

むきざい、NOW



科学技術庁
無機材質研究所

JANUARY 1999 No.173

[特集]

セラミックス単結晶合成と応用

CONTENTS

特集
セラミックス単結晶合成と応用

- 1 年頭のごあいさつ
- 2 材料開発を支える単結晶
- 3 超高温で、単結晶を作る
- 4 単結晶の欠陥量を抑える
- 5 単結晶の光機能を改善する
- 6 単結晶で紫外光を得る
- 7 ニュース
- 7 編集後記

年頭のごあいさつ



所長 木村茂行

謹んで新年のご挨拶を申し上げます。皆様には本年も益々のご発展を祈念致します。

20世紀も残すところ2年弱、無機材質研究所も行政改革の筋道に従って、2001年1月からこれまでとは異なる基盤上での研究活動への移行の作業を進めることになりました。私共はこの改革を研究体制の効率化の好機と捉え、様々な可能性の検討を行うと同時に、果敢に新しい試みを実践して行きたいと考えております。

当所の研究対象であるセラミックスは、今日、機能性材料として様々なハイテク分野で使われていますが、常に機能の高い新しいものが求められています。新しい材料が新しい技術を開くため新材料の探索は極めて重要ですが、簡単ではありません。偶然に新材料に遭遇することはありますが、あまり効率の良い方法ではありません。われわれは、物質そのものや化学反応の「本質を理解する」ことが、セラミックスの基礎を支える最も効率的で、最善の方法であると認識しています。当所では開設以来、グループ単位で研究課題を決め、異なる専門の研究者が集まってそれぞれの得意な手法で「本質を理解する」ことに努めてまいりました。今年4月からは従来の第7、第8の両研究グループを解散して新しく2つの研究グループを発足させる予定です。さらに研究の自由度を広げるために、所内措置ではありますが新しく独立研究官を2名発令し、グループ研究では困難な小粒でピリリと辛い研究の展開を図りたいと準備を進めております。

今年4月で無機材質研究所は33年を経ることになります。設立当初に考案された研究所運営の高度な理念と、33年に亘る諸賢のご訓導により、国立研究所としては活性度の高い研究所の一つとして内外に知られるまでになりました。しかし一層のレベル向上も必要なことは論を待ちません。向上への道は平坦ではありません。私共の努力のみで躍進できるとは考えておりません。これもひとえに皆様のご叱正あって可能になることと存じます。

昨年の1月に当所は、科学技術会議による評価大綱ができて以来、国立研究所としては初めての研究運営の外部評価を実施しました。その結果、高い評価を受けると共に、改革のための貴重な示唆を頂きました。学際的な研究の振興、人為的に構造や組成を制御した材質への研究対象の拡大、そして理論と実験とのより緊密な連携の確保が必要であると指摘されましたが、昨年早速これらに即した施策を研究計画や新規職員採用などに適用したところです。これらの示唆への対応はこれからも一層充実させる所存ですが、従来の研究推進体制の抜本的な改革の必要も感じているところです。これからの2年間は、内にあるは従来の研究体制の見直しと新体制の設計に、また外にあるは「20世紀とは材質研究にとってどのような時代であったのか」と言う反省と「新しい世紀では何が人間にとって最も重要か」と言う予見に、多忙な秒読みの期間になると思われます。皆様の温かいご支援をお願い致します。

材料開発を支える単結晶

無機材質研究所における単結晶育成技術開発



所長 木村茂行

創立以来、無機材質研究所では多くの材質の単結晶が作られて来ました。これら単結晶は多くが構造や物性の基礎的研究のために作られました。が、実用材料として世に送り出されている単結晶も少なくありません。初期の単結晶育成から、実用化された単結晶、そして将来について概観しました。

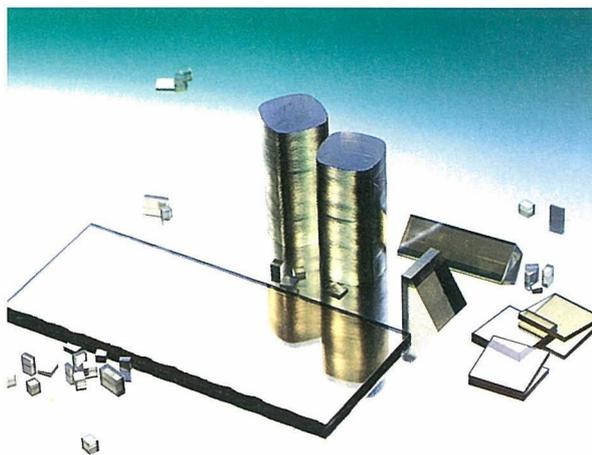
無機材研の初期に炭化けい素をはじめ、酸化ベリリウムや二酸化バナジウムなどの単結晶がつかられ、結晶構造や物性の解析に利用されました。さらに高圧によるダイヤモンドやc-BN単結晶合成から、単結晶の研究が本格化し、無機材研の材料研究の大きな柱の1つとなっています。

