



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월10일
 (11) 등록번호 10-1501036
 (24) 등록일자 2015년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C30B 15/00 (2006.01) C30B 29/20 (2006.01)
 H01L 33/00 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0003851
 (22) 출원일자 2013년01월14일
 심사청구일자 2013년01월14일
 (65) 공개번호 10-2013-0111253
 (43) 공개일자 2013년10월10일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-081574 2012년03월30일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2008207993 A
 JP2008266078 A
 JP2008031019 A*
 JP2009120453 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 가부시킴가이샤 사무코
 일본국 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1초메 2반 1고
 (72) 발명자
 스기무라 와타루
 일본국 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1초메 2반 1고
 가부시킴가이샤 사무코 나이
 마츠모토 코지
 일본국 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1초메 2반 1고
 가부시킴가이샤 사무코 나이
 후지와라 토시유키
 일본국 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1초메 2반 1고
 가부시킴가이샤 사무코 나이
 (74) 대리인
 이철

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김광철

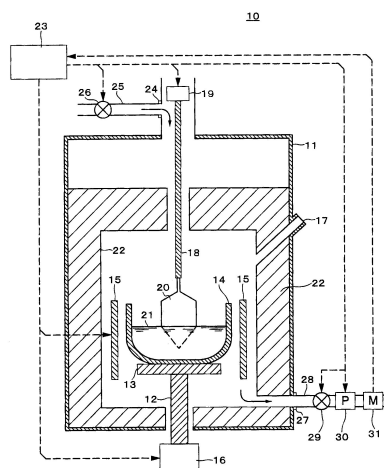
(54) 발명의 명칭 **사파이어 단결정 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

(과제) 대구경(大口徑), 장척 그리고 고품질인 사파이어 단결정을 c축 인상에 의해 제조한다.

(해결수단) 사파이어 단결정의 제조에서는, 도가니 내의 알루미늄 용액에 c축 사파이어 종결정을 침지시키고, 종결정을 회전시키면서 상방향으로 인상하여 c축 방향으로 성장시킨다. 그때, 알루미늄 용액의 액면하에서 종결정의 결정 성장을 진행시킵과 함께, 종결정의 액 중 성장 부분이 도가니의 저면(底面)에 도달하지 않도록 종결정을 소정의 인상 속도로 인상한다. 이때, 액 중 성장 부분의 측면 형상이 하방향으로 돌출된 대략 V자 형상이 되도록 제어한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

도가니 내의 알루미늄나 용액에 c축 사파이어 종결정을 침지(浸漬)시키고, 상기 종결정을 회전시키면서 상방향으로 인상하여 상기 종결정의 하단에 사파이어 단결정을 c축 방향으로 성장시키는 사파이어 단결정의 제조 방법으로서,

상기 종결정의 착액(着液)을 행하고, 상기 종결정을 회전시키면서 상기 알루미늄나 용액에 침지시킨 채로 그 위치를 고정하고, 상기 알루미늄나 용액의 액면 하에서의 사파이어 단결정의 액 중 성장을 진행하는 스텝과,

상기 종결정의 착액 후의 결정에 c축 인상으로 보이는 정벽선(晶癖線; crystal habit line)을 확인할 수 있는 단계에서, 상기 알루미늄나 용액 중에서 성장하는 단결정 성장 부분이 상기 도가니의 저면에 도달하기 전에 상기 종결정의 인상을 개시하는 스텝을 갖고,

상기 용액 중에서 성장하는 단결정 성장 부분의 측면 형상이, 하방향으로 돌출된 V자 형상이고, 상기 V자 형상은 단결정 육성(育成)완료까지 유지되는 것을 특징으로 하는 사파이어 단결정의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 종결정의 인상 속도가 0.5mm/hr 이상 10mm/hr 이하인 사파이어 단결정의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알루미늄나 용액으로부터 인상했을 때의 상기 용액 중에서 성장하는 단결정 성장 부분의 직경이, 상기 도가니의 직경의 2/3배 이하인 사파이어 단결정의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 종결정의 회전 속도가 8rpm 이상 25rpm 이하인 사파이어 단결정의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 도가니에 물리브덴 도가니를 이용하고, 상기 물리브덴 도가니의 주위에 저항 가열 히터를 배치하여, 상기 알루미늄나 용액을 저항 가열 방식에 의해 가열하는 사파이어 단결정의 제조 방법.

청구항 7

제1항, 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알루미늄나 용액의 액면 위치보다도 상방으로 인상된 단결정 부분의 결정길이 A와, 상기 알루미늄나 용액의 액면하에서 성장하는 단결정 부분의 결정길이 B와의 비 B/A가 0.2 이상 2 이하가 되도록 상기 사파이어 단결정을 인상하는 사파이어 단결정의 제조 방법.

청구항 8

확경(擴徑)부로부터 직동(直胴)부까지의 단결정 부분의 결정길이 A와, 축경(縮徑)부의 단결정 부분의 결정길이 B와의 비 B/A가 0.2 이상 2 이하인 것을 특징으로 하는 제1항, 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 제조

방법에 의해 제조된 사파이어 단결정.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 알루미늄나 용액의 생성 전후에 탈가스 처리하고, 탈가스 처리된 상기 알루미늄나 용액에 상기 종결정을 착액 하는 것을 특징으로 하는 사파이어 단결정의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단결정 성장 부분의 결정 직경이 70mm 이상 150mm 이하로 될 때까지 상기 사파이어 단결정의 액 중 성장을 진행하는 것을 특징으로 하는 사파이어 단결정의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 사파이어 단결정 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 특히 초크랄스키(Czochralski)법을 이용한 사파이어 단결정의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 발광 다이오드(LED)의 제조용 기관으로서 사파이어 단결정 기관의 수요가 확대되고 있다. 사파이어 단결정 기관은, 사파이어 단결정을 웨이퍼 형상으로 슬라이스함으로써 제작되기 때문에, 대형의 사파이어 기관을 제작하기 위해서는, 대형의 사파이어 단결정을 이용할 필요가 있다.

