

令和 6 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

フルセラミックス炉心を目指した耐環境性
3 次元被覆技術の開発

成果報告書

令和 7 年 3 月
国立大学法人 東北大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立大学法人 東北大学が実施した令和4年度－令和6年度「フルセラミックス炉心を目指した耐環境性3次元被覆技術の開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	x
1. はじめに	1-1
2. 業務計画		
2.1 全体計画	2-1
3. 業務の実施内容および成果		
3.1 3次元構造体への成膜技術開発	3.1-1
3.1.1 成膜技術の開発（再委託先：産総研）【R4-R6】	3.1-1
3.1.2 原料ガス流の3次元シミュレーション解析【R4-R6】	3.1-16
3.2 被膜性能の微小区間評価と性能マッピング	3.2-1
3.2.1 被膜健全性への腐食・酸化環境効果【R4-R6】	3.2-1
3.2.2 被膜強度・密着性への照射環境効果【R4-R6】	3.2-16
3.2.3 被膜強度・密着性への高温環境効果（再委託先：物材機構）【R4-R6】	3.2-21
3.3 プロセスインフォマティクスによる成膜技術の探索（再委託先：京都大学）	3.3-1
3.3.1 プロセス-被膜性能のデータ相關知識化【R4-R6】	3.3-1
3.3.2 AIによる最適プロセス候補の提案【R4-R6】	3.3-6
3.4 3次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価【R5-R6】	3.4-1
3.5 研究推進【R4-R6】	3.5-1
4. 結言	4-1

表一覧

表 2-1	各研究項目の年次計画	2-3
表 3. 1. 1-1	小型熱 CVD 装置を用いた SiC 被覆試験条件	3. 1-2
表 3. 1. 1-2	炉内計装・高温化システムを用いた代表的な SiC 被覆試験条件	3. 1-4
表 3. 1. 1-3	SiC モックアップ試験片への被覆試験条件	3. 1-12
表 3. 1. 2-1	計算条件による 3 次元構造体流路を流れるガス流の全体に対する割合の比較	3. 1-32
表 3. 2. 1-1	腐食試験条件	3. 2-2
表 3. 2. 3-1	3 次元構造体へのマーキング位置による被膜組織	3. 2-24
表 3. 2. 3-2	ガス上下流（上段：CL→DR）マーキング位置での断面 2D イメージング	3. 2-27
表 3. 2. 3-3	ガス上下流（下段：AL→BR）マーキング位置での断面 2D イメージング	3. 2-28
表 3. 2. 3-4	上下抜け管（左：AR→CR）マーキング位置での断面 2D イメージング	3. 2-29
表 3. 2. 3-5	上下抜け管（右：BL→DL）マーキング位置での断面 2D イメージング	3. 2-30
表 3. 2. 3-6	被覆ままの 3 次元構造体の切断後、クロスセクションポリッシャ後の断面写真	3. 2-31
表 3. 2. 3-7	被覆ままの 3 次元構造体の断面 2D イメージング	3. 2-32
表 3. 2. 3-8	1400 °C・1500 °C 10 時間保持後の高温水蒸気・大気暴露試験前後の断面方向のミクロ組織	3. 2-35
表 3. 2. 3-9	CVD 被覆内部の 1400 °C 高温水蒸気・大気暴露前後の断面 2D イメージング	3. 2-35
表 3. 2. 3-10	構成物質の物性値	3. 2-38
表 3. 2. 3-11	1400 °C 高温水蒸気・大気暴露前後の断面における熱応力の性能マップ	3. 2-38
表 3. 3. 2-1	改良モデルにおける誤差評価	3. 3-10
表 3. 3. 2-2	令和 6 年度改良モデルにおける誤差評価	3. 3-11

図一覧

図 3.1.1-1	東北大学より試供された SiC 積層造形基材 (a) と保有する熱 CVD 装置の外観写真 (b)	3.1-2
図 3.1.1-2	新規に導入した熱 CVD 装置の外観写真	3.1-3
図 3.1.1-3	成膜前 (a) と後 (b および c) の SiC 基材の外観写真	3.1-4
図 3.1.1-4	被覆試験で用いた熱 CVD 反応炉内形状の CAD データ	3.1-5
図 3.1.1-5	被覆材 (TCVD-SiC-105) の概略図と外観写真	3.1-6
図 3.1.1-6	被覆材 (TCVD-SiC-105) の外部と内部の外観写真	3.1-6
図 3.1.1-7	被覆材 (TCVD-SiC-105) の内部 (上部) の外観写真 (a) と内部のテーパー管のデジタルマイクロスコープ像 (b) - (f)	3.1-7
図 3.1.1-8	被覆材 (TCVD-SiC-105) 上部・外側の外観写真 (a) とデジタルマイクロスコープ像 (b) - (f)	3.1-7
図 3.1.1-9	HMDS 原料を用いた被覆材 (TCVD-SiC-112) の外観写真	3.1-9
図 3.1.1-10	HMDS 原料を用いた被覆材 (TCVD-SiC-112) の切断・樹脂埋込・研磨後の切断面の外観写真と内部構造の概略図	3.1-9
図 3.1.1-11	HMDS 原料を用いた被覆材のデジタルマイクロ観察像	3.1-10
図 3.1.1-12	HMDS 原料を用いた被覆材の被膜厚さ分布図	3.1-11
図 3.1.1-13	SiC モックアップ試験片の外観写真	3.1-12
図 3.1.1-14	SiC モックアップ被覆材のデジタルマイクロスコープ像	3.1-13
図 3.1.2-1	3 次元構造体 (SiC ブロック) の構造および寸法	3.1-16
図 3.1.2-2	3 次元構造体 (L 字) の流路中およびその周りの流れ	3.1-16
図 3.1.2-3	3 次元構造体 (テーパー状) の流路中およびその周りの流れ	3.1-17
図 3.1.2-4	3 次元構造体 (U 字) の流路中およびその周りの流れ	3.1-17
図 3.1.2-5	ガス流を細管内部に限定したモデルのガス流シミュレーション結果 ..	3.1-18
図 3.1.2-6	オリフィス無しの場合の計算体系概略および境界条件	3.1-19
図 3.1.2-7	3 次元構造体の形状および寸法	3.1-19
図 3.1.2-8	計算体系における 3 次元構造体の近傍	3.1-19
図 3.1.2-9	オリフィス無しの場合の計算モデル全体のメッシュ概略 (管軸平行断面)	3.1-19
図 3.1.2-10	3 次元構造体周辺のメッシュ概略 (管軸垂直断面)	3.1-20
図 3.1.2-11	オリフィス無しの場合の計算モデル全体の温度分布 (管軸平行断面)	3.1-20
図 3.1.2-12	オリフィス無しの場合の計算モデル全体の圧力分布 (管軸平行断面)	3.1-21
図 3.1.2-13	オリフィス無しの場合の計算モデル全体の密度分布 (管軸平行断面)	3.1-21
図 3.1.2-14	オリフィス無しの場合の計算モデル全体の速度の大きさ分布 (管軸平行断面)	3.1-21

図 3.1.2-15	3 次元構造体周辺の速度の大きさ分布（管軸平行断面）	3.1-22
図 3.1.2-16	3 次元構造体周辺の流線（管軸平行断面）	3.1-22
図 3.1.2-17	平板オリフィスを設置した場合の計算体系概略および境界条件	3.1-23
図 3.1.2-18	平板オリフィスおよび3次元構造体の形状および寸法	3.1-23
図 3.1.2-19	計算体系における平板オリフィス・3次元構造体の近傍	3.1-23
図 3.1.2-20	計算モデル全体のメッシュ概略（管軸平行断面）	3.1-24
図 3.1.2-21	平板オリフィス・3次元構造体周辺のメッシュ概略 (管軸平行断面)	3.1-24
図 3.1.2-22	平板オリフィスおよび3次元構造体周辺のメッシュ概略 (管軸垂直断面)	3.1-24
図 3.1.2-23	平板オリフィスの場合の計算モデル全体の温度分布 (管軸平行断面)	3.1-25
図 3.1.2-24	平板オリフィスの場合の計算モデル全体の圧力分布 (管軸平行断面)	3.1-25
図 3.1.2-25	平板オリフィス・3次元構造体周辺の圧力分布（管軸平行断面）	3.1-25
図 3.1.2-26	平板オリフィスの場合の計算モデル全体の密度分布 (管軸平行断面)	3.1-25
図 3.1.2-27	平板オリフィス・3次元構造体周辺の密度分布（管軸平行断面）	3.1-26
図 3.1.2-28	平板オリフィスの場合の計算モデル全体の速度の大きさ分布 (管軸平行断面)	3.1-26
図 3.1.2-29	平板オリフィス・3次元構造体周辺の速度の大きさ分布 (管軸平行断面)	3.1-27
図 3.1.2-30	平板オリフィス・3次元構造体周辺の流線（管軸平行断面）	3.1-27
図 3.1.2-31	テーパー型オリフィスを設置した場合の計算体系概略 および境界条件	3.1-28
図 3.1.2-32	テーパー型オリフィスの形状および寸法	3.1-28
図 3.1.2-33	計算体系におけるテーパー型オリフィス・3次元構造体の近傍	3.1-28
図 3.1.2-34	テーパー型オリフィス・3次元構造体周辺の メッシュ概略（管軸平行断面）	3.1-29
図 3.1.2-35	テーパー型オリフィスおよび3次元構造体周辺のメッシュ概略 (管軸垂直断面)	3.1-29
図 3.1.2-36	テーパー型オリフィスの場合の計算モデル全体の 温度分布（管軸平行断面）	3.1-30
図 3.1.2-37	テーパー型オリフィスの場合の計算モデル全体の 圧力分布（管軸平行断面）	3.1-30
図 3.1.2-38	テーパー型オリフィス・3次元構造体周辺の圧力分布 (管軸平行断面)	3.1-30
図 3.1.2-39	テーパー型オリフィスの場合の計算モデル全体の密度分布	

（管軸平行断面）	3.1-30
図 3.1.2-40 テーパー型オリフィス・3次元構造体周辺の密度分布 （管軸平行断面）	3.1-31
図 3.1.2-41 テーパー型オリフィスの場合の計算モデル全体の速度の 大きさ分布（管軸平行断面）	3.1-31
図 3.1.2-42 テーパー型オリフィス・3次元構造体周辺の速度の 大きさ分布（管軸平行断面）	3.1-32
図 3.1.2-43 テーパー型オリフィス・3次元構造体周辺の流線（管軸平行断面） ..	3.1-32
図 3.1.2-44 コールドウォール CVD 装置内ガス流のシミュレーション体系概略 ..	3.1-33
図 3.1.2-45 コールドウォール CVD 装置のサンプル・ガス流入口周辺の 詳細および計算条件	3.1-33
図 3.1.2-46 コールドウォール CVD 装置全体の計算メッシュ	3.1-34
図 3.1.2-47 ガスノズルおよび成膜サンプル周辺の計算メッシュ	3.1-34
図 3.1.2-48 コールドウォール CVD 装置内全体の流れ場（yz 断面）	3.1-35
図 3.1.2-49 コールドウォール CVD 装置内全体の流れ場（xz 断面）	3.1-35
図 3.1.2-50 コールドウォール CVD 装置内のサンプル近傍における 流れ場（yz 断面）	3.1-36
図 3.1.2-51 コールドウォール CVD 装置内全体の温度場（yz 断面）	3.1-37
図 3.1.2-52 コールドウォール CVD 装置内のサンプル近傍における 温度場（yz 断面）	3.1-37
図 3.1.2-53 コールドウォール CVD 装置内全体の圧力場（yz 断面）	3.1-38
図 3.1.2-54 コールドウォール CVD 装置内のサンプル近傍における 圧力場（yz 断面）	3.1-38
図 3.1.2-55 コールドウォール CVD 装置内全体の密度場（yz 断面）	3.1-39
図 3.1.2-56 コールドウォール CVD 装置内のサンプル近傍における 密度場（yz 断面）	3.1-39
図 3.1.2-57 コールドウォール CVD における成膜サンプル表面上の温度分布 ..	3.1-40
図 3.1.2-58 コールドウォール CVD における成膜サンプル表面上の圧力分布 ..	3.1-41
図 3.1.2-59 コールドウォール CVD における成膜サンプル表面上の密度分布 ..	3.1-41
図 3.1.2-60 コールドウォール CVD における成膜サンプル表面上の 壁面剪断応力分布	3.1-42
図 3.1.2-61 バックステップ流れ	3.1-42
図 3.1.2-62 立体クロス形状	3.1-43
図 3.1.2-63 立体クロス形状サンプルへの成膜実験モデルの計算体系概略 および境界条件	3.1-43
図 3.1.2-64 立体クロス形状サンプルの形状および寸法	3.1-44
図 3.1.2-65 計算体系における立体クロス形状サンプルの近傍	3.1-44
図 3.1.2-66 立体クロス形状サンプルおよびダミー周辺のメッシュ概略	

（管軸平行断面）	3.1-44
図 3.1.2-67 立体クロス形状サンプルおよびダミ一周辺のメッシュ概略 （管軸垂直断面）	3.1-45
図 3.1.2-68 立体クロス形状サンプル周辺の温度分布（管軸平行断面）	3.1-45
図 3.1.2-69 立体クロス形状サンプル周辺の圧力分布（管軸平行断面）	3.1-45
図 3.1.2-70 立体クロス形状サンプル周辺の密度分布（管軸平行断面）	3.1-46
図 3.1.2-71 立体クロス形状サンプル周辺の速度の大きさ分布（管軸平行断面）	3.1-46
図 3.1.2-72 立体クロス形状サンプル周辺の流線（管軸平行断面）	3.1-47
図 3.1.2-73 立体クロス形状サンプル流路内の流線（拡大図）（管軸平行断面）	3.1-47
図 3.1.2-74 立体クロス形状サンプル周辺の流れ場（中心から 6 mm ずれた 管軸平行断面）	3.1-48
図 3.1.2-75 機械学習班へ提供したデータの位置	3.1-48
図 3.2.1-1 令和 4-5 年度に用いた積層造形により作製した 3 次元構造体	3.2-1
図 3.2.1-2 令和 5-6 年度に用いた切削製造した 3 次元構造体 SiC の外観写真	3.2-2
図 3.2.1-3 令和 6 年度に用いた高純度積層造形 SiC モックアップ試験片	3.2-2
図 3.2.1-4 マッフル炉による大気酸化試験の様子	3.2-3
図 3.2.1-5 精密切断を行うため導入した切断加工装置外観	3.2-3
図 3.2.1-6 強度試験片作製に用いた FIB 加工装置の外観	3.2-4
図 3.2.1-7 DNS 試験の模式図	3.2-4
図 3.2.1-8 せん断試験片の外観	3.2-5
図 3.2.1-9 各座標での界面せん断強度試験結果	3.2-5
図 3.2.1-10 重量変化と廃液中の Si 濃度の推移（被覆なし積層造形 SiC）	3.2-6
図 3.2.1-11 重量変化と廃液中の Si 濃度の推移（被覆あり積層造形 SiC）	3.2-6
図 3.2.1-12 試験前、72 時間浸漬後、168 時間浸漬後の光学顕微鏡像と SEM 像	3.2-7
図 3.2.1-13 腐食試験前後の試験試料表面（被覆なし積層造形 SiC）の元素分布	3.2-8
図 3.2.1-14 試験前、72 時間浸漬後の光学顕微鏡像と SEM 像	3.2-9
図 3.2.1-15 72 時間浸漬後の試験試料表面元素分布	3.2-9
図 3.2.1-16 被膜断面の SEM 像	3.2-10
図 3.2.1-17 72 時間浸漬後試料表面の亀裂の間隔	3.2-10
図 3.2.1-18 成膜時の試料表面温度の違いによる表面形状の差	3.2-11
図 3.2.1-19 成膜時の試料表面温度の違いによる腐食挙動の差	3.2-11
図 3.2.1-20 試験片（TCVD-SiC-105）の被覆直後の膜厚	3.2-13
図 3.2.1-21 CVD まま 3 次元構造体（TCVD-SiC-105）の界面剥離せん断強度	3.2-13
図 3.2.1-22 被覆した 3 次元構造体（TCVD-SiC-101）の界面剥離せん断強度 へ及ぼす環境暴露効果	3.2-14
図 3.2.1-23 3 次元構造体 SiC (R5T) の剥離せん断強度評価値マップの例	3.2-14
図 3.2.2-1 Si イオン照射の照射条件	3.2-16
図 3.2.2-2 イオン照射前、およびイオン照射中の試験片の外観	3.2-17

図 3. 2. 2-3	照射した 3 次元構造体 (TCVD-SiC-105) の界面剥離せん断強度	3. 2-17
図 3. 2. 2-4	界面剥離せん断強度の照射前後比較	3. 2-18
図 3. 2. 2-5	イオン照射した SiC 被膜の TEM 写真	3. 2-18
図 3. 2. 2-6	3 次元構造体 SiC (R5T) の照射後剥離せん断強度評価値マップ	3. 2-19
図 3. 2. 2-7	3 次元構造体 SiC (R5T) の照射後微細組織	3. 2-20
図 3. 2. 3-1	(a) 高温ナノインデンテーション装置、(b) 短時間連続測定、 (c) 典型的な荷重—変位曲線	3. 2-22
図 3. 2. 3-2	高温水蒸気試験機の外観および炉心内部の模式図	3. 2-22
図 3. 2. 3-3	熱膨張率・係数測定装置の外観および 6 点圧痕による線・面熱膨張率 ・係数計測の方法	3. 2-23
図 3. 2. 3-4	高温ビックアース装置による界面破壊靭性試験	3. 2-23
図 3. 2. 3-5	3 次元構造体の断面外観、マーキングおよび測定点	3. 2-24
図 3. 2. 3-6	3 次元構造体への平均膜厚	3. 2-25
図 3. 2. 3-7	3 次元構造体上への被膜の微細組織	3. 2-26
図 3. 2. 3-8	ガス上下流マーキング位置での 3 次元構造体への被膜物性値	3. 2-26
図 3. 2. 3-9	上下抜け管マーキング位置での 3 次元構造体への被膜物性値	3. 2-26
図 3. 2. 3-10	被覆ままの 3 次元構造体を切断後、研磨前後の表面・断面写真	3. 2-31
図 3. 2. 3-11	CVD 被覆の膜厚計測方法	3. 2-31
図 3. 2. 3-12	高温水蒸気試験機の設定温度 (SV) と実測温度 (PV) および湿度	3. 2-33
図 3. 2. 3-13	1400 °C水蒸気暴露時間による水分消費量	3. 2-33
図 3. 2. 3-14	高温水蒸気・大気暴露試験における質量変化	3. 2-34
図 3. 2. 3-15	1500 °C水蒸気暴露前後の界面破壊靭性試験の外観	3. 2-36
図 3. 2. 3-16	熱膨張試験：(a) SiC 基材の熱膨張率、(b) SiC 基材の熱膨張係数、 (c) CVD-SiC の熱膨張率、(d) CVD-SiC の熱膨張係数	3. 2-37
図 3. 3. 1-1	ガス流マップと性能マップの相関	3. 3-2
図 3. 3. 1-2	エポックごとの損失：(a) 被膜厚さ、(b) 硬さ、(c) 剛性率、 (d) せん断強度	3. 3-3
図 3. 3. 1-3	エポックごとの損失：(a) 被膜厚さ、(b) せん断強度	3. 3-4
図 3. 3. 1-4	エポックごとの損失：(a) 被膜厚さ、(b) せん断強度	3. 3-4
図 3. 3. 2-1	機械学習用に導入した計算機および計算環境	3. 3-6
図 3. 3. 2-2	プロセス-被膜性能の相関 (1 プロセス条件)	3. 3-7
図 3. 3. 2-3	プロセス-被膜性能の相関 (2 プロセス条件)	3. 3-8
図 3. 3. 2-4	機械学習に用いた計算モデル	3. 3-9
図 3. 3. 2-5	エポックごとの (a) 損失、および (b) 精度	3. 3-9
図 3. 3. 2-6	令和 5 年度までの機械学習によって得られた予測曲面	3. 3-12
図 3. 3. 2-7	令和 6 年度までの機械学習によって得られた予測曲面 (被膜厚さ)	3. 3-13
図 3. 3. 2-8	令和 6 年度までの機械学習によって得られた予測曲面 (せん断強度)	3. 3-14
図 3. 4-1	ガス流を細管内部に限定した仮想試験片モデルと CVD 試験イメージ	3. 4-1

図 3.4-2	ガス流を細管内部に限定したモデルのガス流シミュレーション結果	3.4-2
図 3.4-3	改良したオートクレーブ試験装置の外観写真	3.4-3
図 3.4-4	改良したオートクレーブ試験装置の概要図	3.4-4
図 3.4-5	被膜あり SiC モックアップ試験片の腐食前後の表面	3.4-4
図 3.4-6	SiC モックアップ試験片の腐食前後の界面剥離せん断強度マップ	3.4-5
図 3.4-7	SiC モックアップ試験片の腐食前後の界面剥離せん断強度	3.4-5
図 3.4-8	SiC モックアップ試験片の 1000 °C 大気暴露前後の界面剥離せん断強度マップ	3.4-6
図 3.4-9	SiC モックアップ試験片の大気酸化試験前後の界面剥離せん断強度	3.4-6

略語一覧

ATF	:	Accident Tolerant Fuel	事故耐性燃料
AI	:	Artificial Intelligence	人工知能
CP	:	Cross-section Polisher	クロスセクションポリッシャー
CV	:	Cyclic Voltammetry	サイクリックボルタムメトリー
CVD	:	Chemical Vapor Deposition	化学気相蒸着
CVI	:	Chemical Vapor Infiltration	化学気相含浸
DIC	:	Digital Image Correlation	デジタル画像相関法
DNS	:	Double Notch Shear	ダブルノッチせん断
DNS	:	Direct Numerical Simulation	(流体の) 直接計算
DuET	:	Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology	京都大学エネルギー理工学研究所複合ビーム材料照射装置
EBC	:	Environmental Barrier Coating	耐環境性コーティング
EPMA	:	Electron Probe Micro Analyzer	電子プローブマイクロアナライザー
FIB	:	Focused Ion Beam	集束イオンビーム
HNS	:	Hi-Nicalon™ TypeS	ハイニカロンタイプS
ICP	:	Inductively Coupled Plasma	高周波誘導結合プラズマ
MaSC	:	Material Solution Center	東北大学产学連携先端材料研究開発センター
MSE	:	Mean Squared Error	平均二乗誤差
PV	:	Process Value	測定値
RS	:	Reaction Sintering	反応焼結
SEM	:	Scanning Electron Microscope	走査型電子顕微鏡
SGD	:	Stochastic Gradient Descent	確率的勾配降下法
SiC/SiC	:	SiC fiber-reinforced SiC matrix composite	SiC 繊維強化 SiC 基複合材料
SMR	:	Small Modular Reactor	小型モジュール炉
SV	:	Set Value	設定値
TEM	:	Transmission Electron Microscope	透過型電子顕微鏡
XRD	:	X-Ray Diffraction	エックス線回折
東北大学	:		国立大学法人 東北大学
京都大学	:		国立大学法人 京都大学
産総研	:		国立研究開発法人 産業技術総合研究所
物材機構	:		国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概略

これからの原子炉には高温材料を炉心構造体に適用することによって原子炉の事故耐性を高め、原子力発電所からの放射性物質放出リスクを低減する社会要請がある。そのため、次世代軽水炉や、SMR (Small Modular Reactor : 小型モジュール炉) など材料要件の厳しい新型炉では高温強度が優れた耐熱セラミックスである炭化ケイ素 (SiC) 複合材が炉心構造材料の選択肢となっている。セラミックスの利用によって事故時には炉心の溶融が避けられたとしても、それに加えて、これまでと同様に長い通常運転寿命の間には高温高圧水に対する耐食性能が重要になる。しかし、SiC の腐食は中性子の照射により加速することが報告されている。セラミックスの防食技術は近年航空機の厚さ 100 μm 程度の EBC (Environmental Barrier Coating : 環境遮蔽コーティング) 技術の進展が目覚ましいが、原子力利用では中性子経済等の観点から使用できる元素は限られ、かつ 15 μm 程度となるべく薄くすべきであり、さらに EBC とは逆に緻密な膜が求められる。この要件は技術的にかなり厳しく、金属被覆などによってこれに対応することが世界的には試みられている。しかし、高温運転による高効率化や事故耐性などの「耐熱セラミックスを利用している利点」が損なわれてしまう。そこで、SiC 材料をこれらの炉心材料に適用するには、中性子照射で通常運転時に問題となり得る高温高圧水や液体金属および高温ガスなど冷媒による腐食に対する金属を使わない新しい防食手法を見出す必要がある。我々の研究グループでは令和 2、3 年度の原子力システム事業においてこの基礎技術となるセラミックスの被覆技術の開発を行ってきた。

本業務では、次世代軽水炉や、SMR 等の新型炉では高温強度の優れた SiC 複合材が炉心構造材料の選択肢となっており、最大の課題は冷却材による材料腐食や酸化であることを踏まえ、3 年間の研究期間内に研究項目 (1) 3 次元構造体への成膜技術開発と (2) 被膜性能の微小区間評価と性能マッピング、および (3) プロセスインフォマティクスによる成膜技術の探索を達成し、その上で (4) 3 次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価による技術立証までを行うことを目的としている。

以下に、3 カ年計画の 3 年目である令和 6 年度の業務実績を述べる。

(1) 3 次元構造体への成膜技術開発

① 成膜技術の開発 (再委託先 : 産総研)

令和 5 年度までに実施した成膜条件や (3) ②からのフィードバックにより、3 次元細管 (1 辻 20 mm 立方体、細管径 5 mm 、細管形状 : 90 度エルボー形状を含む流路構造体モックアップ) 内部への被覆に最適な成膜プロセスを検討した。モックアップ試験片に対して構造体内部表面へのセラミックス被覆 (目標膜厚 20 μm 以下) を行い、(4) に供出した。

② 原料ガス流の 3 次元シミュレーション解析

特定形状の 3 次元構造体について最適な成膜を得るためにガス流をデザインし、(1) ①へ提案した。その実験結果からフィードバックを得て、ガス流デザインの更なる最適化を図った。また、種々の 3 次元形状についてもガス流のシミュレーション解析を行い、成膜のための最適ガス流モデルを展開した。得られた CVD 装置内のガス流のシミュレーション結果を AI 解析班 (3) ①に提供了。

(2) 被膜性能の微小区間評価と性能マッピング

① 被膜健全性への腐食・酸化環境効果

令和5年度に引き続き、被膜性能を微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験で評価し、評価値をマップとして構成して、(3)①にデータ供与した。

② 被膜強度・密着性への照射環境効果

令和5年度に引き続き照射試験後、界面剥離せん断強度試験を実施し、評価値をマップとして構成し(3)①にデータ供与した。また、透過電子顕微鏡により照射後ミクロ組織を観察し、照射効果に関する知見を得ることにより被覆技術開発にフィードバックした。

③ 被膜強度・密着性への高温環境効果（再委託先：物材機構）

令和5年度に引き続き1400℃の高温暴露（大気、水蒸気）試験に供した後、機械的に分割して微小区分化し、被膜性能をナノインデンテーション試験による微小試験片を用いた薄膜断面の硬度・ヤング率の短時間測定技術を用いて数値化した。測定は連続的に実施し、評価値を断面2Dイメージングすることでマップとして構成し(3)①にデータ供与した。また、走査型電子顕微鏡鏡により高温暴露後ミクロ組織を観察し、酸化による組織と機械的物性との相関を得ることにより被覆技術開発にフィードバックした。

令和5年度で実施した高温その場熱膨張係数測定結果とヤング率を組み合わせた熱応力の性能マップを作成し、被膜の健全性を数値計算から検証した。

(3) プロセスインフォマティクスによる成膜技術の探索（再委託先：京都大学）

① プロセスー被膜性能のデータ相関知識化

令和5年度に引き続き、(1)②で得られたガス流マップおよび(2)①②③によって得られた物性データを整理した。性能マップにおける各データ間の物性を補完し、ガス流マップと同じ解像度までデータ数を向上させた。これらのデータを、作成した機械学習プログラムに学習データとして読み込ませた。

② AIによる最適プロセス候補の提案

これまでに整理したすべての学習データについて機械学習を進めるとともに、学習時間の短縮や予測精度の向上を目指した、より高効率・高精度なAIモデル構築を目指して改良を行った。また、得られたすべての学習データも含めて機械学習を進め、AIによる最適プロセス条件の提案も行った。

(4) 3次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価

AIによる成膜プロセス最適化を施した3次元SiC製モックアップに対し、オートクレーブ試験(320℃、1000時間)および大気暴露(1000℃、100時間)を実施し、本課題で得られた3次元被覆技術の成立性を実証した。

(5) 研究推進

関係者間での打ち合わせ会議等、研究代表者の下で、各研究項目間の連携を密にして研究を進めた。

以上、3カ年計画の3年目である本年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

1. はじめに

2011年3月11日の東日本大地震によって発生した地震と津波により、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」と略す。）では全交流電源喪失および最終ヒートシンク喪失が発生し、1~3号機にて原子炉冷却不全に陥った。その結果、燃料温度が上昇し、ジルコニウム合金製の被覆管と水との酸化発熱反応が進んだため、酸化熱により燃料温度が急激に上昇し、炉心損傷に至ったと考えられている。廃炉作業は今現在も続いており、汚染水対策、使用済燃料プールからの燃料取り出し、燃料デブリ取り出し、廃棄物対策などが喫緊の課題となっている。それらがうまく進んだとしても、広範囲に拡散した放射性物質が社会に与えた影響の深刻さは言うまでもない。

のことから、事故時にも炉心溶融を免れるような耐熱セラミックス材料だけで軽水炉の炉心構造体を構成することや、より抜本的に安全対策がなされた先進原子炉に適用可能なセラミックス材料の開発は、1F事故後の社会要請に応えるものであると言える。近年、SiC/SiC複合材料は、高温で強度が低下しないことや水蒸気と反応しにくいこと等からATF（Accident Tolerant Fuel：事故耐性燃料構造体）をはじめとして、SMRの構造材料としても注目され、長期的に照射による材料特性変化が調査されている。特に、上述のSMRは1基が大型トラックに積載できる程度のサイズのものも提案されており、地産地消のエネルギー源となり得ることに加え、事故時にも被害を最小限に抑えられることになる。

これまでに、SiC材料については耐照射性能が優れており（中性子を受けた際に材料に生じる性能の変化が小さい。）、特に重視される寸法変化や強度変化が金属材料や他のセラミックス材料に比べて顕著でないことが実証されつつあるが、冷却剤によるSiCの腐食が照射によって加速することが最近になって分かってきた[1]~[3]。SiCの原子炉利用のための最重要課題の1つとして認識されるに至っている。国内では研究グループごとに異なる固有のSiC/SiCの開発に力点が置かれるが、世界的に見れば未だ材料自体の開発をしているのは日本の特徴である。世界的な流れとして、米や仏を中心に既存SiC/SiCを利用したATFやSMRの炉設計がなされており、耐食金属被覆技術の開発など耐食性能向上に多くの研究リソースが費やされている。特に被覆なしでは、高温高圧水だけでなく、溶融塩、液体金属および高温ガスでも照射による加速腐食・酸化が報告されている[4]~[8]。金属被覆の中でもCrコーティングは有望なコンセプトと目されるが[9] [10]、クロミアの形成はシリカよりも水蒸気中で速く、水蒸気などの酸化環境での懸念が指摘されている[11]。さらに、耐照射性能を考えれば、SiC/SiC複合材料と同様の照射誘起寸法変化を起こす必要があり、熱による膨張や収縮を考えて基本的にはSiCを被覆することが最も剥離に耐性があると考えて良い。しかしながら、高温セラミックス同士の接着は容易ではなく、SiC/SiCへのセラミックス被覆は、100~500 μmのCVD-SiCでSiC/SiCを挟み込むような3層構造（Triplex）の提案がなされているが、製造技術を含めて課題が多いようである[12]。強度の観点からは被覆は緻密で耐食性に問題がないことを条件に、可能な限り薄い方が良いが、薄いSiCをSiC/SiC表面に適用できた場合も、被覆自体の強度評価に関するデータの取得法が明確に示されているとは言えない。我々の令和3年度終了課題において、平板SiC/SiCにセラミックス被覆を行う製造技術、およびその試験法を開発したが、炉心の大部分をセラミックスで作製することを考えた場合に、本手法を3次元的な複雑形状に対応できるまで拡張する必要がある。

そこで本研究では、次世代軽水炉や、SMR 等の新型炉では高温強度の優れた SiC 複合材が炉心構造材料の選択肢となっており、最大の課題は冷却材による材料腐食や酸化であることを踏まえ、3 年間の研究期間内に研究項目(1)3 次元構造体への成膜技術開発と(2)被膜性能の微小区間評価と性能マッピング、および(3)プロセスインフォマティクスによる成膜技術の探索を達成し、その上で(4)3 次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価による技術立証までを行うことを目的としている。

参考文献

- [1] S. Kondo, M. Lee, T. Hinoki, Y. Hyodo, F. Kano, “Effect of irradiation damage on hydrothermal corrosion of SiC,” *J. Nucl. Mater.*, 464 (2015), pp. 36-42.
- [2] S. Kondo, S. Mouri, Y. Hyodo, T. Hinoki, F. Kano, “Role of irradiation-induced defects on SiC dissolution in hot water,” *Corrosion Sci.*, 112 (2016), pp. 402-407.
- [3] Y. Maeda, K. Fukami, S. Kondo, A. Kitada, K. Murase, T. Hinoki, “Irradiation-induced point defects enhance the electrochemical activity of 3C-SiC: an origin of SiC corrosion,” *Electrochim. Commun.*, 91 (2018), pp. 15-18.
- [4] B. Li, Y. Sheng, H. Liu, X. Lu, X. Shu, A. Xiong, X. Wang, “Dissolution corrosion of 4H - SiC in lead - bismuth eutectic at 550° C” *Materials and Corrosion.* 2019; 70: 1878– 1883.
- [5] J. Li, L. Yan, H. Huang, Q. Huang, C. Ren, G. Lei, J. Lin, C. Fu, J. Bai, “Corrosion behavior of ion-irradiated SiC in FLiNaK molten salt,” *Corrosion Science*, 163 (2020), 108229.
- [6] J. Xi, C. Liu, I. Szlufarska, “Effects of point defects on oxidation of 3C-SiC,” *J. Nucl. Mater.*, 538 (2020), 152308.
- [7] P. J. Doyle, T. Koyanagi, C. Ang, L.L. Snead, P. Mouche, Y. Katoh, S. Raiman, “Evaluation of the effects of neutron irradiation on first-generation corrosion mitigation coatings on SiC for accident-tolerant fuel cladding,” *J. Nucl. Mater.*, 536 (2020), 152203.
- [8] P. Doyle, K. Sun, L. Snead, Y. Katoh, D. Bartels, S. Zinkle, S. Raiman, “The effects of neutron and ionizing irradiation on the aqueous corrosion of SiC,” *J. Nucl. Mater.*, 536 (2020), 152190.
- [9] M. Wagih, B. Spencer, J. Hales, K. Shirvan, “Fuel performance of chromium-coated zirconium alloy and silicon carbide accident tolerant fuel claddings,” *Ann. Nucl. Energy*, 120 (2018), 304-318.
- [10] C. Ang, Y. Katoh, C. Kemery, J. Kiggans, K.A. Terrani, “Chromium-Based Mitigation Coatings on SiC Materials for Fuel Cladding,” *Transactions*, 114 (2016), 1095-1097.
- [11] K.A. Terrani, “Accident tolerant fuel cladding development: promise, status, and challenges,” *J. Nucl. Mater.*, 501 (2018), 13-30.
- [12] Y. Katoh, K.A. Terrani, L.L. Snead, Systematic Technology Evaluation Program for SiC/SiC Composite-based Accident-Tolerant LWR Fuel Cladding and Core Structures, ORNL/TM-2014/210, 2014.

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務では、次世代軽水炉や、SMR、低減速炉など高温・高腐食性の新型炉炉心において、金属を用いない防食技術として、国立研究開発法人産業技術総合研究所（以下、「産総研」と略す。）のセラミックスへのセラミックス被覆技術と国立大学法人東北大学（以下、「東北大学」と略す。）の不対電子の不活性化技術による、使用可能なセラミックス炉心材料の実現のための多重防食技術の開発を目指し、国立研究開発法人物質・材料研究機構（以下、「物材機構」と略す。）の最先端セラミックス被覆試験技術による徹底的な強度評価によって、炉心のフルセラミックス化を実現させる技術基盤形成を目的としている。

そのために、令和4年度～令和6年度にわたり、以下の項目について検討を行う。一部の項目については産総研、物材機構に再委託する。各項目の年度展開を表2-1に示す。また、令和6年度の業務計画を以下に記す。

（1）3次元構造体への成膜技術開発

① 成膜技術の開発（再委託先：産総研）

令和5年度までに実施した成膜条件や(3)②AIによる最適プロセス候補の提案班（京都大学）からのフィードバックにより、3次元細管（1辺20mm立方体、細管径5mm、細管形状：90度エルボー形状を含む流路構造体モックアップ）内部への被覆に最適な成膜プロセスを検討する。モックアップ試験片に対して構造体内部表面へのセラミックス被覆（目標膜厚20μm以下）を行い、(4)3次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価（東北大学）に供出する。

② 原料ガス流の3次元シミュレーション解析

特定形状の3次元構造体について最適な成膜を得るためにガス流をデザインし、(1)①成膜技術の開発実験班（産総研）へ提案する。その実験結果からフィードバックを得て、ガス流デザインの更なる最適化を図る。また、種々の3次元形状についてもガス流のシミュレーション解析を行い、成膜のための最適ガス流モデルを展開していく。得られたCVD装置内のガス流のシミュレーション結果をAI解析班(3)①に提供する。

（2）被膜性能の微小区間評価と性能マッピング

① 被膜健全性への腐食・酸化環境効果

令和5年度に引き続き、被膜性能を微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験で評価し、評価値をマップとして構成して、(3)①にデータ供与する。

② 被膜強度・密着性への照射環境効果

令和5年度に引き続き、照射試験後、界面剥離せん断強度試験を実施し、評価値をマップとして構成し(3)①にデータ供与する。また、透過電子顕微鏡により照射後ミクロ組織を観察し、照射効果に関する知見を得ることにより被覆技術開発にフィードバックする。

③ 被膜強度・密着性への高温環境効果（再委託先：物材機構）

令和 5 年度に引き続き、1400 °C の高温暴露（大気、水蒸気）試験に供した後、機械的に分割して微小区分化し、被膜性能をナノインデンテーション試験による微小試験片を用いた薄膜断面の硬度・ヤング率の短時間測定技術を用いて数値化する。測定は連続的に実施し、評価値を断面 2D イメージングすることでマップとして構成し(3)①にデータ供与する。また、走査型電子顕微鏡により高温暴露後ミクロ組織を観察し、酸化による組織と機械的物性との相関を得ることにより被覆技術開発にフィードバックする。

令和 5 年度で実施した高温その場熱膨張係数測定結果とヤング率を組み合わせた熱応力の性能マップを作成し、被膜の健全性を数値計算から検証する。

(3) プロセスインフォマティクスによる成膜技術の探索（再委託先：京都大学）

① プロセスー被膜性能のデータ相関知識化

令和 5 年度に引き続き、(1)②で得られたガス流マップおよび(2)①②③によって得られた物性データを整理する。性能マップにおける各データ間の物性を補完し、ガス流マップと同じ解像度までデータ数を向上させる。これらのデータを、作成した機械学習プログラムに学習データとして読み込ませる。

② AI による最適プロセス候補の提案

これまでに整理したすべての学習データについて機械学習を進めるとともに、学習時間の短縮や予測精度の向上を目指した、より高効率・高精度な AI モデル構築を目指して改良を行う。また、得られたすべての学習データも含めて機械学習を進め、AI による最適プロセス条件の提案も行う。

(4) 3 次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価

AI による成膜プロセス最適化を施した 3 次元 SiC 製モックアップに対し、オートクレーブ試験（320 °C、1000 時間）および大気暴露（1000 °C、100 時間）を実施し、本課題で得られた 3 次元被覆技術の成立性を実証する。

(5) 研究推進

関係者間での打ち合わせ会議等、研究代表者の下で、各研究項目間の連携を密にして研究を進める。

表 2-1 各研究項目の年次計画

項目	年度	令和 4 年度	令和 5 年度	令和 6 年度
(1) 3次元構造体への成膜技術開発 ①成膜技術の開発 (再委託先：産総研)		炉内計装化と成膜試料・条件の各機関への供出	被膜試料の供出とAIの検証	最適プロセスの適用と試料の供出
②原料ガス流の3次元シミュレーション解析		ガス流解析モデルの作成と妥当性確認	ガス流解析モデルの高度化・最適ガス流のデザイン	解析モデルのモックアップ形状への最適化
(2) 被膜性能の微小区間評価と性能マッピング ①被膜健全性への腐食・酸化環境効果		試料作製と成膜ままの被膜評価とデータの供出	腐食・酸化試験後被膜評価	腐食・酸化試験後被膜評価完了
②被膜強度・密着性への照射環境効果		照射試験片の加工と照射	照射と照射後被膜評価性能(密着性)のマップ化	照射と腐食酸化の複合性能マップ化の完了
③被膜強度・密着性への高温環境効果 (再委託先：物材機構)		高温ナインテンションによる物性マップの作成	環境暴露後の物性マップの作成	熱応力の物性マップ作成を完了
(3) プロセスインフォマティクスによる成膜技術の探索 (再委託先：京都大学)		(2)のデータ補完モデルの構築と性能マップ知識化	(1)ガス流マップと(2)性能マップ相関の機械学習	高解像度マップでの知識化の完了
①プロセス-被膜性能のデータ相関知識化		平面データからのAIモデル構築と検証	機械学習結果を踏まえたAIによるプロセス最適化	全データを考慮した最適プロセス提案
②AIによる最適プロセス候補の提案			モックアップ形状と腐食酸化試験のデザイン検討	炉の改良とモックアップの腐食・酸化後評価
(4) 3次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価				
(5) 研究推進		進捗報告会の開催	進捗報告会の開催	進捗報告会の開催
		まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価

3. 業務の実施内容および成果

3.1 3次元構造体への成膜技術開発

3.1.1 成膜技術の開発（再委託先：産総研）

(1) 目的

令和4年度は、CVDにより3次元構造をもつ基材へのセラミックス被覆を行い、被覆材と成膜条件・環境データを東北大学に供出するとともに、令和5年度以降に向けた炉内計装を備えた成膜装置を設計・導入することを主目的とした。3次元細管を内包するモノリシックSiC試料に対してCVDによりSiCをはじめとするセラミックス被覆試験を行い、東北大学と物材機構へ被覆サンプルを供出した。熱CVD装置による成膜条件を東北大学に供出し、成膜空間のシミュレーション解析へ向けた課題を抽出した。成膜試験と並行して、被膜の高品質化・均質化や成膜空間シミュレーション解析高度化に向けた炉環境多点計装機構、高温炉および原料供給安定化機構を備えた成膜システムを構築した。

令和5年度は、炉内計装・高温化システムを備えた熱CVD装置により、SiCをはじめとするセラミックス被覆試験を複数の条件で行い、(2)へ被覆サンプルを供出するとともに、成膜条件および計測情報を(1)②の解析班に供出した。また、AIによる最適プロセス候補の提案班(3)②からのフィードバックを受け、複数の条件で被覆サンプルを作製・供出した。

令和6年度の目的は令和5年度までに実施した成膜条件や(3)②AIによる最適プロセス候補の提案班(京都大学)からのフィードバックにより、3次元細管(1辺20mm立方体、細管径5mm、細管形状：90度エルボー形状を含む流路構造体モックアップ)内部への被覆に最適な成膜プロセスを検討する。モックアップ試験片に対して構造体内部表面へのセラミックス被覆(目標膜厚20μm以下)を行い、(4)3次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価(東北大学)に供出する。

(2) 実験方法

① 小型熱CVD装置を用いた3次元構造体SiCへのSiC被覆試験【R4】

令和4年度に東北大学より供出された3次元細管を内包するSiC基材に対してCVDによりSiC被覆試験を行った。SiC基材とCVD装置の外観写真を図3.1.1-1に示す。被覆試験に用いた基材は、3Dプリンティング(積層造形)により作製された反応焼結SiC材であり、直径6mm、深さ20mmの穴がそれぞれの面から開けられ中心部で交差している立方体形状とした(図3.1.1-1(a))。成膜は産総研が保有する小型の熱CVD装置を用いた(図3.1.1-1(b))。横型のホットウォール式CVD炉であり、外径78mm ϕ の外管の内に外径30mm ϕ の内管(反応管)を備える。基材は外径30mm ϕ の反応管内に設置した。SiC原料にはヒドリドカルボシランを選定し、原料炉にて80°Cに加熱し、気化させた。原料蒸気はArガス(キャリアガス、流量:30sccm)とともに反応管内に輸送される。反応管は電気炉により800°C(成膜温度)に加熱された。また、反応管は油回転ポンプにより減圧され、成膜中の炉内圧力は800Paとした。成膜時間は240minとした。これら各種成膜条件を表3.1.1-1にまとめた。

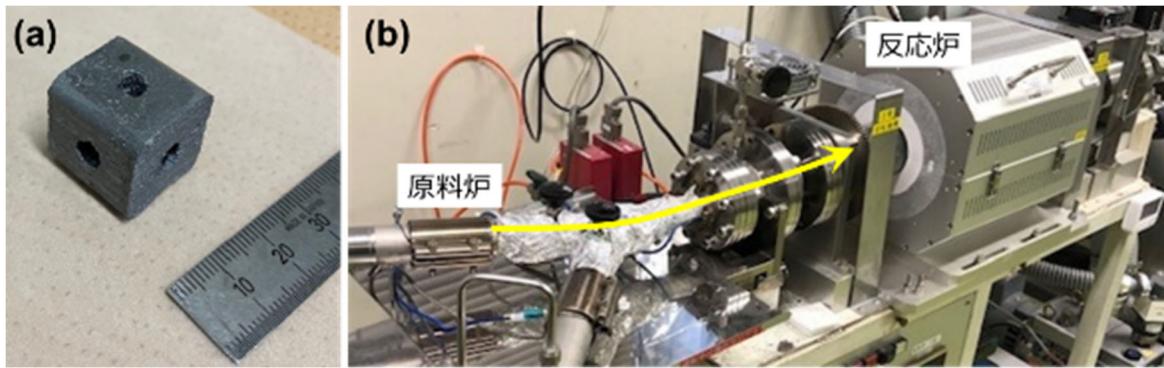


図 3.1.1-1 東北大学より試供された SiC 積層造形基材(a)と保有する熱 CVD 装置の外観写真(b)

表 3.1.1-1 小型熱 CVD 装置を用いた SiC 被覆試験条件

熱 CVD	横型ホットウォール式熱 CVD 装置 (小型)
基材	SiC (外寸 20 mm × 20 mm × 20 mm)
原料	ヒドリドカルボシラン
原料加熱温度	80°C
キャリアガス	Ar
原料供給速度	0.025 g/min
キャリアガス流量	30 sccm
成膜温度	800°C
成膜時反応炉内圧力	800 Pa
成膜時間	240 min

② 炉内計装・高温化システムを備えた熱 CVD 装置による被覆試験【R5～R6】

次に、炉内計装の拡充、成膜温度の高温化、適用基材形状の拡張、原料供給機構の改善を施した CVD 装置を新規に設計し、導入した。装置外観と概略を図 3.1.1-2 に示す。本 CVD 装置はこれまでの知見を活かせるように、横型のホットウォール式を採用した (図 3.1.1-2(a))。シリコニット炉内の反応管 (外管) は内径 94 mm であり、成膜温度は常用で最大 1000 °C である。真空度 5 Pa 以下で設定温度および反応管中央部の測温値で 1000 °C を超えることを確認した (図 3.1.1-2(b) および(c))。反応管内には熱電対 4 系統を備え、基材近傍 (炉心中央部) だけでなく、ガスの流れ方向に沿って 3 点で温度計測を行う (図 3.1.1-2(d))。真空計は反応炉前後 (上流および下流) で計測し、反応内の真空度 (ガス圧) を正確に把握できる。原料はバブリング方式で長時間安定に供給できる機構を備えている。現状の原料容器容量は 50 mL としたが、必要に応じて高容量化が可能である (図 3.1.1-2(e))。

令和 5 年度は SiC 原料にはヒドリドカルボシランを用い、原料炉 (原料供給機構) にて 80 °C に加熱し、気化された原料蒸気は Ar キャリアガスとともに反応管内に導入した。また、原料蒸気とは別配管から Ar 希釀ガスも反応管内に導入した。炉内のガス流シミュレーションのため、反応炉内の温度は基材近傍 (炉心中央部) だけでなく、ガスの流れ方向に沿って 3 点の計 5 系統の熱電対により測定した。炉内の圧力は反応管の上流側および下流側の 2 系統で計測した。ま

た、令和6年度にはSiC原料にHexamethyldisilane (HMDS)を用いた。典型的なCVD条件を表3.1.1-2に示す。

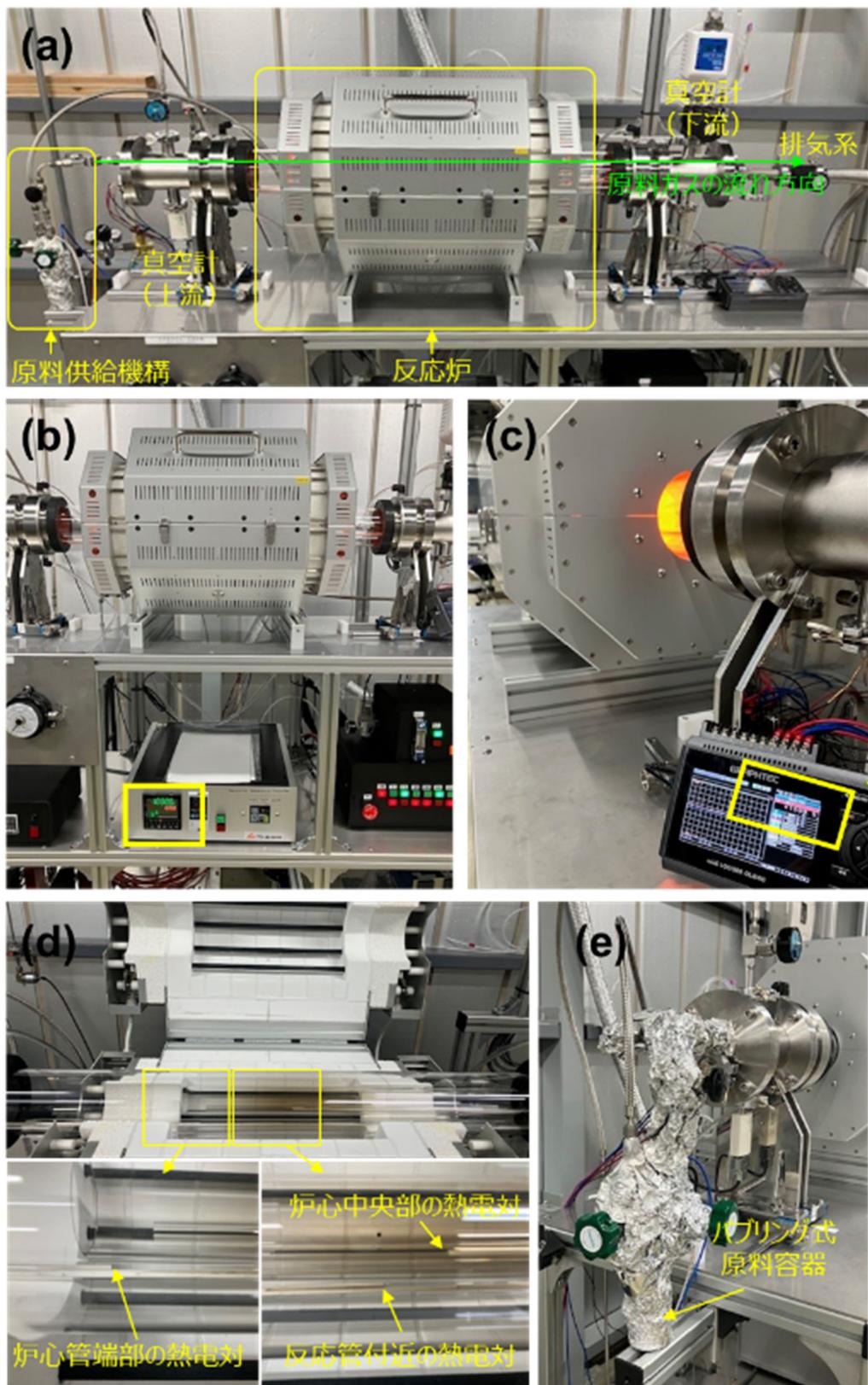


図 3.1.1-2 新規に導入した熱 CVD 装置の外観写真:(a) 装置全体写真、(b)および(c) 設定温度 1000 °C 付近で加熱時の炉内温度計測の様子、(d) 炉内の熱電対の設置、(e) 原料供給機構の写真

表 3.1.1-2 炉内計装・高温化システムを用いた代表的な SiC 被覆試験条件

装置	炉内計装・高温化システム熱 CVD
基材	3 次元構造体 SiC またはカーボン
原料	ヒドリドカルボシランまたは HMDS
原料供給速度	0.011~0.031 g/min
キャリアガス (Ar) 流量	50~200 sccm
希釈ガス (Ar) 流量	0~300 sccm
成膜温度 (基材近傍)	800~1000 °C
成膜時反応炉内圧力	500~1000 Pa
成膜時間	240~390 min

(3) 結果

① 小型熱 CVD 装置を用いた 3 次元構造体 SiC への SiC 被覆試験【R4】

表 3.1.1-1 の成膜条件により実施した被覆試験前後の基材の外観写真を図 3.1.1-3 に示す。成膜前の基材 (図 3.1.1-3(a)) と比較して成膜試験後は暗い灰色の被膜が目視で確認できた (図 3.1.1-3(b))。成膜前の基材重量は 18.521 g であったのに対し、成膜後は 19.696 g であり、その差は 1.175 g であった。基材の表面積 (基材中に内包される 6 mm ϕ 管の内壁面も含める) と重量増加から、平均の被膜の厚さを見積もると 119.1 μm であった。ただし、後項での詳細な被膜評価結果や図 3.1.1-3(c) の外観観察に示されるように基材の外壁上面の被覆状態はガスの流れ方向に影響を受け、一様ではないことが分かる。得られた被覆材を東北大学および物材機構に供出した。また、成膜空間のシミュレーション解析に向けては成膜環境と条件を可能な限り把握する必要があるため。表 3.1.1-1 の成膜条件とともに図 3.1.1-4 に示す炉内形状データを東北大学に供出した。

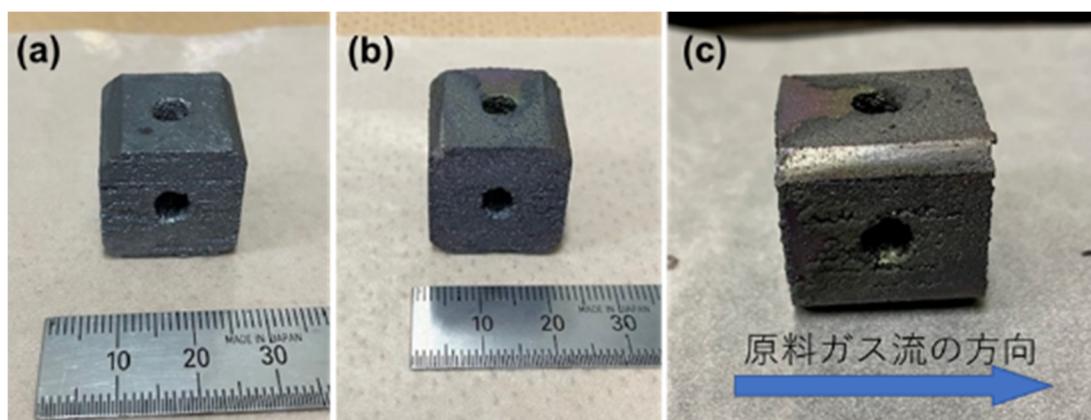


図 3.1.1-3 成膜前 (a) と後 (b および c) の SiC 基材の外観写真

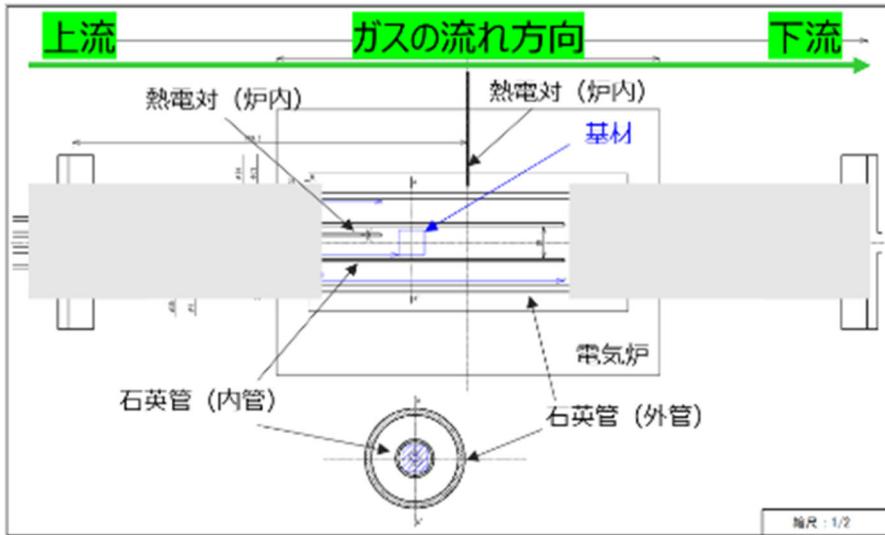


図 3.1.1-4 被覆試験で用いた熱 CVD 反応炉内形状の CAD データ

② 炉内計装・高温化システムを備えた熱 CVD 装置による被覆試験【R5】

表 3.1.1-2 に示した条件 (TCVD-SiC-105) により成膜した後の外観写真を図 3.1.1-5 に示す。基材は東北大学から供出された SiC 板から切削加工した 3 次元構造体 SiC であり、ガス入口 (上流) が $6\text{ mm}\phi$ で下流の出口が $2\text{ mm}\phi$ のテーパー管が内包されている (図 3.1.1-5(a) を参照 : 基材名は R5T とする)。基材 R5T は上部 (R5TU) と下部 (R5TB) をモリブデン製のボルト・ナットで固定し、原料ガスは基材の外周およびテーパー管内部を通過する。基材の外周観察から、ガス入口 (上流) から下流にかけて被膜の質感が変化することが目視で分かる。また、下部よりも上部の方が被覆状態は良好に見える。下流の出口 ($2\text{ mm}\phi$) 近傍にはガス流由来の模様が見られる (図 3.1.1-5(e)) ことから、原料ガスはテーパー管内を通過したと考えられる。図 3.1.1-6 はボルト・ナットを取り外し、上部 (R5TU) と下部 (R5TB) のそれぞれ外側と内部の外観写真である。下部 (R5TB) の外周に比べて、上部 (R5TU) の外周の方が欠落などなく均一に被覆されている様子が分かる。また、R5TB および R5TU ともに内部の色が変化しており、被膜が形成されたものと考えられる。

