

論文

多角バレルプラズマ表面改質法による金属チタン微粒子の表面窒化

松原 圭佑、團野 雅斗、井上 光浩、阿部 孝之

富山大学水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

Surface Nitridation of Titanium Particles by Polygonal-Barrel Plasma Treatment System

Keisuke Matsubara, Masato Danno, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 12, 2011; accepted March 9, 2012)

Abstract

We demonstrated surface nitridation of titanium particles using the polygonal barrel-plasma treatment system. In order to verify the formation of TiN, a Ti plate was treated in our plasma treatment system. The color of the Ti plate changed from metallic to gold as a result of N₂ plasma treatment. Glow discharge optical emission spectrometry of the plasma-treated Ti plate confirmed that nitrogen was inserted. From XPS measurements, it was also found that the nitrogen in the sample was ascribed to the formation of Ti-N bonds. It should be noted that the X-ray diffraction patterns of the Ti plate before and after the plasma treatment showed only the reflection peaks of Ti metal, supporting that the Ti-N bond formation occurred only on the surface of the plate. Subsequently, N₂ plasma treatment was applied to Ti particles. The plasma treatment using a swinging motion of the barrel containing Ti particles changed the color of the particles uniformly from gray to brown. The UV-VIS absorbance spectrum of the plasma-treated Ti particles was similar to that of the plasma-treated Ti plate. This result was considered a proof of the Ti-N bond formation on Ti particles achieved by the polygonal-barrel plasma treatment system.

1. 緒言

窒化チタンは低摩擦係数、高硬度、高引っかかり耐性、金色、高融点、低電気抵抗という特性から広く利用されている材料である。その中でも窒化チタン微粒子は複合材の機械的・電気的特性の向上を目的としたフィラーや添加剤として効果的な性能を有する [1-3]。

窒化チタン微粒子は現在、チタンあるいはチタン化合物をアンモニア中で高温処理する方法 [4]、及びメカノケミカル法 [5, 6] と呼ばれる手法で主に調製されている。しかしながら、いずれの手法も調製時に加熱あるいは混練によって粒子形状が変化する。そのため、これらの手法で調製した窒化チタン微粒子を粒径や形状の制御が必須な研磨剤や充填剤、スパーサーに応用展開できない。

そこで我々は、切削工具等の耐久性を向上させるために工業的に用いられているプラズマ表面処理技術に注目した。この手法を用いて形状が制御された金属チタン微粒子表面を窒化すれば、上記した従来の窒化チタン微粒子調製法の問題を解決できる。しかしながら、これまでに報告されているガス流通下におけるプラズマ処理法 [7, 8] では微粒子の二次粒子を粉砕できず、均一な表面処理が困難である。また、微粒子を攪拌するために円筒形の回転容器を装備したプラズマ処理法も報告されているが [9, 10]、円筒容器の回転では微粒子は容器内の内壁を滑り落ちるだけで二次粒子の粉砕まで至らない。

この問題を解決するために、最近我々は「多角バレルプラズマ表面改質法」を開発した [11]。この装置は我々が以前開発した「多角バレルスパッタリング法」 [12] の微粒子攪拌機構を有する。この機構において微粒子は攪拌されるだけでなく、バレル内壁への衝突により二次粒子から一次粒子に粉砕される。その結果、本手法により酸化チタン微粒子表面を均一に窒素ドーピングすることに成功している [11]。そこで、本研究では、多角バレルプラズマ表面改質法による多角バレルプラズマ表面改質法による金属チタン微粒子の表面窒化処理を検討した。

2. 実験

2.1 試料の調製

Figure 1 に本研究で用いた微粒子プラズマ表面改質装置の概略図を示す。この装置は真空チャンバー内にガスを供給するガス供給電極と粉体を入れる 6 角バレルから構成されている。試料の調製は以下のように行った。金属チタン板(ニラコ 15×15×1.5 mm)、もしくは 1.5 g の金属チタン微粒子(大阪チタニウム TILOP 45, 粒径: 45 μm 以下)をバレル内に投入し、真空チャンバー内を 1.0×10^{-3} Pa 以下になるまで真空排気した。その後、窒素ガス(純度: 99.9998 %)を導入し、250 kHz 高周波電源を用いて所定の時間(金属チタン板: 10 min, 金属チタン微粒子:

