

博士論文

SiC 化学気相含浸法における  
気相・表面素反応モデルの構築と最適反応設計

佐藤 登

## 目次

1 章 序論 : SiC-CVI プロセスについて	p. 5
1-1 SiC <sub>f</sub> /SiC CMC	p. 7
1-1-1 繊維強化セラミクス	p. 7
1-1-2 SiC/SiC CMC	p. 8
1-2 SiC <sub>f</sub> /SiC CMC の作製手法	p. 10
1-3 SiC CVI の概要・課題	p. 13
1-3-1 SiC CVI の概要	p. 13
1-3-2 SiC CVI の課題	p. 14
1-4 課題解決手法	p. 16
1-4-1 SiC-CVI プロセスでの CARD の必要性	p. 16
1-4-2 CARD に必要なもの 反応機構	p. 17
1-4-3 MTS/H <sub>2</sub> 反応機構の現状・問題点	p. 18
1-5 反応機構の構築手法	p. 29
1-5-1 総括反応機構構築	p. 29
1-5-2 気相反応機構構築	p. 30
1-5-3 表面反応機構構築	p. 30
1-6 本研究が取り組むこと	p. 31
2 章 本論文で採用した計算手法・理論	p. 36
2-1 素反応モデルを用いたプロセスシミュレーション	p. 36
2-2 気相反応の速度定数計算	p. 37
2-2-1 統計熱力学に基づいた熱力学パラメータの推定	p. 37
2-2-2 遷移状態理論	p. 39
2-2-3 Lindeman-Hinshelwood 機構	p. 41

2-2-4 RRKM 理論	p. 42
2-3 表面反応の速度定数計算	p. 45
3 章 気相素反応モデル構築	p. 51
3-1ISU モデルの検証、ISU+モデルの構築とその検証	p. 51
3-2ISU+モデルの改善・UT2014 モデルの構築と検証	p. 56
3-2-1ISU+モデルの修正・MTS の単分子分解過程	p. 56
3-2-2 UT2014 モデルの検証・MTS の分解再現	p. 59
3-3 UT2014 モデルの改善・UT2017 モデルの構築	p. 60
3-3-1 UT2014 モデルにおけるラジカル生成の妥当性検討	p. 60
3-3-2 UT2014 モデルの修正・UT2017 モデルの完成	p. 62
3-4 素反応シミュレーションによる高活性種製膜種の特定	p. 66
3-5 まとめ	p. 70
4 章 表面素反応の検討	p. 73
4-1 構造最適化手法の検討	p. 73
4-2 SiC 表面上の H の反応機構	p. 74
4-3 SiC 表面上の Cl の反応機構	p. 81
4-4 MTS の表面反応	p. 83
4-4-1 MTS の吸着状態検討	p. 83
4-4-2 SiC 表面上での MTS の反応検討	p. 85
4-4-3 吸着 Cl の速度定数への影響	p. 86
4-5 CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub> の表面反応と SiC 製膜過程	p. 89
4-6 表面反応機構の検証	p. 93
4-6 まとめ	p. 100

5 章 副生成物生成反応機構	p. 102
5-1 副生成物生成機構の構築	p. 103
5-1-1 副生成物の熱力学定数計算	p. 103
5-1-2 副生成物生成反応の速度定数計算	p. 104
5-2 副生成物生成機構の解析	p. 105
5-2-1 平衡計算による生成検討	p. 105
5-2-2 反応計算による生成段階検討	p. 106
5-3 まとめ	p. 109
6 章 反応機構に基づいたプロセス設計	p. 111
6-1 排ガスの温度を保持した時の副生成物生成挙動	p. 112
6-2 添加ガスによる副生成物の低減検討	p. 115
6-3 副生成物低減手法の提言	p. 121
6-4 展開・まとめ	p. 122
7 章 総括と展望	p. 124
謝辞	p. 127

# 1章 序論：SiC-CVI プロセスについて

航空宇宙分野において、損傷許容性に優れた耐熱性材料の果たす役割は大きい。材料に要求される力学特性には、高耐熱性、高強度、高靱性等がある。近年の厳しい航空運輸市況を反映して、民間機用ジェットエンジンに対する低燃費化の要求は、軽量・高出力化(推重比)の要求にも増して、ますます高まっている。一般に、エンジン出力および燃料消費効率(SFC)の向上と、タービン入り口温度(Turbine Inlet Temperature, TIT)の間には相関があり、燃費及び推力重量比の向上を目的として、TITを上昇させるための研究開発がすすめられている。民間航空機用エンジンの離陸時のTITは1600°Cを超えているが、今ある金属材料、コバルトやニッケルをベースにした高温に強い合金を、そのまま燃焼気出口にあるノズル・ベーンやタービン動翼(図 1-1)に使うと、高温のために材料の強度が減り、酸化やクリープという現象が起こって、長時間の部品寿命が得られない。最悪の場合融けてしまう。ノズル・ベーンや動翼を融点以上の温度で使用するための手法として、圧縮機から出てきた高圧空気の一部で冷やしたり、ノズル・ベーンや動翼を中空構造にして内部を空冷して温度調整したり(図 1-2)、空冷に加えて表面をセラミックでコーティングして断熱材とする等様々な工夫がある。空冷すると燃焼ガスの温度が下がり、熱サイクルの観点から熱効率の低下要因となること、また空冷による温度調整の限界から、TIT向上のために融点が更に高く耐用温度の高い材料が求められており、セラミックスが注目されている(図 1-3)。

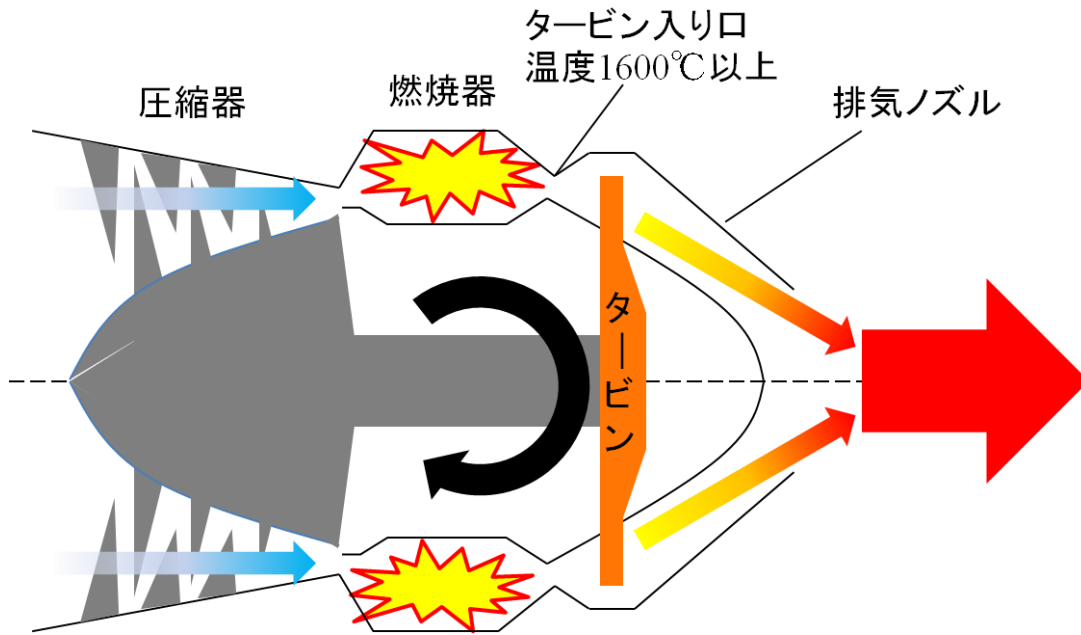


図 1-1 ジェットエンジン簡易モデル図

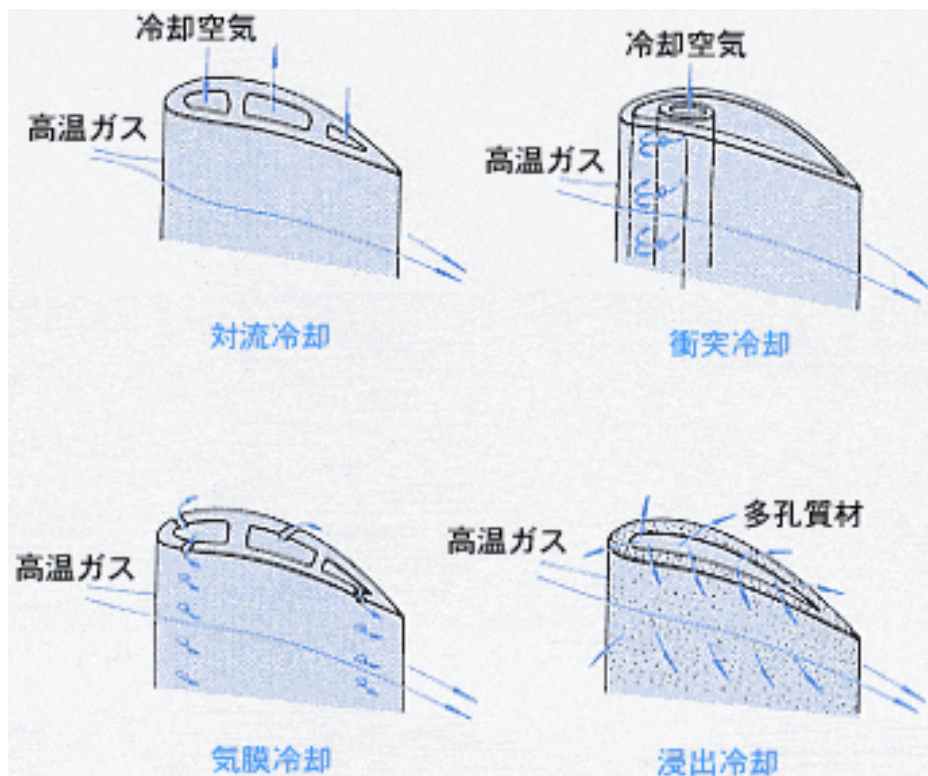


図 1-2 タービン翼の冷却方法<sup>[1]</sup>

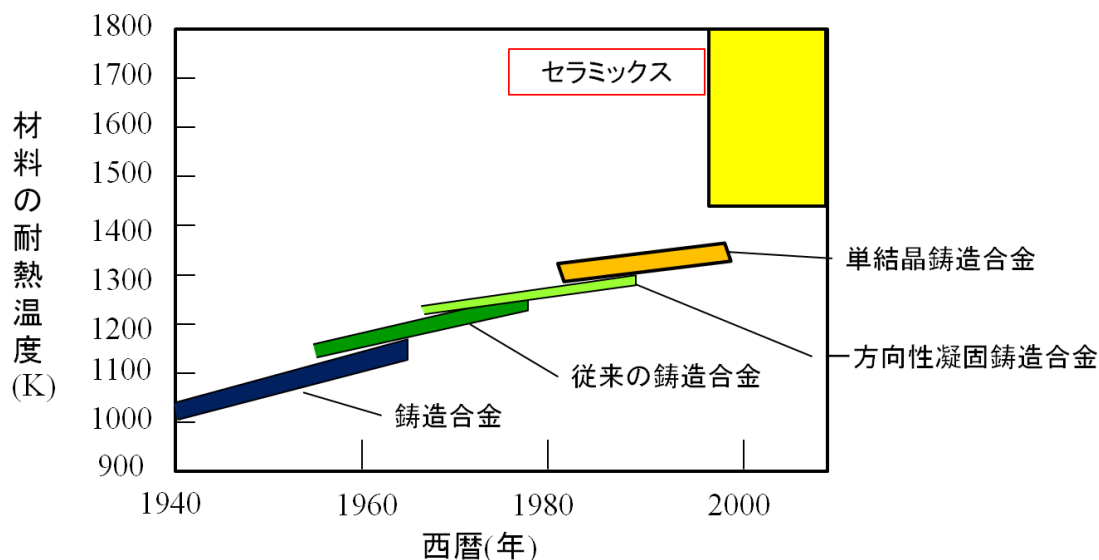


図 1-3 タービン翼材料の温度使用限界<sup>[2]</sup>

## 1-1 SiC<sub>f</sub>/SiC CMC

### 1-1-1 繊維強化セラミックス

材料の強化方法の一つに複合化と呼ばれるものがある。異なる材料をかけ合わせることで、それぞれの材料単独より高い特性をもつ材料を得る方法である。古いものだと藁を混ぜた土壁、身近なものでは鉄筋コンクリート、炭素繊維強化プラスチック (Carbon fiber reinforced plastic, CFRP) などがある。どれも母材(土壁、コンクリート、プラスチック)の中に強化材(藁、鉄筋、炭素繊維)を分散あるいは規則的に配置した材料である。セラミックスに損傷許容性を持たせるため、前述材料と同様な複合化を行った材料をセラミックス基複合材料(Ceramic Matrix Composites, CMC)と呼ぶ。繊維強化セラミックス基複合材料(Fiber reinforced CMC)は、C 繊維、SiC 繊維などからなる織物に、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC 等セラミックス母材を含浸形成すること作製される。図 1-4 に示すのは SiC 繊維で強化したガラスに釘やねじを打ち込んだものであるが、元がガラスであるにも関わらず粉々に碎けない。<sup>[3]</sup>

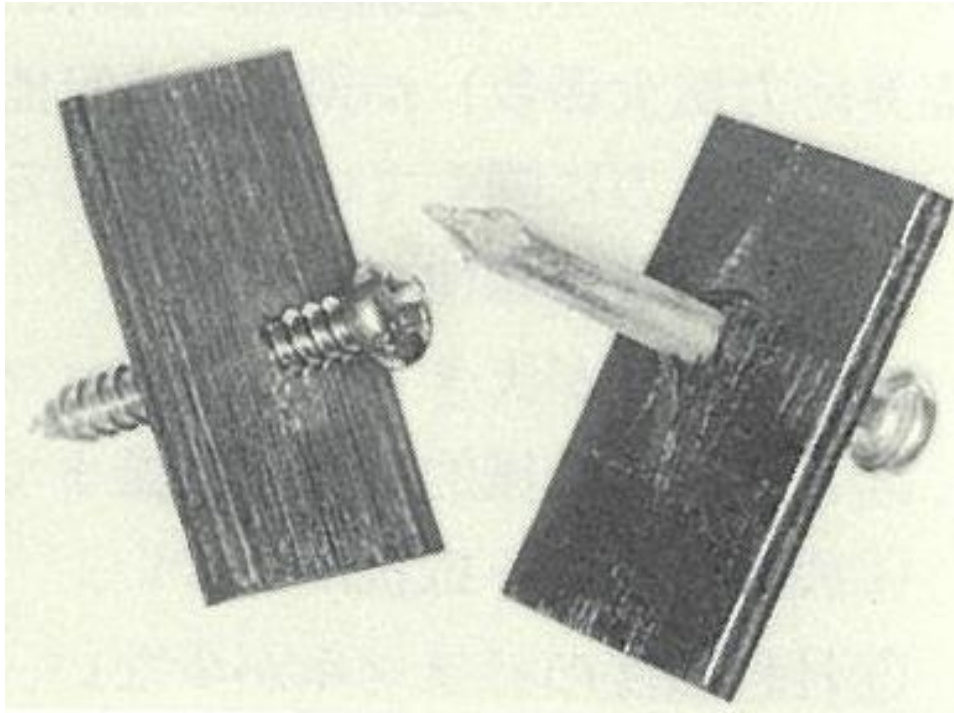


図 1-4 SiC 繊維強化ガラス. 釘を打ち込んでも粉々に砕けない.<sup>[3]</sup>

CMC は金属と同等の頑丈さを持ちながら、軽元素由来の低密度ゆえに、比強度の高い材料となる。そのため、機体の重量が重視される航空・宇宙産業で早くから注目されていた。1971年に  $C_f/C$  CMC が航空機用ブレーキディスク(図 1-5)として採用されている。当時航空機で採用されていたスチールブレーキに比べ 40~50%の重量軽減が可能で、B747 のような大型航空機では 900 kg の重量低減になった。<sup>[4]</sup>



図 1-5  $C_f/C$  CMC ブレーキディスク<sup>[4]</sup>



SiC は組成比 1:1 の炭素とケイ素により構成される炭化セラミックスの一つである。SiC は高融点化合物(約 2700°Cで分解)であり、高硬度(~30 GPa)、高強度、耐食性を利用して、ろつぼ、研磨剤、熱交換器伝熱管などで用いられている。<sup>[5]</sup>セラミックス繊維との複合化で脆さを克服した SiC CMC は軽量の耐熱構造材料として航空機エンジン用部品に用いられている。SiC CMC の開発はフランスが意欲的で、1996 年には M88 ジェットエンジンの 2 次フロップに C<sub>f</sub>/SiC CMC をすでに採用している。<sup>[6]</sup>



図 1-6 M88 ジェットエンジンの二次フロップ<sup>[6]</sup>

### 1-1-2 SiC<sub>f</sub>/SiC CMC

耐酸化性の高い SiC 繊維で強化した SiC CMC である SiC<sub>f</sub>/SiC CMC(図 1-7)は、母材と繊維の素材の分子同じであるため熱膨張率がほぼ同じとなり、C 繊維などで強化したときに比べて温度変化によるクラックの発生が少ない<sup>[7]</sup>。そのため、熱化学的にも物理的にも最も過酷な環境であるエンジンタービン用材料への適用が期待されている。現在エンジンタービン用材料として使われているニッケル基合金(8.9 g/cm<sup>3</sup>)と比

較すると SiC<sub>f</sub>/SiC CMC は軽い(3.2 g/cm<sup>3</sup>)ため、ニッケル基合金を SiC<sub>f</sub>/SiC CMC に置き換えるとエンジン一機あたり 1000 kg の軽量化になり[8]、劇的な燃費向上につながる。そのため SiC<sub>f</sub>/SiC CMC は将来の有望な材料の一つとして現在研究・開発が行われている。

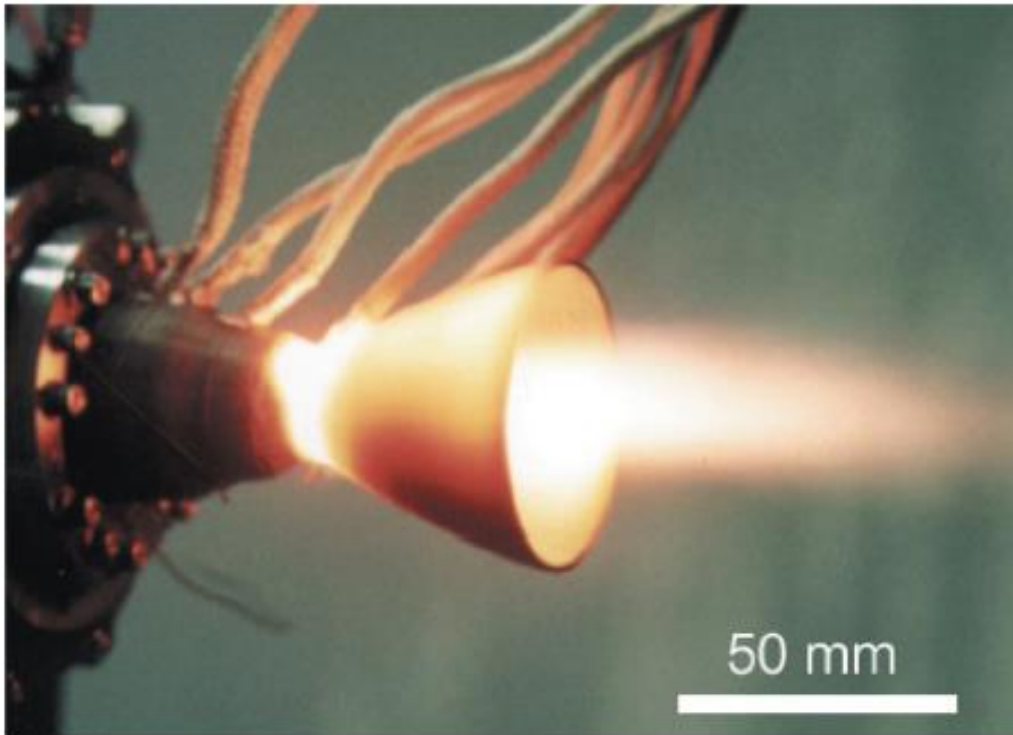


図 1-7 SiC<sub>f</sub>/SiC CMC によるロケットエンジン燃焼ノズル<sup>[9]</sup>

### 1-2 SiC<sub>f</sub>/SiC CMC の製造方法

SiC<sub>f</sub>/SiC CMC の製造プロセスは以下の通りになる(図 1-5)<sup>[7]</sup>。

- 1 繊維 500~800 本からなる繊維束で織物を作成する。繊維表面はあらかじめ C や BN 等で界面コーティングする。
- 2 各種手法により SiC マトリックスを SiC 繊維上に形成し、複合体を形成する。
- 3 機械加工・表面コーティングを行い完成

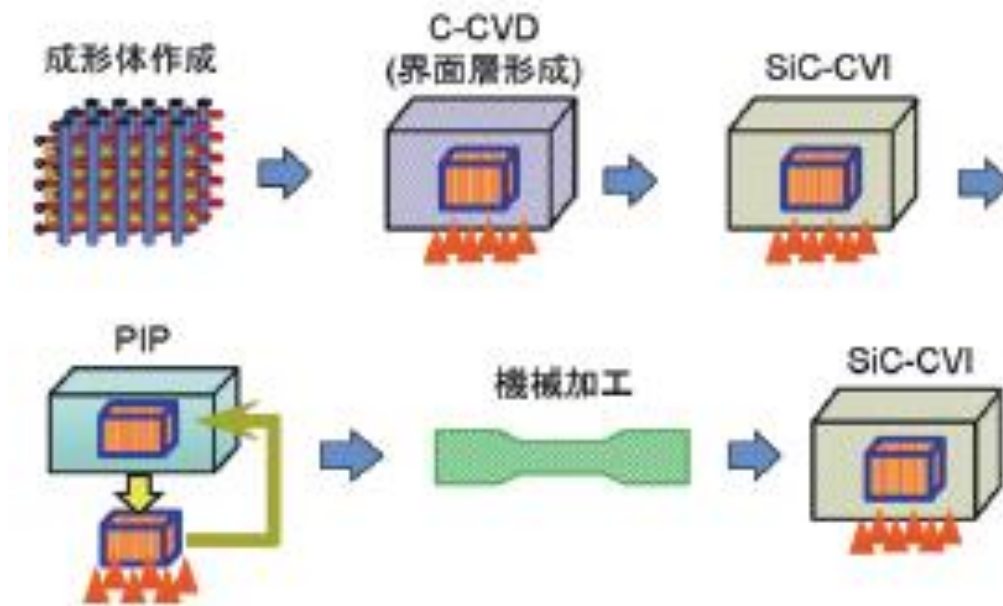


図 1-8 SiC<sub>f</sub>/SiC CMC の作製プロセス<sup>[7]</sup>

SiC マトリックス形成手法には、代表的なもので気相化学含浸法(Cheical Vapor Infiltration CVI)、ポリマー焼成含浸法 (Polymer Infiltration and pyrolysis, PIP)、熔融金属含浸法(Melting Infiltration, MI 法)、固相含浸法などがあり、それぞれ特徴がある表 1-1。CVI 法は気相反応・表面反応を利用したマトリックス形成プロセスで、他の手法に比べて純度やプロセス温度の低さ(900~1000°C)に強みがある。しかし形成速度が他の手法に比べて遅く、1 プロセスに 100 時間程度かかる。PIP 法はポリカボシランやポリビニルシランなどの有機ポリマーを繊維織物内に含浸させたうえで焼成することで、繊維織物内に SiC を形成する方法である。CVI 法同様プロセス温度が低く、形成速度は CVI 法より早いというメリットがあるが、焼成時にガスが発生するため、残留空隙ができやすい。また、体積収縮が大きいため何度も焼成を行う必要がある。熔融金属含浸法は、繊維織物内に C 粉末を充填、そこに Si 融液を流し込み、Si と C の反応によって SiC を形成する。非常に緻密なマトリックスが他手法より圧倒的短時間で終わる。Si の融点が 1414°C と高いうえ、Si と C からの SiC 形成反応が発熱反応であるため繊維への熱ダメージが大きい。実際にはどれか一つの方法でマトリックス

を形成するのではなく、組み合わせることで SiC/SiC CMC を作成している。<sup>[3]</sup> 繊維織物の構造の模式図は図のようになり、繊維と繊維の間にある mm オーダーの小さい空間(マイクロポア)と、繊維束と繊維束の間の mm オーダーの空間(マクロポア)に分けられる。マクロポアが埋まってしまうとマイクロポアに物質が親友出来なくなるので、マイクロポア→マクロポアの順で SiC 含浸を行う。初期形成 SiC マトリックスは、後の工程から SiC 繊維を守ることも兼ねているので、繊維へのダメージが小さく埋め込み性の高い CVI 法が用いられることが多い。<sup>[10]</sup> マクロポアは PIP 法や MI 法が用いられる。本研究では CVI 法について研究を行う。

方法	形成速度	反応	特徴
化学気相含浸法 (Chemical Vapor Infiltration: CVI法)	小	気相反応 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiC} + \text{HCl}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>・形成速度が遅い</li> <li>・破断歪が小さい</li> <li>・純度が良い、ヤング率400GPa</li> <li>・繊維ダメージが少ない</li> </ul>
液相含浸焼成法 (Polymer Impregnation and Pyrolysis: PIP法)	中	液相反応 液体ポリマー $\rightarrow$ SiC + CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・形成速度がやや遅い</li> <li>・破断歪が大きい</li> <li>・純度が悪い、ヤング率30GPa</li> <li>・繊維ダメージが少ない</li> </ul>
熔融金属含浸法 (Melt Infiltration: MI法)	大	固相+熔融金属 $\text{SiC} + \text{C} + \text{Si} \rightarrow \text{SiC} + \text{C} + \text{Si}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>・残存Siがある</li> <li>・高温強度低下しやすい</li> </ul>
固相含浸法 (Solid Phase Infiltration: SPI法)	大	固相+固相 Si粉末 + C粉末 $\rightarrow$ SiC	<ul style="list-style-type: none"> <li>・粉末の含浸性が悪い</li> <li>・混合比制御が容易</li> </ul>

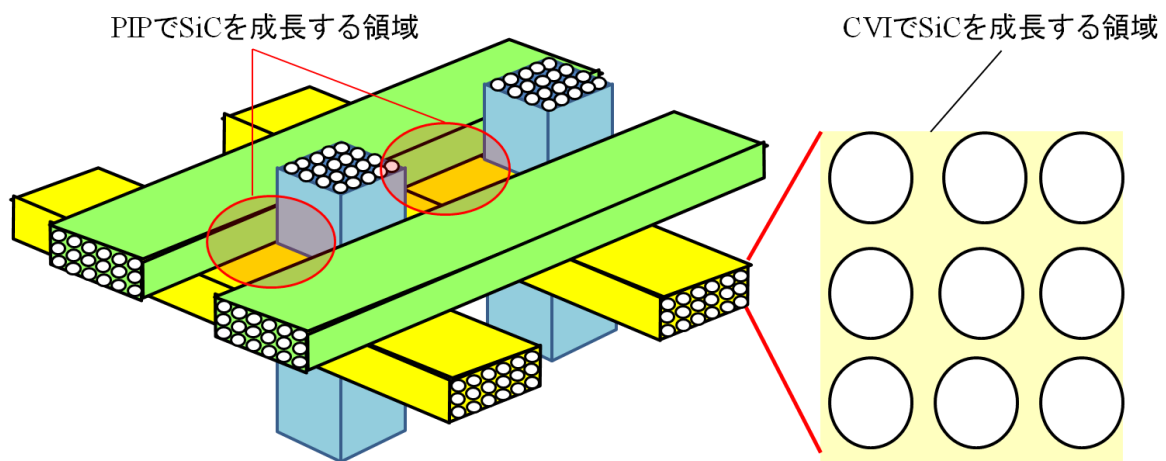
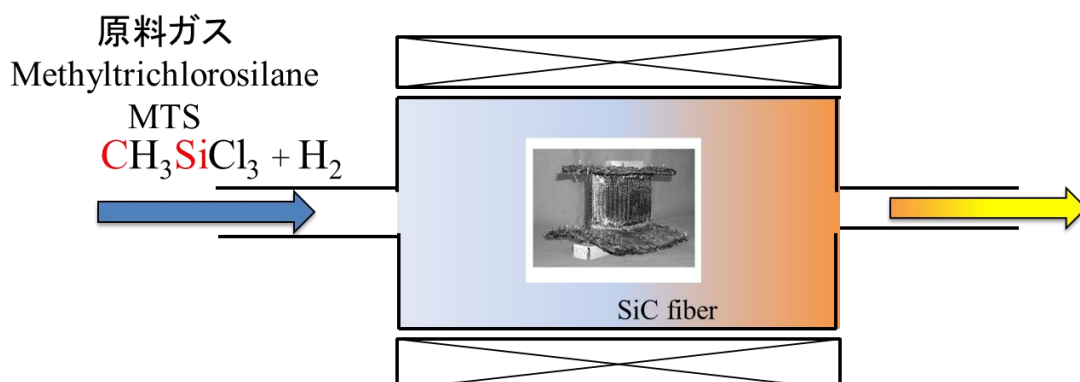


図 1-9 SiC PIP(左図)及び CVI(右図)で SiC を成長する領域

### 1-3 SiC CVI の概要・課題

#### 1-3-1 SiC CVI の概要

気相化学反応を利用して SiC を成長する時用いられる原料ガスの組み合わせは大まかに二種類に分けられる。シラン( $\text{SiH}_4$ )や四塩化ケイ素( $\text{SiCl}_4$ )のようなシリコン系ガスと、プロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )に代表される炭化水素の二種類の気体を混合したものを原料ガスとする場合<sup>[1]</sup>と、メチルトリクロロシラン( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 、MTS)やジメチルジクロロシラン( $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、DDS)などのアルキルクロロシランを SiC 原料とする場合がある。前者は  $1500^\circ\text{C}$  程度の温度で操業される場合が多いのに対して、後者は  $900^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$  と低目の温度で操業される場合が多い。<sup>[10]</sup>従来の SiC 繊維は  $1300^\circ\text{C}$  以上になると SiC 繊維の結晶化が始まり、SiC 繊維の弾性が失われてしまうため CMC の強度が落ちてしまう。<sup>[3]</sup>そのためアルキルクロロシランによる CVI が主に検討されていた。SiC-CVI は微細な構造の奥深くまで均一に製膜する必要があるので、反応性の低い MTS と  $\text{H}_2$  の混合ガスが主に使われている。SiC-CVI の概念図を図 1-10 に示す。ホットウォール型リアクターの内部に SiC 繊維を織りこんだ構造体を配置し、そこに MTS/ $\text{H}_2$  を導入する。構造体の中をガスが拡散し、SiC 繊維上に前駆体が吸着・反応して SiC 成長することで含浸を行う。



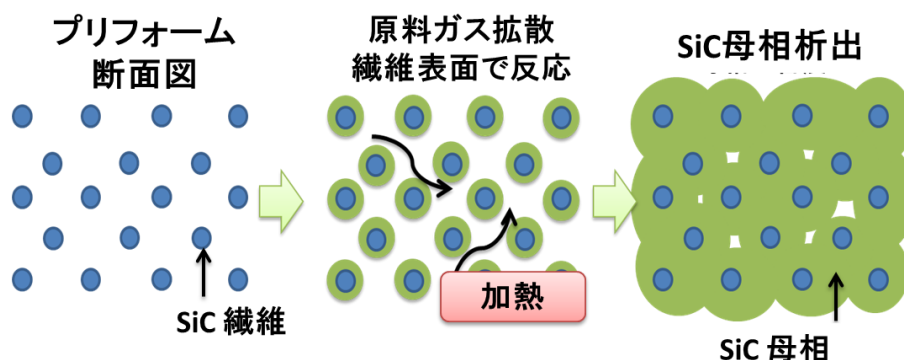


図 1-10 SiC-CVI の概要

### 1-3-2 SiC-CVI の課題

SiC<sub>f</sub>/SiC CMC 作製プロセスの一つである CVI 法における、解決すべき問題点を 4 つ述べる。一つ目の問題として、CVI 法で製造した複合材料中のマトリックス密度を 90%以上にするのは難しい。本研究で用いている原料メチルトリクロロシラン (Methyl Trichloro Silane)を用いた CVI の場合、繊維束の内部隅々まで SiC を含浸させる事が出来ないことがある (図 1-11、1-12)。空隙が出来ることで熱伝導度が下がる。また、空隙により強度が下がってしまうので、出来るだけ空隙をなくしたいという要望がある。二つ目の問題として、CVI 反応炉内の製膜均一性がある。炉内にいくつもの部材を入れて CVI を行うのだが、図 1-13 のように炉内上流と下流で製膜速度等が異なる<sup>6)</sup>ため、上流・下流において部材のマトリックス密度均一性が悪くなってしまふ。現状はプロセスの途中で上流下流の部材位置を入れ替えるなどして均一性を良くする工夫がなされているが、プロセス時間増加の要因となるため、炉内分布が小さい CVI を行いたい要望がある。三つ目の問題点として、プロセス時間の問題がある。含浸する構造物の大きさにもよるが、SiC の CVI の場合百時間近い時間がかかる。SiC/SiC CMC 大量生産を考えているので、プロセス時間は出来るだけ短くしたい要望がある。四つ目の問題として、CVI プロセス時の副生成物の問題がある。CVI プロセスを行うと、CVI 反応器の排気管内壁に黄色で粘性の高い液体が大量に付着し、放置

すると排気管内部を詰まらせてしまう。この副生成物は空気中で発火すると非常に激しく燃焼するため、排気管を掃除する際に非常に危険である。そのため副生成物は出来るだけ減らしたいという要望がある。問題点をまとめると図 1-14 のようになる。

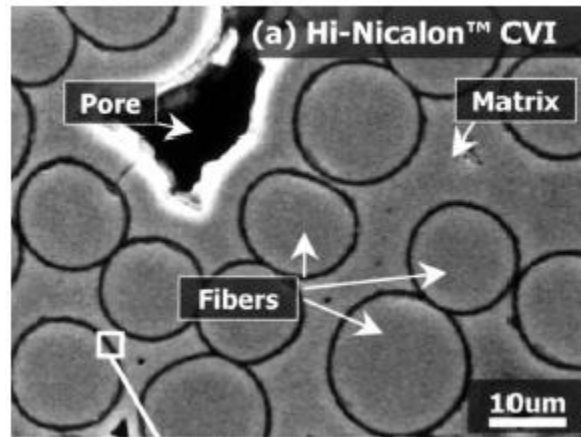


図 1- 11 SiC 繊維間の空隙(Pore)の様子<sup>[12]</sup>

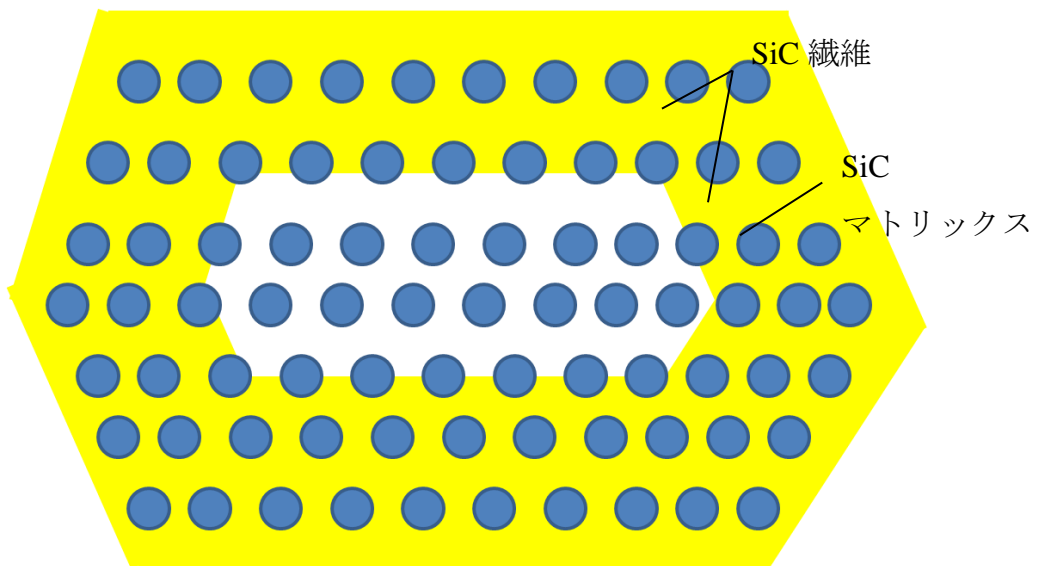


図 1-12 SiC<sub>f</sub>/SiC CMC にできる空隙の模式図

条件に依るが mm オーダーの空洞が出来ることがある

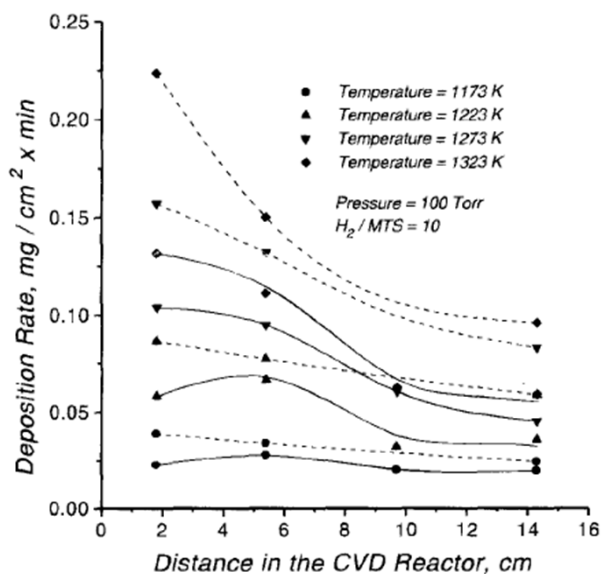


図 1-13 上流から下流にかけての SiC 製膜不均一性<sup>[13]</sup>

上流の方が製膜速度は速く下流は遅い

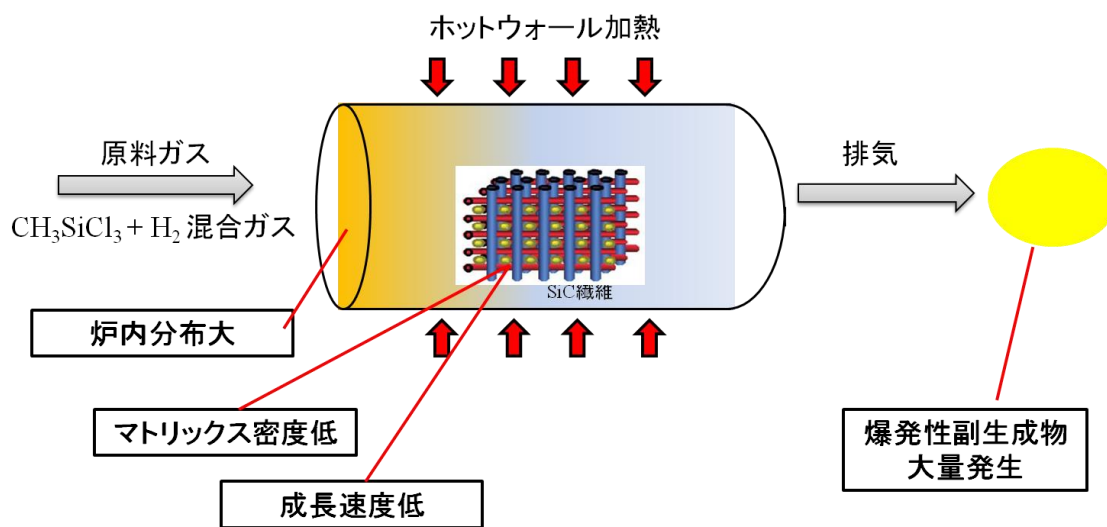


図 1-14 SiC-CVI における問題点

#### 1-4 課題解決手法

##### 1-4-1 SiC-CVI プロセスでの CARD の必要性

CVI プロセスと同じく気相化学反応を利用する気相化学堆積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) プロセスでは反応機構に基づいたプロセス設計が行われてきた。複雑な反応系の CVD プロセスでは初期パラメータがどういった結果をもたらすか予測



するのが難しいため、コンピュータを活用したプロセス設計が発達した。Takahashiらは、 $\text{SiH}_4/\text{O}_2$  から  $\text{SiO}_2$  を製膜する CVD プロセスにおいて  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  などを添加すると、凹凸の激しい製膜に寄与する  $\text{SiO}_2$  パーティクルの気相中生成が抑えられることを計算機シミュレーションから予測し、実際に滑らかで埋め込み性の高い  $\text{SiO}_2$  製膜を達成した<sup>[14]</sup>。Computer Assisted Reaction Design (CARD) と呼ぶ。詳細な反応機構があれば CARD による迅速な新規プロセスの開発も可能となる。

SiC-CVI は  $900\sim 1000^\circ\text{C}$  程度で操業されるが、この温度帯では MTS は熱分解し、 $\text{CH}_4$  や  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HCl}$  のような安定化学種に加えて  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$  のようなラジカル種が多種多様に発生する。これらの気相種が表面に到達した後反応を経て SiC を形成するという、非常に複雑なプロセスである。温度、ガス分圧、流量等のパラメータを変えて最適化することも可能だが大変労力がかかることが予想される。また、MTS/ $\text{H}_2$  以外のガスを加えるような新規プロセスの開発・最適化を検討するとなれば、労力は想像を絶する域になるだろう。CARD を通じて、MTS- $\text{H}_2$  を用いた SiC CVI における高速かつ均一な SiC 成長を達成する条件や、副生成物を抑制するための条件を追及することは十分挑む価値のあることと考えられる。

#### 1-4-2 CARD に必要なものの反応機構

流体化学反応計算において、流れ・物質の輸送・熱伝導などはほぼ確立された技術であり、必要となるパラメータも Chapman-enskog の式等から求める方法も確立されている。必要不可欠でありながら最も情報が不足するが多いのが反応機構である。正確な反応機構の有無が最先端プロセスの鍵となるので、世界中で様々な分野の反応機構が研究されている。MTS/ $\text{H}_2$  からの SiC 製膜プロセスは、 $1000^\circ\text{C}$  程度のホットウォール型リアクターで操業されることから、気相反応が活発なプロセスであることが予想されていたため、実験面からも理論面からも気相反応について多くの研究が行

われて、反応機構の提案も行われている。

#### 1-4-3 MTS/H<sub>2</sub> 反応機構の現状・問題点

Kingon らは JANAF Thermo Chemical Table<sup>[15]</sup> に掲載されていた熱力学データを基に、SiCl<sub>4</sub>/CCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> の系について熱平衡解析を行っている<sup>[16]</sup>。MTS/H<sub>2</sub> の系については気相種の存在比に関する報告はないが、H<sub>2</sub> 分圧が少ないとき β-SiC とともにグラファイトが出来得るといった興味深い報告をしている。CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> のような安定物質の情報は当時でも JANAF に掲載されていたが、CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> や CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> のように室温では不安定で存在しないような分子は掲載されておらず、現在も掲載されていない。そこで Allendorf らは第一原理計算を用いて、MTS/H<sub>2</sub> 系において生成すると予想した 60 近い数の化学種の熱力学定数の計算を行い、MTS/H<sub>2</sub> 系の詳細な熱力学データセットを構築した。<sup>[17]</sup> 反応エンタルピーの観点から MTS の単分子反応について予想しており、MTS の Si-C 間の結合が切れる反応が最も早くなり、MTS から HCl が放出され CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> が生成する反応が次点であることを予想した。彼らは後に MTS の単分子分解反応速度定数を計算しており、CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> → CH<sub>3</sub> + SiCl<sub>3</sub> の反応が主に MTS の分解に寄与することを報告している<sup>[18]</sup>。

V. Hopfe らは FT-IR を用いて、600～1050°C の温度範囲で MTS/H<sub>2</sub> から発生する気相化学種のその場観察を行っており、SiCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>3</sub>, HSiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, HCl の存在を報告している。<sup>[19]</sup> Mousavipour らは出口ガスを GC で解析した結果から、550°C～700°C では CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, SiCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, HCl が生成することを報告している<sup>[20]</sup>。

MTS/H<sub>2</sub> 系では、気相反応に関する研究結果を基にいくつか反応機構が提案されている。Allendorf らは MTS が熱分解したときの排ガスを質量分析器で解析し、図 1-15 に示すような、気相種の反応機構を提案している。<sup>[21]</sup> SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub> が多量に観測されなかったので炉内壁面で SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub> が高速に消費されている(図中反応

10,11)とあるが、SiCl<sub>2</sub> 同士の重合反応を検討に入れる必要があると思われる。

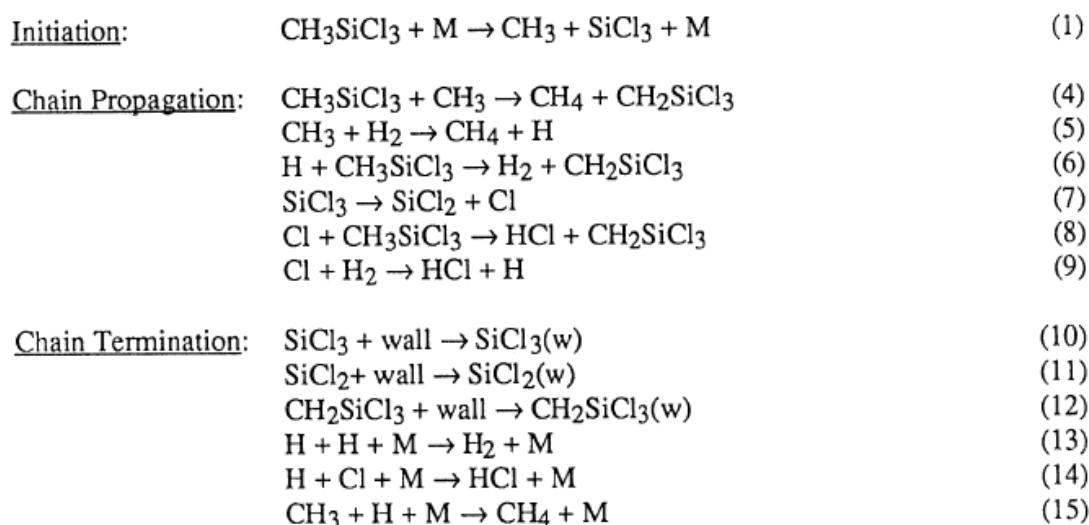


図 1-15 Allendorf らによる MTS/H<sub>2</sub> 系の反応機構 反応速度定数には触れられていない<sup>[21]</sup>

Jong らは既報告を基に化学種 15 種反応式 14 式のモデルを提案したが、実際の気相組成を再現するかについては未検証である<sup>[22]</sup>。(図 1-16)

Reaction <sup>a</sup>	A	$\beta$	E
1 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_3 \leftrightarrow \text{SiCl}_3 + \text{CH}_3$	$7.6 \times 10^{14}$	0	69312.0
2 $\text{SiCl}_3\text{H} + \text{H} \leftrightarrow \text{SiCl}_3 + \text{H}_2$	$2.47 \times 10^{12}$	0	2543.5
3 $\text{SiCl}_3\text{H} \leftrightarrow \text{SiCl}_2 + \text{HCl}$	$2.6 \times 10^{11}$	0	47000.0
4 $\text{SiCl}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{SiCl}_3 + \text{HCl}$	$1.5 \times 10^{12}$	0	3400.0
5 $\text{H} + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$2.95 \times 10^{18}$	-1.0	0
6 $\text{CH}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$1.259 \times 10^{14}$	0	11900.0
7 $\text{CH}_4 + \text{M} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$	$1.413 \times 10^{17}$	0	88400.0
8 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$8.913 \times 10^{12}$	0	0
9 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$5.4 \times 10^2$	3.5	5210.0
10 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{M}$	$1.99 \times 10^{15}$	0	30000.0
11 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	$2.8 \times 10^{13}$	0	13592.0
12 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$5.5 \times 10^1$	4.0	8300.0
13 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	$2.21 \times 10^{13}$	0	2066.0
14 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	$1.5 \times 10^{15}$	0	55800.0

