

© 1988 ISIJ

解 説

金属を中心とした材料の蒸発, 蒸着の 物理化学

加 藤 榮 一*

Physical Chemistry of Evaporation and Deposition of Metals, Alloys and Their Compounds

Eiichi KATO

1. はじめに

しばらく前から, 製鉄業界でも事業の多角化が行われ, 製鉄の研究者がセラミックスの研究に転換させられたというようなことが起きている. また大学の金属系学科の卒業生の就職先も, 多角化しており, 多数の卒業生が電気業界に就職して, 半導体の製造などに従事している. 材料の王者である金属の地位は揺るがないであろうが, われわれ大学人のなすべきことは, このような状況に対応する, 材料工学の新しい体系を作ることであろう.

金属工学は, 鉱石の製錬から金属の加工までを包含し, その学問体系は, セラミックスや半導体の研究に应用可能な手法を, 多く含んでいるように思われる. 鉄鋼製錬の学問の基礎となつている熱力学や反応速度論も, たとえば化学蒸着法の反応の解析に应用可能であろう.

鉄鋼製錬では蒸発と蒸着あるいは凝縮というプロセスは, そう大きな重要性をもっていないが, 非鉄金属製錬では, よく利用されているプロセスである. 最近では化学蒸着法, あるいは物理蒸着法, 特に分子線エピタキシーによる薄膜生成や表面処理法が脚光を浴びている. この小文は, 工業に関係ある現象あるいはプロセスについて, その熱力学あるいは反応速度論について述べようとするものである. それも体系的というよりも, 筆者がこのような問題を取り扱ったときに興味をもった点, あるいは筆者自身が理解に苦しんだ事柄, あるいはまた学生に講義したときに, 学生が戸惑っていたようなことについて述べてみたい. なお蒸発と蒸着あるいは凝縮については, いくつかの総説^{1)~5)}があり, それぞれ優れたものがあるが, 決定版というべきものはまだ無いように思われる. それはこれらの過程が一般に考えられているよりも, と

くにミクロ的には, 複雑であることと, なお研究の発展途上にあるためであろうと思われる. 第2章のなかで, 工業にあまり関係のない, 蒸気圧データの熱力学的処理について述べた. これはたとえば, 我々が多大の恩恵を受けている, JANAF TABLES で引用されている文献のなかに, 我が国の研究者によるデータが, 筆者の見るかぎり一つもない. このような基礎的で, 地味な研究はすべて欧米の研究者に任せて, その成果だけを使うという事で良いのだろうかという思いが強く, このようなデータを出し, その精度を検討するプロセスの一端を述べてみた. Si のように酸化しやすい物質の蒸気圧の測定論文を読むと, 非常な苦心, 苦勞を重ねて測定が行われたことがうかがわれ, 頭の下がる思いがする.

2. 熱 力 学

2-1 化学ポテンシャル

最近話題になつている新しい技術の一つに, ダイヤモンドの気相成長がある. これは, メタンのような炭化水素のガスを, たとえばタングステン熱フィラメントに接触させると, その近傍に置いた基板の上にダイヤモンドが成長するというものである. Photo. 1 は筆者の研究室で, この方法によつてつくつたダイヤモンドである. 学生にこの話をすると, なぜこのようにしてダイヤモンドができるか, その理由がなかなか分かつてもらえない. それは彼らが, ダイヤモンドができるためには高圧高温が必要であると, きめてかかっているからである. 高圧高温が必要なものは (熱力学的には高温は必要ではない) 原料として黒鉛を用いるからである. Fig. 1 は圧力が 1 atm の場合における, メタン, 黒鉛, ダイヤモンド中の炭素の蒸気圧と温度との関係を示したものである. ただ

昭和 62 年 10 月 29 日受付 (Received Oct. 29, 1987) (依頼解説)

* 早稲田大学理工学部教授 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Ookubo Shinjuku-ku, Tokyo 160)

Key words: evaporation; chemical vapor deposition; thermodynamics; reaction rate; vapor pressure; chemical potential; stoichiometry; physycal chemistry; diamond; evaporation of metals.

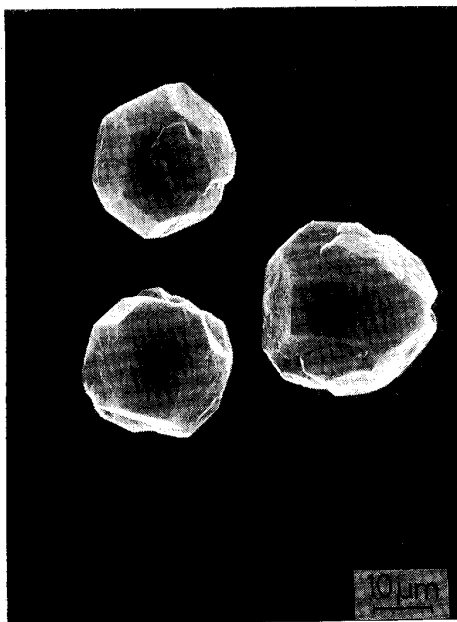


Photo. 1. Diamond crystals made by chemical vapor deposition technique.

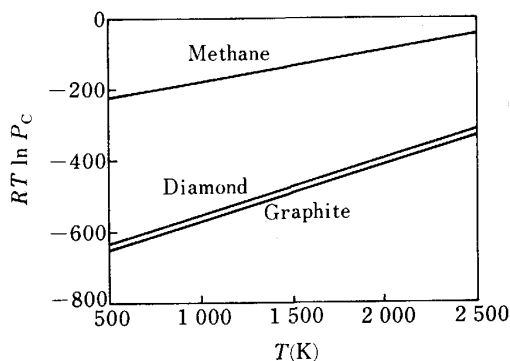


Fig. 1. Chemical potential of carbon in methane, diamond and graphite.

シメタン中の炭素の蒸気圧の計算にはメタンがCとH₂に化学量論的に分解するという仮定を用いている。また縦軸は蒸気圧そのものではなく $RT \ln P$ (R : 気体常数, T : 温度, P : 蒸気圧) で示した。周知のように、この値の差は化学ポテンシャルの差に等しい。図から明らかのように、この圧力ではメタン中の炭素の蒸気圧あるいは化学ポテンシャルはダイヤモンドまたは黒鉛として存在している炭素の蒸気圧あるいは化学ポテンシャルよりも高い。ゆえに、メタン中の炭素は自然な変化として、黒鉛にもダイヤモンドにも変わりうる。

このようなダイヤモンドの気相成長は OSTWALD のステップルールの一例で、我々に最も馴染みの深い例は、Fe-C 系で、黒鉛が安定相のときに、準安定相である Fe₃C が現れるという現象である。

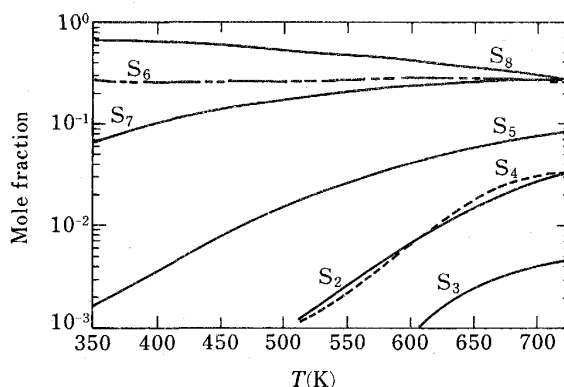


Fig. 2. Mole fraction of the sulfur species S_n ($n=2,3,\dots,8$) in the saturated vapor from room temperature to the boiling point of sulfur⁶⁾.

