非晶質窒化ケイ素粉体の結晶化挙動

北 條 純 一・前 田 英 明[†]・加 藤 昭 夫

(九州大学工学部応用化学科, 812 福岡市東区箱崎 6-10-1)

Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Nitride Powder

Junichi HOJO, Hideaki MAEDA[†] and Akio KATO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University,
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812)

Amorphous silicon nitride powder (particle size : 0.04 μm) obtained by the vapor phase reaction of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4\text{-NH}_3$ system was compacted into pellet and heat-treated in N_2 to investigate the crystallization behavior. The amorphous powder crystallized to 100% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ by the heat treatment for 1 h at 1550°C. The equiaxed crystalline particles having the size of 1-2 μm were obtained when powder was compacted, whereas acicular particles were produced when powder was not compacted. When Si_3N_4 powder was used as powder bed which covered pellet, the crystalline particles grew extensively and the crystallinity increased with a decrease in the packing fraction of particles in pellet. The heat-treated powder with a low crystallinity consisted of fine amorphous particles and coarse crystalline particles. The crystallization seemed to proceed by a vapor phase growth mechanism, in which SiO vapor takes part as silicon carrier between amorphous particles and crystalline ones. When BN powder was used as powder bed, the crystallization and grain growth were retarded, and the crystal phase contained a small amount of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Crystallization inhibitor, e. g. boron oxide, may have penetrated into pellet from BN powder.

[Received February 10, 1988; Accepted April 26, 1988]

Key-words : Silicon nitride, Amorphous powder, Crystallization, Tetramethyl silane, CVD-powder

1. 緒 言

気相反応法やイミド熱分解法によって微細で金属不純物の少ない窒化ケイ素粉体が合成できる。しかし、ほとんどの場合、生成粉体は過剰の N, H を含む非晶質であり、Si-N 結合が不規則に配列した構造をとっていると考えられている¹⁾。したがって、結晶質の窒化ケイ素粉体を得るためには、生成粉体の熱処理が必要である。熱処理は窒素雰囲気下、1300~1600°C で行われ、主として α 相からなる結晶質窒化ケイ素が生成する²⁾⁻⁴⁾。しかしながら、非晶質窒化ケイ素の結晶化機構についてはまだよくわかっていない。

これまで気相反応法のケイ素源として SiCl_4 と SiH_4 が、イミド熱分解法のケイ素源として SiCl_4 が用いられているが、 SiCl_4 は腐食性が高く、 SiH_4 は爆発性、毒性があり、 SiCl_4 からの Cl や SiH_4 からの Si の残留も問題となる。加藤ら¹⁾は $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3$ 系とともに、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4\text{-NH}_3$ 系の気相反応による非晶質窒化ケイ素粉体の生成についても報告している。 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ は安全性の高い液体で、蒸発量の制御も容易であり、CVD 用のケイ素源として最近注目されている⁵⁾。本研究では $\text{Si}(\text{CH}_3)_4\text{-NH}_3$ 系気相反応で合成した非晶質窒化ケイ素粉体の熱

処理を行い、その結晶化特性を調べた。そして、熱処理条件による結晶化率、結晶相、粒子径の変化から、非晶質窒化ケイ素の結晶化機構を検討した。

2. 実験方法

2.1 原料粉体

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4(1\%)\text{-NH}_3(3\%)\text{-H}_2$ 系の気相反応 (反応温度 1200°C) により、窒化ケイ素粉体を合成した。透過型電子顕微鏡観察により求めた個数平均径は 0.04 μm であった。粉末 X 線回折でピークが認められず、生成物は非晶質であった。ケルダール法で窒素量を、酸化燃焼法で炭素量とケイ素量を測定したところ、乾燥試料基準での化学組成は Si=35.2 mol%, N=47.2 mol%, C=7.8 mol% であった。化学組成の物質収支不足分 (9.8 mol%) は、空気中での粒子表面の酸化による不純物酸素の含有のためと考えられる。赤外線吸収スペクトルでは SiH_x 基、 NH_x 基及び CH_x 基は検出されなかった。

