CVDプロセスの展望

岡本 重威*

A View of CVD Process

Shigetake OKAMOTO*

現在実用化が定着している常圧、低圧CVDプロセスと、その問題点を解決して実用化の進展が著しいプロセスやCVDの特徴を利用したプロセス、将来性のあるハイブリッド技術のプロセスについて展望する。

1. はじめに

CVDの最近における研究動向および技術動向は、杉山¹⁾、元島²⁾によってそれぞれ詳述されている。また、最近のCVD国際会議³⁾でもCVDのモデリングやニュープロセスに関する報告が多く発表されている。

本稿では、現在実用化が定着している常圧、低圧CVDプロセスを仔細に検討し、広範囲な実用化のネックとなっている問題点を改善したり、CVDのすぐれた特徴を利用した実用化の間近い各種のニューCVDプロセスとその応用について現状と将来を展望するものである。

2. CVDの基本プロセス

最も基本的なCVD法は、加熱されためっき素材の表面に析出させようとする物質を含んだ金属または非金属の化合物のベーパー（蒸気）を送り、その素材表面での高温熱化学反応により析出物を得ようとする乾式のめっきプロセスである。すべてのニューCVDプロセスは、これを原点として出発する。図1に、すでに広く普及されている常圧・低圧CVDの基本プロセスのフローシートを

示した。

CVDで得られるめっき物質は、約38種の元素とそれらの組合せによる合金のほか、それらの無数の炭化物、窒化物、酸化物、ホウ化物、ケイ化物、ヒ化物などの超硬性、超高融点性、超耐食性、装飾性および電気的、光学的な機能性などのすぐれた特性をもち、多様で極めて付加価値の高いものである。

さらにその皮膜は、CVD条件によって、エタピシタル生長、単結晶、多結晶、アモルファスの状態で得ることができる。また、CVDはめっき技術ばかりでなく、ウイスキー、ファイバー、粉体の製造、難加工材料のフォーミング、CVDの強力な浸透性を利用した封孔処理や接着処理、新物質のアプローチのための純粋な金属や非金属化合物の合成などにも利用できるのできわめて懐のひろい技術といえる。

3. CVDの出発物質と関連機器

CVDの出発物質として使用されるめっき試薬は、めっきしようとする物質を主成分とする金属または非金属のハロゲン化合物が主として用いられるが、析出反応温度は一般に高温でめっき素材は500～1400℃で素材の全体が加熱される。

* 〒259-11 神奈川県伊勢原市高森台2-9-8
☎ 0463-93-3650

* 9-8, Takamori-dai 2-chome, Isehara-shi, Kanagawa 259-11

図2 各種CVD法と Si_3N_4 の生成温度

めっき速度に関連するその他の因子としては、めっき試薬やめっき素材の種類、キャリアガスの流量、めっき反応器内部の構造、反応器内におけるめっき素材の位置（入口、出口）、めっきペーパーの圧力、めっき素材の動的（振動、回転など）、静的などの保持状態などがあげられる。

ATの加熱方法は、外熱式と内熱式とに大別することができる。

外熱式は、被処理材を収容する反応器を外側から炉で囲み、反応器ごと素材を加熱する方法である。この方法では炉内を均熱化することが容易であるから、素材がどんな複雑な形状のものでも全面に均一処理ができる。さらに温度制御も熱電対などの簡単な方法で精度よく行える。またある程度の量産性があるなどの利点が多いので、通常最も多く用いられている型式のものである。このタイプでは、反応器の壁が高温になるので、ホット・ウォール型といわれ、熱エネルギーや試薬の利用効率が劣る反面がある。

内熱式は、めっき素材自体を高温化する方式で、古くからある通電加熱、高周波加熱方式などがこれに含まれる。さらに最近の素材の局所部分の加熱を可能とする光ビーム、電子ビーム加熱、反応器内に高温プラズマ領域をつくりその中で素材を加熱するプラズマ加熱、反応器内の中心に発熱体を置きその周辺にセットされた素材を輻射熱により傍熱加熱するなどの諸方式がある。このうち通電、高周波加熱方式の場合は、素材の形状や材質

