RF-プラズマ法による SiC, Si₃N₄ 粉体の合成

柘平 啓・光井 彰・北條純一・加藤昭夫

(九州大学 工学部 応用化学科)

Preparation of SiC and Si₃N₄ Powders by RF-Plasma

Akira KUIBIRA, Akira MITSUI, Junichi HOJO and Akio KATO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University)
(Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812)

By the RF-plasma method, preparation of silicon carbide and silicon nitride powders from alkoxysilanes ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$) and from $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3$ system, respectively, was studied. In the preparation of silicon carbide, the reaction product consisted of $\beta\text{-SiC}$, free carbon and silicon oxide. The amount of SiC in the powder product increased with rising reaction temperature or with increasing $[\text{H}_2]$. The amount of SiC increased with decreasing C/Si ratio in alkoxysilanes and was estimated to reach 100% when the C/Si ratio is around 3. In the preparation of silicon nitride, the reaction product was white and non-crystalline powders with a particle size of 0.01-0.02 μm . The composition of powders was virtually independent of $[\text{NH}_3]$ and close to that of Si_3N_4 . Heat treatment at 1550°C was necessary to obtain the crystalline $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

[Received July 14, 1986]

Key-words : RF-plasma, Alkoxysilanes, Silicon carbide, Silicon nitride, Powders

1. 緒 言

SiC, Si₃N₄ は強度, 耐食性, 耐熱衝撃性に優れた高温材料であるが, 焼結が困難であり, 焼結性に優れた原料粉体の合成法が活発に研究されている。その一つに高温プラズマを用いる方法がある。SiCl₄ を原料とした RF-プラズマ法による SiC 粉体の合成についてはすでに報告した¹⁾。本報では, SiCl₄ より安価な SiO₂-炭化水素系からプラズマ気相反応による SiC 粉体の製造の可能性を調べる目的で, Si-O-C 系のモデル物質として 3 種のアルコキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$) から SiC 粉体の合成を行い, 反応条件の影響を調べた。また, SiCl₄-NH₃ 系から四塩化ケイ素のアンモニア付加物をプラズマフレーム中へ供給する方法による Si₃N₄ 粉体の一段合成も試みた。

2. 実 験

2.1 SiC, Si₃N₄ 粉体の合成

図 1A に RF-プラズマ反応器の構造を示す。電源には国際電気製 4 MHz, 4 kW 高周波発振機 NU-410A を用い, 3.5 kW で使用した。プラズマガスには Ar を用い, 反応ガスはプラズマ炎の下部に供給した。

SiC 合成の場合, 反応ガス導入管は一重 (径 8 mm, シリカガラス製) または二重 (外径 8 mm, シリカガラス製, 内径 2 mm, ステンレス製; 原料が $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の場合) のものを用いた。Si(OC_2H_5)₄ は原料液をステ

ンレス管からマイクロフィーダーを用いて供給し, 反応ガス導入管中で蒸発させ H₂ ガスと共にフレーム中に供給した。 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 及び $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ は蒸発器よりアルゴンをキャリアとして運び, 水素と混合してフレーム中に供給した。図 1 の h (反応ガス導入位置を示す) は, ワークコイル下端から反応ガス導入管までの距離で, この h を変えると反応ガスの加熱温度が変わり結果に大きな影響を与える。本研究では h を 4 種類かえて実験した。

Si₃N₄ 合成の場合, 反応ガス導入管を図 1B に示した二重管構造 (シリカガラス製) とした。SiCl₄ と NH₃ は常温でも反応して付加物を生成する。本研究では, 導

Fig. 1. RF-plasma reactor.

入部内で SiCl_4 と NH_3 を混合し、生成した粉体流をフレーム中へ供給した。反応ガス導入位置 h は 3.5 cm とした。また、副生物の NH_4Cl は Ar 気流中 450°C、3 時間加熱除去した。

2.2 生成物の分析

生成粉体の同定は粉末 X 線回折 (Co $K\alpha$) により行った。SiC 合成反応の生成物は酸素雰囲気中 1200°C ~ 1300°C で完全に酸化し、発生する CO_2 を定量することにより全 C 量を、残存する SiO_2 から全 Si 量を求め、Si 及び C 分以外を酸素分 (Δm) とした。そして酸素は SiO_2 として存在し生成物中には Si は生成しないとして、SiC, C, SiO_2 量を見積もった。一方、 Si_3N_4 合成では、Si 分は SiC の場合と同様に重量法により、N

分はアルカリ溶解を用いたケルダール法により求めた。

3. 結果と考察

3.1 SiC の合成

生成物の結晶相は X 線回折では 3 種の原料とも β -SiC のみであった。他の生成物は X 線回折では観測できなかった。図 2 に $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を原料に用いた場合の反応ガス導入位置 h の効果を示す。 h が小さくなるほど、反応ガスの温度が高くなり、生成粉体中の SiC 及び C の分率は増加し、 SiO_2 の分率は減少した。この傾向は、他の二つの原料でも同様であった。SiC, SiO_2 , C の生成に関係すると考えられる $\text{Si}(\text{g})$, $\text{SiC}(\text{g})$, $\text{SiO}(\text{g})$, C(g) の平衡分圧を図 3 に示す。SiC(s) が生成

Fig. 2. Effect of position of introduction of reactant gases on composition of product. Plasma Ar = 15 l/min, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2] = 0.051 \text{ vol } \%$, $[\text{H}_2] = 8.8 \text{ vol } \%$.

