

窒化けい素に関する研究

1977

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第13号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 まえがき	1
1.2 課題選定の背景	1
1.3 研究目標と成果概要	1
1.4 研究構成員	2
1.5 窒化けい素研究会	2
1.6 試料提供及び特許出願	3
1.7 執筆分担	3
2. 高純度 Si_3N_4 単結晶の育成に関する研究	4
2.1 気相反応法 ($\text{SiCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ 系) による $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶の育成	4
2.2 気相反応法 ($\text{SiO}_2\text{-C-N}_2\text{-H}_2$ 系) による $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の合成	11
2.3 フラックス法 (シリコン融液) による $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶の育成	12
2.4 升華法による $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶の育成	13
3. 高純度 Si_3N_4 粉末の合成に関する研究	15
3.1 気相反応法 [$\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2\text{-}(\text{H}_2)$ 系] による $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末の合成	15
3.2 シリコン・ジイミドの熱分解による $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末の合成	16
3.3 シリコン粉末の直接窒化による Si_3N_4 粉末の合成	17
4. Si_3N_4 の結晶構造及び多形に関する研究	34
4.1 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の結晶構造	34
4.2 Si_3N_4 の多形間の転移	35
5. Si_3N_4 及び $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の熱的安定性に関する研究	39
5.1 Si_3N_4 の分解温度	39
5.2 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 系の安定関係	40
6. Si_3N_4 の酸化及び酸化防止に関する研究	44
6.1 α -及び $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の酸化	44
6.2 窒化けい素反応焼結体の酸化防止法	46
7. Si_3N_4 の焼結に関する研究	50
7.1 ホットプレス法による焼結	50
7.2 無加圧焼結法	61
7.3 雰囲気加圧焼結法	62
8. Si_3N_4 薄膜と関連する窒化物薄膜に関する研究	69
8.1 グロー放電による窒化物薄膜の作製法	69

8.2 Si_3N_4 薄膜の作製と構造	70
8.3 AlN薄膜の方位成長	71
8.4 Si を含む AlN 薄膜	71
8.5 窒化物薄膜の電気的性質	72
9. 窒化けい素中の窒素及び珪素の定量分析に関する研究	75
9.1 窒素の定量法についての検討	75
9.2 硅素の定量法についての検討	75
9.3 試薬及び装置	76
9.4 窒素定量操作	76
9.5 硅素定量操作	77
9.6 定量結果	77
10. 残された問題点と将来の展望	78
11. 発表論文リスト	79
付 錄 Si_3N_4 の基本的性質に関する資料	81

1. 研究概要及び構成

1.1 まえがき

窒化けい素(Si_3N_4)研究グループは、昭和47年4月に発足し、昭和52年3月にほぼその目標を達成して解散した。本報告書はこの5年間における研究活動の概要をまとめたものである。本報告書をつくるに際して意を用いた点は、あくまでも当グループがどこを問題点として、どのように考え、どのような点を明らかにしたかについてわかりやすく解説し、窒化けい素研究グループの研究動向をふかんできるようにしたことである。したがって文献も当グループの発表論文には*印を付し、引用した参考文献と区別して付した。本報告書が、窒化けい素の研究分野に関心を持つ方々に対して何らかの形でお役に立てば幸いである。

なお当グループの研究の推進に対し、有益な御助言及び御協力をいただいた客員研究官鈴木弘茂教授(東京工業大学)、末野重穂助教授(筑波大学)並びに窒化けい素研究会の方々に対して深く感謝の意を表します。

1.2 課題選定の背景

窒化けい素は地殻中には存在せず、もっぱら合成によってつくられており、いわゆる人工(man-made)の代表的物質である。ただし酸窒化けい素(Si_2ON_2)はパキスタンの Sind 地方に落下したいん石の中から発見され、シノイト(Sinoite)という鉱物名が与えられている。

窒化けい素に関する研究は、従来単なる科学的興味で行われていたが、われわれが本材質を取り上げた時点では新材料の開発という見地からある程度研究が進み、工業上の用途としては、

(1)シリコン上に形成された Si_3N_4 薄膜は不純物特にアルカリイオンの拡散に強い抵抗性を示すため、IC回路における不純物の拡散マスク、表面安定化保護膜、またMIS電界効果トランジスターなどとして有望でないか。

(2)熱伝導率が高く、熱膨張率が小さく急熱、急冷に耐えるので、もし強度の強い焼結体が得られ

れば、耐熱性の構造材料として有望でないか。

(3)溶融金属に対する“濡れ性”が小さく、耐食性が強いので金属溶解“るつぼ”特に溶融アルミニウム工業の耐食材料として優れた性質を示すのではないか、などの点で注目されていた。

また学問上の問題としては、

(1)低温型の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と高温型の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ との間の転移機構がはっきりしない。

(2) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は、本当に Si_3N_4 の化学式をもつ窒化けい素の多形の一種であるのか、酸素を含み $\text{Si}_{11.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15}$ の組成に近い酸窒化けい素の一種であるのか、はっきりせずに論争がおきている。

(3) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は微結晶状やウイスカ状としては育成されているが、眞の物性測定や精密結晶構造の解析に足りる大きさの高純度単結晶が得られていない。上記(2)の論争も結局は不純物の多い微粉末試料しか入手できない点に問題がある。

以上のように窒化けい素に関する本格的な研究は、極めて最近開始されたばかりで、学問的にも工業的にも未解決の分野が非常に多く、当研究所として取り上げる材質としては格好のものであると考えたわけである。

1.3 研究目標と成果概要

上記した背景及び問題点を考慮して、当グループとしては下記3点に重点をおいて研究を進めることとした。

(1)高純度単結晶を育成し、基本的物性及び結晶構造を明らかにする。

(2)耐熱構造材料として必要な基礎的事項を解明する。

(3)電子材料への応用を期待して、薄膜の育成及び電気的特性を究明する。

第1の重点に関しては、高純度単結晶の育成に関する研究(第2章)を行い、世界で初めて六角柱状の自形を有する $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の単結晶の育成に成功し、この結晶を用いて $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の精密構造解析並びに多形間の転移について検討(第4章)し、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は Si_3N_4 の多形の一種であって酸窒化け

い素の一種ではないこと及び $\alpha \rightarrow \beta$ 転移は固体状態での原子配列の変化によるものではなく、気相又は液相を介しての転移であることを明らかにした。

第2の重点については、高純度粉末の合成に関する研究(第3章)を行い、Si-O-N系の熱力学的考察、窒化けい素中の窒素の自己拡散係数を求めるとともに、高純度粉末を得るための各種の合成方法について、その基礎的諸因子を明らかにした。また焼結に関する研究(第7章)を行い、耐熱構造材料を得るためのホットプレス法、無加圧焼結法、雰囲気加圧焼結法について実験を行い、各種焼結助剤の焼結促進機構、相平衡、焼結体の微細構造などを明らかにした。なお窒化けい素及び酸窒化けい素の高温における熱的安定性の研究(第5章)及び酸化、酸化防止機構に関する研究(第6章)を行い、 Si_3N_4 の高温特性を明らかにした。

第3の重点については、窒化けい素及び関連窒化物の薄膜の電気的特性に関する研究(第8章)を行い、主としてMIM素子としての絶縁膜の育成並びに電圧制御型の負性抵抗現象の解明について研究を進めた。

また全般にわたる問題として窒化けい素中の窒素及びけい素の定量分析に関する研究(第9章)を行い、従来の分析方法に改善を加え、分析操作が簡便で且つ分析精度、再現性に優れた定量分析

方法を確立した。

1.4 研究構成員

窒化けい素(Si_3N_4)研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第3研究グループ	47年4月発足
総合研究官	田中広吉(47年4月~52年3月)
主任研究官	長谷川安利(51年2月~52年3月) 雪野 健(47年4月~52年3月) 猪股吉三(47年4月~52年3月) 井上善三郎(47年4月~52年3月) (50年1月主任研究官)
三友 譲(47年4月~52年3月)	(50年2月主任研究官)
上村揚一郎(48年4月~52年3月)	(50年8月主任研究官)
木島式倫(47年4月~52年3月)	(51年4月主任研究官)
研究員	田中順三(47年4月~50年3月) (50年4月 $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ 研究グループへ)
技術員	一ノ瀬昭雄(47年4月~48年4月) (48年5月 技術室長として技術室へ)
事務員	飯島東江(47年4月~48年5月) 倉持百合子(48年6月~52年3月)
客員研究官	鈴木弘茂(47年5月~52年3月) 末野重穂(52年1月~52年3月)

1.5 窒化けい素研究会

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	47. 7. 25	(1)窒化けい素薄膜の育成、特性、応用についての問題点 (2)窒化けい素粉末の合成及び反応焼結についての問題点	鈴木弘茂(東京工業大学) 柏木正弘(東芝総合研究所)
2	47. 9. 11	結晶構造と多形の問題点について	Dr. A. R. Verma(インド国立物理研究所長) Dr. Krishna(インドバナラスヒンズー大学)
3	49. 6. 10	(1) Si_3N_4 の焼結機構及び焼結体の物性 (2) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の結晶構造	鈴木弘茂(東京工業大学) 米屋勝利(東芝総合研究所)
4	49. 8. 13	気相反応系の平衡圧の計算方法と応用	後藤佐吉(東京大学) 皆川重量(日立製作所中央研究所)
5	49. 12. 16 · 17	電界イオン顕微鏡の最近の応用(SiCも含めて)	中村勝吾(大阪大学)

窒化けい素に関する研究

6	50. 6. 30	(1) Si_3N_4 固溶体について (2) Si_3N_4 焼結体の高温強度について	鈴木弘茂 (東京工業大学) 上垣外修己 (トヨタ中央研究所) 米屋勝利 (東芝総合研究所)
---	-----------	---	---

1.6 試料提供及び特許出願

1.6.1 試料提供

提供年月	提供者名	試 料 提 供 先	試 料 名
47. 9	猪股吉三	昭工舎	炭化けい素単結晶
48. 11	猪股吉三	工業技術院 電子総合技術研究所	炭化けい素単結晶
48. 12	田中広吉	アメリカ ネイヴァル・リサーチ・ラボラトリ	炭化けい素単結晶
49. 3	上村揚一郎	東京工業大学 理学部	窒化アルミニウム薄膜
49. 5	猪股吉三	イギリス リード大学	β 型窒化けい素針状単結晶
49. 8	猪股吉三	日本電信電話公社 電気通信研究所	炭化けい素単結晶
50. 3	田中広吉	総合電気製練	β 型炭化けい素粉末
50. 7	猪股吉三	大阪大学 基礎工学部	炭化けい素単結晶
50. 12	猪股吉三	名古屋大学 理学部	β 型炭化けい素単結晶
51. 10	猪股吉三	鹿児島大学 工学部	α 型窒化けい素焼結体
			β 型窒化けい素多結晶
			炭化けい素単結晶
51. 11	田中広吉	日立製作所 中央研究所	窒化アルミニウム単結晶
			窒化けい素粉末
			窒化けい素単結晶

1.6.2 特許出願 (国有特許)

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
47. 12. 14	47-124782	研究所等廃液の無害化処理方法	長谷川安利・元上章清 松村 真
49. 5. 31	49-061502	珪素含浸層を持つ窒化珪素焼結体の製造方法	猪股吉三
50. 10. 11	50-123118	窒化珪素焼結体の製造法	三友 譲
51. 8. 12	51-096207	レニウム水素ブロンズ化合物	君塚 昇・赤羽隆史 松本精一郎・雪野 健

1.7 執筆分担

本報書はグループの研究者が執筆分担し、その全体を田中が統一的に整理したもので、その執筆区分は次のとおりである。

田中広吉 (第1章, 第9章, 第10章及び各章の

概要), 猪股吉三 (第2章の 2.3, 2.4, 第3章の 3.3.3, 第5章, 第6章の 6.2, 第7章の 7.1, 7.2), 井上善三郎 (第4章), 上村揚一郎 (第8章), 三友譲 (第3章の 3.2, 3.3.4, 3.3.5, 第6章の 6.1, 第7章の 7.3), 木島式倫 (第2章の 2.1, 2.2, 第3章の 3.1, 3.3.1, 3.3.2, 3.3.6)

2. 高純度 Si_3N_4 単結晶の育成に関する研究

窒化けい素は大型単結晶の得にくい物質で、一辺1ミリメーター角程度の単結晶すら育成されていない。そこで結晶構造の精密解析及び基本的物性の測定可能な大きさの高純度単結晶を得ることを目的として、気相反応法、フラックス法、昇華再結晶法での育成を試みた。

従来窒化けい素には低温型の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と高温型の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の二つの多形が存在すると考えられていた。しかし両者間の転移機構が不明であり、また最近 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は不純物として酸素を含む場合のみ存在し、その化学組成も $\text{Si}_{11.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15}$ という式で表される酸窒化けい素の1種類であるという報告も出されている。もしこの説が正しいとすれば、窒化けい素としては $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ だけが存在することになり、学問的にも大きな論争を起している。このような問題を生ずるのも結局は、不純物を含有する微粉末試料を使用しての実験に原因するものと考えられるので、この点からも大型単結晶、特に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶の育成に力を注いだ。

その結果フラックス法及び昇華再結晶法によつて育成される単結晶はいずれも $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ であったので、重点を $\text{SiCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ 系を用いての気相反応法において研究を進め、六角柱状の自形を有し、酸素含有量0.05%という高純度の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶（長さ約0.2~0.6mm、太さ約0.1~0.5mm）の育成に成功した。

2.1 気相反応法($\text{SiCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ 系)による $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶の育成^{1)~7)}

2.1.1 単結晶育成方法及び反応系の検討

単結晶成長方法としては、液相から結晶化さす方法、気相から結晶化さす方法、固相で粒子成長さす方法と大きく三つに分けられる。気相から生成する窒化けい素は α 相となりやすいことが経験的にわかっているので、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の結晶を得ることを目的とした当研究では、気相から結晶化さす方法を採用することにした。気相反応法では低温での反応が利用できることと、高純度な雰囲気で成長させることができるなどの利点がある。

Si_3N_4 の気相反応法のシリコン源としては、高純度なものを入手しやすいこと、取り扱いやすいことなどを考慮して四塩化けい素 (SiCl_4) を選んだ。窒素源としては通常アンモニア (NH_3) が良く使われているが、 SiCl_4 と室温でも反応を起し塩化アンモニウムができるので、高温反応部まで別々のガス導入管を使用しなければならないこと、 NH_3 の精製は困難であり高純度単結晶の作成には不向きであることなどを考えてアンモニアを用いずに窒素ガスを用いることにした。しかし $\text{SiCl}_4\text{-N}_2$ 系で窒化けい素を合成しようとすれば、超高温一超高圧を必要とすることが熱力学的計算により明らかとなった。そこで種々検討を加えた結果、水素ガスを添加すれば、1気圧、700°K以上で、熱力学的に可能であるという結論に達した。以上の検討結果より反応系として $\text{SiCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ 系を用いることとした。この系で気相反応法により窒化けい素単結晶を作るとき重要な因子となるものを指摘し、単結晶作成の最適条件を探索した。

2.1.2 実験

当研究に用いた実験装置の模式図を図1に示す。⑨の石英製ベルジャーを反応管とする高周波誘導内熱式加熱法を採用したので、高温に加熱されるのは、⑩のサセプター部分だけであり、それ以外は全て100°C以下である。それゆえシールが完全にでき、反応管からの汚染がない。温度制御は、カレント・トランスを検出端とする P.I.D. 制御を行った。温度測定はオプティカルパイロメーターを用いて、サセプター表面を視野にして行った。

四塩化けい素は半導体用を購入し、特に精製は行わなかった。これを⑥の恒温槽に入れ SiCl_4 の蒸気圧を制御したうえ、⑦の流量計で流量制御した。このときのキャリヤーガスは水素を用いた。水素は高純度ボンベガスを②のパラジウム合金膜拡散を利用した精製装置により精製後使用した。窒素ガスは、液体窒素を気化後④の触媒式精製装置により精製後使用した。配管及びコック類はすべてテフロン製を用い、フレキシビリティのいる

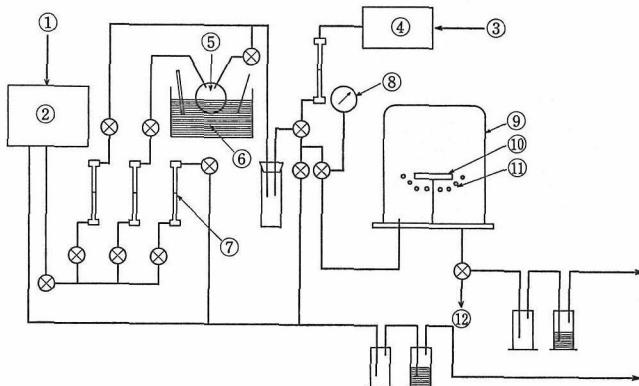


図1 気相反応法(CVD)による窒化けい素成長装置の模式図
 ①水素ガス ②水素精製装置 ③窒素ガス ④窒素精製装置 ⑤ SiCl_4 ⑥恒温槽
 ⑦流量計 ⑧真空計 ⑨石英ベヒヤー ⑩サセプター ⑪誘導コイル ⑫真空ポンプへ

ところだけ、できるだけ短くフッ素ゴムを用いた。リークには特に注意を払い、空気等の吸着を防ぐため、実験終了後には前述の高純度窒素ガスを装置内に約1.2気圧充满させておいた。

各実験に先立ち、石英反応管、配管部を真空引きした後、高純度窒素ガスでフラッシュした。サセプターはグラファイトを用い、含有されている不純物を窒素ガス中、1,800°Cで5分間加熱させて放出した。

2.1.3 合成温度による影響

$\text{SiCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ 系の気相反応法においては、反応温度により、反応生成物の結晶性、結晶形態が変化することが実験的に確かめられた。

窒素ガスと水素ガスのモル比を等量にし各1000 ml/minの流量、 SiCl_4 の供給量 0.3mol% の濃度と一定条件下で、反応温度と反応生成物の関係を調べた結果、次のようにまとめられることがわかった。

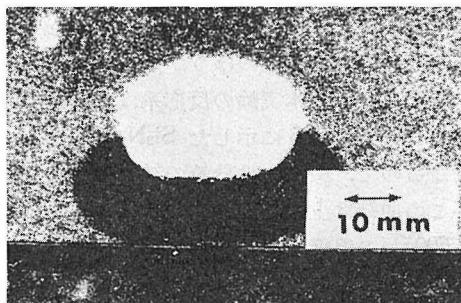


図2 グラファイト・サセプター上に析出した繊維状窒化けい素

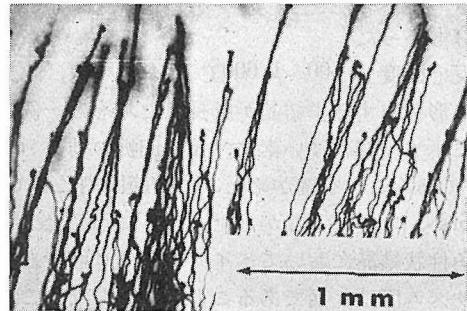


図3 繊維状窒化けい素の顕微鏡写真

反応温度が1,000°C以下の場合には、グラファイト・サセプター上には肉眼でわかるような反応生成物は認められなかった。

反応温度が1,000~1,200°Cの間では、図2に示すような白色の繊維状窒化けい素が析出した。この光学顕微鏡写真は図3に示すような形をしている。この物質はX線回折的には非晶質であり、赤外吸収測定を行った結果約 800cm^{-1} に吸収があり、これは Si-N の伸縮振動による吸収と同定した。

反応温度が1,300~1,400°Cの間では、窒化けい素の多結晶体がグラファイトサセプター上にコートするように析出した。色は褐色を帯びた黄色をしたものが多い。結晶相は主として $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ であったが、微量の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相も共存していた。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ はサセプターに対して、フィルム状に析出し、(002)なる配向性を示した。

反応温度が、1,400~1,500°Cの領域では、窒化

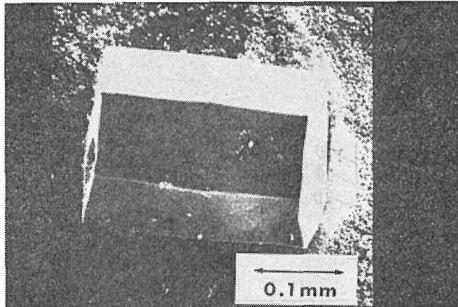


図4 六角柱状窒化けい素の単結晶

けい素のウイスカーが成長した。これらの結晶は見掛け上、無色透明であった。電子線回折法で調べた結果、ウイスカーの成長方向は、大部分がc軸方向であった。同じ合成バッチでも、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ウイスカーが統計的に混じっていることが電子線回折の結果わかった。また束状になったウイスカーチー群もあった。

反応温度1,500~1,600°Cにおいては、六方柱の自形を有する単結晶が成長した。その一例を図4に示す。窒化けい素は、X線回折の結果 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ であることを確かめた。測定範囲内において $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は混在しなかった。図4に示したような六角柱状結晶においてベイサル面はc面であり、プリズム面はa面であることを確認した。これら単結晶は透明であり、無色透明のものから、褐色がかったものまである。

2.1.4 窒素/水素のモル比の影響

窒素と水素のモル比を変えることにより、生成する結晶相及び結晶形態に影響が生じることがわかった。四塩化けい素の供給濃度を 2.7×10^{-4} mol/min、全キャリヤーガスの流量を2,000ml/min、全圧を1気圧と設定し、この条件を一定にして、温度水準は1,700°C、1,600°Cの二水準で実験を行った。得られた結果を表1に示す。

表1 実験条件と結果

実験	N_2/H_2 mol比	P_N	T (°C)	結果
A	1	0.5	1700	成長せず
B	3	0.8	1700	Si_3N_4
C	3	0.8	1600	Si_3N_4
D	1	0.5	1600	Si_3N_4
E	4.4×10^{-2}	10^{-2}	1600	SiC

$\text{SiCl}_4 = 2.7 \times 10^{-4}$ mol/min 全ガス流量=2000ml/min
全圧=1気圧の一定条件下での実験

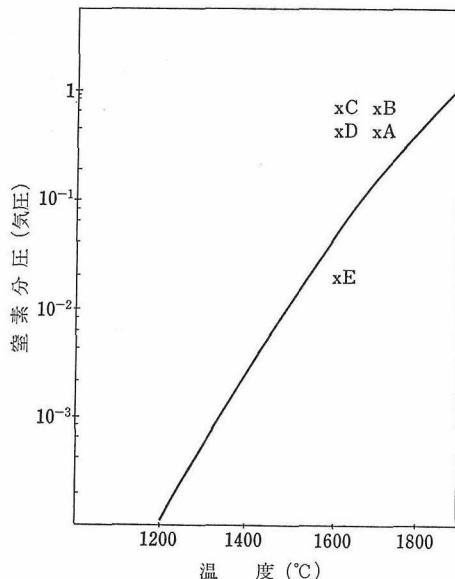


図5 窒化けい素と平衡にある窒素の分圧
点A, B, C, D, Eは表1で示した実験
条件に対応している。

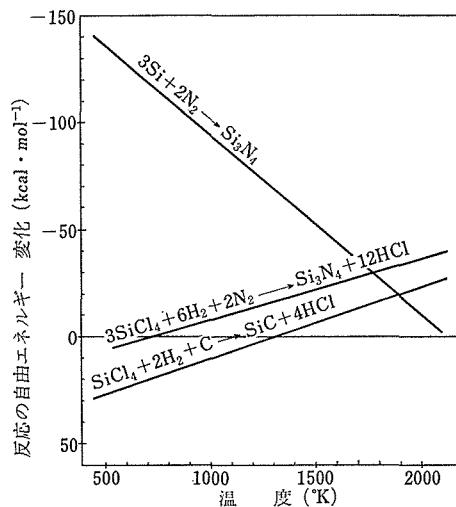
$\text{SiCl}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ 系で全圧が1気圧と一定にしてあるので、窒素と水素のmol比は成長時における窒素分圧に相当するので、これを P_N (atm)で示した。1,700°C、窒素分圧0.5気圧(実験A)では結晶は成長しなかった。1,600°C、窒素分圧 10^{-2} 気圧(実験E)では、炭化けい素が成長した。図5は、窒化けい素の平衡解離圧⁸⁾(実線)と表1に示した実験条件(A, B, C, D)とをまとめたものである。

1,700°Cの実験で窒素分圧が0.5気圧では結晶は析出しないが、0.8気圧では窒化けい素が折出した。このことは、窒化けい素の解離圧が1,700°Cで0.1気圧、1,860°Cで1気圧と高いため、1,700°Cで窒素分圧が0.5気圧で合成しようとしても、成長よりもむしろ解離のほうが進行するためであろうと思われる。本実験の反応系は $\text{SiCl}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ 系であるから、図5に示した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-N}_2$ 系とは多少異なるので、厳密には計算の補正が必要であろうがこの曲線は上方にずれるものと考えられる。

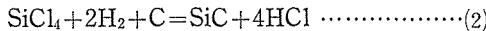
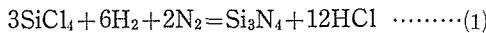
1,600°Cの温度水準での合成実験では、窒素分圧0.3気圧、0.8気圧では窒化けい素が生成するが、窒素分圧が 2.2×10^{-2} 気圧になると窒化けい素ではなく、炭化けい素が生成する。この炭素源

表2 成長温度, N_2/H_2 mol 比による成長特性の変化

N_2/H_2 mol 比	成長温度 (°C)				
	1100~1200	1300~1400	1400~1500	1500~1600	1700
4				柱状单結晶	柱状单結晶
1	非晶質繊維	多結晶	ウイスカ	柱状单結晶	成長せず
4×10^{-2}				SiC 多結晶	

図6 $SiCl_4$ と Si から Si_3N_4 と SiC が生成する反応の自由エネルギー変化

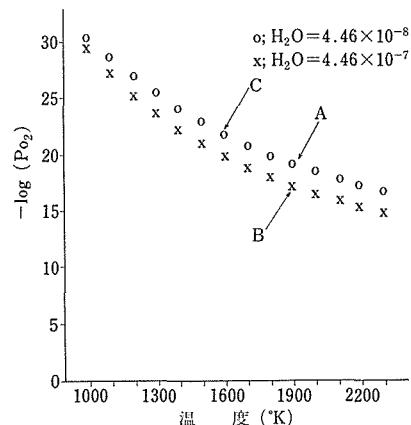
はグラフアイトサセプターである。本実験で窒化けい素及び炭化けい素が生成するオーバーオールの反応式は次の式(1), 式(2)で示される。



この反応式に対する反応の自由エネルギー変化の温度依存性を図6に示す。熱力学データは JANAF⁹⁾より引用して計算した。窒化けい素は700°K, 炭化けい素は1,300°K付近より、熱力学的に生成可能となることが図6よりわかる。一方、図5において実験C及びDは曲線より上方にあるので窒化けい素が生成することになり、実験結果をうまく説明できる。実験Eにおいては、曲線より下方にあるので、反応式(2)により炭化けい素が生成することになる。以上の結果を表2にまとめおく。

2.1.5 微量酸素分圧の影響

合成中に微量の酸素が存在すると生成する結晶の成長形態が大きく変化することがわかったので検討を加えた。高温合成時に気相中に存在する微

図7 高温における計算平衡酸素分圧
(原料ガス中の含有酸素量は 8.9×10^{-7} mol/min と一定であるとして計算)

量酸素量の求め方は次節2.1.6に記し、ここでは成長形態の変化について述べる。

$SiCl_4$ の供給量を 2.7×10^{-4} mol/min, 窒素の流量1,000ml/min, 水素の流量1,000ml/min, 全圧を1気圧, 反応温度1,600°C, 反応時間1時間と固定し, 気相中の酸素の量を変化させた。

図7は、合成中の温度と、そのときの気相中の微量酸素量の関係を示し、A, B, C点はそれぞれ実験した条件を示している。すなわち、A点は反応温度1,900°K, 酸素分圧 6.7×10^{-20} 気圧, B点は1,900°K, 6.8×10^{-18} 気圧, C点は1,600°K, 1.8×10^{-22} 気圧の条件である。A点では図4に示したような六角柱状单結晶が成長するが、B点では、図8に示すような、カサ状をした多結晶が成長する。すなわち気相合成中の酸素量が 10^{-20} 気圧から 10^{-18} 気圧と多くなると多結晶化する。窒化けい素の单結晶は SiN_4 四面体が規則正しく積み重なってできたものである。酸素分圧が 10^{-18} 気圧になると SiN_4 とは大きさの異なる SiO_4 四面体ができ、ある確率で SiN_4 四面体の代わりに SiO_4 四面体が混じってくることになるの

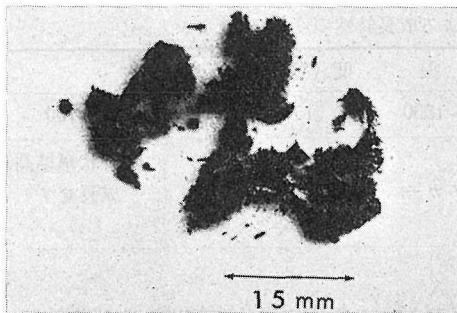


図8 高酸素領域で成長した多結晶体

で、 SiN_4 ブロックの規則正しい積み重ねが破壊され、多結晶化するものと考えられる。このときにつきできる多結晶体の相は $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ であった。点Cでも多結晶体ができるが、これは温度による効果である。

2.1.6 高温合成時に気相中に存在する酸素量

(1) 気相中に存在する微量酸素量の分析

実験系内に存在する酸素、水の除去に努力したが、皆無にすることは不可能である。これら微量不純物は、原料中に含まれていたものと大気中より系内に混入したものとの二種類の原因によるものと考えられる。よって各原料ガスを合成条件に設定後、反応炉室直前まで導いた混合原料ガスについてガス分析した（但し SiCl_4 だけは、腐食性ガスであり、供給量も少ないので除いた）。このような混合原料ガス中に不純物として存在すると考えられる酸素源には、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 などがある。 CO_2 ガスは①原料の液体窒素（フッ点=−195.8°C）中では固体（炭酸ガスの昇華温度=−78.5°C）として存在し、ガス状としてでてくる量は微量と考えられる。②KOH水溶液による吸収検定でも検出されなかったので無視した。 H_2O の分析は、電気式露点計を使用し、露点測定値より室温での H_2O 量を求めた。

微量酸素量の測定は半導体工業や繊維工業で大いに発達したとはいえ、まだ問題点も多い。本実験ではジルコニアを使用したセラミック式酸素濃淡電池の起電力と温度を測定して、次式により室温での酸素ガス量とした。

$$(\text{室温での } \text{O}_2 \text{ 量}) = (\text{起電力からの } \text{O}_2 \text{ 量}) + \frac{1}{2} (\text{水素との反応に消費する } \text{O}_2 \text{ 量})$$

ここで起電力からの O_2 量とは、ネルンストの式より求めた測定温度における O_2 量である。第

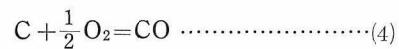
2項は、先に求めた H_2O 実測値と $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ の平衡計算より求めた量である。

以上より、使用した原料、合成ガス条件下で実験系内に存在する混合原料ガス中の酸素源不純物の分析値として $\text{O}_2 = 89 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$ 、 $\text{H}_2\text{O} = 4.46 \times 10^{-8} \text{ mol/min}$ 、 $\text{CO}_2 = 0 \text{ mol/min}$ とした。

(2) 高温合成時における気相中の平衡酸素分圧

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と酸素の関係を論じる場合、合成条件として、高温合成時の気相中に存在する酸素ガス量を求めるのは意味のあることである。ところが、実験条件に示したように、1,900°Cでの温度域で、しかも腐食性雰囲気中で結晶を成長させながら、その気相中に存在する微量の酸素ガス量を分析することは、現状では技術的に不可能である。そこで(1)で分析した、室温における原料混合ガス中の酸素源不純物量をもとにして、合成温度域における平衡酸素分圧の程度を計算した。

原料ガスとして SiCl_4 、 N_2 、 H_2 、発熱体としてグラファイト・サセプターを使用して実験をしているので、系内に存在する元素の種類は、Si、Cl、N、H、C と微量のOである。これらの原子と酸素との化合物は数多く知られているが、計算を簡単にするため、この温度条件下では存在が微量だと思われるものは無視することとした。ここでは、高温合成時の酸素化合物 species として、 H_2O 、 O_2 、 CO を取り上げ、常に固相の炭素が存在するという条件下で、



なる反応式を考え、原子量保存側、質量作用の法則を適用して解いた。このとき求めようとしている解が、 $10^{-20} \sim 10^{-30}$ というような非常に小さい値なので、近似をする場合には注意しなければならない。計算プログラムも倍精度で計算しただけでは桁落ちの恐れがあり不充分である。本計算では、その場合ティラー展開をして、 10^{-50} 以下になる項から先の項を無視するという近似方法を採用した。

T°K における酸素の平衡分圧 (PO_2) を求めた解は式(5)のように表される。

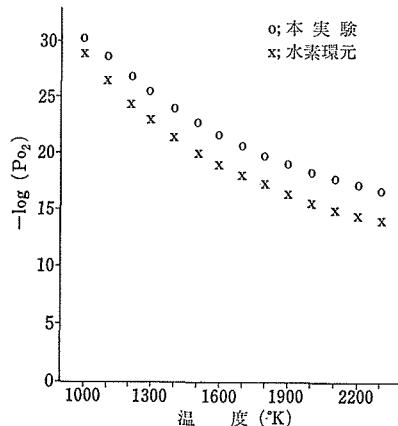


図9 本実験系及び水素還元系における平衡酸素分圧の温度依存性

$$PO_2 = \left\{ \frac{1}{K_1 \times R} (Q - C/B) \right\}^{1/2} \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$B = 4QN + K_1^2 R^2 + K_1 K_2 RN$$

$$C = 2Q^2 N - K_1 K_2 R Q N - 2K_1^2 R^2 P$$

ここに P , Q , R , は原料ガス中の室温における, O_2 , H_2O , H_2 のモル数であり, (1)で求めた分析値を代入する, N は全モル数であり実験条件により決る. K_1 と K_2 は反応式(3), (4)の平衡定数であり JANAF⁹⁾ より引用した, T は絶対温度である. 合成条件, ガス分析結果より, $P = 8.9 \times 10^{-7}$, $Q = 4.46 \times 10^{-8}$, $R = 4.46 \times 10^{-2}$, $N = 8.93 \times 10^{-2}$ である. これらの値を用いて, 各温度における平衡酸素分圧を計算した結果を図9に○印で示す. 1,000°K で 5.4×10^{-21} atm, 1,500°K で 1.4×10^{-23} atm, 2,000°K で 3.3×10^{-19} atm の酸素分圧である. 図9で×印は H_2 だけが還元作用をするとした場合であり, 普通よく行われる実験条件として, シリコニット炉を使用し酸素分圧を下げるため H_2 ガスを混ぜて合成する場合である.

この場合原料ガスの純度, リークなどは同一条件と仮定して 1,000°K で 1.2×10^{-20} atm, 1,500°K で 5.6×10^{-21} atm, 2,000°K で 1.3×10^{-16} atm と酸素分圧は大きくなる. 実験系内に固相の炭素が存在すると, 平衡酸素分圧を下げるのに非常に大きな役割を果たすことがわかる. 本実験系の場合, 水素と窒素のモル比を変化させても平衡酸素分圧に与える影響は小さく, ほとんど図9の○印と同じになる.

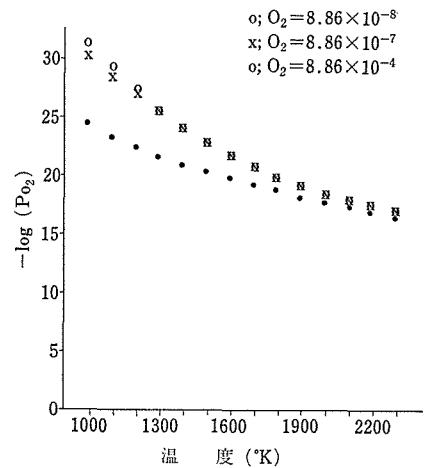


図10 原料ガス中の酸素量が高温合成中の平衡酸素分圧に及ぼす影響

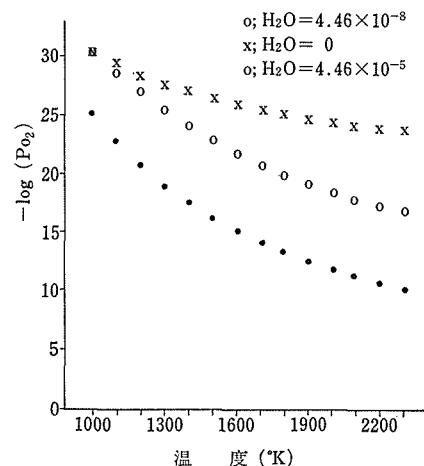


図11 原料ガス中の水分量が高温合成中の平衡酸素分圧に及ぼす影響

混合原料ガスの純度が平衡酸素分圧に与える影響を次に調べる. 図10は原料ガス中の不純物として H_2O は一定 ($Q = 4.46 \times 10^{-8}$) であり, O_2 の量が変化した場合を示し, ○印は $P = 8.86 \times 10^{-8}$, ×印は $P = 8.86 \times 10^{-7}$, ●印は $P = 8.86 \times 10^{-4}$ のときである. 図10より, 低温域での実験では, 原料ガス中の不純物 O_2 ガス量は平衡酸素分圧に大きく影響するので, O_2 ガスの除去は重要となることがわかる. 図11は, 原料ガス中の不純物として O_2 ガスは一定 ($P = 8.86 \times 10^{-8}$) であり, H_2O のモル数を変化させた場合である. ○印は $Q = 4.46 \times 10^{-8}$ のとき, ×印は H_2O がないとき, ●

印は $Q=4.46 \times 10^{-5}$ のときである。図11より、原料ガス中の不純物 H_2O は高温域での実験では平衡酸素分圧に大きく影響するので、高温域で実験する場合には、 H_2O 除去が重要となることがわかる。

以上より本実験のように原料ガスの純化精製、配管などのリーク、実験手順に注意を払い、常に系内に固相のカーボンが存在するようにすれば、平衡酸素分圧の低いガス条件を作り出せ得ることがわかった。更に、このような条件下で Si_3N_4 を合成することが可能であることもわかった。

2.1.7 窒化けい素単結晶生成の最適条件

$SiCl_4-N_2-H_2$ 系の気相反応法により窒化けい素を合成するときに重要な因子となるものは、反応温度、窒素と水素とのモル比、微量酸素不純物であることを前節までに述べてきた。以上の結果より、六角柱状単結晶の成長条件をまとめると表3のようになる。

表3 単結晶成長条件

成長温度	1,600°C
$SiCl_4$ 流量	$2.7 \times 10^{-4} mol/min$
H_2 流量	1000cc/min
N_2 流量	1000cc/min
全圧力	1atm
基板	グラファイト
反応時間	3~4h
O_2 分圧	$6.7 \times 10^{-20} atm$

系内を充分に枯らした後、あらかじめ 1,800~2,000°C で焼き出し処理をしたグラファイトサセプターを設置し、真空置換後、精製窒素ガスをフラッシュさせる。繊維状窒化けい素をグラファイトサセプター上に析出させる。

温度は、2.1.3 で述べたように 1,000~1,200°C に設定し約15分間成長させる。ガス条件など他の条件は表3に示したように設定する。ついで温度を 1,600°C に上げ、表3の条件で放置すると、繊維の部分に六角柱状単結晶が成長する。

今までにこのような単結晶が得られなかった理由はいろいろあるが、最大の難点は 2.1.5 で述べたような酸素分圧を地上で作り出す困難さにあろう。

成長条件を明確に押さえることはできないが、長さ 2.4mm の針状単結晶、一辺 2.4mm の板状

単結晶も成長した。

2.1.8 生成結晶の含有酸素量の検討

表3に示した条件下で長さ 0.2~0.6mm、太さ 0.1~0.5mm の六角柱状の単結晶が得られる。 $\alpha-Si_3N_4$ の空間群は $P\bar{3}1_c-C_3^4$ であるので、(0001) 面すなわち c 面は六角形になることが期待される。生成した結晶は、 c 面がペイサル面である六角柱であり、明りょうな自形を有している。今までにはホイスカー、板状単結晶が得られたという報告はあるが、六角の自形を有した Si_3N_4 単結晶が得られたという報告は見当らないので結晶の外形から良質な結晶であると思われる。

Si_3N_4 は共有性の強い結晶(ポーリングの方法により計算したイオン性は約 30% である)であり、バンドギャップは約 4eV である。これより計算した吸収端は、約 3,100A (可視光領域はおよそ 4,000~7,500A) であるから intrinsic には無色透明であろうと推測される。生成した結晶には無色透明のものもあり、黄色味を帯びたものから、赤褐色のものまである。色から判断すると無色透明の六角柱状単結晶は、不純物及び欠陥の少ない良質な結晶であると思われる。

本方法により生成した $\alpha-Si_3N_4$ 単結晶中に含有されている酸素含有量を 14MeV 中性子放射化分析により分析を行った。酸素分析には、30回の合成実験により得られた結晶を集め秤量後、カーボン粉末を混合し、ペレット状に成形したものを試料とした。顕微鏡下で比較的良質と判断される単結晶を集めて調製した試料を A 試料、 intergrown したり、自形のはっきりしない結晶を集めて調製した試料を B 試料と名付けた。表4はこれらの結

表4 窒化けい素中の含有酸素量の比較

相組成 $\alpha(wt\%)$	$\beta(wt\%)$	O ₂ 含有量 wt%	研究者
90	10	2	Deeley ('72)
10	90	0.2	Deeley ('72)
100		0.30 ± 0.005	Priest et al. ('73)
87	13	0.53 ± 0.05	Edwards et al. ('74)
81	19	0.48 ± 0.02	Edwards et al. ('74)
58	26	0.26 ± 0.03	Edwards et al. ('74)
6	83	0.31 ± 0.02	Edwards et al. ('74)
100(A)		0.05 ± 0.03	Kijima et al. ('74)
100(B)		0.09 ± 0.02	Kijima et al. ('74)

表5 各種の α -Si₃N₄ に対する格子定数、格子体積、X線密度の比較

結晶形態	格子定数		c/a	単位格子容 (A^3)	X線密度 (g/cm^3)
	a (A)	c (A)			
六方晶プリズム	7.813±0.003	5.591±0.004	0.716	295.9	3.148
ウイスカ ¹¹⁾	7.765±0.001	5.622±0.001	0.724	293.6	3.174
ウール ¹²⁾	7.758±0.003	5.623±0.005	0.725	293.1	3.179
多結晶 ¹³⁾	7.7608±0.001	5.6139±0.001	0.723	292.8	3.182
粉末 ¹⁴⁾	7.753±0.004	5.618±0.004	0.725	292.5	3.186
ファイバー ¹⁵⁾	7.752±0.003	5.619±0.001	0.725	292.4	3.186
ウール ¹⁶⁾	7.7520±0.0007	5.6198±0.0005	0.725	292.5	3.186
針状 ¹⁶⁾	7.7533±0.0008	5.6167±0.0006	0.724	292.4	3.186
粉末 ¹⁷⁾	7.748±0.001	5.617±0.001	0.725	292.0	3.190

