(日本化学会誌, 1974, (6), p. 1043~1047)

気相反応法による窒化チタンの析出

(1973 年 9 月 29 日 受理)

高橋 武彦・鈴木 喜博*

四塩化チタン、水素および窒素混合ガス中から黒鉛基板上に窒化チタンを析出させ、窒化チタン析出速度および析出表面状態におよぼす反応温度、反応ガス組成の影響および析出物の面配向性に影響をおよぼす各種の因子を検討した。その結果、窒化チタンは反応温度 700°C で析出を開始し、析出量は析出時間とともにほぼ直線的に増大した。析出速度は反応温度、窒素-四塩化チタンモル比の増加につれて増大したが、窒素-四塩化チタンモル比 6 以上ではほぼ一定となった。反応温度 1200°C、窒素-四塩化チタンモル比 8 の場合で 8.1 μ /hr となった。析出した窒化チタンは (110) 面配向性を示す傾向があり、その傾向は反応温度が上昇するほどまた窒素-四塩化チタンモル比が大きいくほどいじりしくなった。高反応温度、高窒素-四塩化チタンモル比で析出した窒化チタンの表面状態は低反応温度、低窒素-四塩化チタンモル比で析出したものよりも結晶粒子の大きさが大きく、その色も黄金色を示していた。反応温度 1220°C、窒素-四塩化チタンモル比 8, 10, 四塩化チタン飽和器温度 41°C、水素流量 5 ml/sec, 反応時間 90 分で直径 8~40 μ , 長さ 0.5~2 mm の窒化チタンホイスターが得られた。

1 緒 言

窒化チタンは高融点、超硬質材料として知られており、高度の耐食性、耐熱性および耐摩耗性を有する。著者らはさきに水素、窒素、四塩化チタンおよびアルゴン混合ガス中で放電させることにより電極上に 10~30 mm/min の速度で直径約 13 μ の窒化チタン繊維が成長することを報告¹⁾したが、本報では水素、窒素および四塩化チタン混合ガス中からの黒鉛基板上への窒化チタン析出について報告する。

気相反応法による窒化チタンの析出については Moers²⁾, および Campbell ら³⁾ が通電加熱されたタングステン線またはタンタル線に水素、窒素および四塩化チタンからなる混合ガスを通ずることによって 1100~1700°C の析出温度領域を得ている。また、Pollard ら⁴⁾ により気相から窒化チタンを析出させる最適条件はフィラメント温度約 1450°C, 全蒸気圧 300~400 mmHg, 四塩化チタン温度 36°C, 水素: 窒素比 1:1 であると報告されている。Münster ら⁵⁾ は鉄板の窒化チタンコーティングについて報告し、Aivazov ら⁶⁾ は 1400°C に通電加熱されたタングステン線に 3 $\times$ 3 mm の窒化チタン結晶を得たと報告している。また、Syniel-

nikowa ら⁷⁾ は通電加熱した黒鉛上に 700~2000°C で窒化チタンが析出したと報告している。しかし、これらの報告では窒化チタンの析出速度および析出表面の状態におよぼす各因子の検討はほとんどなされていない。したがって本報では窒化チタンの析出速度および析出表面状態におよぼす反応温度、反応ガス組成の影響および析出物の面配向性に影響をおよぼすいろいろの因子を検討することを目的とした。

2 実験装置および方法

本研究に用いた実験装置を図 1 に示した。反応管は内径 24 mm の石英管で、炭化ケイ素発熱体によって加熱された。水素ガスは加熱された銅網カラムに通して脱酸素したのち、濃硫酸および五酸化リンを通して脱湿し、所定の温度にたもたれた四塩化チタン飽和器を経て反応管に導入した。また窒素ガスは活性化銅カラム、濃硫酸および五酸化リンを通して脱酸素、脱湿したのち、水素および四塩化チタンと混合して反応管下部の入口から反応管中に導入した。反応管上部には試料の重量増加を測定するためにタングステンスプリングを配置した。このスプリングを反応ガスから保護するために、上部から加熱スポンジチタン層を通して脱酸素、脱湿したアルゴンガスを流した。

