プラズマCVD法による鉄鋼表面上への Si_3N_4 の析出と拡散について

宮下 文彬*, 北村 裕之**, 宮谷 義六*

Deposition and Diffusion of Si_3N_4 on Steel Substrate by Plasma Discharge

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

A determination was made of the conditions favorable to the deposition and diffusion of Si_3N_4 on SKD11 steel substrates by means of an inductively coupled, externally heated plasma discharge and a push-pull Hartley RF (13.56-MHz) oscillator using a triode and having a maximum output of 70W was designed. The reactive gases NH_3 and SiH_4 were diluted with Ar to a prescribed concentration. Test pieces of SKD11 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 surface.

By means of experiments based on a method using orthogonal table L27, it was found that the optimum distance between the test pieces and the oscillator electrode was 25cm, and the optimum ratio between NH_3 and SiH_4 was 1:2.5 at 1073K. The relationship between the distance between the test pieces and the oscillator electrode and the reaction temperature was 5% significant for the thickness of the diffusion layer.

Investigation of the apparent activation energy of the growth of the diffusion layer of Si_3N_4 yielded a value of 78.7 kJ/mol at 1023K-1073K.

Key Words: Diffusion, Si_3N_4 , Steel, Plasma Discharge

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した^{1)~3)}。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に、酸に対しての耐食性が良く、硬いと同時に、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。前報⁵⁾では純鉄基板上への窒化ケイ素の析出について検討したが、本報では鉄鋼基板を使用した場合に窒化ケイ素の被覆をすることが可能であるか否かについて検討した。窒化ケイ素の析出皮膜はアモルファス状態になりやすく、基板との膨張率の違いにより、容易にはく離をしてしまう。したがって、この欠点を補い基板との密着性を良くするために反応温度を上げて皮膜の析出を行い、析出した皮膜と基板との相互拡散により密着性を良くする必要がある。しかしながら、反応温度が高くなると、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。ここでは、プラズマCVD法に

Table 1 Chemical composition of specimen (SKD11), %.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	V
Content	1.44	0.27	0.37	0.018	0.0002	0.02	12.62	0.86	0.26

Hmv : 639 (Load : 0.98N)

よる皮膜の生成に伴う拡散層の生成状態と表面硬さを、実験装置の特性と合せて分散分析によって検討した。

2. 実験方法

2.1 試料および実験装置^{6), 7)}

試料は分析値を表1に示すSKD11鋼の丸棒を直径10mm、厚さ1mmの形に切断したのち、ダイヤモンドペーストにより研磨を行い、トリクレンで超音波洗浄して実験に使用した。実験装置は前報⁵⁾と同様のものを用いた。

実験に使用した高周波発振器は3極管を2本使用するプッシュプル・ハートレイ発振方式で、最大出力が70W、周波数13.56MHz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。反応管は外径50mmの透明石英管を使用した。試料の加熱には真空理工(株)製の赤外線加熱炉E45により外部加熱型とし、実験試料と熱電対は赤外線集光位置に設定した。

2.2 実験条件および方法

プラズマCVD法による実験は装置や基板の種類による依存性が大いいためにあらかじめ多くの要因について検討しなければならない。本実験では基板にSKD11鋼を用いたため実験条件の検討から始めることにした。本実験装置の使用上、固定せざるを得ない要因については

* 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)

** (株)堀場製作所 (〒610 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2)
Horiba Ltd. (Kisshoin Miyano Higashi-machi 2-chome,
Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto 610)

Table 2 Experimental condition.

Gas flow quantity	Total gas flow quantity	4.17 mL/s
	Ar	3.47 mL/s
	NH ₃ + SiH ₄	0.70 mL/s
Gas ratio of NH ₃ to SiH ₄		1.5~3.5
Internal pressure of reaction tube		50 Pa

A : Distance from electrode (m)
1 : 0.23 2 : 0.25 3 : 0.27

B : Reaction temperature (K)
1 : 1023 2 : 1073 3 : 1123

C : Generating power (W)
1 : 30 2 : 50 3 : 70

D : Gas flow quantity ratio (NH₃/SiH₄)
1 : 1.5 2 : 2.5 3 : 3.5

Reaction time : 3.6ks constant

従来からの研究によりあらかじめ設定条件を決め、その他、本実験で用いる試料特有の条件設定についてはL27の直交表⁸⁾に因子と水準を割り付け、分散分析と推定により各因子の影響と交互作用効果について検討することにした。また、一定条件のもとでの反応の見かけの活性化エネルギーを求めた。