[0003] 사파이어 단결정을 제조하는 방법으로서, 키로플러스(Kyropoulos)법이나 수직 브리지만(Bridgman)법등이 널리 이용되고 있지만, 이들 방법으로는 소망하는 면방위를 갖는 사파이어 단결정의 대형화가 어렵다는 문제가 있다. 이 때문에, 보다 대형의 사파이어 단결정을 얻는 방법으로서, 초크랄스키법(CZ법)이 주목받고 있다(특허문헌 1 참조). CZ법은 실리콘 단결정의 인상 등에도 이용되고 있는 방법이고, 성숙된 기술인 점에서, 이것을 사파이어 단결정의 인상에 응용함으로써, 대형의 사파이어 단결정을 염가로 제작할 수 있는 것으로 기대된다.

[0004] 그러나, 동일한 CZ법이라도, 실리콘과 사파이어에서는 물성이 크게 상이하기 때문에, 실리콘 단결정의 인상으로 얻어진 인식을 사파이어 단결정의 인상에 그대로 응용할 수 있는 것은 아니다. 오히려, 실리콘 단결정의 인상과 사파이어 단결정의 인상은 전혀 별개의 기술로 파악할 필요가 있고, 실리콘 단결정의 인상에 있어서는 발생하지 않았던 여러 가지의 문제를 해결하지 않으면 안된다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, CZ법에 의한 사파이어 단결정의 성장에 있어서, 원료를 용해하여 방치할 때의 온도를 정세(精細)하게 관리하고, 필요 이상으로 이리듐(iridium) 도가니를 가열하지 않음으로써 그의 산화를 억제하여, 이에 따라 인클루전(inclusion)의 발생을 억제하여 고품질인 단결정을 효율적으로 제조하는 방법이 기재되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 2에는, 몰리브덴(molybdenum)제 또는 텅스텐제 도가니와, 그의 외측에 배치된 이리듐제 도가니로 이루어지는 이중 구조의 도가니를 이용한 사파이어 단결정 성장 장치가 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는, 용액의 탈(脫)가스 처리에 의해 마이크로 버블의 발생을 억제하여, 고품질인 사파이어 단결정을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

[0007] 특허문헌 4에는, 사파이어 단결정의 육성축을 c축으로부터 0.1~15도의 범위 내에서 기울여 단결정 사파이어를 육성하는 방법이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 5에는, 사파이어 단결정을 c축 방향으로 성장시키는 방법에 있어서, 도가니 중의 알루미늄나 용액의 액면 높이가 도가니의 저부(底部) 내면과 벽부 내면과의 경계부에 도달했을 때, 사파이어 단결정을 인상하여 알루미늄나 용액으로부터 떼어놓음으로써, 단결정 수율을 향상시키는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 제2008-169069호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 제2008-007353호
- (특허문헌 0003) 일본공개특허공보 제2008-195575호
- (특허문헌 0004) 일본공개특허공보 제2008-056518호
- (특허문헌 0005) 일본공개특허공보 제2010-189242호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 통상, 청색·백색 LED는, 사파이어 기판 상에 GaN계 박막을 에피택셜(epitaxial) 성장시키는 방법에 의해 제조되지만, 그 기판 재료에는, c축에 수직인 (0001)면(c면)이 주면(主面)이 되도록 잉곳으로부터 잘라진 사파이어 웨이퍼가 이용된다. 따라서, 후공정에서의 편리성이나 재료 수율을 고려하면, c축 방향으로 결정 성장시킨 대구경(大口徑) 그리고 장척인 사파이어 단결정 잉곳을 슬라이스하여 이용하는 것이 바람직하다.
- [0010] 그러나, 결정에는 성장하기 쉬운 방위와 성장하기 어려운 방위가 존재하며, 사파이어 결정의 경우, a축 방향((1120)방위)으로는 단결정이 비교적 용이하게 성장하지만, c축 방향((0001)방위)으로는 단결정이 성장하기 어렵거나, 혹은 기포나 결함이 도입되기 쉽다.
- [0011] 사파이어 단결정의 육성의 어려움은, 기포나 결함의 도입을 억제하여 대구경 그리고 장척인 잉곳을 육성하는 점에 있다. 기포나 결함은, 불규칙한 용액의 흔들림이나 대류, 용액의 온도 분포나 온도 변화 등에 의해 용이하게 도입되어 버린다. 이들 불규칙한 요인을 억제하려면, 잉곳의 성장에 수반하여 변화하는 조건에 대하여 적절하고 그리고 미묘한 제어를 가할 필요가 있다. 현재, 사파이어 단결정은 키로플러스법에 의한 생산·공급이 주류이며, CZ법으로 대구경인 c축 사파이어 단결정을 육성하기에는 많은 과제가 있다.
- [0012] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 그 목적은, CZ법에 의한 사파이어 단결정의 제조 방법에 있어서, 기포나 결함의 도입을 억제하면서, c축 방향으로 결정 성장시켜, 대구경 그리고 장척인 단결정을 얻는 것에 있다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 그러한 제조 방법에 의해 제조되는 고품질인 사파이어 단결정을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은, 사파이어 단결정의 c축 방향으로의 결정 성장의 메커니즘에 대해서 예의 연구를 행한 결과, CZ법에 의한 사파이어 단결정의 인상에서는, 용액과 접하는 단결정 잉곳의 선단부가 액면하에서 크게 성장하고, 계면 형상이 하방을 향하여 볼록 형상이 되는 경우가 있으며, 인상 조건에 따라서는 이 결정 부분에 기포나 결함이 도입되지 않고, 고품질인 것을 발견했다. 또한, 액 중의 결정 부분에 대해서도 그의 직경의 제어가 가능하다는 것이 확인되었다.
- [0014] 본 발명은 이러한 기술적 인식에 기초하여 이루어진 것으로서, 본 발명에 의한 사파이어 단결정의 제조 방법은, 도가니 내의 알루미늄 용액에 c축 사파이어 종결정을 침지시키고, 상기 종결정을 회전시키면서 상방향으로 인상하여 상기 종결정의 하단에 사파이어 단결정을 c축 방향으로 성장시키는 사파이어 단결정의 제조 방법으로서, 상기 알루미늄 용액의 액면하에서 상기 사파이어 단결정을 성장시킴과 함께, 상기 용액 중에서 성장하는 단결정 성장 부분이 상기 도가니의 저면(底面)에 도달하지 않도록 상기 종결정을 상방으로 인상시키는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명에 의한 사파이어 단결정의 제조 방법은, 사파이어 단결정을 알루미늄 용액의 액면하에서 적극적으로 육성하면서, 그의 결정 성장 속도에 맞추어, 소정의 인상 속도로 상방향으로 인상하기 때문에, 기포나 결함이 없는 고품질인 c축 사파이어 단결정을 육성할 수 있고, 대구경 그리고 장척인 단결정을 육성할 수 있다.
- [0016] 알루미늄 용액의 액면하에서 단결정을 육성하는 대표적인 방법으로 키로플러스법이 있지만, 본 발명은 이하의 점에서 키로플러스법과 크게 상이하다.
- [0017] 우선 제1로, 키로플러스법에서는 a축 방향으로 결정 성장시키는 것에 대하여, 본 발명에서는 c축 방향으로 결정

