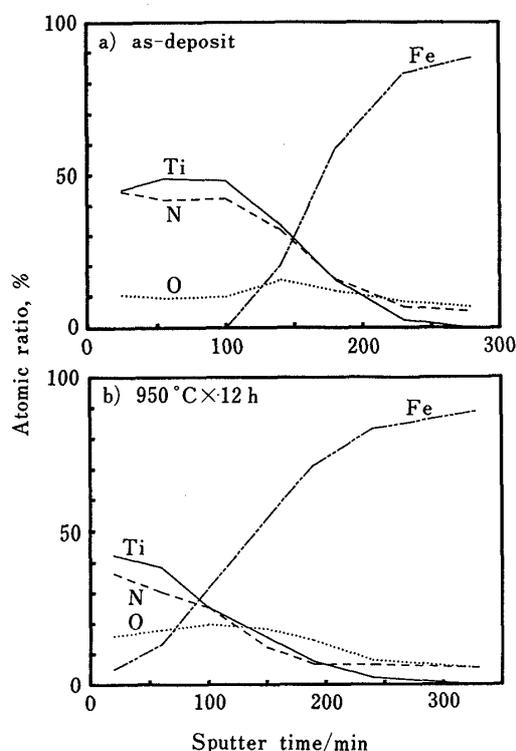


Fig. 1 Depth profile obtained by Ar ion sputtering (a) as-deposit; (b) annealed at 950°C

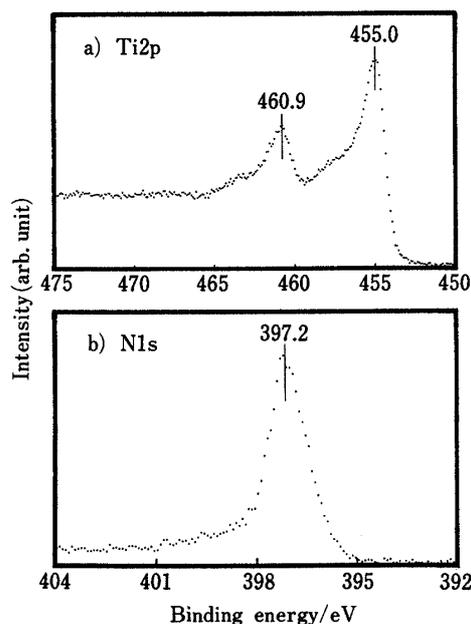
窒素は Fig. 1 においてチタンがスパッタリングによってほとんど消失しても数原子 % 存在しているが, これはスパッタリング時に TiN のチタンから離れた窒素が打ち込まれたためと考えられる. 600°C の熱処理試料では as-deposit とほぼ同様の深さ方向プロファイルを示した.

XPS の検出感度は使用機器や測定条件にもよるが現在 1~2 at% 程度である<sup>3)</sup>. 従って, 本研究で用いた試料中の炭素量は本実験では検出されなかったため, それ以下であると判断される.

### 3.2 各元素の存在状態

**3.2.1 チタンと窒素** as-deposit の試料でスパッタリング時間約 100 分までに得られる TiN 膜領域からのチタンと窒素の XPS スペクトルを Fig. 2 に示す. (a) は Ti 2p<sub>3/2</sub>, 2p<sub>1/2</sub> で, その束縛エネルギー値はそれぞれ 455.0, 460.9 eV であった. それぞれのピークの高束縛エネルギー側にショルダーが見られた. (b) は N 1s のスペクトルで, 束縛エネルギー値が 397.2 eV で左右非対称のスペクトル形状を持っている. ここに述べた特徴は既に報告されている TiN のチタンと窒素の XPS スペクトルの特徴と一致するものである<sup>4)5)</sup>. 従って, 本研究で使用した試料は as-deposit の状態で TiN を形成していると考えられる.

