

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-80098

(P2018-80098A)

(43) 公開日 平成30年5月24日(2018.5.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 13/18 (2006.01)	C30B 13/18	4G077
C30B 29/30 (2006.01)	C30B 29/30	A 4K046
F27B 14/14 (2006.01)	C30B 29/30	B
F27B 14/16 (2006.01)	F27B 14/14	
	F27B 14/16	
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-225224 (P2016-225224)
 (22) 出願日 平成28年11月18日 (2016.11.18)

(71) 出願人 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目11番3号
 (74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重
 (74) 代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
 (72) 発明者 北川 泰三
 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属
 鉱山株式会社内
 Fターム(参考) 4G077 AA02 BC32 BC37 CE02 CE04
 EC02 EG01 EG12 EG13 EG15
 EG18 EG30 HA12 NA05 NG01
 NG03
 4K046 AA02 BA05 CA01 CD03 CE01
 CE09 DA05

(54) 【発明の名称】 単結晶製造装置及び単結晶製造方法

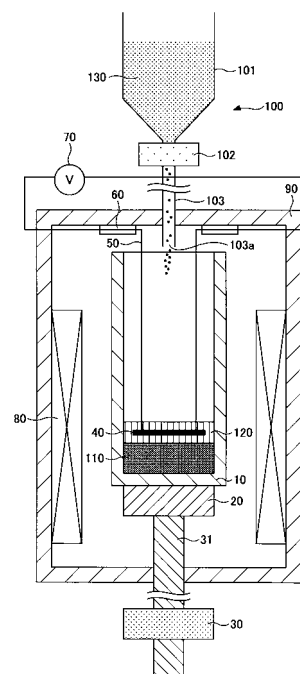
(57) 【要約】

【課題】 固液の組成が一致する調和組成以外の融液組成からの均質な単結晶育成において、結晶育成速度が高く生産性に優れ、かつ育成時の融液組成を均一にし、これを容易に制御することが可能な単結晶製造装置及び単結晶製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 原料を保持可能なルツボと、
 該ルツボを引き下げ可能に支持する引き下げ装置と、
 前記ルツボ内に粉末原料を供給可能な粉末原料供給手段と、

前記ルツボ内であって、前記ルツボの底面よりも上方に保持されたヒーターと、を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

原料を保持可能なルツボと、
該ルツボを引き下げ可能に支持する引き下げ装置と、
前記ルツボ内に粉末原料を供給可能な粉末原料供給手段と、
前記ルツボ内であって、前記ルツボの底面よりも上方に保持されたヒーターと、を有する単結晶製造装置。

【請求項 2】

前記粉末原料供給手段は、前記ルツボの上方に設けられた請求項 1 に記載の単結晶製造装置。

10

【請求項 3】

前記ヒーターは、前記ルツボの前記底面の面積の半分以上を覆う平板状の形状を有する請求項 1 又は 2 に記載の単結晶製造装置。

【請求項 4】

前記ヒーターは、ルツボの上方から吊り下げ支持された請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の単結晶製造装置。

【請求項 5】

前記ヒーターは、電気を導通させることで前記原料の融点以上に発熱し、かつ前記原料と反応しない材料からなる請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の単結晶製造装置。

20

【請求項 6】

前記ヒーターの材料は、白金、白金ロジウム合金、イリジウムのいずれかから選択される請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の単結晶製造装置。

【請求項 7】

前記引き下げ装置は、前記ルツボを回転させながら引き下げ可能である請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の単結晶製造装置。

【請求項 8】

前記ルツボの底面に種結晶、該種結晶の上に粉末状の前記原料が保持されたときに、前記種結晶の上面又は上方近傍の所定位置に前記ヒーターが配置されるように前記ルツボの高さが調整された請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の単結晶製造装置。

30

【請求項 9】

前記所定位置は、前記種結晶の上面から 0 mm ~ 5 mm 上方の位置である請求項 8 に記載の単結晶製造装置。

【請求項 10】

前記原料は、リチウム粉末とタンタル粉末とを混合してなる粉末原料である請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の単結晶製造装置。

【請求項 11】

前記原料は、リチウム粉末とニオブ粉末とを混合してなる粉末原料である請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の単結晶製造装置。

【請求項 12】

引き下げ移動可能に支持されたルツボ内に、種結晶を供給する工程と、
該種結晶の上面又は上方近傍の所定位置にヒーターを配置する工程と、
前記種結晶の上面に初期粉末原料を供給する工程と、
前記ヒーターを加熱し、前記ヒーターの周囲の前記初期粉末原料を溶融させる工程と、
前記ルツボを引き下げることにより前記ルツボを引き下げ、前記ヒーターの下方に結晶を成長させるとともに、前記ルツボ内に追加粉末原料を供給する工程と、を有する単結晶製造方法。

