

(2) 抵抗加熱型 FZ 単結晶育成装置の開発と SHG 単結晶の育成及び特性評価

研究代表者 理学部 飯石 一 明

研究目的

研究の最終目標は、次世代電子材料の可能性のある新しい SHG 結晶の β_{II} - Li_3VO_4 (LV) 及び光機能を改善するために欠陥量を制御した LiNbO_3 (LN) の大型の良質単結晶を育成し、実用化を図ることである。

従来、酸化物の単結晶育成にはフラックス法、CZ 法や FZ 法が用いられているが、相転移がある LV や不定比組成である LN の結晶には、新しい手法を開発する必要がある。

フラックス法は相転移のある結晶や非調和溶融する結晶にも有効であるが、一般的には大型の単結晶が得られにくい。この問題解決には TSSG 法が有効であるが、結晶成長速度が 0.5~1 mm/day と非常に遅いこととフラックス成分が結晶に混入し、結晶欠陥や光学的均一性、デバイス性能に影響を及ぼすなどの問題がある。

CZ 法は調和溶融する結晶には優れた方法であるが、非調和溶融する結晶では、融液組成が次第に濃くなったり薄くなったりするので、結晶の上下で組成が変化して均一組成の単結晶は得られない。この問題解決には、連続原料供給引き上げ法(CC-CZ 法)が開発されている。

集光加熱式 FZ 法では、溶融帯に溶剤を挟む TSFZ 法により相転移のある結晶や非調和溶融化合物の単結晶育成が可能である。しかし集光式 FZ 法では無色透明な結晶については、保温管やアフターヒーターを補助的に用いることによって単結晶育成が可能になる場合もあるが、① 8 mm 以上の結晶が得にくい、② 溶融帯の量と組成を一定に保持しにくい、③ 溶融帯の気泡によるゾーンの移動で安定的に良質結晶が得られない、④ 少しのぶれで溶融帯が保温管やアフターヒーターにくっつく等、本質的及び技術的に困難な問題が多い。

今回の目的は非調和溶融化合物、相転移のある結

晶、固溶体結晶や不定比組成物質の良質で大型の単結晶を育成することが可能な「抵抗加熱型 FZ 単結晶育成装置」を開発するため、まず、実験室レベルの大きさをもつ単結晶を育成するための装置を開発することである。

今回取り扱った結晶は相転移のある β_{II} - Li_3VO_4 である。この結晶は融点が 1152°C で、相転移があり、SHG 結晶になるのは低温相の β_{II} であるので、融液から直接単結晶を得ることができない。これまで筆者らは集光加熱式 TSFZ 法で単結晶の育成を試みた。この結晶を育成するには以下の 2 つの問題があった。

第 1 の問題は、この結晶が無色透明の結晶であるために多結晶から単結晶にするためにはアフターヒーターや保温管を用いる必要があることである。この方法は技術的にはかなり面倒な作業であり、実験室レベルでは意味があるが、実用化に向けては良い方法とは言えない。

第 2 の問題は、融液中の気泡の除去が困難なことである。アルゴン中で育成するとたまった気泡が時々融液からはじけて系外に除去され、溶融帯が保持できるようになるが、結晶育成中に溶融帯が上下するという厄介な問題が残った。

今回は以上の問題を解決し、実験室レベルで良質の単結晶を再現性良く育成するため、「抵抗加熱型 FZ 単結晶育成装置」を製作した。

研究成果

装置は電源、試料チャンバー、主軸駆動、観察系からなる。

発熱体は白金プレート(幅 7 mm、長さ 70 mm、厚さ 0.5 mm)の中央部に 1 mm の穴を 7 個あけたものを用いた。発熱体によって原料棒の融解側の融液(上方)と結晶が析出する側の融液(下方)が隔てられるが、融液は白金プレートの中央部にあけられた小さな穴

