高融点化合物のバルク単結晶製造技術

長谷川 良佑¹

1. はじめに

新素材関連の分野では低次元や非晶質の材料が脚光を浴びているので、比較的早くから工業利用が始まったバルク単結晶材料はやや精彩を欠くが先端技術開発の促進には不可欠な素材である。とくに高純度化や組成制御の面で難育成のものが多い高融点化合物単結晶は、次世代材料である化合物半導体や電子・光素子の材料として極めて重要であるとともに、新機能材料創製のシーズとしても多くが期待されている。そこで、本稿では、高融点化合物単結晶の一般的製造方法である融液からの育成技術とそれに関連した二、三の基礎的問題について概観する。また、高品質酸化物単結晶の製造に不可欠な集光加熱単結晶育成装置並びにるつぼの不要なスカルメルト結晶製造法についての簡単な紹介を行なう。

ちなみに、単結晶の製造に関する研究は前世紀末から始まっており、結晶工学の一つの領域として分類、体系化されている¹⁾²⁾、その技術的向上の度合は最近の非晶質化技術、低次元化技術の目覚ましい進歩に比べると緩慢であるといわれている³⁾。しかしバルク単結晶は材料開発の基盤ともいえる個々の物質の固体物性を研究するためにも不可欠であり、単結晶育成技術の向上が今後の材料開発に果たす役割は大きいと考えられる。

2. 融液からの単結晶製造

2・1 代表的な方法

(1) 引上げ法 (CZ法, LEC法) CZ法 (チョクラルスキー法) はるつぼ内の融液プールの中にホルダに取り付けた種結晶を浸漬してなじませた後、回転引上げ操作に依って単結晶を育成する方法 (図1 (a)) であり、融液の凝固を融液プールの外で行なわせることに特徴がある。そのため結晶成長速度の制御や製品の大形化が容易であり、低融点のアルカリハライドでは直径450 mmの単結晶をつくる技術も開発されている⁴⁾。LEC法 (液体封止回転引上げ法) はCZ法の変形で、化合物半導体の単結晶製造技術⁵⁾⁶⁾⁷⁾として開発された方法である。すなわち、融液の表面

を液体封止剤 (B_2O_3 など) で覆い、さらに外圧を印加して成分元素の蒸発を抑制しつつ結晶育成を行なう。その際に、ドナー不純物のSiが B_2O_3 に捕捉されるという副次的効果も見いだされている。るつぼ内の融液の対流はるつぼ材からのO, Siの溶け込みを促進するほか、固液界面に周期的な温度変化をもたらして生成結晶に成長じまが生じる原因となる。そこで、磁場を印加して融液の対流を抑制する方法 (MLEC法) が開発された。超電導磁石を用いるとGaAsの固有欠陥として知られるEL2の濃度も顕著に減る現象が見いだされている。

表1に示すように実用単結晶材料のほとんどは引上げ法で製造されている。引上げ法は半導体製造プロセスの中に組み込まれたため、他の結晶製造法に比べ著しく高度化し、GaAsの場合には種付けから生成結晶の口径および形状制御までを一貫して実行できるコンピュータ自動引上げ技術が開発されている。また、それにより直径6 in⁷⁾の高品質GaAs単結晶も得られる時代に成りつつある。

(2) ブリッジマン法 (VB法, HB法) ブリッジマン法は融液プールの端部から徐々に冷却して全体を単結晶化する方法 (図1 (b)) である。VB法の場合は縦型電気炉とるつぼ、HB法では横型炉、反応管およびポートを用いる。いずれの場合も閉ざされた空間内で原料の合成、熔融・凝固が行なわれるため、蒸気圧の高い物質や解離性化合物の単結晶製造に適している。通常、石英るつぼないし石英ポートが使用されるが、実験室ではさらに耐圧性のあるタングステン密封容器も用いられる。VB法ではNaCl, NaI, LiF, CaF_2 やMn-Zn-フェライトの単結晶製造、HB法ではAs蒸気圧下でのGaAsの単結晶製造 (2T-HB法, 3T-HB法) の例がよく知られている。

ブリッジマン法の特徴は融液プールそのものの一方向凝固であり、ひずみや欠陥のない高品質単結晶を製造するためには固液界面で発生する凝固熱の放散、すなわち結晶成長速度を精密に管理する必要がある。それゆえ、個々の材料に応じ電気炉の温度プロフィールを単結晶の育成に最適な形状に設計する必要がある。また、

