(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-143782
(P2010-143782A)
(43)公開日　平成22年7月1日(2010.7.1)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C30B 11/00	(2006.01)	C30B 11/00	Z	4G077
C30B 29/30	(2006.01)	C30B 29/30	A	

審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 24 頁）

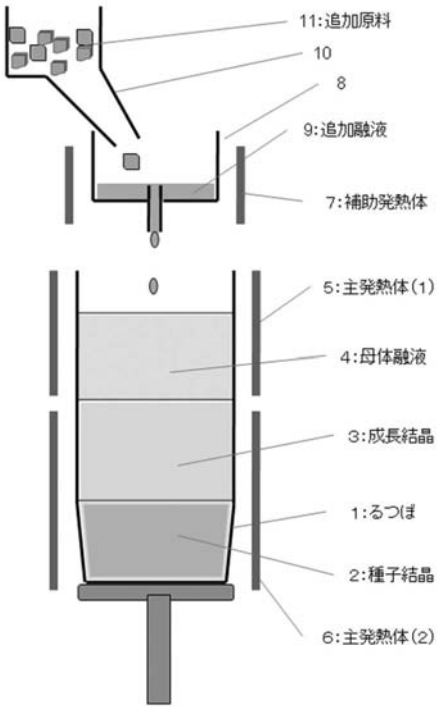
(21)出願番号　特願2008-321825 (P2008-321825)
(22)出願日　平成20年12月18日 (2008.12.18)

(71)出願人　504180239
国立大学法人信州大学
長野県松本市旭三丁目１番１号
(71)出願人　503098724
株式会社オキサイド
山梨県北杜市武川町牧原１７４７番地１
(72)発明者　千川　圭吾
長野県長野市若里四丁目１７番１号　国立大学法人信州大学工学部内
(72)発明者　古川　保典
山梨県北杜市武川町牧原１７４７番地１
株式会社オキサイド内
(72)発明者　松村　禎夫
山梨県北杜市武川町牧原１７４７番地１
株式会社オキサイド内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】大形で均一組成、歪みの小さな分解溶融型あるいは非調和組成物質の単結晶を高い歩留まりで成長させる方法を提供する。
【解決手段】成長結晶３の形状を規定する容器１内に種子結晶２と成長結晶３の大部分または一部となる組成の初期原料を収納し、るつぼ１を加熱して初期原料の全てと種子結晶２の一部を加熱融解して初期融液４とし、その後未融解種子結晶部２を種子として結晶成長を開始（種子付け）し、融液４を徐々に一方向から凝固させて所望の組成および形状の単結晶３を成長させる結晶成長方法において、初期融液４の組成と異なる組成の追加融液９を結晶成長工程で連続的にまたは間欠的にあるいは一時的に追加する方法と手段を適用して、初期原料融解と種子付け工程、結晶本体成長工程、結晶成長終了工程全ての結晶成長工程で必要かつ最適な融液組成を実現し一方向凝固結晶成長を実現する。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
成長結晶の形状を規定する容器（以下るつぼと呼称）内に種子結晶と、成長結晶の大部分または一部となる組成の原料（初期原料）を収納し、該るつぼを加熱して該初期原料の全てと種子結晶の一部を融解して初期融液とし、その後未融解種子結晶部を種子として該初期融液を徐々に凝固させて所望の組成および形状の単結晶を成長させる結晶成長方法において、初期融液の組成と異なる組成の一定量の追加原料を間欠的にまたは連続的に、あるいは一度にるつぼ内融液に追加する手段を備えたことを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項２】
請求項１において、単結晶を成長させる装置が、ほぼ垂直軸対称性のるつぼおよび発熱体を適用し、該るつぼ下部に配置した種子結晶側から上部融液側に向かって一方向凝固する結晶成長形態であることを特徴とする融液組成制御一方向凝固法結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項３】
請求項１乃至２において、種子結晶がニオブ酸カリュウム（$KNbO_3$）またはタンタル酸カリュウム（$KTaO_3$）等で代表される分子式ABO_3で示され、かつ分解溶融型の固溶体結晶であって、初期原料組成が$A_{1+x}B_{1-x}O_3$（$0 \leqq x < 0.2$）で、追加原料組成が$A_{1-x}B_{1+x}O_3$（$0 \leqq x \leqq 0.2$）であり、初期原料の融解終了時あるいは融解終了直前または直後の状況下において、連続的あるいは間欠的、もしくは一度に該追加原料をるつぼ内融液に追加する工程を有することを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項４】
請求項３において、追加原料を追加して種子付け工程を終了し、その後の結晶本体成長工程において、前期追加原料とは異なる第２の追加原料組成（$A_{1-x}B_{1+x}O_3$（$0 \leqq x \leqq 0.02$））の固体または融液を結晶成長の進行と連動させて連続的あるいは間欠的にるつぼ内融液に追加する工程を有することを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項５】
請求項３または請求項４において、各々の結晶成長終了工程において、各々の結晶成長工程歴に応じて最適な第３の追加原料組成（$A_{1+x}B_{1-x}O_3$（$0 \leqq x \leqq 0.2$））の融液をるつぼ内融液に追加する工程を有することを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項６】
請求項１乃至２において、種子結晶が分子式$A_3B_5C_{0.5}D_{0.5}O_{14}$で示され、かつ分解溶融型の三元系あるいは擬三元系酸化物の固溶体結晶であることを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項７】
請求項６において、Ａがランタン、Ｂがガリウム、ＣおよびＤが珪素であり、初期原料組成が化学式$La_3Ga_5SiO_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態で、追加原料組成が化学式$La_3Ga_5SiO_{14}$から該過剰成分を差し引いた状態であり、初期原料の融解終了時あるいは融解終了直前または直後の状況下において、連続的あるいは間欠的、もしくは一度に該追加原料をるつぼ内融液に追加する工程を有することを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項８】
請求項７において、追加原料を追加して種子付け工程を終了し、その後の結晶本体成長工程において、前記追加原料とは異なる、該結晶の化学式$La_3Ga_5SiO_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態の、最適な第２の追加原料組成の固体または液体を結晶成長の進行と連動させて連続的あるいは間欠的にるつぼ内融液に追加する工程を有することを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。

【請求項９】
請求項７または請求項８において、各々の結晶成長工程履歴に応じて、化学式$La_3Ga_5SiO_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態の、最適な第３の追加原料組成の融液をるつぼ内融液に追加する工程を有することを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項１０】
請求項６において、Ａがランタン、Ｂがガリウム、Ｃがガリウム、Ｄがタンタルであり、初期原料組成が化学式$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態で、追加原料組成が化学式$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$から該過剰成分を差し引いた状態であり、初期原料の融解終了時あるいは融解終了直前または直後の状況下において、連続的あるいは間欠的、もしくは一度に該追加原料をるつぼ内融液に追加する工程を有することを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項１１】
請求項１０において、追加原料を追加して種子付け工程を終了し、その後の結晶本体成長工程において、前記追加原料とは異なる、化学式$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態の、最適な第２の追加原料組成の固体または液体を結晶成長の進行と連動させて連続的あるいは間欠的にるつぼ内融液に追加する工程を有することを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項１２】
請求項１０または請求項１１において、各々の結晶成長工程履歴に応じて、化学式$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態の、最適な第３の追加原料組成の融液をるつぼ内融液に追加する工程を有することを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。
【請求項１３】
請求項１０乃至１２において、結晶構成成分の一部をアルミニウムで置換したことを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ブリッジマン法あるいは温度勾配凝固法と呼称されている一方向凝固法による主として酸化物単結晶育成技術分野に関わる。
【０００２】
特に分解溶融型の物質として温度と融液組成および結晶組成との関係（相図）が示される二元系以上の複雑な組成からなる物質の単結晶育成に関わる。
【０００３】
本発明は、融液組成を任意に制御しながら、一方向凝固法により大形で高品質な単結晶を育成するための結晶成長装置および結晶成長方法に関わる。
【０００４】
本発明は、主として$KTaO_3$（ＫＴ）や$KNbO_3$（ＫＮ）の二元系酸化物単結晶育成に関わる。さらに、ランガサイト（ＬＧＳ）、ランガテイト（ＬＧＴ）等三元系以上の複雑な組成の酸化物単結晶育成にも拡張・適用することもできる。
【背景技術】
【０００５】
垂直ブリッジマン（Vertical Bridgman:ＶＢ)法は使用するるつぼの形状で結晶形状が決まることから直径制御が不要で、低温度勾配下で成長結晶にやさしい温度環境下で結晶成長を行うことが可能であることから、大形の揃った結晶形状でかつ内部応力の少ない高品質な単結晶の育成が可能な結晶成長方法として期待されており、実際に化合物半導体のＧ

