フッ化アンモニウム水溶液による水晶の水熱育成

橋本 慎・矢崎英毅・小平紘平*

福島東洋通信機(株), 960-06 福島県伊達郡保原町字東野崎 60

*北海道大学工学部, 060 札幌市北区北13条西8丁目

Hydrothermal Growth of Quartz from Ammonium Fluoride Solution

Shin HASHIMOTO, Eiki YAZAKI and Kohei KODAIRA*

Fukushima Toyo Communication Equipment Co., Ltd., 60, Higashinozaki, Hobara-machi, Date-gun, Fukushima 960-06

*Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8, Kita 13, Kita-ku, Sapporo-shi 060

[Received March 24, 1993; Accepted July 13, 1993]

The solubility of quartz from ammonium fluoride solution was measured using a small autoclave. Based on the solubility data, a single crystal of quartz was grown from ammonium fluoride solutions at 230–280°C and 4–101 MPa. The growth rate depended on the growth temperature, temperature gradient and concentration of the ammonium fluoride solution. The maximum growth rate of the Z face attained was 0.88 mm/day which was comparable to that in alkaline solutions. However, the growth rate of the X face was very low, the growth rate of –X face was less than one fifth of that for +X face. Fine pyramidal growth hills were observed on Z face, and the size increased with increasing pressure and concentration of ammonium fluoride solution. The linear defect density in Z growth zone was about 10^3 – 10^5 pcs/cm², higher than that in alkaline solutions. Strong absorption at about 3500 cm⁻¹ by –OH stretching vibration was observed in FTIR spectra. The defects originating from –OH depended on the temperature gradient.

Key-words: Quartz, Ammonium fluoride, Hydrothermal growth, Pyramidal growth hills

1. 緒 言

水晶は、その高い溶解度を得るために、アルカリ水溶液を溶媒とした水熱法により、比較的高温高压条件下で育成されている¹⁾。このアルカリ水溶液以外に水晶に対し高い溶解性を示す溶媒として、フッ化アンモニウム水溶液がある。これは、工業的にもガラス、水晶等のエッチング加工に用いられることは周知のとおりである。そこで、フッ化アンモニウム水溶液を溶媒として用い、より低温低压条件下での水晶の水熱育成を検討した。

本研究では、まずフッ化アンモニウム水溶液による、水晶の溶解度を測定し、その水熱育成の可能性を検討した後、実際に、フッ化アンモニウム水溶液による水晶の水熱育成を試みた。また育成した水晶は、その成長速度を測定するとともに生成結晶の形態、及びその性質を評価してみた。

2. 実験方法

2.1 水晶の溶解度

溶解度測定には図1に示すようなテフロンを内張りした

ステンレス製の小型オートクレーブを使用した。この容器内に、アルカリ水溶液で育成された水晶の破砕片数 g と、濃度を10～40 wt%に調製したフッ化アンモニウム水溶液を80%の充填率で充填し、所定温度(160～250°C)で120時間以上保持した後、降温による析出誤差を抑えるため、水で急冷した。冷却後、オートクレーブ内に残った水晶の重量を測定し溶解度を算出した。

2.2 水晶の水熱育成

水晶の水熱育成に用いた実験装置の概略を図2に示す。

内容積170 mlのオートクレーブを使用し、不純物の汚染を避けるため、テフロン容器の内側に種子と原料を充填して実験を行った。育成は、濃度3～30 wt%のフッ化アンモニウム水溶液を使用し、育成温度230～280°C(温度勾配25～40°C)、圧力4～101 MPaの条件下で10～20日間行った。得られた水晶は、寸法測定により成長速度を求め(以下に示す成長速度は、成長方向に垂直な正負両面の値の和として表す)、実体顕微鏡により結晶の形態の観察を行った。更に、FTIRによる赤外吸収スペクトルの測定及びX線トポグラフによる線状欠陥の評価を行った。

Fig. 1. Small autoclave for solubility measurement.

Fig. 2. Schematic arrangement for crystal growth.