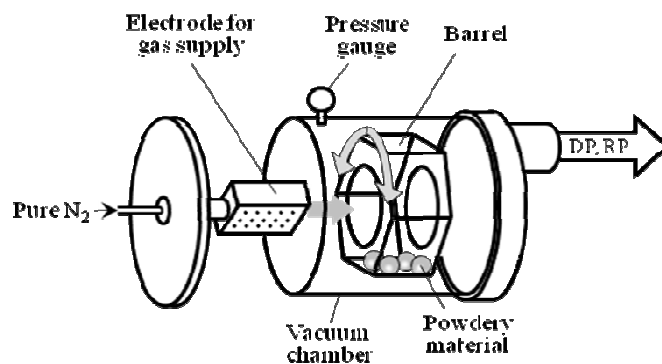


Figure 1 Schematic representation of the plasma-treatment system.

4 h)でプラズマ処理を行った。RF 出力、窒素ガス圧はそれぞれ 300 W、10 Pa に設定した。この時、金属チタン板を用いた場合は 6 角バレルを固定、金属チタン微粒子をプラズマ処理する場合はバレルを固定、あるいは角度 $\pm 75^\circ$ 、回転速度 5 rpm にて振り子運動させた。プラズマ処理後、窒素ガスを注意深く導入してチャンバー内の圧力を大気圧に戻し、試料を取り出した。

2.2 調製試料の物性評価

表面処理した試料中の窒素の深さ方向分布はグロー放電発光分光装置(GD-OES; 堀場製作所 GD-Profilier2)を用いて測定した。プロファイルにおける深さは分析痕深さと測定時間から換算した。X 線光電子分光分析(XPS; アルバックファイ株式会社 Quantum2000)では、試料に含まれる窒素原子の結合状態を評価した。この時、Ar エッチングすることで、最表面から約 200 nm までの窒素の分布も求めた。試料の結晶構造は X 線回折測定(XRD; PHILIPS PW1825/00)により解析した。試料の光吸収スペクトルは可視紫外分光光度計(UV-VIS; 日本分光 V-560i RM)を用いて、拡散反射法により測定した。UV-VIS スペクトルのバックグラウンドは硫酸バリウムを使用して補正し、微粒子試料の測定は石英窓付き粉体専用セルに封入して行った。

3. 結果

3.1 金属チタン板に対する窒素プラズマ処理

プラズマ表面処理による金属チタンの窒化の可否を検討するために、金属チタン板の表面処理を行った。Figure 2 に(a)窒素プラズマ処理前、及び(b)処理後の金属チタン板の外観写真を示す。未処理試料は金属色であったのに対し、窒素プラズマ処理後の試料は金色を呈した。この窒素プラズマ処理後の色相は、窒化チタンに類似する。そこで、窒化チタン形成を明らかにするために窒素プラズマ処理前後の試料の物性を測定した。

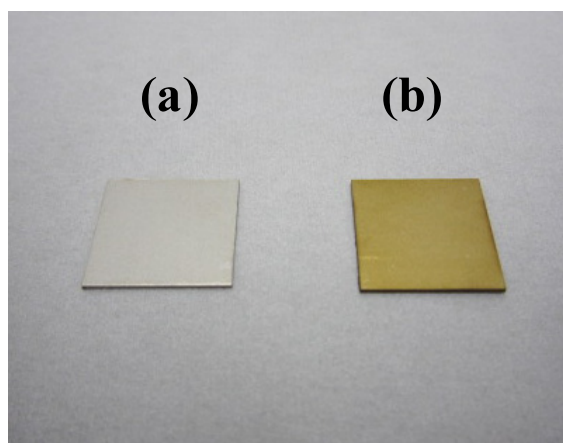


Figure 2 Photographs of (a) as-received Ti plate, (b) N_2 plasma-treated Ti plate.

試料中の窒素の深さ方向分布を調べるため、未処理試料、及び窒素プラズマ処理試料の GD-OES 測定を行った。得られたプロファイルを Figure 3 に示す(a: 未処理、b: 処理後)。両者を比較すると、処理後の試料において深さ 50 nm 付近をピークとする、処理前にはない窒素の分布が認められる。この結果は、窒素プラズマ処理により試料内へ窒素が侵入したことを示している。また、Figure 4 に示す窒素プラズマ処理試料の XPS 測定の結果を見ると、29~145 nm に Ti-N 結合に帰属できる N1s ピークが 396.8 eV に認められる[13]。これらの結果から、窒素プラズマ処理により金属チタン表面に窒化チタンが形成したことがわかる。しかしながら、Figure 4 の Ti-N ピークは試料内部へ行く程強度が低下し、174 nm で消滅する。これは窒化チタンの形成が 174 nm 未満であることを示唆し、この結果に GD-OES 測定の窒素分布も符合している。なお、Figure 4 では試料最表面の N1s ピークがチタン酸窒化物の形成に起因

