四塩化ハフニウムとアンモニアの気相反応による 窒化ハフニウムの生成過程と生成した 窒化ハフニウムの性状

(1986 年 4 月 1 日 受理)

矢島 明政*・秋山 薫代・佐伯 雄造**

ガス状四塩化ハフニウムとアンモニアの反応温度と生成物の関係を調べた。また、この反応過程に関することが認められた $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, HfClN , Hf_3N_4 のアンモニア気流中での加熱挙動について調べ、四塩化ハフニウムとアンモニアの気相反応による窒化ハフニウムの生成過程を考察した。さらに、生成した窒化ハフニウムの二、三の性状について調べた。

HfCl_4 とアンモニアの気相反応では、まず HfCl_4 とアンモニアから $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ が生成する反応が起こり、約 270°C 以上ではこの $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ とアンモニアが反応して HfClN が生成する。約 850°C 以上ではこの HfClN がアンモニアと反応して HfN_x , Hf_3N_4 が生成し、約 1200°C 以上では生成した Hf_3N_4 の熱分解によっても HfN_x が生成する。1300 および 1400°C で生成した HfN_x の N/Hf 原子比 (x) はそれぞれ 1.19 および 1.15 であった。生成した HfN_x ($x=1.19$) をアルゴン雰囲気中で 1000°C より高い温度で加熱すると、 x の値が減少して化学量論的組成に近づき、 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ で加熱した試料の x の値は 1.02 となった。

1 緒 言

遷移金属窒化物は硬度および融点が高く、また金属に近い電気伝導性や超伝導性を示すなど興味ある特性をもつので、近年新しい無機材料物質として注目されている。

著者らは遷移金属窒化物の超微粉体あるいは薄膜の気相合成法を開発するための基礎研究として、すでにチタン¹⁾、ジルコニウム²⁾、バナジウム³⁾、ニオブ⁴⁾、タンタル⁵⁾の塩化物とアンモニアの気相反応による窒化物の生成過程と性状について調べ、これを明らかにした。

四塩化ハフニウムとアンモニアの気相反応については報告が見あたらない。そこで、まずガス状四塩化ハフニウムとアンモニアの反応温度と生成物の関係について調べ、つぎに、この反応の過程で起こると予想される諸反応について調べ、つぎに、この反応の過程で起こると予想される諸反応について調べた。これらの結

果から四塩化ハフニウムとアンモニアの気相反応による窒化ハフニウムの生成過程について考察した。さらに、生成した窒化ハフニウムの N/Hf 原子比、格子定数、熱安定性について調べた。また、生成した窒化ハフニウムの電子顕微鏡観察を行なった。

2 実 験

2.1 実験試料

実験に用いた四塩化ハフニウム (HfCl_4) はハフニウムスポンジ (日本鉱業 (株) 製原子炉規格) を 330°C で塩素ガスと反応させることによりつくったもので、その化学分析結果は Hf 55.7%, Cl 44.2% (計算値: Hf 55.73%, Cl 44.27%) であった。アンモニアは水酸化ナトリウムおよび酸化バリウムに通じて乾燥した。

2.2 実験方法

各温度でのガス状 HfCl_4 とアンモニアの反応生成物を調べるにあたっては、 HfCl_4 (15 g) を 270°C で加熱することによりガス状 HfCl_4 を発生させ、これをアルゴン ($50\text{ cm}^3/\text{min}$) をキャリアーとして各所定温度に加熱保持した透明石英あるいはアルミナ製の反応管 (内径 28 mm, 全長 1000 mm, 加熱長 250 mm) に送り、同時に別の管を通じてアンモニアを $100\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で反応管に送った。この場合、 HfCl_4 導入管は二重管にし、内側からガス状 HfCl_4 を送り、外側には HfCl_4 導入口に生成物が析出するのを防ぐためにシースガス (sheath gas) としてアルゴン ($50\text{ cm}^3/\text{min}$) を送った。ガス状 HfCl_4 の平均流量は $6.0\text{ cm}^3/\text{min}$ であった。反応管の内部には、反応生成物の取りだしを容易にするために、石英あるいはアルミナ製内装管を挿入した。反応時間は

