



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	イオンおよび電子線照射によるニッケル/チタン薄膜表面の改質
Author(s)	大貫, 惣明; Ohnuki, Soumei; 三好, 隆宏 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 132, 173-183
Issue Date	1986-07-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42003">https://hdl.handle.net/2115/42003</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	132_173-184.pdf



## イオンおよび電子線照射によるニッケル／チタン薄膜表面の改質

大貫 惣明 三好 隆宏\* 高橋平七郎\*\* 望月 進  
佐藤 義一 竹山 太郎\*\*\*

(昭和 61 年 3 月 31 日受理)

## SURFACE MODIFICATION OF NICKEL/TITANIUM THIN FILM BY MEANS OF ION AND ELECTRON IRRADIATION

Soumei OHNUKI, Takahiro MIYOSHI, Heishichiro TAKAHASHI  
Susumu MOCHIZUKI, Yoshikazu SATO and Taro TAKEYAMA

(Received March 31, 1986)

### Abstract

To investigate the possibility of surface modification by means of charged particle irradiation, titanium-evaporated thin films of nickel were irradiated with helium ions of 200 keV and electrons of 1000 keV. By the cross cut method in the electron microscopic observations, it was confirmed that the radiation-induced structures were found up to about 600 nm in depth. These damage profiles consisted of the the calculated results based on the scattering theory.

The helium ion irradiation of 200 keV at about 570 K caused a transformation to an amorphous structure at the surface layer of Ni/Ti thin film. Furthermore, the concentration of nickel and titanium was almost the same as in the amorphous phase region. In the case of electron irradiation, intermetallic compounds and amorphous layers were formed at room temperature to 480 K. At higher irradiation temperatures, the formation of the compounds and oxide layers was remarkable.

These results suggested that the phase transformation at surfaces layers during irradiation can be caused by the ion-mixing and/or radiation-induced diffusion.

### 1. 序 言

高エネルギー荷電粒子線照射による材料表面の改質の有効性が最近議論されつつある<sup>1-6)</sup>。この問題はいくつかの工学的領域に関連している。即ち、半導体のイオン注入<sup>1)</sup>、材料の組織および挙動に及ぼす照射効果<sup>2,3)</sup>、イオンスッパツタリングの効果<sup>4,5)</sup>、イオン注入炭窒化による表面特性の改質等がそれである。基本的にこれらの効果は物質表面近傍の照射による微細組織の変化、即ち組成、析出相の分布、結晶構造、損傷組織等に関連している。

---

超高压電子顕微鏡研究室

\* 金属工学科学生：現在 日本 IBM

\*\* 金属化学研究施設金属物理部門、\*\*\* 現在 名誉教授

高エネルギー粒子を材料表面に照射した場合、高濃度の照射欠陥がその領域に蓄積されるほかに、拡散が進行しない場合には、照射粒子が表面近傍に局在することとなる。この高エネルギー粒子線照射法の最も特徴的なことは、物理的に過飽和な濃度の注入元素と照射欠陥が共存するため、通常の熱平衡状態では実現しない物質を形成できる可能性が期待出来ることにある。無論、この方法は表面層の改質のみが可能であるが、電子的特性、耐摩耗性、耐食性<sup>6)</sup>等の観点から、これを積極的に材料表面の改質に利用することが考えられる。

注入元素についてはリン、ボロンがシリコンに対して選択されているが、一般的な表面改質を目的としてはガス元素、非金属元素、金属元素等が試みられており、それぞれの効果が期待されているが、その差は必ずしも明確になってはいない。しかし、方法の上からは簡便な小型加速器を用いるのが現実的であるため、ガス元素イオンおよび電子線でどの程度の改質が実現されるのかも不明であり、また、従来の表面改質法との併用も問題である。

本研究では、金属材料の表面改質法の一つとして、ニッケル表面にチタン膜を蒸着し、さらに荷電粒子を照射する新しい方法により表面改質を試み、その過程を明確にする事を目的とした。

## 2. 方 法

基材には Johnson-Matthey 社製 5 ナインの純ニッケルを 0.2 mm 厚に圧延したのち 3 mmφ の小板に打ち抜いたものを用いた。一部の試料は 1000 K で  $2 \times 10^{-6}$  torr の真空で焼鈍した。その後、過塩素酸：酢酸 = 1 : 19 の電解液で両面ジェット研磨を行なった。さらに、このニッケル薄膜試料に  $2 \times 10^{-5}$  torr に排気した真空蒸着装置によりチタンを 100~300 nm 厚さに蒸着した。

イオン照射は He<sup>+</sup> を用い、加速電圧 200 keV で  $1 \times 10^{21} \sim 5 \times 10^{22}$  He/m<sup>2</sup> の範囲で行なった。イオンフラックスは  $1 \times 10^{20}$  m<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup> であり、照射の際の試料温度はビーム加熱により 570 K 程度に上昇したと推定される。照射時の真空は  $5 \times 10^{-6}$  torr 程度であった。

同一領域での連続的变化および入射粒子の質量効果を検討するため、電子線照射を超高圧電子顕微鏡 (H-1300) により、加速電圧 1000 keV で行なった。照射条件は <110> 方位とし、はじき出しエネルギーを 23 eV とすると、1 MeV 電子線のはじき出し断面積は 42 barn となり、損傷速度は  $2 \times 10^{-3}$  dpa/sec である<sup>7,8)</sup>。照射温度は室温、370, 520, 670, 770 K で、照射量は約 10 dpa であった。照射中の相変化は、主として制限視野電子線回折および明視野像によって検討した。