晶中の含有酸素量分析結果並び Priest¹³⁾, Deely¹⁸⁾, Edwards²⁶⁾ 等の分析例を参考にしてまとめた。

表4から、本方法により合成された結晶中に含有されている酸素量は非常に少ないことがわかった。このように良質の α -Si₃N₄ 結晶中に含有されている酸素量が少ないとということは、単結晶が成長する合成温度条件下、供給ガス条件下から少しあ酸素分圧が高くなる条件に移すと、単結晶はもはや成長せずに多結晶が成長するという育成実験の結果とも一致する。この各結晶の格子定数は $a=7.813\pm0.003$, $c=5.591\pm0.004$ (A) であり、これより計算した密度は $3.148\text{g}/\text{cm}^3$ である。表5はこれまでに報告されている主な α -Si₃N₄ について、格子定数より計算した密度を比較したものである。表5でわかるように、本結晶の密度は最も小さい。一般傾向として粉末多結晶を試料とした格子定数測定値より計算した密度は大きく、3.18付近に落ちているのに対し、単結晶を試料としたデータは小さくなる傾向がある。本結晶及び Priest 等の結晶は、既に述べたように(表4参照)酸素含有量が少ないことが分析の結果明らかであるが、本結晶の c/a 値が他の α -Si₃N₄ 結晶と比べて小さい値を示していることは注目されることであろう。

Jack 等^{16, 18)} は、 α 相窒化けい素は $\text{Si}_{11.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15}$ であるという説を提案しているが、その化学式より計算した酸素の含有量は 1.48wt% である。 α 相単結晶が成長するときの気相中の酸素不純物の分圧が $1,900\text{K}$ で 6.7×10^{-20} 気圧と低いこと、及びシリコンの窒化反応で β -Si₃N₄ が生成すると

きは、これよりも多量の酸素が存在していること、並びに結晶中に含有されている酸素が 2 桁近くも少ないとより判断して、 α 相窒化けい素は Jack 等の説とは異なって Si₃N₄ であると考えられる。

2.2 気相反応法 (SiO₂-C-N₂-H₂ 系) による α -Si₃N₄ の合成^{19, 20)}

窒化けい素合成の原料として SiO₂ はエネルギーからみて最も望ましい原料である。ソ連等の文献では²¹⁾、炭化けい素はできるが窒化けい素はできなかったという報告もあり、問題点は多い。気相から結晶化した窒化けい素は α -Si₃N₄ となる場合が多いが、酸化物を出発原料としても同様の結果となるか否かは、 α -Si₃N₄ 相の生成問題

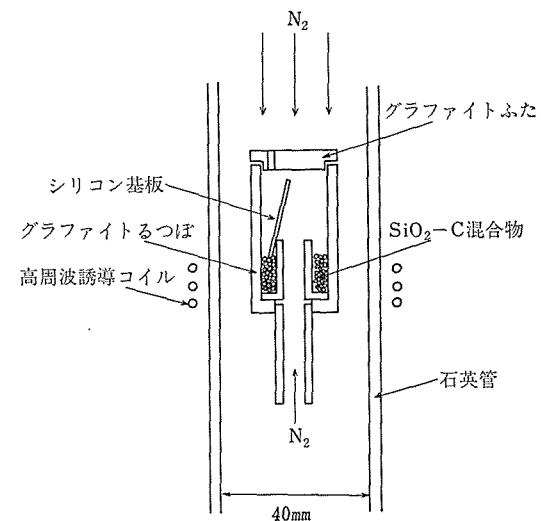


図12 気相反応による Si₃N₄ 合成実験に使用したるつぼのアッセンブリ

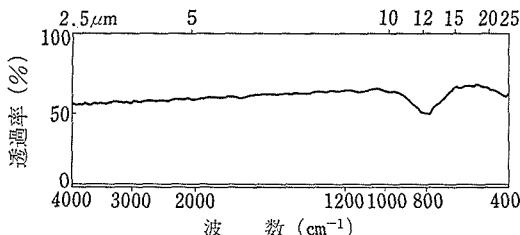


図13 1,200°Cで15分間でSi基板上に析出した窒化けい素薄膜の赤外吸収曲線

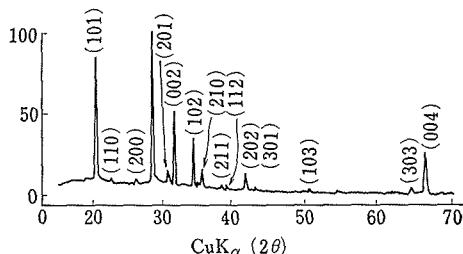


図14 Si基板上に析出した窒化けい素のX線回折プロファイル

とも関連して興味ある問題である。更にシリコン単結晶上に気相から析出させたときにどのようになるのかもシリコンの窒化反応と比べて重要な情報を与えてくれる。

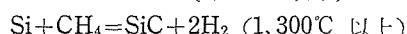
図12に示すようなるつぼのアッセンブリを用いた。基板に用いたシリコンは鏡面研磨した(111)面を、またシリコンの融点以上の実験では基板として多結晶グラファイトを使用した。窒素は高純度ガスを使用し、下方より150ml/min、上方より500ml/minを供給した。c/SiO₂のモル比は2/1に混合し、全圧は大気圧に保持してSiO₂-C-H₂-N₂系の基板上析出物を調べた。1,200°C以下ではほとんど析出しないが、1,200~1,300°Cの範囲でSi₃N₄が析出する。それ以上の温度になるとSi₃N₄とSiCが共存して析出する。SiO₂-C-N₂系の場合も、1,200°C以下では、ほとんど析出しないが、1,200~1,400°Cまでの広い温度範囲にわたりSi₃N₄が析出する。1,450°C以上になると基板のグラファイトとの固相一気相反応によりSiCが共存し、1,500°CではSiCが生成する。図13はシリコン基板上1,200°Cで15分間析出させた場合の赤外吸収スペクトルであり、約800cm⁻¹にSi-Nの伸縮振動を示す吸収バンドが認められる。

図14は、シリコン(111)基板上に1,400°Cで6時間析出させた試料のX線回折(Cu-K α 線)の

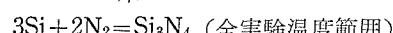
チャートである。これより生成物は α -Si₃N₄のみであることがわかった。6時間も成長さすと、多結晶化しているが、(111)面シリコンに対し(002)の配向を示すことがわかった。

SiO₂-C-N₂系にするとSiO₂-C-N₂-H₂系よりも窒化けい素の生成温度領域が広がることがわかったので、その理由を調べるために、反応後の排ガスを分析し、熱力学的検討を加えた。その結果

SiO₂-C-H₂-N₂系では



SiO₂-C-N₂系では



の反応が起っているとすれば、現象をうまく説明できる。

2.3 フラックス法(シリコン融液)による β -Si₃N₄単結晶の育成²²⁾

実験室で反応焼結法によって作成したSi₃N₄るつぼを用い、図15に示すような配置で、るつぼ内でシリコンを溶融し、るつぼ底部の温度を低くして温度差法による結晶の作成を試みた。図15に示したようにサセプターはモリブデン、加熱は高周波炉によった。

実験に用いたるるつぼの純度は99.5%、シリコンには99.999%のインゴットを用いた。雰囲気は1気圧の窒素(露点<-70°C, O₂<0.5ppm)であ

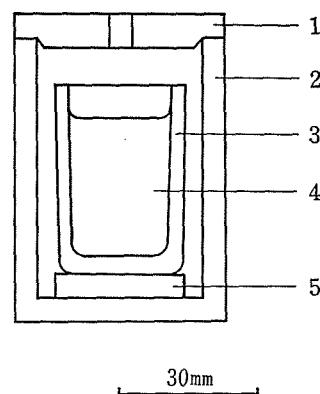


図15 モリブデンサセプター内の構成

1. モリブデン製ふた測温孔付
2. モリブデンサセプター
3. 窒化けい素るつぼ
4. 溶融シリコン
5. アルミナ製プレート

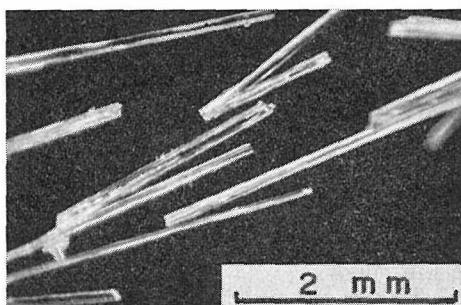


図16 1,600°C で6時間の加熱によって得られた六角針状の β - Si_3N_4 単結晶

る。1,600°C で6時間育成し、シリコンを HF-HNO₃ 系混酸で除去して得られた結晶の例を図16に示す。結晶の多くは c 軸方向に伸長した針状で、径 0.1~0.3mm, 長さ数mmの無色透明のものであった。

これらのすべてが β 型 Si_3N_4 で α 型は見出されなかつた。この事実は、1,600°C あるいはそれ以上の温度における β 型の熱的な安定性が α 型に比べ高いことを示すものと考えている。結晶中の微量不純物として Al, Mg 及び Ca がレーザーマイクロアナライザー (LMA)²³⁾によって検出されている。

この研究は、W. Kaiser 等の結果他^{14,24,25)}を参考に行われたものであるが、この研究により、比較的大形の単結晶が容易に得られることがわかつた。

2.4 昇華法による β - Si_3N_4 単結晶の育成²⁵⁾

内径 25mm, 高さ (内法) 45mm の黒鉛るつぼの内壁と底部を Si_3N_4 でコーティングし、昇華による温度差法によって上部の黒鉛製の蓋の内部に結晶を成長させることを試みた。窒素 (露点 < -70°C, O₂ < 0.5 ppm) 1 気圧下でこのるつぼを 1,700°C に 7 時間保持し、図17に示したような結晶を得た。

図17に示した結晶の多くは単結晶で長さ 0.1 mm, 径 20 μ 程度の六角柱状のものを主としており、淡褐色に着色していたが、X線振動写真法による同定に供した結晶は、すべて β 型であった。

同じコーティングをしたるつぼ内にシリコンを投入し、1,650°C で 5 時間保持し、液面上に得られたウィスカーを図18に示す。この場合も、生成物はすべて β 型で平均径は 1 μ 程度のものであつ

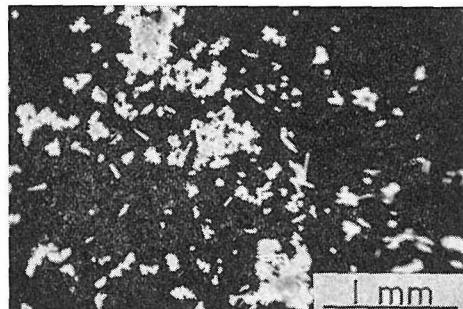


図17 気圧の窒素雰囲気中で 1,700°C に 7 時間保持して得られた β - Si_3N_4 単結晶



図18 窒素 1 気圧下 1,650°C で 5 時間保持し、シリコン液面上に得られた β - Si_3N_4 ウィスカー

た。

るつぼ内のコーティング層は、コバルトを 2% 近く含有しているので、ウィスカーの生成にこれが寄与している可能性もあるが、溶融シリコンの存在で、結晶の成長速度はかなり促進されるようである。

参考文献

- *1) K. Kijima, N. Setaka and H. Tanaka: J. Cryst. Growth **24/25** 183 (1974)
- *2) K. Kijima, N. Setaka and H. Tanaka: International Conference on Crystal Growth IV abstract p.78 (1974)
- *3) 木島式倫, 田中広吉, 瀬高信雄: 窒素協会誌 **84** 1 14 (1976)
- *4) K. Kijima: 窒素協会誌 **83** 1 56 (1975)
- *5) K. Kijima, K. Kato, Z. Inoue and H. Tanaka: J. Mater. Sci. **10** 362 (1975)
- *6) 木島式倫, 田中広吉, 瀬高信雄: 第 19 回人工鉱物討論会要旨集 103 (1974)
- *7) 木島式倫: 第 6 回結晶成長国内会議要旨集 58 (1974)
- 8) R. D. Pehlke and J. F. Elliott: Trans AIME **215** 781 (1959)

- 9) JANAF Thermochemical Tables (The Low Chemical Company 1965)
- 10) L. Pauling: "The Nature of Chemical Bond" Cornell University Press. New York (1960)
- 11) R. Marchand, Y. Laurent, J. Lang and M. Th. Lebihan: *Acta Cryst.* **B25** 2157 (1969)
- 12) W. D. Forgeng and B. F. Lecker: *Trans. Met. AIME* **212** 343 (1958)
- 13) H. F. Priest, F. C. Burns, G. L. Priest and E. C. Skaar: *J. Am. Ceram. Soc.* **56** 395 (1973)
- 14) S. N. Ruddlesden and P. Popper: *Acta Cryst.* **11** 465 (1958)
- 15) H. Suzuki: *Bulletin of the Tokyo Institute of Technology* **54** 163 (1958)
- 16) S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack: "Special Ceramics 5" p.271 ed by P. Popper B. C. R. A. Stoke-on-Trent (1972)
- 17) D. Hardie and K. H. Jack: *Nature* **180** 332 (1957)
- 18) S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack: "Special Ceramics 5" p.385 ed by P. Popper B. C. R. A. Stoke-on-Trent (1972)
- *19) K. Kijima, N. Setaka, M. Ishii and H. Tanaka: *J. Am. Ceram. Soc.* **56** 6 340 (1973)
- *20) 木島式倫, 濑高信雄, 田中広吉: 第18回人工鉱物討論会, 第5回結晶成長国内会議 合同講演要旨集 199 (1973)
- 21) G. V. サムソノフ: "非金属窒化物" 日ソ通信社, 和歌山 (1969)
- *22) 猪股吉三, 山根典子: *J. Cryst. Growth* **21** 317 (1974)
- 23) R. C. Rosan: *Appl Spectry* **19** 97 (1965)
- 24) W. Kaiser and C. D. Thurmond: *J. Appl. Phys.* **30** 427 (1959)
- *25) 猪股吉三, 井上善三郎: 窯業協会誌 **81** 10 441 (1973)
- 26) A. J. Edwards, D. P. Elius, M. W. Lindly, A. Atkinson and A. J. Moulson: *J. Mater. Sci.* **9** 516 (1974)

3. 高純度 Si_3N_4 粉末の合成に関する研究

基本的性質の測定並びに耐熱構造材料としての焼結機構の研究には、まずその出発原料として高純度 Si_3N_4 粉末の合成が要求される。

特に焼結原料用粉末としては、(1) β 型よりも α 型粉末を用いた方が焼結強度の強いものができる、(2) 不純物特に酸素含有量（この酸素の一部は Si_3N_4 粉末表面に SiO_2 として存在し、他の一部は結晶格子中の N の一部を置換して固溶するものと考えられている）が少ないとなどが要求されている。そこで α 型のみの微粉末の得やすい方法として、気相反応による合成とシリコンジイミドの熱分解による合成方法を試みた。

またシリコン粉末を窒素ガスで窒化して合成する方法は、 α 型と β 型が混在してくるが、工業的に広く用いられている方法であり、学問的には固相-気相反応という観点からも重要な課題である。この窒化に関する研究は歴史的にも古く多数の報告がなされているが、いまだ窒化機構及び窒化に影響を与える各種の要素については未解決の点が多い。これらの問題点を解明するため必要であるが不足している基礎的データとしては、窒化けい素の平衡状態図と窒化けい素中の窒素及び珪素の自己拡散係数に関する研究が挙げられる。そこで平衡状態図を熱力学データ値をもとに算出し、報告されている合成領域図と比較した。また自己拡散については $^{15}\text{N}_2$ アイソトープを利用し、固相-気相交換反応により Si_3N_4 中の窒素の自己拡散係数を測定した。

シリコンの窒化機構には種々の議論があり、速度論的には放物線則、直線則、対数則などが提出されており統一されていない。このように各種の説が生ずる原因是種々考えられるので、下記にシリコンの窒化に影響を及ぼす因子をまとめてみた。これらの因子に注意して単純な系の窒化機構を研究することからスタートし、実際に工業的に行われている複雑な系に言及するという態度で研究を行った。

シリコンの窒化反応に影響を及ぼす因子

1. 実験条件

(1) 陽イオン不純物 : Fe, Co, Ni, Mn, Al, Cu, Cr など

(2) 陰イオン不純物 : 主として酸素 (O)

(3) 粒径 : 粒子径、粒度分布

(4) 温度 : 窒化温度、温度分布、反応熱

2. 測定している窒化のステージ

(1) 表面反応の過程

(2) 拡散律則の過程

(3) ひびわれ、はく離の過程

(4) 蒸発-凝固の過程

3. 測定の精度

(1) 測定手段

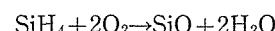
(2) るつぼ、反応管との反応

(3) データの処理方法

3.1 気相反応法 $[\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2\text{-}(\text{H}_2)]$ 系による $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末の合成^{1,2)}

微粉末を得る方法として非常に有力な方法は、気相中より煙状の固体を析出さす方法が考えられる。気相反応法を利用すれば、生成温度を低くすることが可能であり、有害不純物を含まないような系を選ぶことができるという長所がある。焼結用原料粉末としての応用を考えたときに、微量の塩素が焼結を防害するという報告があるので、当研究では水素化物を使用することにした。すなわち $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2\text{-}(\text{H}_2)$ 系の気相反応法により微粉末を合成することにした。

モノシランガス (SiH_4) は、比重 1.1、沸点 -112°C、臨界圧力 48.0 気圧、常温では無色透明の気体である。このガスは可燃性ガスであり、空气中で次式に示すように爆発的に燃焼するので取り扱いは慎重を要す。



本実験ではマッチソン製 SiH_4 を N_2 ベースガスで 3 % に希釈した半導体用ガスを使用した。アンモニアガスは精製が困難であり、本実験では高純度ガスを購入し、そのまま使用した。キャリヤーガスとして水素又は窒素を使用し、混合したガスも

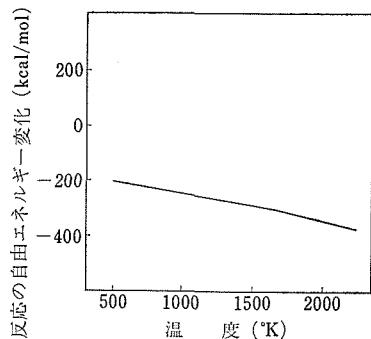
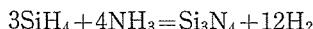


図1 $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ なる化学反応の自由エネルギー変化の温度依存性

使用した。

装置はエピタキシャル用のものを使用したので効率は良くなかった。バレル型石英反応管内のサセプターを高周波誘導加熱により高温に加熱し、ここで反応をさせた。反応生成物は煙状になって発生し、管壁などの低温部に堆積した。反応は大気圧で行った。末反応の排ガスは水中シャワーにより、水和反応させた後、放出した。

シランとアンモニアより窒化けい素が生成する反応



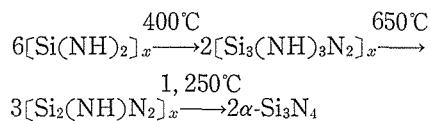
の自由エネルギー変化の計算結果を図1に示す。この図よりこの反応は熱力学的に feasible であることがわかる。

実験結果によると、反応温度により反応生成物が異なる低温領域では非晶質のシリコンイミドが生成し、高温領域では $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が生成する。シリコンイミドの生成量は実験範囲内において、高温になるほど増加する。得られたシリコンイミドは

X線的にも電子線的にも非晶質であり、平均粒子径は約 500 Å の球形をしている。赤外線吸収測定で SiN, N-H などの結合があることを確認した。これを加熱すると熱分解して $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 微粉末になった。従来から Billy 等により研究されている SiCl_4 と NH_3 を低温で反応させる方法に比べ、純度、粒度、吸湿性などの点で大きく改良された方法であることがわかった。

3.2 シリコン・ジイミドの熱分解による $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末の合成³⁾

四塩化けい素 (SiCl_4) とアンモニア (NH_3) を低温で反応させるとシリコン・ジイミド [$\text{Si}(\text{NH})_2$] の白色粉末が生成する^{4,5)}。 $\text{Si}(\text{NH})_2$ はX線的に無定形であり、室温でも空気中の酸素、水と反応して酸化される。窒素又はアンモニア中で加熱すると下の式で示されるように最終的に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ になる。



この方法で得られる粉末は $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ のみであり $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を含まない。

従来の方法^{4,5)} は焼結体の出発原料を目的としたものではないため、粉末の合成法としては不適当であった。そこで図2に示す装置を考案した。

半導体用高純度 SiCl_4 を容器(6)に入れ、 N_2 をキャリヤーガスとして反応管(7)に導くか、直接反応管に入れ、雰囲気をキャリヤーガスと置換する。反応管を $-55\sim-50^\circ\text{C}$ に冷却後、精製したアンモ

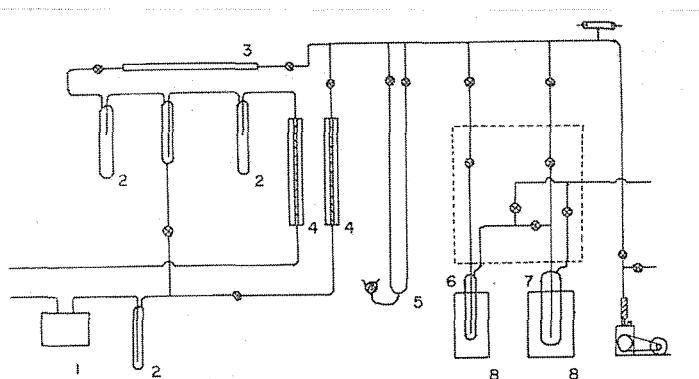
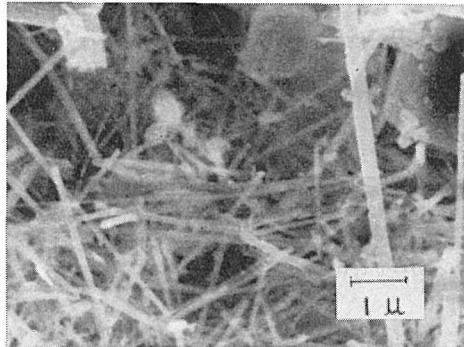


図2 α 型窒化けい素粉末合成装置

図3 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の形態

ニアガスとキャリヤーガスの混合物を100 ml/minで流すことにより $\text{Si}(\text{NH})_2$ の白色粉末が得られる。反応は急激な発熱反応であり、液化したアンモニアの突沸を防ぐため反応管の温度はアンモニアのフッ点-33.4°C以下に保った。必要な場合混合ガスの流量をコントロールする。

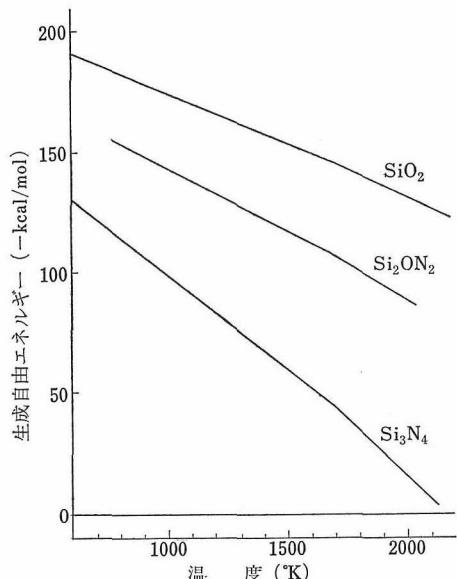
反応終了後、900°Cまで徐々に加熱し、X線的に無定形で Si_3N_4 に近い組成の白色粉末を得る。この粉末は $\text{Si}(\text{NH})_2$ や低温で得られる中間生成物ほど酸化されやすくない。

手早く白色粉末を1,250~1,400°Cに保った炉に入れ、 H_2 を少量混入した N_2 ガス中で2~5時間加熱すると $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末が得られる。形態は直径0.05~0.3μ、長さ10~100μ程度の纖維状結晶が主で直径1~4μの柱状結晶を含む(図3)。

得られた $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は表面積6 m²/gである。これは粒子を球と仮定した場合平均粒径約0.3μに相当する。化学分析によるSi、Nの量⁶⁾、中性子照射による放射化分析から得たOの量はそれぞれ、Si; 59.5、N; 38.5、O; 2.0(wt)%であった。レーザー発光分析の結果少量ながらAl、Ni、Mgの存在が認められた。

本法によると焼結体原料として望ましいとされている $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ のみを得ることができる。また高温で結晶化させる操作以外は連続的に行うことができる。収率は原料 SiCl_4 に対し60%以上でChemical Vapor Deposition (C.V.D.) 法に比べはるかによい。

本法の問題点として、反応そのものはバッチ式であるため多量の粉末を合成するためには装置を再検討する必要があることである。また酸素の混入を防ぐためには最終生成物である $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ に変

図4 Si_3N_4 、 Si_2ON_2 、 SiO_2 の生成自由エネルギー^{7,8)} 化するまで、空気と接触しないことが望ましい。

3.3 シリコン粉末の直接窒化による Si_3N_4 粉末の合成

3.3.1 Si-N-O系の熱力学的考察

(1) データの出典とモデル

Si_3N_4 の合成に先立ち Si_3N_4 の平衡安定領域を検討した。可逆的な平衡実験は困難なため、この種の実験結果は得られていない。 SiO_4 四面体のSi-O結合は、 SiN_4 四面体のSi-N結合より化学親和力が大きいので、地球上で Si_3N_4 を合成する場合、酸素の影響が大きいことは容易に推察される。すなわち Si-N-O系として検討するのが、合成に寄与する実際的な系であろう。

Si-N-O系ではSi、 SiO_2 、 Si_2ON_2 、 Si_3N_4 の4相が固相として知られている。 SiO_2 、 Si_3N_4 には多形があるが、現在の目的のために多形を無視しても差しつかえない。JANAF⁷⁾の2版より $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、クリストバライト、Siに関する生成自由エネルギー値を、RyallとMuanにより報告されている Si_2ON_2 の生成自由エネルギー値⁸⁾を計算に用いることにした。これらの値を図4に示す。

(2) 1,300°C、1,400°Cにおける状態図

自由度をF、組成をC、相の数をφと記すとギブスの相律は、 $F=C+2-\varphi$ と書き表せる。組成

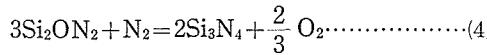
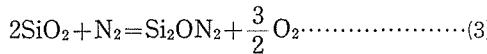
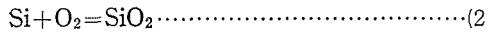
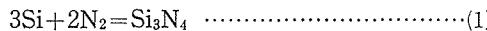
表1 図4より求めた1,300°C, 1,400°Cにおける生成自由エネルギー値

	1,300°C		1,400°C	
	G(kcal/mol)	log K	G(kcal/mol)	log K
Si ₃ N ₄	-53.94	7.51	-46.14	6.03
Si ₂ ON ₂	-113.8		-109.0	
SiO ₂	-151.12	21.02	-147.0	19.22

CはSi, N, OであるからC=3となりSi—N—O系ではF=5-φである。F=1(温度)とすればφ=4でガス相と最大三つの固相が共存可能となる⁹⁾。例えばSi, SiO₂, Si₂ON₂が共存する点, Si, Si₂ON₂, Si₃N₄が共存する点であり, 温度を決めれば定点となる。

図4より1,300°C(1573°K), 1,400°C(1673°K)におけるSi₃N₄, Si₂ON₂, SiO₂の生成自由エネルギーの値(あるいは平衡定数)は表1である。

ここで各固相の境界となる化学反応式を列挙すると次のようになる



化学反応式(1)に対しては

$$K = \frac{[\text{Si}_3\text{N}_4]}{[\text{Si}]^3 \cdot \text{P}_{\text{N}_2}^2} = \frac{1}{\text{P}_{\text{N}_2}^2}$$

$$\text{ゆえに } \log \text{P}_{\text{N}_2} = -\frac{1}{2} \log K \quad (5)$$

が成立し1,300°C, 1,400°Cの値を代入すると

$$\log \text{P}_{\text{N}_2}(1,300^\circ\text{C}) = -3.757 \quad (6)$$

$$\log \text{P}_{\text{N}_2}(1,400^\circ\text{C}) = -3.013 \quad (7)$$

が得られる。

化学反応式(2)に対しては

$$\log \text{P}_{\text{O}_2} = -\log K \quad (8)$$

が成立し1,300°C, 1,400°Cの値を代入すると

$$\log \text{P}_{\text{O}_2}(1,300^\circ\text{C}) = -21.021 \quad (9)$$

$$\log \text{P}_{\text{O}_2}(1,400^\circ\text{C}) = -19.224 \quad (10)$$

が得られる。

化学反応式(3)に対しては

$$K = \frac{\text{P}_{\text{O}_2}^{3/2}}{\text{P}_{\text{N}_2}} \text{ より}$$

$$\log \text{P}_{\text{O}_2} = \frac{2}{3} \log \text{P}_{\text{N}_2} + \frac{2}{3} \log K \quad (11)$$

が成立し, 縦軸にlog P_{O₂}, 横軸にlog P_{N₂}を取ると勾配 $\frac{2}{3}$, 切片 $\frac{2}{3} \log K$ なる直線となる。

式(3)の反応の自由エネルギー変化ΔG_Rは

$$\Delta G_R = \Delta G_{\text{Si}_2\text{ON}_2} - 2\Delta G_{\text{SiO}_2}$$

であるから1,300°Cにおける各生成自由エネルギー値

$$\Delta G_{\text{Si}_2\text{ON}_2} = -113.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{SiO}_2} = -151.1 \text{ kcal/mol}$$

を代入すると, ΔG_R(1,300°C) = 188.4 kcal/molを得る。自由エネルギーと平衡定数との間には次の関係式

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (12)$$

がある。よって1,300°Cにおける反応の平衡定数の対数は

$$\log K = -\frac{188.4 \times 1,000}{2.303 \times 1.987 \times 1,573} = -26.179$$

となりグラフの切片は

$$\frac{2}{3} \log K = -17.45 \quad (13)$$

である。

1,400°CではΔG_R(1,400°C) = 185.0 kcal/molとなりlog K = -24.170を得る。よって切片は

$$\frac{2}{3} \log K = -16.114 \quad (14)$$

となる。

化学反応式(4)に対しては質量作用の法則より

$$K = \frac{\text{P}_{\text{O}_2}^{3/2}}{\text{P}_{\text{N}_2}} \text{ より}$$

$$\log \text{P}_{\text{O}_2} = \frac{2}{3} \log \text{P}_{\text{N}_2} + \frac{2}{3} \log K \quad (15)$$

が成立し, 座標軸を前述のように取ると勾配 $\frac{2}{3}$,

切片 $\frac{2}{3} \log K$ なる直線となる。

式(3)の反応の自由エネルギー変化は

$$\Delta G_R = 2\Delta G_{\text{Si}_3\text{N}_4} - 3\Delta G_{\text{Si}_2\text{ON}_2}$$

であるから, 1,300°Cでは各生成自由エネルギー

$$\Delta G_{\text{Si}_3\text{N}_4} = -53.9, \Delta G_{\text{Si}_2\text{ON}_2} = -113.8 \text{ (kcal/mol)}$$

を代入してΔG_R(1,300°C) = 233.6 kcal/molを得る。式(12)より1,300°Cにおける反応の平衡定

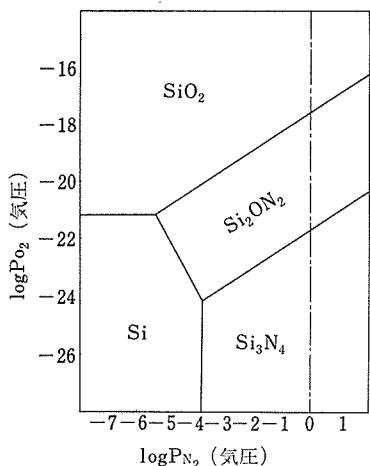


図5 1,300°CにおけるSi-N-O系の計算状態図

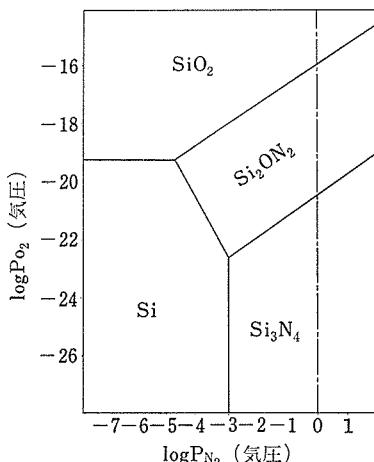


図6 1,400°CにおけるSi-N-O系の計算状態図

数の対数は $\log K = -32.46$ となり、切片は

である。1,400°Cにおいては $\Delta G_{\text{Si}_3\text{N}_4} = -46.1$, $\Delta G_{\text{Si}_2\text{ON}_2} = -109.0$ (kcal/mol)を代入して ΔG_R (1,400°C) = 234.8kcal/molを得る。切片は

となる。

縦軸を $\log P_{O_2}$ 、横軸を $\log P_{N_2}$ 、と取り、1,300 °Cにおける以上の結果、式(6)、(9)、(11)、(13)、(15)、(16)をグラフにすると図5を得る。

1,400 °C についても同様にして式(7), (10), (11), (14), (15), (17)より図6を得る。図5, 図6は平衡計算

表2 自由エネルギー変化(ΔG_R)と反応平衡定数(K)

T°K	ΔG_R (kcal/mol)	log K
1000	208.2	-45.508
1300	198.0	-33.291
1573	188.4	-26.179
1673	185.0	-24.170
1800	181.3	-22.016
2000	175.7	-19.202

表3 $3\text{Si}_2\text{ON}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Si}_3\text{N}_4 + \frac{3}{2}\text{O}_2$ の反応自由エネルギー変化(ΔG_R)と反応平衡定数(K)

T°K	ΔG_R (kcal/mol)	log K
1000	224.8	-49.137
1300	222.8	-38.47
1573	233.6	-32.46
1673	234.8	-30.68
1800	234.7	-28.50
2000	233.9	-25.56

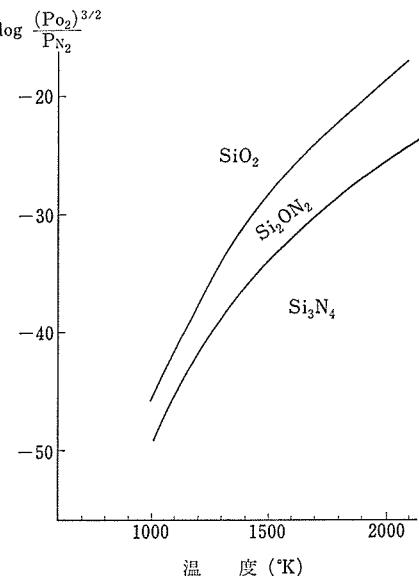


図 7 Si_3N_4 , Si_2ON_2 , SiO_2 の熱的平衡安定領域の計算図

算より算出した1,300°C, 1,400°CにおけるSi-N-O系の状態図である。

(3) Si_3N_4 – Si_2ON_2 – SiO_2 の熱的平衡安定域

一定温度における平衡図を図5, 図6に求めることができたので, Si_3N_4 , SiON_2 , SiO_2 の平衡安定域の温度依存性を求めてみる. SiO_2 と Si_2ON_2 の間には式(3)が, Si_2ON_2 と Si_3N_4 との間には式(4)

が成立する。すなわち式(11), 式(15)が使ってともに

と表現できる。横軸に温度を取れば、縦軸は

$$\frac{(P_{O_2})^{3/2}}{P_{N_2}}$$
 なる項で統一できる。図4よりそれぞ
れの物質について各温度の生成自由エネルギーを
読み取り、式(3)、式(4)の反応自由エネルギーを算
出し、これより式(12)の関係式を用いて各温度にお
ける反応平衡定数を求める。これらの計算結果を
表2、表3にまとめておく。これより Si_3N_4 ,

一例として 1573°K ($1,300^{\circ}\text{C}$)において通常の合成条件 $P_{\text{N}_2} = 1\text{ atm}$ において各生成物の安定性はいくらになるかを求めてみる。図 7 より 1573°K における $\text{SiO}_2 - \text{Si}_2\text{ON}_2$ と境界の縦軸の値は -26.18 である。すなわち $\log \frac{(P_{\text{O}_2})^{3/2}}{P_{\text{N}_2}} = -26.10$ である。 $P_{\text{N}_2} = 1$ を代入して $\log \frac{(P_{\text{O}_2})^{3/2}}{1} = -26.18$ となり $\log P_{\text{O}_2} = \frac{2}{3} \times (-26.18) = -17.45$ を得る。すなわち $\text{SiO}_2 - \text{Si}_2\text{ON}_2$ 境界の酸素分圧は対数で表して $P_{\text{N}_2} = 1$ 気圧のとき -17.45 となる。更にこの値は $1,300^{\circ}\text{C}$ における平衡状態図 (図 5) において $P_{\text{N}_2} = 1$ としたときの P_{O_2} の値 -17.45 と一致する。

次いで 1,400°C における Si_2ON_2 — Si_3N_4 境界の

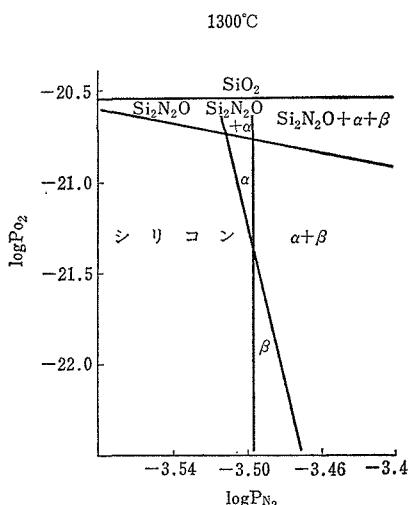


図 8 1,300°C でのシリコンの窒化実験での反応生成物の領域図 (Colquhoun 等による¹⁰⁾)

縦軸の値は、 -32.46 である。 $P_{N_2}=1$ 気圧のときには、 $\log \frac{(P_{O_2})^{3/2}}{1} = -32.46$ となり $\log P_{O_2} = \frac{2}{3} \times (-32.46) = -21.64$ を得る。この値は図5において、 $P_{N_2}=1$ としたときの P_{O_2} の値 -21.64 と一致する。以上より1気圧窒素ガス中 $1,300^{\circ}\text{C}$ で窒化する場合、酸素分圧が 10^{-21} 以下では Si_3N_4 が、 $10^{-21} \sim 10^{-17}$ では Si_2ON_2 が、 10^{-17} 以上では SiO_2 が平衡状態で安定に存在することを示している。

(4) Si-N-O系の合成領域図

Colquhoun 等¹⁰⁾ は各種の酸素分圧下で Si-N-O 系の合成実験を試み生成物を X 線で確認した。これらの実験は可逆反応を調べた平衡実験ではないが、前述の計算平衡図との比較及び、合成実験への目安として興味深いので彼らの結果を図 8 に示す。図 8 は、実際の合成実験の結果であり、平衡実験ではないので相律に反することが記されている。

3.3.2 窒化けい素中の窒素の自己拡散^{11)~13)}

(1) 窒素の自己拡散とシリコンの窒化反応

シリコンの窒化反応を調べるために、原料、実験手段、解析方法に問題点が多い。シリコンの窒化反応は不均一反応であり、界面反応、拡散律速反応、二次因子の影響のいずれかが考えている反応段階で支配的になっているであろう。過去の多数の研究例からみても、シリコンの窒化反応の全過程が単純な一つの機構により記述できるとは思えない。だがある反応の段階だけを取り上げた場合に拡散による物質移動が窒化反応を律速するという段階が存在することに誤りはない。すなわち窒化けい素中のシリコン又は窒素の自己拡散が問題となる段階である。どちらの拡散種が、律速になるかについてを決めた実験あるいは研究例はない。シリコン、及び窒素の一重結合共有半径は、それぞれ 1.17 \AA 及び 0.74 \AA である¹⁴⁾。結合半径の小さい窒素の方がシリコンより速く拡散すると推察すると窒素の自己拡散が窒化反応の速度を決めると考えられる。更にシリコンの窒化の際にみられ種々の現象から推察しても窒素の自己拡散の寄与が大きい^{15, 16)}と考えられる。シリコンの窒化反応の研究を進めるには窒化けい素中の窒素の自己拡散のデータが必要となる。

窒化けい素中のNa, In, Al, B, P, Ga, As, O, H₂Oの拡散については電子工業におけるパッ

シペーション膜、拡散マスクの応用という点で研究が進んでいる^{17,18)}。だが、シリコン、窒素の自己拡散に関する報告は皆無である。窒化けい素は共有結合性が強く、シリコンからの窒化反応が遅く、焼結が困難であること、高温までクリープしにくい点などを考えると自己拡散係数は、非常に小さいと予測される。更に窒化けい素の高温における反応性のため¹³⁾、るつぼサセプターの材質、アニーリングの条件を見付け出すなどの煩わしさのゆえに研究例がないと考えられる。

当研究では¹⁵Nアイソトープをエンリッチした気相中で窒化けい素試料を加熱して、固相-気相交換反応を行わせ、気相中のアイソトープ量の変化を質量分析計で測定し、CarmanとHaulの式を用いて、窒素の自己拡散係数を求めた。

(2) 自己拡散測定実験

(1) 試料

出発原料として使用したシリコンは気相法により作られた高純度(99.999%)シリコン微粉末(平均粒径2μm)である。約400kg/cm²で10分間加圧成形しペレットを作った。このシリコンペレットを高純度窒素気流中(酸素:0.5ppmV以下、露点:-60°C以下、流量:500cc/min)で1,380°C、12時間窒化処理し、更に続けて1,410°C、4時間窒化させた。このようにして得た窒化けい素はX線的に α -Si₃N₄単相であり、X線的にも化学的にも未反応シリコンは認められなかった。この反応焼結体は理論密度の55%であり、透過電子顕微鏡像より得た平均粒子半径(grain radius)は500Åであった。この α -Si₃N₄ペレットをメノウ乳鉢で粉碎し、ふるい分けて得られた粉末を拡散測定用 α -Si₃N₄試料とした。 β -Si₃N₄試料は前述の α -Si₃N₄焼結体ペレットを更に1,700°Cで8時間窒素気流中で加熱して得られた β -Si₃N₄ペレットを、 α -Si₃N₄の場合と同様の手順、処理により粉末化したものである。 β -Si₃N₄の特性は、平均粒子半径1,500Å、焼結体は理論密度の55%であり、 α -Si₃N₄より粒子成長していることがわかる。