に制限があるので汎用性はない。また温度制御も精度的に難点がある。反面、反応器の温度はあまりあがらないコールド・ウォール型であるから、エネルギー、薬品の利用率がよい。

CVDプロセスに基本的に必要な機器は、前記図1に示される気化器、反応器これを加熱するVT、ATの加熱器、温度調整器、温度測定器のほかに次のものがあげられる。

(1) 分注器は、CVD試薬の中には活性なものが多く、外気と接触すると変質したり、漏洩すると作業者の健康を害し、周辺機器を腐食したりするので、市販試薬の適当量を外気との接触なしに気化器に分注したり、適当量の試薬を貯蔵するために必要なものである。これには筆者の特許⁵⁾があるので参照されたい。

(2) 流量計は、キャリアガスの流量を制御する単体ガス用のガスフローメータで、市販高圧ガス源の減圧弁と連動して用いられる。キャリアガスの流量は、反応器内のめっきペーパーの流速や混合ガスの割合を決定するのに重要なので、精度のよい高級品を用いる。

(3) 濃度計は、めっき試薬ペーパーとキャリアガスをミキサーで均一にまぜあわせためっきペーパー中の各成分の分圧を測定したり、組成の調節を行うもので、CVD条件を決定するうえで重要である。精度、再現性のよいものを用いる。

(4) めっき素材の保持器は、めっきむらを生じないように保持したり、振動や回転等をあたえるために必要で、素材の供給器と処理製品の回収器は、連続的または半連続的な量産装置を考えると必要である。

(5) その他の関連機器として、組立て後にCVD装置系内に残った空気を排除する真空ポンプ、装置系内の空気と水素との置換時およびCVD処理時の反応器内の圧力を示すマノメータ、残存試薬と反応生成物を回収する水冷式または寒剤式の回収器、排ガスの際に外気の逆流を防ぐトラップ、低圧CVDではフィルタと減圧ポンプがある。

4. CVD装置

上記のCVDに必要な機器およびパーツと出発

表1 既成の市販CVD装置と特徴

メーカー名	国名	加熱法	圧力	反応器の最大内容積
ベルネックス	スイス	外熱式	減圧	380mm ϕ × 1100mm
ツール・メタル	"	"	"	—————
S I C	アメリカ	"	常圧	450 × 700
プランジェ	オーストリー	"	"	360 × 900
シグマコーティング	日本	"	減圧	—————

物質のCVD試薬とガス類は、最近是国内でも容易に入手できるので、図1のフローシートによりCVD装置をつくりCVDを行うことができる。ただし、扱いにくい試薬や爆発性のガスを使用するので、装置は十分な気密性を必要とし、操作は慎重を要する。

近年にいたり、装置本体と関連機器をセットにしてすぐ使えるようにした既製のCVD装置が市販されている。手元のカatalogから、そのいくつかを表1にかかげた。すべて汎用性のある外熱式が採用されている。また、図3にベルネックス社のCatalog⁶⁾から、2基の反応器を備え加熱炉と急速送風冷却器を組合せて、炉の熱エネルギーの

有効利用と作業時間の短縮および量産性が得られるCVDリサイクルプロセスを示した。

5. CVDの量産化プロセス

CVDを汎用化するニーズのひとつに生産性の向上がある。従来のCVDは、配列式やバッチ式が主で量産規模は小さい。これを高速量産化するには、CVDプロセスに連続的または半連続的なシステムを導入する必要がある。被処理材の材質が均一で断面形状が一定している線、箔、ストリップのようなものでは、図4にみられるように水銀で電極とシールを兼ねた通電加熱方式によって

