

博士論文（要約）

化学気相反応法による SiC 合成の  
マルチスケールシミュレーションと最適設計

船門 佑一

炭化ケイ素(SiC)は優れた耐熱性・強度を持つことが知られている。しかし、SiCはセラミックス材料であるため、脆性という弱点を持つ。つまり、衝撃などにより破壊してしまうため、構造材料としての利用への信頼性は低い。そこで、このSiCを複合材料とすることにより脆性を改善した、SiC<sub>f</sub>/SiC CMC(Ceramic Matrix Composites, セラミックス基複合材料)が注目されており、航空宇宙分野や原子炉分野における次世代材料としての使用が期待されている。本論文はこの材料の作製プロセスの1つである、CVI(Chemical Vapor Infiltration, 化学気相含浸)プロセスに関する検討を行った。そして、SiC-CVIプロセスが現在抱える実用化に向けての課題解決のために、CVI挙動を予測するためのシミュレーション体系を構築し、これを用いてプロセスの設計案を示した。

第1章は序論として、まずSiCの特性及びSiC<sub>f</sub>/SiC CMCの応用、作製手法を述べ、作製手法の中でも重要な工程であるCVIプロセスを検討することを明らかにした。CVIプロセスは気相原料を利用した膜の堆積プロセスであり、CVD(Chemical Vapor Deposition)法と同様の手法であり、原料ガスとしてはMTS(Methyltrichlorosilane, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>)と水素(H<sub>2</sub>)の混合ガスを用いる。CVIプロセスの実用化に向けては、埋込性の向上やプロセス時間の低減、原料コスト低減などが課題として残るが、これらの課題に対して、シミュレーションを援用することで解決を目指すことを明らかにした。一方、CVIプロセスのシミュレーションを行うにあたっては収束が難しいことが知られている。これは、CVIプロセスが、mスケールの反応炉(マクロ空間)、mmスケールの繊維束間空間(メソ空間)、 $\mu\text{m}$ スケールの繊維間空間(マイクロ空間)という3つの異なるサイズスケール空間を持つマルチスケールプロセスであるためであり、CVIプロセスに限らずマルチスケールプロセスの計算収束は悪いことが知られている。過去のマルチスケールプロセスの計算収束のための取り組みを参考に、本論文では、CVIプロセスを製膜に関与する物質のみを考えた総括反応モデルという形でモデル化すること、また繊維織物のマイクロ空間へのSiC含浸挙動をモデル化することによって、マイクロ空間とメソ空間を同時に計算できる、含浸予測手法を構築すること、の2点を実施することで、計算負荷の低減を目指すことを明らかにし、またこれらの結果を用いて繊維織物のマイクロ・メソ空間と反応炉に当たるマクロ空間で並列計算(マルチスケールシミュレーション)を実施すると明らかにした。具体的な本論文の構成としては、CVIプロセスにおいて起こる化学反応は、気相反応と表面反応にわけられるため、総括反応モデル構築のために、第2章で気相反応を検討し、第3章で表面反応を検討、これらの結果に基づき第4章で総括反応モデルを構築する。また、繊維織物への製膜モデル化は第5章で手法を構築し、これらの結果を用いて第6章でマルチスケールシミュレーションを実施する。この計算により第7章で設計案を提言し、第8章で論文を総括する。

第 2 章では、総括反応モデルのうち気相総括反応モデルのための、気相反応に関する検討をまとめた。近年、第一原理計算による気相素反応モデル構築が報告されている。これらのモデルは計算機能力の向上により、信頼性があると認識されつつあるため、素反応モデルを参考にした気相総括反応モデル構築を考えた。MTS/H<sub>2</sub> ガス原料においても、気相素反応モデルとして、Scientific Research Association の Jong らによる SRA モデルと Iowa 州立大学の Ge らによる ISU モデルが報告されている。しかし、これらの素反応モデルは、モデルの妥当性が十分に検証されていないため、使用に不安が残る。そこで、これを質量分析による実験結果と比較し検証した。ここで、質量分析計の測定結果は、炉内の気相・表面反応双方の反応に影響される。そのため、気相のみを考えた素反応モデルとの比較のために、気相反応のみの影響を実験的に抽出する必要がある、そのための手法を確立した。素反応モデルと実験の比較から既存のモデルは原料 MTS の分解速度を過小に見積もっていることがわかり、修正のための指針を提言した。

