—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1982, (11), p.1847~1848)

© 1982 The Chemical Society of Japan

TiN および TiC ウィスカーの気相成長におけるケイ素の効果

(1982 年 5 月 4 日 受理)

津田 秀行・渡 孝則・加藤 昭夫*

1 緒 言

著者らは、これまで気相反応による TiN, TiC, ZrN および ZrC の各ウィスカー成長に対する析出基体の効果を調べ、金属では Ni, Pd, Pt が¹, 酸化物ではムライト質磁器が共通して有効なことを見だしている²⁻³)。一方、ウィスカーの成長速度を増加させる方法として、反応ガス中に微量の成長促進物質を添加する方法も有効であると考えられる。上記ウィスカーの成長にムライト質磁器が有効な理由の一つとしてケイ素の作用が考えられる。実際、ZrN ウィスカーの成長において、反応ガスに SiHCl₃ を微量添加すると、ウィスカーの生成密度が大きく増加し、成長速度も増加することを見だした⁴)。本研究では、TiCl₄-N₂-H₂ 系からの TiN ウィスカーおよび TiCl₄-CH₄-H₂ 系からの TiC ウィスカーの成長について、反応ガスに SiHCl₃ を添加した場合の効果を調べた。

2 実 験 法

反応法は既報²⁾に述べた。析出基体にはムライト質絶縁管(日本化学工業製, 外径 5mm, 長さ 10mm)を用いた。SiHCl₃ (東京化学工業製, 98% 以上)は蒸発器 (-72°C) から水素をキャリアガスとして反応器に運んだ。なお、SiHCl₃ の飽和率は 100% とした。反応条件は析出温度=900~1400°C, TiCl₄ 濃度=1~3vol%, SiHCl₃ 濃度=0.005~0.5vol% である。基体の温度は光高温計で測定した。

3 結 果 と 考 察

3.1 TiN ウィスカーの成長

A: TiCl₄-H₂-N₂ 系, B: TiCl₄-SiHCl₃-H₂-N₂ 系, および C: SiHCl₃-H₂-N₂ 系ガスを 10 分間流通してケイ素を析出させたのちに TiCl₄-H₂-N₂ 系ガスを流通させる方法, の 3 種の成長方法での析出状況を図 1 に示す。TiN ウィスカーの析出温度域は A, B, C の順に低温側へ拡がり, B, C ではウィスカーの析出密度が増加し, ケイ素が TiN ウィスカーの核生成を促進することがわかる。B 法での析出温度は SiHCl₃=0.005% でもっとも低温側 (~1150°C) ヘシフトした。析出密度も SiHCl₃=0.005% で最大となり, これ以上の濃度では無添加の場合より減少した。C 法の場合, SiHCl₃=0.3% で析出温度域 (1080~1400°C) がもっとも広く, 析出密度も最大であった。

Fig. 1 Appearance of TiN whiskers deposited on substrate (Marker=0.5cm)

[TiCl₄]=2 vol%, [H₂]=[N₂]=49 vol%
Total flow rate: 100 cm³/min

A: SiHCl₃ was not added.

B: SiHCl₃ (0.005 vol%) was added into the reacting gas mixture.

C: SiHCl₃ (0.3 vol%) was flowed for 10 minutes before TiN deposition.

TiN ウィスカーの断面は, A, B, C 法のいずれにおいてもほとんどが十二角形で成長方向は $\langle 111 \rangle$ ¹⁾ であった。ほかに, A, C 法で八角形 ($\langle 100 \rangle$ 方向¹⁾), B 法で四角形 ($\langle 100 \rangle$ 方向¹⁾) が一部認められた。図 2 に TiN ウィスカーを例示する。ウィスカーは柱状で側面はほとんど平滑である。折れ曲がりや枝わかれウィスカーの割合は, 高温域では A, B, C 法で差が小さいが, 1150~1250°C では B および C 法でかなり増加した。先端はいずれの場合も facet で囲まれている。B 法では, 図 2 の 3 のように根元付近の側面が粗いウィスカーも一部みられた。B および C 法で得られた側面の粗いウィスカーを X 線マイクロアナライザーで観察したがケイ素は検出できなかった。

ムライト質磁器上での TiN ウィスカーの成長速度は TiCl₄=2% 付近で最大となる¹⁾。図 3 に, B 法における成長速度と SiHCl₃ 濃度との関係を示す。長さは一群のウィスカーの中でもっとも長いウィスカーの値を示す。径は長いウィスカーの十数本の範囲で示した。軸方向の成長速度は SiHCl₃ 濃度の増加とともに減少する。一方, 径方向の成長速度は SiHCl₃=0.005% で急増し, そ

九州大学工学部応用化学学科, 812 福岡市東区箱崎

- 1) 萩村 厚, 玉利信幸, 加藤昭夫, 日化, 1979, 49.
- 2) N. Tamari, A. Kato, *J. Cryst. Growth*, 46, 221(1979).
- 3) A. Kato, N. Tamari, *ibid.*, 49, 199(1980).
- 4) 三好正信, 玉利信幸, 加藤昭夫, 日化, 1979, 1771.

Fig. 2 Side face and tip of TiN whiskers (Marker = 20 μm)

$[\text{TiCl}_4] = 2 \text{ vol}\%$, $[\text{SiHCl}_3] = 0.005 \text{ vol}\%$,
 $[\text{H}_2] = [\text{N}_2] = 49 \text{ vol}\%$

Total flow rate: $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, Time: 2 h

1: Typical whisker (Deposition method A)

2: Branched whisker (Deposition method B)

3: Whisker root with rough side face (Deposition method B)

れ以上ではほぼ一定値を示す。C法における軸方向の成長速度も図3と類似の結果を示した。ケイ素が軸方向の成長を抑制し、径方向の成長を促進することがわかる。

3.2 TiC ウィスカーの成長

$\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系からは約 1200°C 以上でムライト質磁器上にTiC ウィスカーが成長し、成長速度は $[\text{CH}_4]/[\text{TiCl}_4] = 0.7 \sim 0.9$ で最大となる⁸⁾。 $\text{TiCl}_4(3\%)\text{-CH}_4(2\%)\text{-H}_2$ 系に SiHCl_3 を 0.005

Fig. 3 Effect of SiHCl_3 concentration on the growth rate of TiN whisker

$[\text{TiCl}_4] = 2 \text{ vol}\%$, $[\text{H}_2] = [\text{N}_2] = 49 \text{ vol}\%$
 Total flow rate: $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, Time: 2 h

～0.01% 添加したところ、TiC ウィスカーはほとんど成長しなかった。一方、TiN ウィスカーの場合のC法と同じく SiHCl_3 を前もって 10 分間通流したのちに TiC ウィスカーの成長を行なったところ、軸方向の成長速度は通流した SiHCl_3 濃度の増加とともに増し、 $\text{SiHCl}_3 = 0.5\%$ では約 2 倍になった。この場合、径方向の成長速度の変化は小さく、最長ウィスカーが得られる温度域も $1280 \sim 1350^\circ\text{C}$ で変化は認められなかった。

Effect of Silicon on Vapor Phase Growth of TiN and TiC Whiskers

Hideyuki TSUDA, Takanori WATARI and Akio KATO*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University; Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812 Japan

In the growth of TiN whiskers from the $\text{TiCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ system, the addition of SiHCl_3 vapor or the predeposition of Si on substrate increased the whisker density and the growth rate in the radial direction but decreased the growth rate in the axial direction. In the case of TiC whiskers, the presence of SiHCl_3 vapor suppressed the whisker growth remarkably.