2.2 蒸発分子種

蒸発現象を取り扱う時、蒸気を構成する分子種を知ることが、蒸成現象を理解するためばかりでなく、蒸発を制御したり、あるいはまたこれを金属精錬などに利用するうえできわめて重要である。金属の蒸気は一般に単原子分子から成っているが、二原子分子も存在する場合も多く見出されている。しかしその量はわずかで、たとえば、Au や Cu で、単原子分子の 1/1000 程度である。このような二原子分子は原子間結合力の測定に用いられている。金属ではないが、合金元素として用いられる、S, P, As, Sb, Bi, Se, Te などでは単原子分子以外の蒸気種が重要である。

気体のみが存在している場合には、温度が上昇するとともに多原子分子は解離する傾向にある。しかし凝縮相が存在しているときには、それと平衡して存在する気体分子種は温度の増大とともに、それらの分圧が等しくなる傾向を有する (BREWER の第 1 則)。Fig. 2⁶⁾ は硫黄の蒸気の組成の温度変化を示したもので、高温になると各分子種のモル分率が接近するのが示されている。このような現象が生じるのは次の理由による。いま、ある元素 E の蒸気中で、A を主な蒸気分子とし、B をあまり蒸気圧の低い蒸気分子とする。これらの蒸気分圧 P と蒸発のエンタルピー (ΔH) および蒸発のエントロピー (ΔS) の関係は次式で与えられる。

$$\ln P_A = -\Delta H_A/RT + \Delta S_A \dots\dots\dots (2.1)$$

$$\ln P_B = -\Delta H_B/RT + \Delta S_B \dots\dots\dots (2.2)$$

ΔS に対する主な寄与は気相の分子数であるので、それぞれの分子 1 モルの ΔS はほぼ等しい。いま

$$\ln P_B < \ln P_A$$

であるから

$$\Delta H_B > \Delta H_A$$

となる。 $\Delta H_B, \Delta H_A$ はそれぞれ $\ln P_B, \ln P_A$ の $1/T$ に対する勾配であるから、温度の上昇とともに P_B は P_A よりも急激に高くなる。すなわち、Minor component は

温度の上昇とともに、その相対的な重要度が增加する。

Table 1 に金属化合物の蒸気種の例を示した。金属酸化物の蒸気種はここに示した四つのタイプに分けられる。FeO は元素すなわち Fe と O₂ に分解して蒸発する。CoO, NiO, ZnO などがこれに属する。VO は化学量論的化合物の形で蒸発し、BaO, TiO, ThO₂, UO₂ などがこれに属する。PbO もやはり PbO が主な蒸気種であるが、このほかに二量体および三量体もかなりの量で蒸気中に見出される。MoO₃, WO₃ がこのタイプに属する。SiO₂ は化学量論比の異なる SiO が主要な蒸気種で、このような蒸発をする金属化合物は少ないが、例えば Al₂O₃ は Al と O₂ が主な蒸気種であるが、Al₂O, AlO も無視することはできない。窒化物は AlN のように元素に分解するものと、BN のように N₂ のみが蒸発するものとの二つに分類される。炭化物は、CaC₂ のように金属元素のみが蒸発するものと、NbC のように C のみが蒸発するものとの二つに分類される。金属のハロゲン化合物は表に示した LiF のように化学量論的化合物の形で蒸発し、またその多量体があるのが一般的な蒸発挙動である。表中の CaO-Mo 系は複雑な化合物が生ずる例として示した。

同一の化合物でも、結合状態が異なると蒸気種が異なることがある。たとえば、As₂O₃ の低温形は Arsenolite と呼ばれ、As₄O₆ 分子から成っている。これに対して、高温形は Clandetite と呼ばれ、結晶を作っている。これらをレーザービームで加熱すると、発生する蒸気やイオンに大きな差異が見出された⁷⁾。この場合は、臨界温度に近く、このような差異は、固体の構造の差異を反映しているのではないかとされている。

Table 1. Vapor species of metallic compounds.

Substance	Predominant vapor composition
FeO	Elements
VO	VO
SiO ₂	SiO, Si, O ₂ , SiO ₂
PbO	PbO, (PbO) ₂ , (PbO) ₃
AlN	Elements
BN	N ₂
CaC ₂	Ca
NbC	C
LiF	LiF, (LiF) ₂ , (LiF) ₃
CaO-Mo	CaMoO ₄ , CaMoO ₂

Table 2. Relative intensities of negative ions observed above molten silicates at various temperatures⁸⁾.

Species (M=Li, K)	Li ₂ O-SiO ₂ (2:1)	Li ₂ O-SiO ₂ (3:1)	Li ₂ O-PbO-SiO ₂ (2:1:1)	K ₂ O-SiO ₂ (1:1)		K ₂ O-PbO-SiO ₂ (2:1:3)	
	1350°C	1200°C	1400°C	1000°C	1300°C	1250°C	1500°C
O ⁻	87	95	12	1600	1200	4.2×10 ⁴	5.0×10 ⁴
O ₂ ⁻	16	1.8	0.6	620	42	3000	1800
SiO ₂ ⁻	—	1.2	0.6	40	—	73	100
SiO ₃ ⁻	0.4	0.3	15	160	2600	4.3×10 ⁴	>2.2×10 ⁵
SiO ₄ ⁻	—	—	—	23	—	25	27
MSiO ₃ ⁻	12	—	22	11	14	1100	1700
RhO ₂ ⁻	105	5.8	15	3.5×10 ⁴	190	1.8×10 ⁵	1500
RhO ₃ ⁻	8.8	0.3	1.2	1.5×10 ⁵	9	5.8×10 ⁴	72
PtO ₂ ⁻	810	6.9	34	8800	75	3.8×10 ⁴	780
OH ⁻	19	0.9	—	2700	660	5300	890

蒸気のなかには中性分子のみならず、イオンが含まれる場合も多い。Table 2⁸⁾ は溶融けい酸塩から真空中で蒸発する陰イオンを示した。この実験において、試料は Pt-Rh フィラメントに塗布して加熱した。酸素や酸化けい素は、スラグ中で陰イオンになっていると言われており、表に示されている結果は、これに対応しているが、スラグ中のこれら陰イオンの形態との関連は明らかでない。また表に見られるように、Pt や Rh の酸化物のイオンも生じている。

凝縮相と、気相の元素の存在比が等しいような蒸発を、相合蒸発とよんでいるが、このような場合の取扱いは比較的簡単である。しかしそうでないときは、たとえば先に示した SiO₂ や FeO のような場合では、雰囲気中の酸素分圧の影響を受ける。これについて、H. H. KELLOG⁹⁾ はつぎのような例を示している。すなわち CdO の蒸気は、流動法やクヌーセンセルを用いた実験(ただし質量分析計は用いていない)から CdO(g) とされており、その蒸気圧は 1200 K で 3.84×10⁻⁴ atm という結果が得られていた。この圧力は氷が -30°C のときの蒸気圧に相当し、このように蒸気圧では、蒸発速度はきわめて小さい。しかし、Zn のばい焼においては CdO は速やかに蒸発する。この矛盾は、蒸発分子を CdO としたことによるもので、その後の研究で、CdO は Cd と O₂ に解離して蒸発するのではないかと考えら

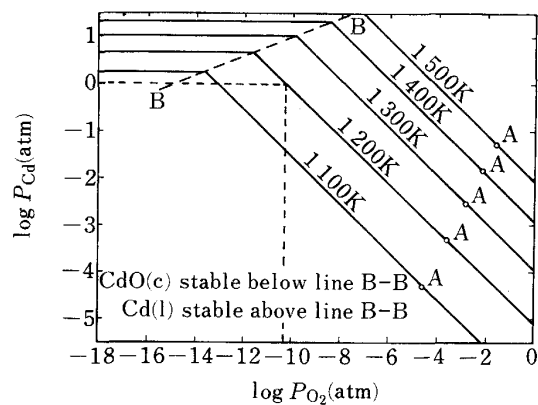


Fig. 3. Vapor pressure of cadmium in system Cd-O⁹⁾.

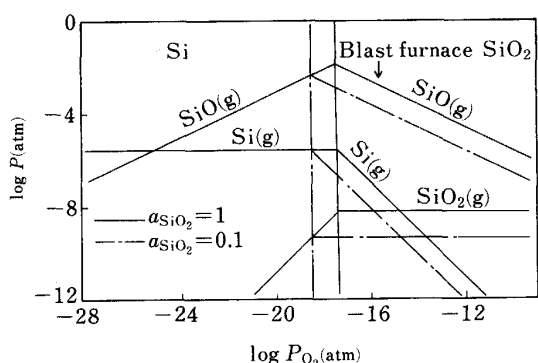


Fig. 4. Vapor pressures in the system Si-O at 1800 K.

