

機能性透明結晶育成 における偏析制御と 貴金属坩堝フリー化

山梨大学 大学院総合研究部 工学域
物質科学系 クリスタル科学研究センター
綿打 敏司

本日の内容

- 単結晶材料の量産化技術の現状と問題点
- 坩堝不要の単結晶製造法の現状と問題点
- 集中加熱条件の検討とその効果
 - 集光位置の効果 ルチル(TiO_2)の場合
 - 集光鏡の傾斜効果 ルチル(TiO_2)の場合
- 酸化物ガーネット結晶(Pr 添加 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)の育成における問題点と改善
- まとめ

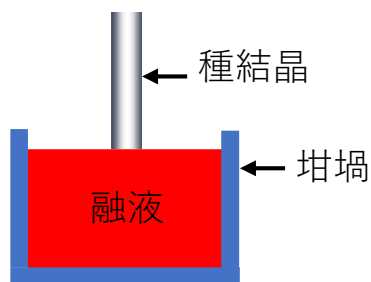
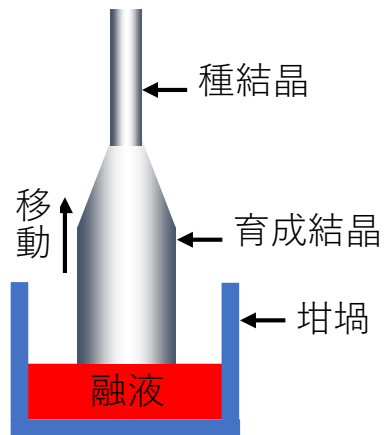
単結晶材料と量産法

物質名	組成式	製法	坩堝
シリコン	Si	引上法/rf-FZ法	石英(SiO ₂)
サファイア	Al ₂ O ₃	引上法/キロプロス法	モリブデン(Mo)
水晶	SiO ₂	水熱法	—
ガリウムヒ素	GaAs	引上法/ブリッジマン法	窒化ホウ素(BN)
ニオブ酸リチウム	LiNbO ₃	引上法	白金(Pt)
タンタル酸リチウム	LiTaO ₃	引上法	イリジウム(Ir)

多くの単結晶材料が引上法やブリッジマン法など原料のすべてを**坩堝中**に一旦溶融し、その一部から結晶化させる**正規凝固過程**を用いて量産

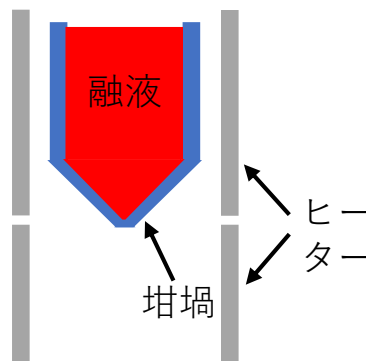
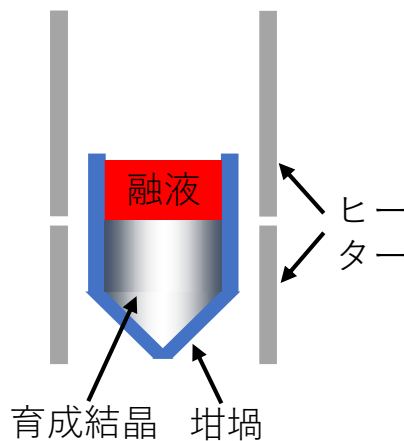
量産法の模式図(正規凝固過程)

引上法



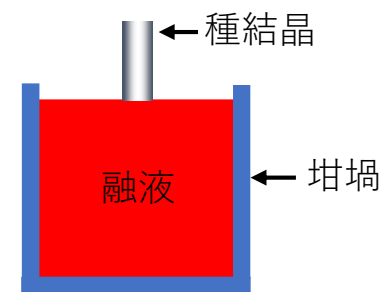
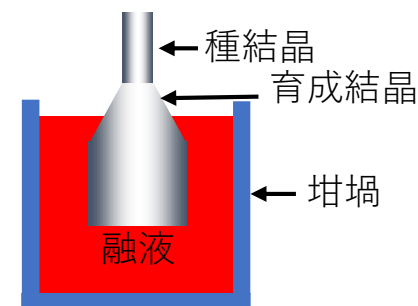
時間経過 ↑

ブリッジマン法



時間経過 ↑

キロプロス法



正規凝固過程の特徴

利点

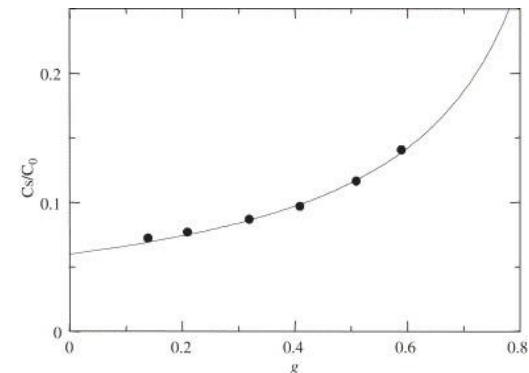
- 良質な大口径結晶を製造しやすい.
- 結晶材料の量産で実績があり, 信頼性がある

Si, Al₂O₃, GaAs, LiNbO₃,
LiTaO₃など….

Si: ~400 mm ϕ

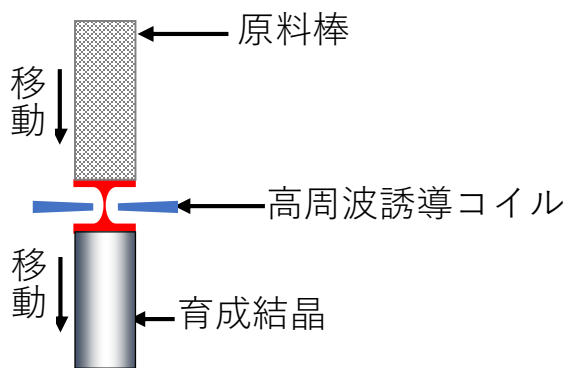
欠点

- 融液保持に坩堝が必須
坩堝材Irの例
~2,000円/g(2010) \Rightarrow ~20,000円/g(2022)
- 偏析制御が困難
坩堝材の消耗とドーパントの偏析



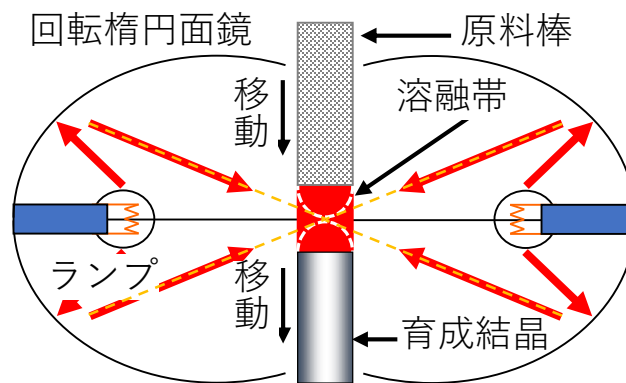
従来の坩堝不要の単結晶製造法 — 浮遊帯溶融(Floating Zone: FZ)法 —

高周波誘導加熱式(rf-FZ)



- 主な量産結晶はSi: ~200 mm ϕ
- 導電性のない物質の加熱溶融は困難

光学(赤外線集中)加熱式(OFZ)



