

(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2017-202955

(P2017-202955A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 29/30 (2006.01)	C30B 29/30	4G077
C30B 15/20 (2006.01)	C30B 15/20	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2016-95853 (P2016-95853)	(71) 出願人	000183303
(22) 出願日	平成28年5月12日 (2016.5.12)		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	100095223
			弁理士 上田 章三
		(74) 代理人	100085040
			弁理士 小泉 雅裕
		(72) 発明者	梶ヶ谷 富男
			東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友
			金属鉱山株式会社 青梅事業所内
		(72) 発明者	青木 克冬
			東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友
			金属鉱山株式会社 青梅事業所内
		Fターム(参考)	4G077 AA02 BC32 BC37 CF10 EA01
			EH07 HA11 PF53 PF55

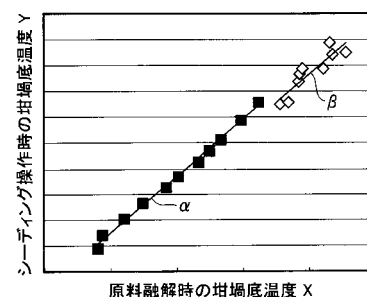
(54) 【発明の名称】 シーディング操作方法

(57) 【要約】

【課題】 タンタル酸リチウム (LT) およびニオブ酸リチウム (LN) 単結晶等を回転引き上げ法で育成する際、育成成功率の向上が図れるシーディング操作を提供する。

【解決手段】 同一炉体内の坩堝を用いて単結晶育成を複数回繰り返し、育成回毎に原料融解時の坩堝底温度 X_n とシーディング操作時の坩堝底温度 Y_n を測定し、測定された X_n と Y_n のデータ群から原料融解時の坩堝底温度 X とシーディング操作時の坩堝底温度 Y の関係式 ($Y = aX + b$) を求める第一工程と、原料融解時の坩堝底温度 X_p を計測し、上記温度 X_p を関係式 ($Y = aX + b$) に代入してシーディング操作時の坩堝底温度 Y_p を計算により求める第二工程と、求めた坩堝底温度 Y_p に坩堝底温度が到達したタイミングにおいてシーディング操作を行う第三工程、を具備することを特徴とする。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炉体内の坩堝に投入された単結晶用原料を加熱溶解し、該原料融液に種結晶を接触させる回転引き上げ法により酸化物単結晶を育成する方法であって、適正シーディング温度に到達したタイミングで原料融液に種結晶を接触させるシーディング操作方法において、

上記原料融解時における坩堝底温度を X とし、観察窓からの観察によるシーディング操作時の坩堝底温度を Y とし、かつ、同一炉体内の坩堝を用いて酸化物単結晶の育成を複数回繰り返すと共に、育成回毎に上記原料融解時における坩堝底温度 X_n と上記シーディング操作時における坩堝底温度 Y_n を測定し、測定された坩堝底温度 X_n 群と坩堝底温度 Y_n 群から上記原料融解時における坩堝底温度 X と上記シーディング操作時における坩堝底温度 Y の関係式 ($Y = aX + b$) を求める第一工程と、

上記関係式が求められた後において同一炉体内の坩堝を用いて酸化物単結晶を育成する際、原料融解時における坩堝底温度 X_p を計測し、計測された坩堝底温度 X_p を上記関係式 ($Y = aX + b$) に代入して、シーディング操作時における坩堝底温度 Y_p を計算により求める第二工程と、

計算により求めた坩堝底温度 Y_p に上記坩堝底温度が到達したタイミングにおいてシーディング操作を行う第三工程、

を具備することを特徴とするシーディング操作方法。

【請求項 2】

上記酸化物単結晶が、タンタル酸リチウム単結晶およびニオブ酸リチウム単結晶のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のシーディング操作方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面弾性波素子等に用いられるタンタル酸リチウムやニオブ酸リチウム等の酸化物単結晶基板に係り、特に、上記基板を構成する酸化物単結晶の育成方法において育成成功率の向上が図れるシーディング操作方法の改良に関するものである。

【背景技術】

【0002】

タンタル酸リチウム ($LiTaO_3$; 以後、LT と略称する)、および、ニオブ酸リチウム ($LiNbO_3$; 以後、LN と略称する) 単結晶は人工の強誘電体結晶であり、これ等の単結晶から加工される酸化物単結晶基板は、主に移動体通信機器において電気信号ノイズを除去する表面弾性波素子 (SAW フィルター) の材料として用いられている。