れるようになった。Fig. 3は KELLLOG の示した気相の P_{O_2} と Cd の蒸気圧の関係を示した図である。図中の B-B の線より下では、CdO が安定で、この領域では Cd の蒸気圧は P_{O_2} の平方根に反比例する。1200 K においては、 P_{O_2} が $10^{-10.3}$ atm のとき Cd の蒸気圧は 1 atm になる。すなわち酸素分圧が低い場合、Cd のきわめて速やかな蒸発が行われる。図中の A 点は、真空中あるいは不活性ガス中に蒸発する場合で、この場合は Cd と O_2 が 1:2 の割合で蒸発し、Cd の蒸気圧はあまり高くない、1200 K では前述の 3.84×10^{-4} atm という値になる。Fig. 4 はこの方法を Si-SiO₂ 系に応用したものである。図の右半分の酸素分圧の高い範囲では SiO₂ が安定で、左半分では Si が安定である。蒸気圧の高いのは SiO であるが酸素分圧の非常に低い場合には Si の蒸気圧が最大となる。SiO は Si, SiO₂ のいずれとも組成が異なるので、図に示すように、SiO₂ が安定な領域では酸素分圧の上昇とともに P_{SiO} が低下する。これにたいして Si が安定な領域では酸素分圧の低下とともに P_{SiO} が低下する。ゆえに P_{SiO} は Si と SiO₂ の共存する酸素分圧のときに最大となる。高炉内の酸素分圧は図中に示したあたりで、この場合、図に示されているように P_{SiO} は 10^{-2} atm 程度になり、高炉中での SiO を経由しての Si の移行が十分可能となる。

2.3 蒸気圧データの処理-熱力学第二法則による方法と第三法則による方法

第二法則による方法は次式を用いて蒸発のエンタルピー ΔH°_v を求める。

$$\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^\circ_v}{R} \dots\dots\dots (2.3)$$

式中の P は蒸気圧、 T は温度 (K)、 R は気体常数である。第三法則による方法では次式を用いてある一定温度の蒸発エンタルピー ΔH°_0 を求める。

$$\Delta H^\circ_0 = -RT \ln(P / \text{atm}) - T \Delta \frac{G^\circ_f - H^\circ_0}{T} \dots\dots\dots (2.4)$$

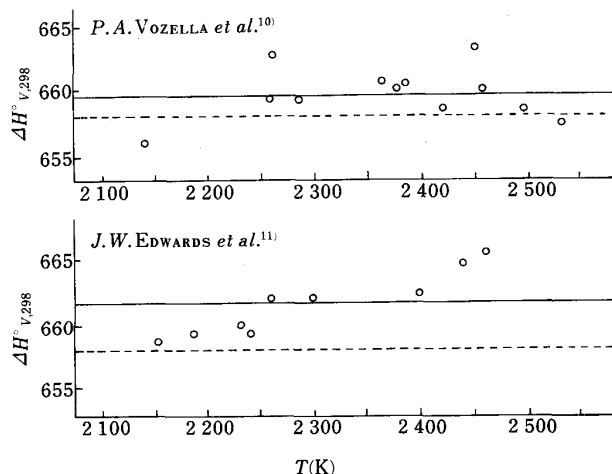


Fig. 5. The evaporation enthalpy of Mo determined from the third law¹²⁾.

第二法則による方法では蒸気圧の絶対値を求める必要はない。しかしこのような勾配を用いて数値を求める方法は余りよい精度が期待できない。これに対して、第三法則による方法では、蒸気圧の絶対値が必要で、とくに質量分析法を用いた場合には分子のイオン化断面積の評価などに問題がある。また自由エネルギー関数、 $(G^\circ_f - H^\circ_0)/T$ の値も必要である。しかし第三法則法は、ある一つの温度の蒸気圧の値からでも ΔH°_0 の値が得られるという利点がある。 ΔH°_0 は、一定であるべきなので、いくつかの測定値から ΔH°_0 を求めたときに、その値が測定温度とともに増大あるいは減少の傾向を示すときには、測定法に問題があることが分かる。Fig. 5 は Mo の蒸気圧の測定値¹⁰⁾¹¹⁾ を第三法則法で処理して $\Delta H^\circ_{v,298}$ を求めた結果¹²⁾ で、EDWARDS *et al.* の測定値には問題があることが示されている。

3. 速度論

3.1 蒸発係数および凝縮係数

蒸発や凝縮に関する術語のなかで、蒸発係数 (Evaporation coefficient) と凝縮係数 (Condensation coefficient) という言葉は理解し難い。その一つの理由は、明快な定義を示している文献が少なく、ときには蒸発係数と凝縮係数、あるいはまた、これらと適用係数 (Accommodation coefficient) が等しいと、天下り的に述べてある文献があつて、読む者を惑わしている。ここでは、筆者が最も妥当と考えている、PAULE と MARGRAVE¹³⁾ の見解に従つて説明する。

物性値として示されている蒸発係数は、正しくは LANGUIR 蒸発係数と呼ばれるべきものであつて、その値は以下に示すような、真空蒸発の実験によつて得られたものである。

面積 A の表面に時間 t の間に衝突する気体分子の質量 W は、気体の密度 ρ および気体分子の平均速度 c と、

次に示すような関係にある。

$$dW / Adt = 1 / 4\rho c \dots\dots\dots (3.1)$$

気体を理想気体とすると、気体の密度は次式で示される。

$$\rho = PM / RT$$

ここで P は気体の圧力、 M は気体の平均分子量、 R は気体常数、 T は温度 (K) である。また c は気体分子運動論により次のように表される。

$$c = (8RT / \pi M)^{1/2}$$

これらの関係を用いて、次の式が得られる。

$$dW / Adt = 1 / 4 \cdot PM / RT \cdot (8RT / \pi M)^{1/2} \dots\dots\dots (3.2)$$

この式は面積 A の表面に単位時間あたりに衝突する気体の質量と、その圧力との関係を与えている。いわゆる LANGMUIR 法による蒸気圧の測定は上式の関係を用いている。すなわち試料表面に衝突する気体分子はすべて凝縮し、一方試料から出ていく分子はすべて試料の蒸発によるもので、しかもこれらの分子数は相互に独立であるとした。蒸気と凝縮相が平衡している時は、単位時間内に凝縮する分子数と蒸発する分子数とは等しい。真空中でも、凝縮する分子数は 0 になるが、上記の仮定が成り立つていれば、蒸発する分子数は変わらない。ゆえに式 (3.2) を用いて、真空中の蒸発速度から、それに対応する平衡蒸気圧を求めることができる。

単体の金属の蒸発においては上述の仮定が成り立つ場合が多く、多くの金属の蒸気圧はこの方法によつて得られている。しかしこのような仮定が成り立たず、この方法によつて得られた蒸気圧の値が平衡蒸気圧すなわち真の蒸気圧よりも低い物質も多い。そのような場合、LANGMUIR 法によつて得られた蒸気圧の値 P_L と平衡蒸気圧 P_{eq} との比を LANGMUIR 蒸発係数とよんでいる。すなわち

$$\alpha_L = P_L / P_{eq} \dots\dots\dots (3.3)$$

という式で示され、 $0 \leq \alpha_L \leq 1$ である。 $\alpha_L = 1$ の場合は真空中において、蒸発が平衡のときと同じ速度で行われることを意味している。また、この値が 0 に近いときは、蒸発のエネルギーあるいはエントロピーの障壁が高く、蒸発速度が小さい。なお α_L の値は通常クヌーセン法、すなわち、きわめて小さなオリフィスを有する容器中に固体あるいは液体の試料を入れ、オリフィスから流出する蒸気の量を測定する方法によつて得られた平衡蒸気圧を、真空蒸発によつて得られた値と比較することによつて得られる。

さて、固体あるいは液体の表面に入射し、あるいは表面から出る蒸気の流束は一般に Fig. 6 のようになる。図中の J は全入射流束で、 $J_c(J, T)$ はこれらの流束の中で凝縮する蒸気の流束を示し、 $J_{sr}(J, T)$ は表面で鏡面反射する蒸気の流束、 $J_{dr}(J, T)$ は表面を拡散した後再び気相に戻る蒸気の流束である。また $J_L(vac, T)$ は真

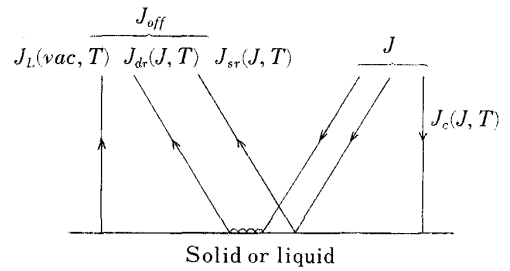


Fig. 6. The fluxes of molecules incident on or leaving a surface.