東京工業大学資源化学研究所, 227 横浜市緑区長津田町

** 幾徳工業大学工業化学工学科, 243-02 厚木市下荻野

- 1) Y. Saeki, R. Matsuzaki, A. Yajima, M. Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3193(1982).
- 2) A. Yajima, Y. Segawa, R. Matsuzaki, Y. Saeki, *ibid.*, **56**, 2638(1983).
- 3) Y. Saeki, T. Shimizu, A. Yajima, R. Matsuzaki, *ibid.*, **55**, 3446(1982).
- 4) A. Yajima, T. Arai, R. Matsuzaki, Y. Saeki, *ibid.*, **57**, 1582(1984).
- 5) A. Yajima, R. Matsuzaki, Y. Saeki, *Denki Kagaku*, **51**, 676(1983).

2時間とした。

生成した窒化ハフニウムとともに加熱部外の室温部に析出した副生塩化アンモニウム (NH_4Cl) は真空中で 400°C で24時間加熱することにより分離した。

2.3 分 析

反応生成物の化学分析にあたっては、四塩化ハフニウム-アンモニア付加物の場合には $3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硝酸に溶解し、ハフニウム分をマンデル酸を加えて沈殿させ、二酸化ハフニウムとして重量法により定量した。また、塩素分は塩化銀として重量法により、アンモニア分は Kjeldahl 法により定量した。塩化窒化物は $3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硝酸で加水分解し、ハフニウムは二酸化ハフニウムとして重量法により定量し、母液から塩素分を重量法により、窒素分を Kjeldahl 法により定量した。

X線分析には銅対陰極、ニッケルフィルターを用い、X線回折の検出は比例計数管によった。空気中の湿気による汚染を防ぐために試料充填部分を乾燥窒素雰囲気下にもって測定した。

熱重量測定 (TG) に用いた石英スプリングの感度は約 113 mm/g であり、試料 (0.2 g) の昇温速度は $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

生成した窒化ハフニウムの N/Hf 原子比を求めるにあたっては、島津製作所製高感度熱てんびん TGA-31 を使用し、窒化ハフニウム試料を酸素雰囲気下で 700°C まで加熱することにより二酸化ハフニウムまで酸化し、生成した二酸化ハフニウム重量から試料中のハフニウム分を計算により求めた。窒素量は出発試料重量からハフニウム重量を差し引いて求めた。N/Hf 原子比の測定精度は ± 0.02 である。

窒化ハフニウムの格子定数は $1/2\sim 1/4^\circ/\text{min}$ の走査速度のもとで内部標準としてケイ素粉末を用いて得られたX線回折データから求めた。

この研究を通じて、 HfCl_4 および反応生成物は空気中の湿気による汚染を防ぐためにアルゴン雰囲気あるいは真空中で取り扱った。

3 結 果 と 考 察

3.1 ガス状四塩化ハフニウムとアンモニアの反応温度と生成物の関係

260°C 以上の各温度でのガス状 HfCl_4 とアンモニアの反応生成物をX線分析^{9,7)} および化学分析により調べた結果をまとめて表1に示す。この場合、反応温度が 280°C 以上の場合には前に述べたように HfCl_4 の気化温度は 270°C としたが、反応温度が 260°C の場合には HfCl_4 の気化温度を 260°C ($\text{HfCl}_4(\text{g})$) の流量: $4.5\text{ cm}^3/\text{min}$) とした。この実験の全温度範囲にわたって未反応 HfCl_4 は認められなかった。

260°C での反応生成物は既知のハフニウム化合物のいずれとも異なるX線回折図を示した。その化学分析結果は Hf 50.3%, Cl 39.9%, NH_3 9.6% であり、Hf : Cl : NH_3 の比は $1 : 3.99 : 2.00$ であった。このことから、 260°C での反応生成物は $\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$ (計算値: Hf 50.37%, Cl 40.02%, NH_3 9.61%) で表わされることがわかった。なお、このもののX線回折データの解析結果から、このものは著者ら²⁾がききに四塩化ジルコニウム (ZrCl_4) とアンモニアの気相反応により生成することを認めた $\text{ZrCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$

