

炭化けい素に関する研究

1972

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第1号

目 次

1. 序	1
2. 課題選定の背景	2
2.1 炭化けい素の発見	2
2.2 炭化けい素の性質と用途	2
2.3 研究上の問題点	2
3. 研究計画の概要	4
3.1 研究の目標	4
3.2 研究計画	4
3.3 炭化けい素研究会	4
4. 炭化けい素研究グループの構成員	6
5. 研究成果の概要	7
5.1 研究論文	7
5.2 工業所有権	7
5.3 試料の提供	7
5.4 学会賞その他	7
6. 研究論文の概要	8
6.1 高純度炭化けい素の合成に関する研究	8
6.2 炭化けい素の多形に関する研究	17
6.3 炭化けい素結晶の表面構造の解析に関する研究	24
6.4 微量不純物の分析に関する研究	28
6.5 電気的性質に関する研究	30
6.6 関連物質に関する研究	31
7. 残された研究上の問題点	33
8. 発表論文リスト	34

1. 序

無機材質研究所における炭化けい素 (SiC) 研究グループは、昭和41年4月に発足し、昭和47年3月にはほぼその目標を達成して解散した。

この間における研究の経緯、研究計画の概要、研究成果の概要および研究論文の概要などをまとめたものが本報告書である。6年間の研究において、内外の学術雑誌に発表した論文数は45報に達している。

報告をまとめるに際して、とくに意を用いた点は次のようである。すなわち学会誌に発表された研究論文は、個々に断片的に報告されており、グループとしてどこに重点をおき、これをいかに考えて研究したかはよくわからないきらいがある。

そこで発表された報文を項目別に整理し、グループ全体としての研究の流れ、どこを問題点とし

て、どのように考え、どのような点を明らかにしたかについて、わかりやすいように解説をこころみた。

このようにすることによって、炭化けい素研究グループの研究動向を俯瞰することができると思われる。もちろん研究内容の詳細については個々の報文を参照されたい。本報告が、炭化けい素研究グループの発足から解散までの経緯の記録となるとともに、炭化けい素に対して関心をもつ諸氏の参考になれば幸甚である。

なお本グループの研究の推進に対し、有益な御助言および御協力をいただいた併任研究官定永両一教授、客員研究官末野重穂助手（ともに東京大学理学部鉱物学教室）ならびに炭化けい素研究会の各員に深く感謝の意を表する。

2. 課題選定の背景

無機材質研究所は、非金属無機材質に係る超高純度材質とそれに類する材質の創製をおもな目標とし、研究体制としては研究グループ制をとっている。各研究グループは、特定の課題を選び、一定期間グループリーダーを中心として研究目標の達成に努力している。

そこで旧第1研究グループが特定課題として炭化けい素を選定した背景について述べてみよう。

2.1 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 (Edward G. Acheson) 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ことに注目し、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ぐ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、まだ天然産として利用できる量のものには存在しないので、もっぱら合成によって作られている。

2.2 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、新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、2830℃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、各種の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℃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」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的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、ダイオード、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℃付近になると使用できなくなる。これに対して炭化けい素は500℃でも安全で、今後高温度に耐え、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年以来国際会議が数回開催されていることでもうなずける。

2.3 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に製造された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しらべ、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しら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がつけられない。この事実はゲルマニウム半導体において、まず99.999999%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。どうしても化学成分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 (SiC) が同じでも多数の違った結晶構造を取りうるいわゆる多形現象 (polytypism) を示す代表的物質である。

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り、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。α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、長周期としては1200層毎に同じ並び方を繰り返す1200Rなど約130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数種の多形がc軸を共有して成長しやすい。

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しらべても、どの結晶構造をもつ炭化けい素の性質をしらべているのか訳が分からないことになる。

また、なぜ1200Rタイプのように、原子が1200層毎に忘れずに同じ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ぬ大切な点が非常に多く、しかもこれらが解決されて化学的にも結晶学的にも素性の明らか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、無機材質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質であると考えられる。

3. 研究計画の概要

以上のような経緯で炭化けい素を特定課題としてとりあげた炭化けい素研究グループは、超高純度の炭化けい素を合成するチーム、合成された結晶の化学的、結晶学的な素性を明らかにする解析チーム、各種の性質をしら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研究目標に進むようにした。

研究計画は、年次によって多少の変更があったが主な項目は次のようである。

3.1 研究の目標

炭化けい素 (SiC) の新しい半導体材料、耐熱材料等への利用を期待し、多形の混在を示さず、しかも格子欠陥の少ない大型の高純度単結晶の合成方法を確立し、得られた単結晶の化学的、結晶学的な解析および各種物性の研究を行う。

3.2 研究計画

- (1) 合成方法に関する研究
 - (a) 昇華再結晶法による単結晶の育成
 - (b) 高温溶液からの析出法による単結晶の育成

- (c) 気相反応法による「ひげ結晶」および薄膜の育成
- (d) 新しい合成方法の開発
- (2) 多形に関する研究
 - (a) 多形の生成過程と熱的安定性
 - (b) 固溶不純物と多形の関係
 - (c) 多形間の転移
 - (d) 新しい多形の積層構造の決定
- (3) 表面構造の解析に関する研究
 - (a) 極性結晶の表面構造
 - (b) 成長模様と結晶の成長過程
 - (c) 熱エッチング模様
 - (d) 極性結晶の極性判定
- (4) 微量不純物の分析に関する研究
- (5) 電気的性質に関する研究

3.3 炭化けい素研究会

炭化けい素研究グループは、炭化けい素研究会を設け、所外研究者の参加を願って研究討論会、講演会を開催して研究問題の解決に資した。

開催した研究会の議題および参加願った外部研究者はつぎのようである。

炭 化 け い 素 研 究 会

回	年月日	議 題	出 席 者
1	42. 3. 29	研究会の運営について	犬塚 英夫 (東芝㈱) 河村 力 (日本電気㈱) 砂川 一郎 (東北大) 竹内 慶夫 (東大)
2	43. 2. 28	(1) SiC の物性研究面での問題点の所在 (2) 無機材研における SiC 成合研究の結果とその検討	犬塚 英夫 河村 力 砂川 一郎 竹内 慶夫 小川 智哉 (学習院大) 塩谷 繁雄 (東大) 山田 祥二 (静岡大) 定永 両一 (東大) 鈴木 弘茂 (東工大) 末野 重穂 (東大)

研究計画の概要

回	年月日	議 題	出 席 者
3	43.11.29	(1) SiC ポリタイプの熱的安定性について (2) SiC 結晶の成長機構について	犬塚 英夫 河村 力 砂川 一郎 竹内 慶夫 床次 正安 (阪大) 菅野 卓夫 (東大) 山田 祥二 富田 隆詮 (埼玉大) 定永 両一 未野 重穂
4	44. 3.17	結晶成長のメカニズムについて	犬塚 英夫 河村 力 砂川 一郎 竹内 慶夫
5	44. 9.17	(1) 半導体材料の開発について (2) 炭化けい素半導体について	犬塚 英夫 河村 力 砂川 一郎 竹内 慶夫 菅野 卓夫 富内 隆詮 山田 祥二
6	45. 2. 9	結晶成長過程について	犬塚 英夫 河村 力 橋本初次郎 (京都工芸繊維大) 砂川 一郎 竹内 慶夫 菅野 卓夫 富田 隆詮 西田 孝 (東大)
7	45.11.24	エピタキシャル成長について	長船 広衛 (日本電気㈱) 美浜 和弘 (名大) 菅野 卓雄 山田 祥二 河村 力 高須新一郎 熊川 征司
8	47. 2.22	(1) SiC 国際シンポジウム (グルノーブル1971) に出席して (2) 第3回結晶成長国際会議 (マルセイユ1971) に出席して	河村 力 高須新一郎 (東芝㈱) 山田 祥二 富田 隆詮 定永 両一 竹内 慶夫 砂川 一郎

4. 炭化けい素研究グループの構成員

無機材質研究所は昭和41年4月に1研究グループ（炭化けい素研究グループ）で発足した。従って機構上研究者全員が本研究グループに所属し、創立間もない研究所の整備、研究に関する調査および実験開始に対する準備に従事した。

炭化けい素に関する本格的な研究がはじまったのは翌年度からともいえるので、ここには昭和42年度以降の構成員を掲げた。

総合研究官 田中 広吉 (41年11月入所)
主任研究官 鈴木 淑夫 (41年4月入所)
(43年度VO₂研究グループへ)
主任研究官 瀬高 信雄 (41年11月入所)
(44年度C研究グループへ)
主任研究官 石井 一 (41年11月入所)
(44年東北大学理学部へ出向)
主任研究官 小松 啓 (41年11月入所)
(42年6月主任研究官)

主任研究官 猪股 吉三 (41年10月入所)
(44年10月主任研究官)
研 究 員 月岡 正至 (42年7月入所)
研 究 員 井上善三郎 (42年4月入所)
研 究 員 三友 護 (42年6月入所)
研 究 員 木島 弑倫 (43年4月入所)
太田 正恒 (45年4月入所)
客員研究官 末野 重穂 (43年4月～46年
3月)
技 術 員 佐野 俊雄 (41年9月入所)
(43年PbMO₃研究グループへ)
技 術 員 熊埜御堂真士 (43年9月入所),
(45年2月退職)
事 務 員 森下久美子 (41年4月入所)
(44年8月退職)
加藤 淑江 (44年8月入所),
(47年3月防災センターへ)

5. 研究成果の概要

5.1 研究論文

内外の学術雑誌に45報の論文を発表した。この内容については6. [研究論文の概要]で解説を加え、なお論文リストを8. [発表論文リスト]に掲げた。また研究着手にあたり、グループ内の雑誌会で発表したものの一部を「高純度炭化珪素の研究に関する資料、1967」として発行した。

5.2 工業所有権

研究に関連して出願中の特許（国有特許）は次の2件である。

- 1) 微細試料の高温加熱装置，出願番号 45-042373 発明者，猪股吉三，田中広吉
- 2) 炭化けい素単結晶の合成方法，出願番号 46-031182 発明者，猪股吉三，田中広吉

5.3 試料の提供

本研究所は，研究に伴って得られた適当な試料（特性づけられた高純度材質およびこれに類する材質）を無機材質分野での物性研究や工業面への利用のため，要請があれば他の研究機関等へ提供することになっている。

上記趣旨に従い，下記の機関に高純度炭化けい素結晶を提供した。

- 1) 日本原子力研究所大洗研究所
（原子炉温度測定用試料として）
- 2) 東京工業大学原子炉工学研究所
（原子炉温度測定用試料として）
- 3) 日本国有鉄道技術研究所

（X線マイクロアナライザーの炭素定量用標準試料として）

- 4) 青山学院大学理工学部
（X線マイクロアナライザーの炭素定量用標準試料として）
- 5) 東京大学工学部精密機械工学科
（硬度測定用試料として）
- 6) 東京教育大学光学研究所
（破壊現象研究用試料として）
7. 労働省 労働衛生研究所
（塵肺研究用試料として）

5.4 学会賞その他

炭化けい素の研究に関して，学会賞の受賞，学位記の授与および国際会議よりの招聘はつぎのようである。

学会賞：猪股吉三主任研究官は“高純度炭化けい素単結晶の合成に関する研究”により社団法人窯業協会から進歩賞を受賞した。（昭和45年4月）

学位記：猪股吉三主任研究官は“高純度炭化けい素単結晶の合成に関する研究”により東京工業大学より工学博士の学位記を授与された。（昭和47年2月）

国際会議よりの招聘：国際炭化けい素委員会より，フランス，グルノーブル市で開催される第6回炭化けい素に関するシンポジウムに招聘を受け，田中広吉総合研究官がグループを代表して出席し，主として多形に関する研究結果を発表した。

6. 研究論文の概要

6.1 高純度炭化けい素の合成に関する研究

現在、研磨材、研削材および耐火材として工業的に広く用いられている SiC 結晶は、すべてけい石とコークスの混合物を電気炉で強熱するアチェソン (Acheson) 法によって合成されている。本方法による合成物は、遊離の炭素、けい素、けい素鉄、その他の夾雑不純物を含むほか鉄やアルミニウムなどの種々の不純物を固溶し、半導体材料としては不適當である。

高純度 SiC 単結晶の合成方法としては、昇華再結晶法、高温溶液からの析出法、気相反応法が採用されている。

昇華再結晶法は Lely によって始めて試みられたもので、適当な温度分布を有する黒鉛るつぼ内で原料 SiC 粉末を昇華させ、るつぼ内の低温部に再結晶させる方法で一名 Lely 法ともよばれている。この方法の利点は比較的大型の α 型 SiC をえやすい点であるが、再結晶を行う温度が 2500°C 付近の高温でありまた 6H, 15R, 4H などの多形が混在しやすい。

また高温溶液(金属シリコン、金属クロムなど)に SiC を溶解させて、温度差を利用して析出させる方法は 1960 年頃から行なわれてきた。とくにシリコンを溶媒として用いる方法は、1500°C 付近の低温で結晶の作成が可能であり、高純度シリコンが入手しやすい利点があり、主として β 型 SiC (3C) の合成に適している。ただし Lely 法に比較して、結晶の厚さが非常に薄い。なお本方法の変形として溶媒移行法 (travelling solvent method) も試みられているが、この場合溶媒のクロムが SiC 結晶に固溶する欠点がある。

気相反応法は、シリコンおよび炭素を含む揮発性化合物の混合ガスを水素などをキャリアーガスとして 1400°C 付近に加熱した基材に導きその表面に SiC を生成させる方法である。本方法は“ひげ結晶”やエピタキシャル薄膜の育成に適しているが、まだ大型の単結晶はえられていない。この方

法の利点は、高温溶液からの析出法よりもさらに低温で結晶の育成を行うことができ、長い間存在しないと考えられていた 2H タイプが本法によってはじめて合成された。

以上いずれの合成方法にもそれぞれ長所、短所があり、しかも多形の混在を示さない単結晶をうるためには解決しなければならない種々の問題を含んでいる。

そこで合成の研究としては、合成温度や過飽和度などの合成条件と多形の関係、結晶の成長過程と多形の関係など、多形との関連に重点をおいて実験を進めることにした。

その結果、結晶の大きさについては一辺約 20 mm に達する大型のもの (主として 6H 形)、純度については Fe, Al は発光分光分析で痕跡程度で窒素含有量 10^{16-17} atom/cm³ の高純度のものをうることができた。