(2) 実験装置

拡散アニールをする装置は高周波誘導発振機、るつぼ、サセプターを含む石英製反応管、ガス導入装置、真空装置よりなる。ここで最大の問題点は、るつぼ、サセプターの材質とその選定¹³⁾である。

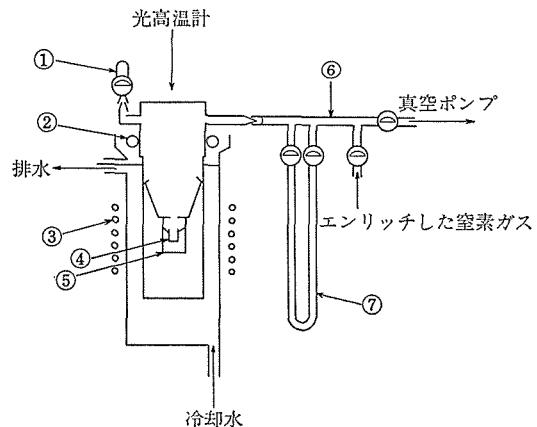


図9 拡散アニーリング装置の模式図

る。るつぼ、サセプターの備えていなければならぬ条件を次に列挙する。

- ① 加熱しても酸素や窒素を放出しないこと。大部分の酸化物や窒化物は不適である。
- ② 試料と反応を起さないこと。加熱温度にもよるが、モリブデン、グラファイト、白金などは不適である。
- ③ 窒素ガスを吸着したり、反応したりしないこと。タンタルなどは不適である。
- ④ BNるつぼなどは窒素と交換反応を起すので、測定値が求められないから不適である。
- ⑤ サセプターは高周波の入るものでなければならない。

このような条件下で実験を進めるには次の三つの方法が考えられる。

- (a) これらの条件をすべて満足する物質を探す。
- (b) SiCなどでコートする。
- (c) 試料を空間に浮かべてるるつぼを使わない。

いろいろと検討した結果、(a)の方法が最も簡単であり、シリコンの融点以下では、イリジウム(Ir)とタングステン(W)が使えるという見通しがついた。拡散アニーリング装置の模式図を図9に示す。ここで①は質量分析用の試料ガス採集ビンであり、②は石英ガラス-ペイレックスガラスのすり合せ部冷却パイプであり、③は高周波のワーカコイルであり、④はるつぼであり、⑤はサセプターであり、⑥はイオン真空計であり、⑦は水銀マメメーターである。測温は光高温計で試料部を視野に測定した。真空排気系は油回転ポンプ、油

拡散ポンプ、液体窒素、トラップよりなる。ガス系の配管はすべてパイレックスガラスを使用した。

ブリティッシュオキシゲン社より入手した96% $^{15}\text{N}_2$ アイソトープ（残りは $^{14}\text{N}_2$ ガス）ガスを液体窒素を気化させた窒素ガスで希釈して約16%エノリッヂした窒素ガスを調製した。他の窒素のアイソトープ ^{12}N , ^{13}N , ^{16}N 及び酸素やアルゴンは無視できることを質量分析計で確認した。

約300mgの窒化けい素をるつぼに入れ精秤する。図9のように設定して真空中に引き 10^{-6}mmHg に近づいたら、高周波炉の電源を入れ、試料温度400°Cに加熱する。脱ガスにより真空間度は一旦悪くなるが、除々に真空間度は良くなる。 $5 \times 10^{-4}\text{mmHg}$ に到達すると冷却し真空間のストップコックを閉じる。室温まで下がると、そのときの温度を読み $^{15}\text{N}_2$ をエンリッヂした、窒素ガスを反応管内（内容量300cc）に約70mmHg導入し、その導入圧を⑦の水銀マノメーターで読み取る。反応管のコックを閉じ、試料を800°Cで5分間加熱し、そのときの反応管内のガスを採取する。この採取ガスを質量分析計にかけ、拡散アーニール時間零における気相の組成とする。次いで所定の拡散アーニール温度に試料を加熱し、所定の時間経過ごとに反応管内のガスを採取し、質量分析計にかける。以上により一定温度において気相中の量の時間変化を知ることができる。

(b) 解析方法

窒化けい素の交換反応を測定する場合、反応を支配する過程となるものは、①拡散によるN原子の移動、②表面交換反応、③ Si_3N_4 の熱分解による ^{14}N の放出が主として考えられる。交換反応は閉管内で行っているので気相中のアイソトープ濃度は変化する。固体試料は球状であり、気相内では濃度勾配がないとした場合に拡散律速であるならば、次のCrankの式^{19,20)}に従う。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)\exp(-Dq_n^2 t/a^2)}{9+9\alpha+q_n^2 \alpha^2} \quad (19)$$

$$\tan \cdot q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad \dots \dots \dots \quad (20)$$

ここで t ；拡散時間、 M_t ； t における拡散反応量 M_∞ ；無限時間後の交換反応量

α ；気相と固相中の窒素原子数の比

D ；拡散係数

q_n ；式(20)のOでない正根

a ；固体試料の半径

である。Crankの式は厳密ではあるが、級数の収束が遅い場合など取り扱いが面倒である。拡散時間が短い場合には次に示すCarmanとHaul^{20,21)}の近似式が適当である。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = (1+\alpha) \left[1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} e \operatorname{erfc} \left\{ \frac{3\alpha_1}{\alpha} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \right\} \right. \\ \left. - \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} e \operatorname{erfc} \left\{ -\frac{3\alpha_2}{\alpha} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \right\} \right] \dots \dots \dots \quad (21)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left\{ (1 + \frac{4}{3}\alpha)^{1/2} + 1 \right\} \dots \dots \dots \quad (22)$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 - 1 \dots \dots \dots \quad (23)$$

実験条件より α を求め、 M_t/M_∞ を測定することにより (Dt/a^2) が決る。

表面交換反応が遅く、固体内拡散に影響する場合にはHaul-Diimbgenの式がある。

(c) 測定値の信頼性

窒化けい素は共有結合性の強い物質であり、自己拡散の速度は非常に遅いであろうと予想される。しかも過去において自己拡散の測定がなされていないので、測定に際してはきめ細かい注意が要求される。窒化けい素の性質と拡散測定の条件より考えて誤差が生じるのは主に次のような点であると思われる。

- ①高温での解離圧が高い ($\text{Si}_3\text{N}_4 \rightleftharpoons 3\text{Si} + 2\text{N}_2$)
- ②高温での酸化反応（低酸素分圧下、 $2\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 6\text{SiO} + 4\text{N}_2$ 、高酸素分圧下、 $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2$ ）

③窒化けい素とるつぼとの反応

④るつぼと窒素との反応

拡散アーニーリング装置及びガス採取ビンのリークは到達真空間度、及び質量分析計により酸素の分析によりチェックした。

上記の反応が拡散の測定に不都合なほど起っているか否かを窒化けい素の重量変化及び次に述べる内部標準アルゴンガスに対する窒素ガスの圧力比の変動を質量分析計で測定してチェックした。

①～④の反応が起れば気相中の窒素の量は増加する。窒素の絶対量の微量変化を測定するのは困難であるからアルゴンガスを内部標準として混合

表4 1,350°Cで拡散アニーリングした場合についてアルゴン標準ガスに対する窒素の強度比の時間変化

時間 (min)	強度比				N ₂ 総計 Ar	平均値と 標準偏差
	28	29	30	40		
0	136	2.50	24.7	100	163.2	
1	117	2.40	22.7	100	142.1	
3	118	2.58	22.7	100	143.3	
6	116	2.39	22.4	100	140.8	141.4±2.1
15	117	2.85	22.3	100	142.2	(N=6)
30	117	3.61	21.8	100	142.4	
60	113	4.71	19.7	100	137.4	

し、拡散アニール時間に対する混合比の変化を測定した。N²/Ar混合比が増すと気相中の窒素量が増加することを示す。表4に1,350°Cで拡散アニールを行った場合のアルゴンガスに対する窒素ガスの分圧比の時間変化を示す。表4ではアルゴンを100と規格化してある。

最初の1分間で気相中の窒素の量は減少しているが、これは反応容器、サセプター、るつぼなどにガスが吸着されるためだと思われる。それ以後は安定していて平均値141.4に対して標準偏差2.1である。よってこのような実験系、実験条件下では、拡散実験は、実験誤差範囲内で行われ得ると

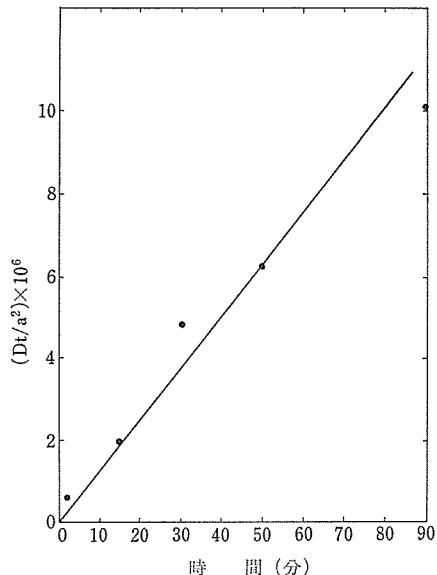


図10 拡散アニーリング時間と無次元項(Dt/a^2)の関係(アニーリング温度; 1,400°C, 試料; $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 粒子半径; 1.0mm)

考えられる。

更に、窒化けい素試料、るつぼ、サセプターについて拡散アニール後も、重量変化は認められなかつた。

(3) 自己拡散(測定の結果と考察)

(i) 拡散律速反応

式(21)を用いて計算された無次元項 Dt/a^2 を拡散時間 t についてプロットした一例として拡散温度 1,410°C、平均粒子径(Particle radius) 1.0mmの $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 試料についての結果を図10に示す。図10からわかるように無次元項の時間依存性は原点を通る直線である。すなわち交換反応はフィックの拡散則に従っていることを示している。換言すれば、気相-固相、アイソトープ交換反応は表面交換反応律速ではなく、窒素の拡散律速であると考えられる。よって解析は式(21)~(23)で処理することにした。

(ii) 粒界拡散と体積拡散

図10の勾配より D/a^2 の値が求まる。従来行わ

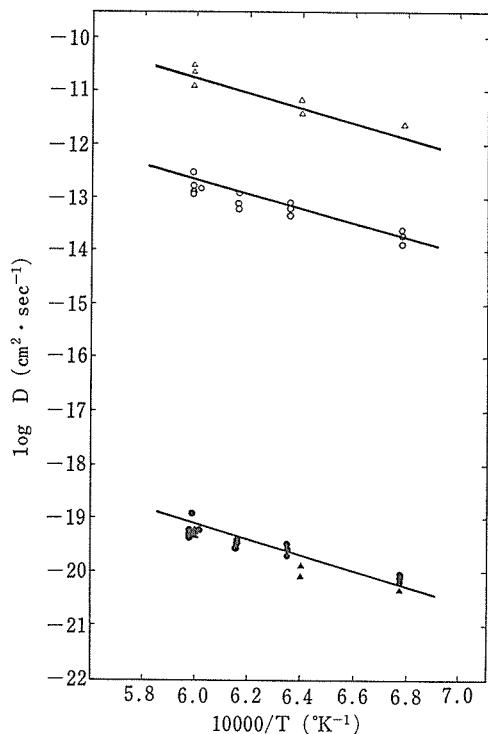


図11 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 多結晶体試料についてのふるい粒子に対する自己拡散係数(○, △)と単一粒子に対する自己拡散係数(●, ▲)(○は75μm, △は1.0mmの粒子半径)

れている酸素の自己拡散の処理方法に従って a の値にふるい径より求めたパーティクル半径を代入して D を求めた^{22, 23)}。その結果を白丸印(○)及び白三角(△)でアレニウスプロットして、図11に示す。ここでは○印及び△印はそれぞれふるい半径 1.0mm 及び 75μm の α -Si₃N₄ 試料について拡散実験を行いこれらのふるい半径をパーティクル半径として a に代入して求めた自己拡散係数である。以上の方法により得られた、実験式は、ふるい半径 1.0mm については

$$D = 3.7 \times 10^{-4} \exp(-55.700 \text{cal/RT}) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots \dots (24)$$

ふるい半径 75μm については

$$D = 2.7 \times 10^{-6} \exp(-55.700 \text{cal/RT}) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots \dots (25)$$

と表現できる。この二つの実験式の活性化エネルギーは同じであるが、自己拡散係数の大きさが、使用した試料の粒子径により異なる。

同位体交換反応のデータを再検討しなおしてみた結果、拡散条件を一定に保っておく限り、一定量の窒化けい素試料中へ拡散していく ¹⁵N の総量は、グレインサイズにはほとんど依存しないことがわかった。このことは拡散係数のパーティクルサイズ依存性は、粒境界での拡散が体積拡散に比べて速いことを暗示している。以上の気付きに基づいて、式(21)の a にパーティクル半径の代わりにグレイン半径を代入した。グレイン半径とは、透過電子顕微鏡像より求めた平均的なグレインの半径であり、 α -Si₃N₄ 試料の場合 500Å であった。ふるい半径 1.0mm、及び 75μm の α -Si₃N₄ 試料について再計算した結果を図11に、それぞれ、黒丸印(●)及び黒三角印(▲)で示す。図11でもわかるように●印、▲印が 1 本の直線上に載る。すなわち、 α -Si₃N₄ 試料ならば、自己拡散係数はふるい分けの半径に依存せず一定値になる。ここで求めた窒素の自己拡散係数は結晶体 α -Si₃N₄ の単一の結晶粒子に対する値である。このアレニウスプロットに相当する実験式は式(26)で表現される。

$$D = 1.2 \times 10^{-12} \exp(-55.700 \text{cal/RT}) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots \dots (26)$$

(ハ) α -Si₃N₄ と β -Si₃N₄ 試料の自己拡散係数

高純度な α 相、 β 相の多結晶窒化けい素を試料として、グレイン半径より求めた単一結晶粒子に

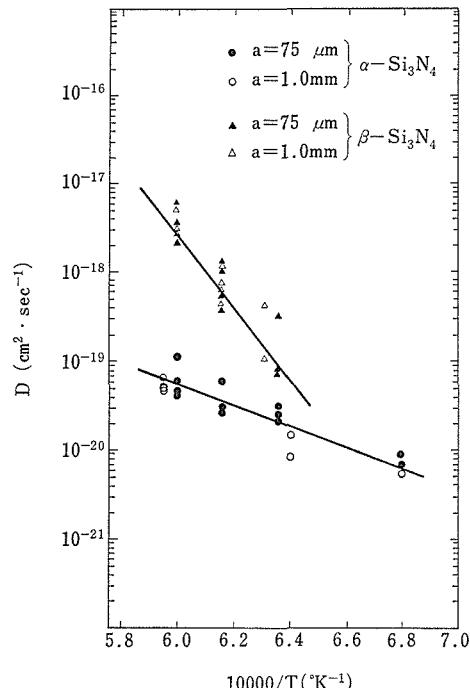


図12 α -Si₃N₄ (丸印) と β -Si₃N₄ (三角印) の多結晶を試料として測定した単一結晶粒子に対する窒素の自己拡散係数。

に対する窒化けい素中の窒素の自己拡散係数のアレニウスプロットを図12に示す。図12で丸印(○, ●)は α -Si₃N₄ 試料について、三角印(△, ▲)は β -Si₃N₄ 試料についての結果である。中抜き白印(○, △)はパーティクル半径 1.0mm の試料について、黒印(●, ▲)はパーティクル半径 75μm の試料についての結果である。 α , β どちらの試料についても、パーティクルサイズの異なった試料であっても同一の直線上に載っている。 α -Si₃N₄ 及び β -Si₃N₄ について得られた窒素の自己拡散係数の実験式は次のようになる。

α -Si₃N₄ については

$$D = 1.2 \times 10^{-12} \exp(-55.700 \text{cal/RT}) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots \dots (27)$$

β -Si₃N₄ については

$$D = 5.8 \times 10^{-6} \exp(-185.700 \text{cal/RT}) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots \dots (28)$$

となる。

(二) 結果の検討

α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ ともにグレイン半径で整理す

ると一直線上に載る。使用した反応焼結体の密度は理論密度の55%と低いので微構造を定量的に検討し、補正をする必要はあるが、窒化けい素中の窒素の自己拡散は体積拡散に比べて境界拡散がずっと速いことがわかる。ここで実験的に求めた自己拡散係数は多結晶反応焼結体の窒化けい素を試料としているが、単一結晶粒子についての計算値である。同じような組成、欠陥を有する単結晶より求めた実験値と一致するはずであるが、このように拡散係数の小さい物質では単結晶を試料にして測定するのは非常に困難である。非常に微細な試料すなわち表面積の大きい試料を用いてこそ測定可能となる。すなわち拡散係数の小さな物質の測定には現状ではここで述べた手法によるのが良いと考えられる。

酸化物の場合、 $MgO^{22)}$ や $Al_2O_3^{23)}$ 多結晶体にこのような手法を適用して単一結晶粒子に対する酸素の自己拡散係数を求めている。この両物質とともに体積拡散係数の小さい物質 ($D < 10^{-14} \text{cm}^2/\text{sec}$) として特徴づけられる。逆に安定化ジルコニアのように酸素の体積拡散係数が大きいとわかっている物質 ($D > 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$) についてはここで述べたような手法により単一結晶粒子に対する体積拡散係数を求めることは期待できない。

この両極端の中間であるスピネル ($MgAl_2O_4$) のような物質²⁵⁾では 155°C 付近まではここに述べた手法により酸素の体積拡散係数は求まるが、それ以上の温度では単結晶から求めた値より小さい値の方へずれてくる。このずれが起る限界点は拡散係数で表して約 $10^{-13} \text{cm}^2/\text{sec}$ である。この考えを更に進めるためには体積拡散及び自己拡散に関する多数のデータを集積する必要があるようと思われる。

式²⁶⁾により $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の窒素の自己拡散の活性化エネルギーは 55.7kcal/mol であり、式²⁷⁾より $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のそれは 185.7kcal/mol である。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ～ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ への転移熱処理過程中において不純物の汚染は大してないと考えられるので両物質の間の不純物濃度は同じ程度であると考えられる。実験温度範囲内について考えた場合、活性化エネルギーの高い $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の拡散係数は活性化エネルギーの低い $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の拡散係数より大きい(図12参照)。両物質の結合エネルギー、原子移動のエネ

表5 窒化けい素中の窒素の自己拡散の活性化エネルギーの比較
(カイネティクスより間接的に求めた場合と、本法の直接法で求めた場合の比較)

温 度 範 围 ($^\circ\text{C}$)	活 性 化 エネルギー (kcal/mol)	方 法	参考文献
970—1,600	33.8	窒 化	26)
1,200—1,410	55.7	アイソトープ ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$)	本 実 験
1,260—1,410	100—200	窒 化	27)
1,350—1,410	158	窒 化	16)
1,490—1,750	186	熱 分 解	28)
1,200—1,410	185.7	アイソトープ ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)	本 実 験

ルギーが同じであると考えるとも多数の窒化けい素についての拡散のデータがない現状では前述の事実を理解するのは困難である。考えられる解釈の一つとして、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ との間で窒素の格子欠陥を生成するエネルギーに差があると考えるのも可能である。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 又は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のそれぞれについて実験条件の範囲を広げ、各物質の intrinsic, extrinsic な領域の拡散データが望まれる。

窒素の自己拡散を直接測定した報告が過去にならないので、本実験で得られた測定値を、比較検討することはできない。過去においてシリコンの窒化の機構を調べた実験は多くある。そのなかで反応の律速として拡散過程であると明記してある論文のなかから活性化エネルギーの報告のあるものを選び出して表5にまとめる。参考までにアイソトープ交換反応より求めた本実験の値も並記した。直接に求めた窒素の拡散の活性化エネルギーはシリコン窒化反応の活性化エネルギーとはオーダーとして範囲内に入っているが、完全に一致していない。シリコンの窒化反応の活性化エネルギー自身、研究者により報告によりばらついている。これは窒化の反応の複雑さを物語るとともに試料実験方法などの問題点を示している。特性づけられた試料についての拡散のデータ、窒化のデータが多数報告されることが望まれる。特に不純物の種類と濃度、欠陥の種類と濃度についての記載は今後必要である。

3.3.3 シリコン粉末の窒化過程^{16,29)}

シリコン粉末の窒化は、かなり多くの研究者に

表6 シリコン粉末の粒度分布

粒子径(μ)	オーバーサイズ粒子の個数	重量分率(wt %)
総計	522	—
0.5	489	100.0
1.0	330	97.4
1.5	159	84.1
2.0	62	63.4
2.5	39	53.0
3.0	16	34.0
3.5	10	25.8
4.0	5	15.3

よって検討されているが³⁰⁾、反応機構の詳細に触れたものは少ない。一次的な反応の進行を報告した例もあるが³¹⁾、多くの結果は保護膜生成による反応機構を支持している。しかしながら、反応物又は反応焼結体の組織は原料シリコン粒末から保護膜生成反応によって期待されるものとは異なるともいわれており^{5, 32, 33)}、一般に考えられている機構と組織との間に矛盾を生じている。

この点を再検討すべく、高純度な系で実験を行い、粒度分布を考慮して反応の過程を検討した。

シリコン粉末には気相熱分解法により合成された純度 99.999 %以上のものを用いた。粒度分布は、表6に示すようなものであった。窒素には、高純度液体窒素ジュウから蒸発させたもの（露点 < -60°C, O₂ < 0.5 ppm）を直接用いた。

このシリコン粉末約 1gr を称量し、蒸留水を一滴加えて湿らせ、400kg/cm² で加圧成型して、径 15mmφ, 厚さ約 4mm の円板状とし、乾燥、精秤してアルミナるつぼに入れ、白金線で高アルミナ質炉心管を有する管状電気炉内に垂り下げ、熱

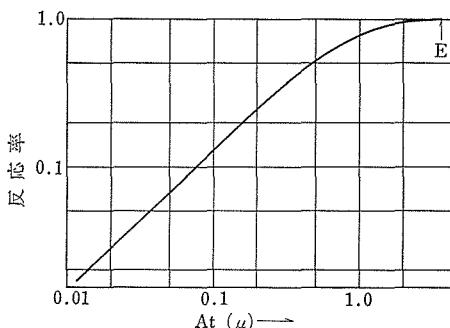


図13 粒径の減少量 At(μ) と反応率との関係、E は終点を示す

表7 热天秤の結果

温 度 (°C)	反応領域 (%)	反応所要時間 (h)	反応速度 (h ⁻¹)
1200	5.2~10.4	2.55	0.0203
	10.4~15.6	17.0	0.00307
1235	5.2~10.4	1.72	0.0303
	10.4~15.6	5.74	0.00905
1237	15.6~20.8	8.44	0.00616
	20.8~26.0	12.9	0.00402
1270	10.4~15.6	1.62	0.0321
	15.6~20.8	2.18	0.0238
1271	20.8~26.0	2.56	0.0203
	26.0~31.2	2.82	0.0184
1272	31.2~36.4	3.31	0.0157
	36.4~41.6	4.36	0.0118
1274	41.6~46.4	7.50	0.00693
1350	15.6~20.8	0.528	0.0983
	20.8~26.0	0.508	0.102
1348	26.0~31.2	0.408	0.127
	31.2~36.4	0.432	0.120
1353	36.4~41.6	0.428	0.121
	41.6~46.8	0.444	0.117
1354	46.8~52.0	0.500	0.119
	52.0~57.2	0.560	0.0928
1354	57.2~62.3	0.748	0.0694
	62.3~67.5	1.06	0.0488
1354	67.5~72.7	1.75	0.0297
1410	26.0~31.2	0.128	0.407
	31.2~36.4	0.116	0.449
1410	36.4~41.6	0.112	0.464
	41.6~46.8	0.110	0.473
1411	46.8~52.0	0.092	0.565
	52.0~57.2	0.108	0.480
1411	57.2~62.3	0.116	0.449
	62.3~67.5	0.112	0.464
1412	67.5~72.7	0.144	0.361
	72.7~77.9	0.176	0.295
1413	77.9~83.1	0.212	0.245

天秤に接続した。窒化反応は 1,200~1,400°C の範囲で、1 気圧の窒素気流中で調べた。

表7には、結果を示した。反応が線形であると考えられたので、シリコン粒子径が時間とともに一次的に減少するとして、表6の結果を基に、粒径の減少量と反応率との関係を計算し、図13の結果を得た。この結果を基に、表7の反応速度を粒

表8 粒径の減少速度の計算結果

温 度 (°C)	反応シリ コン量 (%)	At (μ)	所要時間 (h)	A (μ/h)
1200	1208*	5.2	0.038	2.48**
	1212*	10.4	0.077	5.03
	1212	15.6	0.118	19.5
1235	1230*	5.2	0.038	3.54**
	1238	10.4	0.077	5.26
	1237*	15.6	0.118	11.0
	1239	20.8	0.161	19.4
	1239	26.0	0.205	28.8
1270	1271*	10.4	0.077	3.99**
	1271	15.6	0.118	5.61
	1271	20.8	0.161	7.79
	1272	26.0	0.205	10.3
	1273*	31.2	0.254	13.2
	1274	36.4	0.306	16.5
	1274	41.6	0.362	20.8
	1274	46.8	0.425	28.3
1350	1346*	15.6	0.118	1.02**
	1348	20.8	0.161	1.55
	1353	26.0	0.205	2.06
	1353	31.2	0.254	2.46
	1354	36.4	0.306	2.90
	1354	41.6	0.362	3.32
	1354	46.8	0.425	3.77
	1354*	52.0	0.494	4.27
	1354	57.2	0.570	4.83
	1354	62.3	0.656	5.58
	1354	67.5	0.755	6.64
	1354	72.7	0.869	8.39
1410	1410*	26.0	0.205	0.355**
	1410	31.2	0.254	0.483
	1410	36.4	0.306	0.599
	1410	41.6	0.362	0.711
	1411	46.8	0.425	0.821
	1411	52.0	0.494	0.913
	1412	57.2	0.570	1.02
	1412*	62.3	0.656	1.14
	1413	67.5	0.755	1.25
	1414	72.7	0.869	1.39
	1414	77.9	1.00	1.57
	1414	83.1	1.17	1.78
				0.659

* Dead time の算出に用いたデータ

** Dead time

径の減少速度に変換した結果が表8である。表8の計算に際し、昇温時の窒化分を反応速度の直線

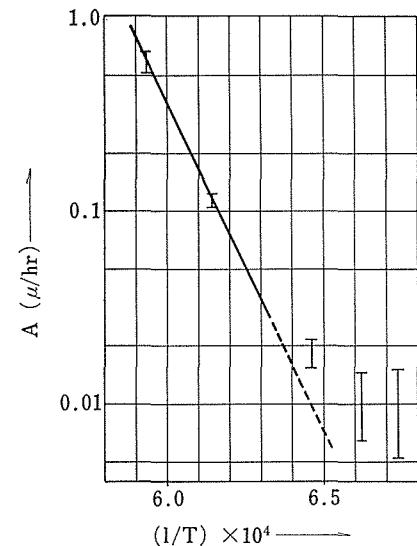


図14 図15のA値のアーレニウスの点綴

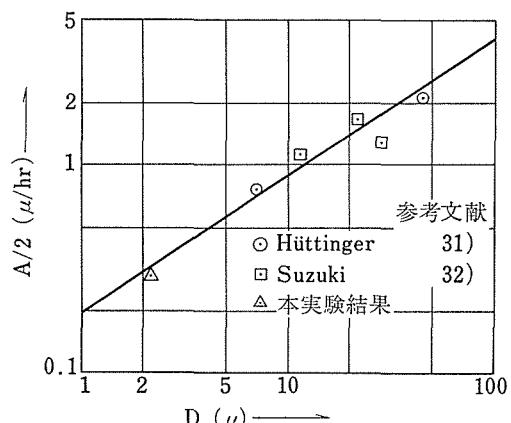


図15 反応速度の粒径依存性

鈴木のデータは Hüttinger の結果を基に
1,410°Cに変換している

性のよい部分から推定し Dead time の算出を行っている¹⁶⁾。表8のシリコン粒径の減少速度にはよい直線性が認められる。

このようにして算出したA値についてアーレニウスの点綴を試みた結果が図14である。高温域の三点は納得のゆくものになっているが、低温側の二点では見掛け上障壁の低い反応が起っている。

高温側の二点の勾配から活性化エネルギーを算出すると約 158kcal/mol なる値が得られ、K. J. Hüttinger の報告している 156kcal/mol³¹⁾ と良い一致を示している。低温側の反応についての詳細は更に検討を加える必要があろうが、高温側との

食い違いは低温側のデータは、主として反応初期を対象としていることと関連しているのである。

図15は過去のデータとの参考で得られた反応速度の粒径依存性である。傾向は大略 $A \propto D^{1/2}$ で表されるが、この事実は、シリコン粒子表面に形成された Si_3N_4 皮膜の亀裂形成及び剝離と対応するものと考えられる²⁹⁾。

3.3.4 α -及び β - Si_3N_4 の生成比率に及ぼす酸素分圧の影響³⁴⁾

シリコン粉末の窒化反応に影響を及ぼす不純物は窒素雰囲気中の酸素、シリコン粉末中の金属である。それらの影響については工業上の必要性から、特に窒化反応を促進させる添加物の研究が行われてきた。しかし十分条件がコントロールされたといえるものは少ない。それは例えば精製した窒素ガス ($\text{P}_{\text{O}_2} \sim 10^{-6}\%$) を用いても酸素と窒素の分圧比 $\text{P}_{\text{O}_2}/\text{P}_{\text{N}_2}$ は SiO_2 に対し Si_3N_4 が熱力学的に不安定であることと関係している。実際には雰囲気中の酸素は Si と優先的に反応するため、系内の $\text{P}_{\text{O}_2}/\text{P}_{\text{N}_2}$ は容易に下がり、窒化反応が起り得るため Si_3N_4 を合成することが可能である。

このように窒素中の窒化けい素生成反応は Si_3N_4 表面の SiO_2 層の安定性、量に依存するため、データの再現性に乏しい。また焼結体原料としての α - Si_3N_4 の方が β - Si_3N_4 より有効であることは経験的に知られているが、窒化反応の際、 α を多量に含む粉末の生成する条件を研究する必要がある。

そこで雰囲気中の酸素分圧をコントロールし、その影響を調べた。

雰囲気中の酸素分圧 (P_{O_2}) は $\text{N}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系中の分圧を変化させることにより行った。全流量を 180 cc/min とし、 $\text{N}_2/\text{H}_2=4$ にコントロールした。 H_2O 分圧を $6.0 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-3}$ (atm) の範囲でコントロールすると P_{O_2} は $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2}$ から算出でき、表9に示すように、1,450°C で P_{O_2} を $3.2 \times 10^{-12} \sim 2.2 \times 10^{-15}$ (atm) にコントロールできる。

表9 H_2O と H_2 の分圧比の変化による酸素分圧の変化 (1,450°C)

$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2}$	6.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	1.3×10^{-2}	5.0×10^{-3}	1.4×10^{-3}
P_{O_2} (atm)	3.2×10^{-12}	5.6×10^{-13}	9.4×10^{-14}	1.4×10^{-14}	2.2×10^{-15}

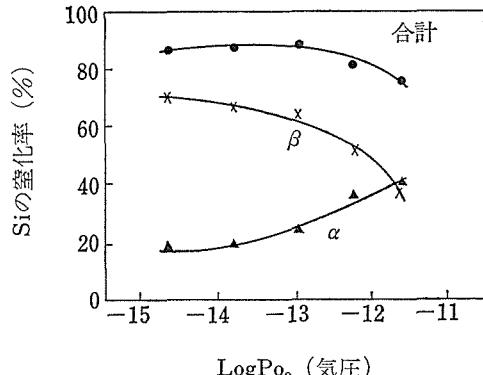


図16 α 、 β の生成量と酸素分圧の関係

シリコン原料として純度 99.99%，粒径 3 μ 以下の粉末を用いた。粉末約 300mg に 5% のポリビニルアルコールを結合剤として加え、300kg/cm² の圧力で直径 12mm のペレットを作製した。1,380°C で所定の酸素分圧に保った純型シリコニット炉にペレットを入れ、1 時間保つて表面を窒化させた。これは 1,450°C は Si の融点 (1,414°C) より高温のためペレットが崩れてしまうのを防ぐためである。この操作では酸素分圧に関係なく、10% 以下のシリコンが窒化され、生成物は α - Si_3N_4 のみである。次いで炉を 1,450°C に上げ 4 時間保つことにより窒化させた。得られた α - Si_3N_4 の量、 α 及び β 型の生成量と P_{O_2} の関係を図16に示す。

窒化された Si の量は酸素分圧が低い領域ではほぼ一定で 80~90% であるが、 5×10^{-13} (atm) 以上では減少する。これは表面に酸化物層ができるためで、X線的にも $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 又は SiO_2 が見出される。このため図16に示したように窒化反応が妨害される。

α と β の量の増減は著しい対照を示し、酸素分圧の高い領域では α 、低い領域では β が多量に生成する。 α/β 比は酸素分圧が $3.2 \times 10^{-12} \sim 2.2 \times 10^{-15}$ (atm) に減少するに伴い 1.1~0.25 に変化する。

Colquhoun 等¹⁰⁾ は Si-O-N 系における Si_3N_4 の生成領域について研究し、 Si_3N_4 が Si と N_2 に分解しない窒素分圧下で酸素分圧の上昇に従い β -

$\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$ と熱力学的安定相が変化することを見出した。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は純粋な窒化物なので、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は純粋な窒化物でなく $\text{Si}_{11.4}\text{N}_{16}\text{O}_{0.3} \sim \text{Si}_{11.5}\text{N}_{16}\text{O}_{0.5}$ と 0.9~1.5 (重量) % の酸素固溶域を持つ化合物とした。その後上に述べた酸素量より少ない酸素を含む $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶が合成され^{35,36)}、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は必ずしも一定の酸素を含む化合物 (酸窒化けい素) ではないことが明らかとなった。

しかし、シリコン粉末窒化の際、酸素の存在が $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の生成を促進するのは本実験でも明らかで、酸素の固溶が $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 構造を安定化すると推定される。このことは窒化反応の初期又は低温での反応、すなわち表面の酸化物層及び雰囲気中の酸素からの固溶が粒子内部での反応より大きい場合、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が生成されるという従来からの経験的事実をうまく説明する。

3.3.5 α -及び $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の生成比率に及ぼす鉄及びアルミニウムの影響³⁷⁾

既に述べたようにシリコンの窒化反応は複雑であり、不純物の影響も一成分だけ取り出すことは困難である。特に金属又はその酸化物を加えた場

合、表面の酸素ポテンシャルに大きな変化を与えることがあるので、データの解釈を誤る場合がある。

そこで不純物として鉄 (Fe) とアルミニウム (Al) を選び酸素分圧を $10^{-12} \sim 10^{-15}$ (atm) にコントロールしながらその影響を検討した。

1 (重量) % の Fe 又は Al を Si 粉末に混合し、既に述べた方法 (3.3.4) でペレットを作製した。1,350 °C 一定酸素圧に保った継型シリコニット炉中にペレットを下げ 1 時間保った。次いで 1,420 °C に 4 時間保ち窒化させ、その重量を求めた。 α 、 β 、未反応 Si の量は X 線回折により、検量線を用いて定量した。実験温度は高純度の場合 (1,450 °C) より 30 °C 低くした。これは Fe を加えた系では Si と溶融物を作り、高温では溶け出し誤差を生じるからである。その際、5 段階の酸素分圧にコントロールするが、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が同じ場合温度が異なると酸素分圧は異なる値となるが熱力学的には同じである。(例えば $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 = 6.0 \times 10^{-2}$ のとき、1,450 °C では $\text{PO}_2 = 3.2 \times 10^{-12}$ 、1,420 °C では 1.2×10^{-12} atm)

結果を表 10 に示す。重量増加から計算される窒

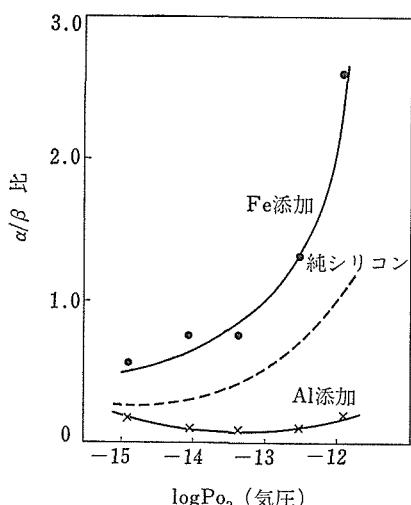
表 10 Fe 又は Al を添加した場合の Si の窒化の結果

添加物	$P_{\text{O}_2}^*$	增量(%)	Si 反応量			α/β	Si 未反応 (%)	Si 飛散量 (%)
			α	β	計			
1 % Fe	P_1	45.4	51	20	71	2.6	22	3
	P_2	46.5	48	37	85	1.3	5	10
	P_3	38.9	35	46	81	0.76	4	14
	P_4	36.5	34	45	79	0.76	5	16
	P_5	43.2	30	53	83	0.57	5	11
1 % Al	P_1	43.4	10	51	61	0.18	23	10
	P_2	36.9	7	68	75	0.10	12	13
	P_3	33.0	6	72	78	0.09	3	19
	P_4	38.5	6	73	79	0.08	7	14
	P_5	44.5	12	70	82	0.16	8	10

* $P_1 = 1.2 \times 10^{-12}$, $P_2 = 3.1 \times 10^{-13}$, $P_3 = 5.8 \times 10^{-14}$, $P_4 = 8.6 \times 10^{-15}$ 及び $P_5 = 1.2 \times 10^{-15}$ atm.

