

論文審査報告書

氏名	ユウ カイナン 熊 开南
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博知第17号
学位授与日	令和4年12月15日
論文題目	Study on Growth and Characterization of Large Size Langasite-Type and Rare-Earth Calcium Oxyborate-Family Crystals for High-Temperature Piezoelectric Applications (高温圧電用の大型ランガサイト系及び希土類カルシウムオキシボレート系 単結晶の育成と評価に関する研究)
論文審査委員	(主査) 富山県立大学 准教授 唐木 智明 教授 福原 忠 教授 室 裕司 埼玉大学 教授 武田 博明

内容の要旨

第1章は序論であり、研究の背景と目的、並びに論文の構成を述べている。圧電材料を用いたセンサー、共振器、フィルター、トランスデューサーなどのデバイスは、化学工業、エンジン、医療分野、航空宇宙、無線通信などで広く使用され、現代産業において重要な役割を果たしている。圧電材料の研究は大きく2つに分類できる。第一グループは圧電係数は大きい、使用温度は低いものである。この種の材料は圧電感度が高いため、圧電超音波トランスデューサなどに使用される。第二グループは温度安定性は高いが、圧電係数が低い圧電単結晶である。このような圧電単結晶は温度依存性が低いため、共振器、フィルタ、センサに利用できる。ニオブ酸リチウム (LiNbO_3) 圧電単結晶は高温で利用できるが、 600°C での電気抵抗率が $6 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ に低下するので、それ以上の高温では使用できない。

航空宇宙産業や航空機産業のエンジン部品のセンサーデバイスは、 600°C よりさらに高い温度で確実に動作する必要があるなど、高温センサー技術の発展に伴い、高温での誘電特性、圧電特性、電気抵抗率 ($10^6 \Omega\text{cm}$)、機械的品質が安定している新しい圧電材料の探索が急務となっている。特に 900°C 以上の高温で利用できる圧電センサー材料は、ランガサイト系や希土類カルシウムオキシボレート (ReCOB) 系の圧電単結晶が有力な候補であり、高い安定性と高温電気抵抗率を持つことから、注目を集めている。本研究では、Czochralski法を用いてのランガサイト系の $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGAS)と、ReCOB 系の $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (SmYCOB) 圧電単結晶育成において、クラック発生の原因を解明し、直径3インチ以上で良質な結晶の育成と、それらの圧電特性と高温電気抵抗率などの評価を行うことが本研究の目的である。

第2章では、CTGAS と SmYCOB の相図より、両方ともほぼ調和溶融組成であり、冷却中に結晶構造の相転移がなく、化学反応性が低い。そのため、Czochralski 法や Bridgman 法で直接成長させることができる。ただし、CTGAS 育成時の最高加熱温度は 1510℃で、SmYCOB の方は 1710℃もあるので、イリジウム坩堝を使用する。Bridgman 法に比べて、イリジウム坩堝の繰り返し使用ができる Czochralski 法は優位性があり、本研究ではすべての結晶を Czochralski 引き上げ法により成長させることにした。さらに CTGAS と SmYCOB の合成方法と XRD による確認、結晶育成雰囲気、育成炉内の温度分布とシード回転速度の計算、結晶の組成偏析、結晶方位と圧電・誘電特性の評価方法についても述べている。

第3章では、6 インチの大型 $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS)結晶の育成と評価を行った。肩成長時（結晶直径を増大させる過程）に発生しやすい多結晶形成の問題を調査し、結晶析出時の結晶直径の変動は融液温度の変動と直結するという理論をもとに、シード回転速度を上げることにより高品質な結晶を育成できた。また、高品質かつ一定の形状を保った CTGS 結晶は、Y および Z 方向に沿って成長させるよりも X 軸に沿って成長させる方が容易であることが分かった。得られた結晶の X 線ロッキングカーブの半値幅が 13"前後であり、優れた結晶品質を有していることが確認できた。ランダムに選んだ 50 個のサンプルの圧電定数 d_{11} を評価し、その差は $\pm 0.1 \text{ pC/N}$ 以下と小さく、結晶は優れた圧電特性の均一性を持っている。X カットサンプルの電気抵抗率を 500~800℃の温度範囲で測定したところ、500℃で約 $7.1 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ 、800℃で約 $4.4 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ の値を示した。誘電特性、電気機械特性、圧電特性は、優れた熱安定性ととも、高い抵抗率（ $\sim 10^6 \Omega\text{cm}$ を目安）を示すことから、CTGS 結晶は 950℃までの圧電センサに使用が可能であることが分かった。