6.1.1 昇華再結晶法による単結晶の合成

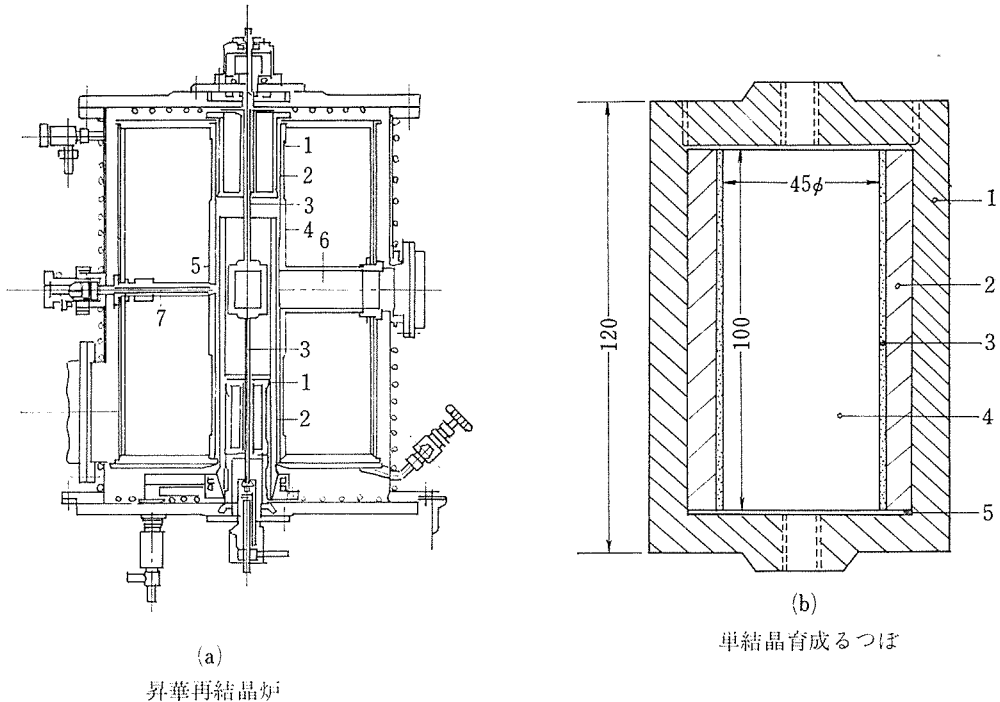
1-1-1 昇華法による SiC 単結晶育成時の隔壁の作用

昇華再結晶法は、SiC 単結晶の合成方法として古くから用いられているにもかかわらず、結晶成長を支配するるつぼ内の温度分布、過飽和度および隔壁の作用などに関する一連の検討がなされていない。とくに図—1 のように炉内のつぼ中の原料粉末と結晶成長空間との間に隔壁を設けることの意味もあまり明らかにされていない。

そこで、これらの点につき検討を加え次の事実を明らかにした。

1) 各種の隔壁を用いた系および隔壁を用いない系について合成実験を行ない、高密度黒鉛および多孔質黒鉛隔壁は、SiC 昇華蒸気 (Si, Si₂C, SiC₂ など) に対する拡散抵抗体として取り扱うことができる。この拡散抵抗の大きさを変えることによって過飽和度を変化させ、結晶の成長速度を制御することが可能である。

2) 隔壁を用いることにより、原料結晶と析出結晶を隔絶し、原料結晶の多形が析出結晶の多形に影響を与えるという懸念をなくすることができ



(1)黒鉛シリンダー (2)断熱ブロック (3)グラファイト棒 (4)黒鉛発熱体 (5)単結晶育成用つぼ (6)測温用スリット窓 (7)測温 (炉温調節用) 用窓

(1)グラファイト製のつぼ (2)原料用 SiC粉末 (3)隔壁 (4)結晶成長空間 (5)グラファイト薄板

図-1 昇華再結晶炉および単結晶育成用つぼ

る。

3) 過飽和度の算出を試みた結果、くさび形の六角板状結晶は4~5%以上の過飽和度で成長するものようである。

4) 2500°C, 過飽和度15%以下の合成条件下では、えられる結晶は主として6Hおよび15Rからなり、同一結晶内でこれらの二つの多形が混在する確率はかなり高いものであった。

窯協誌: 76, 5, p. 137~143 (1968)

1-1-2 昇華法による SiC 単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

結晶の析出とその成長機構には、結晶が成長する際の蒸気相の過飽和度が重要な意味をもっている。

前報(1-1-1)において隔壁の種類などを変えることによって過飽和度を変化させることがわかったので、各種の隔壁および成長空間の大きさを変えることによって過飽和度を制御し、これによって析出する結晶の多形および積層欠陥がどのよ

うに変化するかについて検討を加えた。実験温度は、わざと多形の混在しやすい2500°Cを選んだ。ただし過飽和度は直接測定することができないので、実験データの処理は過飽和度の代りに結晶成長速度をとった。その結果次の事項を明らかにした。

1) 全般的な傾向として、過飽和度の高い条件下では6H, 15R, 21R, 4H, その他の多形が混在し、低過飽和度になるにつれて21Rや4Hの混在は減少する。

2) 低過飽和度の領域 (a軸方向の平均成長速度が90Å/sec以下, 計算過飽和度が約1.2~1.4%以下) ではc軸方向に伸長した柱状結晶がえられた。この柱状結晶は主として6Hタイプの単一構造をとり積層欠陥の非常に少ないものであった。

3) 高過飽和の領域 (a軸方向の平均成長速度が90Å/sec以上, 計算過飽和度が約1.2~1.4%以上) では、よく発達した六角板状の結晶がえられた。これらの結晶はしばしば多形の共存とc軸方向の積層欠陥の存在を示した。

4) 柱状結晶の正確な積層の記憶は、成長速度の大きい(0001)面上に一端をもつらせん転位によるものようであり、これらの結晶の先端の(0001)面には、成長うずまき模様が観察されるものも認められた。

これとは逆に、過飽和度の高い領域で析出した板状結晶の成長速度の大きい(0001)面には、成長うずまき模様と共に、しばしば二次元の成長層が見い出された。

窯協誌：76, 8, p. 268~276, (1968)

1-1-3 昇華法による SiC 単結晶育成時の温度と育成結晶の構造との関係

合成温度と析出する結晶の多形に関しては Knippenberg の報告があるが疑問な点が多い。とくに彼の実験は比較的高過飽和度で行なわれているようである。

もし、多形相互間に実験に感ずるような平衡蒸気圧の相違があれば、高過飽和度下の実験は熱的に不安定なものの析出を許すことになるであろう。

そこで、われわれは2200~2600°Cの間で、図-2に示すような構造のつぼを用いて低過飽和度の条件下で成長する SiC 結晶の多形と育成温度

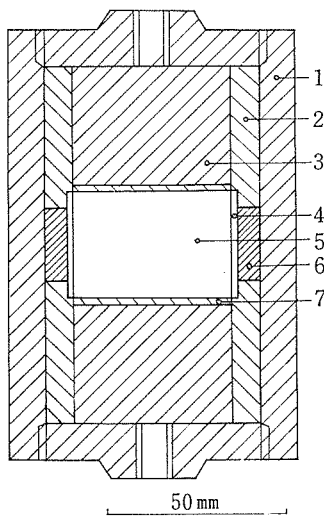


図-2 SiC 単結晶育成のつぼ(低過飽和度用)

- 1) グラファイトツボ
- 2) グラファイトシリンダー
- 3) グラファイトブロック
- 4) 多孔質黒鉛(隔壁)
- 5) 結晶成長空間
- 6) SiC 原料粉末
- 7) 黒鉛板

の関係をしらべてみた。実験のねらいは、このような条件下で合成することによって Knippenberg が2200~2600°C間で析出すると報告している6H, 15R, 4H, 8H, 3Cなどを分離育成することが可能であるかを検討するためである。その結果次の事項が明らかとなった。

1) 実験の温度範囲で析出した結晶構造(多形)は、4Hの存在を示した1例を除外すると6H, ついで15Rが最も多く、さらに基本周期が21をこえる長周期構造がごく僅か認められた。SiCの基本的構造と考えられるもののうち、2H, 3Cおよび21Rの析出は認められなかった。

2) したがって SiC の基本的構造と考えられているもののうち、2200~2600°C間で最も熱的に安定な構造は6Hないし15Rであると結論される*。15Rの生成確率は本温度範囲内では、合成温度が低くなれば増大し、6Hはこれとは逆に合成温度が高くなれば増大の傾向を示した。*(2-1-1)参照

窯協誌：76, 9, p. 313~319 (1968)

1-1-4 昇華法による SiC 結晶の成長過程

昇華法、いわゆる Lely 法によって SiC 単結晶を育成する試みは匆々で行なわれているが、この方法によって得られる結晶の成長過程を詳細に検討した報告はない。

SiC 結晶が成長する際の積層の記憶力をらせん転位に求める考え方が Frank によって提唱され広く容認されているが、SiC の多形現象そのものがこの機構によるものであれば、析出初期に現われる結晶の構造が以後に成長する結晶の構造に重要な意味をもってくるはずである。

そこで、育成温度を2500°Cの一定にして、育成時間を変えて得られる結晶の成長過程、とくに析出の初期に起っている現象について検討を加え、次の事項を明らかにした。

1) 通常この温度で得られる SiC の多形は6H, 15Rを主とし少量の4H(高過飽和度の場合)を含む α -SiC によって構成されることが知られているが、この実験により析出の初期には β -SiC (3C)が生成するという意外な事実が明らかとなった。しかもこの初期に生成した β -SiC は約8時間以上の育成によって、ほとんど消滅して最終的には α -SiC のみが存在するという過程も明らかにすることができた。 β -SiC の初期析出は、と

くに高過飽和度の場合に著しい。

2) 以上の結果から考察すると、合成炉内の温度差は一般に合成初期において大きく、つぼの成長空間内の昇華蒸気の過飽和度も高いので、この温度では熱的に不安定な β -SiCの析出が許容される。時間が経過し、炉内が安定すると β -SiCの(111)面に α -SiCがその(0001)面を接合してエピタキシャルに成長し、炉内がさらに安定すると過飽和度の低下が β -SiC(不安定相)の存在を許容しえなくなり、先に析出した β -SiCは昇華し、 α -SiCのみが成長するものと考えられる。

3) Frankらは多形の成因として、らせん転位を媒介とするうずまき成長を提唱し、Mitchellらはこれに基づきSiCの基本的構造として6H, 15Rおよび4Hをとり、これらの結晶にc軸に平行な不完全らせん転位(母体結晶のc軸方向の基本並進ベクトルの整数倍でない転位)を導入した場合のうずまき成長を考えることにより、現在報告されている多くの多形の生成を説明し、この分野における重要な理論を提供している。

しかし以上の理論は、生成した多形の結晶構造的な関連を説明することは可能であるが、なにゆえこの温度、過飽和度でこの多形ができるのか迄の説明は無理のようである。例えば、蒸気相の過飽和度が高いと2500°C付近で、6H, 15Rのほかにも4Hや21Rが生成しやすいが、低過飽和度では4Hおよび21Rの生成確率は非常に少ない。

本実験においても、少なくとも成長の初期に β -SiCを母体として α -SiCが生成する過程では、うずまき成長の機構が多形を支配すると考えるよりも、むしろ熱力学的な構造の安定性といったものが、生成する構造の決定に主導権を握っているものと考えられる。

従って多形の転位論的な解釈は、主として結晶が成長する際の積層の記憶力に関連したものであることができ、長周期構造を有する多形の生成を考えるには有効な手がかりを与えるが、成長しつつある或る多形から、らせん転位によって生成した他の多形に対応する段階が前進をはじめるか否かは、やはり先にのべた別の原因例えば結晶構造の熱力学的安定性が支配すると考えるのが妥当であろう。

窯協誌：76, 10, p. 355~362 (1968)

1-1-5 Lely 炉内に生成した2H形SiC whisker

2H形SiC whiskerは、従来気相反応法あるいはこれに類似の方法によってのみ得られていた。気相反応法では後述するように、ある温度範囲内では低温部に2Hが高温部に3Cが生成することが確認されている。

もし結晶構造に熱的安定領域があるとすれば、合成方法がことなるLely炉でも低温部に2H形SiCが存在する筈であると考えLely炉内の析出物をしらべた。

その結果、Lely炉の低温部(合成するつぼ上部の黒鉛製断熱ブロックおよびこれに対向する黒鉛炉芯管表面)に、約1300°Cを境にしてこれより低温部に2H形whisker、これより高温部に β 形(3C)の微結晶の存在することを認めた。

窯協誌：77, 4, p. 143~144 (1969)

1-1-6 昇華法による2H形SiCの合成

前報(1-1-5)で得られた2H形whiskerは、合成するつぼから高温で飛散したSiC蒸気がつぼ上部の断熱ブロックなどの低温部に運ばれて生成したものであると考えられる。そこで合成するつぼの上部に長さ150mmの黒鉛シリンダーを取り付け、昇華法によって2H形SiCの合成を試みた。その結果アルゴン1気圧の雰囲気中では約1300°Cを境にして、これより低温部には2H形whiskerが、それより高温部には β -SiC(3C)を析出させることができた。この実験および前報の事実から、2Hの安定領域は3Cの安定領域よりも低温側にあることが明らかとなった*。*(2-1-1)参照

窯協誌：78, 4, p. 133~138 (1970)の報文の前半

1-1-7 SiC結晶作成時の β -SiCの初期晶出現象

前報(1-1-4)および後述する報告(1-2-1)において β -SiCがその安定温度領域である1400~1600°C(2-1-5参照)以外の温度においても、結晶成長の初期に初晶として析出することを明らかにした。

この現象は、核形成段階における β -SiCの核発生の必然性と成長および転移速度とのかね合いで起る現象と考えるべきであるので、結晶が微細な状態における α 形と β 形の表面エネルギーの比較

を計算した。その結果 β -SiC の核発生が起りやすい理由として次の点を指摘することができた。

1) β -SiC の {111} 面によって構成される八面体あるいは低エネルギーの {111} 面によって構成される正四面体の表面エネルギーは、同じ容積を有する表面エネルギー最小の {0001} 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面による六角柱状の結晶子と比較し、図-3 のようにエネルギー的にわずかに有利になる。

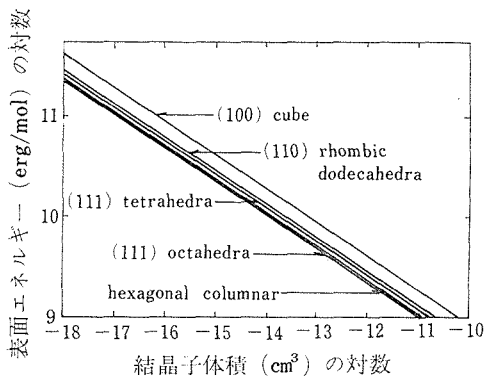


図-3 結晶子の体積と表面エネルギーの関係 (極性は考慮外)

2) 表面吸着や極性を考慮するとさらにこの相違は大きくなり、 β -SiC が安定となる。

3) β -SiC の密度は α -SiC にくらべて小さく、bond energy が小さいと考えられる。

窯協誌 : 79, 1, p. 30~36 (1971)

1-1-8 Wurtzite 形と Sphalerite 形構造の熱的な安定関係

一般に二元系化合物半導体結晶は、wurtzite 形ないし sphalerite 形のいずれか、またはこの両者の中間的な構造をとる。

例えば SiC 結晶では、2H が wurtzite 形、3C が sphalerite 形であり、4H や 6H などはこの両者の中間的な構造である。

前報 (1-1-7) において、SiC では wurtzite 形が sphalerite 形より低温度で安定である事実およびその理由を推察した。ここでは SiC にかぎらず AlN, BeO, ZnS などのデータに基づき、四面体結合を有する二元系化合物について、wurtzite 形と sphalerite 形の熱的な安定を論じたものである。

wurtzite 形と sphalerite 形の熱的な安定関係はまだよく判っていないが、Mooser と Pearson

は、これら一連の化合物について電気陰性度の差すなわち化合物のイオン性と価電子帯電子の平均的な主量子数を指標として整理を行っている。この結果によると wurtzite 形と sphalerite 形を共に安定としてとりうる化合物の存在域は非常に限られている。

本論文ではイオニックな凝集エネルギーの得失と振動のエントロピーを考慮することにより、Mooserらのまとめた結果を再評価し、従来、wurtzite 形が見出されていなかった化合物についても低温安定相としてこの構造が存在しなければならないことおよび 2 相共存域は電気陰性度の差が約 1 以下の四面体結合が安定となるすべての領域に拡張されるべきであると推論した。

窯協誌 : 78, 11, p. p. 365~369 (1970)

1-1-9 昇華法によって育成した SiC 単結晶の内包炭素粒について

昇華法によって育成した SiC 単結晶を普通の透過顕微鏡でしらべると無色透明で一見良質の結晶のように見える。しかしこれを暗視野顕微鏡で観察すると非常に微細な炭素粒子が包有されている場合が多い。

