

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5000253号
(P5000253)

(45) 発行日 平成24年8月15日 (2012. 8. 15)

(24) 登録日 平成24年5月25日 (2012. 5. 25)

(51) Int. Cl.

F 1

C 3 O B 29/12 (2006. 01)

C 3 O B 29/12

請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2006-269739 (P2006-269739)
 (22) 出願日 平成18年9月29日 (2006. 9. 29)
 (65) 公開番号 特開2008-88010 (P2008-88010A)
 (43) 公開日 平成20年4月17日 (2008. 4. 17)
 審査請求日 平成21年5月13日 (2009. 5. 13)

(73) 特許権者 000003182
 株式会社トクヤマ
 山口県周南市御影町 1 番 1 号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人 S S I N P A T
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (74) 代理人 100107043
 弁理士 高畑 ちより
 (74) 代理人 100110917
 弁理士 鈴木 亨
 (72) 発明者 安村 健
 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社ト
 クヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 円環状フッ化金属多結晶体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化金属単結晶体製造用円環状フッ化金属多結晶体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は円環状フッ化金属、円環状フッ化金属の製造方法、および該製造方法に用いる円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ化カルシウムやフッ化バリウム等のフッ化金属単結晶体を製造するに際して、坩堝降下法（ブリッジマン法）や単結晶引上げ法（チョクラルスキー法）が汎用されている。

ここで、坩堝降下法とは、坩堝中の単結晶製造原料の熔融液を、坩堝ごと徐々に下降させながら冷却することにより、坩堝中に単結晶を成長させる方法である。一方、単結晶引上げ法とは、坩堝中の単結晶製造原料の熔融液面に、目的とする単結晶からなる種結晶を接触させ、次いで、その種結晶を坩堝の加熱域から徐々に引上げて冷却することにより、該種結晶の下方に単結晶を成長させる方法である。

【0003】

従来、二重構造の坩堝を用いて、内坩堝内の熔融液の液量が一定範囲に維持されるように、外坩堝内に収容された熔融液を内坩堝内に補給することを特徴とする単結晶引上げ法

10 ~ 400 mm、より好ましくは12.5 ~ 225 mm、特に25 ~ 200 mmであり、厚みは通常は5 ~ 200 mmであり、好ましくは10 ~ 50 mmである。

【0013】

フッ化金属としては、特に制限されるものではないが、その具体例としては、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム等のフッ化アルカリ土類金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等のフッ化アルカリ金属、あるいはフッ化アルミニウム、フッ化セリウム、さらにはBaLiF₃、KMgF₃、LiCaAlF₆等の2種類以上のカチオン元素を含むフッ化金属等が挙げられる。なかでも、フッ化アルカリ土類金属又はフッ化アルカリ金属であることが好ましく、フッ化アルカリ土類金属であることが特に好ましい。

10

【0014】

本発明の円環状フッ化金属としては、フッ化金属単結晶体、特に真空紫外光用の光学材料として用いるフッ化金属単結晶体を得るためのフッ化金属単結晶体製造用円環状フッ化金属多結晶体であることが好ましい。

【0015】

すなわち、図2(a)に示すような二重構造の坩堝を用いて、チョクラルスキー法によりフッ化金属単結晶体を製造する際には、原料(10)を内坩堝(12)と外坩堝(14)との間に充填するが、従来用いられてきた、円板状のフッ化金属を充填する場合には、図2(b)に示すように、円板状のフッ化金属を砕いた後に充填していた。一方、本発明の円環状フッ化金属を用いた場合には、図2(c)に示すように、砕く必要が無く、そのま

20

【0016】

本発明の円環状フッ化金属を用いることにより、従来必要であった、円板状のフッ化金属を砕く工程が必要なくなるため、生産性に優れ、また充填率も向上させることが可能である。

【0017】

本発明の円環状フッ化金属がこのようなフッ化金属単結晶体製造のための原料として用いるフッ化金属単結晶体製造用円環状フッ化金属多結晶体である場合、製造されるフッ化金属単結晶体の物性を優れたものとするために金属不純物濃度が低い方が好ましく、具体的には不純物濃度が、Liが0.01 ppm以下、Naが0.1 ppm以下、Kが0.01 ppm以下、Mgが2 ppm以下、Srが20 ppm以下、Baが0.1 ppm以下、Alが0.1 ppm以下、Siが10 ppm以下、Crが0.1 ppm以下、Mnが0.01 ppm以下、Feが0.1 ppm以下、Coが0.1 ppm以下、Niが0.1 ppm以下、Cuが0.1 ppm以下、Znが0.1 ppm以下、Gaが0.01 ppm以下、Yが0.01 ppm以下、Moが0.01 ppm以下、Cdが0.01 ppm以下、Pbが0.1 ppm以下、Biが0.01 ppm以下、Tlが0.01 ppm以下、Laが0.01 ppm以下、Ceが0.01 ppm以下、Euが0.01 ppm以下、Tbが0.01 ppm以下であることが好ましい。

