一般材料へのCVD

杉 山 幸 三*

Chemical Vapor Deposition for a Variety of Uses

Kohzo SUGIYAMA*

ドライプレーティングの一種であるCVDの応用のうち超硬被覆，耐酸化被覆，光学機能被覆などを中心に解説し，最後にCVDで把握すべき要因について簡単に触れる。

1. CVDの特徴と現状

CVDはケミカル・ベーパー・デポジションの略語である。はじめに反応式を使ってCVDを説明しよう。

gはガスを，sは固体を表す。四塩化チタンは沸点136℃の液体である。適当な温度に保持した四塩化チタン飽和器に水素を泡出させると，四塩化チタンが水素によって反応部へ運ばれ，別のメタン流と混合されて1000℃前後に加熱された下地（基質と呼ばれる）上で(1)式の反応が起り，基質上に炭化チタンが析出する。炭化チタンは融点

3,400℃以上で，サファイヤの2倍ほども硬いから耐摩耗被覆材として多用されている。

CVDは邦訳すると化学蒸着法で，高温の基質表面で反応して固体層を形成するところに特徴がある。図1に示すように，電気めっきでは導電性の金属が電極の上へ電気エネルギーの供給を受けて析出するのに対して，CVDでは金属，半導体，絶縁体の上へ化学エネルギーを失って析出する一種のドライ・プレーティングである。この際，析出する被覆材もまた金属，半導体，絶縁体のいずれでもよい。

適当な蒸気圧を持つ原料が高温で反応する傾向があればCVD可能で，対象となる単体及び化合物の種類は電気めっきの場合に比して極めて多い。

図1 CVDと電気めっきの駆動力の比較

*名古屋大学 工学部教授 工博
〒464 名古屋市千種区不老町
☎052-781-5111

*Faculty of Engineering, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464

表1 CVD 材料と用途

利用される性質	用 途	被 覆 材 料
耐 摩 耗 性	切削工具, 機械部品, 装飾品等	TiC, TiN, TiCxNy, Al ₂ O ₃ , WC, W ₂ C
耐 酸 化 性	サセプター, 高温管	SiC, SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , AlN
常温耐食性	生体埋込容器	Ta, Nb
高温耐食性	原子力関連	W, ZrC
光学特性	光ファイバー, 太陽光ボイラー, 透明導電膜	SiO ₂ (Ge, B), SnO ₂ (Sb), In ₂ O ₃ (Sn), ZrB ₂
高強度性	複合材料強化材	B, TaC
超伝導性	超伝導機器	Nb ₃ Ge, Nb ₃ Sn

半導体工業ではシリコン、ヒ化ガリウムなどのCVDが大規模に行われており、CVDは半導体製造技術を支える大きな柱となっている。しかし、この小文ではエレクトロニクス関係を除いた一般材料へのCVDに話題を絞ることとしたい。

表1に現在使われているCVD材料と用途を示した。少品種多量生産されているのは切削用スローアウェイチップ（使い捨てチップ）であり、これに次ぐのが炭化ケイ素被覆黒鉛サセプターや光ファイバーである。CVD法の装置は電気めっきのそれより高価であり、操作も電気めっきより厄介であるから、電気めっき可能な金属をCVD被

覆することはまずあり得ない。

表1にも見られるように光ファイバーや高強度繊維を除くと薄膜や厚膜の被覆がCVDの主な対象となるが、応用の可能性という点から見ると、微粉体の製造、単結晶の成長（ウイスキーを含む）、成形品のフォーミングなどにも発展の余地がある。

わが国における一般材料へのCVDの研究及び工業的応用は、その出発点でスイス、西独及びスウェーデンのそれに大きく遅れをとった。これはわが国の研究者及び企業がアメリカの動きを過度に注目

していたためと考えられる。応用面ごとに以下に詳説しよう。

2. CVDの応用

2-1 超硬材料

切削工具用の基質としてはWC-Co系超硬合金や高速度鋼などが用いられている。表面に析出させる化合物では炭化チタンが最も多く、頭初で述べた(1)式の析出反応を用いる。反応装置は図2のような形式が一般的である。このタイプの反応器は外熱型または熱壁型と呼ばれる。通常4~15KPa

図2

炭化チタンCVD装置（熱壁型）

(30~100 Torr)の減圧下で被覆するから、ガス導入部に定圧弁、流量計、流量調節弁を設ける必要があり、また排出ガスは未反応の四塩化チタンや反応生成物の塩化水素を含むから、まずアルカリ水溶液を循環する水流ポンプでこれらを除き、次いで液体窒素トラップを経て真空ポンプで排出される。