被覆材 (TCVD-SiC-105) のテーパー管内をデジタルマイクロスコープで観察した結果を図 3.1.1-7 に示す。ガス流入口近傍は数十 μm サイズのコーン状の組織が形成された。入口から 2 段目では、サイズが比較的小さな (数 μm 程度) コーン状組織であった。また、下流になるに伴い表面形態は被覆前の表面形態と同様となった (図 3.1.1-7(b)-(f))。図 3.1.1-8 に被覆材上部・外側の観察結果を示す。上流側では数十 μm サイズのコーン状の組織が形成され、明確に被覆されたことが分かる (図 3.1.1-8(e)-(f))。下流側では被覆組織が小さくはなるものの (図 3.1.1-8(c)-(d))、テーパー管内とは異なり、被覆による表面形態変化が見られた。得られた被覆サンプルを東北大学と物材機構へ供出した。また、成膜条件や成膜環境 (炉内の構造や各種温度・流量・圧力条件) に関するデータを東北大学に供出し、炉内のガス流シミュレーションや機械学習の結果を受け、成膜環境における基材付近のガスの流速や速度勾配の異なる複数の成膜条件や異なる基材を用いた被覆試験を実施し、東北大学に被覆材および成膜環境に関するデータを供

出した。

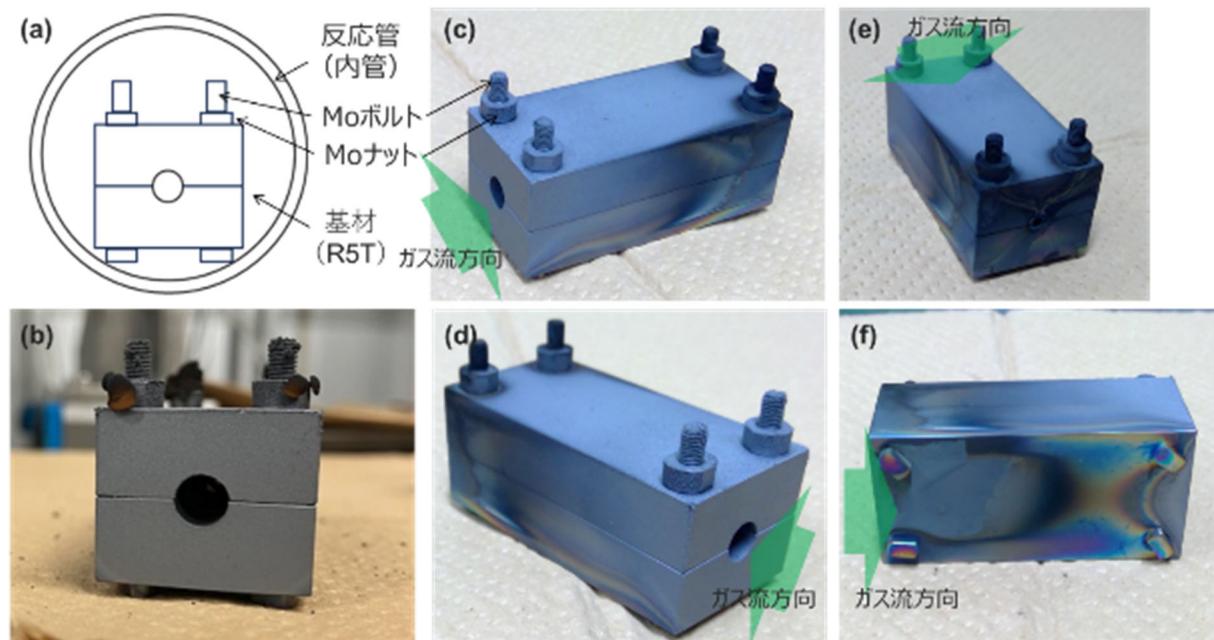


図 3.1.1-5 被覆材 (TCVD-SiC-105) の概略図と外観写真：成膜時の反応管（内管）の断面概略(a)と成膜試験後の被覆材の外観写真(a) - (f)

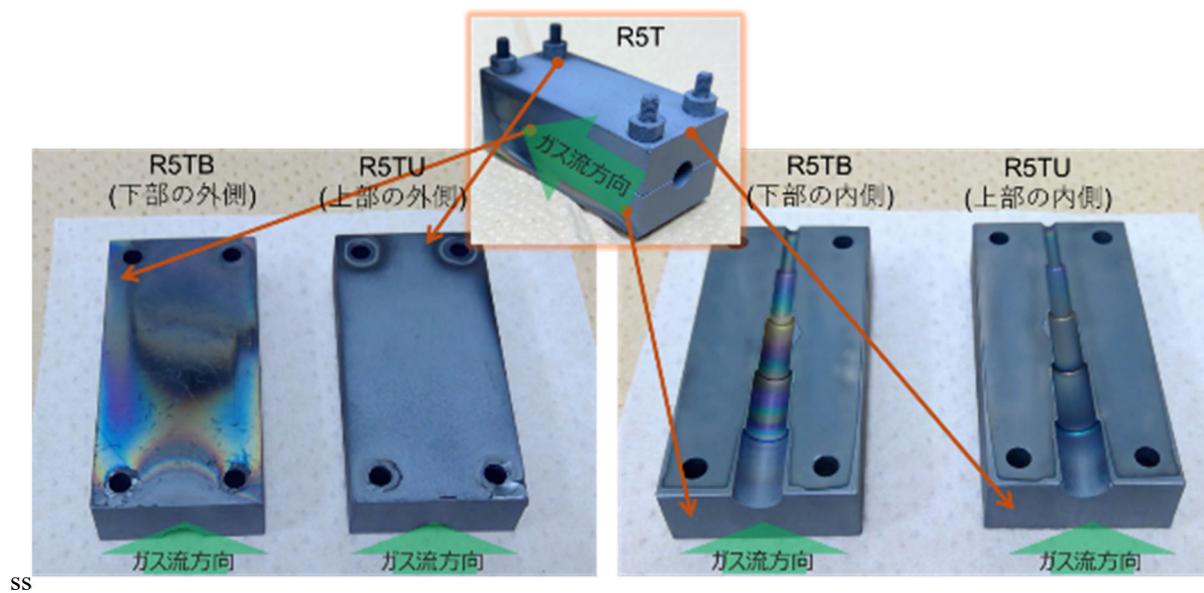


図 3.1.1-6 被覆材 (TCVD-SiC-105) の外部と内部の外観写真

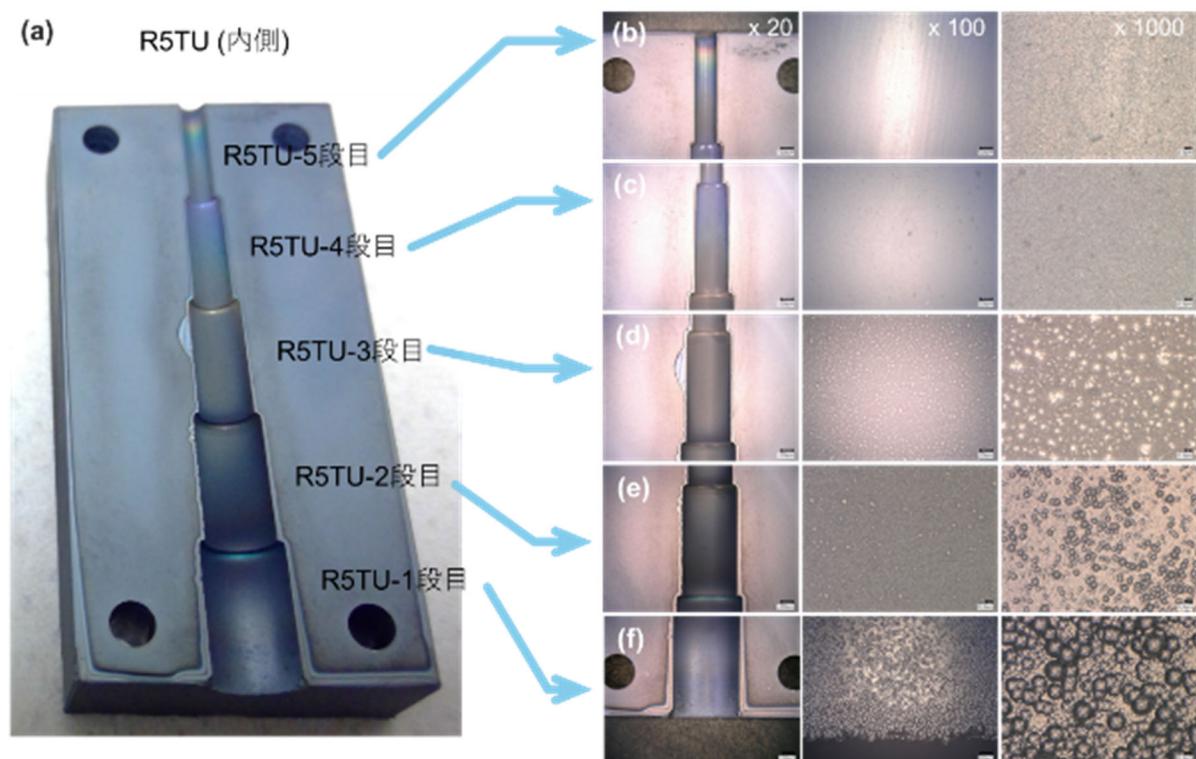


図 3.1.1-7 被覆材 (TCVD-SiC-105) の内部 (上部) の外観写真(a)と
内部のテーパー管のデジタルマイクロスコープ像(b) - (f)

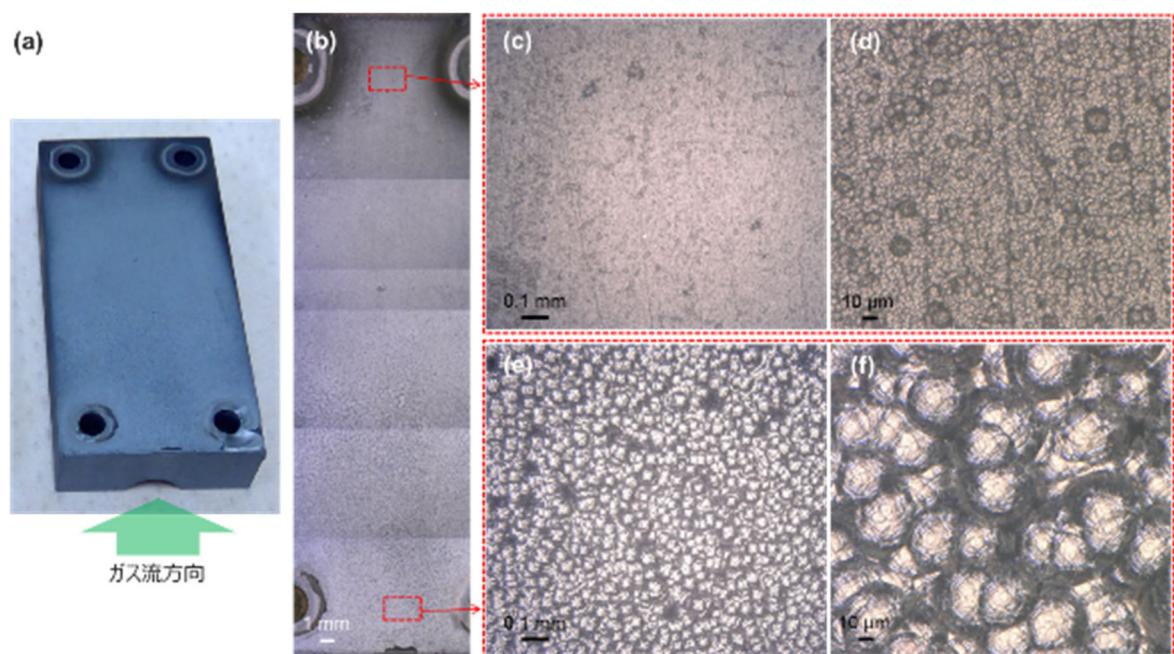


図 3.1.1-8 被覆材 (TCVD-SiC-105) 上部・外側の外観写真(a)とデジタルマイクロスコープ像
(b) - (f)

③ 被覆条件最適化とモックアップへの被覆【R6】

令和5年度までにヒドリドポリカルボシランを用いた被覆試験では、評価結果、シミュレーションおよび機械学習より $2 \text{ mm}\phi$ 程度の細孔構造でも被覆が可能であることが分かり、また、成膜温度は $900\sim1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度が最適であることが示唆された。一方、原料の高温安定性に課題があり成膜温度を高温化することが難しかった。これを受けて令和6年度は原料を HMDS に変更し成膜試験を実施した。また、基材の3次元細管構造としては、多様なガス速度勾配が生じるため細管形状は立方体の各面からの細孔が立方体内部で交差する形状とした。

HMDS 原料を用いて表 3.1.1-3 に示す条件で実施した被覆試験前後の基材および被覆材の外観写真を図 3.1.1-9 に示す。ここで基材はカーボン製であり被覆前は黒色であったのに対し、被覆後はガスの流れ方向の背面に若干のムラがみられるものの、全面が光沢のある灰色の被膜が形成された。被覆材の細孔構造内部の被覆状態を観察するため、得られた被覆材をガスの流れ方向に水平に切断し、樹脂に埋入後、切断面を鏡面研磨した。鏡面研磨後の外観写真と断面構造の概略図を図 3.1.1-10 に示す。被覆材の内部断面を成膜時のガス流入方向に対して前面の上部 (UF: Upper Front)、後面の上部 (UB: Upper Back)、前面の下部 (LF: Lower Front)、および後面の上部 (LB: Lower Back) の4つのブロックに分割し (図 3.1.1-10 右図)、各々のブロックをデジタルマイクロスープにより観察した結果を図 3.1.1-11 に示す。UF 部 (図 3.1.1-11 (a))、UB 部 (図 3.1.1-11 (b))、LF 部 (図 3.1.1-11 (c)) および LB 部 (図 3.1.1-11 (d)) のいずれの周囲にも SiC 被膜の形成が認められ、基材の表面だけでなく細孔流路内にも侵入した原料ガスにより被覆されたことが確認できる。SiC 被膜はクラックの形成は認められるものの、被膜の剥離や欠落は認められず、各ブロックの周囲全体にわたり緻密な SiC 被膜が形成された。図 3.1.1-12 は図 3.1.1-11 で得られた画像から SiC 被膜の厚さ分布を可視化した概略図である。UF および UB の上部の被膜は厚く、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以上 (最大は UB の後方・上部で $181\text{ }\mu\text{m}$: 図 3.1.1-11(b)) の SiC 被膜が形成された。細孔流路内の膜厚は外周よりも薄いが、流路内中心部でも $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の SiC 被膜が形成された。また、成膜時の原料ガス流の入口側 (図 3.1.1-12 中では Front 側) より出口側のほうが厚くなる傾向であった。また、原料ガス流の流路の出口付近 (LB の Back 側: 図 3.1.1-11(c) 中の黄色矢印部) は、被膜形状が粗く、SiC とともに炭素も析出したものと推察された。これら被膜位置と厚さのデータセットを (3) ②AI による最適プロセス候補の提案班 (京都大学) に供出した。また、上記の HMDS を用いた SiC 被覆試験とその断面観察結果より、基材の周囲だけでなく細孔構造内にも断面組織は同質の SiC 被膜が形成され、厚さは成膜位置によって異なった。また、図 3.1.1-11 および図 3.1.1-12 に示すように細孔内部の大部分は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、成膜時間の調整 (例えば成膜時間を半分にすること) によって $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の膜厚に抑制することが可能と考えられた。

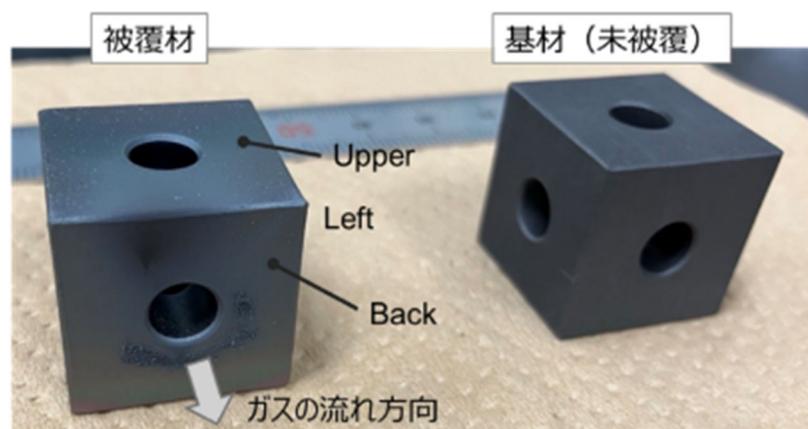
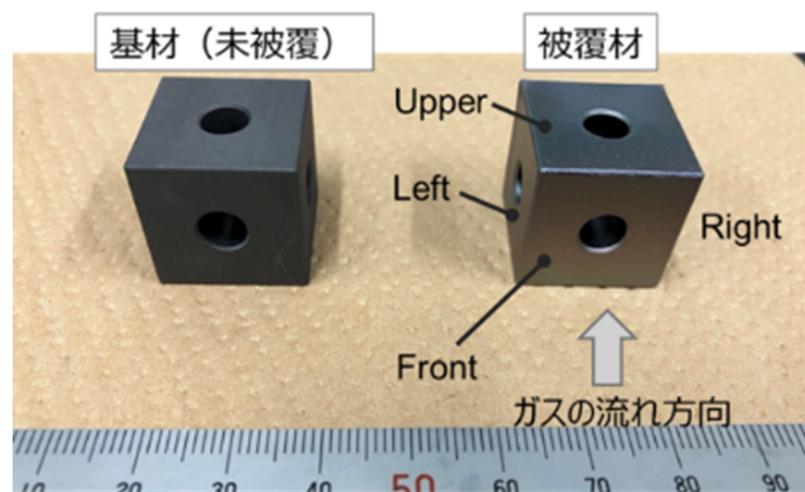


図 3.1.1-9 HMDS 原料を用いた被覆材 (TCVD-SiC-112) の外観写真

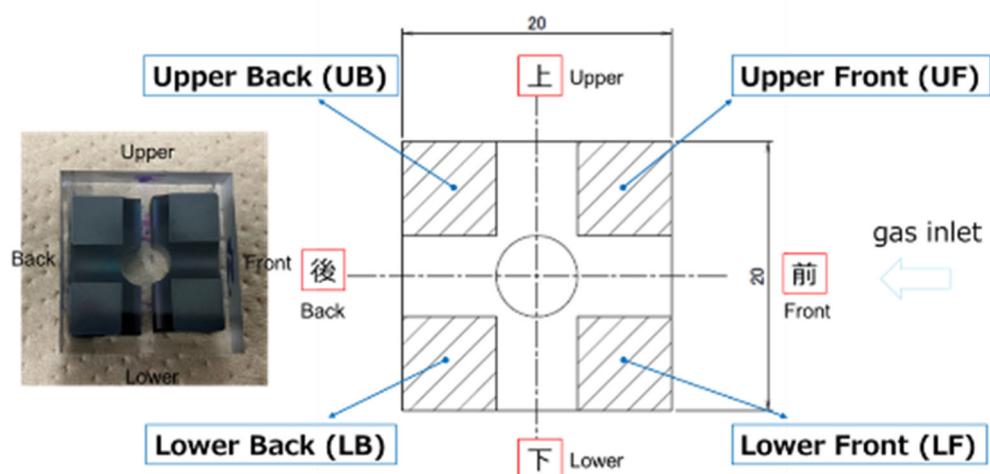


図 3.1.1-10 HMDS 原料を用いた被覆材 (TCVD-SiC-112) の切断・樹脂埋込・研磨後の切断面の外観写真と内部構造の概略図

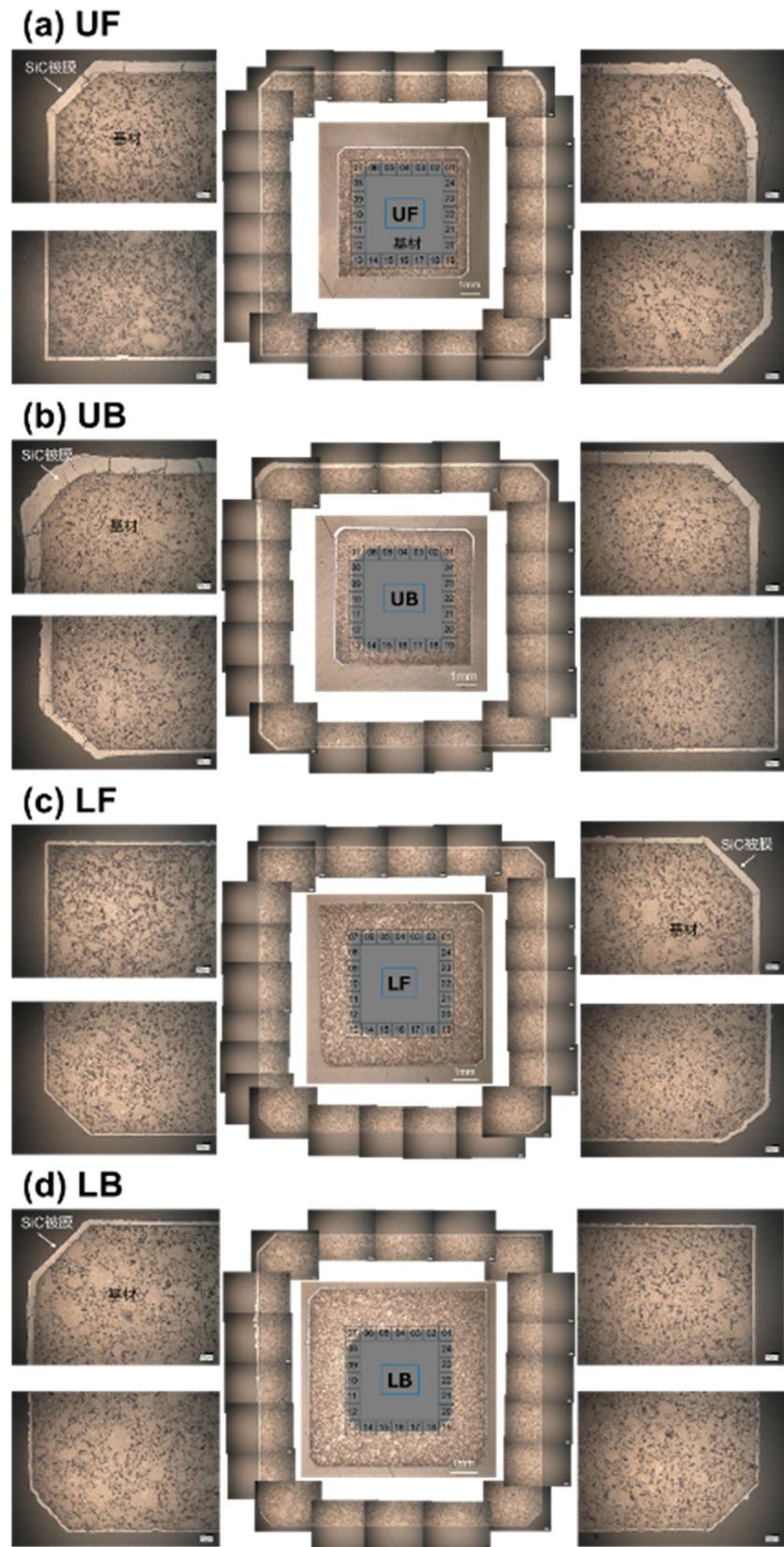


図 3.1.1-11 HMDS 原料を用いた被覆材の中央付近をガス流れ方向に沿って切断した面デジタルマイクロ観察像 : TCVD-SiC-112 における UF 部 (a)、UB 部 (b)、LF 部 (c)、および LB 部 (d) の切断面

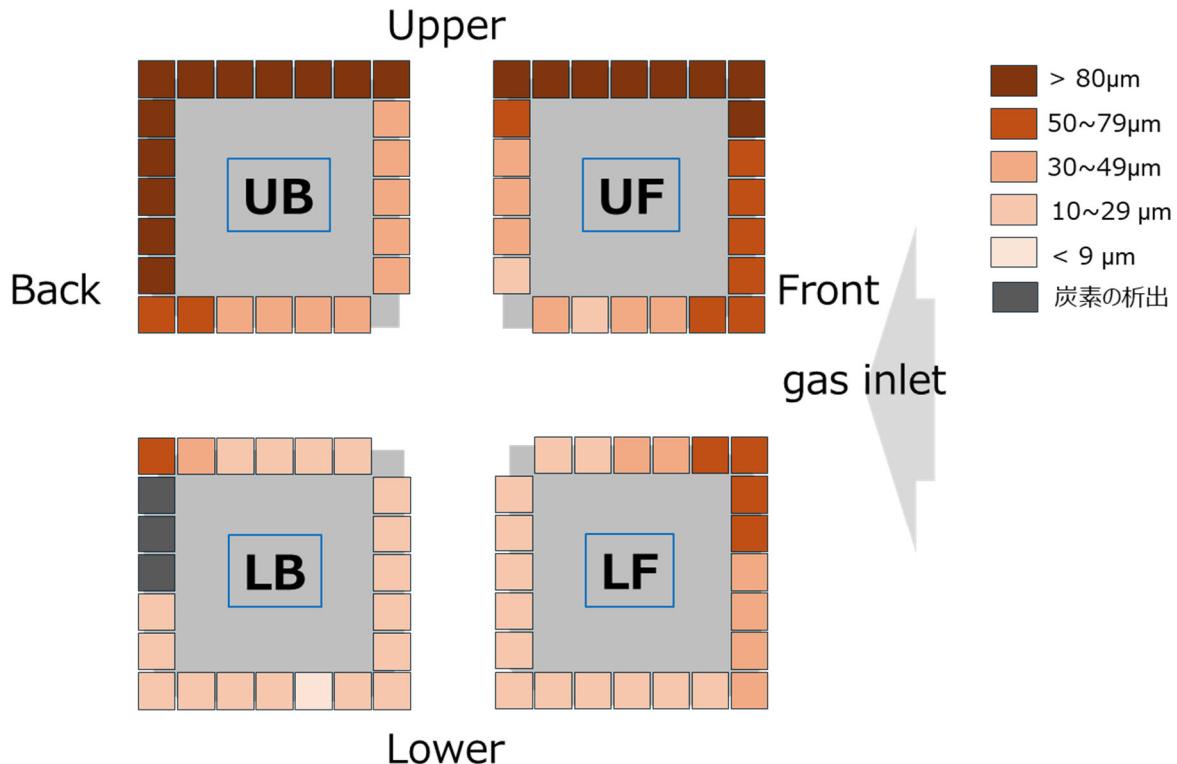


図 3.1.1-12 HMDS 原料を用いた被覆材の被膜厚さ分布図 (被覆材の中央付近をガス流れ方向に沿って切断した面) : TCVD-SiC-112 における UF 部 (a)、 UB 部 (b)、 LF 部 (c)、 および LB 部 (d)

上述の結果に加えてガス・圧力・温度条件の異なる被覆試験結果を (3) ②AI による最適プロセス候補の提案班 (京都大学) に供出した。最適条件のフィードバックを受けて、SiC 積層造形体モックアップ基材への被覆試験を実施した。モックアップ基材はバインダージェット方式で造形した SiC 積層造形体であり (図 3.1.1-13)、1 辺 20 mm 立方体、細管径 5 mm、細管形状が立方体内部で細管が 90 度に交差する流路構造体である。最適プロセス候補の提案班からは、入力パラメータ (成膜環境 : 温度、密度、圧力および速度勾配) が各出力パラメータ (被膜厚さ、硬さ、ヤング率、せん断強度) に及ぼす影響の傾向はそれぞれ異なり、中にはトレードオフの関係にあるが、被膜厚さを優先するならば、成膜温度は高くする必要があることは指摘を受けていた。これは、気相成長が反応律速であることを示しており、機械学習の提案は CVD の理論と一致する。また、入力パラメータの中でも圧力が 1000 Pa (例えば密度が 0.0050 g/m³ の場合) では被膜厚さの温度・速度勾配依存性はそれほど高くなく、成膜をコントロールしやすく最適な条件であると提案を受け、表 3.1.1-3 に示す被覆条件を選定した。原料には HMDS を用いて成膜温度は 945 °C とすることで、従来の塩化物系の原料を用いるよりも低温であるが、SiC 被膜を得るために可能な限り高温での成膜環境・条件を整えた。被覆モックアップ基材のデジタルマイクロスコープによる観察像を図 3.1.1-14 に示す。立方体形状のモックアップ基材面を、成膜時のガスの流れ方向に対して前面 ((a) Front)、上面 ((b) Upper)、下面 ((c) Bottom)、右面 ((d) Right)、左面 ((e) Left)、後面 ((f) Back) とし、各面の全体像と黄色線で示す部位の拡大像を掲載し

た。尚、図中の赤色矢印は成膜中の原料ガスの流れ方向を示す。図 3.1.1-14(a)に示すように、被覆後の前面は全面に均質な SiC 被膜が形成されており、拡大像からは数十 μm サイズの緻密で滑らかなコーン状組織が形成されたことが分かる。また、亀裂や剥離は認められなかった。上面(図 3.1.1-14(b))も前面と同様に滑らかなコーン状組織が全面に形成されたが、原料の流れ方向の下流側で亀裂が観察された。一方、下面(図 3.1.1-14(c))、右面(図 3.1.1-14(d))、左面(図 3.1.1-14(e) Left)、底面(図 3.1.1-14(f))では、前面や上面と同様の緻密な表面組織(中央図)だけでなく、特に原料ガスの流れ方向の下流側または底面近傍に黒色で粗い組織の被膜が形成された(右図)。このように、モックアップ基材に対して全周囲を完全に均質被覆することは難しかったが、前面や上面は全面、その他の面では少なくとも一部には緻密質な SiC 被膜が形成された。得られたモックアップ被覆材は(4)3 次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価(東北大学)に供出した。



図 3.1.1-13 SiC モックアップ試験片の外観写真

表 3.1.1-3 SiC モックアップ試験片への被覆試験条件

装置	炉内計装・高温化システム熱 CVD
基材	モックアップ基材 (SiC3D 造形体)
原料	HMDS
原料加熱温度	45 °C
原料供給速度	0.025 g/min
キャリアガス (Ar) 流量	200 sccm
成膜温度 (基材近傍)	945 °C
成膜時反応炉内圧力	1000 Pa
成膜時間	240 min

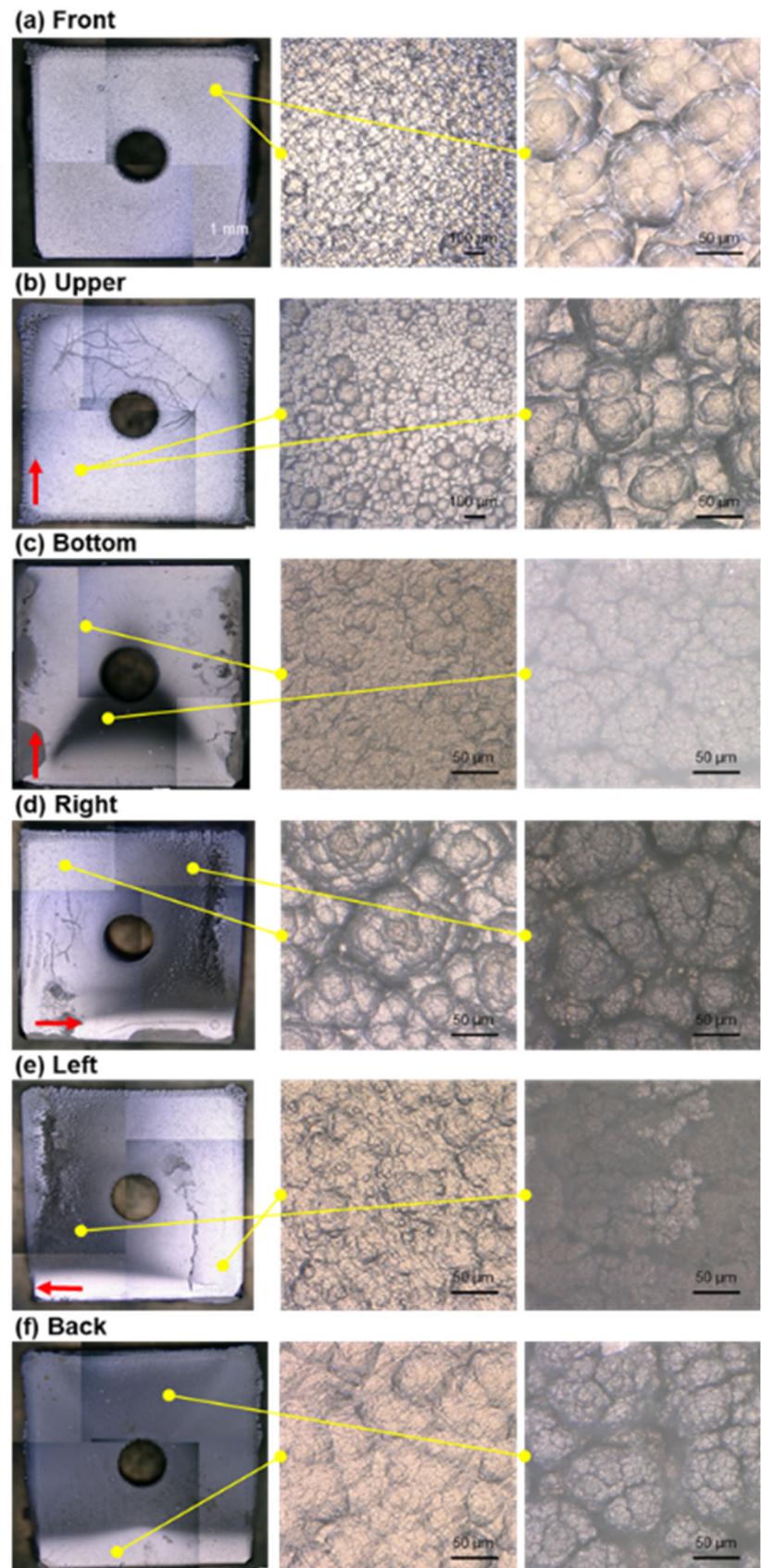


図 3.1.1-14 SiC モックアップ被覆材のデジタルマイクロスコープ像：(a) 前面、(b) 上面、(c) 下面、(d) 右面、(e) 左面、(f) 後面

(5) まとめ

令和4年度はまず、小型CVDによりSiC被覆試験を行い、得られた被覆サンプルを東北大学と物材機構へ被覆サンプルを供出した。また、成膜条件や成膜環境に関するデータを東北大学に供出し、成膜空間のシミュレーション解析を進める中で、被覆試験における温度や真空中の多点計測によりシミュレーションの効率化と高精度が期待された。成膜試験と並行して、被膜の高品質化・均質化や成膜空間シミュレーション解析高度化に向けた炉環境多点計装機構、高温炉および原料供給安定化機構を備えた成膜システム（炉内計装・高温化システム熱CVD）を構築した。

令和5年度は小型CVDを用いた被覆試験とシミュレーション解析結果により得られた知見を基盤とし、炉内計装・高温化システムを備えた熱CVD装置による3次元構造体SiC基材に対するSiC被覆試験を実施した。原料ガスの流れ方向の位置関係や細管径によりSiC被膜の組織サイズは異なるものの、細管径2mmでもSiC被膜の形成を確認した。SiC被膜は得られた被覆サンプルを東北大学と物材機構へ供出した。また、成膜条件や成膜環境に関するデータを東北大学に供出し、シミュレーションおよび機械学習の結果のフィードバックを得て、基材付近のガス流の異なる複数の条件での被覆試験を実施した。

令和6年度はAIによる最適プロセス候補の提案班（京都大学）からのフィードバックを得ることで、各種成膜条件に加えて、原料の選定による成膜温度の高温化（成膜条件範囲の拡充）を試み、3次元細管（1辺20mm立方体、細管形状：90度エルボー形状を含む流路構造体）の内部全面にSiC被膜が形成される被覆条件を見出した。細管内部の膜厚は9~80μmであり、成膜時間の最適化により細管内部全面を目標膜厚（20μm以下）とするための指針が得られた。得られた知見をもとに、SiCモックアップ試験片（1辺20mm立方体、細管径5mm、細管形状：90度エルボー形状を含む流路構造体）に対して被覆試験を実施し、東北大学に供出した。SiCモックアップ試験片に対して全周囲に均質な被膜を形成させることは難しかったが、少なくとも原料ガスの流れ方向に対して各方位で滑らかで緻密なSiC被膜が形成される被覆条件を明らかにした。

3.1.2 原料ガス流の3次元シミュレーション解析

(1) 目的

令和4年度は、2.1全体計画(1)①産総研の熱CVD装置内の温度・圧力測定結果、もしくは文献データ等を用いてガス流解析の計算モデル・計算メッシュの妥当性を検証した。次いで2次元構造SiC試料を含むCVD装置内の原料ガス流のシミュレーション解析を行い、令和3年度終了課題原シス事業「次世代フルセラミックス炉心設計を見据えた多重防食技術の基礎基盤研究」(以下、「R3終了原シス課題」と略す。)の結果との比較によりガス流の温度・圧力・速度などの諸パラメータと成膜との相関関係について検討した。得られたCVD装置内のガス流のシミュレーション結果を(3)①京都大学に提供した。

令和5年度は、CVD装置内の製膜させる試料として特定形状の3次元構造体を用い原料ガス流のシミュレーション解析を行い、(1)①の成膜結果と比較を行うことで令和4年度までに得られたガス流・成膜の相関関係の高度化を行った。また、特定形状の3次元構造体について最適な成膜を得るためのガス流のデザインについて検討し、種々の試みについてシミュレーション解析を行った。得られたCVD装置内のガス流のシミュレーション結果を(3)①に提供した。

令和6年度は、特定形状の3次元構造体について最適な成膜を得るためのガス流をデザインし、(1)①成膜技術の開発実験班(産総研)へ提案する。その実験結果からフィードバックを得て、ガス流デザインの更なる最適化を図る。また、種々の3次元形状についてもガス流のシミュレーション解析を行い、成膜のための最適ガス流モデルを展開していく。得られたCVD装置内のガス流のシミュレーション結果をAI解析班(3)①に提供する。

(2) オリフィスを用いたガス流デザイン【R4～R5】

令和4～5年度に実施した3次元構造体(SiCブロック)を用いた原料ガス流シミュレーションでは、供給ガスの大部分は3次元構造体として作製された流路(3種類:テーパー状、L字状、U字状)の中を流れないという結果が得られた。令和5年度の結果の一部として図3.1.2-1に実験で用いられた3次元構造体の概略を、図3.1.2-2、3.1.2-3、3.1.2-4に代表的な計算結果として3次元構造体流路の直径を含む断面内の速度の大きさの分布を、それぞれ示す。当該計算では3次元構造体の半割れを結合する際のボルトなどはモデル化の際に簡略化されている。速度分布図ではセンターの青が速度小、赤が高速大となっており、図に示されるようにガス流はSiCブロックを避けるように流れ、SiCブロック内流路へはL字では全ガス流の約0.2%、テーパー状では約0.03%しか流れていません。U字では流路入口・出口が同じ上流側に設置されているため流路端極近傍しかガスは流れません。

結果から細管内にもごく一部の供給原料ガスが流れこむことは確認できるが、その量が少なければ十分に成膜するまでの時間を要すると考えられる。この観点から、成膜させたい固体壁にガス流を如何に誘導するのか、について検討することは、ガス流デザインの重要な要素となる。

令和5年度までの実験体系では、3次元構造体(SiCブロック)は石英管(内管)の中に置かれ、この3次元構造体と石英管(内管)との隙間が広いことが原因で、ガスは狭い3次元構造体流路よりも広い隙間の方にその開口面積比以上の量が流れてしまっている。改善策としてまず考えられるのは、3次元構造体(SiCブロック)と石英管(内管)の間の隙間を塞ぐことである。

この隙間を完全に塞いでしまえば、ガスは3次元構造体流路を流れるしか選択肢がなく、CVD装置に流入したガスは100%当該流路を流れることになる。令和5年度にこれをモデル化した計算を行い、その結果は図3.1.2-5に示す通りガスが流れることは確認できるが、速度や密度などすべてのパラメータは大きく異なる。実際の成膜実験結果ではガス流量の増加に伴い確かに膜厚は増加するが、増加量はガス流量に対して線形では無かったため、ガス流以外のパラメータも膜厚に大きく影響していると考えられる。

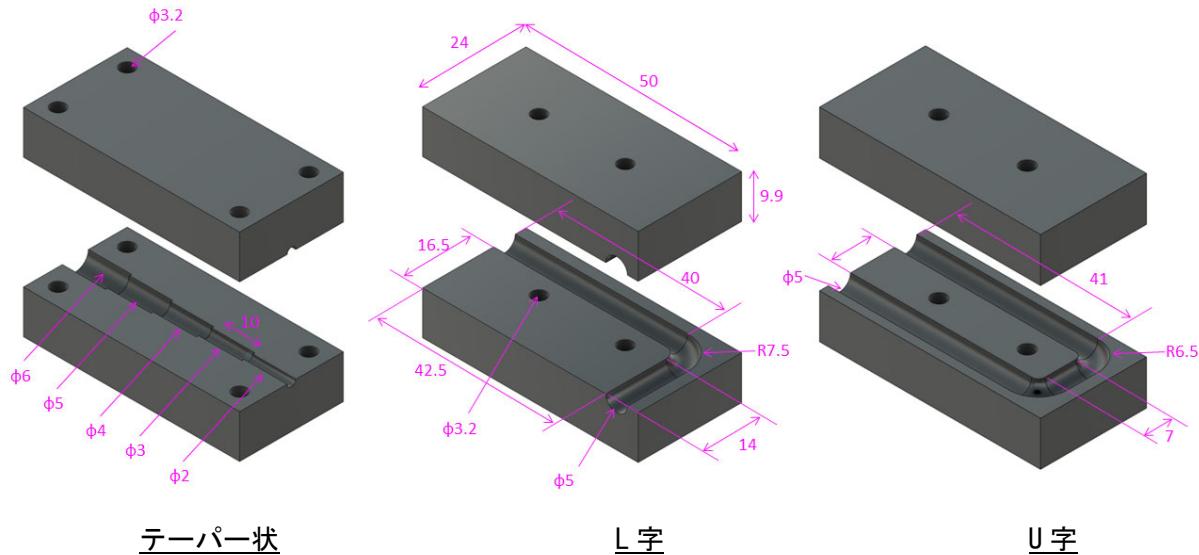


図3.1.2-1 3次元構造体(SiCブロック)の構造および寸法

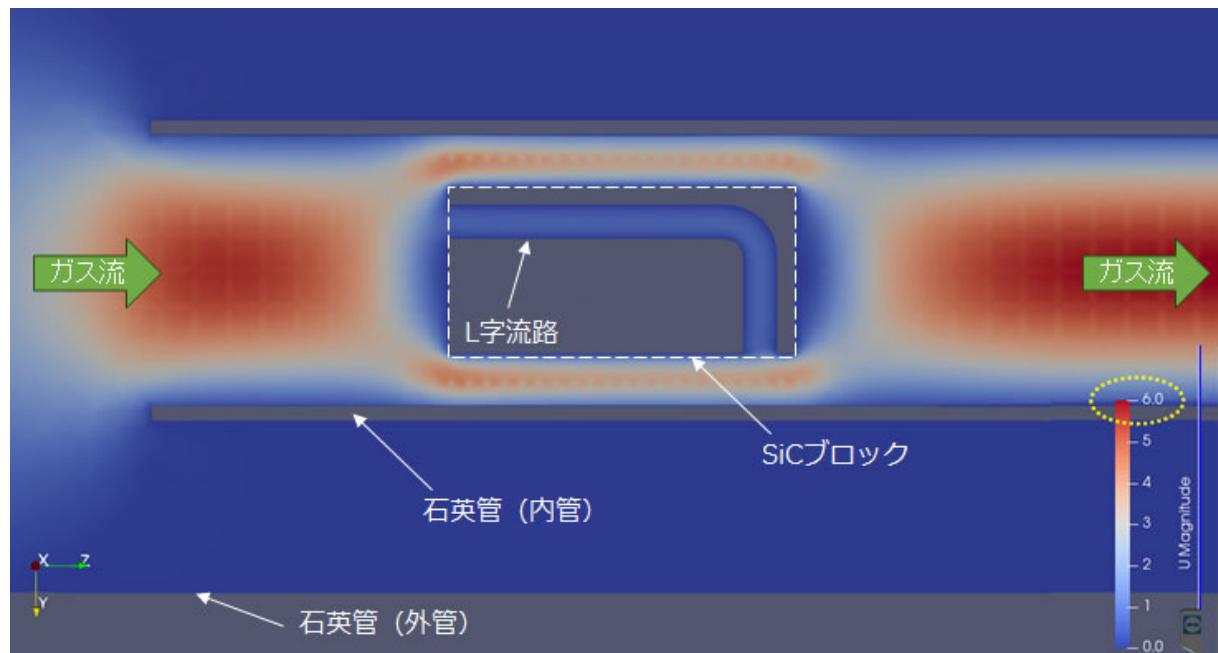


図3.1.2-2 3次元構造体(L字)の流路中およびその周りの流れ

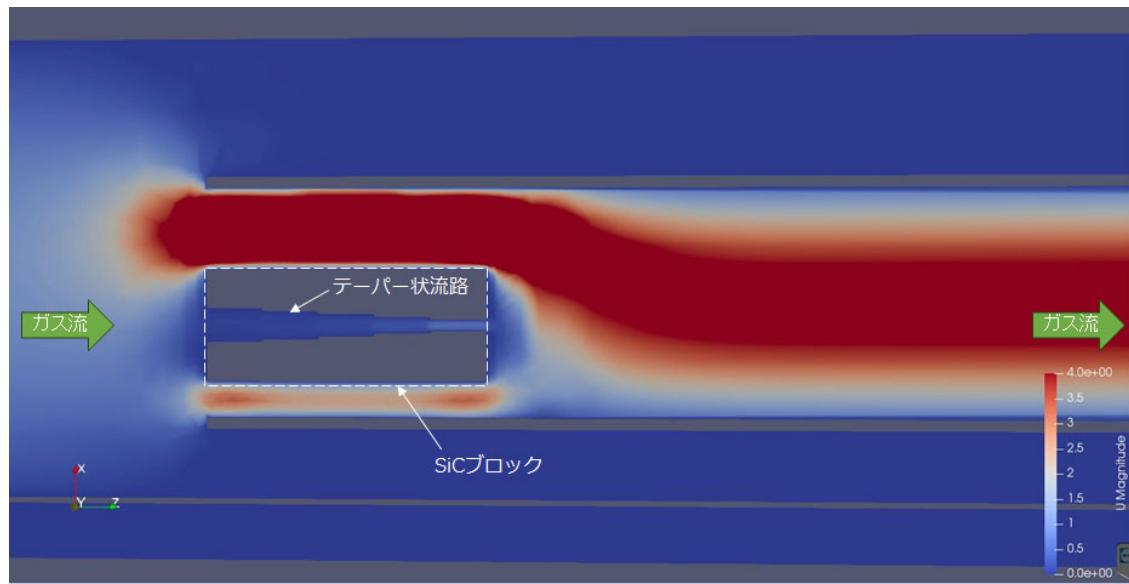


図 3.1.2-3 3次元構造体（テーパー状）の流路中およびその周りの流れ

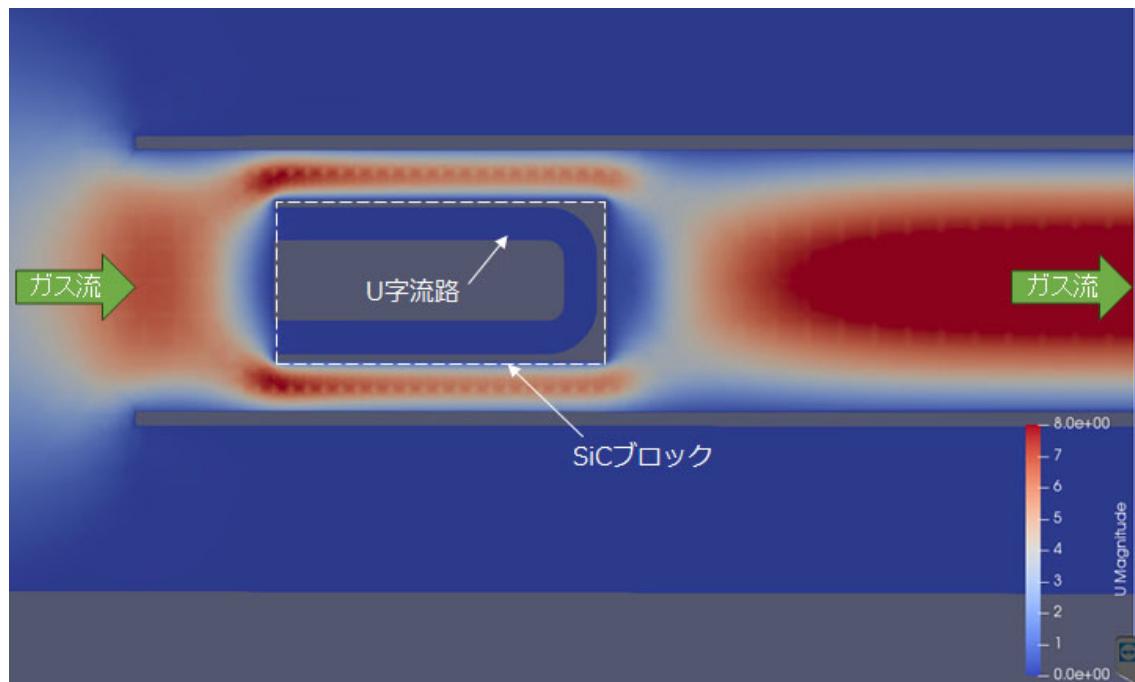


図 3.1.2-4 3次元構造体（U字）の流路中およびその周りの流れ

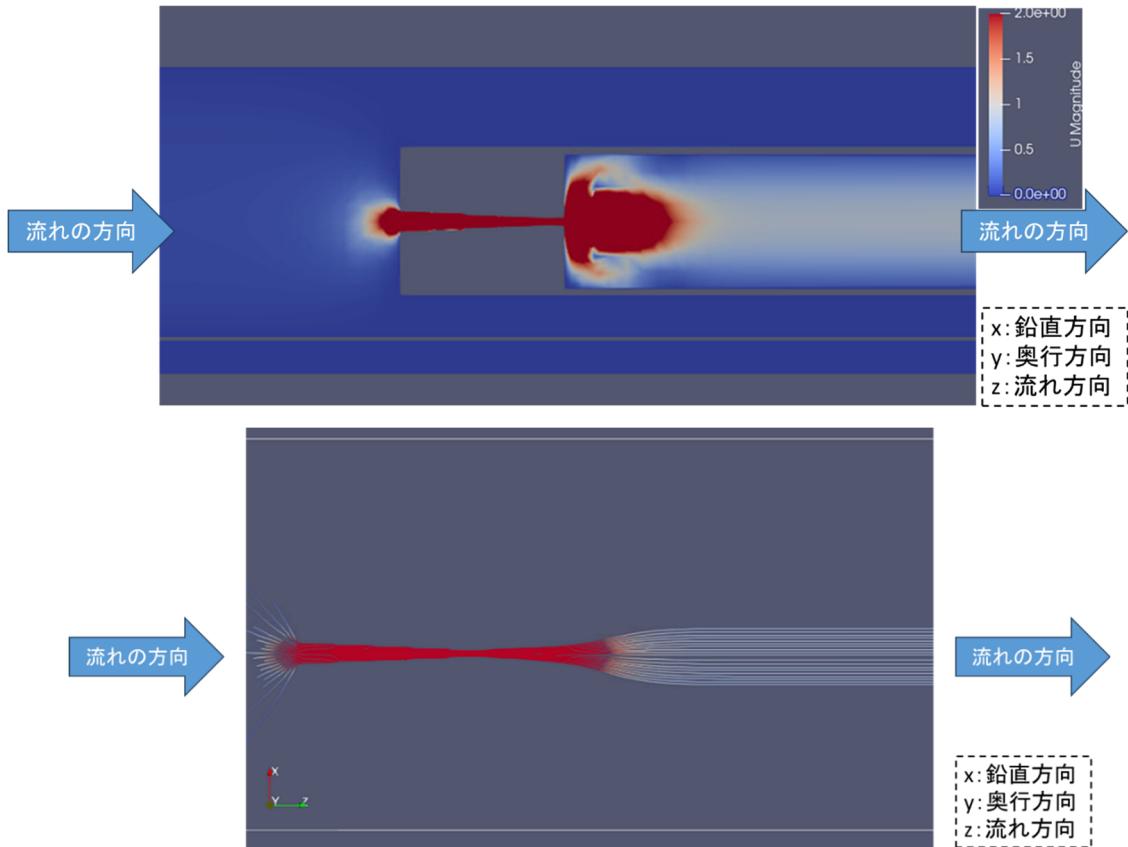


図 3.1.2-5 ガス流を細管内部に限定したモデルのガス流シミュレーション結果：3次元構造体（テーパー状（内管との隙間を塞ぐ形状））周辺の速度の大きさ分布（上）および流線（下）

隙間を完全に塞ぐことは実験では不可能であるので、令和 6 年度は実験との直接比較が可能となるように、3次元構造体（SiC ブロック）のすぐ上流側に流路を制限する構造体（平板オリフィス、テーパー型オリフィス）を設置することを想定し、まずはガス流の大きくなる実験体系をシミュレーションから探索した。オリフィスの形状、およびオリフィスの有無の効果に着目するため、それ以外の条件（ガス流量、出口圧力、加熱壁温度など）は同じとし、①オリフィス無しの場合、②平板オリフィスを設置した場合、③テーパー型オリフィスを設置した場合、について計算を行った。本計算では、3次元構造体流路は簡略化のため直円管状とした。

令和 5 年度までと同様、本研究では計算コードとして OpenFOAM を使用した（バージョンは 22.06）。OpenFOAM では、前処理として計算モデル（計算体系）およびメッシュ作成を、後処理として計算結果の可視化等が必要となるが、今回はそれらをすべて含んだ形で配布されている DEXCS2022 for OpenFOAM を用いた。ソルバーには定常圧縮性乱流ソルバーである RhoSimpleFoam を用い、層流条件とした。また、原料ガスおよび希釈ガスの両方を Ar ガスとして扱い、その密度は完全気体として計算している。

① オリフィス無しの場合

流路を制限するためのオリフィスが無い場合の計算体系概略および境界条件を図 3.1.2-6 に、3次元構造体の形状および寸法を図 3.1.2-7 に、また、計算体系における 3次元構造体の近傍に

ついて図 3.1.2-8 に、それぞれ示す。3 次元構造体は石英管（内管）内に静置しており、その流路は内管中心軸よりも下方に位置している。3 次元構造体流路は内径 6 mm の直管状とした。

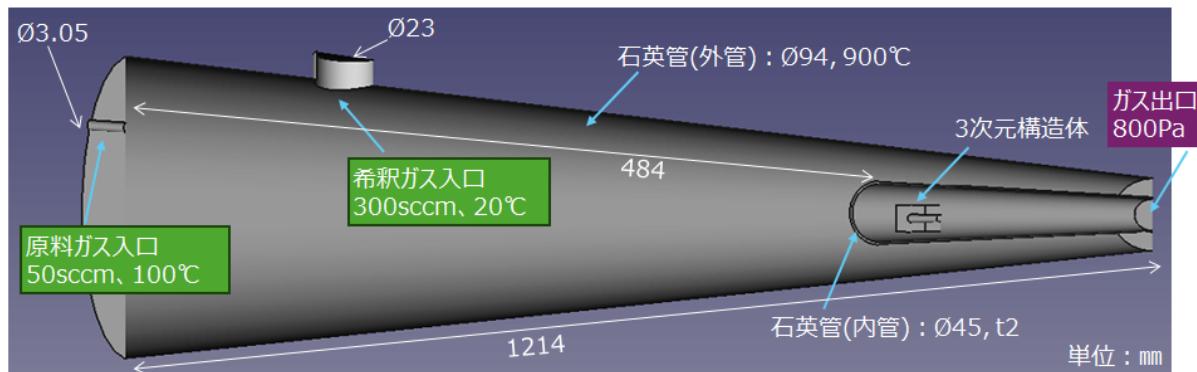


図 3.1.2-6 オリフィス無しの場合の計算体系概略および境界条件

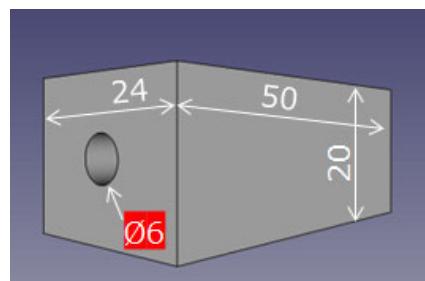


図 3.1.2-7 3 次元構造体の形状および寸法

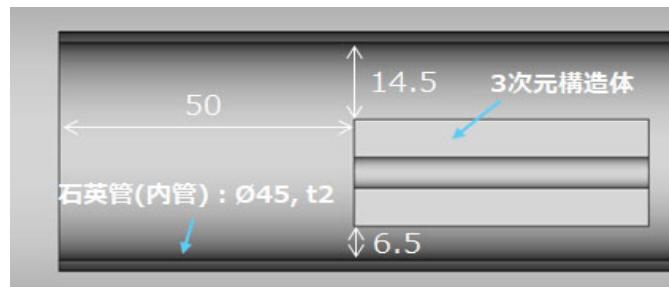


図 3.1.2-8 計算体系における 3 次元構造体の近傍

計算メッシュについて、全体の管軸平行断面を図 3.1.2-9 に、3 次元構造体周辺の管軸垂直断面を図 3.1.2-10 に示す。ガス流の 3 次元構造体周辺の流れを詳細に解析するため、3 次元構造体を含むその上流・下流の空間分解能を上げている。

