研 究

プラズマ CVD 法による鉄基板上への Si_3N_4 の析出について

宮下 文彬*, 北村 裕之**, 宮谷 義六*

Deposition of Si_3N_4 on Steel Substrate by Plasma Discharge

Fumiyoshi MIYASHITA*, Hiroyuki KITAMURA** and Giroku MIYATANI*

Conditions favorable to the deposition of Si_3N_4 on pure steel substrates by means of an inductively coupled, externally heated plasma discharge were determined, and comparisons made with reduced-pressure CVD. A push-pull Hartley RF (13.56 MHz) oscillator with a maximum output of 70 W was designed using a triode. The reactive gases -NH_3 and SiH_4 were diluted with Ar to a prescribed concentration. Test pieces of pure steel measuring $5 \times 5 \times 0.5$ mm were prepared, their surfaces were polished using diamond paste, and the Si_3N_4 was deposited onto the surfaces.

It was found that the optimum distance between the test pieces and the oscillator electrode was 25 cm, and the optimum ratio of NH_3 and SiH_4 gases was 1 : 2.5. Investigating the effect of reaction temperature and deposition time under these conditions, it was found that in the case of plasma CVD, 800 °C was a boundary value above which film thickness decreased, while the rate of film growth varied with deposition time depending on whether the reaction temperature was below or above 750 °C. Comparison with reduced-pressure CVD indicated that this was due to the effect of Coulomb discharge, and it was found by differential thermal analysis and X-ray diffraction that in Si_3N_4 at 746 °C or less, deposits were amorphous.

Further, at 800 °C, film growth proceeded rapidly, reaching 12.5 μm after 30 min but thereafter decreased and was only 15 μm after 240 min. In reduced-pressure CVD, film growth proceeded linearly for 60 min and thereafter almost linearly although with a decreased slope, reaching 12.5 μm after 240 min at 800 °C.

Investigation of the apparent activation energy of the growth of the Si_3N_4 including a diffusion layer in the initial reaction period gave a value of 20 kcal/mol at 750 °C or less for plasma CVD, and 12 kcal/mol at 700–800 °C for reduced pressure CVD.

1. 緒 言

プラズマ CVD 法による窒化ケイ素の被覆技術はエレクトロニクス素子の需要の増大に伴って大いに発達^{1)~3)}した。この窒化ケイ素は、その他のファインセラミックスと同様、酸に対しての耐食性が良く、硬いと同時に、特に耐熱衝撃性が優れているという性質⁴⁾を有している。著者らは、これらの優れた性質を有する窒化ケイ素の皮膜を一般の金属基板上へ析出させることにより、金属表面の改質を図ろうとするものである。ここで

は純鉄基板上への窒化ケイ素の析出の可能性についての検討を行ったが、一般金属の表面処理としての利用を考えると、単に被覆されているというだけでなく、その化合物と基板との密着性が良くなければならない。そのためには、反応温度をある程度高くして基板との相互拡散により密着性を良くする必要もある。しかしながら、基板の温度が高くなると、基板の持つ本来の性質が損なわれる可能性が高くなるために適用できる基板の材質も限られてくる。そこで、目的とする化合物の析出反応の温度が低く、密着性の良くなるような反応性ガスの選択と開発が必要であると共に、反応の促進を図るための工夫が必要である。プラズマ CVD 法は反応性ガスの原子・分子を励起し、イオン化させることにより、活性化させた化合物の生成温度を著しく低下させることができるので、金属の表面処理への利用が期待できるものと思われる。そこで、本実験では、プラズマ CVD 法による皮膜の生成状態を調べ、一部減圧 CVD 法との比較検討を試みた。

* 関西大学工学部 (〒564 大阪府吹田市山手町 3 丁目)
Fac. of Eng., Kansai Univ. (Yamate-cho 3-chome,
Suita-shi, Osaka 564)

** 関西大学工学部 (現: 堀場製作所) (現: 〒601 京都市南区吉祥院宮の東町 2)
Present: Horiba Ltd. (Present: Kitushoin Miyahigashi-machi 2-chome, Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto 601)