表2に実験条件とL27に割り付ける4因子とその水準を示す。主効果A（電極と試料間の距離）は1列、B（反応温度）は2列、C（高周波出力）は5列、D（ガス比）は10列に割り付けた。また、AとBの交互作用は3、4列に、AとCの交互作用は6、7列に、BとCの交互作用は8、11列に割り付け、Dと他の主効果との交互作用は予備実験によりあらかじめ検討を行い、無視できると考えた。

ガス流量についてはSiH₄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、反応管の内圧は50Pa一定となるようにした。使用したNH₃とSiH₄は製鉄化学（株）製の半導体製造用であり、特にSiH₄は10%にArで希釈したものを使用した。また、キャリアガスとしてのArは純度99.99%のものを使用した。

実験の手順としては、ダイヤモンドペーストによる研磨後、超音波洗浄した試料を反応管内の中央部に設置し、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、NH₃とSiH₄を流入し、反応を起こさせた。

このグロー放電内では複雑な反応が起きていると考えられている⁹⁾が、それらをまとめると次のようになる。

拡散層生成後の試料については、試料表面のX線回折による生成物の同定、また、試料断面のEDXによる組成分析、走査型電子顕微鏡による観察および拡散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

Table 3 Analysis of variance(1)(Thickness of diffusion layer).

Factor	Sum of square	Degree of freedom	Unbiased variance	Ratio of variance
A (Dis.)	1.060	2	0.530	4.11
B (Temp.)	1.255	2	0.628	4.86
C (Power)	0.138	2	0.069	0.53
D (Gas)	0.739	2	0.369	2.86
A×B	1.476	4	0.369	2.86
A×C	0.446	4	0.112	0.87
B×C	0.252	4	0.063	0.49
error	0.774	6	0.129	
Total	6.140	26		

$F(2, 6; 0.05) = 5.14, F(4, 6; 0.05) = 4.53$

Analysis of variance (2)

Factor	Sum of square	Degree of freedom	Unbiased variance	Ratio of variance
A (Dis.)	1.060	2	0.530	5.27*
B (Temp.)	1.255	2	0.628	6.24*
D (Gas)	0.739	2	0.369	3.67*
A×B	1.476	4	0.369	3.67*
error	1.610	16	0.101	
Total	6.140	26		

$F(2, 16; 0.05) = 3.63, F(4, 16; 0.05) = 3.01, * : \text{Significance}$

Table 4 Analysis of variance(1)(Surface hardness).

Factor	Sum of square ($\times 10^4$)	Degree of freedom	Unbiased variance ($\times 10^4$)	Ratio of variance
A (Dis.)	60.20	2	30.10	16.4*
B (Temp.)	28.19	2	14.10	7.69*
C (Power)	3.935	2	1.968	1.07
D (Gas)	19.95	2	9.975	5.44*
A×B	15.93	4	3.983	2.17
A×C	7.261	4	1.815	0.99
B×C	12.45	4	3.113	1.70
error	11.00	6	1.833	
Total	158.916	26		

$F(2, 6; 0.05) = 5.14, (4, 6; 0.05) = 4.53, * = \text{Significance}$

Analysis of variance(2)

Factor	Sum of square ($\times 10^4$)	Degree of freedom	Unbiased variance ($\times 10^4$)	Ratio of variance
A (Dis.)	60.20	2	30.10	13.9*
B (Temp.)	28.19	2	14.10	6.51*
D (Gas)	19.95	2	9.975	4.61*
A×B	15.93	4	3.983	1.84
error	34.656	16	2.166	
Total	158.916	26		

$F(2, 16; 0.05) = 3.63, F(4, 16; 0.05) = 3.01, * : \text{Significance}$

化水素酸に浸されやすい性質を利用し、20%フッ化水素酸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 分散分析結果の検討