表 11 1,420 °C における反応の自由エネルギー変化と O_2 、 SiO の平衡分圧

式	$\Delta G(\text{kcal mol}^{-1})$	P_{O_2} or $\text{PSiO}(\text{atm})$
(1) $\text{Fe}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}(\text{s})$	-37.285	2.3×10^{-10}
(2) $\text{Fe}(\text{s}) + \text{SiO}(\text{g}) = \text{FeO}(\text{s}) + \text{Si}(\text{l})$	20.772	4.8×10^{-2}
(3) $\text{Al}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{AlN}(\text{s})$	-31.206	
(4) $4 \text{AlN}(\text{s}) + 3 \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 2 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-19.745	

図17 α/β と酸素分圧の関係

化けい素の量はX線で定量された値より低い。それは窒化反応中にSiの一部が蒸発するためで、実際炉心管の低温部に析出物が認められる。蒸発量を算出し、表10に掲げた。蒸発はSiOの形で行われると考えられ、蒸発量からSiO分圧は 10^{-4} (atm)のオーダーであった。これはマススペクトルで求めたLinの値³⁸⁾とほぼ同じである。

(1) Fe の影響

表11の式(1)に示すように使用した酸素分圧領域ではFe金属が酸化物より安定である。また、Feの窒化物は高温で安定でない。そして、酸素との反応ではSiが共存するとFeOを生成するよりSiOとFeの方が安定である(表11式(2))。いずれの結果もFe金属が安定であることを示し、Siとの反応で低融点合金SiFe_xを作る³⁹⁾。

SiFe_xの生成はSi及びN₂の拡散を促進し、低温での窒化速度を増加させる。例えば高純度Siの場合1,380°C、1時間で10%以下(すべて α 型)、Al添加の場合1,350°C、1時間で約10%($\alpha/\beta=1$)のSiが窒化されるのに対し、この系では約40%が窒化される($\alpha/\beta=7$)。表10でFe添加の場合 α/β が大きいのは、表面SiO₂層からの酸素の固溶が起る低温での窒化が α -Si₃N₄生成を促進させるからである。図17に示すように α/β と酸素分圧の関係はFe添加の場合は高純度Siと同じ傾向を示し、酸素分圧が大きいほど α -Si₃N₄の量が増加する。

低温での窒化分を差し引くとほとんど同じカーブ

となり、シリコンの融点(1,414°C)以上では本質的には同じ機構になることを示唆している。したがってFe添加の影響はSiFe_x溶融合金を作りシリコンの融点以下の窒化反応を促進させることである。

(2) Alの影響

表10に示すとおりAl添加の場合 β -Si₃N₄が多量に生成する。また α -Si₃N₄の生成は抑えられる。1,350°Cでの加熱でAlは窒化される。(表11式(3))AlNと表面のSiO₂との反応はSi₃N₄生成反応であり、酸化膜を除去することにより表面の酸素のポテンシャルを下げる。そして生成物であるSi₃N₄とAl₂O₃が固溶することにより β -Si₃N₄構造を持つ(Si, Al)₃(N, O)₄(sialon)を生成する。雰囲気中の酸素も同様にsialonに固溶し α -Si₃N₄を生成しない。

このようにAl添加は表面での酸素のケミカルポテンシャルの低下という点からもsialonの生成からも β 構造を安定化する。このことは表10、図17に示すように α/β 比は酸素分圧に依存せず、高純度の系及びFeを添加した系に比べ小さい結果をうまく説明する。

3.3.6 シリコン粉末の窒化速度に及ぼす鉄の影響^{11, 39~44)}

シリコン粉末を窒素気流中で加熱し窒化さす場合に鉄、コバルト、ニッケル、銅及びそれらの化合物を添加すると窒化速度が速くなることは良く知られている事実である^{32, 33)}。特に鉄の添加は、工業的に重要であり、最も研究例が多い^{30, 45, 46)}。窒化反応過程における鉄の役割や機構についていろいろと説は提案されているが、お互いに相矛盾している。鉄の添加効果は少量添加で飽和するのに対し、実験手段として、重量変化、容量変化しか測定されておらず補助的に顕微鏡観察、X線観察が併用されているにすぎない。後述するように反応過程は大きく分けて2段になっているが、この点をあいまいにしたデータ、粒度分布を考慮しない実験、気相及び固相の純度に問題点のある実験が多いのが実情である。そこでシリコンの窒化のkineticsを調べ、窒素の自己拡散との関係付けを行い、反応生成物との構造面より説明することが望まれる。

(1) 酸化鉄を添加したシリコンの窒化反応の

窒化けい素に関する研究

表12 実験に用いたシリコン粉末の粒度分布

粒子径(μm)	測定個数	パーセント(wt%)
総計	8288	100.0
0.5	5739	100.0
1.0	4821	99.97
2.0	2948	99.56
3.0	2066	98.7
4.0	1474	97.0
5.0	1046	94.5
6.0	811	92.0
7.0	616	88.5
8.0	442	83.8
9.0	354	80.3
10	288	76.6
12	192	68.4
14	127	59.1
16	83	49.5
18	56	41.6
20	40	34.5
22	30	28.5
24	22	22.2

kinetics

実験に用いたシリコン粉末は、塊状シリコンをステンレス製ボールミルで粉碎し、混入不純物を酸処理して除いたもので、純度99.99%であった。この粉末の粒度分布は表12に示すとおりである。使用した窒素の純度は、酸素<0.5ppm、露点<-60°Cである。Fe₂O₃をシリコンに充分混合した後、ペレットに成型後1昼夜乾燥後精秤し、アルミナるつぼ中に入れ天秤に接続した。窒素ガスの流量は約500cc/min、昇温速度150°C/hrであった。熱天秤により重量増加を測定し、粒度分布を考慮して窒化けい素生成量に換算した。

窒化けい素の層の厚さと窒化時間との関係を調べた結果、窒化温度、添加量により多少差異はあるが、初期の約5時間位は放物線則に従い、それ以後直線則へと変化した。この放物線則はち密な保護膜中の拡散により窒化反応が律速されることを示している。この拡散律速反応過程におけるシリコンの窒化反応速度定数は次の実験式で示される。

6.2 wt%添加の場合

$$K(\mu\text{m}^2/\text{hr}) = 2.96 \times 10^{20} \exp\left(-\frac{155,500}{RT}\right)$$

3.2 wt%添加の場合

$$K(\mu\text{m}^2/\text{hr}) = 1.92 \times 10^{20} \exp\left(-\frac{156,000}{RT}\right)$$

1.6 wt%添加の場合

$$K(\mu\text{m}^2/\text{hr}) = 2.20 \times 10^{19} \exp\left(-\frac{150,000}{RT}\right)$$

0.8 wt%添加の場合

$$K(\mu\text{m}^2/\text{hr}) = 2.38 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{123,000}{RT}\right)$$

1,400°CにおいてFe₂O₃を添加したシリコンの窒化反応速度は約1桁大きくなる。

(2) 鉄添加窒化けい素中の窒素の自己拡散

シリコンの原子半径は1.17Å、窒素の原子半径は0.74Åであるので¹⁴、拡散律段階において窒化反応を律速する拡散種は窒素と考えられる。窒化の実験で述べたのと同じ原料、同じ反応系を用いて、酸化鉄を加えた試料と、何も添加しない試料の二種類を作成し、窒素の自己拡散係数を測定した。自己拡散測定の方法は、前述したのと同様なので略す。

鉄のドープされた試料と何もドープされていない窒化けい素は主として α -Si₃N₄相であったが、少量の β -Si₃N₄が混在していた。窒素の自己拡散に対する活性化エネルギーは、両者とも185.7 kcal/molで同じ値となったが、頻度因子は、鉄添加の試料の方が、約1桁大きくなつた。すなわち鉄ドープ試料は、無添加試料より自己拡散係数が約1桁大きくなつた。

シリコンの窒化反応において放物線則が成立す

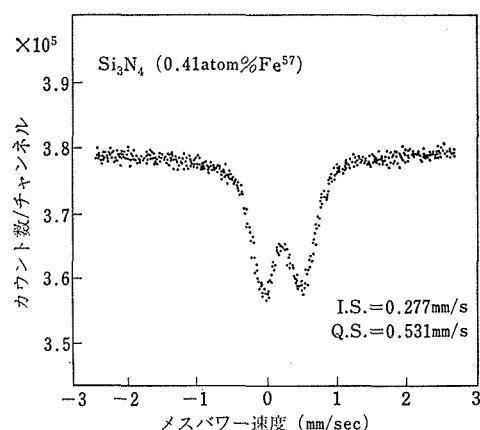


図18 0.61atm%の⁵⁷Feを添加した窒化けい素のメスパワースペクトル図(室温測定)

ること、シリコンの窒化反応における Pilling 係数が1.21と1より大きいこと、窒化反応の速度定数及び自己拡散係数ともに鉄を添加すると約1桁大きくなること、窒化反応、自己拡散の見掛けの活性化エネルギーが良く似ていること、シリコン単結晶の窒化実験で密な生成物層が観察されるここと、などのため、鉄を添加すると窒化反応が促進するのは、窒素の自己拡散係数が大きくなるからだと考察できる。次の問題は、何故、鉄を加えると拡散が速くなるのかを解決することである。

(3) メスバワー測定による構造の研究

メスバワー効果は⁵⁷Co(Cu)を線源とし、プロポーションナルカウンターで検出し波高分析計で解析した。標準物質として鉄はくを用いた。

0.18~0.63atm%の⁵⁷Feを含む試料について調べたところ図18に示すような強度の等しい2本の吸収線からなるスペクトルが得られた。この2本の吸収線は四極子分裂に起因するものと判断し、異性体シフト及び四極子分裂の大きさはそれぞれ0.277mm/sec, 0.531mm/secと測定された。このパラメーターは⁵⁷Feの濃度にほとんど依存しないことがわかった。一方吸収度は⁵⁷Fe濃度が増加するとともにほぼ直線的に増加するが、0.63at%で急激に減少し、それ以上の濃度では上記2本のピーク以外に6本に磁気分裂した吸収線が認められた。この事実から Si_3N_4 中への固溶限界は約0.4atm%と推定される。異性体シフトの大きさから鉄は3価で存在していると判断した。窒化けい素の構造解折の結果を用いて30%のイオン性を考慮した点電荷モデルで Fe^{3+} はSi位置に固溶したと仮定して電場勾配を計算したところ $3V_{zz} = 0.056 \times 10^{24} \text{e cm}^{-3}$, $\mu = 0.51$ となり四極子分裂は0.15mm/secに相当する。 Fe^{3+} の置換による窒素の格子欠陥を導入したモデルを立て計算すると四極子分裂の大きさは0.502~0.780となり実測値0.53mm/secと一致する。SiとFeの置換固溶体ができ、窒素の格子欠陥が生じるとするこのモデルによれば、窒素の自己拡散係数が増大することもうまく説明できる。

参考文献

*1) 木島式倫、瀬高信雄、田中広吉：第20回人工鉱物討論会要旨集 78 (1975)
 *2) 木島式倫：昭和52年窯業協会年会要旨集 94

(1977)

*3) M. Mitomo, H. Tanaka and J. Tanaka: 窯業協会誌 82 144 (1974)
 4) O. Glemser and P. Nauman: Z. Anorg. Allgem. Chem. 298 134 (1957)
 5) M. Billy: Ann. Chim. 4 795 (1957)
 *6) 一ノ瀬昭雄、永長久彦：窯業協会誌 83 465 (1975)
 7) D. R. Stull and H. Prophet: JANAF Thermochemical Tables 2nd Ed" N. B. S. (1971)
 8) W. R. Ryall and A. Muan: Science 165 1313 (1969)
 9) 後藤佐吉：“工学のための熱力学” 114 朝倉書店 (1970)
 10) I. Colquhoun, S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack: Proc. Brit. Ceram. Soc. 22 207 (1973)
 *11) K. Kijima and S. Shirasaki: J. Chem. Phys. 65 7 2668 (1976)
 *12) 木島式倫、白崎信一：昭和51年窯業協会年会講演要旨集 86 (1976)
 *13) 木島式倫：昭和50年窯業協会要旨集 22 (1975)
 14) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond" Cornell University Press (1960)
 15) D. S. Thompson and P. L. Pratt: 33 in "Science of Ceramics, vol 3" ed by G. H. Stawart. Academic Press, London and New York (1967)
 *16) 猪股吉三、上村揚一郎：窯業協会誌 83 5 244 (1975)
 17) J. T. Milek: "Handbook of Electronic Materials, vol 3" Plenum New York (1971)
 18) J. T. Milek: "Handbook of Electronic Materials, vol 6" Plenum, New York (1972)
 19) J. Crank: "The Mathematics of Diffusion" 88 Clarendon, Oxford (1967)
 20) 大石行理、安藤 健：“拡散” 化学総説 No. 9 固体の関与する無機反応 31 日本化学会編 東京大学出版会 (1975)
 21) P. C. Carman and R. A. W. Haul: Proc. Roy. Soc. 222A 109 (1954)
 22) H. Hashimoto, M. Hama and S. Shirasaki: J. Appl. Phys 43 11 4828 (1972)
 23) W. D. Kingery: "J. Am. Ceram. Soc. 57 74 (1974)
 24) L. A. Simpson and R. E. Carter: J. Am. Ceram. Soc. 49 139 (1966)
 25) Y. Oishi and K. Ando: J. Chem. Phys. 63 376 (1975)
 26) G. V. サムソノフ “非金属窒化物” 日ソ通信社 (1969)
 27) A. Atkinson, P. J. Lertt and A. J. Moulson: in

窒化けい素に関する研究

"Proceeding of the British Ceram Soc. No. 22
253" ed by Godfrey B. C. S, Stoke-on-Trent
(1973)

28) H. D. Batha and E. D. Whitney: J. Am. Ceram. Soc. **56** 7 365 (1973)

*29) 猪股吉三: 窯業協会誌 **83** 10 497 (1975)

30) D. R. Messier, P. Wong: J. Am. Ceram. Soc. **56** 9 480 (1973)

31) K. J. Hüttinger: High Temp.-High Pressures **1** 2 221 (1969)

32) H. Suzuki: Bulletin of Tokyo Institute of Technology **54** 163 (1963)

33) P. Popper and N. S. Ruddlesden: Trans. Brit. Ceram. Soc. **60** 603 (1961)

*34) M. Mitomo: J. Am. Ceram. Soc. **58** 527 (1975)

35) H. F. Priest, F. C. Burns, G. L. Priest and E. C. Skaar: J. Am. Ceram. Soc. **56** 395 (1973)

*36) K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka and T. Yamane: J. Am. Ceram. Soc. **58** 90 (1975)

*37) M. Mitomo: J. Mat. Sci. **12** 273 (1977)

38) S. S. Lin: J. Am. Ceram. Soc. **58** 527 (1975)

*39) 長谷川安利, 猪股吉三, 木島式倫, 松山辰夫: 窯業協会誌 **85** 2 (1977)

*40) H. Yamamura, K. Kijima, S. Shirasaki, Y. Inomata: J. Mater. Sci. **11** 1754 (1976)

*41) 木島式倫, 山村 博, 白崎信一, 猪股吉三, 鈴木弘茂: 第21回人工鉱物討論会要旨集 141 (1976)

*42) 山村 博, 木島式倫, 白崎信一, 猪股吉三: 第14回窯業基礎討論会要旨集 138 (1976)

*43) 木島式倫, 鈴木弘茂: 窯協セラミックスのキャラクタリゼーションに関する懇談会 32 (1976)

*44) K. Kijima and H. Suzuki: Pre-IUPAC conference (1977)

45) Sin-Shong-Lin: J. Am. Ceram. Soc. **58** 7/8 271 (1975)

46) A. Atkinson, A.J. Moulson and E.W. Roberts: J. Am. Ceram. Soc. **59** 7/8 285 (1976)

4. Si_3N_4 の結晶構造及び多形に関する研究

1. で述べたように, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は純粋な窒化けい素の多形の一種であるのか, 酸素を含む酸窒化けい素の一種であるのかについては大きな学問的論争を起している. われわれは 2. で述べた気相反応法により, 精密構造解析が可能な高純度 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の単結晶の育成に成功したので, 本結晶を用いてこの問題に取り組んだ.

その結果 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は Si_3N_4 の化学組成を有する純粋な窒化けい素の多形の一種であって, 酸窒化けい素の一種ではないことを明らかにした. 勿論 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は不純物として酸素を固溶しやすいことは事実である. この酸素を固溶した不純な $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末を使用して解析し, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は酸素を含む酸窒化けい素の一種であるとする従来の説は本末を転倒した議論といわざるを得ない.

また $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ を高温で処理すると $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に変ることは以前から知られていた. しかしその転移の機構については明らかでなかった. そこで高純度単結晶を用いて転移機構について研究を進め, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の転移は固体内部での原子の配列が変化することによる転移ではなくして昇華による再結晶や液相を介しての溶解, 析出過程を経る再結晶によるものであることを明らかにした.

4.1 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の結晶構造¹⁾

低温型窒化けい素が純粋な Si_3N_4 の組成として存在し得るかどうかについては, これまで種々議論がなされてきた. Wild 等²⁾ は 1972 年に低温型窒化けい素が純粋な Si_3N_4 として存在するのではなく, 酸素を 1.5wt% 含んだ酸窒化物として存在することを発表し世の注目を浴びた. すなわち彼らが粉末 X 線解析法によって結晶構造解析の精密化を試みたところ, N(1) 位置の原子占有率が 1.21 と異常に高く, N(4) 位置のそれが 0.83 と低い値を示し, その上 Si-N, N-N 間の原子間距離及び結合角度が部分的にシリコンオキシナイトライド $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ のそれに近似した値を示すという結果を得た. そこで結晶構造中に現れた局部的異常を説明する手段として, $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ 組成中の窒素原子

N(1) の一部が酸素によって置換され, N(4) の位置には 25% の空孔が生じ, 電気的中性を保つために一部のシリコンが抜け出して, $\text{Si}_{11.5}\text{N}_{15}\text{O}_{0.5}$ の組成を有するような酸窒化物の構造を彼らは想定した.

われわれは彼らのいう酸窒化物説に疑問を抱き, それを実験的に確かめるため, 単結晶 X 線解析法によりその結晶構造の精密化を行った. 実験に供せられた試料は酸素含有量の極めて少ない良質の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ で, これはわれわれの研究所で合成に成功した³⁾ ものである. まず単結晶 X 線回折法実験に手頃な大きさのもの (直径 0.17m/m, 長さ 0.16 m/m) を選び, 四軸型自動回折計により MoK α 線を用いて $2\theta \leq 110^\circ$ の範囲で, ゼロでない独立な回折反射 1143 個を集めた. 集められたこれらの回折強度に対しては, 試料の寸法及び X 線吸収係数の小さいことを考慮して吸収補正是省略し, 通常の補正を施した. 構造は OR FLS 計算プログラムによって最小二乗法で精密化し, その結果表 1 の原子座標及び原子の席占有率, 表 2 の異方性温度因子係数を得た. () 内は標準偏差の推定値を示す. そして精密化の過程で最終の R 値が 4.1% にて収れんした. 次にプログラム OR FFE によって原子間距離, 原子間結合角度を求めた. それらは表 3 に示されている. われわれの得たこの結果と Wild 等の値とを比較すると, われわれの得た原子占有率は N(1) が 1.017(10), N(4) のそれが 0.999(10) であり, Si-N 原子間距離でも Wild 等の値のような異常に短い原子間距離は存在しないことがわかった. N-N 原子間距離や結合角に関しても Wild 等の指摘するような $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 化合物に類似の値は見出されなかった.

したがって α 型窒化けい素は Wild 等のいう酸窒化物 $\text{Si}_{11.5}\text{N}_{15}\text{O}_{0.5}$ として安定に存在するのではなくて, 純粋に Si_3N_4 の組成で存在し得ることが結晶構造解析の結果から確認することができた. なお, われわれの実験に供した $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 試料中の酸素量は放射化分析の結果 $0.05 \pm 0.03\%$ であることも確認された⁴⁾. これはわれわれの結晶

窒化けい素に関する研究

表1 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (24°C)の原子座標と占有率

原 子	位 置	x	y	z	占 有 率
Si(1)	6(c)	0.0829(1)	0.5135(1)	0.6558(2)	0.995 (3)
Si(2)	6(c)	0.2555(1)	0.1682(1)	0.4509	1.000 (0)
N(1)	6(c)	0.6558(3)	0.6075(3)	0.4320(5)	1.017 (10)
N(2)	6(c)	0.3154(3)	0.3192(3)	0.6962(5)	1.041 (8)
N(3)	2(b)	1/3	2/3	0.5926(10)	1.032 (11)
N(4)	2(a)	0	0	0.4503(12)	0.999 (10)

表2 異方性温度因子 温度因子パラメータ*

原 子	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{14}	β_{23}
Si(1)	20(1)	19(1)	46(2)	9(1)	-2(1)	-2(1)
Si(2)	18(1)	17(1)	57(2)	9(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	22(3)	38(3)	51(5)	11(3)	-1(3)	-4(4)
N(2)	37(3)	24(3)	43(4)	15(2)	5(3)	-2(3)
N(3)	19(3)	β_{11}	158(15)	$\beta_{11}/2$	0	0
N(4)	25(3)	β_{11}	303(23)	$\beta_{11}/2$	0	0

* 温度因子は $[-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hl\beta_{13}+2kl\beta_{23})10^{-4}]$ によって表される。

表3 原子間距離及び結合角*

原子間結合	距 離(Å)	原子間結合	結合角度(°)
Si(1) ^a —N(1)	1.759(3)	N(1) —Si(1) ^a —N(1) ^b	110.44(11)
Si(1) ^a —N(1) ^b	1.736(3)	N(1) —Si(1) ^a —N(2) ^b	106.29(14)
Si(1) ^a —N(2) ^b	1.747(2)	N(1) —Si(1) ^a —N(3) ^b	111.37(16)
Si(1) ^a —N(3) ^b	1.746(1)	N(1) ^b —Si(1) ^a —N(2) ^b	112.10(13)
Si(2) —N(1) ^c	1.744(2)	N(1) ^b —Si(1) ^a —N(3) ^b	114.19(17)
Si(2) —N(2)	1.715(3)	N(2) ^b —Si(1) ^a —N(3) ^b	101.91(9)
Si(2) —N(2) ^b	1.740(3)	N(1) ^c —Si(2) —N(2)	112.86(13)
Si(2) —N(4)	1.759(1)	N(1) ^c —Si(2) —N(2) ^b	104.85(12)
N(1) —N(1) ^b	2.871(2)	N(1) ^c —Si(2) —N(4)	111.80(7)
N(1) —N(2) ^b	2.805(3)	N(2) —Si(2) —N(2) ^b	108.06(9)
N(1) —N(3) ^b	2.895(4)	N(2) —Si(2) —N(4)	109.49(19)
N(1) ^b —N(2) ^b	2.889(3)	N(2) ^b —Si(2) —N(4)	109.59(20)
N(1) ^b —N(3) ^b	2.923(3)	Si(1) ^a —N(1) —Si(1) ^d	119.04(12)
N(2) ^b —N(3) ^b	2.712(3)	Si(1) ^a —N(1) —Si(2) ^e	113.48(13)
N(1) ^c —N(2)	2.882(3)	Si(1) ^d —N(1) —Si(2) ^e	127.36(14)
N(1) ^c —N(2) ^b	2.761(3)	Si(1) ^d —N(2) —Si(2)	117.41(16)
N(1) ^c —N(4)	2.900(2)	Si(1) ^d —N(2) —Si(2) ^f	116.90(14)
N(2) —N(2) ^b	2.796(2)	Si(2) —N(2) —Si(2) ^f	122.94(11)
N(2) —N(4)	2.836(4)	Si(1) —N(3) —Si(1) ^d	116.01(12)
N(2) ^b —N(4)	2.859(4)	Si(2) —N(4) —Si(2) ^g	120.00(0)

* 対称操作 : (a)1+x-y, 1-y, -1/2+z; (b)y, x, -1/2+z; (c)1-y, x-y, z; (d)1-y, 1+x-y, z; (e)1-x+y, 1-x, z; (f)y, x, 1/2+z; and (g)-y, x-y, z.

解析の結果の正しさを側面から支持するものもある。

4.2 Si_3N_4 の多形間の転移⁵⁾

Si_3N_4 には α 型と β 型からなる二つの相が知られている。一般に α 型は低温相、 β 型は高温相といわれ、前者は約1,500~1,800°C辺りで高温型 β に転移することが以前から指摘されていた^{6)~8)}。

しかし転移に関するこれらの報告は粉末試料による実験結果から結論されたものであり、果たして α 型から β 型へ直接に固体内部での転移をするかどうかについては疑問が残されたままであった。そこで不純物を含まない良質の α 型 Si_3N_4 単結晶を用いて高温に加熱し、それが $\alpha \rightarrow \beta$ 型への転移を起すかどうかの検討を行った。

高温への転移実験に供された α 型高純度単結晶は、内熱式高周波誘導加熱炉による気相反応法によって合成されたものである³⁾。合成にあたってはキャリヤーガスとして、 H_2 を、 Si の供給源としては半導体用高純度 SiCl_4 を、 N の供給原料としては液体窒素から精製された N_2 ガスが用いられた。これらのガスをグラファイトサセプター中に流し、サセプター表面に析出した単結晶 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ を加熱実験用試料とした。まず初めに選び出した単結晶を常温においてX線回折法により結晶構造をチェックした、これをBN焼結体るつぼの中に入れ、更にこのるつぼを高純度グラファイト製サセプター中に入れ、1気圧の高純度窒素気流中（純度が0.5 ppm O_2 、露点-60°以下）にて高周波加熱炉により熱処理を行った。処理温度は1,660°C, 1,690°C, 1,740°C, 1,800°C, 1830°C, 1,870°C, 1,970°C の8段階に分け、それぞれの温度に加熱処理された結晶を室温まで急冷した後単結晶X線回折法にてその結晶格子の変化、回折線強度の変化を調べたところ、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶は加熱処理温度の上昇（又は加熱処理時間の延長）に応じてある限界点に達すると昇華分解を起し終局的には消失してしまうことがわかった。例えば1,900°C近辺の高温側での加熱では、短時間の内に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は昇華熱分解を起すが、1,600°C近辺の低温側領域においては長時間の加熱処理によって昇華分解を起す。これらの実験結果の一部は図1に示されている。図中で黒丸で示した領域は、その点において $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が昇華熱分解をしたことを示し、図中の白丸は、その点において $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が低温型の結晶構造を保ちつつ、 c 軸方向にのみ収縮を起した処理温度、処理時間を示している。図2には、加熱処理により c 軸に収縮を起した結晶のX線回折写真が示されている。加熱処理をしない $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶（写真では回折斑点が小さく写っている）と、1,740°C、3時間の

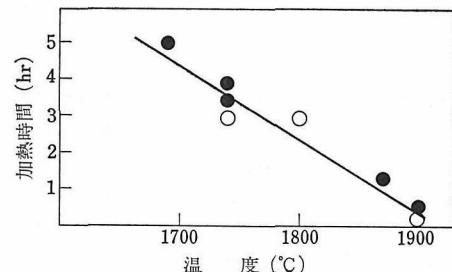


図1 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶の熱分解境界線、黒点は分解領域を示し、白点は未分解領域を示す。

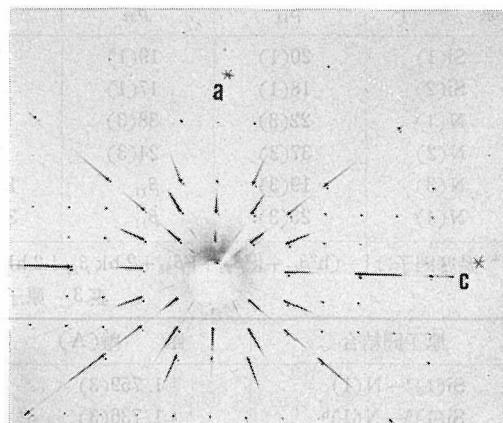


図2 加熱試料と未加熱試料の格子定数の変化を示したプリセッショング写真。大きい方の回折斑点は加熱した試料の hol 面、小さい方の回折斑点は未加熱試料の hol 面である。両者のフィルムを重ね合せ互いに a* 方向に少しづらしたものである。

加熱処理を施した $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶（写真では回折斑点が大きく写っている）の逆格子 hol 綱面を撮ったプリセッショング写真を重ね合せたものである。両者のフィルムを a^* 方向に平行に少しづらせて重ね合せることにより、加熱処理をした $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が、 a^* 方向には何の変化も起きないが、 c 軸方向にのみ収縮している現象をみやすくしたものである。この c 軸方向への収縮現象は加熱処理温度が高くなるにつれ（又は加熱処理時間が長くなるにつれ）その収縮量を増大し、最大量 0.8% の収縮を生じる。更にこれ以上の加熱処理を与えると結晶は熱分解を起して崩壊した。以上のような結果を考慮すると、 N_2 零圧気内の加熱という実験条件のもとでは $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ へと固体状態での直接の相転移をすることなく、究局的にはそれは昇華熱分解をしてしまうことがわかった。したがって従来粉末法で報告さ

表4 1,740°Cに加熱された α -Si₃N₄ の原子座標及び占有率

原 子	位 置	x	y	z	占 有 率
Si(1)	6 (c)	0.0837(1)	0.5136(1)	0.6544(2)	0.993(2)
Si(2)	6 (c)	0.2568(1)	0.1686(1)	0.4509	1.000(0)
N(1)	6 (c)	0.6557(3)	0.6073(3)	0.4315(4)	1.037(9)
N(2)	6 (c)	0.3150(3)	0.3203(3)	0.6973(5)	1.040(7)
N(3)	2 (b)	1/3	2/3	0.5949(10)	1.047(9)
N(4)	2 (a)	0	0	0.4537(12)	0.981(9)

表5 1,740°Cに加熱処理された α -Si₃N₄ の原子間距離及び結合角*

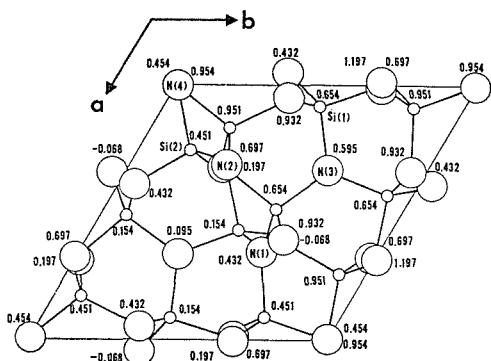
原子間結合*	距離(Å)(1,740°C)	原子間結合*	結合角度(1,740°C)
Si(1) ^a —N(1)	1.756(3)	N(1) —Si(1) ^a —N(1) ^b	110.22(10)
Si(1) ^a —N(1) ^b	1.728(2)	N(1) —Si(1) ^a —N(2) ^b	105.74(19)
Si(1) ^a —N(2) ^b	1.744(2)	N(1) —Si(1) ^a —N(3) ^b	110.37(14)
Si(1) ^a —N(3) ^b	1.734(1)	N(1) ^b —Si(1) ^a —N(2) ^b	112.39(13)
Si(2) —N(1) ^c	1.736(2)	N(1) ^b —Si(1) ^a —N(3) ^b	115.19(16)
Si(2) —N(2)	1.717(3)	N(2) ^b —Si(1) ^a —N(3) ^b	101.07(9)
Si(2) —N(2) ^b	1.725(3)	N(1) ^c —Si(2) —N(2)	113.55(12)
Si(2) —N(4)	1.765(1)	N(1) ^c —Si(2) —N(2) ^b	104.87(13)
N(1) —N(1) ^b	2.857(1)	N(1) ^c —Si(2) —N(4)	111.77(8)
N(1) —N(2) ^b	2.791(4)	N(2) —Si(2) —N(2) ^b	107.85(9)
N(1) —N(3) ^b	2.876(3)	N(2) —Si(2) —N(4)	108.52(22)
N(1) ^b —N(2) ^b	2.885(3)	N(2) ^b —Si(2) —N(4)	110.14(23)
N(1) ^b —N(3) ^b	2.923(2)	Si(1) ^a —N(1) —Si(1) ^d	119.07(12)
N(2) ^b —N(3) ^b	2.697(3)	Si(1) ^a —N(1) —Si(2) ^e	113.31(12)
N(1) ^c —N(2)	2.889(3)	Si(1) ^d —N(1) —Si(2) ^e	127.51(14)
N(1) ^c —N(2) ^b	2.743(3)	Si(1) ^d —N(2) —Si(2)	116.89(15)
N(1) ^c —N(4)	2.898(2)	Si(1) ^d —N(2) —Si(2) ^f	117.45(14)
N(2) —N(2) ^b	2.782(1)	Si(2) —N(2) —Si(2) ^f	123.08(12)
N(2) —N(4)	2.826(4)	Si(1) —N(3) —Si(1) ^d	116.44(9)
N(2) ^b —N(4)	2.861(5)	Si(2) —N(4) —Si(2) ^g	119.99(1)

* 対称操作 : (a)1+x-y, 1-y, -1/2+z; (b)y, x, -1/2+z; (c)1-y, x-y, z; (d)1-y, 1+x-y, z; (e)1-x+y, 1-x, z; (f)y, x, 1/2+z; (g)-y, x-y, z.

れていた $\alpha \rightarrow \beta$ への相転移の現象は、実は固体内部での結晶の直接の相転移現象をとらえているのではなく、 α -Si₃N₄ が熱処理を受けて一度昇華分解し、その分解した蒸気相が β -Si₃N₄ の微結晶を析出した過程をとらえたものであろうと解釈することができる。

次に、このような熱処理を受けて c 軸方向に収縮した α -Si₃N₄ が、その結晶構造上どのような変化を受けているのかということを検討するため(1,740°C, 3.5時間の加熱処理された α -Si₃N₄ 単結晶を試料として)、MoK α 線を用いた四軸自動X線回折計にて独立なゼロでない711個の回折反射を20≤110°の範囲で収集し、最小二乗法を用い

た計算プログラム OR FLS によってその結晶構造の精密化を試みた。精密化の計算の最終過程でR-値は2.9%に収斂し、表4に示した原子座標値及び原子の席占有率を得た。(なお精密化した α -Si₃N₄ の加熱試料の001面上の投影図は図3に示されている) これらの値と、加熱処理を与えたなかった元の α -Si₃N₄ の値(表1)とを比較すると、結晶構造内の各原子の位置は両者ともほとんど一致していることがわかる。つまり両者の結晶構造中の原子の配置に関しては、何らの変化のなかったことがわかる。次にプログラム OR FFE によって計算された各原子間の結合距離及び結合角度は表5に示されている。これを、加熱処理しなか

図3 1,740°Cで加熱処理された α -Si₃N₄ の

(001) 投影図

大きい円は窒素、小さい円はシリコンであり、各原子の数値はおのののZ座標値を表している。

ったもとの α -Si₃N₄ の値（表3）と比較してみると、もとの α -Si₃N₄ 結晶を c 軸方向に全体的に圧縮したときに予想される原子間距離、原子間角度のひずみがそのまま表5に反映していることがわかる。つまり加熱処理された α -Si₃N₄ 結晶は、わずかに c 軸方向にひずんだだけの結晶構造上の変化を示しながらも、依然として α -Si₃N₄ の低温型構造を変えることなく、昇華分解に至る寸前までそれを堅持していることがわかった。

以上の結果をまとめると、低温型 α -Si₃N₄ は、その転移が予想された温度近辺で、それが昇華熱

分解する一步手前までのぎりぎりに加熱されたとしても、低温型 α -Si₃N₄ の結晶構造を変えることなく堅持し、加熱処理がある限界点に至ると急速に昇華分解すること、そしてこの分解に至るまでのプロセスでは、低温型から高温型への固体内の相転移が存在しないということも明らかになった。

参考文献

- *1) K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka and T. Yamane : J. Am. Ceram. Soc. **58** 90 (1975)
- 2) S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack : p. 385 in Special Ceramics 5. Edited by P. Popper. British Ceramic Research Association, (1972)
- *3) K. Kijima, N. Setaka and H. Tanaka : J. Cryst. Growth **24/25** 183 (1974)
- *4) K. Kijima, K. Kato, Z. Inoue and H. Tanaka : J. Mat. Sci. **10** 362 (1975)
- *5) 井上善三郎, 木島式倫, 田中広吉 : 第21回人工鉱物討論会講演要旨集 83 (1976)
- 6) E. T. Turkdogan, P. M. Bills and V. A. Tippett : J. Appl. Chem. **8** 296 (1958)
- 7) P. Popper and S. N. Ruddlesden : Trans. Brit. Ceram. Soc. **60** 603 (1961)
- 8) S. N. Ruddlesden and P. Popper : Acta Cryst. **11** 465 (1958)
- 9) W. D. Forgang and B. F. Decker : Trans. Met. AIME **212** 343 (1958)
- *10) 猪股吉三 : 窯業協会誌 **82** 522 (1974)

5. Si_3N_4 及び $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の熱的安定性に関する研究

窒化けい素を耐熱材料として使用する場合、その基本的性質として、その分解温度並びに酸素の存在下で高温で加熱された場合の相変化を知ることは重要である。このような目的をもって研究を進め、 Si_3N_4 の分解温度は窒素 1 気圧のもとでは $1,839 \pm 14^\circ\text{C}$ であること及び $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 系の安定な固相は少なくとも $1,600^\circ\text{C}$ 以上では酸素分圧の上昇とともに $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$ と変化することを明らかにした。

5.1 Si_3N_4 の分解温度¹⁾

Si_3N_4 の分解温度は、窒素 1 気圧下で $1,900^\circ\text{C}$ 附近にあると考えられているが、この値の直接測定を試みた報告はない。過去に報告された Si_3N_4 の平衡蒸気圧と温度との関係から推算した値及び文献にみられる分解温度の値は、 $1,820 \sim 2,000^\circ\text{C}$ 附近に分散しており、この値はあいまいなまま放置されてきた。ここでは、加圧焼結の場合のように黒鉛と共に存在した系に対応する $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C-N}_2$ (1 atm) 系について検討した。

実験に用いた高純度 Si_3N_4 粉末は、純度 99.999% 以上のシリコン粉末 (<200mesh) を原子炉の減速材級 (灰分 < 20ppm, 嵩比重 > 1.70) の高純度素材で作成した黒鉛容器内に入れ、窒素気流中 ($\text{O}_2 < 5\text{ ppm}$, 露点 < -70°C) 中で $1,340^\circ\text{C}$ 及び $1,390^\circ\text{C}$ で各 1 時間づつ窒化した後 $1,500^\circ\text{C}$ に 5 分間保持して冷却し、 $\text{HF} + \text{NHO}_3$ 混酸で残留シリコンを除去し、水洗、乾燥して調製した。粉末 X 線回折による定量の結果、この試料は、 α 型と β 型の混合物で、 β 型を 95% 以上含んでおり、炭素の固溶に起因するのか、わずかに褐色に着色していた。

試料には、この他に国内二社の窒化けい素粉末、及び実験室で作成した反応焼結体を参考のために用いている。この反応焼結体は、前記シリコン粉末に窒化促進剤として Co_2O_3 を 2 wt% 添加し、加圧成型して窒素と $1,380^\circ\text{C}$ で反応させて得られたものである²⁾。前二者の純度は、メーカーの窒素含量の分析結果から 98% 程度と考えられ、

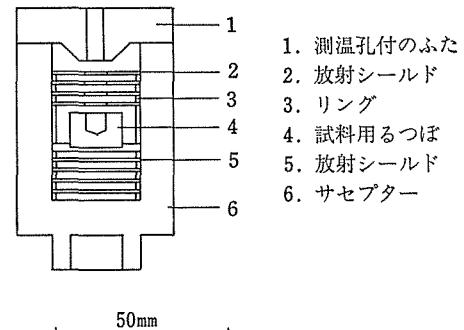


図 1 分解温度の測定に用いた黒鉛製セル断面

それも β 型を主としていた。

図 1 に示したような高純度黒鉛製のセルを作成し、サセプター内の小さな容器に試料を 20 mg ずつ入れ、セル全体を $2,500^\circ\text{C}$ で黒鉛化処理したフェルトで包み、縦形の高周波炉内に設置し、測定を行った。測温は、プリズムと石英窓を通じて上部から二色高温計で行った。温度計の指示値の補正は、図 1 と同じ仕様の別のセルを用い、シリコン一黒鉛系における融体の生成温度、 $1,408^\circ\text{C}$ ³⁾ と白金一黒鉛系の共融点 $1,736^\circ\text{C}$ ⁴⁾ を用い、分解温度の測定を 5 回行うごとに 1 回の割合で行った。シリコン及び白金には純度 99.999% 以上のものを用いている。

いずれの測定も、室温で炉内を 10^{-5} Torr 程度の真空中にした後、分解温度については窒素を、シリコンや白金についてはアルゴンを炉内に導入し、ガスの流通下で加熱を行った。セルは所定の温度に到達した後、分解温度については 10 分、融点については 1 分間 $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で保持した後冷却した。分解の有無の判定は、加熱後の試料の顕微鏡観察の結果で、溶融の有無の判定は、試料形状の変化を観察して行った。

前記した条件で、 $1,800^\circ\text{C}$ 附近に Si_3N_4 試料を長時間加熱すると、まず、試料と容器の界面に暗緑色の $\beta\text{-SiC}$ が生成し、界面から徐々に SiC に変質して行く。この変化の速度が、分解温度の近傍に 10 分間保持して、視感により 10% 以下が変質する程度であるのに対し、分解は速やかであっ

表1 実験結果

試 料	温度(°C)	結果*
高 純 度	1830	
	1838	
	1841	dec.
	1849	dec.
反 応 焼 結 (2% Co_2O_3)	1829	
	1833	
	1841	dec.
市 販 品 A	1834	
	1836	dec.
	1842	dec.
市 販 品 B	1830	
	1841	dec.

