

JAERI-Research

95-045



エチルトリクロロシランを用いた
CVD-SiCの熱力学計算

1995年6月

中野純一・山田禮司

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、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。

入手の間合わせは、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、お申し越してください。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。

This report is 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, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 ㈱原子力資料サービス

エチルトリクロロシランを用いたCVD-SiCの熱力学計算

日本原子力研究所東海研究所材料研究部

中野 純一・山田 禮司

(1995年5月19日受理)

自由エネルギー最小化法に基づく化学平衡状態計算プログラムSOLGASMIX-PVを用いて、 $C_2H_5SiCl_3-H_2-Ar$ 系の化学蒸着(CVD)に関して熱力学計算を行い、CVD-状態図を得た。 $C_2H_5SiCl_3-H_2$ 系では、 $\beta-SiC+C$ 、 $\beta-SiC$ 、 $\beta-SiC+Si(l)$ 、 $Si(l)$ 、 $\beta-SiC+Si(s)$ 、および $Si(s)$ が蒸着する領域が存在することがわかった。 $C_2H_5SiCl_3-Ar$ 系では、 $\beta-SiC+C$ および C 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を比較した結果、 $\beta-SiC+C$ が蒸着すると計算された領域において、 $\beta-SiC+C$ 、 $\beta-SiC$ 、または $\beta-SiC+Si(s)$ が蒸着することがわかった。CVDにおける最適なガスのモル比と蒸着温度に関しては、 $(Ar+H_2)/C_2H_5SiCl_3$ モル比1000~10000、 Ar/H_2 モル比0.43~1.5、蒸着温度1100~1500Kのときに、原料のSi原子は最も効率よく $\beta-SiC$ として蒸着し、 $\beta-SiC$ 単相を生成することが明らかになった。

Thermodynamic Calculations for Chemical Vapor Deposition
of Silicon Carbide using Ethyltrichlorosilane

Junichi NAKANO and Reiji YAMADA

Department of Materials Science and Engineering
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 19, 1995)

The computer code SOLGASMIX-PV, which is based on the free energy minimization method, was used to calculate the equilibrium composition of the $C_2H_5SiCl_3-H_2-Ar$ system. In the $C_2H_5SiCl_3-H_2$ system, the calculation results showed that $\beta-SiC+C$, $\beta-SiC$, $\beta-SiC+Si(l)$, $Si(l)$, $\beta-SiC+Si(s)$, and $Si(s)$ would be deposited, whereas $\beta-SiC+C$ and C would be deposited in the $C_2H_5SiCl_3-Ar$ system.

By comparing the calculated results with the experimental results from the literature, in the region calculated as $\beta-SiC+C$ to be deposited, $\beta-SiC+C$, $\beta-SiC$, or $\beta-SiC+Si(s)$ was deposited in the experiments. The calculations revealed that the gas mole ratios for CVD were optimum when the $(Ar+H_2)/C_2H_5SiCl_3$ took a value between 1000 and 10000, and the Ar/H_2 between 0.43 and 1.5. The deposition temperature was optimum between 1100-1500K. In this region, the Si atoms were most effectively used as source materials, and formed a single phase of $\beta-SiC$ on the substrate.

Keywords: Silicon Carbide, Chemical Vapor Deposition, Thermodynamic Calculation, Gibbs Free Energy, Ethyltrichlorosilane, CVD-phase Diagram

目 次

| | |
|--|---|
| 1. 結 言 | 1 |
| 2. 熱力学計算方法 | 2 |
| 3. 計算結果 | 3 |
| 3.1 C ₂ H ₅ SiCl ₃ -H ₂ 系 | 3 |
| 3.2 C ₂ H ₅ SiCl ₃ -Ar系 | 4 |
| 3.3 C ₂ H ₅ SiCl ₃ -H ₂ -Ar系 | 4 |
| 4. 考 察 | 5 |
| 4.1 報告されている熱力学計算結果との比較 | 5 |
| 4.2 報告されている蒸着実験結果との比較 | 6 |
| 4.3 CVD実験における最適モル比 | 7 |
| 5. ま と め | 7 |
| 謝 辞 | 8 |
| 参考文献 | 8 |

Contents

| | |
|--|---|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Method of Thermodynamic Calculation | 2 |
| 3. Results | 3 |
| 3.1 C ₂ H ₅ SiCl ₃ -H ₂ System | 3 |
| 3.2 C ₂ H ₅ SiCl ₃ -Ar System | 4 |
| 3.3 C ₂ H ₅ SiCl ₃ -H ₂ -Ar System | 4 |
| 4. Discussion | 5 |
| 4.1 Comparison with Calculated Results from the Literature | 5 |
| 4.2 Comparison with Experimental Results from the Literature | 6 |
| 4.3 Optimum Mole Ratio for CVD Experiments | 7 |
| 5. Conclusions | 7 |
| Acknowledgements | 8 |
| References | 8 |

1. 緒 言

炭化ケイ素(SiC)は、工業的に二酸化ケイ素とコークスを1800~1900°Cに加熱することで得られる。SiCは、高硬度、高熱伝導性、低熱膨張率、低放射化性、耐酸化性、および高温で高強度を有するなどの優れた特性がある。特に、高純度 β -SiCは高温の水素およびヘリウム等の核融合炉環境においても安定であり、損耗によって発生するSiおよびCと他の第一壁材料との反応性も低いことから、核融合分野での利用も期待されている^{1,2)}。しかしながら、SiCは共有結合性が強いために焼結し難く、高密度の焼結体を得るためには、 Al_2O_3 、Be等の焼結助剤を使用している。焼結助剤は焼結体の緻密化を促進させる役目をするが、高温においては粒界相がガラス相への転移、あるいは酸化蒸発³⁾を生じるので焼結体の特性劣化の要因となる。

化学蒸着法(Cheical Vapor Deposition, CVD)では、原料および熱エネルギーを供給しながら化学反応をおこさせ、その系で蒸気圧の低いものを基盤上に蒸着析出させる作製法である。そのために、焼結助剤を用いず、高純度の生成物を作製することが可能となる。このとき、蒸着基盤に気孔率の大きいもの、あるいは繊維クロスプリフォームなどを用いて、気体分子を浸透させながら蒸着する方法が化学蒸着浸透法(Cheical Vapor Infiltration, CVI)である。この方法は、気孔や繊維間の充填法として使用され、複合材料を作製する一つの手段となっている。

一般的なSiCのCVDにおいては、 $SiH_4-CH_4-H_2$ 系のようなSiの供給源としてシラン系物質、Cの供給源として炭化水素ガスを用いるようなSiとCを異なる物質から供給する場合と、メチルトリクロロシラン(CH_3SiCl_3 , MTS)- H_2 系のように1分子内にSi原子およびC原子が共存する物質を用いて、SiおよびCを同一物質から供給する場合がある⁴⁾。SiとCを異なる物質から供給する場合においても、Si源としては $SiCl_4$ 、 SiH_2Cl_2 等がある。いずれの場合もそれらの物質を反応物として1000°C付近に加熱することで、SiCが生成される。同一分子をSi源およびC源とする場合は、MTSを用いるのが一般的であるが、野田ら⁵⁾はエチルトリクロロシラン($C_2H_5SiCl_3$, ETS)をSiおよびCの供給源とした $C_2H_5SiCl_3-H_2$ 系で蒸着実験を行い、CVD-SiCを得たと報告している。MTSは、1分子内におけるC/Siモル比が1であることからSiC生成には適しているが、実際のCVDではMTS内のH原子やキャリアーガスとして使用する H_2 分子によって副生成物である CH_4 が生じるために、MTS内の全C原子がSiCとなるものではない。そのため、1分子内におけるC/Siモル比が2であるETSを反応物として用いることは、SiCの生成効率を向上させる可能性がある。また、蒸着の際には反応系に適当な圧力を与えると同時に、ETS内に含まれるCl原子の除去のために、ETS等のキャリアーガスとして、 H_2 ガスを使用しなければならないが、多量の H_2 ガスを使用することは安全性の面から望ましいことではない。そこで、 H_2 からArに一部置換することで、 H_2 ガスの使用量を抑さえながらキャリアーガスの機能を満たすと考えられる。その点に関して、 β -SiCを蒸着する上で最適な H_2/Ar モル比を知ることは重要であり、その一方法として、化学平衡状態での熱力学計算がある。

CVDによるSiCの熱力学計算の報告としては、Kingtonら⁶⁾の行った $SiH_4-CH_4-H_2$ 系、 $SiCl_4-CCl_4-H_2$ 系等、湊ら^{7,8)}による $CH_3SiCl_3-H_2-Ar$ 系、Fischmanら⁹⁾のSi-C-Cl-H系などがある。しかしながら、 $C_2H_5SiCl_3-H_2-Ar$ 系におけるSiC蒸着の熱力学計算を行った報告はなされていない。

今回、SiCのCVDまたはCVI実験の前段階として、蒸着条件がおよぼす蒸着物組成および蒸着機構への影響を明らかにするために、 $C_2H_5SiCl_3-H_2-Ar$ 系の熱力学計算を行い、化学平衡状態を求め、 β -SiC

蒸着の最適なガス組成、蒸着温度条件に関する知見を得た。また、本報告での熱力学計算結果と報告されている計算結果および蒸着実験結果との比較・検討を行った。

2. 熱力学計算方法

平衡計算には、多相化学平衡計算プログラムSOLGASMIX-PV¹⁰⁾を用いた。このプログラムは、任意の系が化学平衡状態であるならばその系全体としての自由エネルギーは最小となる、という原理に基づき平衡組成を計算するものである。自由エネルギーを最小化させることによって平衡状態を求める方法は、Whiteら¹¹⁾により開発された。以後、Eriksson^{12,13)}によって、理想気体および凝縮相の平衡状態のための計算プログラムSOLGASが開発され、ErikssonおよびRosen¹⁴⁾により、液相および固相における混合状態を計算できるSOLGASMIXへと改良された。SOLGASMIXにおける計算は定圧における状態を前提としており、Besmann¹⁰⁾は、これを圧力または体積を可変として計算できるように改良し、SOLGASMIX-PVとした。

任意の化学系の自由エネルギーは、次式で示される。

$$G = \sum_i n_i g_i = \sum_i n_i (g_i^\circ + RT \ln a_i) \quad \dots \dots \dots (1)$$

G: 系全体の自由エネルギー
 R: 気体定数
 T: 絶対温度
 a: 化学種iの活量
 g_i[°]: 化学種iの化学ポテンシャル
 n_i: 化学種iのモル数

(1)式のほか、系全体の質量保存則による制限のもと、(1)式を最小とするようなn_iを求めるのが自由エネルギー最小化法である。このとき、系全体の自由エネルギーを計算するために基本となる熱力学量(g[°]/RT)が使用される。このg[°]/RTは既知量でなければならない。以下にその式を示す。

$$g^\circ/RT = \Delta_f G^\circ/RT = (1/R) [(G^\circ - H_{298}^\circ)/T] + \Delta_f H_{298}^\circ/RT \quad \dots \dots \dots (2)$$

Δ_fG[°]: ギブスの生成自由エネルギー
 Δ_fH₂₉₈[°]: 298Kにおける生成エンタルピー
 (G[°] - H₂₉₈[°])/T: 自由エネルギー関数

このため、生成が予想される化学種のギブスの生成自由エネルギー、または、自由エネルギー関数および298Kにおける生成エンタルピーの熱力学定数を入力することにより、任意の系の化学平衡状態が計算可能となる。

本計算における気相では、HCl, CH₄, SiCl₄, およびSiCl₂などをはじめとする38種類を、凝縮相では、α-SiC, β-SiC, Si, およびC(graphite)の4種類を対象とした。これらの合計42種類の化学種をTable.1に示す。主たる化学種が計算の対象から外れることを防ぐために、化学種の数はいできるだけ多く採用した。計算においては、各化学種のギブスの生成自由エネルギーを入力する熱力学定数とした。これらの値としては、JANAF熱化学表¹⁵⁾およびThermochemical Data of Pure Substances¹⁶⁾における数値を採用した。なお、C₂H₆, C₃H₄等の高次の炭化水素ガスについては、高温において不安定であり、JANAF熱化学表等において1000Kを越える温度での熱力学定数が記載されていないため、計算対象外とした。

C₂H₅SiCl₃-H₂-Ar系においては、全圧力、温度、H₂/ETSモル比、およびAr/H₂モル比が可変である。これらのうち、全圧力を1.01×10⁵Pa(1atm)一定とし、温度は1000~2000Kの範囲で変化させた。これらの計算条件は、湊ら⁷⁾のCH₃SiCl₃-H₂-Ar系での計算を参考にしている。

蒸着の最適なガス組成、蒸着温度条件に関する知見を得た。また、本報告での熱力学計算結果と報告されている計算結果および蒸着実験結果との比較・検討を行った。

2.熱力学計算方法

平衡計算には、多相化学平衡計算プログラムSOLGASMIX-PV¹⁰⁾を用いた。このプログラムは、任意の系が化学平衡状態であるならばその系全体としての自由エネルギーは最小となる、という原理に基づき平衡組成を計算するものである。自由エネルギーを最小化させることによって平衡状態を求める方法は、Whiteら¹¹⁾により開発された。以後、Eriksson^{12,13)}によって、理想気体および凝縮相の平衡状態のための計算プログラムSOLGASが開発され、ErikssonおよびRosen¹⁴⁾により、液相および固相における混合状態を計算できるSOLGASMIXへと改良された。SOLGASMIXにおける計算は定圧における状態を前提としており、Besmann¹⁰⁾は、これを圧力または体積を可変として計算できるように改良し、SOLGASMIX-PVとした。

任意の化学系の自由エネルギーは、次式で示される。

$$G = \sum_i n_i g_i = \sum_i n_i (g_i^\circ + RT \ln a_i) \quad \dots \dots \dots (1)$$

G: 系全体の自由エネルギー
 R: 気体定数
 T: 絶対温度
 a_i: 化学種iの活量
 g_i[°]: 化学種iの化学ポテンシャル
 n_i: 化学種iのモル数

(1)式のほか、系全体の質量保存則による制限のもと、(1)式を最小とするようなn_iを求めるのが自由エネルギー最小化法である。このとき、系全体の自由エネルギーを計算するために基本となる熱力学量(g[°]/RT)が使用される。このg[°]/RTは既知量でなければならない。以下にその式を示す。

$$g^\circ/RT = \Delta_f G^\circ/RT = (1/R) [(G^\circ - H_{298}^\circ)/T] + \Delta_f H_{298}^\circ/RT \quad \dots \dots \dots (2)$$

Δ_fG[°]: ギブスの生成自由エネルギー
 Δ_fH₂₉₈[°]: 298Kにおける生成エンタルピー
 (G[°] - H₂₉₈[°])/T: 自由エネルギー関数

このため、生成が予想される化学種のギブスの生成自由エネルギー、または、自由エネルギー関数および298Kにおける生成エンタルピーの熱力学定数を入力することにより、任意の系の化学平衡状態が計算可能となる。

本計算における気相では、HCl, CH₄, SiCl₄, およびSiCl₂などをはじめとする38種類を、凝縮相では、α-SiC, β-SiC, Si, およびC(graphite)の4種類を対象とした。これらの合計42種類の化学種をTable.1に示す。主たる化学種が計算の対象から外れることを防ぐために、化学種の数にはできるだけ多く採用した。計算においては、各化学種のギブスの生成自由エネルギーを入力する熱力学定数とした。これらの値としては、JANAF熱化学表¹⁵⁾およびThermochemical Data of Pure Substances¹⁶⁾における数値を採用した。なお、C₂H₆, C₃H₄等の高次の炭化水素ガスについては、高温において不安定であり、JANAF熱化学表等において1000Kを越える温度での熱力学定数が記載されていないため、計算対象外とした。

C₂H₅SiCl₃-H₂-Ar系においては、全圧力、温度、H₂/ETSモル比、およびAr/H₂モル比が可変である。これらのうち、全圧力を1.01×10⁵Pa(1atm)一定とし、温度は1000~2000Kの範囲で変化させた。これらの計算条件は、湊ら⁷⁾のCH₃SiCl₃-H₂-Ar系での計算を参考にしている。

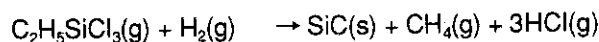
3. 計算結果

3.1 $C_2H_5SiCl_3-H_2$ 系

この系では、温度および H_2/ETS を変数とした。 $H_2/ETS=1\sim 10^6$ の間で変化させたときのCVD-状態図をFig.1に示す。ここでは、 $\beta-SiC+C$ 、 $\beta-SiC$ 、 $\beta-SiC+Si(l)$ 、 $Si(l)$ 、 $\beta-SiC+Si(s)$ 、 $Si(s)$ 、および何も凝縮しない領域の合計7領域が存在している。なお、(s)および(l)は、それぞれ固相および液相を示す。 $\beta-SiC$ は、 $H_2/ETS=1\sim 10^5$ までの範囲にわたって凝縮している。 H_2 量の少ないところでCが、 H_2 量の多いところで $Si(l)$ および $Si(s)$ が生成している。ここでの凝縮相である $\beta-SiC$ 、C、およびSiの等効率線図をFig.2に示す。 $\beta-SiC$ およびSiに対する等効率曲線は、反応に導入したSi原子のうち、 $\beta-SiC$ およびSi生成に寄与したSi原子の反応収率をそれぞれ示している。同様に、Cの等効率曲線は導入したC原子のうちC相として凝縮した反応収率を示している。 $\beta-SiC$ が90%以上凝縮するのは $H_2/ETS=10\sim 10^5$ までの広い範囲にわたっているが、その領域の低 H_2 側では $\beta-SiC$ 以外にCも凝縮する2相領域となっている。Fig.1から明らかなように、このCの凝縮する領域は高温になるにしたがい拡大しているが、 $\beta-SiC$ の収率も高温部において高くなるために、Cの収率は高温部において高いものではなく、Cの収率70%以上の部分は1350K以下で現れている。