Fig. 4. Effect of H_2 concentration on composition of product. Plasma Ar = 15 l/min, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2] = 0.034 \text{ vol } \%$, $h = 3.5 \text{ cm}$.

Fig. 3. Equilibrium partial pressures of important species for $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2]_0 = 5.1 \times 10^{-4} \text{ atm}$; $[\text{H}_2]_0 = 8.8 \times 10^{-2} \text{ atm}$ (JANAF²) data were used for calculation).

Fig. 5. Deposition temperature of condensed phase. $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2]_0 = 0.034 \text{ vol } \%$ (JANAF²) data were used for calculation).

Fig. 6. Effect of C/Si ratio of alkoxysilanes on composition of product. $[H_2]/[\text{alkoxysilanes}] = 200$, $h = 3.5 \text{ cm}$.

Fig. 7. Effect of NH_3 concentration on chemical composition of product. Plasma Ar = 5 l/min, $[SiCl_4] = 0.3 \text{ vol\%}$.

する 3000 K 以下の領域では、高温ほど $SiC(g)$ 及び $C(g)$ の分圧は増加し、 $SiO(g)$ の分圧は減少する。この傾向は図 2 の生成粉体の組成の変化の傾向とよく一致している。図 4 に $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ を原料に用いた場合の水素濃度の効果を例示する。水素濃度が減少すると C の分率が急激に増加した。図 5 に気相反応系が平衡にある時の各凝縮相の生成領域を示す。図中の曲線は気相における平衡分圧と各固相あるいは液相の飽和蒸気圧が等しくなる温度で、曲線の下側の温度でそれらの析出が可能となる。水素濃度が減少すれば遊離炭素の生成領域は高温部まで広がり、水素濃度の減少によって C が多量に生成することが説明できる。図 5 中の SiO_2 の生成温度は SiO の不均化反応 $[2SiO(g) \rightarrow SiO_2(s) + Si(s)]$ を考えた場合で、析出温度は SiC や C に比べかなり低温で

ある。これらの結果からプラズマ反応管中では冷却過程でまず SiC や C が生成し、 SiO_2 の生成は最後に起こると考えられる。

図 6 に原料中の C/Si 比と生成粉体の組成との関係をまとめた。原料中の C/Si 比が小さいほど SiC の生成分率は増加し、C 及び SiO_2 の分率は減少した。外そうすると C/Si 比が 3 付近で SiC はほぼ 100% になる。このことから SiO_2 粉体をプラズマフレーム中に供給して、分解蒸発させ、その CH_4 との反応によって SiC を合成する場合、 CH_4 と SiO_2 の供給比を 3 前後で反応させれば良いことが分かった。

3.2 Si_3N_4 の合成

生成物は白色の非晶質粉体であり、TEM 観察より粒径は $0.01 \sim 0.02 \mu m$ であった。図 7 に NH_3 濃度と生成粉体の組成との関係を示す。図中の Δm は Si 分及び N 分以外で不純物酸素と考えられる。四塩化ケイ素のアンモニア付加物を熱分解する本方法 [(1), (2) 式] では生成物の組成は NH_3 濃度によってほとんど変化せず、しかも Si_3N_4 に近い Si, N 含有量を示した。

生成粉体を 2 t/cm^2 で成形したペレットを窒素中 $1450 \sim 1550^\circ C$, 2 時間熱処理した。1500°C 以下では結晶化は認められなかったが、1550°C では $\alpha\text{-}Si_3N_4$ に結晶化し粒子は約 $2 \mu m$ の球形粒子に成長した。熱処理での重量減少は $3.6 \text{ wt\%}$ ($1450^\circ C$), $4.6 \text{ wt\%}$ ($1500^\circ C$) および $19.8 \text{ wt\%}$ ($1550^\circ C$) で、結晶化が進む $1550^\circ C$ での重量減少が大きな値となった。この重量減少量は表面酸化物と窒化ケイ素の反応による SiO , N_2 ガスの発生でほぼ説明できる。

結晶化過程での著しい粒成長も $SiO(g)$ を介して起こると考えられるので、生成粉体中の酸素量（空気中での取り扱い中の表面酸化によると考えられる）を減少させれば、粒成長は抑制できよう。しかし、目的とした結晶性 Si_3N_4 粉体の一段合成は、プラズマ法を用いても困難である。

謝 辞 本研究に対し、武田科学振興財団研究助成金を受けた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) 光井 彰, 加藤昭夫, 窯協, 94, 517-20 (1986).
- 2) "JANAF 熱化学データ集", 堀越研究所 (1965-1968) No. 1-6.