

浮遊帯溶融法で育成する結晶の大口径化を目指した 赤外線集中加熱条件の最適化

山梨大学大学院 医学工学総合研究部附属クリスタル科学研究センター 綿打敏司

Optimization of infrared convergent heating condition for the growth of large crystal in diameter by floating zone melting method

Satoshi Watauchi

Center for Crystal Science and Technology, University of Yamanashi

赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法によるルチル結晶の育成における赤外線光源の位置の効果を系統的に調べた。従来のIR-FZ法と比べて光源位置が原料や育成結晶の回転軸から遠い場合に溶融帯がより安定化され、大型のルチル単結晶が育成された。しかし、光源位置が回転軸から遠いほど、原料と融液との界面形状はなめらかではなくなった。原料の回転速度を低下させることで光源位置が回転軸から遠くても原料と融液との界面形状はなめらかになった。この結果は、光源位置と原料回転速度がIR-FZ法による大口径ルチル単結晶の安定した育成の鍵であることを示している。

The position effects of a mirror-lamp (M-L) system on the growth of a rutile crystal by using the infrared convergent-heating floating zone (IR-FZ) method was systematically investigated. Compared with the conventional IR-FZ method, the molten zone for the M-L system was stabilized at a distant position and a large rutile crystal could be grown. However, the roughness of the interface shapes between the feed and molten zones increased at the more distant position of the M-L system. The slower rotation rate of the feed was found to be effective for smoothing the rough feed-side interface. The results of this study showed that the position of the M-L system and rotation of the feed are key factors for the stable growth of a single rutile crystal with a large diameter by using the IR-FZ method.

1. はじめに

ルチル単結晶は化学的に安定で大きな複屈折率を有していることから光学的に有用な単結晶である¹⁾。これまで赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法によるルチル単結晶の育成に関する研究が精力的になされてきた。ベルヌーイ法²⁾やEFG法³⁾などほかの方法により作製されたルチル単結晶の報告もあるがその数は限られている。これは、ベルヌーイ法で育成されたルチル結晶の転位密度が高かったり、EFG法によるルチル結晶の形状制御が難しかったりするためである。

一方、IR-FZ法によるルチル結晶の育成では、育成結晶中の小傾角粒界の抑制する条件が研究の中心であったが、文献間で整合しない報告が多くある。樋口ら⁴⁾は二酸化炭素気流中のような 1×10^3 Pa程度以下の低酸素分圧が小傾角粒界の抑制効果的であると報告しているのに対し、Parkら⁵⁾は 5×10^5 Paのむしろ加圧酸素下で小傾角粒界がなくなったと

報告している。ZrO₂⁶⁾や Sc₂O₃⁷⁾、Al₂O₃⁸⁾のような異種物質を少量添加することでも小傾角粒界が抑制されるとの報告もある。Koohpayeh ら⁹⁾は結晶育成中に原料と育成結晶の回転を行わないことで高品質のルチル単結晶を育成できると報告している。

単結晶の産業応用の観点では、低コスト化も重要な課題である。育成結晶の大口径化が重要になる。樋口と小平¹⁰⁾は育成結晶と熔融帯との界面形状を丹念に調べ、直径 10mm 程度の小さなルチル単結晶を育成する場合には回転速度を変えることで界面形状を制御できると報告している。ほぼ平坦な界面形状となる最適条件では、熔融帯が安定化される。しかし、直径 13mm の少し大きなルチル単結晶の育成では回転速度制御による界面形状制御は限定的で直径 13mm を超えるルチル単結晶の育成は困難とも報告している。

ルチル単結晶を IR-FZ 法で育成する際の熔融帯の界面形状制御には回転楕円面鏡の傾斜が有効であることを我々は見出し報告してきた¹¹⁻¹³⁾。傾斜角度が 20°までの範囲内であれば傾斜角度を大きくするほど融液と育成結晶間の界面形状の凸度は減少し、界面形状としては平坦に近づき、それとともに熔融帯は安定化した。エッチピットと密度のような結晶欠陥もそうした条件では減少した¹²⁻¹⁴⁾。こうした回転楕円面鏡の傾斜は銅酸化物超伝導体での育成でも有効で直径 10mm の大型 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 単結晶の育成に成功した¹⁵⁾。しかし、いずれの場合でも傾斜角度の増加に従って集中加熱効率は低下した^{11,13)}。