同じく、このときに気相中に存在する化学種のうち、Si原子を含むもの、およびC原子を含むものの等効率線図をFig.3および4にそれぞれ示す。その際、収率が10%以上の化学種のみを対象とした。また、SiもCも含まない気相化学種としてHClがCVD-状態図全域で生成している。Fig.2から明らかなように、中央部ではSiの90%以上が $\beta-SiC$ となって凝縮するために、Fig.3ではSiを含む気体があまり生成していない。したがって、図の周辺部、すなわち、 H_2/ETS モル比の高い部分および低い部分の低温および高温部において、それぞれの温度および H_2/ETS により、 $SiCl_4$ 、 $SiCl_2$ 、 SiH_3Cl 、 SiH_4 、 SiH 、およびSiの6種類が主に生成している。気相においては、 H_2 量の少ないところでは $SiCl_4$ 、 $SiCl_2$ が、 H_2 量の多いところで SiH_4 、 SiH が生成している。特に、Fig.1の何も凝縮しない領域と重なる部分では、Siがすべて気相となるために SiH_3Cl 、 SiH_4 等の反応収率が著しく高くなっていることに加え、その温度が高くなるにしたがい、主たる気相化学種が SiH_3Cl 、 SiH_4 、 SiH 、Siの順になり、熱分解が進行したものに变化している。Fig.4においては、 CH_4 および C_2H_2 の2種類が生じている。 CH_4 は H_2 量の増加と共に増加しており、何も凝縮しない領域と重複する部分では90%以上の高収率となっている。 C_2H_2 は約1700K以上の高温でのみ生成しており、その反応収率も $H_2/ETS=10^3$ で最も多くなっている。

上記の気相化学種の他にHClがCVD-状態図全域にわたって生じているが、Fig.1~4を比較することにより、この系で生じた化学反応を推測することができる。たとえば、 $H_2/ETS=10^3$ 、1200K、付近の領域では、凝縮相が $\beta-SiC$ 、気相として生じている主な化学種が SiH_3Cl 、 CH_4 、およびHClであることから以下の化学反応が推測される。



このようにして得られた、ETS- H_2 系における全体の反応を、Fig.5に示す。温度および H_2/ETS の変化に応じて化学反応も変化していくことがわかる。 $H_2/ETS=10^5\sim 10^6$ の高温部では、気相化学種の種類が増えたために化学反応の数も増加し、反応全体が複雑化している。

3.2 C₂H₅SiCl₃-Ar系

この系では、温度およびAr/ETSを変数とした。Ar/ETS=1~10⁶の間で変化させたときのCVD-状態図をFig.6に示す。β-SiC+CおよびC単相の2領域しか存在していない。すなわち、反応系にH₂を加えないと系全体にわたってCが凝縮することになる。凝縮相のβ-SiCおよびCの等効率線図をFig.7に示す。全体的に等効率曲線の間隔は疎であり、Ar量の増加にともない、β-SiC量は緩やかに増加している。しかしながら、1800K以上の温度では、等効率曲線の間隔が密になり、β-SiC量は急激に低下している。

Siを含む気相化学種の等効率線図をFig.8に示す。この系では、H原子はETS内に含まれるH原子以外には存在しないので、10%以上生成するものはSiCl₄、SiCl₂、およびSiの3種類しかない。SiCl₄は主に低温側で、SiCl₂は高温側で生成量が増加する。Cを含む気相化学種については、反応に関与するC原子の大部分がβ-SiC、またはC相となって蒸着してしまうのでこの系ではほとんど生成しない。なお、この系においても、HClがわずかながら気相化学種として全領域で生成している。

Fig.5の場合と同様に、Fig.6~8を比較して得られたETS-Ar系における全体の反応をFig.9に示す。この場合はETSの分解反応が基本となっており、主な化学反応は4通りしかない。ほぼ全域にわたって生じている反応は、C₂H₅SiCl₃(g) → SiC(s) + C(s) + H₂(g) + 3HCl(g)である。しかしながら、高温、高Ar/ETSモル比の領域において、C₂H₅SiCl₃(g) → Si(g) + 2C + H₂(g) + 3HCl(g)反応になっていることがわかる。

3.3 C₂H₅SiCl₃-H₂-Ar系

C₂H₅SiCl₃-H₂-Ar系における計算の前に、3.1および3.2節で述べたように、その両極端であるC₂H₅SiCl₃-H₂系およびC₂H₅SiCl₃-Ar系の2つの系の化学平衡状態の計算を行ったが、C₂H₅SiCl₃-H₂系ではβ-SiC単相が存在するのに対し、C₂H₅SiCl₃-Ar系ではβ-SiC単相は生じていない。H₂に換わってArを混合させた場合に、β-SiC単相が生じる(Ar+H₂)/ETSモル比の限界を評価することができる。

(Ar+H₂)/ETSのモル比を10²、10³、10⁴、および10⁵一定とし、Ar/(Ar+H₂)モル比を変化させたときのCVD-状態図をFig.10, 14, 18, および22にそれぞれ示す。(Ar+H₂)/ETS=1および10については、それぞれの両極端であるETS-H₂系およびETS-Ar系でどちらもβ-SiC+Cとなっており、凝縮相の変化がみられないことが予想されるために計算を行わなかった。また、(Ar+H₂)/ETS=10⁶については、何も凝縮しない領域がかなりの部分を占めることが予想されるために、これも計算から外した。(Ar+H₂)/ETS=10²および10³では、β-SiCおよびβ-SiC+Cの2領域のみ存在しており、(Ar+H₂)/ETS=10⁴では、β-SiC、β-SiC+C、および何も蒸着しない領域の3領域となっている。(Ar+H₂)/ETS=10⁵では、β-SiC、β-SiC+C、β-SiC+Si(l)、β-SiC+Si(s)、Si(s)、および何も蒸着しない領域の6領域である。これらの(Ar+H₂)/ETSモル比のときにおける凝縮相の等効率曲線をFig.11, 15, 19, および23にそれぞれ示す。β-SiCが90%以上の高い効率で蒸着する領域、およびβ-SiC単相領域は、(Ar+H₂)/ETS=10²から10⁴になるにしたがい増大するが、(Ar+H₂)/ETSモル比が10⁴を越えて10⁵になると縮小する。C相の等効率曲線は、高(Ar+H₂)/ETSモル比になるにしたがい、β-SiC+CのうちのC相の凝縮領域が減少していることもあり、各図ともAr/(Ar+H₂)=100%側へ移動、集中している。

同様に(Ar+H₂)/ETS=10²~10⁵の場合のSiを含む気相化学種の等効率曲線をFig.12, 16, 20, および

24にそれぞれ示す。Fig.12, 16, および20においては, Siが β -SiCとして凝縮する分, Siを含む気相化学種の生成量は少なくなっている。Fig.22において何も凝縮しない領域が低温および高温部に存在するために, Fig.24中には気相化学種が多数, 広域に生じることになる。同様に, Cを含む気相化学種の等効率曲線をFig.13, 17, 21, および25にそれぞれ示す。 $(Ar+H_2)/ETS$ モル比の増加にしたがい CH_4 量が増加している。 C_2H_2 量の効率曲線については $(Ar+H_2)/ETS=10^3$ のときに低 $Ar/(Ar+H_2)$ 側において低い温度領域へ拡大しているが, $(Ar+H_2)/ETS=10^4$ および 10^5 では高 $Ar/(Ar+H_2)$ 側において同様に拡大している。このことは, C_2H_2 が生成されるのには, H_2 分圧が大きすぎても, また, 小さすぎても生成しにくいことを示唆している。

Fig.1, 6, 10, 14, 18, および22のCVD-状態図を組み合わせた $C_2H_5SiCl_3-H_2-Ar$ 系における3次元的な模式図をFig.26に示す。両端に $C_2H_5SiCl_3-H_2$ 系および $C_2H_5SiCl_3-Ar$ 系を配置し, $(Ar+H_2)/ETS$ モル比が $10^2, 10^3, 10^4$, および 10^5 の場合のそれぞれのCVD-状態図が相当する位置に配している。これにより, 各図の相互関係および β -SiCをはじめとする凝縮物の領域の全体的な変化がうかがえる。

4. 考 察

4.1 報告されている熱力学計算結果との比較

湊ら⁷⁾は, 熱力学データをJANAF熱化学表から採用し, 計算コードにSOLGASMIX-PVを用い, 温度範囲1000~2200K, 圧力 $1.01 \times 10^5 Pa$ (1atm), $H_2/MTS=1 \sim 10^6$, $Ar/MTS=1 \sim 10^6$ での $MTS-H_2-Ar$ 系の熱力学計算を行っている。このうち, 温度範囲1000~2000Kまでの $MTS-H_2$ 系での結果を破線で示し, Fig.1に重ね合わせたものをFig.27に示す。図から明らかなように, 凝縮相の数および種類は, $MTS-H_2$ 系と $ETS-H_2$ 系の場合で同じであるが, 原料としてETSを用いた場合の方がC原子が多く導入されているために β -SiC+Cの領域が高 H_2/ETS モル比側へ広がっている。それにともない, β -SiC単相領域も高 H_2/ETS モル比側へ広がっている。そのため結果的には, β -SiC+Si(l), β -SiC+Si(s)を含む領域, および何も凝縮しない領域は縮小している。同様に, $MTS-Ar$ 系でのCVD-状態図をFig.6に重ね合わせたものをFig.28に示す。この場合においては, β -SiC+C領域とC領域の境界がほぼ同じところに生じている。 $MTS-Ar$ 系および $ETS-Ar$ 系においては, C/Siモル比は同じで, C/Siモル比およびH/Siモル比が異なるだけであるので, 凝縮相の領域より反応収率の方に影響したものとみられる。すなわち, $MTS-Ar$ 系では, SiCの収率が90%を越える部分が生じていない⁷⁾のに対し, $ETS-Ar$ 系では, SiC90%以上の部分が生じており, 収率が向上している。(Fig.7参照)。このことは, $ETS-H_2$ 系でも同様に $MTS-H_2$ 系よりも $ETS-H_2$ 系でのSiC90%以上の領域が大きくなっている。また, 生成する気相化学種については, $SiCl_3$ が $MTS-H_2-Ar$ 系では生じている⁷⁾のに対し, $ETS-H_2-Ar$ 系では10%以上生じていない。これも, $ETS-H_2-Ar$ 系ではSiC収率が大きいため $SiCl_3$ として使用されるSiが減少したものとみられる。

Fischmanら⁹⁾はSi-C-Cl-H系からのCVD-SiCの熱力学計算を行っている。熱力学データをJANAF熱化学表から採用し, 計算コードはSOLGASMIX-PVを使用し, 圧力 $10^5 Pa$, 温度範囲は1473, 1500, 1600, および1700Kとしている。各モル比は, MTS, ETS等のように原料となる化学種を想定せずに, C/Si=3.0, $H_2/Si=1 \sim 10^5$, $C/Si=10^{-4} \sim 10^3$ で行っている。本報告における計算条件であるETSのC/Si=2.0に注目してみると, 各温度において低 H_2/Si モル比側で β -SiC+Graphiteが, 高 H_2/Si モル比側で β -SiC単相が凝縮しており, β -SiC+Graphiteと β -SiCの境界部分も温度上昇とともに高 H_2/Si モル比

24にそれぞれ示す。Fig.12, 16, および20においては, Siが β -SiCとして凝縮する分, Siを含む気相化学種の生成量は少なくなっている。Fig.22において何も凝縮しない領域が低温および高温部に存在するために, Fig.24中には気相化学種が多数, 広域に生じることになる。同様に, Cを含む気相化学種の等効率曲線をFig.13, 17, 21, および25にそれぞれ示す。 $(Ar+H_2)/ETS$ モル比の増加にしたがい CH_4 量が増加している。 C_2H_2 量の効率曲線については $(Ar+H_2)/ETS=10^3$ のときに低 $Ar/(Ar+H_2)$ 側において低い温度領域へ拡大しているが, $(Ar+H_2)/ETS=10^4$ および 10^5 では高 $Ar/(Ar+H_2)$ 側において同様に拡大している。このことは, C_2H_2 が生成されるのには, H_2 分圧が大きすぎても, また, 小さすぎても生成しにくいことを示唆している。

Fig.1, 6, 10, 14, 18, および22のCVD-状態図を組み合わせた $C_2H_5SiCl_3-H_2-Ar$ 系における3次元的な模式図をFig.26に示す。両端に $C_2H_5SiCl_3-H_2$ 系および $C_2H_5SiCl_3-Ar$ 系を配置し, $(Ar+H_2)/ETS$ モル比が $10^2, 10^3, 10^4$, および 10^5 の場合のそれぞれのCVD-状態図が相当する位置に配している。これにより, 各図の相互関係および β -SiCをはじめとする凝縮物の領域の全体的な変化がうかがえる。

4. 考 察

4.1 報告されている熱力学計算結果との比較

湊ら⁷⁾は, 熱力学データをJANAF熱化学表から採用し, 計算コードにSOLGASMIX-PVを用い, 温度範囲1000~2200K, 圧力 $1.01 \times 10^5 Pa (1atm)$, $H_2/MTS=1 \sim 10^6$, $Ar/MTS=1 \sim 10^6$ での $MTS-H_2-Ar$ 系の熱力学計算を行っている。このうち, 温度範囲1000~2000Kまでの $MTS-H_2$ 系での結果を破線で示し, Fig.1に重ね合わせたものをFig.27に示す。図から明らかなように, 凝縮相の数および種類は, $MTS-H_2$ 系と $ETS-H_2$ 系の場合で同じであるが, 原料としてETSを用いた場合の方がC原子が多く導入されているために β -SiC+Cの領域が高 H_2/ETS モル比側へ広がっている。それにともない, β -SiC単相領域も高 H_2/ETS モル比側へ広がっている。そのため結果的には, β -SiC+Si(l), β -SiC+Si(s)を含む領域, および何も凝縮しない領域は縮小している。同様に, $MTS-Ar$ 系でのCVD-状態図をFig.6に重ね合わせたものをFig.28に示す。この場合においては, β -SiC+C領域とC領域の境界がほぼ同じところに生じている。 $MTS-Ar$ 系および $ETS-Ar$ 系においては, C/Siモル比は同じで, C/Siモル比およびH/Siモル比が異なるだけであるので, 凝縮相の領域より反応収率の方に影響したものとみられる。すなわち, $MTS-Ar$ 系では, SiCの収率が90%を越える部分が生じていない⁷⁾のに対し, $ETS-Ar$ 系では, SiC90%以上の部分が生じており, 収率が向上している。(Fig.7参照)。このことは, $ETS-H_2$ 系でも同様に $MTS-H_2$ 系よりも $ETS-H_2$ 系でのSiC90%以上の領域が大きくなっている。また, 生成する気相化学種については, $SiCl_3$ が $MTS-H_2-Ar$ 系では生じている⁷⁾のに対し, $ETS-H_2-Ar$ 系では10%以上生じていない。これも, $ETS-H_2-Ar$ 系ではSiC収率が大きいため $SiCl_3$ として使用されるSiが減少したものとみられる。

Fischmanら⁹⁾はSi-C-Cl-H系からのCVD-SiCの熱力学計算を行っている。熱力学データをJANAF熱化学表から採用し, 計算コードはSOLGASMIX-PVを使用し, 圧力 $10^5 Pa$, 温度範囲は1473, 1500, 1600, および1700Kとしている。各モル比は, MTS, ETS等のように原料となる化学種を想定せずに, C/Si=3.0, $H_2/Si=1 \sim 10^5$, $C/Si=10^{-4} \sim 10^3$ で行っている。本報告における計算条件であるETSのC/Si=2.0に注目してみると, 各温度において低 H_2/Si モル比側で β -SiC+Graphiteが, 高 H_2/Si モル比側で β -SiC単相が凝縮しており, β -SiC+Graphiteと β -SiCの境界部分も温度上昇とともに高 H_2/Si モル比

側へ移動している。また、各温度とも $H_2/Si=10^5$ 付近において β -SiC+Si相が生じている。以上のように、CVD-状態図の領域および境界部の遷移が本計算で得られたFig.1のものと一致しており、本報告における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

野田ら⁹⁾はETS- H_2 系において、温度範囲1323~1473K、圧力 1.32×10^5 Pa(1.3atm)、および $H_2/ETS=300$ の条件でSiC蒸着を行っている。圧力が多少高めではあるが、このときの実験条件をFig.1上に重ねたものをFig.29に示す。蒸着後のX線回折では、強い β -SiC、および弱いCのピークの確認が報告されている。この場合、Fig.29では β -SiC+C領域と β -SiC領域の境界付近に実験条件がくることになる。 β -SiC+Cの2相領域であっても、境界部付近ではC相の凝縮量が10%以下と低いため、Cのピークが弱くなったものと考えられ、本計算結果と実験結果がほぼ等しいものといえる。Kingonら⁶⁾は $CH_3SiCl_3-H_2$ 系での計算をSOLGASMIX-PVを使用し、温度範囲1000~2000K、圧力を 10^5 、 10^4 、および 10^2 Paに変化させて行なっている。このとき、 β -SiC+Cと β -SiCの境界は 10^5 Paと 10^4 Paではほとんど変化しておらず、本計算の 1.01×10^5 Paと野田らの 1.32×10^5 Pa程度では圧力がおよぼす影響は小さいものとみられる。

