イオンプレーティング法により作成した Ti-Al 薄膜と 窒素イオン注入によるその表面改質*

松 島 忠 久** 斎 藤 一 男**
武 井 厚*** 石 田 章***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 7 (1989), pp. 685-691

Ti-Al Thin Films Prepared by Ion Plating Method and Their Surface Modification by Nitrogen Ion Implantation

Tadahisa Matsushima**, Kazuo Saito**,
Atsushi Takei*** and Akira Ishida***

Ti-Al films with various compositions were prepared by the ion plating method. Compositions of the films were controlled by selecting the experimental conditions of ion plating. The properties of films, such as the homogeneity of composition, structural phases and microhardness, were investigated by Auger electron spectroscopy, X-ray diffraction and hardness measurements.

It was found that the hardness of the as-deposited films showed a maximum at the stoichiometric composition of 50 at%Al and its composition dependence was similar to that of a rapidly solidified bulk alloy. The films were implanted with 150 keV nitrogen ion N_2^+ at room temperature to doses from 2×10^{21} to 1.7×10^{22} ions/m². After the nitrogen ion implantation the hardness of the films increased about 2-3 times that of the unimplanted state and its composition dependence changed to exhibit a minimum at the stoichiometric composition of 50 at%Al. The maximum concentration of implanted nitrogen in the Ti-rich films reached about 50 at%, and decreased to 30% for the Al-rich films. In the nitrogen implanted films, nitrides such as AlN and Ti₂N were formed and neither TiN nor Ti₂AlN were observed. Corrosion resistance of the films was improved markedly by a nitrogen dose of more than 2×10^{21} ions/m².

(Received February 4, 1989)

Keywords: titanium-aluminium alloy, intermetallic compound, ion plating, thin film, nitrogen ion implantation, hardness, titanium nitride, aluminium nitride, corrosion resistance

I. 緒 言

金属間化合物 TiAl は、次世代軽量耐熱合金として注目されているが、室温における延性がほとんどなく加工はきわめて困難であり、そのため第3元素添加による加工性改善のための研究が進められている⁽¹⁾。Ti-Al 系には Fig. 1 の平衡状態図に示すように、Ti₃Al, TiAl, TiAl₃ の3種類の金属間化合物が知られている。Ti₃Al(α_2 相)は DO₁₉ 型の六方晶で10%ほどの組成範囲を持つが、融点はそれほど高くない。TiAl₃は DO₂₂ 型の正方晶で Ti₃Al より融点が高いが組成域がほとんどない。TiAl(γ 相)は $c/a=1.02$ の軸比を持つ L1₀ 型の正方晶で数%の組成域があり、融点も高いので耐熱高温材料としての実用化が検討されている材料である。

バルクの Ti-Al 系合金調製手法は在来技術であるアーク溶解法によるものであり、また対象組成は Ti:Al=1:1(原

子比)近傍が主である。元来、Ti と Al のようにその蒸気圧が極端に異なる元素からなる合金の溶解においては、溶解中の Al の蒸発ロスのため原料配合組成と実際に得られる合金組成とは必ずしも一致しない。また金属間化合物に特有な組成敏感性を反映して、組成のごくわずかな変動によって、析出物の有無や結晶粒度などの組織が大きく相違する場合が多い。さらに熱処理や加工履歴の影響による表面状態の相違が加わり、加工性評価が一層複雑になると考えられる。

他方、イオン注入による材料の表面改質という観点からは、かならずしもバルク材を対象とする必要はなく、むしろ複雑な手順を経ずに調製した薄膜試料の方が、試料の均一性にすぐれ、変質も少ないことから注入効果の評価に好都合の場合もある。そこで各種 TiAl 薄膜をイオンプレーティング法により調製し、 N_2^+ イオン注入の効果を調べた。前述のように構成元素の蒸気圧に大きな差のある Ti-Al 系合金薄膜を、イオンプレーティング法により調製し

* 1988年11月日本金属学会吹田大会に発表

** 金属材料技術研究所筑波支所(Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, Ibaraki)

*** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

Fig. 1 Phase diagram of the Ti-Al system and Al content of various Ti-Al films obtained.

