炭化珪素の CVD・コーティング装置

平井敏雄* 浅倉寛行** 佐々木 真***

1. はじめに

SiC は古くから研磨材や耐火材として知られているが、近年、ファイン化技術の進歩に伴って微構造制御 → 性質制御が可能になり、その結果、SiC は優れた高温強度、耐酸化性、耐熱衝撃性を持つ材料となった。かくして SiC は過酷な条件下で使用される高温ガスタービン用材料を主とした高温構造材料として注目され、省エネルギー・省資源時代において Si_3N_4 と共にファインセラミックスを代表する材料となった⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。

しかしながら、SiC は共有結合性の強い化合物であるので、焼結が困難であり、従って通常の焼結法では緻密な成形体は得られ難い。そこで、高性能 SiC を製造するために、反応焼結(RS)法、再結晶(RC)法、常圧焼結(NS)法、ホットプレス(HP)法、化学気相析出(CVD)法、などの成形技術の開発研究が世界各国で行われている⁽⁵⁾。

CVD 法以外の方法は何れも粉末を原料とし、通常、焼結助剤を添加した焼結プロセスを経てバルク材が作られるために、高純度・高密度のものは得られ難い。

一方、CVD 法では、原料にガスを用いて気体から固体を直接合成するので、焼結助剤を添加することなく理論密度を有する緻密な成形体を得られる。さらに CVD 法ではバルク材はもとより薄膜を合成することも可能である⁽¹⁾。

CVD-SiC は、切削工具や粒状核燃料へのコーティング⁽⁶⁾、炭素材の酸化防止コーティング⁽⁷⁾、宇宙関係の耐熱コーティング⁽⁷⁾、プレスガラス用の型表面のコーティ

ング⁽⁹⁾のような表面改質被膜として、およびガスタービン材料⁽¹⁰⁾やシンクロトン放射用ミラー⁽¹¹⁾として有用な材料となってきた。エレクトロニクス関係では、青色発光素子として注目されている⁽¹²⁾。

しかしながら、CVD 技術は未だに「know-how の固まり」と言われているように、CVD 装置や CVD 条件によって、得られる CVD-SiC の性質は著しく異なる。性質に大きな影響を及ぼす CVD 因子としては、(1)基材の配置、(2)原料ガスの混合方法、(3)ガスの流れ、(4)ガスの線速度、(5)析出温度、(6)ガスの予熱、(7)ガスの圧力、などがある。これらの CVD 因子は CVD 反応炉の形状と密接な関係があるが、この方面の基礎的な研究は不十分であり、反応炉の設計や析出条件の設定は経験に頼っているのが現状である。

近年、CVD-SiC の開発研究が多く企業の企業で始められているが、CVD 装置の設計は手探りの状態で行われている。そこで、本稿では、反応炉の形状に重点を置いて、現在までに報告されているいくつかをまとめて参考に供する。

CVD 法によれば、析出物は、粉末、ホイスカー、針状単結晶、薄膜、板、などの状態で得られるが、ここでは薄膜および板状の SiC に関係するものについてのみ取り扱う。

2. CVD-SiC の構造と性質

CVD-SiC の表面組織には、各粒の結晶面が現れている facet structure と半球状の凹凸からなる pebble structure の 2 種類がある。前者は結晶性が良く、低圧条件で得られる⁽¹³⁾。半導体用基板としては前者が良いが、合成速度は遅い。

CVD-SiC と焼結 SiC 成形体の最も顕著な違いは粒界に見られる。CVD-SiC では粒界三重点にも異物は全く存在しない⁽¹⁴⁾。

結晶型は通常の条件で得られたものは β 型で、一般に (111) および (220) 配向をもつ⁽¹³⁾。密度は約 $3.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で理論密度と一致する。

* 東北大学教授；金属材料研究所

** 品川白煉瓦株式会社技術研究所主任研究員

*** 東北大学助手；金属材料研究所

Apparatus for Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide; Toshio Hirai*, Hiroyuki Asakura**, Makoto Sasaki*** (*Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Sendai, **Research Center, Shingawa Refractories Co., Ltd., Bizen)

Keywords: silicon carbide, chemical vapor deposition, apparatus, chamber, coating, in-situ composite
1987 年 3 月 26 日受理

表1 CVD-SiCの諸性質.