Fischmanらは熱力学計算のほかに、Si-C-Cl-H系でのCVD-SiCの蒸着実験データの収集も行っている⁹⁾。温度範囲1473~1600K、圧力8000~ 10^5 Pa、およびCl/Si=3.0、 $H_2/Si=2.20 \sim 245$ 、C/Si=0~2.14の間のもを収集している。このうち、圧力が 10^5 Pa、C/Siモル比が本計算のC/Si=2.0の値と比較的近い実験条件である、C/Si=1.79、2.11、および2.14の場合の実験¹⁷⁾に注目し、Fig.29上に条件領域を重ね合わせる。このときの H_2/Si モル比の値は、それぞれ6.81、11.4、および11.6である。 $H_2/Si=6.81$ および11.4の条件において、SiC単相のみが、 $H_2/Si=11.6$ ではSiC+Siの生成が観察された。Fig.29のように計算上の部分ではSiC+Cが生成する領域であるのに対し、SiC単相またはSiC+Siが蒸着することから、FischmanらはSiCの蒸着状態に関して、いくつかの考察を述べている⁹⁾。すなわち、Si-C-Cl-H系の高温において存在するとみられるSi源である $SiCl_2$ 、 SiH_3Cl 等は幾何学的に非対称であるので極性を有するのに対し、C源である CH_4 、 C_2H_2 等は対称分子であり極性をもたない。また、CVD-SiCは(111)面が優先的に成長する傾向にあり、この成長方向に極性を有している。極性分子が他の非極性分子よりも速く(111)面に付着するためにC/Siモル比が1よりも小さくなり、Si相が生じることになる。このような反応速度論的な部分が化学平衡計算では考慮されていないために、計算上、 β -SiC+C領域であっても、実験では β -SiCおよびSiが蒸着するとしている。それゆえ、より高温でCの蒸着速度がSiのそれを上回れば、 β -SiC単相または β -SiC+Cとなるであろうと述べている。

Kuoら¹⁸⁾はMTS- CH_4-H_2 系での β -SiC蒸着を行っている。Si源としての原料は異なるが、反応系に CH_4 を加えることにより、Cl/Si=3.0、C/Si=1.27~3.40、 $H_2/Si=165$ のモル比となり、Cl/Siモル比およびC/Siモル比に重点をおいた場合に本報告の計算条件と部分的に一致する(本計算では、Cl/Si=3、C/Si=2、H/Si=5~2000005、Ar/Si=0~ 10^6)。蒸着温度は1473~1723K(1200~1450°C)で、この場合の蒸着条件をFig.29に重ねて示す。このときの蒸着物はX線回折により、 β -SiCの(111)面の強いピークを得ているが、EPMAによるSi/(Si+C)モル比は0.5~0.7となっており、蒸着SiC中には過剰なSiが存在しているものとみられる。この報告においても、SiC+C領域でSiC+Siが凝縮するのはFischmanら⁹⁾の報告と一致している。このほかに、湊ら⁷⁾のMTS- H_2 -Ar系において、熱力学計算上の β -SiC領域にお

いてSiC+Siが凝縮するという報告もなされている。

4.3 CVD実験における最適モル比

現在、SiC繊維に対するCVIを計画中であり、Si源およびC源として、MTSおよびETSの2種類が考えられる。それぞれの特徴を比較すると、MTS-H₂-Ar系ではβ-SiC単相領域が広く、ETS-H₂-Ar系ではβ-SiC単相領域がそれよりも狭くなる。しかしながら、反応収率の面では、β-SiC90%以上の領域はETS-H₂-Ar系がより広いものとなっている。β-SiCの反応収率を増加させることは、原料の有効利用という面において望ましいことである。一方、β-SiCの収率が低下することはSiCl₄、SiH₃Cl等のSiを含む気相化学種の収率が向上することになる。これらの気相化学種は、蒸着実験において排ガスとして放出される際に冷却され、配管内部、ガス洗瓶内部等に析出することが予想される。これらの物質の析出量が多量であれば、排ガスの放出速度が低下し、しいては配管内を詰まらせてしまうので蒸着時の作業効率および安全性の面でも好ましいものではない。

また、ETS-H₂-Ar系におけるSiC単相蒸着のための最適なガス組成および流量比に関しては、(Ar+H₂)/ETSモル比で考えた場合、Fig.10, 14, および18から明らかなように、高(Ar+H₂)/ETSモル比では蒸着温度が低いと非凝縮相領域が大きくなる。蒸着温度は加熱部の容量および蒸着基材となる物質に与える影響等を考慮すると低い方が望ましい。この点から、低(Ar+H₂)/ETSモル比が望ましい。一方、低すぎるとβ-SiC+Cの2相領域が大きくなり拡大してくる。Si原料がSiCとなる反応収率ができるだけ大きいこともあわせて考慮すると、1000<(Ar+H₂)/ETS<10000でかつ、0.3<Ar/(Ar+H₂)<0.6, すなわち、0.43<Ar/H₂<1.5が最適なガスモル比領域と考えられ、蒸着温度としては、1100~1500Kが適当である。これらの条件の領域をFig.26に記したものをFig.30に示す。

5.まとめ

化学平衡状態計算プログラムSOLGASMIX-PVを用いて、C₂H₅SiCl₃-H₂-Ar系の熱力学計算を行い、CVD-状態図を得た。気相38種、凝縮相4種の化学種を考慮し、(Ar+H₂)/ETS=1~10⁶、Ar/(Ar+H₂)=0~100%、温度は1000~2000Kの範囲で変化させ、圧力を1.01×10⁵Pa(1atm)一定として計算した。計算の結果、以下のことが明らかになった。

- 1)C₂H₅SiCl₃-H₂系では、条件を変化させることにより、β-SiC+C, β-SiC, β-SiC+Si(l), Si(l), β-SiC+Si(s), およびSi(s)の蒸着する領域が存在する。
- 2)C₂H₅SiCl₃-H₂系では、主として存在する気相化学種は、SiCl₄, SiCl₂, SiH₃Cl, SiH₄, SiH, Si, CH₄, C₂H₂, およびHClである。
- 3)C₂H₅SiCl₃-Ar系では、条件を変化させることにより、β-SiC+CおよびCの蒸着する領域が存在する。
- 4)C₂H₅SiCl₃-Ar系では、主として存在する気相化学種は、SiCl₄, SiCl₂, Si, およびHClである。
- 5)C₂H₅SiCl₃-H₂-Ar系のSiC単相蒸着のための最適ガス組成領域としては、1000<(Ar+H₂)/ETS<10000, 0.43<Ar/H₂<1.5, 蒸着温度としては、1100~1500Kが適当である。

また、上述の計算結果と報告されている蒸着実験結果を比較することにより、以下のことが明らかになった。

いてSiC+Siが凝縮するという報告もなされている。

4.3 CVD実験における最適モル比

現在、SiC繊維に対するCVIを計画中であり、Si源およびC源として、MTSおよびETSの2種類が考えられる。それぞれの特徴を比較すると、MTS-H₂-Ar系ではβ-SiC単相領域が広く、ETS-H₂-Ar系ではβ-SiC単相領域がそれよりも狭くなる。しかしながら、反応収率の面では、β-SiC90%以上の領域はETS-H₂-Ar系がより広いものとなっている。β-SiCの反応収率を増加させることは、原料の有効利用という面において望ましいことである。一方、β-SiCの収率が低下することはSiCl₄、SiH₃Cl等のSiを含む気相化学種の収率が向上することになる。これらの気相化学種は、蒸着実験において排ガスとして放出される際に冷却され、配管内部、ガス洗瓶内部等に析出することが予想される。これらの物質の析出量が多量であれば、排ガスの放出速度が低下し、しいては配管内を詰まらせてしまうので蒸着時の作業効率および安全性の面でも好ましいものではない。

また、ETS-H₂-Ar系におけるSiC単相蒸着のための最適なガス組成および流量比に関しては、(Ar+H₂)/ETSモル比で考えた場合、Fig.10, 14, および18から明らかなように、高(Ar+H₂)/ETSモル比では蒸着温度が低いと非凝縮相領域が大きくなる。蒸着温度は加熱部の容量および蒸着基材となる物質に与える影響等を考慮すると低い方が望ましい。この点から、低(Ar+H₂)/ETSモル比が望ましい。一方、低すぎるとβ-SiC+Cの2相領域が大きくなり拡大してくる。Si原料がSiCとなる反応収率ができるだけ大きいこともあわせて考慮すると、 $1000 < (Ar+H_2)/ETS < 10000$ かつ、 $0.3 < Ar/(Ar+H_2) < 0.6$ 、すなわち、 $0.43 < Ar/H_2 < 1.5$ が最適なガスモル比領域と考えられ、蒸着温度としては、1100~1500Kが適当である。これらの条件の領域をFig.26に記したものをFig.30に示す。

5.まとめ

化学平衡状態計算プログラムSOLGASMIX-PVを用いて、C₂H₅SiCl₃-H₂-Ar系の熱力学計算を行い、CVD-状態図を得た。気相38種、凝縮相4種の化学種を考慮し、(Ar+H₂)/ETS=1~10⁶、Ar/(Ar+H₂)=0~100%、温度は1000~2000Kの範囲で変化させ、圧力を1.01×10⁵Pa(1atm)一定として計算した。計算の結果、以下のことが明らかになった。

- 1) C₂H₅SiCl₃-H₂系では、条件を変化させることにより、β-SiC+C、β-SiC、β-SiC+Si(l)、Si(l)、β-SiC+Si(s)、およびSi(s)の蒸着する領域が存在する。
- 2) C₂H₅SiCl₃-H₂系では、主として存在する気相化学種は、SiCl₄、SiCl₂、SiH₃Cl、SiH₄、SiH、Si、CH₄、C₂H₂、およびHClである。
- 3) C₂H₅SiCl₃-Ar系では、条件を変化させることにより、β-SiC+CおよびCの蒸着する領域が存在する。
- 4) C₂H₅SiCl₃-Ar系では、主として存在する気相化学種は、SiCl₄、SiCl₂、Si、およびHClである。
- 5) C₂H₅SiCl₃-H₂-Ar系のSiC単相蒸着のための最適ガス組成領域としては、 $1000 < (Ar+H_2)/ETS < 10000$ 、 $0.43 < Ar/H_2 < 1.5$ 、蒸着温度としては、1100~1500Kが適当である。

また、上述の計算結果と報告されている蒸着実験結果を比較することにより、以下のことが明らかになった。

6) β -SiC+Cが蒸着すると計算された領域でSiC+C, SiC, またはSiC+Siが蒸着していた。

謝 辞

計算プログラムSOLGASMIX-PVの使用法および本報告書作成に関して御指導下さった、燃料照射研究室湊和生氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) L.L.Snead and O.J.Schwarz :J.Nucl.Mater.,219,3-14(1995).
- 2) W.Kowbel, J.C.Withers, R.O.Loutfy, C.Bruce and C.Kyriacou :J.Nucl.Mater.,219,15-25(1995).
- 3) 前田穰, 中村和雄, 東伸行 :日本セラミックス学術論文誌,96,795-798(1988).
- 4) 平井敏雄, 佐々木眞 :炭化珪素セラミックス,内田老鶴圃,p.55(1988).
- 5) T.Noda, H.Araki, F.Abe H.Suzuki and M.Okada:ISIJ. Inter.,32(8),926-931(1992).
- 6) A.I.Kingon, L.J.Lutz, P.Liaw, and R.F.Davis:J.Am.Ceram.Soc.,66,558-566(1983).
- 7) 湊和生, 福田幸朔, 井川勝市 :JAERI-M 85-043(1985).
- 8) K.Minato and K.Fukuda: J.Nucl.Mater.149, 233-246(1987).
- 9) G.S.Fischman and W.T.Petuskey: J.Am.Ceram.Soc.,68,185-190(1985).
- 10) T.M.Besmann:ORNL/TM-5775(1977).
- 11) W.B.White, S.M.Johnson, and G.B.Dantzig :J.Chem.Phys.,28,751-755(1958).
- 12) G.Eriksson :Acta Chem. Scand., 25(7),2651-2658(1971).
- 13) G.Eriksson and E. Rosen:Chemica Scripta., 4, 193-194(1973).
- 14) G.Eriksson :Chemica Scripta., 8, 100-103(1975).
- 15) D.R.Stull and H.Prophet : "JANAF Thermochemical Tables" , Second Edition(1971), 1974 Supplement(1974), 1975 Supplement(1975), and 1978 Supplement(1978).
- 16) I.Barin :Thermochemical Data of Pure Substances Part I and II(1989).
- 17) M.Turpin and A.Robert :Proc. Br. Ceram.Soc.,22(6), 337-353(1973).
- 18) D.H.Kuo, D.J.Cheng, W.J.Shyy and M.H.Hon:J.Electrochem.Soc.,137(11),3688-3692(1990).

6) β -SiC+Cが蒸着すると計算された領域でSiC+C, SiC, またはSiC+Siが蒸着していた。

謝 辞

計算プログラムSOLGASMIX-PVの使用法および本報告書作成に関して御指導下さった、燃料照射研究室湊和生氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) L.L.Snead and O.J.Schwarz :J.Nucl.Mater.,219,3-14(1995).
- 2) W.Kowbel, J.C.Withers, R.O.Loutfy, C.Bruce and C.Kyriacou :J.Nucl.Mater.,219,15-25(1995).
- 3) 前田穰, 中村和雄, 東伸行 :日本セラミックス学術論文誌,96,795-798(1988).
- 4) 平井敏雄, 佐々木眞 :炭化珪素セラミックス,内田老鶴圃,p.55(1988).
- 5) T.Noda, H.Araki, F.Abe H.Suzuki and M.Okada:ISIJ. Inter.,32(8),926-931(1992).
- 6) A.I.Kingon, L.J.Lutz, P.Liaw, and R.F.Davis:J.Am.Ceram.Soc.,66,558-566(1983).
- 7) 湊和生, 福田幸朔, 井川勝市 :JAERI-M 85-043(1985).
- 8) K.Minato and K.Fukuda: J.Nucl.Mater.149, 233-246(1987).
- 9) G.S.Fischman and W.T.Petuskey: J.Am.Ceram.Soc.,68,185-190(1985).
- 10) T.M.Besmann:ORNL/TM-5775(1977).
- 11) W.B.White, S.M.Johnson, and G.B.Dantzig :J.Chem.Phys.,28,751-755(1958).
- 12) G.Eriksson :Acta Chem. Scand., 25(7),2651-2658(1971).
- 13) G.Eriksson and E. Rosen:Chemica Scripta., 4, 193-194(1973).
- 14) G.Eriksson :Chemica Scripta., 8, 100-103(1975).
- 15) D.R.Stull and H.Prophet : “JANAF Thermochemical Tables” , Second Edition(1971), 1974 Supplement(1974), 1975 Supplement(1975), and 1978 Supplement(1978).
- 16) I.Barin :Thermochemical Data of Pure Substances Part I and II(1989).
- 17) M.Turpin and A.Robert :Proc. Br. Ceram.Soc.,22(6), 337-353(1973).
- 18) D.H.Kuo, D.J.Cheng, W.J.Shyy and M.H.Hon:J.Electrochem.Soc.,137(11),3688-3692(1990).

6) β -SiC+Cが蒸着すると計算された領域でSiC+C, SiC, またはSiC+Siが蒸着していた。

謝 辞

計算プログラムSOLGASMIX-PVの使用法および本報告書作成に関して御指導下さった、燃料照射研究室湊和生氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) L.L.Snead and O.J.Schwarz :J.Nucl.Mater.,219,3-14(1995).
- 2) W.Kowbel, J.C.Withers, R.O.Loutfy, C.Bruce and C.Kyriacou :J.Nucl.Mater.,219,15-25(1995).
- 3) 前田穰, 中村和雄, 東伸行 :日本セラミックス学術論文誌,96,795-798(1988).
- 4) 平井敏雄, 佐々木眞 :炭化珪素セラミックス,内田老鶴圃,p.55(1988).
- 5) T.Noda, H.Araki, F.Abe H.Suzuki and M.Okada:ISIJ. Inter.,32(8),926-931(1992).
- 6) A.I.Kingon, L.J.Lutz, P.Liaw, and R.F.Davis:J.Am.Ceram.Soc.,66,558-566(1983).
- 7) 湊和生, 福田幸朔, 井川勝市 :JAERI-M 85-043(1985).
- 8) K.Minato and K.Fukuda: J.Nucl.Mater.149, 233-246(1987).
- 9) G.S.Fischman and W.T.Petuskey: J.Am.Ceram.Soc.,68,185-190(1985).
- 10) T.M.Besmann:ORNL/TM-5775(1977).
- 11) W.B.White, S.M.Johnson, and G.B.Dantzig :J.Chem.Phys.,28,751-755(1958).
- 12) G.Eriksson :Acta Chem. Scand., 25(7),2651-2658(1971).
- 13) G.Eriksson and E. Rosen:Chemica Scripta., 4, 193-194(1973).
- 14) G.Eriksson :Chemica Scripta., 8, 100-103(1975).
- 15) D.R.Stull and H.Prophet : "JANAF Thermochemical Tables" , Second Edition(1971), 1974 Supplement(1974), 1975 Supplement(1975), and 1978 Supplement(1978).
- 16) I.Barin :Thermochemical Data of Pure Substances Part I and II(1989).
- 17) M.Turpin and A.Robert :Proc. Br. Ceram.Soc.,22(6), 337-353(1973).
- 18) D.H.Kuo, D.J.Cheng, W.J.Shyy and M.H.Hon:J.Electrochem.Soc.,137(11),3688-3692(1990).

