論文特集「薄膜の形成と構造」

(日本化学会誌, 1987, (11), p. 1939~1945)

© 1987 The Chemical Society of Japan

 $\text{SiCl}_4\text{-TiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ 系における CVD の熱力学的検討

(1987 年 4 月 22 日 受理)

後藤 孝*・平井 敏雄

Si-Ti-C-H-Cl 系の熱力学的平衡を数値計算によって求め、 SiCl_4 , TiCl_4 , CCl_4 , H_2 ガスを用いた CVD との比較を行なった。数値計算によって、生成する相の種類 (たとえば $\text{SiC}+\text{TiC}$, $\text{SiC}+\text{TiC}+\text{C}$, $\text{TiC}+\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ など) が予測され、実験結果と比較的よく一致した。この系でのおもなガス種は (H_2), (HCl), (SiCl_2), (TiCl_3) などであり, (H_2), (HCl) 平衡分圧は温度による変化がほとんどないが, (SiCl_2) 平衡分圧は温度の上昇とともに増大し, (TiCl_3) 平衡分圧は温度の上昇とともに減少する。固相 $\langle\text{SiC}\rangle$ の理論生成効率の温度の上昇とともに低下するのに対し, 固相 $\langle\text{TiC}\rangle$ の理論生成率は温度の上昇とともに増大する。 $\text{SiC}+\text{TiC}$ 相中における組成比 $\text{SiC}/(\text{SiC}+\text{TiC})$ は, 計算値と実験値はほぼ一致したが, 計算からはその比が温度の上昇とともに小さくなることが予測されるのに対し, 実験からはその比がやや増大する傾向が認められた。これは固相 $\langle\text{SiC}\rangle$ の生成に関する速度論的效果が影響をおよぼしているためと考えられる。

1 緒 言

近年, セラミック-セラミック複合材料への関心が高まり, 多元系の原料ガスを用いた CVD により, 合成時に複合化 (*in-situ* 複合¹⁾) する試みがなされている。導電性 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}^{2)}$, 透光性 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}^{3)}$, さらに $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}^{4)}$, $\text{BN-TiN}^{5)}$ など多くの *in-situ* 複合セラミックスが CVD により合成され, これらの微細構造の解析から, ナノメートルスケールの第二相がマトリックス相中に均一に分散した構造の, いわゆるナノコンポジット⁶⁾であることが明らかにされている¹⁾⁷⁾⁸⁾。これらの *in-situ* 複合セラミックスを CVD 法によって合成するさい, 得ようとする材料が多元・多相になるほど, 制御しなければならない合成条件 (合成温度, 炉内全圧力, 各種原料ガスの流量比など) の数が増大する。

そこで, 合成条件と, 生成相の構造や生成速度, 生成効率などの関係について何らかの理論的予測が必要になってくる。CVD のプロセスには, 熱力学的な化学平衡に関する問題と, 化学反応の速度論的な問題があるが, 前者は, どのような合成条件でどのような相の材料が得られるかを予測するうえでとくに重要である。

本研究では, 高靱性セラミックスとしても期待がもたれる⁹⁾ SiC-TiC 複合セラミックスを CVD 法により合成するさい, 合成条件と生成相の関係を予測するため, Si-Ti-C-H-Cl 系の化学平衡を計算し, その計算結果と実験結果との比較を行なった。さらに, SiC-TiC 複合セラミックスを得るための最適な合成条件を明らかにすることを目的とした。

2 計 算 方 法

系の全 Gibbs 自由エネルギーを G とすると, 無次元化量 G/RT は (1) 式で表わされる。

$$G/RT = \sum_i x_i^g [(g^0/RT)_i^g + \ln P + \ln (x_i^g/X)] + \sum_i x_i^c (g^0/RT)_i^c \quad (1)$$

ここで, x_i は化学種 i のモル数, g^0 は化学種 i の標準 Gibbs 自由エネルギー, R は気体定数, T は絶対温度, P は全圧, X は全モル数である。また, g はガス相, c は固相を表わし, m はガス種の数, s は固相の数である。系の化学平衡は, (2) 式で表わされる物質収支が満足される条件下で, G/RT が最小のときである。

$$\sum_i a_{ij} x_i^g + \sum_i a_{ij} x_i^c = b_j \quad (2)$$

9) G. C. Wei, P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 571(1984).

