

JAERI-M
85-043

化学蒸着 SiC の熱力学計算

1985年3月

湊 和生・福田 幸朔・井川 勝市

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

化学蒸着 SiC の熱力学計算

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

湊 和生・福田 幸朔・井川 勝市

(1985年2月12日受理)

自由エネルギー最小化法に基づく計算コード SOLGASMIX-PV を用いて、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の熱力学計算を行ない、CVD-状態図を得た。条件により、 $\beta\text{-SiC}$ 、 $\beta\text{-SiC} + \text{C(s)}$ 、 $\beta\text{-SiC} + \text{Si(s)}$ 、 $\beta\text{-SiC} + \text{Si(l)}$ 、 Si(s) 、 Si(l) 、または C(s) が蒸着する領域があることがわかった。また、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-Ar}$ 系では、 $\beta\text{-SiC} + \text{C(s)}$ または C(s) が蒸着することがわかった。これらの計算結果と報告されている蒸着実験結果と比較した結果、 $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると予測された領域の高温部 (約 2000 K 以上) で $\beta\text{-SiC} + \text{C(s)}$ が、低温部 (約 1700 K 以下) で $\beta\text{-SiC} + \text{Si(s)}$ がそれぞれ蒸着しており、SiC の蒸着機構を考察する上で重要な結果を得た。

Thermodynamic Calculations for
Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide

Kazuo MINATO, Kousaku FUKUDA and Katsuichi IKAWA

Department of Fuels and Materials Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received February 12, 1985)

The composition of vapor and condensed phases at equilibrium and CVD phase diagrams were calculated for the $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ system using a computer code SOLGASMIX-PV, which is based on the free energy minimization method. These calculations showed that $\beta\text{-SiC}$, $\beta\text{-SiC+C(s)}$, $\beta\text{-SiC+Si(s)}$, $\beta\text{-SiC+Si(l)}$, Si(s) , Si(l) , or C(s) would be deposited depending on deposition parameters. In the $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-Ar}$ system, condensed phase was found to be $\beta\text{-SiC+C(s)}$ or C(s) . Comparing the calculated CVD phase diagrams with the experimental results from the literature, $\beta\text{-SiC+C(s)}$ and $\beta\text{-SiC-Si(s)}$ were deposited in the experiments at the high temperature (more than 2000K) and low temperature (less than 1700K) parts of a region, respectively, where only $\beta\text{-SiC}$ would be deposited in the calculations. These are remarkable results to consider the deposition mechanism of silicon carbide.

Keywords:

HTGR Fuel, Coated Fuel Particles, Silicon Carbide, Phase Diagram, Gibbs Free Energy, Chemical Vapor Deposition, Thermodynamic Calculation

目 次

1. はじめに	1
2. 計算方法	1
2.1 自由エネルギー最小化法	1
2.2 入力データ	3
3. 計算結果	3
3.1 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 - \text{H}_2$ 系	3
3.2 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 - \text{Ar}$ 系	5
3.3 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 - \text{H}_2 - \text{Ar}$ 系	6
4. 考察	6
4.1 報告されている熱力学計算結果との比較	6
4.2 報告されている蒸着実験結果との比較	7
5. 結論	8
謝辞	9
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Method of calculation	1
2.1 Minimization of the total Gibbs free energy	1
2.2 Input data	3
3. Results	3
3.1 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ system	3
3.2 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-Ar}$ system	5
3.3 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ system	6
4. Discussion	6
4.1 Comparison with calculated results from the literature	6
4.2 Comparison with experimental results from the literature	7
5. Conclusions	8
Acknowledgements	9
References	10

List of Table

Table 1 Species considered in the calculations.

List of Figures

- Fig. 1 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the H₂-MTS system at 1000K and 1atm.
- Fig. 2 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the H₂-MTS system at 1400K and 1atm.
- Fig. 3 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the H₂-MTS system at 1800K and 1atm.
- Fig. 4 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the H₂-MTS system at 2200K and 1atm.
- Fig. 5 CVD phase diagram for the H₂-MTS system at 1atm.
- Fig. 6 Isoefficiency lines for the deposition of condensed phases in the H₂-MTS system at 1atm.
- Fig. 7 Isoefficiency lines for the Si containing gaseous species in the H₂-MTS system at 1atm.
- Fig. 8 Isoefficiency lines for the C containing gaseous species in the H₂-MTS system at 1atm.
- Fig. 9 Overall equations in the H₂-MTS system at 1atm.
- Fig. 10 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the Ar-MTS system at 1000K and 1atm.

- Fig. 11 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the Ar-MTS system at 1400K and 1atm.
- Fig. 12 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the Ar-MTS system at 1800K and 1atm.
- Fig. 13 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the Ar-MTS system at 2200K and 1atm.
- Fig. 14 CVD phase diagram for the Ar-MTS system at 1atm.
- Fig. 15 Isoefficiency lines for the deposition of β -SiC in the Ar-MTS system at 1atm.
- Fig. 16 Isoefficiency lines for the gaseous species in the Ar-MTS system at 1atm.
- Fig. 17 Overall equations in the Ar-MTS system at 1atm.
- Fig. 18 CVD phase diagram for the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=20.
- Fig. 19 CVD phase diagram for the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=10².
- Fig. 20 CVD phase diagram for the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=10³.
- Fig. 21 CVD phase diagram for the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=10⁴.
- Fig. 22 Comparison between calculated CVD Phase diagram and experimental results in the H₂-MTS system at 1atm.
- Fig. 23 Comparison between calculated CVD phase diagram and experimental results in the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=30.
- Fig. 24 Comparison between calculated CVD phase diagram and experimental results in the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=50.

1. はじめに

高温ガス炉 (HTGR) においては、熱分解炭素 (PyC) および化学蒸着炭化ケイ素 (CVD-SiC) により燃料核を四重に被覆した、被覆燃料粒子が用いられる。これらの被覆層は、核分裂生成物 (FP) を粒内に保持する機能を有している。SiC 被覆層は、高温照射下での優れた機械的健全性を有するとともに、固体状 FP の拡散障壁として重要である。

被覆燃料粒子の SiC 被覆層は、高密度 PyC 被覆層の上に、流動床で蒸着される。反応物質として、メチルトリクロロシラン (CH_3SiCl_3 , MTS) および水素 (H_2) を用いるのが一般的である。また、流動ガスとして、アルゴシ (Ar) を加えることも行なわれている。

SiC 被覆層の照射特性および FP 拡散挙動などは、蒸着物の性状に、言い換えると、蒸着条件 (温度, 圧力, 速度, H_2/MTS , H_2/Ar 等) に、大きく影響されると考えられる。⁽¹⁻³⁾ したがって、蒸着条件と蒸着物の性状との関係、とくに蒸着物組成との関係を明らかにすることは、極めて重要である。

MTS および H_2 を反応物質に用いた、SiC 被覆層の蒸着実験および製造は、数々報告されており、⁽⁴⁾ 蒸着条件と蒸着物組成との関係、すなわち、 β -SiC のみが蒸着される条件および遊離 Si または C が蒸着される条件等は、個々の狭い実験条件の範囲内では得られている。しかしながら、これらの結果をまとめ、SiC の蒸着機構を明らかにして行こうという研究は、まだ充分ではない。

ここでは、蒸着条件と蒸着物組成との関係、および蒸着機構を解明するための第 1 歩として、CVD-SiC の化学平衡状態を熱力学計算によって求めた。また、報告されている数々の SiC 蒸着実験の結果と、ここでの計算結果とを比較した。

なお、CVD-SiC は、種々の反応物質から製造が可能であるが、ここでは、被覆燃料粒子の SiC 被覆層の蒸着を念頭に置いているため、 CH_3SiCl_3 - H_2 -Ar についてのみ対象とした。他の系については、Kingon らの報告⁽⁵⁾ を参照されたい。

2. 計算方法

2.1 自由エネルギー最小化法

多相化学平衡計算プログラム SOLGASMIX-PV⁽⁶⁾ を用いた。このプログラムは、ある系が化学平衡にあれば、系全体の自由エネルギーは最小である、という原理に基づき、平衡組成を計算するものである。したがって、この方法では、化学反応式を予め推定する必要はない。この方法は、White ら⁽⁷⁾ によって開発され、その後、Erikson⁽⁸⁻¹⁰⁾ および Besmann⁽⁶⁾ によって発展させられてきた。

以下に、自由エネルギー最小化法について簡単に述べる。

1. はじめに

高温ガス炉 (HTGR) においては、熱分解炭素 (PyC) および化学蒸着炭化ケイ素 (CVD-SiC) により燃料核を四重に被覆した、被覆燃料粒子が用いられる。これらの被覆層は、核分裂生成物 (FP) を粒内に保持する機能を有している。SiC 被覆層は、高温照射下での優れた機械的健全性を有するとともに、固体状 FP の拡散障壁として重要である。

被覆燃料粒子の SiC 被覆層は、高密度 PyC 被覆層の上に、流動床で蒸着される。反応物質として、メチルトリクロロシラン (CH_3SiCl_3 , MTS) および水素 (H_2) を用いるのが一般的である。また、流動ガスとして、アルゴシ (Ar) を加えることも行なわれている。

SiC 被覆層の照射特性および FP 拡散挙動などは、蒸着物の性状に、言い換えると、蒸着条件 (温度、圧力、速度、 H_2/MTS 、 H_2/Ar 等) に、大きく影響されると考えられる⁽¹⁻³⁾。したがって、蒸着条件と蒸着物の性状との関係、とくに蒸着物組成との関係を明らかにすることは、極めて重要である。

MTS および H_2 を反応物質に用いた、SiC 被覆層の蒸着実験および製造は、数々報告されており⁽⁴⁾、蒸着条件と蒸着物組成との関係、すなわち、 β -SiC のみが蒸着される条件および遊離 Si または C が蒸着される条件等は、個々の狭い実験条件の範囲内では得られている。しかしながら、これらの結果をまとめ、SiC の蒸着機構を明らかにして行こうという研究は、まだ充分ではない。

ここでは、蒸着条件と蒸着物組成との関係、および蒸着機構を解明するための第 1 歩として、CVD-SiC の化学平衡状態を熱力学計算によって求めた。また、報告されている数々の SiC 蒸着実験の結果と、ここでの計算結果とを比較した。

なお、CVD-SiC は、種々の反応物質から製造が可能であるが、ここでは、被覆燃料粒子の SiC 被覆層の蒸着を念頭に置いているため、 CH_3SiCl_3 - H_2 -Ar についてのみ対象とした。他の系については、Kingon らの報告⁽⁵⁾を参照されたい。

2. 計算方法

2.1 自由エネルギー最小化法

多相化学平衡計算プログラム SOLGASMIX-PV⁽⁶⁾ を用いた。このプログラムは、ある系が化学平衡にあれば、系全体の自由エネルギーは最小である、という原理に基づき、平衡組成を計算するものである。したがって、この方法では、化学反応式を予め推定する必要はない。この方法は、White ら⁽⁷⁾によって開発され、その後、Erikson⁽⁸⁻¹⁰⁾ および Besmann⁽⁶⁾ によって発展させられてきた。

以下に、自由エネルギー最小化法について簡単に述べる。

ある化学系の全自由エネルギーは、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} G &= \sum_i n_i g_i \\ &= \sum_i n_i (g_i^0 + RT \ln a_i) \end{aligned} \quad (2-1)$$

ここで、 G : 系全体の自由エネルギー

R : 気体定数

T : 絶対温度

n_i : 化学種 i のモル数

g_i^0 : 化学種 i の標準状態の化学ポテンシャル

a_i : 化学種 i の活量

理想気体、理想液体、および理想溶体を仮定し、無次元量 G/RT を導入すると、(2-1)式は、つぎのように書き改められる。

$$\begin{aligned} G/RT &= \sum_{p=1}^i \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \{ (g^0/RT)_{pi} + \ln P + \ln (n_{pi}/N_p) \} \\ &+ \sum_{p=2}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \{ (g^0/RT)_{pi} + \ln (n_{pi}/N_p) \} \\ &+ \sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} (g^0/RT)_{pi} \end{aligned} \quad (2-2)$$

ここで、 N_p : 相 p 中の化学種の全モル数

m_p : 相 p 中の化学種の数

P : 系全圧

(2-2)式において、 $p=1$ を気相、 $p=2 \sim (q+1)$ を溶体と液体の混合凝縮相、および $p=(q+2) \sim (q+s+1)$ を組成不変の凝縮相とする。

全元素の質量が保存されなければならないので、次式の条件が加わる。

$$\sum_{p=1}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} n_{pi} = b_j \quad (j=1, 2, \dots, l) \quad (2-3)$$

ここで、 a_{pij} : 相 p 中の化学種 i における元素 j の原子数

b_j : 元素 j のグラム原子数

l : 全元素数

自由エネルギー最小化法は、(2-3)式の条件の基に、(2-2)式の値を最小にする n_{pi} の組を求めることである。このとき、 $(g^0/RT)_{pi}$ は既知でなければならない。

熱力学量 g^0/RT は、つぎに示す2通りの方式によって計算できる。

$$g^0/RT = \Delta_f G^0 / RT \quad (2-4)$$

ここで、 $\Delta_f G^0$: 生成のギブス自由エネルギー

または,

$$g^0 / RT = (1/R) \{ (G^0 - H_{298}^0) / T \} + \Delta_f H_{298}^0 / RT \quad (2-5)$$

ここで, $(G^0 - H_{298}^0) / T$: 自由エネルギー関数

$\Delta_f H_{298}^0$: 298 Kにおける生成エンタルピー

したがって, 存在が予想される化学種について, $\Delta_f G^0$, または, $(G^0 - H_{298}^0) / T$ および $\Delta_f H_{298}^0$ の熱力学定数を入力データとすることにより, ある系の化学平衡組成を計算することができる。

2.2 入力データ

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の化学平衡組成を計算するために, 42種類の化学種を考慮した。重要な化学種を計算対象から漏らさないように, 化学種の数も多く採った。計算の対象にした化学種を, Table 1 に示す。この中で特に重要なものは, 気相では, H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CH_3 , SiCl_2 , SiCl_3 , SiCl_4 , SiH_3Cl , SiH_4 , SiH , および Si , 凝縮相では, $\beta\text{-SiC}$, Si および C (graphite) である。

入力の熱力学定数として, 自由エネルギー関数 $(G^0 - H_{298}^0) / T$, および 298 K における生成エンタルピー $\Delta_f H_{298}^0$ を用いた。これらの値は, JANAF 熱化学表⁽¹⁾ から採った。ただし, Ar については, 他の熱力学表⁽²⁾ から採った。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系では, 温度, 圧力, H_2 / MTS モル比, および H_2 / Ar モル比が可変である。温度は 1000 K ~ 2200 K の範囲を対象とした。圧力は 1 気圧とした。モル比は, 実験条件と対比させやすいように, 入力の H_2 , Ar, および MTS の量を基準に, $(\text{H}_2 + \text{Ar}) / \text{MTS}$, および $\text{Ar} / (\text{H}_2 + \text{Ar})$ を変数とした。また, MTS は, 1 分子あたり Si および C 原子を 1 個ずつ含んでいるので, 反応生成物 (x_i) の量は, 入力の MTS の量とのモル比 (x_i / MTS) で表わした。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の計算を行なう前に, その両極端である, $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系および $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-Ar}$ 系について計算を行なった。その後, それらの知見をもとに, $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ について計算した。

3. 計算結果

3.1 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系

この系では, 温度および H_2 / MTS を変数とした。 $\text{H}_2 / \text{MTS} = 1 \sim 10^6$ の間で変化させたときの化学平衡組成を, 温度が 1000 K, 1400 K, 1800 K, および 2200 K の場合について, Fig. 1 ~ Fig. 4 に示す。これらの図で, 縦軸は反応生成物 x_i と MTS のモル百分率 ($(x_i / \text{MTS}) \times 100$) を, 横軸は H_2 と MTS のモル比 (H_2 / MTS) を, それぞれ表わしている。なお, HCl はほ

