

# 浮上式流動層 CVD による TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系複合粉末の合成

木村 勇雄・堀田 憲康・一箭 健治・齋藤 夏風

(新潟大学工学部化学工学科, 950-21 新潟市五十嵐 2 の町 8050)

## Synthesis of TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Powder by Floating-Type Fluidized-Bed CVD

Isao KIMURA, Noriyasu HOTTA, Kenji ICHIYA and Natsukaze SAITO

(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University,  
8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata-shi 950-21)

A TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powder was synthesized by the floating-type fluidized-bed CVD. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were floated in an N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> gas mixture, and TiCl<sub>4</sub> was fed to deposit TiN. The composite powders obtained and the ceramics were examined by an electron probe microanalyzer (EPMA). The TiN content in the composite powder was controlled by the flow rate of carrier gas of TiCl<sub>4</sub>. It was deduced that the composite powder was formed by deposition of fine TiN particles onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle surfaces, aggregating to about 3 μm. Ceramic from the composite powder containing 12.5 wt % TiN was conductive. Its microstructure suggested that TiN was uniformly dispersed as compared with mechanical mixing.

[Received May 8, 1989; Accepted August 22, 1989]

**Key-words** : Fluidized-bed CVD, Composite powder, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, TiCl<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, Conductive ceramics, Dispersion

### 1. 緒 言

アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)セラミックスは機械的強度が大きく、化学的にも安定であるが、靱性に乏しいので、第二相を分散させ複合セラミックスとすることにより、それらの性質の改善が図られている<sup>1)~7)</sup>。特に、非酸化物粒子を分散させた複合セラミックスは、強度や硬度など他の機械的性質の向上と共に熱的性質の向上も期待できる<sup>6)~9)</sup>。

複合粉末を得るための方法としては、(1)機械的混合、(2)2成分系 CVD、(3)流動層 CVD 等が考えられる。(1)では、非酸化物粉末が一般に高硬度であるため混合機からの汚染が避けられず、品質低下を招く恐れがある。(2)は、酸化物-酸化物系あるいは非酸化物-非酸化物系の合成には有効であるが、酸化物-非酸化物系の合成には不適当である。前記二者に比較して、(3)は一方の成分粉末を流動化させ、他方の成分を CVD 合成する方法であるため、機械的混合を省いて複合粉末が合成でき、また種々の複合粉末を対象とした組み合わせが可能である。したがって、この方法は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-非酸化物系複合粉末の合成にも適すると考えられる。

これまでのサブミクロン粒子を用いた流動層 CVD では、粒子を流動化させるためには約 50 μm の凝集体を形成させなければならないので、この凝集体内における CVD の均一性と組成の均一分散性に問題点があった。著者らは以前、窒化物微粉末を合成するための浮上式流動窒化法を報告した<sup>10)</sup>。この手法では、流動化ガスの流量を制御することにより浮上する粒子の粒度を制御で

き、凝集の少ない粉末が得られるので、サブミクロン粒子の流動層 CVD に応用できるものと考えた。そこで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉末を窒素(N<sub>2</sub>)-アンモニア(NH<sub>3</sub>)気流中に浮上させ、ここに四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)を導入することによって窒化チタン(TiN)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系複合粉末を合成したところ、良好な結果が得られた。ここでは、合成条件と TiN 含有量の関係について述べるとともに、複合の形態を電子線マイクロアナライザ(EPMA)による元素分布の分析と微細構造の観察及び焼結体の導電性から推論する。

### 2. 実 験

実験に使用した原料を表 1 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図 1 に示す。そのメジアン径は遠心沈降式粒度分布測定装置により 0.63 μm と求められた。

実験装置の概略を図 2 に示す。内径 35 mm、長さ 1000 mm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管を反応器に用い、垂直に設置した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末は攪拌回転子上に落下させ、ここに導入した N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> 混合ガスをキャリアとして反応器内に浮上、輸

Table 1. Raw materials used in the experiments.

Raw material	Purity / %	Manufacturer
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.5	Showa Electric Ind.
TiCl <sub>4</sub>	reagent grade	Junsei Chemical
N <sub>2</sub>	99.9995	Teisan
NH <sub>3</sub>	99.9995	Showa Electric Ind.