基板としては 15 $\times$ 10 $\times$ 1 mm の黒鉛板をエメリーペーパーで 1200 番まで研摩したものを 3 枚スプリングの下端から 0.1 mm ϕ モリブデン線で反応管中へつり下げた。黒鉛板間をつなぐ手は 5 mm とした。試料の温度は熱電対の先端が上位置の試料に近接するように反応管中に挿入された Pt-PtRh 熱電対により測定された。上位置と中位置の試料の温度差は約 20°C, 中位置と下位置の試料の温度差は約 30°C であった。

7) W. Synielnikowa, T. Niemyski, J. Panczyk, E. Kierzek-Pecold, *J. Less-Common Metals*, 23, 1(1971).

* 名古屋大学工学部応用化学教室, 464 名古屋市千種区不老町

- 1) 高橋武彦, 杉山幸三, 伊藤秀章, 鈴木喜博, 工化, 73, 498 (1970).
- 2) K. Moers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 198, 243(1931).
- 3) I. E. Campbell, C. F. Powell, D. H. Nowicki, B. W. Gonser, *J. Electrochem. Soc.*, 96, 318(1949).
- 4) F. H. Pollard, P. Woodward, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1709.
- 5) A. Münster, W. Ruppert, *Z. Elektrochem.*, 57, 564 (1953).
- 6) M. I. Aivazov, V. F. Melekhin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 3, 2109(1967).

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus
1: Ar, 2: N₂, 3: H₂, 4: TiCl₄ saturator, 5: Tungsten spring, 6: Gas outlet, 7: Thermocouple

実験操作としては、まず反応管中をアルゴンで十分置換したのち、アルゴンを流しながら加熱した。所定温度に達したのち、スプリング部を保護するために反応管上部からアルゴンを少量流し、四塩化チタン、水素および窒素を反応管下部入口から導入し、反応開始時刻とした。反応中の試料の増量増加はスプリングののびをカセットメーターで読むことにより測定した。

3 実験結果

3.1 析出速度

析出速度に影響をおよぼす因子としては反応温度、水素流量、窒素-四塩化チタンモル比、全流量および基板の幾何学的配置などが考えられる。したがって、これらの各因子が析出速度におよぼす影響を検討した。

黒鉛試料の重量増が時間とともにどのように変化するかを調べるために反応温度 1200, 1100, 1000°C、窒素-四塩化チタンモル比 10、四塩化チタン飽和器温度 41°C、水素流量 5.0 ml/sec で実験を行なった。その結果を図 2 に示した。反応温度が 1000°C では重量増は時間とともに直線的に増加している。しかし、温度が 1100, 1200°C になると反応開始後 10 分間程度は直線性からはずれているが、それ以後はきわめてよい直線性を示した。このような反応初期に直線性からずれる原因は反応初期の反応ガス組成の不安定性および黒鉛基板と析出物の相互作用によるものと考えられる。以上のように反応開始初期を除いては重量増加曲線がきわめてよい直線性を示すため、本報ではこの曲線の傾きを析出速度とした。

全流量すなわち線流速が析出速度におよぼす影響を検討するために全流量 2.0~10.4 ml/sec、反応温度 1200°C、窒素-四塩化チタンモル比 7、四塩化チタン飽和器温度 27°C で窒化チタンの析出を行なった。析出速度は全流量の増加とともに増大したが、全流量が 4~5 ml/sec 以上になるとほぼ一定となった。これは炭化チタンおよび炭化ジルコニウムの気相析出⁸⁾⁹⁾とは対照的である。