を通じて上方から下方へ移動することができる。

温度勾配が急なために育成された結晶にクラックが入りやすいので、それを避けるためにアフターヒーターを取り付けて温度勾配を緩やかにした。

試料チャンバーは合成中の雰囲気調節が行えるように全体をアクリルボックスで覆いガス配管を取り付けた。

発熱体部分は保温性をよくするために耐熱煉瓦で囲い、実験中の熔融帯の状況を観察するための観察窓を取り付け、同時に実験中の熔融帯がよく観察できるようにランプも取り付けた。

β_{II} - Li_3VO_4 は、 Li_3VO_4 組成 ($\text{Li}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5=75:25$) のメルトから単結晶を育成すると、高温相が結晶化するため冷却過程で相転移のために β_{II} 相 (SHG 結晶) にクラックが生じる。そのために $\text{Li}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5=59:41$ の組成を溶剤として熔融帯に挟み、 Li_3VO_4 組成の原料棒を用いると、 β_{II} 相の単結晶が得られる。集光加熱式 FZ 法に伴う第 1 の問題は、無色透明の結晶の場合、光の吸収と熱の移動が関係して熔融帯の固液界面の形状が凹になり、単結晶が得にくいことである。このことは今回開発した「抵抗加熱型 FZ 単結晶育成装置」では固液界面の形状が凸になり、解決できた。

熔融帯の温度と固液界面の形状の関係を調べたところ、温度が低いほど凸状になり、温度が高いほど水平に近くなった。これは、加熱された白金プレートの放熱によって暖められた熔融帯の外側からの熱が熔融帯の内部に伝わるかどうかによっている。加熱温度が低い場合は融液の粘性が高く、回転による攪拌が十分でないために、中まで熱が移動せず、その結果固液界面の形状が凸になる。一方、加熱温度が高温の場合は融液の粘性が低くなり、回転による攪拌が十分に行われるために、中まで熱が移動し、その結果固液界面の形状が水平に近くなったと考えられる。

第 2 の問題は気泡による熔融帯の移動の問題であったが、このことは熔融帯を白金プレートのヒーターで保持していることで解決できた。

熔融帯の移動は無くなったが、育成された結晶に気泡が取り込まれるという問題は簡単には解決しな

かったが、現在のところ一度パス (合成) させた原料棒を用いることで解決している。

結論としては、実験レベルでの良質な単結晶 (直径 5 mm、長さ 25 mm) の育成に成功した。

産業技術への貢献

実験レベルでの良質な単結晶の育成に成功したので、とりあえず製法特許を申請する。次に、ニチデン機械株式会社と協力して良質の大型単結晶を育成できる「抵抗加熱型 FZ 単結晶育成装置」の開発にとりかかる。既に装置の設計図の作成を終えている。重点的に行うことは、結晶のサイズを 1 インチ程度にすることと、溶剤の量を一定にして、よくコントロールされた組成の単結晶を再現性よく育成することである。そのために、ヒーターの形状、温度勾配の測定、プレヒーターの設置等の工夫をする。

この装置は、CZ 法や FZ 法の長所を活かし、欠点を補っているので、良質の大型単結晶育成の例と適応できる物質群を示せば、企業化の可能性が非常に大である。価格的にも CZ 法や集光加熱式 FZ 法を利用した装置よりも廉価で効率の良い装置になる。

この装置で育成される Li_3VO_4 の β_{II} 相は、新しい SHG 結晶であり、育成した単結晶で位相整合等の特性評価をすることから、特許の可能性はある。さらに、LN 結晶では、欠陥密度の制御で光機能の改善が図られると特許の可能性はある。無機材研が連続原料供給引き上げ法で得た結晶の場合、 $10^{19}/\text{cm}^2$ の欠陥密度であるので、我々は $10^{17}/\text{cm}^2$ 程度を目指している。

グループメンバー

氏名	所属	職 (学年)
飯石 一明	理・化学地球科学科	教授
札木 充	理工・自然共生	非常勤研究員

連絡先

TEL/FAX : 0839-33-5742

E-mail : iishi@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp