



Title	引き下げ法によるLi ₂ B ₄ O ₇ 単結晶の育成とその評価
Author(s)	北川, 高郎; 樋口, 幹雄; 小平, 紘平
Citation	Journal of the Ceramic Society of Japan, 105(1223), 616-619 https://doi.org/10.2109/jcersj.105.616
Issue Date	1997-07-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73137
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/
Type	journal article
File Information	JCS105.616-619.pdf



引き下げ法による $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単結晶の育成とその評価

北川高郎・樋口幹雄・小平紘平

北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, 060 札幌市北区北13条西 8

Growth of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Single Crystals by a Pulling-Down Method

Takao KITAGAWA, Mikio HIGUCHI and Kohei KODAIRA

Division of Materials Science & Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi 060

Bubble-free, transparent $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals were grown by a newly developed pulling-down method. The use of a two-zone vertical furnace with a Pt-crucible realized a relatively steep temperature gradient of about $50^\circ\text{C}/\text{cm}$ around the growth interface and a moderate gradient of about $13^\circ\text{C}/\text{cm}$ below the interface, contributing to prevent grown crystals from cracking. Even at a pulling-down rate of 0.75 mm/h , which is higher than that in the Czochralski growth, the formation of bubbles was effectively suppressed at a rotation rate of 25 rpm . Any crystals grown along $[110]$ direction involved no low-angle grain boundaries, but twinning was occasionally recognized. The dislocation density in the initial part of the crystal growth was found to be about $5 \times 10^3/\text{cm}^2$ from an etch pit pattern, while X-ray topography of a vertical cross section revealed that the number of dislocation lines decreased as the growth proceeded.

[Received March 13, 1997; Accepted May 9, 1997]

Key-words : $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Single crystal, Pulling-down method

1. 緒 言

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO) は 4 mm の点群に属し、圧電性を示す結晶として知られている¹⁾。この単結晶は遅延時間温度係数がほぼ $0(\text{ppm}/^\circ\text{C})$ であり、また電気機械結合係数は水晶の約 6 倍と大きいので新しい表面弾性波基板として注目されている^{2)~4)}。現在、SAW 用基板材料には LiNbO_3 、 LiTaO_3 及び水晶などが主に使われているが、大型の LBO 単結晶が育成できれば広範な応用が見込まれている。しかし、LBO は融液の粘性が高く、融液内の物質移動が遅くなるので結晶中へ気泡が取り込まれやすい⁵⁾。このため、良質で大型の結晶を得るには他の一致溶融化合物と比較して比較的遅い速度で育成する必要がある。例えば、気泡を含まない LBO 単結晶を育成するには、引き上げ (Cz) 法では 0.6 mm/h ⁶⁾、ブリッジマン法では 0.3 mm/h ^{7),8)} としなければならない。また、これらの方法においても双晶及び小傾角粒界等の欠陥が発生することもあり、育成法の改良が望まれている^{9)~11)}。

一方、結晶引き下げ法ではるつぼ底部の細孔から重力により流出する融液を固化させることによって容易に単結晶の育成を行えるが、これまでは口径の小さい結晶育成に適用されており^{12),13)}、比較的大口径の結晶には応用されてきていない。るつぼとして用いた白金は LBO 融液と非常に濡れやすく¹⁴⁾、融液はるつぼ底全体に容易に濡れ広がるとともに、育成結晶とるつぼ底との間で保持することが可能となり、るつぼの径と同等の口径の単結晶育成が期待できる。

本研究では、結晶引き下げ法を LBO 単結晶の育成に適用し、その最適育成条件を明らかにした。この内、特に気泡の混入を抑制する目的で、回転速度と成長速度の関係について検討を行った。得られた結晶は双晶、小傾角粒界及び転位などについて評価を行った。

2. 実験方法

育成に用いた装置の概要を図 1 に示す。炉は上下二段の構成となっており、その境界位置に覗き窓を設けることによって育成結晶を直接観察できるようにした。底に 0.3 mm の孔をあ

