

無機材研ニュース

第 14 号

昭和 46 年 10 月

炭化珪素に関する 国際シンポジウムに出席して

第 1 研究グループ 田 中 広 吉
総 合 研 究 官

7月中旬、フランスのグルノーブル市で開かれた「国際炭化珪素委員会第6回研究討論会」に招待を受け、第1研究グループ（炭化珪素）を代表して参加し、帰途関連のある研究所を数ヶ所見学する機会を与えられた。

国際会議というものが、年々その規模が大きくなるにつれて、その目的の1つである——突っ込んだ討論——ができにくくなり、総花式のお祭りになる傾向が現われはじめている。

この点を補う意味で、最近国際シンポジウムを開くに当たって、参加者数を制限し、そのテーマについて建設的発言ができる者のみにかぎり、しかも会議の記録を残さないか、または非公開にする行き方が考えだされた。この非公開、自由討論の場をつくることによって、参加者は自己の所属を超えた自由な発言が保証され、自分が1つの新しいアイデアを提供する代りに、他からそれに見合う数倍のアイデアをうることが可能となる。

勿論結果の非公開性という性質上、学会や委員会が常時このような会合のみを持つことは許されないが、小人数間の利益の授受によって、相互に啓発し合う目的には非常に有効なやり方である。

今回の研究討論会は、ややこれに近い性格の国際シンポジウムで、参加者は“Polymorphism and Polytypism in Crystal”の著者として有名な Verma や Krishna, “Growth Phenomena in SiC”の論文で名の通っている Knippenberg をはじめ、炭化珪素ではトップクラスの研

究者20名にかぎり、3日間にわたり共通のテーマについて、今迄の研究成果は勿論、未完成の研究、失敗談、これからの計画など腹藏のない意見を交換し、うるところが非常に多かった。これは同じ宿にとまって、同じ釜の飯をたべ、研究以外に人間的なふれ合いによって自然にかもしれない霧囲気があって、はじめてなしうることと思われた。

討論の中心テーマは SiC の Polytypism (多形現象) で、とくに多形の生成 (formation)、できた多形の安定性 (stability)、多形間の転移 (transformation) に議論が集中した。われわれのグループからは、“低過飽和度下における合成温度と生成する多形の関係”、“アルミニウム不純物が 4H 型および 6H 型 SiC の安定性におよぼす影響”、“2H 型 SiC 単結晶の加熱による相転移”、および“15R 型 SiC が準安定型多形と推定される理由”などを話題として提出し、われわれの実験および考え方に対する忌憚のない意見をきき、また討論を行ない、全体として非常に好評であった。

ただし、欧州からの出席者は、後述するように、微量不純物が多形の安定性に大きく影響するという考え方が非常に強く、試料中の不純物に対しては神経質と思われる程細心の注意を払っており、このため試料についての分析値の不備をつかれ苦戦した。

討論を通じてこれらの問題に対する今後の研究の進め方として、多形の生成に関しては温度以外に圧力を変化

させる方向、安定性に関しては多数の多形の中で、どれがその条件下で熱力学的に安定で、どれが準安定なのか、また安定性に対する不純物の影響、多形間の転移に関しては大型単結晶についての実験、とくに結晶中の転位と転移の関連など、全体として非常に困難ではあるが、従来の kinetics (動力学) な取り扱いをさらに一歩進めて thermodynamics (熱力学) に把握しようとする傾向が認められた。

さらに実際の問題としては、数ミリメートル角の単結晶が1ヶ数千円につく現状では工業的にお話にならないので、安価な高純度単結晶の合成方法について何らかの新しいアイデアを出す必要があることが強調された。