照射後、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を装着した 200 kV の分析電子顕微鏡によって、局部的領域の組成を決定した。分析ビームの径は約 20 nm であった。

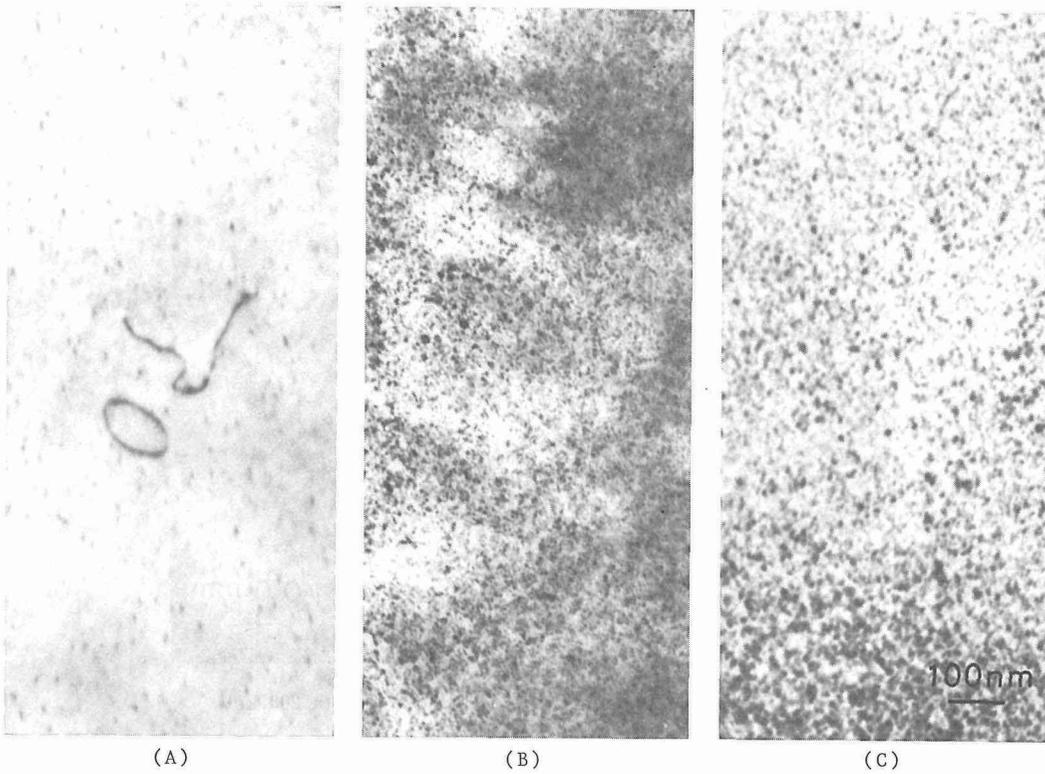
## 3. 結 果

### 3. 1 ヘリウムイオン照射したニッケルの損傷組織および分布状態

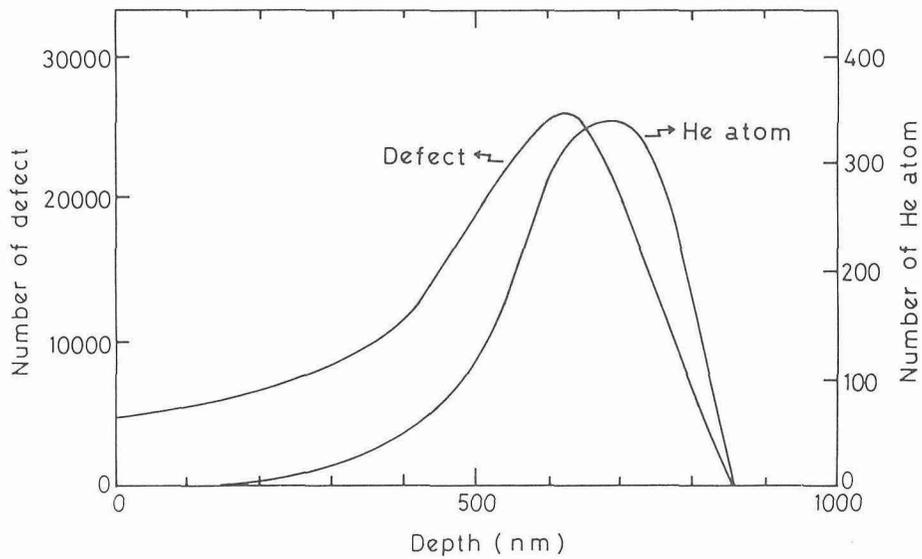
室温でイオン照射したニッケルの組織を Photo.1 に示す。約 10 nm の大きさの点欠陥クラスターが照射によって形成し、照射量の増加とともにその密度は増加した。このクラスターは格子間原子型の転位ループと推定された。

200 keV ヘリウムイオンを照射し、クロスカット法<sup>9,10)</sup>により観察したニッケルの断面組織を Photo.2 に示した。照射量は  $1.5 \times 10^{21}$  He/m<sup>2</sup> である。照射欠陥は照射表面から 600 nm 程度の深さに分布し、ほぼ 900 nm まで達していた。

200 keV ヘリウムイオンをニッケルに照射した場合の照射欠陥およびヘリウムイオンの分布について、弾性および非弾性衝突を考慮した TRIM-3 D プログラム<sup>11)</sup> によって計算した結果を Fig.1 に示す。照射欠陥のピークは 630 nm 深さにあり、またそれより約 100 nm 深いところにヘリ



**Photo. 1** Defect structures in Ni irradiated with 200 keV He<sup>+</sup> to (A)  $5 \times 10^{20} \text{m}^{-2}$ , (B)  $1.6 \times 10^{21} \text{m}^{-2}$  and (C)  $7.3 \times 10^{21} \text{m}^{-2}$ .



