管状反応器内に化学気相析出した TiN 膜の微細組織

吉川 昇* 相川晴彦** 菊池 淳*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 5 (1991), pp. 571-580

Microstructures of Chemical-Vapour-Deposited TiN Films in Tubular Reactor

Noboru Yoshikawa*, Haruhiko Aikawa** and Atsushi Kikuchi*

Reactant gas mixtures (TiCl_4 , H_2 , N_2) were introduced to the tubular reactor and TiN films were deposited on the inner wall of the reactor at different conditions (temperature, total gas flow rate, TiCl_4 concentration).

X-ray diffractometry and SEM observations were carried out to characterize the microstructures of the films. It was found that morphologies consisting of tiny needle-like and planar crystals appeared in the upstream regions, while the morphologies consisting of coarsened polyhedral grains with (110) orientation appeared in the downstream region.

The variation of the deposition temperature mainly influenced the grain size of the films. The total gas flow rate was responsible for the positions at which these morphologies appeared, and the higher TiCl_4 concentration gave rise to finer structures and less dominant (110) orientation.

The relationships between the film morphologies and their crystal orientation were studied by TEM observations.

(Received December 21, 1990)

Keywords: TiN, chemical vapour deposition, microstructure, crystal orientation, coating

I. 緒 言

機械工具の耐摩耗性向上の目的⁽¹⁾から TiN などのセラミックスが化学気相析出(CVD)法によりコーティングされて幅広く使用されている。TiN はコーティング膜として高硬度を有し、高温で安定であり⁽²⁾、また金色を有する点⁽³⁾から装飾用にも使用されている。CVD 法には各種⁽¹⁾があるが、その中でも熱 CVD 法は古くから広く用いられている。

熱 CVD 法により得られた TiN 膜の組織については既に数多くの観察結果が報告されている⁽⁴⁾⁻⁽¹⁴⁾。それらによると成膜条件の違いにより多種の表面形態が出現すると指摘されている。

伊藤ら⁽⁴⁾は水平に保持された鋼管に原料ガスを流し、内壁に析出した TiN 膜の表面形態および結晶配向が管軸方向により変化することを示している。彼らによると、'刃状'、'星形状'や'石垣状'と称する幾種類かの形態が入口からこの順で出現している。また炉を移動した場合、これらの膜形態の出現傾向が変化することも見出している。しかしながらこれらは限られた条件において行われており、成膜条件と各形態との関係については判然としない。

高橋と鈴木⁽⁵⁾や Kim と Chun⁽⁶⁾の場合、異なる成膜条件において得られた膜の組織観察を行っているが、前述のような膜形態の変化という関点から議論はしていない。

Cheng⁽⁷⁾らは、水平型のホットウォール型反応器を用いて Ti(C, N)を析出させ、成膜温度および炭素と窒素のモル比の違いによる膜形態の変化について調べている。TiN 膜については、温度変化による膜形態変化についてのみ示されている。

本研究では、既に多種の形態の出現が確認されている⁽⁴⁾こと、また流れ系が単純であり、今後移動速度論的研究を行うのに適するという理由から、円管型反応器を用いて種々の成膜条件下(成膜温度、原料ガス流量、ガス組成)で得られる組織を観察し、組織形態や結晶配向について考察することを目的とする。次に種々の形態を有する膜の TEM 観察により、それらの結晶学的特徴について調べ、X 線回折により得られる巨視的な結晶配向との関係を明確にすることを目的とする。

II. 実験方法

本研究では、 TiCl_4 , H_2 , N_2 系混合ガスを用いて TiN を成膜し、得られた膜の膜厚測定、膜組織の SEM・TEM

* 東北大学工学部金属工学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院生、現在：住友電工(株)(Graduate Student, Tohoku University, Sendai. Present address: Sumitomo Denko Co. Ltd., Yokohama)

Fig. 1 Schematic illustration of apparatus
1; hydrogen 2; nitrogen 3; conc. H_2SO_4 4; CaCl_2
5; palladium asbestos 6; Copper net 7; P_2O_5 8; flow
meter 9; needle valve 10; TiCl_4 vaporizer 11; water
bath 12; steel pipe (substrate) 13; image furnace.

