(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-280418
(P2009-280418A)
(43)公開日　平成21年12月3日(2009.12.3)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C01B 21/076	(2006.01)	C01B	21/076	B	4G001
C04B 35/58	(2006.01)	C04B	35/58	101G	

審査請求 未請求　請求項の数 3　OL　（全 14 頁）

(21)出願番号　特願2008-131419 (P2008-131419)
(22)出願日　平成20年5月20日 (2008.5.20)

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　奥山　秀男
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　宇田　雅広
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　目　義雄
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　金子　賢治
福岡県福岡市中央区平尾４－１８－１５－１０２

Fターム(参考)　4G001 BB38　BB62　BE21

(54)【発明の名称】ＴｉＮ基結晶体

(57)【要約】　（修正有）
【課題】窒化チタンが2次元的利用でしかなかったことに鑑み、三次元的な利用を可能にすることを研究し、成果として得られた新物質を提供する。
【解決手段】ＴｉＮ基結晶体は、６面体の角部が面取り状になった形状を有する。この様な結晶形状は、正六面体ではない形状を持った結晶体となり、新たな三次元的な利用を可能にする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＴｉＮを主成分とする結晶体であって、６面体の角部が面取り状になった形状を有することを特徴とするＴｉＮ基結晶体。
【請求項２】
請求項１に記載のＴｉＮ基結晶体において、添加元素が面取り部分を中心とした表面に偏在し、中心部には確認不能なほどに添加元素が希薄であることを特徴とするＴｉＮ基結晶体。
【請求項３】
請求項１又は２に記載のＴｉＮ基結晶体において、添加元素がＳｉであることを特徴とするＴｉＮ基結晶体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ＴｉＮを基材とする結晶体に関する。
【背景技術】
【０００２】
ＴｉＮ結晶体は、サーメット、電子素子、その他多様な用途に用いられている結晶であるが、その形状は正六面体として認識されていた。
この形状故に、使用が危ぶまれるものもあるので、本発明者等は、結晶形状を制御する技術を研究している。
窒化チタン(TiN)は高融点（2930℃）、高硬度（～2500ビッカース硬度）、耐酸化性、耐食性、赤外線反射能に優れかつまた金色を呈するなど多彩な特性を有する材料である。
従来より、窒化チタンは、材料表面にＴｉＮ膜コーテングすることで耐摩耗性、耐食、耐酸化性が向上した優れた工具材料として利用される。またシリコンなどの半導体デバイス製作工程での拡散阻止膜などに使用されている。
これらＴｉＮ膜コーテングは化学蒸着（CVD）法、物理蒸着法（PVD）法が使用され、薄膜を中心にした窒化チタンの2次元的利用が主体となっているのが現状である。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
本発明は、このような有用視されている窒化チタンが2次元的利用でしかなかったことに鑑み、三次元的な利用を可能にすることを研究し、成果として得られた新物質を提供するものである。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
発明１のＴｉＮ基結晶体は、６面体の角部が面取り状になった形状を有することを特徴とする。
【０００５】
発明２は、発明１のＴｉＮ基結晶体において、添加元素が面取り部分を中心とした表面に偏在し、中心部には確認不能なほどに希薄であることを特徴とする。
【０００６】
発明３は、発明１又は２のＴｉＮ基結晶体において、添加元素がＳｉであることを特徴とする。
【発明の効果】
【０００７】
ＴｉＮ結晶でありながら、正六面体ではない形状を持った結晶体を提供することができた。
このような結晶形状は、新たな三次元的な利用を可能にするものである。
また、その結晶体の中心部は、添加元素が認められない程に純粋なＴｉＮであった。

さらに、窒化チタンの3次元的構成体を作製するためには、窒化チタン結晶体の単位同士の接合ができれば容易である。本発明で作製されるＴｉＮ基結晶体の表面部は、その添加物（例えば、Ｓｉが点在（図３））が存在しており、これがバインダーの役割を果たすので、これを介してＴｉＮ基結晶体同士の接合が容易に達成され、3次元的構成体が形成されることとなり、三次元的な利用を可能にすることができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００８】

図１４に９０原子％Ｔｉ－１０原子％Ｓｉ合金（実施例2）を加熱・溶融，強制蒸発によりＴｉＮ基結晶体（Ｓｉ含有）ナノ粒子の粉末Ｘ線回折を示した。この結果，ＴｉＮのみのピークが認められ，Ｓｉは同定できなかった。

同様に８０原子％Ｔｉ－２０原子％Ｓｉ（実施例1）および７０原子％Ｔｉ－３０原子％Ｓｉ（実施例3）は合金からのＴｉＮ基結晶体（Ｓｉ含有）においてもＴｉＮのみでＳｉピークは存在しなかった。なお、図１４の７０原子％Ｔｉ－３０原子％Ｓｉ（実施例3）に見られる□のピークはTi_2Nと推定される。この結果は，ＴｉＮ中にＳｉが固溶したことを意味すると考えられる。

本発明のＴｉが９０から７０原子％－Ｓｉ合金から生成した結晶体の外観は、Ｔｉ とＳｉの比率にかかわらず、一個の結晶体の外形は正六面体の角が丸く取られた面取り形状を有し、かつ、各面には凸部（Ｐ）が斑点状に存在している点が共通している。

図１５は、８０原子％Ｔｉ－２０原子％Ｓｉ合金から得られたＴｉＮ結晶体粒子のEDS元素マッピング像である。これより、直方体の中心部にTiNが、隅にSiが存在することが判明した。

【実施例１】

【０００９】

図1は、この発明を実施するための装置の一例を示したものであり、その各部の機能は主に以下の通りである。その構成は以下のようなもので、従来公知の熱プラズマ加熱装置であり、その各部の機能は以下の通りである。