Fig. 2 Relation between the weight increase and the deposition time

Temperature (°C) —

a : 1200, b : 1100, c : 1000

炭化物の場合には全流量の増加により炭化水素の熱分解が減少して反応部への活性な炭素の供給が可能になるため、全流量の増加とともに析出速度も増大した。しかし窒化チタンでは炭化水素のかわりに窒素を反応ガスとして用いるため炭化水素のように熱分解を受けず、全流量により析出速度はほとんど影響を受けないものと考えられる。

析出速度が全流量にほとんど依存しないことおよび重量増加が時間とともに直線的に変化することより析出速度は基板上への反応物の移動が律速ではなく、気相または基板上での化学反応が律速であると考えられる。

反応管中での基板の位置もまた析出速度に影響をおよぼす因子であると考えられる。この影響を調べるために均一温度範囲の大きな反応炉を用いて実験を行なった。温度差が 50°C 以内の領域に 20×10×1 mm の黒鉛板を 7 枚つりさげて反応最高温度 1200°C、水素流量 5.0 ml/sec、窒素-四塩化チタンモル比 5、四塩化チタン飽和器温度 32°C の条件下で析出を試みた。最高温度点では反応時間 90 分で 18.2 mg の重量増加が得られた。また、最高温度点を中心に同一温度の部分と比較すると最高温度点より下部すなわちガス供給口に近接した部分の方がつねに重量増加が大きかった。これは反応管壁および基板上への窒化チタンの析出により供給口から遠ざかるにつれて気相中の反応物濃度が低下するものと考えることにより理解できる。最大の析出量が得られる点は最高温度点より約 4~8 cm 下であり、この位置は全流量の変化によっても大きくは変化しなかった。以上のことにより反応管中の基板の位置は析出速度に大きな影響をおよぼし、非常に重要な因子であることがわかった。したがって、以後の実験においては黒鉛基板はつねに同一位置に配置した。

反応温度の析出速度におよぼす影響を図 3 に示した。反応条件は窒素-四塩化チタンモル比 2, 4, 8, 10、四塩化チタン飽和器温度 41°C、水素流量 5.0 ml/sec であった。析出速度は反応温度の

8) 高橋武彦, 杉山幸三, 北川勝彦, 金属表面技術, 18, 350 (1967).

9) 高橋武彦, 杉山幸三, 北川勝彦, 金属表面技術, 19, 514 (1968).

Fig. 3 Dependence of the deposition rate on the reaction temperature

$N_2/TiCl_4$ mole ratio —

a: 10, b: 8, c: 4, d: 2

Fig. 4 Effect of the $N_2/TiCl_4$ mole ratio on the deposition rate

Temperature (°C) —

a: 1200, b: 1100, c: 1000, d: 900

上昇につれて増大し、窒素-四塩化チタンモル比 8, 反応温度 1200°C の場合には 8.8 mg/cm²·hr, すなわち 8.1 μ /hr となった。

同様な条件下での窒素-四塩化チタンモル比の析出速度におよぼす影響を図 4 に示した。析出速度は窒素-四塩化チタンモル比の増大につれて増大するが、モル比が 6 以上になるとほぼ一定となった。

3.2 X 線回折

窒化チタンが黒鉛基板上に析出を開始する最低温度を調べるために、反応温度 650, 700, 750, 800, 900°C で実験を行ない、析出物を X 線回折にかけた。その結果を図 5 に示した。650°C では黒鉛基板の回折ピークのみが認められ、窒化チタンは析出していないことがわかる。温度が 700°C になると 36.8°, 62.0° に窒化チタンの (111), (220) 面の弱いピークが認められるようになった。この場合の基板の重量増加は反応時間 90 分で 1.2 mg であ

Fig. 5 X-ray diffraction patterns for the specimens obtained at various temperatures