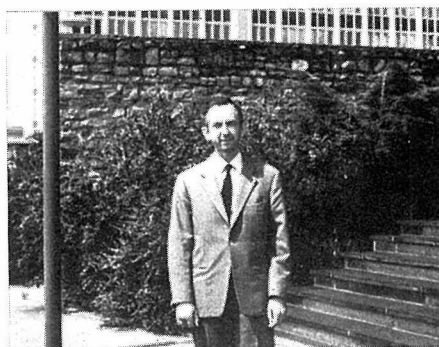
議論を終わっての夕食は、安くてうまい店の研究ということで、大通りの一流レストランは敬遠して下町をうろつき、ここはワインが良くないとか、ここは料理が下手らしいなどと各人勝手な品定めをして、結局おちつく先は大抵美しい女主人のいる店で、一同爆笑しながらテーブルにつくという気安い解放感があふれていた。

日本からの参加は今回がはじめてということで、最後の日は30分間“日本における炭化珪素研究の現状”についての特別講演までやられたが、出席者一同から好意あふれる待遇をうけ、気持の良い印象で会を終えることができた。

なお委員会としては、炭化珪素に関する大規模な国際会議を1973年、アメリカのフロリダ州マイアミビーチで開催する予定とのことである。

会の終了後、フランスの国立研究機関数ヶ所と、SiCの研究上とくに関心のあったオランダ Philips Lab. の Dr. Knippenberg の研究室およびオーストリア Wien Technische Hochschule の Prof. Kieffer の研究室を訪問した。

Dr. Knippenberg の研究室は、Eindhoven 市の郊外、車で10分ほどの緑に囲まれた落ちついた環境の地に新設された研究所の内にあり、塵1つ落ちていない清潔な実験室で、合成原料(気相反応法による β -SiCの多結晶体を使用)、合成するつぼ(手製のパイログラファイト)、合成雰囲気(液体ヘリウムを気化させて使用)などに細心の注意を払い、窒素濃度で $10^{16}/\text{cc}$ 程度の高純度SiCを昇華法で合成している詳細を見学し、さすが合成の本場であるとの感を深くした。微量不純物の分析は、塩素ガスでSiCを分解した後、化学分析、放射化分析、質量分析、発光および吸光分析などによってppb(10億分の1)オーダーでの定量を行っていた。また一方これとは別に純度はそこそこの単結晶についての半導体的特性の研究も行っており、工業的意味での両者の比較検討も忘れずに行っていた。



Philips Laboratory と Dr. Knippenberg

昼食を御馳走になり、討論会で時間切れになった問題についての説明をきいたり、逆に相手から意見をきかれたりして辞去したのは5時過ぎであった。

Wien Technische Hochschule は、有名なウィーン国立歌劇場から歩いて約5分、古都の真中にあり、18世紀以来の建物も残っているとのこと、目下盛んに改築工事を行っていた。Dr. Kiefferは無機材料工学科の主任教授で、同学科は粉末冶金、耐熱金属、陶磁器、耐火物、ガラス、酸化物、炭化物、窒化物、珪化物などを受けもっているとのこと、20以上の実験室を次から次と案内してくれた。研究設備は古都にふさわしい(?)古いもので、御世辞にも新鋭設備とはいえないものが多かった。ただ目的とした高压合成炉(窒素気圧300~1,000気圧、温度1,500~2,300°C)は独自の設計による手製のもので、この炉を使用して各種の炭化物、窒化物、炭化物-窒化物間の相平衡に関する研究は、結果の良否は別として仲々意欲的であった。オーストリアにおいてはドイツと同様、大学のプロフェッサーの権威は良い意味においても悪い意味においても厳然たるもののようである。

フランスの CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique, 科学研究本部)は文部省に所属し、傘下に数十の国立研究所をもっている。

各研究所は丁度日本の大学付置の研究所と似た性格のようで、20~30名の小人数で1研究所をつくり、これがフランス各地に散在して、その地区の大学と関係を保ちながら学問水準の向上をめざして基礎研究を行っていた。研究内容や研究設備は、百貨店に対する専門店のようで、たとえば私の見学したオルレアン地区にある不完全結晶研究所は15人ぐらいて、炭素と粘土の結晶構造だけを研究し、設備もほとんどが各種のX線解析装置であった。

