

信州大学審査学位論文

垂直ブリッジマン法による  
 $c$  軸方位の大型サファイア単結晶育成  
に関する研究

2015年3月

宮 川 千 宏

## 目 次

第 1 章 序論	1
1. 1 研究の背景	1
1. 2 研究の目的と本論文の構成	5
参考文献	8
第 2 章 LED 下地基板用のサファイア結晶と VB 法による結晶育成技術	10
2. 1 緒言	10
2. 2 サファイアの結晶構造	10
2. 3 サファイアウェーハ上への窒化物エピタキシャル成長	11
2. 4 サファイア結晶育成方法	15
2. 4. 1 Kyropoulos 法	15
2. 4. 2 Heat Exchange 法	17
2. 4. 3 Czochralski 法	19
2. 4. 4 Edge-defined Film-fed Growth 法	20
2. 5 サファイア結晶育成の数値解析	21
2. 6 VB 法による結晶育成のプロセスと研究開発	24
2. 7 まとめ	27
参考文献	30

第3章 VB法サファイア結晶育成用のるつぼ材質の検討	34
3.1 緒言	34
3.2 結晶育成炉及びホットゾーンの構成	34
3.3 実験方法	35
3.4 実験結果	36
3.4.1 VB法における種子付けの成功例と失敗例	36
3.4.2 Mo るつぼ及びW るつぼを用いた場合のサファイア 結晶育成の結果	38
3.5 結晶及びるつぼ材の収縮に関する考察	40
3.6 まとめ	45
参考文献	47
第4章 VB法サファイア結晶育成用のるつぼ形状の検討とVBサファイ アの評価	49
4.1 緒言	49
4.2 実験方法	49
4.3 結果及び考察	51
4.3.1 中心支持の定径種子るつぼ	51
4.3.2 外周支持の定径種子るつぼ	53
4.3.3 テーパー種子るつぼ	57
4.3.4 VBサファイアウェーハ外周の小傾角境界の傾角	59
4.3.5 VBサファイアウェーハのエッチング評価	60
4.4 まとめ	61
参考文献	62

第5章 数値解析による VB 法サファイア結晶育成機構の解明	63
5. 1 緒言	63
5. 2 直径 3-inch サファイア結晶育成と熱の流れ	64
5. 3 流体運動の基礎方程式	66
5. 4 輻射伝熱	68
5. 5 CGSim シミュレーションの特徴	71
5. 6 直径 3-inch サファイア結晶育成の数値解析	73
5. 7 外周支持の定径種子るつぼとテーパ種子るつぼを使用した サファイア結晶育成の数値解析	77
5. 8 結果及び考察	77
5. 9 まとめ	83
参考文献	83
第6章 大型の VB 法サファイア結晶育成	87
6. 1 緒言	87
6. 2 直径 6-inch サファイア結晶育成の数値解析	87
6. 3 新規開発した大型結晶育成用 VB 炉	88
6. 4 直径 6-inch サファイア結晶育成と評価	89
6. 5 結果及び考察	90
6. 5. 1 直径 6-inch サファイア結晶育成の数値解析	90
6. 5. 2 直径 6-inch サファイア結晶育成	95
6. 6 まとめ	97
参考文献	98
第7章 総括と結論	99
研究業績	105
謝辞	111

# 第1章 序論

## 1. 1 研究の背景

有限である資源エネルギーの使用量削減や化石燃料使用による温室効果ガスの削減のために、世界の中でも日本は省エネルギー社会に向けた取り組みが進んでいるが、エネルギー消費効率を向上させた機器に関する研究開発を今後も継続的に促進することが重要である。

照明の分野では、世界各国で白熱電球を廃止し、高効率の照明機器への切り替えと普及が加速している。その中でも白色 LED (Light-Emitting Diode)は、発光効率が高く寿命が長いという特徴がある。そして、蛍光灯には有害物である水銀が含まれているが、LED にはそのような有害物を使用しないために、環境を汚染する危険性が小さい<sup>1),2)</sup>。白色 LED の用途としては、液晶 TV・モニタのバックライト、自動車のヘッドライト、街路灯、一般照明として広く浸透してきている (図 1-1)<sup>3)</sup>。

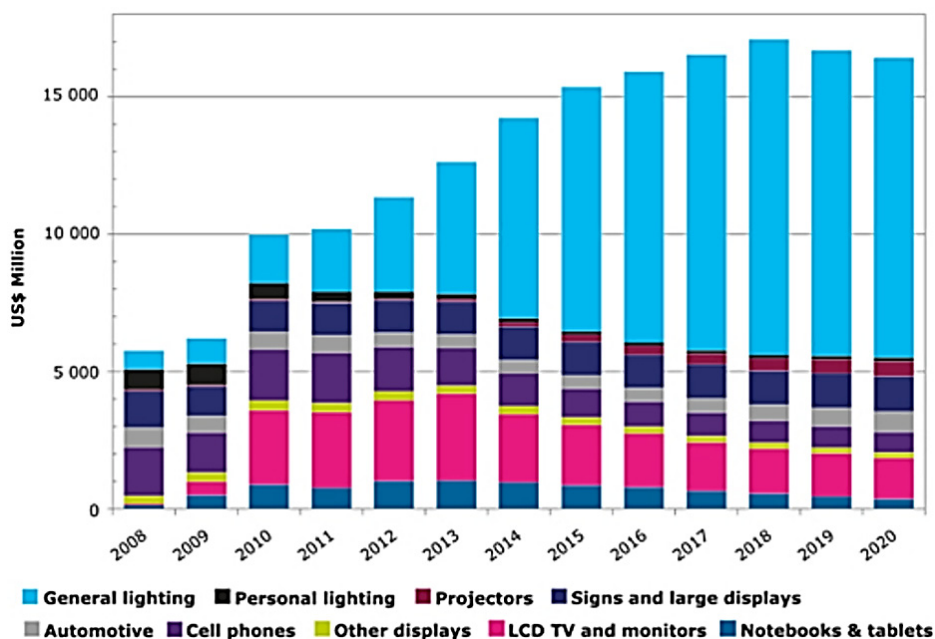


図 1-1 白色 LED の用途別 市場実績と予測<sup>3)</sup>

図 1-2 (a) に、白色 LED の構成図を示す<sup>4)</sup>。白色 LED は、青色 LED と YAG 蛍光体の組み合わせにより、青色光の一部が黄色蛍光体によって黄色に色変換され、青色光と混じり合い白色光となる<sup>5)</sup>。青色 LED は、GaN 系半導体であるが、良質な GaN 基板の作製が困難なために、格子定数が約 15%異なる c 面(0001)サファイアウェーハが下地の成長基板として使用さ

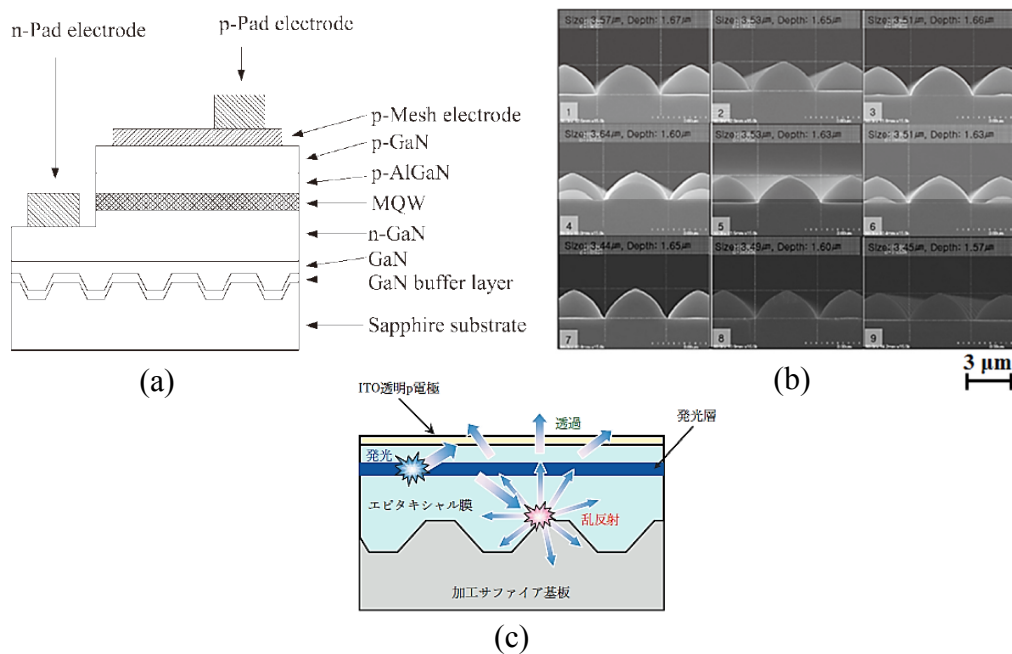


図 1-2 GaN 系 LED 断面図 (a) LED の構成<sup>4)</sup>、(b) 凹凸加工したサファイアウェーハ(PSS)断面図<sup>7)</sup>、(c) PSS 使用による光取り出し効率の改善<sup>5)</sup>

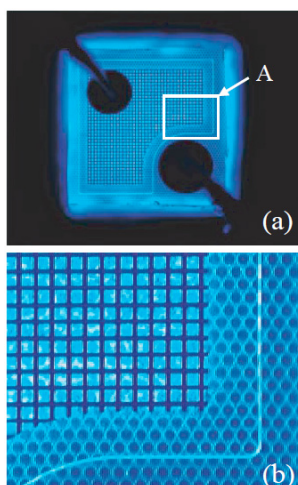


図 1-3 青色発光 LED の上部からの写真 (350 $\mu$ m 角チップ)<sup>4)</sup>  
(b)は図(a)のエリア A で示した拡大図)

れている<sup>5)</sup>。この大きな格子定数差により、GaN 薄膜の結晶成長が困難であったが、1986 年に天野・赤崎らの AlN 低温堆積緩衝層技術により、MOCVD プロセスによる高品質な薄膜製作技術が確立された<sup>6)</sup>。以後、光取り出し効率の改良のために、凹凸加工したサファイアウェーハ (Patterned Sapphire Substrate: PSS, 図 1-2 (b)) を使用して、生成した光を乱反射させること (図 1-2 (c)) で、効率良く光を取り出している<sup>5)</sup>。図 1-3 は、青色発光させた InGaN 系 LED である<sup>4)</sup>。

サファイア材料としての主な特徴は、①ダイヤモンドの次に硬く強度が高い、②耐薬品性、③高融点 (2323 K)、④無色透明などが挙げられ、高級腕時計の窓材や高温炉の窓材などとして利用されている<sup>8), 9)</sup>。また、少数ではあるが一部の高耐久性のスマートフォンでは、すでに 4.5 インチのディスプレイにサファイアカバーガラスを採用して一般販売されている。今後、高価格帯のスマートフォンのカバーガラスにはサファイアが採用されていくと見込まれ、付加価値のある製品として注目される。

LED 製造用のサファイアウェーハは、主に *c* 面である<sup>7)</sup>。実際に工業的に採用されているサファイア単結晶の育成方法として、カイロポーラス (Kyropoulos: KP) 法、縁端限定成長 (Edge-defined, Film-fed Growth: EFG) 法、熱交換 (Heat Exchange: HE) 法、チョコラルスキー (Czochralski: CZ) 法が適用されている<sup>8-12)</sup>。その中でも、大型で結晶品質の高いサファイア結晶を育成することができることから、KP 法が主流となっているが、LED 製造用の *c* 面サファイアウェーハを得るために、結晶を削り貫き加工する必要があり、収率を高くできない課題がある。上記含め、サファイア結晶成長の 4 種類の方法の特徴については、第 2 章で詳細に述べる。図 1-4 に示すように、LED 製造用のサファイアウェーハ口径は、直径 2-inch サイズから 4-inch そして 6-inch に拡大する傾向にあり、それに合わせて大型のサファイア結晶育成方法が求められている<sup>13)</sup>。

### Sapphire Substrates for LEDs: Diameter trends to 2020

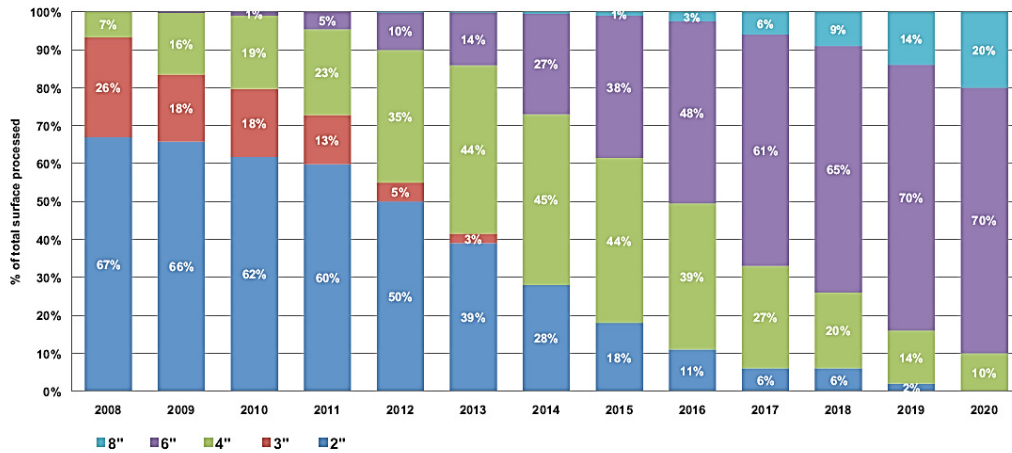


図 1-4 LED 製造用サファイアウェーハ口径の予測<sup>13)</sup>

そうした中で、著者らは *c* 軸方位のサファイア単結晶育成を行うため垂直ブリッジマン (Vertical Bridgman: VB)法に着目し、本研究において結晶育成の研究開発を実施した。VB 法は、上側の温度が高い温度勾配を有する加熱炉内で、種子結晶と原料を充填したるつぼを上部の高温領域に押し上げて、原料と種子結晶の一部を融解させて種子付けを行い、その後るつぼを徐々に引き下げて結晶成長させる方法である。VB 法の優位点は、るつぼ中で結晶成長させるため結晶形状がるつぼ形状により規定されるため、直径制御が不要であり、低温度勾配中で結晶成長が可能であり、高い再現性で品質の良い結晶が得られることにある。そして、VB 法による *c* 軸方位のサファイア結晶育成を実現することで、LED 製造用の *c* 面サファイアウェーハを効率的に得ることが可能となる。

また、るつぼ形状に沿って結晶育成する VB 法では、るつぼ材質の選定とそのるつぼによる結晶への影響について検討することが必要である。その上で、るつぼからの容易な結晶の取り出し、るつぼの再利用が実現できれば、他の結晶育成方法よりも優位となる可能性がある。

数値解析により KP 法や HE 法によるサファイア結晶育成に関する研究が多く報告されており、数値解析により予測した結果に基づき、実際の結晶育成条件を改善することで、品質の高い結晶を得ることに成功した事例



も報告されている<sup>14-15)</sup>。VB 法により大型のサファイア結晶育成を効率的に実現するためには、予測精度の高い数値解析モデルを構築し、その数値解析結果を実際の結晶育成条件に反映させる必要がある。

## 1. 2 研究の目的と本論文の構成

本研究は、*c* 軸方位のサファイア単結晶育成に VB 法を適用し、大型の結晶育成を実現することを目的とし、研究開発を行った。本論文は7章により構成され、各章の構成を図 1-5 に示す。

第1章では、本研究の背景と目的について述べ、本論文の構成を示す。

第2章では、サファイア結晶構造及び GaN 薄膜のエピタキシャル成長と、LED 製造用のサファイア結晶育成に適した4種類の主要な方法と数値解析の利点について述べる。そして、本論文の第3章以降で述べる大型サファイア結晶育成に適用を目指す VB 法の結晶育成プロセス、その優位点と欠点、各種結晶成長の研究事例について述べる。

第3章では、最初に、VB 法によるサファイア結晶育成において、種子付け成功例と失敗例について述べる。次に、サファイア単結晶育成に適したるつぼ材質について検討・考察を行った。実際に2種類の材質のるつぼを使用した直径 3-inch で *c* 軸方位のサファイア単結晶育成実験と、それぞれの線膨張係数より冷却プロセスでの直径変化について計算結果を比較し、VB 法によるサファイア結晶育成で使用するために実用的なるつぼ材質について述べる。

第4章では、3種類のるつぼ形状を使用したサファイア結晶育成により得られた成長結晶の評価を行い、るつぼ形状と成長結晶の品質との関係について論じた。また、エッチピット観察により VB 法と KP 法のサファイアウエーハの品質について比較を行った。

第5章では、第3章で得られた直径 3-inch のサファイア結晶育成実験結果に基づいて、数値解析モデルを構築し、数値解析による結果が、実験結果と良く一致していることを検証した。また、数値解析による結果より、

半透明サファイア結晶中の内部輻射による種子付け界面形状への影響を含め、VB法によるサファイア結晶育成機構について検討した。

第6章では、第5章で確立した数値解析モデルをさらに大型の直径6-inchのVBサファイア結晶育成に適用、拡張し、2種類のホットゾーンモデルにおける温度分布について検討した。そして、実際に1種類のホットゾーンを準備し、直径6-inchのサファイア結晶育成を行った。

第7章では、本研究を総括し結論を述べる。

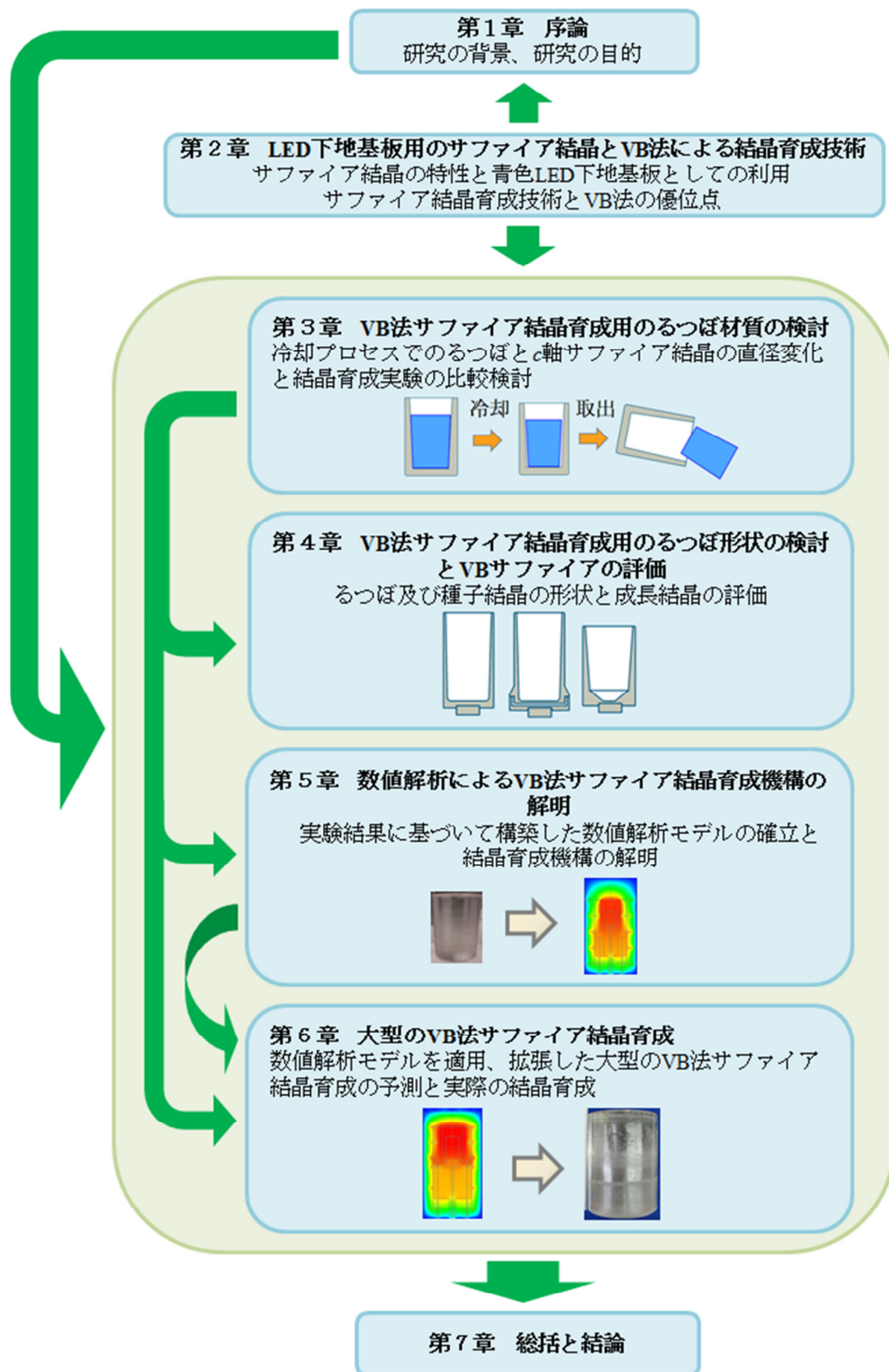


図 1-5 本論文における各章の構成

## 参考文献

- 1) 天野浩, 照明用 LED の現状と将来展望, 電子情報通信学会誌, **93** (2010) 954-957.
- 2) 平野信幸, LED 照明の現状と将来展望, *Electronic Journal*, **219**, June (2012), 72-73.
- 3) “Packaged LED market will experience tremendous growth between 2012 and 2018 ...”, August 2012, Yole Développement.
- 4) M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano, T. Mukai, InGaN-Based Near-Ultraviolet and Blue-Light-Emitting Diodes with High External Quantum Efficiency Using a Patterned Sapphire Substrate and a Mesh Electrode, *Japanese Journal of Applied Physics* **41** (2002) L1431-L1433.
- 5) 成川幸男, エピタキシャル技術がもたらす LED の高性能化, 応用物理, **82** (2013) 514-517.
- 6) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, *Applied Physics Letters* **48** (1986) 353-355.
- 7) C. R. Schwerdtfeger, S. Ullal, R. Shetty, J. Filgate, G. Dhanaraj, Latest developments of large-diameter *c*-axis sapphire grown by CHES method, *Journal of Crystal Growth* **393** (2014) 123-128.
- 8) E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik, *Sapphire: Material, Manufacturing, Applications*, Springer, (2009), pp.1- pp.176 and pp.189-288 (Chapter 1&2&4).
- 9) V. A. Tatartchenko, Sapphire crystal growth and applications, in: P. Capper (Ed.), *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*, John Wiley & Sons Ltd., England, 2005, pp. 299-338 (Chapter 10).
- 10) 干川圭吾, サファイア結晶成長技術の最新動向, 2013 最先端ウェーハ & 製造技術大全, 電子ジャーナル, (2013), 第 2 編 第 7 章.
- 11) M. S. Askelrod, F. J. Bruni, Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire, *Journal of Crystal Growth* **360** (2012) 134-145.

- 12) E. V. Zharikov, Problems and recent advances in melt crystal growth technology, *Journal of Crystal Growth* **360** (2012) 146-154.
- 13) “Sapphire Market”, November 2011, Yole Développement.
- 14) S. E. Demina, E. N. Bystrova, V. S. Postolov, E. V. Eskov, M. V. Nikolenko, D. A. Marshanin, V. S. Yuferev, V. V. Kalaev, Use of numerical simulation for growing high-quality sapphire crystals by the Kyropoulos method, *Journal of Crystal Growth* **310** (2008) 1443-1447.
- 15) W. Ma, L. Zhao, G. Ding, Y. Yang, T. Lv, M. Wu, L. Liu, Numerical study of heat transfer during sapphire crystal growth by heat exchanger method, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **72** (2014) 452-460.

## 第2章 LED下地基板用のサファイア結晶とVB法による結晶育成技術

### 2.1 緒言

サファイア結晶の育成方法は長い研究開発の末に、いくつかの方法で実用化されている。それらの方法は、サファイア結晶の特徴を有効に利用し、効率的な結晶育成を可能にしている。また、サファイアの結晶特性・機械的特性・熱的特性を活かして、青色LED用の下地基板としてサファイアは使用されている。

本章では、最初にサファイアの結晶構造について述べ、GaN薄膜のエピタキシャル成長に使用するサファイアウェーハの基板としての使用方法について説明する。そして、サファイア結晶育成方法の中で、KP法、HE法、CZ法、EFG法の4つの主要な方法について、それぞれの育成結晶とホットゾーン模式図を示しながら、その特徴と課題について論じる。

また、数値解析によるKP法とHE法によるサファイア結晶育成に関する結果を示し、数値解析の利点について述べる。それらの数値解析モデルや使用されている物性値を参考に、第5章ではVB法サファイア結晶育成の数値解析モデルを構築している。

最後に、本研究で大型サファイア結晶育成に適用を目指すVB法の結晶育成プロセス、その優位点と欠点、各種結晶成長の研究事例について述べる。

### 2.2 サファイアの結晶構造

図2-1は、*c*面上側から見た場合のサファイア結晶構造の模式図であり、サファイア結晶格子は $\text{Al}^{3+}$ と $\text{O}^{2-}$ によって構成されたコランダム構造である<sup>1-2)</sup>。そしてサファイア結晶は、 $\text{O}^{2-}$ の六方最密充填構造の空間に $\text{Al}^{3+}$ が配置した構造となっており、三方晶系に属している<sup>1-2)</sup>。図2-2は、サファイア結晶の方位と面について模式的に示した図である。

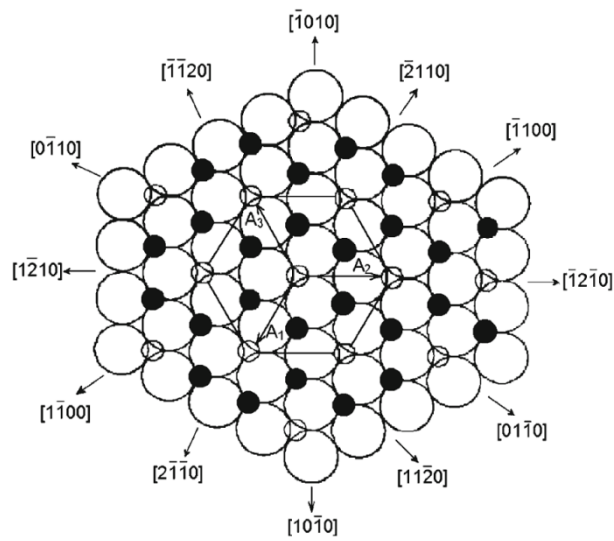


図 2-1  $c$  面上側から見たサファイア結晶を構成する  $\text{Al}^{3+}$  (黒丸) と  $\text{O}^{2-}$  (大きい白丸) の配置 (小さい白丸は空間)<sup>1)</sup>

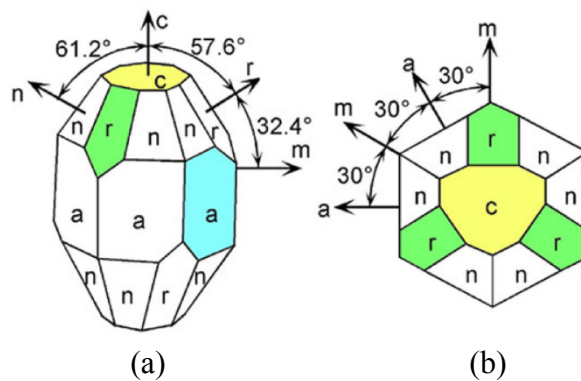


図 2-2 サファイア結晶方位と面の(a) 斜め側面図と(b) 上面図<sup>3)</sup>

### 2. 3 サファイアウェーハ上への窒化物エピタキシャル成長

$c$  面(0001)サファイアウェーハ上に、 $\text{AlN}^{4)}$ または  $\text{GaN}^{5)}$ 低温堆積緩衝層を挿入して  $\text{GaN}$  系薄膜を成長させることで、青色 LED が実現した。

$\text{GaN}$  及び  $\text{AlN}$  は、ウルツ鉱の六回対称の結晶構造である<sup>6-7)</sup>。サファイアも同じ六回対称であるコランダム結晶構造であり、耐熱性に優れているため、 $1000^\circ\text{C}$ 以上の高温でエピタキシャル成長させる  $\text{GaN}$  用の下地基板として適している<sup>6)</sup>。

図 2-3 に、*c* 面(0001)サファイアウェーハ上に GaN をエピタキシャル成長させた場合の方位の模式図を示す<sup>6)</sup>。また表 1 は、エピタキシャル成長させる窒化物とサファイアの格子定数、線膨張係数、熱伝導率である。

サファイアの *a* 軸格子定数  $a_{\text{sapphire}}$  と GaN の *a* 軸格子定数  $a_{\text{GaN}}$  に差があることから、サファイアの *a* 軸に対して GaN の *a* 軸は平行に成長せず、30° 傾いた方向で成長する<sup>6), 8), 9)</sup>。よって *a* 軸格子不整合率は、単純な *a* 軸格子定数差からではなく、下記の式(1)より求め、その値は 15.4%となる<sup>6), 8)</sup>。

$$\left( \sqrt{3}a_{\text{GaN}} - a_{\text{sapphire}} \right) / a_{\text{sapphire}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

この格子不整合率の高さによりサファイア上にヘテロエピタキシャル成長した GaN には多くの貫通転位 ( $10^{11}$  個/cm<sup>2</sup> 以上) が観察されている<sup>6), 10)</sup>。

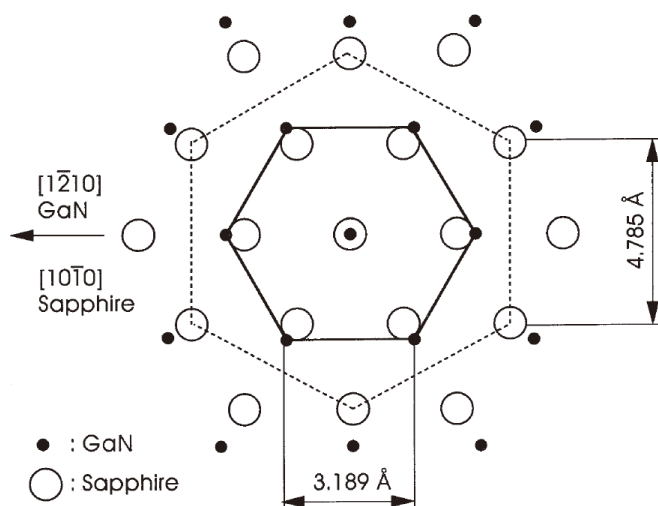


図 2-3 *c* 面(0001) サファイアウェーハ上に成長した *c* 面(0001) GaN の方位関係<sup>6)</sup>

表 1 窒化物とサファイアの格子定数、熱膨張係数、熱伝導率

	結晶構造	格子定数 (Å)	線膨張係数 ( $\times 10^{-6} / \text{K}$ )	熱伝導率 (W/m K)
GaN	hexagonal wurtzite	$a=3.189$ <sup>8)</sup> $c=5.182$ <sup>8)</sup>	$a=2.8 \sim 5.59$ <sup>11)</sup> $c=3.1 \sim 3.7$ <sup>11)</sup>	130 <sup>11)</sup>
AlN	hexagonal wurtzite	$a=3.112$ <sup>7)</sup> $c=4.982$ <sup>7)</sup>	$a=4.15$ <sup>11)</sup> $c=5.27$ <sup>11)</sup>	285 <sup>11)</sup>
サファイア	hexagonal corundum	$a=4.785$ <sup>6)</sup> $c=12.991$ <sup>8)</sup>	$a=4.49$ <sup>12, 13)</sup> $c=5.69$ <sup>12, 13)</sup>	40 <sup>2)</sup>



しかし、サファイアウェーハ上に GaN を成長させる前のプロセスで、AIN<sup>4)</sup>や GaN<sup>5)</sup>の低温堆積緩衝層(低温バッファ層)を挿入することにより、単結晶性に優れた GaN 薄膜を形成することが可能となる。低温で作製された AIN 薄膜は、非晶質あるいは多結晶状の膜であるが、昇温過程において *c* 軸に配向した直径 10~20 nm の柱状グレインからなる結晶に変化する<sup>14)</sup>。この低温堆積緩衝層の役割は、サファイアウェーハ上の直接成長では三次元的な成長となって平坦性の劣る多結晶膜しか得られなかったことに対し、低温堆積緩衝層が基板結晶の配向を引き継いだ高密度の成長核を提供し、それが昇温プロセスでの再結晶化により、その上に高温で成長する GaN の横方向成長を促進するというものである<sup>14-16)</sup>。その結果、高温 GaN 成長初期に存在する島状領域は合体して最終的に平坦な成長面が得られる<sup>14-16)</sup>。図 2-4 に AIN 低温堆積緩衝層上への GaN 単結晶層が成長するプロセスを