- 導電性がなくても加熱可能 (汎用性が高い。)
- 偏析制御が可能
- 大口径化が困難

TiO₂: 13 mm ϕ , Si: 15 mm ϕ ,
La₂CuO₄: 6 mm ϕ

発表者の取り組む従来技術(OFZ法)と量産技術(正規凝固)の比較

OFZ法の特徴

- 坩堝が不要
 - 原理的に坩堝汚染なし
- 偏析制御が可能
 - 均一組成の固溶体結晶の育成
- 融液(溶融帯)が不安定
- 育成結晶の大口径化が困難
- 量産の実績は限定的(TiO_2 , LaB_6 など)

正規凝固の特徴

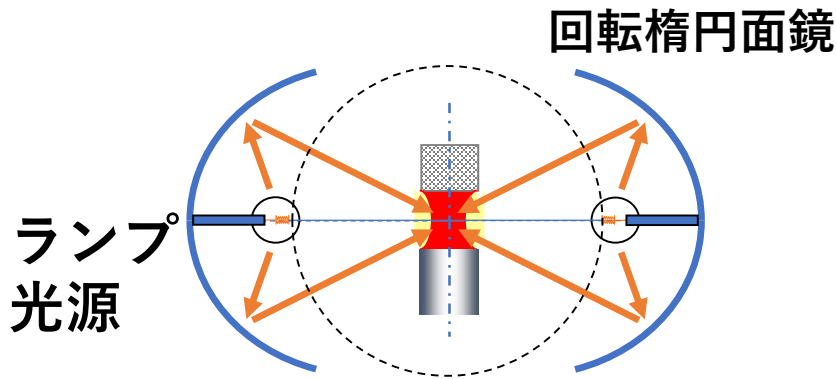
- 坩堝が必須
 - 坩堝材の混入懸念
- 偏析制御が困難
 - 固溶体結晶では組成が不均一
- 融液の安定保持が容易
- 育成結晶の大口径化が容易
- 量産技術として大きな実績(Si , Al_2O_3 , GaAs , LiNbO_3 など)

量産技術化への課題

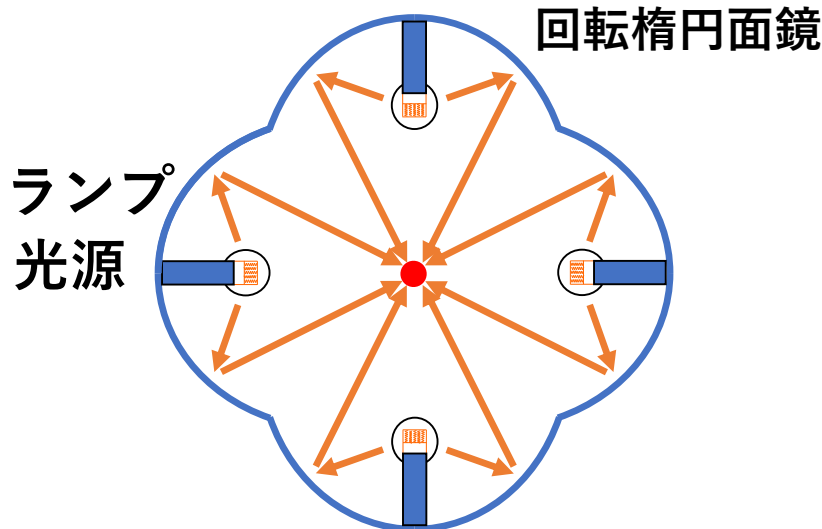
- 溶融帯の安定保持技術の確立
- 育成結晶径の拡大技術の確立

OFZ法の特徴

立面図



平面図



赤外線光源と回転楕円面鏡の組合せによる局所加熱

集光位置が

- ・ 結晶等の回転軸上
- ・ 光源と同一水平面内

問題点

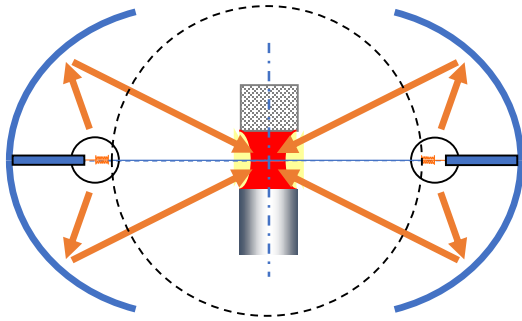
- ・ 熔融帯の安定保持が困難
- ・ 原料と育成結晶が接触したり、融液が垂れたりする。

期待

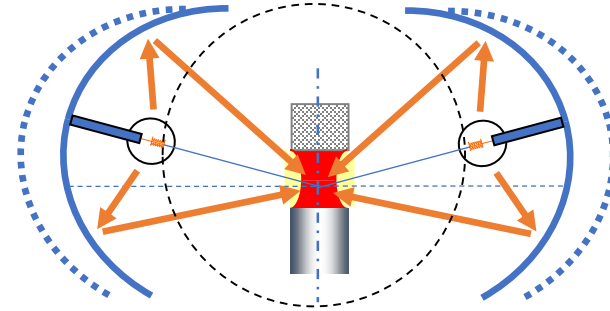
- ・ 大口径化技術の開発による量産技術化

集中加熱条件の工夫

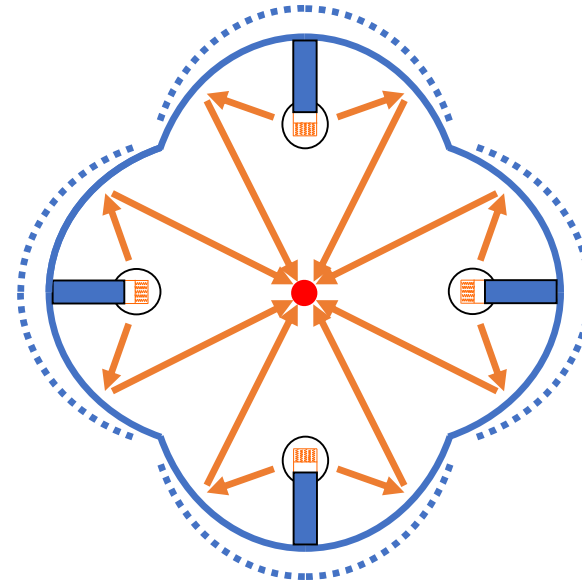
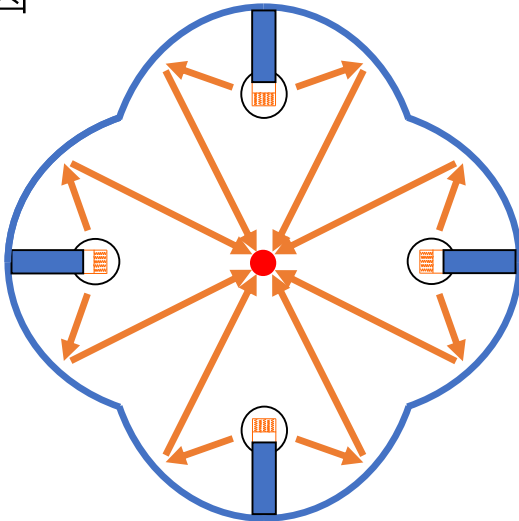
従来の集中加熱
立面図



