

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95104538

※ 申請日期：95.2.10

※IPC 分類：(B29/30, C70/00) (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

(B29/30, C70/00) (2006.01)

碳化鈮覆層碳材料及其製造方法

TANTALUM CARBIDE-COATED CARBON MATERIAL AND METHOD FOR
FABRICATING THE SAME

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東洋炭素股份有限公司

TOYO TANSO CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 近藤照久 / KONDO, TERUHISA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市西淀川區竹島 5-7-12

5-7-12, Takeshima, Nishiyodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1. 藤原廣和(藤原広和) / FUJIWARA, HIROKAZU

2. 山田典正 / YAMADA, NORIMASA

3. 阿部純久 / ABE, SUMIHISA

國籍：(中文/英文)

1. 至 3. 日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2005年02月14日；特願2005-036838（主張優先權）
2. 日本國；2005年06月20日；特願2005-179866（主張優先權）
3. 日本國；2005年09月02日；特願2005-255744（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關碳化鈮覆層碳材料及其製造方法。詳言之，係有關可作為形成 SiC 或 GaN 等化合物半導體單結晶裝置之材料使用之碳化鈮覆層碳材料及其製造方法。

【先前技術】

以往在製造 Si、GaN、SiC 等半導體用單結晶時，可使用用於進行磊晶成長(epitaxial growth)之稱為 MOCVD 或 MOVPE 之 CVD 裝置或 MBE 裝置等。製造 SiC 常使用需要 1500°C 以上，尤其是 1800°C 以上高溫之昇華法或 HTCVD 法(高溫 CVD 法)等。製造該等半導體用單結晶通常使用作為載氣(carrier gas)或原料氣體之氫氣、氨氣、烴氣體等。

於 800°C 以上之高溫，經由氨氣或氫氣，碳材料產生氣化反應，轉換為甲烷氣體，結果導致容積變化及重量減少。容積若變化，則例如會有加熱器之電阻變化、加工溫度變化，結果有磊晶成長層品質惡化之慮。又，容積若變化，則支撐結晶晶圓(wafer)之晶片載台(susceptor)與晶圓之接觸面變粗，使晶圓之溫度分布變為不均一，結果有磊晶成長層產生缺陷之慮。碳材料與氣體之反應在 1000°C 以上變得更快速。此時，在極短時間內，加熱器或晶片載台即會劣化。為了抑制碳材料甲烷化，作為晶片載台或加熱器之爐內構件，係使用在碳基材上將緻密之碳化矽經由 CVD 法覆蓋所獲得之複合材料。但是，碳化矽之氣化反應會於 1300°C 開始，而且，於 1500°C 以上之高溫，碳化矽經

由氫而進行氣化反應，以 5 至 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ 之速度腐蝕。經由該等腐蝕，晶片載台之覆膜產生裂縫或剝離，內部之碳材料亦被腐蝕。此時殘留於碳材料中之氮氣、氧氣、二氧化碳等氣體放出，有該等氣體會進入半導體元件(device)用之結晶之慮。該等氣體成為使最終獲得之半導體元件呈現摻雜不良之原因。

為了使結晶成長，時而將單結晶晶圓昇溫，時而在結晶成長後將該晶圓冷卻至室溫時，在晶圓表面會發生缺陷。缺陷的原因可列舉經由載氣等使晶圓表面受到蝕刻或晶圓表面之原子昇華、脫離。該等缺陷會使元件特性降低、接觸電阻增大，不佳。最近，於結晶成長方面，加快昇溫速度及降溫速度，換言之縮短用於昇溫及降溫之時間，可減少表面缺陷之發生。又，亦有單純為了提昇製造效率，經由急速進行昇溫及降溫，在短時間製造晶圓之情況。若進行該等急速昇溫或降溫，則有在作為形成單結晶之裝置之一部分之晶片載台發生剝離或裂縫之新問題。此乃因在晶片載台發生很大之熱應力之故。

例如在 GaN 之磊晶成長時，將藍寶石基板加熱至 1200°C，接著冷卻至室溫。此時，晶片載台急速昇溫及降溫。反覆進行昇溫及降溫，晶片載台材料之覆膜有發生裂縫之慮。作為載氣或原料氣體之氫氣或氨氣會通過裂縫浸透到晶片載台內部。經由該等氣體，作為晶片載台基材之石墨材料氣化，有上述不期望結果之慮。

因此，為了提高加熱器或晶片載台等之耐腐蝕性，嗜

試在碳材料上覆蓋碳化鈮層。根據日本專利特開平 10-236892 號公報及特開平 10-2485285 號公報之揭示，覆蓋有以 AIP 法將碳化鈮微粒子堆積而成之膜之碳材料，給予可使用比以往更長時間之加熱器或晶片載台。又，若使用 CVD 法，則可形成緻密且耐腐蝕性優越之碳化鈮覆層膜。其結果可期待提供壽命更長之碳材料。此乃因以 CVD 法，可容易獲得由高結晶性之 TaC 形成之覆層膜。但是，經由 CVD 法獲得之具有高結晶性之覆層膜係具有柱狀構造，柔軟性降低，容易產生裂縫。氮氣或氫氣若通過裂縫將碳基材腐蝕，則碳材料之壽命變短。

因此，於以 CVD 法獲得之覆層膜，嘗試全體性降低碳化鈮之結晶性，使覆層膜接近非結晶狀態，抑制發生裂縫或剝離(特開 2004-84057 號公報)。該碳化鈮之覆層膜之緻密性或柔軟性優越。

【發明內容】

但是，根據本發明人等之試驗明瞭具有特開 2004-84057 號公報揭示之覆層膜之材料依然有裂縫或剝離之問題。具體而言，在氮與氫之混合氣體大氣中，於 1500°C 之溫度，該材料若使用數次，則碳化鈮之結晶構造或結晶性產生變化而產生裂縫或剝離。若產生該等裂縫，則殘留於碳材料中之氮氣、氧氣、二氧化碳等氣體會放出，該氣體進入半導體元件用之結晶，於該元件容易發生摻雜不良。又，於高溫，氮或氫對於碳非常不利，鈮會吸收氮而脆化。第 21 圖及第 22 圖為以特開 2004-84057 號公報之方法獲得之

覆層膜之顯微鏡觀察影像。第 21 圖表示表面之形態，第 22 圖表示斷面之形態。於 1500°C 使用數次，則未結晶化之碳或鈮經由氫或氮腐蝕，在覆層膜發生氣孔(pin hole)，又，經由結晶構造或結晶性變化，在覆層膜發生裂縫，結果碳化鈮覆層膜之容積密度顯著減少。本發明人等首次發現如特開 2004-84057 號公報之揭示，以全體結晶性降低，接近非結晶狀態之碳化鈮覆蓋之碳材料在使用中覆層膜會劣化。

以該等狀況為借鏡，本發明以提供對於在高溫下之還原性氣體(尤其是氮氣、氫氣、煙氣等)具有優越之耐熱衝擊性或耐腐蝕性之碳化鈮覆層碳材料及其製造方法為課題。

本發明之特徵如下所述。

- (1)一種碳化鈮覆層碳材料，具有碳基材；及在上述碳基材上碳化鈮之(220)面相對於其他米勒面為特異性發達之碳化鈮結晶組成之覆層膜，於覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射線顯示最大之繞射強度。
- (2)於覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射線之半高寬在 0.2° 以下之(1)之碳材料。
- (3)於覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射線顯示第 2 大繞射線繞射強度 4 倍以上之強度之(1)或(2)之碳材料。
- (4)覆層膜之氮氣透過率在 $10^{-6} \text{cm}^2 / \text{sec}$ 以下之(1)至(3)任何一項之碳材料。

(5) 覆層膜之厚度為 10 至 100 μm 之 (1) 至 (4) 任何一項之碳材料。

(6) 一種碳化鈮覆層材料之製造方法，具有將碳基材及由在上述碳基材上形成之碳化鈮組成且於 X 光繞射圖譜中碳化鈮 (220) 面之繞射線顯示最大繞射強度之覆層膜供給 1600 至 2400°C 之熱處理，提昇覆層膜碳化鈮結晶性之步驟。

(7) 一種碳化鈮覆層碳材料，具有碳基材、在由含有碳及鈮組成物組成且於碳基材上設置之中間層、及由設置在中間層上之含有碳化鈮組成物組成之覆層膜。

(8) 中間層之化學組成分布比覆層膜不均一之 (7) 之碳材料。

(9) 中間層比覆層膜為多孔質之 (7) 或 (8) 之碳材料。

(10) 中間層為將碳基材之表層部分轉化為碳化鈮獲得之多孔質層之 (9) 之碳化鈮覆層碳材料。

(11) 中間層為在碳基材表層部分之氣孔中埋設碳化鈮獲得之層之 (8) 之碳材料。

(12) 中間層為具有從碳基材側至覆層膜側碳 / 鈮之原子比連續性或階段性降低之濃度梯度之傾斜材料層之 (7) 至 (11) 任何一項之碳材料。

(13) 於傾斜材料層，碳 / 鈮原子比之最大值在 10 以上，最小值為 0.8 至 1.2 之 (12) 之碳材料。

(14) 中間層厚度在 1 μm 以上之 (7) 至 (13) 任何一項之碳材料。

(15) 覆層膜為碳化鈮化學蒸鍍膜之 (7) 至 (14) 任何一項之

碳材料。

(16)於覆層膜，碳／鈮之原子比為 0.8 至 1.2 之(7)至(15)任何一項之碳材料。

(17)於覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射線顯示最大繞射強度之(7)至(16)任何一項之碳材料。

(18)於覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射線顯示第 2 大繞射線繞射強度 4 倍以上之強度之(17)之碳材料。

(19)於覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面繞射線之半高寬在 0.2° 以下之(17)或(18)之碳材料。

(20)覆層膜為由將碳化鈮之化學蒸鍍膜供給 1600 至 2000°C 之加熱處理獲得之(17)至(19)任何一項之碳材料。

(21)經由從 20°C 加熱至 1000°C 測得之覆層膜之熱膨脹係數為 6.9×10^{-6} 至 $7.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 之(17)至(20)任何一項之碳材料。

根據本發明之一實施形式，將覆層膜之碳化鈮實質上配向在一個結晶面，使覆層膜之熱膨脹係數、熱傳導率、楊氏彈性係數等物性值平準化，則以歪或熱應力為起因之內部應力難發生。其結果為急速昇溫或急速冷卻時，在覆層膜難發生裂縫或剝離。根據本發明人等之新見解，將碳化鈮在(220)面實質配向，亦即使碳化鈮(220)面相對於其他米勒面為特異性發達，顯著表現上述效果，可獲得耐腐蝕性、耐熱衝擊性優越之覆層膜。第 3 圖及第 4 圖為本發明獲得之覆層膜之顯微鏡觀察影像。

根據理想形式，由於覆層膜碳化鈮之結晶性顯著提昇，可更降低碳基材之腐蝕或在覆層膜發生氣孔。根據理想形式，將覆層膜之厚度或氮氣透過率設定在特定範圍，可更可效果地抑制碳基材之腐蝕及氣體從碳基材中放出。根據本發明之理想製造方法，從殘留在覆層膜之鈮及碳可獲得碳化鈮，可形成結晶性更提昇之覆層膜，其結果例如可提供壽命長之爐材，經由使用該爐材，可使半導體元件等在安定之製造條件下以高成品率製造。

於本發明之另一實施形式，特定構造之中間層介於碳基材及覆層膜之間而存在。因此，可減低在急速昇溫及降溫時會發生之碳基材與碳化鈮覆層膜間之內部應力。該內部應力之起因為在碳基材及覆層膜間經由熱之膨脹或收縮程度不同而產生。根據本發明，由於降低上述之內部應力，可降低覆層膜之裂縫或剝離。根據本發明之理想形式，覆層膜碳化鈮之結晶實質配向在(220)面，更在碳基材與覆層膜之間存在有中間層。經由此，提供特別牢固之碳化鈮覆層碳材料。結果根據本發明，可提供在例如 1400°C 以上之高溫領域，可長時間使用之碳化鈮覆層碳材料。其結果可提供壽命長之爐材，經由使用該爐材，可使半導體元件等在安定之製造條件下以高成品率製造。

【實施方式】

第 1 圖及第 2 圖為將本發明之碳化鈮覆層碳材料以結構方式表示。本發明之碳化鈮覆層碳材料 100 具有碳基材 1 及覆層膜 3。如第 1 圖所示，覆層膜 3 可在碳基材 1 上直

接形成，或如第 2 圖所示，覆層膜 3 亦可在碳基材 1 上隔著中間層 2 形成。

覆層膜 3 由含有碳化鈹之組成物組成，較佳地，覆層膜 3 係由相對於其他米勒面 (Miller plane) 於 (220) 面為特性發達之碳化鈹結晶緻密地集合而形成。

根據本發明，碳化鈹覆層碳材料 100 具有碳基材 1 及在碳基材 1 上形成之覆層膜 3。碳化鈹覆層碳材料 100 以“本發明之碳材料”或更簡單地以“碳材料”表示。碳材料 100 在碳基材 1 與覆層膜 3 之間可具有中間層 2。碳基材 1 為主要由碳組成之基材，未含有覆層膜或中間層。覆層膜 3 由含有碳化鈹之組成物組成，主要由將碳化鈹多數結晶緻密地集合而形成。中間層 2 存在於碳基材 1 及覆層膜 3 之間，與碳基材 1 及覆層膜 3 為化學組成明確不同之層。以下詳細敘述該等基材或層之理想形式。