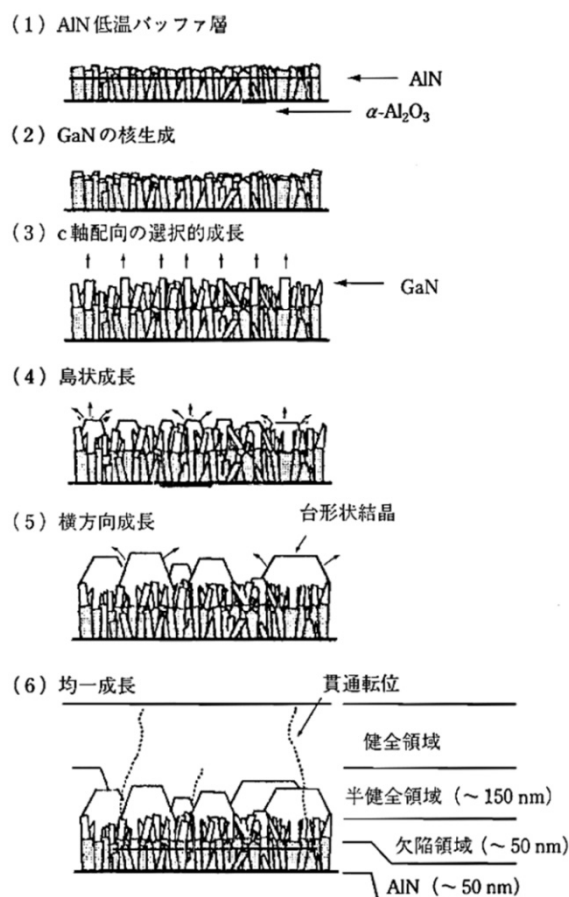
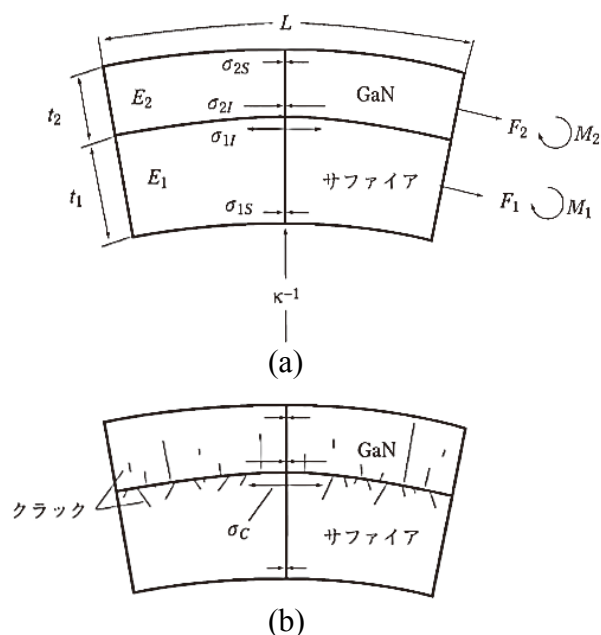


図 2-4 サファイアウェーハ上の AIN 低温堆積緩衝層と GaN 結晶の成長プロセスの断面模式図<sup>15)</sup>

模式的に示す<sup>15)</sup>。

GaN 単結晶層を気相成長によりサファイアウェーハに成長させると、GaN とサファイアの間には線膨張係数差があるため、成長後の冷却時に応力が発生し、得られた結晶に反りやクラックが発生する<sup>7), 17-18)</sup>。図 2-5 に示すとおり、内部応力  $\sigma$  及びモーメント  $M$  により GaN 側が凸になるように反る<sup>7), 17)</sup>。また、GaN が厚くなるとサファイア側、特にその界面付近で大きな引張応力が働くことでクラックが発生し、残留応力が緩和される<sup>7), 17)</sup>。更に、GaN 層が厚い場合には、GaN とサファイアの間での熱伝導率の差が大きいので、冷却時の温度差による熱応力にも配慮する必要があると考えられる。



$E_i$ : ヤング率、 $F_i$ : 力、 $M_i$ : モーメント、  
 $\sigma_i$ : 内部応力、 $t_i$ : 厚さ、 $L$ : 長さ  
 ここで  $i=1$ : サファイア、 $i=2$ : GaN

図 2-5 サファイアウェーハ上に GaN 成長させて冷却した場合の断面模式図で(a) クラックない場合に作用する内部応力  $\sigma$  及びモーメント  $M$ 、(b) ヘテロ界面でのクラック発生<sup>7)</sup>

## 2. 4 サファイア結晶育成方法

### 2. 4. 1 Kyropoulos 法

クラックのないアルカリハライド結晶（ハロゲンとアルカリ金属のイオン結晶）の育成方法を研究する中で、ドイツの研究所に所属していた Spyro Kyropoulos は新規結晶育成技術の Kyropoulos (KP)法を考案し 1926 年に発表した<sup>1)</sup>。Bridgman 法では、結晶成長中及び冷却中に結晶とるつぼの間の接触によって結晶にクラックが生じていたが、その結晶とるつぼの接触を避けた結晶育成方法を研究する中で開発された<sup>1)</sup>。その後、ロシアの研究機関によりこの結晶育成方法が改良され、KP 法によるサファイア単結晶育成が実用化された<sup>1)</sup>。

図 2-6 (a)と(b) に、KP 法で育成した大型のサファイア単結晶と育成途中に取り出した結晶の例を示す<sup>19)</sup>。図 2-7 に KP 法のホットゾーンの構成例の模式図を示す<sup>20)</sup>。KP 法では、種子結晶を固定させた上下動可能なロッドをサファイア融液表面に引き下げて種子付けを行う。低温度勾配のホットゾーンの中で、温度の高い固液界面から温度の低い種子結晶に向けて内部輻射により熱輸送されるために、図 2-6 (b) に示すように下側に急峻な凸形状となっている。そして、結晶は低温度勾配中のるつぼ内で結晶育成しているが、るつぼと接触しているのは結晶底部のみとなっている。

KP 法の結晶育成の特徴は、るつぼ内部の小さな温度勾配を実現する抵抗加熱ヒーターと断熱材で構成されるホットゾーンと種子結晶を固定しているロッドの引き上げ機構及び冷却機構である。

この KP 法によるサファイア単結晶育成により、直径 300mm を超える大型の結晶が得られるため、工業的に広く普及している。しかし、KP 法により育成したサファイアブールから LED 用の *c* 面サファイア下地基板を製造するために、*a* 軸方位のサファイアを育成し、図 2-8 (a), (b), (c) に示すように横方向に *c* 軸方位のコアを削り貫く必要があり収率が低いという課題がある<sup>21)</sup>。

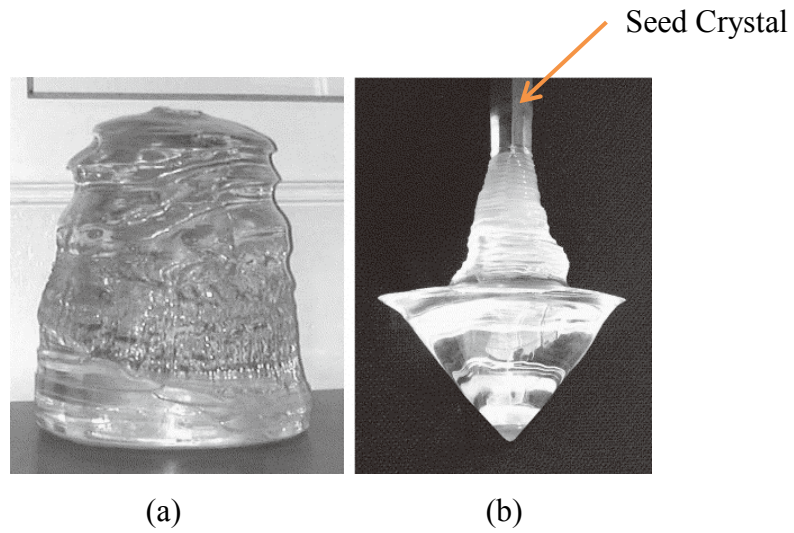


図 2-6 KP 法で育成した(a) 直径 300mm で重さ 65kg のサファイア  
 ブールと(b) 育成中に取り出した結晶<sup>19)</sup>

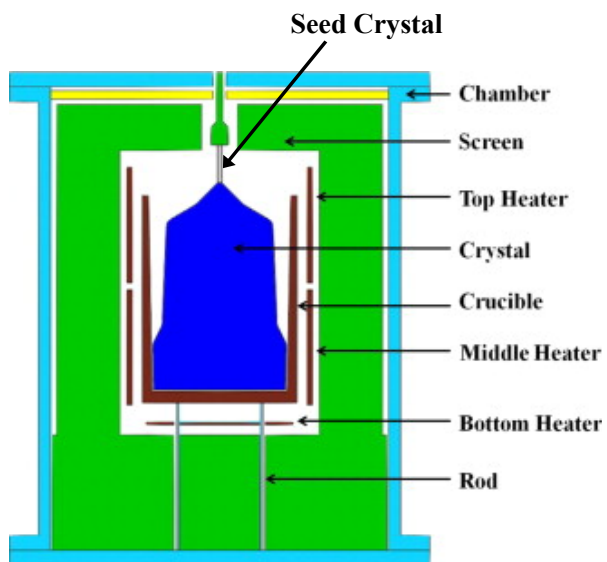


図 2-7 KP 法サファイア育成炉の模式図<sup>20)</sup>

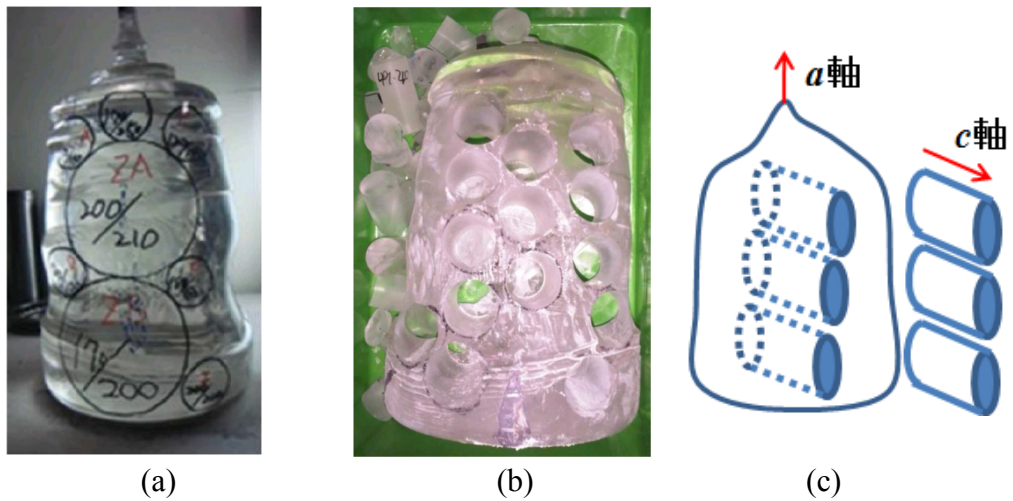


図 2-8 KP 法で育成した  $a$  軸方位サファイアブールからの  $c$  軸方位コア割り貫きの(a) 加工前<sup>21)</sup>、(b) 加工後<sup>21)</sup>と(c) 模式図

#### 2. 4. 2 Heat Exchange 法

Heat Exchange (HE) 法は、1970 年に Schmid 及び Viechnicki により報告され、その後 Schmid らによって設立された Crystal Systems 社により商業的に発展してきた<sup>22)</sup>。

図 2-9 (a) に HE 法で育成したサファイア結晶を示す<sup>23)</sup>。また、図 2-10 は HE 法のホットゾーン及び育成炉の模式図である<sup>23)</sup>。

HE 法では、高融点金属るつぼ底面に種子結晶を配置され、そのるつぼ底面に向けて He ガスを流して冷却を行うことで種子付けプロセスを制御している。炉内の加熱は、抵抗式のカーボンヒーターを用いておりカーボン断熱材と合わせて低温度勾配のホットゾーンを実現している。

近年、HE 法に近いと考えられる Controlled Heat Extraction System (CHES) 法によるサファイア結晶育成方法が Arc Energy 社より提案されており、図 2-9 (b) に示すような  $c$  軸方位で直径 260mm のサファイア結晶に成功したと報告されている<sup>24)</sup>。これは、LED 用の  $c$  面サファイア基板製造するのに収率が高く有望であると考えられる。

CHES 法を含む HE 法によるサファイア結晶育成に使用するるつぼは、モリブデン (Mo)<sup>23)</sup> またはタングステン (W)<sup>22)</sup> で作製されているが、るつぼの再利用に関する詳細の報告はされていない。また、同じようなるつ

ぼ中で結晶育成を行う Temperature Gradient Technique (TGT)による  $c$  軸方位のサファイア結晶育成では、Mo りつぼを使用したと報告されているが<sup>25)</sup>、りつぼ再利用に関する詳細の報告はされていない。



図2-9 (a) HE 法で育成した直径340mm で重さ 65kg のサファイアブール<sup>23)</sup>と(b) CHES 法で育成した  $c$  軸方位の直径 260mm のサファイアブール<sup>24)</sup>

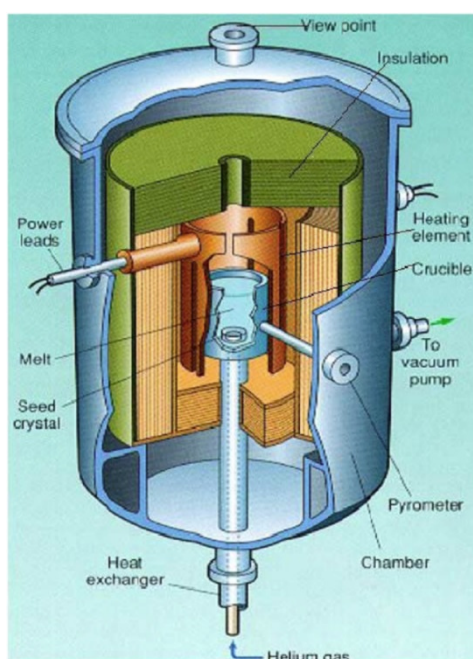


図 2-10 HE 法サファイア育成炉の模式図<sup>23)</sup>

### 2. 4. 3 Czochralski 法

Czochralski (CZ)法によるサファイア結晶育成は、1960 年代に開始され、Paladino らにより直径約 10mm の結晶育成に成功したことが報告されている<sup>26)</sup>。当初、*c* 軸方位の結晶育成では、育成中の大きな温度勾配により、結晶内に結晶境界などの結晶欠陥が発生したが、最近はそのような問題を解決して結晶境界ない図 2-11 に示すような *c* 軸方位で直径 4-inch の結晶育成に成功したことが報告されている<sup>21)</sup>。また、大型のものでは直径 8-inch で長さ 300 mm の CZ サファイア結晶の報告もされている<sup>27)</sup>。

図 2-12 に CZ サファイア結晶育成炉の模式図を示す<sup>28)</sup>。結晶育成プロセスとしては、最初に高融点金属るつぼ中にサファイア原料を充填し、誘導加熱又は抵抗加熱により加熱することで原料を融解させる<sup>22)</sup>。そして、種子結晶を固定した上下及び回転可能な上部ロッドを低速で下げて、融液に種子結晶を接触させて種子付けを行う。その後、ロッドを徐々に引き上げて結晶育成を行う。結晶育成が進行すると融液表面が下がるので、その対策としてるつぼ高さ位置やヒーター位置を可変させる機構のある装置を採用して、結晶育成中に固液界面の温度条件が安定するように制御している場合もある。



図 2-11 CZ 法で育成した *c* 軸方位で直径 4-inch のサファイア<sup>21)</sup>

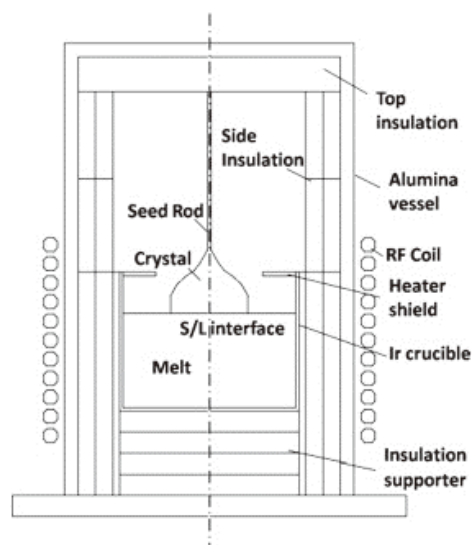


図 2-12 CZ 法サファイア育成炉の模式図<sup>28)</sup>

この方法では、使用するイリジウム(Ir)るつぼが高価であることから、Irよりも低価格なMoやWるつぼを利用した結晶育成技術の確立が課題である<sup>29)</sup>。

#### 2. 4. 4 Edge-defined Film-fed Growth 法

Edge-defined Film-fed Growth (EFG)法は、1969年ごろにアメリカで開発された手法であり、それとは別に同時期にロシアでも同様な開発が行われ、別名 Stepanov 法と呼ばれることもある<sup>22)</sup>。この方法は、主にサファイア融液の毛細管現象を利用して結晶育成する方法であり、メニスカスを形成して融液と接触している結晶を引き上げることによって結晶が成長する<sup>22)</sup>。図2-13 (a) はEFG法で育成した結晶<sup>22)</sup>であり、図2-14 に模式図を示す<sup>22)</sup>。図2-13 (a)や(b) の結晶方位について、引用した論文では説明されていないが、板面を just *c* 面にするには難しいとされている<sup>29)</sup>。

EFG 法は、特定の形状で結晶育成ができる特徴があり、図2-13 (b) に示すように複数枚同時に結晶育成することも可能である<sup>30)</sup>。しかし、EFG法で育成した結晶内部にはボイドが発生する傾向がある<sup>31), 32)</sup>。

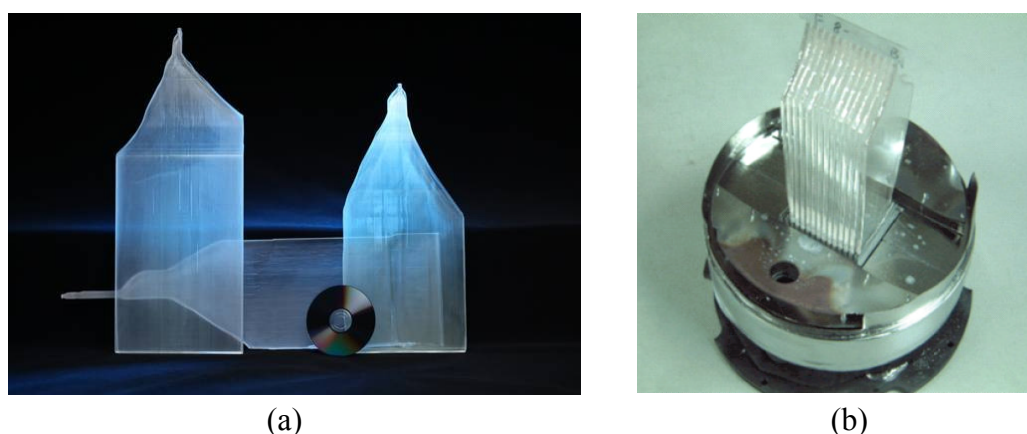


図 2-13 EFG 法で育成した(a) 幅 300mm で厚さ 15mm の板形状のサファイア<sup>22)</sup>と(b) マルチ育成したサファイア<sup>30)</sup>



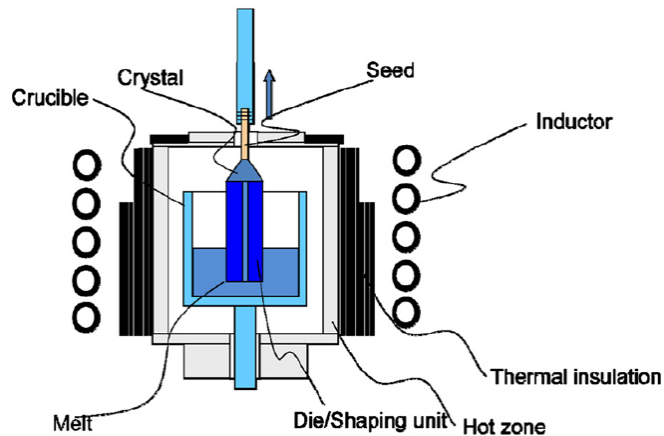


図 2-14 EFG 法サファイア育成炉の模式図<sup>22)</sup>

## 2. 5 サファイア結晶育成の数値解析

数値解析によるサファイア結晶育成に関する研究が多く報告されており、数値解析により予測した結果に基づき、実際の結晶育成条件を改善することで、品質の高い結晶を得ることに成功した事例も報告されている。結晶育成に関して数値解析を行う利点としては、①多くの結晶育成条件を変えたモデルの解析結果を比較検討することで、効率的に実際の結晶育成実験条件を改善して、品質の高い結晶を得ることが可能であり、②実際の実験を繰り返して結晶育成条件を改善するよりも費用を抑えることができることにある。そして、数値解析結果と実際の結晶育成結果を比較検討することで、数値解析による予測精度を向上させ、その信頼性を上げることができる。

Demina らは、CGSim シミュレーションソフト<sup>33)</sup>を使用して KP 法によるサファイア結晶育成の熱の移動及び融液流れについての研究を報告している<sup>34)</sup>。報告された論文において、2 種類のホットゾーン構成で温度勾配が大きい場合と小さい場合について、結晶育成中のるつぼ内の結晶と融液に関する数値解析による結果を、それぞれ図 2-15 の(a)と(b) に示す。図 2-15 (b) と比べると図 2-15 (a) では、温度勾配が大きいために固液界面近傍の温度勾配も大きくなっている。そして温度勾配が大きい場合 (図 2-15 (a)) では、融液中に 2 つの渦流れが発生し、上側の融液表面近くの渦流れによ

り、育成結晶（図 2-15 (c)）には大きな Remelting zone が見られる。一方で、温度勾配が小さい場合（図 2-15 (b)）には、融液内の渦流れが 1 つになり、育成結晶（図 2-15 (d)）の Remelting zone は減少している。この研究では、数値解析を利用して温度勾配の小さいホットゾーン構成を検討し、実際に Remelting zone の小さく品質の高い結晶育成に成功している。また、半透明サファイア結晶の内部放射を考慮した数値解析による下側に凸形状の固液界面形状（図 2-15 (a)と(b)）は、図 2-6 (b) の実験により得られた結晶成長

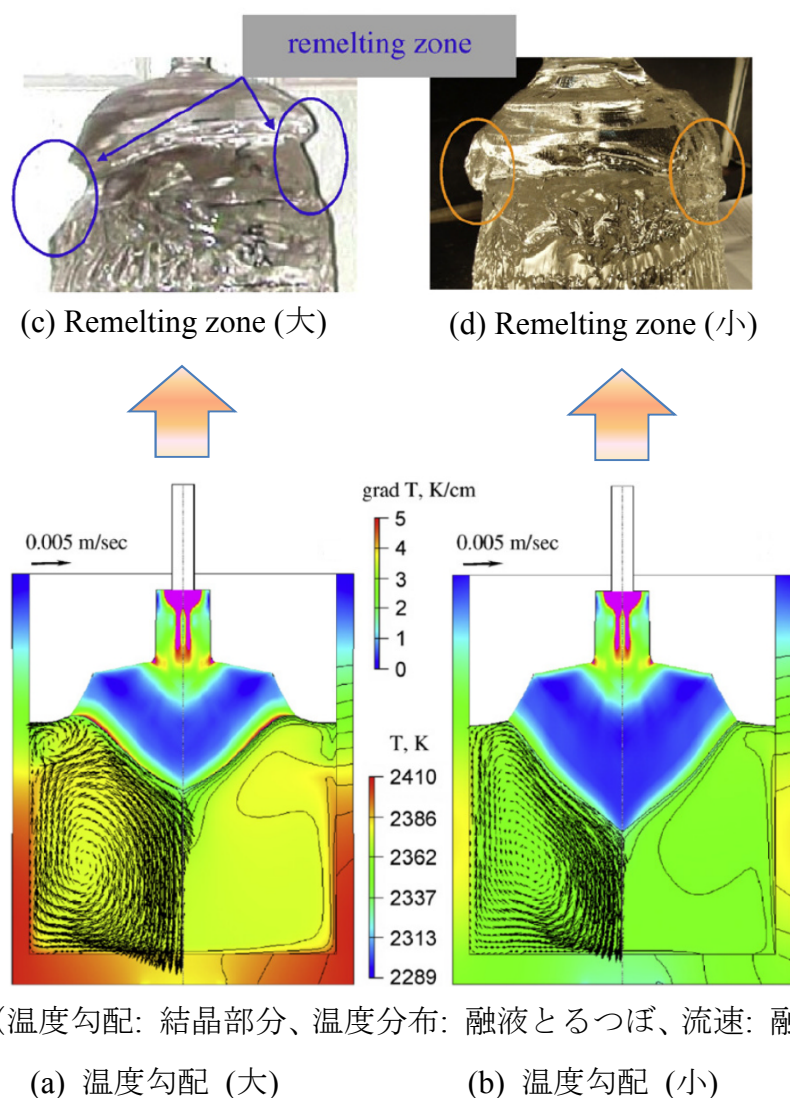
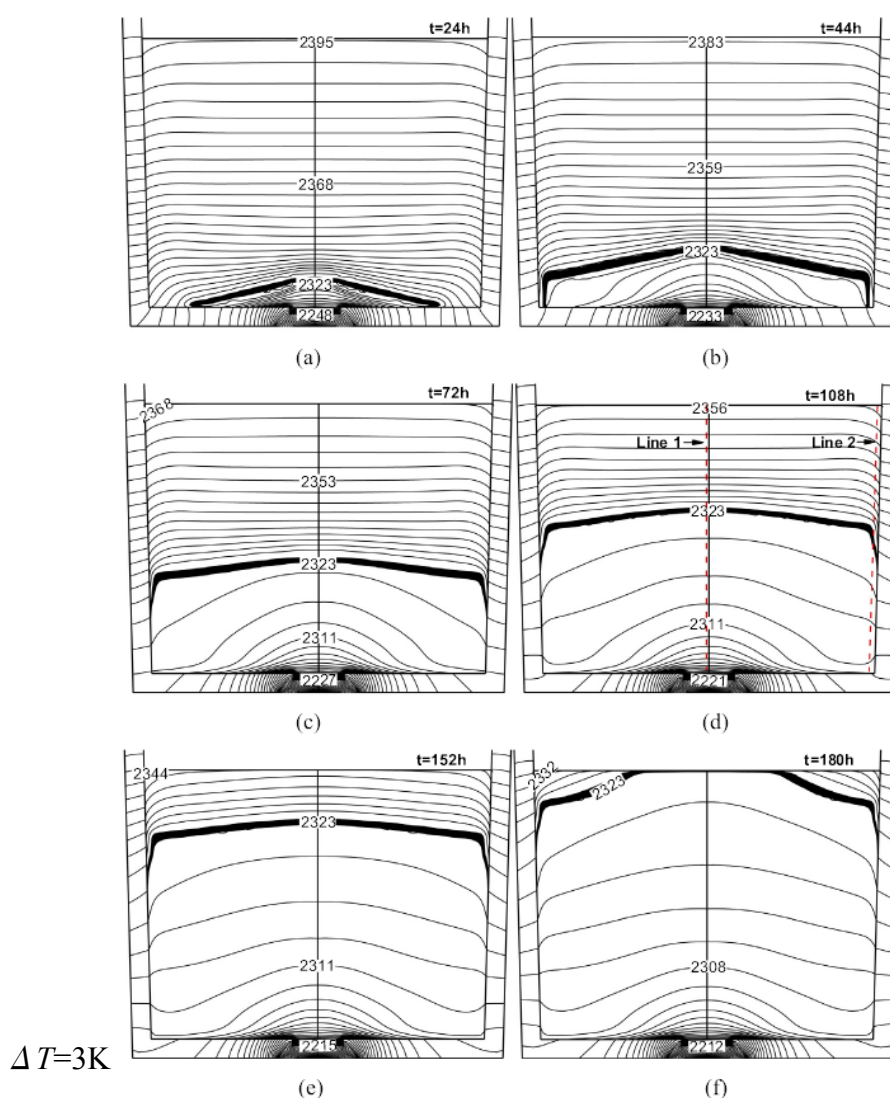


図 2-15 KP 法サファイア結晶育成において温度勾配が大きい場合と小さい場合の、育成結晶（上段）と数値解析（下段）の結果<sup>34)</sup>

中の界面形状と良く一致しており、数値解析による結晶成長中の温度分布の信頼性は高い。

Maらは、大きなWるつぼを使用したHE法によるサファイア結晶育成中の温度分布、固液界面について報告している<sup>35)</sup>。図2-16は、HE法によるサファイア結晶育成中の温度分布と固液界面の時間変化である。種子結晶が配置されたるつぼ底面中心は、ヘリウム流れにより冷却されるため温度が低いと同時に温度勾配が大きい。サファイア結晶中は、熱伝導と内部輻射による熱の移動により、温度の高い固液界面より温度の低いるつぼ底



(るつぼサイズ: 270 mm (内径) × 420 mm (高さ) × 20 mm (厚み) )

図2-16 HE法によるサファイア結晶成長中の温度分布と固液界面(2323 Kの太線)の時間変化<sup>35)</sup>

中心に向かって熱が流れており、結果として上側に凸形状の固液界面形状となっている。

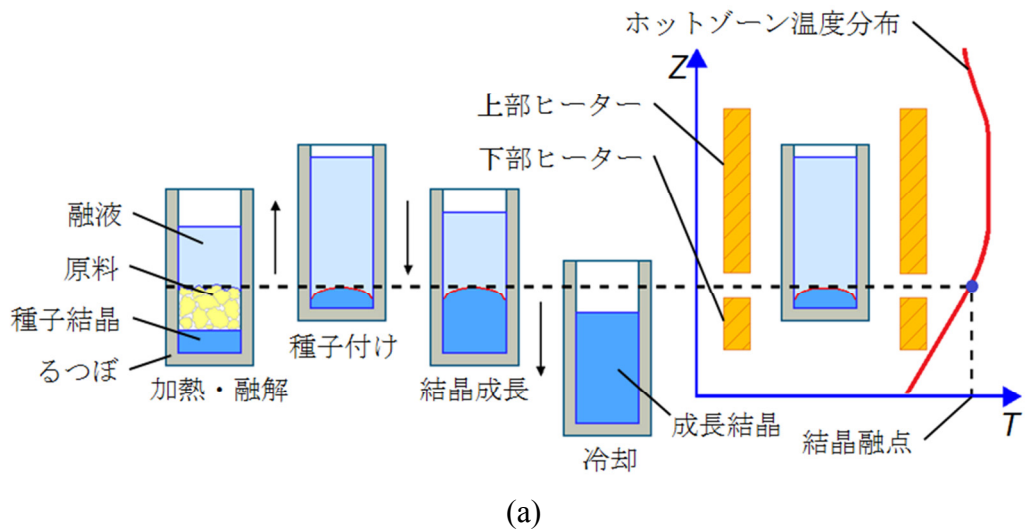
## 2. 6 VB 法による結晶育成のプロセスと研究開発

垂直ブリッジマン(Vertical Bridgman: VB)法は、上側の温度が高い温度勾配をもったホットゾーン内で、種子結晶と原料を充填したるつぼを降下させて結晶成長させる方法である。

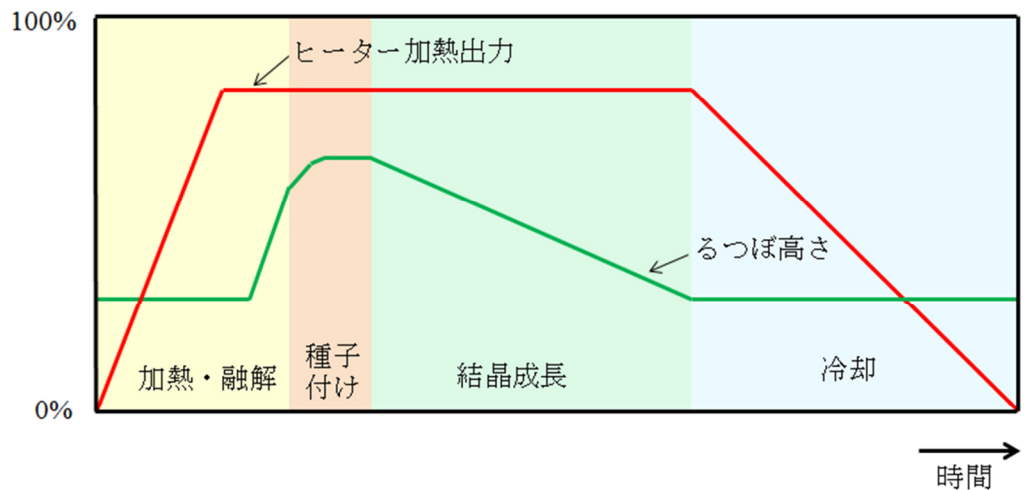
VB 法には、次の二つの優位な特徴がある。(1) 結晶育成中にくつぼ内壁により形状が制限されるために、低温度勾配中で結晶育成が可能であり、直径制御が不要である。(2) 高断熱材を使用してホットゾーンの保温性を向上させることで、ヒーターの消費電力を抑制することができる。

図 2-17 (a)と(b) に、VB 法の育成プロセスを示す。種子結晶をるつぼ底にセットし、原料を種子結晶の上に充填する。ヒーターで炉内を加熱し、るつぼをゆっくりと上昇させることで、原料と種子結晶の上半分程度を徐々に炉内の高温領域で融解させる。るつぼ下の熱電対で測定された温度より種子結晶の上側の融解状態を予測し、安定した温度分布の炉内でのるつぼ上昇を止めてその位置で保持する。その後、るつぼをゆっくりと引き下げることで、炉内の低温度領域にくつぼを移動させながら、るつぼ内の結晶を成長させる。融液を結晶化させた後、ヒーターの出力を下げ、時間をかけて室温まで冷却し、炉内からるつぼを取り出し、さらにるつぼから結晶を取り出す。

上記のような VB 法の特徴を利用して様々な結晶育成の研究されており、図 2-18 に VB 法により育成した主な結晶を示す<sup>36-38)</sup>。GaAs 結晶<sup>39), 40)</sup>と InP 結晶<sup>41)</sup>は、結晶成長液体封止剤の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と PBN (Pyrolytic Boron Nitride) るつぼを使用する液体封止ブリッジマン(Liquid Encapsulated Vertical Bridgman: LEVB)法により結晶育成したものである。封止剤の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、融液や結晶表面からの砒素やリンの分解や蒸発を抑制するために使用されている。特にこの LEVB 法による GaAs 及び InP 結晶育成では、結晶の取り出し後に、



(a)



(b)

図 2-17 VB 法の結晶育成プロセスの(a) るつぼ内の状態と  
(b) ヒーター加熱とるつぼ上下動の時間経過

PBN るつぼを再度使用できることが特徴である。このようなるつぼを再利用するためには、るつぼ材と比べて結晶の線膨張係数が大きく、高温での結晶育成後の冷却で結晶の外径がるつぼの内径よりも収縮することが重要である。さらに、るつぼと結晶がスティッキングを起こさない、もしくは起こしても何らかの処理でるつぼに損傷を与えずに、初期の形状を保ったまま結晶を取り出すことができれば、再利用が可能となる。一方で、他の結晶育成ではるつぼ材質に白金 (Pt)を使用する場合があります<sup>38)</sup>、結晶育成後