回転楕円面鏡の傾斜と移動
傾斜角(θ)と鏡位置(MP)を変化



平面図



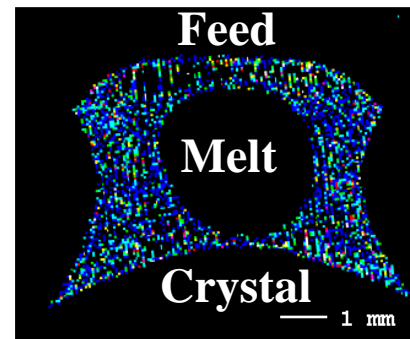
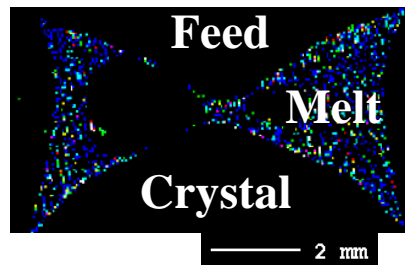
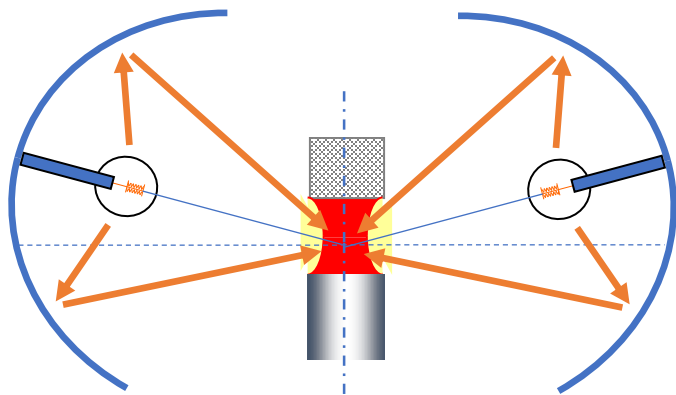
ルチル(TiO_2)の場合

- 傾斜(θ)の効果
- 鏡位置(MP)の効果
- 鏡位置(MP)と傾斜(θ)の組合せ効果

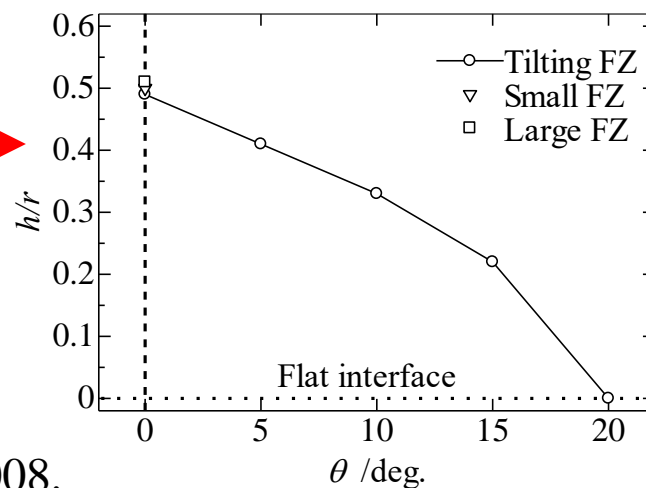
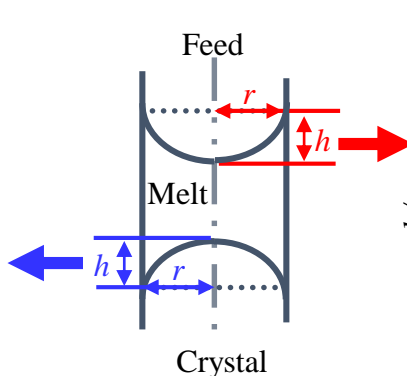
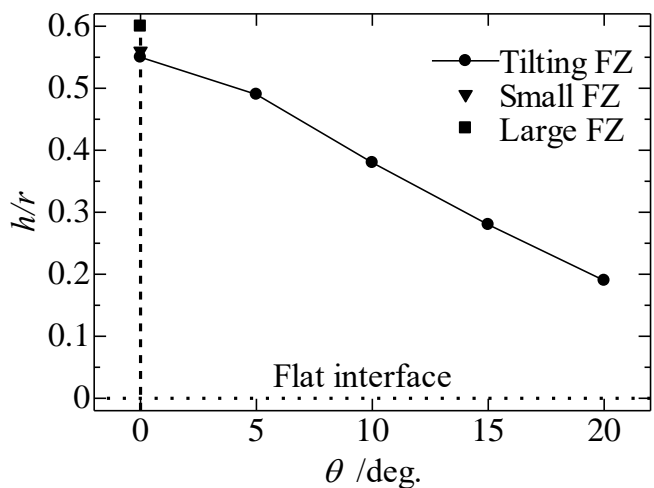
傾斜(θ)の効果

急冷固化した溶融帯近傍の垂直断面におけるY分布図 Yは意図的に添加

$\theta = 5^\circ \Rightarrow 20^\circ$



•傾斜角度の増加に伴って界面形状は系統的に変化



JCG, 312 (2010) 2008.

EPDに対する傾斜(θ)の効果

Center

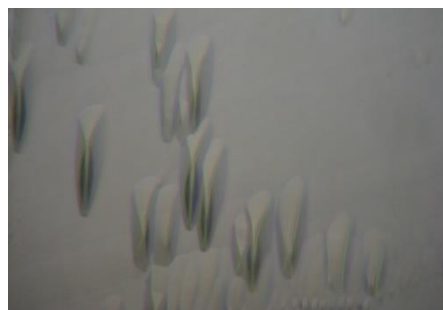
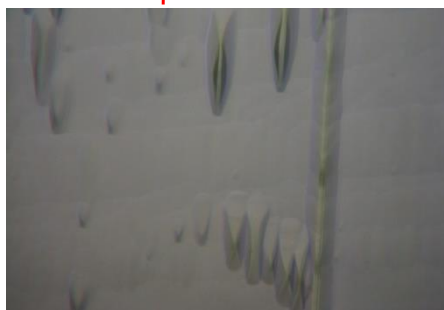
Periphery

$\theta = 0^\circ$

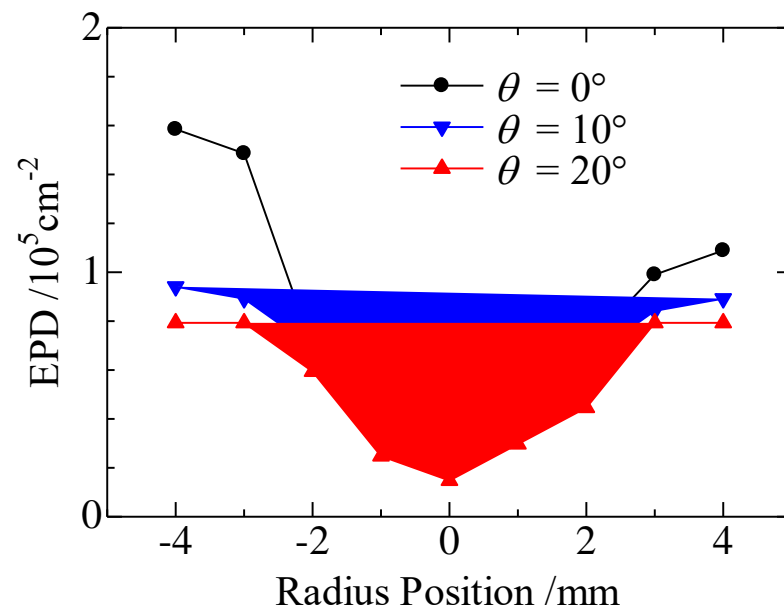
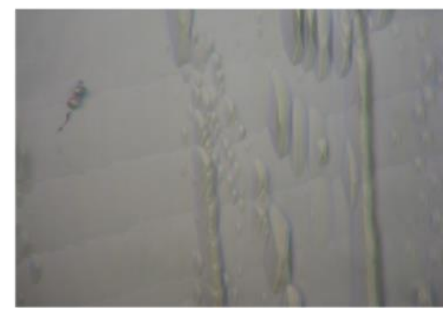
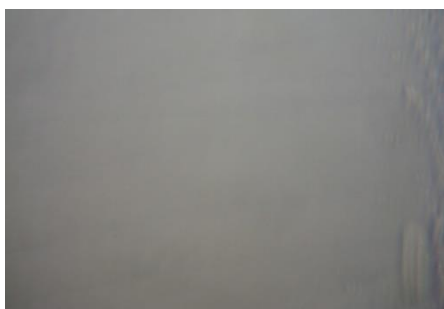