성장시키는 것이다. 일반적으로, 사파이어의 c축 방향으로의 결정 성장은, a축 방향에 비해 매우 어렵다고 여겨지고 있다. c축 방향의 결정 성장에서는 다수의 미소한 기포나 결함이 발생하기 쉽기 때문이다. a축 인상은 키로플러스법에 의해 이미 실용화되어 있지만, 재료 수율을 향상시키기 위해서는 c축 인상 기술이 필요 불가결하다.

- [0018] 제2로, 키로플러스법에서는, 종결정을 용액에 침지시킨 상태로 고정하고, 결정 성장이 진행되어 도가니의 저면에 접촉해도 그대로 육성을 계속하여, 이 이상 성장시키면 도가니로부터의 취출이 불가능해질 정도로 충분히 큰 결정 사이즈가 되고 나서 비로소, 도가니로부터 인상되어 취출되는 것에 대하여, 본 발명에서는, 종결정을 항상 회전시키고 함께, 액 중에서 성장하는 결정 부분이 도가니의 저면에 도달하지 않도록, 그의 성장 속도에 맞추어 상방향으로 인상하면서 육성을 계속하는 점이 상이하다.
- [0019] 또한, 본 발명이 통상의 CZ법과도 상이한 점은, 알루미늄 용액의 액면하에서 적극적으로 결정 성장시키는 점에 있다. 본 발명은, 알루미늄 용액 중에서 하향으로 볼록 형상의 큰 c축 결정 부분을 육성하고, 이 부분이 더욱 성장하여 도가니 저면에 도달하기 전에 이것을 상방향으로 인상하여, 액 중 결정으로부터 도가니 저면까지의 마진(margin)을 확보하고, 결정 성장을 더욱 촉진시키는 것이다.
- [0020] 본 발명에 있어서는, 상기 용액 중에서 성장하는 단결정 성장 부분의 측면 형상이 하방향으로 돌출된 대략 V자형상인 것이 바람직하다. 일반적으로, c축 인상을 행하는 경우에는, 단결정의 계면 형상이 용액면과 평행한 면을 갖는 경우가 많지만, 이 결정면은 c면이며, 최밀면(最密面)인 점에서, 용액 중에 포함되는 무수한 기포가 결정 중에 취입되기 쉽다.
- [0021] 예를 들면, 키로플러스법에서는 처음에 네킹(necking)을 실시하는 하지만, 그 후는 종결정이 용액 중에 방치되고, 회전도 하지 않기 때문에, 결정은 액면의 저하에 맞추어 전체로 퍼지면서 성장하여, 그의 형상은 반드시 U자형이 된다. 게다가, 위로부터 아래를 향하여 나팔 모양의 형상이 된다. 이러한 형상이 되면, 결정의 저면에 c면이 발생하게 되어, 기포가 취입되기 쉽다. 그 때문에 상기와 같이, 키로플러스법에서는 a축 인상이 행해진다.
- [0022] 그러나, 본 발명에서는, 액 중 성장 부분의 하단부의 형상이 대략 V자형이고, c면을 갖지 않는 점에서, 알루미늄 용액 중의 기포를 단결정의 외측으로 배제하면서 육성할 수 있다. 따라서, 고품질인 단결정을 제조할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 있어서는, 상기 종결정의 인상 속도가 0.5mm/hr 이상 10mm/hr 이하인 것이 바람직하다. 인상 속도가 10mm/hr를 초과할 때는, 결정 성장이 따라잡지 못하고, 견부(肩部) 아래에서 결정 벗겨짐이 발생하여, 결정 형상이 크게 무너지기 때문이다. 또한, 0.5mm/hr 미만일 때에는, 결정 성장이 지나치게 진행되어 결정의 하단이 도가니 저면에 도달할 우려가 있기 때문이다.
- [0024] 본 발명에 있어서는, 상기 알루미늄 용액으로부터 인상했을 때의 상기 용액 중에서 성장하는 단결정 성장 부분의 직경이, 상기 도가니의 직경의 2/3배 이하인 것이 바람직하다. 단결정의 직경이 도가니 직경의 2/3보다도 커지면, 몰리브덴 도가니 내의 알루미늄 용액의 액면 후퇴 속도가 빨라지고, 인상 속도를 빠르게 한 경우와 동일하게, 결정 성장이 따라잡지 못하게 되어, 견부 아래에서 결정 벗겨짐이 발생하여, 결정 형상이 크게 무너지기 때문이다.
- [0025] 본 발명에 있어서는, 상기 종결정의 회전 속도가 8rpm 이상 25rpm 이하인 것이 바람직하다. 회전 속도가 8rpm보다 낮으면 액 중 성장 부분의 형상(계면 형상)이 U자형이 되고, 결정 중에 기포가 고밀도로 도입되기 때문이며, 또한 25rpm보다 높으면 결정의 계면 형상에 구부러짐이 발생하여, 결정 성장의 계속이 곤란해지기 때문이다.
- [0026] 본 발명에 있어서는, 알루미늄 용액을 저항 가열 방식에 의해 가열하는 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서, 상기 도가니는 몰리브덴 도가니인 것이 바람직하고, 상기 몰리브덴 도가니의 주위에 저항 가열 히터를 배치하여, 상기 저항 가열 히터로부터의 복사열에 의해 상기 알루미늄 용액을 가열하는 것이 바람직하다. 저항 가열 방식의 경우, 도가니의 주위에 설치된 저항 가열 히터로부터의 복사열에 의해 알루미늄 용액이 도가니와 함께 가열된다. 그 결과, 알루미늄 용액이 종방향의 온도 구배를 갖게 된다. 알루미늄 용액의 점성은 매우 높고, 그다지 교반(stir)되지 않기 때문에, 종방향의 온도 구배가 유지된다. 이에 따라, 알루미늄 용액의 액면하에서의 c축 방향의 결정 성장을 촉진시킬 수 있다. 또한, 몰리브덴 도가니는 이리듐 도가니에 비해 염가인 점에서, 사파이어 단결정의 제조 비용을 저감할 수 있다.
- [0027] 본 발명에 있어서는, 상기 알루미늄 용액의 액면 위치보다도 상방향으로 인상된 단결정 부분의 결정길이 A와, 상