た報告は見られない。そこでまずイオンプレーティング法で、調製条件を制御することによりどの程度任意組成の薄膜が得られるかを検討し、得られた薄膜の性状を調べ、ついでその薄膜に窒素イオンを注入して表面改質の効果を検討した。

II. 実験方法

イオンプレーティングに用いた装置は、プローブ電極によりイオン化を促進する方式の Bunshah 型のものである⁽²⁾。原材料の溶解蒸発のための電子ビーム (EB) 電圧は 10 kV であり、エミッション電流は後述のように 0.15 A から 0.26 A まで変化させた。イオン化を促進するためのプローブ電極への印加電圧は、イオン化電流が常に 0.5 A となるように調節し、その値は EB エミッション電流により異なり、20 V から 150 V の範囲であった。Ti (純度 99.8%) および Al (99.99%) を配合組成にかかわらずハース容量の 60% となるよう秤量し、ハース内での組成分布を均一とするため予備溶解を行った。基板は光学顕微鏡用のスライドガラスで、コーティング直前にイオンプレーティング装置内で Ar イオンを照射して表面をクリーニングした。その条件は、Ar 圧を 1.33 Pa、基板バイアスを -4 kV、時間を 600 s とし、その際の電流値は約 10 mA であった。コーティングは基板をタンタルヒーターによって 673 K に加熱しながら行った。膜厚は約 5 μm を狙ってコーティングした。膜厚測定はコーティング前後の重量変化および触針式表面粗さ計による測定を行ったが、両者間にほとんど差が認められなかった。

イオン注入は、加速電圧 150 keV で N_2^+ イオンを室温で $2 \times 10^{21} \sim 1.7 \times 10^{22}$ 個/ m^2 注入した。蒸着薄膜およびイオン注入材についてオージェ電子分光分析 (AES) 測定を行い、組成分析および注入窒素の深さ方向の濃度分布を求めた。窒素のオージェ電子の出現電位は 379 eV で Ti のオージェ電子の出現電位 387 eV および 418 eV のうち低エネルギー側のシグナルと重なり、装置上では分離できない。そこで深さ方向の窒素の分布は、次のようにして求めた。まず窒素のシグナルと重ならない 418 eV に出現する Ti のピーク強度から、相対感度係数法により Ti 量を求めた。つぎに、Ti の 2 つのピークの強度比は一定と仮定して、387 eV のピーク強度から Ti ピーク分を差し引いた残りを窒素シグナル強度とみなして、窒素量を算出した⁽³⁾。また、スパッター条件はイオンガン加速電圧 1 keV、ラスター 1 の条件で行った。ガラス基板上に作製した膜厚 320 nm の TiAl 薄膜を、この条件でスパッターし、ガラス基板に到達する時間からスパッター速度を算出した。その結果、スパッター速度は組成に多少依存するものの、Ti-Al 系薄膜ではおよそ 0.11 nm/s (6.6 nm/min) であった。生成物の同定は X 線回折法 (Cu K α 線) で行ったが、生成物の見掛けの厚さを増すために低角入射法を用いた。また、超微小ビッカース硬度計による硬さ測定を行った。耐食性試験は、硝酸：フッ酸 = 3:1 の混酸を 3 倍量の水で希釈した腐食液を用い、室温で 30 s エッチングして行った。

III. 実験結果と考察

1. 薄膜調製条件の検討と薄膜の性質

EB 電流の範囲は Table 1 に示すような範囲とした。蒸発原料としての Ti-Al 合金の配合比は、Al の蒸発量が多いことを考慮して Ti-rich とした。このような配合条件でコーティングを行えば TiAl 単相を含む各種組成の薄膜が得られるとの見通しのもとで実験を行った。

その結果、Fig. 1 の Ti-Al 系平衡状態図の下に示すような広い Al 量範囲にわたる薄膜が得られた。膜厚はいずれも 4~5 μm で、それぞれ 1 枚の基板内では均一であった。

生成相は X 線回折 (Cu K α 線) の結果、Fig. 1 の Ti-Al 系平衡状態図に存在する Ti_3Al 、TiAl および TiAl_3 相を含むものであった。TiAl₃ は単相で得られなかったが、これは状態図からわかるように TiAl₃ の組成領域に幅がないことから生成しにくいと考えられる。コーティング条件 (配合組成と EB 電流) と生成相との関係を Fig. 2 に示す。20 at% Al の配合組成では比較的大電流で Ti_3Al 単相を含む Ti-rich の相が、35 at% Al では小電流で Al-rich の相が、その中間の 27 at% Al では中電流で TiAl 単相を含む相

Table 1 Experimental conditions of the Ti-Al film prepared by ion plating.