この炭素粒は恐らく半導体として使用する場合に p-n 接合の破壊や電子移動度の低下をおこし、結晶の致命的な欠陥となることも予想される。

そこで、結晶の成長条件とくに成長空間の隔壁、育成温度および昇温速度を変えた実験を行い、包有されている炭素粒の生成機構とその防止法とに検討を加え次の結果をえた。

1) 炭素包有現象は、根本的には SiC の昇華蒸気相が一般にシリコン側に偏っていることに起因するものである。すなわち SiC-C 系の平衡蒸気相には気体分子として Si, Si₂C, SiC₂ などが存在するが、このうち Si の蒸気圧は通常昇華法に用いられる温度域では群を抜いて大きい。

昇華法では普通黒鉛のつぼを用いて結晶の育成を行うが、黒鉛中のシリコンの拡散速度は 2500°C 付近ではかなり大きく、またつぼと蓋の接合部からのものも考えられる。従って合成中に Si 蒸気が反応系外に逸脱し、成長空間内の蒸気の過飽和度は、現実的には炭素の方がシリコンよりも高い状態にあると表現することができる。この過剰炭素が成長しつつある結晶面にとり込まれることが

第1の原因であると考えられる。

また昇華再結晶の過程では、一旦成長を開始した結晶が、近くにある大型結晶の熱輻射遮蔽を受けて消滅するという淘汰の過程が付随して起る。この淘汰された結晶では Si が昇華して C を残査として残すので、この残査炭素が微細な粒子として成長空間を浮遊する間に結晶にとり込まれることも第2の原因であると考えられる。

なお隔壁を用いない場合や隔壁の気孔が非常に大きい場合には、原料層の分解残査である炭素粒が成長空間内に放出される場合も予想される。

2) 以上の原因から考えて、隔壁に高密度黒鉛の薄いシリンダーを用いて原料層から成長空間に放出される炭素粒をフィルターしたり、昇温速度を適当に保って結晶析出の密度をおさえ、結晶相互間の淘汰を少なくし、また低温で結晶を育成して蒸気相のシリコンと炭素の比をシリコン側に引きよせるなどの対策が、包有物の少ない良質の結晶を育成する上に効果があることが実験的に明らかになった。この結果を図-4に示した。

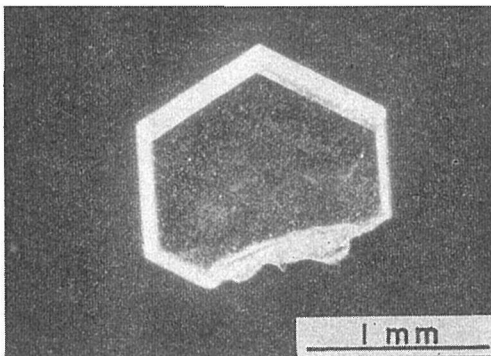
3) なお根本的には、不足した Si 蒸気相を他から補給して、SiC-C 系蒸気相を正規な平衡関係に保つことが最も有効であると考えられる。この点については後報 (6.1.3) で詳述する。

窯協誌：78, 10, p. 323~328 (1970)

6.1.2 高温溶液からの析出法による単結晶の合成

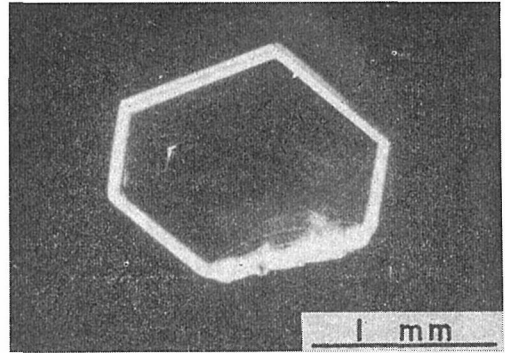
1-2-1 溶媒としてシリコンを用いて作成した SiC 結晶の多形

本方法は黒鉛るつぼ中にシリコンを入れて溶融



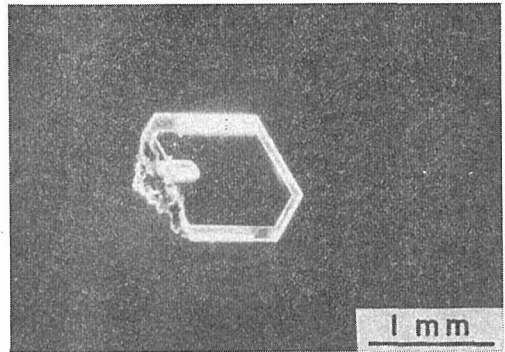
(a)

合成温度：2600℃ 隔壁：多孔質黒鉛
包有炭素：多い



(b)

合成温度：2600℃ 隔壁：薄い高密度黒鉛
包有炭素：少



(c)

合成温度：2300℃ 隔壁：使用せず
包有炭素：少

図-4 合成温度、隔壁の差による結晶中の包有炭素量 (暗視野顕微鏡写真)

し、シリコン中に炭素を溶解 (シリコン中の炭素の溶解度は2830℃で最大19atomic%程度である) させ、これを冷却するとかあるいはるつぼ中に適当な温度勾配をつけることによって隔液から SiC を析出させるものである。

従来、この方法によると β -SiC (3C) が得られるとされており、2000℃以下のみならず2800℃付近の高温でも同様の傾向が認められるという報告もある。一方前述した昇華法によると2000~2600℃の温度範囲で得られる結晶は一般に 6H と 15R を主とした α -SiC からなることがわかっている (2-1-5参照) から、少なくとも育成温度と多形との関連という観点からみると矛盾している。

そこで果して溶媒法を用いると育成温度が3Cの安定と考えられる1400~1600℃ (2-1-5参照) の

領域以上でも、3Cが安定相として析出するか否かについて検討を加え、次の事実を明らかにした。

実験温度を1800°Cとした場合、過飽和度の高いシリコン溶液からは β -SiC(3C)が析出し、低過飽和度の溶液からは α -SiCが析出した。

析出する α -SiCは4H, 6H, 15Rなどであるが、過飽和度の低下につれて4Hの析出量が顕著に増大した。

従って、シリコンを溶媒とするSiCの合成法において、 β -SiC(3C)が得やすいのは、過飽和度の高い、すなわち平衡条件からのはずれの大きい溶液から析出する不安定相としての3Cをねらったものである。

1800°Cにおいては、3C, 4H, 6H, 15Rのうちで最も熱的な安定性の高いものは α -SiCの4Hタイプであると結論された。

窯協誌: 77, 3, p. 83~88 (1971)

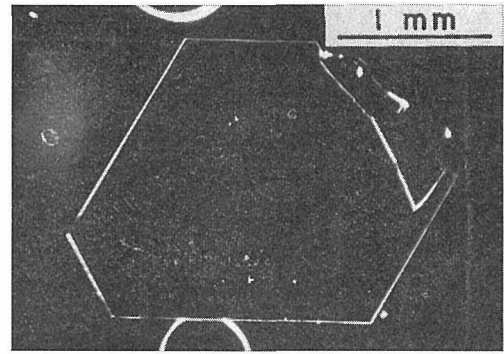
1-2-2 シリコン溶液から成長させた板状の α -SiC単結晶

前報(1-2-1)は1800°Cでの実験であるが、今回は2200°Cでの合成を試みた。1気圧下のシリコンの沸点が2300°C付近にあるので、本温度はシリコンを溶媒とする方法としては実験を行ないうる高温側の限界に近いと考えたからである。

本実験によって得られる結晶は主として六角板状の α 形で、6Hが圧倒的に多く、前報(1-1-3)で述べたように2200°C付近では6Hが最も安定な構造をもつことがシリコンを溶媒とする方法についても成立し、多形の結晶構造は熱的安定領域を有し、これは合成方法の如何に無関係であることが確認された。

また昇華法によって得られる α -SiCは微細な炭素粒を包有しやすいことは前記(1-1-9)したが、本方法によって得られる単結晶は図—5のように暗視野顕微鏡下でも炭素粒の包有は全く認められなかった。反面圧倒的にシリコン過剰の環境下での合成であるので、結晶成長時にシリコン溶液を内部に取り込んだ結晶も存在した。

なお本法で得られる板状の6H結晶は厚みが非常に薄い、昇華法で得られる6Hに比して70°30'の双晶面を伴わず、また6Hとの共存を示しやすい15Rもほとんど認められなかった。この現



図—5 シリコン溶液から析出した α -SiCの暗視野顕微鏡写真(包有炭素は全く認められない)

象は後述(2-1-4)するように、15Rが6Hの70°30'の双晶面から発生しやすいという事実を裏書きしているものと考えられる。

窯協誌: 79, 8, p. 259~263 (1971)

6.1.3 SiC単結晶の新合成方法

1-3-1 SiC単結晶の作成方法

窯協誌 79, 10, p. 392~395 (1971)

1-3-2 包有物を含まないSiC単結晶の合成方法

従来大型のSiC単結晶(直径数mm~10mm程度)は主として昇華再結晶法によって作成されているが、この方法による結晶は微細な炭素粒を包有しやすい欠点がある。これは昇華法が一般に炭素に富んだ雰囲気下(1-1-9参照)で行なわれるためである。

そこで昇華法のるつぼ内の結晶成長空間にシリコン蒸気を供給してSiC-C系蒸気相を正規の平衡関係に保つことによって、炭素粒を包有しない単結晶の合成を試みた。

報文(1-3-1)は、その実現の可能性を検討した予備実験であり、報文(1-3-2)は本実験の結果を報告したものである。

この新しい合成装置は、図—6に示すように溶融シリコンを保持するつぼ、結晶成長空間(何も入れない空のるつぼ)およびこの両者を連絡するパイプからなり、いずれも高純度黒鉛製である。

問題となる主な点は、黒鉛のつぼでシリコンを溶融するとシリコンの融点付近でるつぼが破損することである。これは溶融したシリコンが黒鉛

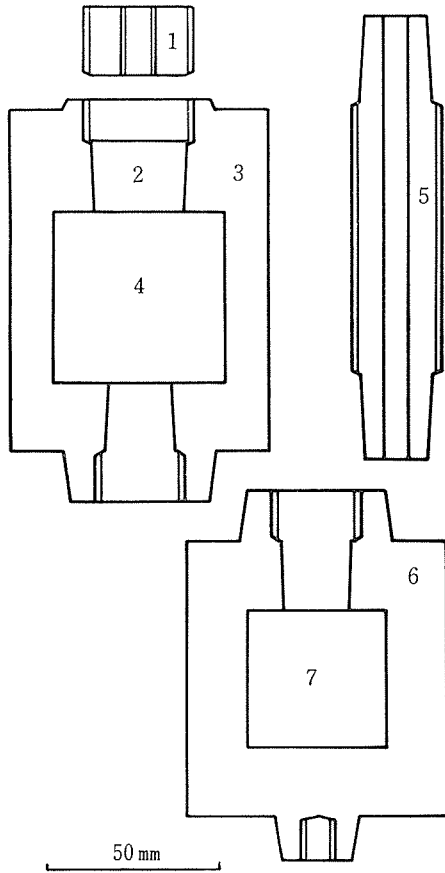


図-6 SiC 単結晶合成用るつぼ

- (1)ねじ (2)テーパ付栓 (3)結晶成長用るつぼ (4)結晶成長空間 (5)連絡パイプ (6)シリコン溶融用るつぼ (7)シリコン溶融部

るつぼ壁に浸入し、低温部で固化して膨張するためと考えられる。そこで高密度黒鉛製のるつぼを使用し、できるだけるつぼ内の温度分布が均一になるように加熱し、しかもシリコンの融点付近で昇温を急速に行うなどの手段をとって、るつぼの破損を防止した。

次に成長空間とシリコン溶融るつぼとの接合部や、るつぼの蓋などの間隙からシリコン蒸気が反応外に飛散することであるが、これは接合部分に1/20~1/30のテーパをつけ、ねじ込むことによってほぼ完全に防止することができた。

また結晶成長空間内に供給されるシリコン量は、連絡パイプの直径と長さあるいはパイプ内に

黒鉛製の拡散抵抗を入れることによって調節可能である。

なお結晶成長空間とシリコン溶融るつぼとの温度差は、成長空間を 2500℃ に保持した場合に約 300℃ すなわちシリコン溶融るつぼの温度を 2200℃ 付近に保った場合に良い結果がえられた。

以上の予備実験により、連絡パイプに黒鉛製の熱放射板数枚を取りつけて成長空間とシリコン溶融るつぼ間に温度差をつけるようにし、全体を Lely 炉内の黒鉛抵抗管に入れて毎分 2 回転程度で回転しながら 5~20 時間加熱した。

得られた結晶は 6 H で黒鉛粒子の包有は認められなかった。なお成長空間の直径を 45mm にした場合に数 mm の大きさの結晶にまじって径 20mm に達する六角板状の大型単結晶がえられた。この大きさの単結晶は世界的にみて、現在入手できる単結晶としては最大級のものと思われる。

ただし、前記した温度差とシリコンの供給量が非常に大切で、成長空間とシリコン溶融るつぼ間の温度差が大きすぎるとボイド (void) をもったり、骸晶状になったりする。またシリコンの供給が過剰であればシリコン層を包有してくる。

最初シリコンは、るつぼ内の溶融液面からシリコン蒸気 (気相) として成長空間に供給されるものと考えていたが、その一部は連絡パイプ壁の“濡れ”を経由して行なわれると考えるのが妥当のようである。

Synthesis of Inclusion-free SiC Single Crystals

Journal of Crystal Growth : 12, p. 57~60 (1972)

6.1.4 気相反応法による単結晶の合成

1-4-1 気相反応による SiC “ひげ結晶”の育成
 図-7 に示す装置により $\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4 + \text{H}_2$ 系の反応ガスを用いて SiC の “ひげ結晶” の育成を試み、反応ガスの濃度比、育成温度、反応管内でのキャリアーガス (H_2) の流速、結晶育成用基材 (substrate) の効果などの育成条件がひげ結晶の析出ならびにその形態に及ぼす影響を検討した。

その結果、ひげ結晶の析出領域は $\text{SiCl}_4/\text{CCl}_4 = 1.4 \sim 1.8$ (モル比)、育成温度は 1400~1500℃、水素ガスの流速は 120cm/min 以下であり、これ以外の領域では粒状結晶や基材表面への SiC コーチ

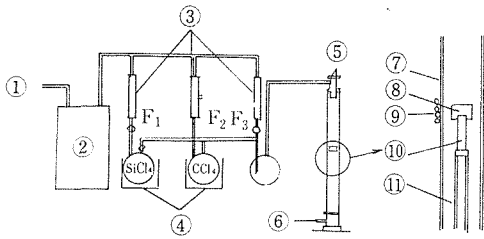


図-7 気相反応合成装置

- (1)H₂ ガス入口 (2)水素純化装置 (3)流量計 (4)恒温浴 (5)測温用プリズム (6)ガス出口 (7)シリカガラス管 (8)基材 (9)高周波誘導コイル (10)基材ホルダー (11)シリカ・ガラスチューブ

ングを形成する状態になる。

析出するひげ結晶の形態は使用する基材 (Substrate) の種類によって著しく異なる。例えば熱分解黒鉛を基材とした場合は無色透明の細かい針状結晶で、これはすべて 2H タイプであった。アクリルニトリルを出発原料にした黒鉛繊維上には 10 μ 以下の非常に細かい無色透明の結晶が析出する。これはあまり細かいので X 線解析は行なわなかったが恐らく 2H タイプと考えられる。 β -SiC をコーティングした黒鉛上には、黄色の彎曲した針状結晶が析出した。これは中心部が 2H-SiC で、その表面が β -SiC の微結晶で被覆されている構造のようである。