Table.1 Species considered in the calculation.

| Gas phase | | | | |
|-------------------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ar | C | C ₂ | C ₃ | CCl |
| CCl ₂ | CCl ₃ | CCl ₄ | C ₂ Cl ₄ | C ₂ Cl ₆ |
| CH | CH ₂ | CH ₃ | CH ₄ | C ₂ H |
| C ₂ H ₂ | C ₂ H ₄ | CHCl | Cl ₂ | Cl |
| H ₂ | H | HCl | Si | Si ₂ |
| Si ₃ | SiC | SiC ₂ | Si ₂ C | SiH |
| SiH ₄ | SiCl | SiCl ₂ | SiCl ₃ | SiCl ₄ |
| SiHCl ₃ | SiH ₂ Cl ₂ | SiH ₃ Cl | | |
| Condensed phase | | | | |
| α -SiC | β -SiC | Si | C(graphite) | |

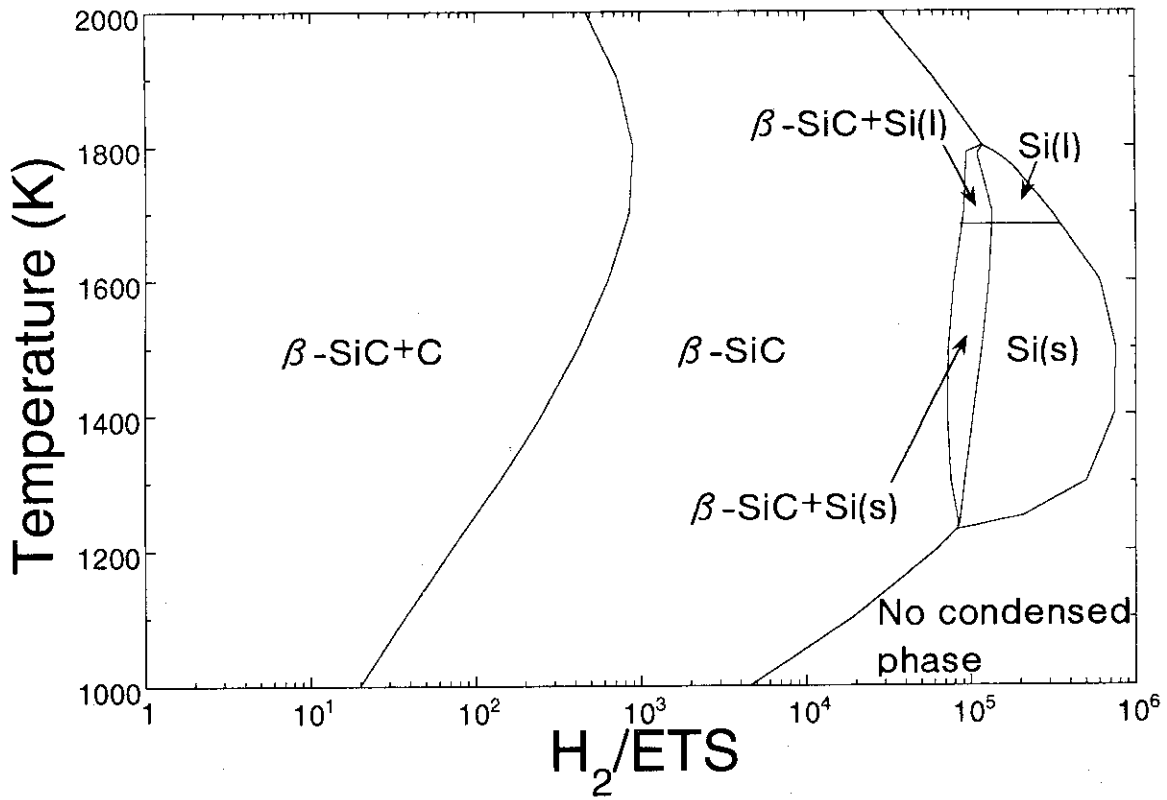


Fig.1 CVD-phase diagram for the ETS-H₂ system at 1.01 × 10⁵ Pa.

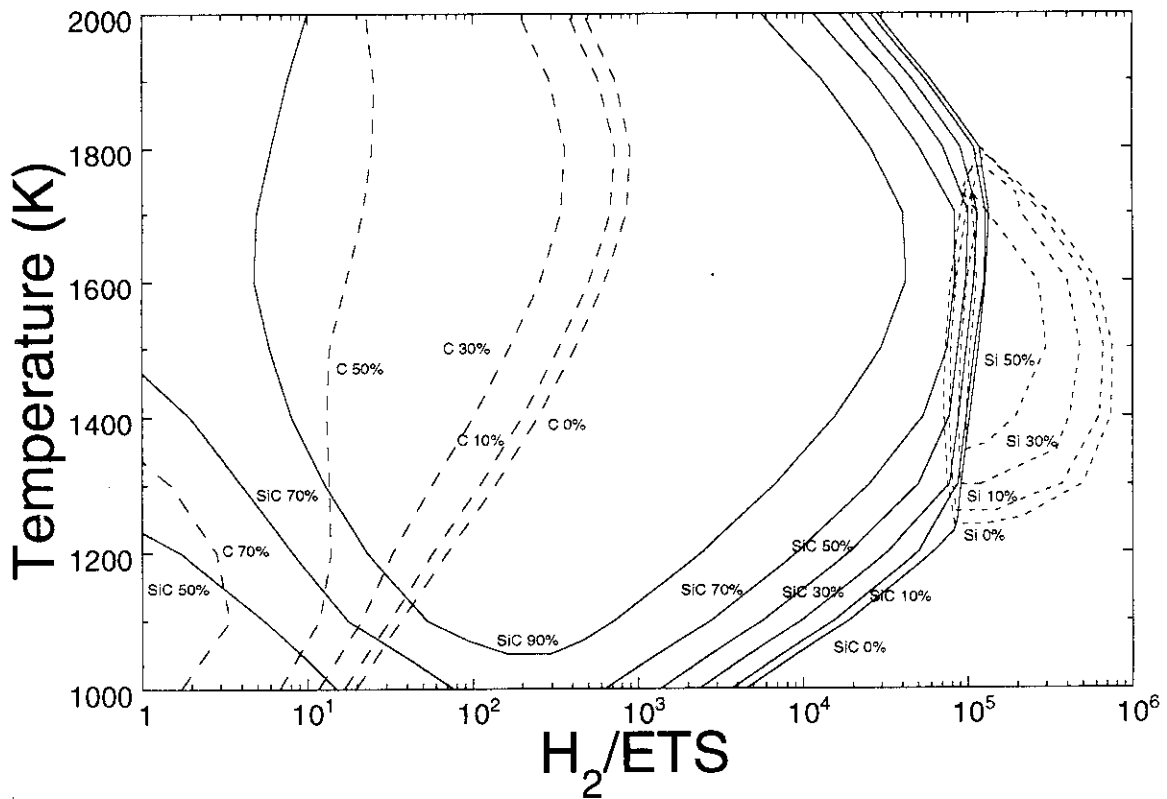


Fig.2 Isoefficiency lines for the deposition of condensed phases in the ETS-H₂ system at 1.01 × 10⁵ Pa.

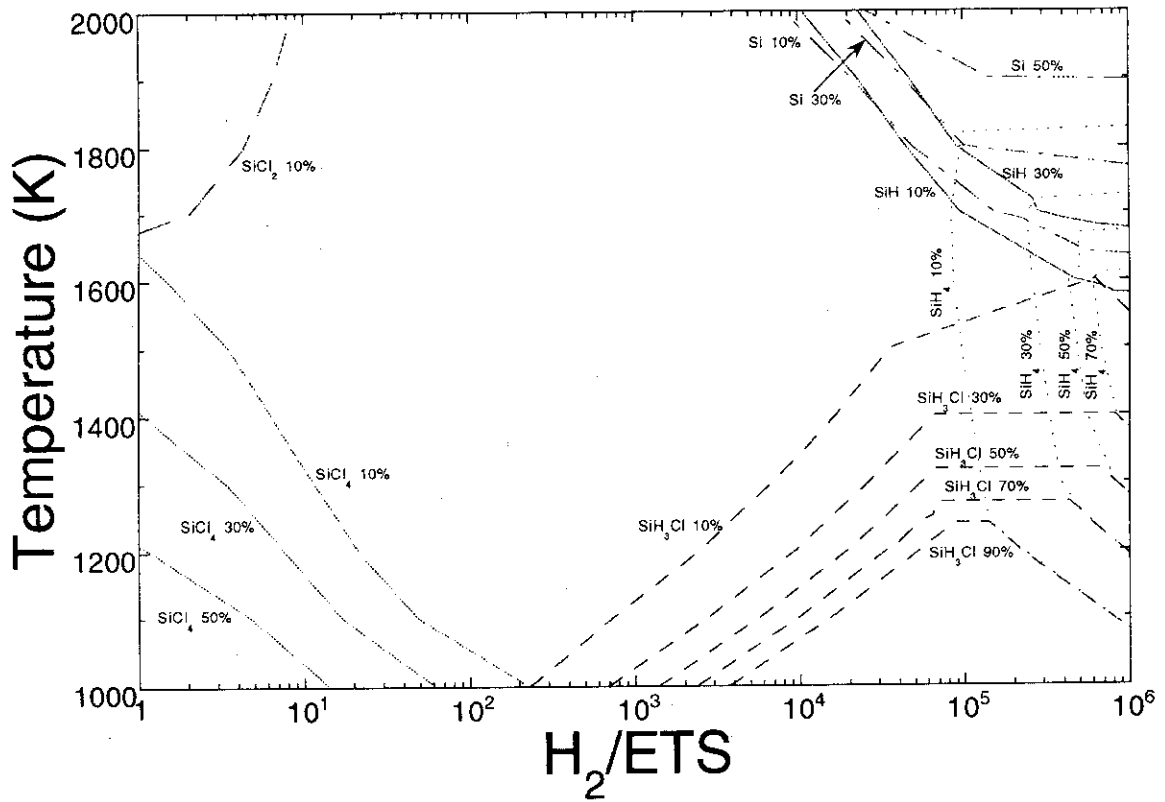


Fig.3 Isoefficiency lines for the Si containing gaseous species in the ETS-H₂ system at 1.01×10⁵ Pa.

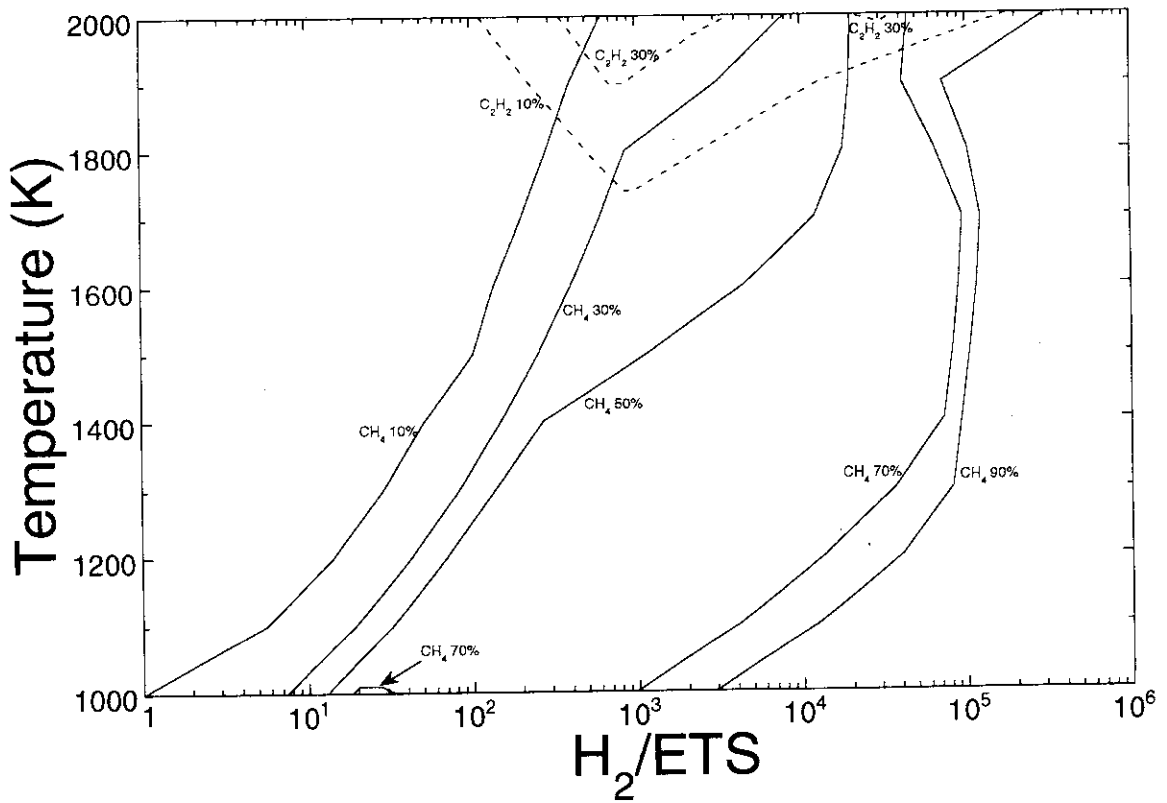


Fig.4 Isoefficiency lines for the C containing gaseous species in the ETS-H₂ system at 1.01×10⁵ Pa.

| | | | | | | | | | |
|---------------------|------|-----|-----|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temperature (K) | 2000 | 1,4 | 1,2 | 1,2,10 | 1,10 | 1,9,10 | 8,9,11,12 | | 8,9 |
| | 1800 | 1,4 | 1,2 | 1,2 | 1,10 | 1 | 1,6,7, 8,9 | 6,7,8, 9 | 7,8,9 |
| | 1600 | 1,3 | 1,2 | 1,2 | 1 | 1 | 1,6,7 | 6,7 | 7,8,9 |
| | 1400 | 1,3 | 1,2 | 1,2 | 1 | 1,5 | 1,5,6 | 5,6,7 | 5,7 |
| | 1200 | 1,3 | 1,3 | 1,2 | 1,5 | 1,5 | 5 | | 5 |
| | 1000 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,5 | 5 | 5 | | 5 |
| | | | 1 | 10 | 10 ² | 10 ³ | 10 ⁴ | 10 ⁵ | 10 ⁶ |
| H ₂ /ETS | | | | | | | | | |

1. $C_2H_5SiCl_3(g) + H_2(g) \rightarrow SiC(s) + CH_4(g) + 3HCl(g)$
2. $C_2H_5SiCl_3(g) \rightarrow SiC(s) + C(s) + H_2(g) + 3HCl(g)$
3. $C_2H_5SiCl_3(g) + HCl(g) \rightarrow SiCl_4(g) + 2C(s) + 3H_2(g)$
4. $C_2H_5SiCl_3(g) \rightarrow SiCl_2(g) + C(s) + CH_4(g) + HCl(g)$
5. $C_2H_5SiCl_3(g) + 4H_2(g) \rightarrow SiH_3Cl(g) + 2CH_4(g) + 2HCl(g)$
6. $C_2H_5SiCl_3(g) + 3H_2(g) \rightarrow Si(s,l) + 2CH_4(g) + 3HCl(g)$
7. $C_2H_5SiCl_3(g) + 5H_2(g) \rightarrow SiH_4(g) + 2CH_4(g) + 3HCl(g)$
8. $C_2H_5SiCl_3(g) + \frac{7}{2}H_2(g) \rightarrow SiH(g) + 2CH_4(g) + 3HCl(g)$
9. $C_2H_5SiCl_3(g) + 3H_2(g) \rightarrow Si(g) + 2CH_4(g) + 3HCl(g)$
10. $C_2H_5SiCl_3(g) \rightarrow SiC + \frac{1}{2}C_2H_2(g) + 3HCl + \frac{1}{2}H_2(g)$
11. $C_2H_5SiCl_3(g) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow SiH(g) + C_2H_2(g) + 3HCl(g)$
12. $C_2H_5SiCl_3(g) \rightarrow Si(g) + C_2H_2(g) + 3HCl(g)$

Fig.5 Overall equations in the ETS-H₂ system at 1.01×10^5 Pa.

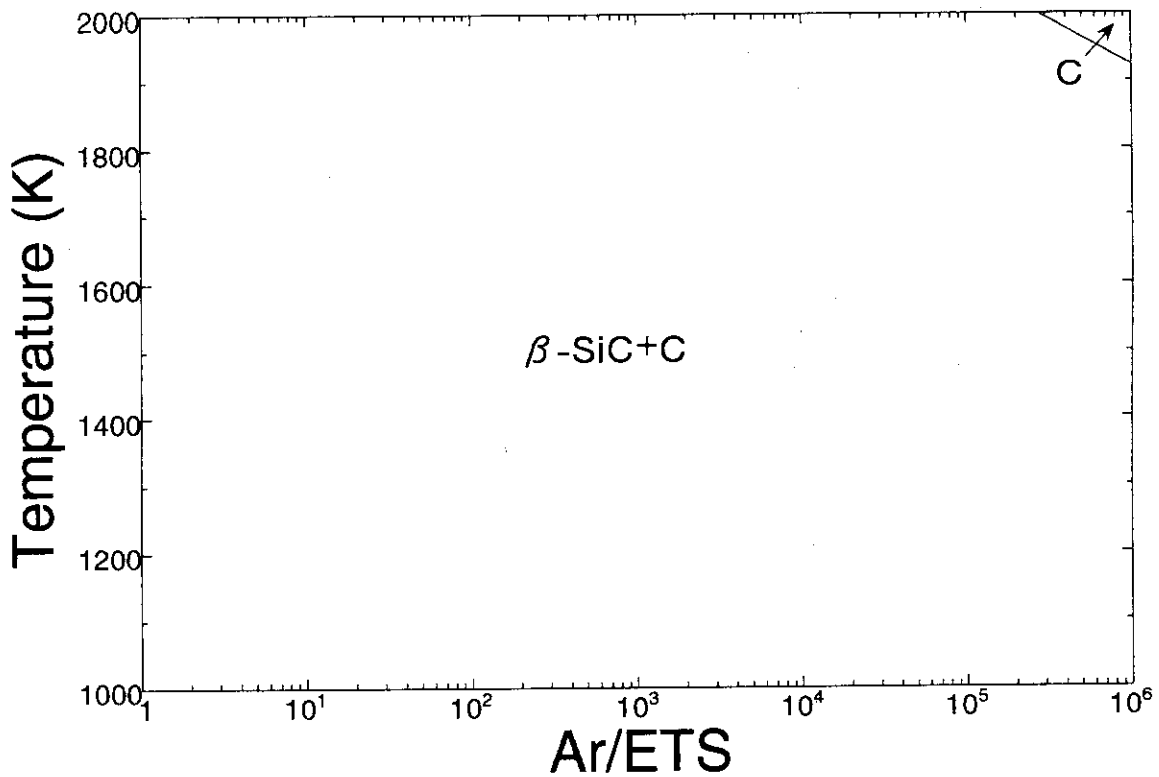


Fig.6 CVD-phase diagram for the ETS-Ar system at 1.01×10^5 Pa.