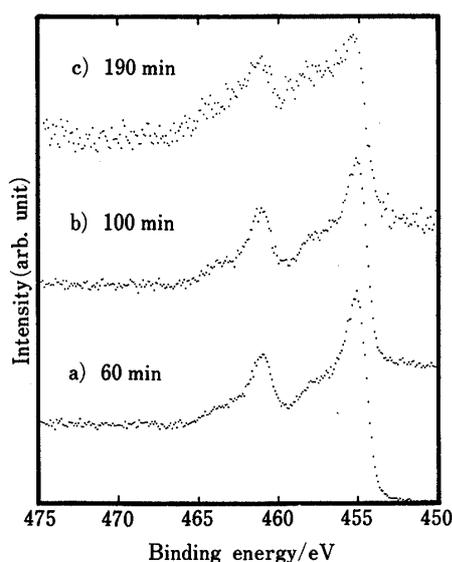
Ti 2p XPS スペクトルのスパッタリングに伴う変化を



**Fig. 2** XPS spectra of TiN  
(a) Ti 2p; (b) N 1s

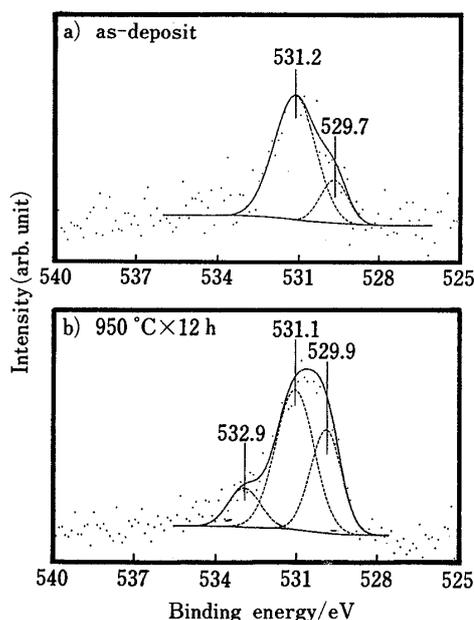
見ると, as-deposit の試料において Ti 2p スペクトルはスパッタリング時間が増加するに従い, チタンの存在量が減少するためにスペクトルの S/N 比が悪くなったが, スペクトルの形状や束縛エネルギー値に変化は認められなかった. しかし, 950°C の熱処理試料ではスペクトルに変化が観測された. その変化を Fig. 3 に示す. スパッタリング時間は a)~c) についてそれぞれ 60 分, 100 分, 190 分である. スパッタリング時間 60 分以下のスペクトルは Fig. 2 に示した TiN のスペクトルとほぼ完全に一致した. スパッタリング時間の増加に伴い, スペクトルの 456~459 eV 付近の強度が増加してくることが分かる. このエネルギー範囲には TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO などのチタン酸化物の 2p<sub>3/2</sub> ピークが存在することから<sup>4)6)~8)12)</sup>, 試料の深い部分, すなわち膜-基板界面近傍では窒化チタンとチタン酸化物の両状態が存在している. Ti 2p<sub>3/2</sub> のピークの最大値を与える束縛エネルギー値はスパッタリング時間の増加に伴って 0.5 eV 程度高エネルギー側にシフトしているが, これは窒化チタンとチタン酸化物両状態の共存状態によるピークの重なりによると考えられる. 600°C の熱処理試料においても, スパッタリング時間の増加に伴い 456~459 eV 付近でわずかにスペクトル強度の増加が観測され, 950°C の試料と同様に酸化物の混在が認められた.

