

氏 名	向 田 雅 一
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 3 月 28 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学 位 論 文 題 目	化学気相析出法によるチタンおよびケイ素の ホウ化物の合成と諸性質に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 平井 敏雄
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 本間 基文 東北大学教授 古川 吉孝

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

ホウ化物は、高温機能材料として関心を集めているが、難焼結性のために焼結法では緻密な材料が得られず、その性質は十分に解明されていない。本研究では、添加物を用いずに緻密な材料が得られる化学気相析出 (CVD) 法を用いて、チタンおよびケイ素のホウ化物を合成し、その性質を解明することを試みた。

ホウ化チタン (TiB_2) は、耐摩耗性および耐食性に優れており、高い電気伝導性を有することから、苛酷な条件の下で用いることのできる電極材料として期待されている。しかしながら、緻密な厚い板状の TiB_2 を製作する方法は、未だ確立されておらず、 TiB_2 の実用化は進んでいない。本研究では、CVD により、緻密な板状の TiB_2 を高速で合成することを試み、その最適合成条件を明らかにすることと、得られた生成物の構造および性質を調べることを目的の第一とした。

ホウ化ケイ素 (SiB_4 および SiB_6) は、耐酸化性および耐熱衝撃性に優れており、さらに熱起電力が大きいことから、高温熱電材料への期待が高まっている。しかし、 SiB_4 および SiB_6 の合成例はほとんどなく、その構造や性質はよく知られていない。本研究では、CVD により、添加物を含まない緻密な板状の SiB_4 および SiB_6 を高速で合成することを試み、最適合成条件を明らかにすることと、得られた生成物の構造および性質を調べることを目的の第二とした。

新材料の開発、あるいは材料の性質改善の方法のひとつに、複合化という手法が知られている。

本研究で対象とする TiB_2 、 SiB_4 および SiB_6 は、電気的特性を有する高温材料であり、複合化によって電気的特性が向上することが期待できる。しかしながら、Ti-Si-B系の複合セラミックスについては、今までに研究された例がない。本研究では、Ti-Si-B系のCVDによる複合化を試み、合成条件と生成相の関係を明らかにすることと、得られた生成物の性質を調べることを目的の第三とした。

第2章 CVD- TiB_2

TiCl_4 と B_2H_6 を原料に用い、CVDにより緻密な板状の TiB_2 を高速で合成できる最適条件を明らかにするため、合成条件と生成物の構造および生成速度の関係について検討を行った。また、 TiB_2 の結晶構造は層状の六方晶であることから諸性質の異方性が予想されるため、 TiB_2 の結晶配向性を制御することによって特性を向上させ得る可能性がある。そこでCVD- TiB_2 の結晶配向性と合成条件の関係についても検討を行った。得られた結果は以下の通りである。

本研究では、合成温度 (T_{dep}) は 1323~1773K、炉内全圧力 (P_{tot}) は 4~40kPa、原料ガス中のBとTiの比 ($m\text{B}/\text{Ti}$) は 0.6~4の範囲でCVDを行った。緻密な板状 TiB_2 は、 $P_{\text{tot}} = 4\sim 40\text{kPa}$ 、 $T_{\text{dep}} = 1323\sim 1773\text{K}$ および $m\text{B}/\text{Ti} = 0.6\sim 2$ で得られた。板状 TiB_2 の表面組織は、 T_{dep} の上昇に従い、ペブル状からファセット状に変化した。本実験で得られた板状 TiB_2 の最大生成速度は、 $T_{\text{dep}} = 1773\text{K}$ 、 $P_{\text{tot}} = 40\text{kPa}$ 、 $m\text{B}/\text{Ti} = 0.6$ の条件で、 $1.4 \times 10^{-7} \text{ms}^{-1}$ (0.5mmh^{-1}) であった。この値は、CVD- TiB_2 の生成速度としては従来報告されている値の中で最大値である。本研究では、 B_2H_6 を用い、さらに直接通電により加熱した黒鉛基板にノズルを用いて原料を吹き付けたため、生成効率が向上したと思われる。また、板状 TiB_2 の生成速度の温度依存性から求めた活性化エネルギーの値は、 $41\sim 51 \text{kJmol}^{-1}$ であり、板状 TiB_2 の生成の律速段階は、原料ガスの境界層中の拡散であると推定した。