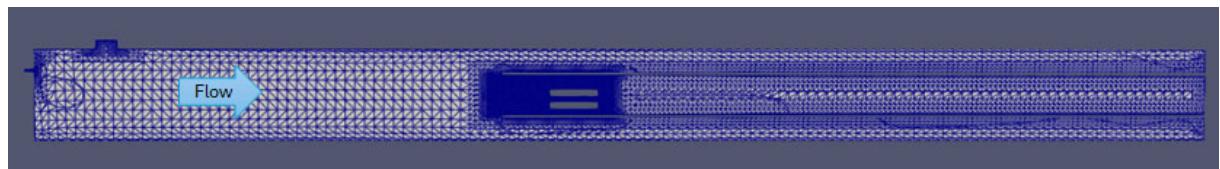


図 3.1.2-9 オリフィス無しの場合の計算モデル全体のメッシュ概略（管軸平行断面）

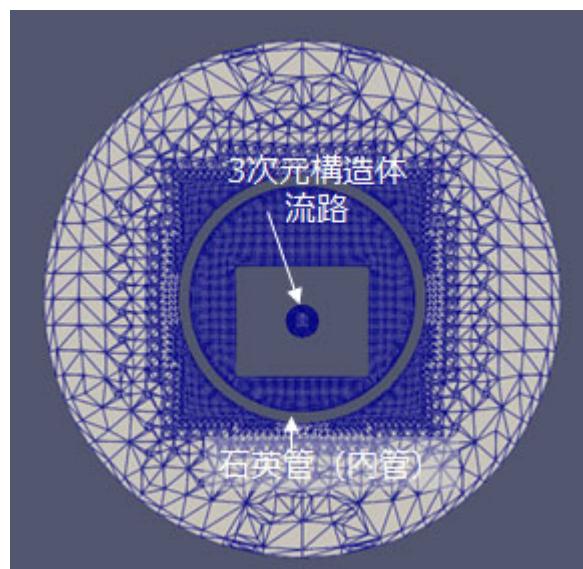


図 3.1.2-10 3次元構造体周辺のメッシュ概略（管軸垂直断面）

計算結果について、まず全体の管軸平行断面における温度分布を図 3.1.2-11 に示す。ガス（原 料ガス 20 °C、希釈ガス 100 °C）の入口近傍で温度は低いが、直ぐに 900 °C（加熱壁（石英管（外管））温度）まで上昇し、3次元構造体周辺では 900 °C で一定が達成されている。体系内を流れれるガス流の速度が遅いため、加熱壁（石英管（外管））からの熱伝導で、3次元構造体に流れつくまでには温度が十分上昇したことが分かる。次に圧力の計算結果について、全体の管軸平行断面における分布を、図 3.1.2-12 に示す。圧力について見ると、入口からほどなくしてほぼ均圧となつたガス流が石英管（内管）に流れ込み、内管内を流れるにつれてガスの圧力は減少していく。しかしこの圧力差は非常に小さく、3 Pa 程度となっている。このことは、3次元構造体の流動抵抗が小さいことを示している。次いで密度の計算結果を、カラーコンターの範囲を変えて図 3.1.2-13 に示す。カラーコンターの範囲はそれぞれ 0.00328～0.0035 と 0.00328～0.003292 である。これらの図から、入口では高密度かつ空間分布があるが、流れが内管に到達する前には密度は均一になることが分かる。内管内では下流に流れるにつれ多少の密度低下が生じるが、その変化はとても小さい ($\Delta\rho \sim 1 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^3$)。

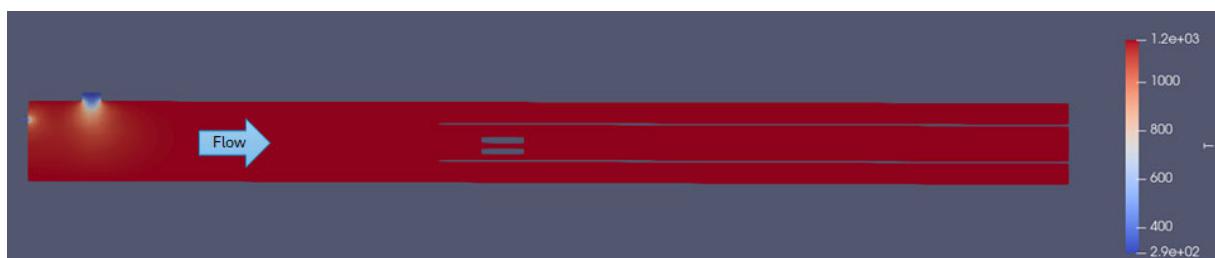


図 3.1.2-11 オリフィス無しの場合の計算モデル全体の温度分布（管軸平行断面）

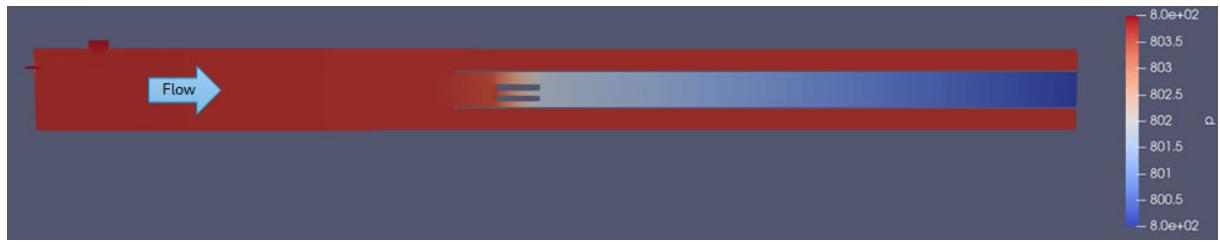


図 3.1.2-12 オリフィス無しの場合の計算モデル全体の圧力分布（管軸平行断面）

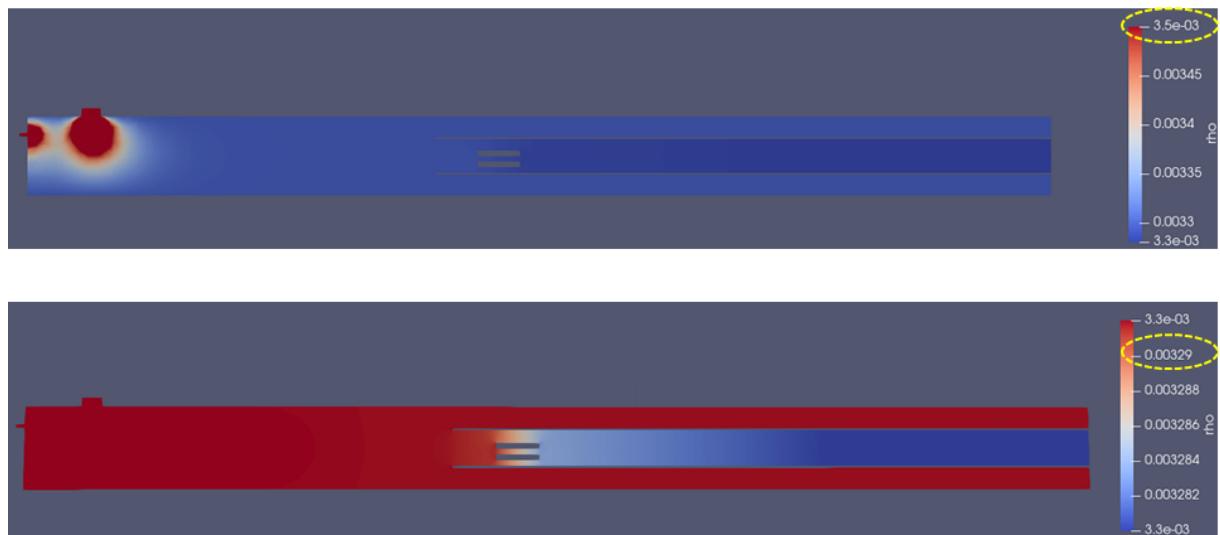


図 3.1.2-13 オリフィス無しの場合の計算モデル全体の密度分布（管軸平行断面）

次に速度の計算結果について、全体の管軸平行断面における速度の大きさ分布を図 3.1.2-14 に、3 次元構造体周辺のものを図 3.1.2-15 にそれぞれ示す。また、3 次元構造体周辺のガス流の流線を図 3.1.2-16 に示す。これらの図から、ガス流は入口では速度が大きいがガスが石英管（外管）全体に広がり速度は遅くなっていることが分かる。その下流では全ガスが石英管（内管）に集まり流れ、先述のテーパー、U 字、L 字管構造体と同じく、3 次元構造体を避けるように流れしていく。3 次元構造体流路にも流れは生じるが、非常に限られたものになっており、最大流速は 1.35 m/s 程度、質量流量は 6.27×10^{-8} kg/s である。これは入口から供給される全ガスの質量流量 10.4×10^{-6} kg/s (50 sccm+300 sccm) のおよそ 0.6 % であった。

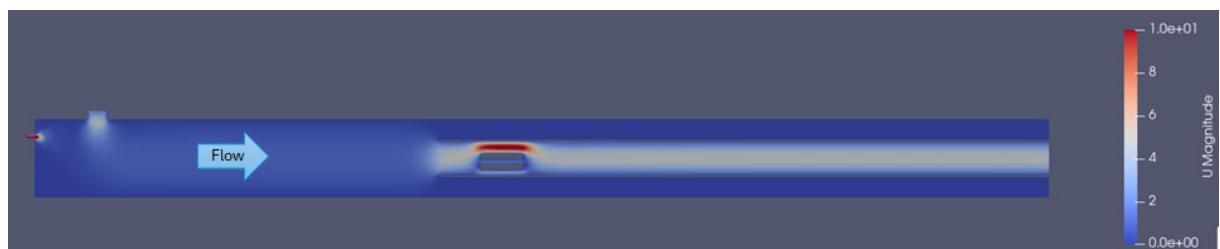


図 3.1.2-14 オリフィス無しの場合の計算モデル全体の速度の大きさ分布（管軸平行断面）

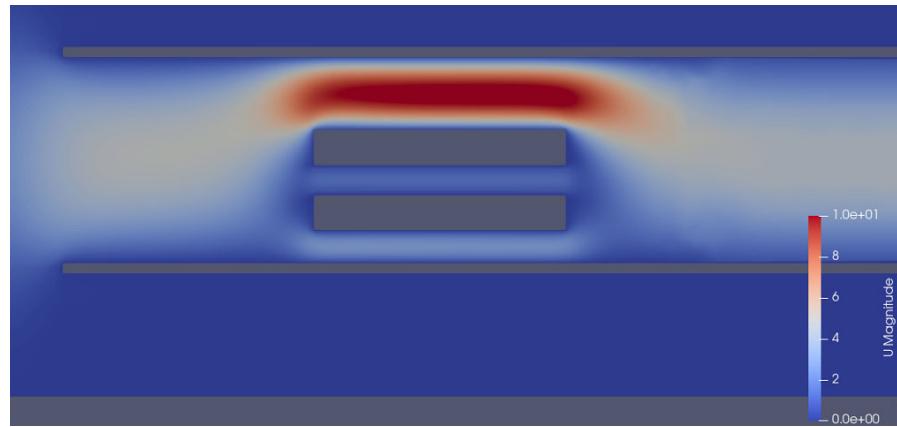


図 3.1.2-15 3 次元構造体周辺の速度の大きさ分布（管軸平行断面）

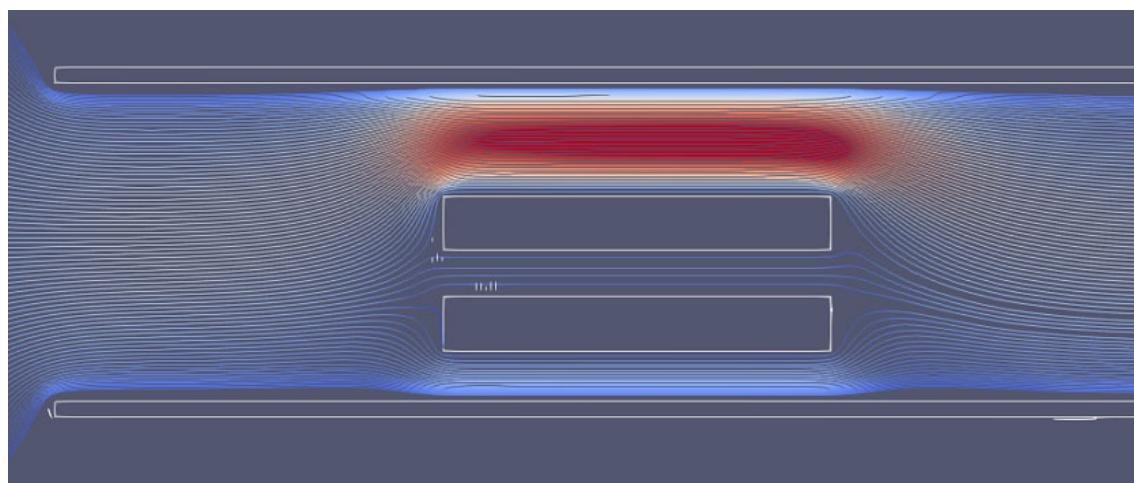


図 3.1.2-16 3 次元構造体周辺の流線（管軸平行断面）

② 平板オリフィスを設置した場合

流路を制限する構造体として平板オリフィスを設置した場合の計算体系概略および境界条件を図 3.1.2-17 に、平板オリフィスの形状および寸法を図 3.1.2-18 に、また、計算体系における平板オリフィス・3 次元構造体の近傍について図 3.1.2-19 に、それぞれ示す。平板オリフィスが設置されたこと以外は①の場合と同じである。3 次元構造体は石英管（内管）内に設置し、実際に実験でオリフィスを設置する用いる場合を想定し、オリフィスと石英管（内管）との間にはわずかな隙間（0.5 mm）が空くようにしており、またオリフィスと 3 次元構造体の間も 2 mm 空けている。実験ではこれらの隙間はもっと小さく設定可能と考えられ、隙間が小さいほど流れがより制御可能（3 次元構造体流路へ誘導される）と考えられる。そのため本計算では最低でもこれくらいは流れの制御ができる、という下限を示すもの、と考えることができる。平板オリフィスは板厚 2 mm とし、孔径は 3 次元構造体の流路径 6 mm よりも大きい 8 mm とした。3 次元構造体は石英管（内管）内に静置しており、その流路は内管中心軸よりも下方に位置している。オリフィス孔は 3 次元構造体流路と同心としているため、オリフィス中心から下方にずらして設置している。

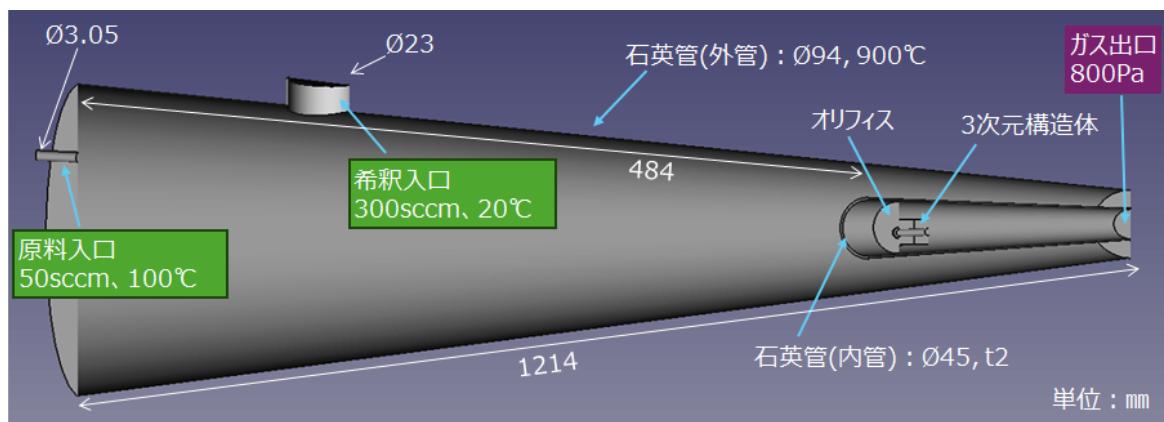


図 3.1.2-17 平板オリフィスを設置した場合の計算体系概略および境界条件

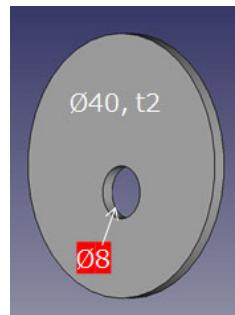


図 3.1.2-18 平板オリフィスおよび3次元構造体の形状および寸法

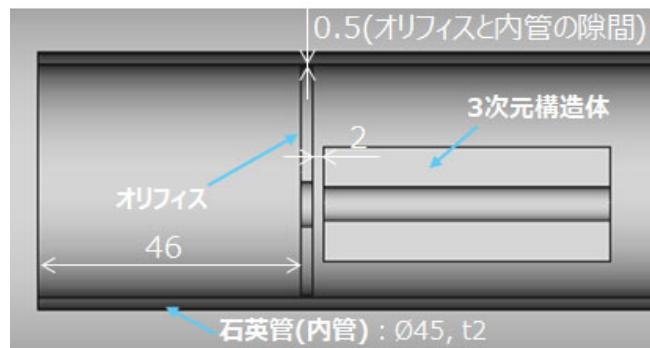


図 3.1.2-19 計算体系における平板オリフィス・3次元構造体の近傍

計算メッシュについて、全体およびオリフィス・3次元構造体周辺の管軸平行断面をそれぞれ図 3.1.2-20 および 3.1.2-21 に、オリフィスおよび 3 次元構造体周辺の管軸垂直断面をそれぞれ図 3.1.2-22 に示す。ガス流がオリフィスにどのように影響を受けるのか詳細に解析するため、オリフィス・3次元構造体の上流・下流の空間分解能を上げている。

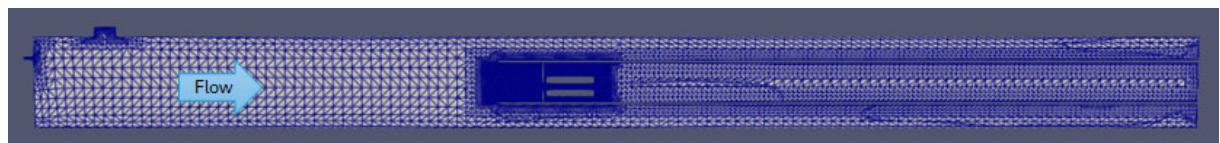


図 3.1.2-20 計算モデル全体のメッシュ概略（管軸平行断面）

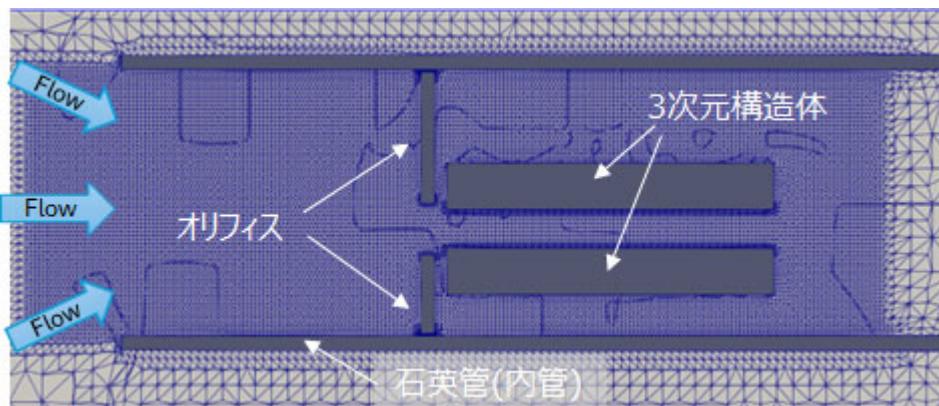


図 3.1.2-21 平板オリフィス・3次元構造体周辺のメッシュ概略（管軸平行断面）：図中の青線は細分化領域に見える太い曲線も含めて対象断面におけるメッシュ境界

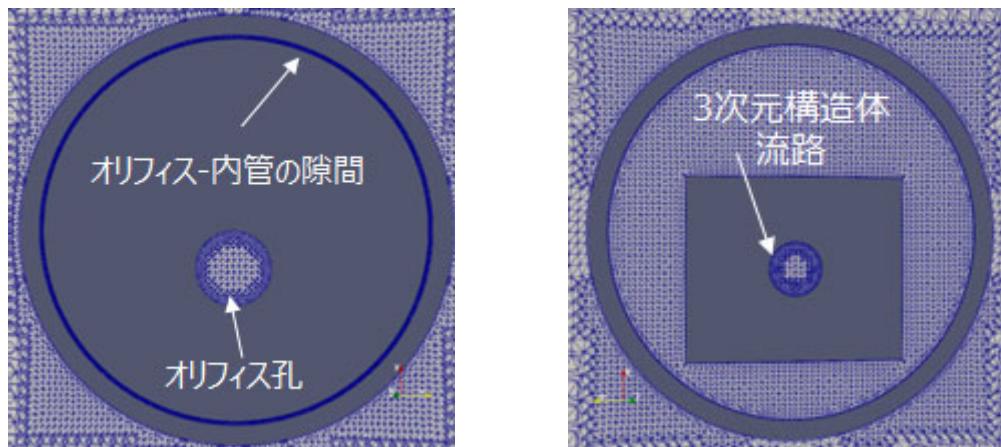


図 3.1.2-22 平板オリフィスおよび3次元構造体周辺のメッシュ概略（管軸垂直断面）

計算結果について、まず全体の管軸平行断面における温度分布を図 3.1.2-23 に示す。オリフィス無しの場合と同様、入口近傍で温度は低いが、直ぐに 900 °C (加熱壁温度) まで上昇し、オリフィスおよび3次元構造体周辺では 900 °C で一定である。次に圧力、密度の計算結果について、それぞれ全体およびオリフィス・3次元構造体周辺の管軸平行断面における分布を、図 3.1.2-24～3.1.2-27 に示す。圧力について見ると、オリフィスの上流・下流で圧力差が大きいことが分かる。これはオリフィスによる流れの堰き止め効果によるもので、オリフィスの壁で堰き止められたガスが、オリフィス孔から一気に放出されていることに依るものである。また、3次元構造体流路内でもある程度の圧力差が生じ、オリフィス-石英管（内管）間の隙間も高圧力勾配となっている。密度について見ると、入口では高密度かつ空間分布があるが、オリフィス上

流では密度は均一になることが分かる。また、オリフィス下流で密度低下が生じ、3次元構造体流路内を流れるにつれ密度は低下していくことも分かる。

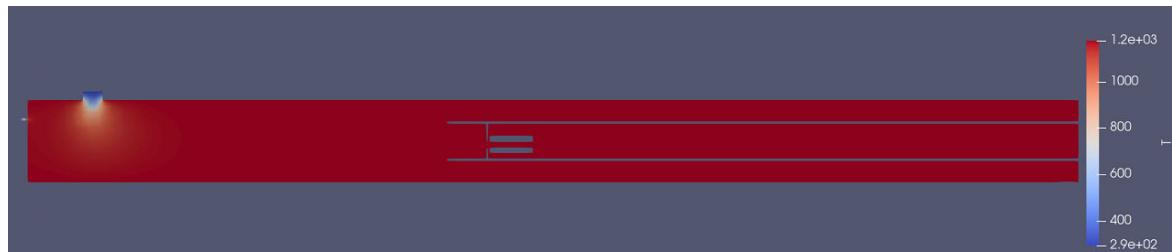


図 3.1.2-23 平板オリフィスの場合の計算モデル全体の温度分布（管軸平行断面）

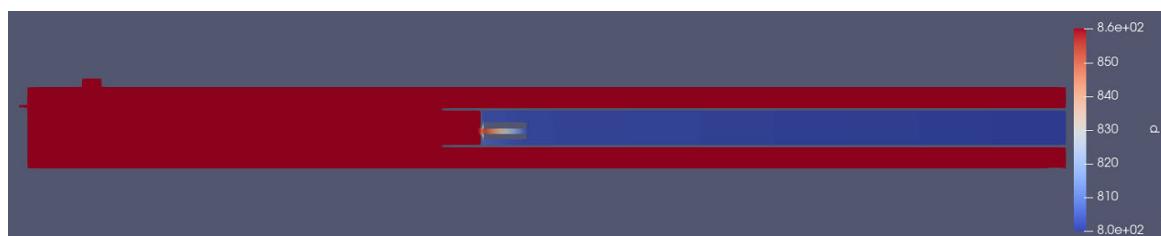


図 3.1.2-24 平板オリフィスの場合の計算モデル全体の圧力分布（管軸平行断面）

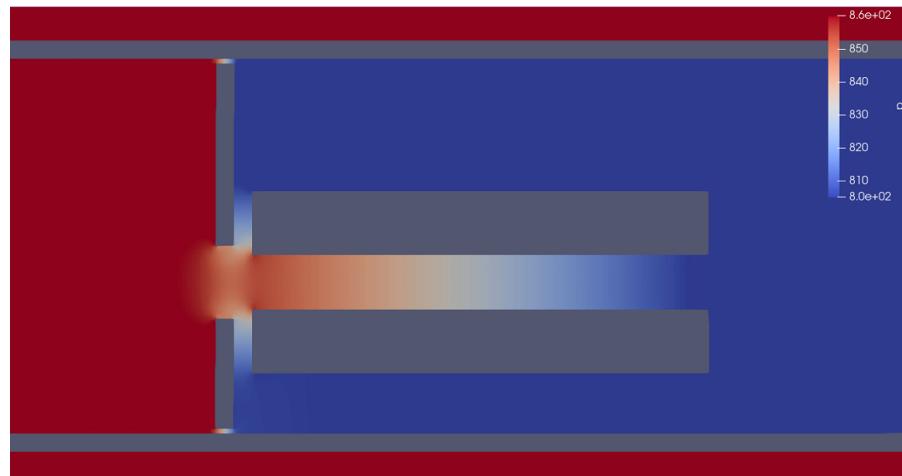


図 3.1.2-25 平板オリフィス・3次元構造体周辺の圧力分布（管軸平行断面）

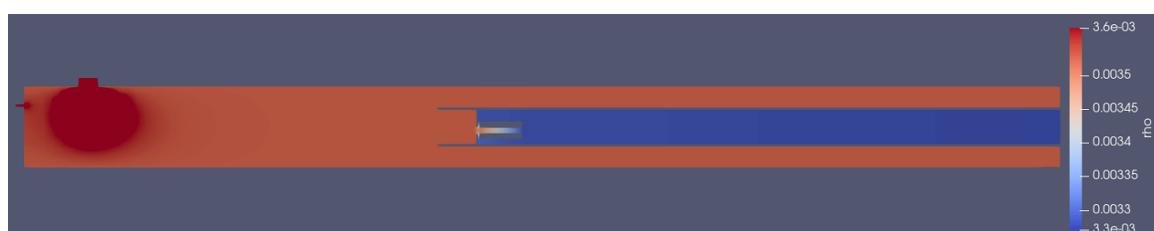


図 3.1.2-26 平板オリフィスの場合の計算モデル全体の密度分布（管軸平行断面）

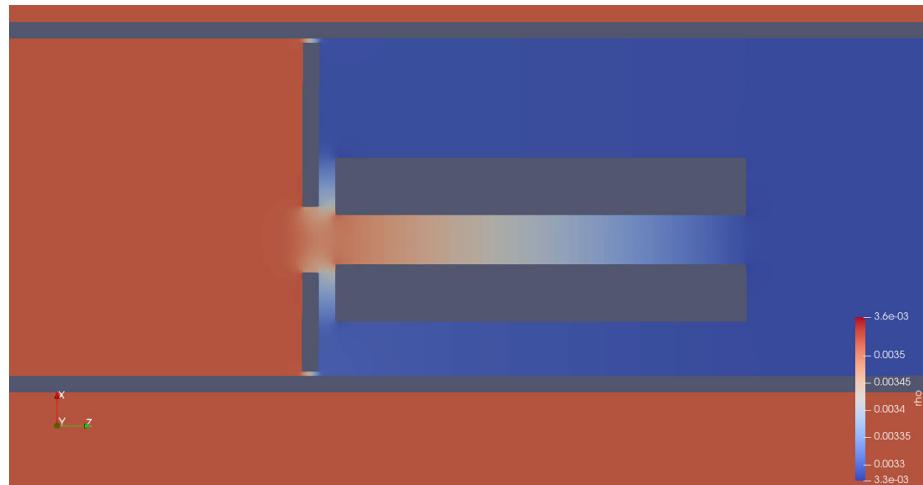


図 3.1.2-27 平板オリフィス・3次元構造体周辺の密度分布（管軸平行断面）

次に速度の計算結果について、全体の管軸平行断面における速度の大きさ分布を図 3.1.2-28 に、オリフィス・3次元構造体周辺のものを図 3.1.2-29 にそれぞれ示す。入口では速度が大きいが、石英管（外管）全体にガスが広がるにつれ速度は小さくなり、全ガスが石英管（内管）に集まり流れ、オリフィス孔では再び高速になる（オリフィス孔内最高速度は 72.5 m/s）。3次元構造体流路内も、そのすぐ上流側の高速流が流れ込むことになり、ある程度の高速流が維持されていることが図から見てとれる。3次元構造体流路内の最高速度は 38.2 m/s である。オリフィス-内管間の隙間も実はある程度の流れが生じている。オリフィス前後に生じる圧力差に起因してわずか 0.5 mm 幅の隙間にもかかわらず最高速度 11.6 m/s の流れが生じている。図 3.1.2-30 に示すオリフィスおよび 3次元構造体周辺の流線を見ると、オリフィス上流側ではオリフィス孔に集まるガス流と、オリフィス-内管の隙間を流れるガス流に分かれていることが分かる。オリフィス孔を通過した後は、そのまま 3次元構造体流路を流れるガス流と、3次元構造体を迂回するガス流に分かれている。流れは、低圧な方を好んで流れる性質があるため、オリフィス孔を出てそのまま真っ直ぐ進むよりより圧力の低い迂回路にもある程度の量が流れてしまう。

結果として、3次元構造体流路を流れるガス流の質量流量は $1.78 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$ となり、これは全体の約 17 % に相当する量になる。オリフィス無しの場合における 0.6 % から大幅に大きくなっていることが分かり、オリフィスの有効性が示されたと言える。

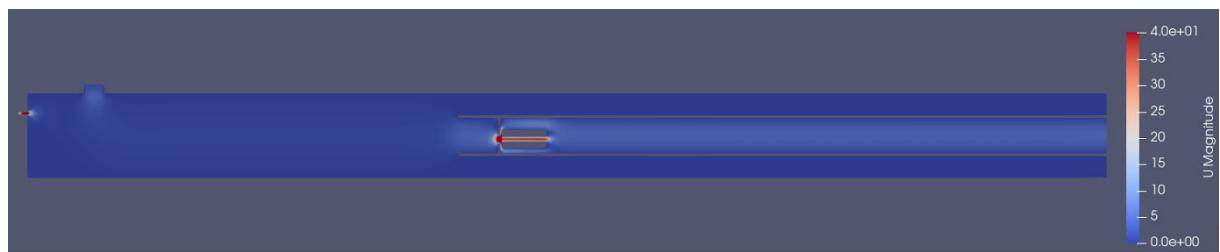


図 3.1.2-28 平板オリフィスの場合の計算モデル全体の速度の大きさ分布（管軸平行断面）

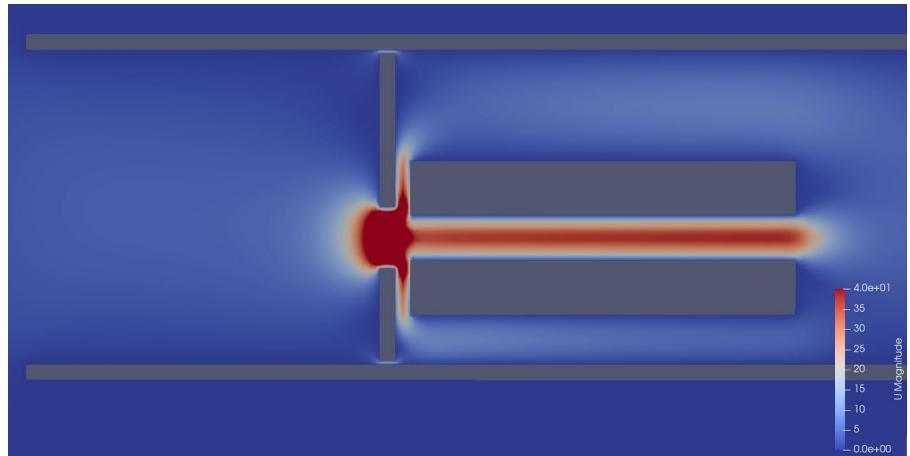


図 3.1.2-29 平板オリフィス・3次元構造体周辺の速度の大きさ分布（管軸平行断面）

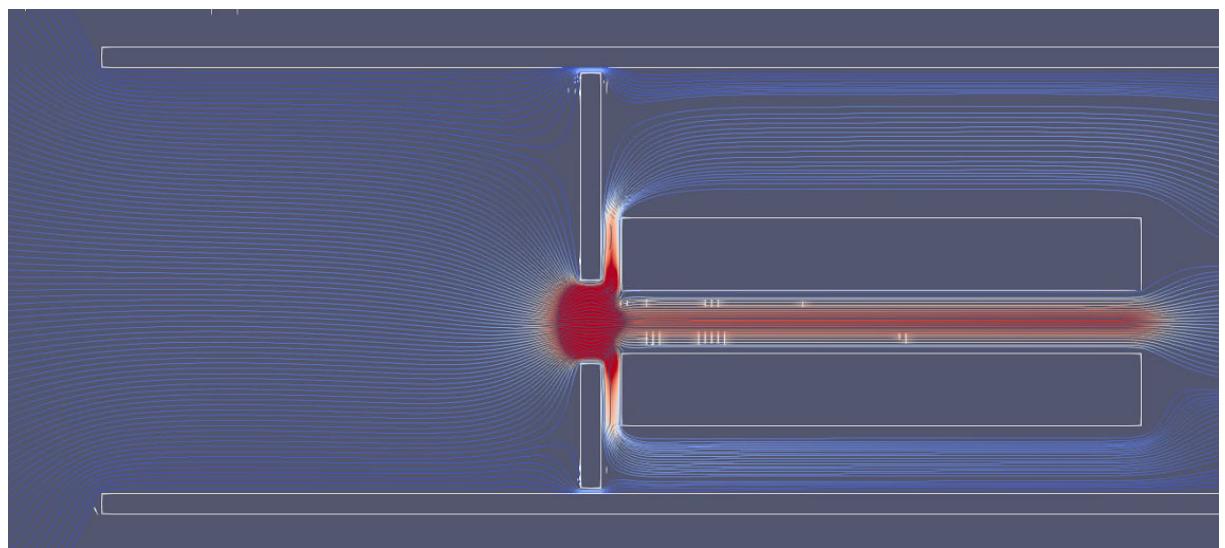


図 3.1.2-30 平板オリフィス・3次元構造体周辺の流線（管軸平行断面）

③ テーパー型オリフィスを設置した場合

流路を制限する構造体としてテーパー型オリフィスを設置した場合の計算体系概略および境界条件を図 3.1.2-31 に、テーパー型オリフィスの形状および寸法を図 3.1.2-32 に、また、計算体系におけるテーパー型オリフィス・3次元構造体の近傍について図 3.1.2-33 に、それぞれ示す。オリフィスの形状が平板からテーパー型に変わっただけで、その他は②の場合と同じである。平板オリフィスの場合と同様、オリフィス孔は3次元構造体流路と同心となっているため、オリフィス孔は中心から下寄りに位置している。オリフィス孔径は、上流側を 30 mm、下流側を 8 mm とした。平板オリフィスと同様に、オリフィス外径は 40 mm で、石英管（内管）との隙間は 0.5 mm となっている。

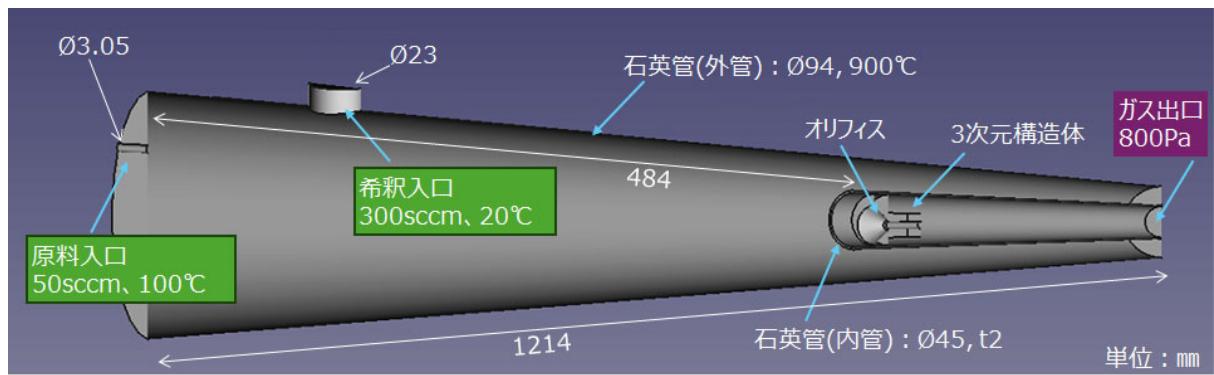


図 3.1.2-31 テーパー型オリフィスを設置した場合の計算体系概略および境界条件

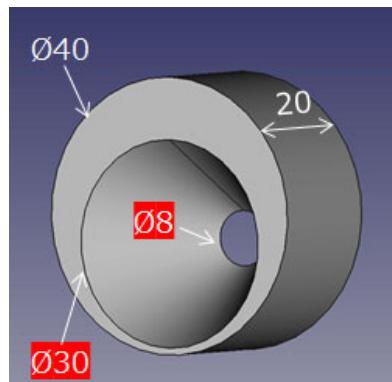


図 3.1.2-32 テーパー型オリフィスの形状および寸法

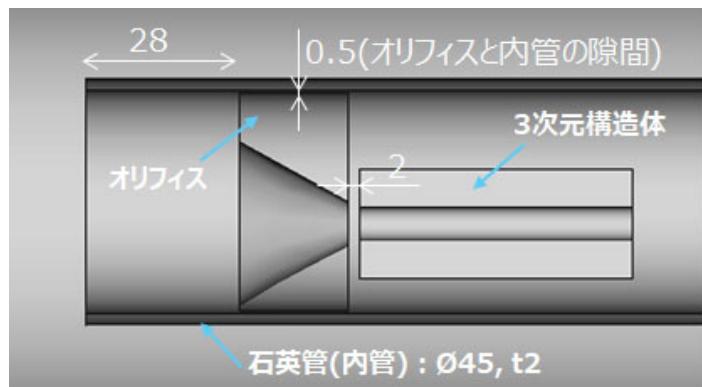


図 3.1.2-33 計算体系におけるテーパー型オリフィス・3次元構造体の近傍

計算メッシュについて、オリフィス・3次元構造体周辺の管軸平行断面を図 3.1.2-34 に、オリフィスおよび3次元構造体周辺の管軸垂直断面をそれぞれ図 3.1.2-35 に示す。ガス流がオリフィスにどのように影響を受けるのか詳細に解析するため、オリフィス・3次元構造体周辺のメッシュを細かく設定している。

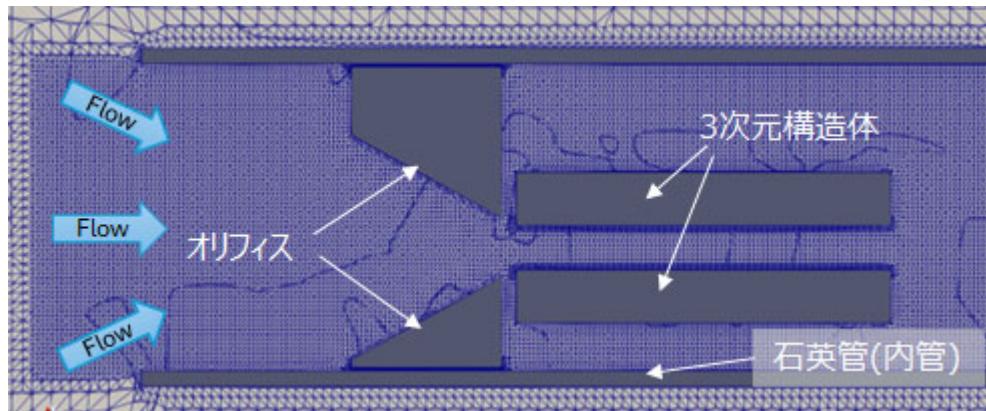


図 3.1.2-34 テーパー型オリフィス・3次元構造体周辺のメッシュ概略（管軸平行断面）：図中の青線は細分化領域に見える太い曲線も含めて対象断面におけるメッシュ境界

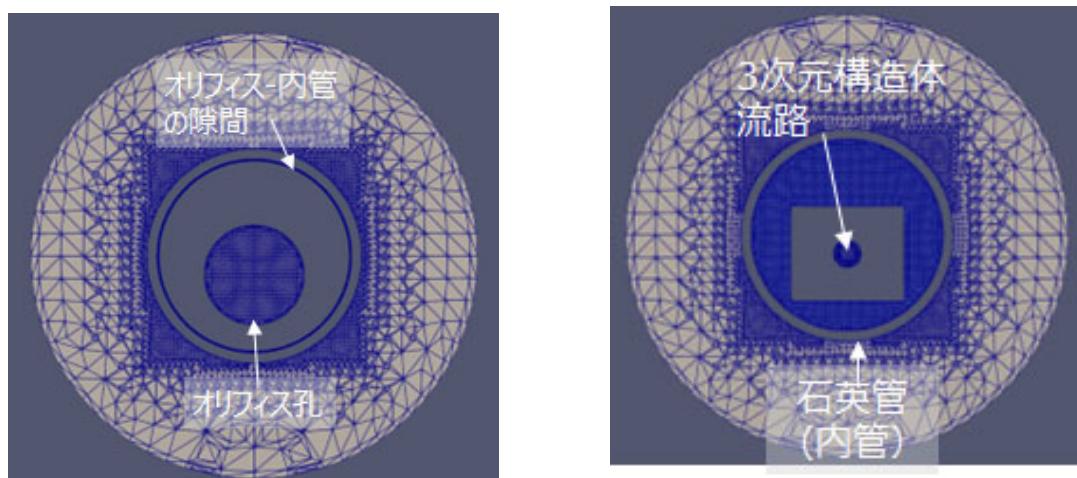


図 3.1.2-35 テーパー型オリフィスおよび3次元構造体周辺のメッシュ概略（管軸垂直断面）

計算結果について、まず全体の管軸平行断面における温度分布を図 3.1.2-36 に示す。①、②の場合と同様、入口近傍で温度は低いが、直ぐに 900 °C (加熱壁温度) まで上昇し、オリフィスおよび3次元構造体周辺では 900 °C で一定である。次に圧力、密度の計算結果について、それぞれ全体およびオリフィス・3次元構造体周辺の管軸平行断面における分布を、図 3.1.2-37～3.1.2-40 に示す。圧力・密度の概略は平板オリフィスの場合とほぼ同じである。圧力はオリフィスによる流れの堰き止め効果のためオリフィスの上流・下流で圧力差が大きく、3次元構造体流路内でもある程度の圧力差が生じ、またオリフィス-石英管（内管）間の隙間も圧力勾配が大きい。密度は、入口では高密度かつ空間分布があるが、オリフィス上流では密度はほぼ均一になり、オリフィス下流では急激な密度低下が生じ、また、3次元構造体流路内を流れるにつれ低下していく。



図 3.1.2-36 テーパー型オリフィスの場合の計算モデル全体の温度分布（管軸平行断面）

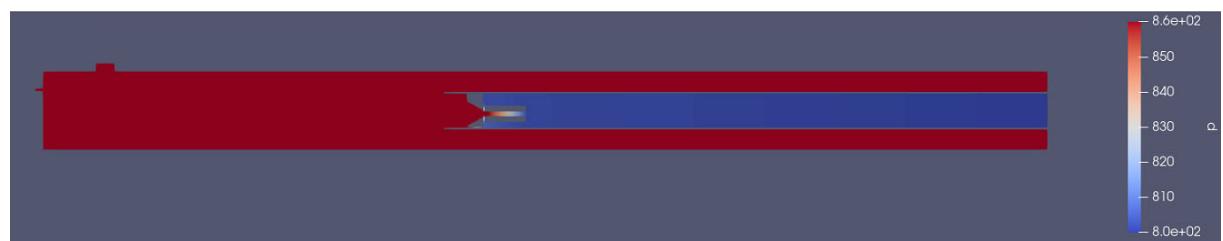


図 3.1.2-37 テーパー型オリフィスの場合の計算モデル全体の圧力分布（管軸平行断面）

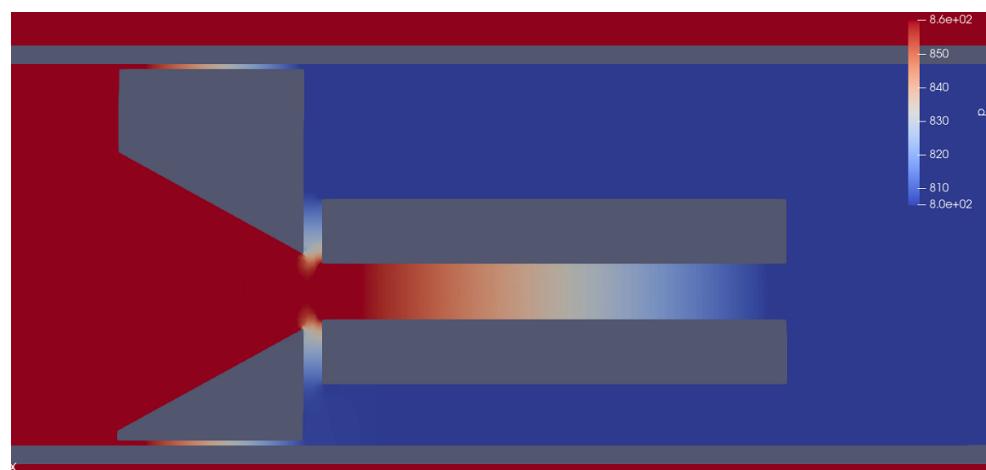


図 3.1.2-38 テーパー型オリフィス・3次元構造体周辺の圧力分布（管軸平行断面）

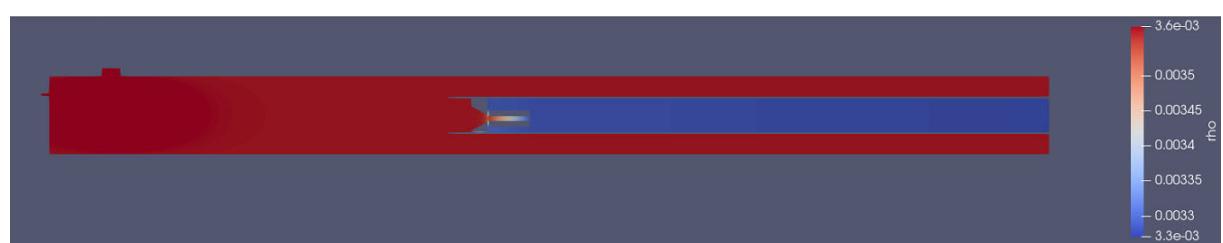


図 3.1.2-39 テーパー型オリフィスの場合の計算モデル全体の密度分布（管軸平行断面）

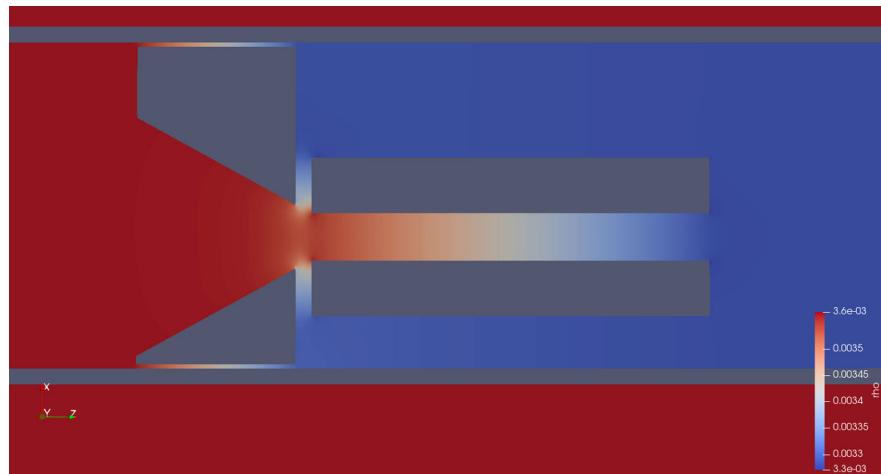


図 3.1.2-40 テーパー型オリフィス・3次元構造体周辺の密度分布（管軸平行断面）

次に速度の計算結果について、全体の管軸平行断面における速度の大きさ分布を図 3.1.2-41 に、オリフィス・3次元構造体周辺のものを図 3.1.2-42 に、オリフィスおよび3次元構造体周辺の流線を図 3.1.2-43 に、それぞれ示す。流れの概略は平板オリフィスの場合と同様で、入口では速度が大きいが、石英管（外管）内では速度は遅くなり、全ガスが石英管（内管）に集まり流れ、オリフィス孔で再び高速になる（オリフィス孔内最高速度は 65.8 m/s）。3次元構造体流路内も、オリフィス孔から噴出したガスが流れ込むことにより、ある程度の高速流が形成されている。ここで、3次元構造体流路内の最高速度は 45.9 m/s であり、平板オリフィスの場合（38.2 m/s）と比べると速くなっている。オリフィス-内管間の隙間を流れるガス流の最高速度は 1.75 m/s となり、こちらは平板オリフィスの場合と比べ遅くなっている。これは、オリフィス-内管間の隙間は 0.5 mm で同じだが、その長さがテーパー型では 20 mm、平板では 2 mm と 10 倍異なり、テーパー型では長くなつた分、流動抵抗が増加したためである。この隙間を流れるガス流が減った分がオリフィス孔を流れることになり、その結果オリフィス孔における速度が上昇したと考えられる。この場合、3次元構造体流路を流れるガス流の質量流量は 2.14×10^{-6} kg/s となる。全体における割合としては約 21 % に相当し、平板オリフィスの場合よりわずかに多くなる。表 3.1.2-1 に①～③の場合における 3次元構造体流路を流れるガス流の全体に対する割合を示す。オリフィス無しの場合においてはわずか 0.6 % しかなかったガス流が、オリフィスを設置することで大幅に大きくなることが示された。

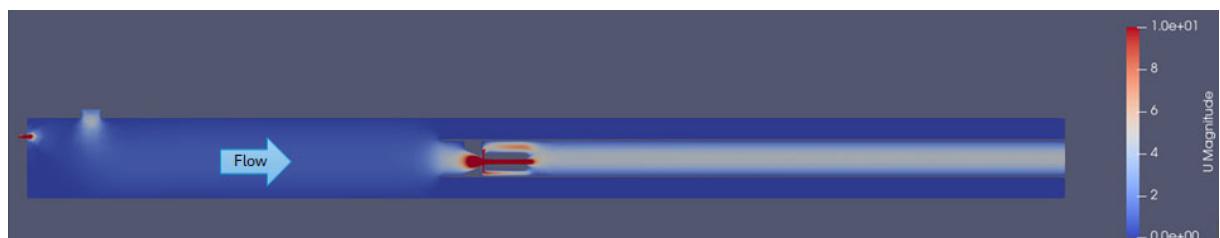


図 3.1.2-41 テーパー型オリフィスの場合の計算モデル全体の速度の大きさ分布（管軸平行断面）

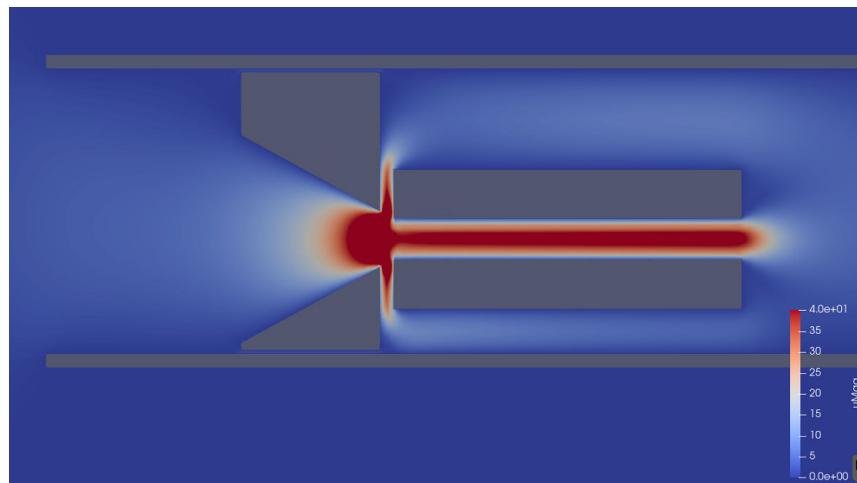


図 3.1.2-42 テーパー型オリフィス・3次元構造体周辺の速度の大きさ分布（管軸平行断面）

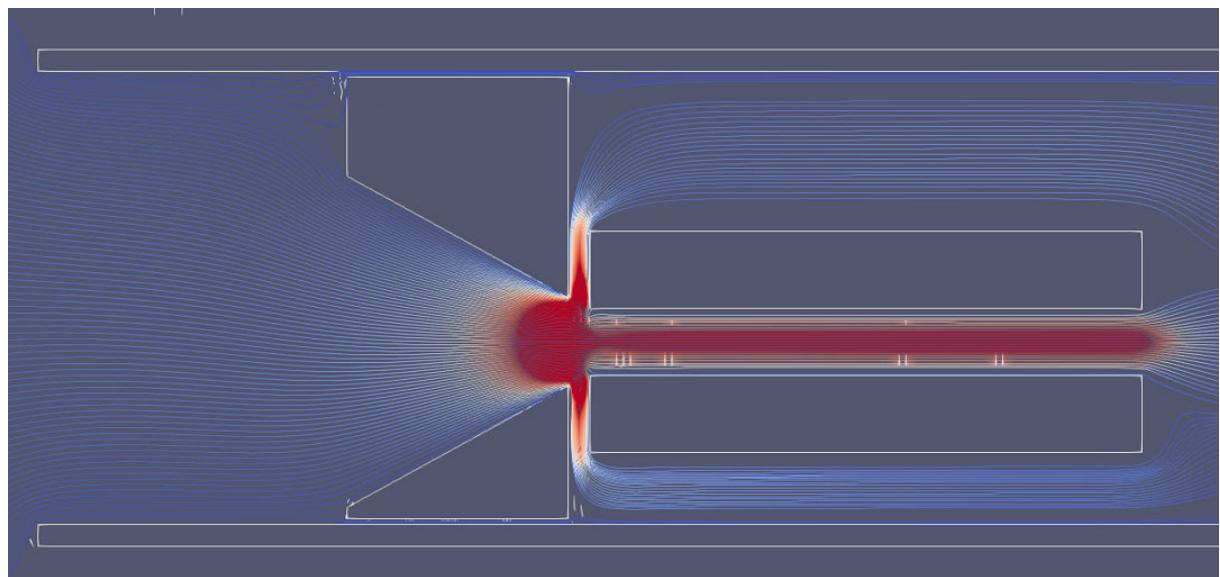


図 3.1.2-43 テーパー型オリフィス・3次元構造体周辺の流線（管軸平行断面）

表 3.1.2-1 計算条件による3次元構造体流路を流れるガス流の全体に対する割合の比較

計算条件	3次元構造体流路を流れる割合
① オリフィス無し	0.6 %
② 平板オリフィス	17 %
③ テーパー型オリフィス	21 %

(3) コールドウォール CVD 装置のガス流シミュレーションによる成膜パラメータの検討【R6】

① コールドウォール CVD 装置のガス流シミュレーション

R3 終了原シス課題では、成膜試料のみをピンポイントで加熱するコールドウォール型という方式をとっており、本研究の方式（ホットウォール型；成膜試料を含む装置の広範囲を加熱）とは異なる。R3 終了原シス課題では、良好な膜質をもつ厚肉膜が得られたが、ホットウォールでは再現できない理由を探索する必要がある。そこで、令和 6 年度は、ガス流のシミュレーション

を行いその結果との比較によりガス流の温度・圧力・速度などの諸パラメータと成膜との相関関係について検討した。

計算体系の概略、ガス流入口とサンプル周辺の詳細および計算条件を、それぞれ図 3.1.2-44、3.1.2-45 に示す。CVD 装置の容器は直径 420 mm 高さ 420 mm の円筒状で、容器中心付近に成膜させるためのサンプルが設置されている。成膜サンプルのみが 1000 °C に加熱され、その他はサンプル保持台が 400 °C、ガスノズルが 160 °C となっている。計算メッシュは、図 3.1.2-46、3.1.2-47 に示すように、サンプル近傍の流れを詳細に得るために細かく設定し、また他の小さな構造物（熱電対、ガスノズルなど）の周りもその形状を作成する必要から小さくなっている。

