

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6931827号
(P6931827)

(45) 発行日 令和3年9月8日 (2021.9.8)

(24) 登録日 令和3年8月19日 (2021.8.19)

(51) Int. Cl.

F I

C 3 O B 7/10 (2006.01)
C 3 O B 29/38 (2006.01)C 3 O B 7/10
C 3 O B 29/38 D

請求項の数 14 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2017-76804 (P2017-76804)
 (22) 出願日 平成29年4月7日 (2017.4.7)
 (65) 公開番号 特開2018-177566 (P2018-177566A)
 (43) 公開日 平成30年11月15日 (2018.11.15)
 審査請求日 令和2年1月22日 (2020.1.22)

(73) 特許権者 320005154
 日本製鋼所 M & E 株式会社
 北海道室蘭市茶津町 4 番地
 (73) 特許権者 504157024
 国立大学法人東北大学
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号
 (74) 代理人 100091926
 弁理士 横井 幸喜
 (72) 発明者 栗本 浩平
 北海道室蘭市茶津町 4 番地 株式会社日本
 製鋼所 室蘭研究所内
 (72) 発明者 包 全喜
 北海道室蘭市茶津町 4 番地 株式会社日本
 製鋼所 室蘭研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶製造用圧力容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

容器内部で、超臨界状態および／または亜臨界状態のアンモニアの溶媒と原料、鉱化剤および種結晶を用いて結晶を製造する圧力容器であって、

前記圧力容器が、開口を有する容器本体と、前記容器本体の開口を塞ぐカバーと、を有し、

前記圧力容器は、少なくとも露出している内面が、全面において A g が存在していることを特徴とする結晶製造用圧力容器。

【請求項 2】

前記 A g は、前記圧力容器の内面に被覆されていることを特徴とする請求項 1 記載の結晶製造用圧力容器。

【請求項 3】

前記結晶が窒化物結晶であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の結晶製造用圧力容器。

【請求項 4】

前記鉱化剤がフッ素系鉱化剤であり、フッ素の他にハロゲン原子を含まないことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の結晶製造用圧力容器。

【請求項 5】

前記容器本体が筒形状からなり、その内面に A g 製ライナーが配置されていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の結晶製造用圧力容器。

10

20

【請求項 6】

前記容器本体と前記カバーとの間の隙間に配置されるガスケットを有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の結晶製造用圧力容器。

【請求項 7】

前記容器本体と前記カバーの一方または両方は、それぞれの第 1 部材の内面側の一部または全部にそれぞれの第 2 部材が位置しており、各第 2 部材は、各第 1 部材よりも耐食性に優れた材料からなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の結晶製造用圧力容器。

【請求項 8】

前記容器本体と前記カバーとが、Ni 基合金、鉄合金、コバルト基合金のいずれか、またはこれらを組み合わせた合金で構成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の結晶製造用圧力容器。

10

【請求項 9】

前記 Ag が、Ag 製ライナー、Ag 溶接、Ag メッキの 2 以上の組み合わせによって配置されていることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の結晶製造用圧力容器。

【請求項 10】

前記 Ag 製ライナーは、開口を有する圧力容器本体の口元部分まで実装され、厚みが 0.5 mm ~ 20 mm の範囲内であることを特徴とする請求項 9 記載の結晶製造用圧力容器。

20

【請求項 11】

前記 Ag 製ライナーで覆われていない前記圧力容器の露出している内面の一部または全部に、Ag メッキが施されている請求項 9 または 10 に記載の面の結晶製造用圧力容器。

【請求項 12】

前記 Ag 溶接および前記 Ag メッキの外周側に請求項 7 に記載の各第 2 部材が位置し、前記各第 2 部材の外周側に請求項 7 に記載の各第 1 部材が位置していることを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の結晶製造用圧力容器。

【請求項 13】

前記 Ag 溶接は、前記 Ag 製ライナーの口元と圧力容器本体とを接合して Ag 製ライナーと圧力容器本体間の隙間を封止していることを特徴とする請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の結晶製造用圧力容器。

30

【請求項 14】

前記 Ag メッキは圧力容器本体の内、Ag 製ライナー及び Ag 溶接部以外の部分及びカバー、ガスケットの内面に実施され、メッキ層の厚みが 10 μm ~ 1000 μm であることを特徴とする請求項 9 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の結晶製造用圧力容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、超臨界状態および / または亜臨界状態のアンモニアの溶媒と原料、鉱化剤および種結晶を用いて結晶を製造する結晶製造用圧力容器に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

アモノサルマル法は、超臨界状態または亜臨界状態のアンモニアを溶媒として用いた結晶製造法であり、特に高い純度の周期表第 13 族元素の窒化物結晶を製造する際に有用な方法として知られている。

この方法による製造に際しては、溶媒、原料、種結晶を結晶製造圧力容器に入れて密封し、結晶製造圧力容器を加熱することにより高温域と低温域を形成させ、この温度差により溶媒中に溶解させた原料を種結晶上へ再結晶させる。例えば、原料である GaN 多結晶を超臨界アンモニア中に溶解させ、種結晶である GaN 単結晶上へ再結晶させることにより所望の結晶を製造することができる。GaN などの原料は臨界状態または亜臨界状態の

