

	あんざい ゆたか
氏 名	安 齋 裕
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 14 年 9 月 11 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) 材料加工プロセス学専攻
学 位 論 文 題 目	光エレクトロニクス用酸化物結晶の融液における熱物性と光学特性
指 導 教 官	東北大学教授 早稲田 嘉夫
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 早稲田 嘉夫 東北大学教授 山村 力 東北大学教授 一色 実

## 論 文 内 容 要 旨

本研究は、光エレクトロニクス用酸化物結晶の融液における熱物性と光学特性を専用の測定装置開発も含めて論じたものであり、第 1 章:序論、第 2 章:融液の熱物性測定装置の作製、第 3 章:光エレクトロニクス用酸化物結晶の基本系酸化物融液の熱物性、第 4 章:融液の光学特性評価装置の作製、第 5 章:光エレクトロニクス用酸化物結晶の融液の光学特性、第 6 章:総括、から構成される。

第 1 章の序論においては、本研究の背景、目的と意義、構成について述べる。本研究の対象となる酸化物単結晶は、近年、光エレクトロニクス分野では重要な構成要素として様々な用途に使われており、これらの単結晶を高品質かつ低コストで合成することが工業的に重要な課題となっている。これらの単結晶には、合成条件を反映した種々の結晶欠陥が入る。これらの欠陥は、結晶化する前の融液の状態とも密接に関係していると考えられている。しかし、結晶化前の融液の物性に関しては、材料が比較的新しいこと、融点が 1000~2000℃と高いために測定上の困難が伴うことなどから、体系的な研究がほとんど行われておらず、製造現場でのノウハウや「融液ミステリー」で済まされている。本研究の目的は、高品質な結晶合成に資するために、酸化物結晶の融液特性の精密な測定装置の開発及び、これを基本的な複酸化物融液に適用して精密な熱物性値・光学特性値を求め、更に、融液の特性変動を明らかにすることにある。融液の性質を研究するために、熱物性と光学特性の二つのアプローチを本研究では採用する。融液の熱物性値として、密度、粘性係数、表面張力を選び、その変動要因として温度依存性、組成依存性、融解後の経時変化に着目した。光学特性値として透過率と垂直反射率を選び、温度依存性と波長依存性を評価した。

第 2 章の融液の熱物性測定装置の作製では、融液の 3 種類の熱物性値である密度、粘性係数、表面張力を測定できる装置を開発した。これらの 3 種類の特性値は、測定子の部分だけを専用のものを用いて、

測定子にかかる荷重を電子天秤で測定することによって一台の装置で計測した。この結果、それぞれの物性値をそれぞれの専用測定装置で計る場合に比べて、迅速にかつ同一試料で測定できる。装置は、電気炉、昇降機構を備えた電子天秤、計測制御部から構成されている。装置は2台作製し、最初の装置で本構成における測定上の問題点を検討し、改良して2台目の装置を作製した。後者は、電気炉部の最高温度を1700℃とし、雰囲気制御が可能となっている。感度が0.01mgの電子天秤を用いた。Zステージはパルスモーターで駆動し、昇降速度は0.001 mm/sから4.000mm/sまで連続的に変えることができる。Zステージ位置はマグネスケールで測定した。装置の制御、測定、解析は1台のパソコンでおこなえる。密度は、電子天秤から吊り下げる測定子に白金球を用いて融液から受ける浮力を測定し、アルキメデスの原理から計算した。吊り線にかかる表面張力は、本装置で測った実測値を吊り線の円周長さに乗じて補正した。粘性係数は、同じく測定子として直径15mmの白金球を用い、球が等速運動するとき融液から受ける粘性抵抗力を電子天秤の荷重として計測し、ストークスの法則から算出した。液中の吊り線の粘性抵抗、吊り線の浮力変化、液中に温度差がある場合の球への浮力変化、るつぼ壁の影響を補正した。落球式の粘度計と違って球の移動速度を任意に変えることができるために100mPa・s以上の粘性係数があれば液体のニュートン性を判別した絶対測定が可能である。粘度標準液との比較による相対測定も可能であり、この場合は、粘性係数の測定下限を30~40mPa・sまで広げることができる。表面張力はリング法を測定原理とした。測定子のリングの直径は25mmとし、直径0.5mmのAu5%・Pt合金線から作製した。他にリング径40mm線径1mm、リング径15mm線径0.5mmのリングも作製した。