**Fig. 1** Depth profiles of defect and He atom after irradiation with 200 keV He<sup>+</sup>, which were calculated by TRIM-3D cord.

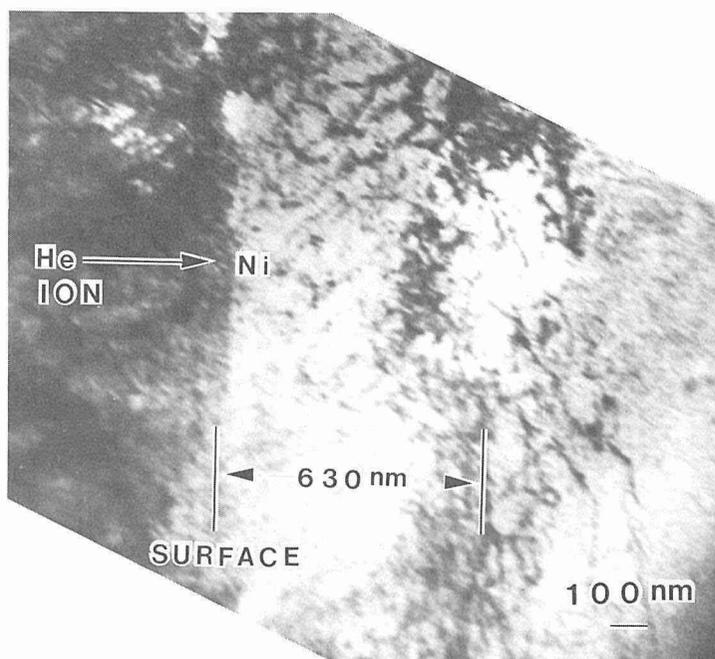


Photo. 2 Cross-cut structures in Ni irradiated with 200 keV He<sup>+</sup> to  $1.5 \times 10^{21} \text{m}^{-2}$ .

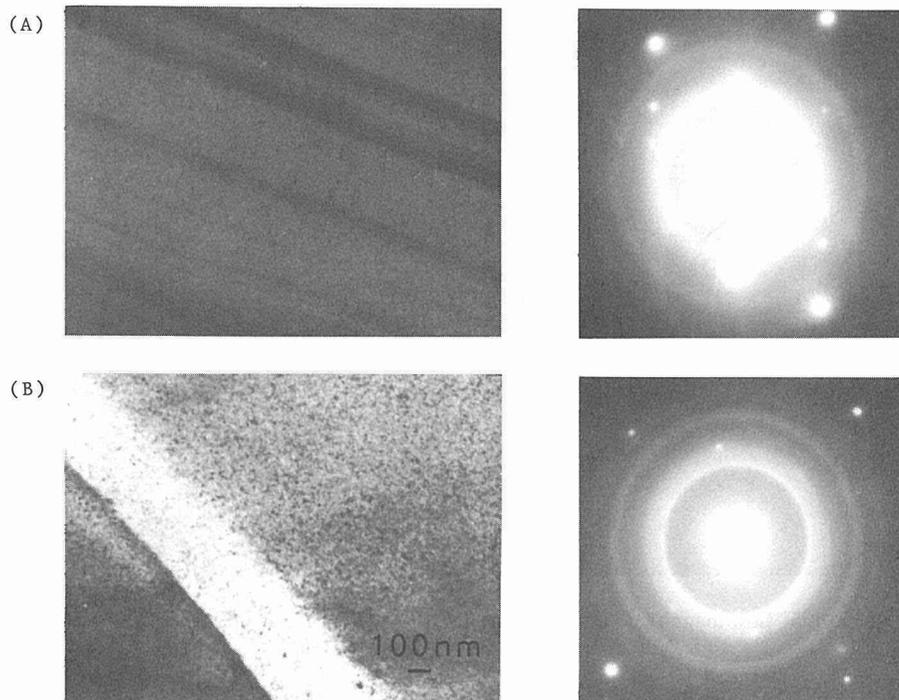
ウムの最大値が存在する。この計算結果と上記のクロスカット法の観察結果は良く一致し、蒸着試料を作成する際の厚さを決定する要因となった。