以上のように析出した結晶は 2H と 2H の表面を β -SiC の微量が成長したものがえられたが、 β 単相と断定される結晶はえられなかった。

窯協誌：76, 5, p. 154~159 (1968)

1-4-2 モリブデン基板上に析出した β -SiC ひげ結晶

前報(1-4-1)では β -SiC 単相のひげ結晶は得られなかったが、反応系および基材を変えることによって、 β -SiC ひげ結晶を得ることができた。

すなわち反応系として $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2$ 系を用い、基材としてモリブデン板を使用し、1450~1500 $^\circ\text{C}$ で育成を行なうと β -SiC 単相のひげ結晶が析出した。

このひげ結晶には 2 種類があって、一つは {111} の双晶面をもって $\langle 110 \rangle$ 方向に成長したものであり、他の一つは {111} の双晶面をもって $\langle 211 \rangle$ 方向に成長したものである。

いずれの β -SiC ひげ結晶も一つ以上の双晶を

もち、成長方向は双晶面内にあることから、その成長機構は双晶面によって作られる凹入角の媒介によるものと推察されることが明らかとなった。

しかし時にはふしくれた β -SiC の針状結晶が少量見出しされることがある。これは β -SiC の多結晶体で α 形 SiC も混在している。

Beta Silicon Carbide Whiskers prepared on a Molybdenum Substrate : Journal of American Ceramic Society : 52, 11, p. 624 (1969)

1-4-3 2H-SiC ひげ結晶の成長機構に対するらせん転位論の実証

SiC ひげ結晶の成長機構としては、前記 (1-4-2) した凹入角の媒介による機構以外に、成長軸方向に存在するらせん転位の媒介によるうずまき成長機構ならびに VLS (vapor-liquid-solid) 機構があると考えられている。

VLS 機構とは、SiC の蒸気相がシリコンや鉄などの不純物融液中に溶解しついで低温部に SiC ひげ結晶として析出し成長するという考え方で、ひげ結晶の先端にこの溶媒となったシリコンや鉄の小球体が付着している例が多い。

しかし、うずまき成長機構に対しては実際のひげ結晶について、らせん転位やうずまき成長模様を観察した例はほとんど報告されていない。

われわれは、 $\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4 + \text{H}_2$ 系を使用し 1400 $^\circ\text{C}$ で黒鉛基板上に析出した多数の 2H 形ひげ結晶について観察を行った。その結果ひげ結晶の先端部分の電子顕微鏡写真 (図-8) および (0001) 面の蝕像から明らかに軸方向に存在するらせん転位とうずまき成長模様の観察される結晶を見だし、うずまき成長理論を実証することができた。

Evidence for 2H-SiC Whisker Growth by a Screw Dislocation Process : Journal of American Ceramic Society : 52, 7, p. 400 (1969)

1-4-4 2H-SiC ひげ結晶の育成に対する酸素の影響

前報(1-4-2)において、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2$ 系を用い、1450 $^\circ\text{C}$ でモリブデン基板上に α -SiC ひげ結晶を育成したが、この際モリブデン基材の横に石英ガラスや Al_2O_3 , SiO_2 , MgO などの結晶の小片を置いて、 β -SiC を育成すると全く同じ条件で実験を行なうと β -SiC は得られずに 2H 形のひげ結晶のみが得られた。また酸化物結晶の小片を置く

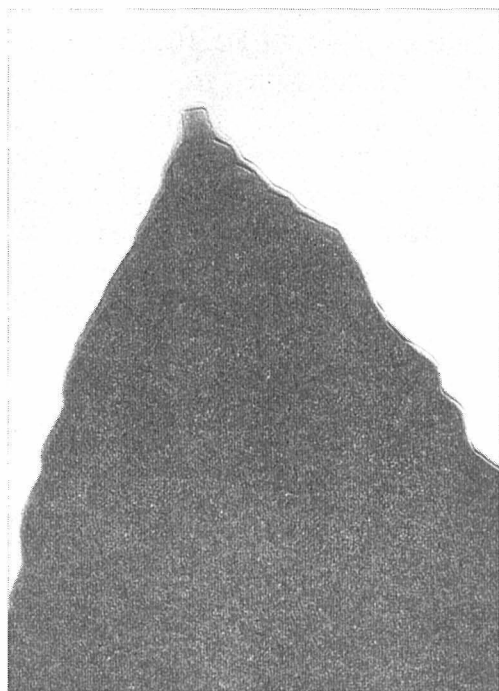


図-8 ひげ結晶先端部のうずまき成長模様
(電子顕微鏡写真)

代りに、実験の際に装置内の真空度を悪くして微量の酸素を反応系内に残しておくと2H形ひげ結晶がえられた。

この事実は、反応系に微量の酸素が存在すると、 β -SiC(3C)ひげ結晶の代りに α -SiCである2H形SiCのひげ結晶ができやすくなることを示しているものと考えられる。

本実験は後述(2-2-1)するように、多形の熱安定領域または多形の転移に対して微量不純物の存在が影響を与えることを示すものと推察される。

Influence of Oxygen on Growth of 2H-SiC Whiskers

Journal American Ceramic Society : 52, 1, p. 60~61 (1969)

6.1.5 気相反応法によるSiC薄膜の育成

1-5-1 スピネル基板上的SiC薄膜の育成

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2$ 系および $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{Ar}$ 系の反応ガスを用いてスピネル(MgAl_2O_4) 基板上にSiC薄膜を育成させることを試み、反応ガスの種類およびその濃度比、育成温度などがSiC薄膜の育成に及ぼす影響をしらべた。

その結果、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2$ 系では生成したSiC薄膜および基板に亀裂が発生しやすかった。この原因はスピネル表面が水素によって還元され、何らかの変化を生じて亀裂を発生しこれがSiC薄膜に影響を与えたものと考えられる。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{Ar}$ 系では、 CH_3SiCl_3 の供給量が約 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ 育成温度 1100°C でスピネル上に無色透明なSiC薄膜(30分で約 1.7μ 厚)を育成することができた。

X線回折によって薄膜の構造を検討すると β -SiCであった。

CH_3SiCl_3 の供給量を増大したり、育成温度を上昇すると、薄膜の透明性が失なわれて黒色の薄膜となる。X線回折の結果これは薄膜中にグラファイトまたはシリコンが存在するためであることが明らかとなった。

なおこのSiC薄膜と基板スピネルの間の膨張係数の差が大きいので、これを利用してSiC薄膜を基板から剝離させてSiCフィルムをうる事が可能である。

これらの写真を図-9に示した。

第3回結晶成長国内会議(1971, 10月), 日本金属学会主催にて発表

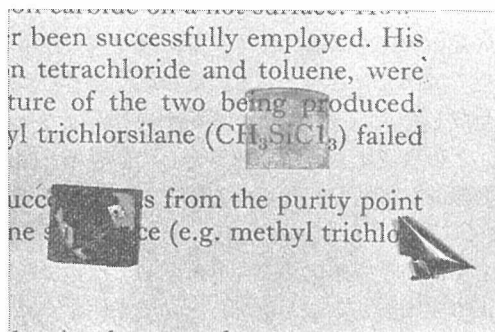


図-9 スピネル基板上に育成したSiC薄膜

6.2 炭化けい素の多形に関する研究

同一化学成分の物質が、形の異なった二つ以上の結晶形をとりうる場合、これらの各結晶は互に同質多像(polymorphism)の関係にあるという。

SiCでは2H, 4H, 6H, 15R……など形の異なった結晶形をとる点では同質多像と何ら異なる

ところはない。しかし一つ異なる点は、各結晶形の現われ方に一般の同質多像の場合には見られないような極めて簡単な規則性が存在する。

例えば6H形SiCと15R形SiCを比較すると前者は六方晶形後者は菱面体晶系に属するが、軸率は15Rでは12.268、6Hでは4.907であり、両者の軸率間には $12.268/4.907=5/2$ という有理比の関係が成立する。このことは15Rと6H以外のSiC結晶についても成立する。

このようにSiCの異なった結晶形間には、一般の多像間に見られる形全体の差異はなく、互に非常に近い関係にあるので polymorphism と区別して polytypism (多形現象) とよんでいる。現在SiCについては約130種におよぶ多形の存在が認められている。

多形の成因については“高純度炭化珪素の研究に関する資料、1967、無機材質研究所”で概説したように、らせん転位によるうずまき成長理論や熱力学的考察など種々の説明が提案されているが、未だ完全なものはない。

しかし、これらの中で一応実験的にかなり確実な裏付をもっている唯一の理論は、転位論であると考えられている。

多形の転位論的解釈は前報(1-1-4)で考察したように、主として結晶が成長する際の積層の記憶力(長い周期を間違いなく正確に繰り返す作用)は良く説明できるが、ある温度領域で特定の多形が生成しやすい現象を良く説明することはできない。この事実は転位論の前提として多形相互間の熱力学的安定性が問題となることを示すものである。

とくに高純度単結晶の合成に関しては、できた多形の成因もさることながら、合成条件とくに合成温度によってどんな多形ができやすいかを知る必要がある。

従って本章では主として基本的多形の熱安定領域、長周期多形の成長過程、固溶不純物が多形の生成に及ぼす影響、多形相互間の転移および新しくわれわれが発見した多形の積層構造の決定などに重点をおいて研究を進めたものである。

6.2.1 多形の熱的安定性とその成長過程

2-1-1 SiC 結晶の基本的な構造の熱的な安定性

SiCの基本的多形(basic polytype)とは厳密な定義はないが通常2H, 3C, 4H, 6H および15Rをいい、一般に生成確率は非常に高い多形である。

SiC単結晶は加熱によって固体状態では容易に他の多形に転移しないので、これらの熱的安定関係を実験的に検討することは容易でない。しかし、各温度における多形の生成確率をしらべることは、多形の熱的安定性を議論する上に大きく寄与し、また特定の多形の単結晶を合成する際の指針としても非常に重要である。

過去においてKnippenbergがこの点についてある程度研究しているが、前報(1-1-3)で述べたように、高過飽和度下での実験であるので準安定状態の多形も生成する確率が非常に高い。

そこで昇華再結晶法およびシリコンを用いた溶媒法を用い、できるだけ低過飽和の条件下で、1600~2600°Cの温度範囲内で生成するSiC結晶の基本的な多形と育成温度との関係を検討した。

実験は、各温度で析出した多数の結晶の中から自形の明瞭な、外見上単結晶と思われるものを無作為に採取し、この標本から20ヶ程度の結晶をさらに無作為に抽出してX線振動写真法によって多形の同定を行った。結果を図-10に示す。

この結果、生成確率の一番高い温度を安定温度とすると次のようであった。

1) 3C, 4H および 6Hはそれぞれ1600°C, 1800°Cおよび2200°Cから2600°Cの間で安定であるといえることができる。

2) 15Rは2200°C付近での熱的安定性が6Hのそれに非常に近接していることから、もし15Rが安定領域を有するとすれば、それは恐らく2000°Cから2200°Cの間にあると推定される。

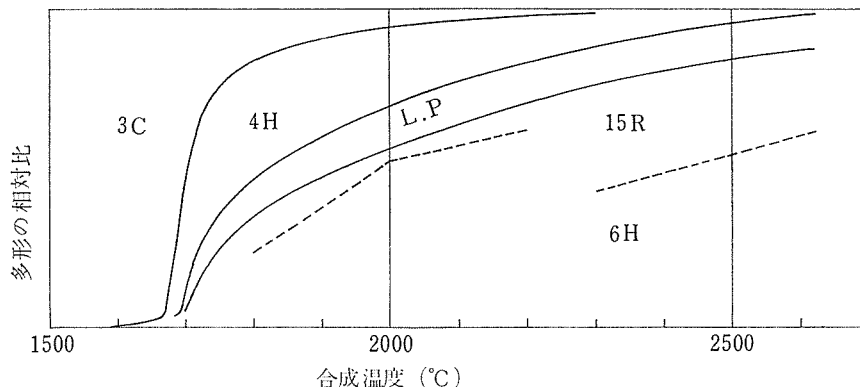
窯協誌: 77, 4, p. 130~135 (1969)

2-1-2 6Hと15R形SiCの熱安定性

前報(2-1-1)で6Hと15Rは生成温度領域が非常に近接し、2200~2600°Cの領域ではいずれがより安定相であるかを決定することができなかった。

そこでこの点を解決するために、6Hと15Rの単結晶を用いて加熱し、どちらが安定であるかを直接比較したのが本報告である。

実験としては、直径0.5~0.7mm程度の大きさの6H単結晶と15R単結晶を黒鉛製カプセルに隣



図—10 育成温度と多形の生成確立

図中L. P. は周期21以上の長周期構造の多形. 左側の破線は Si を用いる溶媒法による 6H と 15R の境界線, 右側の破線は昇華再結晶法による 6H と 15R の境界線を示す。

接して入れ、カプセルの周囲を高純度 SiC 粉末で充填し、全体をさらに黒鉛のつぼに入れて、2500°C で 8 時間、さらに試料を新たにして 2100°C で 500 時間連続加熱を行なった。

その結果、2500°C の実験では 15R 単結晶は加熱につれて小さくなり、遂には完全に昇華して消滅してしまう。そしてその代りに隣りの 6H 単結晶は最初の自形を保ちながら成長して大きくなる。

2100°C の実験では、15R 単結晶は 500 時間の加熱後も消滅しないが原形より大部小さくなっていることが認められた。

この実験によって 2100~2500°C の温度範囲では 6H が 15R に比して熱的に安定であり、15R は準安定相と考えられることが明瞭となった。

Thermal Stability of 6H and 15R types of SiC: Journal of Crystal Growth : 5, p. 405 ~407 (1969)

2-1-3 β-SiC の加熱による構造変化と 15R の挙動

α-SiC 単結晶の合成は、普通 β-SiC を加熱して得ることが多い。この加熱変化がどのような形式をとるかについては未だ十分に検討されていないので、β-から α-SiC への加熱変化の過程と機構について実験ならびに考察を行なった。

実験は温度分布を極端に小さくするため、内径 8mm、長さ 20mm の黒鉛製カプセルに β-SiC 粉末を入れ、アルゴン雰囲気中で、2100°C、2200°C、2300°C に数時間から数百時間加熱し、β- から α-SiC への変化の時間的変化を追ってみた。

その結果、β- から α-SiC への変化はいわゆる固相間の転移ではなく、気相を経由しての再結晶によるものと考えられ、その活性化エネルギーは 134±4Kcal/mol であった。これは SiC の分解熱 121±Kcal/mol とよく一致する。

しかし β-から α-SiC への変化は昇華再結晶の過程を経れば単純に α 化が進行するものではなく、その前駆現象として、回転双晶の成立などによる β-SiC の転移が必要である。

また、生成する α 形は主として 6H と 15R であるが、β-SiC から直接 15R が生成する確率は 6H が生成する確率にくらべて非常に少なく、表—1

表—1 生成する多形の相対量 (X線回折による)

加熱温度 °C	加熱時間 (hr)	多形の相対量		
		3 C	6 H	15 R
2100	3	87.3	12.7	—
	9	79.6	19.7	(0.65)
	27	53.4	41.1	5.5
	81	16.9	73.6	9.5
	480	3.8	87.5	8.7
2200	3	78.6	21.4	Tr.
	9	43.1	49.9	7.0
	27	15.9	77.8	6.3
	81	12.4	79.9	7.7
2300	3	38.1	53.9	8.0
	9	16.8	75.5	7.7
	27	8.6	83.2	8.2
	81	0	96.9	3.1
Initial β-SiC	0	93.4	6.6	—