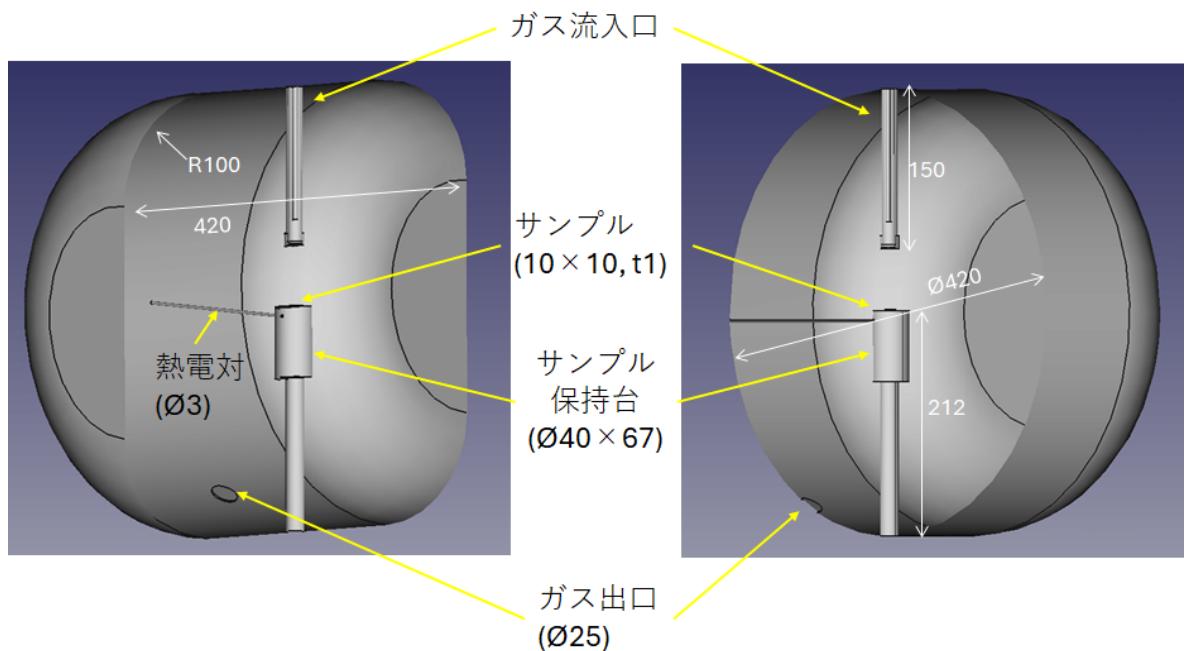


図 3.1.2-44 コールドウォール CVD 装置内ガス流のシミュレーション体系概略

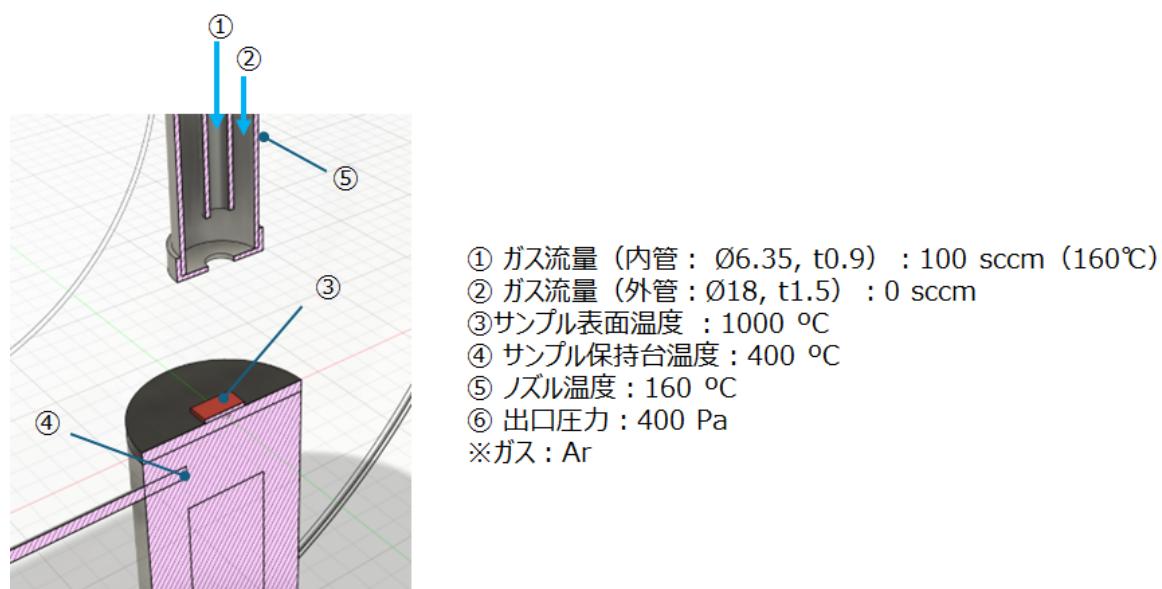


図 3.1.2-45 コールドウォール CVD 装置のサンプル・ガス流入口周辺の詳細および計算条件

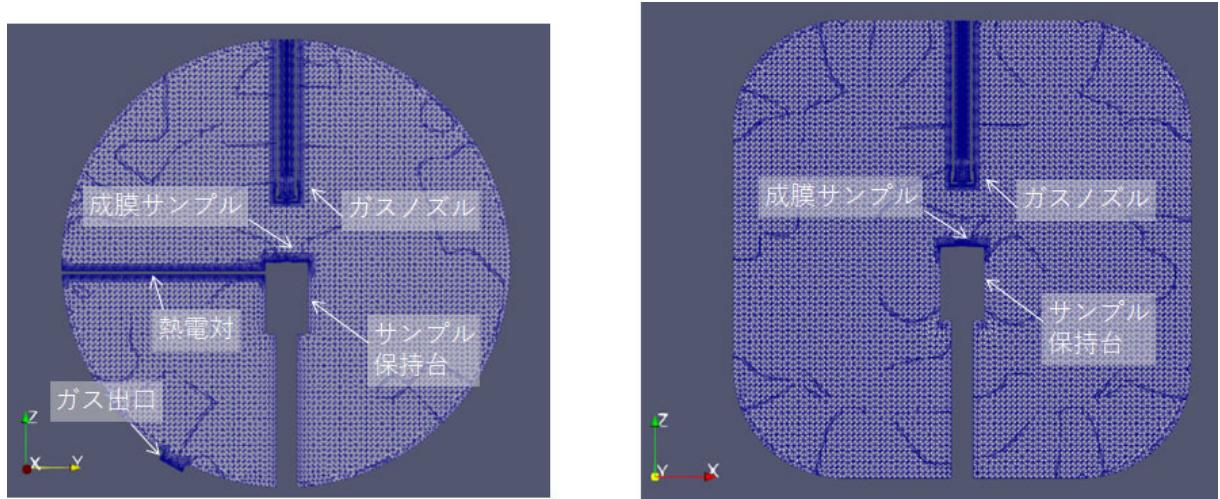


図 3.1.2-46 コールドウォール CVD 装置全体の計算メッシュ：図中の青線は細分化領域に見える太い曲線も含めて対象断面におけるメッシュ境界

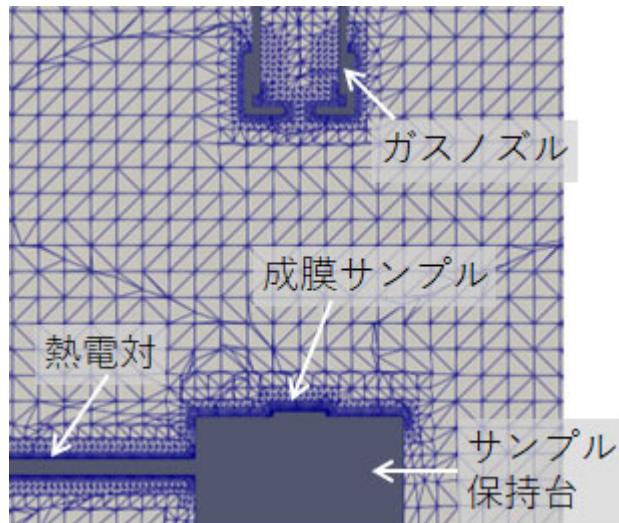


図 3.1.2-47 ガスノズルおよび成膜サンプル周辺の計算メッシュ

計算結果について、まず全体およびサンプル近傍の速度場を図 3.1.2-48～3.1.2-50 に示す。ガスはノズルから噴出し成膜サンプルに衝突するように流れが、ノズルから流出すると同時にチャンバー内に拡散してしまうため、サンプル近傍に届くまでにその速度は大きく減少していることが分かる。つまり、サンプルに吹き付けるようにガスを供給している形になってはいるが、ほとんどのガスはサンプルを避けるように流れている。つまり、ホットウォールでオリフィスを用いるなどして向上させようと検討していた試験片表面のガス流量は、ここでもあまり高くなく重要パラメータではない可能性が指摘された。

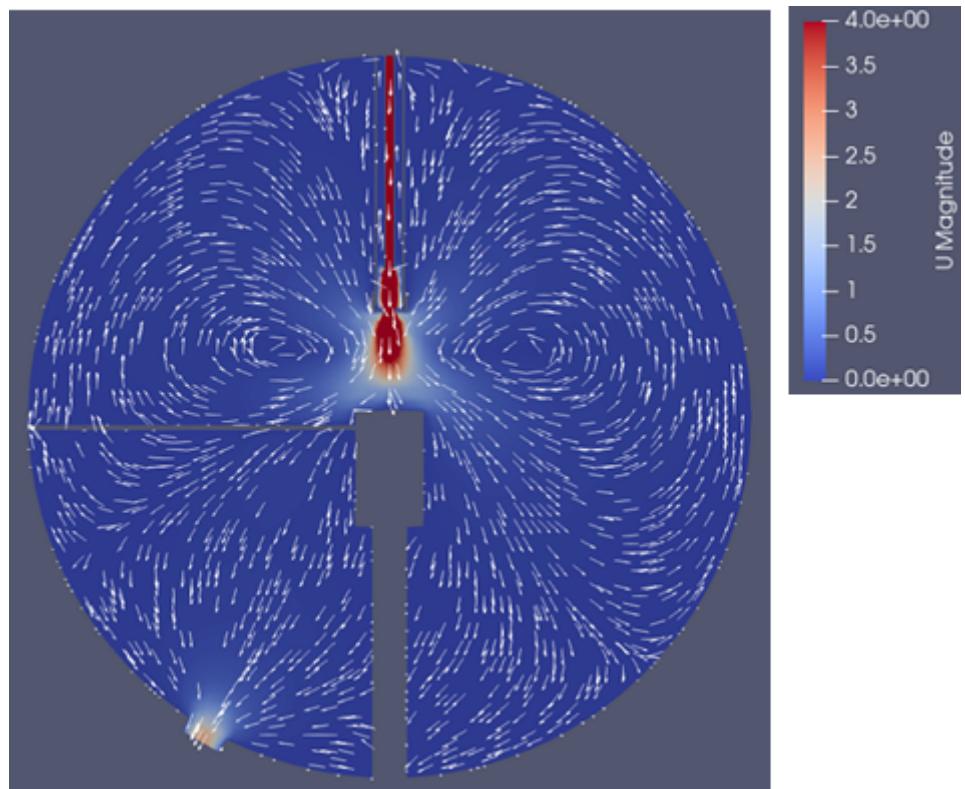


図 3.1.2-48 コールドウォール CVD 装置内全体の流れ場 (yz 断面)

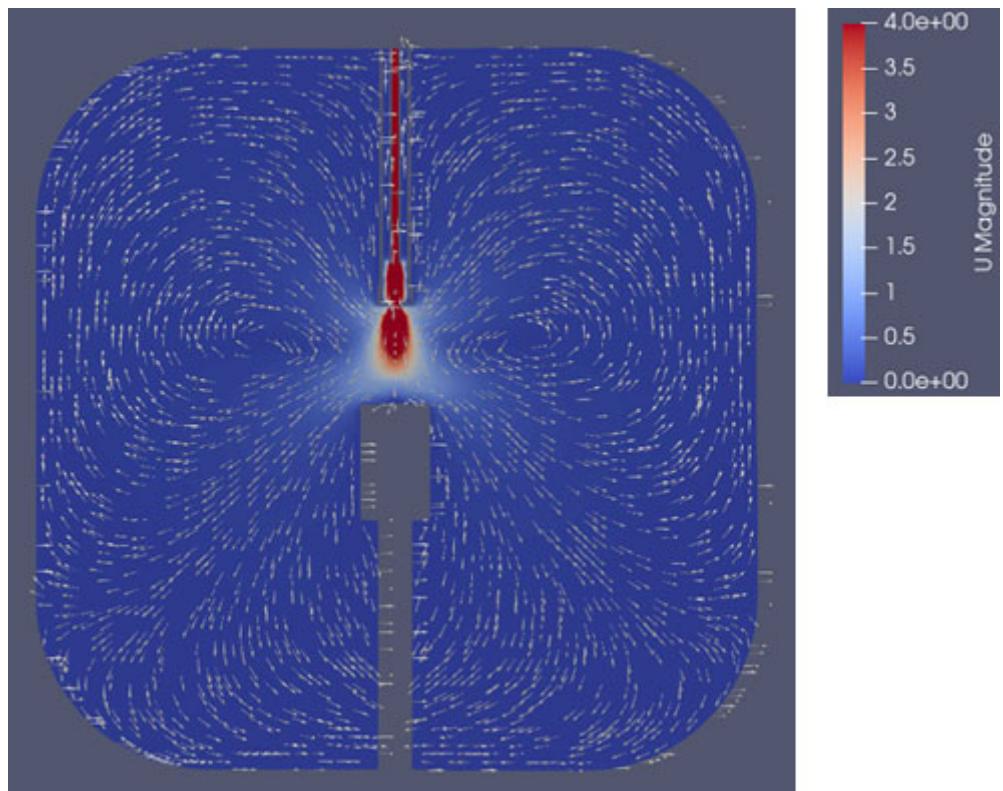


図 3.1.2-49 コールドウォール CVD 装置内全体の流れ場 (xz 断面)

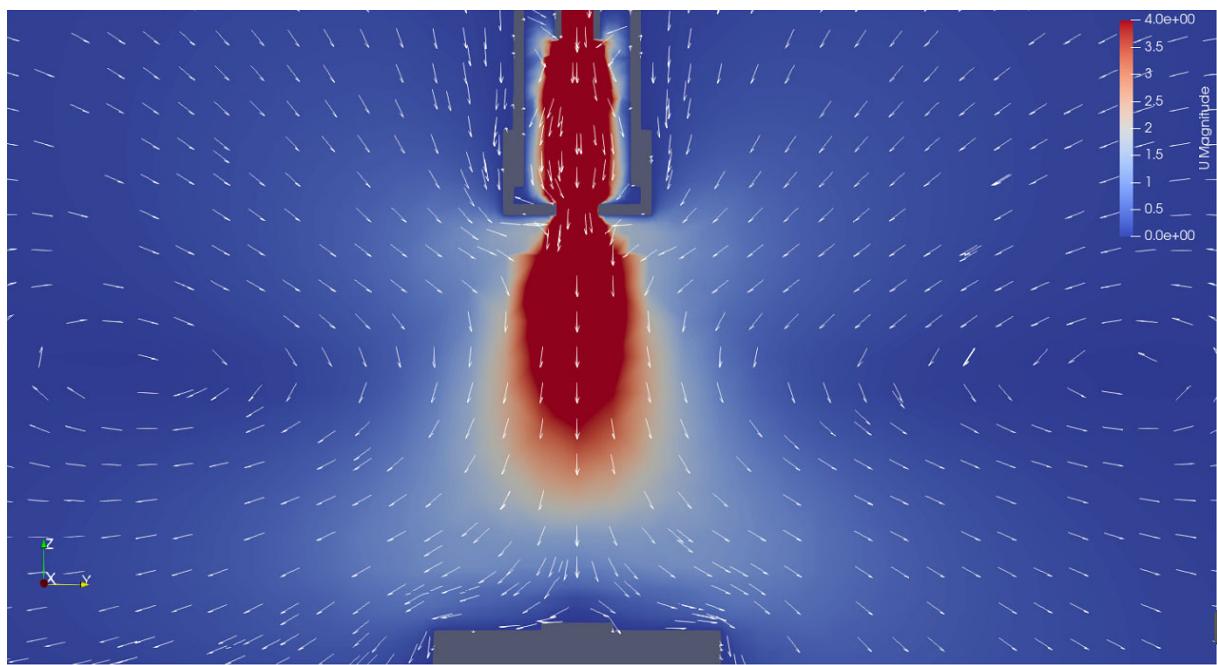


図 3.1.2-50 コールドウォール CVD 装置内のサンプル近傍における流れ場 (yz 断面)

次に温度、圧力および密度について、CVD 装置全体およびサンプル近傍の yz 断面の分布を、それぞれ図 3.1.2-51～3.1.2-56 に示す。温度は境界条件で与えたように成膜サンプル上のみで急激に高くなっているが、その範囲は狭い領域に集中していることが分かる。圧力もノズルからサンプルに向かって増加しているが、その増加は僅かであり、0.1 Pa にも満たない。サンプル上の急激な温度上昇は、同じ場所での急激な密度減少として現れ、ノズルを出てすぐ 0.004 kg/m^3 程度で均一となったガス流は、その後サンプル表面に近づくにつれ急激に密度を減らし、サンプル表面では $1/20$ 程度、約 0.0002 kg/m^3 までその値を減らしてしまう。この試験片表面近傍での急激な密度勾配はホットウォール体系では認められなかった条件である。

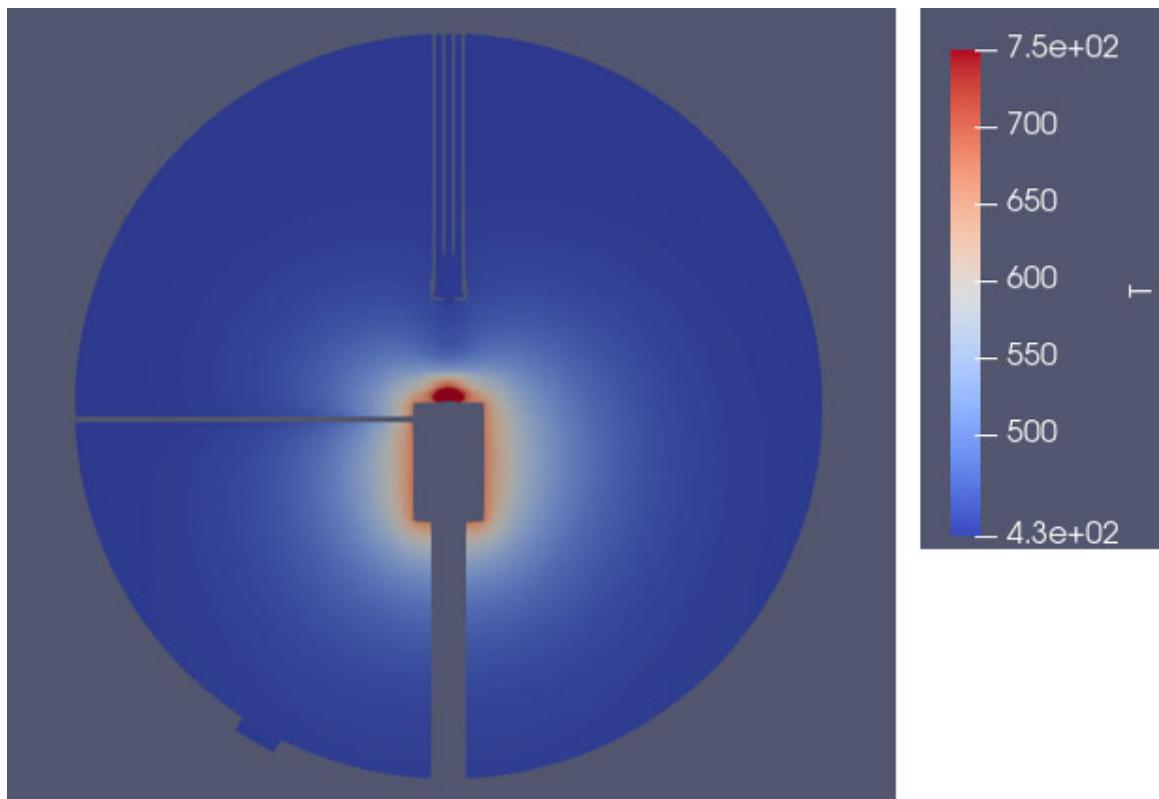


図 3.1.2-51 コールドウォール CVD 装置内全体の温度場 (yz 断面)

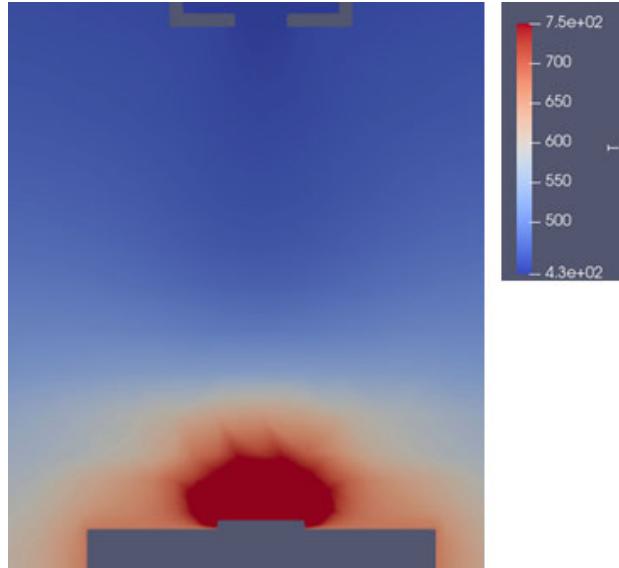


図 3.1.2-52 コールドウォール CVD 装置内のサンプル近傍における温度場 (yz 断面)

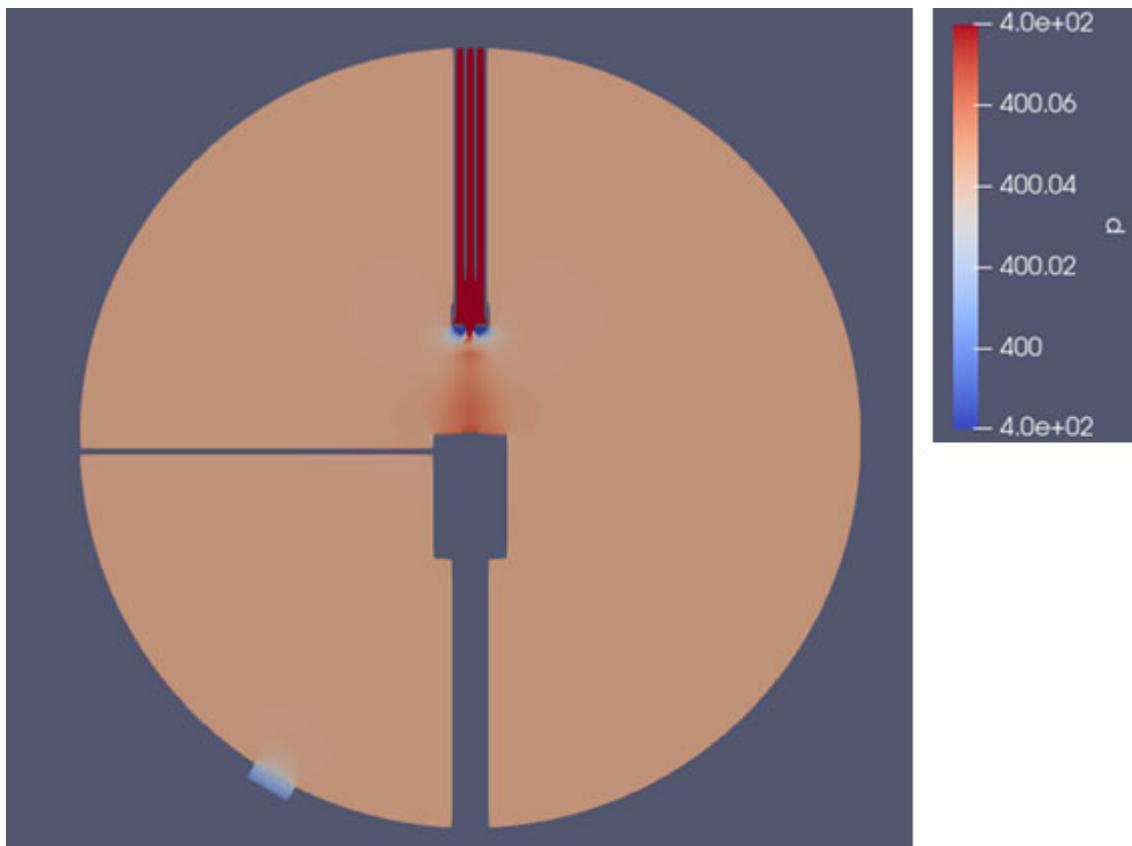


図 3.1.2-53 コールドウォール CVD 装置内全体の圧力場 (yz 断面)

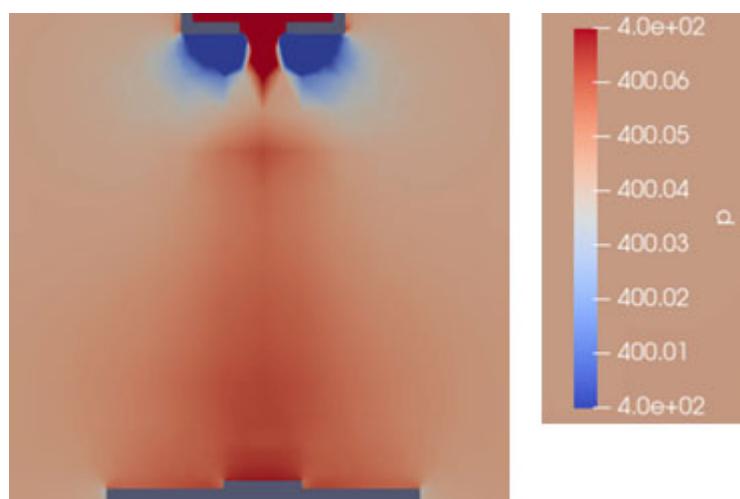


図 3.1.2-54 コールドウォール CVD 装置内のサンプル近傍における圧力場 (yz 断面)

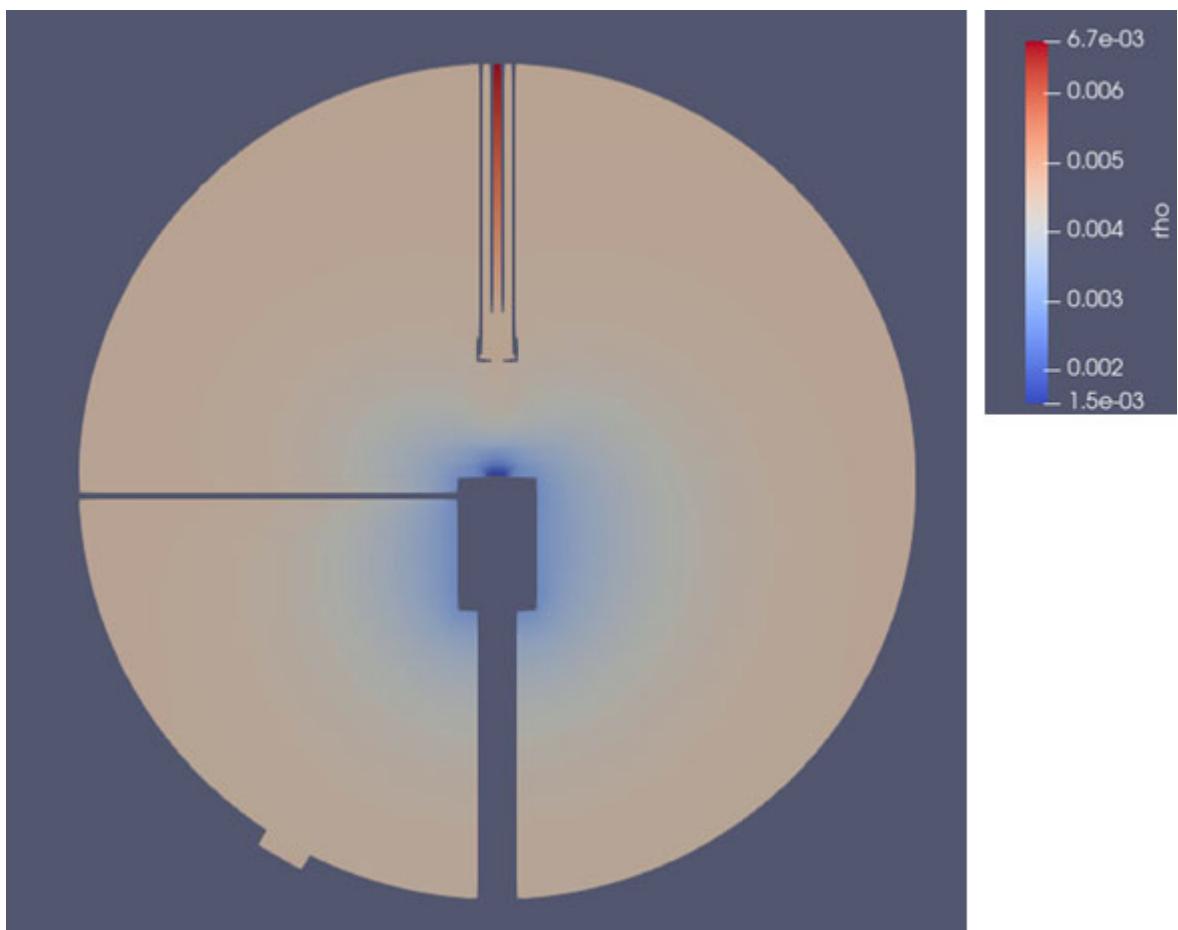


図 3.1.2-55 コールドウォール CVD 装置内全体の密度場 (yz 断面)

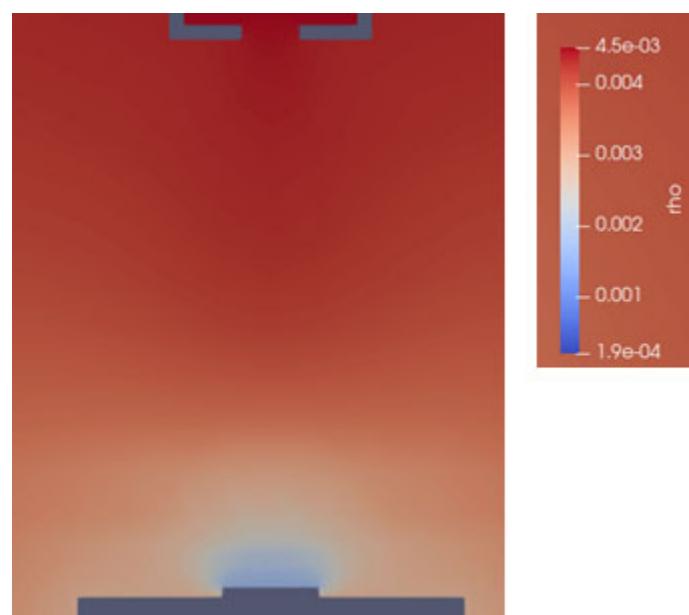


図 3.1.2-56 コールドウォール CVD 装置内のサンプル近傍における密度場 (yz 断面)

② 成膜相關ガス流パラメータの検討

コールドウォール型 CVD 装置のガス流シミュレーションにおける成膜サンプル表面上のガス流の諸量（温度、圧力、密度、速度勾配）の分布を図 3.1.2-57～3.1.2-60 に示す。速度勾配に粘性係数を乗じると壁面剪断応力（wall shear stress）となるので、図 3.1.2-60 では速度勾配の替わりに壁面剪断応力を示している。図から、成膜表面における温度、圧力および密度はほとんど一定であることが分かる。これら諸量に成膜が相關するとすれば、壁面剪断応力（ \propto 速度勾配）が影響することになり、成膜表面の中心と外縁周辺とでは膜厚が異なることが予想される。しかし R3 終了原シス課題ではそのような実験結果は得られておらず、これらガス流における諸量と成膜との間に相関は無いということになる。しかし、ガス流の何が成膜に影響を与えることになるのかについて、機械学習により調べた結果によれば、特徴ある量として上述したサンプル表面近傍における温度および密度変化、表面垂直方向の大きな変化、が考えられる。

確かに、本研究課題（ホットウォール型 CVD）では、温度は図 3.1.2-36 等に示されるように成膜サンプル周辺では一定温度となり、密度は成膜サンプル表面（3 次元構造体流路の流路壁）で変化はするが数%程度と小さく、しかもその変化は表面に垂直方向ではなく平行方向（=流れ方向）となっている（図 3.1.2-40 等参照）。コールドウォール CVD におけるものとは全く異なるものとなっている。

コールドウォール CVD のサンプル表面に対する垂直方向の密度差は、ガスの「濃度差」とも言い換えることができる。ガス分子は基本的に濃度の高い方から低い方へ拡散するという性質を持ち、この場合、成膜面に向かって分子の拡散流束が生じることになる。しかも拡散流束の向かう先、成膜面近傍はガス流の速度が非常に小さい領域であるため（流れの淀み）、ガスは成膜面近傍に停滞しているような形になっており、この拡散流束が流れによる対流流束と拮抗もしくは支配的になっている可能性がある。今回のガス流シミュレーションではこの拡散の効果は入っていないが、現象論的にはこのような物理が作用していることは十分に考えられ、コールドウォール CVD における成膜の主因となっている可能性は十分に考えられる。

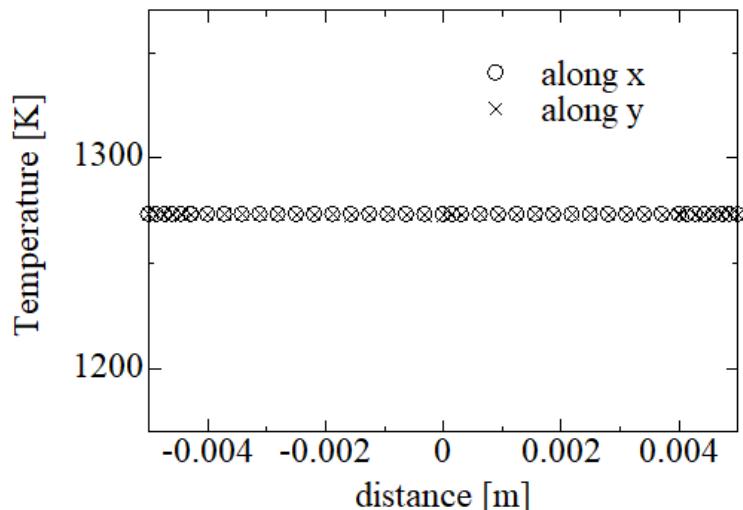


図 3.1.2-57 コールドウォール CVD における成膜サンプル表面上の温度分布

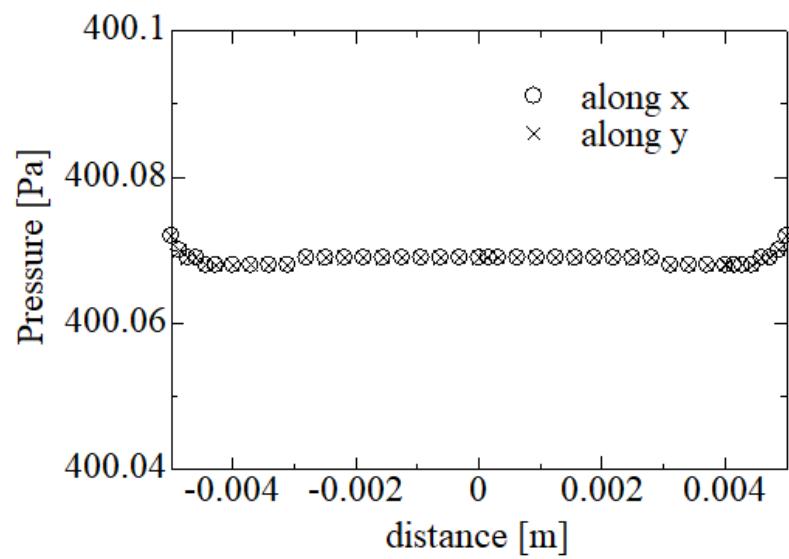


図 3.1.2-58 コールドウォール CVD における成膜サンプル表面上の圧力分布

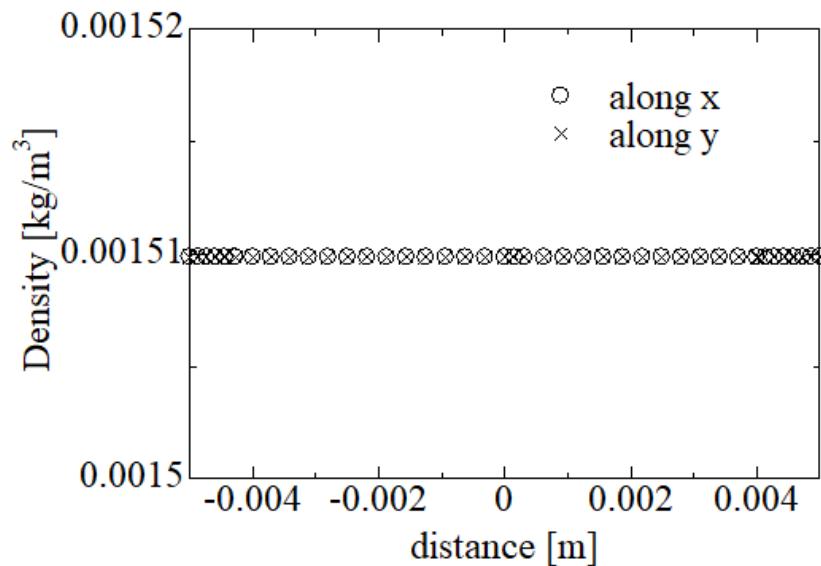


図 3.1.2-59 コールドウォール CVD における成膜サンプル表面上の密度分布

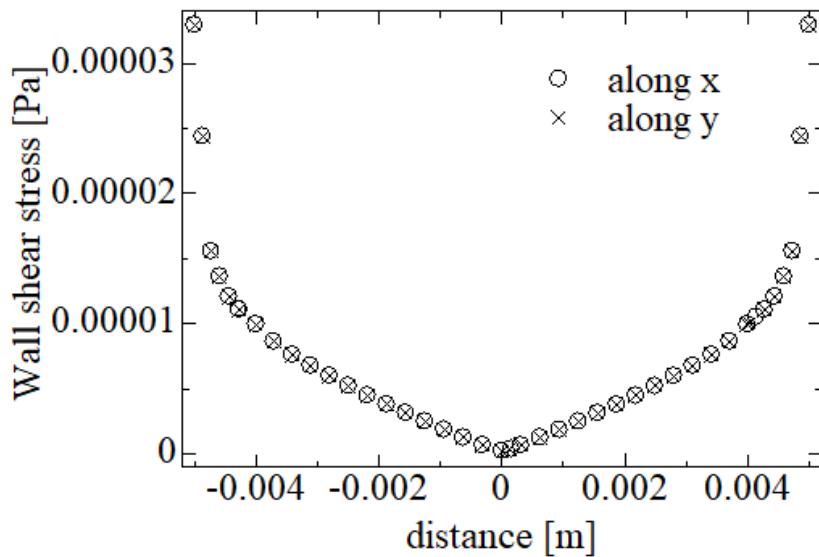


図 3.1.2-60 コールドウォール CVD における成膜サンプル表面上の壁面剪断応力分布

次に、本研究課題で扱うホットウォール型 CVD において、サンプル表面に対して垂直方向に生じる密度差をどのように実現させるかについて検討する。ホットウォール型ではサンプル周辺で温度がほぼ一定となってしまうため、温度変化による密度変化は困難である。したがって密度変化させるもう 1 つの選択肢、圧力を制御することが必須となる。拡散流束によるガス分子の「流れ」をサンプル表面に向かわせるためには、サンプル表面側が低密度となる必要があり、したがって気体の状態方程式から、圧力もサンプル表面で低くならなければならない。これを装置入口から供給するガス流のみで実現するには「バックステップ流れ」が効果的であると考えられる。バックステップ流れとは、図 3.1.2-61 に示すような流れで、流れの下流側で流路が階段状に急拡大し、その急拡大した流れの上流側から隠れた部分が低圧領域となり（再循環領域）、そこに下流側から流体が引き込まれることで渦流れ（再循環）が生じる、というものである。上流の流れは階段状の凸部で剥離し（剥離点）、下流側で再び壁面に達する（再付着点）。このバックステップ流れを生じさせる形状は種々考えられるが、令和 4 年度に用いた立体クロス形状（図 3.1.2-62 参照）は流れ方向に対して流路が急拡大する場所が複数あり、最も適した形状の 1 つと考えられる。

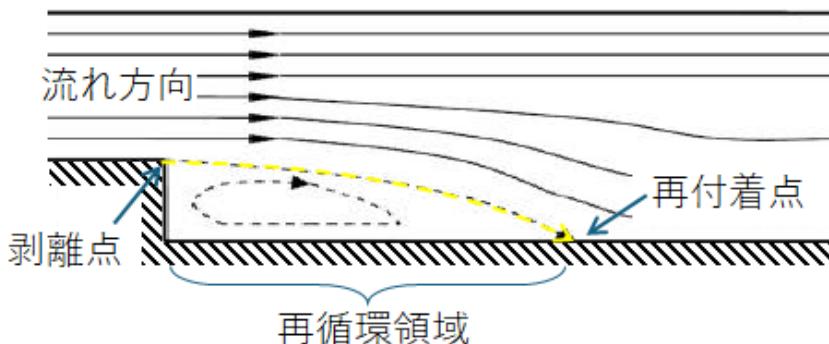


図 3.1.2-61 バックステップ流れ

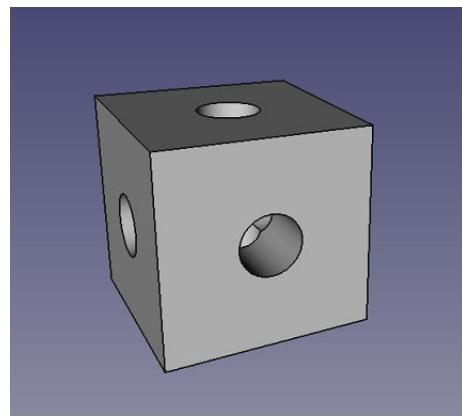


図 3.1.2-62 立体クロス形状

(4) 立体クロス形状サンプルを用いた CVD 装置のガス流シミュレーション【R6】

令和 6 年度は、特定形状としてコールドウォール CVD のガス流シミュレーションから得られた最適な成膜サンプル形状の 1 つであると考えられる立体クロス形状サンプルを用い、CVD 装置内のガス流シミュレーションについて、最適な成膜を得るためのガス流をデザインするため計算した。これらのシミュレーションは、テーパー状、U 字、L 字の種々の異なる 3 次元形状について何度か繰り返し、都度実験結果と比較、ガス流の最適化を計った。そのうち最も好ましい結果を得た計算体系の概略および境界条件を図 3.1.2-63 に、立体クロス形状サンプルの形状・寸法を図 3.1.2-64 に、CVD 装置内の立体クロス形状サンプル周辺の詳細を図 3.1.2-65 にそれぞれ示す。寸法、配置および境界条件の値は、成膜実験班で実施された実験と同じものである。

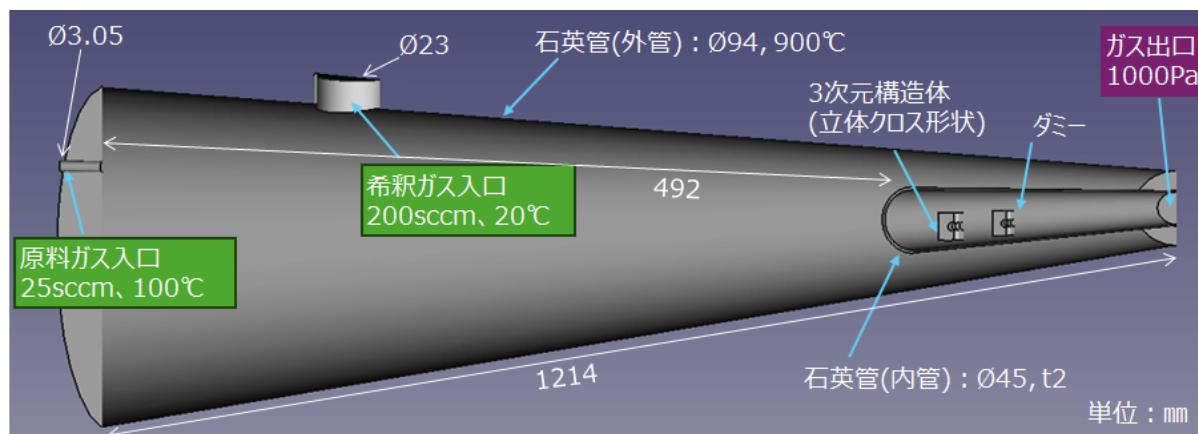


図 3.1.2-63 立体クロス形状サンプルへの成膜実験モデルの計算体系概略および境界条件

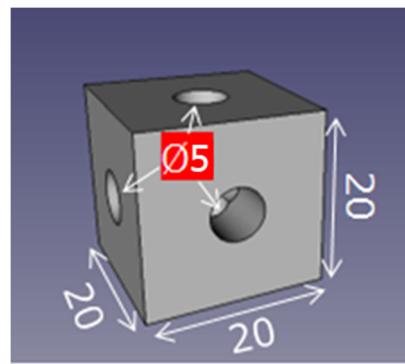


図 3.1.2-64 立体クロス形状サンプルの形状および寸法

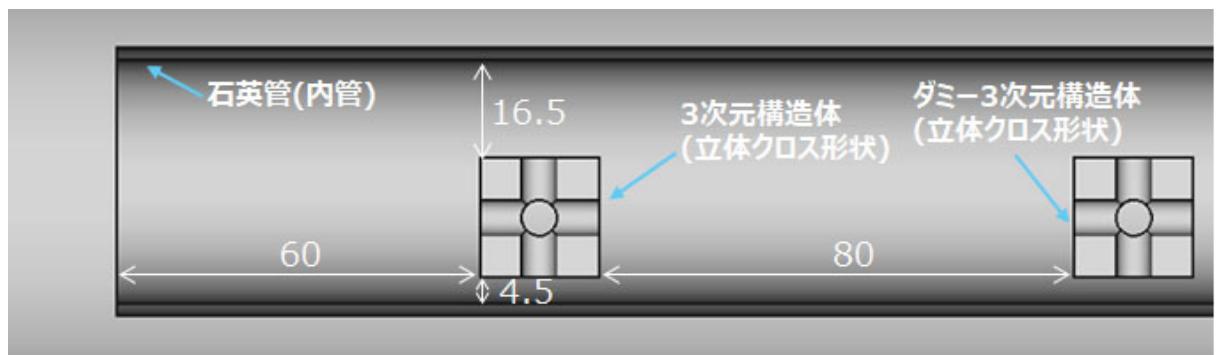


図 3.1.2-65 計算体系における立体クロス形状サンプルの近傍

計算メッシュについて、立体クロス形状サンプル周辺の管軸平行断面を図 3.1.2-66 に、立体クロス形状サンプルおよび立体クロス形状ダミー周辺の管軸垂直断面をそれぞれ図 3.1.2-67 に示す。立体クロス形状サンプル周りのガス流を詳細に解析するため、立体クロス形状サンプル周辺のメッシュを細かく設定している。

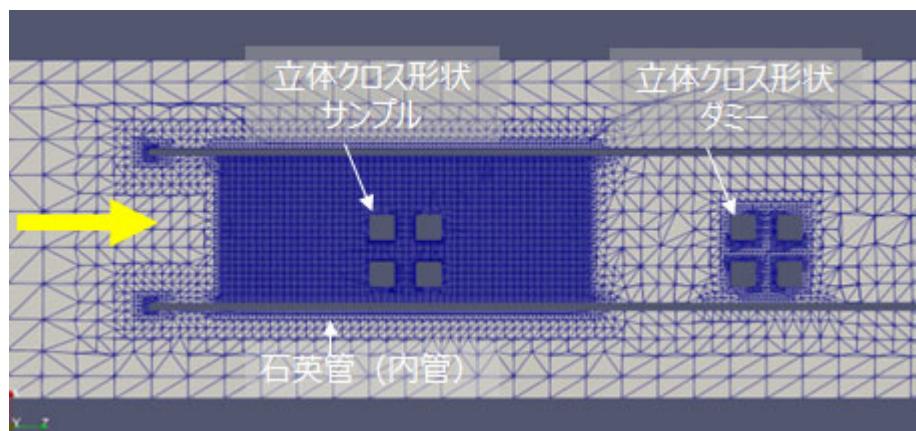


図 3.1.2-66 立体クロス形状サンプルおよびダミー周辺のメッシュ概略 (管軸平行断面)

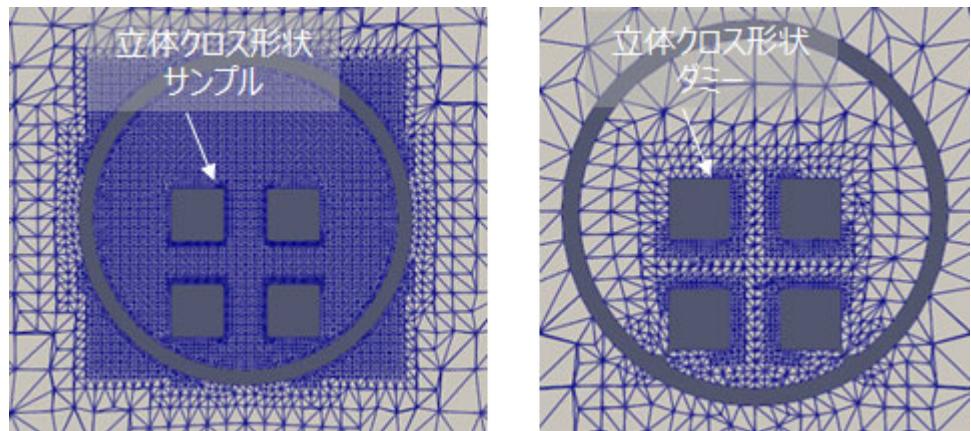


図 3.1.2-67 立体クロス形状サンプルおよびダミー周辺のメッシュ概略（管軸垂直断面）

次に温度、圧力および密度の計算結果について、サンプル近傍の管軸平行断面内の分布を、それぞれ図 3.1.2-68～3.1.2-70 に示す。温度はホットウォール型 CVD の他のシミュレーション結果と同じく加熱壁温度で一定となり、圧力は石英管（内管）を下流に流れるにつれ低下し、密度も圧力低下に合わせて減少する。圧力変化は見られるがその量は非常に小さく、サンプル周りはほぼ均一で 1001 Pa 程度なのに対し、変化量は 0.3 Pa 程度である。密度もサンプル周りはほぼ均一で $4.1 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$ であるのに対し変化量は $2 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^3$ で非常に小さい。バックステップ流れの発生を期待していたが、得られた流場はそのようになっておらず、これは流量が少なく速度が大きくならなかったことにその原因があると考えられる。



図 3.1.2-68 立体クロス形状サンプル周辺の温度分布（管軸平行断面）



図 3.1.2-69 立体クロス形状サンプル周辺の圧力分布（管軸平行断面）



図 3.1.2-70 立体クロス形状サンプル周辺の密度分布（管軸平行断面）

速度場の計算結果について、サンプル近傍の管軸平行断面内の速度の大きさ分布を図 3.1.2-71 に、サンプル近傍の流線を図 3.1.2-72 に示す。サンプル上流側にオリフィス等の流れを制御する機構を導入していないため、サンプルを避けるようにガス流が形成され、立体クロス状流路内にはあまりガス流は生じない。最大速度については、サンプル上部では 3.5 m/s 程度、立体クロス流路では 0.5 m/s 程度である。流線を見ると、図 3.1.2-61 で示したバックステップ流れのように剥離点は見えず、つまり低圧部（再循環領域）が発生していないことを示唆している。立体クロス流路を拡大して細かく見てみると（図 3.1.2-73）、流れ方向に垂直な流路の上部に僅かに渦が生じているのが確認され、これは若干ではあるが低圧部の存在を示していると考えられるが、図 3.1.2-68 のスケールでは現れない程度の圧力変化であり、これに伴う密度変化も当然小さいものとなっており、「密度差による拡散流束」を期待できるものではないと結論される。流れを見る断面をずらしてみても（図 3.1.2-74）、バックステップ流れのような逆流（渦流れ）の存在は確認されず、やはり体系内の流量が少なく、速度が上がらなかったことがその原因と考えられる。改善策としては入口のガス流量を増やし、体系内のガス流の速度を大きくすることが第一に挙げられる。しかしこれは純粋に流れだけからの要請であり、実験のノウハウ（ガス量と温度・圧力のレシピ等）に適合する範囲内でなくてはならないため、種々の更なる検討が必要である。

最後に、本ガス流シミュレーションで得られたデータを京都大学機械学習班に提供した。提供データの場所は図 3.1.2-75 に示す通りで、右図中「UF」等の四角形の四辺上のデータ（四角形 4 つ×4 辺=16 組のデータ）を提供した。管中心を通る管軸平行断面内に生じる 4 つのブロック上の温度、圧力、密度、速度勾配である。

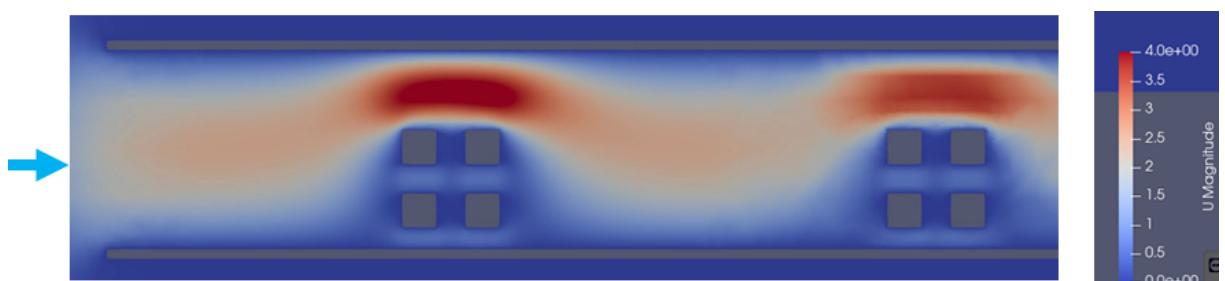


図 3.1.2-71 立体クロス形状サンプル周辺の速度の大きさ分布（管軸平行断面）

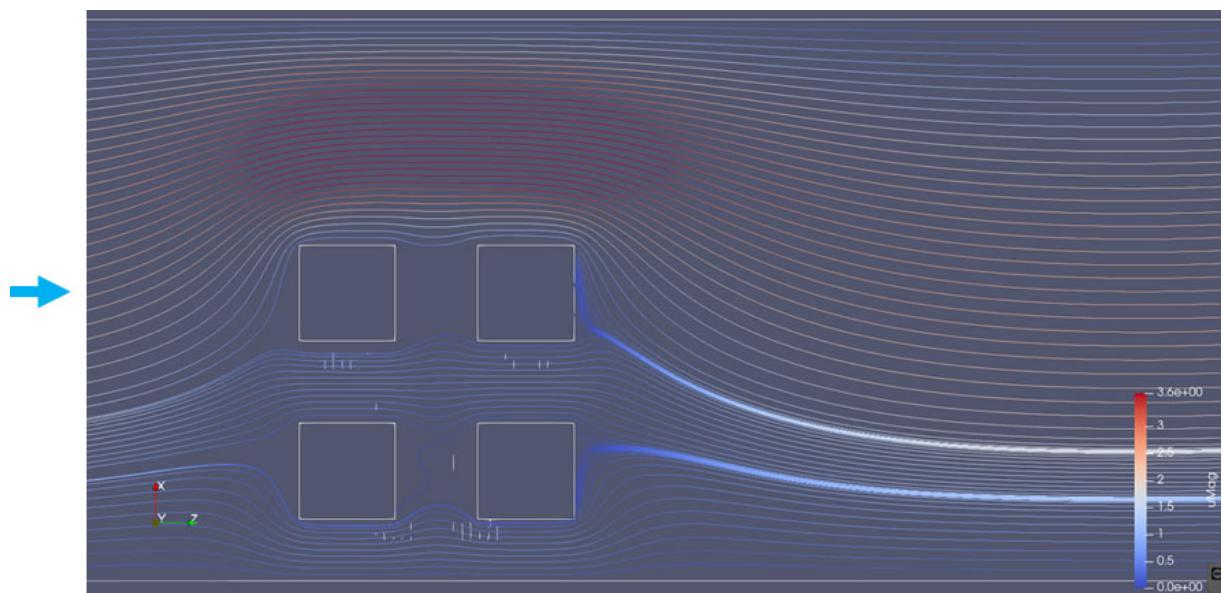


図 3.1.2-72 立体クロス形状サンプル周辺の流線（管軸平行断面）

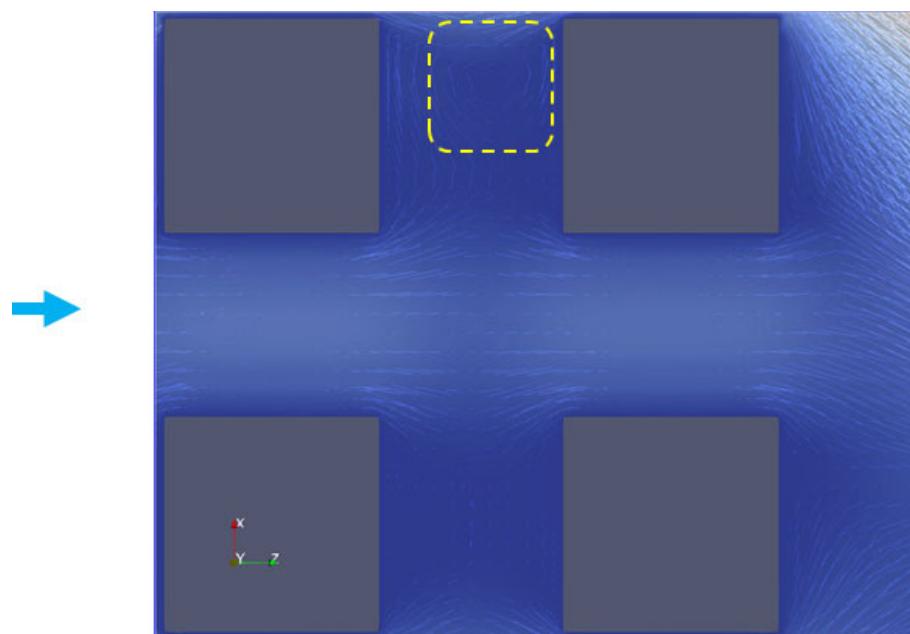


図 3.1.2-73 立体クロス形状サンプル流路内の流線（拡大図）（管軸平行断面）

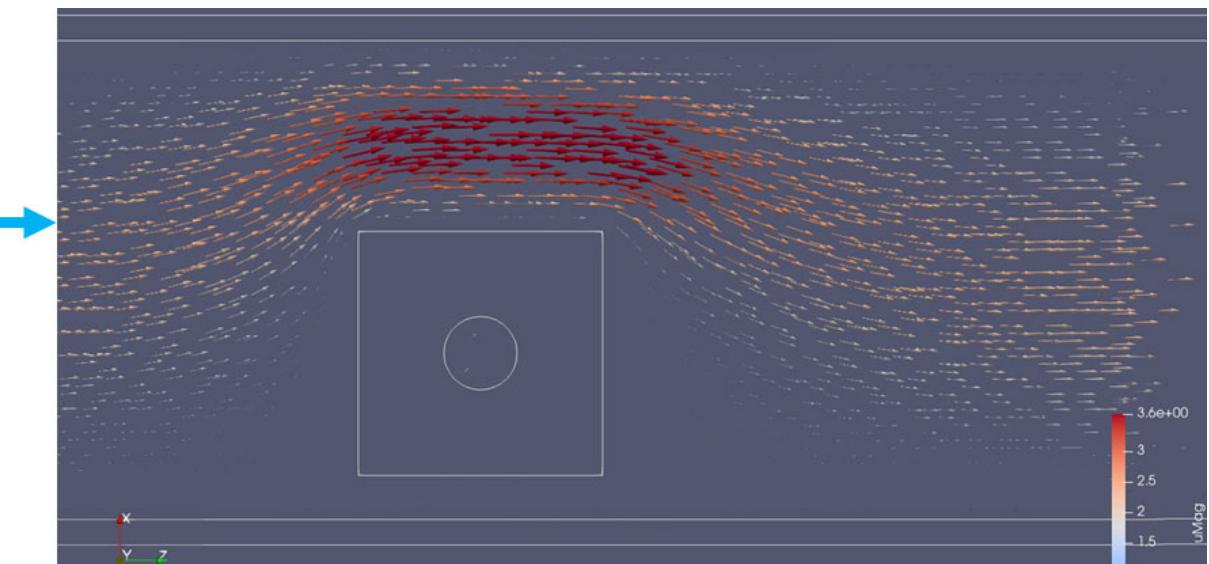


図 3.1.2-74 立体クロス形状サンプル周辺の流れ場（中心から 6 mm ずれた管軸平行断面）

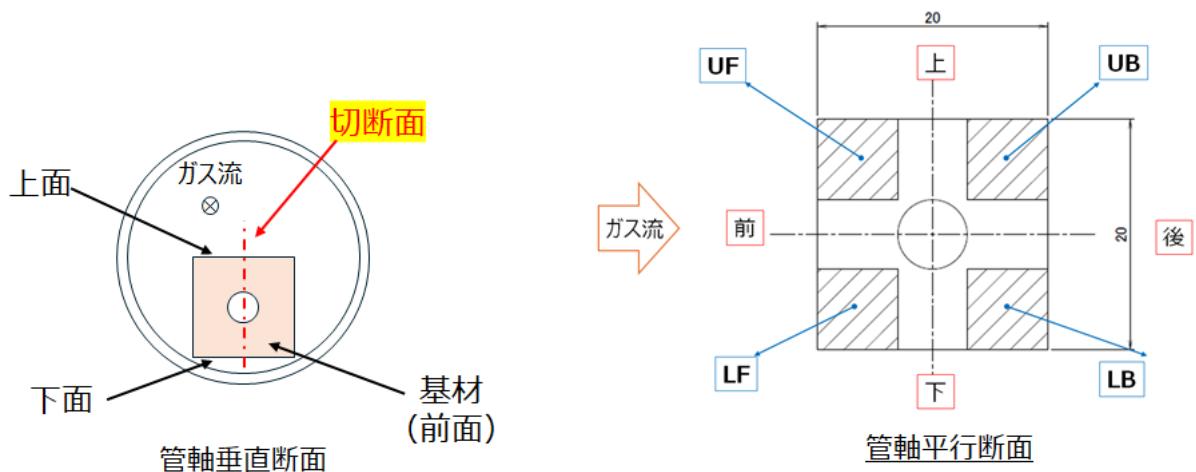


図 3.1.2-75 機械学習班へ提供したデータの位置

(5) まとめ

CVD 装置内のガス流デザインとして、オリフィスによる流れの制御を提案しガス流シミュレーションによりその有効性を確認した。この場合、オリフィスと内管との僅かな隙間も結果（3 次元構造体流路内を流れるガスの割合）に大きく影響するため、実装する際には注意が必要であることも示唆された。

