化学気相析出法による Si_3N_4 の直流電気伝導度

平井敏雄・島田正之*・後藤 孝

(東北大学 金属材料研究所)
(* 日本陶器 (株) 研究開発部)

化学気相析出法により合成した非晶質及び結晶質 Si_3N_4 (CVD- Si_3N_4) の直流電気伝導度 (σ) を $350^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲及び $0\sim 500\text{ V}$ の印加電圧範囲で測定した。すべての測定範囲でオーミックな電気伝導が認められた。非晶質及び結晶質 CVD- Si_3N_4 の σ は、温度の上昇とともに増加し、 $600^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ では $\log \sigma$ と $1/T$ の関係は直線的であった。直流電気伝導の活性化エネルギーは約 2.2 eV と求められ、この値は、高温領域における直流電気伝導が真性電導であることを示している。結晶質 CVD- Si_3N_4 の σ の値は非晶質 CVD- Si_3N_4 のその約 $1/10$ であり、また Si_3N_4 焼結体の $1/10\sim 1/10^5$ であった。

(1979 年 9 月 21 日受付)

The D.C. Electrical Conductivity of Chemically Vapor-Deposited Si_3N_4

Toshio HIRAI, Masayuki SHIMADA* and Takashi GOTO

(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals,
Tohoku University, Sendai-shi 980
* Noritake Co., Ltd., Nagoya-shi 541)

The d.c. conductivity (σ) of amorphous and crystalline chemically vapor-deposited Si_3N_4 (CVD- Si_3N_4) was measured in the temperature range of 350° to 1000°C and the applied voltage range up to 500 V . The ohmic characteristic was observed in the whole experimental conditions. For both amorphous and crystalline CVD- Si_3N_4 , σ increased with increasing temperature and obeyed a linear relationship in the plot of $\log \sigma$ vs. $1/T$ above $600^\circ\sim 700^\circ\text{C}$. The activation energy for the d.c. conduction was estimated to be about 2.2 eV , which implied that the mechanism of the d.c. conduction was intrinsic in the high temperature region. The value of σ of the crystalline CVD- Si_3N_4 was about ten times smaller than that of the amorphous CVD- Si_3N_4 and was $10^1\sim 10^5$ times smaller than that of sintered Si_3N_4 .

[Received September 21, 1979]

Key-words : D.C. conductivity, CVD- Si_3N_4 , Ohmic law, Intrinsic conduction, Band gap

1. 緒 言

Si_3N_4 は高温において良好な耐熱性を示し、また高硬度、低熱膨張など優れた性質を持っているので、高温構造材料として注目されている。更に、 Si_3N_4 は半導体素子のパッシベーション、誘電材料、絶縁材料などとして電気工学の分野で応用されている¹⁾。高温用電気絶縁材料としては、温度変化によってき裂やスポーリングが生じないこと、熱衝撃抵抗が優れていること、高温強度が大きいこと、などの性質が要求されるが^{2), 3)}、高温で電気抵抗が大きいということが当然のことではあるが最も重要である。

反応焼結法及びホットプレス法で作られた RS- Si_3N_4 及び HP- Si_3N_4 の直流電気抵抗の温度依存性は、Sage

ら²⁾、Popper ら³⁾ 及び Thorp ら⁴⁾ によって調べられ、室温において約 $10^{13}\sim 10^{14}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、 1000°C で約 $10^6\ \Omega\cdot\text{cm}$ という値が報告されている。化学気相析出法で合成した CVD- Si_3N_4 の直流電気抵抗は非晶質薄膜については比較的よく調べられている。例えば、Stein ら⁵⁾ は厚さが約 $1000\text{ \AA}$ の非晶質 CVD- Si_3N_4 薄膜を $2.86\times 10^6\text{ V/cm}$ の電場で測定し、室温で約 $10^{16}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、 250°C で約 $10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$ という値を報告している。しかしながら、厚膜あるいはバルク状の非晶質 CVD- Si_3N_4 についてはその直流電気抵抗値はほとんど知られていない。一方、結晶質 CVD- Si_3N_4 に関しては、Galasso⁶⁾ により $\text{SiF}_4\text{-NH}_3$ 系を用いて作られた試料について $200^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定された報告があるにすぎない。

