プラズマ CVD 法による SiN_xC_y 膜の熱的安定性

森山 実・市野 匡*・林 範行*・鎌田喜一郎*

長野工業高等専門学校, 381 長野市徳間 716

*長岡技術科学大学, 940-21 長岡市上富岡町 1603-1

Thermal Stability of SiN_xC_y Films Prepared by Plasma CVD

Minoru MORIYAMA, Tadasu ICHINO*, Noriyuki HAYASHI* and Kiichiro KAMATA*

Nagano National College of Technology, 716, Tokuma, Nagano-shi 381

*Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi 940-21

[Received November 9, 1992; Accepted April 5, 1993]

The thermal stability of amorphous SiN_xC_y films prepared by the plasma CVD method was described. The compositions of the films prepared were $\text{SiN}_{1.34}$ ($\sim\text{Si}_3\text{N}_4$), $\text{SiN}_{0.75}\text{C}_{0.43}$ (SiNC) and $\text{SiC}_{0.92}$ ($\sim\text{SiC}$). The films were analyzed by infrared absorption spectroscopy (IR), thermal analysis (DTA/TG), X-ray diffraction, TEM, SEM and Auger electron spectroscopy to investigate the effect of annealing on the structure, bonding, crystallization temperature and crystalline phases. Hydrogen in films was desorbed on annealing from room temperature to 1173 K. The loss of hydrogen, which was affected by the ambient atmosphere, was larger in vacuum than in N_2 . The crystallization temperatures of Si_3N_4 , SiNC and SiC films were above 1673 K, 1673 K and 1373 K when annealed in N_2 , and above 1373 K, 1573 K and 1273 K when annealed in vacuum, respectively. The crystalline phases formed during annealing in vacuum were α , β - Si_3N_4 for Si_3N_4 films, α , β - Si_3N_4 and α , β - SiC for SiNC films, and β - SiC (α - SiC above 1673 K) for SiC films. It was revealed that the SiNC film, a mixed composition of Si_3N_4 and SiC , had the highest crystallization temperature and thermal stability among them in spite of the absence of stable phases between Si_3N_4 and SiC . As for the thermal stability in morphological change (the occurrence of peelings and cracks on annealing) for Si_3N_4 , SiNC and SiC films on the several kinds of substrates (stainless steel, carbon steel, Si, Si_3N_4 , Al_2O_3), the Si_3N_4 film on stainless steel was superior to the other films on each substrate.

Key-words: Plasma CVD, SiN_xC_y films, Crystallization, Auger analysis, Morphology

1. 緒 言

Si_3N_4 と SiC は、共に熱的安定性や機械的強度が優れ、高温構造用セラミックスとして代表的な材料である。著者らは、最近、金属やガラスの耐摩耗高強度被覆材の開発を目的として、プラズマ CVD 法により、比較的低温 (673 K) で Si_3N_4 と SiC の混合体である SiN_xC_y 膜を合成した^{1),2)}。これら合成膜の構造はアモルファスであり、Si, N 及び C 各構成原子がアトミックスケール (少なくとも ~ 1 nm 以下) で均一に混合・分散した、いわゆるナノコンポジットに相当する興味深い膜であることが報告され

た^{1),2)}。

これらの膜の熱的安定性については、 Si_3N_4 と SiC の結晶構造が異なり安定な化合物相も存在しないので、高温下では構造的に不安定になりやすいと予測され、また、 Si_3N_4 や SiC 単味のアモルファス膜と比較してかなり低温で結晶化が生じ、 Si_3N_4 と SiC に分相することが予想される。このような観点から、本実験では、プラズマ CVD 法により合成した SiN_xC_y 膜のうち、代表的と思われる $\text{SiN}_{1.34}$ (以下 Si_3N_4 と記す)、 $\text{SiN}_{0.75}\text{C}_{0.43}$ (SiNC と記す) 及び $\text{SiC}_{0.92}$ (SiC と記す) 各組成膜の熱処理を加えた場合の構造及び状態変化、結晶化温度、析出結晶相、モルフォロジー変化等について調査した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試料の合成