R3 終了原シス課題で対象としていたコールドウォール型 CVD のガス流シミュレーションを行い、成膜に影響するガス流パラメータについて検討した。その結果、成膜に大きな影響を与えるパラメータとして成膜面に垂直方向の密度差（密度勾配）が考えられた。また、本研究課題で扱うホットウォール型 CVD 体系においてこの密度差を生じさせるためには、バックステップ流れが有効であることが検討され、その実装として、立体クロス形状サンプルを選定した。

立体クロス形状サンプルを用いた成膜実験に合わせたガス流シミュレーションを行い、得られた結果について考察した。今回の条件では体系内の流量が小さいためバックステップ流れが生

じておらず、成膜面に垂直方向の密度差が発生しなかった。しかしながら本ガス流シミュレーションにおいて、成膜を考える際の新たな視点またはその可能性を提供することができたと考える。

3.2 被膜性能の微小区間評価と性能マッピング

3.2.1 被膜健全性への腐食・酸化環境効果

(1) 目的

令和4年度は、(1)①産総研から提供された成膜ままの3次元構造体を機械的に分割、その後、さらに微小区分化し被膜性能を評価した。性能評価にはR3終了原シス課題にて開発した微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験を用いて被膜の密着強度を試料上の複数点で数値化し、評価値を性能マップとして構成し(3)①京都大学にデータ供与した。

令和5年度は、細分化された精密切断を行うための最適な切断加工装置を導入した。(1)①から提供された被覆SiC試料を腐食(オートクレーブ)・酸化(大気炉)試験に供した後、切断により分割、その後FIBにてさらに微小区分化し、被膜性能を微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験を用いて実施した。測定は複数点で連続的に実施し、評価値をマップとして構成し(3)①にデータ供与した。

令和6年度は、令和5年度に引き続き被膜性能を微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験を実施し、評価値をマップとして構成し(3)①にデータ供与する。

(2) 実験方法

①試験片【R4~R6】

界面剥離せん断強度試験の実施を調査するために用いた試験片として令和4年度は、図3.2.1-1に示した外部機関に依頼して作製した積層造形SiC(ただし、Si不純物を多く含む)に対し、産総研にてCVD法でSiC被覆したものを用いた。また、令和5年度は、上記の試験片に加えて、図3.2.1-2に示した高純度焼結SiCを切削加工した試験片に対して、産総研にてCVD

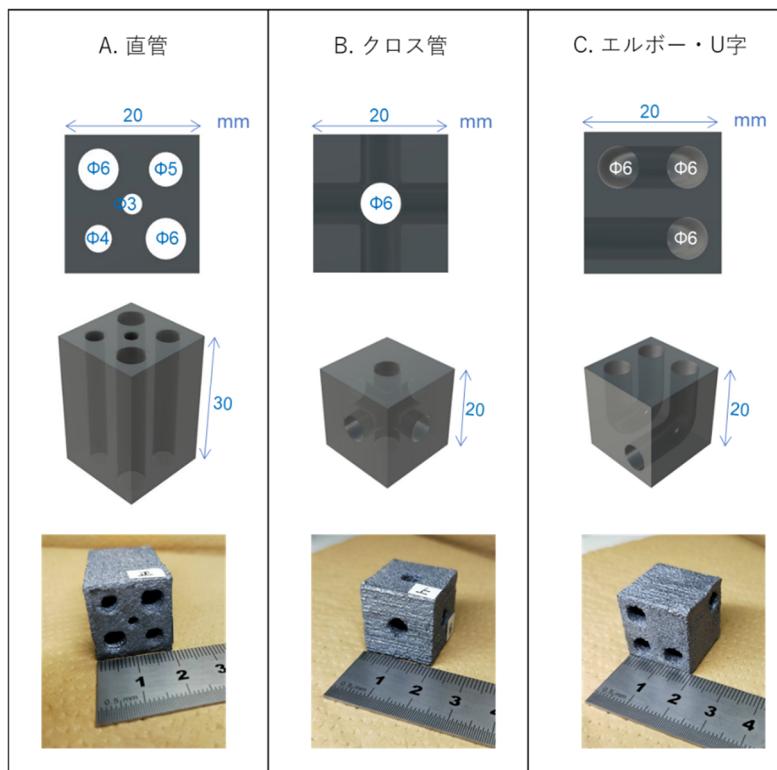


図3.2.1-1 令和4-5年度に用いた積層造形により作製した3次元構造

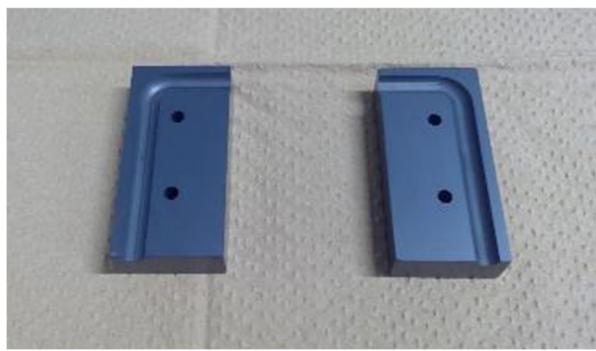


図 3.2.1-2 令和 5 年度に用いた切削製造した 3 次元構造体 SiC の外観写真

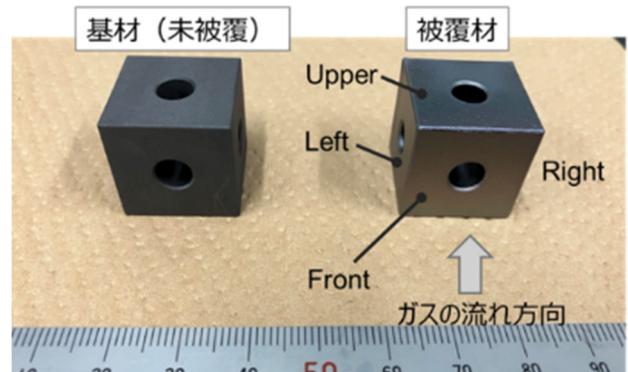


図 3.2.1-3 令和 6 年度に用いた高純度積層造形 SiC モックアップ試験片

法で SiC 被覆したものを用いた。また、令和 6 年度は、上記の切削試験片に加えて、これまでの研究から得た情報の元に決定したモックアップデザインについて、東北大学にて積層造形した高純度 SiC に対して、産総研にて CVD 法で SiC 被覆した試験片を用いた（図 3.2.1-3）。

②オートクレーブ試験【R5】

本研究では、株式会社 AKICO 製のミニオートクレーブ（MAC-100AH）を改造して高温高圧水送水装置を取り付けたオートクレーブ装置を用いた。各年度に実施した腐食条件は、表 3.2.1-1 のとおりである。腐食試験中あるいは試験後の評価は重量計測結果、試験片観察結果、廃液中に含まれる Si 濃度測定結果から行った。試験片観察は光学顕微鏡、SEM、EPMA（Electron Probe Micro Analyzer：電子プローブマイクロアナライザー）を用いた。また、廃液中の Si 濃度測定は ICP（Inductively Coupled Plasma：高周波誘導結合プラズマ）発光分光分析法（Atomic Emission Spectroscopy）を用いた。ICP 発光分光分析のため、被覆なし積層造形 SiC では試験開始から 2.5、7、および 24 時間後、以降は 24 時間経過するごとに排水を採取し、被覆あり積層造形 SiC では試験開始から 24 時間経過するごとに採水した。

表 3.2.1-1 腐食試験条件

	R5 被覆なし SiC	R5 被覆あり SiC	R6 被覆ありモックアップ
水温度 [°C]	320	320	320
水圧力 [MPa]	13.0～15.0	13.4～15.1	13.2～15.1
腐食時間 [時間]	72	168	1000

③酸化試験【R5～R6】

令和 5 年度は、産総研にて CVD 被覆された L 字型切削試験片（TCVD-SiC-101）を対象に、図 3.2.1-4 に示したようにマッフル炉において大気中で 1000 °C、20 時間の酸化試験を行った。また、令和 6 年度は SiC モックアップ試験片に対し、大気中で 1000 °C、100 時間の酸化試験を行った。試験後は表面観察、および後述の切断、強度試験に供した。

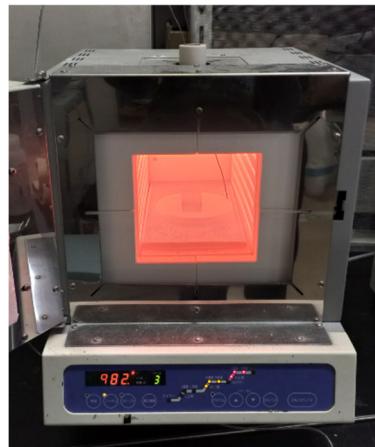


図 3.2.1-4 マッフル炉による大気酸化試験の様子

④試験片切断【R4～R6】

本研究では FIB による微小試験法により界面剥離せん断強度を評価するため、その前段階として FIB に装填可能で、かつ可能なだけ多くの断面を採取するために試験片切断機（株式会社マルト一製 クリスタルカッターNeo Basic, MC-423B）を導入した。図 3.2.1-5 に本研究で導入した装置の外観を示す。試験片は基本的には樹脂埋め後に、試験片内部に設けた細管表面を断面観察できるように切断し、各試験に適した大きさにさらに細分化した。令和 4～6 年度のいずれの時期においても、まず $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ のサイズに断片化し、必要に応じてさらに小さなサイズまで断片化した。また、界面断面は切断後に鏡面研磨した。

⑤微小強度試験片作製【R4～R6】

被覆後は IsoMet™ Low Speed Saw (BUEHLER 株式会社製) を使用し、樹脂埋め後に切断した（全ての年度で共通）。得られた切断面の細管内側表面に形成された被膜を強度試験の対象とした。本研究では界面剥離せん断強度の測定は膜厚が限定されること、および今後の照射試験による損傷深さの制約上、マイクロメートルスケールでの強度試験が必要とされるため、超微小試験技術を用いて行った。超微小試験技術は大きな試験片を必要とせずに強度試験が行える利点がある。特に本研究では、R3 終了原シス課題にて開発した微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験、具体的には DNS (Double Notch Shear: ダブルノッチせん断) 圧縮試験法を用いた。本試験法は強度試験の前に試験片表面への加工を必要とし、本研究では図 3.2.1-6 に示した FIB (HITACHI, FB-2100) 装置を用いて行った。



図 3.2.1-5 精密切断を行うため導入した切断加工装置外観

FIB 加工は 3 工程に分類でき、各工程で試験片への加工ダメージかつ試験時間の短縮化を考慮し最適な Ga ビーム条件を選択した。本研究で使用した FIB には 2 種類のビームモードがあり、1 つが加工モードで、もう 1 つが観察モードである。2 つのモードにおいて試験片表面でビームの集束強度が異なり、加工モードはビームをスポットに集中させるため細かい加工に向き、観察モードは面状に集束させるためダメージを低減した明るい像での観察が可能である。また、絞り径は 300、150、80、および 30 μm の 4 種類を使い分けた。絞りは各サイズの穴にビームを通すことで物理的にビーム径を調節でき、その値が大きいほど加工速度が大きくなるが、必要以上に大きい絞り径を使うと試験片表面が損傷してしまうので注意した。工程 1 では、図 3.2.1-7 に示すような試験片表面に縦 5 μm × 横 5 μm × 高さ 10 μm のピラーを作製した。この時のビームは加工モードで絞り径を 300 μm とし、ピラーを作製したい部分の周りをスパッタリング加工した。このピラーには 2 つの界面を含むように作製した。工程 2 では、ピラー側面を平滑にする目的として、加工モードで絞り径を 150 μm としたビームを側面に沿うように照射し、ピラーを四角柱に仕上げた。工程 3 にて、各層に表面からの深さが異なる位置にノッチ（幅 0.25 μm ）を入れた。この時のビームは加工モードで絞り径が 150 μm のビームと、観察モードで絞り径が 80 μm のビームを使い分けた。150 μm のビームでノッチを作り、その後 80 μm のビームで細部を調整した。ノッチ位置や形状に関し、上部ノッチと下部ノッチの間の距離はピラーの幅の 5 分の 1 になるように設定すること、表面から上のノッチまでの距離はノッチとノッチの間の距離よりも長くなるように設定すること、ノッチの先端は界面に接すること、を満たす試験片を作製した。また、せん断応力の計算に用いるために、強度試験を行う前にピラーの幅とノッチとノッチの間の距離を SEM にて計測した。



図 3.2.1-6 強度試験片作製に用いた FIB 加工装置の外観

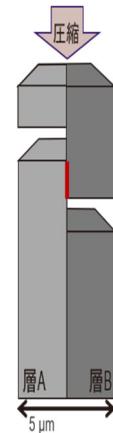


図 3.2.1-7 DNS 試験の模式図：赤線部にせん断応力が付加される

⑥ 強度試験【R4～R6】

強度試験の方法(全ての年度で共通)について説明する。強度試験では、この試験片に対して圧縮試験を行うことで、この2つのノッチの間にある界面に働くせん断応力の計測が目的である。圧縮試験は、ナノインデンターを用いて行った(図3.2.1-8参照)。圧縮試験にはダイヤモンド製フラットパンチを用い、試験片は先行研究と同じモリブデン製のステージに固定した。固定にはワックスを使用し、試験結果に影響を及ぼさないように可能な限り薄く塗ることを心掛けた。圧縮試験で得られるデータは押し込み深さと付加荷重の2つである。この付加荷重からせん断応力を求めるために以下の式3.2.1-1を用いて計算を行った。なお、界面面積はノッチ作製後に計測した値を用いて求めた。

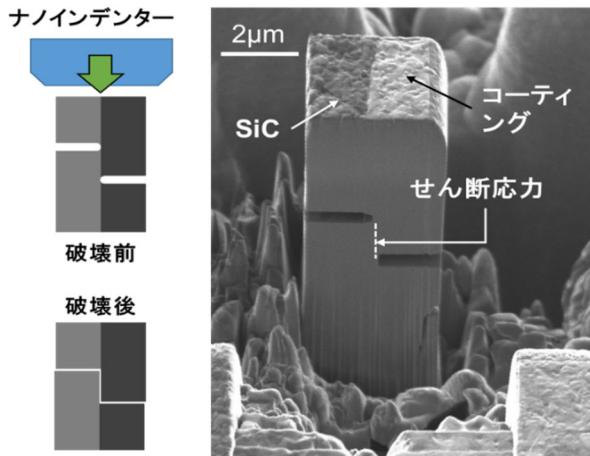


図3.2.1-8 せん断試験片の外観

式3.2.1-1

$$\tau = \frac{F}{A} \times 1000$$

ここで、 τ :せん断応力 (MPa)、 F :付加荷重 (mN)、 A :界面面積 (μm^2) である。また、令和4年度に行った試験結果の一例を図3.2.1-9に示す。

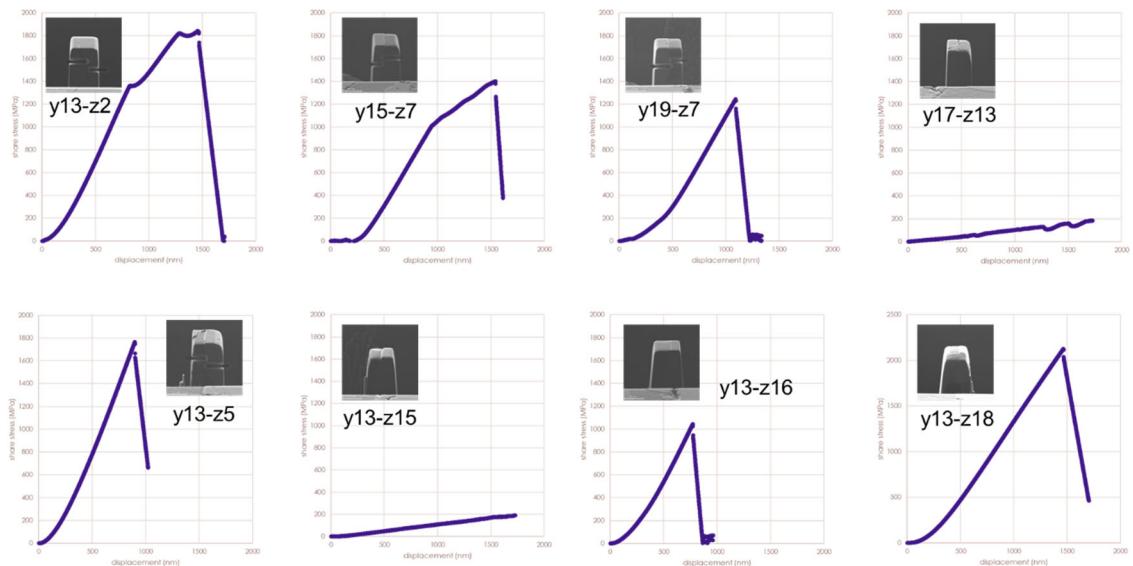


図3.2.1-9 各座標での界面せん断強度試験結果：x軸は変位 (nm)、y軸は式3.2.1-1で導出したせん断応力 (MPa)

(3) 結果

① 被覆あり/なし SiC の腐食試験結果【R4～R6】

令和5年度に実施した被覆なし積層造形SiCの重量変化と廃液中Si濃度のグラフを図3.2.1-

10 に示す。重量は継続して減少する方向に推移し、測定点数が少ないもののおおよそ時間に対して線形性を示した。また、ICP 発光分光分析の結果より、廃液中 Si 濃度は最初の 24 時間は減少傾向にあり、その後は 6~8 mg/L 程度で一定であった。試験装置の排水速度が一定であることから、排水中の Si 濃度の推移はオートクレーブ内の Si 濃度の推移を示しており、廃液中 Si 濃度の変化は腐食速度の変化を示している。したがって、図中の Si 濃度の推移から、被覆なし積層造形 SiC は最初の 24 時間で激しく腐食した後にはほぼ一定速度で腐食したと考えられる。

被覆あり積層造形 SiC の腐食試験における重量変化と廃液中の Si 濃度の推移を図 3.2.1-11 に示す。被膜なし積層造形 SiC の 72 時間までの結果と比較すると、重量変化と Si 濃度の双方で被覆なしの条件よりも高い値を示した。腐食開始から 24 時間までのデータを取得できていないものの、Si 濃度は少なくとも 24 時間以降で緩やかな減少傾向を示しており、何らかの原因で被膜なし SiC よりも大きな速度で Si の溶解とそれに伴う重量減少が起こっていることを示している。一方で、その速度は時間とともに減少している。

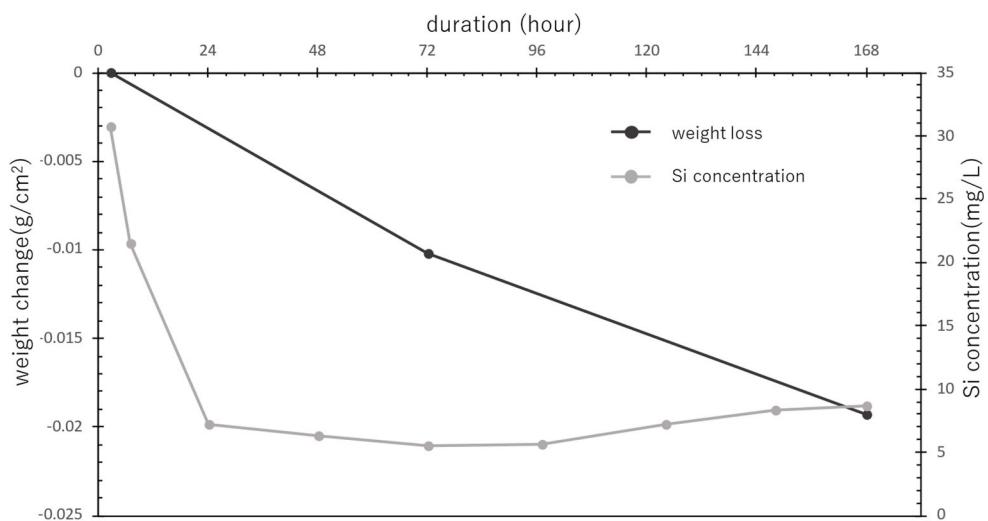


図 3.2.1-10 重量変化と廃液中の Si 濃度の推移（被覆なし積層造形 SiC）

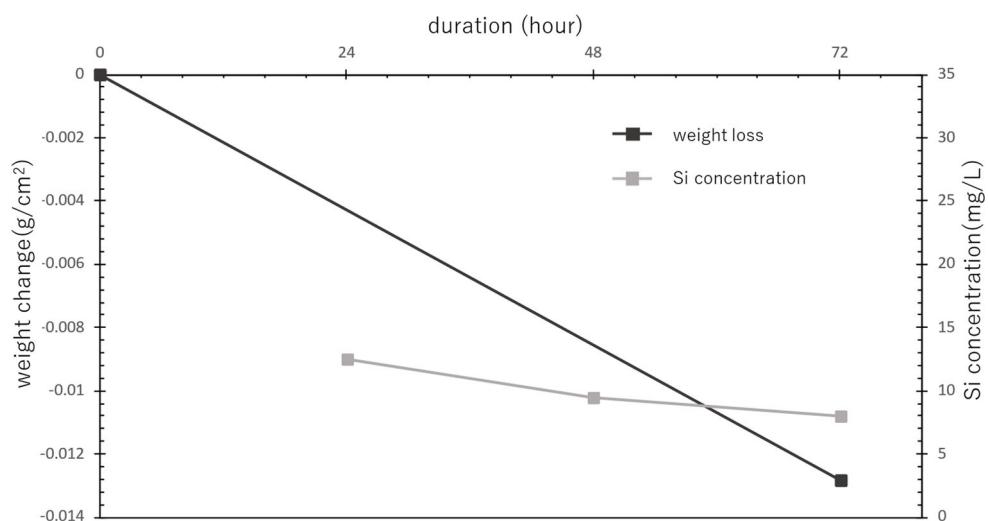


図 3.2.1-11 重量変化と廃液中の Si 濃度の推移（被覆あり積層造形 SiC）

被覆なし積層造形 SiC の腐食試験前、72 時間浸漬後、168 時間浸漬後における光学顕微鏡と SEM による表面観察結果を図 3.2.1-12 に示す。腐食試験前の試験片は光沢のある銀色をしており、低倍率の SEM 観察では大小の凹凸や穴、高倍率の SEM 観察では滑らかな相（後述するが、溶融 Si が固まつたもの）に埋没した SiC 粉末と見られる粒が認められた。光学顕微鏡の観察結果から、腐食後は銀色から黄色や黒色へ変色していることが確認された。EPMA の結果から、表面 Si 濃度の相違により表面の色や光沢が異なる傾向が認められている（後述）。また、低倍率での SEM 観察では大小さまざまな粒の出現（黄円）や消滅（赤円）が見られた。高倍率では先述の溶融 Si 由来の相が認められなくなり、腐食試験前と同じ場所を発見することが困難なほど大量の粉末状の粒が出現していた。腐食試験前から 72 時間浸漬後における粒の出現量より、72 時間浸漬後から 168 時間浸漬後における粒の出現量の方が顕著に少なかった。これは上述したように、72 時間後までは激しい腐食が起こった後にはほぼ一定の速度での腐食が起こったのに対し、72 時間から 168 時間の間はほぼ一定の速度で腐食が起り続けたという腐食挙動の違いによるものであると考えられる。

腐食試験で用いた試験片と同様の条件で作製した積層造形 SiC の表面、および 168 時間浸漬後の試験片表面に対する元素分布測定結果を図 3.2.1-13 にそれぞれ示す。図中、SEI は 2 次電子像、COMPO は反射電子像である。Si は腐食試験前（左図）では広範囲に分布しており、C は Si 濃度が小さな場所でわずかに分布が認められる程度である。Si と C の分布図と 2 次電子像から、滑らかな相に主として Si が分布していること、細かい粒もしくは Si 相の隙間に Si と C の両方

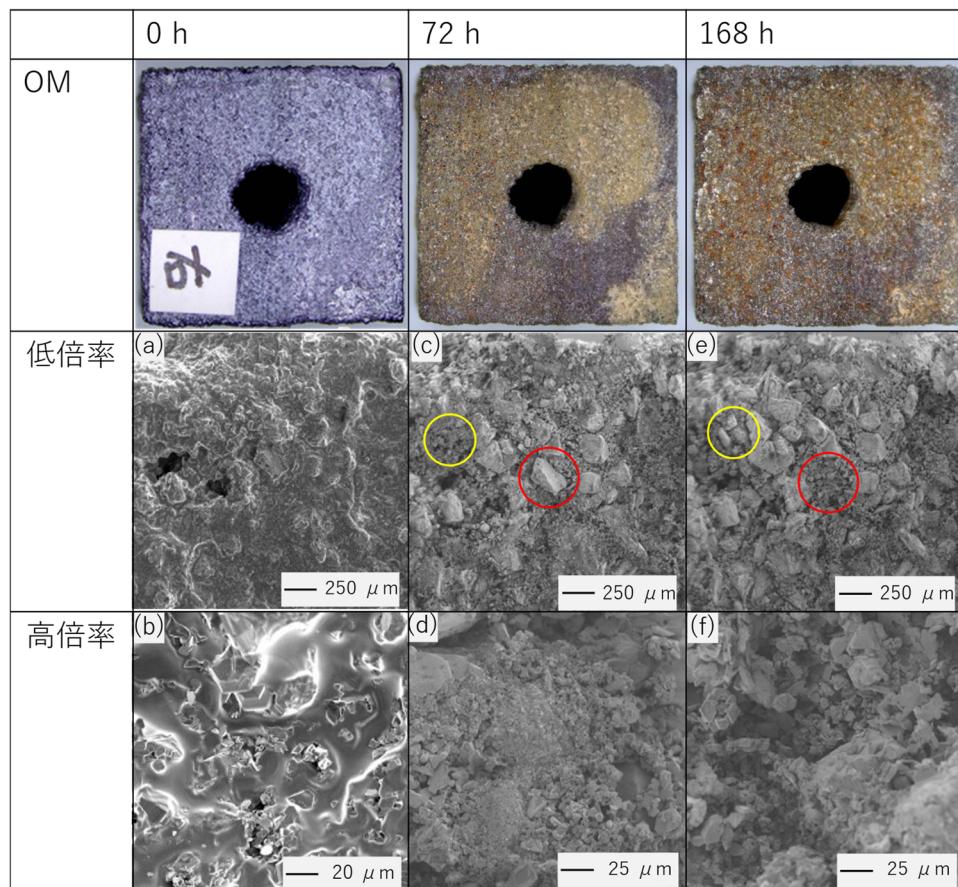


図 3.2.1-12 試験前、72 時間浸漬後、168 時間浸漬後の光学顕微鏡像と SEM 像

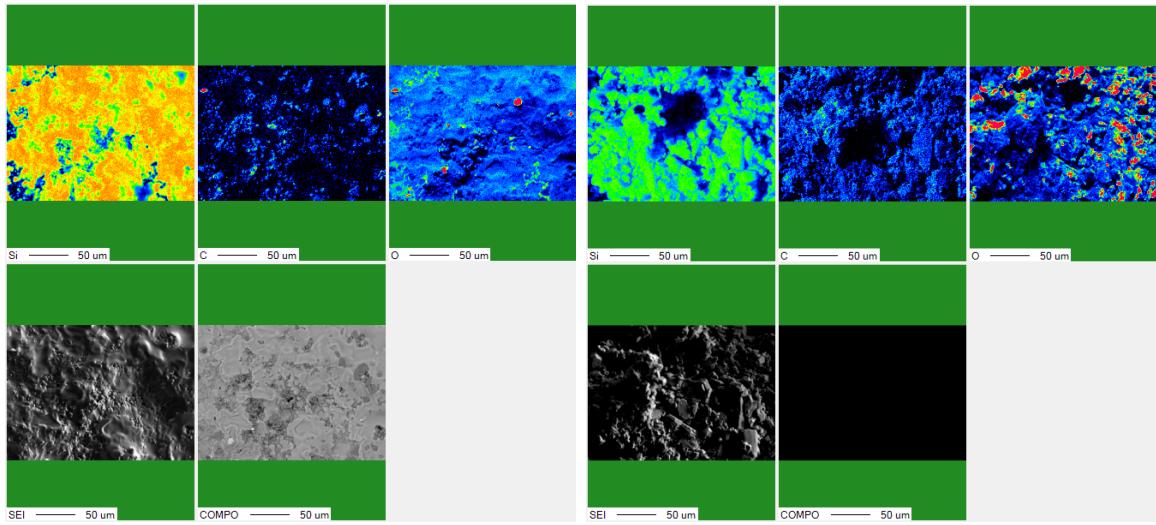


図 3.2.1-13 腐食試験前後の試験試料表面（被覆なし積層造形 SiC）の元素分布

が分布していることが分かった。したがって、SEM で見られた滑らかな相は Si が主な組成の相であり、それに囲われていた粒は SiC の粉末であったことが分かった。腐食後の図 3.2.1-13 右図 (COMPO 像は装置不具合により取得できなかった) より、腐食前に広範囲に分布していた Si は、腐食後は著しい濃度低下と分布の偏りを示している。C は腐食前に比べれば、腐食後は広範囲に多く分布している。Si と C が共存する面積は、明らかに腐食後に増大していることから、腐食によって表面に現れる SiC が増加したと言える。酸素は局所的に高い濃度で分布しており、168 時間浸漬後の試験片表面にシリカが存在することが分かった。

これらの結果から、腐食試験前の被膜をしていない積層造形 SiC 試験片の表面には積層造形工程で含浸に用いる溶融 Si の固相が広範囲に存在し、最初の 24 時間の試験でその相が溶解したと考えられる。その後、SiC が露出したところで腐食速度が低下したと考えるのが妥当である。

腐食試験前、および 72 時間浸漬後における光学顕微鏡と SEM による表面観察結果を図 3.2.1-14 に示す。腐食試験前の試験片は、穴や凹みが散在する黒色もしくは濃い灰色の表面であった。低倍率の SEM 観察では、被膜のない試験片の表面で認められたような顕著な凹凸は観察されず、大小の穴が存在するものの全体としては平滑な面を持っている。高倍率の SEM 観察では、CVD に特徴的な球状の凹凸を持つテクスチャーが認められており、試験片表面の大部分が CVD-SiC で覆われており、試験片表面は濃い灰色から、薄い灰色、茶色、あるいは白色への変色が起こっている。また、低倍率の SEM 観察では結晶粒界で優先的な腐食が起こったと見られる網目状の腐食痕が認められた。高倍率の SEM 像から、腐食試験前にあった表面の凹凸の消失が認められた。

腐食試験後の積層造形 SiC 試験片表面に対する元素分布測定結果を図 3.2.1-15 に示す (図中下中央の反射電子像は取得できていない)。被覆直後、すなわち腐食試験前の表面には Si、C が均一に分布していると考えられ、72 時間浸漬後の試験片表面においても Si と C が広範囲に一致した位置に分布していることから SiC 相、すなわち被膜が残存していると考えられる。

腐食試験前の被膜断面に認められたき裂の間隔を測定した結果を図 3.2.1-16 に示す。また、腐食後の試験片表面に認められたき裂の間隔を図 3.2.1-17 に示す。図 3.2.1-16 より、き裂間隔

はそれぞれの測定箇所で異なっており、前面から試験片中心にある被膜が平均間隔、最大間隔が最も大きかった。これは、後述する被膜膜厚の測定結果と合わせて考えれば、上流付近は膜厚が

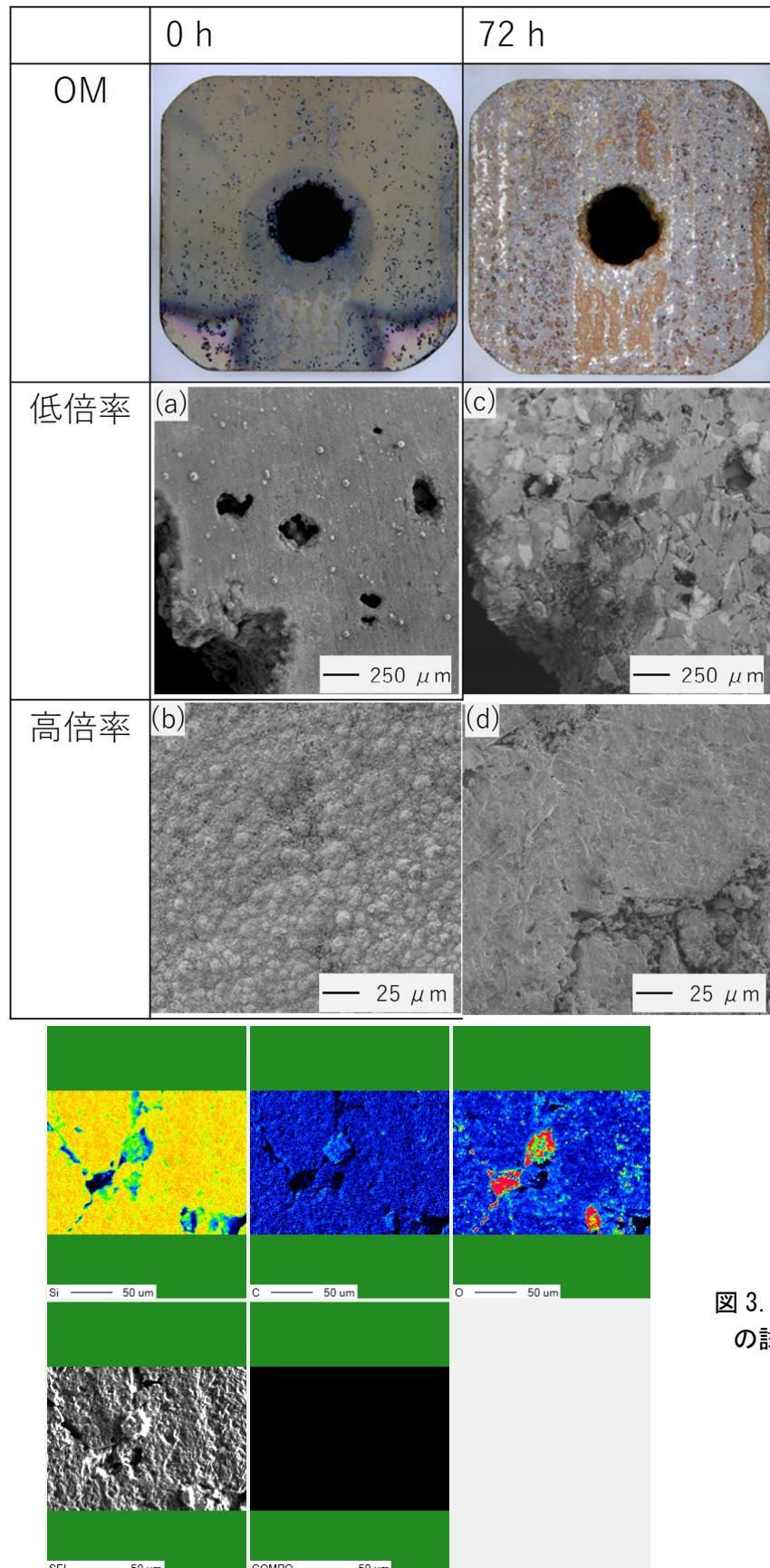


図 3.2.1-14 試験前、72 時間浸漬後の光学顕微鏡像と SEM 像

図 3.2.1-15 72 時間浸漬後の試験試料表面元素分布

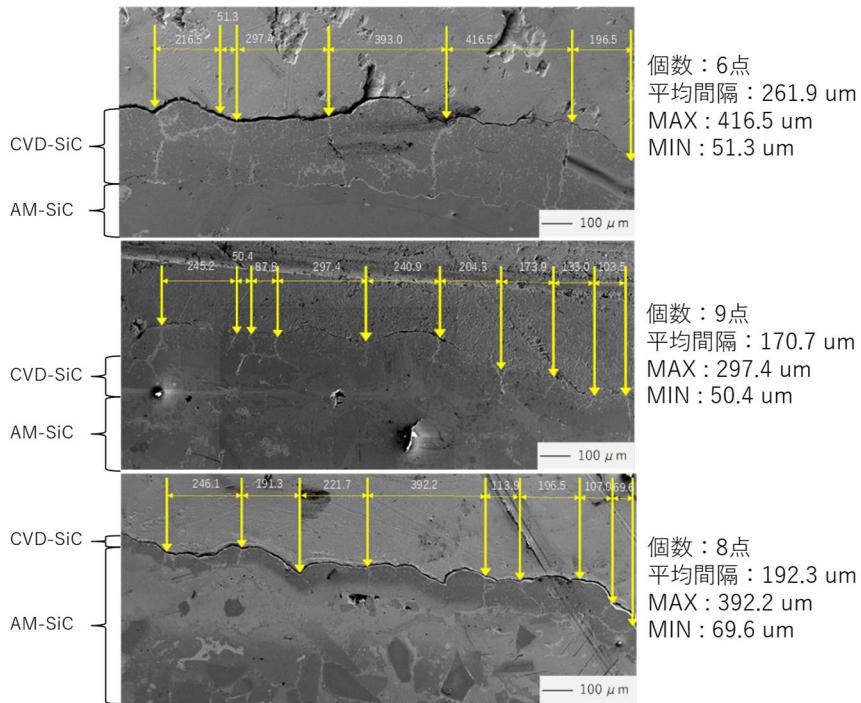


図 3.2.1-16 被膜断面の SEM 像：(上) 前面から試料中心、(中) 底面、(下) 底面から試料中心 (矢印は積層した SiC の表面まで届いているき裂の位置、数字は間隔の長さを示す。※ ガス流に対して正対する面を前面とする。)

大きく膜厚の増大とともにき裂密度が減少することを示している。これまでの研究で、多層被膜を対象に SiC 基盤にアルミナ (Al_2O_3) やムライトを CVD した時のき裂間隔は最大で $87.0 \mu m$ であったと報告[13]しており、3箇所すべての平均間隔はこの値よりも大きくなっている。すなわち、本研究で用いた単相 SiC 被膜は、多層 SiC 被膜に比べてき裂密度が小さかったと言える。図 3.2.1-17 に示した 72 時間浸漬後の亀裂の間隔と、試験前のき裂間隔を比較すると顕著な差はない。このことから、腐食試験後に表面に認められたき裂は腐食前に存在していたき裂である可能性が大きく、き裂周辺で優先的に腐食が起こった結果、表面に顕著に出現したものであると考えることができる。

このように、被膜の穴やき裂のような初期欠陥の存在は防食に対して大きな弱点となっており、これら欠陥から基板表面が露出して被膜よりも先に、特に積層造形 SiC では表面に残る固化した溶融 Si 層が溶出していると考えられる。これが、被覆した SiC の腐食挙動が被覆なしと比べて、重量変化の点からは顕著な改善が認められない

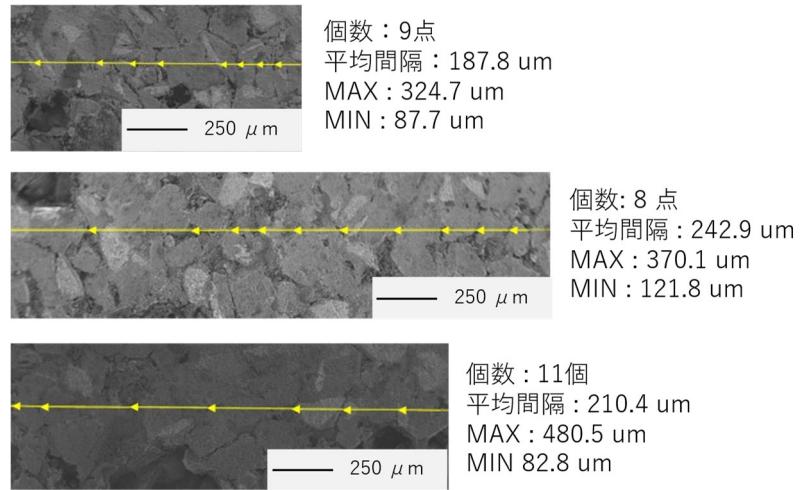


図 3.2.1-17 72 時間浸漬後試料表面の亀裂の間隔：(上) 前面穴付近、(中) 右面底側、(下) 右面穴付近

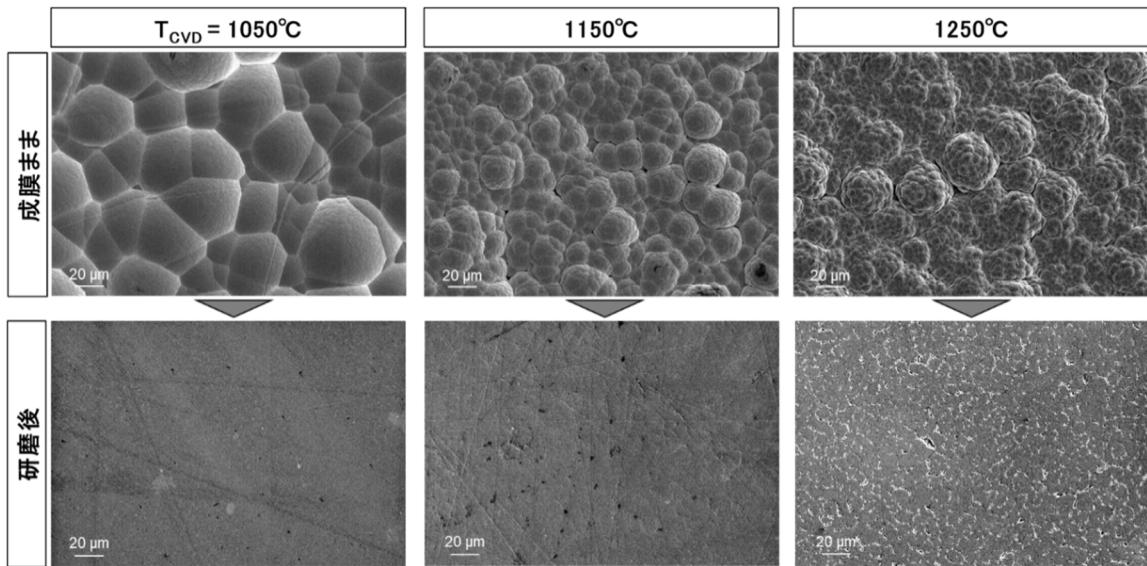


図 3.2.1-18 成膜時の試料表面温度の違いによる表面形状の差.

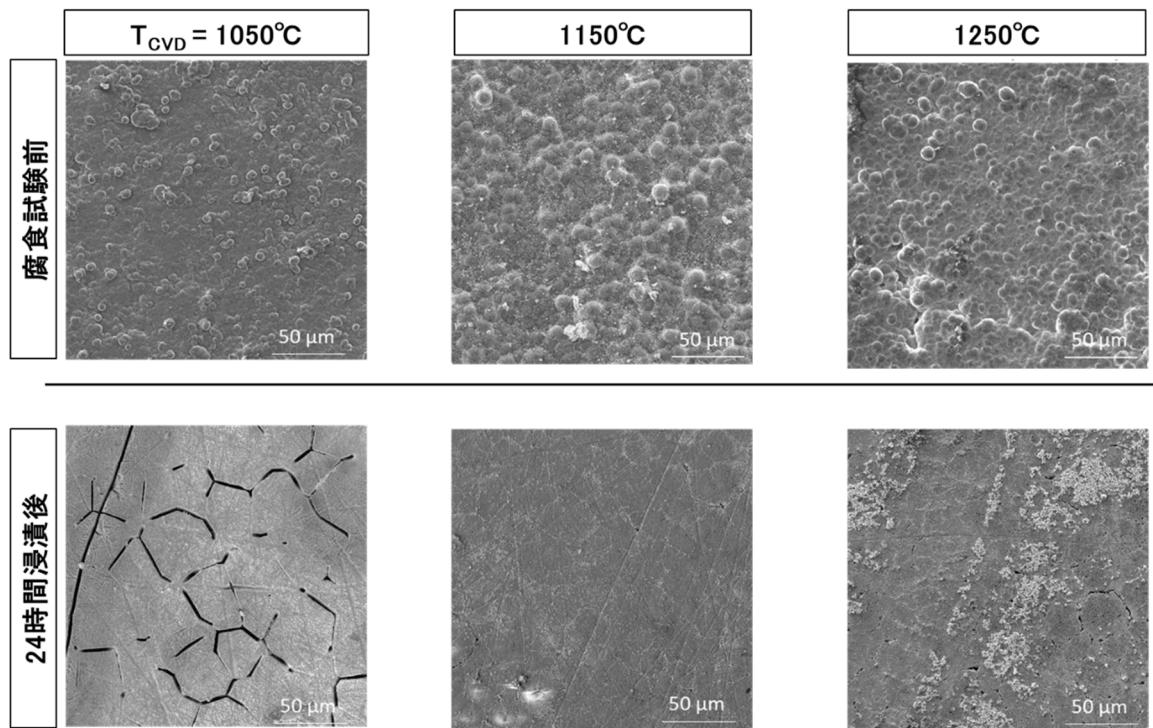


図 3.2.1-19 成膜時の試料表面温度の違いによる腐食挙動の差

かった原因の 1 つであると考えられる。そのため、より初期欠陥が少ない成膜を可能にする成膜条件の調査が必要となる。すなわち、腐食試験後も CVD 被膜が残存していた結果を鑑みれば、膜の初期欠陥密度を減少させられれば腐食を顕著に抑制できる可能性が大きい。

また、令和 6 年度は CVD 被膜のプロセス温度依存を調査するために、原料をヒドリドカルボシリランとし、成膜時の試験片表面温度を 1050、1150、および 1250 °C とした条件にて CVD-SiC を黒鉛基板上に製膜したものを腐食試験によって耐食性を評価した。図 3.2.1-18 に成膜まま試験片の表面形状と、機械研磨後の表面形状を示した。いずれの成膜温度においても、粒状に SiC が成

長していることが分かるが、粒の大きさや表面の滑らかさはプロセス温度によって大きく異なることが分かる。また、研磨後の電子顕微鏡写真からは 1250 °C ではいくらか気孔が出現していることが伺え、1050 °C の試験片表面が一番緻密に見える。図 3.2.1-19 はこの試験片と同じ条件で作製した別の試験片を、研磨前に浸漬時間 24 時間の腐食試験を行った前後での表面の電子顕微鏡像を示す。結果から、プロセス温度 1050 °C ではやや非晶質な SiC が得られており、この条件で作製した試験片は粒と粒の間が優先的に腐食しており、全体として耐食性は良好ではないことが分かる。プロセス温度 1250 °C では、気孔がいくらか残存してはいるものの高結晶性の SiC が得られたが、粒界のダメージがところどころで見られるため、やはり耐食性は良好ではない。一方、プロセス温度 1150 °C で得られた SiC は、結晶性も良く、気孔もほとんど存在しないこと、ヒドリドカルボシランを原料として用いた場合は耐食性の観点から見ても最もダメージが小さいように認められる。ここまで検討結果から、HDMS を原料として用いた場合は、ヒドリドカルボシランに比べて気孔率が低下できることとより低温から結晶性 SiC が得られることから、900～1000 °C 付近のプロセス温度が好ましいと考えられる。

② 被膜強度への環境効果【R4～R6】

令和 4 年度、および 5 年度に作製・実施した試験片に対し、膜厚、および強度測定を実施した。図 3.2.1-18 の例では産総研にて CVD 被覆された試験片 (TCVD-SiC-105) に対して、ガス入り口側表面を距離 0 μm として外壁上面に沿っての膜厚が示されている。図 3.2.1-20 は産総研から提供された被覆されたままの試験片 (TCVD-SiC-105) の各位置での膜厚測定結果である。外側上面が最も膜厚が大きく、それ以外は 3 分の 1 以下程度の膜厚であった。また、いずれも CVD ガス入り口に対して下流方向に行くに従い膜厚が低下する傾向が認められた。特にオレンジと黄色で示した内管内壁の膜厚は小さい結果となっている。この理由は 3.1.2 項のシミュレーション解析結果を参考すればガス供給が限定的 (全体の 0.3 %程度の流量) になっていたことが一因と考えられる。しかしながら、膜厚の距離依存がガス流シミュレーションの結果から想像するより大きく、その原因の特定については機械学習の結果に委ねる。

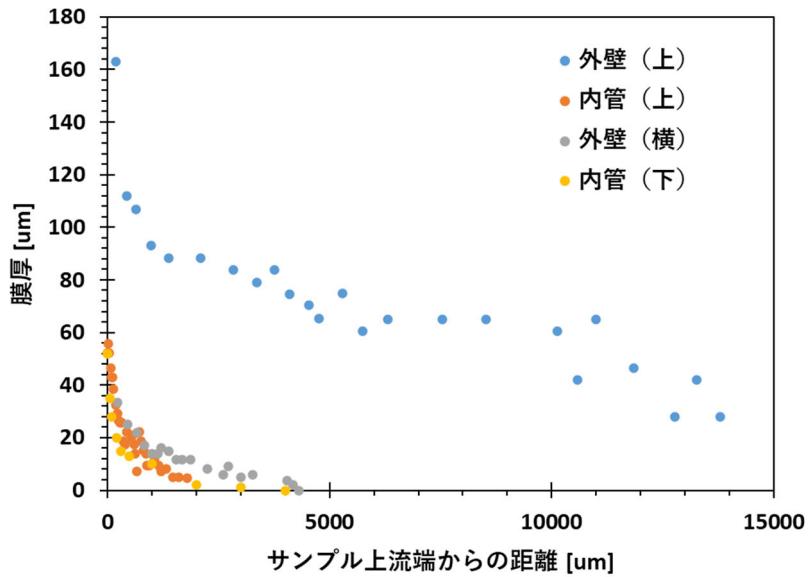


図 3.2.1-20 試験片 (TCVD-SiC-105) の被覆直後の膜厚

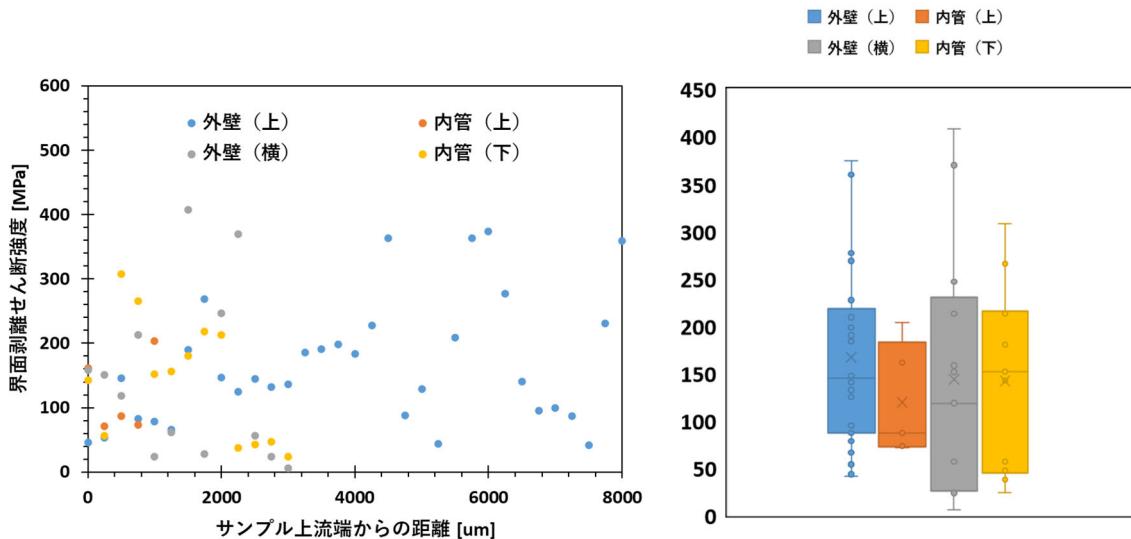


図 3.2.1-21 CVD まま 3 次元構造体 (TCVD-SiC-105) の界面剥離せん断強度：
(左) 上流からの距離依存、(右) 強度の場所依存

図 3.2.1-21 に被膜の界面剥離せん断強度の試験片上流端からの距離依存、およびそれらのデータをまとめて箱ひげ図としたものを示す。距離依存は人間の目には全くないように見えるが、箱ひげ図を見ると平均値と中央値とともに管内壁の上部が最も小さい破壊応力を示している。一方で、距離が 2000 μm を超えたところで管内壁の下部は小さな破壊応力を示す傾向があるようにも認められる。

図 3.2.1-22 に被覆した 3 次元構造体 (TCVD-SiC-101) の界面剥離せん断強度へ及ぼす環境 (高温高圧水環境、および大気酸化環境) 暴露効果の評価結果をまとめた。環境効果の距離の依存は距離依存図 (左) からは明確ではないが、箱ひげ図からは環境暴露により強度のバラつきが顕著に減少する傾向が認められる。平均強度で比較すると、環境暴露前は 440 MPa であったものが、

高温高圧水浸漬後は 317 MPa に、大気酸化環境暴露後は 201 MPa にいずれも低下する傾向も見える。これらの評価は複数断面で実施し、評価値を試験片上流端からの距離依存のマップとして(3)①にデータ供与した。

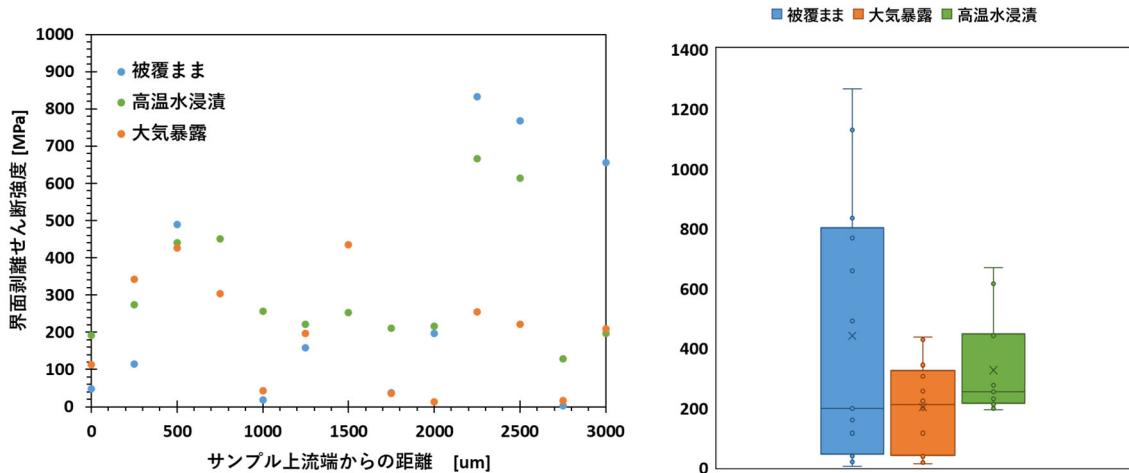


図 3.2.1-22 被覆した 3 次元構造体 (TCVD-SiC-101) の界面剥離せん断強度へ及ぼす環境暴露効果：(左) 上流からの距離依存、(右) 強度の環境依存の比較

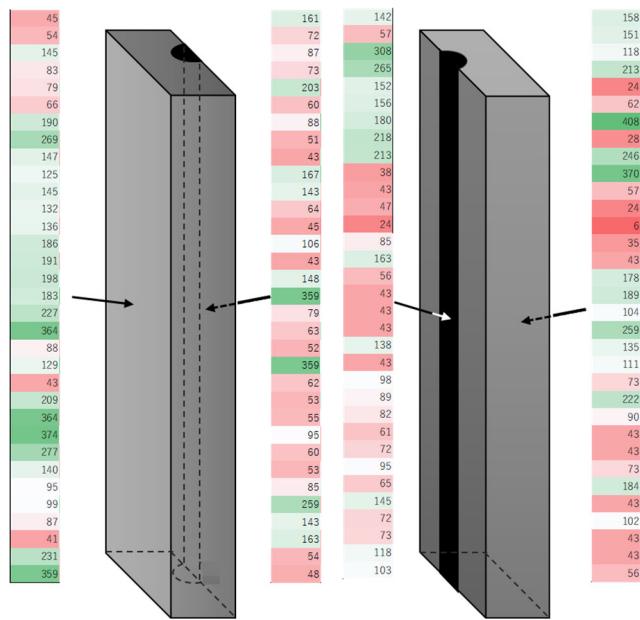


図 3.2.1-23 3 次元構造体 SiC (R5T) の剥離せん断強度評価値マップの例

令和 6 年度は、上記の試験片に対してさらに界面剥離せん断強度評価を進め、図 3.2.1-23 に一例を示した評価値マップとして(3)①京都大学にデータ供与した。

(4) まとめ

令和 4 年度は、(1)①産総研から提供された成膜ままの 3 次元構造体を機械的に分割、その後、さらに微小区分化し被膜性能を評価した。性能評価には R3 終了原シス課題にて開発した微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験を用いて被膜の密着強度を試料上の複数点で数値化し、

評価値を性能マップとして構成し(3)①京都大学にデータ供与した。

令和5年度は、細分化された精密切断を行うための最適な切断加工装置を導入した。(1)①から提供された被覆SiC試料を腐食(オートクレーブ)・酸化(大気炉)試験に供した後、切断により分割、その後FIBにてさらに微小区分化し、被膜性能を微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験を用いて実施した。測定は複数点で連続的に実施し、評価値をマップとして構成し(3)①にデータ供与した。

令和6年度は、令和5年度に引き続き被膜性能を微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験を実施し、評価値をマップとして構成し(3)①にデータ供与した。

参考文献

- [13] R. Usukawa, H. Katsui, K. Shimoda, S. Kondo, M. Hotta, Microstructure and integrity of multilayer ceramic coating with alumina top coat on silicon carbide by laser chemical vapor deposition, Ceramics International 49(7) (2023) 10946-10952.