* dec. 分解に対応

た。遊離シリコンが生成すると、これが粉体を凝集させ、焼結体を収縮させるため、分解の判定は比較的容易であった。

表1に測定結果を示した。商用の粉末の分解温度は、高純度試料に比べて若干低いが、差異は極めて小さい。この結果から、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C-N}_2$ (1 atm) 系の Si_3N_4 の分解温度は $1,839 \pm 14^\circ\text{C}$ であろうと/or ことができる。

これまでの報告の結果を取りまとめたものが表2である。いずれも純粋な $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-N}_2$ 系で調べられたものではないし、試料の純度及び、これらの実験を行う際に用いられた発熱体や治具の材質も互いに異なるので、直接比較することは意味がないのかも知れない。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 系については Hincke 等⁵⁾ が $1,600 \sim 1,800^\circ\text{K}$ の温度域で調べ $2,250^\circ\text{K}$ と報告している。このデータにシリコンに関する補正を加えた Turkdogan 等⁶⁾ の値、

$1,857^\circ\text{C}$ と本実験で得られた値 $1,839 \pm 14^\circ\text{C}$ はほぼ一致している。

表2中 функе 等⁹⁾ のデータ、 $1,820^\circ\text{C}$ は、ここに述べた分解温度とは異なり、シリコン粉末の窒化反応による重量増加が、窒素1気圧下で認められなくなる温度の意である。したがって、昇華による飛散分を考慮すると、分解温度よりも若干低い値を示しているとみるべきである。

この研究で得られた値は、функе 等の値を除くと、既知のいずれよりも低い。表2にみられる相異が、実験に用いた試料の純度に起因するという考え方もあるが、表1に示した結果から、純度の寄与は小さそうである。この違いは、測温方法の違い、あるいは実験を行った系の違い、あるいは実験中の試料の温度分布の大小等に起因しているものと考えられる。

5.2 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 系の安定関係^{12, 13)}

Si_3N_4 の合成の際一般に共存を示しやすい α 及び β の二つの構造の生成割合は、合成方法、温度、雰囲気等によって異なり^{14)~22)}、シリコン粉末を窒化して合成する場合には、シリコンの純度や添加物によってかなり異なってくる^{19, 23)}。 α 型は高温で β 型に転移する^{14, 19, 24)} ことから、長い間低温型と考えられてきたが、酸素の固溶が α 型を安定化するとする考え方²²⁾も一部にある。

酸窒化けい素 ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)^{25)~27)} については Schumb 等²⁸⁾ や Washburn²⁹⁾ が加熱変化を、Ryall 等³⁰⁾ が、 $1,400 \sim 1,500^\circ\text{C}$ における熱的な安定性を調べている。しかしながら、加熱変化に関する結果は、細部が明りょうでない欠点があ

表2 報告にみられる分解温度

温度(°C)	反 応 系	参考文献
1857*	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$	$\Delta F = 213,400 - 100.2T$ $\log P \text{ atm} = 8.54 - 19250/T$
1981		5), 6)
~1900, >1871		7)
1820**	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-W}$	8)
1886	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$	9)
1860		10)
1839 \pm 14	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$	11) 本実験

* Hincke 等⁵⁾のデータの修正値⁶⁾

** 敵密には分解温度ではない。(文中参照)

窒化けい素に関する研究

表3 実験に用いた4試料の鉱物組成

試 料	結晶相の wt%		
	Si ₂ N ₂ O	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄
β-SN	—	24.3	75.7
α-SN	—	96.3	3.7
3.0-SON*	95.4	3.0	1.6
2.5-SON*	97.6	1.6	0.8

る。このような状況を踏まえ、ここでは Si-N₂-O₂ 系におけるこれらの化合物の安定関係を再確認すべく 1,600°C 以上の高温域で、主として固相に着目しながら実験を行ってみた。

実験に用いた Si₃N₄ は、高純度シリコン（純度 > 99.999%）の粉末を窒化して合成したもので、α 型に富んだ試料には微粉 (< 2 μ) を、β 型に富んだ試料には比較的粗い粉末 (< 200mesn) を用いた¹²⁾。Si₂N₂O を主とする試料は、シリコンとシリカ（純度 99.995%，粒径 < 2 μ）の微粉末を mol 比で 3 : 1^{20,25)}、及び 2.5 : 1²⁷⁾ の比率で混合したものを、1,450°C で 3 時間窒化処理して合成した¹²⁾。（これらを以下に 3.0-SON、2.5-SON と記す）この条件で作成した試料には 10~15% の収縮と、混合比 3 の場合 36.6%（理論値 38.8%）、2.5 の場合 34.1% の增量が認められた。いずれの試料にも、X 線回折により、遊離シリコン及びクリストバライトの存在は認められなかった。このようにして得られた試料の X 線回折による生成鉱

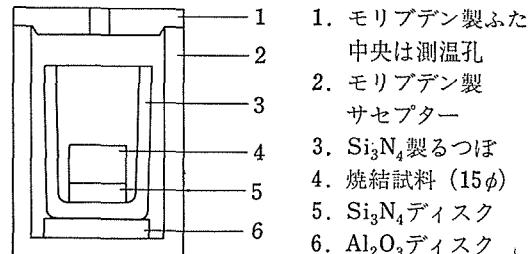


図 2 加熱実験に用いた加熱室の構成

物の定量結果を表 3 に示す。表 3 中 α-SN 及び β-SN は、それぞれ α 型及び β 型に富んだ試料の意である。

図 2 に示したような状態で高周波炉内にこれらの試料を入れ、大気圧の窒素気流中で、1,530, 1,630, 1,730°C に加熱し鉱物組成の変化を調べた。Si₂N₂O に関する結果は表 4 に、表 5 には α 型に関する結果を示した。

表 4 にみられるように、3.0-SON は 1,730°C に 8 時間保持すると 60% 近い減量を示して完全に β-Si₃N₄ に変化する。2.5-SON の場合は、更に大きな減量を示すが、減量と鉱物組成の変化は、温度の高低にかかわらず両者とも同じである。試料の破断面には、この変化が試料の外部から内部に向って明りょうな境界を有しながら進行していることを示していた。3.0-SON は、再加熱によっ

表 4 Si₂N₂O に関する加熱実験の結果

試 料	温 (°C)	度 時 間 (h)	重 量 減 (%)	鉱物組成 (wt%)		
				Si ₂ N ₂ O	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄
3.0-SON*	1730	0.5	11.2	95.7	1.9	2.3
	1730	2	40.4	63.2	1.5	35.3
	1730	8	59.6	0	0	100
	1630	2	8.4		N. D**	
	1630	8	30.9	77.5	2.4	20.1
	1530	8	4.7		N. D	
2.5-SON*	1730	0.5	13.4	97.3	0.6	2.1
	1730	2	45.9	68.3	0	31.7
	1730	8	65.0	0	0	100
	1630	2	12.1		N. D	
	1630	8	31.4	87.9	1.5	10.6
	1530	8	4.5		N. D	

* 初期状態は表 3 参照。

** 組成計算はしなかった。

表5 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の加熱実験の結果

試料	温度 (°C)	時間 (h)	組成 (%)		重量減 (%)
			α 型	β 型	
初期試料			95.5	4.5	
1	1730	8	0	100	1.61
2	1730	2	2.2	97.8	1.34
3	1730	1	60.6	39.4	1.25
4	1730	0.5	85.2	14.8	0.92
5	1630	8	88.5	11.5	0.95
6	1630	2	92.5	7.5	0.64

て収縮を示さなかったが、2.5-SONは1~2%の収縮を示した。減量は、1,530°Cでも認められたが、わずかであったので、1,630°C、2時間加熱の試料とともに組成変化は計算しなかった。

表5の α 型の転移に関する結果は、1,730°Cではこの転移がかなり速やかに進行し、8時間保持した試料では完全に β 型に変ってしまっている。試料の減量速度は加熱時間とともに減少する傾向を示しており、転移は、1.2~1.3%程度の減量値を示す時点で、かなり急速に進行していることがわかる。

表4の結果は、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は開放条件下で加熱すると次式のような形で分解が進行することを示している。



$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を完全に分解させると、この式から53.3%の減量が期待されることになる。3.0-SONの場合には、完全に $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に変化した時点で59.6%の減量が認められた。両者の間に若干のずれが認められるが、3.0-SONの酸素含量は化学分析から18.1% ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の理論値: 16.0%) であった。この酸素量に対応してこの式から期待される理論的な減量は60.3%である。この値は前記した59.6%とよく一致しており、前記反応式の妥当性を裏付けている。

表5にみられる減量も $\alpha\text{-SN}$ 試料中の酸素が前記したのと同様な反応式に従う飛散に対応しているもののように考えられる。

表4及び表5に示した結果は $\text{Si-N}_2\text{-O}_2$ 系の安定な固相は、少なくとも1,600°C以上で、酸素分圧の上昇とともに $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$ と変化することを示している。1,600°C以上で $\beta\text{-}$

Si_3N_4 と $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の間に α 型が位置を占めることはない。

参考文献

- *1) 猪股吉三、井上善三郎: 烷業協会誌 81 10 441 (1973)
- 2) 鈴木弘茂: Bulletin of the Tokyo Institute of Technology 54 163 (1963)
- 3) R. I. Scace and G. A. Slack: "Silicon Carbide, Proc. Conf, Boston, 1959" Pergamon Press, London (1960) p. 24
- 4) M. R. Nadler and C. P. Kempter: J. Phys. Chem. 64 1468 (1960)
- 5) W. B. Hincke and L. R. Brantley: J. Am. Chem. Soc. 52 48 (1930)
- 6) E. T. Turkdogan and P. Grieveson: Trans. Met. Soc. AIME 227 1143 (1963)
- 7) С. Дэшмен: "Научные основы вакуумной техники" ид (1950)
- 8) J. F. Collins and R. W. Gerby: J. Metals 7 612 (1955)
- 9) B. Функе, Г. В. Самсонов: ЖОХ 28 267 (1957)
- 10) R. D. Pehlke and J. F. Elliot: Trans. Met. Soc. AIME 215 781 (1959)
- 11) J. White: Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 11 29 (1972)
- *12) 猪股吉三: 烷業協会誌 82 10 522 (1974)
- *13) 猪股吉三: 烷業協会誌 82 9 508 (1974)
- 14) W. D. Forgeng and B. F. Decker: Trans. Met. AIME 212 343 (1958)
- 15) P. Popper and S. N. Ruddlesden: Trans. Brit. Ceram. Soc. 60 603 (1961)
- 16) O. Borgen and H. M. Seip: Acta Chem. Scand. 15 1789 (1961)
- 17) S. N. Riddlesden and P. Popper: Acta Cryst. 11 465 (1958)
- 18) D. Hardie and K. H. Jack: Nature 180 332 (1957)
- 19) 成瀬 亘、野尻政春、多田雅文: 日本金属学会誌 35 8 731 (1971)
- 20) Г. В. Самсонов: "Неметаллические Нитриды" Москва (1969)
- 21) A. G. Evans and R. W. Davidge: J. Mat. Sci. 5 314 (1970)
- 22) S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack: "Special Ceramics 5", Edited by P. Popper, British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent (1972) p. 271 385
- 23) H. Suzuki: Bulletin of the Tokyo Institute

窒化けい素に関する研究

of Technology 54 163 (1963)

24) E. T. Turkdogan, P. M. Bilis and V. A. Tippet : J. Appl. Chem. 8 296 (1958)

25) C. Brosset and I. Idrestedt : Nature 201 1211 (1964)

26) C. A. Andersen, K. Keil and B. Mason : Science 146 256 (1964)

27) 鈴木弘茂, 保坂卓男 : 烟業協会誌 75 4 111 (1967)

28) W. C. Schumb and R. A. Lefever : J. Am. Chem. Soc. 76 5882 (1954)

29) M. E. Washburn : Am. Ceram. Soc. Bull. 46 667 (1967)

30) W. E. Ryall and A. Muan : Science 165 1363 (1969)

6. Si_3N_4 の酸化及び酸化防止に関する研究

窒化けい素を空気中で使用する場合、その酸化機構の解明及び酸化防止対策を樹てることは非常に重要である。そこでまず $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ では、酸化機構に差があるのか、また耐酸化性に著しい差があるのかについて実験を進めた。酸化機構は両者ともその表面に形成された α -クリストバライト層を通じての酸素の拡散によって律速され、酸化速度は見掛け上 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ のほうが大きいが、両者の表面積を考慮すると酸化速度の差は、従来報告されているデータよりもわずかであることを明らかにした。

また反応焼結法によって得られた焼結体の耐酸化性を向上させる対策の一つとして、焼結体表面部の開気孔にシリコンを含浸させる方法について研究し、本法は約1,400°Cまでの耐酸化性の向上に有効であることを確めた。

6.1 α -及び $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の酸化¹⁾

窒化けい素を高温で使用する場合、酸化雰囲気では表面から SiO_2 に酸化される。この問題については既に多くの研究^{2)~5)} がなされており酸化機構等明らかにされつつある。

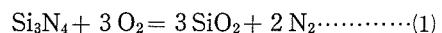
Si_3N_4 にはともに六方晶形である α , β の二種の結晶形がある。 Si_3N_4 の合成法として最も一般的に用いられるのは Si の窒化である。その際生成物は α 型と β 型の混合物である。 α , β の酸化速度の差についてはそのような混合物を用いて行われ、 β 型は α 型より耐酸化性が大きいと発表されている^{4), 5)}。X線回折で決めた α/β 比と酸化速度を比較して推定したもので次のような問題点がある。

第1は一般に Si 粉末を窒化した場合、 α 型は気相成長による小さい纖維状結晶であるのに対し、 β 型は原料 Si 粒子がそのまま又は融解後窒化されたものであり⁶⁾、それぞれの表面積比と X 線回折による量比は対応しないことである。第2は既に 3.3.4 で述べたように Si の窒化の際、窒素ガス中の酸素と Si 表面の反応の方が窒化反応に熱力学的に優先するので、表面では高酸素圧下

で安定な物質（条件に応じて、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 又は SiO_2 ）が生成し、そのトラップ作用で内部では $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が生成する。したがって原料粉末の内、細かい粒子は α 型へ、粗い粒子は β 型に窒化され、第1の問題と同じ理由で酸化速度と α/β 比の対応は不正確な情報を与える。それらの問題点はともに α 型は β 型より見掛け上の酸化速度が実際より大きく測定されることを示す。そこで純粋な α 及び β 型を使用し、酸化速度を求め、耐酸化性を比較することにした。

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末として既述（3.2）の方法で得られた物を使用した。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ として電気化学製試料を用いた。化学分析の結果 N; 38.5, Si; 58.3, Fe; 1.0, Ca; 0.2, Al; 0.2, C; 0.1 (重量) % であった。表面積は 3 m²/g、中性子による放射化分析の結果 O; 15% である。

窒化けい素の酸化反応は式(1)で示される。



完全に酸化されると 28.5% の重量増加がある。

電気式天秤を用いて、白金炉中で加熱した試料の重量変化を自動記録し得る装置を製作した。重量変化の測定温度は 1,200~1,400°C とし、窒素ガス中で所定温度まで上昇させた後、酸素ガスに変えることにより行った。試料は 30~40mg 使用

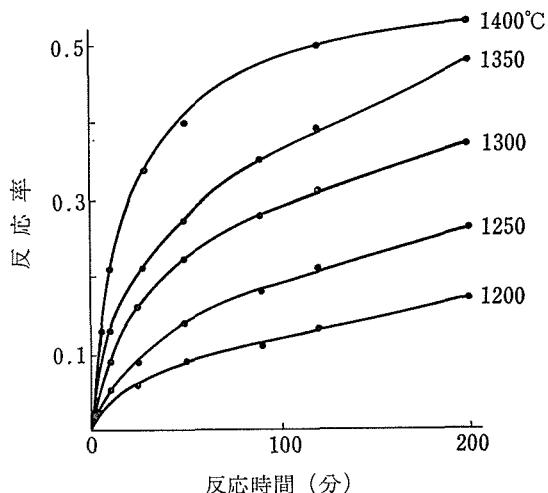


図1 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の反応率と反応時間の関係

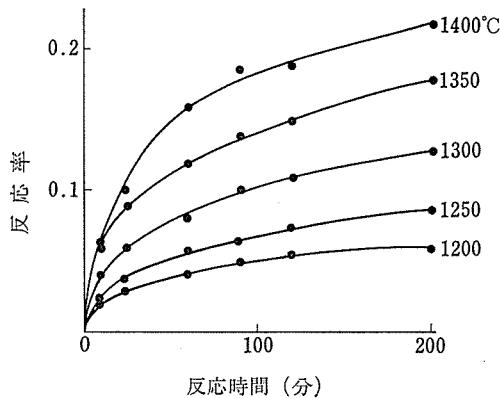


図2 β -Si₃N₄ の反応率と反応時間の関係

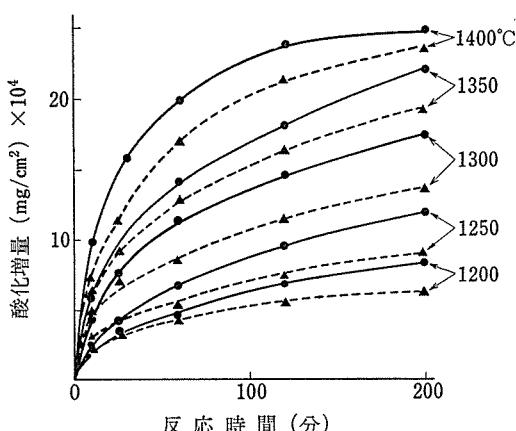


図3 α -Si₃N₄ (—●—) 及び β -Si₃N₄ (…▲…) の酸化速度

し、測定精度は $\pm 0.1\text{mg}$ であった。

各温度における α -及び β -Si₃N₄ の反応率と時間の関係をそれぞれ図1, 図2に示す。同一温度での比較から α 型の酸化速度は β 型の2~3倍である。これを表面積当たりに直し、比較したのが図3である。成瀬等⁴⁾や Tetard⁵⁾の結果と同じく α 型の酸化速度の方が β 型より大きい結果が得られたが、その差は図1, 図2に示されたのよりずっと小さい。図3の結果を $(dw)^2$ と t のプロットにすると図4に示されるように反応率が小さい範囲で直線性が成立する。これは酸化反応が放物線則の式(2)に従うことを示す。

ここで dw は単位表面積当たりの重量増加(g/cm²), t は反応時間(分), k , C は定数である.

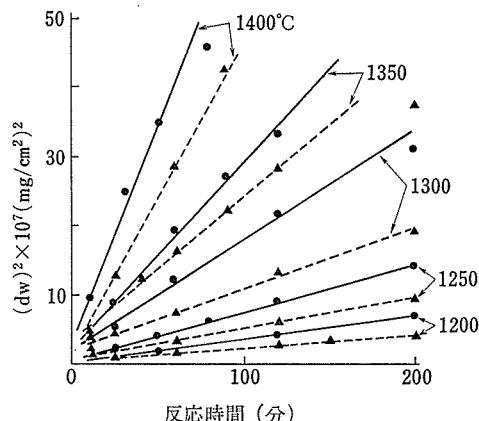


図4 $(dw)^2$ と t のプロット (記号は図3と同じ)

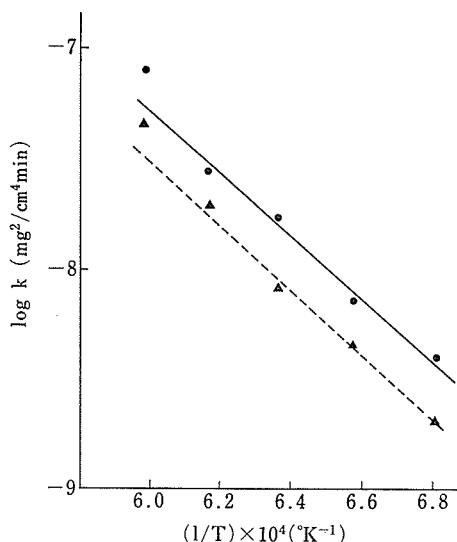
このことは酸化反応の律速過程は生成物層（ α -クリストバライド）を通じて行われる酸素又は窒素の拡散であることを示す。 $\log k$ と $1/T$ のアレニウスプロットは図5に示したように直線で、その勾配から見掛け上の活性化エネルギーは α 型では 62 Kcal/mol 、 β 型では 68 Kcal/mol であり誤差範囲内で一致した。

Evans と Chatterji²⁾ はシリコンの酸化, Tetard 等⁵⁾ は窒化けい素の酸化から, 表面の生成物である α -クリストバライト又はシリカ中を酸素が拡散するのが律速過程であると推定し, 活性化エネルギーはそれぞれ 43, 35 Kcal/mol と求めた。

一方 Horton³⁾は窒化けい素, Adamsky⁶⁾は炭化けい素の酸化反応の解析から酸素の拡散の活性化エネルギーはそれぞれ 61, 66 Kcal/mol としな

本実験の結果は Horton と Adamsky の結果とよく一致した。窒素分圧の変化は酸化速度に影響を及ぼさず窒素の拡散は律速ではないので⁷⁾、得られた活性化エネルギーは生成物である α -クリストバライト中の酸素の拡散に対応すると考えられる。本実験の結果 α 型と β 型の酸化反応速度の差は従来報告されたほど大きくなく、その機構は同じであることが明らかとなった。

窒化けい素焼結体を酸化雰囲気で使用する場合、ホットプレスで得た高密度焼結体は表面に生成するシリカが酸素の拡散抵抗となり耐酸化性は

図5 $\log k$ と $1/T$ のプロット(記号は図3と同じ)

大きい。しかし反応焼結で得た密度のあまり大きくない焼結体では開孔内に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の微結晶が生成しているため酸化速度が大きい。したがって反応焼結で得た材料は耐酸化性に劣り、酸化雰囲気で使用するためには 6.2 で述べるような耐酸化性を改善する処理が必要である。

6.2 窒化けい素反応焼結体の酸化防止法⁸⁾

窒化けい素焼結体を得る方法の一つに反応焼結法がある。この方法は、シリコン粉末の成型体を窒素雰囲気下で、1,400°C 附近に加熱することにより窒化し、窒化けい素焼結体を得る方法である。窒化処理により、初期の成型体はほとんど寸法変化を示さないから、高い寸法精度で製品をつくることができ、このような製品で市販されているものもある。

この方法で得られる焼結体の欠点は、それらが一般に20%程度の気孔率を有し、気孔のほとんどが開気孔であるため、耐酸化性に劣ることと、気孔率が高いため、高強度な焼結体が得られない点にある。ここでは焼結体表面にシリコンを含浸することにより、耐酸化性を向上させるべく、シリコンと Si_3N_4 焼結体とのぬれ、及びこのような含浸層を有する焼結体の酸化特性を検討した結果について簡単に触れる。

実験に用いた反応焼結体は、1 gr の高純度シリコン微粉末（純度: 99.999%，粒径 < 2 μm ）に蒸留水を数滴加えて湿らせ、径 15mm ϕ 、厚さ約 4 mm の円板状に成形した後乾燥、アルミナ質炉心管を有する環状炉内で 1,400°C で 12 時間、1,420°C に 4 時間加熱し、1 気圧の窒素 ($\text{O}_2 < 0.5\text{ppm}$ 、露点 < -60°C) と反応させて得た。

得られた反応焼結体は、遊離シリコンを含まず、 α と β の比は、ほぼ 96: 4 であった。平均的な気孔率は約 28% である。

まずシリコンと焼結体とのぬれを検討するため、高純度黒鉛製（純度 99.998%）サセプター内に Si_3N_4 製の試料固定台を置き、これにシリコン単結晶片をのせた前記焼結体をのせ、1 気圧の窒素気流中で高周波加熱によりシリコンの融点直上まで昇温する実験を行った。結果の代表的な例は図 6 に示したようなもので 1,430~1,450°C で 10~15 分間保持することにより、焼結体表面に薄いシリコンの含浸層が形成された。

実験後、高周波電源を断として試料を放冷した。冷却曲線から求めた温度降下のとき定数は約 10 分であった。この含浸層の完全性を光学顕微鏡と水を用いた含浸法で調べ、亀裂や開気孔はなく、気密な表面層であることを確認した。図 7(a) はこのような含浸層の破面の走査型電子顕微鏡写真である。図 7(b) には、焼結体内部でシリコンを含まない領域を示した。この部分の組織は、含浸前とほとんど変わっていない。図 7(c) は、含浸部の破面を $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 混酸で処理してみた結果である。図 7(a) と図 7(c) との比較により、シリコンの含浸過程で Si_3N_4 の粒成長がかなり活発に起っていることがわかる。含浸層内の Si_3N_4 は、 β 型を主としていた。

含浸層の厚みは、同一試料内ではほぼ一定であったが試料間では差が認められ、一般に $40\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 程度のものであった。試料間の相違は、加熱条件の違いに起因するものと考えられる。

次に、このような含浸処理を施した反応焼結体の酸化特性に関する実験結果について触れる。実験に用いた試料は、ぬれ試験に用いたのと同様にして調製した。酸化試験には熱天秤を用い、湿空中で 1,400°C まで行った。試料は、アルミナ質のつぼ中に入れ、白金線で天秤に接続させた。表 1

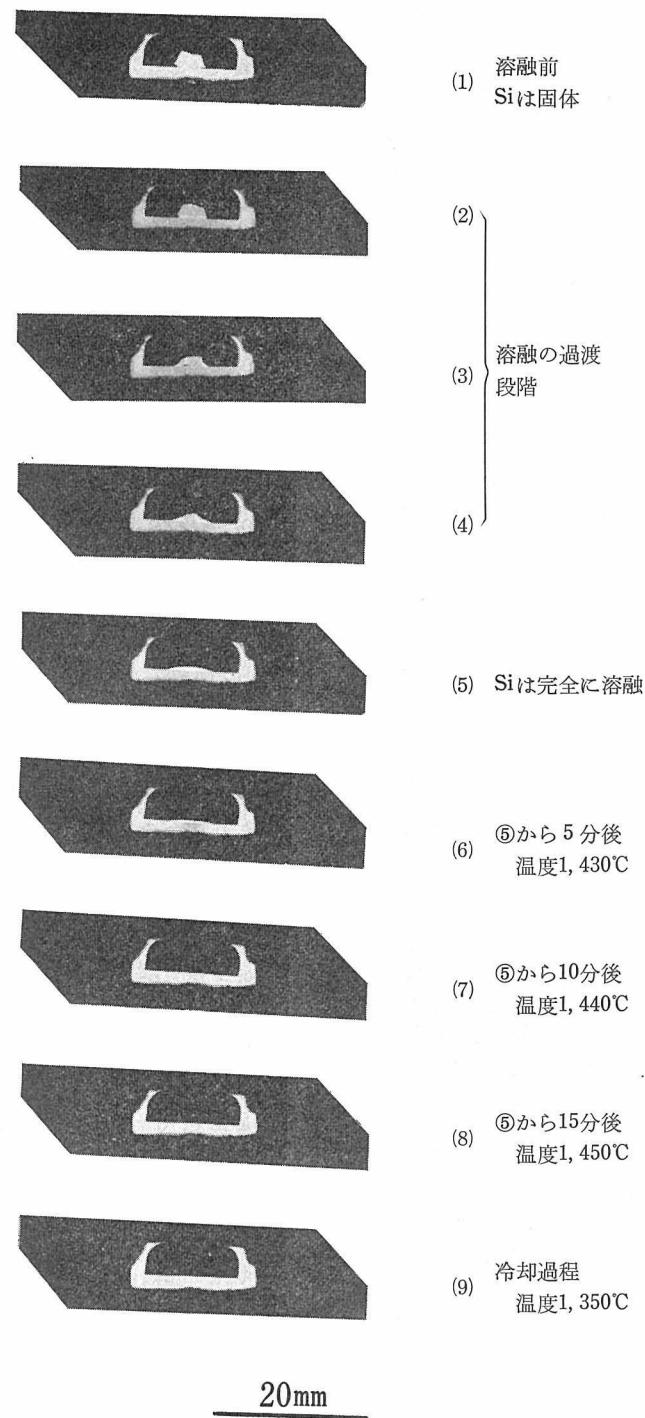
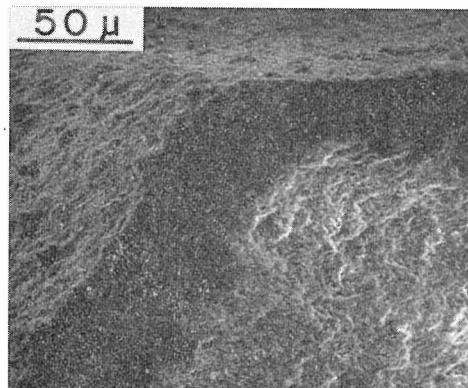
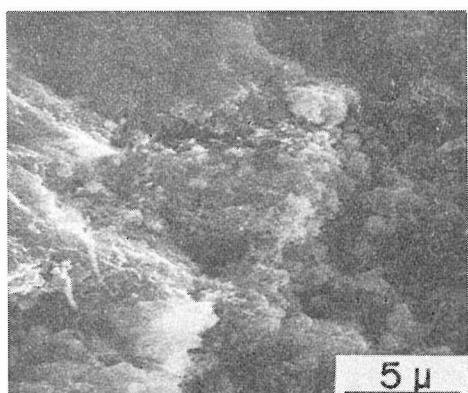


図6 シリコンと Si_3N_4 反応焼結体とのねれに関する実験結果の一例

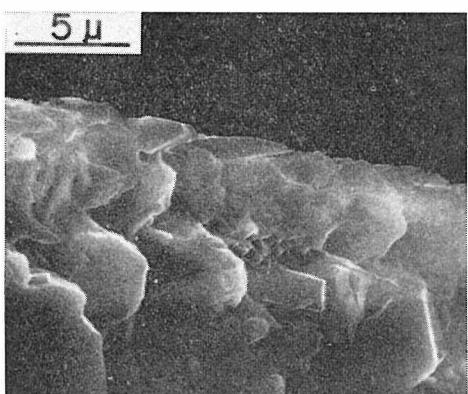
表1 熱天秤による湿空中の酸化実験の結果（加熱速度及び相対湿度はそれぞれ200°C/h 及び20°Cで80%である）



(a)



(b)



(c)

図7 シリコンを含浸した焼結体破面の走査型電子顕微鏡写真
 (a) 右下部分が破面で暗い部分が含浸層に対応している
 (b) シリコンを含まない部分の破面
 (c) 含浸層破面からシリコンを除去した結果

温度 (°C)	重量増加(mg/cm ²)		
	含浸しない試料	Si 含浸試料	
	3 mg/cm ² *	6.5 mg/cm ² *	
400	0	0.01	0.05
500	0.21	0.03	0.10
600	0.45	0.04	0.04
700	0.52	0.01	-0.04
800	0.65	-0.05	-0.10
900	1.06	0.17	0.03
1000	1.60	0.41	0.07
1100	3.23	0.77	0.08
1200	6.95	0.94	0.01
1300	16.4	1.08	-0.08
1400	21.1	1.57	-0.10
冷却後の 秤量結果	21.2	1.65	0.10

* 含浸層中のシリコンの含量

は、実験結果である。

含浸量の少ない試料（含浸層の厚さ：約45μ）の場合でも、酸化増量は含浸しない試料の1/10以下であり、含浸量の多い試料（含浸層の厚さ：約100μ）ではほとんど増量が認められていない。含浸しない試料の酸化増量には、1,350°C以上で飽和する傾向が認められるが、これは、焼結体表面に形成された酸化層の保護作用によるものであろう。これらの結果から、焼結体表面へのシリコンの含浸により、耐酸化性が格段に向上することがわかる。

高純度 Si_3N_4 は、元来、高純度な窒素雰囲気中で溶融シリコンと良好なねれを示すと考えられるが^{9)~11)}、焼結体中への少量の酸素の導入¹²⁾でねれなくなる。別の実験結果であるが、 Si_3N_4 とシリコンは、空气中ではねれないし、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 及び SiO_2 とシリコンとは例え窒素雰囲気中であってもねれなかった。したがって Si_3N_4 と Si とは、雰囲気中の酸素分圧が溶融シリコン- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 系の平衡値¹³⁾以下にならないとねれないのではないかと考えている。

前記した反応焼結体にシリコンを含浸する際に、焼結体表面にのみ含浸層が形成され、含浸が

窒化けい素に関する研究

内部にまで及ばない事実もこのような事情と関連しているのであろう。反応焼結体表面に存在する酸素は、内部に比べて飛散しやすい¹⁴⁾と考えられるからである。焼結体表面がシリコンの含浸により気密になると、内部からの飛散は一層抑制されることになろう。

ここで述べた含浸層の安定性については、実験に供した試料が小さいため、まだ検討の余地が残されている。大形試料の場合には、 Si_3N_4 とSiのわずかな膨張差¹⁵⁾があるいは問題になるかも知れない。

参考文献

- *1) M. Mitomo and J. H. Sharp : 烟業協会誌 **84** 1 41 (1976)
- 2) J. W. Evans and S. K. Chatterji : J. phys. chem. **62** 1064 (1958)
- 3) R. M. Horton : J. Am. Ceram. Soc. **52** 3 121 (1969)
- 4) 成瀬 亘, 野尻政春, 多田雅文 : 日本金属学会誌 **35** 731 (1971)
- 5) D. Tetard, P. Lortholary, P. Goursat and M. Billy : Rev. int Htes. et Refract. **10** 153 (1973)
- 6) R. F. Adamsky : J. Phys. Chem. **63** 305 (1959)
- 7) P. Goursat, P. Lortholary, D. Tetard and M. Billy : "Reactivity of Solids", P. 315 (Ed. J. S. Anderson et al, Chapman and Hall (1972)
- *8) 猪股吉三 : 烟業協会誌 **83** 1 9 (1975)
- 9) A. G. Evans and R. W. Davidge : J. Mat. Sci. **5** 314 (1970)
- *10) 猪股吉三 : J. Cryst. Growth **21** 317 (1974)
- *11) 猪股吉三, 井上善三郎 : 烟業協会誌 **81** 10 441 (1973)
- 12) S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack : "Special ceramics 5" Edited by P. Popper, Brit. ceram. Res. Assoc. Stoke-on-Trent P. 271 (1972)
- 13) W. R. Ryall and A. Muan : Science **165** 1363 (1969)
- *14) 猪股吉三 : 烟業協会誌 **82** 10 522 (1974)
- 15) P. J. Burkhardt and R. F. Murvel : J. Electrochem Soc. **116** 864 (1969)

7. Si_3N_4 の焼結に関する研究

最近窒化けい素焼結体は、耐熱合金に代替する高強度耐熱構造材料として注目され、各国において研究が進められている。元来 Si_3N_4 は共有結合性の強い物質であるため、イオン結合性の強い Al_2O_3 や ZrO_2 などの酸化物で行われているような焼結方法—添加物を加えずその物質粉末単独を高温で焼成して高密度焼結体を得る方法—は応用が困難である。そこで窒化けい素独特の各種の焼結方法がとられているが、主なものとして反応焼結法とホットプレス法が挙げられる。

反応焼結法は、シリコン粉末に適当な有機質のバインダーを加えて希望する形状に成形し、これを数百度で加熱してバインダーを除去し、ついで窒素雰囲気中で1,450°C 付近まで加熱して、Si と N_2 を反応させて Si_3N_4 焼結体を得る方法で、窒化反応と焼結を同時に行わせるので反応焼結法といわれている。

この方法の特徴は、窒化反応前後における寸法変化がほとんど起らないために仕上り精度が極めて正確であり、また各種の成形方法が応用できるので複雑な形状の製品を容易に製作することができるなどである。

しかし本方法は焼結理論上気孔率を低下させることが難しく、低-中密度の焼結体であるので、強度の大きい製品を得ることは困難である。

反応焼結法の基礎は窒化反応であるので 3.3 で述べた研究成果がそのまま本焼結法の基礎として適用できる。

ホットプレス法は、 Si_3N_4 粉末を黒鉛製の押型に入れ、高周波誘導加熱によって高温度に加熱し、数百気圧の圧力下で焼結させる方法で、気孔率の少ない高強度焼結体を得ることができる。しかしこの際 Si_3N_4 単独ではほとんど焼結しないので、これに MgO を添加してマグネシウムを含む珪酸塩の液相を生成させて焼結する方法、 Al_2O_3 を Si_3N_4 中に固溶させて焼結する方法、 Y_2O_3 を添加してガラス相を生成させて焼結し、あとでこのガラス相を結晶化させるなどの各種の方法が開発されている。

しかしいずれの方法も、その基礎的事項が整理されておらず不明の点が多いので、これらの解明に努力した。

また上記以外の焼結方法として、雰囲気加圧焼結法や常圧焼結法についてもその基礎的事項について検討を加えた。

7.1 ホットプレス法による焼結

高純度な Si_3N_4 は例え高温で加圧焼結しても容易にち密化しないが、少量の MgO 、 Al_2O_3 及び Y_2O_3 等を添加することにより加圧焼結によるち密化が可能になる。ここでは Al_2O_3 、 MgO 及び ZrO_2 の助剤としての寄与のしかたについて研究した結果を以下に記す。

7.1.1 Al_2O_3 を加え加圧焼結した Si_3N_4 の微細構造¹⁾

Al_2O_3 を添加して加圧焼結した Si_3N_4 焼結体^{2)~5)} は MgO 添加の場合に比べて耐酸化性が優れることから数多くの研究結果が発表されているが、焼結体の微細構造に関する知識は乏しかった。この系の焼結体は、酸素含量の高いムライトに類似の構造を有すると考えられている介在相（以下に X—相と記す）ないしそのガラス化物と $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と同じ構造を有する $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{NO}_3$ 系固溶体粒子（以下に $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ と記す）とから構成されるであろうことは予見されていたが、従来の破面の直接観察によつては、両者の弁別が難しかった。そこで介在相のみを選択的にエッティングすることをフッ化水素酸を用いて検討してみた。

焼結体の作成に用いた Si_3N_4 粉末は、純度 99.9% のシリコン粉末を 1,400°C 附近で 1 気圧の窒素

表 1 原料 Si_3N_4 の分析結果

Si*	N*	O**	Al***	Fe****	計
58.7	38.8	0.52	0.16	0.07	98.9

数値はいずれも wt-%、蛍光 X 線分析による Ca 及び Mg の含量は、いずれも 0.05wt-% 以下と推定

*文献5)参照 **He による放射化分析の結果

吸光光度法 *蛍光 X 線分析の結果

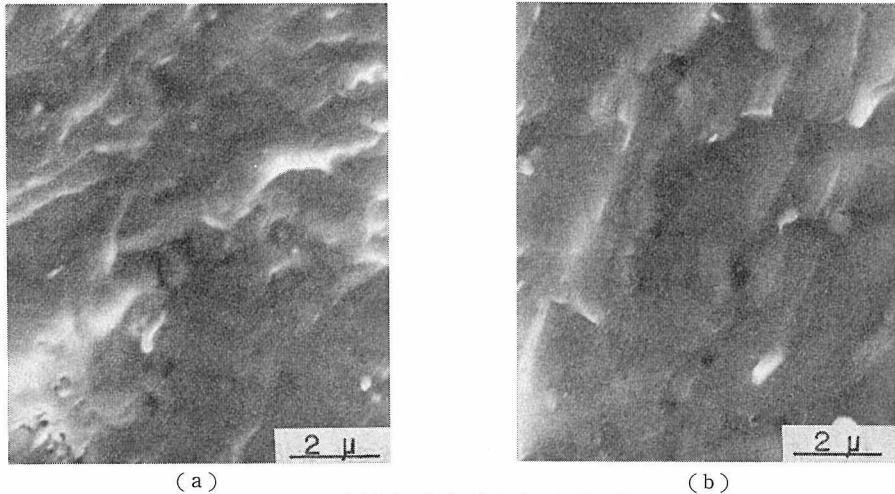


図1 破断面の走査型電子顕微鏡写真

(a) 加圧焼結後
(b) 燃鉈後

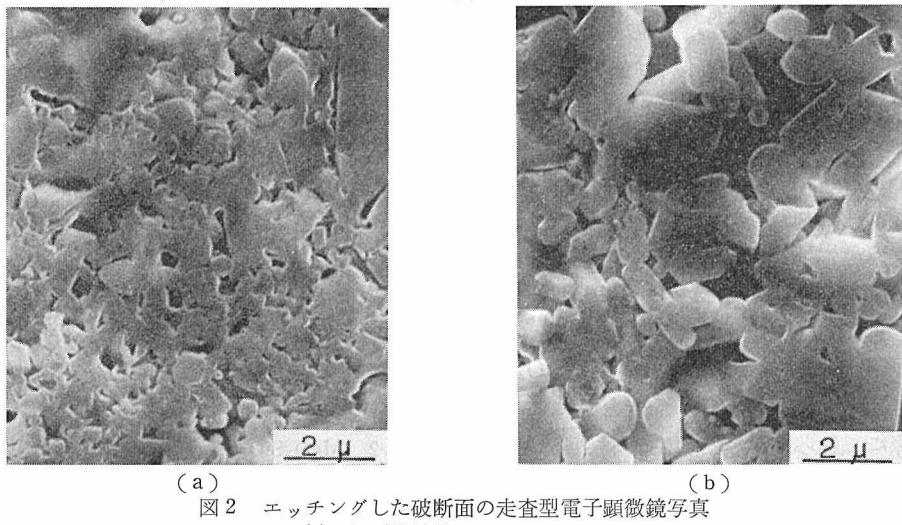


図2 エッティングした破断面の走査型電子顕微鏡写真

(a) 加圧焼結後
(b) 燃鉈後

と反応させて得た生成物を、高アルミナ質ボールミルで粉碎して調製したもので、 α 型と β 型の含有比はほぼ1:1、分析結果は表1に示すようなものであった。

表中、0.3wt%の Al_2O_3 に相当するAlは、粉碎時の汚染によるものである。シリコンと窒素の分析結果⁶⁾にはかなりよい化学量論性が認められるが、粉末X線回折の結果には1%程度の遊離シリコンが認められた。酸素含量は、 ^3He を用いた放射化分析の結果から求めた。粉末の一次粒子径は 0.5μ 以下、二次粒子径は 3μ 以下程度のものであった。 Al_2O_3 には純度99.9%以上、粒径

0.1μ 以下のものを用いた。

これらの原料を Al_2O_3 が30wt%となるよう精秤、混合し、BNを塗布した黒鉛型を用い、1,750°C、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧下で、10分間、窒素1気圧の気流中で加熱し、焼結体を得た。図1にはこのようにして得られた試料の破断面を、同様の試料を1,700°Cで2時間1気圧下で燃鉈したものと対比し、走査型電子顕微鏡写真で示した。図2はこれら二つの試料の別の表面を濃フッ化水素酸で15分間、室温でエッチした場合の結果である。

二つの試料の粉末X線回折結果は、いずれの試料も、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及びガラス相とからな

り、前記焼鈍により、加圧焼結後30%程度存在した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ がほとんどすべて $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ に変化していることを示していた。焼結体中のガラス相は1,400~1,500°Cで24~12時間の焼鈍で主としてX相として結晶化することも確かめられた。

この事実と図1及び図2とを対比すると前記エッチングは選択的にX相に近い組成を有するガラス相を除去していることが理解される。長時間のエッチングでは、 β -及び $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ も影響を受けるようである。図と既報の事実^{3,4)}から次のようなことが結論できる。

- (1) 30wt%程度の Al_2O_3 の添加であると、焼結体は β -と $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ あるいは $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子と、粒子間隙を埋めるX相ないしそれと近似組成を有するガラスによって構成される。
- (2) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ から $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ への固溶化の進行に伴い、粒成長が起るが、この固溶化と粒成長は、主としてX相に近似した組成の高温融液を介して進行する。

7.1.2 Si_3N_4 と MgO との反応及び $\text{MgO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 系の相平衡関係⁷⁾

Si_3N_4 の焼結助剤のうち最もよく研究され、データが豊富なのが MgO である^{5,8~10)}。しかしながら1,700°C附近における MgO と Si_3N_4 との反応に関してはまだ不明な点が残されていた。S. Wild等⁹⁾は、高温で Mg_2SiO_4 及び MgSiO_3 等が生成し、これらの高温融液が焼結を促進すると考え、実際にこれらの化合物の生成事実を示した。彼らは、 Si_3N_4 原料が随伴する酸素がこれらの化合物の生成に寄与すると考えたが、原料が高純度な場合にどうなるのかは不明であった。

一方小山等¹⁰⁾は、1,730°Cで MgO は30mol% (約11wt%) 程度まで Si_3N_4 中に固溶し、それ以上の添加で複合窒化物、 MgSiN_2 を生成すると考えた。これらの状況を踏まえ、 Si_3N_4 と MgO との高温における反応及び $\text{MgO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 系の相平衡関係を検討してみた。

原料として用いた Si_3N_4 粉末は7.1.1で記したものと同じである。 MgO には、特級塩基性炭酸マグネシウムを空気中で1時間仮焼して得たものを、 SiO_2 には SiCl_4 を水蒸気の存在下で熱分解して得た高純度な微粉を用いた。 Mg_3N_4 及び MgSiN_2 は、 Mg 粉末及び Mg-Si の等モル混合粉末

をBNるつぼ中に入れ、1,300°Cで1気圧の窒素と反応させたものを粉碎し、それぞれが Mg_3N_2 及び MgSiN_2 であることをX線で確認した後これを用いた。

これらの粉末を混合物として1gになるように精秤し、メノウ製ボールミルで混合し、内径10mmのBNを塗布した加圧焼結用の黒鉛型に入れ、窒素雰囲気下で1,750°Cで5分間100kg/cm²の加圧下で加熱、放冷した。放冷曲線の時定数は約8分であった。冷却後、回収した試料を粉碎し、粉末X線回折法によって鉱物組成を調べた。

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ 系で MgO 添加量5~10wt%の領域では1,480~1,520°C附近から連続的な収縮が認められ、この収縮開始温度は、 MgO の添加量によらずほぼ一定していた。この領域で得られた試料はすべて $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 MgSiN_2 及び Mg_2SiO_4 から構成されており、生成するMg-化合物の量は MgO の添加量に比例して増大することを確かめた。原料 Si_3N_4 中に存在した α 型は、加熱後の試料中には認められなかった。

次に $\text{MgO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 系の相平衡関係を1,750°Cで検討するため表2に示したような混合物の加熱実験を試み、表2に示したような結果を得た。試料No.1を除き、加熱後、いずれも5~15wt%の重量減を示した。試料No.1では約40wt%の減量が認められ加熱後の試料中に Mg_3N_2 は認められなかった。

表2 $\text{MgO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 系の初期混合組成と、1,750°Cに加熱後試料中に認められた化合物

試料No.	初期混合比	加熱後認められた化合物
1	$\text{MgO}\cdot\text{MgSiN}_2\cdot\text{Mg}_3\text{N}_2$	MgO , MgSiN_2
2	$\text{SiO}_2\cdot3\text{MgO}\cdot\text{MgSiN}_2$	MgO , Mg_2SiO_4 , MgSiN_2
3	$\text{MgO}\cdot\text{Si}_3\text{N}_4$	Mg_2SiO_4 , MgSiN_2 , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
4	$2\text{SiO}_2\cdot3\text{MgO}\cdot\text{Si}_3\text{N}_4$	glass, Mg_2SiO_4 , β -and $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
5	$3\text{SiO}_2\cdot\text{MgO}\cdot3\text{Si}_3\text{N}_4$	glass, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, β -and $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
6	$5\text{SiO}_2\cdot\text{MgO}\cdot\text{Si}_3\text{N}_4$	glass, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, β -and $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

試料No.5及びNo.6では、1,750°Cで加熱後1,300°Cで24時間、窒素雰囲気下で焼鈍することにより

ガラスからクリストバライトが結晶化したが、この条件でエンスタタイト⁹⁾は生成しなかった。1,750°Cに加熱後の試料中の Si_3N_4 の格子定数は、出発原料とほとんど同じであった¹⁰⁾。

以上述べた実験事実は、Mg が Si_3N_4 中にほとんど固溶しないとする、K. H. Jack 等^{5, 9)}の気付を支持し、 MgSiN_2 は、 MgO が Si_3N_4 への固溶限界を越えた場合に生成するとする考え方¹⁰⁾を否定するものである。

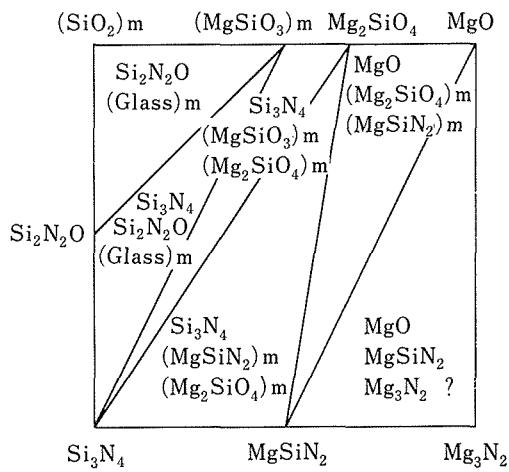


図3 $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Mg}_3\text{N}_2$ 四成分系の相平衡関係

