

放射光を用いたXPSおよびXASによる CrN表面酸化過程の検討[†]

江坂 文孝・島田 広道*・今村 元泰*・松林 信行*

佐藤 利夫*・西嶋 昭生*・川名 淳雄**

市村 博司**・菊地 正・古谷 圭一

東京理科大学理学部 ☎162 東京都新宿区神楽坂 1-3
*物質工学工業技術研究所 ☎305 つくば市東 1-1
**住友金属鉱山(株) ☎272 市川市中国分 3-18-5

(1995年3月3日受付, 1995年4月3日掲載決定)

Surface Oxidation of Chromium Nitride Films Studied by Means of X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray Absorption Spectroscopy Using Synchrotron Radiation

Fumitaka ESAKA, Hiromichi SHIMADA*, Motoyasu IMAMURA*,
Nobuyuki MATSUBAYASHI*, Toshio SATO*, Akio NISHIJIMA*,
Atsuo KAWANA**, Hiroshi ICHIMURA**, Tadashi KIKUCHI
and Keiichi FURUYA

Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162

*National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

**Sumitomo Material Mining Co., Ltd., 3-18-5 Nakakokubun, Ichikawa, Chiba 272

(Received March 3, 1995 : Accepted April 3, 1995)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) using synchrotron radiation were applied for the clarification of the surface oxidation behavior of chromium nitride films which were prepared by cathode arc ion plating method. The XPS analysis of the oxidized samples demonstrated that the presence of nitrogen-containing intermediates generated N1s XPS peaks at higher binding energies than that for nitrogen in chromium nitride. In the N K-edge XAS spectra of the oxidized samples, a sharp peak assigned to $1s-\pi^*$ transition was observed at a higher energy than that for the $N2p-Cr3d$ peak assigned to chromium nitride. The above results indicate that, with replacement of the nitrogen in chromium nitride by oxygen, the released nitrogen occupies the interstitial position in the chromium oxide matrix as molecular or atomic nitrogen. A part of the interstitial nitrogen in the chromium oxide matrix is evolved from the surface with further progress of oxidation. Oxynitride species, described as CrN_xO_y , are not likely formed during the course of the surface oxidation.

1. はじめに

TiN, CrNなどの金属窒化物は、硬度、耐酸化性、耐

摩耗性および耐腐食性などの点で優れた特性を有しており、自動車部品、金型、切削用工具などの表面コーティング膜として広く利用されている²⁻⁵⁾。金属窒化物膜の特性に影響を与える因子としては成膜条件や膜の酸化などが挙げられる。前者に関しては早くから研究が進めら

[†] 第14回表面科学講演大会(1994年11月30日~12月2日)にて発表

れ⁶⁻⁹⁾、成膜時のバイアス電圧やガス圧の違いによって膜組成が変化することなどが知られている。後者に関しても、窒化物が種々の材料の表面コーティング膜として利用されるとともに研究が進められつつある。常温大気下において膜表面に生成する安定な空気酸化膜は膜特性に大きな影響を及ぼさない。しかしながら、高温環境下では酸化が表面からバルクへと進行し、膜特性の劣化をもたらす。したがって、高温環境下における表面酸化の検討は耐酸化性に優れた特性を有する膜を設計、作成する観点からきわめて重要である。

窒化物の表面酸化に関しては、TiNを対象としてこれまでに多くの研究報告がある¹⁰⁻¹⁴⁾が、いずれの研究も表面酸化膜の組成や厚さなどに主眼を置いているため、中間生成物の有無を含め酸化過程に関する詳細な議論は行われておらず結論は一致していない。