第 3 章では、表面反応に関する検討をまとめた。気相での挙動が第一原理計算により明らかになってきている一方で、表面での現象を計算により予測することは現状難しいとされており、実験結果を解析することによる表面での反応性決定が行われている。そのため、表面総括反応モデルの構築も、実験結果を解析した結果に基づいて構築される。ここで、実験による解析手法として、トレンチへの埋込性から製膜物質の反応性を評価する手法を考えた。これは、繊維内部の微細構造とトレンチ内部の微細構造が同様の拡散機構を持つためである。過去にはマイクロキャビティ法と呼ばれる、基板に掘られたトレンチ構造内部への製膜挙動から速度情報を抽出する手法が報告されている。しかし、この手法はいくつかの仮定に基づくため、適用できる実験結果の範囲が限られるという問題があった。本研究では、この近似部分の影響を計算により考察し、より汎用性の高い解析手法へと修正した。そして、これにより、正しい速度情報抽出が可能となり、過去にも報告されているように、MTS が製膜種であることが確認できた。

第 4 章では、これらの気相・表面反応の検討を参考に、総括反応モデルの構築を行った。従来 SiC 合成プロセスにおいて提案された反応モデルは熱力学的平衡を仮定したモデルが大部分を占めるが、本研究のモデルは速度過程であることを意識した反応モデルを構築した。また、反応炉内に設置した平滑基板への製膜挙動だけではなく、トレンチ構造への製膜も再現する、マルチスケールでの製膜挙動を再現するモデルを目指した。MTS が 1 次反応に従うことを仮定した反応モデルでは、化学種を 5 種、速度定数を 20 個考えなければ実験を再現できなかったが、原料ガスの MTS 由来の製膜が競争吸着型のラングミュア機構に従うこと、MTS 分解によって生じる中間体の 1 次反応により製膜することを考慮することで、化学種 3 種、速度定数 6 個で実験結果を再現

する総括反応モデルとなった。後半で紹介する総括反応モデルは計算負荷が小さく、複雑な流れ場などにも適用可能と考えられ、第6章で行うマルチスケールシミュレーションにおいても、このモデルを使用することとした。

第5章では、繊維織物への含浸挙動予測のモデル化をまとめている。第4章までにおいて、平滑基板及びトレンチ構造への製膜速度分布を再現する反応モデルを構築することが出来た。原理的にはこの総括反応モデルを用いれば、全てのMTS/H<sub>2</sub>ガスからのSiC製膜現象を再現することが出来る。しかし、繊維織物構造のような複雑な形状に対しては、この予測を計算することが難しい。そのため、繊維間のマイクロ空間への製膜を、1本1本の繊維周りへの製膜で考えるのではなく、繊維を束ねた繊維束構造の空隙率変化で表現する多孔質体モデルを考え、これにより低計算負荷で含浸挙動を予測できる手法を構築した。マイクロ空間への製膜挙動をこのようなモデル化に頼らずに計算するためには、繊維間のサイズに応じたメッシュを考える必要があり、これは $\mu\text{m}$ 単位であったが、この章のモデル化によりメッシュサイズを大幅に大きくして計算することが可能となった。そのため、このモデル化はマイクロ空間への製膜を低負荷で計算できるだけでなく、従来はサイズの違いから同時に計算できなかった、マイクロ空間とメソ空間への製膜・拡散を同時に計算することも可能になった。ここまでの検討により、繊維織物以外の領域であるマクロ空間は総括反応モデルを用いて予測でき、マイクロ・メソ空間はこの含浸挙動予測のモデル化により計算可能となった。しかし、マイクロ・メソ空間からなる繊維織物の表面の凹凸に伴う表面濃度の分布が、繊維織物からある程度離れたマクロ空間にまで影響を及ぼす。このような細かな濃度分布はマクロ空間で解くには適さないため、これを考慮し、マルチスケールシミュレーションを実施する際の両者の境界部分についても後半で検討した。

第6章では、マクロ空間とマイクロ・メソ空間の2つの領域に対して並列計算(マルチスケールシミュレーション)を行った。そして、これに対応する2次元繊維織物を積層した構造への含浸実験と比較した。実験と計算の結果はよく一致し、マイクロ・メソ空間の繊維織物内部における含浸挙動の再現及び、炉内の位置を変えたときの含浸挙動への影響、つまりマクロ空間での製膜挙動も再現した。これにより、マルチスケールシミュレーションによる計算収束を達成し、また第5章までの繊維構造への含浸を予測するモデル化手法に関しても確かであることを示した。

第7章では、これまでの計算に基づくプロセス改善の設計案を示した。第6章の計算により、MTSのみが繊維織物への含浸に影響することを示し、第4章で構築した総括反応モデルのうち、MTSの製膜に関する速度式を参考にすることで、塩素添加や犠牲層により繊維織物への埋込性や炉内の製膜速度を均一化でき、材料特性量産

性の向上を達成できるであろうことを紹介した。また、マルチスケールシミュレーションの計算結果から、量産炉内の繊維織物同士の距離を制御することにより、製膜速度を炉内で均一にできるのではないかと提案した。

以上、これらの検討結果を最後に第 8 章で総括し、今後の展望も述べた。