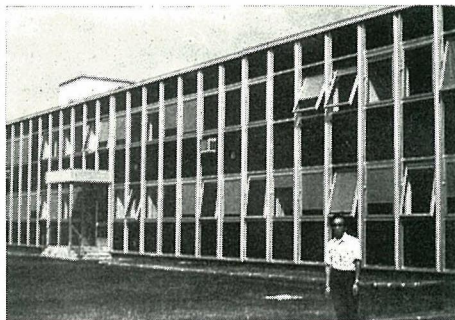
また同地区にある鉱物合成化学研究所は、各種の水熱合成装置を50台ほど並べ、主として長石類のアルカリイ

オンの置換に関する研究を行っていた。

両研究所とも機械工作場をもち、目的とする測定値を精度よくはかれるよう、いろいろ工夫をこらした装置や部品を自家製で作っている点は立派であった。

LETI (Laboratoire de Electronique et de Technologie de la Informatique, 電子および通信技術研究所) は、フランスの原子力庁傘下のグルノーブル原子力研究所に所属し、総員 380 名 (研究者 120 名, テクニシャン 200 名, 事務関係者 60 名) で、応用開発研究を主とし、電子工学, 電子材料の開発, 通信方法, 通信装置の自動化に重点を置き、民間会社との共同研究や契約研究を盛んに進めていた。

私の見学した単結晶研究室では、電子材料, 通信材料として有望なものは、金属材料, 無機材料を問わず、主として引き上げ法による単結晶化を試み、できた結晶は“特性づけ”を行なって応用物性研究室に渡すという仕事を精力的に行っていた。



CNRS 鉱物合成化学研究所と同所の飯山博士

最後にまとめとしての印象を一言でいえば、研究所全体の雰囲気は日本とあまり変りないが、各研究所とも設立の目的に合せて問題の根底をよく把握し、あまり他人の研究に気をとられず、自分のものを徹底的にしかもあせらずに、じっくりとやっているという感が強かった。

「第 3 回結晶成長国際会議」および 「第 1 回結晶成長国際夏期学校」に出席して

第 1 研究グループ 小 松 啓
主 任 研 究 官

第 3 回結晶成長国際会議 (ICCG-3) は 7 月 5 日から 9 日までフランスのマルセユで開かれた。この会議は第 1 回がボストンで (1966) で、第 2 回がバーミンガム (1968) で開催されている。次回は 1974 年 3 月 25 日～29 日に東京で開かれる予定である。また今回は ICCG の後援のもとで結晶成長国際夏期学校が初めて企画され、大成功であった。このため東京会議でも春の学校を計画中である。

今度の会議には主催者側の発表によると世界各国から約 700 名の参加者があったそうである。日本からは 17 名ほど参加していた。会場にはマルセユ市南端のルミニーにある新築の理学部の建物があてられた。ここはモノコ、ニースにはじまる美しい地中海の海岸線の終点で緑が白い石灰岩の中にひときは鮮やかである。大学のキャンパスは広大で丘あり谷ありで、小高いところにはいくつかの 5 階建の学生の宿舎が配置され、食堂を中心に講義棟、研究棟、事務棟が独自のデザインで機能別にまとめられている。会期中は典型的な地中海性気候の夏に恵まれ、乾燥した爽やかな空気とせみしぐれに南欧を感じ

させられた。700 名もの参加者がいても将来 1 万 5 千人の学生をかかえるというだけあって、キャンパスが広いため人影をまばらに感じた。

初日の開会式では Stranski (独), Frank (英), Neel (仏), Nassau (米) の 4 人がそれぞれ特別講演を行った。Stranski は予定の 20 分をはるかにオーバーして、今は古典となった自分の結晶成長理論の思い出話をした。若い人たちの中には年はとりたくないものだとつぶやく人もいた。それに反して Frank の話は同じ御大であっても夢にあふれ「結晶成長のフィロソフィーと未来」と題して聴衆をひきつけた。彼は開口一番、結晶成長の研究にはまず好奇心が何よりも大切で、それと産業上の要請とが研究の駆動力であることを力説した。当然のことではあるが、これを Frank の口から聞くとイギリスの伝統的なアマチュア精神が生きていることを感じるから妙である。Nassau の話は開会式に最もふさわしいものであった。彼はフランスの生んだ「合成ルビーの父」としてベルヌーイの伝記を紹介した。例のベルヌーイ法は「ジュネーブルビー」にヒントを得て 30 才で研究を始