水素、窒素、アルゴンなどの反応ガス導入口（１）（１'）、アークプラズマ放電用電極（－）（２）、アークプラズマ（３）、溶融金属（４）、水冷銅ハース（＋）（５）、シリコンを含有するＴｉＮ基結晶体搬送域（６）、内部を所望の雰囲気に維持するための密閉室（７）、シリコンを含有するＴｉＮ基結晶体捕集器（８）、圧力調整用ポンプ（９）、雰囲気ガス置換用ポンプ（１０）、アーク放電用電源（１１）である。

【００１０】

第１図に示す装置を用い，熱プラズマ発生方法としては下記条件での直流アークプラズマを用い、下記成分となるように、反応ガス供給を行った雰囲気を維持し、下記の溶融金属を加熱・溶融し，シリコンを含有するＴｉＮ基結晶体を作製した。

前記チャンバー内に発生したＴｉＮ基結晶体は、紙フィルター、布フィルターまたは金属繊維フィルターにて回収した。

溶融金属：８０原子％チタン－２０原子％Ｓｉ合金

直流アーク：正極性，電流１５０Ａ，電圧４０～５５Ｖ

放電時間：10分

雰囲気ガス：７％窒素－４６％水素－４７％アルゴン

雰囲気圧力：20-120Kpa

上記にて得られたＴｉＮ基結晶体の観察結果を以下に示す。

【００１１】

図２はＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。中央の大きいＴｉＮ立方体（２５０ｎｍ程度）の各頂点の角が取れ，Ｓｉと想定される円形輪郭（Ｃ）が見られ，さらに立方体面上には斑点状の凸部（Ｐ）が点在している。この凸部（Ｐ）はＳｉと想定される。

【００１２】

図３は、図２とは別のＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。

中央左端の角状粒子（１００ｎｍ程度、図中○で囲ってある）に注目すると，立方体の各頂点の角が取れているのは図２と同様であり，さらに隣接する右側粒子と接合していることがわかる。粒子同士の接合部（Ｊ）はＳｉと想定される。

【００１３】

また，図４に矢印で示す結晶は、に部分的にはテトラポットのような立体的に接合した粒子群も存在した。その結合部分（Ｊ）はＳｉと想定される。

【００１４】

上記以外にも、図４～図８に示すような形状ものを確認することができた。

図４は、Ｓｉにより立方体の頂角が取れ，多角形状になったＴｉＮ粒子がＳｉにより接合された達磨型の粒子を示す。

図５は、Ｓｉにより立方体の頂角が取れ，多角面体に球状Ｓｉが単独あるいは複数で付着した粒子を示す。

図６は、Ｓｉにより立方体の頂角が取れ，多角面体に断層状に堆積した断層型粒子を示す。

図７は、ＴｉＮ粒子端面にサイズの異なるＴｉＮ粒子がＳｉによって接合されている粒子を示す。

図８は、図４－８の合成により多角放射状に接合された粒子群を示す。

【００１５】

以上のような結晶体を確認できたが、何れにしろ、一個の結晶体の外形は六面体の角が丸く取られた形状を有し、かつ、各面には凸部（Ｐ）が斑点状に存在している点が共通している。

【実施例２】

【００１６】

前記実施例１と同様にして、９０原子％チタン－１０原子％Ｓｉ合金を溶融金属として、ＴｉＮ基結晶体を創製した。

当該創製にて得られた結晶体の写真を図10から図14に示す。

前記実施例１と同様な結晶形状を有することが確認できた。

【実施例３】

【００１７】

前記実施例１と同様にして、７０原子％チタン－３０原子％Ｓｉ合金を溶融金属として、ＴｉＮ基結晶体を創製した。

前記実施例１と同様な結晶形状を有することが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】ＴｉＮ基結晶体生成に使用した製造装置を例示した概略図である。

【図２】実施例1で得られたＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真とこれを模式化した図である。

【図３】実施例1のＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図４】図３とは異なる箇所を撮影した実施例1 のＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真で部分的にはテトラポットのような立体的に接合した粒子群が存在している。

【図５】図3,4とは異なる箇所を撮影した実施例1の条件で生成したＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図６】図3～5とは異なる箇所を撮影した実施例1の条件で生成したＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。

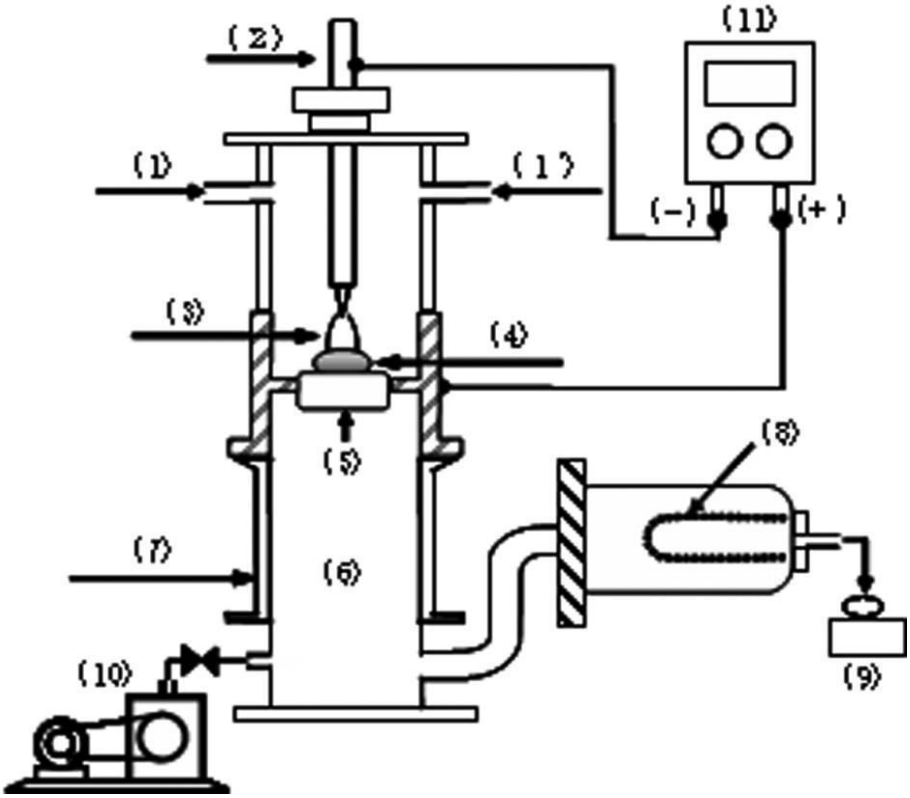
【図７】図3～6とは異なる箇所を撮影した実施例1の条件で生成したＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図８】図3～7とは異なる箇所を撮影した実施例1の条件で生成したＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。