IR-FZ 法で大口径の単結晶育成するための別の方法として我々は、最近、ランプと鏡で構成される光源の位置を変化させることが有効であることをシリコン結晶の育成で見出した¹⁶⁾。集光位置が原料棒と育成結晶の回転軸上となる熔融帯の中心から熔融帯表面近傍に近づく方向に光源位置を移動させることで直径 40mm の結晶成長に成功した¹⁷⁾。更にこの光源位置を移動させる効果と回転楕円面鏡を傾斜させる効果を組み合わせることで直径 45mm のシリコン結晶の育成に成功した。しかし、結晶と融液との界面形状に対する回転楕円面鏡の傾斜効果を調べた結果、シリコン結晶の育成ではルチル結晶の育成に比べて非常に小さかった。この違いとして熱伝達機構の違いにあると推測している。シリコンではプラントル数が小さい¹⁹⁻²¹⁾ことに起因して対流による熱伝達よりも伝導伝熱による熱伝達が主要であるのに対し、酸化チタンなど一般に酸化物ではプラントル数が大きく対流による熱伝達が主要である。そのため、シリコン結晶の育成では大口径化に有用であった光源位置を移動させる効果はルチル単結晶の育成では異なる可能性がある。

本研究では、こうしたことを踏まえ、IR-FZ 法によるルチル結晶の育成における光源移動効果について系統的に調べた。この光源を移動させる効果は育成結晶径が大きいほど顕著に表れると期待されることから、まず、集光位置が熔融帯中心にある通常の IR-FZ 法で育成可能なルチル原料の最大値を求めるために原料径の効果を調べた。その後、径の大きな原料を用いて IR-FZ 法によるルチル単結晶の育成における集光位置の効果を調べた。更に本研究では原料回転速度に対する効果も調べた。

2. 実験

レアメタリック製の純度 99.99% の TiO₂ 粉を出発原料として用いた。300 MPa の静水圧を利用したラバープレス法で丸棒状に成形し、1600℃で 5 時間、空気中で焼成することで原料棒を作製した。典型的な原料棒の大きさは、直径が 9.8~17.0mm で長さは 40~70mm であった。

ルチル結晶の IR-FZ 法による育成にはクリスタルシステム製(型式 TLFZ-400-H-VPO)赤

外線集中加熱炉を用いた。この装置では4つの定格出力1.5kWのハロゲンランプを備えており、最大ランプ出力は6.0kWである。この装置では、光源位置を系統的に変化させることができる。光源位置の定義はこれまでの報告¹⁶⁻¹⁸⁾と同様集光位置が回転軸上にある位置を0として、回転中心軸上から離れる方向を正としている。

この加熱炉を用いて原料径の効果と光源位置の効果とを育成中の溶融帯の安定性にも留意しながら、系統的に調べた。Table Iに主な育成条件をまとめた。すべての育成において空気を3L/min流し、育成方向は<001>、育成速度は5.0mm/h、育成結晶の回転速度は40rpmとした。IR-FZ法によるシリコン結晶の育成では原料径が大きい場合に光源位置の効果が顕著に表れたことから¹⁷⁾、先ず原料径の効果を調べた。従来のIR-FZ法と同じ光源位置0の条件(集光点が回転軸上にある条件)で原料径を9.8から17.0の範囲で変化させてルチル結晶の育成を行った。原料棒の回転速度は20rpmとした。原料供給速度は4.5mm/hから徐々に増加させて5.0mm/hとした。溶融帯が安定な場合はさらに6.0mm/hまで増加させた。

光源位置の効果を調べる実験では、原料径が15.0-16.0mmの範囲内にある原料棒を

Table I ルチル結晶の育成条件

Operation	Feed Diameter	M-L System Position
Feed diameter /mm	9.8, 12.1, 14.9, 15.2, 16.5, 17.0	15.0-16.0
M-L system position /mm	0	0, +2, +4, +6
Rotation rate (upper/lower) /rpm	20/40	5, 20/40
Feeding rate /mm/h	4.5-6.0	4.5-5.0
Growth rate /mm/h	5.0	
Atmospheric gas	Air, 3 L/min.	