する 396.2 eV にシフトしている[13]。また、O1s ピークは最表面でのみ Ti-O 結合の形成に基づく 530eV 付近に観察され、深さ 29 nm 以降では格子間酸素に基づく 531.5eV 付近へシフトした[14]。これらの結果は、最表面から 29nm 未満の領域で窒化チタンの一部が酸化されていることを示唆する。

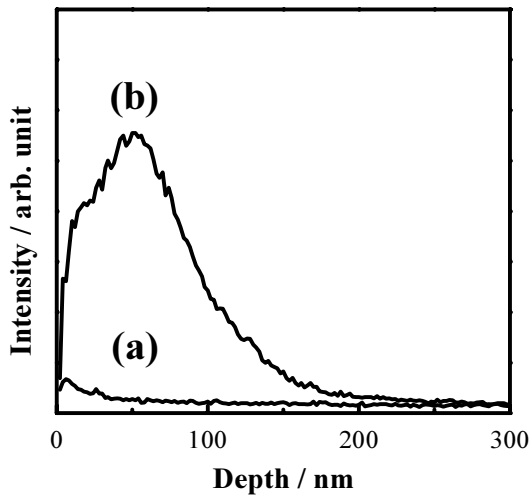


Figure 3 GD-OES depth profiles of nitrogen for (a) as-received Ti plate, (b) N₂ plasma-treated Ti plate.

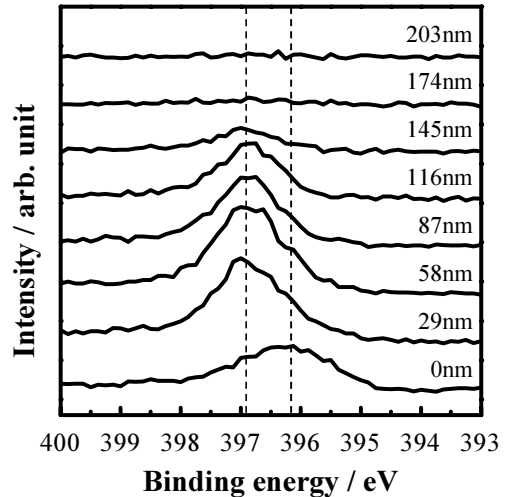


Figure 4 XPS N1s spectra of plasma-treated sample at various depth.

さらに、XRD 測定により窒素プラズマ処理による金属チタン板の結晶構造の変化を評価した。Figure 5 に(a)未処理試料、及び(b) 窒素プラズマ処理試料の XRD パターンを示す。その結果、いずれの試料においても、Ti(100)、Ti(002)、Ti(101)、Ti(102)、Ti(110)に帰属される回折ピークのみが $2\theta=35.1, 38.3, 40.1, 53.0, 63.0^\circ$ 付近に認められた[6]。これは窒素プラズマ処理が金属チタン板のバルク構造にほとんど影響しないことを表す。つまり、窒化チタンの形成が表面のみで起こると言える。

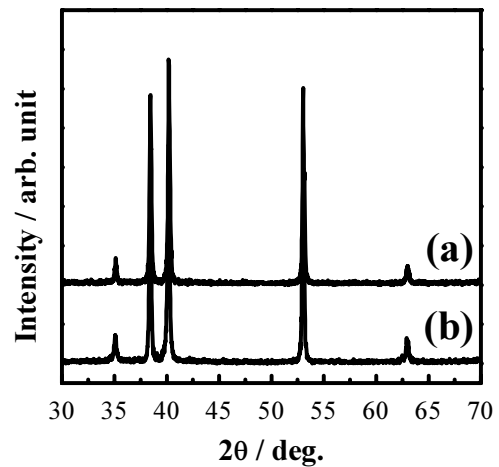


Figure 5 XRD patterns of (a) as-received Ti plate, (b) N₂ plasma-treated Ti plate.