本研究では、TiNよりも耐酸化性に優れるCrN膜を試料とし、XPSおよびXASを用いて表面酸化挙動を検討した。一般的にXPSは高い表面感度で化学的情報が得られる分析手法とされているが、AlK α 線(1486.6eV)を光源として用いた場合、分析対象となるN1s(結合エネルギー、400eV)光電子の運動エネルギー(E_k)は約1keVあり、分析深さは約20~30Åとなるため、表面の数原子層における初期酸化の解明には必ずしも敏感とはいえない。本研究では表面感度の向上を目的として低エネルギーX線を励起源とするXPS測定を行った。具体的には、AlK α 、MgK α (1253.6eV)などの特性X線と比べてエネルギーの低いシンクロトロン放射光から得られる単色X線(772eV)を励起源とした。また、XPSでは不十分な化学種の同定のためにXAS測定もあわせて行った。

2. 実験方法

2.1 試料

CrN膜試料は、金属ターゲットを陰極、チャンバーを陽極としてアーク放電させるカソードアークイオンプレーティング法によってステンレス基板上に3 μ mの厚さに成膜した。成膜時の基板温度は500℃、チャンバー内の真空度は 5×10^{-4} Paであった。成膜法についての詳細は前報¹⁵⁾にて報告したとおりである。

試料は、実際の材料使用時の酸化条件を反映させるため、大気中、電気炉内で300℃および400℃で1時間、それぞれ加熱処理を行った。

2.2 測定

XPSおよびXAS測定は、高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設(PF)の軟X線ビームライン(BL-13C)^{16,17)}と付属のXPS-XAFS複合分析装置(理学電機工業製)¹⁸⁾を用いて行った。XPS測定には静電半球型電子エネルギー

分析器を用い、772eVの単色軟X線を励起源(以下、SR光と略す)とし、X線入射角55°、光電子脱出角90°で各試料のWide、Cr2p、O1s、N1s、C1sスペクトルを測定した。エネルギー分解能はおおよそ0.8eVである。分析深さの異なるスペクトルを得るために、AlK α 線(1486.6eV)を用いて光電子脱出角60°で同様にXPSを測定した。XASは、Cr-L吸収端およびN-K吸収端について、チャンネルトロンを用いて全電子信号を測定し、同時に金メッシュを用いて測定した電流値(I_0)を除することによりスペクトルを得た。

3. 実験結果

3.1 Wide XPS スペクトル

Fig. 1に未処理および加熱処理後のCrNのWideスペクトルを示す。未処理試料のスペクトルには、Cr2p、N1sのピーク以外にO1s、C1sのピークが観測され、空気酸化膜の存在および炭化水素による表面汚染を示している。加熱処理温度の上昇とともにCr2p、N1sのピークは減少し、同時に、O1s、C1sのピークが強く観察されている。特に、400℃処理試料ではCr2p、N1sのピーク強度は非常に弱く、加熱処理および放冷中に表面が炭化水素により汚染されることを示している。

3.2 N1s XPS スペクトル

AlK α 線で励起したN1sのXPSスペクトルをFig. 2に、観測された各ピークのエネルギーおよび面積割合をTable 1に示す。未処理試料では396.2eVにCrN中のN³⁻に帰属される¹⁹⁾メインピークのほか、397.6および399.1eVに弱いピークが観測されている。300℃処理試料ではN³⁻ピークの減少、397.0、399.5eVのピークの増

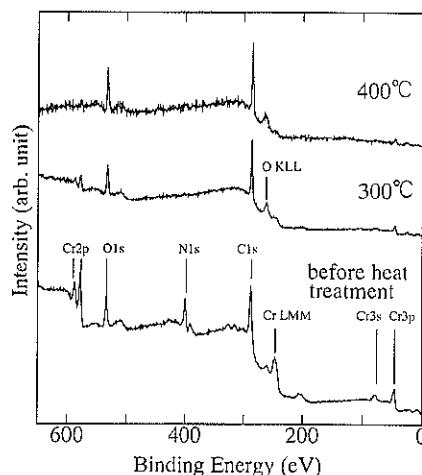


Fig. 1 Wide XPS spectra of before heat treatment and oxidized CrN thin films excited by SR X-ray ($h\nu=772\text{eV}$).