**3.2.2 酸素** 本研究で得られた酸素の XPS スペクトルは幾つかのピークが複合された形のものであ



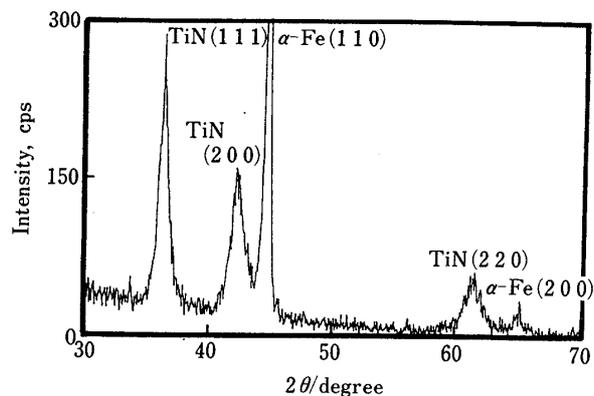
**Fig. 3** Profile change of Ti 2p XPS spectra by Ar ion sputtering

Sputtering time: (a) 60 min, (b) 100 min, (c) 190 min

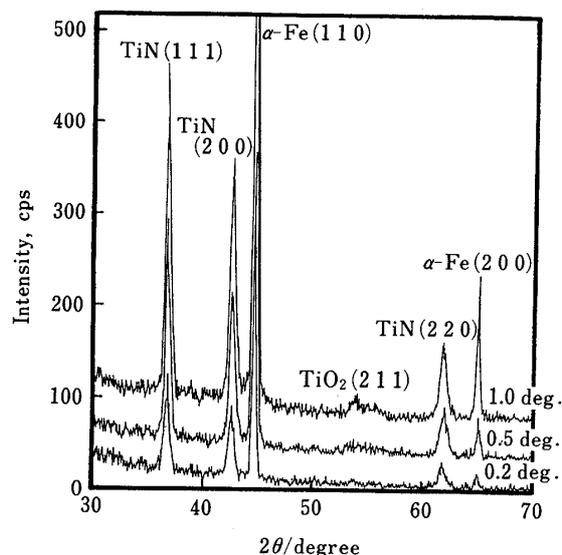


**Fig. 4** Peak separation of O 1s XPS peak  
(a) as-deposit; (b) annealed at 950°C

た。そのスペクトルの解析のためにピーク分離を行った。標準スペクトルを得るために金属チタン（スパッタリングで表面清浄化）及び  $\text{TiO}_2$  の測定を行い、それぞれに含まれる固溶酸素と  $\text{TiO}_2$  の酸素の 1s ピークの束縛エネルギーとピーク半値幅を調べた。酸素のスペクトルはガウス型として知られているので、それを基準にしてピーク分離を行った。その結果、as-deposit と 950°C の熱処理試料について Fig. 4 のようにピーク分離ができた。a) の as-deposit の試料では、スペクトルは 531.2, 529.7 eV の二つのピークに分けられ、それぞれ固溶状態の酸素、 $\text{TiO}_2$  の酸素と考えられた。 $\text{TiO}_2$  はスパッタリングによりわずかず還元されることが知られているが<sup>11)</sup>、100 分のスパッタリングでも Fig. 4a) に示すようにスペクトル形状は変わらず、むしろ  $\text{TiO}_2$  型の酸素が増加した。b) の 950°C の熱処理試料では上記の二つの他に 532.9 eV のピークが認められた。これは文献値と比較すると  $\text{TiO}$  に近い値であったが<sup>6)~8)</sup>、このピークの束縛エネルギー値及びその半値幅はスペクトルによってばらつきが見られたため、状態図上  $\text{TiO}$  から  $\text{TiO}_2$  にまたがる組成として  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  に代表される  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  型のチタン酸化物の存在を考慮して、ここでは  $\text{TiO}_x$  と表記することにした。以上から、本研究で使した TiN 試料は as-deposit の状態で固溶状態の酸素のほか界面に  $\text{TiO}_2$  が存在し、そして 950°C の熱処理によって、更に  $\text{TiO}_x$  が生成することが分かった。なお



