

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：15501
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22560010
 研究課題名（和文） マイクロPD法によるニオブ酸カリウム組成融液からの板状ニオブ酸カリウム結晶育成
 研究課題名（英文） Growth of plate potassium niobate crystals from potassium niobate solution by μ -PD method
 研究代表者
 小松 隆一 (KOMATSU RYUICHI)
 山口大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：20314817

研究成果の概要（和文）：

化学量論組成からの平板状のニオブ酸カリウム結晶育成を μ -PD法で検討した。白金ノズルを矩形にし、中心部に0.5mm ϕ 程度の孔を空け融液供給量を制限することで固液界面の安定化を達成した。その結果、ノズル側面への融液の回り込みを抑制できるようになり、育成結晶の長尺化及び固液界面が安定化することで平板結晶育成が出来るようになった。

研究成果の概要（英文）：

In this paper, we have investigated the growth of KN plate crystals with rectangular shape, similar to the device dimensions, from the melt with a stoichiometric composition, by means of the μ -PD method. The cylindrical platinum crucible with rectangular nozzle (5mm \times 1mm, height 2mm and 0.4 mm hole at a center) has been used, stabilizing the solid-liquid interface during the growth in order to keep the crystal shape uniformly. As a result, plate KN crystal with 35mm long, 4mm width and 1.5 mm thickness has been successfully grown.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：結晶工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：ニオブ酸カリウム、化学量論組成、平板状結晶、 μ -PD

1. 研究開始当初の背景

ニオブ酸カリウム(KNbO₃)は、1949年に Matthias and Remeika により見出された強誘電性体で、各物性値、結晶成長、結晶構造

等が報告されている。この結晶は大きな非線形光学定数を持つことから、青色レーザー用の波長変換光学結晶として注目され、波長変換素子として市販されている。さらに最

近この結晶が弾性表面波、バルク波で大きな電機機械結合係数も示すことが明らかになり、次世代弾性波素子材料として注目されるようになった。一方、 $(\text{K}0.5\text{Na}0.5)\text{NbO}_3$ (KNN)系が優れた圧電特性を示すことが報告され、ニオブ酸アルカリ系セラミックスが活発に研究され、ニオブ酸カリウムセラミックスも良好な圧電特性も持つことも示され、非鉛系圧電材料としても注目されている。しかしこのニオブ酸カリウム結晶を弾性波素子として使用するためには、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3)、タンタル酸リチウム (LiTaO_3)と同様なウエハ価格と(単分域)ウエハ径である必要があるが、ニオブ酸カリウム単分域大口径結晶は現状育成できていない。育成出来ない主要な原因は、ニオブ酸カリウムが、 KNbO_3 固相と KNbO_3 組成の液相が平衡に共存できない不一致融解 (incongruent melting) 化合物であることである。その為にこの結晶の育成には、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム結晶育成で行われているチョクラスキー (CZ) 法ではなく、 KNbO_3 組成に K_2O を過剰に加えた液体組成からの TSSG (top-seeded solution growth) 法またはブリッジマン法が用いられている。しかしこの方法はフラックスの結晶への混入等の問題があり、大口径かつ大量生産に応用できる育成法ではない。

さらにニオブ酸カリウムは 435°C で立方晶から正方晶に、 225°C で斜方晶に相転移する。この2つの相転移がある為に、冷却後の単分域化処理は容易ではなく、複数回の単分域化処理が必要とされる。従って低コスト化が可能な大口径結晶が育成できても、育成バルク結晶のままの単分域化処理は現状困難である。以上の様に KNbO_3 の大口径結晶育成には、解決すべき問題点がある。また新しい育成法として斜方ニオブ酸カリウム結晶の直接成長を目指した水溶液成長及び水熱合成も報告されているが、最大 1mm 角程度であり、今後研究のブレークスルーが望まれる。