けた白金るつぼ (40 mm ϕ) 中に LBO 多結晶 (富山薬品工業製, 4N) を充填し、上下の炉の境界位置の温度勾配が急峻な位置にそれを設置した。るつぼ底の細孔から重力によって流出した融液は、濡れ、表面張力によりるつぼ底と種結晶の間に保持される。この融液に種結晶を接触させ、回転させながら引き下げることによって結晶を育成した。育成は上部炉内温度 995°C 、下部炉内温度 690°C で行い、種結晶には $[110]$ に平行に切り出した $3.5\text{ mm} \times 3.5\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の角柱を使用した。種はるつぼ底の下方に位置させておき、流出してくる融液に接触させて上端を溶融させた後、回転数 $5 \sim 40\text{ rpm}$ 、引き下げ速度 $0.5 \sim 1\text{ mm/h}$ の条件で結晶を育成した。育成結晶から (110) 面のウエハを切り出し、鏡面研磨後に偏光顕微鏡を用いた小傾角粒界の観察を行った。また、 (110) 及び (100) 面を沸騰水でそれぞれ 120 min 、 30 min エッチングした後、エッチビット、双晶などの観察を行った。一般に、LBO のエッチング液には酢酸水溶液が用いられている^{9),11)}。しかし、LBO は沸騰水にもわずかながら溶解することが知られているので、本研究で

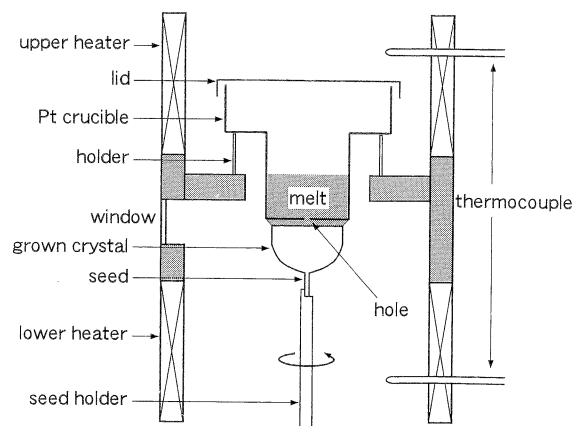


Fig. 1. Schematic diagram of the growth furnace for the pulling-down method.

は沸騰水を用いてエッチングを行った。転位の観察には、(004)及び(112)回折線によるX線トポグラフ像を使用した。

3. 結果と考察

3.1 育成

引き下げ法による単結晶の育成においては、溶融部と育成部の間の温度勾配がとくに重要となる。本研究で使用した上下二段に分割した電気炉は、溶融部を970°C、育成部を690°Cに設定すると、図2に示すように、るつぼ底の上下で急峻な温度勾配が形成できた。成長界面近傍の温度勾配は約50°C/cmと比較的大きく、結晶育成に適しており、るつぼから1 cm下方では約13°C/cmとなり、緩い温度勾配によって効果的に結晶をアニールすることが可能であった。この炉内温度はるつぼ内に原料が充填されていない状態で測定したものであるため、結晶育成時の正確な温度分布は反映されていない。しかし、実際の結晶育成時には高温の融液がるつぼ中に存在しているので、この融液がしみ出ることによってるつぼから種結晶に至る温度勾配はより大きくなっていると考えられる。

このようにして得られたLBO単結晶はクラックや気泡を含まず、最大径は約4 cmであった。引き下げ法で得られた代表的なas-grown結晶の写真を図3に示す。この結晶は引き下げ速度0.75 mm/h、回転数30 rpmで育成したものである。定径部は無色透明で、結晶は対称性を反映してLBOに特徴的な(112)面で形成される稜も存在し、〈001〉方向にはファセットも認められた。一般に、Cz法では種付け直後のネッキングによって転位の先端を結晶の側面で消滅させてから結晶成長を行っている。しかし、結晶引き下げ法はるつぼ底の細孔から流出する融液の量が一定であるので、育成初期には引き下げ速度に比して横方向への成長が速く、この段階の初期増径部で結晶中への気泡の取り込みが生じる。すなわち、ショルダー部分の形状を任意に制御できないことが現段階においては欠点の一つとなっている。