30

【0018】

より好ましくはLiが0.001 ppm以下、Naが0.01 ppm以下、Kが0.01 ppm以下、Mgが0.05 ppm以下、Srが20 ppm以下、Baが0.01 ppm以下、Alが0.01 ppm以下、Siが1 ppm以下、Crが0.01 ppm以下、Mnが0.01 ppm以下、Feが0.01 ppm以下、Coが0.01 ppm以下、Niが0.01 ppm以下、Cuが0.01 ppm以下、Znが0.01 ppm以下、Gaが0.01 ppm以下、Yが0.01 ppm以下、Moが0.01 ppm以下、Cdが0.01 ppm以下、Pbが0.01 ppm以下、Biが0.01 ppm以下、Tlが0.01 ppm以下、Laが0.01 ppm以下、Ceが0.01 ppm以下、Euが0.01 ppm以下、Tbが0.01 ppm以下である。

40

【0019】

本発明の円環状フッ化金属を製造する方法は特に限定されず、例えば、塊状のフッ化金

50

属から削出したり、円板状のフッ化金属に孔を開けるなどして製造してもよいが、好適には後述する円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝を用いることを除いては従来からフッ化金属単結晶を製造する際に行われていたフッ化金属の前処理と同様な方法で製造することができる。

【 0 0 2 0 】

〔円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝〕

以下、本発明の円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝を実施例を示しながら説明する。

【 0 0 2 1 】

〔実施例 1〕

図 3 は本発明の実施例 1 の円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝 R 1 を示したものである。

【 0 0 2 2 】

この円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝 R 1 は、底部 (2 0) に大径筒部 (以下、側壁とも記す。) (2 2) と小径筒部 (以下、円環状仕切板とも記す。) (2 4) とが同心円状に二重の筒状構造で配置されており、内側壁の高さ T は円環状仕切板の高さ t より高く形成されている。

【 0 0 2 3 】

この円環状仕切板で囲まれた空間を、小径空間 A とし、側壁 (2 2) と円環状仕切板 (2 4) とで囲まれた空間を円環空間 B とする。

坩堝の内径 D は通常は 1 0 0 ~ 1 0 0 0 mm、好ましくは 2 5 0 ~ 5 0 0 mm であり、坩堝内壁の高さ T は通常は 1 0 ~ 4 0 0 mm であり、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 mm である。

【 0 0 2 4 】

坩堝の内径を D とすると円環状仕切板 (2 4) の直径 d は通常は 0 . 1 ~ 0 . 9 D、好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 8 D である。すなわち坩堝の内径 D が 1 0 0 ~ 1 0 0 0 mm の場合は直径 d は通常は 1 0 ~ 9 0 0 mm、好ましくは 2 0 ~ 8 0 0 mm であり、坩堝の内径 D が 2 5 0 ~ 5 0 0 mm の場合は、通常は 2 5 ~ 4 5 0 mm、好ましくは 5 0 ~ 4 0 0 mm である。

また円環状仕切板 (2 4) の高さ t は、小径空間 A と円環空間 B との間で雰囲気ガスの流通が可能となるように T よりも低くする。これら空間でガスの流通ができるようにしておくことにより、小径空間 A からの不純物ガス等を坩堝外へ排出できるとともに、小径空間 A と円環空間 B とに生じる溶融固化物を均一なものとできる。

【 0 0 2 5 】

該 t としては (T - t) が 1 mm 以上であればよいが、よりガスの流通が容易となるよう 5 mm 以上が好ましい。

一方、t の下限は当該坩堝で製造する円環状フッ化金属の厚さ以上であれば良い。通常、原料を溶融・固化すると体積が減少するので、該体積減少率に合せて t を設定すればよいが、一般的には、0 . 2 T 以上、好ましくは 0 . 4 T 以上である。すなわち坩堝内壁の高さ T が 1 0 ~ 4 0 0 mm の場合、高さ t は通常は 2 mm 以上、好ましくは 4 mm 以上であり、坩堝内壁の高さ T が 2 0 ~ 1 0 0 mm の場合、高さ t は通常は 4 mm、好ましくは 8 mm である。