Al content (at%)	20	27	35	50	(bal. Ti)
EB current (A)	0.15	0.17	0.20	0.24	0.26
Volume of metals	25 cm ³				
Substrate	Glass, heated at 673K during coating				
Pretreatment of substrate	Cleaning by Ar ion bombardment before coating				

が得られた。これらはいずれも実験の都度、新たな試料を用いればかなり再現性よく同一組成の薄膜が調製できる。しかしハース容量が小さいので、同じバッチで何回も溶解しなおしたり、あるいは長時間コーティングを続けると、

Fig. 2 Phases obtained for various Al contents of starting materials at various electron beam currents used. ●, Ti₃Al; ◐, TiAl; ◑, Ti₃Al + TiAl; ◒, TiAl + TiAl₃; ○, TiAl₃, but including metallic Al in (e).

ハース中の組成は次第に Ti-rich となるため、蒸着薄膜の組成も Ti-rich となってしまふ。27 at%Al, EB 電流0.17 A の条件で繰り返し溶解したところ、最初は Al-rich の薄膜が得られ、TiAl の単相薄膜を経て最後には Ti-rich の薄膜が得られた。したがって、本実験においては一定組成の試料を得ようとする場合、試料の膜厚は4~5 μm 程度に制約された。

これらの薄膜の表面状態を Fig. 3 に示すが、Ti-rich 側と Al-rich 側とははっきりと異なり、Ti-rich 側では表面は平滑で金属光沢を持ち、Al-rich 側では表面は粗で約0.2 μm 程度の凹凸があり鈍い銀白色を呈した。これは Al-rich 膜の方が Ti-rich 膜よりスパッターされやすいので、膜形成中に表面が荒れたためと考えられる。基板への密着性はいずれの膜も良好であった。

各種組成の薄膜試料の深さ方向の組成を Ar イオンスパッターしながら AES 分析した結果を Fig. 4 に示す。Ti-rich 膜から Al-rich 膜まですべて最表面には C, O が認められるが内部は極めて均一な組成であることがわかった。

微小硬さ測定の結果、蒸着膜の硬さは基板全面で均一で

Fig. 3 Optical micrographs of the surfaces of the Ti-Al films. The alphabetical marks correspond to those of Fig. 2. (a)~(c), Ti-rich films; (d)~(f), Al-rich films.

Fig. 4 Auger depth profiles of the various Ti-Al films. The marks, (b), (c) and (e) correspond to those of Fig. 2.

あった。Fig. 5 は荷重 4.9×10^{-2} N (5 gf) で測定した蒸着膜および 5×10^{21} 個/ m^2 の窒素イオン注入材の硬さと組成との関係を示す。本実験では、27~49 at% Al の Ti_3Al + TiAl 領域では Al 量 29 at% および 36 at% の TiAl と Ti_3Al の混合相しか得られておらず、この組成領域の薄膜の硬さデータは不足しているが、その硬さ変化は、図中に示すように上に凸の曲線で表わされることが考えられる。従来のバルク材での結果と比較すると、铸造材⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾およびその焼鈍材の場合、化学量論組成の 50 at% Al 近傍に硬さの極小が現れ、その両側組成で硬さが上昇するので、50 at% Al 近傍を中心に凹部を生ずることが知られている。しかし、本実験のイオンプレATING法により作成した蒸着膜は、いわば急冷状態にあることから上述のバルクの結果とは異なる硬さ変化を示す可能性がある。実際に、Vujic ら⁽⁷⁾ による急冷凝固材の硬さは、約 58 at% Al の TiAl 単相領域で極大を示し、上に凸の硬さ曲線が得られており、本実験の結果と同じ傾向である。したがって、本実験の蒸着膜の硬さは、Ti-Al 合金の高温からの急冷状態の硬さに対応していると考えられる。一方、全体としての硬さの絶対値は、バルク材の値よりも 2~3 倍程度大きくなっている。一般に、薄膜の硬さ測定では下地の硬さの影響が考えられ、ビッカース硬度測定では、鉄鋼の場合でくぼみ深さの 10 倍以上、非鉄金属ではさらにその 1.5~2 倍の厚みの試料が必要とされる⁽⁸⁾。本実験の薄膜試料では、荷重 4.9×10^{-2} N での圧痕のサイズ(対角線長)は 2~3