3. 結果及び考察

3.1 水晶の溶解度

水晶の溶解度は、温度の上昇とともに増加した。図3に示すように、溶解度の対数 (Log S) と、絶対温度の逆数 ($1/T$) との間には、van't Hoffの平衡式 ((1)式) によく適合する比例関係がみられた。

$$d\text{Log}S/dT = \Delta E / (RT^2) \quad (1)$$

S: 溶解度 [mol/kg]

ΔE : 溶解熱

R: ガス定数

T: 絶対温度 [K]

この図3の傾きから算出される ΔE (溶解熱) は、およそ1.1~1.6 [kcal/mol] であった。

Fig. 3. Relation between Log S and $1/T$.

0.5 N の NaOH 水溶液又は Na_2CO_3 水溶液を用いて、330~390°C で求められた ΔE は、それぞれ0.9, 5.2²⁾ [kcal/mol] である。このためフッ化アンモニウム水溶液によって得られた ΔE は、NaOH 水溶液に近い値と考えられる。

0.5 N NaOH 水溶液に対する水晶の溶解度は、350°C でおよそ2.8²⁾ [g/100 ml] であり、濃度20 wt%のフッ化アンモニウム水溶液では、これと同程度の溶解度が、250°C 以下の温度で得られた。また NaOH 水溶液では350°Cにおいて、圧力がおよそ100 MPa 程度である³⁾のに対し、フッ化アンモニウム水溶液では、250°Cであっても4 MPa 程度⁴⁾であり、非常に低圧である。

これらの現象は、フッ化アンモニウム水溶液による水晶の溶解が(2)式⁵⁾に従うと予想されるためである。

ここで生成するケイフッ化アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) は、常温においても水に対し高い溶解度を持つ塩である。このため、フッ化アンモニウム水溶液は、低温低圧条件下においても、水晶に対し高い溶解度を持ち、その育成が可能であると予想される。

3.2 水晶の水熱育成

3.2.1 成長速度と育成条件の関係

濃度10 wt%のフッ化アンモニウム水溶液を用いて育成温度280°Cで水晶を育成し、その成長速度と温度勾配の関係について調べた。図4はその結果を示したものである。この図から成長速度は、温度勾配に依存することが分かる。

同様に、成長速度は、育成温度の上昇とともに速くなり、またフッ化アンモニウム水溶液の濃度の増加とともに速くなった。これらの現象は、成長速度が、水晶の溶解度及び過飽和度と密接に関連することを示している。これら

Fig. 4. Relation between growth rate and temperature gradient. $\circ$: Z axis direction, $\triangle$: X axis direction.

Table 1. Summary of experimental conditions.

Conc. [wt%]	Growth Temp. [°C]	Gradient [°C]	Pressure [MPa]	Duration [days]	Growth rate [mm/day]		Remarks
					X face	Z face	
10	230	40	4	12	0.00	0.10	Y bar seed
10	280	40	21	20	0.04	0.26	Y bar seed
3	280	40	32	10	0.03	0.38	
10	280	40	33	10	0.07	0.76	
30	280	40	36	10	0.09	0.88	Crevise flaws
10	280	25	46	11	0.07	0.34	
10	280	40	101	10	0.16	0.61	Crevise flaws

の主な結果を表1に示す。

また成長速度の最大は、Z軸方向で0.88 mm/dayであり、現在工業的に生産される水晶のそれが、およそ0.5 mm/dayであることを考慮すると、本研究における成長速度はかなり速いと考えられる。

3.2.2 結晶の形態

成長した結晶の形態の概略を、NaOH水溶液の場合と比較して図5に示した。結晶の大きさは育成条件によって変化するが、Z軸方向の成長を一定とし、それに対応するX軸方向の成長の違いでこの形態の比較を行った。この図から、フッ化アンモニウム水溶液により育成された水晶は、NaOH水溶液による水晶に比べ、Z/X比（Z軸方向とX軸方向の成長速度の比）が大きいことが明らかである。更に-X面の成長は非常に遅く、+X面の成長の5分の1以下であった。またNaOH水溶液の場合、-X面側で生じる袴型のZ成長領域は、欠落しており、これら形態の特徴は、ハロゲン化アルカリ水溶液、もしくは純水によって育成された水晶の形態⁶⁾とよく似ていた。

更に大きな特徴は、Z面にみられる成長丘である。水晶をNaOH水溶液で育成した場合、なだらかで丸みを帯びた成長丘が生じるのに対し、フッ化アンモニウム水溶液の場合、成長丘は、三面ピラミッド型を示す。この現象から、Z面の成長機構が、NaOH水溶液の場合と異なっていることが考えられる。種々の育成条件で見られる成長丘の顕微鏡写真を図6(A~D)に示す。Aは、濃度10 wt%の

Fig. 5. Morphology of as-grown quartz.