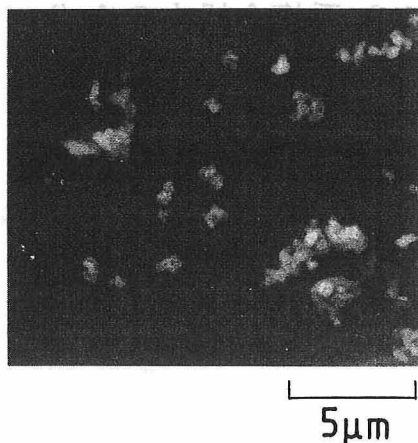


Fig. 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder as a raw material.

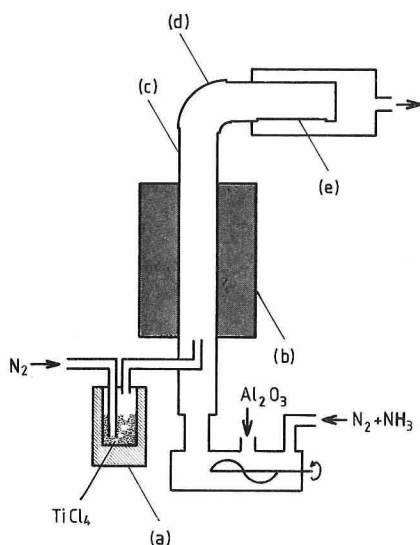


Fig. 2. Schematic illustration of the reactor assembly.

(a) Mantle heater, (b) Electric furnace, (c) Reactor (Alumina tube), (d) Silicone tube, (e) Filter paper.

送した。TiCl<sub>4</sub> はマントルヒーター (a) で 150°C に加熱して蒸発させ、N<sub>2</sub> をキャリアとして反応器中心から 310 mm 下方の位置に導入した。この導入口の温度は 290°C であった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末浮上用 N<sub>2</sub> ガス (以下、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用 N<sub>2</sub> と記す) の流量は 1400~1600 cm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>、NH<sub>3</sub> 流量は 200~400 cm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>、TiCl<sub>4</sub> 供給用 N<sub>2</sub> ガス (以下、TiCl<sub>4</sub> 用 N<sub>2</sub> と記す) の流量は 50~300 cm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup> とした。反応器中心部温度は以下のようにして決定した。1200°, 1300°, 1450°, 1500°, 1550°C の各温度において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を浮上させずに同様の操作を行い、得られた TiN 粉末の遠心沈降径を測定した。その結果、合成温度が高いほどメジアン径は小さくなることがわ

かった。より高い焼結性が期待できる粉末が得られる合成温度として 1550°C を選んだ。生成した複合粉末は沱紙 (e) で捕集した後、N<sub>2</sub> 気流中、500°C、3 h 加熱することにより副生成物の塩化アンモニウム (NH<sub>4</sub>Cl) を除去した。

精製後の粉末については、X 線回折により相の同定とケイ素 (Si) を内部標準とする格子定数の測定を行った。TiN 中の N の含有量は大気雰囲気中にて 1000°C、30 min 加熱したときの酸化重量増加から求めた。TiN の含有量は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (113) と TiN (200) の X 線回折強度を比較することにより、あらかじめ作製しておいた検量線を基に算出した。粉末粒子の形状と Al 及び Ti の分布は EPMA によって分析した。焼結は圧力 280 MPa の下で φ8×4 mm の円盤状に成形した後、N<sub>2</sub> 雰囲気中、圧力 30 MPa の下で 1700°C、1 h ホットプレスすることにより行った。粉末成形体及び焼結体の体積抵抗率は、真鍮製円盤を試料両面に圧着して電極とし、デジタルマルチメーターにより測定した。

### 3. 結果と考察

TiCl<sub>4</sub> を供給せずに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末のみを浮上させた後の粒度を測定したところ、その遠心沈降メジアン径は 3.05 μm となった。この結果によって、通常の流動層に比べて凝集の少ない、より微細な粒子を流動化できることが確認できた。実際に TiCl<sub>4</sub> を供給して TiN を析出させた場合にも、粒度はほとんど同じであった。