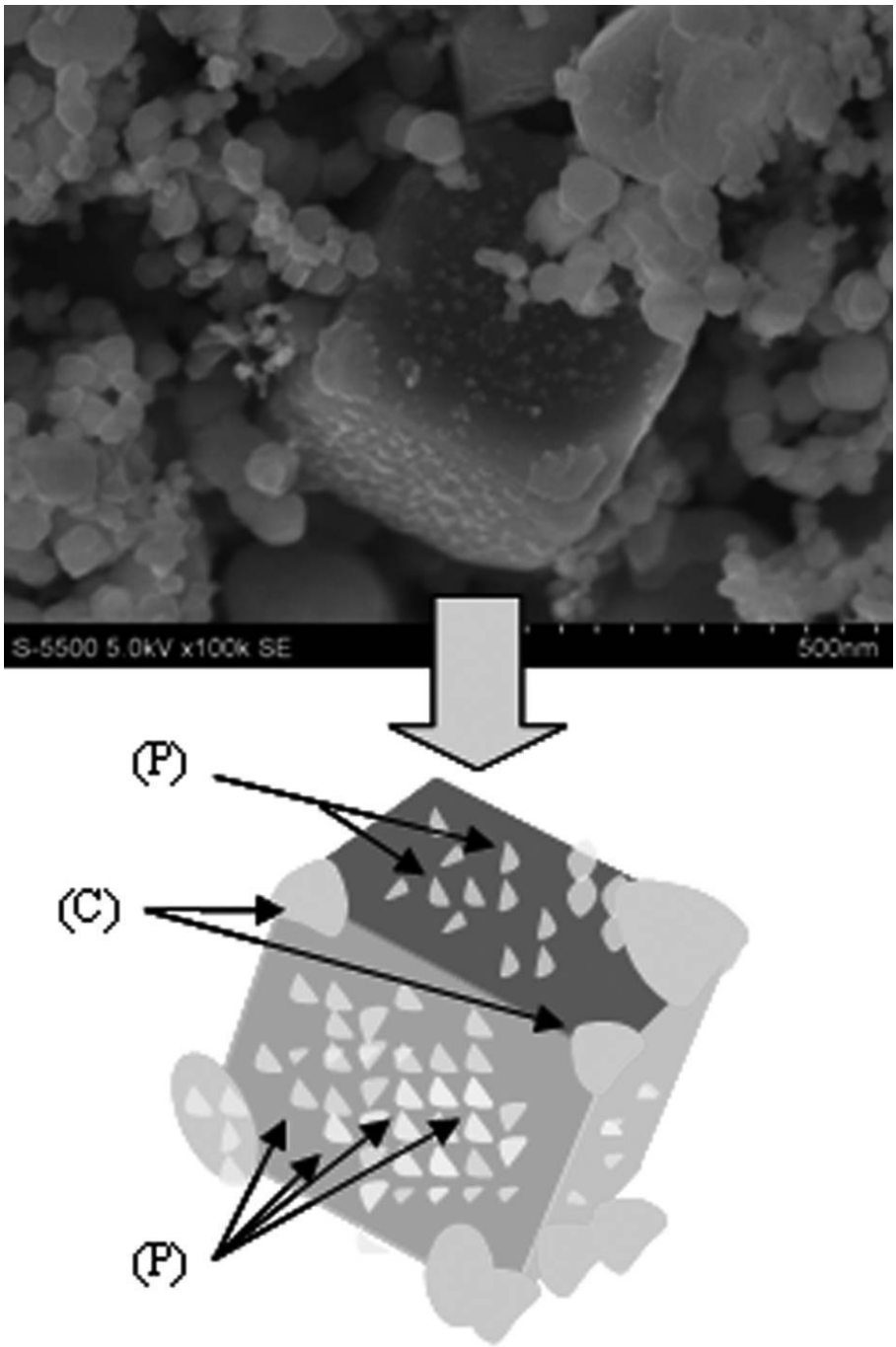
【図９】実施例1の条件で生成したＴｉＮ基結晶体が多角放射状に接合された粒子群である。

【図１０】実施例２の条件で生成したＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。
【図１１】図10とは異なる箇所を撮影した実施例２の条件で生成したＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。
【図１２】図10、11とは異なる箇所を撮影した実施例２の条件で生成したＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。
【図１３】図10～12とは異なる箇所を撮影した実施例２の条件で生成したＴｉＮ基結晶体の走査型電子顕微鏡写真である。
【図１４】実施例1～3のＴｉＮ基結晶体の粉末X線回折図である
【図１５】８０原子％Ｔｉ－２０原子％Ｓｉ合金（実施例1）から得られたＴｉＮ結晶体粒子のEDS元素マッピング像である。
【符号の説明】
【００１９】
（図１）
１．　反応ガス導入口
１’　反応ガス導入口
２．　アークプラズマ放電用電極
３．　アークプラズマ
４．　チタン合金
５．　水冷銅ハース
６．　TiN基結晶体搬送領域
７．　TiN基結晶体冷却器
８．　捕集器
９．　圧力調整用ポンプ
１０．雰囲気ガス置換用ポンプ
１１．アークプラズマ放電用電源
（図２）写真
（P）TiN基結晶体の頂角部に円形輪郭に付着したSi
（C）TiN基結晶体の立方体面上には斑点状の凸状に付着したSi
（図３）
（J）隣接するTiN基結晶体がSiで接合