第4章では、原料コストの軽減や圧電特性向上のため、CTGS 中の 50%の Ga を Al で置換した CTGAS 単結晶を育成した。冷却した原料融液の表面に非結晶部分の存在することが原因で、結晶育成が困難になったが、窒素と 1vol%の酸素ガスを連続的に流し約 1.4 atm の圧力を保つことにより、結晶育成が容易になった。さらに、原料混合時の Al 損失を補うために、約 1 wt% の Al_2O_3 を過剰に添加したことにより、インクルージョンが発生する課題を効果的に解決できた。育成された 4 インチの CTGAS 結晶のロッキングカーブの半値幅が 18"前後で、良好な結晶性を有する。得られた CTGAS 結晶の誘電、弾性、圧電定数を共振反共振法を用いて評価した。また、電気抵抗率の温度依存性より、CTGAS 結晶の最高使用温度は 900℃である。これは CTGS の 950℃より低い、CTGS より優れた電気特性を有し、かつ低コストであることから、900℃以下に使う圧電結晶として応用が期待される。

第5章では、さらに高温応用を目指して、SmCOB と YCOB 単結晶の育成と評価を行った。固相・液相面をフラットに制御し、欠陥や解離のない、3 インチで<010>方向の高品質な結晶を育成できた。それらの結晶のロッキングカーブの半値幅は 21"前後である。また、ランダムに選んだ 30 個のサンプルの圧電定数 d'_{33} を評価し、YCOB の d'_{33} は 6.3~6.5 pC/N、SmCOB の d'_{33} は 8.3~8.5 pC/N であることが確認され、その差は $\pm 0.1 \text{ pC/N}$ 以下と小さく、結晶は優れた圧電特性の均一性を持っている。高温電気抵抗率と圧電特性評価の結果、SmCOB は 1200℃まで、YCOB は 1350℃までの圧電応用が可能であることが示された。

第6章では、圧電特性向上のため、 $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (SmYCOB)において $x = 0.05, 0.3, 0.5, 0.75$ の単結晶を育成した。軸方向の温度勾配、引上げ速度、回転速度などの実験条件を最適化することで、安定成長時に必須である固液界面形状を平坦に制御でき、良質で 2 インチ以上の $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{COB}$ 結晶育成に成功した。それぞれのロッキングカーブの半値幅は約 20"、17"、19"と 23"である。Sm 濃度が高くなるにつれて色が濃くなった。その中で、3.3 インチの $\text{Sm}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{COB}$ 単結晶は、高品質で、YCOB より大型の

単結晶が育成しやすく、SmCOB より圧電や電気抵抗率などが優れていることがわかった。特性評価結果より、 $\text{Sm}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{COB}$ は 1300°C までの圧電応用が可能で、有望な高温用圧電センサー材料である。

第7章は本論文の結論をまとめた。①良質で3～6インチのCTGS、CTGAS、YCOB、SmCOB、SmYCOB 高温用圧電単結晶を育成できた。②それらの電気抵抗率や圧電特性を 850°C まで評価した。③CTGAS は 900°C 、CTGS は 950°C 、SmCOB は 1200°C 、 $\text{Sm}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{COB}$ は 1300°C 、YCOB は 1350°C までの高温圧電センサー応用が可能であることを判明し、実用化が期待される。

審査の結果の要旨

高温技術は、航空宇宙産業やエネルギー産業において支配的な役割を果たしている。高温圧電センサーには、高い電気抵抗率、低い誘電損失、高い熱安定性を持つ材料が望まれている。特に 900℃以上で使用できる圧電材料は、ランガサイト(LGS)系と希土類カルシウムオキシボレート (ReCOB) 系の圧電単結晶が有力な候補であり、実用化が期待されている。本論文では、実用化レベルの大型 LGS と ReCOB 系単結晶の結晶成長における主要な技術的問題の解決策を探り、育成された単結晶の高温での抵抗率、圧電特性、誘電特性などを評価することが目的である。

LGS 系圧電単結晶には、秩序型と非秩序型がある。秩序型の $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS) は 900℃において最も高い電気抵抗率と低い誘電損失を持つ材料で、直径 3 インチまでの育成が成功したと報告されている。また、コストを削減し、高価な酸化ガリウムの使用量を減らすために、Al 置換の $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGAS) 単結晶に関する研究も報告されている。

ReCOB 系単結晶には、 $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB) 結晶が 1000℃で最も高い電気抵抗率と低い誘電損失を持つと報告されている。ただし、育成後の冷却過程で高い熱応力を受けるため、容易にクラックが入ってしまい、実用的な価値を失う恐れがある。一方、同構造を有する $\text{SmCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (SmCOB) が室温で優れた圧電特性を有し、かつ熱応力が小さいため、固溶体である $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (SmYCOB) も注目を集めている。

本論文は、大型の CTGS、CTGAS、YCOB、SmYCOB 単結晶を育成し、高温圧電センサー用に関連する材料定数、特に高温電気抵抗率を測定し、それぞれの使用可能な最高温度を含む評価をした。