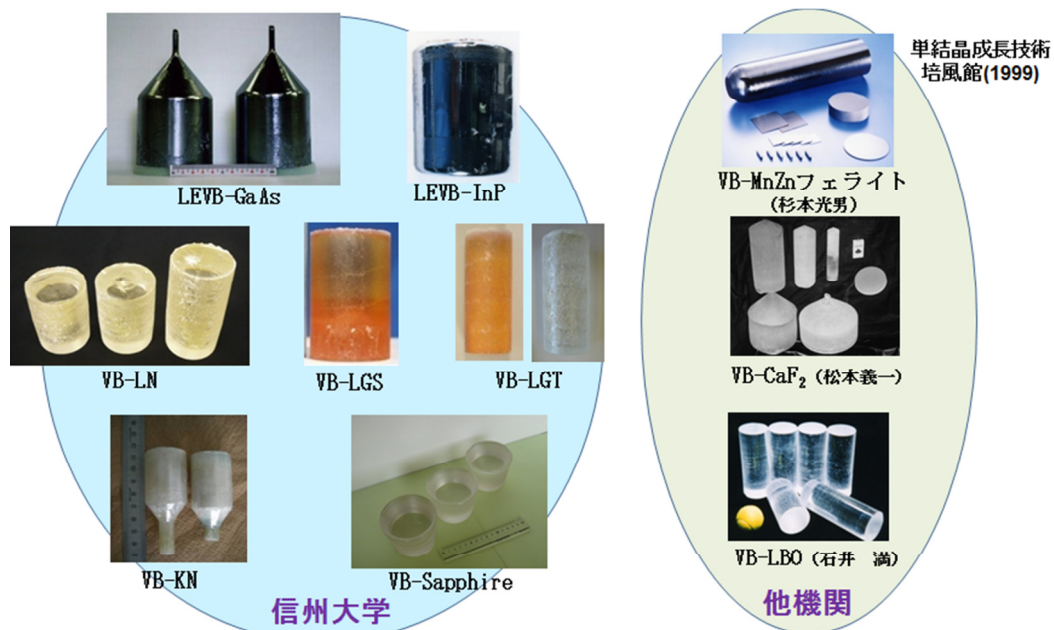


図 2-18 VB 法単結晶成長に関する研究開発経過<sup>36-38)</sup>

にるつぼを破壊して結晶を取り出している。しかし、破壊した Pt りつぼを回収して鋳直しすることで、再生することができる。

図 2-19 は、松本らによって報告された、LEVB 法により育成した InP 結晶と種子付け界面近傍を縦方向に切断したウェーハである<sup>41)</sup>。InP 結晶育成では双晶発生が問題となるが、円筒状の定径種子るつぼを使用することで双晶の発生を抑制することに成功した。また、成長結晶部分のエッチピット密度は、種子結晶部分と比べて 1/3 に減少しており、成長結晶部分の品質は良い。また図 2-19 (b)の縦切断ウェーハより、界面形状は僅かに下側に凸形状となっている。しかし、この界面形状が下側にさらに大きく下側に凸形状になると、結晶外周部分の結晶欠陥を結晶育成時に結晶内部に取り込むようになり、品質の良い結晶は得られない。したがって、VB 法による結晶育成の界面形状としては、上側に凸形状の方が望ましいと言える。

VB 法による Ti をドーピングしたサファイア結晶育成に関する論文<sup>42)</sup>が報告されているが、結晶の直径サイズは小さく(10–14 mm)、冷却中の結晶とるつぼの直径変化や種子付け界面形状に関する報告はされていない。

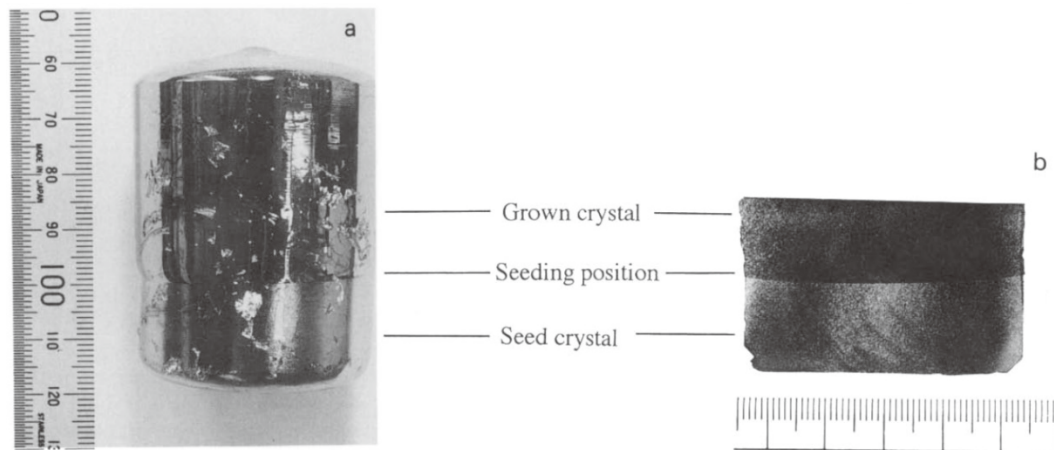


図 2-19 LEVB 法で育成した(a) [100]方位の InP 結晶と  
(b) フーバーエッチングした縦切断ウェーハ<sup>41)</sup>

このように、VB 法による様々な単結晶育成が報告されているが、VB 法の最大の欠点は、図 2-17 (a)に示す種子付けプロセスでの固液界面を直接観察できないために、るつぼ底の熱電対の信号を頼りに種子付けしなければならないことである。それゆえ、種子付け不良が起こりやすく、種子付け時の温度が低すぎると種子結晶が未融解となり、逆に温度が高すぎると種子結晶は全融解して、いずれも多結晶となる。種子付けを成功させ、単結晶育成を実現するためには、るつぼ位置と温度の関係を明確にし、るつぼ底に配置した熱電対信号の読み取りなど、経験が頼りである。しかし、種子付けの確率を上げるためにも、数値解析による種子付け状況の予測や結晶育成機構の解明が不可欠である。

## 2. 7 まとめ

本章では、本研究で扱うサファイアの特徴と、GaN 薄膜用の基板としての使用方法について触れ、主要なサファイア結晶育成方法の特徴と課題、数値解析の事例について述べた。また、本研究で用いる VB 法の結晶育成プロセス、その優位点と欠点、各種結晶成長の研究事例についても述べた。

サファイアウェーハ上に GaN 系薄膜成長させた場合、サファイア結晶の配向がエピタキシャル成長する AlN や GaN 結晶に引き継がれることや、

1000°C以上に加熱してサファイアを底面基板として使用すること、そしてエピタキシャル成長後の冷却時に結晶内部に残留応力が発生することなどから、GaN系薄膜用に使用されるサファイア結晶の品質としては、結晶欠陥が少なく、均一な結晶性が求められる。

サファイア結晶育成の研究には長い歴史があり、本論文で取り上げた4つの結晶育成方法以外にも、ベルヌーイ法などの方法も研究され実用化されている。これらの方法は、サファイア結晶の優位な物質特性を活かした製造方法と共に進展してきた。それぞれのサファイア結晶育成方法では、サファイアの半透明光学物性や融液の毛細管現象といった特徴を利用しており、本研究でもそれらを活用して研究を進めた。

また、サファイアに関する研究により、多くの基礎的なデータが収集されて多くの文献にまとめられており、現在では容易にデータを得ることができる。本研究で使用したサファイア物性値についても、それらの多くの基礎的な研究結果を参照しており、先人達の業績の上に本研究は成り立っている。しかし、第3章で述べるように文献によりサファイア物性値にはばらつきがあり、採用する物性値については慎重に検討する必要がある。

近年は、LED用の下地基板として、サファイアウェーハの需要が拡大しており、低コストでサファイア結晶を育成する方法が求められている。サファイアウェーハサイズは、直径2-inchから6-inchへ大径化するトレンドにある。また、ワイヤーソー装置により同時に多数枚のサファイアウェーハに切断するために、できるだけ長い円筒状のc軸方位のサファイアが求められている。そうした状況の中で、本章で述べた4つの主要なサファイア結晶育成方法の中で、KP法は再現性良く大形結晶育成が可能であり、工業的に多く採用されてサファイアブールが生産されている。

本研究でサファイア結晶育成への適用を目指すVB法は、直径制御が不要であり高品質な結晶が得られる優位性の一方で、種子付けプロセスを目視できないために多結晶化のリスクがある。しかし、VB法によるサファイア結晶育成において、種子付けを確実なものとし、c軸方位成長やるつ



ぼからの容易な結晶の取り出し、るつぼの再利用が実現できれば、他の結晶育成方法よりも優位となる可能性を十分に秘めている。そのための検討及び結果を以下の章で示す。

## 参考文献

- 1) E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik, Sapphire: Material, Manufacturing, Applications, Springer, (2009), pp.55-176 and pp.189-288 (Chapter 2&4).
- 2) V. A. Tatartchenko, Sapphire crystal growth and applications, in: P. Capper (Ed.), Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials, John Wiley & Sons Ltd., England, (2005), pp. 299-338 (Chapter 10).
- 3) F. J. Bruni, Crystal growth of sapphire for substrates for high-brightness, light emitting diodes, Crystal Research & Technology (2014) 1-10.
- 4) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, Applied Physics Letters **48** (1986) 353-355.
- 5) S. Nakamura, GaN growth using GaN buffer layer, Japanese Journal of Applied Physics **30** (1991) L1705-L1707.
- 6) 名古屋工業大学極微構造デバイス研究センター, サファイア基板上 GaN の成長に関する研究, (1998) 1-28 (1章), <http://repo.lib.nitech.ac.jp/handle/123456789/2965>.
- 7) 平松和政, 各種半導体の格子定数, 高橋清監修, ワイドギャップ半導体光・電子デバイス, 森北出版, **2.2.3** (2006) 84-89.
- 8) I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Effects of AlN buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $0 < x \leq 0.4$ ) films grown on sapphire substrate by MOVPE, Journal of Crystal Growth **98** (1989) 209-219.
- 9) R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, J. E. Greene, Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy: Growth kinetics, microstructure, and properties, Journal of Applied Physics **73** (1993) 189-204.
- 10) I. Akasaki, H. Amano, Breakthroughs in improving crystal quality of GaN and invention of the p-n junction blue-light-emitting diode, Japanese Journal of Applied Physics **45** (2006) 9001-9010.

- 11) 川西英雄, 各種半導体の機械的特性と熱的特性, 高橋清監修, ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 森北出版, **2.2.4** (2006) 89-98.
- 12) J. B. Wachtman JR., T. G. Scuderi, G. W. Cleek, Linear thermal expansion of aluminum oxide and thorium oxide from 100° to 1100°K, Journal of the American Ceramic Society **45** (1962) 319-323.
- 13) C. Miyagawa, T. Kobayashi, T. Taishi, K. Hoshikawa, Demonstration of crack-free *c*-axis sapphire crystal growth using the vertical Bridgman method, Journal of Crystal Growth **372** (2013) 95-99.
- 14) 平松和政, GaN のエピタキシャル成長の実現まで, 応用物理, **82** (2013) 422-425.
- 15) 尾鍋研太郎, GaN, 高橋清監修, ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 森北出版, **5.2.3** (2006) 347-360.
- 16) K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, K. Oki, Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE, Journal of Crystal Growth **115** (1991) 628-633.
- 17) K. Hiramatsu, T. Detchprohm, I. Akasaki, Relaxation mechanism of thermal stresses in the heterostructure of GaN grown on sapphire by vapor phase epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics **32** (1993) 1528-1533.
- 18) T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Ithoh, I. Akasaki, Relaxation process of the thermal strain in the GaN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure and Determination of the intrinsic lattice constants of GaN free from the strain, Japanese Journal of Applied Physics **31** (1992) L1454-L1456.
- 19) S. E. Demina, E. N. Bystrova, M. A. Lukanina, V. M. Mamedov, V. S. Yuferev, E. V. Eskov, M. V. Nikolenko, V. S. Postolov, V. V. Kalaev, Numerical analysis of sapphire crystal growth by the Kyropoulos technique, Optical Materials **30** (2007) 62-65.
- 20) C. H. Chen, J. C. Chen, Y. S. Chiue, C. H. Chang, C. M. Liu, C. Y. Chen, Thermal and stress distributions in larger sapphire crystals during the cooling process in a Kyropoulos furnace, Journal of Crystal Growth **385** (2014) 55-60.

- 21) F. J. Bruni, C. M. Liu, J. Stone-Sundberg, Will Czochralski growth of sapphire once again prevail? *Acta Physica Polonica A* **124** (2013) 213-218.
- 22) M. S. Askelrod, F. J. Bruni, Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire, *Journal of Crystal Growth* **360** (2012) 134-145.
- 23) C. P. Khattak, F. Schmid, Growth of the world's largest sapphire crystals, *Journal of Crystal Growth* **225** (2001) 572-579.
- 24) C. R. Schwerdtfeger, S. Ullal, R. Shetty, J. Filgate, G. Dhanaraj, Latest developments of large-diameter *c*-axis sapphire grown by CHES method, *Journal of Crystal Growth* **393** (2014) 123-128.
- 25) X. Jianwei, Z. Yongzong, Z. Guoqing, X. Ke, D. Peizhen, X. Jun, Growth of large-sized sapphire boules by temperature gradient technique (TGT), *Journal of Crystal Growth* **193** (1998) 123-126.
- 26) A. E. Paladino, B. D. Roiter, Czochralski growth of sapphire, *Journal of the American Ceramic Society* **47** (1964) 465.
- 27) T. Fukuda, CZ growth of large sapphire single crystals up to 8 inch diameter 300 mm length for multiple applications, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Scientific Program and Book of Abstracts, 2013, 86.
- 28) H. S. Fang, Y. Y. Pan, L. L. Zheng, Q. J. Zhang, S. Wang, Z. L. Jin, To investigate interface shape and thermal stress during sapphire single crystal growth by the Cz method, *Journal of Crystal Growth* **363** (2013) 25-32.
- 29) 干川圭吾, サファイア結晶成長技術の最新動向, 2013 最先端ウェーハ & 製造技術大全, 電子ジャーナル, (2013), 第2編 第7章.
- 30) H. Tang, H. Li, J. Xu, Growth and development of sapphire crystal for LED applications, *Advanced Topics on Crystal Growth*, Dr. S. Ferreira (Ed.), In Tech, (2013) pp.307-333 (Chapter 10),  
<http://www.intechopen.com/books/advanced-topics-on-crystal-growth/growth-and-development-of-sapphire-crystal-for-led-applications>.
- 31) K. Wada, K. Hoshikawa, Growth and characterization of sapphire ribbon crystals, *Journal of Crystal Growth* **50** (1980) 151-159.

- 32) O. M. Bunoiu, I. Nicoara, J. L. Santailier, F. Theodore, T. Duffar, On the void distribution and size in shaped sapphire crystals, *Crystal Research and Technology* **40** (2005) 852-859.
- 33) CGSim software, <http://www.semitech.us/>.
- 34) S. E. Demina, E. N. Bystrova, V. S. Postolov, E. V. Eskov, M. V. Nikolenko, D. A. Marshanin, V. S. Yuferev, V. V. Kalaev, Use of numerical simulation for growing high-quality sapphire crystals by the Kyropoulos method, *Journal of Crystal Growth* **310** (2008) 1443-1447.
- 35) W. Ma, L. Zhao, G. Ding, Y. Yang, T. Lv, M. Wu, L. Liu, Numerical study of heat transfer during sapphire crystal growth by heat exchanger method, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **72** (2014) 452-460.
- 36) 干川圭吾, 宮川千宏, 垂直ブリッジマン法によるサファイア単結晶成長, 日本学術振興会 結晶成長の科学と技術 第161委員会, 第64回研究会, 6.18.2010.
- 37) 干川圭吾, 大口径サファイア単結晶の製造技術, サファイア基板とその加工技術, *Electronic Journal* 629th Technical Seminar, 12.08.2010.
- 38) 福田承生, 干川圭吾 (編著), 現代エレクトロニクスを支える単結晶成長技術, 培風館, (1999).
- 39) K. Hoshikawa, H. Nakanishi, H. Kohda, M. Sasaura, Liquid encapsulated, vertical Bridgman growth of large diameter, low dislocation density, semi-insulating GaAs, *Journal of Crystal Growth* **94** (1989) 643-650.
- 40) T. Suzuki, Y. Okano, K. Hoshikawa, T. Fukuda, Heat transfer during GaAs growth of bulk single crystal by the liquid encapsulated vertical Bridgman technique, *Journal of Crystal Growth* **128** (1993) 435-438.
- 41) F. Matsumoto, Y. Okano, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, T. Fukuda, Growth of twin-free  $\langle 100 \rangle$  InP single crystals by the liquid encapsulated vertical Bridgman technique, *Journal of Crystal Growth* **132** (1993) 348-350.
- 42) P. Peshev, S. Delineshev, V. Petrov, N. Manuilov, P. Yankov, I. Bachvarov, Bridgman-Stockbarger growth and spectral characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  single crystals, *Crystal Research and Technology* **23** (1988) 641-645.

## 第3章 VB法サファイア結晶育成用のるつぼ材質 の検討

### 3.1 緒言

サファイアの融点は  $2323\text{ K}^{1)}$  であるため、それ以上の高融点金属であるモリブデン(Mo)、タングステン(W)、そしてイリジウム(Ir)がサファイア結晶育成用のるつぼ材質として可能となる<sup>2)</sup>。そのるつぼ材質の候補の中で、Irは、レアメタルであり非常に高価なため実用的ではない。VB法と同じようにるつぼ中で結晶育成を行う HE法や Temperature Gradient Technique (TGT)法では、Mo<sup>3), 4)</sup>や W<sup>1), 5), 6)</sup>のるつぼがサファイア結晶育成に使用されている。このとき、るつぼを再利用できることが望ましいが、そのために重要となる冷却プロセスでのるつぼと育成結晶の収縮については報告されていない。

本研究では、直径3-inchのVB法サファイア結晶育成について検討した。最初に、VB法によるサファイア結晶育成において、2つの種子付け失敗例を示しながら、種子付けを成功させる方法について述べる。次に、Mo及びWるつぼを使用したVB法によるc軸方位のサファイア結晶育成の結果を述べる。Mo, W及びサファイア結晶の冷却プロセスでの直径変化について、それぞれの線膨張係数より計算し、冷却プロセスでのるつぼ内壁から結晶への応力負荷について検討・考察をする。

### 3.2 結晶育成炉及びホットゾーンの構成

本研究のサファイア結晶育成に使用したVB育成炉の写真と概略図を図3-1(a)と(b)に示す。VBホットゾーンは、断熱材、カーボンヒーター、Mo又はWの高融点金属るつぼで構成されている。ステンレス製冷却シャフトの上に積み重ねたるつぼ軸とるつぼは、回転させながら上下動することが可能である。るつぼ下には W/Re 熱電対<sup>7)</sup>が組み込まれており、結晶育成の始まりから終わりまで温度を測定することができ、種子付け時のるつぼ

軸の高さ位置を、熱電対温度により予測して種子付けを行う。炉内は、カーボン材、Mo 及び W の高温での酸化防止のため、絶対圧力約 120kPa で 99.999%の純アルゴン(Ar)ガスの雰囲気中で結晶育成を行った。

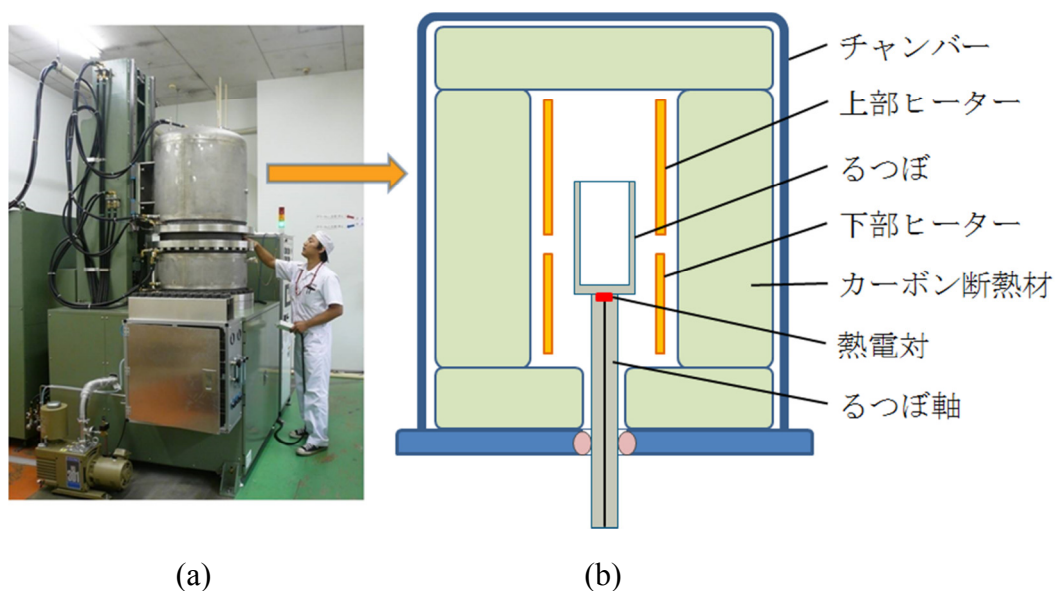


図 3-1 サファイア結晶育成に使用した VB 法の(a) 育成炉と (b) ホットゾーン構成

### 3. 3 実験方法

本研究では、るつぼ材質として Mo と W を使用してサファイア結晶育成実験を行った。結晶育成する際には図 3-2 に示すように、るつぼ中に  $c$  軸方位のサファイア種子結晶と原料を充填した。両るつぼのサイズは、内側底面の直径が 76mm で、垂直方向のるつぼ長さは 150-200 mm とした。るつぼ内壁面の結晶と接する面は、るつぼからの結晶取り出しを容易にするために、数度のテーパーとした。Mo と W るつぼを使用

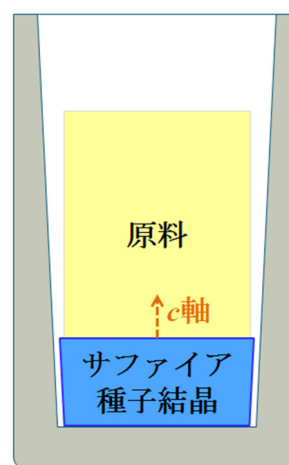


図 3-2 るつぼへの  $c$  軸方位のサファイア種子結晶と原料の充填

したサファイア結晶育成では共に、結晶成長プロセスでるつぼを 2mm/h の速度で引き下げ、室温まで下げる冷却プロセスで約 30 時間をかけ最大冷却速度 120 K/h で冷却した。図 3-3 に冷却プロセスでのヒーター出力とるつぼ下の熱電対温度の時間変化を示す。

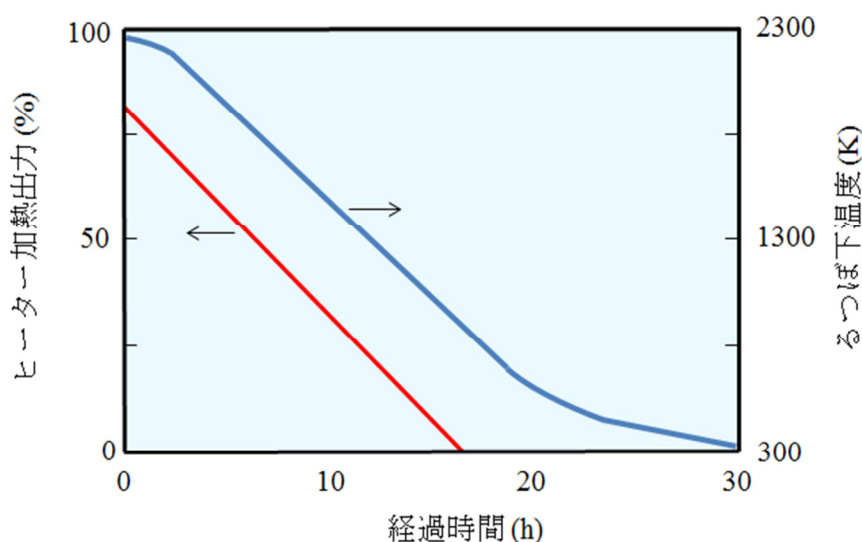


図 3-3 冷却プロセスでのヒーター加熱出力とるつぼ下温度の時間変化

### 3. 4 実験結果

#### 3. 4. 1 VB 法における種子付け成功例と失敗例

VB 結晶育成炉の上部チャンバーの中心位置に観察用の窓を設置し、カーボン断熱材の中心に穴を開けて、サファイア結晶中にその観察窓から結晶育成状況を観察した場合でも、観察できるのは融液表面程度であり、固液界面の状況について直接観察することはできない。そのため初回の結晶育成で種子付けに成功することは難しく、数回の結晶育成より得られたヒーター出力、るつぼ下熱電対温度、るつぼ高さ位置のデータを解析し、次の結晶育成実験に的確にフィードバックすることが、サファイア結晶育成の種子付け成功のために必要である。

図 3-4 は、直径 3-inch の中心支持の定径種子るつぼを使用した VB 法によるサファイア結晶育成で、種子付けプロセスでのるつぼ高さを変化させ



た場合のるつぼ内の状況とるつぼから取り出した結晶の結果である。図 3-4 (a) は、 種子付けプロセスでるつぼ高さ位置が低く、 種子結晶上面の温度が融点に到達せずに種子結晶が融解しなかったために、 種子付け不良により融解した原料が多結晶化した事例である。図 3-4 (c) は、 種子付けプロセスでるつぼ高さ位置が高いために、 種子結晶及び原料が全融解して多結晶化した事例である。これらの種子付けに失敗した結晶育成実験から得られたるつぼ高さや熱電対温度などのデータをフィードバックし、 種子付けプロセスでるつぼ高さ位置を図 3-4 (a)と(c) の事例の間に制御することで、 図 3-4 (b) に示すような VB 法サファイア結晶育成の種子付け成功に結びつけた。後述のすべての結晶は、 上記知見に基づいて単結晶育成を実現している。

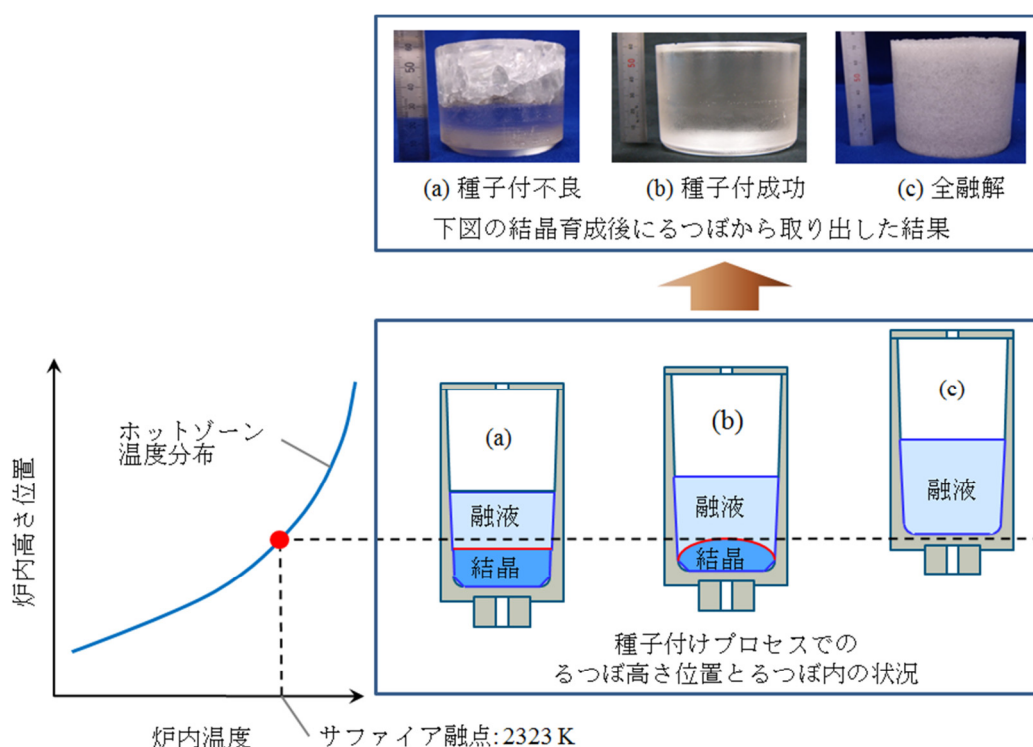


図 3-4 直径 3-inch の中心支持の定径種子るつぼを使用した VB 法によるサファイア結晶育成で、 種子付けプロセスでるつぼ高さ位置を変化させた場合の結果

### 3. 4. 2 Mo るつぼ及び W るつぼを用いた場合のサファイア結晶育成の結果

図 3-5 (a), (b)に VB 法により同じ Mo るつぼを使用して育成したサファイア結晶を示す。この結晶のサイズは共に、直径 76mm で長さ 70mm である。そして結晶内部に深く入ったクラックの広がりがあり、割れていた。図 3-5 (c) に VB 法により W るつぼを使用して育成したサファイア単結晶を示す。W るつぼを使用した結晶育成では、クラックないサファイア単結晶育成に成功した。

図 3-6 (a) に示すように、サファイア結晶育成直後から室温までの冷却時の結晶とるつぼの収縮により、室温時にはるつぼ内壁と結晶外周に僅かな隙間ができ、Mo 及び W 共にるつぼを破壊することなく容易に結晶を取り出すことができた。図 3-6 (b)は、実際の室温時に W るつぼを傾けてサファイア結晶を取り出した際の写真である。

図 3-7 (a)と(b) に同じ W るつぼで育成した別のサファイア結晶を示す。この結晶のサイズは、直径 76mm で長さ 120mm であった。単結晶成長しているため、結晶の上面外周に 3 回対称のファセットが観察された。図 3-8 に示すとおり、同じ W るつぼを使用して 6 回連続して結晶育成の実験を行い、クラックのない結晶育成に成功し、容易に結晶をるつぼから取り出すことができた。その後も、この W るつぼは再利用可能であった。

サファイア結晶育成に使用した Mo と W るつぼ材質による、育成結晶におけるクラック発生の有無の原因については、次節で考察する。

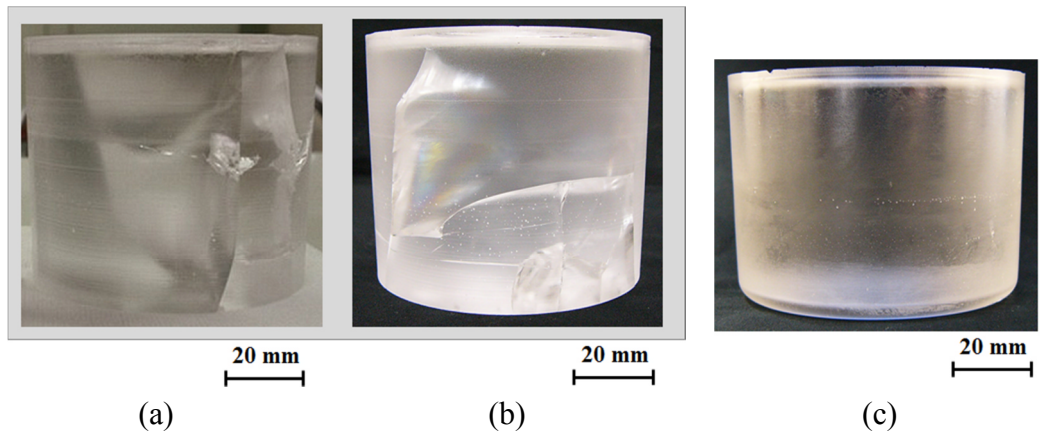


図 3-5 (a), (b) Mo るつぼと(c) W るつぼを使用して育成した直径 3-inch  $c$  軸方位のサファイア結晶

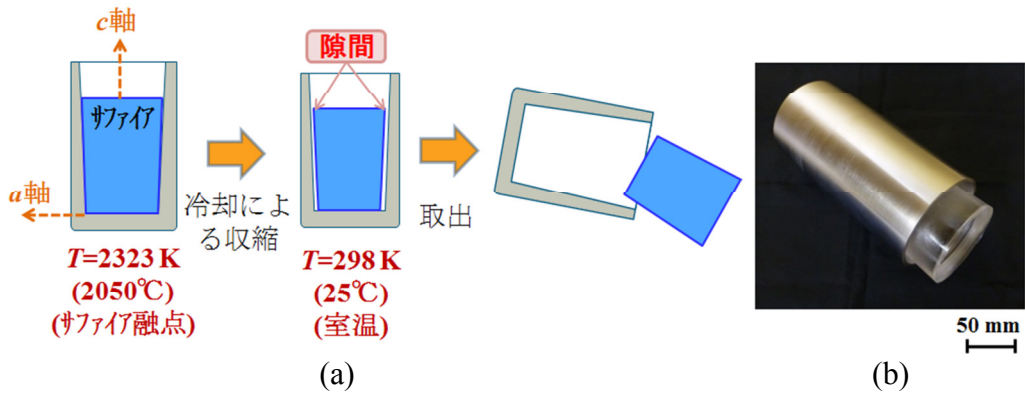


図 3-6 (a) 冷却プロセスでの結晶とるつぼの収縮と  
(b) るつぼからの結晶取出

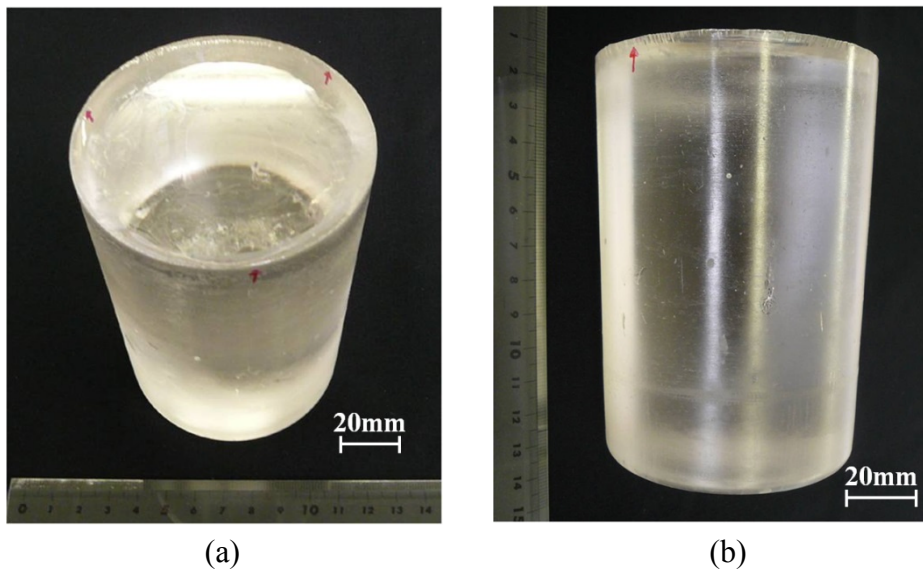


図 3-7 W るつぼを使用して育成した直径 3-inch 長さ 120mm の  $c$  軸方位のサファイア結晶の(a) 上部と(b) 側面（上面外周にある 3 回対称のファセットを赤矢印で示す）