に示すように最初まず6Hが生成してついで15Rが生成する。すなわち15Rは、結晶の成長を通じて6Hから派生するもののように推定されることが明らかとなった。

窯協誌：77, 9, p. 313~318 (1969)

2-1-4 15R形 SiC の熱的な安定性と其の生成前報 (2-1-3) で述べたように、 β -SiC を加熱すると気相を経由してまず α 形のうちに6Hが生成し、ついで6Hから15Rが派生する傾向が推定されたので、それではどのようにして15Rが派生するかを、窒素の導入によるタイムマークを施した結晶を用いて観察した。

6Hおよび15R単結晶は高純度であれば無色透明であるが、これに窒素が固溶すると6Hは緑色に、15Rは黄褐色に着色してくる。そこでこの現象を利用して、 β -SiC 粉末を原料として Lely 炉で昇華再結晶を行う際に1時間毎に5分間窒素ガスを炉内に導入すると、導入時に成長した結晶部分は着色する。このタイムマークによって α -SiC 結晶の成長過程をたどることができる。実験は2500°Cで8時間の加熱を行なった。

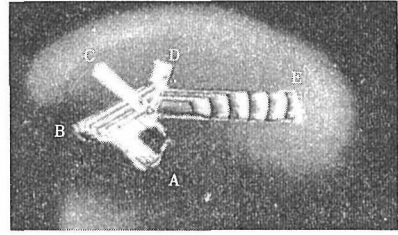
この方法によって多数の結晶の成長過程を観察すると、多くの結晶は図-11に示すようにまず6Hとして成長し、ついで6Hの base 間の面角がほぼ $70^{\circ}30'$ の双晶部分から15Rが派生する場合が非常に多かった。また6Hとして成長し、ある時期に別の6Hが突然成長しはじめ、両者の接合部付近で15Rが成長する例も認められた。

2100°C以上では6Hに比して熱的に不安定 (2-1-2参照) な15Rが何故結晶の成長過程で6Hから派生するのかについての詳細は不明であるが一応次のように推察される。

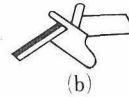
すなわち $70^{\circ}30'$ の双晶を形成した6Hの二つの結晶が共に成長しようとする時、両結晶片の境界に必然的に歪を貯えることになる。15Rはこの歪の解消手段であるかも知れない。あるいは、この歪によって生じた転位のらせん成分が Frank 流のうずまき成長を起し、6Hとエネルギー的に近接した15Rを形成するのもかも知れない。

なお6Hのこの双晶は、初晶として析出した β -SiC のスピネル形双晶を引きついでいるものと推定される。

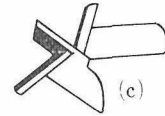
このようにして、前報(2-1-3)で報告された現



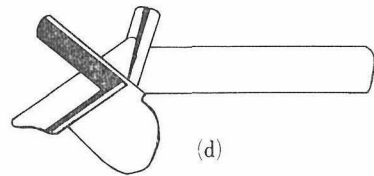
(a) 2500°C, 8時間加熱後AとB, BとC, CとD DとEはそれぞれ面角 $70^{\circ}30'$ の双晶



(b) タイムマークから推定した加熱時間2時間のときの状態 黒色部は15R, 白色部は6H



(c) 3時間加熱後の状態 黒色部は15R, 白色部は6H



(d) 8時間加熱後の状態 黒色部は15R, 白色部は6H

図-11 6Hの双晶からの15Rの派生経過 (c軸に平行な断面)

象を実際の結晶についての成長過程の観察によって実証することができた。

窯協誌：77, 12, p. 405~411 (1969)

2-1-5 SiC 多形の熱的な安定性

6.1における合成実験の結果および2-1-1における多形の熱安定性およびその成長過程の観点から、SiC多形の熱的安定性を考察すると次のように考えられる。

1) 基本的多形(短周期構造)の熱的安定性

2H, 3C, 4H, 6Hが低温度側からこの順序で安定領域を有し、その温度域はそれぞれ、大略1400°C以下, 1400~1600°C, 1600~2100°Cおよび2100

℃以上と考えられる。ただし、2Hは、400℃付近に於ても不安定であるという報告*が最近なされているのでこれらの詳細は、なお今後の研究を待たなければならない。

* (H. A. Will and J. A. Powell, NASA Tech Note, TN D-6717)

過飽和度が高く、結晶の成長速度が大きいと、

3 Cは全温度域で初晶として析出する。

また15Rは全温度域で不安定である。

2) 長周期構造の熱安定性

長周期構造を有する多形の生成に対しては前報(1-1-4)で述べたように、4H、6Hおよび15Rを母体として考え、これにらせん転位によるうずまき成長説を適用した説明が与えられている。しかしこれも無制限なものではなく、熱的に安定なもののみが生成すると考えるのが妥当と考えられる。

とくにある母体構造から、ある長周期構造がその周期を保ちながら成長する過程は上記の説によって説明がつくが、その構造になるかならないか——その構造の結晶が生成するか否か——は、その構造の熱的安定性に支配されるものと考えられる。

現在迄に積層構造が報告されている長周期構造と短周期構造との関連をみると、6H(Zhdanovの表示法で33)に近似した積層を有する長周期多形が圧倒的に多く、次いで15R(23)および4H(22)を基調とするものの順でその数が減少している。

この事実は、長周期構造の積層がが或る短周期構造に近接すると共に、熱的な安定性もその短周期構造に近接することを意味する。従って39R(3334)よりも57R[(33)₂34]₃の方がエネルギー的により6H(33)に近接しているものと考えられる。

一般に長周期構造がその母体と考えられる短周期秩序相にくらべて、安定性が高いか低いかは問題であるが、15Rが不安定相となったいきさつから考えて、少くとも菱面体晶系は不安定あるいは準安定な位置しか取りえないのではなかろうかと推定される。また六方晶系の長周期構造の多形、例えば16H[(33)₂22]や27H[(23)₃3333]などについても同様準安定の位置しか取りえないものと考えられる。

長周期構造の熱安定性については簡単に論ずることはできないが、現在われわれは前記したように、長周期構造の積層はそれぞれ近似した積層の短周期構造の熱安定性をもとにして考えることができるのではないかと推定している。

窯協誌: 78, 4, p. 133~138 (1970) の後半およびその他

6.2.2 固溶不純物と多形の関係

いまかりに、基本的多形のおのおのが熱力学的な相であると仮定しても、それら相互のエネルギー差はまことに微小なものであると考えられる。そうすれば、それらの結晶中に微量の不純物が含まれれば、それが各多形の安定性に及ぼす影響は大きいものと考えられる。

そこで高純度結晶に微量不純物を固溶させて、多形の安定領域が変化するものか否かを検討する必要がある。

ただしSiC単結晶に不純物をドーブして加熱し、固体状態での転移を起させて多形の安定領域を実験することはほとんど不可能である(2-1-1参照)。そこで実験は気相を経由しての転移すなわち新しい相の生成を観察して安定領域をきめることになる。しかし新しい相の生成においても、その相の結晶核ができ、これが成長するものと考えれば、安定領域の決定に大いに役立つものと考えられる。

2-2-1 4H-, 6H-SiCの安定性に及ぼす不純物アルミニウムの影響

窯協誌: 78, 7, p. 224~228 (1970)

2-2-2 2200℃における4H-, 6H-SiCの安定性に及ぼすアルミニウムの影響

SiCに含まれているか或はドーブする不純物としては窒素(ドナー)およびB, Al(アクセプター)があるので、微量アルミニウムの存在が4Hおよび6Hの熱安定性に及ぼす影響を検討した。

1) 3C→4Hの関係

高純度シリコン粉末と原子炉用炭素粉末の等モル混合物に0.1~5重量%の酸化アルミニウムを加えて、アルゴン気流中で1800℃に30分加熱して、アルミニウム固溶量の異った3C粉末をつかった。この3C粉末を2200℃で8時間加熱して生成する4H, 6H, 15Rの量をX線回折によって定量し、生成物中のアルミニウム含有量を化学分析

によって定量した。

その結果は表一2に示すようにアルミニウム固溶量が0~0.46重量%の範囲内において、アルミニウム固溶量0%の場合は4HはX線的にその存在が認められない(6H85%, 15R15%)が、アルミニウム固溶量の増加につれて4H量が増加し、6H量が減少した。例えばAl固溶量0.46%では4H62%, 6H19%, 15R10%あった。

表一2 3C→4Hにおけるアルミニウム含有量と多形の関係

アルミニウム含有量 (%)	各多形生成量			
	4H	6H	15R	4H/6H
0.00	0	85	15	0.00
0.01	3	82	13	0.04
0.04	8	76	17	0.11
0.21	31	55	14	0.56
0.23	47	38	15	1.24
0.46	62	19	10	3.26

表一3 6H→4Hにおけるアルミニウム含有量と多形の関係

アルミニウム含有量 (%)	各多形の生成量			
	4H	6H	15R	4H/6H
0.06	20	72	8	0.28
0.08	36	54	10	0.67
0.10	39	48	13	0.81
0.34	52	35	13	1.49

前記(2-1-5)したように、高純度の系では2200℃は6Hが安定な領域であるが、アルミニウムの固溶によって4Hが安定相として存在(生成)してくることが明らかとなった。

2) 6H→4Hの関係

ついで、高純度6Hの粉末に酸化アルミニウム粉末を加えて2200℃で8時間加熱し、生成する4H, 6H, 15Rの量をX線で定量し、加熱物中のアルミニウム含有量を化学分析で定量した。その結果は表一3に示すようにアルミニウムの固溶量の増加につれて6Hは減少し、4Hの生成量が増加した。

これは高純度系において、2200℃は6Hの安定領域であるが、アルミニウムの固溶によって4H

が存在(生成)してくる事を意味している。

3) 以上3Cから出発しても、6Hから出発しても、アルミニウムの存在によって4Hが安定になる(生成する)ことが明らかとなった。

この事実は、実験室における高純度系では2200℃以上の加熱によって4Hはほとんど存在しないが、工業的に製造したアルミニウムを含むSiCでは2200℃以上でも4Hが相当量存在する理由を説明するものと思われる。

The Influence of Aluminum on the Stability of 4H-and 6H-Silicon Carbide at 2200°C
Material Research Bulletin: Vol 6, p.759~764 (1971)

6.2.3 多形間の転移の研究

2-3-1 SiC結晶の熱転移

現在まで、SiCの各多形について固体状態のまままで相互に熱転移を示した実験例は皆無である。例えば3Cの単結晶(大きさ0.2mm前後)を2300℃で50時間加熱してもその構造に変化は認められなかった。ただし数十ミクロンの3C粉末を2300℃で数時間加熱すると気相を経由して他の新しい多形を生成する。また直径数mmの4H, 6H, 15R単結晶を2100℃で8時間、6H単結晶を2500℃で8時間加熱してもその結晶構造は変化しなかった。

しかし、われわれは、2H単結晶だけは例外的に加熱によってその結晶の一部分が固体状態のまままで他の多形の構造に転移する事実をはじめて見出した。

気相反応によって合成された針状の2H単結晶(直径約0.03~0.5mm, 長さ約0.3mm, X線的にdisorderの認められないもの)を1200℃から2300℃までの各温度で各種の時間加熱してこれを急冷し、振動X線回折によって加熱による構造の変化をしらべた。

その結果、1200~1500℃の加熱では全く構造に変化は認められなかった。1600℃では数時間の加熱で、2Hに対応するX線回折斑点がdiffuse lineを引きはじめる。これはC軸方向に積層の乱れがではじめたことを意味している。

1600℃で約70時間加熱すると、2Hの斑点以外に3Cの構造に対応する回折斑点が現われ、この傾向は1800℃までつづく。

1900°Cで加熱した試料は、2H, 3Cの斑点以外に4Hに対応する斑点が現われる。

2000°Cの加熱では、2H, 3C, 4H, 以外に6Hの構造に対応する斑点が現われる。

2100°Cでは、以前に存在した3Cに対応する斑点が消滅し、2300°Cでは4Hの斑点も消滅し2Hと6Hの構造に対応する斑点のみが残っていた。全実験を通じ15Rに対応する斑点を認めることはなかった。

以上の事実から考えて2H, 3C, 4H, 6Hは熱力学的な安定相であり、その安定領域の順序は低温側から2H, 3C, 4H, 6Hであり、前報(2-1-5)で述べた合成時の生成確率から判断した安定領域の順序とよく一致している。また前報(2-1-5)で15Rは不安定相であると判断した事実も本実験によって妥当であると考えられることが一層明らかとなった。

なお固体状態で転移を起すためには、その前駆現象として stacking の disorder (積層構造の乱れ) を起こすことが必要であり、この乱れが転移の potential barrier を下げることになることもよく理解できた。

Thermal Transformation in SiC Crystals
Mineralogical Journal : 6, 4, p. 240~248
(1971)

6.2.4 新しい多形の積層構造の決定

1912年 H. Baumhauer によって SiC の多形が発見されて以来今日に至るまで約130種に近い多形が見い出されており、その内の約1/3については積層構造が解析されている。

われわれの研究グループにおいても単結晶を合成するかたわら、新しい多形の発見およびすでに発見されてはいるがその構造が未決定な多形についての構造解析を行い、現在9T, 12T, 20T(a), 20T(b), 21T, 28H, 45R, 48R, の8種の多形について積層構造を決定した。

2-4-1 SiC の新しい多形9T

シリコンを溶媒とする単結晶合成時(温度約2000°C)に図-12に示すように4Hと平行連晶した9T(T=Trigonal, 三方晶系)を見出した。9Tの同定は結晶をc軸方向に回転する振動写真法によった。

9Tのとりうる積層構造は Zedanov 記号で表

示すると(63), (5112), (4122), (3132), (411111), (312111), (212121)である。

これらの積層構造モデルについての回折反射強度 I_c を計算し、9T結晶から実測される回折反射強度 I_o を比較した結果、9T結晶は(63)の積層を有し、空間群として P3mlに属することが明らかとなった。

なお9Tと4Hの成長過程をみると、最初に9

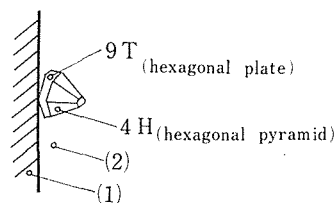


図-12 9Tの析出状態

(1)のつぼ内壁 (2)溶融シリコンを保持するつぼの内面

Tができ、ついで4Hがc軸を共有して平行連晶として成長している。そして9T表面は甚しく熱エッチングを受けていることから考えると、2000°C付近では4Hの方が蒸気圧が低く、9Tよりも熱的に安定な構造と推定される。

また(63)の積層をとる9Tは、Mitchellらのような基本的多形(3C, 4H, 6H, 15R)を母体としてこれに簡単ならせん転位を導入(1-1-4参照)しその生成機構を説明することは理論的(aおよびb軸方向の原子の幾何学的配列上)に不可能である。

従って9Tの成長機構は、母体結晶に何らかのdisorder(乱れ)を生じ[0001]面に63のledgeをもたらせん転位を生じ、これによって成長したものと考えられる。

A New Polytype of Silicon Carbide 9T
Journal of Crystal Growth : 8, p. 179~183
(1971)