め、36才で現在知られているノウハウを確立したそうである。話のあとベルヌーイのおいに当る白髪の人に思ひ出を語らせた。その人のフランス語にはついてゆけなかったが不思議な感銘をうけた。

国際会議にはつきものである Plenary Sessions は一流の人たちからまとまった話がきけるので、一番前に陣取って研究のことはもちろん表情や話振りをつぶさに見られたのは楽しかった。その中でも次の話が印象に残った。

1. T. Surek : Molecular phenomena during crystal Evaporation
2. R. A. Laudise : Single crystals for bubble domain memories
3. A. Authier : X-ray topography as a tool in crystal growth studies
4. D. T. J. Hurle : Hydrodynamics convection and crystal growth
5. F. C. Frank : About diamond
6. M. E. Glicksman : Observation of the growth of crystals by electron microscopy and holography
7. W. A. Tiller : Dendrites revisited
8. E. Budevski : On the mechanism of electro crystallization

これらはすべて第一線の問題であり話の内容もこれらの結晶成長の研究方向を暗示するものだった。

一般講演は10分発表、5分討論で、格別に目新しいものにはぶつからなかった。たいがいジャーナルに発表されたもので、オリジナルなアイデアに対する極度の警戒心を感じた。この点われわれ日本人は多少甘く、おひとよしであるかもしれない。

発表論文の項目と論文数は以下のものであった。

核形成 7, 表面拡散 7, 固相変化 8, 薄膜 8, 基盤上成長 16, 結晶形態 9, 電解成長 8, 水熱合成 8, 水熱高压合成 7, 界面と結晶成長 7, 界面と氷の成長 6, デンドライト 8, 溶出と欠陥 9, 複合結晶 16, 結晶完全性と特性づけ 21, 工業的結晶化 8, 水溶液成長 21, 半導体薄膜 27, 気相成長 15, フラックス成長 19, メルト成長 47, ウィスカー 6, 高温合成 8, 以上 296 論文。

これでわかるようにメルトからの成長が圧倒的に多く、半導体薄膜、結晶のキャラクタリゼーション、水溶液成長、フラックス成長がこれに続く。

16 ミリ映画のセッションでは9本ほど上映された。メルト成長に関連した固、液界面にピントを合せたものが2つあり面白かった。いわゆる interface の問題がこ



ICCG—3 開会式 左からフランク・ネール、キリユリアン、一人おいてストランスキー、ナツソウ

れからの結晶成長のポイントになるような気がした。

これらの多数の論文をこなすために5つの会場で同時に発表が行なわれた。各会場の近くには討論室が設けられていて黒板を前に具体的なディスカッションができた。Frank 教授はダイヤモンドについて討論したあと私のノートに日本の俳句だといって、

“A Snowflake is a letter to us from
the sky”——Ukichiro Nakaya
“Diamonds are letters
still better worth the reading :
we can reach the sky.”