育成条件によっては育成初期以外にも気泡の取り込みが認め

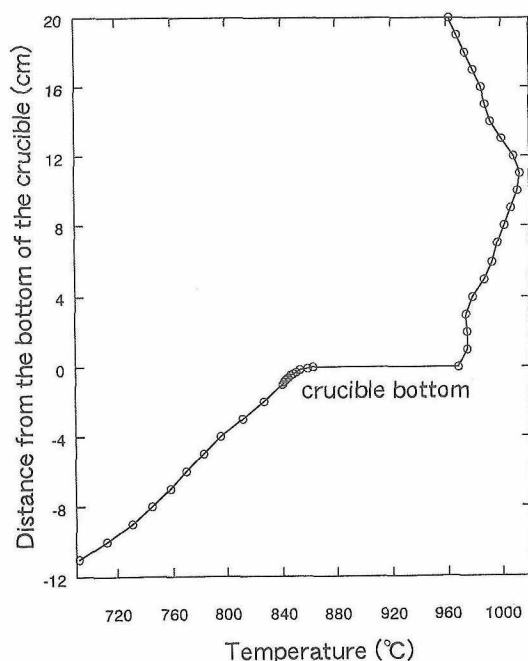


Fig. 2. Temperature profile of the growth furnace; upper heater: 970°C, lower heater: 690°C.

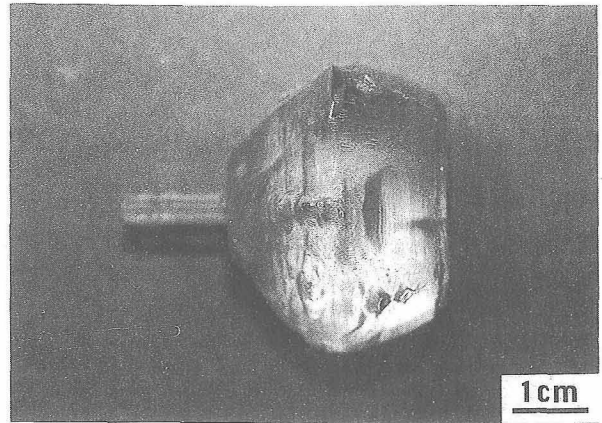


Fig. 3. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal grown at a pulling rate of 0.75 mm/h and a rotation rate of 30 rpm.

growth rate	10rpm	20rpm	30rpm	40rpm
0.5mm/h		ring		
0.75mm/h		ring		
1mm/h		ring, core		

Fig. 4. Relationship between the formation of bubbles and growth conditions.

られるものがあつた。図4に各引き下げ速度における回転数と気泡の関係を示す。引き下げ速度が0.75 mm/hの場合、回転数を25 rpm以下とすると気泡の混入が認められた。この気泡は結晶外縁部で円環を形成し、外周との距離を一定に保ったまま育成終了まで継続していた。引き下げ速度を0.5 mm/hとすると、気泡は取り込まれにくくなるが、回転数が20 rpm以下の場合にはやはり円環状に取り込まれた気泡が存在していた。また、引き下げ速度が1 mm/h以上で育成した結晶では回転数を40 rpmとしても気泡の取り込みがあり、この場合は円環状だけでなく、結晶中心部にコアとして気泡が混入していた。結晶周縁部での気泡の取り込みは、主として成長界面近傍における融液の対流が影響していると考えられる。引き下げ法による結晶育成時の対流はFZ法におけるそれ^{15),16)}に近いと推測され、Marangoni対流と強制対流の2種類が存在している。Marangoni対流は、融液表面の温度差によって表面張力に差が生じることに起因して発生する。成長界面近傍の融液表面の温度は成長界面に近づくほど低下し、それに伴って表面張力は上昇する。この表面張力の差が駆動力となって、融液の気液界面近傍では下向きの流れが生じ、結果として固液界面では結晶の周縁部から中心部に向かう流れが形成される。一方、強制対流は結晶を回転させることによって生じるため、Marangoni対流とは逆に、固液界面近傍において中心から周縁部に向かう流れとなる。これらの対流が融液内に生じると、条件によってはその境界に物質移動が遅い静的領域が生成し、その結果円環状に気泡が取り込まれたものと思われる。