物 性	カタログ値*	文献値	文 献
熱伝導率/ $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$	67-71	58-70	(15)
熱膨張係数/ $10^{-6} K^{-1}$	4.4-4.9	4.9**	(11)
固有抵抗/ $10^{-2} \Omega \cdot m$	1-14	—	—
硬度/GPa	27-34(HK)	31(HV)	(16)
3点曲げ強度/MPa	200-690	800	(16)
引張強度/MPa	590	—	—
ヤング率/GPa	320	275-465	(10), (17)
破壊強度/MPa	—	650	(16)
破壊靱性/ $MPa \cdot m^{1/2}$	—	3.8	(16)

* 東洋カーボン⁽⁸⁾, 三井造船⁽⁹⁾, 東芝セラミックス⁽¹⁰⁾, 日本カーボン⁽¹¹⁾

** 293-1273 K の平均値

図1 SiCの合成法による曲げ強度の比較^{(10(a)), (17)}.

CVD-SiCの性質の一例を表1に示す.

硬度は配向の影響を著しく受け、(220)配向のものよりも(111)配向の方が硬度は高い. これはスリップ系と関係がある⁽¹⁶⁾.

3点曲げ法で測定した強度を図1に示す. CVD-SiC薄膜の曲げ強度の最高値は約1300 MPaで、1000 K以上の高温になっても強度の低下はない⁽¹⁸⁾. CVD-SiC薄膜とバルクとの曲げ強度の違いは、膜中の内部応力が原因していると考えられている.

3. SiCのCVD

(1) 基 材

CVD法でSiC膜あるいは板を合成する場合には必ず基材が用いられる. 基材の選択に際しては次のような考慮が必要である.

- ・ 1273~1773 Kの合成温度に耐えること.
- ・ 主として塩素系の反応ガスおよび生成ガスと反応しないこと.
- ・ SiCと熱膨張係数が近いこと.

・ 生成したSiCと反応しないこと.

これらのことから、基材に用いられる金属としてはMo, Wなどに限られている⁽¹⁹⁾. 多くの場合、基材にはセラミックスが用いられる.

最も重要なパラメーターは熱膨張係数である.

SiCは一般に高温で安定な黒鉛を基材として合成されることが多い. 黒鉛には異方性を有するものと等方性のものがある. 1273 Kにおいて、異方性黒鉛では、X方向の熱膨張は約0.25%であるのに対して、Y方向のそれは0.55%である. 一方、等方性黒鉛では方向による熱膨張の差は殆ど無く、約0.55%である^{(7(b))}. また、最近製造されている等方性黒鉛の熱膨張係数のカタログ値は $(4.0 \sim 4.6) \times 10^{-6} K^{-1}$ である.

CVD-SiCの熱膨張係数は表1に示したように、 $(4.4 \sim 4.9) \times 10^{-6} K^{-1}$ で、等方性黒鉛のそれに極めて近い. 半導体用サセプターとしてCVD-SiCをコーティングする黒鉛に等方性黒鉛が使われているのはこの理由による. SiCは圧縮には強く、引っ張りには弱いので、SiC膜としては圧縮力が作用する状態であることが望ましい. 従って、基材としては熱膨張係数がSiCより小さいものは好ましくない. Lloyd等⁽²⁰⁾は、異方性の強い基材を使うと合成後の冷却中に被覆層に肉眼で判別できるようなクラックが発生すると述べている.

最近、焼結セラミックスの表面改質にCVD-SiCをコーティングする試みがなされている.

