シリコン粒子の窒化機構に関する考察

安富義幸・沢井裕一*・宮田素之*

(財)ファインセラミックスセンター, 456 名古屋市熱田区六野 2-4-1

*(株)日立製作所日立研究所, 319-12 茨城県日立市大みか町 7-1-1

A Study on the Nitridation Mechanism of Silicon Particles

Yoshiyuki YASUTOMI, Yuichi SAWAI* and Motoyuki MIYATA*

Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1, Mutsumi, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456

*Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 7-1-1, Omika-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-12

Si_3N_4 ceramics can be obtained by nitridation of Si powder compact accompanying a little volume change. Elucidating the nitridation mechanism of Si particle is important to control the form of Si_3N_4 particle. In this work, TEM analysis of the initial stage of nitridation of Si particle was conducted, and following are concluded; (a) at the initial stage of nitridation of Si particle, at temperature between 1100 to 1250°C, 10 nm to 50 nm thickness of Si_3N_4 layer is formed between the Si body and the surface oxide layer, which indicates the nitriding velocity is low. (b) the Si_3N_4 layer becomes thinner with decreasing the radius of Si particle. (c) The nitridation mechanism of Si particle can not be explained by linear-parabolic model, and it suggests that not only the diffusion velocity of N_2 and the reaction velocity of Si and N_2 . (d) The volume expansion of Si_3N_4 shell leads a radius compressive stress and circumferential tensile stress, which are proportional to the third power of a particle radius. The radius compressive stress increases with decreasing the radius of Si particle, and it controls a nitriding velocity.

[Received November 26, 1996; Accepted May 9, 1997]

Key-words : Nitridation mechanism, Silicon particle, Si_3N_4 layer, Reaction velocity, TEM, Stress

1. 緒言

Si 粉末の窒化によって Si_3N_4 を生成する反応焼結法は、焼結時の寸法変化率が小さく、ニアネットシェイプ焼結が可能である。著者らは、このプロセスに着目し、導電性セラミックスや導電/絶縁複合構造セラミックスなど^{1)~3)}を開発し、更に、Si 粉末に第2成分を添加した系を窒化することにより Si_3N_4 マトリックス中にナノサイズの TiN 粒子が分散する複合析出反応が生じる^{4),5)}ことを明らかにしている。また、微粒 Si 粉末は窒化反応焼結体の気孔径状の微細化に効果が有ること⁶⁾、及び Si 粒度の制御により柱状 Si_3N_4 粒子を微粒 Si_3N_4 粒子マトリックス中に分散できる⁷⁾ことも確認している。このように、 Si_3N_4 焼結体の粒子形態制御を行うためには、基礎となる Si 粒子の窒化機構を解明する必要がある。

Si の窒化機構については、これまで多数報告されている^{8)~14)}。例えば、Moulson⁸⁾は、Si 基板を用いて検討した結果、(i) Si の表面に Si_3N_4 の核が形成され、(ii) Si は表面拡散と蒸発-凝縮により移動し、 Si_3N_4 核を Si 表面に対して平行及び垂直方向に成長させ、(iii) 粒子表面層が薄い窒化膜で覆われ、窒化速度が低下するとともに気相反応による Si_3N_4 粒子も析出するなど、複雑な機構を観察・提唱している。また、Jennings⁹⁾は、Si 粒子の窒化について、窒化に伴い Si 粒子の内部及び表面、Si 粒子間の空隙に Si_3N_4 が生成し、元の Si 内部に小さな気孔が多数生じるというモデルを提唱している。しかし、Si 粒子の窒化機構は非常に複雑でいまだはっきり分かっていない。本報告は、反応焼結 Si_3N_4 焼結体の粒子形態制御の基礎になる微粒 Si 粉末の窒化機構の解明を目的に、微粒 Si 粒子の窒化初期過程の観察を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて詳細に行い、その窒化機構について考察を行ったものである。

2. 実験方法

2.1 原料及び窒化方法

本実験で使用した金属 Si 粉末の TEM 観察写真を図 1 に示

す。金属 Si 粉末には、粗粒 Si 粉末 (山石金属製, No. 350) を直流プラズマ電源 (15 kW) 3 本と高周波プラズマ電源 (100 kW) からなるハイブリッドプラズマ装置を用いて微粒化した平均粒径 0.5 μm の球状 Si 粉末を使用した。ここで、Si 粒子は単結晶からなり、表面は数十 nm の酸化膜で覆われている。Si 粉末の不純物及び酸素量は、Fe : 0.78 mass%, Al : 0.36 mass%, Ca : 0.06 mass%, O : 0.37 mass% である。

バインダーなしで成形した直径 10 mm、厚さ 5 mm の Si 圧粉体を、黒鉛容器中に置き、誘導加熱型焼結炉を使用し、乾燥

Fig. 1. TEM image of silicon particle.

