論文

フッ化チタン (IV) カリウムからの窒化チタンウイスカーの合成

田 渕 光 春・金 子 泰 成*・岩 崎 弘 通*

(立命館大学大学院理工学研究科応用化学専攻, 603 京都市北区等持院北町 56-1)

* 立命館大学理工学部化学学科, 603 京都市北区等持院北町 56-1

Synthesis of Titanium Nitride Whiskers from Potassium Fluorotitanate (IV)

Mitsuharu TABUCHI, Yasunari KANEKO* and Hiromichi IWASAKI*

(Graduate Course of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University,
56-1, Tohjinkitamachi, Kita-ku, Kyoto-shi 603
* Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University,
56-1, Tohjinkitamachi, Kita-ku, Kyoto-shi 603)

Titanium nitride (TiN) whiskers was formed by heating of potassium fluorotitanate (IV) (K_2TiF_6) above 1300°C on the outer surface of graphite tube in a stream of nitrogen. It was assumed that one of the important process about the formation of TiN whisker and coating was the reaction of titanium fluorides and potassium fluoride, which were formed by thermal decomposing of potassium fluorotitanate (IV), with alumina tube. The shape and microstructure of the whiskers were observed by SEM and TEM. The main cross-sections of whiskers were square and regular hexagon. It was suggested that the whiskers having a square cross-section grew by layer growth mechanism on {111} tip faces of whiskers in the axial direction and on {110} lateral faces of them in the radial direction, respectively.

[Received June 19, 1989; Accepted September 18, 1989]

Key-words: Titanium nitride, Whisker, Potassium fluorotitanate (IV), Potassium fluorotitanate (IV), Layer growth mechanism

1. 緒 言

窒化チタン (以下, TiN と略記) は, 高硬度, 高融点 (2950°C) であり, 耐食性に富み, 電氣的に良導体である. この性質を生かして, サーメットの材料や, 耐熱, 研削, 研磨材料として用いられている. また, これら機械的分野における用途のほか, TiN が金色を呈することを利用した装飾品に対する被覆, 電氣的特性を利用した電氣電子材料等としての応用も期待されているものである¹⁾.

TiCl₄-N₂-H₂ 系の CVD 法を用いた TiN のウイスカーの合成については既に報告されているが^{2), 3)}, そのほかの系では, ウイスカーの合成例は見あたらない.

そこで本研究においては, 出発物質としてフッ化チタン (IV) カリウム (K_2TiF_6) を用い, それを黒鉛存在下, 窒素ガス気流中で, 熱分解還元窒化反応させて TiN のウイスカーを合成した. 生成物を粉末 X 線回折 (XRD) により同定し, 走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて形状の観察を行い, 生成機構と成長機構についての考察を行ったので報告する.

2. 実 験

2.1 TiN の合成

原料には, K_2TiF_6 粉末: 和光純薬製を用いた. 実験装置の概略を図 1 に示す. 試料ポートを入れる黒鉛製の

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for TiN whisker synthesis.

(a) whole view, (b) sample holder.

A: gas inlet, B: gas outlet, C: gas exhaust.

1: graphite tube (16 mm I. D.), 2: electric furnace,

3: thermocouple (PR),

4: alumina tube (42 mm I. D.),

5: holed part, 6: graphite boat, 7: sample.

円筒(5)については、予備実験において片側閉管の筒ではウイスカーが生成しなかったため、ウイスカーを得るには筒内での窒素ガスの流れが必要であると考え、筒の側面と後部に5 mm 間隔で1 mm の直径の穴をあけた。この筒をアルミナ製炉心管(4)にセットして窒素ガス(A)を炉内に流入させた。炉内温度は熱電対(3)によって読み取った。