### 3. 2 ヘリウムイオン照射した Ni/Ti 薄膜の組織

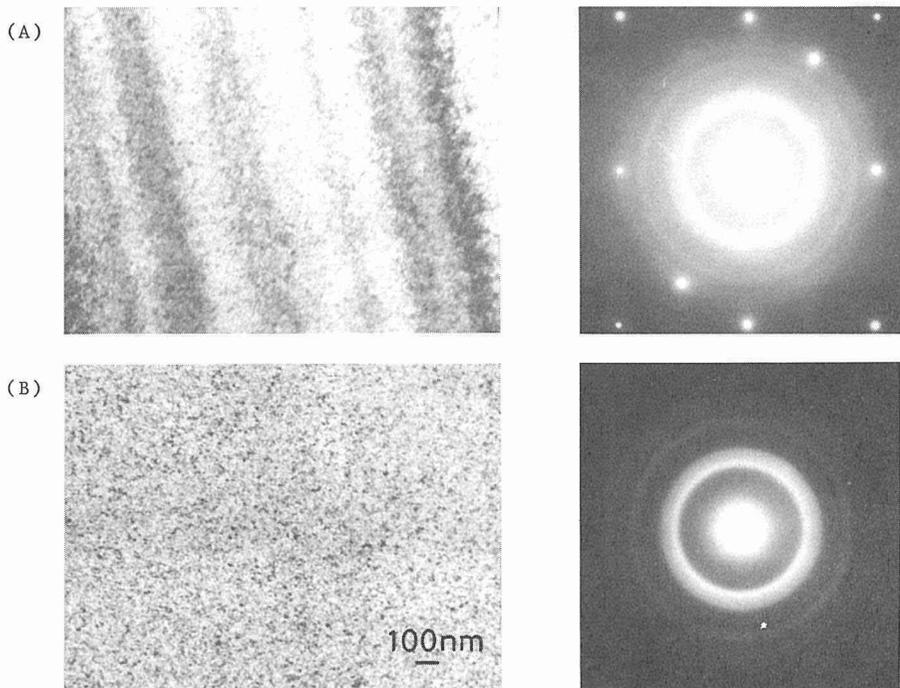
照射前の電子顕微鏡組織および電子線回折像を Photo.3A に、イオン照射した組織および回折像を Photo.3B に示す。照射前には等厚干渉縞およびニッケルからの回折スポット、チタンからのリングパターンが見られた。これはこのような拡大倍率では単結晶領域とみなせるニッケル基質の上に微細粒子のチタンが蒸着されていることを示している。照射をした場合、この等厚干渉縞は消滅する傾向にあり、回折像においても、マトリックスのニッケルからの回折スポットの強度は減少した。

さらに照射量を増加した場合、Photo.4 に示すごとく、試料内の厚い部分では干渉縞および回折班点が観察されるが、薄い部分ではわずかに微細粒状組織が観察されるのみであり、回折像には幅広いリングパターンが現われた。低倍率で観察してみると、Photo.5 に示すごとく、試料の薄い部分での干渉縞は消滅し、厚い部分と明確に区別された。以上の組織および電子線回折の結果から、この薄い部分にはアモルファス（非晶質）相が形成されたと判断された。

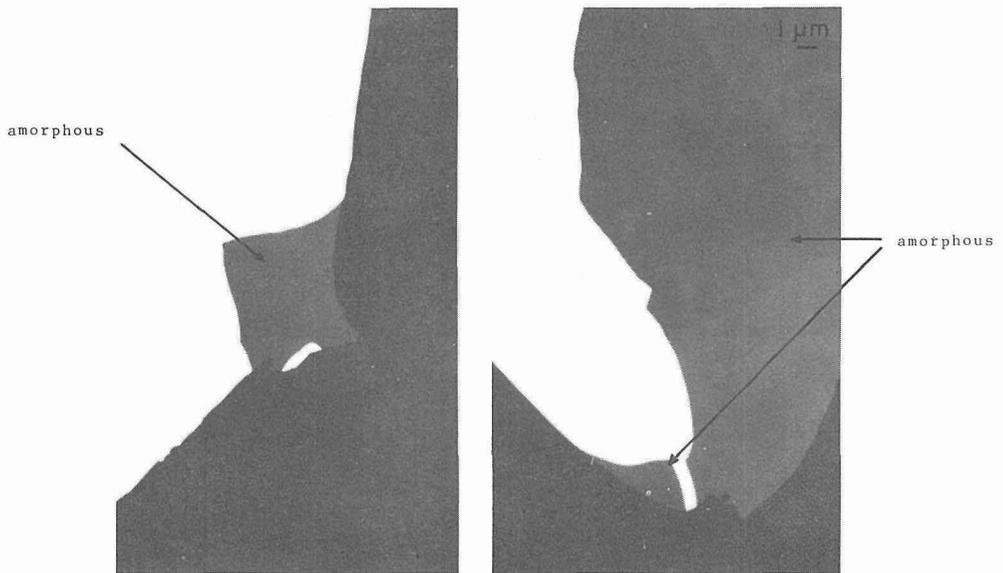
アモルファス相の部分と結晶質が残留している部分について EDS 分析をした結果、アモルファス部分ではニッケルおよびチタンは原子分率でほぼ等しく 50%であった（代表値、Ni : 47 at%, Ti : 53 at%）。しかし結晶質の残留する部分ではニッケルが 80%以上を占めた（代表値 Ni : 82 at%, Ti : 18 at%）。この結果はアモルファス形成のための一つの条件がニッケルとチタンの分率がほぼ等しいことが必要であることを示している。