基質は一般に炭化チタンより熱膨張係数が大きいから、冷却過程ではく離や、き裂を避けるために、炭化チタン層の厚みは耐摩耗性の発揮される必要最低限にとどめる。常用されるのは5~8 μm で、このような薄い膜の存在によって寿命が5倍ほども延びる。反応初期に基質中の炭素原子が表面へ拡散し、ガス側からくるチタンと結合して炭化チタンができる段階があり密着性が改善される。

定常状態での析出速度は毎時1 μm 程度に抑制される。これは均一で微細な結晶粒からなる析出物を得るためで、もし、より高温、高原料濃度、常圧に近い圧力の条件で析出させれば、数十倍の析出速度が得られるものの、結晶粒の粗大化と、基質に垂直な柱状組織化が起るために使用に耐えない。

超硬材料用の炭化チタンコーティングは切削工具以外でも板金加工、冷間鍛造、粉末冶金、プラスチック成形などの部品や耐摩耗機械部品に広く使われているが、これらは多品種少量生産型のものが多く、今後の発展の方向と考えられる。炭化チタン被覆によって寿命が数倍から千倍ほども延びるとされている。

炭化チタン以外の超硬被覆材料としては、図3

写真1 炭化チタン被覆した冷間鍛造用部品
(東洋工業 贈)

図3 物質の硬さと融点

に示す化合物群の中から適当なものを選ぶことになるが、窒化チタンや炭化窒化チタン(TiC_xN_y)がよく使われる。前者の析出反応は、

などである。窒素源として窒素の代りにアンモニアを使うと約400 $^\circ\text{C}$ の低温化が可能で、基質の高温劣化や変形を避けることができる。この場合でも一旦1050 $^\circ\text{C}$ で(2)式による高温析出層をつけたのち650 $^\circ\text{C}$ に降温して(3)式の反応に移るのがよいと報告¹⁾されており、切削テストの結果、図4に示すように高温CVDに近い成績を得ている。図中の縦軸のフランク摩耗とは切削チップ先端の摩耗であり、クレーター摩耗とは切り粉によるすくい面の摩耗である。

炭化チタンや窒化チタンの摩耗の原因の一つは摩擦面の表面温度が400~500 $^\circ\text{C}$ に達するために起る酸化である。これを防ぐために、さらにアルミナ層を次式によって被覆することも多い。

ニホウ化チタン、リン化ホウ素、炭化ケイ素などのホウ化物やケイ素化合物も硬い材料であるが、

図4 窒化チタン被覆チップの摩耗(旋削速度 150m/min)

鋼の切削では鋼とホウ素またはケイ素との反応が起って急速に摩耗するので切削工具には適当ではない。

2-2 耐酸化材料

黒鉛に炭化ケイ素をCVD被覆した材料は半導体工業でシリコンウェハをのせるサセプターとして需要が大きい。この技術には秘密が多く詳細不明であるが、多分つぎの反応のいずれか、または組み合わせであろう。

(6)式では炭素源が基質の黒鉛であり、炭素原子はすでに析出した炭化ケイ素層を拡散して表面に達しなければならない。このような反応では析出層厚み d と析出時間 t との間に $d = A\sqrt{t}$ (A は定数) の関係がある。

窒化ケイ素や窒化アルミニウムも耐酸化被覆に適当な材料と考えられるが実用化はもう少し先の話となる。

ニケイ化モリブデンは 1800°C の耐酸化性を持ち、その焼結体は抵抗発熱体として市販されている。黒鉛、タングステン、モリブデンなど高温材料の特性は備えていても酸化には弱い材料にニケイ化モリブデンをCVD被覆するねらいは面白いが、現在のところ被覆はできて満足すべき結果が得られていない。その理由は高温で基質との間に原子の相互拡散が起り、ニケイ化物が消失するためである。

酸化物では(5)式のほか(10)式のアルミナCVD及

び(11)式のシリカCVD²⁾が知られている。

鋼の上へのシリカ被覆の場合はその表面をあらかじめ酸化しておくことで密着性がよくなる。

2-3 光学材料及び透明導電材料

この分野で将来性の大きいのは光ファイバーである。光ファイバーの芯部の屈折率が周辺部のそれより高くしてあるため、通信に用いる赤外線はファイバーの周辺部での全反射のために芯部に閉じ込められ、著しい低伝送損失のもとで送信できる。その製造の第一段階はCVDによって行われる。主な方法の一つはVAD法で、図5のようにして白色のシリカのススが作られる³⁾。芯部にはゲ

図5 光ファイバーのCVD(VAD法)

ルマニウムがドーピングされているので、このススを加熱して透明の棒（プリフォーム）にしたとき芯部の屈折率が高くなる。この棒を加熱して125 μm の細線に引く。

太陽光熱発電用集光ボイラーの表面の材料には高い光吸収率、低い反射係数、高い熱伝導率、600 $^{\circ}\text{C}$ 程度までの耐酸化性などの要求がある。ニホウ化ジルコニウムはこれらの要求を満たすものの一つといわれ、つぎのCVD反応で蒸着される。

さらにその表面に(9)式の反応で薄い窒化ケイ素膜をつけると寿命が延びる。

透明導電膜はガラス上に、

で析出させる。この際、四塩化スズに対して3モル%の五塩化アンチモンと水蒸気の2倍程度のメタノールを加える。ガラス基質をベルトで移動させて連続被覆する方式が実施されている。 SnCl_4 - SbCl_5 - N_2 ガス流と H_2O - CH_3OH - N_2 ガス流とはガラス表面に達するまで確実に分流する必要がある、これを怠るとガス中で加水分解生成物の粉が生じる。

類似の導電膜はインジウムとスズの有機金属化合物蒸気を420 $\sim$ 510 $^{\circ}\text{C}$ のガラス上で熱分解して得られており、図6に示すように酸化インジウム中に酸化スズが10モル%程度ドーピングされたとき最高の導電率が得られている。⁵⁾

2-4 その他

図6 In₂O₃-SnO₂透明導電膜の導電性(膜厚4000 $\text{\AA}$)

2-4-1 原子力材料

2000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の融解アルカリ金属の熱交換パイプはタングステン以外ではもたない。モリブデンのネガ型（マンドレル）上につぎの反応で厚いタングステン層を析出させたのち、モリブデンを化学的に溶解除去する。

この方法はCVDフォーミングと呼ばれるが焼結困難なニューセラミックスの成形品を得るのに適していると考えられるので、今後の発展が期待される。タングステンのCVDは石炭地下ガス化用バルブシートの大物に200 μm 程度の厚い被覆をして好結果を得ている。タングstenは酸化には弱い、下地金属への放熱が速いために酸化を受けず、この金属固有の硬さが生かされる。

その他の原子力材料ではアセチレンの熱分解によるパイロリティックカーボンのCVDや、燃料ポートの黒鉛パイプのエロージョンを防ぐための炭化ジルコニウムのCVD、さらに燃料粒を流動層としてカーボン被覆するなどが行われている。

2-4-2 常温耐食材料

中性に近い常温水溶液中でタンタルやニオブはほぼ完全な耐食性を示すから、生体埋込機器の容器として極めて優れている。次式のようにタンタルが析出するが、要求される高信頼度を満たすところまでは達していない。

生体よりも許容度の緩い分野での使用実績の積み重ねが必要であろう。

2-4-3 超伝導材料

超伝導遷移温度(T_c)の高い材料では Nb_3Ge 、 Nb_3Sn などがある。前者のCVD反応は、

で、銅管内壁に析出され、 T_c は最高約21 Kであった。⁶⁾析出物に Nb_3Ge や NbGe_2 などが混合析出し易いので雰囲気制御が重要である。

2-4-4 複合材料用高強度繊維

炭素繊維を金属の強化に利用した炭素繊維強化金属を製作するとき、熔融金属との反応で消失したり、冷却後もマトリックスとのグリップが弱い

などの問題がある。アルミニウム強化用には炭素繊維表面に炭化タンタルを析出させるとよい。その反応は、

で、芯線は連続的に送り出され、巻き取られる。析出帯の繊維に直接通電して抵抗加熱される。

の反応で厚いホウ素被覆を施すと炭素繊維の2倍ほどの剛性を持ったボロン長繊維が得られ、高級レジャー用品の釣竿やゴルフのクラブに使われている。

2-4-5 装飾品

窒化チタンは黄金色の輝きとサファイヤに近い硬さをもっているから、スクラッチプルーフの時計がわや、スプーンなどに装飾の目的でCVDされる。ステンレスを基質とするときは密着性がよくないので活性化反応蒸着のような物理的な方法が適している。鏡面光沢にするには析出物のダイヤモンド研磨が必要であるので、複雑な模様のあるものは避けたい。反応は切削工具の場合と同じく(2)又は(3)式である。

2-4-6 単結晶及びウイスカー

融点が3000℃を越えるような化合物の単結晶品を、融点よりかなり低い温度で成長させるのにCVDは安直な方法である。タングステン線を2000℃以上に加熱し、これに巻いた線のはしの