Table 1 Reaction products of gaseous HfCl_4 with ammonia at various temperatures

Temp/ $^\circ\text{C}$	Products	
	Inside the heating zone	Outside the heating zone
260	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$
280~400	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3 > \text{HfClN}[\alpha]$	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$; NH_4Cl
500~600	$\text{HfClN}[\alpha']$	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$; NH_4Cl
650	$\text{HfClN}[\alpha', \alpha]$	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$; NH_4Cl
700~800	$\text{HfClN}[\alpha]$	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$; NH_4Cl
900	$\text{HfClN}[\alpha] > \text{HfN}_x, \text{Hf}_3\text{N}_4$	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$; NH_4Cl
950	$\text{Hf}_3\text{N}_4 > \text{HfN}_x$	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3$; NH_4Cl
1000	$\text{HfN}_x, \text{Hf}_3\text{N}_4$	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3, \text{HfN}_x, \text{Hf}_3\text{N}_4$; NH_4Cl
1100	$\text{HfN}_x, \text{Hf}_3\text{N}_4$	$\text{HfCl}_4\cdot 2\text{NH}_3, \text{HfN}_x, \text{Hf}_3\text{N}_4$; $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{HCl}$
1200	$\text{HfN}_x > \text{Hf}_3\text{N}_4$	$\text{HfN}_x > \text{Hf}_3\text{N}_4$; $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{HCl}$
1300	HfN_x	HfN_x ; $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{HCl}$
1400	—	HfN_x ; $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{HCl}$

(立方晶: $a_0=10.13\text{ \AA}$) と同形で、格子定数は $a_0=10.12\text{ \AA}$ であることがわかった。

反応温度が $500\sim 600^\circ\text{C}$ で反応管の加熱部分に得られた生成物および反応温度が $700\sim 800^\circ\text{C}$ で加熱部分に得られた生成物はそれぞれ異なった未知のX線回折図を示し、 650°C で加熱部分に得られた生成物は両者の混合したX線回折図を示した。そこで $500\sim 800^\circ\text{C}$ での生成物を化学分析により調べた。その結果の一例は Hf 78.3%, Cl 15.5%, N 6.1% で、Hf : Cl : N の原子比は $1 : 1.00 : 0.99$ であり、いずれの温度での生成物も HfClN (計算値: Hf 78.30%, Cl 15.55%, N 6.15%) で表わされることがわかった。

それぞれについてのX線回折データの解析結果から、いずれも斜方晶で指数付けすることができ、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ で生成した $\text{Hf}\cdot\text{ClN}$ の格子定数は $a_0=4.12\text{ \AA}$, $b_0=3.49\text{ \AA}$, $c_0=8.76\text{ \AA}$, $700\sim 800^\circ\text{C}$ で生成した HfClN の格子定数は $a_0=4.13\text{ \AA}$, $b_0=3.49\text{ \AA}$, $c_0=8.08\text{ \AA}$ であった。後者は著者ら²⁾がききに ZrCl_4 とアンモニアの気相反応により生成することを認めた低温型の塩化窒化ジルコニウム $\alpha\text{-ZrClN}$ (斜方晶: $a_0=4.08\text{ \AA}$, $b_0=3.52\text{ \AA}$, $c_0=8.57\text{ \AA}$)⁹⁾ と同形であったので、これを $\alpha\text{-HfClN}$ と記した。 $500\sim 600^\circ\text{C}$ で生成した HfClN の格子定数は c_0 の値が $\alpha\text{-HfClN}$ と異なるだけであったので、これを $\alpha'\text{-HfClN}$ と記した。

$950\sim 1200^\circ\text{C}$ で反応管の加熱部分に得られた生成物は窒化ハフニウム HfN_x ^{9,1)} に基づくX線回折線のほかに、未知の回折線を示し、これらの生成物は HfN_x と未知物質の混合物であることがわかった。

そこで、この未知物質について知見を得るために、まず化学分析により調べた。反応温度 950°C で得られた生成物のX線回折図は図1に示すようであり、未知の回折線のほかに HfN_x に基づく

8) R. Juza, J. Heners, Z. Anorg. Allg. Chem., 332, 159 (1964).