東北大学金属材料研究所, 980 仙台市片平

- 1) T. Hirai, T. Goto, "Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, Materials Science Research Vol. 20", ed. by R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano, R. E. Newnham, Plenum, N. Y. (1986) p. 165.
- 2) T. Goto, T. Hirai, *J. Mater. Sci.*, **18**, 383(1983).
- 3) T. Hirai, T. Goto, T. Sakai, "Emergent Process Methods for High-technology Ceramics, Materials Science Research Vol. 17", ed. by R. F. Davis, H. Palmour III, R. L. Porter, Plenum, N. Y. (1984) p. 347.
- 4) T. Hirai, S. Hayashi, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1320(1982).
- 5) H. Nakae, Y. Matsunami, N. Uno, T. Matsuda, T. Hirai, "Proc. 5th Euro. Conf. on C. V. D." ed. by J.-O. Carlsson, J. Lindström, (June 17~20, 1985, Uppsala, Sweden) p. 242.
- 6) R. A. Roy, R. Messier, J. Cowley, *Thin Solid Films*, **79**, 207(1981).
- 7) K. Hiraga, M. Hirabayashi, S. Hayashi, T. Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 539(1983).
- 8) T. Goto, T. Hirai, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2842(1987).

Table 1 Chemical species in the Si-Ti-C-H-Cl system

(Gas species)						
SiC	C	Si	H ₂	Cl ₂	Si ₂	Si ₃
C ₂	C ₃	Si ₂ C	SiC ₂	SiH	SiH ₄	CH
CH ₂	CH ₃	CH ₄	C ₂ H	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	Si(CH ₃) ₄
SiCl	SiCl ₂	SiCl ₃	SiCl ₄	CCl	CCl ₂	CCl ₃
CCl ₄	C ₂ Cl	C ₂ Cl ₄	C ₂ Cl ₆	HCl	CHCl	CHCl ₃
CH ₂ Cl	CH ₃ Cl	C ₂ HCl	SiH ₃ Cl	SiH ₂ Cl ₂	SiHCl ₃	SiCl ₃ CH ₃
H	Cl	Ti	TiCl	TiCl ₂	TiCl ₃	TiCl ₄
(Solid species)						
Si	Ti	C	SiC	TiC	TiSi	TiSi ₂
Ti ₃ Si ₃	Ti ₃ SiC ₂

Fig. 1 Schematic diagram of the CVD apparatus

(1): H₂ Gas; (2): Gas purifier; (3): Flow meter; (4): SiCl₄ Reservoir;
 (5): TiCl₄ Reservoir; (6): CCl₄ Reservoir; (7): Constant temperature
 bath; (8): Ribbon heater; (9): Pressure regulator; (10): Gas inlet;
 (11): Graphite heater (substrate); (12): Reaction chamber; (13): Copper
 electrode; (14): Manometer; (15): Cold trap; (16): Rotary pump

ここで, a_{ij} は化学種 i 中での j 元素の数, b_j は j 元素の総量である。

G/RT の最小値は (1) 式と (2) 式の非線型連立方程式を解くことによって求められるが, Lagrange の未定係数法と Taylor 展開を用いることによって, 線型連立方程式に変換され, 平衡状態で存在する固相, ガス相の種類およびそれぞれの分圧あるいはモル数 (x_i^s および x_i^g) を計算によって求めることができる。このような計算方法は「最適化法 (optimization method)」¹⁰⁾ と呼ばれる手法の一つであり, まず, White ら¹¹⁾ によって提示され, その後 Eriksson¹²⁾, Besmann¹³⁾ らによって改良が加えられてきた。本研究では, Besmann によってつくられたコンピューターコード SOLGASMIX-PV¹³⁾ を多少修正したものを用いて計算を行なった。