観察を行った。また膜の X 線回折により膜の結晶配向について調べた。

本研究で用いた実験装置の概略図を Fig. 1 に示した。実験装置はガス精製系(3~7)、 TiCl_4 -蒸発器(10)、および反応器(12)から構成される。 TiCl_4 のキャリアガスとしては H_2 を用い、 H_2 , N_2 は常法により精製した。 TiN 析出の反応式は以下に示すとおりである。

反応器としては、外側を赤外線イメージ炉で加熱した軟鋼(0.1 mass% C)製の円管(内径 10 mm, 厚さ 1 mm, 長さ 640 mm)を用いた。この反応管においては、管中央部が最高温度となる温度分布が存在する。本論文ではこの温度のことを成膜温度(T)と呼ぶことにする。

実験装置系は伊藤ら⁽⁴⁾のものと基本的に同様であるが、反応器の加熱方式と反応器内の温度分布に若干の相違がある。

本研究における実験条件としては、成膜温度(T)は 1123~1323 K の範囲で、また原料ガスの全流量(Q_G)は、 $Q_G = 1.2 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ (室温)の範囲で変化させた。この場合、 $P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = 0.488$, $P_{\text{TiCl}_4} = 0.024$ のガス組成

Table 1 Temperature values at four positions (a, b, c, d shown in Fig. 2) along the axial direction of the steel pipe at different deposition temperatures (T).

Temperature at position i T_i/K i: a, b, c, d		Temperature T/K		
Position	Deposition	Temperature T/K		
		1223	1273	1323
a		1180	1209	1238
b		1217	1263	1313
c		1225	1277	1323
d		1220	1277	1323

を用いた。

また $T = 1273 \text{ K}$, $Q_G = 6.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ において TiCl_4 の濃度(分圧)を次のように変化させ成膜を行った。

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = 0.469, \quad P_{\text{TiCl}_4} = 0.062$$

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = 0.480, \quad P_{\text{TiCl}_4} = 0.040$$

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = 0.492, \quad P_{\text{TiCl}_4} = 0.016$$

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = 0.495, \quad P_{\text{TiCl}_4} = 0.01$$

成膜時間は 1 h (3.6 ks) とした。

P_{TiCl_4} は、 H_2 , N_2 混合ガス流量と TiCl_4 の蒸気圧との関係をあらかじめ測定し、その関係から求めた。

なお伊藤ら⁽⁴⁾の場合、 $T = 1323 \text{ K}$, $Q_G = 6.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, $P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = 0.495$, $P_{\text{TiCl}_4} = 0.005$ であった[†]。

成膜後鋼管を切断し、光学顕微鏡により膜厚を測定した。

膜組織の観察は管入口から 22, 28, 34, 38×10^{-2} の位置(以後 a, b, c, d と呼ぶ)から得た試料について行った。

本研究における反応管(円管)には温度分布が存在したが、これら各点における温度(T_i ; $i = a, b, c, d$)を成膜温度 T のパラメータとして Table 1 に示した。 T_a , T_b は成膜温度 T よりも低い、 T_c , T_d は大略 T と一致している。

走査型電子顕微鏡(SEM)観察の場合、試料を所定の寸法(主に $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$)に切断した後、帯電防止の目的で Au-Pd をスパッター被覆した。また透過型電子顕微鏡(TEM)観察用の試料は、金属側をエメリー紙で研磨後、イオンミルで薄膜化した。その後同様に帯電防止のために C を蒸着した。本研究における TEM 観察は試料を傾斜せずに、電子線が試料膜面にはほぼ垂直に入射する条件で明視野像や電子線回折像を得た。結晶配向について知見を得るために X 線回折装置(XRD)を用いた。回折装置は Cu 管球, Ni フィルターを使用し、30 kV, 20 mA で測定を行った。

III. 実験結果および考察

1. 管軸方向の組織変化

成膜温度 $T = 1273 \text{ K}$, 全ガス流量 $Q_G = 6.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, ガス組成 $P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = 0.488$, $P_{\text{TiCl}_4} = 0.024$ において得られた温度および膜厚分布曲線を Fig. 2 に示す。管入口からの距離(x)が増すにつれて温度($T(x)$)は上昇し、入口から $3.2 \times 10^{-1} \text{ m}$ のところで最高温度(成膜温度 T)となり、 $6 \times 10^{-2} \text{ m}$ 程度の温度一定区間の後、温度は低下する。これに対し、膜厚(d)は入口から $2.5 \times 10^{-1} \text{ m}$ において最大となり、以後減少する。膜厚分布におけるこの傾向は伊藤ら⁽⁴⁾と一致していた。

Fig. 2 の上部には管軸に沿って異なる位置(a, b, c, d)において得られた表面の SEM 写真を示している。これらの位置は膜厚分布曲線図上に矢印で示した個所に対応し、そ

[†] 移動炉の場合。

Fig. 2 SEM photographs of TiN film surfaces at different positions along axial direction (upper), film thickness and temperature distribution curves (lower); $T=1273\text{ K}$, $Q_G=6.0 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{s}$, $P_{H_2}=P_{N_2}=0.488$, $P_{TiCl_4}=0.024$.

