

# イオン液体を用いたチタンの窒化処理に関する研究

坂村 喬史, 斎藤 隆之

## Study on Nitriding Processing of Titanium using Ion Liquid

Takashi SAKAMURA, Takayuki SAITOU

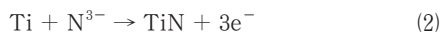
キーワード：イオン液体, チタン, 窒化処理, 電気化学

### 1. はじめに

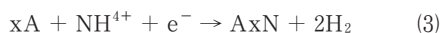
窒化チタンTiNは高硬度, 高耐食性, 耐摩耗性に優れた素材であり, 工業的利用としては, 切削工具及び金型などへのコーティングとして施され, 耐摩耗性の高強度な部材として, また樹脂素材の離型性向上のために利用されている。

窒化チタンの成膜方法はイオンプレーティングのような物理蒸着法(PVD)やイオン注入法など表面窒化法が用いられるが, これらの方法では装置構成が複雑であり, 複雑形状への成膜には適さず, また窒化処理に800°C以上の高温を要するなどの問題点がある。これらの問題解決に向けた新しい窒化処理法として, 電気化学プロセスによる窒化処理法が検討されている。

従来の陽極酸化法では水溶液を用いるため酸化物以外の成膜が困難であったが, 2000年以降200°C以上の温度域で熔融塩を用いた窒化処理を行う方法が提案され<sup>1,2)</sup>, 非水液体を用いた窒化処理の可能性が示されている。後藤らの論文では<sup>3)</sup>, 反応(1)のように450°Cの熔融塩中で窒素ガスを陰極にてナイトライドイオン化し, 陽極にチタンを用い, 反応(2)でナイトライドイオンの酸化により窒化チタンを成膜している。



また, 伊藤らの特許では<sup>2)</sup>, 熔融塩の種類にもよるが200°C以上の熔融塩にアンモニウム塩を溶解させ, 窒化処理したい目的金属を陰極に用いることで, アンモニウムイオンの還元反応で窒化処理を行う方法である。反応は(3)で表わされ, 窒化処理したい目的金属Aを陰極電極に用い, 金属Aが還元されない電位, かつアンモニウムイオンが還元される電位で電気分解を行うことにより, 電極上でアンモニウムイオンが還元され, 窒化金属AxNとして形成するとされている。



本研究では, 低い温度での窒化処理を可能としている, 伊

藤らの特許<sup>2)</sup>を参考にし, 熔融塩をイオン液体に置換することで, より低温の窒化処理法を検討した。

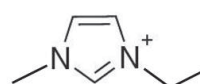
### 2. イオン液体の特徴

イオン液体は, 塩などのようにイオンだけで構成されているにもかかわらず室温付近で液体状態の物質の総称である。下記にその特徴を示す。

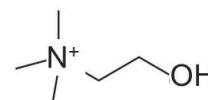
- ① 水素, 炭素や窒素から構成されている。有機溶媒のような水のように電流を流すことができる。
- ② -30~300°Cの温度域でも液体である。
- ③ 難揮発性, この特徴を利用し宇宙空間のような真空中での潤滑剤としても研究されている。
- ④ 難燃性, 耐熱性が高い化学物質である。
- ⑤ 種類によっては親水性, 疎水性を示す。

このような特徴があるためイオン液体は水でもなく有機溶媒でもない「第3の液体」とも呼ばれている。イオン液体を構成する代表的な陽イオンと陰イオンの例を図1に示す。これら陽イオンと陰イオンの組合せや分子の構造により自由にイオン液体を設計することができ, これによって目的に合わせた物性を付与できることも特徴の一つであり, 幅広い分野への応用展開が期待されている。例えば, 難揮発性を利用し

#### (a)陽イオン



1-エチル-3-メチル  
イミダゾリウムイオン



コリンイオン

#### (b)陰イオン

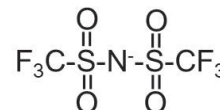
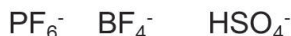