大口径単結晶の育成では放熱量が大となるためコンピュータ自動制御技術の導入が必要である。自動制御法による単結晶製造の最近の研究例として半導体基板などへの新用途が期待されるCdTeがある。双晶粒界のない直径75mmの単結晶 (成長方位<111>) が得られている⁸⁾。ブリッジマン法では任意の形をした結晶を製造できるが、るつぼ材による融液の汚染、るつぼ材との熱膨張係数の違いに基づくひずみが生じやすいなどの欠点もある。

(3) ペルヌーイ法 ペルヌーイ法は無るつぼ結晶育成技術の古典的な方法 (図1 (c)) であるが、現在ではアルミナ基板の製造などにも活用されている。倒立炎の中に原

図1 融液からの単結晶製造の代表的な方法

1. 正会員 工博 金属材料技術研究所反応制御研究部第2研究室長

表1 実用化されている主な単結晶材料

結晶種	育成法	機能	用途	年間市場規模
Si	CZ	半導体	IC基板、トランジスタ	1,550 億円
水晶	水熱合成	圧電性	振動子	< 100
GaP	LEC	化合物半導体	LED	> 100
GaAs	HB	化合物半導体	LED、LD、 IC基板	< 100
Ge	LEC	半導体	ダイオード、トランジスタ	> 10
LiTaO ₃	CZ	圧電性、焦電性	SAW素子、センサー、光回路	> 10
LiNbO ₃	CZ	圧電性、焦電性	SAW素子、センサー、光回路	> 10
G G G	CZ	磁性	磁気記録、磁気光学用基板	> 10
Al ₂ O ₃	ベルヌーイ	透光性	基板、人工宝石	> 10
InP	LEC	化合物半導体	LED、LD基板	> 1
Y A G	CZ	発光	レーザホスト	> 1
NaCl	VB	透光性	光学部品	> 1
B G O	CZ	発光	シンチレータ	> 1
NaI	VB	発光	シンチレータ	> 1
LaB ₆	FZ	熱電子放射	EB描画	< 1

阪口 新氏資料、北村健二氏一部修正

料粉末粒子を連続的に落下させ、下方の保温炉に装填した耐火物棒の上に堆積させ、回転引下げによって堆積物ないし熔融プールを単結晶化させる。人造宝石製品ではコランダム単結晶中に針状のTiO₂包有物を析出させたスター・ルビー、スター・サファイヤ⁹⁾が有名であるが、機能素材用単結晶に関しては品質の点で、CZ法や後述のFZ法製品に劣る。太さの均一な単結晶棒をつくるためには酸水素炎中への原料粉末供給速度と結晶成長速度とのバランスが重要であり、自動制御システムの研究¹⁰⁾では直径約50 mmの均一なコランダム結晶が育成された。さらに発展させるためには、Reedらによる研究もあるが¹¹⁾、プラズマ炎の利用の再検討などが必要と考えられる。

(4) 浮遊帯域熔融法(FZ法) 結晶製造法への浮遊帯域熔融精製技術の積極的な利用である。したがって単に純度の向上のみでなく、熔融・凝固物の単結晶としての品質が問題になる。操作方法はほぼ同じであり、上側のホルダに焼結体の原料棒、下側のホルダに種結晶棒を取り付けた後、in situで両者の先端を融接して一体化し、FZ(図1(d))を行なう。加熱法としては、低抵抗材料には高周波誘導加熱ないし電子ビーム加熱、高抵抗材料には集光加熱¹²⁾¹³⁾が一般に使用される。なお、実験室的には薄層環状プラズマ加熱装置¹⁴⁾も試作され、窒化バナジウム単結晶の育成が試みられた。FZ法は最大の特徴がるつぼを必要としないことであり、適当な溶解るつぼのない金属炭化物やほう化物並びに高品質を要求される機能性複合酸化物の単結晶の製造に適用される。融液とるつぼ壁ないし反応管壁との直接の接触がないので高純度、高品質単結晶の製造には適しているが、大口径化の点になると熔融プールが界面張力によって保持されているだけに判断が難しい。比較的太い単結晶が得られる集光加熱FZ法の場合でもMgTiO₃単結晶棒の口径18 mm¹³⁾が最大であり、平均的には5~10 mmである。しかし、半導体製造の関係では熱伝導率の小さいけい素について口径6インチのFZ法単結晶が製造されているので、化合物単結晶についても望みは持たれている。熔融帯の寸法は融液密度、表面張力、温度勾配並びに結晶成長速度などに影響される。高周波加熱の場合には条件によってさらに電磁浮揚力が作用するが、筆者らがチタンの先端熔融連続熱分解¹⁵⁾を行なったときの経験では、熔融部分の形状やコイルとの相対的位置関係で発振部に帰還される電力が敏感に変わるため電磁浮揚力はきわめて不安定であり、自動形状制御技術の導入が必要と思われる。また、FZ法では一般に熔融帯周辺での温度勾配が大きいので、