40

【請求項 13】

前記追加粉末原料は、前記ルツボの上方から供給される請求項 12 に記載の単結晶製造方法。

【請求項 14】

50

前記初期粉末原料はリチウム粉末とタンタル粉末とを混合してなる粉末原料であって、該リチウム粉末と該タンタル粉末の和に対する該リチウム粉末の組成比が60mol%である請求項12又は13に記載の単結晶製造方法。

【請求項15】

前記追加粉末原料はリチウム粉末とタンタル粉末とを混合してなる粉末原料であって、該リチウム粉末と該タンタル粉末の和に対する該リチウム粉末の組成比が50mol%である請求項12又は13に記載の単結晶製造方法。

【請求項16】

前記初期粉末原料はリチウム粉末とニオブ粉末とを混合してなる粉末原料であって、該リチウム粉末と該ニオブ粉末の和に対する該リチウム粉末の組成比が60mol%である請求項12又は13に記載の単結晶製造方法。

10

【請求項17】

前記追加粉末原料はリチウム粉末とニオブ粉末とを混合してなる粉末原料であって、該リチウム粉末と該ニオブ粉末の和に対する該リチウム粉末の組成比が50mol%である請求項12又は13に記載の単結晶製造方法。

【請求項18】

前記所定位置は、前記種結晶の上面から0mm～5mm上方の位置である請求項12乃至17のいずれか一項に記載の単結晶製造方法。

【請求項19】

前記ルツボを回転させながら引き下げる請求項12乃至18のいずれか一項に記載の単結晶製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単結晶製造装置及び単結晶製造方法に関し、特に、ゾーンメルティング法により単結晶を製造する製造装置および製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、タンタル酸リチウム LiTaO_3 （以下LT）やニオブ酸リチウム LiNbO_3 （以下LN）単結晶は表面弾性波素子材料として広く利用されているが、近年光学用として様々な利用が検討されており、高品質な単結晶が要望されている。この中で、SHG（Second Harmonic Generation）用途においては、特にレーザー光による光損傷のしきい値の改善が求められている。改善策として、しきい値を低下させる鉄の低減あるいはマグネシア MgO をドーピングすること等の検討が行われているが、化学量論組成のものが、格段にしきい値が高くなることが提唱されている（例えば、非特許文献1参照）。化学量論組成のLTあるいはLN単結晶はTSFZ（Travelling Solvent Floating Zone）法により得られているが、大型化の点ではチョクラルスキー法（以下Cz（Czochralski）法）が有利であることは言うまでもない。

30

【0003】

しかしながら、化学量論組成のLT（ $\text{Li}:\text{Ta}=1:1$ ）あるいはLN（ $\text{Li}:\text{Nb}=1:1$ ）の単結晶を引き上げるには、図3に示すタンタル酸リチウムの相図から分かるように、融液組成が60mol% LiO_2 付近であることが必要である。つまり、図3において、調和溶解が発生し易い組成は、 LiO_2 の組成が48mol%程度であり、50mol%以下であるので、最初から $\text{Li}:\text{Ta}$ が1:1の組成とすると、 Li の比率が低い単結晶が育成されてしまう。これを是正すべく、最初の組成で LiO_2 の組成を60mol%程度に高めておくと、最初は $\text{Li}:\text{Ta}=1:1$ の化学量論組成のLTを得ることができる。しかしながら、 LiO_2 の融液が60mol% LiO_2 のとき、従来のCz法では結晶組成が最初は50mol% LiO_2 であるが、引き上げるにつれて融液組成が変動して Li 過剰となり、ついにはLTでは LiTaO_3 以外の Li_3TaO_4 の相あるいはLNでは LiNbO_3 以外の Li_3NbO_4 の相が析出し、均一組成の化学量論組成の単結晶は得られない。このように、従来法では固液の組成が一致する調和組成以外の融液組成からの均質な単結晶育成は困難であっ

40

50

た。

【 0 0 0 4 】

上記の課題を解決するため、例えば、ルツボ内に筒状の隔壁を設け、この隔壁の上端はルツボより高い位置に設定され、下端に融液の流通口を有する形態とし、隔壁内で引き上げられる単結晶と同重量、同組成の原料を該隔壁の外側より連続的に供給し、ルツボ内の融液量および液組成を一定に保ちながら、単結晶を引き上げる方法（以下、二重ルツボ法）が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 5 】

また、電気炉内に原料を溶かすためのルツボを配置してこれを当該原料の融点以上の温度に保ち、ルツボの底部に形成された細孔から漏れ出た原料融液に種子結晶の上端部を接触させた状態で種子結晶を回転させながら引き下げることによって結晶を成長させる単結晶製造装置において、前記ルツボ内に上方から粉末原料を投入する粉末原料供給手段と、この粉末原料供給手段からの粉末原料を受け、融解させてから前記ルツボの液溜部に導くプリメルトプレートとを備えた単結晶製造方法（以下、引き下げ法）も提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開平 4 - 3 0 0 2 8 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特許第 3 5 2 7 2 0 3 号 公 報