図1 イオン液体の (a) 陽イオンと (b) 陰イオンの例

事業名：経常研究

課題名：イオン液体を用いた金属窒化物系硬質皮膜形成法の開発

電子顕微鏡用のイオンコートに置き換わる前処理剤<sup>3)</sup>として、また、電気伝導性を利用し、電解質としてpHメーターの電極<sup>4)</sup>などが実用化されている。

### 3. 実験方法

#### 3.1 イオン液体とアンモニウム塩の選定

イオン液体の選定は還元反応での窒化処理であることを考慮し、アルミニウムめっきの研究<sup>5)</sup>で実績のあるイミダゾリウム系イオン液体(図1(a)左側)と、クロムめっきの研究<sup>6)</sup>で用いられるコリン系イオン液体(図1(a)右側)を選定し、これらに対して、窒素源としてアンモニウム塩の組み合わせを検討した。

イミダゾリウム系イオン液体では1-エチル3-メチルイミダゾリウムアセテート(シグマアルドリッチ製、純度 $\geq 90\%$ 、融点： $-20^{\circ}\text{C}$ 、以下EMI-ace)、と酢酸アンモニウム(関東化学製、融点： $114^{\circ}\text{C}$ 、純度 $\geq 97\%$ )を用いた。酢酸塩同士の組み合わせを選択することで溶解すると考えたが、混合しただけでは酢酸アンモニウムは溶解しなかった。そこで、酢酸アンモニウムの融点以上まで加熱し溶解させ、液相状態において混合することで、室温まで冷却しても液相を保つことを見出した。酢酸アンモニウムの添加量は15, 30, 50mol%とした。

コリン系イオン液体は、塩化コリン(和光純薬製、純度 $\geq 95\%$ 、融点： $305^{\circ}\text{C}$ 、以下ChCl)と酢酸アンモニウムを用いた。塩化コリンはイオン液体ではないが、酢酸アンモニウムとモル比1:1で混合すると、お互いの融点より低い $60^{\circ}\text{C}$ 以上から溶解し合い、イオン液体を形成することを見出した。また、比較のため、酢酸(和光純薬製、融点： $15.5^{\circ}\text{C}$ 、純度 $\geq 99.7\%$ )を1:1のモル比で混合し $90^{\circ}\text{C}$ で溶融させ調製したものも用いた。

#### 3.2 電気化学測定と窒化処理

EMI-ace+酢酸アンモニウム混合イオン液体、及びChCl+酢酸アンモニウム混合イオン液体に対するチタン板の測定を行った。測定には、ポテンショスタット(HZ-5000、北斗電工製)を用い、擬似参照極(以下Q.R.E.)として $\Phi 3\text{ mm}$ の白金線、対極にはカーボンを用い、目的金属となる試料極にはチタン板(純度 $\geq 99\%$ 、神戸製鋼製)を試料サイズ $30 \times 10 \times 1\text{ mm}$ とし、電解部分が $10 \times 10\text{ mm}$ になるようにポリイミドテープにて被覆した。走査速度は $10\text{ mV/sec}$ とした。この結果に基づき、窒化処理である定電位電解の電位を決定し、定電位電解を1h行った。また、比較のためイオン液体に1, 5, 15, 60min浸漬させたものも行った。液温は、EMI-ace+酢酸アンモニウム混合イオン液体は $60^{\circ}\text{C}$ 、ChCl+酢酸アンモニウム混合イオン液体では $90^{\circ}\text{C}$ で行い、水分があると窒化反応が阻害されることを考え、実験はすべてグローブボックス

内でArガスを流し続けることで、湿度10%以下を保持して行った。また、チタン板は電解直前にリユーターで表面を機械研磨し酸化皮膜を取り除いた後、試験片として供した。窒化処理後の試験片の評価ではX線光電子分光装置(Axis-HSi, KRATOS製、以下XPS)により、チタン試験片表面の定量分析と深さ方向の化学状態分析を行い、電解中の電極表面に発生したガスをガスクロマトグラフ(Automass Sun, 日本電子製)により分析した。