< 碳基材 >

於本發明中，碳基材 1 只要為主要由碳組成之基材即可，並無特別之限制。碳之形態並無特別限制，可列舉如：一般的石墨等向性石墨、碳纖維強化碳複合材料、玻璃狀碳等。

若考慮到以本發明之碳材料 100 作為半導體製造用裝置之爐內構件等使用，則碳基材 1 以盡量不含不純物者較佳，具體而言，碳基材 1 之 1000°C 基準之氣體放出壓力越少越佳，較好在 10^{-4}Pa/g 以下。 1000°C 基準之氣體放出壓力為將碳基材 1 表面及細孔所吸附之氣體在 1000°C 脫離

之程度以壓力之單位表示者，具體而言可根據日本專利第 2684106 號公報揭示之昇溫脫離光譜(TDS)等測定。

碳基材 1 之熱膨脹係數較好為 6.5×10^{-6} 至 $9.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ ，更好為 7.0×10^{-6} 至 $8.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。該範圍接近碳化鈦之熱膨脹係數 (6.9×10^{-6} 至 $7.8 \times 10^{-6} / \text{K}$)。若碳基材 1 之熱膨脹係數太大或太小，則與碳化鈦間之熱膨脹係數之差變大。其結果在碳基材 1 上任意地隔著中間層 2，於高溫形成覆層膜 3，並於其後降溫時，在覆層膜 3 產生大的拉伸應力或壓縮應力。其結果有在覆層膜 3 產生龜裂，使覆層膜 3 從碳基材 1 剝離之慮。碳基材 1 之熱膨脹係數可用市售之裝置測定，裝置之一例列舉立卡庫(Rigaku)公司製造之熱分析裝置 ThermoPlus 2 TMA8310。碳基材 1 之熱膨脹係數，使用二氧化矽作為參考，在氮氣大氣中，於 293 至 1273K 之溫度範圍測定。

碳基材 1 之容積比重(bulk specific gravity)並無特別之限制。若考慮到提昇碳基材 1 本體之機械強度及從碳基材 1 將中間層 2(若有的話)或覆層膜 3 剝離之難度，則碳基材 1 之容積比重較好為約 1.65 至 1.90g/cm^3 ，更好為約 1.73 至 1.83g/cm^3 。

碳基材 1 較好為多孔質，碳基材 1 之平均氣孔半徑較好為 0.01 至 $5 \mu\text{m}$ ，更好為 1 至 $2 \mu\text{m}$ 。此處，「平均氣孔半徑」係經由汞壓入法(FISONS 公司製造，孔度計 2000 型)求得。具體而言，以最大壓力 98MPa、試料與汞間之接觸角為 141.3° 、壓力為 72MPa 時之累積氣孔容積之 $1/2$ 容

積表示之球半徑定義為平均氣孔半徑。平均氣孔半徑若在 $0.01 \mu\text{m}$ 以上，則固定(anchor)效果十分有效，覆層膜 3 變得難剝離。平均氣孔半徑若在 $5 \mu\text{m}$ 以下，則於高溫從碳基材 1 放出之氣體量變少。

碳基材 1 之全細孔容積較好為 5 至 $35\text{cm}^3/\text{g}$ ，更好為 10 至 $20\text{cm}^3/\text{g}$ 。此處，全細孔容量為所有開氣孔容積之合計，可在上述之汞壓入法同時求得。全細孔容量若在 $5\text{cm}^3/\text{g}$ 以上，則由於至碳基材 1 非常深之氣孔，碳化鈮均可浸漬到，隔著中間層 2，覆層膜 3 與碳基材 1 更牢固地黏附。全細孔容量若在 $35\text{cm}^3/\text{g}$ 以下，則碳基材 1 本體之機械強度充分，且不會有於高溫從碳基材 1 放出之氣體量增大之缺點。

存在於碳基材 1 之不純物越少越好，所含有之作為不純物之各元素，各自較好為：鋁在 0.3ppm 以下，鐵在 1.0ppm 以下，鎂在 0.1ppm 以下，矽在 0.1ppm 以下，碳基材 1 之總灰分(於本說明書簡稱為灰分)較好在 10ppm 以下，更好在 2ppm 以下。只要在上述範圍內，於高溫與碳化鈮進行化學反應之不純物之量少，隔著中間層 2 之覆層膜 3 不易從碳基材 1 剝離，較佳。灰分可以 JIS-R-7223 規定之灰分分析方法為基準測定。

如上所述，獲得不純物濃度低之碳基材 1 之方法並無特別限制，其一例列舉在鹵系氣體大氣下，在大氣壓中，於 1800 至 2200°C 處理 5 至 30 小時(特開平 9-100162 號公報)。此處，鹵系氣體為鹵素或其化合物之氣體，列舉例如

氯、氯化物、氟、氟化合物、在同一分子內含有氯與氟之化合物(一氯三氟甲烷、三氯一氟甲烷、二氯氟乙烷、三氯一氟乙烷等)等。鹵系氣體與含於碳基材之稱為金屬不純物之不純物進行反應，生成鹵化物，該鹵化物蒸發或揮發，從碳基材 1 除去。接著，在相同之處理爐內，待鹵系氣體在規定時間流動後，將氫氣供給至反應容器內，藉由將硫成分等不純物作成氫化物析出，從碳基材 1 除去。經由此使碳基材 1 之不純物變成極少，達到在上述之範圍內。

較好在形成中間層 2 或碳化鈮之覆層膜 3 前先将碳基材 1 之表面洗淨，除去所附著過剩之粒子等。洗淨可列舉擦洗(scrub)洗淨或在超音波洗淨器中使用有機溶劑、酸或鹼溶液之方法。有機溶劑列舉丙酮、三氯乙烷、甲醇、異丙醇等，酸或鹼列舉鹽酸、硝酸、氟酸、氫氧化鉀等。洗淨後，用純水將溶劑或溶液清洗流出後，以例如在 140°C 真空乾燥器中進行乾燥 24 小時較佳。

< 覆層膜 >

本發明之碳材料 100 具有在碳基材 1 之表面任意地隔著中間層 2 的覆層膜 3。覆層膜 3 由含有碳化鈮之組成物組成。該組成物較好為碳化鈮占有 99.99 重量%以上，更好為除了不可避免之不純物外，全由碳化鈮構成。本發明之碳化鈮為可以 Ta_xC 之化學式表現之化合物，該 x 較好為 0.8 至 1.2。覆層膜 3 之熱膨脹係數較好為 6.9×10^{-6} 至 $7.8 \times 10^{-6} / K$ 。覆層膜 3 之熱膨脹係數，與上述碳基材 1 之熱膨脹係數相同地，可使用立卡庫公司製造之熱分析裝置

ThermoPlus 2 TMA8310，使用二氧化矽作為參考，在氮氣大氣中，於 293 至 1273K 加熱的同時進行測定。

覆層膜 3 較好由(220)面相對於其他米勒面為特異性發達之碳化鈮結晶實質組成。如特開 2004-84057 號公報之揭示，以往指向使用由在多數結晶面配向之碳化鈮或結晶性降低之碳化鈮組成之覆層膜。本發明之理想形式與以往之技術完全不同，將碳化鈮配向於特定結晶面，亦即(220)面。經由此可獲得耐腐蝕性及耐熱衝擊性優越之碳材料 100。於該實施形式，覆層膜 3 至少在一部分之碳基材 1 上形成，較好以將碳基材 1 全表面覆蓋的方式形成。覆層膜 3 可直接在碳基材 1 上形成，亦可隔著後述之中間層而形成。

於該實施形式，碳化鈮之覆層膜 3 為使碳化鈮之(220)面相對於其他米勒面為特異性發達而形成，在不抑制本發明之作用·效果下，該覆層膜 3 可存在有配向於其他結晶面之碳化鈮。構成覆層膜 3 之碳化鈮配向程度可經由 X 光繞射(X-ray diffraction)定量化。

較佳地，於覆層膜 3 之 X 光繞射圖譜(pattern)中，碳化鈮(220)面之繞射線顯示最大之繞射強度。又，較佳地，於覆層膜 3 之 X 光繞射圖譜中，顯示碳化鈮(220)面之繞射線為第 2 大的繞射線之繞射強度的 4 倍以上，更好為 8 倍以上之強度。於覆層膜 3 之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面繞射線之半高寬(half peak width)較好在 0.2° 以下，更好為 0.10° 至 0.16° 。於覆層膜 3 之 X 光繞射圖譜中，測

定在覆層膜 3 以 X 光照射時繞射線之強度，以橫軸為繞射角 (2θ)，縱軸為繞射強度標繪獲得之曲線。碳化鈮 (220) 面之繞射線係表現於上述 X 光繞射圖譜之約 58° 之繞射角處。繞射強度之高度為波峰之最大高度。繞射線之半高寬為在最大高度的 $1/2$ 強度之波峰之寬度，成為源自該峰值結晶面之結晶性之指標。

覆層膜 3 之 X 光繞射圖譜可由公知之方法求得，具體而言，對形成在碳基材 1 上為測定對象之碳化鈮之覆層膜 3 表面，進行來自銅管球之 X 光照射。X 光分析裝置列舉立卡庫公司製造之 X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer) RINT2000。測定覆層膜 3 之結晶輪廓，進行適當之裝置或結晶構造等之補正處理，獲得 X 光繞射圖譜，從該圖譜求得繞射線之強度及半高寬。

覆層膜 3 之氮氣透過率較好在 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 以下，更好為 10^{-8} 至 $10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$ 。氮氣透過率越小則覆層膜 3 緻密且牢固，較佳。通常，作為基材 1 之石墨之氮氣透過率為 10^{-2} 至 $10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ 。覆層膜 3 之氮氣透過率在 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 以下，表示為石墨之氮氣透過率 $1/1000$ 以下。因此，只要在上述範圍內，則覆層膜 3 可說是非常緻密。

參照第 5 圖對於覆層膜氮氣透過率之測定方法加以概略說明。測定試料為直徑 30mm 以上之圓板狀，於測定前充分乾燥。將測定試料設置於樣品槽 (cell) 內，將樣品槽一次側及二次側之槽，用旋轉式真空泵及渦輪分子泵減壓至一定之真空值。接著，停止真空泵，關閉閥。於一次側之

槽中加入一定試驗壓之氮氣。氮氣從一次側透過測定試料，向二次側之槽移動。其結果使二次側槽之壓力開始上昇。測定其壓力上昇率。氣體透過率(K)由以下之式(1)、(2)算出。

$$K=(QL)/(\Delta PA) \dots\dots(1)$$

$$Q=\{(p_2-p_1)V_0\}/t \dots\dots(2)$$

此處，K為氮氣透過率，Q為通氣量， ΔP 為一次側槽與二次側槽之壓力差，A為透過面積，L為測定試料之厚度， p_1 為二次側槽之初期壓力， p_2 為二次側槽之最終壓力， V_0 為二次側槽之容積，t為測定時間。

為求得覆層膜3之氮氣透過率(K_2)，首先測定具有碳基材1及在其上面設置之覆層膜3之碳材料100之氮氣透過率(K_0)，接著經由研磨除去覆層膜3，只測定碳基材1之氮氣透過率(K_1)。由以下之關係式算出 K_2 。

$$(L_1+L_2)/K_0=L_1/K_1+L_2/K_2 \dots\dots(3)$$

此處， L_1 為碳基材之厚度， L_2 為碳化鈮覆層膜之厚度。

於本發明，覆層膜3之厚度較好為10至100 μm ，更好為30至80 μm 。如第6圖所示，覆層膜3之厚度若在10 μm 以上，則覆層膜之氮氣透過率顯著變小。又，覆層膜3之厚度若在10 μm 以上，則覆層膜3之碳化鈮結晶性顯著提昇，覆層膜3之耐腐蝕性或耐熱衝擊性亦提昇。另一方面，覆層膜3之厚度若增加，則覆層膜3之內部應力增大，有覆層膜3變得容易剝離、耐熱衝擊性降低之慮。因此，膜厚以在100 μm 以下較佳。

覆層膜 3 之碳化鈿之鈿源只要含有鈿者即可，並無特別限制。但是雖然不是限定者，覆層膜 3 可經由化學蒸鍍 (CVD，或稱化學氣相沉積) 形成。於實施 CVD，在 $TaCl_5$ 或 TaF_5 等鈿之鹵化合物及烴 (較好為碳原子數 1 至 4 之鏈烷，更好為 CH_4 或 C_3H_8 等) 之原料氣體中添加氫氣或氫氣以獲得之混合氣體，將獲得之混合氣體供給熱分解反應，將經由該反應獲得之碳化鈿堆積在碳基材 1，獲得覆層膜 3。

第 7 圖為高頻率誘導加熱式真空爐之概略圖。該真空爐可作為用於實施上述製造方法之 CVD 裝置使用。反應室配設二重石英管，其內側配設有成為斷熱材料、誘導負荷之石墨爐壁及用以將反應室加熱而由高頻率線圈 (coil) 等組成之加熱裝置。於該反應室配置用於導入原料氣體之氣體導入管，反應室內配置用於排氣之排氣口。排氣口設置可變閥，經由該閥之操作，可調整反應室內之壓力。

