



化学蒸着 (CVD) 法とその応用

三宅正宣*

技術の進展とその安全性は、常に、材料によって支えられて来ている。しかし、その結果として材料にもたらされた使用環境、条件の複雑多様さ、きびしさは、もはや、今日の材料の対応できる極限といえよう。この点で、われわれは材料に対する従来の、いわば、日常化した見方を幾つかの点で変えざるを得ない。それは、材料の寿命についての根本的な考え方、また、その材料に多種多様な性質が同時に、しかも、同様のきびしさをもって要求されること、特異な環境や高密度のエネルギーにまず接する材料表面（界面）の特性が一材料全体としての性質はもとよりであるが、それ以上に益々重要さを増して来ていることなどの点である。

このような背景から、われわれは、Nb や Mo などの refractory metal を中心に、高温材料の表面特性—例えば、熱蒸発や熱電子放出、表面炭化反応や水素同位体の吸収放出挙動など—を研究しているが、これと関連して、表面特性を control し、使用環境や条件により適した表面特性を持つ材料を作り出すことを目的として、ここ数年来、Chemical Vapor Deposition (CVD) 法による refractory coating を研究して来ている。本稿では、以下この面について主に述べることにする。

CVD 法は coating しようとする物質を、まず、適当な反応ガス成分によって比較的低温で蒸気圧の高い化合物に変換し、その蒸気を素材 (substrate) 表面で熱分解させて coating を行なうものである。このようなガス成分としては、生成化合物の蒸気圧の関係からハロゲンがよく用いられている。また、出発物質 (feed) として化合物が容易に安定な形でえられる時

は、それから出発することも多い。いずれにせよ、化合物の生成とその熱分解の二段の化学反応を経るため、この反応条件に合わない他の物質—feed 中の不純物などは、今目的としている CVD 過程から除外される。すなわち、CVD 法には精製も行なわれることになる。この利点に注目し、Van Alkel de Boer 法として、粗材の精製、例えば、粗 Zr から Hf などを分離、高純度 Zr を製造することも行なわれて来た。

coating 法の種類は CVD 法に限らず非常に多いが、最近ではむしろ Physical Vapor Deposition (PVD) 法が急速に進歩して来ている。第1表は、代表的な coating 法を簡単に比較した結果である。CVD 法では、前述のように、蒸着物質の蒸着面への輸送を蒸気圧の高い化合物の形で行ない、さらに、還元性のキャリアガスを使用することで、輸送量や CVD 系内の圧力調整が比較的容易である。PVD 法では、通常、蒸着物質そのものを蒸発させるため、それが高融点物質の場合、十分な蒸発量をえるための電子ビームなどの加熱方法が必要となり、真空もしくはごく低圧で行なわれることになる。これらの点からすれば、PVD 法に対し、CVD 法では、いろいろな形状の素材への蒸着も可能であり、装置も簡単で、大きい蒸着速度もえやすいといえよう。しかし、化学反応過程を含むため、反応条件の設定、制御、及びその他の関係する比較的多くの parameter の取扱いの複雑さは PVD 法に比べて大きい。coating の種類、目的によって、適した方法を選ぶべきことはいうまでもない。

CVD 法の具体例として、ごく代表的な幾つかを第2表に掲げた。feed の蒸発のための温度は高々1000°C以下であり、最終的な蒸着物質の融点と比べて遙かに低いこと、1000°C~2000°Cでの高温蒸着が可能であることがわかる。わ

*三宅正宣 (Masanobu MIYAKE), 阪大工, 工学部原子力工業科, 助教授, 工博, 原子炉材料

TABLE 1 COMPARISON OF COATING METHODS

METHOD	COATING MATERIAL	SUBSTRATE MATERIAL	SUBSTRATE SHAPE	TEMPERATURE (°C)	DEPOSITION RATE($\mu\text{m/hr.}$)
Electroplating	Pure metals except refractory metals. Few alloys.	Conductor. Pre-coated non-conductor.	Complex shape possible, poor uniformity on corner, in deep recess.	feed/substrate 25-100° (aqueous) >300° (fused salt)	7.5-250
Vacuum Evaporation	Pure metals. Alloys, compounds of congruent evaporation, or by reactive evaporation	Metals. Glass. Ceramics. Paper. Plastics.	Complex shape possible by special method	feed : 250-2000° or higher.	12-250-4500* *by reactive evaporation
Sputtering	Metals, Non-metals. (essentially)	Metals. Glass. Ceramics. Paper. Plastics.	Uniformity over large area, complex shape but poor in deep recess.	substrate : room temperature or controlled higher temperature.	0.25-250
Ion Plating	Pure metals. (most effective) Few alloys, compounds.	Conductor. Non-conductor possible.	Good coverage of complex shape.	feed : <1000° substrate : 150-2000°	5-1500
Chemical Vapor Deposition	Refractory metals, alloys, borides, carbides, nitrides, oxides, silicides, sulfides.	Metals, non-metals withstand deposition temperature.	Uniformity over large area, complex shape.	feed : <1000° substrate : 150-2000°	7.5-2250

Data taken from : J. A. Thornton ; 19th National SAMPLE Symposium, Buena Park, California, April 23-25, 1974
Ed. by C. F. Powell et al., VAPOR DEPOSITION, John Wiley & Sons, INC. 1966