の位置における温度は Table 1 に示したとおりである。SEM 写真に示された膜表面形態は管軸方向により非常に異なっていたが、上流域では細かい針状や板状(a)そしてそれらが厚みを増した片状(b)の組織形態が、また下流域においては起伏の多い形状を有する結晶粒(c)や多面体状の結晶粒(d)から成る表面形態となっていた。

Fig. 3 には各 SEM 写真が得られた管軸位置における X 線回折プロファイルの模式図を示す。図には比較のために、最強ピークの高さで各ピークを規格化してある。共に示す ASTM カードの場合と比較すると、どの場合も 200 は最強ピークとして出現することはなく、何らかの配

向をしていると考えられる。a 位置以外はどれも (110) 面配向が強く、その中において c の位置では最もその配向度が高かった。

2. 膜組織・結晶配向に及ぼす成膜条件の影響

円管型反応器系に対しては、成膜温度、ガス流量、 $TiCl_4$ 濃度変化に伴う TiN 膜の組織・結晶配向変化について、これまでに十分明確にされていない。

そこで本研究においては、種々の成膜条件で得られた膜の表面形態を観察した。本論文では、主に入口側(a 位置)と出口側(d 位置)について示し、それらの比較を行った。

Fig. 3 XRD patterns from the films shown in Fig. 2 ASTM case is shown on the top.

ただし TiCl_4 濃度を変化させた場合については、a 位置よりも組織変化が著しかった b 位置について示した。

(1) 成膜温度

全ガス流量 $Q_G = 6.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ，ガス組成 $P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = 0.488$ ， $P_{\text{TiCl}_4} = 0.024$ で、異なる成膜温度 (T) において得られた膜表面 (a, d 点) の SEM 写真を Fig. 4 に示す。 $T = 1223 \text{ K}$ で作製された試料は、入口 (a) では微細な楕円体粒状の形態であるが、出口 (d) では多面体粒状形態である。 1273 K の場合は前述 (Ⅲ-1) のように、a の位置では針・板状であり、また d の位置では多面体結晶粒を有している。次に 1323 K の場合を示すが、a 位置においては板状形態であり、d 位置においては同様に多面体粒状の形態であった。各位置においては、ほぼ同様の形態が得られたが、それらの粒径が成膜温度とともに増大していることが分かった。

Fig. 5 には、 $T = 1323 \text{ K}$ において d 位置から得られた膜断面の SEM 写真を示す。これは典型的な柱状多結晶膜であるが、膜の成長とともに柱状結晶の粒の太さが増していることが分かる。これは膜表面の粒径が膜厚とともに増大していることに対応している。

ここで種々の成膜温度の場合における結晶配向に関して、膜厚分布と共に Fig. 6 にまとめて示した。(110)面配向した領域を点線で示し、その中で最も強い 220 ピークの得られた位置を矢印で示している。成膜温度が 1173 K の場合、(110)面配向の領域が観察されなかったが、成膜温度の上昇に伴って、(110)面配向する領域が現れ、温度の上昇と共にその領域は入口側に移行することが分かった。(110)面配向しない領域では 111 が高い場合もあったが、特に強い配向を示すことはなかった。

(2) ガス流量

成膜温度 $T = 1273 \text{ K}$ ，ガス組成 $P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = 0.488$ ， $P_{\text{TiCl}_4} = 0.024$ において、全ガス流量を変化させて成膜した試料について、2つの管軸位置 (a, d) から得られた膜組織を Fig. 7 に示す。高流量 ($1.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$) の場合、入口側で針状、そして出口側位置においては板状の組織形態を有していた。これは中流量 ($6.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) の場合における上流側の組織に相当すると考えられる。それに対し、低流量 ($3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) の場合、a の位置では多面体粒状の形態が観察されており、d の位置でも同様の多面体粒状形態を有することが分かった。Fig. 8 には各流量における膜

Fig. 4 SEM photographs of TiN film surfaces at different deposition temperatures; $Q_G=6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, $P_{\text{H}_2}=P_{\text{N}_2}=0.488$, $P_{\text{TiCl}_4}=0.024$.