3.2 金属チタン微粒子に対する窒素プラズマ処理

続いて、多角バレルプラズマ表面改質法を用いて、金属チタン微粒子に対する窒素プラズマ処理を行った。調製時のバレルの振り子運動の効果を確認するため、窒素プラズマ処理はバレルを固定した場合と振り子運動させた場合で行った。Figure 6(a)は処理前、(b)及び(c)はそれぞれバレルを固定、及び振り子運動させた窒素プラズマ処理後の金属チタン微粒子の写真を示している。未処理の金属チタン微粒子は灰色であるのに対し、バレルを振り子運動させて窒素プラズマ処理

した試料は微粒子が明確な褐色に変化した。しかしながら、バレルを固定した場合には色相の変化はごく僅かであった。Figure 6(b*)はバレルを固定した窒素プラズマ処理直後の写真を示している。試料全体のうち表層のごく一部の微粒子は褐色であったが、内部の大部分の微粒子は灰色のままであった。Figure 6(b)の色相変化が僅かであったのは、ごく少量の褐色の微粒子が多量の灰色の微粒子により希釈されたためであり、微粒子試料が不均一にプラズマ処理されたことを示す。この結果から、金属チタン微粒子表面を均一に窒素プラズマ処理するためには、バレルの振り子運動による微粒子攪拌が必須であることがわかる。

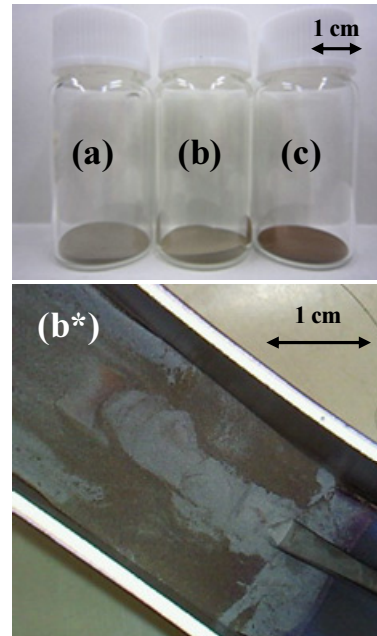


Figure 6 Photographs of (a) as-received Ti particles, (b) N₂ plasma-treated Ti particles using fixed barrel, (c) N₂ plasma-treated Ti particles using oscillating barrel and (b*) Ti particles in the barrel after N₂ plasma-treatment using fixed barrel.

ここで、金属チタン微粒子における窒化チタン形成を評価するために UV-VIS を測定し、金属チタン板試料の結果と比較した。得られた結果を Figure 7 に示す。金属チタン微粒子の場合、窒素プラズマ処理すると 400nm 付近を頂点として全体的に吸光度が増加した(Figure 7-a)。この結果は Figure 7(b)に示す金属チタン板の UV-VIS と類似する。つまり、Figure 6 で述べた金属チタン微粒子の色相の変化は微粒子表面に窒化チタンが形成したことを反映すると推測される。しかし、Figure 1 で述べたように、プラズマ処理後の金属チタン板が金色に変化したのに対し、Figure 6(c)に示すプラズマ処理後の金属チタン微粒子は褐色である。この色相の違いは、微粒子表面で引き起こされた光散乱によるものと考えられる。