生成結晶棒の周縁部に後から割れが入りやすいことも大口径製品の実現が難しい原因の一つである。

FZ法のいま一つの特徴は、定常状態で原料棒と熔融帯、熔融帯と種結晶棒の間にそれぞれ固液平衡状態が成立することであり、相状態図を参考にして後述のゾーンレベリングやその応用技術の展開が可能となる。

2・2 二、三の基礎的問題

(1) コングルエント結晶成長 不定比固溶体を形成する化合物には、多くの場合、液相と固相の組成が合致するコングルエント組成がある。従って、その組成で結晶育成を行なえば生成結晶も残存溶液も偏析効果に基づく組成変動を受けることはない。コングルエント組成が低温で不安定になる場合は少ないので、通常の化合物単結晶製造ではまずコングルエント組成の探索が行なわれ、その組成での引上げや一方向凝固が実施される。その結果、成長方向に沿って均一な組成を有する結晶が生産される。しかし、コングルエント組成と化学量論比組成とは大抵の場合異なっており、組成のずれが不純物元素と同様に結晶格子の不整を起こす。G G Gを例にとると、化学量論比組成とコングルエント組成の結晶の格子定数はそれぞれ1.2375 nmと1.2383 nmであり、その際の格子定数の変化は 6×10^{-4} と評価されるが、不純物元素の影響は仮りに100 ppmのFeを含む場合でもその1/1000である³⁾。化学量論比組成からの片寄りによって生ずる格子不整はこのように極めて大きい、比較的最近まで格子定数の精密測定による不定比の評価技術が未開発であったため、化学量論比と結晶の性質の関係については未知の問題が多い。LEC法GaAs単結晶の場合には、高圧・減圧操作による融液の“その場純化法”などが開発され⁵⁾、格子不整の影響を緩和するために添加されるドーパ剤(Cr)も極微量となっているが、不定比制御による単結晶の高品質化についてはこれからの課題とされている⁷⁾。しかしGaAsの結晶特性の融液組成依存性については、化学量論比組成から若干でもはずれると生成結晶の半径方向における比抵抗の値や赤外吸収特性のゆらぎが大になることが認められている。また、組成が化学量論比に近いNd G G単結晶の場合には、コングルエント成長のものに比べ、成長じまやファセットの存在によって起こる複屈折がほとんど観測されない³⁾。

化学量論比組成からのコングルエント組成の片寄りの度合は、相平衡状態図における不定比固溶領域の拡がり方によって異なる。GaAsのコングルエント組成は各種の予想平衡状態図⁷⁾からの推

定の段階であるが、いずれの場合も化学量論比組成に極めて近い。しかし、SAW素子の素材である LiNbO_3 単結晶の場合には Li_2O : 48.5 mol %³⁾のところにコングルエント組成があり、不定比組成制御による結晶特性の顕著な向上が期待される。そのため、化学量論比組成により近い高品質単結晶の製造技術の開発が求められている。

(2) るつぽ材による融液の汚染 前述のように実用単結晶材料の多くは生産性に優れた引上げ法で製造されており、溶解するつぽが必要である。その際、るつぽ材に要求される特性は耐温度が高いこと、熱的安定性がよいことであるが、同時に耐食性に優れ融液への汚染が少ないものが望まれる。通常、GaAsやGaPの溶解にはPBN（熱分解窒化ボロン）のるつぽ、ガーネット類およびアルミナにはIrるつぽ、フラックス法YIGおよびその他の化合物にはPt系るつぽが使用される¹⁶⁾。融液の汚染についてGaAsを例にとると、不純物含有量の多いHB法単結晶は発光素子用途に、比較的少ないLEC法単結晶はIC基板用途に振り分けられる。LEC法単結晶でも石英るつぽを使用すると不純物Siの濃度が高くなり、半絶縁性アンドープ単結晶の製造にはPBNるつぽが不可欠である。化合物半導体材料の溶解するつぽとしてはそのほかAlNるつぽの使用も検討されている。ちなみに半導体けい素の場合には石英るつぽが使用されるため、引上げ結晶中には 1×10^{18} 個 cm^{-3} 程度のO原子が混入し、この酸素を除くとなるとFZ法精製によらざるを得ない。