100 μm

$\theta = 10^\circ$



$\theta = 20^\circ$

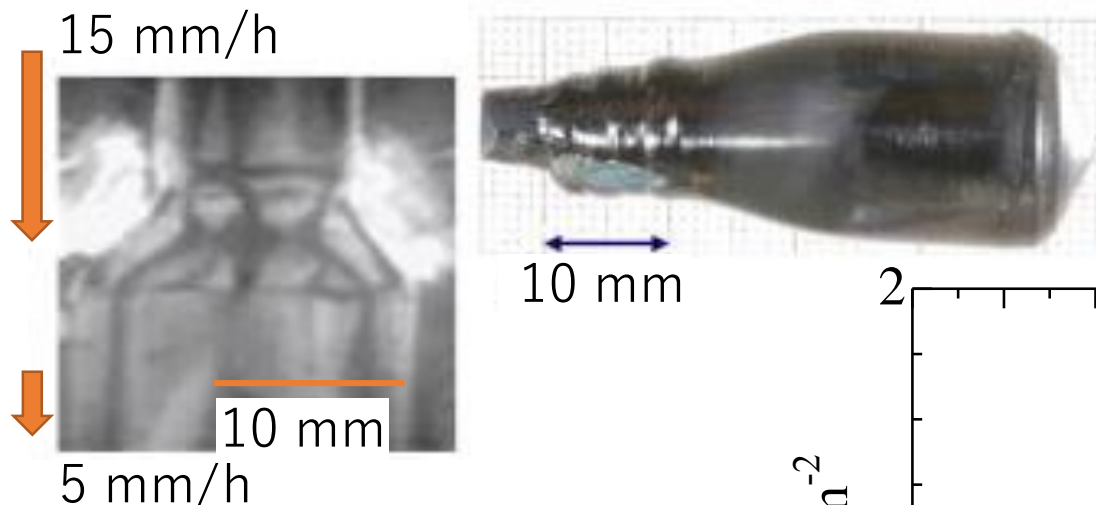


- 育成結晶のEPDは θ の増加に伴って低減

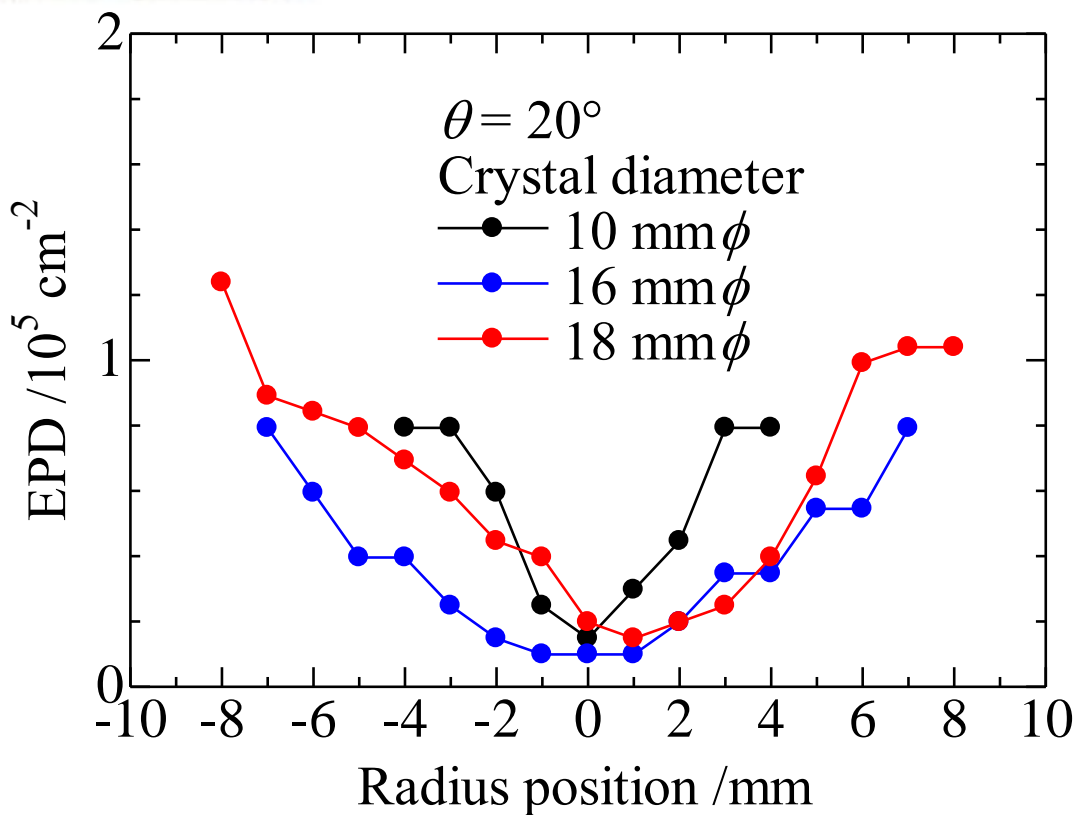
傾斜による溶融帯安定化と大口径化

円錐台状溶融帯の安定保持

$\theta = 20^\circ$ での
原料径上限：12 mm

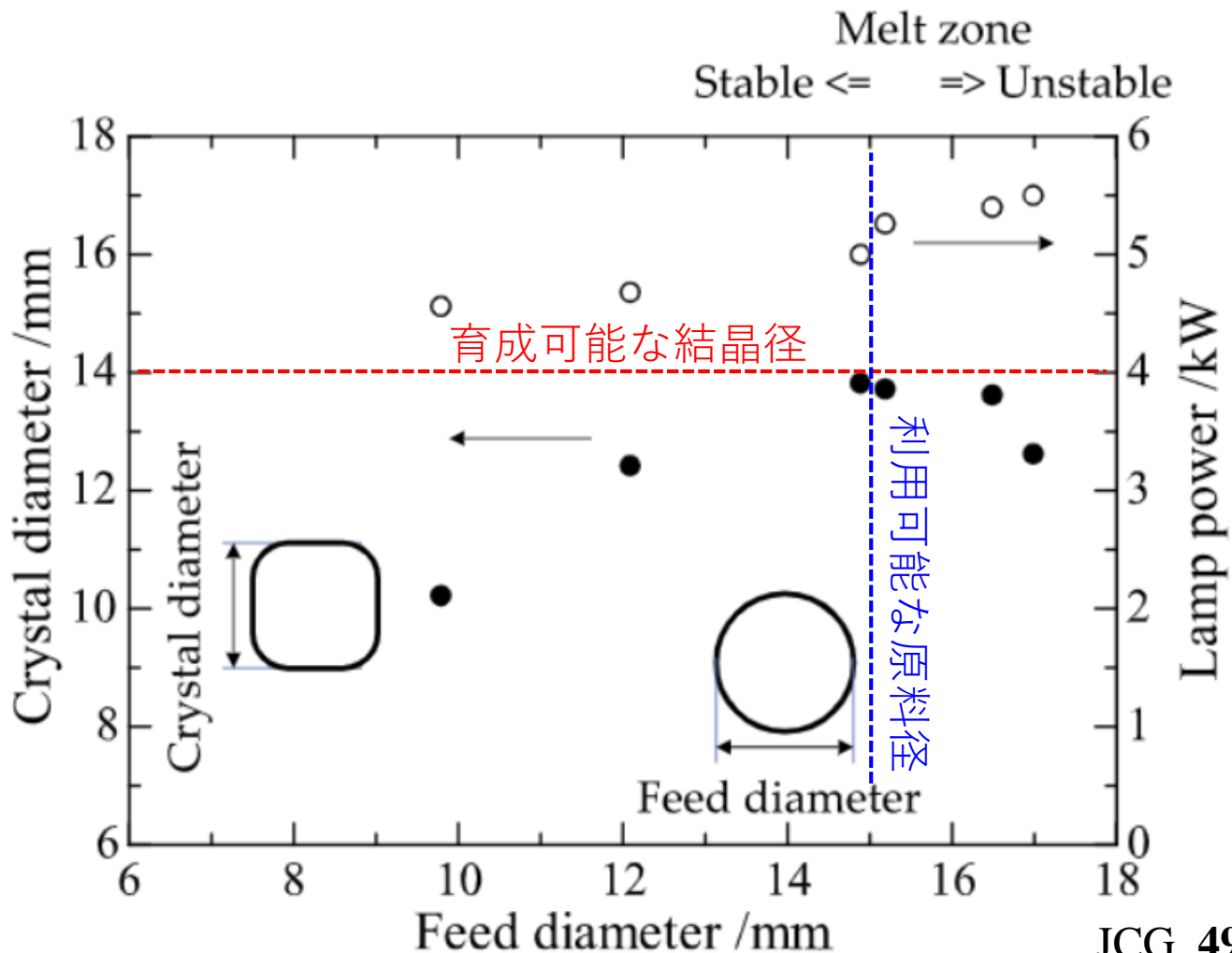


原料供給速度：
育成速度の3倍まで可