- ①-Ⅱ, ②-Ⅱ: CVD完了, 炉を引上げる
 ①-Ⅰ, ②-Ⅰ: 反応器内に素材をセットし, 炉と冷却器の位置を交換する。
 ③-Ⅰ, ④-Ⅰ: CVD開始
 ③-Ⅱ, ④-Ⅱ: 反応器Ⅱの急冷を開始し, 反応器と冷却器を引上げて製品を回収する。
 ⑤-Ⅰ, ⑥-Ⅰ: CVD続行
 ⑤-Ⅱ, ⑥-Ⅱ: 冷却器と反応器を下げ, 冷却器をもどして反応器をセットする。
 ⑦-Ⅰ, ⑧-Ⅰ: CVD完了, 炉の引上げ。
 ⑦-Ⅱ, ⑧-Ⅱ: 炉と冷却器の位置を交換。
 ⑨-Ⅰ, ⑩-Ⅰ: 冷却器を下げ反応器を冷却。冷却器と反応器を上げ, 器内の製品を回収する。
 ⑨-Ⅱ, ⑩-Ⅱ: 炉を下げて, CVD開始。CVD続行。
 ⑪-Ⅰ, ⑪-Ⅰ: 冷却完了, 冷却器を上へ上げる。
 ⑫-Ⅱ, ⑫-Ⅱ: CVD完了, 以下Ⅰ-Ⅱに続く。

図3 2基の反応器よりなるCVD装置のリサイクルプロセス

図4 細線へのCVDプロセス

連続的にCVDを行う古くからのプロセスがある。図のように、めっき試薬生成機構を内蔵したものは比較的新しく、W.J. Heffermanら⁷⁾の報告がある。

また、ベアリング球、遊技球のように径が一定している素材では、図5のようなプロセス⁸⁾で連続的CVDが可能である。炉による外熱式か高周波による内熱式が用いられる。図6のプロセス⁹⁾

は、CVD反応室内にバレル方式を取り入れたものでチップ、ビス、ナット、ダイス、ドリルなどのように被処理材の形状が不定形の小物の量産では、ワンチャージごとの被処理材の材質が一定していれば、外熱式加熱法により半自動的に量産が可能である。被処理材の回転バレル内への供給と処理材の回収は半連続的だが、CVD作業は連続的に行える。

6. 生産過程における膜厚均一化プロセス

流動式のCVDプロセスにおいては、例えば図

図5 鋼球の連続CVD装置

- ① 素材供給部 全体図
② ドラム内翼(開閉可能)
③ 製品回収用(")
④ 回収部

図6 不定形素材の半連続的CVD装置

図7 反応器内に配列式に並べられたCVD処理素材の位置(a)と、めっきベーパーの流れ方向(入口→出口)に対する試薬ベーパーと反応生成ガスの反応器内の密度変化およびCVD処理素材(材質見定)の厚さ分布(b)

7(a)のように一定の長さをもつ反応器の中に素材を配列式に収容してCVDを行った場合、めっきベーパーが反応器の入口から出口に向うにしたがい、析出反応によってめっきベーパー中の試薬ベーパーの濃度は順次図7(b)のように低下していく。

そのため製品の膜厚は、反応器の入口から出口へと並べた順にしたがって薄くなる。加えて膜質の変化も考えられる。そのため、膜厚や膜質の規制

がきびしい製品の場合には、このような通常のプロセスでは歩止まりが悪く生産性を低下させる問題点を生ずる。よく用いられる反応器中に何段階にも積み重ねてCVDを行うバッチ式やひっ掛け式の場合でも同様である。

新しく開発された内熱式CVDプロセス¹⁰⁾は、このような量産系において製品個々のあいだに生ずる膜厚および膜質のバラツキを解決したものである。その原理は、図8のように反応器(A)の内部を第一有孔隔壁(E)と第二有孔隔壁(F)とで区切り、その中央に発熱体(D)を置いて昇温すると、反応器内は試薬気化温度(VT)領域(B)とめっきベーパーの反応温度(AT)領域(C)に分れる。被処理素材(D)は、発熱体周囲のAT領域に保持され傍熱加熱されATに達する。めっきベーパーは、VT領域を通して第一有孔隔壁の孔を入口としてAT領域に入りこの領域にある素材の表面に接触してCVDが行われ、同時に反応生成物を生ずる。このめっき反応に障害となる反応生成ガスは、間近の第二有孔隔壁の孔を出口として通路(G)から速やかに排出せしめるものである。内熱式CVDプロセスと通常の外熱式CVDとの膜厚均一化の効果は、図9の実験結果からも明らかである。