9) L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides, Refractory Materials Vol. 7", ed by J. L. Margrave, Academic Press, New York (1971) p. 87.

6) JCPDS, Powder Diffraction File, 33-592.

7) ASTM, Powder Diffraction File, 7-7.

Fig. 1 X-Ray diffraction pattern of the product obtained inside the heating zone at 950°C

数本の回折線が認められるのみであったので、この試料を融解炭酸ナトリウム中で強熱し、酸化分解したのちに塩素分を調べたが、塩素分は認められず、この試料は窒化物のみからなっていることがわかった。

つぎに、この試料の N/Hf 原子比を調べた結果は 1.30 であった。この値はハフニウムの最大原子価である 4 価の窒化物として考えられる Hf_3N_4 の N/Hf 原子比に近い。これらのことと、著者ら²⁾が報告したように、 ZrCl_4 とアンモニアの気相反応においても Zr_3N_4 の生成が認められたことから、未知の X 線回折図を示す窒化物は Hf_3N_4 であると考えられた。これらの結果から、950～1200°C で反応管の加熱部分に得られた生成物は HfN_x と Hf_3N_4 の混合物であることがわかった。

反応管の加熱部外の室温部には、上に述べた各種のハフニウム化合物のほかに、280°C 以上で NH_4Cl が副生した。1100°C 以上では、 NH_4Cl のほかに塩化水素 (HCl) が副生し、導入した HfCl_4 に対する HCl の生成率は 1100°C では <1%, 1200°C では 10%, 1300°C では 27%, 1400°C では 60% であった。各温度での HCl の生成率は本実験の条件下でのそれぞれの温度での NH_4Cl の熱分解による HCl の生成率¹⁾とほぼ一致し、1100°C 以上で生成した HCl は副生 NH_4Cl の熱分解によるものと考えられる。

3.2 ガス状四塩化ハフニウムとアンモニアの反応過程

ガス状 HfCl_4 とアンモニアの反応過程を解明するために、反応過程で生成することが認められた $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 、 HfClN 、および Hf_3N_4 をアンモニア気流中で加熱したさいの挙動を調べた。

3.2.1 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ のアンモニア気流中での加熱挙動： $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ のアンモニア気流中 (50 cm³/min) での TG 曲線を図 2 に示す。

270°C 以上で重量減少し、500°C まで加熱した試料は X 線分析の結果から $\alpha\text{-HfClN}$ であり、また減量のさいに NH_4Cl と

Fig. 2 TG curve of $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ on heating in an ammonia stream

$\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ が加熱部外の室温部に析出することが認められた。最終重量減少率の 64.7% であり、この値は

の反応が起こると仮定した場合の重量減少率の計算値 35.67% よりかなり大きかった。これは $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ の気化に基づくものであると考えられる。

$\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ をアンモニア気流中で加熱したさいの挙動をさらに詳しく調べるために、 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (1.0 g) を石英製ポート (長さ 70 mm, 幅 15 mm, 深さ 7 mm) にとり、反応管 (内径 28 mm, 長さ 1000 mm) 内にセットし、100 cm³/min の流量のアンモニアを反応管内に流しながら、試料部分が所定温度に加熱保持した電気炉 (加熱長 300 mm) の中央部にくるように電気炉を移動して 1 時間たち、ポート内およびポート外に得られた生成物を X 線分析および化学分析により調べた。その結果を表 2 に示す。

この結果と上に述べた TG の結果から、 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ をアンモニア気流中で加熱すると約 270°C 以上でアンモニアと反応して $\alpha\text{-HfClN}$ と NH_4Cl が生成し、このさい $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ の一部の気化も起こることがわかった。