EPD：
径の増加に伴い減少



従来OFZ法における原料径の限界

$MP=0$ mm(集光位置が回転軸上) 定格ランプ出力: 1.5 kW \times 4
 $\theta = 0.0^\circ$ (ランプと集光位置が同一水平面内)



増径に伴い、
原料棒と育成結晶の接触頻度増加

鏡位置 (MP) の効果 $\theta=0.0^\circ$, 原料径: $\sim 16\text{mm}$



10 mm

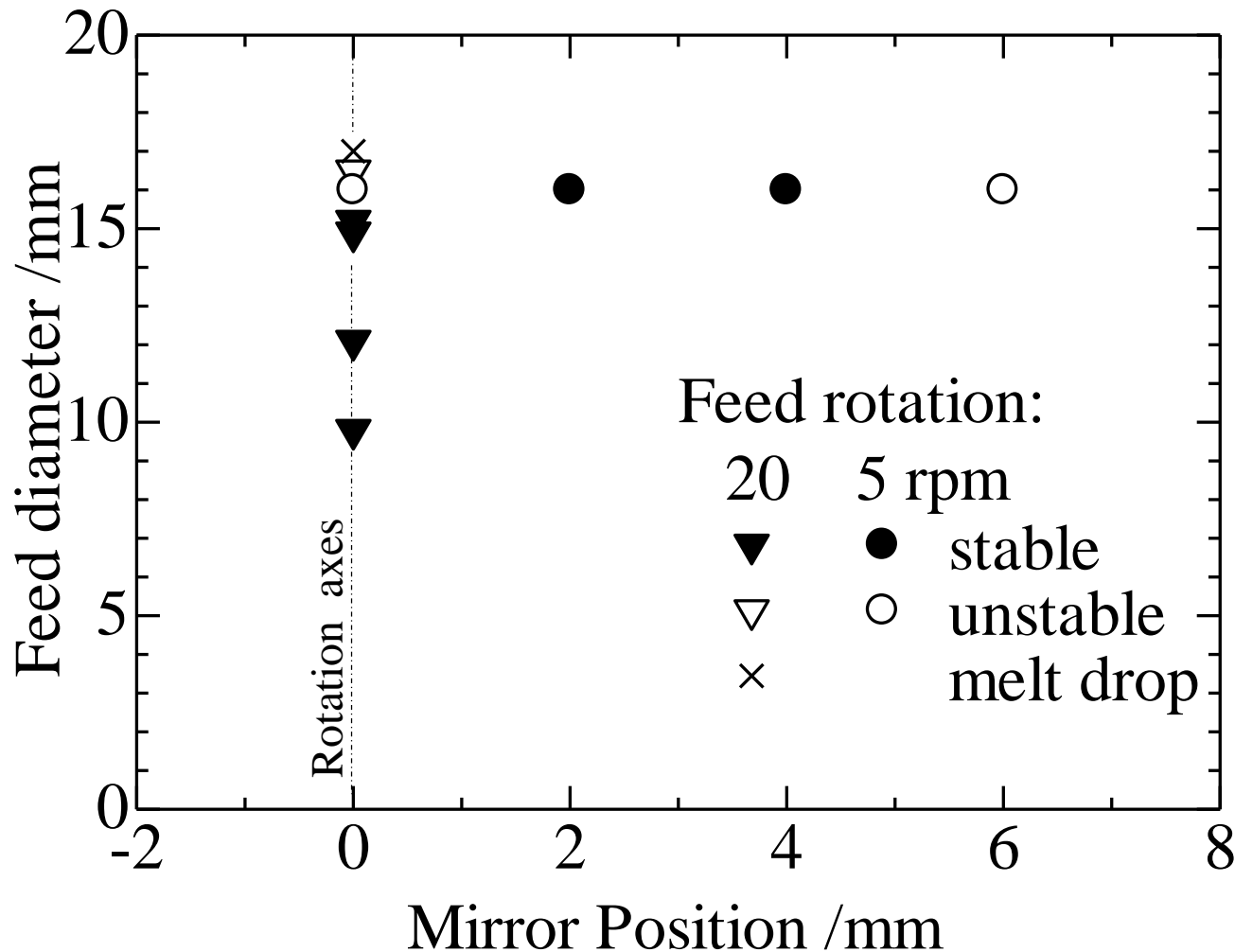
JCG, 496-497 (2018) 69.

