

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4622326号
(P4622326)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 O B 29/34 (2006.01)

C 3 O B 29/34 Z

C 3 O B 15/14 (2006.01)

C 3 O B 15/14

C 3 O B 15/22 (2006.01)

C 3 O B 15/22

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-174621 (P2004-174621)
 (22) 出願日 平成16年6月11日(2004.6.11)
 (65) 公開番号 特開2005-350316 (P2005-350316A)
 (43) 公開日 平成17年12月22日(2005.12.22)
 審査請求日 平成19年1月19日(2007.1.19)

(73) 特許権者 000004455
 日立化成工業株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100092657
 弁理士 寺崎 史朗
 (74) 代理人 100124062
 弁理士 三上 敬史
 (72) 発明者 碓井 達也
 茨城県ひたちなか市大字足崎字西原138
 〇番地1 日立化成工業株式会社 山崎事
 業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

るつば内における溶融された金属酸化物の融液から単結晶を引き上げる単結晶の製造方法において、

前記るつばの温度を前記るつば内の融液の温度よりも低くして前記融液の表面において中央部から周辺部に向かう前記融液の対流を起こし、前記融液の表面に浮上する不純物粒子を前記るつばの側壁に向かって移動させ、側壁に付着させる第一工程と、

前記第一工程の後に前記融液から単結晶を引き上げる引き上げ工程と、
 を備える単結晶の製造方法。

【請求項2】

前記るつばは発振機によって誘導加熱されるものであり、前記第一工程において、前記発振機の出力を1分間に5%以上の速度で低下させることにより前記るつばの温度を前記るつば内の融液の温度よりも低くする請求項1に記載の単結晶の製造方法。

【請求項3】

前記第一工程の前に、前記るつばの温度を前記るつば内の融液の温度よりも高くして前記融液の表面において周辺部から中央部に向かう前記融液の対流を起こす第二工程をさらに備える請求項1又は2に記載の単結晶の製造方法。

【請求項4】

前記第一工程の前に、前記るつばの温度を前記るつば内の融液の温度よりも高くして前記融液の表面において周辺部から中央部に向かう前記融液の対流を起こし、融液中を漂う

10

20

不純物粒子を、融液の表面における中央部に浮上している不純物粒子と接触させて凝集させる第二工程をさらに備える請求項 1 又は 2 に記載の単結晶の製造方法。

【請求項 5】

前記第一工程の後、前記引き上げ工程の前に、前記るつぼの温度を前記るつぼ内の融液の温度よりも高くして前記融液の表面において周辺部から中央部に向かう前記融液の対流を起こす第三工程をさらに備える請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の単結晶の製造方法。

【請求項 6】

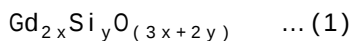
前記金属酸化物が、珪酸ランタノイドである請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の単結晶の製造方法。

【請求項 7】

前記金属酸化物が、セリウムが添加された珪酸ガドリニウムである請求項 6 に記載の単結晶の製造方法。

【請求項 8】

前記金属酸化物が下記一般式 (1) で表される化学組成を有し、かつ、下記式 (2) から (4) で表される条件を同時に満たしている請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の単結晶の製造方法。



$$0.9 \leq x \leq 1.1 \quad \dots (2)$$

$$0.9 \leq y \leq 2.1 \quad \dots (3)$$

$$4.5 \leq (3x+2y) \leq 7.5 \quad \dots (4)$$

[ただし、x及びyはそれぞれ前記式(1)から(4)で表される条件を同時に満たす数値を示す。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チョクラルスキー法による金属酸化物の単結晶の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属酸化物、特にセリウムが添加された珪酸ガドリニウムは、無機シンチレータとしてきわめて有用なものである。

【0003】

セリウムが添加された珪酸ガドリニウム単結晶は、イリジウムのような高融点金属製るつぼ内に原料を入れ、このるつぼの誘導加熱により原料を溶解して融液とし、種結晶を用いて融液から単結晶を引き上げるチョクラルスキー法（引上法）により製造されるのが一般的である。

【0004】

金属製のるつぼを高周波誘導加熱してるつぼ内の原料を融解すると、融液の表面において中央部からの熱輻射がるつぼの側壁に近い周辺部からの熱輻射に比べて大きいため、中央部の温度が周辺部に比べて低くなり、融液表面において周辺部から中央部に向かう融液の対流がおこる。