用い、光源位置を0から+6mmの範囲内で変化させた条件でルチル結晶の育成を行った。供給速度は原料径の効果を調べる育成と同様に4.5mm/hから5.0mm/hに徐々に増加させた。原料の回転速度については、20rpmに加えて5rpmでも同様に行った。

3. 結果と考察

3.1 原料径の効果

Fig. 1に原料径と育成結晶径の関係を示した。原料径と育成結晶径の定義をイラストで示している。育成結晶については4回対称の晶癖の対角方向ではなく、一辺方向で定義している。また、結晶育成に必要なランプ出力の原料径依存性も示している。直径9.8mmと12.1mmの原料棒を用いた育成では原料供給速度5.0mm/hの結晶育成速度と等しい条件だけでなく、それよりも速い6.0mm/hの条件でも安定な溶融帯を維持することができた。その結果育成結晶径は原料径よりもわずかに大きくなった。直径14.9mmの原料を用いた育成では、原料供給速度5.0mm/hの条件で溶融帯の安定保持ができたものの6.0mm/hの供給速度では困難であった。この

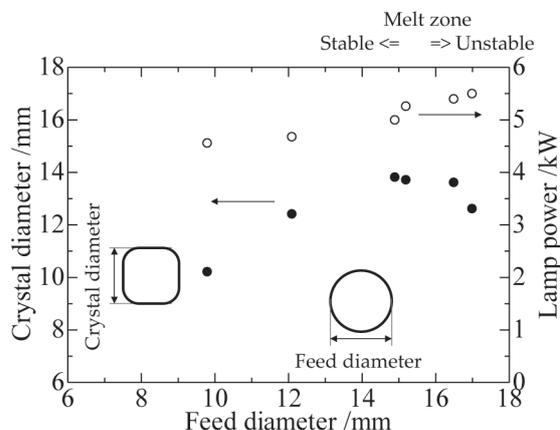


Fig. 1 Crystal diameter and lamp power as a function of the feed diameter. The open and closed circles represent the crystal diameter and lamp power, respectively. The definitions of the diameters of a grow crystal and feed are also illustrated.

条件で育成結晶径は 13.8mm であった。直径 15.2mm の原料棒を用いた育成では、溶融帯の内部で育成結晶と原料棒との接触が頻繁に生じた。しかし、融液が垂れやすく溶融帯の保持が困難になったことからランプ出力を増加させることでこの接触を抑制することは困難であった。原料棒と育成結晶の接触を避けるためには、頻繁に原料棒を上方向に手動で移動させる必要があった。そのため、実質的な原料供給速度は 5.0mm/h よりも小さくなった。このような傾向はより大きな直径の原料棒を用いた育成で著しくなった。そのため、直径 16.5mm や 17.0mm の原料棒を用いた育成では育成結晶は直径 15.2mm の原料棒を用いて育成した結晶よりもむしろ小さくなった。

最大の育成結晶径は、直径 14.9mm の原料棒を用いたときに達成された 13.8mm であった。IR-FZ 法により育成したルチル結晶の既報値の最大は 19mm で回転楕円面鏡を傾斜させた条件で達成された¹¹⁻¹³⁾。一方、回転楕円鏡を傾斜させない従来の水平配置で育成されたルチル結晶の最大の既報値は 13mm である¹⁰⁾。この径は 40-60rpm にも及ぶ育成結晶の高速回転の条件で得られた。今回の実験における結晶の 40rpm の条件でえられたことからこの既報値と整合している。この結果から、この集中加熱炉(クリスタルシステム製:型式 TLFZ=400-H-VPO)で利用可能な原料棒と育成結晶径の最大値はそれぞれ 15mm と 14mm であった。