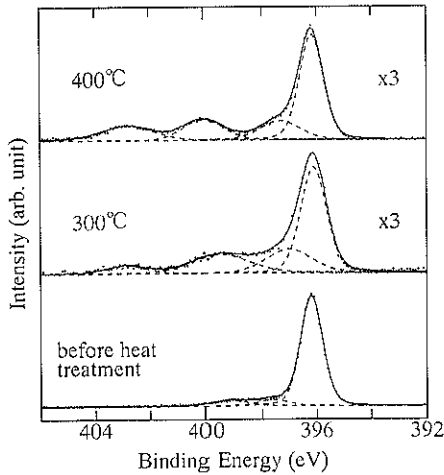


Fig. 2 N1s XPS spectra of before heat treatment and oxidized CrN thin films excited by AlK α X-ray ($h\nu=1486.6\text{eV}$).

加のほか、402.9eVに新たなピークが現れている。400°C処理試料では300°C処理試料と比べ、 N^{3-} ピークの割合はほとんど変化していないが、397.3、400.1eVのピークが減少し、402.8eVのピークが増加している。

SR光で励起したN1sのXPSスペクトルをFig. 3に、観測された各ピークエネルギーおよび面積割合をTable 2に示す。CrN中の N^{3-} に帰属される396.2eVのピークの割合は処理温度の上昇とともに減少している。特に、400°C処理試料のスペクトルでは、 N^{3-} ピークの割合は、未処理試料に対し約75%減少している。この減少率はAlK α 線による分析結果と比べて著しく大きい。SR光を用いた場合、分析深さは $E_k=370\text{eV}$ から見積もって約

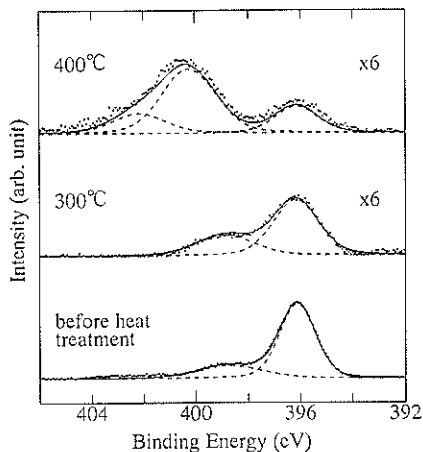


Fig. 3 N1s XPS spectra of before heat treatment and oxidized CrN thin films excited by SR X-ray ($h\nu=772\text{eV}$).

Table 1 Summary of N1s XPS for CrN thin films excited by AlK α X-ray (1486.6eV)

Heating temp.		Assignment			
		N^{3-}	N^{3-} (satellite)	N_I'	N_I''
before heat treatment	Binding energy(eV)	396.2	397.6	399.1	----
	Peak area(%)	86	7	7	----
300°C	Binding energy(eV)	396.1	397.0	399.5	402.9
	Peak area(%)	53	21	20	6
400°C	Binding energy(eV)	396.2	397.3	400.1	402.8
	Peak area(%)	52	16	16	16

10~15ÅとAlK α 線の場合の約1/2であり、酸化による最表面近傍の構造変化に対してSR光励起のスペクトルがより敏感であることを示している。未処理試料では396.2eVの N^{3-} ピークのほか、398.8eVに弱いピークが認められる。300°C処理によって398.8eVのピークの割合が増加し、400°C処理では398.8eVのピークが400.3eVへシフトし、402.2eVに新たなピークが認められる。AlK α 線による結果と比較すると、398.8~400.3eVのピークが N_I' 、402.2eVのピークが N_I'' に帰属されると考えられる。また、AlK α 線による分析結果で、397.0~397.6eVに認められたピークは、396.2eVの N^{3-} ピークの非対称成分あるいは N^{3-} のサテライトピークと考えられる。SR光を用いた測定では、各ピークの線幅は広いため396.2eVのメインピークと分離されていない。

3.3 N-K吸収端 XAS スペクトル

Fig. 4にN-K吸収端XASスペクトルを示す。未処理試料のスペクトルでは、399.1eV、410.8eVにN2p-Cr3d混成空軌道およびN2p-Cr4sp混成空軌道への遷移によるピークが観測され、いずれもCrN中の N^{3-} 種に帰属される。加熱処理によるスペクトル変化は顕著であ