空蒸発のときの流束、すなわち、凝縮相の蒸発による流束である。蒸発係数 α_e は次式で定義される。

$$\alpha_e = J_{off} / J_{eq} \dots\dots\dots (3.4)$$

ここで J_{off} は表面を離れる分子の全流束で J_{eq} は平衡時に表面を離れる全流束である。この係数は次式で決められるように、独立な成分に分けられる。

$$\alpha_e = \frac{J_L(vac, T) + \{\alpha_{dr}(J, T) - \alpha_{sr}(J, T)\} J}{J_{eq}} \dots\dots (3.5)$$

α_{dr} は拡散反射係数 (Diffuse reflection coefficient) で、 α_{sr} は鏡面反射係数 (Specular reflection coefficient) と呼ばれ、これら二つの係数はともに入射する気体の流束と表面温度の関数で、ある一定の表面についてはつぎのように定義される。

$$\alpha_{dr} = J_{dr}(J, T) / J \dots\dots\dots (3.6)$$

$$\alpha_{sr} = J_{sr}(J, T) / J \dots\dots\dots (3.7)$$

LANGMUIR 蒸発係数はつぎのように定義することができる。

$$\alpha_L = J_L(vac, T) / J_{eq} \dots\dots\dots (3.8)$$

この係数は真空中の測定によつて得られたものであるから当然 J の関数ではない。この式を用いると、式 (3.5) はつぎのようになる。

$$\alpha_e = \alpha_L(T) + \{\alpha_{dr}(J, T) + \alpha_{sr}(J, T)\} J / J_{eq} \dots\dots\dots (3.9)$$

平衡では $J = J_{eq}$ で、 $\alpha_e = \alpha_L + \alpha_{dr} + \alpha_{sr}$ となる。 α_L はある特定の表面では温度が一定ならば一定になるべきであり、データブックに蒸発係数として示されているのはすべてこの値である。LANGMUIR 法による値が正しい蒸気圧を示す場合は、さきに述べたように $J_{dr} = J_{sr} = 0$ であり、したがつて $\alpha_L = \alpha_e$ となる。

ある一定の表面に対する凝縮係数 α_c はつぎのように定義される。

$$\alpha_c = J_c(J, T) / J \dots\dots\dots (3.10)$$

すなわち凝縮係数は、表面に入射する分子のなかで凝縮する分子の比率を示す係数である。式 (3.6)、(3.7)、(3.10) から明らかなように、ある表面への流束 J にたいしては

$$\alpha_{dr}(J, T) + \alpha_{sr}(J, T) + \alpha_c(J, T) = 1 \dots\dots (3.11)$$

となる。正味の凝縮速度を D とすると次式のような関

Table 3. Langmuir evaporation coefficient of various substances¹⁴⁾.

Substance	Reaction	α_L
Hg(l)	—	1
Cu(s)	—	1
Ag(s)	—	1~0.2
H ₂ O(l)	—	0.02
Al ₂ O ₃ (s)	Al ₂ O ₃ (s) → 2 Al(g) + 3/2 O ₂ (g)	0.3
P(red)	4 P(s) → P ₄ (g)	10 ⁻⁶
P(white)	P ₄ (s) → P ₄ (g)	1

係がある.

$$D = \alpha_c(J, T)J - \alpha_L(T)J_{eq} \dots\dots\dots (3.12)$$

平衡では $D=0, J=J_{eq}$ であるから $\alpha_c = \alpha_L$ となる. すなわち, 平衡時に限って, 凝縮係数と LANGMUIR 蒸発係数が等しくなる. また $\alpha_L=1$ ならば反射はなく, $\alpha_c = \alpha_L = 1$ となる. Table 3 に LANGMUIR 蒸発係数の測定値の例¹⁴⁾を示した.

3.2 蒸発の促進

この節と次の節では主として溶融合金を例にして, 蒸発の促進と抑制について述べる.

このような場合の蒸発過程は, 次の四つの段階に分類される.

- (1) 溶融合金中の成分のバルクから表面への移動
- (2) 表面に到達した成分の吸着相への移動
- (3) その成分の蒸発
- (4) その成分の気相中の移動

これらの段階の, それぞれの速度係数を K_b, k_w, k_v, k_g とし, 総括の移動係数を k とすると, この過程は逐次反応であるので, 次のような関係がある.

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_v} + \frac{1}{k_g} \right) \dots\dots\dots (3.13)$$

3.2.1 液相の物質移動の促進

上記の(1)の段階が律速段階である場合は, 通常攪拌によって物質移動が促進される. このような問題の一般的な取扱いは, 化学工学の教科書などによく見られるので, ここでは表面活性成分の影響についてのみ述べる. 蒸発過程におけるこのような問題については, 山本と加藤¹⁵⁾の報告がある. 彼らは Fe に Sn, Cr, Cu などの合金元素を加えた系について真空蒸発の実験を行った. これらの合金のうち Sn のみは表面活性である. Fig. 7 に真空蒸発を行つているときの, 合金成分の表面とバルクの濃度比を示した. いま上記の(2)の段階の抵抗が無視できるとし, また真空蒸発であるから(4)の段階も無視できるので, 式(3.13)は次のようになり

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_v} \right) \dots\dots\dots (3.14)$$

反応速度の式から

$$\frac{k}{k_v} = \frac{[\% i]^s}{[\% i]^B}$$

という関係が得られる. すなわち, 表面濃度 $[\% i]^s$ と

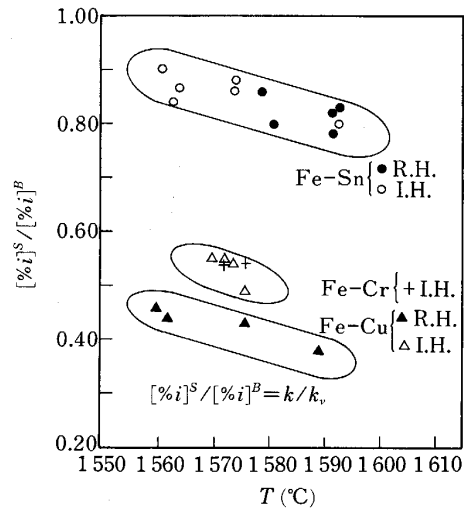


Fig. 7. The surface concentrations of elements in liquid iron alloys during evaporation¹⁵⁾.

バルク濃度 $[\% i]^B$ の比は総括反応速度と蒸発速度係数の比に等しい. 図中の R. H. は試料の加熱に抵抗加熱を用いた場合で, I. H. は誘導加熱を用いた場合である. Fe-Sn 系では表面濃度とバルク濃度にほとんど差がなく, 蒸発の段階が律速していることを示している. また抵抗加熱と誘導加熱との間に差がない. これにたいして, Fe-Cr 系や Fe-Cu 系では表面濃度がバルク濃度に比べてかなり低く, また誘導加熱の場合にはその差がやや小さくなつてゐる. このような結果が得られた理由は, 表面に浮上した Sn が蒸発するためにその表面濃度に不均一が生じ, それが表面の液の流動, ひいては液側の物質移動を促進したからである. このような液表面の流動は, 目視観察でも明瞭に認められた. Fe-Cr, Fe-Cu などの系では, 蒸発によつて表面濃度の不均一が生じて, Cr や Cu が表面活性でないために Fe-Sn 系に見られるような, 表面流動の加速が見られなかつたと思われる.

3.2.2 蒸発速度の増大

式(3.2)と式(3.8)から蒸発速度の一般式として次式が得られる.

$$dW / dt = A \alpha_L P (M / 2\pi RT)^{1/2} \dots\dots\dots (3.16)$$

温度および表面積が一定の場合, 純粋物質では蒸気圧も一定であるから, 蒸発速度も一定になる. 溶体の場合では, その成分との相互作用係数の値の大きい成分を添加して活量を大きくすることができれば蒸気圧が高くなるので, 蒸発速度が大きくなる. また溶体中の他の成分と反応して蒸気圧の高い化合物が生成する場合も, 蒸発速度が大きくなる.