本報告では、 $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ 系を用いて合成したバルク状の結晶質及び非晶質 $\text{CVD-Si}_3\text{N}_4$ の直流電気抵抗を $350^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定した結果を述べる。

2. 実験方法

本実験では、 $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ の系を用いて合成した $\text{CVD-Si}_3\text{N}_4$ のうち、3種類の代表的な $\text{CVD-Si}_3\text{N}_4$ について直流電気抵抗を測定した。これらの試料の合成条件及び簡単な性質を表 1 に示す。合成方法の詳細は外で述べたので⁷⁾ ここでは省略する。結晶質及び非晶質 $\text{CVD-Si}_3\text{N}_4$ 試料の厚さは $0.3\sim 1.5\text{ mm}$ とした。

直流電気抵抗の測定は電圧-電流法で行った。電流測

Fig. 1. Apparatus for d.c. conductivity measurements.

- 1: Pt lead wire.
- 2: Pt-13% Rh thermocouple.
- 3: Stainless tube for holder.
- 4: Quartz tube for insulator.
- 5: Stainless tube for shielding.
- 6: Water jacket.
- 7: Silicone rubber for supporter.
- 8: Quartz tube for supporter.
- 9: Quartz tube.
- 10: Gas inlet.
- 11: Silicone rubber for shielding.
- 12: Furnace.
- 13: Stainless cap.
- 14: Gas outlet.

定にはピコアンメーター（東亜電波製、PM-18 型）を用いた。最高感度は 10^{-13} A である。試料加熱部の概略を図 1 に示す。電極には金ペースト（デュボン製、DP-8760）を、リード線には白金線（ $0.1\text{ mm}\phi$ ）を用いた。電極塗布に先立ち、試料をダイヤモンドペーストで研磨して表面を平滑にし、アセトンで超音波洗浄した。各白金リード線は石英管で絶縁されている。石英管を通しての電流のリークを除くため及び外部からのノイズ防止のため、石英管及び支持部全体をアースしたステンレスパイプで覆った。

2 端子法を用いた場合でも、試料厚さに対して試料面積を大きくすると試料の表面リーク電流は無視できるが⁸⁾、本実験では、図 2 に示したような、主及び対電極 E とガードリング G を用いる三電極配置を採用しているので、表面リーク電流は無視できる。電極の直径は、非晶質 $\text{CVD-Si}_3\text{N}_4$ の場合は $4\text{ mm}\phi$ 、結晶質 $\text{CVD-Si}_3\text{N}_4$ の場合は $4\sim 10\text{ mm}\phi$ とした。測定温度範囲は $350^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ である。なお、測定は窒素ふん囲気中で行われた。

Fig. 2. Circuit for d.c. conductivity measurements.

- E: Electrode.
- G: Guard ring.

Table 1. Deposition conditions and some properties of $\text{CVD-Si}_3\text{N}_4$.

Sample	Deposition conditions	Structure	Density	Hardness ^{*1}	Thermal conductivity ^{*2}
	T_{dep} ^{*3} ($^\circ\text{C}$) P_{tot} ^{*4} (Torr)		(g/cm^3)	(kg/mm^2)	($\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$)
A(L)	1200 40	Amorphous	2.60	2300	0.004
A(H)	1300 30	Amorphous	2.88	2800	0.02
C	1400 40	Crystalline ^{*5}	3.18	3800	0.1

*1: Vickers microhardness (100g load) at room temperature.

*2: at room temperature.

*3: Deposition temperature.

*4: Total gas pressure.

*5: α -type hexagonal structure. The (222) plane is preferably oriented to the deposition surface.

3. 結果及び考察

3.1 V-I 特性

結晶質及び非晶質 CVD-Si₃N₄ の V-I 特性を 350°~1000°C の温度範囲, 0~500 V の印加電圧範囲で調べた. 結果の一例を図 3 に示す. 各温度における電流密度と印加電圧は直線関係にあり, 上記印加電圧範囲ではオーム則が成立することが認められた. 2 種類の非晶質 CVD-Si₃N₄ [低密度: A(L), 高密度: A(H)] も結晶質 CVD-Si₃N₄(C) と同様にオーム則を示した. 一般に, 10⁴~10⁵ V/cm 以下の比較的低い電場範囲では, 非晶質 CVD-Si₃N₄ 薄膜^{9)~11)} 及び HP-Si₃N₄⁴⁾ はオーム則を示すといわれており, これらの結果と本実験の結果はよく一致している.

