

氏 名	小 松 隆 一
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 電 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	六 口 径 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単 結 晶 の 育 成 と そ の 応 用 に 関 す る 研 究
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 山 之 内 和 彦
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 山 之 内 和 彦 東 北 大 学 教 授 中 村 僖 良 東 北 大 学 教 授 伊 藤 弘 昌 東 北 大 学 教 授 櫛 引 淳 一 東 北 大 学 助 教 授 竹 内 正 男

論 文 内 容 要 旨

1. 研究の背景

酸化物単結晶は、音波、電磁波または光との相互作用で、多くの有用な機能・現象が生じる。それらの特性を利用し弾性表面波 (SAW) デバイス、光学デバイス等の多くの有用デバイスが研究、生産されている。これらのデバイスの特性は主に用いられる酸化物単結晶の特性に依存するので、特性の良い単結晶材料の検索、高品質化の研究が世界的に広く行われている。

四ほう酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) は、Whatmoreらにより1981年に始めて弾性表面波デバイスへの応用が報告された圧電結晶であり、電気機械結合係数が大きく、周波数温度特性も小さいことから、SAWデバイスへの応用研究が活発に行われて、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 に続くSAWデバイス用基板として注目されている。この単結晶は、融液からの単結晶育成法であるチョクラルスキー法とブリッジマン法により育成されるが、その単結晶育成は、結晶、融液の熱伝導度が著しく小さく、また育成中に白濁、クラックがしばしば発生する為に、他の酸化物単結晶育成と比較して良質の大型単結晶を育成するのは大変難しい。

従って、本研究では四ほう酸リチウムの大型単結晶育成とその応用を目的に研究を行った。単結晶育成では、まず育成条件 (2章) について検討し、次に育成の問題点であった結晶白濁 (3章) とクラック (4章) について検討した。また最近の結晶成長の重要な研究テーマであり、クラック発生の原因でもある融液 (四ほう酸リチウム) の特徴 (5章) も考察した。応用については、高周波領域でのSAWデバイス製造の一つの問題点であるSAW速度変動とその変動の原因 (6章) を明らかにすること、及びほう酸塩結晶は新しい波長変換結晶として注目されていることから、四ほう酸リチウム単結晶の紫外域での波長変換結晶としての評価 (7章) を行った。以上をまとめて結論 (8章) とした。

2. 四ほう酸リチウム単結晶育成条件

結晶成長は相転移現象なので結晶成長時に熱 (潜熱) が生じる。結晶育成には、この潜熱をスムーズに逃してやる様な炉内の温度条件を導くことが重要である。まず単結晶育成時の適正な温度条件を検討した。その結果、四ほう酸リチウムの低い熱伝導率、大きな潜熱から、単結晶育成には、融液直上 (0 - 1 cm) では大きな温度勾配が、それより上では、クラック防止の為に急激に温度勾配を小さくする事が必要であることを見いだした。この結果は、今までの融液直上では小さく、そしてそれより上では大きい温度勾配での40mm径程度の単結晶育成条件の報告とは全く逆である。しか

し、3インチ単結晶育成は、我々の見いだした温度条件でのみ育成可能である事が明らかになり、以後基本的育成条件は確立した。また原料の組成について検討し、コングルメント組成と化学量論組成は、 $\pm 0.1\text{mol}\%$ 以内で一致している事が判った。

3. 結晶の白濁

結晶の径方向に広がる白濁の産状とその防止を調べた。白濁には多数の伸びた形状の気泡が存在し、気泡中には球状物体(ガラス)が、また酸素ガスを流して育成した白濁部には、樹枝状白金も生成していることが判った。白濁部、透明部及び原料の分析から、白濁部、原料には水分が透明部の10倍も含まれていることが判った。原料の仮焼を行ない、水分を飛ばして育成を行い、白濁の発生は少なくなった。

また、気泡の形状と白金デンドライトから、白濁の生成について検討した。その結果、白濁は組成的過冷却(constitutional supercooling)による急激な結晶成長により発生する事が判った。組成的過冷却をなくすためには、1) 融液中の温度勾配を大きくする。2) 育成速度を小さくする事が必要であり、これらの条件で、白濁は無くなった。

4. 結晶育成中のクラック

4-1 融液物性に依存するクラック

ある炉構造でのクラック発生時のるつぼ底温度は常に一定であり、クラックは何時も固液界面から発生する。これらのことから、クラックの発生は融液が原因と考えられた。クラック発生時の融液温度分布は、結晶界面では 870°C で、融液下の温度勾配は $1-2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ であった。反応速度論より、融液粘度の活性化エンタルピーを求めると、この値は、 870°C を境として変化した。活性化エンタルピーの変化は、融液の物性が変化したことを示し、クラックは 870°C での融液物性変化により発生すると推定できた。このクラックは、クラック発生温度以上で融液と結晶を引き離す、及び炉構造を変えて、温度勾配を大きくする事で防止出来た。