図10は、筆者が考案した内熱式CVDプロセスにバレル方式を併用した膜厚均一化と膜質の向上および量産性を兼ねたCVD装置である。

7. 嵌合CVD法と精密膜厚制御プロセス

通常のCVDでは、VT, AT, 流量等を精密に

図8 内熱式CVDプロセスの原理

図9 内熱式CVDの膜厚均一効果

コントロールしても高精度の膜厚を得ることは困難である。

嵌合部が $\frac{1}{100} \sim \frac{1}{1000}$ mmの高精度が要求される燃料ポンプのプランジャーやすべり軸受のような精密嵌合体のはめあい面をCVDで高性能に改質する場合は、図11(a)のような嵌合CVD法¹¹⁾¹²⁾¹³⁾によって高精度、高封命の嵌合体が得られる。

そのプロセスは、嵌合体の両部材を双方のめっき厚さに相当するクリアランスをもたせて同軸に組合せたままで超硬物質のCVDを行うと、CVDの強い浸透性¹⁴⁾によって両部材のはめあい面を同時に超硬性に表面改質することができる。

しかしCVDをそのまま続ければ、析出物によってクリアランスがうめられて接着してしまう。そ

こで組合わされた両部材のうち一方を固定し、他の一方に軸方向の振動または軸を中心とする回転などの運動を与えながらCVDを行うと、両はめあい面にめっきが進行して一定の厚さに達すると接着することではなく運動量が低下する。このCVDの進行にともなって変化する運動量を検出することで、めっき層の厚さを精密に制御することができる。

筆者の振動を用いた実験では、振動数50Hz、加速度48g、振幅60μmの値が加速度36g、振幅30μmに低下した時にはめあい面に得られたTiN層は、50μmのクリアランスに対して両はめあい面に得られた皮膜の厚さはそれぞれ24μm、皮膜の結晶粒は微細化してその表面は鏡面光沢を呈する平滑面である。表面あらさは2S程度で後加工は全く不要であった。

また、精密な各種のノズルやシリンダーの内面に精密な超硬めっきをして、高精度の口径をもち長封命の管状体を得るには、上記の方法の応用で、加動部材となるマンドレルの材質を難CVD性の材料として、これを所要直径の寸法に精密仕上げしものを用いる。これを管状体の芯線として同軸に組合せて嵌合CVDを行う。図11(b)は、その概略図である¹⁵⁾。

嵌合CVDプロセスは、難加工部品の両面また

- A : 反応容器
- B : VT領域、めっきベーパーの通路
- C : AT領域 (CVD処理領域)
- D : 被CVD処理素材
- E : 回転バレルの有孔第一隔壁
- F : 回転バレル内の有孔第二隔壁
- G : 反応ずみベーパーの出口への通路

図10 バレル方式の内熱式CVD量産装置

は片面に同時に精密な膜厚のCVDができ、後加工が不要などの利点があるが、量産性の点では問題がある。しかし、付加価値は非常に高いので機械技研で工業化のための基礎実験が引続き行われている^{16),17)}ので実用化は近いであろう。

8. CVDの低温化指向とニュープロセス

これまでのCVDの最大の欠点は、熱化学を利用するために素材全体を高温に加熱することにあることは先に述べた。これを低温化する方向として図2に示したような各種のニュープロセスがある。すなわち、CVD試薬として析出温度の低い有機金属や水素化物を用いるMO CVD、プラズマ放電現象を採り入れたプラズマCVD、光ビームの局所加熱によるCVD試薬の熱化学反応と光分

解を利用した光CVDなどがそれである。

(1) MO-CVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) は、最もCVDの基本に忠実なプロセスで、CVD試薬に析出反応温度が低い化合物、主として半導体の構成元素のアルキル化物(または水素化物)を用いて、基板上に低温分解で薄膜を成長させることを可能としたものである。