と書きサインしてくれた。

インドの Verma と Krishna が世話役となってポリタイプに関する非公式の会を一晚開いた。参加者は10数名であったが、Steinberger, Lang, Faust, Jr. らが加わり深夜まで白熱的な議論を行なった。しかし結局のところ、今の時点ではポリタイプの統一的な理論は無く、個々の結晶についてできるだけ高純度で条件をおさえた実験を積み重ねるしかないということで一致した。

展示会場ではシリコン・ゲルマの時代は去り、代ってオプトエレクトロ用の透明な単結晶とその結晶成長の道具が英・仏の競争で出品されていた。

~~~~~ ◆ ~~~~~

ICCG—3 に先だって、6月21日から7月2日までの2週間、初めての International Summer School on Crystal Growth (ISSCG—1) がオランダのライデン郊外で開かれた。25ヶ国から130人(うち日本から7名)参加し、講師とともに全員が宿舎に泊り込みで勉強した。受講資格はマスター修了以上となっていたが、大多数は30~40才台の意欲的な研究者であり、お互いに教えたり習ったりで有益であった。とくに宿舎の中央にあるバーは打ちとけた話合いの場で、これがこのサマースクールの成

功のカギであったといってもさしつかえない。

この企画、実行に当たったのは Hartman 教授と二人の若い弟子であった。通信、印刷、配車、スライドなど一切をこの二人がやってのけ、Hartman が全部の司会と質問の座長をつとめる、その着実さ、誠実さには頭のさがる思いがした。講師と講義内容は以下の通りである。

( ) 内は講師の年齢。

- P. Bennema (38) 結晶成長理論  
M. A. van Damme (40) 工業的結晶化  
M. Gebhardt (36) エピタキシー  
G. H. Gilmer (33) 結晶成長のコンピュータシミュレーション  
P. Hartman (49) 結晶形態  
D. T. J. Hurle (35) メルト成長  
A. R. Lang (47) 結晶の不完全性  
R. A. Laudise (40) 水熱合成  
A. Rabenau (48) 酸性溶液による水熱合成  
H. Schäfer (57) 輸送反応  
R. F. Sekerka (33) 界面安定の理論  
S. Toshev (33) 核形成理論
- 以上のように講師の半数は30才台で平均年齢も39才という若さであったが、これらの人たちが大へん実力のあ



左端ヘルトマン，中央ラング

ることはジャーナルの論文でお目にかかっている方には明らかであろう。この講義のテキストは N-Holland 社からいずれ単行本となって出版される予定ときく。結晶成長に関する標準的な教科書となることは疑いない。

両方の会議を通じて、結晶成長の理論やコンピュータシミュレーションで日本はかなり遅れているという印象をまぬがれなかった。その代り、X線、電子線、顕微鏡などを駆使した実験面ではおそらく国際的に高いレベルにあると思われる。幸い次回は日本で ICCG-4 が開かれる。その折はわれわれも積極的に参加し発言し、大いに得をしたいものである。

## 外部発表

### ※ 投 稿

| 題                                                                                                                                                                          | 目 | 発 表 者                                       | 誌 名 等                                                                                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 窒素中でグロー放電処理して得られた Al 表面の絶縁膜について<br>高層建築材としての板ガラス                                                                                                                           |   | 上村揚一郎，田中耕二，<br>岩田 稔<br>長谷川泰                 | 応用物理，40，5<br>p. 572 ('71)<br>セラミックス 6，5<br>p. 357 ('71)                                                             |
| Two-dimensional superstructure in hydrothermally synthesized pyrrhotite<br>Anisotropy of the cubic $\text{Fe}_3\text{S}_4$ induced in an electrostatic field<br>AlN は融けるか？ |   | 堀内繁雄，和田弘昭<br><br>山口成人，和田弘昭，<br>野崎浩司<br>岩田 稔 | Acta Crystal. B 27，2<br>p. 504 ('71)<br>J. Phys. C : Solid st. phys.<br>4，PL 172 ('71)<br>結晶学会誌，13，3<br>p. 33 ('71) |
| 高温高压下の示差熱分析法                                                                                                                                                               |   | 福長 脩                                        | 日本金属学会報，10，6<br>p. 405 ('71)                                                                                        |