他方、融点が高く高いGGGやGSGGなどの溶解にはIr（融点：2,443℃）のるつぽが不可欠であるが、通常400 ppm程度のIrが生成単結晶中に混入する。またIrるつぽの場合は使用環境の制約もあり、大気中や酸素気流中ではるつぽ自体が酸化され、全く還元性にすると結晶中のIr量が増大する。そのため、 O_2 1 % - N_2 雰囲気がよく用いられる。

周知のように、たとえ極微量でも結晶素材中への不純物元素の混入は電気伝導特性や光吸収特性などに著しく影響するので、本来的にはるつぽを使わない結晶育成技術の向上が必要である。

(3) ゾーンレベリング ゾーンレベリング¹⁷⁾は“帯域精製”と対照的な用語であり、精製の場合には溶融帯の移動方向における不純物濃度、結晶育成の場合には組成の均一化を意味する。従って、ここで取りあげる事例は主としてFZ法単結晶製造の技法に関連する問題である。FZ法では溶融帯の上側固液界面で原料棒の融解、下側固液界面で融液の凝固による結晶成長が起こり、定常状態では溶解量と凝固量とが等しい。また上側界面の温度は当然、下側界面の温度より若干高いが、それぞれの固液界面の近傍では相平衡が成立していると考えられる。それゆえ、相平衡状態図において目的とする結晶組成と平衡する液相組成の融液を原料棒の溶媒として用いることにより一定組成の単結晶が得られる。しかし、通常、溶融帯の幅は数mmであるので、溶融帯近傍の厳密な温度制御が必要である。操作としては、in situ で原料棒と種結晶棒を融接する際に両者の間に液相組成に相当する小ベレットを挿入する。この手法はTSFZ（溶媒移動型浮遊帯域溶融）法と呼ばれ、FZ法結晶育成の一般的方法になっている。原料棒の組成がコングルエント以外ならば通常のFZ法でも状態図上で同様の経路をたどることになるが、平衡組成と平衡温度を積極的に利用する点で異なる。最近、TSFZ法を応用してGGGや LiNbO_3 の化学量論比組成ないしそれに近い単結晶をつくる試みが始められている³⁾。その概念図を図2に示す。これらの化合物は化学量論比組成（50mol %）をはさんで片側に大きく広がった不定比固溶領域があり、かつその反対側に共融点が存在する。それゆえ、共融点より若干高い温度での平衡組成を利用することにより目的

図2 FZ法による化学量論比組成の単結晶製造概念図³⁾とする単結晶が得られるはずであり、すでにNdGGについては前述のような高品質単結晶の育成に成功している。

以上はいわば液相側からの生成結晶の組成制御であるが、さらに育成雰囲気側からの制御を重ねさせた場合を改良ゾーンレベリングと呼んでいる。その一例は種々の化合物の中でも融点が高い部類に属する遷移金属炭化物の単結晶の育成である。例えば、TiCは広い不定比固溶領域（ $0.55 < \text{C}/\text{Ti} < 1.0$ ）をもち、かつ高温ではCの解離を生じるが、TSFZを5気圧程度のヘリウム加圧下で実施することによりC/Ti比0.96～0.97の単結晶¹⁸⁾が得られている。その際圧力が高すぎると生成結晶が多結晶化しやすく、また不足であると化学量論比組成からのずれが大きくなる。改良ゾーンレベリングではこのほか炭素/金属の比が0.95のTaCおよびHfC単結晶も育成されている。いずれも4,000℃近い融点を有するが、TSFZを利用することにより3,600℃付近での結晶育成が可能となる¹⁹⁾。また、Ar- N_2 プラズマ加熱FZによる窒化物単結晶の育成も一種の改良ゾーンレベリングである。すなわち、プラズマ圧力によりNの解離が抑制されるとともに、高エネルギーのN原子やイオンが融液に溶解込み液相組成が維持されると考えられる。 N_2 10気圧のプラズマガスを用いることにより、通常の高周波加熱FZ法結晶を上廻るN/V比、約43%の単結晶が得られている¹⁴⁾。