原料径が 9.8mm から 17mm に増加するにしたがって溶融帯の体積が増加することから結晶育成に必要なランプ出力は 4.6kW から 5.5kW に増加した。我々の過去の報告ではランプ出力を kW ではなく % で記載しているが、直径 9.8mm の原料を用いた際に必要なランプ出力はわれわれの過去の報告と一致した^{11,15)}。尚、この $\theta = 0^\circ$ における既報の結果における集中加熱鏡の形状と配置は今回の実験と同一であり、原料棒や育成結晶の大きさもほぼ同じである。

3.2 光源の移動効果

原料回転速度 20rpm で直径 15.0 から 16.0mm の範囲内の原料棒を用いた育成では原料棒と育成結晶の接触は光源の位置によって大きく変化した。前節でも言及したように集光点が回転軸上となる従来の光源位置の 0 mm の位置では原料棒と育成結晶の接触が頻繁に起こったが、集光位置が溶融帯表面近傍により近づくように光源位置を遠くすると接触の頻度は減少した。しかし、Fig. 2 に示したように光源位置が +4 mm と +6 mm の場合、育成長が 20 mm を超えると、原料棒と育成結晶のなめらかな界面形状はなくなり、原料棒に溶け残りが生じた。溶け残り部分を溶融させることができなかつたため、結晶育成の継続はできなかつた。ルチル結晶の育成で観察された光源位置の移動によって生じた原料と融液とのいびつな界面は、IR-FZ 法によるシリコン結晶の育成では観察されなかつた¹⁶⁾。

しかし、Fig. 3 に示したように原料棒の回転数 5rpm の低速回転で同様の実験を行うと集光位置を +4, +6mm と変化させた条件では育成長が 20mm を超えても原料と遊泳期の界面は平坦なままであった。また、原料と育成結晶の接触は、20 rpm の育成と同様に光源位置 0mm から + 方向に移動させることで減少した。光源位置を正の方向に移動させると、回転方向の輻射による集中加熱の均一性は低下する。熱伝導率が一般的により小さなルチルの育成ではこの不均一加熱の効果はより顕著となる。それでもかえって原料と融液との界面がなめらかなままであるということは、溶融帯内の対流が重要な役割を果たしていることを示唆している。しかし、対流など想定される熱伝達機構を考察した上で原料棒の回

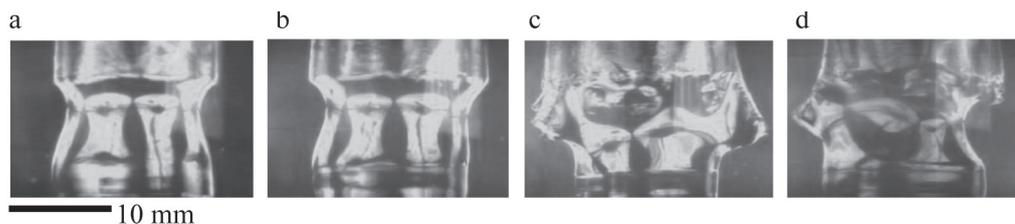


Fig. 2 Images of the molten zone during crystal growth with a feed rotation of 20 rpm at various positions of the M-L system: a 0 mm, b +2 mm, c +4 mm, d +6 mm.

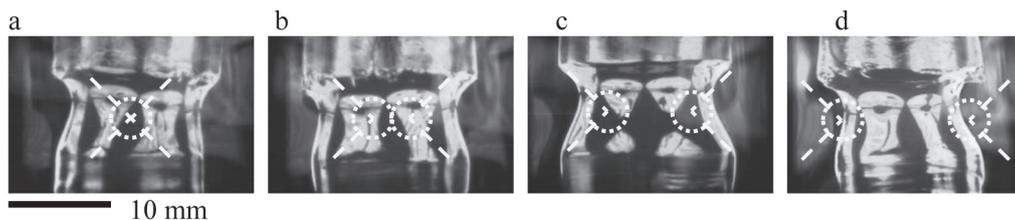


Fig 3 Images of the molten zone during crystal growth at a feed rotation of 5 rpm for various position of the M-L system: a 0 mm, b +2 mm, c +4 mm, d +6 mm. The yellow dashed lines and circles represent light convergence and the focus points, respectively.