기 알루미늄 용액의 액면하에서 성장하는 단결정 부분의 결정길이 B와의 비 B/A가 0.2 이상 2 이하가 되도록 상기 사파이어 단결정을 인상하는 것이 바람직하다.

[0028] 또한, 본 발명에 의한 사파이어 단결정은, 확장(擴徑)부로부터 직동(直胴)부까지의 단결정 부분의 결정길이 A와, 축경(縮徑)부의 단결정 부분의 결정길이 B와의 비 B/A가 0.2 이상 2 이하이다. 또한, 본 발명의 다른 측면에 의한 사파이어 단결정은, 알루미늄 용액에 c축 사파이어 종결정을 침지시키고, 상기 종결정을 회전시키면서 상방향으로 인상시킴으로써, 상기 종결정의 하단에 사파이어 단결정을 c축 방향으로 성장시켜 이루어지는 것으로서, 상기 알루미늄 용액의 액면 위치보다 상방향으로 인상된 단결정 부분의 결정길이 A와, 상기 알루미늄 용액의 액면하에서 성장하는 단결정 부분의 결정길이 B와의 비 B/A가 0.2 이상 2 이하인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 결정 부분에 기포나 결함이 도입되어 있지 않은 고품질인 사파이어 단결정을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0029] 이와 같이, 본 발명에 의하면, CZ법에 의한 사파이어 단결정의 제조 방법에 있어서, 기포나 결함의 도입을 억제 하면서, c축 방향으로 결정 성장시켜, 대구경 그리고 장척인 단결정을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시 형태에 의한 사파이어 단결정의 제조 장치(10)의 구성을 나타내는 개략도이다.

도 2는 사파이어 단결정의 제조 방법을 설명하기 위한 플로우 차트이다.

도 3(a)~(c)는 사파이어 단결정의 제조 공정을 설명하기 위한 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 첨부 도면을 참조하면서, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해서 상세하게 설명한다.

[0032] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 의한 사파이어 단결정의 제조 장치의 구성을 나타내는 개략도이다.

[0033] 도 1에 나타내는 사파이어 단결정의 제조 장치(10)는, 챔버(11)와, 챔버(11)의 저부 중앙을 관통하여 연직 방향으로 설치된 회전축(12)과, 회전축(12)의 상단부에 고정된 지지대(13)와, 지지대(13) 상에 설치된 몰리브덴 도가니(14)와, 몰리브덴 도가니(14)의 주위에 설치된 저항 가열 히터(15)와, 회전축(12)을 회전시키기 위한 회전 기구(16)와, 선단에 종결정이 부착된 시드봉(18)과, 시드봉(18)을 인상하는 인상 기구(19)와, 각 부를 제어하는 컨트롤러(23)를 구비하고 있다.