Fig. 5 SEM photograph showing the cross section of film deposited at $T=1323 \text{ K}$, $Q_G=6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, $P_{\text{H}_2}=P_{\text{N}_2}=0.488$, $P_{\text{TiCl}_4}=0.024$ (at position d).

厚分布曲線を示すが、その中で(110)面配向を示す領域を点線で、また最も強い220ピークの得られた位置を矢印で示してある。流量が高くなる程、(110)面配向する領域が下流側に移動することが分かった。

Fig. 2 や 3 の結果によれば、上流域の細かい針や板状の

Fig. 6 Film thickness distribution curves obtained at different deposition temperatures (T). Preferred (110) orientation regions and positions of the highest 220 peaks are shown on the curves. $Q_G=6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, $P_{\text{H}_2}=P_{\text{N}_2}=0.488$, $P_{\text{TiCl}_4}=0.024$.

Fig. 7 SEM photographs of TiN film surfaces deposited at different total gas flow rates (Q_G); $T=1273 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=P_{\text{N}_2}=0.488$, $P_{\text{TiCl}_4}=0.024$.

Fig. 8 Film thickness distribution curves at different total gas flow rates (Q_G). Preferred (110) orientation regions and positions of the highest 220 peaks are shown on the curves.
 $T=1273 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=P_{\text{N}_2}=0.488$, $P_{\text{TiCl}_4}=0.024$.

形態を有する組織では(110)面配向せず、下流域における多面体状結晶粒形態を有する組織において(110)面配向が得られることが分かっている。したがってガス流量の変化によって、それぞれの形態が出現する位置が管軸方向に変化し、それに伴って(110)面配向する位置も変化することが分かった。

(3) TiCl_4 濃度

成膜温度 $T=1273 \text{ K}$ 、全ガス流量 $Q_G=6.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ において原料ガス中の TiCl_4 濃度を变化させて成膜を行った。その濃度の範囲は2章において述べたとおりである。試料位置bにおける表面のSEM写真をFig. 9に示す。

入口濃度が高い場合、膜結晶は細かく鋭い形状を有しているが、入口濃度が低い場合、結晶の鋭さがなくなり多面体粒状を有する傾向があった。それぞれの場合に対応するX線プロファイルをFig. 10に示す。 TiCl_4 濃度が高い場合、200や111ピークが高いことが分かる。それに対し

Fig. 9 SEM morphologies of TiN films obtained at different TiCl_4 concentrations;
 $T=1273\text{ K}$, $Q_G=6 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{s}$.
 A) $P_{\text{H}_2}=P_{\text{N}_2}=0.469$, $P_{\text{TiCl}_4}=0.062$.
 B) $P_{\text{H}_2}=P_{\text{N}_2}=0.480$, $P_{\text{TiCl}_4}=0.04$.
 C) $P_{\text{H}_2}=P_{\text{N}_2}=0.492$, $P_{\text{TiCl}_4}=0.016$.
 D) $P_{\text{H}_2}=P_{\text{N}_2}=0.495$, $P_{\text{TiCl}_4}=0.01$.

Fig. 10 XRD patterns from the films shown in Fig. 9.

TiCl_4 濃度が低い場合、(110)面配向の度合いが高いことが分かった。

Fig. 11 には各 TiCl_4 濃度に対応する膜厚分布曲線を示す。図には(110)面配向した領域を点線で示した。TiN の析出速度は、 $P_{\text{TiCl}_4} > 0.01$ の範囲において TiCl_4 濃度の増大に伴って減少すると報告されている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。そのため

TiCl_4 濃度が高い程、成膜量が少ないため、b 位置においては高 TiCl_4 濃度の条件で析出が生じたものと考えられる。このようなことから TiCl_4 濃度と TiN 膜の形態形成との間には密接な関係が明らかになった。すなわち一般的に TiCl_4 の濃度低下に伴い、膜組織の結晶形態において鋭さがなくなり、多面体の結晶粒状になる。そしてそれに伴

Fig. 11 Film thickness distribution curves at different inlet TiCl_4 concentrations (P_{TiCl_4}). Preferred (110) orientation regions are shown on the curves. $T=1273\text{ K}$, $Q_G=6 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{s}$.