20

【 非特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 北村健二ほか、第8回人口鉱物工学会予稿集p16,1990

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、上述の特許文献 1 に記載の二重ルツボ法では、確かに隔壁の外側より連続的に供給する原料の組成と、引き上げる単結晶の組成を一致させることが可能であり、ルツボの寸法を大きくすることで大口径化も可能であるが、本発明者が特許文献 1 に記載の方法を実施したところ、従来の Cz 法で育成される成長速度よりも数分の一、あるいは数十分の一に低速としないと、原料組成と引き上げる単結晶の組成が一致せず、極端に生産性が低下するという問題があった。これはルツボ内で一定に保つ融液量が成長させる単結晶の量よりも多いため、原料を連続的に供給したルツボ内の液組成が均一となるには相当の拡散時間を要するためと考えられる。また、Cz 法では引き上げる単結晶の直径以上のサイズのルツボが必要であり、二重ルツボ法ではさらにルツボと同材質の隔壁が必要となる。一般的にルツボの材質には白金やイリジウムなどの高価な貴金属が用いられ、二重ルツボ法では多量の貴金属を使用するため、経済的にも大きな負担となるという課題があった。

30

【 0 0 0 9 】

一方、特許文献 2 に記載されているような引き下げ法では、成長させる結晶直径に対応したサイズの貴金属ルツボあるいは板を使用するため、Cz 法に比べ高価な貴金属の使用量を少なくできる利点があり、また原料の連続供給装置を備えた構成では、従来の Cz 法と同等の成長速度で、結晶組成が均一でかつ長尺な結晶が得られる。しかしながら、引き下げ法は原料融液を貴金属板と成長した結晶の表面張力で保持するため、原料融液の重量が表面張力を超えた場合、融液が結晶側面に垂れ落ちてしまい、クラックや多結晶化を引き起こすため、結晶の大口径化が困難であるという課題があった。また、成長中の温度勾配が小さくなると原料融液の表面張力が小さくなり、原料融液が垂れ落ちるため、通常は Cz 法よりも温度勾配を大きくする必要があり、クラックや結晶性の悪化を招くという課題もあった。

40

【 0 0 1 0 】

50

本発明は、かかる問題点を解決するためになされた発明であり、より具体的には、固液の組成が一致する調和組成以外の融液組成からの均質な単結晶育成において、結晶育成速度が高く生産性に優れ、かつ育成時の融液組成を均一にし、これを容易に制御することが可能なゾーンメルティング法による単結晶製造装置及び単結晶製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するため、本発明の一態様に係る単結晶製造装置は、原料を保持可能なルツボと、

該ルツボを引き下げ可能に支持する引き下げ装置と、

前記ルツボ内に粉末原料を供給可能な粉末原料供給手段と、

前記ルツボ内であって、前記ルツボの底面よりも上方に保持されたヒーターと、を有する。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、固液の組成が一致する調和組成以外の融液組成からの均質な単結晶育成において、結晶育成速度が高く生産性に優れ、かつ育成時の融液組成を均一にし、これを容易に制御することが可能な単結晶製造装置を提供できる。また、この装置を使用することで高品質の単結晶を製造することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の単結晶製造装置におけるシーディング時の構成を説明する概略断面図である。

【図2】本発明の単結晶製造装置の引き下げ時の動作を説明するための概略断面図である。

【図3】ニオブ酸リチウムの相図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、ゾーンメルティング法による単結晶製造装置及び単結晶製造方法である。ゾーンメルティング法は、原料を部分的に加熱して溶融させ、次いで加熱する箇所を移動させ、溶融している部分（ゾーン）を順次反対側の端まで動かす。溶融した部分は加熱する箇所が移動することにより冷却され再度固体化させ単結晶を作製する方法である。

30

【0015】

以下、図面を参照して、本発明を実施するための形態の説明を行う。

【0016】

以下、本発明の単結晶製造装置の一実施形態について、ニオブ酸リチウム単結晶を成長させる例を挙げ、図1乃至図3を用いて説明する。

【0017】

図1は、本発明の単結晶製造装置におけるシーディング時の構成を説明する概略断面図である。図2は、本発明の単結晶製造装置の引き下げ時の動作を説明するための概略断面図である。図3は、ニオブ酸リチウムの相図である。本実施形態に係る単結晶製造装置は、ルツボ10と、ルツボ台20と、回転引き下げ装置30と、抵抗加熱ヒーター40と、導線50と、支持碍子60と、電源70と、補助ヒーター80と、炉体90と、追加粉末原料供給部100とを有する。本実施形態に係る単結晶製造装置は、筒状の炉体90内において、下側の領域に配置したルツボ台20の上に白金製のルツボ10を設置して構成される。ルツボ台20は、回転引き下げ装置30に連結された軸31に連結支持される。ルツボ台20は、ルツボ台20の下側に配置した回転引き下げ装置30により、ルツボ台20及びこれに載置したルツボ10を上下に昇降及び回転させることができる。なお、ルツボ台20は必須ではなく、回転引き下げ装置30の軸31が直接的にルツボ10を支持する構成であってもよいし、ルツボ台20を回転引き下げ装置30の一部と捉えてもよい。い