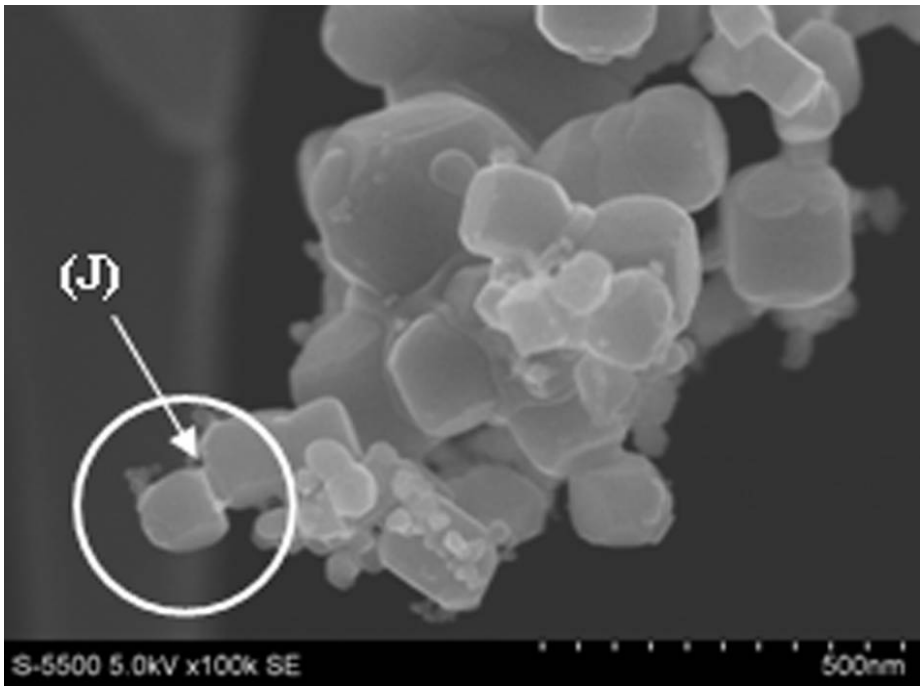
【図１】



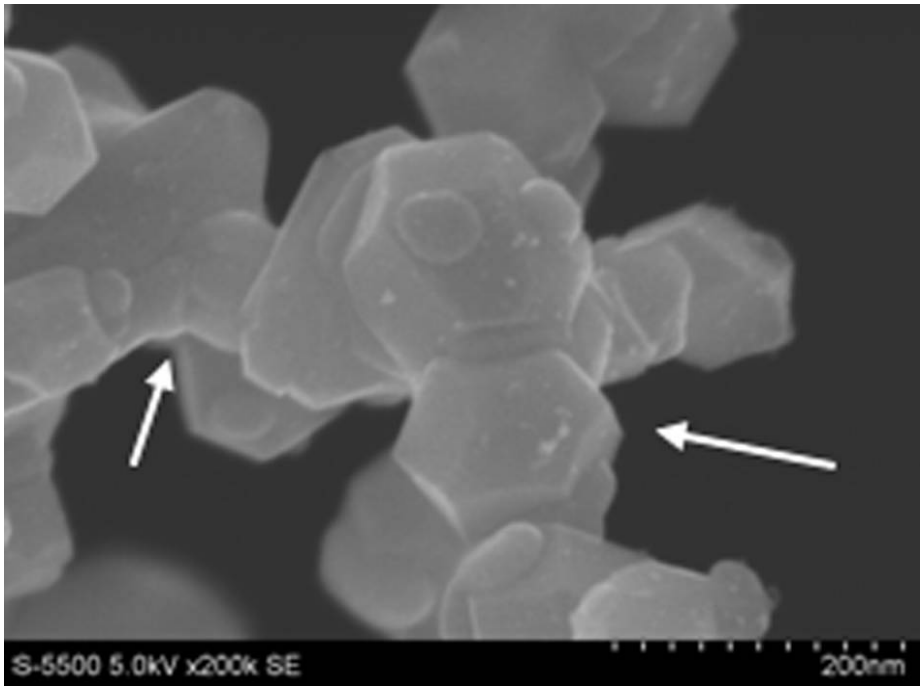
【図２】



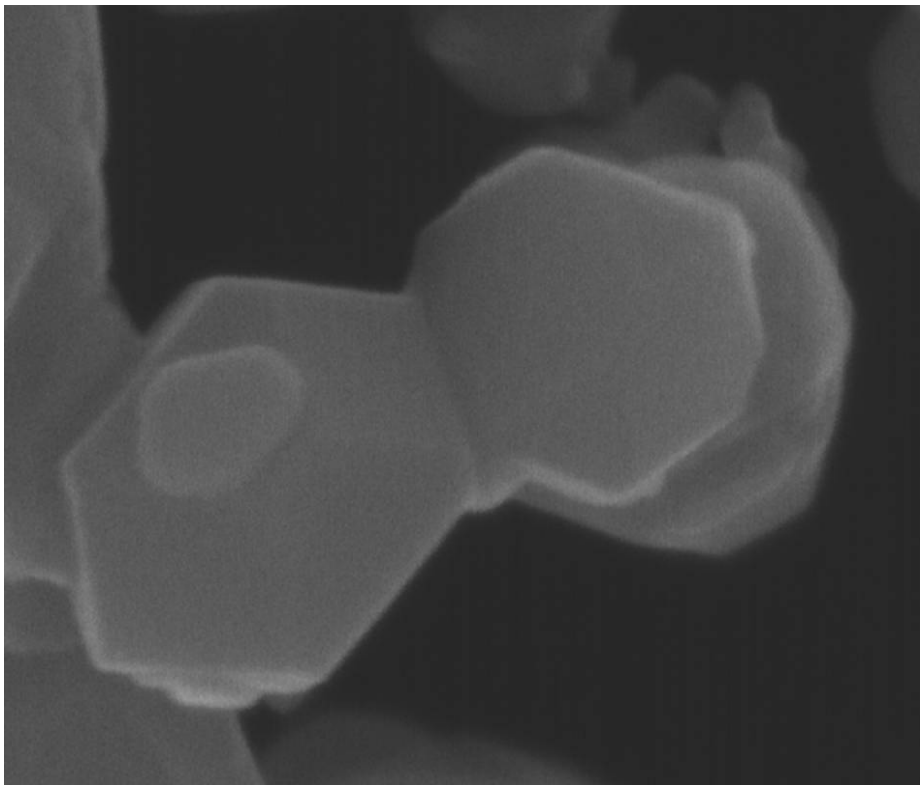
【図３】