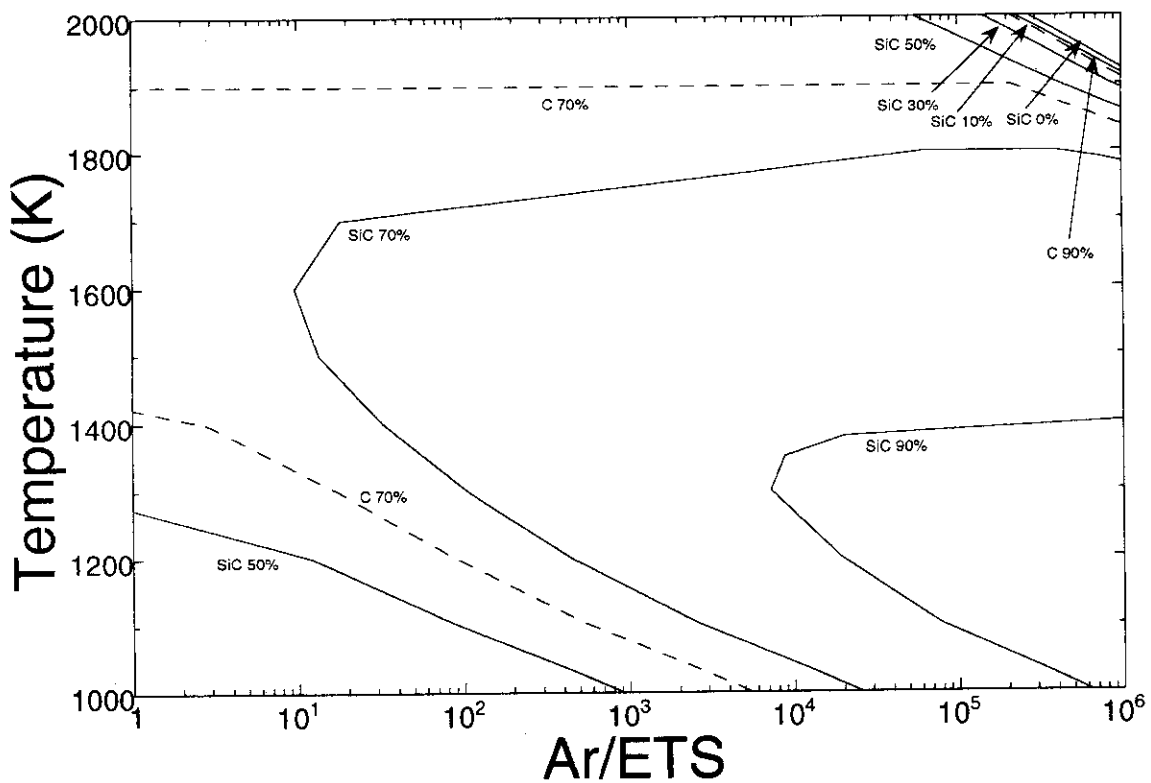


Fig.7 Isoefficiency lines for the deposition of condensed phases in the ETS-Ar system at 1.01×10^5 Pa.

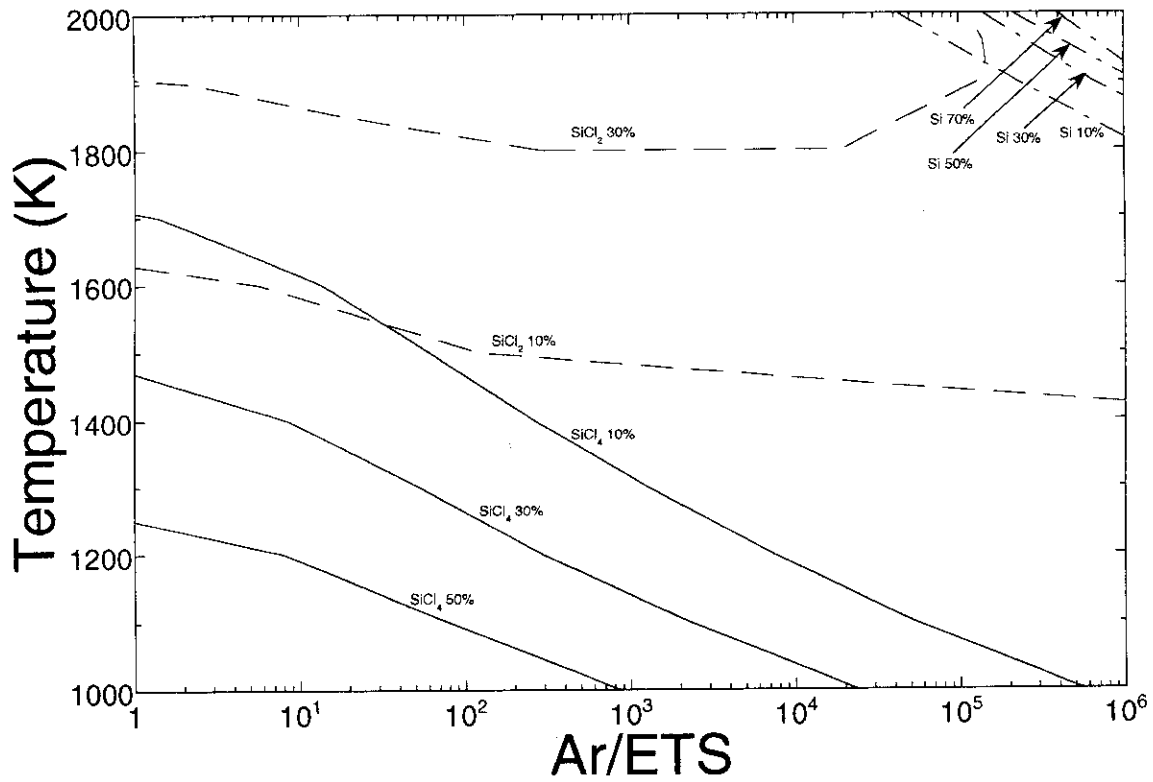


Fig.8 Isoefficiency lines for the Si containing gaseous species in the ETS-Ar system at 1.01×10^5 Pa.

| | | | | | | | | |
|-----------------|------|--------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temperature (K) | 2000 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 4 |
| | 1800 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| | 1600 | 1,2,3 | 1,2 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| | 1400 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1 | 1 | 1 |
| | 1200 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1 | 1 |
| | 1000 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1 |
| | | 1 | 10 | 10 ² | 10 ³ | 10 ⁴ | 10 ⁵ | 10 ⁶ |
| | | Ar/ETS | | | | | | |

1. $C_2H_5SiCl_3(g) \rightarrow SiC(s) + C(s) + H_2(g) + 3HCl(g)$
2. $C_2H_5SiCl_3(g) + HCl(g) \rightarrow SiCl_4(g) + 2C(s) + 3H_2(g)$
3. $C_2H_5SiCl_3(g) \rightarrow SiCl_2(g) + C(s) + CH_4(g) + HCl(g)$
4. $C_2H_5SiCl_3(g) \rightarrow Si(g) + 2C + H_2(g) + 3HCl(g)$

Fig.9 Overall equations in the ETS-Ar system at 1.01×10^5 Pa.

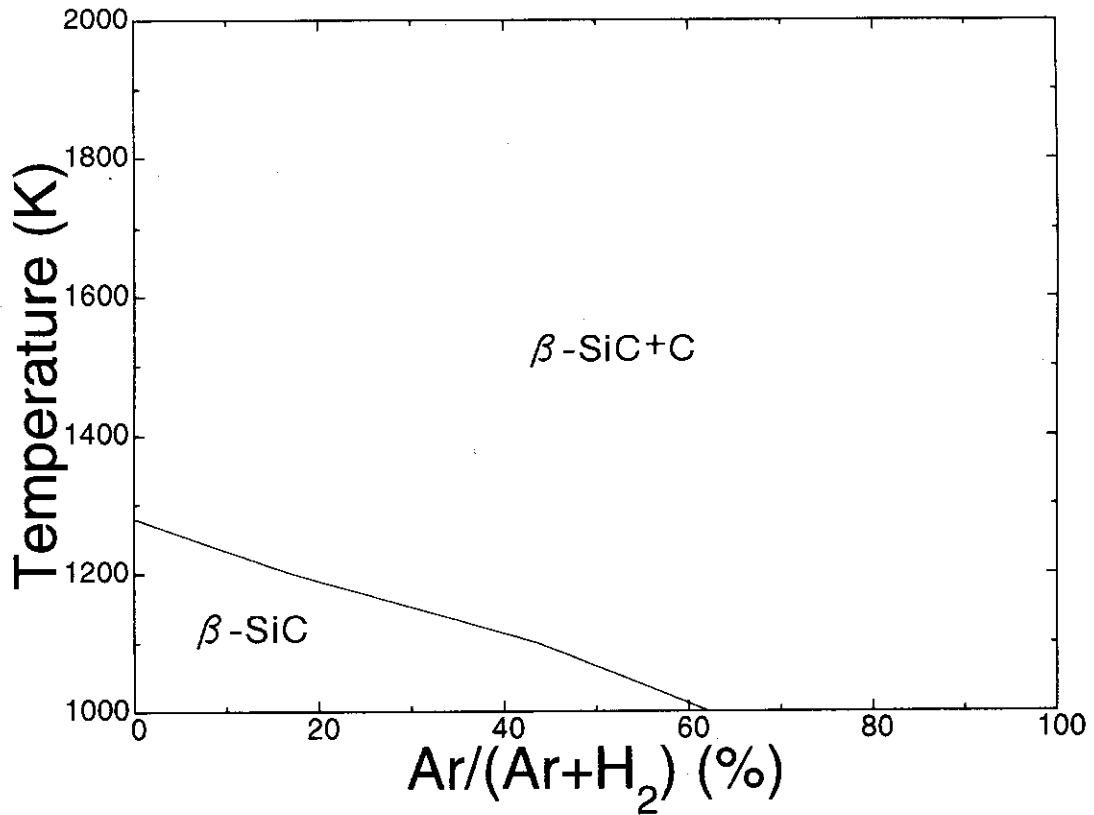


Fig.10 CVD-phase diagram for the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^2$.

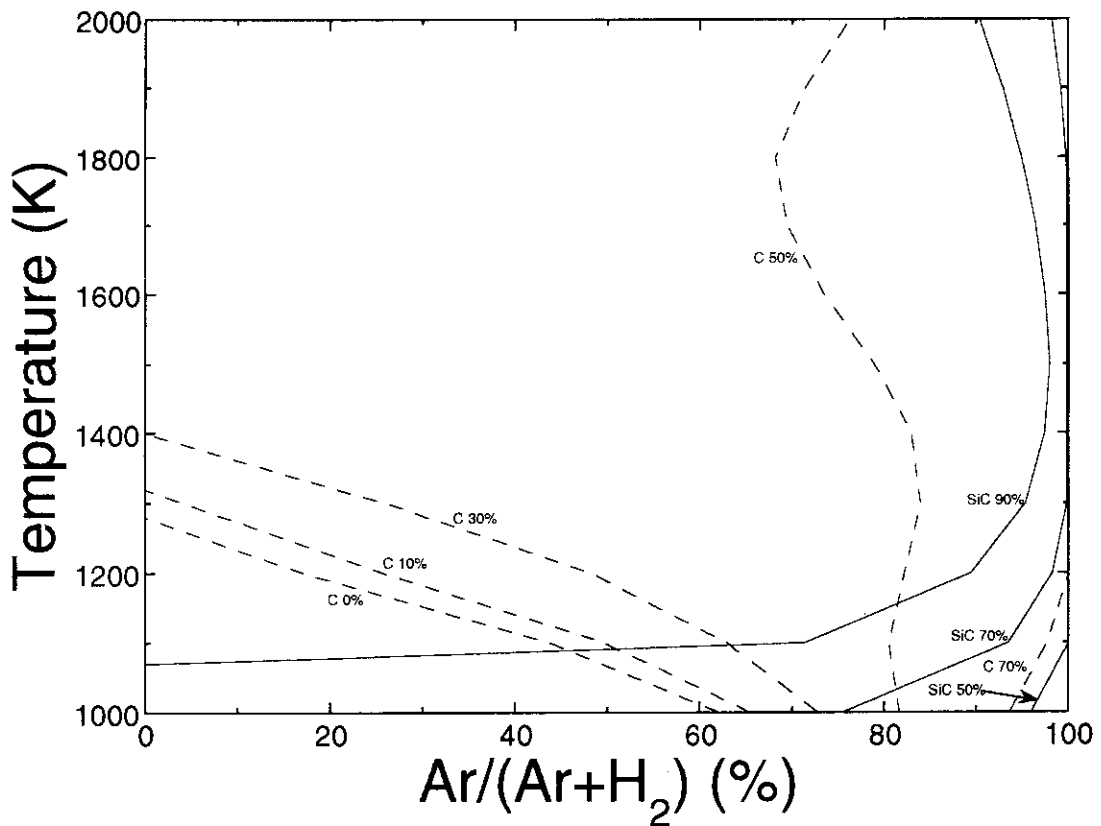


Fig.11 Isoefficiency lines for the deposition of condensed phases in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^2$.

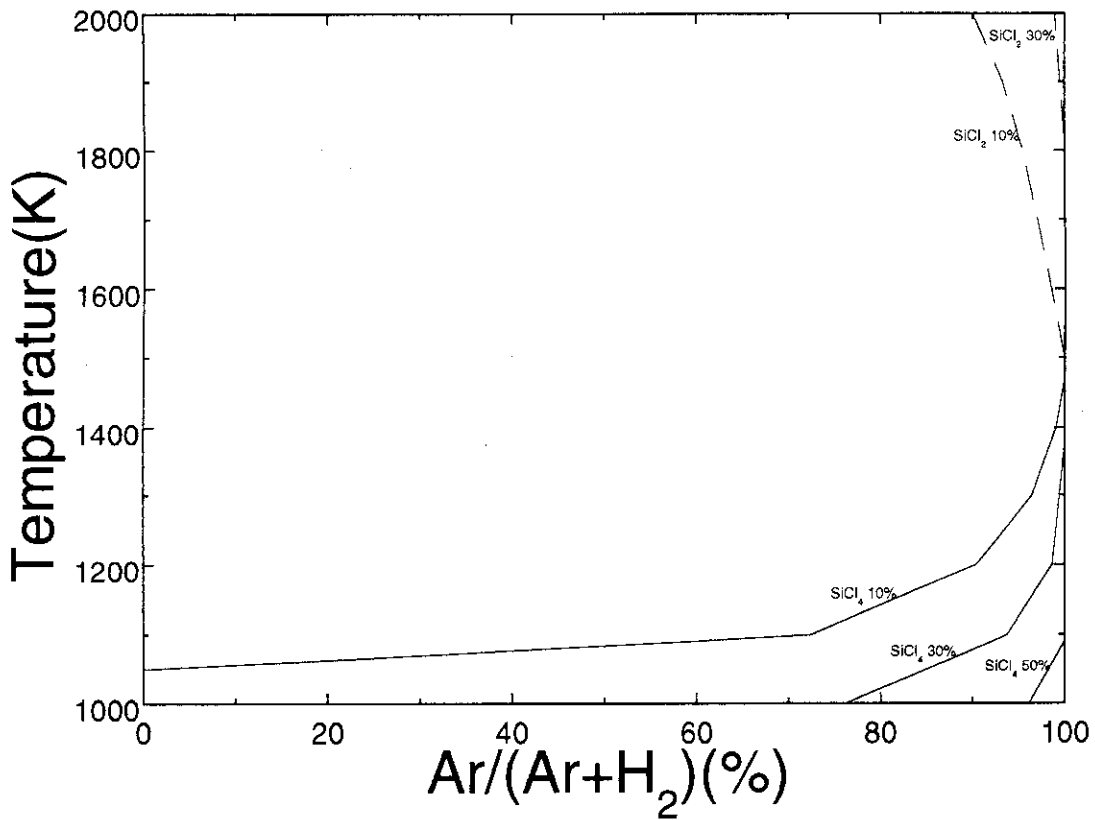


Fig.12 Isoefficiency lines for the Si containing gaseous species in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^2$.

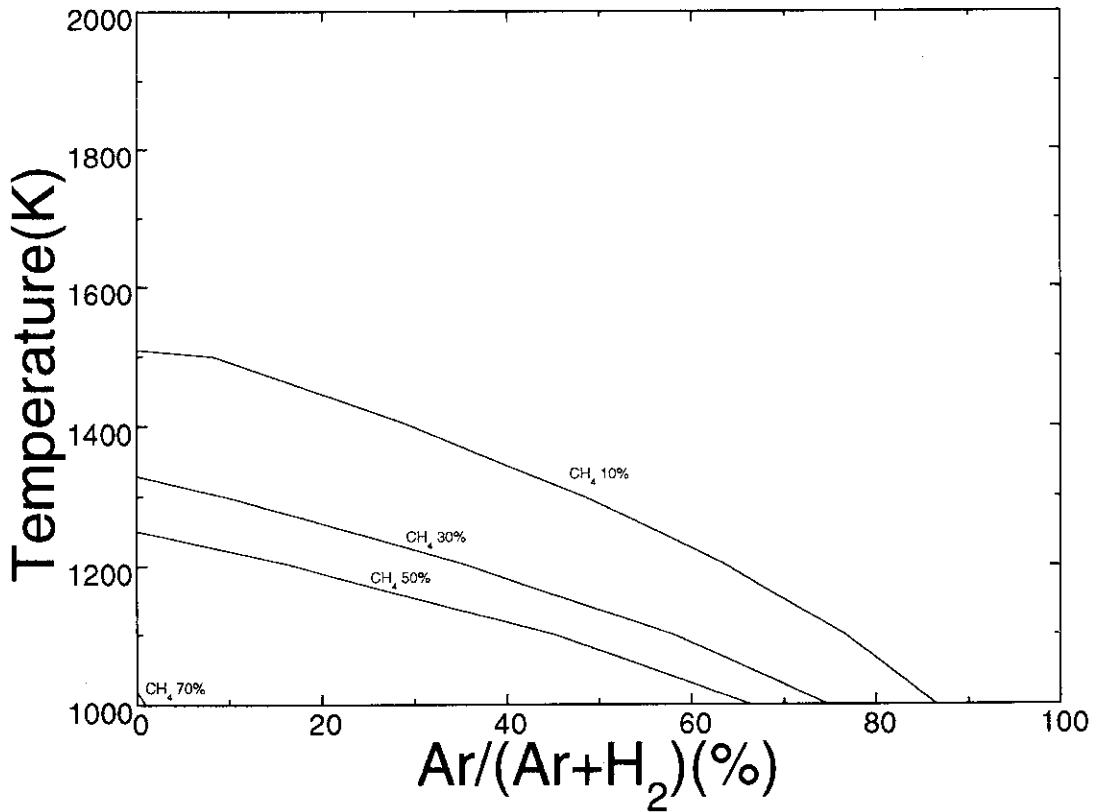


Fig.13 Isoefficiency lines for the C containing gaseous species in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^2$.