Si-Ti-C-H-Cl 系には, 49 種類のガス種と 8 種の固体種の熱力

学データがこれまで報告されている¹⁴⁾¹⁵⁾。なお, 固体種の一つである Ti₃SiC₂ の熱力学データはこれまで報告値がないので, 第一近似として, (3) 式により計算を試みた。

$$\Delta G(\text{Ti}_3\text{SiC}_2) = 2\Delta G(\text{TiC}) + \Delta G(\text{TiSi}) \quad (3)$$

このような仮定は, まったく熱力学データのない物質について, やむを得ずなされる手法の一つである¹⁶⁾。本計算に用いた化学種の種類を表 1¹⁷⁾ にまとめて示す。

3 実験方法

図 1 に合成装置の概略を示す。基体には黒鉛板 (40 mm×12 mm×2 mm) を用い, 基体を直接通電することによって加熱した。原料には, SiCl₄ 液, TiCl₄ 液, CCl₄ 液および H₂ ガスを用いた。原料蒸気の流量は, 合成実験の終了後に, それぞれの原料液の体積減少を測定することによって求めた。CCl₄ 液の容器の温度を変化させることにより CCl₄ 蒸気の流量を変化させた。搬送 H₂ ガスの流量比を変化させることにより SiCl₄ と TiCl₄ 蒸気の流量比: X_{SiCl_4}

$$X_{\text{SiCl}_4} = \text{SiCl}_4 / (\text{SiCl}_4 + \text{TiCl}_4)$$

を変化させた。なお, いずれの合成実験でも, 搬送 H₂ ガスの総流量は一定となるようにした。合成条件を表 2 にまとめて示す。

得られた生成物の同定には, X線ディフラクトメータ (リガク: RAD-II B, Ni フィルター, CuK α 線) を用い, 組成は化学

- 10) F. van Zeggeren, S. H. Storey, "The Computation of Chemical Equilibria", Cambridge Univ. Press, London (1970).
- 11) W. B. White, W. N. Johnson, G. B. Dantzig, *J. Chem. Phys.*, **28**, 751(1958).
- 12) G. Eriksson, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 2651(1971).
- 13) T. M. Besmann, ORNL/TM-5775 (April, 1977).
- 14) "JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., No. NSRDS-NBS-37", ed. by D. R. Stull, H. Prophet, U. S. Government Printing Office, Washington DC, (1971).
- 15) I. Barin, O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Heidelberg 1973, Supplements (1977).

16) T. M. Besmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 69(1986).

17) () はガス種, < > は固体種を表わす。

Table 2 Deposition conditions

Deposition temperature (T_{dep}/K)	1573	1673	1773	1873
Total gas pressure ($P_{\text{tot}}/\text{kPa}$)	4	40		
Gas flow rate ($\text{FR}/\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$)				
H_2	1800			
SiCl_4	136	88.8	64.0	39.0
TiCl_4	0	8.3	19.5	25.5
CCl_4	17.5	31.0	82.6

Fig. 2 Calculated (a) and experimental (b) CVD phase diagrams at $\text{CCl}_4/\text{H}_2=9.7\times 10^{-3}$ and $P_{\text{tot}}=40\text{ kPa}$