[0034] 챔버(11)에는 관측창(17)이 설치되어 있어, 사파이어 단결정의 인상의 상태를 확인할 수 있다. 또한, 챔버(11) 내에는 두꺼운 단열재(22)가 설치되어 있고, 저항 가열 히터(15)의 외측의 주위를 둘러싸고 있다. 사파이어의 용점은 약 2050℃로 매우 높고, 그 때문에 챔버(11)에는 높은 단열성이 요구되지만, 단열재(22)가 저항 가열 히터(15)의 측방뿐만 아니라 상방이나 하방에도 설치되어 있기 때문에, 충분한 보온성을 확보할 수 있어, 몰리브덴 도가니(14) 내의 사파이어 원료를 효율 좋게 가열할 수 있다. 이와 같이, 단열재(22)를 저항 가열 히터(15)의 측방뿐만 아니라 상방이나 하방에도 설치하는 구조는, 사파이어 단결정의 제조 장치(10)에 특유한 구조 중 하나이다.

[0035] 챔버(11)의 상부에는, Ar 가스를 챔버(11) 내에 도입하기 위한 가스 도입구(24)가 설치되어 있다. Ar 가스는 가스관(25)을 통하여 가스 도입구(24)로부터 챔버(11) 내에 도입되고, 그의 도입량은 컨덕턴스 밸브(26)에 의해 제어된다.

[0036] 챔버(11)의 저부에는, 챔버(11) 내의 Ar 가스를 배기하기 위한 가스 배출구(27)가 설치되어 있다. 밀폐된 챔버(11) 내의 Ar 가스는 가스 배출구(27)로부터 배기 가스관(28)을 경유하여 외부로 배출된다. 배기 가스관(28)의 도중에는 컨덕턴스 밸브(29) 및 진공 펌프(30)가 설치되어 있고, 진공 펌프(30)로 챔버(11) 내의 Ar 가스를 흡인하면서 컨덕턴스 밸브(29)로 그의 유량을 제어함으로써 챔버(11) 내의 감압 상태가 유지되고 있다.

[0037] 몰리브덴 도가니(14)의 주위에는, 저항 가열 히터(15)가 설치되어 있다. 저항 가열 히터(15)는, 상하 방향으로 분할된 복수의 히터의 조합이라도 좋다. 예를 들면, 높이가 225mm인 몰리브덴 도가니(14)를 이용하는 경우, 저항 가열 히터(15)의 높이는, 350mm 정도인 것이 바람직하다. 저항 가열 히터(15)의 출력은, 컨트롤러(23)에 의

해 제어된다.