一方、CZ、TSSG 法と同じ融液成長法として、ファイバー育成法がある。結晶ファイバーの主要な育成法の一つとして白金るつぼの底部にノズルを付けて、そのノズルから結晶ファイバーを引き出す μ -PD (pulling down) 法が開発され、多くの酸化物結晶ファイバーが育成されている。この μ -PD 法によるニオブ酸カリウム結晶ファイバーの育成は、Chani らにより最初に報告され、様々な組成からニオブ酸カリウム結晶ファイバーが育成できることが報告された。この論文の注目される点は、化学量論組成からニオブ酸カリウム単相ファイバーが育成できることを示したことである。しかし、どのような条件で育成が可能であるか等の記載は無い。

ニオブ酸カリウムは、不一致融解化合物で

あるので、相図に従えば化学量論組成からニオブ酸カリウムが析出することは無い。しかしニオブ酸カリウムの分解温度とニオブ酸カリウム組成が全て融液になる温度では、余り差が無いことから、ニオブ酸カリウム融液が大きな過冷却状態になればニオブ酸カリウムが初晶として成長することも可能となる。結晶育成には必ず過冷却が必要であるが、ファイバー結晶育成では通常 CZ 法等と比べ過冷却度も大きくできるので、ニオブ酸カリウム結晶を種結晶に用いることで、化学量論組成から単相ニオブ酸カリウム結晶ファイバーが育成できると思われる。しかし化学量論組成からのニオブ酸カリウム結晶育成については、Chani らの論文だけでありその育成条件も不明である。そこで我々は、化学量論組成からのニオブ酸カリウム結晶ファイバー育成を検討した。その結果化学量論組成からのニオブ酸カリウム結晶ファイバーの育成に成功した。この時の結晶育成に重要なパラメーターは、主に育成速度と温度勾配である。しかしファイバー結晶では応用上限界があるので、デバイス形状結晶の育成に着目した。通常 CZ 法で育成される結晶は、切断工程によりウエハ形状に加工されるが、この工程で育成結晶の体積の半分以上は切断ロスとして廃棄物になり、またコストを向上させる要因にもなっている。従って製造コスト低減及び省資源の観点から、切断フリーな平板状結晶の直接育成の研究が、太陽電池 Si 等で活発に行われている。

2. 研究の目的

ニオブ酸カリウムでもニオブはレアメタルであり、省資源の効果は小さくないので、応用上限界があるファイバー結晶の育成研究を生かすために、デバイスサイズの平板状ニオブ酸カリウム結晶の育成について検討した。

3. 研究の方法

(1) μ -PD 育成炉と結晶育成

実験に用いた μ -PD 育成炉を図-1 に、底部にノズルを設置した白金るつぼを図-2 (ノズル穴の形状が異なる2種類) に示す。また実際の育成炉での加熱部 (ホットゾーン) を図-3 に示す。この育成炉は抵抗加熱型で、図-1 に示した白金るつぼに電圧を印可して加熱し、るつぼ中に添加したニオブ酸カリウム原料を融解し、その融液をるつぼ下部に設けたノズルから結晶として引き出すことで、結晶を育成する。この時にノズル形状を矩形にすることで平板状に結晶を育成した。原料には TSSG 法で育成したニオブ酸カリウム結晶を粉砕して用いた。これは、高純度試薬を混合して原料を作製する場合、原料となる炭酸カルシウムは高純度であっても水分を

含有し、また吸湿性も強い。さらに吸着水分は脱炭酸温度まで加熱しても十分には脱水が出来ない。従って試薬原料からの化学量論組成原料の作製は厳密には難しい。そこで本研究では化学量論組成原料を精度よく作製するために、育成結晶を原料として用いた。

種結晶は融液に漬けると立方晶になるので、あらかじめ pseudo-cubic の $\langle 100 \rangle$ バーを切り出して用いた。引き下げ速度は 0.1-1.5mm/min の範囲で行った。ファイバー結晶育成に限らず結晶成長では、固液界面の温度変動を抑えることが重要であるので、加熱部を耐火物で覆い温度変動を押さえた。

またホットゾーン横に設置した接眼レンズ (×10) を設置し、原料融解後種結晶がルツボ下のノズル先端に接触させて、ある程度の時間融液と種結晶をなじませてから育成を開始した。