当所で育成された単結晶が実用材料として世に出た例は、少なくありません。例えば、六ほう化ランタン (LaB_6) は高輝度で安定な電子放射特性を持った熱電子放射材料ですが、高周波加熱式のFZ法（フローティングゾーン法）によって単結晶を育成し、電子放射材料として完成させ、世に送りだしました。今日、多くの電子線利用機器が六ほう化ランタン単結晶電子銃を装備しています。また、イットリウム鉄ガーネット結晶はマイクロ波用の共鳴素子および光通信用一方向素子としての有用性が知られていましたが、育成法が限られていました。当所では集光式FZ法を利用してこの結晶を融液から育成することに成功し、この結晶を実用素子として活用できるようにしました。実用に耐える光学グレードのルチル単結晶合成も、集光式FZ法で雰囲気制御することによって達成されました。現在、このようにして育成されたルチル単結晶は偏光子として利用されています（図）。

単結晶の創製は、新しい単結晶育成技術の開発

に支えられています。FZ法において融帯の組成を制御して均一組成の固溶体単結晶を合成するという新しい方法は、融液からの結晶育成技術の幅を広げることに貢献し、後の酸化物超伝導体の単結晶育成の基礎になりました。最近では、この考えを適用した二重るつぼ引上法が開発されました。化学量論組成のニオブ酸リチウム単結晶はこの技術によるもので、結晶育成技術の発展が新しい材質の開拓に大きな力を持つことを示す一例となりました。

無機材研での結晶成長研究は、今後もさらに発展していくことが期待されます。FZ法と二重るつぼ引上法は、これからも単結晶合成法として、重要な位置を占めるでしょう。また、COE育成プロジェクトによるダイヤモンド単結晶PN接合、品質・組成の制御幅が広がった超高圧によるダイヤモンドやc-BNの単結晶育成も、今後の展開が楽しみです。一方、単結晶は、今でも構造解析や物性測定に不可欠であり、これらは、無機材研ならではのユニークな成果を生み続けると確信しています。



図：ルチル単結晶とルチル偏光子

超高温で単結晶を作る

高融点材料の帯溶融単結晶育成法



第12研究グループ
主任研究官 大谷 茂樹

フローティングゾーン法は、大型の高融点のセラミックス単結晶を育成するのに適しています。しかし、高温で育成するため、亜粒界のような欠陥が結晶中に生じてしまいます。最近、融帯の組成を制御することによって、亜粒界のない良質の単結晶が得られるようになりました。

最も高い融点をもつ物質に遷移金属の炭化物やホウ化物があり、例えば、TaCやHfCは、4000℃の融点を持ちます。このような高温での結晶育成には高周波加熱による帯溶融法（FZ法）が最も適しています。

このような高温での育成には、様々な問題があります。(1) 蒸発物が引き起こす放電、(2) 炭素の選択的な蒸発による大きな組成変化、などです。そのため、実際の育成では、雰囲気ガス（ヘリウム）を高圧にして蒸発を抑制したり、育成速度を速くして蒸発速度を減少させたりします。それでも防ぐことのできない炭素の蒸発は原料棒に炭素を添加することで蒸発分を補うようにして問題が解決されてきました。

しかしながら、高温の融液から育成させる方法では、特に輻射による熱の逃げ（温度の4乗に比例）が激しく、急激な温度勾配が結晶の質を低下させるという、もっと本質的な問題が残っていました。半導体結晶などの比較的温度の低い融液成長では発生する熱応力と機械的強度（臨界せん断応力）とのバランスにより転位などの欠陥の発生が起きるわけですが、高融点結晶の場合、温度勾配が二桁近く大きく、このバランスが完全に崩れた状態にあります。そのため、結晶中に亜粒界（数度以下の方位のずれ）のような欠陥が発生することは当然なこととされてきました。

最近、YIGなどの分解溶融結晶の育成法である溶媒移動FZ法が亜粒界の除去に有効なことがわかり、研究が急速に進展しています。一般に、融液成長では、融帯組成は結晶組成と同じです。このような場合に育成温度が最も高くなります。亜粒界の除去に有効な、結晶を良質化させる溶媒移動FZ法では、融帯組成を結晶組成と同じ一致溶融組成からずらし育成温度を低下させます。たとえば、LaB₆の場合、LaまたはB金属を用いて融帯の組成を変えます。Laを用いた場合、Bを用いた場合、ともに、育成温度が200℃低下したときに、亜粒界のない良質な単結晶が得られることがわかりました。わずかに数%の育成温度の低下が、亜粒界の形成を抑制しているのです。