または、

$$g^0 / RT = (1/R) \{ (G^0 - H_{298}^0) / T \} + \Delta_f H_{298}^0 / RT \quad (2-5)$$

ここで、 $(G^0 - H_{298}^0) / T$: 自由エネルギー関数

$\Delta_f H_{298}^0$: 298 Kにおける生成エンタルピー

したがって、存在が予想される化学種について、 $\Delta_f G^0$ 、または、 $(G^0 - H_{298}^0) / T$ および $\Delta_f H_{298}^0$ の熱力学定数を入力データとすることにより、ある系の化学平衡組成を計算することができる。

2.2 入力データ

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の化学平衡組成を計算するために、42種類の化学種を考慮した。重要な化学種を計算対象から漏らさないように、化学種の数も多く採った。計算の対象にした化学種を、Table 1 に示す。この中で特に重要なものは、気相では、 H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CH_3 , SiCl_2 , SiCl_3 , SiCl_4 , SiH_3Cl , SiH_4 , SiH , および Si , 凝縮相では、 $\beta\text{-SiC}$, Si および C (graphite) である。

入力の熱力学定数として、自由エネルギー関数 $(G^0 - H_{298}^0) / T$, および 298 K における生成エンタルピー $\Delta_f H_{298}^0$ を用いた。これらの値は、JANAF 熱化学表⁽¹⁾ から採った。ただし、Ar については、他の熱力学表⁽²⁾ から採った。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系では、温度、圧力、 H_2 / MTS モル比、および H_2 / Ar モル比が可変である。温度は 1000 K ~ 2200 K の範囲を対象とした。圧力は 1 気圧とした。モル比は、実験条件と対比させやすいように、入力の H_2 , Ar, および MTS の量を基準に、 $(\text{H}_2 + \text{Ar}) / \text{MTS}$, および $\text{Ar} / (\text{H}_2 + \text{Ar})$ を変数とした。また、MTS は、1 分子あたり Si および C 原子を 1 個ずつ含んでいるので、反応生成物 (x_i) の量は、入力の MTS の量とのモル比 (x_i / MTS) で表わした。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の計算を行なう前に、その両極端である、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系および $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-Ar}$ 系について計算を行なった。その後、それらの知見をもとに、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ について計算した。

3. 計算結果

3.1 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系

この系では、温度および H_2 / MTS を変数とした。 $\text{H}_2 / \text{MTS} = 1 \sim 10^6$ の間で変化させたときの化学平衡組成を、温度が 1000 K, 1400 K, 1800 K, および 2200 K の場合について、Fig. 1 ~ Fig. 4 に示す。これらの図で、縦軸は反応生成物 x_i と MTS のモル百分率 ($(x_i / \text{MTS}) \times 100$) を、横軸は H_2 と MTS のモル比 (H_2 / MTS) を、それぞれ表わしている。なお、HCl はほ

とんどの条件で、 H_2 はすべての条件で、図に示せないほど大量に存在していた。

温度が1000Kのときには、 H_2 /MTSに依存して、Cおよび β -SiCが凝縮する領域、 β -SiCのみが凝縮する領域、ならびに何も凝縮しない領域に分けられる。 β -SiCの収率は、最高で約60%である。気相には、 H_2 の他に、HCl, $SiCl_4$, SiH_3Cl , CH_4 などが存在している。

温度が1400Kのときには、Cおよび β -SiCの他に、Siが凝縮相に現われる。 β -SiCの収率は、最高で95%を越えており、また、 β -SiCだけが凝縮する領域は、1000Kの場合よりも広がっている。気相には、 H_2 , HCl, $SiCl_4$, $SiCl_3$, $SiCl_2$, SiH_3Cl , CH_4 , SiH_4 などが存在している。

温度が1800Kの場合には、1600Kの場合と同様に、C, β -SiC, およびSiが凝縮する領域がある。気相には、1600Kの場合にはほとんど存在していなかった、 SiH およびSiが現われている。

温度が2200Kのときには、凝縮相にはSiは現われず、1400Kの場合と同様に、Cおよび β -SiCが凝縮する。気相には、 H_2 , HClの他に、 $SiCl_2$, $SiCl_3$, Si, SiH , CH_4 , C_2H_2 , CH_3 , Si_2C などが存在している。

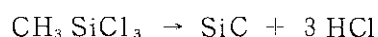
これら各温度における化学平衡組成をもとに、CVD-状態図 (Fig. 5), および等効率線図 (Fig. 6~Fig. 8) を作成した。CVD-状態図は、化学平衡状態において、凝縮相として何が存在するかを示したものである。

$CH_3SiCl_3-H_2$ 系のCVD-状態図は、Fig. 5に示すように、ここでの計算範囲では、 β -SiC + C(s), β -SiC, β -SiC + Si(l), β -SiC + Si(s), Si(l), およびSi(s)がそれぞれ凝縮する6領域、ならびに何も凝縮しない領域、の合計7領域に分けられることがわかる。凝縮相のC, β -SiC, およびSiの等効率線図を、Fig. 6に示す。 β -SiCのみが効率よく凝縮する領域は、温度1600~1900K, H_2 /MTS = 50~500付近であることがわかる。これらのCVD-状態図および等効率線図は、実際に蒸着を行なう場合に、蒸着条件を決めるのにたいへん有用である。

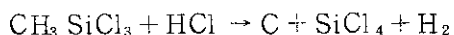
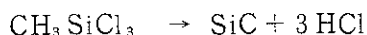
気相に存在するSiを含む化学種の等効率線図を、Fig. 7に示す。ここでは、収率が10%以上の化学種のみを対象とした。温度および H_2 /MTSに依存して、 $SiCl_2$, $SiCl_3$, $SiCl_4$, SiH_3Cl , Si, SiH , および SiH_4 が存在することがわかる。図の中央部では、気相にSiを含んだ化学種は少なくなっているが、これは、 β -SiCが高い効率で凝縮する領域に対応している。

同様に、気相に存在するCを含む化学種の等効率線図を、Fig. 8に示す。ここでも同様に、収率が10%以上の化学種のみを対象とした。 CH_4 , C_2H_2 , および CH_3 が現われているが、ここでの範囲では、 CH_4 が圧倒的に多いことがわかる。図の左上半分では、気相にCを含んだ化学種は少なくなっているが、これは、Cまたは β -SiCが高い効率で凝縮する領域に対応している。

CVD-状態図 (Fig. 5), および等効率線図 (Fig. 6~Fig. 8) を見比べることにより、物質収支から、各条件において、全体としてどのような反応が起きているのかがわかる。たとえば、温度1800Kおよび H_2 /MTS = 10^2 のときは、気相にはCおよびSiを含む化学種はほとんど存在せず、HClが存在し、 β -SiCが凝縮することから、つぎの反応が導き出せる。



また、温度1200Kおよび $H_2/MTS = 1$ のときは、気相に $SiCl_4$ と HCl が存在し、 C と $\beta-SiC$ が凝縮することから、つぎの反応が導き出せる。



このようにして得られた、各条件における全体としての反応を、Fig. 9にまとめて示す。温度および H_2/MTS の変化に応じて、反応も変化していくことがわかる。

3.2 CH_3SiCl_3-Ar 系

この系では、温度および Ar/MTS を変数とした。 $Ar/MTS = 1 \sim 10^6$ の間で変化させたときの化学平衡組成を、温度が1000K, 1400K, 1800K, および2200Kの場合について、Fig. 10 ~ Fig. 13に示す。これらの図で、縦軸は反応生成物 x_i と MTS のモル百分率を、横軸は Ar と MTS のモル比を、それぞれ表わしている。なお、 HCl は、ほとんどの条件で、図に示せないほど大量に存在していた。

温度が1000Kのときには、 $Ar/MTS = 1 \sim 10^6$ の全範囲で C と $\beta-SiC$ が凝縮する。 Ar/MTS の増加とともに、 $\beta-SiC$ は増加し、 C は減少する。 $Ar/MTS = 4 \times 10^3$ 付近で、 $\beta-SiC$ と C の凝縮量が逆転する。気相には、 $HCl, H_2, SiCl_4, SiCl_3, CH_4$ などが存在している。

温度が1400Kのときにも、 $Ar/MTS = 1 \sim 10^6$ の全範囲で C と $\beta-SiC$ が凝縮する。 Ar/MTS の増加とともに、 $\beta-SiC$ は増加し、 C は減少する。 $Ar/MTS = 10$ 付近で、 $\beta-SiC$ と C の凝縮量が逆転する。気相には、 $HCl, H_2, SiCl_4, SiCl_3, SiCl_2$ などが存在している。

温度が1800Kのときにも、 $\beta-SiC$ および C の凝縮の傾向は、1000Kおよび1400Kの場合と同様である。 $\beta-SiC$ と C の量が逆転するのは、 $Ar/MTS = 5 \times 10^4$ 付近である。気相には、 $HCl, H_2, SiCl_2, SiCl_3, SiCl_4, Si$ などが存在している。

温度が2200Kのときには、いままで見てきた3つの温度の場合とは、様子が少し異なる。 C は $Ar/MTS = 1 \sim 10^6$ の全範囲で凝縮するが、 $\beta-SiC$ は $Ar/MTS = 1 \sim 7 \times 10^3$ 付近の間でしか凝縮しない。 $Ar/MTS = 1 \sim 10^6$ の全範囲で、 C の方が SiC よりも凝縮量が常に多い。気相には、 $HCl, H_2, H, SiCl_2, SiCl_3, Si, SiCl, Si_2C, SiC_2$ などが存在している。

3.1節の場合と同様に、これらの各温度における化学平衡組成をもとに、CVD-状態図 (Fig. 14)、および等効率線図 (Fig. 15, Fig. 16) を作成した。

CH_3SiCl_3-Ar 系のCVD-状態図は、Fig. 14に示すように、ここでの計算範囲では、 $\beta-SiC + C$ および C がそれぞれ凝縮する2領域に分けられることがわかる。この系では、 $\beta-SiC$ だけが凝縮する領域は存在しないことがわかる。 $\beta-SiC$ の等効率線図を、Fig. 15に示す。温度が低く、 Ar/MTS が大きい方が、 $\beta-SiC$ の収率は大きいことがわかる。また、Fig. 10 ~ Fig. 13で見たように、気相には C を含む化学種はほとんど存在せず、 C 原子は、 C または SiC の形で凝縮している。したがって、Fig. 15において、たとえば、 $SiC 80\%$ を $C 20\%$ と読み換えることによって、 C の等効率線図と見ることもできる。

気相に存在する Si を含む化学種の等効率線図を、Fig. 16に示す。ここでは、収率が10%以

上の化学種のみを対象とした。温度およびAr/MTSに依存して、 SiCl_2 、 SiCl_3 、 SiCl_4 、Siが存在することがわかる。

3.1節の場合と同様に、CVD-状態図 (Fig. 14)、および等効率線図 (Fig. 15, Fig. 16)を見比べることにより、物質収支から、各条件において、全体としてどのような反応が起きているのかがわかる。これをFig. 17にまとめて示す。

3.3 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3-\text{H}_2-\text{Ar}$ 系

この系では、温度、 $(\text{H}_2 + \text{Ar})/\text{MTS}$ 、および $\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ を変数とした。この系で、 H_2 またはArが0モルの場合が、3.1および3.2節で扱った系である。

温度を1000~2200 K、および $\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ モル比を0~100%に変化させたときのCVD-状態図を、 $(\text{H}_2 + \text{Ar})/\text{MTS}$ モル比が、20, 10^2 , 10^3 、および 10^4 の場合について、Fig. 18~Fig. 21にそれぞれ示す。

$\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ モル比が100%のときには、前節でも示したように、 β -SiC単相の領域は存在しないが、 H_2 が加わることにより、条件によっては β -SiC単相の領域が出現することがわかる。このことは、蒸着機構を検討する上で、重要である。

4. 考 察

4.1 報告されている熱力学計算結果との比較

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3-\text{H}_2-\text{Ar}$ 系の熱力学計算は、いままでに、3例が報告されている。^(5,13,14)

Turpin & Robert⁽¹³⁾は、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3-\text{H}_2-\text{CH}_4$ 系について、温度が1200 K, 1300 Kおよび1400 KにおけるCVD-状態図を計算している。計算方法は記述されていないが、JANAF熱化学表のデータを用いている。 CH_4 が0モルの場合に限り、3.1節の結果と比較できる。Turpin & Robertの結果では、温度1200 Kおよび1300 Kのときには、 $\text{H}_2/\text{MTS} < \sim 5$ のとき $\text{C} + \text{SiC}$ 、 $\text{H}_2/\text{MTS} > \sim 5$ のときSiCが、それぞれ凝縮する。温度1400 Kのときには、 $\text{H}_2/\text{MTS} < \sim 5$ のとき $\text{C} + \text{SiC}$ 、 $\sim 5 < \text{H}_2/\text{MTS} < \sim 1000$ のときSiC、 $\sim 1000 < \text{H}_2/\text{MTS} < \sim 2000$ のとき $\text{C} + \text{SiC}$ 、 $\text{H}_2/\text{MTS} > \sim 2000$ のときSiが、それぞれ凝縮することが示されている。温度1400 Kで、 $\sim 1000 < \text{H}_2/\text{MTS} < \sim 2000$ のときに $\text{C} + \text{SiC}$ が凝縮するということ除くと、これらの結果は、3.1節に示した結果と定性的に一致する。

Christin⁽¹⁴⁾らは、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3-\text{H}_2-\text{Ar}$ 系について、温度が1000 K, 1200 K, 1400 K、および1600 Kにおける平衡組成を計算している。 H_2/MTS は $10^{-1} \sim 10^7$ の範囲であり、 $\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ は0, 50, および100%である。計算方法は、自由エネルギー最小化法であり、熱力学データは、JANAF熱化学表などの値を用いている。Christinらの計算範囲は、ここでの計算範囲と似ており、比較しやすい。Christinらの結果と3章に示した結果とは、よく一致している。なお、Christinらは、各温度における平衡組成を示したのみで、CVD-状態図は示していない。

上の化学種のみを対象とした。温度およびAr/MTSに依存して、 SiCl_2 、 SiCl_3 、 SiCl_4 、Siが存在することがわかる。

3.1節の場合と同様に、CVD-状態図 (Fig. 14)、および等効率線図 (Fig. 15, Fig. 16)を見比べることにより、物質収支から、各条件において、全体としてどのような反応が起きているのかがわかる。これをFig. 17にまとめて示す。

3.3 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3-\text{H}_2-\text{Ar}$ 系

この系では、温度、 $(\text{H}_2 + \text{Ar})/\text{MTS}$ 、および $\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ を変数とした。この系で、 H_2 またはArが0モルの場合が、3.1および3.2節で扱った系である。

温度を1000~2200 K、および $\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ モル比を0~100%に変化させたときのCVD-状態図を、 $(\text{H}_2 + \text{Ar})/\text{MTS}$ モル比が、20, 10^2 , 10^3 、および 10^4 の場合について、Fig. 18~Fig. 21にそれぞれ示す。

$\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ モル比が100%のときには、前節でも示したように、 β -SiC単相の領域は存在しないが、 H_2 が加わることにより、条件によっては β -SiC単相の領域が出現することがわかる。このことは、蒸着機構を検討する上で、重要である。

4. 考 察

4.1 報告されている熱力学計算結果との比較

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3-\text{H}_2-\text{Ar}$ 系の熱力学計算は、いままでに、3例が報告されている。^(5,13,14)