ａＡｓの製造に活用されている。また、育成が容易なフェライトのような全率固溶体においても、原料を供給しながら育成するＶＢ法が使用されている。
【特許文献１】例えば、特開昭６２－１４８３９０号公報
【非特許文献１】例えば、川崎製鉄技報３４（２００２）３、１１６－１１９
【０００６】
しかしながら、ＶＢ法の適用は、育成容易な結晶でのみ実現しているのが実状で、結晶の成長方法として最も一般的である従来の回転引き上げ（Czochoralski:ＣＺ）法でも原理的に難しいとされる分解溶融型の結晶での実用化は実現に至っていない。
【０００７】
分解溶融で優れた特性を有する結晶としてタンタル酸カリウム（ＫＴ）やニオブ酸カリウム（ＫＮ）、チタン酸リン酸カリウム（ＫＴＰ）、ランガサイト（ＬＧＳ）、ランガテイト（ＬＧＴ）、Ａｌ置換ランガテイト（ＬＧＴＡ）などがある。
【非特許文献１】Ｊｏｕｎａｌ ｏｆ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｇｒｏｗｔｈ ２６７（２００４）１５０
【非特許文献２】日本結晶成長学会誌Ｖｏｌ．３２、Ｎｏ．４
【非特許文献３】日本結晶成長学会誌Ｖｏｌ．３３、Ｎｏ．４
【０００８】
これらの材料に対して、垂直ブリッジマン（ＶＢ：Vertical Bridgeman）法による検討が行われている。
【特許文献１】特開２００５－２１９９５２号公報
【特許文献２】特開２００７－１３１４７０号公報
【特許文献３】特開２００７－２２３８３２号公報
【特許文献４】特開２００７－９９５７９号公報
【非特許文献４】Ｊｏｕｎａｌ ｏｆ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｇｒｏｗｔｈ ３０４（２００７）４
【非特許文献５】Ｔｈｅ ４ｔｈ Ａｓｉａｎ Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ ｏｎ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｇｒｏｗｔｈ ａｎｄ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｐ－２３ＥＶ－Ｉ－２－７
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
しかしながら、分解溶融型の単結晶を得るための従来のＶＢ法に関連する作製技術には、次のような解決すべき課題があった。すなわち、分解溶融型物質の単結晶をＶＢ法で育成する場合、種子結晶が融点以下の温度でも一部が溶解することから、単結晶種子付けが非常に難しいことが大きな課題として残されていた。
【００１０】
また、分解溶融型の単結晶のＶＢ法に関連した、結晶の均一性を高める技術として、特許文献５において、組成の違う原料を積み重ねて、種子結晶に近い原料のランタン（Ｌａ）およびタンタル（Ｔａ）の含有量を減らすことで、異相の発生を抑制し均質結晶が育成できるとされている。しかしながら、容器の上部が高温で、下部が低温といえども、液体の対流や拡散を完全になくすことはできない。そのため、原料を溶解した後、数十分から１時間程度で終了するような結晶育成には有効であるが、育成時間が数時間以上に渡る場合には活用することが出来ない。
【特許文献５】特開２００７－２３８４１７号公報
【００１１】
一方で、ＶＢ法で均一結晶を得るための従来技術として、原料を供給しながら育成するＶＢ法がフェライトで使用されている。しかしながら、本従来技術は、育成が容易なフェライトのような全率固溶体に有効であるが、その技術を育成が難しい分解溶融結晶に単純に横展開することはできない。
【特許文献６】特開昭６２－１４８３９０号公報

【非特許文献３】川崎製鉄技報３４（２００２）３、１１６－１１９　など
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明は、上記したような課題を解決することを目的とした酸化物単結晶の製造方法に関するものであり、成長結晶の形状を規定する容器（以下るつぼと呼称）内に種子結晶と、成長結晶の大部分または一部となる組成の原料（初期原料）を収納し、該るつぼを加熱して該初期原料の全てと種子結晶の一部を融解して初期融液とし、その後未融解種子結晶部を種子として該初期融液を徐々に凝固させて所望の組成および形状の単結晶を成長させる結晶成長方法において、初期融液の組成と異なる組成の一定量の追加原料を間欠的にまたは連続的にあるいは一度にるつぼ内融液に追加する手段を備えたことを特徴とする融液組成制御一方向凝固結晶成長装置および結晶成長方法である。
【００１３】
この場合、上記した単結晶を成長させる装置は、ほぼ垂直軸対称性のるつぼおよび発熱体を適用し、該るつぼ下部に配置した種子結晶側から上部融液側に向かって一方向凝固する結晶成長形態であることが好ましい。また、上記の追加原料は固体であっても融液であってもよく、母体融液４の高さや、求められる結晶品質により使い分けることができる。
【００１４】
図１は、本発明の課題解決手段の一例として、ＶＢ法結晶育成用ホットゾーンに新たに追加原料供給機能を付加した融液組成制御一方向凝固結晶成長装置のホットゾーン構造の模式図を示す。
【００１５】
図３はＶＢ法による単結晶成長の基本的な結晶育成工程を示す説明図である。図３において、主発熱体５によって実現された炉内温度分布１２の下で最初に行う原料融解工程では、種子結晶２および初期原料１３を収納したるつぼ１を上方に徐々に押し上げ（図３（ｂ））、初期原料１３の上部が育成結晶物質の融点（Ｔｍ）以上になるまで上昇すると初期原料１３の一部が融解（図３（ｃ））する。次に種子付け工程では、さらにるつぼ１を押し上げ種子結晶２の一部を融解した状態でるつぼ１の押し上げを停止し、種子結晶２と融液の境界面（種子付け界面）を安定させ種子付けを完了する（図３（ｄ））。引き続き結晶育成工程では、種子付け工程で停止していたるつぼ１を所望の速度で下方へ引き下げを開始し、その後一定の速度でるつぼ１の下降を継続する。この場合、るつぼ１の下降に伴って成長結晶３の部分を増加させながら結晶育成工程が進行する（図３（ｅ））。最後に結晶育成終了工程では、るつぼ１内融液４を全部結晶化させて、結晶育成を終了する。
【００１６】
本発明は、上述のようなＶＢ法結晶育成基本工程において、図１の上部に新たに設置構成した補助発熱体７によって実現した追加融液９または追加原料11を適宜追加し、母体融液４の融液組成を精密に制御することで、所望の組成そして大きさ、および結晶品質を実現するものである。以下に代表的な分解溶融型物質であるＫＴ結晶の育成を例にあげて発明の詳細について説明する。尚、以下はＫＴ単結晶育成を例にして詳述したが、同様の相図を有するＫＮ結晶をはじめ同類の他の単結晶成長にも本発明の思想や手法、技術は適用できることは論を待たない。
【００１７】
図４及びその拡大図である図５に代表的な分解溶融型物質であるＫＴに関するK_2O－Ta_2O_5系の相図の概念図を示す。分解溶融型というのは、この図からわかるとおり、結晶組成、即ちK_2Oが５０ｍｏｌ％近傍の組成に関して、結晶が分解する温度が、液相線よりも低い温度に存在するというものである。
【００１８】
一般に、高い品質の結晶育成を行うために、結晶育成を開始する前に、融液となる原料粉末を完全に融かす、ソーキングと呼ばれる工程が必要となる。ＣＺ法などの方式では、種子結晶を原料粉末と空間的に切り離すことが可能であるため、分解溶融型の結晶育成においても、分解温度より十分低い温度の場所に種子結晶を避難させておくことでソーキング

工程は可能となる。しかしながら、ＶＢ法においては、種子結晶と原料粉末が終始接触した状態にあるため、結晶が分解もしくは融ける温度以上に温度を上げることは出来ず、液相線が種子結晶の分解温度よりも高い分解溶融型の場合にはソーキングはできない。即ち、ＫＴの場合、初期融液は図５の点Ｐ（$x = x_p$）よりK_2Oの濃度が高い状態にする必要がある。しかしながら、るつぼ１内に充填する種子結晶２はほぼ化学量論組成のＫＴを適用することから、育成時の融液組成もほぼ化学量論組成であるＯ点、即ち図５における$x = x_0$　0の状態とすることが最も好ましい。そこで、初期融液は図５の点Ｐ（$x = x_p$）よりK_2Oの濃度が高い状態にしておき、ソーキング工程の直後に一時的に追加する追加原料組成を概略$K_{1-x}Ta_{1+x}O_3$（$0 < x \leqq 0.1$）とすることで融液をＯ点（$x = x_0$　0）に近づけることができる。ここでｘの値は初期融液量および追加融液量との関係で決定される数値となる。

【００１９】

次に結晶本体部の結晶成長工程における追加原料の追加に関しては、育成したい結晶の特性（必要とする組成とその均一性など）によって、複数の工程が考えられる。例えば調和組成から均一組成の結晶育成を行う場合は、結晶成長開始後の早い時期に、$K_{1-x}Ta_{1+x}O_3$（$0 < x \leqq 0.1$）の追加融液を一時的あるいは間欠的に追加し、十分混合後の母体融液の組成が図５の相図におけるＯ（$x = x_o$）となるように調整して追加工程を終了する。この場合、成長するＫＴ結晶の組成は$K_{1-x_o}Ta_{1+x_o}O_3$で、調和組成での成長と同様の一定の均一組成の単結晶を育成することが可能となる。

【００２０】

前期母体融液の組成を種子付け工程後特別な追加融液を追加しないで、即ち図５におけるＰ点の状態のままで結晶本体の結晶成長を行こと も可能である。この場合、結晶成長後半になって母体融液の組成は徐々にＫリッチの方向へ移動し（融点も下降）、最終固化部において母体融液は概略Ｑ点となり、融液組成は$K_{0.67}Ta_{1.33}O_3$となり、ついには複数の異相が固化・凝集して結晶成長を終了する。この異相は育成結晶に応力を加え、結晶の内部歪やクラックを発生させてしまう。そのため、結晶成長の終了時に融液の組成を異相が発生しない状態にすることが必要となる。

【００２１】

一方で、本発明により所定の追加融液を結晶成長に伴って連続的に追加することにより、図５の相図においてＰ点（$x = x_p$）からＯ点（$x = x_o$）の範囲で均一な母体融液組成から所望の均一組成のＫＴ単結晶を育成することも可能であることは相図の解析・検討からも明らかである。

【００２２】

本発明は、上記の種子結晶がニオブ酸カリウム（$KNbO_3$）またはタンタル酸カリウム（$KTaO_3$）等で代表される分子式ABO_3で示されかつ分解溶融型の固溶体結晶である場合に適している。その場合、初期原料組成が$A_{1+x}B_{1-x}O_3$（０≦ｘ＜０．２）で、追加原料組成が$A_{1-x}B_{1+x}O_3$（０≦ｘ≦０．２）であり、初期原料の融解終了時あるいは融解終了直前または直後の状況下において、一時的、あるいは一度に、該追加原料をるつぼ内融液に追加する工程を有することが望ましい。