合成手順は以下のとおりである。2.4 g の K_2TiF_6 原料を200メッシュ程度に乳鉢により粉碎し、黒鉛製ボート(6)に入れ、更にそのボートを黒鉛製筒に入れ、炉にセットした。その後、炉心管内を市販の純度99.99%の N_2 ガスを一定流量(90, 180, 250 ml/min)流しながら、昇温速度 $5^\circ C/min$ で所定温度(1100° , 1300° , $1500^\circ C$)まで昇温させた。所定温度で、所定時間(4, 8, 12時間)加熱し、降温速度 $5^\circ C/min$ で $500^\circ C$ まで下げ、その後は自然放冷した。なお N_2 ガスは炉内温度が $300^\circ C$ に下がるまで流した。

放冷後、黒鉛筒を取り出し、生成物をXRDによって同定し、ウイスカーはSEM, TEMによる観察と電子線回折を行い、成長方向と面の指数づけを行った。

2.2 K_2TiF_6 の各焼成温度における変化

K_2TiF_6 からのTiNの生成反応機構について考察するために、0.5 g の K_2TiF_6 を2.1節と同様に黒鉛存在下、 N_2 ガス気流中(約180 ml/min)で、 500° , 700° , 900° で各々1時間と $1100^\circ C$ で8時間、 $1300^\circ C$ で4時間と8時間焼成した。放冷後、黒鉛ボート上の残留物それぞれについて重量測定とXRDによる同定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 焼成後の状態と相の同定

様々な焼成条件で実験を行った結果、ウイスカーは、焼成温度 $1300^\circ C$ 以上、焼成時間4時間以上、 N_2 ガス流量90-250 ml/minの焼成条件で得られることが分かっ

た。焼成後、炉内より取り出した黒鉛筒及びボートの状態を図2に示す。

コーティング及びウイスカーは黒鉛筒外側の穴を開けた図2中での1の部分を中心に生成し、XRDによるとTiN単相であった。XRDにより求めたTiNの格子定数は $4.27 \pm 0.01 \text{ \AA}$ と定比のTiNの格子定数 $4.24 \text{ \AA}$ に比べ大きくなっている。このことは、反応系中に黒鉛が存在することと、及びNaCl型構造をとるTiNとTiC(格子定数 $= 4.33 \text{ \AA}$)系は全率固溶することから、得られたTiN結晶ではN副格子にC原子が入り、格子定数が大きくなっていると考えられる。色調は赤茶色～黄金色であり、結晶の色の変化は、TiNの定比からのずれと関連すると考えられている^{2), 3)}。

また、炉心管内壁のガス流出口付近に生成する白色のコーティングはXRDにより K_3AlF_6 , $KAlF_4$ と確認された。このことより、黒鉛筒設置部上部のアルミナ管が一部反応し、同上の化合物を生成したものと考えられる。

3.2 K_2TiF_6 からのTiNの生成反応機構

2.2節で述べたように、 K_2TiF_6 を種々の温度と時間について焼成し、各条件に対して黒鉛ボート上の残留物の原料に対する重量(%)と、XRDでのピーク相対強度(%)をプロットしたものを図3に示す。ここで、残留物重量とは、以下の(1)式により算出した。

$$\text{残留物重量(\%)} = \frac{\text{黒鉛ボート上の残留物量(g)}}{\text{最初の } K_2TiF_6 \text{ の量(g)}} \times 100 \quad (1)$$

また、XRDでの各相のピーク相対強度は、 K_2TiF_6 のピーク強度 $I_{K_2TiF_6}$ (面間隔 $d = 3.40 \text{ \AA}$, (101)面のピーク)、と K_3TiF_6 のピーク強度 $I_{K_3TiF_6}$ ($d = 3.02 \text{ \AA}$ のピーク)、TiNのピーク強度 I_{TiN} ($d = 2.12 \text{ \AA}$, (200)面のピーク)を用いて以下の(2)式により算出した。

$$\text{ピーク相対強度(\%)} = \frac{I_X}{I_{K_2TiF_6} + I_{K_3TiF_6} + I_{TiN}} \times 100 \quad (2)$$

$$(X = K_2TiF_6, K_3TiF_6, TiN)$$

これから、図3を基に本研究におけるTiN(コーティング、ウイスカー)と K_3AlF_6 , $KAlF_4$ の生成反応機構について考察する。なお、 K_2TiF_6 のようなヘキサフルオロチタン(IV)酸塩($M_2[TiF_6]$)の一般式で表される化合物 $M = K, Rb, Cs, NH_4$ のアルカリ塩は $500^\circ \sim 800^\circ C$ で融解し、それ以上で分解するといわれている⁴⁾。