2. 実験方法

2-1 試料および実験装置^{5),6)}

試料は純鉄 (99.9%, $5 \times 5 \times 0.5$ mm) をダイヤモンドペーストによる研磨後、トリクレンで超音波洗浄したものを使用した。実験装置の概略図を図1に示す。図中

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

の高周波発振器は三極管を2本使用するプッシュプル・ハートレイ発振方式のものであり、最大出力が70 W、周波数13.56 MHzのものを自作し、コイル型高周波電極により誘導結合型グロー放電を行った。また、試料の加熱には真空理工機製の赤外線加熱炉E45を使用した。

2-2 実験条件および方法

実験条件を表1に示す。ガス流量については SiH_4 が可燃性であることから、ガス混合比が1%以下になるように配慮した。使用した NH_3 と SiH_4 は製鉄化学精製の半導体製造用であり、特に SiH_4 は10%にArで希釈したものを使用した。また、キャリアーガスとしてのArは純度99.99%のものを使用した。なお、高周波出力は安定してグロー放電の生じる50Wを設定した。

実験の手順としては、ダイヤモンド研磨後、超音波洗浄した試料を反応管の中央部に設置し、真空ポンプで排気した後、Arガスを流入した。その後、一定温度に保ってからグロー放電を行い、 NH_3 と SiH_4 を流入し、反応を起こさせた。

Table 1 Experimental condition

Gas flow quantity	Total gas flow quantity	250 mL/min
	Ar	208 mL/min
	$\text{NH}_3 + \text{SiH}_4$	42 mL/min
Gas ratio of NH_3 to SiH_4		1.1, 1.8, 2.5, 3.2, 4.25 ex. $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 22\text{mL}/20\text{mL} = 1.1$
Internal pressure of reaction tube		50 Pa
RF power		50 W
Reaction temperature		600~900°C

グロー放電内では次に示すような複雑な反応が起こっていると考えられている⁷⁾。

これらの一般的な反応は

のようにまとめることができる。

皮膜生成後の試料は、試料表面のX線回折による生成相の同定、また、試料断面のEPMAによる組成分析、走査型電子顕微鏡による観察及び皮膜層厚さの測定などを行った。層の厚さは、ケイ素化合物がフッ化水素酸に浸されやすい性質を利用し、20%フッ化水素酸水溶液に試料断面を浸せきすることにより腐食した層の幅をマイクロビッカース硬さ計の400倍拡大鏡のスケールを用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3-1 試料と電極の距離およびガス比の影響

反応管内の試料の加熱方式は外部加熱方式であるために、電極は試料から離れた場所に設置することになり、グロー放電を行ったときに、最も効率良く反応が行われる位置を求める必要がある。また、反応には NH_3 と SiH_4 のガス比が寄与すると考えられるため、予備実験を行った結果から、ガス比を2.5に設定し、反応温度800°C、反応時間30分において、試料位置から電極の試料側の端までの距離を変えて、被覆層の厚さに及ぼす影響を調べた結果を図2に示す。図2より、25-26 cmの位置で最大析出厚さを示している。また、この試料位置において、表1に示した NH_3 と SiH_4 の比が1.1-4.25の

Fig. 2 Relation between the substrate electrode distance and the thickness of coating layers

Fig. 3 Relation between the gas ratio and the thickness of coating layers by plasma CVD method

範囲で Si_3N_4 析出厚さを測定したところ、図 3 に示すように、 $\text{NH}_3/\text{SiH}_4=2.5$ の場合が最も析出速度は速く、反応時間 30 分で平均 $10.25 \mu\text{m}$ 厚さの被覆が可能であった。このことは、(1) 式に示すように化学量論的には $\text{NH}_3/\text{SiH}_4=1.33$ で反応が生じるが、実際の反応は、 NH_3 は SiH_4 より過剰である比率 2.5 において効率よく進むものと考えられる。したがって、その後の実験には、試料と電極の距離は 25 cm 、ガス比は 2.5 とした。