【0005】

一方、このような融液の表面にはるつぼに由来する不純物粒子が浮上する場合が多い。具体的には、るつぼの材料はガドリニウム酸化物の融液に対して溶解度が小さいので、るつぼから発生したるつぼ材料微粒子は融液の対流に沿って融液中を漂ったり浮上したりする。そして、これらのるつぼ材料微粒子は互いに凝集して凝集体となり、この凝集体は特に液面が乱されなければ再び融液中に再分散せずに凝集体のまま融液の表面に浮上し続けることが多い。ここで、るつぼ材料微粒子は融液の対流が集中する融液表面の中央部付近で互いに凝集して凝集体となることが多い。また、融液の表面に凝集体が存在すると融液中に漂う他のるつぼ材料微粒子を集めてさらに凝集が進みやすい。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

そして、表面にるつぼ材料微粒子の凝集体等の不純物粒子が浮上している融液にセリウムが添加された珪酸ガドリニウム種結晶を接触させ、単結晶の引き上げを開始すると、成長した結晶体のまわりに不純物粒子が少しずつ付着する。さらに、そのまま引き上げ続けると、不純物粒子が付着した部分から結晶体がポリ結晶になることが観察される。したがって、融液から単結晶を引き上げる場合には、融液表面に漂う不純物粒子を除去する必要がある。

【 0 0 0 7 】

そして、例えば、特許文献 1 には、チョクラルスキー法によるガドリニウム・ガリウム・ガーネット単結晶の製造において、育成初期段階において融液中の不純物粒子を凝集させた後、さらに、この凝集体を種結晶直下の表面上に付着させた後に通常の育成を行う方法が開示されている。また、特許文献 2 には、チョクラルスキー法によるガドリニウム・ガリウム・ガーネット単結晶の製造において、高融点物質を融液表面に接触させることにより融液表面に浮いた不純物粒子をこの高融点物質に付着させ、融液から不純物粒子を除去した後に通常の単結晶の引き上げを行うことを述べている。

【特許文献 1】特開昭 5 1 - 4 3 4 0 0 号公報

【特許文献 2】特開昭 5 1 - 4 3 3 9 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、本発明者らが検討したところ、特許文献 1 の技術をセリウム賦活珪酸ガドリニウム単結晶の製造に適用すると、ポリ結晶ができてしまい単結晶が得られなかった。また、特許文献 2 の技術を適用すると、炉のチャンバーを開けてしまうので炉内の窒素雰囲気と温度勾配が崩れ、単結晶の性能が低下してしまうという不具合が生じる事が判明した。

【 0 0 0 9 】

本発明は、融液の表面に浮上した不純物粒子を好適に除去することが可能な単結晶の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明に係る単結晶の製造方法は、るつぼ内における溶融された金属酸化物の融液から単結晶を引き上げる単結晶の製造方法において、るつぼの温度をるつぼ内の融液の温度よりも低くして融液の表面において中央部から周辺部に向かう前記融液の対流を起こす第一工程と、第一工程の後に融液から単結晶を引き上げる引き上げ工程と、を備える。

【 0 0 1 1 】

これによれば、第一工程において、融液の表面に中央部から周辺部に向かう融液の対流が形成される。したがって、融液の表面に浮上した不純物粒子が、るつぼの側壁に向かって移動し、さらに、るつぼの側壁に付着する。したがって、融液表面に浮上した不純物粒子が融液の表面から除去されるので、次の引き上げ工程において、融液から引き上げた結晶体にこれらの不純物粒子が付着しにくくなり、高品質の単結晶を得ることができる。

【 0 0 1 2 】

ここで、不純物粒子としては、例えば、るつぼ材料微粒子の凝集体等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

また、るつぼは発振機によって誘導加熱されるものであり、第一工程において発振機の出力を1分間に 5 % 以上の速度で低下させることによりるつぼの温度をるつぼ内の融液の温度よりも低くさせることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

これによれば、るつぼが十分に急激に冷却されるので、融液表面において中央部から周辺部に向かう融液の対流が好適に発生する。

【 0 0 1 5 】

また、第一工程の前に、るつぼの温度をるつぼ内の融液の温度よりも高くして融液の表面において周辺部から中央部に向かう融液の対流を起こす第二工程をさらに備えることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