在經由 CVD 製造覆層膜 3 時，從反應管上流之氣體導入管供給鈿原料氣體、烴氣體、氫氣、及氫氣之混合氣體。鈿原料氣體如上所述，將鈿之鹵化物等在原料槽內加熱使其氣化之後供給。又，氫氣或氫氣以使用純度在 99.99% 以上，氧含量在 5ppm 以下之高純度者較佳。通常製造以抽真空、加熱、CVD 處理、熱處理、冷卻之順序進行。首先，在反應室內放入 1 個或複數個碳基材 1 後，將反應室內之壓力降至約 1.33Pa 至 13.3Pa。接著。在反應室內以 7000cc/min 導入氫氣，加熱至約 1100°C，進行反應室內之脫氣處理。之後將反應室內冷卻至約 750 至 950°C，較好約 800

至 950°C，於該溫度在碳基材 1 上進行 CVD 處理，覆蓋碳化鈮。CVD 處理中，將反應室內碳基材 1 之溫度設成 750 至 950°C，較好 800 至 950°C，更好 800 至 900°C，將反應室內之壓力設成 133Pa 至 53.3kPa。若於 750°C 以上實施 CVD 處理，則容易形成鈮原子相對於碳原子之原子比為 1.5 之覆層膜 3，容易獲得目的之碳化鈮之覆層膜。又，若在 950°C 以下且 53.3kPa 以下實施 CVD 處理，則容易獲得碳化鈮不為微粉之膜形態，較佳。

亦可在反應室內之碳基材 1 變成規定之溫度及壓力後，將原料氣體導入該反應室內。此時各氣體之流量例如 TaCl₅ 氣體為 2 至 200cc/min，較好 5 至 30cc/min，C₃H₈ 氣體為 25 至 2500cc/min，較好 60 至 450cc/min，氫氣為 100 至 10000cc/min，較好 250 至 1300cc/min，氫氣為 400 至 40000cc/min，較好 1000 至 6000cc/min。經由將溫度、壓力、各氣體流量及處理時間等之 CVD 條件適當組合，可將成長速度控制在 1 至 50 μm/hr，而在碳基材 1 上可形成所期待厚度之碳化鈮覆層膜 3。

較好在形成碳化鈮覆層膜 3 之後進行熱處理。經由該熱處理，可將殘留在覆層膜 3 之剩餘鈮及碳活性化，轉化為碳化鈮，經由此可提昇結晶性。具體而言，首先在 CVD 處理後，以碳材料 100 設置在反應室內之狀態，將反應室內之壓力降至約 1.33Pa 至 13.3Pa。接著，將氫氣、氫氣、氫氣或在該等氣體中混合微量煙氣之氣體以 100 至 5000cc/min 導入，將反應室內之壓力調整為 12 至 101kPa，較好

為 53.3kPa，同時將反應室內再加熱。加熱之溫度為 1600 至 2400°C，較好 1600 至 2000°C，以該溫度進行處理 5 至 10 小時。處理操作完成後，將反應室內冷卻至規定之溫度後，從反應室取出成為製品之碳材料 100。此時之昇溫及降溫溫度以在 50°C/min 以下，降低覆層膜 3 發生之熱應力較佳。

< 中間層 >

本發明之理想實施形式以碳基材 1、中間層 2 及覆層膜 3 之順序進行積層 (laminated)。

中間層 2 存在於碳基材 1 與碳化鈮覆層膜 3 之 2 種異質層之間，為緩和熱膨脹或晶格不整合 (Lattice mismatch) 等物性差異之層，較好由含有碳與鈮之組成物組成。中間層 2 之組成物例如可為含有碳元素及鈮元素雙方之化合物 (例如為與覆層膜 3 不同組成之碳化鈮)，亦可為含有碳元素之材料及含有鈮元素之材料之混合物。構成中間層 2 之組成物之理想形式敘述於後。

根據本發明之理想形式，中間層 2 為孔質比覆層膜 3 多或是化學組成分布比覆層膜 3 不均一。中間層 2 若考慮到在碳基材 1 及碳化鈮覆層膜 3 之充分黏附，較好具有 1 μm 以上之厚度。理想之厚度依中間層 2 之形式而異，敘述於後。

中間層 2 若比覆層膜 3 為多孔質，則在覆層膜 3 與為多孔質之中間層 2 間產生固定效果，期待覆層膜 3 能牢固形成。其結果，中間層 2 之空穴吸收並緩和經由碳基材 1

之熱收縮而生之差異(mismatch)，期待減輕對於覆層膜 3 之熱應力。中間層 2 與碳化鈮之覆層膜 3 何者更為多孔質可由光學顯微鏡或掃描型電子顯微鏡觀察或根據上述之汞壓入法等確認。但是，對於後述之將多孔質碳基材 1 之表層部分轉化為碳化鈮獲得之中間層 2，比例如經由化學蒸鍍獲得之覆層膜 3 為更多孔質則顯然不需進行測定。

另一方面，中間層 2 之化學組成分布若比覆層膜 3 不均一，則中間層 2 與覆層膜 3 及碳基材 1 雙方之結合力變高，結果覆層膜 3 與碳基材 1 藉由中間層 2 牢固結合，期待降低裂縫或剝離。又，中間層 2 從碳基材 1 側向覆層膜 3 側具有連續性或階段性變化之化學組成分布時，中間層 2 之熱膨脹係數或熱傳導率等物性亦從碳基材 1 側向覆層膜 3 側以非急劇，而是階段性變化。因此，期待降低覆層膜 3 之熱應力。中間層 2 化學組成分布之不均一性可經由測定多數個相對於中間層 2 或覆層膜 3 之大小為非常小領域之化學組成，由化學組成之偏差之大小評估，可經由利用電子顯微鏡之反射電子像之化學組成分析或利用歐皆(Auger)電子分光法之化學組成分析等公知之方法進行評估。確認。具體而言，在碳基材 1 表層部分之氣孔中埋設碳化鈮而實現不均一之化學組成分布，並從碳基材 1 側向覆層膜 3 側將碳／鈮之原子比依序降低之濃度梯度附予中間層 2 而實現不均一之化學組成分布之例敘述於後。第 8 圖為根據該實施形式，將碳材料 100 之化學組成分布以曲線圖表示，從碳基材 1 向覆層膜 3，藉由中間層 2 使化學組成分

布連續變化。

以下雖對於理想中間層之三形式加以詳細說明，但是本發明之碳材料 100 具有之中間層不只限於此。

< 中間層-理想形式 1 >

第 9 圖為根據該理想形式(以下稱為第 1 形式)將碳材料以結構圖表示，強調、描寫第 1 理想之中間層 21。於第 1 形式，碳基材 1 之表層部分轉化為碳化鈦所獲得之層 21 為中間層。通常由於碳基材 1 為多孔質，於該形式，中間層 21 亦為多孔質。亦即，於該形式，中間層 21 之平均氣孔半徑較好為 0.01 至 $5\mu\text{m}$ ，更好為 1 至 $2\mu\text{m}$ ，全細孔容積較好為 5 至 $35\text{cm}^3/\text{g}$ ，更好 10 至 $20\text{cm}^3/\text{g}$ 。第 9 圖強調、描寫氣孔 4，表現碳基材 1 與中間層 21 為多孔質。氣孔 4 可為在中間層 21 厚度之方向貫穿之開氣孔，亦可為在中間層 21 厚度之方向未貫穿之閉氣孔。在中間層 21 亦可開氣孔與閉氣孔混合存在。於該形式，中間層 21 之厚度 t 較好在 $1\mu\text{m}$ 以上，更好為 30 至 $200\mu\text{m}$ 。厚度 t 若在 $1\mu\text{m}$ 以上，則中間層 21 與碳基材 1 及覆層膜 3 充分黏合。中間層 21 雖亦可加厚，但是即使超過 $200\mu\text{m}$ ，本發明之效果亦已飽和。

經由碳基材 1 之轉化形成中間層 21 之方法如以下之例示。

此處列舉之方法(圖未表示)包含在碳基材 1 用 CVD 法將鈦覆蓋之方法。但是，鈦之覆蓋不只限於所謂熱 CVD 法或電漿 CVD 法之 CVD 法，亦可為以所謂真空蒸鍍法、濺鍍

法、離子電鍍法等分類為 PVD 法之方法。不為該等蒸鍍法，在氧化鈮微粉中埋設碳基材 1，在惰性大氣下於 1000°C 以上加熱，亦可將碳基材 1 之表層部分轉化為碳化鈮。但是，從容易控制中間層 21 厚度 t 之點而言，以 CVD 法較佳。

CVD 法已於覆層膜之形成法說明，可使用第 7 圖列舉之高頻率誘導加熱式真空爐進行。

對於覆蓋鈮之具體例加以說明。從反應管上流之氣體導入管供給鈮原子氣體、氫氣、及氫氣之混合氣體。鈮原料只要含有鈮即可，並無特別之限制，例如以 TaCl_5 或 TaF_5 等之鹵化合物較佳。將上述之鈮鹵化物等在原料槽內加熱、使其氣化之後供給。又，氫氣或氫氣以使用純度在 99.99% 以上，氧含量在 5ppm 以下之高純度者較佳。通常經由抽真空、加熱、以 CVD 使鈮覆蓋、及轉化為碳化鈮，可獲得中間層 21。首先，在反應室內放入 1 個或複數個碳基材 1 後，將反應室內之壓力降低至約 1.33Pa 至 13.33Pa。接著，在反應室內以 7000cc/min 之流速導入氫氣，加熱至約 1800°C ，進行反應室內之脫氣處理。

之後，將反應室內冷卻至約 1200 至 1600°C ，於該溫度進行 CVD 處理，在碳基材 1 上覆蓋鈮。CVD 處理在將反應室內碳基材 1 之溫度設成 1200 至 1600°C ，反應室內之壓力設成 1.33kPa 至 53.3kPa 進行。溫度若在 1200°C 以上，則作為鈮原料之鹵化合物可充分分解，可理想地使鈮覆蓋。又，由於在 1600°C 以下之溫度且在 53.3kPa 以下之壓力，鈮原料之氣體以適當之速度分解，在碳基材 1 表面

之成長可容易產生，結果達成良好之鈿覆蓋。反應室內所供給之原料氣體在反應室內之碳基材 1 變成規定之溫度及壓力後，導入該反應室內。此時各氣體之流量例如 TaCl_5 氣體為 $20\text{cc}/\text{min}$ ，氫氣為 $1000\text{cc}/\text{min}$ ，氫氣為 $4000\text{cc}/\text{min}$ 。經由將溫度、壓力、各氣體流量及處理時間等之 CVD 條件適當組合，可將成長速度控制在 1 至 $50\ \mu\text{m}/\text{hr}$ ，在碳基材 1 上可形成所期待厚度之鈿覆層。為了控制經由轉化之中間層 21 之厚度 t ，於該階段可調節鈿覆層之厚度，為了將中間層 21 之厚度增加 $1\ \mu\text{m}$ ，鈿之覆層為約 0.8 至 $1.2\ \mu\text{m}$ 厚即可。

鈿覆蓋後殘留於反應室內之鈿原料氣體用氫氣及氫氣充分置換，供給將碳基材 1 之表層部分轉化為碳化鈿之反應。「轉化」為將碳基材 1 表層部分之碳與鈿在高溫下進行反應，獲得碳化鈿。用於轉化之氣體大氣較好為氫氣或氫氣大氣，更好為在氫氣及氫氣中混合 C_3H_8 或 CH_4 等烴氣之氣體大氣。用於轉化之壓力較好在 13.3kPa 以上，更好為 53.5kPa 至 101.3kPa 。用於轉化之溫度較好在 1800°C 以上，更好為 2200 至 3000°C 。轉化所需之時間通常為 5 至 20 小時，較好為 10 至 20 小時。轉化完成後將反應室內之溫度降溫至用於形成上述覆層膜 3 之溫度。

< 中間層-理想形式 2 >

第 10 圖為根據該形式(以下稱為第 2 形式)將碳材料以結構圖表示，強調、描寫第 2 理想之中間層 22。於第 2 形式，在碳基材 1 表層部分之氣孔埋設碳化鈿，如此，碳化

鈿認識含在埋設部分之層 22 為中間層。於該形式，中間層 22 具有由源自碳基材 1 之碳組成之部分 223 及由在處理前為氣孔處埋入之碳化鈿組成之部分 221。其結果，中間層 22 之化學組成分布不均一。但是，存在於中間層 22 之氣孔不需全部埋入碳化鈿，可一部分以氣孔原狀存在。於第 2 形式，中間層之厚度 t 較好在 $1\mu\text{m}$ 以上，更好為 50 至 $300\mu\text{m}$ 。厚度 t 若在 $1\mu\text{m}$ 以上，則中間層 22 與碳基材 1 及覆層膜 3 充分黏合。中間層 22 雖亦可加厚，但是即使超過 $300\mu\text{m}$ ，本發明之效果亦已飽和。