表 1 に示したように、 HfCl_4 とアンモニアの気相反応のさいには $\alpha\text{-HfClN}$ および $\alpha'\text{-HfClN}$ が生成しているが、上に述べたように $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ をアンモニア気流中で加熱したさいには $\alpha\text{-HfClN}$ が生成し、 $\alpha'\text{-HfClN}$ の生成は認められなかった。そこで、 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (5.0 g) をアンモニア気流中 (50 cm³/min) で表 2

Table 2 Experimental results for $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ on heating in an ammonia stream

Temp/°C	Products ^{a)}		Unreacted $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ in the boat/%
	In the boat	Outside the boat	
300	$\text{HfClN}[\alpha](<1)$	NH_4Cl	>99
350	$\text{HfClN}[\alpha](1)$	Sublimed $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3(<1)$, NH_4Cl	98
400	$\text{HfClN}[\alpha](5)$	Sublimed $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3(34)$, NH_4Cl	61
450	$\text{HfClN}[\alpha](34)$	Sublimed $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3(50)$, NH_4Cl	15
500	$\text{HfClN}[\alpha](40)$	Sublimed $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3(59)$, NH_4Cl	—

a) The value in () is mole percentage of $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ converted to the product.

に示した実験結果に基づいて 500°C で加熱することによりガス状 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ を発生させ、これを 500~700°C の各所定温度に加熱保持した反応管に 2 時間送り、同時に管を通じてアンモニアを 100 cm^3/min の流量で送り、各温度でのガス状 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ とアンモニアの反応生成物を X 線分析により調べた。このさいのガス状 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ の平均流量は 1.2 cm^3/min であった。

その結果から、ガス状 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ とアンモニアの反応は 500°C ですでに起こり、反応管の加熱部分に 500~600°C では α' - HfClN 、650°C では α - HfClN と α' - HfClN 、700°C では α - HfClN が生成し、加熱部外にはいずれの温度でも未反応 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ と副生 NH_4Cl が得られることがわかった。

上に述べた諸結果から、表 1 に示した HfCl_4 とアンモニアの気相反応のさいに 280~400°C で生成した α - HfClN は固体 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ とアンモニアの反応によるものであり、500°C 以上で生成した α' - HfClN および α - HfClN はガス状 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ とアンモニアの反応によるものと考えられる。

3.2.2 HfClN のアンモニア気流中での加熱挙動：つぎに、 HfClN をアンモニア気流中で加熱したさいの挙動を調べた。実験にはガス状 HfCl_4 とアンモニアの反応により 500°C で反応管の加熱部分に得られた α' - HfClN および 700°C で得られた α - HfClN を用いた。

まず、 α' - HfClN (0.5 g) をアンモニア気流中 (100 cm^3/min) で各所定温度で 1 時間加熱したさいの生成物を調べた。その結果、800°C までは変化が認められず、850°C では α' - HfClN と HfN_x の混合物であり、900~1000°C では HfN_x のみが得られた。また、反応管の加熱部外には副生 NH_4Cl が得られた。これらの結果から、 α' - HfClN をアンモニア気流中で加熱すると、約 850°C 以上でアンモニアと反応して HfN_x と NH_4Cl が生成することがわかった。

つぎに、 α - HfClN について同様に調べた結果は表 3 に示すようであり、 α' - HfClN は約 850°C 以上でアンモニアと反応して HfN_x 、 Hf_3N_4 が得られ、約 1300°C 以上では HfN_x が得られることがわかった。また、1100°C 以上で生成した HCl は副生 NH_4Cl の熱分解によるものである。

3.2.3 Hf_3N_4 のアンモニア気流中での加熱挙動：いままでに述べた実験を通じて単味の Hf_3N_4 は得られなかったので、 Hf_3N_4 試料としてはガス状 HfCl_4 とアンモニアの反応により 950°C で反応管の加熱部分に得られた少量の HfN_x を含む Hf_3N_4 を用いた。試料 (0.2 g) をアンモニア気流中 (100 cm^3/min) で 1100~1300°C の各所定温度で 1 時間加熱したさいの生成物を X 線分析により調べた。その結果は、1100°C では変化は認められず、