Fig. 2. Nitriding condition of green compacts of silicon powder.

窒素ガス（99.999%）雰囲気中で窒化処理した。この際、炉内は油拡散ポンプを用いて5.1 MPaに減圧した後、乾燥窒素ガスを導入して炉内圧力を0.88 MPaに調整し、図2に示すように昇温して、最終温度1350°Cまで加熱した。なお、各温度ステップ間の昇温速度は1°C/minとした。試料は、図2の黒印に示す各ステップ終了後の5種類を準備した。

2.2 分析・評価方法

Si粒子の窒化過程を観察するために、TEM（日立製作所製、H-9000NAR；300 kV、HF-2010；200 kV）による窒化膜の観察及び走査型電子顕微鏡（SEM；日立製作所製、S-570）による破面観察を行った。なお、Si粒子の窒化過程には、Fe等の不純物が存在しない領域で観察を行った。

3. 実験結果

3.1 窒化膜厚みの窒化温度及び粒径依存性

微粒Si粉末を1100°Cから最終温度1350°Cまで加熱して得られた各窒化試料の代表的なTEM観察結果を図3に示す。これより、1100°C×20h窒化処理した試料、1200°Cで20h窒化処理した試料及び1250°Cで10h窒化処理した試料のSi粒内の外

Fig. 3. TEM photographs of nitrided bodies. Nitriding conditions are (a) ~1100°C for 20h, (b) ~1250°C for 20h, (c) ~1300°C for 10h, (d) ~1350°C for 10h, respectively.

周（表層部）に色調の濃い層が見られる。1100°Cで20h窒化したSi粒子の表層部を拡大したTEM像を図4に示す。図4

Fig. 4. High resolution TEM photographs of nitrided bodies. Nitriding conditions are (a) ~1100°C for 20h, (b) ~1200°C for 20h, respectively.

の各層について分析した結果、Si 粒内の色調の濃い層は Si_3N_4 、最表面は SiO_2 であることが確認された。つまり、窒素ガスが Si 粒子表面の酸化膜層を介して粒内に拡散し Si_3N_4 が生成したことを意味している。ここで、窒化処理した試料は、炉から大気中に取り出した際に粒子表面が酸化される可能性がある。しかし、図 1 に示すように原料 Si 粒子表面には数十 nm の酸化膜が存在しており、この酸化膜が初期窒化過程では残存しており、窒化処理後の酸化は無視できる量と考えられる。Si 粒内の色調の濃い層 (Si_3N_4) の厚みは、図 3 の TEM 写真から 20 nm から 40 nm と極めて薄い。1250°C まで窒化処理した Si 粒子の窒化膜の厚みは、1100°C 及び 1200°C の試料に比較して若干増加しているが、10 nm から 60 nm 程度であり、1100°C の試料に比較してほとんど増加していないように観察される。つまり、Si 粒子の窒化は、1250°C までの処理では窒化速度が極めて遅いことが分かる。1300°C まで窒化処理した試料では、1250°C に比較して窒化がかなり進行しており、微細な Si_3N_4 が生成し、微粒 Si_3N_4 で構成されたドーナツ状になっている部分が多く存在している。更に、最終温度 1350°C まで加熱した後の窒化試料では、 Si_3N_4 の微粒結晶が生成している様子が見られる。また、微粒 Si_3N_4 で構成されたドーナツ状からなっている部分が多く見られる。TEM 像では分かりにくいので、図 5 に最終温度 1350°C まで加熱した後の試料破面の SEM 観察結果を示す。微細な Si_3N_4 粒子が空洞をもつ球殻状の形態を有しており、TEM 像で見られたドーナツ状の形態と一致する。