在碳基材 1 之氣孔埋入碳化鈿，形成中間層 22 之方法如以下之例示。

此處列舉之方法(圖未表示)包含在碳基材 1 以化學氣相含浸(CVI)法將鈿含浸之方法。但是，不使用 CVI 法，亦可如上述第 1 形式經由 CVD 法或 PVD 法，將鈿覆蓋在碳基材 1 後於 3000°C 以上加熱，將該鈿熔融，含浸於碳基材 1 之氣孔中。但是，從容易控制中間層 22 厚度 t 之點而言，以 CVI 法較佳。

CVI 法可使用如第 1 理想形式說明之第 7 圖列舉之高頻率誘導加熱式真空爐進行。進行鈿含浸時，與第 1 形式時相同，供給鈿原料氣體、氫氣、及氫氣之混合氣體。鈿原料氣體、氫氣及氫氣可使用與第 1 形式相同之氣體。但是，於 CVI 法氣體反應速度慢者可使氣體浸透深度變深，較佳。因此，以使用反應速度慢之 TaCl_5 較佳。通常製造為經由抽真空、加熱、藉由 CVI 之鈿含浸、及轉化為碳化

鈿，獲得中間層 22。抽真空及脫氣處理以與第 1 形式相同之條件進行較佳。

之後，將反應室內冷卻至約 750 至 1200°C，於該溫度進行 CVI 處理，在碳基材 1 之氣孔內埋入鈿。CVI 處理在反應室內碳基材 1 溫度為 750 至 1200°C，反應室內之壓力為 1.33Pa 至 1.33kPa 進行。溫度若在 750°C 以上，則作為鈿原料之鹵化合物可充分分解，可理想地將鈿含浸。又，在 1200°C 以下之溫度且在 1.33kPa 以下之壓力，鈿原料之氣體以適當之速度分解，鈿向碳基材 1 之擴散距離適當，結果可容易地將鈿含浸至目標之深度。反應室內所供給之原料氣體在反應室內之碳基材 1 變成規定之溫度及壓力後，導入該反應室內中。此時各氣體之流量例如 TaCl₅ 氣體為 20cc/min，氫氣為 1000cc/min，氫氣為 4000cc/min。經由將溫度、壓力、各氣體流量及處理時間等之 CVI 條件適當組合，可將鈿含浸深度控制在 1 至 100 μm。例如，為了使鈿之含浸深度變深，列舉降低反應室內之溫度、降低反應室內之壓力及將反應室內之壓力波動性(pulse)變化。

鈿含浸後殘留於反應室內之鈿原料氣體用氫氣及氫氣充分置換，將經含浸之鈿與存在於其周圍之碳基材 1 之碳進行反應，轉化為碳化鈿。用於轉化之壓力較好在 13.3kPa 以上，更好為 53.5kPa 至 101.3kPa。用於轉化之溫度較好在 1800°C 以上，更好為 2200 至 3000°C。轉化所需之時間通常為 5 至 20 小時，較好為 10 至 20 小時。轉化完成後將

反應室內之溫度降溫至用於形成上述覆層膜 3 之溫度。

如上所述將氣孔中之鈮轉化為碳化鈮時，同時該氣孔周圍之碳材料有可能轉化為碳化鈮。如第 11 圖表示之形式，中間層 22 可具有埋設於碳基材氣孔之碳化鈮 221、該碳化鈮 221 周圍之碳材料轉化為碳化鈮所成之領域 222 及源自基材之碳以原狀殘留之領域 223。第 13 圖為該等形式之碳材料斷面之 SEM 觀察影像。又，第 12 圖為未設置中間層之碳材料斷面之 SEM 觀察影像。

如上所述，與鈮之覆蓋／含浸相關之 CVD 法及 CVI 法根據類似之操作進行，經由溫度或壓力基本上可加以區別 CVD 法及 CVI 法。但是，根據溫度或壓力同時進行鈮之覆蓋及含浸，結果如第 9 圖所示，有碳基材之表層部分轉化為碳化鈮形成之層（第 1 理想形式之中間層 21）及在該層 21 之氣孔內埋設碳化鈮形成之層（第 2 理想形式之中間層 22）共存之場合，該等形式亦包含於本發明。

< 中間層-理想形式 3 >

第 14 圖為根據該理想形式（以下稱為第 3 形式）將碳材料以結構圖表示，強調、描寫第 3 理想之中間層 23。於第 3 形式，在碳基材 1 之表面形成作為中間層之傾斜材料層 23。該傾斜材料層 23 具有從碳基材 1 側至覆層膜 3 側碳／鈮之原子（以下稱為 C／Ta 比）連續性或階段性降低之濃度梯度。換言之，於碳基材 1 側 C／Ta 比變高，向覆層膜 3 側之 C／Ta 比變低。藉此，由於中間層 23 在層內之 C／Ta 比不同，為不均一之化學組成分布。於該形式，中間層 23

之厚度 t 較好在 $1\mu\text{m}$ 以上，更好為 1 至 $10\mu\text{m}$ ，最好為 3 至 $5\mu\text{m}$ 。厚度 t 若在 $1\mu\text{m}$ 以上，則中間層 23 與碳基材 1 及覆層膜 3 充分黏合。於傾斜材料層 23 中，最接近碳基材 1 之附近並無特別之限制，以接近碳基材 1 之組成較佳，最接近覆層膜 3 之附近並無特別之限制，以接近覆層膜 3 之組成較佳。具體而言，於傾斜材料層 23， C/Ta 比之最大值較好在 10 以上，更好在 1000 以上，最小值較好為 0.8 至 1.2 。於傾斜材料層 23， C/Ta 比超過 1.2 未滿 10 之材料領域以厚度 $1\mu\text{m}$ 以上存在較佳。於本形式，傾斜材料層 23 以與後述之碳化鈮覆層膜 3 同程度緻密者較佳。

形成傾斜材料層 23 之方法如以下之例示。

此處列舉之方法(圖未表示)包含在碳基材 1 以 CVD 法控制碳與鈮之原子比同時將碳化鈮覆蓋。CVD 法已於第 1 形式說明，可使用第 7 圖列舉之高頻率誘導加熱式真空爐進行。鈮原料氣體、氫氣及氫氣可使用與第 1 形式相同之氣體。碳之原料可適當使用煙氣，更好使用碳原子數 1 至 4 之鏈烷氣體，最好使用 CH_4 或 C_3H_8 等。

通常，經由抽真空、加熱、CVD 獲得中間層 23，亦即傾斜材料層。抽真空及脫氣處理以與第 1 形式相同之條件進行較佳。之後，將反應室內冷卻至約 750 至 950°C ，開始 CVD 處理。CVD 處理中，在反應室內之碳基材 1 溫度較好為 750 至 950°C ，反應室內之壓力較好為 133Pa 至 53.3kPa 進行。溫度若在 750°C 以上， C/Ta 比之控制變容易，溫度若在 950°C 以下且壓力在 53.3kPa 以下，則由於

碳化鈮不會變成微粉，可獲得優越之傾斜材料層 23。為了獲得傾斜材料層 23，例如於 CVD 處理中，供給 C_3H_8 氣體 200 至 400cc/min、氫氣 100 至 2000cc/min、氫氣 2000 至 5000cc/min 之流量，同時控制使每小時 SiH_4 氣體之供給量在從 0.01 至 20cc/min 之範圍內順序增加，可控制 C/Ta 比。經由將溫度、壓力、各氣體流量及處理時間等之 CVD 條件適當組合，可將成長速度控制在 1 至 50 $\mu m/hr$ ，可形成所期待厚度之中間層 23。中間層 23 形成後，接著可形成碳化鈮之覆層膜 3。

實施例

以下用實施例對本發明作更詳細之說明，但是本發明並不只限於該等實施例。

首先表示在還原性氣體大氣之耐熱衝擊性試驗之方法。耐熱衝擊試驗方法有 2 種，為通常之模擬磊晶成長之試驗〈熱衝擊試驗 1〉及在嚴苛條件下之假想試驗〈熱衝擊試驗 2〉。〈熱衝擊試驗 2〉為根據比通常使用之條件更嚴苛之條件之試驗，於該試驗不會發生裂縫等之碳材料可說是具有非常優越之特性。即使在該等〈熱衝擊試驗 2〉發生裂縫等，在〈熱衝擊試驗 1〉未發生裂縫之碳材料亦可充分發揮本發明之效果。

真空爐為具有石英管作為反應室之高頻率誘導加熱爐，反應室內部設置有試驗對象之碳材料 100。反應室內之壓力降至 0.01Torr 以下後，在反應室內供給 3000cc/min 之氫與 500cc/min 氫之混合氣體，將壓力控制在

760Torr。

於〈熱衝擊試驗 1〉將碳材料經由誘導加熱以 $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之昇溫速度加熱至 1500°C 。接著，將碳材料於 1500°C 保持 3 小時。之後以 $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之降溫速度冷卻至室溫。將該等作為一循環，實施 100 循環(合計約 300 小時)。

於〈熱衝擊試驗 2〉將碳材料 100 經由誘導加熱，以 $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之昇溫速度加熱至 1500°C 。接著，將碳材料 100 於 1500°C 保持 3 小時。之後以 $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之降溫速度冷卻至室溫。將該等作為一循環，實施 1000 循環(合計約 3000 小時)。

[實施例 1 至 3]

將熱膨脹係數為 $7.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 1000°C 基準之氣體放出壓力為 $10^{-6}\text{Pa}/\text{g}$ 、灰分為 2ppm 之直徑 60mm、厚度 10mm 之石墨基板供給上述之鹵處理，之後根據下述表 1 之 CVD 條件在該碳基板上形成碳化鈮之覆層膜。此時，覆層膜之 C/Ta 組成比經由 C_3H_8 流量調整為 1.0 至 1.2。使用表 1 表示之 CVD 條件，將反應時間變更為 11、18、25 小時，將膜厚變更為 21、34、44 μm 。之後再於氫氣大氣中，於 2000°C 實施熱處理 10 小時，將覆層膜 3 之結晶性更提昇。第 15 圖至第 17 圖表示實施例 1 至 3 之 X 光繞射結果。於 X 光繞射主要確認(220)面之繞射線，勉強確認(111)、(200)、(311)各面之繞射線。具體而言，(220)面之繞射線顯示最強之繞射強度，(220)面之半高寬為 0.13 至 0.15。(220)與第 2 強(311)之強度比為繞射線之強度比在 10 以上

(實施例 1)。又，如表 2 所示，在將氫氣與氨氣混合之還原性氣體大氣，〈熱衝擊試驗 1〉後之氣體透過率為 5×10^{-10} 至 $2 \times 10^{-7} \text{cm}^2 / \text{sec}$ 。〈熱衝擊試驗 2〉後之氣體透過率為 4×10^{-10} 至 $2 \times 10^{-7} \text{cm}^2 / \text{sec}$ 。因此，(220)面顯示最強繞射強度，覆層膜 3 為緻密且氣體之不透過性優越者。

[比較例 1 至 3]

除了將 CVD 條件變更為如表 1 所示及省略覆層膜形成後之熱處理之外，與實施例 1 至 3 相同地製造碳材料。比較例 1 至 3 之 X 光繞射結果如第 18 圖至第 20 圖所示。與實施例 1 至 3 不同，(200)面或(111)面之繞射線獲得強輪廓。此時，如表 2 所示進行塗覆後在碳化鈮之覆層膜發生裂縫，將氫及氨氣混合之〈熱衝擊試驗 1〉後之氣體透過率為 2×10^{-5} 至 $9 \times 10^{-5} \text{cm}^2 / \text{sec}$ ，〈熱衝擊試驗 2〉後之氣體透過率為 2×10^{-4} 至 $7 \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{sec}$ ，欠缺緻密性，經由石墨基材之氣化反應確認重量減少。碳化鈮結晶除了主要配向於(220)面以外的情況，緻密性會變差。

表 1

	反應條件		氣體流量(cc/min)				反應時間 (hr)
	溫度 (°C)	壓力 (Pa)	TaCl ₅	C ₃ H ₈	H ₂	Ar	
實施例 1	850	1330	20	250	1000	4000	11
實施例 2	850	1330	20	250	1000	4000	18
實施例 3	850	1330	20	250	1000	4000	25
比較例 1	950	2000	20	250	1000	4000	16
比較例 2	900	1330	20	250	1000	4000	18
比較例 3	800	3200	20	250	1000	4000	25

表 2

	TaC 膜厚 (μm)	熱衝擊試驗前				熱衝擊試驗 1 後			熱衝擊試驗 2 後		
		X 線繞射 強度比 (220)/ (311)	最強繞射 線之半價 寬($^{\circ}$)	氣體透過 率(cm^2/s) 有無裂縫 及剝離	X 線繞射 強度比 (220)/ (311)	最強繞射 線之半價 寬($^{\circ}$)	氣體透過 率(cm^2/s) 有無裂縫 及剝離	X 線繞射 強度比 (220)/ (311)	最強繞射 線之半價 寬($^{\circ}$)	氣體透過 率(cm^2/s) 有無裂縫 及剝離	
實施例 1	21	10	0.14 (220)面	2×10^{-7} 無	10	0.14 (220)面	2×10^{-7} 無	12	0.14 (220)面	2×10^{-7} 無	
實施例 2	34	18	0.13 (220)面	3×10^{-9} 無	18	0.13 (220)面	3×10^{-9} 無	22	0.13 (220)面	5×10^{-9} 無	
實施例 3	44	35	0.15 (220)面	5×10^{-10} 無	35	0.15 (220)面	5×10^{-10} 無	31	0.14 (220)面	4×10^{-10} 無	
比較例 1	42	0.2	0.15 (200)面	1×10^{-5} 有	0.2	0.15 (200)面	2×10^{-5} 有	0.1	0.10 (200)面	5×10^{-4} 有	
比較例 2	45	2	0.25 (111)面	2×10^{-5} 有	2	0.25 (111)面	9×10^{-5} 有	3	0.19 (111)面	2×10^{-4} 有	
比較例 3	42	1	0.30 (200)面	1×10^{-5} 有	1	0.30 (200)面	5×10^{-5} 有	1	0.15 (111)面	7×10^{-4} 有	