Fig. 5 Microhardness of the as-deposited films (○) and its change after nitrogen ion implantation to 5×10^{21} ions/ m^2 (●). Dotted lines show rough boundaries of the nonequilibrium phases obtained in this work.

μm 程度であり、膜厚として $10 \mu\text{m}$ 以上が望ましい。しかし、主としてハース容量からの制約により、薄膜の組成変化なしにこれ以上の膜厚を得ることは困難であり、一方、荷重をこれ以下にして圧痕のサイズを小さくすると、Al-rich 側の薄膜表面の凹凸のため圧痕のサイズ測定に大きな誤差が生ずるため、測定荷重を 4.9×10^{-2} N 以下にはできなかった。そこで、測定された硬さがどの程度下地(ガラス基板)の影響を受けているかを調べた。ガラス基板のビッカース硬さは、荷重 4.9×10^{-2} N で約 1000 であった。このガラス基板上に厚さ約 $8 \mu\text{m}$ の純 Al 膜をコーティングし、硬さを測定したところ、圧痕サイズは約 $15 \mu\text{m}$ で Hv として 38 が得られ、純 Al バルク材の値 (Hv ~ 20) より高いものの、下地の影響はそれほど大きくないと判断した。Ti-Al 薄膜および Al 薄膜の硬さがそれぞれのバルク材に較べて増加している原因は、下地の影響も多少はあるが、イオンプレATING法によって作成した薄膜は急冷蒸着状態にあり、バルク焼鈍材に較べて微細結晶であると共に、急冷による欠陥や内部歪を含んでいるためと考えられる。

2. イオン注入効果

(1) 硬さ変化

N_2^+ イオンの注入により、いずれの薄膜も Fig. 5 に示すように硬度が増加した。ここで注目すべきことは、蒸着したままの状態での膜の硬さは、上に凸の曲線で表わされる組

Fig. 6 Relative hardness of the Ti-Al films after nitrogen ion implantation to 5×10^{21} ions/m 2 .

成依存性を示していたものが、その後の窒素注入により、バルク焼鈍材の場合と同様に⁽⁴⁾、化学量論組成50 at% Al 近傍を極小とする、凹型の曲線に変化する傾向を示すことである。個々の硬さのデータにはばらつきがあるが、これを相対硬度(注入前の硬さを基準とした硬さ増加率)で整理すると Fig. 6 のようにばらつきの少ない凹型の曲線となる。この結果は窒素イオン注入にともなう、いわゆるイオン照射ミキシングにより原子混合が起こること、また窒素イオンの導入により Ti あるいは Al の窒化物が形成されることにより、急冷状態にあった Ti-Al の不完全な結合状態がより安定な結合状態に移行していることを示唆している。このように、室温のような低温における注入により、ある種のアニール効果が現れることは材料工学的にも興味深い。また、窒素注入による硬さの増加は、過飽和固溶窒素による内部歪硬化と窒化物形成による析出硬化が寄与していると考えられる。相対硬度は50 at% Al 近傍を極小とする凹型の組成依存性を示すが、その増加率は Ti-rich 側で2倍程度、Al-rich 側では3倍に達した。このように化学量論組成を境に、両側組成で硬さ増加率が大きいのは、バルク材の場合の窒素注入効果と同様に、Ti-rich 側では空孔型の点欠陥が、Al-rich 側では置換型欠陥がイオン照射により形成され、硬さに寄与するためと考えられる⁽⁹⁾。