40

50

ずれの場合であっても、回転引き下げ装置 30 は、ルツボ 10 を引き下げ可能に支持する。

【0018】

ルツボ 10 内の底面よりも上方には、抵抗加熱ヒーター 40 が配置される。抵抗加熱ヒーター 40 は、導線 50 に連結され、上方から吊下げ支持されている。導線 50 は、炉体 90 内の上面に取り付けられた支持碍子 60 により支持されている。導線 50 は、電源 70 に接続されている。

【0019】

炉体 90 内の外側の領域には、ルツボ 10 を取り囲むように補助ヒーター 80 を配置する。また、炉体 90 及び補助ヒーター 80 からの熱を断熱するため、その周りに図示しない断熱材を設置してもよい。上述のように、炉体 90 の周囲に、抵抗加熱ヒーター 40 及び補助ヒーター 80 へ電力を供給する電源 70 がある。

【0020】

炉体 90 の上方、つまりルツボ 10 よりも上方には、追加粉末原料供給部 100 が設けられる。追加粉末原料供給部 100 は、単結晶を育成しながら粉末原料 130 をルツボ 10 の上方から供給するための追加粉末原料供給手段である。追加粉末原料供給部 100 は、追加粉末原料容器 101 と、粉末原料供給調整部 102 と、供給管 103 とを備える。また、供給管 103 の先端には、追加粉末原料供給口 103a が設けられる。追加原料容器 101 及び粉末原料供給調整部 102 が炉体 90 よりも上方に設けられ、粉末原料供給調整部 102 の下端から下方に延びた供給管 103 は、炉体 90 を貫通し、炉体 90 内のルツボ 10 の上方に追加粉末原料供給口 103a を有する。

【0021】

単結晶製造を行う際には、ルツボ 10 の底面には、ニオブ酸リチウムの種結晶 110 が設置され、種結晶 110 の上方近傍に白金製の抵抗加熱ヒーター 40 が配置され、抵抗加熱ヒーター 40 の上方にはニオブ酸リチウムの初期粉末原料 120 が充填される。そして、単結晶の製造中には、炉体 90 の上方の追加原料容器 101 に投入されて蓄積された追加粉末原料 130 が、追加粉末原料供給口 103a からルツボ 10 内に供給される。

【0022】

以下、個々に説明する。

【0023】

炉体 90 は、筒状の形状を有し、その内側にルツボ 10 が配置される。炉体 90 内の雰囲気は大気であってもよいし、必要に応じて、不活性ガス等を供給してもよい。また、ルツボ 10 の周囲は、気体状態とするのではなく、断熱材等を充填してもよい。

【0024】

ルツボ 10 は、結晶の原料を内部に保持可能な容器であり、例えば、円柱形状を有し、下側に種結晶 110、その上側に単結晶となる初期粉末原料 120 を収容する。ルツボ径は、そのまま製造される単結晶の大きさになる。ルツボ 10 の材質は、単結晶の融点より高くかつ含有成分が溶け出さない材質であればよい。例えば、単結晶が LiT であればイリジウム、LN であれば白金等が選択される。

【0025】

抵抗加熱ヒーター 40 は、ルツボ 10 内の種結晶 110 より上側に位置するように配置される。シーディング時は、種結晶 110 よりも 0 mm ~ 5 mm 上側に配置する。その後、ルツボ 10 は結晶の成長とともに下降する。抵抗加熱ヒーター 40 は炉体 90 に固定されているため、ルツボ 10 及びルツボ台 20 が下降しても、抵抗加熱ヒーター 40 の位置は維持される。抵抗加熱ヒーター 40 の材料は、初期粉末原料 120 よりも融点が高く、また初期粉末原料 120 と反応せず、電気を導通させることで原料融点以上に発熱できる材料であればよい。例えば白金、白金ロジウム合金、あるいはイリジウムのいずれかが選択される。