L27直交表に主効果A（電極と試料間の距離）、B（反応温度）、C（高周波出力）およびD（ガス比）の4因子と $A \times B$ 、 $A \times C$ および $B \times C$ を割り付け実験を行い、特性値として拡散層の厚さと表面硬さを測定して分散分析した結果を表3および表4に示す。拡散層の厚さは表3に示す分散分析表(1)ではいずれも有意差はなかったが、特に、 F_0 が2より小さい値となったCと $A \times C$ および $B \times C$ を誤差項にプールして分散分析表(2)を作成したところ、A、B、Dおよび $A \times B$ いずれも F_0 の値がF分布表5%の値より大きく、したがって有意水準5%で有意差があるといえる。これらの結果より、主効果として考えていた高周波出力(C)は実験の水準が30から70Wの間では拡散層の厚さに影響を与えていないことが認められた。この出力範囲については自作装置であるためにこれ以上の出力は得られず、したがって、今後の実験には50W一定に設定した。同様に、表面硬さについて得られた結果を分散分析により解析したところ、表4に示すような分散分析結果が得られた。表4の分散分析表(1)の結果より主効果A、BおよびDはいずれも有意水準5%で有意となった。表4の硬さについての分散分析表(1)の結果では有意となった因子はなかったが、拡散層厚さについて検討した表3の分散分析(1)の結果ではA、B、Dの各因子が有意となった。このことはマイクロピッカース硬度計を用いて表面硬さを測定する場合、その測定値が試料表面に形成される拡散層の厚さに依存しているために、拡散層がある値以下の厚さの場合には、基板の硬さの影響を受けて低いピッカース硬さを示し、ある厚さ以上の場合には拡散層そのもののピッカース硬さを示す。したがって、表面の硬さを測定した値は、拡散層の厚さにかなり強く影響されるため、表4の分散分析(1)に示す因子の効果として大きく現れたものと思われる。そこで、表3および表4の分散分析表(1)の F_0 の値が2より小さい要因を誤差項にプールして分散分析表(2)を得た結果、表面硬さについては交互作用 $A \times B$ は無いと考えられる。

3. 2 各要因効果の推定

最も拡散層の厚さや硬さに効果があつたアンモニアとシランの比(NH_3/SiH_4)が2.5で、反応時間が3.6ksの場合の各反応温度における電極と試料間の距離と拡散層の厚さの関係を図1に、電極と試料間の距離と表面硬さの関係を図2に示す。なお、表示点は統計解析による点推定値を示し、その95%信頼区間を区間幅を示す線で表している。図1より、電極と試料間の距離は0.25mが最も効率良く反応が起きているものと考えられる。また、反応温度が高くなるに従い被覆層は厚くなるが、

Fig. 1 Relation between the substrate-electrode distance and the thickness of diffusion layer.

Fig. 2 Relation between the substrate-electrode distance and the surface hardness.

1123Kの0.25mの距離で析出した Si_3N_4 と基板との相互拡散がよく進み、基板表面層の Si_3N_4 の濃度が相対的に低くなるために、顕微鏡観察により得られた見かけの拡散層の厚さが減少しているように観察されるからであると考えられる。

図2は分散分析結果では交互作用の効果が有意でないので主効果(A、B、D)のみで母平均の推定を行ったものを図示したものである。電極と試料間が0.25mの距離において最も硬く、硬度約1200が得られた。硬さの場合、図1で見られたように距離0.25mのところでの減少は観察されず、硬さについてはある程度の拡散層の厚さができれば、ある値以上の基板表面の硬さを得ることができるようである。また、温度が1123Kになると基板

Fig. 3 Micrograph and X-ray diffraction pattern of specimen.

Fig. 4 Quantitative analysis of silicon with EMAX-2200.

表面に析出した Si_3N_4 と基板との相互拡散の進行が促進されるために、基板表面の Si_3N_4 濃度が低くなるためや、 Si_3N_4 の結晶粒の粗大化あるいは被覆層中の歪の減少などにより反応温度が1073Kの場合よりも硬さが低くなったものと考えられる。距離が0.25mのときに得られた拡散層の厚さと表面硬さの値が最も大きくなることを確認することと0.24, 0.26mの場合にどのようなかを検討するために確認実験を行った。その結果、ここでは図を省略するが、0.24, 0.26mの場合も0.23, 0.27mの場合とほぼ同じ値をとり、したがって、最大の値をとるのは0.25mの位置であることが確認できた。

3. 3 拡散層の状態

反応温度1073K, 電極と試料間の距離0.25m, ガス比

Reaction temp. : 1073 K
Reaction time : 3.6 ks
NH₃/SiH₄ : 2.5

Fig. 5 DX line profile analysis of Si.

2.5の場合の試料表面、断面および析出物の2次電子線像とX線回折図を図3に示す。a)に示す試料表面は微細な粒子状を呈しており、これは反応生成物が下地の凹凸部の凸部を核として粒子状に析出、成長し、やがて層として成長してくるためと考えられる。試料断面をb)に示す。3.6ksの場合は拡散層は2 μm程度であるが28.8ksになると10数 μmの厚さになりほぼ比例的に厚さが増えていることがわかった。

表面のX線回折結果をc)に示す。回折線角度はいずれも Si_3N_4 と $\alpha\text{-Fe}$ を示した。この結果を確認するために3.6ksの試料断面を(株)島津製作所製 走査型電子顕微鏡EMAX-2200のEDXにより1 μmのビーム径で点分析と線分析を行った。