Temperature (°C) —

a: 650, b: 700, c: 750, d: 800, e: 900

り、非常に少量であった。しかし 42.6° に観察されるべき (200) 面のピークは黒鉛基板のピークとかさなって識別できなかった。温度が 750, 800, 900°C と上昇するにつれて窒化チタンのピークは強くなり、黒鉛のピークは弱くなっていくのが観察された。各温度での基板の重量増加は反応時間 90 分で 6, 12, 39 mg であった。反応温度をさらに上昇させると窒化チタン析出層は厚くなり、黒鉛基板の回折ピークは観察されなくなった。この場合、各面の回折ピーク強度は基板の位置および析出条件に非常に強く影響をうけ、ある条件下では (220) 面のピークのみが異常に強くなり他の面のピークはほとんど観察されなくなった。図 6 はその一例で、a は反応温度 1100°C, 窒素-四塩化チタンモル比 6, 水素流量 5 ml/sec, 四塩化チタン飽和器温度 30°C で析出させた窒化チタンの X 線回折図で、回折ピーク強度は ASTM カードに記載のものとはほぼ一致している。b は反応温度 1100°C, 窒素-四塩化チタンモル比 10, 水素流量 5 ml/sec, 四塩化チタン飽和器温度 41°C で析出させたもので、ASTM カードのピークより (200) 面のピークが弱く、(220) 面のピークが強くなっている。c は反応温度 1200°C, 窒素-四塩化チタンモル比 10, 水素流量 5 ml/sec, 四塩化チタン飽和器温度 41°C で析出したもので、(220) 面のピークが非常に強く、他の面のピークはほとんど認められず、(110) 面配向性を示している。c の試料の 2cm 下の位置で析出させた窒化チタンの X 線回折図が d である。d は c のようないじりしい (110) 面配向性を示してはいない。このように析出物の面配向性は反応温度、基板の位置、および反応ガス組成に密接に関係している。一般的な傾向として、低反応温度で析出した窒化チタンではほとんど面配向性が認められないが、析出条件が高反応温度および高窒素-四塩化チタンモル比になるほど (110) 面配向性が強くなった。このような現象は窒化チタンと同様な岩塩構造をも

Fig. 6 X-ray diffraction patterns for the specimens obtained under various conditions

- a : 1100°C, $N_2/TiCl_4$ mole ratio 6
 b : 1100°C, $N_2/TiCl_4$ mole ratio 10
 c : 1200°C, $N_2/TiCl_4$ mole ratio 10
 d : The specimen obtained below the specimen c
 e : ASTM card

つ炭化チタンの気相成長においても観察され、高炭素鋼上の炭化チタン被覆および鉄材上への直接炭化チタン被覆では(200)面の回折ピークが比較的強くなることが観察されている⁹⁾¹⁰⁾。また炭化ジルコニウムに関しても(220)面の回折強度が相対的に強く、核の多発を避けると(220)面ピークの異常に強い析出物を得る可能性があると報告されている⁹⁾。

Fig. 7 Surface appearance of TiN deposit

- a : 1100°C, $N_2/TiCl_4$ mole ratio 6
 b : 1200°C, $N_2/TiCl_4$ mole ratio 10

10) 高橋武彦, 杉山幸三, 富田健介, 金属表面技術, 18, 264 (1967).

X線回折ピークから格子定数を決定すると 4.23~4.24 Å であり、化学量論組成に近い窒化チタンであると考えられる。

図 6 a, c の表面写真を図 7 a, b に示した。面配向性がない図 7 a の結晶粒子は非常に細かく、(110) 面配向性がいちじるしい図 7 b の結晶粒子は非常に大きく、その成長面は(110)面であると考えられる。

Fig. 8 Surface appearance and cross section of the specimen

Fig. 9 Effect of the reaction temperature on the surface appearance

Temperature (°C) —

- a : 900, b : 1000, c : 1100, d : 1200

3.3 析出面の観察

図8は反応温度 1200°C, 窒素-四塩化チタンモル比 6, 水素流量 5 ml/sec, 四塩化チタン飽和器温度 41°C, 反応時間 90 分で得られた窒化チタンの析出表面と断面を示したものである。析出層の厚みは重量増加から計算したそれとよい一致を示した。黒鉛基板と窒化チタンの析出層との密着性は非常によく, 析出初期に起こると考えられる黒鉛基板との相互作用による中間層は観察されなかった。