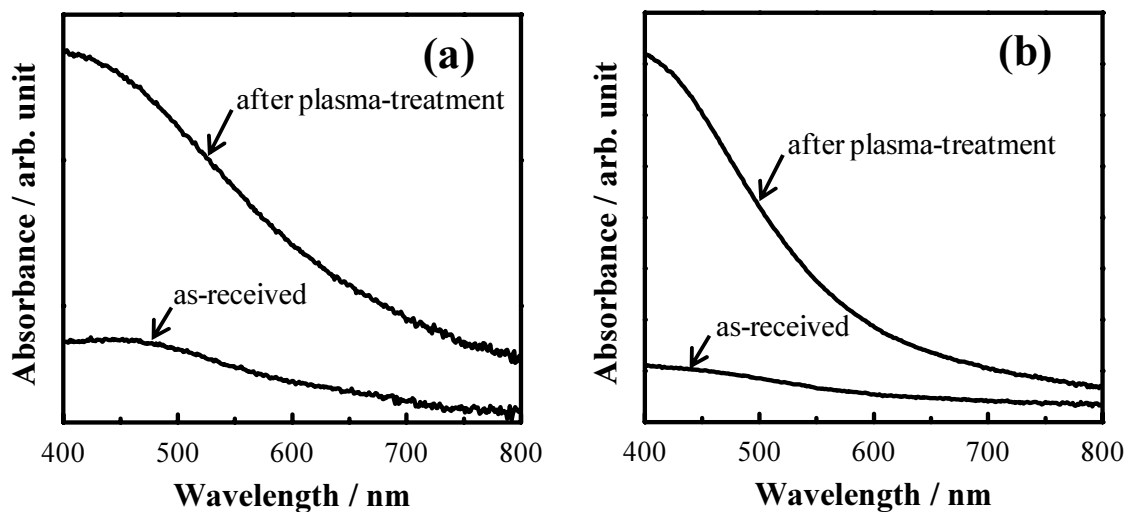


Figure 7 UV-VIS spectra of (a) Ti particles and (b) Ti plates, before and after N₂ plasma-treatment.

以上の結果から、多角バレルプラズマ表面改質法は金属チタン微粒子表面に窒化チタン層を形成するのに有効であると言える。しかしながら、現段階では微粒子表面に形成された窒化チタン層の構造、及び深さ方向の知見は得られていない。これらを明らかにするために今後、さらなる検討を行う予定である。

4. まとめ

本研究では、多角バレルプラズマ表面改質法を用いて金属チタン板、及び金属チタン微粒子に対する窒素プラズマ処理を行った。窒素プラズマ処理を施した金属チタン板は、未処理の金属色から金色への変化が認められた。GD-OESの結果は処理によって窒素原子が試料中に侵入したことを示した。また、同試料のXPS測定から、窒素プラズマ処理により導入された窒素原子は最表面層ではチタン酸窒化物を形成しているものの、内部では窒化チタンを形成していることが明らかとなった。なお、窒素プラズマ処理前後の金属チタン板から得られたXRDパターンは、いずれも金属チタンに帰属されるピークのみを示し、窒化チタンの形成が表面層でのみ起こっていることが分かった。一方、本手法を用いた金属チタン微粒子に対する窒素プラズマ処理では、バレルを振り子運動することで、色相が未処理の灰色から均一な褐色へ変化した。また、プラズマ処理した金属チタン微粒子の吸光スペクトルは板状試料と類似していた。この結果は、上記した金属チタン微粒子の色相変化が窒化チタン形成に起因することを表す。以上の結果から、金属チタン微粒子に対する窒素プラズマ処理により、試料表面に窒化チタン層の形成が可能であると結論できる。

Reference

- (1) J. Russias, S. Cardinal, Y. Aguni, G. Fantozzi, K. Bienvenu and J. Fontaine, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.*, **23** (2005) 358.
- (2) I.-L. Tangen, Y. Yu, T. Grande, R. Hoier and M.-A. Einarsrud, *J. Eur. Ceram. soc.*, **24** (2004) 2169.
- (3) R.F. Shyu, F.T. Weng and C.T. Ho, *J. Mater. Proc. Tech.*, **122** (2002) 301.
- (4) Z. Zhang, J.B.M. Goodall, D.J. Morgan, S. Brown, R.J.H. Clark, J.C. Knowles, N.J. Mordan, J.R.G. Evans, A.F. Carley, M. Bowker and J.A. Darr, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** (2009) 2343.
- (5) D. Waxler, A. Calka and A.Y. Mosbah, *J. Alloys Compd.*, **309** (2000) 201.
- (6) A.S. Bolokang and M.J. Phasha, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.*, **28** (2010) 610.
- (7) B. Mutel, M. Bigan and H. Vezin, *Appl. Surf. Sci.*, **239** (2004) 25
- (8) F. Bretagnol, M. Tatoulian, F.A. Khonsari, G. Lorang and J. Amouroux, *React. Funct. Polym.*, **61** (2004) 221.
- (9) T. Xu, J. Yang, J. Liu and Q. Fu, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 8945.
- (10) Y. Murata and T. Aradachi, *J. Electrostat.*, **51-52** (2001) 97.
- (11) K. Matsubara, M. Danno, M. Inoue, Y. Honda, T. Abe, *Chem. Eng. J.*, in press.
- (12) T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 194.
- (13) N.C. Saha and H.G. Tompkins, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 3072.

- (14) C.H. Chung, L.S. Yang, C.C. Chih, S.Y. Chuen, O.K. Liang, J. Electrochem. Soc. **154** (2007) E13.