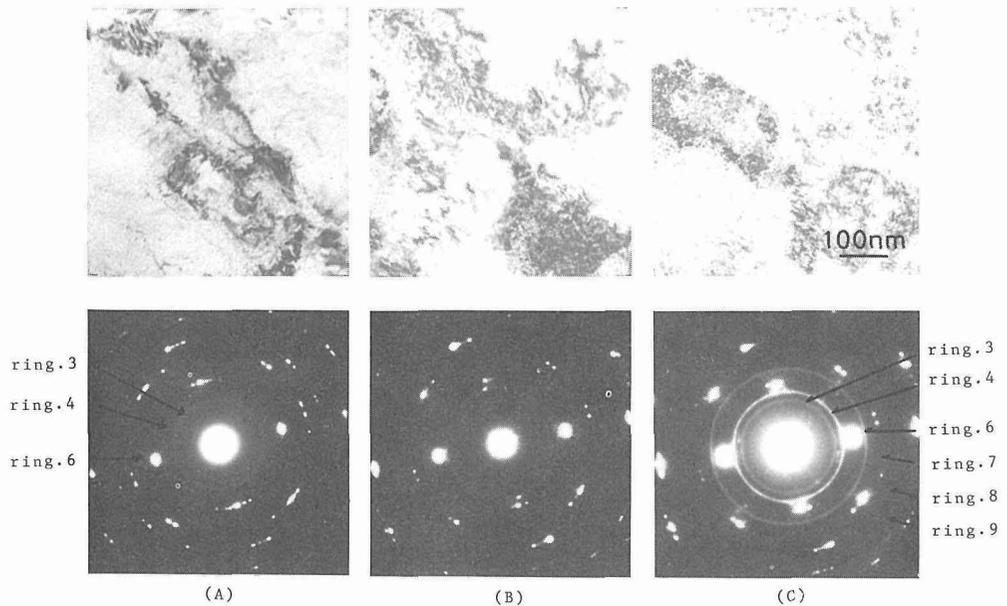
**Photo. 3** Microstructures and electron diffraction patterns in Ni/Ti thin film. (A) before irradiation and (B) irradiated with 200 keV He<sup>+</sup> to  $5.5 \times 10^{20} \text{m}^{-2}$ .



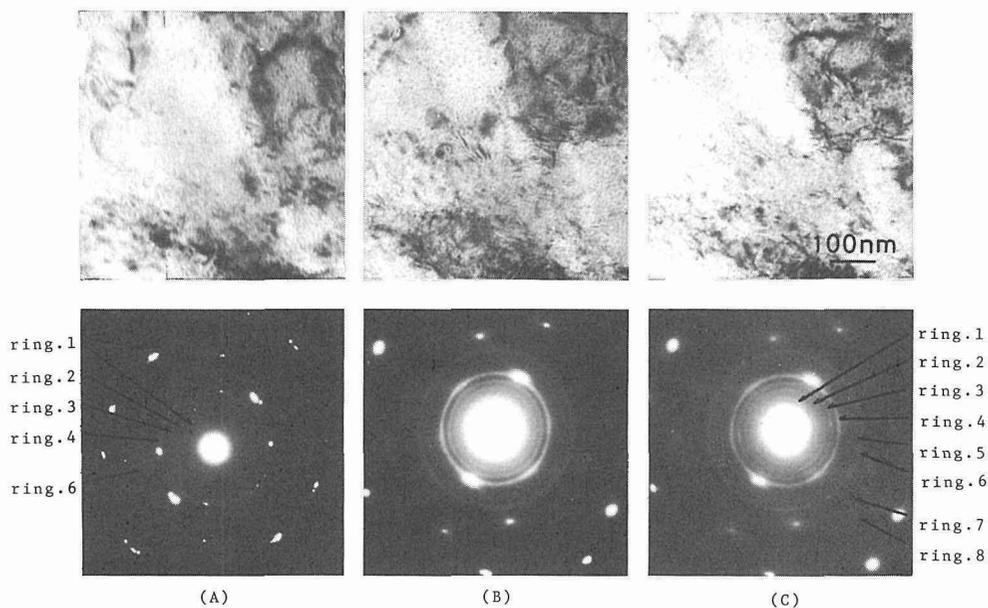
**Photo. 4** Microstructures and electron diffraction patterns in Ni/Ti thin film irradiated with 200 keV He<sup>+</sup> to  $5 \times 10^{21} \text{m}^{-2}$ . (A) thick area including Ni matrix and (B) thin area including amorphous phase.



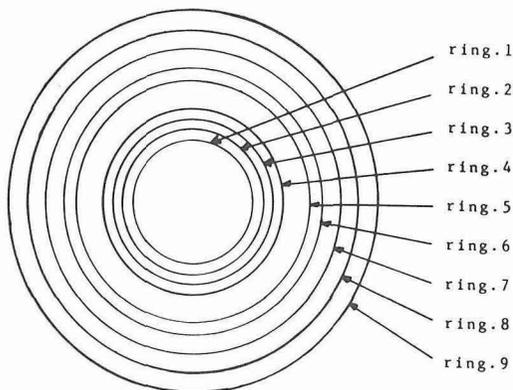
**Photo. 5** Low magnified microstructures in Ni/Ti thin film irradiated with 200 keV  $\text{He}^+$  to  $5 \times 10^{21} \text{m}^{-2}$ .



**Photo. 6** Change of microstructures and electron diffraction patterns at the same area of Ni/Ti thin film irradiated with 1000 keV electron at room temperature. (A) before irradiation, (B)  $1.7 \times 10^{27} \text{m}^{-2}$  and (C)  $3.7 \times 10^{27} \text{m}^{-2}$ .