ゾーンレベリングを応用した技術として分解溶融型化合物の単結晶製造がある。内容的にはTSFZと変わらない。代表的な例には光アイソレータやマイクロ波磁気共鳴素子として注目されるYIGの製造がある。YIGの状態図は図3のようであり、液相線に沿ったA-B区間内の任意の組成の融液を溶媒として使うことができる²⁰⁾。YIGの他にも、 MgTiO_3 、 Mg_2TiO_4 、 YFe_2O_4 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ などの分解溶融型化合物の単結晶が育成された例がある。

図3 YIG（イットリウム・鉄ガーネット）の状態図²⁰⁾

3. 集光加熱単結晶育成装置

集光加熱単結晶育成装置は高融点、高抵抗の化合物を溶融できる魅力があり、複合酸化物の高品質単結晶の育成には不可欠な装置である。また、研究設備から生産設備への発展が始まっており YIG などの製造に使用されつつある。この種の装置の開発は 1960 年前後から始められてきたが、発想の大本は太陽炉であり、はじめに太陽炉を模して炭素アークイメージ炉が開発され、次いで長時間安定な発光ができる映写ランプが光源として利用された。近接光源からの光線を微小領域に収束するためには鏡面を基本とする光学系の設計がとくに重要である。今日のランプイメージ炉のプロトタイプは 1 対の楕円体面鏡を向い合わせに離して配置し、片側の焦点に光源、いま一つの焦点に原料棒を置いたものである²¹⁾。その後、2 つの鏡面を合体させ、完全回転楕円体構造の内側に光源と原料棒を組み込む発想が誕生し、光源をハロゲンランプとする装置²²⁾、キセノンランプとする装置²³⁾が開発された。両者の相違は使用温度域にある。この型の装置は単楕円型と呼ばれており、図 4 にその概略を示す。鏡体は軽合金製わり型構造物（水冷式）であり、鏡面は金メッキ仕上げである。光源の光は透明石英反応管の壁を通して、試料の表面に集光される。上下のシャフトは互に反対の方向に 30 rpm 程度の速度で回転し、さらに結晶育成時にはシャフト全体が 0.1 ~ 18 mm/h の速度で下方に移動する。成長の様子は手前のスクリーンを通して観察される。

キセノンランプ（アーク放電）は耐用時間が 500 時間にも満たない割に非常に高価であり、かつハンドリングが難しいが、最高

3,000℃までの加熱ができる。他方、ハロゲンランプは長期使用に耐え、取扱いも容易であるが、最高加熱温度は 2,000℃が限界である。そのため、単楕円型をさらに合体した双楕円型の装置も開発されているが、キセノンランプほど高温までは加熱できない。しかし、図 5 に示すように単楕円型に比べると溶融帯の半径方向における不均一な温度分布が顕著に改善される²⁴⁾。装置そのものについては、これらのほか、鏡体の内外を完全に真空遮断できる宇宙実験用装置²⁴⁾、全体を耐圧容器（最高 200 気圧）²⁵⁾に収めた高圧実験用装置、高周波加熱コイルの組み込みにより高温焼鈍（最高 2,500℃）が可能な装置²⁶⁾などが試作されている。レーザ加熱については比較的初期に検討され、炭酸ガスレーザによるルビー単結晶の育成実験²⁷⁾が行なわれたが、その後の報告はない。

集光加熱 FZ の特徴の一つは、溶融帯近傍での温度勾配が図 6 の実線 A のように極めて大きく、約 500℃/cm に達することである。そのため、高純度・高品質単結晶の育成にとって重要な溶融帯の下側固液界面の形状が著しく影響を受ける場合が生ずる。一般に融液の凝固側の界面形状は固相が液相側に向って凸（図 7 A）であることが望ましく、その反対（図 7 B）の場合には不純物や転移が生成結晶の内部に蓄積されやすい。とくに、YAG のように試料そのものの赤外線吸収率が悪いものは固液界面が固相側に向って凸になりやすく、凝固側固液界面の水平位置より若干下側にアフターヒータを設けて温度勾配をゆるやかにする方法²⁷⁾も検討されつつある。また、融液のプラントル数が大きい酸化物単結晶の育成では、表面張力の温度差が駆動力となって表層部か

図 4 集光加熱単結晶育成装置（単楕円型）

1. 単楕円型集光加熱, 2. 双楕円型集光加熱

図 5 溶融帯の半径方向における温度分布のシミュレーション²⁴⁾

A, アフターヒータなし, B, C, D アフターヒータ使用, [アフターヒータ] 1. アルミナ筒, 2. 内面を白金被覆したアルミナ筒, 3. アルミナ筒の外側に白金筒を被せたもの

