

# 無機材研ニュース

昭和43年10月 第2号

## 第一研究グループ(炭化けい素)の研究概要 炭化けい素の発見

1892年(明治25年), 発明王エジソンの助手をしていたアチエソンがダイヤモンドを合成しようと考え、アーク灯用の炭素を電極として鉄の容器中でコークスと粘土を強熱していた時, 偶然炭素電極に付着した光沢のある六角板状の結晶を認めたのが炭化けい素の発見の端緒である。

彼は, この結晶がダイヤモンドに近い硬さをもっているのに注目し, 研磨材料としての利用を考えて特許を申請している。事実この時代には, 宝石の研磨用としてダイヤモンド屑と同じくらいの高い値段で取引されていたということである。

一方, 炭化けい素が天然に存在するかというと, 隕石の中に微量認められ, またアメリカやソ連で岩石中にごく僅か見出されたという報告があるが, 未だ天然産として利用できる量のものは存在しないので, もっぱら合成によって作られている。

## 炭化けい素の性質と用途

炭化けい素は, 硬度が非常に高くモース硬度で表わすと, ダイヤモンドが15, 炭化ほう素が14, 炭化けい素が13, アルミナが12である。従って研磨材, 研削砥石, 研磨紙布として広く利用されている。

また, 2,830°C というきわめて高い融点(分解溶解温度)をもち耐火材料としてすぐれているので, 耐火物としても賞用されている。

さらに, 電気的特性をいかして1,600°C までの抵抗発熱体や避雷器としても使用されている。また最近では, 原子炉材料, 宇宙航空材料として, あるいはひげ結晶(ウィスカ)をプラスチックや耐熱金属に入れて補強する複合材料としての発展が考えられている。

特に最近の電子工学においては, 炭化けい素の半導体

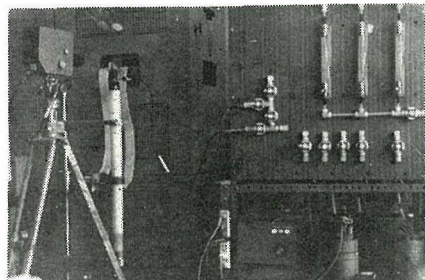
の性質に関する研究が進められ, サーミスタ, バリスタ, 整流器, トランジスタなどの材料として脚光を浴びている。

この理由は, 現在ゲルマニウムやシリコン半導体が最も有名であるが, これらは200°Cを越えると使用できなくなるのに炭化けい素は500°Cでも安全で, 今後高温に耐えしかも放射線損傷にも強い興味ある半導体材料として世界的関心が寄せられたためである。この点については1959年以来国際研究会議が数回開催されていることでもうなずける。

## 研究上の問題点

炭化けい素は, 上述のように発見の歴史も古く現在多量に合成され広い用途をもっているが, こと半導体となると現在の工業的炭化けい素は全く使いものにならない。というのは第1に余りにも不純物が多すぎる点である。

一般に結晶の半導体的性質を調べるには, まずそのもの本来の性質を調べ, 次にこれが外から加えられた不純物原子によってどのように変化してゆくかを調べる二段構えの理解が必要である。初めから未知の不純物が分らない量入っている結晶相手では手をつけられない。この事実はゲルマニウム半導体において, まず99.999999%



1. 気相反応式 SiC 単結晶合成装置

という超高純度に精製して、次にこれに微量のインジウムやアンチモンをコントロールしながら必要量だけ添加して、p型およびn型半導体を作っていることでも理解できる。

炭化けい素についても全く同様で、現在の98%程度の純度の結晶では話にもならないわけである。どうしても素性の明らかな超高純度のものを合成しなければ研究が進められないことになる。