分析により決定した。

4 結果と考察

図2に、 $\text{CCl}_4/\text{H}_2=9.7\times 10^{-3}$ のときの合成条件と生成相の関係、いわゆるCVD相図を計算(a)および実験(b)により求めた結果を示す。計算からは、図2(a)に示したように、 $T_{\text{dep}}=1573\sim 1673\text{ K}$ でTiC、SiC+TiC、SiCなどの相の生成が予測され、 $T_{\text{dep}}=1673\sim 1873\text{ K}$ 付近でSiCやTiCに Ti_5Si_3 、 Ti_3SiC_2 、TiSiなどが共析出することが予測される。一方、実験からは、図2(b)に示したように、 Ti_5Si_3 やTiSiなどの相は認められず、 Ti_3SiC_2 相が比較的広い範囲で生成することがわかる。とくに、 $T_{\text{dep}}=1573\sim 1673\text{ K}$ 、 $X_{\text{SiOCl}_4}=0.4\sim 0.7$ 付近の条件では Ti_3SiC_2 単相の生成物が得られる。従来は $400\mu\text{m}\times 150\mu\text{m}$ 程

度の Ti_3SiC_2 小片しか得られておらず¹⁸⁾、 Ti_3SiC_2 に関する研究はほとんどなされていなかった。本実験により $40\text{ mm}\times 12\text{ mm}\times 0.4\text{ mm}$ 程度の単相 Ti_3SiC_2 が得られることが明らかになり、この Ti_3SiC_2 の構造や二、三の性質についてはすでに報告した¹⁹⁾。今後、この Ti_3SiC_2 の熱力学データを明らかにすることによって、より精度の高い計算が可能になるものと考えられる。

計算では、比較的低温の広い範囲でSiC相の生成が予測されるが、実験からは $T_{\text{dep}}=1573\text{ K}$ 付近では、ほとんどSiC相の生成は認められない。この原因は、後に述べるように、SiCの生成に関する速度論的な効果と考えられる。また、計算からは Ti_5Si_3 相やTiSi相の生成も予測されるのに対し、実験からはこれらの相が認められない。これは、これらシリサイド相の速度論的な効果か、あるいは、計算の基となる熱力学データの不正確さが起因しているのかもしれない。なお、TiC+ Ti_3SiC_2 相やSiC+TiC+ Ti_3SiC_2 相の生成に関する計算と実験の結果は比較的よく一致した。このことから、(3)式で示した Ti_3SiC_2 に対する単純な熱力学データの推算が、必ずしもまったくの見当違いではないことを示しているものと考えられる。

TiSi_2 相については、実験では $X_{\text{SiOCl}_4}=0.7\sim 0.95$ で認められたのに対し、計算からはその生成は予測されない。Wahlら²⁰⁾は、 SiCl_4 、 TiCl_4 および H_2 を原料ガスとしたSi-Ti-H-Cl系のCVDについて計算と実験の比較を行なった。彼らは、 TiSi_2 相の生成に関しては、 TiSi_2 の生成自由エンタルピーの絶対値を $21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 上乗せして計算すると、実験と計算の結果がよく対応すると報告している。本研究でも、 TiSi_2 の生成自由エンタルピーの絶対値を $21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 上乗せして計算を行ってみたが、 TiSi_2 相の生成は起こらないと予測された。 TiSi_2 相の生成自由エンタルピーを種々変化させて計算を行なった結果、 TiSi_2 相の

Fig. 3 Calculated CVD phase diagram at $\text{CCl}_4/\text{H}_2=9.7\times 10^{-3}$ and $P_{\text{tot}}=40\text{ kPa}$ ($-25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ was added to the free enthalpy of formation for TiSi_2)

- 18) J. J. Nickl, K. K. Schweitzer, P. Luxenberg, *J. Less-Common Met.*, **26**, 335(1972).
- 19) T. Goto, T. Hirai, *Mat. Res. Bull.*, in press (1987).
- 20) G. Wahl, F. Schmaderer, M. Metzger, A. R. Nicoll, "Proc. 8th Int. Conf. on C.V.D.", ed. by J. M. Blocher, Jr., G. E. Vuillard, G. Wahl, *Electrochem. Soc., Pennington*, (1981) p. 685.