本実験で得られた、CVD- TiB_2 の組成は化学量論組成に一致し、不純物 Cl は検出できなかった。格子定数は $a = 0.3029 \text{nm}$ および $c = 0.3229 \text{nm}$ 、密度は $4.50 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$ であり、これらの値はいずれの合成条件でも一定であった。さらに、得られた板状 TiB_2 は、顕著な結晶配向性を有していた。その結晶配向性は、いずれの T_{dep} でも、 $P_{\text{tot}} = 4 \text{kPa}$ では (100) 配向、 $P_{\text{tot}} = 40 \text{kPa}$ では (110) 配向であった。また、 $P_{\text{tot}} = 13 \text{kPa}$ のときは、 T_{dep} の上昇にともない、結晶配向性は (100) 配向から (110) 配向へと変化した。(100) 配向した板状 TiB_2 の表面では平坦な面が、(110) 配向した表面では稜が観察され、板状 TiB_2 の表面組織は TiB_2 の結晶の自形に対応することがわかった。結晶配向性の合成条件にともなう変化を、気相中の原料ガスの過飽和度の変化によって説明した。

第3章 CVD- SiB_4 および SiB_6

SiCl_4 と B_2H_6 を原料に用い、CVDにより緻密な板状の SiB_4 および SiB_6 を合成するための最適条件を明らかにするため、合成条件と生成相の関係および得られた生成物の構造について検討を行った。また、CVDで合成した空隙や第二相が存在しない緻密な単相の SiB_4 および SiB_6 の熱電特性を

調べた。得られた結果は以下の通りである。

本研究では、 $T_{dep} = 1323 \sim 1773\text{K}$ 、 $P_{tot} = 4 \sim 40\text{kPa}$ および $mB/Si = 0.2 \sim 2.8$ の条件で CVD を行った。 P_{tot} が 4kPa のとき、 T_{dep} が 1573K 以下で単相の板状 SiB_4 が、 T_{dep} が 1573K 以上で単相の板状 SiB_6 が生成した。 P_{tot} が 13kPa 以上では遊離 Si が共析出したが、これは気相中で B 粉体が生成し、 Si 過剰の原料ガスが基板付近に供給されるためと思われる。 SiB_4 および SiB_6 の結晶粒径は、 mB/Si の増加とともに減少した。これは気相中で発生した B 微粒子が基板に付着し、結晶成長の核になるためと思われる。本実験では、 SiB_4 の格子定数は $a = 0.6325\text{nm}$ および $c = 1.262 \sim 1.271\text{nm}$ 、組成は $B/Si = 3.1 \sim 5.0$ 、さらに密度は $2.39 \sim 2.45 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$ とそれぞれ合成条件により変化した。 SiB_4 は、 B_4C と同様の原子配列をとることから、非化学量論組成による構造変化が存在すると考えられる。本研究では、得られた SiB_4 の密度の変化の傾向は、非化学量論性により Si 原子と B 原子が置換したとして計算される理論値と一致することを示した。 SiB_6 の格子定数は $a = 1.444\text{nm}$ 、 $b = 1.828\text{nm}$ および $c = 0.9915\text{nm}$ 、組成は $B/Si = 6.0$ 、密度は $2.42 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$ であり、それぞれ合成条件によらず一定であった。また、緻密な板状 SiB_4 および SiB_6 の最大生成速度は、それぞれ、 $7.07 \times 10^{-8} \text{ms}^{-1}$ (0.25mmh^{-1}) および $4.27 \times 10^{-8} \text{ms}^{-1}$ (0.17mmh^{-1}) であり、いずれも従来の報告値の中で最も大きい。

CVD- SiB_4 の電気伝導度 (σ) は温度上昇にともない、 $100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ から $70 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ へ低下した。CVD- SiB_6 の σ は温度上昇にともない、 $0.2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ から $7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ へ増大した。また、CVD- SiB_6 では $\log \sigma \sim T^{-1/4}$ の関係が成り立ち、電気伝導はバリアブルレンジホッピング機構によるものと考えられる。ホール係数 (R_H) の測定から、CVD- SiB_4 および SiB_6 は、 p 型半導体であることがわかった。CVD- SiB_6 のホール移動度 (μ_h) は $0.1 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以下であり、温度上昇にともない増大することから、 SiB_6 のキャリアはスモールポーラロンであると考えられる。CVD- SiB_4 のゼーベック係数 (S) は、温度上昇とともに $90 \mu \text{VK}^{-1}$ から $125 \mu \text{VK}^{-1}$ へと増大した。CVD- SiB_6 の S は、温度上昇にともない $225 \mu \text{VK}^{-1}$ から $320 \mu \text{VK}^{-1}$ へと増大した。 SiB_6 の熱起電力の値が大きく、温度とともに上昇する傾向は、スモールポーラロンのバリアブルレンジホッピングによる伝導機構に起因すると思われる。CVD- SiB_4 の熱伝導度 (κ) は、温度上昇にともない約 $0.17 \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-1}$ から $0.14 \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-1}$ へと低下した。CVD- SiB_6 の κ は、温度上昇にともない $0.17 \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-1}$ から $0.12 \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-1}$ へと低下した。 σ 、 S および κ の値を測定できたため、本研究により CVD- SiB_4 および SiB_6 の熱電性能指数 (Z) を評価できた。その結果、CVD- SiB_4 の Z は、温度上昇にともない $4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ から $7.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ へと増大したが、 1000K 以上では減少し、一方、CVD- SiB_6 の Z は、温度の上昇とともに $1.6 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ から $1.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ まで増大することが明らかになった。これらの結果から、 SiB_6 は 1000K 以上で用いることのできる耐酸化性熱電材料として有望と思われる。