2-4-2 SiC の新しい多形45R および簡単な仮定の導入によるその結晶構造の解析

前報(1-3-1)に述べた新合成法で合成(2300°C, 1hr.)した結晶中に図-13に示すように15Rと平行連晶した45Rを新たに見出した。

この多形の積層構造を決定するにあたり“1”という積層要素を含まないという仮定をたてて、45

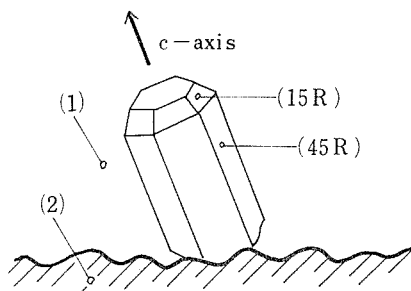


図-13 45Rの析出状態
(1)結晶成長空間 (2)るつぼ内壁

Rのとりうる積層のモデル数を減少して計算の手数を省略するという新しい手法を導入した。

“1”という積層要素を含む構造は2H(11)のみであり、すでに述べたように2Hは約1400°C以下に安定領域がある(2-1-5参照)。従って少なくとも2000°C以上の高温で成長したSiCの積層構造中には“1”を含まないと仮定してみた。

45Rのとりうる積層モデル数は“1”の積層を含めると400種近くの数になる。しかし前記仮定を入れると22種のモデルを考えればよいことになる。

この22種について計算による回折反射強度と45R結晶について実測した回折反射強度の比較から、45Rは(332232)の積層構造を有することが明らかとなった。なお本結晶は、最初に45Rが成長し途中からc軸を共有して15Rに発達したものである。

A New Polytype of Silicon Carbide, 45R and its Structure Analysis according to a Simple Assumption newly Introduced
Mineralogical Journal : 6, 6, p. 486~497 (1972)

2-4-3 20H, 48RSiCの積層構造の決定

前報(2-4-2)でたてたと同じ仮定のもとに20Tおよび48Rの積層構造を決定した。

20Tには20Ta(4422222)と20Tb(32322323)という積層構造の異った2種類の多形があることを確認した。

また48Rは(333232)₃の積層構造を有することを明らかにした。

9th International Congress of Crystallography, Aug, 1972 (Kyoto) で発表

6.3 炭化けい素結晶の表面構造の解析に関する研究

結晶の表面は一見平らに見えるが、これを位相差顕微鏡や微分干渉顕微鏡などの各種光学的顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡などで観察すると、いろいろの凹凸や模様が存在している。これらは結晶成長の過程やメカニズムを現わす重要な証拠物件であり、結晶の表面は結晶成長の軌跡をあらわしている場所といえることができる。

またSiC結晶はZnS結晶と同様にセンアエン鉱型構造とウルツ鉱型構造をとり、これらの構造は対称心を欠き極性軸を有する極性結晶で、簡単にいうと結晶に裏表があり裏と表ではその性質が異っている。

例えば α -SiC—(0001)面と(000 $\bar{1}$)面では結晶の成長速度や表面構造が異り、この極性面の決定はエピタキシャル成長や電極付けのしやすさなど工業上に重大な意味をもってくる。この極性面の判定も表面構造の解析によって決定することができる。

このような意味において結晶成長の過程やそのメカニズム、極性面の判定などに重点をおいて表面構造の解析研究を行なった。

6.3.1 結晶の表面構造

3-1-1 極性のある結晶の表面構造

α -SiCは[0001]に沿って極性軸が存在する。従って(0001)面と(000 $\bar{1}$)面では非常に表面の状態が異っている。すなわち一方の(0001)面は非常に平滑な広く発達した面となり、成長うずまき模様が観察されることが多く(高過飽和度の場合で、低過飽和度の場合は必ずしもそうでない)、またNa₂O₂によるエッチングによって六角形の蝕凹をつくりやすい。ただしこの面はc軸方向への成長速度は非常に小さい。これと反対の面は、表面がゆるやかに起伏し、Na₂O₂によるエッチングで全体が粗面となり、c軸方向への成長速度は非常に速い。最近BrackはX線の異常分散を使って上記した平な広く発達した面はSi原子が表面に配列した面(Si面)であり、反対面はC原子よりなる面(C面)であると報告している。

以上のように両面の差異をつくる原因として

Gatos は dangling bond という仮定を説定して説明している、しかしこの仮説はⅡ—Ⅵ化合物やⅢ—Ⅴ化合物にはあてはまるが、SiC のようなⅣ—Ⅳ化合物には無理があり、何らかの他の作業仮説をもうける必要のあることを明らかにした。

鉱物学会誌：8 p. 34~39 (1968)

3-1-2 極性結晶の表面微細形態

日本結晶学会誌：11, p. 200~210 (1969)

3-1-3 極性結晶の双晶

前報 (3-1-1) で極性面 (いまかりにA面およびB面とよぶことにする) によって表面微細形態に差異のあることを明らかにしたが、この差を利用すれば接触双晶のタイプの決定や、原子配列の misfit による incoherent grain boundary (亜粒界の一種)、あるいは極性反転双晶の存在などを確認することができる事実を明らかにした。

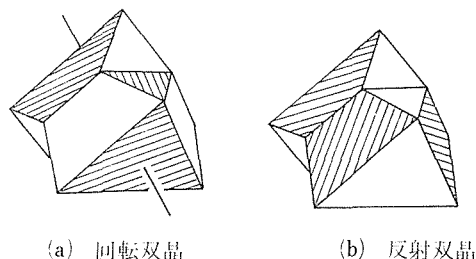
1) 反射双晶と回転双晶

センアエン鉱型構造 (SiC では β -SiC がこれに属する) では図—14に示すように理論上(111)面を双晶面とする反射双晶と、 $[111]$ 軸を双晶軸とする回転双晶の2種がある。この双晶のタイプをX線やその他の方法で決定することはほとんど不可能である。しかし双晶で凹入角を形成している向い合った二つの面の表面微細形態を観察し、もし両面とも同じパターンであれば反射双晶で、異なっておれば回転双晶であると判定できる。

この場合両極性面の差異の識別さえできればよいわけで、どれがA面、どれがB面と絶対値をきめる必要がない。この方法はエッチングなども必要であり非破壊的で迅速簡便である、

2) 亜粒界 (incoherent grain boundary)

双晶の決定はA面とB面両極性面の対比による



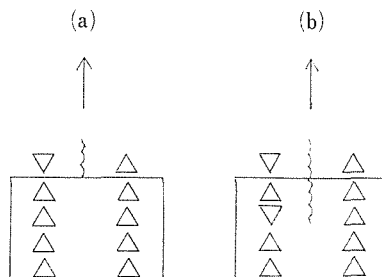
図—14 反射双晶と回転双晶
(極性面をハッチで区別して示した)

ものであるが、亜粒界の存在を推定するには、どちらか一方の面のみについて表面微細形態を観察すればよい。

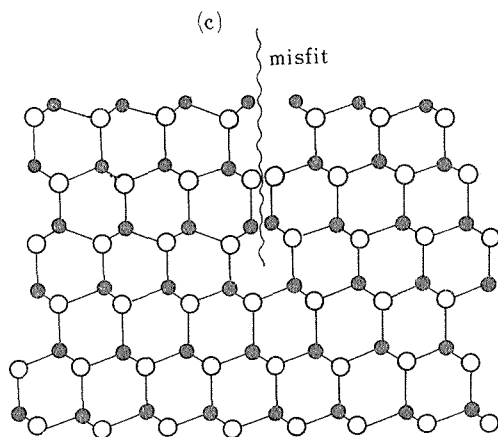
例えばセンアエン鉱 (ZnS) の (111) 表面の反射微分干渉の写真によって小さな正三角形を示す成長丘のうちで、三角形の辺の方向が異った部分があれば、この部分は原子配列に misfit があり、亜粒界をつくり構造にみだれのあることを示している。これを模型的に図—15に示した。6H-SiC ではやや複雑であるが原理的には全く同様である。

3) 極性反転双晶

ウルツ鉱型結晶では、極性の反転した反転双晶がしばしば出現する。この判定のために Austerman はエッチング法とX線回折顕微法(ベルグバ

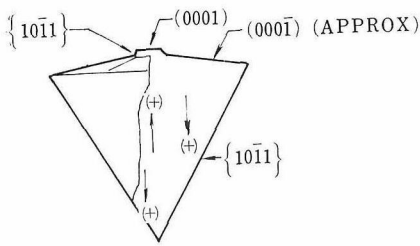


(a)(b)は基体結晶と小成長丘との関係を示したもので、波線は misfit を示している



(c)は(b)の原子配列を示したもので、右半分はセンアエン鉱型、左半分は第3層からウルツ鉱型になっている。波線の線は misfit を示している

図—15 ZnS 結晶における亜粒界の模型的説明



図—16 BeO の極性反転双晶

ーレット法およびラング法) を使用しているが、このような反転双晶は結晶の図—16に示すように一方の表面にA, B両極性面が共存しているので、表面微細形態の観察によって容易に判定できることをBeOやZnOの錐状結晶を例にとり明らかにした。

鉱物学雑誌: 9, 6, p. 441~450 (1970)

3-1-4 鉱物学における Fractography

fractography とは fracto (破断) graphy (記述) であり、物体の破面や構造上のキズなどの破壊現象の跡を観察し、それから破壊のメカニズムを研究しようとする学問である。

すなわち破壊が進行した際の最も確実な証拠である破断面の表面構造を解析して、破壊現象の解明に役立てようとするものである。

その実例として、1) ガラスの破断面に見られるワルナー線 (波状の曲線群) の解析から割れ目の進行速度を測定する方法や、2) 結晶中においてらせん転位群に割れ目の前線がぶつかると、そのらせん転位のバーガスpekトルの大きさとサインに応じた高さをもつステップが劈開面に形成されるだろうという考えから、逆にステップの枝分れの程度から転位の密度を推定する方法などについて考察を加えた。

鉱物学雑誌: 10, 特別号第1号, p. 34~43 (1971)

6.3.2 表面における成長模様と結晶の成長過程

3-2-1 炭化けい素単結晶中におけるらせん転位束の直接観察

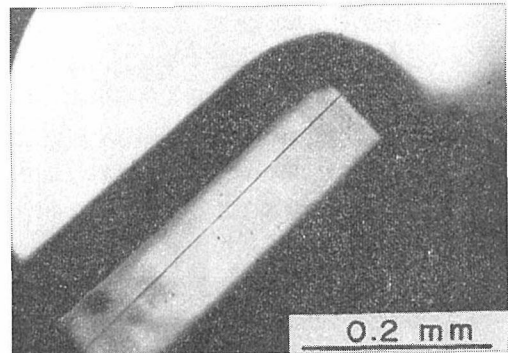
すでに説明した (1-1-4参照) ように長周期 SiC 結晶の積層の記憶力は Frank のらせん転位によるうずまき成長説によってよく説明できる、

しかし残念なことに、長周期 SiC 単結晶について実際にらせん転位とうずまき成長を対比させて直接観察した例—すなわちうずまき成長説を実証した例がほとんど発表されていない。

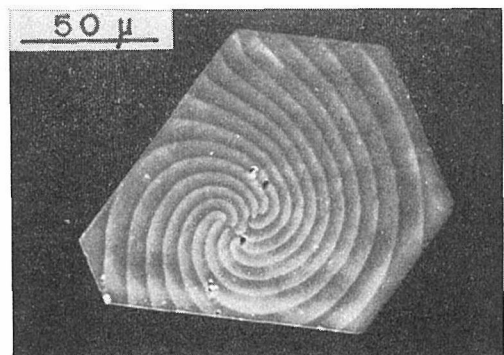
われわれは、柱状の57R形 SiC 単結晶について顕微鏡観察を行ない、結晶の底部から頭部に直線状に走る線状の欠陥を認め、しかもこの線状欠陥が頭部の(0001)面に露出した点から11本のうずまき成長模様が発達していることを位相差顕微鏡で観察した。

この事実は明らかにこの57Rは Frank のいうらせん転位によるうずまき成長によってできたものであることを証明するものである。これを図—17に示した。

The Direct Observation of a Cluster of Screw Dislocations in Silicon Carbide
Journal Crystal Growth: 2, p. 322~323 (1968)



(a) 線状欠陥



(b) 結晶頭部に見られるうずまき成長模様

図—17 SiC 結晶のらせん転位によるうずまき成長

3-2-2 気相から成長した SiC 結晶中における 成長うずまきと Hollow Tube の直接観察

SiC 結晶の成長機構としてうずまき成長は大きな役割りを果しているが、このうずまき成長は結晶成長過程の如何なる時期に発生するのか、あるいはうずまき成長と結晶内部の陥欠との対比はどうなっているのかについてはほとんど報告がなされていない。

そこで SiC 結晶の表面および内部を暗視野顕微鏡、位相差顕微鏡などで詳細に観察した。

その結果、Lely 炉で育成した SiC 結晶では根本から大きな hollow tube ができ、この hollow tube は細かい tube に枝わかれし、ついに非常に細い capillary になる。そしてこの capillary が結晶頭部の(0001)面に露出し、ここが中心となつてうずまき模様が発達していることが観察された。

さらに窒素による着色を利用した time mark 法によって結晶成長の各時期とうずまき成長との関係を対比して観察すると、このうずまき成長は SiC 結晶成長の全時期を支配するものではなく、むしろ成長の後期に支配的となることが明らかとなった。

すなわち前報(3-2-1)でのべたように、結晶成長の初期からうずまき成長を起す結晶もあるが、これは非常に稀れであり、大部分の結晶は最初樹枝状(又は二次元成長)として発達し、この埋め残した部分が hollow tube となり、これからでた capillary (恐らく screw dislocation の束)によって後期にうずまき成長を行なうものであるということが明らかとなった。

Observation of Growth Spirals and Hollow Tubes in Silicon Carbide Crystals grown from the Vapor: 3rd, International Conference on Crystal Growth, July, 1971, マルセーニ(仏)に発表

3-2-3 SiC 結晶の熱エッチング模様

Lely 炉内における SiC 結晶は、その成長過程において成長と分解を同時に起しながらしかも全体として成長してゆく過程をたどるものと考えられる。

しかし成長過程に対しては報告が多いが、分解(その結果としての熱エッチング)に関してはほ

とんど報告がなされていない。

そこで合成条件と熱エッチング模様を対比して観察し、さらに合成した単結晶を高温に再加熱して極性面による熱エッチングの差異を観察した。

1) 熱エッチングは、蒸気の不飽和度、るつぼ内の温度分布、析出結晶のるつぼ内での析出位置および配向の仕方、極性などによって影響をうけ、非常に複雑な現象である。

2) しかし一般に、広く発達した面(Si面)は熱エッチングが進むにつれて表面が、薄いうずまき成長層→同心円模様→波状模様に変化する。

反対面(C面)は、うずまき成長層→うずまき成長層と同心円模様→evaporation spiral と変化する。

すなわち、Si面とC面とはエッチング模様のあらわれ方が一段ずつずれており、同一温度条件下では Si 面の方が C 面よりも激しくエッチングを受ける傾向が認められた。

窯協誌: 78, 8, p. 264~267 (1970)

6.3.3 極性結晶の極性面の判定

3-3-1 SiC 結晶の極性面の判定

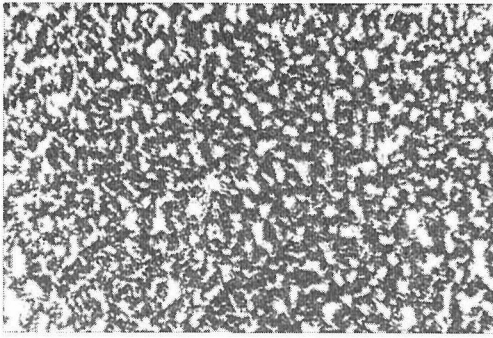
極性結晶の極性面には裏表があり、一方の面を A 面または十面、他方を B 面または一面とよんでいる。