試料膜の合成は、容量結合型プラズマ CVD 装置を用いて、表 1 に示す実験条件下で行った。合成に先立ち、 H_2 ガスのみを流した状態でプラズマを 10 分間発生させ、基板表面及び反応室内壁に付着している酸素等の付着物を除去した。続いて、10% SiH_4 (Ar 希釈)、 NH_3 , CH_4 及び H_2 を反応ガスとして反応室に導入し、電極間に 13.56 MHz の高周波 (電力 100 W) を印加してプラズマを発生させ、673 K に保持した基板の上に膜の合成を行った。 SiH_4 と H_2 ガス流量を一定にしたまま CH_4 と NH_3 ガス流

Table 1. Experimental conditions for plasma CVD apparatus.

Deposition temperature	673	K
Total gas pressure	66.7	Pa
RF frequency	13.56	MHz
RF power	100	W
Electrode spacing	30	mm
Electrode diameter	206	mm
Substrates		
for infrared absorption	Si(100)	
for TG/DTA, X-ray, TEM	Al foil	
for AES	Si(100)	
for morphology	Stainless steel	
	Steel, Si(100)	
	Si_3N_4 , Al_2O_3	

TEM: Transmission electron microscopy

AES: Auger electron spectroscopy

Table 2. Gas flow rates (F) and film compositions for P-CVD SiN_xC_y films.

Specimen	F($10\%\text{SiH}_4\text{-Ar}$) ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	F(NH_3) ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	F(CH_4) ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	F(H_2) ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	Composition
Si_3N_4	30.0	6.0	0.0	30.0	$\text{SiN}_{1.34}$ ($\sim\text{Si}_3\text{N}_4$)
SiNC	30.0	3.3	5.0	30.0	$\text{SiN}_{0.75}\text{C}_{0.43}$
SiC	30.0	0.0	11.0	30.0	$\text{SiC}_{0.92}$ ($\sim\text{SiC}$)

量比を変えることにより $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 系組成の膜を合成した²⁾が、これらの合成膜のうち、熱的特性については、表 2 に示す Si_3N_4 , SiNC , SiC の 3 種類の組成膜を代表として選び、その特性を調査した。基板は、表 1 に示すように、赤外吸収 (IR) 分析、オージェ電子分光 (AES) 分析及び熱処理に伴う膜面のモルフォロジー観察用として Si (100), 熱分析, X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用としてアルミホイル, モルフォロジー観察用としてステンレス鋼 (Cr-Ni 系の SUS-304, Cr-Ni-Mo 系の SUS-316 及び Cr-Ni-Ti 系の SUS-321 の 3 種類), 炭素鋼 (S20C), Si_3N_4 , Al_2O_3 を用いた。アルミホイル基板を用いた試料は、1~5 μm 厚の膜を析出させ、希塩酸によりアルミホイルを溶解してフレーク状の膜材だけを濾紙上に取り出し水洗・乾燥した後、熱分析等の測定に使用した。膜の組成は、X 線マイクロアナライザ (EP-MA) により求め、定量分析のための標準試料としては、単結晶 SiC, 熱 CVD による Si_3N_4 , 単結晶 Si を用いた。なお、合成した膜の赤外吸収特性、バンドギャップ、屈折率、TEM 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果等については既に報告した^{1),2)}。

2.2 熱処理

加熱に伴う膜材の構造及び状態変化 (結合基の変化) を調査するため、Si 基板上に約 1 μm 厚の膜を析出させた後、純度 99.999% の N_2 ガス中 (圧力 0.101 MPa) 273~1173 K (温度間隔 300 K) で 2 h あるいは真空中 (圧力 10^{-3} Pa) 273~1173 K (同 300 K) で 1 h 加熱保持し、IR 及び XRD 分析に供した。また、膜の深さ方向の元素濃度分布を調べるため、同基板に析出させた厚さ約 140 nm の SiNC 組成の薄膜を真空中 1173 K で 1 h 熱処理し、AES 分析に供した。

結晶化温度と析出相を調べるため、膜材のフレークを N_2 雰囲気中 1373~1673 K (温度間隔 100 K) で 2 h あるいは真空中 1373~1673 K (同 100 K) で 1 h (一部の試料については 0.5 h) 加熱保持し、室温まで冷却した後取出し、XRD 分析及び TEM 観察に供した。なお、 N_2 雰囲気中での試料の昇温速度は 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, 真空中でのそれは 40 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。