Fig. 6. Microphotograph of growth hills on Z face.

- A: 10 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 40°C) and 33 MPa.
 B: 3 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 40°C) and 32 MPa.
 C: 10 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 40°C) and 101 MPa.
 D: 10 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 25°C) and 46 MPa.

フッ化アンモニウム水溶液を用いて育成温度280°C、温度勾配40°C、圧力33 MPaで育成した水晶のZ面にみられる成長丘である。これに対しBは、濃度3 wt%のフッ化アンモニウム水溶液を用いて、ほぼ同じ育成条件で育成した水晶の成長丘であり、成長丘の大きさは、濃度10 wt%のフッ化アンモニウム水溶液に比べ小さいことが分かる。またCは、圧力を101 MPaまで上げて育成した水晶の成長丘であり、33 MPaで育成されたAの成長丘と比較して、大きく発達していることが分かる。更にDは、温度勾配を25°Cまで小さくして育成した水晶の成長丘であり、温度勾配40°Cで育成されたAの成長丘と比較すると、成長丘は、ピラミッド型のその頂点部分が欠け、細かな凸凹はあるものの、ほぼ平らな面に、ピラミッド型の凹部分のみが残った状態の面となっている。

このように、成長丘の大きさは、育成条件に強く依存し、フッ化アンモニウム水溶液の濃度及び圧力が高くなるほど大きくなる傾向がある。成長丘が大きくなるに伴い、結晶の表面付近における、シリコンの拡散による供給の不足のため⁷⁾、ピラミッド型の凹部から成長領域内にス（crevice flaws）の発生がみられた。表1にも示しているように、フッ化アンモニウム水溶液の濃度及び圧力が高い条件では、このようなスが観察され、スと成長丘の大きさとは、密接な関係があるものと考えられる。

Fig. 7. X-ray topograph of Y cut quartz. reflection ($2\bar{1}\bar{1}0$), Mo ($k\alpha_1$).

- A : 10 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 40°C) and 33 MPa.
 B : 3 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 40°C) and 32 MPa.
 C : 10 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 40°C) and 101 MPa.
 D : 10 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 25°C) and 46 MPa.

3.2.3 結晶内の欠陥

図7 (A~D)は、X線トポグラフで観察される、結晶内の線状欠陥の状態を示したものである。Aは、濃度10 wt%のフッ化アンモニウム水溶液を用いて育成温度280°C、温度勾配40°C、圧力33 MPaで育成した水晶であり、種子の近傍から伸びる線状欠陥の密度は、Z領域で 10^5 pcs/cm² オーダーにまで達するとみられる。写真で見られる成長領域は、その写し出された線状欠陥のため、白く見えている。これに対しBは、濃度3 wt%のフッ化アンモニウム水溶液を用いて、同じ育成条件で育成したものであり、線状欠陥は、濃度10 wt%のフッ化アンモニウム水溶液に比べ、やや少なくなっており、 10^4 pcs/cm² 程度の密度である。またCは、圧力を101 MPaまで上げて育成した水晶であり、圧力33 MPaで育成されたAの線状欠陥と比較して、密度の減少がみられる。更にDは、温度勾配を25°Cまで小さくして育成したもので、温度勾配40°Cで育成されたAと比較して、線状欠陥は非常に少なくなっており、その密度は 10^3 pcs/cm² オーダーにまで減少していることが分かる。このように、線状欠陥の密度は、育成条件に影響され、圧力が高いほど、また溶液の濃度、温度勾配が小さいほど減少することが明らかである。水晶を電子デバイスとして応用する場合、その特性に影響を与えない線状欠陥密度は 10^2 pcs/cm² オーダーであると考えられる⁸⁾。このため、フッ化アンモニウム水溶液を用いて水晶を育成する場合、更に温度勾配等の育成条件を調整しなければならない。

また、Z成長領域における赤外吸収スペクトルで、-OH基の伸縮振動による3500 cm⁻¹ 付近の吸収^{9),10)}が強くみられた。図8 (A~C)において、破線で示したスペクトルは、濃度10 wt%のフッ化アンモニウム水溶液を用い

Fig. 8. Infrared absorption spectra.