溶媒移動FZ法によって良質化することが発見されて以後、二ホウ化物などで多くの良質単結晶が得られています。現在、高融点結晶を育成する場合、相図、蒸気圧、高温ビッカース硬度等から、最適な育成方位、育成速度、得られる結晶の品質等が、ほぼ予測出来る段階になってきました。今後、これら手法を用いた良質結晶の育成は、高融点結晶の材料化や基礎研究に役立つだけでなく、過酷な条件での結晶育成実験にも有益な情報を提供するものと思われます。



図：TaC単結晶

単結晶の欠陥量を抑える



第13研究グループ
総合研究官 北村健二

原料供給型二重るつぼ単結晶育成法の開発

二重構造のるつぼを用いて、融液に原料粉末を連続的に供給することにより、従来法よりも安定した環境のもとで単結晶を育成することができます。いくつかのセラミックス単結晶材料では、この育成法を利用して特性を大幅に改善することができそうです。

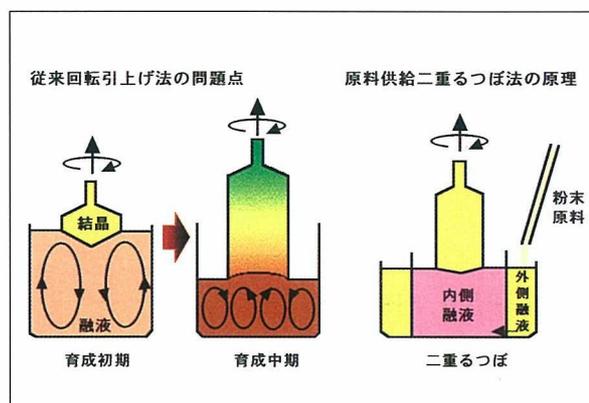
優れた特性を持ち、応用が期待されているセラミックス単結晶の数は多いものの、一般に市販されている材料の種類は極めて限られています。なかでも、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3 ;LN) やタンタル酸リチウム (LiTaO_3 ;LT) 単結晶は、携帯電話などにも使われる周波数選択フィルターとして応用されている代表的な酸化物単結晶材料です。これらの単結晶は、もっとも一般的な育成法の一つである回転引き上げ法（チョクラルスキー法）により育成されています。

この方法はシリコンの単結晶育成にも利用され、あたかも完成されている方法のよう見えます。しかし、原料のすべてを容器（るつぼ）の中で溶解し、そこから結晶を引き上げながら少しずつ固化させる従来の方法（バッチシステム）では、2つの本質的な問題があります。一つは、結晶の育成が進むにしたがい、るつぼ中の融液量が減少してしまうため融液の深さが変わり、育成の温度環境が変動し、融液の対流の様相が急変する現象も起こります。もう一つの問題は、融液の組成とそこから成長する結晶の組成が異なると、育成が進むにしたがい両者の組成はますます隔たり、均一組成の結晶が得られない点です。

これらの問題を克服する一つの方法として、無機材質研究所では原料供給をとまなう二重るつぼ法を開発しています。ここでは、二重構造のるつぼを用い、結晶は円筒形をしている内側るつぼ内

の融液から引き上げ、原料を外側の融液に供給します。内るつぼの壁には穴があり、内外の融液が混ざります。開発した原料供給装置では、常に結晶化した重量と同量の原料を自動的に供給することができます。これにより、るつぼ内の融液量を常に一定にすることができます。また、育成する結晶の組成が融液の組成と異なっても、結晶と同じ組成の原料を供給することにより、融液組成を常に一定に保ち、均一組成の単結晶を育成することができます。図は、育成法の原理を示しています。

第13研究グループでは、本二重るつぼ法をLN、LTの欠陥密度を制御する単結晶育成法として利用しています。従来方法で育成され、市販されているLN、LT単結晶は育成法の制約から過剰のNbあるいはTa成分を含んでいます。これらの過剰成分が、結晶中に数パーセントという多量の欠陥（原子配列の乱れ）をもたらし、本来これらの結晶のもつ優れた性質が十分に利用できません。この欠陥の量を抑えますと、特に、光機能に関連した多くの特性（電気光学特性、非線形光学特性、分極反転特性など）で優れた性質が現れることが次々と分かってきました。