【００２３】

さらに、追加原料を追加して種子付け工程を終了し、その後の結晶本体成長工程において、前記追加原料とは異なる第２の追加原料組成（$A_{1-x}B_{1+x}O_3$（０≦ｘ≦０．０２））の固体または融液を結晶成長の進行と連動させて連続的にるつぼ内融液に追加する工程を有することが望ましい。また、結晶成長の終了工程において、各々の結晶成長工程歴に応じて最適な第３の追加原料組成（$A_{1+x}B_{1-x}O_3$（０≦ｘ≦０．２））の融液を一時的にるつぼ内融液に追加する工程を有することが望ましい。

【００２４】

さらに本発明は、種子結晶が分子式$A_3B_5C_{0.5}D_{0.5}O_{14}$で示され、かつ分解溶融型の三元系あるいは擬三元系酸化物の固溶体結晶である場合にも有効となる。

【００２５】

上記の種子結晶の分子式$A_3B_5C_{0.5}D_{0.5}O_{14}$において、Ａがランタン、Ｂがガリウム、ＣおよびＤが珪素である場合には、初期原料組成が化学式$La_3Ga_5SiO_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態で、第１の追加原料組成が化学式$La_3Ga_5SiO_{14}$から該過剰成分を差し引いた状態であり、初期原料の融解終了時あるいは融解終了直前または直後の状況下において、一時的、あるいは一度に、該追加原料をるつぼ内融液に追加する工程を有することが望ましい。また、追加原料を追加して種子付け工程を終了し、その後の結晶本体成長工程において、前記追加原料とは異なる原料組成、すなわち化学式$La_3Ga_5SiO_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態の、最適な第２の追加原料組成の固体または液体を結晶成長の進行と連動させて連続的にるつぼ内融液に追加する工程を有することが望ましい。さらに、結晶成長の終了工程において、化学式$La_3Ga_5SiO_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態の、最適な第３の追加原料組成の融液を一時的にるつぼ内融液に追加する工程を有することが望ましい。このＡがランタン、Ｂがガリウム、ＣおよびＤが珪素である場合における過剰成分とはＬａ、Ｇａ、Ｓｉの何れかの成分を指す。もちろん、結晶に何らかの添加物が必要な場合は、その添加物の成分も過剰成分に含まれることになる。また、第１、第２および第３の追加原料組成における最適な状態とは、上記した組成制御の思想を満足するような状態を示す。

【００２６】

また、上記の種子結晶の分子式$A_3B_5C_{0.5}D_{0.5}O_{14}$において、Ａがランタン、Ｂがガリウム、Ｃがガリウム、Ｄがタンタルである場合には、初期原料組成が化学式$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態で、第１の追加原料組成が化学式$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$から該過剰成分を差し引いた状態であり、初期原料の融解終了時あるいは融解終了直前または直後の状況下において、一時的、あるいは一度に、該追加原料をるつぼ内融液に追加する工程を有することが望ましい。また、追加原料を追加して種子付け工程を終了し、その後の結晶本体成長工程において、前記追加原料とは異なる原料組成、すなわち、化学式$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態の、最適な第２の追加原料組成の固体または液体を結晶成長の進行と連動させて連続的にるつぼ内融液に追加する工程を有することが望ましい。さらに、結晶成長の終了工程において、化学式$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$に０より多く、２ｍｏｌ％以下の過剰成分を加えた状態の、最適な第３の追加原料組成の融液を一時的にるつぼ内融液に追加する工程を有することが望ましい。このＡがランタン、Ｂがガリウム、Ｃがガリウム、Ｄがタンタルの場合における過剰成分とはＬａ、Ｇａ、Ｔａの何れかの成分を指す。もちろん、結晶に何らかの添加物が必要な場合は、その添加物の成分も過剰成分に含まれることになる。この第１、第２および第３の追加原料組成における最適な状態とは、上記した組成制御の思想を満足するような状態を示す。

【００２７】

結晶成長部分、即ち成長結晶３と母体融液４の境界部分における上下方向の温度勾配は、結晶を安定成長させるために０．１℃／ｍｍ以上で５℃／ｍｍ以下の範囲である必要がある。さらに結晶品質を考えると０．２５℃／ｍｍ以上で２℃／ｍｍ以下、望ましくは０．５℃／ｍｍ以上で１℃／ｍｍ以下の値が適切であることを経験的に確認している。

【００２８】

一方で、ＶＢ法は高い生産性が必要な場合に有効な手段であるため、ある程度の速さの成長速度で所望の結晶品質を有する結晶製造を実現させる必要がある。しかしながら、分解溶融を示す相図の結晶成長においては、成長速度を高めるとセル成長と呼ばれる不安定成長が生じ、結晶内に溶液過剰成分の取り込みなどの欠陥を生じる。

【００２９】

セル成長の生じやすさは成長速度に比例し、温度勾配に反比例するとされているため、材料による補正係数を用いることで、その発生条件を次のような式で表すことが出来る。

溶液の過剰成分濃度 ＜ Ｇ／Ｒ × Ｎ

Ｇ：結晶成長部分における温度勾配（℃／ｍｍ）
Ｒ：結晶成長速度（ｍｍ／ｈ）
Ｎ：補正係数

【００３０】
この補正係数Ｎは、育成溶液の粘性など材料特有の成長状態の差を示すもので、ＫＴやＫＮで５、ＬＧＳやＬＧＴで１程度の値となることが実験経験的に確認されている。また、これらの結晶に、他の元素を添加するような場合においても、その偏析係数が１に近い場合は、この補正係数の値が有為的な大きさで変化することはない。
【００３１】
ＶＢ法は高い生産性が必要な場合に有効な手段であり、実用上、最低０．５ｍｍ／ｈｒ以上の成長速度が必要となる。その場合、式（１）から、ＫＴやＫＮの場合はメルト中の過剰成分の濃度は１０ｍｏｌ％以下、ＬＧＳやＬＧＴの場合は２ｍｏｌ％以下である必要がある。
【００３２】
一方で、電子デバイスといった高い生産性が要求される用途においては、１ｍｍ／ｈｒ以上、望ましくは１．５ｍｍ／ｈｒ以上の成長レートが必要となる。
その場合、ＫＴやＫＮにおいてはメルト中の過剰成分の濃度は、１ｍｍ／ｈｒ以上において５ｍｏｌ％以下、１．５ｍｍ／ｈｒ以上において３．３ｍｏｌ％以下とする必要がある。
また、ＬＧＳやＬＧＴの場合においては、１ｍｍ／ｈｒ以上において５ｍｏｌ％以下、１ｍｏｌ％以下、１．５ｍｍ／ｈｒ以上において０．６６ｍｏｌ％以下とする必要がある。
【発明の効果】
【００３３】
本発明は、大形で高品質単結晶成長技術として半導体結晶製造分野で多用され実績のあるブリッジマン法あるいは温度勾配凝固法結晶育成技術に関して特に垂直ブリッジマン（ＶＢ）法を、分解溶融型物質の融液からの単結晶成長あるいは調和融液組成以外の融液からの単結晶成長等に適用する場合の従来のＶＢ法に内在する課題に解決を与えるものである。
【００３４】
本発明の改良ＶＢ法結晶育成装置および育成制御方法の実現・実施により、上述のように複雑な融液組成と結晶組成の関係（相図）を示す各種の酸化物系単結晶が工業的・量産的に製造が可能になり、従来電気電子応用デバイスおよび光応用デバイス分野で強いニーズがあっても実現できなかったあるいは実現できても非常に高価の結晶として実用には供されなかった多数の単結晶材料の実現が可能になる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００３５】
以下、本発明の最良の形態について詳細に説明する。なお、本発明の製造方法は、下記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。
【００３６】
原料の調合として、結晶育成に必要な成分、例えばＫＴであればK_2CO_3とTa_2O_5、ＫＮであればK_2CO_3とNb_2O_5、ＬＧＳであればLa_2O_3、Ga_2O_3、SiO_2、ＬＧＴであればLa_2O_3、Ga_2O_3、Ta_2O_5などの原料粉末を準備し、適切な初期原料組成および追加原料組成となるように秤量する。
【００３７】
次に秤量した原料を８００℃以上の温度で焼結し、各々を静水圧でラバープレス成形し、

原料塊を作製する。使用する材料の純度は、用途によって異なるが、電子デバイスや光デバイス用途に対しては４Ｎ以上であることが望ましい。また、結晶への元素添加や元素置換を行う場合は、秤量の段階でその添加あるいは置換元素を加えておくことが望ましい。

【００３８】

さらに、追加原料については、更に二次焼結として１０００℃以上の温度で焼結して、粉砕し、大きさが５０ミクロン以上５００ミクロンのサイズの範囲で分級する工程が加わる。もちろん、図２に示すような、追加原料を塊で使用する場合にはこの分級の工程は不要となる。

【００３９】

図１は本発明に用いた育成炉を模式的に示すものである。先ず、るつぼ１内の底部に種子結晶２を充填し、この種子結晶上に初期原料１３を充填する。次に、種子結晶２と初期原料１３を充填したるつぼ１を主発熱体５、６の内部に配し、底部をるつぼ駆動部により支持する。次に、るつぼ１の上部に補助るつぼ８あるいは追加原料棒１４を位置させる。るつぼ１や補助るつぼ８は、白金製が望ましいが、白金－ロジウムのような合金でもよく、さらには、その他の貴金属やモリブデン、炭素といった反応性の低い材料であってもよい。

【００４０】

図１の本発明に関わる原料供給機構を付加した融液組成制御一方向凝固結晶成長装置のホットゾーン構造模式図において、補助発熱体７は主発熱体５、６とは独立に補助るつぼ９を加熱出来る構成とし、該補助発熱体の加熱温度の変化は主発熱体の加熱で実現される結晶育成るつぼ１内の母体融液４や成長結晶３の温度や熱の流れに出来るだけ影響を与えないような構造であることがより好ましい。