10 mm
育成方向



鏡位置(MP)と原料径の関係 $\theta = 0.0^\circ$

定格ランプ出力: 1.5 kW \times 4



原料径の上限

定格ランプ出力: 1.5 kW × 4

$\theta = 5.0^\circ$, $MP = 0$ mm

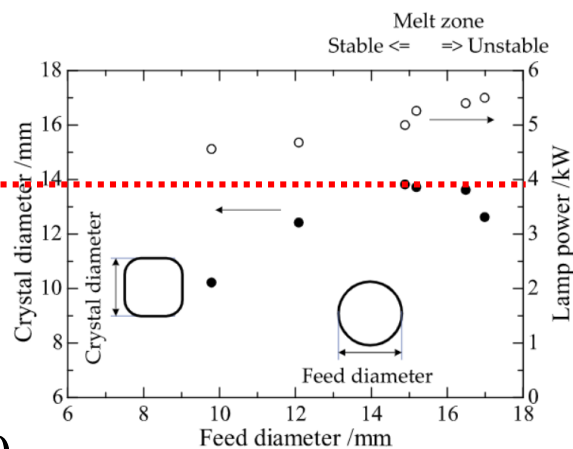
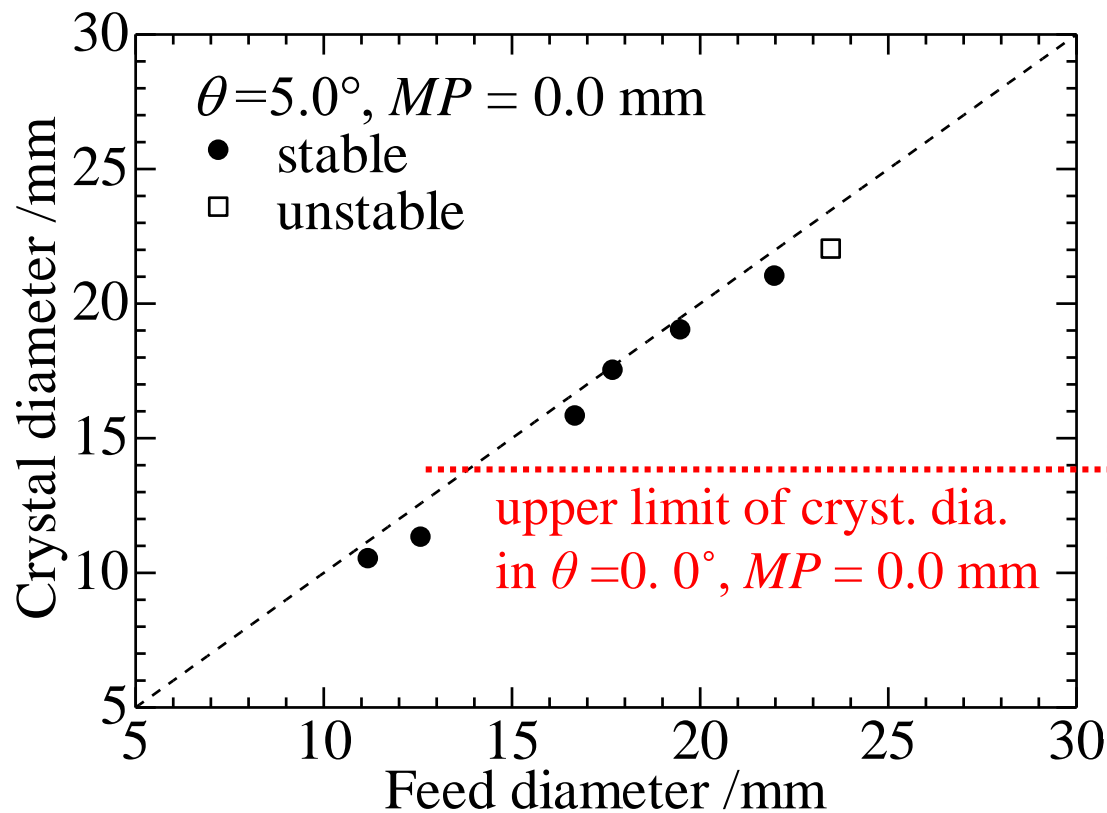
← $\theta = 0.0^\circ$, $MP = 0$ mm

育成結晶径: 21mmが上限

← 14mmが上限

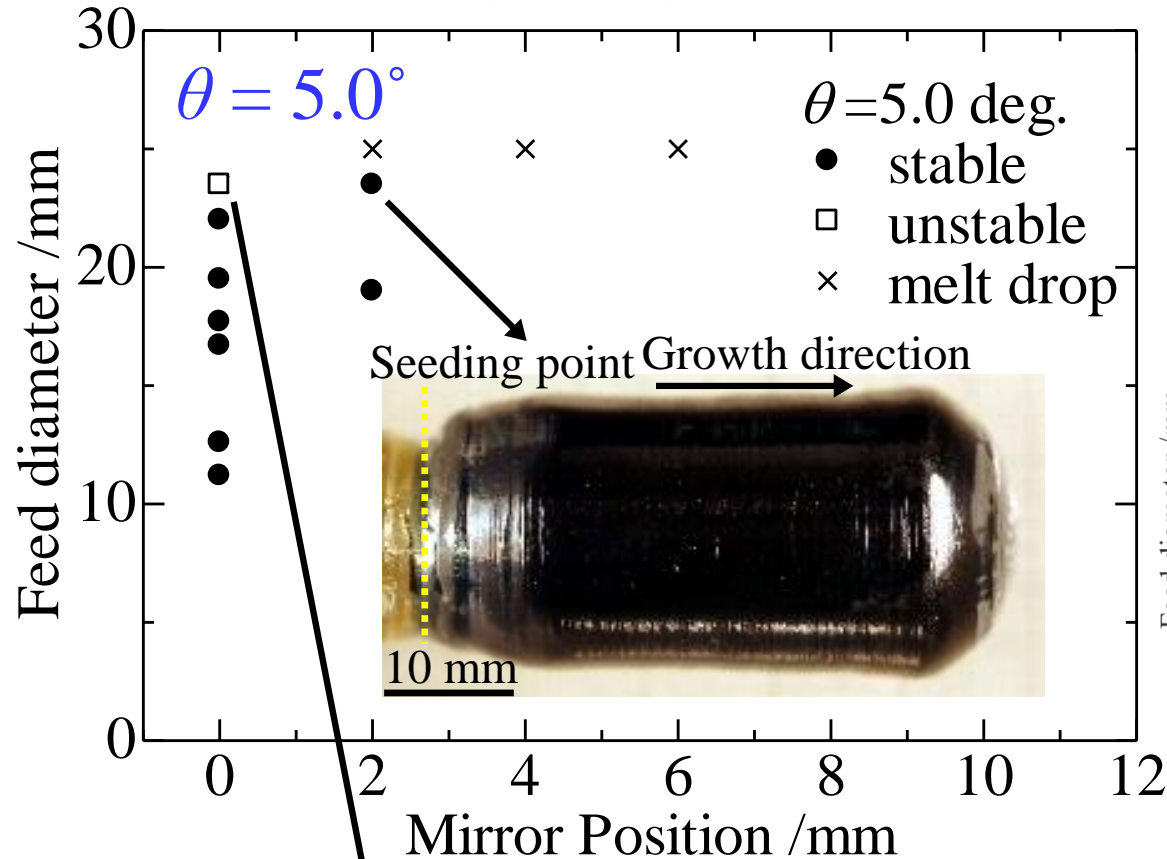
利用可能な原料径: 22mmが上限

← 15mmが上限



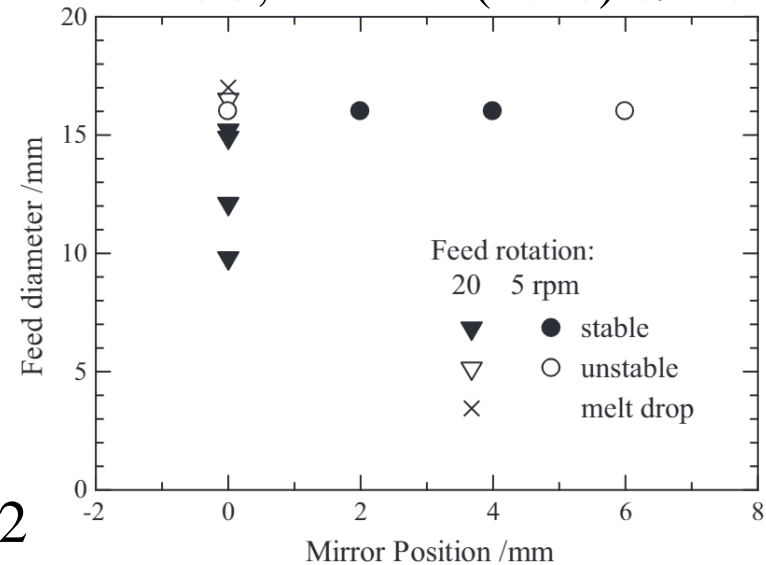
JCG, 496-497 (2018) 69-73.