【 0 0 2 6 】

本発明の円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝を用いて、前処理を行うと円環空間 B には円環状フッ化金属が製造され、小径空間 A には円盤状のフッ化金属が製造される。

図 4 は円環状仕切板 (2 4) の別の態様を示す斜視図である。図 3 に示す円環状仕切板にはその下部に溶融液流通孔 (2 6) を設けている。溶融液流通孔 (2 6) を設けることにより、本発明の円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝を用いてフッ化金属の前処理を行う際にフッ化金属溶融液が円環空間 B と小径空間 A とを自由に流通することにより、溶融液の温度のむらや組成のむらが減少し、得られる円環状フッ化金属の組成が安定化する

10

20

30

40

50

。

【 0 0 2 7 】

熔融液流通孔（ 2 6 ）を設けた円環状仕切板（ 2 4 ）を底部に供えた円筒状坩堝を用いて前処理を行う場合には、熔融固化した際に熔融液流通孔（ 2 6 ）を解して円環状フッ化金属と円盤状フッ化金属とが接合されている。この接合部を切り離すことにより、円環状フッ化金属と円盤状フッ化金属を得ることができる。熔融液流通孔（ 2 6 ）のサイズが大きいほど、また熔融液流通孔（ 2 6 ）を多く設けるほど、熔融液の流通性が増加するが、熔融固化した際に円環状フッ化金属と円盤状フッ化金属との接合が強固になり切り離し性が悪化する。よって熔融液流通孔のサイズと数を適宜設定することが好ましい。

【 0 0 2 8 】

10

具体的には熔融液流通孔（ 2 6 ）のサイズとしては、熔融液の流通のし易さ及び、円環空間 B と小径空間 A とに形成された固化物の切り離し性を考慮すると、通常は、各々の孔の開口面積が $5 \sim 200 \text{ mm}^2$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ mm}^2$ の範囲であることが好ましい。また熔融液流通孔（ 2 6 ）は円環状仕切板（ 2 4 ）に通常は $1 \sim 32$ 個であり、 $2 \sim 8$ 個であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

熔融液流通孔（ 2 6 ）のサイズおよび数が上記範囲にある場合には、得られる円環状フッ化金属と円盤状フッ化金属とが組成むらが無く、また切り離しを容易に行えるため好ましい。

【 0 0 3 0 】

20

上記円環状仕切板（ 2 4 ）は坩堝と一体で成形されていても、別部材であっても良い。本実施例に限られないが、円環状仕切板（ 2 4 ）が坩堝と別部材であれば、製造する円環状フッ化金属の直径及び内孔径に合せて、適宜坩堝本体及び円環状仕切板（ 2 4 ）を組み合わせ用いればよく、直径及び内孔径の異なる極めて多数の坩堝を用意する必要がないため、工業的に極めて有利である。

【 0 0 3 1 】

円環状仕切板（ 2 4 ）と坩堝とが一体で成形されている場合には、円筒状坩堝 R 1 の素材としては原材料の前処理を行えるものであれば特に限定は無いが、通常は黒鉛、アルミナ、ジルコニウム、白金、モリブデンなどを用いる。

【 0 0 3 2 】

30

円環状仕切板（ 2 4 ）が別部材である場合には、坩堝の素材としては、原材料の前処理を行えるものであれば特に限定は無いが、通常は黒鉛、アルミナ、ジルコニウム、白金、モリブデンなどを用いる。一方、円環状仕切板（ 2 4 ）の素材も同様の素材を用いることができる。対象とするフッ化金属の熔融液よりも比重が軽い材質であっても、融液より上方の体積が十分に大きければ浮力に打ち勝ち、仕切板の底部が坩堝底壁と接触した状態とできる。

【 0 0 3 3 】

また図示はしていないが、側壁（ 2 2 ）の上方に不純物ガス等を坩堝外へ排出するためのガス流通孔を設けることも好ましい。

〔 実施例 2 〕

40

図 5 は本発明の実施例 2 の円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝 R 2 を示したものである。