(2) 注入窒素の AES プロファイル

注入窒素の深さ方向分布の一例を Fig. 7 に示す。窒素濃度が最大となる深さは、表面から70~80 nm にある。バルク材の場合には同条件の注入で約50 nm の深さで最大濃度を示し⁽⁴⁾、薄膜の方がやや深く注入されることがわかる。イオンプレーティング法によって得られる薄膜は、各種成膜法の中では密度が高いとはいうものの、バルク材よりややporousなことが推測される。窒素濃度最大の深さは膜組成が同じ場合、注入量の増加と共にわずかに表面側に移動した。また薄膜中の Al 量の増加によっても表面側にシフトした。Fig. 7 の窒素の最大濃度は約50 at% であ

Fig. 7 Auger depth profiles of nitrogen atoms in a Ti-Al film implanted with N_2^+ ions to 5×10^{21} ions/m 2 .

Fig. 8 Change of maximum nitrogen concentration with Al content for a dose of 5×10^{21} ions/m 2 .

るが、Fig. 8 に示すように薄膜の Al 量が増すにつれて、最大濃度は約30 at% にまで低下し、明らかに組成依存性が認められる。Al 量の増加にともない、窒素の最大濃度とその深さが変化するのは、注入中のスパッター率が Ti より Al の方が大きいため Al-rich 側でその影響を受け、窒素注入層が削られたためと考えられる。試料中の窒素の、窒化物と格子間原子との割合や結合状態は不明であるが、Kaufman ら⁽¹⁰⁾は固溶窒素量は Ti_3Al の方が TiAl よりはるかに大きいと報告している。このことが窒素濃度の組成依存性に関係していることも考えられる。

(3) 窒化物の形成

イオン注入による生成物は、膜組成によらず注入量 2×10^{21} 個/m 2 で AlN と Ti_2N が認められた。Pivin ら⁽¹¹⁾は TiAl への N 注入を電子顕微鏡で行い、注入中に生成物を電子線回折、ラザフォード後方散乱法および核反応解析法により *in situ* 観察をして、40~50 at% N の注入で立方晶の TiN の生成を報告している。またイオン注入ではないが、池田⁽¹²⁾は反応性イオンプレーティング法による Ti-Al-N 系薄膜形成の研究で、 Ti_2N は Ti-N 状態図に対応して形成領域が狭く単相では得られず、主として TiN が得られることを報告している。純 Ti への窒素注入では、注入量が少ない範囲では Ti_2N が生成するが、注入量を増す

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of a Ti-Al film implanted with N_2^+ ions to 1.7×10^{22} ions/ m^2 .

とTiNが生成することが知られている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。このようにTi₂Nの生成条件はかなり限定されている。Ti-Al蒸着膜への窒素イオン注入によって、まず正方晶のTi₂Nが生成するとしても、 10^{22} 個/ m^2 オーダーの多量注入では、立方晶のTiNが形成されるかも知れない。しかし、本実験では、Fig. 9に示すように 1.7×10^{22} 個/ m^2 まで注入量を増やしても、形成されるTi窒化物はTi₂Nのみであり、TiNは認められなかった。またTi-Al-N 3元系のTi₂AlNも認められなかった。したがってSubstoichiometricなTi₂Nの形成は、イオン注入およびイオン照射したTi-Al化合物中の相変態の特徴であることを示唆している。電子バンドエネルギー計算⁽¹⁵⁾によれば、SubstoichiometricなTi₂N相の結晶構造は、原子空孔の存在により安定化することが導かれている。以上のことから、Ti₂Nが形成され、TiNが形成されないことは、単に注入試料中の窒素濃度の不足によるものではないと考えられる。上述のPivinらの報告では、TiNの形成を観察しているが、その形成は、ある特定方位の結晶表面にエピタキシャル的に成長形成されているもので、多量の欠陥を含む結晶内部に形成されることは確認されていない。しかし、本実験でのX線回折による同定手段が、Pivinらの電子線回折などに比較して感度が悪いこと、微小領域における局所的観察ができないことから、生成窒化物の同定については、今後さらに実験的な検証が必要と思われる。

(4) 腐食表面の観察

イオン注入による耐食性の向上は顕著である。注入部分と未注入部分の耐食性の差を比較するため、薄膜の一部を覆った状態で注入した後、エッチングを行った。Fig. 10にTiAl単相薄膜の結果を示す。 2×10^{21} 個/ m^2 の注入で、すでに明らかな注入効果が認められる。しかしそれ以上注入量を増やしても、外見上の差は認められなかった。な

Fig. 10 Effect of nitrogen ion implantation on the corrosion resistance of TiAl single phase film implanted to doses of (a) 2×10^{21} , (b) 5×10^{21} and (c) 8×10^{21} ions/ m^2 , respectively.