低温部に結晶を成長させる方法では、数時間で5mm程度の大きさになる。しかし、ガスからの原料供給密度が低いために、これ以上の大きさでは著しく成長速度が低下する。

また、CVDでウイスカー（ひげ結晶）を成長させることも比較的容易で、多くの場合、金、白金、ニッケルなど適当な不純物の添加が効果的である。しかし、ウイスカー1グラム当りのコストが高いので、これを強化材料に使うことは経済性がない。むしろ1本で特性を発揮できる応用面の探索が必要であろう。

3. CVDで把握すべき要因

3-1 反応条件と析出形態

反応温度を上げると反応速度が速くなる。ガス流から析出表面へ拡散してくる原料分子の数は、温度が上がってもそれほど増えないので、いずれは原料の拡散速度で析出速度が決定されることになる。この状況を拡散律速という。

一方、低温域において表面付近に原料分子がたっぷりあるのに、反応速度が遅いために析出速度が遅いという状況を反応律速と呼ぶ。表面に析出した原子は、表面上をうろついて安定な場所にはまろうとするが、低温では表面を動き回る速度が遅いために、安定な場所に達する前に数十個の不安定原子群が新たな結晶核を作る。

安定な場所にはまる速度を結晶化速度といい、析出速度がこれより遅ければ単結晶（エピタキシ

a: エッチング領域のない系, b: エッチング領域のある系

図7 律速過程と析出物の結晶性

ーを含む)となり、逆に析出速度がこれより速ければつぎつぎと核が発生して多結晶組織になる。図7はこれらの関係を示したもので、a)は炭化チタンCVD反応のように高温になっても生成ガスによる形成された皮膜のエッチング反応が起らない場合、b)はケイ素のCVD反応のように高温でエッチングが起る場合である。エッチング温度以上では析出の逆反応が起る。

半導体工業ではエピタキシャル成長が多用されるが、一般材料のCVDでは等方的な力学的性質をもつ微粒多結晶構造が望まれるから、低い析出速度を我慢して比較的低温でCVDを行っている。拡散律速条件で析出を続けると、突出部がより豊富な原料に恵まれて、さらに突出し、粗大結晶化するので通常の用途には適しない。

3-2 析出層の均一性

均一性には大別して三種類ある。基質全面積にわたって、1)厚みの均一性、2)組成・成分の均一性、3)結晶組織の均一性、がそれである。CVDではガス流の上流と下流があって、当然ながら原料濃度は上流で濃く下流で薄くなるから、析出厚み、組成・成分、結晶組織のいずれも上流と下流では異なる。さらに基質が対称性の悪い複雑な形状のときは、加熱むらが生じて三つの均一性が失われる。

これらを完全に解消する方法はないが、一般的に使われるのは、1)減圧にしてガス流の線速度を上げる。これは析出効率の犠牲のもとに均一性を向上させるものである。2)ガス流の送入ノズルを多くして、中流、下流部にも新鮮な原料ガスを送入すると共に、ノズルを回転させてガス流をかくはんする。3)析出容器にガス充填、析出、減圧排気のパルスの繰返しを行う。この最後の方法はかなり理想に近い均一性を与えるが、析出層の断面には経験したパルス数だけ年輪があるはずで、三つの均一性を得た代りに厚み方向の均一性を失ったことになる。

3-3 密着性

電気めっきの場合と同様に、密着性が重要なことは論をまたない。CVDの場合の密着性の第一阻害要因は、被覆材と基質の熱膨張係数が違うことで、析出温度から室温まで冷却する過程ではく

離やき裂が生ずる。密着性の改善のためには、基質と被覆材の熱膨張係数が近いように組合せを選ぶのが第一である。

さらに、1)析出層の厚みを必要最低限にする。これは境界面に働く応力が析出層の厚みに比例することによる。2)中間層として適当な第三物質を入れる。鋼の上への炭化チタン被覆のとき、中間にコバルト層をめっきしておくとき密着性が顕著に向上する例のほか、黒鉛上に熱分解黒鉛を析出させ、その上へ逐次炭化ジルコニウムを多く含む層を重ねて、最上層に純炭化ジルコニウム層を被覆する例などがある。

3-4 加熱方式と特徴

多用されているのは内熱型(冷壁型)と図2に示した外熱型(熱壁型)である。

前者は基質が導電性であればそのまま、また絶縁体であれば導電性の台(サセプター)の上に置いて外部に巻いた高周波コイルにより誘導加熱する。容器に絶縁体を使うことはいうまでもない。この方式では容器の器壁の温度が基質のそれより低いから冷壁型の名がある。冷壁型の特徴は急熱急冷が可能なこと、原料の析出効率が高いことなどであるが、欠点として基質の温度むらが生じやすい、基質の大きさや形状の制約が多い、発振器が高価なことなどである。