[實施例 4 至 8]

在與實施例 1 至 3 所使用相同之碳基材 1 上經由 CVD 法形成碳化鈮之覆層膜 3。CVD 條件定為溫度 850°C，壓力 1330Pa，變更 C₃H₈ 及 TaCl₅ 之流量，將碳化鈮之成長速度在 1 至 30 μm/hr 範圍變化。於實施例 4 至 6 在形成覆層膜 3 後，在氫氣大氣中於 2000°C 進行熱處理 10 小時。在經由 X 光繞射研究獲得之覆層膜 3 結晶構造時，(220) 面繞射線之強度比為最強，為第 2 強繞射線 4 倍以上之強度。如表 3 所示，覆層膜 3 之 (220) 面繞射線之半高寬在 0.11 至 0.14° 之範圍。該等覆層膜任何一個在還原性氣體大氣，耐衝擊試驗前不會產生裂縫或剝離，為優越之覆層膜。總之，顯示在所謂 0.2° 以下之小半高寬之覆層膜即使在 <熱衝擊試驗 1> 及條件非常嚴苛之 <熱衝擊試驗 2> 後亦不會產生裂縫或剝離，非常優越。

於實施例 7 至 8，在與實施例 1 至 3 所使用相同之碳基材上經由 CVD 法形成碳化鈮之覆層膜 3。CVD 條件定為溫度 850°C，壓力 1330Pa，變更 C₃H₈ 及 TaCl₅ 之流量，將碳化鈮之成長速度在 31 至 50 μm/hr 範圍變化。於實施例 7 至 8 省略在氫氣大氣中之熱處理。在經由 X 光繞射研究獲得之覆層膜 3 之結晶構造時，雖然 (220) 面繞射線之強度比為最強，經由變更成長速度，如表 3 所示，結晶之發達程度 (結晶性) 產生變化，半高寬為 0.31 至 0.75°。實施例 7 至 8 之半高寬大之覆層膜在條件非常嚴苛之 <熱衝擊試驗 2> 後，看到氣體透過率之增加 (實施例 8)，於 <熱衝擊試

驗 1 > 後為不會產生裂縫或剝離之優越覆層膜，為在實用上沒有問題之品質。

表 3

	熱衝擊試驗前			熱衝擊試驗 1 後	熱衝擊試驗 2 後
	最強繞射線之結晶面	最強繞射線之半高寬 (°)	氣體透過率 (cm ² /s) 有無裂縫及剝離	氣體透過率 (cm ² /s) 有無裂縫及剝離	氣體透過率 (cm ² /s) 有無裂縫及剝離
實施例 4	(220) 面	0.11	1×10 ⁻⁹ 無	1×10 ⁻⁹ 無	1×10 ⁻⁹ 無
實施例 5	(220) 面	0.15	5×10 ⁻⁹ 無	5×10 ⁻⁹ 無	3×10 ⁻⁹ 無
實施例 6	(220) 面	0.14	4×10 ⁻⁹ 無	4×10 ⁻⁹ 無	8×10 ⁻¹⁰ 無
實施例 7	(220) 面	0.31	5×10 ⁻⁹ 無	5×10 ⁻⁹ 無	1×10 ⁻⁶ 無
實施例 8	(220) 面	0.75	8×10 ⁻⁹ 無	8×10 ⁻⁹ 無	8×10 ⁻⁴ 有

[實施例 9 至 18]

使用具有表 4 揭示之特性之種種石墨基材 1，製造碳材料 100。在具有表 4 揭示之種種熱膨脹係數 (CTE)，直徑為 60nm，厚度為 10mm 之石墨基板上實施上述之鹵處理，使石墨基材之灰分在 10ppm 以下。但是，於實施例 18 省略該鹵處理，石墨基材 1 之灰分為 16ppm。以與實施例 1 至 3 相同之條件在基板上形成碳化鈮覆層膜 3 (厚度 43 μm)。覆層膜 3 之 C/Ta 組成比經由 C₃H₈ 流量調整為 1.0 至 1.2。形成覆層膜 3 後，在氫氣大氣中於 2000°C 進行熱處理 10 小時。於實施例 9 至 18，覆層膜所有 (220) 面顯示最強之繞射強度且為第 2 強繞射線 4 倍以上之強度，(220) 面之半

高寬在 0.2° 以下。如表 4 所示，任何一種碳材料 100 在 < 熱衝擊試驗 1 > 後不會產生裂縫或剝離，確認為優越之材料。

表 4

	石墨基材之特性				熱衝擊試驗 1 後
	容積密度 (Mg/m ³)	彎曲強度 (Mpa)	CTE* ($\times 10^{-6}/K$)	灰分 (ppm)	氣體透過率 (cm ² /s) 有無裂縫及剝離
實施例 9	1.90	93.1	6.5	8	1×10^{-10} 無
實施例 10	1.80	68.8	7.2	7	2×10^{-10} 無
實施例 11	1.82	69.6	7.8	3	6×10^{-11} 無
實施例 12	1.81	69.1	8.6	8	2×10^{-11} 無
實施例 13	1.84	70.0	9.0	5	3×10^{-10} 無
實施例 14	1.88	92.5	6.0	6	8×10^{-9} 無
實施例 15	1.91	93.0	6.4	6	1×10^{-9} 無
實施例 16	1.81	69.3	9.1	7	6×10^{-9} 無
實施例 17	1.84	71.1	9.5	8	6×10^{-9} 無
實施例 18	1.83	72.5	7.8	16	3×10^{-9} 無

*) 測定溫度範圍為 293 至 1273K。

以下，更列舉實施例。對於以下之實施例進行之評估方法加以說明。

(顯微鏡觀察)

以掃描電子顯微鏡(SEM)觀察所製造碳材料 100 之表面，評估有無裂縫或剝離。又，經由使用 SEM 之斷面觀察測定中間層 2 之厚度。SEM 裝置使用日立公司製造之 S-3200N。求出裂開後以及研磨後斷面之二次電子像(SEI)及反射電子像(BEI)。根據反射電子像，可利用元素依存性，其結果可把握二維觀察面之化學組成，結果使中間層 2 中之化學組成分布可一目瞭然。利用此，特別著眼於碳及碳化鈮，評估碳化鈮之轉化或含浸深度。

(X 光分析)

經由使用 X 光微分析器(XMA)之斷面觀察，測定碳化鈮之轉化或含浸深度及傾斜材料層之厚度。XMA 裝置使用堀場製造公司製造之 EMAX-7000。在裂開後及研磨後斷面內之特定線上分析，測定碳與鈮之莫耳比，評估中間層之深度或膜厚。

(歐皆電子分光)

併用歐皆電子分光法(AES)及經由稀氣體之濺鍍，實施從表面至碳基材 1 內部之深度方向分析，測定在深度方向碳與鈮之莫耳比，評估中間層 2 之深度或膜厚。於以下之實施例使用歐皆電子分光裝置(奧巴克法公司製造 PH1700)。於歐皆電子分光法，在高真空中，在試料表面照射電子線，將試料表面之原子內殼電子彈出。在經由此生成之空軌道中填補外殼電子時產生電子。該產生之電子稱為歐皆電子，歐皆電子之運動能量為元素原有。因此經由

研究其運動能量，可進行從表面至數 nm 領域之元素分析。
(耐熱衝擊性試驗)

以下之實施例在還原性氣體大氣之耐熱衝擊性試驗以上述〈耐熱衝擊性試驗 2〉之順序實施。實施昇溫及高溫之循環 1000 至 3000 循環(合計 1000 至 3000 小時)。於該循環後經由上述之 SEM 進行表面觀察，評估碳化鈮之覆層膜 3 有無裂縫或剝離。

[實施例 19 至 22]

將熱膨脹係數為 $7.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 1000°C 基準之氣體放出壓力為 10^{-6}Pa/g 、灰分為 2ppm 之直徑 60mm、厚度 10mm 之石墨基板 1 供給上述之鹵處理後，根據 CVD 法，在石墨基板 1 上覆蓋鈮。此時之 CVD 條件係反應溫度為 1250°C ，反應壓力為 4.00kPa， TaCl_5 氣體之供給量為 20cc/min，氫氣之供給量為 1000cc/min，氫氣之供給量為 4000cc/min。將反應時間變更為 0.5 至 34 小時，將鈮之覆蓋厚度，亦即覆蓋之鈮重量變更為如表 5 所示。接著，在 101.3kPa 之氫大氣中，於 2200°C 進行處理 20 小時。經由此，石墨基板 1 表層部之碳與浸透之鈮進行反應，轉化為碳化鈮，形成多孔質之碳化鈮層(中間層 2)。獲得之中間層 2 厚度如表 5 所示。之後，在中間層 2 上以 CVD 法形成由 C/Ta 組成比為 1 至 1.2，厚度為 $42 \mu\text{m}$ 之碳化鈮組成之緻密碳化鈮之覆層膜 3。此時之 CVD 條件係反應溫度為 850°C ，反應壓力為 1.33kPa，反應時間為 24 小時， TaCl_5 氣體之供給量為 20cc/min， C_3H_8 氣體之供給量為 250cc/min，氫

氣之供給量為 1000cc/min，氫氣之供給量為 4000cc/min。之後，在氫氣大氣中，於 2000°C 供給熱處理 10 小時，獲得碳材料 100。

將獲得之碳材料 100 供給上述耐熱衝擊性試驗。首先將所有試料供給 1000 循環之試驗，之後，反覆進行循環，直至在覆層膜 3 產生裂縫或剝離為止。到 3000 循環為止若在覆層膜 3 未產生裂縫或剝離，則在該時點完成試驗。由表 5 歸納之試驗結果得知設置中間層 2 之碳材料 100 之覆層膜為牢固者。又，經由 X 光繞射研究實施例 19 之覆層膜 3 之結晶構造時，(220)面之繞射線強度比為最強，且為第 2 強繞射線約 310 倍之強度，(220)面繞射線之半高寬為 0.13°。

表 5

	覆蓋之鈦之重量(g)	用於轉化之溫度(°C)	中間層之厚度(μm)	裂縫・剝離(循環數)
實施例 19	0.127	2200	1.5	無(3000)
實施例 20	1.017	2200	12	無(3000)
實施例 21	3.810	2200	45	無(3000)
實施例 22	8.299	2200	98	無(3000)

[實施例 23 至 26]

將與實施例 19 使用相同之石墨基板 1 供給上述之鹵處理後經由 CVI 法，在石墨基板 1 表層部之氣孔中埋設鈿。CVI 條件係反應溫度為 800°C ，反應壓力為 133.3Pa ， TaCl_5 氣體之供給量為 $20\text{cc}/\text{min}$ ，氫氣之供給量為 $1000\text{cc}/\text{min}$ ，氫氣之供給量為 $4000\text{cc}/\text{min}$ 。反應時間變更為 15 至 150 小時，使鈿之埋入深度，亦即埋入鈿之重量變更為如下述表 6 所述。接著，在 101.3kPa 之氫大氣中，於 2200°C 進行處理 20 小時。經由此，埋在氣孔內之鈿與其周圍之碳進行反應，轉化為碳化鈿，在碳基質(matrix)中形成埋入碳化鈿構造之中間層 2。獲得之中間層 2 之厚度如表 6 所述。之後，在中間層 2 上實施與實施例 19 相同之 CVD 處理、熱處理，獲得具備由碳化鈿組成之覆層膜 3 之碳材料 100。

將獲得之碳材料 100 供給與實施例 19 相同之耐熱衝擊性試驗。由表 6 歸納之試驗結果明瞭設置中間層 2 之碳材料 100 之覆層膜 3 為牢固者。

表 6

	埋入之鈿之重量(g)	用於轉化之溫度(°C)	中間層之厚度(μm)	裂縫·剝離(循環數)
實施例 23	0.358	2200	1	無(3000)
實施例 24	2.293	2200	32	無(3000)
實施例 25	5.088	2200	71	無(3000)
實施例 26	7.166	2200	100	無(3000)

[實施例 27 至 30]

將與實施例 19 所使用相同之石墨基板 1 供給上述之鹵處理後，經由 CVD 法，在石墨基板 1 上形成傾斜材料層 23。傾斜材料層 23 如表 7 之揭示，從石墨基板 1 側分離且設置 C/Ta 之原子比連續性降低之濃度梯度。此時 CVD 條件係反應溫度為 850°C，反應壓力為 1.33kPa， C_3H_8 氣體之供給量為 250cc/min，氫氣之供給量為 1000cc/min，氫氣之供給量為 4000cc/min。反應時間為 1 至 9 小時，形成 1 至 9 μm 之中間層。於該 CVD，變更 SiH_4 氣體之供給量，獲得傾斜材料層 23。例如為了獲得 C/Ta 比從 1000 至 1 變化之濃度梯度，相對於反應時間， SiH_4 氣體之流量從 0.02 至 20 cc/min 以比例連續增加。