表2に示した試料No.6では、初期に添加した化合物間の反応が充分ではないが、表2の結果は、図3に示したような相平衡関係が、成立していることを示唆している。試料No.6に加熱後存在した Si_3N_4 は、加熱、反応を継続することにより、 SiO_2 と反応して $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を生成すると考えられるので図3には示さなかった。

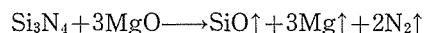
それぞれの領域で、融体を形成すると考えられる化合物には添字mを付した。当然 Si_3N_4 や $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ も融液の生成に寄与し、図中に固相として現れない部分もある訳であるが、このような細部は無視した。図中で $\text{Mg}_3\text{N}_2-\text{MgSiN}_2-\text{MgO}$ の領域には、 Mg_3N_2 が系外に飛散してしまったため、多少の不確かさがある。この領域は、加圧下でない実験が難しいようである。

SiO_2 に富んだ領域に現れるガラスは、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ や Si_3N_4 を晶出しながらクリストバライトとエンスタタイト又は、エンスタタイトとフォルステライトとして結晶化する高温融液に対応するものと

考えられる。フォルステライトと MgSiN_2 は Si_3N_4 と共存すると少なくとも1,600°C以上で融液を形成する。

実用的な見地から有用な領域は、 Si_3N_4 と MgO とを結ぶ線上にあって Si_3N_4 に近接した組成を有するような系であるから、高純度原料を用いる場合には MgSiN_2 と Mg_2SiO_4 が融液形成に寄与することになり、先の $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{MgO}$ 系で得られた結果と一致する。図3から明らかなように原料 Si_3N_4 の含有酸素量の増大等によって、反応系に持ち込まれる酸素量が増えると次第に MgSiN_2 の生成量は減少し、代りに Mg_2SiO_4 や MgSiO_3 が生成することになる。

加熱実験中に生じた重量減少の一部は、次のような反応によっていると考えられる。



7.1.3 $\text{Mg}-\text{Si}-\text{N}-\text{O}$ 系化合物を添加した Si_3N_4 の加圧焼結¹¹⁾

7.1.2 では、 $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Mg}_3\text{N}_2$ 系の相平衡関係を検討したが、ここでは、 $\text{Mg}-\text{Si}-\text{N}-\text{O}$ 系化合物を添加した場合の焼結傾向を、加圧焼結法によって検討した。実験に使用した原料は、7.1.2で述べたのと同じである。これらを表3に示した割合で、含量が1grとなるよう精粹し、メノウ乳鉢を用いてよく混合した後、内径10mmのBNを塗布した黒鉛製の成形型に入れ、大気圧の窒素気流中で高周波加熱により加圧焼結した。

昇温速度は約25°C/minとし1,150°Cから100kg/cm²の圧力を両押しの状態で加え、温度と試料の収縮を同時記録した。 Si_3N_4 の分解を考慮し、1,820°Cまで昇温を続け、この温度に5分間保持し、以後放冷した。放冷による高温部の冷却曲線は、時定数3分として表されるようなものであった。

結果の概略は、表3に示されている。 SiO_2 を添加した系では、明りょうな収縮開始以前の温度で緩慢な収縮が認められたので、これにとらわれず、明りょうな収縮開始点を()中に記した。表3で、収縮停止温度の項に数値の記載のないものは、定温保持期間中にも継続的な収縮が認められたことを意味している。

図4, 5, 6, 7は、膨張収縮の傾向を具体的に示したもので、図中の曲線に付した数字は、表

表3 加圧焼結の結果

試料 No.	期待される 介在相*	添 加 物 wt%	Mg添加 wt%	O添加 wt%	収 縮		最終密度 g/cm ³	
					始 発** °C	終 結 °C		
1	—	—	0	0	—	—	1.86	
2	MSN	5.0	1.5	0	1515	1820	2.60	
3	MSN	10	3.0	0	1520	1820	2.70	
4	MSN	15	4.5	0	1520	—	2.82	
5	MSN	20	6.1	0	1515	—	2.86	
6	MSN	40	12.1	0	1515	—	3.04	
7	MSN/F	7.9	2.1	2.4	1.1	(1510)	—	3.08
8	F	5.7	4.3	1.7	2.3	(1530)	—	3.10
9	MSN/F	15.7	4.3	4.8	2.3	(1520)	1750	3.12
10	F	11.5	8.6	3.5	4.6	(1550)	1770	3.13
11	MSN/F	4.0	—	2.4	1.6	1505	—	3.14
12	MSN/F	7.9	—	4.8	3.1	1495	—	3.08
13	E/SON	1.4	2.6	0.87	1.9	(1580)	—	2.64
14	F	2.9	2.1	1.7	2.3	(1560)	—	3.06
15	E/SON	2.9	5.1	1.7	3.9	(1570)	—	2.92
16	F	5.7	4.3	3.5	4.6	(1560)	—	3.18
17	SON	3.0	—	0	1.6	1770	1820	1.96
18	SON	6.0	—	0	3.2	1560	—	1.90
19	SON	10	—	0	5.3	< 1150	—	1.97
20	SON	20	—	0	10.7	< 1150	—	2.24

* MSN: $MgSiN_2$, F: Mg_2SiO_4 , E: $MgSiO_3$, SON: Si_2N_2O SON を除く三化合物が Si_3N_4 及び Si_2N_2O の存在下で融液の形成に寄与すると考えられる

** () 中の温度は急激な収縮の開始温度に対応する

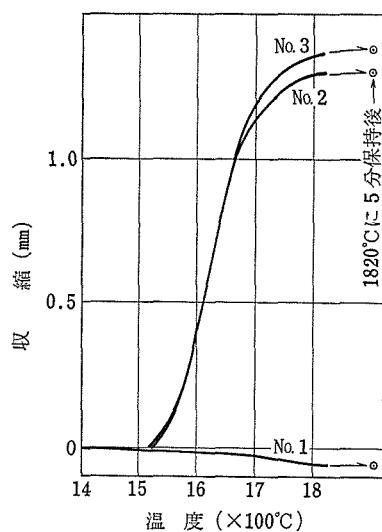


図4 試料 No.1~No.3 の結果

3の試料番号に対応している。図示した収縮には黒鉛製押棒と試料の膨張及び加圧焼結中の試料の飛散等の影響が含まれており、厳密には気孔の減

少と直接対応しないが、添加物の効果をよく反映している。試料を装填せずに行ったブランクテストの結果は、図4の曲線1とほとんど一致していた。

一般に SiO_2 のみを加えた系では、焼結後の試料に、実験の範囲内で最大 9wt% 程度の重量減を認めた。反応系からの SiO 及び窒素の飛散によるものと思われる¹²⁾。また、 Mg_2SiO_4 が多量に生成すると考えられる試料 No.10 及び No.16 では、加圧焼結過程で高温で生成した融液が黒鉛型に吸収された形跡が認められた。

表4は、焼結後の試料の粉末X線回折の結果を示したものである。表中に β - Si_3N_4 の存在は示さなかつたが、いずれの試料についても β 型が最大量成分であり、マグネシウム化合物の添加によつても、格子の膨張収縮はほとんど認められなかつた¹⁰⁾。原料粉末中に1%程度存在した未反応シリコンは、この焼結過程を通じて一般に減少する傾向があつたが、多くの試料に残存を認めた。

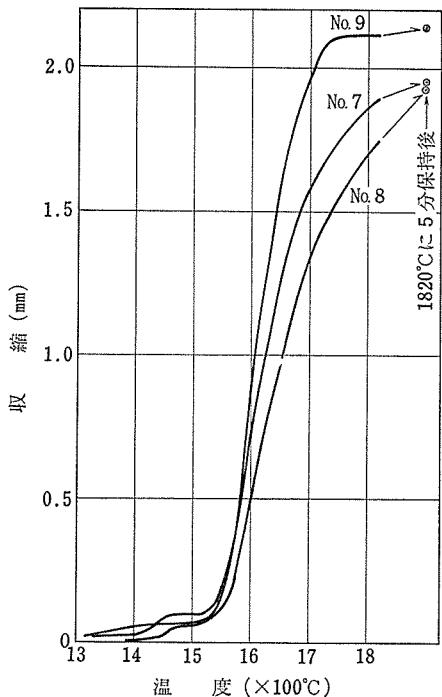


図5 試料 No.7～No.9 の結果

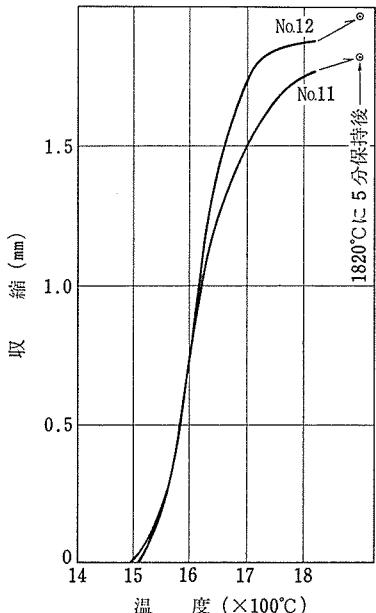


図6 試料 No.11 及び No.12 の結果

原料中に存在した α - Si_3N_4 は、マグネシウム化合物を添加した系では焼結後すべて β 型への転移を示したが、無添加の場合及び SiO_2 のみを添加

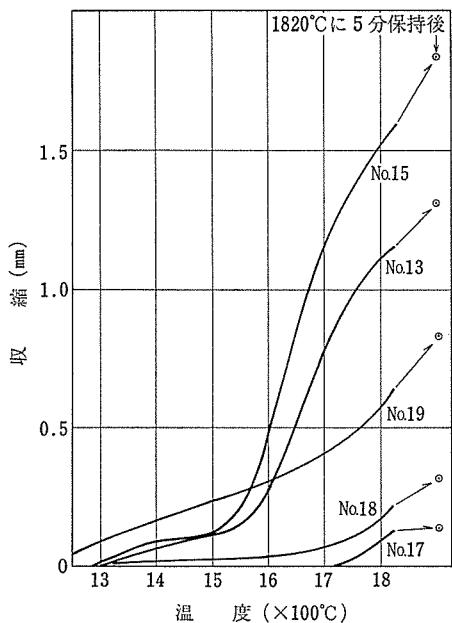


図7 試料 No.13, No.15 及び 17～No.19 の結果

した系では残存を認め、残存量は、 SiO_2 添加量の多いものほど大きくなる傾向があった。表4と7.1.2で述べた結果とから、フォルステライトやエンスタタイト並びにエンスタタイトと共存した $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は、ガラス化しやすいことがわかる。

介在相の組成をえた場合の微細構造を試料の破面について走査型電子顕微鏡で調べた。代表例を図8に示す。マグネシウムの含有量は、試料No.3とNo.11の場合が多く、No.14とNo.15とは同じである。 MgSiN_2 を単独で加えたNo.3では焼結体構成粒子の自形が明りょうなのと気孔が多いのが特徴で、No.3, No.11及びNo.14ではともに粒子が粗大化している傾向が、またNo.15には粒成長が抑制されている傾向が認められる。この結果と表3及び表4とを対応させると、 Mg_2SiO_4 組成を越えた SiO_2 の添加は、粒成長を抑制する効果があることがわかる。

以上述べた事柄から、次のような事柄が結論できる。

- (1) 反応系内の Si_3N_4 の成分組成が MgSiN_2 と Mg_2SiO_4 の間にある場合には、この系で生ずる高温融液は、1,600°C 以上でかなり速やかな焼結を助長する。 Si_3N_4 - MgSiN_2 及び Si_3N_4 - Mg_2SiO_4 系の共融点は、それぞれ 1,520°C 及び

表4 加圧焼結後試料中に認められた鉱物

試料 No.	予想される介 在相*	添加物	検出された鉱物**			
			$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	Si	MgSiN ₂	Si ₂ N ₂ O
原料 Si ₃ N ₄		—	0	0	—	—
1	—	—	0	0	—	—
2	MSN		—	0	0	—
3	MSN		—	0	0	—
4	MSN	MgSiN ₂	—	0	0	—
5	MSN		—	0	0	—
6	MSN		—	0	0	—
7	MSN/F		—	0	0	—
8	F	MgSiN ₂ + SiO ₂	—	0	tr.	—
9	MSN/F		—	0	0	—
10	F		—	0	tr.	—
11	MSN/F	MgO	—	tr.	0	—
12	MSN/F		—	—	0	—
13	E/SON		—	0	—	—
14	F	MgO + SiO ₂	—	tr.	tr.	—
15	E/SON		—	0	—	—
16	F		—	—	tr.	—
17	SON		0	0	—	0
18	SON		0	0	—	0
19	SON	SiO ₂	0	0	—	0
20	SON		0	tr.	—	0

* 表3と同様

** $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は出発原料を除きすべての試料中で最多量成分である。表にはこれを示さなかった。

1,550°C 附近にあるものと考えられる。

- (2) 介在相として MgSiN₂-Mg₂SiO₄ 系の組成に注目した場合、組成が MgSiN₂ 側に片寄っていると粒成長が速やかで、終段のち密化が阻害される。介在相中の酸素量の増加は、この傾向を緩和させる。
- (3) Mg₂SiO₄ よりも SiO₂ 量の多い介在相を意図して SiO₂ を添加すると、焼結初期のち密化速度は減少するが、粒成長の抑制には効果がある。
- (4) 焼結過程で起る Si₃N₄ の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移は、高温融液を介した溶解析出過程を通じて起る。この系の高温融液中への Si₃N₄ の溶解度ないし高温融液中における Si 及び N の拡散速度は介在相中の酸素量の増大とともに低下する。
- (5) Mg-Si-N-O 系化合物は 1,800°C 附近でも Si₃N₄ にほとんど固溶しない。

7.1.4 窒化けい素の加圧焼結助剤としての

ZrO₂¹³⁾

ジルコニウム化合物の添加による Si₃N₄ の加圧焼結は Rice 等¹⁴⁾によって試みられ、ある種の Si₃N₄ 粉末には、ZrO₂, ZrN, ZrC 及びジルコン (ZrSiO₄) の添加が有効であると報告された。この結果を再確認すべくほぼ同様な実験を試みたが、同じ結果は得られなかった。ここには、これらの結果と対比し、ZrO₂-Al₂O₃ 及び ZrO₂-MgO 系等の二成分系の添加によって得られた結果をとりまとめておく。

原料に用いた Si₃N₄ 粉末、Al₂O₃ 及び MgO は 7.1.2～7.1.3 で用いたのと同じものである。ZrO₂ には純度 99.9% 以上、粒径 1 μm 以下の微細な粉末を用いた。AlN は東芝製、ZrN 及び ZrC は独逸特殊鋼製でいずれも #300 全通である。加圧焼結の条件は、7.1.3 と同一とした。

検討した添加物の添加比と実験結果を表5に示した。表中収縮開始温度と記したのは、明りょうな収縮を認めた温度の意で、停止温度の項に記載がないのは、定温保持期間 (1,820°C で 5 分間)

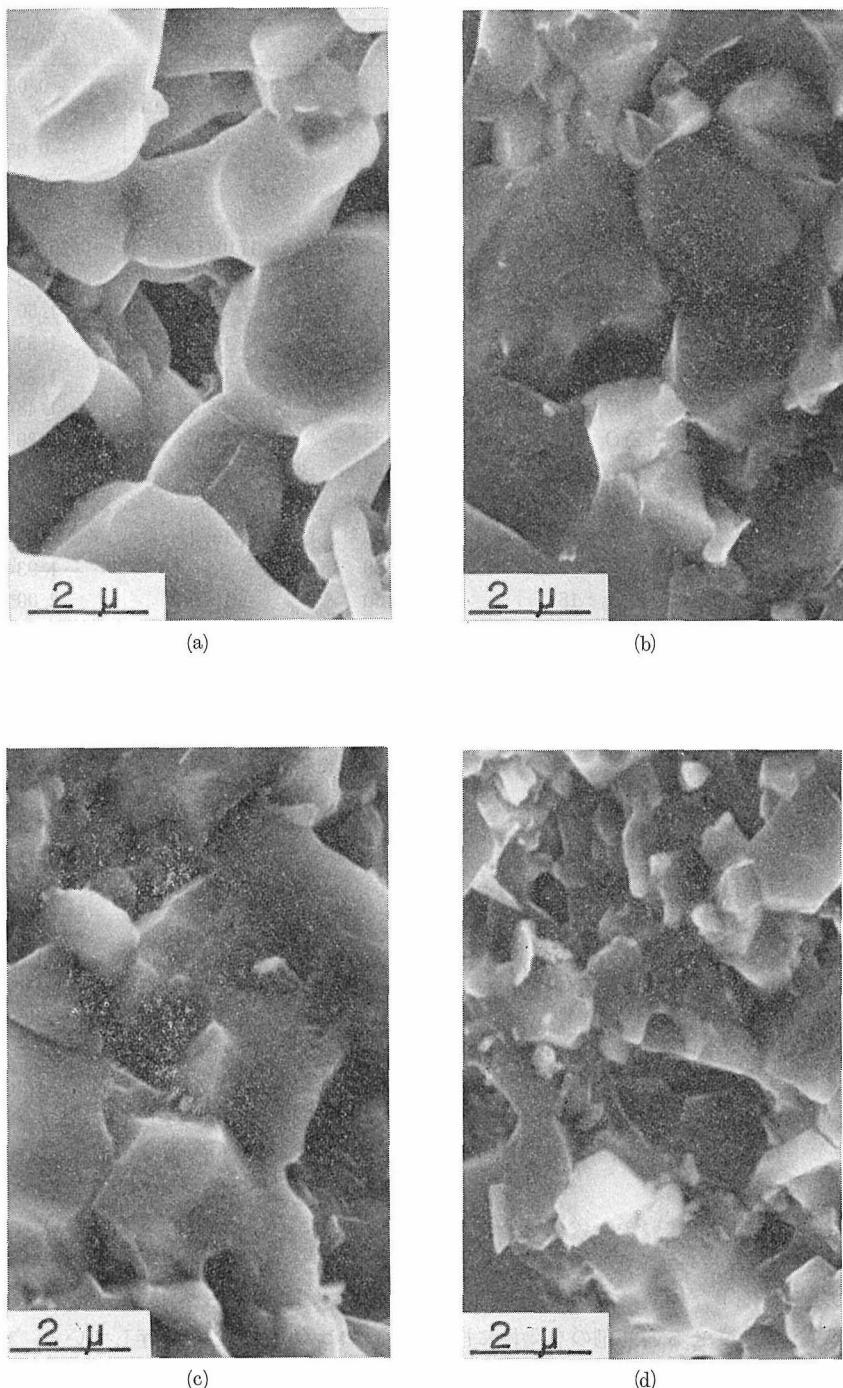


図8 加圧焼結試料の破面で観察された微構造の代表例
(a) : No. 3, (b) : No. 11, (c) : No. 14, (d) : No. 15

表5 加圧焼結の結果

試料 (No.)	添加物 (wt%)	収縮		収縮量 (mm)
		始発 (°C)	終結 (°C)	
1	—	—	—	-0.05
2	ZrO ₂ : 5	—	—	0
3	ZrN : 5	—	—	-0.05
4	ZrC : 5	—	—	-0.03
5	ZrSiO ₄ : 10	1670	—	0.30
6	AlN : 4, ZrO ₂ : 6	1550/1800	1710/1820	0.26/0.33*
7	AlN : 12, ZrO ₂ : 18	1300	—	1.45
8	AlN : 20, ZrO ₂ : 30	1150	—	1.50
9	AlN : 28, ZrO ₂ : 42	1150	1800	1.55
10	AlN : 40, ZrO ₂ : 60	1150	1750	1.75
11	Al ₂ O ₃ : 4, ZrO ₂ : 2	1480	1770	1.48
12	Al ₂ O ₃ : 3, ZrO ₂ : 3	1455	1730	1.20
13	Al ₂ O ₃ : 2, ZrO ₂ : 4	1500	1730	0.87
14	Al ₂ O ₃ : 5, ZrO ₂ : 5	1440/1820*	—	1.76
15	Al ₂ O ₃ : 15, ZrO ₂ : 15	1290	1670	1.69**
16	MgO : 4, ZrO ₂ : 6	1480	—	1.93
17	MgO : 12, ZrO ₂ : 18	1150	1620	2.00**
18	MgO : 20, ZrO ₂ : 30	1150	1580	2.55**
19	ZrN : 6.3, ZrO ₂ : 3.7	1705	—	0.45
20	ZrN : 19, ZrO ₂ : 11	1820	—	0.10
21	ZrN : 63, ZrO ₂ : 37	1150	—	0.65
22	Al ₂ O ₃ : 5	1520	1820	1.24
23	Al ₂ O ₃ : 10	1470	—	1.27
24	Al ₂ O ₃ : 20	1410	1760	3.06
25	Al ₂ O ₃ : 30	1380	1760	2.35**
26	MgO : 4	1505	—	1.82

* 二段階の収縮が認められた

** 黒鉛型への融液の浸透が認められたので No.15, No.17 及び No.18 は 1,690°C まで昇温後冷却, No.25 の保持時間は 1,820°C で 1 分とした

中も収縮が持続していたことを示すものである。MgO 及び Al₂O₃ を多量に加えた系では、高温融液の黒鉛型への浸透が起っていると考えられたので途中で実験を中止したものもあるが、これは表 5 に付記しておいた。

気孔率の測定は行っていないが、後述する試料の破面の SEM による観察結果で、No.16, No.24 及び No.25 には気孔は少ない。この事実を表 5 の収縮量の大きさと関連させると助剤の有効性に関する定性的な傾向を知ることができる。無添加の系並びに ZrO₂, ZrN 及び ZrC を 5wt% 添加の系では全く収縮が認められない。ジルコンの添加もあまり効果がないことがわかる。表 5 の下段に記した Al₂O₃ 及び MgO を単独で添加した場

合の結果は、参考データとして記したものである。

この実験で得られた試料の粉末 X 線回折による検討の結果を表 6 に示した。表 6 からジルコンを除き添加したジルコニウム化合物は Si₃N₄ と直接反応しないことがわかる。ZrO₂ は、AlN 及び MgO と共に存在した場合にその大部分が ZrN に変化し、単独あるいは Al₂O₃ とともに添加した場合には ZrO₂ として残存している。残存 ZrO₂ は多くの場合高温形と低温形の共存を示している。高温形は格子定数 5.10A の立方晶として解釈しても差支えのないようなものであった。Si 及び N などを固溶しているのであろう。

Al₂O₃ を添加した系では、すべての試料にムラ

窒化けい素に関する研究

表6 加圧焼結した試料中に認められた鉱物

試料 (No.)	添 加 (wt%)	物	検 出 鉱 物*
1	—		$\beta > \alpha$
2	ZrO ₂ : 5		$\beta > \alpha > t\text{-ZrO}_2 > m\text{-ZrO}_2$
3	ZrN : 5		$\beta > \alpha > \text{ZrN}$
4	ZrC : 5		$\beta > \alpha > \text{ZrC}$
5	ZrSiO ₄ : 10		$\beta \gg t\text{-ZrO}_2$
6	AlN : 4, ZrO ₂ : 6		$\beta > \text{ZrN} \gg m\text{-ZrO}_2 \sim t\text{-ZrO}_2$
7	AlN : 12, ZrO ₂ : 18		$\beta' \sim \beta > \text{ZrN} \gg t\text{-ZrO}_2 \sim m\text{-ZrO}_2$
8	AlN : 20, ZrO ₂ : 30		$\beta' > \beta \sim \text{ZrN} \gg t\text{-ZrO}_2 \sim m\text{-ZrO}_2$
9	AlN : 28, ZrO ₂ : 42		$\beta' > \text{ZrN} > t\text{-ZrO}_2 > \beta \sim \text{Sp} \sim m\text{-ZrO}_2$
10	AlN : 40, ZrO ₂ : 60		$\text{ZrN} \sim \text{Sp} \gg t\text{-ZrO}_2$
11	Al ₂ O ₃ : 4, ZrO ₂ : 2		$\beta \gg m\text{-ZrO}_2$
12	Al ₂ O ₃ : 3, ZrO ₂ : 3		$\beta \gg m\text{-ZrO}_2$
13	Al ₂ O ₃ : 2, ZrO ₂ : 4		$\beta \gg t\text{-ZrO}_2$
14	Al ₂ O ₃ : 5, ZrO ₂ : 5		$\beta \gg m\text{-ZrO}_2 \sim t\text{-ZrO}_2, X ?$
15	Al ₂ O ₃ : 15, ZrO ₂ : 15		$\beta > \beta' \sim \alpha, m\text{-ZrO}_2 > t\text{-ZrO}_2 > X$
16	MgO : 4, ZrO ₂ : 6		$\beta \gg F > \text{ZrN} > m\text{-ZrO}_2$
17	MgO : 12, ZrO ₂ : 18		$\beta > F > \text{ZrN} > \alpha > t\text{-ZrO}_2$
18	MgO : 20, ZrO ₂ : 30		$\beta \sim F \sim \text{ZrN} \gg \alpha > t\text{-ZrO}_2$
19	ZrN : 6.3, ZrO ₂ : 3.7		$\beta > \text{ZrN} > m\text{-ZrO}_2 > t\text{-ZrO}_2$
20	ZrN : 19, ZrO ₂ : 11		$\beta > \text{ZrN} > m\text{-ZrO}_2 > t\text{-ZrO}_2$
21	ZrN : 63, ZrO ₂ : 37		$\text{ZrN} > t\text{-ZrO}_2 > m\text{-ZrO}_2$
22	Al ₂ O ₃ : 5		$\beta \gg X ?$
23	Al ₂ O ₃ : 10		$\beta > \beta' \gg X$
24	Al ₂ O ₃ : 20		$\beta \sim \beta' \gg X$
25	Al ₂ O ₃ : 30		$\beta' > \beta \gg Y$
26	MgO : 4		$\beta \gg \text{MgSiN}_2 > F ?$

* 記号の対応は下記のとおり

 $\alpha, \beta : \text{Si}_3\text{N}_4, t : \text{正方晶系}, m : \text{单斜晶系}, \text{Sp} : \text{Al}_3\text{NO}_3 \text{スピネル}, F : \text{フォルステライト}$

イトに類似の構造を有するX相^{3,5)}ないしそれに近似した組成を有するガラスの存在が予測されるが、Al₂O₃の添加量が5wt%以下であると、その存否は不鮮明であった。MgOを加えた系にはフォルステライトの生成が認められた。MgO単独であるとMgSiN₂の生成が認められたが、ZrO₂とともに加えた系では認められなかった。Al₂O₃あるいはAlNを多量に加えた系では、Si₃N₄-AlN-Al₂O₃系に生ずる β -Si₃N₄形固溶体、 β' 相^{3,5)}が認められた。

表5で大きな収縮を示した試料No.9, No.10, No.14, No.15及びNo.16の衝撃破壊によって得た破面の平均的な組織のSEM像を図9に示した。加圧力が100kg/cm²と小さいことにも起因しようと、いずれの試料にも気孔が認められる。どの

試料にも丸味のある気孔が観察され、高温で融液が存在していたことを暗示している。

Al₂O₃-ZrO₂系の試料No.15の組織は、同じ系で添加の量の少ないNo.14に比べ微細になっているようであるが、これは多量に添加したZrO₂の相転移に起因する微細クラックの存在によるためかも知れない。No.10, No.14及びNo.15の写真については、輝度の高い部分にZrN及びZrO₂が凝集しているものと考えている。

ここに述べた実験結果から、次のジルコニウムを含む諸系は、それらが閉系下に置かれた場合、平衡して存在し得るようである。

 $\text{ZrO}_2 - \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\text{ZrN} - \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\text{ZrO}_2\text{-ZrN}\text{-AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (スピネル型)

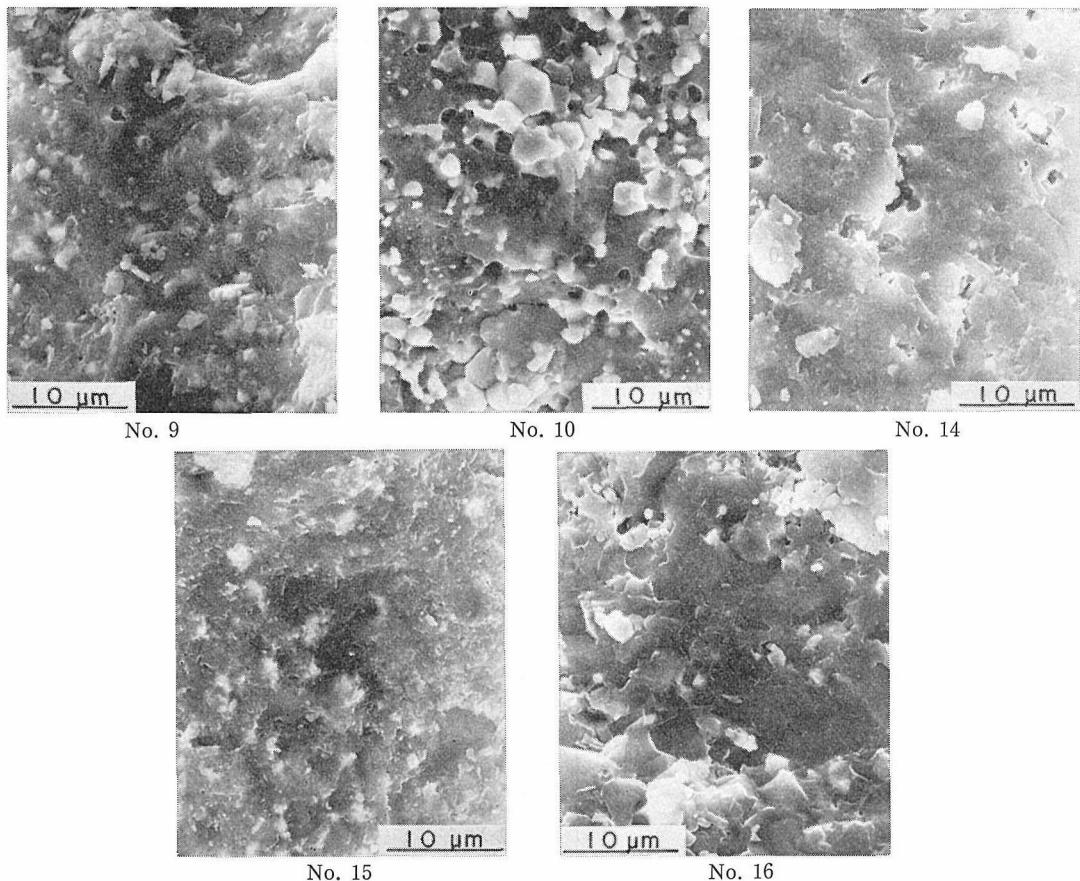


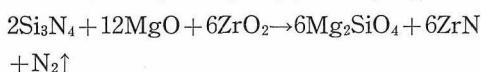
図9 試料破面の走査型電子顕微鏡写真, 試料No.は表5及び表6の試料No.に対応している。

$\text{ZrO}_2 - \text{ZrN} - \beta$ - 又は $\beta' - \text{Si}_3\text{N}_4$ (固溶体)

$\text{ZrO}_2 - \beta' - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{X}$ 相と近似組成の融液

$\text{ZrO}_2 - \text{ZrN} - \beta - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{フェルムスチライト}$ と近似組成の融液

AlN-ZrO_2 , MgO-ZrO_2 及び $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ の各系で, ZrO_2 及び ZrN の存在が認められているが, それらの一部は後述する理由から高温で融液中に溶解していたものと考えられる. ZrO_2 は Si_3N_4 とは直接反応しないが, AlN 及び MgO が共存すると反応して ZrN を生ずる. 表6の結果から, この反応は次のようになるものと考えられる.



AlN-ZrO_2 系の添加では, この反応で生じた Al_3NO_3 スピネルの一部又は全部が $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 中に固溶し, β' -相^{3~5)} となる. 表6で, この系の添加

量が少ない場合にスピネルが認められないのはこのためである.

MgO は Si_3N_4 の焼結助剤として少量で有効に作用するが, Al_2O_3 の場合には, 5wt%程度の添加で高密度な焼結体を得ることはかなり困難である. 表5には, MgO ないし Al_2O_3 を焼結助剤とする場合, これらと同時に ZrO_2 を添加すると, 焼結開始温度は, いずれの場合にも若干低められる傾向が認められる. それぞれの系で生ずる高温融液中の ZrO_2 の溶解を示唆する結果である.

$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ 系の加圧焼結では, 先にも触れたようにX相が重要な役割を演ずる⁵⁾が, X相単独であると溶融温度は1,750°C附近でかなり高い⁴⁾. ZrO_2 の添加は, この系の高温融液に溶解し, 溶融温度を引き下げ, 融液量の増加に寄与しているものと考えられる.

MgO の添加によって得られる焼結体は, 高温で酸化条件下に置かれた場合, 低融化合物を形成

表7 加熱実験の結果

温 度 (°C)	時 間 (h)	重 量 増 (%)	線 収 縮 率 (%)	鉱 物 組 成
1410	10	19.2	0	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{AlN} \sim \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
1730	2	-12.5	2.6	β' 相* > AlN 型多形**
1730	4	-28.7	3.1	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \sim \text{d-AlN}^{**} \gg \text{AlN}$ 型多形
1730	8	-40.2	4.1	AlN > $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \gg \text{AlN}$ 型多形
1780	2	-33.6	4.4	$\text{d-AlN} \sim \beta\text{-Si}_3\text{N}_4 > \text{AlN}$ 型多形
1780	4	-44.9	6.7	$\text{d-AlN} > \beta\text{-Si}_3\text{N}_4 > \text{AlN}$ 型多形
1780	8	-45.4	9.7	$\text{d-AlN} > \beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \gg \text{AlN}$ 型多形

* β' 相は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 型構造を有する固溶体⁴⁾

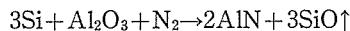
** 詳細は文献5)参照

するため、耐酸化性に劣る¹⁵⁾といわれているが、 Al_2O_3 の添加による焼結体は、この点で MgO に比べ優れているものと考えられる。しかしながら Al_2O_3 の単独の添加であると多量に加える必要があるが、ここでは、 ZrO_2 とともに添加することにより、この難点が改善されることがわかった。

もっとも、添加した ZrO_2 は焼結後も、 ZrO_2 として焼結体内に残存するようである。この ZrO_2 の相転移が焼結体の機械的強度にどのように影響するのか¹⁶⁾は別問題である。もっとも焼結促進剤としての ZrO_2 の添加量は、加圧焼結温度における X 相を主とする融液への溶解度の限界を越える必要はないと考えられるので、この点の検討は今後必要とされる。

7.2 無加圧焼結法^{7, 17)}

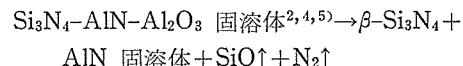
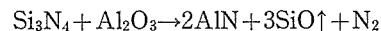
先に述べた加圧焼結法によると、なるほどち密な焼結体が容易に得られるが、この方法では大形の製品あるいは複雑な形状を有する製品の焼結はほとんど不可能である。無加圧で焼結させることができれば、この材料にかなりの実用性が期待できるわけである。そこで、代表例として Al_2O_3 及び MgO を含む系について加圧焼結に用いたのと同じ Si_3N_4 原料及びシリコン（平均粒径約 10μ 、純度 $> 99.9\%$ ）を用い、添加物との反応と焼結過程を 1 気圧の窒素雰囲気下（露点 $< -60^\circ\text{C}$ 、 $\text{O}_2 < 0.5\text{ppm}$ ）で調べた。開放系であると、シリコンと Al_2O_3 は、 $1,400^\circ\text{C}$ 以上で次のように反応する。



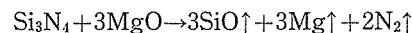
したがってシリコンと Al_2O_3 との混合物を $1,400^\circ\text{C}$ 附近で窒化すると、通常 Si_3N_4 、 Al_2O_3 及び

AlN からなる混合物が得られることになる。 Si_3N_4 中へのアルミニウムの固溶は、この温度ではほとんど進行しない。

このような組成の混合物は、そのままあるいは再度成形して $1,700^\circ\text{C}$ 附近の高温に加熱すると、 Al_2O_3 が残存しているのであるから、焼結してもよさそうであるが、小形の試料であると、次のようにして SiO を放出し、収縮は示すが焼結体の密度は上昇しないという現象が起る。



同様な反応は Si_3N_4 と MgO の場合にも起り、 $1,750^\circ\text{C}$ では次のような反応の進行が認められた。



Al_2O_3 、 MgO 等の酸化物を添加して Si_3N_4 の焼結を図る場合には、酸素含量の高い高温融液の存在が必要とされるわけであるが、ここに記した反応の進行は、これらの融液の減少過程に対応しており、無加圧焼結の実現には、このような飛散を制御することが必要になる。

一つの方法として気密性の高いマッフル内で焼成することも考えられる¹⁸⁾。実際に試みてみたが、マッフルの素材とシーリングに問題があり、満足の行く結果は得られなかった。後述する雰囲気加圧法は、この難点を改善する方法の一つであると考えている。

以下に前記したシリコンとアルミナ（平均粒径約 0.1μ 、Ig Loss を除く不純物 $< 0.1\text{wt\%}$ ）の等量混合物を $1,410^\circ\text{C}$ で 10 時間反応させた後高温に加熱した場合の結果を表 7 として参考に付記して

おく。また同様な検討は、ほぼ時を同じくして米国でも行われた¹⁸⁾。

7.3 霧囲気加圧焼結法^{20)~23)}

窒化けい素に MgO, Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂ 等を添加してホットプレスを行うと理論密度かそれに近い高密度焼結体を得ることができる⁸⁾。ホットプレス法によると高密度焼結体を比較的容易に得られる利点はあるが、複雑な形状の物を作製するのは困難で、しかも製品は高価である。

一方反応焼結法によると高純度で寸法精度の高い焼結体を得ることができる。また窯業で一般的に使われている成形法を利用して作った成形体を窒化することにより複雑な形状の製品を得ることができる。また製品はホットプレス法で作ったものに比べずっと安価である。しかしこの方法では現在までのところ、理論密度の 80~85% 程度のものしか得られていない。そのため強度が低く、使用目的が限られてしまう。

そこで常圧焼結 (pressureless sintering) で高密度焼結体を得る努力が払われている。原料の窒化けい素粉末に焼結助剤を加え、金型プレス、射出成形、スリップキャスティング等により所定の形に成形し、窒素気流中で加熱して焼結させるものである。この方法によると複雑な形状を持つ高密度の焼結体が安価に得られるので有効である。

AlN^{24), 25)}, SiC²⁶⁾ では既に常圧焼結により理論値に近い高密度焼結体が得られている。

Terwilliger 等^{27), 28)} は Si₃N₄ に 5% の MgO を加えることにより 1,600~1,650°C で理論値の 90% 程度の焼結体を得た。しかしそれ以上の温度では原料の熱分解による開孔の生成により密度はかえって低下する。これは焼結が進行する温度で AlN, SiC ではその分解圧がそれぞれ、 6×10^{-5} , 10^{-4} (atm) 程度であるのに対し、Si₃N₄ では 10^{-2} (atm) のオーダーで 2 枠ほど大きく、るつぼ内外の温度分布による物質移動のため熱分解速度が無視できない程度になるからである。

そこで炉内の窒素雾囲気を加圧し、熱分解を抑え、焼結を行わせることにより理論値の 95% 程度の高密度焼結体を得ることができた。

7.3.1 MgO 添加の場合

Si₃N₄ 原料として、 β 型を主とする粉末を用いた。粒径 3 μ 以下で、 β 型が 95% 以上、 α 型及び未反応 Si はそれぞれ、1% 以下であった。化学分析の結果を表 8 に示す。酸素の分析は中性子による放射化分析で行った。

表 8 Si₃N₄ 粉末の分析値 (重量 %)

Si	N	Fe	Ca	Al	C	O
58.3	38.5	1.3	0.2	0.2	0.1	1.5

窒化けい素粉末に 5 (重量) % の MgO を混合し、約 1g を直径 12mm の金型により一次成形した。次いで 1 ton/cm² で静水圧プレスし約 2.18 g/cm³ (理論値 3.19 g/cm³ の 68.3%) の圧粉体を得た。

圧粉体を BN で内張りしたカーボンるつぼに入れ、耐圧炉 (Arthur D. Little Ltd. U.S.A) 中で加圧した窒素雾囲気下で 1,450~1,900°C に 30 分保ち焼結させた。冷却後、重量及び寸法を測定し、見掛け密度、加熱減量を求めた。

窒素 10 気圧下で得られた焼結体の密度、重量減少をそれぞれ図 10, 図 11 に示す。図中の点線は Terwilliger 等による常圧焼結の結果²⁸⁾である。得られた焼結体の密度は温度上昇とともに大きくなり極大値を示し、それ以上の温度では低下する。常圧焼結では密度が極大を示す温度は約 1550°C²⁸⁾か 1,650°C^{22, 27)}である。本法では 1,800°C で極大値を示し平均 2.97 g/cm³ (理論値の 93%) の密度が得られ、この条件下で最高 3.04 g/cm³ (95%) まで得ることができた。

加熱による減量は図 11 に示したように常圧焼結

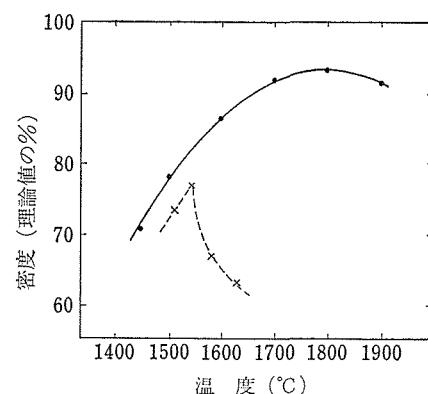


図 10 到達密度と温度の関係

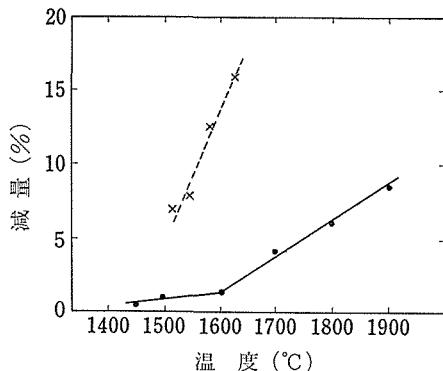


図11 加熱による減量

の場合、雰囲気加圧焼結法に比べ一桁ほど大きくなっている。したがって図10に見られる極大は焼結による密度の増加が減量による低下のため差し引かれて生じたことを示している。常圧焼結では減量が 1,550°C 以上で顕著になり、焼結による密度の増大を打ち消す結果、高密度焼結体を得ることはできない。加圧雰囲気下の場合、熱分解が抑制されるため、より高温で焼結を行うことができ、焼結反応が常圧焼結の場合より進行し、高密度焼結体を得ることができる。

見掛け密度と水中での重量を測定することにより得た嵩密度から開孔及び閉孔の量を算出することができる。焼結温度との関係を図12に示す。焼結は開孔の減少を伴い、閉孔はわずかずつ増加することを示している。

ホットプレスの場合, Si_3N_4 表面に常に存在する酸化膜 (SiO_2) と加えた MgO が反応し, エンスタタイト (MgSiO_3) に近い組成の粒界相を生成する. 粒界相は焼結温度で液相となり焼結を促進する液相焼結である^{9, 29)}.