**Fig. 5** X-Ray diffraction pattern of TiN (0.005 C%) sample-as deposit  
Glancing angle of X-ray is 0.5°.



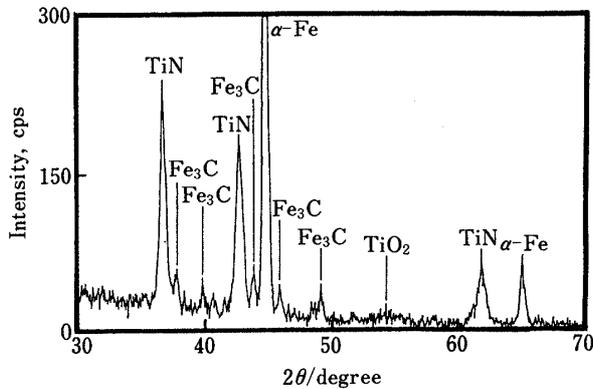
**Fig. 6** X-Ray diffraction pattern of TiN (0.005 C%) sample annealed at 950°C  
Glancing angles are 1° for the upper, 0.5° for the middle and 0.2° for the lower pattern.

600°C の熱処理試料では存在する酸化物形態は 950°C の熱処理試料と同じく 3 種類であった。

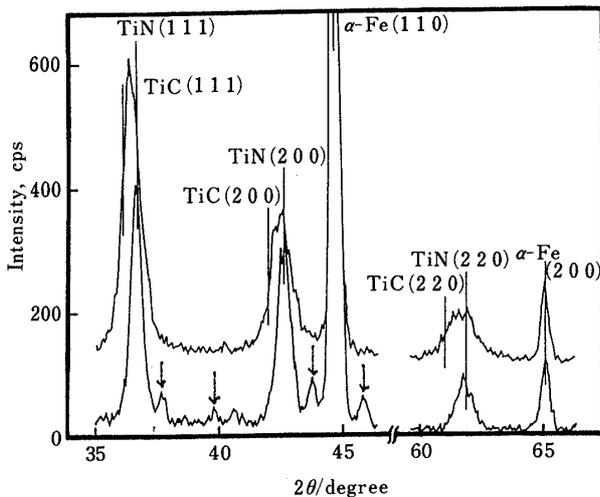
**3・2・3 炭素及び鉄** 炭素及び鉄の存在状態についてオージェ電子分光では炭素の検出はごくわずかなシグナルとして可能であったが、XPS では検出が困難であったため薄膜 X 線回折の結果を中心に述べる。X 線入射角度を 0.1°, 0.2°, 0.5°, 1°, すなわち X 線入射角深さ約 0.8, 1.6, 4.0, 8.0 μm 相当に変化させて回折線像をとり、その変化から試料の深さ方向の測定を行った。

Fig. 5 に TiN (0.005 C%) as-deposit 試料の入射角

0.5° での X 線回折結果を示す。Fig. 6 に同じ試料を 950°C, 12 時間熱処理した場合を示す。as-deposit のほうが広い線幅であるが, これは熱処理により, 結晶粒が成長し, 回折線幅が細くなったものである<sup>1)</sup>。しかも入射角が大きくなるに従い, 54° 付近に TiO<sub>2</sub> (211) に相当する回折線が出現した。この TiO<sub>2</sub> 相当の回折線は入射角 0.5° 以上の大きい角度で測定されることから界面近傍の深い部分に存在するとみられる。一方, TiN (0.03 C%) の試料では Fig. 7 に示すように TiN (0.005 C%) では出現しなかった Fe<sub>3</sub>C の回折線が出現した。この Fe<sub>3</sub>C の回折線も入射角 0.5° 以上の角度で出現す



**Fig. 7** X-Ray diffraction pattern of TiN (0.03 C%) sample annealed at 950°C  
Glancing angle of X-ray is 0.5°.



**Fig. 8** X-Ray diffraction pattern of annealed samples  
Glancing angle of X-ray is 1°, the annealing temperature is 600°C for the upper and 950°C for the lower pattern, respectively. Marks for arrow means Fe<sub>3</sub>C.

