

報告番号 ※ 甲第 707 号

主論文の要旨

題名

Chemical Vapor Deposition of Interstitial Carbides
(侵入型炭化物の化学気相蒸着)

氏名 伊藤秀章

緒言 周期律表のⅣ族, V族, VI族の遷移金属は炭素, 窒素, ホウ素などの非金属元素と結合して侵入型化合物 (Interstitial Compound) と呼ばれる一連の化合物を形成する。これらの化合物は金属結合および共有結合の両者の性質をもつために, 融点が高く, 機械的強度にすぐれまた比較的導電性がよいなどの特性をもっている。その合成法は古くから研究され, 特に1930年代初期のドイツの化学者によって精力的に研究された。しかしながら, その後この分野については半導体の気相成長技術の急速な進展に比べて顧みられることが少なく今日に至っているが, 最近では複合材料などの新しい工業材料の強化材として注目されるようになった。

本研究は, 遷移金属の中では比較的クラーク数の高いⅣ族のチタンおよびVI族のタングステンとモリブデンに着目して, その炭化物 (TiC , WC , $\alpha-W_2C$, $\beta-W_2C$ および $\beta-Mo_2C$) の気相成長, 特にこれらの一次元的な成長を目的としておこなわれた。侵入型炭化物のウズカー状, 針状, 繊維状の化合物の化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition) に関する報告はきわめて少なく, 本研究では以下に紹介するような実験によって得られた炭化物について, その合成条件, 結晶構造, 成長機構などについて検討した。

方法および結果

1) 炭化チタン単結晶の気相成長

針状, 柱状, ウズカー状などの結晶形態をもつ炭化チタン単結晶が四塩化チタン, プロパン, 水素から成る気相雰囲気において, 1200°

～1350°Cの温度範囲で黒鉛基板上に得られた。結晶形態と成長条件(温度, ガス流量, 不純物など)との相関々係を詳細に検討した。その結果, 炭化水素の分解度は成長のプロセスに対して重要な役割を演じることが明らかにされた。まず長さ2～8mm, 直径20～130 μm の針状単結晶は水素流量7～8ml/sec, 温度1250°～1300°Cにおいて成長した。この中には直径約3 μm のウズカー状のものが観察された。また同じ温度範囲で長さ2～6mm, 直径30～150 μm の六角柱状の単結晶が水素流量5.0～7.0ml/secにおいて成長した。多面体状の単結晶は水素流量4.0～8.0ml/secで比較的高温の領域で成長した。

X線ラウエ法によるとこれらの結晶の成長方向は $\langle 111 \rangle$ であり, 折れ曲がりの方向は $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ であることが明らかになった。柱状単結晶の断面のエッチングによる六角形の成長層, 側面の成長段丘, 不純物効果などからウズカー状単結晶の先端の成長につづいて, 直径方向への成長が生じ, これによつて針状または柱状単結晶が成長するものと考えられた。

針状または柱状単結晶の破断強度の試験により, 直径約5 μm において1000kg/mm²の張力が推定された。

2) 炭素繊維のチタン化による炭化チタン繊維の生成

炭素繊維のチタン化によつて, チタン塩化物, 水素およびアルゴンを含む雰囲気において, 直径5～20 μm の炭化チタン繊維を合成した。このさい, 炭素繊維としてアセテートおよびアクリル系の有機繊維を不活性ガス中で炭化したものを用い, チタン化は温度1200°～1550°C, 反応時間10～700分, 四塩化チタン濃度2～5m/oの条件下でおこなった。

繊維のX線回折図は、化学量論組成の各炭化チタンピークより高角の位置にもう一つのサブピークを示し、その強度は反応時間の経過と共に増大することが判明した。またこのサブピークは板状黒鉛のチタン化にさいしても認められ、断面のX線マイクロアナライザーによる分析から、表面は過剰のチタンを含む密な炭化チタン層であるが、内部は化学量論組成に近い炭化チタンと遊離の炭素とから成ることが明らかになった。繊維の断面における炭化チタン二重層の観察により、その内層は炭素粒界における表面反応によつて、また外層はこれに続く炭化チタン層への炭素の拡散によつて形成されるものと考えられた。このように、炭化チタン層が組成の異なる2層に分離する現象は比較的高い四塩化チタン濃度を用いた本実験において特徴的なものである。

3) 放電法によるタングステンおよびモリブデンの繊維状化合物の成長

水素、アルゴン、イソブタンおよび金属塩化物の混合ガス中において、交流放電法による炭化タングステンおよび炭化モリブデン繊維の成長について研究した。機械的な引上装置による放電々極の移動によつて長さ3~6cm、直径15~40 μm の繊維が得られた。炭化タングステンおよび炭化モリブデン繊維における成長の最適条件はそれぞれ次のように求められた。放電々流：2.3mAおよび0.8mA、雰囲気温度：480°および360°C、成長速度：7mm/minおよび9mm/min。イソブタンおよび金属塩化物の濃度の直径におよぼす影響は比較的小さかった。また水素/アルゴン濃度比0.8~1.4のとき、直径の最小が認められた。

生成物のX線回折図によると、炭化タングステン(W_2C)および炭化モリブデン(Mo_2C)の結晶構造はともに立方晶系に属することが

確認された。これは、2000°C以上の高温で生成した立方晶炭化物がより低温の外部雰囲気による急冷を受け、そのまま凍結されたものと推察された。引張強度と直径との間には直線関係が認められ、その破断点の観察により、繊維の2段階による成長機構が考えられた。