Table 2 Summary of N1s XPS spectra for CrN thin films excited by SR X-ray(772eV)

Heating temp.		Assignment			
		N^{3-}	N^{3-} (satellite)	N_I'	N_I''
before heat treatment	Binding energy(eV)	396.2	----	398.8	----
	Peak area(%)	85	----	15	----
300°C	Binding energy(eV)	396.2	----	398.9	----
	Peak area(%)	67	----	33	----
400°C	Binding energy(eV)	396.2	----	400.3	402.2
	Peak area(%)	23	----	55	22

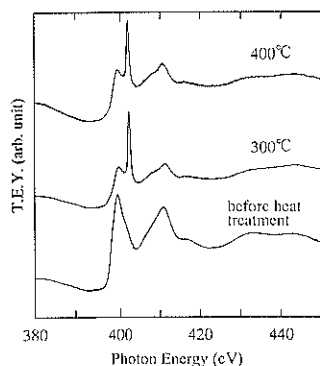


Fig. 4 N K-edge-X-ray absorption spectra of before heat treatment and oxidized CrN thin films.

り、処理後試料のスペクトルには399.1eVのピークの高エネルギー側に鋭いピークが現れている。ピーク位置、形状、特に半値幅から考えてこのピークは $N_2^{20)}$ 、 $NO^{21)}$ などの分子の π^* 軌道への遷移に帰属されると考えられる。

Soriano ら¹⁴⁾は、酸素気流中で表面酸化した TiN の N-K 吸収端 XAS スペクトルに同様の鋭いピークを観測し、これを表面 TiO_2 膜中の空隙に存在する原子状窒素と帰属している。また、Paloura ら²²⁾は、Si にイオン注入して作成した Si_3N_4 の XAS スペクトル中に同様の鋭い吸収ピークを観測し、 N_2^+ あるいは N^+ のダングリングボンドにより生成する空軌道への遷移と帰属している。

金属表面上に化学吸着した $N_2^{23)}$ あるいは NO 分子²⁴⁾では、 π^* 軌道と金属の空軌道の混成により、 $N1s-\pi^*$ ピークの半値幅は、気相分子^{20,21)}と比べて著しく大きい。したがって、上記吸収ピークは金属と化学的な結合をもつ CrN_xO_y のような化学種ではなく酸化層の格子欠陥中に捕捉されている分子状、原子状窒素あるいは窒素酸化物に帰属される。

300°Cおよび400°C処理試料のスペクトルには大きな違いは認められない。これは全電子収量法によるX線吸収分析ではその分析深さが100Å程度あり、 $AlK\alpha$ 線を用いたXPSと同様に表面敏感でないためと考えられる。

3.4 Cr2p XPS スペクトル

SR光で測定したCr2pXPSスペクトルをFig. 5に示す。未処理試料のスペクトルでは575.7および577.4eVに $Cr2p_{3/2}$ のピークが観測され、処理温度の上昇とともに577.4eVのピークの割合が大きくなっている。575.7eVのピークはCrNに帰属される¹⁹⁾。577.4eVのピークは酸化の進行に伴い、その割合が増加することから酸化物(文献値576.8eV²⁵⁾)に帰属されると考えられるが、本スペクトルからは部分的に酸化された中間体である可能性も否定できない。

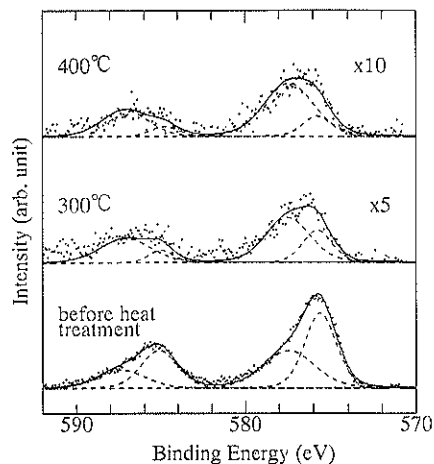


Fig. 5 Cr2p XPS spectra of before heat treatment and oxidized CrN thin films excited by SR X-ray ($h\nu=772\text{eV}$).