真空溶融で鉄を精錬する場合, 鉄に Si が含有されていると, 脱硫速度が増大することが見出されていた. 福部と加藤¹⁶⁾は質量分析計のイオン源の直下に小さな炉を置き, Si および S を含む鉄合金を溶解し, 発生する蒸気の分析を行った. Fig. 8 はその結果の一例である

が、多量の SiS が発生していることが示されている。また高温になると SiS のほか SiS₂ も生じているが、これも前述の BREWER の第一則の例であろう。S はまた溶鉄中の Sn と結合して蒸気圧の高い SnS を生じる。MORALES と SANO¹⁷⁾ はこの現象を利用して、スチールスクラップから Sn を除去する研究を行つている。溶鋼中の P は酸素と結合して PO や PO₂ を生じ、これらの蒸気圧は P の濃度が 0.01% 程度でもかなり高い。この現象を利用して、スラグを用いずに脱りんをする研究がなされたが、成功していない¹⁸⁾。しかし、横川と新明⁴⁾ は Q-BOP 法において、高い酸素圧で PO の生成が起り、FeO とりん酸鉄をつくり、これを担う Fe の滴が C の高い Fe 浴に再び接して復りんが起るまえに CaO 粉末に捕らえられるなどが脱りんの機構である、と考察している。また実験室規模のソーダ灰精錬の実験で、スラグに移行した量以上の P がメタルから除去されたという報告¹⁹⁾ もあり、この反応を利用する脱りん法にはまだ苦干の可能性が残されているように思われる。

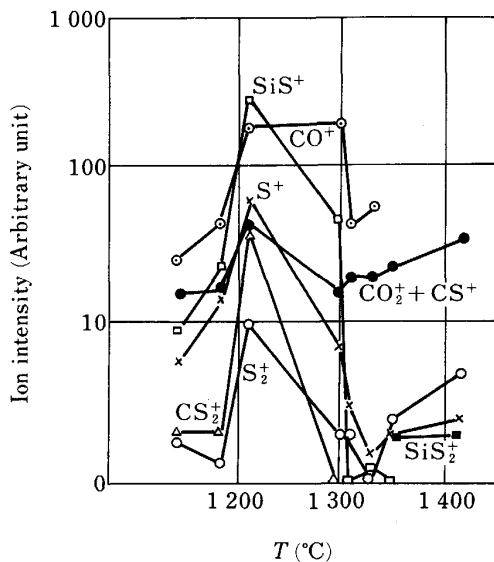


Fig. 8. Temperature dependence of ion intensities of the vapors from a Fe-C-Si-S alloy¹⁶⁾.

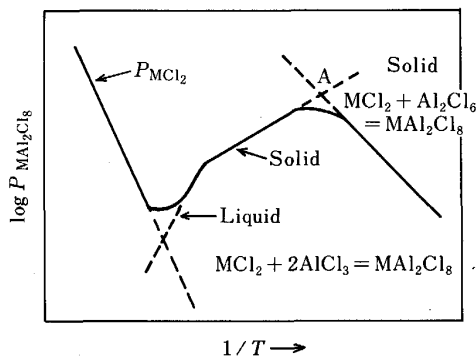


Fig. 9. Schematic of the apparent pressure of MAI₂Cl₈ versus reciprocal temperature²⁰⁾.

上述の例では、P と結合する O は、鋼中に溶解している酸素あるいは、気相中の酸素であるが、後者のような場合のよく知られた例は、塩化アルミニウムガスと種々の金属塩化物(固体)との反応である。このような場合、蒸気圧の高い化合物が生じ、蒸発を促進する。Fig. 9 は MgCl₂ と塩化アルミニウムと反応した場合の蒸気圧の温度変化を示したもの²⁰⁾で、塩化アルミニウムは低温では 2 量体の Al₂Cl₆ となっており、蒸気圧の高い MgAl₂Cl₈ を生じており、この反応は吸熱反応である。やや高温になると、AlCl₃ が主となるが、これと MgCl₂ との反応は発熱反応となるので、図に示すような変化を示す。図に示すように、この方法による蒸気圧上昇には、最適温度があり、この場合は Fig. 9 中の A 点で示され 600-700°C である。より高温になると、MgCl₂ そのものの蒸気圧のほうが MgAl₂Cl₈ の蒸気圧よりも高くなる。この方法は、スラグ中からの有価成分回収法として、またアルミニウムの製錬法として試みられた。

このような例とは機構が異なるが、H₂ あるいは N₂ プラズマ中で、金属がきわめて急速に蒸発し、超微粉になることが見出されている²¹⁾。蒸発を促進させる手法として、このような方法も、おいおい用いられるようになるであろう。

3・2・3 気相の物質移動の促進

前節で述べたような真空蒸発では、気相中の物質移動は考える必要がない。しかし一般には無視することはできない。たとえば WARD²²⁾ は誘導攪拌されている Fe からの Mn の蒸発について実験を行い、1 atm の不活性ガス中では真空中にくらべて蒸発速度が約 1/100 になることを見出している。このような場合にも、気相側の攪拌が物質移動を促進するであろうが、TURKDORGAN ら²³⁾ は次のような場合にも物質移動が促進されることを見出している。すなわち、気相の温度が凝縮相表面よ

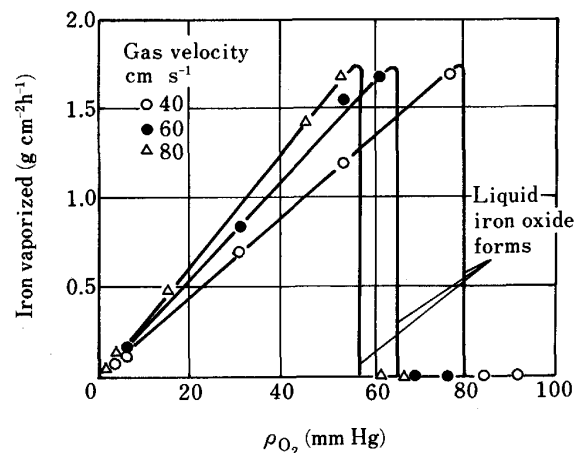


Fig. 10. The effects of oxygen at various partial pressures in argon at a total pressure of 1 atm and at various flow rates on the rate of volatilization of iron at 1600°C¹⁸⁾.

り低く、蒸気が気相内で凝縮して、液滴となり、蒸気圧が低下して、気相内の蒸気圧の勾配が急になり、気相内の蒸気の移動が促進される。また蒸発した金属蒸気が、気相中の酸素と反応して、酸化物の液滴となり、その近傍では、金属の蒸気圧が低下するために、気相内で蒸気圧の勾配が生じ、蒸発を促進する。Fig. 10 は 1600°C において Fe について実験を行つた結果で、気相中の酸素分圧の上昇とともに、Fe の蒸発速度が増大するが、ある一定の酸素分圧になると蒸発速度が、零になる。これは表面に Fe の酸化物が生じるためである。

3.3 蒸発の抑制

混合物の蒸発においては、溶鋼を脱酸して、CO の発生を抑えるように、蒸気圧の高い成分の活量を下げれば、蒸発の抑制に効果がある。これは式(3.16)からも明らかである。しかし、工業的にこのような方法が用いられた例は、寡聞にして知らない。

気相側の物質移動を抑制するには、さきに述べたように、不活性ガスを用いる方法が有効である。あるいは前節で述べたように、凝縮相の表面を、たとえば酸化物の相で覆うことが有効であろう。

液相側の物質移動を遅らせるには、消極的には、液をなるべく静置するべきであろう。さきに、表面活性物質による、蒸発の促進について述べたが、このような物質が、蒸発を抑制する場合もある。すなわち、早川、長、井上²⁴⁾ は溶鉄の蒸発において、Fig. 11 に示すように、試料中の酸素が増えると金属の蒸発速度が低下した。これは酸素が表面に吸着して、蒸発物質が表面に出てくるのを妨害するからである。

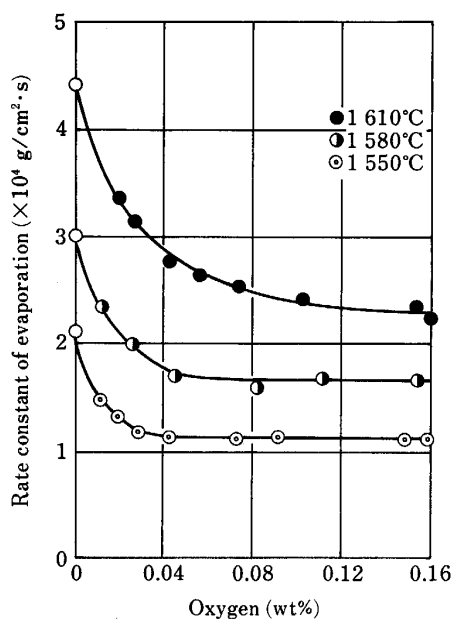


Fig. 11. Dependence of rate constant of evaporation of iron on oxygen concentration²⁴⁾.