これによれば、第二工程において、融液の表面において周辺部から中央部に向かう融液の対流が形成される。したがって、浮上せず融液中を漂う不純物粒子が、融液の表面における中央部に浮上している不純物粒子と接触してこれと効率よく凝集することができる。そして、このようにして凝集した不純物粒子が第一工程において融液の表面から除去されるので、単独では浮上しにくい不純物粒子を凝集体として融液から効率よく除去できより高品質の単結晶を得ることができる。

10

【 0 0 1 7 】

さらに、第一工程の後、引き上げ工程の前に、るつぼの温度をるつぼ内の融液の温度よりも高くして融液の表面において周辺部から中央部に向かう融液の対流を起こす第三工程をさらに備えることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

これによれば、浮上する不純物粒子が表面から除去された後の融液の対流を安定させることが容易であるので、より高品質の単結晶を得ることができる。

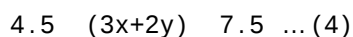
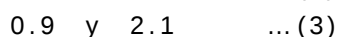
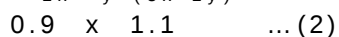
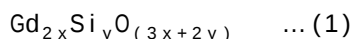
【 0 0 1 9 】

さらに、このような方法は、特に、金属酸化物としての珪酸ランタノイドに極めて好適に適用できる。なかでも、珪酸ランタノイドとしては、セリウムが添加された珪酸ガドリニウムが挙げられ、これは、無機シンチレータに対して好適である。

20

【 0 0 2 0 】

具体的には、珪酸ガドリニウムは、下記一般式(1)で表される化学組成を有し、かつ、下記式(2)から(4)で表される条件を同時に満たしていると好ましい。



[ただし、x及びyはそれぞれ前記式(1)から(4)で表される条件を同時に満たす数値を示す。]

30

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、融液の表面に浮上した不純物粒子を好適に除去することが可能な単結晶の製造方法が提供される。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】

【 0 0 2 2 】

以下、図面とともに本発明による単結晶の製造方法の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明においては同一要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明のものと必ずしも一致していない。

【 0 0 2 3 】

まず、本方法で用いる引き上げ装置 10 について図 1 を参照して説明する。

40

【 0 0 2 4 】

この引き上げ装置 10 は、耐火性を有し下端が閉じられた筒状の形状を有する有底容器 14 を有している。有底容器 14 の形状自体は公知のチョクラルスキー法に基づく単結晶製造に使用されるものと同様である。この有底容器 14 の外側には高周波誘導コイル 15 が巻回されている。

【 0 0 2 5 】

高周波誘導コイル 15 の両端には、所定の高周波の交流電力をこの高周波誘導コイル 15 に供給する発振器 20 が接続されている。

【 0 0 2 6 】

50

有底容器 14 の内部の底面上には、導電性のるつぼ 17 (例えば、Ir 等の高融点金属製のるつぼ) が配置されている。このるつぼ 17 は、有底筒状をなしており、また、高周波誘導加熱ヒータを兼ねている。そして、るつぼ 17 中に、単結晶の原料固体を投入し、高周波誘導コイル 15 に高周波誘導をかけると、るつぼ 17 が誘導加熱され、原料固体が融解して単結晶の構成材料からなる融液 18 が得られる。

【0027】

また、有底容器 14 の底部中央には容器支持棒 16 の先端が接続されている。この容器支持棒 16 を回転させることにより、るつぼ 17 を回転させることができる。

【0028】

次に、引き上げ装置 10 を用いたより具体的な製造方法について説明する。

10

【0029】

先ず、溶融工程では、るつぼ 17 中に単結晶の原料固体を投入し、発振器 20 からの出力を高周波誘導コイル 15 に供給し、るつぼ 17 に高周波誘導をかけてるつぼ 17 を加熱し、この熱によりるつぼ 17 内の単結晶の原料を溶解して融液 18 を得る。

【0030】

この溶融工程 (第二工程) では、原料を溶解するためるつぼ 17 の温度は融液 18 の温度より高く制御される。そうすると、融液 18 の表面において、るつぼ 17 の側壁 17s に近い周辺部 18a の温度が、熱輻射の大きな中央部 18b の温度よりも高くなるので、図 1 に示すように温度の高い周辺部 18a から中央部 18b に向かう融液の対流が形成される。