50

アンモニアに対する溶解度が極めて小さいため、溶解度を向上させて結晶成長を促進させるために鉍化剤を添加する。鉍化剤はハロゲン化アンモニウム (NH_4X 、 $\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I) を代表される酸性鉍化剤と、アルカリアミド (NH_2X 、 $\text{X} = \text{Li}$ 、 Na 、 K) に代表される塩基性鉍化剤に分類される。鉍化剤を含む超臨界状態または亜臨界状態のアンモニア環境は極めて苛酷な腐食環境であり、容器構造材料の腐食による容器安全性の低下や製造結晶への金属不純物の混入などが課題として存在する。

【0003】

上記課題の対策として、溶媒に接する圧力容器の内面に耐食性に優れた別の材料を耐食部として用いたり、場合によっては圧力容器内部にカプセルなどの反応容器を用いたりすることが提案されている。

例えば、特許文献1～3ではNi基合金を耐食部の材料として用いている。

特許文献4ではフッ素含有皮膜を耐食部として用いている。

特許文献5ではAu、Ag、Cu、Ptなどの可鍛性金属のカプセルを耐食部として用いている。

特許文献6ではPt、Ir、Pt-Ir合金などを耐食部として用いている。

特許文献7ではPt、Ir、Au、Ti、V、Zr、Nb、Ta、W及びその合金などを耐食部として用いている。

特許文献8では、シールド部以外でアンモニアに触れる部分を、貴金属でライニング又はコーティングすることが好ましいとされ、貴金属としては、白金(Pt)、金(Au)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、銀(Ag)、及びこれらの元素を主成分とする合金が挙げられている。中でも、耐侵食性に優れるという観点から、白金、イリジウム又はこれらの合金が好ましいとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-56320号公報

【特許文献2】特開2010-222247号公報

【特許文献3】特開2015-140288号公報

【特許文献4】特開2013-203652号公報

【特許文献5】特表2006-513122号公報

【特許文献6】特開2006-193355号公報

【特許文献7】特開2012-017212号公報

【特許文献8】再公表2012/176318号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1～4のNi基合金やフッ素含有皮膜の場合、鉍化剤を含むアンモニア環境の腐食を十分に防止できない。

特許文献5のAu、Ag、Cu、Ptなどの可鍛性金属のカプセルを耐食部として用いた場合、上記金属は柔らかいためカプセルの形状変形などにより、長時間繰り返し使用できないという問題がある。

また、特許文献6～8では、主にPtやIrのライナーを耐食材として用いており、鉍化剤を含むアンモニア環境の腐食を防止できるものの、Ptは高価であることから、容器製造コストの上昇につながる。また、PtはGaとの合金化により反応層が形成されることが明らかになっており、長期の使用では脆化し破壊する危険性がある。また、その他の貴金属については具体的な使用が示されていない。

【0006】

この発明は上記のような従来技術の課題解決を図ることを目的とし、耐食性が高くかつ長時間繰り返し使用可能な結晶製造用圧力容器を提供することを目的の一つとする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の結晶製造用圧力容器のうち、第1の形態は、容器内部で、超臨界状態および/または亜臨界状態のアンモニアの溶媒と原料、触媒剤および種結晶を用いて結晶を製造する圧力容器であって、前記圧力容器が、開口を有する容器本体と、前記容器本体の開口を塞ぐカバーと、を有し、前記圧力容器は、少なくとも露出している内面が、全面においてA gが存在していることを特徴とする。

【0008】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記A gは、前記圧力容器の内面に被覆されていることを特徴とする。

10

【0009】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記結晶が窒化物結晶であることを特徴とする。

【0010】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記触媒剤がフッ素系触媒剤であり、フッ素の他にハロゲン原子を含まないことを特徴とする。

【0012】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記容器本体が筒形状からなり、その内面にA g製ライナーが配置されていることを特徴とする。

【0013】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記容器本体と前記カバーとの間の隙間に配置されるガスケットを有することを特徴とする。

20

【0014】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記容器本体と前記カバーの一方または両方は、それぞれの第1部材の内面側の一部または全部にそれぞれの第2部材が位置しており、各第2部材は、各第1部材よりも耐食性に優れた材料からなることを特徴とする。

【0015】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記容器本体と前記カバーとが、Ni基合金、鉄合金、コバルト基合金のいずれか、またはこれらを組み合わせた合金で構成されていることを特徴とする。

30

【0016】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記A gが、A g製ライナー、A g溶接、A gメッキの1または2以上の組み合わせによって配置されていることを特徴とする。

【0017】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記A g製ライナーは、開口を有する圧力容器本体の口元部分まで実装され、厚みが0.5mm~20mmの範囲内であることを特徴とする。

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記A g製ライナーで覆われていない前記圧力容器の露出している内面の一部または全部に、A gメッキが施されている。

40

【0018】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記A g溶接および前記A gメッキの外周側に請求項8に記載の各第2部材が位置し、前記各第2部材の外周側に請求項8に記載の各第1部材が位置していることを特徴とする。

【0019】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記A g溶接は、前記A g製ライナーの口元と圧力容器本体とを接合してA g製ライナーと圧力容器本体間の隙間を封止していることを特徴とする。