- [0038] 본 실시 형태에 있어서는 폴리브텐 도가니(14)가 사용된다. 사파이어 단결정의 제조에 이용되는 도가니로서 이리듐 도가니가 잘 알려져 있지만, 이리듐은 폴리브텐에 비해 매우 고가이고, 사파이어 단결정의 비용을 올리는 큰 요인 중 하나이다. 그러나, 폴리브텐 도가니를 이용한 경우에는 제조 비용을 저감할 수 있어, 양산성을 높일 수 있다.
- [0039] 또한, 가열 방식으로서, 고주파 유도 가열 방식도 알려져 있다. 고주파 유도 가열 방식에 있어서는, 가열 코일에 전류를 흘림으로써 도가니 내에 와전류가 발생하고, 이 와전류에 의해 도가니 자체가 발열하여, 도가니 내의 용액이 가열된다. 그 때문에, 용액의 온도 구배는 도가니의 형상의 영향을 받는다. 그러나, 저항 가열 방식을 채용하는 경우에는, 저항 가열 히터로부터의 복사열에 의해 도가니와 용액의 양방이 가열되기 때문에, 용액의 온도 구배는 도가니의 형상의 영향을 받기 어렵다. 따라서, 용액 중에서의 c축 방향의 결정 성장에 적합한 온도 구배를 용이하게 실현할 수 있다.
- [0040] 사파이어 단결정(20)의 인상에 있어서는, 컨트롤러(23)에 의한 제어에 의해, 사파이어 단결정(20)의 인상 속도와, 사파이어 단결정(20)과 사파이어 용액(21) 사이의 온도 구배가 고정밀도로 제어된다. 사파이어 단결정(20)의 인상 속도는, 주로 인상 기구(19)에 의한 시드봉(18)의 인상 속도에 의해 제어되고, 온도 구배는, 주로 저항 가열 히터(15)의 출력에 의해 조정된다.
- [0041] 종결정에는 c축 방향으로 잘라낸 결정(c축 종결정)이 이용된다. 사파이어 결정의 경우, a축 방향으로서는 비교적 용이하게 성장하지만, c축 방향으로서는 단결정이 성장하기 어렵거나, 혹은 기포나 결함이 도입되기 쉽다. 또한, c축이란 (0001)의 방향을 말하며, a축이란 (1120)의 방향을 말한다. 본 발명은, 이러한 성장하기 어려운 c축 종결정을 이용하여, CZ법에 의한 인상을 실시하는 것이다.
- [0042] 도 2는, 본 실시 형태에 의한 사파이어 단결정의 제조 방법을 설명하기 위한 플로우 차트이다. 또한, 도 3(a)~(c)는, 사파이어 단결정의 제조 공정을 설명하기 위한 개략도이다.
- [0043] 사파이어 단결정의 제조에서는, 우선 폴리브텐 도가니(14)에 알루미늄 분말 등의 사파이어 원료를 투입하고(스텝 S1), 이어서 원료의 탈가스 처리를 행한다(스텝 S2). 탈가스 처리는, 감압하의 Ar 분위기 중에서 원료를 일정 시간 방치함으로써 행할 수 있다. 이 탈가스 처리에 의해, 원료 분말의 표면에 흡착되어 있는 가스 성분을 제거할 수 있고, 그 결과, 알루미늄 용액 중의 가스 기포를 줄일 수 있다. 이 효과에 의해, 육성된 사파이어 단결정 중에 다량의 기포가 도입되는 것을 억제할 수 있다.
- [0044] 다음으로, 저항 가열 히터(15)로 원료를 가열하여 용해하고, 알루미늄 용액을 생성한다(스텝 S3). 이어서 알루미늄 용액의 탈가스 처리를 행한다(스텝 S4). 탈가스 처리는, 감압하의 Ar 가스 분위기 중에서 알루미늄 용액을 일정 시간 방치함으로써 행할 수 있다. 이 탈가스 처리에 의해, 알루미늄 용액 중에 잔존하고 있는 기포를, 알루미늄 용액 표면을 통하여 외부로 방출할 수 있고, 그 결과, 육성된 사파이어 단결정 중에 다량의 기포가 도입되는 것을 더욱 억제할 수 있다.
- [0045] 다음으로, 챔버(11) 내를 대기압 분위기로 되돌린 후, 도 3(a)에 나타내는 바와 같이, 종결정(20a)의 착액(着液)을 행하고(스텝 S5), 종결정을 폴리브텐 도가니(14) 내의 알루미늄 용액(21)에 침지시킨 채로 그 위치를 고정한다. 그리고, 알루미늄 용액(21)을 소정의 온도 구배를 유지한 채로, 액면하에서의 결정 육성을 진행시킨다(스텝 S6). 또한, 본 발명에 있어서 「액면」이란, 평탄한 액면을 의미하고, 결정 성장에 의해 뒤틀린 단결정과 용액과의 접촉면(고액(固液) 계면)을 포함하는 것은 아니다. 따라서, 「액면 위치」라고 할 때는, 평탄한 액면의 높이 방향의 위치를 의미한다.
- [0046] 액면하에서의 결정 육성 중에 있어서는, 종결정(20a)을 소정의 회전 속도로 회전시키는 것이 바람직하다. 이때의 회전 속도는, 8rpm 이상 25rpm 이하인 것이 바람직하고, 10rpm 이상 18rpm 이하인 것이 보다 바람직하다. 회전 속도가 8rpm보다 낮으면 액 중 성장 부분의 형상(계면 형상)이 U자형이 되어, 결정 중에 기포가 고밀도로 도입되기 때문이고, 또한 25rpm보다 높으면 결정의 계면 형상에 구부러짐이 발생하여, 결정 성장의 계속이 곤란해지기 때문이다.
- [0047] 도 3(b)에 나타내는 바와 같이, 액면하에서의 결정 성장이 진행되면, 알루미늄 용액(21)의 액면보다도 하방에는, c축 방향으로 결정 성장한 대략 V자 형상의 액 중 사파이어 단결정(20)의 성장부분이 형성된다. 또한, 결정 성장에 수반하여 알루미늄 용액(21)의 액면 위치는 ΔL 만큼 저하된다. 이와 같이, 액면 상에 나타나고 있는 종결정(20a)의 상부는 정말로 빙산의 일각이다.