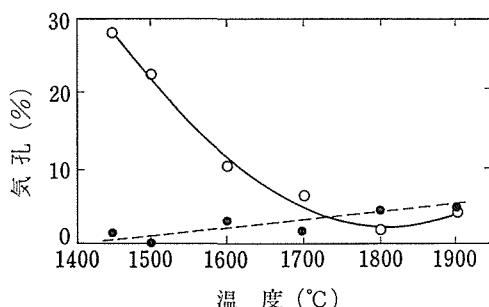


図12 気孔率の変化

液相焼結は三つの過程に分けられるが³⁰⁾、焼結に大きく寄与するのは粒子の再配列過程、溶解-析出過程である。粒子の再配列過程は昇温中に生じた粒子間のブリッジが溶解し、粒子の接触面積を増加させて表面自由エネルギーの和を低下させるように粒子が再配列する過程である。その過程による収縮率は液相量に比例する³⁰⁾。

溶解一析出過程は粒子の接触部から粒子表面へ、又は小さい粒子から大きな粒子の表面へ液相を通して物質が移動することにより収縮を生ずる過程である。

Kingery^{30,31)} はそれぞれの過程で収縮率 ($4L/L_0$) と時間 (t) の間に次のような関係が成立するとした。

再配列過程については、

ここで, k_1 : 定数, $y=0.3 \sim 0.4$

粒界相(液相)を通しての物質の拡散が律速の場合の溶解一析出過程については、

$$\frac{dL}{L_0} = k_2 r^{-4/3} t^{1/3} = k_3 t^{1/3} \dots \dots \dots (2)$$

k_2, k_3 ; 定数, r ; ポアの半径で焼結中あまり大きく変化しない^{28,30)}.

常圧焼結の結果²⁷⁾を $\log(4L/L_0)$ と $\log t$ の関係としてプロットすると図13のように二種の勾配を持った直線になる。その傾きから初期は再配列過程、その後は溶解一析出過程からなる液相焼結と推定される。1,673°Cにおいて、密度が低下するのは溶解一析出過程による収縮が原料の熱分解のため停止したことを示す。

1,700°C で焼結させた試料の破断面のオーバー

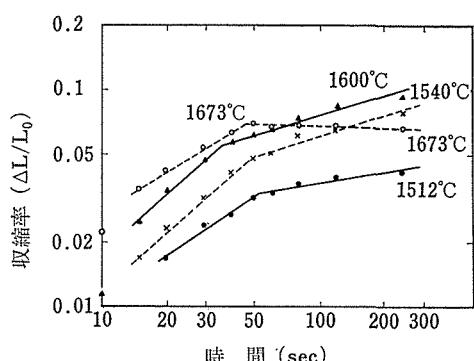


図13 $\log 4L/L_0$ と $\log t$ のプロット

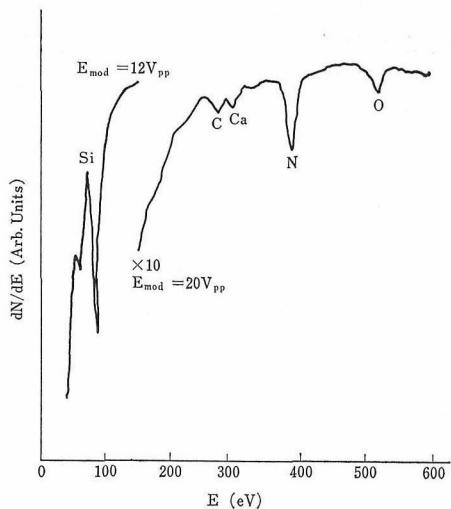


図14 1,700°C で焼結した試料の破断面のオージェ
・スペクトル (Ep=1 keV)

電子分光スペクトルを図14に示す。粒界に Si, Ca, N, O が濃縮されている。45 eV 付近の Mg のピークは見出されなかつたが、MgO を添加しないと全然収縮しないことから少なくとも、焼結中には粒界相に MgO が存在していたはずである。Fe と Al は図14に示したように粒界に存在しないので²⁹⁾、粒界相としては 7~8 (容量) % の MgO-SiO₂ 系ガラスが予想される。MgO-SiO₂ 系の最も低い融点はエンスタタイト (MgSiO₃、融点 1,557°C) であるが CaO が存在すると更に融点が下がる³²⁾。実際に図10で示したように 1,500°C で焼結しており、その温度で液相が生成していると推定される。粒子の再配列による密度の増加は液相量に比例し、本法の場合 10% の密度上昇に寄与すると算出される。したがって再配列過程による収縮は 1,500°C までで、それ以上の温度での収縮は溶解一析出過程による。

1,500~1,700°C で得た焼結体の破断面の写真を図15に示す。1,500°C では既に述べたように約 10% の収縮が生じているが粒子の形、大きさは原料粉末とほとんど同じであり、再配列過程によるとした推定と一致する。1,600°C 以上になると粒子の形、大きさが変化し、溶解一析出過程により収縮が進行したことを示す。

本法の特徴は窒素雰囲気を加圧して焼結を行うため常圧焼結より高温で行うことができ、複雑な

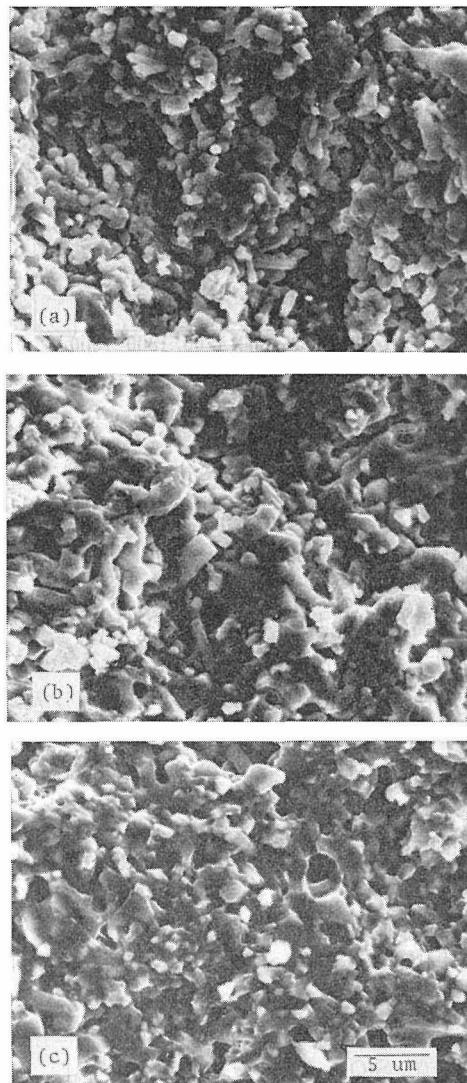


図15 破断面写真
(a) 1,500°C, (b) 1,600°C, (c) 1,700°C

形状で高密度の焼結体を得られることである。

7.3.2 Al₂O₃-Y₂O₃ を添加した場合

MgO 添加により理論値の 95% の焼結体を得たが、粒界相は CaO-MgO-SiO₂ 系であり融点は 1,500°C 以下であった。そのため約 1,100°C 以上では粒界相の粘度の低下のため焼結体の高温強度は大きくないと予想される。

Si₃N₄ に Al₂O₃ 又は Y₂O₃ を加えてホットプレスすることにより得られる焼結体は粒界相の融点が高いため、MgO 添加による物より高温強度が大きいはずである。またそれらの系は最終的には融点の高い粒界相になるが、焼結中には融点の

表9 焼結体の密度の測定結果

Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ (%)	1700°C, 1 atm			1700°C, 10 atm			1800°C, 10 atm			計算値 (g/cm ³)
	B. D.*	R. D.**	B.D./R.D.	B. D.	R. D.	B.D./R.D.	B. D.	R. D.	B.D./R.D.	
10	2.71	3.29	0.824	2.88	3.30	0.873	2.95	3.23	0.913	3.27
20	2.88	3.32	0.867	3.26	3.43	0.950	3.25	3.38	0.962	3.35
30	3.20	3.45	0.928	3.32	3.48	0.954	3.33	3.42	0.974	3.42

*カサ密度, **真密度 (g/cm³)

低い中間生成物が存在するため常圧焼結でも高密度焼結体が得られると予想された⁵⁾。しかし、実際に Al₂O₃ 又は Y₂O₃ を加えて加熱してもあまり収縮しなかった。

そこで Al₂O₃ と Y₂O₃ の等モル混合物を加えて焼結させることを試みた。

Tsuge 等は Si₃N₄ に少量の Al₂O₃ と Y₂O₃ を加えてホットプレス、高温強度の大きい焼結体を得た³³⁾。Wills は Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ 系で約 1,600 °C の融点を持つ組成があることを報告しており³⁴⁾、液相焼結により高密度焼結体が得られることが予想される。

Si₃N₄ 粉末に Al₂O₃ と Y₂O₃ の等モル混合物 (Al₂O₃-Y₂O₃ と記す) を 10~50 (wt %) 混合し、7.3.1 に述べた方法で見掛け密度 2.1~2.3 g/cm³ の圧粉体を得た。圧粉体を 1,700°C 及び 1,800°C に加熱し焼結させた。雰囲気は窒素とし 1,10 気圧とした。ただし 1,800°C, 1 気圧下では熱分解が激しいため実験から除外した。

冷却後、寸法を測定して見掛け密度、粉碎後ピクノメーターで真密度を測定した。

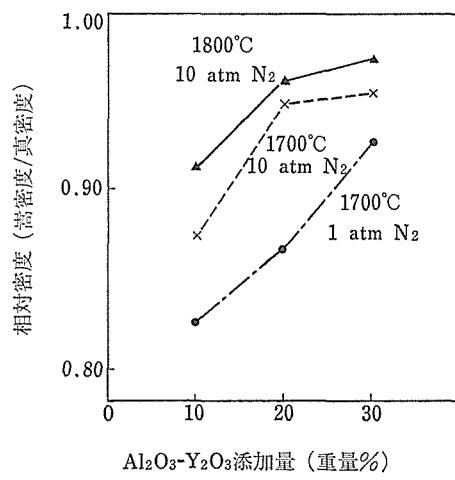


図16 相対密度の変化

結果を表9に示し、相対密度の変化を図16に示す。40~50% 添加の場合、試料が“ふくれ上がり”を起しており密度の測定はできなかった。表中の計算値は Al₂O₃ は Si₃N₄ に固溶して sialon (Si₃N₄ と Al₂O₃ の固溶体で β -Si₃N₄ の構造を持つ) を生成し、Y₂O₃ は Si₃N₄ と反応して Si₃N₄ · Y₂O₃ を作ると仮定して求めた。

1,700°Cにおける真密度は1,800°Cに比べ高く、密度の高い Y₂O₃ がフリーな状態で存在していることを示し、反応が完結していないことを示す。得られた焼結体の嵩密度は最高、1,800°C, Al₂O₃-Y₂O₃ 30%の場合で真密度の 97.4% であるが、表面が変形している。そのため Al₂O₃-Y₂O₃ の添加は20%以下が望ましいが、その場合常圧焼結では 1,700°C で相対密度 86.7% であるのに対し、雰囲気加圧法の場合 1,800°C で 96.2% の物が得られた。

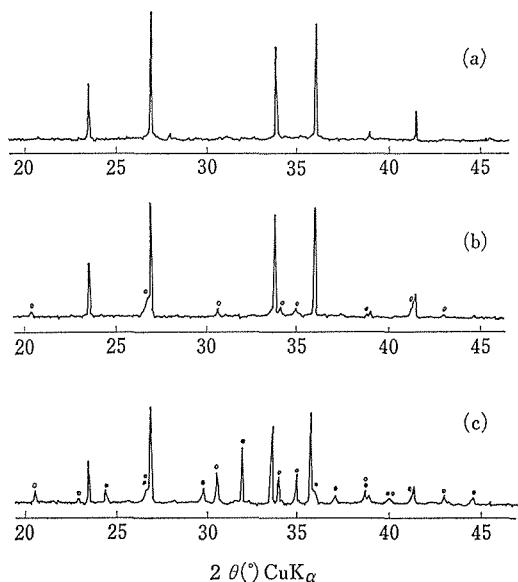


図17 X線回折図
(a) β -Si₃N₄ 原料 (b) 20% Al₂O₃-Y₂O₃ を加え、焼結させた物、(c) (b)をアニーリング後、(○; α' -Si₃N₄, ●; Si₃N₄ · Y₂O₃)

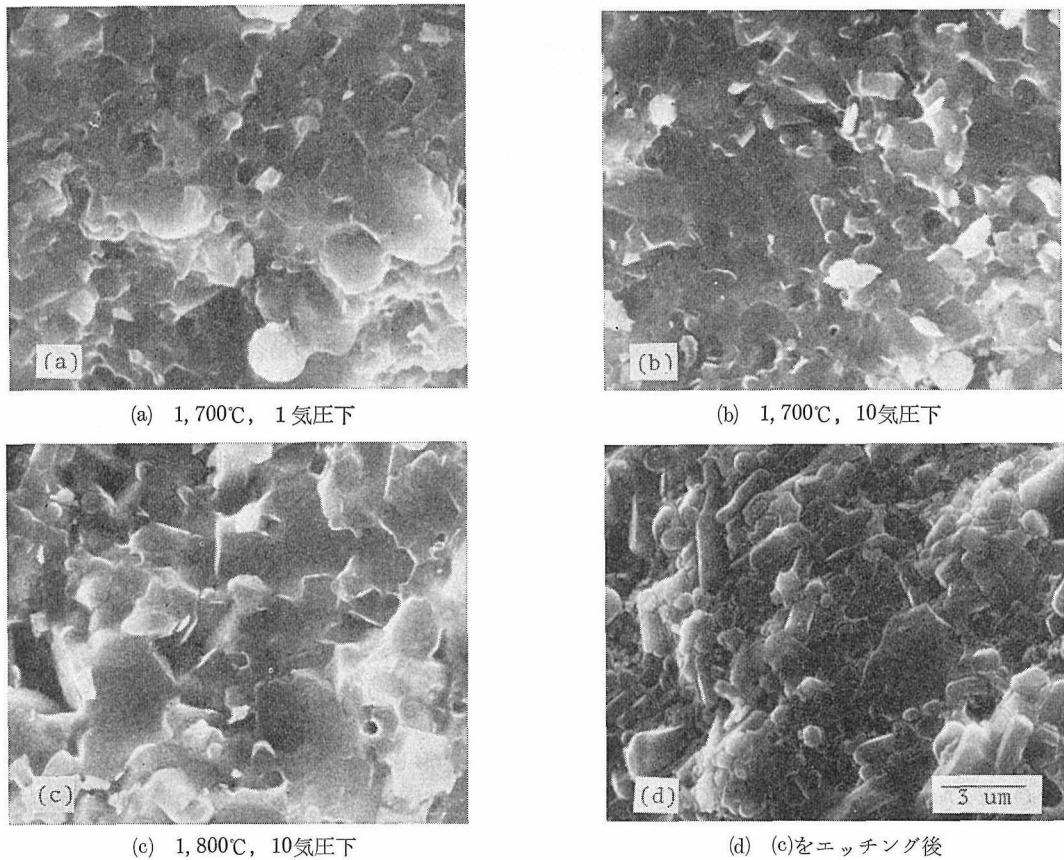


図18 焼結体の破断面写真

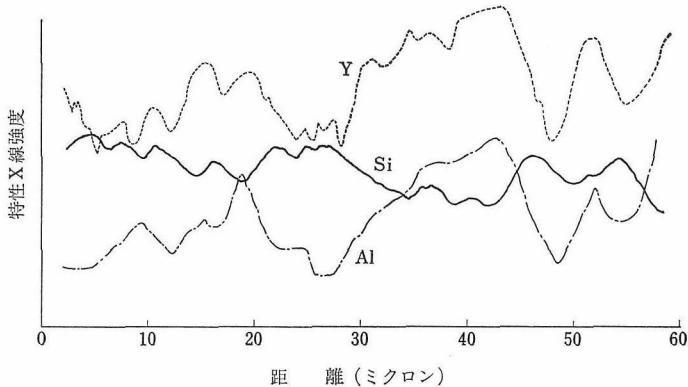


図19 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ を20%添加し, 1,800°C で焼結させた試料の EPMA による Si, Y, Al の分析

焼結体のX線回折では原料の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に少量の $\alpha'\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固溶体で $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の構造を持つ) と $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ のピークが見られる場合がある。焼結体を1,600°Cに保持し、アニーリングを行うと $\alpha'\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ の回折強

度が大きくなることから添加した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ は大部分 Si_3N_4 粒子間に Si-Al-Y-O-N 系ガラスとして存在すると推定される。1,800°Cの場合を図17に示した。

焼結後も $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の格子定数はほとんど変化せ

す, $a=7.603 \pm 0.001$, $c=2.919 \pm 0.001$ Å である。(文献値³⁵⁾ $a=7.606 \pm 0.005$, $c=2.907 \pm 0.003$ Å). $\alpha'-\text{Si}_3\text{N}_4$ は $a=7.818 \pm 0.001$, $c=5.696 \pm 0.001$ Å (文献値³⁵⁾ $a=7.755 \pm 0.005$, $c=5.016 \pm 0.005$ Å) であり格子は膨張している。Al₂O₃ が α -Si₃N₄ 中にかなり固溶していることを示し, β -Si₃N₄ と同じ格子の膨張を仮定するとその量は約30 (wt) %と算出される。

Si₃N₄ に20%の Al₂O₃-Y₂O₃ を加えて焼結させた試料の破断面の走査電子顕微鏡写真を図18(a)~(d)に示す。図18(d)は図18(c)の破断面を HF + HNO₃ でエッチングしたもので Si₃N₄ 粒子の間にガラス相が存在していることを示す。

20%Al₂O₃-Y₂O₃ を加え, 1,800°C で焼結した試料のX線マイクロアナライザ(EPMA)による Si, Al, Y 原子の K α 線の強度変化を図19に示した。 β -Si₃N₄ 粒子の間に Al₂O₃, Y₂O₃ を主成分とする相が存在していると推定される。

Al₂O₃-Y₂O₃ 系では液相の生ずる最低温度は 1,760°C³⁶⁾であるが Si₃N₄ が溶解することにより, 融点が 1,700°C 以下になり, 焼結は液相を介して行われると推定される。しかしこの場合焼結は Si₃N₄ に 5% の MgO を加えた際のように単純な液相焼結として取扱うことはできない。Si₃N₄-MgO の場合, 主な収縮過程である溶解一析出過程は Si₃N₄ が CaO-MgO-SiO₂ 系の液相に溶解し, 再析出することにより行われる。

Al₂O₃-Y₂O₃ を添加した場合は Si-Al-Y-O-N 系の液相が生成し, 再析出する場合 $\alpha'-\text{Si}_3\text{N}_4$ と Si₃N₄-Y₂O₃ で Si₃N₄ ではない。そのため律速過程は溶解した物質の液相中の拡散のみでなく, 上に述べた物質の生成反応も寄与している可能性がある。

事実 Si₃N₄-Al₂O₃-Y₂O₃ 系で Si₃N₄ が 50mol% 以上の系では Al₂O₃ が多量の場合 β' -Si₃N₄ が, Y₂O₃ が多量の場合 Si₃N₄-Y₂O₃ が生成し, α' -Si₃N₄ は見出されなかった。このことは α' -Si₃N₄ は安定相でなく非平衡状態下で生成すると考えられる。

参考文献

*1) 猪股吉三, 松山辰夫, 雪野 健, 堤 正幸: 窒業協会誌 84 6 304 (1976)
2) 小山陽一: 窒業協会誌 82 7 351 (1974)

3) 小山陽一, 上垣外修己: 窒業協会誌 80 8 327 (1972)
4) L. J. Gauckler, H. L. Lukas and G. Petzow: J. Am. Ceram. Soc. 58 7-8 346 (1975)
5) K. H. Jack: J. Mat. Sci. 11 1135 (1976)
*6) 一の瀬昭雄, 永長久彦: 窒業協会誌 83 9 465 (1975)
*7) 猪股吉三, 長谷川安利, 松山辰夫: 窒業協会誌 85 1 35 (1977)
8) G. G. Deeley, J. M. Herbert and N. C. Moore: Powder Met. 8 145 (1961)
9) S. Wild, P. Grieveson, K. H. Jack and M. J. Latimer: "Special Ceramics 5", Edited by P. Popper, Brit. Ceram. Res. Assoc., Stoke-on-Trent (1972) p. 377
10) 小山陽一, 上垣外修己: 窒業協会誌 81 7 290 (1973)
*11) 猪股吉三, 雪野 健, 松山辰夫, 和田寿璋: 窒業協会誌 84 11 534 (1976)
*12) 猪股吉三: 窒業協会誌 82 10 522 (1974)
*13) 猪股吉三, 長谷川安利, 松山辰夫, 矢島祥行: 窒業協会誌 84 12 600 (1976)
14) R. W. Rice and W. J. Mc Donough: J. Am. Ceram. Soc. 58 5-6 264 (1975)
15) A. J. Kiehle, L. J. Heung, P. J. Gielisse and T. J. Rockett: J. Am. Ceram. Soc. 58 1-2 17 (1975)
16) N. Clausen and C. P. Lehmann: Powder. Met. Int. 7 3 133 (1975)
*17) 猪股吉三, 雪野 健, 和田寿璋: 窒業協会誌 84 5 254 (1976)
18) 正木英之, 上垣外修己: 窒業協会誌 84 10 508 (1976)
19) D. R. Messier and G. E. Gazza: J. Am. Ceram. Soc. 58 538 (1975)
*20) M. Mitomo, M. Tsutsumi, E. Bannai and T. Tanaka: Am. Ceram. Soc. Bull. 55 3 313 (1976)
*21) M. Mitomo: J. Mat. Sci. 11 1103 (1976)
*22) 三友 譲, 大島忠平, 堤 正幸: 窒業協会誌 84 8 356 (1976)
*23) M. Mitomo: 窒業協会誌 85 8 50 (1977)
24) K. Komeya and H. Inoue: Trams. J. Brit. Ceram. Soc. 70 3 107 (1971)
25) M. Trontelj and D. Kolar: J. Mat. Sci. 8 136 (1973)
26) S. Prochazka: "Special Ceramics, 6" (Ed. P. Popper, Brit. Ceram. Res. Assoc. 1974) p. 171
27) G. R. Terwilliger and F. F. Lange: Westinghouse report, Naval Air Systems Command,

Contract No. N00019—72—0278, April 15, 1973.

28) G. R. Terwilliger and F. F. Lange: *J. Mat. Sci.* **10** 1167 (1975)

29) B. D. Powell and P. Drew: *J. Mat. Sci.* **9** 1867 (1974)

30) W. D. Kingery: *J. Appl. phys.* **30** 301 (1959)

31) W. D. Kingery and M. D. Narasimhan: *J. Appl. phys.* **30** 307 (1959)

32) "Phase Diagrams for Ceramists" (Ed. E. M. Levin et al. Am. Ceram. Soc, 1964) Fig. 598.

33) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu: *J. Am. Ceram. Soc.* **58** 323 (1975)

34) R. R. Wills: *J. Am. Ceram. Soc.* **58** 335 (1975)

35) D. S. Thompson and P. L. Pratt: "Science of Ceramics vol 3" (Ed. G. H. Stewart, Academic Press 1967)

36) "Phase Diagrams for Ceramists, 1969 Supplement" (Ed. Levin et al. Am. Ceram. Soc. 1969) Fig. 2344

8. Si_3N_4 薄膜と関連する窒化物膜薄に関する研究^{1, 2)}

金属窒化物薄膜に関する研究は、最近かなり盛んに行われるようになってきた。なかでも最も実用性の高いものとして、 Si_3N_4 薄膜が注目され、パッシベーション膜とか、MNOS 素子の絶縁膜として、その研究は活発に行われている³⁾。しかし一般的にみて窒化物薄膜の研究は、酸化物薄膜に比較すればまだかなりの差があり、未開発の分野が多く残されている。そこでわれわれは MIM 素子の絶縁膜としての窒化物薄膜を取上げ、その構造と電気的性質について研究を行った。

現在のところでは、窒化物薄膜の作製方法としては、化学輸送法 (CVD 法) が最も盛んであるが、われわれのところでは窒素中のグロー放電法を採用した。この方法は実験手続きが簡単であり、作製条件を変えることにより容易に種々の知見を得るという利点を有している。

8.1 グロー放電による窒化物薄膜の作製法

薄膜の作製はすべて、イオンポンプを備えた超高真空蒸着装置内で行われた^{4, 5)}。基板は研究の目的に応じ、種々のものが使用された。すなわち電子線回折用試料には、主に NaCl の単結晶へき開面、及び Si , Fe 薄膜が用いられ、また電気的試料用には、コーニング「7059」の板ガラスが使用された。基板温度は場合に応じ室温から約 800 ℃程度まで変えられた。

作製に当って系はまず 5×10^{-9} torr 程度に真空引きされ、必要なときに、この状態で Al , Fe 等が基板上に蒸着される。このとき真空度は 5×10^{-8} torr 程度まで下がる。次に真空槽は排気系から隔離され窒素ガスが約 5×10^{-2} torr 程度まで導入され放電が開始される。このように排気系を隔離すると器壁等からのアウトガスにより真空度が低下する。窒化物薄膜作製においては、この残留ガスの成分を明らかにする必要がある。そこで真空槽にマスフィルターを取り付け、排気系を閉じた場合の残留ガス分析を行った結果が図 1 に示されている。各成分のピーク値について、定量的な校正がなされていないので、定性的な議論しかでき

ないが一応次のようなことが考えられる。一つは時間とともに大きな増加を示し、残留ガスの主成分になるとみられるのは、質量数 (M/e) が 16, 15, 14 等のガスで、これは CH_4 , CH_3 , CH_2 等であると考えられる。次に窒化物薄膜作製に関し、最も顕著な影響を及ぼすと考えられる水蒸気については、その量は時間とともにほとんど変化しない。また導入される窒素ガス中には約 0.5 ppm 程度の水蒸気が含まれており、放電中のガス圧 5×10^{-2} torr に対して水の分圧はほぼ 3×10^{-8} torr となり、一応かなり低い値に抑えられていると考えられるが、現在のところ直接放電中のガス分析を行えないため明確なことはいえない。

放電は陽極接地の直流で放電電圧、電流はそれぞれ 1.0~2.0 kV, 2~4 mA で行われた。陰極としては Al 板又は Si ウェハーが用いられ、基板に対向して約 10~20 mm のところに置かれた。

このグロー放電法による窒化物薄膜作製の場合、窒化膜の生成過程には二つの異なる機構が考えられる。一つは放電により活性化された窒素が

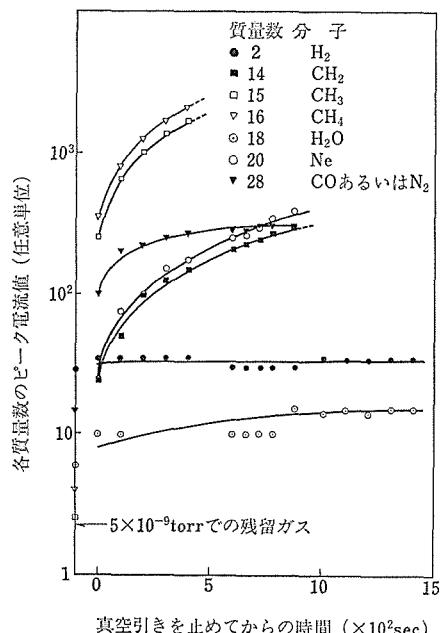


図 1 真空槽内の残留ガス分析

基板と直接反応する過程で、膜の生長初期において重要であると考えられる。他の一つは放電で作られたイオンが加速されて陰極をたたきスパッタリングを起すいわゆる反応性スパッタリングにより、膜が基板上に蓄積されていくものである。この過程は膜厚が厚くなるに従い重要性を持ってくると考えられる。実際にはこれら二つの機構が混ざり合って窒化物薄膜が生長していくと考えられる。

8.2 Si_3N_4 薄膜の作製と構造

8.1 で述べたように、グロー放電法では、二つの反応機構が考えられることから、Siの窒化膜作製に関する二種類の方法が考えられる。すなわち基板としてSiを用いて直接窒化する過程と、放電電極にSiを用い、反応性スパッタリングによる過程を利用するものである。ただし放電陰極にSi以外の金属を使用すると、スパッタリングにより、その金属の窒化膜が作製される可能性があるため、すべての実験は、Siウェハーを放電電極として用いた。また基板にはSi膜とFe膜をステンレス、Mo、W等の電子顕微鏡用メッシュグリッドで保持したものを用いた。

8.2.1 Si 膜を基板として用いた場合

室温で NaCl 基板上に真空蒸着した Si は非晶質膜である。この Si 膜を水中で NaCl からはがし、各種のメッシュグリッドで保持したものを基板として窒素中でグロー放電処理を行った。その際基板温度は W ヒーターにより、約 600~800°C まで昇温された。その結果 Mo, W 等のメッシュグリッド上に保持された非晶質 Si 膜では単に結晶化の傾向がみられただけで他の反応生成物は認められなかつた。一方ステンレスメッシュ上に保持された試料では、基板温度 600~700°C、放電電圧、電流が 1.5 kV, 2.0 mA で、再現性はあまり良くないが、 α -Si₃N₄ 膜の生成が認められた。粉末を直接窒化して Si₃N₄ を得る場合に、鉄が触媒的作用をして、その生成を助長するということが報告されている⁶⁾。このことから保持用に用いたステンレスメッシュから鉄が蒸発して、Si₃N₄ 膜の生長を助けたと考えられる。

8.2.2 Fe膜を基板として用いた場合

Si₃N₄ 膜作製に関する鉄の影響を調べるため、

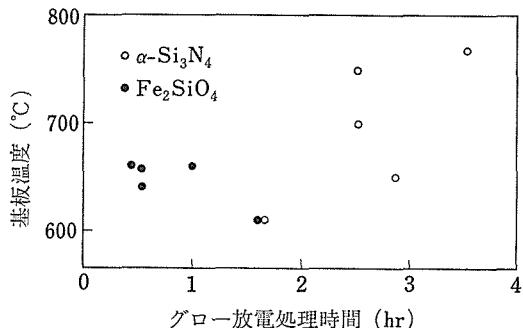
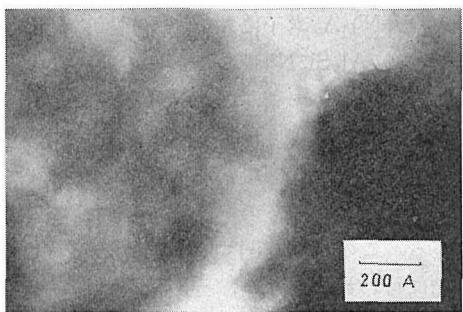


図2 Fe 膜基板をグロー放電処理して得られた
膜の構造の時間、温度依存性、放電電圧、
電流はそれぞれ1.5kV、2.0mA

Si膜と同様な方法で作製されたFe膜を基板として用いた。電子線回折によれば、このFe膜は多結晶性で、使用前に自然酸化による酸化鉄らしいハロー像が観測された。Si膜の場合と同様に基板温度をあげ、窒素中グロー放電処理を行った。その結果が放電処理時間と基板温度を座標軸として図2に示されている。それによるとSi膜を使用した場合よりも α -Si₃N₄膜の生成が顕著であった。もう一つ特徴的なことは比較的低温で処理時間の短いときに、鉄シリケートであるフェイアライト(Fe₂SiO₄)が生成されていることである。これは膜作製の初期において、基板中の酸化鉄と附近に吸着されていた水分が放出され酸素の供給源になったと考えられる。そこでSi膜を基板とし、その上にFeを蒸着し空気にはさらさないで、窒素中グロー放電処理を行った。基板温度600~800°C、処理時間2~4時間でSi₃N₄膜は得られることがあるが、再現性はあまり良くなかった。このことから鉄がSi₃N₄薄膜作製の触媒的役割りをする際に鉄シリケートの形で作用するのではないかとも推測される。しかしこのグロー放電法は熱平衡的な結晶成長と異なり、放電によって活性化された気体がまわりを取り囲むといった非平衡性の強い状態での膜生成であり、はっきりした結論を得るには、まだ多くの問題が残されている。Fe膜を基板として得られたSi₃N₄膜の電子線回折像と電子顕微鏡観察像が図3に示されている。室温では非晶質で均一性の良い膜が得られるが、高温での処理によりFe膜は非常な損傷を受けて破壊され、鉄自身の回折線はほとんど現れなくなってしまう。



(a) 透過電子回折像

図3 Fe膜基板のグロー放電処理で得られた Si_3N_4 膜

8.3 AlN薄膜の方位成長

グロー放電法による窒化物薄膜の作製の場合に、基板の結晶性が成長する膜の構造に大きな影響を及ぼす。そこで比較的得られやすくかなり研究の進んでいるAlN薄膜で、その影響について調べた。ここでのグロー放電陰極はAlプレートを用い、基板として空気中でへき開したNaCl単結晶を用いた。他の作製方法、条件等は8.2の場合とほぼ同じである。

超高真空中で300°C程度に加熱されたNaCl基板上に約150~200Å程度のAlが蒸着された。この膜は基板に対し、 $(111)_{\text{Al}}/\!(001)_{\text{NaCl}}$ の面方位と、 $[110]_{\text{Al}}/\![110]_{\text{NaCl}}$ あるいは $[110]_{\text{Al}}/\![110]_{\text{NaCl}}$ のいずれかの軸方位関係を持って成長した膜であった。このような膜を基板として窒素中グロー放電処理を行いAlN膜を作製すると図4に示すような方位成長した膜が得られた。このときの基板温度は340°C程度に昇温されていた。基板Al膜として室温でNaCl上に真空蒸着した多結晶性のもの

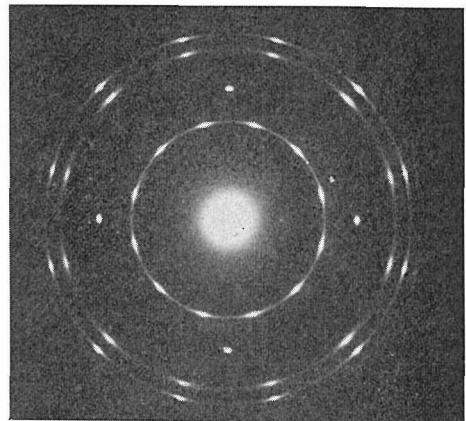
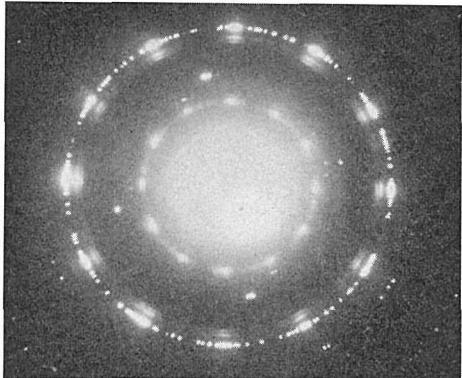


図4 方位成長した Al, AlN 薄膜の透過電子線回折像

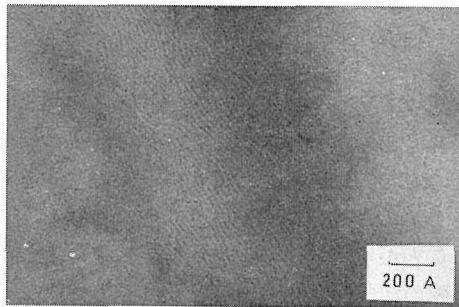
を使用すると、AlN膜作製時の基板温度を400°Cまで昇温しても方位成長したAlN膜は得られなかった。また方位成長したAu膜を基板として用いた場合も、AlN膜の方位成長が観察された。これらのことからみて、基板の状態が、その上に成長する膜の結晶性に強く影響を及ぼしていることがわかった。基板Al膜とその上に成長したAlN膜の方位関係は、 $(001)_{\text{AlN}}/\!(111)_{\text{Al}}$ でこれはAlの(111)面とAlNの(001)面がともに最密面であることを考えれば、自然な成長方位と思われる。しかし面内での軸方位関係については、 $[100]_{\text{AlN}}/\![110]_{\text{Al}}$ か、 $[110]_{\text{AlN}}/\![110]_{\text{Al}}$ のいずれであるかは決定できなかった。この関係を明らかにするためには基板の結晶性を良くし、それによりAlN膜の結晶性の向上を計る必要がある。

8.4 Siを含むAlN薄膜

8.3で述べた作製方法の中で放電電極をAlプレートからSiウェハーに変えて同様の実験を行った。すなわち方位成長したAl膜をSi電極でグロー放電処理を行ったわけである。その結果図5にみられるように、方位成長した窒化物薄膜からの回折点が2重に分離しているのが観察された。そのうち中心に近い点、すなわち面間隔dが大きい方はAlN膜による回折点であったが、もう一方はAlNと同じウルツ鉱型構造を持ちAlNに良く似た別の物質であると考えられ、これをここでは δ -AlNと呼ぶことにした。図5(b)の電子顕微鏡観察像にはAlの等傾角干渉じまの附近にモワレ像が



(a) 透過電子線回折像



(b) 電子顕微鏡観察像

図5 Al, δ -AlN, AlN 薄膜

みられる。このモワレじまの間隔は Al[220]と δ -AlN[110]のd値から計算された値と良く一致している。このことから δ -AlN膜がAl結晶膜上に一様に成長していることがわかる。この δ -AlN膜は AlN 単体膜に比べa軸方向に縮み, c軸方向に伸びている。最近いわゆるサイアロン(Sialon)系に対するJack⁷⁾の研究において, AlN拡散相(AlN^δ)の存在が報告されている。それによるとSiがAlNの中に混入し, AlとSiの比が8/1以下の場合にはAlNが変形されAlN^δはa軸方向に縮み, c軸方向に伸びるとされている。EPMAにより δ -AlN膜のSiを分析した結果, その存在が確認されたが, 膜が非常に薄く定量的な議論はできなかったため, AlとSiの比率は決定できなかった。また酸素について

表1 AlN, AlN^δ, δ -AlN の格子定数

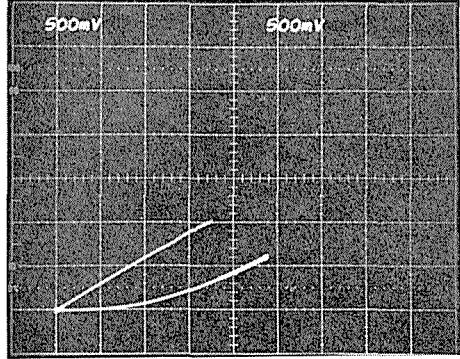
	a 軸 (A)	c 軸 (B)
AlN	3.114	4.986
AlN ^δ [7]	3.079	5.30
δ -AlN (present)	3.07 ± 0.01	5.2 ± 0.1

は分析は行わなかったが, 8.1で述べたごとく残留ガス中, あるいは吸着された水蒸気等からの混入が, 当然考えられる。これらのことと, 格子定数(表1)を比較してみた結果とから, この δ -AlN膜はAlN^δと同じものと考えられる。

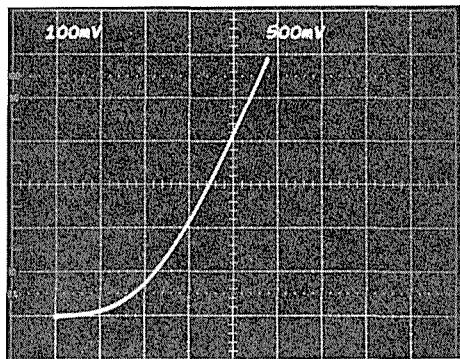
8.5 窒化物薄膜の電気的性質

グロー放電法によればかなり薄い膜(100Å以下)でも絶縁性の良い窒化膜が得られる。パイレックスガラス上にAlを下部電極, 金を上部電極としてサンドイッチ型の試料を作りその電気的性質を検討した。その結果, Al-AlN-Au素子で観察された電圧制御型の負性抵抗現象⁴⁾(VCNR)がAl-(Al, Si, N)-Au素子においても同様に見出された。ここで(Al, Si, N)膜の構造については直接観察は行っていないので, δ -AlN膜とは断定できずまた酸素の混入の程度についても不明であった。このVCNRは最初Al₂O₃膜を用いたMIM素子で発見され⁸⁾, その後種々の絶縁膜でも同様に観察されている。この現象に関する実験的, 理論的研究は活発に行われてきたが, その伝導機構に関してはまだ完全には解明されていない。現在のところでは, 次のような理論が一般的になりつつある。すなわち絶縁膜に印加された高電界により, 一種の絶縁破壊が起り, 膜中に伝導性の部分が局所的に作られる(Electroformingと呼ばれている⁹⁾)。その部分では, 空孔とか不純物の濃度が高く, それらが不純物バンドをつくって伝導性の原因となっている¹⁰⁾。そしてその伝導性が電圧増加とともに何らかの理由(例えば電荷のトラップ, あるいは電流により熱せられて, キャリアーの散乱が大きくなる¹¹⁾等)で失われ, VCNRが生ずるとするものである。もしこのように局所的に作られた伝導性フィラメントがVCNR現象において重要な役割を演ずるのであれば, 絶縁膜の構造が何らかの影響を及ぼすと考えられる。そこで, われわれは基板温度を上昇させて得られた窒化物薄膜を絶縁膜としてこの現象を検討した。

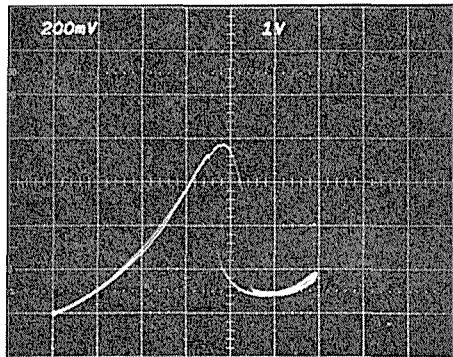
AlN 単体膜の場合, 基板温度が250°C以上で作製した試料はピンホールによるショート回路により, 素子はオーム性の伝導性を示すものが多くなる。しかしこのうちの大部分の試料は, 1~3Vの印加電圧でいわゆるコンデンサーの自己回復現



(a) 縦軸 : 50mA/div, 横軸 : 500mV/div
直線が電圧上昇, 試料への印加電圧約0.8Vで
破壊の後, 下側の非直線に沿って0点に戻る



(b) 縦軸 : 10mA/div, 横軸 : 500mV/div



(c) 縦軸 : 20mA/div, 横軸 : 1V/div
図6 Al-AlN-Au 素子の電流電圧特性
基板温度 : Al 蒸着時, AlN 作製時ともに
250°C

象 (self-healing) によって非オーム性の電流電圧特性を示すようになり, その後より高い電圧 5 ~ 7 V でフォーミングされ, VCNR 現象を示した (図 6). 一方, Al-(Al, Si, N)-Au 素子では, 高温作製の試料でも一般に絶縁性の良い膜が得られた. しかしこの (Al, Si, N) 膜は AlN 単体膜と異

なり, かなり大きな経時変化を示し, 時間とともに容量が減少した. このことは (Al, Si, N) 膜がクラック等は生じにくい膜であるが, 欠陥を多く含み, 空気中の酸素を取り込んで経時変化をするのではないかと考えられる. Al-(Al, Si, N)-Au 素子でも絶縁性があまり良くない薄い試料 (図 6 (b) の特性を持った試料) ではフォーミングが可能で, 現象を示したが経時変化後 d/ϵ (d : 膜厚 A, ϵ : 静 VCNR 電誘電率) が約 130 以上になった試料は 15 V の印加電圧ではフォーミングできなかった. この膜の誘電率の値は不明であるが, 酸素の侵入は ϵ を減少させ, d を増加させて容量を小さくする効果があると考えられる.