【００４１】

追加融液８の追加方法に関しては、従来追加原料容器１０から固形の原料を直接母体融液に投下する方法が適用されているが、本発明に関わる原料の追加方法は、一旦補助るつぼ８に固形の追加原料を所定の量、所定の速度で、連続的に投下し、補助発熱体からの加熱によって融液となし、かつ融解後の融液温度が母体融液と適正な温度関係に調節された後に適正量が連続的にあるいは間欠的にまたは一時的に母体融液に滴下されるものである。

【００４２】

勿論、該補助発熱体を新たに設けずに主発熱体の上部を活用することも可能である。また、原料供給としては、図２に示されるように追加原料棒１４をぶらさげるタイプでも可能であり、求められる結晶品質により使い分けることができる。

【００４３】

また、補助るつぼ８の底部の中央部に１本ないし複数本の中空のパイプを配することで、このパイプからるつぼ１内へ追加原料９を滴下することができる。この補助るつぼ８の底部に設置するパイプの上端は、補助るつぼ８の底面に対して、５ｍｍ程度上に位置させることが望ましい。もちろん、上記のようなパイプを使用せずに、単に補助るつぼ８の底に穴を開けるだけでも供給は可能であり、補助るつぼ８の形状や供給の必要精度、温度条件によって使い分けることができる。

【００４４】

次に、結晶育成工程を示す図３のとおり、最初に行う原料融解工程として、図３（ｂ）に示されるように、種子結晶２および初期原料１３を収納したるつぼ１を上方に徐々に押し上げる。これにより、るつぼ１の温度が炉内温度分布１２に従って上昇し、図３（ｃ）に示されるように、初期原料１３の一部の融解が行われる。図３（ｄ）に示されるように、初期原料１３が十分に融解し、さらに種子結晶２の一部を融解した状態で、るつぼ１の押上げを停止し種子付け工程を行う。引き続き結晶育成工程では、種子付け工程で停止させていたるつぼ１を下方へ引き下げを開始する。これにより、図３（ｅ）に示されるように、るつぼ１を下降させるに従って成長結晶３の部分を増加させながら結晶育成工程が進行する。

【００４５】

図３（ｄ）もしくは図３（ｅ）の適当なタイミングにおいて、適当なスピードで追加原料１３を補助るつぼ８へ供給し、融解して追加融液９として、母体融液４へ滴下させる。特に、追加融液を追加し種子付けを実現する工程においては、種子付け界面近傍の温度および温度分布を適正な状態に制御・管理の下で、初期原料の融解終了時あるいは融解終了直前または直後と判断される時点に、出来るだけ短時間で行うことがより好ましく、一時的に該追加原料をるつぼ内融液に追加することが好ましく、その後初期融液と追加融液が十分混合した時点を種子付け工程が終了したと判断し、この種子付け工程を確認して後、るつぼ１を規定の速度で下降を開始し、結晶本体の一方向凝固結晶成長工程に移行する。

【００４６】

結晶育成工程におけるるつぼ１の回転に関しては、従来の一定方向に一定の回転を与える回転条件に加えて、追加融液が間欠的あるいは一時的に多量に追加された場合、追加融液と母体融液の攪拌混合を促進することを目的に、回転速度の加速、減速あるいは回転方向の逆転などの制御を行うことが望ましい。

【００４７】

最終的に全ての融液が結晶化した時点で、るつぼ１の下降を停止し、炉内温度を室温まで降下する。十分に結晶の温度が下がった段階で、炉から結晶を取り出し、機械的、あるいは化学的にるつぼ１を除去し、結晶インゴットを取り出して終了となる。

【実施例】

【００４８】

以下に本発明の実施例を示す。

（実施例１）ＫＴ単結晶を本発明による方法で育成した。材料純度４ＮのＫ$_2$Ｏ、Ｔａ$_2$Ｏ$_5$の原料粉末を準備し、初期原料組成が、Ｋ$_{1.02}$Ｔａ$_{0.98}$Ｏ$_3$の融液原料と、追加原料組成がＫＴａＯ$_3$の追加原料と、第２の追加原料としてＫ$_{0.8}$Ｔａ$_{1.2}$Ｏ$_3$を各々混合した。次に、各々の原料を約８００℃の大気中で焼結し、各々を約９８ＭＰａの静水圧でラバープレス成形し、原料塊を作製した。このうち、ＫＴａＯ$_3$とＫ$_{0.8}$Ｔａ$_{1.2}$Ｏ$_3$原料塊を、追加用原料として、更に二次焼結として約１０００℃の大気中で焼結し、粉砕し、大きさが５０ミクロン以上５００ミクロンのサイズの範囲で分級した。次に、ＶＢ法による単結晶育成を行った。

【００４９】

るつぼ１は、白金製の茶筒形を使用し、そのディメンションとしては、直径１０ｍｍ～１インチφ、長さ１００ｍｍ、厚さ０．１ｍｍとした。補助るつぼ８は白金製の円筒形を使用し、そのディメンションとしては、１．５インチφ×５０ｍｍｈ、厚さ１ｍｍを使用した。この補助るつぼ８の底部中央部に内径４ｍｍφの中空パイプを配した。

【００５０】

るつぼ１内部には、下部に種子結晶２としてＫＴ単結晶を充填し、この種子結晶上に初期原料１３（作製したＫ$_{1.02}$Ｔａ$_{0.98}$Ｏ$_3$の原料からなる原料塊を）を充填した。結晶育成工程を示す図２において、最初に行う原料融解工程では、図２（ｂ）に示されるように、種子結晶２および初期原料１３を収納したるつぼ１を上方に徐々に押し上げる。これにより、るつぼ１の温度が炉内温度分布１２に従って上昇し、図２（ｃ）に示されるように、初期原料１３の一部の融解が行われる。図２（ｄ）に示されるように、初期原料１３が十分に融解し、さらに種子結晶２の一部を融解した状態で、るつぼ１の押上げを停止し種子付け工程を行う。引き続き結晶育成工程では、種子付け工程で停止させていたるつぼ１を０．５～１．０ｍｍ／ｈの速度で下方へ引き下げを開始する。この際、るつぼ１を下降させるとともに、同時に、順方向（又は順方向と逆方向へ交互）に０～３０ｒｐｍの回転速度により回転させた。

【００５１】

結晶成長開始直後に、追加原料組成がＫＴａＯ$_3$の追加原料１３を補助るつぼ８へ供給し、融解して追加融液９として、母体融液４へ滴下させた。この際、追加原料１３の供給は、成長結晶３の成長速度に合わせて、単位時間当たり一定量ずつ連続的に供給した。

【００５２】

そして、融液が所定の固化率９５％になった時点で、ＫＴａO_3組成の追加原料１３の連続的供給を停止し、これに変わって第２の追加組成である$K_{0.8}Ta_{1.2}O_3$を追加し、母体融液４の組成がＫＴａO_3に達した時点で停止する。その後、全ての融液を結晶化させて、るつぼ１の下降を停止する。この後、１～３℃／ｍｉｎの冷却速度により、炉内温度を降下させる。得られたＫＴ結晶は結晶終端部に異相がなく、結晶色は９５％の固化率の範囲で赤褐色であった。また肉眼での種子付け部分を観察したが、クラックや介在物がない良好な種子付けができていることを確認した。

【００５３】

（実施例２）本発明を用いたＫＴ単結晶育成において、材料純度４ＮのK_2O、Ta_2O_5の原料粉末を準備し、初期原料組成が、$K_{1.1}Ta_{0.9}O_3$の融液原料と、追加原料組成がＫＴａO_3の追加原料と、第２の追加原料として$K_{0.8}Ta_{1.2}O_3$を各々混合した。次に、各々の原料を約８００℃の大気中で焼結し、各々を約９８ＭＰａの静水圧でラバープレス成形し、原料塊を作製した。このうち、ＫＴａO_3と$K_{0.8}Ta_{1.2}O_3$原料塊を、追加用原料として、更に二次焼結として約１０００℃の大気中で焼結し、粉砕し、大きさが５０ミクロン以上５００ミクロンのサイズの範囲で分級した。初期原料組成を$K_{1.1}Ta_{0.9}O_3$、種子結晶をＫＴ単結晶とし、他は実施例１と同様に育成を行った。得られた単結晶は、異相がなく結晶色は９５％の固化率の範囲で白色であった。また肉眼での種子付け部分を観察したが、クラックや介在物がない良好な種子付けができていることを確認した。

【００５４】

（実施例３）本発明を用いたＫＴ単結晶育成において、材料純度４ＮのK_2O、Ta_2O_5の原料粉末を準備し、初期原料組成が、$K_{1.16}Ta_{0.84}O_3$の融液原料と、追加原料組成がＫＴａO_3の追加原料と、第２の追加原料として$K_{0.8}Ta_{1.2}O_3$を各々混合した。次に、各々の原料を約８００℃の大気中で焼結し、各々を約９８ＭＰａの静水圧でラバープレス成形し、原料塊を作製した。このうち、ＫＴａO_3と$K_{0.8}Ta_{1.2}O_3$原料塊を、追加用原料として、更に二次焼結として約１０００℃の大気中で焼結し、粉砕し、大きさが５０ミクロン以上５００ミクロンのサイズの範囲で分級した。初期原料組成を$K_{1.16}Ta_{0.84}O_3$、種子結晶をＫＴ単結晶とし、他は実施例１と同様に育成を行った。得られた単結晶は、異相がなく結晶色は９５％の固化率の範囲で濃紺色であった。また肉眼での種子付け部分を観察したが、クラックや介在物がない良好な種子付けができていることを確認した。

【００５５】

（比較例）比較のために、母体融液組成を種子付け工程後、特別な追加融液を追加しないで結晶成長を行った。母体融液組成として、$K_{1.02}Ta_{0.98}O_3$、$K_{1.1}Ta_{0.9}O_3$、$K_{1.16}Ta_{0.84}O_3$を用い、追加融液を追加しない以外は実施例１と同様にしてＫＴ単結晶の製造を行った。各実験で得られた結晶をそれぞれ比較例１、比較例２、比較例３とする。