図 1-16 Jong らによる素反応モデル<sup>[21]</sup>

Ganz らは、コヒーレントアンチストークスラマン散乱(coherent anti-Stokes Raman scattering CARS)を用いて 13 の気相種の分圧を測定した。彼らは既報告の速度定数を参考に反応機構を構築し(図 1-17)、反応炉内の温度分布も取り入れたうえで気相反応

計算を行い、実験結果との比較から反応機構の妥当性を検討した<sup>[23]</sup>。製膜種が分かっているにもかかわらず、製膜の影響を取り入れる名目で  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  といった化学種が壁面で同じ反応速度で消費されることを考慮した計算を行っている点に疑問が残る。MTS の分解率は比較的良好に再現できるが、CARS の検出下限 5 Pa 以下の  $\text{CH}_3\text{Cl}$  が 70 Pa も生成する計算結果になっていることや、 $\text{HCl}$  や  $\text{CH}_4$  の生成量の投入、MTS 分圧依存性を再現できないなど、課題がいくつか残る反応機構である。(図 1-18)

Reaction	$\Delta H_f^\circ$ (298)	Ref.	A	$\beta$	$E_a$	$k_{1200}$	Ref.
$\text{MTS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SiCl}_3 + \text{H}_2$	404,200	4	—	—	330,000	$5.0 \cdot 10^6$	a
$\text{MTS} + \text{MTS} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SiCl}_3 + \text{MTS}$	404,200	4	—	—	330,000	$2.0 \cdot 10^8$	b
$\text{CH}_3 + \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{MTS}$	-404,200	4	—	—	—	$3.0 \cdot 10^{14}$	5
$\text{CH}_3 + \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{SiCl}_2$	-62,760	4	—	—	—	$3.0 \cdot 10^{14}$	c
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SiCl}_3$	62,760	4	—	—	—	$1.0 \cdot 10^6$	
$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$			660.	3.0	32,400	$4.4 \cdot 10^{10}$	34
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$			22,000	3.0	36,600.	$1.0 \cdot 10^{12}$	34
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$			$1.8 \cdot 10^{14}$	0.0	62,761.5	$3.3 \cdot 10^{11}$	35
$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{X} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{X}$			$8.0 \cdot 10^{26}$	-3.0	0.0	$4.6 \cdot 10^{17}$	36
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$			$4.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	$4.0 \cdot 10^{13}$	34
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{X} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{X}$			$3.2 \cdot 10^{41}$	-7.03	11,556.5	$2.3 \cdot 10^{19}$	34
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{X} \rightarrow 2\text{CH}_3 + \text{X}$			$2.5 \cdot 10^{37}$	-4.6	412,133.9	$2.0 \cdot 10^5$	34
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$			$5.4 \cdot 10^2$	3.5	21,757.3	$3.7 \cdot 10^{12}$	35
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{X} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{X}$			$2.4 \cdot 10^{26}$	-5.36	174,895.4	$1.8 \cdot 10^{12}$	35
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{X} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 + \text{X}$			$1.5 \cdot 10^{15}$	0.0	233,472.8	$1.0 \cdot 10^5$	36
$\text{H}_2 + \text{X} \rightarrow 2\text{H} + \text{X}$			$3.6 \cdot 10^{18}$	-0.82	431,799.2	$1.7 \cdot 10^{-3}$	37
$2\text{H} + \text{X} \rightarrow \text{H}_2 + \text{X}$			$5.0 \cdot 10^{15}$	-1.0	0.0	$4.2 \cdot 10^{15}$	37
$\text{SiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HSiCl}_3 + \text{H}$	45,600	5	—	—	—	$5.0 \cdot 10^{10}$	b
$\text{HSiCl}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{H}_2$	-45,600	5	—	—	—	$1.0 \cdot 10^{13}$	b
$\text{SiCl}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{HCl}$	-32,400	e	—	—	—	$3.6 \cdot 10^{11}$	37
$\text{SiCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{H}$	32,400	e	—	—	—	$1.4 \cdot 10^{10}$	
$\text{SiCl}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{HCl}$	-147,500	e	—	—	—	$1.0 \cdot 10^{13}$	b
$\text{HSiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{HCl}$	246,700	e	—	—	—	5.0	b
$\text{SiCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HSiCl}_3$	-246,700	e	—	—	—	$1.0 \cdot 10^6$	b
$2\text{SiCl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{SiCl}_2$	-179,900	e	—	—	—	$1.0 \cdot 10^{14}$	d
$\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{Cl}$	287,860	5	—	—	—	$3.0 \cdot 10^2$	b
$\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{H} + \text{HCl}$			$2.2 \cdot 10^{13}$	0.0	17,900	$3.7 \cdot 10^{12}$	31
$\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$			$6.2 \cdot 10^{11}$	0.5	3,100	$1.0 \cdot 10^9$	32
$\text{CH}_4 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl}$			$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	14,900	$6.7 \cdot 10^{12}$	31

図 1-17 Ganz らによる気相反応機構<sup>[23]</sup>

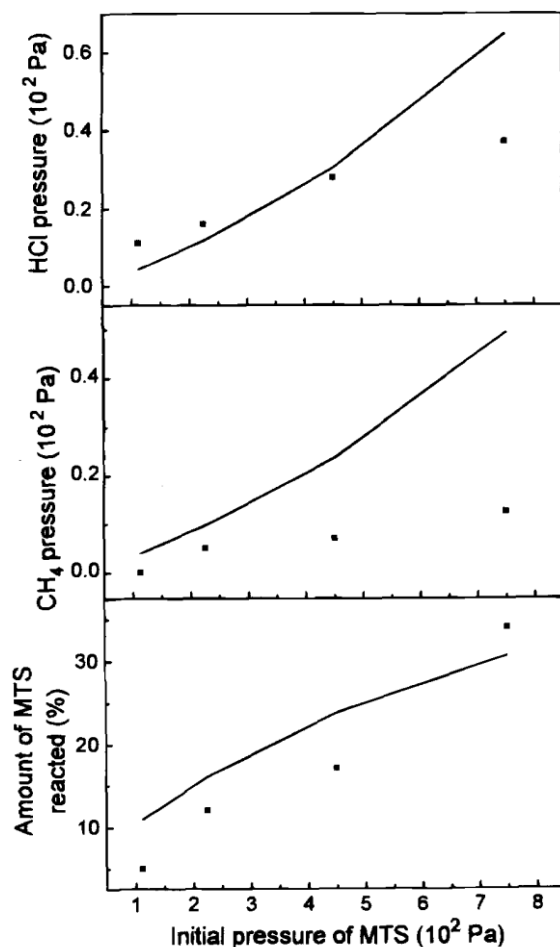


図 1-18 反応炉出口における HCl と CH<sub>4</sub> 分圧の投入 MTS 分圧依存性 プロットが実験値で曲線が計算値、高 MTS 分圧では実験値と計算値の乖離が大きくなる<sup>[23]</sup>

実験的に素反応速度定数を求める方法は、小中規模の真空系で繰り返し行う実験が必要となり、時間コストが必要とされる。Arrhenius の式<sup>[24]</sup>から始まる反応速度論の研究<sup>[25-28]</sup>により、絶対反応速度論・遷移状態理論・RRKM 理論として、分子の構造・振動数・静電エネルギー等の情報から反応速度定数を非経験的に予測する方法が確立されてきた。アイオワ州立大学の Ge らは 2007~2010 年の報告<sup>[29-31]</sup>で、50 の化学種からなる 114 本の素反応の速度定数を遷移状態理論により非経験的に予測し、その値を報告した(図 1-19)。彼らのデータセット(Iowa State University model, ISU モデル)を用いることで、MTS が分解してどのような安定種やラジカルが生成できるか、またその滞留時間依存性なども予測できるようになった。炉内の気相組成予測に最も貢献し

た功績の一つである。

reaction	1000 K	1200 K	1400 K	1600 K	1800 K	2000 K
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{SiCl}_2 + \text{HCl}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-1}$	$2.6 \times 10$	$1.2 \times 10^3$	$2.3 \times 10^4$	$2.5 \times 10^5$
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{SiCl}_2$	$4.5 \times 10^{-14}$	$8.7 \times 10^{-14}$	$1.5 \times 10^{-13}$	$2.4 \times 10^{-13}$	$3.5 \times 10^{-13}$	$5.0 \times 10^{-13}$
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{SiCl}_2$	$1.8 \times 10^{-10}$	$2.1 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10$	$2.9 \times 10^2$
$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$7.5 \times 10^{-22}$	$3.3 \times 10^{-20}$	$5.3 \times 10^{-19}$	$4.5 \times 10^{-18}$	$2.5 \times 10^{-17}$	$1.0 \times 10^{-16}$
$\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}$	$9.6 \times 10^{-12}$	$2.1 \times 10^{-11}$	$3.8 \times 10^{-11}$	$6.3 \times 10^{-11}$	$9.4 \times 10^{-11}$	$1.3 \times 10^{-10}$
$\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}$	$5.9 \times 10^{-12}$	$1.1 \times 10^{-11}$	$1.8 \times 10^{-11}$	$2.6 \times 10^{-11}$	$3.6 \times 10^{-11}$	$4.8 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	$2.1 \times 10^{-21}$	$1.6 \times 10^{-19}$	$3.8 \times 10^{-18}$	$4.1 \times 10^{-17}$	$2.6 \times 10^{-16}$	$1.2 \times 10^{-15}$
$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	$8.4 \times 10^{-11}$	$1.1 \times 10^{-10}$	$1.4 \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^{-10}$	$1.9 \times 10^{-10}$	$2.1 \times 10^{-10}$
$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	$6.1 \times 10^{-15}$	$2.2 \times 10^{-14}$	$6.0 \times 10^{-14}$	$1.3 \times 10^{-13}$	$2.6 \times 10^{-13}$	$4.5 \times 10^{-13}$
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$2.0 \times 10^{-13}$	$8.2 \times 10^{-13}$	$2.3 \times 10^{-12}$	$5.2 \times 10^{-12}$	$1.0 \times 10^{-11}$	$1.8 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$5.7 \times 10^{-14}$	$2.5 \times 10^{-13}$	$7.3 \times 10^{-13}$	$1.7 \times 10^{-12}$	$3.4 \times 10^{-12}$	$6.0 \times 10^{-12}$
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$1.8 \times 10^{-13}$	$5.0 \times 10^{-13}$	$1.1 \times 10^{-12}$	$2.1 \times 10^{-12}$	$3.6 \times 10^{-12}$	$5.8 \times 10^{-12}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CH}_4$	$3.2 \times 10^{-14}$	$2.0 \times 10^{-13}$	$8.2 \times 10^{-13}$	$2.5 \times 10^{-12}$	$6.1 \times 10^{-12}$	$1.3 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}$	$3.4 \times 10^{-12}$	$1.5 \times 10^{-11}$	$4.8 \times 10^{-11}$	$1.2 \times 10^{-10}$	$2.6 \times 10^{-10}$	$4.9 \times 10^{-10}$
$\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-19}$	$2.4 \times 10^{-18}$	$2.1 \times 10^{-17}$	$1.1 \times 10^{-16}$	$4.3 \times 10^{-16}$	$1.3 \times 10^{-15}$
$\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}$	$2.6 \times 10^{-13}$	$8.5 \times 10^{-13}$	$2.0 \times 10^{-12}$	$4.0 \times 10^{-12}$	$7.0 \times 10^{-12}$	$1.1 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Cl}$	$3.1 \times 10^{-13}$	$5.4 \times 10^{-13}$	$8.4 \times 10^{-13}$	$1.2 \times 10^{-12}$	$1.7 \times 10^{-12}$	$2.3 \times 10^{-12}$
$\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Cl}$	$1.7 \times 10^{-11}$	$3.8 \times 10^{-11}$	$7.0 \times 10^{-11}$	$1.2 \times 10^{-10}$	$1.8 \times 10^{-10}$	$2.6 \times 10^{-10}$
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCl}$	$3.8 \times 10^{-30}$	$8.9 \times 10^{-27}$	$2.4 \times 10^{-24}$	$1.7 \times 10^{-22}$	$4.7 \times 10^{-21}$	$7.1 \times 10^{-20}$
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCl}$	$6.0 \times 10^{-35}$	$9.1 \times 10^{-31}$	$9.5 \times 10^{-28}$	$1.8 \times 10^{-25}$	$1.1 \times 10^{-23}$	$3.3 \times 10^{-22}$
$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}$	$8.8 \times 10^{-21}$	$2.3 \times 10^{-19}$	$2.5 \times 10^{-18}$	$1.6 \times 10^{-17}$	$6.9 \times 10^{-17}$	$2.3 \times 10^{-16}$
$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}$	$7.9 \times 10^{-13}$	$2.3 \times 10^{-12}$	$5.1 \times 10^{-12}$	$9.6 \times 10^{-12}$	$1.6 \times 10^{-11}$	$2.4 \times 10^{-11}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 (\text{C}_2)^{\ddagger}$	$8.1 \times 10^{-14}$	$3.0 \times 10^{-9}$	$5.7 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-1}$	4.8
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 (\text{C}_2)^{\ddagger}$	$2.1 \times 10^{-32}$	$5.4 \times 10^{-29}$	$1.6 \times 10^{-26}$	$1.1 \times 10^{-24}$	$3.4 \times 10^{-23}$	$5.2 \times 10^{-22}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 (\text{C}_2)^{\ddagger}$	$5.3 \times 10^{-12}$	$1.2 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-2}$	2.2	$6.4 \times 10$
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 (\text{C}_2)^{\ddagger}$	$1.4 \times 10^{-30}$	$2.1 \times 10^{-27}$	$4.1 \times 10^{-25}$	$2.3 \times 10^{-23}$	$5.4 \times 10^{-22}$	$6.9 \times 10^{-21}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.2 \times 10^{-12}$	$3.9 \times 10^{-12}$	$9.5 \times 10^{-12}$	$1.9 \times 10^{-11}$	$3.3 \times 10^{-11}$	$5.4 \times 10^{-11}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.3 \times 10^{-15}$	$5.0 \times 10^{-15}$	$1.4 \times 10^{-14}$	$3.1 \times 10^{-14}$	$6.1 \times 10^{-14}$	$1.1 \times 10^{-13}$
$\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$3.9 \times 10^4$	$1.1 \times 10^6$	$1.3 \times 10^7$	$8.3 \times 10^7$	$3.5 \times 10^8$	$1.1 \times 10^9$
$\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$9.4 \times 10^{-12}$	$1.6 \times 10^{-11}$	$2.5 \times 10^{-11}$	$3.5 \times 10^{-11}$	$4.6 \times 10^{-11}$	$5.9 \times 10^{-11}$
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{C} + \text{H}_2$	$1.3 \times 10^{-6}$	$4.6 \times 10^{-3}$	1.6	$1.3 \times 10^2$	$4.1 \times 10^3$	$6.4 \times 10^4$
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{C} + \text{H}_2$	$1.2 \times 10^{-14}$	$3.4 \times 10^{-14}$	$7.6 \times 10^{-14}$	$1.4 \times 10^{-13}$	$2.5 \times 10^{-13}$	$3.9 \times 10^{-13}$

図 1-19 Ge らによる素反応モデルの一部抜粋<sup>[31]</sup>

しかしながら図 1-15 の(1)式や(13)~(15)式にあるように一部の反応は系の全圧に依存するのだが、これをすべて高圧極限で求めているため、大気圧以下の全圧の数値より大きい値となっていると思われる。また、分子の分配関数を計算する際分子の振動モードをすべて基準振動に近似していることも問題である。例えば n-プロピルラジカル (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) の末端の CH<sub>2</sub> の回転モードの分配関数を、調和振動子として近似して分配関数を計算すると実際の数値より過大評価してしまう場合がある<sup>[32]</sup>。

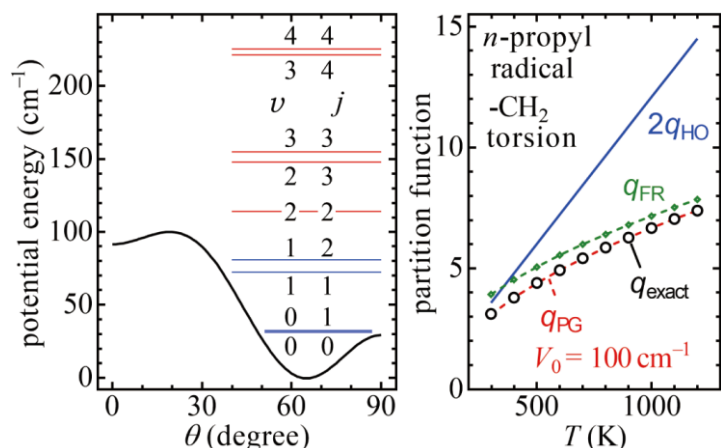


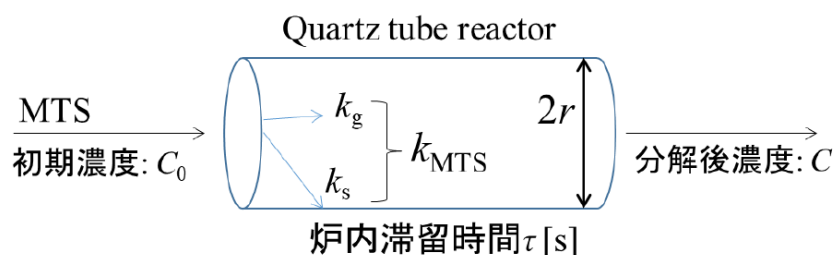
図 1-20 n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ラジカル末端 CH<sub>2</sub> の回転ポテンシャルと回転モードの分配関数<sup>[32]</sup>

ISU モデルでは、CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> の CH<sub>2</sub> 基の回転 (振動数 46cm<sup>-1</sup>)<sup>[29]</sup>などがそれにあたり、いくつかの分子・遷移状態の分配関数を見誤っていた可能性が高く、彼らが報告した、一部の熱力学定数・反応速度定数の精度に疑問点が残る。

本研究と同じ研究グループの Funato は、四重極質量分析器(QMS)を用いて、MTS/H<sub>2</sub> が熱分解したときのガス組成を測定することにより反応機構妥当性の検討を行った (図 1-21)<sup>[33]</sup>。投入 MTS 分圧と反応炉出口での MTS 分圧を比較することで MTS の総括分解速度定数を見積もるのだが、実験の結果は気相だけでなく表面の影響も受けている。S/V 比が大きいと表面の影響が大きくなり、S/V 比が小さいと表面の影響は小さくなる。そこで船門は異なる内径の反応炉を用いることで、異なる S/V 比での k<sub>MTS</sub> を求め、

$$k_{MTS} = k_g + \frac{S}{V} k_s$$

の式を用いて、k<sub>g</sub> と k<sub>s</sub> を別々に求めた。



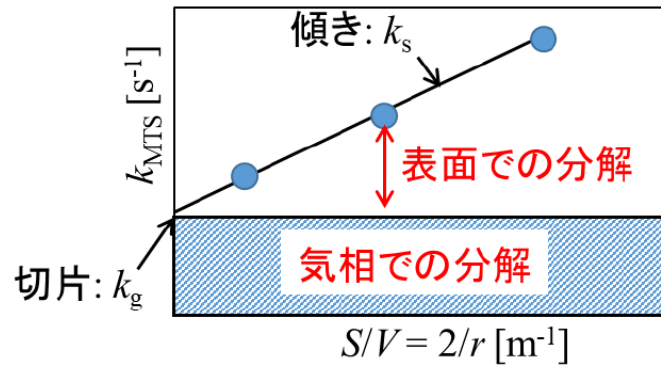


図 1-21 円筒型炉内の MTS 消失経路と、気相反応・表面反応の切り分け<sup>[33]</sup>

$k_g$  を比較した結果が図のようになる。実験から得られた  $k_g$  は ISU モデルの約 4 倍と乖離が大きいことから、既存モデルは修正する必要があることが判明した(図 1-22)。

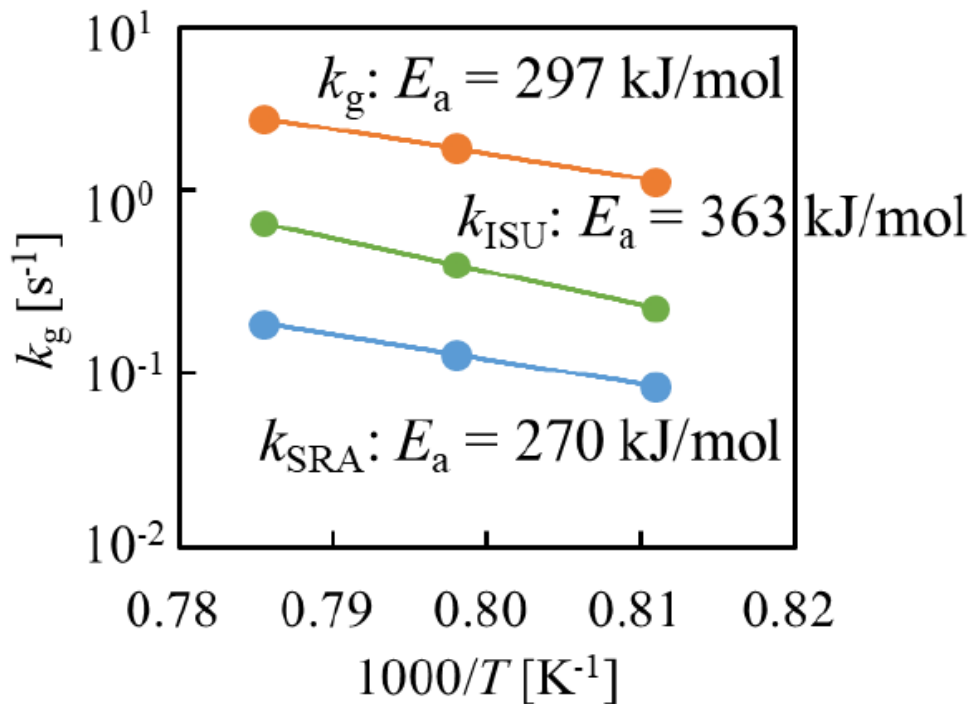


図 1-22 実験より求めた  $k_g$  と素反応モデルの速度定数  $k_{ISU}$  及び  $k_{SRA}$  の比較<sup>[33]</sup>

MTS/H<sub>2</sub> からの SiC 製膜まで反応が複雑に絡み合っていることと、前述の通り精緻な気相反応機構が確立されていなかったこともあって表面反応機構は諸説ある<sup>[34-37]</sup>。Allendorf らは表面反応機構解明のため、SiC 表面上の基礎的な反応の反応速度について



て研究を行った<sup>[38-40]</sup>。彼らは Ar イオン爆撃により清浄化した SiC 表面での H, H<sub>2</sub>, HCl, MTS の吸脱着について研究を行った。H<sub>2</sub> は Si 表面と同様に SiC 表面に対して直接解離吸着しにくく、その付着確率は 10<sup>-6</sup> 以下になると報告している<sup>[38]</sup>。そのため加熱した W フィラメント上で H<sub>2</sub> を H 原子に分解させることで H を吸着させている。彼らは昇温脱離測定(TPD, temperature-programmed desorption)を用いて H の脱離速度を観察している。TPD スペクトルに二つの山があることから H の脱離経路は二つ存在し、どちらも SiC 表面からの H の脱離速度は、H の被覆率である  $\theta_H$  に対して一次に比例する。このことから SiC 表面上の H の拡散速度は脱離速度に対して遅いと報告している。また脱離速度定数は、頻度因子を 10<sup>13</sup> s<sup>-1</sup> としたとき、活性化エネルギーは 264 kJ/mol と 277 kJ/mol になることを報告している。彼らは HCl についても同様の検討を行っている<sup>[39]</sup>。HCl の最大吸着量は 1.3 × 10<sup>14</sup> molecules/cm<sup>2</sup> で、初期付着確率は 0.11 である。脱離速度定数の活性化エネルギーが 268 kJ/mol であることから HCl は解離吸着していることが予想している。MTS についても同様の検討を行っている<sup>[40]</sup>が、昇温脱離測定の際 MTS の質量スペクトルが観測されず HCl, SiCl<sub>3</sub>, そして SiCl<sub>4</sub> などが観測されている。清浄表面上に吸着させたことが原因と考えられるが、MTS はその分子構造を保ったまま吸着せず解離吸着すると彼らは結論付けている。彼らは SiC 表面化学において非常に有益な基礎研究を行っていたが、残念なことにこれ以上の報告はなく、表面反応機構構築までには至っていない。

CVD プロセスを解析する方法の一つに、1990 年に考案されたマイクロキャビティ法がある<sup>[41]</sup>。製膜する基板に  $\mu$  サイズのトレンチあるいはホール構造を設けて CVD 製膜を行うと、入口から奥にかけて徐々に薄くなる製膜速度分布がつく。製膜種の分圧に対して製膜速度が一次に比例する時、成長速度は  $k_s C$  で表すことができ、これが製膜種の消費速度になる。トレンチの幅が製膜種の平均自由行程より十分短い場合製膜種はクヌーセン拡散で拡散していく。この時の物質収支式は

$$D \frac{d^2 C(z)}{dz^2} - \frac{2}{W} k_s C(z) = 0$$

となる。この微分方程式は解析解が存在し、以下の式になる。

$$\frac{C(z)}{C_0} = \frac{\cosh\left(\phi \frac{z}{L}\right) + \frac{W}{2L} \phi \sinh\left(\phi \frac{z}{L}\right)}{\cosh \phi + \frac{W}{2L} \phi \sinh \phi} \quad \phi = L \sqrt{\frac{2 k_s}{W D}}$$

トレンチの構造から  $W, L$  の値は予め決まっており、トレンチ内の製膜分布から、 $C(z)/C_0$  がわかるので、 $\phi$  が一意に決まる。クヌーセン拡散の場合  $D$  は製膜種の分子量・温度・ $W$  によって決まるので、製膜種の候補が絞り込めていけば  $\phi$  から  $k_s$  の値を逆算することができる。成長速度を  $k_s$  で割ればそれが製膜種の濃度になる。もし気相反応計算で各気相種の濃度が分かっていたらここで求めた製膜種濃度と比較することで製膜種が特定できる。本研究グループの福島<sup>[36]</sup>、嶋<sup>[42, 43]</sup>、そして中<sup>[44]</sup>はこのマイクロキャビティ法を用いて製膜機構の解析を行った。福島は世界で初めてマイクロキャビティ法による  $MTS/H_2$  の成長機構解析を行った。アスペクト比(A.R.) が  $5 \sim 10$ <sup>[36]</sup> のトレンチを用いて解析を行い、製膜種が二種存在することを突き止めた<sup>[36]</sup>。嶋は  $AR55$ <sup>[42]</sup> のトレンチと、独自に製作した  $AR 1000$  を用いてより付着確率の低い化学種について、精度の高い検討を行った。本研究で構築した反応機構<sup>[45]</sup>によるシミュレーションの結果と比較することで、製膜種の一つは  $MTS$  で、他に反応性の高い化学種が1種ないし2種存在し、 $CH_2SiCl_3$  の可能性が高いのではないかと報告している<sup>[42]</sup> (図 1-23)。製膜種の一つを  $MTS$  であるとほぼ確定させることができたのは大きな功績である。

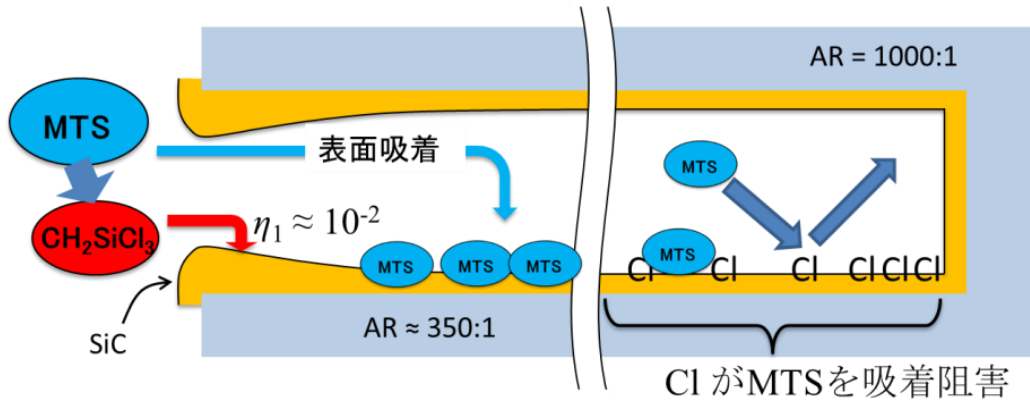


図 1-23 嶋による SiC-CVI における SiC 製膜機構

中は、A.R.55~65 のトレンチ最深部では SiC 製膜がほぼ MTS からのみになることに着目して、MTS の製膜機構についてさらに検討を行った<sup>[44]</sup>。MTS の分圧が 4 Torr を超える条件では、MTS による SiC の製膜速度は MTS 分圧に一次に比例せず徐々に一定の値に漸近するという、0 次的反応領域の存在を見出した。(図 1-24)。この 0 次的反応領域を活用すると、高 MTS 分圧にすることで、繊維織物内の外側から奥まで、炉内の上流から下流に至るまで、高速かつ均一な成長を達成することができる(図 1-25)。MTS が高分圧側の時 SiC 成長速度が MTS 分圧に依存しないことから、反応機構は MTS が吸着飽和する Langmuir-Hinshelwood 型反応機構にのっつることを提言しているが、実際の SiC 表面では解離吸着している結果<sup>[40]</sup>があることを考慮すると、MTS が分子状吸着するという考えには疑問点が残る。

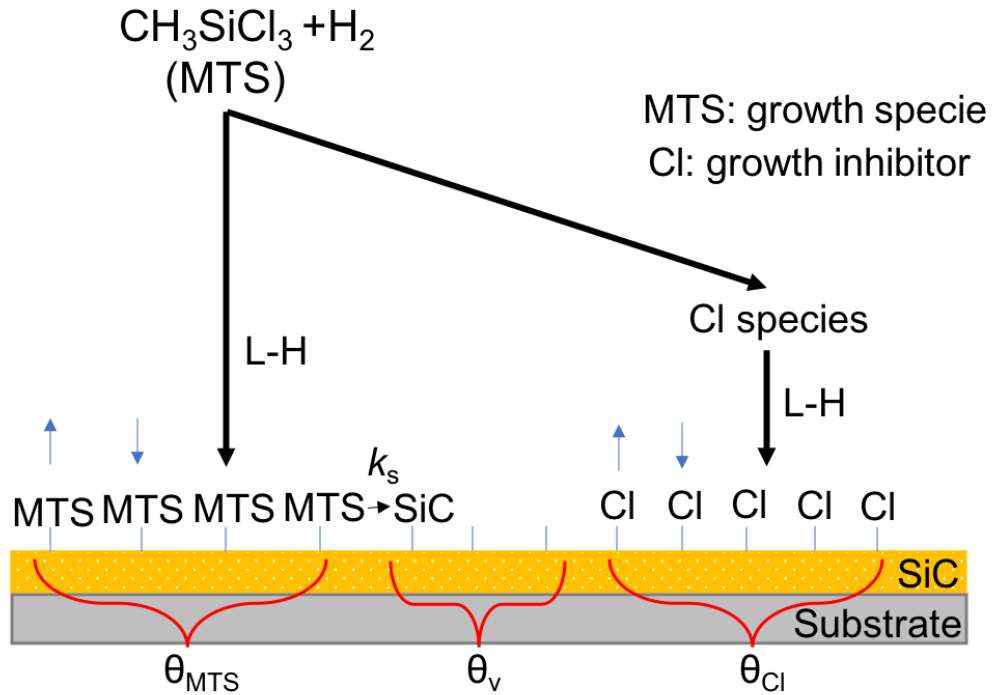


図 1-24 中による、製膜種が MTS の場合の SiC 製膜機構。 MTS, Cl の 2 成分による Langmuir 競争吸着型モデル<sup>[44]</sup>

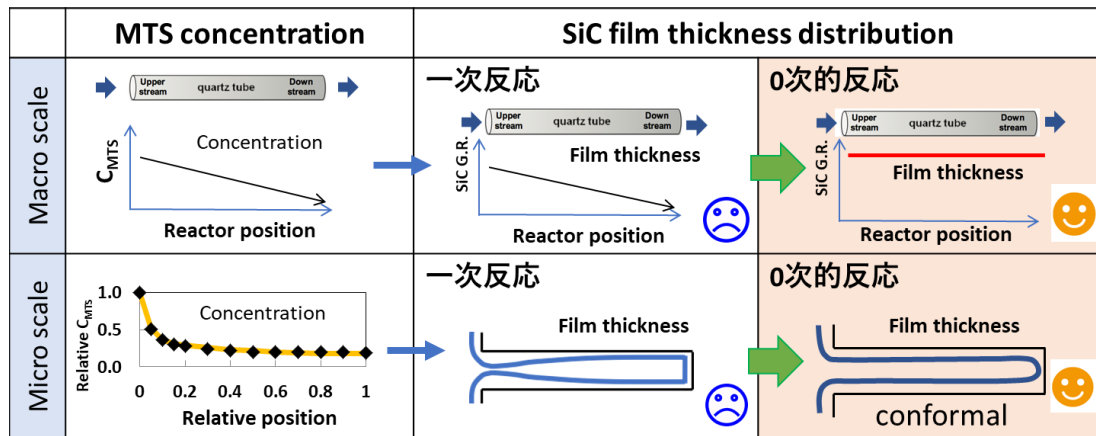


図 1-25 競争吸着型モデルに基づいた、SiC-CVI での 0 次的反応領域の提案<sup>[44]</sup>

SiC が成長する際の表面反応において、どの化学種がどのように反応するかは確たる論が無く、CVI 炉内の成長速度分布の気相組成依存性を統一的に説明できるモデルは無いため、CVI の条件を変えた時 SiC がどのように成長するか予測するのは難しい。CVI 炉内の反応の概念図は図 1-26 になるが、CARD のためには気相・表面のどちら

も精緻な反応モデルが必要となる。そこで本研究では CARD によるプロセス設計のため、気相反応機構・表面反応機構の構築を行った。そして本研究で構築した反応機構に基づいたプロセス設計も行った。

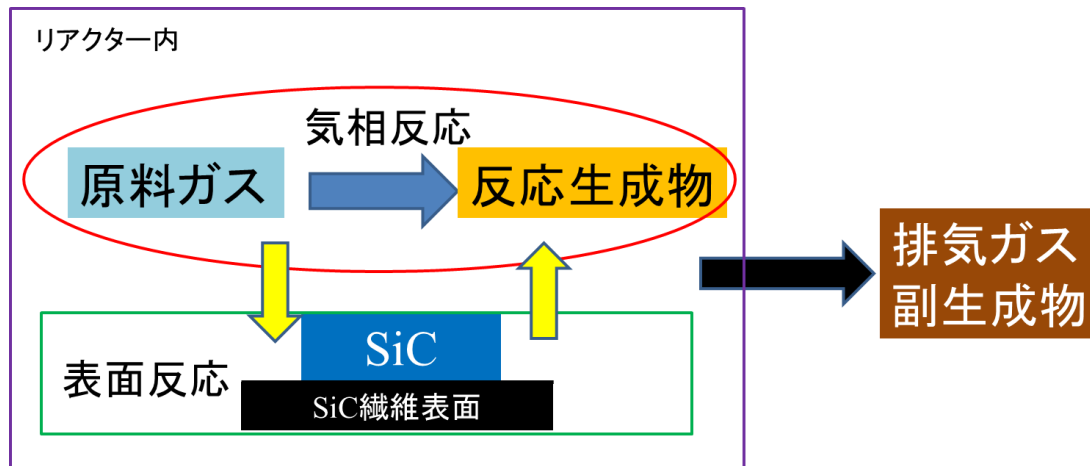


図 1-26 SiC-CVI 炉内の反応概要

## 1-5 反応機構の構築手法

### 1-5-3 総括反応機構構築

完成度の高い素反応機構があれば様々な条件での炉内の化学反応を予測することが出来るはずである。しかし、素反応機構を用いた化学反応を伴う流体の計算負荷は非常に大きい<sup>1</sup>。円筒管内の層流のような単純な流れの場合は問題になりにくい、実際の炉を模した複雑な流れ場においては、MTS/H<sub>2</sub>系のような 50 以上の化学種の反応を計算するのは現状のところほぼ不可能である<sup>[46]</sup>。そのため実際の反応炉内のシミュレーションや反応炉の形状を設計したい場合は、重要な化学種の濃度は再現しつつも反応・化学種の数大きく減らした総括反応機構が必要とされる。総括反応機構の構築方法は二種類あり、実験値に合うように数字を合わせこむ方法と素反応機構を簡略化する方法がある。前者は試行錯誤が必要であるものの、必要とされる労力は少ない。しかし、ある条件は再現できてもガス組成が大きく変わると再現できない場合が生じることが多々あるので、ガス組成・温度などが限られた条件でしか対応できない場合

が多い。素反応機構を簡略化した場合でも、数字を合わせこむ方法と同様に条件次第で再現出来なくなる可能性がある。条件によって重要な素反応は変わるので、それに応じて簡略化の仕方を変えることで対応することが出来る。欠点としては、新規原料ガスを用いる場合素反応機構が存在することはまずないため自分の手で構築する必要がある。

#### 1-5-1 気相反応機構構築

素反応の速度定数全てを一つ一つ実験的に求めるのは現実的ではない。量子化学計算を活用して予測する手法が発達してきた。熱化学反応についてはほぼ確立されており、二分子反応は、反応の始状態と反応経路中のエネルギーが最も高い状態である遷移状態から反応速度定数を求める遷移状態理論<sup>[28]</sup>に基づいた手法が用いられている。単分子反応は系の全圧に依存する場合があるので、RRKM理論<sup>[25-27]</sup>に基づいた支配方程式(RRKM-ME)解析で計算するのが専らである。

#### 1-5-2 表面反応機構構築

表面反応が主役となる触媒の分野では長年にわたり表面反応の研究がされており、モデル化や素反応の速度定数を求める試みがなされている。並木らはSi表面上のHの反応速度・反応確率を評価しており、D原子をSi単結晶上に飽和吸着させたときのD<sub>2</sub>の脱離速度測定や、気相中のHラジカルがD原子を奪う確率を測定している<sup>[47]</sup>。第一原理計算から表面反応機構を探求する動向もある。気相反応機構構築と同様に遷移状態理論に基づいた手法で検討がなされている。表面を考えると、周期境界系モデルを用いる場合とクラスターモデルを用いる場合がある。周期境界系モデルは計算コストがクラスターモデルに比べて小さくなるが、内殻電子の取り扱いやHF交換項の計算が困難であるという欠点がある。クラスターモデルは、共有結合結晶やイオン性結晶表面の場合はある程度有効性が確認されている。しかし金属結晶の場合は、反

応に寄与する電子の広がりが大きく4原子層以上で構成される大きなクラスターが必要とされる場合があるため、計算コストが大きくなる場合がある<sup>[48]</sup>。Norskovらは周期境界系モデルを用いて、Ru上でのアンモニア合成の素反応機構を構築した<sup>[49]</sup>。近傍にNが存在するか、Hが存在するかで反応の活性化エネルギーが大きく変わことも考慮している。計算から見積もった触媒の反応速度は、実験値の1/3~1/20となり、ボトムアップ型の反応機構構築の有用性も確認されている。CVDでも挑戦する試みはある。杉山らはDMAHを用いたAl-CVDプロセスでの表面反応機構構築を検討した。Al成長速度及びその活性化エネルギーを良く再現したモデルを提案している<sup>[50]</sup>。Ojamäeらは4H-SiC(0001)表面上の反応速度定数を検討している<sup>[51-53]</sup>。SiCのエッチングの活性化エネルギー等が実験値を再現することを報告しているが、統一した反応機構の計算結果は報告しておらず、今後の結果が期待される。

MTS/H<sub>2</sub>系における3C-SiC表面上素過程を詳細に検討した例は、前述のAllendorfらによる報告<sup>[38-40]</sup>しかなく、実験・理論両面からの詳細な検討が必要とされている。

## 1-6 本研究が取り組むこと

1章では背景・目的について述べた。本論文の構成を図1-27に示す。2章では本研究で用いた計算手法について述べる。3章では、既報告気相素反応モデルを検証した後、実験結果を良く再現するモデルを構築し、製膜種の特定制を行った。4章では量子化学計算を用いてSiC製膜の表面反応機構構築を試み、その有効性を検討した。5章では、副生成物の生成挙動を予測できる気相素反応モデルを構築した。6章では5章で構築したモデルを活用して排ガスの温度履歴や添加ガス加えるなどして計算を行い、副生成物の低減条件を探索した。

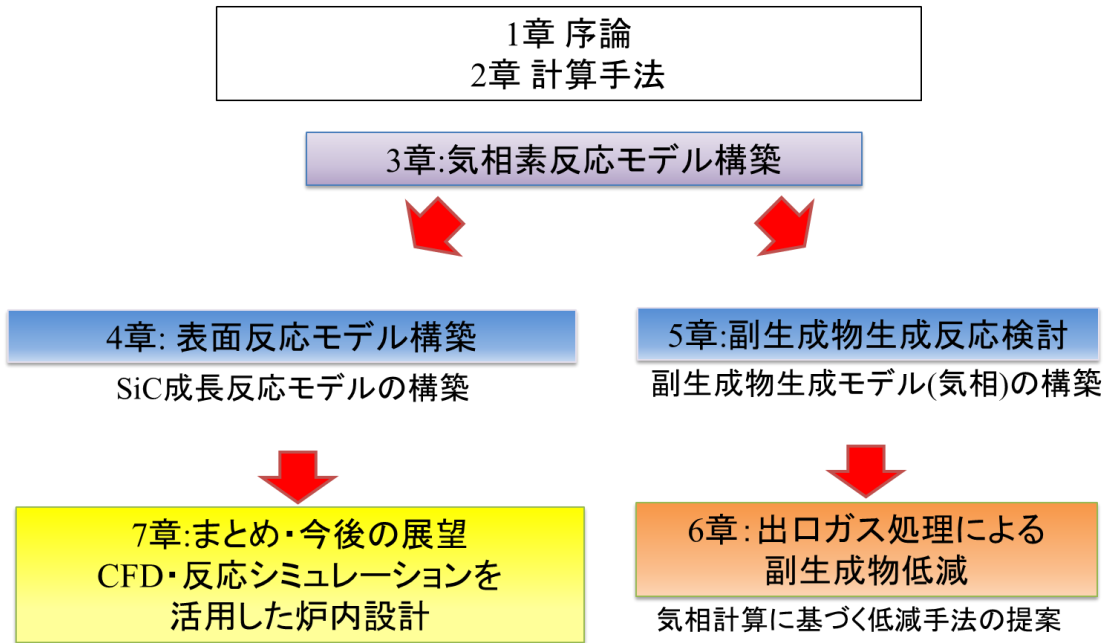


図 1-27 本論文の構造

#### 引用文献

- [1] JAL 航空実用辞典 [http://www.jal.com/ja/jiten/dict/g\\_page/g238\\_2.html](http://www.jal.com/ja/jiten/dict/g_page/g238_2.html) より引用
- [2] 吉中 司. ジェット・エンジンの仕組み. 講談社 2010
- [3] 香川豊, 八田博志. セラミックス複合材料. アグネ承風社, 1990
- [4] セラミックスアーカイブス. 航空機用 C/C コンポジットブレーキ. セラミックス; 2007 958-960
- [5] 日本化学会編 化学便覧 応用科学編 第7版. 丸善. 2014.
- [6] Philippe Gomez, MATEC Web of Conferences 29 00003(2015)
- [7] 中村武志, 村田裕茂, 田中康智, 布部剛. “CMC ノズルの開発,” *IHI 技報*, 2008; 48; 3: 170–175.
- [8] N. A. Nasiri, N. Patra, N. N. Danies, D. Jayaseelan, W. E. Lee “Oxidation behaviour of SiC/SiC ceramic matrix composites in air.” *J. Eur. Cer. Soc.* 2016: 3293-3302.
- [9] 石崎雅人, *セラミックス*, 2007;42: 968
- [10] Naslain R. “SiC-Matrix Composites: Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Application.” *Int J Appl Ceram Technol.* 2005;2:75-84.
- [11] Matsunami H. Progress in epitaxial growth of SiC. *Physica B.* 1993;185:65-74
- [12] 加藤雄大. 核融合・先進原子力システム用 SiC 系セラミックス複合材料の現状と展望. *J. Plasma and Fusion. Res.* 2004; 80; 1: 18-23.



- [13] George D. Papasouliotis, Stratis V. Sotirchos. Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane. *J. Mater. Res.* 1999; 14: 3397.
- [14] Takahashi T, Hagiwara K, Komiyama H, Egashira Y. The Effect of Gas-Phase Additives NH<sub>3</sub>, NO, and NO<sub>2</sub> on SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Chemical Vapor Deposition. *J. Electrochem. Soc.* 1998; 3; 1070.
- [15] NIST-JANAF Thermochemical Tables. Washington, DC : New York :American Chemical Society ; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998.
- [16] Kingon AI, Lutz LJ, Liaw P, Davis RF. Thermodynamic Calculations for the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide *J. Ame. Ceram. Soc.* 1983; 8: 558.
- [17] Allendorf MD, Melius CF. Theoretical Study of the Thermochemistry of Molecules in the Si-C-Cl-H System. *J. Phys. Chem.* 1993;97:720-728.
- [18] Osterheld TH, Allendorf MD, Melius CF. Unimolecular Decomposition of Methyltrichlorosilane: RRKM Calculations. *J. Phys. Chem.* 1994;98:6995-7003.
- [19] Hopfe V, Mosebach H, Erhard M, Meyer M. In-situ FTIR Emission Spectroscopy in a Technological Environment: Chemical Vapour infiltration (CVI) of SiC Composites. *J. Mol. Struc.* 1995;347:331-342.
- [20] Mousavipour SH, Saheb V, Ramezani S. Kinetics and Mechanism of Pyrolysis of Methyltrichlorosilane *J. Phys. Chem. A* 2004;108:1946-1952.
- [21] Allendorf MD, Osterheld H, Melius CF. THE DECOMPOSITION OF METHYLTRICHLOROSILANE STUDIES IN A HIGH-TEMPERATURE FLOW REACTOR. *MRS Online Proc. Libr.* 1993; 334: 105-110.
- [22] Jong FD, Meyyappan M. Numerical simulation of silicon carbide chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials.* 1996;5:141-150.
- [23] Ganz M, Darval N, Lefebvre M, Pèalat M, Loumagne F, Langlais F. In Situ Optical Analysis of the Gas Phase during the Deposition of Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane. *J. Electrochem. Soc.* 1996;143:1654-1661.
- [24] Arrhenius S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch säuren. *Z. Phys. Chem.* 1889;4:226.
- [25] Rice OK, Ramperger HC. THEORIES OF UNIMOLECULAR GAS REACTIONS AT LOW PRESSURES. *J. Am. Chem. Soc.* 1927;49:1617-1629.
- [26] Kassel LS. STUDIES IN HOMOGENEOUS GAS II\* INTRODUCTION OF QUANTUM THEORY. *J. Phys. Chem.* 1928;32:1065-1079.
- [27] Marcus RA. Unimolecular Dissociations and Free Radical Recombination Reactions. *J. Chem. Phys.* 1952;20:359-364.