第2に炭化けい素は、化学組成が同じでも多数の違う結晶構造を取りうるいわゆる多形現象 (Polytypism) の代表的物質である。

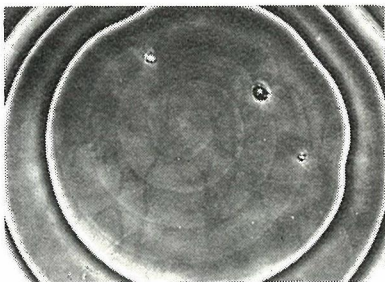
炭化けい素結晶は、炭素原子とけい素原子が立体的にある規則をもった並び方を繰り返して配列している。その並び方の規則に種々のものがあって、同じ炭化けい素でもこの並び方で性質が少しずつ違っている。これが多形である。

結晶学では、原子の立体的配列を表わすために、a, b, cの三軸をとっている。 $\alpha$ 型炭化けい素ではa軸、b軸方向の原子の並び方には変化がないが、c軸方向で2層毎に同じ並び方を繰り返す2Hタイプ、6層毎に繰り返す6Hタイプ、長周期として594層毎に並び方を繰り返す594Rタイプなど約50種類もの多形が認められている。しかも一つの結晶の中に多形の中の他の結晶形のものも混在して成長しやすい。

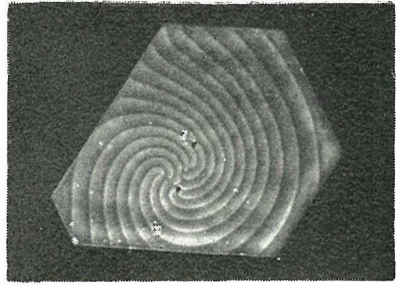
従って炭化けい素を合成すると大抵6Hと15R、6Hと4Hなどが一つの結晶の中に含まれていて、6Hだけ、15Rだけの真の単結晶を分離して合成することが非常にむずかしい。多形の混在している結晶の性質を調べても、どの結晶構造をもつ炭化けい素の性質を調べているのかわかりが分からないことになる。

また、なぜ594Rタイプのように、原子が594層毎に忘れずに同ず繰り返しをする記憶力をもっているのか、その原因を明らかにすることも結晶学上非常に大切なことである。

以上のように炭化けい素は学問上解明しなければなら



2. 板状 SiC 単結晶の成長模様  
(位相差顕微鏡写真 × 約 260)



3. 柱状 SiC 単結晶の複合渦巻成長模様  
(位相差顕微鏡写真 × 約 290)

ない大切な点が非常に多く、しかもこれが解決されて化学的にも結晶学的にも素性の明らかな単結晶が合成できれば、物性の研究と相まって半導体材料としての用途も洋々たるものがあり、本研究所としてとりあげる超高純度物質として誠に格好の材料であると考えられる。

## 研究計画

そこで炭化けい素をテーマとしてとりあげた第1研究グループでは、超高純度の炭化けい素を合成するチーム、合成された単結晶の化学的、結晶学的な素性を明らかにする解析チーム、各種の性質を調べる物性チームに分け、各チームが互に研究結果をフィードバックして協力しながら目標に進む体制をとっている。現在進めている研究内容は次のようである。

### 1. 合成に関する研究

#### a) 気相反応によるひげ結晶の合成

$\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4 + \text{H}_2$  系、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2$  系系などのガスを1,300~1,600°C付近に加熱した各種の基材表面に導入して、基材面に3Cおよび2Hタイプの引張り強度の強いひげ結晶を育成する研究を進めている。この方法による合成結晶は従来3Cと2Hが1つの結晶中に混在して成長しやすかったが、研究の結果微量の酸素の存在をコントロールすることなどによって3Cだけあるいは、2Hだけからなるひげ結晶を分離育成する条件を明確にし、その成長機構について検討を加えている。また、SiCのエピタキシャル(方位配列)成長についても研究を進めつつある。

#### b) 昇華再結晶による合成

炭化けい素を2,500°C付近で強熱すると昇華する。この時SiCとその中の不純物との間の昇華速度、拡散速度の差を利用してSiCを精製すると同時に再結晶させて比較的大型の結晶を合成することができる。