【0026】

抵抗加熱ヒーター 40 の形状は、特に限定されないが、ルツボ 10 の面積の半分以上を

10

20

30

40

50

覆う平板形状を有することが好ましい。図 2 に示されるように、抵抗加熱ヒーター 40 の周囲の初期粉末原料 120 を溶融した溶融帯 125 が、ルツボ 10 の内周面に沿った円柱状に形成されることが好ましいため、ルツボ 10 の内周面まで溶融帯 125 の外側部分が到達するように、抵抗加熱ヒーター 40 は、ルツボ 10 の底面の面積の半分以上を覆う平面面積を有することが好ましい。また、そのような円柱状の溶融帯 125 を形成するためには、抵抗加熱ヒーター 40 は、平面的に均一に広がっていると同時に、厚さも均一であることが好ましいので、抵抗加熱ヒーター 40 は、平板形状を有することが好ましい。更に、抵抗加熱ヒーター 40 は、円形またはドーナツ形状の平板形状であることが好ましい。ルツボ 10 が円筒形状であるため、ルツボ 10 の中心軸に関して対称な形状を有しつつ、上下方向の溶融原料の流通を可能とすることができからである。また、加熱により粉末原料 120 が溶融して発生した融液内が均一となるように、貫通孔を設けてもよい。結晶育成時、融液面を均一にすることが重要であり、結晶形状に近い形状が好ましい。なお、抵抗加熱ヒーター 40 が、貫通孔を有しない円形に構成される場合には、抵抗加熱ヒーター 40 は、ルツボ 10 の内径よりは小さい直径を有する。融液の流通を可能とするため、外周部に隙間を設ける必要があるからである。

【0027】

抵抗加熱ヒーター 40 は、種々の方法により支持されてよいが、例えば、導線 50 により上方から吊下げ支持されてもよい。これにより、ルツボ 10 内の形状に変化を加えることなく、また融液の流れを妨げることなく抵抗加熱ヒーター 40 を支持することができる。このように、導線 50 は、抵抗加熱ヒーター 40 に電力を供給するとともに、抵抗加熱ヒーター 40 を物理的に支持する役割も果たす。

【0028】

また、電源 70 と抵抗加熱ヒーター 40 とを結ぶ導線 50 のうち、原料 120 と接する箇所の材質は、原料 120 よりも融点が高く、また原料 120 と反応せず、電気を導通させることができる材質であれば良い。例えば白金、白金ロジウム合金、あるいはイリジウムのいずれかが選択される。また、抵抗加熱ヒーター 40 は、ルツボ 10 の上方で導線 50 の一部がセラミック製の支持碍子 60 により被覆され、この支持碍子 60 を炉体 90 に取付けることにより固定されている。補助ヒーター 80 は、炉体 90 内の外側の領域でルツボ 10 が配置された高さ付近に配置する。補助ヒーター 80 はルツボ 10 の全体を加熱するヒーターであり、補助ヒーター 80 だけでは、ルツボ 10 内の粉末原料 120 を溶かすまでには至らなく、これに抵抗加熱ヒーター 40 を加えることで、抵抗加熱ヒーター 40 の周辺の粉体原料 120 が融解するように出力が設定される。例えば、単結晶が LT であれば補助ヒーター 80 の温度は 1400 ~ 1600 とし、LN であれば 1000 ~ 1200 とする。

【0029】

回転引下げ装置 30 は、ルツボ 10 の下方に配置する。回転引下げ装置 30 は、結晶の成長に従い、ルツボ 10 及びルツボ台 20 を回転させながら徐々に下側に下降させる。ルツボ 10 の回転はゼロでも良いが、回転させることで主に抵抗加熱ヒーター 40 で形成される結晶成長界面近傍の温度分布を均一化する効果があるため、好ましくは 1rpm ~ 20rpm の範囲で回転させた方が好ましい。しかしながら、回転させながらルツボ台 20 を引き下げることは必須ではなく、よって、回転引き下げを行わない場合には、回転引き下げ装置 30 は、回転機能を有しない引き下げ装置 30 として構成されてもよい。

【0030】

回転引き下げ装置 30 は、例えば、回転機構であるモータと軸 30 とを有し、軸 30 を回転させながらルツボ台 20 を引き下げるように構成されてもよい。

【0031】

炉体 90 の上方には、追加粉末原料供給部 100 が配置される。追加粉末原料供給部 100 は、追加粉末原料 130 を保持する追加粉末原料容器 101 と、その下側に設置し、追加粉末原料を、結晶を成長させる量を連続的にまたは一定の間隔で炉体内のルツボ 10 に供給する粉末原料供給調整部 102 と、追加粉末原料 130 を供給する供給管 103 と

で構成される。粉末原料供給調整部 102 は、例えば、開閉する弁のようか構造を有し、開口量、開口時間等で追加粉末原料 130 の供給量、供給タイミング等を調整する。なお、粉末原料供給調整部 102 を含めた単結晶製造の全体を制御する制御手段が必要に応じて設けられてもよい（図示せず）。上述のように、供給管 103 は炉体 90 を貫通するように設けられ、追加粉末原料供給口 103a が炉体 90 内のルツボ 10 の上方に配置される。なお、追加粉末原料 130 の供給方式については、従来方法を用いて適量を精度よく供給すれば十分である。