各処理温度における Si 粒子の大きさと窒化膜の厚みとの関係について、TEM 写真から測定した結果を図 6 に示す。窒化膜は、1100°C から 1250°C までほとんど増加しておらず、Si 粒子が小さいほど窒化膜厚みが薄い傾向にある。なお、窒化初期段階での Si 粒子最表面の酸化膜厚みは、場所によるばらつきはあるが 10 nm から 20 nm の範囲であり、ほとんど変化せず一定と考えられる。

猪股と上村¹⁵⁾は、 Si_3N_4 膜の厚みが Si 粒子の直径の 0.55 乗に比例することを窒化率から見だしている。また、猪股や Hüttinger¹⁶⁾は Si 粒子の窒化率と温度との関係を求めている。その数値から、各 Si 粒子を 1250°C で窒化させた場合の Si_3N_4 膜の成長速度を求めた結果と本研究で得られた Si_3N_4 膜厚より求めた膜成長速度とを合わせて図 7 に示す。既報^{15),16)}では、Si 粒子径が平均粒径であるため正確な比較はできないが、図 7 の曲線は、 Si_3N_4 膜成長速度が Si 粒径の増加とともに大きく

Fig. 5. SEM photograph of nitrided body after nitriding at 1350°C for 10h.

Fig. 6. Relationship between diameter of silicon particle and thickness of nitrided layer.

Fig. 7. Influence of silicon particle size on growth rate of nitrided layer.

なる傾向を示していることが分かる。

4. 考 察

実験結果より、窒化初期段階において窒化膜の厚みが、Si 粒子が小さいほど薄い傾向にある理由について以下に考察する。まず、 N_2 の拡散が律速過程であると仮定して考察する。

4.1 Si 粒子の窒化モデル

半導体分野で知られている Si 基板の酸化機構を参考にして、Si 粒子の窒化モデルを検討する。平坦な Si の酸化反応は、Deal-Grove による linear-parabolic モデルが実験と良く一致することが知られている¹⁷⁾。このモデルでは、 O_2 あるいは H_2O が表面層の SiO_2 中を拡散し、Si-SiO₂ 界面において SiO_2 を形成する界面反応機構を基にしており、Si の窒化と同様の機構からなる。このモデルを基に、Si 粒子の窒化モデルを以下に考察する。本実験の窒化初期段階では N_2 の拡散が律速過程であると仮定する¹⁸⁾。なお、Si 粒子最表面の酸化膜は、窒化初期段階では厚みは変化せず一定と考え、ここでは酸化膜を通過した N_2 と Si_3N_4 膜を考える。パラメーターとしては、拡散係数 D 、 Si_3N_4 中の N_2 の固溶量 C^* 、窒化の表面反応係数 k_s が用いられる。まず、Si 粒子表面の Si_3N_4 中における、 N_2 濃度 $C(r)$ を拡散の式から求める。

N_2 の拡散速度が位置によらず一定であるとする、

$$\Delta C(r) = 0$$

球座標で解くと

(1)

Fig. 9. Stress distribution in Si_3N_4 layer on Si particle.

$$= -P + 2\eta \cdot (A_3/r^3) \quad (22)$$

$r=r_p$ では, $\sigma_{rr}(r)=0$ であるから,

$$\sigma_{rr}(r_p) = -P - 4\eta \cdot (A_3/r_p^3) = 0$$

$$\therefore P = -4\eta \cdot (A_3/r_p^3) \quad (23)$$

一方, (19)式より, $P = \text{const.}$ であるから,

$$\sigma_{rr}(r) = 4\eta \cdot A_3 \left[(1/r_p^3) - (1/r^3) \right] < 0 \quad (24)$$

$$\sigma_{\theta\theta}(r) = \sigma_{\phi\phi}(r) = 2\eta \cdot A_3 \left[(2/r_p^3) + (1/r^3) \right] > 0 \quad (25)$$

したがって, Si_3N_4 内に発生する応力は, 半径方向で圧縮応力 ((24)式), 面内で引張応力 ((25)式) となり, おのおの粒径の3乗に反比例して増減する. Si_3N_4 内に発生する応力分布の概略を図9に示す.