### 4. 実験結果及び考察

#### 4.1 イミダゾリウム系イオン液体を用いた窒化処理

##### 4.1.1 イミダゾリウム系イオン液体のボルタモグラム

図2(a)に酢酸アンモニウム未添加液と、30mol%添加液でのボルタモグラムを示す。図2(a)の電位走査範囲は $-2 \sim 4\text{ V vs. Pt (Q. R. E.)}$ である。図2(b)には $-1\text{ V}$ 付近のグラフの拡大図を示す。図より2つの曲線に大きな差は見られない結果となった。負への走査で $-1\text{ V}$ あたりから電流が流れ始め、 $-2\text{ V}$ の時点で $-10\text{ mA/cm}^2$ 以下の電流が流れるが、正への走査では $4\text{ V}$ までの間で大きく電流が流れなかった。また、 $-1\text{ V}$ 以下で流れる電流は、この2つの曲線が同じような挙動を示すことから、イオン液体のイミダゾリウムイオンの分解と考えられる。図2(b)からも、 $-1\text{ V}$ 付近で電解が起こり始め、その際の電流値は2つの液で異なっているが、電解が起こり始める電位がほぼ同じであることから同じ反応と考えられる。

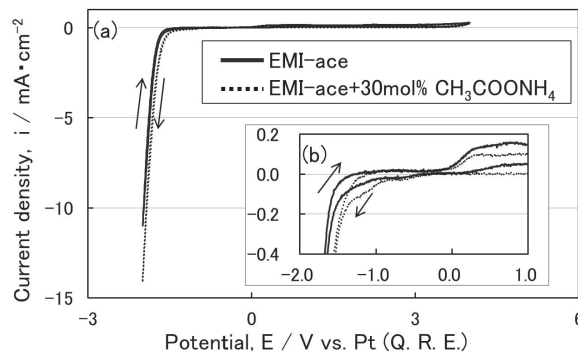


図2 (a)EMI-ace及び $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 添加液のボルタモグラム、(b) $-1\text{ V}$ 近傍の拡大図

このボルタモグラムからはアンモニウムイオンの電解反応の電流は確認できていないが、窒化処理のための定電位電解を $-1$ 及び $-2\text{ V}$ で1h行った。電解後のチタン試験片の外観は、未電解と $-1\text{ V}$ で電解を行った試験片は色の変化などは見られなかった。また、 $-2\text{ V}$ で電解を行った試験片は若干の黄色い色味が付いたが、窒化チタンのような金色では無く、薄い皮膜が形成されたことによる干渉色と考えられる。図3にXPSを用いたTi2pとN1sの分析結果を示す。このス

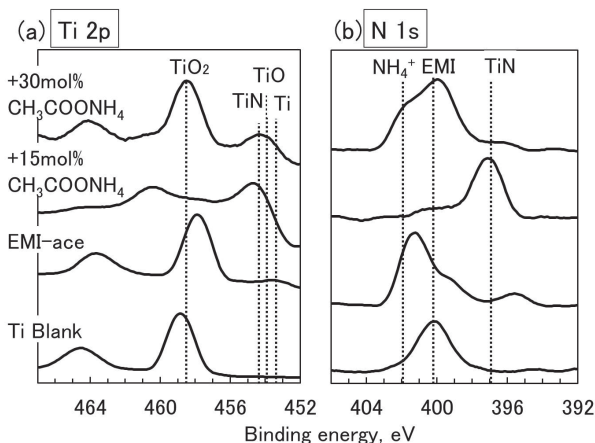


図3 各イオン液体を用い-1.0Vで電解処理を行った試験片のTi 2p(a), N 1s(b)のXPSスペクトル

スペクトルより、イオン液体に酢酸アンモニウムを15mol%添加し電解を行った試験片のみ、Ti2p及びN1sのスペクトルからTiNに相当するピークが確認された。しかし、-2Vで電解した試験片を含むそれ以外の試験片からはTiO、及びTiO<sub>2</sub>に相当するピークしか確認できず、窒化チタンの生成は認められなかった。チタンが酸化したのは元々イオン液体に含んでいる水分や、ボルタモグラム測定によって、イミダゾリウムイオンと酢酸イオンが電解されて生成した水分によるものと考えられる。