上記の課題に対する研究成果は、以下の通り博士論文にまとめられている。

第 1 章では研究の背景と目的、並びに論文の構成を述べている。高温圧電センサー用圧電単結晶 CTGAS と SmYCOB を選んだ理由、大型結晶育成にある問題点と解決試みを述べた。

第 2 章では、CTGAS と SmYCOB に適する単結晶育成方法、Czochralski 法を選んだ理由、使用坩堝、育成条件及び圧電・誘電特性の評価方法について述べている。

第 3 章では、6 インチの大型 CTGS 単結晶の育成と評価を行った。析出結晶直径の変動と融液温度の変動との関係理論をもとに、シード回転速度の調整により、多結晶形成の問題を解決し、高品質な結晶を育成できた。得られた結晶の X 線ロッキングカーブの半値幅により、優れた結晶品質を有していること、圧電定数 d_{11} の評価により、優れた圧電特性の均一性を持っていることが確認できた。高温電気抵抗率測定の結果により、圧電センサーに要求される抵抗率 $10^6 \Omega\text{cm}$ になる温度は 950℃であり、高温圧電センサーに使用が可能であることが示された。

第 4 章では、原料コストの軽減や圧電特性向上のため、CTGS 中の 50% の Ga を Al で置換した CTGAS 単結晶を育成した。CTGS に比べて、CTGAS の結晶育成はかなり困難になる。窒素と 1 vol% の酸素ガスの混合ガスを連続的に流し、約 1.4 atm の圧力を保つこと、また約 1 wt% の Al_2O_3 を過剰に添加することなどを工夫し、高品質で 4 インチの CTGAS 結晶を育成できた。ロッキングカーブの半値幅評価、誘電、弾性、圧電定数、電気抵抗率の温度依存性の評価を行い、高品質な CTGAS 結晶の圧電センサーとしての最高使用温度は 900℃であることが分かった。この値は CTGS の 950℃より低いですが、CTGS より優れた圧電特性を有し、かつ低コストであることから、900℃以下に使う圧電結晶として応用が期待される。

第 5 章では、YCOB と SmCOB 単結晶の育成と評価を行った。固液界面形状を平坦に制御し、高品質な 3 インチ結晶を育成できた。ランダムに選んだ 30 個のサンプルの圧電定数 d'_{33} を評価し、YCOB の d'_{33}

は 6.3~6.5 pC/N、SmCOB の d'_{33} は 8.3~8.5 pC/N であることが確認され、優れた圧電特性の均一性を持っている。高温電気抵抗率と圧電特性評価の結果、SmCOB は 1200°C まで、YCOB は 1350°C までの圧電応用が可能であることが示された。

第 6 章では、圧電特性向上のため、 $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (SmYCOB、 $x = 0.05, 0.3, 0.5, 0.75$) の単結晶を育成した。育成条件を最適化することで、良質で 2 インチ以上の $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{COB}$ 結晶育成ことに成功した。それぞれのロッキングカーブの半値幅は約 20"、17"、19" と 23" で、高品質であると判断できる。その中、3.3 インチの $\text{Sm}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{COB}$ 単結晶は、YCOB より大型の単結晶が育成されやすく、SmCOB より圧電や電気抵抗率などが優れていることがわかった。特性評価結果より、 $\text{Sm}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{COB}$ は 1300°C までの圧電応用が可能で、有望な高温用圧電センサー材料であることが分かった。

第 7 章は本論文の結論をまとめた。①育成条件の最適化により、良質で 3~6 インチの CTGS、CTGAS、YCOB、SmCOB、SmYCOB 高温用圧電単結晶を育成できた。②高温の電気抵抗率や圧電特性の評価結果により、CTGAS は 900°C、CTGS は 950°C、SmCOB は 1200°C、SmYCOB は 1300°C、YCOB は 1350°C までの高温圧電センサー応用が可能であると判明した。それらの圧電単結晶の実用化が期待される。

以上の研究手法、得られた結果には独創性が認められ、その成果は高温圧電センサー材料とその応用の分野における工学的な価値が認められ、新材料の研究開発と実用化に大きく貢献するものである。博士論文の研究手法論、得られた結果とその解釈が適切であり、的確な文章表現が与えられている。本論文に関する発表は、掲載済学術論文が 14 件（そのうち 4 件は申請者が筆頭著者）、招待講演を含む国際会議での発表が 4 回ある。

令和 4 年 9 月 29 日に博士論文の審査及び最終試験を行った結果、申請者は学術研究にふさわしい討論ができており、該当分野に関して十分な全般的知識を有し、また独立して研究を遂行できる能力を持つと判断されることから、本論文は、博士（工学）の学位論文として合格であると認められた。