図：原料粉末を外側の融液に連続自動供給し、内側融液から単結晶を育成する二重るつぼ法

単結晶の光機能を改善する

定比LN・LT単結晶の光機能特性



第13研究グループ
主任研究官 古川保典

ニオブ酸リチウムとタンタル酸リチウムについて理想に近い組成の結晶とズレた組成の結晶の比較を行い、組成のズレによる欠陥を制御することで材料特性を大幅に改善できることが明らかになりました。

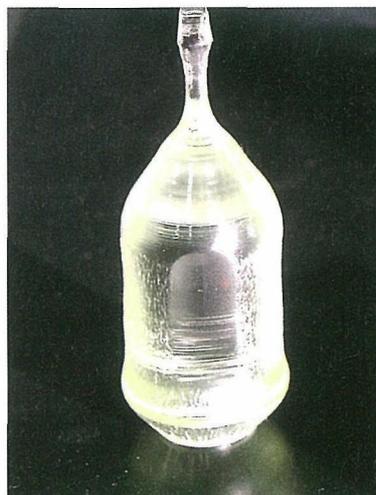
ニオブ酸リチウム (LN) やタンタル酸リチウム (LT) 単結晶は、優れた光機能特性を持つため、光記録をはじめ広範囲にわたる応用研究がされてきましたが、これまで実用化された光デバイスは、光損傷と呼ばれる現象が問題とされない光通信などの応用に限られています。

一般に、単結晶は非常に欠陥が少ない材料と考えられていますが、結晶の組成が理想的な値からずれている (不定比組成) 従来の結晶では、数%もの大量の欠陥が含まれています。我々は、この不定比組成による欠陥を減らすことで、従来から知られている材料特性を大幅に改善できると考えています。この組成のずれは、従来の結晶育成方法によって生じたものです。そのため、全自動原料供給二重のつば引き上げ法を新しく開発し、理想的な値 (定比組成) に近いLN、LT単結晶を育成して光学特性を評価し、新しい光応用への可能性を調べました。

デジタルホログラムメモリは、電気光学単結晶で問題とされてきた光損傷現象を情報の記録に積極的に利用するもので、かなりの高記録密度 (DVDの約100倍?) を達成できるとされています。近年、米国を中心に実用化研究が加速されていますが、記録媒体として従来のLNやLT単結晶を使用する限り、システム性能達成が困難であることが明らかになってきました。そこで、ホログラム応用で重要となるいくつかの材料特性について、無機材研で開発した定比組成LN単結晶と従

来の組成のずれた単結晶とを比較した結果、組成のズレによる欠陥の少ない定比組成単結晶の方が、電気光学定数などいずれの特性もホログラムメモリ応用にとって優れていることがわかりました。実際のデジタルホログラム記録においても、システム特性の大幅な向上が確認されています。

また、最近ではレーザーの波長変換材料として、強誘電体結晶の分極を周期的に反転させた単結晶が注目されています。この応用では、数 μm 周期の分極反転を精密に制御する技術が課題であり、さらにホログラムメモリ応用の場合とは逆に光損傷現象を抑える必要があります。これに関しても、われわれの育成した定比組成LN、LT単結晶で顕著な特性改善がみられます。例えば、定比組成LT結晶では室温で分極を反転させる印加電圧が従来の1/10以下ですむため、精密な分極反転制御が可能となり、従来困難であるとされていた2mmより厚い試料の分極反転も容易にできます。また、この場合に問題になってくる光損傷については、定比組成の結晶が育成される融液に微量のMgOを添加することで光伝導特性を制御でき、



図：定比タンタル酸リチウム単結晶

にも添加しない結晶に比べて約10万倍も耐性を向上させることができます。このように、われわれの開発した定比組成LN、LTは、大きなブレイクスルーと考えられ、今後、多方面での応用が期待されています。

単結晶で紫外光を得る

全固体・紫外レーザーの開発と将来性



ソニー(株)中央研究所
統括部長 久保田重夫

ダイオード励起固体レーザーの高調波発生の応用中とくに興味深い、紫外光精密計測や加工への応用と将来性につき報告します。また、これに用いる非線形光学結晶BBOにつき紹介します

ソニー中央研究所では1987年から全固体・紫外レーザーの開発を行ってきました。このレーザーはダイオード励起Nd:YAGレーザーの第2高調波発生であるグリーンレーザーを元光源にしています。その532nm出力を、非線形光学結晶ほう酸バリウム(BBO)を用いた共振器で、266nmの光に波長変換します。BBO結晶は引き上げ法を用いて育成されますが、直径2インチ、高さ1インチのブール(単結晶棒)の育成には、12時間を要します。このようにして育成したブールより、 $3 \times 3 \times 5 \text{mm}^3$ の素子を作成し、特定の角度にカットした端面に反射防止膜をつけます。