【００５６】

ＫＴ単結晶は、母体融液組成が異なると得られる結晶色が異なることが知られている。図５によれば、融液のK_2Oが５１～５２モル％のとき結晶色は赤褐色、５２～６５モル％のときは無色透明、６５～６７モル％のときは濃紺色となる。

【００５７】

比較例１のＫＴ単結晶の色は、育成長が長くなるに従い、赤褐色、無色透明、濃紺色と変化し、終端部に異相が固化していた。比較例２のＫＴ単結晶の色は、種子付け直後が無色透明であるのが比較例１と異なっているが、育成長が長くなるに従い、濃紺色と変化し終端部に異相が固化していた。比較例３のＫＴ単結晶の色は、種子付け直後から終端部まで濃紺色の結晶であり、終端部に異相が固化していた。これらの結果は、原料追加を行わない場合、育成長が長くなるに従い、母体融液の組成が徐々にＫリッチ方向にシフトし、育成終端部ではK_2Oが６７モル％の共晶組成になって育成終了することを示している。

【００５８】

次に、ＫＴ単結晶育成においての本発明が適用できる組成範囲について実験を行った。初期母体融液組成$K_{1+x}Ta_{1-x}O_3$において、ｘ＝－０．１、０、０．１、０．１９、０．２の５種類、追加原料組成$K_{1-x}Ta_{1+x}O_3$において、ｘ＝－０．１、０、０．１、０．２、０．２１の５種類について、全ての組み合わせを実施例１と同様にしてＫＴ単結晶の製造を行った。その際、第２の追加組成は、$K_{0.8}Ta_{1.2}O_3$に固定した。

【００５９】

表１に全ての組み合わせによる育成結果を示す。種子付けが良好であり均一結晶が得られた場合を○、種子付けで不具合が生じたものおよび不均一結晶が得られた場合を×と表記した。表１の結果から、初期母体組成が$K_{1+x}Ta_{1-x}O_3$（０≦ｘ＜０．２）であり、追加原料組成が$K_{1-x}Ta_{1+x}O_3$（０≦ｘ≦０．２）の範囲で育成することで、異相のない均一な結晶が得られることがわかった。

【００６０】

【表１】

		追加原料組成$K_{1-x}Ta_{1+x}O_3$				
		X=−0.1	X=0	X=0.1	X=0.2	X=0.21
初期母体組成 $K_{1+x}Ta_{1-x}O_3$	X=−0.1	×	×	×	×	×
	X=0	×	○	○	○	×
	X=0.1	×	○	○	○	×
	X=0.19	×	○	○	○	×
	X=0.2	×	×	×	×	×

○：種子付けが良好でかつ均一結晶が得られた場合

×：良好な結晶が得られなかった場合（種子付けの不具合、もしくは結晶が不均一）

【００６１】

次に、ＫＴ単結晶育成においての結晶成長終了工程での第２の追加組成の範囲について調べた。初期母体組成および追加組成を実施例１と同様とし、結晶成長終了工程での第２の追加原料の組成$K_{1-x}Ta_{1+x}O_3$として、ｘ＝－０．１、０、０．１、０．２、０．２１の５種類について、その他の条件は実施例１と同様として育成を行った。

【００６２】

表２に第２の追加組成についての結果を示す。結晶終端部に異相が生じなかった場合を○、結晶終端部に異相が生じていた場合を×と表記した。表２の結果から、第２の追加原料組成が$K_{1-x}Ta_{1+x}O_3$（０≦ｘ≦０．２）の範囲で育成することで、結晶終端部に異相のない結晶育成ができることを確認した。

【００６３】

【表２】

第２の追加組成$K_{1-x}Ta_{1+x}O_3$				
X=−0.1	X=0	X=0.1	X=0.2	X=0.21
×	○	○	○	×

○：結晶終端部に異相が生じなかった場合

×：結晶終端部に異相が生じていた場合

【００６４】

本発明により、種子付けが良好であり、結晶の固化率９５％の範囲で組成が均一であり、かつ結晶終端部に異相が生じないＫＴ単結晶の育成に成功した。

【００６５】
（実施例４）本発明により非調和融解組成のランガサイト単結晶の育成を行った。純度４ＮのLa_2O_3、Ga_2O_3、Si_2Oの原料粉末を準備し、初期原料組成が、$La_3Ga_{5.04}Si_{0.98}O_{14}$の融液原料と、追加原料組成が$La_3Ga_5SiO_{14}$の追加原料と、第２の追加原料として$La_3Ga_{4.9}Si_{1.05}O_{14}$を各々混合した。次に、各々の原料を約１３００℃の大気中で焼結し、各々を約９８ＭＰａの静水圧でラバープレス成形し、原料塊を作製した。このうち、$La_3Ga_5SiO_{14}$と$La_3Ga_{4.9}Si_{1.05}O_{14}$原料塊を、追加用原料として、更に二次焼結として約１４００℃の大気中で焼結し、粉砕し、大きさが５０ミクロン以上５００ミクロンのサイズの範囲で分級した。初期原料組成を$La_3Ga_{5.04}Si_{0.98}O_{14}$、種子結晶をランガサイト単結晶とし、他は実施例１と同様に育成を行った。得られた単結晶は、種子付けも良好で、終端部に異相がなかった。肉眼で観察したところ、結晶全体にクラックがないことを確認した。また、クロスニコルで結晶の内部応力を確認したところ、非常に少ないことを確認した。

【００６６】
（比較例４）比較のために、母体融液組成を種子付け工程後、特別な追加融液を追加しないで結晶成長を行った。母体融液組成として、$La_3Ga_5SiO_{14}$を用い、追加融液を追加しない以外は実施例４と同様にしてランガサイト単結晶の製造を行った。本実験で得られた結晶を比較例４とする。得られた単結晶は、固化率３０％の部分から結晶終端まで結晶の縁に白色の異相が付着しており、異相部分から多数のクラックが生じていた。

【００６７】
実施例４と比較例４を比較することにより、本発明により非調和融解組成のランガサイト単結晶の育成においても、クラックがなく、内部応力の少ない高品質な単結晶の育成に成功した。

【００６８】
（実施例５）本発明により非調和融解組成のランガテイト単結晶の育成を行った。純度４ＮのLa_2O_3、Ga_2O_3、Ta_2O_5の原料粉末を準備し、初期原料組成が、$La_{2.98}Ga_{5.52}Ta_{0.5}O_{14}$の融液原料と、追加原料組成が$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$の追加原料と、第２の追加原料として$La_{3.1}Ga_{5.4}Ta_{0.5}O_{14}$を各々混合した。次に、各々の原料を約１３００℃の大気中で焼結し、各々を約９８ＭＰａの静水圧でラバープレス成形し、原料塊を作製した。このうち、$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$と$La_{3.1}Ga_{5.4}Ta_{0.5}O_{14}$原料塊を、追加用原料として、更に二次焼成として約１４００℃の大気中で焼結し、粉砕し、大きさが５０ミクロン以上５００ミクロンのサイズの範囲で分級した。初期原料組成を$La_{2.98}Ga_{5.52}Ta_{0.5}O_{14}$、種子結晶をランガテイト単結晶とし、他は実施例１と同様に、$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$からなる組成の第一追加原料および$La_{3.1}Ga_{5.4}Ta_{0.5}O_{14}$からなる組成の第２の追加原料を用いて単結晶育成を行った。得られた単結晶は、種子付けも良好で、終端部に異相がなかった。肉眼で観察したところ、結晶全体にクラックがないことを確認した。また、クロスニコルで結晶の内部応力を確認したところ、非常に少ないことを確認した。

【００６９】
（比較例５）比較のために、母体融液組成を種子付け工程後、特別な追加融液を追加しないで結晶成長を行った。母体融液組成として、$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$を用い、追加融液を追加しない以外は実施例５と同様にしてランガテイト単結晶の製造を行った。各実験で得られた結晶を比較例５とする。得られた単結晶は、固化率３０％の部分から結晶終端まで結晶の縁に白色の異相が付着しており、異相部分から多数のクラックが生じていた。

【００７０】
実施例５と比較例５を比較することにより、本発明によりランガテイト単結晶の育成においても、クラックがなく、内部応力の少ない高品質なランガテイト単結晶の育成に成功し

た。

【００７１】

次に、ランガテイト単結晶育成においての本発明が適用できる組成範囲について実験を行った。初期母体融液組成$La_{3-x}Ga_{5.5+x}Ta_{0.5}O_{14}$において、ｘ＝０．０１、０．０２、０．１、０．１９、０．２の５種類、追加原料組成$La_{3+x}Ga_{5.5-x}Ta_{0.5}O_{14}$において、ｘ＝－０．１、０、０．１、０．１９、０．２の５種類について、全ての組み合わせを実施例５と同様にしてランガテイト単結晶の製造を行った。その際、第２の追加組成は、$La_{3.1}Ga_{5.4}Ta_{0.5}O_{14}$に固定した。

【００７２】

表３に全ての組み合わせによる育成結果を示す。種子付けが良好であり均一結晶が得られた場合を○、種子付けで不具合が生じたものおよび不均一結晶が得られた場合を×と表記した。表３の結果から、初期原料組成が$La_{3-x}Ga_{5.5+x}Ta_{0.5}O_{14}$（０．０１＜ｘ＜０．２）であり、追加原料組成が$La_{3+x}Ga_{5.5-x}Ta_{0.5}O_{14}$（０≦ｘ＜０．２）の範囲で育成することで、異相のない均一な結晶が得られることがわかった。

【００７３】

【表３】

		追加原料組成$La_{3+x}Ga_{5.5-x}Ta_{0.5}O_{14}$				
		X=−0.1	X=0	X=0.1	X=0.19	X=0.2
初期母体組成 $La_{3-x}Ga_{5.5+x}Ta_{0.5}O_{14}$	X=0.01	×	×	×	×	×
	X=0.02	×	○	○	○	×
	X=0.1	×	○	○	○	×
	X=0.19	×	○	○	○	×
	X=0.2	×	×	×	×	×