転速度の効果について議論するには詳細なシミュレーションを行う必要がある。

また、溶融帯は、光源位置が 0mm や +6mm の場合に比べて +2mm や +4mm の場合に安定であった。+6mm の光源位置では、原料棒と育成結晶の接触はなく、界面形状もなめらかなままにも関わらず、溶融帯は不安定であった。Fig. 3d の破線円で示した集光点が溶融帯表面より外側にあるために溶融帯が不安定なのかもしれない。

Fig. 4 に異なる光源位置で育成したルチル結晶の写真を示した。Fig. 4a に示したように光源位置 0mm で育成した結晶には原料棒と育成結晶との接触が頻繁に起こった場所で融液垂れの跡が観察される。Fig. 4b と 4c に示した光源位置 +2mm と +4mm で育成した結晶の表面はなめらかでそれぞれ結晶径は 14.6mm と 14.9mm であった。<001> の育成方向に対応した 4 回対称のファセットが明瞭に確認された。Fig. 4d に示したように光源位置 +6 mm で育成した結晶の表面は、育成中の溶融帯の不安定さを反映してなめらかではなかった。

Fig. 5 は結晶育成に必要なランプ出力の光源位置依存性を示している。ランプ出力は光源位置が大きいくほど増加し、IR-FZ 法で育成したシリコン結晶の育成の結果と一致した¹⁶⁾。

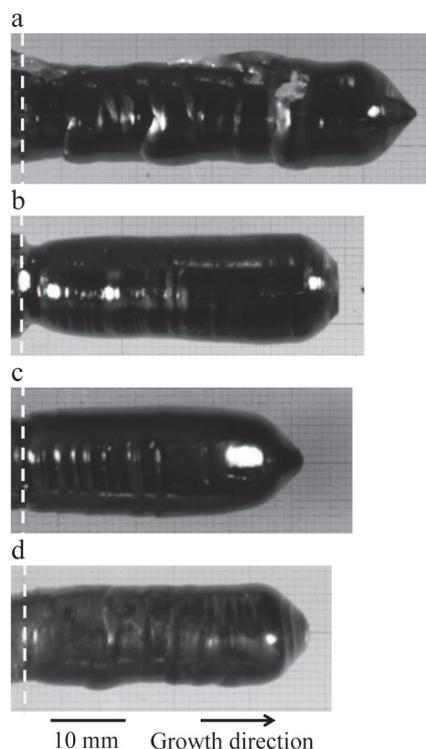


Fig. 4 Images of rutile crystals grown at various positions of the M-L system: a 0 mm, b +2 mm, c +4 mm, d +6 mm. respectively.

Fig. 6はルチル結晶育成状況に関する原料棒径と光源位置の相関を示している。3.1節で述べたように光源位置0mmでは、安定な結晶育成を行える原料棒径の上限は、15mmである。光源位置が+2mmと+4mmでは、直径が16mmの原料棒を用いた育成でも熔融帯は安定であった。この傾向はIR-FZ法によるシリコン結晶の育成で見られた傾向と類似しており¹⁷⁾、光源位置がIR-FZ法による育成結晶の改善に効果的であることを示している。

4. 結論

赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法によるルチル単結晶の育成における光源位置の効果を調べた。0mmと定義した集光位置が原料と育成結晶の回転軸上にある従来の光源位置で育成可能なルチル結晶の直径は13.8mmで、その時用いた原料径は14.9mmであった。より直径が大きな原料棒を用いた育成では、集光位置が回転中心から離れた+2mmもしくは+4mmの光源位置で熔融帯が安定化した。