【0032】

次に、単結晶の製造方法を説明する。

【0033】

本発明の実施形態に係る単結晶製造方法により育成する単結晶は、酸化物単結晶である。酸化物単結晶としては、例えば、LN, LT, YAG などが挙げられる。本発明の実施形態に係る単結晶製造方法は、特に、化学量論組成で例えば、LT で Li : Ta が 1 : 1、LN で Li : Nb が 1 : 1 である単結晶の育成に適している。以下の説明においては、LN の単結晶で、化学量論組成である Li : Nb が 1 : 1 の場合の単結晶の育成の実施形態について説明する。

【0034】

まず、図 1 に示されるように、ルツボ 10 の底面にニオブ酸リチウムの種結晶 110 を配置する。種結晶 110 の厚みは 20 mm 以上が好ましいが、何ら限定されるものではない。その上に、ニオブ酸リチウムの 60 mol % LiO_2 組成の初期粉末原料 120 を充填する。60 mol % LiO_2 組成の初期粉末原料 120 としたのは、図 3 に示した相図から判るように、成長開始の段階から 50 mol % LiO_2 組成の単結晶を析出させるためである。即ち、最初に LiO_2 の組成比を高めておき、図 3 に示した 48 mol % LiO_2 の調和溶融組成よりも、 LiO_2 の組成が高くなり、50 mol % LiO_2 組成で単結晶が生成されるようにする。

【0035】

この時、抵抗加熱ヒーター 40 が種結晶 110 の上方近傍の所定位置、例えば、種結晶 110 の上面より 0 mm ~ 5 mm の範囲内となるようにルツボ 10 及びルツボ台 20 の位置を設定することが好ましい。なお、抵抗加熱ヒーター 40 の位置は、上記の範囲に限られず、用途に応じて適切な位置とすることができる。

【0036】

なお、抵抗加熱ヒーター 40 は吊下げ支持されているので、種結晶 110 をルツボ 10 の底面上に設置する際には、ルツボ 10 よりも上方に持ち上げ、種結晶 110 をルツボ 10 内に設置してからルツボ 10 内に配置し、その状態で、粉末原料 120 をルツボ 10 内に供給すればよい。

【0037】

その後、補助ヒーター 80 を通電し、炉体 90 の全体を加熱する。この時の種結晶 110 の周辺の温度は、融点 - 100 程度に設定する。

【0038】

次に、抵抗加熱ヒーター 40 を通電し、抵抗加熱ヒーター 40 の周辺の種結晶 110 の上面の一部と初期粉末原料 120 すべてが融解し溶融帯 125 を形成する。好ましくは、溶融帯 125 の高さが 10 mm 程度になるように初期粉末原料の量及び抵抗加熱ヒーター 40 の出力を調整する。なお、補助ヒーター 80 と抵抗加熱ヒーター 40 は同時に通電してもよい。

【0039】

抵抗加熱ヒーター 40 と補助ヒーター 80 の発熱量を一定としながら、図 2 に示すように回転引き下げ装置 30 を用いてルツボ台 20 及びルツボ 10 を徐々に引き下げていくと、下降により溶融帯 120 の下部が冷却されて融点温度よりも下がり、種結晶 110 の上面に単結晶 140 が成長を開始する。同時に追加粉末原料供給部 100 を用いてニオブ酸リチウムの 50 mol % LiO_2 組成の追加粉末原料 130 をルツボ 10 内に供給する。追加粉末原

10

20

30

40

50

料 1 3 0 を 50mol%LiO₂組成にしたのは種結晶から成長する結晶の組成を 50mol%LiO₂で一定に保つためである。つまり、この場合には、育成された単結晶が化学量論組成に従っているため、不足した粉末原料を、そのままの比率で補充すればよい。よって、Li : Nb が 1 : 1 となるように、50mol%LiO₂組成の追加粉末原料 1 3 0 を供給すればよい。

【 0 0 4 0 】

抵抗加熱ヒーター 4 0 は炉体 9 0 に保持されているため、ルツボ 1 0 が降下した分、それと同時に粉末原料 1 2 0 の一部も融解することで、溶融帯 1 2 5 の幅はほぼ一定に保たれながら、単結晶 1 4 0 が成長する。下降の速度は、例えば、1 ~ 1 0 mm / 時の範囲に設定する。ルツボ 1 0 の下降速度が 1 0 mm / 時より速いと、種結晶 1 1 0 上に単結晶 1 4 0 が育成せず、種結晶 1 1 0 と分離して多結晶化してしまう。下降速度が 1 mm / 時より遅いと、単結晶 1 4 0 は成長するものの生産性が低くなる。好ましくは、ルツボ 1 0 及びルツボ台 2 0 の下降速度は、5 mm / 時程度である。

10

【 0 0 4 1 】

また、結晶育成時の温度勾配は、抵抗加熱ヒーター 4 0 が高く、その上下は低くなるように設定する。このように、常に同一の温度勾配のもと、溶融帯を少量かつ組成一定に保ちながら単結晶 1 4 0 を成長させることができるため、追加粉末原料 1 3 0 と同じ 50mol%LiO₂組成の単結晶 1 4 0 を成長させることが可能となり、成長速度を速めることができる。また、溶融帯 1 2 5 の位置はほぼ抵抗加熱ヒーター 4 0 の位置付近となるため、結晶成長の終点の位置も把握することが可能となり、無駄な成長時間を省くことが可能となる。