3.2 電気伝導度の試料厚さ及び電極面積依存性

非晶質 CVD-Si₃N₄ の電気伝導度に及ぼす試料厚さの影響は 300~3000 Å の厚さの範囲で, また, 電極面積の影響は 0.1~0.5 mmφ の範囲で調べられ⁹⁾, 一般に組成が均質で, ピンホール及びクラックがなければ試料厚さ及び電極面積の影響はないと考えられている. しかしながら, CVD 法で厚い試料を合成した場合には不均質な部分が含まれる可能性があるため, 本実験で用いた CVD-Si₃N₄ の均質性を確認するために, 結晶質 CVD-Si₃N₄(C) 及び非晶質 CVD-Si₃N₄[A(H)] について, 試料厚さ (t) を 0.3~1.5 mm にして電気伝導度の試料厚さ依存性を調べ, また, 結晶質 CVD-Si₃N₄(C) では, 主電極の直径 (d) を 4, 6, 10 mmφ にして, 電気伝導度の電極面積依存性を調べた. いずれの場合も図 4 に示すように, 電気伝導度は試料厚さ及び電極面積に依存しないことから, 本実験で用いた CVD-Si₃N₄ は均質であることが確かめられた.

Fig. 3. Temperature variations of current density with applied voltage for crystalline CVD-Si₃N₄(C) (specimen thickness : 0.3 mm).

3.3 電気伝導度の温度依存性

図 4 に電気伝導度の温度依存性をまとめて示す. 非晶質及び結晶質 CVD-Si₃N₄ の電気伝導度と温度との関係は 600°~700°C 以上の温度範囲で直線的である. 電気伝導度と温度の関係は次式で示される.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

ここで, σ は電気伝導度, σ_0 は定数, E は電気伝導の活性化エネルギー, k はボルツマン定数, T は絶対温度である.

Voskoboynikov ら¹²⁾ は非晶質 CVD-Si₃N₄ について室温で光学的測定を行い, 合成条件の違いにより, 2.2~5.1 eV のバンドギャップがあることを報告している. 彼らは, これらの値は試料中に存在する過剰の Si の量によって異なり, 過剰 Si の量が減少するとバンドギャップは大きくなり, 純粋な非晶質 CVD-Si₃N₄ のバンドギャップは 4.2~5.1 eV であると報告している. 同様に Bauer¹³⁾ は非晶質 CVD-Si₃N₄ 薄膜について光学的測定を行い, 5.2 eV のバンドギャップの値を示した. Bean ら¹⁴⁾ と Brown ら¹⁵⁾ は非晶質 CVD-Si₃N₄ の光学的バンドギャップはそれぞれ 4.4 と 4.5 eV と報告している. 本実験では, 高温領域で 2.2 eV の活性化エネルギーが得られた. バンドギャップの値は電気伝導の活性化エネルギー値の 2 倍であるため, 本実験に用いた非晶質及び結晶質 CVD-Si₃N₄ のバンドギャップは 4.4 eV

Fig. 4. Temperature dependence of d.c. conductivity of amorphous CVD-Si₃N₄[A(L), A(H)] and crystalline CVD-Si₃N₄(C).

t : Specimen thickness.

d : Specimen diameter.

Fig. 5. Comparison of d.c. conductivity of crystalline CVD-Si₃N₄ (C) with those of HP-Si₃N₄ and RS-Si₃N₄.