得られた複合粉末の X 線回折図からはいずれの合成条件においても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と立方晶 TiN の回折線のみが検出された。TiN の格子定数は 0.4239 nm と求められた (文献値 0.4240 nm<sup>11)</sup>)。この値と加藤らの結果<sup>12)</sup>を比較し、酸化による重量増加を合わせて考えると、本研究で得られた TiN の N/Ti 比は 1.10 となり、化学量論組成の TiN よりも幾分窒素過剰型であることが分かった。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiN の回折強度は TiCl<sub>4</sub> 用 N<sub>2</sub> の流量によって変化した。これは両成分の複合比が変化したためと予測された。そこで、回折強度から TiN 含有量を求めたところ、図 3 に示す結果を得た。図 3 は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浮上用の N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> 混合ガス総流量を 1800 cm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup> とした場合の、TiCl<sub>4</sub> 用 N<sub>2</sub> の流量と得られた複合粉末中の TiN 含有量との関係である。このように TiN 含有量は TiCl<sub>4</sub> 用 N<sub>2</sub> の流量を増加させることにより増加した。すなわち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiN の複合比はほぼ全組成の範囲にわたり、簡便な操作で制御できることが分かった。

図 4 は TiN をそれぞれ 12.5 wt% (a)、52 wt% (b) 及び 76 wt% (c) 含む複合粉末の二次電子線像及び Al と Ti の X 線像である。

TiN 含有量 12.5 wt% の場合、粒子表面上に 0.2 μm 以下の微細な粒子が観察されるが、これが TiN である

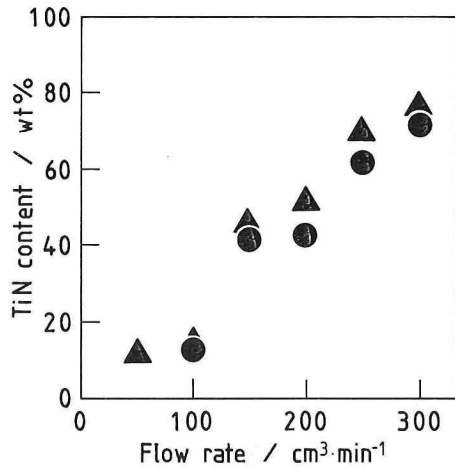


Fig. 3. Relation between TiN content in the composite powder and a flow rate of carrier gas of  $\text{TiCl}_4$ .

▲ : Flow rate of  $\text{N}_2$  for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is  $1600 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  and of  $\text{NH}_3$  is  $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , ● : Flow rate of  $\text{N}_2$  for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is  $1400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  and of  $\text{NH}_3$   $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

かどうかは判断できなかった。また、X線像では、Tiの分布は一様であるように見えるが、TiNの分布が連続的であったとも断定できなかった。なぜなら、TiNが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の表側に存在しなくても、裏側に付着して

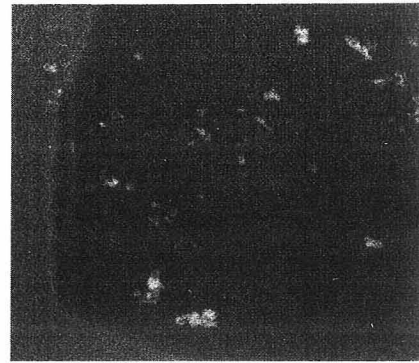


Fig. 5. TiN powder prepared by CVD at  $1550^\circ\text{C}$ .