図 6 溶融帯の縦方向の温度分布²⁷⁾

図 7 成長界面近傍での熱移動²⁷⁾
実線矢印, 伝導による熱移動の方向, 点線矢印, 輻射による熱移動の方向, 点線・等温面

表2 集光加熱FZ法により育成された単結晶

結晶	温度 (°C)	口径 (mm)	ランプ
Y ₂ Zr ₂ O ₇	2800	4	Xe
ZrO ₂ -CaO (15%)	2600	4	Xe
CaO	2600	3	Xe
LaB ₆	2600	1~4	Xe
CaS	2525	5	Xe
Y ₂ O ₃	2440	3.5	Xe
La ₂ Zr ₂ O ₇	2300	4	Xe
MgAl ₂ O ₄	2150	6~15	Xe
Al ₂ O ₃	2050	5~13	Xe, Hal
YNbO ₄	2000	7	Hal
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Nd	1980	5~10	Xe
Ta ₂ O ₅	1887	5	Hal
Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	1880	5~10	Xe, Hal
BeAl ₂ O ₄	1870	5~9	Xe, Hal
TiO ₂	1850	5~15	Xe, Hal
Mg ₂ SiO ₄	1850	6~8	Hal
YFeO ₃	1650	3~16	Hal
Fe ₃ O ₄	1600 *	5~15	Hal
(Ba, Sr)TiO ₃	1585	5~7	Hal
Nb ₂ O ₅	1485	5~8	Hal
Li ₂ O	1430	5~8	Hal
FeTiO ₃ #	1400 *	6~9	Hal
Ca ₂ Mg ₂ Si ₂ O ₇	1390	5	Hal
La ₂ Be ₂ O ₅	1363	6~10	Hal
SrFeO _{3-x}	1335	6~9	Hal
Fe ₂ SiO ₄ #	1205 *	6~9	Hal
V ₂ O ₅	675	4~5	Hal
Al ₄ SiO ₆	1850	5~8	Hal
MgTiO ₃	1680	5~18	Hal
Y ₂ (Fe, Ga) ₅ O ₁₂	1600	5~12	Hal
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ [YAG]	1582	5~12	Hal
BaFe ₁₂ O ₁₃	1460	5~8	Hal
YFe ₂ O ₄	1300 *	5~7	Hal

* Cong. 組成、* 雰囲気制御、下段：分解熔融型化合物
木村茂行・北村健二氏資料（文献13）、進藤 勇氏資料

ら中央部に向かって流れるマランゴニ流²⁹⁾も望ましくない現象とされている。

集光加熱が適用できるか否かは赤外線に対するその物質の透明度による。また透明結晶であってもドーパ剤の有無で状況は変わり、例えばAl₂O₃に若干Crが添加されると吸収率が著しく改善される。さらに融液になると、一般に固体状態よりも吸収率が向上する。反射率の高い金属試料の場合は表面状態に著しく左右されるが、一般に初期加熱が化合物ほど容易ではない。集光加熱単結晶育成装置が最も多用される対象は酸化物単結晶であり、表2にその例を示した。なお、筆者らは正方晶K₂NiF₄構造のLa₂NiO₄単結晶(14/mm)をつくり、結晶方位による電気伝導度および磁化率の異方性を調べた³⁰⁾。

4. スカルメルト結晶製造法

スカルメルト結晶製造は融液の形成にスカル溶解を用いた結晶製造の包括的な名称であり、融液からの結晶育成技術そのものに特色があるわけではない。しかし、るつば材による融液の汚染がないことや一度に多量の結晶が得られるなどの特徴があるため、単結晶の高純度化・高品質化が話題になるにつれ、最近ふたび注目されている。結晶製造の分野でスカル溶解の研究が始まった時期は1970年代であるが、金属の分野ではその20年も前に米国鉱山局でチタンのスカル溶解法が開発され、今日でも工業的に実施されている。スカル溶解は冷るつば壁に沿って形成される被溶解材料そのものの熔融・凝固殻（スカル）を断熱壁とする溶解技術であり、るつばの損傷が阻止されるとともにるつば材による融液の汚染も回避される。結晶育成の場合におけるスカル溶解は主として後者が目的であるが、高温で活性なため適当な溶解るつばがないチタンの場合には熱伝導率の低いそれ身体にるつば壁の代役を行なわせることが目的である。