4) 樹枝状炭化タングステンの気相成長

六塩化タングステン、プロパン、水素およびアルゴンから成る混合気中における化学気相蒸着によって、1200~1500°Cの温度範囲で黒鉛基板上に、炭化タングステンを析出させた。結晶成長に影響をおよぼす諸因子の検討によつて、特に炉内の幾何学的因子は炭化タングステンの結晶化のプロセスに大きな影響を与えることが明らかになった。このさい水素およびプロパンとタングステン塩化物との混合を基板の表面の近傍でおこなうと、金属タングステンの析出を防ぐことが可能であった。 α - W_2C の黒鉛基板へのコーティングは水素および六塩化タングステンの比較的高い濃度範囲で得られた。炭化タングステンWCの析出に対する最適ガス組成は次のように求められた。 WCl_6 : 1.0~1.5 m/o, C_3H_8 : 1.7~2.8 m/o, H_2 : 10~20 m/o および Ar : 75~85 m/o。このさい、基板表面に沿う網状結晶は温度1200°Cで、直径2~40 μ mの針状または樹枝状結晶は1250°Cで、また柱状結晶は1360°Cで成長した。結晶成長に対する温度依存性の検討によつて、得られた結晶は温度の上昇と共に基板に対して垂直方向に成長するが、軸方向への成長は次に制限されることが明らかにされた。樹枝状結晶の各ブランチの成長はV.L.S.などのウツカーの成長機構によるものと考えられた。

総括 以上の実験結果から本研究の総括は次のように要約される。

- i) 炭化チタンおよび炭化タングステンの化学気相蒸着によって、ウズカー状、針状または樹枝状の結晶は炭化水素および金属塩化物を含む高温雰囲気中で析出することが明らかになった。また同様に、一次元的な結晶形態をもつ他の侵入型化合物は適当な析出温度、ガス組成および比較的低い過飽和度のもとで成長する可能性が示された。しかし、この場合長さ方向への成長は反応時間30~100分で制限され、その後は側面の成長が支配的となるために、長さ数cm以上の繊維状結晶を得ることは困難である。この問題を解決するためには結晶成長に影響をおよぼす不安定な因子に関する詳細な知見および制御方法を明らかにする必要がある。このようにして得られたウズカー状単結晶は他のセラミック・ウズカーに匹敵し得る張力をもつことが期待される。
- ii) 上記の方法で得られた結晶よりも細くかつ長い繊維は炭素繊維のチタン化のような気-固反応または交流放電法によって、比較的短時間で得ることができる。ただし、生成物は多結晶質であって、単結晶ウズカーのような高い強度を期待することはできない。これらの合成法は数cm以上の長さの繊維を大量にしかも迅速に生産する方法として、特に工学的観点から興味深い。
- iii) 本研究における化学気相蒸着はいずれも1000°C以上の高温で、しかも金属塩化物または炭化水素を含む雰囲気中でおこなわれた。したがって反応にあずかる適量の熱分解炭素または低級の金属塩化物を析出面上に供給するために、反応管内のガスの輸送方法および幾何学的因子に対して特別の注意をはらうことが必要であった。このさい、出発

物質の水素還元または熱分解反応に対する熱力学データが充分考慮されなくてはならない。

IV) 構造化学的な観点から興味ある現象が本研究において見い出された。例えば、炭素原子の拡散過程で生成する炭化チタン層の非化学量論性は、あまりよく知られていないX線の挙動を示すことが明らかにされた。また放電法によって析出した高温型の立方晶系の W_2C および Mo_2C は放電先端の急冷の過程で生成したものと考えられた。これに対してより一般的な立方晶系の WC または W_2C は化学的な気相反応によって黒鉛基板上に得られた。

V) 本研究で得られた一次元的な結晶形態をもつ析出物の成長機構は、しばしば二段階によるものであることが示された。即ちオ1段階は結晶先端の軸方向への成長であり、オ2段階は直径方向への成長である。針状または柱状の単結晶あるいは樹枝状結晶の成長においては、前者は一般的なウスカーの成長機構(V.L.S.機構またはらせん転位機構)によって説明されるが、後者は側面におけるステップの移動に基くものと考えられた。また炭素繊維のチタン化の場合には、二つの異った化学組成をもつ炭化チタン二重層が二段階で生成することがわかった。放電法によって得られた繊維の側面は成長先端の冷却の過程で成長するものと考えられた。

報文目録

1) T. Takahashi, K. Sugiyama and H. Itoh

"Single Crystal Growth of Titanium Carbide by Chemical Vapor Deposition"

J. Electrochem. Soc. 117[4] 541 (1970)

2) 高橋武彦・杉山幸三・伊藤秀章

「炭素繊維のチタン化による炭化チタン繊維の生成」

工化誌 74[4] 586 (1971)

3) 高橋武彦・杉山幸三・伊藤秀章

「放電法によるタングステンおよびモリブデンの繊維状炭化物の成長」

工化誌 74[8] 1606 (1971)

4) T. Takahashi and H. Itoh

"Chemical Vapor Deposition of Tungsten Carbide Dendrites"

J. Crystal Growth 掲載許可