- [28] Glasstone S, Laidler KJ, Eyring H, The theory of rate processes : the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena. McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC. 1964.
- [29] Ge Y, Gordon MS, Bttaglia F, Fox RO. Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 1. *J. Phys. Chem. A* 2007;111:1462-1474.
- [30] Ge Y, Gordon MS, Bttaglia F, Fox RO. Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 2. *J. Phys. Chem. A* 2007;111:1475-1486.
- [31] Ge Y, Gordon MS, Bttaglia F, Fox RO. Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 3. *J. Phys. Chem. A* 2010;114:2384-2392
- [32] 三好明 “燃焼の反応機構と反応素過程 — (2) 反応速度定数” *日本燃焼学会誌* 2018; 60:112-121.
- [33] Funato Y, Sato N, Fukushima Y, Sugiura H, Momose T, Shimogaki Y. Fundamental Evaluation of Gas-Phase Elementary Reaction Models for Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2017;6:399-404.
- [34] Loumagne F, Langlais F, Naslain R. Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> gas precursor. *J Cryst. Growth* 1995;155:205-213.
- [35] Zhang WG, Hüttinger KJ. CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part II: Composition of the Gas Phase and the Deposit. *Chem. Vap. Deposition* 2001;7:173-181.
- [36] Lu C, Cheng L, Zhao C, Zhang L, Xu Y. Kinetics of chemical vapor deposition of SiC from methyltrichlorosilane and hydrogen. *Appl. Surf. Sci.* 2009;255:7495-7499.
- [37] Fukushima Y, Hotozuka K, Shimogaki Y. Multiscale Analysis of Silicon Carbide-Chemical Vapor Deposition Process. *J. Nanosci. and Nanotechnol.* 2011;11:7988-7993.
- [38] Allendorf MD, and Outka DA. The adsorption of H-atoms on polycrystalline  $\beta$ -silicon carbide. *Surface Science* 1991; 177-189.
- [39] Schulberg MT, Allendorf MD, and Outka DA. The adsorption of hydrogen chloride on polycrystalline  $\beta$ -silicon carbide. *Surface Science* 1995; 262-272.
- [40] Allendorf MD, and Outka DA. THE REACTIVITY OF HCL AND METHYLTRICHLOROSILANE WITH SILICON CARBIDE SURFACE” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* 1993; 439-444.

- [41] Watanabe K and Komiyama H. Micro/Macro cavity method applied to the study of the step coverage formation mechanism of SiO<sub>2</sub> films by LPCVD. *J. Electrochem. Soc.* 1990;4; 137:1222–1227.
- [42] Shima K, Sato N, Funato Y, Fukushima Y, Momose T, Shimogaki Y. Separate evaluation of multiple film-forming species in chemical vapor deposition of SiC using high aspect-ratio microchannels. *J. J. App. Phys.* 2017;56:06HE02
- [43] Shima K, Sato N, Funato Y, Fukushima Y, Momose T, Shimogaki Y. Identification of Film-Forming Species during SiC-CVD of CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> by Exploiting Deep Microtrenches. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013; 2;11:492-497.
- [44] 中智明. SiC-CVI プロセスにおける高濃度原料供給条件下での製膜検討. 東京大学大学院修士論文 2018.
- [45] Sato N, Funato Y, Fukushima Y, Momose T, Koshi M, Shimogaki Y. Modeling of the elementary gas-phase reaction during chemical vapor deposition of silicon carbide from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. *Int J Chem Kinet.* 2020; 52: 359-367.
- [46] Choi K and Kim J. CFD Simulation of chemical vapor deposition of silicon carbide in CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> System. *Current Nanoscience.* 2014; 10: 135-137.
- [47] 並木章. 水素ラジカルが誘起する Si 表面反応 *表面科学* 2010; 31; 3, 124-130.
- [48] 中井浩巳. 表面一分子相互作用系の量子化学計算に関する最近の動向. *表面科学*. 2007; 28; 3; 150-159
- [49] Honkala K, Hellan A, Remedakis IN, Lagdottir A, Carlsson A, Dahl S, Christensen CH, and Nørskov JK. Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations *SCIENCE*. 2005; 555-558.
- [50] Sugiyama M, Nakajima T, Tanaka T, Itoh H, Aoyama J, Egashira Y, Yamashita K, Komiyama H and Shimogaki Y. Elementary surface reaction simulation of aluminum chemical vapor deposition from dimethylaluminumhydride based on ab initio calculations: theoretical optimization procedure (2). *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000; 39; 12; 6501-6512. 39 No. 12A, pp.6501-6512 (2000)
- [51] Sukkaew P, Danielsson Ö, Kordina O, Janzén E, Ojamäe L. Ab Initio Study of Growth Mechanism of 4H-SiC: Adsorption and Surface Reaction of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, and CH<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. C.* 2017; 121: 1249-1256.
- [52] Sukkaew P, Kalered E, Janzén E, Kordina O, Danielsson Ö, Ojamäe L. Growth Mechanism of SiC CVD – Adsorption and Surface Reactions of Active Si Species. *J. Phys. Chem. C.* 2018; 122: 648–661.
- [53] Sukkaew P, Danielsson Ö, Ojamäe L. Surface Etching by H<sub>2</sub>, H Atoms, and HCl. *J. Phys. Chem. A.* 2018; 122: 2503–2512.

## 2 章 本論文で採用した計算手法・理論

### 2-1 素反応モデルを用いたプロセスシミュレーション

CHEMKIN PRO<sup>[1]</sup>と呼ばれる化学気相反応シミュレーションソフトを用いて化学気相反応計算を行った。CHEMKIN PRO は気相中での化学反応を素反応式としてモデリングするソフトである。素反応は一段階で起こる化学反応で、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SiCl}_3$  のような単分子分解反応や、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{SiCl}_3 + \text{CH}_4$  のような分子(イオン、ラジカルなど)間の原子組み換えがこれに相当する。上記の例の場合それぞれの反応による濃度変化は  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  を基準として考えると以下の式で表される。

$$r_1 = -k_{f,1}[\text{CH}_3\text{SiCl}_3] + k_{r,1}[\text{CH}_3][\text{SiCl}_3] \quad (2-1)$$

$$r_2 = -k_{f,2}[\text{CH}_3\text{SiCl}_3][\text{CH}_3] + k_{r,2}[\text{CH}_4][\text{CH}_2\text{SiCl}_3] \quad (2-2)$$

$k_{f,1}$ ,  $k_{f,2}$  は前者と後者の反応の正反応の速度定数、 $k_{r,1}$ ,  $k_{r,2}$  は逆反応の速度定数である。仮にこの二つの反応だけしか起こらないと考えると、以下5本の方程式がたてられる。

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{SiCl}_3]}{dt} = r_1 + r_2 \quad (2-3)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = -r_1 + r_2 \quad (2-4)$$

$$\frac{d[\text{SiCl}_3]}{dt} = -r_1 \quad (2-5)$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -r_2 \quad (2-6)$$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{SiCl}_3]}{dt} = -r_2 \quad (2-7)$$

上記連立微分方程式を解くことで物質の濃度変化を予測できる。CHEMKIN PRO では陰解法で上記連立微分方程式を解いており、反応物、生成物のみならず中間生成物などを含む多数の化学種について、反応の進行に伴う組成変化や反応・膨張による温度変化などのシミュレーションを行うことができる。反応の感度解析や反応経路解析も行えることが特長として挙げられる。

## 2-2 気相反応の速度定数計算

本研究では、量子化学計算ソフト Gaussian<sup>[2]</sup> と熱力学定数・反応速度定数計算ソフトウェア GPOP<sup>[3]</sup>, SSUMSE<sup>[4]</sup>を用いて、物質のエンタルピーやエンタルピー、そして素反応の反応速度定数を計算した。反応によるエネルギー変化や反応活性化エネルギーを求め、遷移状態理論<sup>[5]</sup>・RRKM 理論<sup>[6-8]</sup>に基づき反応速度定数の計算を行った。以下計算に用いられる理論についてかいつまんで説明する。

### 2-2-1 統計熱力学に基づいた熱力学パラメータの推定

化学反応の基礎となるのは、熱力学で出てくるエンタルピーやエントロピーである。これは統計熱力学から以下の通り求めることができる<sup>[9]</sup>。温度  $T$ , 体積  $V$ , 粒子数  $N$  の系での内部エネルギー  $U$  とヘルムホルツの自由エネルギー  $A=U-TS$  は以下の式であらわされる。 $k_B$  はボルツマン定数、 $Q$  は集合の分配関数である。

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2-8)$$

$$A(T, V, N) = -k_B \ln Q(T, V, N) \quad (2-9)$$

$A, U$  の定義からエンタルピー  $H$ , エントロピー  $S$  は以下の式で表される。

$$H = U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} + PV \quad (2-10)$$

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2-11)$$

$Q$  は以下の式で表される

$$Q = q_{elec} q_{trans} q_{rot} q_{vib}$$

$q_{trans}$  は単位体積当たりの並進運動の分配関数、 $q_{rot}$  は分子の外部回転の分配関数、 $q_{vib}$  は分子の振動の分配関数、 $q_{elec}$  は電子の分配関数である。CVDが行われるような2000K程度までなら $q_{elec}$ は電子スピン多重度となる場合が多い。安定な閉殻分子では1になり、不対電子を1つもつラジカルは2になる。しかし励起エネルギーの低い分子(MTS/H<sub>2</sub>系ではCl原子がその代表)は以下の式を用いる必要がある。

$$q_{elec} = \sum_i g_i \exp \left( - \frac{\epsilon_i}{k_B T} \right) \quad (2-12)$$

$q_{trans}$  は分子の質量  $m$  と温度  $T$  から求まり、以下の式となる。 $H$  はプランク定数である。

$$q_{trans} = \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2-13)$$

$q_{rot}$  は、分子の回転対称数を  $\sigma$  , 光学異性体の数を  $n_{iso}$ (1 or 2), 分子のピッチ・ロール・ヨーの慣性モーメントを  $I_p, I_r, I_y$  としたとき、以下の式で表される。

$$q_{rot} = \frac{n_{iso}\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{2k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (I_p I_r I_y)^{1/2} \quad (2-14)$$

$q_{vib}$  は、非直線分子では  $3N-6$  個ある内部振動モード、直線分子では  $3N-5$  個の内部振動モードの分配関数の積となる。

$$q_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6 \text{ or } 3N-5} q_{int,i} \quad (2-15)$$

振動運動が調和振動子とみなせる場合、振動周波数を  $\nu$  として  $q_{int}^{HO}$  以下の式で表される。

$$q_{int}^{HO} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (2-16)$$

$Q$  を計算するためには分子の質量・慣性モーメント・分子の基準振動数が必要になる。慣性モーメントを求めるためには正確な分子の構造を知る必要があり、分子の基準振動数を知るためには振動ポテンシャルを知る必要がある。量子化学計算はこれらのパラメータを抽出するために行われる。

**Gaussian** は **Pople** らによって開発された、非経験的分子軌道法・密度汎関数法プログラムである。インプットとして原子の座標を入力することにより分子の構造を指定し、アウトプットとして電子エネルギーを得る。電子エネルギーと、正電荷を持つ原子核の間の **Coulomb** 反発エネルギーを加えると、入力した分子構造に対するポテンシャルエネルギーが得られる。ポテンシャルエネルギーが極小となるように分子構造を最適化すると、分子の平衡構造が得られる。また、平衡構造で分子の内部座標を変化させたときのポテンシャルエネルギーの変化から、分子の振動運動の情報が得られる。分子の振動を調和振動と仮定すると  $F=-kx$  のばねを考えた場合、 $F=-dV/dx$  より

$$k = \frac{d^2V}{dx^2} \quad (2-17)$$

となる。K はポテンシャル V の 2 次微分として得られ、振動数は

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2-18)$$

で求まる。ここで m は質量である。<sup>[10]</sup>

## 2-2-2 遷移状態理論

遷移状態理論<sup>[5]</sup>は、統計熱力学の観点から非経験的に素反応の反応速度定数を予測する理論である。反応物 A、B から生成物 C に化学変化する時のポテンシャルエネルギー変化は図 2-1 のようになる。A と B が接触して原子を交換したり原子を放出したりする際、分子中の原子配列が変化するにつれポテンシャルエネルギーは上昇して極大まで行く。極大を過ぎると、原子が配列変化するにつれポテンシャルエネルギーが減少し、生成物の値になる。ポテンシャルエネルギーが極大となる原子配置を反応の遷移状態と呼び、生成系と遷移状態の分配関数をそれぞれ Q,  $Q^\ddagger$ , 反応のエネルギー障壁を  $E_0$  とすると、

$$k_{\text{TST}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} e^{-E_0/k_B T} \quad (2-19)$$

の式で表される。また、二分子反応の反応速度定数は

$$k_{\text{bi}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T} \quad (2-20)$$

の形で表される<sup>[5]</sup>。

本研究では Gaussian を用いて反応物・生成物について構造最適化・エネルギー計算・基準振動数計算を行った。遷移状態はポテンシャルエネルギーが極大になっているので、2-17 式より k の値は負になる。k が負の値の時、2-18 式より振動数は虚数の値となる。遷移状態構造については、遷移状態構造を計算したうえで基準振動計算を行い、

基準振動のうち虚数振動となっているものが1つだけあることを確認する、つまりある振動数についてだけ極大となっている構造に対してエネルギー計算を行った<sup>[10]</sup>。構造・振動数の計算法は密度汎関数法で行い、交換相関汎関数には B3LYP<sup>[11]</sup>を用い、基底関数は CBSB7(6-311G(2d,d,p))<sup>[12-20]</sup>を用いた。エネルギーは外挿法である CBS-QB3 法<sup>[21,22]</sup>を用いた。反応速度定数の計算については(2-19)式から求めるが、分配関数の計算は非常に煩雑なため GPOP を用いて反応速度定数を計算した。

本研究の量子化学計算において、分子構造作製から入力ファイルの作成までは Facio<sup>[23]</sup> (図 2-3)と GaussView5.0<sup>[24]</sup>を使用した。

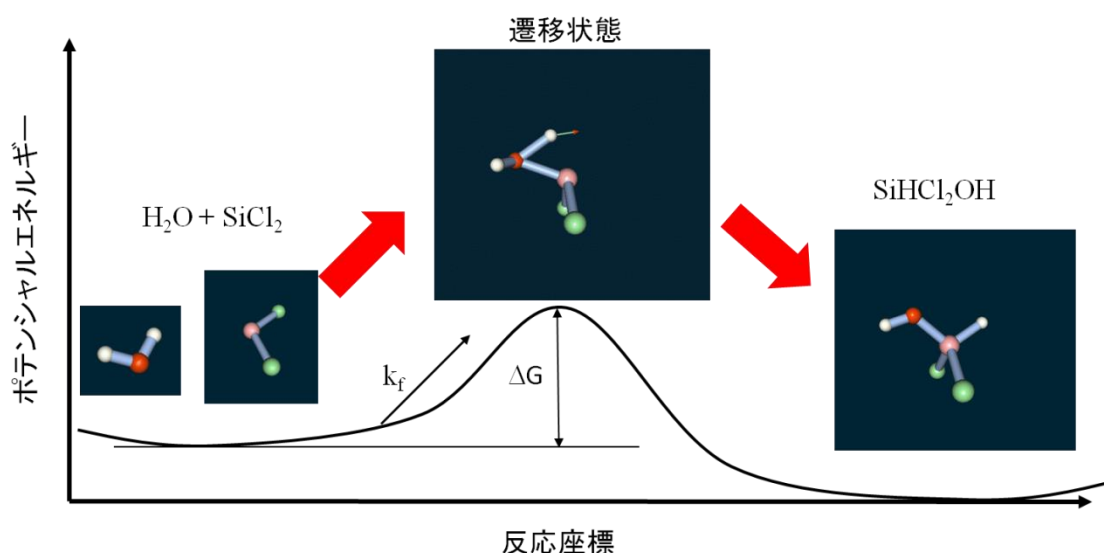


図 2-1 遷移状態のポテンシャルエネルギー曲面

図は H<sub>2</sub>O と SiCl<sub>2</sub> が反応して SiHCl<sub>2</sub>OH が生成する反応の例



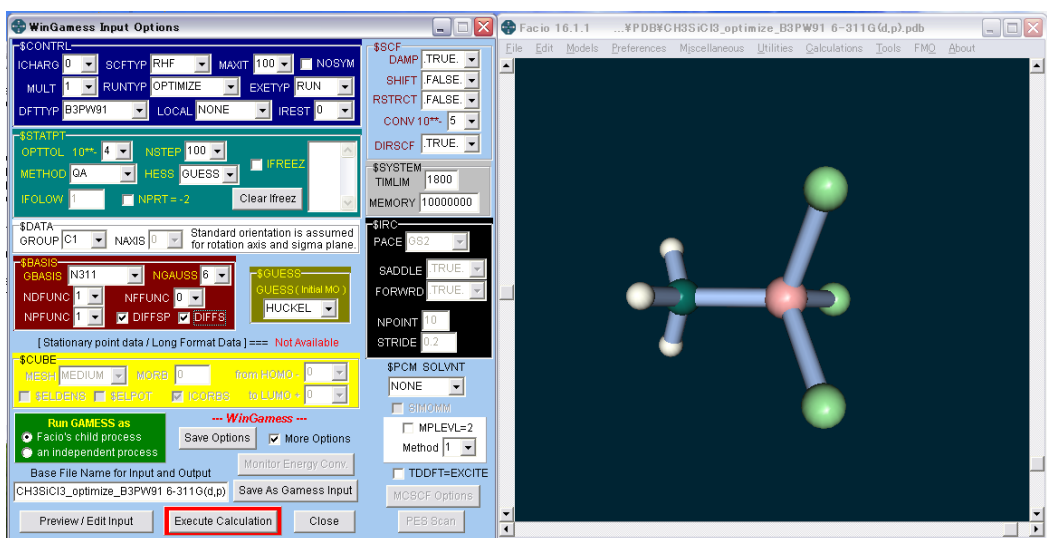
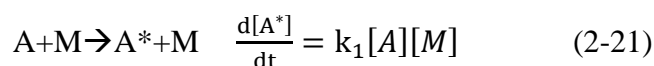


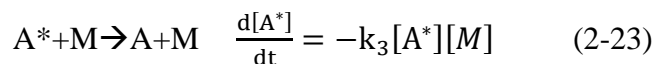
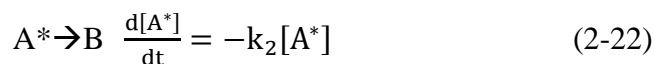
図 2-2 Facio の操作画面

## 2-2-4 Lindeman-Hinshelwood 機構

図 2-1 にあるように化学反応が進むためにはポテンシャルエネルギーの高い遷移状態を乗り越える必要がある。二分子反応の場合は、衝突時の運動エネルギーや分子振動エネルギーによりこのエネルギー障壁を乗り越えている。単分子反応も、分子のやり取りは一分子からしか行われないが、二分子反応と同様にまず他の物体との衝突を介さなければ反応が起こらない。反応物 A はまず他の分子 M と衝突してエネルギーを受け取り、活性化された状態 A\*となる。



A\*は B に反応することも可能だが、再度 M と衝突して A に戻ることも可能である。



A\*の寿命は短いため[A\*]に対して定常状態を仮定することができるので、以下の式のようなになる。

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_2[A^*] - k_3[A^*][M] = 0 \quad (2-24)$$

これを[A\*]について解くと

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_2+k_3[M]} \quad (2-25)$$

となる。[A]の単分子反応の速度定数を  $k_{uni}$  とすると、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][M] + k_3[A^*][M] = -k_{uni}[A] \quad (2-26)$$

となる。(2-25)式を代入して整理すると、

$$k_{uni} = \frac{k_1k_2[M]}{k_2+k_3[M]} \quad (2-27)$$

となる。もし[M]が大きければ

$$k_{uni} = \frac{k_1k_2}{k_3} \quad (2-28)$$

というパラメータに依存しない速度定数になる。また、[M]が十分小さい場合は

$$k_{uni} = k_1[M] \quad (2-29)$$

という[M]に比例した速度定数になる。つまり、[M]の濃度が高い高圧条件では  $k_{uni}$  は一定の値になるので A の反応速度は[A]に対して一次になるが、圧力が低い条件では A の反応速度は[A]と[M]、すなわち全圧に比例した速度になる。この単分子反応機構を Lindeman-Hinshelwood 機構と呼ぶ<sup>[25]</sup>(図 2-3)。

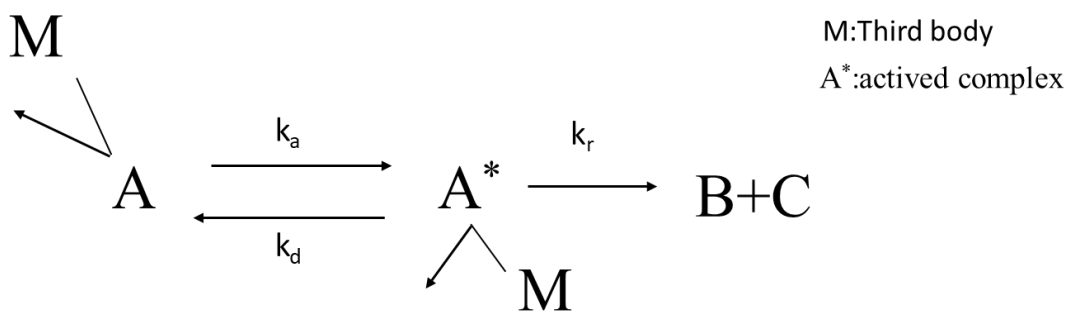


図 2-3 Lindeman-Hinshelwood 機構の模式図

#### 2-2-4 RRKM 理論

(2-27)式の逆数をとると、

$$\frac{1}{k_{uni}} = \frac{k_3}{k_1k_2} + \frac{1}{k_1[M]} \quad (2-30)$$

となる。全圧を変えた条件で  $k_{uni}$  を測定し、 $1/k_{uni}$  対  $1/[M]$  のグラフを作成したとき直

線になっているかどうかで Lindeman-Hinshelwood が成立しているか確認できるのだが、トランス CHD=CHD の異性化反応の圧力依存性場合、直線から大きく外れる結果となることが知られている<sup>[26]</sup>。

そこでライスとラムスバーガー、そして同時期にカッセルが Lindeman-Hinshelwood 機構を改良した。頭文字をとって RRK 理論と呼ばれている<sup>[6,7]</sup>。反応障壁を乗り越えられる丁度のエネルギー  $E^*$  が与えられたとしてもそれがいきなり反応のための振動に 100% 振り分けられる確率は非常に小さく、他の分子振動にもエネルギーが割り振られてしまう確率のほうが高い。時間を経て反応のための振動にエネルギーが集中することも考えられるが、現実的な確率で起こるとは考えにくい。そのため衝突によって得られたエネルギー  $E$  は  $E^*$  より大きければ大きいほど、分子振動モードの数  $s$  は少ないほど、反応のための振動に  $E^*$  以上のエネルギーが割り振られる確率は高くなることは容易に予想できる。カッセルの理論では  $E$  に依存する速度定数となるマイクロカノニカル速度定数は

$$k_{uni}(E) = \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1} k_{uni} \quad (2-31)$$

で表される。励起分子の定常状態におけるエネルギー分布を  $g(E)$  とすると、

$$k = \int_0^\infty k_{uni}(E)g(E)dE \quad (2-32)$$

の式から単分子分解速度定数を求めることができる。この理論を基に単分子反応の速度定数を計算すると Lindeman-Hinshelwood 機構よりよく一致する数値が求まる。圧力が十分に高いとき  $g(E)$  はマクスウェル-ボルツマン分布になり、高圧極限の速度定数となる<sup>[25]</sup>。

図 2-1 にあるように元の分子と遷移状態は構造が異なるため、慣性モーメントが異なる。しかし元の分子が励起されてから遷移状態に至るまで外力を受けないことを前提にしているため、角運動量の保存則から角運動量は保存されなければならない。

Mercus はこの点に着目して RRK 理論を修正した。これを RRKM 理論と呼び、単分子

反応速度定数計算の基礎となっている。

何も反応が起こらなければ  $g(E)$  はマクスウェル-ボルツマン分布になるのだが、実際は反応により励起分子は  $k_{uni}(E)$  の速度定数で消失するため、 $g(E)$  はマクスウェル-ボルツマン分布より小さい値となる。基底分子がエネルギー  $E$  に至る速度と  $k_{uni}(E)$  の兼ね合いで  $g(E)$  がマクスウェル-ボルツマン分布からどの程度小さくなるか決まる(図 2-4)。熱反応は分子の衝突で引き起こされるが、分子の平均の並進運動のエネルギーは  $3/2RT$  で、 $1000^{\circ}\text{C}$  では約  $15\text{ kJ/mol}$  である。MTS が単分子分解するには最低でも約  $300\text{ kJ/mol}$  のエネルギーが必要<sup>[27]</sup>なので最低でも 20 回近く衝突する必要がある。全圧が高く衝突する分子が多ければ基底分子から励起分子が供給される速度は十分速くなるので、 $g(E)$  はマクスウェル-ボルツマン分布になり、反応速度定数は高圧極限の速度定数となる。圧力が低くなり励起分子の供給速度が遅くなると、 $g(E)$  はマクスウェル-ボルツマン分布よりどんどん小さくなってしまふ。

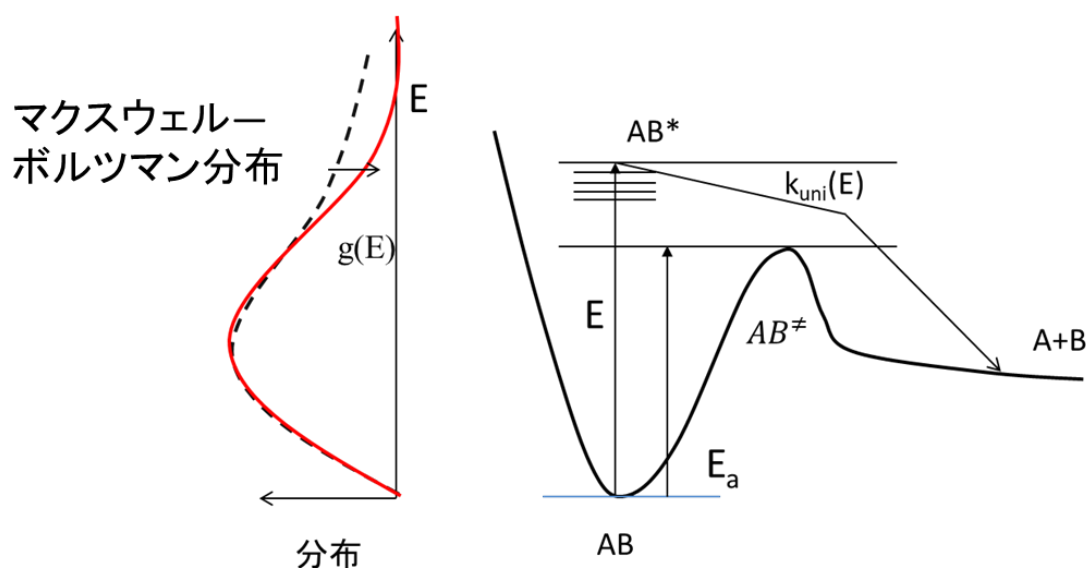


図 2-4 単分子分解機構と内部エネルギー分布

また、 $\text{H}_2$  のような二原子分子の場合想定される単分子反応は二つの  $\text{H}$  原子に分かれる反応だけだが、例えば  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  のような他原子分子では 6 つの単分子分解反応が想定される。最も活性化エネルギーの低い反応はこの影響が小さいのだが、それより活

活性化エネルギーが高い反応の場合、活性化エネルギーがより低い反応で励起分子が反応してしまう。 $k_{uni}(E)$ が、 $\sum k_{i,uni}(E)$ となるので、 $g(E)$ は反応を個々に想定した場合よりさらに小さくなってしまう(図 2-5)。  $g(E)$ を正確に予測するためには RRKM 支配方程式を解く必要がある。RRKM 支配方程式解析プログラムが公開されており、本研究では三好による SSUMSE<sup>[4]</sup>を用いて計算を行った。

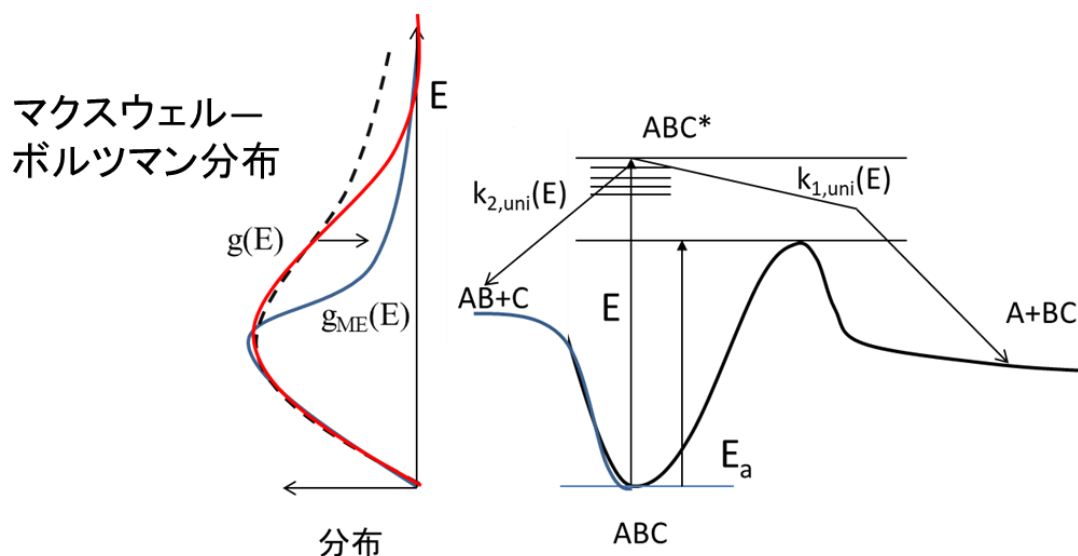


図 2-6 複数の単分子分解経路が存在する時の分解経路とエネルギー分布

### 2-3 表面反応の速度定数計算

表面反応の速度定数も気相反応と同様に遷移状態理論を基に推測した。B3LYP/6-31G(d,p)で構造最適化・基準振動数計算を行い、M062X<sup>[28]</sup>/CBSB7 レベルでエネルギーの計算を行った。気相反応の場合と同様に GPOP を用いて熱力学定数・反応速度定数の計算を行った。対称性は考慮せず全て C1 対称の構造とした。Si 基板に SiC 成長時には SiC(111)方向に成長している<sup>[29]</sup>ことから、SiC(111)面を検討した。Allendorfらにより MTS/H<sub>2</sub>で成長した SiC は Si が多く露出している可能性があることが報告されている<sup>[30]</sup>ため、Si が最表面にあるクラスターを用いた。GPOP で計算する場合には、気相分子と同様にクラスター分子の並進・回転の分配関数を考慮しているが、本来は固体の一部において固定された系であるので並進・回転の分配関数は無視

しなければならない。しかし本研究で検討した反応は気相反応で一次反応に相当するものだけなので、始状態から遷移状態にかけて全体の質量は変化しないので、並進運動の分配関数は一定である。また、クラスター分子の分子量(750~1200)に比べて反応により移動する原子の分子量(H:2 C:12 Si:28 Cl:35)は小さく、またクラスターの重心に近い位置で動くため、始状態から遷移状態にかけての慣性モーメントの変化も小さい。今回取り扱った系においては並進・回転による $Q^\ddagger/Q$ はほぼ1とみなしてよいので、近似的に GPOP の計算による反応速度定数を用いることは可能と考えられる。

計算に用いたクラスターを図 2-7 に示す。上下は Si-C-Si-C の 4 層構造を用いており、水平方向の広さは計算により変えている。クラスター構造の分子式は  $\text{Si}_{19}\text{C}_{15}\text{H}_{16} \sim_{18}$ ,  $\text{Si}_{22}\text{C}_{24}\text{H}_{44} \sim_{46}$ ,  $\text{C}_{24}\text{C}_{22}\text{H}_{44} \sim_{46}$  で表される。ダングリングボンドはすべて H で終端し、ダングリングボンドを露出させたい部分だけ H を取り除いている。H で終端しない場合 SiC の正四面体構造が保てなくなるためである。

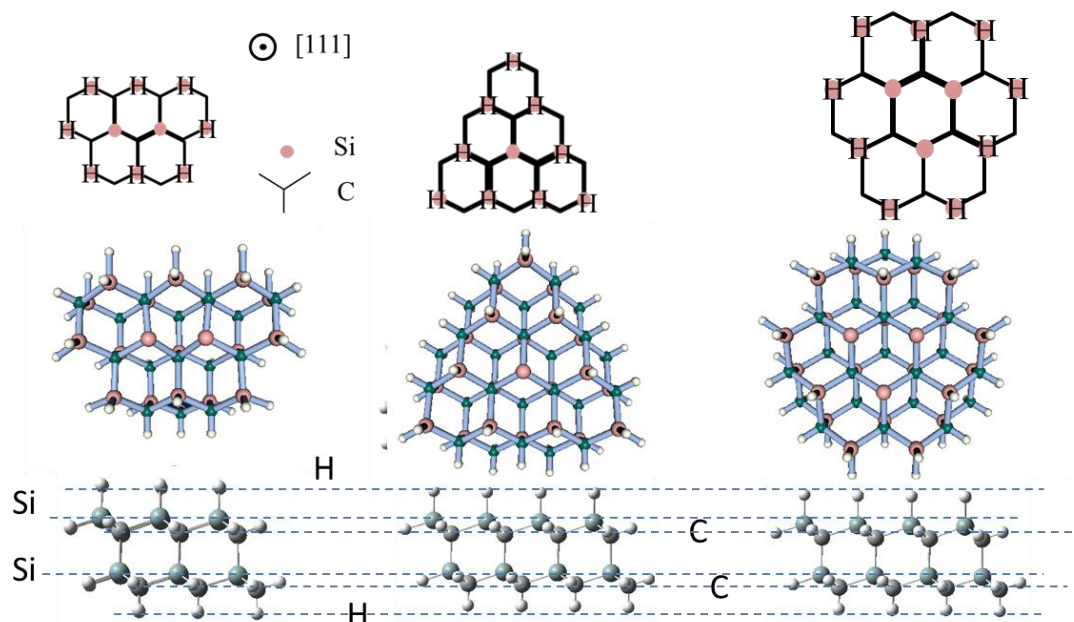
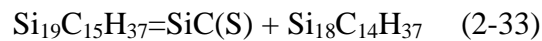


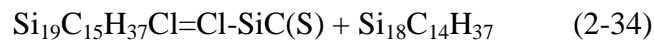
図 2-7 反応速度定数計算時に用いたクラスター分子の構造

表面の熱力学定数は以下の手法で計算した。まずダングリングボンドが露出してい

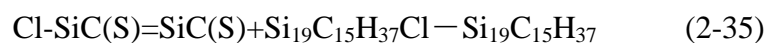
る表面(SiC(S), 構成原子 Si 1 個 C 1 個)を $\beta$ -SiCバルクの熱力学定数と同じ数値<sup>[31]</sup>とした。ダングリングボンドが Cl で被覆された表面(Cl-SiC(S) 構成原子 Si 1 個、C 1 個、Cl 1 個)の熱力学定数の計算例を示す。ダングリングボンドが一つ露出している Si<sub>19</sub>C<sub>15</sub>H<sub>37</sub> クラスタを考えると、図 2-8-a のように SiC(S)と Si<sub>18</sub>C<sub>14</sub>H<sub>37</sub> の二つの分子に分けられる。化学式は以下の通りである。



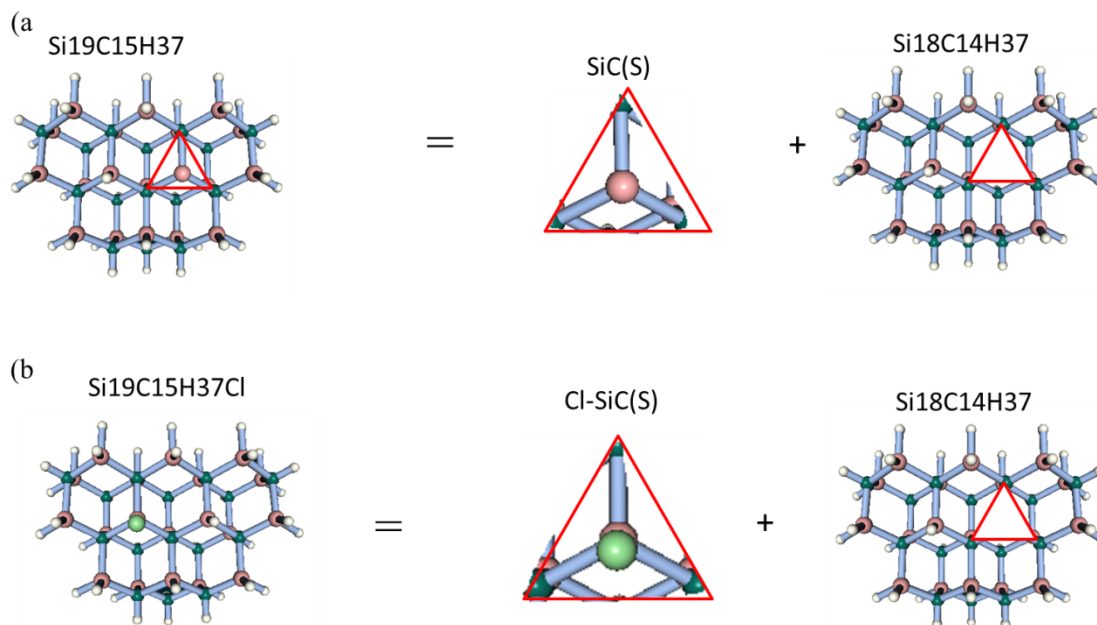
また、Si<sub>18</sub>C<sub>14</sub>H<sub>37</sub> の空白部分を Cl-SiC(S)で埋めれば Si<sub>19</sub>C<sub>15</sub>H<sub>37</sub>Cl になると考えられる(図 2-8-b)。化学式は以下の通りである。



(2-34)式から(2-33)式を引いて整理すると、



となる(図 2-8-c)。Si<sub>19</sub>C<sub>15</sub>H<sub>37</sub>Cl, Si<sub>19</sub>C<sub>15</sub>H<sub>37</sub>の熱力学定数はGPOPから求まっているので、それらを(2-35)式に代入することで Cl-SiC(S)の熱力学定数が求まる。



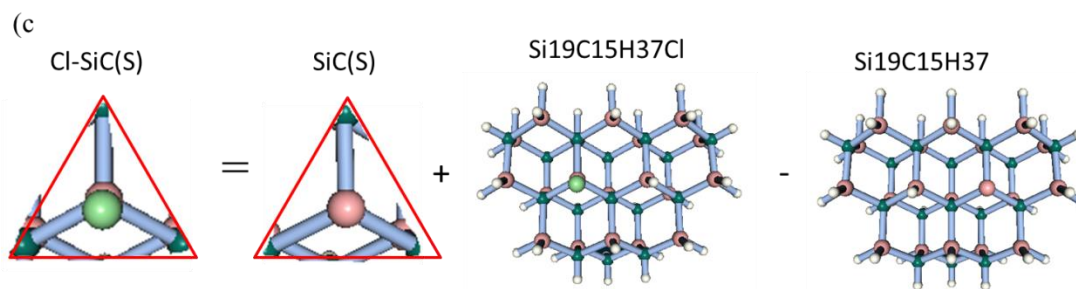


図 2-8 クラスタ分子を用いた表面の熱力学定数導出方法 (a Si<sub>19</sub>C<sub>15</sub>H<sub>37</sub> (b Si<sub>19</sub>C<sub>15</sub>H<sub>37</sub>Cl (c Cl-SiC(S)

#### 引用文献

- [1] CHEMKIN-PRO 15131, San Diego, CA: Reaction Design; 2013.
- [2] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2013.
- [3] Miyoshi A. GPOP software, rev. 2013.07.15m7, available from the author. See <http://akrmys.com/gpop/>.
- [4] Miyoshi A. SSUMES software, rev. 2014.05.20m2, available from the author. See <http://akrmys.com/ssumes/>.
- [5] Glasstone S, Laidler KJ, Eyring H, The theory of rate processes : the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena. McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC. 1964.
- [6] Rice OK, Ramperger HC. THEORIES OF UNIMOLECULAR GAS REACTIONS AT LOW PRESSURES. *J. Am. Chem. Soc.* 1927;49:1617-1629.
- [7] Kassel LS. STUDIES IN HOMOGENEOUS GAS II\* INTRODUCTION OF QUANTUM THEORY. *J. Phys. Chem.* 1928;32:1065-1079.
- [8] Marcus RA. Unimolecular Dissociations and Free Radical Recombination Reactions. *J. Chem. Phys.* 1952;20:359-364.



- [9] 原田義也. 統計熱力学 ミクロからマクロへの化学と物理. 裳華房, 2010.
- [10] 武次徹也, 平尾公彦. すぐできる量子化学計算ビギナーズマニュアル. 講談社サイエンティフィク, 2006.
- [11] Becke, AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993; 98: 5648-5652.
- [12] Binning Jr. RC, Curtiss LA. Compact contracted basis-sets for 3rd-row atoms – Ga-Kr. *J. Comp. Chem.* 1990; 11: 1206-1216.
- [13] McGrath MP, Radom L. Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules
- [14] Curtiss LA, McGrath MP, Blaudeau, J-P, Davis NE, Binning Jr. RC, Radom L. Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr. *J. Chem. Phys.* 1995; 103: 6104-6113.
- [15] McLean AD, Chandler GS. Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18. *J. Chem. Phys.* 1980; 72; 5639-5648.
- [16] Raghavachari K, Binkley JS, Seeger R, Pople JA. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 20. Basis set for correlated wave-functions. *J. Chem. Phys.* 1980; 72: 650-654.
- [17] Blaudeau J-P, McGrath MP, Curtiss LA, Radom L. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. *J. Chem. Phys.* 1997; 107: 5016-5021.
- [18] Wachters AJH. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *J. Chem. Phys.* 1970; 52; 1033.
- [19] Hay PJ. Gaussian basis sets for molecular calculations: Representation of 3d orbitals in transition-metal atoms. *J. Chem. Phys.* 1977; 66: 4377-4384.
- [20] Raghavachari K, Trucks GW. Highly correlated systems: Excitation energies of first row transition of first row transition metals Sc-Cu. *J. Chem. Phys.* 1989; 91: 1062-65.
- [21] Montgomery Jr. JA, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *J. Chem. Phys.* 1999; 110: 2822-2827.
- [22] Montgomery Jr. JA, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA. Montgomery Jr. JA, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA. A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method. *J. Chem. Phys.* 2000; 112: 6532-6542.
- [23] Suenaga M. Development of GUI for GAMESS/FMO Calculation. *J. Computer Chem. Japan*, 2008;7:33-54. Also see the web site <http://zzzfelis.sakura.ne.jp/>

- [24] Roy Dennington TK and JM. GaussView, Version 5, Semichem Inc, Shawnee Mission KS, 2009. [http://www.gaussian.com/g\\_tech/gv5ref/gv5citation.htm](http://www.gaussian.com/g_tech/gv5ref/gv5citation.htm).
- [25] 越光男. 反応機構解析. 2011. 小林清一郎 (編) 大学院講義 物理化学 第 2 版 II. 反応御速度論とダイナミクス 東京化学同人
- [26] 千原秀昭, 稲葉章 訳 アトキンス基礎物理化学 分子論的アプローチ 下 東京化学同人 2011: 698.
- [27] Ge Y, Gordon MS, Bttaglia F, Fox RO. Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 2. *J. Phys. Chem. A* 2007;111:1475-1486.
- [28] Zhao Y and Truhlar DG. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals,” *Theor. Chem. Acc.*2008; 120: 215-241.
- [29] Shima K, Sato N, Funato Y, Fukushima Y, Momose T, Shimogaki Y. Separate evaluation of multiple film-forming species in chemical vapor deposition of SiC using high aspect-ratio microchannels. *J. J. App. Phys.* 2017;56:06HE02
- [30] Schulberg MT, Allendorf MD, and Outka DA. The adsorption of hydrogen chloride on polycrystalline  $\beta$ -silicon carbide. *Surface Science* 1995; 262-272.
- [31] NIST-JANAF Thermochemical Tables. Washington, DC : New York :American Chemical Society ; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998.