Turpin & Robert⁽¹³⁾は、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3-\text{H}_2-\text{CH}_4$ 系について、温度が1200 K, 1300 Kおよび1400 KにおけるCVD-状態図を計算している。計算方法は記述されていないが、JANAF熱化学表のデータを用いている。 CH_4 が0モルの場合に限り、3.1節の結果と比較できる。Turpin & Robertの結果では、温度1200 Kおよび1300 Kのときには、 $\text{H}_2/\text{MTS} < \sim 5$ のとき $\text{C} + \text{SiC}$ 、 $\text{H}_2/\text{MTS} > \sim 5$ のときSiCが、それぞれ凝縮する。温度1400 Kのときには、 $\text{H}_2/\text{MTS} < \sim 5$ のとき $\text{C} + \text{SiC}$ 、 $\sim 5 < \text{H}_2/\text{MTS} < \sim 1000$ のときSiC、 $\sim 1000 < \text{H}_2/\text{MTS} < \sim 2000$ のとき $\text{C} + \text{SiC}$ 、 $\text{H}_2/\text{MTS} > \sim 2000$ のときSiが、それぞれ凝縮することが示されている。温度1400 Kで、 $\sim 1000 < \text{H}_2/\text{MTS} < \sim 2000$ のときに $\text{C} + \text{SiC}$ が凝縮するということ除くと、これらの結果は、3.1節に示した結果と定性的に一致する。

Christinら⁽¹⁴⁾は、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3-\text{H}_2-\text{Ar}$ 系について、温度が1000 K, 1200 K, 1400 K、および1600 Kにおける平衡組成を計算している。 H_2/MTS は $10^{-1} \sim 10^7$ の範囲であり、 $\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ は0, 50, および100%である。計算方法は、自由エネルギー最小化法であり、熱力学データは、JANAF熱化学表などの値を用いている。Christinらの計算範囲は、ここでの計算範囲と似ており、比較しやすい。Christinらの結果と3章に示した結果とは、よく一致している。なお、Christinらは、各温度における平衡組成を示したのみで、CVD-状態図は示していない。

Kingonら⁽⁵⁾は、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系および $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-Ar}$ 系について、温度1000~2000 Kおよび $\text{H}_2/\text{MTS}=0\sim 1000$ の範囲で、CVD-状態図を計算した。計算方法は、自由エネルギー最小化法であり、熱力学データは、JANAF熱化学表の値を用いている。用いた計算コードは、ここで用いたものと同じ、SOLGASMIX-PVである。Kingonらの結果と3章に示した結果とは、よく一致している。なお、Kingonらの計算範囲は、温度および H_2/MTS の両方において、ここでの計算範囲よりも狭い。

このように、多相系の化学平衡を計算するのに最も適切である、自由エネルギー最小化法を用いた、Christinら、Kingonら、および我々の結果が、相互によく一致していることがわかる。このことは、我々の計算において、化学種の選定等が適切であったことを示し、さらに、我々の計算結果が妥当であることを示している。

4.2 報告されている蒸着実験結果との比較

SiCの蒸着実験は、いままでに数多く報告されている。それらは、実験装置の型で、Cold wall arrangementとHot wall arrangementに大別される。⁽⁴⁾ Cold wall arrangementとは、蒸着される物（base material）のみを反応ガス中で加熱する方式である。Hot wall arrangementとは、反応容器内に蒸着される物を入れ、反応容器とともに加熱する方式である。流動床は、Hot wall arrangementに区分される。

熱力学計算結果と比較するために、数多くの文献を調べたが、^(14~63) 計算結果と定量的に比較できるものは、調査した文献の半数にも満たなかった。なぜならば、実験条件の記載が不充分であるもの、および蒸着物組成の分析を行っていないものが多いからである。これらは、実験の重点が他の所に置かれていたためと考えられる。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系の蒸着実験結果を、CVD-状態図とともに、Fig. 22に示す。ここに示した実験結果は、系の圧力が1気圧のもののみである。ここでは、固定床による実験結果^(15,18,19,21,31)と流動床による実験結果⁽³⁸⁻⁵²⁾に区別して記入した。固定床の実験結果のうち、Hot wall arrangementであるものは、文献(31)だけであり、他はCold wall arrangementである。図中の横棒は、 H_2/MTS の値の推定値を示す。また、破線は、系の圧力が1気圧の場合のCVD-状態図である。

Fig. 22に示した実験結果では、蒸着物組成は、 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ 、 $\beta\text{-SiC} + \text{Si}$ 、および $\beta\text{-SiC}$ の3種類であることがわかる。 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着した領域は、熱力学計算により、 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着すると予測された領域、および $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると予測された領域の高温部（約2000 K以上）である。 $\beta\text{-SiC} + \text{Si}$ が蒸着した領域は、 $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると予測された領域の低温部（約1700 K以下）である。 $\beta\text{-SiC}$ が蒸着した領域は、 $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると予測された領域の中温部（約1700~2000 K）、および $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着すると予測された領域の中温部（約1700~2000 K）である。 H_2/MTS の値が不明であるためにFig. 22には示せなかったが、蒸着温度が高い場合には $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が、低い場合には $\beta\text{-SiC} + \text{Si}$ が、その中間の温度の場合には $\beta\text{-SiC}$ が、それぞれ蒸着するという報告^(22-24, 32, 33, 53-57)も数多い。また、遊離Siが蒸着する条件では、 $\beta\text{-SiC}$ の他に $\alpha\text{-SiC}$ が蒸着するという報告⁽⁴⁷⁾もある。それぞれの実験により、実

験装置の型、蒸着温度測定方法、遊離CおよびSiの検出方法などが異なるにもかかわらず、これらの実験結果は、上に述べたように、同様な特徴を示している。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系において、実験結果と計算結果が異なるのは、つぎの3点においてである。

- (i) $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着すると予測された領域の中温部(約1700~2000 K)で、 $\beta\text{-SiC}$ が蒸着する。
- (ii) $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると予測された領域の高温部(約2000 K以上)で、 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着する。
- (iii) $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると予測された領域の低温部(約1700 K以上)で、 $\beta\text{-SiC} + \text{Si}$ が蒸着する。

これら3点のうち、(i)については、蒸着物が $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ であり、計算結果に一致している可能性もある。というのは、計算結果と異なるとされている実験条件(約1700~2000 K, $\text{H}_2/\text{MTS} > 13$)では、Fig. 3に示したように、予測される遊離Cの量は5%以下であり、これらの実験で用いた化学分析またはX線回析では、遊離Cは検出されない可能性があるからである。

(ii)および(iii)は、蒸着機構を検討する上で、たいへん重要な結果である。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の蒸着実験結果を、CVD-状態図とともに、Fig. 23およびFig. 24に示す。これらは、流動床による実験結果^(38, 44, 49)である。図中の実線はCVD-状態図を、破線は遊離Cの収率が5%の位置を、それぞれ示している。ただし、Fig. 23およびFig. 24において、CVD-状態図は、それぞれ、 $(\text{H}_2 + \text{Ar})/\text{MTS} = 30$ および50であるが、実験条件は、それぞれ、 $(\text{H}_2 + \text{Ar})/\text{MTS} = 32$, および49である。

Fig. 23およびFig. 24に示した実験結果では、蒸着物組成は、 $\beta\text{-SiC}$ および $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ の2種類であることがわかる。 $\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ モル比が100%の場合には、 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着し、計算結果と一致する。 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着すると予測された領域で、 $\beta\text{-SiC}$ が蒸着したものが、Fig. 23において3点、およびFig. 24において1点存在する。これら蒸着物の遊離Cの検出には、前者では密度測定を、後者ではX線回析を、それぞれ用いている。また、予測される遊離Cの量は、5%以下である。これらのことから、蒸着されたものは、 $\beta\text{-SiC}$ ではなく、 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ である可能性がある。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の実験結果は少ないが、Fig. 23およびFig. 24に見る限り、実験結果と計算結果は、ほぼ一致していると言える。

5. 結 論

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ の混合ガスからSiCが蒸着する機構を考察する第1歩として、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の熱力学計算を行ない、CVD-状態図を得た。温度は1000 K~2200 K, $(\text{H}_2 + \text{Ar})/\text{MTS}$ は1~10⁶, および $\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ は0%~100%の範囲で計算した。圧力は1気圧とした。計算の結果、つぎのことが明らかになった。

- 1) $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系では、条件により、 $\beta\text{-SiC}$, $\beta\text{-SiC} + \text{C}(\text{s})$, $\beta\text{-SiC} + \text{Si}(\text{s})$, $\text{Si}(\text{s})$, $\text{Si}(\text{l})$, または $\text{C}(\text{s})$ が蒸着する領域がある。

験装置の型、蒸着温度測定方法、遊離CおよびSiの検出方法などが異なるにもかかわらず、これらの実験結果は、上に述べたように、同様な特徴を示している。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系において、実験結果と計算結果が異なるのは、つぎの3点においてである。

- (i) $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着すると予測された領域の中温部(約1700~2000 K)で、 $\beta\text{-SiC}$ が蒸着する。
- (ii) $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると予測された領域の高温部(約2000 K以上)で、 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着する。
- (iii) $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると予測された領域の低温部(約1700 K以上)で、 $\beta\text{-SiC} + \text{Si}$ が蒸着する。

これら3点のうち、(i)については、蒸着物が $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ であり、計算結果に一致している可能性もある。というのは、計算結果と異なるとされている実験条件(約1700~2000 K, $\text{H}_2/\text{MTS} > 13$)では、Fig. 3に示したように、予測される遊離Cの量は5%以下であり、これらの実験で用いた化学分析またはX線回析では、遊離Cは検出されない可能性があるからである。

(ii)および(iii)は、蒸着機構を検討する上で、たいへん重要な結果である。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の蒸着実験結果を、CVD-状態図とともに、Fig. 23およびFig. 24に示す。これらは、流動床による実験結果^(38, 44, 49)である。図中の実線はCVD-状態図を、破線は遊離Cの収率が5%の位置を、それぞれ示している。ただし、Fig. 23およびFig. 24において、CVD-状態図は、それぞれ、 $(\text{H}_2 + \text{Ar})/\text{MTS} = 30$ および50であるが、実験条件は、それぞれ、 $(\text{H}_2 + \text{Ar})/\text{MTS} = 32$, および49である。

Fig. 23およびFig. 24に示した実験結果では、蒸着物組成は、 $\beta\text{-SiC}$ および $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ の2種類であることがわかる。 $\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ モル比が100%の場合には、 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着し、計算結果と一致する。 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ が蒸着すると予測された領域で、 $\beta\text{-SiC}$ が蒸着したものが、Fig. 23において3点、およびFig. 24において1点存在する。これら蒸着物の遊離Cの検出には、前者では密度測定を、後者ではX線回析を、それぞれ用いている。また、予測される遊離Cの量は、5%以下である。これらのことから、蒸着されたものは、 $\beta\text{-SiC}$ ではなく、 $\beta\text{-SiC} + \text{C}$ である可能性がある。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の実験結果は少ないが、Fig. 23およびFig. 24に見る限り、実験結果と計算結果は、ほぼ一致していると言える。

5. 結 論

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ の混合ガスからSiCが蒸着する機構を考察する第1歩として、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系の熱力学計算を行ない、CVD-状態図を得た。温度は1000 K~2200 K, $(\text{H}_2 + \text{Ar})/\text{MTS}$ は $1 \sim 10^6$, および $\text{Ar}/(\text{H}_2 + \text{Ar})$ は0%~100%の範囲で計算した。圧力は1気圧とした。計算の結果、つぎのことが明らかになった。

- 1) $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系では、条件により、 $\beta\text{-SiC}$, $\beta\text{-SiC} + \text{C}(\text{s})$, $\beta\text{-SiC} + \text{Si}(\text{s})$, $\text{Si}(\text{s})$, $\text{Si}(\text{l})$, または $\text{C}(\text{s})$ が蒸着する領域がある。

- 2) $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-Ar}$ 系では, $\beta\text{-SiC}$ 単相領域は出現しない。
- 3) $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系では, 温度 1600 K~1900 K および $\text{H}_2/\text{MTS}=50\sim 500$ 付近の領域で, $\beta\text{-SiC}$ のみが効率よく蒸着する。

また, これらの計算結果と報告されている蒸着実験結果とを比較した。その結果, つぎのことが明らかになった。

- 4) C(s) が蒸着すると計算された領域では, C(s) が蒸着していた。
- 5) $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると計算された領域の高温部 (約 2000 K 以上) では, $\beta\text{-SiC} + \text{C(s)}$ が蒸着していた。
- 6) $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると計算された領域の中温部 (約 1700 K ~ 約 2000 K) では, $\beta\text{-SiC}$ が蒸着していた。
- 7) $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると計算された領域の低温部 (約 1700 K 以下) では, $\beta\text{-SiC} + \text{Si(s)}$ が蒸着していた。

現在のところ, 内径 24 mm の小型流動床を用いた蒸着実験が進行中であり, ここでの計算結果と比較することのできる実験データが蓄積されつつある。今後は, ここで得られた結果, および蒸着実験の結果を基に, SiC の蒸着機構について, 新しい知見が得られるものと期待される。

謝 辞

計算プログラム SOLGASMIX-PV の使用方法について御指導下さった, 燃料照射研究室小川徹氏に深く感謝します。また, 本報告書をまとめるにあたり御激励を賜った, 燃料工学部長岩本多實氏に謝意を表します。

- 2) $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-Ar}$ 系では、 $\beta\text{-SiC}$ 単相領域は出現しない。
- 3) $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系では、温度 1600 K~1900 K および $\text{H}_2/\text{MTS}=50\sim 500$ 付近の領域で、 $\beta\text{-SiC}$ のみが効率よく蒸着する。

また、これらの計算結果と報告されている蒸着実験結果とを比較した。その結果、つぎのことが明らかになった。

- 4) C(s) が蒸着すると計算された領域では、 C(s) が蒸着していた。
- 5) $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると計算された領域の高温部 (約 2000 K 以上) では、 $\beta\text{-SiC} + \text{C(s)}$ が蒸着していた。
- 6) $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると計算された領域の中温部 (約 1700 K ~ 約 2000 K) では、 $\beta\text{-SiC}$ が蒸着していた。
- 7) $\beta\text{-SiC}$ が蒸着すると計算された領域の低温部 (約 1700 K 以下) では、 $\beta\text{-SiC} + \text{Si(s)}$ が蒸着していた。

現在のところ、内径 24 mm の小型流動床を用いた蒸着実験が進行中であり、ここでの計算結果と比較することのできる実験データが蓄積されつつある。今後は、ここで得られた結果、および蒸着実験の結果を基に、 SiC の蒸着機構について、新しい知見が得られるものと期待される。

謝 辞

計算プログラム SOLGASMIX-PV の使用方法について御指導下さった、燃料照射研究室小川徹氏に深く感謝します。また、本報告書をまとめるにあたり御激励を賜った、燃料工学部長岩本多實氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) R. Förthman, E. Gyarmati, J. Linke, and E. Wallura : High Temp. High Press., 14, 477 (1982)
- (2) R.J. Lauf : ORNL/TM-7393 (1980)
- (3) R. Benz, R. Förthmann, E. Gyarmati, P. Krautwasser, and A. Naoumidis : Jül-conf-36 (1980)
- (4) J. Schlichting : Powder Metall. Int., 12, 141 (1980), continued on 12, 196 (1980)
- (5) A.I. Kingon, L.J. Lutz, P. Liaw, and R.F. Davis : J. Am. Ceram. Soc., 66, 558 (1983)
- (6) T.M. Besmann : ORNL/TM-5775 (1977)
- (7) W.B. White, S.M. Johnson, and G.B. Dantzig : J. Chem. Phys., 28, 751 (1958)
- (8) G. Eriksson : Acta Chem. Scand., 25, 2651 (1971)
- (9) G. Eriksson and E. Rosén : Chemica Scripta., 4, 193 (1973)
- (10) G. Eriksson : Chemica Scripta., 8, 100 (1975)
- (11) D.R. Stull and H. Prophet : "JANAF Thermochemical Tables", Second Edition (1971), 1974 Supplement (1974), 1975 Supplement (1975), and 1978 Supplement (1978)
- (12) R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelly, and D.D. Wagman : "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements", American Society for Metals (1973)
- (13) M. Turpin and A. Robert : Proc. Br. Ceram. Soc., 22, 337 (1973)
- (14) F. Christin, R. Nastain, and C. Bernard : "Chemical Vapor Deposition 1979", The Electrochemical Soc., 499 (1979)
- (15) W. von Münch and E. Pettenpaul : J. Electrochem. Soc., 125, 294 (1978)
- (16) J. Chin, P.K. Gantzel, and R.G. Hudson : Thin Solid Films, 40, 57 (1977)
- (17) J. Chin and P.K. Ganzel : GA-A-13845 (1976)
- (18) A.C.W. van Kemenade and C.F. Stemfoort : J. Cristal Growth, 12, 13 (1972)
- (19) N. Setaka and Z. Inoue : J. Am. Ceram. Soc., 52, 624 (1969)
- (20) P. Popper and F.L. Riley : Proc. Br. Ceram. Soc., 7, 99 (1967)
- (21) M. Bonnke and E. Fitzer : Ber. Dtsch. Keram. Ges., 43, 180 (1966)
- (22) K. Masato : Nippon Kinzoku Gakkai-shi, 42, 131 (1978)
- (23) M.J. Chappel and R.S. Millman : J. Mater. Sci., 9, 1933 (1974)