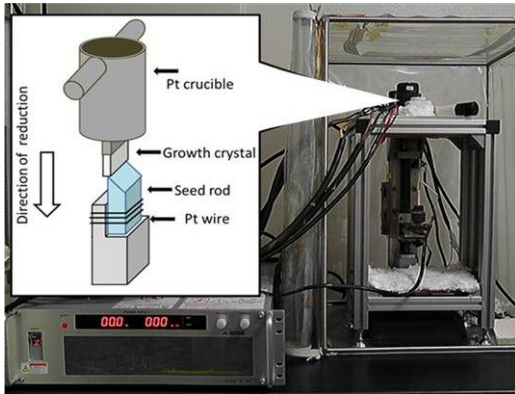


図-1 μ -PD 育成炉

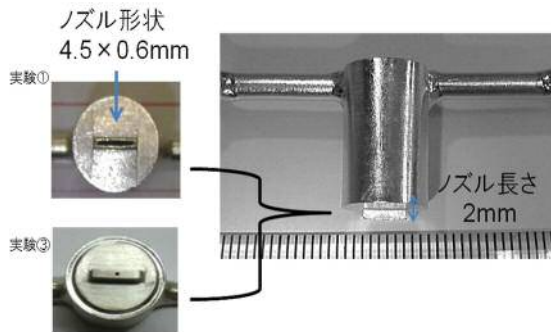


図-2 白金るつぼとノズル形状

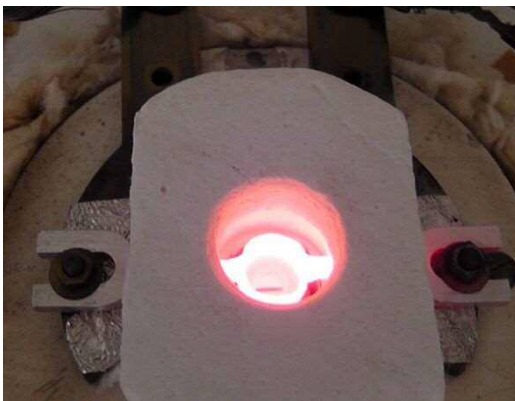


図-3 ホットゾーン

また接眼レンズで育成中の固液界面形状を常に観察した。温度勾配はホットゾーン下部の耐火物構造を変えることで変化させた。耐火物構造を変えるたびに温度分布の測定を行った。

(2) 育成結晶ファイバーの評価

育成したファイバー結晶は、X線回折により育成相の同定を行った。また育成結晶は偏光顕微鏡観察を行いドメイン構造の観察等を行った。

4. 研究成果

(1) 育成実験結果

白金るつぼ (a) でのニオブ酸カリウム結晶育成結果を図-4 に示す。また育成中の結晶を図-5 に示す。育成結晶は 20mm 程度であり、幅 5mm、厚み 1-3mm であった。X線回折からは、育成結晶が斜方晶ニオブ酸カリウム単相であることが判った。

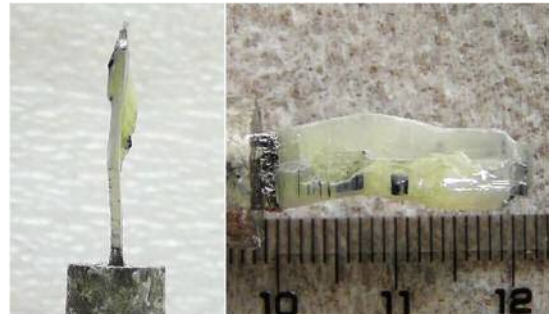


図-4 育成した平板状ニオブ酸カリウム結晶

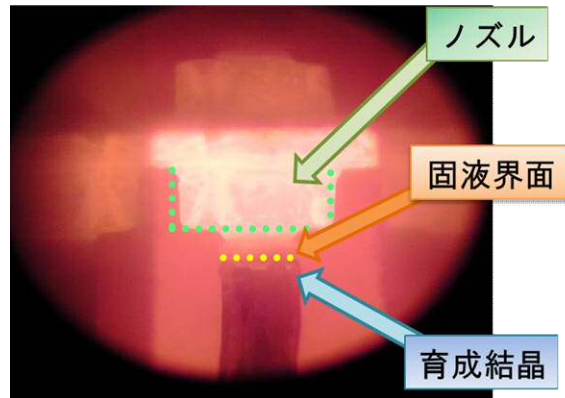


図-5 育成中の結晶

しかし、育成結晶の厚みの変動は大きくまた育成結晶の長尺化も困難であった。この原因として考えられることは、ノズルの下に来る固液界面 (solid-liquid interface) が不安定化し、さらに育成中に融液がノズルから溢れノズル側面にも回り込む現象もしばしば観察されたことである。これは固液界面への融液供給量と固液界面での融液の凝固量が一致していないことが原因である。また融