4. 化学蒸着法

4.1 化学蒸着法の熱力学

化学蒸着（以下 CVD と略記する）法の応用は、古くは墨に用いられる煤の製造にまでさかのぼることができるが、最近になつて、応用範囲が急速に拡大され、国際会議も盛んに行われている。しかし、その反応機構は十分に解明されておらず、この点に関して、冶金物理化学の応用が有効な分野と思われる。

現在、CVD 法として広く用いられているのは、熱 CVD 法とプラズマ CVD 法である。プラズマ CVD 法は薄膜や粉末の製造方法として、きわめて有効な方法であるが、その反応過程が複雑で、その解明はやつと緒についたばかりである。また光やレーザーを用いて、反応を促進する技術も開発されつつある。これらのなかで、熱 CVD 法はプロセスが比較的単純で、反応過程の解析の対象として、取り上げるのに適している。またその成果は、光励起 CVD 法や、レーザー励起 CVD 法を用いる場合にも応用できる。ゆえにここでは熱 CVD 法についてのみ述べる。

熱 CVD 法を Fig. 12²⁵⁾ に示した。蒸着する物質を含んだ気体化合物は、はじめから気体の状態として供給されるか、さもなければ、図に示されるように、液体または固体の蒸発によつて供給される。このような気体化合物は圧力差によるか、または適当なキャリアーガスを用いて基板上に運ばれ、蒸着が行われる。

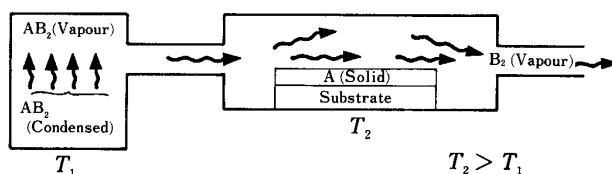


Fig. 12. Schematic representation of a CVD process²⁵⁾.

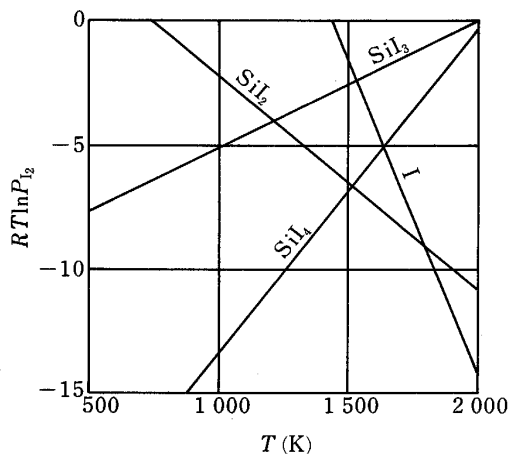
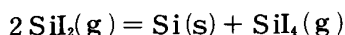


Fig. 13. Temperature dependence of the chemical potential of I₂ in silicon iodides.

CVD反応を分類すると、還元、不均化、熱分解の三種類となる。いずれの型の反応を用いる場合でも、まず熱力学的な検討を行い、目的とする反応が、起こりうるか否かを確認する必要がある。Fig. 13は化学ポテンシャル図を用いて、反応の可能性の検討を行った例である。すなわち SiI_2 を用いて、Siの薄膜をつくる場合で、この図では、平衡する I_2 の蒸気圧の低い物質が安定であるので、1530 K以下では SiI_4 が安定であり、



で示される反応で Si が蒸着する。1530-1800 K では SiI_2 が最も安定であるので、蒸着は起こらない。1800 K 以上では $\text{I}(\text{g})$ が最も安定になるので、熱分解が生ずるが、この温度は Si の融点以上であるので、Si の薄膜は生じない。ゆえにこの方法で Si 薄膜を作るためには、基板温度 1530 K 以下で蒸着をする必要がある。

TiN の薄膜は、耐摩耗性があり、また電気の導体であるので、広く用いられている。これは一般には TiCl_4 , H_2 , N_2 の混合ガスを用いてつくられるが、この平衡条件は前に示したようには表示できない。700-1400 K の温度範囲で、TiN(s) と平衡する Ti, H, Cl によつて作られる種々の気体化合物の分圧を Fig. 14²⁶⁾ に示した。この計算において、全圧 P_T 、および物質収支変数 P_H , P_{Cl} はそれぞれ図の下に示したような値に設定し、その定義は次式で示した。なお P_T は P_{Ar} を除いた分圧の総和とし、また $P_H = P_{\text{H}_2} \times 2$, $P_{\text{Cl}} = P_{\text{TiCl}_4} \times 4$ として、原料ガスの分圧から設定することができる。

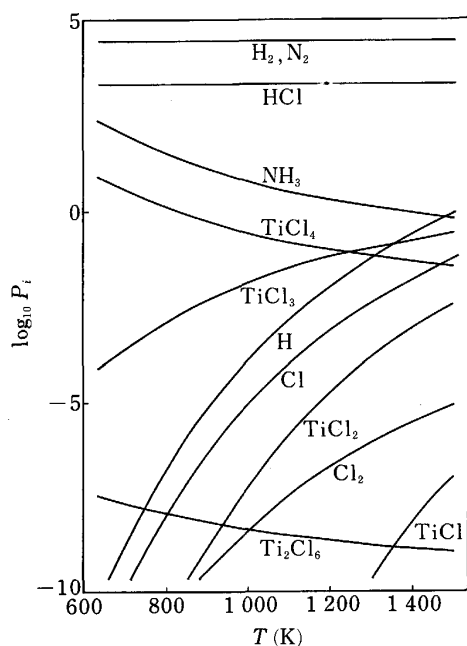


Fig. 14. Equilibrium partial pressures in heterogeneous reaction for the formation of TiN film ($P_T = 1.01 \times 10^5$ Pa, $P_H = 6.76 \times 10^4$ Pa, $P_{\text{Cl}} = 2.23 \times 10^3$ Pa, $P_{\text{Ar}} = 3.38 \times 10^4$ Pa)²⁶⁾.

$$P_T = \sum P_i$$

$$P_H = P_{\text{H}_2} + 2 P_{\text{H}} + 3 P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}}$$

$$P_{\text{Cl}} = P_{\text{Cl}} + 2 P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{HCl}} + P_{\text{TiCl}} + 2 P_{\text{TiCl}_2} + 3 P_{\text{TiCl}_3} + 4 P_{\text{TiCl}_4} + 6 P_{\text{Ti}_2\text{Cl}_6}$$

この三つの式と、それぞれの化合物の生成する反応に関する平衡の式を連立させ、NEWTON-RAPHSON法を用いて解き、コンピューターで計算した。この図の計算において TiCl_4 の初期分圧は 5.6×10^2 Pa であつたが、1000 K における平衡分圧はこれの約 1/100 となり、この条件下では塩化物の形で気相に存在していた Ti は、ほぼ 100% TiN(s) として蒸着することが示されている。

4.2 化学蒸着法の実験

熱 CVD 法の反応過程を Fig. 15 に示した。すなわち、原料ガスは、基板表面に到達した後、吸着され、蒸着反応が起こり、反応生成物の一部は再び気相に戻る。このような気相中の物質移動、吸着、および吸着相内の反応を含むような過程は、金属製錬においてもよく見られる過程である。このような吸着相内の反応過程の解析には、後に述べるように、主として、反応モデルを考え、実験によつて得られる反応次数から、律速段階を推測する方法が取られている。われわれ研究者の夢は、このような反応過程の直接観察であるが、最近、固体表面や、吸着相内の反応に関する実験手段が急速に進歩している。トンネル走査型電子顕微鏡では、すでに固体表面の原子の配列が直接観察されている。また広域 X 線吸収微細構造

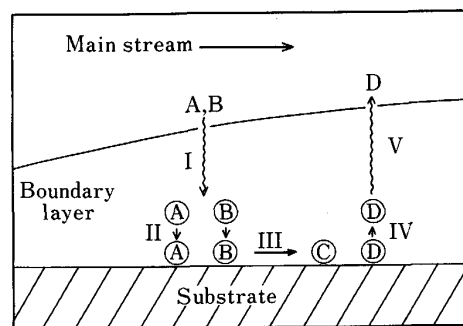


Fig. 15. Boundary layer model for chemical vapor deposition process.