他方、熱壁型の特徴は、基質の大きさ・形状の制約が少ないこと、均一な温度分布を得易いこと、装置が低廉なことなどで、その欠点は析出効率が低いことと加熱・冷却が緩慢なことなどである。特別な要求がなければ、一般材料のCVDは熱壁型の方が経済性が高いと考えられる。

4. CVDの将来

おわるにあたってCVDの今後について触れておきたい。今後の発展の中で新種の化合物や単体のCVDが突然出てくる機会は少ないであろう。だが、手法や装置に大きな変化が起ることは充分考えられる。

例えば部分コートである。必要とする部分に充分な被覆をすることは複雑な形状の基質や、大きい基質に対して必然的要求となり、部分コート技

術が固まってゆくであろう。また、本文でも触れたがいわゆるニューセラミックス系の焼結困難な材料に対して、CVDフォーミングが一つの成形技術となる可能性がある。

金属錯体の熱分解によるCVDでは析出温度を大幅に下げることができて、基質選択の自由度が大きくなるから今後の応用範囲の拡大が期待される。また、本文でも触れたがパルスCVDは理想に近い均一性を与えるし、さらに黒鉛基質のように気孔の多い材料に気密性被覆をするには最も効果的な方法と考えられ、装置・方法の一段の検討が望まれる。

最後に近来流行のプラズマCVDについて私見を述べておこう。この装置は高価であるから基質単位面積当たりかなり高付加価値でなければ経済性がない。この点でエレクトロニクス関連のものに

は応用面が広いと考えられる。

その他ではメタンからのプラズマCVDで硬度30~50GPaの超硬炭素膜を得る報告⁷⁾があり注目値に値すると考えられる。

参 考 文 献

(Proc. Intern'l Conf. CVD は Proceedings of International Conference on Chemical Vapor Depositionの略)

- 1) M.E. Sjöstrand, Proc. 7th Intern'l Conf. CVD, (1979) 452.
- 2) D.E. Brown et al., Proc. 8th Intern'l Conf. CVD, (1981) 699.
- 3) 中原基博, 枝広隆夫, 稲垣伸夫; 応用物理 **50** (1981) 1006.
- 4) E. Randich, D.D. Allred, Thin Solid Films, **83** (1981) 393
- 5) D.K. Ranadive, F.T.J. Smith, R.P. Khosla, Proc. 6th Intern'l Conf. CVD., (1977) 448.
- 6) L.R. Newkirk, F.A. Valencia, T.C. Wallace, Proc. 5th Intern'l Conf. CVD, (1975) 704.
- 7) C. Weissmantel, Thin Solid Films, **72** (1980) 19.

めっき排水のCOD高度処理は 生物学的処理と化学的処理法が経済的

公害防止事業団の「めっき排水のCOD高度処理に関する技術検討調査会」(委員長 香月 収氏 工業技術院公害資源研究課長)が、約1年間にわたり実験した結果、めっき排水のCOD高度処理技術として生物学的処理法(接触酸化法)及び同法と化学的処理法(過酸化水素鉄塩による酸化分解法)の併用が有効かつ経済的であることが明らかになった。

市川表面処理協同組合(理事長 福井通祐氏)の工場施設内に、処理能力日量2㎡のパイロットプラントを設け、単独処理及び併用処理方式について実験した。

その結果、40 mg/lのCODを20 mg/l以下に処理する場合には、生物学的処理法が排水1㎡当り6.3円で、従来の活性炭処理法の137.8円に比べ大幅に安価となる。50 mg/lを20 mg/l以下に処理する場合には、生物学的処理—化学的処理法が排水1㎡当り26.2円と、生物学的処理—活性炭処理法の52.4円に比べ約半額となる、としている。

結論として、COD濃度を20 mg/l以下にする必要のない場合は、生物処理法が最も安価で有利、20 mg/l以下とする場合は生物処理—化学処理併用法が、他の方式に比べ設備費が3割程度上回るものの運転費は半分以下で、最も経済的である、としている。

(58. 7. 9 日刊工業)

叩 * 4,000台突破 *
めっき厚の品質管理に!!

金めっきまで測れます。

● **電解式めっき
厚さ測定器**

株式会社 **中央製作所**

本社・工場
営業所

NEW MODEL

(カタログ進呈)

名古屋市瑞穂区内浜町2丁目75番地
〒467 ☎ <052> 821-6111(大代表)
東京 <03> 432-1571
大阪 <06> 762-1901
福岡 <092> 522-1785
新潟 <02563> 4-8394