4-2 異常融液対流が原因のクラック

大口径化の為に白金るつぼを大きくすると、融液温度に依存しないクラックがしばしば発生した。結晶表面の成長縞(striation)の観察から、クラックが発生しない結晶では、成長縞は等間隔に規則正しく並んでいるが、クラック結晶では、この間隔は不規則である事が判った。この不規則な成長縞は、融液対流の乱流による成長速度の変動が原因であると考えられた。そこで育成中の結晶界面下の融液に熱電対を入れて、条件を振って、その融液対流による温度変動幅を測定した。その結果ワークコイル位置を下げると、温度変動幅は減少し、育成中のクラック発生率は0%になることが判った。変動幅の減少は、融液対流の乱流が弱くなることを示している。図-1に育成した3インチ径結晶を示す。

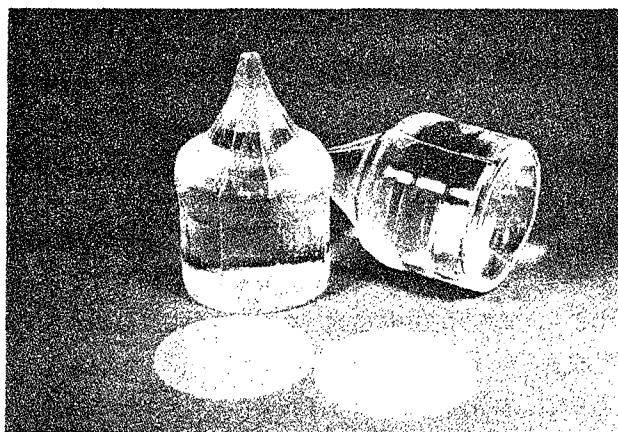


図-1 3インチ径四ほう酸リチウム単結晶

5. 四ほう酸リチウム融液の特徴

育成中のクラックは融液(物性と対流)に起因するので、融液の特徴を調べた。融液の物性は、 100kHz での電気伝導度の温度変化から、融液粘度と同様に 870°C で電気伝導度の傾きが変わることが明らかになった。傾きの変化は、電気伝導度の活性化エネルギーが 870°C で変化することを示し、融液構造の変化によると思われる。さらに高温NMR(核磁気共鳴)での融液のLiイオンの周りの原子の緩和時間を測定し、 870°C での陰イオン錯体の変化が推定された。この変化として構造転移、クラスター生成及び分相が考えられ、クラックと陰イオン錯体の変化との関係が明らかになった。融液対流によるクラックは、シュミレーション実験及び融液中の温度分布測定より、四ほう酸リチウム融液が二層に分かれ、上層が下層に沈下し融液の乱流を起こし、クラックをもたらず不規則な温度変動を生じさせることが原因と

推定された。融液の二層分離は、高粘度、高プラントル数に依る。

6. SAW速度変動とその原因

四ほう酸リチウムの(110)面Z伝搬でのウェハ面内のSAW速度変動($\Delta V/V$)は0.03% (1 m/s) 以下(図-2参照)であり、ウェハ、結晶間でSAW速度はシフトしないことを見出した。これは、四ほう酸リチウム固溶体幅の狭さによる結晶内の小さな組成変動に起因し、物質固有の性質である。高周波領域でのSAWデバイスには、基板のSAW速度変動が一つの問題点になっている。他の結晶では、SAW速度のウェハ面内でのバラ付きは0.1%以上であり、また結晶間ではSAW速度がシフトするので、四ほう酸リチウムのこの特性は、この結晶の高周波SAW基板への使用について有利な特徴の一つを見出したと言える。またSAW速度変動はその固溶体幅に影響されることを明らかにしたことは、準マイクロ波領域でのSAW材料開発での一つの指針を示したと考える。

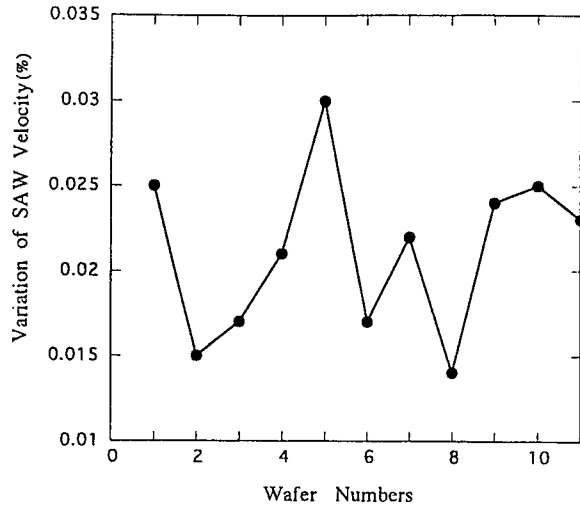


図-2 ウェハ面内でのSAW速度変動

7. 四ほう酸リチウムの非線形光学特性

最近、紫外域でのほう酸塩非線形光学結晶が注目されている。四ほう酸リチウムの光学用高品質単結晶育成と育成した結晶を用いて、紫外域での非線形光学特性を調べた。炉構造を工夫する事で、EPDが10/cm²以下の光学用高品質単結晶(図-3参照)の育成に成功した。波長変換特性は、244nmまで半波長変換が可能で、和周波では209nmまで可能であることが判った。さらにレーザー損傷はBBOの10~100倍程度であり、5倍高調波(213nm)で世界最大級の70 mJを実現した。この結果は、YAG(1064nm)レーザーの5倍波(213nm)を発生できる結晶は少ない点、及び高品質化、大口径化、量産が可能なCZ法で育成できる唯一の5倍高調波用結晶である点から注目され、実用的な紫外域全固体化レーザーに用いられる可能性が高い事が判った。