残留物量は、焼成条件に対し、 $700^\circ C$ -1 h までの減量はわずなかであるが、 $900^\circ C$ -1 h ~ $1300^\circ C$ -4 h では大きな重量減少が起こり、 $1300^\circ C$ -8 h において残留物量は0.2%となる。

一方、相の変化は、 $500^\circ \sim 700^\circ C$ にかけて K_2TiF_6 相から K_3TiF_6 相へと徐々に変化していき、 $900^\circ C$ -1 h 焼成で結晶性の低い K_3TiF_6 単相になる。この温度での残

Fig. 2. State of products after firing K_2TiF_6 at $1300^\circ C$ for 6 h under N_2 flow rate 180 ml/min.

(a) graphite tube, (b) graphite boat.

1: Whisker and coating of red-brown color on outer surface of graphite tube,

2: Coating of dark-brown color.

Fig. 3. Percentage of residue to raw material and X-ray relative intensity VS various firing temperature and time.

○ : Potassium fluorotitanate (IV) (K_2TiF_6),
 △ : Potassium fluotitanate (III) (K_3TiF_6),
 □ : Titanium nitride (TiN).

留物量より、 K_3TiF_6 のモル数を算出し、焼成前の K_2TiF_6 モル数との比較によって、焼成前後でカリウム量がほとんど変化していないことより、(3) 式の反応が起こっていると考えられる。

ここで、フッ化チタンにはフッ化チタン (IV) (TiF_4) とフッ化チタン (III) (TiF_3) があるが、 TiF_4 は $284^\circ C$ で揮発するのにに対し、 TiF_3 は赤紫色結晶で、アルゴン中、約 $900^\circ C$ で TiF_4 と Ti の反応によって生成し、空気中約 $100^\circ C$ で TiO_2 に分解する²⁾。よって反応 (3) は、KF (融点 $859.9^\circ C$ 、沸点 $1505^\circ C$) と TiF_4 からなる

K_2TiF_6 が、窒素ガス気流中 (不活性雰囲気中) でより安定な KF と TiF_3 からなる K_3TiF_6 へと変わる過程と考えられる。

$900^\circ C$ 以上になると、 K_3TiF_6 が KF と TiF_3 として分解及び溶融しはじめると思われる。このことは、 900 、 $1100^\circ C$ 焼成の残留物表面が赤紫色を呈し、SEM 観察によっても滑らかな状態であることより推察した。

更に、 $1100^\circ C$ -8h $\sim 1300^\circ C$ -8h の間には、 K_3TiF_6 から TiN への変化がみられる。このことより、溶融した KF は揮発し、 TiF_3 は、揮発するかあるいは不均化反応で TiF_4 となって気相にはいると考えられる。ここで、 $TiCl_4$ - N_2 - H_2 系からの TiN の生成過程²⁾より、 $TiCl_4$ の脱塩素反応 (還元反応) を行う H_2 が必要であるので、本研究においても脱フッ素反応を行っている物質が存在しなければならない。それは、3.1 節で述べた、アルミナ炉心管が腐食されているとともに $KAlF_4$ ($KF \cdot AlF_3$) や K_3AlF_6 ($3KF \cdot AlF_3$) が生成しているため、フッ化チタンがアルミナによって脱フッ素が行われていると推察した。例えば、気相種として TiF_4 を、生成物として $KAlF_4$ を考えたとき、(4) 式の反応式に従うと考えられる。