- [0048] 그 후, 도 3(c)에 나타내는 바와 같이, 액 중 성장 부분의 결정 성장이 더욱 진행되어 폴리브덴 도가니(14)의 저면에 도달하기 전에, 시드봉(18)을 상승시켜 종결정(20a)을 상방으로 인상한다(스텝 S7). 이때의 인상 속도는, 0.5mm/hr 이상 10mm/hr 이하인 것이 바람직하다. 인상 속도가 10mm/hr를 초과할 때에는, 결정 성장이 따라잡지 못하고, 건부 아래에서 결정 벗겨짐이 발생하여, 결정 형상이 크게 무너지기 때문이다. 또한, 0.5mm/hr 미만일 때에는, 결정 성장이 지나치게 진행되어 결정의 하단이 도가니 저면에 도달하기 때문이다. 여기에서 상방향으로의 결정 인상을 개시하는 타이밍은, 시드 착액 후의 결정에, c축 인상으로 보이는 정벽선(晶癖線; crystal habit line)을 확인할 수 있었던 단계이다. 정벽선이 보이기 전에 결정을 인상해 버리면, 다결정화나 결정 벗겨짐이 발생해 버릴 위험이 있다.
- [0049] 인상되는 단결정의 직경은, 폴리브덴 도가니(14)의 직경의 2/3 이하로 하는 것이 바람직하다. 단결정의 직경이 도가니 직경의 2/3보다도 커지면, 폴리브덴 도가니 내의 알루미늄 용액의 액면 후퇴 속도가 빨라지고, 인상 속도를 빠르게 한 경우와 동일하게, 결정 성장이 따라잡지 못하게 되고, 건부 아래에서 결정 벗겨짐이 발생하여, 결정 형상이 크게 무너지기 때문이다.
- [0050] 그 후, 단결정이 소정의 길이에 도달한 시점에서 단결정을 알루미늄 용액으로부터 취출하고, 인상을 종료한다. 이때, 인상 기구(19)에 의해 사파이어 단결정(20)을 인상하여, 단결정을 용액으로부터 분리한다(스텝 S8). 이 상에 의해, 사파이어 단결정(20)이 완성된다.
- [0051] 본 실시 형태에 의해 얻어진 사파이어 단결정(20)은, 도 3(c)에 나타내는 바와 같이, 알루미늄 용액의 액면 위치보다도 상방으로 인상된 단결정 부분의 결정길이 A와, 상기 알루미늄 용액의 액면하에서 성장하는 단결정 부분의 결정길이 B와의 비 B/A가 0.2 이상 2 이하이다. 바꾸어 말하면, 확정부로부터 직동부까지의 단결정 부분의 결정길이 A와, 축정부의 단결정 부분의 결정길이 B와의 비 B/A가 0.2 이상 2 이하이다. 이러한 사파이어 단결정 잉곳의 형상은, 상기 제조 방법에 의해 제조되는 기포가 적은 사파이어 단결정에 특유한 형상이다.
- [0052] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시 형태에 의한 사파이어 단결정의 제조 방법은, 사파이어 단결정을 알루미늄 용액의 액면하에서 적극적으로 육성하면서, 그의 결정 성장 속도에 맞추어, 소정의 인상 속도로 상방향으로 인상하기 때문에, 기포나 결함이 없는 고품질인 c축 사파이어 단결정을 CZ법에 의해 제조할 수 있어, 대구경 그리고 장적인 단결정을 육성할 수 있다.
- [0053] 이상, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해서 설명했지만, 본 발명은, 상기의 실시 형태로 한정되는 일 없이, 본 발명의 주지를 일탈하지 않는 범위에서 여러 가지의 변형이 가능하고, 그들도 본 발명의 범위 내에 포함되는 것은 말할 필요도 없다.
- [0054] [실시예]
- [0055] 이하, 본 발명의 실시예에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이 실시예에 하등 한정되는 것은 아니다.
- [0056] (실시예 1)
- [0057] 도 1에 나타난 사파이어 단결정 제조 장치(10)를 이용하여 사파이어 단결정의 육성을 행했다. 우선 원료가 되는 알루미늄 분말을 폴리브덴 도가니에 투입하고, 이것을 챔버 내에 설치하고, 저항 가열 히터로 가열하여 원료를 용융했다. 폴리브덴 도가니에는 직경 225mm, 깊이 225mm인 것을 이용했다.
- [0058] 다음으로, 용점 이상의 온도로 유지되는 알루미늄 용액에 c축 사파이어 종결정을 침지시켜, 종결정을 12rpm의 회전 속도로 회전시키면서, 목표 결정길이 200mm, 목표 직경 100mm가 되도록 단결정의 액 중 성장을 행했다.
- [0059] 단결정이 상기 결정길이 및 직경에 도달한 후, 당해 단결정의 인상 속도를 서서히 증가시켜 단결정을 추가로 육성했다. 이때의 인상 속도는, 0.3, 0.5, 1, 3, 5, 10, 15(mm/hr)의 7조건으로 했다. 또한, 각 인상 속도의 적용 시간은 모두, 당해 인상 속도로 성장한 결정 부위의 결정길이가 약 20mm가 되도록 설정했다.
- [0060] 그 후, 광학 현미경을 이용하여 육성된 단결정 중에 있어서의 기포의 유무를 관찰하고, 각 인상 속도에 대응하는 결정 부위마다 평가했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

결정 인상 속도 (mm/hr)	결정 평가
0.3	기포 없음
0.5	기포 없음
1	기포 없음
3	기포 없음
5	기포 없음
10	기포 없음
15	결정 벗겨짐 있음, 기포 밀도 큼

[0061]

[0062]

표 1로부터 분명한 바와 같이, 인상 속도가 10mm/hr 이하로 낮을 때에는 기포가 없었지만, 인상 속도가 15mm/hr 일 때에는, 결정 성장이 따라잡지 못하고, 건부 아래에서 결정 벗겨짐이 발생하여, 결정 형상이 크게 무너졌다. 또한, 결정 내부에 다수의 기포가 도입되어, 결정이 하얗게 흐려졌다. 이는 고액 계면의 성장의 불안정함으로부터 기포가 고밀도로 도입된 것이라고 생각된다. 또한, 인상 속도가 0.3mm/hr인 경우라도 결정이 성장할 수 있지만, 이 경우의 1일당의 결정길이는 7.2mm가 되어, 결정 비용이 매우 높아진다.

[0063]

(실시예 2)

[0064]

다음으로, 단결정의 목표 직경을 여러 가지 변화시킨 점 이외는 실시예 1과 동일 조건하에서 사파이어 단결정의 육성을 행했다. 육성하는 단결정의 목표 직경은 70, 100, 150, 180(mm)의 4조건으로 했다. 또한, 결정 인상 속도를 3mm/hr, 결정 회전 속도를 12rpm으로 했다.

[0065]

그 후, 광학 현미경을 이용하여 육성된 단결정 중의 기포의 유무를 관찰하고, 목표 직경이 되도록 제어한 결정 부위마다 평가했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

결정 직경 (mm)	결정 평가
70	기포 없음
100	기포 없음
150	기포 없음
180	다수의 기포 있음

[0066]

[0067]

표 2로부터 분명한 바와 같이, 단결정의 직경이 150mm 이하로 작을 때에는 기포가 없었지만, 결정 직경이 180mm 일 때에는, 결정 내부에 다수의 기포가 관찰되었다. 육성하는 결정의 직경이 커지면, 도가니 직경에 대한 결정 직경의 비가 커지고, 그 결과 액면 후퇴 속도가 빨라진다. 이는, 인상 속도가 빨라지는 것과 실질적으로 동일 하여, 기포가 도입되기 쉬워진다. 이상의 결과로부터, 단결정의 직경은, 150mm 이하, 즉 도가니 직경의 2/3 이하로 하는 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.