20

【0031】

これにより、融液 18 内に発生して漂うるつぼ材料微粒子 P1 の一部は、対流が集中する中央部 18b で互いに凝集して凝集体 P2 が形成する。凝集体 P2 は、融液 18 内に沈みにくく、融液 18 の表面に浮上し、対流によって中央部 18b に保持される。また、融液 18 内でもるつぼ材料微粒子 P1 同士が凝集して凝集体 P2 を形成しうるが、この凝集体 P2 も融液 18 表面の中央部 18b に保持される。さらに、融液 18 の表面の中央部 18b に保持された凝集体 P2 は、融液 18 内を漂って対流によって融液 18 の表面の中央部 18b に到達するるつぼ材料微粒子 P1 を取り込んでさらに凝集する。

【0032】

続いて、第一温度調節工程 (第一工程) では、発振器 20 からの出力を低下させて、るつぼ 17 の温度、特にるつぼ 17 の側壁 17s の温度を融液 18 の温度よりも所定温度下げる。るつぼ 17 の温度を十分に低下するためには、具体的には、第一温度調節工程では、発振器 20 から高周波誘導コイル 15 に与える出力を 1 分間に 5 % 以上の速度で低下させることが好ましい。

30

【0033】

これにより、融液 18 の表面において、図 2 に示すように、るつぼ 17 の側壁 17s に近い周辺部 18a よりも中央部 18b の方が温度が高くなるため、中央部 18b から周辺部 18a に向かう融液の対流が形成される。そうすると、融液 18 の表面の中央部 18b に保持されていた凝集体 P2 は、中央部 18b から周辺部 18a に移動し、さらに、るつぼ 17 の側壁 17s に付着して側壁 17s に保持される。

40

【0034】

第一温度調節工程は、凝集体 P2 が側壁 17s に付着して融液 18 の表面から凝集体 P2 が十分に除去されることが出来る程度の時間行えばよい。

【0035】

その後、第二温度調節工程 (第三工程) において、発振器 20 からの出力を再び増加させて、るつぼ 17 の温度が融液 18 の温度よりも所定温度高くなるようにする。これにより、融液 18 の表面において、るつぼ 17 の側壁 17s に近い周辺部 18a の温度が中央部 18b の温度よりも高くなるので、図 3 に示すように、再び周辺部 18a から中央部 18b に向かう融液 18 の対流が形成される。このとき、るつぼ材料微粒子 P1 の凝集体 P2 は、既にるつぼ 17 の側壁に付着しているので、融液 18 の表面の中央部 18b には不

50

純物粒子は殆ど存在しない。

【 0 0 3 6 】

次に、引き上げ工程では、図 3 に示すように、るつぼ 1 7 の上方から、種子結晶 2 を下部先端に固定した引き上げ棒 1 2 を融液 1 8 の表面の中央部 1 8 b から融液 1 8 中に投入し、次いで、引き上げ棒 1 2 を回転させつつ引き上げながら、円柱状の単結晶インゴット 1 を形成する。このときに、容器支持棒 1 6 を回転させることによりるつぼ 1 7 も回転させる。

【 0 0 3 7 】

次に、冷却工程では、引き上げ工程により得られた単結晶インゴット 1 を所定の速度で冷却する。

10

【 0 0 3 8 】

そして、切断工程において、単結晶インゴット 1 を所望の形状及び大きさに切り出し、単結晶板を得る。

【 0 0 3 9 】

このような単結晶の製造方法によれば、第一温度調節工程において、るつぼ 1 7 の温度をるつぼ 1 7 内の融液 1 8 の温度よりも低くすることにより、融液 1 8 の表面において中央部 1 8 b から周辺部 1 8 a に向かう融液 1 8 の対流を起こさせている。

【 0 0 4 0 】

したがって、融液 1 8 の表面に浮上した不純物粒子としての凝集体 P 2 が、るつぼ 1 7 の側壁 1 7 s に向かって移動し、さらに、るつぼ 1 7 の側壁 1 7 s に付着する。これにより、融液 1 8 の表面に浮上した凝集体 P 2 が融液 1 8 の表面から除去されることとなる。そして、その後、引き上げ工程を行うので、融液 1 8 から引き上げた結晶体に凝集体 P 2 やるつぼ材料微粒子 P 1 等の不純物粒子が付着しにくくなり、高品質の単結晶を得ることができる。