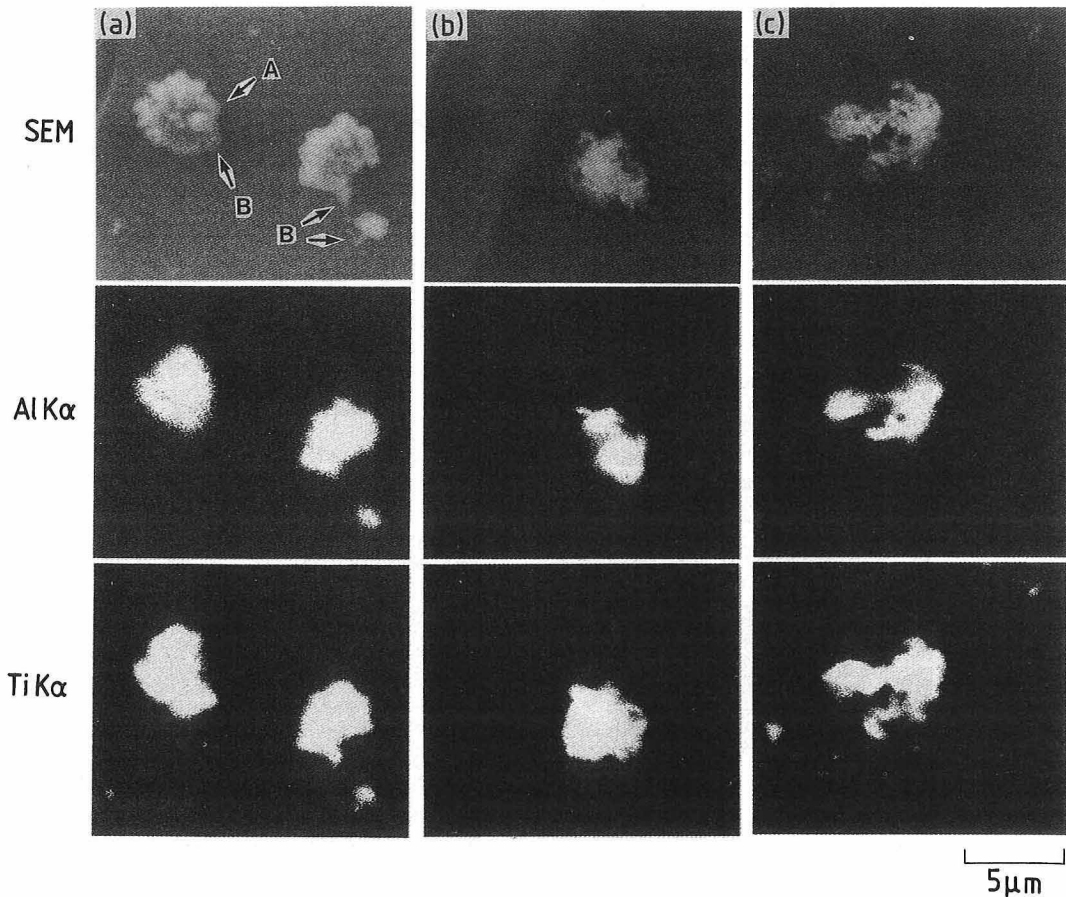


Fig. 4. Electron probe microanalysis of the composite powders.

(a) 12.5 wt% TiN, (b) 52 wt% TiN, (c) 76 wt% TiN. Arrow A designates an area, on which TiN was not deposited. Arrows B designate fine TiN particles deposited on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particle.

いた場合には Ti が検出されるからである。ただし、矢印 A で示した部分では Ti は検出されないで、少なくともこの部分には TiN は存在しておらず、TiN は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を完全に被覆していないことは明らかである。また、矢印 B で示した突起状の部分では Al は検出されず、Ti のみが検出されたので、この部分は TiN である。これらはその形状から微粒子状 TiN であると考えられ、気相中での均一核生成によって生成した TiN 微粒子が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子表面に沈積したものと推測される。

TiN 含有量が増すと Al に比べて Ti が検出される面積が大きくなり、TiN 粒子が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子に厚く堆積する様子が観察される。TiN 含有量 76 wt% の複合粉末では、複合粒子から分離した TiN のみからなる 0.2 μm 以下の粒子が観察された。これは、気相中の TiN 濃度が高いために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子に付着する前に TiN 微粒子間での凝集が起こって生じたものと思われる。