2.2 熱処理

粉体試料は直径 10 mm、厚さ 1~2 mm のペレットに成形した。試料を Mo 容器に入れ、それをアルミナポート内に置いた。ペレットを市販の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体 (Herman C. Starck 製) 又は h-BN 粉体 (和光純薬工業製) で覆った実験 (パウダーベッド法) も行った。ポートを再結晶

[†] 現在 : 三井鉱山 (株), 328-03 栃木市国府町 1
Now with Mitsui Mining Co., Ltd., 1, Kokufu-machi,
Tochigi-shi 328-03

アルミナ管内に置いて炭化ケイ素抵抗炉で加熱し、 N_2 (1 atm) 気流中、 1500° と $1550^\circ C$ で熱処理を行った。所定温度までの昇温速度は $10^\circ C/min$ 又は $300^\circ C/min$ とした。

2.3 分 析

粉末 X 線回折 (Co $K\alpha$ 線) により結晶相の同定と定量を行った。結晶相の定量は NaCl を用いた内部標準法で行い、 α - Si_3N_4 (201), β - Si_3N_4 (200), NaCl (200) の各回折線を使用した。結晶相全体の重量分率を結晶化率とした。透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) により粒子形態を観察した。

3. 結果と考察

3.1 非晶質窒化ケイ素の結晶化速度

SiH_4 - NH_3 系気相反応により合成された非晶質窒化ケイ素粉体の結晶化は $1480^\circ C$ 以上で起こることが報告されている²⁾。 $SiCl_4$ - NH_3 系のプラズマ気相反応による非晶質窒化ケイ素粉体でも、 $1500^\circ C$ 付近から結晶化が著しくなることが報告されている³⁾。いずれの場合も、結晶相はほとんど α - Si_3N_4 である。

図 1 に $Si(CH_3)_4$ - NH_3 系から得た非晶質窒化ケイ素粉体の 1500° 及び $1550^\circ C$ 熱処理における結晶化率の時間変化を示す。結晶相は α - Si_3N_4 のみであった。熱処理温度が $1500^\circ C$ では結晶化速度が小さいが、 $1550^\circ C$ では 1 時間の熱処理で結晶化率は 100% に達した。本実験の非晶質窒化ケイ素粉体の結晶化が著しくなる温度は、従来の気相法生成物と大体一致している。本実験試料は $Si(CH_3)_4$ のメチル基由来の炭素が残留しているが、結晶化速度に対する不純物炭素の影響は小さいとみられる。熱処理試料で SiC 相は検出されなかった。熱処理後、不純物炭素は遊離炭素として残存するか、あるいは試料に含まれている不純物酸素と反応して除去されたと考え

Fig.1. Change in crystallinity with time during the heat treatment of amorphous silicon nitride powder at 1500° and $1550^\circ C$ in N_2 . Compaction pressure of pellet = 1.5 t/cm^2 , Heating rate = $300^\circ C/min$

られる。

3.2 パウダーベッドの効果

粉体試料をペレットに成形せずに熱処理を行った場合、熱処理生成物はウイスキー状の α - Si_3N_4 であった。また、ペレット試料でもその表面にウイスキーが生成した。金属ケイ素の窒化においても α - Si_3N_4 ウイスキーの生成がみられ、その生成機構は気相成長機構で、気相ケイ素成分として不純物酸素によって生成する $SiO(g)$ が考えられている⁶⁾。そこで、雰囲気ガス (N_2) 中の不純物酸素から試料を保護する目的でパウダーベッド法によりペレット試料の熱処理を行った。