光学用

弾性表面波用

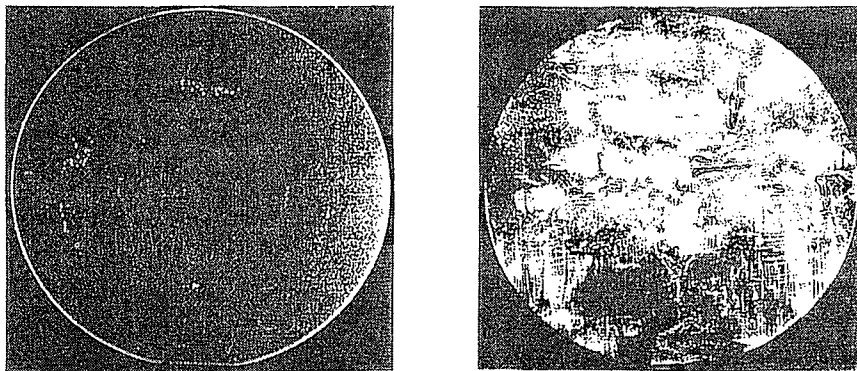


図-3 光学用と弾性表面波用単結晶中の結晶欠陥

審査結果の要旨

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単結晶は、弾性表面波用の基板として、零温度特性と比較的大きな電気機械結合係数をもつ材料であることから注目されている。しかしその育成条件が厳しく、大口径の単結晶を得ることが困難であった。本論文はチョクラスキー法（CZ法）を用いた $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単結晶の育成に関して、育成炉の構造、温度勾配、原料などを検討することにより、大口径の単結晶の育成ができることを示すと共に、この単結晶が弾性表面素子材料としてのみならず非線形光学素子材料としても優れた特性をもつことを示したもので、全編8章からなる。

第1章は緒言である。

第2章では、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単結晶育成時の適正な温度条件について、結晶の特性を基に種々検討している。その結果、融液面から1 cmの間で温度勾配を大きくし、それより上では、温度勾配を小さくすることが必要であることを見だし、2～3インチ径の単結晶育成を可能にした。また、コングルエント組成と化学量論組成は、 $\pm 0.1\text{mol}\%$ 以内で一致していることを明らかにした。

第3章では、結晶の白濁について検討している。白濁の発生は、原料中の水分及び組成的過冷却による急激な結晶成長によることを見だし、原料の焼成と融液中の温度勾配を大きくすることにより、抑圧できることを示した。

第4章では、結晶育成中の代表的なクラックである、融液物性によるクラックと異常融液対流によるクラックの原因とその対策について述べている。融液物性によるクラックは、 870°C の融液の構造単位の変化によると推定され、クラック発生温度以上で育成を行うこと、及び融液の温度勾配を大きくすることで防止できること、また、異常融液対流によるクラックは、温度変動幅を減少させることで防止できることを示した。これらは、実用上重要な知見である。

第5章では、クラックと融液物性の関係を検討している。融液の電気伝導度の温度変化及び高温NMR（核磁気共鳴）での融液の Li イオンの回りの原子の緩和時間の測定から、 870°C で融液中の陰イオン錯体の変化が生じ、これがクラックの発生と関係があることを明らかにしました。また融液中の温度分布測定及びシュミレーション実験により、クラックをもたらす異常融液対流は、 870°C 付近の特異な融液物性によるものであることを示した。これは学術上有効な知見である。

第6章では、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単結晶が弾性表面波基板として速度のばらつきが小さいこと、及びその理由について述べている。ウェハ面内及びウェハ間、さらに結晶間での弾性表面波速度のばらつきは、 0.03% 以内（ 1 m/s 以下）と非常に小さいことを見いだした。この理由が、その固溶体幅の狭いこと、及び常誘電体であることによるものと推定している。

第7章では、光学品質の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単結晶が育成できたことを基に、非線形光学特性を測定した結果について述べている。第2高調波では 244nm まで、また和周波では 209nm までの短波長光の発生が可能であることを見いだした。またレーザー光損傷耐性の最大値は従来の10倍以上であり、Nd:YAGレーザーの5倍高調波 213nm で世界最大級の 70mJ を実現しており、実用的な非線形光学結晶が得られにくい短波長域でのこの特性は注目される。

第8章は結論である。

以上要するに本論文は、大口径 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単結晶の育成条件を明らかにすると共に、この単結晶の弾性表面波素子及び非線形光学素子への応用について研究したものであり、電子通信工学及び結晶工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。