20

【 0 0 4 2 】

追加粉末原料 1 3 0 をすべて供給し、溶融、結晶育成し、その後ルツボ 1 0 、炉体 9 0 を冷却し単結晶 1 4 0 の育成が完了する。

【 0 0 4 3 】

本発明の実施形態に係る単結晶製造装置のルツボ 1 0 は、上述のように育成した単結晶 1 4 0 と同じ形状になる。例えば、ルツボ 1 0 の内直径が 1 0 0 mm の場合は、単結晶 1 4 0 の直径は 1 0 0 mm 程度のものが得られる。これに対して Cz 法で引き上げた単結晶用のルツボは、単結晶が同程度の大きさであれば、内直径が約 1 5 0 mm となり、ルツボのコストを 1 / 2 程度引き下げることが可能となる。

【 0 0 4 4 】

本発明の単結晶製造方法によれば、予め設置された抵抗加熱ヒーター 4 0 とルツボ 1 0 および種結晶 1 1 0 の相対位置を事前に計測しておくことで、加熱により形成された溶融帯 1 2 5 の位置を把握することが可能となり、VB法において課題となったシーディング時の種結晶の全融解や種結晶が融けずに成長してしまうなどの不具合を回避することができる。また、抵抗加熱ヒーター 4 0 と補助ヒーター 8 0 の加熱温度を適正とすることで、溶融帯 1 2 5 は抵抗加熱ヒーター 4 0 の周辺のみ形成され、回転引上げ装置 3 0 を用いてルツボ 1 0 を引き下げることで成長速度の制御が容易となる。また、成長結晶 1 4 0 はルツボ 1 0 内で成長することで、PD法で課題となったような溶融帯 1 2 5 が垂れ落ちるようなことは発生しないため、温度勾配を小さくすることが可能で結晶性の良い大口径の結晶成長が可能となる。加えて、本発明の実施形態で使用する貴金属は、ルツボ 1 0 と抵抗加熱ヒーター 4 0 のみであり、同じサイズの単結晶 1 4 0 を成長させるにあたって使用するルツボ 1 0 のサイズは、Cz法よりも小さいため使用する貴金属の量は少量となりコスト的に有利である。

30

40

【実施例】

【 0 0 4 5 】

LN単結晶を育成する単結晶製造装置の実施例について以下説明する。

【 0 0 4 6 】

LN単結晶を育成する単結晶製造装置は、SUS製の円筒状の炉体内に、2 インチ径、高さ 3 0 0 mm の白金製のルツボをルツボ台の上に配置した。ルツボ内には炉体より固定した抵抗加熱ヒーターを配置した。炉体内の外側のルツボが配置された高さの近辺には補助ヒーターを配置した。炉体およびヒーターを取り囲むように断熱材を配置した。また、

50

ルツボの下側には回転引き下げ装置を設置した。各ヒーター装置には電力を供給する電源を設置した。

【0047】

次に、実施例1として、上述の単結晶製造装置を使用して、LN単結晶を育成した。

【0048】

まず、ルツボ内には、ルツボ底面に2インチ径、厚さ20mmのニオブ酸リチウムの種結晶を入れ、次にニオブ酸リチウムの初期粉末原料をルツボ高さ20mmまで充填した。この時、同時に抵抗加熱ヒーターを種結晶上面より2mmになるようにルツボ位置を調整した。補助ヒーターに通電し炉体を加熱し、融点より100 低い1150 とした。その後、抵抗加熱ヒーターも通電し抵抗加熱ヒーターによる加熱も行った。これにより、抵抗加熱ヒーター付近の粉末原料および種結晶が溶け出し、溶融帯10mmが形成された。その後、ルツボを回転引き下げ装置により、5mm/時の速度で下降させた。同時に、粉末原料供給装置よりニオブ酸リチウムの50mol%LiO₂組成の追加粉末原料を1.2g/min定期的に供給した。これにより、種結晶の表面に単結晶が成長を開始した。その後も継続することにより250mm単結晶を育成した。

10

【0049】

その後、炉体を冷却し、成長した単結晶をルツボより取り外し、単結晶を得た。この単結晶の組成を確認した所、ほぼNb:Liが1:1の組成であることが確認できた。

【0050】

次に、実施例2としてタンタル酸リチウム単結晶の育成を行った。粉末原料をニオブ酸リチウムからタンタル酸リチウムに変更し、種結晶もタンタル酸リチウムを使用した。初期粉末原料はタンタル酸リチウムの60mol%LiO₂組成とした。追加粉末原料はタンタル酸リチウムの50mol%LiO₂組成とした。補助ヒーターは、融点より100 低い1550 とした。その他は、ニオブ酸リチウムの単結晶育成と同様とした。これにより、タンタル酸リチウムの単結晶を得た。この単結晶の組成を確認した所、ほぼTa:Liが1:1の組成であることが確認できた。