50

【 0 0 2 0 】

他の形態の結晶製造用圧力容器は、前記形態の本発明において、前記 A g メッキは圧力容器本体の内、A g 製ライナー及び A g 溶接部以外の部分及びカバー、ガスケットの内面に実施され、メッキ層の厚みが $10\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

以上のように、この発明によれば圧力容器内面を全面において A g が位置する構造とすることで、圧力容器内面の腐食が防止され、本体、カバー、ガスケットなどからの不純物の混入を防止し、高い純度の結晶を製造することが可能となる。また、その構造においてカプセル方式を用いないことで耐食部の変形問題が解決され、長時間繰り返し使用が可能になる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 2 】

【図 1】本発明の第 1 の実施形態の結晶製造用圧力容器を示す縦断面図である。

【図 2】同じく、第 1 の実施形態の変更例を示す縦断面図である。

【図 3】同じく、第 1 の実施形態における口元周辺を示す拡大縦断面図である。

【図 4】本発明の第 2 の実施形態の結晶製造用圧力容器を示す縦断面図である。

【図 5】同じく、第 2 の実施形態の変更例の縦断面図を示す図である。

【図 6】本発明の第 3 の実施形態の結晶製造用圧力容器を示す縦断面図である。

【図 7】同じく、第 3 の実施形態の変更例を示す縦断面図である。

20

【図 8】同じく、第 3 の実施形態における口元周辺を示す拡大縦断面図である。

【図 9】本発明の実施例における腐食試験後の E P M A 分析結果を示す図面代用写真である。

【図 10】アモノサーマル法における一般的な結晶製造装置の概略を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

以下、この発明の実施形態を添付図面に基づいて説明する。

図 10 はフッ素酸化物を用いたアモノサーマル法における一般的な結晶製造装置の概略を示すものであり、細部は省略している。

結晶製造用圧力容器 200 は縦に配置され、高さ方向中央にバッフル板 201 が配置されて内部空間が上方の原料充填領域 202 と下方の結晶成長領域 203 に区画されている。原料充填領域 202 に原料 211 が配置され、結晶成長領域 203 に種結晶 213 が配置されて結晶製造を行う。

30

【 0 0 2 4 】

結晶製造用圧力容器 200 の外周外部には、周状に電気炉 205 が配置され、結晶製造用圧力容器 200 には熱電対 204 が取り付けられている。また、結晶製造用圧力容器には、導管 207 が接続され、該導管 207 には高圧バルブ 206 が介設されている。また、導管 207 には、導管 207 内の圧力を測定する圧力計 208 が設けられている。

結晶製造用圧力容器 200 は、熱電対 204 で温度を測定しつつ電気炉 205 で加熱する。内部空間は、高温・高圧の系として容器の上部と下部に温度差を設け、この温度差により溶媒への原料の結晶溶解度の差を利用して結晶製造を行う。

40

【 0 0 2 5 】

(実施形態 1)

次に、本実施形態における結晶製造用圧力容器の詳細について図 1 ~ 図 3 に基づいて説明する。

結晶製造用圧力容器 1 は、有底筒状の圧力容器本体 10 と、圧力容器本体 10 の上部にある開口 100 を塞ぐカバー 11 とを有しており、開口 100 の口元部 101 上面とカバー 11 の内周側縁部下面との間に小円筒形状の金属ガスケット 12 を介在させている。ガスケット 12 は、強度やシール性を考慮してニッケル・クロム系合金やニッケル・クロム・モリブデン系合金で構成することができる。以下の説明では、結晶製造用圧力容器 1 の

50

軸心を縦にした状態で構成を説明する。

【 0 0 2 6 】

圧力容器本体 1 0 の上端側の外周面側と、カバー 1 1 の下端側の外周面側にはそれぞれフランジが設けられており、これらフランジを上下方向両外側から挟み込むクランプ 1 3 によって圧力容器本体 1 0 とカバー 1 1 とが固定されている。

またガスケット 1 2 は、小円筒形状の外周面側に外方に突出する環状突部 1 2 A を有しており、環状突部 1 2 A は、口元部 1 0 1 上面とカバー 1 1 の下面との間の隙間に挿入され、クランプ 1 3 の固定により、口元部 1 0 B の内面および上面とカバー 1 1 の縁部内面および下面とにそれぞれ密着して上記隙間を封止する。

【 0 0 2 7 】

圧力容器本体 1 0 は、本体第 1 部材 1 0 A によって全体の有底筒形状が構成されており、口元部 1 0 1 において、本体第 1 部材 1 0 A の内周面側と上面側とにそれぞれ互いに連なった環状の凹部が設けられ、この凹部に環状の本体第 2 部材 1 0 B が嵌め込まれている。本体第 1 部材 1 0 A の露出した内周面と本体第 2 部材 1 0 B の露出した内面とは、内周面および上面で面一となる形状を有している。したがって、圧力容器本体 1 0 では、口元部側においてのみ本体第 2 部材 1 0 B が位置している。