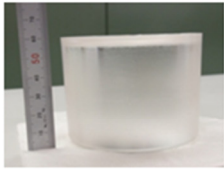
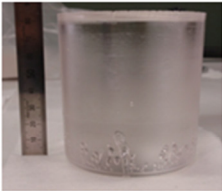

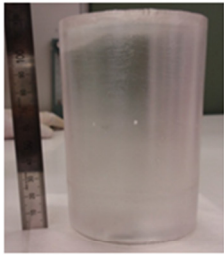
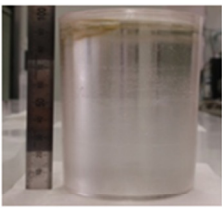
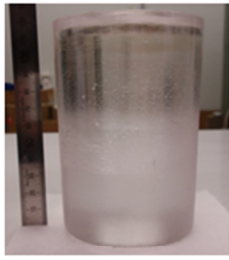
番号	①	②	③
育成結晶			
結晶長さ(mm)	60	83	115
番号	④	⑤	⑥
育成結晶			
結晶長さ(mm)	118	98	118

図 3-8 同じ W るつぼを使用して連続して育成した直径 3-inch  $c$  軸方位のサファイア結晶

### 3. 5 結晶及びるつぼ材の収縮に関する考察

本節では、育成したサファイア結晶のるつぼからの取り出しと、るつぼ材質による結晶クラック発生の有無について、線膨張係数から計算した寸法変化の式の詳細を下記で論じ、冷却プロセスでのサファイア外周とるつぼ内壁の間の関係から、Mo と W るつぼを使用した育成結晶のクラック発生の有無の原因について考察する。

線膨張係数  $\alpha$  は、下記のように定義される<sup>8)</sup>。

$$\alpha = \frac{1}{l_T} \left( \frac{dl}{dT} \right) = \left( \frac{d \ln l}{dT} \right) \quad (1),$$

ここで、 $l$  は長さ、 $T$  は温度、 $l_T$  は  $T$  (K) で測定した際の長さである。

ここで、より便利な線膨張係数  $\alpha^*$  を下記のように定義する。

$$\alpha^* = \frac{1}{l_{293}} \left( \frac{dl}{dT} \right) \quad (2),$$

$l_{293}$  は、20°C (293.15 K)で測定した長さである。

そして、下記のように長さを定義する。

$$\frac{\Delta l}{l_{293}} = \frac{l_T - l_{293}}{l_{293}} \quad (3),$$

上記の式により、 $\alpha$ を $\alpha^*$ を使用して示す。

$$\alpha = \alpha^* \left( 1 + \frac{\Delta l}{l_{293}} \right)^{-1} \quad (4),$$

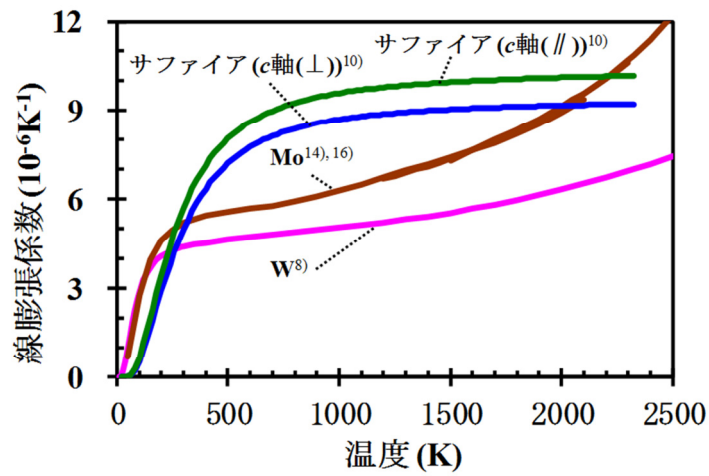
式(2)を積分すると下記のようになる。

$$\int \alpha^* dT = \int \frac{1}{l_{293}} \left( \frac{dl}{dT} \right) dT \quad (5),$$

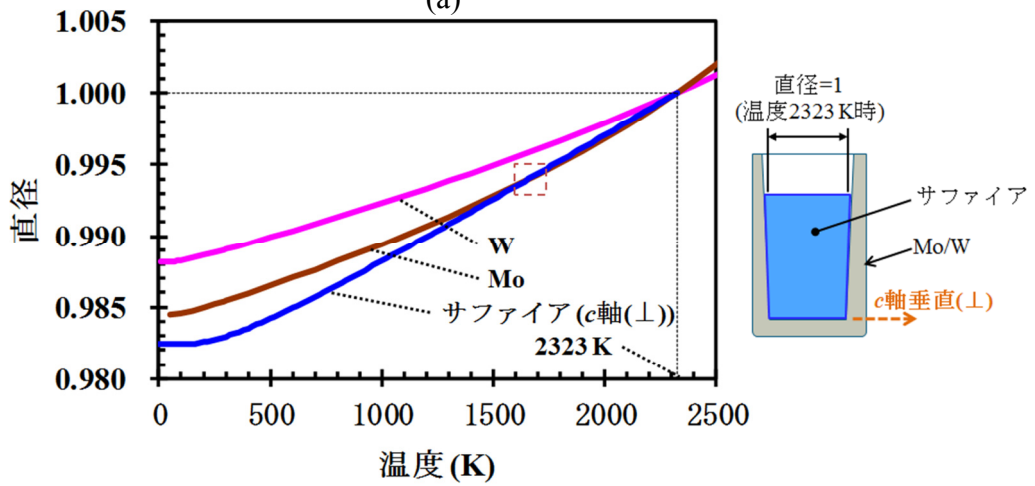
よって、式(5)より寸法変化 $l_T$ の式が得られる。

$$l_T = l_{293} \left( 1 + \int_{T_{293}}^T \alpha^* dT \right) \quad (6),$$

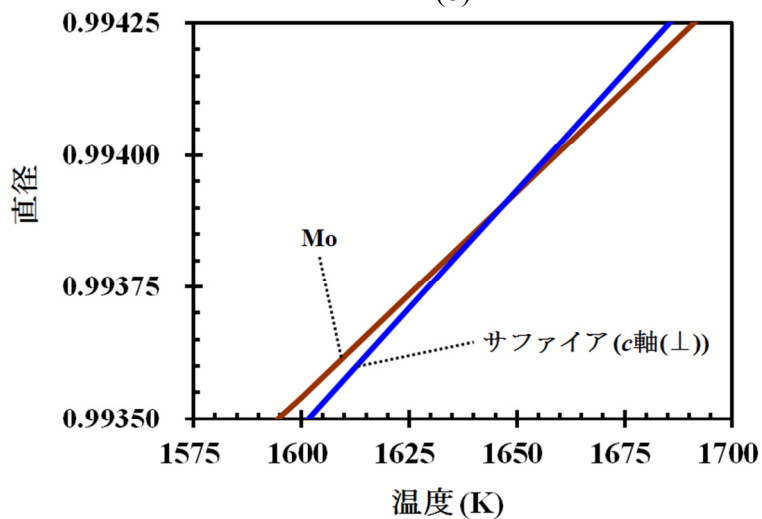
サファイア<sup>8)-12)</sup>、Mo<sup>13)-16)</sup>、W<sup>8), 13)-15), 17)</sup>の線膨張係数に関する論文は多い。本研究で使用したサファイアの $c$ 軸平行方向<sup>10)</sup>及び $c$ 軸垂直方向<sup>10)</sup>、Mo<sup>14), 16)</sup>そしてW<sup>8)</sup>の線膨張係数を図3-9(a)に示す。Moの線膨張係数は、1500 K以下での温度領域は文献<sup>14)</sup>を、1500 K以上の温度領域では文献<sup>16)</sup>を参照した。この研究で文献<sup>8)</sup>より適用したWの線膨張係数は、文献<sup>13)</sup>の数値とは差がみられるが、文献<sup>14), 15), 17)</sup>の値はとても近い値となっている。この研究で適用したMoの線膨張係数は、文献<sup>13)</sup>を除き文献<sup>14)-16)</sup>は近い値となっている。サファイアについては、さまざまな値の線膨張係数が報告されているが、文献<sup>8), 10)</sup>の値は近い。サファイア融点の2323 Kまでの線膨張係数は、文献<sup>10)</sup>で報告されている0から2000 Kまでの値を外挿して使用した。



(a)



(b)



(c)

図 3-9 Mo、W と  $c$  軸垂直方向サファイアの(a) この研究で使用した線膨張係数、(b) サファイア融点から冷却した際の直径変化、(c) 図(b)の赤点線で示した 1500-1700 K の温度領域を拡大した直径変化

図 3-9 (b) は、式(6)により計算したサファイア融点 (2323 K)から室温 (293 K)の温度域の冷却プロセスでの Mo、W 及び  $c$  軸方位に垂直なサファイアの直径変化である。サファイア融点での、それぞれの材質の標準長さを 1 としている。図 3-9 (c) は、図 3-9 (b) の 1575 K から 1700 K までの温度領域の拡大図である。

図 3-9 (b)と(c) より、Mo の直径変化は、2323 K から 1650 K の温度領域で  $c$  軸垂直サファイアの直径変化よりも僅かに大きいことが注目され、冷却プロセスの高温領域で Mo りつぼ内壁よりサファイア結晶外径への圧縮応力が生じることになる。このことから Mo りつぼを使用して結晶育成した場合に、結晶中にクラックが生じたことについて以下のように考察できる。Lagerlöf らによると、サファイアが塑性変形を起こす降伏応力は、温度上がると低下すると述べている<sup>18)</sup>。そして Cottell は、スリップ交差が微少な劈開を起こして、クラックを発生させるメカニズムについて説明している<sup>19), 20)</sup>。図 3-10 (a) に示すように、Mo りつぼを使用した結晶育成での冷却プロセスの高温領域において、 $c$  軸サファイアの垂直方向への圧縮応力により生じた交差スリップにより劈開 (図 3-10 (b)) が発生しているのではないかと推察される。そして、1650 K 以下の低温領域で、Mo りつぼ内壁から結晶外径への圧縮応力は作用しない一方で、脆性-延性遷移温度の 1400 K 以下<sup>21)</sup>に冷却される際に、結晶内部の温度差によって起きる熱

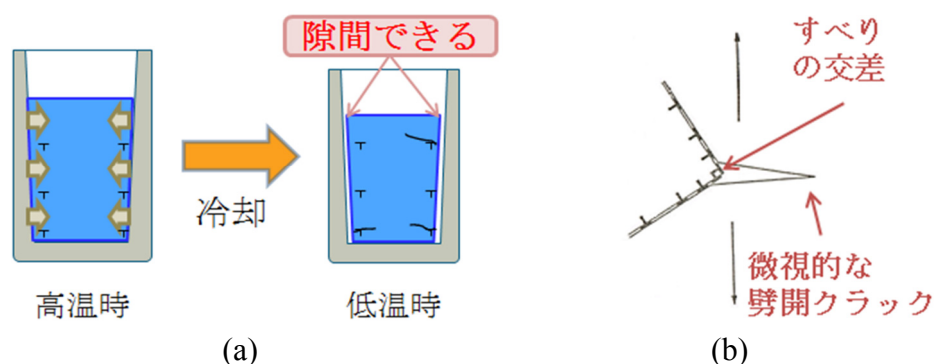


図 3-10 Mo りつぼで育成した場合の冷却プロセスにおける結晶中のクラック発生 の推察、(a) 高温時での転位発生と低温時でのクラック発生と (b) すべり交差での微視的な劈開クラックの発生 の模式図<sup>20)</sup>

応力により高温領域において発生した微少な劈開が伝播し、結果として破壊に至っていると推察される。

これに対し、W りつぼを使用して *c* 軸方位のサファイア結晶を育成した時には、冷却プロセスでるつぼ内壁より結晶外径への圧縮応力は負荷されないと推測される。これは図 3-9 (b) に示した直径変化より、W はサファイアよりも収縮が小さいため、W りつぼ内壁とサファイア外周の間には徐々に隙間が形成され、直径 3-inch のサファイア結晶育成の場合、最終的に数  $\mu\text{m}$  の小さな隙間ができるからである。従って、W りつぼを使用してサファイア単結晶を育成した場合には、クラックフリーの結晶が得られたと考えられる。

図 3-11 に、図 3-9 (a) の線膨張係数から求めた、室温 300 K からサファイア融点の温度領域までの Mo、W と *c* 軸垂直方向サファイアの直径変化を示す。室温での、それぞれの材質の標準長さを 1 としている。この図 3-11 より、るつぼ内径と種子結晶の間に隙間なしで充填した場合には、Mo、W りつぼを使用した場合共に、加熱プロセス時において、るつぼ内壁より種子結晶に圧縮応力の発生が見込まれるため、充填時にるつぼ内径と種子結晶との間に適切な隙間となるように、種子結晶の外周を加工する必要がある。図 3-12 は、それぞれの線膨張係数から求めた、充填時にるつぼ内径と種子結晶の間にもうけるべき片側隙間の値である。直径  $\phi 76 \text{ mm}$  とすると、Mo りつぼで片側約 0.1 mm、W りつぼで片側約 0.23 mm となっており、直径を大きくすると隙間も大きくしなければならない。

実際に W りつぼを使用した直径 3-inch のサファイア育成結晶とるつぼ内径の隙間の実測値と計算値を比較すると、計算値(0.23 mm)の方が実測値(0.05~0.15 mm)よりも大きい近い値となっており、それぞれの線膨張係数から計算した冷却プロセスでの直径変化の値は妥当であると考えられる。



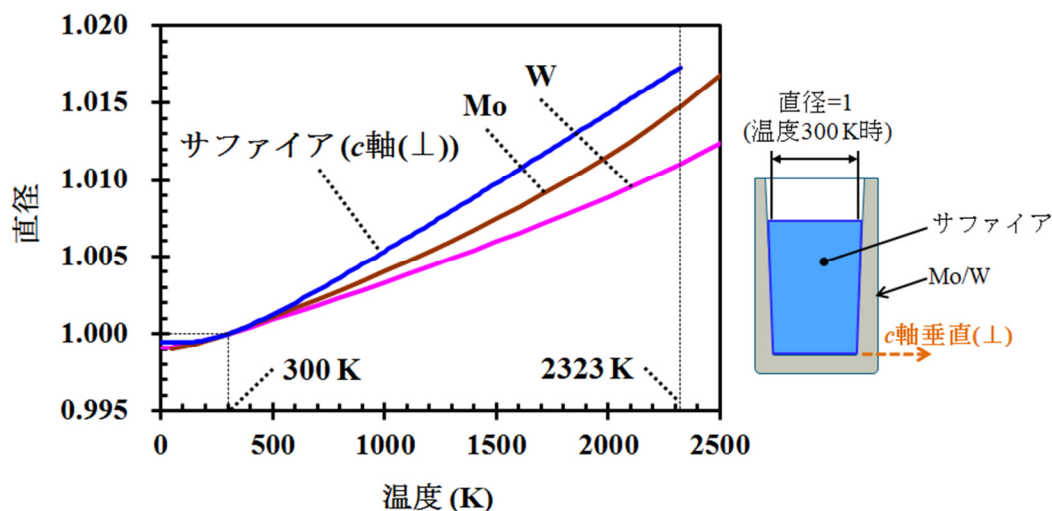


図 3-11 線膨張係数から計算した Mo、W と  $c$  軸垂直方向サファイアの室温から昇温した際の直径変化

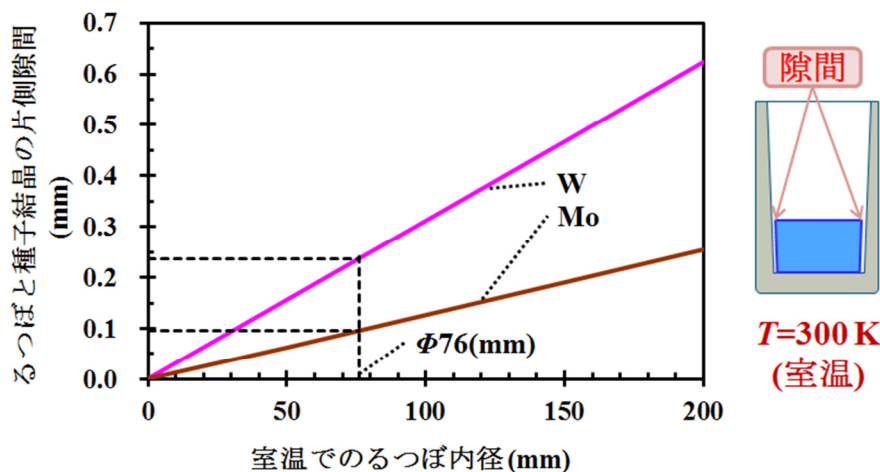


図 3-12 線膨張係数より計算した Mo、W るつぼ内径と  $c$  軸垂直サファイア種子結晶の充填時に考慮すべき片側隙間

### 3. 6 まとめ

本章では、大型サファイア結晶育成実施の前段階として、直径 3-inch の VB サファイア結晶育成について検討した。まず VB 法によるサファイア結晶育成において、種子付けプロセスでのるつぼ高さを変化させた場合のるつぼ内の状況とるつぼから取り出した結晶の結果を示した。そして、2 つ

の種子付けに失敗した結果から得られたデータを的確にフィードバックすることで、VB 法サファイア結晶育成の種子付け成功に結びつけた。

次に、VB 法による  $c$  軸方位のサファイアの結晶育成について、Mo と W るつぼを使用して検討した。両方のケースで、直径 3-inch のサファイア単結晶は、それぞれのるつぼを使用して VB 法によりに結晶育成可能であることを示した。そして、育成結晶はそれぞれのるつぼから非破壊で容易に取り出せた。クラックフリーのサファイア単結晶は、同じ W るつぼを繰り返して使用して再現性良く育成することができた。しかし、Mo るつぼを使用した場合には、結晶にクラックがしばしば観察された。Mo、W、サファイアのそれぞれの線膨張係数により計算した冷却プロセスでの直径変化を示し、Mo と W るつぼを使用した場合の冷却プロセスについて、るつぼ内径による結晶外径への圧縮応力の負荷について検討を行った。Mo るつぼを使用した場合には、この圧縮応力が温度 1650 K 以上の時に発生している。一方で、W るつぼを使用した場合には、サファイア融点から室温までの冷却プロセスにおいて、W るつぼ内壁と結晶外周の間の隙間が徐々に大きくなり、結晶に圧縮応力は負荷されない。よって W るつぼを使用した場合には、クラックフリーのサファイア結晶が得られる。

また、Mo と W るつぼを使用して種子結晶を充填する際に、るつぼ内径と種子結晶外径の間に適切な隙間を設ける必要があり、その寸法とるつぼ内径の関係を示した。

以上より、W るつぼを使用した VB 法による  $c$  軸方位のサファイア単結晶育成は、GaN 系 LED 用の基板として使用できる可能性を示している。VB 法で育成した  $c$  軸方位のサファイア結晶の品質については、第 4 章で詳細に述べる。

## 参考文献

- 1) E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik, Sapphire: Material, Manufacturing, Applications, Springer, 2009, pp.55-176 (Chapter 2).
- 2) M. S. Askelrod, F. J. Bruni, Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire, Journal of Crystal Growth **360** (2012) 134-145.
- 3) C. P. Khattak, F. Schmid, Growth of the world's largest sapphire crystals, Journal of Crystal Growth **225** (2001) 572-579.
- 4) X. Jianwei, Z. Yongzong, Z. Guoqing, X. Ke, D. Peizhen, X. Jun, Growth of large-sized sapphire boules by temperature gradient technique (TGT), Journal of Crystal Growth **193** (1998) 123-126.
- 5) C. R. Schwerdtfeger, S. Ullal, R. Shetty, J. Filgate, G. Dhanaraj, Latest developments of large-diameter *c*-axis sapphire grown by CHES method, Journal of Crystal Growth **393** (2014) 123-128.
- 6) F. J. Bruni, Crystal growth of sapphire for substrates for high-brightness, light emitting diodes, Crystal Research and Technology (2014) 1-10.
- 7) K. Hoshikawa, J. Osada, Y. Saitou, E. Ohba, C. Miyagawa, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, M. Shinozuka, K. Kanno, Vertical Bridgman growth of sapphire—seed crystal shapes and seeding characteristics, Journal of Crystal Growth **395** (2014) 80-89.
- 8) G. K. White, M. L. Mingos, Thermophysical properties of some key solids: An update, International Journal of Thermophysics **18** (1997) 1269-1327.
- 9) V. A. Tatartchenko, Sapphire crystal growth and applications, in: P. Capper (Ed.), Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials, John Wiley & Sons Ltd., England, 2005, pp. 299-338 (Chapter 10).
- 10) J. B. Wachtman JR., T. G. Scuderi, G. W. Cleek, Linear thermal expansion of aluminum oxide and thorium oxide from 100° to 1100°K, Journal of the American Ceramic Society **45** (1962) 319-323.
- 11) P. Aldebert, J. P. Traverse,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A high-temperature thermal expansion standard, High Temperature High Pressures **16** (1984) 127-135.

- 12) R. G. Munro, Evaluated material properties for a sintered  $\alpha$ -alumina, *Journal of the American Ceramic Society* **80** (1997) 1919-1928.
- 13) J. B. Conway, A. C. Losekamp, Thermal-expansion characteristics of several refractory metals to 2500°C, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **236** (1966) 702-709.
- 14) K. Wang, R. R. Reeber, The role of defects on thermophysical properties: thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo and W, *Materials Science and Engineering* **R23** (1998) 101-137.
- 15) P. Reiter, E. Kaschnitz, Measurement of thermal expansion at high temperature by a transient interferometric technique, *International Journal of Thermophysics* **23** (2002) 1327-1338.
- 16) A. P. Miiller, A. Cezairliyan, Thermal expansion of molybdenum in the range 1500-2800 K by a transient interferometric technique, *International Journal of Thermophysics* **6** (1985) 695-704.
- 17) A. P. Miiller, A. Cezairliyan, Thermal expansion of tungsten in the range 1500-3600 K by a transient interferometric technique, *International Journal of Thermophysics* **11** (1990) 619-628.
- 18) K. P. D. Lagerlöf, A. H. Heuer, J. Castaing, J. P. Rivière, T. E. Mitchell, Slip and twinning in sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), *Journal of the American Ceramic Society* **77** (1994) 385-397.
- 19) R. Honda, Cleavage fracture in single crystals of silicon iron, *Journal of the Physical Society of Japan* **16** (1961) 1309-1321.
- 20) A. H. Cottrell, 破壊, P. B. Hirsch 編, 金属の物理 格子欠陥, 丸善, 1976, 213-241 (6 章).
- 21) H. S. Kim, S. Roberts, Brittle-ductile transition and dislocation mobility in sapphire, *Journal of the American Ceramic Society* **77** (1994) 3099-3104.

## 第4章 VB法サファイア結晶育成用のるつぼ形状 の検討とVBサファイアの評価

### 4.1 緒言

VB法は、種子結晶と原料をるつぼに充填して結晶育成する方法であり、種子結晶の形状はるつぼ内側形状に合わせて加工する必要がある。それらの形状の違いにより、種子付け時の熱の流れが変化し、種子付け時の界面形状に影響すると考えられる。

本章では、VB法による直径3-inchサファイア単結晶育成において、3種類の形状のるつぼについて結晶育成を行い、成長結晶への影響を検討した。るつぼの種類としては、中心で支持する定径種子るつぼと外周で支持する定径種子るつぼ及びテーパ種子るつぼを使用した。中心支持の定径種子るつぼは、第3章でも述べた円筒形状のシンプルな構造である。外周支持の定径種子るつぼは、るつぼ外周を温度の低いるつぼサポーターで支える構造とし、るつぼ外周の温度を下げることで、種子結晶とるつぼの隙間への融液の流れ込みの抑制について検討した。テーパ種子るつぼは、上記2つのるつぼと形状が異なり、るつぼと種子結晶をテーパ形状にすることで、種子付け時の小傾角境界の発生の抑制を期待したものである。

育成結晶は、種子付け界面近傍を縦切断したウェーハと成長結晶部分の横切断ウェーハをX線トポグラフにより評価し比較を行った。また、VB法で育成したサファイアの横切断ウェーハについて、エッチングを行いエッチピット密度の測定により評価を行った。

### 4.2 実験方法

図4-1に結晶育成に使用した直径3-inch用で3種類のるつぼ形状と種子結晶と原料の充填時の状況を示す。図4-1(a)及び(b)の定径種子るつぼでは、加熱時にるつぼ内径よりもc軸垂直方向のサファイア種子結晶の膨張が大きいことを考慮して、僅かに隙間をもうけている。図4-1(c)のテーパ

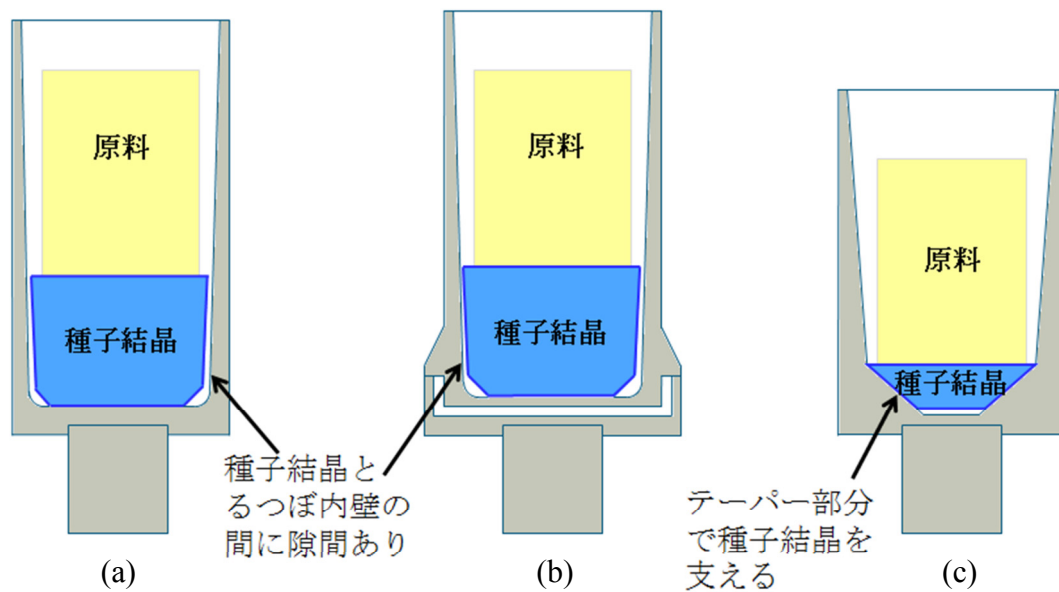


図 4-1 3 種類のるつぼ形状と種子結晶と原料の充填  
 (a) 中心支持の定径種子るつぼ (b) 外周支持の定径種子るつぼ (c) テーパー種子るつぼ

一種子るつぼでは、種子結晶をテーパー部分で支えるようにして結晶育成を行った。

育成サファイア単結晶は、種子付け近傍を縦切断したウェーハと成長結晶部分を横方向に切断したウェーハを切り出し、厚さ 1mm に加工した。ウェーハは、両面をラップと研磨加工により鏡面に仕上げた。このウェーハは、X 線トポグラフ<sup>1)</sup>(MoK $\alpha$  50kV, 280mA)により評価した。なお、*c* 面 (0001) サファイアウェーハの X 線トポグラフ画像には、撮影の際に不可避な回折線が含まれており、画像を見る際にはそれを無視する必要がある。そして、一部のウェーハについて、直交した 2 枚の偏光板の間にウェーハを配置したクロスニコル観察<sup>1)</sup>とレーザー顕微鏡を使用して観察した。

VB 法で育成した横切断のサファイアウェーハの小傾角境界の傾角について、内部と外周それぞれにコントラストを合わせた X 線トポグラフ結果より、ウェーハ内の各位置のブラック角の差を求めることで測定を行った。

また、VB 法で育成したサファイアを切断加工して得た *c* 面サファイアウェーハを、300°C の KOH 溶液に 30 分間入れてエッチング<sup>2)</sup>を行い、出現

したエッチピット密度(Etch Pit Density: EPD)を測定して、転位の評価を行った。

#### 4. 3 結果及び考察

##### 4. 3. 1 中心支持の定径種子るつぼ

図 4-2 (a) に、中心支持の定径種子るつぼを使用して育成して得られた直径 3-inch で長さ 98mm の *c* 軸方位のサファイア単結晶を示す。図 4-2 (d) は、種子付け界面近傍を縦切断したウェーハの X 線トポグラフである。種子付け界面形状がはっきりと確認でき、上側に凸形状で高さが 18 mm となっている。第 2 章の 6 節で述べたように、VB 結晶育成において界面形状が上側に凸形状であることは、良質な結晶を得るために好都合であり、サファイアにおいては上凸形状を実現できた。しかし、図 4-3 の模式図に示すように、加熱又は種子付けプロセス時に、毛細管現象によりるつぼ内壁と種子結晶の僅かな隙間に融液が流れ込み、融液は底面にまで到達して固化しており、それにより種子結晶が押し上げられると同時にわずかに傾いている。図 4-2 (d) の X 線トポグラフの結果より、底面に流れ込んだ融液が固化した部分（赤点線）は、種子結晶とは方位ずれしており、融液が流れ込んだ後に急速に固化したとみられる。そのために、図 4-2 (c) の成長結晶の横切断ウェーハの X 線トポグラフの外周には、底面の融液の流れ込みで方位ずれして固化した結晶を基点として、リング状の若干の方位ずれしたことを示す小傾角境界がみられる。中心支持の定径種子るつぼを使用して結晶育成した場合の、外周の小傾角境界の幅は、3~8 mm 程度であった。

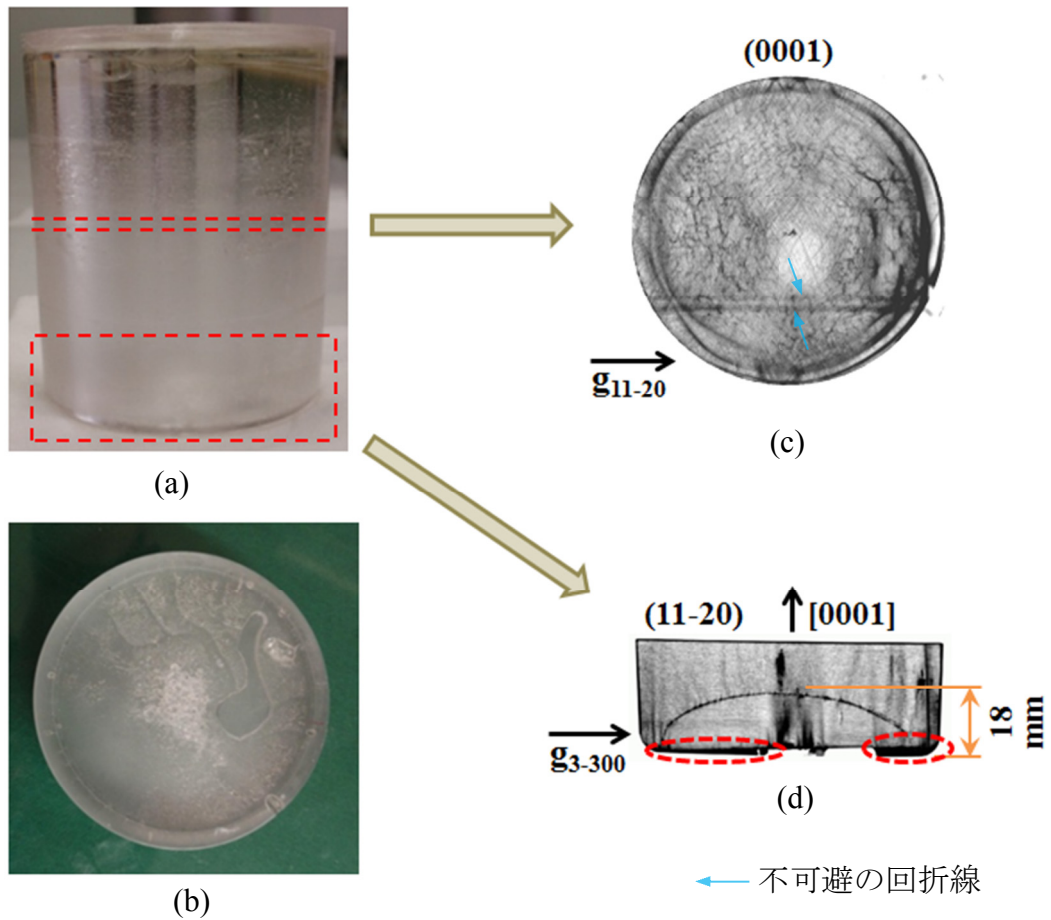


図 4-2 中心支持の定径種子るつぼで育成した直径 3-inch 長さ 98mm の  $c$  軸方位サファイア結晶の (a) 側面及び (b) 底面、(c) 横切断ウェーハと (d) 縦切断ウェーハの X 線トポグラフ