20

【0051】

このように、本発明の実施形態及び実施例に係る単結晶製造装置及び単結晶製造方法によれば、予め設置された抵抗加熱ヒーター40とルツボ10および種結晶110の相対位置を事前に計測しておくことで、加熱により形成された溶融帯125の位置を把握することが可能となり、シーディング時の種結晶110の全融解や種結晶110が融けずに成長してしまうなどの不具合を回避することができる。また、抵抗加熱ヒーター40と補助ヒーター80の加熱温度を適正とすることで、溶融帯125は抵抗加熱ヒーター40の周辺のみ形成され、溶融帯125を少量かつ組成均一とすることが可能となり、二重ルツボ法で見られたような溶融帯の量が多いことに起因する融液組成の不均一を回避することができ、成長速度を速め、生産性を高めることが可能となる。また、成長結晶140はルツボ10内で成長することで、引き下げ法で課題となったような溶融帯125が垂れ落ちるようなことは発生しないため、温度勾配を小さくすることが可能で、クラックが無く結晶性の良い大口径の結晶成長が可能となる。加えて、本発明の実施形態及び実施例に係る単結晶製造装置及び単結晶製造方法で使用する貴金属はルツボ10と抵抗加熱ヒーター40のみであり、同じサイズの単結晶140を成長させるにあたって使用するルツボ10のサイズは二重ルツボ法よりも小さいため、使用する貴金属の量は少量となりコスト的に有利である。

30

40

【0052】

以上、本発明の好ましい実施形態及び実施例について詳説したが、本発明は、上述した実施形態及び実施例に制限されることなく、本発明の範囲を逸脱することなく、上述した実施形態及び実施例に種々の変形及び置換を加えることができる。

【符号の説明】

【0053】

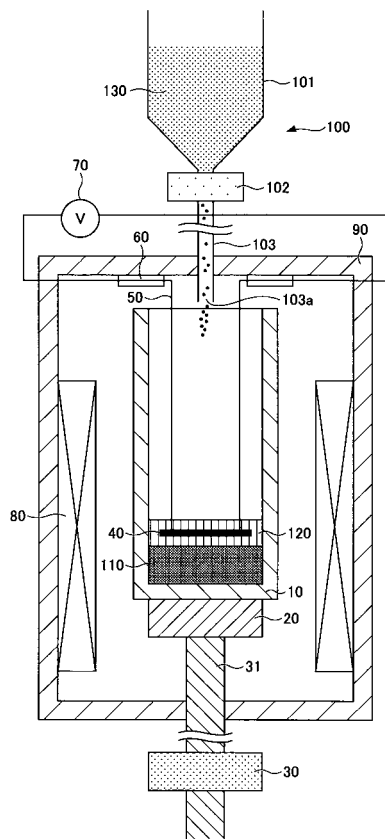
10 ルツボ

50

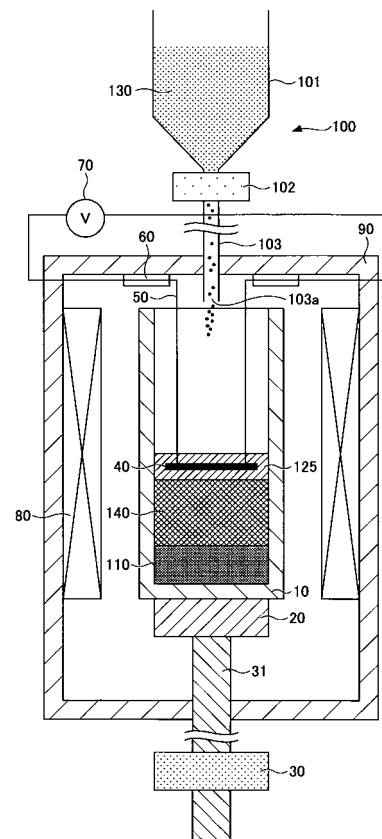
- 2 0 ルツボ台
- 3 0 回転引き下げ装置
- 4 0 抵抗加熱ヒーター
- 5 0 導線
- 6 0 支持碍子
- 7 0 電源
- 8 0 補助ヒーター
- 9 0 炉体
- 1 0 0 追加粉末原料供給部
- 1 0 1 追加粉末原料容器
- 1 0 2 粉末原料供給調整部
- 1 0 3 供給管
- 1 0 3 a 追加粉末原料供給口
- 1 1 0 種結晶
- 1 2 0 初期粉末原料
- 1 2 5 溶融帯
- 1 3 0 追加粉末原料
- 1 4 0 単結晶

10

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