【 0 0 2 8 】

また、カバー 1 1 は、全体形状を構成するカバー第 1 部材 1 1 A を有し、カバー第 1 部材の中央に上下に貫通する導管 1 1 0 を有している。カバー第 1 部材 1 1 A の下面の内側領域に環状溝を有し、この環状溝と導管 1 1 0 の内周面側とにカバー第 2 部材 1 1 B が設けられている。カバー第 1 部材 1 1 A の内側下面のカバー第 2 部材 1 1 B と、その外周側のカバー第 1 部材 1 1 A の下面とは面一の形状を有している。

【 0 0 2 9 】

なお、通常は、本体第 1 部材 1 0 A とカバー第 1 部材 1 1 A に高温強度および耐食性を有する材料を使用し、本体第 2 部材 1 0 B とカバー第 2 部材 1 1 B には、それぞれの第 1 部材よりも耐食性に優れた材料を使用する。圧力容器本体 1 0 とカバー 1 1 とには、Ni 基合金、鉄合金、コバルト基合金のいずれか、またはこれらを組み合わせた合金で構成することができる。

【 0 0 3 0 】

圧力容器本体 1 0 では、筒穴内に、その内周面および底面に沿った有底筒形状の Ag 製ライナー 1 4 が嵌め込まれて実装されており、Ag 製ライナー 1 4 の上端は、圧力容器本体 1 0 の口元部 1 0 1 付近にまで伸張している。Ag 製ライナー 1 4 の上端は、口元部 1 0 1 の上端からやや下方の位置にまで延伸しており、Ag 製ライナー 1 4 の上端部の外周側には、本体第 2 部材 1 0 B が位置している。これにより、Ag 製ライナー 1 4 の上端側付近は、その外側で本体第 2 部材 1 0 B に接触する。なお、Ag 製ライナーの厚さは特に限定されるものではないが、例えば、0.5 mm ~ 2.0 mm の厚さとすることができる。望ましくは、1 mm から 5 mm である。厚さが薄すぎると、ライナーが破れるなどした場合に、外側の材料の腐食を招く。一方、厚さが厚すぎると、(1) Ag ライナーを製造するのが難しくなるのと製造コストが増大する、(2) 口元を封止する Ag 溶接が難しくなる、(3) 厚いと剛性が高くなりすぎて変形しづらく、Ag ライナーを本体に組み込むときにかなりの精度を要求されるなどの問題が生じる。

Ag ライナーは製作がしやすく、本体の口元に接合しやすさとコスト面を考慮すると望ましい形態である。

【 0 0 3 1 】

Ag 製ライナー 1 4 は、その上端面と本体第 2 部材 1 0 B との間の領域に Ag 溶接部 1 5 が上盛形成されている。Ag 溶接部 1 5 は、Ag 製ライナー 1 4 の外周端面と本体第 2 部材 1 0 B 内面との間の領域で、両者間の隙間端部を基準にして 0.5 mm ~ 2.0 mm の厚さを有しているのが望ましく、さらに 1 ~ 5 mm の厚さを有しているのが一層望ましい。この Ag 溶接部 1 5 によって Ag 製ライナー 1 4 の外周端面と本体第 2 部材 1 0 B との間の隙間を封止して隙間において腐食が進行するのを防止する。

10

20

30

40

50

なお、A g 溶接の方法は特に限定されるものではないが、A g ワイヤーを用いた T I G 溶接などによって行うことができる。

【 0 0 3 2 】

なお、A g 製ライナー 1 4 の外周側に本体第 2 部材 1 0 B を配置するのは、A g 溶接部などが破れた際にその外側で腐食が進行するのを阻止するためである。この実施形態では、A g 製ライナー 1 4 の口元周辺において本体第 2 部材 1 0 B が配置されているが、後述する実施形態のように、本体第 1 部材 1 0 A の内周側全体を略覆うように、本体第 2 部材 1 0 B を配置するようにしてもよく、本体第 2 部材を配置しない構成としてもよい。本体第 1 部材 1 0 A の内周側に本体第 2 部材 1 0 B を配置する方法については特に限定されるものではなく、ライニングなどの適宜の方法を用いることができる。

10

【 0 0 3 3 】

また、結晶製造用圧力容器 1 では、A g 製ライナーで覆えない部分は、少なくとも露出している内面に A g メッキすることができ。具体的には、圧力容器本体 1 0 の口元部 1 0 1 で、A g 溶接で覆っていない筒穴内周面の先端縁に位置する本体第 2 部材 1 0 B の表面に、周状に A g メッキ 1 6 A を施す。また、同様にカバー 1 1 の下面に位置するカバー第 2 部材 1 1 B 内面および導管 1 1 0 内周面にあるカバー第 2 部材 1 1 B の内面に A g メッキ 1 6 C を施す。この際には、少なくとも露出する内面に A g メッキを施せばよい。さらに、ガスケット 1 2 の表面全体に A g メッキ 1 6 B を施す。なお、ガスケット 1 2 においては、内周面にのみ A g メッキを施すようにしてもよい。ガスケット 1 2 の表面全体に A g メッキを施す場合は、メッキ部位の選定が不要であるためメッキ作業を容易に行うことができるとともに、ガスケット 1 2 の内周面の縁側でメッキが破れるなどの状態が生じた場合でも、外周側に腐食が進行するのを A g メッキで抑制することができる。なお、A g メッキの外側には、それぞれの第 2 部材が位置しており、万が一 A g メッキが破損などした場合には、腐食が進展するのを抑制することができる。