之後，在傾斜材料層 23 上實施與實施例 19 相同之 CVD 處

理、熱處理，獲得具備由碳化鈮組成之覆層膜 3 之碳材料 100。

將獲得之碳材料 100 供給與實施例 19 相同之耐熱衝擊性試驗。由表 7 歸納之試驗結果明瞭設置傾斜材料層 23 之碳材料覆層膜 3 為牢固者。

表 7

	傾斜材料層之厚度 (μm)	C/Ta 比*	TaC 覆層膜之厚度 (μm)	裂縫・剝離 (循環數)
實施例 27	1	10 至 1	42	無(3000)
實施例 28	3	100 至 1		無(3000)
實施例 29	5	1000 至 1		無(3000)
實施例 30	9	10 至 1		無(3000)

*) 傾斜材料層之 C/Ta 比的最大值和最小值

本專利申請以在日本提出專利申請之特願 2005-36838、特願 2005-179866 及特願 2005-255744 為基礎，根據參照，該等內容全包含於本說明書中。

【圖式簡單說明】

第 1 圖及第 2 圖為本發明碳化鈮覆層碳材料之各形態之結構圖；

第 3 圖及第 4 圖為本發明覆層膜之顯微鏡觀察影像；

第 5 圖係顯示氮氣透過率測定之概要圖；

第 6 圖係例示覆層膜之厚度與氮氣透過率之關係圖；

第 7 圖係顯示高頻率誘導加熱式真空爐之概略圖；

第 8 圖係顯示本發明一形式之碳化鈮覆層碳材料之化學組成分布圖；

第 9 圖至第 11 圖為將本發明碳化鈮覆層碳材料之各形式以結構圖表示；

第 12 圖為未設置中間層之碳化鈮覆層碳材料斷面之

SEM 觀察影像；

第 13 圖為具有中間層之碳化鈮覆層碳材料斷面之 SEM 觀察影像；

第 14 圖為將本發明一形式之碳化鈮覆層碳材料以結構圖表示；

第 15 圖至第 17 圖表示本發明獲得之覆層膜 X 光繞射圖譜；

第 18 圖至第 20 圖表示比較例之覆層膜 X 光繞射圖譜；

第 21 圖及第 22 圖為以習知技術獲得之覆層膜之顯微鏡觀察影像。

【主要元件符號說明】

1	碳基材	2、21、22	中間層
3	覆層膜	4	氣孔
23	傾斜材料層	100	碳化鈮覆層碳材料
221、222、223	部分		

五、中文發明摘要：

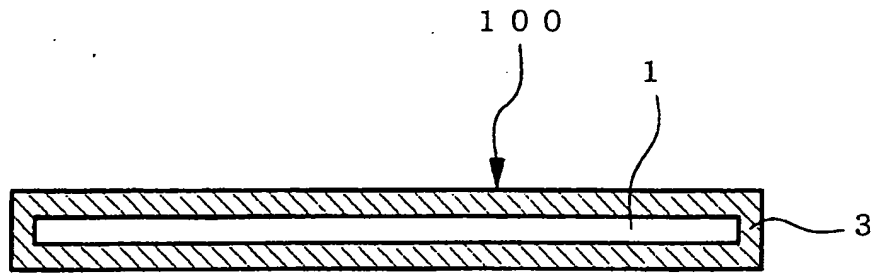
本發明提供於高溫中對於還原性氣體具有優越耐腐蝕性及耐熱衝擊性之碳化鈮覆層碳材料及其製造方法。

根據本發明，係提供具有碳基材及在上述碳基材上直接或介由中間層形成之覆層膜的碳化鈮覆層碳材料。覆層膜由碳化鈮之多數微結晶緻密集合形成，較好在覆層膜之X光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射強度顯示出最大強度，更佳者為上述繞射強度顯示出第2大強度之繞射強度4倍以上強度。

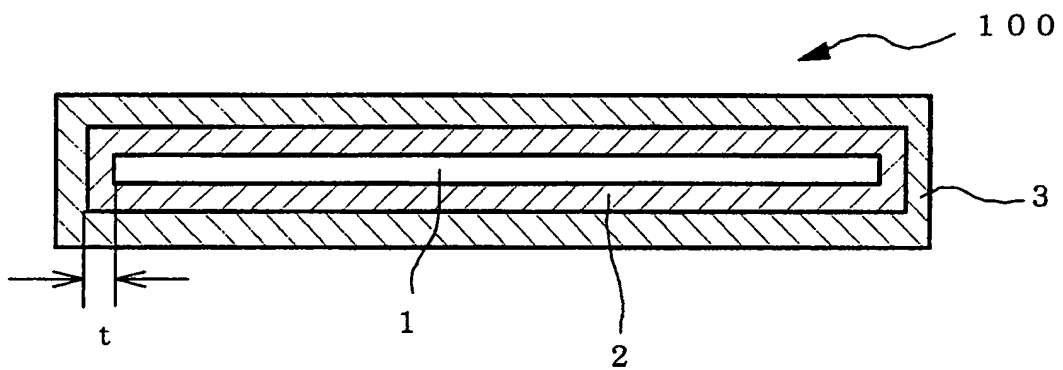
六、英文發明摘要：

The present invention is to provide a tantalum carbide-coated carbon material having excellent corrosion resistance and thermal shock resistance over reduction gases in high temperature and a method for fabricating the tantalum carbide-coated carbon material.

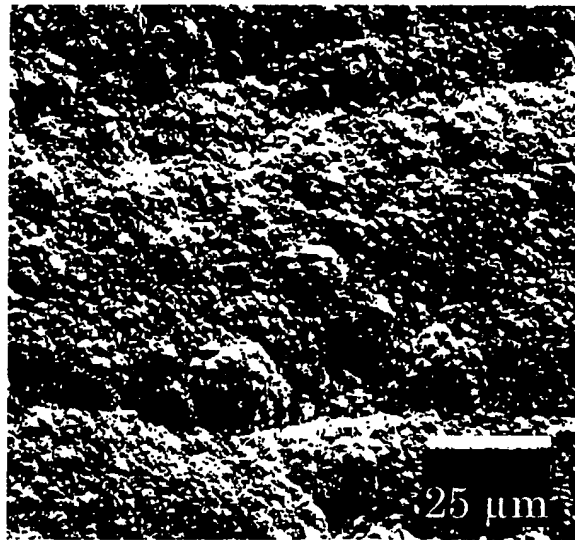
According to the present invention, a tantalum carbide-coated carbon material including a carbon substrate and a coating film formed directly or through an intermediate layer on the carbon substrate is provided. The coating film is formed by compactly aggregating a plurality of micro-crystals of tantalum carbide, and an X-ray diffraction pattern of the coating film preferably shows that diffraction intensity from a (220) plane of the tantalum carbide has the highest intensity, and more preferably shows that the above diffraction intensity is at least 4 times greater than diffraction intensity of a peak second to the highest.