チタンの場合は加熱法が真空アークであるのでスカルの型枠には水冷銅ハースが用いられるが、結晶育成の場合には高周波誘導加熱が多いので、型枠には水冷銅パイプを縦に並べてるつば状の形状にしたものが用いられる。図8にHarrison らが一連の酸化

図8 スカルメルト法単結晶製造装置³²⁾

物、複合酸化物の単結晶育成^{31)~34)}に用いてきた装置の概略を示す。ポッカーを用いて焼結粒子を破碎しつつ、順次、加熱溶解を行なってスカルと融液を形成させた後、型枠全体を徐々に引下げて融液から結晶を成長させる。すなわち、スカルメルトブリッジマン法である。1回の溶解量は0.3~1kgで、生成物（ボウル）の周辺部にはスカル壁に直角に成長した細長い結晶の緻密な集合体が形成され、中央部にやや大きな結晶塊が生成する。個々の単結晶の大きさは物質の種類や育成条件によって異なるが、Fe₃O₄の例では20mm大の単結晶も報告されている。

高周波誘導加熱と酸化物材料の組合せにおける弱点は、集光加熱と金属材料の組合せの場合と同じく、初期加熱である。酸化物の常温における電気伝導特性は半導体か不導体であるので、熔融状態になり導電性が増す迄は誘導電流が流れにくい。そのため考案された方法は、成分元素と同じ金属の小片ないし黒鉛を高周波のサセプタとすることである。黒鉛を用いる方法は酸性雰囲気にしておけば最終的には黒鉛がCO₂ないしCOとなって揮散消失するので都合がよいが、溶解原料の還元剤として作用してしまうと生成結晶の元素組成に微妙な影響を与える。そのため、生成結晶が導電性複合酸化物などの場合には生成結晶をサセプタとして再度溶解を行なうとか、制御雰囲気下で焼鈍を行なうことが、高品質結晶を得るために不可欠である。

スカルメルト法のいま一つの特徴はるつば溶解法の場合と異なり、使用雰囲気の制約がないことである。すなわち、雰囲気制御を自由に行なえる利点がある。例えば、多価金属イオンの単相酸化物の単結晶やインタグロースのない複合酸化物単結晶を育成する場合、雰囲気ガス中の酸素ポテンシャル制御が重要な因子である。簡単な例をあげると、Fe_{1-x}Oの単結晶育成では気相の酸素ポテンシャルをFe_{1-x}O-Fe₃O₄の平衡線（酸化限界）とFe-Fe_{1-x}Oの平衡線（還元限界）の間の領域に制御する必要がある。熔融・凝固、焼鈍、冷却にわたる広い温度範囲でこの条件を充たすためには、CO/CO₂混合ガスを用いてCO+1/2O₂=CO₂の平衡酸素分圧（図9）を利用することが簡便である。また、局部加熱の場合と異なり平衡状態は容易に達成されと考えられる。ブーア平衡による炭素の析出は、Mn_{1-x}Oなどのように還元限界の酸素ポテンシャルが高温でも著しく低い場合でない、起こらない。

スカルメルト結晶製造法で単結晶の育成に成功した化合物の例

図9 Fe_{1-x}O の安定領域図³¹⁾点線の数字: $\text{CO}_2 / (\text{CO} + \text{CO}_2)$ の比率%

としては MgO (融点 $2,800^\circ\text{C}$), CaO ($2,587^\circ\text{C}$), SrO ($2,430^\circ\text{C}$), ZrO_2 ($2,690^\circ\text{C}$), Y_2O_3 ($2,376^\circ\text{C}$), Cr_2O_3 ($2,300^\circ\text{C}$), LaCrO_3 ($2,430^\circ\text{C}$) などがある。最近では La_2NiO_4 の育成も試みられている。海外では ZrO_2 の大型結晶がスカメルト法で生産されているという記載³⁵⁾もあるが詳細は定かではない。また北村³⁾によるとハンプブルクのフィリップス研究所ではスカメルト-CZ法による複合酸化物単結晶の製造に関する研究が続けられている。

5. おわりに

高融点化合物バルク単結晶の融液からの製造方法を概観するとともに単結晶育成技術の主として考え方に係わる部分について記述した。したがって、個々の材料の育成条件とか育成技術とともに重要な生成結晶のキャラクタリゼーションについては全く触れていない。高融点化合物の単結晶材料の高純度化技術、高品質化技術は今後の新機能材料の開発ともつながる重要な要素技術であり、とくに、現在は未だ生産性の面で難点があるが、状態図を利用して各種の技術を駆使できるFZ法の今後の発展が期待される。また高融点化合物バルク単結晶材料の主体をなす酸化物材料については、集光加熱単結晶育成装置の汎用化やつぼを必要としないスカメルト法の技術的向上が今後の発展に大きな寄与をなすものと考えられる。