○：種子付けが良好でかつ均一結晶が得られた場合

×：良好な結晶が得られなかった場合（種子付けの不具合、もしくは結晶が不均一）

【００７４】

次に、ランガテイト単結晶育成においての結晶成長終了工程での第２の追加組成の範囲について調べた。初期母体組成および追加組成を実施例６と同様とし、結晶成長終了工程での第２の追加原料の組成$La_{3+x}Ga_{5.5-x}Ta_{0.5}O_{14}$として、ｘ＝０．０１、０．０２、０．１５、０．１９、０．２の５種類について、その他の条件は実施例５と同様として育成を行った。

【００７５】

表４に第２の追加組成についての結果を示す。結晶終端部に異相が生じなかった場合を○、結晶終端部に異相が生じていた場合を×と表記した。表４の結果から、第２の追加原料組成が$La_{3+x}Ga_{5.5-x}Ta_{0.5}O_{14}$（０．０１＜ｘ＜０．２）の範囲で育成することで、結晶終端部に異相のない結晶育成ができることを確認した。

【００７６】

【表４】

第２の追加組成$La_{3+x}Ga_{5.5-x}Ta_{0.5}O_{14}$				
X=0.01	X=0.02	X=0.15	X=0.19	X=0.2
×	○	○	○	×

○：結晶終端部に異相が生じなかった場合

×：結晶終端部に異相が生じていた場合

【００７７】

本発明により、種子付けが良好であり、結晶の固化率９５％の範囲で組成が均一であり、かつ結晶終端部に異相が生じないランガテイト単結晶の育成に成功した。

【００７８】

（実施例６）本発明により非調和融解組成のランガテイト単結晶の育成を行った。純度４ＮのLa_2O_3、Ga_2O_3、Ta_2O_5の原料粉末を準備し、初期原料組成が、$La_{3.12}Ga_{5.38}Ta_{0.5}O_{14}$の融液原料と、追加原料組成が$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$の追加原料と、第２の追加原料として$La_{2,9}Ga_{5.6}Ta_{0.5}O_{14}$を各々混合した。次に、各々の原料を約１３００℃の大気中で焼結し、各々を約９８ＭＰａの静水圧でラバープレス成形し、原料塊を作製した。このうち、$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$と$La_{2,9}Ga_{5.6}Ta_{0.5}O_{14}$原料塊を、追加用原料として、更に二次焼成として約１４００℃の大気中で焼結し、粉砕し、大きさが５０ミクロン以上５００ミクロンのサイズの範囲で分級した。初期原料組成を$La_{3.12}Ga_{5.38}Ta_{0.5}O_{14}$、種子結晶をランガテイト単結晶とし、他は実施例１と同様に、$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$からなる組成の第一追加原料および$La_{2,9}Ga_{5.6}Ta_{0.5}O_{14}$からなる組成の第２の追加原料を用いて単結晶育成を行った。得られた単結晶は、種子付けも良好で、終端部に異相がなかった。肉眼で観察したところ、結晶全体にクラックがないことを確認した。また、クロスニコルで結晶の内部応力を確認したところ、非常に少ないことを確認した。

【００７９】

次に、ランガテイト単結晶育成においての本発明が適用できる組成範囲について実験を行った。初期母体融液組成$La_{3+x}Ga_{5.5-x}Ta_{0.5}O_{14}$において、ｘ＝０．０１、０．０２、０．１、０．１９、０．２の５種類、追加原料組成$La_{3-x}Ga_{5.5+x}Ta_{0.5}O_{14}$において、ｘ＝－０．１、０、０．１、０．１９、０．２の５種類について、全ての組み合わせを実施例６と同様にしてランガテイト単結晶の製造を行った。その際、第２の追加組成は、$La_{2,9}Ga_{5.6}Ta_{0.5}O_{14}$に固定した。

【００８０】

表５に全ての組み合わせによる育成結果を示す。種子付けが良好であり均一結晶が得られた場合を○、種子付けで不具合が生じたものおよび不均一結晶が得られた場合を×と表記した。表５の結果から、初期原料組成が$La_{3+x}Ga_{5.5-x}Ta_{0.5}O_{14}$（０．０１＜ｘ＜０．２）であり、追加原料組成が$La_{3-x}Ga_{5.5+x}Ta_{0.5}O_{14}$（０≦ｘ＜０．２）の範囲で育成することで、異相のない均一な結晶が得られることがわかった。

【００８１】

【表５】

		追加原料組成$La_{3-x}Ga_{5.5+x}Ta_{0.5}O_{14}$				
		X=-0.1	X=0	X=0.1	X=0.19	X=0.2
初期母体組成 $La_{3+x}Ga_{5.5-x}Ta_{0.5}O_{14}$	X=0.01	×	×	×	×	×
	X=0.02	×	○	○	○	×
	X=0.1	×	○	○	○	×
	X=0.19	×	○	○	○	×
	X=0.2	×	×	×	×	×

○：種子付けが良好でかつ均一結晶が得られた場合

×：良好な結晶が得られなかった場合（種子付けの不具合、もしくは結晶が不均一）

【００８２】
次に、ランガテイト単結晶育成においての結晶成長終了工程での第２の追加組成の範囲について調べた。初期母体組成および追加組成を実施例７と同様とし、結晶成長終了工程での第２の追加原料の組成$La_{3-x}Ga_{5.5+x}Ta_{0.5}O_{14}$として、ｘ＝０．０１、０．０２、０．１５、０．１９、０．２の５種類について、その他の条件は実施例６と同様として育成を行った。
【００８３】
表６に第２の追加組成についての結果を示す。結晶終端部に異相が生じなかった場合を○、結晶終端部に異相が生じていた場合を×と表記した。表６の結果から、第２の追加原料組成が$La_{3-x}Ga_{5.5+x}Ta_{0.5}O_{14}$（０．０１＜ｘ＜０．２）の範囲で育成することで、結晶終端部に異相のない結晶育成ができることを確認した。
【００８４】
【表６】

第２の追加組成$La_{3-x}Ga_{5.5+x}Ta_{0.5}O_{14}$				
X=0.01	X=0.02	X=0.15	X=0.19	X=0.2
×	○	○	○	×

○：結晶終端部に異相が生じなかった場合
×：結晶終端部に異相が生じていた場合
【００８５】
本発明により、種子付けが良好であり、結晶の固化率９５％の範囲で組成が均一であり、かつ結晶終端部に異相が生じないランガテイト単結晶の育成に成功した。
【００８６】
（実施例７）本発明により非調和融解組成のＬＧＴＡ単結晶の育成を行った。純度４ＮのLa_2O_3、Ga_2O_3、Ta_2O_5、Al_2O_3の原料粉末を準備し、初期原料組成が、$La_{3.12}Ga_{5.18}Al_{0.2}Ta_{0.5}O_{14}$の融液原料と、追加原料組成が$La_3Ga_{5.25}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$の追加原料と、第２の追加原料として$La_{2,9}Ga_{5.35}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$を各々混合した。次に、各々の原料を約１３００℃の大気中で焼結し、各々を約９８ＭＰａの静水圧でラバープレス成形し、原料塊を作製した。このうち、$La_3Ga_{5.25}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$と$La_{2,9}Ga_{5.35}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$原料塊を、追加用原料として、更に二次焼成として約１４００℃の大気中で焼結し、粉砕し、大きさが５０ミクロン以上５００ミクロンのサイズの範囲で分級した。初期原料組成を$La_{3.12}Ga_{5.18}Al_{0.2}Ta_{0.5}O_{14}$、種子結晶をランガテイト単結晶とし、他は実施例１と同様に、$La_3Ga_{5.25}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$からなる組成の第一追加原料および$La_{2,9}Ga_{5.35}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$からなる組成の第２の追加原料を用いて単結晶育成を行った。得られた単結晶は、種子付けも良好で、終端部に異相がなかった。肉眼で観察したところ、結晶全体にクラックがないことを確認した。また、クロスニコルで結晶の内部応力を確認したところ、非常に少ないことを確認した。
【００８７】
（比較例６）比較のために、母体融液組成を種子付け工程後、特別な追加融液を追加しないで結晶成長を行った。母体融液組成として、$La_3Ga_{5.25}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$を用い、追加融液を追加しない以外は実施例７と同様にしてランガテイト単結晶の製造を行った。得られた単結晶は、固化率３０％の部分から結晶終端まで結晶の縁に白色の異相が付着しており、異相部分から多数のクラックが生じていた。
【００８８】
実施例７と比較例６を比較することにより、本発明によりランガテイト単結晶の育成にお

いても、クラックがなく、内部応力の少ない高品質なランガテイト単結晶の育成に成功した。

【００８９】

次に、ＬＧＴＡ単結晶育成においての本発明が適用できる組成範囲について実験を行った。初期母体融液組成$La_{3+x}Ga_{5.3-x}Al_{0.2}Ta_{0.5}O_{14}$において、ｘ＝０．０１、０．０２、０．１、０．１９、０．２の５種類、追加原料組成$La_{3-x}Ga_{5.25+x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$において、ｘ＝－０．１、０、０．１、０．１９、０．２の５種類について、全ての組み合わせを実施例７と同様にしてＬＧＴＡ単結晶の製造を行った。その際、第２の追加組成は、$La_{2,9}Ga_{5.35}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$に固定した。

【００９０】

表７に全ての組み合わせによる育成結果を示す。種子付けが良好であり均一結晶が得られた場合を○、種子付けで不具合が生じたものおよび不均一結晶が得られた場合を×と表記した。表７の結果から、初期原料組成が$La_{3+x}Ga_{5.3-x}Al_{0.2}Ta_{0.5}O_{14}$（０．０１＜ｘ＜０．２）であり、追加原料組成が$La_{3-x}Ga_{5.25+x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$（０≦ｘ＜０．２）の範囲で育成することで、異相のない均一な結晶が得られることがわかった。