第3章の光エレクトロニクス用酸化物結晶の基本系酸化物融液の熱物性では、第2章で製作した装置を用いて重要な単結晶組成に含まれる $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 系酸化物融液の熱物性値を測定した。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の特徴は、一方の端成分の $\text{B}_2\text{O}_3$ が高いガラス形成能を有するのに対し、もう一方の $\text{Li}_2\text{O}$ がこのB-Oネットワークを破壊するという相反する二つの成分からなることである。大気中で測定した $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 融液の密度、表面張力、粘性係数は以下のとおりである。融点917℃における密度は $1.951 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ だった。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は過冷却が大きく850℃まで密度が測定でき、膨張率は $2.1 \times 10^{-4}/\text{K}$ だった。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の表面張力は、917℃で0.195N/mだった。液温が上がると表面張力は直線的に減少した。 $\text{Li}_2\text{O}$ の割合が増えると表面張力の値も温度係数も小さくなり、 $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=1:4$ の組成の融体では表面張力が温度によらずほぼ一定となった。これは、マランゴニ流が生じないことを意味する。粘性係数は、融点では280 mPa・sあり、過冷却状態では急激な上昇を示した。Eyringの空孔モデルに従って粘性流動の単位体積を求めると1050~1100℃では $0.0024 \text{nm}^3$ 、860~1050℃では $0.055 \text{nm}^3$ となった。融点近傍の流動単位体積は単原子よりも大きく、クラスターの存在が示唆される。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の密度と粘性係数には、多結晶原料を融解した後に緩和現象がみられた。融解直後に比べ、15時間後の密度は0.25%、粘性係数は20%減少した。これは、従来、結晶育成の現場で、融解後すぐに育成を始めると結晶性が悪い、といわれている経験則を物性測定によって明らかにしたことに相当する。

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  系の  $\text{LiNbO}_3$  融液の融点  $1253^\circ\text{C}$  での密度は  $3.63 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、膨張率は  $1.60 \times 10^{-4}/\text{K}$ 、表面張力は  $0.297 \text{N/m}$ 、粘性係数は  $40 \text{mPa}\cdot\text{s}$  だった。 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  系の粘性係数は本装置の測定限界以下だった。 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  融液の融点  $1045^\circ\text{C}$  での密度は  $6.53 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、膨張率は  $0.88 \times 10^{-4}/\text{K}$ 、表面張力は  $0.233 \text{N/m}$  だった。また、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  融液の融点  $930^\circ\text{C}$  での密度は  $8.13 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、膨張率は  $1.20 \times 10^{-4}/\text{K}$ 、表面張力は  $0.209 \text{N/m}$  だった。本研究において精密に測定された熱物性値は、今後これらの系から育成される単結晶の大型化、高品質化に際して重要な炉構造の設計やるつば内対流のシミュレーションに必要なパラメータを与えるものである。

第4章の融液の光学特性評価装置の作製では、透過率、垂直反射率、ラマン散乱、蛍光を測定するために、光源部・電気炉部・光検出器部からなる組み合わせ型の評価装置を開発した。各部は、光学テーブル上に配置され、その間をミラー、レンズ、偏光素子などの光学部品で光路形成した。高温融液の光学特性の測定では、融液からの輻射が障害となる。本研究では、測定光源に He Ne レーザー（波長  $633 \text{nm}$ ）と Ar レーザー（波長  $458, 476, 488, 514 \text{nm}$ ）を用い、レーザーの単色性と直進性を利用して輻射の影響を低減した。電気炉の最高温度は  $1350^\circ\text{C}$  である。シリコンフォトダイオードを検出器とする光パワーメータを用いて透過光と反射光を測定した。透過率の測定には、対向する2面が必要となる。対向面が水平方向と垂直方向の二種類の測定系を構成した。水平配置の透過率測定装置は、濡れ性の悪い基板上に融液を液滴状に保持してレーザーを横から通した。垂直配置の透過率測定装置は、底に直径  $1 \text{mm}$  の穴を開けた白金の皿に融液を保持して下から上にレーザーを通した。反射率測定は、1面だけあればよいので白金製の蒸発皿に融液を保持し、その液表面に対して真上からレーザーを導入した。液面から反射した光は偏光ビームスプリッターと波長板を用いて入射光と分離し、その強度を測定した。ラマン散乱と蛍光は、斜め上から液面にレーザーを照射し、上方への散乱光または蛍光を集めて分光器に導入し、スペクトルを測定した。透過率と垂直反射率から融液の屈折率を計算した。