って配向が(200)面や(111)面から、(110)面へと移行する傾向があると考えられる。

本系においては下流域で(110)面配向の膜が出現しやすい傾向があることが分かった。また Fig. 9, 10 に示したように低 TiCl_4 濃度の場合には、粗い組織を有し、(110)面配向を示したことから、下流域においては TiCl_4 が枯渇したことがその一因であると考えられる。

しかしながらどの条件においても、b 位置より下流域(c, d 位置)では温度が高く、 TiCl_4 濃度が低下するため反応速度⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾は大きいはずである。それにも拘らず膜厚は減少していた。この点に関しては、析出に伴って基板界面から発生する HCl が析出反応を抑制したことが一因と考えられる。

本系は管軸方向に温度と濃度が同時に変化するが、種々の成膜条件下において、管軸方向の各位置で観察される膜の形態・配向についてまとめることができた。膜組織におけるこれらの傾向は既報と大略一致していたが、本研究および Jung ら⁽¹⁵⁾, Nakanishi ら⁽¹⁶⁾ の場合は、Kim と Chun⁽⁶⁾ と成膜速度の TiCl_4 濃度依存性において異なっていた。

今後反応速度や移動速度論的考察を行うことにより、各位置において成膜速度を決定している気相の濃度分布等を明確にすることが重要であると考えられる。何故ならば、この情報をもとに膜組織の形成について速度論的因子との相互関係についてさらに詳細に議論することが可能であると考えられるからである。

3. 結晶の形態と配向との関係

成膜条件の違いにより各種の表面形態が出現したが、それらと結晶配向との関係について調べるために、各形態を有する膜について膜面方向から TEM 観察を行った。これにより各膜形態の結晶学的側面について明らかにした。

Fig. 12 TEM photograph from TiN film having 'needle'-like morphology obtained from the specimen shown in Fig. 2a.

(1) 針状の結晶形態を有する組織

Fig. 12 には Fig. 2a の組織の TEM 写真を示す。針状の結晶が見られるが、この針の長手方向は電子線回折により[111]であることが分かった。また写真中における黒い塊状部分からは明確な回折パターンが観察されなかった。このような針状結晶が空間的に様々な方向を向いて分布しているため Fig. 9A の入口 TiCl_4 濃度が高い場合や、Fig. 3a の場合においては111ピークが比較的高く、また特に強い結晶配向を示さなかった。

(2) 板状の結晶形態を有する組織

Fig. 13 には 1323 K において成膜した試料 b の位置から得られた膜の TEM 写真を示す。これらの板状結晶はその長手方向が[111]であり、また[110]方向を向いて成長していることが分かった。このような結晶から構成される膜は(110)面配向を示すが、それは Fig. 6 に示された結果

Fig. 13 TEM photograph of TiN film having 'plate'-like morphology obtained from the specimen shown in Fig. 4; ($T=1323\text{ K}$, position a).

と一致している。

(3) 星形状結晶形態を有する組織

CVD 法により析出した TiN 膜においては 5 回対称を有する星形状形態が既に観察されている⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾。Fig. 9C に示した星型の結晶に対し、TEM 観察を行い、得られた明視野像および電子線回折像を Fig. 14 に示す。この場合も

柱状結晶を構成していたが、これらは $[110]$ 成長方向を有する隣接した結晶から構成されることが分かった。図には 2 つの結晶を含む領域 A から得られた電子線回折パターンを示す。これらの結晶は $[110]$ 、 $[01\bar{1}]$ 方向に成長しており、 $(\bar{1}11)$ 双晶面を有していることが分かった。また各々の結晶の双晶面間の角度は約 70° であり、全体で 5 角柱を構成していると考えられる。

Fig. 14 TEM photograph of TiN film having 'star-like' morphology obtained from the specimen shown in Fig. 9C. Diffraction pattern was taken from the area A, containing two crystals.

Fig. 15 TEM photograph of TiN film having 'polyhedral grain' morphology obtained from the specimen shown in Fig. 2d. Diffraction pattern was taken from the area B.