TABLE 2 TYPICAL CVD-COATING

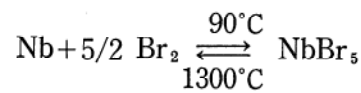
COATING MATERIAL m. p. °C	FEED MATERIAL	TEMPERATURE (°C)		COATING RATE (μm/hr)
		FEED	SUBSTRATE	
W 3380	WCl ₆ +H ₂	700-950	1075-1200	115-1800
Ta 2977	TaCl ₆ +H ₂	900	900-1100	200- 380
Mo 2617	MoCl ₅ +H ₂	800	900	440- 800
Nb 2467	NbCl ₅ +H ₂	200-300	1400	—
Zr 1852	ZrBr ₅	200-300	1200-1300	—
Ti 1670	TiBr ₄ +H ₂	160-250	1100-1400	150g/day
TiB ₂ 2900	TiCl ₄ +BBr ₃ +H ₂	20	1100-1300	—
ZrC 3540	ZrCl ₄ +CH ₄	—	930-1400	1.4- 40
SiC 2700	CH ₃ SiCl ₃	—	1150-1600	65- 720
TaN 3360	TaCl ₅ +N ₂	250-350	2100-2300	—

れわれの研究では、耐火金属の比較的厚い蒸着層を出来るだけ高い蒸着温度で作成する方向で、CVD法を行なっているが、二つの例を紹介する。

Mo と Nb の融点は大きな差はないが(第2表), Mo の蒸気圧は Nb のそれより1桁大きく、また、微量の O₂ や H₂O の存在下でも、酸化物の高い蒸気圧のために蒸発損傷が大きい。そこで、Mo 線に NbI₅ を feed とする Nb の CVD coating (厚さ約 100μm) を施し、蒸発挙動をしらべて見た。その結果、2000°C 程度から最初まず Nb のみの蒸発が起こるが、時間一加熱温度と蒸着層の厚さによるが一が経つと Mo の蒸発が認められるに至った。これは、Nb 被覆層を拡散して来た Mo によるものであるが、この Mo の蒸発の起こる段階では、逆に Nb の蒸発が停止することが見出された。定量的な検討は現在進められているが、diffuse out した Mo が Nb 表面を cover して Nb の蒸発を抑えるとともに、その Mo の一部のみが蒸発していると考えられる。

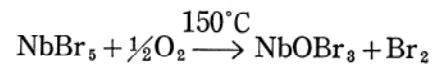
次に、グラファイトの Nb-coating について述べる。グラファイトはよく知られているように元素の中で最も融点(昇華点)の高いものであるが、耐酸化性が著しく悪く、また、摩耗しやすいことが欠点とされることも多い。これらの点を検討するため、まず、Nb の coating を行って見た。装置、操作はごく簡単で、直径 2 mm、長さ 100mm のグラファイト棒をパイレックス反応管の中央中心部に支持し、feed として Nb 粉末を反応管入口付近に置き、Ar キャリ

アガスで系内を十分置換する。feed を 200°C に加熱し、Br₂ を Ar に含ませて流すと次式のようになり NbBr₅ が容易に生成し、グラファイト棒付近に運ばれて来る。そこで、試料棒を 1500°C に通電加熱すると、次式の逆反応で coating がなされる。



{NbBr₅ は赤色, m. p 265°C
{b. p 362°C, 温度は反応開始温度

O₂ 存在下では



{NbOBr₃ は黄褐色, 320°C
{以上で Nb₂O₅ と NbBr₅ に分解

の反応で coating が阻害されるので、系内の酸素分圧を十分低くすることが必要である。

得られた coating 材の断面の顕微鏡観察では、グラファイト表面の微小な pore の内面にまで密着し、しかも、ほぼ均一厚さの coating がなされていることが認められた。また、蒸着速度として約 300μm/hr 程度が得られている。20μm 程度の被覆試料での X線回折では、Nb に加え、Nb-carbide の生成が認められ、これに対応して、表面の Vickers 硬度も coating 前のグラファイトの約 300kg/mm² から 2060kg/mm² にまで顕著に増加していた(NbC の硬度は 1960~2400kg/mm²)。これらの試料の深さ方向の ion microanalysis でも、表面から内部へ、Nb, Nb₂C, NbC が検出され、さらに、キャリアガスとして N₂ を用いた場合 NbN の生成—実際には carbonitride と推定される—

生産と技術

も認められている。carbide の生成は試料から diffuse out して来た C と蒸着 Nb の反応によるものであり、従って、C の拡散速度と Nb の蒸着速度の関係から、coating 層を Nb 主体とするか、Nb-carbide とするかを比較的簡単に control 出来る。また、N₂ 等の反応性ガスを使うことで、NbN、もしくは、Nb (C, N) の蒸着も可能といえる。

以上、内容がいずれにせよ、表面的なものに終始し、われわれの研究の一端を紹介したに過

ぎない。しかし、CVD 法による耐火金属合金の coating や、W 等の単結晶面の生長から、TiC を主体とする hard coating 等種々の応用が諸外国でも取上げられている。このような coating によって、耐熱、耐食性をはじめ、それぞれの使用環境に適合する表面特性を持つ複合材料が作成され、広い分野での今後の材料問題の解決を助けることが期待、希望される。

試料の IMA 分析は工学部分析センターで行なわれた。同所の江口正治氏に謝意を表す。