**Photo. 7** Change of microstructures and electron diffraction Patterns at the same area of Ni/Ti thin film irradiated with 1000 keV electron at 670 K. (A) before irradiation, (B)  $6 \times 10^{26} \text{m}^{-2}$  and (C)  $1.0 \times 10^{27} \text{m}^{-2}$ .



ring no.	$d(\text{\AA})$		$d(\text{\AA})$	before irradiation	R.T	773K
1	3.56	TiO <sub>2</sub> (101)	3.51			*
2	2.95	TiO <sub>2</sub> (121)	2.90			*
3	2.51	Ti (010)	2.55	*	*	*
4	2.17	NiTi <sub>2</sub> (333)	2.17		*	*
5	1.70	TiO <sub>2</sub> (211)	1.69			*
6	1.53	NiTi <sub>2</sub> (642)	1.51		*	*
7	1.25	NiTi <sub>2</sub> (842)	1.24		*	*
8	1.09	Ni <sub>3</sub> Ti (224)	1.09		*	*
9	0.97	NiTi <sub>2</sub> (955)	0.99		*	*

**Fig. 2** Schematic illustration of electron diffraction patterns from initial and irradiation-enhanced phases (electron irradiation).

### 3. 3 電子線照射による相変化

Ni/Ti 薄膜を室温で電子線照射した場合の組織変化を Photo.6 に示す。明視野像の組織変化はニッケル試料が冷間加工材であることもあり明確ではないが、照射の進行とともに転位ループと推定される黒点が現われ、この密度は照射量とともに増加した。回折像にはより明確な変化が見られた。即ち、照射前から存在する内側のリングパターンの強度が照射とともに減少し、より外側の回折パターンの強度が増加した。これは照射領域に相変化が生じたことを示している。この傾向は 370 および 520 K における電子線照射においても同様であった。670 K における電子線照射の結果を Photo.7 に示す。室温の結果と異なり、明視野像においては照射による明確な変化は認められなかった。しかし、回折像にはニッケルの {200} スポットの内側に少なくとも 3 つのリングパターンが加熱時に現われ、照射量の増加とともにその強度が増加した。この明視野像および回折像の結果は 770 K においても認められた。これらの結果は低温照射の場合とは異なった加熱および照射による相変化を示している。

マトリックスのニッケルのスポットパターンを除外し、フィルム上で確認されたリングパターンは Fig.2 に示すごとく、全部で 9 種あった。ここでは内側のものから順に No.1 から No.9 とした。まず、室温から 770 K の全ての温度で照射前から確認できる No. 3, 4, 6 について見ると、No. 3 は照射とともにその強度が減少した。逆に No. 4, 6 は照射とともに強度が増加した。また No. 7, 8, 9 は高照射量で現われ、照射の進行と共に強度も増加した。No. 1, 2, 5 は 520 K 以下では現われず、それより高温では照射前から確認され、照射量の増加とともにその強度は増加した。

そこで各リングごとにニッケルとチタンの化合物、酸化物、窒化物、炭化物の ASTM カードの格子定数をもとに、その物質の同定を試みた。さきに述べた各リングの特徴を考慮すると、Fig. 2 中に示す各物質がそれぞれのリングについて推定された。まず、室温で最初から認められる No. 3 は  $\text{Ti}(010)$ 、No. 4, 6, 7, 9 は  $\text{NiTi}_2$ 、No. 8 は  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ 、また、高温加熱で顕著である No. 1, 2, 5 は  $\text{TiO}_2$  とほぼ一致した。さらに低温で照射したものには、回折像リングの特徴として、照射量の増加とともに各リングの幅が広がることが確認された。この点については後に考察する。

## 4. 考 察

### 4. 1 固相反応によるアモルファス金属の形成

アモルファスの形成法としては急冷凝固法がよく知られているが、固相反応によってもアモルファスが形成されることが近年発見された。その代表的なものとして、Au-La 系がある<sup>12)</sup>。この合金は急冷凝固によってアモルファスが生じるが、Au, La の多層膜を 470 K で相互拡散させると結晶質からアモルファス相に変わる。このような固相反応によるアモルファス化は粉末や薄板の圧着した材料においても見いだされている。

金属のアモルファス化を自由エネルギーの序列(過冷却, 過飽和状態での相変化について, 種々の相の自由エネルギーの高低から考えることを Cahn<sup>13)</sup> が hierarchy (序列) と呼んだ) により表わすと Fig. 3 のようになる<sup>14,15)</sup>。左図は純金属が相互拡散によってアモルファス化する温度を考慮して書かれているが、純金属の混合物の自由エネルギーは純金属 A, B のその共通接線上にある。またこの温度では金属間化合物が最も安定であることから、その自由エネルギーは左図に示すごとく鋭く下に降りている。しかし、純金属の混合物からアモルファスが生じる事実は過冷却液体の自由エネルギーは混合物のそれより安定であることを示唆している。