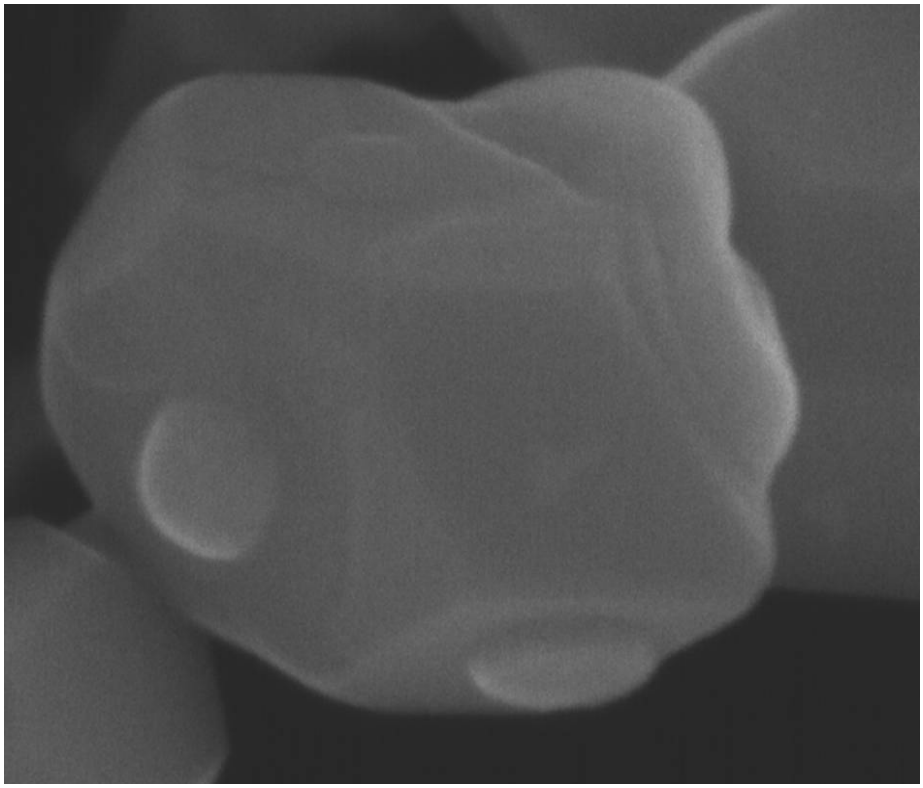
【図４】



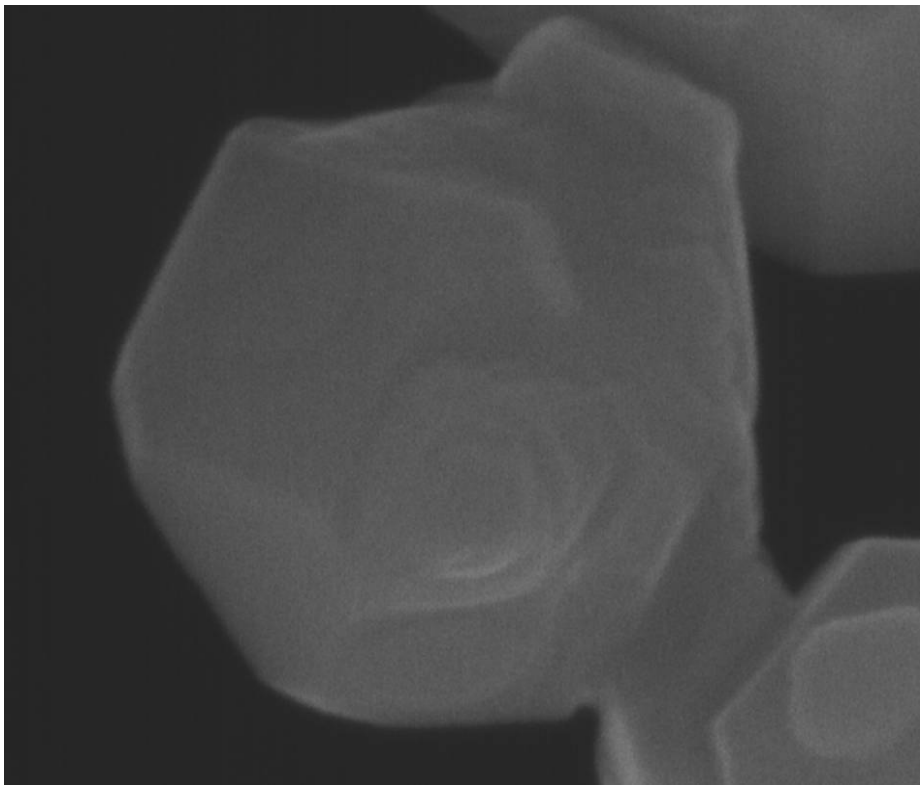
【図５】



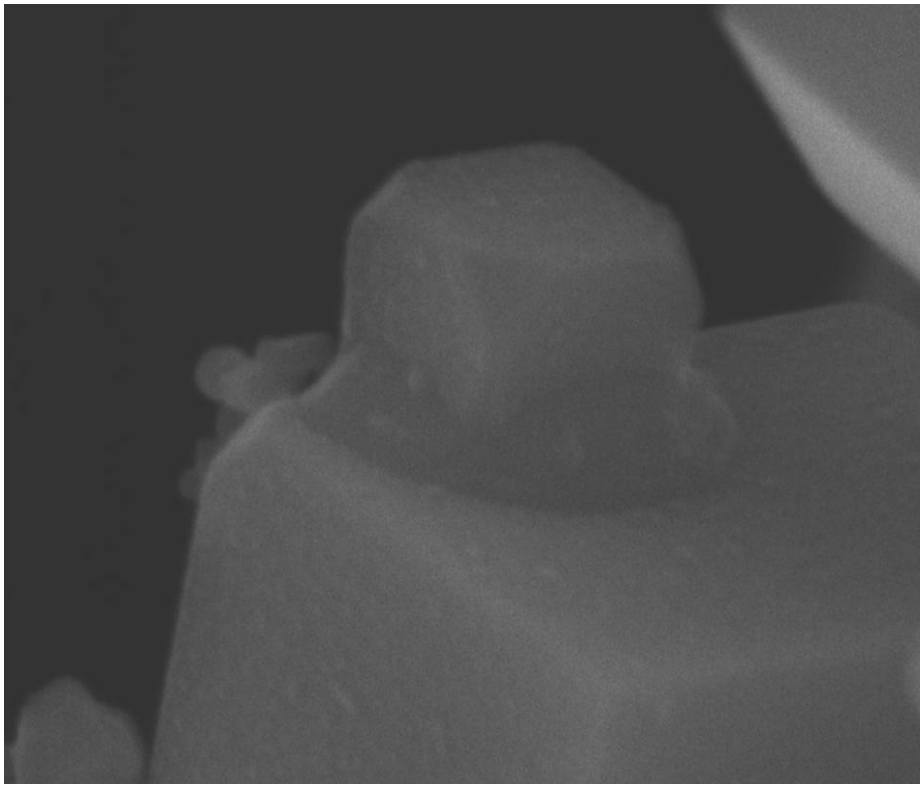
【図６】



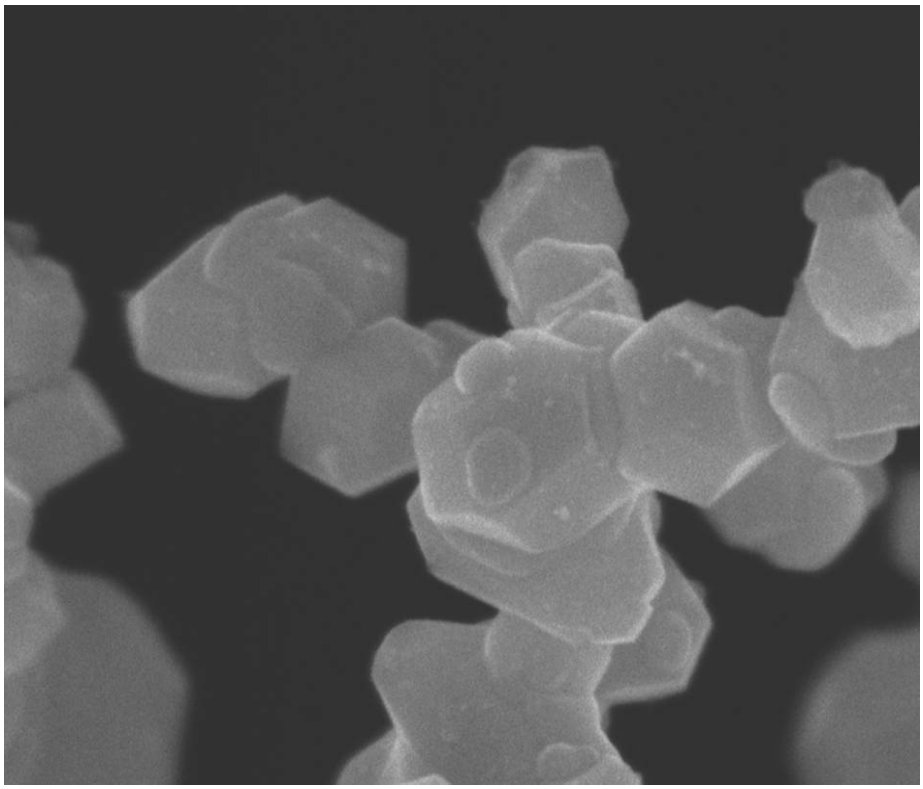