第 4 章 CVD 法による複合化

SiB_6 は、高温での熱電性能は優れているものの、低温では性能指数が低下した。これは、低温では電気伝導度が急激に低下するためである。本研究では、 SiB_6 に、高電気伝導性を有する TiB_2 を複合化した結果、および SiB_6 より電気伝導度が大きい SiB_4 を複合化した効果について、それぞ

れ検討を行った。得られた結果を以下に記述する。

Si-Ti-B系のCVDにおける合成条件と生成相の関係を調べ、緻密で板状の $\text{SiB}_6 + \text{TiB}_2$ 複合セラミックスが得られる合成条件を明らかにした。EPMAの精度では分散相のサイズは確認できず、 TiB_2 は直径数 μm 以下の粒状で SiB_6 中に均一に分散しているものと思われる。さらに、 SiB_6 中に TiB_2 が、6~12wt%複合化した材料の、 σ 、 κ 、およびSを測定し、 SiB_6 に TiB_2 を複合化することは、 σ 値の増大、 κ 値の低下に効果があることを示した。

次に、CVDにより、緻密な板状の $\text{SiB}_6 + 40\text{wt}\%\text{SiB}_4$ 複合セラミックスを合成し、熱電特性を評価した。得られた複合セラミックスの σ 、 κ およびSの値から求められるZは、 SiB_6 の値より向上し、より低温から SiB_4 の値を上まわった。従って、 SiB_6 に SiB_4 を複合化することは、高温熱電性能の向上に有効であると結論した。

第5章 総 括

以上の結果を総括すると、本研究では、添加物を含まない緻密な板状の TiB_2 、 SiB_4 及び SiB_6 が、それぞれ高速で得られるCVD条件を明らかにした。また、得られた析出物の構造および性質を調べた。さらにSi-Ti-B系セラミックスの生成相とCVD条件の関係を明らかにし、緻密な板状 $\text{SiB}_6 + \text{TiB}_2$ 複合セラミックスの性質を調べた。また、 SiB_6 に SiB_4 を複合化することにより、高温熱電特性の向上に成功した。

審 査 結 果 の 要 旨

近年、高温機能材料としてホウ化物に関心が寄せられているが、ホウ化物は難焼結性のために緻密な材料が得られず、従ってホウ化物の性質は十分に解明されていない。本論文は、焼結助剤を含まずかつ高密度の材料の合成に適した化学気相析出 (CVD) 法を用いて、Ti および Si のホウ化物を合成し、これらの構造および熱的・電気的性質の解明を試みた結果をまとめたもので、全編 5 章よりなる。

第 1 章は緒論で、本研究の目的と背景について述べている。

第 2 章では、 TiCl_4 と B_2H_6 を原料とした CVD における板状 TiB_2 の高速合成条件を示している。最大生成速度は 0.5mmh^{-1} で、通常の 5 倍以上の高速合成を可能にしている。また板状 TiB_2 の生成の律速段階は、境界層中におけるガス種の拡散であることを明らかにしている。さらに、板状 TiB_2 は顕著な結晶配向性を有しており、その配向性は合成条件により制御し得ることを示している。

第 3 章では、緻密な単一相の板状 SiB_4 および SiB_6 の合成条件を示し、得られた SiB_6 は化学量論的であるのに対し、 SiB_4 は非化学量論的組成をとることを明らかにしている。さらに、 SiB_4 および SiB_6 の熱電特性を測定し、特に SiB_6 はゼーベック係数が $320\ \mu\text{VK}^{-1}$ と大きく、高温熱電材料として有望であることを示している。

第 4 章では、Si-Ti-B 系の CVD による複合化を試み、 SiB_6 - TiB_2 系および SiB_6 - SiB_4 系複合セラミックスを合成している。これらの複合セラミックスの熱的・電気的性質を測定し、 SiB_6 に TiB_2 を複合化することによって SiB_6 の電気伝導度が増加することを示し、また SiB_6 に SiB_4 を複合化することによって SiB_6 の高温での熱電特性がより向上することを明らかにしている。

第 5 章は総括である。

以上要するに本論文は、高純度・高密度の TiB_2 、 SiB_4 および SiB_6 を CVD により高速合成する方法および条件を示し、生成物の構造および熱的・電気的性質を明らかにするとともに、これらの CVD による複合化の検討を行い、 SiB_6 - SiB_4 系複合セラミックスが熱電材料として優れていることを明らかにしたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。