るので Fe<sub>3</sub>C も界面近傍に多く存在しているとみられる。Fig. 8 に 600°C 並びに 950°C で熱処理した試料の TiN と α-Fe の回折線を示す。図中 36.7°, 42.6°, 61.8° の回折線は 600°C 熱処理のほうが 950°C の場合よりも線幅が広く, 低角度側に偏している。この広がりや α-Fe の回折線が 600°C, 950°C でシフトしていないため, 装置上の誤差ではなく, Ti 化合物の生成自由エネルギー並びに, それぞれがすべて NaCl 型構造で, かつ面間隔が (111) で TiO の 2.4~2.45 Å, TiN の 2.45 Å, TiC の 2.49 Å から TiC か TiO の回折線が TiN と重複しているためと見られる。この回折線の広がりや X 線入射角 0.2° でも観察され, かつ TiN (0.03 C%), TiN (0.005 C%) でも観察された。又 600°C で熱処理した試料でも Fig. 6, Fig. 7 に見られるように入射角が 0.5 から 1° のとき 54° 付近で回折線強度がやや大きくなって TiO<sub>2</sub> に相当する回折線が存在すること及び TiN (0.03 C%) では 950°C の熱処理で Fe<sub>3</sub>C が出現し, 600°C の熱処理では認められなかったことから, TiN の回折線に TiO よりむしろ TiC の回折線が重複したためと推定した。なお, as-deposit の試料ではこの TiN の回折線の低角度側へのシフトは観測されなかった。すなわち, 600°C の熱処理試料では TiC が生成し, 950°C の熱処理で分解すると考えられた<sup>10)</sup>。そしてこのシフトは, X 線入射角度が 0.1°, 0.2°, 0.5° においても観測されたため, TiC の生成は試料表面近傍までのかなり広い範囲にわたって起こっているとみられる。更に, この TiC の生成は基板炭素量が 0.005 wt% の低炭素試料についても観測されたことから, この炭化物の炭素は基板中に含まれていたものではなく, 膜中に成膜時の巻き込みなどによって混入した不純物と判断される。

Fig. 8 において, 950°C の熱処理試料では矢印で示すように Fe<sub>3</sub>C の回折線が観測された。この回折線は X 線入射角が 0.5° 及び 1° と高角度の場合のみにおいて観測されたので, Fe<sub>3</sub>C の生成は膜-基板界面付近のかなり深い部分で起こっていると考えられる。又, この Fe<sub>3</sub>C は基板炭素量が 0.005 wt% の試料では観測されなかったことから, 炭化物の炭素は TiC の炭素と異なり基板中に含まれていた炭素によるものと判断される。基板中に含まれている固溶炭素は熱処理によってひずみ(歪)エネルギーと界面エネルギーを下げるために鉄基板の表面である膜-基板界面に移動し, 濃縮する。そのため基板中の炭素量が 0.03 wt% の試料では界面での炭素濃度が 0.07 wt% (Fe<sub>3</sub>C の鉄と炭素の重量比は約 1 : 0.07 に相当) に達して Fe<sub>3</sub>C が生成したと考えられ, 基板炭素量による状態変化が X 線回折法で観測された。

Table 4 Semiquantitative chemical states (at%) near TiN-steel interface

Chemical state	As-deposit	600°C 12 h <sup>†</sup>	950°C 12 h <sup>††</sup>
TiN	44	33	25
TiO <sub>2</sub>	6	6	13
TiO <sub>x</sub> (TiO)		4	5
TiC		6	
N <sub>2</sub> solved	2	6	6
O <sub>2</sub> solved	9	9	8
Fe	39	36	43