【図７】



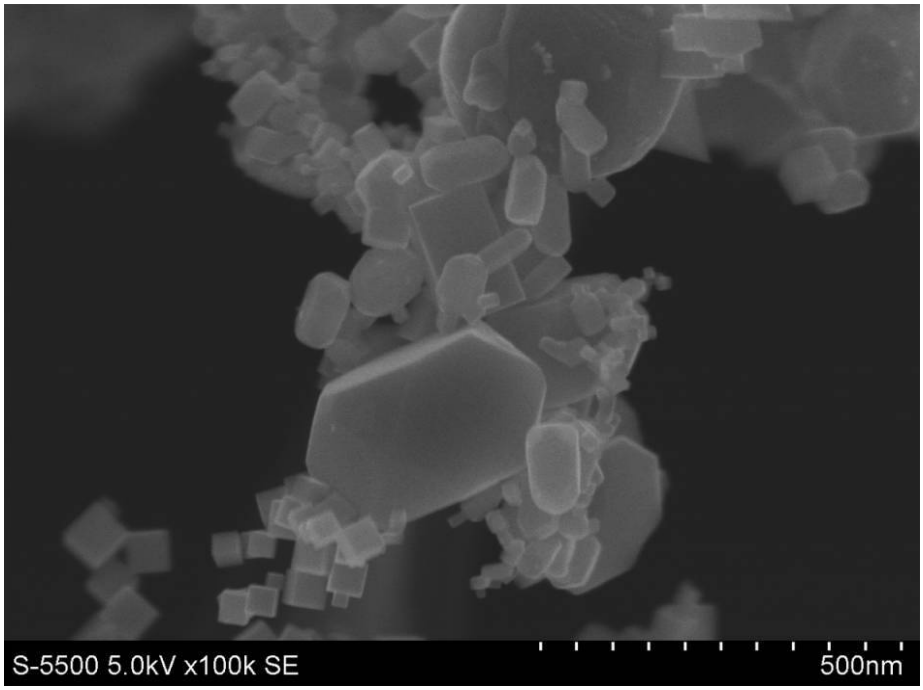
【図８】



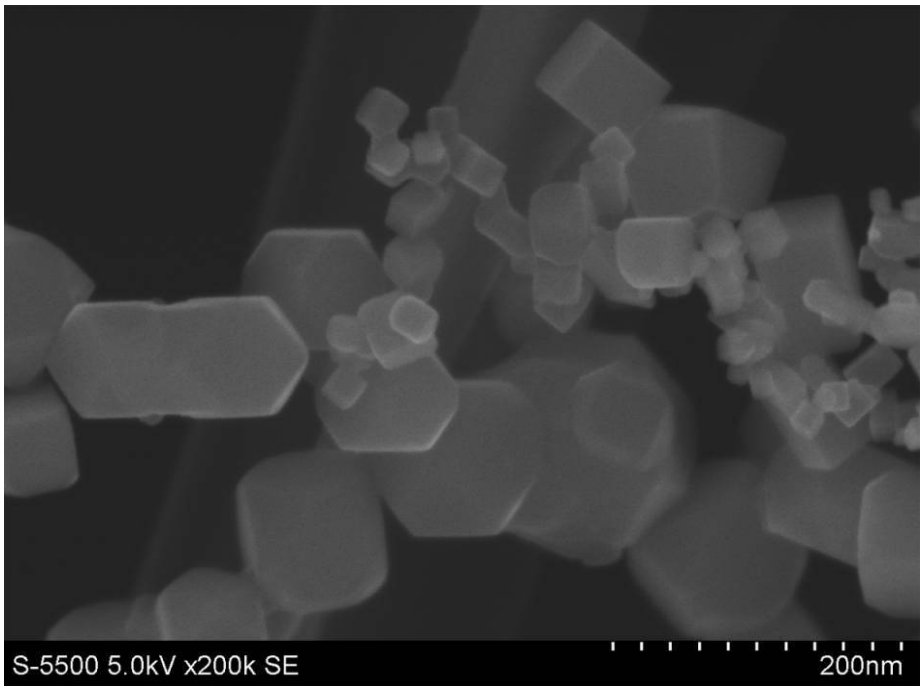
【図９】



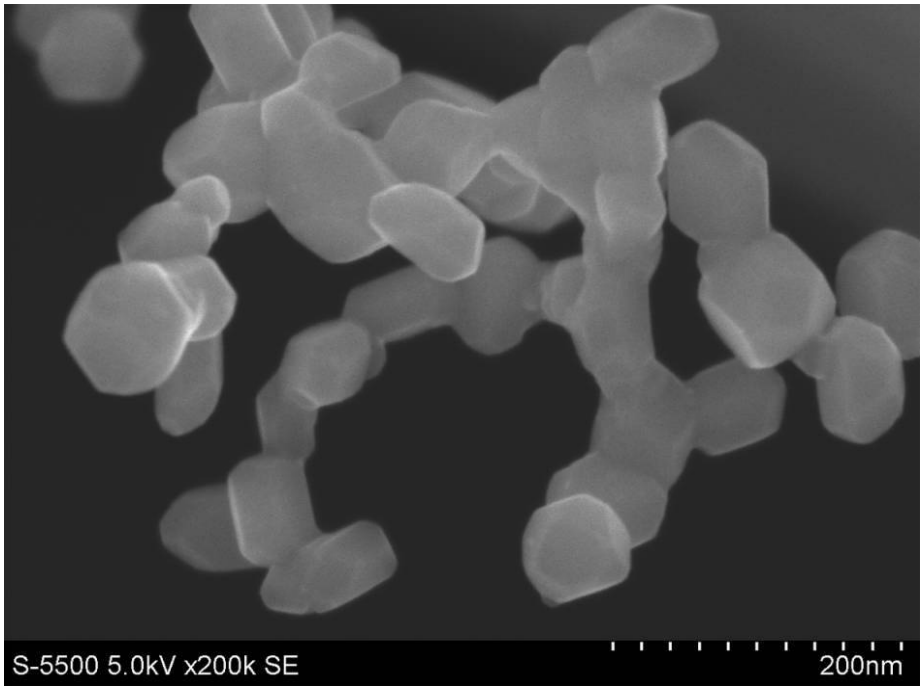
【図１０】