焼結セラミックスの熱膨張係数 $(10^{-6} K^{-1})$ は、SiC: 4.3~5.8, TiC: 7.7~9.5, Si_3N_4 : 2.5~3.7, Al_2O_3 : 8.0~9.3である. これらの値から、焼結SiCの上にはCVD-SiCコーティングが可能であることが分かる. 反応焼結 Si_3N_4 上にコーティングされたSiCには多くのクラックが観察されている. また、常圧焼結 Si_3N_4 の場合には、100 μm の厚さのSiCをコーティングすると基材から剥離してしまう⁽²¹⁾.

基材として上述した黒鉛や焼結セラミックス以外にも、ムライト、シリカ、サファイアなどへのSiCコーティングも試みられている⁽²²⁾. Al_2O_3 基材を用いた場合、揮発性の亜酸化アルミニウムが生成するため、SiCをコーティングすることはできなかった.

(2) 原料および合成条件

CVD-SiCの合成には、1分子内にSiとCの両元素を含む原料が広く用いられているが、合成条件によってはSi源とC源が別々の物質から供給されることも多い. 表2によく使用されている原料を示す. メチルトリクロロシラン(以下MTSと略記する)は1分子中にSiとCをそれぞれ1原子ずつ持っているのでよく用いられている原料である. しかしながら、MTSを使っても必ずしもSiCが単相で得られるわけではない. 図2にMTS

表 2 CVD-SiC 合成用原料ガス⁽²²⁾.

Si と C を同一化合物より供給する原料ガス系	CH ₃ SiCl ₃ C ₂ H ₅ SiCl ₃ CH ₃ SiH ₃ CH ₃ SiHCl ₂	(CH ₃) ₂ SiCl ₂ (C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂ (C ₂ H ₅) ₂ SiH ₂ (CH ₃) ₃ SiCl	(C ₃ H ₇) ₃ SiH (CH ₃) ₄ Si
Si と C を異なる化合物より供給する原料ガス系	SiCl ₄ +CH ₄ SiCl ₄ +C ₃ H ₈ SiCl ₄ +C ₆ H ₆ SiCl ₄ +CCl ₄	SiF ₄ +CH ₄ SiBr ₄ +C ₂ H ₄ SiH ₄ +CH ₄ SiH ₄ +C ₃ H ₈	SiHCl ₃ +CCl ₄ SiHCl ₃ +C ₅ H ₁₂ SiHCl ₃ +CHCl ₃

図 2 CVD-SiC のモルホロジー⁽²³⁾.

の導入比率(濃度)および析出温度による析出物の形態を示す⁽²³⁾。図 2 において、点線の上側の領域で SiC 単相が得られ、MTS 混合比が高く、かつ低温域では析出物中に Si が含まれる。一方、高温域では C が共析出する。

MTS からの SiC の生成にはキャリアガスの種類も影響する。1623~1773 K ではキャリアガスの影響はほとんど無いが、アルゴンは析出温度が 1373~1623 K の条件では C の共析出を促進する⁽²⁴⁾。

SiCl₄-C₃H₈ 系 (SiCl₄ 流量 : 2.9×10^{-6} m³/s, H₂ 流量 : 1.2×10^{-5} m³/s) の合成結果の一例 (100 kPa) を図 3 に示す⁽²⁵⁾。C₃H₈ 流量が約 8.5×10^{-7} m³/s 以上では C が共析出する。析出温度 : 1873 K, ガス圧力 : 4 kPa,

図 3 CVD-SiC の合成条件⁽²⁵⁾.

C₃H₈ 流量 : 6.8×10^{-7} m³/s, SiCl₄ 流量 : 2.9×10^{-6} m³/s, H₂ 流量 : 1.2×10^{-5} m³/s の条件で、C が共析出したものの最高合成速度としては 0.5 μm/s (1.8 mm/h) が得られている。

円筒状の黒鉛基材の内面への高強度 (1.4 GPa) SiC コーティングは、2173 K, 0.7~1.3 kPa の条件で、ガスの線速度が 10~100 m/s で行われている⁽²³⁾。しかし、直径 φ 127 mm のような大型基材へのコーティングの場合には、ランニングコストの低減を計るために大気圧近傍のガス圧力が採用されることもある⁽²⁰⁾。