従来は、6H、15R、4H、21Rなどの各種の結晶が同時に合成され、1つの結晶内にこれらの数種類が共存し、真の単結晶を作ることが中々困難であった。われわ

れは合成の際の過飽和度をコントロールすることによって6Hタイプのみからなる格子欠陥の少ない単結晶を合成する条件を見出し、また各種多形の熱的な安定性についても研究を進めている。

### c) 高温溶液からの析出による合成

SiCを適当に溶解するような金属あるいは融剤をるっぽに入れ、高温でSiCを飽和させたのち、冷却してSiCを析出させる方法について、まず最も有効な金属や融剤について検討を行なっている。ついで引き続きこの中に種結晶を入れて成長させる方法や溶媒移行法による大型単結晶の育成についても研究を進める予定である。

## 2. 解析に関する研究

### a) 微量不純物の分析

合成された炭化けい素中に含まれている微量不純物をppm(百万分の1)以下の感度で定量できる分析方法について研究中で、鉄やニッケルなどについては一応の方法を確立している。

### b) 表面構造および結晶の不完全性の解析

炭化けい素の表面を位相差顕微鏡で観察すると写真2,3のような模様が見える。これは結晶表面に残されたSiC結晶成長の軌跡であって、これを調べることによって結晶がどのようにして成長したかの機構を知ることができる。

これは、前述したC軸方向の原子層の繰り返しの記憶力の原因を説明する有力な手がかりの一つとなるものである。

われわれは各種の光学的方法によって、このらせん転位による渦巻き成長層の厚さをオングストローム(百万分の1センチメートル)単位で測定する方法を考案し、SiC結晶の成長機構をさらに深く解明しつつある。

また、結晶はその原子が整然と配列しているのが理想の姿であるが、実際の結晶には配列に多くの乱れが存在し、これが各種の性質に大きな影響を与えている。そこでこの乱れの程度をエッチングフィギュア(蝕像)の観察やX線的手段によって定量的に測定する方法についても研究を進めている。

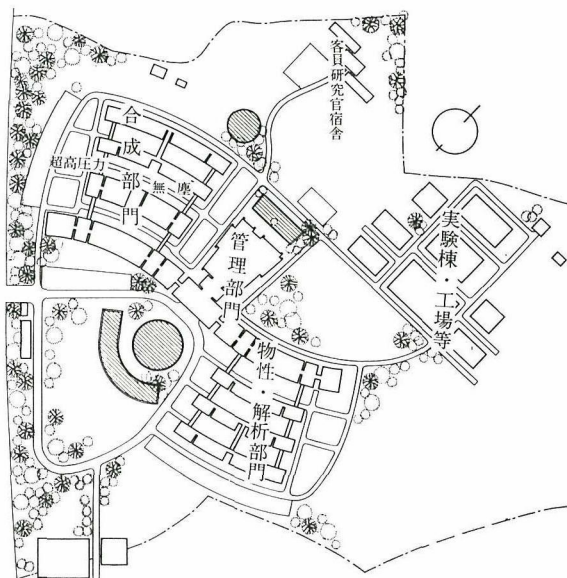
### c) 結晶構造の解析

合成された単結晶の多形のX線回折による判定、その精密構造の解析を行なうとともに、 $2H \rightarrow 3C$ への相転移を原子の積層不整の観点から追求し、多形相互の関係を明らかにしたいと努力している。

## 3. 物性に関する研究

合成単結晶の半導体的性質を明らかにする目的で、手始めに電気抵抗、ホール常数の測定を行ない、電圧-電流特性、電圧-抵抗特性、キャリアー濃度、移動度の基礎的事項を明らかにする測定を進めている。

## 庁舎建設計画について



◀建物配置計画図

本研究所は、昭和41年4月に発足して第3年目を迎えたが、庁舎については未だ借用という不自由な状態で研究活動を行なっている。これは、近い将来「筑波研究学園都市」に本庁舎を建設し、移転することになっているからである。そこで、このたび作成した庁舎建設計画の概要を紹介する。