4.3 拡散への応力の影響

4.2節の考察により, Si 粒子表面に生成された Si_3N_4 膜内部には圧縮応力が存在し, その大きさは Si 粒子の径が小さいほど, 粒子半径の3乗に逆比例して大きくなることを示された. ここで Si_3N_4 膜内の応力と窒素の拡散速度の関係について調べてみる. Si の窒化には1.22倍の体積膨張を伴い, Si 粒子表面の窒化のとき生成した Si_3N_4 膜の変形がほとんどない ($dv/dt \approx 0$) ため, Si/ Si_3N_4 界面に新たな Si_3N_4 が生成すると, Si_3N_4 膜の内部にひずみが生じる. 実際の実験でも, 窒化初期段階において Si 粒子の径は窒化により大きく変化しないことから, Si_3N_4 膜の内部にはひずみが生じていると考えられる. フィックの法則における拡散係数 D は, 格子定数 a の2乗に比例することが知られている¹⁹⁾. Si_3N_4 膜に生じているひずみを ε とすると, 応力場における Si_3N_4 膜の格子定数 a' は, 無応力状態の格子定数 a を用いて $a' = (1-\varepsilon)a$ で与えられる. したがって, ひずみ ε が生じている Si_3N_4 膜中の窒素の拡散係数 D' は, ひずみがないときの拡散係数 D に対して,

$$D' = (1-\varepsilon)^2 D \approx (1-2\varepsilon)D \quad (26)$$

と小さくなる. また, 圧縮応力を緩和すべく空孔が減少するため, これも D の減少に寄与する. Si 粒子の Si_3N_4 膜の厚みは, 拡散律速過程が窒化反応であり, 反応速度が D に比例することから, 全く同じ条件で窒化させた平板状 Si の Si_3N_4 層よりも小さくなることを説明できる.

ここで, 平板状単結晶 Si の Si_3N_4 層の厚み²⁰⁾は, 1 気圧窒素中1275°C, 65h の保持で約3~5 μm , 粒子径が大きい (平均粒径2.5 μm) Si 粒子の Si_3N_4 膜の厚み¹⁵⁾は, 1 気圧窒素中1235°C, 13h 保持の条件で0.2 μm であり, また本実験による Si 粒子 (平均粒径0.5 μm) の Si_3N_4 膜の厚みは, 約0.01~0.06 μm である. Si 粒子が小さくなると Si_3N_4 膜厚が減少する傾向を示していることが分かる. 処理温度が異なるので絶対値としての比較はできないが, それぞれの Si_3N_4 層の成長速度

は, 平板状単結晶 Si: 1.7×10^{-11} m/s, 粒径2.5 μm Si 粒子: 4.2×10^{-12} m/s, 粒径0.5 μm Si 粒子, 1250°C: 6.9×10^{-13} m/s となる.

以上の応力に関する検討結果を基に, Si 粒子の窒化に対して考察する. 半径方向に生じる圧縮応力は, 窒化反応に対し以下の影響をおよぼすと考えられる. (1) Si_3N_4 中を拡散する N_2 分子は, 圧縮応力によって Si- Si_3N_4 界面から表面に向かう力を受け, 濃度勾配以外に応力による流束を生じる. したがって, 粒径が小さいほど, 表面殻に生じる圧縮応力は大きく, このため窒素の拡散が抑制される. (2) 上の考察では粘性係数 η を一定として計算したが, 一般に圧縮応力によって粘性が増すことが知られており, (24)式に示すように応力は粘性係数に比例するため, Si_3N_4 の成長にともない応力は増大する. (3) 反応速度定数 k_s の活性化エネルギー (平坦な Si 基板は, Si-Si ボンドを切るために必要なエネルギーとほぼ等しい) が, 圧縮応力によって増大すると考えられる. (4) 圧縮応力により, Si_3N_4 膜内にひずみ ε が生じ格子定数が小さくなるため, それに比例して拡散係数, すなわち拡散速度が小さくなると考えられる.

以上の検討のごとく, Si 微粒子半径方向に生じる圧縮応力 σ_{rr} によって Si- Si_3N_4 界面における窒化反応が抑制される. 更に, (24)式に示すように微粒子の粒径が小さいほど半径方向の圧縮応力が大きくなるため, 同一条件のもとであれば, 粒径が小さいほど窒化反応の進行が抑制される. したがって, 図6に示した窒化膜厚の粒径依存性及び窒化の抑制は, 以上の機構が考えられる. なお, 本報告では最表面層の SiO_2 の影響を無視しており, SiO_2 膜の影響のない雰囲気下 (窒素/水素混合ガス) での窒化メカニズムの解析を行い, SiO_2 膜の影響について比較検討が必要であると考えられる.