3-2 反応温度の影響

プラズマ CVD 法と減圧 CVD 法における反応温度と被覆層厚さの関係を図 4 に示す。なお、減圧 CVD 法とはグロー放電を行っていない状態であり、他の条件はプラズマ CVD 法の場合とすべて同じである。図 4 より、プラズマ CVD 法では 800°C までは被覆層の厚さが著しく増加するが、それ以上の温度では生成した Si_3N_4 の分解、またはプラズマによるスパッタリングの影響を受けて被覆層の厚さが減少しているのではないかとと思われるが、この原因については、今後、さらに検討する必要がある。減圧 CVD 法の場合には、析出厚さは薄いですが反応温度が高くなるにしたがい厚さが増すことがわかる。こ

Fig. 4 Relation between the reaction temperatures and the thickness of coating layers

Fig. 5 SEM photographs of the cross-section of specimens coated at 800°C for 30 min

これらの試料の断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を 800°C 、30 分について図 5 に示す。図 5 - a), b) と、被覆層が均一に着いていることがわかるが、b) の基板と被覆層間の溝は、基板と被覆層の硬さの差が大きいため、研磨の際に入ったものである。また、c) については、断面を精密切断石を用いて切断したそのままの状態を示しているが、被覆層と母材の違いが顕著にわかる。

3-3 反応温度と被覆層厚さの関係

減圧 CVD 法とプラズマ CVD 法において各反応温度における反応時間と被覆層厚さの関係を求めた結果を図 6, 7 に示す。図 6 では反応時間 60 分までは直線的に層

Fig. 6 Relation between the reaction times and the thickness of coating layers by reduced pressure CVD method

Fig. 7 Relation between the reaction times and the thickness of coating layers by plasma CVD method

の厚さが増加するが、それ以降では増加の割合が小さくなっている。また、横軸に反応時間の平方根をとり、放物線則が成り立っているかどうかを検討したが、直線性が得られなかった。図7より、プラズマ状態のもとでは反応が著しく、特に、780、800℃では反応時間60分までに層の成長が進み、その後の層成長は大きくはないことがわかる。また、層成長への反応温度の影響は著しく、750℃以下と750℃以上の温度では層の成長速度が異なると考えられる。そこで、析出した窒化ケイ素と基板との間の拡散状態を調べるために、プラズマ CVD 法における反応時間30分と120分の場合の試料断面の特性X線像を測定し、その結果を図8に示す。

Fig. 8 SEM photograph and X-ray images on the cross-section of specimens at 800 °C by plasma CVD method

図8より、Siは被覆層において観察されるが、基材中への拡散はほとんど認められない。しかし、Feについては基板のFeが反応時間30分において、すでに被覆層へ拡散していることがわかる。予備実験において、反応温度が300℃程度の場合においては基材との拡散が起らず、 Si_3N_4 の薄膜が得られるが、反応温度が高い場合においては、基板表面に Si_3N_4 が析出すると共に基板のFeが容易に Si_3N_4 層中へ拡散することにより層を形成するものと考えられる。したがって、反応初期においてはかなり層が厚くなるが、反応時間が長くなるにしたがい、形成されて厚くなった層中へ基板のFeが拡散しにくくなるために拡散層厚さが増加しなくなったものと考えられる。

これらの表面に析出した Si_3N_4 被覆層は温度条件により非晶質になるといわれているが、実際に鉄基板上に析出した Si_3N_4 の状態を調べるために、試料表面のX線回折を行った。プラズマ CVD 法で反応時間30分の場合の結果を図9に示す。図9より、反応温度が730℃以下では α -Feのみの回折線が得られたが、750℃以上では α - Si_3N_4 の回折線が検出された。この結果、730-750℃の間で相変態が起こっていると考えられたので、700℃で作成した試料を示差熱分析装置を用いて室温から800℃