[0068]

(실시예 3)

[0069]

다음으로, 인상 중의 결정 회전 속도를 여러 가지 변화시킨 점 이외는 실시예 1과 동일 조건하에서 사파이어 단결정의 육성을 행했다. 결정 회전 속도는 6, 8, 10, 18, 25, 30(rpm)의 6조건으로 했다. 또한, 결정 인상 속도는 3mm/hr, 목표 직경은 100mm로 했다.

[0070]

그 후, 광학 현미경을 이용하여 육성된 단결정 중의 기포의 유무를 관찰하고, 각 회전 속도로 제어한 결정 부위마다 평가했다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

결정 회전 속도 (r p m)	결정 평가
6	계면 형상이 U자형, 결정 중심부에 기포가 고밀도로 도입
8	계면 형상이 V자형, 기포 적음
10	계면 형상이 V자형, 기포 없음
18	계면 형상이 V자형, 기포 없음
25	계면 형상이 V자형, 기포 적음
30	결정의 구부러짐 발생, 결정이 크게 편심

[0071]

[0072]

표 3으로부터 분명한 바와 같이, 결정 회전 속도가 6rpm으로 낮을 때에는 계면 형상이 U자형이 되어, 기포가 고밀도로 도입되었다. 또한, 결정 회전 속도가 30rpm으로 높을 때에는 결정의 계면 형상에 구부러짐이 발생하여, 결정 성장의 계속이 불가능해졌다. 한편, 결정 회전 속도가 8rpm 및 25rpm일 때에는 계면 형상이 V자형이 되어, 기포는 적었다. 또한, 결정 회전 속도가 10rpm 및 18rpm일 때에는 계면 형상이 V자형이 되어, 기포는 없었다. 이상의 결과로부터, 결정 회전 속도는 8rpm 이상 25rpm 이하로 하는 것이 바람직하고, 10rpm 이상 18rpm 이하로 하는 것이 더욱 바람직한 것을 알 수 있었다.

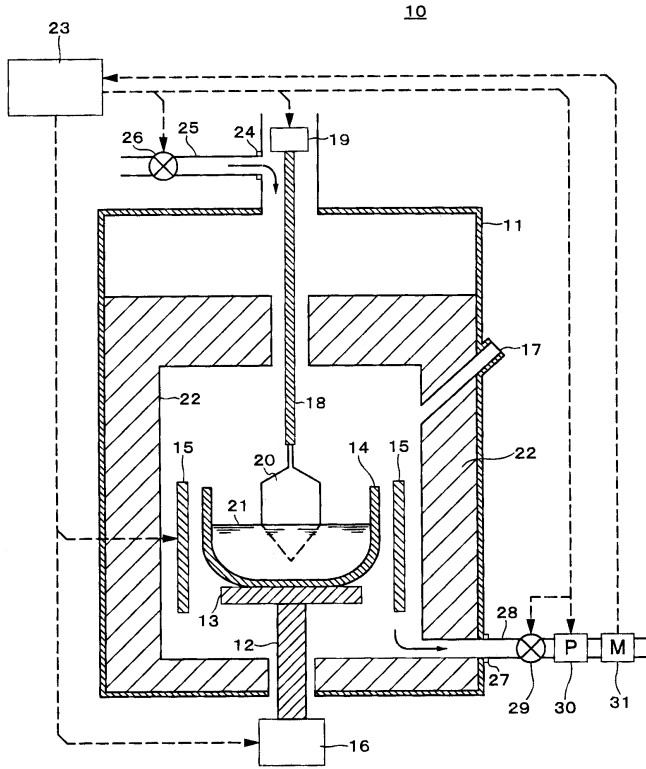
부호의 설명

[0073]

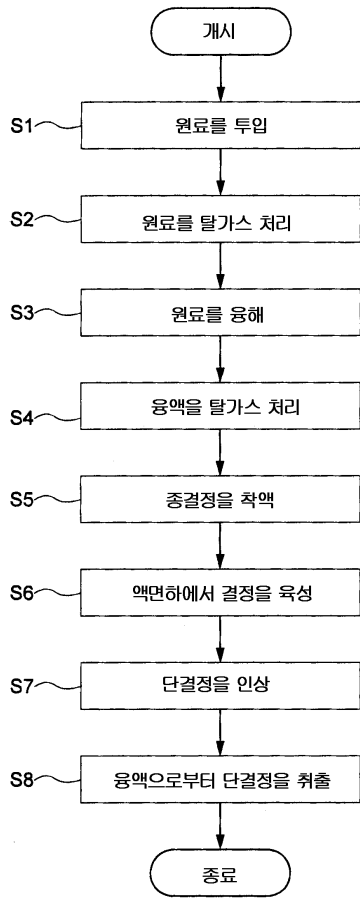
- 10 : 사파이어 단결정의 제조 장치
- 11 : 챔버
- 12 : 회전축
- 13 : 지지대
- 14 : 물리브덴 도가니
- 15 : 저항 가열 히터
- 16 : 회전 기구
- 17 : 관측창
- 18 : 시드봉
- 19 : 인상 기구
- 20 : 사파이어 단결정
- 21 : 사파이어 용액(알루미나 용액)
- 22 : 단열재
- 23 : 컨트롤러
- 24 : 가스 도입구
- 25 : 가스관
- 26 : 컨덕턴스 밸브
- 27 : 가스 배출구
- 28 : 배기 가스관
- 29 : 컨덕턴스 밸브
- 30 : 진공 펌프

도면

도면1



도면2



도면3