3.2.2 被膜強度・密着性への照射環境効果

(1) 目的【R4～R6】

令和4年度は、(1)①産総研から提供された成膜ままの3次元構造体を機械的に分割、その後、さらに微小区分化し、被膜断面を平滑化して照射表面とし、Heイオン、および重イオン照射を完了した。照射温度は最高で800°Cまでとし損傷量は最大10 dpaとした。

令和5年度は、産総研から提供された3次元被覆したSiC試料を機械的に分割、その後、FIBにてさらに微小区分化し、加速器照射試験を実施し、被膜性能を微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験を用いて評価した。測定は複数点で実施し、評価値を低解像度マップとして構成し補完モデルによって高解像度化および知識化するため(3)①にデータ供与した。また、透過電子顕微鏡により照射後ミクロ組織を観察し、照射効果に関する知見を得ることにより被覆技術開発にフィードバックした。

令和6年度は、令和5年度に引き続き照射試験後、界面剥離せん断強度試験を実施し、評価値をマップとして構成し(3)①にデータ供与する。また、透過電子顕微鏡により照射後ミクロ組織を観察し、照射効果に関する知見を得ることにより被覆技術開発にフィードバックする。

(2) 実験方法【R4～R6】

産総研から提供された被覆後のSiC(令和4年度、および5年度はCVDプロセス温度が950°Cの試験片、令和6年度は1250°Cの試験片)について、IsoMet™ Low Speed Saw (BUEHLER株式会社製)を使用して約2mmの立方体に切断後、一部はFIBにてさらに微小区分化し、東北大学産学連携先端材料研究センター(Material Solution Center, MaSC)に設置されている、CP(Cross-section Polisher:クロスセクションポリッシャ、日本電子株式会社製)を用いて試験片断面を平滑化し、照射表面とした。CPにおいて、本研究では、イオンビーム加速電圧6kVで3時間加工

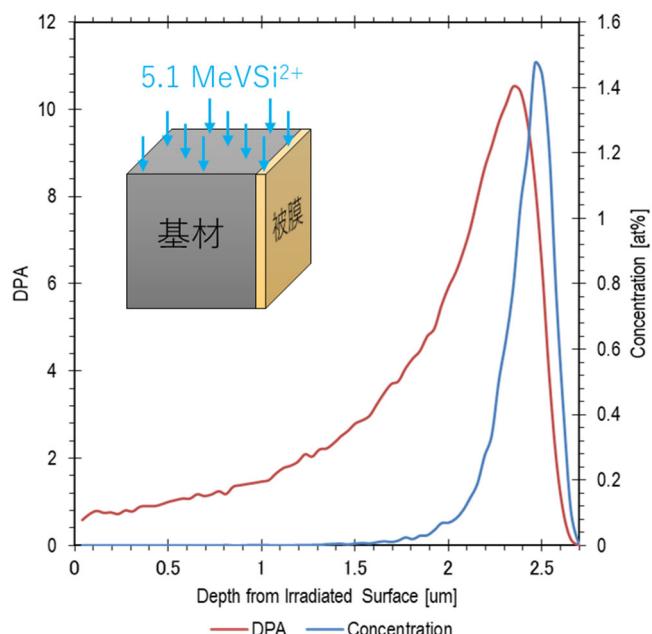


図3.2.2-1 Siイオン照射の照射条件

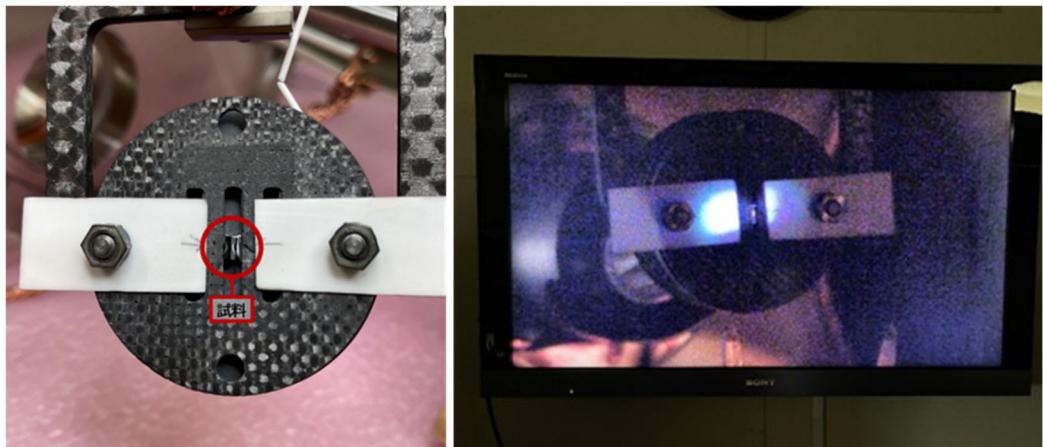


図 3.2.2-2 イオン照射前、およびイオン照射中の試験片の外観

したのち、加速電圧 3 kV で 10 分の仕上げ加工を行った。照射試験は、京都大学エネルギー理工学研究所附属エネルギー複合機構研究センターに設置されている DuET (Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology : 京都大学エネルギー理工学研究所複合ビーム材料照射装置) を用いて実施した。照射イオンには Si イオンを用いた。令和 4~6 年度のすべての年度で、照射温度は 800 °C、損傷量は最大でおよそ 10 dpa とした。損傷量および入射 Si イオンの濃度について、照射面となる試験片断面からの距離に対してプロットしたものを図 3.2.2-1 に示し、照射試験用ホルダに試験片を装荷した写真、および照射中の外観を図 3.2.2-2 に示した。

照射後試験片は 3.2.1(2) 実験方法に記した手順と同様にして FIB にてさらに微小区分化し、被膜性能をこれも 3.2.1(2) と同様の手法である界面剥離せん断強度試験を用いて評価した。また、それぞれの試験片については照射後に FIB により薄膜化し、透過電子顕微鏡観察を行った。

(3) 結果【R4~R6】

図 3.2.2-3 に照射後の 3 次元構造体試験片 (TCVD-SiC-105) における被膜の界面剥離せん断強度について、上下側外壁、上下内管それぞれの表面において試験片上流端からの距離依存を示す。

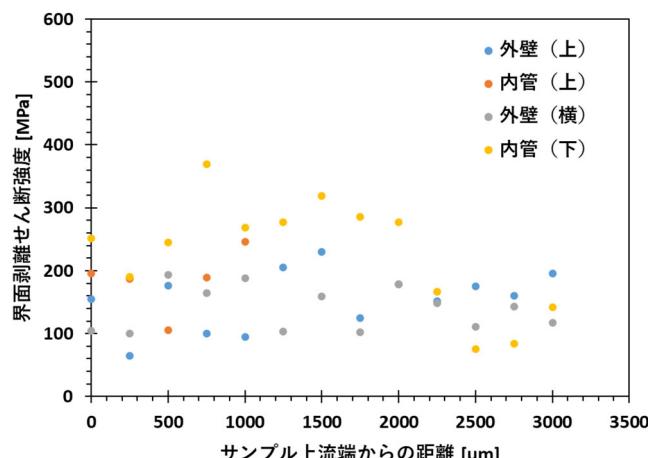


図 3.2.2-3 照射した 3 次元構造体 (TCVD-SiC-105) の界面剥離せん断強度

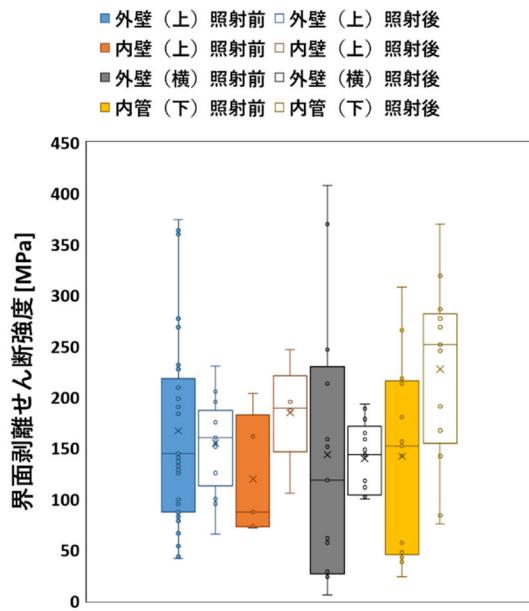


図 3.2.2-4 界面剥離せん断強度の照射前後比較

図から強度の距離依存は視覚的に理解できるものではなく、データのバラつきも大きいことから傾向について機械学習に一任した。一方で、位置情報をなくした値として、TCVD-SiC-105 を例にとって全データを照射前後で箱ひげ図としてまとめたものが、図 3.2.2-4 である。これによれば、本研究で開発した被膜界面は照射によって著しい強度低下は認められない。強度の平均値で比較すれば、むしろ増加している傾向がある。同様の測定を複数点で行い、それぞれ膜

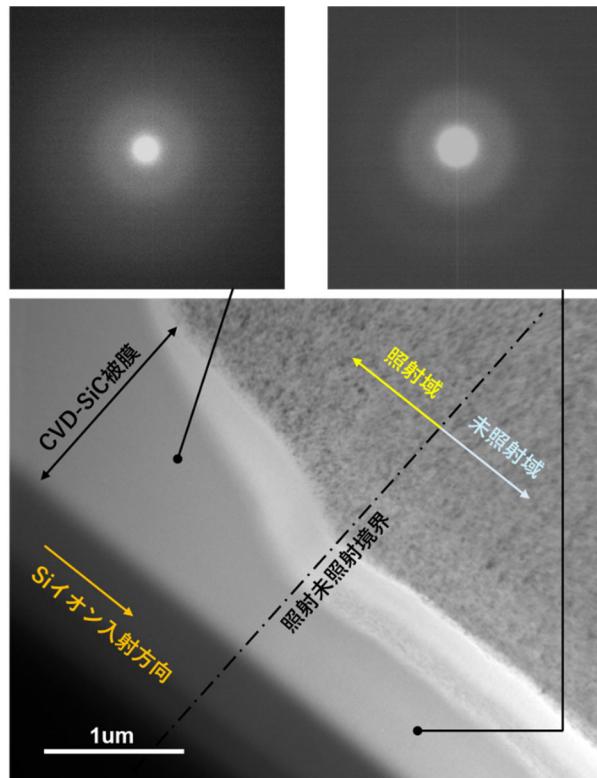


図 3.2.2-5 イオン照射した SiC 被膜の TEM 写真：未照射境界は照射面から 2.3μm

厚、および強度の低解像度データマップとして業務計画(3)①を実施する京都大学にデータ供与した。

図 3.2.2-5 に照射後 SiC 被覆の透過電子顕微鏡写真を示す。未照射域の電子回折図からも分かるように、本課題で用いた試験片の照射前後で SiC の結晶性は低く、300 °C 照射においても極端な結晶化などは認められていない。また、基板からの明らかな剥離等も確認できておらず、耐照射性は今の段階では高いと予想できる。しかしながら、結晶化度は成膜プロセス、特に温度条件によって大きく変化することが予想されるため、より多くの試験片条件での耐照射性は確認すべきである。得られた知見を、被覆技術開発にフィードバックした。

令和 6 年度は、上記の照射試験後試験片に対してさらに界面剥離せん断強度評価を進め、図 3.2.2-6 に代表的に示したような評価値マップとして(3)①京都大学にデータ供与した。図中の上部が CVD ガス上流側であり、本データは CVD ガス上流側の端から下流方向へ約 3 mm のみに限定されている。例えば、図中にオレンジ色で示した領域（試料上半分外側のガス上流から下流方向へ 3mm）の強度データがその左側に示してある。ひとつの試料に対して、上述に加え、上半分内側（細管内側）、下半分内側（細管内部）、および下半分外側の被膜について、それぞれオレンジ色で示した領域に対応する位置で強度を計測した。

令和 6 年度には耐照射性に対する成膜温度の影響を調べるために、令和 5 年度では 900 °C であった成膜温度を、1250 °C に上昇させた試験片を照射した。照射温度は 800 °C、損傷量は最大でおよそ 10 dpa とした。図 3.2.2-7 には照射後の透過電子顕微鏡写真（照射表面から）を示した。令和 5 年度の試験片と比べて、SiC 結晶粒が確認できる程度に高結晶化していることが分かる。ただし、粒界には炭素相が形成されていることが分かった。これらの組織は照射後も安定してい

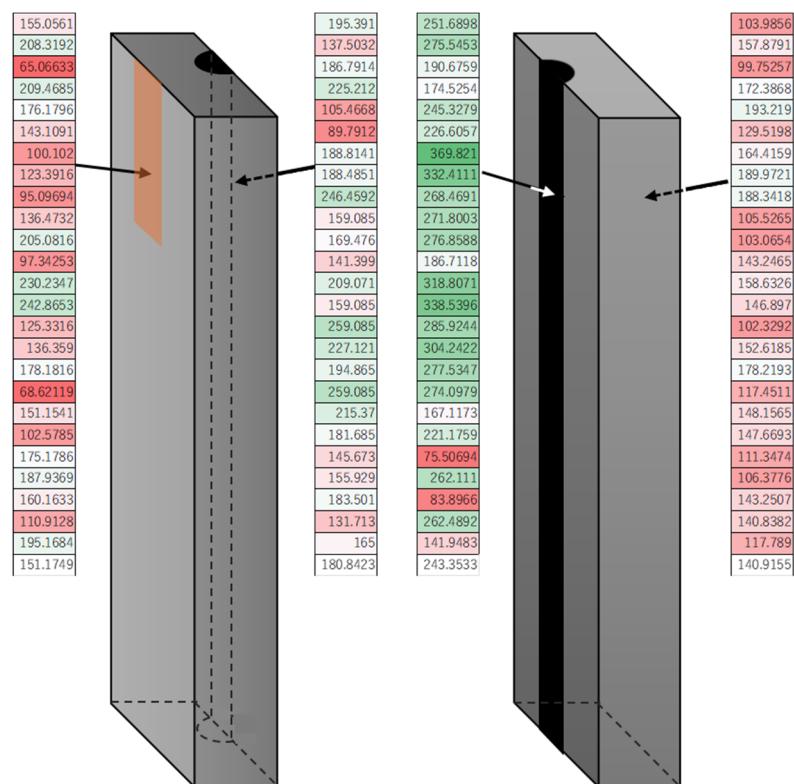


図 3.2.2-6 3 次元構造体 SiC (R5T) の照射後剥離せん断強度評価値マップ

るよう見受けられるため、照射下での予測不能な組織不安定性は無いものと考えられる。高結晶化 SiC が得られることは耐照射性の観点から好ましいが、炭素相の析出は好ましくないについて、被覆技術開発にフィードバックした。

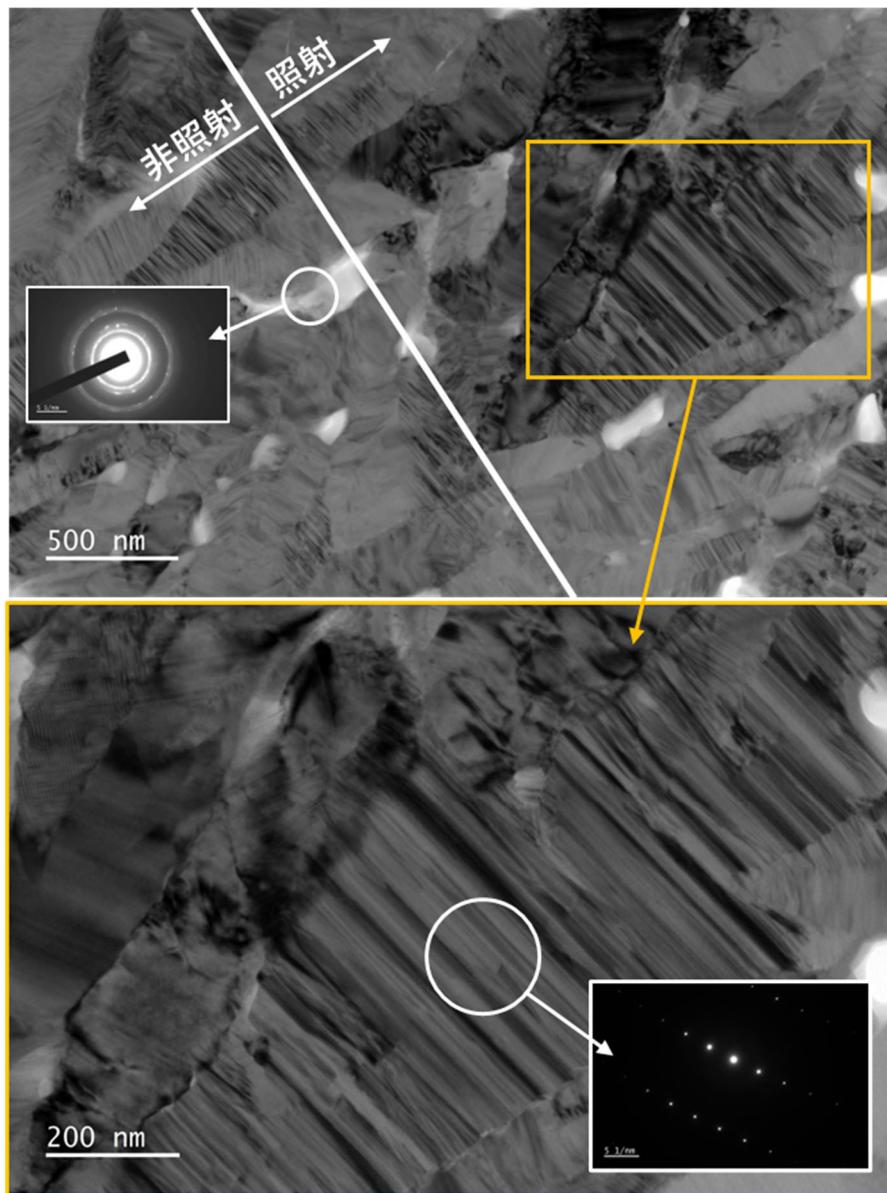


図 3.2.2-7 3 次元構造体 SiC (R5T) の照射後微細組織

(4) まとめ

産総研から提供された 3 次元構造体を機械的に分割、その後、さらに微小区分化し、被膜断面を平滑化して照射表面とし、加速器照射試験を実施し、被膜性能を微小試験片技術である界面剥離せん断強度試験を用いて評価した。照射による平均強度の低下は認められず、むしろやや強度が増加する傾向が認められた。一方で、場所による照射効果の相違などは目視ではないように認められたが、取得したデータは機械学習に供することを目的として強度データマップとして業務計画(3)①を実施する京都大学に提供した。透過電子顕微鏡により照射後ミクロ組織を観察し、照射効果に関する知見を得ることにより被覆技術開発にフィードバックした。

3.2.3 被膜強度・密着性への高温環境効果（再委託先：物材機構）

(1) 目的

令和4年度は、(1)①産総研から提供された成膜ままの3次元構造体を機械的に分割して微小区分化し、被膜性能を評価した。性能評価にはR3終了原シス課題にて開発したナノインデンテーション試験による微小試験片を用いた薄膜断面の硬度・ヤング率の短時間測定技術を用いて数値化した。測定は連続的に実施し、評価値を断面2Dイメージングすることでマップとして構成し(3)①京都大学にデータ供与した。

令和5年度は、(1)①産総研から提供された成膜ままの3次元構造体を1400℃の高温暴露（大気、水蒸気）試験に供した後、機械的に分割し微小区分化し、被膜性能をナノインデンテーション試験による微小試験片を用いた薄膜断面の硬度・ヤング率の短時間測定技術を用いて数値化した。測定は連続的に実施し、評価値を断面2Dイメージングすることでマップとして構成し(3)①にデータ供与した。また、走査型電子顕微鏡により高温暴露後ミクロ組織を観察し、酸化による組織と機械的物性との相関を得ることにより被覆技術開発にフィードバックした。

また、産総研から提供された成膜ままの3次元構造体を機械的に分割し微小区分化し、1400℃の高温まで高温用レーザー顕微鏡にて、高温その場観察し、微小な歪み値の変化から画像相関法（DIC）を用いて熱膨張係数を実測し、ヤング率を組み合わせた熱応力の性能マップを作成し(3)①にデータ供与した。

令和6年度は、令和5年度に引き続き1400℃の高温暴露（大気、水蒸気）試験に供した後、機械的に分割し微小区分化し、被膜性能をナノインデンテーション試験による微小試験片を用いた薄膜断面の硬度・ヤング率の短時間測定技術を用いて数値化する。測定は連続的に実施し、評価値を断面2Dイメージングすることでマップとして構成し(3)①にデータ供与する。また、走査型電子顕微鏡により高温暴露後ミクロ組織を観察し、酸化による組織と機械的物性との相関を得ることにより被覆技術開発にフィードバックする。また、令和5年度で実施した高温その場熱膨張係数測定結果とヤング率を組み合わせた熱応力の性能マップを作成し、被膜の健全性を数値計算から検証する。

(2) 実験方法

① 短時間連続測定による被覆の硬度・ヤング率の断面2Dイメージング【R4～R6】

産総研が行ったCVDプロセスから提供された被覆ままの3次元構造体（試験片ID:なし、TCVD-SiC-102, LCVD-SiC-604, -606, LCVD-SiC-HMDS-07, -09）を東北大学にて半分に切断し、物材機構にて機械研磨もしくは産総研にてクロスセクションポリシャした。研磨を施した表面・断面観察をレーザー顕微鏡（Keyence, VK-X3000）にて行い、断面観察からCVD被覆の膜厚を場所ごとに計測した。さらに、CVD被覆と3次元構造体との界面近傍の断面を走査型電子顕微鏡（Hitachi, S-4700）によりミクロ組織観察した。図3.2.3-1(a)に示す高温ナノインデンテーション装置（Hysitron, TI950）を用いて、物材機構でこれまで培ってきた数nm程度の圧痕を1-2μmの間隔で3点を3列インデント（最大荷重2mN, 2sec保持）することで試験片による短時間（約5分以内/試験片）試験を一挙に行う連続試験（図3.2.3-1(b)）を用いた。典型的な荷重-変位曲線を図3.2.3-1(c)に示す。短時間連続測定後の硬度・ヤング率は場所ごとに計測し数値化し

断面 2D イメージングすることでマップとして構成し京都大学にデータ供与した。

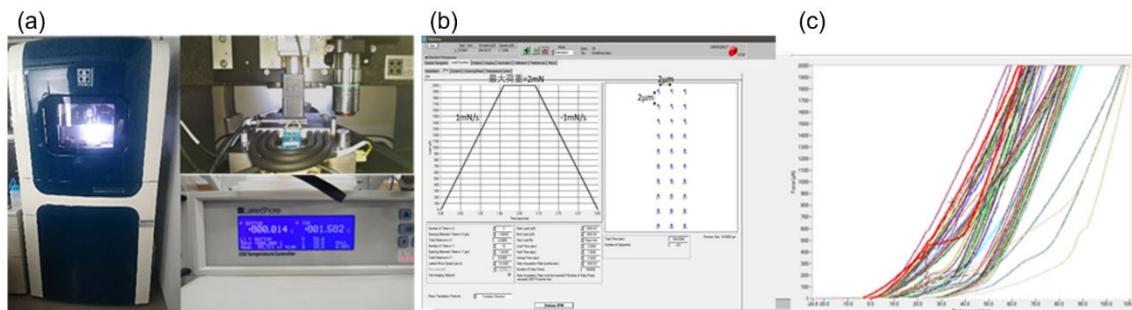


図 3.2.3-1 (a)高温ナノインデンテーション装置, (b)短時間連続測定, (c)典型的な荷重—変位曲線

② 高温試験による被覆の健全性評価【R5～R6】

図 3.2.3-2 に示す高温水蒸気試験機にて 1400 °C・1500 °C の高温暴露（大気、水蒸気）試験に供した。走査型電子顕微鏡により高温暴露後ミクロ組織を観察し、酸化による組織と機械的物性との相関を得ることにより産総研の被覆技術開発にフィードバックした。



図 3.2.3-2 高温水蒸気試験機の外観および炉心内部の模式図

図 3.2.3-3 に示すようにビックアース試験機を用いて圧痕を 8 点与え、高温観察ステージで観察可能な 6 点に焦点を当て 25 °C から 1500 °C まで 100 °C ごとに昇温した。各温度到達後 5 分間保持し温度が安定した後、レーザー顕微鏡で高温その場観察し、圧痕 6 点間の距離（13 本）を計測し熱膨張率と熱膨張係数を算出した。さらに各温度の高温その場観察写真から画像相関（DIC）法を用いて面熱膨張率・係数を算出した。

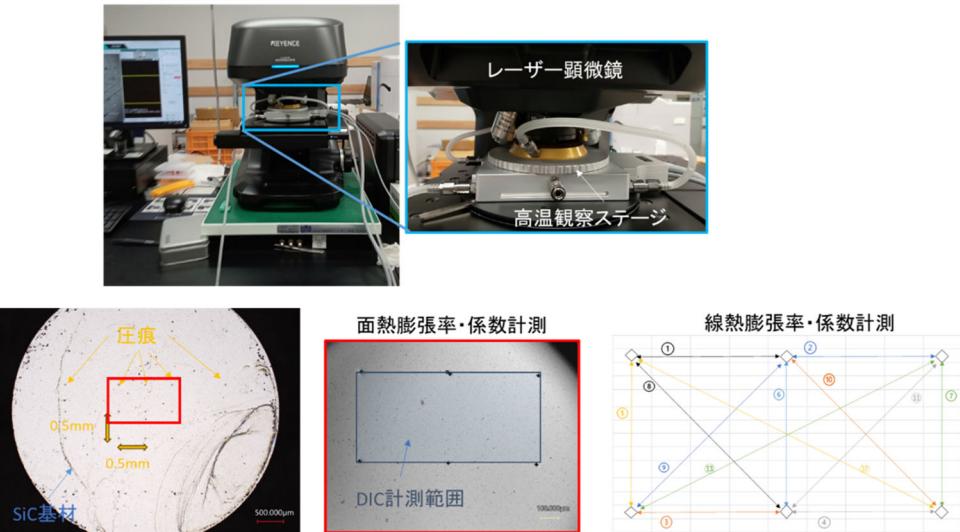


図 3.2.3-3 熱膨張率・係数測定装置の外観および 6 点圧痕による線・面熱膨張率・係数計測の方法

令和 6 年度は、図 3.2.3-4 に示す高温ビックアース装置を用いて 1400 °C、1500 °C 水蒸気暴露前後の界面破壊靭性試験を行い酸化による組織と界面破壊靭性値による機械的物性との相関を得ることにより産総研の被覆技術開発にフィードバックした。高温その場熱膨張係数測定結果とヤング率を組み合わせた熱応力を用いた被膜の健全性を数値計算から検証した。

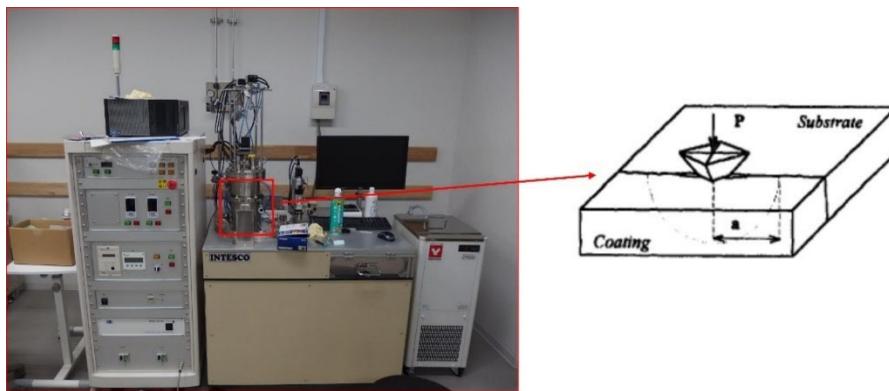


図 3.2.3-4 高温ビックアース装置による界面破壊靭性試験

(3) 結果

① 硬度・ヤング率の短時間連続測定による断面 2D イメージング【R4～R6】

図 3.2.3-5 に、産総研が行った CVD プロセスから提供された成膜ままの 3 次元構造体を東北大學にて半分に切断し、機械研磨したデジタル画像による断面外観写真を示す。CVD プロセス中のガスの流れる方向をガス上下流とし、抜け管の上下も記載した。特に、1 辺 10 mm の正方形で 3 次元構造体が形成されており、A～D と場所を固定（図 3.1.1-12 で示した場所 UT, DT, UB, DB にそれぞれ対応）し、左側を L、右側を R とマーキングし、上下左右の中心を 0 位置とし、ガス流の上流から下流側へ-7.5, -5.0, -2.5, 5.0, 7.5 mm（図から、例えば図 3.2.3-5 に示した AR_0

～-7.5 は図中右に示した座標 y13-x7～y18.25-x7 に、BR0～BR7.5 は y13-x13～y13x18.5 にそれぞれ対応) を測定点とした。

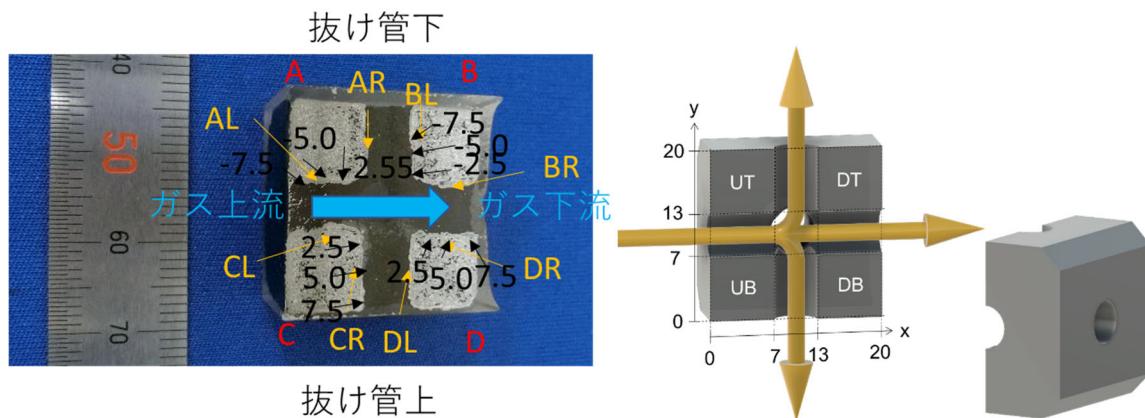


図 3.2.3-5 3次元構造体の断面外観、マーキング及び測定点

表 3.2.3-1 には、レーザー顕微鏡で測定した 3 次元構造体へのマーキング位置による被膜組織を示し、図 3.2.3-6 には 3 点測定した平均膜厚をまとめた。ガス上流側から下流側への流れでの膜厚は上下段でほぼ変わらず 100 μm 程度にあるのに対し、上下抜け管では、左右および上下で膜厚に大きな違いがあった。特に下方向 (3 次元構造体設置面方向) では、250～300 μm 程度の厚膜であり、他とは異なる組織 (BL_-7.5) を示していた。

表 3.2.3-1 3 次元構造体へのマーキング位置による被膜組織(次ページに続く)

ガス上下流 (上段:CL)	CL_-2.5	CL_-5.0	CL_-7.5
ガス上下流 (上段:DR)	DR_2.5	DR_5.0	DR_7.5
ガス上下流 (下段:AL)	AL_-7.5	AL_-5.0	AL_-2.5

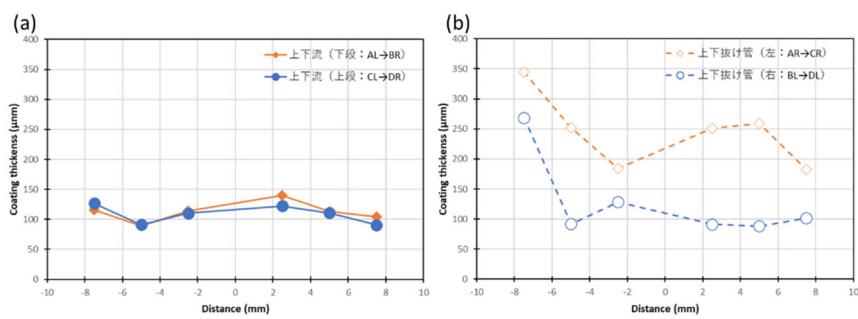
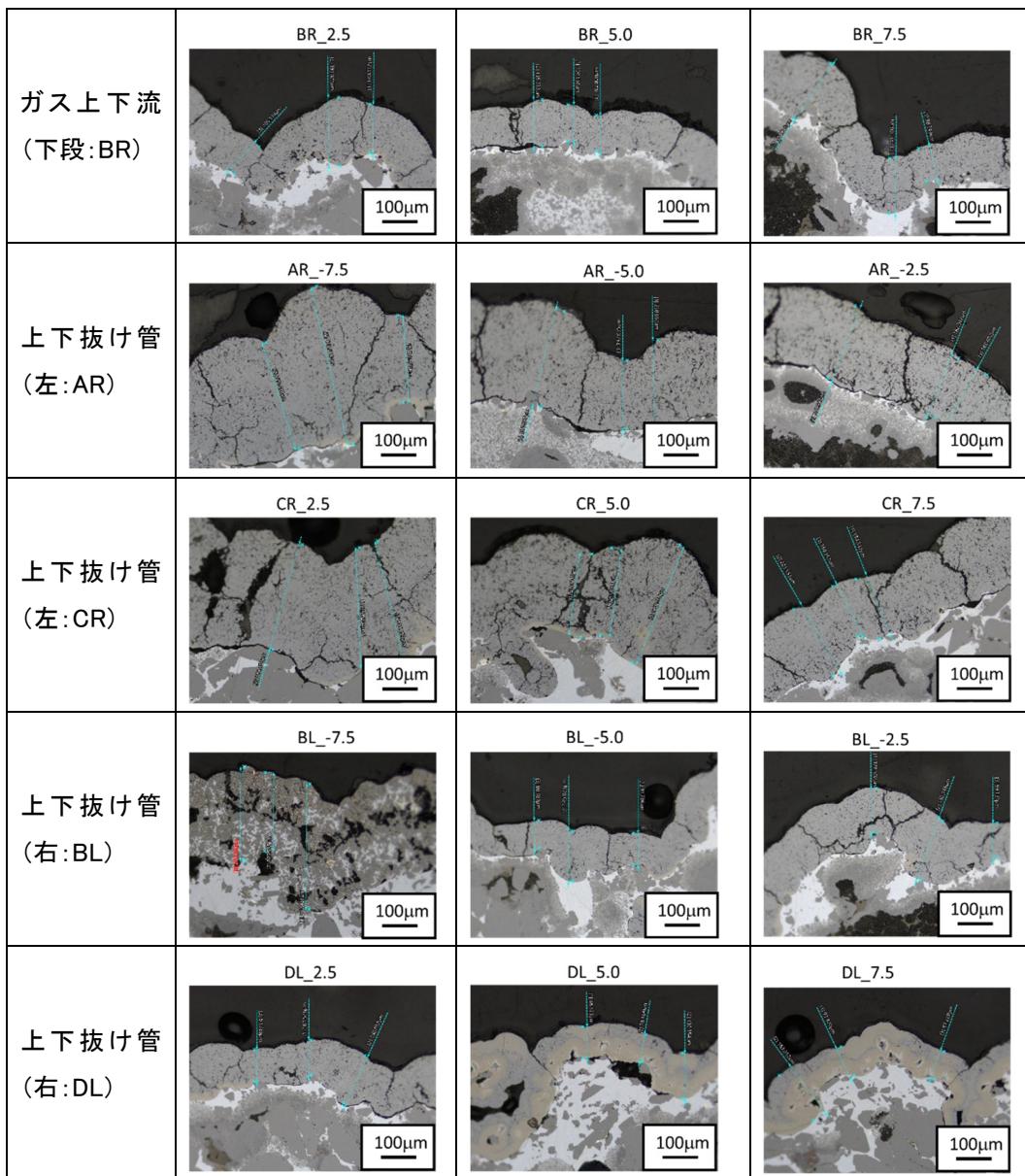


図 3.2.3-6 3 次元構造体への平均膜厚:(a)ガス上下流, (b)上下抜け管

令和 4~5 年度で用いた 3 次元構造体は外部発注により Si 含侵と反応焼結 (RS) 法を用いた積層造形で作製した SiC であることから、図 3.2.3-7 に示すように、Si 相 (白い部分)、SiC 相 (灰色部分) から構成されており、Si 上、SiC 上の 2 つに分けて試験を行った。

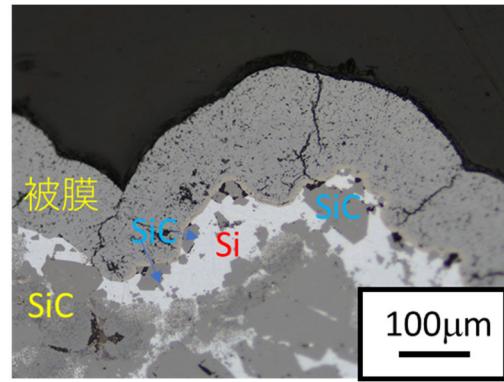


図 3.2.3-7 3 次元構造体上への被膜の微細組織

図 3.2.3-8 に示すように、ガス流上下の被膜中の硬度は約 20 GPa、ヤング率は約 240 GPa であり、上下段ともマーキング位置での顕著な物性値の差異はなかった。

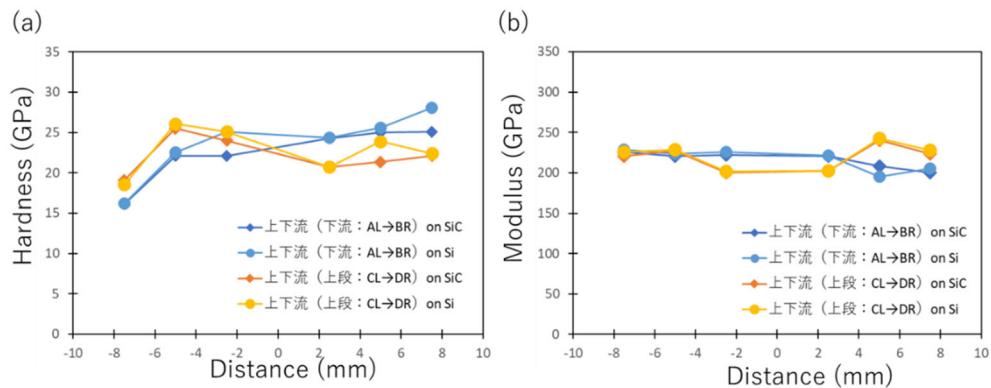


図 3.2.3-8 ガス上下流マーキング位置での3次元構造体への被膜物性値:
(a) 硬度、(b)ヤング率

一方、図 3.2.3-9 に示すように、上下抜け管の被膜中の硬度およびヤング率は下方向 (3 次元構造体設置面方向) で顕著な差異を生じていたが、他のマーキング位置では大きな差異はなく硬度約 25 GPa、ヤング率は約 240 GPa であり、上下段ともマーキング位置での顕著な物性値の差異はなかった。また、Si 上、SiC 上それぞれでも物性値への大きな影響は確認できなかった。

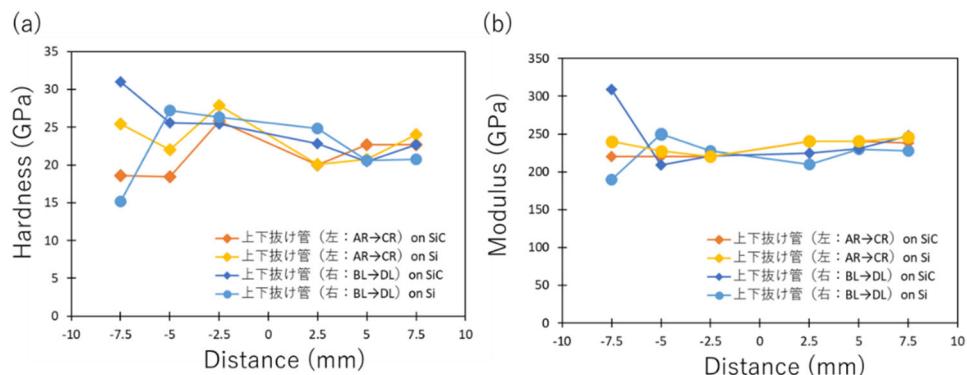


図 3.2.3-9 上下抜け管マーキング位置での3次元構造体への被膜物性値:
(a) 硬度、(b)ヤング率

得られた評価値を断面 2D イメージングすることでマップ化した結果を表 3.2.3-2 から表 3.2.3-5 にまとめ、京都大学に供与した。

表 3.2.3-2 ガス上下流(上段:CL→DR)マーキング位置での断面 2D イメージング

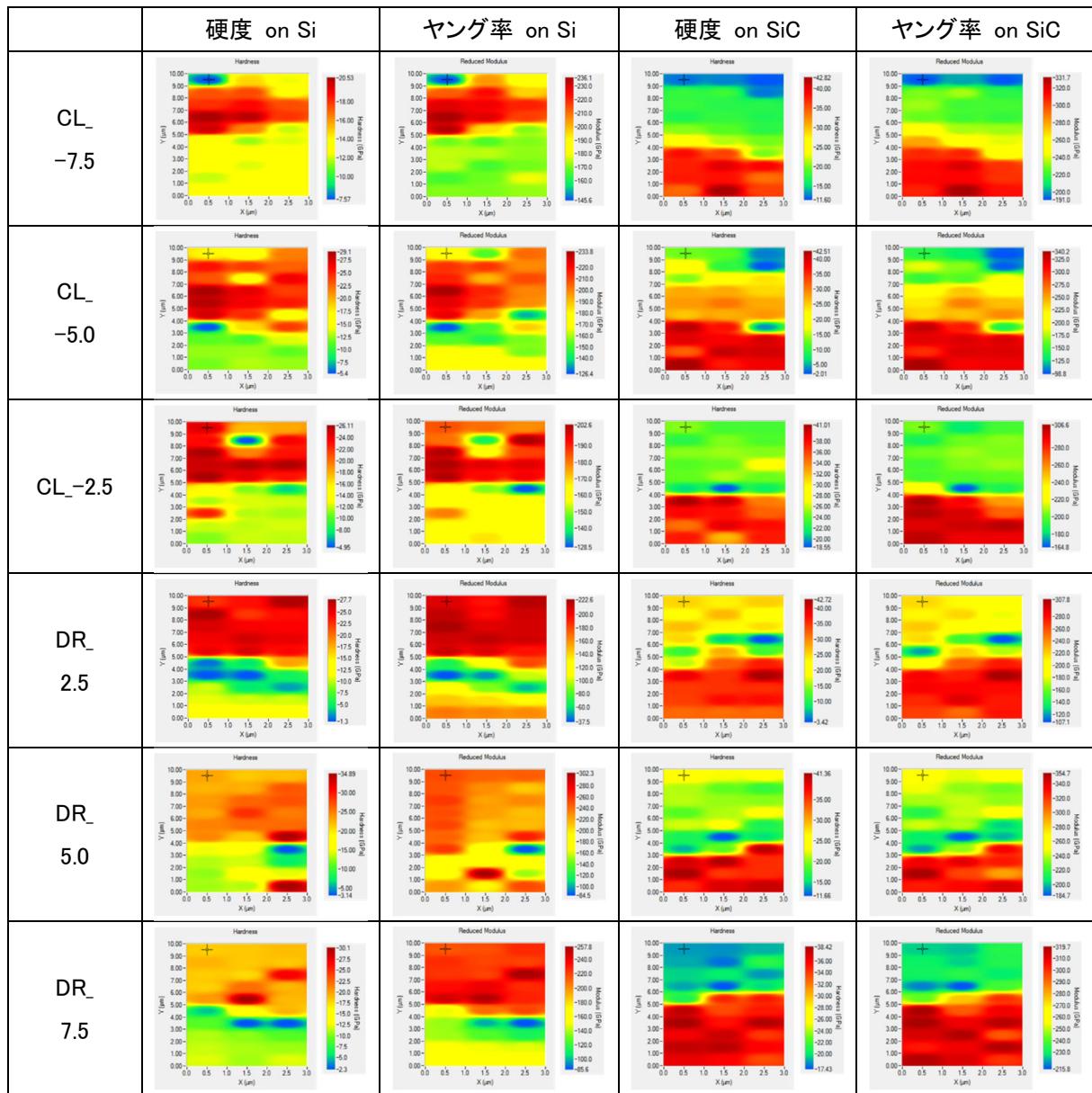


表 3.2.3-3 ガス上下流(下段:AL→BR)マーキング位置での断面 2D イメージング

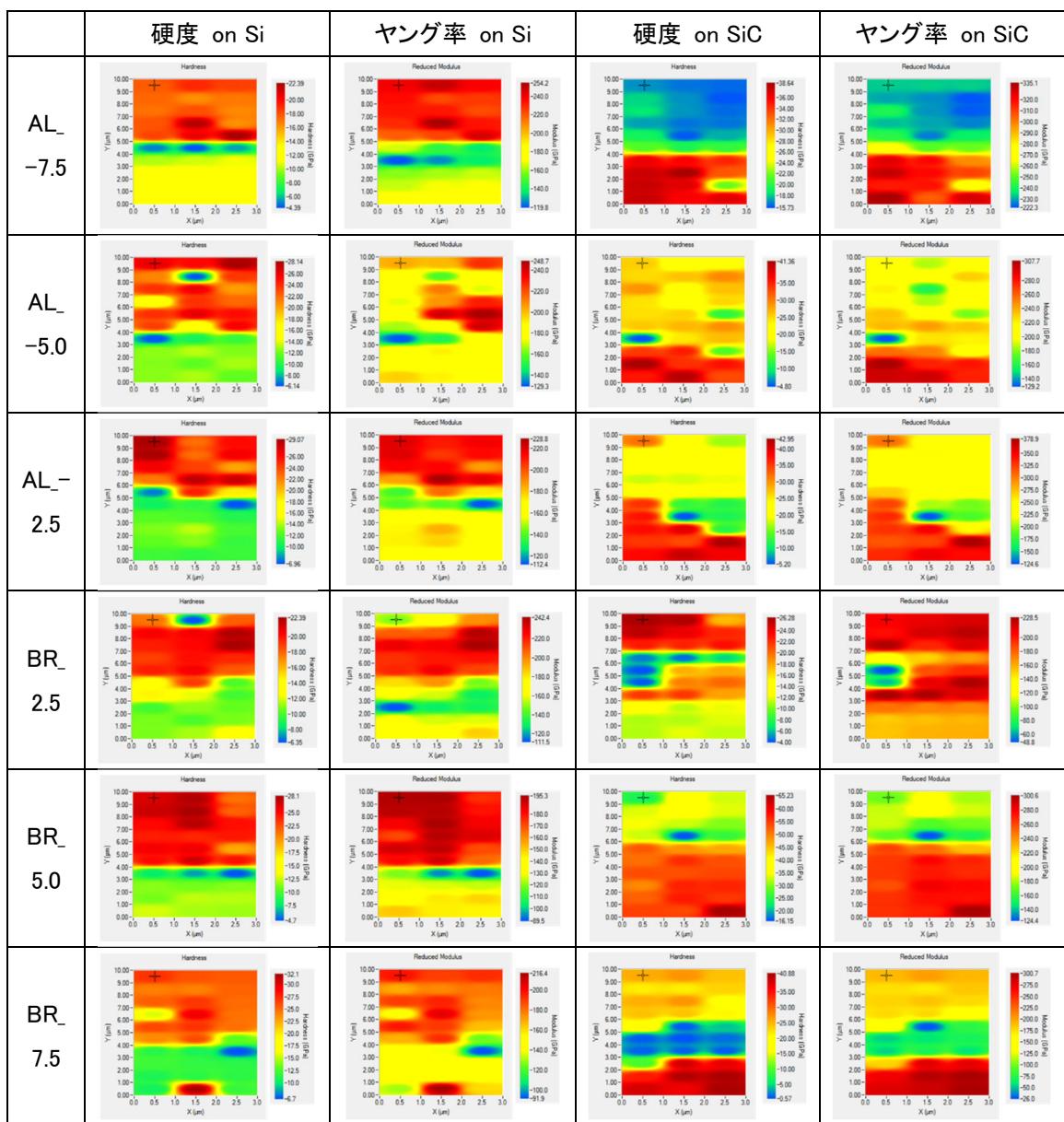


表 3.2.3-4 上下抜け管(左:AR→CR)マーキング位置での断面 2D イメージング

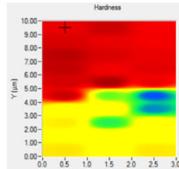
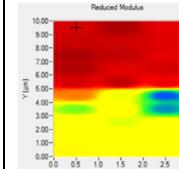
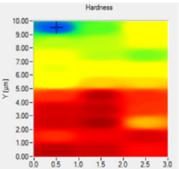
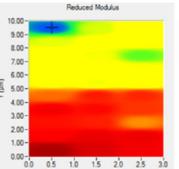
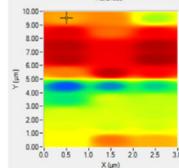
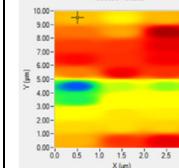
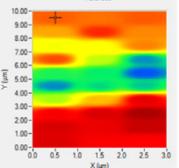
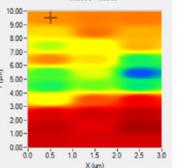
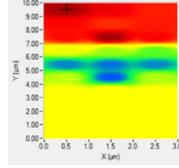
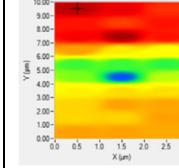
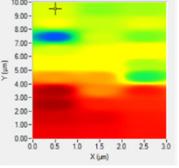
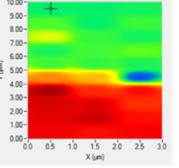
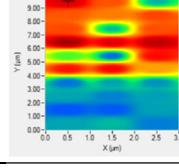
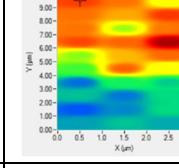
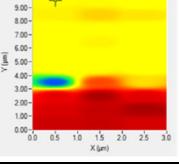
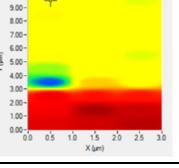
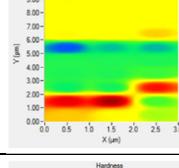
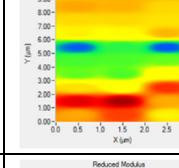
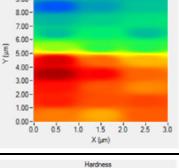
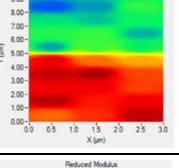
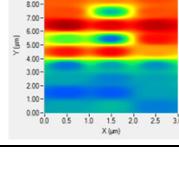
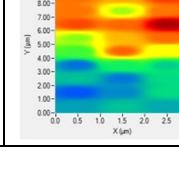
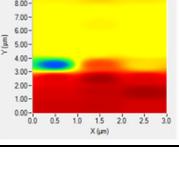
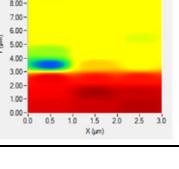
	硬度 on Si	ヤング率 on Si	硬度 on SiC	ヤング率 on SiC
AR _{-7.5}				
AR _{-5.0}				
AR _{-2.5}				
CR _{2.5}				
CR _{5.0}				
CR _{7.5}				

表 3.2.3-5 上下抜け管(右:BL→DL)マーキング位置での断面 2D イメージング

	硬度 on Si	ヤング率 on Si	硬度 on SiC	ヤング率 on SiC
BL_- -7.5			N/D	N/D
BL_- -5.0				
BL_- 2.5				
DL_- 2.5				
DL_- 5.0				
DL_- 7.5				

図 3.2.3-10 に、産総研が行った CVD プロセスから提供された成膜ままの 3 次元構造体（試験片 ID : TCVD-SiC-102）を物材機構にて半分に切断し機械研磨し、レーザー顕微鏡で観察した表面・断面外観写真を示す。研磨後の膜厚は数枚の画像から図 3.2.3-11 に示すように SiC 基材と CVD 被覆の境界から膜厚方向に 10 点以上計測し、平均膜厚は約 45 μm であった。また、表面は CVD 被覆による SiC 粒がカリフラワー状にランダムに積層していた。研磨後、粒内と比べて比較的研磨に対して弱い SiC 粒界がはつきりと観察できた。

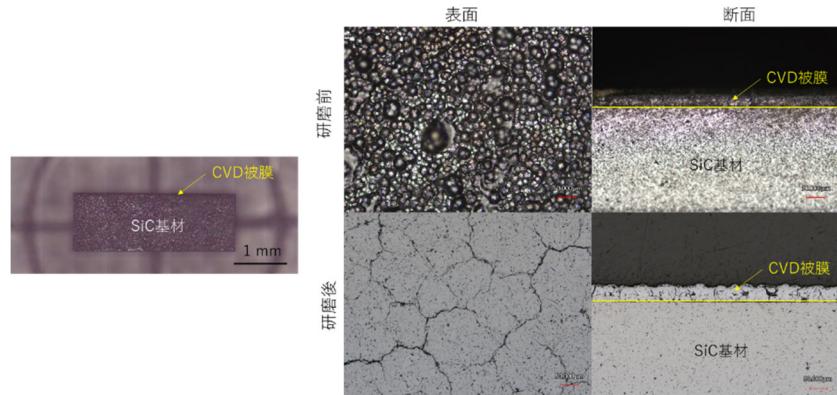


図 3.2.3-10 被覆ままの 3 次元構造体(試験片 ID: TCVD-SiC-102)を切断後、研磨前後の表面・断面写真

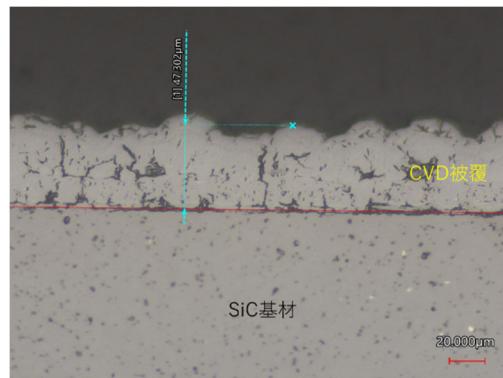


図 3.2.3-11 CVD 被覆(試験片 ID:TCVD-SiC-102)の膜厚計測方法

表 3.2.3-6 に、産総研が行った CVD プロセスから提供された成膜ままの 3 次元構造体 (試験片 LCVD-SiC-604, -606, LCVD-SiC-HMDS-07, -09) を物材機構にて半分に切断し、産総研にてクロスセクションポリッシャし、レーザー顕微鏡で観察した断面外観写真を示す。ヒドリドカルボシランを原料とした場合、高温 (1200 °C) 側で緻密で表面平滑化に優れた被膜形成ができていたのに対し、HMDS を原料とした場合、低温 (1000 °C) 側で緻密で表面平滑化に優れた被膜形成ができていた。