まで分析したところ、図10に示すように746℃で吸熱反応を示す変化が現れた。この試料をX線回折したところ、750℃以上で示されたものとはほぼ同じ回折線が得られたことより、また、Si単体の回折線が観察されなかったことから、図7の実験で730℃までは Si_3N_4 は非晶質の形で析出しており、750℃以上では Si_3N_4 は結晶質の形で析出していることがわかった。なお、減圧 CVD 法の場合も、プラズマ CVD 法で析出した Si_3N_4 と同じ結果が得られたので、ここでは省略する。以上の結果を踏まえて、これら両者の初期反応についての見かけの活性化エネルギーを求めるために、減圧 CVD 法では60分まで、プラズマ CVD 法では30分までにおける反応期間についての直線の勾配な求め、アレニウスプロットを行った結果を図11に示す。プラズマ CVD 法の場合は反応温度が

Fig. 9 X-ray diffraction pattern at the reaction time of 30 min by plasma CVD method

Fig.10 DTA curve of the substrate coated Si_3N_4 by the plasma CVD method

Fig.11 Relation between $1/T$ and $\ln(dx/dt)$

750℃を境として温度が低い場合は、化学反応による Si_3N_4 の析出による見かけの活性化エネルギーとして 20 Kcal/mol を示しているが、温度が高くなると析出層と反応が活発になるため、見かけの活性化エネルギーは 35 Kcal/mol と非常に高くなっている。なお、減圧 CVD 法の場合は 12 Kcal/mol であった。

4. 結 言

プラズマ CVD 法による鉄基板上への Si_3N_4 の析出状態を減圧 CVD 法と比較しながら検討した結果、次に示すような結論が得られた。

- 1) 自作した高周波発生器を用いて外部加熱方法により、誘導結合型グロー放電中で鉄基板上への Si_3N_4 析出速度を調べるに先だって、試料と電極位置の距離および NH_3 と SiH_4 のガス比を検討したところ、最適条件は、距離は 25 cm, ガス比は 2.5 が得られた。
- 2) 反応温度が高くなると被覆層は厚くなるが、プラズ

マ CVD 法の場合は 800℃以上の温度になると被覆層の厚さは薄くなる。

3) プラズマ CVD 法の場合、反応温度が 750℃より高い場合と低い場合とで被覆層成長の速さが異なってくる。これは、減圧 CVD 法の場合と比較すると、グロー放電の影響が大きいものと考えられる。また、プラズマ CVD 法の場合には反応時間 30 分までに層成長が大きく進行し、その後は少ない。また、これらの被覆層には基板の Fe の拡散による拡散層が含まれている。

4) 基板に析出した Si_3N_4 は 746℃以下ではアモルファスとして析出するが、746℃以上では結晶化していることがわかった。

5) 反応時間初期における拡散層を含む Si_3N_4 生成の見かけの活性化エネルギーを求めたところ、プラズマ CVD 法の場合は 750℃以下では 20 Kcal/mol, 減圧 CVD 法では 700–800℃で 12 Kcal/mol であった。

(昭和60年10月、金属表面技術協会第72回講演大会にて発表)

(1985-11-15 受理)

本論文の非 S I 単位の S I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位による値
長さ	μm	$\mu\text{m}=10^{-6}\text{ m}$
温度	℃	$t(^{\circ}\text{C})=T(\text{K})-273$
時間	min	min=60 s
エネルギー	cal	cal=4.184 J

文 献

- 1) 松本 修; 表面科学, **3**, 2 (1982)
- 2) 電子材料編集部編; 超 LSI 時代のプラズマ化学, p. 18 (1983, 工業調査会)
- 3) 内田喜之, 桑野幸徳; 電気学会雑誌, **102**, 1117 (1982)
- 4) 工業調査会編; 最新ファインセラミックス技術, p. 25 (1983, 工業調査会)
- 5) 前田和夫, 谷川栄機; 電気化学, **50**, 523 (1982)
- 6) J.L. Vossen; *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 319 (1979)
- 7) P.J. Clerke; *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 141 (1977)