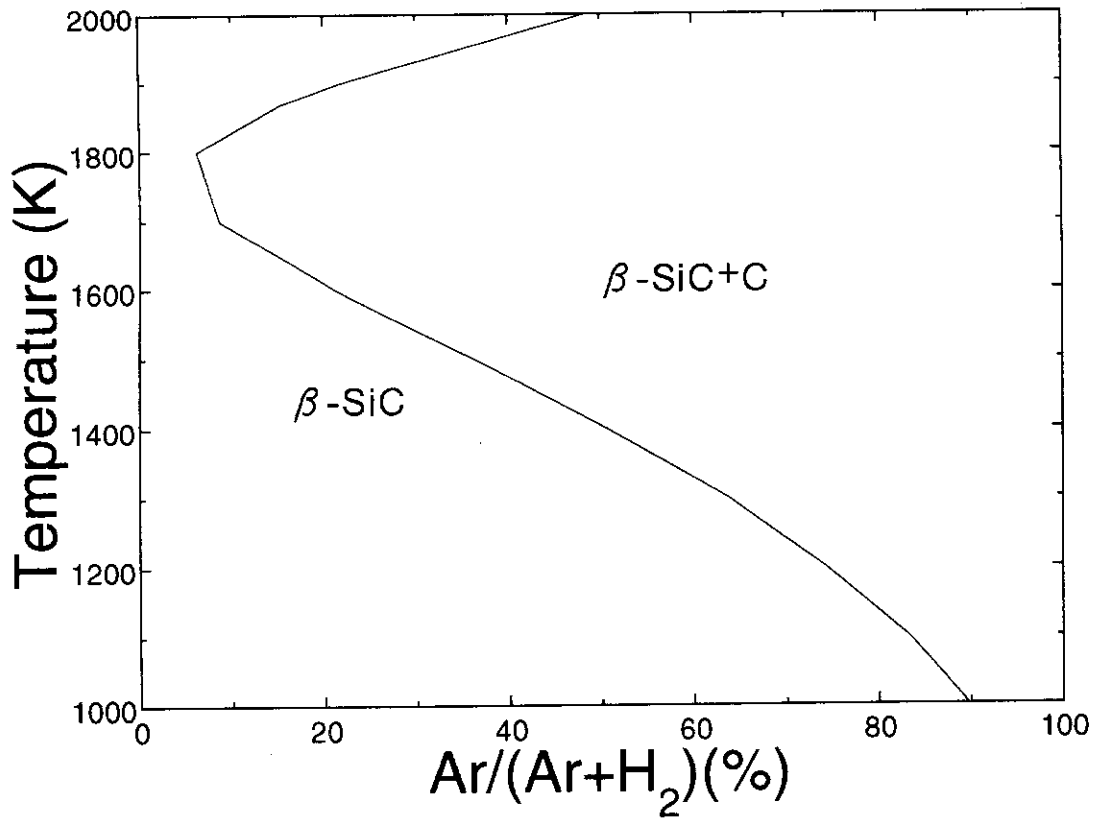


Fig.14 CVD-phase diagram for the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(\text{Ar}+\text{H}_2)/\text{ETS}=10^3$.

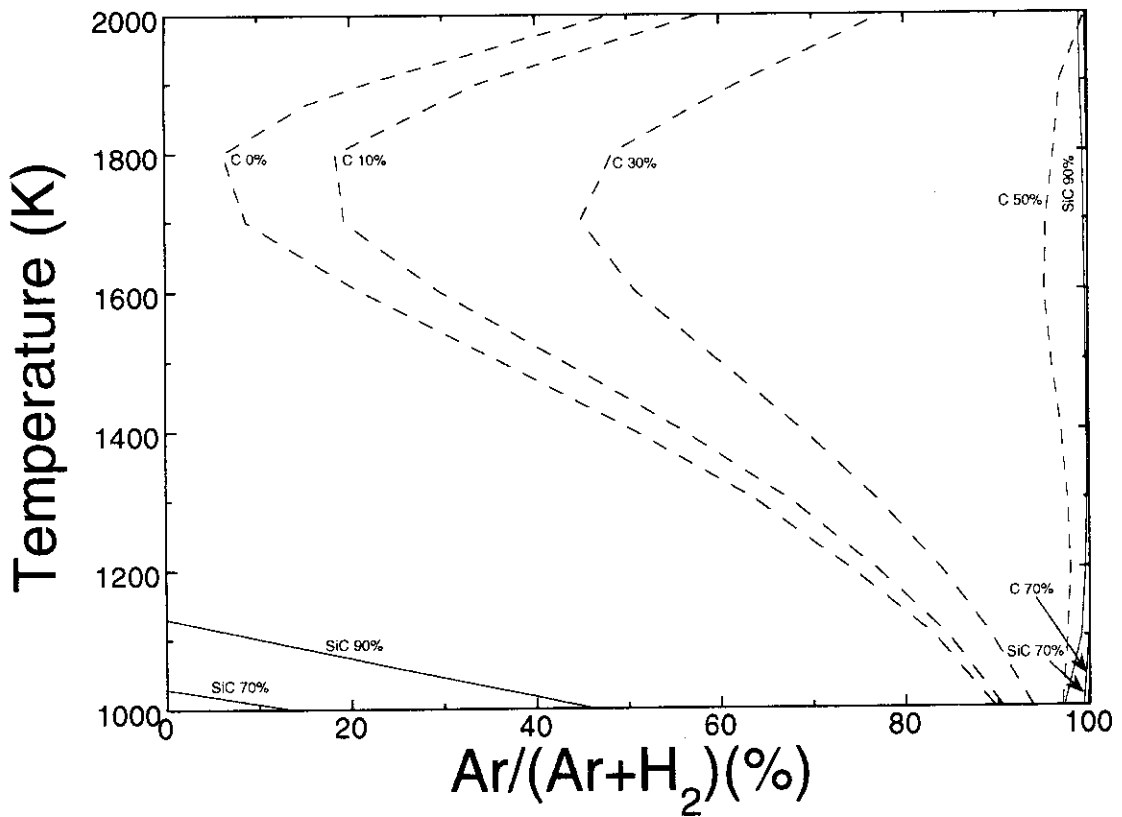


Fig.15 Isoefficiency lines for the deposition of condensed phases in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(\text{Ar}+\text{H}_2)/\text{ETS}=10^3$.

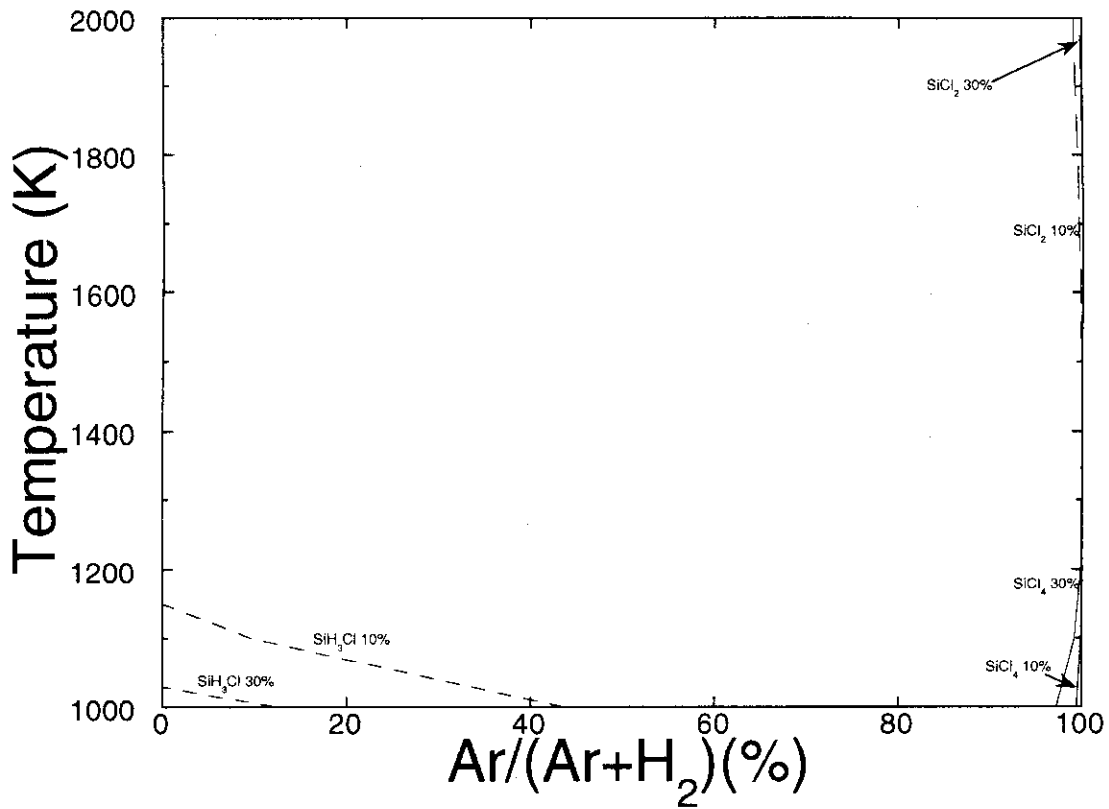


Fig.16 Isoefficiency lines for the Si containing gaseous species in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^3$.

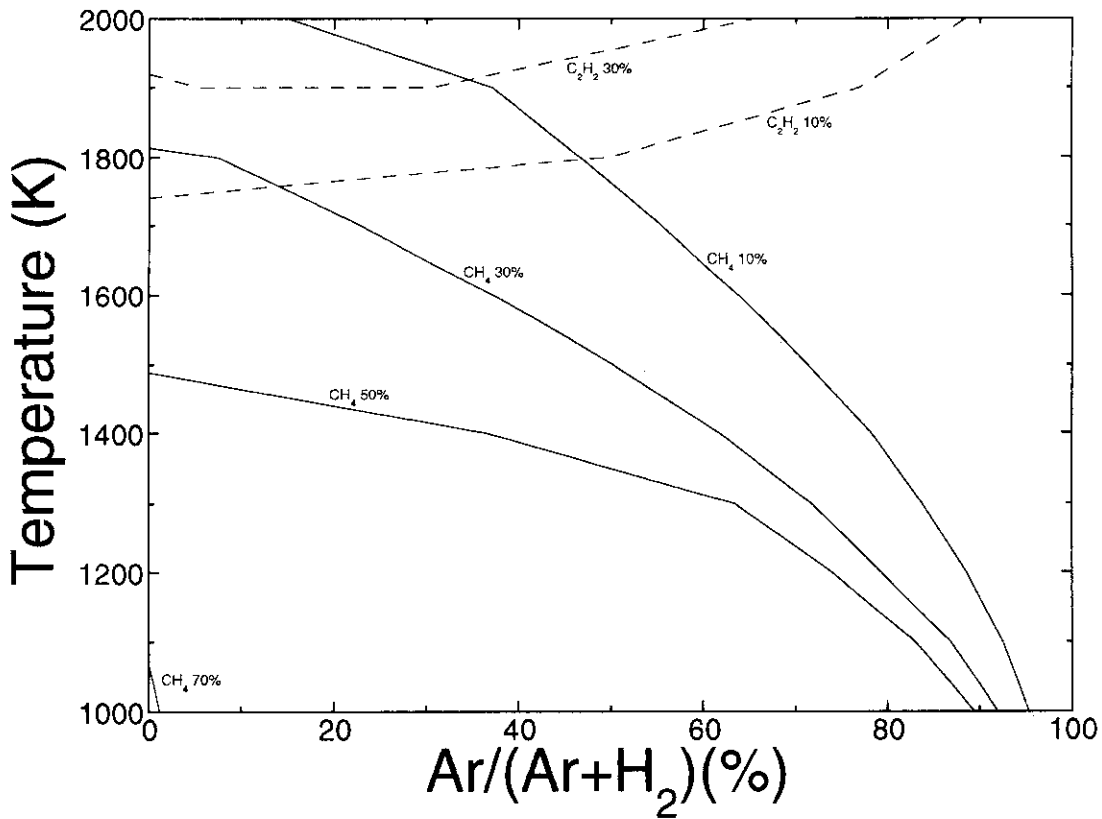


Fig.17 Isoefficiency lines for the C containing gaseous species in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^3$.

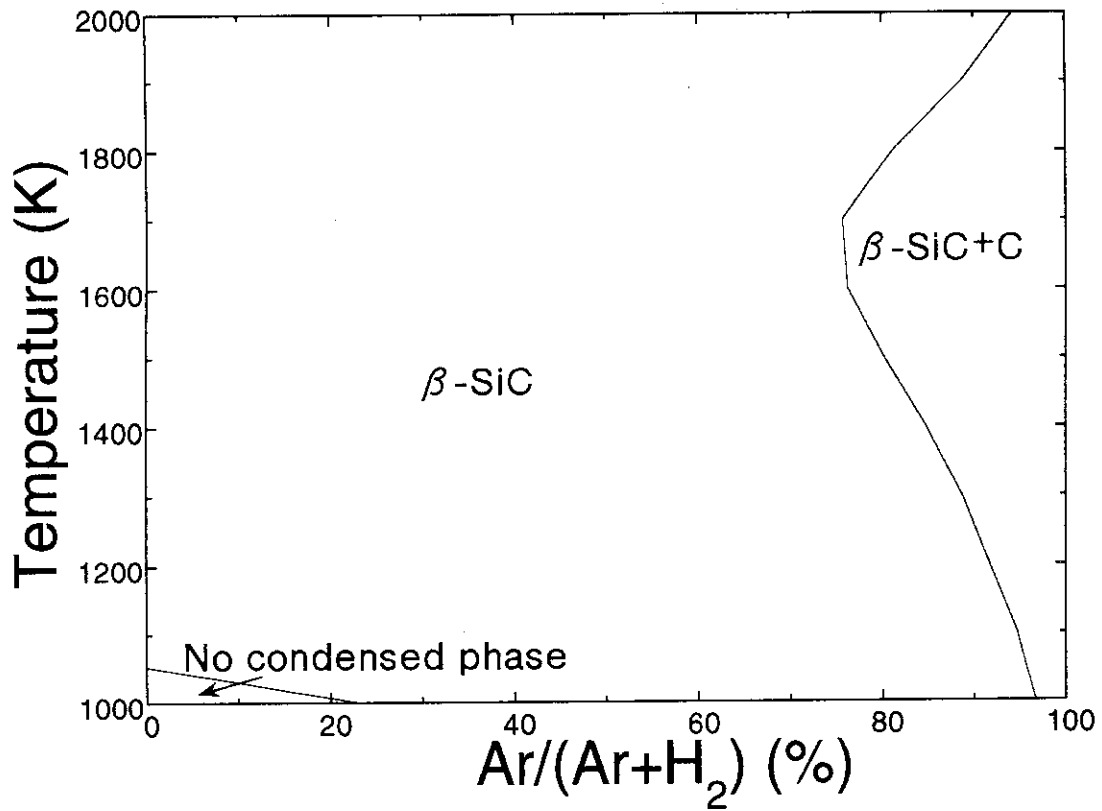


Fig.18 CVD-phase diagram for the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^4$.

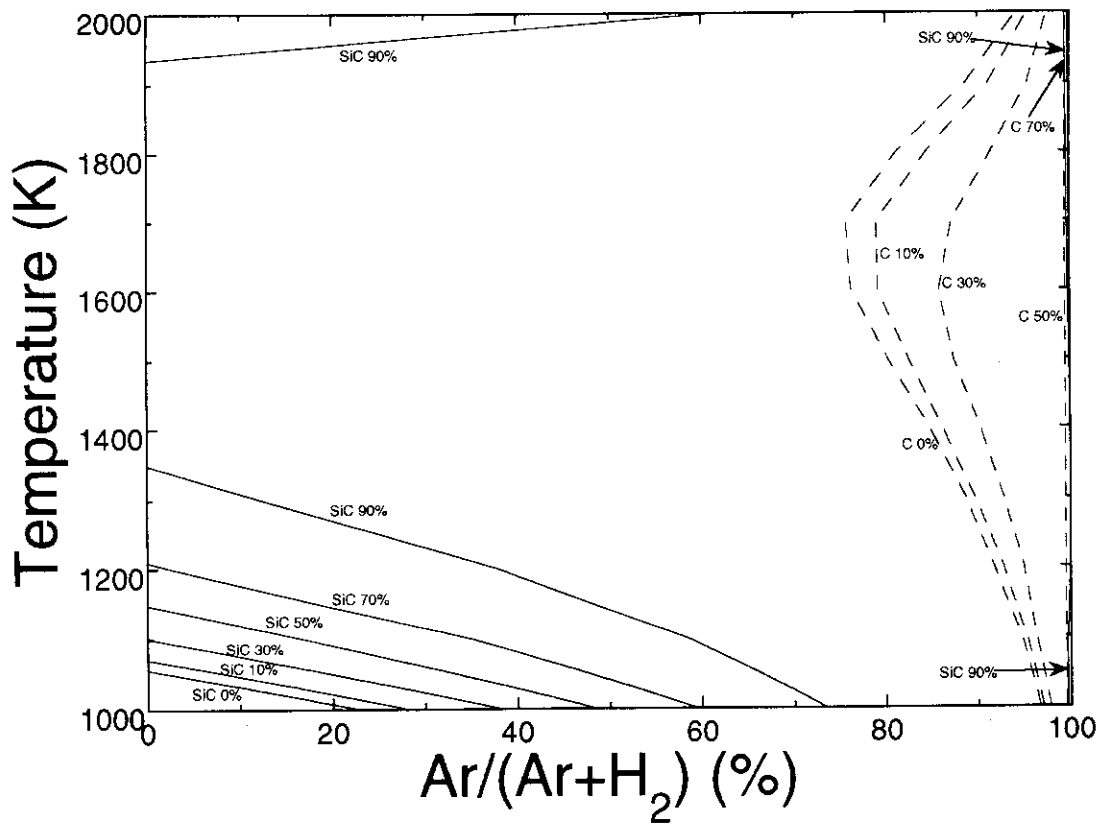


Fig.19 Isoefficiency lines for the deposition of condensed phases in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^4$.