熱処理前後の膜面のモルフォロジー変化を観察するため、ステンレス鋼, 炭素鋼, Si, Si_3N_4 , Al_2O_3 各基板上に合成した SiN_xC_y 膜を真空中 1173 K あるいは 1373 K で 1 h 熱処理し、SEM 及び光学顕微鏡 (OM) 観察に供した。

2.3 測定

IR 分析は、比較的大きな吸収ピークが現れた Si-H (2150 cm^{-1} 付近), N-H (3330 cm^{-1} 付近) 及び C-H

(2850 cm^{-1} 付近) の結合基を選び、これらの結合基の熱処理に伴う強度変化を調べた。

熱分析は、示差熱重量 (DTA/TG) 分析装置を用いて、温度範囲 273~1373 K, 加熱速度 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, Ar 雰囲気中 (ガス流量 350 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 圧力 0.101 MPa) で行い、サンプル量は 10 mg とした。

XRD 分析は、結晶化の熱処理を加えた試料に対して、Cu K α 特性 X 線を用いて、粉末法により結晶相の有無とその同定を行った。X 線管印加電圧 35 kV, 管電流 15 mA, 出力レンジ 2 kcps, 回折速度 1 $\text{deg}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。

TEM 観察は、XRD 分析後の試料を更に乳鉢を用いて粉砕し、2 mg 程度をエタノール液中で超音波分散させ、カーボン膜で補強したマイクログリッド上にすくい取り、供した。

AES 分析^{3)~7)}は、2 keV の Ar^+ イオンで膜表面をスパッタリングしながら、約 140 nm 厚の SiNC 膜の熱処理前後における膜中各元素の膜厚方向の濃度分布を調べた。元素分析に用いたオージェ電子のエネルギーは、Si 元素の場合 LMM 遷移の約 92 eV を、N, C 及び O 元素の場合、それぞれ KLL 遷移の約 381, 272, 512 eV を用いた³⁾。

膜面のモルフォロジー観察は、熱処理前後における各種基板の膜表面を SEM と OM を用いて行った。同時にエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) により電子ビーム加速電圧 10 keV の条件で定性元素分析を行い、膜あるいは基板に含まれている元素の特性 X 線の検出の有無を確認した。

3. 結 果

3.1 IR 分析

図 1 に、Si 基板上に合成したままの Si_3N_4 , SiNC , SiC 各膜の室温での赤外吸収スペクトルを示す。図中の▼印に示すように、 Si_3N_4 及び SiC 膜では Si-N 又は Si-C 結合基に基づく大きな吸収がそれぞれ 860 cm^{-1} , 780 cm^{-1} 付近に認められ、 SiNC 膜では、これらの中に大きな吸収が見られた。このほかに、 Si_3N_4 , SiNC 膜では、Si-H 及び N-H 結合基の吸収がそれぞれ 2150, 3330 cm^{-1} 付近に、また、 SiNC , SiC 膜では、Si-H 及び C-H 結合基の吸収がそれぞれ 2150, 2850 cm^{-1} 付近に見られた。

Fig. 1. Infrared absorption (IR) spectra of the as-deposited P-CVD SiN_xC_y films.

図2に、熱処理に伴う上記のSi-H、N-H及びC-H結合基の吸光度の変化の様子を示す。(a)はN₂雰囲気中273~1173 Kで2 h、(b)は真空中273~1173 Kで1 h熱処理した場合を示す。各膜とも、これら結合基の吸光度は、熱処理温度が上昇するにつれて低下する傾向を示した。これは、明らかに膜中水素が熱処理温度上昇に伴って離脱したためであるが、N₂雰囲気中と真空中では、水素の離脱する傾向に差があり、真空中の方が離脱しやすかった。例えば、各膜とも1173 Kで熱処理したものは、N₂雰囲気中ではまだ水素が膜中に存在しているが、真空中ではほとんど存在していなかった。また、SiNCの3元系混合膜は、Si₃N₄及びSiCの2元系膜と比較して、水素が急速に離脱する傾向は認められなかった。