図 2 に Si_3N_4 粉体と BN 粉体をパウダーベッドに用いて、 $1550^\circ C$ で熱処理したときの結晶化率の時間変化を示す。 Si_3N_4 粉体をパウダーベッドに用いた場合、パウダーベッドを用いない場合と比べて結晶化速度に変化はなかった。一方、BN 粉体をパウダーベッドに用いた場合、結晶化速度が著しく減少し、結晶化率が 100% になるのに 3.5~4 時間を要した。また、ペレットの表層部と内部の X 線回折を行ったところ、表層部の方が結晶化が遅いことがわかった。更に、結晶化率 100% の生成

Fig.2. Effects of Si_3N_4 and BN powder beds. $\circ, \square$: Compaction pressure of pellet (P) = 1.5 t/cm^2 , Heating rate (R) = $300^\circ C/min$
 $\blacksquare$: $P = 1.5\text{ t/cm}^2$, $R = 10^\circ C/min$
 $\blacksquare$: $P = 0.5\text{ t/cm}^2$, $R = 10^\circ C/min$

Fig.3. Effect of the packing fraction of particles. Compaction pressure of pellet = $1.5\text{--}4\text{ t/cm}^2$, Heating rate: $300^\circ C/min$

物は α 相以外に約 10% の β 相を含んでいた。

以上のように、パウダーベッドに Si_3N_4 粉体を用いた場合と BN 粉体を用いた場合とで、非晶質窒化ケイ素の結晶化速度と結晶相に大きな違いがみられた。しかし、パウダーベッドを用いた場合でも、ペレット表面にウィスカーの生成が認められ、 SiO 源は試料の表面酸化層と考えられる。

3.3 粒子充填率の効果

ペレットの成形圧力により粒子充填率を変化させ、非晶質窒化ケイ素粉体の結晶化に対する影響を調べた。粒子充填率はペレットの重量と寸法とから、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の密度を基準にして求めた。

Si_3N_4 粉体をパウダーベッドに用いた場合の 1500° と 1550°C での結晶化率とペレットの粒子充填率の関係を図 3 に示す。粒子充填率が低いほうが結晶化率が高い。一方、BN 粉体をパウダーベッドに用いた場合、図 2 にペレットの成形圧を小さくしたときの結晶化率を示しているが、粒子充填率の低下により結晶化速度が小さくなった。このように、結晶化速度に対する粒子充填率の効果は、パウダーベッドに Si_3N_4 粉体を用いた場合と BN 粉体を用いた場合とで逆に現れる。

3.4 熱処理粉体の粒子形態

熱処理後のペレット内部を SEM で観察したところ、結晶化粒子はほぼ等軸状の粒子であった。図 4 に熱処理粉体の SEM 写真を例示する。

結晶化率が低い場合、粒径が $1\sim 2\mu\text{m}$ の大粒子及び原粒子と同程度の大きさの微粒子が混在していた (図 4 (A))。結晶化の進行とともに微粒子の割合が減少し、結晶化率 100% では大粒子のみとなった (図 4 (B), (C))。Sawhill ら⁷⁾ 及び山田ら⁸⁾ は、非晶質窒化ケイ素粉体を熱処理したとき、結晶化度の低い熱処理粉体が微

細な非晶質粒子と大きな結晶質粒子とからなることを報告している。本実験の低結晶性試料でみられた微粒子も非晶質粒子と考えられる。結晶化率が 100% に到達し、大粒子のみとなったのち、長時間加熱しても粒径はほとんど変化しなかった。このように、粒成長は結晶化と同時に進行している。パウダーベッドを用いなかった場合 (図 4 (B)) に比べて、 Si_3N_4 粉体をパウダーベッドに用いた場合 (図 4 (C)) のほうが結晶化粒子の粒径が大きい。熱処理によって緻密化は起こらなかったが、成長粒子間の局所的な焼結がみられた。

BN 粉体をパウダーベッドに用いた場合、熱処理後のペレットを軽く解砕して粒子形態を TEM で観察したところ、結晶化率 100% で粒径は $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、パウダーベッドを用いなかった場合に比べて粒成長が抑制されていた。