【００９１】

【表７】

		追加原料組成$La_{3-x}Ga_{5.25+x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$				
		X=−0.1	X=0	X=0.1	X=0.19	X=0.2
初期母体組成 $La_{3+x}Ga_{5.3-x}Al_{0.2}Ta_{0.5}O_{14}$	X=0.01	×	×	×	×	×
	X=0.02	×	○	○	○	×
	X=0.1	×	○	○	○	×
	X=0.19	×	○	○	○	×
	X=0.2	×	×	×	×	×

○：種子付けが良好でかつ均一結晶が得られた場合

×：良好な結晶が得られなかった場合（種子付けの不具合、もしくは結晶が不均一）

【００９２】

次に、ＬＧＴＡ単結晶育成においての結晶成長終了工程での第２の追加組成の範囲について調べた。初期母体組成および追加組成を実施例７と同様とし、結晶成長終了工程での第２の追加原料の組成$La_{3-x}Ga_{5.25+x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$として、ｘ＝０．０１、０．０２、０．１５、０．１９、０．２の５種類について、その他の条件は実施例７と同様として育成を行った。

【００９３】

表８に第２の追加組成についての結果を示す。結晶終端部に異相が生じなかった場合を○、結晶終端部に異相が生じていた場合を×と表記した。表８の結果から、第２の追加原料組成が$La_{3-x}Ga_{5.25+x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$（０．０１＜ｘ＜０．２）の範囲で育成することで、結晶終端部に異相のない結晶育成ができることを確認した。

【００９４】

【表８】

第２の追加組成$La_{3-x}Ga_{5.25+x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$				
X=0.01	X=0.02	X=0.15	X=0.19	X=0.2
×	○	○	○	×

○：結晶終端部に異相が生じなかった場合
×：結晶終端部に異相が生じていた場合

【００９５】

本発明により、種子付けが良好であり、結晶の固化率９５％の範囲で組成が均一であり、かつ結晶終端部に異相が生じないＬＧＴＡ単結晶の育成に成功した。

【００９６】

（実施例８）本発明により非調和融解組成のＬＧＴＡ単結晶の育成を行った。純度４ＮのLa_2O_3、Ga_2O_3、Ta_2O_5、Al_2O_3の原料粉末を準備し、初期原料組成が、$La_{2.95}Ga_{5.35}Al_{0.2}Ta_{0.5}O_{14}$の融液原料と、追加原料組成が$La_3Ga_{5.25}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$の追加原料と、第２の追加原料として$La_{3.1}Ga_{5.15}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$を各々混合した。次に、各々の原料を約１３００℃の大気中で焼結し、各々を約９８ＭＰａの静水圧でラバープレス成形し、原料塊を作製した。このうち、$La_3Ga_{5.25}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$と$La_{3.1}Ga_{5.15}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$原料塊を、追加用原料として、更に二次焼成として約１４００℃の大気中で焼結し、粉砕し、大きさが５０ミクロン以上５００ミクロンのサイズの範囲で分級した。初期原料組成を$La_{2.95}Ga_{5.35}Al_{0.2}Ta_{0.5}O_{14}$、種子結晶をランガテイト単結晶とし、他は実施例１と同様に、$La_3Ga_{5.25}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$からなる組成の第一追加原料および$La_{3.1}Ga_{5.15}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$からなる組成の第２の追加原料を用いて単結晶育成を行った。得られた単結晶は、種子付けも良好で、終端部に異相がなかった。肉眼で観察したところ、結晶全体にクラックがないことを確認した。また、クロスニコルで結晶の内部応力を確認したところ、非常に少ないことを確認した。

【００９７】

次に、ＬＧＴＡ単結晶育成においての本発明が適用できる組成範囲について実験を行った。初期母体融液組成$La_{3-x}Ga_{5.3+x}Al_{0.2}Ta_{0.5}O_{14}$において、ｘ＝０．０１、０．０２、０．１、０．１９、０．２の５種類、追加原料組成$La_{3+x}Ga_{5.25-x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$において、ｘ＝－０．１、０、０．１、０．１９、０．２の５種類について、全ての組み合わせを実施例８と同様にしてＬＧＴＡ単結晶の製造を行った。その際、第２の追加組成は、$La_{3.1}Ga_{5.15}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$に固定した。

【００９８】

表９に全ての組み合わせによる育成結果を示す。種子付けが良好であり均一結晶が得られた場合を○、種子付けで不具合が生じたものおよび不均一結晶が得られた場合を×と表記した。表９の結果から、初期原料組成が$La_{3-x}Ga_{5.3+x}Al_{0.2}Ta_{0.5}O_{14}$（０．０１＜ｘ＜０．２）であり、追加原料組成が$La_{3+x}Ga_{5.25-x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$（０≦ｘ＜０．２）の範囲で育成することで、異相のない均一な結晶が得られることがわかった。

【００９９】

【表９】

		追加原料組成$La_{3+x}Ga_{5.25-x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$				
		X=−0.1	X=0	X=0.1	X=0.19	X=0.2
初期母体組成 $La_{3-x}Ga_{5.3+x}Al_{0.2}Ta_{0.5}O_{14}$	X=0.01	×	×	×	×	×
	X=0.02	×	○	○	○	×
	X=0.1	×	○	○	○	×
	X=0.19	×	○	○	○	×
	X=0.2	×	×	×	×	×

○：種子付けが良好でかつ均一結晶が得られた場合
×：良好な結晶が得られなかった場合（種子付けの不具合、もしくは結晶が不均一）

【０１００】
次に、ＬＧＴＡ単結晶育成においての結晶成長終了工程での第２の追加組成の範囲について調べた。初期母体組成および追加組成を実施例８と同様とし、結晶成長終了工程での第２の追加原料の組成$La_{3+x}Ga_{5.25-x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$として、ｘ＝０．０１、０．０２、０．１５、０．１９、０．２の５種類について、その他の条件は実施例８と同様として育成を行った。

【０１０１】
表１０に第２の追加組成についての結果を示す。結晶終端部に異相が生じなかった場合を○、結晶終端部に異相が生じていた場合を×と表記した。表１０の結果から、第２の追加原料組成が$La_{3+x}Ga_{5.25-x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$（０．０１＜ｘ＜０．２）の範囲で育成することで、結晶終端部に異相のない結晶育成ができることを確認した。

【０１０２】
【表１０】

第２の追加組成$La_{3+x}Ga_{5.25-x}Al_{0.25}Ta_{0.5}O_{14}$				
X=0.01	X=0.02	X=0.15	X=0.19	X=0.2
×	○	○	○	×