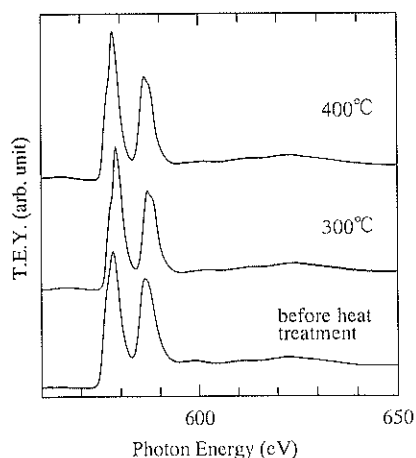


Fig. 6 Cr L-edge X-ray absorption spectra of before heat treatment and oxidized CrN thin films.

3.5 Cr-L 吸収端 XAS スペクトル

Fig. 6にCr-LII,III吸収端XASスペクトルを示す。各試料のスペクトルで鋭いピークが578.5eVおよび587.0eV付近に観測されている。加熱処理によってわずかに形状が変化し、高エネルギー側にピークがシフトしている。このシフトはFig. 6の結果と同様、酸化物あるいは中間体の割合が増加したことに対応している。

4. 考 察

4.1 酸化過程で生じる窒素種の同定

N-K吸収端XASスペクトル(Fig. 4)において、 $N1s$ のXPSスペクトルに認められた酸化過程で生成する窒素種 N_I' 、 N_I'' は、酸化層の格子欠陥中に捕捉されている分子状、原子状窒素あるいは窒素酸化物であり、 CrN_xO_y

とは考えにくいことを示した。

Brundell²⁶⁾は、Ni 表面へ化学吸着させた無機ガスの Ni1sXPS スペクトルを測定し、NO は 399.9eV、N₂ は 400.6eV、NO₂ は 402.8eV にピークをもつと報告している。気相分子のスペクトルでは NO が 410.3eV、N₂ が 409.9eV、NO₂ が 412.4eV と報告されている²⁶⁾が、固体内に捕捉されている分子では、光電子の結合エネルギーは、原子外緩和エネルギーによって気相分子と比べて低エネルギー側に大きくシフトする²⁷⁾。したがって、Fig. 2, 3 で観測された N₁' および N₁" については、N₁' が NO あるいは N₂、N₁" が NO₂ に近い酸化状態にあると考えることができる。一方、N-K 吸収端 XAS スペクトル (Fig. 4) では、CrN に帰属されるピーク以外に 1 本の鋭いピークのみが観測され、中間体が 1 種類であることを示している。固体内に捕捉されている分子の原子外緩和エネルギーは、その空隙の大きさなどによって変化することが予想される。N₁' と N₁" は同一の化学種で分子状、原子状窒素あるいは一酸化窒素であり、酸化膜中の空隙の大きさによってピーク位置が変化した可能性も否定できない。

400℃処理試料では、N₁' のピークの割合は、AlK α 線で測定した XPS スペクトル (Fig. 2) に比して、SR 光で測定したスペクトル (Fig. 3) で著しく大きい。これは N₁' が表面の極近傍 (~15Å) に存在することを示している。一方、N₁" のピークは 300℃処理試料では、AlK α 線で測定した XPS スペクトル (Fig. 2) にのみ観測されることから、この温度では N₁" は表面近傍と比べてある程度内部 (20Å~) に存在することがわかる。