- (24) D.E. Lloyd and V.C. Howard : "Special Ceramics 4", The British Ceramic Research Association, 103 (1968)
- (25) E. Fitzner and D. Hegen : *Angewandte Chemie*, 91, 316 (1979)
- (26) H. Beutler, S. Oesterle, and K.K. Yee : "Chemical Vapor Deposition 1975", The Electrochemical Soc., 749 (1975)
- (27) A.C. Airey, P.J. Cartwright, and P. Popper : "Special Ceramics 6", The British Ceramic Research Association, 147 (1974)
- (28) J.L. Randon, G. Slama, and A. Vignes : "Silicon Carbide - 1973", University of South Carolina Press, 368 (1974)
- (29) E. Phillips and K. Lukas : AECL-3674 (1971)
- (30) R.L. Hough : *J. Polymer Sci., Pt.C*, 19, 183 (1967)
- (31) F. Kobayashi, K. Ikawa, and K. Iwamoto : *J. Crystal Growth*, 28, 395 (1975)
- (32) R.J. Weiss and R.J. Diefendorf : "Silicon Carbide - 1973", University of South Carolina Press, 80 (1973)
- (33) R.J. Weiss and R.J. Diefendorf : "Chemical Vapor Deposition 1973", The Electrochemical Soc., 488 (1973)
- (34) L. Aggour, E. Fitzner, M. Heym, and E. Ignatowitz : *Thin Solid Films*, 40, 97 (1977)
- (35) E. Fitzner, D. Kehr, D. Morin, and M. Sahebkar : "Chemical Vapor Deposition 1975", The Electrochemical Soc., 589 (1975)
- (36) L. Aggour, E. Fitzner, E. Ignatowitz, and Sahebkar : *Carbon*, 12, 358 (1974)
- (37) W.F. Knippenberg, G. Verspui, and A.W.C. van Kemenade : "Silicon Carbide - 1973", University of South Carolina Press, 92 (1973)
- (38) A. Naoumidis, R. Benz, and J. Rottmann : *High Temp. High Press.*, 14, 53 (1982)
- (39) R.J. Lauf and D.N. Broski : ORNL/TM-7209 (1980)
- (40) R.J. Lauf and D.N. Broski : ORNL/TM-7571 (1981)
- (41) J.I. Feder : *Thin Solid Films*, 40, 89 (1977)
- (42) J.I. Feder : ORNL/TM-5152 (1977)
- (43) G. Uny and J.P. Morlevat : *J. Nucl. Mater.*, 71, 140 (1977)
- (44) R. Förthmann and Gyarmati : *J. Nucl. Mater.*, 58, 189 (1975)
- (45) M. Akita, T. Iseki, and H. Suzuki : *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, 127, 83 (1975)
- (46) E. Erben and H. Hausner : EUR-4946e (1973)
- (47) F. Holub : SGAE BER, No.2195 (1973)
- (48) L.H. Ford, D.E. Walker, and F. Furguson : "Special Ceramics 5",

- The British Ceramic Research Association, 49 (1972)
- (49) E. Gyarmati and H. Nickel : Jül-900-RW (1972)
- (50) E.H. Voice and V.C. Scott : "Special Ceramics 5", The British Ceramic Research Association, 1 (1971)
- (51) L.H. Ford, N.S. Hibbert, B.E. Ingleby, and D.E.Y. Walker : "Special Ceramics 4", The British Ceramic Research Association, 121 (1968)
- (52) L.H. Ford, N.S. Hibbert, B.E. Ingleby, and D.E.Y. Walker : TRG-R 1544(S) (1967)
- (53) P. Krautwasser, G.M. Begun, and P. Angelini : J. Am. Ceram. Soc., 66, 424 (1983)
- (54) D.P. Stinton and W.J. Lackey : Am. Ceram. Soc. Bull., 57, 568 (1978)
- (55) D.P. Stinton and W.J. Lackey : ORNL/TM-5743 (1977)
- (56) L.H. Ford, N.S. Hibbert, and D.G. Martin : J. Nucl. Mater., 45, 139 (1972/3)
- (57) T.D. Gulden : J. Am. Ceram. Soc., 51, 424 (1968)
- (58) R.J. Price : Nucl. Technol., 35, 320 (1977)
- (59) L. Aggor and W. Fritz : Chemie-Ing.-Techn., 43, 472 (1971)
- (60) D.E.Y. Walker : "Special Ceramics 5", The British Ceramic Research Association, 33 (1971)
- (61) D.E.Y. Walker : TRG-2052(S) (1970)
- (62) R.J. Price : Am. Ceram. Soc. Bull., 48, 859 (1969)
- (63) K.W. Carley-Macauly, J.W. Myles, and G.H. Williams : "Carbides in Nuclear Energy", Vol.2, Macmillan and Co. Ltd., 826 (1963)

Table 1 Species considered in the calculation.

Gas phase		Condensed phase
Ar	CHCl	Si
H ₂	CHCl ₃	α -SiC
H	CH ₂ Cl ₂	β -SiC
HCl	CH ₃ Cl	C (graphite)
Cl ₂	C ₂ HCl	
Cl	CH	
SiH	CH ₂	
SiH ₄	CH ₃	
SiCl	CH ₄	
SiCl ₂	C ₂ H	
SiCl ₃	C ₂ H ₂	
SiCl ₄	C ₂ H ₄	
SiHCl ₃	C	
SiH ₂ Cl ₂	SiC ₂	
SiH ₃ Cl	Si ₂ C	
CCl	SiC	
CCl ₂	Si	
CCl ₃	Si ₂	
CCl ₄	Si ₃	

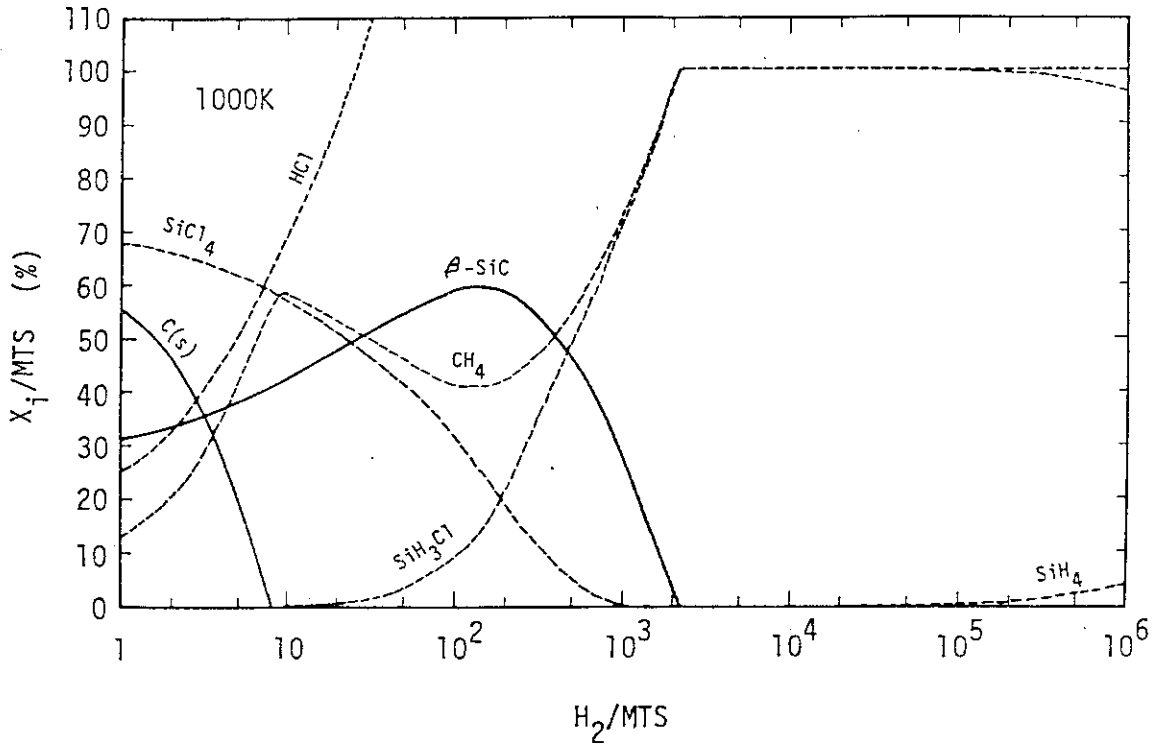


Fig. 1 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the H₂-MTS system at 1000K and 1atm.

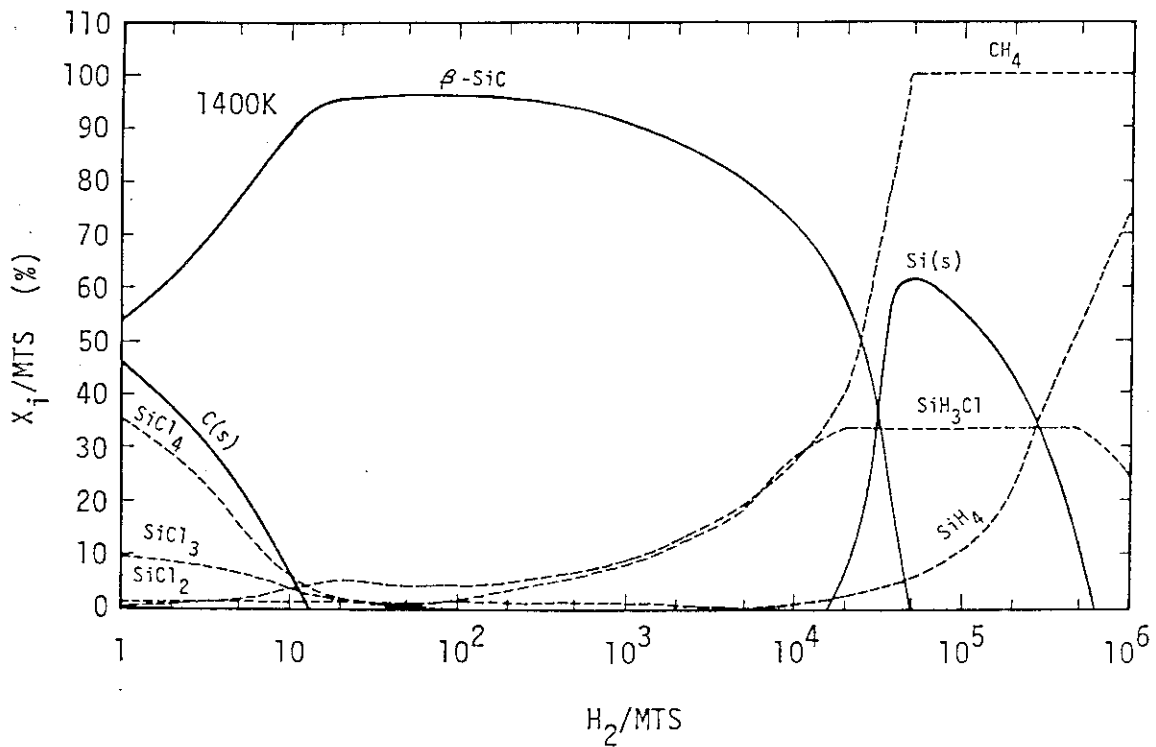


Fig. 2 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the H₂-MTS system at 1400K and 1atm.

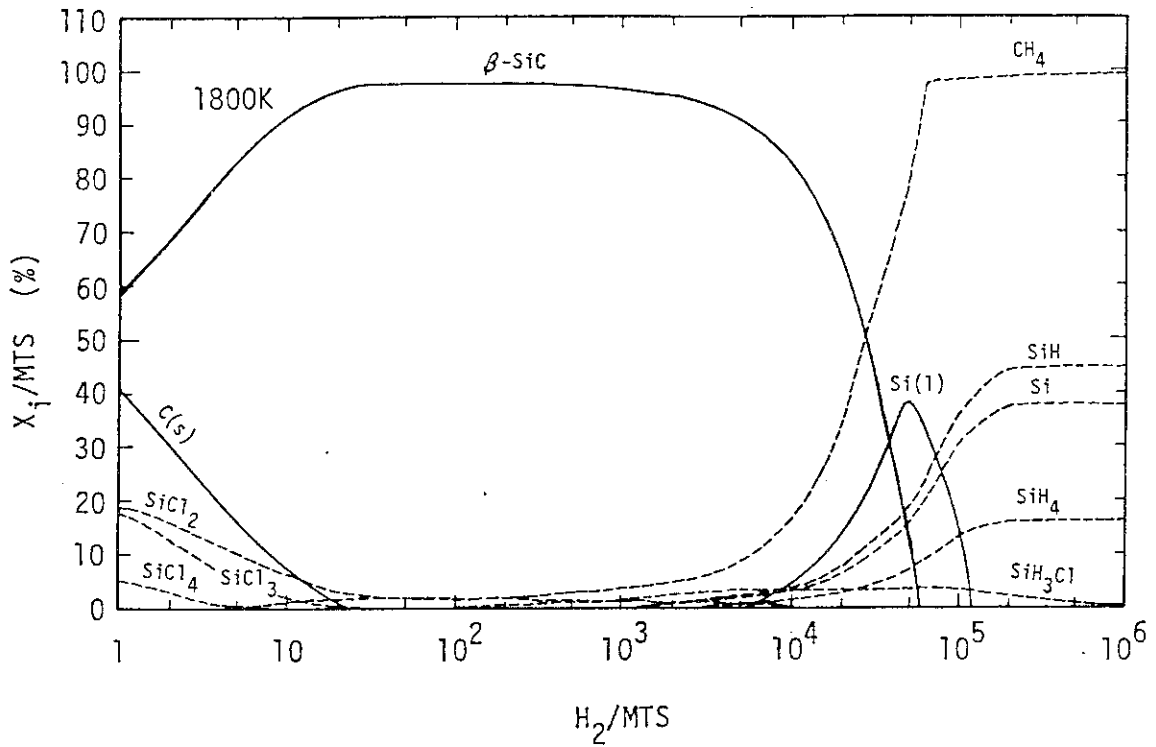


Fig. 3 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the H_2 -MTS system at 1800K and 1atm.