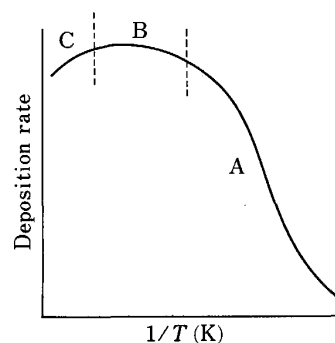


Fig. 16. The effect of temperature on deposition rate in CVD process²⁵⁾.

(EXAFS) 分光法によつて、触媒表面の化学吸着構造の推定が可能になってきている²⁷⁾。しかしこのような方法で、たとえば溶鋼のような、高温液体の表面における反応を追跡できるようになるには、なお長い道のりが必要であろう。CVD 法における表面反応のこのような手法による実験的研究は、これに比べるとはるかに可能性が大きいと思われる。

熱 CVD 法の反応速度と温度の関係は Fig. 16²⁵⁾ のようになる。すなわち、温度の上昇とともに、反応速度は増大するが、A の領域では吸着や脱着を含めた化学反応が律速し、B の領域では気相中の物質移動が律速する。さらに高温になつて C の領域に入ると、気相内で均一反応が起こり、粉末の生成物が生じ、蒸着反応の速度は低下する。なお、よく知られているように、ガスの流速を大きくするか、全圧を下げると、A の領域がより高温側に広がる。高い成膜速度が必要な場合は、B の領域を用いるが、このような物質移動が律速するような条件下では、膜厚に不均一が生じやすい。また、熱による基板の歪みや、半導体の場合に見られるように、温度の上昇による添加成分の拡散を避けたい場合には、極力低温で蒸着を行う必要がある。

4.3 B および TiN の蒸着の反応解析

Fig. 17 に BCl₃ と H₂ の反応による B 薄膜の生成における、温度と蒸着速度の関係を示した²⁸⁾。この実験においては、基板は垂直に吊り下げられ、原料ガスは反応管の下方から導入された。図に示されているように、約 1250 K で勾配が大きく変化した。線の勾配から活性化エネルギーを求めると、1250 K 以上では 10.0 kJ/mol、1250 K 以下では 121.1 kJ/mol となつた。これらの値からも高温では気相の物質移動が律速し、低温では吸着、脱着を含めた化学反応が律速していることが明らかである。ここでは化学反応が律速している範囲につ

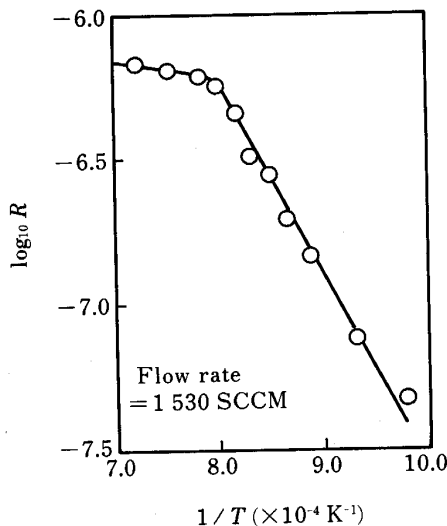


Fig. 17. The effect of temperature on deposition rate of B²⁸⁾.

いての、反応の解析について述べる。

このような解析には、固体触媒上の反応の解析手法をそのまま用いることができる²⁹⁾。異なる点は、固体触媒上の反応においては、生成物はすべて気相に戻っていくが、CVD においては、生成物の一部が固体として基板上に残留することである。固体触媒上の反応解析に広く用いられている手法は、LANGMUIR-HINSHELWOOD 機構に基づく方法である。この方法では、固体触媒表面を反応化学種、反応生成物の吸着の場ならびに吸着化学種の反応の場と考え、吸着に LANGMUIR の単分子膜吸着式を適用する。また、ときには反応解析に、気相分子が表面上の分子あるいは原子と直接衝突する、RIDEAL 機構を考える必要がある。

BCl₃ と H₂ との反応による B の生成の反応経路は一応次のように考えることができる。

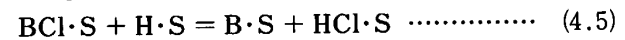
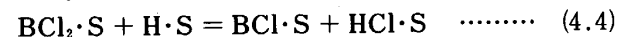
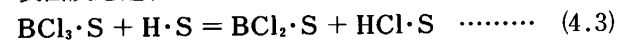
吸着過程

H₂ は解離吸着し、BCl₃ のような物質は解離しないで吸着されると考えられている²⁹⁾ ので、吸着の反応式はつぎのように示される。

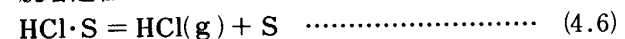


上式中の S は吸着活性点を示す。

表面反応過程



脱着過程



式(4.5)で示される反応で生じた B · S は蒸着 B となり、また次の反応の Site となる。式(4.3)に示される表面反応過程が律速している場合の反応速度は下に示すような方法で用いられる。すなわち、この過程の反応速度を *r* とすると

$$r = s / 2L (k_3 c_{\text{BCl}_3} c_{\text{H}} - k'_3 c_{\text{BCl}_2} c_{\text{HCl}}) \dots\dots\dots (4.7)$$

となる。ここで、*s* は吸着質の隣接活性点の数、*L* は全吸着点の濃度 (mol/cm²)、*k*₃、*k*'₃ はそれぞれこの反応の正および逆反応の速度定数で、*c*_{BCl₃}、*c*_H、*c*_{BCl₂}、*c*_{HCl} はそれぞれ吸着相内の BCl₃、H、BCl₂、HCl の濃度 (mol/cm²) である。*k*₃、*k*'₃ はこの反応の平衡定数 *K*₃ と

$$K_3 = k_3 / k'_3 \dots\dots\dots (4.8)$$

で示される関係にあるので、式(4.7)は次のようになる。

$$r = s / 2L k_3 (c_{\text{BCl}_3} c_{\text{H}} - c_{\text{BCl}_2} c_{\text{HCl}} / K_3) \dots\dots\dots (4.9)$$

BCl₃ · S は気相の BCl₃ と平衡しているのので、この平衡定数を *K*₁ とすると

$$K_1 = c_{\text{BCl}_3} / P_{\text{BCl}_3} \cdot c_{\text{S}} \dots\dots\dots (4.10)$$

$$c_{\text{BCl}_3} = K_1 P_{\text{BCl}_3} \cdot c_{\text{S}} \dots\dots\dots (4.11)$$

となる。*c*_H も同様にしてえられるが、式(4.2)で示されているように、H₂ は解離吸着するので、この平衡定数を *K*₂ とすると、この濃度は次式で示される。

$$c_H = c_S (P_{H_2} K_2)^{1/2} \dots\dots\dots (4.12)$$

c_{BCl_2} は式(4.2), (4.4), (4.5), (4.6)で示される反応の平衡から求められ, 式(4.6)で示される脱着反応の平衡定数を $1/K_6$ とすると

$$c_{BCl_2} = c_S (K_6 P_{HCl})^2 / K_2 K_4 K_5 P_{H_2} \dots\dots\dots (4.13)$$

となる. また c_{HCl} は式(4.6)で示される平衡から求められ,

$$c_{HCl} = K_6 P_{HCl} c_S \dots\dots\dots (4.14)$$

となる. これらの関係を用いて, 式(4.9)はつぎのようになる.

$$r = \frac{s c_S^2 k_3 K_1 K_2^{1/2}}{2L} \left(P_{BCl_3} P_{H_2}^{1/2} - \frac{K_6^3 P_{HCl}^3}{K_1 K_2^{1/2} K_4 K_5 P_{H_2}} \right) \dots\dots\dots (4.15)$$

c_S は

$$c_S L - (c_H + c_{BCl_3} + c_{BCl_2} + c_{BCl} + c_{HCl}) \dots\dots (4.16)$$

であり, 吸着平衡が成り立っているとしているので,

$$c_S L - c_S (K_2^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_3 P_{BCl_3} + \dots\dots) \dots\dots (4.17)$$

となり,

$$c_S = L / (1 + K_2^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_3 P_{BCl_3} + \dots\dots) \dots\dots\dots (4.18)$$

という関係が得られる.