Fig. 4 Calculated (a) and experimental (b) CVD phase diagrams at $\text{CCl}_4/\text{H}_2=1.7 \times 10^{-2}$ and $P_{\text{tot}}=40$ kPa

生成が予測されるためには、少なくとも $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の上乗せが必要であることがわかった。図 3 に TiSi_2 の生成自由エンタルピーの絶対値を $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 上乗せして計算した結果を示す。 $X_{\text{SiCl}_4}=0.4 \sim 0.95$, $T_{\text{dep}}=1673 \sim 1873 \text{ K}$ で TiSi_2 相の生成が予測されるが、 Ti_3SiC_2 相の生成領域などは実験と計算結果の差が大きくなってしまふことがわかる。したがって、 TiSi_2 を始め、 Ti_3SiC_2 , Ti_3Si_3 , TiSi などのより正確な熱力学データが望まれる。

図 4 に $\text{CCl}_4/\text{H}_2=1.7 \times 10^{-2}$ の計算および実験により求めた CVD 相図を示す。計算から、いずれの T_{dep} でも、 X_{SiCl_4} の増加につれて TiC 相, $\text{SiC}+\text{TiC}$ 相, SiC 相の生成が予測され、実験による生成相の種類と一致する。それぞれの相の境界は、 $T_{\text{dep}} \approx 1873 \text{ K}$ では計算と実験結果はほぼ一致しているが、低温になるほど実験による SiC の生成領域が計算結果に比較して狭くなるため、境界線の傾きが計算と実験で逆になる。従来の $\text{SiCl}_4+\text{C}_2\text{H}_6$ を原料とした CVD による SiC の合成の研究²¹⁾では、 $T_{\text{dep}} \approx 1573 \text{ K}$ 以上では $\beta\text{-SiC}$ が $0.08 \sim 0.4 \text{ mm/h}$ の比較的大きな生成速度で得られるのに対し、 $T_{\text{dep}} \approx 1473 \text{ K}$ 以下では SiC はまったく生成しない。また、本実験で $X_{\text{SiCl}_4}=1$ の場合、 $T_{\text{dep}} \approx 1473 \text{ K}$ 以下では何らの生成物も得られない。一方、 $\text{TiCl}_4+\text{CCl}_4$ を原料とした CVD による TiC の合成の研究²²⁾で

は、 $T_{\text{dep}} \approx 1273 \text{ K}$ でも結晶性の優れた TiC が得られる。しかし、計算では SiC と TiC のいずれもが $T_{\text{dep}}=1573 \text{ K}$ 付近で容易に生成することが予測される。したがって、図 4 で SiC の生成領域が計算にくらべて実験結果の方が狭く、それぞれの相の境界が計算と実験で逆になるのは、SiC の方が TiC にくらべて低温になるほど速度論的な制約が大きくなり、SiC の生成が困難になるためと思われる。なお、同様な SiC の生成が低温域で困難になる傾向は、図 2 およびつぎに述べる図 5 でも認められる。 $X_{\text{SiCl}_4}=0.4 \sim 0.9$ では $\text{SiC}+\text{TiC}$ 相が得られた。この領域で得られた生成物は、板状で緻密な微細組織を有し、高靱性セラミックスとしての応用が期待される。この SiC-TiC 複合セラミックスの構造や二、三の性質についてはすでに報告した²³⁾。

図 5 に $\text{CCl}_4/\text{H}_2=4.6 \times 10^{-2}$ の計算および実験により求めた CVD 相図を示す。計算からは、ほとんどの領域で遊離 C の生成が予測される。実験から $X_{\text{SiCl}_4}=0.3 \sim 0.8$ で得られた $\text{SiC}+\text{TiC}+\text{C}$ 相の領域で、約 10 wt% の遊離 C が共存していることが化学分析の結果から確認された。なお、この遊離 C は X 線回折からは確認されないことから、非晶質 C に近い構造 (たとえば乱層構造あるいはすべり構造²⁴⁾) で存在しているものと考えられる。

Fig. 5 Calculated (a) and experimental (b) CVD phase diagrams at $\text{CCl}_4/\text{H}_2=4.6 \times 10^{-2}$ and $P_{\text{tot}}=40$ kPa

21) 平井敏雄, 後藤 孝, 梶 利彦, 窯協, 91, 502(1983).