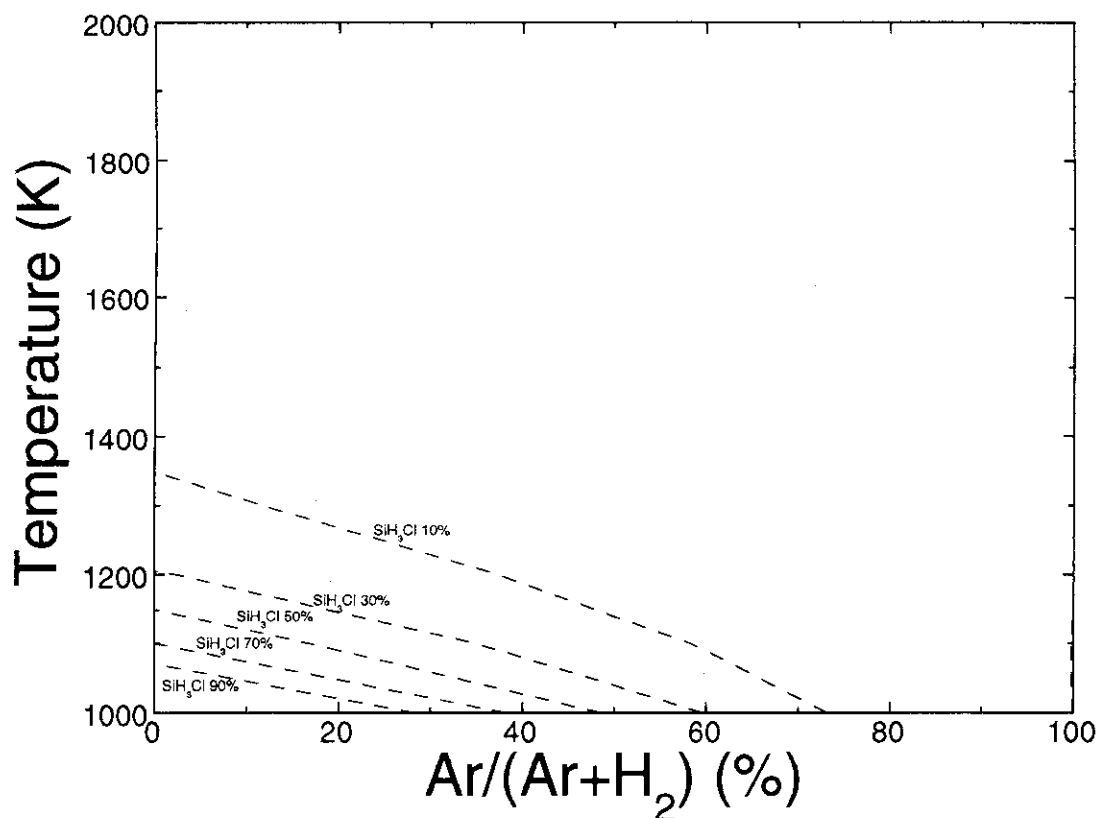


Fig.20 Isoefficiency lines for the Si containing gaseous species in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10⁵ Pa and (Ar+H₂)/ETS=10⁴.

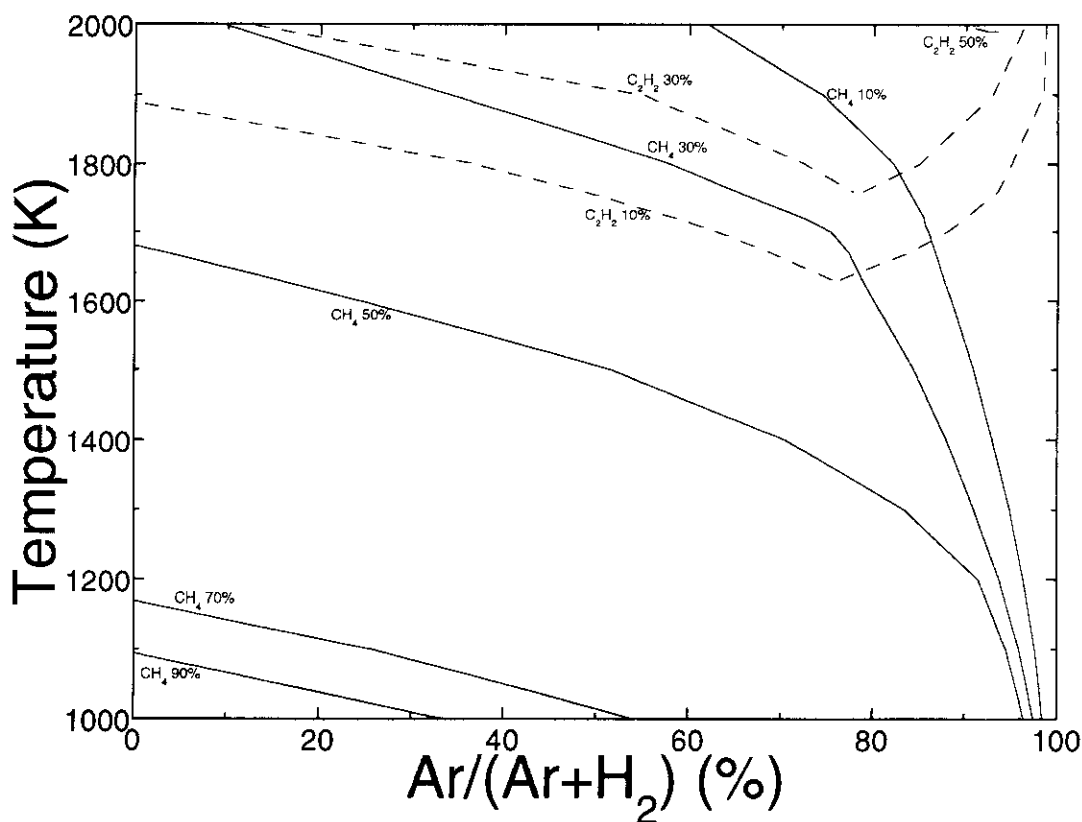


Fig.21 Isoefficiency lines for the C containing gaseous species in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10⁵ Pa and (Ar+H₂)/ETS=10⁴.

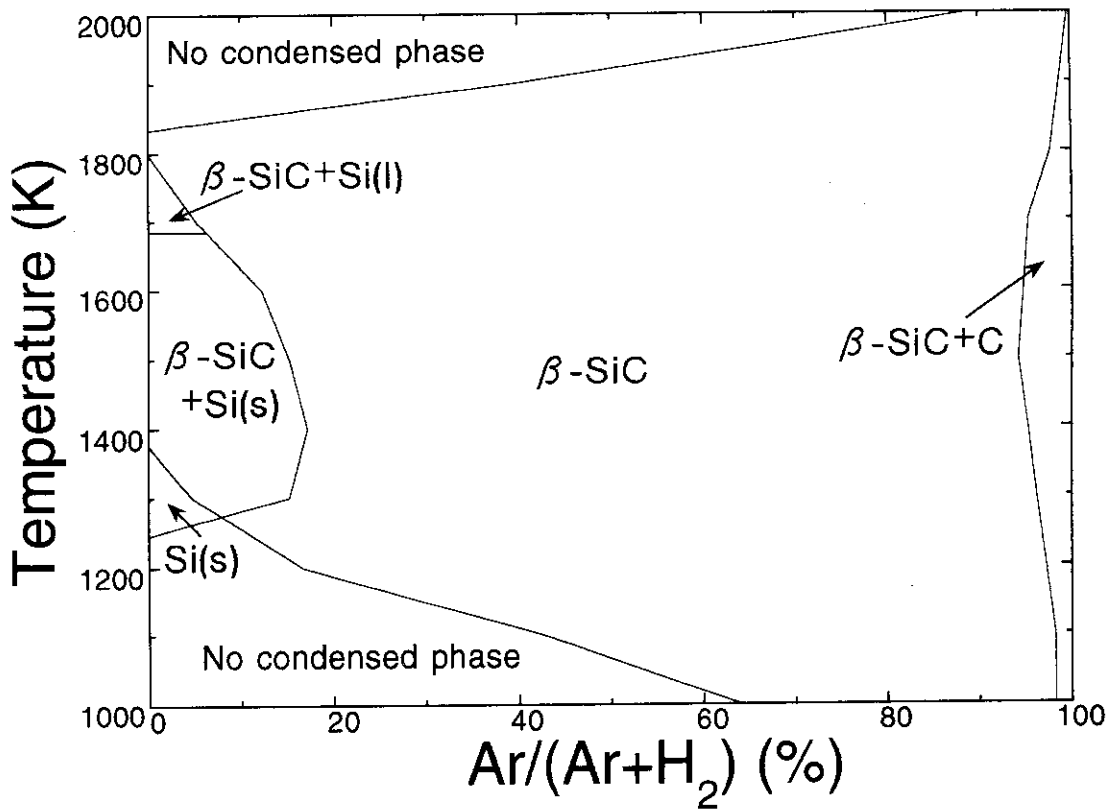


Fig.22 CVD-phase diagram for the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^5$.

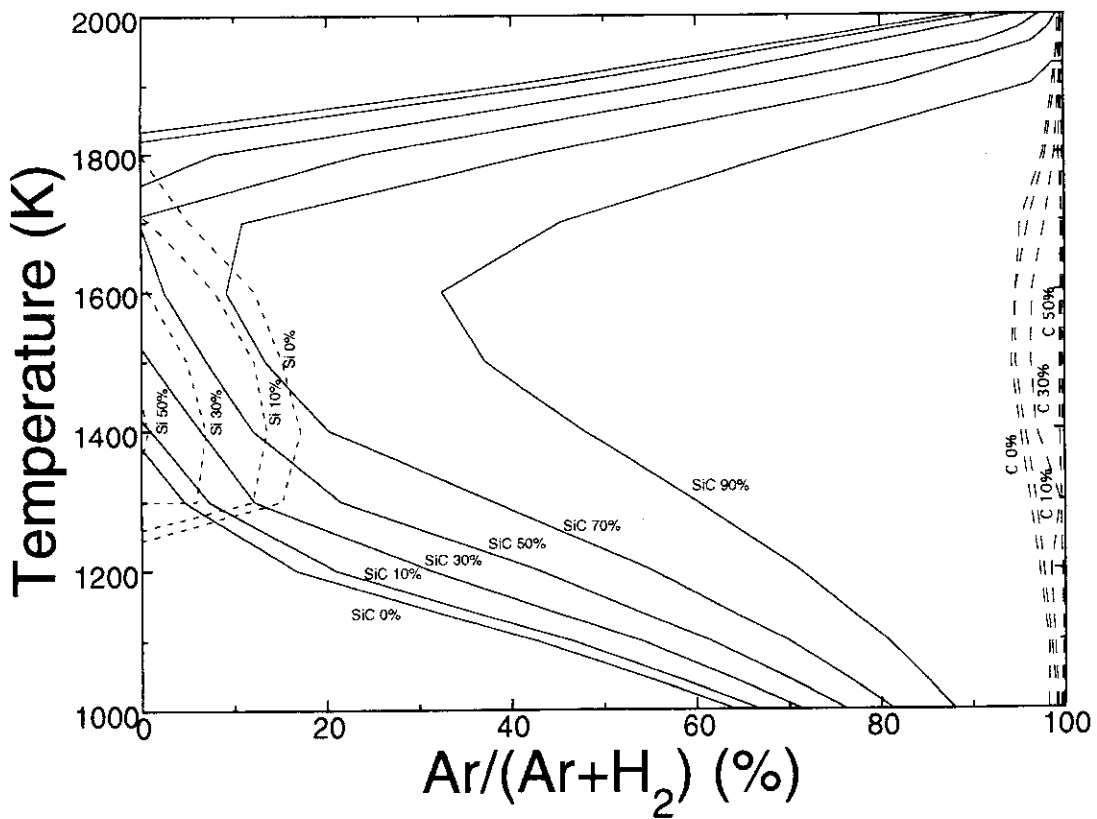


Fig.23 Isoefficiency lines for the deposition of condensed phases in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^5$.

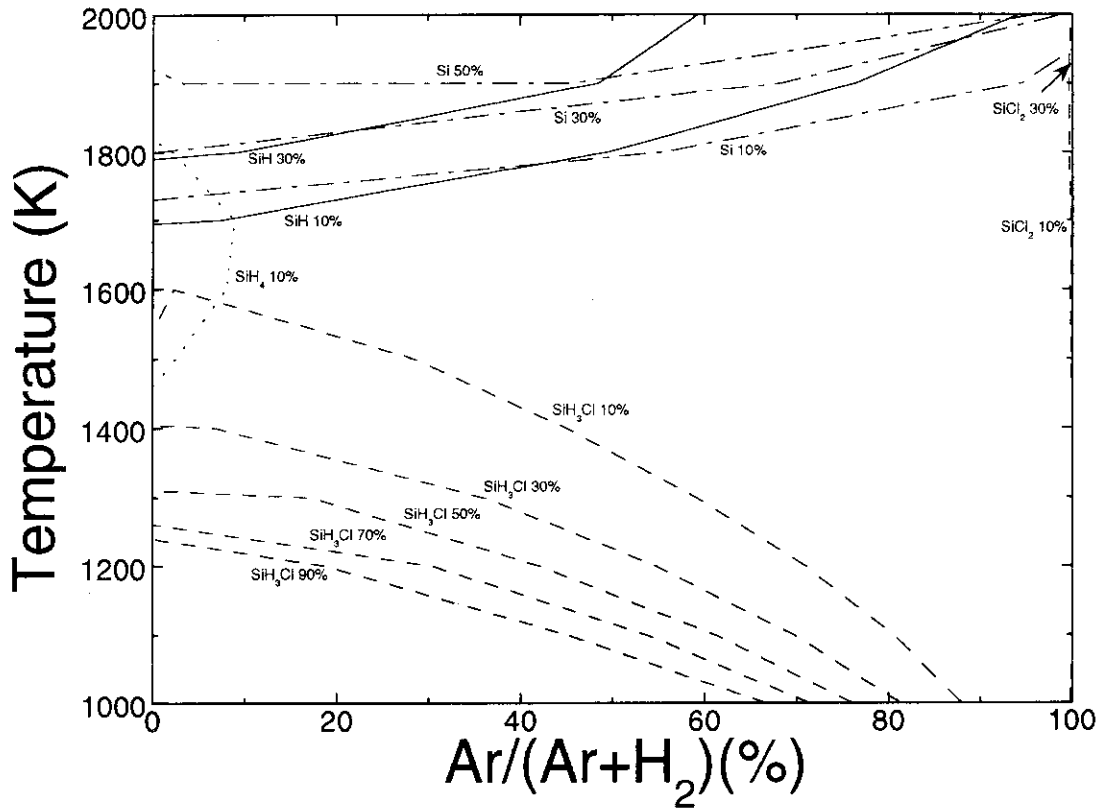


Fig.24 Isoefficiency lines for the Si containing gaseous species in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^5$.

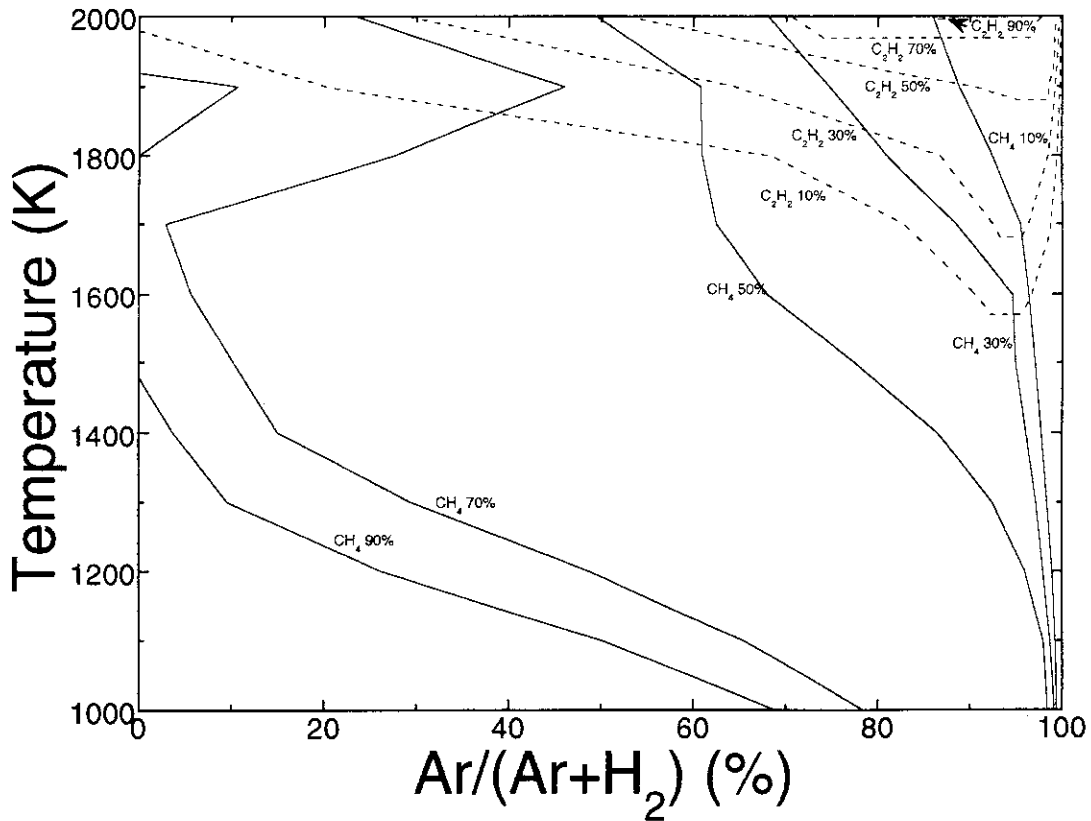


Fig.25 Isoefficiency lines for the C containing gaseous species in the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10^5 Pa and $(Ar+H_2)/ETS=10^5$.