原料ガスと合成温度の関係を図 4 にまとめて示す。

原料ガス	12	14	16	18	20	22	文献
MTS/H ₂							(13)
MTS/H ₂							(23)
MTS/H ₂							(26)
MTS/H ₂							(20)
MTS/H ₂							(19)
MTS/H ₂							(27)
MTS/H ₂							(28)
MTS/H ₂							(29)
MTS/H ₂ , Ar							(24)
MTS							(30)
MTS, C ₃ H ₈ /He							(31)
(CH ₃) ₂ SiCl ₂ /H ₂							(29)
(CH ₃) ₂ SiCl ₂ /H ₂							(29)
(CH ₃) ₂ Si/H ₂ , He							(32)
CH ₃ SiHCl ₂ /H ₂							(33)
SiCl ₄ , CH ₄ /H ₂							(15)
SiCl ₄ , C ₃ H ₈ /H ₂							(16)
SiCl ₄ , C ₃ H ₈ /H ₂							(25)
SiCl ₄ , C ₆ H ₆ /H ₂							(7b)
SiCl ₄ , C ₆ H ₆ /H ₂							(34)
SiCl ₄ , C ₃ H ₈ /H ₂							(35)
SiCl ₄ , CCl ₄ /H ₂							(36)

図 4 CVD-SiC の合成温度範囲。

(3) 合成装置

(i) 装置の構成

CVD 装置の一般的な構成を図 5 に示す。

(A) ガス導入系

原料ガスやキャリアガスの流量や混合比が調整される。MTS や CCl₄ のような液体原料の場合は、温度制御されたバブラーで蒸気圧を調整し、キャリアガスで搬送する。図 6 に示したようなエバポレーターを使用して、飽和度を制御した高い蒸気圧を得る場合もある⁽²⁶⁾。

図 5 CVD 装置の構成。

図6 MTS用エバポレーター⁽²⁶⁾. 図7 SiCl₄用バブラー^{(7(b))}.

この場合には、エバポレーターと反応炉を結ぶ搬送管の温度の制御が重要になる。図7に示したバブラーによれば、96～98%の飽和度が得られている^{(7(b))}。

(B) 反応炉(後述)

(C) 排気系

反応炉中の残留ガスの除去および反応炉の減圧操作のために排気装置が必要である。腐食性のガスが大量に排出されるので、排気ポンプには耐食性ポンプが使われる。通常の油真空ポンプを用いると、油が侵されて絶えずポンプの清掃をすることになり、非能率的である。最近では、油循環式真空ポンプや封液に水を用いた水封式真空ポンプ、さらには油や水などの封液を一切必要としないドライ真空ポンプが良く使われている。気相反応により生じた微粉末が同時に排出されるので、排気装置の直前に油トラップやフィルターが取り付けられることもある。

(D) 廃ガス処理系

反応によって生じたガスや未反応原料ガスおよびキャリアーガスなどが系外に排出されないようにするために廃ガス処理装置が設置される。特に最近では、CVD関連の廃ガスが問題になり、公害の面から廃ガスが規制される方向にある。反応副生成物の塩化水素などは、活性炭上にNaOHをコーティングした固体中和剤で吸収したり、液体窒素トラップなどにより大部分除去することができる。さらに、スクラバーを通すことによりほぼ完全に除去される。多量の水素ガスの処理にはバーナーによる燃焼措置がとられている。

(E) 加熱系

反応炉は、図8に示すように、基材を周囲から加熱するHot-wall方式と、基材を直接加熱し、炉壁の温度は上がらないCold-wall方式とに大別できる。数種類のお互いに反応し易い原料ガスを導入するような場合とか小規模実験装置としてはCold-wall方式が良いが、SiCの場合は、前述したように、用いられる原料ガス相互の間に反応が生じないので、Hot-wall方式が有利である。Hot-wall方式は複雑形状の基材上へのコーティングに適し、量産性に優れている。しかし、外壁への析出物の付着が欠点である。加熱方法には、黒鉛などのヒーターに大電流を流して加熱する方法と高周波により加熱する方法がある。最近では、レーザー加熱も採用されている。

(F) 測温系

基材の測温には、熱電対、光高温計、放射温度計などが用いられる。腐食性雰囲気中で熱電対を用いる場合にはBN製保護管などで被覆する必要がある。光高温計を用いた場合は、ガスによるくもりの影響や測温窓の汚れに注意する必要がある。このため、黒鉛を基材にするときには、十分に空焼きして脱ガスしなくてはならない。

図8 反応炉の分類と模式図.