鏡位置(MP)と原料径の関係 $\theta = 5.0^\circ$

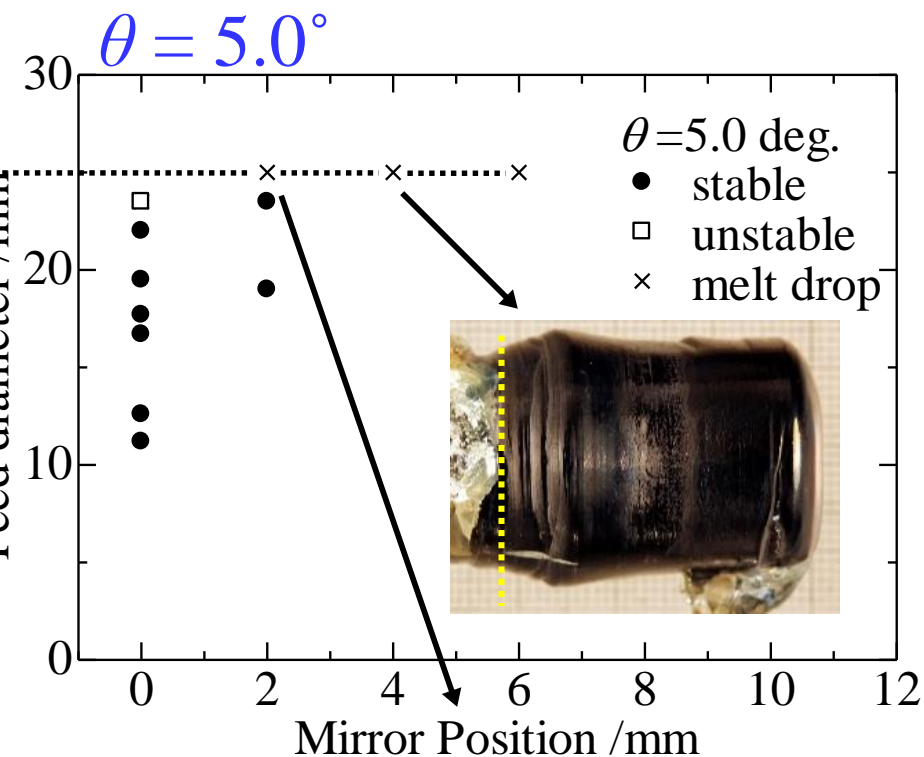
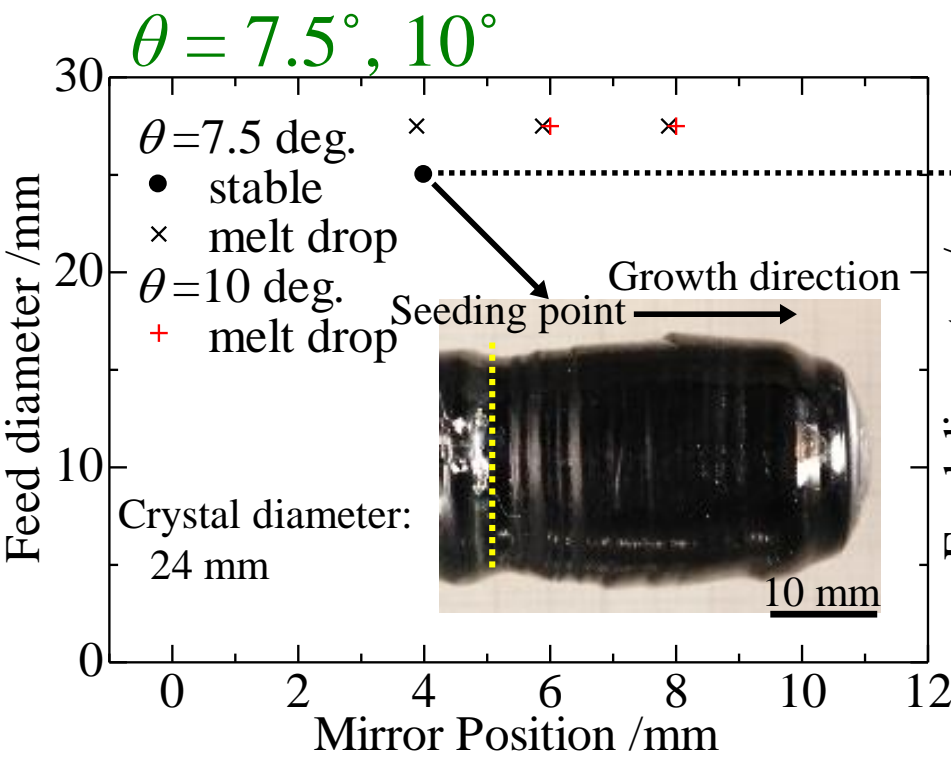


$\theta = 0.0^\circ$

JCG, 496-497 (2018) 69-73.



鏡位置(MP)と原料径の関係 $\theta = 7.5, 10^\circ$



ルチルのFZ育成における集中加熱条件の効果のまとめ

- 傾斜角(θ)の増加により、固液界面形状の凸度が系統的減少し、溶融帯が安定化された。

エッチピット密度(EPD)が系統的に減少した。

- 鏡位置(MP)の増加により、利用可能な原料径を増加させることができた。

- 育成結晶径を25mmまで増大させることができた。

ルチルを含め取り組んだ物質の結晶径に関する状況

TiO₂: 13 mmφ ⇒ 25 mmφ, Si: 15 mmφ, ⇒ 50 mmφ,

La₂CuO₄: 6 mmφ ⇒ 10 mmφ

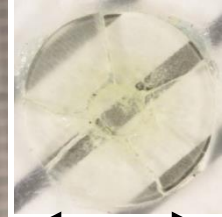
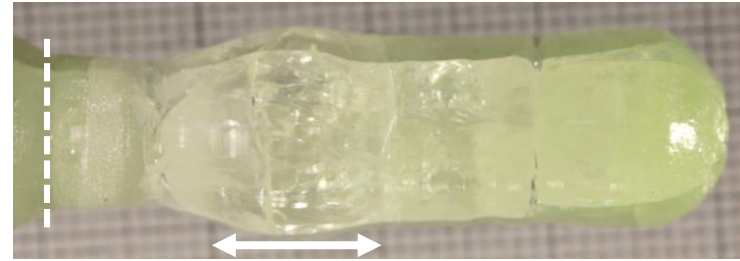
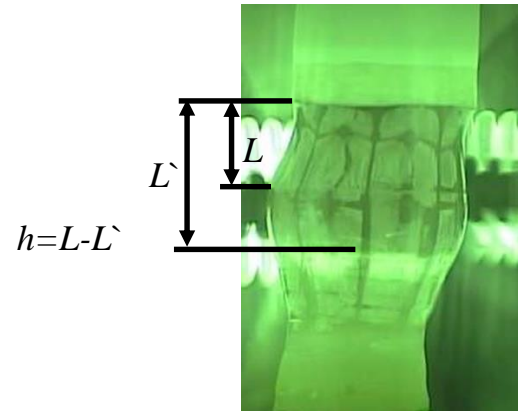
Pr添加Lu₃Al₅O₁₂のFZ育成 $\theta = 0^\circ$