なお、このとき生じる O_2 や、窒素ガス中に含まれる O_2 は、黒鉛と、以下のような反応によって系外に出ていくと考えられる。

この反応があるので、フッ化チタンの酸化分解を抑えることができるのであろう。

生成した TiN は、図 2(a) の斜線部分での不均一核生成とその成長によりウイスキーやコーティングになると思われる。また、黒鉛ボート上残留物としての TiN コーティングは、前述の機構かあるいは TiF_3 の不均化反応による Ti の窒化が考えられる。

3.3 TiN ウイスキーの形状

本研究において得られたウイスキーの SEM 像を図 4 に示す。これらのウイスキーは電子線回折により低指数面で構成されていることが確かめられた。図 4 の A と B は、断面が正方形に近いが、B に見られるように各辺の中央に向かって傾斜しているウイスキー (四角柱状ウイスキーと略記) である。このウイスキーの成長方向は $\langle 100 \rangle$ 、先端の形状は $\{111\}$ 面で構成される四角錐状である。また側面は $\{110\}$ 面で構成されている。

一方、図 4 の C と D は、断面が正六角形のウイスキー (六角柱状ウイスキーと略記) である。成長方向は $\langle 111 \rangle$ 、先端の形状は正六角柱の三つの角を斜めに切り落とした形をしている。なお、これらのウイスキーの大きさは、長さが最大 5 mm、径が四角柱状ウイスキー

Fig. 4. SEM images of TiN whiskers.

A, B: Whiskers of square prismatic shape. C, D: Whiskers of regular hexagon prismatic shape (bar=2 μm). The growth directions of whiskers are $\langle 100 \rangle$ in A and B, and $\langle 111 \rangle$ in C and D.

がサブミクロン～数十ミクロン、六角柱状ウイスカーが数ミクロン～数十ミクロンであり、六角柱状ウイスカーの方が相対的に低かった。したがって、TEM像は四角柱状ウイスカーのみ得られた。

3.4 TiN ウイスカーの成長機構

前述3.2節の過程でTiN ウイスカーが生成したとすれば、反応式(4)は、一種の気相反応と考えられる。一般に、気相から生成する固体の形態は、反応条件や反応系によって、固体表面上での不均一核生成と成長による、コーティング、ウイスカー、結晶粒と気相での均一核生成とその成長による、微粒子とがある⁹⁾。

したがって、本研究でTiN ウイスカーが得られることは、反応系及び反応条件が黒鉛筒上での不均一核生成を優先させていると考えられる。ここでは、四角柱状ウイスカーの成長機構について軸方向と径方向に分けて考えることにした。

Fig. 5. SEM image of TiN whiskers growing in the form of cluster (bar=5 μm).

軸方向の成長機構について考えると、ウイスキーとともに得られたコーティングが、 $\{111\}$ 面からなる単結晶粒子から構成されている。これは、同じ結晶構造をもつ TiC もこの形態を持つことと一致する⁷⁾。

図 5 に四角柱状ウイスキーの生成状態の SEM 像を示す。図 5 より、四角柱状ウイスキーの先端面の形状が長さによらず一定であるので、四角柱状ウイスキーの成長は先端より起こっていて VS (Vapor-solid) 機構により成長していることが元唆される。

更に、図 6 に規則的な縞模様のみられる四角柱状ウイスキーの SEM 像と TEM 像を示す。SEM 像によると縞模様は、成長方向に対して垂直に存在している。更に、TEM 像によりその模様はウイスキー内部に、規則的な積層欠陥として存在していて、電子線回折パターンより $\{111\}$ 面上での面欠陥と推定された。

以上の結果より、TiN ウイスキーの軸方向の成長機構はウイスキー先端面である $\{111\}$ 面上で Ti 原子、N 原子が層状に積み重なっていく積層成長機構であると考えられ、加藤ら⁹⁾の結果とも矛盾しない。