第5章では、開発した光学特性評価装置を用いて、第3章で熱物性値を測定した  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  の融液の光学特性の温度変化と波長依存性を明らかにした。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  は、可視光に対して透明であり、結晶と融液の透過率、垂直反射率はほとんど同じだった。また、単結晶から融液まで温度を上げながら透過率を連続測定すると、融解直後に透過率の低下がみられた。このときの透過したレーザーの像の明暗模様の乱れは、液滴内の散乱が大きいことを示している。もしも、融解直後は、微視的にはクラスター的な塊があって、均質な融液に比べて光の散乱能が大きく、これが徐々に分解して均質化すると考えれば、融解直後の透過率の低下を説明できる。この仮説は、粘性係数と密度の融解後の緩和現象とも合致する。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  に関して室温の単結晶、 $880^\circ\text{C}$  の単結晶、 $950^\circ\text{C}$  の融液、室温のガラスのラマン散乱を測定した。高温測定ではノイズが大きくなるが、融液のラマンスペクトルは、ガラスのそれと基本的に同じと見なすことができる。 $\text{LiNbO}_3$  の融解前後の透過率は  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と異なる挙動を示した。室温の結晶状態では可視光に対して透明だが、 $800^\circ\text{C}$  を越えると短波長側から徐々に透過率が低下し始

め、融点直下の 1230℃では 458~514nm の紫から緑の光は全く透過せず、赤の 633nm の光のみ僅かに透過する。しかし、融液になると再び透過率が良くなった。LiNbO<sub>3</sub> の反射率は、結晶に比べ低く、融液の温度上昇に伴って減少した。高温の結晶の吸収は、点欠陥に起因すると推察され、育成結晶の熱の逃げを悪くするために、結晶の曲がりや割れの原因になると考えられる。一方、Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 単結晶は温度が融点に近づくにつれて短波長側から徐々に透過率が下がるが、LiNbO<sub>3</sub> ほど顕著ではない。しかし、融液になると透過率は大きく下がり、633nm の赤い光を僅かに透過するのみで 458~514nm の紫から緑の光には不透明になる。Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> の反射率は融液の方が単結晶よりも大きく、融液の温度が上昇すると反射率も大きくなった。このことから、Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> は融解によって吸収端が長波長側にシフトしたと考えられる。このように、融液の構造評価の一手段としての光学測定の有用性が示された。更に、Nd を添加したリン酸系融体の蛍光測定を試みた。

第 6 章では、以上の研究結果を総括した。本研究では、広範囲の光エレクトロニクス用結晶の融液に適用可能な熱物性測定装置と光学特性評価装置を開発した。これらを基本的な酸化物融液系に適用して精密な物性値を得た。また、融解後の特性変動について考察した。

# 論文審査結果の要旨

光エレクトロニクス分野で様々な用途に使用されている、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ などの酸化物単結晶を、高品質かつ低コストで合成することが工業的に重要な課題となっている。工業的に造られている酸化物単結晶に含まれる種々の結晶欠陥は、結晶化する前の融液の状態と密接に関係すると考えられている。しかし、これらの酸化物の融液における物性は、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温に伴う測定上の困難さ等から、系統的な実験研究がほとんど行われておらず、単結晶製造現場でのノウハウや「融液ミステリー」として処理されている現状である。

本研究は、このような研究隘路を解決することを目指し、酸化物結晶の融液における熱物性及び光学特性を測定できる新たな装置を開発、代表的な複酸化物系に適用して系統的な物性値を得て、その結果を基に単結晶製造と融液特性との関係について論じたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の意義と目的について述べている。

第2章では、融液の密度、粘性及び表面張力という3種類の熱物性測定を、いずれも天秤にかかる荷重として捉えることによって1台で可能にすることを目的に開発した新しい装置の特徴、測定精度に係わる諸要因、データ解析の詳細について述べている。

第3章では、新たに開発した熱物性測定装置を用いて求めた $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系及び $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 系酸化物融液の熱物性値について述べている。この測定において、単結晶製造現場の経験則として知られる「原料融解後すぐに引上げを開始するのは好ましくない」というノウハウは、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系多結晶原料の融解後の密度及び粘性係数に認められた数時間に及ぶ緩和現象と関連づけられることを指摘している。

第4章では、融液の透過率及び垂直反射率の測定を目的に、新たに開発した装置について述べている。高温融液の光学特性の測定では、融液からの輻射光が障害となる。本研究では、測定光源にHe-Neレーザー（波長633nm）とArレーザー（波長458, 476, 488, 514nm）を用い、その単色性と直進性を利用することで、輻射による誤差の影響を減らし、測定精度を向上させている。

第5章では、新たに開発した光学特性測定装置を用いて、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 結晶の光学特性の温度変化及び波長依存性を系統的に求め、例えば $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は可視光に対して透明で融解前後において光学特性は殆ど変化しないが、 $\text{LiNbO}_3$ は室温の結晶状態で可視光に対して透明であるが、温度の上昇に伴い徐々に不透明となり、融解すると再び透過率が上昇することなどの、新たな知見を得ている。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は、光エレクトロニクス分野の重要素材である酸化物単結晶製造の高度化・高効率化等に不可欠な、高温における酸化物融液の熱物性及び光学特性について、独自の装置を工夫して系統的に求め、その結果に基づいて結晶成長プロセスの改善等に関する新たな知見を得たもので、材料加工プロセス学、材料物性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。