液の凝固量は、発生する潜熱を効率的に逃がす温度条件にも依存している。しかし大量の融液のノズル側面への回り込みが見られるので、まずノズルの穴の径を図-2のようにホール形状に改良し、融液供給量を制限して育成実験を行った。

(2) 改良したつぼでの育成実験結果

改良したつぼでの育成結晶の例を図-6に示す。またX線回折結果を図-7に示す。育成結晶は34mm程度であり、幅5mm、厚み1.5mmであった。X線回折からは、育成結晶が斜方晶ニオブ酸カリウム単相であることが判った。

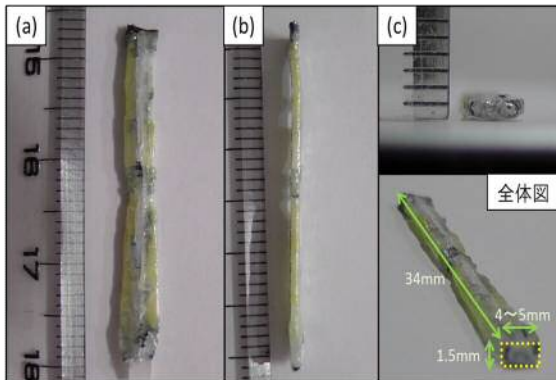


図-6 育成した平板状ニオブ酸カリウム結晶

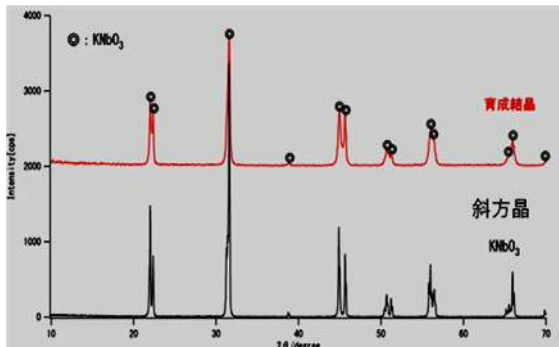


図-7 育成結晶のX線回折結果

ノズルの穴形状を狭めることで、融液供給量を少なくし、ノズル側面への輸液の回り込みを抑制できるようになり、その結果、長尺化が出来るようになった。しかししばしば育成結晶幅の変動が見られた。これは固液界面位置の変動に起因するものと推定され、融液温度の変動、界面での温度変動に影響される。平板状結晶の曲りが生じることが判った。この曲りは、育成中のその場観察結果から考えると、加熱により種結晶の引下げ軸がノズルに対して垂直に保持されない結果、曲りが生じたと推定される。この対策が引下げ軸を微小変位できる機構を導入することで改善できると考えている。

(3) 育成結晶中のドメイン観察

溶液成長から育成したニオブ酸カリウム結

晶と比べ、本研究の育成結晶の表面には径が小さくなっている部分に青い着色が見られる微視的特徴が観察される。これは化学量論組成からのファイバー育成時にも観察される特徴で、この着色は酸素欠損が原因であり、育成時の再熔融(remelt)によると推定されている。図-8に育成結晶中で観察されたドメインを示す。

(4) まとめ

低コスト化と省資源を目的に、切断フリーデバイスサイズの平板状ニオブ酸カリウム結晶の育成を検討した。検討の結果、幅5mm、厚み1.5mm、長さ35mmの平板状ニオブ酸カリウム結晶が育成出来た。しかし結晶の曲り、幅および厚みの変動が観察された。今後はこの変動抑制について検討したい