次に、本研究で合成した複合粉末から焼結体を作製し、機械的に混合した粉末から作製した焼結体と微細構造を

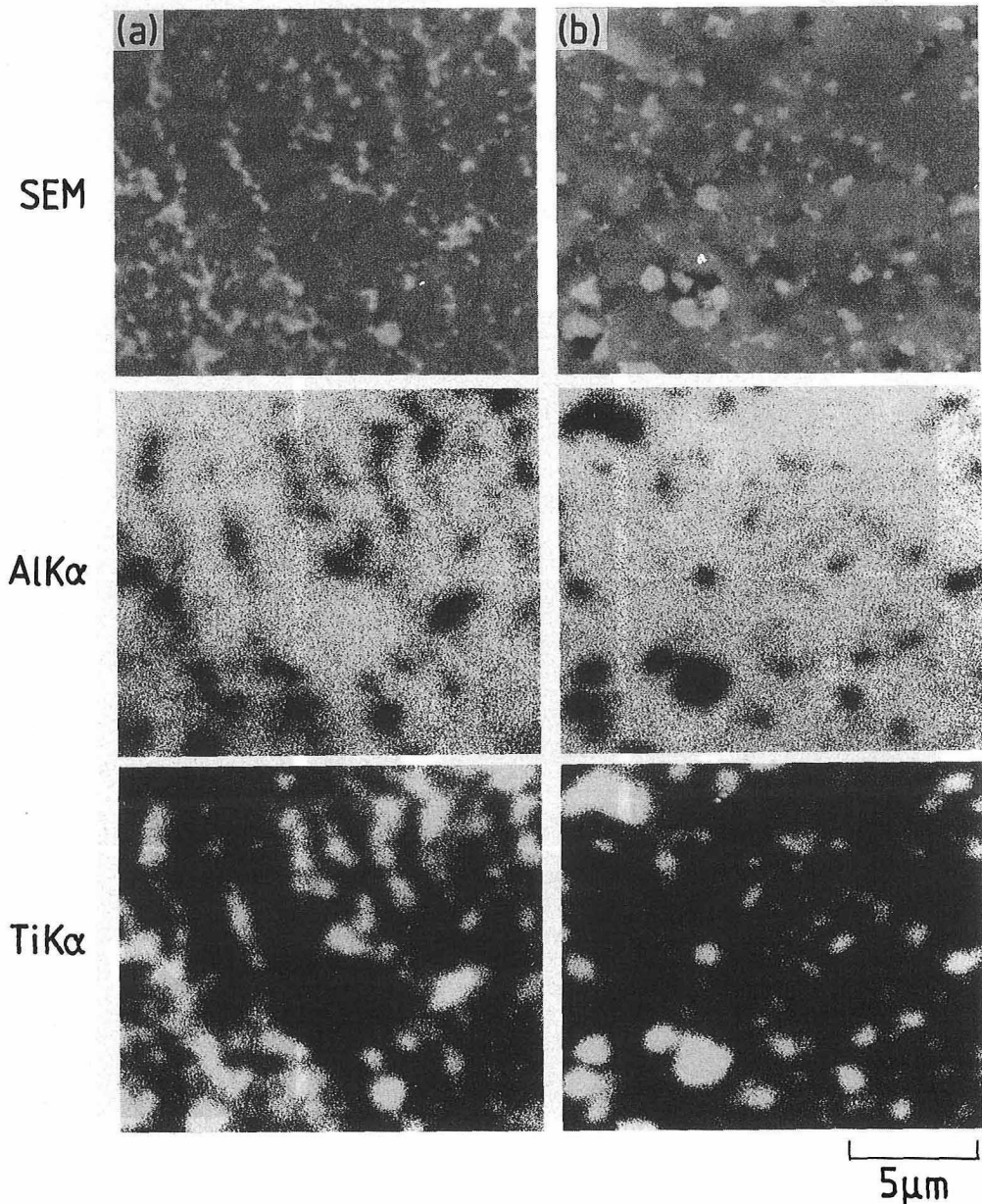


Fig. 6. Electron probe microanalysis of the ceramics containing 12.5 wt% TiN.  
(a) Prepared from the composite powder, (b) Prepared from the mechanically mixed powder.