(ii) 反応炉

(A) 横型炉

著者等⁽²⁵⁾は、二重管ガスノズルを有する Cold-wall 式反応炉を用いている(図 9)。チャンバー径は 0.28 m で、 $40 \times 12 \times 2$ (mm) の黒鉛基材を直接加熱する方法をとっている。原料は SiCl_4 と C_3H_8 で、1573~2073 K, 4~100 kPa の条件で、最高 $0.39 \mu\text{m/s}$ (1.4 mm/h) の合成速度で SiC が得られている。

Kobayashi 等⁽²⁴⁾は、図 10 に示すように、管状電気炉に $\phi 20 \text{ mm}$ のアルミナ管を通した炉を用いた。基材は黒鉛である。原料は MTS で、合成温度は 1273~1773 K である。このタイプの炉では、原料ガスが基材に到達するまでに加熱され、気相反応が生じるので、加熱部の温度勾配が重要になる。

同じ横置き型で、Chown 等^{(7(b))}は、反応炉内に設けた長さ 127 mm の黒鉛サセプターを誘導加熱 (22 kW-500 kHz) する方法を採用した。図 11 に示すように、石英管をチャンバーとして用い、両端をシャープエッジとして水冷アダプターにはめ込まれた鉛ガスケットにこのエッジを押し付けて気密を保たせた。彼等は、この炉を用いて、原料に SiCl_4 とヘキサンをを使い、合成温度 1673 K で黒鉛製のロケットノズル ($\phi 76 \text{ mm} \times L 76 \text{ mm}$) に $0.1 \mu\text{m/s}$ の速度で SiC コーティングを行った。石英管とサセプターの間で析出が生じないように対策が講じられているようである。

Balog 等⁽³⁷⁾は、Si ウェハ上へのコーティングに、同様な横置き型の装置を使用した。図 12 に示すように、

図 10 典型的な Hot-wall 式反応炉⁽²⁴⁾。

図 11 Pb ガスケットにより気密性を達成した反応炉^{(7(b))}。

図 12 原料ガス予熱ヒーターを有する反応炉⁽³⁷⁾。

チャンバーは石英管で、中央付近に水冷ジャケットが付けられている。サセプターは TaC をコーティングした Ta で、 $40 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の矩形断面をした長さ 150 mm のチューブである。台座にはサファイアが用いられている。誘導加熱電源は 20 kW-300 kHz である。合成温度は 1473~1623 K、原料ガスは CH_4 で、反応炉の原料ガス入口寄りで予備加熱されている。基材が Si であることから、不純物の混入を避けるために上述したような炉構成になっている。Si 基材と析出した C との反応により、40 nm 厚さの SiC 膜が得られている。

(B) 縦型炉

図 13 は Cartwright 等⁽²⁶⁾が使用した縦型管状炉であ

図 13 多孔ノズルを設けた反応炉⁽²⁶⁾。

る。基材には $\phi 6.3 \text{ mm} \times L 152 \text{ mm}$ の黒鉛棒が用いられ、基材は直接通電により加熱されている。チャンバーはパイレックス製で、上下のアダプターおよび電極は水冷されている。原料ガス (MTS) の導入には基材と同じ長さの、小さな孔 ($\phi: 0.8 \text{ mm}$) をたくさん開けた黒鉛製のノズル ($\phi: 6.3 \text{ mm}$) が用いられている。ノズルの採用に加えて、排気口を 3 か所設けることにより、反応ガスの分布の均一化が計られている。