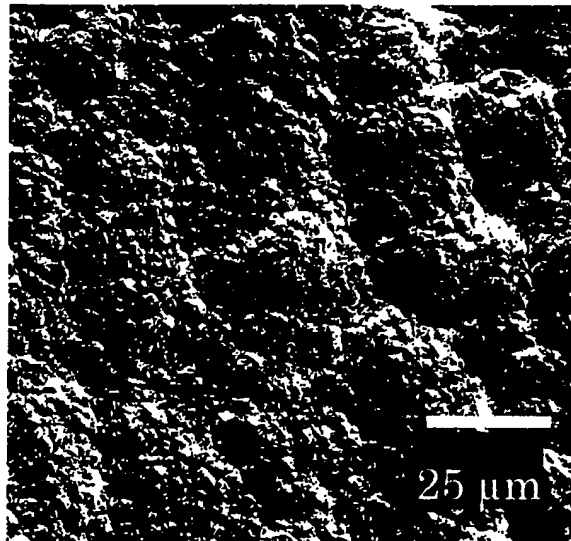
第1圖



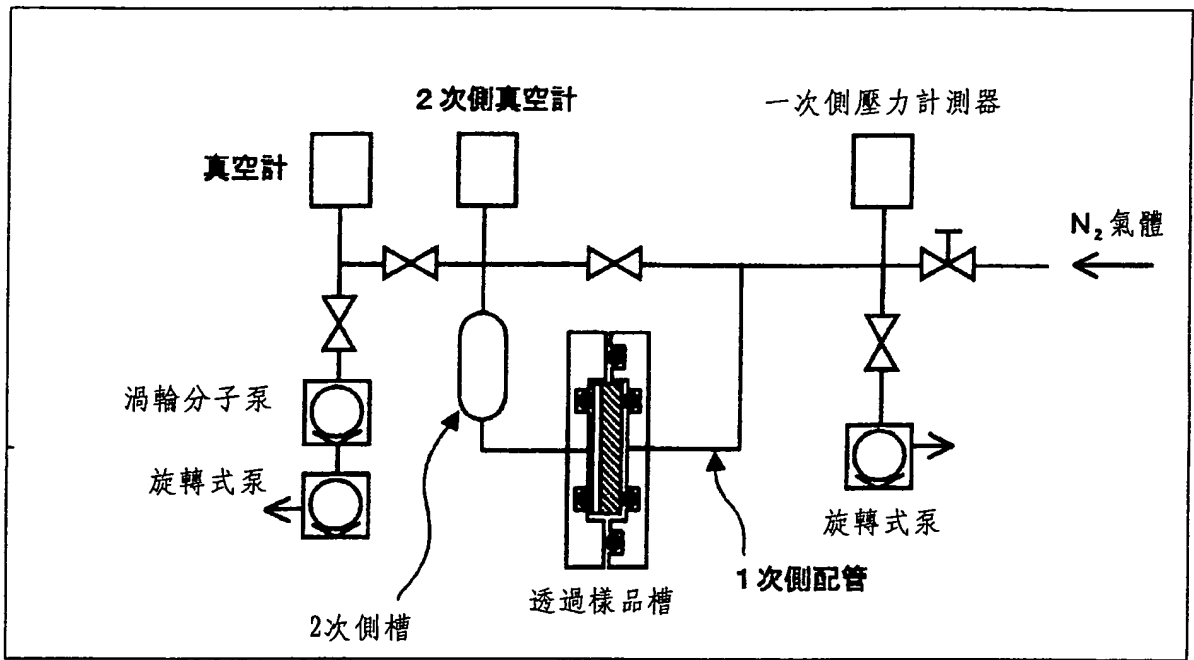
第2圖



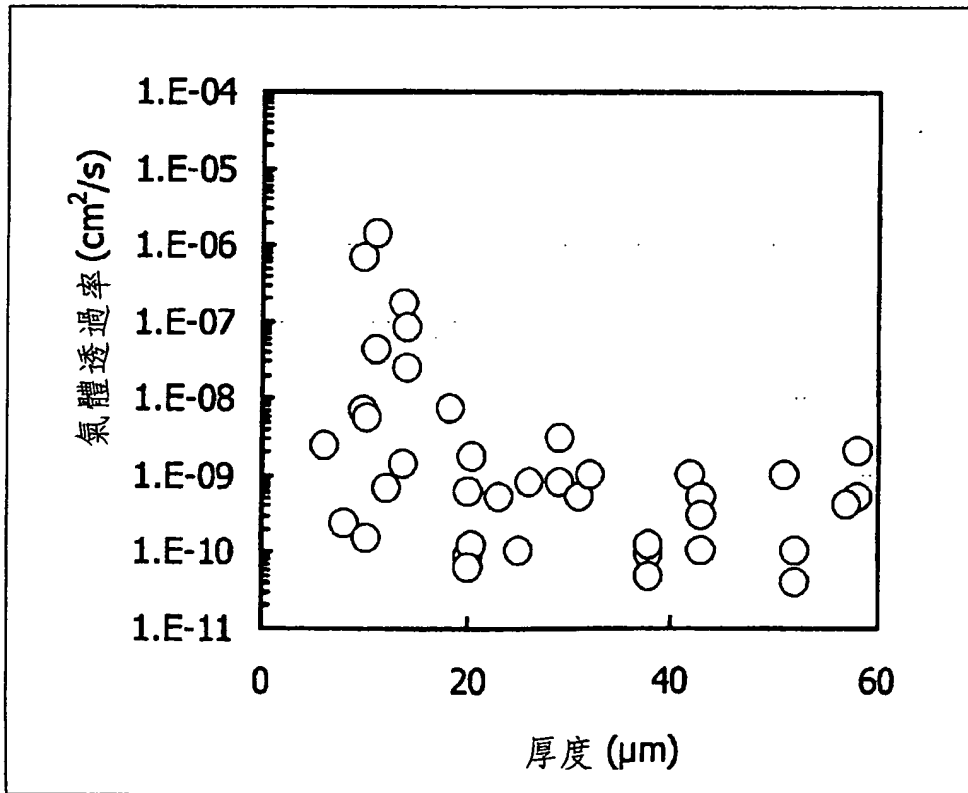
第3圖



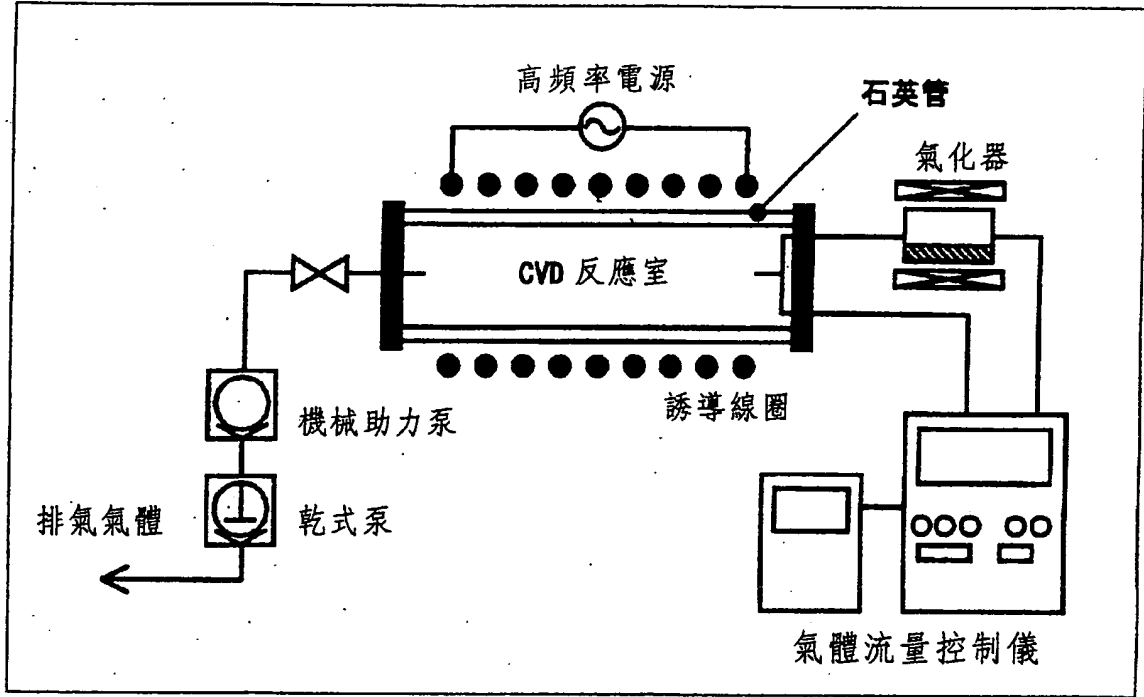
第4圖



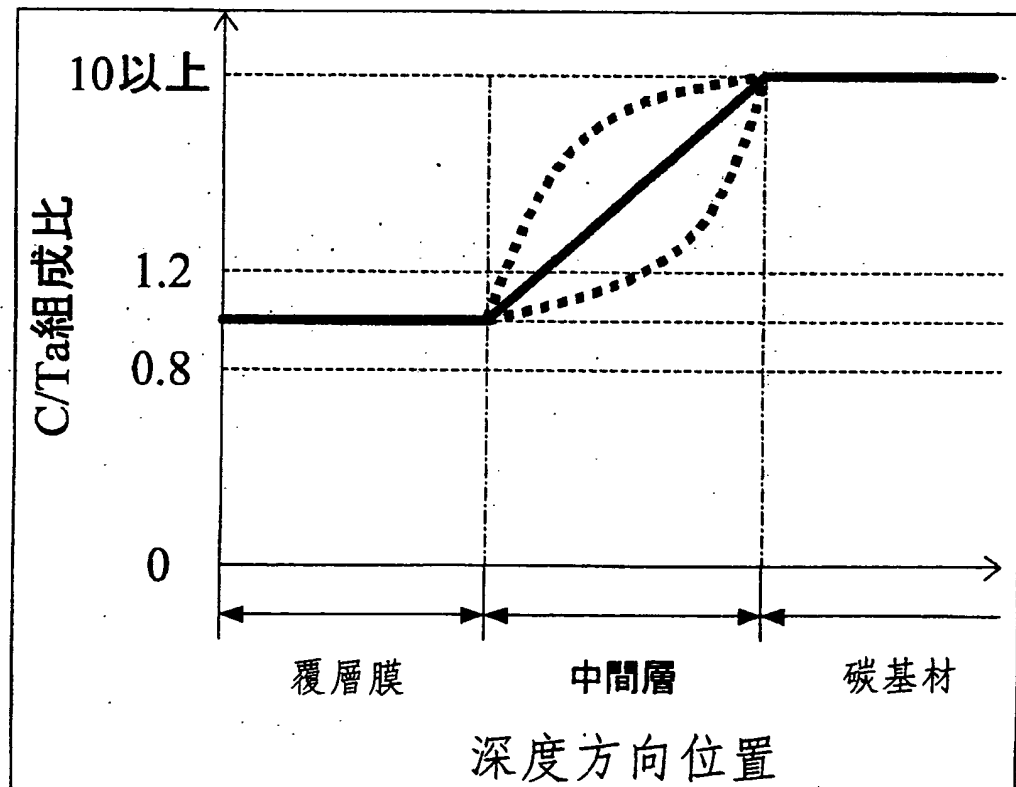
第5圖



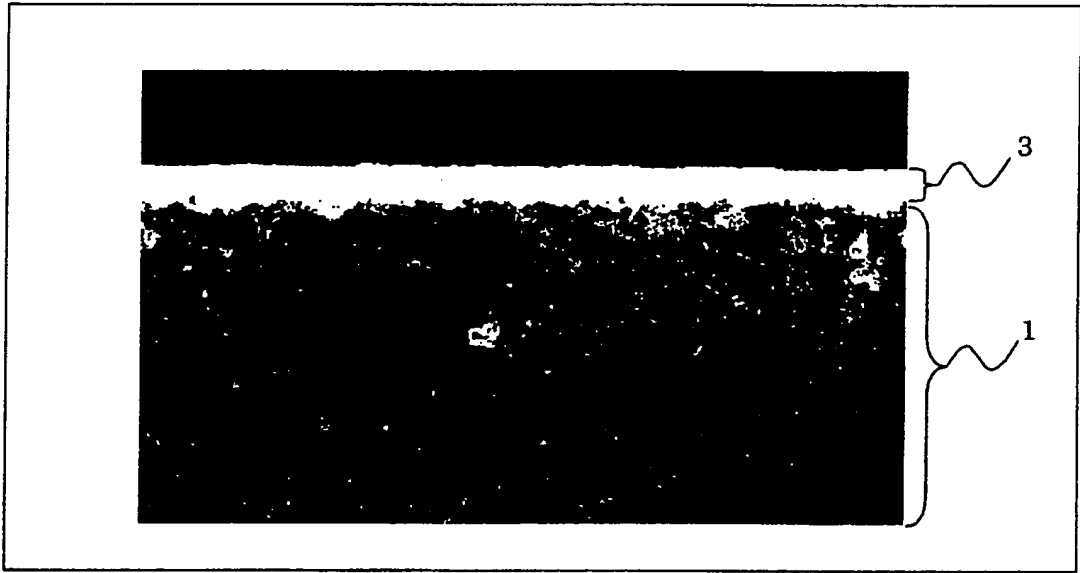
第6圖



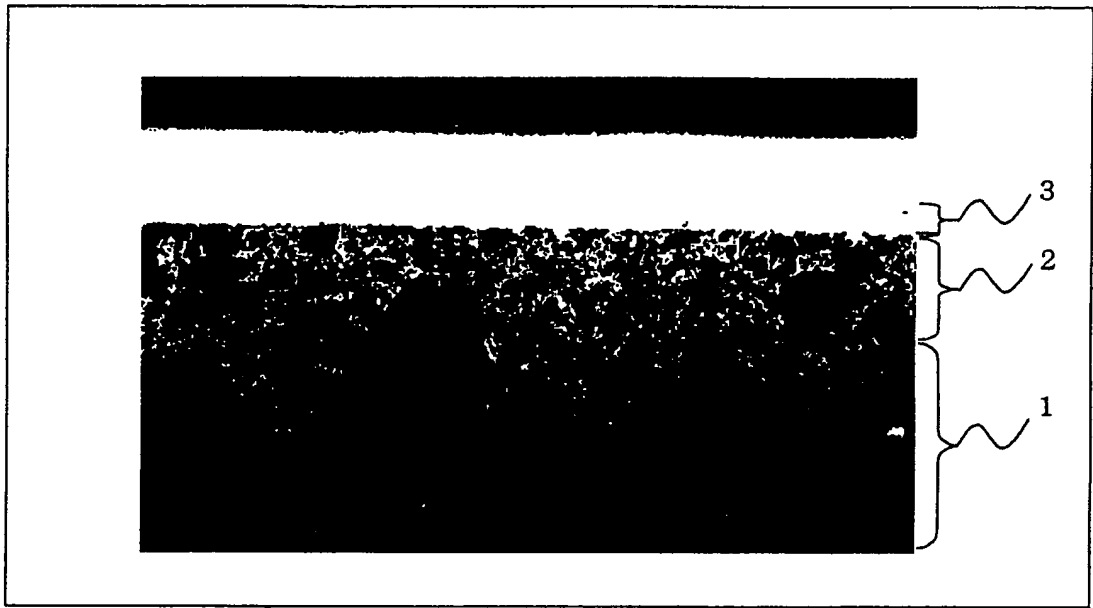
第7圖



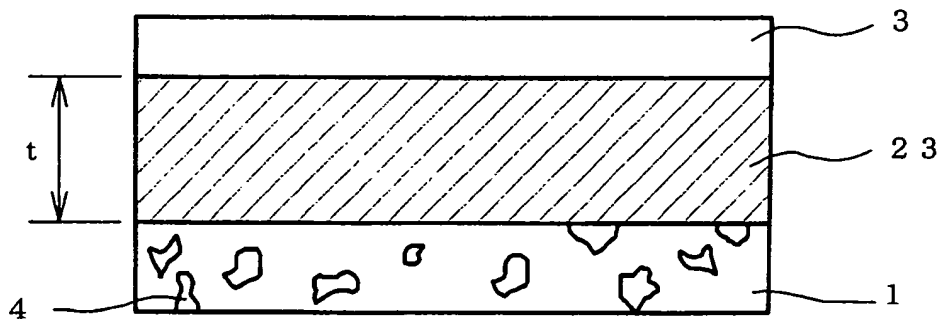
第8圖



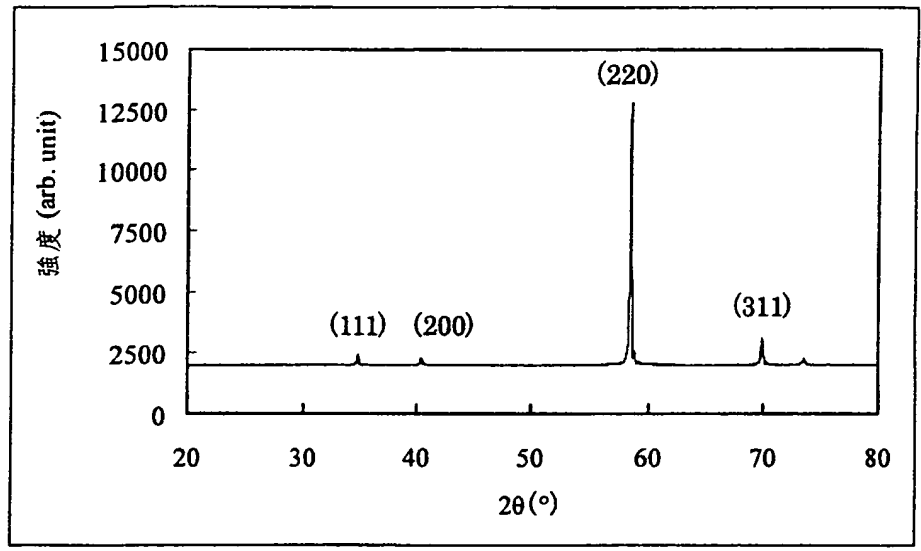
第12圖



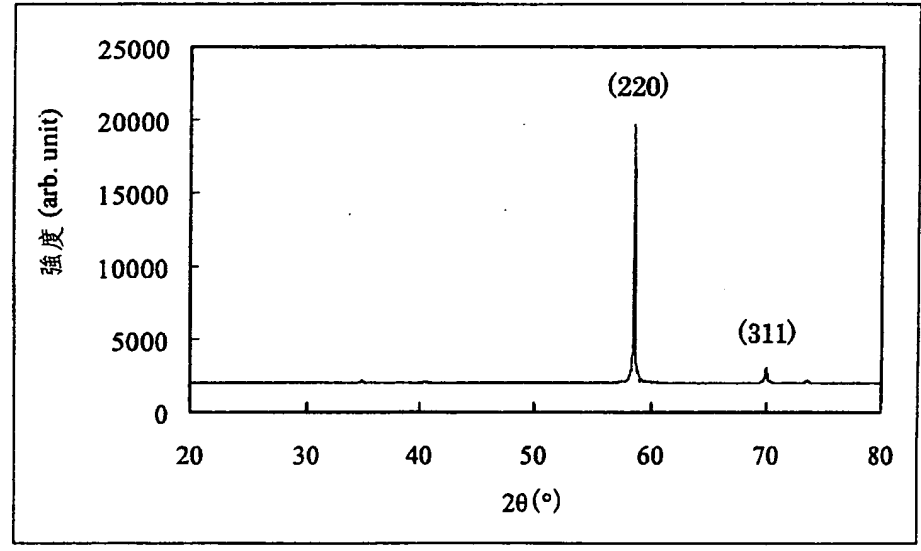
第13圖



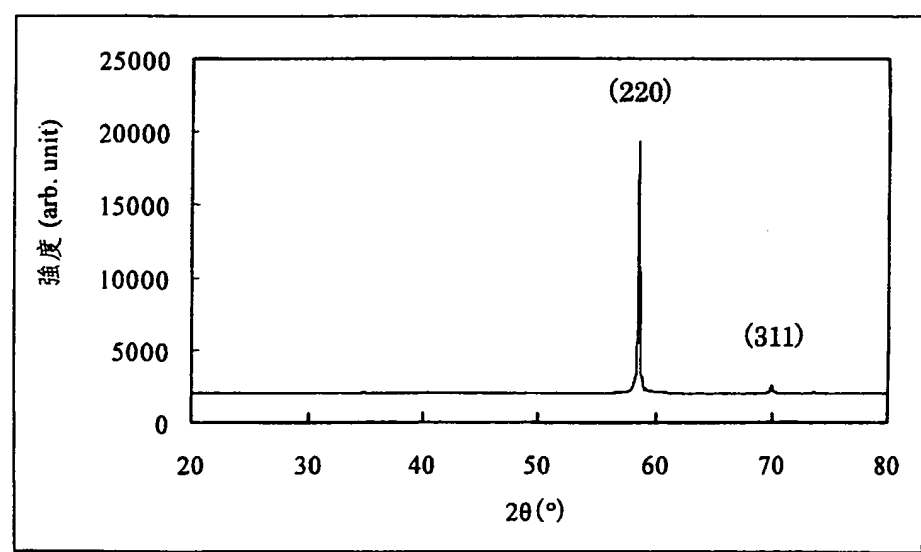
第14圖



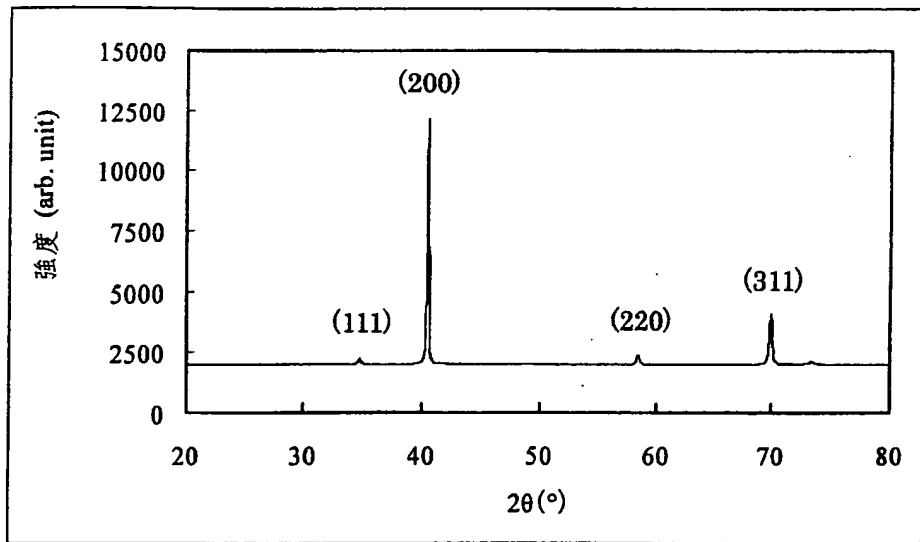
第15圖



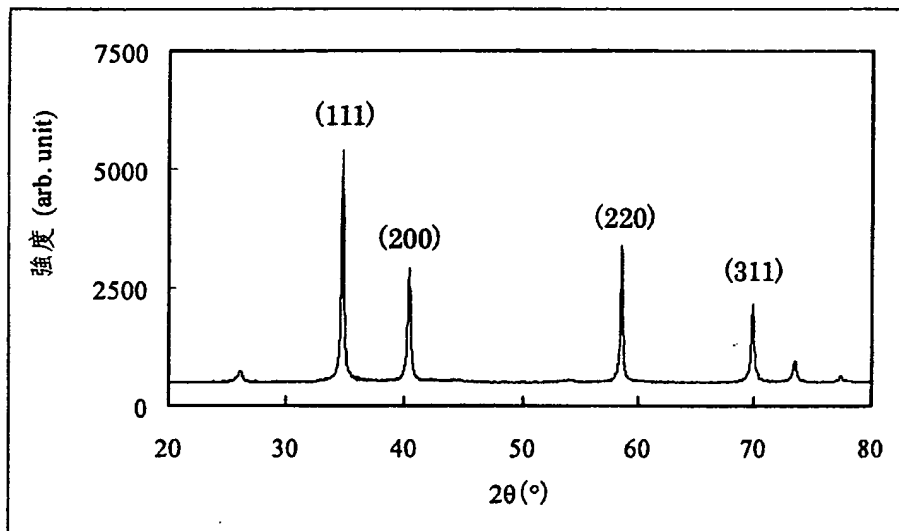
第16圖



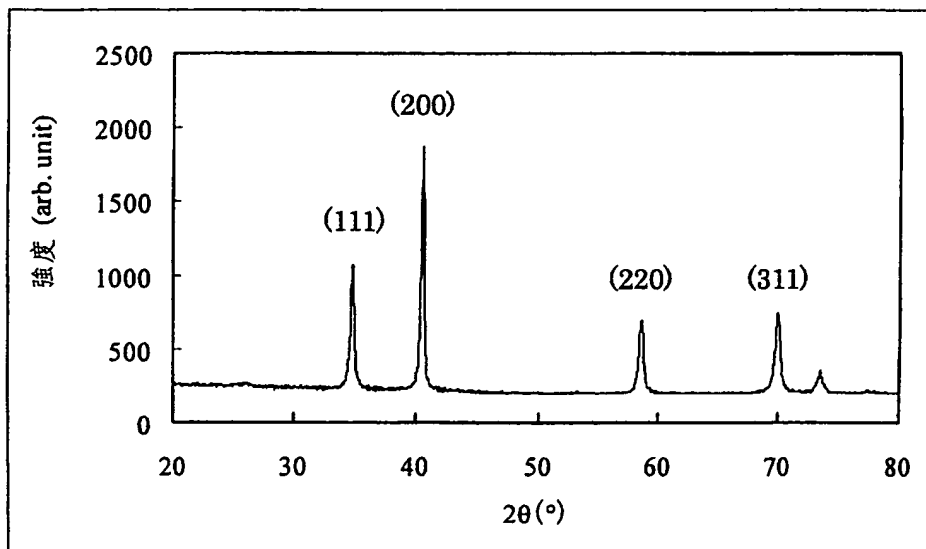
第17圖



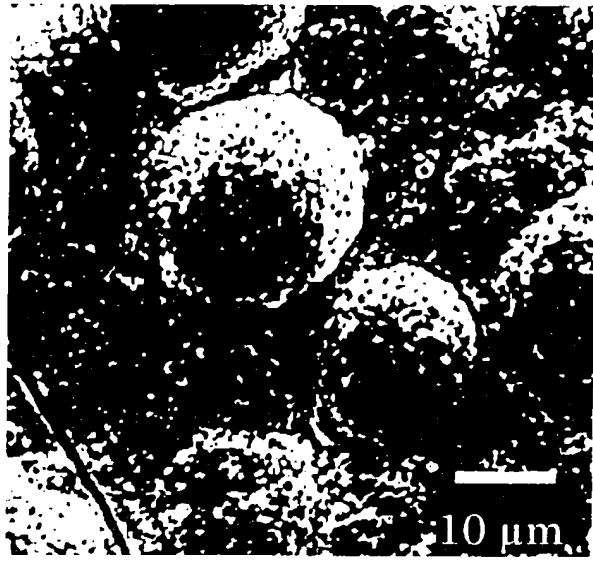
第18圖



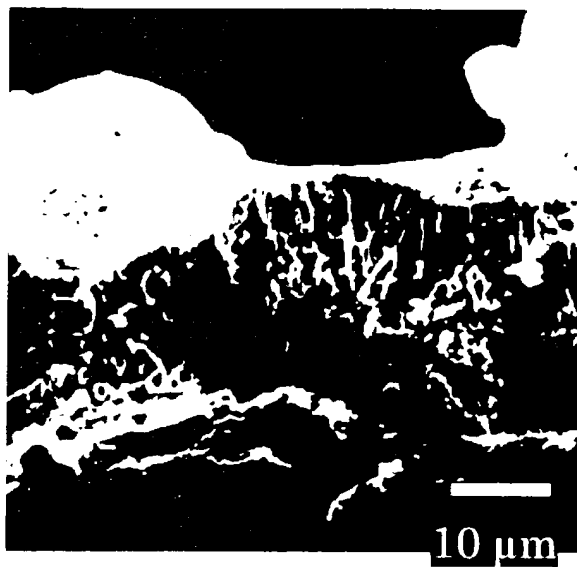
第19圖



第20圖



第21圖



第22圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	碳基材	3	覆層膜
100	碳化鈮覆層碳材料		

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表之化學式。

十、申請專利範圍：

1. 一種碳化鈮覆層碳材料，具有：
 碳基材；以及
 在上述碳基材上之碳化鈮覆層膜，於覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射線，相對於其他米勒面係顯示最大之繞射強度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之碳化鈮覆層碳材料，其中，於該覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射線之半高寬在 0.2° 以下。
3. 如申請專利範圍第 1 項之碳化鈮覆層碳材料，其中，於該覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射線係顯示第 2 大繞射線繞射強度 4 倍以上之強度。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之碳材料，其中，該覆層膜之氮氣透過率在 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 以下。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之碳化鈮覆層碳材料，其中，該覆層膜之厚度為 10 至 $100 \mu\text{m}$ 者。