-: 10 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 40°C) and 33 MPa.
 —: A; 30 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 40°C) and 36 MPa.
 B; 10 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 40°C) and 101 MPa.
 C; 10 wt% ammonium fluoride solution at 280°C (temperature gradient was 25°C) and 46 MPa.

て、育成温度280°C、温度勾配40°C、圧力33 MPaで育成した水晶の赤外吸収スペクトルである。Aには、フッ化アンモニウム水溶液の濃度を変えて育成した水晶のスペクトルを実線で示した。この図から分かるように、結晶内に含まれる-OH基は、溶液の濃度が高いほど減少する。またBには、圧力を変えて育成した水晶のスペクトルを実線で示しており、この図から-OH基は、圧力が高いほど減少することが分かる。更にCには、温度勾配を変えて育成した水晶のスペクトルを実線で示しており、この図から-OH基は、温度勾配が小さいほど減少することが分かる。このように、結晶内に含まれる-OH基は、フッ化アンモニウム水溶液の濃度、圧力が高いほど、そして温度勾配が小さいほど抑えられる傾向がある。

線状欠陥や結晶内に含まれる-OH基が、比較的多い原因として、水晶の溶解、析出反応が、アルカリ水溶液と大きく異なることが考えられる。すなわち、アルカリ水溶液の場合 (NaOH水溶液の場合)、(3)式のように、ポリケイ酸イオン ($\text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$) がシリコンの移動媒体となる^{2),3)}。

これに対し、フッ化アンモニウム水溶液の場合、(4)式のようにシリコンのフルオロ錯イオン (SiF_6^{2-}) がその媒体となる⁵⁾。

このため、析出反応において、そのシリコンに結合していたフッ素が、酸素で置換される必要が生じ、比較的過飽和度が低い条件であっても、このような欠陥が発生するものと考えられる。

4. 結 論

フッ化アンモニウム水溶液を用いて、水晶の溶解度を測定した結果、水熱育成に必要とされる高い溶解度が得られた。フッ化アンモニウム水溶液を用いることにより、より低温低圧条件下で、水晶の水熱育成が可能であった。

フッ化アンモニウム水溶液で育成される水晶は、育成条件により変化するが、以下の特徴があった。

- (1) Z面は、アルカリ水溶液と同等の成長速度であるが、X面の成長は非常に遅い。
- (2) アルカリ水溶液にみられる袴型のZ成長領域が欠落している。
- (3) Z面にみられる成長丘が三面ピラミッド型を示す。
- (4) 線状欠陥は、フッ化アンモニウム水溶液の濃度が低く、圧力が高いほど、また温度勾配が小さいほど減少する。
- (5) 赤外吸収スペクトルで評価される-OH基は、フッ化アンモニウム水溶液の濃度が高く、育成温度及び圧力が高いほど、そして温度勾配が小さいほど抑えられる。

このように、フッ化アンモニウム水溶液を用いて水晶を育成する場合、その温度勾配を小さくすることにより、得られる水晶の性質が改善され、電子デバイス用材料への応用も可能と考えられる。

文 献

- 1) I E C publication, 758.
- 2) 滝 貞男, 山田桂子, 山梨大学学芸部研究報告, 12, 146-50 (1961).
- 3) E. D. Kolb, P. L. Key, R. A. Laudise and E. E. Simpson, *Bell Syst. Tech. J.*, 62, 639-56 (1983).
- 4) L. A. Samoilovich, *Zap. Vsesoyuzn. Mineral.*, 104, 110-12 (1975).
- 5) V. S. Balitsky, *J. Cry. Gr.*, 41, 100-02 (1977).
- 6) 保坂正博, 工学博士論文, 北海道大学 (1982) pp. 22-138.
- 7) R. A. Laudise and R. L. Barns, *IEEE Trans.*, 35, 277-87 (1988).
- 8) J. Asahara, K. Takazawa, E. Yazaki, J. Okuda and N. Asanuma, Proc. 28th. Annu. Freq. Contr. Symp., 29-31 May, 1974, Howard Johnson's Motor Lodge Atlantic City, New Jersey, pp. 117-24.
- 9) P. Cordir and J. C. Doukhan, *Am. Miner.*, 76, 361-69 (1991).
- 10) M. S. Paterson, *Bull. Mineral.*, 105, 20-29 (1982).