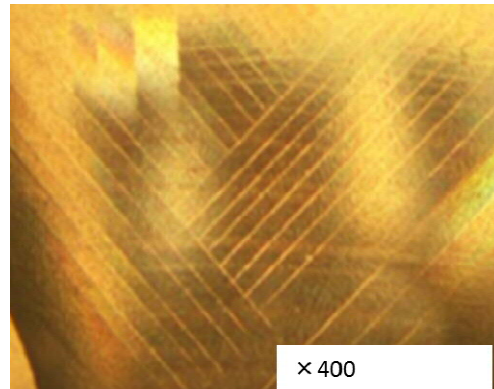


図-8 育成結晶中のドメイン

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① 小松隆一、益田直樹、上田真紀、伊東洋典、 μ -PD法での化学量論組成融液からの平板状KNbO₃結晶の育成、圧電材料・デバイスシンポジウム2013、2013.1.28-29、講演論文集 pp. 1-6、A-1. 査読有
- ② RYUICHI KOMATSU, YOHEI OKUMA, HIRONORI ITOH and YUKIKUNI AKISHIGE, Growth and Characterization of Potassium Niobate Fiber Crystal from Liquid with Stoichiometric Composition by m-PD Method, Electronics and Communications in Japan, Vol. 95, No. 2, 2011. 査読有
- ③ 小松隆一、大熊洋平、伊東洋典、秋重幸邦、 μ -PD法による化学量論組成液相からのニオブ酸カリウムファイバー結晶の育成と評価、電気学会論文誌C, 131(6), 1126-1130 (2011). 査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

- ① 上田真紀、益田直樹、石川亮太、伊東洋典、小松隆一、 μ -PD 法を用いた KNbO₃ 平板結晶の育成とその評価、MRS-J 山口大学支部研究発表会(第13回)、2013. 1. 12、MRSJ-YU12a-13. 山口大学(宇部市)
- ② 益田直樹、上田真紀、伊東洋典、小松隆一、 μ -PD 法による化学量論組成原料からの KNbO₃ 平板結晶の育成条件、日本セラミックス協会九州支部平成 24 年度秋季合同研究発表会、2012. 12. 7、講演要旨集 pp. 53-54. ウェルとばた(北九州市)
- ③ 益田直樹、上田真紀、石川亮太、伊東洋典、小松隆一、 μ -PD 法による化学量論組成原料からの KNbO₃ 平板結晶の育成、2012 年度応用物理学会中国四国支部学術講演会、2012. 7. 28、講演予稿集 p. 20, Ap-11. 山口大学(宇部市)
- ④ 石川亮太、伊東洋典、小松隆一、 μ -PD 法による KNbO₃ 溶液からの KNbO₃ 平板結晶の育成、第 41 回結晶成長国内会議 NCCG-41、2011. 11. 3-5、予稿集 p. 15、03pA03. つくば国際会議場(茨城県つくば市)
- ⑤ 伊東洋典、石川亮太、大熊洋平、小松隆一、Growth and Characterization of Potassium Niobate Fiber Crystals from Stoichiometric Composition Melt by μ -PD method、第 20 回日本 MRS 学術シンポジウム、2010. 12. 20-22、プログラム p. 70、0-P10-G. 横浜開港記念館他(横浜市)
- ⑥ 石川亮太、大熊洋平、伊東洋典、小松隆一、抵抗加熱 μ -PD 炉によるニオブ酸カリウム溶液からのニオブ酸カリウムファイバーの育成、日本セラミックス協会九州支部・耐火物技術協会九州支部平成 22 年度秋季合同研究発表会、2010. 12. 8、講演要旨集 pp. 32-33. ウェルとばた(北九州市)
- ⑦ 伊東洋典、大熊洋平、小松隆一、秋重幸邦、KNbO₃ 組成溶液からの KNbO₃ 結晶ファイバーの育成と評価、日本鉱物科学会 2010 年年会、2010. 9. 23-25、講演要旨集 p148、R2-P15. 島根大学(松江市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松 隆一 (KOMATSU RYUICHI)
山口大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20314817

(2) 研究分担者

伊東 洋典 (ITOH HIRONORI)
山口大学・大学院理工学研究科・学術研究員
研究者番号：60600088