6. 一種碳化鈮覆層碳材料之製造方法，其特徵為：具有將碳基材及由在上述碳基材上形成之碳化鈮組成且於 X 光繞射圖譜中碳化鈮(220)面之繞射線顯示最大繞射強度之覆層膜施以 1600 至 2400°C 之熱處理，以提昇覆層膜碳化鈮結晶性之步驟。
7. 一種碳化鈮覆層碳材料，具有：
 碳基材；
 由含有碳及鈮之組成物組成且設置於碳基材上之

中間層；以及

由設置在中間層上之含有碳化鈮之組成物組成之覆層膜；

且前述由含碳化鈮之組成物所組成之覆層膜之 X-光繞射圖譜中，碳化鈮之(220)面之繞射線，相對於其他米勒面係顯示最大之繞射強度者。

8. 如申請專利範圍第 7 項之碳化鈮覆層碳材料，其中，該中間層之化學組成分布比覆層膜不均一。
9. 如申請專利範圍第 7 項之碳化鈮覆層碳材料，其中，該中間層比覆層膜為多孔質。
10. 如申請專利範圍第 9 項之碳化鈮覆層碳材料，其中，該中間層為將碳基材之表層部分轉化為碳化鈮而獲得之多孔質層。
11. 如申請專利範圍第 7 項之碳化鈮覆層碳材料，其中，該中間層為在碳基材表層部分之氣孔中埋設碳化鈮而獲得之層。
12. 如申請專利範圍第 7 項至第 11 項中任一項之碳化鈮覆層碳材料，其中，該中間層為具有從碳基材側至覆層膜側碳／鈮之原子比呈連續性或階段性降低之濃度梯度之傾斜材料層。
13. 如申請專利範圍第 12 項之碳化鈮覆層碳材料，其中，於該傾斜材料層，碳／鈮之原子比之最大值在 10 以上，最小值為 0.8 至 1.2。
14. 如申請專利範圍第 7 項至第 11 項中任一項之碳化鈮覆

層碳材料，其中，該中間層厚度在 $1\mu\text{m}$ 以上。

15. 如申請專利範圍第 7 項至第 11 項中任一項之碳化鈮覆層碳材料，其中，該覆層膜為碳化鈮之化學蒸鍍膜。
16. 如申請專利範圍第 7 項至第 11 項中任一項之碳化鈮覆層碳材料，其中，於該覆層膜中碳／鈮之原子比為 0.8 至 1.2。
17. 如申請專利範圍第 7 項至第 11 項之碳化鈮覆層碳材料，其中，於該覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射線係顯示第 2 大繞射線繞射強度 4 倍以上之強度。
18. 如申請專利範圍第 7 項至第 11 項中任一項之碳化鈮覆層碳材料，其中，於該覆層膜之 X 光繞射圖譜中，碳化鈮(220)面之繞射線之半高寬在 0.2° 以下。
19. 如申請專利範圍第 7 項至第 11 項中任一項之碳化鈮覆層碳材料，其中，該覆層膜為將碳化鈮之化學蒸鍍膜經 1600 至 2000°C 之加熱處理而獲得者。
20. 如申請專利範圍第 7 項至第 11 項中任一項之碳化鈮覆層碳材料，其中，經由從 20°C 加熱至 1000°C 所測得之覆層膜之熱膨脹係數為 6.9×10^{-6} 至 $7.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