22) 平井敏雄, 後藤 孝, 大川敏彦, 窯業協会昭和 60 年年会講演予稿集, p. 579, 岡山, 5 月(1985).

23) T. Goto, T. Hirai, "Proc. 10th Int. Conf. on C. V. D.", Honolulu, Oct. (1987) p. 1070.

24) U. Hoffman, D. Wilm, Z. Elektrochem., 42, 504 (1936).

図5(b)でSiCおよびTiC単相と示した領域では、微量の遊離Cが共存するのかが化学分析およびX線回折で確認することはできなかった。しかし、TiC単相と示した領域のTiCの格子定数を測定した結果、Cが共存するときの $\text{TiC}_{1.0}$ の格子定数の値²⁵⁾と一致することから、 $X_{\text{SiCl}_4}=0\sim0.4$ で生成したTiC相中にも微量の遊離Cが共存しているのかもしれない²³⁾。図4に示した $\text{CCl}_4/\text{H}_2=1.7\times10^{-2}$ で得られたTiCの格子定数の値は、Cの欠乏した $\text{TiC}_x(x<1)$ の格子定数と一致した²⁵⁾。したがって、図4で示した領域で得られたTiCが遊離Cと共存していることはありえないと考えられる。SiCは本来無色透明であり、本実験およびこれまでのCVD-SiCの研究²¹⁾から、遊離Cを含まないSiCは薄い黄色を呈する透明体であることが知られている。なお黄色は窒素の不純物準位によるものと考えられている²⁶⁾。本実験で図5の $X_{\text{SiCl}_4}=0.8\sim1.0$ で得られたSiCはいずれも黒色であり、この領域で得られたSiC相中にも微量の遊離Cが共存しているのかもしれない。

図6に、SiC-TiC複合セラミックスを得るための最適条件の一

Fig. 6 Gas partial pressures as a function of X_{SiCl_4} in equilibrium at $T_{\text{dep}}=1773\text{ K}$, $\text{CCl}_4/\text{H}_2=1.7\times10^{-2}$ and $P_{\text{tot}}=40\text{ kPa}$. Dashed lines represent input values

つである $T_{\text{dep}}=1773\text{ K}$, $\text{CCl}_4/\text{H}_2=1.7\times10^{-2}$ のときの、気相中におけるおもなガス種の平衡分圧と X_{SiCl_4} の関係を示す。比較のために原料ガスのそれぞれの分圧を破線で示した。原料ガス分圧とその平衡分圧との比が、いわゆる過飽和比²⁷⁾に対応する量であり、この過飽和比がCVD反応の駆動力の一つとなる。 (CCl_4) の平衡分圧はいずれの場合も 10^{-20} atm 以下であるため、図6には含まれていない。図6から $\text{CCl}_4<\text{SiCl}_4<\text{TiCl}_4$ の順に平衡分圧が低く、平衡論的にはいずれも分解しやすいことがわかる。この系での平衡下におけるおもなガス種は (H_2) , (HCl) , (SiCl_2) , (TiCl_3) , (SiCl_3) などである。Siを含むガス種は X_{SiCl_4} の減少とともに減少するが、Tiを含むガス種は $X_{\text{SiCl}_4}=0.4$ 付近で極小、 $X_{\text{SiCl}_4}=0.75$ 付近で極大になる。これは、それぞれ、図6中破線で示した原料ガス中における SiCl_4 および TiCl_4 分圧の X_{SiCl_4} による変化に対応したものである。