### 3章 気相素反応モデル構築

MTS/H<sub>2</sub>の気相反応機構は複数の研究グループから提案されている。Osterheldらは1993,4年に研究を行っているが、MTSの単分子分解反応のみで、単体のモデルとして計算に用いることができない。WangらはMTSが最初に分解する反応だけを計算しているが<sup>[2]</sup>、MTS分解生成物からの反応は検討していないため、このモデル単体ではやはり反応計算はできない。Geらによる素反応モデル<sup>[3]</sup>(Iowa State University model, ISUモデル)はMTSに関わる分解反応モデルをまとめたもので、このモデルのみで気相反応計算できるものであるが未検証のモデルである。また、H<sub>2</sub>やHClの単分子分解反応等には圧力依存性を考慮していないため数値を修正する必要がある。船門は素反応が詳細に構築されているISUモデルを用いてMTSの分解反応を計算したが、シミュレーションから求まるMTSの総括分解速度定数 $k_{\text{MTS}}$ は実際の $k_{\text{MTS}}$ より小さかった。また、活性化エネルギーは実際の値より大きく見積もる計算モデルとなっていた<sup>[5]</sup>。そこで本章ではISUモデルを修正し、SiC-CVIにおける気相組成を精確に計算できる反応機構作成を検討した。

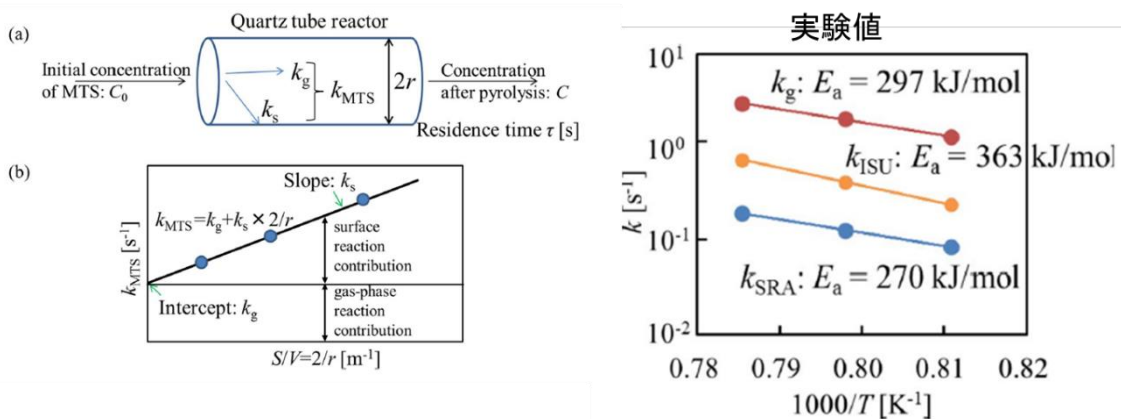


図 3-1 船門による MTS の総括分解速度定数<sup>[5]</sup>

#### 3-1 ISU モデルの検証、 ISU+モデルの構築とその検証

全圧  $2.67 \times 10^3$  Pa MTS/H<sub>2</sub>/He=1.6/4/14.4, 温度 1000°Cで、温度圧力一定の条件で、

Perfect Stirred Reactor(PSR)モデルで反応計算した結果を図 3-2 に示す。MTS は 10 秒程度でほぼすべて分解し、それに伴って CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SiCl<sub>2</sub>, HCl が生成する計算結果となった。SiC-CVI 炉内の滞留時間はおよそ数秒程度だが、その時間領域では MTS は分解し続けているので速度論を基に検討を行う必要があることがわかる。

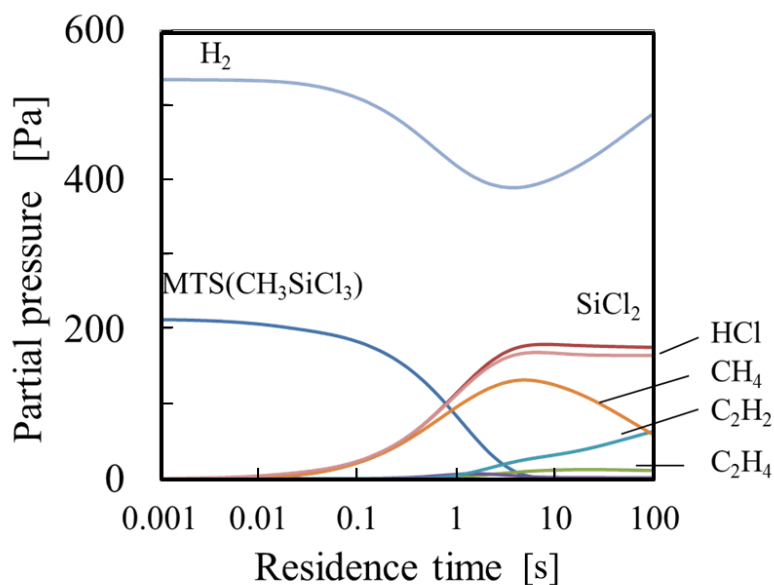


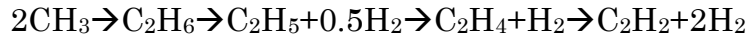
図 3-2 MTS/H<sub>2</sub> から発生するガスの組成計算

計算結果から観測されると思われる安定化学種と、QMS<sup>[4]</sup>, CARS<sup>[5]</sup>, FTIR<sup>[6]</sup>などを用いて実際に観測された化学種を表にまとめた。ISU モデルでは多く発生する C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> は実際には観測されていない。

表 3-1 MTS/H<sub>2</sub> から発生する気相種の比較

	Temperature [°C]	Residence time [s]	MTS	CH <sub>4</sub>	HSiCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub>	SiCl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
ISU model			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FTIR[6]	797~897	<0.25	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-
CARS[5]	1027	<1	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-
QMS[4]	960~1000	0.1~0.4	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-	-

ISU モデルでは以下の経路で C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> および C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> は生成する。



$\text{CH}_3$ 同士が再結合して  $\text{C}_2\text{H}_6$  を生成する反応や、 $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  が単分子分解を経て  $\text{H}_2$  を放出する反応は系の全圧に依存する。ISU モデルはそれを考慮せず高圧極限を前提にしていたため、この反応経路の速度定数を過剰に見積もっている可能性が高い。そのため  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  が過剰に生成する計算結果になったのだと思われる。

図 3-2 の MTS の減少勾配から  $k_{\text{MTS}}$  を求め、船門の結果と比較を行った。船門は  $960^\circ\text{C}$ 、 $980^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  で実験を行っているので、本研究でも同様に温度を変化させて  $k_{\text{MTS}}$  を求めた。その結果を図 3-3 に示す。実験から求まる  $k_{\text{MTS}}$  に比べて計算値は  $1/3$  程度の値である。また、活性化エネルギーは実験値が  $297 \text{ kJ/mol}$  に対して計算値は  $374 \text{ kJ/mol}$  と高めの数字となっている。MTS の分解に寄与する反応の速度定数に誤りがあるか、反応が足りないのではないかとと思われる。

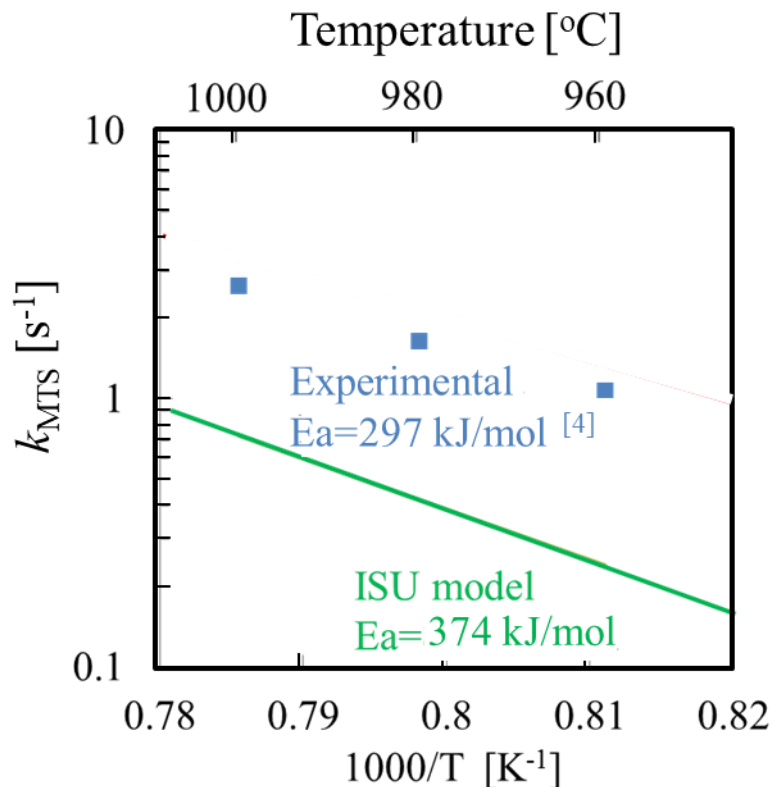
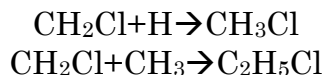


図 3-3  $k_{\text{MTS}}$  の実験値と ISU モデルからの計算値の比較

我々はまず ISU モデルの修正を行った。Leylegian<sup>[7]</sup>は 500 個以上の素反応で構成される H-C-Cl-O 系の反応機構を報告している。ISU モデルと比較して、ISU モデルには存在しない以下のような反応を追加した。



また、前述のとおり ISU モデルでは単分子分解反応や再結合反応の全圧依存性を考慮していない。そこで本研究では文献値を基に単分子分解反応・再結合反応の全圧依存性を取り入れた。また、ISU モデルでは SiCl の生成なども考慮されていないのでこれらの素反応を追加した。H 原子が再結合して H<sub>2</sub> を形成する反応は Baulch らの報告<sup>[8]</sup>を、C-H-Cl に関するいくつかの反応は Senkan の報告<sup>[9]</sup>を、炭化水素の再結合反応は三好らによる報告<sup>[10]</sup>を、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> と SiHCl に関する反応は Walch らの報告<sup>[11]</sup>を、SiCl<sub>2</sub> が SiCl に単分子分解する反応は Kunz らの報告<sup>[12]</sup>を、Si<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> のように Si が 2 個含まれる分子は Ravasio らの報告<sup>[13]</sup>を基に修正を行った。結果 ISU モデルには化学種が 40 増え、素反応は 236 本追加されることになった。このモデルを ISU+モデルと呼称する(図3-4)。

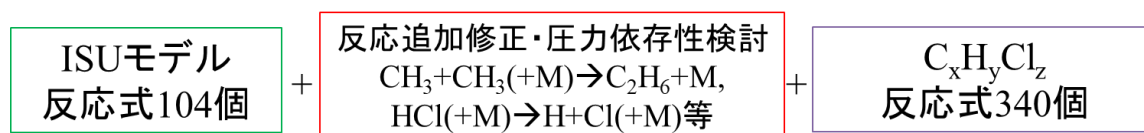


図 3-4 ISU+モデルの概要

ISU+モデルで計算した結果を図 3-5 に示す。図 3-2 と比較すると、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の分圧が大きく減少している。ラジカルの濃度にも変化が出ており、その例として図 3-6 に ISU モデルと ISU+モデルでの H 分圧の変化を示す。ISU モデルに比べて ISU+モデルは H の分圧が高い。ISU モデルでは H ラジカルは CH<sub>3</sub>+H→CH<sub>4</sub> の反応で減少するのだが、この反応の全圧依存性を考慮しておらず過剰に見積もっていたので、その結果 H ラジカルが少なめの計算結果になっていたのだと思われる。

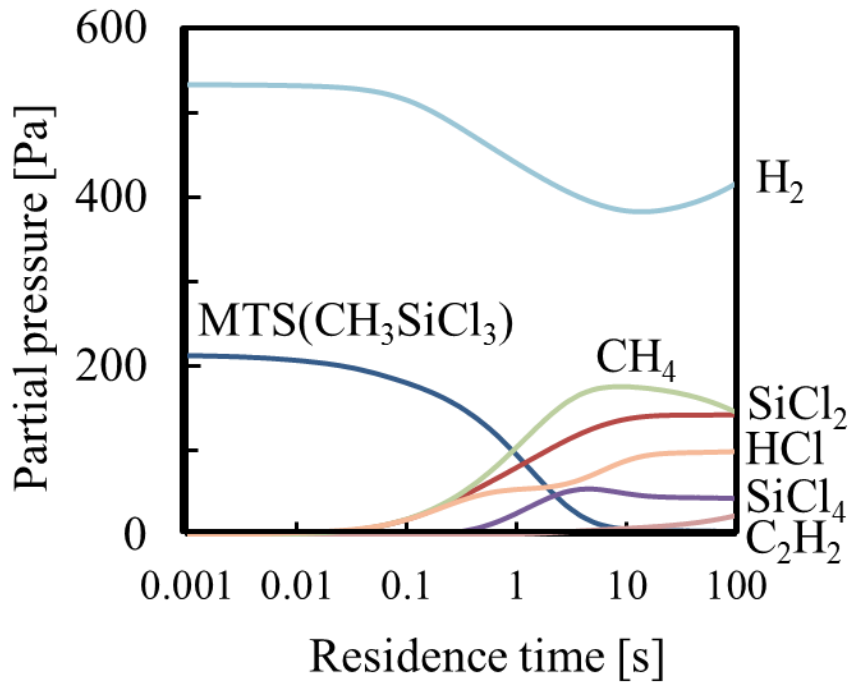


図 3-5 ISU+モデルによる MTS/H<sub>2</sub> から発生するガスの組成計算

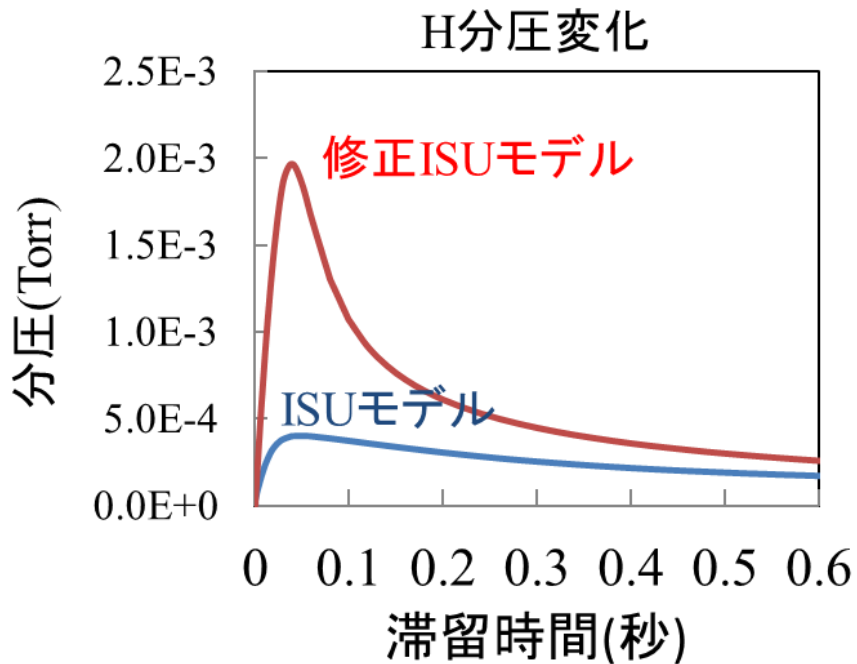


図 3-6 ISU モデルと ISU+モデルにおける H 分圧の変化

MTS の減少速度から ISU+モデルを検証した結果を図 3-7 に示す。ISU モデルを修正したことで若干 MTS の減少速度は速くなったものの、依然として実験結果より遅い

結果となっている。本研究ではさらなる検討として、ISU モデルの速度定数の修正を検討した。

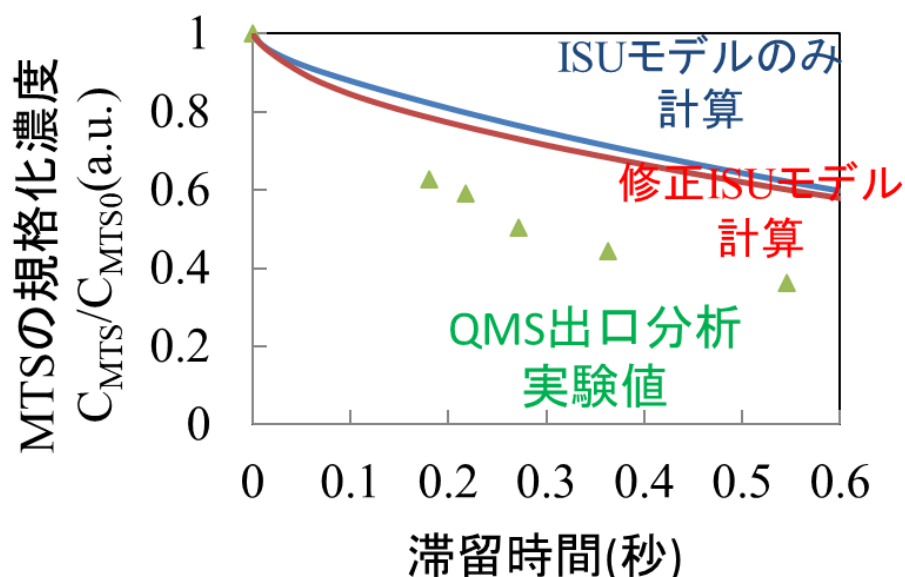
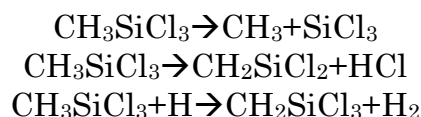


図 3-7 モデルによる MTS 分解速度の比較

### 3-2 ISU+モデルの改善・UT2014 モデルの構築と検証

#### 3-2-1 ISU+モデルの修正・MTS の単分子分解過程

ISU+モデル修正指針導出のため、MTS の分解がどの反応に依存しているか検討を行った。MTS にかかわる各素反応の速度を MTS の濃度で割ったものの時間依存性を図 3-8 に示す。図からわかる通り、0~0.02 秒程度の滞留時間では、



の反応がおもな分解経路となる。それ以降では下二つの反応の依存性が小さくなり、ほとんど一番上の MTS 単分子分解反応に依存する形となる。そのため MTS の単分子分解反応の速度の精度が重要になることがわかった。



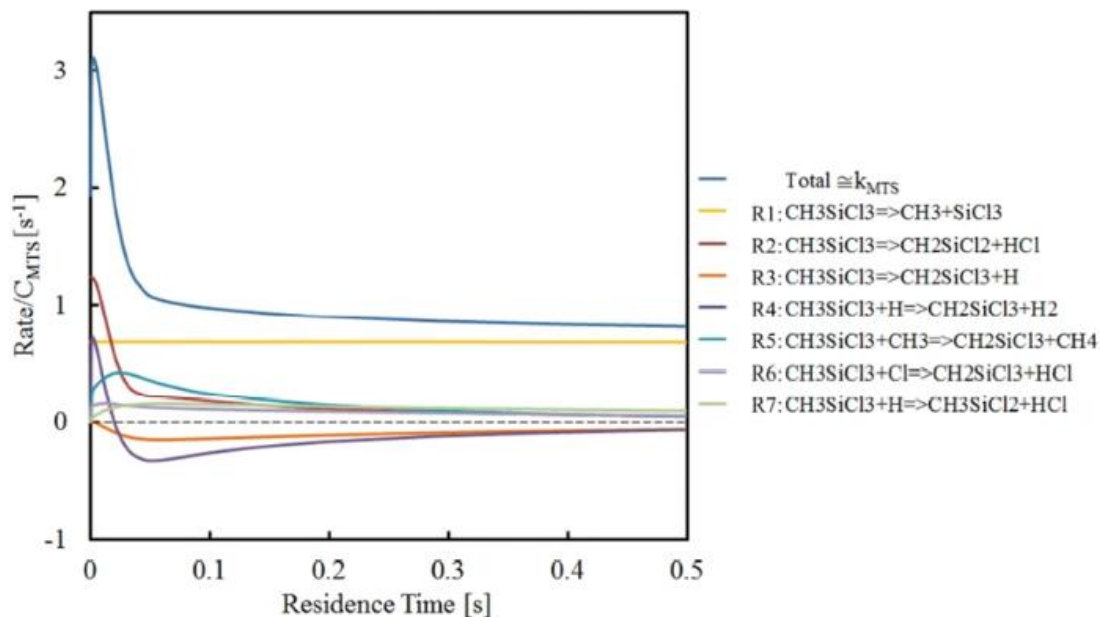
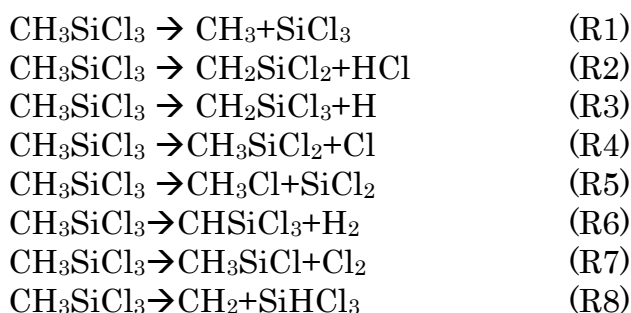


図 3-8 MTS の主要分解経路の滞留時間依存性

MTS / H<sub>2</sub> からの SiC-CVI は、多くの場合 100 kPa 未満の真空下で行われる。2 章で説明した手法で ISU モデルに含まれる MTS の単分子分解反応の速度定数を推測・修正した。ISU モデルでは MTS の単分子分解経路は 6 つ存在する<sup>[3]</sup>。また、他研究グループの研究で、さらに二つの経路が存在する<sup>[2]</sup>。反応は以下の通りである。



これらの反応のうち R6-R8 は活性化エネルギーが他の反応に比べて高かった<sup>[2]</sup>ことから RRKM/ME 解析での検討対象外とした。CBS-QB3 レベルで計算したときの R1 から R5 までの反応のポテンシャルエネルギーダイアグラムを示したのが図 3-9 である。向かって左が明確な遷移状態がある反応で、向かって右が、ボンド開裂反応のため明確な遷移状態がなかった反応になる。

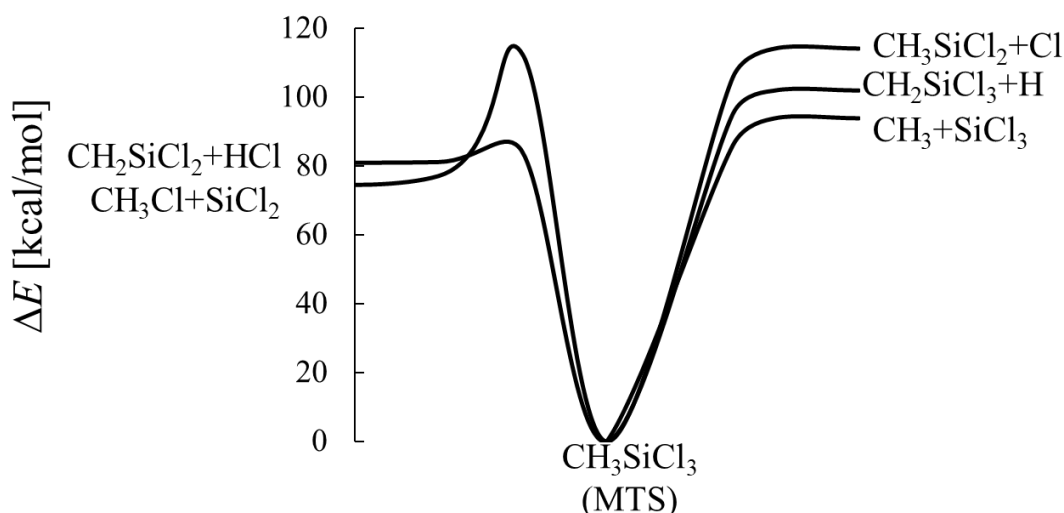


図 3-9 MTS 単分子分解反応のポテンシャルエネルギーダイアグラム

反応速度定数が比較的早かった R1, R2 の反応速度定数の、927°Cにおける圧力依存性を図 3-10 に示す。R1 の反応速度定数  $k_{R1}$  の高圧極限は  $2.2 \text{ s}^{-1}$  で、Osterheld の報告である  $2.2 \text{ s}^{-1}$  と同程度の数字であるが、ISU モデルの数値である  $0.075 \text{ s}^{-1}$  よりずっと大きい。 $\text{H}_3\text{C-SiCl}_3$  のボンドが開裂する過程では、 $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiCl}_3$  の内部回転の障壁がどんどん小さくなり最終的には 0 になり、自由回転となる。Ge らはこの内部回転運動を調和振動として分配関数を計算しているが、2 章で説明した通りこういった回転障壁の小さい内部回転運動を調和振動とすると分配関数をかなり小さく見積もってしまう。その結果  $k_{R1}$  に 30 倍近い差が生じてしまったのではないかとと思われる。R2 の反応速度定数  $k_{R2}$  の高圧極限は  $0.4 \text{ s}^{-1}$  で、今度は ISU モデルの  $0.16 \text{ s}^{-1}$  に近い数字となっているが、Osterheld らが報告する  $5.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  よりはるかに大きい数字となっている。こちらは遷移状態のエネルギーに由来すると考えられ、MTS と R2 の遷移状態とのエンタルピー差は、本研究では  $351 \text{ kJ/mol}$ 、ISU モデルでは  $339 \text{ kJ/mol}$ 、Osterheld らの報告では  $389 \text{ kJ/mol}$  である。このエンタルピーの差により反応速度定数に大きな差が生まれたのではないかとと思われる。R3-R5 の反応の速度定数はこれらの反応に比べて二桁以上小さく反応にはあまり寄与しないのではないかとと思われる。

る。ここでの検討を基に ISU+モデルの修正を行った。これを UT2014 モデル呼称する。

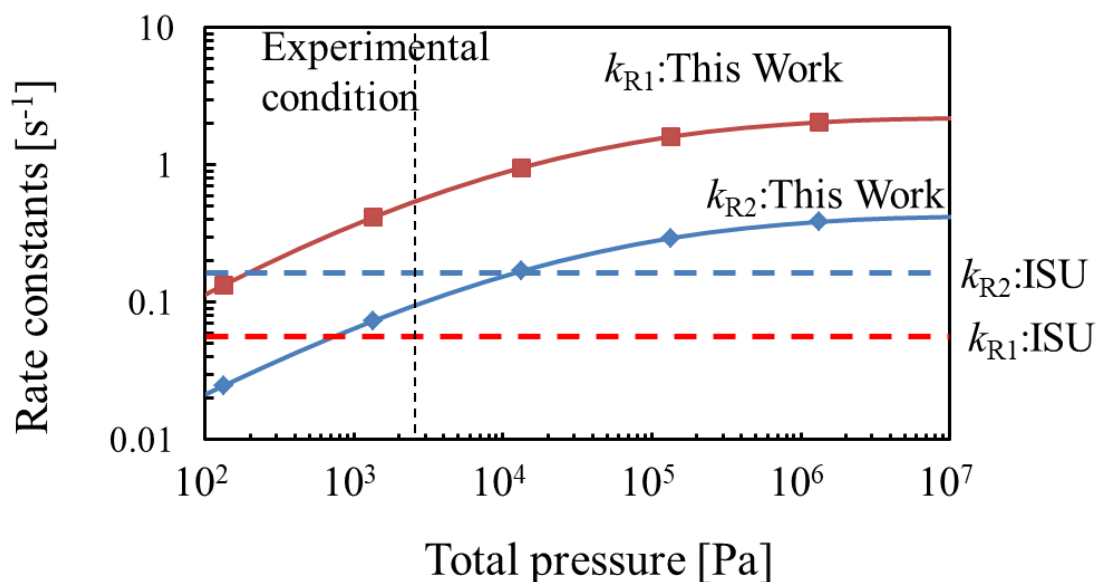


図 3-10 927°Cにおける R1, R2 の速度定数の全圧依存性

### 3-2-2 UT2014 モデルの検証・MTS の分解再現

UT2014 モデルを用いて反応計算を行なったときの MTS 分圧変化を図 3-11 に示す。

UT2014 モデルに変えたことで MTS の分解率は実験結果に近い値となった。

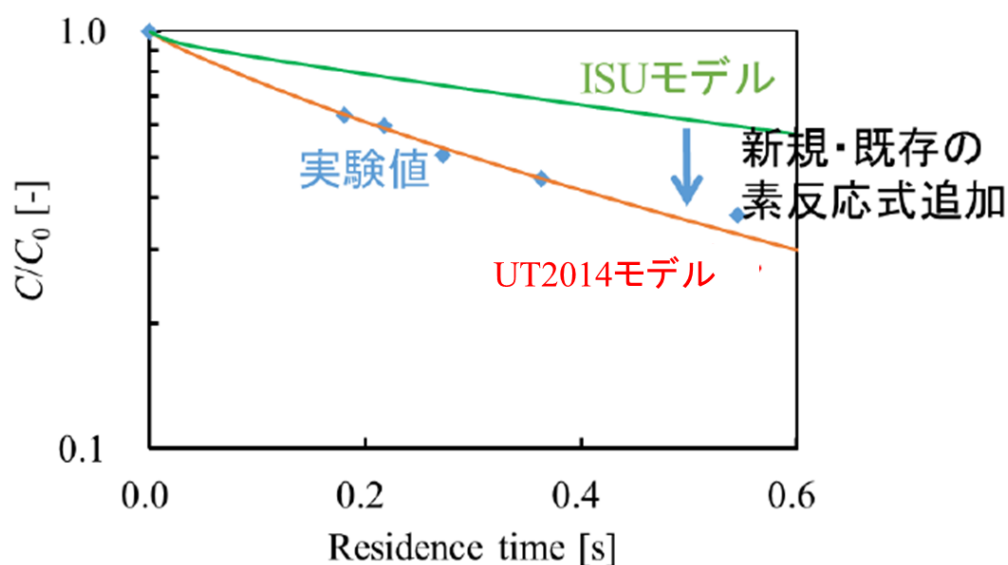


図 3-11 UT2014 モデルによる MTS 分圧の時間依存性

960~1000°Cでの全圧  $2.67 \times 10^3$  Pa, MTS/H<sub>2</sub>/He=1.6/4/14.4 での  $k_{\text{MTS}}$  を求めてその温度依存性をプロットしたものを図 3-12 に示す。UT2014 モデルから求めた  $k_{\text{MTS}}$  は、実験から求めた  $k_{\text{MTS}}$  と比べると、活性化エネルギー・数値ともによく再現できている。UT2014 モデルは MTS の開始反応を再現できるモデルとなった。

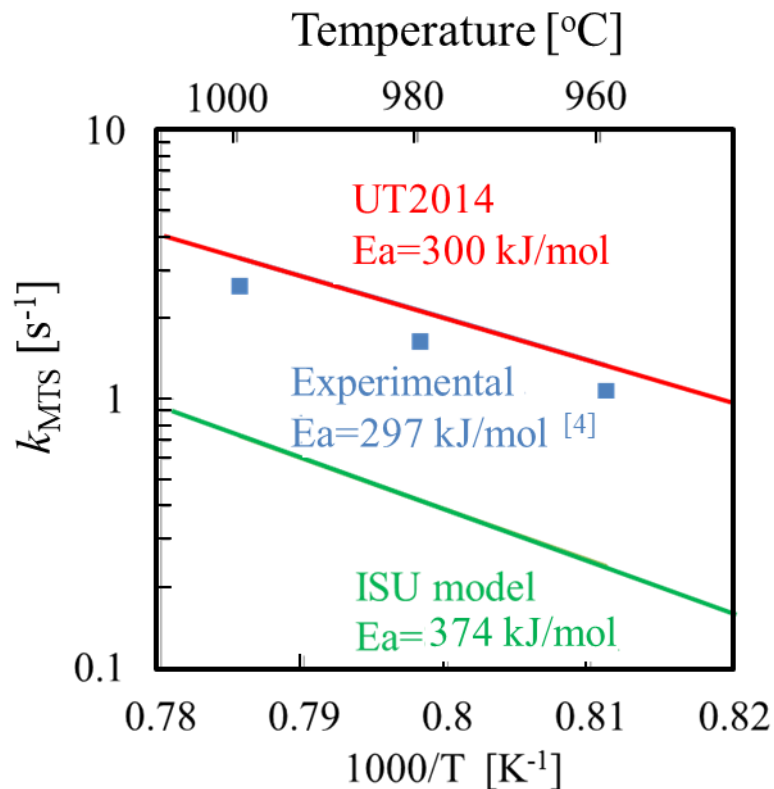


図 3-12 全圧  $2.67 \times 10^3$  Pa MTS/H<sub>2</sub>/He=1.6/4/14.4 における  $k_{\text{MTS}}$  の温度依存性の比較

### 3-3 UT2014 モデルの改善・UT2017 モデルの構築

#### 3-3-1 UT2014 モデルにおけるラジカル生成の妥当性検討

ラジカルの濃度は低いですが反応性が高いため成長速度に大きな影響を及ぼす。我々の検討によると 1000°Cでの SiC の成長には MTS と付着確率の高いラジカル種の二種が寄与していることがわかっている。分圧の差は n 倍以上あるにもかかわらず成長速度の寄与率は同程度ある<sup>[14,15]</sup>。そのため、SiC CVI を制御するにはラジカルの濃度を

予測することが大事である。前項で MTS の分解速度と主な分解生成物の存在をよく再現する UT2014 モデルを構築した。MTS/H<sub>2</sub>系においてラジカル生成反応は MTS が CH<sub>3</sub> と SiCl<sub>3</sub>に分かれる反応と考えられているが、UT2014 モデルはこの数字を正確に吟味したことや、全圧に依存するラジカルの再結合反応を既往文献から取り入れたのでラジカルの生成速度は ISU モデルに比べれば正確になっていると思われるが、未検証である。MTS の系では、Lemieux らが vacuum ultra violet photoionization time of flight mass spectrometry (VUV-PI-TOFMS)を用いて MTS から生成するラジカルの観察を行っている<sup>[16]</sup>。全圧  $1.5 \times 10^5$  Pa, MTS/Ar=1/99 の気体を温度 807°C ~1247°C で 20~100 $\mu$ s 反応させた後、気体を  $10^{-2}$  Pa で断熱膨張させて音速に加速した分子線を紫外線でイオン化した上で TOF-MS を用いて検出測定を行っている。彼らは CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>2</sub>, SiCl, CH<sub>2</sub>Cl, Si, CH<sub>3</sub>が検出されたことが報告されている。SiC-CVI は水素が含まれた系で行われるが、観察例が Lemieux らの水素が存在しない系しかないのでこれと比較するしかない。この実験結果と比較することで UT2014 モデルのラジカル生成についての妥当性検証を行った。

Lemieux らの実験と同じ条件となる、全圧  $1.5 \times 10^5$  Pa MTS/Ar=1/99、温度 1247°C 一定の条件で、CHBR(Closed Homogeneous Batch Reactor)モデルで反応させたときのラジカル生成挙動を図 3-13 に示す。VUV-TOFMS の検出限界は  $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$  Pa と思われるのでそれ以上の分圧のラジカルに着目した。MTS から直に生成する CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> の分圧が高い。

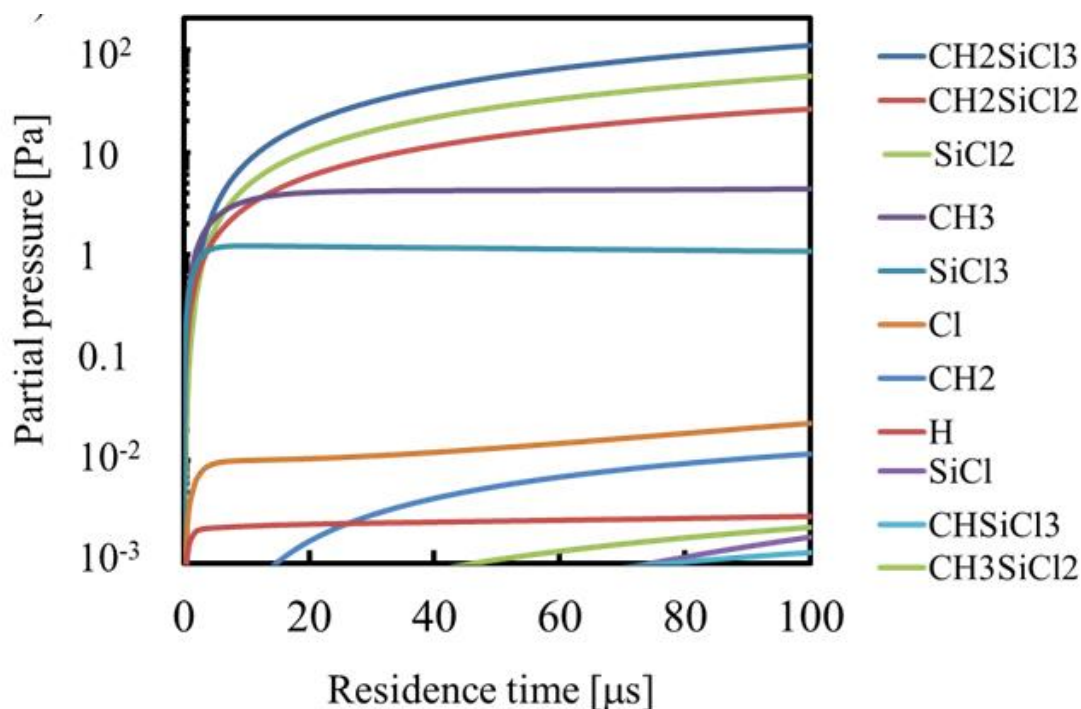


図 3-13 全圧  $1.5 \times 10^5$  Pa MTS/Ar=1/99、温度  $1247^\circ\text{C}$ における、活性種分圧の時間依存性

Lemieux らが観測した化学種の結果と比較したものを表にまとめた。概ね実験結果に近いが、 $\text{CH}_2\text{Cl}$  の生成量は説明できない結果となった。

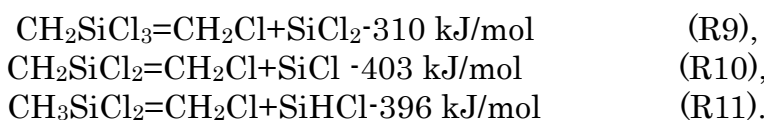
表 3-2 Lemieux らの観測結果に基づいた UT2014 の検証

		Temperature [°C]	Residence time [ms]	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{SiCl}$	$\text{SiCl}_2$	$\text{SiCl}_3$	$\text{CH}_3\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_2\text{SiCl}_3$
UT2014model	Calc	1247	100	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓
Lemieux [16]	VUV-PI-TOFMS	1177~1247	20~100	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

### 3-2-2 UT2014 モデルの修正・UT2017 モデルの完成

本研究では、MTS から ISU モデルに欠けている  $\text{CH}_2\text{Cl}$  への経路を特定し、それらを UT2014 モデルに追加した。Lemieux らは、 $\text{CH}_2\text{Cl}$  は MTS の一次分解生成物ではなく二次分解生成物であると報告している。そこで  $\text{CH}_2\text{Cl}$  を生じる可能性のある高濃度 MTS 一次分解生成物を検討した。図 3-13 から、 $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ 、

および  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$  を候補とした。 $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$  から  $\text{CH}_2\text{Cl}$  が生成する反応は以下 3 つの反応が考えられる。



これらの反応の  $1227^\circ\text{C}$  における自由エネルギー変化はそれぞれ 57, 158, 146 kJ/mol である。反応熱・自由エネルギー変化に 100 kJ/mol 近い差があることから、R10, R11 を無視し、 $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  から  $\text{CH}_2\text{Cl}$  が生成する経路 R9 が支配的であると考えて検討を進めた。本研究が想定する  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  から  $\text{CH}_2\text{Cl}$  に至る反応経路と  $1227^\circ\text{C}$  における自由エネルギー変化を図 3-14 に示す。以下の二段階を経る反応である。

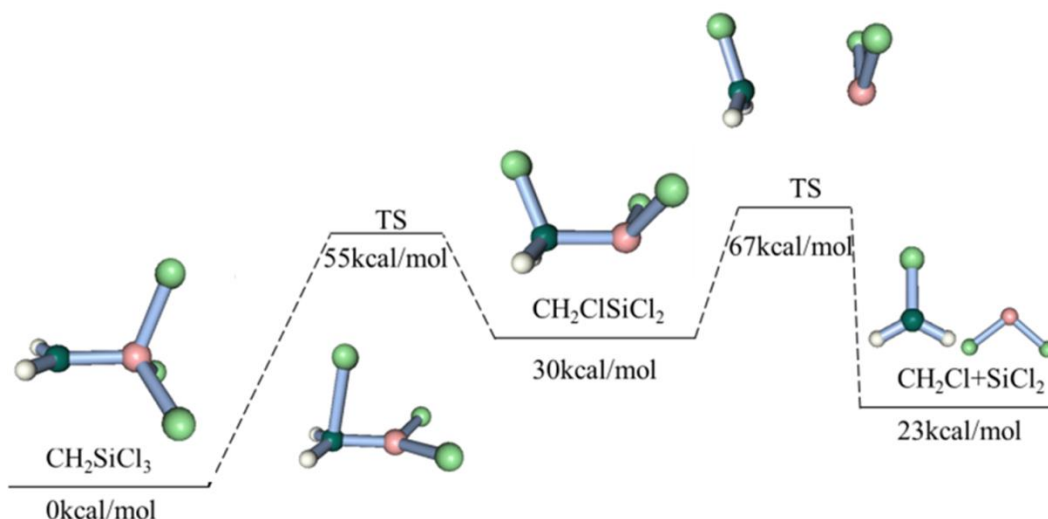
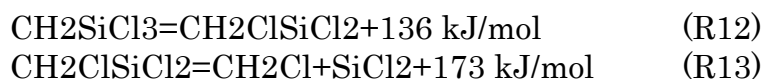
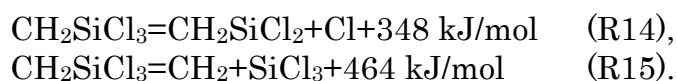


図 3-14.  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  から  $\text{CH}_2\text{Cl}$  にいたる経路の自由エネルギー変化@ $1227^\circ\text{C}$ .

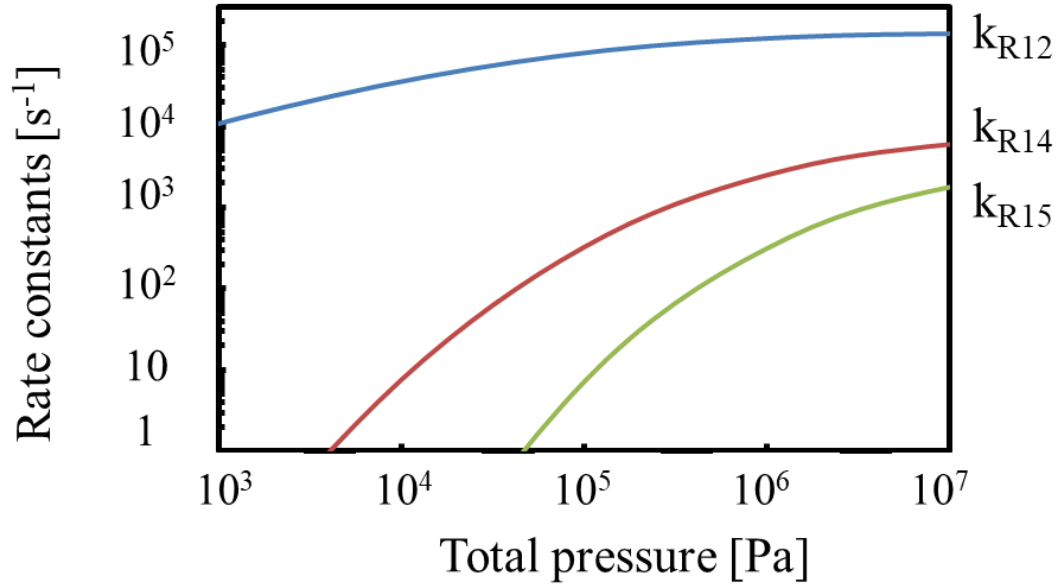
UT2014 モデルには以下二つの  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  の単分子分解経路が考慮されている。:



$\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{ClSiCl}_2$  について RRKM/ME 解析を行い、 $1227^\circ\text{C}$  における圧力依存の反応速度定数を計算した結果を図 3-15 に示す。R12 の反応速度定数は R14, R15 より二桁早く、R13 の速度定数は  $10^4 \sim 10^9$  と  $\text{s}^{-1}$  さらに早い。そのため  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  の律速

過程は R12 と考えることができる。

a)



b)

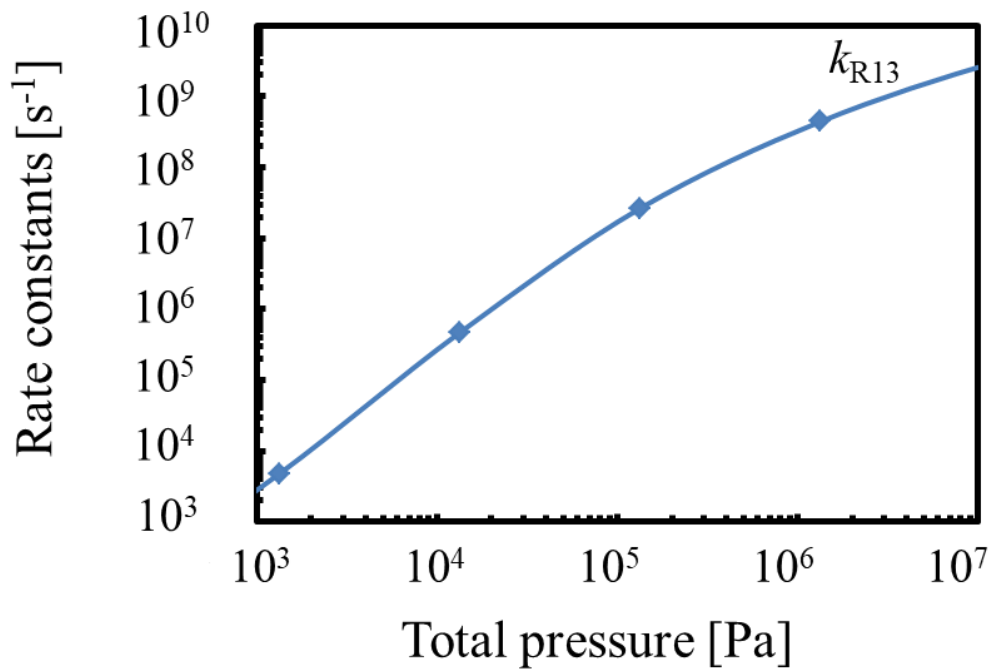


図 3-15. 1227°Cにおける(a)  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  と (b)  $\text{CH}_2\text{ClSiCl}_2$  の単分子分解速度定数の全圧依存性



上記検討を基に UT2014 に修正を加え、UT2017 モデルとした。ISU, UT2014, UT2017 モデルそれぞれを用いて全圧  $1.5 \times 10^5$  Pa MTS/Ar=1/99、温度  $1247^\circ\text{C}$  の条件で CHBR モデルを用いて計算を行い、 $\text{CH}_2\text{Cl}$  の分圧変化を比較したものを図 3-16 に示す。UT2017 モデルでは滞留時間  $60 \mu\text{s}$  以降で  $\text{CH}_2\text{Cl}$  分圧が VUV-TOFMS の検出下限  $1.5 \times 10^{-3}$  Pa を少し上回る結果となった。図としては示さないが、UT2014 モデルと UT2017 モデルの間で、MTS,  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_2$  の分圧には差がほとんど見られず、1%も変化していなかった。 $\text{CH}_2\text{Cl}$  にとっては影響の大きい変更であったが、もともと分圧が大きかった  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  にとってはほんの一部が分解しただけだったようである。

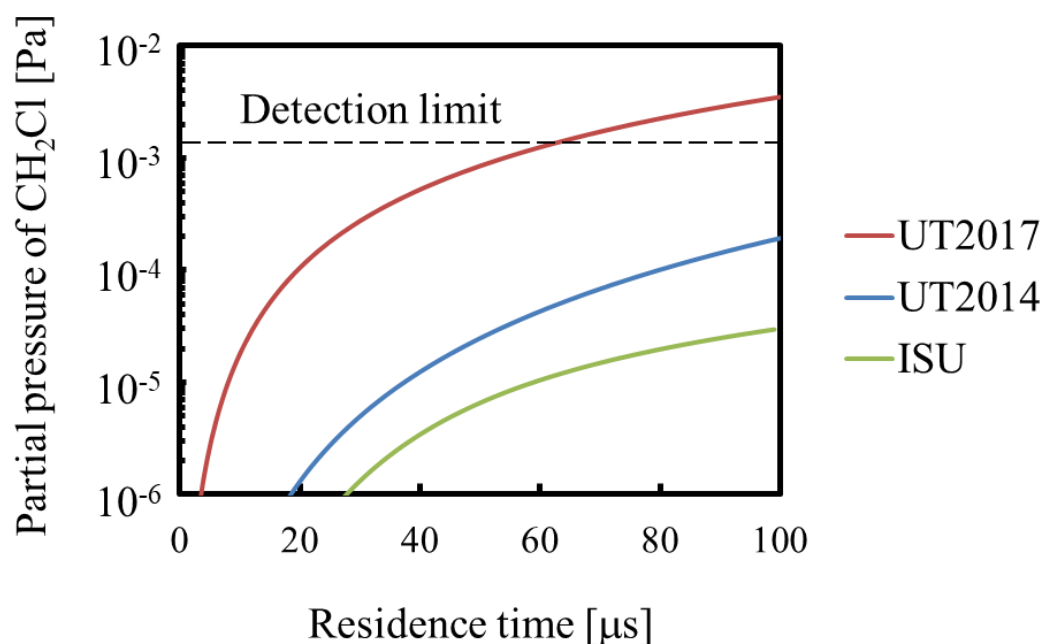


図 3-16.  $1247^\circ\text{C}$  全圧  $1.5 \times 10^5$  Pa, MTS/Ar=1/99 の条件で、ISU, UT2014 UT2017 モデルで計算したときの  $\text{CH}_2\text{Cl}$  分圧の滞留時間依存性.