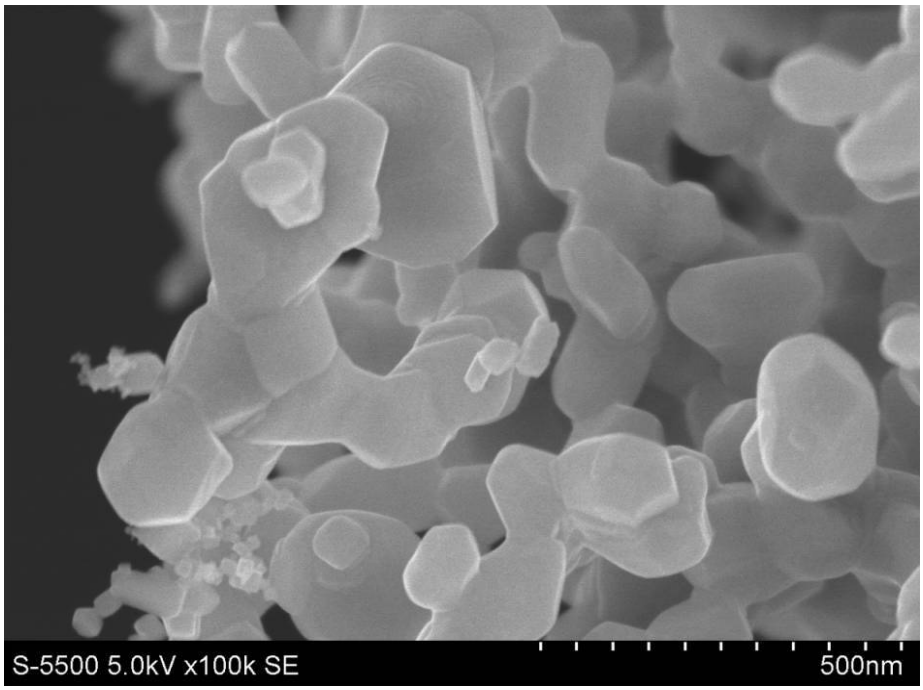
【図１１】



【図１２】



【図１３】



【図１４】

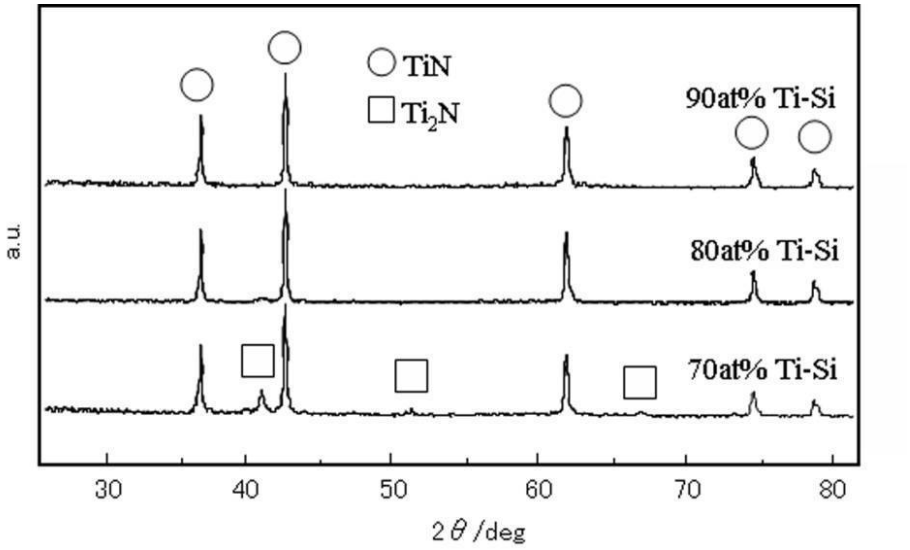
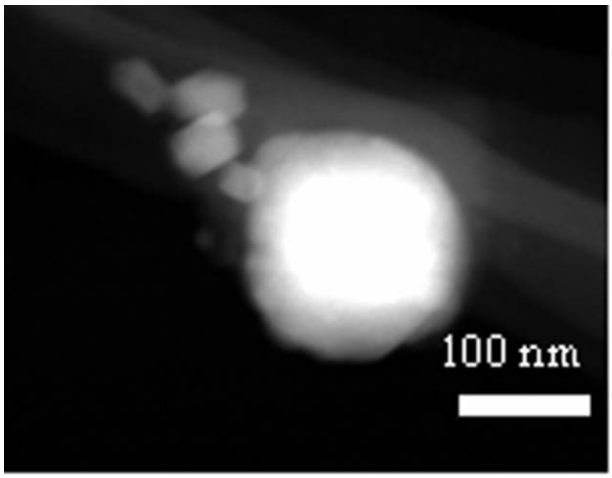