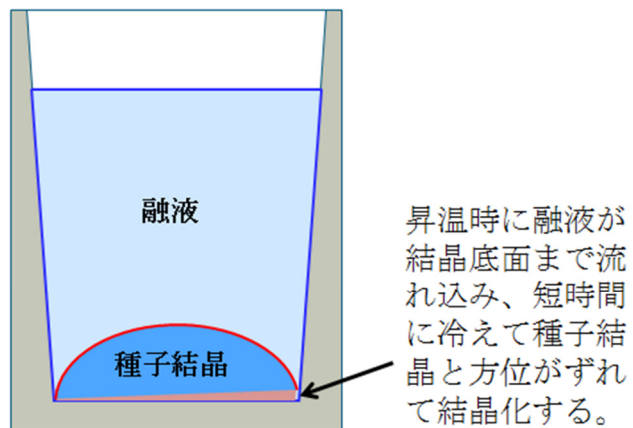


図 4-3 中心支持の定径種子るつぼで育成した種子付けプロセスでの VB サファイアの融液流れ込み



#### 4. 3. 2 外周支持の定径種子るつぼ

図 4-4 (a) と図 4-5 (a) に、同じ外周支持の定径種子るつぼで育成して得られた直径 3-inch の *c* 軸方位のサファイア単結晶を示す。図 4-4 (a) と図 4-5 (a) の結晶長さは、それぞれ 112 mm と 70 mm である。

図 4-4 (b)と(c) は、それぞれ図 4-4 (a) の成長結晶部分の横切断ウェーハと種子付け界面近傍の縦切断ウェーハの X 線トポグラフである。種子付け界面形状は、上側に凸形状でありその高さは 37 mm であった。図 4-6 の模式図に示すとおり、融液の種子結晶底面への流れ込みはなかったが、るつぼ内径と種子結晶外周の僅かな隙間に融液が流れ込んで固化した痕跡が確認された。図 4-4 (c) の X 線トポグラフでは、その流れ込んで固化した箇所は、黒色になっており、種子結晶と僅かに方位がずれていることが分かる。それにより、図 4-4 (b) の X 線トポグラフより、小傾角境界が発生して上側に引き継がれたために、成長結晶ウェーハの外周部分には、幅 3~5 mm のリング状の小傾角境界が見られる。しかし、中心支持るつぼで育成したウェーハでの幅 3~8 mm と比べると小さかった。

第 3 章で述べたように定径種子るつぼを使用して結晶育成する場合、室温において、るつぼ内径と種子結晶外周の間に適切な隙間を設ける必要がある。そのため、高温の融解・種子付けプロセスにおいて、るつぼ内壁と結晶外周の僅かな隙間に融液が流れ込み、種子結晶と僅かに方位がずれて固化することで、リング状の小傾角境界の発生の要因となってしまう。中心支持や外周支持の定径種子るつぼで、これを防ぐことは難しい。

外周支持の定径種子るつぼを使用して結晶育成した場合に、融液が種子結晶底面へ流れ込まなかったのは、るつぼを外周支持する部分とるつぼ軸が、カップ状の部品を介して繋がっており、温度の低いるつぼ軸の影響で、るつぼ底面近くのるつぼ内径とそこに接触する結晶外周が熱伝導により冷却された効果であると考えられる。

中心支持の定径種子るつぼの種子付け界面形状（図 4-2 (d)）に比べて、外周支持の定径種子るつぼの種子付け界面形状（図 4-4 (c)）の上凸形状が大きいのは、種子付けプロセスでのるつぼ高さが低かったためである。

図 4-5 (a) の結晶長さは、70 mm と短い。図 4-5 (c) より、種子付け界面形状は、中心部分は比較的平らであり、外周部分は急激に落ち込むような形状となっている。また、種子付け界面の高さは 47 mm であった。図 4-4 (c) の種子付け界面形状と比較すると、中心部分の形状に違いがあり、図 4-5 (c) の種子付け界面形状の中心部分が比較的平らであったのは、種子付け時の融液量が少なかったために、融液表面の均等な温度分布を反映したものと推察される。融液の流れ込みについては、種子結晶の外周部分にみられるのみで、底面には流れ込んでいない。外周部分の流れ込んだ融液が固化した部分より上側に向かって小傾角境界が観察され、図 4-5 (b) に見られるように結晶成長時に上側に受け継いで成長結晶の外周に幅 3~5 mm のリング状の小傾角境界となっている。

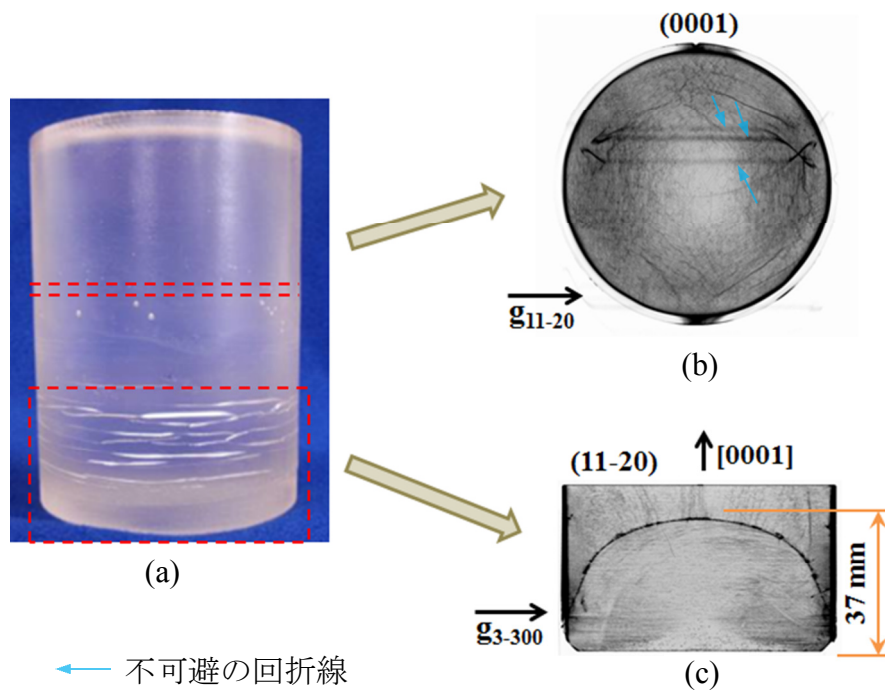


図 4-4 外周支持の定径種子るつぼで育成した直径 3-inch 長さ 112mm の  $c$  軸方位サファイア結晶の (a) 側面、(b) 横切断ウェーハと (c) 縦切断ウェーハの X 線トポグラフ

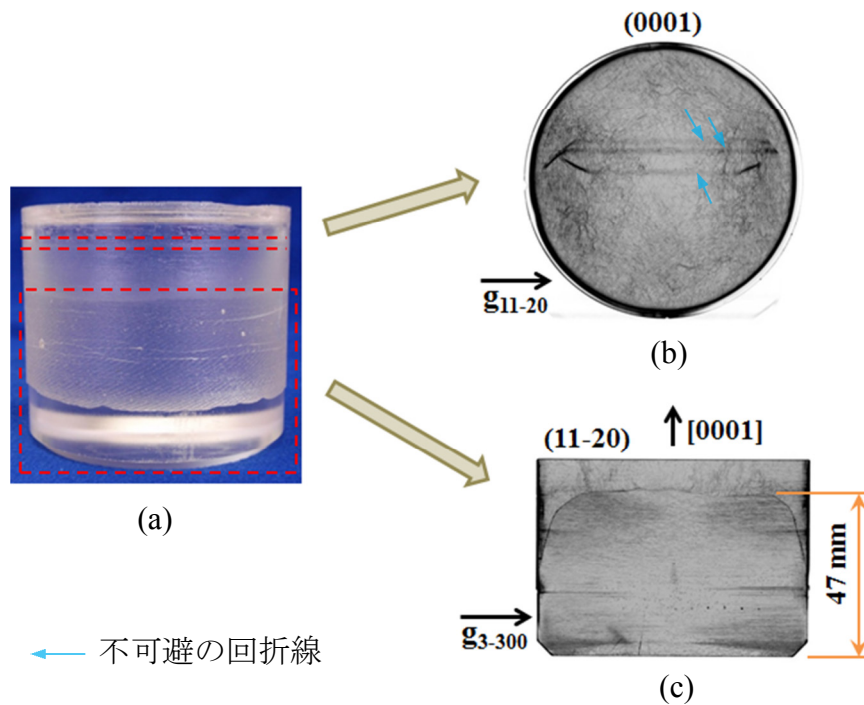


図 4-5 外周支持の定径種子るつぼで育成した直径 3-inch 長さ 70mm の  $c$  軸方位サファイア結晶の (a) 側面、(b) 横切断ウェーハと (c) 縦切断ウェーハの X 線トポグラフ

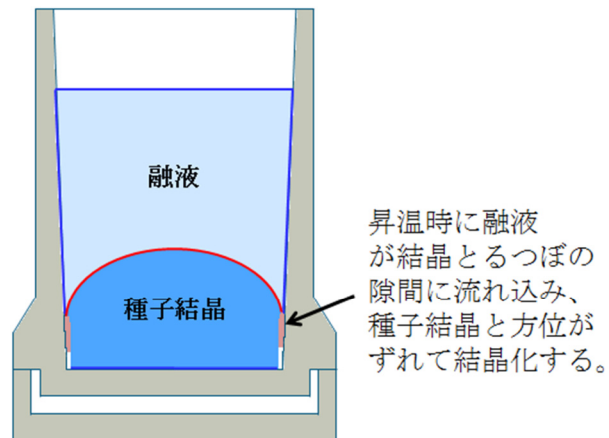


図 4-6 外周支持の定径種子るつぼで育成した種子付けプロセスでの VB サファイアの融液流れ込み

図 4-7 に示すとおり、外周への融液の流れ込みの幅は、約 0.5 mm 程度となっており、X 線トポグラフ、クロスニコール、レーザー顕微鏡の 3 種類の方法で観察することができた。これは、融液が種子結晶側面に流れ込んだ後、固化した際に種子結晶と方位がずれ、それにより光学的にも歪みが生じたためであると考えられる。

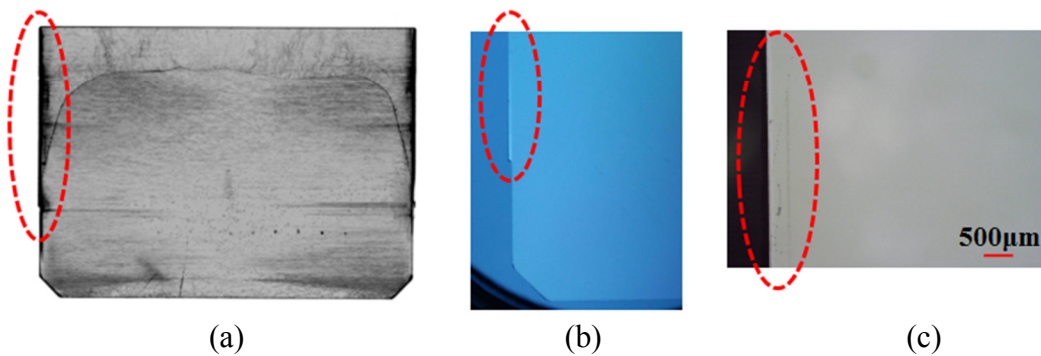


図 4-7 VB サファイアを縦方向に切断したウェーハ側面の融液流れ込み観察方法の比較 (a) X 線トポグラフ (b) クロスニコール観察 (c) レーザー顕微鏡観察

#### 4. 3. 3 テーパー種子るつぼ

図 4-8 (a) と図 4-9 (a) にテーパー種子るつぼを使用して育成して得られた直径 3-inch の  $c$  軸方位のサファイア単結晶を示す。結晶長さは、両結晶共同じ長さの 94 mm であった。

融液はテーパー部の下側まで流れ込んでいるが、それぞれの図 4-8 (b) と図 4-9 (b) の横切断ウェーハの X 線トポグラフ結果より、ウェーハ外周に小傾角境界は観察されなかった。これは、テーパー種子の効果により、種子付け時に結晶側面で方位ずれが発生しなかったために、外周でも種子結晶と方位を同じくして結晶が成長したためと考えられる。テーパー種子るつぼを使用することで、このように外周の成長結晶の小傾角境界を抑制できることは、LED 用下地基板用のサファイアを高収率で育成するために、非常に重要なことである。

充填時に、テーパー部分で種子結晶とるつぼが密着させていたために、図 4-8 (c) と図 4-9 (c) の赤点線内には、その接触部分からスリップによる転位の発生がみられ、成長結晶側の上方にそれが引き継がれている様子が見られた。これは、加熱時に種子結晶側面に圧縮応力が加わったために転位が発生したと考えられる。この対策としては、今回のテスト例のような充填時に種子結晶をテーパー部分で接触させて支える構造ではなく、底部で接触させて種子結晶を支えて、テーパー部分には僅かな隙間を空けるようにすることが考えられる。そのためには、しっかりとるつぼ内径形状を測定し、その結果から種子結晶の形状を決定し、精密に種子結晶を加工する必要がある。

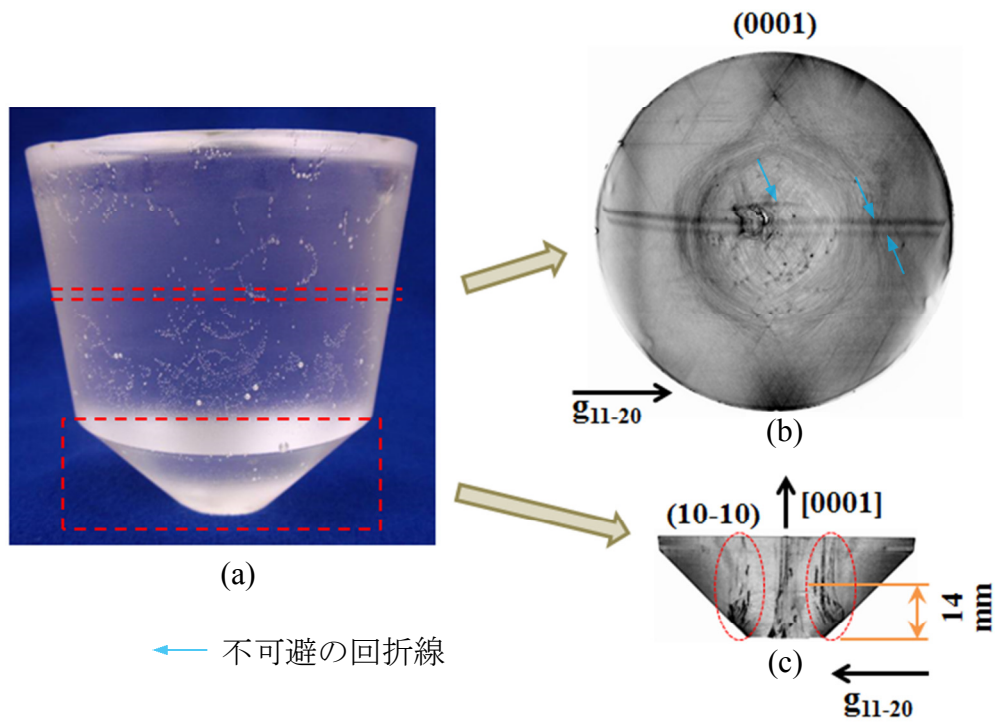


図 4-8 テーパー種子るつぼで育成した直径 3-inch 長さ 94mm の  $c$  軸方位サファイア結晶の (a) 側面、(b) 横切断ウェーハと(c) 縦切断ウェーハの X 線トポグラフ

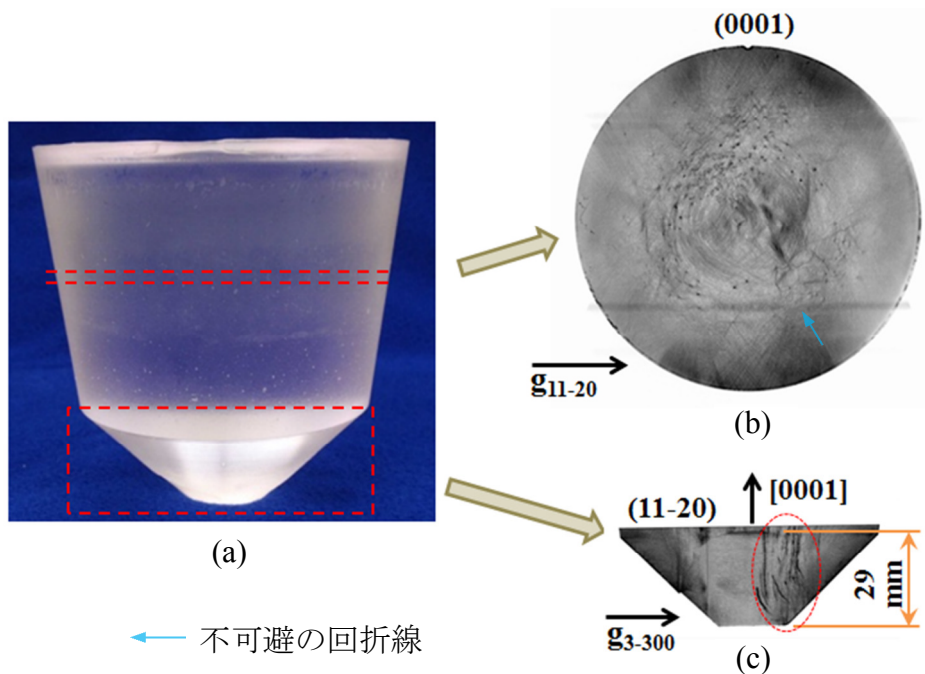


図 4-9 テーパー種子るつぼで育成した直径 3-inch 長さ 94mm の  $c$  軸方位サファイア結晶の (a) 側面、(b) 横切断ウェーハと(c) 縦切断ウェーハの X 線トポグラフ

#### 4. 3. 4 VB サファイアウェーハ外周の小傾角境界の傾角

図 4-10 (a)と(b) に、中心支持の定径種子るつぼで育成したサファイアから横切断したウェーハについて、内部と外周にコントラストを合わせて X 線トポグラフを撮影した結果を示す。そして、表 2 にウェーハ内の各位置でのブラッグ角度の差を示す。その差の最大は  $0.47^\circ$  となっており、外周部の小傾角境界の傾角は  $0.5^\circ$  以下であった。

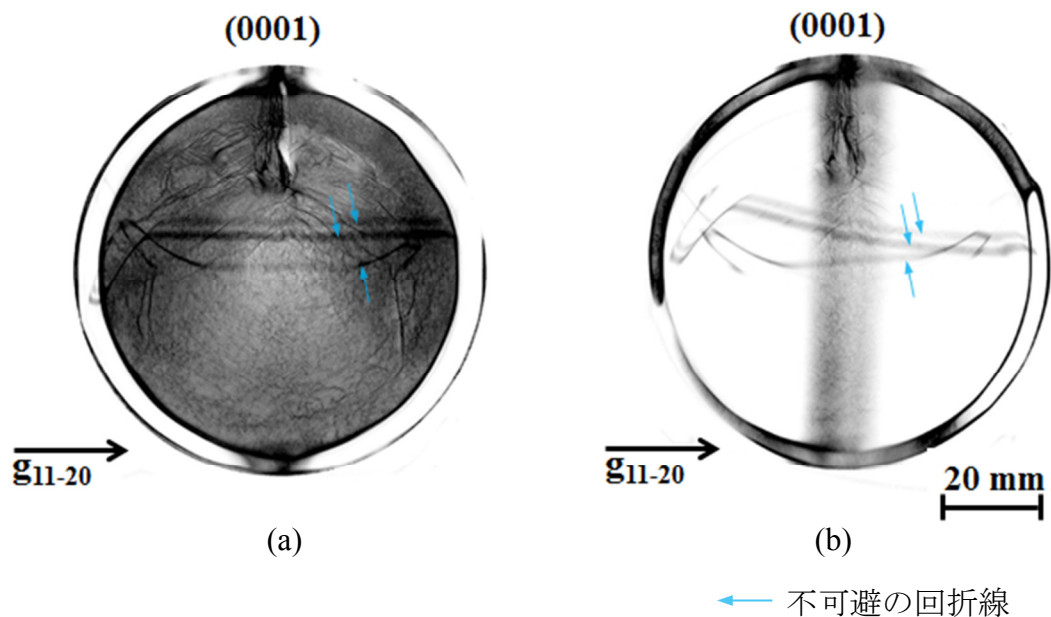


図 4-10 中心支持の定径種子るつぼで育成した直径 3-inch のサファイアウェーハの X 線トポグラフ  
 (a) 内部にコントラストを合わせた場合 (b) 外周にコントラストを合わせた場合

表 2 内部と外周にコントラストを合わせた際の角度差

ウェーハ位置	左40mm	左32mm	左24mm	左16mm	左8mm	中心	右8mm	右16mm	右24mm	右32mm	右40mm
内部にピント合わせた時のBragg角	8.595°	8.597°	8.598°	8.599°	8.599°	8.600°	8.599°	8.598°	8.595°	8.606°	8.607°
外周にピント合わせた時のBragg角	8.270°	8.327°	8.417°	8.496°	8.567°	8.668°	8.763°	8.833°	8.888°	9.008°	9.077°
角度差 (内部-外周)	0.325°	0.270°	0.181°	0.103°	0.032°	-0.068°	-0.164°	-0.235°	-0.293°	-0.402°	-0.470°

#### 4. 3. 5 VB サファイアウェーハのエッチング評価

図 4-11 (a) に外周支持の定径種子るつぼを使用して育成したサファイアを横切断したウェーハの X 線トポグラフ写真の上に、各位置での EPD を重ねて示した。EPD は、 $10^2 \sim 10^3$  個/cm<sup>2</sup> 程度であり、LED 用として多く使用されている KP 法サファイアウェーハ EPD の  $10^3$  個/cm<sup>2</sup> と同等である。図 4-11 (b) に各所のウェーハ表面に現れたエッチピットの写真を示す。エッチピットの形状は、三角形となっており、サファイアの結晶方位を反映してすべてのエッチピットの方が一致している。

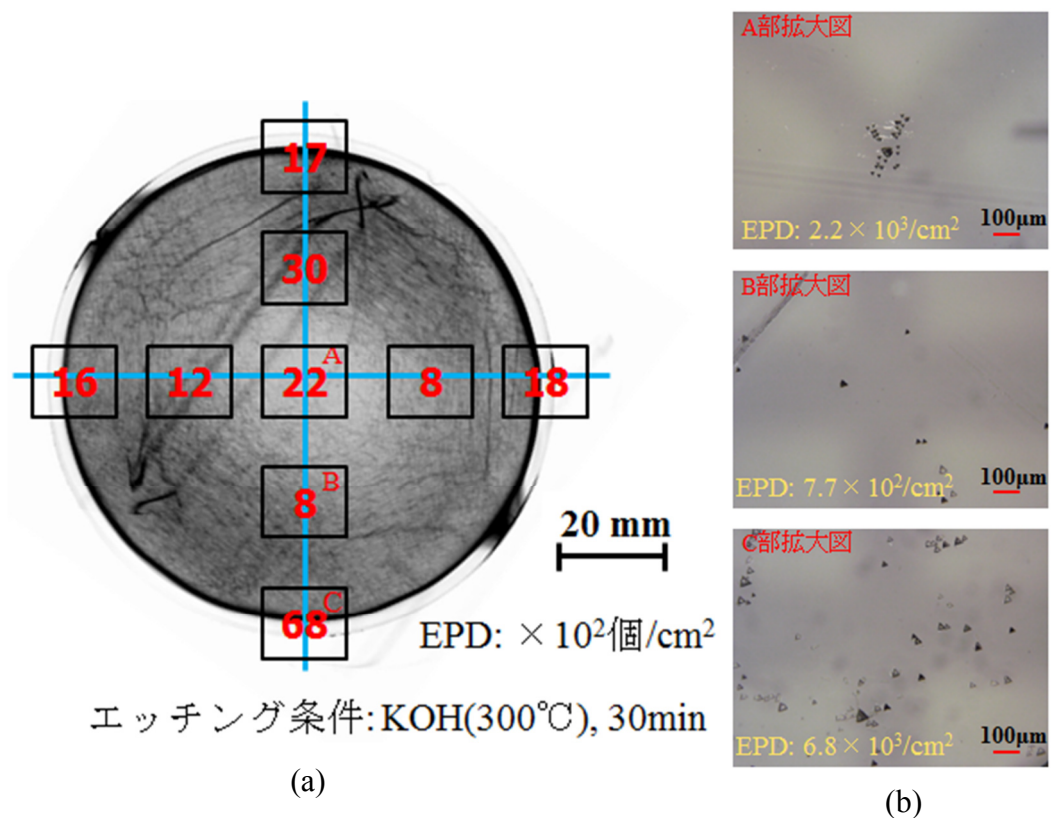


図 4-11 外周支持の定径種子るつぼを使用して育成した VB 法サファイアの横切断ウェーハの  
(a) X 線トポグラフと EPD (b) 各部分のエッチピット顕微鏡写真



#### 4. 4 まとめ

本章では、VB法の直径3-inchサファイア結晶育成において、3種類の形状のるつぼを使用した結晶育成と成長結晶の評価を行い、るつぼ形状と成長結晶の品質との関係について検討した。

中心支持の定径種子るつぼで育成した場合、サファイア融液が種子結晶底部にまで流れ込み、種子結晶と方位ずれて急速に固化したために、そこを起点として結晶成長時に外周部分においてリング状の小傾角境界が発生した。

外周支持の定径種子るつぼで育成した場合、るつぼを外周で支える構造による温度分布の改善により、融液の種子結晶底部への流れ込みが抑制され、結晶とるつぼ隙間へのサファイア融液の流れ込みも僅かなために、中心支持の定径種子るつぼと比較して外周部分の小傾角境界の幅が小さくなった。

テーパ種子るつぼで育成した場合、融液がテーパ部分の下側まで流れ込んでいるが、成長結晶の外周部分に小傾角境界はない。しかし、加熱時に種子結晶中にスリップ発生し、それが成長結晶に引き継がれている様子が観察されているが、種子結晶を保持する部分をテーパ部分から種子結晶底部にすることで改善可能であると考えられる。

VB法のサファイア単結晶育成においては、種子付け時に結晶とるつぼ隙間へのサファイア融液の流れ込みを抑制することで、外周部の小傾角境界を小さくまたは抑制することができる。VB法で育成したサファイアウェーハ外周の小傾角境界の傾角は、 $0.5^\circ$ 以下であった。

VBサファイアウェーハのEPDは $10^2 \sim 10^3$ 個/cm<sup>2</sup>となり、LED用として使用されているKPサファイアウェーハのEPD  $10^3$ 個/cm<sup>2</sup>と同等の品質である。

## 参考文献

- 1) K. Wada, K. Hoshikawa, Growth and characterization of sapphire ribbon crystals, *Journal of Crystal Growth* **50** (1980) 151-159.
- 2) C. R. Schwerdtfeger, S. Ullal, R. Shetty, J. Filgate, G. Dhanaraj, Latest developments of large-diameter *c*-axis sapphire grown by CHES method, *Journal of Crystal Growth* **393** (2014) 123-128.

## 第5章 数値解析による VB 法サファイア結晶育成機構の解明

### 5. 1 緒言

第3章で、VB 法による  $c$  軸方位で直径 3-inch のサファイア単結晶育成に成功し、Mo と W るつぼを用いることにより育成結晶及びるつぼを破壊することなく容易に取り出せることを述べた。また、冷却プロセスでのサファイアとるつぼの直径変化について、それぞれの線膨張係数により算出し、Mo と W のるつぼ材質の違いによる育成サファイア結晶への影響について論じた。Mo るつぼを  $c$  軸方位のサファイア単結晶育成で使用した場合、冷却プロセスにおいて、るつぼ内壁よりもサファイア結晶外周の寸法のほうが大きい温度領域があり、結晶に圧縮応力が作用する。一方、W るつぼを  $c$  軸方位のサファイア結晶育成に使用した場合、冷却プロセスにおいて、常にるつぼ内壁とサファイア外周の間に隙間があり、サファイア結晶に応力が作用しない結果となった。実際に W るつぼを使用して、クラックのない直径 3-inch のサファイア単結晶を育成することに繰り返し成功した。

結晶育成における温度分布の予測や改善のために数値解析は大変有効である。サファイア結晶育成の数値解析では、Lu 及び Chen ら<sup>1)</sup>は、HE 法によるサファイア結晶育成の温度分布及び固液界面形状の数値解析結果が、Viechnicki 及び Schmid ら<sup>2)</sup>による実験結果に一致したと報告している。また第2章で述べたように、Demina ら<sup>3)</sup>は、CGSim シミュレーションソフトを使用して KP 法によるサファイア単結晶育成の熱移動及び流れについて研究し報告している。彼らは、数値解析と実験結果が良く一致しており、数値解析による炉内の温度分布について十分に予測可能であると結論している。Zhang ら<sup>4)</sup>は、小規模に修正した HE 法によるサファイア結晶育成について数値解析を行い、温度分布や融液流れ、そして固液界面の形状につ

いて報告している。Ma ら<sup>5)</sup>は、大きな W るつぼを使用した HE 法によるサファイア結晶育成中の温度分布、固液界面について、数値解析に基づいた研究を報告している。Brandon ら<sup>6)</sup>は、酸化物結晶の VB 法による結晶育成について熱伝導、対流、内部輻射の効果について研究を行い、半透明結晶の育成において内部輻射は強く影響すると結論している。

本章では、VB 法サファイア結晶育成の数値解析モデル構築するために、VB 法により育成した直径 3-inch のサファイア結晶から得られた実験結果に基づいた数値解析の手法について論じる。最初に、VB 法により中心支持の定径種子るつぼを使用した直径 3-inch のサファイア結晶育成で使用したホットゾーンをモデル化し、種子付け界面近傍の温度分布の予測を行い、実験結果と比較した。次に、直径 3-inch のサファイア単結晶育成に関して、非定常計算を行い、結晶成長プロセスでの温度分布の変化について検討した。最後に、この数値解析モデルを用いて、外周支持の定径種子るつぼとテーパ種子るつぼを使用して育成した際の温度分布について述べる。数値解析には、CGSim シミュレーションソフト<sup>7)</sup>を使用した。

## 5. 2 直径 3-inch サファイア結晶育成と熱の流れ

第 3 章の図 3-1 (b) は、直径 3-inch のサファイア結晶育成に使用した VB 育成炉とホットゾーン構成図である。VB ホットゾーンは、断熱材、カーボンヒーター、るつぼで構成されている。ステンレス製冷却シャフトの上に積み重ねたるつぼ軸とるつぼは、回転させながら上下動することが可能である。この研究で使用した W るつぼのサイズは、内側底面が直径 76mm で、長さは 200mm である。そして、中心部分でるつぼはるつぼ軸により支えられている。直径 3-inch で c 軸方位のサファイア単結晶を、この W るつぼを使用して育成した。るつぼを 2mm/h の速度で下降させて、結晶成長プロセスを制御した。このるつぼ引き下げによる結晶成長制御は、HE 法と異なる。室温まで冷却した後、W るつぼより結晶を取り出した。結晶育成の全プロセスにおいて、種子結晶底面から 33mm 下に組み込んだ W/Re 熱

電対により、温度を測定した。詳細の結晶育成条件については、論文でも報告している。育成サファイア結晶の種子付け界面近傍を縦方向に切断し、厚さ 1mm のウェーハに加工した。ウェーハは、両面をラップと研磨加工により鏡面に仕上げた。このウェーハは、グリーンレーザー照射による内部光散乱により観察を行った。

図 5-1 は、実験結果から得られた種子付け界面形状に基づいて検討した、VB 法による直径 3-inch サファイア結晶育成の種子付けプロセスでの熱の流れの模式図である。サファイア種子結晶は半透明体であるため、熱伝導に加えて、結晶内部を内部輻射により熱が移動する<sup>8)</sup>。サファイア融液は、熱伝導及び対流と融液表面での輻射伝熱により熱移動がなされる。固液界面では、結晶から融液に相転移の際に吸熱が起こり、逆の相転移の時には発熱が起こるので、潜熱を考慮する必要がある。W るつぼ及び Mo るつぼ軸では、熱伝導及び表面での輻射伝熱により熱移動する。

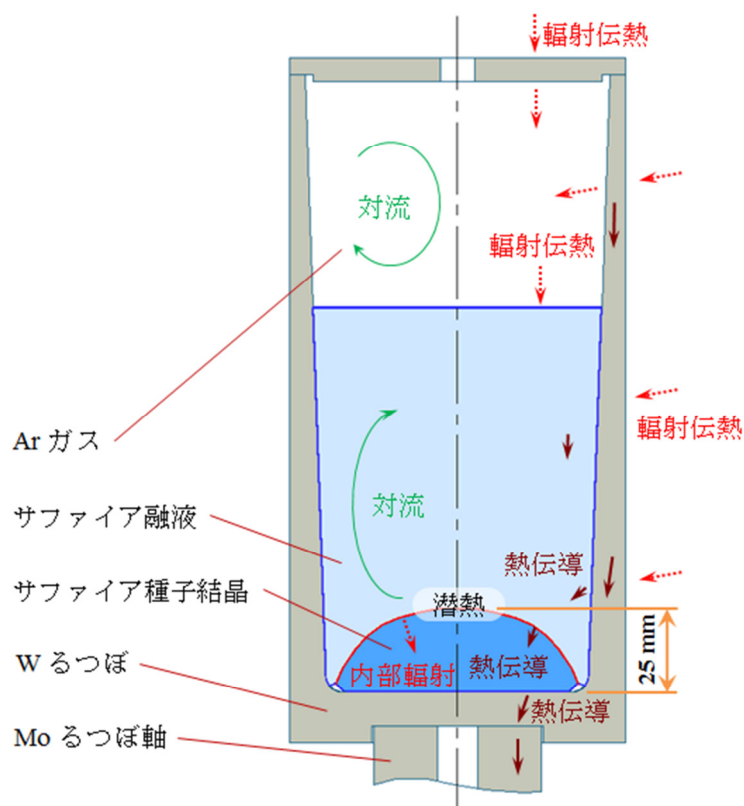


図 5-1 VB 法によるサファイア結晶育成において種子付けプロセス時の熱の流れの模式図

### 5. 3 流体運動の基礎方程式

流体は自由に変形できる物質であり、物質の形態としては気体及び液体にあたる。流体の運動は質量、運動量、エネルギーの各保存則によって支配される<sup>9-12)</sup>。これらの保存則に基づいて記述した方程式が基礎方程式であり、熱流体解析における基礎となっている。この基礎方程式を、コンピューターによって数値的に解くことにより、熱流体について解析することができる。