育成の初期、又はショルダー形成時に結晶の外周で結晶方位の異なるグレインが成長し、これがクラックの発生源となることがあつた。このグレインは結晶の方位関係と核の発生に相関が認められ、おおむねc軸方向のc+又はc-のどちらかの方向の結晶表面で発生していた。引き下げ法でグレインの発生を

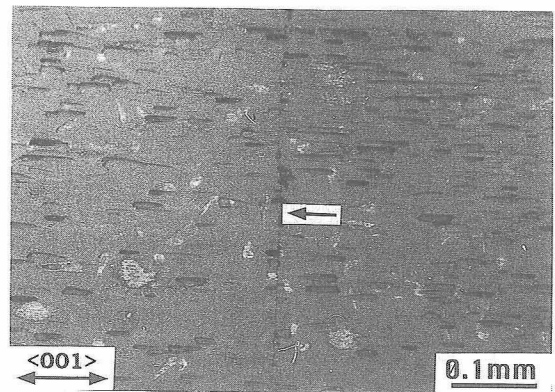
抑制するには、育成初期につばからの融液の流出量を制御することが必要である。

3.2 品質評価

育成した単結晶から育成方向と垂直に(110)ウエハーを切り出し、鏡面研磨したサンプルの偏光顕微鏡写真を図5に示す。これから明かなように、引き下げ法で[110]育成した単結晶には小傾角粒界は全く認められなかった。一般に、小傾角粒界は結晶中に発生した転位が熱応力によって再配列した結果形成される^{17),18)}。本育成装置においては、成長界面下の温度勾配が $13^\circ\text{C}/\text{cm}$ であることから、育成結晶にかかる熱応力を軽減するので小傾角粒界の発生が抑制できたものと思われる。

引き下げ法により[110]育成を行ったLBO単結晶にもまれに双晶が認められることがあった。Cz法において生じる双晶は(112)面を接合面とし、 c 軸に関して反転していると報告されている⁹⁾。引き下げ法で得られた双晶境界を含む結晶のエッチング後の写真を図6(a)に示す。(110)面上のエッチピットはくさび型をしており、その先端が c 軸方向を向くように整列し、また、双晶境界を挟んでくさび型のピットが反転していた。エッチピットが c 面に関して非対称であるのは、LBOにおける $c+$ 、 $c-$ 方向の異方性を反映しており、双晶は c 軸に関して反転していることが明らかとなった。同一のサンプルを低倍率で撮影した偏光写真を図6(b)に示す。接合面は育成方向に対して斜めに入っており、写真のわずかに暗い部分は双晶領域の一部を切り取った形になっている。

成長初期の横断面を切り出したウエハーでは、その中央部に転位の密な部分が存在する。その密度は約 $5 \times 10^3/\text{cm}^2$ であ



(a)



(b)

Fig. 6. Microphotographs of the etched surface including twin boundary. (a) High magnification, (b) low magnification.