20

【 0 0 3 4 】

さらに、ガスケット 1 2 の外周面端縁と、各第 2 部材との境界位置では、ガスケット 1 2 の外周側に至るように各第 2 部材上の A g メッキの領域が伸びているのが望ましい。これにより各第 2 部材の表面が確実に A g で被覆されて腐食を抑制することができる。

A g メッキは、メッキ層の厚みを $10\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ とするのが望ましく、さらに $30\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ とするのが一層望ましい。A g メッキ層の長時間使用と A g メッキ層の品質を考慮して厚みを選定することができる。

30

なお、本発明としてはメッキの方法が特に限定されるものではなく、既知の方法を適宜採用することができる。

【 0 0 3 5 】

次に、図 2 は、実施形態 1 における変形例の結晶製造用圧力容器 1 A を示すものである。なお、前記で説明した実施形態 1 と同様の構成については同一の符号を付して、その説明を、省略または簡略化する。

この形態では、圧力容器の大きさを考慮し、容器本体 1 0 の底部は止まり穴形状だけでなく貫通させブリッジマン様式にてシールにする構造にすることが可能である。具体的には圧力容器本体 1 0 の底部を開口させて開口にブリッジマンシール 1 9 を嵌入したものである。

40

ブリッジマンシール 1 9 の上方側には、A g ライナー 1 4 の底部を囲む本体第 2 部材 1 8 A 有しており、ブリッジマンシール 1 9 の上端部の外周側側面は本体第 1 部材 1 0 A と接触している。また、その下方では、ブリッジマンシール 1 9 の外周側において、本体第 1 部材 1 0 A との間に、本体第 2 部材 1 8 B が設けられている。

【 0 0 3 6 】

図 1 ~ 図 3 に示した結晶製造用圧力容器は以下の特徴を有している。

(a) 圧力容器は本体、カバー、ガスケットで構成されている

(b) 圧力容器の内面は A g 製ライナーや A g ワイヤーを用いた A g - T I G 溶接、A g メッキの組み合わせによって被覆されている

50

(c) A g 製ライナーは圧力容器本体の口元部分まで実装され、厚みが 0 . 5 m m ~ 2 0 m m、望ましくは 1 m m ~ 5 m m であること

(d) A g ワイヤーを用いた A g - T I G 溶接は実装した A g 製ライナーの口元と圧力容器本体とを封止していること

(e) A g メッキは圧力容器本体の内 A g 製ライナー及び A g ワイヤーを用いた A g - T I G 溶接部以外の部分及びカバー、ガスケットの内面 (A g 製ライナーを実装しにくい場所) に実施され、メッキ層の厚みが 1 0 μ m ~ 1 0 0 0 μ m 望ましくは 3 0 μ m ~ 2 0 0 μ m であること

【 0 0 3 7 】

本発明の実施形態では、圧力容器本体の少なくとも露出する内面は、 A g 製ライナーや A g 溶接部、 A g メッキの組み合わせによってすべて A g で被覆されている。

容器本体 1 0 の溶媒に接する内面の耐食は、上記のような構成以外にも、内面すべてを A g 溶接による被覆、 A g メッキによる被覆及びその組み合わせという構成でも構わない。

結晶製造用圧力容器における材料は、 N i 基合金、鉄合金、コバルト基合金のいずれか、またはこれらの組み合わせた合金で構成することができるが、これら材料は、超臨界 (亜臨界) アンモニアによって相当程度腐食される。しかし、 A g で被覆することで腐食を効果的に防止することができる。耐食部を N i 基合金などで構成すると、結晶の育成中に不純物が結晶に入るなどの問題が生じる。また、 A g 溶接部、 A g メッキでは、 A g 製ライナーよりも損傷が生じやすいので、その外側にはそれぞれ第 2 部材を配置している。

また、圧力容器の内面において、その一部のみに A g を配置するのは望ましくない。結晶育成中は超臨界状態および / または亜臨界状態のアンモニアの溶媒は圧力容器 (本体、ガスケット、カバー) の内面すべてに接触する。例えば圧力容器において本体のみに A g を配置し、ガスケット、カバーの内面に A g が存在しなかった場合は露出した部分から製造結晶への金属不純物の混入などが起こる。したがって、圧力容器内において、露出している内面が、全面において A g が存在していることが必要である。

【 0 0 3 8 】

なお、 A g は、鉍化剤がフッ素系であり、フッ素の他にハロゲン原子を含まない場合に顕著な耐食性を示す。鉍化剤に C l、B r、I を含む場合には、溶解を完全に防止することは難しい。また、耐食部を P t など で構成すると、高価であるとともに、 G a との合金化で長期使用に問題が生じる。また、 A g カプセルを用いると柔らかいため圧力により容易に変形し、長期の使用は困難となる。

【 0 0 3 9 】

本実施形態では、鉍化剤をフッ素のみを含むものに限定し、圧力容器の内面を全面 A g が存在する構造とすることで耐食性が高くかつ長時間繰り返し使用可能な窒化物結晶製造用圧力容器を作製可能とする。