また、Cartwright 等⁽²⁶⁾ は図 14 に示すような炉で、ロケットノズルへのコーティングを行った。反応炉は、パイレックス製のチャンバー内にワークコイルを入れて、基材の黒鉛ロケットノズルを直接誘導加熱し、内面をコー

図 14 回転機構をもつロケットノズルコーティング用反応炉⁽²⁶⁾。

図 15 回転機構とガスノズルを併用した反応炉⁽²⁰⁾。

ティングする。基材は断熱のために黒鉛フェルトが巻かれている。基材は黒鉛テーブルに載せられ、均一なコーティングを得るために、 0.05 s^{-1} (3 rpm) で回転されている。原料ガス (MTS) は中空のテーブル回転軸の中を通じて下部より導入され、一度障害板に当てられて均一な分散が計られている。

Lloyd 等⁽²⁰⁾ は MTS を原料とし、図 15 に示すような誘導加熱によって、 1673 K で、 $\phi 127 \text{ mm} \times L 152 \text{ mm}$ 、肉厚 1.5 mm の SiC チューブの作製を試みた。すなわち、基材の黒鉛チューブの内側に SiC を析出させた後に基材を除去して得られる。基材は回転テーブル上にセットされ、 $0.05 \sim 0.15 \text{ s}^{-1}$ (3~9 rpm) で回転されている。均一な厚さの析出物を得るために、原料ガスは小孔を開けた一端封じのアルミナ管 ($\phi 8 \text{ mm}$) からワークコイルの間隙を経て基材に吹き付けられている。

Weiss 等⁽²⁸⁾ は図 16 に示すような抵抗加熱炉 (合成温度: $1623 \sim 2023 \text{ K}$) を用い、MTS を原料として、黒鉛

図 16 チューブ内面へのコーティング用 Hot-wall 式反応炉⁽²⁸⁾。

図 17 図 16 の反応炉における基材の位置と析出速度の関係⁽²⁸⁾。

チューブの内側に SiC を析出させた。このタイプの炉では温度勾配が生じ、場所によって析出速度が異なる。その研究例を図 17 に示す。

Emyashev 等⁽¹⁵⁾ は、 SiCl_4 と CH_4 を原料ガスとして、図 18 に示すような炉を用いて、1673 K で直接通電により加熱された黒鉛チューブの内側に CVD-SiC を合成している。この時の合成速度は比較的早く、 $0.05 \mu\text{m/s}$ である。

図 18 チューブ内面へのコーティング用 Cold-wall 式反応炉⁽¹⁵⁾。

図 19 可動式のワークコイルをもつ反応炉⁽³⁸⁾。

長尺のチューブの内側に CVD コーティングを行う装置として図 19 に示すような炉がある。これは金属を精製するときに用いられるゾーンメルティングと同じような装置で、ワークコイルが一端から他端まで移動することによって、全体にわたって均一なコーティングが得られるのである⁽³⁸⁾。析出温度が異なっても、全く同じ析出物が得られるのであれば、この装置は有用かもしれない。

(C) ベルジャー型炉

図 20 にその一例を示す。石英製ベルジャー内に黒鉛柱をサセプターとして設置し、その上に Si および C 基板を置いたものである⁽²⁷⁾。 SiCl_4 を原料として、1373 ~ 1773 K で、Si および SiC が得られている。

(D) 固体原料を使用した炉

図 20 ガス分散器を有する反応炉⁽²⁷⁾。

図 21 固体原料用反応炉⁽³⁹⁾。

これは上述した炉とはかなり異なったものである。図 21 に示すように、シリカ粉末と炭素粉末を加熱して SiO と CO ガスを発生させ、これを上部に導き、基材上に SiC を得るものである。この方法では、合成速度は低い、結晶性の良いものが得られるはずである。

4. SiC 基 *in-situ* 複合セラミックスの CVD

最近、CVD- SiC をマトリックスとする複合材料に関心が寄せられている。これは、CVD 法で SiC を合成する際に他のガスを添加導入することによって、材料を合成するプロセスで同時に複合化を行う方法である。この方法で合成される複合材料は「CVD *in-situ* Composite」といわれ、また、分散相の大きさが数 nm と非常に小さいことから「ナノ・コンポジット」とも呼ばれ、新しい性質の発現が期待されている⁽⁴⁰⁾。