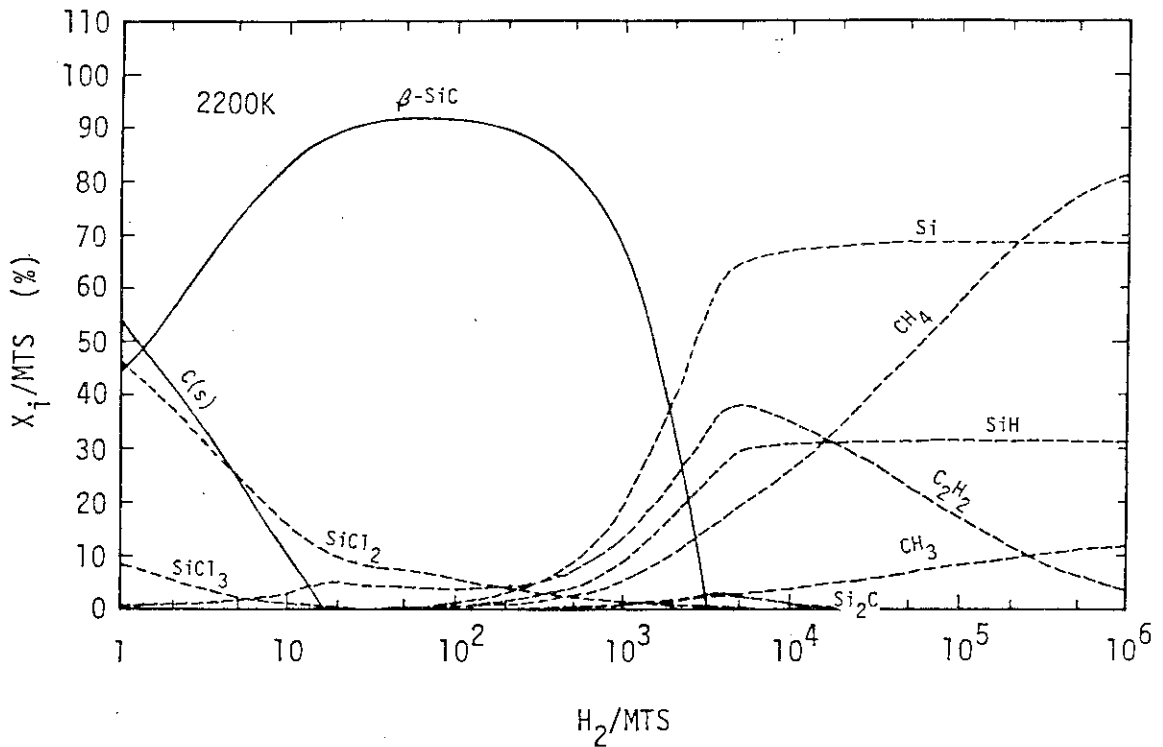


Fig. 4 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the H_2 -MTS system at 2200K and 1atm.

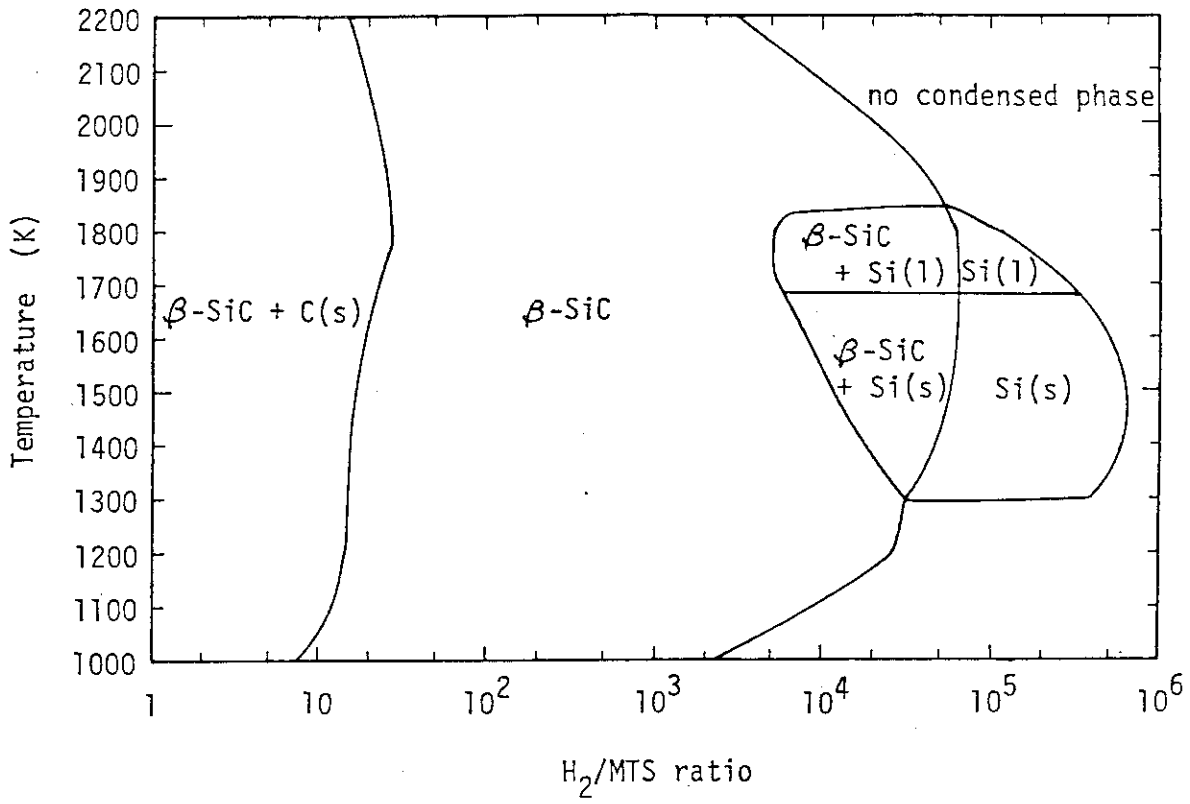


Fig. 5 CVD phase diagram for the H₂-MTS system at 1atm.

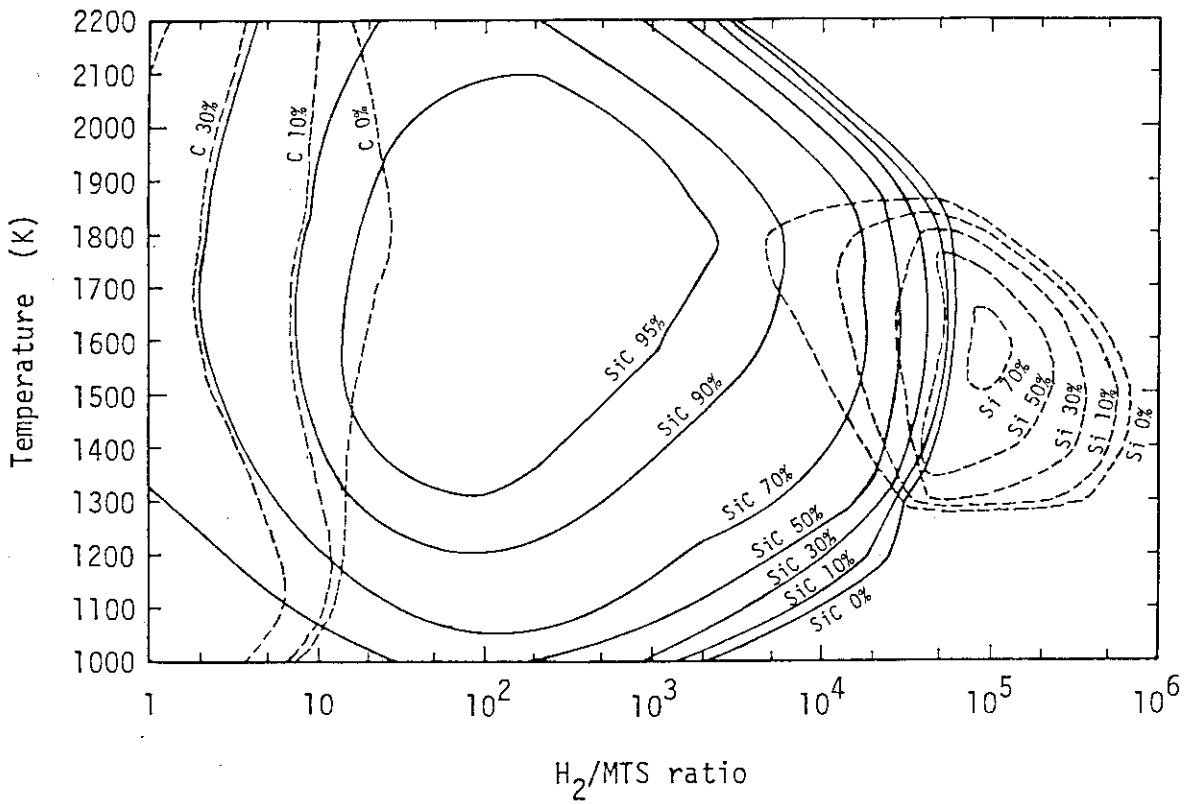


Fig. 6 Isoefficiency lines for the deposition of condensed phases in the H₂ MTS system at 1atm.

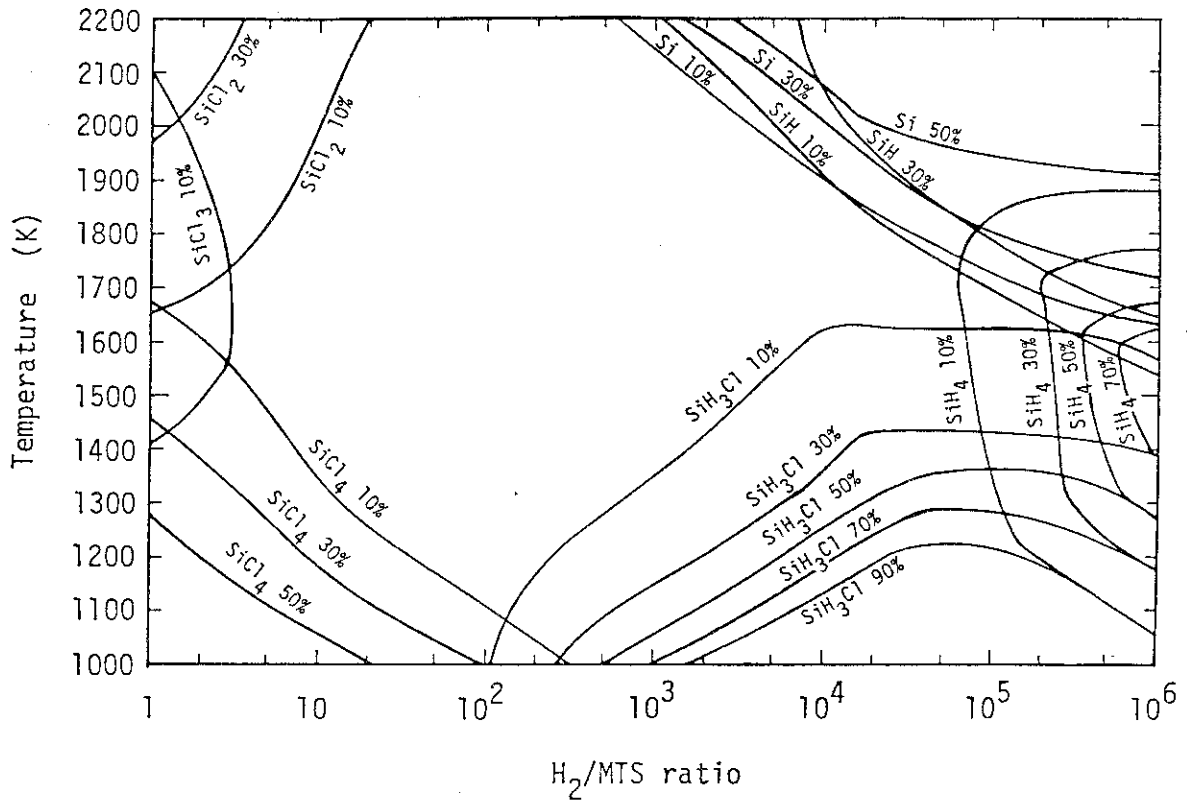


Fig. 7 Isoefficiency lines for the Si containing gaseous species in the H_2 -MTS system at 1atm.

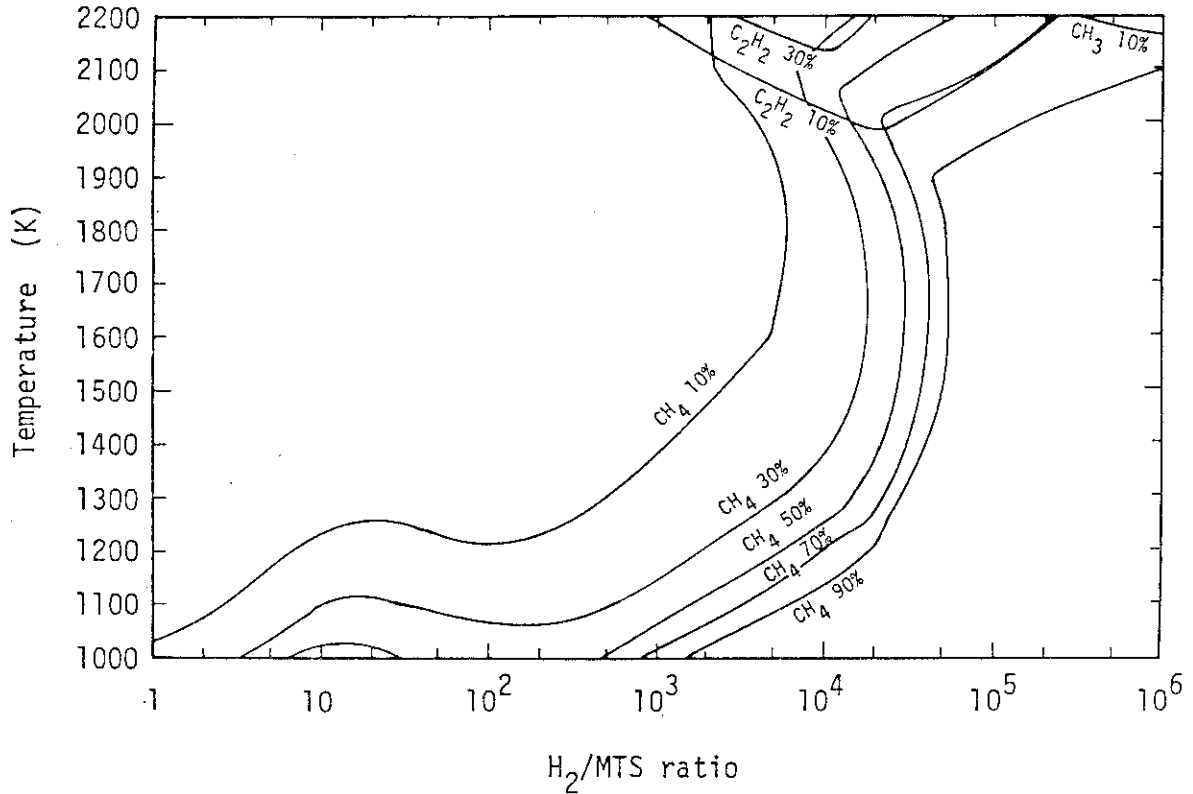
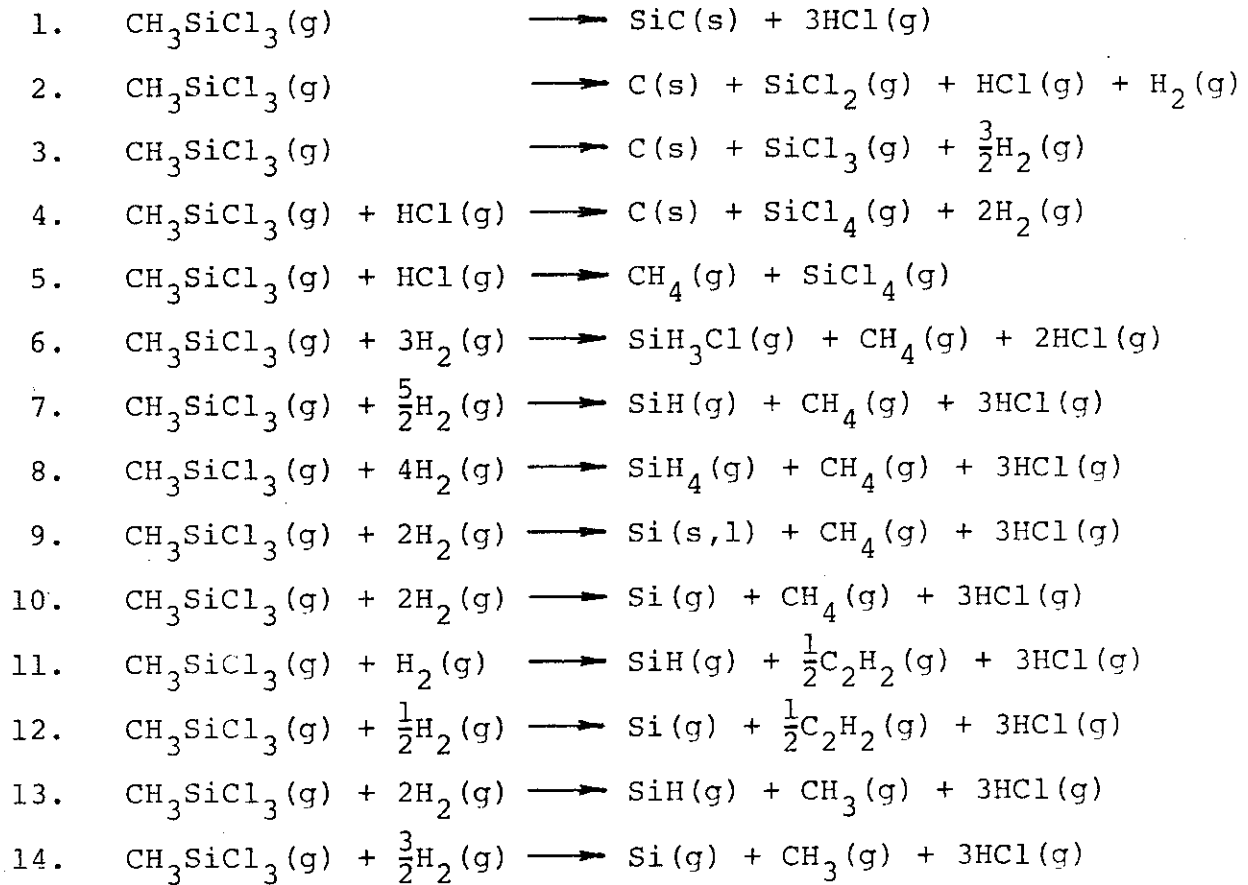