【 0 0 4 0 】

本発明の実施形態では、溶媒には超臨界状態および / または亜臨界状態のアンモニアを用い、鉍化剤はフッ素系鉍化剤であって、フッ素以外のハロゲン原子を含まない。すなわち、ハロゲン原子として、フッ素原子のみを含む鉍化剤が用いられる。このようなフッ素原子のみを含む鉍化剤例としては、フッ化アンモニウム、フッ化水素、三フッ化窒素、およびフッ化ガリウム、フッ化アルミニウムなどの金属のフッ化物などが例示される。このうち、好ましくは、フッ化アンモニウム、フッ化ガリウム、フッ化アルミニウムであり、さらに好ましくはフッ化アンモニウム、フッ化ガリウムである。

また、鉍化剤としてフッ素のみを含む場合に A g が優れた耐食性を示す。他のハロゲンを含むと A g は溶解してしまう。すなわち、鉍化剤としてフッ素以外のハロゲン原子を含まないことが重要である。

【 0 0 4 1 】

超臨界状態または亜臨界状態にする結晶育成用反応容器内の温度範囲は、下限値が通常 1 5 0 以上、好ましくは 2 0 0 以上、特に好ましくは 3 0 0 以上であり、上限値が

10

20

30

40

50

通常 800 以下、好ましくは 700 以下、特に好ましくは 625 以下である。好ましい温度範囲は 150 ~ 800 、より好ましくは 200 ~ 700 、さらに好ましくは 300 ~ 625 である。また、オートクレーブ内の圧力範囲は、下限値が通常 20 MPa 以上、好ましくは 30 MPa 以上、さらに好ましくは 50 MPa 以上、特に好ましくは 80 MPa 以上であり、上限値が通常 500 MPa 以下、好ましくは 400 MPa 以下、さらに好ましくは 300 MPa 以下、特に好ましくは 200 MPa 以下である。好ましい圧力範囲は、20 ~ 500 MPa より好ましくは 50 ~ 300 MPa、さらに好ましくは 80 ~ 200 MPa である。

【0042】

この状態で結晶製造用圧力容器を数時間から数百日保持することで結晶製造用反応容器の下部と上部の温度差により結晶製造用反応容器内に下部から上部への対流が生じ、下部に配置した原料物質の溶解と上部の種結晶からの結晶成長が生じる。結晶製造用反応容器上部も下部に比べて温度が低い、上記記載の超臨界、亜臨界状態であり、結晶育成用反応容器の圧力容器本体 10 とカバー 11 とガスケット 12 近傍も同様の状態となっている。

10

【0043】

結晶製造用反応容器内部は、上記のように超臨界または亜臨界状態のアンモニア雰囲気となり、特にシール性の点から白金、金、イリジウム、タングステン、モリブデンなどの耐食材料のライニングが難しいガスケット 12 からの腐食による溶媒への不純物の混入および結晶品質の低下防止に効果がある。

20

【0044】

(実施形態 2)

次に、他の実施形態 2 およびその変形例を図 4、5 に基づいて説明する。なお、上記実施形態と同様の構成については、同一の符号を付して説明を省略または簡略化する。

前記実施形態の圧力容器本体 10 では、本体第 1 部材 10A の内面の一部にのみ Ag 製ライナーを配置したが、この実施形態の結晶製造用圧力容器 2 の圧力容器本体 20 では、有底筒状の本体第 1 部材 20A の内面の略全面（上端部を除いて）、すなわち内周面および底面において有底筒形状の本体第 2 部材 20B が設けられている。この実施形態では、Ag 製ライナー 14 のいずれの箇所でも損傷などを生じて、その外周側には本体第 2 部材 20B が位置しているので腐食の進展を抑制することができる。

30

図 5 は、圧力容器本体 20 の底部にブリッジマンシール 19 を設けた結晶製造用圧力容器 2A の構成を示すものである。

なお、実施形態 1、2 では、それぞれの第 2 部材は、一つの材料として説明したが、第 2 部材を、材料の異なる複数の層で構成することも可能である。

【0045】

(実施形態 3)

上記各実施形態では、Ag 製ライナー 14 の外周側とカバー 11 の下面側にそれぞれ第 2 部材を配置するものとして説明したが、本発明としては、いずれかまたは両方の第 2 部材を配置しない構成にすることができる。

図 6 ~ 8 は、圧力容器本体 10 の本体第 1 部材 30 の内側に直接 Ag 製ライナー 14 を配置し、カバー 11 を第 1 部材でのみ構成した形態の結晶製造用圧力容器 3 を示している。

40

Ag 溶接部 15 は、Ag 製ライナー 14 の上端面と、本体第 1 部材 30 の内面との間で溶接されている。

この実施形態では、Ag 製ライナーや Ag メッキに損傷などが生じた場合には、圧力容器本体 10 やカバー 11 の内面に損傷を与える可能性があるが、それまでに Ag 製ライナーや Ag メッキなどによって耐食は図られているため、問題の発生を小さくすることができる。また、Ag 製ライナーの厚さを、本体第 2 部材を用いる場合よりも相対的に厚くしたり、メッキの厚さを厚くしたりすることで、損傷の発生を遅らせることができる。また、結晶製造条件の相違などによっては、この実施形態 3 によっても課題を発生することな