お、この写真に示した試料の腐食時間は2sであるが、約10sの腐食で未注入部分が完全に溶解し、ガラス基板が現れた。注入部分自体は30sの腐食で変化が認められなかった。他の単相薄膜および多相薄膜もTiAl単相薄膜と同様、良好な耐食性を示した。耐食性向上の原因は、窒素注入により表面層に化学的に安定な窒化物セラミックスであるTi₂NおよびAlN粒子が微細析出したことによるものと考えられる。

IV. 結 言

文 献

蒸気圧に大きな差のある Ti と Al から構成される Ti-Al 系金属間化合物の TiAl, Ti₃Al 单相を含む薄膜を, イオンブレーティング法により調製した. 調製の際, 配合組成とイオンブレーティング装置の EB 電流を制御して, 1 個のハースからの蒸発で, ある程度任意組成の薄膜を得ることができた. 得られた薄膜は, 膜厚, 組成, 硬さいずれもきわめて均一なものであった. 蒸着膜の硬さの組成依存性は急冷凝固したバルク材の場合と同様であった.

これら各種組成の薄膜への N₂⁺ イオン注入による生成物は, バルク材の場合と同様, 1.7×10²²個/m²までの注入量では Ti₂N および AlN であった. イオン注入により, 蒸着膜の硬さは最高 3 倍に増加し, その組成依存性はバルク焼鈍材の場合と同様に, 化学量論組成 50 at%Al 近傍で極小を示すことがわかった. また, 蒸着膜の耐食性は著しく改善された. このように組成を制御してのイオンブレーティング法による成膜技術とイオン注入法による窒素注入を組み合わせることにより, 組成敏感な金属間化合物 Ti-Al の表面硬さや耐食性などの材料表面特性を改善できた.

- (1) たとえば, 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 52(1988), 816.
- (2) 武井 厚, 石田 章: 金属表面技術, 37(1986), 239.
- (3) 斎藤一男, 松島忠久: 未発表.
- (4) 斎藤一男, 松島忠久: 第 1 回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集, (1985. 11月), p. 43.
松島忠久, 斎藤一男: 第 2 回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集, (1986. 11月), p. 39.
- (5) H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay and R. I. Jaffee: Trans. AIME, 197(1953), 267.
- (6) E. S. Bumps, H. D. Kessler and M. Hansen: Trans. AIME, 194(1952), 609.
- (7) D. Vujic, Z. Li and S. H. Whang: Met. Trans. A, 19A(1988), 2445.
- (8) JIS Z 2251
- (9) K. Saito and T. Matsushima: Proc. Intern. Conf. on Surface Modification of Metals by Ion Beams., Riva der Garda, Italy, (1988), p. 92.
- (10) M. J. Kaufman, D. G. Konitzer, R. D. Shull and H. L. Fraser: Scripta Met., 20(1986), 103.
- (11) J. C. Pivin, P. Zheng and M. O. Ruault: Proc. Intern. Conf. on Surface Modification of Metals by Ion Beams, Riva der Garda, Italy, (1988), p. 79.
- (12) 池田 孜: 日本金属学会講演概要集, (1988. 11月), p. 604.
- (13) 藤花隆宣, 松沢直治, 岡部芳雄, 岩木正哉: 第 3 回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集, (1987. 11月), p. 45.
- (14) J. C. Pivin, F. Pons, J. Takadoum, H. M. Pollock and G. Farges: J. Mat. Sci., 22(1987), 1087.
- (15) S. P. Denker: J. Less-Common Metals, 14(1968), 1.