SiC 基では、 Si-C-Ti ⁽⁴¹⁾、 Si-C-B ⁽⁴²⁾ 系の *in-situ* 複

図 22 予熱ヒーターを有する Si-C-B 系 *in-situ* 複合セラミックス合成用反応炉⁽⁴²⁾。

図 23 Si-C-N 系薄膜材料の合成に用いられたプラズマ CVD 用反応炉⁽⁴³⁾。

図 24 Si-C-N 系粉末の合成に用いられたレーザー CVD 用反応炉⁽⁴⁴⁾。

合セラミックスの合成が筆者らにより試みられている。

図 22 に示すような予熱ヒーターを有する Hot-wall 式縦型反応炉を用い、 SiCl_4 、 BCl_3 および C_3H_8 ガスを原料として、 SiC マトリックスに B を 1 質量% 程度含む複合セラミックスが合成されている⁽⁴²⁾。また、図 23 や図 24 に示すように、 SiH_4 、 NH_3 、 CH_4 (または C_2H_4) および H_2 を原料ガスとしたプラズマ CVD⁽⁴³⁾ や、 $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$ を原料ガスとしたレーザー CVD⁽⁴⁴⁾ を用いた、 Si-C-N 系の複合セラミックスも合成されている。

5. お わ り に

本稿で紹介された CVD- SiC 合成炉は、報告されたものの一部にしすぎない。CVD は原料ガスの流れに著しく影響される。従って、炉の形状および炉内部の構造は良質の CVD- SiC を得る上で重要であるが、その詳細は当然のこととはいえ報告されていない。近年、反応炉内でのガスの流れがコンピューターシミュレーションによって解析されるようになった。さらに、ガスの流れの基礎的研究のために宇宙実験室を用いることを著者らは検討している。これらの基礎研究の積み重ねにより、近い将来、CVD は know-how から一般的な技術になるものと思われる。

文 献

- (1) 平井敏雄：日本金属学会会報，17(1978)，313。
- (2) 笛木和雄：セラミックス，13(1978)，3。
- (3) 榎本 亮：セラミックス，17(1982)，828。
- (4) 鈴木弘茂：セラミックス，18(1983)，3。
- (5) 岡村清人，平井敏雄：金属物理セミナー，3(1978)，75。
- (6) (a) 菊池則文，西山昭雄：セラミックス，17(1982)，623。
(b) 井川勝市：セラミックス，17(1982)，621。
- (7) (a) W.V.Kotlensky and D.H.Leeds: *Proc. the 3rd Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition*, Ed. by F.A. Glaski, The Electrochem. Soc., New Jersey, (1972), p.574.
(b) J.Chown, R.F.Deacon, N.Singer and A.E.S.White: *Special Ceramics 5*, Ed. by P. Popper, The British Ceramic Research Association, London, (1962), p.81。