3.2 熱分析

合成したSiN_xC_y膜をAr雰囲気中で室温から1373 Kまで加熱したときのDTA/TG分析結果を図3に示す。TG曲線は、温度の上昇に伴い873 K付近から徐々に減少し始めた。1373 Kにおける重量減少率は、Si₃N₄、SiNC、SiC各膜それぞれ5.1、3.2、5.8 wt%であり、混合組成のSiNCの場合が最も小さかった。DTA曲線は、加熱直後から徐々に

Fig. 2. Variation of absorbance for Si-H (●), N-H (○) and C-H (●) bonds measured from IR spectra with annealing temperature on P-CVD SiN_xC_y films: (a) annealed at 273–1173 K for 2 h in N₂ of normal pressure, (b) annealed at 273–1173 K for 1 h in vacuum (10⁻³ Pa).

Fig. 3. Thermal analysis (TG/DTA) on P-CVD SiN_xC_y films.

に吸熱側へシフトした。しかし、アモルファスから結晶化へ相転移するときに生じるとされる比較的急峻な発熱ピーク⁸⁾は観察されなかった。

3.3 XRD 分析

粉末法により、SiN_xC_y膜の結晶化温度と析出結晶相について調べた。N₂雰囲気中1373~1673 Kで2 h熱処理後のX線回折図を図4に示す。Si₃N₄及びSiNC膜はハローパターンが観察され、実験した温度範囲内ですべてアモルファスであったが、SiC膜については、1473 K以上でβ-SiC結晶相が観察された。回折ピークがブロードであるため、結晶が不完全かまたは格子歪が大きいことが予想される。

次に、真空中において、SiN_xC_y膜を1373~1673 Kで1 h熱処理後のX線回折図を図5に示す。同図には、主要なピークの回折面を示したが、SiO₂等不純物成分に基づくピークは認められなかった。Si₃N₄膜では、(a)に示すように1473 K以上でα及びβ-Si₃N₄の結晶相が析出したが、SiNC膜では、(b)に示すように1573 K以下ではアモルファス相のみであり、1673 K (0.5 h)の熱処理により、α、β-Si₃N₄及びα、β-SiCの結晶相が初めて認められた。しかし、1673 Kで更に0.5 hの熱処理を行うとSi₃N₄相が消失し、α、β-SiC相のみとなった。この原因は、Si₃N₄が高温(約1763 K)で分解しやすいので気化したためと思われる⁹⁾。SiC膜では、(c)に示すように1373 Kから既にβ-SiCが析出し、更に1673 Kでは少量のα-SiCも観察された。確認のため、1273 Kで1 h真空中で熱処理したとこ

Fig. 4. X-ray diffraction patterns for (a) Si₃N₄, (b) SiNC and (c) SiC films annealed at 1373–1673 K for 2 h in N₂.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns for (a) Si₃N₄, (b) SiNC and (c) SiC films annealed at 1373–1673 K for 1 h in vacuum.

ろ、アモルファス相であった。以上のように、 SiC 膜では、温度上昇に伴い、 $\beta\text{-SiC}$ が先行して析出し、より高温で $\alpha\text{-SiC}$ が析出した。なお、以上で述べた $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-SiC}$, $\beta\text{-SiC}$ の JCPDS ファイル番号は、それぞれ 9-250, 33-1160, 22-1301, 1-1119 である。

3.4 TEM 観察

3.4.1 N_2 雰囲気中の熱処理結果

XRD 分析により、熱処理温度と析出相の関係が明らかになったが、更に TEM を用いて、析出物の形や構造を調べた。 Si_3N_4 及び SiNC 膜については、 N_2 雰囲気中 1373~1673 K で 2 h 熱処理した場合、その電子回折像はハローパターンを示し、XRD 分析結果と一致した。ただし、1673 K の一部 (5 サンプルに 1 個程度) については、両膜とも $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の (301) 面の電子回折環が観察されるものもあり、わずかに結晶化が進行していると推定される。 SiC 膜については、1473 K 以上で $\beta\text{-SiC}$ の (111), (220), (311) 面の電子回折環が観察され、微細な多結晶相の析出がみられ、この結果は、XRD 分析結果と一致した。