ISU モデルから UT2017 モデルにいたるまで  $\text{CH}_2\text{Cl}$  分圧が増えた経緯は以下の通りである。ISU モデルでは  $\text{CH}_2\text{Cl}$  に関わる素反応は二つしかなかった。UT2014 モデ

ルでは CH<sub>2</sub>Cl に関わる素反応が 24 個追加され、以下のような CH<sub>2</sub>Cl が増えるような素反応が増えたためと思われる。



UT2014 モデルから UT2017 モデルにかけて CH<sub>2</sub>Cl 分圧が増加したのはやはり R12, R13 の追加によるところが大きい。滞留時間 10ms において UT2017 モデルのどの素反応から CH<sub>2</sub>Cl が生成されるか解析したものを図 3-17 にしめす。CH<sub>2</sub>Cl はほぼ全て R13 経由で生成されており、その反応速度は他の素反応の 1000 倍以上速い。

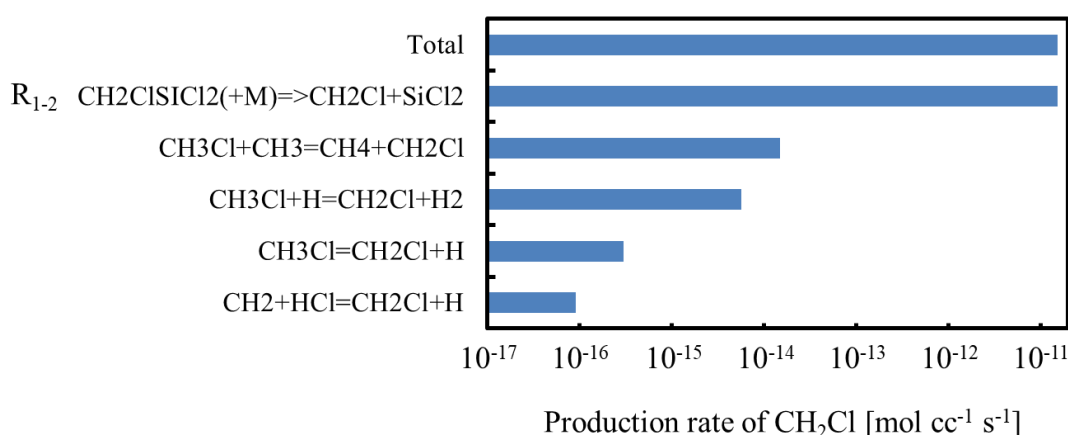


図 3-17. 図 3-16 での UT2017 モデルの計算結果の、滞留時間 10 μs における素反応ごとの CH<sub>2</sub>Cl の生成速度

以上より、UT2017 モデルは H<sub>2</sub> が含まれない条件でのラジカル生成も再現できるモデルとなった。SiC-CVI が行われるような H<sub>2</sub> が予め含まれている系での検証が行われていないので、その妥当性は保証しきれないものではないが、UT2014 モデルよりはある程度ラジカルの生成についてよく再現できるようになったのではないかとと思われる。

### 3-4 UT2017 モデルによる高活性製膜種の特定

最後に UT2017 モデルを用いて嶋が行った実験条件でのガス組成を計算し、ラジカル製膜種の特定を行った。本研究では炉内温度分布を取り入れた上で、実験で用いた炉と同じ形状の円筒層流の計算を行った。Cylindrical Shear Flow(CSF)モデルを用

いて計算を行った。内径 1.6 cm の円筒で、図 3-18(a) のような温度分布を持つ。全圧は  $2.67 \times 10^3$  Pa、分圧比は MTS/H<sub>2</sub>/He=1.6/4/14.4、投入流量 100 sccm の条件で計算を行った。粘性・熱伝導・拡散係数は Chaman-enskog の式から CHEMKIN-PRO 内で計算している。CHEMKIN-PRO で気相反応計算のみを行った。反応炉壁面における気相組成をを図 3-18(b) に示す。同条件での嶋のマイクロキャビティ法の解析結果 [15]によると、高活性種の分圧は位置 10 cm において 0.43 Pa, 位置 40 cm において 0.15 Pa で、付着確率は 0.01~0.02 で表面にて消費されることが報告されている。表面反応により表面で消費されることを加味すると、気相反応だけから予想する高活性製膜種の分圧は嶋が報告する値より大きい化学種でなければならない。その点に注目すると、高活性 SiC 製膜種の組み合わせは CH<sub>4</sub>-SiCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>-SiCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> に絞られる。CH<sub>4</sub>-SiCl<sub>4</sub> はどちらも非常に安定した分子なので、高活性な製膜種とは考えにくい。SiCl<sub>2</sub> は非共有電子対を持つので活性であることが予想される。しかし CH<sub>4</sub> と SiCl<sub>2</sub> の分圧が同程度であることから、この組み合わせにおいても CH<sub>4</sub> は SiCl<sub>2</sub> と同じ反応速度定数で消費されなければならないが、CH<sub>4</sub> にそれだけの反応性があるとは考えにくい。CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> はこの中で唯一不対電子をもつラジカル分子であるため、SiC 表面に露出するダングリングボンドと共有結合を容易に作ることが想像できる。嶋が予測した通り、CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> が高活性製膜種候補と考えるのは妥当に思われる。

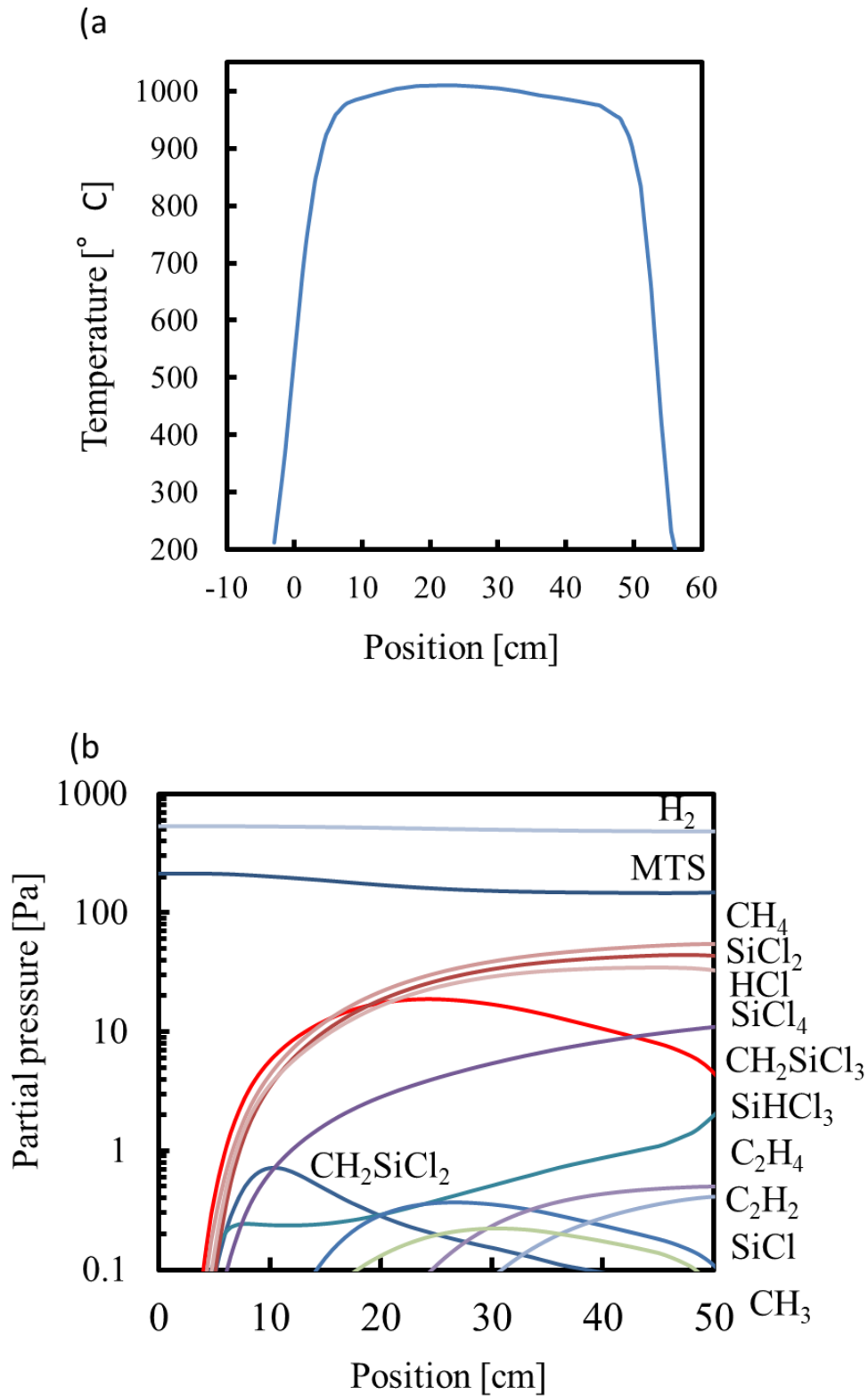
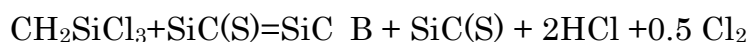


図 3-18 a)内径 1.6cm の円筒型実験炉の温度分布 b) 実験と同条件(全圧  $2.67 \times 10^3$  Pa, MTS/H<sub>2</sub>/He=1.6/4/14.4, 流量 100 sccm)で計算したときの気相種分布

検証のため、 $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  が  $\text{SiC}$  表面にて付着確率 0.02 で消費される反応を加えて計算を行った。表面反応は以下の式のみで、速度定数は付着確率型形式で入力した。



$\text{SiC}(\text{S})$  は表面の空きサイトを表し、 $\text{SiC}_\text{B}$  は固相内に取り込まれた  $\text{SiC}$  を表す。

$\text{SiC}(\text{S})$  の密度は、 $\text{SiC}(111)$  面のダングリングボンドの単位面積密度である、

$2.035 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$  の値を用いた。付着確率は嶋の報告を基に  $0.50 \times \exp(-34 \text{ kJ/mol/RT})$  の式で入力した。

UT2017 モデルに上記表面を取り込んだうえで計算したときの、管内壁近傍での  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  分圧の炉内位置依存性を図 3-19 に示す。表面での消費を考慮すると  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  の分圧は実験値に近い値となることから、 $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  を製膜種として考えてほぼ問題ないと思われる。

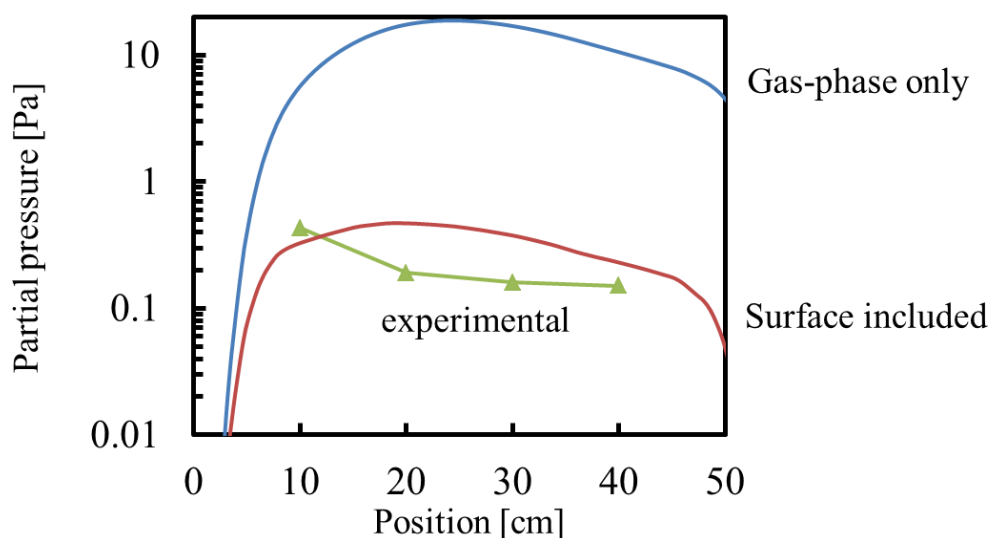


図 3-19 表面での消費を考慮した場合と考慮しなかった場合の  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  分圧の炉内位置依存性、プロットは実験値

### 3-5 まとめ

本章では ISU モデルに対して素反応の追加、単分子分解・再結合反応の圧力依存型速度式への修正を行った。モデル改善の変遷をまとめると図 3-20 のようになる。UT2017 モデルは主要ガス種からラジカル種の生成挙動まで再現できる反応機構になっていると思われる。

	UT2017			
	ISU+ model			Decomposition pathway of CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>
	ISU model	Reported Reactions	Modification of unimolecular reactions of MTS	
Major products (CH <sub>4</sub> , HCl, etc.)	○	○	○	○
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> behavior	×	○	○	○
k <sub>MTS</sub>	×	×	○	○
Existence of CH <sub>2</sub> Cl	×	×	×	○

図 3-20 モデル修正の変遷

UT2017 モデルでの、MTS の分解経路の概略を図 3-21 に示す。Allendorf が提唱したように、MTS は単分子分解を経て主に CH<sub>3</sub> と SiCl<sub>3</sub> に解離する。CH<sub>3</sub> と SiCl<sub>3</sub> はそれぞれ反応を経て CH<sub>4</sub>, SiCl<sub>2</sub> といった安定化学種になる。MTS はラジカルに H を奪われて CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> になるが、その多くは別の分子から H 原子を奪うことで MTS に戻る。高温高圧の場合 CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> のごく一部は単分子分解で CH<sub>2</sub>Cl と SiCl<sub>2</sub> に分解する。

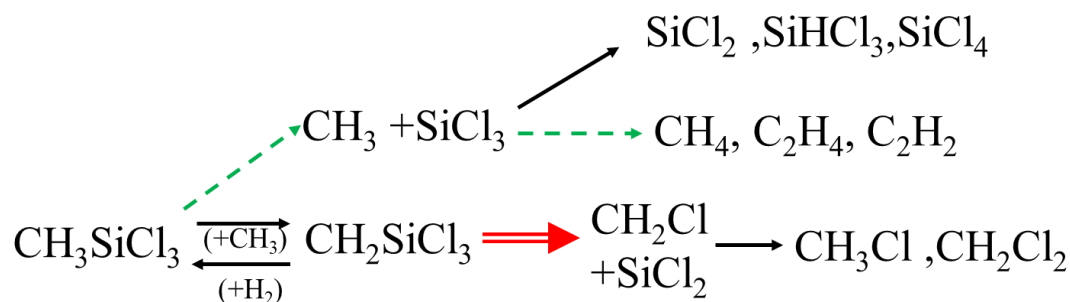


図 3-21. MTS 分解経路の概略図 点線矢印は本研究で修正した部分、二重線矢印は本研究で追加した部分

本章では最後に UT2017 モデルを用いたシミュレーションと、嶋によるマイクロキャビティ法の結果を比較することで製膜種の一つを  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  と結論付けた。過去には、限られた条件下で行われた実験結果に基づき、様々な物質が製膜種として推定されてきたが、いずれも決定的な証拠を示せてはいなかったが、本論文では信頼性の高い素反応モデルを使用しての結論であり、その確度は非常に高い。

#### 引用文献

- [1] Osterheld TH, Allendorf MD, Melius CF. Unimolecular Decomposition of Methyltrichlorosilane: RRKM Calculations. *J. Phys. Chem.* 1994;98:6995-7003.
- [2] Wang X, Su K, Deng J, Liu Y, Wang Y, Zeng Q, Cheng L, Zhang L. Initial decomposition of methyltrichlorosilane in the chemical vapor deposition of silicon-carbide. *Comput. Theo. Chem.* 2011;967:265-272.
- [3] Ge Y, Gordon MS, Bttaglia F, Fox RO. Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 3. *J. Phys. Chem. A* 2010;114:2384-2392
- [4] Funato Y, Sato N, Fukushima Y, Sugiura H, Momose T, Shimogaki Y. Fundamental Evaluation of Gas-Phase Elementary Reaction Models for Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2017;6:399-404.
- [5] Ganz M, Darval N, Lefebvre M, Pèalat M, Loumagne F, Langlais F. In Situ Optical Analysis of the Gas Phase during the Deposition of Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane, *J. Electrochem. Soc.* 1996;143:1654-1661.
- [6] Chollon G, Langlais F, Placide M, Weisbecker P. Transient stages during the chemical vapour deposition of silicon carbide from  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ : impact on the physicochemical and interfacial properties of the coatings. *Thin Solid Films* 2012;520:6075-6087.
- [7] Leylegian JC, Law CK, Wang H. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998;529-536. Also see the web site <http://www.princeton.edu/~cklaw/kinetics/lwl001/>
- [8] Baulch DL, Bowman CT, Cobos CJ, Cox RA, Just Th, Kerr JA, Pilling MJ, Stocker D, Troe J, Tsang W, Walker RW, Warnatz J. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling Supplement II. *J. Phys.Chem.Ref.Data.* 2005;34:757-1397.

- [9] Senkan SM. "Survey of Rate Coefficients in the C-H-Cl-O System" in Gas Phase Combustion Chemistry, Ed. by W.C.Gardiner,Jr., Springer (2000).
- [10] Miyoshi A. *KUCRS software library*, revision KUCRS-20110107m13, available from the author. See the web: <http://akrmys.com/KUCRS/> for update information.
- [11] Walch SP, Dateo CE. Reactions of SiCl<sub>2</sub> and SiHCl with H and Cl Atoms. *J. Phys. Chem. A* 2002;106:2931 – 2934.
- [12] Kunz A, Roth P. High-Temperature Kinetics of Some Si- and Cl-Containing Ceramic Precursors. *Int J. Chem. Kinet* 2001;33:741-754.
- [13] Ravasio S, Masi M, Cavallotti C. Analysis of the Gas Phase Reactivity of Chlorosilanes, *J. Phys.Chem. A* 2013;117:5221-5231.
- [14] Fukushima Y, Hotozuka K, Shimogaki Y. Multiscale Analysis of Silicon Carbide-Chemical Vapor Deposition Process. *J. Nanosci. and Nanotecnol.* 2011;11:7988-7993.
- [15] Shima K, Sato N, Funato Y, Fukushima Y, Momose T, Shimogaki Y. Identification of Film-Forming Species during SiC-CVD of CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> by Exploiting Deep Microtrenches. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013; 2;11:492-497.
- [16] Lemieux JM, Zhang J. Thermal Decomposition of Methyltrichlorosilane, Dimethyldichlorosilane and Methylchlorosilane by Flash Pyrolysis Vacuum Ultraviolet Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Euro J Mass Spectrometry.* 2014; 20: 409-417.



## 4 章 表面素反応の検討

MTS からの SiC 製膜では、MTS の気相中分解により様々な分子が発生するため表面の予想が非常に難しい。例えば MTS/H<sub>2</sub> にあらかじめ HCl を添加すると製膜速度は激減するのだが、これは HCl が SiC をエッチングするため<sup>[1]</sup>であったり SiC 表面を Cl が被覆するためであったり<sup>[2]</sup>と諸説ある。既報告の仮説を基に表面反応機構を構築しても、条件によって実験を再現出来たり出来なかったりということが多々ある。表面化学の研究と同様に in-situ で表面状態を観測すればある程度仮説を絞り込めると思われる。しかし、CVD, CVI 全般に言えることなのだが、そこまで詳しく表面化学を調べなくてもトライアンドエラーで良好な条件が見つけたこともあって、表面化学の検討はなされない場合が殆どである。MTS/H<sub>2</sub> による SiC 製膜では黒色・白濁色の物質が炉内壁のあちこちに付着するうえ件の爆発性副生成物もこびりつく為光学系による in-situ 測定が大変難しい。そこで本章では量子化学計算を用いて MTS からの SiC 製膜を良く再現できる表面反応機構を非経験的に構築することで、検討した。

### 4-1 構造最適化手法の検討

反応の計算の前に、構造最適化手法が適当かをまず確認した。B3LYP/LANL2DZ と B3LYP/6-31G(dp) で構造計算を行って、Si<sub>19</sub>C<sub>15</sub>H<sub>38</sub> クラスターの Si-C 間の結合距離で検証を行った。有効内殻ポテンシャルの LANL2DZ 基底を用いた方が計算時間は短いですが、Si-C 間の距離が実際の結果より長くなる。そのため内殻電子も考慮した 6-31G(d,p) 基底を用いることにした。

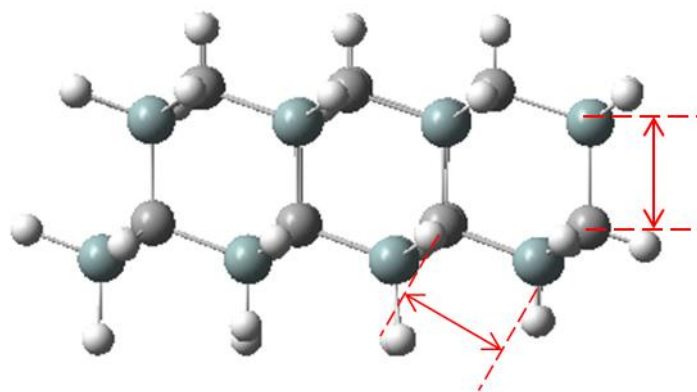


図 4-1 Si<sub>19</sub>C<sub>15</sub>H<sub>38</sub> クラスタ構造の断面図

表 4-1 構造計算方法によるボンド長の精度と計算時間の違い

	B3LYP/ LANL2DZ	B3LYP/ 6-31G(d,p)	実験値
Si-C 結合長	1.91～ 1.92Å	1.88～ 1.90Å	1.88～ 1.89Å
計算時 間	1時間	4時間	

#### 4-2 SiC 表面上の H の反応機構

Allendorf らが、昇温脱離測定を用いて 3C-SiC の表面上での H<sub>2</sub>, HCl 脱離速度定数を測定している<sup>[3,4]</sup>ので、この速度定数を 2 章で述べた計算手法と比較することで、本研究手法の妥当性を検証した。

Allendorf らによると H<sub>2</sub> の脱離経路は二つあり、それぞれの反応速度定数は  $k_1=1 \times 10^{13} \times \exp(-264 \text{ kJ/mol} / RT)$  と  $k_2=1 \times 10^{13} \times \exp(-301 \text{ kJ/mol} / RT)$  である。

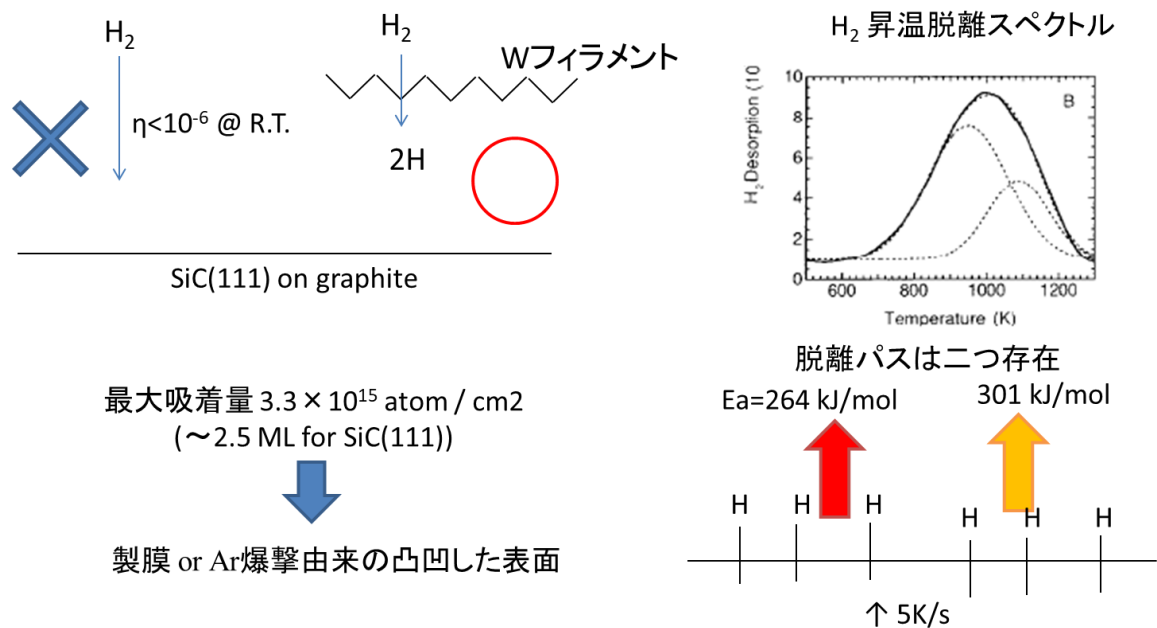
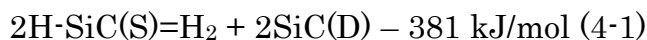


図 4-2 Allendorf らによる多結晶 3C-SiC 表面からの H<sub>2</sub> 昇温脱離観測<sup>[3]</sup>

まず SiC(111)表面上で隣り合う H が脱離するするときのエネルギー変化を検討した。この時の熱化学反応式は、



となる(図 4-3)。ここで、H-SiC(S)は H で終端された SiC 表面を表し、SiC(D)はダンダリングボンドが隣り合った状態の空きサイトを示す。この反応が左から右に進むためには 381 kJ/mol 以上の活性障壁をのりこえなければならず、実験結果の 264 kJ/mol, 301 kJ/mol と大きく乖離することになる。

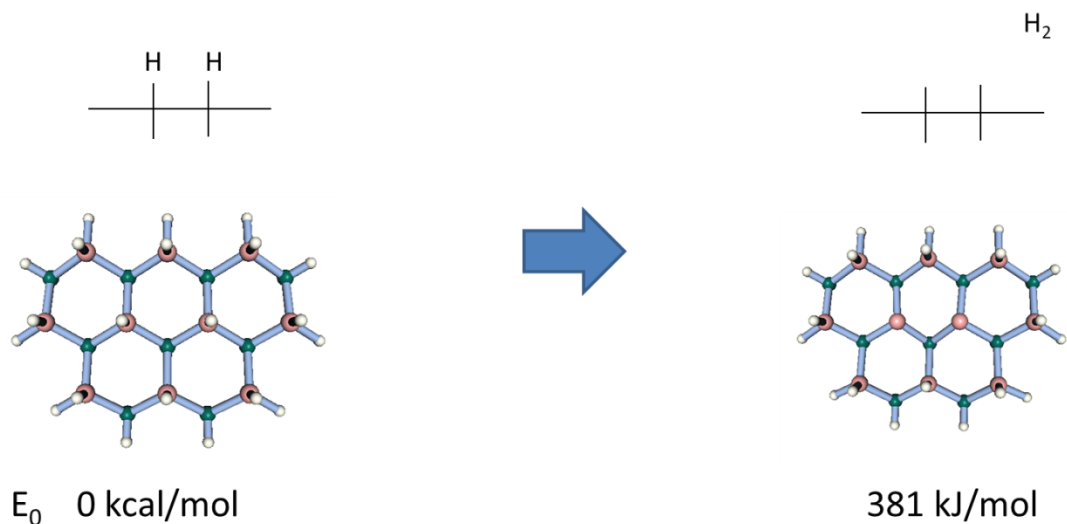
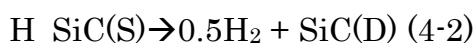


図 4-3 H<sub>2</sub> の脱離エネルギー

そこで以下のような H 脱離経路を検討した。Si-C 結合の間に表面上の H が割り込み、割り込んだ H がさらに移動して C-SiH<sub>2</sub>-C のような構造になり、この SiH<sub>2</sub> から H<sub>2</sub> が脱離する経路である(図 4-4)。この時最も高い活性障壁は、最初の H が Si-C 結合に割り込むときの反応で、その活性化エネルギーは 320 kJ/mol である。GPOP で計算したこの反応速度定数は、 $6 \times 10^{13} \times \exp(-320 \text{ kJ/mol/RT}) \text{ s}^{-1}$  となった。活性化エネルギーで比較すると、実験での 301 kJ/mol の値に近い。CVI が行われる 1200K ~ 1300K での速度定数で比較すると、実験値は  $0.8 \sim 8 \text{ s}^{-1}$  に対して計算値は  $0.5 \sim 6 \text{ s}^{-1}$  とかなり近い結果となったので、H<sub>2</sub> 脱離経路の一つはこの反応経路の可能性が高い。以上の反応は表面上の二つの H が会合して脱離する反応だが、Allendorf らによると表面上の H 被覆率に一次に比例することが報告されているの<sup>[3]</sup>で、この H<sub>2</sub> 脱離反応の反応式は以下の通りとした。



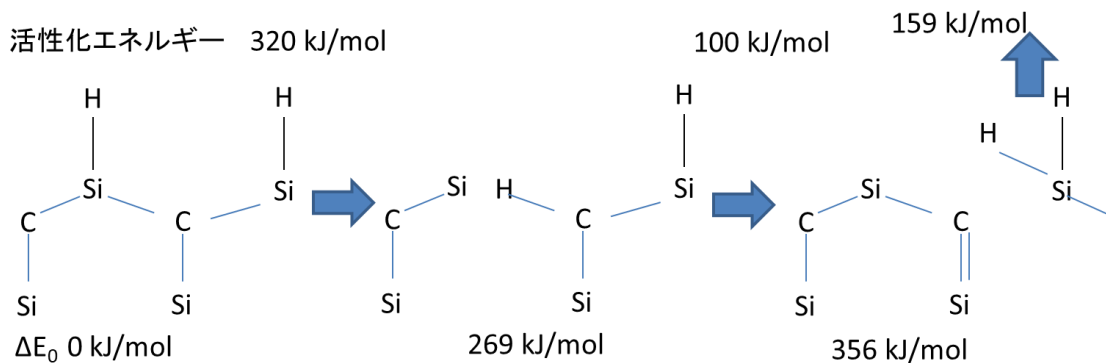


図 4-4 SiC(111)面からの  $H_2$  脱離経路

SiC(100)からの脱離も検討した。その経路を図に示す。活性化エネルギーは 277 kJ/mol となり、こちらは実験値の活性化エネルギーの 264 kJ/mol に近い値となった。この反応の速度定数は  $5 \times 10^{13} \times \exp(-277 \text{ kJ/mol}/RT) \text{ s}^{-1}$  となった。SiC(111)からの H 脱離と同様に 1200K~1300K の数値で比較すると、実験値は  $3.3 \times 10 \sim 2.6 \times 10^2$  に対して計算値は  $2.6 \times 10 \sim 2.3 \times 10^2$  となり、実験値から 20% しかずれない良好な結果となった。

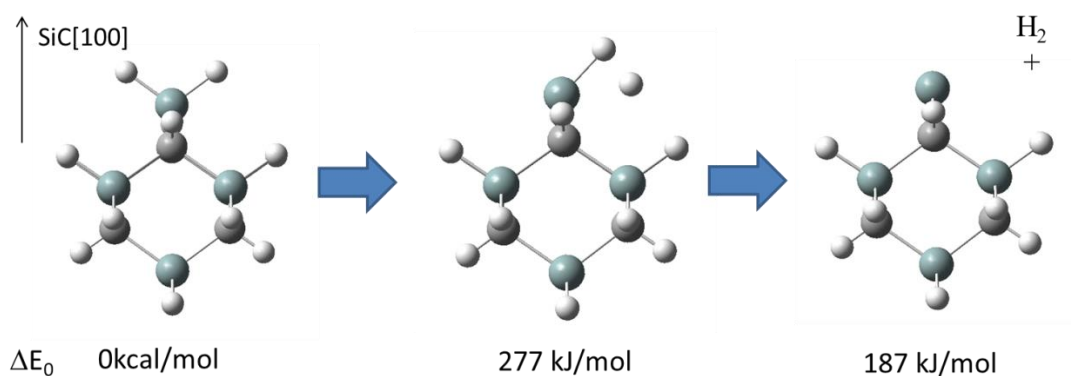


図 4-5 SiC(100)からの H 脱離経路

Allendorf らは SiC を清浄表面にするため一度 Ar イオン爆撃を行っているため、非常に凸凹した表面になっていたと思われる<sup>[3]</sup>。平坦な SiC(111)面上に存在するダンダリングボンドの 3 倍の量の水素原子が吸着したことからそれが伺える。そのため図

4-5 のように Si が飛び出るような構造が多数出来ていたのではないかとと思われる。

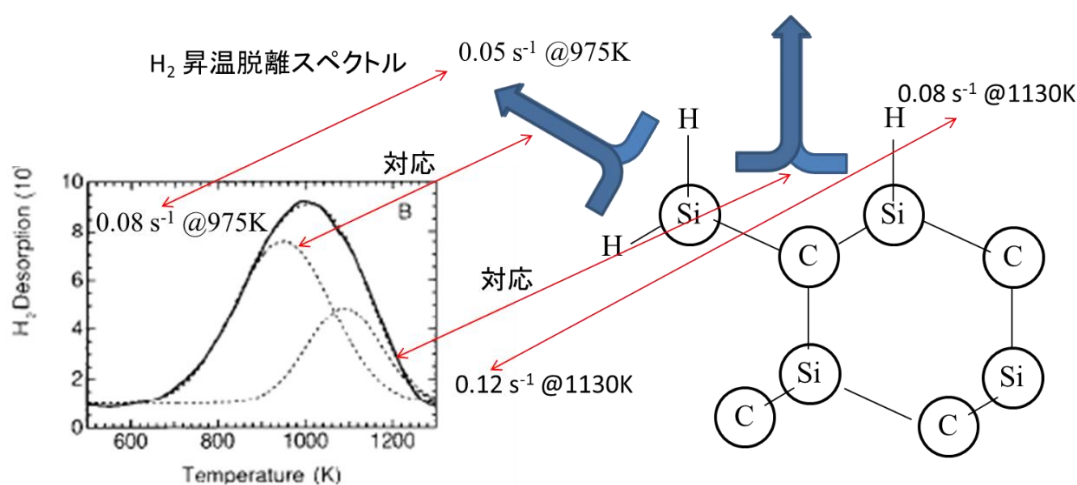


図 4-6 昇温脱離測定の結果<sup>[3]</sup>と予想する H<sub>2</sub> 脱離経路の対応

以上のとおり実験値に非常に近い反応速度定数を求めることはできたが、あくまで数値が同程度になったというだけで、ここで検討した H 脱離経路が真であるとは言い切れない。脱離 H<sub>2</sub> の回転・振動エネルギーの角度分布を測定して検証するべきであり、今後の課題になる。

次に SiC(111)面上での空きサイトの拡散を検討した。図 4-3 のように H<sub>2</sub> が脱離すると最終的に SiC(D)になる。H の表面拡散速度や配置のポテンシャルエネルギーによると思われるが、ダングリングボンドの横に存在する H が移動することで、ダングリングボンドが個々に存在する状態(SiC(S))になる可能性も考えられる。SiC(D)に対しては H<sub>2</sub>, HCl, MTS などの多原子分子が解離吸着することが予想されるが、SiC(S)になってしまうと解離吸着反応は進行しなくなると考えられる。そのため、SiC(S)と SiC(D)がそれぞれどの程度表面に存在するかの情報は、反応機構構築の上で重要となる。SiC(D)から SiC(S)になるときのエネルギー反応は以下の熱反応式になると予想される(図 4-7 も参照)。



この反応は発熱反応のため SiC(D)より SiC(S)のほうが安定すると考えられる。

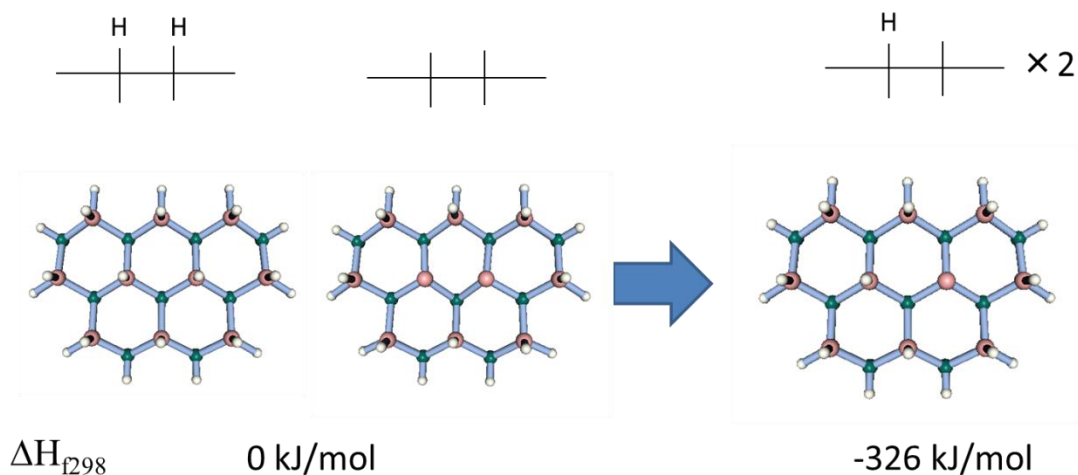


図 4-7 ダングリングボンドが離れることによるエネルギー安定化

Si<sub>19</sub>C<sub>15</sub>H<sub>37</sub> クラスタを用いて表面上の H が空きサイトに移動する速度定数を求めたところ  $2.5 \times 10^{13} \times \exp(-146 \text{ kJ/mol/RT}) \text{ s}^{-1}$  となった(図 4-8)。反応式は  $2\text{SiC(S)} \rightarrow 2\text{SiC(D)}$  という二分子反応の形になるので、この反応の速度定数は二分子反応型の反応速度定数  $1.1 \times 10^{22} \times \exp(-146 \text{ kJ/mol/RT}) \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  とした。

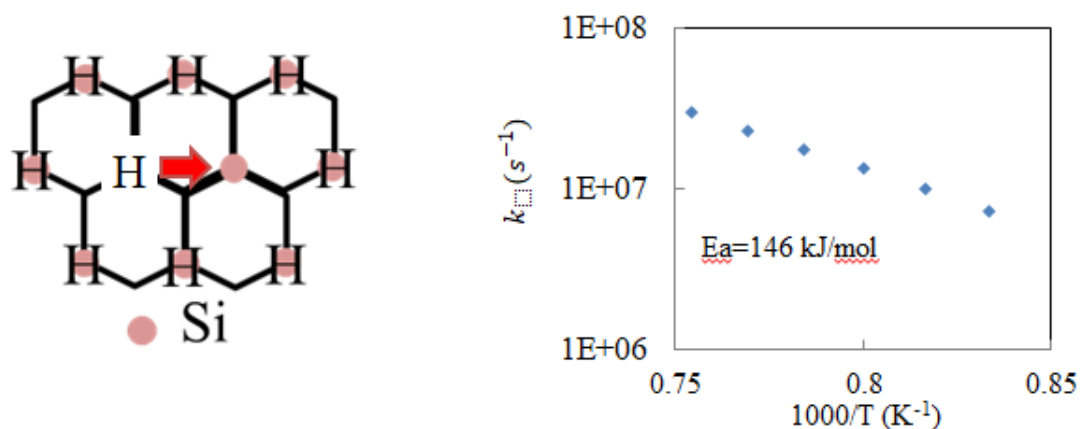


図 4-8 H が SiC 表面を移動する過程

H の反応機構を図 4-9 に示す。気相中の H が Si(111)面上の H と衝突して H<sub>2</sub> として脱離する反応の確率が 1 となることが報告されているので<sup>[5]</sup>これを用いた。CVI 中は SiC(100)面は多く出ておらず、比較的平坦な SiC(111)面構造が出ているとして、H<sub>2</sub> の脱離速度定数は SiC(111)面のものを用いた。Allendorf らは、H<sub>2</sub> が SiC 表面に衝突

して直接解離吸着する反応の付着確率は  $10^{-6}$  以下と報告しているので、ここでは  $10^{-7}$  とした。

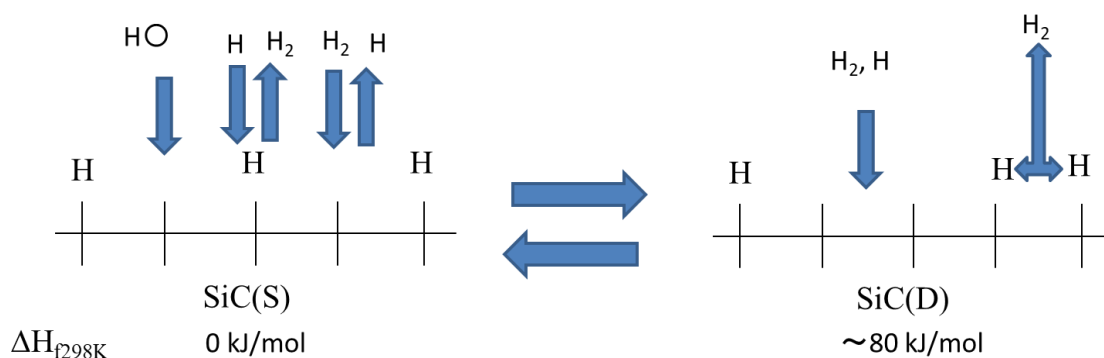


図 4-9 本研究が想定する SiC 表面上の H の反応

これまでに検討した反応機構をまとめると表 4-1 の通りになる。

表 4-1 H に関する表面反応と反応速度定数

反応式	A (s <sup>-1</sup> )	b	Ea (cal/mol)	備考
H + SiC(S) => H_SiC(S)	1.0E-00	0.0	0.0	!付着確率
H + SiC(D) => H_SiC(S)	1.0E-00	0.0	0.0	!付着確率
H + H_SiC(S) = H2 + SiC(S)	1.0E-00	0.0	0.0	!付着確率
H_SiC(S) => 0.5H2 + SiC(D)	3.62E+13	0.0	76383.9	!計算
H2 + 2SiC(D) = 2H_SiC(S)	1.0E-07	0.0	0.0	!文献値
2SiC(S) = 2SiC(D)	1.09E+22	0.0	34851.6	!計算

この反応機構を用いて本研究グループでの標準条件での表面気相反応解析を行った。以降反応計算を行う際は Cylindrical Shear Flow モデルを用いて反応計算を行った。標準条件とは、内径 16mm、均熱帯温度 1000°C、全圧  $2.66 \times 10^3$  Pa、流量 100 sccm、分圧比 MTS/H<sub>2</sub>/He=1.6/4/14.4 の条件である。H の被覆率がどうなるか計算した結果を図 4-10-a に示す。SiC 表面は 8~9 割型 H が被覆され、残りのほとんどは SiC(S) 構造で、SiC(D)構造は 1%弱になった。炉内位置 20cm で反応経路解析を行った結果を図 4-10-b に示す。SiC 表面上から H<sub>2</sub> として脱離して SiC(D)が形成されるが、それはすぐさま SiC(S)になる。そして SiC(S)に気相中の H 原子が吸着して H\_SiC(S)が



形成される。

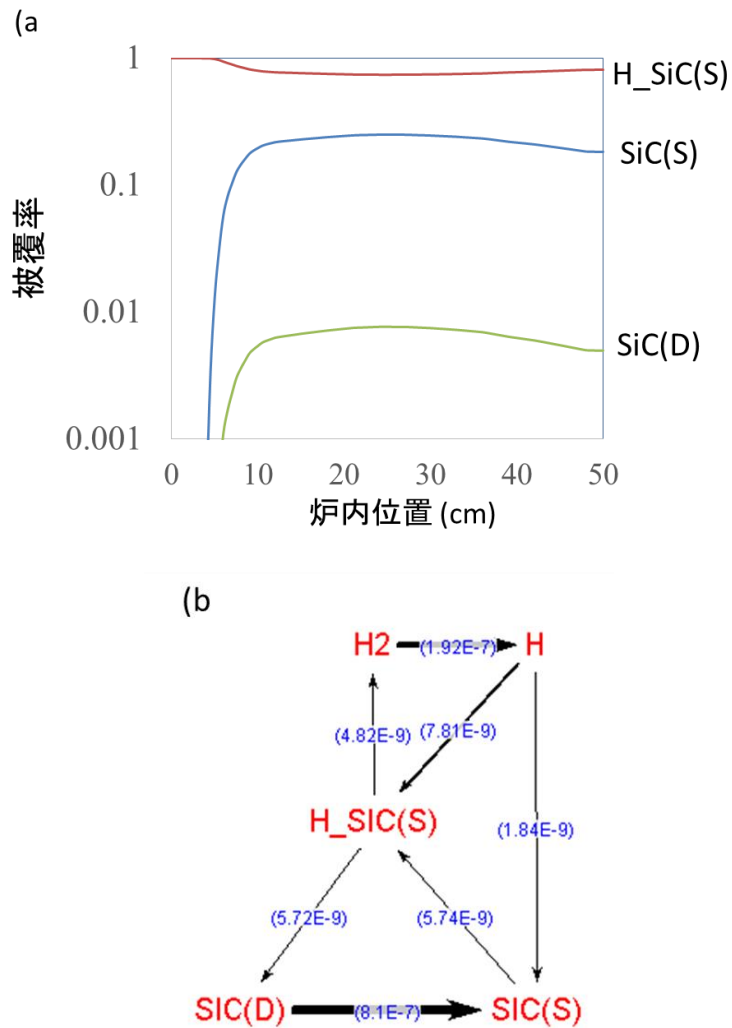


図 4-10 標準条件での (a) 表面被覆率の変化 と (b) 表面上の主な反応経路 数字は反応速度で単位は mol cc<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

### 4-3 SiC 表面上の Cl の反応機構

次に HCl に関する速度定数について同様の検討を行った。図 4-11 に HCl の脱離経路を示す。H<sub>2</sub> 脱離機構と同様に、H が Si-C 結合の間に入り込む反応が 322kJ/mol と、最も活性化エネルギーが高かったため、この反応を律速段階とした。

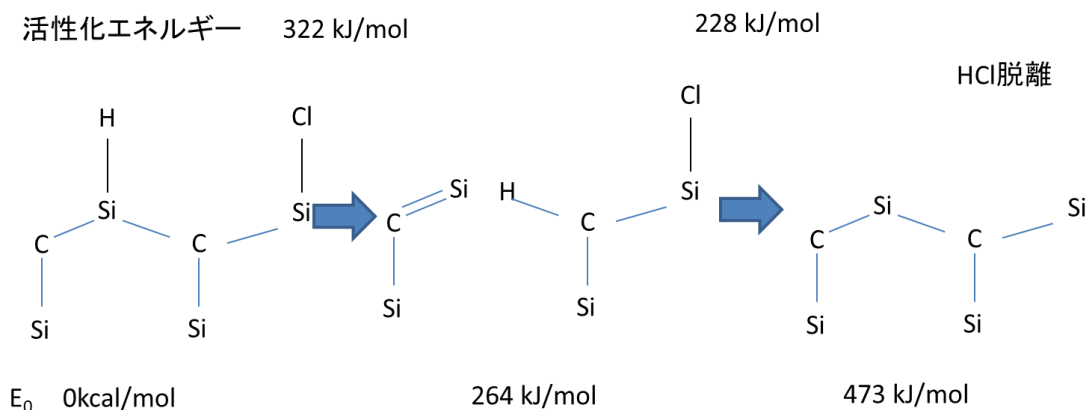


図 4-11 HCl の脱離経路

この経路を基に速度定数を計算し反応機構を構築した。本研究では HCl 会合脱離・解離吸着、Cl の付着のみを検討した(図 4-12)。新たに追加した反応を表 4-2 にまとめた。Schullberg らは、SiC 表面に対する HCl の付着確率が 0.11 であることを報告していた<sup>[4]</sup>のでこの数字を利用した。Cl の付着確率は 1 とした。

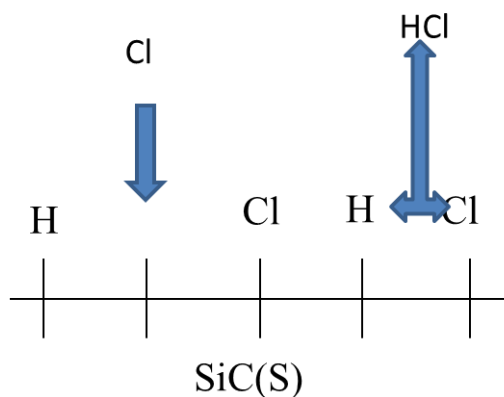


図 4-12 Cl の反応機構

表 4-2 Cl が関わる反応の速度定数

反応式	A ( $s^{-1}, cm^2/mol/s$ )	b	Ea (cal/mol)
$H\_SiC(S) + Cl\_SiC(S) \Rightarrow HCl + 2SiC(D)$	1.99E+23	0.0	71943.9 !量子計算
$HCl + 2SiC(D) \Rightarrow H\_SiC(S) + Cl\_SiC(S)$	1.1E-01	0.0	0.0 !付着確率・文献値
$Cl + SiC(D) \Rightarrow Cl\_SiC(S)$	1.0E-00	0.0	0.0 !付着確率
$Cl + SiC(S) \Rightarrow Cl\_SiC(S)$	1.0E-00	0.0	0.0 !付着確率