図7(a)および(b)にSiC-TiC複合セラミックスが得られる $\text{CCl}_4/\text{H}_2=1.7\times10^{-2}$ のときのSiCおよびTiCの理論生成効率と X_{SiCl_4} の関係を示す。なお、理論生成効率とは、平衡状態で生成する固相のモル数と、対応する原料ガスのモル量との比

Fig. 7 Theoretical efficiencies for deposition of $\langle\text{SiC}\rangle$ (a) and $\langle\text{TiC}\rangle$ (b) in the SiC-TiC composites as a function of X_{SiCl_4}

○: 1573 K, ●: 1673 K, △: 1773 K, ▲: 1873 K

25) E. K. Storms, "The Refractory Carbides, A Series of Monographs", ed. by J. L. Margrave, Academic Press, N. Y. (1967) p. 1.

26) W. F. Knippenberg, *Philips Res. Rep.*, 18, 161 (1963).

27) 大川章哉, "結晶成長", 裳華房(1977) p. 5.

と定義される¹⁰⁾。たとえば SiC の理論生成効率は、平衡時の $\langle \text{SiC} \rangle$ の生成モル量と原料ガス中の (SiCl_4) のモル量の比である (通常、陽イオン元素に関して生成効率を定義するのが一般的である¹⁰⁾)。 $\langle \text{SiC} \rangle$ の理論生成効率はいずれの T_{dep} でも $X_{\text{SiCl}_4}=0.5\sim 0.6$ で極大になる。また、 T_{dep} の上昇とともにその効率は低下する。一方、 $\langle \text{TiC} \rangle$ の理論生成効率は、いずれの T_{dep} でも $X_{\text{SiCl}_4}=0.3\sim 0.4$ で極大になる。また、 $\langle \text{SiC} \rangle$ の場合とは逆に、 T_{dep} の上昇とともにその効率が增大することがわかる。

図8に一例として $\text{CCl}_4/\text{H}_2=1.7\times 10^{-2}$, $X_{\text{SiCl}_4}=0.6$ のときの気相中におけるおもなガス種の平衡分圧と温度の関係を示す。また、それぞれの原料ガス分圧を破線で示した。Si を含む主要なガス種である (SiCl_2) の平衡分圧は温度の上昇とともに増大する。図7に示したように $\langle \text{SiC} \rangle$ の理論生成効率が T_{dep} の上昇とともに減少するのは、 (SiCl_2) などのガス種の平衡分圧が温度の上昇とともに増大して気相中に含まれる Si の総量が増大するため、固相として析出する Si の量が減少するためである。一方、Ti を含む主要なガス種である (TiCl_3) , (TiCl_4) などの平衡分圧は温度の上昇とともに減少する。したがって固相として析出する Ti の量が温度の上昇とともに増大して $\langle \text{TiC} \rangle$ の理論生成効率は増大する。

図9(a) および (b) に SiC-TiC 複合セラミックスが得られ

Fig. 8 Gas partial pressure as a function of temperature in equilibrium at $\text{CCl}_4/\text{H}_2=1.7\times 10^{-2}$, $X_{\text{SiCl}_4}=0.6$ and $P_{\text{tot}}=40\text{ kPa}$. Dashed lines represent input values

Fig. 9 Calculated (a) and experimental (b) compositions of SiC/(SiC+TiC) in the SiC-TiC composites

○ : 1573 K, ● : 1673 K, △ : 1773 K, ▲ : 1873 K

る $\text{CCl}_4/\text{H}_2=1.7\times 10^{-2}$ のときの SiC+TiC 相中における SiC と TiC の組成比 $\text{SiC}/(\text{SiC}+\text{TiC})$ と X_{SiCl_4} の関係を示す。計算と実験による結果はほぼ一致している。ただし、計算では T_{dep} の上昇とともに $\text{SiC}/(\text{SiC}+\text{TiC})$ が小さくなる。これは、図8で示したように、 T_{dep} の上昇とともに $\langle \text{SiC} \rangle$ の理論生成効率が低下し、 $\langle \text{TiC} \rangle$ の理論生成効率が増大するためである。一方、実験では、 T_{dep} の上昇とともに $\text{SiC}/(\text{SiC}+\text{TiC})$ が増大する。これは、前に述べたように SiC の生成に関する速度論的な制約が低温ほど大きくなるため、 T_{dep} の上昇とともに実際の $\langle \text{SiC} \rangle$ の生成効率が増大するためと考えられる。