(4) 多面体状粒から構成される組織

Fig. 15 には多面体粒の形状を有する結晶の TEM 写真を示す。これは Fig. 2d の位置の膜から得られたものである。B 位置からの電子線回折パターンを示す。これより多面体粒状結晶も、板状や星型粒状結晶の場合と同じように [110] 方向に成長した結晶から構成されていることが分かった。またそれらは同じ成長方向を有し、隣接していることも明らかとなった。

これらの種々の形態が出現する原因については、一般に原料ガスの濃度や基板温度の影響⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾の他、膜結晶の晶癖や晶相を決定する微視的な結晶成長メカニズム⁽¹⁹⁾と関係があるが、本研究の場合、次のような傾向があることが分かった。TiCl₄ 濃度が十分高く、膜の結晶成長の途中で核が多数発生した場合、[111] 方向に細長く伸びた針状微結晶が析出するが、TiCl₄ 濃度が低下してくると膜結晶は [110] 方向に成長すると考えられる。しかしながらその場合結晶の形態は、TiCl₄ 濃度の高い順に、板状、星型粒状、多面体粒状と変化することが分かった。このような膜形態の形成に関係する析出環境についてさらに詳細に議論を行うためには、前節で述べたように速度論的因子と結晶成長プロセスについて共に考察を行うことが重要であると考えられる。

IV. 結 論

(1) 1273 K で全ガス流量 $Q_G = 6.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、ガス組成 $P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = 0.488$, $P_{\text{TiCl}_4} = 0.024$ の場合、上流側では、細かい針や板状の形態が出現した。そして下流域では多面体粒状の表面形態が見られ、(110) 配向する傾向があった。

(2) 成膜温度が異なる場合、管軸方向の各位置では同種類の膜形態が観察されたが、結晶の粒径に影響があることが分かった。

(3) 全ガス流量の変化により、TiN 膜の種々の形態および結晶配向の生じる位置に変化が生じることが分かった。

(4) 入口 TiCl₄ 濃度が高い場合、鋭く細かい結晶形態が

現れ、低い場合 (110) 配向した多面体粒から成る形態が現れる傾向があることが分かった。

(5) 種々の形態を有する結晶について TEM 観察を行い、X 線回折から得られた結晶配向との関係について調べた。

本研究の遂行にあたり、貴重な御助言をいただいた谷口尚司助教授、また実験に御協力いただいた宮本公一工学士、および和泉莊輔技官に感謝致します。

文 献

- (1) K. K. Yee: Int. Metall. Rev., (1978), 19.
- (2) T. Nakanura: *Seramikkusu to netsu*, Ceramic Science Series 6, Gihoudou Shuppan, (1984).
- (3) Y. Matsumura and Y. C. Huang: J. Met. Finish Soc. Jpn., **35**, 1 (1984), 35.
- (4) H. Itoh, K. Kato and K. Sugiyama: J. Mater. Sci., **21** (1986), 751.
- (5) T. Takahashi and Y. Suzuki: J. Jpn. Inst. Chem., **6** (1974), 1043.
- (6) M. S. Kim and J. S. Chun: Thin Solid Films, **107** (1983), 129.
- (7) D. J. Cheng, W. P. Sun and M. H. Hon: Thin Solid Films, **146** (1987), 45.
- (8) H. Itoh, M. Gonda and K. Sugiyama: J. Met. Finish Soc. Jpn., **35**, 12 (1984), 54.
- (9) W. P. Sun, D. J. Cheng and M. M. Hon: J. Crystal. Growth, **71** (1985), 787.
- (10) T. Takahashi and H. Itoh: J. Mater. Sci., **14** (1979), 1285.
- (11) W. Sinielnikowa, T. Niemyski, J. Panczyk and E. Kierzek-Pecold: J. Less Common Metals, **23** (1971), 1.
- (12) W. Schnintlmeister and O. Pacher: J. Vac. Sci. Tech., **12** (1975), 743.
- (13) T. Takahashi and H. Itoh: J. Electrochem. Soc., **124** (1977), 797.
- (14) S. Motojima, K. Baba, K. Kitatani, Y. Takahashi and K. Sugiyama: J. Cryst. Growth, **32** (1976), 141.
- (15) T. C. Jung, C. E. Bao and M. H. Fang: Trans. Inst. Mining Metal., **95** (1986), 63.
- (16) N. Nakanishi, S. Mori and E. Kato: J. Electrochem. Soc., **137** [1] (1990), 322.
- (17) W. A. Bryant: J. Mater. Sci., **12** (1977), 1285.
- (18) K. Sugiyama: Ceramics, **16** [3] (1981), 155.
- (19) I. Sunagawa: Kotai Butsuri, **11** (1976), 673.