であると見積もることができる。この温度領域での電導機構は真性電導であることが確かめられた。

本実験で非晶質 CVD-Si₃N₄ と結晶質 CVD-Si₃N₄ が同じ電導の活性化エネルギーを示すのは、本実験で用いた非晶質 CVD-Si₃N₄ の短範囲構造が結晶質 CVD-Si₃N₄ の構造に類似している¹⁶⁾ことに起因するものと思われる。

図 5 に製法の違いによる結晶質 Si₃N₄ のこれまでに報告されているデータと本実験の結果を比較して示す。結晶質 CVD-Si₃N₄ の電気抵抗は HP-Si₃N₄ や RS-Si₃N₄ と比較して 1~5 けた大きい。Galasso による結晶質 CVD-Si₃N₄ の結果⁶⁾と本実験の結果との差は現時点では不明である。

4. 結 論

結晶質及び非晶質 CVD-Si₃N₄ の直流電気伝導度を 350~1000°C の温度範囲及び 0~500 V の印加電圧範囲で測定した結果次のことが明らかになった。

- (1) 上記測定範囲では CVD-Si₃N₄ の電気伝導は結晶質、非晶質ともにオーム則に従った。
- (2) CVD-Si₃N₄ の電気伝導度は温度の増加とともに増加し、 $\log \sigma - 1/T$ の関係において結晶質、非晶質ともに 600°~700°C 以上で直線的であった。
- (3) CVD-Si₃N₄ の電気伝導度の温度変化から求め

た活性化エネルギーは、結晶質、非晶質ともに 600°~700°C 以上の高温領域で 2.2 eV で、真性電導を示すことが分った。

(4) 結晶質 CVD-Si₃N₄ の電気伝導度は非晶質 CVD-Si₃N₄ のそれよりも小さく、また非晶質 CVD-Si₃N₄ においては電気伝導度は高密度のものの方が低密度のものよりも小さい。

(5) 結晶質 CVD-Si₃N₄ の電気伝導度は他の Si₃N₄ 焼結成形体に比べて 1~5 けた低く、1000°C において約 $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ もの低い値を示す。

謝 辞 本研究の遂行に当たり有益な御討論をして頂きました東北大学金属材料研究所 新原皓一助教授並びに種々御援助くださいました日本陶器(株) 研究開発部長 松島勇生氏に感謝します。なお、本研究の一部は文部省科学研究費(試験研究(2): 285168)によって行われた。

文 献

- 1) 松尾重友, “新しい工業材料の科学(超硬耐熱材料)”, 武井 武, 河嶋千尋編, 金原出版(1971) p. 119.
- 2) A.M. Sage and J.H. Histed, *Powder Metallurgy*, [8], 196-212 (1961).
- 3) P. Popper and S.N. Ruddlesden, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **60**, 603-26 (1961).
- 4) J.S. Thorp and R.I. Sharif, *J. Mater. Sci.*, **13**, 441-49 (1978).
- 5) H.J. Stein and H.A.R. Wegener, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 908-12 (1977).
- 6) F.S. Galasso, *Powder Metall. Int.*, **11**, 7-9 (1979).
- 7) K. Niihara and T. Hirai, *J. Mater. Sci.*, **11**, 593-603 (1976).
- 8) N.M. Tallan, “Electrical Conductivity in Ceramics and Glass, Part 4”, Marcel Dekker Inc., New York (1974) p. 95.
- 9) S.M. Sze, *J. Appl. Phys.*, **38**, 2951-56 (1967).
- 10) E.J.M. Kendall, *Canad. J. Phys.*, **46**, 2509-16 (1968).
- 11) K. Tanabashi and K. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, 641-46 (1973).
- 12) V.V. Voskoboinikov, V.A. Gritsenko, N.D. Dikovskaya, B.N. Zaitsev, K.P. Mogilnicov, V.M. Osadchii, S.P. Sinitsa and F.L. Edelman, *Thin Solid Films*, **32**, 339-42 (1976).
- 13) J. Bauer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **39**, 411-18 (1977).
- 14) K.E. Bean, P.S. Gleim and R.L. Yeakley, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 733-37 (1967).
- 15) D.M. Brown, P.V. Gray, F.K. Heumann, H.R. Philipp and E.A. Taft, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 311-17 (1968).
- 16) T. Aiyama, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki, *J. Non-Crystalline Solids*, **33**, 131-39 (1979).
- 17) J.S. Thorp and R.I. Sharif, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1494-1500 (1976).