このプロセスは始め、Siの2倍の速度(アクセス時間)をもつというGaAs結晶の成長技術として報告され、ついで種々のⅢ～Ⅴ族およびⅡ～Ⅵ族の化合物の混晶の低温薄膜成長の可能性が示されたので、エレクトロニクス分野で超高速コンピュータ素子への応用として熱い注目をうけている。しかしMOCVDは、確立された他の先行技術に追いつくまで解決すべき各種の問題点があるのでいまだ発展途上の技術であるといえよう。

図11 嵌合CVDプロセス (精密膜厚制御法)

(2) プラズマCVD (Plasma Enhanced CVD) は、減圧された反応器内にプラズマ領域をつくり、そこに被処理材を置いて比較的低温で加熱しながらCVDめっきペーパーを送る。ペーパーは、非平衡プラズマによる一種の化学反応で多種類の混合ガスを反応させて新しいガスを生成し、比較的低温加熱されている素材の表面上にCVDを行うプロセスである。

この場合プラズマは、熱力学的に不可能といわれている反応でも、プラズマの高エネルギーによって反応種を変化させて反応を可能にすることができ、また熱力学的に可能な反応でも、その反応速度が非常に遅い場合には、プラズマが触媒的にたらいで反応速度を高めると考えられている。

プラズマCVDは、上記プラズマ反応により従来のCVDより低温で、機能性、アモルファス、超硬性などの膜が得られる。電子工業の分野では Si_3N_4 膜がMOS半導体のパッシベーション膜に実施され、さらにLSIや超LSIへの応用化が期待される。アモルファスSi膜は、太陽電池として有望であり、さらに SiO_2 やGaAsは、近時光通信の分野で急速に実施化が進んでいる光ファイバーの母材であるブリフォームのクラッドとなる石英管の内面にコアを形成するのに用いられている。将来が期待できるプロセスである。

(3) 光ビームCVDプロセスは、レーザー、電子ビーム、太陽光線などをフォーカスして、めっき素材の任意の局所部分を加熱して目的とした部分だけを選択的にCVDが行える新しいプロセスである。上記各種の光ビームのうちレーザー光線を使用したL-CVD (Laser CVD) は、現在もっとも多く研究されている。

L-CVDプロセスには、基板の局所加熱のほか、レーザー光励起化学 (レーザー光化学) による析出反応の促進過程がある。この過程は大別して二つある。すなわち、レーザー光により励起された原子あるいは分子の解離、電離 (イオン化) および励起状態における化学反応の促進である。また、レーザー光線が単色性にすぐれ、高出力であるために非共鳴の物質中に混在する共鳴する原子または分子だけが光を吸収して、選択的に化学変化を起させることができる。

L-CVDは、このような特異な性質をもつレーザーを使用することから、プロセス温度を低温化することができ、かつ高分解能であるから析出速度が大きい。基板損傷が少なく、直接描画や段差被覆および部分めっきや局所めっきが可能である。混合反応ガス中から共鳴波長のレーザー光を用いることで、任意の物質を選択的に被覆させることができるなど、L-CVD独自のユニークな特性を有している。CVD分野では現在はまだ研究段階の域にあるが、研究の推移ならびにレーザー機器の高性能化によっては今までのCVDとは視点の異った用途が展けてゆくものと思われ将来への期待は大きい。

9. おわりに

純正なCVDやPVDの研究は、すべてに基本となるものでもとより重要である。加えて、R.F. Bunshah¹⁸⁾ によってCVDとイオンプレーティングとが共合するARE法が開発されたのを機に、CVDとスパッタリングのハイブリット技術であるプラズマCVDが生れた。また、最近ではCVDとレーザー技術とのハイブリットされたL-CVDプロセスが注目されている。今後ともCVDとPVDの緊密化によってハイブリット化が進み、次つぎに新しいプロセスが開発されて各分野で応用化されていくことであろう。

CVD研究の第一線からはなれて5年、その間にCVDは、キラ星の如く居並らぶすぐれた後続研究者のご努力によって基礎、応用とともに長足の進歩をとげている。今後とも21世紀へ向けて、より一層のかがやかしい成果を祈りつつ擱筆するものである。