一方、ウイスキーの径方向の成長機構については、図 4 の B でみられるように、ウイスキー側面上にステップの存在を示す微斜面がみられるため、ウイスキーの径方向の成長は、軸方向と同様に積層成長機構と思われるが、成長に必要なステップの供給に応じて、更に二つの成長機構が考えられる。

一つは、特異面上（表面の凹凸が少ない滑らかな面）で、二次元核生成が起こり、より過飽和度の高い結晶の角の側よりステップが供給される二次元核生成による成長機構であり、結晶は中央のへこんだ微斜面を形成する⁹⁾。もう一つは、結晶に含まれるらせん転位と呼ばれ

Fig. 6. SEM and TEM images of square prismoidal whiskers having stacking fault to perpendicular growth direction.

A : SEM image (bar=5 μ m), B : Bright field image, C : Dark field image (bar=50 nm).

The arrow in A shows incident direction of the electron beam on B and C.

る線状の欠陥が、結晶表面と交差する結果、幾何学的必然性からステップが供給されるスパイラル成長機構であり、結晶は中央の突出した微斜面を形成する⁹⁾。

その二つの成長機構のどちらが優先するかは、過飽和度により、高過飽和度では二次元核成長機構が、低過飽和度ではスパイラル成長機構が優先する⁹⁾。

したがって、四角柱状ウイスカーの断面が中央のへこんだ正方形であるため、ウイスカーの径方向の成長は側面 $\{110\}$ 面上での二次元核生成による積層成長機構と考えられる。

4. 総 括

K_2TiF_6 の黒鉛存在下、 N_2 ガス気流中での熱分解によって、焼成温度 $1300^\circ C$ 以上、焼成時間 4 時間以上、 N_2 ガス流量 $90 \sim 250$ ml/min の条件で、TiN ウイスカーを得た。ウイスカーの格子定数は純 TiN 相より $0.03 \sim 0.04$ Å 大きく、TiC の固溶を示していた。

ウイスカーは K_2TiF_6 が加熱により K_3TiF_6 をへて融解し、その際生成する TiF_4 あるいは TiF_3 が炉心管であるアルミナと反応することにより脱フッ素し、それが N_2 との反応により気相中に TiN を生成し、黒鉛筒上での不均一核生成とその成長より得られたと考えられる。

得られたウイスカーの SEM, TEM 観察により、四

角柱状ウイスカーについては、軸方向では先端面である $\{111\}$ 面上での積層成長機構であることと、径方向ではウイスカー側面である $\{110\}$ 面上での二次元核生成からの積層成長機構であることが分かった。今後は、六角柱状ウイスカーの成長機構についても検討を行っていきたい。

(日本セラミックス協会 1989 年年会にて発表)

謝 辞 本研究を進めるにあたり、透過型電子顕微鏡観察及び撮影をして下さり、貴重な御意見を頂きました熊本大学の西田 稔先生をはじめとする方々に深く感謝を致します。

文 献

- 1) ファインセラミックス事典編集委員会, “ファインセラミックス事典”, 技報堂 (1987) pp. 631-44.
- 2) A. Kato and N. Tamari, *J. Crystal Growth*, 29, 55-60 (1975).
- 3) Zb. Bojarski, K. Wokulska and Z. Wokulski, *J. Crystal Growth*, 52, 290-95 (1981).
- 4) 化学大辞典編集委員会, “化学大辞典 8”, 共立出版 (1964) pp. 282-83.
- 5) C. F. Bell and K. A. K. Lott 著, 奥野久輝ら訳, “ベル・ロット無機化学”, 第三版, 東京化学同人 (1976) p. 414.
- 6) 加藤昭夫, セラミックス, 13, 626 (1978).
- 7) Z. Wokulski and K. Wokulska, *J. Crystal Growth*, 62, 439-46 (1983).
- 8) 荻村 厚, 玉利信幸, 加藤昭夫, 日化, 49-56 (1979).
- 9) 大川章哉, “結晶成長”, 裳華房 (1977) pp. 214-20.