- (8) L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland and C. S. Thatcher: Amer. Ceram. Soc. Bull., 60(1981), 1188.
- (9) G. E. Blair, J. H. Shafer, J. J. Meyers and F. T. J. Smith: US Pat. 4139677, (1979).
- (10) (a) R. E. Engdahl: Soc. Automotive Engineers, 740184, (1974).
(b) M. L. Torti: ibid., 740242, (1974).
- (11) P. Z. Takacs: Nucl. Instrum. Methods, 195(1982), 259.
- (12) 松波弘之: 応用物理, 48(1979), 565.
- (13) J. Chin, P. K. Gantzel and R. G. Hudson: Thin Solid Films, 40(1977), 57.
- (14) K. Hiraga, M. Hirabayashi, K. Niihara and T. Hirai: Proc. the 9th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, Ed. by McD. Robinson, et al., The Electrochem. Soc., New Jersey, (1984), p. 575.
- (15) A. V. Emyashev, A. I. Lutkov, L. N. Panshin and A. S. Tarabanov: Izvest. Akademi. Nauk USSR, Neorg. Mat., 9(1973), 1924.
- (16) K. Niihara, A. Suda and T. Hirai: Proc. Int. Symp. on Ceram. Components for Engine, Ed. by S. Somiya, E. Kanai and K. Ando, KTK Scientific Publishers, Tokyo, (1983), p. 480.
- (17) J. W. Edington, D. J. Rowcliffe and J. L. Henshall: Powder Met. Int., 7(1975), 82.
- (18) 平井敏雄, 新原皓一, 林 真輔: セラミックス, 13(1978), 861.
- (19) P. Popper and I. Mohyuddin: Special Ceramics 1964, Ed. by P. Popper, The British Ceramic Research Association, London, (1965), p. 45.
- (20) D. E. Lloyd and V. C. Howard: Special Ceramics 1966, Ed. by P. Popper, The British Ceramic Research Association, London, (1967), p. 103.
- (21) 佐々木 真, 大久保 昭, 平井敏雄: 第5回春季(東京)粉体粉末冶金協会講演概要集, (1985), p. 154.
- (22) J. Schlichting: Powder Met. Int., 12(1980), 141.
- (23) J. R. Weiss and R. J. Diefendorf: Proc. the 4th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, Ed. by G. F. Wakefield and J. M. Blocher, Jr., The Electrochem. Soc., New Jersey, (1973), p. 488.
- (24) F. Kobayashi, K. Ikawa and K. Iwamoto: J. Crystal Growth, 28(1975), 395.
- (25) 平井敏雄, 後藤 孝, 梶 利彦: 窯業協会誌, 91(1983), 502.
- (26) B. S. Cartwright and P. Popper: Science of Ceramics 5, Ed. by P. Popper, The British Ceramic Soc., London, (1969), p. 473.
- (27) I. L. Kalnin and J. Rosenstock: Electrochemical Technology, 4(1966), 492.
- (28) J. R. Weiss and R. J. Diefendorf: Silicon Carbide-1973, Ed. by R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr. and C. E. Ryan, University of South Carolina Press, Columbia, (1974), p. 80.
- (29) W. V. Muench and E. Pettenpaul: J. Electrochem. Soc., 125(1978), 294.
- (30) L. Aggour, E. Fitzner, E. Ignatowicz and M. Sahebkar: Carbon, 12(1974), 358.
- (31) J. L. Kaae and G. H. Reynolds: J. Nucl. Mater., 58(1975), 237.
- (32) Y. Avigal and M. Schieber: J. Crystal Growth, 24/25(1974), 188.
- (33) F. Galasso, M. Basche and D. Kuehl: Appl. Phys. Lett., 9(1966), 37.
- (34) W. V. Muench and I. Pfaffeneder: Thin Solid Films, 31(1976), 39.
- (35) 河嶋千寿, 瀬高信雄, 中川順吉: 窯業協会誌, 75(1967), 48.
- (36) N. Setaka and K. Ajiri: J. Amer. Ceram. Soc., 55(1972), 540.
- (37) M. Balog, A. Reisman and M. Berkenblit: J. Electronic Mater., 9(1980), 669.
- (38) 松尾秀逸, 宇山長輝, 田口啓輔, 渋谷隆之: 特開昭 54-90215, (1979).
- (39) 松尾秀逸, 保科勝兒: 特開昭 54-90216, (1979).
- (40) T. Hirai and T. Goto: Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, Ed. by R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano and R. E. Newnham, Plenum Press, New York, (1986), p. 165.
- (41) 後藤 孝, 平井敏雄: 日本金属学会講演概要, (1986-10月), p. 192.
- (42) 佐々木 真, 楠美康夫, 平井敏雄: 特開昭 61-43788, (1986).
- (43) K. Kamata, Y. Maeda and M. Moriyama: J. Mat. Sci. Lett., 5(1986), 1051.
- (44) G. W. Rice: J. Amer. Ceram. Soc., 69(1986), C-183.