5. 謝辞

本研究は平成28年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) M. Shirasaki, K. Asama, *Appl. Opt.*, **21** (1982) 4296-4299.
- 2) Y. Nakazumi, K. Suzuki, T. Yajima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17** (1962) 1806-1806.
- 3) H. Machida, K. Hoshikawa, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **137** (1994) 82-85.
- 4) M. Higuchi, T. Hosokawa, S. Kimura, *J. Cryst. Growth*, **112** (1991) 354-358.
- 5) J.K. Park, K.B. Shim, K.H. Auh, I. Tanaka, *J. Crystal Growth*, **237-239** (2002) 730-734.
- 6) M. Higuchi, K. Kodaira *J. Crystal Growth*, **123** (1992) 495-499.
- 7) M. Higuchi, J. Takahashi, K. Kodaira *J. Crystal Growth*, **125** (1992) 571-575.
- 8) K. Hatta, M. Higuchi, J. Takahashi, K. Kodaira *J. Crystal Growth*, **163** (1996) 279-284.
- 9) S.M. Koohpayeh, D. Fort, J.S. Abell, *J. Cryst. Growth*, **282** (2005) 190-198.
- 10) M. Higuchi and K. Kodaira, *Mater. Res. Bull.*, **29** (1994) 545-550.
- 11) M. A. R. Sarker, S. Watauchi, M. Nagao, T. Watanabe, I. Shindo, I. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, **312** (2010) 2008-2011.

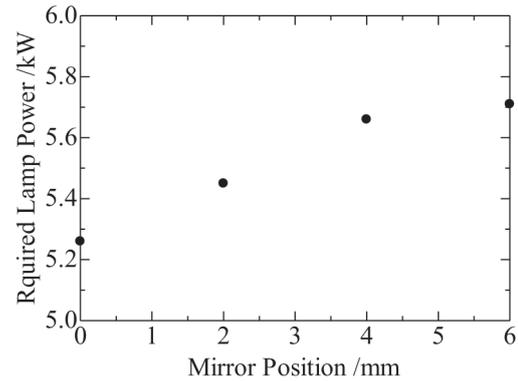


Fig. 5 Required lamp power as a function of the position of the M-L system.

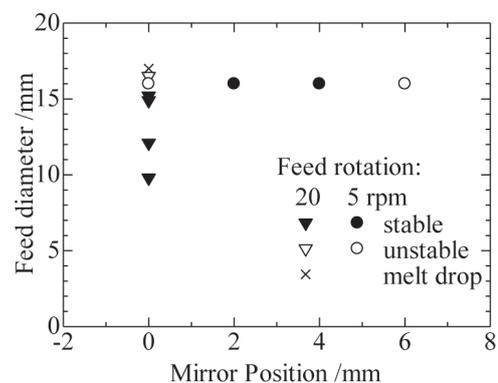


Fig. 6 Correlation between feed diameter and position of the M-L system in terms of stability of the rutile crystal growth. The solid symbols indicate that the molten zone was stable during growth. The hollow symbols indicate that the molten zone was unstable.

- 12) M. A. R. Sarker, S. Watauchi, M. Nagao, T. Watanabe, I. Shindo, I. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, **317** (2011) 135-138.
- 13) S. Watauchi, M. A. R. Sarker, M. Nagao, I. Tanaka, T. Watanabe, I. Shindo, *J. Cryst. Growth*, **360** (2012) 105-110.
- 14) M. A. R. Sarker, S. Watauchi, M. Nagao, T. Watanabe, I. Shindo, I. Tanaka, *Cryst. Growth Des.*, **10** (2010) 3929–3930.
- 15) M. A. R. Sarker, S. Watauchi, M. Nagao, T. Watanabe, I. Shindo, I. Tanaka, *Physica C*, **472** (2012) 87–91.
- 16) M. M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka, *CrystEngComm*, **16** (2014) 4619-4623.
- 17) M. M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka, *Cryst. Growth Des.*, **14** (2014) 5117–5121.
- 18) M. M. Hossain, S. Watauchi, M. Nagao, I. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, **433** (2016) 24-30.
- 19) N. Kobayashi and W. R. Wilcox, *J. Cryst. Growth*, **59** (1982) 616-624.
- 20) C. E. Chang and W. R. Wilcox, *Int. J. Heat Mass Trans.*, **19** (1976) 355-366.
- 21) S. Enger, B. Basu, M. Breuer, F. Durst, *J. of Cryst Growth*, **219** (2000) 144–164.