3.4.2 真空中での熱処理結果

Si_3N_4 膜は、真空中 1373 K で 1 h 保持した場合はハローパターンの電子回折像が観察されたが、1473 K では粗粒の α 及び $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の電子回折斑点が観察された。 SiNC 膜を 1473 K で 1 h 熱処理した場合は、ハローパターンの電子回折像が多かったが、このほかに図 6 に示す透過電子像及び電子回折像が観察された。図に示すように、ところどころに短い糸状の析出物が観察され、その電子回折像には、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の (301) 面、 $\beta\text{-SiC}$ の (006) と (110) 面の回折環が観察された。このように、XRD 上は結晶生成に基づく回折ピークは現れていないが、 N_2 雰囲気の場合と同様に、TEM で観察すると極小領域で結晶化が進行している試料も多かった。 SiC 膜の場合は、1373 K では $\beta\text{-SiC}$ の (111), (220) 及び (311) 面、1673 K では $\alpha\text{-SiC}$ の (101), (015) 面と $\beta\text{-SiC}$ の (111), (220), (311) 面が観察された。

3.5 AES 分析

Si 基板上に SiNC 膜を厚さ約 140 nm 析出させ、その膜の深さ方向に Ar^+ イオンでスパッタリングしながら AES 分析した結果を図 7 に示す。(a) は、プラズマ CVD 法に

Fig. 6. TEM micrograph and electron diffraction pattern for SiNC film annealed at 1473 K for 1 h in vacuum.

Fig. 7. Depth profiles of Auger electron intensity for SiNC film on Si substrate for (a) as-deposited and (b) annealed at 1173 K for 1 h in vacuum. Ion sputtering was performed with 2 keV Ar^+ ion.

より合成したままの状態のもの、(b) は、真空中 1173 K で 1 h 熱処理したものを示す。合成したままのものは、 Si , N , C 及び O 各元素の深さ方向の濃度分布の起伏は小さく、各元素が均一に混ざりあった物質であった。深さ 120 nm 以上で各元素の濃度分布は急激に変化しているが、これは、基板の影響と考えられる。特に、 O 元素の濃度が深さ約 140 nm の基板付近で急激に上昇しているが、 Si 基板表面にもともと付着していた O 元素によるものと推定され、合成に先立って行った H_2 ガス中でのプラズマ処理によっても、基板表面の O 元素を十分除去できなかったことを示している。

熱処理を施すと、(b) に示すように、 Si , N , C 各元素の深さ方向の濃度分布の起伏が若干大きくなったが、元素濃度分布に大きな変化は認められなかった。深さ 20 nm 以下の膜表面部分の O 元素濃度が増加したが、これは、表面層が真空炉内に残留していた酸素によって熱処理時に酸化されたことによるものと推定される。

3.6 モルフォロジー変化

SiN_xC_y 合成膜をステンレス鋼、炭素鋼、 Si , Si_3N_4 及び Al_2O_3 基板に 5 μm 程度析出し、真空中 1173 K あるいは 1373 K で 1 h 熱処理した場合の膜表面のモルフォロジーを○, △, ×の三段階で評価した特性を表 3 に示す。○印は、膜面に剝離やクラックがほとんど見当たらない良好な状態、△印は、わずかにクラックが認められる状態、×印は、多数のクラックや剝離がある状態を表す。また、同表中には、基板材料の熱膨張係数 (文献値^{10)~12)} も一緒に示した。ステンレス鋼基板に対してはクラックの発生が少なく、一般に良好な被覆特性を示すものが多かった。セラミックス基板に対しては、膜面にクラックが発生したり、クラックで囲まれた小面積が剝離した試料が多かったが、

Table 3. Surface morphologies of SiN_xC_y films annealed at 1173 K or 1373 K for 1h in vacuum:

○ Films with no cracks and peelings,
 △ Films with a few cracks,
 × Films with many cracks and peelings.