| Positron Life Time in $\text{ReO}_3$                                                                                                                                       |   | 野口正安，千葉利信，<br>三橋武文，津田惟雄                     | J. Phys. Soc. Japan 31<br>1 p. 306 ('71)                                                                            |
| Synthesis of thio-spinel of iron $\text{Fe}_3\text{S}_4$                                                                                                                   |   | 山口成人，和田弘昭                                   | J. Inorg. Nucl. Chem.<br>33，p. 1519 ('71)                                                                           |



|                                                                                               |            |                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------|
| Zur Gitterabmessung von Eisen-Thiospinell, $\text{Fe}_3\text{S}_4$                            | 山口成人, 和田弘昭 | Zeit. anorg. alleg. Chem. 383, 1 p. 109 ('71) |
| Superstrure of $\text{Vo}_x$ in the rengen, $X=1.15-1.25$ , and its stability                 | 中平光興, 佐伯昌宣 | mat. Res. Bull. 6, p. 603 ('71)               |
| Role of Grain Boundaries in Oxygen Self-Diffusion in Polycrystalline $\text{MgO}$ .           | 白崎信一,      | Japan. J. Appl. Phys. 10, p. 1109 ('71)       |
| Elektronenbeugungs-Messtechnik Zur Ermittlung der Pyro-bzw. Piezoelektrizität Von Kristallen. | 山口成人, 和田弘昭 | messtechnk 79, 6 p. 135 ('71)                 |
| Bemerkungen zum Hydorothermalen Kristallwachstiem von Eisensulfiden                           | 山口成人, 和田弘昭 | J. Crys. Grow. 10 p. 113 ('71)                |

## 特 許 申 請

| 件 名             | 出 願 日,      | 出願番号      | 発 明 者        |
|-----------------|-------------|-----------|--------------|
| グレーギットの電気化学的製造法 | 46年 4 月 3 日 | 46-020054 | 山口 成人, 毛利 尚彦 |
| 炭化けい素単結晶の合成方法   | 46年 5 月12日  | 46-031182 | 猪股 吉三, 田中 広吉 |

### ★ MEMO ★

#### 運営会議

7 月 25 日, 第 33 回運営会議が開催され, 「昭和 47 年度予算について」企画課長から説明があり, 引続き「第 2 研究グループ ( $\text{BeO}$ ) の研究現況」について第 2 研究グループから報告があった。

9 月 25 日, 第 34 回運営会議が開催され, 「昭和 47 年度予算の要求について」企画課長から説明があり, 引続き「第 9 研究グループ ( $\text{NbO}$ ) の研究現況」について第 9 研究グループから報告があった。

#### 研 究 会

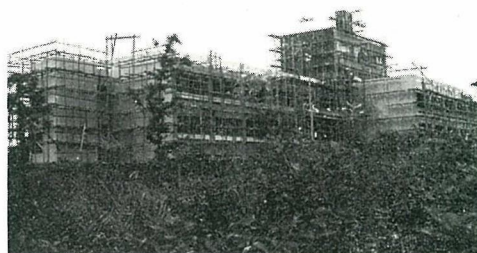
7 月 24 日, 第 4 回窒化アルミニウム研究会が開催され, 「 $\text{SnO}_2$  の結晶作成とその物性」を議題として討論が行なわれた。

#### 講 演

8 月 5 日, 米国 G E 社窯業研究部長 J. E. Burke 博士が来所「最近のセラミックスについて」の講演が行なわれた。

8 月 24 日, 米国カルフォルニア大学 R. M. Fulrath 博士が来所, 「走査型電子顕微鏡における高温下の研究」の講演が行なわれた。

9 月 3 日, 米国航空宇宙研究所ソリッド・ステート・ラボラトリの D. W. Langer 博士が来所, 「光および X 線励起による電子放射線から見た化合物半導体の電子状態の研究について」の講演が行なわれた。



完成間近の研究本館

発 行 日 昭 和 46 年 10 月 1 日 第 14 号

編集・発行 科学技術庁無機材質研究所

〒 113 東京都文京区本駒込 2 の 29 の 3

電 話 03 (944) 5 3 7 1

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS  
29-3, 2-CHOME, HONKOMAGOME, BUNKYO-KU, TOKYO, 113, JAPAN