【 0 0 3 4 】

この円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝 R 2 は、底部（ 2 0 ）に大径筒部（以下、側壁とも記す。）（ 2 2 ）と小径筒部（以下、円環状仕切板とも記す。）（ 2 4 ）とが同心円状に二重の筒状構造で配置されており、側壁の高さ T は円環状仕切板（ 2 4 ）の高さ t より高く形成されている。円環状仕切板（ 2 4 ）は坩堝本体とは別部材で形成されており、円環状仕切板（ 2 4 ）の上部には浮き防止板（ 2 8 ）が接続されている。本実施例の円筒状坩堝 R 2 は、当該浮き防止部材（ 2 8 ）を有する以外は、実施例 1 の円筒状坩堝 R 1 と形状、材質等は同様である。

50

【 0 0 3 5 】

実施例 2 の円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝 R 2 では浮き防止板 (2 8) の上端部の高さとして側壁の上端部の高さが一致しており、該円筒状坩堝 R 2 を重ねて前処理を行うことにより、円環状仕切板 (2 4) の位置が固定され、好適に円環状フッ化金属の製造ができる。浮き防止 (2 8) の素材としては、特に限定は無いが、通常は黒鉛、アルミナ、ジルコニウム、白金、モリブデン等である。浮き防止板 (2 8) は円環状仕切板 (2 4) に通常は 3 ~ 8 枚設けることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

また、実施例 2 においても、実施例 1 と同様に円環状仕切板 (2 4) には熔融液流通孔 (2 6) を設けてもよい。

10

〔 実施例 3 〕

図 6 は本発明の実施例 3 の円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝 R 3 を示したものであり、図 7 は R 3 の円筒状坩堝の円環状仕切板 (2 4) の一部を拡大した図である。

【 0 0 3 7 】

この円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝 R 3 は、底部 (2 0) に大径筒部 (以下、側壁とも記す。) (2 2) と小径筒部 (以下、円環状仕切板とも記す。) (2 4) とが同心円状に二重の筒状構造で配置されており、側壁の高さ T は円環状仕切板 (2 4) の高さ t と同一に形成されている。円環状仕切板は別部材で形成されており、円環状仕切板 (2 4) の上部にはガス孔 (3 0) が設けられている。また、実施例 3 においても、実施例 1 と同様に円環状仕切板 (2 4) には熔融液流通孔 (2 6) を設けてもよい。

20

【 0 0 3 8 】

この円環状仕切板 (2 4) で囲まれた空間を、小径空間 A とし、側壁 (2 2) と円環状仕切板 (2 4) とで囲まれた空間を円環空間 B とする。

実施例 3 の円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝 R 3 では円環状仕切板 (2 4) の上端部の高さとして側壁の上端部の高さが一致しており、該円筒状坩堝 R 3 を重ねて前処理を行うことにより、円環状仕切板 (2 4) の位置が固定され、好適に円環状フッ化金属の製造ができる。円環状仕切板 (2 4) の素材としては特に限定は無いが、通常は黒鉛、アルミナ、ジルコニウム、白金、モリブデン等である。

【 0 0 3 9 】

円筒状坩堝 R 3 における円環状仕切板 (2 4) の上部には小径空間 A と円環空間 B とを連結するガス孔 (3 0) が開けられている点に特徴を有する。当該ガス孔 (3 0) により、小径空間 A と円環空間 B との間で雰囲気ガスの流通が可能となっている。

30

【 0 0 4 0 】

図 7 に示す円環状仕切板 (2 4) に形成されているガス孔 (3 0) は円形をしているが、ガスが流通する形状であれば特に限定されず、三角形や四角形等の他の形状でもよい。さらに、ガス孔 (3 0) は仕切板 (2 4) の上端からの切れ込みとなっているような形態でも構わない。換言すれば、本実施例 3 は、実施例 2 において円環状仕切板 (2 4) と浮き防止部材 (2 8) とが一つの部材として形成された態様とも言える。

【 0 0 4 1 】

〔 円環状フッ化金属の製造方法 〕

40

本発明の円環状フッ化金属の製造方法によって、上述した円環状フッ化金属や、フッ化金属単結晶製造用フッ化金属多結晶を得ることができ、上述した円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝を用いることを特徴とする。

【 0 0 4 2 】

即ち、円環状フッ化金属の製造方法は、原料となるフッ化金属を上述した円環状仕切板を底部に備えた円筒状坩堝に充填し、熔融、固化することにより円環状フッ化金属を得る、公知の方法と同様である。必要に応じて、フッ化鉛等のスカベンジャーとなる物質をフッ化金属の原料によく混合した混合粉末を用いる。