質量保存則から導かれた式は連続の式(1)である。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

ここで、流体の密度を  $\rho$ 、流速を  $\mathbf{V} = (u, v, w)$  とする。

運動量の保存則から導かれた式は運動の式(2)またはナビエーストークスの式 (Navier-Stokes' equation) である。

$$\rho \frac{D\mathbf{V}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_{ij} + \rho \mathbf{g} \quad (2)$$

ここで、 $D/Dt$  は実質微分であり、下記のように表される。

$$\frac{D\mathbf{V}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + u \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x} + v \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial y} + w \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial z} = \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} \quad (3)$$

粘性応力テンソル $\tau_{ij}$ は、下記のように表される。

$$\tau_{ij} = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu \left( 2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{V} \right) & \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \mu \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \\ \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \mu \left( 2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{V} \right) & \mu \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \mu \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) & \mu \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) & \mu \left( 2 \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{V} \right) \end{bmatrix} \quad (4)$$

また、圧力を $p$ 、重力加速度を $g$ 、粘性係数を $\mu$ とする。

エネルギー保存則は、熱や仕事を含めて、エネルギーの式(5)のように様々な形態のエネルギーの和が保存されることを示す。

$$\rho \frac{D(c_p T)}{Dt} + p(\nabla \cdot \mathbf{V}) = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \mu \Phi - \nabla \cdot \mathbf{q}_{radiation} \quad (5)$$

ここで、散逸係数 $\Phi$ は下記のように表される。

$$\begin{aligned} \Phi = & 2 \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right\} \\ & + \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \\ & - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

また、比熱を $c_p$ 、温度を $T$ 、熱伝導率を $\kappa$ 、輻射による熱流束を $\mathbf{q}_{radiation}$ とする。

#### 5. 4 輻射伝熱

輻射伝熱は、電磁波の形でエネルギーが移動する現象である<sup>9), 13)</sup>。そして、輻射伝熱では媒体を必要としないので、真空中でも熱エネルギーを移動することになり、また光速で移動するので、距離の大小はほとんど問題にならない。

絶対温度  $T$  の黒体から単位面積、単位時間あたりに射出される波長  $\lambda$  の輻射強度  $E_{b\lambda}$  は、次のプランクの法則で表される。

$$E_{b\lambda} = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(ch/\lambda kT) - 1} \quad (7)$$

ここで、 $c$ 、 $h$ 、 $k$ は以下の通りである。

光速： $c = 299,792,458$  m/s

プランク定数： $h = 6.62606957 \times 10^{-34}$  Js

ボルツマン定数： $k = 1.3806488 \times 10^{-23}$  J/K

この輻射強度の式による等温線を、図 5-2 に示す。輻射強度は高温になるほど大きくなり輻射伝熱の役割が大きくなる。そして、サファイア融点の 2323K 近くなると、熱の移動は輻射伝熱が支配的になる。

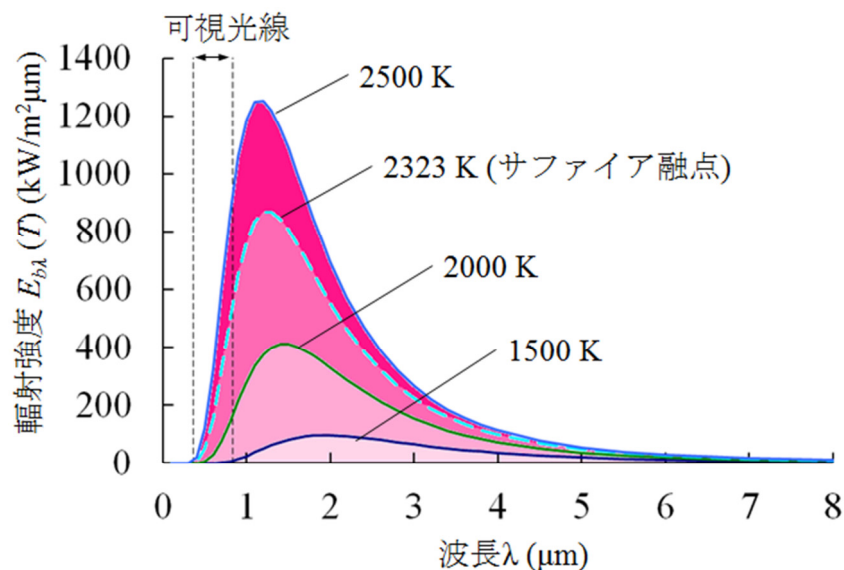


図 5-2 黒体の波長と輻射強度の関係



この等温線の最大値は、温度が低いほど、最大の輻射強度を示す波長が長い方へずれていく。この輻射強度  $E_{b\lambda}$  の最大値を示す時の波長を  $\lambda_{max}$  とすると、

$$\lambda_{max} \cdot T = 2897.8 \quad \mu\text{m K} \quad (8)$$

となり、ウィーンの変移則となる。

プランクの法則によるどれか1本の等温線を波長  $\lambda = 0$  から無限大  $\infty$  まで積分すれば、その温度での全輻射量が求められる。

$$E_b = \int_0^{\infty} E_{b\lambda} d\lambda = 2\pi c^2 h \int_0^{\infty} \frac{\lambda^{-5}}{\exp(ch/\lambda kT) - 1} d\lambda \quad (9)$$

ここで、 $\lambda = \frac{ch}{kTx}$  および  $\frac{d\lambda}{dx} = -\frac{ch}{kTx^2}$  で式を変換すると、

$$\begin{aligned} E_b &= \int_0^{\infty} E_{b\lambda} d\lambda = 2\pi c^2 h \int_0^{\infty} \frac{\lambda^{-5}}{\exp(ch/\lambda kT) - 1} d\lambda \\ &= 2\pi c^2 h \int_{\infty}^0 \frac{\lambda^{-5}}{\exp(ch/\lambda kT) - 1} \frac{d\lambda}{dx} dx \\ &= 2\pi c^2 h \int_{\infty}^0 \frac{(ch/kTx)^{-5}}{\exp(x) - 1} \left(-\frac{ch}{kTx^2}\right) dx \\ &= \frac{2\pi k^4 T^4}{c^2 h^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \frac{2\pi k^4 T^4}{c^2 h^3} \left(\frac{\pi^4}{15}\right) \\ &= \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4 \end{aligned} \quad (10)$$

黒体表面からの輻射エネルギーは、絶対温度の4乗に比例する。これは、シュテファン-ボルツマンの法則である。

$$\text{シュテファン-ボルツマン定数} : \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5.67037 \times 10^{-8} \quad \text{W/m}^2 \text{K}^4$$

実在物体では、輻射エネルギー量は黒体より少ない。この割合を  $\varepsilon$  倍とすると、

$$E = \varepsilon \sigma T^4 \quad (11)$$

となる。 $\varepsilon$  は輻射率であり、物質や表面の状態によって異なる値である。

図 5-3 の模式図で示すような、黒体の 2 表面間について輻射伝熱によってエネルギーが移動する場合、両物体の全表面間での正味の移動エネルギー量は下記の式で表される。

$$Q_{12} = \frac{\sigma(T_1^4 - T_2^4)}{\pi} \int_{A_1} \int_{A_2} \frac{\cos \theta_1 \cos \theta_2}{r^2} dA_1 dA_2 \quad (12)$$

このエネルギー量の、表面  $A_1$  から放出されるエネルギー全量  $A_1 \sigma(T_1^4 - T_2^4)$  に対する割合を  $F_{12}$  とすると

$$Q_{12} = A_1 \sigma(T_1^4 - T_2^4) F_{12} \quad (13)$$

となり

$$F_{12} = \frac{1}{\pi A_1} \int_{A_1} \int_{A_2} \frac{\cos \theta_1 \cos \theta_2}{r^2} dA_1 dA_2 \quad (14)$$

となる。 $F_{12}$  は形態係数であり、両方の物体の形状や位置関係だけから計算できる量である。

2 個の物体が灰色体の場合、物体 1 から物体 2 へ移動するエネルギーは次式で表される。

$$Q_{12} = A_1 \sigma(T_1^4 - T_2^4) F'_{12} \quad (15)$$

ここで、 $F'_{12}$  は両物体の面の面積、輻射率、形態係数の関数で与えられる。

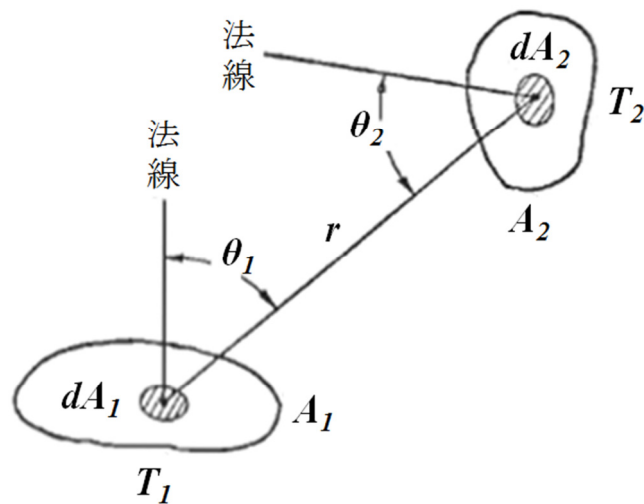


図 5-3 2 表面間の輻射<sup>13)</sup>

### 5. 5 CGSim シミュレーションの特徴

CGSim シミュレーションソフトは前述した基礎方程式についてコンピューターを使用して解くソフトである。融液からのバルク結晶成長について、炉内全体の熱流動解析をすることが可能であり、図 5-1 で示したようなサファイア結晶育成の熱の流れの解析に適している。図 5-4 は、CGSim シミュレーションソフトによる熱流動解析で考慮する物理現象であり、結晶と融液の固液界面形状、光学結晶内部での光の吸収・屈折・散乱、融液内対流などが解析可能である。また、解析は 2 次元軸対称モデルなので、3 次元の場合と比べてモデル作成が容易であり、計算時間も短い。また、自動メッシュ作成機能によりメッシュ作成も容易であり、手動によるメッシュ再設定も難しくない。図 5-5 は、CGSim シミュレーションの計算手順を示す。定常計算の結果をもとに、非定常の状態についても解析ができる。

CGSim を使用した KP 法や CZ 法によるサファイア結晶育成について解析し、結晶育成の最適化について報告されている<sup>3), 14-17)</sup>。

以上より、本研究でも、VB サファイア結晶育成について、CGSim シミュレーションソフトを適用し数値解析を行った。

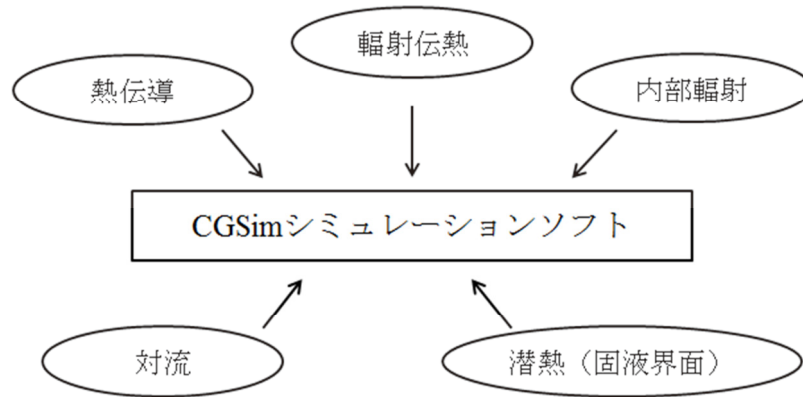


図 5-4 CGSim シミュレーションソフトによる熱流動解析で考慮する物理現象

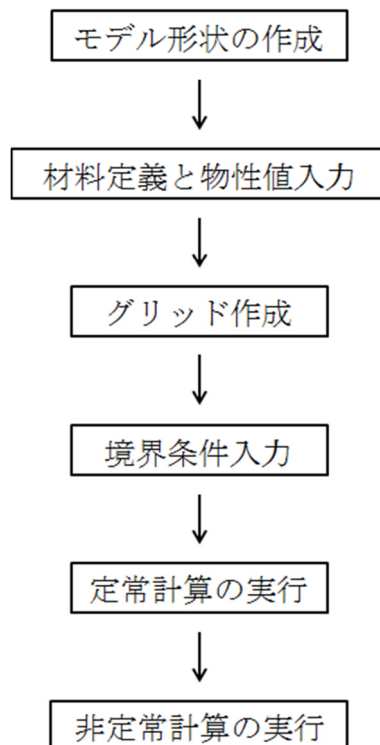


図 5-5 CGSim シミュレーションの計算手順

## 5. 6 直径 3-inch サファイア結晶育成の数値解析

育成実験での VB ホットゾーン構成に基づいて、図 5-6 (a) に示すようにすべての VB ホットゾーン構成による直径 3-inch サファイア結晶育成用の 2 次元モデルを数値解析用に構築した。カーボンヒーターが、加熱源となっている。結晶育成の実験では、ステンレス製チャンバー外周とるつぼ下にあるステンレス製のるつぼ軸内側は、過加熱を防ぐために、循環冷却水により冷却されている。そのため、数値解析では、その表面を 300 K と仮定して解析を行った。数値解析でのるつぼ高さ位置は、実験での種子付け時のるつぼ高さと同じにして計算をした。実験では、るつぼ底下にある小さな熱電対部品を設置していたが、数値解析では、熱輸送に与える影響が無視できるとしてモデル化していない。

この数値解析モデルでは、表面間の輻射、種子結晶内部の内部輻射、すべての物質の熱伝導、融液と Ar ガス中の対流による熱輸送について考慮されている。固液界面の温度は、サファイア融点である 2323 K<sup>18)</sup>と同じと仮定している。この数値解析で使用した材料の物性値を、表 3 に示す。いくつかの温度依存性のある熱伝導率、比熱の物性について、それぞれ図 5-7 (a) と (b) に示した。実際の条件に近づけるために、温度依存性のある物性値を採用している。

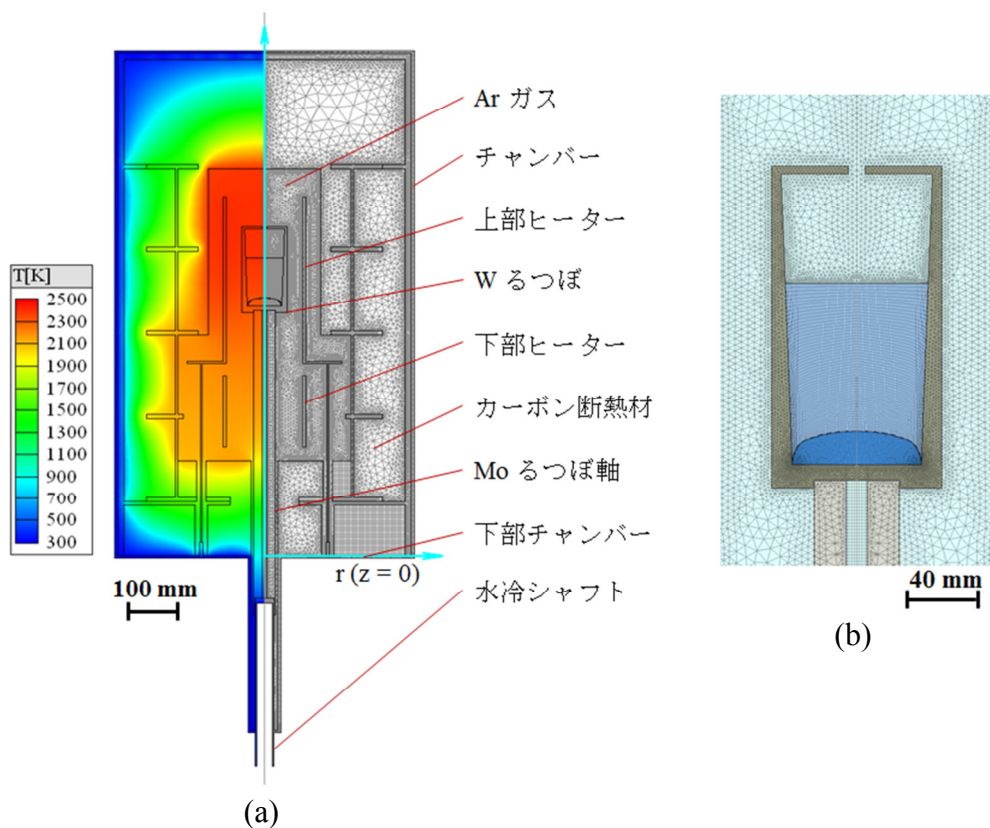


図 5-6 直径 3-inch サファイア結晶育成の(a) VB ホットゾーンの  
 数値解析モデルの温度分布 (左) と計算グリッド (右) 、  
 (b) りつぼ拡大図

半透明のサファイア結晶の光学物性値としては、図 5-8 (a) に示すとおり、波長  $0.5\text{-}4.5\ \mu\text{m}$  での吸収係数を  $19.26\ \text{m}^{-1}$ <sup>3)</sup>とした。このサファイア結晶の吸収係数は、Bityokov 他<sup>19)</sup>による推奨値に近い値となっている。図 5-8 (b) は、式(16) のランベルトの法則<sup>20)</sup>から求めた吸収係数が  $19.26\ \text{m}^{-1}$  のサファイア結晶中の透過光強度であり、透過光強度が半分の 0.5 になる透過距離は 36 mm となった。そして、屈折率は 1.78 とし、散乱係数は 0 とした<sup>3)</sup>。融液はサファイア融点近傍にて吸収係数が結晶と比べて約 2 桁ほど急激に大きくなるので、融液は不透明として仮定して輻射の効果を考慮していない<sup>19)</sup>。

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (16)$$

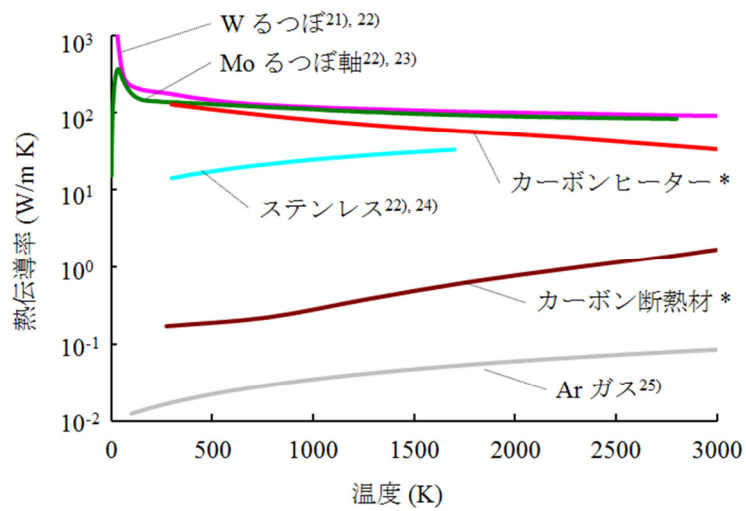
ここで、 $I$ 、 $I_0$ 、 $\alpha$ 、 $x$  は以下の通りである。

$I$ : 透過光強度     $I_0$ : 入射光強度     $\alpha$ : 吸収係数( $\text{m}^{-1}$ )     $x$ : 透過距離(m)

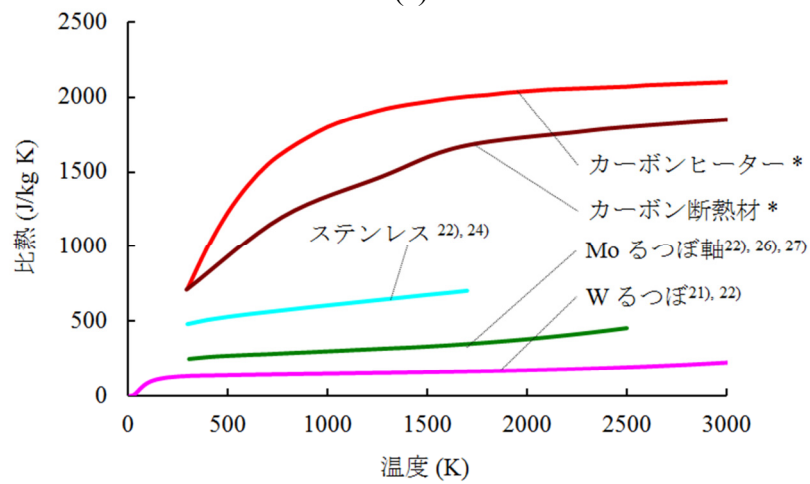
表3 サファイアの数値解析で使した物性値

物性	物質名	数値	参考文献
熱伝導率 (W/m K)	サファイア融液	3.5	4)
	サファイア結晶	3.5	4)
	W りつぼ	} 温度依存値を 図 5-7 (a)に示す。	21), 22)
	Mo りつぼ軸		22), 23)
	ステンレス		22), 24)
	カーボンヒーター		*
	カーボン断熱材		*
	Ar ガス	$0.01+2.5 \times 10^{-5}T$	25)
比熱 (J/kg K)	サファイア融液	1,300	4)
	サファイア結晶	1,560	4)
	W りつぼ	} 温度依存値を 図 5-7 (b)に示す。	21), 22)
	Mo りつぼ軸		22), 26), 27)
	ステンレス		22), 24)
	カーボンヒーター		*
	カーボン断熱材		*
	Ar ガス	521	25)
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	サファイア融液	$3336.28618-0.18534T$	28)
	サファイア結晶	$4063.55471-0.12873T$	28)
	W りつぼ	19,300	29)
	Mo りつぼ軸	10,220	30)
	ステンレス	7,921	22), 24)
	カーボンヒーター	1,800	*
	カーボン断熱材	130	*
	輻射率	サファイア融液	0.33
サファイア結晶		0.869	3)
W りつぼ		0.28	22), 31)
Mo りつぼ軸		0.25	22), 31)
ステンレス		0.45	25)
カーボンヒーター		0.8	25)
カーボン断熱材		0.9	25)
粘性係数 (Pa s)		サファイア融液	0.057
	Ar ガス	$8.466 \times 10^{-6}+5.365 \times 10^{-8}T$ $-8.682 \times 10^{-12}T^2$	25)
凝固熱 (J/kg)	サファイア	1,407,000	3)

\*カーボン材の物性値はメーカーより提供

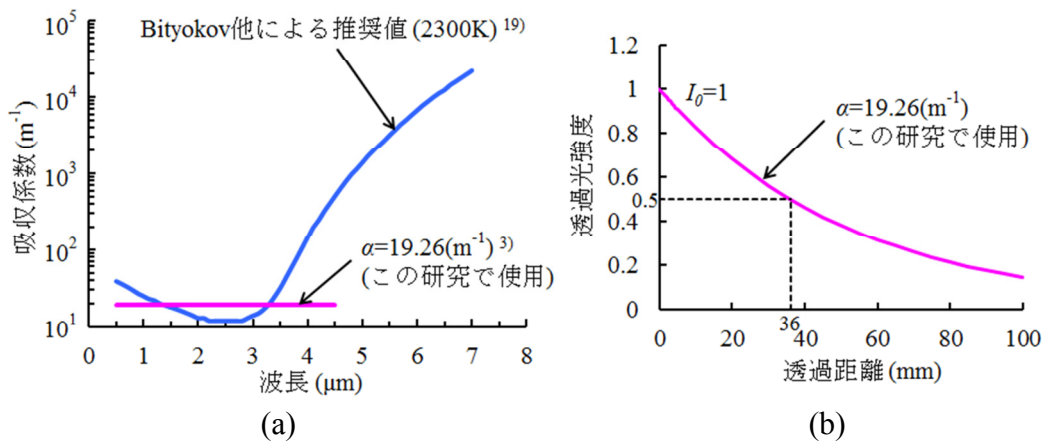


(a)



(b)

図 5-7 本研究の数値解析で使用了温度依存性のある(a) 熱伝導率と(b) 比熱



(a)

(b)

図 5-8 サファイア結晶の(a) 波長と吸収係数の関係と(b) 透過距離と透過光強度の関係



そして、種子付けプロセスでの定常状態の数値解析の結果に基づいて、成長プロセスでの固液界面の変動について非定常の数値解析にて検討を行った。非定常計算では、雰囲気真空と仮定して数値解析する必要があり、実験時の Ar 雰囲気の場合と比較を行い、その後非定常計算を実施した。その際のヒーター出力は一定とし、るつぼ引き下げ速度は 2 mm/h として、育成実験と同じとした。

#### 5. 7 外周支持の定径種子るつぼとテーパー種子るつぼを使用したサファイア結晶育成の数値解析

第 4 章で述べたように、外周支持の定径種子るつぼとテーパー種子るつぼを使用して直径 3-inch の結晶育成に成功し、それぞれの種子付け界面形状を X 線トポグラフにより第 4 章の図 4-4、図 4-5（外周支持の定径種子るつぼ）、図 4-8、図 4-9（テーパー種子るつぼ）に示した。それぞれの結晶育成で使用したホットゾーンは、中心支持の定径種子るつぼと同じであり、るつぼ形状のみが異なっている。

上記の条件でモデル化し数値解析により、種子付け時の温度分布、融液流れについて検討を行った。

#### 5. 8 結果及び考察

図 5-6 (a) は、直径 3-inch の結晶育成で使用したホットゾーンに基づいて数値計算用にモデル化した図であり、左側の計算した温度分布と右側の計算グリッドを示す。また、図 5-6 (b) は、るつぼの拡大図である。結晶育成に成功して評価した直径 3-inch *c* 軸方位のサファイア単結晶の大きさは、直径 76mm 長さ 115mm で、図 5-9 (a) に示す。図 5-9 (b) は、この結晶の種子付け界面付近を縦切断したウェーハをグリーンレーザーで照射して観察された光散乱の写真である。この写真より、界面形状をはっきり観察することができ、上側に凸形状となっている。種子付け界面上には、W るつぼからの多くの光散乱するインクルージョンがあり、界面を観察すること

ができる。中心部分の種子結晶底面から界面形状頂点までの高さは、約 25 mm である。

図 5-9 (c) は、直径 3-inch サファイア結晶育成の固液界面近傍について数値解析により得られた温度分布と等温線の結果である。固液界面形状は、融液・結晶・そしてるつぼ間の熱伝導と半透明結晶中の内部輻射による熱移動により、実際の育成結晶の種子付け界面と同じ上方向に凸形状となった。高温の固液界面から低温のるつぼ底面に向かう内部輻射による結晶中の熱移動は固液界面形状を上側に凸にし、サファイア融点よりもるつぼ側壁が高温なので、外周の固液界面は急激に落ち込む形状になっている。固液界面直下の結晶中の低温度勾配は、結晶中の熱移動のほとんどが内部輻射のためである。そして、固液界面直上の融液中の急激に上昇する温度勾配は、内部輻射により固液界面よりるつぼ底面に向かって熱が奪われる中で融液の熱伝導が小さいために引き起こされる。数値解析による結晶底面から固液界面の高さは、21 mm で、図 5-9 (b) に示す実験結果と比較すると 4mm 低かった。そして、数値解析による全体的な固液界面の形状は、実験結果により得られた種子付け界面形状に良く一致している。

図 5-10 (a) は、直径 3-inch 用の VB 結晶育成炉（図 5-6 (a)）について、下部チャンバーより上側の z 方向の中心軸に沿った数値解析による温度分布を示している。図 5-10 (b) は、図 5-10 (a) の固液界面近傍の温度分布の拡大図である。図 5-10 (b) に示すとおり、結晶育成実験中の種子付けプロセスでの熱電対温度 2292 K は、数値解析により得られた同じ熱電対高さ位置の温度 2294 K に非常に近い。また図 5-10 (b) に、実験結果より得られた種子付け界面高さを示す。図 5-10 (b) に見られるるつぼ底面近傍の結晶中の比較的大きな温度勾配は、Mo るつぼ軸とるつぼ底面が、循環冷却水によって冷却されているステンレス製るつぼ軸の直上に積み重ねられた構造となっており、熱伝導により下側に向かう熱の流れの影響である。

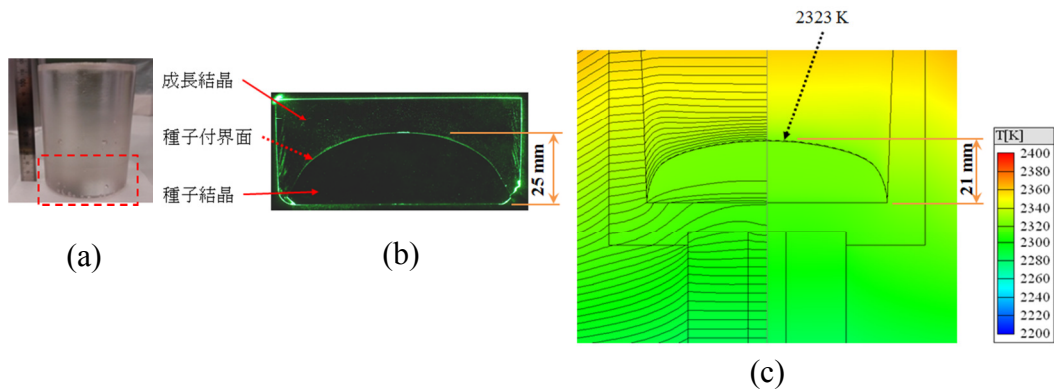


図 5-9 (a) 直径 3-inch  $c$  軸方位のサファイア結晶と(b) 図(a)の赤点線で示した部分から切断した縦切断ウェーハをグリーンレーザーにより観察した種子付け界面形状と(c) 固液界面近傍の温度分布と等温線 (左)

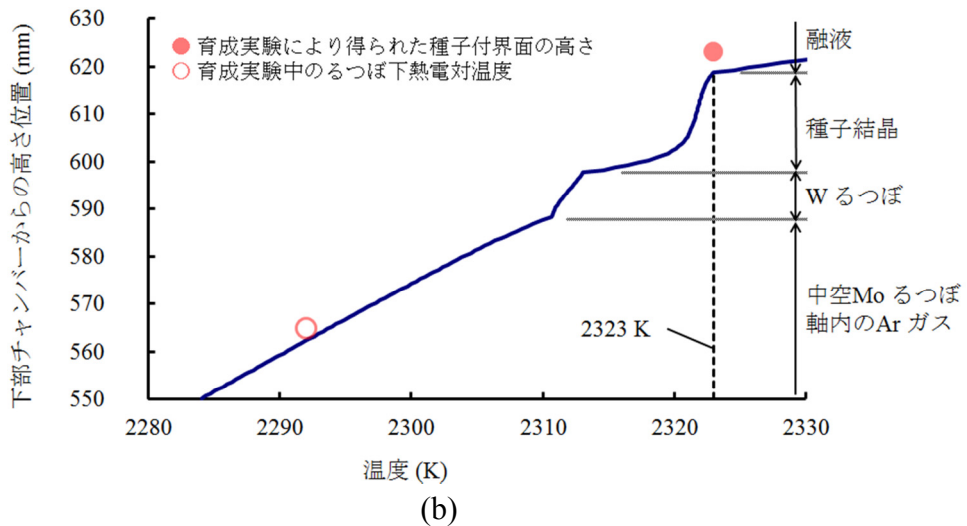
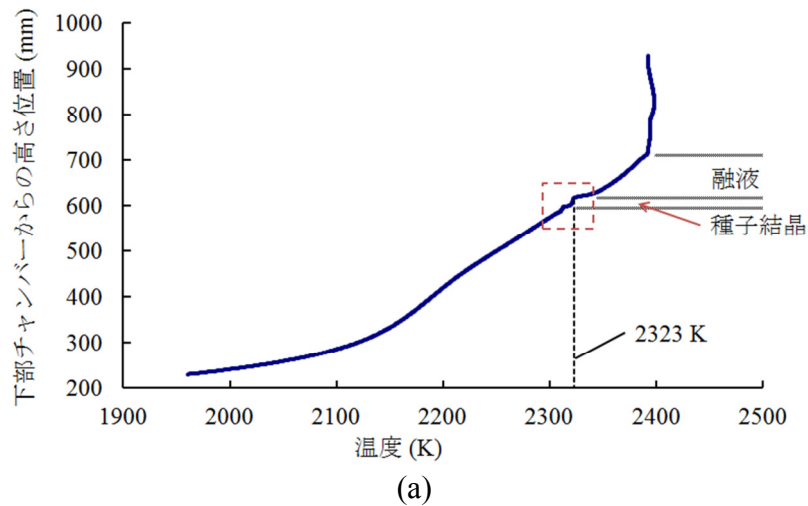


図 5-10 (a) 直径 3-inch サファイア結晶育成の中心  $z$  軸に沿った温度分布と(b) 図(a)の赤点線で示した固液界面近傍を拡大した温度分布

以上のように、数値解析により得られた種子付け界面形状と温度分布が、実験で得られた界面形状、界面位置、熱電対温度の実測値とよく一致したことから、構築した数値解析モデル及び数値解析に用いた各種物性値はともに妥当であると判断した。