20

【 0 0 4 1 】

また、第一温度調節工程の前に、溶解工程において、るつぼ 1 7 の温度をるつぼ 1 7 内の融液 1 8 の温度よりも高くして融液 1 8 の表面において周辺部 1 8 a から中央部 1 8 b に向かう融液 1 8 の対流を起こしている。これにより、浮上せず融液 1 8 中を漂うるつぼ材料微粒子 P 1 が、融液 1 8 内を融液 1 8 の流れにしたがって移動し融液 1 8 の表面における中央部 1 8 b に浮上している凝集体 P 2 と接触してこれと効率よく凝集することができる。そして、このようにして凝集した凝集体 P 2 が融液の表面から除去されるので、融液 1 8 からるつぼ材料微粒子 P 1 を凝集体 P 2 として効率よく除去でき、引き上げ時の単結晶への不純物の付着がより起こりにくくなり、より一層高品質な単結晶を得ることができる。

30

【 0 0 4 2 】

さらに、第一温度調節工程の後、引き上げ工程の前に、るつぼ 1 7 の温度をるつぼ 1 7 内の融液 1 8 の温度よりも低くして、融液 1 8 の表面において周辺部 1 8 a から中央部 1 8 b に向かう融液 1 8 の対流を再び起こす第二温度調節工程をさらに備えている。

【 0 0 4 3 】

したがって、浮上した凝集体 P 2 が表面から除去された後の融液 1 8 の対流が安定するので、より高品質の単結晶を得ることができる。

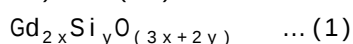
40

【 0 0 4 4 】

本実施形態に係る単結晶の製造方法は、種々の金属酸化物に適用可能であるが、珪酸ランタノイドに極めて好適に適用できる。珪酸ランタノイドとしては、例えば、セリウムが添加された珪酸ガドリニウムの単結晶が挙げられ、これは無機シンチレータとして好適である。

【 0 0 4 5 】

珪酸ガドリニウムの組成は、具体的には、下記一般式 (1) で表され、かつ、下記式 (2) から (4) で表される条件を同時に満たしていると好ましい。



50

0.9 x 1.1 ... (2)

0.9 y 2.1 ... (3)

4.5 (3x+2y) 7.5 ... (4)

ただし、x及びyはそれぞれ前記式(1)から(4)で表される条件を同時に満たす数値を示す。

以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0046】

(実施例1)

酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)を11.952g、酸化珪素(SiO_2)を1.991g、酸化セリウム(CeO_2)を57.04gそれぞれ秤量し混合して、プレスした。この原料をφ150mm×L150mmのイリジウム製るつぼに入れ、窒素雰囲気中で発振器からの高周波出力によりるつぼを誘導加熱し、原料を融解した。

10

るつぼ内で原料を完全に融解させたところ、融液表面において、周辺部から中央部へ向かう対流が観察され、融液表面にはイリジウム粒子の凝集体が浮いているのが見られた。

そこで、発振機の出力を1分間に5%の速度で低下させて温度を急激に下げた。その結果、融液表面において、中央部から周辺部へ向かう対流が観察され、凝集したイリジウム粒子の凝集体が対流に沿ってるつぼの側壁方向へ向かい、るつぼの側壁に付着した。

イリジウム粒子の凝集体がるつぼの側壁に完全に付着した後、発振機の出力を一分間に5%の速度で上昇させて、るつぼの温度を元の温度に上昇させ融液が周辺部から中心部へ対流するのを待った。

20

その後、セリウム賦活珪酸ガドリニウム種結晶を融液表面に接触させ、1~2mm/時間の速度で引き上げながら結晶を成長させた。種結晶は種付け時から25rpmで回転させ、40~60mm引き上げる際に結晶径をφ90まで広げて肩部を形成した。その後、直胴部を約230mm引き上げた後、結晶を切り離し約50時間かけて冷却を行い、セリウム賦活珪酸ガドリニウム単結晶を得ることができた。結晶成長の際には、融液の温度を適切に調整した。

【0047】

(比較例1)