5 結 言

SiCl_4 , TiCl_4 , CCl_4 および H_2 ガスを原料とした Si-Ti-C-H-Cl 系の CVD について熱力学平衡計算を行ない、実験結果と比較した。数値計算により SiC-TiC *in-situ* 複合セラミックスの最適生成領域が求められ、実験結果とよく対応した。遊離 C や Ti_3SiC_2 が SiC や TiC と共析出する条件についても、計算と実験結果は比較的よく一致した。ただし、 Ti_3Si_2 , TiSi_2 , TiSi などのシリサイド相については、計算と実験結果の不一致が認められ、今後より

正確な熱力学データの測定が必要である。この系での気相中の主要なガス種は(H_2), (HCl), (SiCl_2), (TiCl_3)などである。(SiCl_2) 平衡分圧は温度の上昇とともに増大し, それに対応して固相 $\langle\text{SiC}\rangle$ の理論生成効率は減少する。一方, (TiCl_3) 平衡分圧は温度の上昇とともに減少し, 固相 $\langle\text{TiC}\rangle$ の理論生成効率は増大する。したがって, SiC-TiC in-situ 複合セラミックス中での

$\text{SiC}/(\text{SiC}+\text{TiC})$ は計算からは T_{dep} の上昇とともに小さくなることが予測される。しかし, 実験からは T_{dep} の上昇とともに $\text{SiC}/(\text{SiC}+\text{TiC})$ は増大した。これは, SiC の生成に関する速度論的な制約が低温ほど大きくなるためと推察される。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金 (No. 60430019 および No. 60850130) によった。

Special Articles on Thin Films—Preparation, Structure and Properties

Thermodynamics for the Chemical Vapor Deposition of $\text{SiCl}_4\text{-TiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ System

Takashi GOTO* and Toshio HIRAI

*Institute for Materials Research (formerly the Research Institute
for Iron, Steel and Other Metals), Tohoku University;
Katahira, Sendai-shi 980 Japan*

The thermodynamic calculations and the experimental results for the chemical vapor deposition of the Si-Ti-C-H-Cl system using SiCl_4 , TiCl_4 , CCl_4 and H_2 as source gases were compared. The thermodynamic calculations well explained the experimental results for the formation of such phases as the $\text{SiC}+\text{TiC}$, the $\text{SiC}+\text{TiC}+\text{C}$ and the $\text{TiC}+\text{Ti}_3\text{SiC}_2$. The main gas species in equilibrium are (H_2), (HCl), (SiCl_2) and (TiCl_3). The equilibrium (H_2) and (HCl) partial pressures are almost independent of temperature. The equilibrium (SiCl_2) partial pressure increases with increasing temperature, and the equilibrium (TiCl_3) partial pressure decreases with increasing temperature. The theoretical deposition efficiency of $\langle\text{SiC}\rangle$ decreases with increasing temperature, and that of $\langle\text{TiC}\rangle$ increases with increasing temperature. The calculated compositions of $\text{SiC}/(\text{SiC}+\text{TiC})$ in the $\text{SiC}+\text{TiC}$ phase were almost in agreement with the experimental values. The calculated compositions of $\text{SiC}/(\text{SiC}+\text{TiC})$ decrease with increasing temperature. However the experimentally obtained compositions increased with increasing temperature, which may be caused by the kinetic restriction for the formation of the $\langle\text{SiC}\rangle$ at lower deposition temperatures.