Substrate	Metal				Semi-metal	Ceramics	
	SUS-304	SUS-316	SUS-321	S20C	Si	Si_3N_4	Al_2O_3
$\alpha_s \times 10^{-6}$	18.4	17.5	18.6	11.0	4.15	3.0	8.0
Files							
Si_3N_4	○	○	△	△	×	×	×
SiNC	△	△	×	△	×	×	×
SiC	×	△	×	△	×	×	×

α_s : Coefficient of thermal expansion of substrate material

Fig. 8. SEM photographs of coating surfaces for (a) Si_3N_4 film on SUS-304 substrate and (b) Si_3N_4 film on Si_3N_4 substrate annealed at 1373 K for 1h in vacuum.

熱処理を加えたことにより膜全体が消失した試料は無かった。代表例として、SUS-304基板と Si_3N_4 基板上にコーティングした Si_3N_4 膜表面の熱処理後の SEM 組織を図 8 に示す。表面を EDX で分析したところ、比較的膜面が良好な SUS 基板の場合も基板に含まれる Fe, Cr, Ni 元素の特性 X 線が観察されたが、線分析を行い詳細に調べたところ、膜部にあった微細なクラックの隙間から基板に含まれているこれらの元素が検出されていた。これらの元素は、膜面からは検出されず膜中に拡散していなかった。

4. 考 察

4.1 結晶化温度について

結晶化温度は XRD 法と TEM 法とでは必ずしも一致しなかったが、XRD 法の方が広い領域から結晶化に関する情報が得られるので、図 4 及び図 5 を基準として決定し

Fig. 9. Relationships between the formed phases and annealing temperatures for the P-CVD SiN_xC_y films:
 (a) at 1273-1673 K for 2h in N_2 ,
 (b) at 1273-1673 K for 1h in vacuum.

た析出相と熱処理温度との関係をまとめた結果を図 9 に示す。 N_2 雰囲気中の結晶化温度は、(a) に示すように Si_3N_4 と SiNC 膜の場合に 1673 K, SiC 膜の場合に 1373 K を超える温度であった。一方、真空中のそれは、(b) に示すように Si_3N_4 の場合に 1373 K, SiNC 膜の場合に 1573 K, SiC 膜の場合に 1273 K を超える温度であった。

Si_3N_4 , SiNC, SiC 膜の真空中での結晶化温度を例にとり比較すると、 Si_3N_4 と SiC の混合物である SiNC 膜の結晶化温度が最も高く、熱的安定性に優れていることが分かった。この結果は、緒言で述べたような著者らの予想とは、逆の傾向を示すものであった。この原因は、SiNC 膜の各構成原子がアトミックスケールで均一に混合しているためと考えられる。すなわち、Si-N-C 系化合物が存在しないので、 Si_3N_4 , SiC 結晶相として析出するためには、アモルファス構造の Si-N, Si-C ボンドの一部を切離し、熱拡散により Si と N 及び Si と C の組み合わせの原子濃度がある小範囲の距離にわたり高くなる（クラスター化する）必要がある。 Si_3N_4 及び SiC の場合と比較して、SiNC 膜は、このボンドを切り離し、クラスター化するエネルギーを必要とする分だけ、結晶化温度が高くなるものと推定される。このような機構を考えると、プラズマ CVD 法等の技術により、アトミックスケールで均一なアモルファス混合膜を合成することは、熱的安定性や結晶化温度を高める一つの手法となりえる可能性がある。

混合組成の SiNC の結晶化温度については、北條ら¹³⁾の気相反応により合成した SiC- Si_3N_4 粉体の Ar- N_2 (75%) 雰囲気中での報告 (1823 K, 熱処理時間 1~4 h), 及び、天野ら¹⁴⁾の熱分解法により合成した Si-N-C 微粉末の Ar 雰囲気中での報告 (1713~1803 K, 熱処理時間 6 h) があるが、本実験における N_2 雰囲気中での結果 (1673 K を超える温度) との間に特に矛盾がなかった。また、SiNC 膜を真空中で熱処理した場合の析出結晶相は、図 5 に示すように、X 線回折ピーク強度の大きさから判断して、多量の α - Si_3N_4 と少量の β - Si_3N_4 , 多量の β -SiC と少量の α -SiC が含まれているが、この析出結晶相や量的関係も、熱処理の雰囲気は異なるが北條ら¹³⁾ 及び天野ら¹⁴⁾ の報告