最表面部を0 μmとしてその位置から1, 3および5 μmの4つの位置について点分析した結果を図4に、基板から表面部に向かってSiの線分析を行った結果の写真を図5に示す。Siの分布は図5に示すように、矢印で示す部分の基板表面においてSi濃度が高いことを表すピーク波形が現れ、基板の内部になるとすぐにSiの量は少なくなり、やがて基板の分析値と同じ値になることが観察された。したがって、ここでは基板のSi値より高い値を示すところまでの厚さを拡散層としていることになる。なお、図4において、表面層でのFeの強度が大きく現れているが、これは、反応によって基板の表面に微細な Si_3N_4 が生成すると同時に、基板の $\alpha\text{-Fe}$ と相互拡散を行い、Feが生成層表面まで拡散してきたと考えられる。

本研究の場合、前報⁹⁾の純鉄を基板とした場合と比較して拡散層の厚さは薄い。このことは、鉄鋼に含まれる添加元素の影響やそれに伴う硬さの違い、試料研磨後の

Fig. 6 Relation between the square root reaction time and thickness of diffusion layer.

表面酸化皮膜の生成やスパッタリングによる酸化皮膜の除去による表面状態の変化, などにより表面での化学反応と析出状態に微妙に影響してくるものと考えられる。このことの確認としてSUS 304を試料にし, 同一条件で実験したところSKD11鋼を試料とした場合と表面の被覆状態が全く異なっていた。

3. 4 拡散層生成の見かけの活性化エネルギーについて

反応温度が1023K, 1048Kおよび1073Kの反応時間を3.6ksから32.4ksまで4水準で実験を行い, 横軸を時間の平方根, 縦軸を拡散層の厚さとして温度3水準でそれぞれデータを表したものを図6に示す。図6より反応時間と被覆層の厚さの関係は時間の平方根に比例していることがわかる。また, 反応温度が高くなると見かけの拡散層の厚さは厚くなる。この各温度による直線の傾きの値を, 温度の逆数を横軸に, 縦軸に $\log k$ を取りプロットし, 得られた図7の直線の勾配から見かけの活性化エネルギーを求めたところ78.7kJ/molが得られた。この活性化エネルギーは前述したように Si_3N_4 の析出と基板のFeなどの主要成分との相互拡散に伴う見かけのエネルギーを表していると考えられる。

4. 結 言

プラズマCVD法を用いて鉄鋼基板上への Si_3N_4 析出について, 表面の硬さと拡散層の厚さを特性値とし, 電極と試料間の距離, 反応温度, 高周波出力, ガス比を因子として選んだ。これらの交互作用効果の有無も合せて検討するために, 実験計画法による直交表に各因子を割り付け, 分散分析による解析を行うとともに基板表面と拡散層の性質を調べ次に示す結論が得られた。

1) L27直交表に各因子を割り付けて分散分析を行った

Fig. 7 Relation between $1/T$ and $\log k$.

ところ, 取り上げた因子と水準においては特性値である拡散層の厚さについては主効果である電極と試料間の距離, 反応温度およびガス比と, 電極と試料間の距離と反応温度の交互作用が影響しており, 表面の硬さについては上記の主効果だけが影響していることが確認できた。
2) 有意水準5%で有意になった因子の各水準における点推定と95%の区間推定を行ったところ, 電極と試料間の距離が0.25m, 反応温度が1073K, ガス比が2.5のとき特性値である拡散層の厚さと表面硬さは最大となった。
3) X線回折とEDXの結果から, 表面には Si_3N_4 と $\alpha\text{-Fe}$ が観察され, これは基板と SiH_4 と NH_3 の反応により析出した Si_3N_4 との相互拡散によるものと考えられた。また, このことをEDXによる点分析と線分析により確認した。

4) 基板表面への Si_3N_4 の析出と基板との相互拡散に伴う見かけの活性化エネルギーは78.7kJ/molであった。
(1988-10-25 受理)

文 献

- 1) 松本 修; 表面化学, 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 (工業調査会, 1983)
- 3) 内田喜之, 桑野幸徳; 電気学会誌, 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 (工業調査会, 1983)
- 5) 宮下文彬, 北村裕之, 宮谷義六, 金属表面技術, 37, 401 (1986)
- 6) 前田和夫, 谷川栄機; 電気化学, 50, 523 (1982)
- 7) J. L. Vossen; *J. Electrochem. Soc.*, 126, 319 (1979)
- 8) 朝尾 正, 安藤貞一, 楠 正, 中村恒夫; 最新実験計画法, p.105 (日科技連出版社, 1973)
- 9) P. J. Clerke; *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 141 (1977)