【 0 0 4 3 】

本発明の円環状フッ化金属の製造方法に用いる原料としては粉末状、粒状、または多孔

50

質バルク体のフッ化金属を用いることができる。

上述した原料は通常は嵩密度の小さい粉末、粒、および多孔質バルク体で市販されているため原材料と原材料前処理品とは体積が大きく異なる。例えばフッ化カルシウムの場合、市販品の嵩密度は通常 $0.7 \sim 2 \text{ g/cc}$ であり、原材料前処理品（溶融後に固化したものの）の密度は約 3.2 g/cc であるため体積が約 $1/4.6 \sim 1/1.6$ 程度に減少する。

【0044】

円環状フッ化金属の中でもフッ化金属単結晶製造用円環状フッ化金属多結晶を製造する場合には、原料となるフッ化金属とスカベンジャーとを混合して該円筒状坩堝に充填することが好ましい。例えば、スカベンジャーとしては、テフロン（登録商標）、フッ化鉛、フッ化コバルト、フッ化マンガン等を用いることができる。

10

【0045】

このような原料となるフッ化金属（及びスカベンジャー）の充填量は、バッチ収量を考慮し、可能な限り多量に充填することが好ましい。

以下、フッ化金属がフッ化カルシウムである場合を例にとり、代表的な方法を簡単に述べる。

【0046】

また坩堝は多段に積み重ねて使用することができる。多段に積み重ねて使用した場合、上段の坩堝の底壁が下段の坩堝の蓋として作用する。特に原料のフッ化金属が小さい粉末である場合、当該粉末が溶融する前に飛散することを防止できる。多段に積み重ねた場合の最上段の坩堝や、積み重ねない場合などには、別途蓋部材を使用することができる。

20

【0047】

原料のフッ化カルシウムを坩堝中に充填した後、続いて前処理用の加熱炉に坩堝を設置し、真空排気を行う。 $150 \sim 350$ 程度まで加熱することにより、フッ化カルシウムに吸着していた水分が脱離し、最終的には炉外へと排出されはじめるので、その温度でしばらく（通常 $1 \sim 10$ 時間程度）保持する。

【0048】

吸着水の除去が十分に完了したら、さらに温度を上昇させてフッ化カルシウムが不純物として含む酸化カルシウムとスカベンジャーとが反応する温度まで上昇させる。用いるスカベンジャーにもよるが、フッ化鉛を用いた場合には $700 \sim 900$ 程度である。反応により生じた酸化鉛は、さらに坩堝構成材等の炭素と反応して金属鉛や一酸化炭素等を生じ、これらはガスとして坩堝外、次いで炉外へと排気される。

30

【0049】

十分にスカベンジャーの反応が進行した後、さらに温度を上昇させて上記生成物や未反応のスカベンジャー等を排出させると共に、フッ化カルシウムを溶融させる。溶融したフッ化カルシウムは、重力の作用により底部へと集まり、冷却により固化し、円環状仕切板の内部及び外部、即ち、小径空間Aと円環空間Bとの双方で、各々の空間形状と同様の形状のフッ化金属（固化物）を生じる。坩堝から固化したフッ化金属を取り出し、溶融液流通孔（26）を設けた場合にはその部分を切り離せば、円環空間Bで固化した部分から本発明の円環状フッ化金属を得ることができる。

40

【0050】

なお、小径空間Aから得られた小口径のフッ化金属は、図2の（a）に示すような底部径の小さな坩堝を用いて単結晶を製造する場合、該坩堝底付近に投入する原料として使用すること等ができる。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】円環状フッ化金属の上面図である。

【図2】二重構造の坩堝を用いて、チョクラルスキー法によりフッ化金属単結晶を製造する際の、（a）二重構造の坩堝への原料の充填状況、（b）原料として、円板状のフッ化金属を砕いて充填する際の上面図、（c）原料として円環状フッ化金属を充填する際の