#### 4.1.2 イミダゾリウム系イオン液体への浸漬

15mol%酢酸アンモニウム添加液のとき、窒化チタンに対応するスペクトルのピークが確認できたが、図2のボルタモグラム測定結果からはアンモニウムイオンの還元反応に起因した電流値は確認できず、アンモニウムイオンの濃度を変えてもアンモニウムイオンの電解は確認できていない。そこで窒化チタンが形成されたのは、電解ではなく電解前の浸漬した瞬間から進行する表面反応の可能性を考え浸漬試験を行った。試験は30mol%酢酸アンモニウム添加液を用いチタン試験片を1, 5, 15, 60minで浸漬処理を行った。先の電解処理において30mol%酢酸アンモニウム添加液では窒化チタンの生成は認められなかったが、実験手順を見直し、新しくイオン液体を調合し、ボルタモグラム測定を行わずに浸漬試験に供した。

図4(a)に各時間浸漬処理を行った試験片のXPS分析結果を示す。図より、すべての試験片から窒化チタンに相当するN1sのピークが確認できた。また、図4(b)に各浸漬時間の試験片とNの割合を示すが、全ての試験片においてNの割合は7%程度となり、浸漬時間によるNの割合の変化は確認できなかった。また、アルゴンエッチングを用いて、深さ方向の窒素の割合を調べた結果、浸漬時間60minの試験片は、SiO<sub>2</sub>換算値で29nmの厚みであった。これより、60℃という

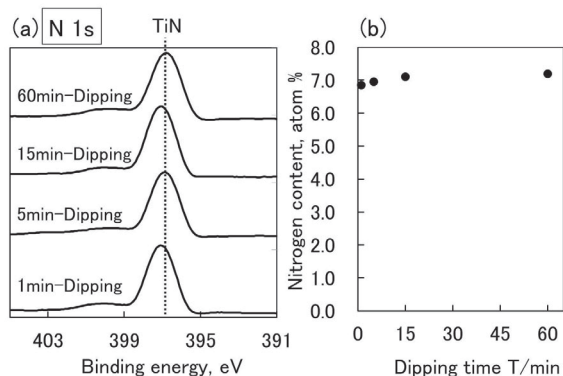


図4 (a) 各時間浸漬処理を行った試験片のXPSスペクトル, (b) Nの濃度と時間の変化推移

室温近傍である温度帯でアンモニウムイオンとチタンが反応し、窒化チタンを形成することが分かった。文献<sup>2)</sup>では、アンモニウム塩の添加量は0.1~3 mol%であるのに対して、イオン液体では15~50mol%添加し、アンモニウム塩が高濃度のため、低温化においても窒化反応が起きたと考えられる。

#### 4.2 コリン系イオン液体を用いた電解及び浸漬による窒化処理

次にChCl+酢酸アンモニウム混合イオン液体を用いた、ボルタモグラム測定の結果を図5に示す。比較のため、ChCl+酢酸混合イオン液体を用いた結果も合わせて示す。この2つ曲線はイミダゾリウム系のときと異なり、電位を負への走査をしていくと、-0.5Vから還元電流が流れ始め、-1.8V近傍で還元電流のピークが確認された。その後、負の電位の増加に伴い負の電流値が増加した。ピーク以降の電流は、電解し続けることでイオン液体の色が褐色に変化したことから、コリンイオンの分解に起因するものと考えられる。また、-1.8V近傍で見られる還元電流であるが、その際にチタン試験片上に発生した気体を回収し、ガスクロマトグラフ分析を行った結果、アルゴン、酸素、窒素、水素が検出された。酸素と窒素はその割合から空気からの不純物と考えられるが、水素が検出されたことから、-1.8V近傍で還元反応はアンモニウムイオン及び水素イオンの還元に伴ったピーク電流であると考えられる。これらの結果より窒化処理のための定電位電解電位を-1.8及び-2.5Vとし1h行った。また、浸漬試験を1h行い比較した。

電解及び浸漬後の試験片は、色の変化は確認できなかった。図6にXPS分析結果を示す。図6(a)から、電解及び浸漬後の試験片表から、窒化チタンに相当するN1sのピークが確認でき、未処理の試験片表面からは確認できなかった。また、浸漬後の試験片からはアンモニウムに起因するピークも確認された。窒化チタンに相当するN1sのピークから、Nの割合を算出したものを図6(b)に示す。未処理の表面よりも、浸漬することでNの割合の増加が確認でき、また電解するこ