† Annealed at 600°C for 12 h; †† 950°C for 12 h

### 3.3 界面状態の XPS による定量的評価

Fig. 1 の深さ方向の原子比のプロファイルにおいて、チタンの存在量が最大値の 50% になるスパッタリング時間を界面の中心位置と仮定すると Fig. 2 から界面位置での各元素の存在割合が分かる。酸素の存在割合は深さ方向に対して最も変化しないので、酸素を定量計算の基準とした。例えば Fig. 1 の a) の as-deposit の試料では界面中心位置はスパッタリング時間 160 分程度と推定されるが、そこでの酸素量は約 13 at% である。そして Fig. 4 のようにその酸素は固溶状態の酸素と TiO<sub>2</sub> の酸素に分けられるが、その存在比はピーク分離された酸素のそれぞれのピークの面積比により求められ、固溶状態の酸素が約 9 at%, TiO<sub>2</sub> の酸素が約 4 at% と算出される。従って、それに結合する TiO<sub>2</sub> のチタンは約 2 at% となる。このようにして、酸素のピーク分離結果を基に差し引きで各元素の化学状態の、おおよその存在量を算出し、その結果を Table 4 に示す。ただし、TiO<sub>x</sub> については計算上は TiO と仮定して存在比を算出

した。Table 4 から TiN の存在比が熱処理温度の上昇に伴い減少し、チタン酸化物の割合が増加していることが分かる。TiC は 600°C の熱処理試料においてのみ観測された。Table 4 に示した定量結果はその数字そのものについては採用した XPS の定量法では疑問が残るが、各存在量についての半定量的傾向をつかむことができた。

本研究に使用した試料は川崎製鉄及び大同特殊鋼研究開発本部で作製され、日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会鉄基複合材料部会より提供されたものであり、又本研究に対する同部会の支援に対しここに深く感謝致します。

### 文 献

- 1) 鈴木 寿, 林 宏爾, 松原秀彰, 渋谷邦夫: 金属誌, **48**, 214 (1984).
- 2) F. Kurosawa: *Surf. Interface Anal.*, **12**, 203 (1988).
- 3) "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", Edited by D. Briggs and M. P. Seah (1983), (John Wiley and Sons, Chichester).
- 4) S. Hoffmann: *J. Vac. Sci. Technol.*, **4**, 2789 (1986).
- 5) B. J. Burrow, A. E. Morgan, R. C. Ellwanger: *J. Vac. Sci. Technol.*, **4**, 2463 (1986).
- 6) H. Hochst, R. D. Bringans, P. Steiner, Th. Wolf: *Phys. Rev.*, **B25**, 7183 (1982).
- 7) N. R. Armstrong, R. K. Quinn: *Surf. Sci.*, **67**, 451 (1977).
- 8) S. Badrinarayanan, S. Sinha, A. B. Mandale: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **49**, 303 (1989).
- 9) J. H. Scofield: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 129 (1976).
- 10) 土佐正弘, 吉原一紘, 武井 厚, 斉藤一男, 岩本正哉, 新居和嘉: 金属誌, **49**, 988 (1985).
- 11) D. F. Mitchell, G. I. Sproule, M. J. Graham: *Surf. Interface Anal.*, **15**, 487 (1990).
- 12) K. Hirokawa, F. Honda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, Suppl. **2**, 783 (1974).



**Analytical study on the near interface of TiN-coated steel by X-ray photoelectron spectroscopy and thin layer X-ray diffraction.** Shinji YAMADA, Masaoki OKU and Kichinosuke HIROKAWA (Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi 980)

Semi-quantitative chemical state analysis of Ti, N, Fe and O near the interface of TiN-coated steel was carried out by using XPS together with the argon-ion sputtering technique. During sputtering from the surface of TiN films, the Ti 2p spectra from unannealed samples did not change their patterns, but changed for the samples annealed at 950°C. The peaks corresponding to Ti-O compounds appeared in the Ti 2p spectra for the samples annealed at 950°C and, of course, in the O 1s spectra. Combined adopting of the thin-layer X-ray diffraction technique with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was effective to guess the behavior of small amounts of C in a steel substrate which has not been identified by XPS because of its low sensitivity. Carbon formed TiC at an

annealing temperature of 600°C, but not at 950°C; Fe<sub>3</sub>C was formed at an annealing temperature at 950°C, but not at 600°C.

(Received June 3, 1991)

***Keyword phrases***

X-ray photoelectron spectroscopy; thin layer X-ray diffraction; titanium nitride coating; titanium nitride-iron interface.

---