最後に本稿執筆にあたり、いつも心よく資料や情報を提供して下さる機械技研の鹿田順生課長および川崎タイス工業の阿部信雄氏に感謝し、CVDの研究に深いご理解のもと機械技研におけるCVDの研究をマイナーからメジャーへと盛り立てて下さった元材料工学部長の故島村昭治氏の労を感謝し、謹んで御霊やすかれと祈るものである。

参 考 文 献

- 1) 杉山幸三; 金属表面技術, 35, 12, 538, (1984)
- 2) 元島栖二; 材料技術, 2, 12, 689 (1984)
- 3) Proc. 9th Int. Conf. CVD, 3 ~ 175 (1984)
- 4) 鹿田順生; 機械技術研究所第12回研究講演会資料, 日本産業技術振興協会No.143, 85 (1984)
- 5) 岡本重威; Pat. No.102851
- 6) ベルネックス社カタログNo.800402
- 7) W.J. Hefferman; Proc. 5th Int. Conf. CVD, 498, (1975)
- 8) 岡本重威; Pat. No.899282
- 9) 岡本重威; Pat. No.956466
- 10) 岡本重威; 公開特許公報, 昭54 23039
- 11) 岡本重威; U.S. Pat. No.3900612
- 12) 岡本重威; Pat. No.876187
- 13) 岡本重威; 公開特許公報, 昭55 125268
- 14) 梅沢明彦, 鹿田順生; 機械技術研究所所報, 38, 5, 12 (1954)
- 15) 岡本重威; Pat. No.1045109
- 16) 梅沢明彦, 鹿田順生; 金属表面技術協会第68回学術講演大会要旨集, 142, (1983)
- 17) 未発表
- 18) R.F. Bunsha; G. Vac. Sci. Technol. 9, 385 (1972)

金属表面技術・実務表面技術

合本用ファイルをご利用ください

このたび「金属表面技術」と「実務表面技術」が1年間分綴じ込めるファイルを作成しました。紐も糊も使わずピンで簡単に綴じ込める便利なものです。ご注文はメーカーで直接取扱っております。下記宛お問合せください。

体 裁 紙クロース製

金文字入, 12冊綴じ込み

定 価 B 5 金属表面技術 ￥ 450
B 5 実務表面技術 ￥ 450
A 5 “ ￥ 350 送料実費
申込先 ミネルパ(株)
〒130 東京都墨田区太平 4-13-7
☎03-624-2895 (振替・東京90117番)

先進の技術でグレードアップを!

米国ウィットコ社アーライドキライト
部門の無電解ニッケルめっき液

**ナイクラッド
シリーズ**

●ニッケル—ホウ素合金

ナイクラッド 740 熱処理なしでも高硬度の皮膜の得られる B 1~5% タイプ
ナイクラッド 752 高ニッケル純度 B 0.5~1% タイプ

●ニッケル—リン合金

ナイクラッド 719 耐熱非磁性に優れたタイプ P 12~13%
ナイクラッド 1000 塩水噴霧1000時間をクリアーする高耐食性タイプ

●ニッケル—スズ—ホウ素合金

ナイクラッド 4002 銅表面に無電解ニッケルめっきをするときの活性化およびストライフめっき

先端産業の表面処理を担う 技術のオクノ

*カタログ・技術資料は最寄の営業所へお問合せ下さい。

奥野製薬工業株式会社

本 社 ☎541 大阪市東区横堀2丁目5 8 番地 ☎ (06) 203-0721(代)

東京 ☎ (03) 912-9241・名古屋 ☎ (052) 871-1601・大 阪 ☎ (06) 968-6931
高崎 ☎ (0273) 46-1833・京 浜 ☎ (044) 555-6511・浜 松 ☎ (0534) 63-2443
信州 ☎ (0263) 36-1318・広 島 ☎ (082) 294-2970・九 州 ☎ (092) 431-2478
東北 ☎ (0245) 31-2056・技術部 ☎ (06) 961-7781・外国部 ☎ (06) 203-6667

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.