図 4-13 に表面の被覆率を計算した結果を示す。依然として H に被覆されており、

Cl の被覆率は非常に小さい結果となった。H が大量に表面に存在しているため、H と Cl が会合して HCl として脱離するためと考えられる。

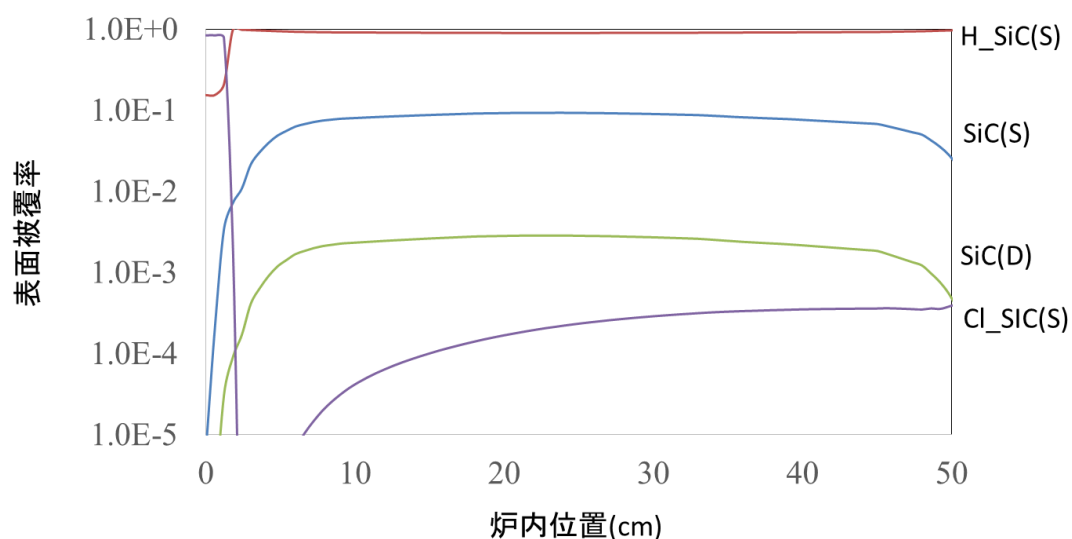


図 4-14 SiC 表面上の H, Cl 被覆率

#### 4-3 MTS の表面反応

嶋らの報告<sup>[2]</sup>により MTS が製膜種と判明しているため、SiC 表面上での MTS の反応機構について検討を行った。

##### 4-3-1 MTS の吸着状態検討

まず MTS の SiC 表面への吸着の検討を行った。SiC(S)と SiC(D)の近傍に MTS を配置して構造最適化計算を行い、吸着によるエネルギー変化を検討した。結果を図 4-15, 4-16 に示す。SiC(S)に吸着する場合 19 kJ/mol の発熱反応、SiC(D)に吸着する場合 38 kJ/mol の発熱反応となるので、どちらにも MTS は吸着しうると考えられる。

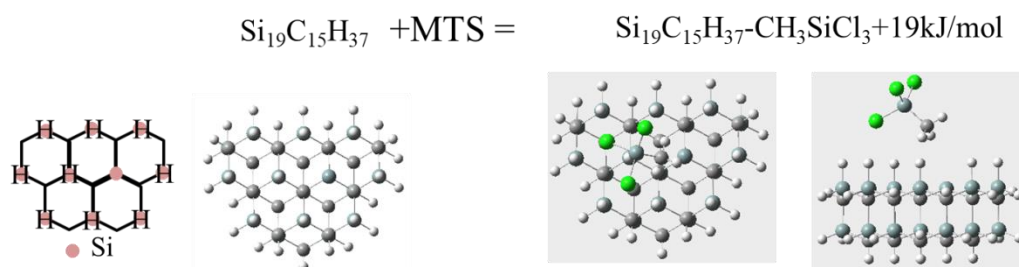


図 4-15 SiC(S)への MTS 吸着

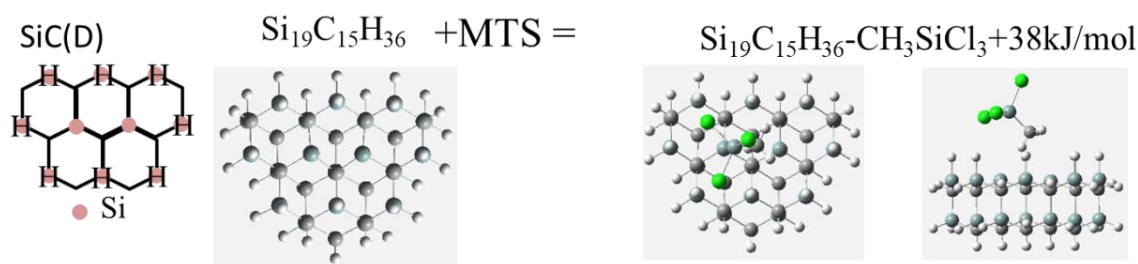


図 4-16 SiC(D)への MTS 吸着

MTS の吸脱着機構を取り入れた反応機構をこれまでに構築した表面反応機構に取り入れて表面被覆率の計算を行った。MTS が SiC(S), SiC(D)に衝突して MTS-SiC(S)あるいは MTS-SiC(D)となる確率を 1 とした。表面吸着種の脱離反応速度定数は、吸着種と表面間の振動の振動数を $\nu$ , 脱離時のエンタルピー変化を  $H$  としたとき

$$k_s = \nu \times \exp\left(-\frac{H}{RT}\right)$$

とすると妥当な場合がある<sup>[6]</sup>。MTS-SiC(S), MTS-SiC(D)の振動数はどちらも約  $40\text{cm}^{-1}(=1.2 \times 10^{12} \text{ Hz})$ なのでこの数字を用いた。H は前述の吸着熱である  $19\text{kJ/mol}$ ,  $38\text{kJ/mol}$  を用いた。これらの反応機構を取り入れたうえで MTS の被覆率を計算した結果を図 4-17 に示す。MTS-SiC(S), MTS-SiC(D)以外の被覆率は図 4-14 からほとんど変化がなかったので割愛した。MTS の被覆率は  $10^{-6}$ 以下と殆ど被覆されていない。MTS が製膜に寄与するのであれば、表面衝突時に反応するか、吸着した後脱離熱より低い活性化エネルギーで反応する必要があると考えられる。

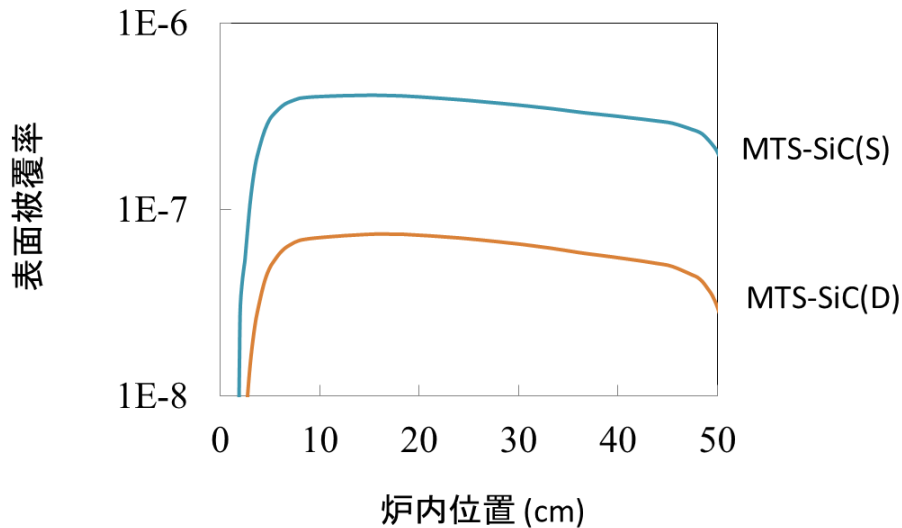
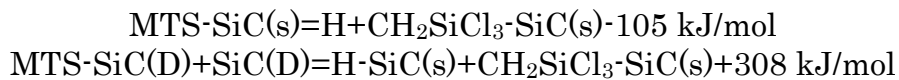


図 4-17 MTS の表面被覆率

#### 4-3-2 吸着 MTS の表面反応検討

次に MTS-SiC(S), MTS-SiC(D)それぞれについて遷移状態も含めて反応の検討を行った(図 4-18,19)。予想した MTS-SiC(S), MTS-SiC(D)の熱化学反応式は以下の通りである。



SiC(S)上の反応は吸熱反応に対して SiC(D)上の反応は発熱反応となった。活性化エネルギーはそれぞれ 231 kJ/mol, 3 kJ/mol となり、SiC(D)上の反応のほうがずっと活性化エネルギーが低い。MTS-SiC(S)の結合エネルギーは 19 kJ/mol なので、表面の温度が高かったとしても吸着した MTS のほとんどは脱離すると思われる。一方 MTS-SiC(D)の反応の活性化エネルギーは 3 kJ/mol と、吸着熱 38 kJ/mol に対してずっと低いことから反応は十分進行すると思われる。

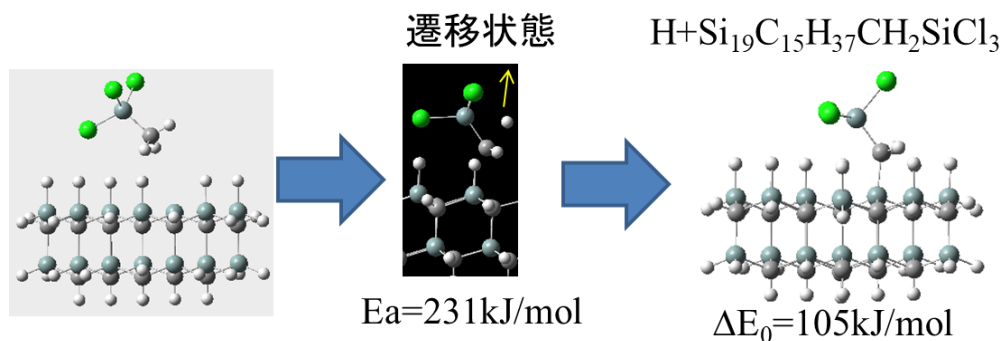


図 4-18 SiC(S)上の MTS の反応

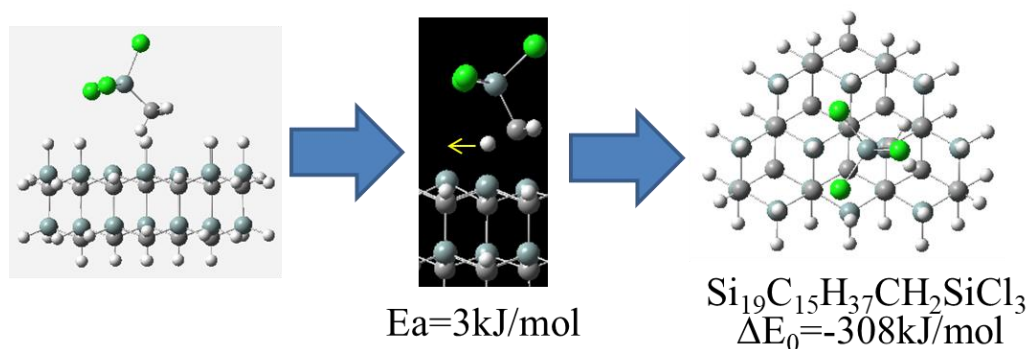


図 4-19 SiC(D)上の MTS の反応

#### 4-4-3 吸着 Cl の速度定数への影響

表面が H のみで終端された表面上での検討を行ってきたが、実際の SiC 成長表面上では他の原子・分子が存在することが予想される。吸着種により表面の電子状態が変わり、その結果吸着エネルギー・反応の活性化エネルギーが変わることが報告されている<sup>[7]</sup>ので、SiC 表面上に多く存在する Cl による影響の検討を行った。H/Cl の配置の場合の数が小さい SiC(S) で検討を行った。SiC(S) の周囲を H のみで終端させたクラスターと Cl のみで終端させたクラスターに対して MTS を吸着させたときのエネルギーを計算するとそれぞれ 19 kJ/mol, 50 kJ/mol の発熱反応となった。(図 4-20) MTS は Cl が存在するほうが吸着しやすくなる。

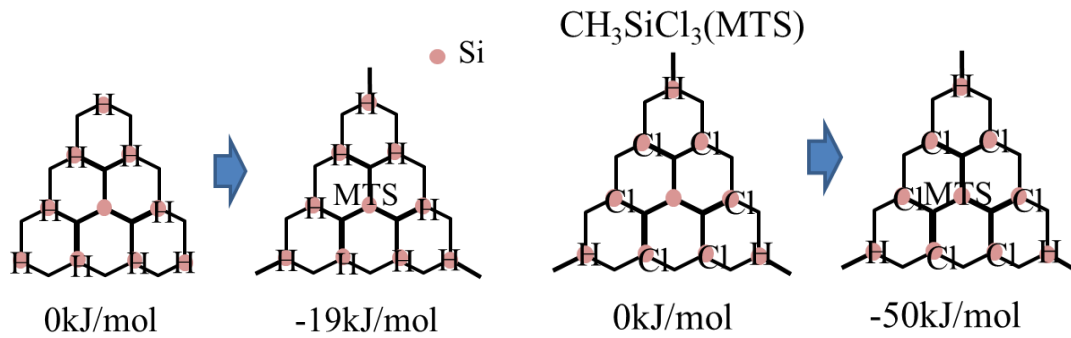


図 4-20 H で囲まれた SiC(S)と Cl で囲まれた SiC(S)への MTS 吸着エネルギー変化

空きサイト周囲の Cl の数を変えてエネルギー計算をした結果を図に示す。Cl の数が多いほど結合エネルギーが強くなる。

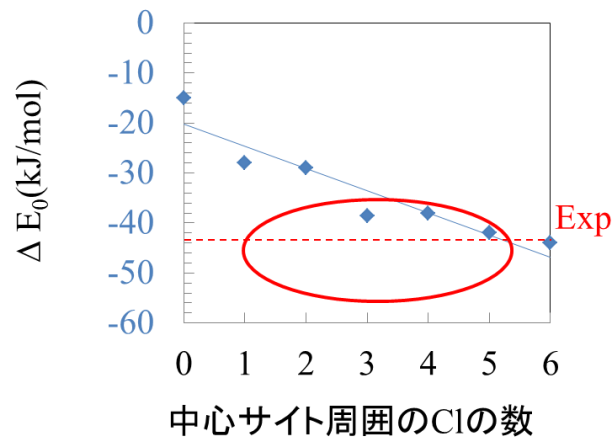


図 4-21 SiC(S)周囲の H/Cl による MTS 吸着エネルギー変化の比較

理由はフロンティア軌道に由来するものと考えられ、それは以下の通りである。MTS が SiC(S)に吸着する時、ダングリングボンドの電子が MTS の LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)に入り込むことで新たな軌道ができ、弱いながらも結合を作る(図 4-22)。

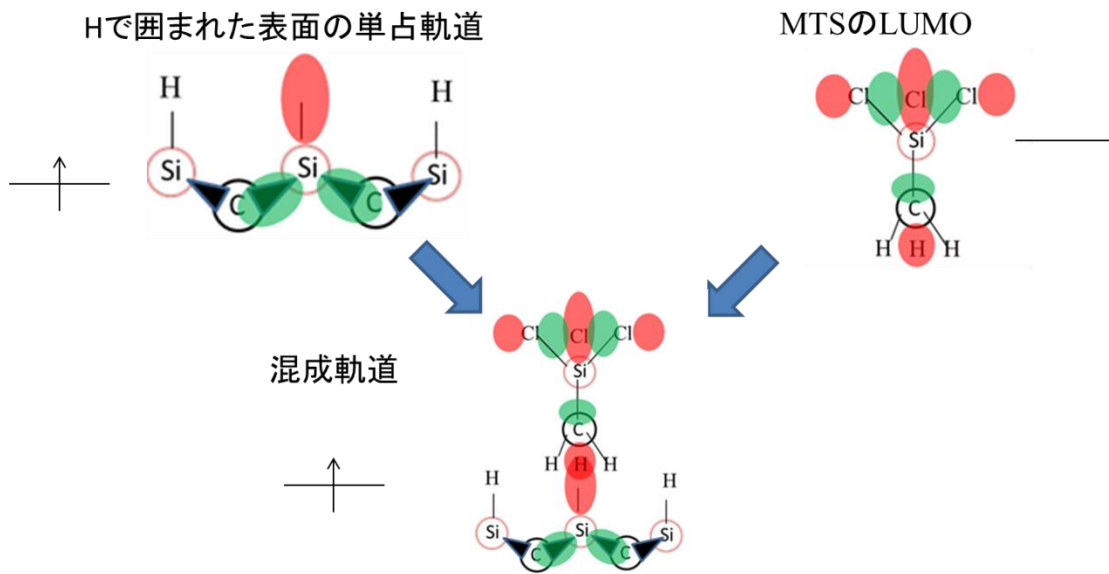


図 4-22 H で囲まれた SiC(S)と MTS の軌道形成

Cl の場合は、ダングリングボンドだけでなく Cl から電子が湧き出ており、これが MTS の LUMO に入り込んで、H のみのときより強い結合をつくるため、より強固に結合するのだと思われる。

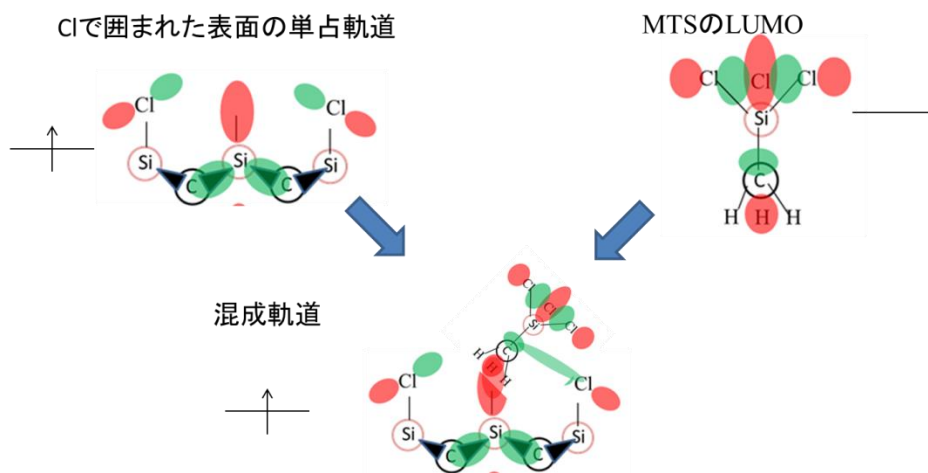


図 4-23 Cl で囲まれた SiC(S)と MTS の軌道形成

4-4-2 で検討した SiC(S)上の MTS の反応を、異なる H/Cl で囲まれた SiC(S)の条件で検討を行った。活性化エネルギーの H/Cl 依存性を図 4-24 に示す。Cl が多いほど活性化エネルギーが大きくなる。



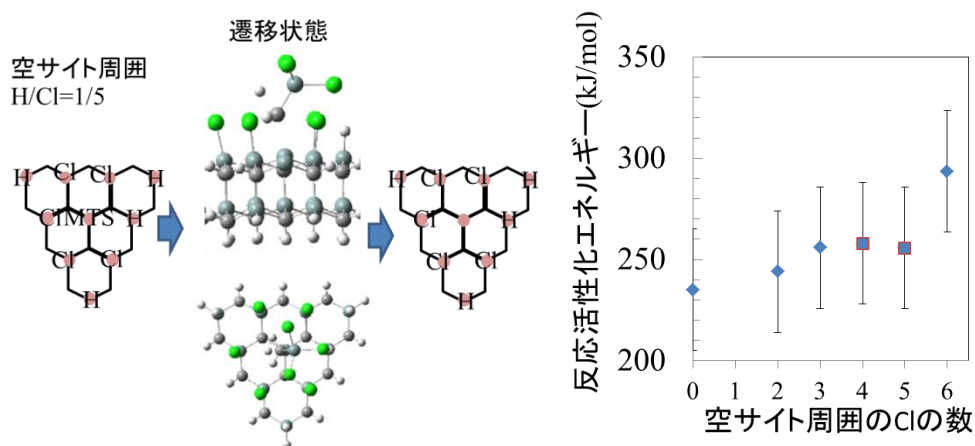
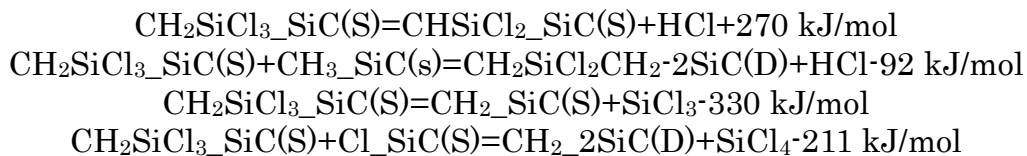


図 4-24 H/Cl で囲まれた SiC(S)上の MTS の反応活性化エネルギー

#### 4-5 CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> の表面反応と SiC 製膜過程

製膜種である CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> の表面反応についても検討を行った。以下の 4 つの反応が考えられた。



一番上の反応だけが発熱反応で、残りは吸熱反応となる。それぞれの反応の活性化エネルギーは 290 kJ/mol, 300 kJ/mol, 330 kJ/mol, 380 kJ/mol となった(図 4-25)。一番上の反応は唯一の発熱反応であること、そして最も活性化エネルギーが低いこと、そして周囲に反応種を必要としない単分子反応であることから、この反応が支配的反応になると考えられる。この反応の速度定数は CVI が操業される 1000°C で 30 s<sup>-1</sup> 程度になる。

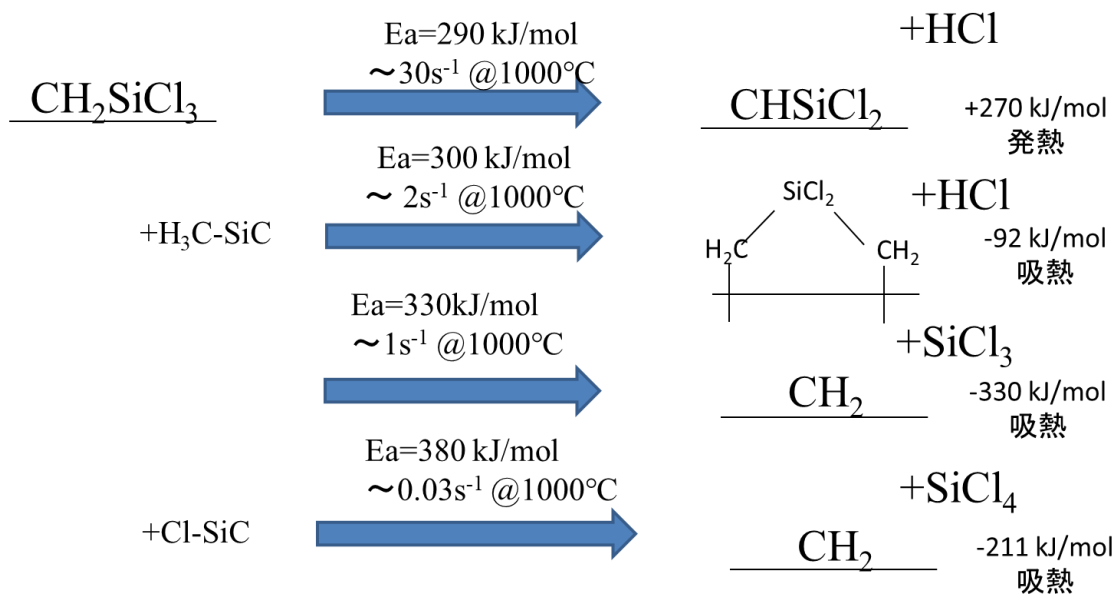


図 4-25 CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> の表面反応経路

以降 CHSiCl<sub>2</sub> の反応の検討を行った。

CHSiCl<sub>2</sub> が隣り合ったものが反応すると 3kJ/mol という非常に低い活性化エネルギーで反応し、CHSiClCHSiCl<sub>3</sub> になって、190kJ/mol 発熱する。もし CHSiCl<sub>2</sub> が隣り合えばこの反応はすぐさま進むと考えられる。

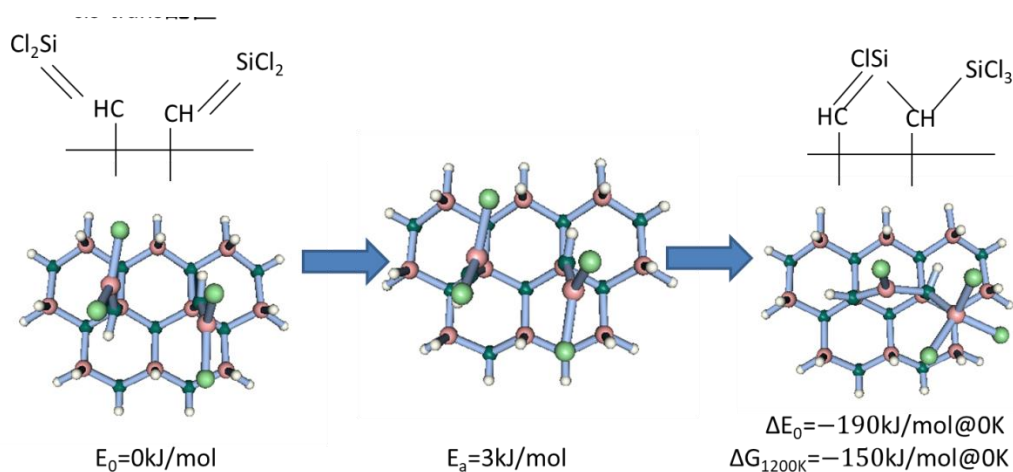


図 4-26 隣り合った CHSiCl<sub>2</sub> の反応

CH-SiCl-CH-SiCl<sub>3</sub> の反応をさらに検討した。表面上の H が移動して

CH<sub>2</sub>-SiCl-CH-SiCl<sub>3</sub> になる反応を検討したところ、図 4-27 のような結果になった。

こちらも 170 kJ/mol の発熱反応となっているが、活性化エネルギーは 180 kJ/mol と少々大きい。反応速度定数を計算したところ、CVI 条件となる 1200K では  $1.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  という値になった。 $\text{CH}_2\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CHSiCl}_2 + \text{HCl}$  の反応速度定数より 3 桁以上早い速度定数になったことから、他の素過程に比べるとこの反応は、あっという間に進んでしまうのではないかとと思われる。

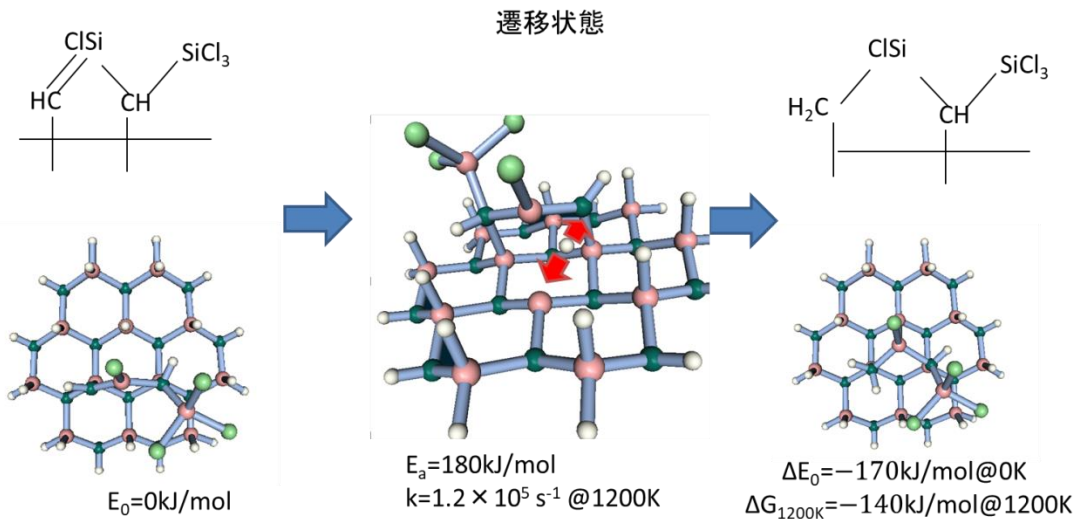


図 4-27  $\text{CHSiCl}_2\text{CHSiCl}_3$  の H 受け取り反応

$\text{CH}_2\text{-SiCl-CH-SiCl}_3$  は Si-Si 結合をもつが、実際の SiC は Si-C-Si-C の交互に並んでいなければならない。C 種がこの Si-Si 結合に介入しうるかを検討したのが図 4-28 である。 $\text{CH-SiCl-CH-SiCl}_3$  に  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  が吸着し、Si-Si 結合間に介入するまでのエネルギー変化を示している。どちらも吸着反応は発熱反応である。Si-C-Si 構造ができる段階では、 $\text{CH}_3$  の介入は発熱反応で、 $\text{C}_2\text{H}_2$  の反応はわずかながら吸熱反応である。反応障壁については検討していないが、どちらも進む可能性のある反応ではないかと思われる。

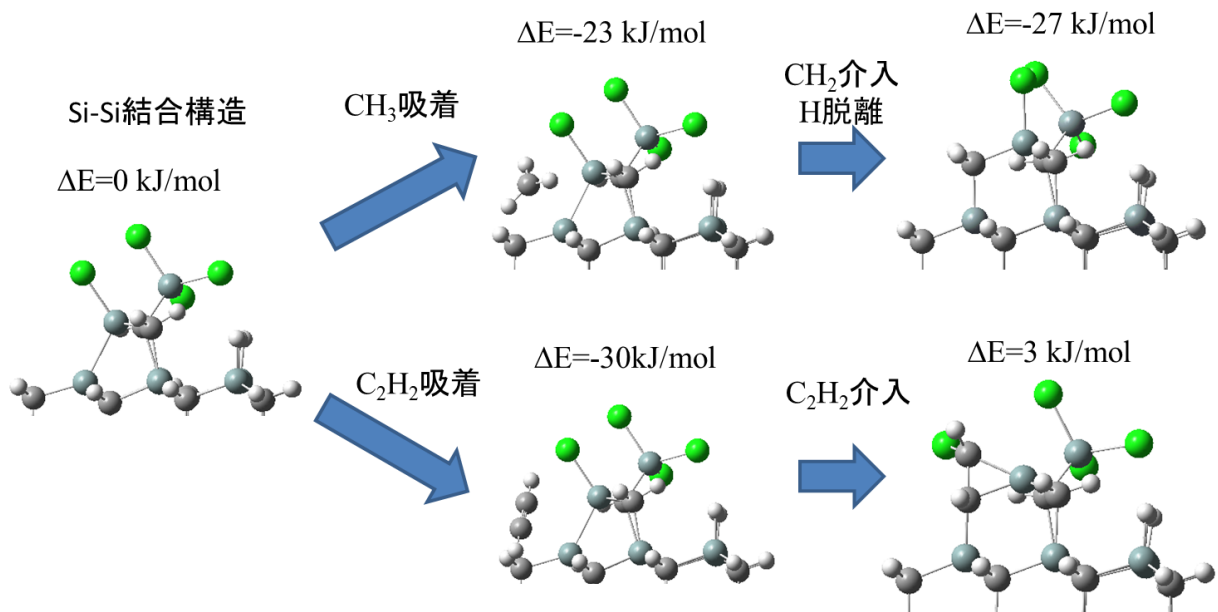


図 4-28 表面上 Si-Si 結合への C 種介入検討

以上の検討結果を基に本研究で予想される反応機構は図 4-29 の通りである。MTS の表面解離あるいは気相からの CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> が表面吸着することで、CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>-SiC(S) が生成する。CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> から HCl が脱離し、気相からの炭素供給が不十分になりそうな条件、すなわち滞留時間が短く MTS 由来の CH<sub>3</sub> 分圧が低い反応炉上流で Si-Si 結合が存在することを、in-situ 光学測定で観測するべきであろう。

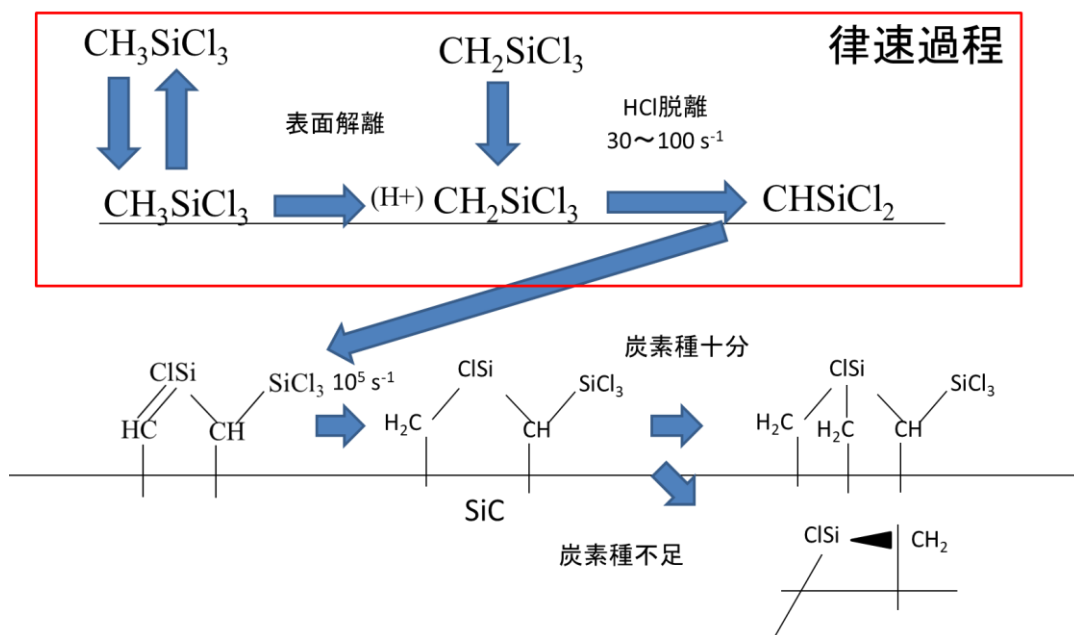


図 4-29 MTS, CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> が表面に吸着してから進みうる反応経路

(CHSiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> から HCl が脱離する過程を本来検討すべきであるが、上述検討から CHSiCl<sub>2</sub> ができてから SiC に至るまでの反応は非常に速い速度で進むことが予想されたので、CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> が CHSiCl<sub>2</sub> になる反応が SiC 製膜を律速すると考えても妥当だと考えられる。そこで図 4-30 のような製膜機構を構築することとした。速度定数は表 4-3 に示す。MTS は SiC(D) に対して付着確率 1 で解離吸着するとした。SiC(D) 上での MTS 解離反応の活性化エネルギーは、脱離反応の活性化エネルギーより低いので、殆ど脱離せずに解離吸着するものと思われる。MTS が SiC(S) に付着確率 1 で吸着した後、脱離する反応と表面で CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>(S) と H に分離する反応も導入した。CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> の付着確率は 1.0 とした。

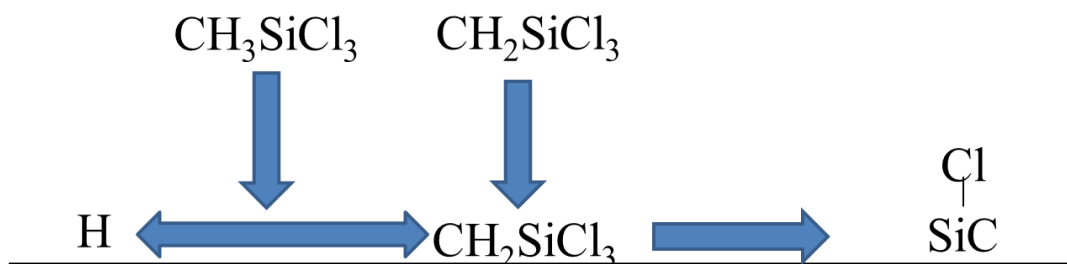


図 4-30 製膜速度を表現するための反応機構

表 4-3 SiC 製膜種の表面反応

反応式	A (s <sup>-1</sup> ,cm <sup>2</sup> /mol/s)	b	Ea (cal/mol)
CH3SiCl3 + 2SiC(D) => CH2SiCl3_SiC(S) + H_SiC(S)	1.0	0.0	0.0 !付着確率
CH2SiCl3 + SiC(S) => CH2SiCl3_(S)	1.0	0.0	0.0
CH2SiCl3_(S) => Cl_SiC(S) + SiC_B + 2HCl	2.66E+13	0.0	7.03E+04 ! 本研究
CH3SiCl3 + SiC(S) => MTS_SiC(S)	1.0	0.0	0.0
MTS_SiC(S) => CH3SiCl3 + SiC(S)	1.40E+12	0.0	8.37E+03 ! 振動数から推定
MTS_SiC(S) => CH2SiCl3_(S) + H	3.16E+13	0.0	5.91E+04 ! 本研究

#### 4-6 表面反応機構の検証

4-5 までに構築した反応機構を基に、本研究グループでの標準条件での SiC 成長速度を計算した。結果を図 4-31-a に示す。成長速度のピークの位置が下流側にずれているが、第一原理計算から求めた表面反応機構の場合実際の結果と 0.3~10 倍程度ず

れる傾向にある<sup>[7]</sup>ことを鑑みると、製膜速度は比較的良好に再現できたと言える。この時の SiC 残存率変化の変化は図 4-31-b の通りであるが、実験値の誤差範囲内にあることから、本モデルは気相・表面共によく再現していると考えられる。

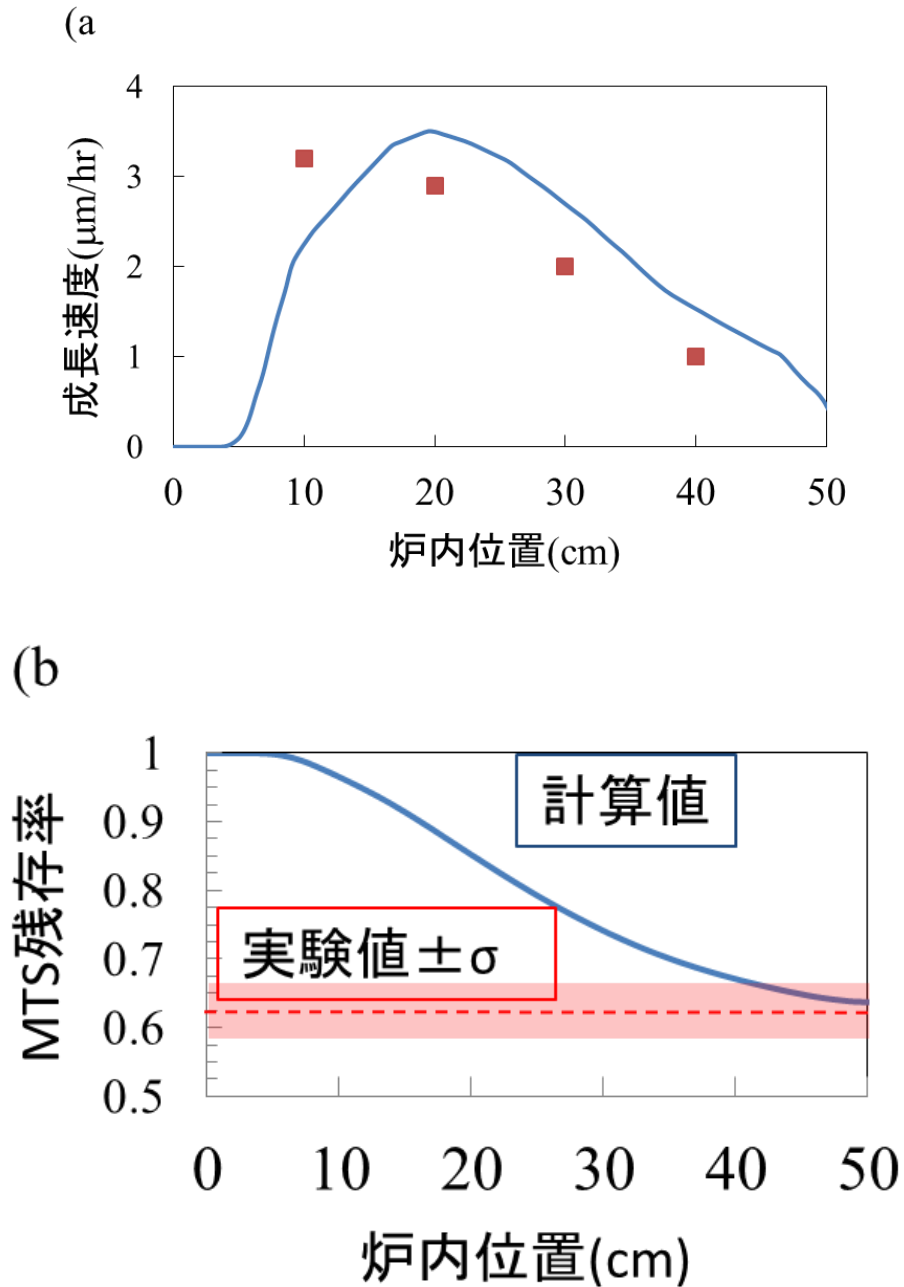
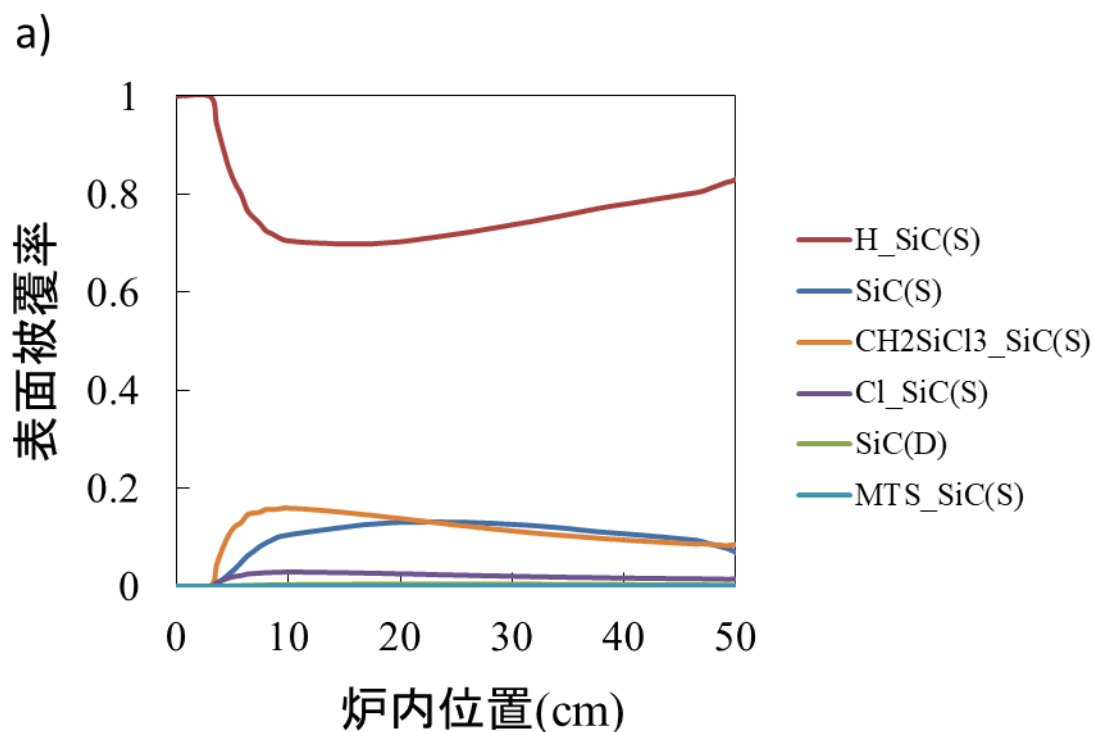


図 4-31 SiC-CVI 標準条件の (a) 製膜速度 プロットが実験値で曲線が計算値, (b) MTS 残存率の変化

この計算を行った時の表面被覆率変化を図 4-32 に示す。これまでの計算同様 H によって 8~9 割方被覆されている。CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> の被覆率が 0.1 程度あるので、表面反応が律速していると考えられる。炉内位置 20cm における主な製膜経路は図 4-32-c の通りである。表面上のサイトは SiC(D), SiC(S), CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>(S), Cl\_SiC(S) が循環する経路となっている。SiC(D) の主な生成経路は H\_SiC(S) と Cl\_SiC(S) の会合脱離となっているので、現条件より H\_SiC(S) の被覆率が下がった場合成長速度は下がることが予想される。



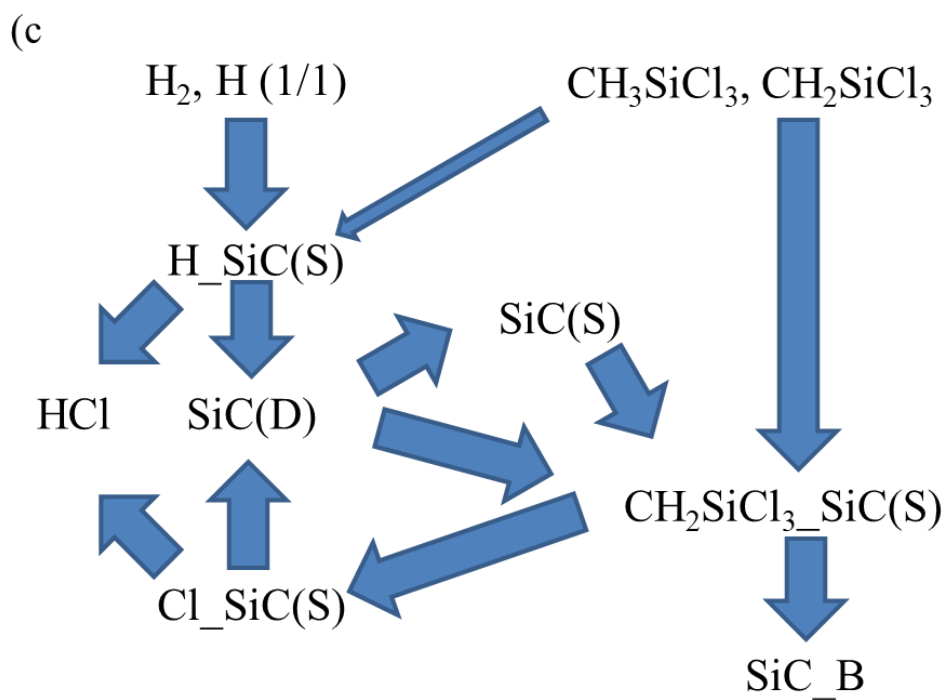
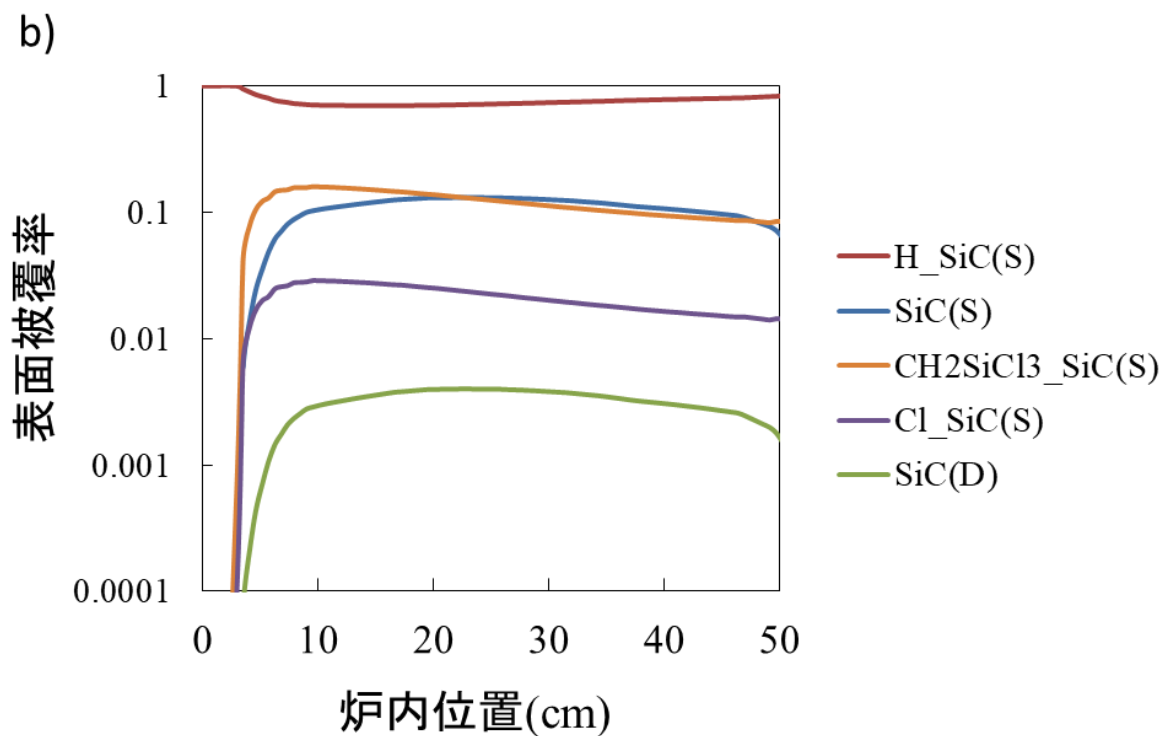
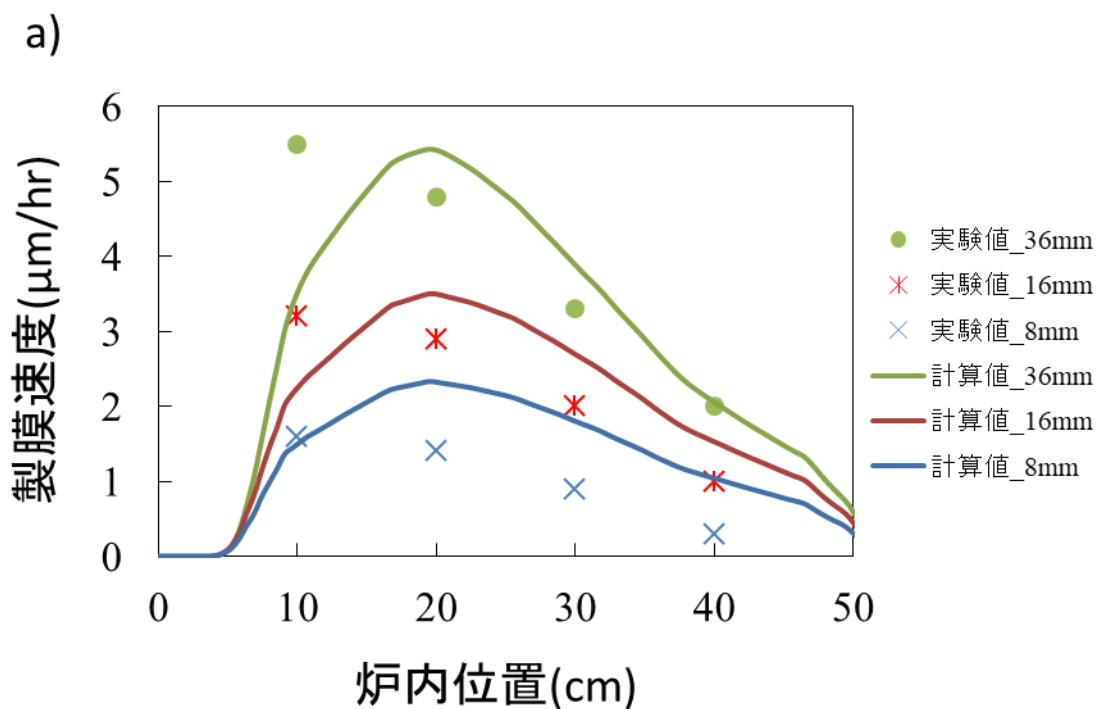