極性面を判定(一つの結晶でどちらが A 面でどちらが B 面であるかの決定)することは、学問上あるいは工業上にも非常に重大である。

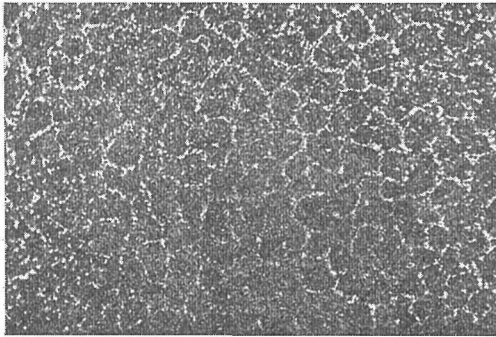
Brack は α -SiC について X 線的に検討し、(0001) 面はシリコン原子よりなり、(000 $\bar{1}$) 面は炭素原子よりなっており、さらに熔融塩($\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaNO}_3$ など)によるエッチングによって粗面になる面が(000 $\bar{1}$)面すなわち C 面であるという対応を発表している。

しかしこの熔融塩によるエッチングは 500~600 °C の高温度でエッチング時間も 30 分程度を必要とする。

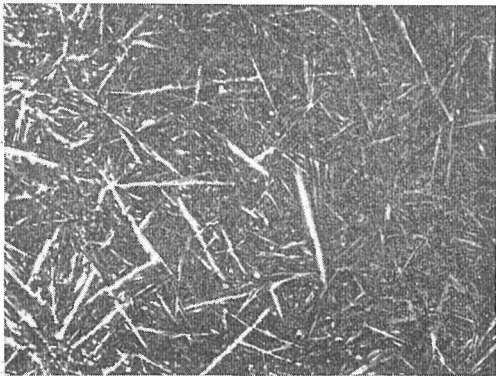
その後 Harris らは、アルカリ水溶液($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}\text{N})_6 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$)を使用し 110°C 付近で 15 分間エッチングする方法を提案したが、この方法は熔融塩による方法との対応がはっきりせず、したがってこのアルカリ水溶液によるエッチングと X 線による C 面と Si 面との対応が不明で極性面を判定することができなかった。



(a) スリガラス状パターン



(b) 蜂巢状パターン



(c) 樹枝状パターン

図-18 アルカリ水溶液処理によってSiC極性面(炭素面)に現われる析出模様, (a)(b)(c)の順にアルカル液の濃度は大きい。(位相差顕微鏡写真, $\times 650$)

われわれは, アルカリ水溶液によるエッチングによって β -SiC単結晶の一方の面のみを図-18に示すような樹枝状パターン, 蜂巢状パターンまたはスリ硝子状パターンが現われ, しかもこのパターンは結晶がエッチされたものでなく結晶面に盛り上った析出物であることを明らかにした.

さらに熔融塩によるエッチングとの対応を検討し, アルカリ水溶液によって盛り上ったパターンの現われる面は, 熔融塩によって粗面になる面すなわち(000 $\bar{1}$)面, 炭素面であることを明らかにした.

On the Identification of the Polar Surfaces of SiC Crystals

Journal of Material Science : 1, p. 19~22 (1972)

6.4 微量不純物の分析に関する研究

高純度炭化けい素中の微量不純物を分析するためには, 普通のアルカリ合剤による溶融分解方法は適当でない. これは試薬としてのアルカリ塩類に数 ppm ないし数十 ppm の微量不純物が含まれているためである.

そこでSiCを分解させるためには塩素法が用いられている. これはSiCに高純度の塩素ガスを約1600°C付近で作用させ, SiCをSiCl₄とCに分解するとともにSiC中に不純物として含まれている微量金属元素をその塩化物としてとる方法である. 次いでこれを弗酸で処理してSiCl₄中のSiをH₂SiF₆として飛ばし, 金属塩化物のみを塩酸溶液とし, これを化学分析, 発光分析, 吸光分析, 質量分析, 放射化分析などによって定量している.

ただし窒素や酸素の定量のためにはアルカリ合剤による分解も用いられている.

本章での微量不純物の定量法は, SiCを分解した後の微量不純物を主として抽出吸光光度法で定量する方法について研究した結果である.

6.4.1 微量銅の抽出吸光光度定量

4-1-1 サリチリデン-O-アミノフェノールを用いる微量銅の抽出吸光光度定量

銅(II)がサリチリデン-O-アミノフェノールの錯体としてメチルイソブチルケトンに抽出されることに着目し, 基礎的な検討を行ない, 0~40 μ g

の銅の定量方法を確立した、

錯体は弱酸性ないしアルカリ性の水溶液からメチルイソブチルケトンに抽出され、pH 4.3~8.3の間では吸光度は一定となった。抽出された錯体はきわめて安定で、その吸収曲線は 423m μ に極大を有し、その組成（金属とのリガンド）は 1 : 1 である。銅濃度と吸光度との間には良好な直線関係が認められる。

バナジウム(IVおよびV)、モリブデン(VI)、過塩素酸塩およびクエン酸塩は銅の定量を妨害するがその他のたいていのイオンは妨害しない。鉄(III)による妨害はアスコルビン酸で還元することによって除去できる。

モル吸光係数は16,200, 吸光度 0.001 に対する感度は $3.9 \times 10^{-3} \mu\text{gCu/cm}^2$ であった。

本法は銅の代表的な定量法であるジエチルジカルバミン酸塩を用いる抽出吸光光度法に匹敵し、銅の定量方法としては有効な方法と考えられる。

分析化学：18, p. 230 (1969)

4-1-2 2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる微量銅の抽出吸光光度定量

銅(II)はピリジンの共存下で 2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールと錯体を形成し、pH4.0~12.3でベンゼンに定量的に抽出されて一定の吸光度を与え、その吸収曲線は波長 415m μ に極大を有し、抽出された錯体は安定であることを明らかにした。

銅濃度と吸光度との間には良好な直線関係が認められ、モル吸光係数は 1.1×10^4 , 吸光度 0.01 に対する感度は $5.8 \times 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2$ であった。

コバルト(II)、鉄(III)、モリブデン(IV)、ニッケル(II)、チタン(IV)およびバナジウム(IV, V)は銅の定量を妨害したが、これらイオンによる妨害はクエン酸塩の添加によりほぼ完全に除去することができた。

本法の感度は、前報(4-1-2)によるサリチリデン-O-アミノフェノールを用いる方法よりやや劣るが、許容 pH 範囲が広いこと、1回の抽出操作で銅が定量的に抽出され、かつクエン酸塩の存在下で普通のイオンで銅の定量を妨害するものは皆無であることなどの有利な点があり、きわめて実用的な方法と考えられる。

日本化学雑誌：91, 8, p. 734~737 (1970)

4-1-3 NN'-ビス-サリチリデン-2,3-ジアミノベンゾフランを用いる微量銅の抽出吸光光度定量

銅(II)-NN'-ビス-サリチリデン-2,3-ジアミノベンゾフラン錯体はその組成比が 1 : 1 で pH3.7 以上でベンゼンに定量的に抽出される。抽出された錯体は安定で、510nm(ナノ・メートル, m μ に同じ)に吸収極大を有し、銅が 0~30 μg の間ではベールの法則が成立する。

モル吸光係数は15,200で、吸光度 0.001 に対する感度は $4.18 \times 10^{-3} \mu\text{gCu/cm}^2$ である。鉄(III)、酒石酸塩、クエン酸塩は銅の定量を妨害する。

Determination of Traces of Constituents with Schiff Bases, IV. Extraction-Spectrophotometric Determination of Copper with NN'-Bis-salicylidene-2,3-diaminobenzofuran
Analyst : 94, p. 1038 (1969)

6.4.2 微量ニッケルの抽出吸光光度定量

4-2-1 サリチリデン-O-アミノフェノールを用いる微量ニッケルの抽出吸光光度定量

ニッケル(II)がサリチリデン-O-アミノフェノールの錯体としてクロロホルムに抽出されることに着目し、ニッケルを定量する方法を確立した。

抽出された錯体は非常に安定で、その組成は 1 : 1 で、ニッケル濃度と吸光度との間には良好な直線関係が認められた。

モル吸光係数は17,000, 吸光度 0.001 に対する感度は $3.5 \times 10^{-3} \mu\text{gNi/cm}^2$ である。

コバルト(II)、銅(I, II)、クロム(III)、鉛(II)、マンガン(II)、クエン酸塩はニッケルの定量を妨害する。

本法は、ニッケルの定量として普通に使用されている酸化剤を併用するジメチルグリオキシム吸光光度法(感度 $4.2 \times 10^{-3} \mu\text{gNi/cm}^2$)よりも感度がすぐれている。

Determination of Trace of Constituents with Schiff Bases, III. Extraction-Spectrophotometric Determination of Nickel with Salicylidene-O-aminophenol.

Bulletin of the Chemical Society of Japan : 42, 6, p. 1558~1561 (1969)

4-2-2 2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる微量ニッケルの吸光光度定量

ニッケル(II)は、中性ないしアルカリ性で2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールと錯体を形成し、アルカリ性溶液からベンゼン、クロロホルムなどに抽出される。またエタノールを含む水溶液にも可溶である。

いったん形成した錯体および抽出された錯体は安定で、その組成は1:1で、ニッケル濃度と吸光度との間には良好な直線関係が認められた。錯体の吸収曲線は水-エタノール系溶液では424m μ にベンゼン中では429m μ に極大が存在した。

ベンゼンで抽出する方法では、モル吸光係数が11,500、吸光度0.001に対する感度は $5.1 \times 10^{-3} \mu\text{gNi/cm}^2$ であった。

コバルト(II)、銅(II)、クロム(III)、鉄(III)、亜鉛(II)、クエン酸塩などはニッケルの定量を妨害するが、クロム(III)などによる妨害は少量の酒石酸ナトリウムの添加により除去できる。

本法は、酸化剤を使用するジメチルグリオキシム吸光光度法(感度 $4.2 \times 10^{-3} \mu\text{gNi/cm}^2$)には及ばないが、ジメチルグリオキシム錯塩としての抽出吸光光度法(感度 $1.7 \times 10^{-2} \mu\text{gNi/cm}^2$)よりすぐれている。欠点は妨害するイオンの種類がやや多いことで、応用にあたっては共存イオンの影響の除去を考慮する必要がある。

日本化学雑誌: 90, 2, p. 175~180 (1969)

4-2-3 N,N'-ビス-サリチリデン-2,3-ジアミノベンゾフランを用いる微量ニッケルの抽出吸光光度定量

ニッケル(II)はpH 7.7以上で、N,N'-ビス-サリチリデン-2,3-ジアミノベンゾフランと錯体を形成し、アンモニヤの存在下でクロロホルム、ベンゼンなどに定量的に抽出される。錯体の吸収曲線はクロロホルム中では508m μ および535m μ に極大を有し、抽出された錯体は安定で、その組成は1:1であった。

ニッケル濃度と吸光度との間にはベールの法則が成立し、波長535m μ におけるモル吸収係数は122,000、吸光度0.001に対する感度は $4.8 \times 10^{-3} \mu\text{gNi/cm}^2$ であった。

コバルト(II)、銅(II)、クロム(III)、鉄(III)、マンガン(II)、亜鉛(II)、酒石酸、クエン酸イオンなどはニッケルの定数を妨害する。

本法は、酸化剤を併用するジメチルグリオキシ

ム吸光光度法(感度 $4.2 \times 10^3 \mu\text{gNi/cm}^2$)や前報(4-2-1)に述べたサリチリデン-O-アミノフェノールを用いる吸光光度法(感度 $3.5 \times 10^{-3} \mu\text{gNi/cm}^2$)には及ばないが、ジメチルグリオキシム錯体としての抽出吸光光度法(感度 $1.7 \times 10^{-2} \mu\text{gNi/cm}^2$)をしのぎ、前述(4-2-2)の2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる抽出吸光光度法に匹敵している。ただし妨害イオンの種類がいくぶん多いので、実際試料への応用にあたっては共存イオンの影響の除去に考慮をほらう必要がある。

分析化学: 19, 10, p. 1351~1356 (1970)

6.4.3 微量バナジウムの抽出吸光光度定量

4-3-1 バナジウム(IVおよびV)-カルシウム錯体およびバナジウム(IV)-カルシウム錯体生成を利用するバナジウムの吸光光度定量法

バナジウム(IVおよびV)がカルシウムと錯体を形成することを見だし、このうちバナジウム(IV)錯体を利用して微量バナジウムを定量する方法を確立した。

バナジウム(IV)はpH 約3~7でカルシウムと592m μ に吸収極大を有する1:1の錯体を形成し、バナジウム(IV)濃度と吸光度との間には良好な直線関係が認められた。

pH 5.3、波長634m μ におけるモル吸光係数は10,000、感度は $5.1 \times 10^{-3} \mu\text{g/V/cm}^2$ であった。

銅(II)、アルミニウム、チタン(IV)、ジルコニウム(IV)、鉄(II, III)、ニッケル(II)、クロム(VI)、硝酸塩、クエン酸塩はバナジウムの定量を妨害する。

一方バナジウム(V)は、pH 約2以上で本試薬と1:1の錯体をつくるが、プロトン付加数が異なると推定される2種またはそれ以上の錯体を形成することがわかった。

またバナジウム(V)錯体は吸光度が一定値を示すpH範囲が認められず、かつ感度もあまりよくなかった。

分析化学: 19, 3, p. 371~375 (1970)

6.5 電氣的性質に関する研究

高純度炭化けい素単結晶の半導体的性質の理論的、実験的研究は重要なテーマであるが、われわれのグループでは人員の関係上、この方面を重点

的に取り上げることができなかった。ただ合成した単結晶について、電気抵抗およびホール効果の測定を行ない、比抵抗、キャリアー濃度、電子移動度などを求めたので、測定結果の1例を示した。

5-1-1 SiC 単結晶の電気伝導度の測定

Lely 炉で育成した6H単結晶(n型)について、Van der Pauw の方法によって電気抵抗およびHall 効果の測定を行なった。SiC 試料に対する電極付けは、SiC 面に Au-Ta (5%) 合金を使用し、磁場の強さは8,000 ガウス、試料電流は 608 μ A で測定を行なった。

測定結果の1例は表4のようで、キャリアー濃度の値から計算した不純物窒素濃度は約 10^{17} Atom/cm³ と推定される。

表4 SiC 単結晶の電気的性質

試料 N₁-N₅: Lely 法によってえた結晶

試料 C₁-C₂: 工業用結晶

試料	性質		
	比抵抗(ρ) $\Omega \cdot \text{cm}$	キャリアー濃度(n) cm^{-3}	移動度(μ) $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$
N1 (6H)	0.172	1.7×10^{17}	212
N2 (6H)	0.205	2.5	122
N3 (6H)	0.085	3.7	199
N4 (6H)	0.074	4.6	185
N5 (6H)	0.075	4.0	206
C1	0.36	3.1	57
C2	0.66	1.1	81

6H結晶の移動度は Barrett らの報告した値とほぼ一致している。工業的に製造された結晶(C₁, C₂)の移動度が小さいのは、不純物量が多いことから考えて当然である。一方キャリアー濃度が高純度試料も工業用試料も同程度であるのは、工業用試料では補償アクセプターの濃度が大きいため、工業用試料の実際の窒素濃度はもっと大きいものと考えられる。

窯協誌に投稿中

6.6 関連物質に関する研究

炭化けい素に関する研究を行なう過程において、炭化けい素と同様の結晶構造を有する物質や、あるいは炭化けい素では直接実験ができないが関連した物質では実験可能であるので、この結

果から類推するため、または他のグループからの依頼による協力などで、炭化けい素以外の物質についても一部研究を行なったので、これらについて報告する。

6.6.1 ダイヤモンドに関する研究

6-1-1 天然ダイヤモンドの成長条件

ダイヤモンドはその成分が単一の炭素からなり、結晶構造もダイヤモンド型構造という基本的な構造の1つである(SiCもダイヤモンド型構造である)ため、基礎的な研究の対象となることが多い。しかし天然での成長条件やそのメカニズムは未だほとんど明らかにされていない。

そこで、南アフリカ産0.8カラットのダイヤモンドを位相差顕微鏡、微分干渉顕微鏡、二光束干渉法およびX線顕微回析法(いわゆるラング法)を用いて研究した。偏光顕微鏡、暗視野照明法も併用し、結晶表面と内部の諸種の欠陥構造を明らかにし、それら欠陥の相互関連と成長パターンの解析により、どのような条件下で成長し、人間の手に採取されるまでどのような環境にさらされていたものであるかを推定した。

諸種の光学顕微鏡により、結晶表面に普遍的に存在するトライゴンとよばれる正三角のピットと結晶表面のマクロな欠陥とが直接関連していることを見いだした。またX線顕微法によって、このマクロな表面上の欠陥が結晶内部に残された割れ目の出口にあたることも明らかにした。

以上のことから、このダイヤモンドはほぼ現在の大きさに達するまで成長した後、激しいストレスを受け、転位の移動による割れ目が生じ、さらに溶解作用を受けたため転位を中心とするトライゴンを生じ、最終的に再びダイヤモンドの結晶成長が起り、表面上のマクロな割れ目のある程度埋めてしまうという、複雑な成長過程を経ていることが明らかとなった。

The Growth Condition of a Natural Diamond
Mineral. Soc. Japan. Spec pap 1, 35~41
(1971) [Proc IMA-IAGOD Meetings '70 IMA Vol.]