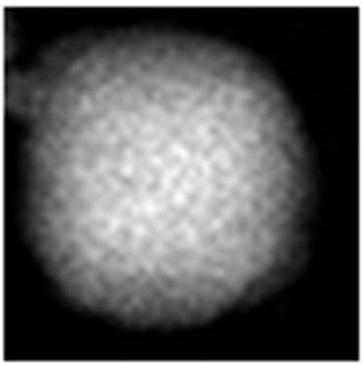


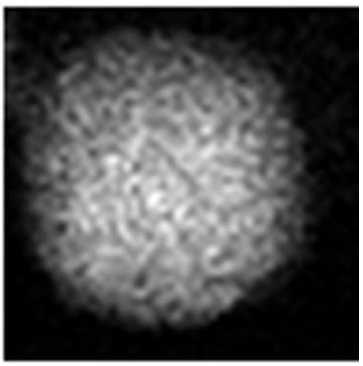
図. 14 XRD(Ti-Si)

【図１５】

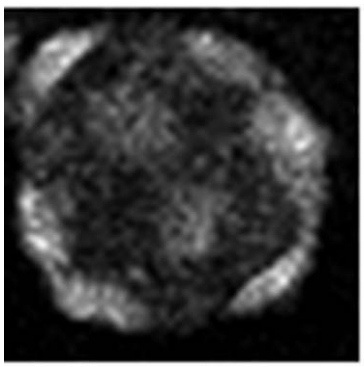




Ti



N



Si