50

上面図である。

【図 3】実施例 1 の円筒状坩堝 R 1 の概略図である。

【図 4】円筒状坩堝 R 1 に用いる円環状仕切板 (2 4) の別の態様を示す斜視図である。

【図 5】実施例 2 の円筒状坩堝 R 2 の概略図である。

【図 6】実施例 3 の円筒状坩堝 R 3 の概略図である。

【図 7】円筒状坩堝 R 3 に用いる円環状仕切板 (2 4) の一部を拡大した図である。

【符号の説明】

【 0 0 5 2 】

2 . . . 直径

4 . . . 内孔径

6 . . . 径方向幅

1 0 . . . 原料

1 2 . . . 内坩堝

1 4 . . . 外坩堝

2 0 . . . 底部

2 2 . . . 側部

2 4 . . . 円環状仕切板

2 6 . . . 熔融液流通孔

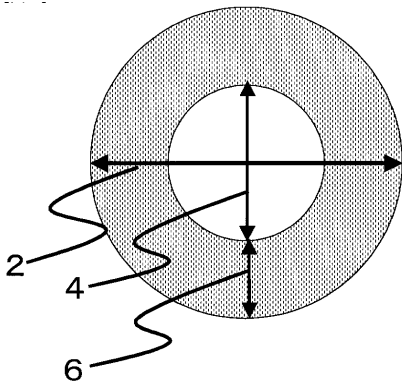
2 8 . . . 浮き防止板

3 0 . . . ガス孔

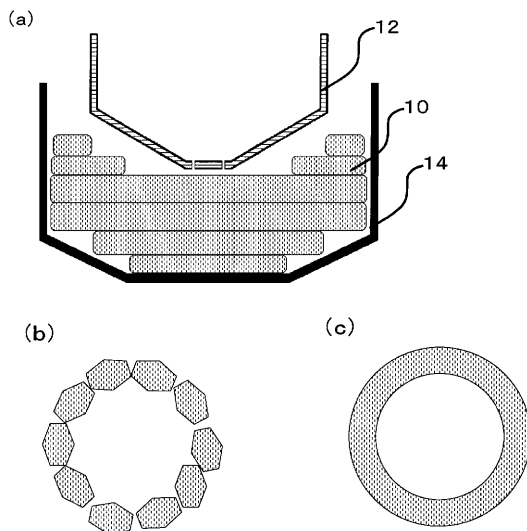
10

20

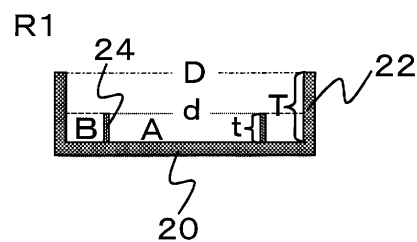
【図 1】



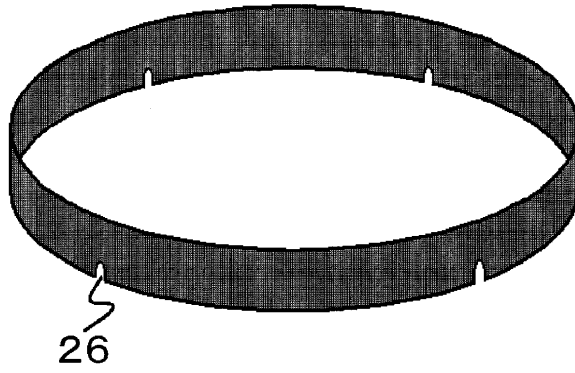
【図 2】



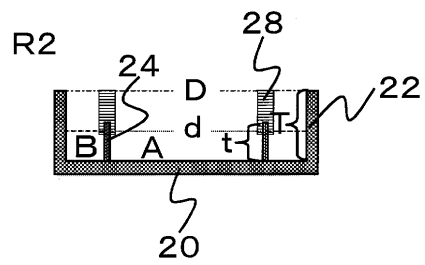
【図 3】



【図4】

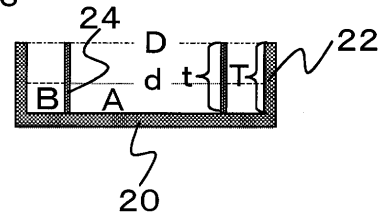


【図5】

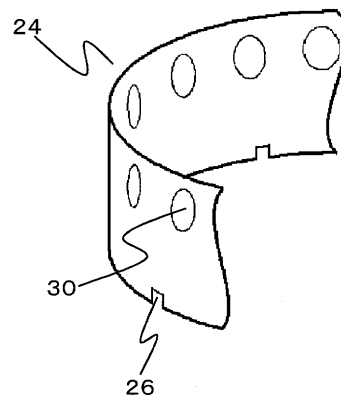


【図6】

R3



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 縄田 輝彦
山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開2005-213585(JP,A)
特開昭62-278188(JP,A)
特開平11-189485(JP,A)
特開平02-116676(JP,A)
特開平11-157982(JP,A)
特開2001-192294(JP,A)
特開2002-203974(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 1/00 - 35/00