Fig. 8 Isoefficiency lines for the C containing gaseous species in the H_2 -MTS system at 1atm.

Temperature (K)	2200	1,2	1,2	1	1,12	7,10,11,12	7,10,11,12	7,10,13,14
	2000	1,2	1,2	1	1	1,7,10	7,10	7,10
	1800	1,2,3	1	1	1	1,9	7,8,9	7,8,10
	1600	1,3,4	1	1	1	1,6,9	6,8,9	7,8,10
	1400	1,4	1	1	1	1,6,9	6,8,9	7,8,10
	1200	1,4	1,4	1	1,6	1,6	6	6,8
	1000	1,4	1,4,5	1,4,5	1,6	6	6	6
			1	10	10^2	10^3	10^4	10^5

H_2/MTS

Fig. 9 Overall equations in the H_2 -MTS system at 1atm.

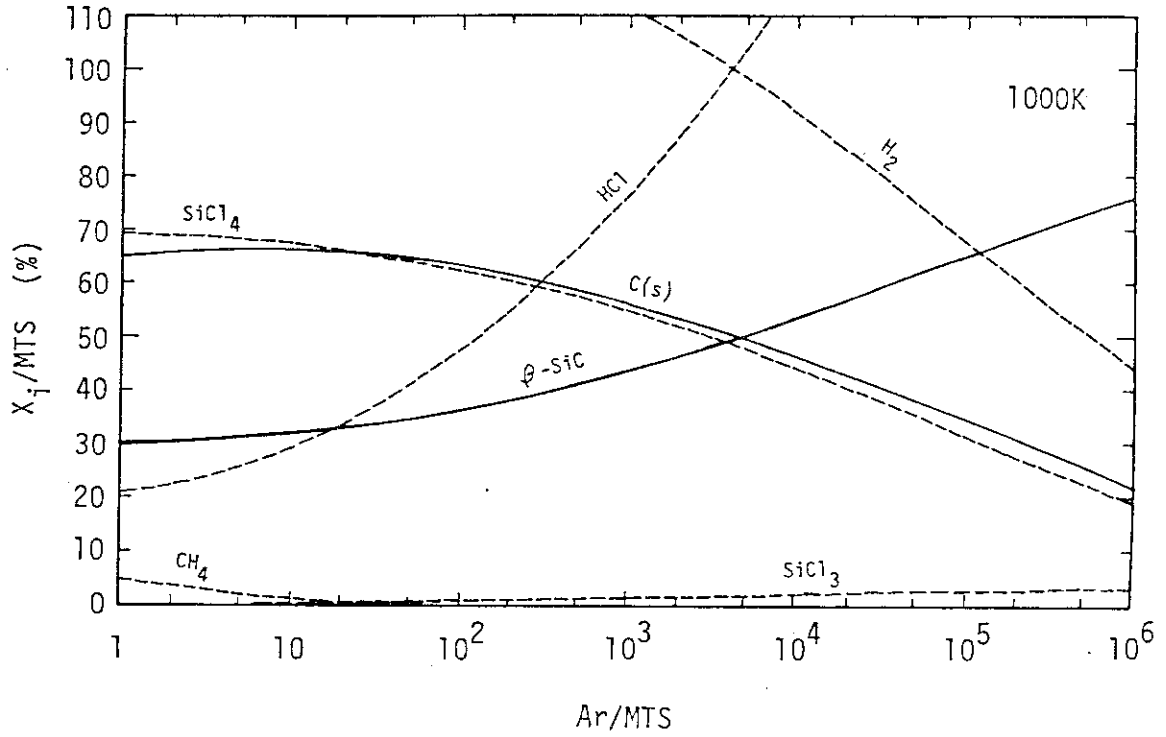


Fig. 10 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the Ar-MTS system at 1000K and 1atm.

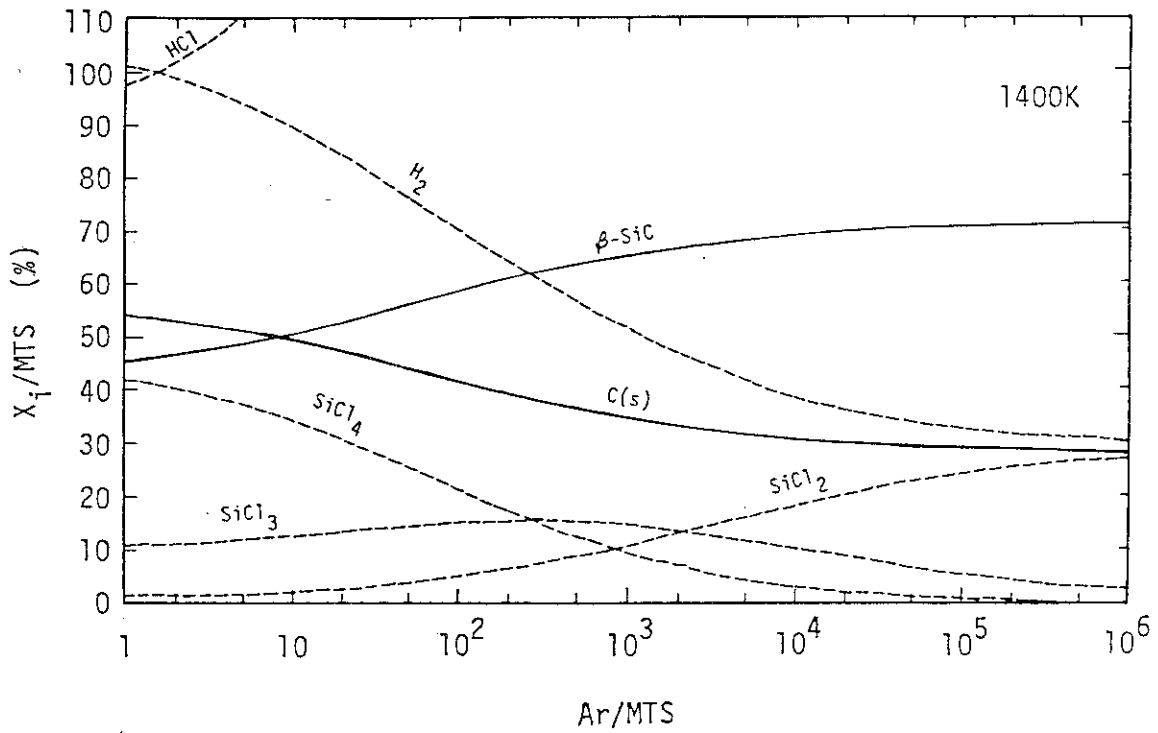


Fig. 11 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the Ar-MTS system at 1400K and 1atm.

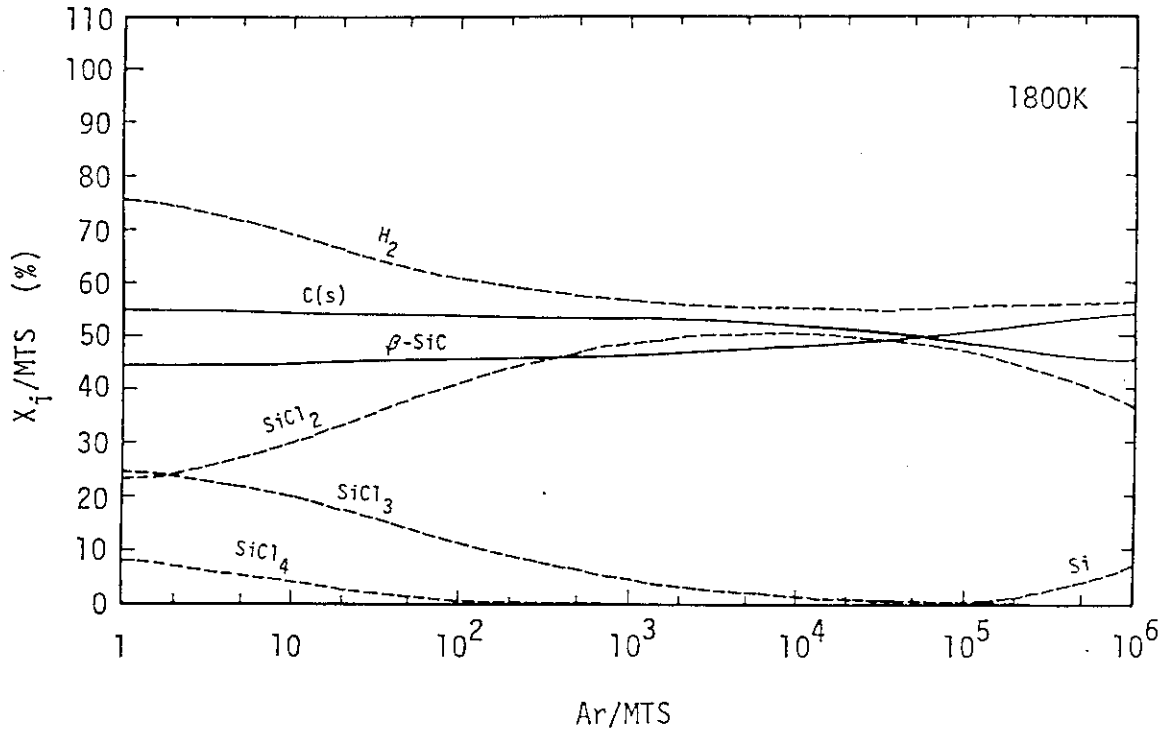


Fig. 12 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the Ar-MTS system at 1800K and 1atm.

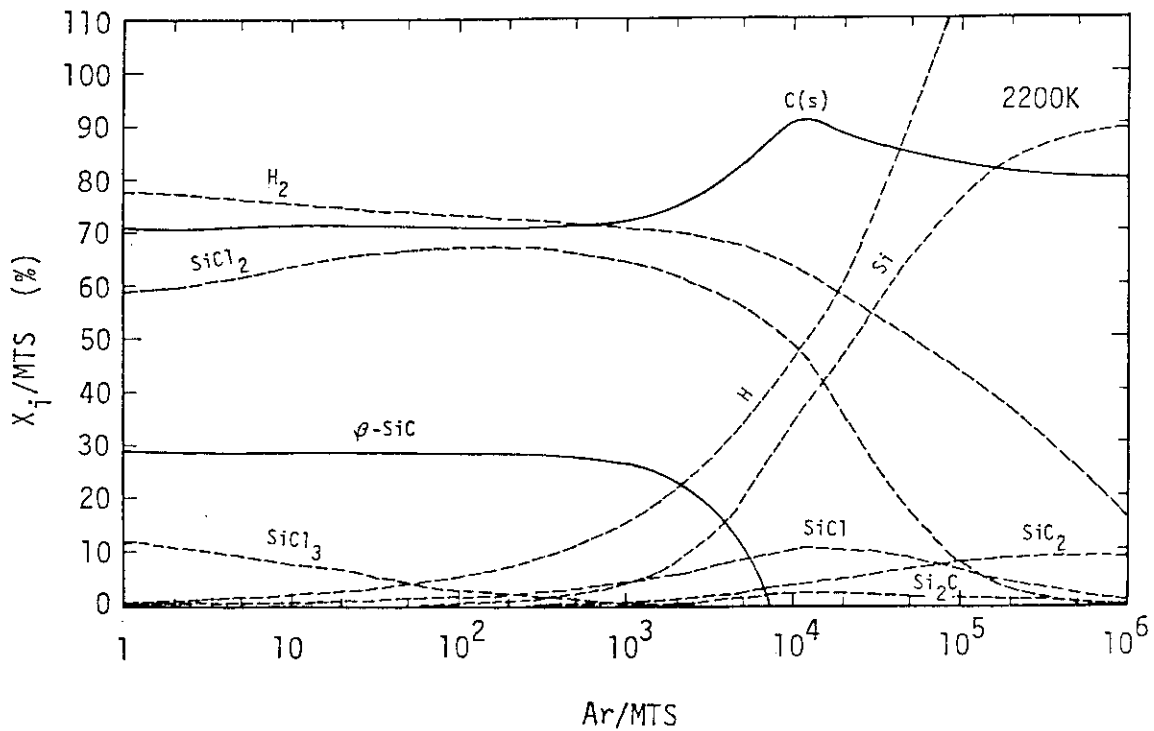


Fig. 13 Equilibrium composition of vapor and condensed phases in the Ar-MTS system at 2200K and 1atm.