5. 結 言

Si_3N_4 粒子形態の制御にも有効である反応焼結法においては, Si 粉末の窒化機構を解明することが重要である. そこで, Si 粒子の窒化過程の観察を TEM を用いて詳細に行い, その窒化機構について考察を行った.

(1) 1100°Cから1250°Cの窒化初期段階では, Si 粒子と酸化膜の間に Si_3N_4 層が形成され, Si_3N_4 膜の厚みは約10 nm から50 nm と薄く, 窒化速度 (N_2 の拡散速度) が極めて遅い.

(2) Si_3N_4 膜厚は, Si 粒子が小さいほど薄くなる傾向にある.

(3) 1350°Cまで加熱した試料では, Si_3N_4 の微粒結晶が気孔を埋め, Si_3N_4 粒子群が球殻状になる.

(4) Si 粒子の窒化は, linear-parabolic モデルで表現できず, N_2 の拡散速度及び Si- Si_3N_4 界面における反応速度以外の因子を考慮する必要がある.

(5) Si 粒子表面の Si_3N_4 化に伴う体積膨張により, Si_3N_4 層内に生じる応力は半径方向で圧縮応力, 面内で引張応力となり, おのおの粒径の3乗に反比例して増減すると考えられる. そして, Si 粒子の粒径が小さいほど半径方向の圧縮応力が大きくなるため, 粒径が小さいほど Si- Si_3N_4 界面における窒化反応が抑制される機構が考えられる.

謝 辞 本研究は通商産業省工業技術院産業科学技術研究開発制度「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として, フェインセラミックス技術研究組合が新エネルギー産業技術総合開発機構により依頼を受け, シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われたものである.

文 献

- 1) Y. Yasutomi, A. Chiba and M. Sobue, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 950-57 (1991).
- 2) 安富義幸, 中村浩介, 祖父江昌久, 久保 裕, セラミックス論文誌, 97, 148-54 (1989).
- 3) 安富義幸, 祖父江昌久, S. Shinozaki, J. Hangan, セラミックス論文誌, 98, 429-38 (1990).
- 4) 安富義幸, 祖父江昌久, S. Shinozaki, J. Hangan, セラミックス論文誌, 99, 692-98 (1991).
- 5) 宮田素之, 安富義幸, 沢井裕一, 金井恒行, 第90回日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1995) p. 321.
- 6) Y. Yasutomi, M. Sobue and J. Kondo, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 271 (1992) pp. 813-19.
- 7) Y. Yasutomi, M. Miyata and S. Kikuchi, *Advanced Materials '93*, I, *Trans. of the Mater. Soc. Jpn.*, Vol. 14A, 891-94 (1994).
- 8) A. J. Moulson, *J. Mater. Sci.*, 14, 1017-51 (1979).
- 9) H. M. Jennings, *J. Mater. Sci.*, 18, 951-67 (1983).
- 10) D. R. Messier and P. Wong, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 480-85 (1973).
- 11) A. Atkinson, P. Leatt, A. J. Moulson and E. W. Roberts, *J. Mater. Sci.*, 9, 981-84 (1974).
- 12) H. J. Moller and G. Welsch, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 320-25 (1985).
- 13) J. S. Haggerty, *Materials and Processing Report*, 1, Feb., 11 (1987).
- 14) O. J. Gregory, S. B. Lee and R. C. Flagan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, C52-55 (1987).
- 15) 猪股吉三, 上村揚一郎, 窯協, 83, 244-48 (1975).
- 16) K. J. Hüttinger, *High Temp.-High Press.*, 1, 221-30 (1969).
- 17) B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, 36, 3770-78 (1965).
- 18) D. S. Hampsphire, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack, *Nature*, 274, 880-82 (1978).
- 19) C. Kittel 著, 宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎共訳, “固体物理学入門, 下”, 丸善 (1991) p. 244.
- 20) B. J. Dagleish, H. M. Jennings and P. L. Pratt, “Special Ceramics,” Vol. 7, Ed. by P. Popper and D. Taylor, British Ceramic Research Association (1981) pp. 85-96.