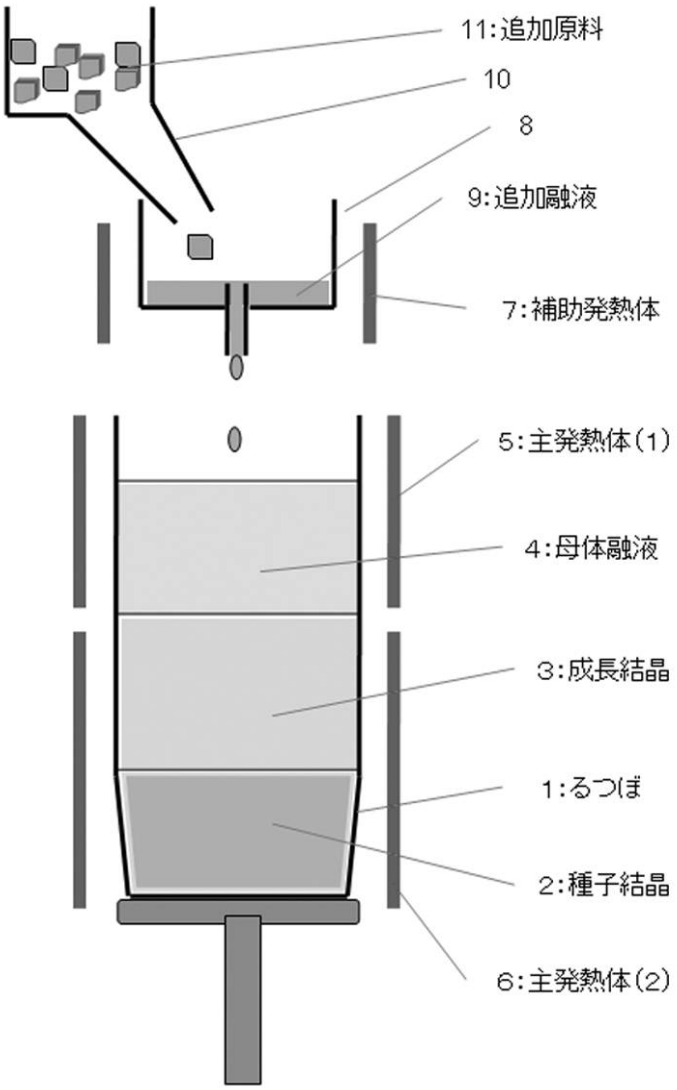
○：結晶終端部に異相が生じなかった場合
×：結晶終端部に異相が生じていた場合

【０１０３】
本発明により、種子付けが良好であり、結晶の固化率９５％の範囲で組成が均一であり、かつ結晶終端部に異相が生じないＬＧＴＡ単結晶の育成に成功した。

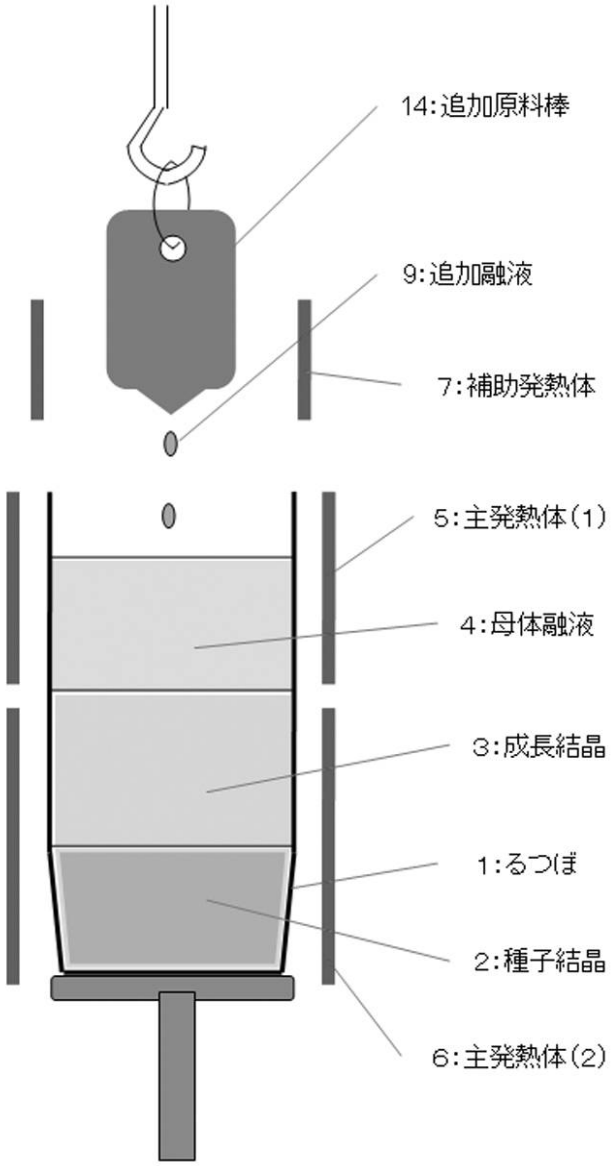
【図面の簡単な説明】
【０１０４】
【図１】本発明に関わる改良したＶＢ法結晶育成用ホットゾーン構造の模式図
【図２】原料棒ぶら下げ方式の改良ＶＢ法結晶育成用ホットゾーン構造の模式図
【図３】ＶＢ法の基本的な結晶育成工程の説明図
【図４】K_2CO_3-Ta_2O_5系の相図
【図５】図４のK_2Oが５０ｍｏｌ％近傍の詳細を拡大した模式図

【符号の説明】
【０１０５】
１　　るつぼ
２　　種子結晶
３　　成長結晶
４　　母体融液
５　　主発熱体（１）
６　　主発熱体（２）
７　　補助発熱体
８　　補助るつぼ
９　　追加融液
１０　原料追加容器
１１　追加原料
１２　炉内温度分布
１３　初期原料
１４　追加原料棒

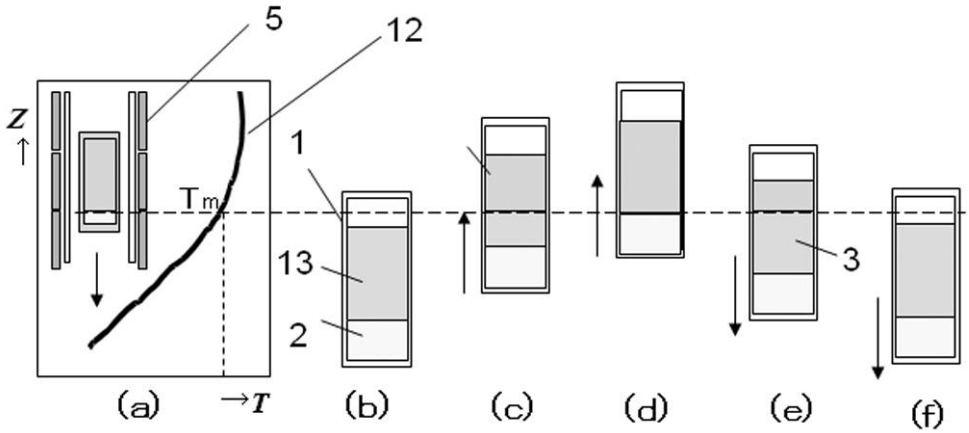
【図１】


11:追加原料
10
8
9:追加融液
7:補助発熱体
5:主発熱体(1)
4:母体融液
3:成長結晶
1:るつぼ
2:種子結晶
6:主発熱体(2)

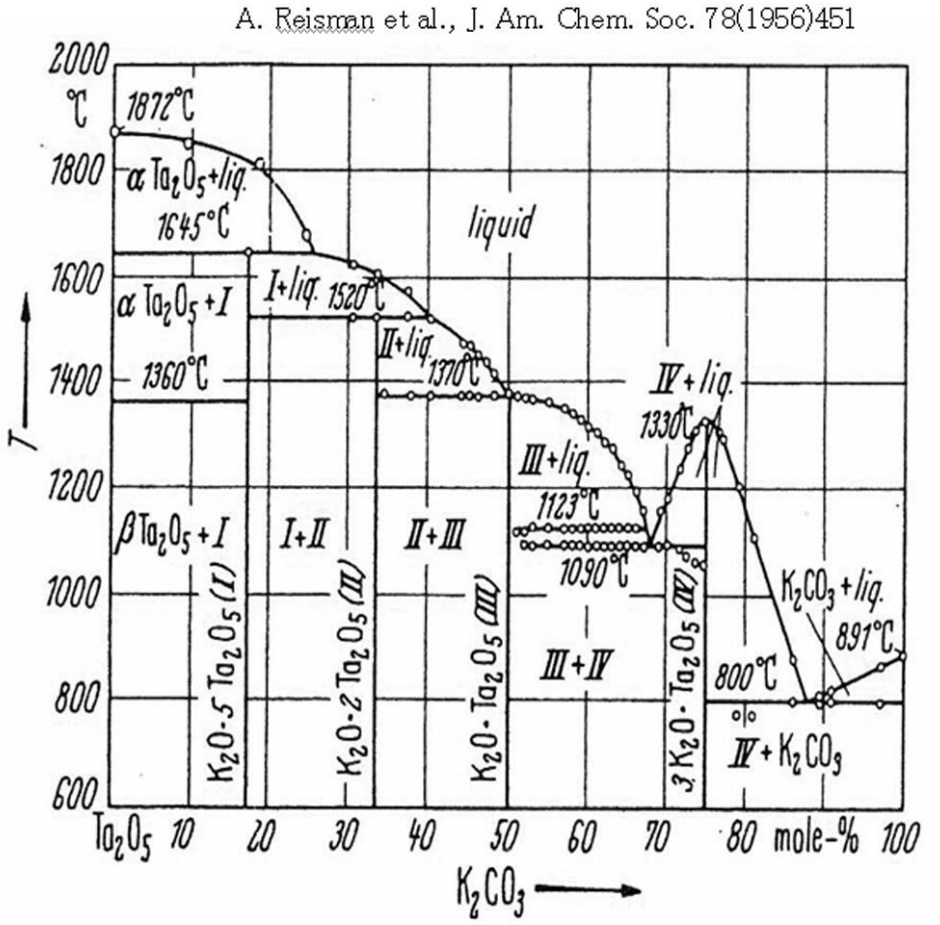
【図２】


14:追加原料棒
9:追加融液
7:補助発熱体
5:主発熱体(1)
4:母体融液
3:成長結晶
1:るつぼ
2:種子結晶
6:主発熱体(2)

【図３】

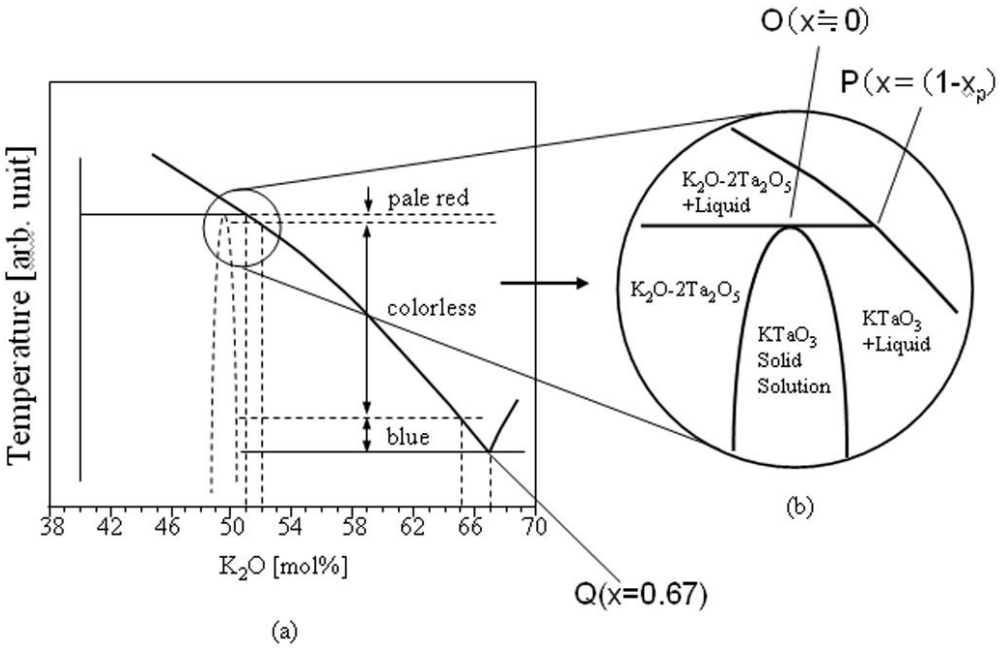

5
12
Z
Tm
1
13
2
3
(a)
T
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)

【図４】



K_2CO_3–Ta_2O_5系相図

【図５】



$K_2O(K_2CO_3)$－Ta_2O_3系相図（図4の一部詳細拡大）

フロントページの続き

(72)発明者　宮本　晃男
山梨県北杜市武川町牧原１７４７番地１　株式会社オキサイド内
(72)発明者　松倉　誠
山梨県北杜市武川町牧原１７４７番地１　株式会社オキサイド内

Ｆターム(参考) 4G077 AA02 BC31 BC36 BD15 CD02 EC07 EG25 EH06 HA01 HA05
HA11 MB04 MB21 MB32