Table 2. Properties of TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites.

	Density/g·cm <sup>-3</sup>	Resistivity/Ω·cm
(1) Composite, As-pressed	2.08	>10 <sup>9</sup>
(2) Mixed, As-pressed	2.18	>10 <sup>9</sup>
(3) Composite, Sintered	4.15	7.5 × 10 <sup>-1</sup>
(4) Mixed, Sintered	4.05	>10 <sup>9</sup>

比較することにより、TiN の分散性を検討した。TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系複合粉末成形体及びその複合セラミックスの密度と体積抵抗率を測定した結果を表 2 に示す。(1) は図 4(a) に示した複合粉末を成形したものである。(2) は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末に TiN 微粉末を (1) と同じ組成になるように配合し、エタノールを分散媒として乳鉢で混合し、成形したものである。ここで用いた TiN 微粉末は、(1) と同じ条件下で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を浮上させずに CVD 合成したものである。その形状は図 5 に示すようにほぼ球状であり、遠心沈降メジアン径は 0.38 μm であった。(3), (4) はそれぞれ (1), (2) の焼結体である。

成形体は (1), (2) 共に抵抗が大きく、導電性を示さなかった。これは先にも述べたように、この組成では TiN が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を完全に被覆していないため、TiN 粒子間の接触が少ないからであると考えられる。

これらをホットプレスすると、混合粉末から作製した焼結体 (4) は絶縁体のままであったが、複合粉末から作製した焼結体 (3) は導電性を示すようになった。図 6 にこれらの焼結体の研磨面の EPMA 分析の結果を示す。二次電子線像で白く見える領域は TiN であり、その周囲の灰色の部分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。

複合粉末から作製した焼結体 (a) 中の TiN 粒子は、その多くが 0.5 μm 以下の微細なものである。TiN 粒子間の連結は平面的には断続的であるように見えるが、焼

結体全体として導電性を示すことから、三次元的に連結しているものと考えられる。これに対して、混合粉末からの焼結体 (b) には 1~3 μm に成長した TiN 粒子が観察され、しかも、それらの間の連結はほとんど認められない。この場合、TiN 含有量が 12.5 wt% (9.5 vol%) と少ないので、粉末中の TiN は凝集せずに均一に分散しなければ焼結後の連続的な接触は起こらない。したがって、このような微細構造の差は、流動層 CVD による分散の均一性が機械的混合によるよりも高いことを示唆するものと考えられる。

**謝 辞** EPMA による分析に関して多くのご便宜を頂いた新潟大学歯学部・小林正義氏に厚く感謝致します。ホットプレスと粒度分布の測定に関しては装置の使用許可と数々のご協力を賜りました新潟県工業技術センター複合材料科・高橋眞一科長とそのグループの皆様は謝意を表します。本研究の一部は、文部省科学研究費 (No.01750862) の援助のもとに行われました。

## 文 献

- 1) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 49-51 (1976).
- 2) N. Claussen, J. Steeb and R.F. Pabst, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 559-62 (1977).
- 3) D.J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 610-14 (1982).
- 4) K. Tsukuma, K. Ueda and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C4-5 (1985).
- 5) S.R. Witek and E.P. Butler, *ibid.*, **69**, 523-29 (1986).
- 6) R.P. Wahi and B. Ilshner, *J. Mater. Sci.*, **15**, 875-85 (1980).
- 7) 中平 敦, 新原皓一, 平井敏雄, 窯協, **94**, 767-72 (1986).
- 8) M. Lee and M.P. Borom, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 38-44 (1988).
- 9) I. Kimura, N. Hotta, Y. Hiraoka, N. Saito and Y. Yokota, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 23-27 (1989).
- 10) 堀田憲康, 木村勇雄, 一箭健治, 齋藤夏風, 安川三郎, 多田清志, 北村照夫, セラミックス論文誌, **96**, 731-35 (1988).
- 11) ASTM Powder Diffraction File (INORGANIC), 6-0642.
- 12) 加藤昭夫, 岩田正蔵, 北條純一, 永野正光, 窯協, **83**, 453-59 (1975).