と一致した。更に、 SiNC 膜は、 Si_3N_4 や SiC 単味の膜と比較して結晶化温度が高く、結晶化速度が遅い傾向が認められたが、これと同様な現象は、北條ら¹³⁾によっても観察されている。

なお、 Si_3N_4 の結晶化温度については、Prochazka ら⁸⁾の気相反応により合成した Si_3N_4 粉末の報告 (N_2 雰囲気中で 1753 K)、Yamada ら¹⁵⁾の熱分解法による Si_3N_4 粉末の報告 (N_2 雰囲気中で 1633 K)、延谷ら^{16),17)}の反応スパッタリング法による Si_3N_4 膜の報告 (Si ターゲットより得た場合は N_2 雰囲気中で 1773 K) がある。本実験での Si_3N_4 組成膜の結晶化温度は、 N_2 中で 1673 K を超える温度であったが、100 K の温度間隔で実験しているため、これらの報告との間に特に矛盾した点はなかった。

4.2 雰囲気による膜中の水素の離脱及び結晶化温度の差異について

図 2 において、 N_2 雰囲気中と真空中で熱処理を行った場合に、膜中の水素の離脱の程度に差が生じ、真空中の方が離脱しやすかったが、この原因は、主に雰囲気圧の差から生じた水素の拡散係数の差によると思われる。また、図 3 の TG 曲線において、 Si_3N_4 、 SiNC 、 SiC 各膜の 1373 K における重量減少率は、それぞれ 5.1, 3.2, 5.8 wt% であったが、図 2 に示す IR 分析結果から推定すると、この重量減少は、膜中水素の離脱の影響によると考えられる。同じく DTA 曲線において、加熱直後から吸熱側へシフトしたが、この原因は、 Si-H 、 N-H 、 C-H 各結合の分解並びにそれに伴う原子の再配置のためにエネルギーが費やされ、吸熱を伴うと考えられる。

図 9 (あるいは図 4 と図 5) の結果を比較すると、 N_2 雰囲気中と真空中とでは結晶化温度が異なり、真空中の方がかなり結晶化しやすいことが分かった。この原因の一つとして、もし膜中の水素が Si, C, N 各原子とボンドを形成し構造の安定化に寄与していると仮定すれば、真空中で熱処理を加えると水素がほとんど膜中から離脱するので Si, C, N 間の結合が生じやすくなり、結晶化温度が低下すると考えられる。

4.3 モルフォロジー変化について

表 3 において、各種基板に対する Si_3N_4 、 SiNC 及び SiC 各膜のモルフォロジーを評価したが、これを熱膨張の観点から考察すると、熱膨張係数の比較的大きい基板は良好であり、比較的小さいセラミックス基板に対しては悪かった。この理由は、次のように推察される。 α_f 、 α_s をそれぞれ膜、基板の熱膨張係数とする。合成膜は、水素等を含み一般に低密度なので、熱処理温度 (1173 K 又は 1373 K) に保持すると収縮し、一方、基板は熱膨張する。そのため、図 10 の上段に示すように、膜にはクラックが生じやすくなる。これを熱処理温度から室温まで冷却すると、 $\alpha_f > \alpha_s$ の場合は、(a) の下段に示すように基板の収縮に比べて膜の収縮が大きいのでクラックの幅が広がり、膜状態は良好とならない。一方、 $\alpha_f < \alpha_s$ の場合は、(b) に示すように膜の収縮に比較して基板の収縮が大きくなるので、クラック幅は狭くなり、良好な膜状態が得られると予想される。

Fig. 10. Models of morphological change for $\text{Si}_x\text{N}_y\text{C}_z$ films on substrates with heat treatment (1173 K or 1373 K):

- (a) $\alpha_f > \alpha_s$; many cracks occur,
(b) $\alpha_f < \alpha_s$; a few or no cracks occur.

α_f , α_s represents the coefficient of thermal expansion of film or substrate, respectively.