図 5-11 (a) に、数値解析による種子付けプロセスでの温度分布と融液の流れ（左）と流線（右）を示す。融液内部の温度分布は、VB ホットゾーンの温度分布を反映して上側が高く下側が低く、安定している。融液内には、渦が 2 カ所発生しており、その近傍の流れが比較的速いが、最大でも 0.2 mm/s 程度であり、融液を攪拌するような効果なく、融液の温度分布は乱れていない。下の渦流れの発生要因は、るつぼ内壁近傍でるつぼ壁面の温度が融液よりも高いために、融液が加熱されて軽くなり、浮力により上側に向かう流れが発生して渦が発生している。上側の渦では、融液表面が輻射により加熱されるために、逆にくつぼ壁の温度が融液よりも低くなり、渦流れは逆となっている。

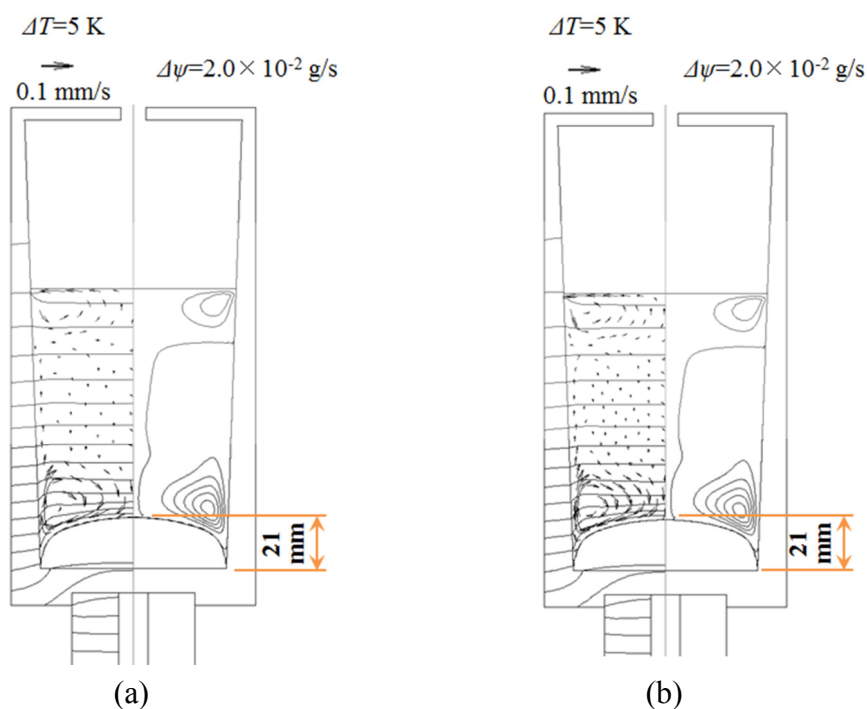


図 5-11 (a) Ar 雰囲気中と(b) 真空中の直径 3-inch サファイア結晶 種子付けプロセスの等温線及び融液流速（左）と流線（右）

図 5-11 (a) では、育成実験と同じ Ar 雰囲気と仮定して数値解析を行っているが、非定常計算では計算に制限があり、雰囲気を真空として仮定する必要がある。図 5-11 (b) は、雰囲気のみを Ar から真空に変更して数値解析を行った結果である。図 5-11 の(a)と(b) を比較すると、るつぼ中の温度分布、固液界面形状、融液流れ及び流線に違いは見られず、ほぼ同じ結果となった。これは、ヒーターからの熱の輸送が輻射伝熱によるためであり、Ar ガスの対流による熱移動は小さいためと考えられる。以上より、非定常計算において雰囲気を真空と仮定して計算したとしても、Ar 雰囲気の結果と同等とみることができる。

図 5-12 は、非定常計算の数値解析をした結果である。時間の経過とともに、るつぼ位置が下がり結晶が成長している様子がわかる。固液界面形状は、上側の凸形状を維持して結晶成長しており、結晶内部は内部輻射による熱の移動の効果により温度勾配は非常に小さい。逆に融液内の温度勾配は強くなる傾向となる。

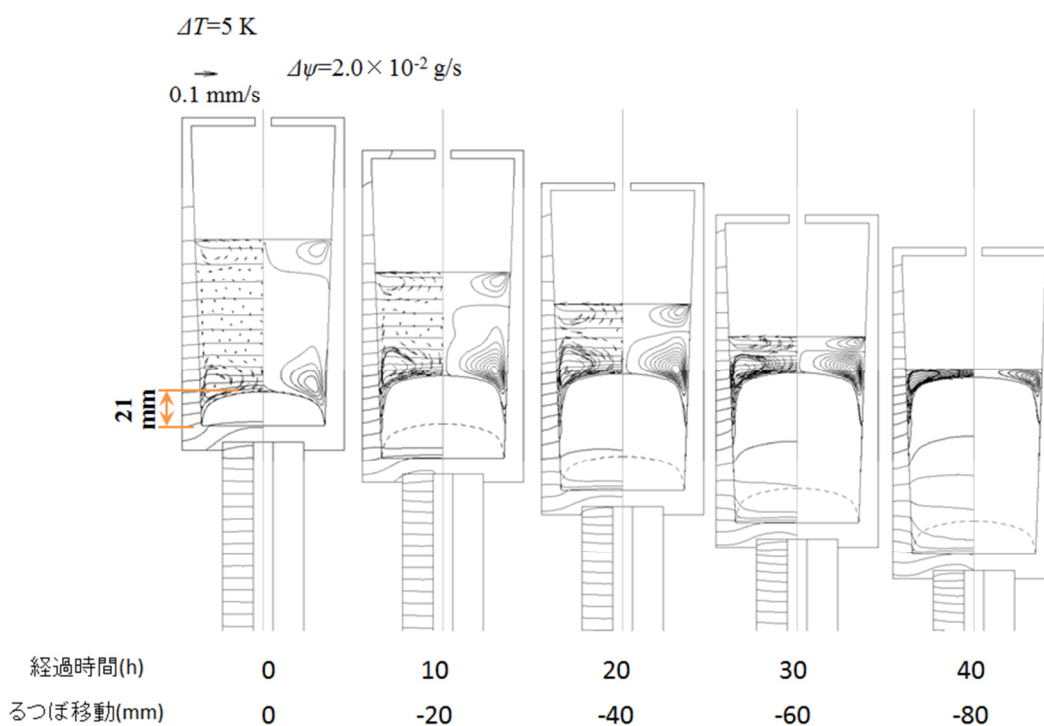


図 5-12 直径 3-inch サファイア結晶の結晶育成プロセス（引下速度 2 mm/h）の等温線及び融液流速（左）と流線（右）（真空中として解析）

図 5-13 (a) は、直径 3-inch の外周支持の定径種子るつぼを使用したサファイア結晶育成の実験に基づいて数値解析した結果である。数値解析から得られた固液界面形状は上側に凸形状であり、第 4 章の図 4-4 (c) の実験結果から得られた種子付け界面形状と、良く一致している。融液中の渦は 2 カ所確認でき、中心支持の定径種子るつぼと同じである。

図 5-13 (b) は、直径 3-inch のテーパ種子るつぼを使用したサファイア結晶育成の実験に基づいて数値解析した結果である。数値解析から得られた固液界面形状は上側に凸形状であり、第 4 章の図 4-8 (c) の実験結果から得られた種子付け界面形状と、良く一致している。融液中の渦は 2 カ所確認でき、中心支持の定径種子るつぼと同じである。

以上の結果から、VB 法のサファイア結晶育成炉モデルを数値解析することで固液界面近傍の温度分布について十分に予測できることが可能である。

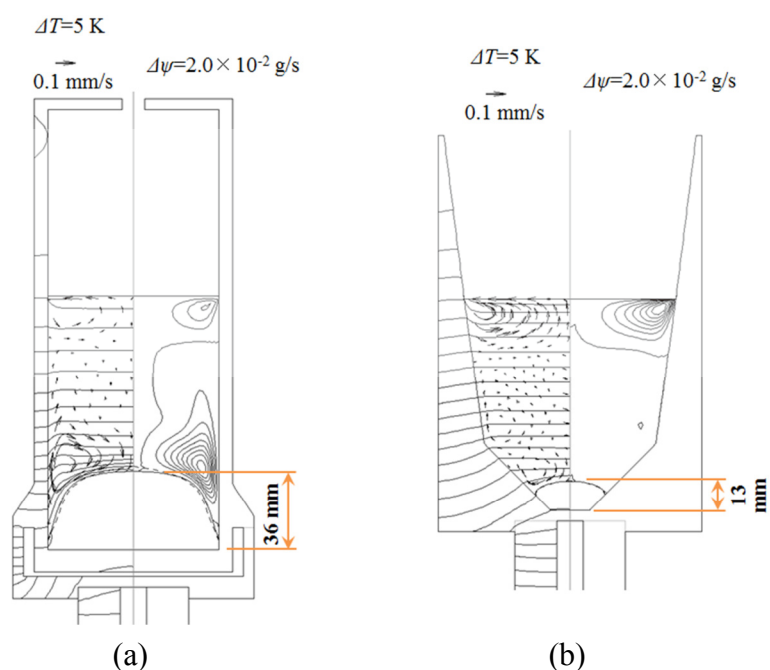


図 5-13 (a) 外周支持るつぼと(b) テーパー種子るつぼを使用した直径 3-inch サファイア結晶の種子付けプロセスの等温線及び融液流速 (左) と流線 (右)

## 5. 9 まとめ

本章では、VB法の直径3-inchのサファイア単結晶育成実験に基づき、VBホットゾーンをモデル化し数値解析を行った。サファイア結晶中の内部輻射の効果を考慮することにより、数値解析により得られた固液界面の形状は、実験より得られた種子付け界面形状と良く一致した。また、育成実験により得られた熱電対の種子付けプロセスでの温度は、数値解析による温度と非常に近い値となった。数値解析で使用した各物性値は、サファイア結晶育成の温度分布、融液流れを予測するうえで妥当であった。

そして、非定常の数値解析をすることで、VB法の結晶成長プロセスでの固液界面形状について予測した。上側に凸形状を維持した状態で、結晶が成長し、結晶中の温度勾配はとて小さいことが分かった。

その他、中心支持の定径種子るつぼ以外にも外周支持の定径種子るつぼとテーパ種子るつぼを使用した場合の種子付けプロセスでの温度分布について数値解析を行い、それぞれの固液界面形状は実験より得られた形状にとて近い結果となった。

以上の結果から、構築した数値解析モデルと今回採用した各種物性値を用いることにより、種子付けプロセスでの固液界面形状や温度分布について予測が可能となった。

## 参考文献

- 1) C. W. Lu, J. C. Chen, Numerical computation of sapphire crystal growth using heat exchanger method, *Journal of Crystal Growth* **225** (2001) 274-281.
- 2) D. Viechnicki, F. Schmid, Crystal growth using the heat exchanger method (HEM), *Journal of Crystal Growth* **26** (1974) 162-164.
- 3) S. E. Demina, E. N. Bystrova, V. S. Postolov, E. V. Eskov, M. V. Nikolenko, D. A. Marshanin, V. S. Yuferev, V. V. Kalaev, Use of numerical simulation for growing high-quality sapphire crystals by the Kyropoulos method, *Journal of Crystal Growth* **310** (2008) 1443-1447.

- 4) N. Zhang, H. G. Park, J. J. Derby, Simulation of heat transfer and convection during sapphire crystal growth in a modified heat exchanger method, *Journal of Crystal Growth* **367** (2013) 27-34.
- 5) W. Ma, L. Zhao, G. Ding, Y. Yang, T. Lv, M. Wu, L. Liu, Numerical study of heat transfer during sapphire crystal growth by heat exchanger method, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **72** (2014) 452-460.
- 6) S. Brandon, J. J. Derby, Heat transfer in vertical Bridgman growth of oxides: effects of conduction, convection, and internal radiation, *Journal of Crystal Growth* **121** (1992) 473-494.
- 7) CGSim software, <http://www.semitech.us/>.
- 8) 岡野泰則, 福田承生, 酸化物単結晶作成における内部輻射—結晶の色と熱移動—, *日本結晶成長学会誌* **19** (1992) 282-289.
- 9) 塚田隆夫, 結晶成長を思考した流れの解析の基礎, 柿本浩一編集, *流れのダイナミクスと結晶成長*, 共立出版, **2** (2002) 9-25.
- 10) 長島昭, 基礎方程式の導き方, 移動速度論, コロナ社, **4** (1994) 27-37.
- 11) F. M. White, *Differential Relations for a Fluid Particle*, *Fluid Mechanics*, Third Edition, McGRAW-HILL, Inc., **4** (1994) 192-250.
- 12) J. C. Tannehill, D. A. Anderson, R. H. Pletcher, *Governing equations of fluid mechanics and heat transfer*, *Computational fluid mechanics and heat transfer*, Second Edition, Taylor&Francis, **5** (1997) 249-257.
- 13) 長島昭, 熱ふく射, 移動速度論, コロナ社, **12** (1994) 115-124.
- 14) O. N. Budenkova, V. S. Yuferev, M. G. Vasiliev, V. V. Kalaev, Peculiarities of the temperature fields in semitransparent oxide crystals being grown by Cz technique, *Journal of Crystal Growth* **275** (2005) e727-e732.
- 15) S. E. Demina, E. N. Bystrova, M. A. Lukanina, V. M. Mamedov, V. S. Yuferev, E. V. Eskov, M. V. Nikolenko, V. S. Postolov, V. V. Kalaev, Numerical analysis of sapphire crystal growth by the Kyropoulos technique, *Optical Materials* **30** (2007) 62-65.
- 16) S. E. Demina, V. V. Kalaev, 3D unsteady computer modeling of industrial scale Ky and Cz sapphire crystal growth, *Journal of Crystal Growth* **320** (2011) 23-27.



- 17) C. Chen, H. J. Chen, W. B. Yan, C. H. Min, H. Q. Yu, Y. M. Wang, P. Cheng, C. C. Liu, Effect of crucible shape on heat transfer and melt-crystal interface during the Kyropoulos sapphire crystal growth, *Journal of Crystal Growth* **388** (2014) 29-34.
- 18) E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik, *Sapphire: Material, Manufacturing, Applications*, Springer, (2009), pp.55-176 and 189-288 (Chapter 2&4).
- 19) V. K. Bitjukov, V. A. Petrov, Absorption coefficient of molten aluminum oxide in semitransparent spectral range, *Applied Physics Research* **5** (2013) 51-71.
- 20) 末高洽, 吸光分光法, 応用物理学会編, 第2版 応用物理ハンドブック, 丸善, (2002), 251 (4章).
- 21) G. K. White, M. L. Minges, Thermophysical properties of some key solids: an update, *International Journal of Thermophysics* **18** (1997) 1269-1327.
- 22) Network database system for thermophysical property data, [http://tpds.db.aist.go.jp/index\\_en.html](http://tpds.db.aist.go.jp/index_en.html).
- 23) C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley, Thermal conductivity of the elements, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1972) 279-421.
- 24) K. C. Mills, Y. Su, Z. Li, R. F. Brooks, Equations for the calculation of the thermo-physical properties of stainless steel, *ISIJ International* **44** (2004) 1661-1668.
- 25) V. V. Kalaev, I. Y. Evstratov, Y. N. Makarov, Gas flow effect on global heat transport and melt convection in Czochralski silicon growth, *Journal of Crystal Growth* **249** (2003) 87-99.
- 26) F. L. Oetting, E. D. West, An adiabatic calorimeter for the range 300 to 700 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **14** (1982) 107-114.
- 27) F. Righini, A. Rosso, Heat capacity and electrical resistivity of SRM molybdenum (1300-2500 K), *International Journal of Thermophysics* **4** (1983) 173-181.
- 28) S. V. Stankus, P. V. Tyagelsky, Thermal properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the melting region, *International Journal of Thermophysics* **15** (1994) 309-316.

- 29) H. K. Kang, S. B. Kang, Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray, *Scripta Materialia* **49** (2003) 1169-1174.
- 30) R. S. Hixson, M. A. Winkler, Thermophysical properties of molybdenum and rhenium, *International Journal of Thermophysics* **13** (1992) 477-487.
- 31) T. Matsumoto, A. Cezairliyan, D. Basak, Hemispherical total emissivity of niobium, molybdenum, and tungsten at high temperatures using a combined transient and brief steady-state technique, *International Journal of Thermophysics* **20** (1999) 943-952.

## 第6章 大型のVB法サファイア結晶育成

### 6.1 緒言

第3章で、VB法による $c$ 軸方位で直径3-inchのサファイア単結晶育成に成功し、MoとWるつぼより育成結晶及びるつぼを破壊することなく容易に取り出せることを述べた。また第5章では、直径3-inchのサファイア結晶から得られた実験結果に基づき数値解析を行い、数値解析と実験の結果が良く一致していることから、構築した数値解析モデルにより種子付けプロセスでの固液界面形状や温度分布について予測可能であることを示した。そして、非定常の数値解析により結晶成長プロセスでの温度分布、固液界面、融液流れについて、予測を行った。

本章では、この数値解析モデルを適用、拡張して、VB法による直径6-inchのサファイア単結晶育成について検討した。直径6-inchのサファイア単結晶育成を実現するために、二つの異なったホットゾーンについて数値解析により温度分布、固液界面形状、融液流れの予測を行った。次に、数値解析による予測結果より温度勾配の大きいホットゾーンを選択し、実際に数値解析モデルと同等のホットゾーンを用意した。そして、実際に直径6-inchの $c$ 軸方位のサファイア単結晶育成を実施した。数値解析には、第5章と同じCGSimシミュレーションソフトを使用した。

### 6.2 直径6-inchサファイア結晶育成の数値解析

VB法による直径3-inchのサファイア単結晶育成の実験結果及び数値解析に基づき、さらに大型の直径6-inchのサファイア単結晶用の二つの異なったVBホットゾーンについて設計し、CGSimシミュレーションソフトを使用して温度分布について数値解析を行った。1番目のホットゾーン（図6-1(a)で、No.1とする）は、大きな温度勾配を目指した上部ヒーターとその直下の遮断断熱材によって構成されたホットゾーンである。2番目のホットゾーン（図6-1(b)で、No.2とする）は、小さな温度勾配を目指し

た上部と下部ヒーターで構成されたホットゾーンである。ホットゾーン No. 2 の数値解析での上部と下部ヒーターの出力比は、4:1 とした。ホットゾーン No. 1 と No. 2 の計算モデルで使用したるつぼは、直径 3-inch での実績が多く単純な構造である中心支持の定径種子るつぼとした（図 6-1 (c)）。

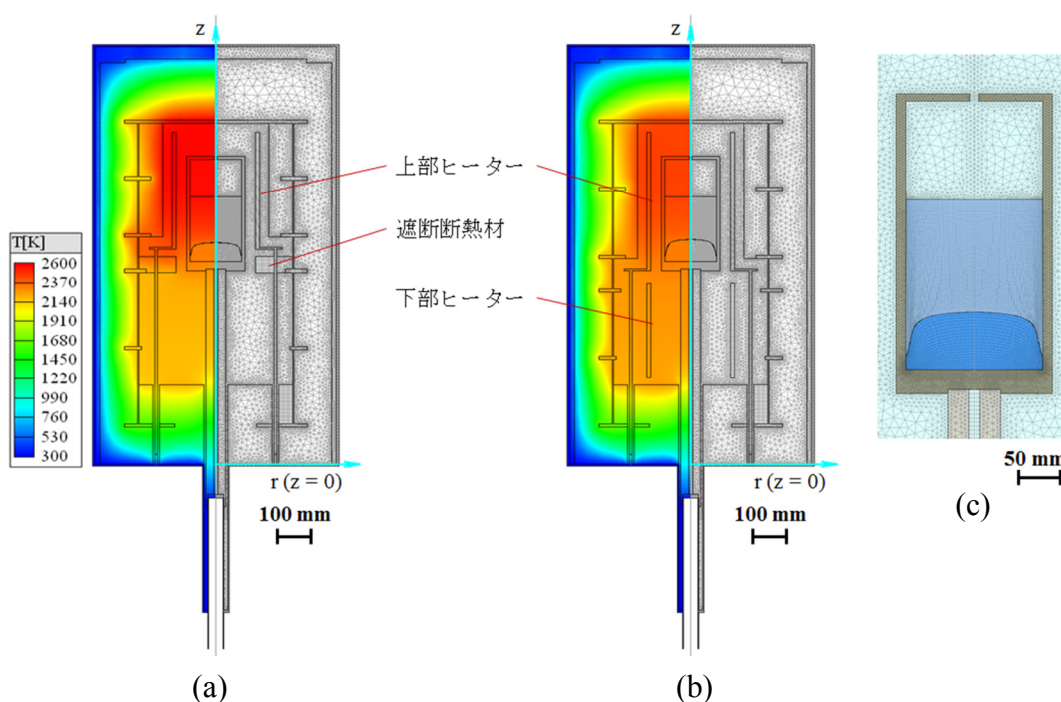


図 6-1 直径 6-inch サファイア結晶育成の温度分布（右）と計算グリッド（左）で (a) 上部ヒーターと遮断断熱材で構成されたホットゾーン No. 1 と (b) 上下ヒーターで構成されたホットゾーン No. 2 と (c) No. 1 と No. 2 ホットゾーン共通で使用したるつぼ拡大図

### 6. 3 新規開発した大型結晶育成用 VB 炉

大型のサファイア単結晶育成のために、直径 3-inch のサファイア単結晶育成で得た技術を応用し、新規に VB 育成炉を開発した（図 6-2）。加熱は、抵抗加熱方式とし上下 2 ゾーンを個別に電力制御可能な仕様とした。そして、チャンバー及びるつぼ上下軸は冷却水を流すことで冷却できる構造となっている。サファイア結晶サイズが大型になると、るつぼサイズも同時に大型化し重量が飛躍的に増加するため、300 kg の荷重に耐えられるようにるつぼ軸の上下機構を強化した。



図 6-2 新規に開発した大形結晶育成用の VB 育成炉

#### 6. 4 直径 6-inch サファイア結晶育成と評価

直径 6-inch のサファイア単結晶育成は、ホットゾーン No. 1 の構成を実際に用意し、新規に開発した大型炉を用いて実験を行った。直径 6-inch サファイア育成用の W るつぼは、中心で Mo るつぼ軸にて支えられる構造となっている。そのるつぼ大きさは、内側底面の直径が 156 mm で、長さ 370 mm で、重量は約 48.3 kg である。種子付けプロセスの後、結晶成長させるためるつぼを 2 mm/h で引き下げた。育成サファイア単結晶は、冷却プロセスにおいて 65 h かけて室温まで冷却した。るつぼ下熱電対で測定した最大冷却速度は 100 K/h であり、冷却をゆっくりと行っている。温度は、種子結晶底面から 38 mm 下に組み込んだ W/Re 熱電対により、測定した。

直径 6-inch の育成サファイア単結晶は、種子付け界面近傍を縦方向に切断し、厚さ 2mm のウェーハに加工した。そして、ウェーハは両面ラップ加工を行い、鏡面加工に仕上げた。このウェーハは、グリーンレーザー照射による内部の光散乱体を観察することで評価を行った。

また、直径 6-inch のサファイア結晶の成長部分を横方向に切断したウェーハを切断し、両面をラップと研磨加工により鏡面に仕上げた。このウェーハは、直交した 2 枚の偏光板の間にウェーハを配置したクロスニコル観察<sup>1)</sup>と X 線トポグラフ<sup>1)</sup>(MoK $\alpha$  60kV, 300mA) により評価を行った。なお、X 線トポグラフ画像には、撮影の際に不可避な回折線が含まれており、画像を見る際にはそれを無視する必要がある。

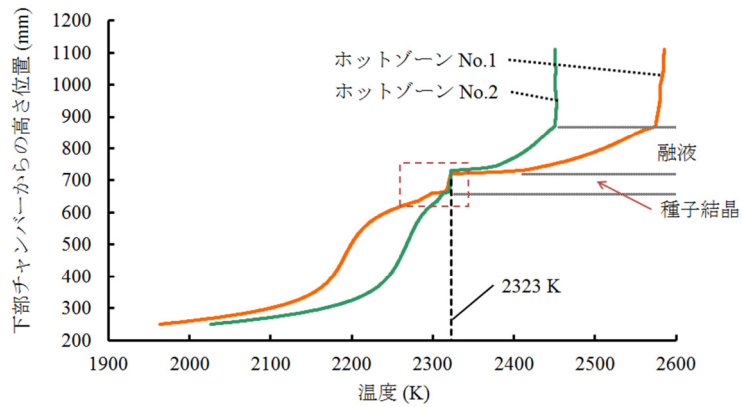
## 6. 5 結果及び考察

### 6. 5. 1 直径 6-inch サファイア結晶育成の数値解析

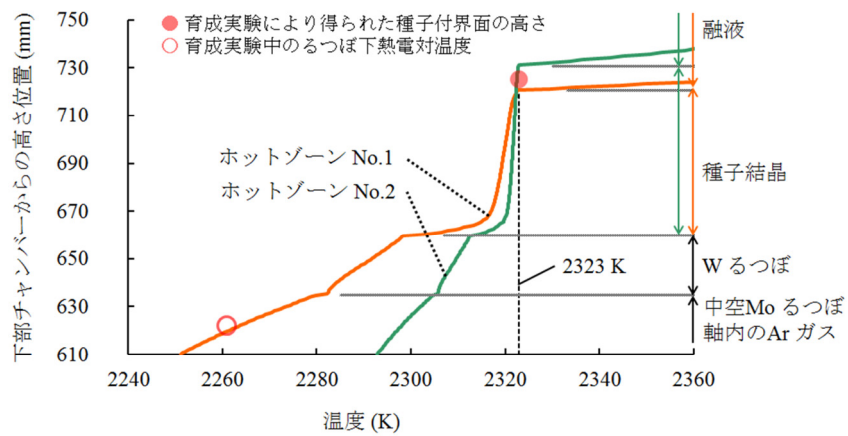
図 6-1 (a)と(b) の左図は、VB 法による直径 6-inch のサファイア育成について、それぞれホットゾーン No. 1 と No. 2 のモデルを適用した場合について数値解析により得られた温度分布の結果である。そして図 6-3 (a) は、中心軸の z 方向について 2 つのホットゾーンの温度分布を示す。ホットゾーン No. 1 の上の高温領域から下の低温領域までの温度勾配は、ホットゾーン No. 2 よりも大きい。この温度勾配の傾向は、それぞれのホットゾーンを検討した際の予想と一致している。しかし、図 6-3 (b) の固液界面近傍を拡大した温度分布が示すように、ホットゾーン No. 1 と No. 2 での結晶内部の温度分布は近い結果となっている。

図 6-4 (a)と(b) は、ホットゾーン No. 1 と No. 2 のモデルを数値解析して得られた、固液界面近傍を拡大した直径 6-inch サファイア単結晶育成の温度分布と等温線である。両方共に、サファイア融点の固液界面形状は似ており、中心部分は緩やかな上側に凸形状で、結晶の外周部分で急激に落ち込むような固液界面形状となっている。

図 6-4 (a)、(b)より、ホットゾーン No. 1 と No. 2 の固液界面の高さは、それぞれ 61 mm と 71 mm となっており、ホットゾーン No. 1 の方が 10 mm ほど低い。これは、ホットゾーン No. 1 と No. 2 の種子結晶底面の温度が、それぞれ 2298 K と 2313 K であり、ホットゾーン No. 1 の方が 15 K ほど低いからである。

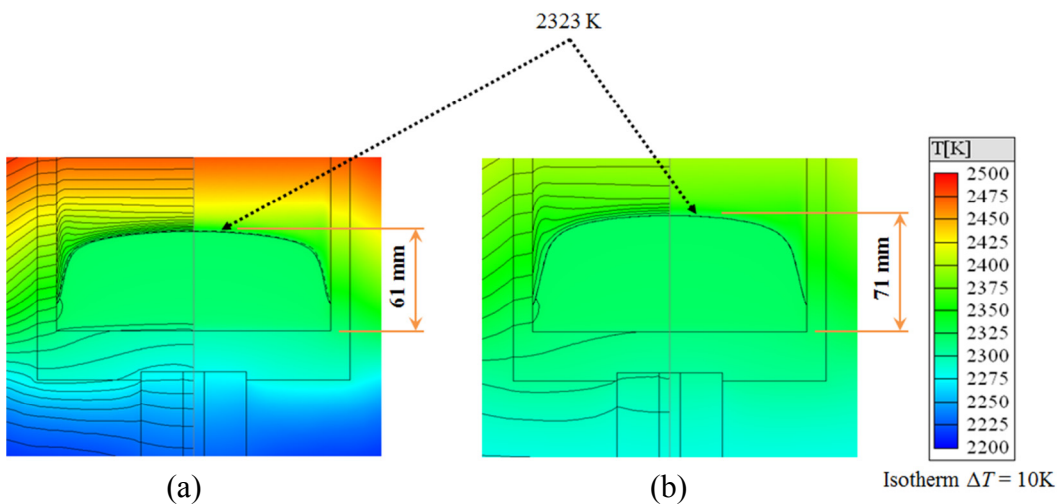


(a)



(b)

図 6-3 (a) ホットゾーン No.1 と No.2 モデルの直径 6-inch サファイア結晶育成の中心 z 軸に沿った温度分布と (b) 図(a)の赤点線で示した固液界面近傍を拡大した温度分布



(a)

(b)

Isotherm  $\Delta T = 10\text{K}$

図 6-4 (a) ホットゾーン No.1 と (b) ホットゾーン No.2 モデルでの直径 6-inch サファイア育成の固液界面近傍の温度分布と等温線

図 6-5 (a)と(b) は、ホットゾーン No. 1 と No. 2 のモデルを数値解析して得られた、融液中の温度分布・融液流れ・流線を示す図である。ホットゾーン No. 2 よりも No. 1 の方が融液中の温度勾配が大きいですが、流線の結果より融液中の流れに大きな相違点はないことが分かる。

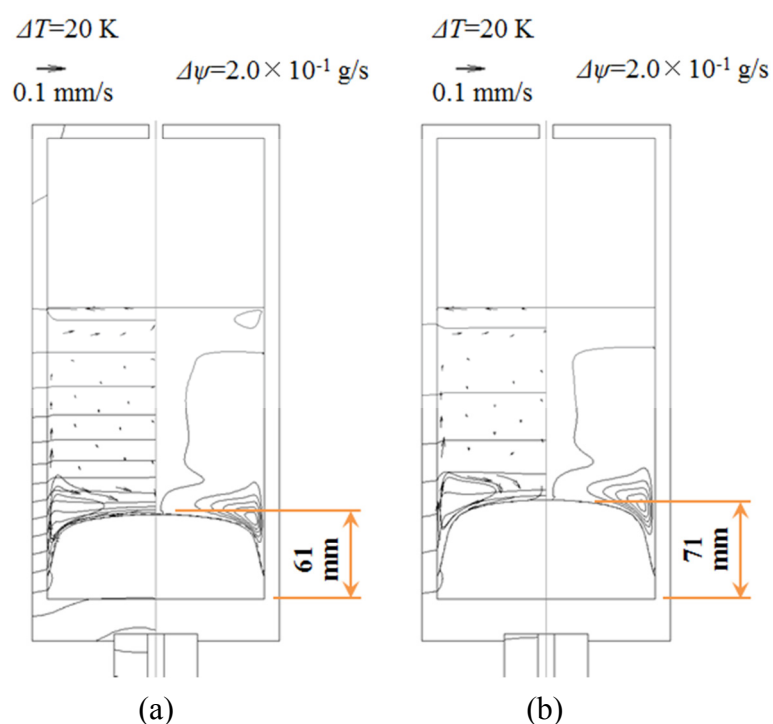


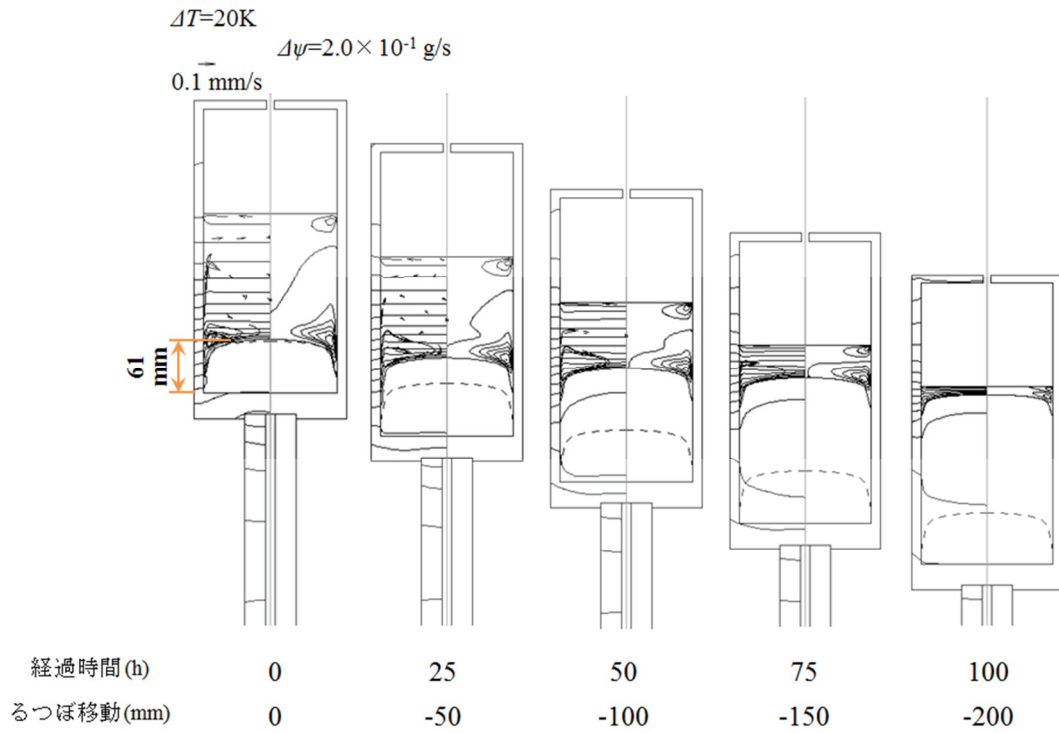
図 6-5 (a) ホットゾーン No.1 と(b) ホットゾーン No.2 モデルでの直径 6-inch サファイア結晶育成の種子付けプロセスの等温線及び融液流速（左）と流線（右）