3.5 結晶化機構

Prochazka ら²⁾ は $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$ 系気相反応による非晶質窒化ケイ素粉体の熱処理を行い、結晶化は非晶質粒子内での核生成と成長により進行すると述べている。山田ら⁴⁾ はイミド熱分解による非晶質窒化ケイ素粉体の結晶化について、 1430°C 以下での等軸状粒子の生成に対しては固相内での核生成と成長の機構を、 1430°C 以上での針状粒子の生成に対しては気相成長機構を提案している。3.4 節で述べたように、結晶化度の低い熱処理粉体は微細な非晶質粒子と大きな結晶質粒子とからなっている。このことは、非晶質粒子内で結晶成長が進行する固相機構では説明できず、結晶化は主に粒子間での物質移動により進行していると考えられる。そのときの物質移動過程としては、粒子間の接触点を通しての表面拡散、又は気相を通しての蒸気拡散が考えられる。

Si_3N_4 粉体をパウダーベッドに用いた場合、試料ベ

Fig. 4. SEM photographs of heat-treated powder (Y: crystallinity).

Heating temperature= 1550°C

(A) Heating time (t)= 0.5 h , (B) $t=1\text{ h}$, (C) $t=1\text{ h}$ (Si_3N_4 powder bed)

レットの粒子充填率の増加によって結晶化率が低下した。この結果は、粒子の接触点数の増加が結晶化に寄与しないことを示しており、表面拡散による物質移動過程では説明できない。むしろ、粒子間の気孔径の減少によって蒸気拡散による物質移動が抑制されたと考えるのが妥当である。山田ら⁴⁾は気相成長機構により針状粒子が生成すると報告しているが、本実験では等軸状粒子が生成した。これは、前者では粉体試料を成形せずに熱処理しているのに対して、後者では粉体を成形しており、ウイスキーの成長に必要な空間容積が小さくなったためであろう。本研究でもペレット試料の表面にはウイスキーの生成が認められた。

以上のことから、本実験での非晶質窒化ケイ素粉体の主要な結晶化機構として気相成長機構を考えた。結晶化温度が窒化ケイ素の分解温度 (1800°~1900°C) よりかなり低いので、介在する気相ケイ素成分としては、3.2節で述べたように試料粉体の表面酸化層から発生する SiO 蒸気が考えられる。気相からの析出反応により、まず非晶質粒子表面に窒化ケイ素の不均一核が生成し、それを起点として結晶成長が進行すると考えられる。図 5 に SiO を介した気相成長機構による結晶化のモデルと関連反応を示す。加熱初期において、SiO は表面酸化層と非晶質窒化ケイ素の反応により生成する。生成した SiO は気相を拡散し、成長結晶表面で α -Si₃N₄ の析出反応が起こる。反応の進行とともに非晶質粒子表面の酸化層は消失するが、SiO からの α -Si₃N₄ の析出反応により O₂ が副生し、O₂ による非晶質粒子の酸化により SiO が生成するため、 α -Si₃N₄ の析出反応と SiO の生成反応のサイクルが形成され、結晶成長が引き続き進行する。結晶化速度は粒子充填率に依存しており、気相成分の拡散が律速と考えられる。Si₃N₄ 粉体をパウダーベッドに用いた場合、パウダーベッドを用いない場合と比べて結晶化速度には差が認められないが、結晶粒子が大き

くなった。これは、パウダーベッドによって SiO や O₂ が試料ペレット内に閉じ込められることと、パウダーベッドからの SiO の供給によって、成形体試料内でそれら気相成分が高濃度となり、粒成長速度が増大するためであろう。