図 4-32 標準条件での表面被覆率の炉内変化 (a 標準プロット (b log-標準プロット、 $MTS\_SiC(S)$ は  $1 \times 10^{-20}$  以下なので除外した (c  $SiC$  製膜反応経路 反応速度は全て同程度 ( $8 \sim 10 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3/\text{s}$ )  $CH_3SiCl_3$  からの  $H\_SiC(S)$  生成経路のみ  $3 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3/\text{s}$ )



次に本モデル反応炉内径依存性について検証を行った。嶋・中原<sup>[2,8]</sup>は、内径が 8, 16, 36, 64mm の石英管の炉内にて、均熱帯温度が 1000°Cでの SiC 成長速度を測定している。彼らと同じ条件である、全圧  $2.66 \times 10^3$  Pa, ガス組成 MTS/H<sub>2</sub>/He=1.6/4/14.4 の条件で計算を行った。流量は内径 8mm の時 25 sccm, 16mm の時 100 sccm, 36mm の時 500sccm, 64mm の時 160, 320, 640 sccm で計算した。結果を図 4-33 に示す。炉の内径を 8~36mm に変えた時の SiC 成長速度の結果を図 4-33-a に、その時の H<sub>2</sub>SiC(S), CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>(S), および SiC(S)の被覆率変化を図 4-33-b に示す。図 4-33-a より、内径が大きくなるにつれ SiC 成長速度が増える傾向がよく再現されているが、図 4-33-b よりその原因は CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>(S)の被覆率が変化したためと考えられる。図 4-33-c には内径が 64mm でガス流量を変えた時の結果が示されているが、これもまた比較的良好に再現できている。このように炉の形状や流量は良好に再現できるモデルとなっている。



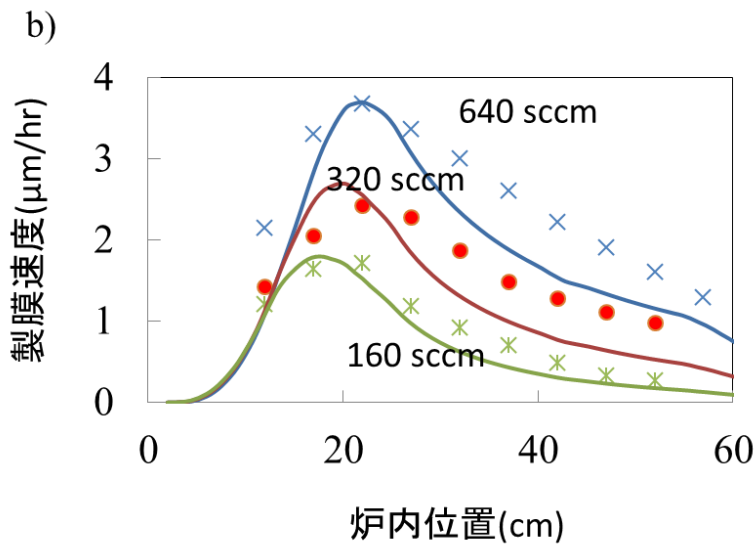
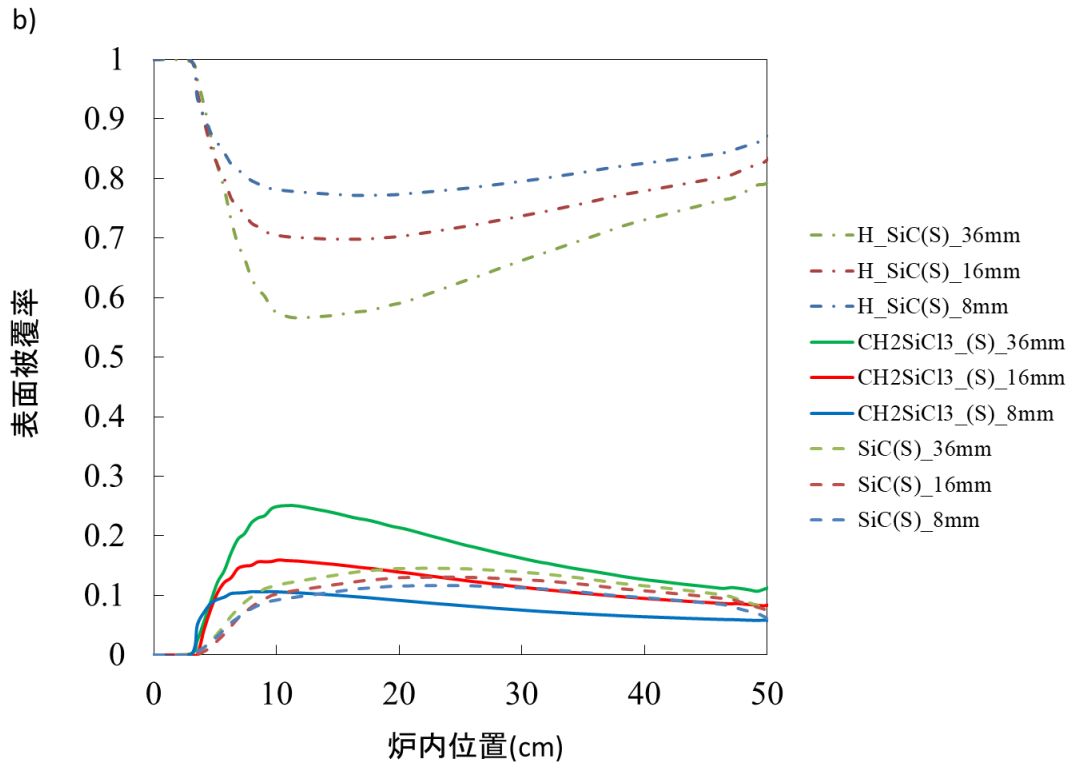


図 4-33 異なる内径の円筒炉での SiC 成長速度 a) 滞留時間を同じにしたときの反応炉内径依存性 b) 内径 64mm の炉における流量依存性

本モデルの温度依存性についても検証を行った。嶋は炉の温度を 900°C、950°C、1000°Cと変えて実験を行っている。<sup>[2]</sup>同じ条件で計算を行い、成長速度を比較したものを図 4-34 に示す。低温側になるにつれ誤差が大きくなっているが、比較的良好に

再現できていると言えるだろう。

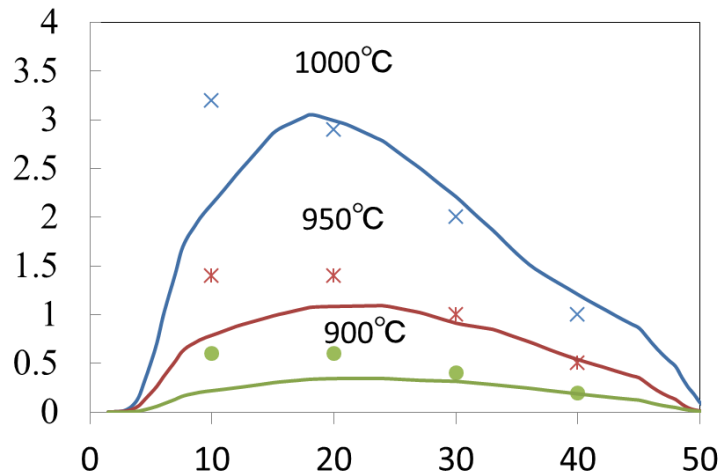


図 4-34 内径 16mm の円筒炉での SiC 成長速度の温度依存性

福島は MTS/H<sub>2</sub>/He に HCl を添加した時の SiC 成長速度を測定した<sup>[1]</sup>。福島と同じ条件である MTS/H<sub>2</sub>/HCl/He=1.6/4.9/1.6/12 の条件で SiC 成長速度を計算した結果を図に示す。実験だと HCl を添加することにより、SiC 成長速度は HCl を添加しなかったときに比べて半分程度になるのだが、素反応機構の計算では 5~10%減少しただけである。現在の反応機構は Cl 被覆による反応速度定数の変化を考慮していないので、今後は検討する必要があるだろう。

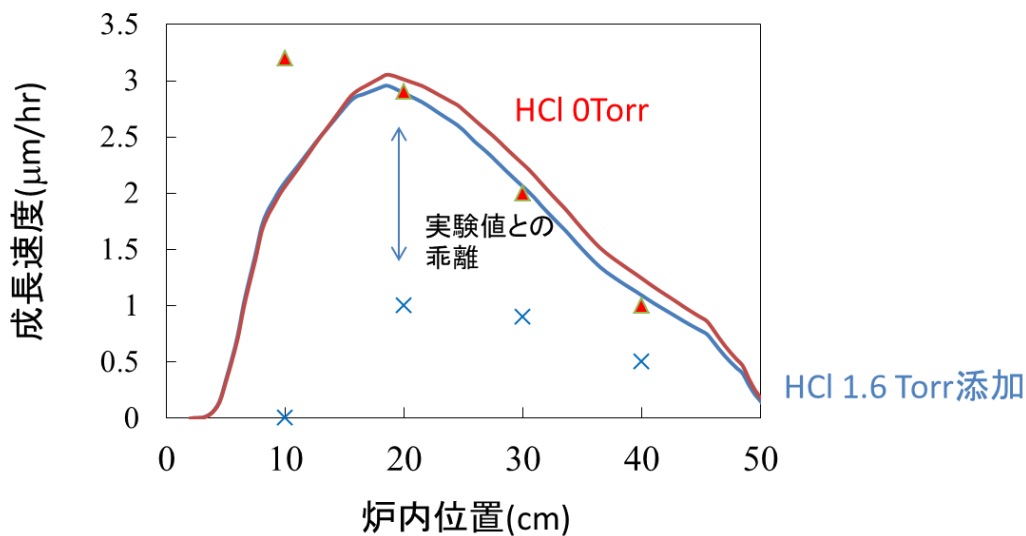


図 4-35 HCl の添加効果

#### 4-7 まとめ

本章ではクラスターモデルを用いた量子化学計算の結果から表面素反応機構を構築した。Hの脱離速度定数は実際の結果に近い値が求まっていることから、有力な方法であるといえる。H<sub>2</sub>の脱離速度や脱離角度、振動数からこの反応機構が正しいことを今後検討すべきである。UT2019モデルと構築した表面素反応機構による計算で、流入ガス分圧を固定したとき成長速度のパラメータ依存性を再現することができたが、HClの添加効果は再現できなかった。非経験的手法から膜の成長速度を桁で再現できたことから、製膜種の選定に問題はないと思われるが、表面反応機構の未熟さ故正確な表面状態を再現できてないと思われる。CARDで採用するためには更なる反応の追加・精緻化が必要になると思われる。例えばMTSの単分子分解で発生するCH<sub>3</sub>やSiCl<sub>3</sub>等のラジカル種の吸着が予見されるが、本研究では検討していない。4-2でSiC(D)からSiC(S)への遷移速度を検討している。ここで想定しているSiC(S)というのはあくまでSiC(S)同士が無限に離れた状態であり、実際は間にHが一つ、あるいは二つ存在する状態を経由しなければならないはずで、その状態がどの程度エネルギーに安定しているか計算してみたほうが良いだろう。最終的には一度モンテカルロ法でSiC(S)とSiC(D)の比を検証することが推奨されるだろう。4-4で検討したように本来なら表面素反応は表面吸着種濃度により反応速度定数が左右される。そういった影響を取り入れた反応機構が必要になってくるとと思われる。また、本研究ではSi平板上の製膜速度のみを議論しているが、本研究グループがこれまで行ってきた<sup>[1,2]</sup>マイクロトレンチ内の再現性も今後検討しなければならない。

#### 引用文献

[1] 福島康之 SiC化学気相含浸法の最適化を目指したマルチスケール解析による反応モデル構築. 東京大学博士論文. 2012.

- [2] 嶋紘平 緻密なセラミックス基複合材料の製造に向けた化学気相含浸プロセスの構築. 東京大学博士論文. 2017.
- [3] M. D. Allendorf and D. A. Outka “The adsorption of H-atoms on polycrystalline  $\beta$ -silicon carbide” *Surface Science* 1991; 177-189.
- [4] M. T. Schulberg, M. D. Allendorf, and D. A. Outka “The adsorption of hydrogen chloride on polycrystalline  $\beta$ -silicon carbide” *Surface Science* 1995; 262-272.
- [5] F. Khanom, A. Aoki, F. Rahman, and A. Namiki “D abstraction by H on Si(1 1 1) surfaces” *Surface Science* 2003; 191-205.
- [6] 越光男 (2011). 反応機構解析 小林清一郎 (編) 大学院講義 物理化学 第2版 II. 反応御速度論とダイナミクス 東京化学同人
- [7] K. Honkala, A. Hellan, I. N. Remedakis, A. Lagdottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, and J. K. Nørskov, “Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations” *SCIENCE* 2005; 555-558.
- [8] 中原 東京大学卒業論文 (2015)

## 5章 副生成物生成反応機構

Zhang は 900°C以上の温度で MTS を用いた SiC-CVI を行い、投入した原料の Si, C, Cl のモル量から製膜物質の解析・GC で観測されたそれぞれのモル量を引くことで、副生成物を同定し、反応経路を予想した<sup>[1]</sup>。副生成物は CH<sub>4</sub> と SiCl<sub>2</sub> の反応を経たもの、あるいは SiCl<sub>2</sub> のみが重合したものであると予想した。MTS と似た構造の SiHCl<sub>3</sub> は高純度多結晶シリコンの結晶成長で用いられているが、CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> と同様に爆発性副生成物が生成することが報告されている。SiHCl<sub>3</sub> を用いたときの副生成物は (SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> や Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub>Cl<sub>2n-x</sub> で表される塩化シランポリマーであることが報告されている<sup>[2,3]</sup>。トリクロロシランを用いた排ガスの場合、経験上排ガスを 500°C以上 950°C以下で温度保持することで副生成物が低減することが報告されている<sup>[4]</sup>が、理論に基づいた説明はなされていない。Neumeyer らは、NMR による生成物の解析と量子化学計算を用いて塩化シランポリマーの生成機構と、-50°C~120°Cでの環状塩化シランポリマーの開環反応の詳細な解析を行った<sup>[5]</sup>。その結果、環状塩化シランポリマーは従来通り SiCl<sub>2</sub> が重合する反応であることが分かった。彼らは考えられる全ての SiCl<sub>2</sub> 重合物とその間の遷移状態の構造を計算し、全ての状態での 0K のエンタルピーと標準生成エンタルピー、自由エネルギーを計算した。、(SiCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub> まで検討している点で優れている。しかし CVI が行われる 900°C以上での熱力学定数は検討されておらず、また反応速度定数の計算も行っていない。以上のように SiCl<sub>2</sub> の重合反応機構の研究は重要な研究は行われていたが、SiC-CVI の条件で精度よく計算できる反応モデルはなく、速度モデルに基づいた計算・現象予測は行われていなかった。

SiHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 系と同様 SiCl<sub>2</sub> が生成する MTS/H<sub>2</sub> 系混合ガス系の副生成物の中には同様に Si<sub>n</sub>Cl<sub>2n+2</sub> や (SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> が含まれることが予想される。そこで本章は (SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 系の反応の検討を行った。本研究では MTS/H<sub>2</sub> が分解して副生成物が生成するまでを計算出来、副生成物の低減条件を模索できるような気相素反応モデルを構築することを目標

とした。また、論理的に副生成物を根絶する条件を導くために、副生成物が生成する反応経路の解析を行った。

## 5-1 副生成物生成機構の構築

### 5-1-1 副生成物の熱力学定数計算

塩化シランポリマーは大きく分けて 2 種類存在することが報告されている。 $\text{Cl}(\text{SiCl}_2)_n\text{Cl}$  の化学式であらわされる直鎖状の分子と、 $(\text{SiCl}_2)_n$  の化学式であらわされる環状の分子である。本研究では量子化学計算で  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  と  $(\text{SiCl}_2)_n$  ( $n \geq 3$ ) の熱力学データと生成反応速度定数の計算を行った。分子構造やエネルギー、振動数の計算は Gaussian09D を用いて CBS-QB3//B3LYP/CBSB7 レベルで計算を行った。反応速度定数は GPOP を用いて、遷移状態理論・変分遷移状態理論に基づいて計算した。 $\text{SiCl}_2$  が重合した時の自由エネルギーの変化を図 5-1 に示す。直鎖上の場合には 1100K 以上では  $\text{SiCl}_2$  がバラバラの状態の方が自由エネルギーは低く安定で、1100K 以下になると  $\text{SiCl}_2$  が重合した方が自由エネルギーは下がり徐々に安定になる。一方環状に重合する場合はある重合度で自由エネルギーが最も高く不安定で、それより重合度が増えるとエネルギーが下がり安定になる。この最も不安定になる重合度及び自由エネルギーは温度によって変化する。

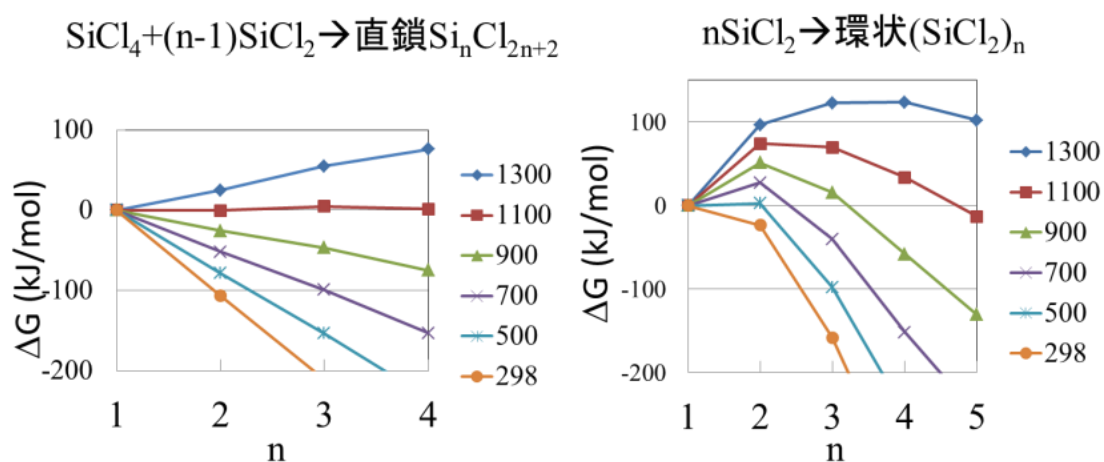


図 5-1 高次クロロシランの自由エネルギー変化

### 5-1-2 副生成物生成反応の速度定数計算

次に  $\text{SiCl}_2$  の反応について検討を行った。図 5-2 に 0K での  $\text{SiCl}_2$  と他の分子が反応するときの反応エネルギー及び反応障壁を示す。 $\text{SiCl}_2$  同士が反応して図 5-2 右部の  $\text{Si}_2\text{Cl}_4(\text{Cl}_2\text{SiSiCl}_2, \text{Cl}_3\text{SiSiCl})$  になる経路をたどる場合と、 $\text{SiCl}_2$  が  $\text{H}_2, \text{HCl}$  等と反応する左部の経路を比較すると、左部反応でのどの生成物と比較しても  $\text{SiCl}_2$  同士が反応して出来る物の方が、エネルギーが高く不安定である。しかし  $\text{SiCl}_2$  と生成物の間にある反応障壁を比較すると、左部生成物はブタジエンを除いてどれも 50kJ/mol 以上の障壁があるのに対して、 $\text{Si}_2\text{Cl}_4$  への障壁はもとの  $\text{SiCl}_2$  よりも低く、左部生成物の障壁よりも低い。以上の結果より高温で安定な  $\text{SiCl}_2$  の温度を 1000°C 以上から下げた温度に保った場合、 $\text{SiCl}_2$  は一次的に反応障壁が低い  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$  になる。しかし  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$  自体は  $\text{SiHCl}_3$  や  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  に比べると不安定なので時間をかけて  $\text{SiHCl}_3$  や  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  になるといった反応が予想される。

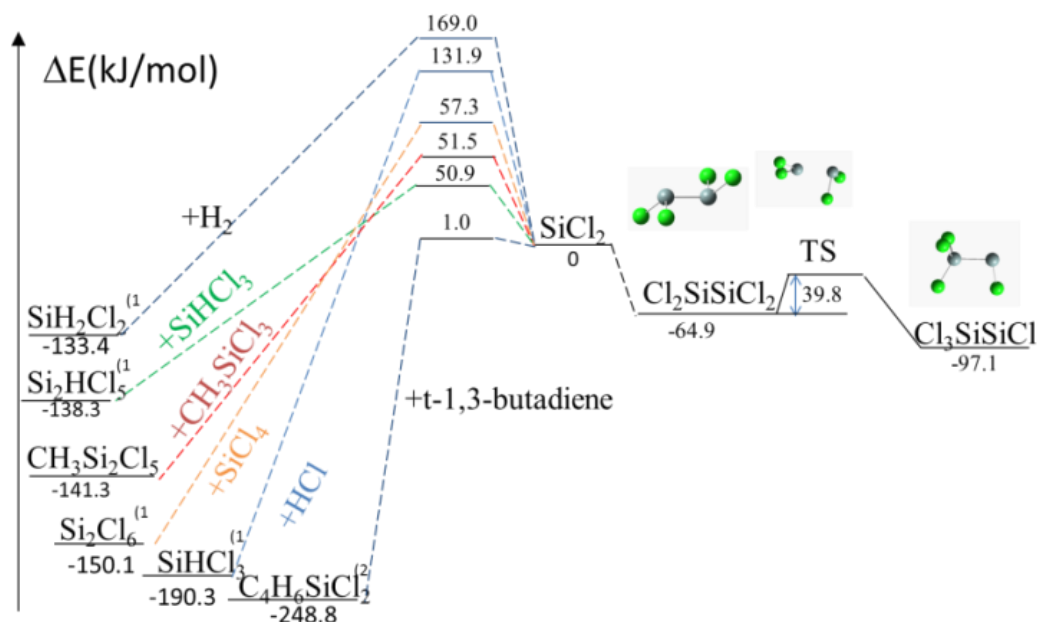


図 5-2  $\text{SiCl}_2$  と他ガス種との反応経路

図 5-3 に 0K での  $\text{SiCl}_2$  から  $(\text{SiCl}_2)_3$  までの反応経路を示す。 $(\text{SiCl}_2)_3$  に至るまで生成物のエネルギー及び反応障壁が  $\text{SiCl}_2$  より低いことから 0K では  $(\text{SiCl}_2)_3$  に非常になり



やすいことが予想される。これらのエネルギー経路を基に  $\text{SiCl}_2$  重合反応の反応速度定数を計算した(表 5-1)。

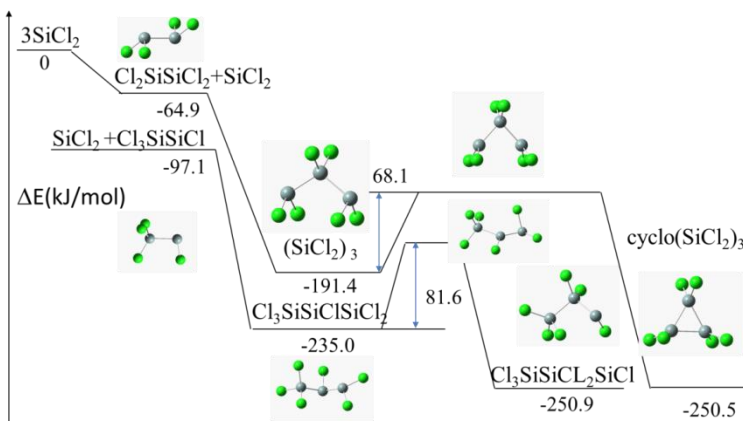


図 5-3  $3\text{SiCl}_2 \rightarrow (\text{SiCl}_2)_3$  の反応経路

表 5-1  $\text{SiCl}_2$  同士が反応する過程の速度定数

Reaction	A/s <sup>-1</sup>	b	Ea/cal	注釈
SI2CL4=SI2CL2+SI2CL2	1.17E+14	0	4900	!Ge
SI2CL4=CL3SISICL	1.49E+14	-0.0842	10030	!this work
SI3CL6=SI2CL4+SI2CL2	3.39E+14	0	24850	!this work
SI3CL6= (SI2CL2)3	1.08E+12	-0.0313	16200	!this work
CL3SISICLSICL2=CL3SISICL+SI2CL2	3.39E+14	0	24850	!this work
CL3SISICLSICL2=CL3SICL2SICL	2.06E+13	-0.0612	19560	!this work
SI3CL8=SI2CL6+SI2CL2	5.13E+13	-0.2573	44461	!same with SI2CL6=SiCl4+ SiCl2
SI3CL8=SI2CL5+SI2CL3	1.72E+16	0	73300	!same with SI2CL6=SiCl3+ SiCl3
SI4CL10=SI3CL8+SI2CL2	5.13E+13	-0.2573	44461	!same with SI2CL6=SiCl4+ SiCl2

## 5-2 副生成物生成機構の解析

### 5-2-1 平衡計算による生成検討

5-2 で検討した熱力学定数・反応速度定数を UT2017 モデルに導入し、UT2019 モデルとした。UT2019 モデルによる平衡計算を行った結果を図 5-4 に示す。MTS 1.6 Torr, H<sub>2</sub> 4Torr, He 14.4 Torr 全圧 20 Torr, 温度は 298.15~1500K の間で計算を行った。気相平衡計算の結果を図 5-4 に示す。MTS/H<sub>2</sub>系では、900K 以上では Si 化学種

は  $\text{SiCl}_2\text{SiHCl}_3$  が主に安定で、900K 以下では MTS,  $\text{SiHCl}_3$  が安定になる。塩化シランポリマーは気相中では自由エネルギーの観点で不安定な化学種であると思われる。

(Neumeyer らによると塩化シランポリマーの収率を上げるために  $\text{SiCl}_2$  を多く含んだガスを液体窒素で急冷していることからあっていると思われる<sup>[5]</sup>)

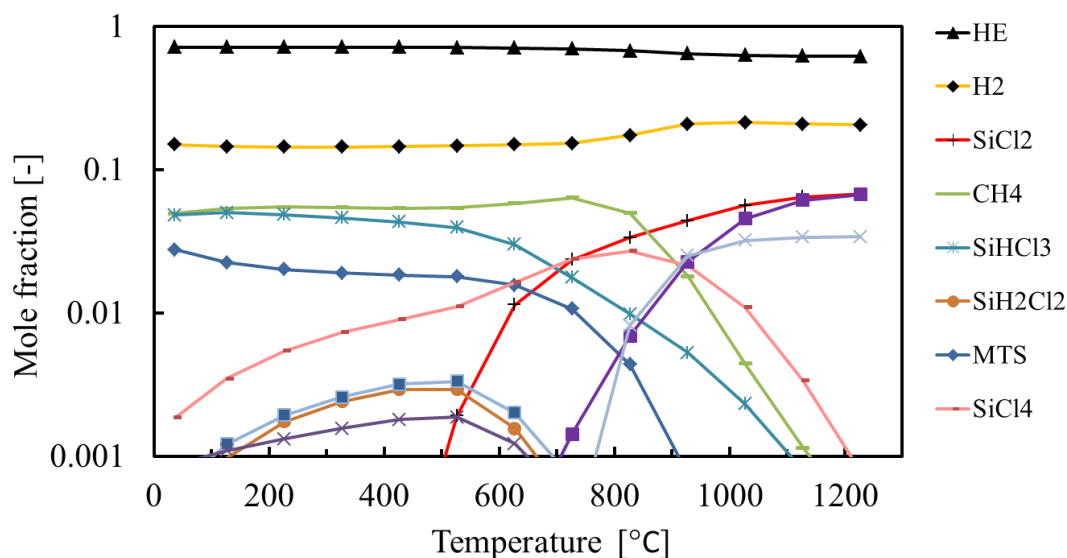


図 5-4 初期条件 MTS 1.6 Torr H<sub>2</sub> 4 Torr He 14.4 Torr での平衡濃度

### 5-2-2 反応計算による生成段階検討

MTS/H<sub>2</sub> が 1000°C で分解して室温に戻るまでを UT2019 モデルで計算した。反応モデルはプラグフローリアクターモデルを使用した。反応炉は直径 1.6 cm の円筒で、温度分布は図 5-5(a) に示す通りで、均熱帯が 1000°C となっている。全圧は 20 Torr で、流入ガスの分圧比は MTS/H<sub>2</sub>/He=1.6/4/14.4, 流量 100 sccm, 流入ガス温度は 300K とした。上記条件の下 UT2019 モデルで反応計算を行った結果を図 5-5(b) に示す。1000°C の温度帯では MTS は徐々に分解して  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiCl}_4$  を生成するが、 $\text{SiCl}_2$  が複数結合した分子は見られない。炉内位置が 55cm 以降で  $\text{SiCl}_2$  が急減し、それに伴って  $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2\text{SiCl}$  が急増する。

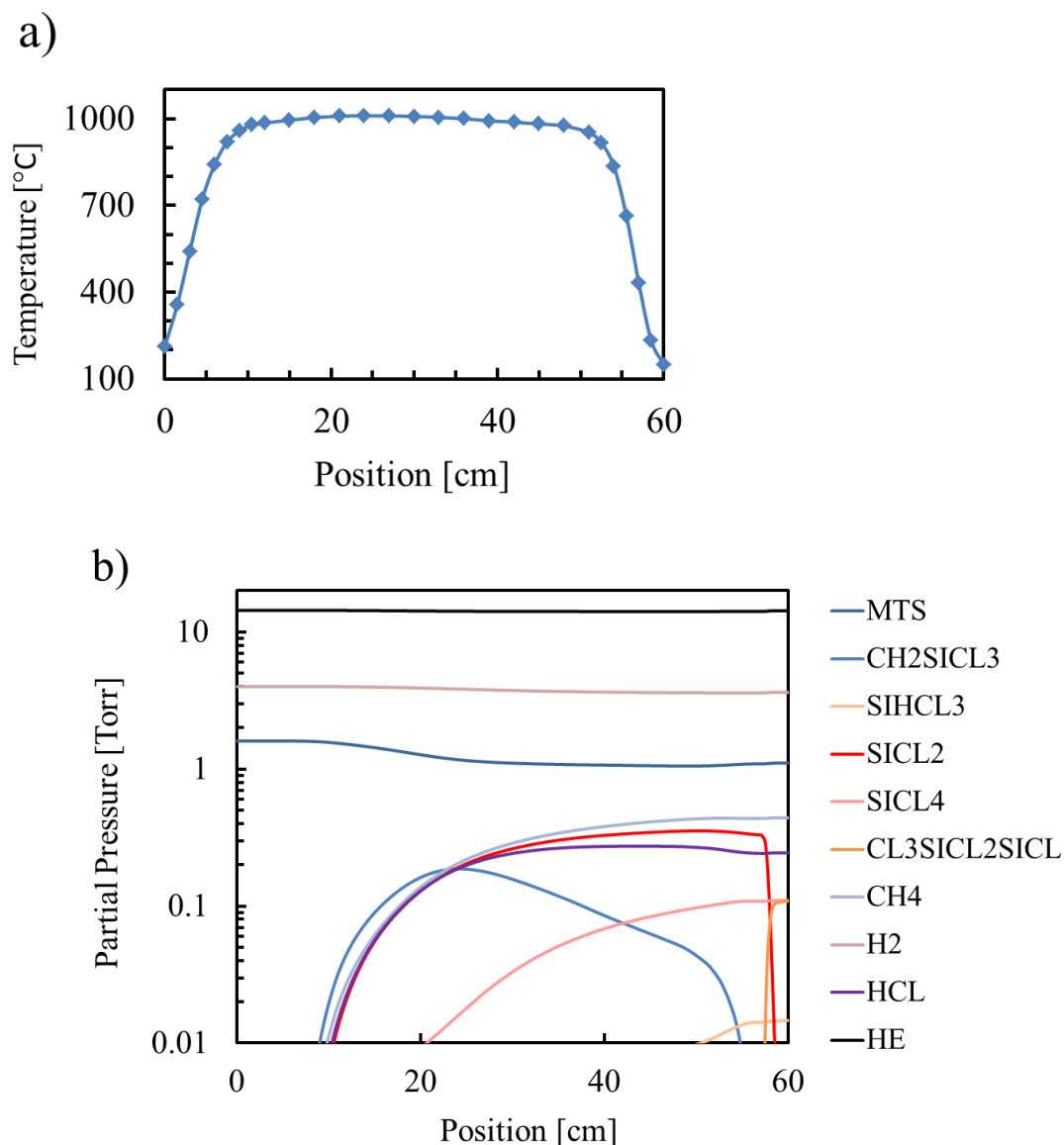


図 5-5 a) 炉内温度分布と b) MTS が熱分解して副生成物生成に至るまでの気相組成変化

位置 50cm~60cm の部分を拡大した図を 5-6 に示す。900°C から 600°C にかけて SiCl<sub>2</sub> の濃度は微減し、SiHCl<sub>3</sub> の濃度が増えていることから、 $\text{SiCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3$  の反応が進行している。一方で CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> の濃度は下がっているが、CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> は CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> に戻っているものと思われる。400°C から 300°C に下がるにつれて SiCl<sub>2</sub> は急激に減少し Cl<sub>3</sub>SiSiCl<sub>2</sub>SiCl が急増している。図 5-1(b) を見ると、(SiCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> の自由エネルギーが SiCl<sub>2</sub> 単独の自由エネルギーを下回るのが 300~400°C の間であり、SiCl<sub>2</sub> が単独で存在する

より  $(\text{SiCl}_2)_3$  で存在する方が安定になるため急激に生成されると思われる。

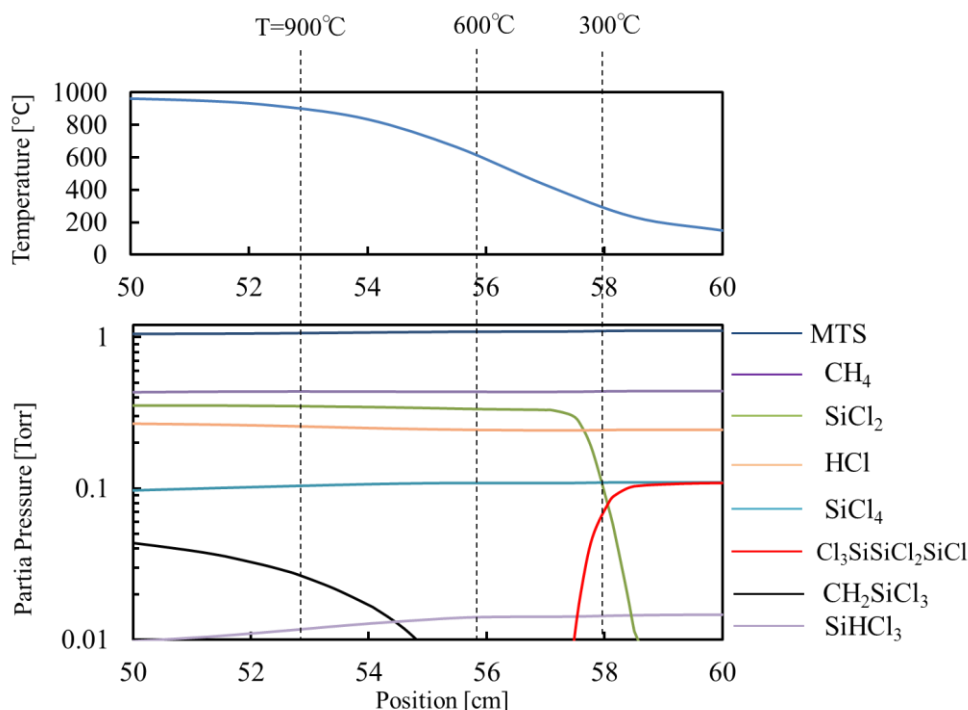


図 5-6 炉内位置 50～60cm 部分の拡大図

副生成物生成機構理解のため、反応経路解析を行った。900°C, 600°C, 300°Cの温度における、 $\text{SiCl}_2$ に関わる主な反応経路解析を行った結果を図 5-7 に示す。900°Cにおいては  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  を経由して  $\text{SiCl}_4$  になっている。 $\text{SiHCl}_3$  も微量ながら生成している。600°Cでは、 $\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_5\text{H}$ ,  $\text{SiCl}_3$  を経由して  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHCl}_3$  になっている。900°Cで分解していた  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  はこの温度帯では分解せずに蓄積するが、 $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  までには至っていない。また、 $\text{SiCl}_2$  が MTS の Si-Cl ボンドに介入して  $\text{CH}_3\text{Si}_2\text{Cl}_5$  になる反応も起きている。300°Cでは、 $\text{SiCl}_2$  の 9 割 9 分以上が  $\text{Cl}_3\text{SiSiClSiCl}_2$  になったうえで  $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2\text{SiCl}$  になっている。他 cyc  $(\text{SiCl}_2)_3$  や  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  になる反応も生じている。本研究では検討できていないが、 $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2\text{SiCl}$  等が更に重合することも考えられる。

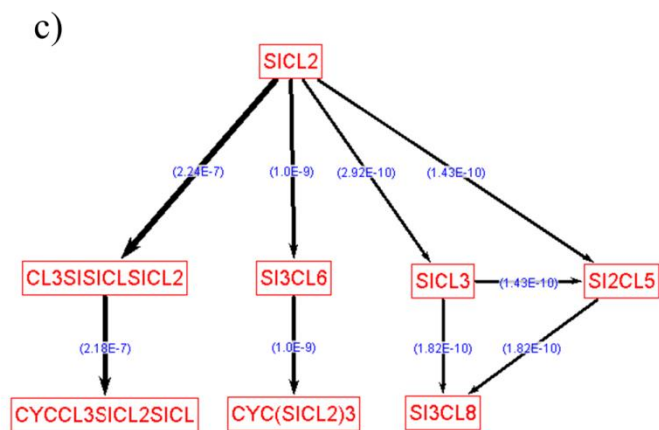
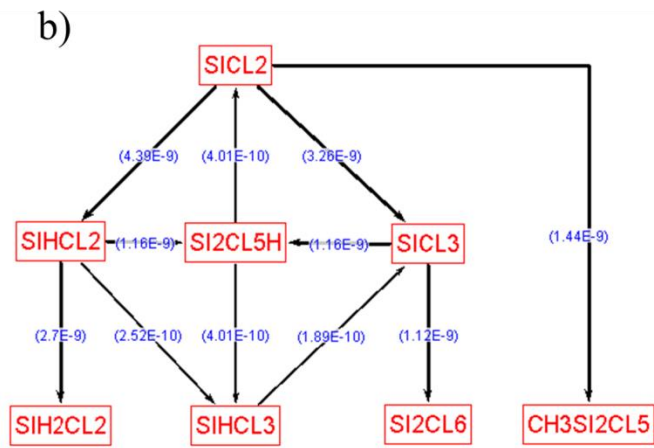
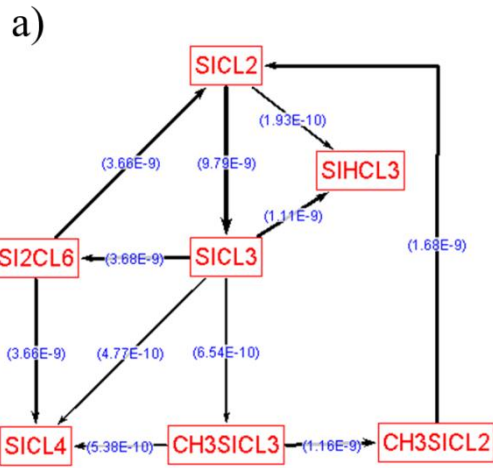


図 5-7 SiCl<sub>2</sub> を起点とした異なる温度での反応機構解析 (a 900°C (b 600°C (c 300°C

### 5-3 まとめ

SiCl<sub>2</sub>はCVIやCVDが行われるような900°C以上ではポリマー化せず、温度を下げていく過程でポリマー化することが計算上確認された。温度を下げる過程においても、500°C程度まではポリマー化は進行せず、400°C以下になる時に残存しているSiCl<sub>2</sub>が重合してクロロシランポリマーが生成すると思われる。気相反応を利用してSiCl<sub>2</sub>をSiHCl<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>などの気相安定ガス種にしたければ、500°C以上の温度条件で処理すれば良いことがわかる。6章では本モデルを用いてMTS/H<sub>2</sub>系において排ガス中のSiCl<sub>2</sub>がポリマー化しない条件を模索していく。

### 引用文献

- [1] Zhang WG, Hüttinger KJ, CVD of SiC from Methyltrichlorosilane Part II Composition of the Gas Phase and the Deposit. *Chem. Vap. Deposition* 2001; 7: 173-181.
- [2] Investigative Report by the Accident Investigation Committee for the Explosion & Fire Accident occurred in the High-Purity Polycrystalline Silicon Manufacturing Facility at Yokkaichi Plant of Mitsubishi Materials Corporation (in Japanese), Mitsubishi Materials Corporation, June 12, 2014, <http://www.mmc.co.jp/corporate/en/news/2014/news20140612.html>.
- [3] Habuka H, Sakurai A, Saito A. By-product Formation in a Trichlorosilane-Hydrogen System for Silicon Film Deposition. *ECS J. Sol. Sta. Sci. Tech.* 2015; 4: 16-19.
- [4] Saiki W, Mizushima K. Method and application of trichlorosilane production. JP 2010-132536 A. 2010-6-17.
- [5] Nuemeyer F, Schweizer JI, Meyer L, Sturm AG, Nadj A, Holthausen MC, Auner N. Thermal Synthesis of Perchlorinated Oligosilanes A Fresh Look at an Old Reaction. *Chem. Eur. J.* 2017; 23: 12399-12405.