1200°C では HfN_x が増加し、1300°C では HfN_x のみであった。この結果から、 Hf_3N_4 をアンモニア気流中で加熱すると、約 1200°C 以上で熱分解して HfN_x となることがわかった。

これらの結果から、前に述べた α - HfClN をアンモニア気流中で加熱したさいに 1200°C より低い温度で生成した HfN_x (表 3) は α - HfClN とアンモニアの反応により Hf_3N_4 を経ずに直接生成したものと考えられ、 α - HfClN は約 850°C 以上でアンモニアと反応して HfN_x と Hf_3N_4 が生成し、約 1200°C 以上では生成した Hf_3N_4 の熱分解によっても HfN_x が生成すると考えられる。

上に述べた諸実験結果に基づいて、ガス状 HfCl_4 とアンモニアの反応過程について考察した。表 1 に示したように、260°C では $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ が生成した。このことは、まずガス状 HfCl_4 とアンモニアから $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ が生成する反応が起こることを示している。前に述べたように、固体 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ は約 270°C 以上でアンモニアと反応して α - HfClN が生成し、ガス状 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ とアンモニアの反応によっては 600°C 以下では α' - HfClN 、650°C では α' - HfClN と α - HfClN 、700°C 以上では α - HfClN が生成することから、280~400°C で生成した α - HfClN は固体 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ とアンモニアの反応によるものであり、500°C 以上で生成した α' - HfClN および α - HfClN はガス状 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ とアンモニアの反応によるものであることがわかる。前に述べたように、 α - HfClN は約 850°C 以上でアンモニアと反応して HfN_x と Hf_3N_4 が生成し、 Hf_3N_4 は約 1200°C 以上で熱分解して HfN_x が生成することから、900°C 以上で生成した HfN_x 、 Hf_3N_4 は α - HfClN とアンモニアの反応によるものであり、約 1200°C 以上では Hf_3N_4 の熱分解によっても HfN_x が生成するものと考えられる。

以上の諸結果から、 HfCl_4 とアンモニアの気相反応では、まず $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ が生成し、約 270°C 以上ではこの $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ とアンモニアが反応して HfClN が生成する。約 850°C 以上ではこの HfClN がアンモニアと反応して HfN_x 、 Hf_3N_4 が生成し、約 1200°C 以上では生成した Hf_3N_4 の熱分解によっても HfN_x が生成することがわかった。

3.3 生成した HfN_x の性状

HfCl_4 とアンモニアの気相反応により 1300、1400°C で加熱部外の室温部に得られた HfN_x の N/Hf 原子比 x を調べた。まず副生 NH_4Cl を分離した HfN_x 試料に NH_4Cl が残存しているかどうかを知るために、試料を融解炭酸ナトリウム中で強熱し、酸化分解したのち、残存 NH_4Cl 量を化学分析¹⁰⁾により調べた。その結果、残存 NH_4Cl 分は 1300°C で生成した HfN_x では 0.5%、1400°C では 0.1% 以下であることがわかった。この残存 NH_4Cl は N/Hf 原子比を求めるために HfN_x 試料を加熱して酸化するさいに気化するのを、生成した HfN_x の x の値を求めるにあたっては出発試料重量から NH_4Cl 量を差し引いて補正した。1300 および 1400°C で生成した HfN_x の x の値はそれぞれ 1.19 および 1.15 であった。

HfN_x は塩化ナトリウム型構造をもつことが知られており⁹⁾、1300 および 1400°C で生成した HfN_x の格子定数 a_0 はそれぞれ 4.505 および 4.509 Å であった。