図9は反応温度による析出表面状態の変化を示したものである。析出条件は反応温度 900, 1000, 1100, 1200°C, 窒素-四塩化チタンモル比 10, 水素流量 5 ml/sec, 四塩化チタン飽和器温度 41°C, 反応時間 90 分であった。反応温度 900°C では析出量が少なく, 黒鉛基板をエメリーペーパーで研磨したさいのきずが見えている。温度が上昇すると析出量も増大し, また結晶粒子の大き

Fig. 10 Effect of the $N_2/TiCl_4$ mole ratio on the surface appearance

$N_2/TiCl_4$ mole ratio—
a : 0.5, b : 8

Fig. 11 Microphotographs of TiN whiskers

さも増大していくのが認められた。

図10は窒素-四塩化チタンモル比による析出表面の変化を示したものである。析出条件は反応温度 1100°C, 窒素-四塩化チタンモル比 0.5, 8, 水素流量 5 ml/sec, 四塩化チタン飽和器温度 41°C, 反応時間 90 分であった。窒素-四塩化チタンモル比の増大とともに結晶粒子の大きさが増大するのが観察された。

析出物の色は高温で析出したものは黄金色を示し, 低温で析出したものは褐色を示す傾向があった。

図11は本研究中に成長した窒化チタンホイスキーの写真である。成長条件は析出温度 1220°C, 窒素-四塩化チタンモル比 8, 10, 四塩化チタン飽和器温度 41°C, 水素流量 5 ml/sec, 反応時間 90 分であり, 得られたホイスキーの直径は 8~40 μ , 長さは 0.5~2 mm であった。ホイスキーはまっすぐなもの, キンクしたもの, 一点より放射状に成長したものなどが観察された。このホイスキーの詳細な成長条件, 形態によらず成長条件の影響, 成長方向, 成長機構などに関しては次報で報告したい。

Deposition of Titanium Nitride by Vapor Phase Reaction

Takehiko TAKAHASHI and Yoshihiro SUZUKI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University;
Chikusa-ku, Nagoya-shi 464 Japan

Titanium nitride (TiN) was deposited on the graphite substrate from a gas mixture of $TiCl_4$, H_2 and N_2 . The influences of reaction temperature and reaction gas composition on the deposition rate and the surface appearance of TiN layer were investigated. The effect of various factors on the orientation of TiN deposit was also studied. Deposition was observed at temperatures above 700°C (Fig. 5) and the weight of the deposit increased linearly with deposition time (Fig. 2). The deposition rate increased with an increase in reaction temperature or the N_2-TiCl_4 mole ratio, but above the N_2-TiCl_4 mole ratio of 6 the rate nearly unchanged. The deposition rate was 8.1 μ /hr at the temperature of 1200°C and N_2-TiCl_4 mole ratio of 8. The (110) planes of the TiN deposit were developed in parallel with the surface of the graphite substrate by increasing the reaction temperature and N_2-TiCl_4 mole ratio (Fig. 6). The size of crystallite deposited under the conditions of higher temperature and higher N_2-TiCl_4 mole ratio was larger than that deposited under lower temperature and lower N_2-TiCl_4 mole ratio (Fig. 9, 10). TiN, deposited under the former condition showed a golden-yellow color. TiN whiskers of 8 to 40 micron in diameter and 0.5 to 2 mm in length were obtained under the following conditions: reaction temperature; 1220°C, N_2-TiCl_4 mole ratio; 8 and 10, $TiCl_4$ saturator temperature; 41°C, H_2 flow rate; 5 ml/sec, reaction time; 90 min.