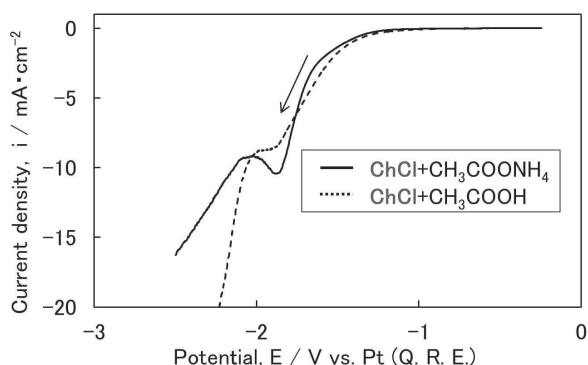


図5 ChClとCH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>もしくはCH<sub>3</sub>COOH混合イオン液体のボルタモグラム

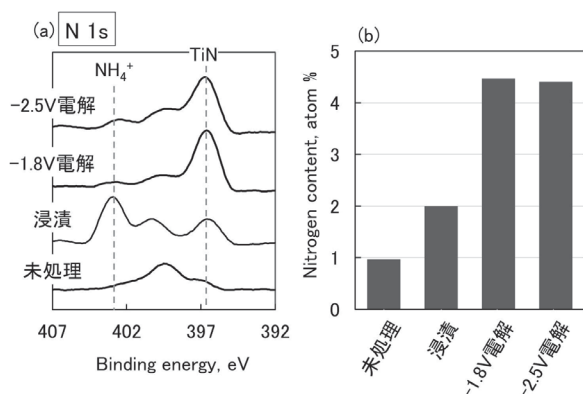


図6 各処理を施したチタン試験片の(a)XPS スペクトル, (b)スペクトルからナイトライドイオンのピークから算出したNの濃度

とで、さらにNが増加した。

この結果から、熔融塩を用いた手法と同様、イオン液体を用いた場合でもアンモニウムイオンを電解し、窒化反応を促進させることが見出され、電解によるNの増加は約2倍であった。しかし、-1.8Vと-2.5Vの電解条件では有意な差が見られなかったため、電位と窒化処理との相関は不明である。また、-2.5Vで電解した試験片を用い、生成した皮膜の厚さを調べるために、アルゴンスパッタでNの存在の深さ方向を分析した結果、SiO<sub>2</sub>換算値で28nmの深さまで確認できた。

## 5. おわりに

低温の窒化処理のためのイオン液体としてEMI-ace+酢酸アンモニウム混合イオン液体と、ChCl+酢酸アンモニウムの混合イオン液体を見出した。イミダゾリウム系イオン液体で-1.0V、1h電解処理及び1h浸漬処理を行うことで窒化チタンの存在が確認された。また、その皮膜の厚さは1hの浸漬処理時間で、SiO<sub>2</sub>換算値で29nmであった。コリン系イオン液体を用い、電解処理及び浸漬処理を行った試験では全ての試験片から窒化チタンの存在が確認され、電解処理を行うこ

とでNの濃度が浸漬処理の約2倍増加した。これらの結果から低温の窒化処理の可能性を見出した。

## 謝辞

本研究におきましてご協力、ご指導を頂いた、北海道大学工学研究院教授上田幹人 先生に心より感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) T. Goto and Y. Ito, *Electrochimica Acta*, 43(1998), 3379-3384.
- 2) 特許第4471728号
- 3) ㈱日立ハイテクノロジーズHP,  
<https://www.hitachi-hightech.com/jp/science/products/microscopes/peripheral-equipment/ionic-liquid/>
- 4) 芝田学, *HORIBA "Readout"*, 40(2013), 59-63.
- 5) 上田幹人, 宇井幸一, *表面技術*, 60(2009), 491-496.
- 6) A. P. Abbott, *Chem. Eur. J.* 10(2004), 3769-3774.