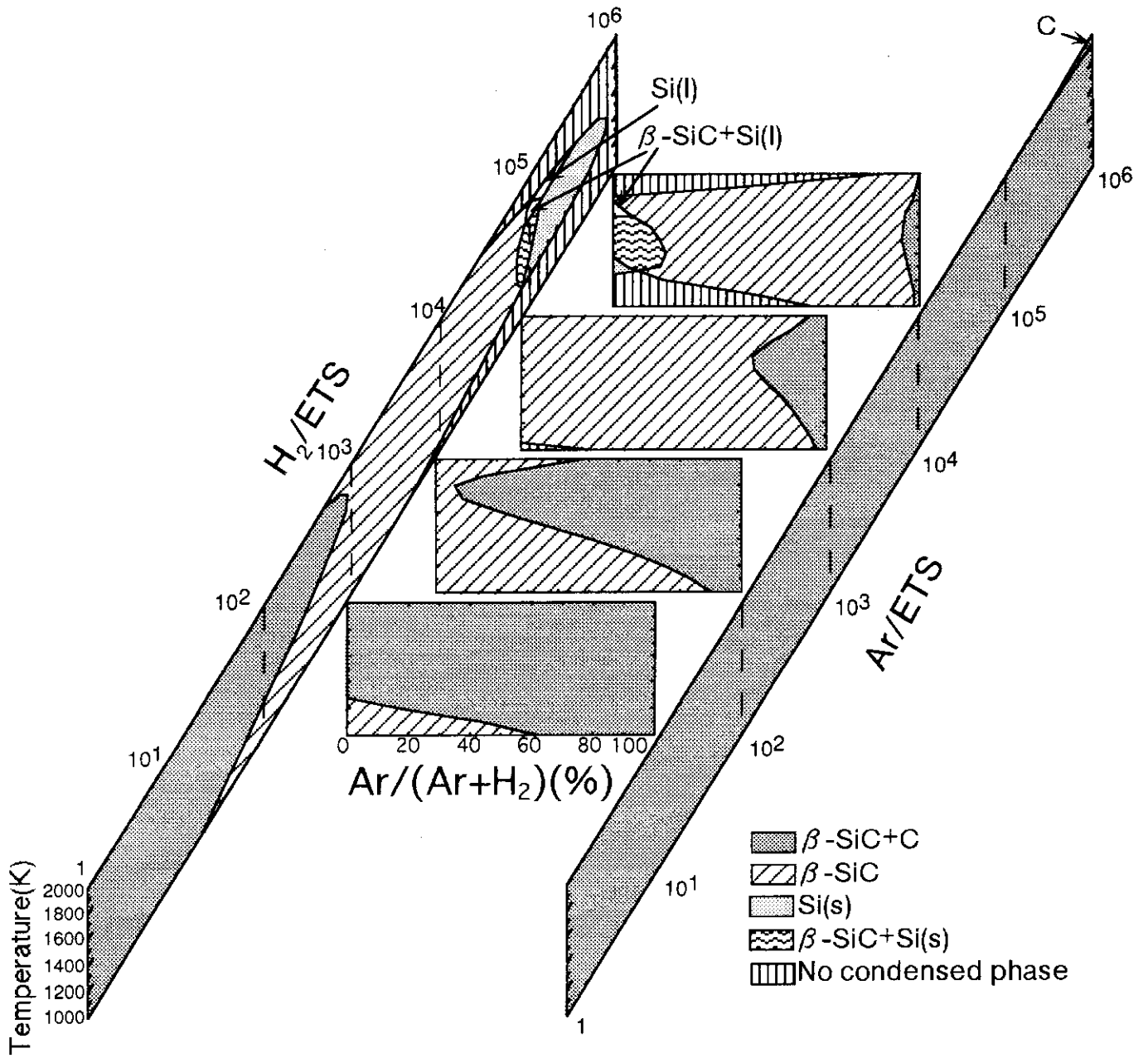


Fig.26 Schematic illustration of the relationship among several CVD-phase diagrams for the ETS-H₂-Ar system at 1.01 × 10⁵ Pa .

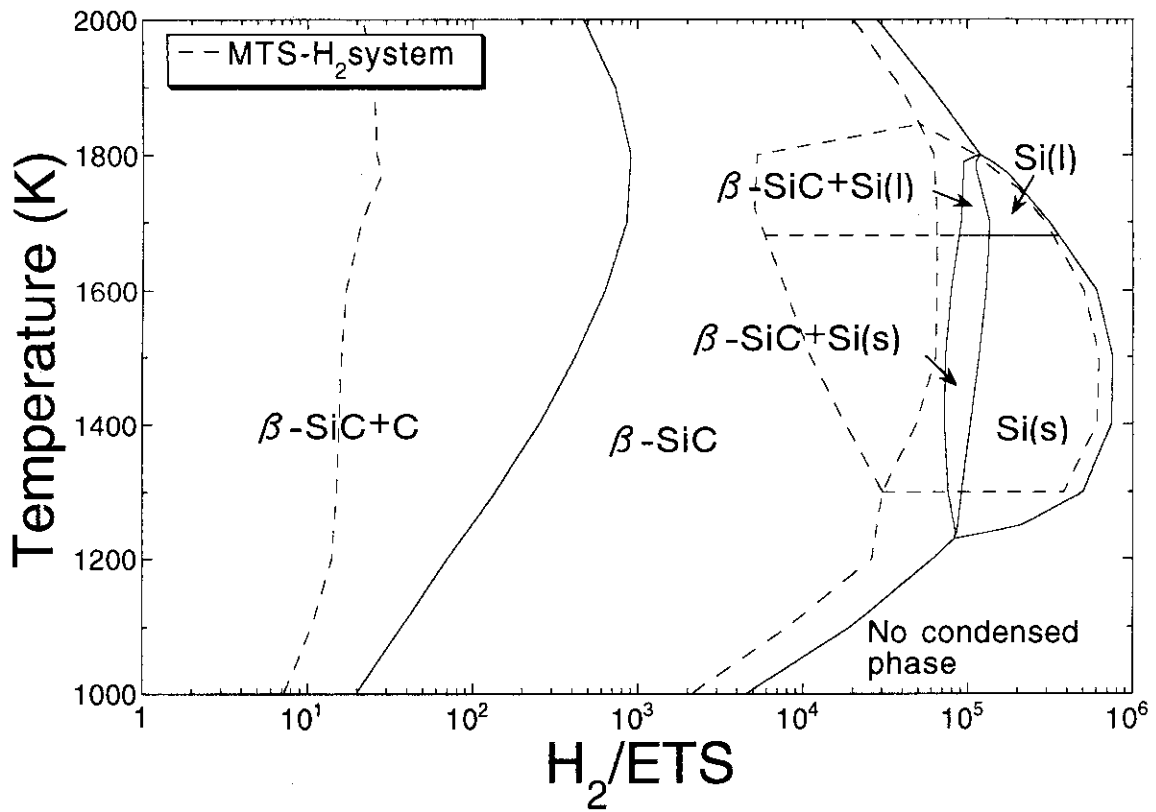


Fig.27 Comparison between calculated phase diagram for the ETS- H_2 system and for the MTS- H_2 system at 1.01×10^5 Pa.

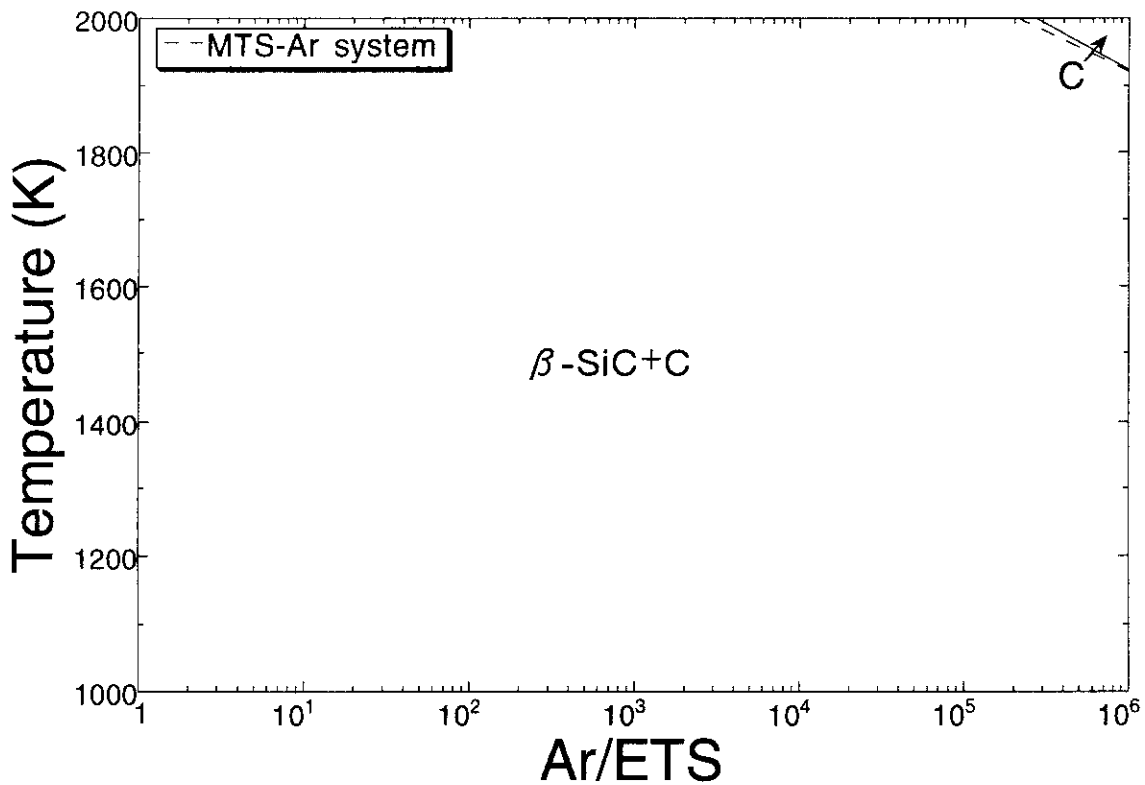


Fig.28 Comparison between calculated phase diagram for the ETS-Ar system and for the MTS-Ar system at 1.01×10^5 Pa.

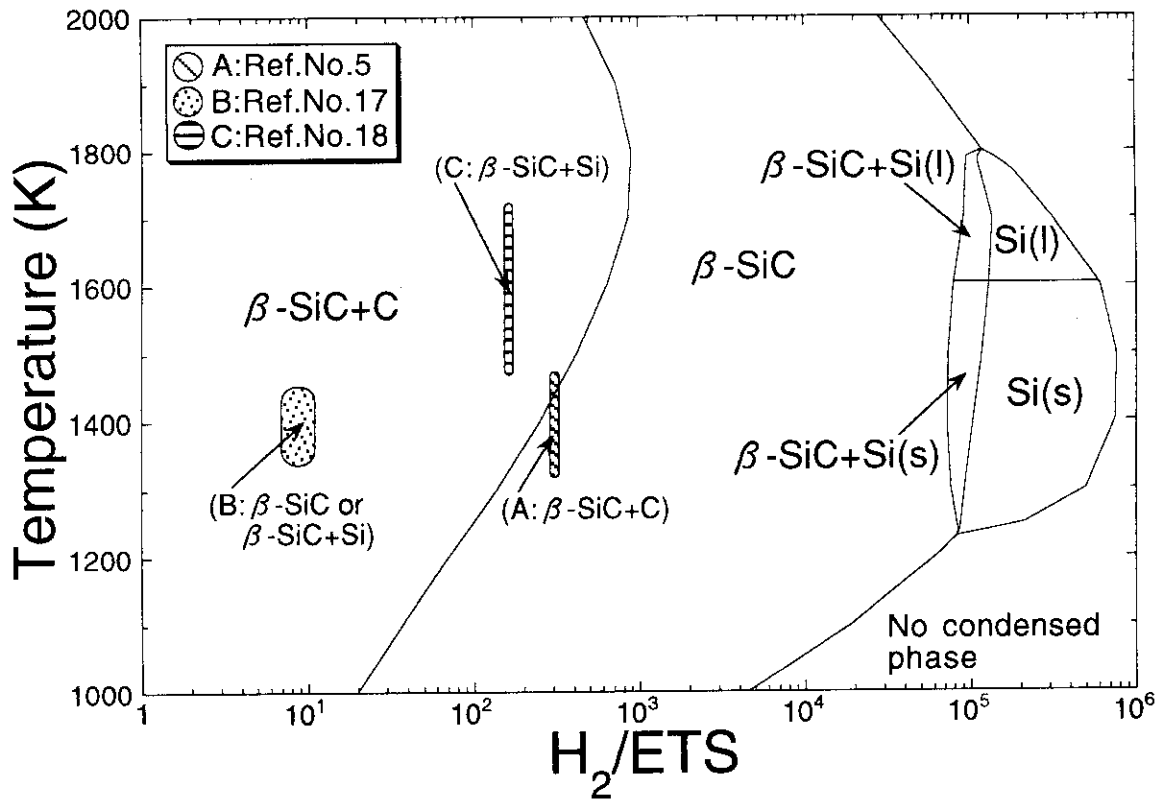


Fig.29 Comparison between calculated phase diagram for the ETS-H₂ system and the experimental results.

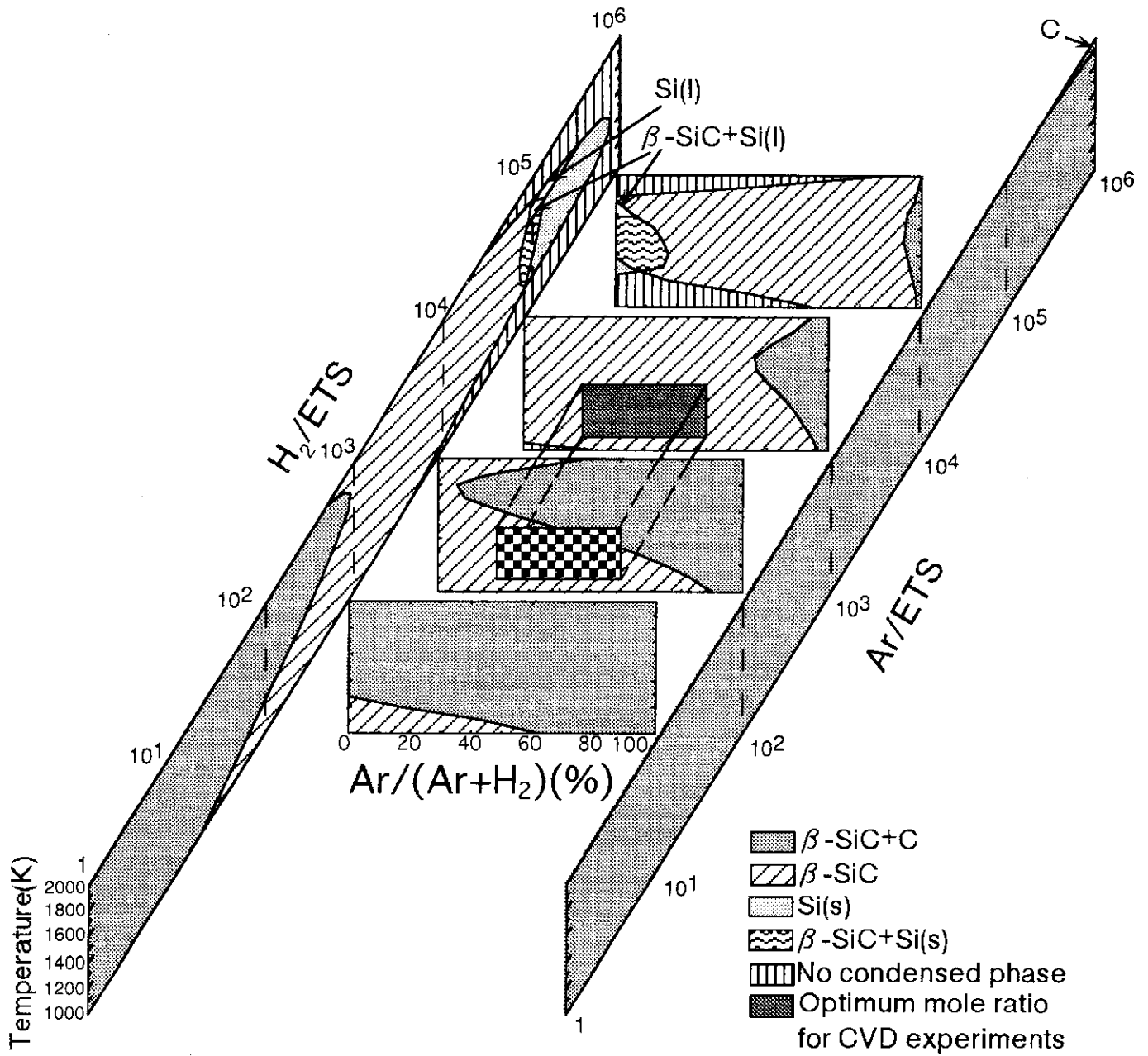


Fig.30 Schematic illustration of optimum mole ratio and temperature for CVD experiments for the ETS-H₂-Ar system at 1.01×10⁵ Pa.