## 6 章 反応機構に基づいたプロセス設計

5章では MTS/H<sub>2</sub> から副生成物が生成するまでの気相素反応機構 UT2019 モデルを構築し、500°C以上では副生成物が生成しないであろうという知見を得た。6章では UT2019 モデルを駆使して、SiC-CVI で生成する副生成物を、改質炉を用いて根絶するプロセス設計を行った。まず SiHCl<sub>3</sub> の系<sup>[1]</sup>と同様に排ガスの温度を一定温度に保つだけで副生成物を抑制しうるか検討を行った。次に排ガスを一定温度に保った状態で新たなガスを加えることで副生成物を根絶できないか検討を行った。

### 6-1 排ガスの温度を保持した時の副生成物生成挙動

本章での計算はすべて、流れに対して垂直な面の温度・濃度が均一な、円筒型 Plug flow reactor (PFR)モデルを用いて計算を行った。反応炉は内径 16mm で、温度分布は実測値を用いた。全圧は  $2.67 \times 10^3$  Pa で、反応器入口でのガス組成比は 1.6/4/14.4、流量は 100 sccm とした。表面反応は考慮せず、気相反応のみで計算を行った。(図 6-1)反応炉から改質炉まで直結した PFR モデルで計算を行っており、温度分布は図 6-1 下部にある通り、反応炉は実験値を用い、改質炉内は一定となる分布を用いた

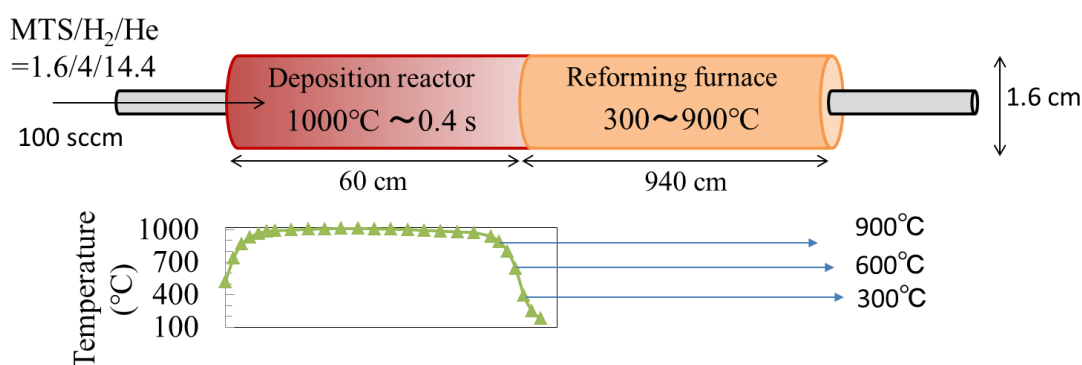
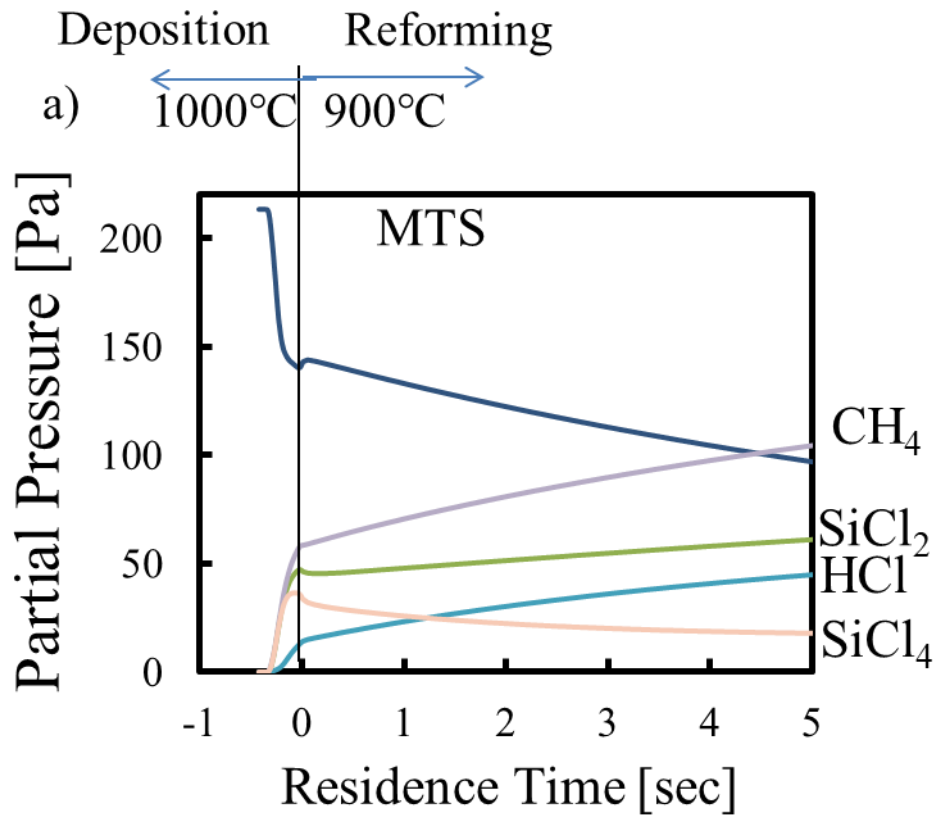


図 6-1 副生成物生成計算条件

改質炉内の温度を 900°C、600°C、300°Cにして計算を行った結果を図 6-2 に示す。改質炉が 900°Cの場合 MTS が熱分解して SiCl<sub>2</sub> がさらに増える結果になってしまっ

いる。600°Cの場合 MTS は分解しないが、 $\text{SiCl}_2$  の濃度もあまり減少しない。300°C では確かに  $\text{SiCl}_2$  は減少するが、副生成物になると思われる  $\text{Si}_3\text{Cl}_6$  の分圧が上昇してしまっている。





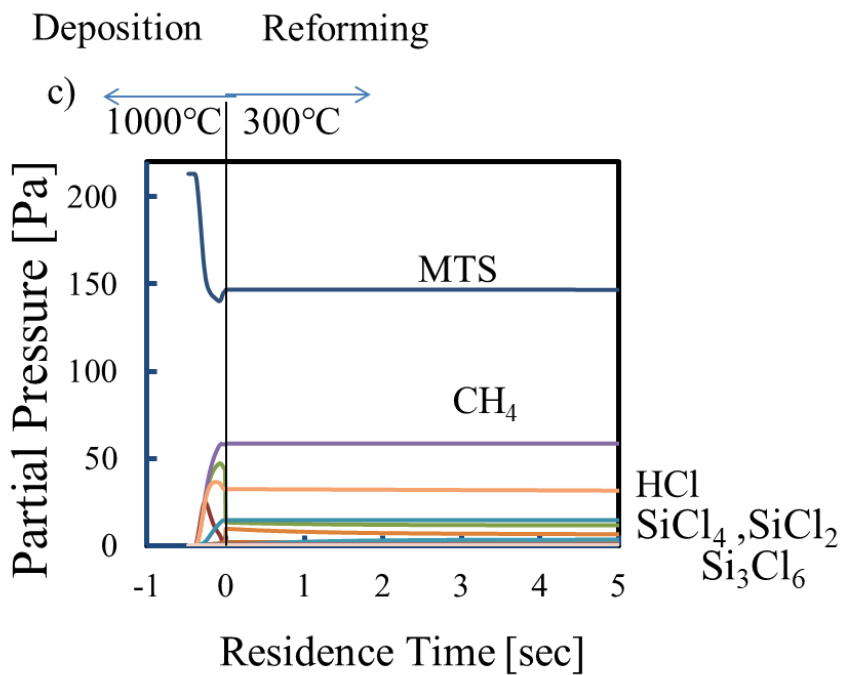
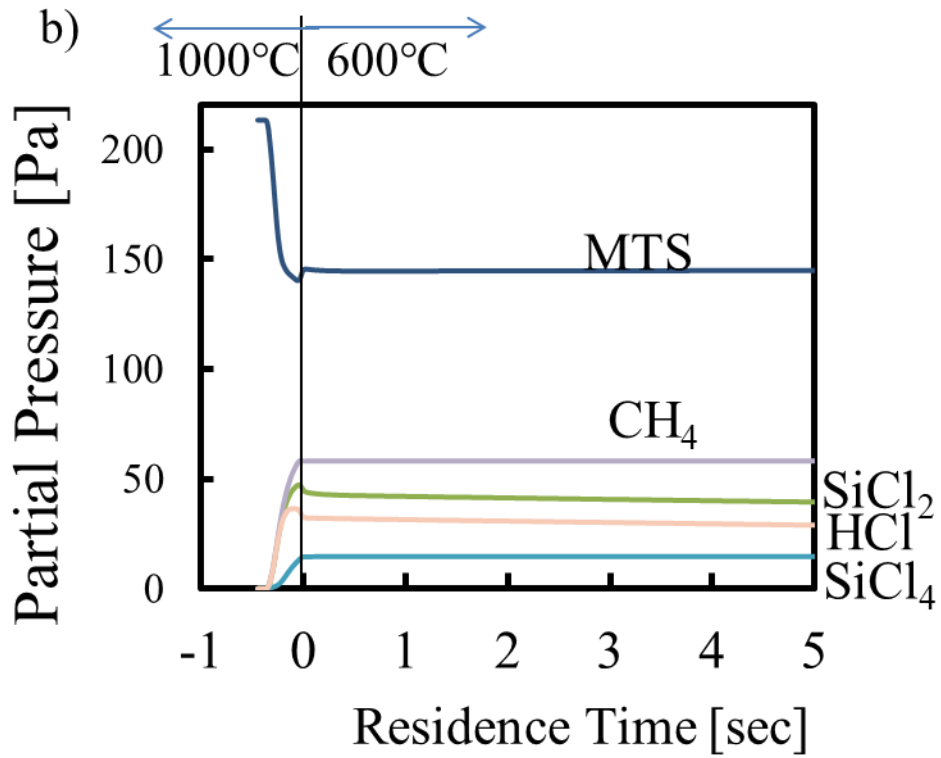


図 6-3 改質炉の温度を変えた時の各ガス種の分圧変化(a 900°C (b 600°C (c 300°C

改質炉の温度を 100°C刻みで変更し、SiCl<sub>2</sub>分圧の時間変化を見たものを図 6-4 に示す。改質炉の温度が 900°Cでは SiCl<sub>2</sub>分圧は増加し、800~400°Cの間では SiCl<sub>2</sub>は徐々

に減少し、300℃では急減する。

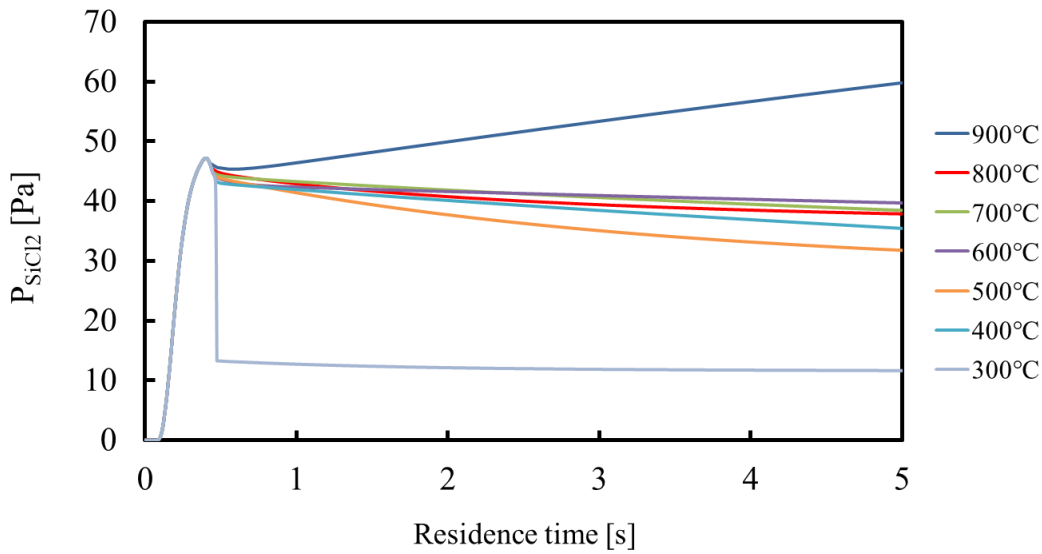


図 6-4 改質炉の温度と SiCl<sub>2</sub> 分圧の時間変化

滞留時間が 5 秒後での主な Si 化学種分圧をみたものを図 6-5 に示す。改質炉の温度が 900~600℃のでは SiCl<sub>2</sub> が減少して SiHCl<sub>3</sub> に転換される。600~400℃では SiCl<sub>2</sub> が MTS に介入して CH<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> を形成している。400℃以下では SiCl<sub>2</sub> 分圧は減るが、副生成物と思われる Cl<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>SiCl になってしまう。改質炉の温度を 600℃以上に維持するだけでも SiCl<sub>2</sub> は減少するが、5 秒反応させて 10~20%減少する程度で、SiCl<sub>2</sub> を 50%にするには約 30 秒、2 分近くかかってしまう。100 sccm のガスの SiCl<sub>2</sub> を反応させるためには 0.1~1L の容積が必要となる。実際の SiC-CVI では SLM オーダー以上の流量でガスを流すので、改質炉の容積はどんどん大きくなってしまふ。そのため温度維持だけで副生成物を根絶するのはあまり現実的ではないと思われる。

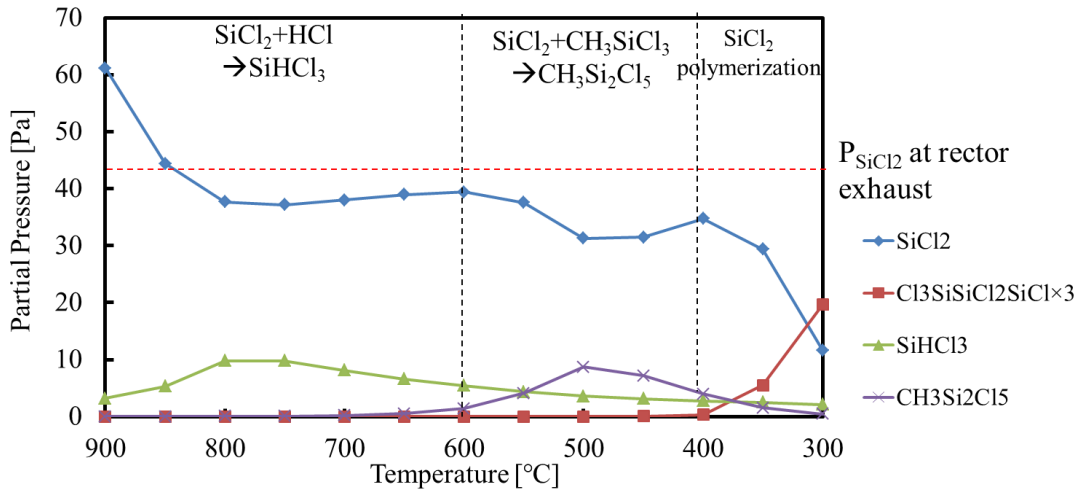


図 6-5 改質炉に入って 5 秒後の主な Si 化学種組成

## 6-2 添加ガスによる副生成物の低減検討

次に排ガスに他のガスを添加することで  $\text{SiCl}_2$  が減少するかを検討した。本研究では参照用の  $\text{He}, \text{H}_2, \text{HCl}, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3, \text{CCl}_4$  で検討を行った。計算条件は図 6-6 の通りである。投入ガス流量・温度分布等は図 6-1 と共通で、反応炉と改質炉の間で新たなガスを 20 sccm 添加している点で異なる。温度の異なるガスを混合するため実際の炉では混合時に温度が変わると思われるが、ここではそれを無視し、常に図 6-1 と同じ温度分布になることを想定した。

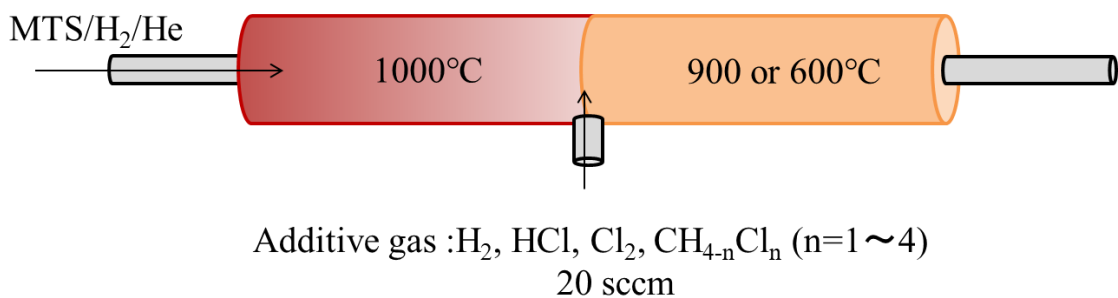


図 6-6 ガス添加時の反応計算条件概要

改質炉温度 900°C と 600°C にて各ガスを添加したときの  $\text{SiCl}_2$  の残存率比較を行った結果を図 6-7 に示す。(a, c の結果から、 $\text{H}_2$  は  $\text{He}$  と同じく殆ど効果がない。900°C で

HCl Cl<sub>2</sub> を添加した場合 5 秒で 1/10 程度まで減少する。b)を見ると、SiCl<sub>2</sub> 分圧は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> を添加すると 1 秒もしないうちに百分の一～百万分の一以下になっている。600°Cでは 900°Cで効果があったガスは軒並み効果が小さくなり、CH<sub>3</sub>Cl による効果が最も大きくなる結果となっている。

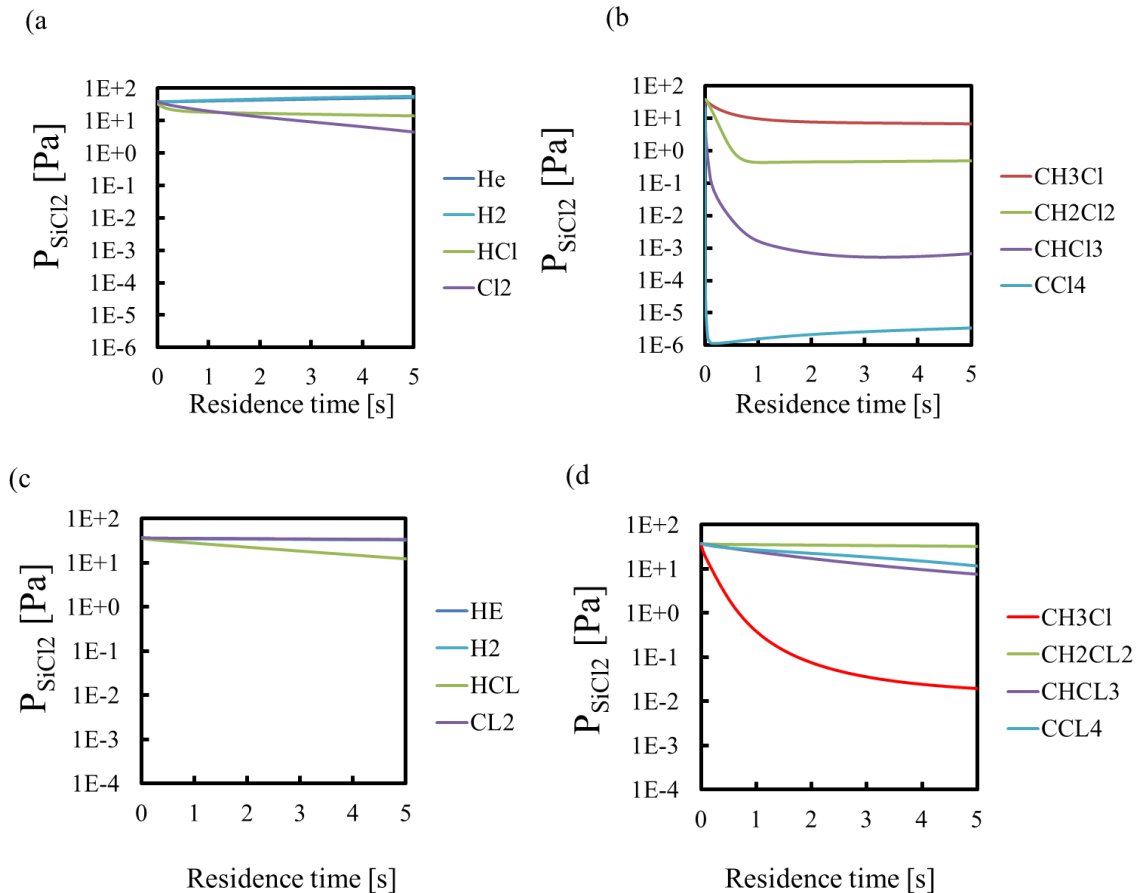


図 6-7 改質炉温度 900°Ca),b)と 600°Cc),d)における各ガス添加による SiCl<sub>2</sub> 低減効果

温度を細かく振って、SiCl<sub>2</sub> がどの程度残るかを検討した結果を図 6-8 に示す。HCl も 700°Cで添加すれば十分効果があり、Cl<sub>2</sub> は 1000°C程度で添加すれば根絶するようになる。SiCl<sub>2</sub> を根絶する可能性がある添加ガスは CH<sub>4-n</sub>Cl<sub>n</sub> (n=1~4)の分子である。

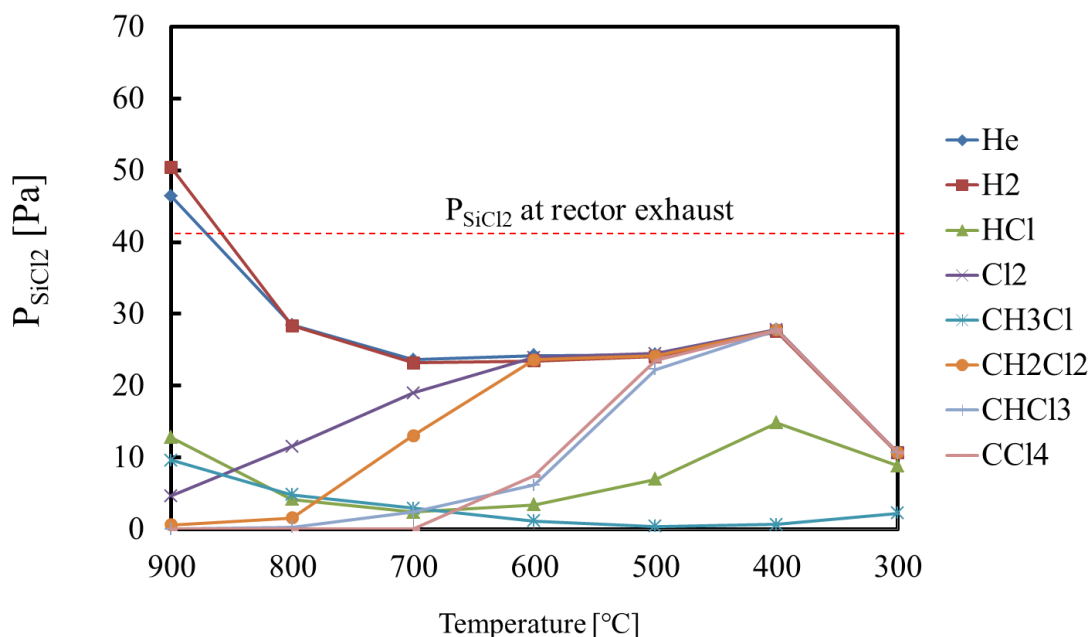


図 6-8 改質炉温度を変えた時の、改質炉内で 5 秒経過後の  $\text{SiCl}_2$  分圧

図 6-8 から 5 秒で根絶するのにどの程度の温度が必要か分かる ( $\text{CH}_3\text{Cl}$  なら  $500^\circ\text{C}$ )。条件設計指針を得るため、 $\text{SiCl}_2$  が根絶する条件での反応解析を行った。添加ガスは  $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$  を検討した。それぞれの条件での主なガス種分圧変化の時間変化を図 6-9a) ~d) に示す。 $\text{CH}_3\text{Cl}$  を添加した場合  $\text{CH}_3\text{Cl}$  と  $\text{SiCl}_2$  は減少し、その分 MTS が増加している。そのため、 $\text{SiCl}_2$  は MTS になったのだと思われる。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  を添加した場合  $\text{SiCl}_2$  分圧は 1 秒以内に  $1/100$  以下になる。 $\text{SiCl}_2$  が減少した分  $\text{SiCl}_4$  が増加している。そのため  $\text{SiCl}_2$  は  $\text{SiCl}_4$  になっていると思われる。添加ガスも速い反応速度で減少し、それに伴って  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  などの炭素が 2 個で構成される分子が生成している。UT2019 モデルでは 3 個以上の C で構成される分子を想定していないので、本来ならベンゼン環化合物などが生成する可能性も十分考えられる。

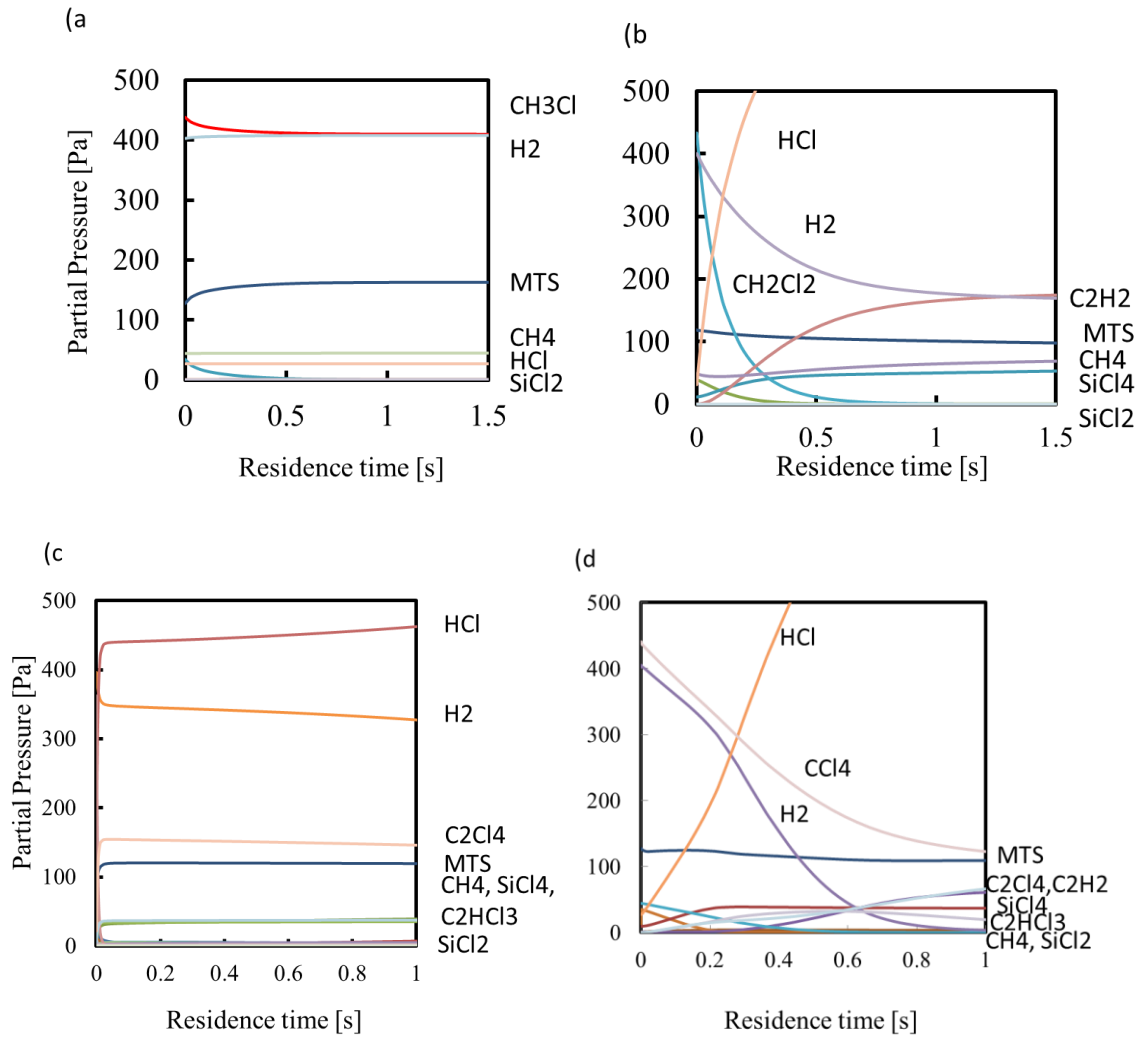


図 6-9 改質炉内での主なガス分圧変化 a) 500°C CH<sub>3</sub>Cl, b) 900°C CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, c) 800°C CHCl<sub>3</sub> d) 700°C CCl<sub>4</sub>

Yang Soo Won によるとこれらのクロロメタンは CH<sub>3</sub>Cl > CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> > CHCl<sub>3</sub> = CCl<sub>4</sub> の順に熱的に安定であり(図 6-10) [2]、最も不安定な CCl<sub>4</sub> がラジカルを最も早く放出したためこのような計算結果になったと考えられる。

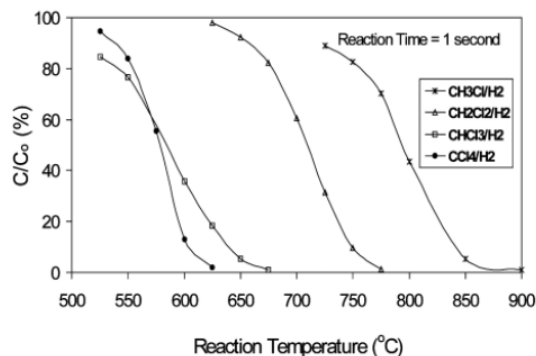
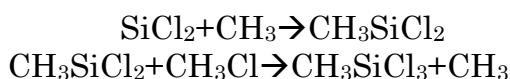


図 6-10 温度を変えて  $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n/\text{H}_2$  を 1 秒間反応させたときの  $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$  残存量<sup>[2]</sup>

$\text{CH}_3\text{Cl}$  を添加した時だけ  $\text{SiCl}_2$  が MTS に転換されていたのでさらに検討を進めた。まず反応経路を解析したところ以下の連鎖反応を通じて  $\text{SiCl}_2$  が減少する計算結果となっていた。



MTS/ $\text{H}_2$  を用いた CVI プロセスは原料収率が 10~20% と無駄が多いプロセスだが、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  と  $\text{SiCl}_2$  を反応させて  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  に戻してこれを集めれば幾分か収率の高いプロセスに出来る可能性が考えられる。そこで MTS の回収量に着目して、改質炉の条件設計を検討した。まずこれまでと同じ条件で改質炉内温度を 400~800°C に変えた時の MTS 濃度の時間変化を図 6-11 に示す。MTS を最大限回収するためには 500~600°C が最適であることが分かる。

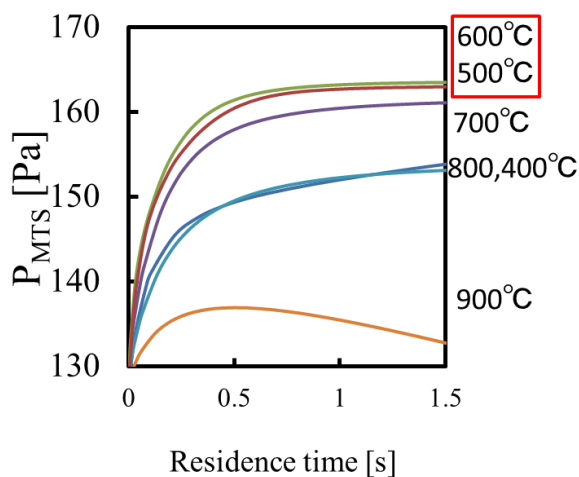


図 6-11 改質炉の温度を 400~800°Cにした時の改質炉内 MTS 濃度の時間変化

次に CH<sub>3</sub>Cl の添加量についても検討を行った。改質炉温度 600°C で、添加 CH<sub>3</sub>Cl の流量を変えて(2~100sccm)改質炉入口の CH<sub>3</sub>Cl 分圧を 50~1300Pa まで変えた時の、改質炉内 MTS 分圧×総流量時間変化の CH<sub>3</sub>Cl 初期分圧依存性を図 6-12 に示す。CH<sub>3</sub>Cl 分圧が 440Pa の場合が、これまで検討を行ってきた添加流量 20sccm に相当する。初期 CH<sub>3</sub>Cl 分圧が 440Pa 以上では、滞留時間が 1 秒以内に MTS 分圧×総流量がほぼ頭打ちになっていることから、今回の条件では CH<sub>3</sub>Cl の分圧は 440Pa 程度あれば MTS を最大限回収できると考えられる。滞留時間を短くして改質炉の体積を小さくしたければ、CH<sub>3</sub>Cl 分圧を更に上げる必要がある。以上の結果から、今回の製膜条件では改質炉温度を 600°C で、CH<sub>3</sub>Cl 分圧が 440Pa 以上添加することで、MTS を可能な限り回収できることが分かった。実際の反応炉においても同様の手順を踏むことで最適条件を設計できるはずである。

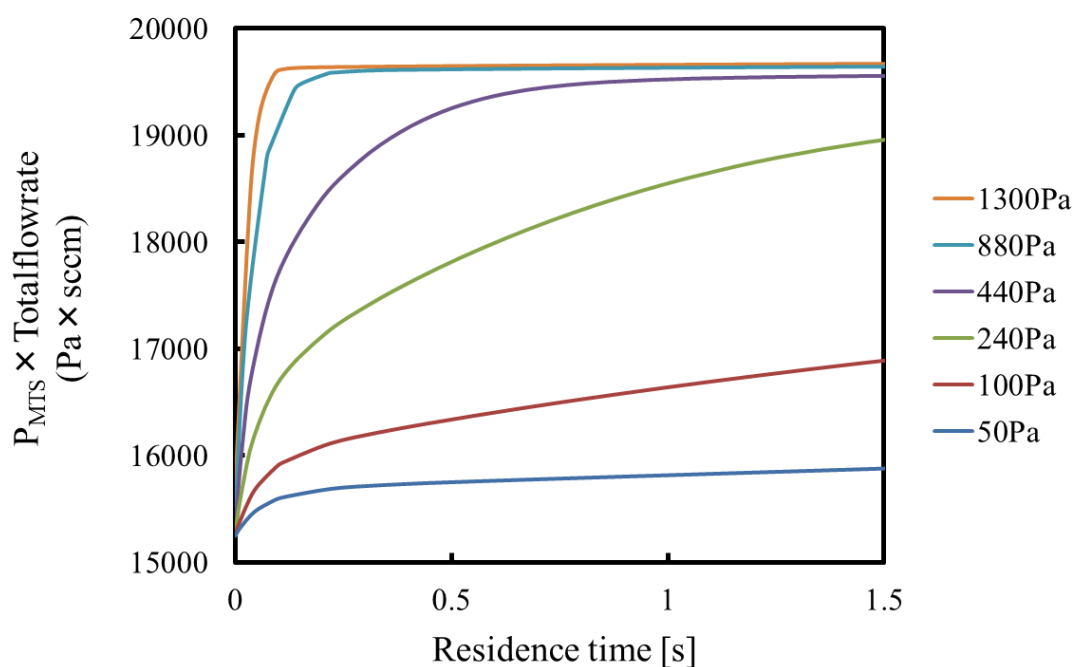


図 6-12 初期 CH<sub>3</sub>Cl 分圧と MTS 回収量滞留時間依存性の関係



### 6-3 副生成物低減手法の提言

以上の結果を踏まえて考えられる副生成物低減手法、予想される特長と欠点は以下の通りである。

1) 概要を図 6-13 に示す。900°C程度で  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  を添加する場合は 1/1000 ~ 0.1 秒で反応が終わることから、CVI 炉の出口に添加ガス導入口をつけて CVI 炉の余熱で反応させるのが良いのではないかと考えられる。添加ガス導入口から排ガス口にたどり着くまでの余熱と時間で十分  $\text{SiCl}_2$  を枯渇させることが出来ると考えられるので、炉の外で更に温度を保つ他の手法と比べると装置コスト・電力消費は最も小さくなると予想される。図 6-9 にある通り  $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$  を投入した分だけ  $\text{C}_2\text{H}_2$  から生じるススや  $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$  のような塩化炭素化合物、例えば塩化ビニールモノマー ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ) 等が生成され混沌とした反応が起きることが予想され、その分改質炉が汚染されることが懸念される。

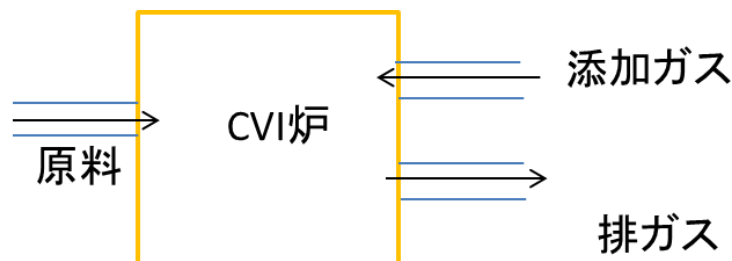


図 6-13 副生成物低減手法案 1 に  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  よる高速低減

2) 概要を図 6-14 に示す。  $\text{CH}_3\text{Cl}$  を添加する場合は、  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  を添加した場合に比べて処理に時間がかかってしまうが、  $\text{SiCl}_2$  を MTS として回収できる可能性がある。また、図 6-10 より 1) の状況と違って  $\text{CH}_3\text{Cl}$  は 600°C 以下では分解せず 99% 近く残ると考えられるのでススが溜まらず改質炉を汚しにくいと考えられる。MTS の回収方法・回収した MTS の利用方法等の技術は要検討である。

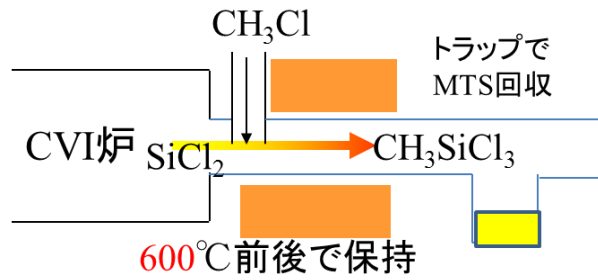
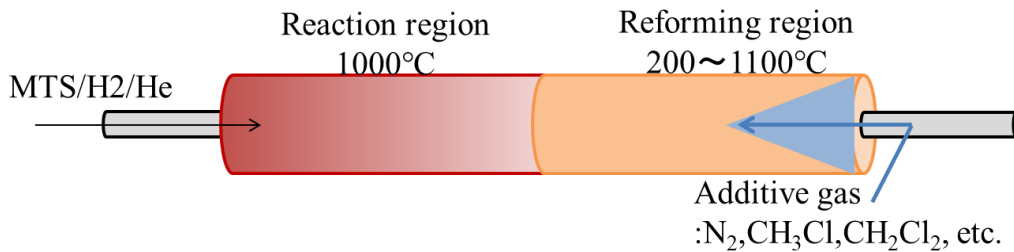


図 6-14 CH<sub>3</sub>Cl を添加しての副生成物削減・MTS 回収手法

#### 6-4 展開・まとめ

福島らは、上記検討を基に排ガスを 600～900℃に維持して CCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl を添加したところ、所謂爆発性副生成物の堆積量は目視では確認できないレベルまで根絶したことを報告している。また、6-2 で予見したように CCl<sub>4</sub> を添加した場合排気系が炭素粉末で汚染されてしまったことも報告している。<sup>[3]</sup>本研究の提案は定性的にかなりの一致を見られたといえるだろう。



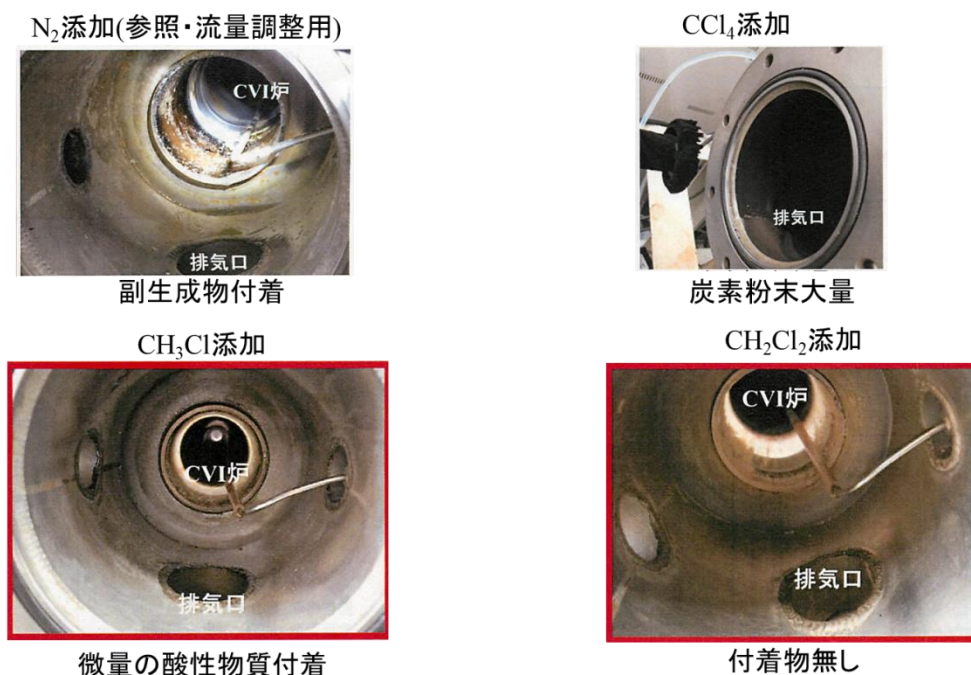


図 6-12 排ガスへのガス添加実験と副生成物低減効果

本章では UT2019 モデルを活用して副生成物低減手法の検討を行った。600°C以上で排ガスにクロロメタン系ガスを添加することで  $\text{SiCl}_2$  を低減させる手法例を二つ提示した。その傾向は凡そあっていることは福島らによって確認されている。爆発性副生成物の生成量を検討するような実験は危険を伴うことが予想されるため、可能な限り避けたいものである。CARD により非経験的に的確な解決策を導けたことは、素反応機構を用いた本研究手法の強みを物語っている。

#### 引用文献

- [1] Saiki W and Mizushima K. Method and application of trichlorosilane production. JP 2010-132536 A. 2010-6-17.
- [2] Yang-Soo Won, *J. Ind. Eng. Chem.*, **Vol. 13**, No. 3, (2007) 400-405
- [3] 福島康之ら. ケイ素化合物材料の製造方法およびケイ素化合物材料製造装置 国際出願. WO2018008642A1

## 7章 総括と展望

本研究では、安全かつ量産性に優れるSiC-CVIプロセスを開発するべく、新規CVIプロセス設計に取り組んだ。まずは、CVI炉内でのSiC製膜から排気口における爆発性副生成物の生成までのSiC-CVIプロセス全体において気相および繊維表面で進行する反応を素反応により表現し、SiC-CVIの反応機構を明らかにした。続いて、得られた反応機構を活用した気相化学計算により、副生成物の抑制手法を論理的に導出した。なお、対象はMTS/H<sub>2</sub>を原料とするSiC-CVIとした。

3章では、アイオワ州立大学のGeらによる素反応機構(Iowa State University model ; ISUモデル)に新たな素反応の追加、単分子分解・再結合反応の圧力依存型速度式への修正を行った。構築した素反応機構UT2017モデルは、実際のMTSの分解速度やラジカルの生成をよく再現できており、CVI炉内での気相反応を適切に表現する反応モデルを構築できた。また、本反応機構を用いた気相化学反応シミュレーションと、実験により取得した製膜種分圧の既報値を比較することで、製膜種の一つをCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>と結論付けた。過去には、限られた条件下で行われた実験結果に基づき、様々な物質が製膜種として推定されてきたが、いずれも決定的な証拠を示せてはいなかったが、本論文では信頼性の高い素反応モデルを使用しての結論であり、その確度は非常に高い。実験による反応速度論的検討を通じて多くの速度データは得られているものの、製膜種の特定には至っていない中、物質を特定できたことの意義は大きい。

4章では、量子化学計算を用いてSiC-CVIにおける表面素反応機構の構築を試みた。まず始めに、SiC表面上からの水素脱離速度定数を求め、既往研究の実験値と比較を行った。本研究で推定した値は実験値の60%程度の数値となったことから、本研究手法にある程度の妥当性があることを確認した。同様の手法でHClの脱離速度、製膜種(MTS, CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>)の表面反応速度の推算を行った。MTSは隣り合うダングリングボンド

を有する表面に対し非常に低い活性化エネルギー(～5 kJ/mol)で解離吸着する。このときMTSは解離吸着によりHと $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ に分かれる。 $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ はダングリングボンドに対して吸着・共有結合をした後、HClを気相中に放出する形で $\text{CHSiCl}_2$ になる。その後、 $\text{CHSiCl}_2$ 同士が反応することでSiCを形成することを予想した。以上の検討を基に表面反応機構を構築した。構築した反応機構は、実験により得られた製膜速度の炉内径依存性、温度依存性等をよく再現しており、総括反応による従来モデルに比べ大幅に精度が向上した。しかしながら、意図的にHClを添加した実験の製膜速度は再現できず、塩化物が関与した反応に改善の余地を残した。

5章では、CVI炉排気口における気相反応を検討することにより、爆発性副生成物の生成機構を検討した。既往研究を基にMTS/ $\text{H}_2$ を用いたSiC-CVIで生成される爆発性副生成物は、気相中で発生した $\text{SiCl}_2$ が重合した $(\text{SiCl}_2)_n$ と想定し、 $\text{SiCl}_2$ が $(\text{SiCl}_2)_3$ になるまでの反応機構を構築した。これをUT2017モデルに加えることにより、MTSの分解から $(\text{SiCl}_2)_n$ 生成に至るまでの気相反応過程を計算できる反応機構UT2019モデルを構築した。得られた反応機構の妥当性は類似反応系である $\text{SiHCl}_3$ 系における実験結果との比較から確認した。本反応機構を利用した気相化学計算を行い、副生成物は $900^\circ\text{C}$ 以上のCVI炉内では発生せず、炉外に排出されて温度が下がり $500^\circ\text{C}$ 以下になったところで $\text{SiCl}_2$ 同士が急速に反応し、爆発性副生成物である $(\text{SiCl}_2)_3$ が生成する知見を得た。

6章では、これまでに構築した反応機構を活用し、爆発性副生成物の低減策として、CVI炉排気口に改質炉を設置することを提案した。いずれも、改質炉に添加ガスを加える必要があり、添加ガスの種類により2案に大別できる。一つは、排気ガスが $900^\circ\text{C}$ 以上の時に $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ 等の塩化系メタンガスを添加する手法である。添加ガスが熱分解によりClを放出しそれが $\text{SiCl}_2$ と反応して、 $(\text{SiCl}_2)_3$ のかわりに安定ガス種の $\text{SiCl}_4$ を生成する。滞留時間が $10^{-2}$ 秒以下で副生成物の前駆体となる $\text{SiCl}_2$ をほぼ根絶で

きるが、添加ガスの熱分解により煤が生成して炉を汚すことが懸念される。もう一つは、排気ガスを600°C前後に維持した状態で $\text{CH}_3\text{Cl}$ を添加する方法である。この方法の場合、連鎖反応を経由して $\text{SiCl}_2$ は $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ (MTS)に転換される。排気ガス中のMTS分圧が倍になるので、MTSの回収・再利用が期待でき、本プロセスの課題の一つである原料利用効率の低さを解決できる可能性が出てきた。なお、前手法に比べて反応温度が低く、この温度帯では $\text{CH}_3\text{Cl}$ が熱分解しにくいので、煤の心配は少ないと思われる。一方、処理時間は1秒程度必要であるため前手法に比べ大きな改質炉が必要である。本コンセプトは共同研究者による実証実験によりその有効性を確認しており、素反応機構を活用した反応設計の強みを物語っている。

以上、本研究では、SiC-CVIプロセスのCARDにあたり、量子化学計算を活用して気相・表面素反応機構を構築した。実験結果との比較を通じた検証により、気相素反応機構は高い精度を有していることを確認した。一方、表面素反応機構には若干の課題を残したものの、多くの実験結果を再現することに成功した。また、得られた反応機構を活用し、爆発性副生成物を根絶する手法を提案した。本手法は、CVI炉出口に改質炉を設置し排気ガスを一定温度に保ちながら塩化系メタンガスを添加するという従来にない手法である。本手法は、原料の再利用を通じて、本プロセスの課題であれ原料利用効率の低さを克服できる期待が高い。

## 謝辞

本論文は、東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻霜垣・百瀬研究室にて、2012年10月から2020年6月まで行った研究成果をまとめたものです。

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻の霜垣幸浩教授の指導のもとで行いました。自由奔放に研究する私を暖かく見守りつつも、お忙しい中要所での確かな指導して下さいました。霜垣教授に感謝します。どれほどのご心配ご憂慮をかけたか計り知れませんが、この博士課程の間楽しみながら個性的な成果を出せたのも、霜垣教授の寛大なご配慮に拠るものです。深く感謝申し上げます。百瀬健講師には発表資料の手直し、シミュレーション環境、論文執筆等研究生活のあらゆる面でサポートしていただきました。博士論文が無事書き終えられたことを感謝します。出浦桃子助教には結晶学的観点からアドバイスを頂きました。表面反応機構の理解・構築に大変役立ったこと感謝いたします。

前東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 JAXA 社会連携講座 越光男特任教授には本研究の素反応モデル設計において有益な御助言と資料を頂きました。また、投稿論文執筆指導の過程で理論面も研鑽していただきました。そして副査としても本論文執筆の助言をたくさんいただきました。深く感謝申し上げます。

本論文執筆にあたり、東京大学の杉山正和教授、喜多浩之准教授、澁田靖准教授には副査としてご指摘を頂きました。杉山教授からは表面反応過程について、喜多准教授からは SiC について、澁田准教授からは速度定数の計算理論について、それぞれご指摘を頂きました。深く感謝いたします。

本研究は IHI 株式会社によってさまざまなご支援をいただきました。また、研究結果や方針について議論いただいたこと、感謝しております。

則永行康旧九州大学准教授、現名古屋大学教授には、素反応モデル構築にて私が検討不足の点について様々な助言をいただきましたことを感謝致します。2年3年と経

るにつれ重要性を増した御指摘は感服いたしました。

本研究室のOBの福島康之さん、嶋紘平君、船門佑一君、杉浦秀俊君、中原拓也君、中智明君、小田沢実君、皆様から研究について様々な助言を頂き、とめどないインスピレーションが得られました。ありがとうございました。CVIグループの根東佳史君、大高雄平君、安治遼祐君今後もご健闘ください。山口潤君には別の研究グループながら、輸送拡散の勉強で大変お世話になりました。博士課程頑張ってください。奥友則君(阪神タイガースファン)には野球談議で楽しませていただきました(著者はDeNAベ이스ターズファン)。修士課程も頑張ってください。

修士・博士合わせて干支が一まわりするまで霜垣・百瀬研で研究を続けるには、父母祖母の精神的・金銭的サポートが欠かせないものでした。胃袋と財布を痛めながらも、マイペースで研究をしていた私を気長に見守っていただいたこと、深く感謝申し上げます。

2020年8月20日 佐藤登