結晶育成

育成中

育成結晶

結晶断面



10 mm

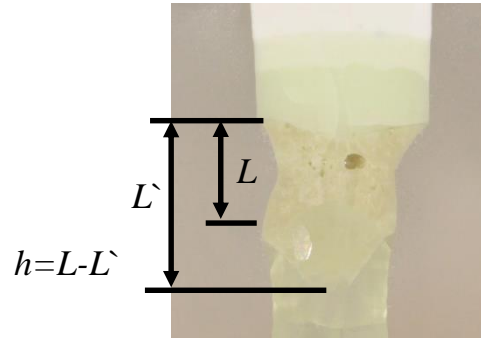
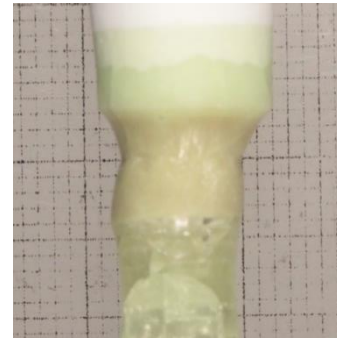
リング状クラック

急冷固化

育成中

急冷固化体

垂直断面

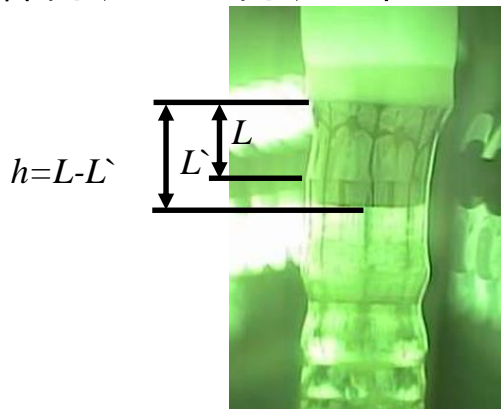


凹状結晶-融液界面

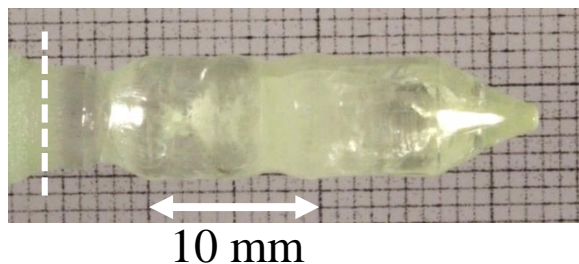
Pr添加 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ のFZ育成における 下方傾斜 $\theta = -10^\circ$

特開2022-134428

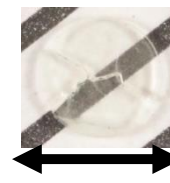
結晶育成 育成中



育成結晶



結晶断面



10 mm

リング状クラックの抑制

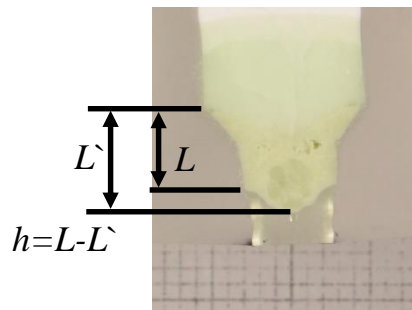
急冷固化 育成中



急冷固化体

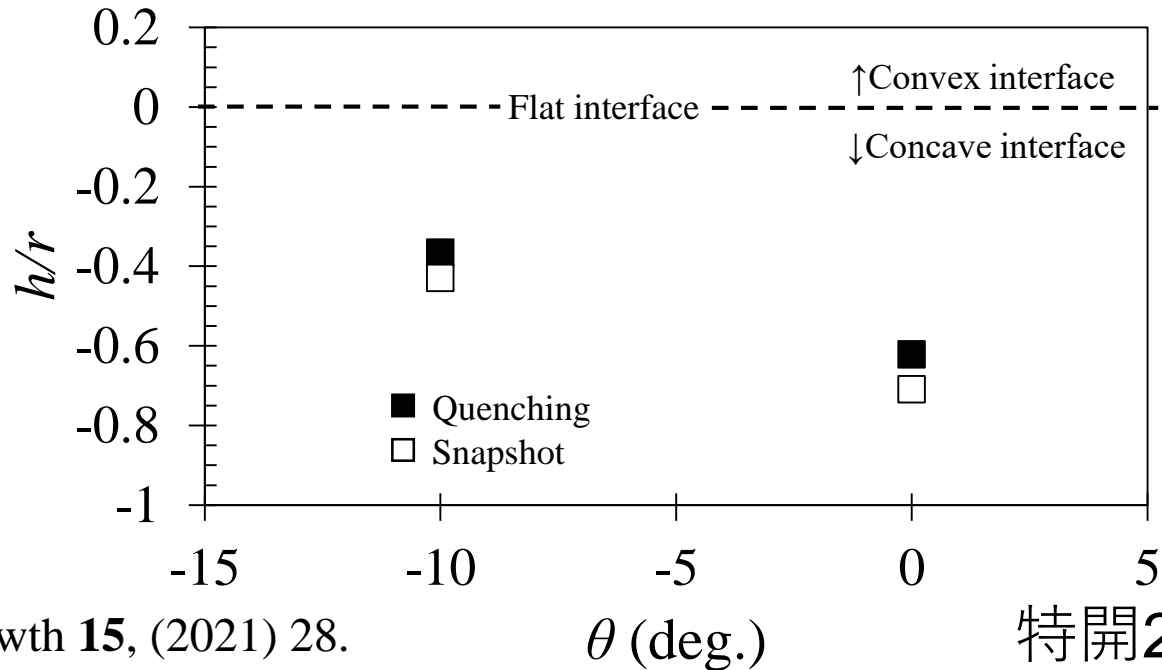
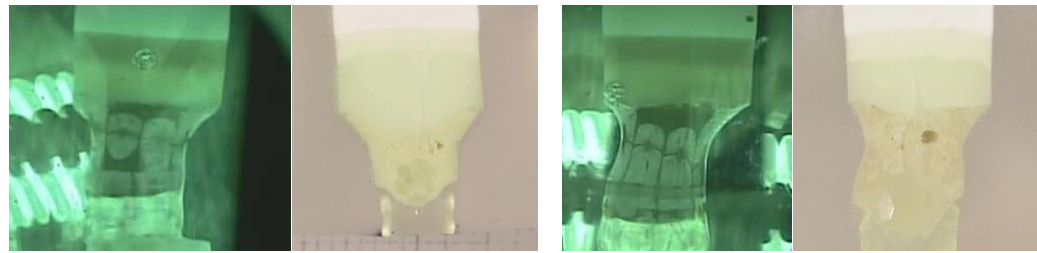


垂直断面



凹状結晶-融液界面の平坦化

下方傾斜による凹型界面の変化



発表者によるOFZ法の進展

OFZ法の欠点

- 融液(溶融帯)の安定保持が困難
- 育成結晶の大口径化が困難

OFZ法の改善

- 鏡傾斜による界面形状制御に基づく溶融帯の安定化
- 鏡位置による利用可能な原料径の拡大
⇒ 溶融帯の安定保持と育成結晶径の大口径化

実用化に向けた課題と企業への期待

実用化に向けた課題

- より一層の大口径化技術の開発
- 現有技術を用いた結晶材料の試作
- 育成結晶の欠陥及び特性評価

企業への期待

- 装置開発支援
- 結晶材料の提案
- 評価支援

想定される用途と本技術に関する知的財産権

想定される用途

- 融液の反応性が高く、適切な坩堝がない結晶材料の育成
- 坩堝コストの高い結晶材料の育成
- 偏析制御が必要な固溶体や分解溶融化合物の結晶の育成

本技術に関する知的財産権

- 特開2022-134428
下方傾斜による界面形状制御技術
- 特開2016-147800
一層の大口径化技術

お問い合わせ先

山梨大学

研究推進・社会連携機構

URA・社会連携センター

TEL：055-220-8758

FAX：055-220-8757

e-mail：renkei-as@yamanashi.ac.jp

お問い合わせを心待ち
にしております。