6.6.2 Eelectron Spin Resonance による物性の研究

6-2-1 窒化けい素の発する燐光のESR シグナ

ル

SiC の発光に関する ESR 的研究は液体ヘリウムを必要とするのでまず 2H SiC と同じ Wurtzite 構造をもち常温のおよび液体窒素温度で実験できる AlN について測定を行なった。当研究所の“AlN 研究グループ”で合成した窒化アルミニウム粉末 (N_2 気流中で高純度アルミニウムのアーク放電による合成物、不純物として痕跡程度の Si, Cu および 0.2~0.8% 重量の酸素を含む) に photosensitive な ESR シグナルのあることを見いだした。この ESR シグナルとこの AlN 粉末が発する青色燐光との関係は未だ明らかではない。この AlN 粉末を原料にして昇華再結晶法でえられる高純度 AlN 単結晶には前記 ESR シグナルは観測されないので、これは AlN 粉末に含まれている微量の不純物が関与していることは確実である。

またこの AlN 粉末をアルゴンガス中で高温で加熱すると、ESR シグナルは大きくなる。従ってこの ESR シグナルは AlN 中に含まれる不純物と Al または N の vacancy との complex center と推定されることを明らかにした。

Photosensitive ESR in AlN Phosphors

Journal of Physical Society of Japan : 29,
p.239(1970)

6-2-2 フェナサイト (Be_2SiO_4) 単結晶中の Cr^{5+}
による ESR

SiC にクロムをドーブした場合の ESR 的研究

を行なう予備実験として、SiC と同じ tetrahedron 構造をもつフェナサイトについて実験を行なった。クロムをドーブしたフェナサイト (Be_2SiO_4) 単結晶はうすい青色を呈し、分光測定では 5000~7500 Å の間に 3本の吸収が観察されるのがその解析はまだ行なわれていない。この解析の一つの手段として、フェナサイトの 3つの等価な tetrahedralsite に入っている Cr イオンが何価であるかについて ESR で検討を加えた。

as-grown のフェナサイト単結晶についての ESR シグナルは Cr^{5+} イオンらしいものが観察されたが、あまりはっきりしなかった。そこでこの単結晶を X線で照射してみると Cr^{5+} イオンであることがはっきりした。

一般にクロムイオンが 4 配位をとる場合には 6 価が一番安定で、その他 5 価も存在が知られている。

従って上記の実験結果は、フェナサイトに dope されたクロムイオンの大部分は Cr^{6+} イオンとして存在するかも知れないが (Cr^{6+} イオンを ESR で観測することは不可能であるので)、一部分は Cr^{5+} イオンとして存在することを意味しているものと考えられる。

Electrom Spin Resonance of Cr^{5+} in Phenacite (Be_2SiO_4) Single Crystal

Journal of Physical Society of Japan :
33, p. 681~686(1972)

7. 残された研究上の問題点

高純度炭化けい素に関する研究として残された点は非常に多い。当初計画したが人員の関係上未着手で終わった問題と、研究を行なったが研究期間の関係上さらに深く掘り下げることのできなかつた問題はつぎのようである。

(1) 合成に関する研究

a) 大型単結晶の育成

当研究グループ独自の新しい合成方法を開発し、これによってようやく世界でも例を見ない一辺約20mmに達する六角板状の高純度SiCの合成に成功した。本方法のアイデアの正しさは、既設の合成装置を使用して一応確められたが、さらに本方法に適合した合成装置を使用すればさらに大型の単結晶を育成しうる可能性があり、また本方法による結晶成長の機構もさらに明瞭にすることができると考えられる。

b) SiC 薄膜の育成

気相反応法によりスピネル基板の上にSiC薄膜を育成し、これを基板から剝離することによって、厚さ 2μ 程度の透明な β -SiCのフィルムを育成することができた。このフィルムを使用しての光学的物性の研究、ラング法による構造上の完全性および工業的に有用と思われる諸物性の研究が残されている。

この物性研究用薄膜をうるために、さらに均質な薄膜育成の研究が必要である。

(2) 多形に関する研究

基本的構造を有する多形の熱的安定性については、ほぼこれを明瞭にすることができたが、長周期構造を有する多形についての成長過程、熱的安

定関係については残された問題が多い。

従来多形に関する研究は、結晶構造解析の研究者が、各方面からの単結晶を入手し、その結晶構造だけを解析することが多かった。当研究グループでは、どんな条件下で合成されたものであるか、またどの多形とどの多形が共存または平行連晶しているかなどの履歴のはっきりした結晶について解析できる強みがある。

そこでこの合成条件、多形間の共存および平行連晶、結晶の成長過程などと結晶構造とをかみ合わせて解析すれば、多形（とくに長周期構造を有する多形）の成長過程、熱的安定性、成因などがある程度秩序だてて研究ができ、長周期構造を有する多形の整理に有力な知見をうるができるものと考えられる。

また当グループで合成した結晶中には、未だ文献に発表されていない新しい多形が存在しており、この多形の積層構造を決定することも非常に重要な問題である。

なお、多形の安定性に及ぼす微量不純物の影響、結晶中の転位と多形内の転移の関係なども研究上残された問題である。

(3) 物性に関する研究

人員の配置および研究期間の関係上、得られた単結晶に関する物性の研究はほとんど未着手の状態である。

育成した単結晶、薄膜を使用しての光学的諸物性の研究、半導体的物性の研究などは残された大きな問題である。

8. 発表論文リスト

- 1) 昇華法による SiC 単結晶育成時の隔壁の作用
 <窯業協会誌 76, 5, 135(1968)>
 猪股吉三, 三友護, 井上善三郎, 鈴木弘茂
 <Journal of Crystal Growth 12, 57, 1972)>
 Yoshizo Inomata
- 2) 昇華法による SiC 単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
 <窯業協会誌 76, 8, 268 (1968)>
 猪股吉三, 小松啓, 井上善三郎, 三友護
- 3) 昇華法による SiC 単結晶育成時の温度と育成結晶の構造との関係
 <窯業協会誌 76, 9, 313 (1968)>
 猪股吉三, 井上善三郎, 三友護, 鈴木弘茂
- 4) 昇華法による SiC 結晶の成長過程
 <窯業協会誌 76, 10, 335(1968)>
 猪股吉三, 三友護, 井上善三郎, 田中広吉
- 5) Lely 炉内に生成した 2H 形 SiC Whisker
 <窯業協会誌 77, 4, 143 (1969)>
 猪股吉三, 井上善三郎, 三友護, 末野重穂
- 6) 昇華法による 2H 形 SiC の合成と SiC の基本的な構造の熱的な安定性
 <窯業協会誌 78, 4, 133 (1970)>
 猪股吉三, 井上善三郎
- 7) SiC 結晶作成時の β -SiC の初期晶出現象
 <窯業協会誌 79, 1, 30 (1971)>
 猪股吉三, 松本精一郎
- 8) Wurtzite 形と Sphalerite 形構造の熱的な安定関係
 <窯業協会誌 78, 11, 365 (1970)>
 猪股吉三
- 9) 昇華法によって育成した SiC 単結晶の内包炭素粒について
 <窯業協会誌 78, 10, 323 (1970)>
 猪股吉三, 田中広吉
- 10) 溶媒としてシリコンを用いて作成した SiC 結晶の多形
 <窯業協会誌 77, 3, 83 (1971)>
 猪股吉三, 井上善三郎, 三友護, 田中広吉
- 11) シリコン溶液から成長させた板状の α -SiC 単結晶
 <窯業協会誌 79, 8, 259 (1971)>
 猪股吉三, 井上善三郎, 三友護
- 12) SiC 単結晶の作成方法
 <窯業協会誌 79, 10, 392 (1971)>
 猪股吉三, 田中広吉
- 13) Synthesis of Inclusion-free SiC Single Crystals
 <Journal of Crystal Growth 12, 57, 1972)>
 Yoshizo Inomata
- 14) 気相反応による SiC “ひげ結晶”の育成
 <窯業協会誌 76, 5, 154 (1968)>
 瀬高信雄, 河嶋千尋
- 15) Beta Silicon Carbide Whiskers prepared on a Molybdenum Substrate
 <Journal American Ceramic Society 52, 11, 624 (1969)>
 Nobuo Setaka and Zenzaburo Inoue
- 16) Evidence for 2H-SiC Whisker Growth by a Screw Dislocation Process
 <Journal American Ceramic Society 52, 7, 400 (1969)>
 Nobuo Setaka and Koichi Ejiri
- 17) Influence of Oxygen on Growth of 2H-SiC Whiskers
 <Journal American Ceramic Society 52, 1, 60 (1969)>
 Nobuo Setaka and Koichi Ejiri
- 18) SiC 結晶の基本的な構造の熱的な安定性
 <窯業協会誌 77, 4, 130(1969)>
 猪股吉三, 三友護, 井上善三郎, 田中広吉
- 19) Thermal Stability of 6H and 15R types of SiC
 <Journal of Crystal Growth 5, 405 (1969)>
 Y. Inomata, & Z. Inoue and M. Mitomo
- 20) β -SiC の加熱による構造変化と 15R の挙動
 <窯業協会誌 77, 9, 313(1969)>
 猪股吉三, 井上善三郎, 木島式倫
- 21) 15R 形 SiC の熱的な安定性とその生成
 <窯業協会誌 77, 12, 405(1969)>
 猪股吉三, 井上善三郎
- 22) The Influence of Aluminum on the Stability of 4H-and 6H-Silicon Carbides at 2200°C
 <Material Research Bulletin 6, 759 (1971)>
 Mamoru Mitomo, Yoshizo Inomata and Hirokichi Tanaka
- 23) 4H-, 6H-SiC の安定性に及ぼす不純物アルミニウムの影響
 <窯業協会誌 78, 7, 224 (1970)>
 三友護, 猪股吉三, 熊埜御堂真士
- 24) Thermal Transformation in SiC Crystals

- <Mineralogical Journal 6, 4, 240 (1971)>
 Tokuhei Tagai, Shigeo Sueno and Ryoichi Sadanaga
- 25) A New Polytype of Silicon Carbide 9T
 <Journal Crystal Growth 8, 179 (1971)>
 Z. Inoue, S. Sueno, T. Tagai and Y. Inomata
- 26) A New Polytype of Silicon Carbide 20H
 <The 9th International Congress of Crystallography (Kyoto), Collected Abstracts, p. 120 (1972)>
 Z. Inoue, H. Komatsu and Y. Inomata
- 27) A New Polytype of Silicon Carbide 45R, and its Structure Analysis according to a Simple Assumption newly Introduced
 <Mineralogical Journal 6, 6, 486 (1972)>
 Zenzaburo Inoue, Yoshizo Inomata and Hirokichi Tanaka
- 28) 極性のある結晶の表面構造
 <鉱物学会誌 8, 34 (1968)>
 小松啓
- 29) 極性結晶の表面微細形態
 <日本結晶学会誌 11, 200 (1969)>
 小松啓
- 30) 極性結晶の双晶
 <鉱物学雑誌 9, 6, 441 (1970)>
 小松啓
- 31) 鉱物学における Fractography
 <鉱物学雑誌 10, 特別号第1号, 34 (1970)>
 小松啓
- 32) The Direct Observation of a Cluster of Screw Dislocation in Silicon Carbide
 <Journal Crystal Growth 2, 322 (1968)>
 Y. Inomata, H. Komatsu, M. Mitomo and Z. Inoue
- 33) Observation of Growth Spirals and Hollow Tubes in Silicon Carbide Crystals grown from the Vapor
 <The 3rd. International Conference on Crystal Growth(Marseille) Abstract, p. 79 (1971)>
- 34) SiC 結晶の熱エッチング模様
 <窯業協会誌 78, 8, 264 (1970)>
 三友護
- 35) On the Identification of the Polar Surfaces of SiC Crystals
 <Journal of Material Science 7, 19 (1972)>
 K. Kijima, H. Komatsu
- 36) サリチリデン-O-アミノフェノールを用いる微量銅の抽出吸光光度定量
 <分析化学 18, 230 (1969)>
 石井一, 永長久彦
- 37) 2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる微量銅の抽出吸光光度定量
 <日本化学雑誌 91, 8, 734 (1970)>
 石井一, 永長久彦
- 38) Determination of Trace of Constituents with Schiff Bases, IV. Extraction-Spectrophotometric Determination of Copper with NN'-Bis-salicylidene-2,3-diaminobenzofran
 <Analyst 94, 1038 (1969)>
 H. Ishi and H. Einaga
- 39) Determination of Trace of Constituents with Schiff Bases, III. Extraction-Spectrophotometric Determination of Nickel with Salicylidene-Oaminophenol
 <Bulletin of the Chemical Society of Japan 42, 6, 1558 (1969)>
 H. Ishi and H. Einaga
- 40) 2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる微量ニッケルの吸光光度定量
 <日本化学雑誌 90, 2, 175 (1969)>
 石井一, 永長久彦
- 41) NN'-ビス-サリチリデン-2,3-ジアミノベンゾフランを用いる微量ニッケルの抽出吸光光度定量
 <分析化学 19, 10, 135 (1970)>
 石井一, 永長久彦
- 42) バナジウム(IVおよびV)-カルシウム錯体およびバナジウム(IV)-カルシウム錯体生成を利用するバナジウムの吸光光度定量法
 <分析化学 19, 3, 371 (1970)>
- 43) The Growth Condition of a Natural Diamond
 <Mineral. Soc. Japan. Spec. Pop. 1, p. 35 (1971) [Proc. IMA-IAGOD Meetings '70, IMA Vol.]>
 H. Komatsu and A. R. Lang
- 44) Photosensitive ESR in AlN Phosphors
 <Journal of Physical Society of Japan 29, 239 (1970)>
 Masayuki Tsukioka, Hiroshi Nozaki and Minoru Iwata
- 45) Electron Spin Resonance of Cr⁺ in Phenacite (Be₃SiO₄) Single Crystal
 <Journal of Physical Society of Japan 33, 3, 681 (1972)>

M. Tsukioka, A. Yamamoto and H. Kozima

資料 高純度炭化珪素の研究に関する資料(1967), 科学
技術庁 無機材質研究所, B 5 版92頁

無機材質研究所研究報告書第1号

炭化けい素に関する研究

編集・発行 科学技術庁無機材質研究所
茨城県新治郡桜村倉掛