50

く使用することが可能になる。

図7は、圧力容器本体10の底部にブリッジマンシール19を設けた結晶製造用圧力容器3Aの構成を示すものであり、図8は、図6、7における口元部周辺の拡大断面図である。

【実施例】

【0046】

表面にAgを被覆した材料と、表面にPtを被覆した材料とを供試材として用意し、アモノサーマル法を模擬して、上部温度575 / 下部温度625、圧力100MPa、鉍化剤種類：フッ化アンモニウム、時間72時間の条件で試験を行った。

その結果、図9の写真に示すように、Agで被覆した材料では、Agにおける損傷は見られなかったが、Ptを被覆した材料では、PtとGaが反応して合金化することが確認された。

10

【0047】

以上、本発明について上記実施形態に基づいて説明を行ったが、本発明は、上記説明の内容に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りは、本実施形態に記載された内容に適宜の変更を加えることができる。

【符号の説明】

【0048】

1、1A、2、2A、3、3A 結晶製造用圧力容器

10 圧力容器本体

20

10A 本体第1部材

10B 本体第2部材

11 カバー

11A カバー第1部材

11B カバー第2部材

12 ガスケット

14 Ag製ライナー

15 Ag溶接部

16A Agメッキ

16B Agメッキ

30

16C Agメッキ

20 圧力容器本体

20A 本体第1部材

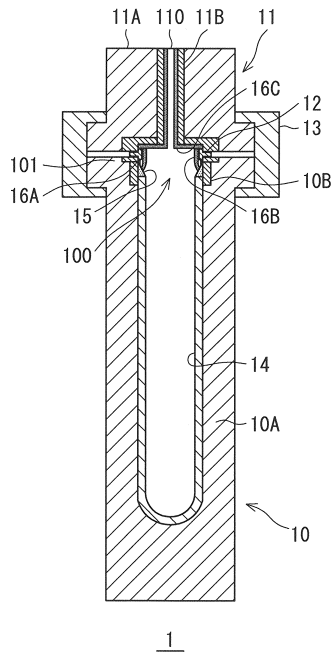
20B 本体第2部材

30 本体第1部材

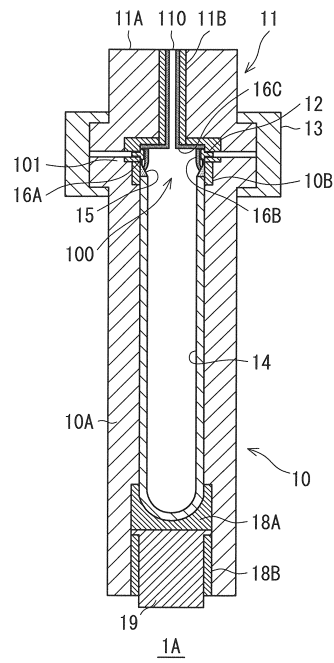
100 開口

101 口元部

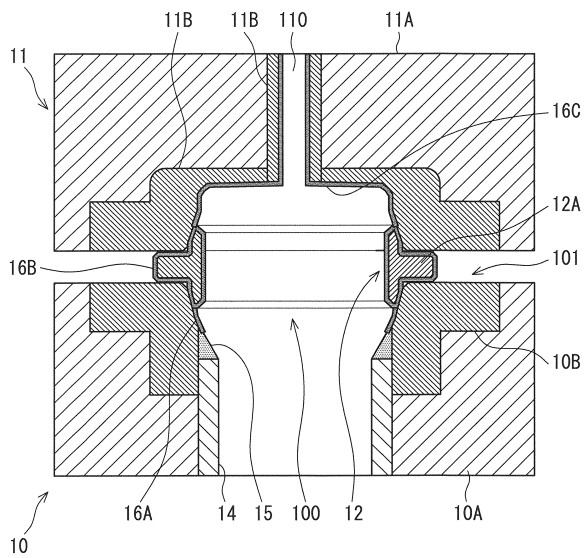
【 図 1 】



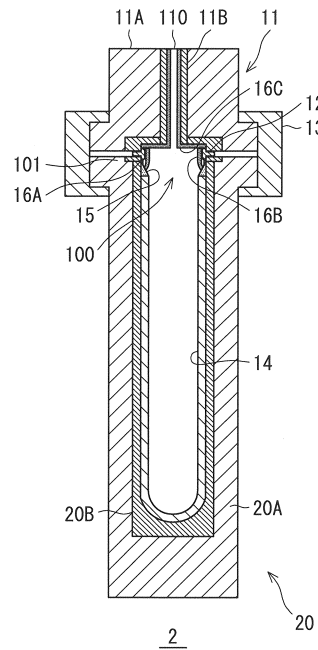
【圖 2】