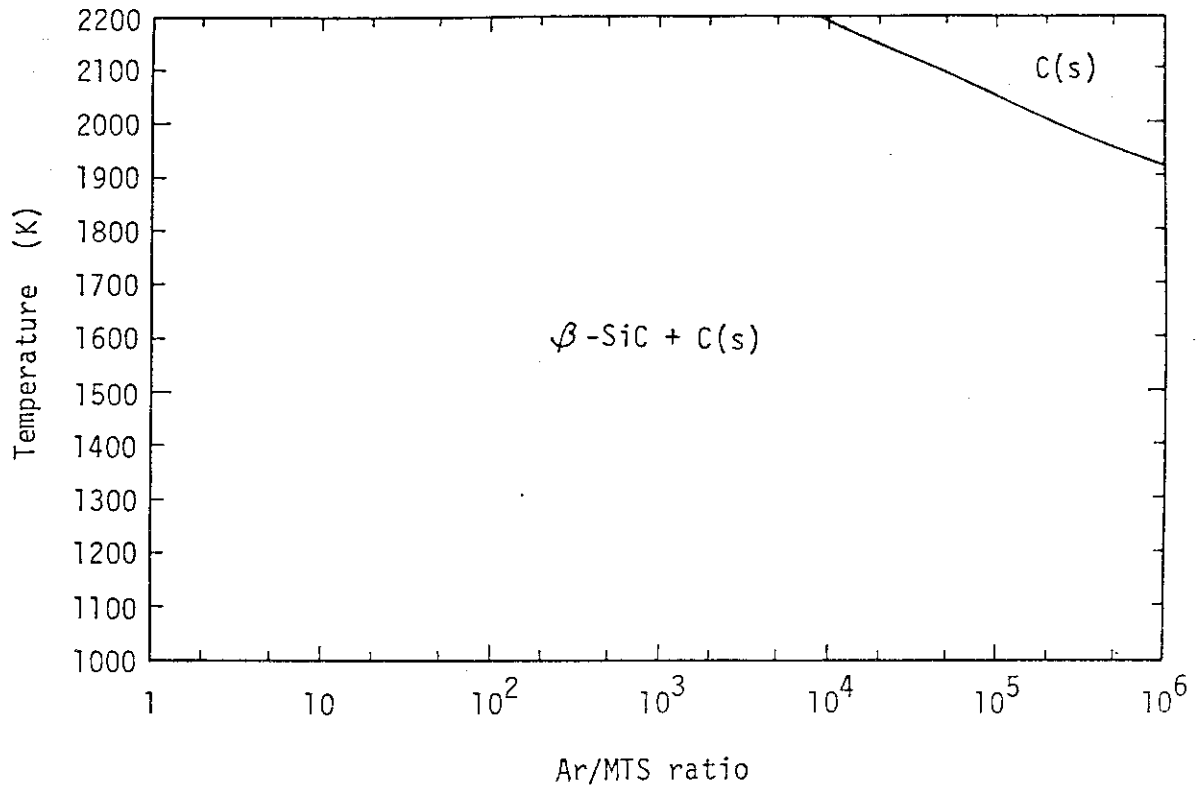


Fig. 14 CVD phase diagram for the Ar-MTS system at 1atm.

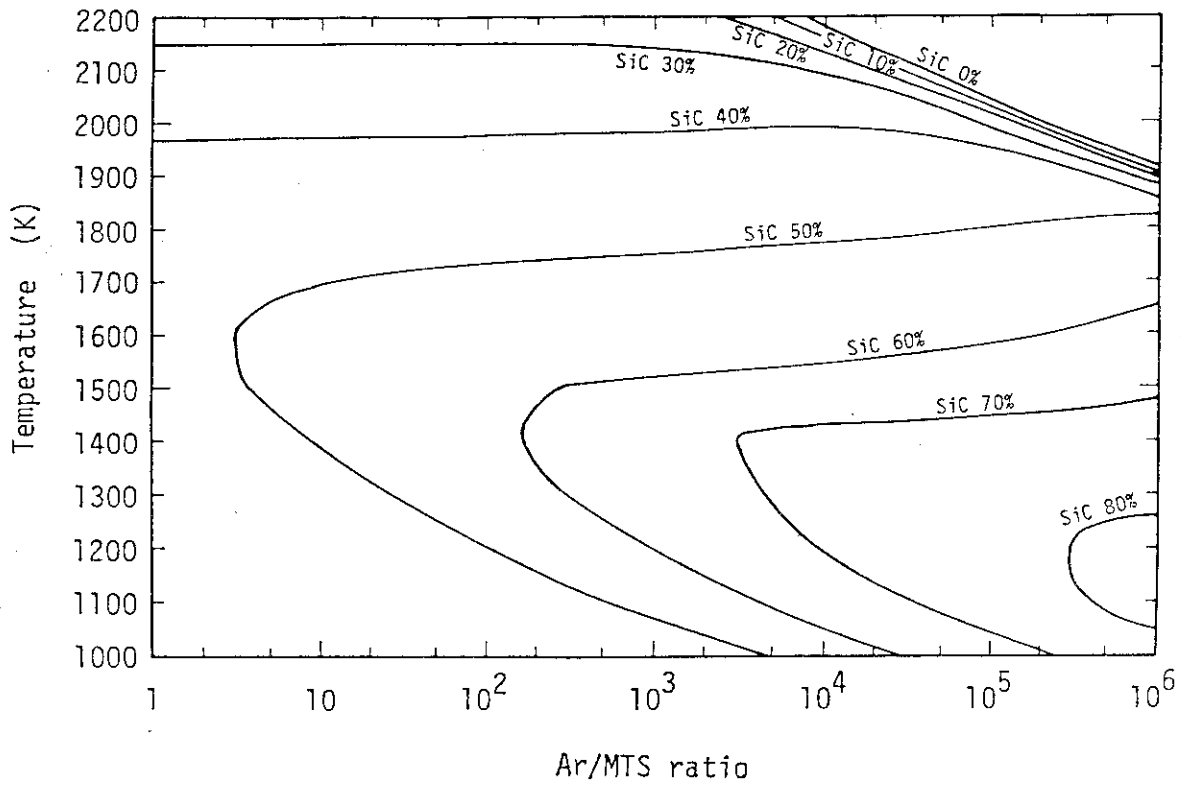


Fig. 15 Isoefficiency lines for the deposition of β -SiC in the Ar-MTS system at 1atm.

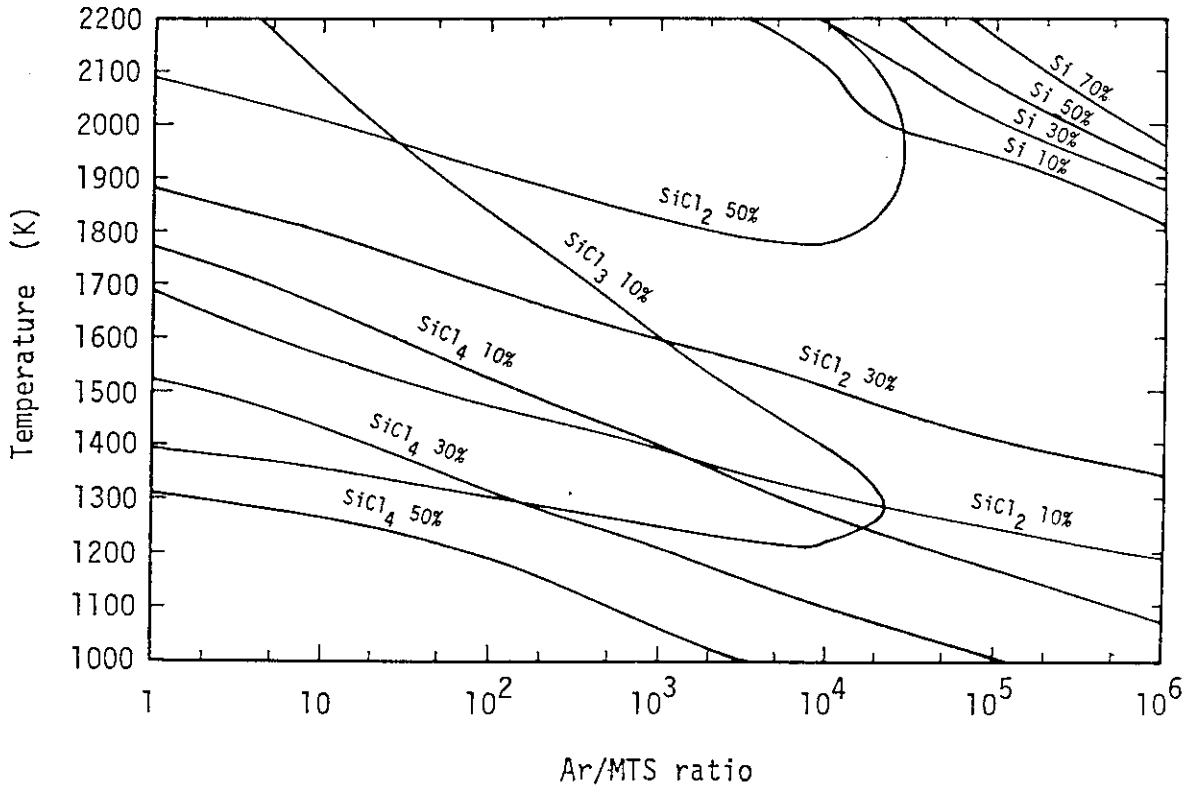


Fig. 16 Isoefficiency lines for the gaseous species in the Ar-MTS system at 1atm.

Temperature (K)	2200	1,2	1,2	1,2	1,2	2,4	2,4	2,4
	2000	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2,4	2,4
	1800	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	1600	1,3	1,2,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	1400	1,3	1,3	1,3	1,2,3	1,2	1,2	1,2
	1200	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2,3	1,2
	1000	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
		1	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
		Ar/MTS						

1. $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 3\text{HCl}(\text{g})$
2. $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{SiCl}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
3. $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
4. $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{Si}(\text{g}) + 3\text{HCl}(\text{g})$

Fig. 17 Overall equations in the Ar-MTS system at 1atm.

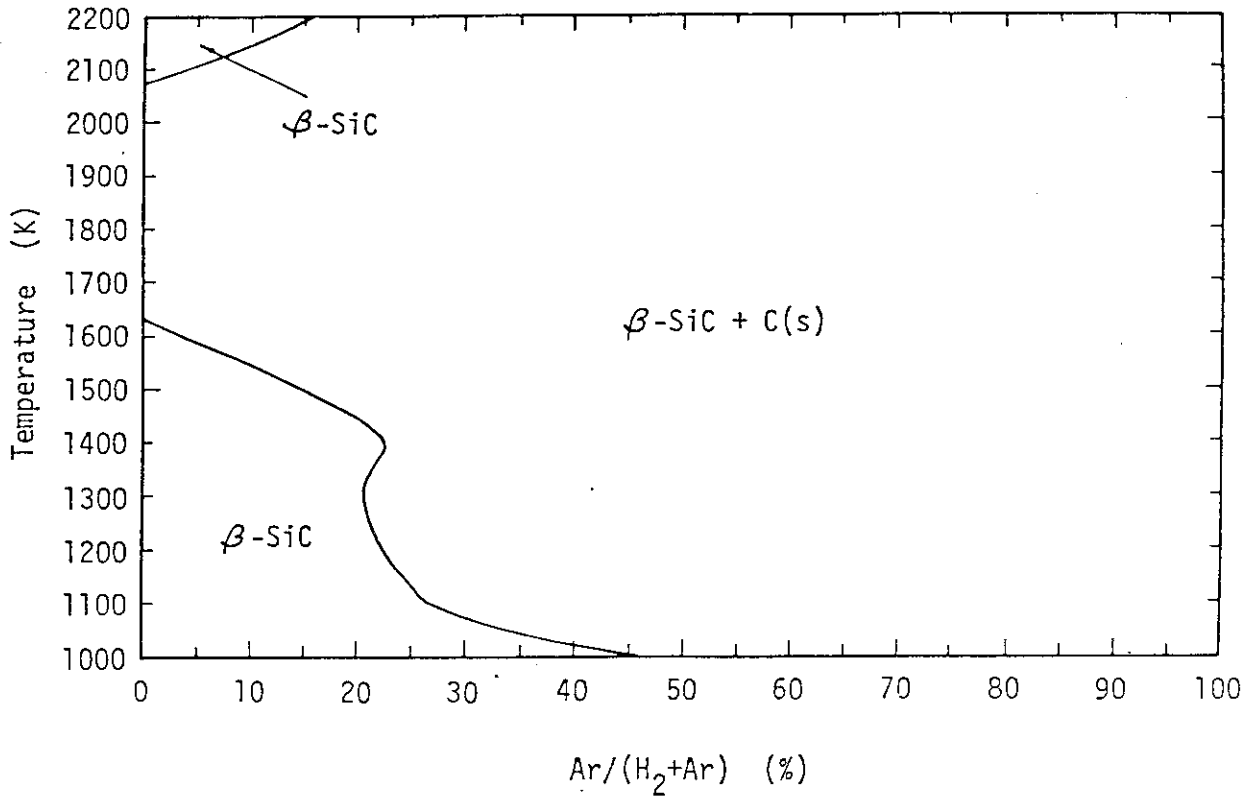


Fig. 18 CVD phase diagram for the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=20.

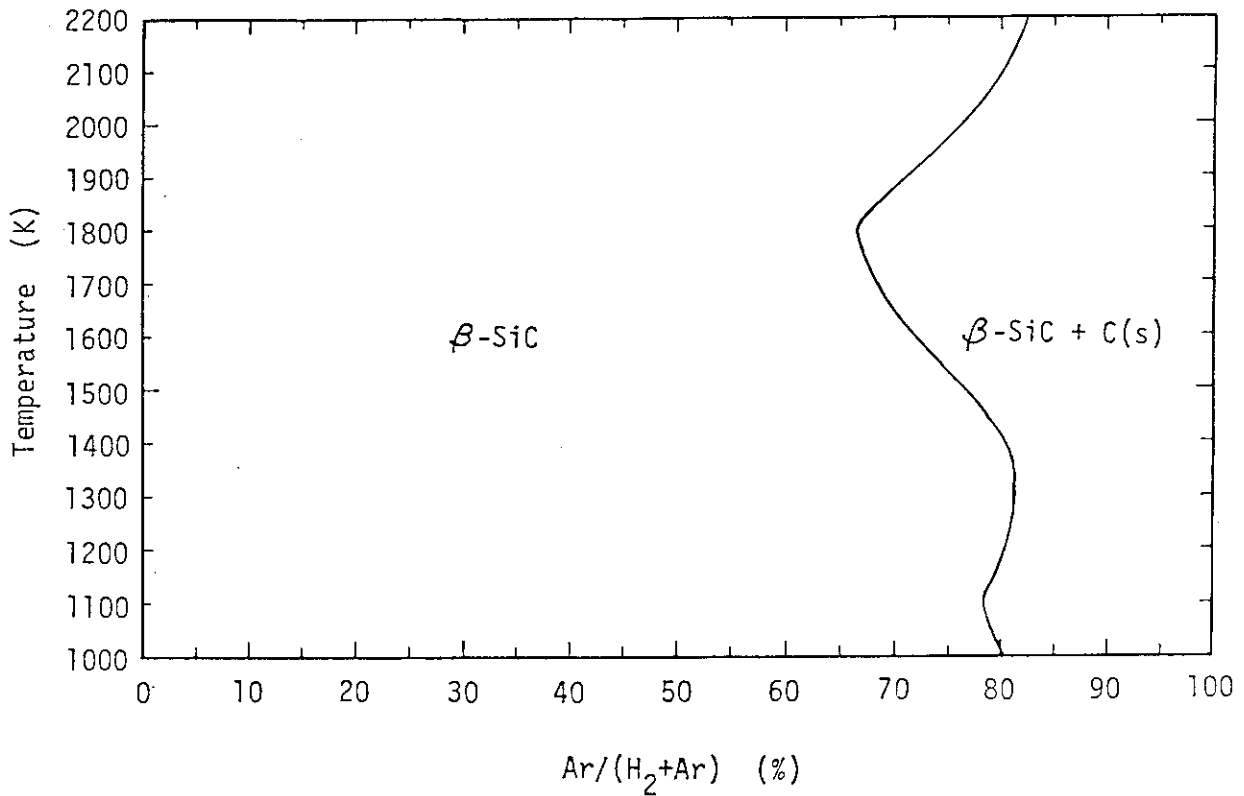


Fig. 19 CVD phase diagram for the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=10².