式(4.15)と(4.18)を組み合わせて, 下に示すような, 式(4.3)で示される反応の速度を示す式がえられる.

$$r = \frac{s L k_3 K_1 K_2^{1/2} \left(P_{BCl_3} P_{H_2}^{1/2} - \frac{K_6^3 P_{HCl}^3}{K_1 K_2^{1/2} K_4 K_5 P_{H_2}} \right)}{2(1 + K_2^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_3 P_{BCl_3} + \dots\dots)^2} \dots\dots\dots (4.19)$$

一般にこのような速度式は次のような項に分けられる.

$$R = (\text{動力学項}) / (\text{ポテンシャル項}) / (\text{一般吸着項})$$

式(4.19)のなかの $s L k_3 K_1 K_2^{1/2} / 2$ は動力学項にあたり, 括弧のなかのポテンシャル項で, 分母が一般吸着項となる. 一般に被吸着物質による表面の被覆率は小さく, $c_S \approx L$ と考えられ²⁹⁾, また逆反応の速度は小さいので, この反応速度は $P_{BCl_3} \times P_{H_2}^{1/2}$ に比例する. 同じような手法を用いて, 上に示した反応過程の P_{BCl_3} および P_{H_2} への依存性を検討した結果を Table 4 に示した. 実験によれば, Fig. 18 および Fig. 19 に示したように蒸着速度は, $P_{H_2}^{1/2}$ および $P_{BCl_3}^{1/3}$ に比例する. ゆえにこの蒸着反応の律速段階は, HCl の脱着である.

なお気相あるいは吸着相内で $BHCl_2$ という化合物が生成する可能性もあり, このような場合についても検討する必要があるが, このような場合でも実験結果に対応する律速段階は, 上述の例と同じであった. なお, このような反応モデルによる解析は, ガスの全圧と反応速度の関係が測定できると, より信頼性の高い結論が得られるが, CVD についてはまだそのような測定は行われていない.

このような測定と解析は, $TiCl_4, N_2, H_2$ 混合ガスの反応による TiN の蒸着についても行われた. その結果,

Table 4. Theoretically determined reaction orders²⁸⁾.

Elementary reaction	H ₂	BCl ₃
(4.1)	0	1
(4.2)	1/2	0
(4.3)	1/2	1
(4.4)	1	1
(4.5)	3/2	1
(4.6)	1/2	1/3

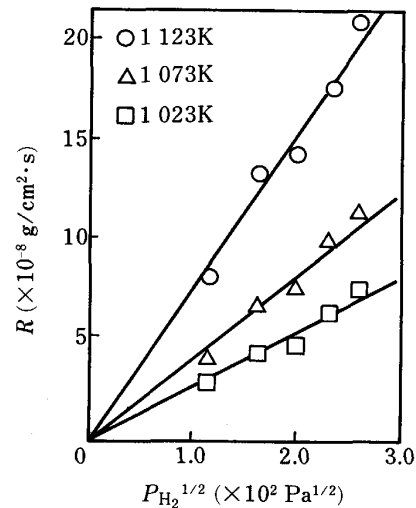


Fig. 18. The deposition rate of B versus $P_{H_2}^{1/2}$ 28).

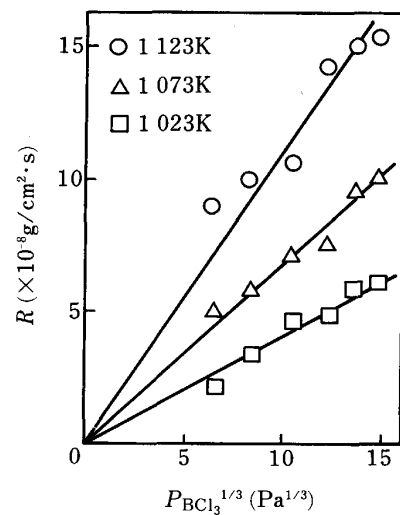


Fig. 19. The deposition rate of B versus $P_{BCl_3}^{1/3}$ 28).

蒸着速度は $P_{H_2}^{1/2}$ および $P_{N_2}^{1/2}$ に比例し, P_{TiCl_4} が増大するとやや減少した. これらの結果から, この蒸着反応は, 表面反応のなかで N と H の反応による NH の生成過程が律速であると推論された.

なお, 安定同位元素を用いて, 溶鋼表面の吸着層内の反応における律速段階を調べた研究³⁰⁾もあるが, このような手法を, CVD 法の反応過程の研究に用いた例は,

筆者の知るかぎりでは，まだないようである。

5. あとがき

昨今，いろいろな新しい材料が，ジャーナリズムを賑わしているが，われわれ金属精錬の研究者は，このような時代の流れにやや取り残されているように思われている。しかし，化学冶金学は新しい材料の研究においても有力な武器になりうる。この小文は，蒸発と蒸着を例にとって，化学冶金学が，金属を中心として，種々の材料のプロセッシングの解析に有効であることを示すことを狙ったのであるが，著者の力不足から，その目的が十分に達成されたとは言いがたい。しかし，その意図を汲んでいただければ幸いである。

文 献

- 1) J. P. HIRTH and G. M. POUND: Condensation and Evaporation (1963) [Pergamon Press]
- 2) 内藤奎爾: 日本金属学会会報, **5** (1966), p. 160
- 3) 新明正弘, 横川敏雄: 金属物理セミナー, **3** (1978), p. 21
- 4) 横川敏雄, 新明正弘: 日本金属学会会報, **17** (1978), p. 408
- 5) 佐多敏之, 北沢宏一: セラミックス, **15** (1980), p. 408
- 6) J. BERKOWITZ and J. R. MARQUART: J. Chem. Phys., **39** (1963), p. 275
- 7) V. M. BAN and B. K. KNOX: J. Chem. Phys., **52** (1970), p. 24
- 8) 大内義昭, 加藤栄一: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 1376
- 9) H. H. KELLOG: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p. 602
- 10) P. A. VOZELLA, A. D. MILLER and M. A. DECRECENTE: J. Chem. Phys., **41** (1964), p. 589
- 11) J. W. EDWARDS, H. L. JOHNSTON and P. E. BLACKBURN: J. Am. Chem. Soc., **74** (1952), p. 1539
- 12) 加藤栄一, 山本正道: 学振 19 委-No. 47 (昭和 52 年 6 月)
- 13) R. C. PAULE and J. L. MARGRAVE: The Characterization of High-Temperature Vapors, ed. by J. L. MARGRAVE (1967), p. 130 [John Wiley & Sons]
- 14) W. L. WINTERBOTTOM: Physicochemical Measurements in Metals Research part 1, ed. by R. A. RAPP (1970), p. 498 [Interscience publishers]
- 15) 山本正道, 加藤栄一: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 608
- 16) 加藤栄一, 福部義人: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 405
- 17) R. MORALES and N. SANO: Ironmaking Steelmaking, **9** (1982), p. 64
- 18) G. J. KOR and E. T. TURKDOGAN: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 411
- 19) 梶岡博幸, 山本里見: 学振 19 委-No. 10219 (昭和 54 年 9 月)
- 20) E. W. DEWING: Metall. Trans., **1** (1970), p. 2169
- 21) 宇田雅広: 日金属学会会報, **23** (1983), p. 412
- 22) R. G. WARD: J. Iron Steel Inst., **201** (1963), p. 11
- 23) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVSON and L. S. DARKEN: J. Phys. Chem., **67** (1963), p. 1647
- 24) 早川静則, 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 469
- 25) W. A. BRYANT: J. Mater. Sci., **12** (1977), p. 1285
- 26) 加藤栄一, 中西成彦: 学振 140 委-No. 183 (昭和 60 年 12 月)
- 27) 例えば, 藤川高志: 日本結晶学会誌, **27** (1985), p. 337
- 28) H. TANAKA, N. NAKANISHI and E. KATO: Proc. 10th Int. Conf. CVD, ed. by G. W. CULLEN, U. S. A. (1987), p. 155 [Electrochemical Soc. Inc]
- 29) W. A. BRYANT: J. Electrochem. Soc., **125** (1978), p. 1534
- 30) 例えば, A. W. CRAMB and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, **12** (1981), p. 699