VLS 機構による窒化アルミニウム 単結晶の成長*

Growth of Single Crystals of Aluminum
Nitride through VLS Mechanism*

石 井 敏 彦 (Toshihiko Ishii)**

佐 藤 忠 夫 (Tadao Sato)**

岩 田 稔 (Minoru Iwata)**

1 緒 言

昇華法によって生成した窒化アルミニウム (AlN) の単結晶の形態は Drum¹⁾ によって, (1) (0001) 面の発達した板状結晶, (2) (0001) 面の大きく発達した薄い葉状ウィスカー, (3) ($10\bar{1}0$) 面の発達した板状結晶, (4) ($10\bar{1}0$) 面の大きく発達した薄い葉状フィラメント, (5) $\langle 00.1 \rangle$ 方向に伸びた針状結晶の五つのタイプに分類されている。Witzke²⁾ は AlN の単結晶の形態の変化は主に生成する温度に依存することを示唆した。Pastrňák³⁾ は形態の変化は生成温度よりも過飽和度に依存すると示唆した。しかし, Drum¹⁾ によって (4) ($10\bar{1}0$) 面の大きく発達した葉状フィラメントが $\langle c+2a \rangle$ 方向の軸転位の機構によって成長すると説明された以外には AlN の単結晶の成長機構を説明したものはない。筆者等^{4,5)} は既に (5) $\langle 00.1 \rangle$ 方向に伸びた針状結晶は VLS 機構によって成長することを明らかにしたが, 更に (2) (0001) 面の大きく発達した薄い葉状ウィスカー, およびこの分類のいずれにも属さない新しいタイプの形態の単結晶が VLS 機構を中心的な役割として成長することが明らかになったので報告する。

2. 実 験

原料は市販の AlN の粉末を主に使用した。この原料の中には発光分光分

* 1972年10月31日第4回結晶成長国内会議(東北大学)にて発表

** 科学技術庁無機材質研究所

第1図 黒鉛るつぼの断面図

- A : 原料の AlN 粉末, B : AlN 単結晶の成長空間
 C : 窒素送入のための黒鉛パイプ, D : ガスの出口
 E : 水冷ホルダー

析の結果、鉄、クロム、珪素、マンガン、銅等の不純物が含まれていることが分った。この原料を第1図に示すような黒鉛るつぼの中に入れ、水平型黒鉛管状抵抗炉で、窒素雰囲気中で、最高温度部分で 2100°C に5時間保持すると、主にくつぼの内部に一部はるつぼの外壁に、又、炉の発熱体の内壁に AlN の単結晶が生成した。その生成温度は $1800^{\circ}\sim 2000^{\circ}\text{C}$ の範囲であった。この単結晶をX線回折法によって調べてみると、(a) $(10\bar{1}0)$ 面に垂直な方向に伸び、(0001) 面の発達した葉状結晶 (第2, 4図) (これは Drum の分類による(2)のタイプの結晶に相当)、(b) $(10\bar{1}1)$ 面に垂直に近い方向に伸びた結晶 (第3図) (c) $\langle 00\cdot 1 \rangle$ 方向に伸びた針状結晶 (これは Drum の分類による(5)のタイプの結晶に相当) の三つのタイプに分類することができた。これらの結晶を顕微鏡で観察すると、いずれの結晶の先端にも黒い玉が存在していた。これを電子線マイクロアナライザーで調べてみると玉の主成分は鉄であった。又、結晶の中心軸の中にも鉄が存在していることが分った (第5図)。次に、鉄等の不純物を出来る限り除去するために、アーク法で作った高純度の AlN の粉末を原料にして、高周波誘導炉中で前に述べた黒鉛抵抗炉と同じように加熱すると、Drum の分類による(1)および(3)のタイプの結晶は生成するが、(a), (b), (c) のタイプの結晶は生成しなかった。しかし、これに鉄粉を添加して加熱すると、(a), (b), (c) のタイプの結晶が生成した。

3. 結 論

(1) AlN の針状結晶は (0001) 面に垂直な方向 (c 軸方向) と同じように、

第2図 $(10\bar{1}0)$ 面に垂直な方向に伸び
(0001)面の発達した AlN の葉
状結晶。中心軸に VLS によ
って成長した針状結晶が見ら
れる

第3図 $(10\bar{1}1)$ 面に垂直に近い方
向に伸びた AlN の針状結晶

第4図 $(10\bar{1}0)$ 面に垂直な方向に伸び
(0001)面の発達した葉状結晶
の電子線マイクロアナライザ
ーによる二次電子線像

第5図 第4図に示した結晶の電
子線マイクロアナライザ
ーによる鉄の特性X線像

VLS 機構によって $(10\bar{1}0)$ 面に垂直な方向および $(10\bar{1}1)$ 面に垂直に近い方向に成長する。AlN の結晶構造（ウルツ鉱型）では $(10\bar{1}0)$ 面および $(10\bar{1}1)$ 面は (0001) 面と同じように Hartman の PBC ベクトルを二つ以上含む F 面である。又、網面密度の上からもこの三つの面は最も大きい面である。VLS 機構による AlN の針状結晶の成長の場合には、液体と固体の界面では F 面が生成し、この F 面が積重のようにして、この面に垂直な方向又は垂直に近い方向に成長する。

(c) 1800°C 以上の高温では VLS 機構によって $(10\bar{1}0)$ 面に垂直な方向および $(10\bar{1}1)$ 面に垂直に近い方向に成長した AlN の針状結晶はその側面の方向にも成長が起る。特に、前者では $\langle 01\cdot0 \rangle$ 方向での成長が顕著であって、その結果、 (0001) 面の大きく発達した葉状結晶となる。

本研究において、電子線マイクロアナライザーの測定をして頂いた日本電子(株)、およびX線回折において種々御指導を頂いた当研究所中沢弘基理博に深く感謝します。尚、この研究の詳細は別に報告の予定である。

文 献

- 1) Drum, C. M. : J. App. Phys. **36**, 816, (1956)
- 2) Witzke, H. D. : Freiburger Forschungshefte C 195 (1965)
- 3) Rastrňák, J. & Roskvcová, L. : Phys. Stat. Solidi **7**, 331, (1964)
- 4) 石井敏彦, 佐藤忠夫, 岩田稔 : 鉱物学雑誌, **10**, 98, (1970)
- 5) Ishii, T., Sato, T. & Iwata, M. : Mineval. Jour. **6**, 323, (1971)

(昭和47年11月7日 受理)