Fig.3左図ではアモルファス相と純金属の自由エネルギー曲線の共通接線は常に金属間化合物

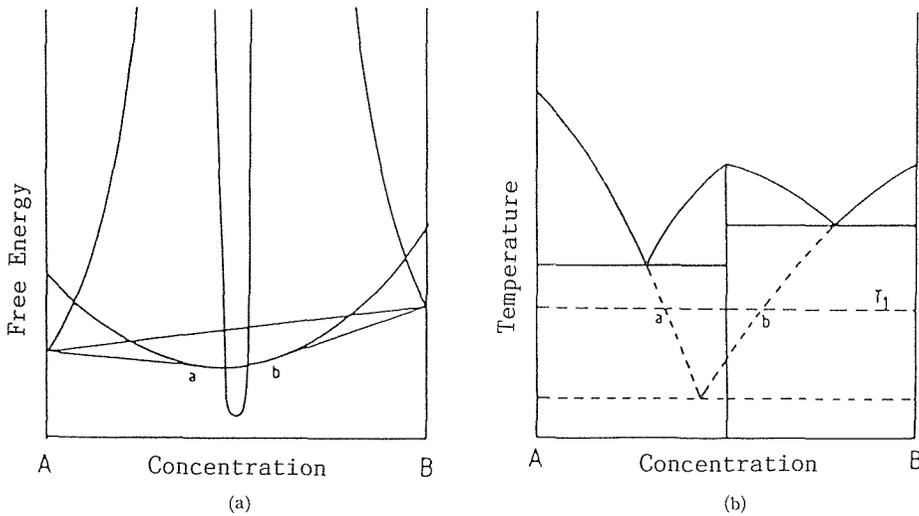


Fig. 3 Schematic illustration of free energy change and phase diagram<sup>14,15)</sup>.

と純金属のそれよりも上にあるので、アモルファス相は準安定であるが純金属混合物のそれよりもアモルファス相の自由エネルギー序列は下にある。従って、左図中 a, b の間の組成に純金属を混合して拡散させれば完全なアモルファス相が準安定に形成される可能性がある。

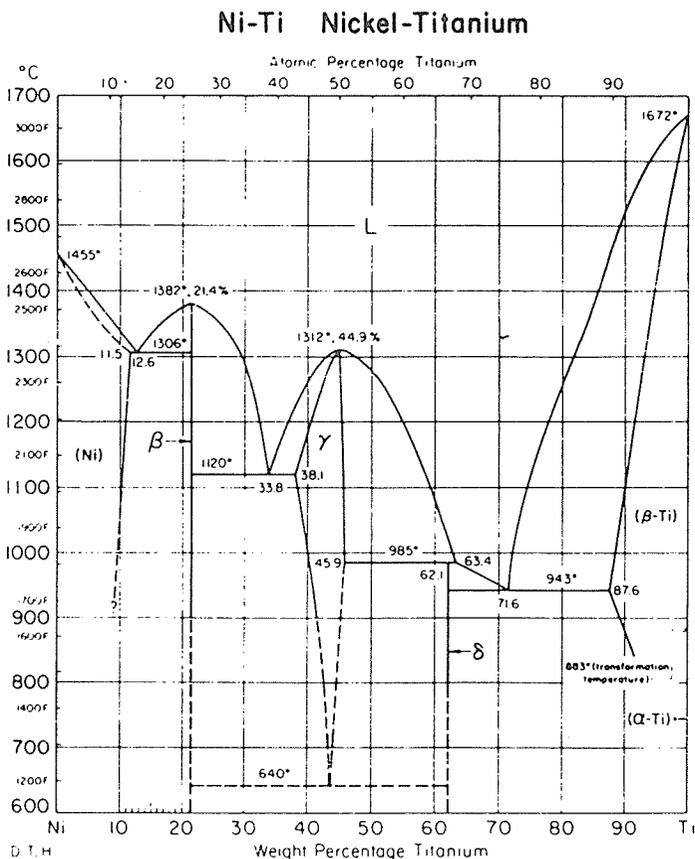
Fig.3右図はアモルファス形成の傾向がある合金系の模式的状態図である<sup>14,15)</sup>。ここで着目すべきは両金属の液相線の傾斜とその外挿線である。もし金属間化合物が核形成の困難さ、拡散の阻害等なんらかの理由で形成されなければこの合金系は点線で示される典型的な共晶系となる。そこで、Fig.3左図に示した自由エネルギー図はFig.3右図の模式的状態図中の温度 $T_1$ 近傍での自由エネルギー関係とみなすことができる。即ち、a, b点はFig.3A, Bでそれぞれ対応しており温度 $T_1$ においてA, B両金属を混合したとき金属間化合物さえ形成されなければ、a, b間に完全な合金化即ち融解現象が起こるのは当然であり、 $T_1$ が $T_g$ (凍結した液体の構造となるガラス化温度)以下であればこの現象はアモルファス形成と同等である。

以上の議論から、安定、準安定を問わず、液相が低温まで存在する合金系はアモルファスになりやすいということが出来る。つまり、平衡状態図における液相線の位置と傾斜およびその外挿までを考慮すればおよそのアモルファス形成の難易を推定することができる。

#### 4. 2 照射によるアモルファス相の形成

Ni-Tiの平衡状態図を Fig. 4 に示す<sup>16)</sup>。ここで前章で述べたごとく両金属の液相線を外挿してみるとFig.3右図に示したアモルファス形成の傾向のある合金系であることがわかる。実際、Ni-Ti合金ではそれぞれの純金属の結晶粉末の機械的合金化 (Mechanical Alloying) によってアモルファス化することが報告されている<sup>17)</sup>。これによると、粉末の組成が $0.25 < X_{Ni} < 0.55$ の時、完全なアモルファス相となり、その範囲外ではアモルファス相と結晶質の2相が得られることが確認されている。本研究ではNi薄膜にTiを蒸着し、ヘリウム照射して表面層のみをアモルファス化したが、アモルファス領域では代表値として $X_{Ni}=0.47$ 、結晶質の残留した部分で $X_{Ni}=0.82$ であった。この事実は生成プロセスは異なるが組成的には機械的合金化によるアモルファス形成とほぼ同様であることを示している。