Ernsberger ら¹⁰⁾は、TiN の Ni1sXPS スペクトルを分析し、N³⁻ よりも低エネルギー側に二つのピークを観測し、これを TiN_xO_y および TiN_{1-x} と帰属している。Siemensmeyer ら¹³⁾は、硫酸溶液中で酸化させた TiN の Ni1sXPS スペクトル中に TiN (397.8eV) 以外に 396.2, 399.2~400.0, 401.8~403eV にピークを観測しており、それぞれ、TiN_xO_y、N³⁻ のサテライトピーク、酸化層中の窒素分子と帰属している。Wu ら¹¹⁾は、大気中で加熱処理した TiN の Ni1sXPS スペクトルを測定し、400℃以上の処理で現れる 402.5eV のピークを TiNO_x に帰属しているが、400eV 付近にはピークを認めていない。

以上、TiN の表面酸化に関する研究では、TiN_xO_y の生成については一致する結論は得られていない。本研究で得られた Ni1sXPS スペクトルでは、N³⁻ より低エネルギー側に酸化によるピークは認められず、TiN と CrN の空気酸化挙動が異なる可能性が考えられる。しかしながら、Siemensmeyer ら、Wu らの研究では、TiN の酸化過程でも N³⁻ より高エネルギー側にピークが認められてお

り、本研究の結果とはピークの帰属が異なるものの著しい相違はない。前述したように、高エネルギー側ピークの完全な帰属は困難であるが、本研究では、XAS を併用した結果、このピークが CrN_xO_y には帰属されないことを明らかにした。また、SR 光励起スペクトルの結果は、400eV 前後のピークは表面近傍にのみ存在する酸化により生成する窒素種に帰属されることが明らかになった。N³⁻ より低エネルギー側のピークについては、N³⁻ によるサテライトピークであることも否定できないことから、TiN と CrN の空気酸化挙動は本質的には同一であり、前記 N₁'、N₁" 種を経由していることも考えられる。

4.2 酸化のメカニズム

Table 3 に、クロムの窒素に対する原子濃度比を示す。Cr(total) は Cr2p の全ピーク面積から、Cr(CrN) は Cr2p の 575.7eV のピークの面積から光電子放出断面積を考慮して換算した原子濃度を用いた。N(CrN) は、397.0~397.6eV のピークを含めて同様に求めた。

SR 光で測定した結果では、Cr(total)/N(total) は 300℃処理試料 (0.94) と、未処理試料 (1.16) では大きな変化はないが、400℃処理 (5.66) によって著しく高くなっている。この結果は、400℃処理によって表面に酸化層が形成され、窒素の一部は膜外部へ放出されたことを示している。また、400℃処理試料では、Cr(total)/N(total) の値 (5.66) と比較して、Cr(total)/N(CrN) の値 (24.6) は著しく大きく、酸化膜内部に残存する窒素のほとんどはクロムから解離していることがわかる。

AlK α 線で測定した結果でも、同様の変化が認められる。しかし、SR 光で励起した結果と比較するといずれの変化も小さく、酸化膜の生成は表面極近傍に止まっていることを示している。

以上の結果から CrN の酸化のメカニズムについては以下のように考察される。

酸化の初期段階では、窒化クロム中の窒素は酸素によって置換されクロムから解離するが、ただちに膜外部へは放出されずに、原子状、分子状の窒素あるいは

Table 3 Cr/N atomic ratios of before heat treatment and oxidized CrN thin films determined from XPS spectra

Cr/N	before heat treatment	300°C	400°C
SR			
Cr(total)/N(total)	1.16	0.94	5.66
Cr(total)/N(CrN)	1.38	1.40	24.6
ALK α			
Cr(total)/N(total)	1.11	0.98	1.85
Cr(total)/N(CrN)	1.19	1.34	2.59

一酸化窒素として酸化膜中にとどまり空隙を形成する。酸化の進行に伴う表面酸化層の成長とともに、表面最近傍の酸化層中の窒素種は膜外部へ放出される。一方、比較的内部的酸化層では、上記空隙が会合して拡大する結果、表面最近傍の窒素種と比べてより高エネルギー側にピークを生じると考えられる。ただし、ピークの高エネルギー側へのシフトについては、酸化の進行に伴う窒素種の酸化状態の変化に起因している可能性も否定できない。