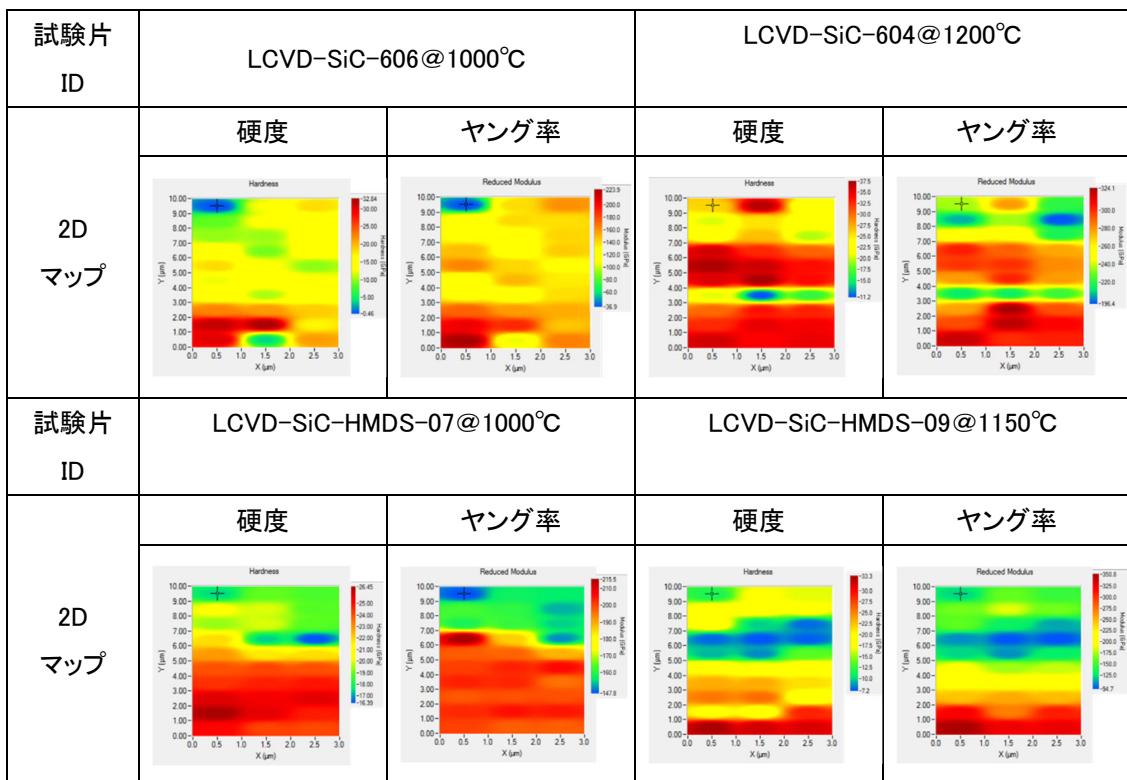
表 3.2.3-6. 被覆ままの 3 次元構造体(試験片 LCVD-SiC-604,-606,LCVD-SiC-HMDS-07,-09)の切断後、クロスセクションポリッシャ後の断面写真(次ページに続く)

試験片 ID	LCVD-SiC-606@1000°C	LCVD-SiC-604@1200°C
断面写真		

平均膜厚	約 27 μm	25 μm
試験片 ID	LCVD-SiC-HMDS-07@1000°C	LCVD-SiC-HMDS-09@1150°C
断面写真		
平均膜厚	約 21 μm	約 92 μm

ヒドリドカルボシランを原料とした場合、高温（1200 °C）側で、不均一ではあるが硬度は約 25 GPa、ヤング率は約 240 GPa であったのに対して、HMDS を原料とした場合、低温（1000 °C）側で、不均一ではあるが硬度は約 23 GPa、ヤング率は約 200 GPa を達成していた。本研究で用いる熱 CVD 炉が最高温度 1000 °C であることからヒドリドカルボシランよりも HMDS を原料とする方が緻密で物性値に優れた被膜形成が可能であると示唆された。得られた評価値を断面 2D イメージングすることでマップ化した結果を表 3.2.3-7 にまとめ、京都大学に供与した。

表 3.2.3-7. 被覆ままの 3 次元構造体(試験片 LCVD-SiC-604,-606,LCVD-SiC-HMDS-07,-09)の断面 2D イメージング



② 高温試験による被覆の健全性評価【R5～R6】

図 3.2.3-2 に示す高温水蒸気試験機にて 1400 °C 高温暴露（大気、水蒸気）試験に先立ち、試験機のセットアップを進めた。特に、RS 法で作製された 3 次元構造体に含まれる余剰 Si の融点（1414 °C）を意識しオーバーシュートを極力避けるための温度プログラム、一定の湿度環境を

保持するための水蒸気発生装置の調整を行った。図 3.2.3-12 に示すように調整によりオーバーシュートを+1 °Cで抑えること、1400 °C到達時から 100 時間暴露後まで湿度 90 %以上に保つことができた。その際、図 3.2.3-13 に示すような 1400 °C水蒸気暴露試験中の水分消費量（約 1.1 ml/h）で統一的な試験実施が可能となった。

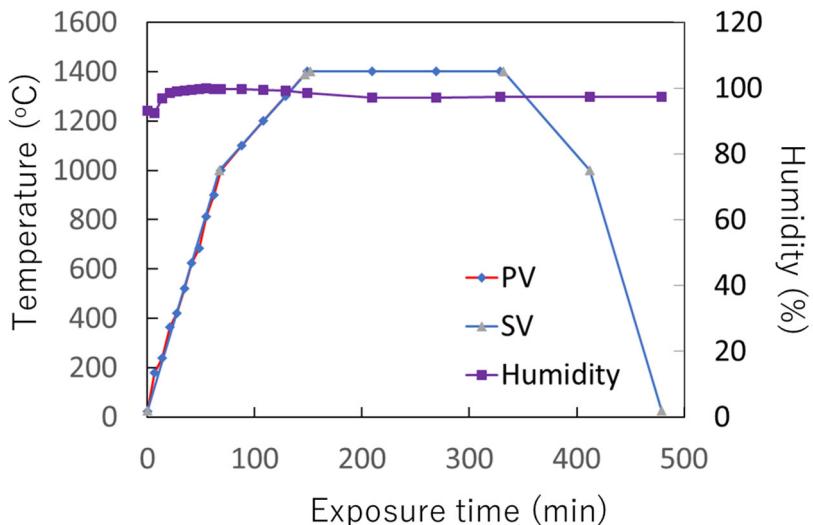


図 3.2.3-12 高温水蒸気試験機の設定温度(SV)と実測温度(PV)および湿度

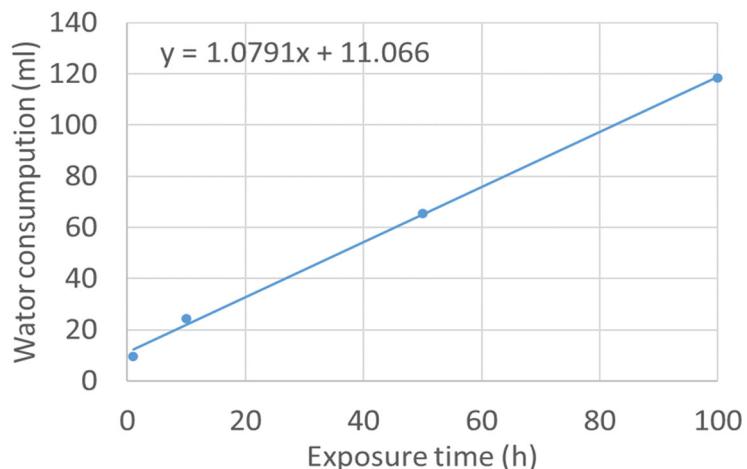


図 3.2.3-13 1400 °C水蒸気暴露時間による水分消費量

1400 °Cでの高温水蒸気試験および高温大気暴露試験（1, 10, 50, 100 時間）を実施し、質量変化を図 3.2.3-14 に示す。本研究で行った 1400 °C という設定温度は、事故時を想定した冷却が失われた際剥き出しの炉心構造体が環境にさらされる場合の最低温度であり、ほぼ水冷却の場合高温水蒸気 100 %となる。その為、RS 法で作製しない 3 次元構造体を供試材とした令和 6 年度ではより高温の 1500 °Cまで試験温度を高めた。又水冷却でない場合、大気環境で調査することは酸化という現象を把握する上で重要である。一般的に、SiC は化学的に安定な物質ではあるが、高温環境下では酸化反応が問題となる場合がある。SiC の酸化は次の 2 つの反応による。



(式) 3.2.3-1 の反応は、高温で酸素分圧の低い場合における SiC が酸化によって CO(g) や SiO(g) を系外に放出するため、酸化重量減（活性酸化）を示す。 (式) 3.2.3-2 の反応は、酸素分圧が高い場合における SiC と O₂ との反応で生成する酸化物 (SiO₂) であり質量増加を伴い、緻密で SiC の表面を完全に覆うので酸化に対し保護膜となり以後の酸化が抑制されるようになる（保護酸化）。本研究では、大気環境 (P_{O₂}≈10⁴ Pa) であるため (式) 3.2.3-2 に示す質量増加を伴う保護酸化が引き起こされている。一方、1400 °C 以上の高温水蒸気環境でも同様に、(式) 3.2.3-4 に示すような SiC の表面を完全に覆い酸化物 (SiO₂) が形成する保護酸化がまず起こり、(式) 3.2.3-5 に示すような形成された酸化物 (SiO₂) が高温水蒸気によって Si (OH)₄ となり質量減少が起こる。その為、本研究でも 10 時間まで質量増加し、その後暴露時間とともに質量減少を示していた。

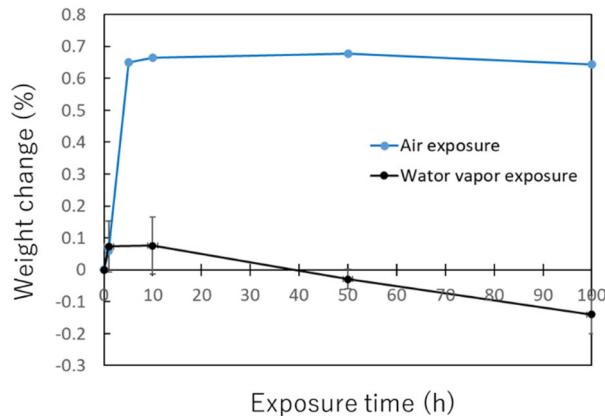
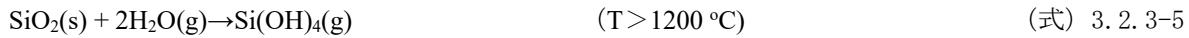


図 3.2.3-14 高温水蒸気・大気暴露試験における質量変化

1400 °C (試験片 ID : TCVD-SiC-102) • 1500 °C (試験片 ID : TCVD-SiC-604) 10 時間保持後の高温水蒸気・大気暴露試験前後の断面方向のミクロ組織を走査型電子顕微鏡観察した結果を表 3.2.3-8 に示す。1400 °C 大気暴露後では、SiC 基材と CVD 被覆との界面と界面を通した CVD 被覆内部でのき裂で若干の酸素の侵入が確認できたが、被覆は基材から剥がれておらず逆にき裂を SiO₂ で埋める (式) 3.2.3-2 の反応に従うクラックヒーリングが観察できた。一方、1400 °C 水蒸気暴露後では、SiC 基材と CVD 被覆との界面でクラックヒーリングによって埋められた SiO₂ が (式) 3.2.3-5 の反応が起点となったき裂となり被覆が一部基材から剥がれている。1500 °C 大気暴露では、クラックヒーリングで形成した SiO₂ が結晶質のクリストバリストに体積収縮する温度域であり、大きな熱膨張差を伴って被覆が完全に基材から剥離していた。一方、1500 °C 水蒸

気暴露後では、クラックヒーリングで形成した SiO_2 が結晶質のクリストバラストに体積収縮する温度域であるだけでなく、1400 °Cから起こっていた(式)3.2.3-5の反応が起点となったき裂がさらに進展していたが完全に基材から剥離はしていなかった。被覆内部の CVD-SiC の結晶化も進んでいることが観察でき、被覆ままでも存在していた弱い粒界(図 3.2.3-10 参照)がさらに開口し CVD-SiC 内部への酸化もかなり進展していることが確認できた。

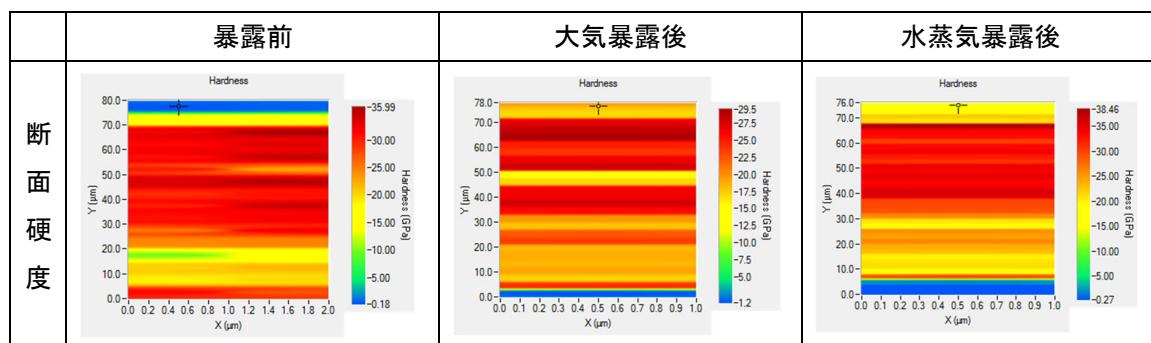
表 3.2.3-8 1400 °C・1500 °C10 時間保持後の高温水蒸気・大気暴露試験前後の断面方向のミクロ

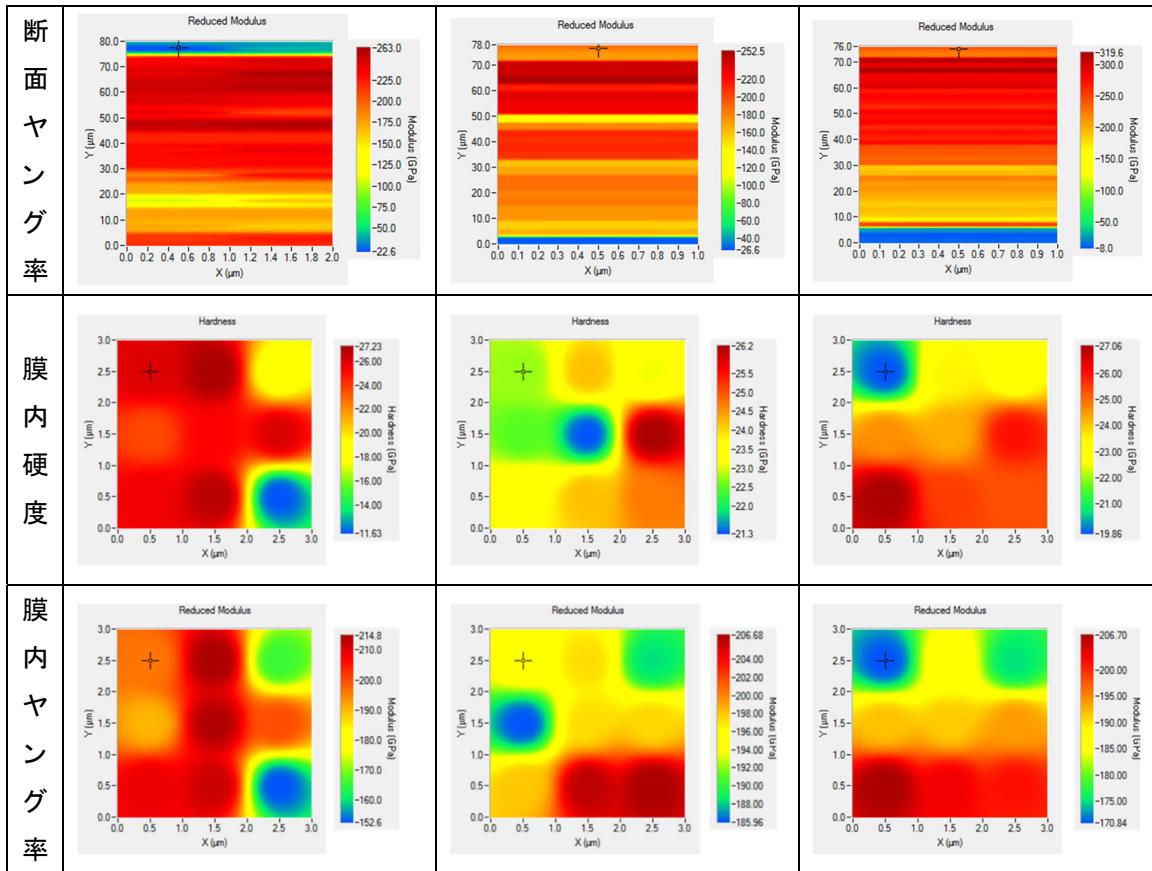
組織

	大気@1400°C	大気@1500°C	水蒸気@1400°C	水蒸気@1500°C
SEM 図				
O 元素 マッピング				

1400 °C高温水蒸気・大気暴露試験前後の断面方向の CVD-SiC 内部(試験片 ID:TCVD-SiC-102)を高温ナノインデンテーション装置にて短時間連続測定し、令和 5 年度は膜内を対象に、令和 6 年度は膜断面を対象に測定を行った。暴露前の CVD 被覆の硬度は比較的高範囲領域で測定した断面で約 25 GPa、微小領域で測定した膜内も同様に約 25 GPa、ヤング率は比較的高範囲領域で測定した断面で約 213 GPa、微小領域で測定した内では約 207 GPa であった。1400 °C高温水蒸気・大気暴露後、硬度はほぼ変化していなかったが、ヤング率の低下がみられた。硬度・ヤング率ともに表面から内部へと傾斜で低下する傾向が見られた。得られた評価値を断面 2D イメージングすることでマップ化した結果(表 3.2.3-9)にまとめ、京都大学に供与した。

表 3.2.3-9 CVD 被覆内部(試験片 ID:TCVD-SiC-102)の 1400 °C高温水蒸気・大気暴露前後の断面
および膜内 2D イメージング





産総研が行ったヒドリドカルボシランを原料とした CVD プロセスによる被覆は高温酸化試験では 1500 °C では優れた耐環境性を示しているとは言えず、令和 6 年度ではさらに図 3.2.3-4 に示す界面破壊靭性試験を 1500 °C 水蒸気暴露後の試験片を用いて行った（図 3.2.3-15）。室温（@ 25 °C）では界面破壊靭性値は約 1.4 MPa · m^{1/2} であったが、1500 °C 水蒸気暴露後では表 3.2.3-8 に示すように界面では一見形成した SiO₂ が一部存在するように見えたが圧痕を打つと瞬時に被覆層が剥離し界面破壊靭性値が測定できない（ほぼ 0）となることが分かった。

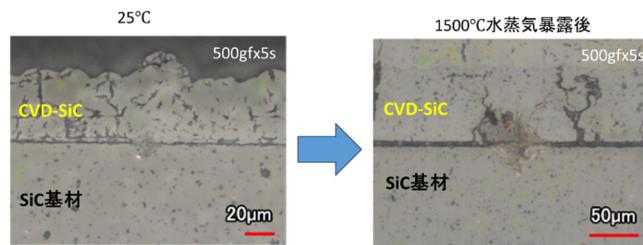


図 3.2.3-15 1500°C水蒸気暴露前後の界面破壊靭性試験の外観

試験片（試験片 ID : TCVD-SiC-102）の機械研磨後の表面を用いて、25 °C から 1500 °C まで高温観察ステージにて 100 °C ごとに昇温し、同時にレーザー顕微鏡で高温観察した。図 3.2.3-3 に示した線熱膨張率・係数および面熱膨張率・係数を算出した結果を図 3.2.3-16 に示す。参考として、Hi-Nicalon™ TypeS (HNS) 単纖維を高真空 ($P < 10^{-6}$ Pa) で熱膨張試験結果を図 3.2.3-16 に示す。まず SiC 基材を用いて大気環境の影響を調査した。図 3.2.3-16(a) (b) より、1000 °C を境に熱膨張係数が低下傾向を示し、酸化の影響が大きくなることが分かった。その為、ロータ

リーポンプによる低真空 ($P \approx 10^{-2}$ Pa) で同様の実験を行った。低真空で行うことで、1000 °Cを境とした酸化の影響がなく熱膨張係数はほぼ一定値を示した。また圧痕間の距離で計測する線熱膨張よりも非接触で表面の影響をそのまま受けてしまう DIC 法による面熱膨張が線熱膨張よりも低い熱膨張係数を示し、酸化の影響が大きくなることが分かった。次に、CVD 被覆した (CVD-SiC) 結果を図 3.2.3-16(c) (d) に示す。CVD 被覆は、大気環境では 25 °C から 1500 °C まで熱膨張係数は 1×10^{-6} 1/K 前後であった。一方、低真空では、900 °C を境として CVD 被膜が SiC 基材から剥がれ、結果として 900 °C 以上の高温では基材による拘束がなく材料自体の熱物性で熱膨張率・係数とも急激に低下していった。これは、産総研での CVD 被覆が比較的低温 (≈ 1000 °C) で行われたため、成膜温度以上では結晶化し収縮したためだと考えられる。一方、大気環境では SiC 基材と CVD 被覆との密着性が保護酸化のため保たれたため、CVD 被覆が SiC 基材からも拘束された状態が続き 1500 °C まで熱膨張係数は 1×10^{-6} K⁻¹ 前後で推移したものと考えられる。

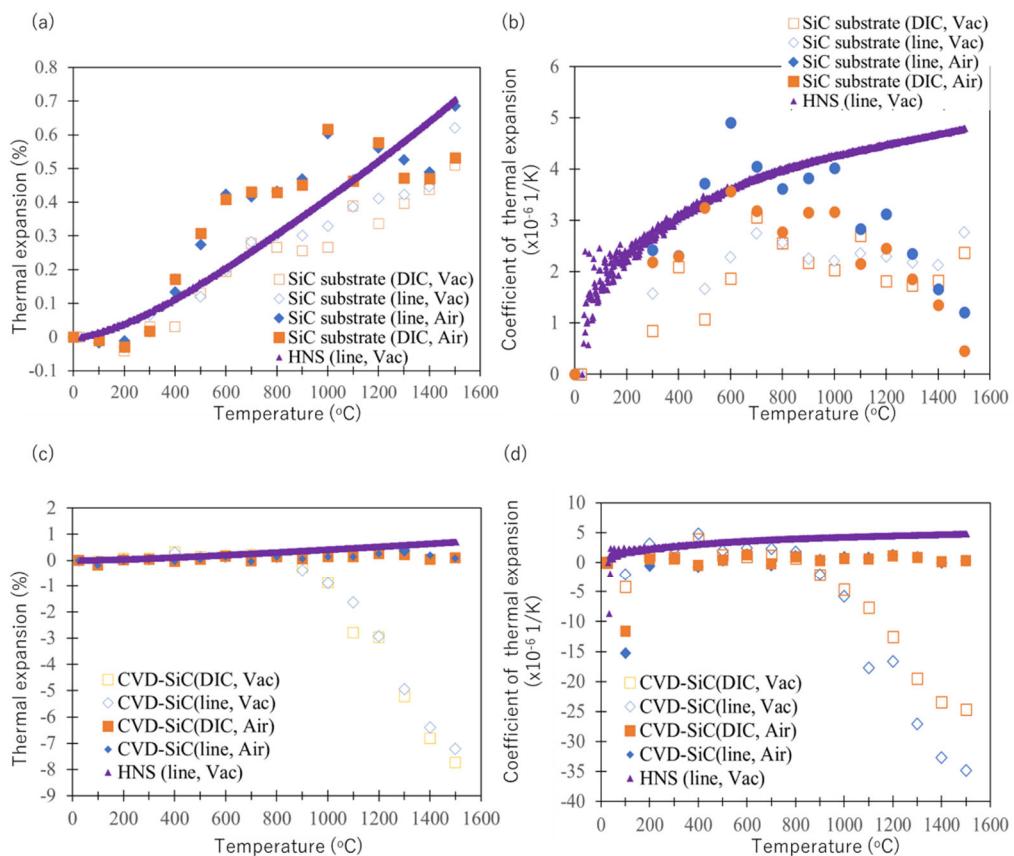


図 3.2.3-16 热膨張試験:(a)SiC 基材の热膨張率, (b) SiC 基材の热膨張係数, (c)CVD-SiC の热膨張率, (d) CVD-SiC の热膨張係数

高温試験を行った結果、産総研が行ったヒドリドカルボシランを原料とした CVD プロセスによる被覆は事故時を想定した際の高温試験では剥離するリスクが顕在化し、産総研が行う被覆技術開発にフィードバックした。

次に、き裂や剥離がない場合に CVD 被覆および SiC 基材に働く面内方向の熱応力を以下の式

で算出した。

$$\sigma_t^{T+} = \frac{E'_t \Delta T [E'_s h_s (\alpha_t - \alpha_s)]}{E'_t h_t + E'_s h_s} \quad (\text{式) 3.2.3-6}$$

$$\sigma_s^{T+} = \frac{E'_s \Delta T [E_t h_t (\alpha_s - \alpha_t)]}{E'_t h_t + E'_s h_s} \quad (\text{式) 3.2.3-7}$$

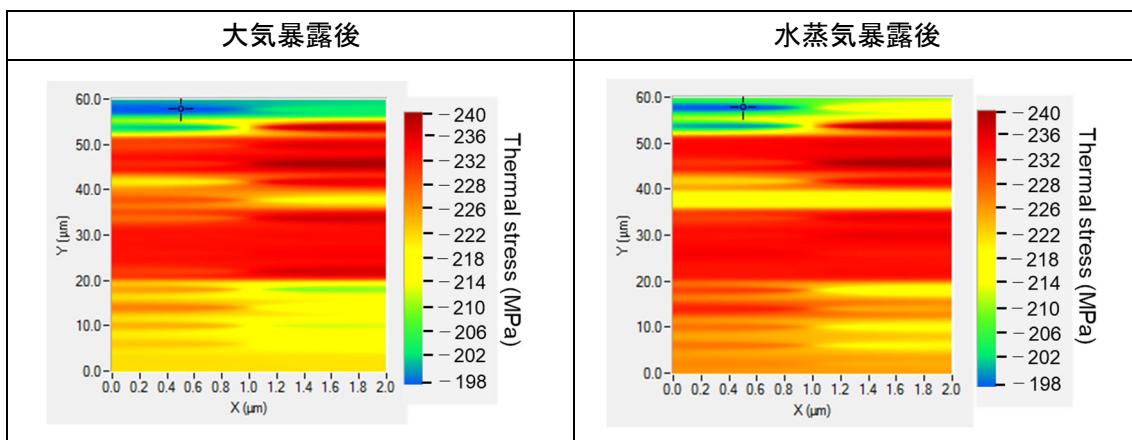
h は被覆厚さ、添え字の t, s はそれぞれトップコート、基板を表し、ここではトップコートは CVD-SiC、基材は SiC 基材を示す。ここで、 ΔT は事故時を想定した 1400 °C から水冷却され安定状態 (300 °C) を想定して見積もった。表 3.2.3-10 には、本研究を通して実測した構成物質の物性値をまとめた。CVD-SiC が受ける熱応力は約 224 MPa の圧縮、SiC 基材には約 5 MPa の引張となる。この値は SiC 独自の優れた強度特性では問題がないレベルであるが、CVD 被覆は成膜時から表面での SiC 粒界でのき裂や断面での縦割りの貫通き裂が存在し、高温酸化試験後剥離又は界面破壊靭性値がほぼ 0 であったことから熱機械的信頼性はあるが耐環境性では健全性を示さなかった。

表 3.2.3-10 構成物質の物性値

物質	厚み (μm)	ヤング率 (GPa)	ポアソン比	熱膨張係数 ($\times 10^{-6} \text{C}^{-1}$)
CVD-SiC	45	196	0.17	1.0
SiC 基材	2000	368	0.17	2.0

表 3.2.3-11 には、1400°C 高温水蒸気・大気暴露後、CVD-SiC 内部 (試料 ID : TCVD-SiC-102) を高温ナノインデンテーション装置で 300°C に昇温し安定状態で計測した高温その場断面ヤング率と図 3.2.3-16 で得られた高温その場熱膨張係数測定結果を組み合わせた断面における熱応力の性能マップを示す。CVD-SiC 内部の断面での熱応力は表面から内部へと傾斜でヤング率の低下に伴い熱応力も低下する傾向が見られた。また、その値は数値解析で得られた約 224 MPa の圧縮とほぼ同程度であった。

表 3.2.3-11 1400°C 高温水蒸気・大気暴露前後の断面における熱応力の性能マップ



(4) まとめ

① 短時間連続測定による被覆の硬度・ヤング率の断面 2D イメージング

- ガス上流側から下流側への流れでの膜厚は上下段でほぼ変わらず 100 μm 程度にあるのに対し、上下抜け管では、下方向（3 次元構造体設置面方向）では、250～300 μm 程度の厚膜であり異なる微細組織を示し、硬度は約 20～25 GPa であり、ヤング率は約 240 GPa であった。
- ヒドリドカルボシランから HDMS に原料を変更することで、低温（1000 °C）側で、不均一ではあるが緻密で硬度は約 23 GPa、ヤング率は約 200 GPa を達成していた。
- 評価値を断面 2D イメージングすることでマップとして構成し京都大学にデータ供与した。

② 高温試験による被覆の健全性評価

- 高温水蒸気試験のセットアップを完了し、1400 °C・1500 °C の高温暴露（大気、水蒸気）試験に供し、高温暴露後ミクロ組織を観察することで酸化による組織と機械的物性との相関を得た。
- 1400 °C では、クラックヒーリングによって界面が SiO_2 で埋められ、熱応力から得られる熱機械的特性だけでなく耐環境性の両面で健全性が確認できた。
- 1500 °C では、界面破壊靭性値がほぼ 0 であったことから熱機械的信頼性はあるが耐環境性では健全性を示さなかった。
- 産総研が行ったヒドリドカルボシランを原料とした CVD プロセスによる被覆は事故時を想定した際の高温試験では剥離するリスクが顕在化し、被覆技術開発にフィードバックした。
- 令和 5 年度で実施した高温その場熱膨張計数測定結果とヤング率を組み合わせた熱応力の性能マップを作成し、被覆の健全性を数値計算から検証した。

3.3 プロセスインフォマティクスによる成膜技術の探索（再委託先：京都大学）

3.3.1 プロセスー被膜性能のデータ相関知識化

(1) 目的

令和4年度は、2.1全体計画(1)②、(2)①東北大学より供与されたガス流マップおよび(2)で東北大学・物材機構によって得られた性能マップを整理した。性能マップにおける各データ間の物性をデータ補完し、ガス流マップと同等の空間解像度までデータ数を向上させた。補完結果はこれまでの知見から東北大学と協議し検証した。得られたデータを、作成した機械学習プログラムに学習させた。

令和5年度は、令和4年度に引き続き、(1)②で得られたガス流マップおよび(2)によって得られた性能マップ、特に環境暴露後の物性について整理した。性能マップにおける各データ間の物性を補完し、ガス流マップと同じ解像度までデータ数を向上させた。これらのデータを、作成した機械学習プログラムに学習データとして読み込ませた。

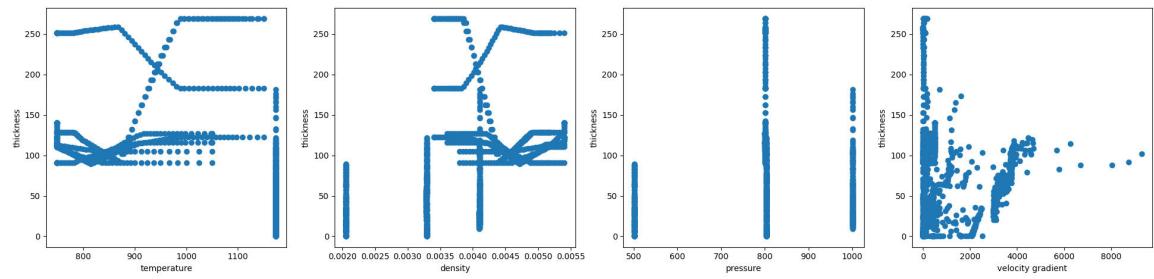
令和6年度は、令和5年度に引き続き、(1)②で得られたガス流マップおよび(2)①②③によって得られた物性データを整理する。性能マップにおける各データ間の物性を補完し、ガス流マップと同じ解像度までデータ数を向上させる。これらのデータを、作成した機械学習プログラムに学習データとして読み込ませる。

(2) ガス流（実験シミュレーション）とデータ補完後の被膜性能（実測値）の相関確認【R4～R6】

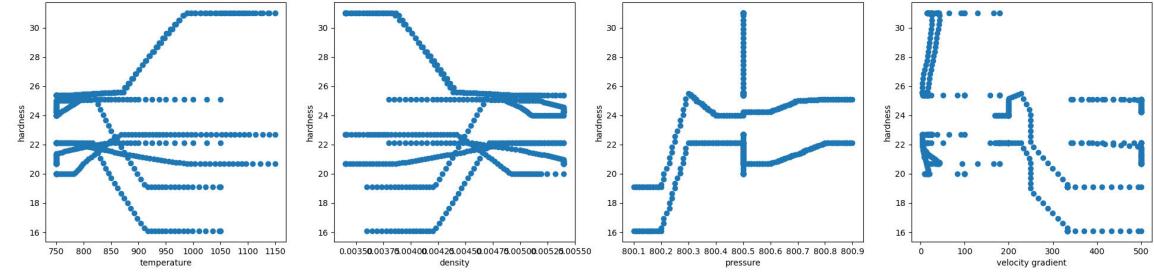
東北大学より供与されたガス流マップは産総研での成膜実験を流体シミュレートしたものであり、温度、密度、圧力、速度勾配の4つのパラメータをもっている。これらのパラメータと、東北大学、物材機構によって実験的に得られた性能マップ、被膜厚さ、せん断強度の2つのパラメータを整理し、その相関を学習させるプログラムの作成と実行を行った。性能マップは機械試験の特性上、人的・空間的制約を受け、ガス流マップに比べその解像度は低いのが一般的で、本研究でもそうなっている。機械学習のためには双方の解像度が一致していることが望ましいことから、実験値の解像度を向上すべく補完を行った。これらの補完は東北大学、物材機構とも協議し、1次もしくは2次のスプライン補完（データを多項式で補間する手法）、もしくは非線形フィッティングにより行った。本データの収集・整理は令和4年度から継続して行なっている。令和6年度においては、高解像度化によりデータ数は961点となった。令和4年度からの全てのデータをまとめると、データ数は3316点となった。

データ補完後に機械学習を行う前に入力パラメータとの間に相関が見られないか確認を行った。令和4年度から令和6年度までに整理した全てのデータについて、各入力パラメータ（温度、密度、圧力、速度勾配）に対する各出力パラメータ（被膜厚さ、硬さ、剛性率、せん断強度）の相関を図3.3.1-1に示す。図に示す通り、パラメータ同士についての相関関係は、プロットの分布が乱雑であり、明確な相関は認められていない。

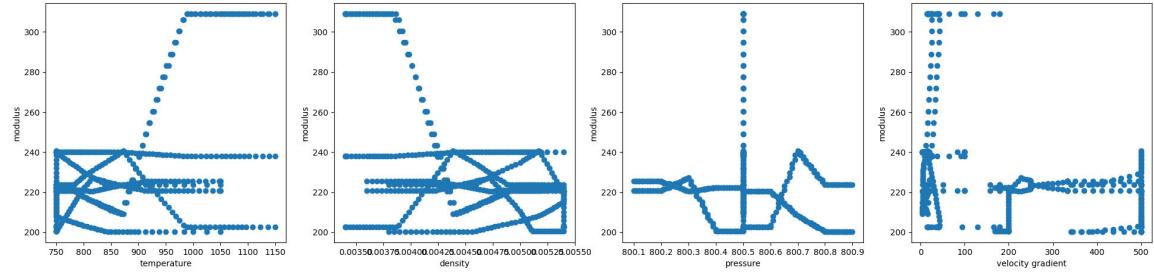
(a) Thickness



(b) Hardness



(c) Modulus



(d) Shear Stress

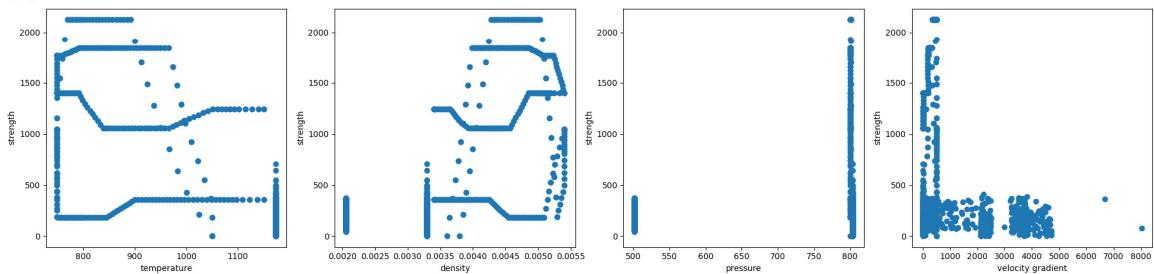


図 3.3.1-1 ガス流マップと性能マップの相関

(3) 入力データの機械学習【R4~R6】

上述のように入出力パラメータは多数あり、それぞれが複雑に関与し合うために低次元の相関関係はないようである。多次元での相関を見出すには複数のパラメータを総合的に検討して判断しなければならないが、例えば図 3.3.1-1 に示した 2 次元グラフのように可視化することが困難である。このようなデータに対し、相関を見出すとともに最適プロセス候補を提案するためのデータとすべく機械学習を行った。機械学習には Python の機械学習ライブラリの 1 つであ

る PyTorch を用いてコーディングを行った。作成するモデルは、温度、密度、圧力、速度勾配、試験環境の 5 種類のパラメータを入力値として、被膜厚さ、せん断強度といった 2 つの被膜性能値を出力する。これらの入力値は全て数値データであり、表 3.2.3-2 で示される画像データ作成前のデータを用いている。入力値は規格化を行っている。隠れ層を 1 層用いた重回帰解析を行った。ここでは、入力層に 4 ノード、隠れ層に 4 ノード、出力層に 1 ノードというシンプルな全結合モデルをまずは用いた。ノードとは、ニューラルネットワークを構成する最小単位である。ニューラルネットワークは多数のノードが相互に結合されて形成されており、それぞれのノードは入力された情報に対し、重みやバイアスを使った演算を行い、活性化関数により出力値を決定する。この出力値は次の層にあるノードに伝達され、情報が順次処理される仕組みとなっている。ノードには入力、隠れ層、出力の 3 種類があり、これらが階層的に配置されることで、データに潜む複雑な関係性やパターンを効率よく学習することが可能となる。ノード数を増やすと、モデルの表現力が向上し複雑なデータをより正確に学習できるが、過学習を起こしやすくなり、計算負荷も増加する。一方、ノード数を減らすとモデルが単純化され計算負荷が減少する反面、データの特徴を十分に捉えられず、精度が低下する恐れがある。損失関数として MSE (Mean Squared Error : 平均二乗誤差)、最適化関数として SGD (Stochastic Gradient Descent : 確率的勾配降下法) を用い、学習率を 0.01 とした。

令和 4 年度は 400 点を訓練データ、168 点を検証データとして 1000 エポック学習を行った。

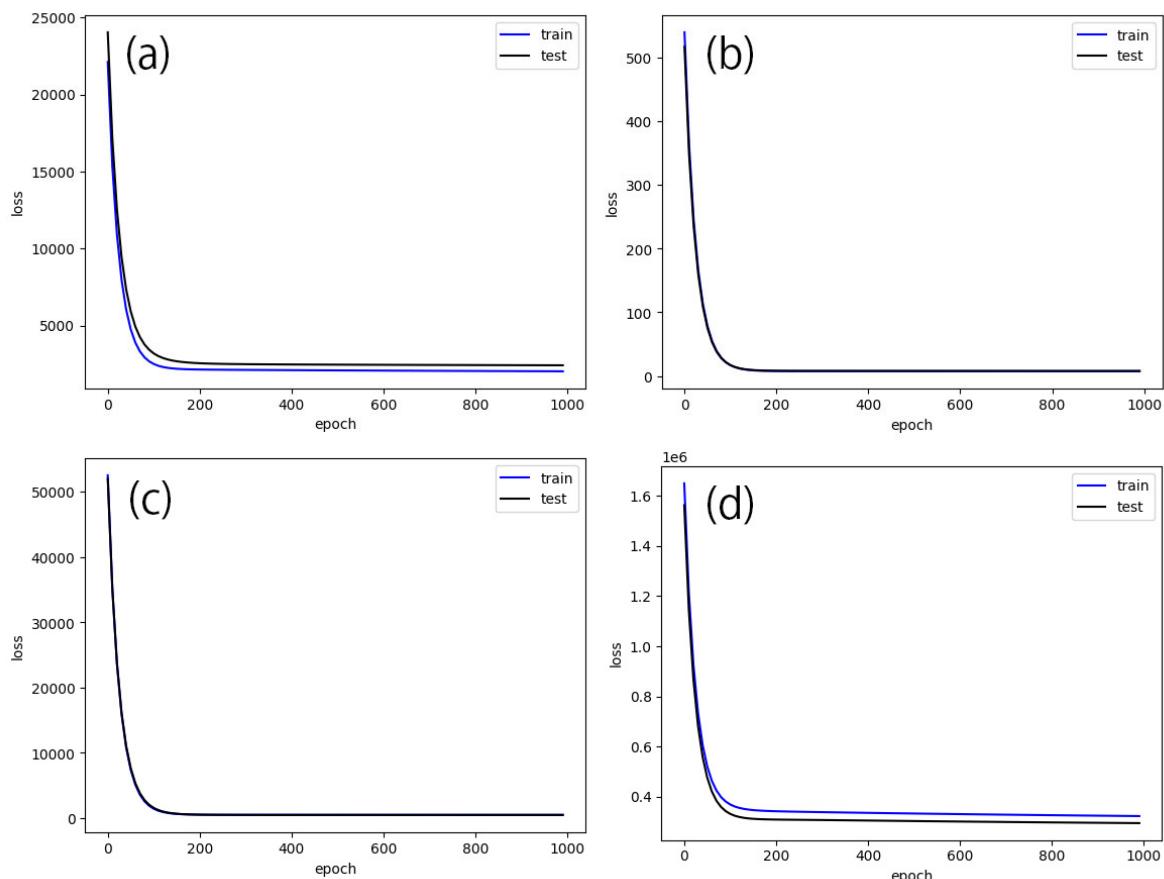


図 3.3.1-2 エポックごとの損失 : (a) 被膜厚さ、(b) 硬さ、(c) 剛性率、(d) せん断強度

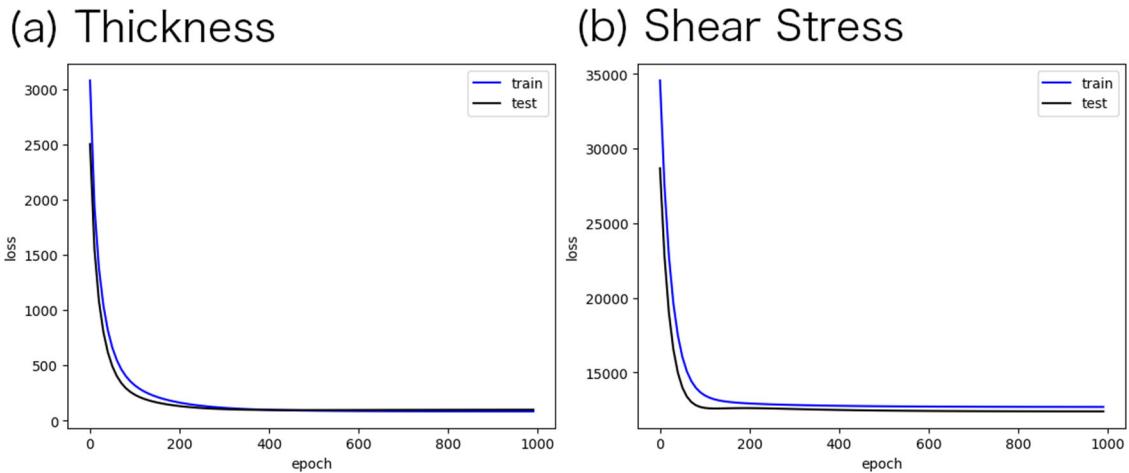


図 3.3.1-3 エポックごとの損失：(a)被膜厚さ、(b)せん断強度

エポックごとの損失を図 3.3.1-2 に示す。(a) から (d) のいずれにおいても、エポックが増すごとに損失 (loss) が減少していることが分かる。また、200 エポックあたりから損失の減少は小さく、ほぼ学習が終わっていると判断できる。

令和 5 年度はさらに整理したデータに対して機械学習を行なった。被膜厚さについては 400 点を訓練データ、82 点を検証データとして、せん断強度については 600 点を訓練データ、112 点を検証データとして、それぞれ 1000 エポック学習を行った。機械学習を行った際の、エポックごとの損失を図 3.3.1-3 に示す。(a) (b) のいずれにおいても、エポックが増すごとに損失 (loss) が減少していることが分かる。また、200 エポックあたりから損失の減少は小さく、ほぼ学習が終わっていると判断できる。

令和 6 年度は、令和 4 年度から得られた全てのデータについて、機械学習を行なった。被膜厚さについては 1300 点を訓練データ、406 点を検証データとして、せん断強度については 1300 点を訓練データ、310 点を検証データとして、それぞれ 10000 エポックの学習を行った。

機械学習を行った際の、エポックごとの損失を図 3.3.1-4 に示す。(a) および (b) のいずれにおいても、エポックが増すごとに損失 (loss) が減少していることが分かる。また、2000 エポック辺りから損失の減少は小さく、ほぼ学習が終わっていると判断できる。

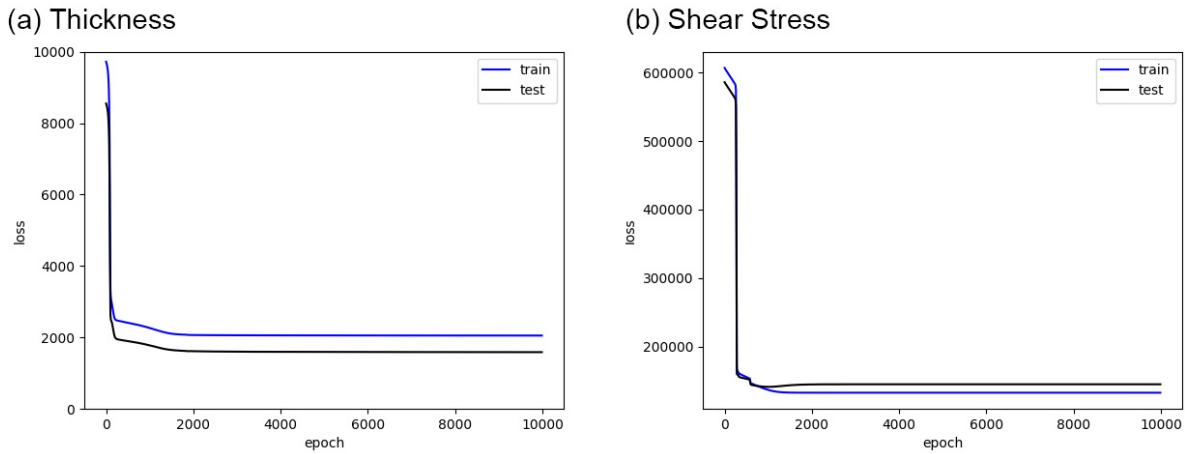


図 3.3.1-4 エポックごとの損失：(a)被膜厚さ、(b)せん断強度

(4) まとめ

東北大学より供与されたガス流マップおよび東北大学、物材機構によって得られた性能マップを整理した。

令和4年度は、(1)②、(2)①東北大学より供与されたガス流マップおよび(2)で東北大学・物材機構によって得られた性能マップを整理した。性能マップにおける各データ間の物性をデータ補完し、ガス流マップと同等の空間解像度までデータ数を向上させた。補完結果はこれまでの知見から東北大学と協議し検証した。得られたデータを、作成した機械学習プログラムに学習させた。

令和5年度は、令和4年度に引き続き、(1)②で得られたガス流マップおよび(2)によって得られた性能マップ、特に環境暴露後の物性について整理した。性能マップにおける各データ間の物性を補完し、ガス流マップと同じ解像度までデータ数を向上させた。これらのデータを、作成した機械学習プログラムに学習データとして読み込ませた。

令和6年度は、令和5年度に引き続き、(1)②で得られたガス流マップおよび(2)①②③によって得られた物性データを整理した。性能マップにおける各データ間の物性を補完し、ガス流マップと同じ解像度までデータ数を向上させた。これらのデータを、作成した機械学習プログラムに学習データとして読み込ませた。

3.3.2 AI による最適プロセス候補の提案

(1) 目的

令和4年度は、R3 終了原シス課題によって得られた平面被膜データを用いて、プロセス-被膜性能のデータ相関の学習におけるAIモデルを作成した。また、機械学習に必要な計算機を導入し、計算環境の整備を行った。

令和5年度は、令和4年度に整理した学習データについて機械学習を進めるとともに、学習時間の短縮や予測精度の向上を目指したAIモデルの改良を行った。また、令和5年度得られた学習データも含めて機械学習を進め、現時点におけるAIによる最適プロセス条件の提案も行った。

令和6年度は、これまでに整理したすべての学習データについて機械学習を進めるとともに、学習時間の短縮や予測精度の向上を目指した、より高効率・高精度なAIモデル構築を目指して改良を行う。また、得られたすべての学習データも含めて機械学習を進め、AIによる最適プロセス条件の提案も行う。

(2) 計算機の導入と計算環境整備【R4】

本研究に供する目的で導入した計算機を図 3.3.2-1 に示す。機械学習には相当数のデータセットが必要になることに加え、ニューラルネットワークと呼ばれる計算モデルの最適化を目指して反復計算を行う必要がある。GPU を用いた計算の高速化は必要不可欠であるため、GPU 搭載モデルを選択している。



図 3.3.2-1 機械学習用に導入した計算機および計算環境

(3) 平面皮膜データを用いた AI モデル作成【R4】

R3 終了原シス課題によって得られた平面皮膜データを用いてプロセス-被膜性能データ相関の学習を行った。平面皮膜データは、成膜条件として Laser Power、Deposition Temperature、Pressure などの 24 種類のパラメータと、成膜結果の善し悪しを示す被膜性能結果 (Good、Bad の 2 段階評価) についてのデータがまとめられている。総データ数は 48 である。

機械学習に供する前に、任意の 1 つもしくは 2 つのパラメータだけで相関が見られないか確認を行った。図 3.3.2-2 に、横軸に各成膜パラメータ、縦軸に被膜性能 (total evaluation. Good:1、Bad:0) をプロットしたものを見ると、成膜パラメータとして 1st Laser Power Density (W/cm^2) に対して被膜性能 (total evaluation) の相関を示すグラフを見ると、なんら相関が見られないことが分かる (Power Density に比例して被膜性能も比例するわけでも反比例するわけでもなく、また特定の Power Density に対して良い被膜性能が見いだされるわけでもない)。その他のパラメータも同様で、1 条件を抜き出すだけでは被膜性能との相関を得られないことが分かった。

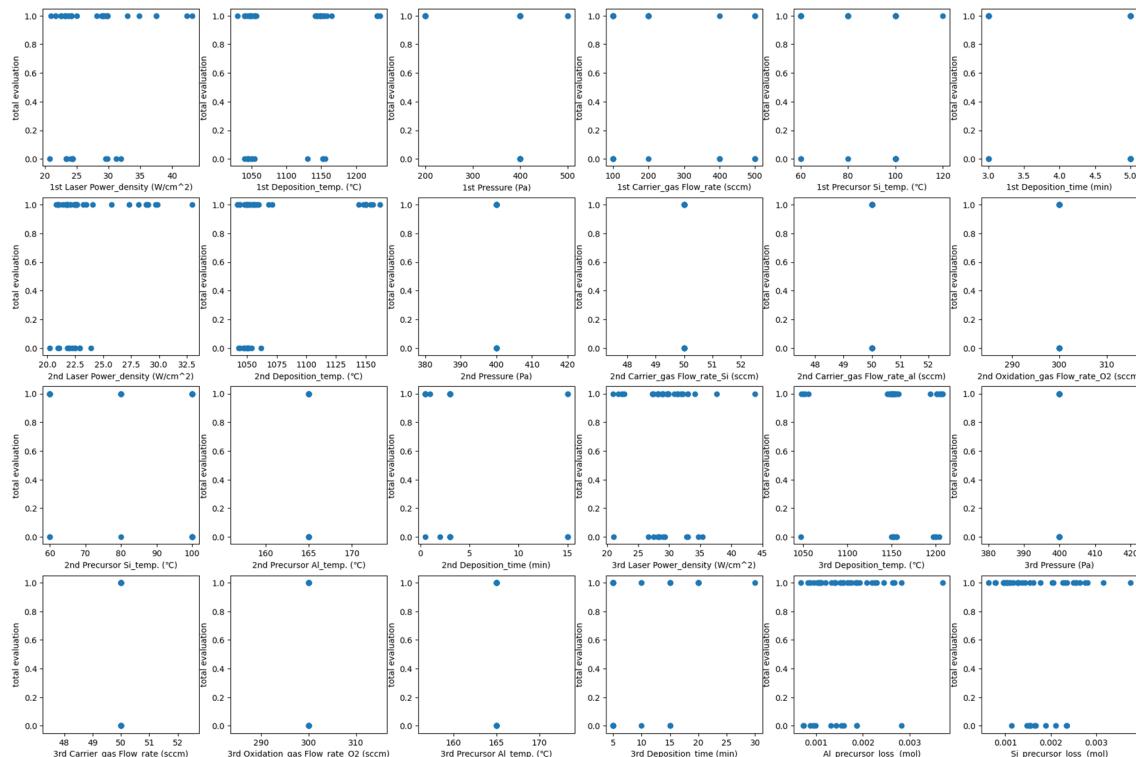


図 3.3.2-2 プロセス-被膜性能の相関 (1 プロセス条件)

次に、2 条件に対する被膜性能結果についても検討した。図 3.3.2-3 に、2 条件 (縦軸、横軸) に対して被膜性能 (Good : 赤、Bad: 青) を表したグラフについて任意に抜き出した 5 つについて示す。どのグラフを見ても相関を見出すことはできない。ここに示すものも含め、トータルで $24C2=276$ の組み合わせについて調べたが、相関を示す組み合わせは存在しなかった。

以上のことから、被膜性能の善し悪しを見出すには少なくとも 3 以上のパラメータを総合的に検討し判断しなければならない事が分るが、その組み合わせ数は膨大であり、またグラフのよ

うに可視化することも困難である。

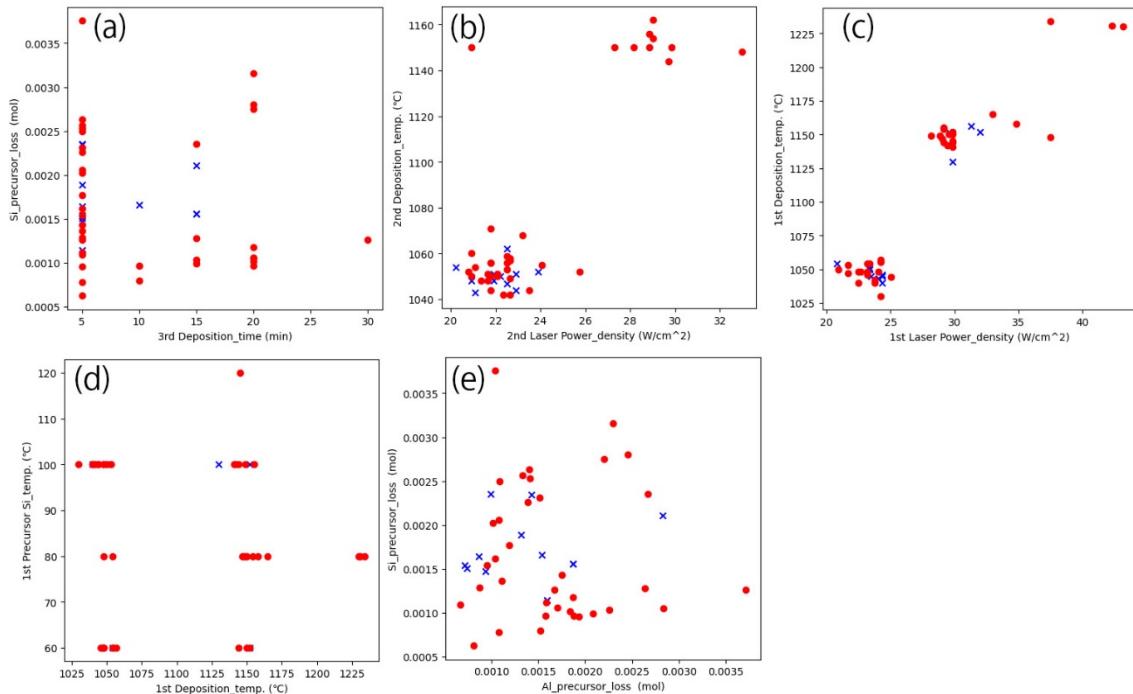


図 3.3.2-3 プロセス-被膜性能の相関 (2 プロセス条件)

このようなデータに対し、機械学習を用いて相関を見出し、最適プロセス候補提案の可能性について検討した。機械学習にはPythonの機械学習ライブラリの1つであるPyTorchを用いてコーディングを行った。図3.3.2-4に示すようなニューラルネットワークを作成した。24種類のパラメータ(成膜条件)を入力値として、被膜性能の予測値を出力するモデルである。入力値は各パラメータのレンジを同一とするため、規格化を行っている。隠れ層とノードの数については、まずは隠れ層を1層、ノードの数を24とした。48のデータのうち、30を訓練データ、18を検証データとして10000エポック学習を行った。なお、R3終了原シス課題によって得られた平面皮膜データはSiCベースコート、ムライト中間層、アルミナトップコートの3層より形成されており、図中の1st~3rd layerはそれぞれ各層の成膜条件に対応している。

機械学習について、エポックごとの損失および精度を図3.3.2-5に示す。図3.3.2-5(a)に示すように、訓練データ(train)の値がエポックを追うごとに小さくなっている事が分かる。これは学習が進んでいることを示している。これに対して検証データ(test)については、800エポックあたりを境に損失が大きくなっている、これは過学習の傾向を示していることが分かる。一方で、精度については図3.3.2-5(b)に示すように、訓練データ(train)については、6500エポック以降、100%の精度、例えばある成膜パラメータを実験した範囲内の値で入力するとその被膜がgoodかbadかを確実に判断できる精度、となっており完全に分類が可能である(24のパラメータと被膜性能について相関がある)ことを示している。一方、検証データの精度は75%となっており、24の成膜条件をランダムに探索することと比較すると、十分な精度を与えると考えることができる。例えば、基板温度:1050 °C、プレカーサー圧力:400 Pa、キャリアガス速度:100 sccm、プレカーサー温度:60 °Cとした場合は成膜に失敗するが、基板温度

を変更せずにプレカーサー圧力を 200 Pa、キャリアガス速度を 200 sccm、プレカーサー温度を 100 °C にした場合は成膜に成功するという回答が AI によって得られている。