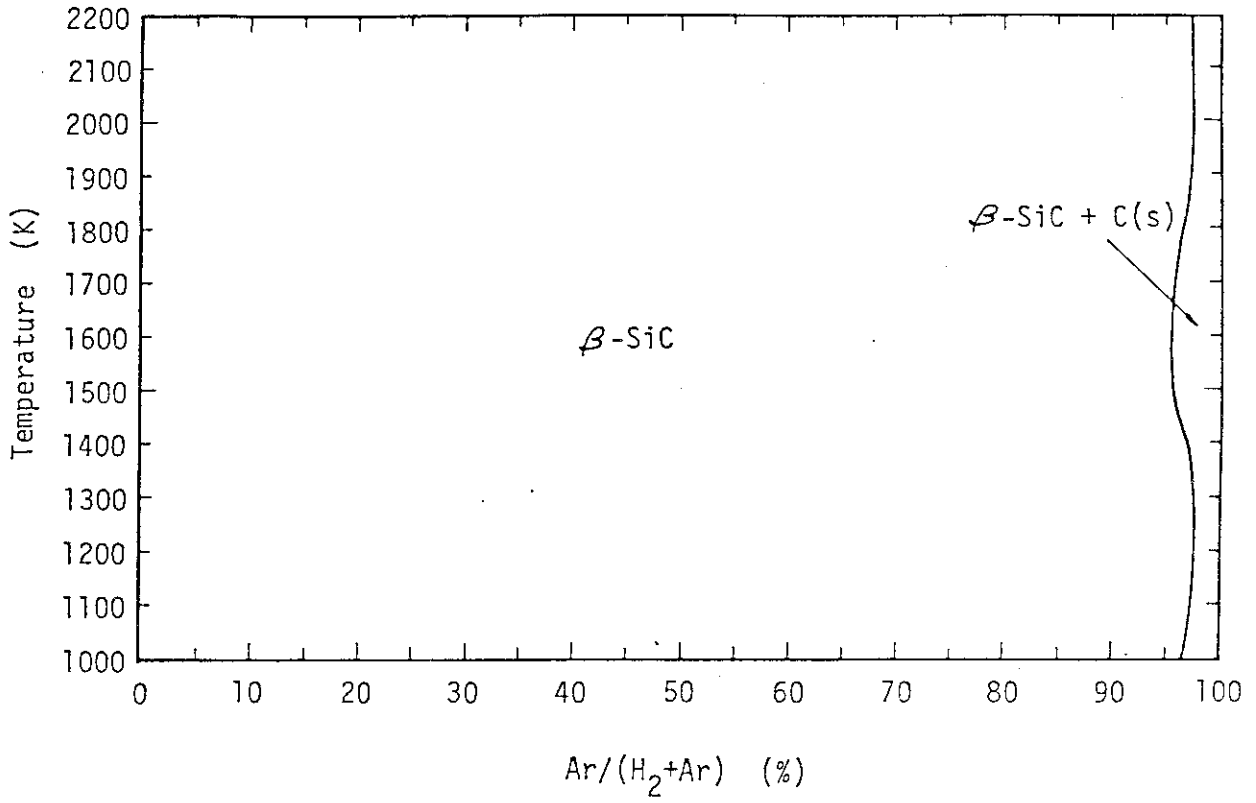


Fig. 20 CVD phase diagram for the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=10³.

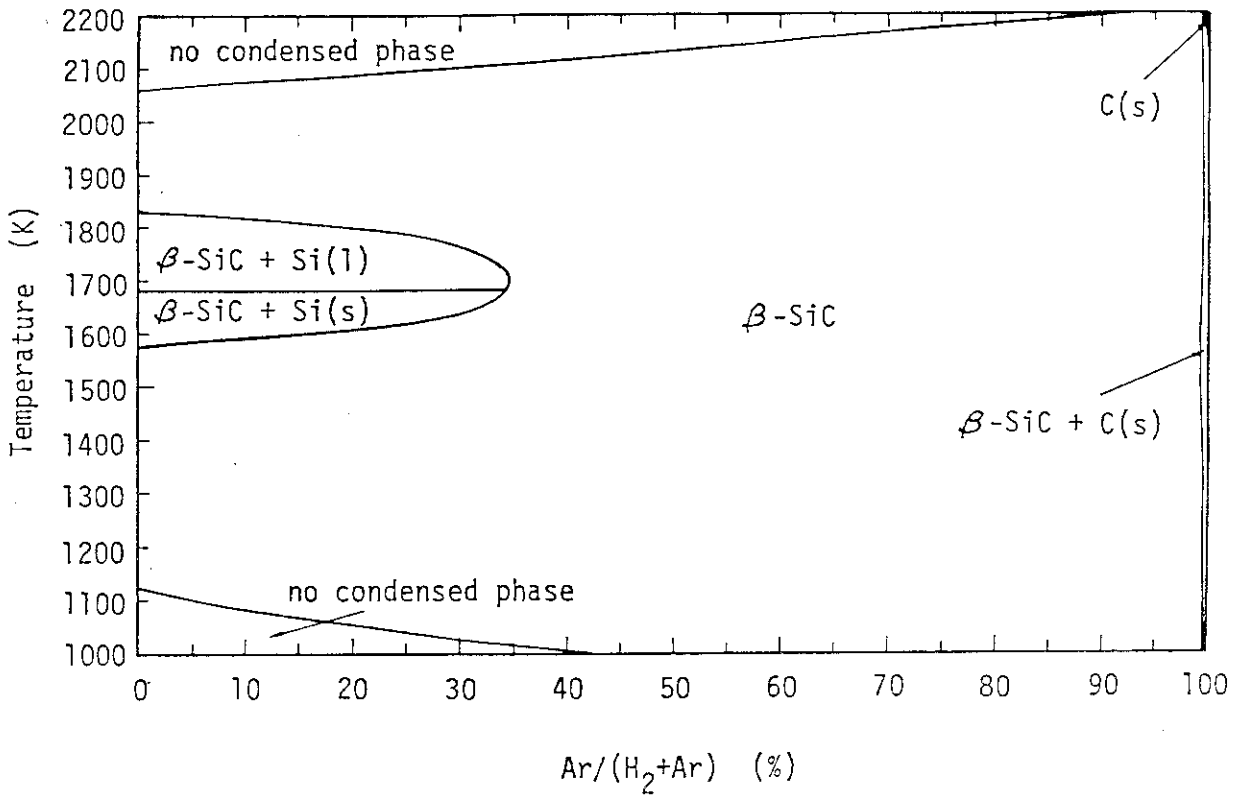


Fig. 21 CVD phase diagram for the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=10⁴.

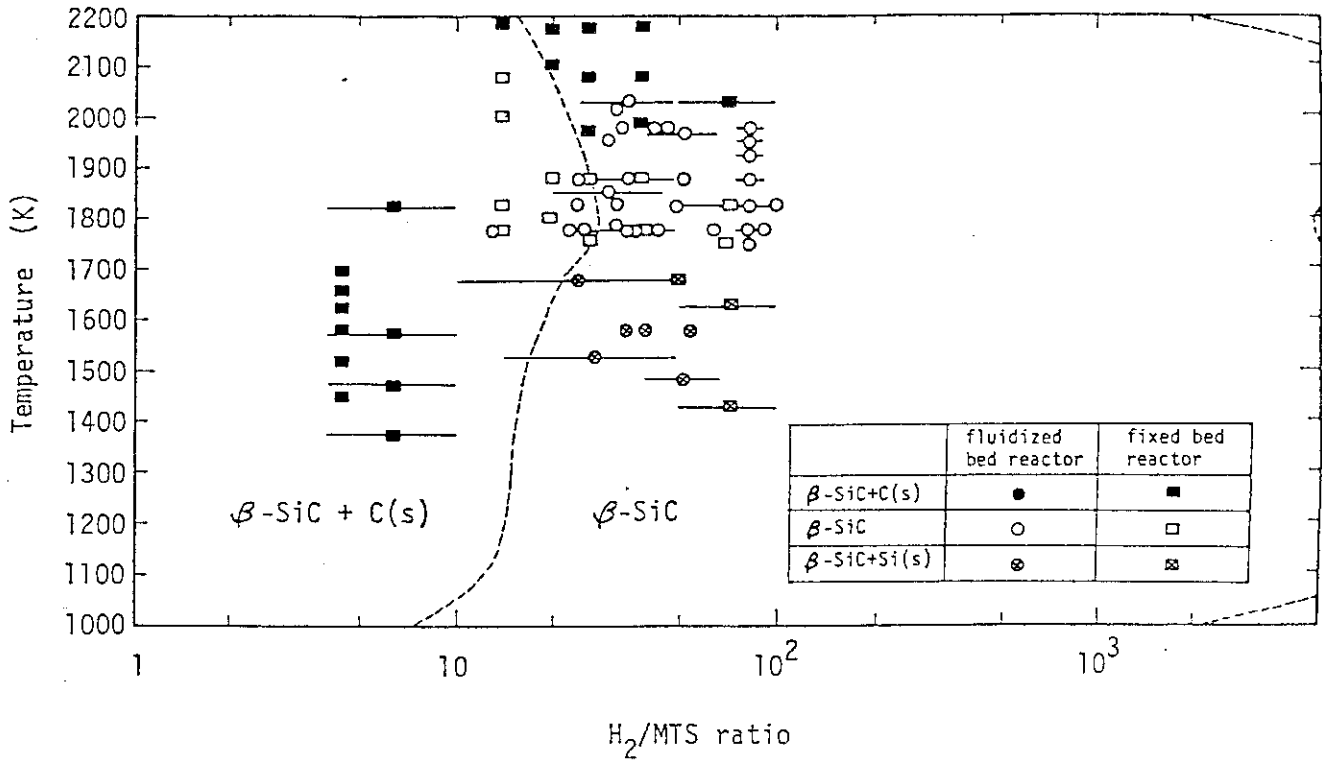


Fig. 22 Comparison between calculated CVD Phase diagram and experimental results in the H₂-MTS system at 1atm.

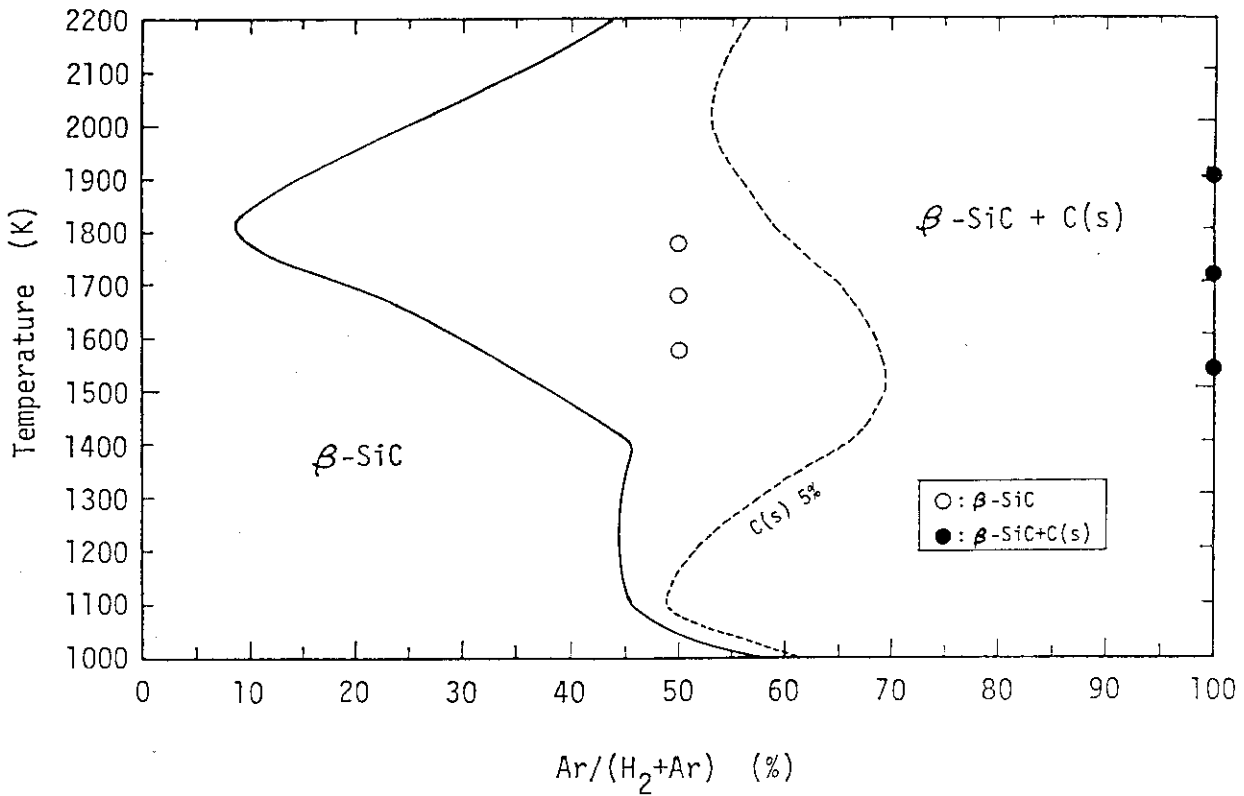


Fig. 23 Comparison between calculated CVD phase diagram and experimental results in the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=30.

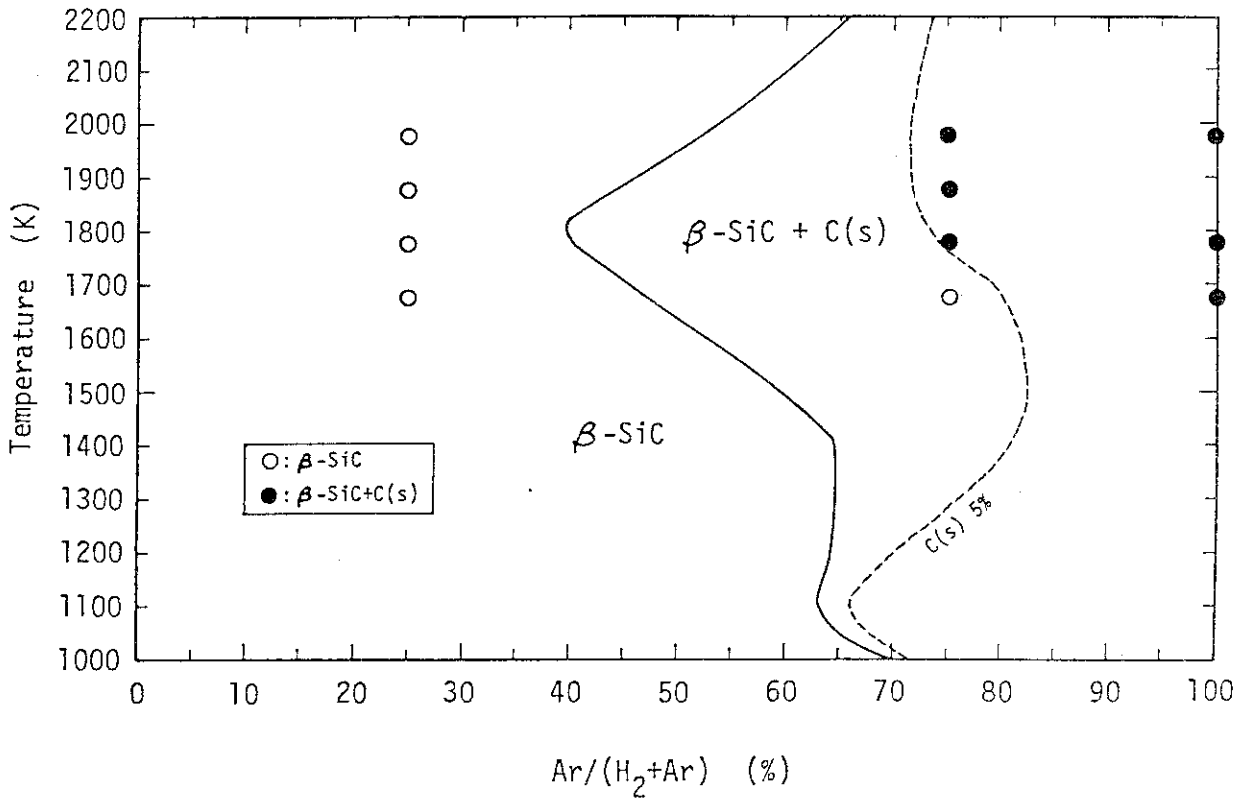


Fig. 24 Comparison between calculated CVD phase diagram and experimental results in the H₂-Ar-MTS system at 1atm and (H₂+Ar)/MTS=50.