このように基板温度を上げて作製した試料でも, 膜厚があまり厚くないものでは, フォーミングが可能であった. 伝導性フィラメントは膜の不均質な部分例えば結晶粒界等に作られやすいと考えられるが, 高温で作製された試料はこの不均質性を顕著に含むと考えられる. そしてクラックが作り出したと思われるピンホールを通して上部電極蒸着時に完全に伝導性の path を作ってしまう. しかしこの path は比較的低い電圧 (電流密度は大きいと思われる) で破壊されて伝導には寄与しなくなり, 膜は本来のコンデンサー型の素子になる. 伝導性フィラメントがフォーミングされたとしても, その幅, 長さ等機何学的構造及び内部のエネルギー構造等は不明であるが, ピンホールに作られた path とは明らかに異なるものであろう. この差が, 主にその機何学的な構造の差によるものか, エネルギー構造の差によるものかを明らかにすることは, VCNR 現象を解明する上で重要な手掛りになると思われる. このようにフォーミング前の絶縁膜の構造が, フォーミング後の構造にどのような影響を与えるかは興味ある問題である. このグロー放電法による窒化物薄膜の作製の場合, 先に述べたごとく基板の状態が得られる膜の構造に大きな影響を及ぼす. そこで下地としてパリエクスガラスの代りに結晶性の良いもの, 例えばサファイア等を用いて, 下地電極の Al の結晶性を改良し, その上に更に結晶性の良い窒化物薄膜を作製することが必要であると思われる.

このグロー放電法によって窒化物薄膜を作製する場合, 基板がその上に作られる膜の構造に非常

に重要な影響を及ぼすことが認められた。ここでは述べなかったが、MgO 単結晶を基板として Al を放電電極に使用し、約 500 °C でグロー放電処理したところ、スピネル ($MgAl_2O_4$) の形成が認められた。作製条件を一定にしても異なる基板の使用が異なる膜を作り、また同一の基板によっても作製条件によって異なる膜が形成される。このように種々の複雑な問題があり、グロー放電法の方法論的なものはまだ確立していない。しかし 8.4 で述べたように、この方法には、窒化膜の生成過程で他の金属をドープしたりあるいは複合窒化物薄膜の作製の可能性が存在している。それを押し進めるには信頼性、再現性の良い基板の使用と残留ガスの一層の制御を可能にすることが必要であろう。

参考文献

- *1) Y. Uemura and M. Iwata: *J. Cryst. Growth* **29** 127 (1975)
- *2) Y. Uemura and M. Iwata: *J. Mat. Sci* (1977)
- 3) L. V. Gregor in: *Proc. Symp. on Deposited Thin Film Dielectric Materials* (Electrochem. Soc., New York, 1964) p. 447
- *4) Y. Uemura, K. Tanaka and M. Iwata: *This Solid Films* **20** 11 (1974)
- *5) 田中耕二, 上村揚一郎, 岩田稔: *応用物理* **46** 120 (1977)
- *6) 長谷川安利, 猪股吉三, 木島式倫, 松山辰夫: *窯業協会誌* **85** 83 (1977)
- 7) K. H. Jack: *J. Mater. Sci.* **11** 1135 (1976)
- 8) T. W. Hickmott: *J. Appl. Phys.* **33** 2669 (1962)
- 9) P. D. Greene, E. L. Bush and I. R. Rowlings. in: *Proc. Symp. on Deposited Thin Film Dielectric Materials*. (Electrochem. Soc., New. York. 1969) 167.
- 10) J. E. Ralph and J. M. Woodcock: *J. Non-Cryst. Solids* **7** 236 (1972)
- 11) G. Dearnaley, D. V. Morgan and A. M. Stoneham: *J. Non-Cryst. Solids* **4** 593 (1970)

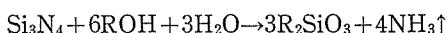
9. 窒化けい素中の窒素及び珪素の定量分析に関する研究¹⁾

窒化けい素中の窒素及び珪素の定量法について既にいくつかの報告があるが、分析操作が繁雑で分析に長時間を要し、しかも精度的に不充分であるなどの欠点が認められた。このため正確かつ簡便な定量法について種々検討を加え、窒素は水酸化ナトリウム融解及び水蒸気蒸留後中和滴定法により、また珪素は炭酸カリウムナトリウム融解後重量法及びヘテロポリブルー吸光度の併用によりそれぞれ定量する方法を確立した。

9.1 窒素の定量法についての検討

窒素の分析法としては、これを窒素ガスに変えた後アゾトメトリーにより定量を行う方法及びアンモニアに変えた後中和滴定を行う方法が広く知られている。両者について種々比較検討した結果、後者の方法が適当であると判断し、この方法を準用することとした。

窒化けい素は次式で示す反応に従い、水酸化カリウム (m. pt. 380°C) ないし水酸化ナトリウム (m. pt. 318°C) と反応してアンモニアを放出する。



R=K 又は Na

その際の反応性は両者間に大きな差異が認められなかったので、融点の低い水酸化ナトリウムを選んだ。しかし水酸化ナトリウム溶融物との反応性はかなり激しく、反応時に試料が飛散する恐れがあったので、反応性を緩めしかも試料が完全に分解する方法について種々検討を加えた。その結果あらかじめ試料を高純度の二酸化けい素粉末で希釈した後、溶融水酸化ナトリウムと反応させ、同時に加熱水蒸気をキャリヤーとして流して蒸留を行うのが最適であることがわかった。分解蒸留時間は 300°C で 20 分以上であれば分解及び蒸留が定量的に行われる。

蒸留により留出したアンモニアの捕集には硼酸溶液 (塩酸滴定)^{2), 3)} や塩酸溶液 (水酸化ナトリウ

ム逆滴定)⁴⁾ などが用いられている。これらの両法についてはおのおの得失があるが、できる限り直接滴定法にするのが得策と考え、かつ弱塩基の精度の良い滴定には単に酸の標準溶液の規定度を用いるよりもアンモニアについての力価に基づく方が優れているものと判断し、本法では力価が既知の硫酸標準溶液を用いる直接滴定法を適用した。

アンモニアの補集液としては、弱酸水溶液を用いる際に満たされるべき条件を種々検討し、Bollman 等⁵⁾ の用いた組成の硼酸水溶液を選んだ。

9.2 硅素の定量法についての検討

窒化けい素中の珪素の定量は古典的な脱水不溶化重量法^{5), 6)} によったが、この場合には常にわずかの珪素が炉液中に移行する。このためこの移行分を吸光度法で求め、重量法による値を補正する方法を採用した。吸光度法としてはヘテロポリブルー法^{6), 7)} が適当であった。

ヘテロポリブルー法において最も重要な役割を果す還元剤については、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、p-メチルアミノフェノール、ヒドロキノン、塩酸ヒドロキシルアミン、p-ヒドロキシフェニルグリシン、亜硫酸ナトリウム、硫酸ヒトラジン、塩化第 1 錫、第 1 鉄塩など種々のものが用いられている。これらの還元剤について種々の検討した結果いずれについても本質的な得失が認められなかったので、本法では岩崎等⁸⁾ により微量珪酸塩の定量の際に推奨されている 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸と亜硫酸塩との混合還元剤を用いた。

珪モリブデン酸の生成に対しては、モリブデン酸量及び酸濃度の両者が相互に関連して影響することが知られている。したがって従来報告されている最適酸濃度はモリブデン酸量と関連して報告されていることが少ないため、既報による結果から統一的な最適条件の帰納は不可能であるので、最高発色強度を示す両者の最適条件を実験により

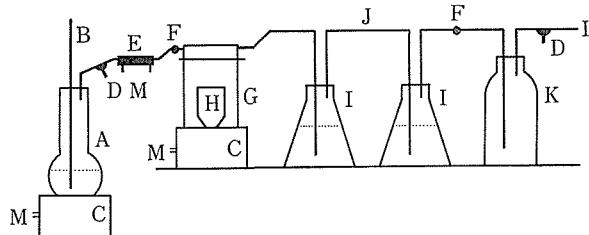


図1 窒素分析用分解蒸留装置

A: 水蒸気発生用枝付フラスコ (500ml), B: ガラス管 (8mmφ), C: ヒーター, D: 三方コック, E: ヒーター, F: 球状ジョイント, G: 分解用ガラス容器 (石英ガラス製), H: ジルコニウムるつぼ, I: アンモニア捕集容器 (エルレンマイヤー・フラスコ, 100ml), J: ガラス管 (8mmφ), K: 捕集容器 (500ml), L: 水流ポンプに接続, M: 電源に接続

決定した。

なお、窒化けい素中に存在する各種不純物のうち、この方法に影響を及ぼす可能性を有するものとして鉄 (III) が挙げられるが、原試料中に 0.5 % 程度含まれていてもその影響は無視し得る程度であった。なお試料の融解の際に導入されるカリウム及びナトリウムはいずれも 1,000ppm 程度までは影響を及ぼさない。

9.3 試薬及び装置

アンモニア捕集液: 1.0% 硼酸水溶液と 0.1% メチルレッドエタノール溶液との 100:1, 混合液。

硫酸標準溶液 (0.2N): 9.4 で述べる操作に従い硫酸アンモニウムを標準物質として力価 (mg N/ml) をあらかじめ求めておく。

モリブデン酸アンモニウム溶液: 10% 水溶液。
還元剤溶液: 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸 0.5g, 亜硫酸ナトリウム (無水) 2g 及び亜硫酸水素ナトリウム 20g を水に溶解して全量を 200ml とした溶液。褐色瓶に入れ、冷暗所に保存する。有効期間は約 1 週間。

窒素定量用分解蒸留装置: 図1に示す。

分光光度計: 平間理化製 6型 (セルは光路長 1 cm のガラス製)

pH計: 東亜電波製 HM-5A 型。

9.4 窒素定量操作

試料約 0.1g を精秤し、二酸化けい素粉末約 3 g とよく混合した後、あらかじめ約 2 g の水酸化ナトリウムを溶融、脱水、冷却してある金属ジルコニウムるつぼ (H) 中に移す。この間水蒸気発生用枝付フラスコ (A) に水を入れ、ヒーター

(C) であらかじめ沸騰させ、系全体を清浄にした後、三方コック (D, 左側) から系外に逃しておく、試料を入れたジルコニウムるつぼ (H) を手早く分解用ガラス容器 (G) 内に移し、ふたをして気密にした後、ヒーター (C) 上におく。アンモニア捕集容器 (I) にはおのの 100ml づつの捕集液を入れ、系全体を接続し、更に図1に示すように補助瓶 (K) を介して水流ポンプ (図1では省略) に接続する。ヒーター (C) に通電して加熱を始めるとともに、あらかじめヒーター (E) により約 300°C で水蒸気を加熱した後、キャリヤーとして分解用ガラス容器 (G) に導く。この間水流ポンプを弱く引き 1 秒間に数個の気泡がアンモニア捕集容器 (I) 内に発生するように調節しておく。ジルコニウムるつぼが約 320°C に加熱されるとともに試料が反応、分解してアンモニアを発生し、これは水蒸気によりアンモニア捕集容器 (I) に運ばれて捕集される。試料の加熱分解及びアンモニアの蒸留時間は約 15~20 分間でよく、アンモニアの大部分は最初の捕集容器の方に捕集される。分解蒸留操作終了後、三方コック (D) を開放し、ヒーター (C, E) の加熱を止め、球形ジョイント (F) 及び導管 (J) を外し、導管 (J) の溶液との接触部分を洗浄後、捕集容器 (I) をそのまま用いて手早く硫酸標準液で滴定し (終点: 黄→赤), 窒素量を次式から算出する。

$$N(\%) = fv/10s$$

(f: 硫酸標準溶液の力価 (mg N/ml), v: 同液滴定液量 (ml), s: 試料採取量 (g))

9.5 硅素定量操作

重量操作：試料 0.5 g を白金るつぼに精秤し、約 5 g の炭酸カリウムナトリウム（無水）とよく混合する。更に約 1 g をその上に広げた後、加熱（約 800°C），溶融し、試料を分解する。分解所要時間は約 30 分間である。融成物を温水で溶解し、蒸発皿に移した後、（1 + 1）塩酸で中和し、更に約 50 ml を過剰に加える。続いて湯浴上で加熱、乾固後、（1 + 1）塩酸 10 ml を更に加えて湿し、再度乾固する。塩化水素の臭いが消えた後、105~110°C の空気浴中で更に 30 分間加熱を続け、珪酸ゲルの脱水を充分に行う。室温に冷却後、（1 + 1）塩酸 5 ml を加えて湿し、続いて温水 50 ml を加えて可溶性塩を完全に溶解し、不溶性の珪酸ゲルを炉別、最初の数回は（1 + 50）温塩酸で、続いて温水で充分に洗浄する。炉液及び洗液を合せ、吸光光度定量の際に利用する。沈殿を白金るつぼに移し、乾燥灰化後、1,000°C で強熱、恒量値を求める (m₁g)。これに、（1 + 4）硫酸数滴を加えて湿し、更にフッ化水素酸 5 ml を加え、砂浴上で加熱、珪酸をフッ化物として揮散させる。更に加熱乾燥後、1,000°C で強熱して恒量値を求め (m₂g)，これら両者の差を硅素とする。

吸光光度定量操作：9.4 で保存した溶液を水で 250 ml に希釈し、これより適当量（通常は 5 ml）を 50 ml の容量フラスコ中に分取する。これに 3 N 硫酸 1.0 ml、モリブデン酸アンモニウム溶液 2.0 ml を加え、約 5 分間放置して珪モリブデン酸塩を充分に生成させる。続いて還元剤溶液 4.0 ml を加えてヘテロポリプールに変え、水で標線まで薄める。数分間放置後、波長 800 nm で試薬ランクを対象として吸光度を測定し、検量線から最終溶液中の硅素量 (m₃, μg) を求める。

硅素量は次のようになる。

$$Si(\%) = \frac{0.4674(m_1 - m_2) + (m_3/v) \times 2.5 \times 10^{-4}}{S} \times 10^2$$

(v : 試料溶液分取量(ml), S : 試料採取量(g))

9.6 定量結果

9.4, 9.5 で確立した方法に基づいて数種の試料

について分析した結果を表 1 に示す。これらのうち No.1 は高純度の標準試料と目されるものであり、No.2 及び 3 は焼結法その他の方法により合成されたものである。これらの結果から、本報で確立した分析法は現在のところ精度、再現性ともに満足すべきものであることがわかる。

表 1 定量結果

試料番号	窒素 (%)	シリコン (%)
1*	39.51	59.92
	39.91	59.60
	av. 39.71	av. 59.75
2	37.87	61.51
	38.02	61.90
	38.11	61.56
	av. 38.01	av. 61.66
3	39.83	58.51
	39.57	59.22
	39.46	59.16
	av. 39.72	av. 58.96

1*保証値；N : 39.94, Si : 60.05%

参考文献

- 1) 一ノ瀬昭雄, 永長久彦: 窯業協会誌 83 9 465 (1975)
- 2) R. G. Passer, A. Hart and R. J. Julilti: Analyst (London) 87 501 (1962)
- 3) D. H. Bollman and D. M. Mortimore: Anal. Chem. 43 154 (1971)
- 4) A. Parker: Analyst (London) 95 204 (1970)
- 5) 岩崎岩次: “珪酸塩の化学分析”(化学実験学第一部第 9 卷, 河出) 495 (1941)
- 6) 岩崎岩次: “地球化学”(実験化学講座 14 卷, 丸善) 298 (1958)
- 7) H. R. Shell: “Silicon”(Treatise on Analytical Chemistry Part II, Vol. 2, Wiley-Interscience) 161 (1962)
- 8) I. Iwasaki and T. Tarutani: Bull. Chem. Soc. Japan 32 32 (1959)

10. 残された問題点と将来の展望

窒化けい素に関する研究の経過を振り返ってみると、重点として取り上げた課題の中で、単結晶の育成並びにこれを用いての結晶構造の精密解析や多形間の転移などに関する研究は、所期の目的を完成することができた。一方耐熱構造材料として必要な基礎的項目の解明や薄膜の負性抵抗素子として機構の解明などについてはまだ残されている問題点が非常に多い。

なお、以上の残された問題点以外に、学問的に魅力があり、かつ工業的にも有用と考えられる複合酸窒化けい素ともいべき未開拓の広大な新分野が存在するらしいということが研究の過程で次第に明らかとなってきた。

例えば、焼結に関する研究過程で Si_3N_4 は Al_2O_3 (正確には $\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) と広い範囲で固溶体をつくることが見出され、その中には焼結しやすく熱膨張係数も Si_3N_4 より小さく、耐熱構造材料として優れた性質のものも存在しそうである。この固溶体は Si_3N_4 の Si 原子の一部を Al 原子で、N 原子の一部を O 原子で置換した構造をとり、 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 系であるので Sialon と呼ばれている。これがきっかけとなって、Al を他の金属原子 (M) で置換した $\text{Si}-\text{M}-\text{O}-\text{N}$ 系の各種の固溶

体が、 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$ 系、 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 系、 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 系など見出されている。

また $(\text{Si}, \text{M})(\text{O}, \text{N})_4$ の四面体は SiO_4 四面体と同様に、二次元的、三次元的配列を取り得るので、従来の珪酸塩の構造に窒素の入ったナイトロゼン・シリケートとでも称すべき新領域が発見されつつある。例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Si}_3\text{N}_4$ という新化合物は、 $\text{Y}_2\text{Si}[\text{Si}_2(\text{O}, \text{N})_7]$ で表され、その構造は従来の珪酸塩で知られている Akermanite [$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$] と同一である。

更にガラスの領域においても、 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系ガラスや $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{AlN}-\text{SiO}_2$ 系ガラスなどが見出されており、これは酸素の一部を窒素で置換したナイトロゼン・シリケート・ガラスとでも称すべき新しいガラスで、これを結晶化させると窒化物や酸窒化物を析出する。

以上のように複合酸窒化けい素の分野は、新固溶体、新化合物、新しいガラスを生み出しつつあり、従来の珪酸塩の分野を拡大する新領域であると考えられるので、今後の問題としては、(1)この新分野の学問的研究、(2)これをふまえて高強度耐熱構造材料の開発などの残された問題の解決に努力を注ぐべきであると考えられる。

11. 発表論文リスト

1. Preparation of Silicon Nitride Single Crystals by Chemical Vapor Deposition
<Journal of Crystal Growth 24/25 183 (1974)>
K. Kijima, N. Setaka and H. Tanaka
2. Effect of Oxygen Partial Pressure on the Growth Character of α -Si₃N₄
<Yogyo-Kyokai-Shi 83 [1] 46 (1975)>
K. Kijima
3. Oxygen Content of α -Si₃N₄ Single Crystals
<Journal of Materials Science 10 362 (1975)>
K. Kijima, K. Kato, Z. Inoue and H. Tanaka
4. 不純物酸素量の少ない α -Si₃N₄ の合成
<窯業協会誌 84 [1] 14 (1976)>
木島式倫, 田中広吉, 濑高信雄
5. Preparation of Si₃N₄ by Vapor-Phase Reaction
<Journal of the American Ceramic Society 56 [6] 346 1973>
K. Kijima, N. Setaka and H. Tanaka
6. β -Si₃N₄ Single Crystals Grown From Si Melts
<Journal of Crystal Growth 21 317 (1974)>
Y. Inomata and T. Yamane
7. The Synthesis of α -Si₃N₄
<Yogyo-Kyokai-Shi 82 [2] 144 (1974)>
M. Mitomo, H. Tanaka and J. Tanaka
8. シリコン粉末の窒化過程
<窯業協会誌 83 [5] 245 (1975)>
猪股吉三, 上村揚一郎
9. Nitridation of Silicon Powder
<Yogyo-Kyokai-Shi 83 [10] 497 (1975)>
Y. Inomata
10. Effect of Oxygen Partial Pressure on Nitridation of Silicon
 <Journal of the American Ceramic Society 58 [11-12] 527 (1975)>
 M. Mitomo
11. Effect of Fe and Al additions on Nitridation of silicon
<Journal of Materials Science 12 273 (1977)>
 M. Mitomo
12. シリコン粉末の窒化過程におよぼす Fe₂O₃ 添加の影響
<窯業協会誌 85 [2] 83 (1977)>
長谷川安利, 猪股吉三, 木島式倫, 松山辰夫
13. Nitrogen self-diffusion in silicon nitride
<Journal of Chemical Physics 65 [7] 2668 (1976)>
K. Kijima and S. Shirasaki
14. Mössbauer effect of ⁵⁷Fe-doped silicon nitride
<Journal of Materials Science 11 1754 (1976)>
H. Yamamura, K. Kijima, S. Shirasaki and Y. Inomata
15. Structural Approach to the Problem of Oxygen Content in Alpha Silicon Nitride
<Journal American Ceramic Society 58 [3-4] 90 (1975)>
K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada and H. Tanaka
16. Si₃N₄-C-N₂ (1 atm) 系における窒化けい素の分解温度
<窯業協会誌 81 [10] 441 (1973)>
猪股吉三, 井上善三郎
17. Thermal Stability of α -Si₃N₄ in Si-N₂-O₂ System at 1730°C
<Yogyo-kyokai-Shi 82 [9] 508 (1974)>
Y. Inomata
18. β -Si₃N₄- α -Si₃N₄-Si₂N₂O 系の 1,600°C 以上における安定関係と加熱変化
<窯業協会誌 82 [10] 522 (1974)>

猪股吉三

19. Oxidation of α -and β -Silicon Nitride
<Yogyo-kyokai-Shi 84 [1] 33 (1976)>
M. Mitomo and J. H. Sharp

20. Oxidation Resistant Si-Impregnated surface Layer of Reaction Sintered Nitride Articles
<Yogyo-Kyokai-Shi 83 [1] 1 (1975)>
Y. Inomata

21. Microstructure and Etching of Hot Pressed Si_3N_4 with Al_2O_3
<Yogyo-Kyokai-Shi 84 [6] 304 (1976)>
Y. Inomata, T. Matsuyama, K. Yukino and M. Tsutsumi

22. Reaction between Al_2O_3 and Silicon in Nitrogen Atmosphere
<Yogyo-Kyokai-Shi 84 [5] 254 (1976)>
Y. Inomata, K. Yukino and T. Wada

23. Reaction between Si_3N_4 and MgO added as a Hot-pressing Aid
<Yogyo-Kyokai-Shi 85 [1] 29 (1977)>
Y. Inomata, Y. Hasegawa and T. Matsuyama

24. 窒化けい素の加圧焼結-Mg-Si-N-O 系化合物添加の場合
<窯業協会誌 84 [11] 534 (1976)>
猪股吉三, 雲野健, 松山辰夫, 和田寿璋

25. 窒化けい素の加圧焼結助剤としての ZrO_2
<窯業協会誌 84 [12] 600 (1967)>

猪股吉三, 長谷川安利, 松山辰夫, 矢島祥行

26. Sintiring of Si_3N_4
<Journal American Ceramic Society 55 [3] 313 (1972)>
M. Mitomo, M. Tsutsumi, E. Bannai and T. Tanaka

27. Pressecre Sintering of Si_3N_4
<Journal of Materials Science 11 1103 (1976)>

28. 窒化けい素の零圧気加圧法焼結に伴う微細構造の変化
<窯業協会誌 84 [8] 356 (1976)>
三友護, 大島忠平, 提正幸

29. Sintering of Si_3N_4 with Al_2O_3 and Y_2O_3
<Yogyo-Kyokai-Shi 85 [8] 50 (1977)>
M. Mitomo

30. Some Properties of Thin Aluminum Nitrides Films Formed in a Glow Discharge
<Thin Solid Films 20 11 (1974)>
Y. Uemura, K. Tanaku and M. Iwata

31. Oriented Growth of AlN Films on Oriented Al Films
<Journal of Crystal Growth 29 127 (1975)>
Y. Uemura and M. Iwata

32. 窒化珪素中の窒素および珪素の定量
<窯業協会誌 83 [9] 465 1975>
一ノ瀬昭雄, 永長久彦

付録 Si_3N_4 の基本的性質に関する資料

[1] 化学式・分子量

○ 化学式 Si_3N_4

○ 分子量 $3 \times 28.0855 (\pm 3) + 4 \times 14.0067$
 $(\pm 1) = 140.2833$ IUPAC, 1975
 の表による。

[2] 結晶学的データ

○ 多形 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (低温型), $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (高温型)

○ 結晶系 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 三方晶系; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 六方晶系

○ 空間群 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\text{C}_{3v}^4 - \text{P}_{31c}$; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\text{C}_{6h}^2 - \text{P}6_3/m$

○ 格子定数及び密度

(1) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の格子定数及び密度

結晶形態	格子定数		c/a	単位格子容 (Å^3)	X線 ⁹⁾ 密度(g/cm^3)
	a(Å)	c(Å)			
六方晶プリズム ¹⁾	7.813 ± 0.003	5.591 ± 0.004	0.716	295.9	3.148
ウイスカ ²⁾	7.765 ± 0.001	5.622 ± 0.001	0.724	293.6	3.174
ウール ³⁾	7.758 ± 0.003	5.623 ± 0.005	0.725	293.1	3.179
多結晶体 ⁴⁾	7.7608 ± 0.001	5.6139 ± 0.001	0.723	292.8	3.182
粉末 ⁵⁾	7.753 ± 0.004	5.618 ± 0.004	0.725	292.5	3.186
ファイバー ⁶⁾	7.752 ± 0.003	5.619 ± 0.001	0.725	292.4	3.186
ウール ⁷⁾	7.752 ± 0.0007	5.6198 ± 0.0005	0.725	292.5	3.186
針状 ⁷⁾	7.7533 ± 0.0008	5.6167 ± 0.0006	0.724	292.4	3.186
粉末 ⁸⁾	7.748 ± 0.001	5.617 ± 0.001	0.725	292.0	3.190

(2) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の格子定数

結晶性	a(Å)	c(Å)	c/a
粉末 ⁸⁾	7.6081	2.9107	0.383
粉末 ⁵⁾	7.6063	2.9092	5.382
粉末 ¹⁰⁾	7.6065	2.9073	0.382
粉末 ⁷⁾	7.6085	2.9111	5.382

[3] X線解析データ (ASTMカード)

(1) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ASTM, 9-250)

dA	I/I ₁	hkl	dA	I/I ₁	hkl
6.69	8	100	1.596	35	222
4.32	50	101	1.552	2	312
3.88	30	110	1.542	6	320
3.37	30	200	1.507	8	213
2.893	85	201	1.486**	70	321
2.823	6	002	1.437	53	303
2.599	75	102	1.418	60	411
2.547	100	210	1.406	20	004
2.320	60	211	1.376	12	104
2.283	8	112	1.351	75	322
2.244	6	300	1.343	2	500

2.158	30	202	1.321	30	114, 313
2.083	55	301	1.306	16	501
1.937	2	220	1.299	50	412
1.884	8	212	1.293	30	330
1.864	8	310	1.269	8	420
1.806	12	103	1.238	30	421
1.771	25	311	1.229	30	214
1.751	2	302	1.213	8	502
1.637	8	203	PLUS 6	LINES	TO 1.155

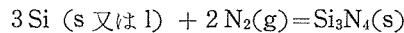
(2) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ASTM, 9-259)

dA	I/I ₁	hkl	dA	I/I ₁	hkl
6.63	18	100	1.288	85	411
3.82	20	110	1.268	20	330
3.31	85	200	1.255	85	212
2.668	100	101	1.244	4	420
2.492	100	210	1.200	10	501
2.312	10	111	1.183	16	510
2.180	35	201	1.155	18	222
1.904	6	220			
1.892	6	211			
1.827	20	310			

1. 753	70	301			
1. 593	20	221			
1. 548	10	311			
1. 512	35	320			
1. 455	35	002			
1. 437	20	410			
1. 358	4	112			
1. 341	140	321			
1. 330	18	202			
1. 417	18	500			

〔4〕 热力学的データ

○ギブスの生成自由エネルギー (cal/mol)

Hincke と Brantley¹¹⁾ (1, 333~1, 529°C)

$$\Delta G = -213,400 + 100.2T$$

Pehlke と Elliott¹²⁾ (1, 400~1, 700°C, α - Si_3N_4)

$$\Delta G = -209,000 + 96.8T$$

JANAF¹³⁾ (α - Si_3N_4) 表1に示すColquhoun et al¹⁴⁾ (1, 200~1, 350°C)

$$\Delta G = -196,000 + 86T(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4)$$

$$\Delta G = -193,000 + 90T(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4)$$

○他の熱力学的データ

比熱, エンタルピー, エントロピーは表1の JANAF¹³⁾のデータ中に示されている。

○分解圧

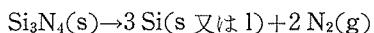
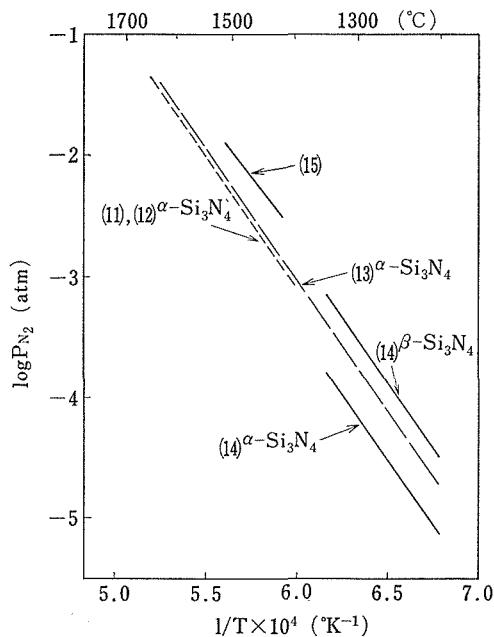


図1に, 文献に示すデータ及び生成自由エネルギーの値から算出した結果を示す。

○分解温度 (N_2 , 1気圧下)Pehlke と Elliott の値を外挿¹²⁾ 1, 886°CJANAF データ¹³⁾ 1, 878°C図1 Si_3N_4 の分解圧 [図中の(11)~(15)は文献番号を示す。]猪股¹⁶⁾

1, 839±14°C

〔5〕 热的性质

○热膨胀係数

(1) X線による格子定数の変化より

$$20\sim1,000^\circ\text{C}^{17)} 2.46 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$$

$$20\sim1,420^\circ\text{C}^{18)} \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 3.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C},$$

$$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 3.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$$

(2) データより計算

$$\text{室温}\sim1,000^\circ\text{C}^{19)} \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \text{ 及び } \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$$

$$3.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$$

$$0\sim1,000^\circ\text{C}^{20)} \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 3.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C},$$

表1 JANAF の热力学データ (α - Si_3N_4)

T(°K)	cal/mol·deg			kcal/mol			log kp
	C _p [°]	S [°]	-(G [°] -H ₂₉₈ ^o)/T	H [°] -H ₂₉₈ ^o	ΔH_f^o	ΔG_f^o	
298	23.789	27.000	27.000	0.000	-178.000	-154.734	113.423
500	28.550	40.531	29.877	5.327	-178.679	-138.763	60.653
800	34.850	55.450	16.800	14.920	-178.111	-114.755	31.350
1000	37.500	63.556	41.360	22.196	-178.209	-98.515	21.596
1300	41.236	73.939	47.715	34.091	-176.919	-75.161	12.636
1500	42.700	79.950	51.620	42.495	-175.835	-59.583	8.681
1800	43.546	87.846	57.017	55.493	-209.962	-34.043	4.133
2000	44.320	92.492	60.335	64.313	-208.464	-14.572	1.592

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $3.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (3) デイラトメータ¹⁹⁾

室温～1,000°C (ホットプレス品)

 $4.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

○熱伝導率 (cal/cm.sec.°C) (焼結方法, 添加物の種類, 焼結体の密度などにより大きく変化する)

(1) 反応焼結体²¹⁾ (比重2.6, 気孔率18%), 500°C 0.036, 1,200°C 0.034反応焼結体²²⁾ (比重2.2～2.35) 0.009

～0.019

反応焼結体²³⁾ (比重2.2～2.5) 0.025(2) ホットプレス品²¹⁾ (比重3.2, 気孔率0.19%以下) 500°C 0.042, 1,200°C 0.033ホットプレス品²⁴⁾ (5 wt% MgO, 気孔率0%)

温 度	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1,000°C
熱伝導率	0.134	0.108	0.082	0.066	0.055	0.051

〔6〕 機械的性質

○ 硬度 (kg/mm²) (Knoop, 荷重100g)²⁵⁾

試 料	R. B (比重2.58)	R. B (比重2.77)	H. P	H. P	H. P	P. D (結晶質)	P. D (非晶質)
硬 度	900	1351	1677	1752	1954	2569	2111

R. B 反応焼結, H. P ホットプレス, P. D 気相成長

○ ヤング率 (10⁶kg/mm²)(1) ホットプレス, 5 wt% MgO 添加²⁶⁾

温 度	25°C	800°C	1,000°C	1,200°C
ヤング率*	2.9～3.2	2.8～3.0	2.7～2.9	2.6～2.8

* ホットプレスの際の加圧軸方向と直角軸方向で値が異なる。表示のヤング率の範囲はこれに起因する分散に対応する。

(2) 反応焼結体²⁷⁾ (比重2.60)

25～1,200°C, ヤング率1.7

○ ポアソン比^{25,28)}

0.22～0.26 (25～1,200°Cの範囲で, あまり変わらない)

○ 曲げ強度 (kg/mm²)

試料	温度		25°C	800°C	1,000°C	1,200°C	1,400°C
	反応焼結体 (比重2.60) ²⁹⁾	ホットプレス (MgO 5 wt% 添加) ³⁰⁾	100	95	85	70	—
ホットプレス (MgO 5 wt%, Al ₂ O ₃ 2 wt% 添加) ³¹⁾	130	125	120	100	—	—	—

○ クリープ特性

 Si_3N_4 原料の純度に依存するが一般に, ホットプレス (MgO 添加) < SIALON < 反応焼結体の順で耐クリープ性が向上する。約800kg/cm² の荷重下で800°C, 1,000時間の引張試験を行った場合の例は次のようである³¹⁾.

ホットプレス品 (MgO, 5 wt% 添加), 伸び約0.2%, 反応焼結体, 伸び約0.04%

また文献³¹⁾に MgO を添加したホットプレス焼結体中の不純物, 特に CaO の影響が詳しく論ぜられており, 文献³²⁾にはホットプレス品, 反応焼結品, SIALON についてのクリープ性が論じられている。

○ 衝撃強度

切欠けを入れたシャルピー法でホットプレス品について 0.14kg-m の値が示されている³¹⁾. この値は INCO 713 の約1/10である。

〔7〕 電気的性質

○ 電気伝導度 (ohm⁻¹ cm⁻¹)

高温での電気伝導度

試料	温度	
	400°C	1,000°C
ホットプレス ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)	4.6×10^{-10}	6.5×10^{-6}
ホットプレス (5 wt% MgO 添加)	2.65×10^{-10}	8.2×10^{-6}
SIALON ($\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$)	3.8×10^{-10}	4×10^{-6}

(1) 20°C , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ $10^{-12} \sim 10^{-13}$ ³³⁾
 (2) 高温度での電気伝導度³⁴⁾
 (3) 薄膜(非晶質)³⁵⁾電圧-電流特性は非直線性, Frenkel-Poole 電流
 ○ 誘電率
 (1) 薄膜(非晶質)³⁶⁾ $6.2 \sim 9.4$

(2) 薄膜(非晶質)³⁷⁾ 7.4 ($10 \sim 100\text{MHz}$)
 (Si過剰で大きくなり, 酸素過剰で小さくなる)

〔8〕 化学的性質

○ 耐薬品性³⁸⁾

Si_3N_4 が侵食されないもの	Si_3N_4 を侵食するもの
20% HCl 煮沸	50% NaOH 煮沸 115時間
65% HNO_3 煮沸	溶融 NaOH 450°C 5時間
発煙 HNO_3 煮沸	48% HF, 70°C 3時間
10% H_2SO_4 70°C	3% HF+10% HNO_3 70°C 116時間
77% H_2SO_4	NaCl+KCl, salt bath 900°C 114時間
85% H_2SO_4	NaB(SiO_3) ₂ + V_2O_5 1100°C 4時間
H_3PO_4	NaF+2 ZrF_4 800°C 100時間
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	
25% NaOH	
Cl_2 ガス wet 30°C	
Cl_2 ガス 900°C	
H_2S ガス $1,000^{\circ}\text{C}$	
H_2SO_4 煮沸, 濃 H_2SO_4 + CuSO_4 + KHSO_4	
NaNO_3 + NaNO_2 salt bath 350°C	
NaCl + KCl , salt bath, 796°C	

○ 溶融金属に対する耐食性³⁸⁾

溶融物	温度($^{\circ}\text{C}$)	接融時間 (hr)	窒化けい素に に対する作用
アルミニウム	800	950	作用せず
	~1000	3000	"
鉛	400	144	"
錫	300	144	"
亜鉛	550	500	"
マグネシウム	750	20	弱作用
銅	1150	7	強作用
銅皮	1300	5	"
含銅スラグ	1300	5	作用せず
ニッケル銅	1250	5	"
ニッケルスラグ	1250	5	"
玄武岩	1400	2	弱作用

参考文献

*1) K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawata and H. Tanaka : J. Am. Ceram. Soc. **58** 3-4 90 (1975)
 2) R. Marchand, Y. Laurent, J. Lang and M. Th. Le Bihan : Acta Cryst. **B25** 2157 (1969)
 3) W. D. Forgeng and B. F. Decker : Trans Met. AIME **212** 343 (1958)
 4) H. F. Priest, F. C. Burns, G. L. Priest and E. C. Skaar : J. Am. Ceram. Soc. **56** 395 (1973)
 5) S. N. Riddlesden and P. Popper : Acta Cryst. **11** 465 (1958)
 6) H. Suzuki : Bulletin of the Tokyo Institute of Technology **54** 163 (1958)
 7) S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack : Special Ceramics 5 ed by P. Popper, British Ceramic Research Association (1972) p. 271
 8) D. Hardie and K. H. Jack : Nature **180** 332 (1957)
 *9) 木島式倫, 田中広吉, 瀬高信雄 : 烷業協会誌 **84** 1 14 (1976)
 10) D. S. Thompson and P. L. Pratt : "Science of Ceramics Vol. 3" p. 33~51 ed by G. H. Stewart, Academic Press (1967)
 11) W. B. Hinke and L. B. Brantley : J. Am. Chem. Soc. **52** 48 (1930)
 12) R. D. Pehlke and J. F. Elliott : Trans. AIME **215** 781 (1959)
 13) JANAF Thermochemical Tables, U. S. Department of Commerce (1971)
 14) I. Colquhoun, S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack : Pro. Brit. Ceram. Soc. **22** 207 (1973)
 15) E. A. Ryklio, A. S. Bolgar and V. V. Fesenko : Porosh. Metallur **1** 73 92 (1969)

窒化けい素に関する研究

*16) 猪股吉三, 井上善三郎: 窯業協会誌 **81** 10
441 (1973)

17) J. F. Collins and R. W. Gerby: J. Met. **7** 612
(1955)

18) S. Iwai and A. Yasunaga: Natwiss. **46** 473
(1958)

19) K. H. Jack and W. I. Wilson: Nature phy. Sci.
238 28 (1972)

20) C. M. B. Henderson and D. Taylor: Trans.
Brit. Ceram. Soc. **74** 49 (1975)

21) Joseph Lucas社(イギリス)カタログ(1972)
による

22) Advanced Materials Engineering社(イギリス)
カタログによる

23) Degussa社(西ドイツ)カタログによる

*24) 猪股吉三: 私信

25) D. J. Godfrey and K. C. Pitman: "Ceramics
for high performance applications" ed. by J. J.
Burke, A. E. Gorum and R. N. Katz, Published
by Brook Hill Publishing Co. (1974) p. 425—
444

26) W. Van Buren, R. J. Schaller and C. Visser:
ibid., p. 157—178

27) W. Hrynisak, R. W. Moore and S. J. Osborne:
BNES. (1974) paper No. 43

28) E. M. Lenoe: 文献25)に同じ p. 123～146

29) D. W. Richerson: Am. Ceram. Soc. Bull. **52**
7 560 (1973)

30) A. Tsuge, K. Nishide and M. Komatsu: J. Am.
Ceram. Soc. **58** 7—8 323 (1975)

31) W. J. Arrol: 文献25)に同じ p. 729—738

32) M. S. Seltzer: Am. Ceram. Soc. Bull. **56** 4
418 (1977)

33) A. M. Sage and J. H. Histed: Powder Metallurgy Bull. **8** 196 (1961)

34) J. S. Thorp and R. I. Sharif: Mat. Sci. **11**
1494 (1976)

35) S. M. Hu, D. R. Kerr and L. V. Gregor: Appl.
phys. Lett. **10** 97 (1967)

36) H. F. Sterling and R. C. G. Swann: Solid State
Electron **8** 653 (1965)

37) L. V. Gregor: "Proc. Symp. on Deposited
Thin Film Dielectric Mat" Electrochem Soc.,
New York (1969) p. 447

38) J. F. Collins and R. W. Gerby: J. Met. **7** 612
(1955)

無機材質研究所研究報告書第13号

窒化けい素に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛
筑波研究学園都市

電話 0298-51-3351