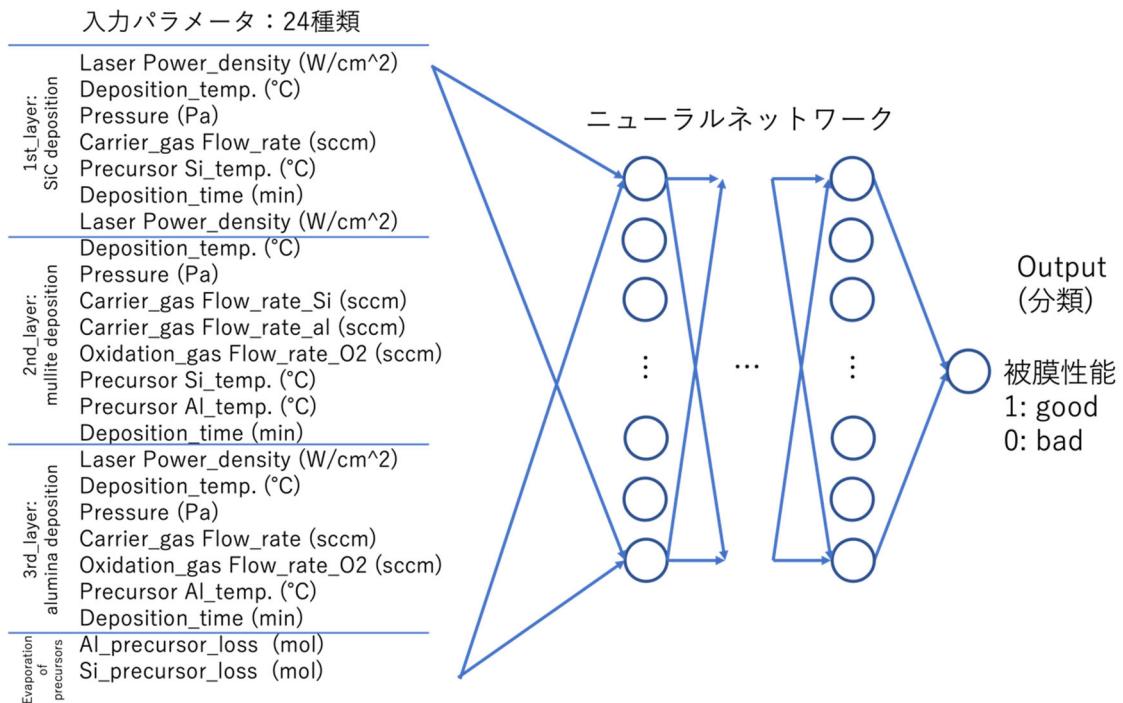


図 3.3.2-4 機械学習に用いた計算モデル

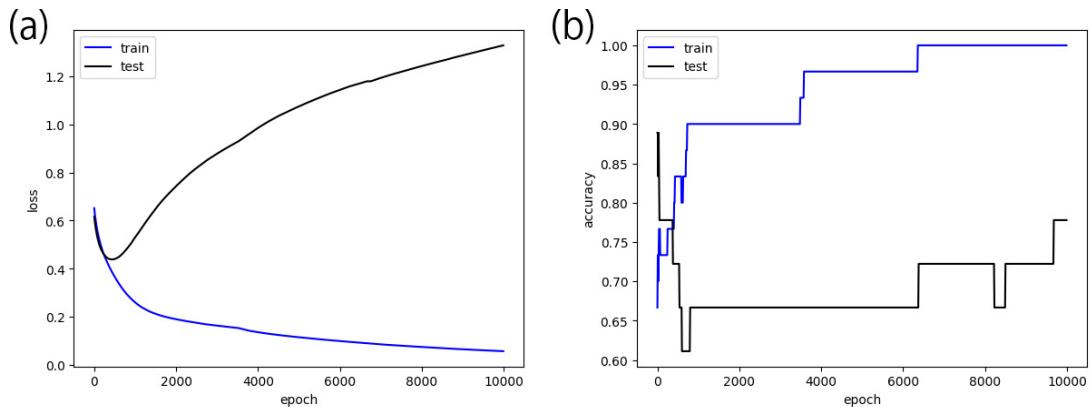


図 3.3.2-5 エポックごとの(a)損失、および(b)精度

今回、隠れ層を 1 層、ノード数を 24 とかなりシンプルな計算モデルを用い、またデータ数も 48 と機械学習としてはかなり少ない入力値での学習を行ったが、被膜性能の分類が可能であり、また、検証精度も 75 % と十分な値を得ることができた。計算モデルやハイパーパラメータ等を探索することでより精度を上げることは可能であり、AI による最適プロセス候補の提案の可能性を見出すことができた。

(4) AI モデルの改良【R5～R6】

令和 4 年度までに、温度、密度、圧力、速度勾配の 4 つの入力パラメータに対して、被膜厚

さ、硬さ、ヤング率、せん断強度の4つのパラメータをそれぞれ予測する機械学習モデルを作成した。令和5年度は、本機械学習モデルの改良を行った。隠れ層や各層におけるノードの数を適切に調整することで、予測精度の向上をはかった。表3.3.2-1に、改良を行った代表的なモデルとその誤差について示す。モデル列の数字の組み合わせは、層の数と各層のノード数を示している。例えば、4-8-4-2-1であれば、全5層で各層のノード数が1層目から5層目まで4個（入力層）、8個、4個、2個、1個（出力層）であることを示している。入力値は規格化を行い、重回帰解析を行った。568点のデータのうち、400点を訓練データ、168点を検証データとして1000エポック学習を行った。損失関数として平均二乗誤差(MSE)、最適化関数として勾配降下法(SGD)を用い、学習率を0.01とした。

モデルによって誤差(Loss)の値が増減していることが分かる。特に、層の数やノード数を無闇に増やしても良い結果（小さいLoss）が得られるわけではないことが分かる。もっとも小さなLossを与えるモデルについて表中オレンジ色で示している。被膜厚さ、硬さ、ヤング率、せん断強度それぞれについて、適切なモデルが異なることが分かった。被膜厚さは4-32-16-8-4-2-1モデル、硬さは4-2-1モデル、ヤング率は4-16-8-4-2-1モデル、せん断強度は4-2-1モデルが最適である。令和5年度は、これらのモデルを利用し最適プロセス条件の探索を行なった。

表3.3.2-1 改良モデルにおける誤差評価

モデル	Thickness		Hardness		Modulus		Shear Stress	
	Loss (Train)	Loss (Test)	Loss (Train)	Loss (Test)	Loss (Train)	Loss (Test)	Loss (Train)	Loss (Test)
4-1	2024	2414	7.60	8.25	481	442	407239	354716
4-2-1	1703	2133	6.80	6.91	435	419	300970	277515
4-4-2-1	1687	2116	6.57	6.99	427	416	407658	355459
4-8-4-2-1	1621	2114	6.62	7.05	418	412	407247	354768
4-16-8-4-2-1	2956	3413	6.55	7.44	416	409	407247	354768
4-32-16-8-4-2-1	1689	2023	6.63	7.42	702	688	407247	354767
4-64-32-16-8-4-2-1	2956	3413	6.58	7.07	702	688	407328	354954

令和6年度はさらにデータ点数が増加したため、これまでに整理したすべての学習データについて機械学習を進めるとともに、学習時間の短縮や予測精度の向上を目指したより高効率・高精度なAIモデル構築を目指して改良を行った。隠れ層や各層におけるノードの数を適切に調整することで、予測精度の向上を図った。表3.3.2-2に、改良を行った代表的なモデルとその誤差について示す。入力値は規格化を行い、重回帰解析を行った。被膜厚さについては1300点を訓練データ、406点を検証データとして、せん断強度については712点のデータのうち1300点を訓練データ、310点を検証データとして、それぞれ10000エポックの学習を行った。損失関数としてMSE、最適化関数としてSGDを用い、学習率を0.01とした。

モデルによって誤差(Loss)の値が増減していることが分かる。特に、層の数やノード数を無闇に増やしても良い結果（小さいLoss）が得られるわけではないことが分かる。最も小さなLossを与えるモデルについて表中オレンジ色で示している。被膜厚さ、せん断強度それぞれについて、

適切なモデルが異なることが分かった。被膜厚さは 4-64-32-16-8-4-2-1 モデル、硬さは 4-2-1 モデル、ヤング率は 4-16-8-4-2-1 モデル、せん断強度は 4-4-2-1 モデルが最適である、令和 6 年度はこれらのモデルを利用し、最適プロセス条件の探索を行った。また、計算時間短縮のためコードの改良を行った。データの保持形式や読み込み処理、ループ内処理の工夫等の改善を積み上げた結果、最終的に約 2 % の計算速度の向上を達成した。

表 3.3.2-2 令和 6 年度改良モデルにおける誤差評価

モデル	Thickness		Shear Stress	
	Loss (Train)	Loss (Test)	Loss (Train)	Loss (Test)
4-1	2761	2180	161657	156967
4-2-1	2155	1702	132498	144819
4-4-2-1	2054	1590	90423	93072
4-8-4-2-1	927	958	360626	339778
4-16-8-4-2-1	896	962	360649	339800
4-32-16-8-4-2-1	4229	3792	361490	340643
4-64-32-16-8-4-2-1	846	926	360618	339769

(5) 最適プロセス条件の提案【R5～R6】

これまでに学習したモデルを使って、AI モデルによる最適プロセス条件の提案を行う。入力パラメータは、温度、密度、圧力、速度勾配の 4 つに対し各出力が得られることになるため、グラフ上に結果をプロットした場合は 5 次元空間におけるプロットとして表される。しかしながら、我々は 3 次元までしか認識できないため、入力値のうち圧力と密度を固定して、入力値 2 つ（温度、速度勾配）に対して各出力 1 つの 3 次元プロットとして本結果を可視化することとした。

令和 5 年度においては、流体シミュレーションによって得られた圧力は 800.1 ～ 800.9 Pa の範囲と極小さな範囲であったため、平均値の 800.5 Pa を固定して用いた。密度は 0.0034～0.0054 kg/m³ の範囲で得られており、0.0034、0.0044、0.0054 kg/m³ の 3 つの値を代表して可視化に用いた。固定した圧力、密度に対して、温度、速度勾配、各出力パラメータ（被膜厚さ、硬さ、ヤング率、せん断強度）をプロットした 3 次元予測曲面を図 3.3.2-6 に示す。

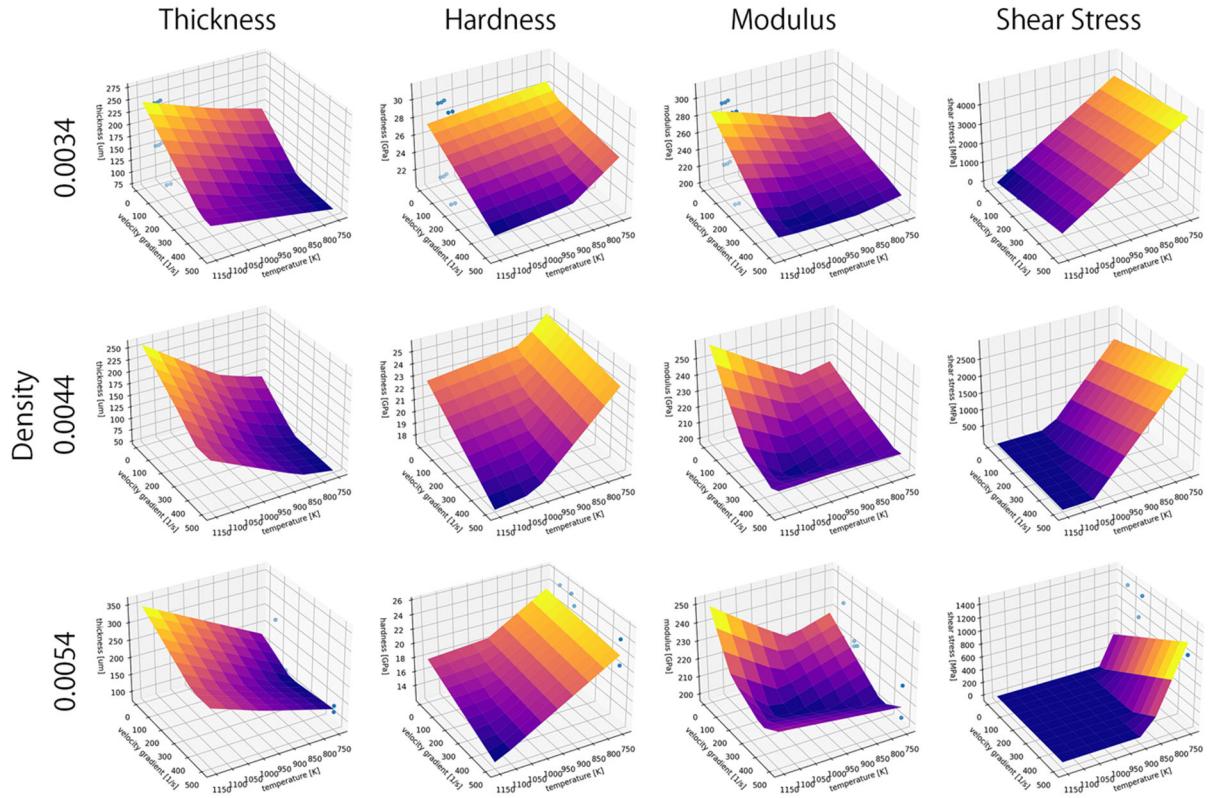


図 3.3.2-6 機械学習によって得られた予測曲面【R5】

図 3.3.2-6 より、それぞれの出力パラメータに対して異なる傾向が見られることが分かる。密度が 0.0034 kg/m^3 のとき、厚さは速度勾配が小さいほど、温度が高いほど増加する。硬さは、速度勾配が小さいほど、温度が小さいほど増加する。ヤング率は速度勾配が小さい時と大きい時で温度依存性が異なる。速度勾配が 0 s^{-1} のとき、温度が低いほどヤング率は小さくなるが、速度勾配が 500 s^{-1} のとき、温度が小さくなるにしたがって、ヤング率はわずかながら増加する。せん断強度は、速度勾配が大きくなるほど、温度が小さくなるほど、増加する。そして、これらの傾向は密度が変わるにしたがってわずかに変化していることが分かる。密度が 0.0054 kg/m^3 のとき、硬さの傾向は 0.0034 kg/m^3 と変わらないが、その変曲点が高温側にシフトしている。ヤング率については、速度勾配 300 s^{-1} 、温度 1000 K 付近で極小値を取ることが分かる。せん断強度については、高温側において 0 MPa となっているが、これはデータが不足しており正しく予測値が得られていないことに起因すると思われる。

これらの結果から、最適プロセス条件について提言を行うとするならば、まず各出力パラメータの傾向はそれぞれ異なり、中にはトレードオフの関係にあるものもあるということに注意しなければならない。速度勾配が一定の時、被膜厚さは温度が高いほど増加するが、硬さは減少する。被膜厚さを優先するならば、速度勾配は小さくかつ温度は高くする必要がある。硬度やせん断強度を優先するならば速度勾配は小さくかつ温度は低くする必要があるだろう。これらの結果を含め、現時点で機械学習が予測した最適プロセス条件について、東北大学、物材機構、産総研に提案・フィードバックを行った。

令和 6 年度においては、各圧力、各密度に対して、温度、速度勾配、各出力パラメータ（被膜

厚さ、せん断強度)をプロットした3次元予測曲面として結果をまとめた。図3.3.2-7、図3.3.2-8に各予測曲面を示す。

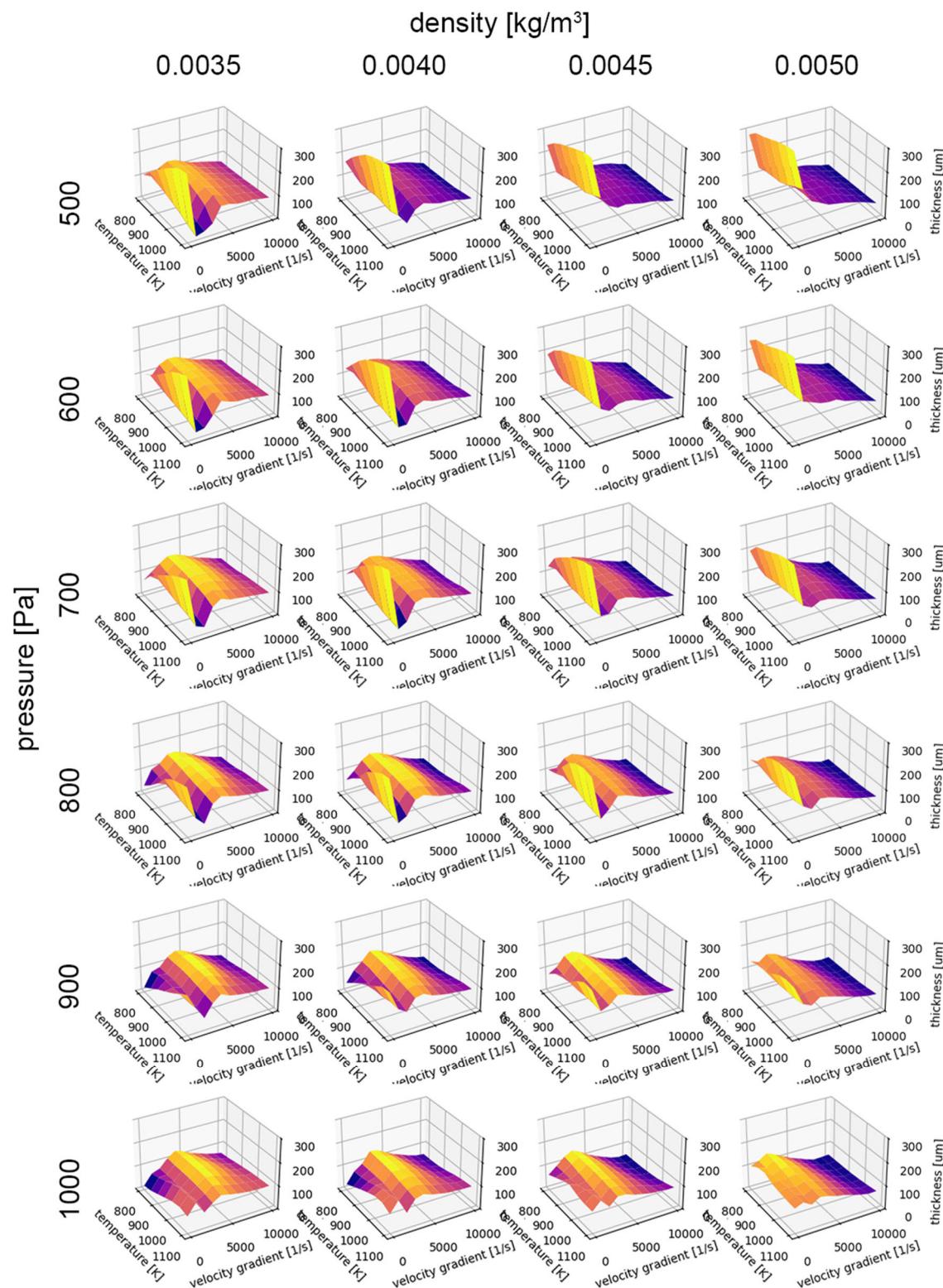


図3.3.2-7 機械学習によって得られた予測曲面（被膜厚さ）【R6】

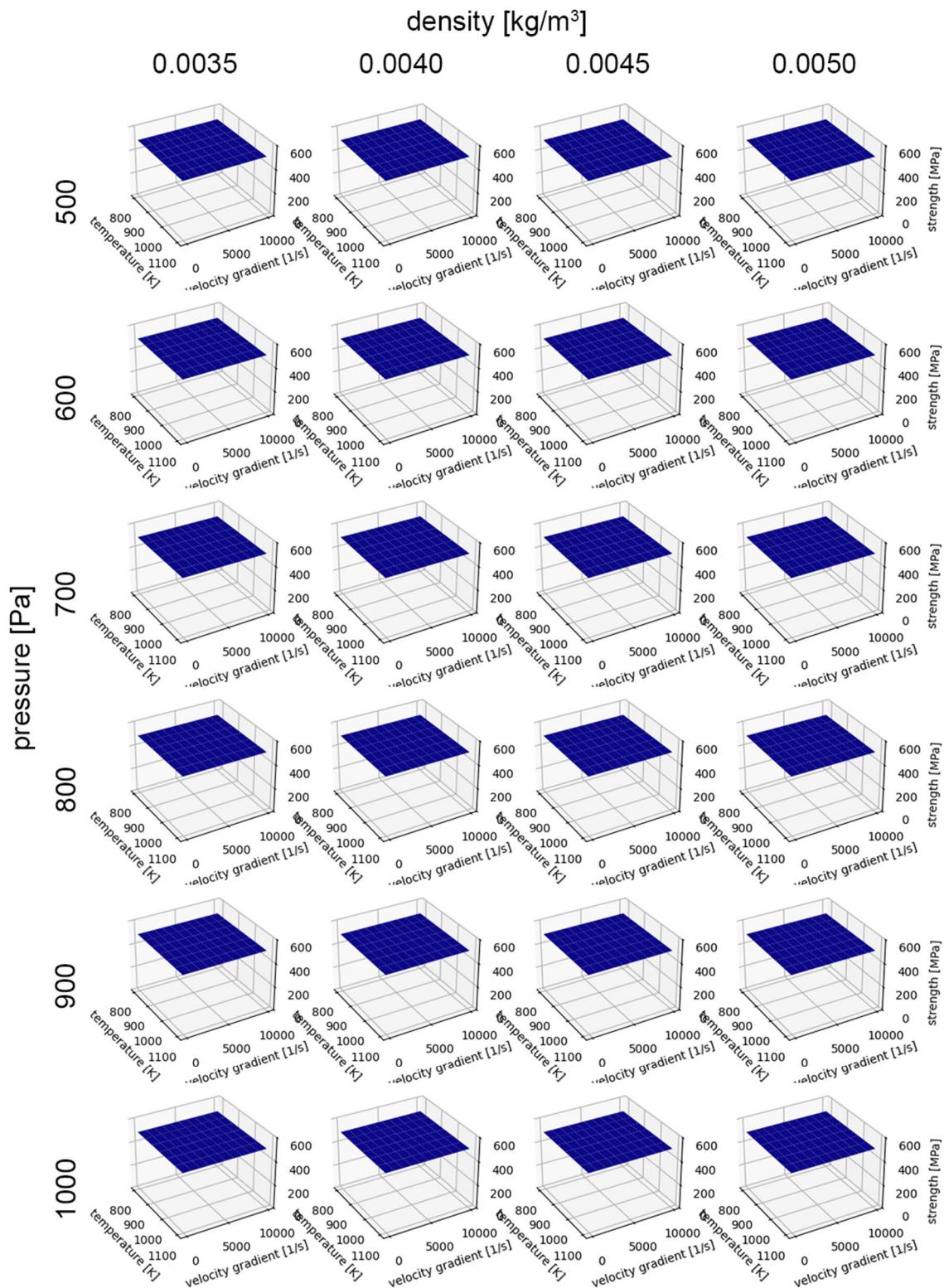


図 3.3.2-8 機械学習によって得られた予測曲面（せん断強度）【R6】

図 3.3.2-7 より、異なる密度と圧力に対して異なる被膜厚さの温度・速度勾配依存性が見られることが分かる。例えば、密度 500 kg/m^3 、圧力 0.0050 Pa の場合、被膜厚さはどの温度においても、速度勾配に対して単調減少する。密度 700 kg/m^3 、圧力 0.0040 Pa の場合、被膜厚さはどの温度においても、ある速度勾配に対して最小値を取り、その前後で増加することが分かる。また、密度 1000 kg/m^3 、圧力 0.0050 Pa の場合、被膜厚さはどの温度においても、ある速度勾配に対して最大値を取り、その前後で減少することが分かる。一方、密度 900 kg/m^3 、圧力 0.0040 Pa の場合、被膜厚さは温度によって、ある速度勾配に対して最大値を取る場合と最小値を取ったのち最大値を取るなど、様々な依存性を示すことが分かる。このように、たかだか 4 つの入力パラメータをとった場合でさえ、成膜条件依存性は実に様々で非常に複雑である。これらを 1 つ 1 つ実験で明らかにしたり、技術者のノウハウや経験に頼って見つけ出すことは極めて困難であり、機械学習による系統的予測曲面の生成は最適な成膜条件探索において効果的な手法であることが明らかである。

一方で、図 3.3.2-8 より、せん断強度は今回探索した範囲では各入力パラメータに対する依存性は認められなかった。これは、成膜さえすればその構造等に違いのない一様な被膜を得られていることを示していると考えられる。

これらの結果から、最適プロセス条件について提言を行うとするならば、なるべく平坦な予測曲面が得られた条件で成膜することが成膜の成功率を上げることにつながると言える。なぜなら、実際の実験系では様々な誤差や環境因子の変化の影響を受けるからである。図 3.3.2-7 中において、密度 700 kg/m^3 、圧力 0.0035 Pa 、温度 1100 K の場合、低い速度勾配領域において実際に急峻な被膜厚さの変化が見られる。このような条件を狙って成膜を行うためには、かなりシビアな実験環境が求められ、現実的ではない。密度 1000 kg/m^3 、圧力 0.0050 Pa の場合、被膜厚さの温度・速度勾配依存性はそれほど高くなく、成膜をコントロールしやすく最適な条件であると言える。もっとも、このような最適条件がどのような実験系で実現できるか（温度やガスの導入量を決定するか）については、AI の出した最適条件に合うように、流体シミュレーションを再び行うことが必要である。場合によっては、対象とする構造体の設計の変更や CVD 装置の構成（ヒーターの場所や細かな流路・ガス流量の制御装置の導入など）の変更が必要になると考えられる。また、現時点では AI の入力値は、3.3-1 ページで示すように、温度、密度、圧力、速度勾配の 4 つのパラメータである。これらは表 3.3.1-3 のようなインプットと炉形状をもとに流体シミュレーションすることで試験片の各部において得ることができる。よって、3.1.1-3 のような実験系の設定条件をそのままインプットとして入力することはできないことにも注意を要する。

これらの結果を含め、現時点で機械学習が予測した最適プロセス条件について、東北大学、物材機構、産総研に提案・フィードバックを行った。

(6) まとめ

令和 4 年度は、R3 終了原シス課題によって得られた平面被膜データを用いて、プロセス-被膜性能のデータ相関の学習における AI モデルを作成した。また、機械学習に必要な計算機を導入し、計算環境の整備を行った。

令和 5 年度は、令和 4 年度に整理した学習データについて機械学習を進めるとともに、学習時

間の短縮や予測精度の向上を目指した AI モデルの改良を行った。また、令和 5 年度に得られた学習データも含めて機械学習を進め、現時点における AI による最適プロセス条件の提案も行った。

令和 6 年度は、これまでに整理したすべての学習データについて機械学習を進めるとともに、学習時間の短縮や予測精度の向上を目指した、より高効率・高精度な AI モデル構築を目指して改良を行った。また、得られたすべての学習データも含めて機械学習を進め、AI による最適プロセス条件の提案も行った。

3.4 3次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価

(1) 目的

令和5年度は、令和6年度に実施予定のモックアップデザインをこの時点で得られているAI最適化プロセス条件にて作製可能な範囲で決定した。これまでの試験片より大型かつ細管長さが大きいモックアップの試験用に、高温水を細管内部までループできるよう東北大学金属材料研究所が所有するオートクレーブ装置の改良を実施した。

令和6年度は、AIによる成膜プロセス最適化を施した3次元SiC製モックアップに対し、オートクレーブ試験(320°C、1000時間)および大気暴露(1000°C、100時間)を実施し、本研究で得られた3次元被覆技術の成立性を実証する。

(2) デザインの最適化【R5~R6】

令和5年度までの実験結果、および機械学習からのプロセスインフォマティクス検討結果から、SiCの結晶化とそれに伴う被膜性能の向上に最も重要と考えられる高いプロセス温度はむしろ必須ではなく、特定の温度範囲であれば膜厚と強度を両立することが可能であることが分かった。しかしながら、同時に成膜温度よりも顕著に成膜の成否に関わるプロセス条件として、最低限必要なガスの流量が存在することが示唆された。すなわち、他のプロセス条件が成膜条件を満足していても、複雑な形状に起因する細管内部での局所的なガス流の欠損が被膜性能の著しい低下をもたらしていることが明らかになった。ガス流が十分であればプロセス条件はやや寛容になり被膜性能の顕著な向上が可能であることを実験的に確認するため、ここでは細管内部ガス流量を可能なだけ増加させることを目的としたデザインを考案した。

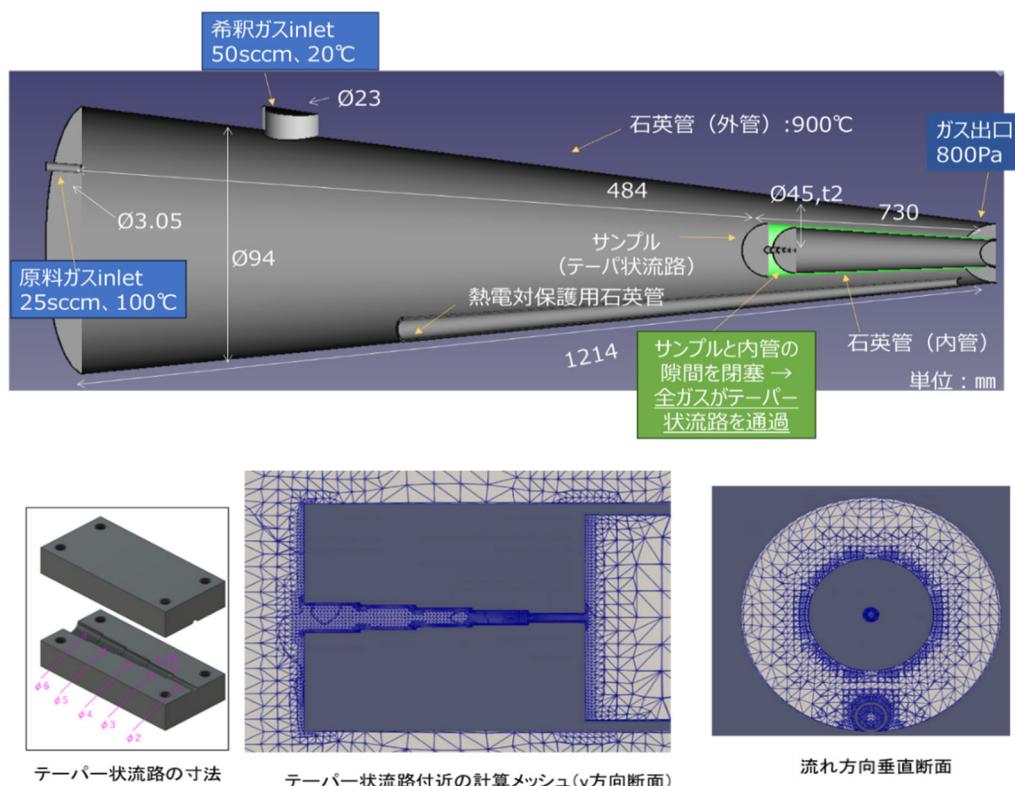


図3.4-1 ガス流を細管内部に限定した仮想試験片モデルとCVD試験イメージ

図 3.4-1 は、試験片 (TCVD-SiC-105) を用いてガス流を細管内部のみに限定した場合を仮想モデルとしてガス流の計算を行った計算条件を示している。また、図 3.4-2 はその計算結果である。図 3.4-2 の上図は速度の大きさ分布 (zx 面 : 鉛直方向断面) を、下図は流線 (zx 面 : 鉛直方向断面) をそれぞれ示している。シミュレーション結果によればガスはテーパー状流路の上流側で細管入口に集まり、流路中を流れ、下流出口から流れ出て石英管 (内管) 内を広がりながら流れることが分かる。また、ガスはテーパー状流路の上流側で流路入口に集まり、流路中を流れ、下流出口から流れ出て石英管 (内管) 内を広がりながら流れている。

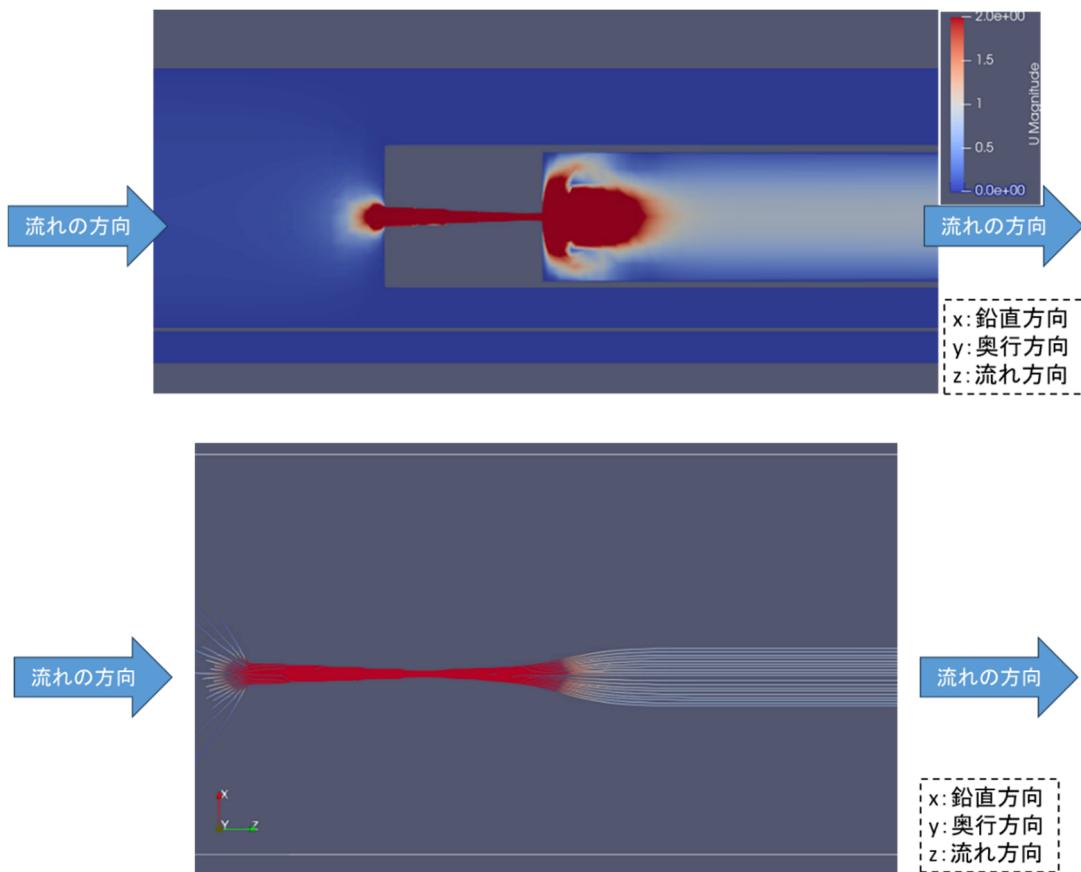


図 3.4-2 ガス流を細管内部に限定したモデルのガス流シミュレーション結果

令和 6 年度は、3.1.2 項の「原料ガス流の 3 次元シミュレーション解析」で検討したコールドウォール CVD とホットウォール CVD (熱 CVD) のガス流解析結果の比較、およびサンプル内の詳細なガス流解析を踏まえて、ガスの密度勾配を生じるバックステップ流れを内部に誘起できるクロス管を有する 20 mm 立方体試験片をモックアップ試験片として採用することを決定した。

(3) オートクレーブ装置の改良【R5】

オートクレーブ腐食試験は、オートクレーブという内部を高温高圧にできる装置を用いて、原子炉環境を模擬した環境下での試験片の腐食を行う試験方法である。今回用いた試験装置の実際の写真と概要図を図 3.4-3、図 3.4-4 に示す。本実験で用いた試験装置は株式会社

AKICO 製のミニオートクレーブ (MAC-100A) に、ポンプおよびヒーターを接続して給排水が行えるように改造したものである。水は給水用のタンクからポンプによって 0.41 L/h の速度で汲み上げられ、ヒーターで設定した温度に温められてからオートクレーブ内へ流入し、オートクレーブ内のヒーターによってより高い温度に温められる。その後、オートクレーブから熱交換器に入り、チラーからの冷却水によって冷やされてから排水用のタンクに排水される。改造前の装置では試験中、水を攪拌できるようにプロペラ式の攪拌機を設置していたが、ループ式にしたことによりこれを排し、これまでの試験片より大型かつ細管長さが大きいモックアップの試験にも細管内部の水を含めて循環しながら利用できるようになった。また、V1 および V2 を閉じることでループをしなくても利用が可能である。本装置は既に令和 5 年度の試験で使用しており、細管内部にまで新鮮な高温水が到達することを確認している。

装置内温度、装置内圧力、熱交換器上部温度、熱交換器下部温度、チラー水温度の計測・記録のために、絶縁多チャンネルデータロガー (midi LOGGER GL840、GRAPHTEC 株式会社製) を設置した。また、あらかじめ設定された範囲を外れる値が計測された時にアラートメールが送信されるように設定した。加えて、2 台のネットワーク Wi-Fi カメラを用いた映像による監視も行える仕様とした。ロガーとカメラによる監視から緊急停止が必要になった場合に備えて、停止ボタンを押す遠隔操作スイッチを設置した。

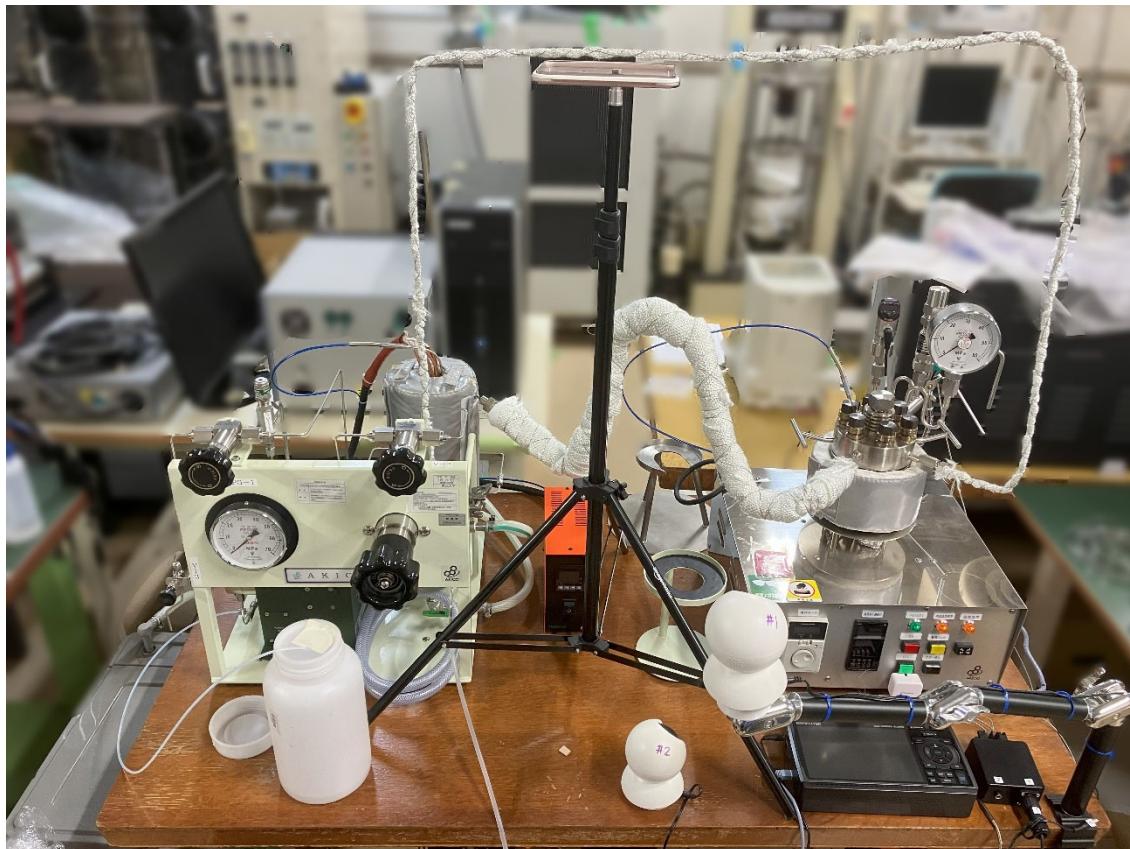


図 3.4-3 改良したオートクレーブ試験装置の外観写真

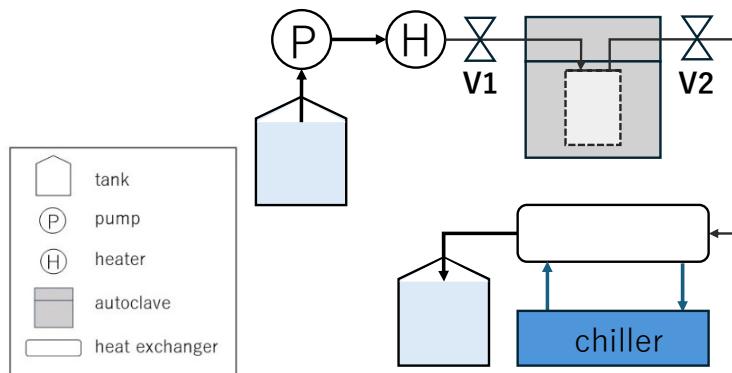


図 3.4-4 改良したオートクレーブ試験装置の概要図

(4) SiC モックアップ試験片の腐食試験結果【R6】

SiC モックアップ試験片（1辺 20 mm 立方体、細管径 5 mm、細管形状：90 度エルボー形状を含む流路構造体）に対して、産総研にて HDMS (Hexamethyldisilane) を原料として 945 °C にて AI により最適化された成膜条件で熱 CVD した試験片に対し、320 °C、12 MPa、1000 時間の条件で高温高圧水腐食試験をした結果を図 3.4-5 に示す。写真からは腐食後も、ダメージはあるものの被膜は試験片表面に残存していることが分かる。

上記の SiC モックアップ試験片と同条件で作製した試験片に、産総研にて HMDS を原料として 945 °C にて製膜した試験片（図 3-1.1-11、12 に対応）に対して、腐食試験前後で被膜の界面剥離せん断強度を測定した。その結果は、図 3.4-6 に示した評価値を性能マップとして構成し、(3)①京都大学にデータ供与した。データの解釈は機械学習に任せるところではあるが、人間に目にはばらつきが大きく場所による際は顕著で無いよう見える。また、図 3.4-7 に示した箱ひげ図において、腐食試験後に強度が低下する傾向があることが認められる。しかしながら、外れ

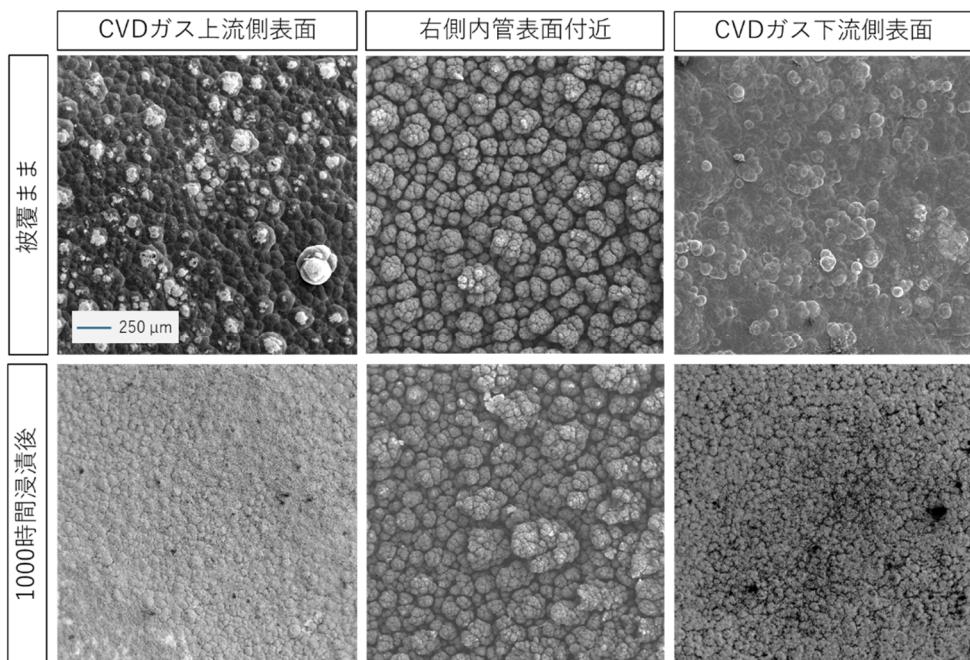


図 3.4-5 被膜あり SiC モックアップ試験片の腐食前後の表面

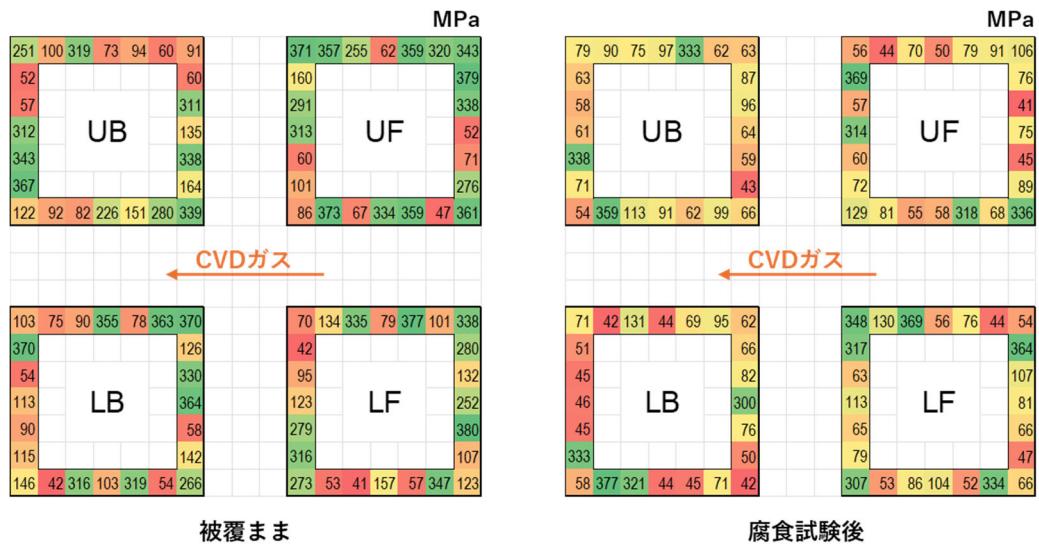


図 3.4-6 SiC モックアップ試験片の腐食前後の界面剥離せん断強度マップ

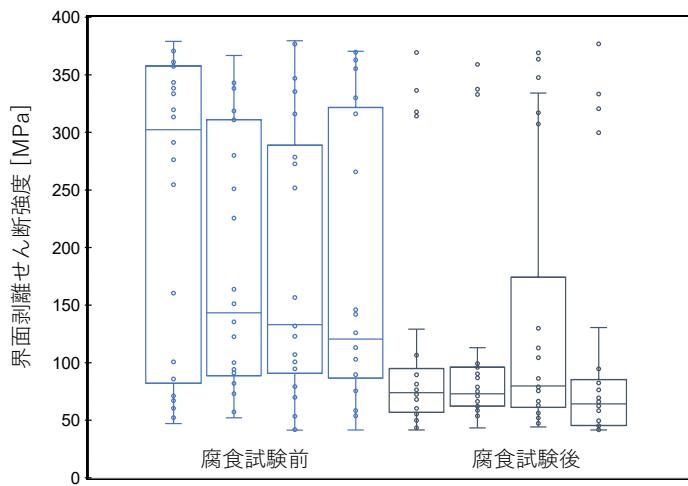


図 3.4-7 SiC モックアップ試験片の腐食前後の界面剥離せん断強度値として腐食試験後も大きな界面せん断強度を示す場所もあることが分かる。

(5) SiC モックアップ試験片の酸化試験結果【R6】

SiC モックアップ試験片（1辺 20 mm 立方体, 細管径 5 mm, 細管形状：90 度エルボー形状を含む流路構造体）に対して、産総研にて HMDS を原料として 945 °C にて製膜した試験片に対し、1000 °C、100 時間の条件で大気暴露試験をした前後の界面剥離せん断強度試験結果の評価値を性能マップとしたものを図 3.4-8 に示す。

また、図 3.4-9 に示した箱ひげ図において、大気暴露試験後に強度が低下する傾向は認められない。むしろ中央値はやや上昇しているような傾向が認められることから、本課題で得られた 3 次元被覆技術の成立性が実証された。

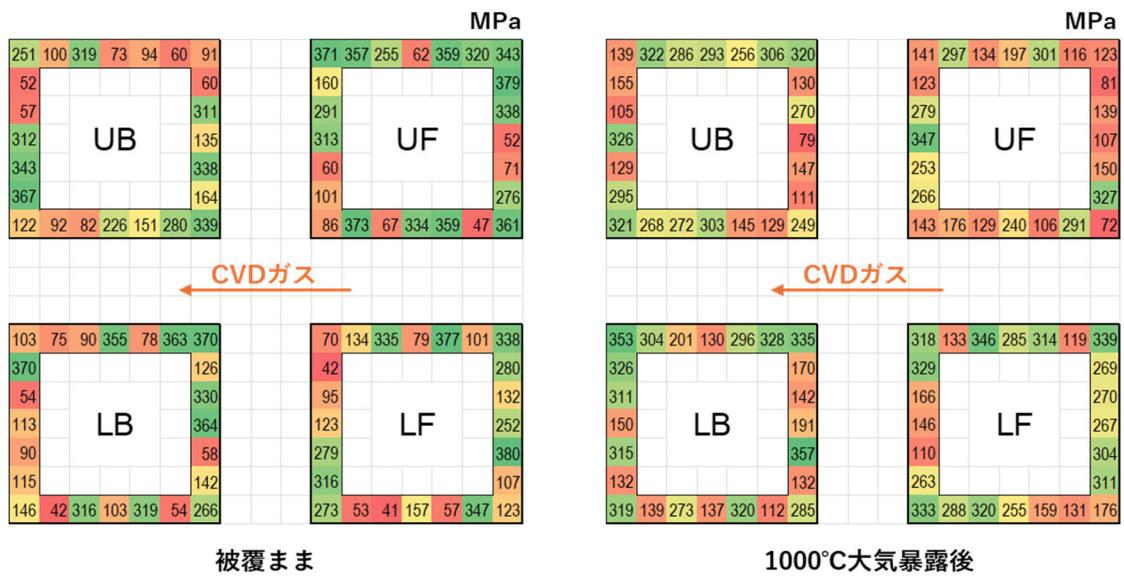


図 3.4-8 SiC モックアップ試験片の 1000 °C 大気暴露前後の界面剥離せん断強度マップ

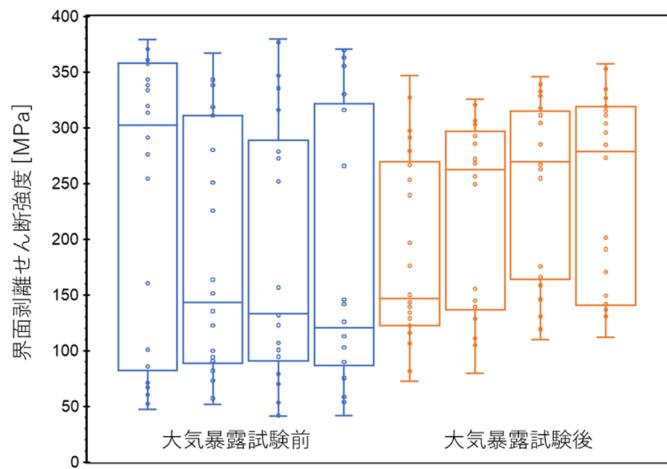


図 3.4-9 SiC モックアップ試験片の大気酸化試験前後の界面剥離せん断強度

(6) まとめ

AI による成膜プロセス最適化を施した 3 次元 SiC 製モックアップに対し、オートクレーブ試験 (320 °C、1000 時間) および大気暴露 (1000 °C、100 時間) を実施し、本課題で得られた 3 次元被覆技術の成立性を実証した。

3.5 研究推進

本研究を推進するに当たり、参画機関ごとの実施内容が多岐にわたり、シミュレーションと実験との連携、また、シミュレーションの中では機械学習とガス流のモデリングの連携、実験の中では成膜とその性能評価の連携が必須となるため、隨時、オンラインを主体として予定と進捗の確認を行ってきた。例えば、シミュレーションに必要な計測値の種類や数の決定、また、なるべく多くの成膜パラメータを一度に抽出できるような試験片形状の決定など、実験を効率的に進められるように工夫を行った。プロジェクト開始前より、お互いの研究施設や実験装置を見学し、相互利用などを通し、装置の仕組みや条件設定範囲を深く理解したことでも効率的な実験の推進に寄与している。また、本研究の開始早々に、オンライン会議環境や、実験結果を相互にリアルタイムで確認できるようなファイル共有システムを構築することにより遅滞なく研究を推進できた。以下に、全体で集合した打ち合わせはオンラインおよび現地開催を合わせて、令和4年度および、5年度はそれぞれ年7回ずつの計14回、令和6年度は計5回行った。これ以外にも東北大学研究者と各再委託先研究者との個別の打ち合わせ等は毎月複数回実施した。また、令和4年度は、国内会議3件、国際会議1件、令和5年度は、国内会議9件、国際会議9件、および1件の投稿論文発表、令和6年度は、国内会議5件、国際会議2件、および1件の投稿論文発表を行い、国内外に向けて研究成果を公表し、参画している研究者らの専門以外の分野からの多方面な意見を直接聞くなどして研究目標を当初の目標以上に達成することを常に心がけた。

4. 結言

本研究は、次世代軽水炉や、小型モジュール炉、低減速炉など高温・高腐食性の新型炉炉心において、金属を用いない防食技術として開発した、東北大大学、産総研、物材機構が実施した令和3年度終了の原子力システム研究開発事業の課題「次世代フルセラミックス炉心設計を見据えた多重防食技術の基礎基盤研究」の成果を踏まえたものである。これまでに確立した平板 SiC/SiC を対象としたコールドウォール式 CVD をベースとした成膜技術を、ホットウォール式熱 CVD 装置を用いて 3 次元構造体に拡張する。最大の特徴は、照射効果や環境効果を含めた被膜性能評価の結果をプロセスにフィードバックし、プロセスインフォマティクスによって研究加速することである。本研究は 3 年間の研究期間で実施する計画であり、期間内に研究項目 (1) 3 次元構造体への成膜技術開発と (2) 被膜性能の微小区間評価と性能マッピング、および (3) プロセスインフォマティクスによる成膜技術の探索を達成し、その上で (4) 3 次元構造体の耐食・耐酸化性能マクロ評価による技術立証までを行うことを目指した。以下で、3 年間のプロジェクトの結果を総括する。

令和 4 年度においては、産総研に整備した熱 CVD 炉を用い、積層造形 SiC の表面および内部細管に対し、ヒドリドカルボシランを原料ガスとして SiC 被膜を析出する手法の確立に成功した。これにより、細管内面への SiC 被膜形成も可能であることが実証された。一方で、CVD プロセス条件、特に温度に依存して異なる性質の SiC 膜が形成されることが、東北大大学による強度試験および照射後の組織評価、ならびに物材機構による環境効果試験の結果から明らかとなった。その原因を解明するため、東北大大学により CVD ガスの流動解析が実施され、各試験片位置におけるガス条件の把握が進められた。さらに、京都大学により実施された各位置での成膜実験結果を用いた機械学習により、CVD 条件と被膜性能の相関を解析可能なモデルが構築され、性能向上のためのガス条件の最適化に向けた基盤が整備された。

令和 5 年度には、令和 4 年度に京都大学が構築した機械学習モデルに基づき、AI が推奨する複数の CVD パラメータを用いて、東北大大学および物材機構において成膜実験が実施された。しかしながら、得られた被膜性能は、AI 予測と必ずしも一致しないことが判明した。この原因として、外部に発注して作製した積層造形 SiC 試験片の表面平滑度が当初想定よりも低く、これが CVD 成膜時に想定外のガス流乱れを生じさせ、シミュレーションとの乖離を引き起こしたものと推察された。この知見に基づき、積層造形プロセスは東北大大学が独自に開発してきた方式に切り替え本研究で利用できるように開発も開始した。また、令和 5 年度の試験では、理想的な表面状態を有する SiC 基板が得られるよう、SiC 板からの切削により試験片を作製する方針とした。また、得られるガス流データがより多様になるような試験片形状のデザインもシミュレーションから検討した。この試験片を用いて、成膜条件のうち最も基礎的なパラメータである膜厚に着目し、実験結果を徹底的に収集した。

令和 6 年度には、これらの実験データをもとにデジタル空間でシミュレートした成膜プロセスとの比較を行った。その結果、研究者側が見落としていたパラメータ、成膜位置での局所的なガス濃度勾配が膜厚や被膜性能に対し顕著な影響を与えることが明らかとなった。現象論的には、濃度勾配が大きいほど、それに沿って微小なガス流が生じ、ガスが流れ込む側の成膜に良好な効果を与えていると解釈された。これを実験的に検証するため、立方体形状のクロス管をモックア

ップ SiC 構造体のデザインとして採用し、これを今後の標準試験片形状とすることを決定した。標準試験片形状については切削では対応できないことから、東北大学が開発した高純度 SiC 積層造形技術を用いることで、表面が平滑な試験片の作製に成功した。これに対して産総研で SiC 成膜を行った結果、機械学習による予測通り、ガス濃度勾配が大きい部位ではより厚肉かつ高品質な成膜が得られることが確認された。また、令和 5 年度までの評価から、被膜中のパーティカルクラックおよびアモルファス組織が強度・耐食性・耐照射性の向上に対する主要な課題であることが判明していたため、それらの低減を目的として、CVD 原料に HDMS (Hexamethyldisilane) を採用することを決定し、産総研において成膜を実施した。最終的に得られた SiC 被膜は、東北大学による 100 時間の大気暴露試験および 1000 時間の高温高圧水試験後も、一定の損傷は確認されたものの、健全性を維持していることが確認された。また、物材機構による熱応力試験においても健全性が実証された。

SiC 被覆材料を原子炉材料として実用化する課題としては、わずかなクラックからの冷却水侵入が接着面の弱体化につながり、やがて被覆全体が剥離する事象が予想されるため、被膜の品質を安定化させることができられる。また、被膜に形成された目に見えないクラックを高速に非破壊で調べられるような検査手法も必要と考えられる。加えて、本課題では熱応力には高い耐性を示すことができたが、フレッティングや地震などで使用中の母材変形に伴って新たに発生するクラックを検出することはおそらく不可能であるため、使用中の母材のひずみや変形をオンラインで監視する必要も出てくると考えられる。