電子線照射の場合 Photo. 6, 7 における電子線回折像のリングが照射の進行と共に幅広くなっ



た。これは結晶組織が減少し、アモルファス組織に連続的に移行しつつあることを示している。即ち、回折リングからは  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Ni}$  等の中間に存在する金属間化合物のパターンが認められることから、照射の進行と共におそらく Ni と Ti 界面からそれぞれの原子が移動し、前述の  $0.25 < X_{\text{Ni}} < 0.55$  の組成に達した領域がアモルファス相に変化したことを示している。

イオン照射では 1 dpa 以下でアモルファスが認められたのに対して、電子線照射では数 dpa 照射後でも完全なアモルファス化が生じなかったことが照射方法での大きな相違である。これは照射欠陥の形成過程に起因すると考えられる。即ち、電子線照射の場合は単純なフレンケル欠陥なのに対して、イオン照射では欠陥の局在したカスケード損傷が生じるため、イオン照射の方が核形成サイトが著しく多いためであろう。

この照射により誘起されたアモルファスの形成を温度の点から検討してみると、この形成は低温で照射した場合に特に顕著に認められた。この温度では通常の熱的拡散の過程は著しくはないため、高エネルギー照射によるはじきだしに伴う移動、混合(ミキシング)<sup>1,2)</sup>、あるいは熱平衡状態に比較して格段に多い照射点欠陥の導入に伴う照射誘起拡散に起因すると推定される。

本研究のごとく、高エネルギー荷電粒子の照射が種々の合金の表面をアモルファス化するとすると、材料の物理的あるいは化学的表面特性を制御することが可能になろう。また荷電粒子線は現在の技術ではミクロン以下に収束することが可能であるから、極微小領域のみを任意の形状に相変化させることができる可能性をもっており次世代の材料科学に有用であると期待される。

## 5. 結 言

高エネルギー粒子線照射による金属材料の表面改質の可能性を探るため、ニッケル/チタン薄膜をイオンおよび電子線照射しその相変化過程を検討した結果、次の事項が明かとなった。

- (1) イオン照射による表面損傷の程度を知るため 200 keVHe イオン照射したニッケルのクロスカット法による観察の結果、約 600 nm の深さまで損傷組織が存在することが確認され、この深さは弾性および非弾性衝突を考慮した計算結果と良い一致をみた。
- (2) チタンを蒸着したニッケル薄膜をヘリウムイオン照射した場合、表面層はアモルファス相に変化した。この部分の平均組成はニッケルとチタンがほぼ等しかった。
- (3) 同様の試料を電子線照射した場合、室温から 480 K では中間相およびアモルファス相の形成が電子線回折像から確認された。高温では中間相の形成が顕著であり、また酸化物の形成も認められた。
- (4) これらのアモルファス相および中間相の組織は照射を受けなかった領域では認められなかったことから、高エネルギー粒子線照射による原子の混合（ミキシング）および照射誘起拡散に起因すると推察される。

## 参考文献

- 1) Ziemann, P : Mater. Sci. Eng., 69 (1985), 95.
- 2) Potter, D. I., Ahmed, M. and Lamond, S. : Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials, eds by G. K. Hubler et al., 27 (Elsevier, 1984), p. 117.
- 3) Luzzi, D. L., Mori, H., Fujita, H. and Meshii, M. : Scrip. Met., 181 (1984), 957.
- 4) Saito, K and Iwaki, M. : Nucl. Inst. Meth. Phys. Res., B7/8 (1985), 626.
- 5) Brimhall, J. I., Kissinger, H. E. and Charlot, L. A. : Metastable Materials Formation by Ion Implantation, (North Holland, 1982), p. 235.
- 6) Sorensen, N. R. and Pickaux, S. T. : Corrosion, 40 (1984), 550.
- 7) Kenik, E. A. and Mitchell, T. E. : Phil. Mag., 39 (1975), 815.
- 8) Oen, O. S. : Cross Section for Atomic Displacements in Solid by Fast Electrons, ORNL-4897, (1973), p. 68.
- 9) Rothaut, J., Schroeder, H. and Ullmaier : Phil. Mag. A, 47 (1983), 781.
- 10) Fenske, G. : J. Nucl. Mater., 80 (1979), 373.
- 11) Bliersak, J. P. and Haggmark, L. G. : Nucl. Inst. Meth., 174 (1980), 257.
- 12) Atzmon, M. and Johnson, W. L. : Abstract of 5 th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, (1984), p. K65.
- 13) Cahn, J. W. : Rapid Solidification Process II, (Clators Pub. 1980), p. 24.
- 14) 新宮秀夫, 鈴木亮輔, 石原慶一 : 材料, 33 (1984), 239.
- 15) 新宮秀夫, 鈴木亮輔 : 固体物理, 20 (1985), 593.
- 16) Metals Hand Book, 8th ed. vol.8 (American Society for Metals, 1973), p. 326.
- 17) Schwarz, R. B. : Abstract of 5 th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, (1984), p. K71.