BN 粉体をパウダーベッドに用いた場合、結晶化並びに粒成長が抑制され、その抑制の程度は試料ペレットの内部より表面層で、また粒子充填率の低い方が著しい。これらのことは、BN 粉体由来する結晶化抑制物質がペレット内に侵入することを示している。この場合、結晶化試料は α -Si₃N₄ のほか少量の β -Si₃N₄ を含んでいた。 α 相から β 相への転移は液相を介して起こるといわれている⁹⁾。本実験では BN 粉体の表面酸化層の蒸発、あるいは雰囲気中の不純物酸素と BN の反応で生成するホウ素酸化物がペレット内に侵入し、ケイ素酸化物との間に液相を形成した可能性がある。例えば、SiO₂-B₂O₃ 系状態図¹⁰⁾において、1550°C では約 4 wt% の B₂O₃ の存在で液相が生成する。したがって、結晶化抑制機構としては、液相が非晶質粒子表面を被覆し、SiO の発生を抑制することが考えられる。

以上のように、本実験の非晶質窒化ケイ素粉体の結晶化特性は気相成長機構によって最もよく説明できる。山田ら⁴⁾は VLS 機構を提案しているが、BN 粉体をパウダーベッドに用いたとき以外は生成相が α 相のみで β 相がないことから、不純物液相の関与はないと考えられる。なお、気相成長機構は気相ケイ素成分の蒸発量が多くなる高温で優勢な機構であり、低温では固相機構による結晶化も考えられる。

4. 総 括

Si(CH₃)₄-NH₃ 系気相反応により合成した粒径 0.04 μ m の非晶質窒化ケイ素粉体をペレットに成形し、N₂ 中、1500°-1550°C で熱処理を行い、結晶化特性を調べた。結果は次のとおりである。

(1) 非晶質粉体は 1550°C、1 時間の熱処理によって、100% α -Si₃N₄ へ結晶化した。粉体を成形しないときには針状粒子が生成するが、ペレットに成形することにより粒径 1-2 μ m の等軸状の結晶化粒子が得られた。

(2) Si₃N₄ 粉体をパウダーベッドに用いることにより、結晶化粒子がより大きく成長した。また、試料ペレットの粒子充填率を小さくすると結晶化率が高くなった。

(3) 結晶化度の低い熱処理粉体は微細な非晶質粒子と大きな結晶質粒子とからなっている。結晶化は SiO 蒸気を非晶質粒子と結晶質粒子の間のケイ素キャリアとする気相成長機構により進行すると考えられる。

(4) BN 粉体をパウダーベッドに用いた場合、結晶化並びに粒成長が抑制され、結晶相は少量の β -Si₃N₄ を含んでいた。BN 粉体からホウ素酸化物のような結晶化

Fig. 5. Schematic model of the crystallization process of amorphous silicon nitride powder by vapor phase growth mechanism and the relating reactions.

抑制物質が試料ペレット内へ侵入したと考えられる。

文 献

- 1) 加藤昭夫, 小野吉弘, 川添早苗, 持田 勲, 窯協, **80**, 114-20 (1972).
  - 2) S. Prochazka and C. Greskovich, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 579-86 (1978).
  - 3) 二木昌次, 白石勝造, 清水忠義, 吉田豊信, 窯協, **94**, 7-11 (1986).
  - 4) T. Yamada, T. Kawahito and T. Iwai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 275-78 (1983).
  - 5) J.F. Lartigue, M. Ducarroi and B. Armas, *Proc. Int. Conf. Chem. Vapor Deposition*, **9**, 561-74 (1984).
  - 6) D.R. Messier and P. Wong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 480-85 (1973).
  - 7) H.T. Sawhill and J.S. Haggerty, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C131-32 (1982).
  - 8) 山田哲夫, 榎永勝朗, 国沢哲郎, 神徳泰彦, 窯協, **93**, 394-97 (1985).
  - 9) D.R. Messier, F.L. Riley and R.J. Brook, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1199-205 (1978).
  - 10) T.J. Rockett and W.R. Foster, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 75-80 (1965).
-