遠紫外光応用に共通する問題点は光学素子の汚染で、紫外光下で気体相の分解反応(CVD過程)によるものと推測されます。我々はBBO共振器内を窒素雰囲気とすることでこれを防止しています。同時に結晶育成、加工、製膜プロセスの改良をはかり、35mWの遠紫外連続波出力時に5,000時間を超える信頼性を達成しました。この連続波出力では、高ピーク出力のパルス発振時に見られる散乱源の増加のようなバルク劣化は、観測されていません。

これにより、安定な10-20mWの266nmレーザーの商品化が行われました。この遠紫外レーザーの応用には、半導体のウェハーなどの検査、光ディスクの原盤記録が考えられます。半導体検査に必要な精度は、今後、通常光学顕微鏡の解像限界を超えて、ますます微細化していくと考えら

れます。

紫外レーザー一括照明顕微鏡では、その有用性を高める上で100万画素以上CCDカメラが必須部品です。紫外レーザー走査型共焦点顕微鏡は3次元スライスや、原理的にスペckル雑音を含まない、などの特徴があります。全固体遠紫外レーザーの長寿命化により、これらの顕微鏡光源のコストパフォーマンスが向上しました。

ところで、現行のDVDディスクの容量は4.7GBで、波長413nmのKrイオンレーザーとレジスト(樹脂)を用いて原盤を作成しています。これを266nmの遠紫外レーザーと化学増感レジストに変更すると、20GBの容量の原盤を高品質に作成することができるようになるのです。

このような大きな飛躍は、熱的、機械的安定性にすぐれた、素子汚染のない系の構築といった、レーザーメカトロニクスに負うところも大きいと考えます。

(これらは、ソニー中央研究所の岡美智雄、江口直哉、岡本勉、田附幸一との共同研究によって得られた成果です。)



図：BBO単結晶

◆ ニュース

■ 平成10年度無機材質研究所講演会を開催

平成10年12月11日(金)、平成10年度無機材質研究所講演会が開催され、内外から研究者約150名の来場者があり盛大に行われた。

今回の講演会は、「セラミックス単結晶－21世紀光技術社会での役割」をメインテーマに、所内研究者による研究成果の講演の他、招待講演として、Martin M. Fejer博士（スタンフォード大学）と久保田重夫博士（ソニー(株)中央研究所）を迎え、活発な講演となった。



■ 話題

● 竹山大臣が視察

平成10年11月19日(木)、竹山国務大臣が当研究所を訪問され、単結晶育成（共同棟）及び生体活性人工骨合成装置（高温棟）をご視察された。



● テレビ放映

平成10年11月20日(金)フジテレビ番組「テクノ・マエストロ」に、「骨の再生」をテーマに無機材質研究所が放映され、田中順三総合研究官（第10研究グループ）が出演した。さらに、平成10年12月19日(土)テレビ東京番組「テクノ探偵団」に、「人造宝石」をテーマに無機材質研究所が放映され、神田久生総合研究官（先端機能性材料研究センター）が出演した。

■ 行事

第6回先端材料国際シンポジウム

期間：平成11年2月28日(日)～3月3日(水)

場所：無機材質研究所共同棟4階大会議室

◆ 編集後記

今回の特集は、昨年12月11日に行われた「無機材質研究所講演会」からいくつかのトピックをとり上げ、「単結晶」の役割と意義について考えることにしました。

単結晶育成は、セラミックス研究の代表的な分野の1つですが、原子操作による合成等、最近の研究動向からすると、やや地味な分野になっているようです。しかし、材料の基礎科学という意味でも、きちんと特性付けされた単結晶の合成は欠かせないものであり、新材料や実用素子の開発を支えていることが今回の特集で、明らかになったと思います。

ある程度の単結晶ができるのには1年、きちんとしたものができるためには数年は、かかることを知る人は、少ないようです。これは、他の「ものづくり」に関しても同じでしょう。無機材研の創立の趣旨である高純度材質の創製の原点に立ち戻り、単結晶をはじめとする「ものづくり」の意義と価値をもう一度、考え直す必要があると思います。

(単結晶特集号担当：井伊伸夫)

むぎざいNOW 発行日 平成11年1月1日 第173号
編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒305-0044

茨城県つくば市並木1丁目1番 TEL.0298-51-3363

FAX.0298-55-2142

ホームページ <http://www.nirim.go.jp/nirim/japanese/>