文 献

- 高須新一郎: 結晶育成基礎技術, 20, (1980), 東京大学出版会 (東京)
- 山本美喜雄: 結晶工学ハンドブック (山本美喜雄編), 459, (1971), 共立出版 (東京)
- 北村健二: 工業レアメタル, 93, 20~32, (1988)
- Goriletsky, V. I. et al.: J. Crystal Growth, 52, 509~513, (1983)
- 中西隆敏: 電子通信学会誌, 66 [5], 503~510, (1983)
- 八百隆文: 日本鉱業会誌, 100 [2], 168~175, (1984)
- 福田承生: 日本鉄鋼協会第10回白石記念講座資料, 41~64, (1986)
- 小田 修・平田和人・井村公彦・辻野史雄: 応用物理, 55, [11], 1084~1090, (1986)
- 中住譲秀: 応用物理, 55 [6], 581~582, (1986)
- Bordin, V. A., Brenner, E. A. and Tatarchenko, V. A.: J. Crystal Growth, 52, 505~508, (1981)
- 熊代幸伸: 工業加熱, 20 [6], 17~24, (1985)
- 武居文彦: 応用物理, 47 [12], 1166~1169, (1978)
- 木村茂行・北村健二: 応用物理, 55 [6], 579~580, (1986)
- 熊代幸伸: 電子技術総合研究所彙報, 47 [11], 1049~1059, (1983)
- Hasegawa, R. and Kametani, H.: Extraction Metallurgy '85, 905~919, (1985), Inst. Min. Met. (London)
- 西元昭夫: BOUNDARY, 2 [11], 27~29, (1986)
- Pfann W. G.: Zone Melting, 5 and 109~203, (1958), John Wiley and Sons (New York)
- Otani, S., Honma, S., Tanaka, T. and Ishizawa, Y.: J. Crystal Growth, 61, 1~7, (1983)
- 大谷茂樹: 応用物理, 55 [4], 373~376, (1986)
- Kimura, S. and Shindo, I.: J. Crystal Growth, 41, 192~198, (1977)
- Kooy, C. and Coowenberg, H. T. M.: Philips Technical Review, 23 [6], 161~168, (1962)
- Akashi, T., Matsumi, K., Okada, T. and Mizutani, T.: IEEE Trans. Mag., MAG-5 [3], 285~289, (1969)
- Kitazawa, K., Nagashima, K., Mizutani, T., Fueki, K. and Mukaibo, T.: J. Crystal Growth, 39, 211~215, (1977)
- Eyer, A., Nitshe, R., and Zimmermann, H.: J. Crystal Growth, 47, 219~229, (1979)
- 進藤 勇: 無機材料研究所研究報告書, 29, 34~44, (1981)
- Balbashov, A. M. and Egorov, S. K.: J. Crystal Growth, 47, 219~229, (1979)
- Eickoff, K. und Gürs, K.: J. Crystal Growth, 6, 21~25, (1969)
- Kitamura, K., Kimura, S. and Watanabe, K.: J. Crystal Growth, 57, 475~481, (1982)
- Kitamura, K., II, N., Shindo, I. and Kimura, S.: J. Crystal Growth, 46, 277~285, (1979)
- 松本武彦・本多均一・長谷川良佑・松下明行: 希土類, 8, 110~111, (1986)
- Harrison, H. R. and Aragón, R.: Mat. Res. Bull., 13, 1097~1104, (1978)
- Harrison, H. R., Aragón, R. and Sandberg, C. J.: Mat. Res. Bull., 15, 571~580, (1980)
- Aragón, R., Harrison, H. R., McCallister, R. and Sandberg, C. J.: J. Crystal Growth, 61, 221~228, (1983)
- Buttrey, D. J., Harrison, H. R., Honig, J. and Shartman, R. R.: J. Solid State Chem., 54, 407~413, (1984)
- Michel, D., Perez, M., Jorba, Y. and Collongues, R.: J. Crystal Growth, 43, 546~548, (1978)

Growth Techniques of Single Crystal Bulk of High Melting Compounds from the Melts Dr. Ryosuke HASEGAWA
Chief of 2nd. Labo., Chemical Processing Division, National Research Institute for Metals, STA