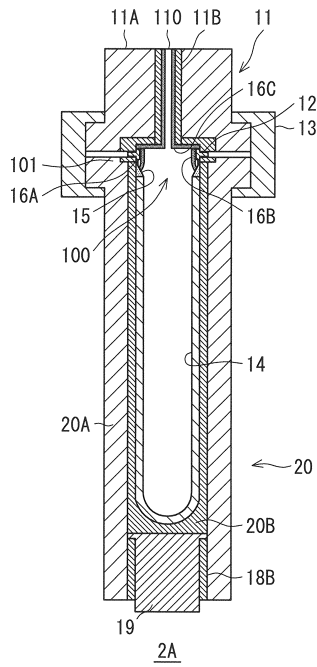
【圖 3】



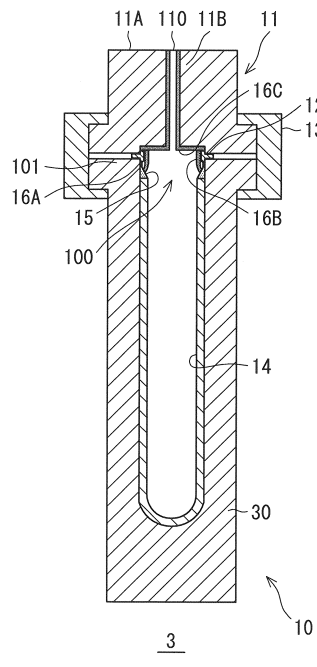
【 図 4 】



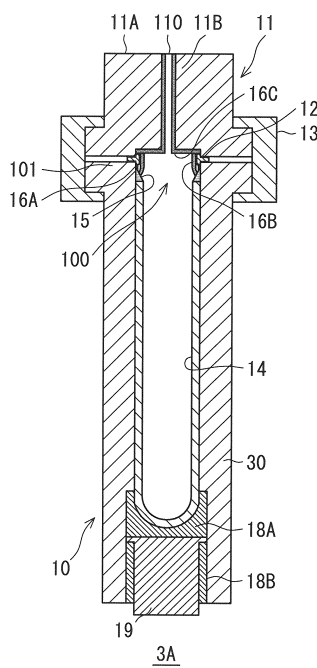
【図 5】



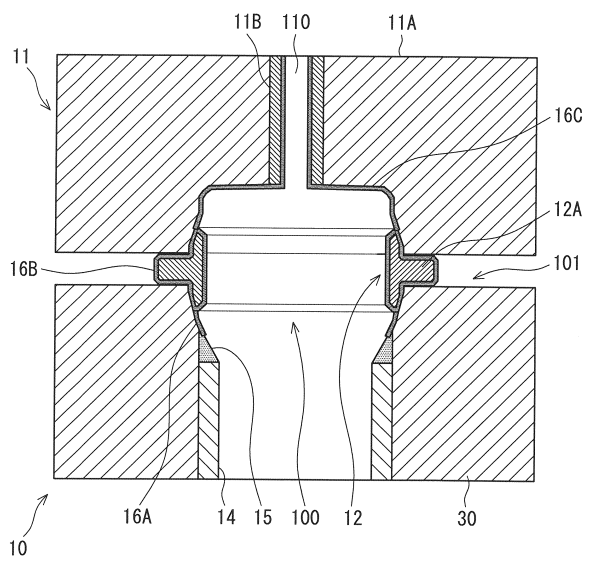
【図 6】



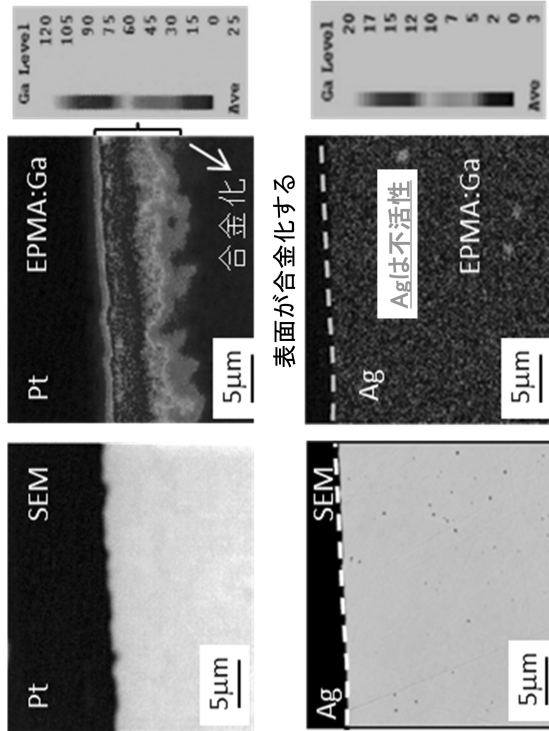
【図 7】



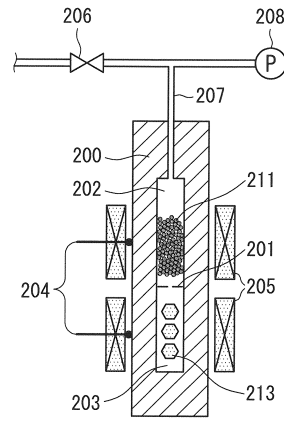
【図 8】



【図 9】



【図 10】



図面代用写真

フロントページの続き

- (72)発明者 植田 睦男
北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所 室蘭製作所内
- (72)発明者 笹川 雄二
北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所 室蘭製作所内
- (72)発明者 森元 雅也
北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所 室蘭製作所内
- (72)発明者 石黒 徹
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
- (72)発明者 秩父 重英
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

審査官 山本 一郎

- (56)参考文献 特開2015-040170(JP,A)
特開2012-171863(JP,A)
特開2006-193355(JP,A)
国際公開第2012/176318(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 7/10
C30B 29/38