プラズマ CVD 法により合成した Si_3N_4 、 SiNC 及び SiC 各膜の熱膨張係数は、 10×10^{-6} 程度を中心として Si_3N_4 側でこの値より大きく、 SiC 側でこの値より小さい値である¹⁸⁾。以上のことから、(b) の場合に対応するステンレス基板の場合は良好な膜特性を示したものと思われる。

5. 総 括

プラズマ CVD 法により合成した Si_3N_4 、 SiNC 及び SiC 膜について、IR 分析、熱分析、XRD 分析、TEM 観察、AES 分析及びモルフォロジー観察を行い熱的安定性を調べたところ、次のことが分かった。

(1) IR 分析の結果、1173 K までの熱処理により、主に膜中の水素が離脱した。 N_2 雰囲気中より真空中の方が水素は離脱しやすく、真空中では、1173 K で 1 h の熱処理で、ほとんどの水素が離脱した。

(2) XRD 分析の結果、 N_2 雰囲気中での結晶化温度は Si_3N_4 膜の場合 1673 K、 SiNC 膜の場合 1673 K、 SiC 膜の場合 1373 K を超える温度であり、 Si_3N_4 膜と SiNC 膜の結晶化温度が最も高かった。これらの膜は、熱分析の結果からも 1373 K 以下の温度では結晶化せず、安定であることが分かった。

(3) 真空中における結晶化温度は、 Si_3N_4 膜の場合 1373 K、 SiNC 膜の場合 1573 K、 SiC 膜の場合 1273 K を超える温度であり、 SiNC 膜の結晶化温度が最も高かったが、 N_2 雰囲気中よりも大幅に低下することが判明した。

(4) AES 分析の結果、合成したままの SiNC 膜中の Si, N, C 各元素の膜厚方向の濃度分布は、ほぼ均一であった。これを真空中 1173 K で 1 h 熱処理後は、濃度分布に多少の起伏が現れたが、大きな変化は認められなかった。

(5) 熱処理後の膜のモルフォロジー観察の結果から、ステンレス基板上的 Si_3N_4 膜が最も良好な膜状態を維持していた。膜の熱膨張係数が基板のそれより小さい場合に良好な膜状態になると推定された。

(1987年1月第25回窯業基礎討論会発表)

文 献

- 1) 鎌田喜一郎, 前田祐二, 安井寛治, 森山 実, 窯協, 94, 12-18 (1986).
- 2) K. Kamata, Y. Maeda and M. Moriyama, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5, 1051-54 (1986).
- 3) 日本化学会編, “化学便覧基礎編 II”, 丸善 (1984) pp.

- 575-76.
- 4) 志水隆一, 吉原一紘, “実用オージェ電子分光法”, 共立出版 (1989) pp. 12-145.
 - 5) 染野 檀, 安盛岩雄, “表面分析”, 講談社 (1976) pp. 126-223.
 - 6) 鎌田 仁, “最新の鉄鋼状態分析”, アグネ (1979) pp. 188-211.
 - 7) L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber, “Handbook of Auger Electron Spectroscopy”, Physical Electronics Industries, Inc. (1976) pp. 16-53.
 - 8) S. Prochazka and C. Greskovich, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 579-86 (1978).
 - 9) H. D. Batha and E. D. Whitney, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 365-69 (1973).
 - 10) 日本化学会編, “化学便覧基礎編Ⅱ”, 丸善 (1984) p. 22.
 - 11) ファインセラミックス事典編集委員会編, “ファインセラミックス事典”, 技報堂出版 (1987) pp. 31-32.
 - 12) Idem., pp. 668-89.
 - 13) 北條純一, 前田英明, 加藤昭夫, 窯協, **95**, 45-49 (1987).
 - 14) 天野忠昭, 伊崎寛正, セラミックス論文誌, **97**, 339-45 (1989).
 - 15) T. Yamada, T. Kawahito and T. Iwai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 275-78 (1983).
 - 16) K. Nobugai, S. Yabe and F. Kanamaru, *Comm. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C146-47 (1984).
 - 17) 延谷宏治, 金丸文一, 表面科学, **5**, 35-41 (1984).
 - 18) K. Kamata, N. Aizawa, Y. Maeda and M. Moriyama, “Proceedings of the World Congress on High Tech Ceramics”, Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B. V. (1987) pp. C2649-56.