本研究では実条件に近い大気中で熱処理したため膜表面が炭化水素により汚染された。この汚染炭化水素は、 $AlK\alpha$ 線での分析ではほとんど無視できるが、低エネルギーのSR光を用いた極表面分析ではクロム種、窒素種のスペクトル強度を著しく減少させるため、より低エネルギーの軟X線光を利用した分析が不可能であった。表面汚染の影響のない系での検討を行うことにより、さらに詳細な挙動が明らかになると考えられる。

文 献

- 1) B. Navinšek and P. Panjan : *Thin Solid Films* **223**, 4 (1993).
- 2) S. Hofmann : *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 2789 (1986).
- 3) S. Hofmann : *Thin Solid Films* **193/194**, 648 (1990).
- 4) J. P. Bucher, K. P. Ackermann and F. W. Buschor : *Thin Solid Films* **122**, 63 (1984).
- 5) J. S. Cho, S. W. Nam and J. S. Chun : *J. Mater. Sci.* **17**, 2495 (1982).
- 6) D. Wang and T. Oki : *Thin Solid Films* **185**, 219 (1990).
- 7) H. Freller and H. Haessler : *Thin Solid Films* **153**, 67 (1987).
- 8) E. Ertürk and H. J. Heuvel : *Thin Solid Films* **153**, 135 (1987).
- 9) S. Yamamoto and H. Ichimura : *J. Mater. Res.* **7**, 2240 (1992).
- 10) C. Ernsberger, J. Nickerson, A. E. Miller and J. Moulder : *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 2415 (1985).
- 11) H. Z. Wu, T. C. Chou, A. Mishra, D. R. Anderson, K. Lampert and S. C. Gujrathi : *Thin Solid Films* **191**, 55 (1990).
- 12) M. J. Vasile, A. B. Emerson and F. A. Baiocchi : *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 99 (1990).
- 13) B. Siemensmeyer, K. Bade and J. W. Schultze : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 1461 (1991).
- 14) L. Soriano, M. Abbate, J. C. Fuggle, P. Prieto, C. Jiménez, J. M. Sanz, L. Galán and S. Hofmann : *J. Vac. Sci. Technol.* **A11**, 47 (1993).
- 15) H. Ichimura and A. Kawana : *J. Mater. Res.* **8**, 1093 (1993).
- 16) N. Matsubayashi, H. Shimada, K. Tanaka, T. Sato, Y. Yoshimura and A. Nishijima : *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1363 (1992).
- 17) H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, T. Sato, Y. Yoshimura, T. Hayakawa, K. Takehira, A. Toyoshima, K. Tanaka and A. Nishijima : *Rev. Sci. Instrum.* in printing.
- 18) N. Matsubayashi, I. Kojima, M. Kurahashi, A. Nishijima, A. Itoh and T. Utaka : *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2533 (1989).
- 19) Y. M. Shul'ga, V. N. Troitskii, M. I. Aivazov and Y. G. Borod'ko : *Zh. Neorg. Khim.* **21**, 2621 (1976).
- 20) A. Bianconi, H. Petersen, F. C. Brown and R. Z. Bachrach : *Phys. Rev.* **A17**, 1907 (1978).
- 21) N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita : *J. Chem. Phys.* **97**, 8842 (1992).
- 22) E. C. Paloura, A. Knop, K. Holldack, U. Döbler and S. Logothetidis : *J. Appl. Phys.* **73**, 2995 (1993).
- 23) J. Stöhr and R. Jaeger : *Phys. Rev.* **B26**, 4111 (1982).
- 24) A. Sandell, O. Björneholm, A. Nilsson, E. O. F. Zdansky, H. Tillborg, J. N. Andersen and N. Mårtensson : *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2000 (1993).
- 25) J. C. Carver, G. K. Schweitzer and T. A. Carlson : *J. Chem. Phys.* **57**, 973 (1972).
- 26) C. R. Brundle : *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 301 (1976).
- 27) 馬場祐治, 山本博之, 佐々木貞吉 : *表面科学* **13**, 421 (1992).