つぎに、 HfCl_4 とアンモニアの気相反応により 1300、1400°C で生成した HfN_x 粉体の電子顕微鏡観察を行なった。典型的な電

Table 3 Experimental results for α - HfClN on heating in an ammonia stream

Temp/°C	Products	
	In the boat	Outside the boat
700~800	$\text{HfClN}[\alpha]$	—
850~900	$\text{HfClN}[\alpha] > \text{HfN}_x, \text{Hf}_3\text{N}_4$	NH_4Cl
1000	$\text{HfN}_x, \text{Hf}_3\text{N}_4$	NH_4Cl
1100	$\text{HfN}_x, \text{Hf}_3\text{N}_4$	$\text{NH}_4\text{Cl}, \text{HCl}$
1200	$\text{HfN}_x > \text{Hf}_3\text{N}_4$	$\text{NH}_4\text{Cl}, \text{HCl}$
1300~1400	HfN_x	$\text{NH}_4\text{Cl}, \text{HCl}$

Fig. 3 Electron micrograph of the HfN_x formed at 1400°C

Fig. 4 Atomic ratios (N/Hf) of HfN_x obtained after heating $\text{HfN}_{1.19}$ at various temperatures in an argon atmosphere

Fig. 5 Lattice constants of the HfN_x with various x values

- : From HfN_x formed by the reaction of gaseous HfCl_4 with ammonia
 ● : From HfN_x obtained after the heating of $\text{HfN}_{1.19}$

子顕微鏡写真は図3に示すようであり、生成した HfN_x は粒径が $1/100 \mu\text{m}$ オーダーの均一な超微粉体であった。

さらに、生成した HfN_x の熱安定性について知見を得るために、1300°C で得られた $\text{HfN}_x (x=1.19)$ をアルゴン雰囲気のもとで各所定温度で1時間加熱し、N/Hf 原子比の変化を調べた。その結果は図4に示すようであり、1000°C より高い温度で加熱すると、過剰窒素が減少して化学量論的組成に近づき、1300~1400°C で加熱した HfN_x の x の値は 1.02 となった。

最後に、 $\text{HfN}_x (x=1.19)$ の加熱により得られたいろいろの x の値をもつ HfN_x および前に述べた気相反応により 1300 および 1400°C で得られた HfN_x の格子定数をまとめて図5に示した。

Formation Process of Hafnium Nitride by the Reaction of Hafnium Tetrachloride with Ammonia in the Vapor Phase and Properties of the Hafnium Nitride Formed

Akimasa YAJIMA*, Masayo AKIYAMA and Yuzo SAEKI**

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology;
 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi 227 Japan

** Department of Chemical Process Engineering, Ikutoku Technical University;
 Shimoogino, Atsugi-shi 243-02 Japan

The reaction products of gaseous HfCl_4 with ammonia at 260~1400°C and the possible reactions during the above process were examined. From the results, the formation process of hafnium nitride by the vapor-phase reaction was discussed. Further, the properties of the hafnium nitride formed were examined.

The reaction products of gaseous HfCl_4 with ammonia were $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ at 260°C, $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ and HfClN at 280~800°C, $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, HfClN , GfN_x and Hf_3N_4 at 900°C, $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, HfN_x and Hf_3N_4 at 950~1100°C, HfN_x and Hf_3N_4 at 1200°C, and HfN_x above 1300°C, as shown in Table 1. Above 1100°C, HCl was also formed by the decomposition of the by-product, NH_4Cl . The reaction of gaseous HfCl_4 with ammonia is considered to start with the formation of $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, which reacts with ammonia to form HfClN above ca. 270°C. The HfClN reacts with ammonia to form HfN_x and Hf_3N_4 above ca. 850°C. The HfN_x is also formed by the decomposition of the Hf_3N_4 above ca. 1200°C. The atomic ratios of N/Hf, x ,

of the HfN_x formed at 1300 and 1400°C were 1.19 and 1.15, respectively. The HfN_x formed at 1300~1400°C was uniform and ultrafine powders with the particle diameters of the order of $1/100\ \mu\text{m}$ (Fig. 3). The value of x decreased on heating HfN_x ($x=1.19$) formed by the vaporphase reaction at temperatures higher than 1000°C in an argon atmosphere and became close to that of the stoichiometric hafnium nitride being 1.02 at 1300~1400°C (Fig. 4). The variation of lattice constants of HfN_x obtained in this work with the values of x was also shown in Fig. 5.