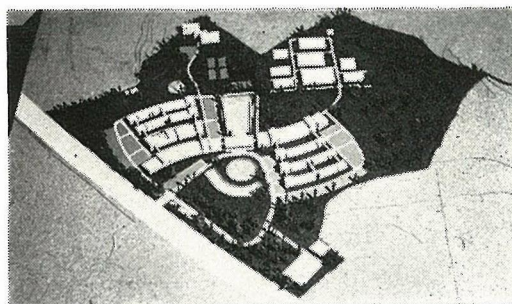
## 1. 筑波研究学園都市における建設予定地

研究学園都市における建設予定敷地は、茨城県新治郡桜村大字倉掛地内の約 150,000m<sup>2</sup>（土浦市から西へ約 6 キロ、国鉄常磐線荒川沖駅から北へ約 5 キロの地点）である。

## 2. 筑波研究学園都市における庁舎建設基本計画

本計画を作成するにあたり、所内に「建設委員会」を設け、関係機関、外部の専門家の意見を聴取して、(1)将来、本研究所の総人員は 450 人（内容員研究官 50 人）の規模とし、常時 15 の研究グループが研究活動できること、(2)建設予定地における地形、道路、電力、給排水、風向、日光照射などを充分考慮して検討を重ねた結果、

- (イ) 主要な建物は多棟連結型とする。
- (ロ) 研究本館は管理部門を中心に、合成、物性・解析関係研究室延約 25,000m<sup>2</sup>、超高圧力、無塵条件下関係研究室の特殊実験棟延約 4,500m<sup>2</sup>とする。
- (ハ) 機械工作工場、原料調製工場延約 2,300m<sup>2</sup>、RI 関係実験棟は延 1,200m<sup>2</sup>とする。
- (ニ) その他、受電制御棟、廃棄物処理施設、危険物等



4. 建物配置計画図模形

各種材料倉庫、車庫等延約 5,000m<sup>2</sup>とし、合計延面積は約 38,000m<sup>2</sup>とする。

- (ホ) 研究室の 1 ユニットの 7.5m×5.5m の 41.25m<sup>2</sup>として 214 ユニットとする。
- (ヘ) 冷暖房等の特殊設備の制御は中央制御方式とする。

などを決定して図のような基本計画を作成した。今後、本研究所の設立目的を完遂するためには、この基本計画の実現が必要であるので、関係機関各位の一層のご協力、ご支援を得て、立派な研究環境の整備に努力したいと考えている。

## 研究発表

### ※誌上

題 目	発 表 者	誌 名 等
昇華法による SiC 単結晶育成時の隔壁の作用	猪股吉三 三友 護 井上善三郎 鈴木弘茂	窯業協会誌 43年 5月号
昇華法による SiC 結晶作成時の成長速度が結晶の多形および積層欠陥におよぼす影響	猪股吉三 小松 啓 井上善三郎 三友 護	窯業協会誌 43年 8月号

### ※口頭

題 目	発 表 者	学 会 等	発 表 日
気相反応による SiC の合成とその特性	瀬高 信雄	日本金属学会 第 8 回 SHC 研究会	43. 2. 24
Lely 法による SiC 結晶合成時の巨視的な成長のメカニズム	猪股 吉三	窯業協会	4. 25
Lely 法による SiC 結晶時の成長速度と析出結晶の積層欠陥との関係	井上善三郎	〃	〃
SiC 結晶の thermal etch figure について	三友 護	〃	〃
57R-SiC 単結晶の転位と成長模様	小松 啓	日本鉱物学会	6. 5
不定比酸化物中の陽イオン欠陥の分布について	中平 光興	粉体及びセラミックスの基礎科学シンポジウム	7. 27
Fe <sub>1-x</sub> O の空孔凝集とそのスピネル型構造形成に果たす役割	〃	第 6 回固相反応国際シンポジウム	8. 28

編集・発行 科学技術庁無機材質研究所  
東京都文京区本駒込 2 の 29 電話 03 (944) — 5371

発行日 昭和 43 年 10 月 1 日 第 2 号