図 6-6 (a) は、ホットゾーン No. 1 の非定常の数値解析による結晶成長プロセスでの、るつぼ中の固液界面・温度分布・融液流れの変化を示した図である。固液界面形状は、上側に凸形状を維持して結晶成長しており、結晶内部は内部輻射による熱移動の効果により温度勾配は非常に小さい。逆に融液内の温度勾配は強くなる傾向となる。

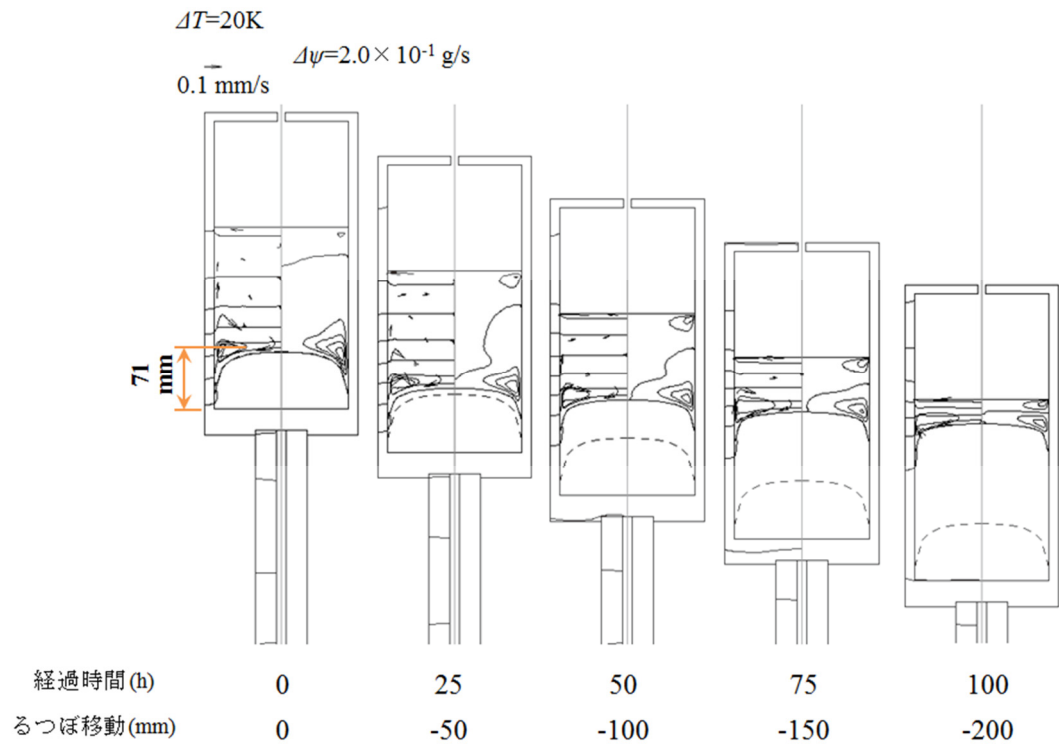
図 6-6 (b) は、ホットゾーン No. 2 の非定常の数値解析による結晶成長プロセスでの、るつぼ中の固液界面・温度分布・融液流れの変化を示している。図 6-6 (a) のホットゾーン No. 1 の場合と比べて、融液中の温度勾配が小さいが、固液界面形状や融液流れに大きな相違点はない。



図 6-3 (b) が示すように、ホットゾーン No. 1 モデルでの種子結晶中の温度勾配は、ホットゾーン No. 2 モデルでの結晶中の温度勾配よりも僅かに大きい。よって、ホットゾーン No. 1 の方が、種子付けプロセスの安定性や再現性が良いと考えて、ホットゾーン No. 1 モデルを採用し実際の結晶育成用にホットゾーンを準備した。しかし、低転位欠陥かつ長いサファイア結晶育成するためには、ホットゾーン No. 2 のような低温度勾配中で結晶育成することが必要であると考えられる。したがって、内部結晶中の温度差により発生する内部応力を低減させるためにも、下部ヒーターを使用した低温度勾配のホットゾーンは、長尺の結晶育成にとって良い選択であると考えられる。



(a)

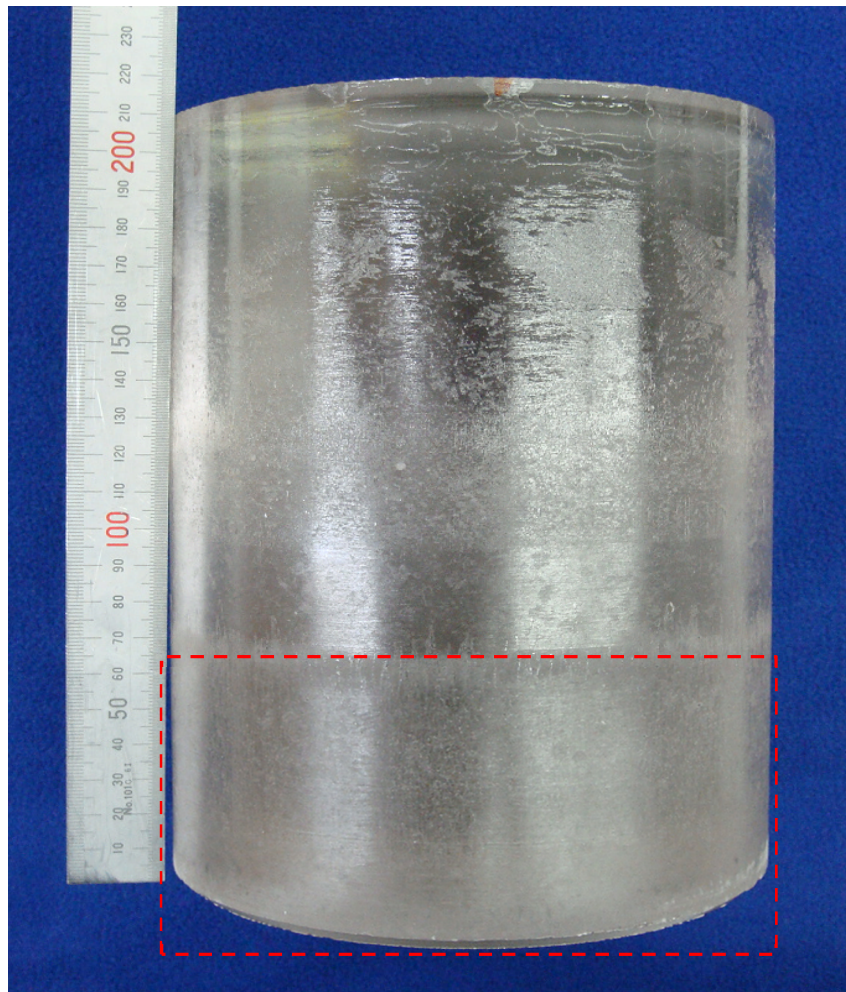


(b)

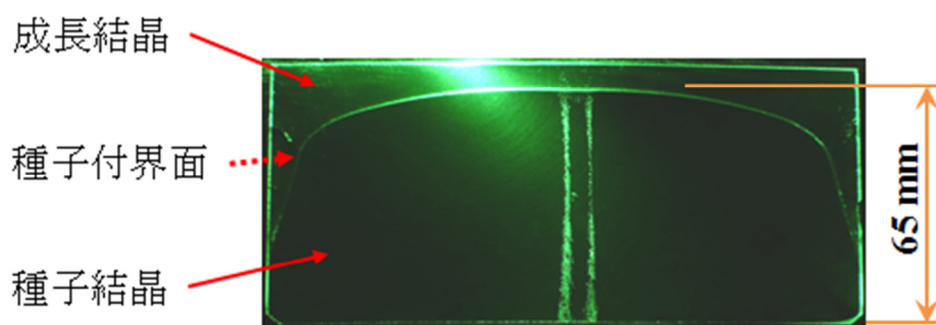
図 6-6 (a) No.1 ホットゾーンと(b) No.2 ホットゾーンでの直径 6-inch サファイア結晶の結晶育成プロセス(引下速度 2 mm/h)の等温線及び融液流速 (左) と流線 (右) (真空中として解析)

### 6. 5. 2 直径 6-inch サファイア結晶育成

図 6-7 (a) は、ホットゾーン No. 1 を使用して育成したサファイア単結晶であり、世界で初めて VB 法により直径 6-inch (155mm) で長さ 210mm の大きさで  $c$  軸方位の結晶育成に成功した。結晶上面の外周に観察された三回対称のファセットは、単結晶育成に成功した証拠である。結晶重量は、約 15.7 kg であった。数値解析より得られたるつぼ下熱電対と同じ位置の温度 2264 K は、実際の種子付けプロセスでの熱電対測定温度の 2261 K に非常に近い。図 6-7 (b) は、直径 6-inch のサファイア単結晶から種子付け界面近傍を縦方向に切断し得られたウェーハを、グリーンレーザーを使用して光散乱体を観察した結果である。種子付け界面形状を観察することができ、中心部分は緩やかに上側に凸形状となっており、結晶の外周部分で急激に落ち込んだ形状となっている。種子結晶底面から最大の種子付け界面形状高さは、65 mm であった。実験で得られた種子付け界面高さは、数値解析で得られた結果よりも 4 mm 高いが、実験より得られた種子付け界面形状は、数値解析の結果にとっても近くなった。図 6-3 (b) に、実験より得られた種子付け界面高さをプロットした。以上より、第 5 章で構築した数値解析モデルを適用、拡張することで、VB 法による直径 6-inch のサファイア結晶育成の固液界面及び温度分布について予測可能であることを示した。そしてこの数値解析モデルは、大型の結晶育成を実現するために効率的かつ効果的である。



(a)



(b)

図 6-7 (a) 直径 6-inch 長さ 210mm の  $c$  軸方位サファイア結晶と  
 (b) グリーンレーザーにより縦切断ウェーハを観察した  
 種子付け界面形状 (種子結晶中の 2 本の縦列は、使用した  
 種子結晶にあったボイド列)

図 6-8 (a)と(b) は、直径 6-inch のサファイア単結晶を横方向に切断して得られたウェーハを、クロスニコルと X 線トポグラフにより評価した結果である。図 6-8 (a) より、結晶中に目視できる結晶欠陥はない。そして図 6-8 (b) より、結晶の外周には幅数 mm のリング状の小傾角境界が見られたが、大きな粒界のないウェーハであることが分かった。

今後、VB 法にて長さ 300 mm 以上のサファイア単結晶育成を実現するためには、上下 2 段のヒーターを制御して結晶育成する必要があると考えており、その際にこの数値解析モデルは非常に有用であり、短期間での長尺の結晶育成の成功に欠かせない。

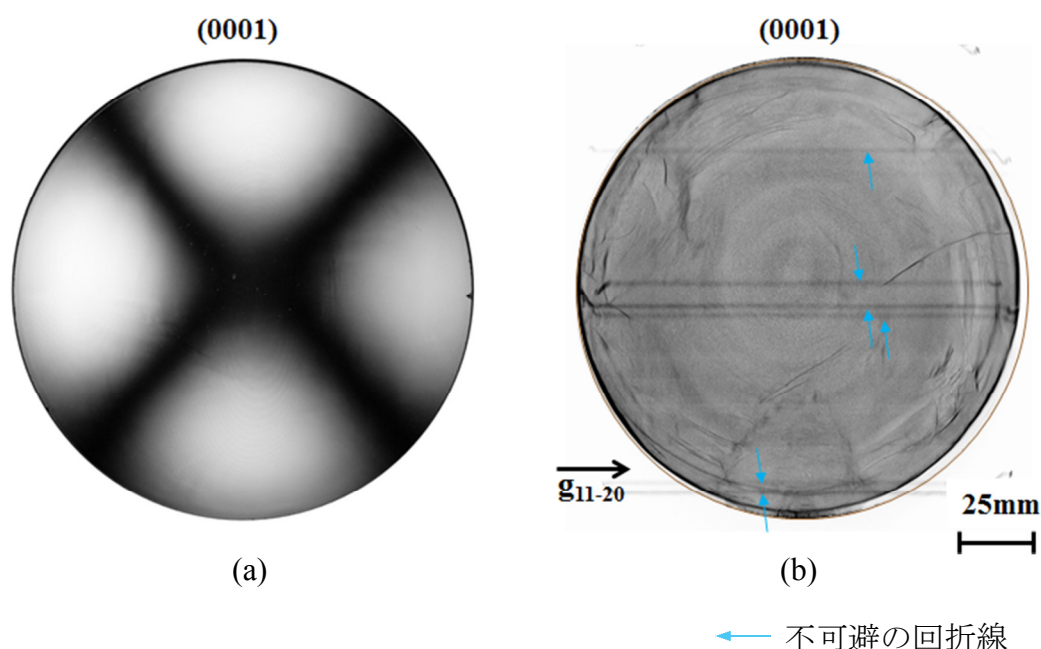


図 6-8 直径 6-inch サファイア結晶から切断した横断面ウェーハの  
(a) クロスニコル写真と(b) X線トポグラフ

## 6. 6 まとめ

VB 法の直径 3-inch のサファイア単結晶育成実験に基づき構築した数値解析モデルを適用、拡張し、さらに大型の直径 6-inch  $c$  軸方位のサファイア単結晶育成について研究を行った。数値解析により得られた炉内温度分布を参考に、実際に直径 6-inch のサファイア結晶育成に挑戦し、直径 6-inch

$c$  軸方位の結晶育成に成功した。数値解析による直径 6-inch サファイア単結晶の固液界面形状と、実験により得られた種子付け界面形状は非常に近い。数値解析の有用性が確認できた。

小さな直径の結晶育成実験から得られた結果に基づき構築した数値解析モデルは、さらに大型の結晶育成に適したホットゾーン及び温度分布について検討することが可能であり、短期間で効率的かつ効果的に大型の結晶育成の実現のために有効な手段である。

#### 参考文献

- 1) K. Wada, K. Hoshikawa, Growth and characterization of sapphire ribbon crystals, *Journal of Crystal Growth* **50** (1980) 151-159.

## 第7章 総括と結論

青色 LED は、YAG 蛍光体との組み合わせにより、青色光の一部が黄色蛍光体によって黄色に色変換され、青色光と混じり合い白色を発光させることができ、省エネルギー化に有効な照明手段として広く普及してきている。青色 LED は、GaN 系半導体で構成されているが、その下地の成長基板として *c* 面サファイアウェーハが使用されており、LED の普及に合わせてウェーハ口径は、直径 2-inch から 4-inch そして 6-inch に拡大する傾向にあり、それに合わせて大型のサファイア結晶の育成方法が求められている。

本論文では、*c* 軸方位のサファイア結晶育成に VB 法を適用し、大型の結晶育成を実現することを目的として研究開発を行った。

本論文の各章について、検討事項と結果及び結論を以下にまとめる。

- (1) 第1章では、本研究の背景と目的について述べ、本論文の構成について示した。
- (2) 第2章では、本論文で扱うサファイアに関する結晶構造及び GaN 薄膜のエピタキシャル方法と LED 製造用のサファイア単結晶育成に適した4種類の主要な方法と数値解析の利点について述べた。そして、本研究で大型サファイア結晶育成に適用した VB 法の結晶育成プロセス、その優位点と各種結晶成長の研究事例について述べた。
- (3) 第3章では、最初に、VB 法によるサファイア結晶育成において、2つの種子付け失敗例を示しながら、種子付けを成功させるための方法について述べた。次に、サファイア単結晶育成に適したるつぼ材質について検討・考察を行った。実際に Mo と W 材質のるつぼを使用して直径 3-inch で *c* 軸方位のサファイア単結晶育成実験を行った。

また、それぞれの線膨張係数より冷却プロセスでの直径変化について計算結果を比較し、VB 法によるサファイア結晶育成で使用するために実用的なるつぼ材質について検討を行った。

- (i) VB 法によるサファイア結晶育成で、種子付けプロセスでのるつぼ高さを変化させた場合のるつぼ内の状況とるつぼから取り出した結晶の結果を示した。そして、2つの種子付けに失敗した結果から得られたデータを的確にフィードバックすることで、VB 法サファイア結晶育成の種子付け成功に結びつけた。
- (ii) Mo と W るつぼを使用して、VB 法により直径 3-inch で *c* 軸方位のサファイア単結晶育成に成功した。
- (iii) 結晶育成後に室温まで冷却するプロセスで、それぞれの材質のるつぼからの成長結晶の取り出しは、るつぼ内壁と結晶外周に僅かな隙間が生じるため、るつぼを傾けることにより、るつぼと結晶を損傷することなく容易に取り出すことができる。そして、それらのるつぼは再利用が可能である。
- (iv) W るつぼで育成した場合には、クラックフリーのサファイア単結晶が再現性良く得られたのに対して、Mo るつぼではしばしば結晶外周のクラックやクラックに伴う内部への割れが観察された。
- (v) Mo、W およびサファイアの線膨張係数より、サファイア融点から室温までの冷却プロセスでのるつぼ内径及び *c* 軸成長サファイア結晶の外径について、それぞれの直径変化を計算した結果、Mo るつぼで育成した場合には結晶以上なるつぼが収縮する温度領域があり、その領域ではるつぼから結晶に圧縮応力が発生していると推測される。



(vi) 一方、W りんぼで育成した場合には、冷却プロセスにおいて結晶外周とるんぼ内壁の間に隙間が徐々に大きくなる結果となり、再現性良くクラックフリーの結晶成長が可能である。

(4) 第4章では、中心支持の定径種子るんぼ、外周支持の定径種子るんぼ、テーパー種子るんぼの3種類のるんぼを使用したサファイア結晶育成により得られた成長結晶について評価を行い、るんぼ形状と成長結晶の品質との関係について論じた。

(i) りんぼ形状によらず、すべての場合で、種子付け界面形状は成長結晶側に上凸形状となった。

(ii) 中心支持の定径種子るんぼで育成した場合、サファイア融液が種子結晶側面から底部にまで流れ込み、その部分が種子結晶と方位がずれた状態で急速に固化したために、そこを起点として結晶成長時に外周部分においてリング状の小傾角境界が発生した。

(iii) 外周支持の定径種子るんぼで育成した場合、るんぼを外周で支える構造による温度分布の改善により、融液の種子結晶底部への流れ込みが抑制され、結晶とるんぼ隙間へのサファイア融液の流れ込みも軽減され、中心支持の定径種子るんぼと比較して外周部分の小傾角境界の幅が小さい。

(iv) テーパー種子るんぼで育成した場合、融液がテーパー部分の下側まで流れ込んでいるが、成長結晶の外周部分に小傾角境界はない。しかし、加熱時に種子結晶中にスリップによる転位が発生し、それが成長結晶に引き継がれている様子が観察されているが、種子結晶を保持する部分をテーパー部分から種子結晶底部にすることで改善可能であると考えられる。

- (v) VB 法のサファイア単結晶育成においては、種子付け時に結晶とるつぼ隙間へのサファイア融液を抑制することで、外周部の小傾角境界を小さくまたは抑制することができる。
- (vi) VB 法で育成したサファイアウェーハ外周の小傾角境界の傾角は、 $0.5^\circ$  以下であった。
- (vii) VB サファイアウェーハの EPD は  $10^2\sim 10^3$  個/cm<sup>2</sup> となり、LED 用として使用されている KP サファイアウェーハの EPD  $10^3$  個/cm<sup>2</sup> と同等の品質である。

(5) 第5章では、第3章で得られた直径 3-inch の種子付け界面形状について、数値解析による温度分布と比較検討し、半透明サファイア結晶中の内部輻射による固液界面形状への影響を含め、VB 法によるサファイア結晶育成機構について検討した。

- (i) 直径 3-inch の数値解析による固液界面形状は、VB サファイアの結晶育成実験から得られた種子付け界面形状と良く一致した。またサファイア結晶育成実験でるつぼ底に配置した熱電対により得られた温度と数値解析による温度は、非常に近い値となった。
- (ii) 半透明サファイア結晶中の内部輻射による熱移動により、固液界面形状は上凸形状になっている。
- (iii) 一方で、るつぼ壁の温度はサファイア融点より高いために、外周の固液界面形状は落ち込むような曲線となっている。
- (iv) 非定常計算による結晶成長プロセスでの固液界面形状は、上側の凸形状を維持しており、結晶内部は内部輻射による熱移動により温度勾配は非常に小さい。
- (v) 構築した数値解析モデル及び数値解析に用いた各種物性値により、VB サファイアの界面形状と温度分布の予測は可能である。

(6) 第6章では、第5章で確立した数値解析モデルをさらに大型の直径 6-inch の VB サファイア結晶育成に適用、拡張し、2種類のホットゾーンモデルにおける温度分布について検討をした。そして、実際に1種類のホットゾーンを準備し結晶育成を実施し、直径 6-inch のサファイア単結晶育成に成功した。

(i) 2つのホットゾーンの違いにより大小異なる温度勾配の数値解析結果が得られたが、結晶内部の温度勾配は両方共に小さく、固液界面も同様な上凸形状となった。これは、サファイア結晶の内部輻射の効果のためである。

(ii) ホットゾーン No. 1 モデルを採用して実際に準備し、世界で初めて VB 法により直径 6-inch で  $c$  軸方位の結晶育成に成功し、本研究の目的を達成した。数値解析による直径 6-inch サファイア単結晶の固液界面形状と、実験により得られた種子付け界面形状は、非常に近い。

(iii) 小さな直径の結晶育成実験から得られた結果に基づき構築した数値解析モデルは、さらに大型の結晶育成に適したホットゾーン及び温度分布について検討することが可能であり、短期間で効率的に大型の結晶育成の実現のために有効な手段である。

(7) 第7章では、本研究をまとめ、結論を述べた。

本研究により、再現性が高く品質の良い VB 法サファイア結晶育成技術に関する知見を得ることができ、図 7-1 に示すような直径 3-inch から直径 6-inch の  $c$  軸方位のサファイア結晶育成にも成功した。結晶長さに関しては、直径 6-inch サイズで長さ 210 mm の結晶育成に成功しているが、今後更に長くして 300 mm 以上を実現する必要がある。しかし、本研究により得られた知見と数値解析モデルを活用することで早期にそれは実現可能と考えられる。また、本研究で開発した自動化装置を使用することで結晶育成中の無人化も可能であり低コスト生産に対しても有効である。

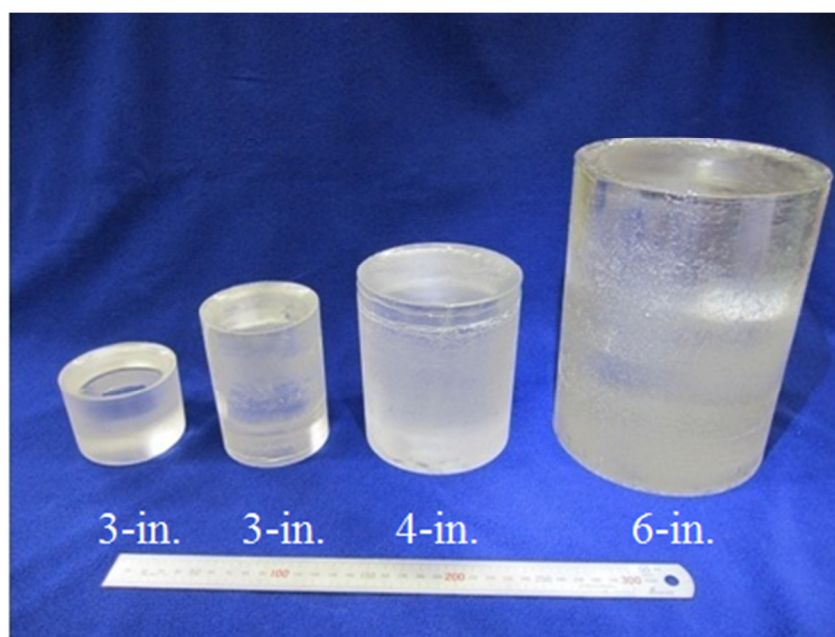


図 7-1 VB 法で育成した直径 3, 4, 6-inch の  $c$  軸方位サファイア結晶

## 研究業績

本論文に係る査読付論文

1. Demonstration of crack-free *c*-axis sapphire crystal growth using the vertical Bridgman method

Journal of Crystal Growth **372** (2013) 95-99

Author: C. Miyagawa, T. Kobayashi, T. Taishi, K. Hoshikawa

2. Development of the vertical Bridgman technique for 6-inch diameter *c*-axis sapphire growth supported by numerical simulation

Journal of Crystal Growth **402** (2014) 83-89

Author: C. Miyagawa, T. Kobayashi, T. Taishi, K. Hoshikawa

3. Vertical Bridgman growth of sapphire—Seed crystal shapes and seeding characteristics

Journal of Crystal Growth **395** (2014) 80-89

Author: K. Hoshikawa, J. Osada, Y. Saitou, E. Ohba, C. Miyagawa, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, M. Shinozuka, K. Kanno

国際会議プロシーディング (査読付)

1. Vertical Bridgman growth of sapphire crystals, with thin-neck formation process

Journal of Crystal Growth **401** (2014) 146-149

Author: K. Hoshikawa, T. Taishi, E. Ohba, C. Miyagawa, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, M. Shinozuka

2. Morphology and formation mechanism of metallic inclusions in VB-grown sapphire crystals

Journal of Crystal Growth **401** (2014) 388-391

Author: T. Taishi, T. Kobayashi, M. Shinozuka, E. Ohba, C. Miyagawa, K. Hoshikawa

## 国際会議における発表

### 口頭発表

1. Effect of heat transfer on the crystal-melt interface shape of sapphire crystal grown using the vertical Bridgman method  
17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2013(Aug.)  
Author: C. Miyagawa, T. Kobayashi, T. Taishi, K. Hoshikawa
2. Morphology and formation mechanism of metallic inclusions in VB-grown sapphire crystals  
17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2013(Aug.)  
Author: T. Taishi, T. Kobayashi, M. Shinozuka, E. Ohba, C. Miyagawa, K. Hoshikawa
3. Temperature distribution analysis for large-size sapphire growth by vertical Bridgman technique  
24th AACGE WESTERN SECTION CONFERENCE ON CRYSTAL GROWTH & EPITAXY, 2014(Jun.)  
Author: C. Miyagawa, T. Kobayashi, T. Taishi, K. Hoshikawa

### ポスター発表

1. Vertical Bridgman growth of sapphire crystals with thin neck formation process  
17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2013(Aug.)  
Author: E. Ohba, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, M. Shinozuka, C. Miyagawa, T. Taishi, K. Hoshikawa
2. Vertical Bridgman growth of sapphire –Seed crystal shapes and seeding processes–  
17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2013(Aug.)  
Author: K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, M. Shinozuka, C. Miyagawa, T. Taishi

3. Shape and size of seed crystals in vertical Bridgman growth of sapphire  
24th AACGE WESTERN SECTION CONFERENCE ON CRYSTAL  
GROWTH & EPITAXY, 2014(Jun.)  
Author: K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, C. Miyagawa

国内学会における発表

口頭発表

1. VB 法サファイア単結晶成長における固液界面形状と小傾角境界  
第 57 回 応用物理学関係連合講演会, :17p-TV-13 2010(Mar.)  
Author: 宮川千宏, 中村太一, 小林拓実, 菅野和也, 干川圭吾
2. 垂直ブリッジマン法によるサファイア単結晶成長  
独立行政法人 日本学術振興会「結晶成長の科学と技術」第 161 委員会  
第 64 回研究会, 2010(June)  
Author: 干川圭吾, 宮川千宏
3. 垂直ブリッジマン(VB)法サファイア単結晶成長 ( I ) – 種子付け時温度  
条件の検討 –  
第 41 回 結晶成長国内会議, :03aA09 2011(Nov.)  
Author: 大葉悦子, 小林拓実, 柳澤潤, 中村太一, 宮川千宏, 太子敏則,  
干川圭吾
4. 垂直ブリッジマン(VB)法サファイア単結晶成長 ( II ) – 種子形状と単結  
晶成長 –  
第 41 回 結晶成長国内会議, :03aA10 2011(Nov.)  
Author: 小林拓実, 大葉悦子, 柳澤潤, 中村太一, 宮川千宏, 太子敏則,  
干川圭吾

5. VB 法サファイア単結晶成長（Ⅰ）：るつぼ材料の検討  
第 73 回 応用物理学会学術講演会, :14a-H9-8 2012(Sep.)  
Author: 宮川千宏, 小林拓実, 太子敏則, 干川圭吾
  
6. VB 法サファイア単結晶成長（Ⅱ）：ネック形成成長  
第 73 回 応用物理学会学術講演会, :14a-H9-9 2012(Sep.)  
Author: 大葉悦子, 小林拓実, 柳澤潤, 宮川千宏, 太子敏則, 干川圭吾
  
7. VB 法サファイア単結晶成長（Ⅲ）：光散乱欠陥評価  
第 73 回 応用物理学会学術講演会, :14a-H9-10 2012(Sep.)  
Author: 小林拓実, 大葉悦子, 篠塚みなみ, 宮川千宏, 太子敏則,  
干川圭吾
  
8. VB 法サファイア単結晶成長ーるつぼ形状と単結晶成長ー  
第 42 回 結晶成長国内会議, :09pB01 2012(Nov.)  
Author: 宮川千宏, 小林拓実, 菅野和也, 清水肇, 太子敏則, 干川圭吾
  
9. VB 法サファイア単結晶成長ーネック形成結晶の特性ー  
第 42 回 結晶成長国内会議, :09pB02 2012(Nov.)  
Author: 大葉悦子, 小林拓実, 柳澤潤, 宮川千宏, 太子敏則, 干川圭吾
  
10. VB 法サファイア単結晶成長ー光散乱欠陥ー  
第 42 回 結晶成長国内会議, :09pB03 2012(Nov.)  
Author: 小林拓実, 大葉悦子, 篠塚みなみ, 宮川千宏, 太子敏則,  
干川圭吾
  
11. VB サファイア結晶成長における温度分布の数値解析と大形化  
第 43 回 結晶成長国内会議, :06aA07 2013(Nov.)  
Author: 宮川千宏, 小林拓実, 太子敏則, 干川圭吾



12. VB サファイア結晶中のインクルージョンの形成機構の解明

第 43 回 結晶成長国内会議, ;06aA09 2013(Nov.)

Author: 杉本圭, 太子敏則, 干川圭吾, 小林拓実, 大葉悦子,  
篠塚みなみ, 宮川千宏

13. 大形の VB 法サファイア結晶成長の種子付け界面形状と温度分布

第 75 回 応用物理学会秋期学術講演会, : 20a-A17-1 2014(Sep.)

Author: 宮川千宏, 小林拓実, 太子敏則, 干川圭吾

14. VB 法サファイア結晶成長の融液流れの解析

第 44 回 結晶成長国内会議, ; 06pC01 2014(Nov.)

Author: 宮川千宏, 小林拓実, 太子敏則, 干川圭吾

本研究に関する特許

1. サファイア単結晶の製造装置

特許第 5526666 号 (日本), 出願日 平成 21 年 9 月 8 日

外国特許番号 US 2011/0056430 A1 (アメリカ), CNA102011173 (中国),

KRA20110027593 (韓国), TWA201109482 (台湾),

RUA2010136201 (ロシア)

発明者: 干川圭吾, 宮川千宏, 中村太一

2. サファイア単結晶の製造装置

特許第 5564995 号 (日本), 出願日 平成 22 年 3 月 2 日

外国特許番号 CNA102191535 (中国), KRA20110099640 (韓国),

TWA201132809 (台湾)

発明者: 干川圭吾, 宮川千宏, 中村太一, 小林拓実

3. 温度検出素子及びその使用方法

特許第 5526391 号（日本），出願日 平成 22 年 12 月 28 日

発明者: 干川圭吾, 大葉悦子, 宮川千宏

4. サファイア単結晶の製造方法およびサファイア単結晶の製造装置

特許第 5633732 号（日本），出願日 平成 22 年 7 月 21 日

外国特許番号 CNA101962798（中国）, KRA20110009622（韓国）,

TWA201104024（台湾）

発明者: 干川圭吾, 宮川千宏, 中村太一

5. 結晶育成用るつぼ及び結晶の育成方法

特開 2012-236733（日本），出願日 平成 23 年 5 月 11 日

発明者: 干川圭吾, 大葉悦子, 宮川千宏

## 謝辞

本研究の推進と本論文の執筆に当たり、信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所 太子敏則准教授より、全面的なご協力と終始懇切なご指導を賜りました。また、学会発表に関するご指導およびご助言など、様々な面で支えて頂きました。謹んで、感謝申し上げます。

本論文の審査において、信州大学 カーボン科学研究所 橋本佳男教授、工学部電気電子工学科 佐藤敏郎教授、番場教子准教授には、大変有益なご指導とご教示をいただきました。東北大学大学院工学研究科 化学工学専攻 塚田隆夫教授には、専門的な視点より本論文を審査して頂きました。ご多忙の中、お時間を割いていただいたことと合わせて、心より感謝申し上げます。

そして本研究の遂行を通じて、信州大学 工学部 グリーンマテリアル創製と応用研究部門 干川圭吾特任教授には、サファイア結晶育成に関する研究開発の企画及びサポートと、広い視野と高度な専門性に基づいた議論とご指導を賜り、幅広い知見を授けていただきました。ここに深甚なる感謝の意を表します。

社会人学生として、こうして研究を進めることができたのも、勤務先である不二越機械工業株式会社の市川浩一郎社長、市川大造専務ならびに開発設計部 中村由夫執行役員部長の理解と多大な支援があつてこそのものでした。ここに厚く御礼申し上げます。

信州大学大学院総合工学系研究科博士課程専門職コースに入学するにあたり、信州大学 深海龍夫名誉教授、工学部 白川達男特任教授には、社会人として大学院に入学するきっかけを与えて頂き、入学後も支援して頂きました。ここに、厚く御礼申し上げます。また、文部科学省の「信州・諏訪圏精密工業の活性化人材の養成」事業により、入学料及び1年目の授業料を免除して頂きました。関係者の方々に感謝致します。

最後に、本研究は、家族の理解と協力により、成し遂げることができました。応援してくれた家族に心から感謝致します。