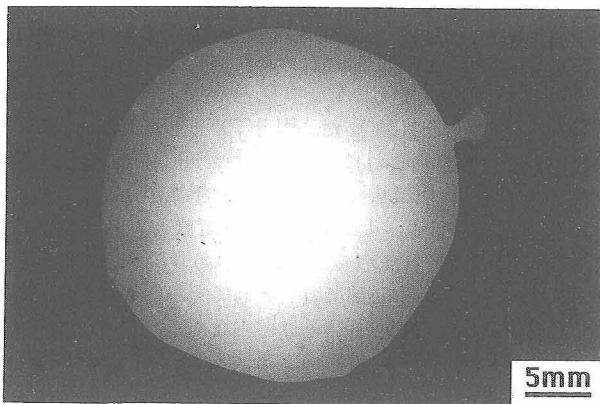
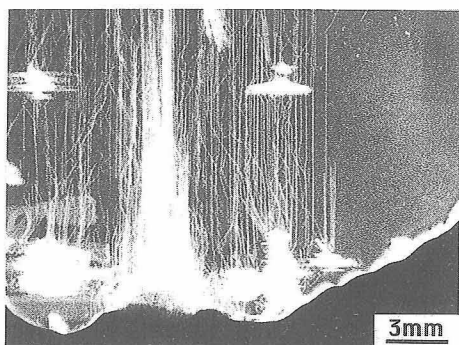
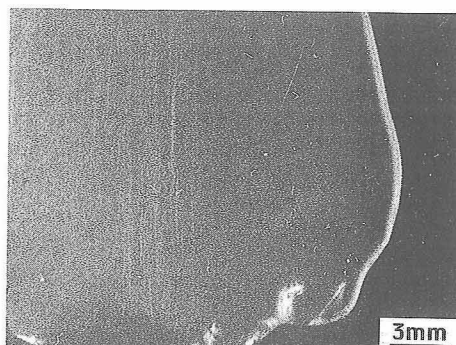


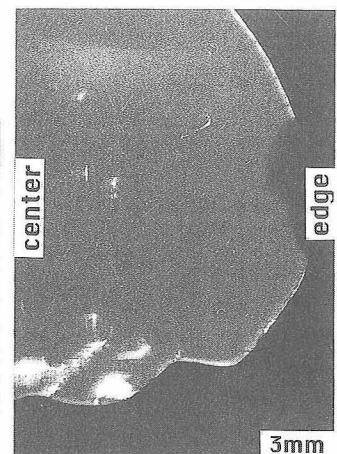
Fig. 5. Polarized microphotograph of the cross section of a typical $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. X-ray topographs of the LBO single crystals. (a) (004) reflection of a (110) vertical cross section containing the seed-crystal junction, (b) (004) reflection of a (110) vertical cross section apart from (a) by 6 mm, (c) (112) reflection.

り、外縁部ではほとんど認められない領域もあった。更に、X線トポグラフによる転位の観察を行った。育成方向に対して平行に(110)面を切り出したウエハーの(004)回折によるトポグラフ像を図7(a), (b)に示す。図7(a)は種と結晶の接合部を含むウエハーの像である。結晶中の転位線は白色線として示される。この結晶の中心部に認められる転位線の集中は種と結晶の接合部から引き続いたものであり、その外側は転位線が比較的疎になっており、これは育成初期に取り込まれた気泡に引き続いて発生していた。どちらを源とする転位線も育成方向に伸びており、育成の継続とともにその数は減少する傾向にあった。図7(b)は図7(a)と平行で更に種から約6 mm離れた位置の(110)縦断面を同様に撮影したものである。これには転位線はほとんど認められなかった。これらのX線トポグラフ像から、転位の主要な発生源は結晶育成初期の気泡及び種と結晶の接合部であることが明らかとなった。また、LBOでは(112)面が最稠密面であり、この面がすべり面である可能性が高い。そこで、同一の結晶から(112)面がウエハーに対して垂直に並ぶように切り出したウエハーを用いて(112)回折像を撮影した。図7(c)にその回折像を示す。この写真から、(112)回折像では転位線がほとんど認められない。X線トポグラフにおいて、Burgersベクトルが回折面と平行である場合には転位線の像が得られないことが知られている¹⁹⁾。それゆえ、結晶中に発生した転位はそのほとんどが(112)面内のBurgersベクトルによって生じたものと考えられる。また、図7(a)において転位線は全ての領域で育成方向に対して平行に伸びていることから、引き下げ法では成長界面が平面に近い形状で結晶が成長したと考えられる。