融液の対流を逆向きにさせる操作を行わない以外は、実施例1と同様の条件で単結晶を引き上げた。結晶体を引き上げると、結晶体のまわりにはイリジウムと見られる微粒子が少しずつ付着した。そして、イリジウムが付着した部分はポリ結晶になることが観察された。

30

【産業上の利用可能性】

【0048】

本発明によれば、融液表面に浮上したイリジウム粒子の凝集体の不純物を極めて簡単な方法により、融液表面上から除去することができるので、単結晶の育成における工業的効果は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】図1は、本実施形態に係る単結晶の製造方法を説明する説明図である。

40

【図2】図2は、本実施形態に係る単結晶の製造方法を説明する図1に続く説明図である。

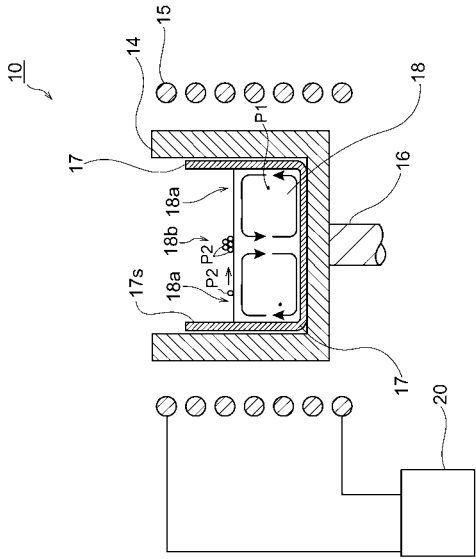
【図3】図3は、本実施形態に係る単結晶の製造方法を説明する図2に続く説明図である。

【符号の説明】

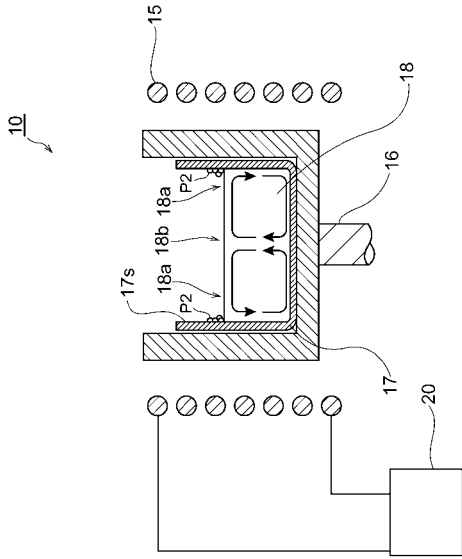
【0050】

1 ... 単結晶インゴット(単結晶)、17 ... るつぼ、18 ... 融液、18a ... 周辺部、18b ... 中央部、20 ... 発振器。

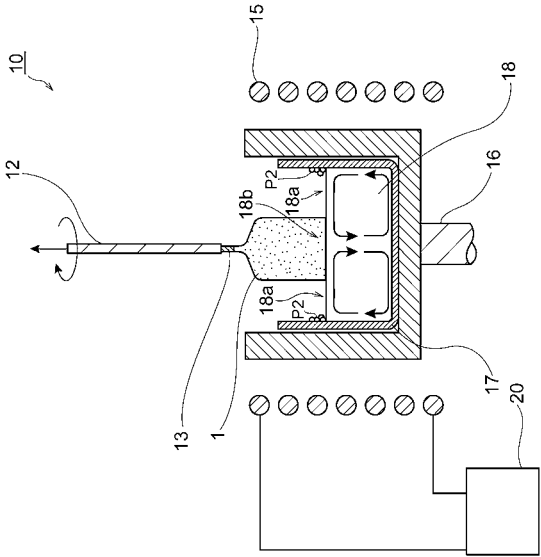
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 蔵重 和央

茨城県ひたちなか市大字足崎字西原 1 3 8 0 番地 1 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

(72)発明者 石橋 浩之

茨城県ひたちなか市大字足崎字西原 1 3 8 0 番地 1 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

(72)発明者 志村 直明

茨城県ひたちなか市大字足崎字西原 1 3 8 0 番地 1 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

審査官 伊藤 光貴

(56)参考文献 特開平 0 9 - 2 8 6 6 9 5 (J P , A)

特開平 0 7 - 2 6 7 7 7 3 (J P , A)

特開昭 6 2 - 2 8 8 1 9 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0