4. まとめ

新しい結晶育成法である引き下げ法によりLBO単結晶の育成を試み、以下のことが明らかとなった。

(1) クラックや気泡を含まないLBO単結晶を引き下げ速度0.75 mm/hと他の育成法に比べて若干速い速度で育成することができた。

(2) 引き下げ速度が速くなるにつれて回転数を上げることにより気泡の取り込みを防ぐことができたが、引き下げ速度が1 mm/h以上になると回転数を40 rpmとしても結晶中心部に

コアの形成が認められた。

(3) この方法で育成したLBO単結晶には小傾角粒界は存在しないが、Cz法と同様 c 軸に関して反転した双晶が稀に発生することが確認された。

(4) 転位線は種との接合部及び成長初期に取り込まれた気泡に引き続いて発生していたが、育成の進行とともにその数は減少しており、品質の向上が認められた。

文 献

- 1) J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, **15**, 190-93 (1962).
- 2) R. W. Whatmore, N. M. Shorrocks, C. O'Hara, F. W. Ainger and I. W. Young, *Elect. Lett.*, **17**, 11-12 (1981).
- 3) Y. Ebata, H. Suzuki, S. Matsumura and K. Fukuta, Proc. 4th Symp. Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto, 1983, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Suppl. 22-2, **22**, 140-42 (1983).
- 4) M. Adachi, T. Shiosaki, H. Kobayashi, O. Ohnishi and K. Kawabata, Proc. IEEE Ultrasonic Symp. (1987) pp. 228-32.
- 5) Y. Anzai, K. Terashima and S. Kimura, *J. Cryst. Growth*, **134**, 235-39 (1993).
- 6) R. Komatsu, S. Uda, K. Hikita and T. Sugihara, Proc. IEEE FCS (1994) pp. 72-77.
- 7) Shi-ji Fan, W. Wang, J.-J. Xiang and J.-X. Xu, *J. Cryst. Growth*, **99**, 811-14 (1990).
- 8) J. Gualtieri, J. A. Koshinski and W. D. Wilber, Proc. IEEE FCS (1992) pp. 724-31.
- 9) R. Komatsu, T. Sugawara, T. Sugihara and S. Uda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5467-70 (1995).
- 10) 神山一司, 村上 慎, 磯上峯男, 第38回人工結晶討論会講演要旨集 (1993) p. 23.
- 11) Shi-ji Fan, Ren-Ying Sun and Jue Wang, Proc. IEEE FCS (1994) pp. 78-84.
- 12) D. H. Yoon, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **144**, 201-06 (1994).
- 13) D. H. Yoon, P. Rudolph and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **144**, 207-12 (1994).
- 14) T. Katsumata, K. Ohshima, K. Oe, M. Hisamoto, T. Ohtaki, H. Konoura and H. Nakagawa, *J. Cryst. Growth*, **125**, 270-80 (1992).
- 15) D. Schwabe and A. Scharmann, *J. Cryst. Growth*, **46**, 125-31 (1979).
- 16) D. Schwabe, A. Scharmann, F. Preisser and R. Oeder, *J. Cryst. Growth*, **43**, 305-12 (1978).
- 17) 黒田登志雄, 大川章哉, 固体物理, **7**, 425-34 (1972).
- 18) 大川章哉, 黒田登志雄, 固体物理, **4**, 185-94 (1969).
- 19) 吉松 満, "金属物理実験室", アグネ (1964) pp. 191-97.