【0003】

上記 SAW フィルターは、LT、LN 単結晶をはじめとする圧電材料で構成された基板上に AlCu 合金等の金属薄膜から成る楕形電極を形成した構造となっている。そして、上記楕形電極のピッチと圧電材料の音速がデバイスにおける周波数を決定する重要な役割を担っている。また、楕形電極は、圧電材料で構成された基板上に金属薄膜をスパッタリング法等により成膜した後、フォトリソグラフ技術を用いて上記金属薄膜の不要な部分をエッチングにより除去して楕形パターンが形成されている。

【0004】

また、SAW フィルターの材料となる LT、LN 等の酸化物単結晶は、産業的には主にチョクラルスキー法 (以後、Cz 法と略称する) 等の回転引き上げ法 (特許文献 1 ~ 3 参照) により育成されており、この種の回転引き上げ法は、例えば、図 1 に示すような育成装置を用いて行われている。

【0005】

すなわち、この育成装置 a は、その外側が保温材 b により覆われ内部に単結晶用原料 c が投入される坩堝 d と、上記保温材 b の外側に配置され坩堝 d 内の単結晶用原料 c を加熱する高周波加熱コイル e と、上記坩堝 d の上方側に昇降可能に設けられその先端に種結晶 f が保持されると共に矢印方向へ回転する引き上げ軸 g とでその主要部が構成されており

10

20

30

40

50

、これ等構成部材は図示外の密封された圧力容器（育成炉）内に組込まれている。

【0006】

尚、坩堝dの材質は、育成結晶の融点、圧力容器（育成炉）内の雰囲気に応じて選定され、酸化物単結晶の育成においては、炉内は酸化雰囲気であるために酸化され難い材料で構成する必要がある、例えば、LT単結晶の場合はイリジウム、LN単結晶の場合は白金が用いられている。

【0007】

そして、この育成装置aを用いてタンタル酸リチウム（LT）等の単結晶を育成するには、まず、坩堝d内に単結晶用原料cを投入して充填した後、高周波加熱コイルeに通電して上記坩堝dを高周波誘導加熱法により発熱させ、坩堝d内の単結晶用原料cをその融点以上の温度に加熱して融解させる。

10

【0008】

次に、引き上げ軸gを降下させて融解した原料融液の中心部に種結晶fとなるLT等の単結晶片を接触させる。そして、坩堝dに投入する高周波電力を調節して種結晶fを中心に原料融液を徐々に固化させると同時に、上記種結晶fを回転させながら上昇させるという操作を連続的に行うことにより略円筒形状の大型単結晶hが製造される。

【0009】

ところで、Cz法等回転引き上げ法による酸化物単結晶の育成においては、種結晶を原料融液に接触させるシーディング操作の最適化が育成される結晶の品質を決める重要な要素となる。尚、原料融液に種結晶を接触させる操作を上記「シーディング操作」と称し、シーディング操作時における坩堝底温度を「シーディング温度」と称し、適正なタイミングで上記シーディング操作がなされる場合の坩堝底温度を「適正シーディング温度」と称している。

20

【0010】

そして、上記シーディング操作により種結晶先端部に育成される結晶のメニスカス状態は、シーディング温度が適正シーディング温度よりも低い場合、種結晶を原料融液に接触させた直後に結晶が急速に成長し始めてしまうため、図3（A）に示すように結晶のメニスカス径が拡大して結晶品質の低下、更には多結晶化を引き起こしてしまう。反対に、シーディング温度が適正シーディング温度よりも高い場合、原料融液に接触する前に種結晶が融解してしまうため、図3（C）に示すように結晶のメニスカス径が縮小、消滅することで結晶の育成を開始できないという事態となる。一方、適正シーディング温度でシーディング操作がなされた場合には、図3（B）に示すように結晶のメニスカス径が安定するため、高品質の単結晶を育成することが可能となる。

30

【0011】

ところで、上記「適正シーディング温度」の見極めは、従来、熟練作業者が育成炉の観察窓を通して炉内の状態を観察し、作業者の経験と勘に頼って行われている。このため、作業間で「適正シーディング温度」の見極めについてバラつきが生じ、単結晶育成の成功率が80%程度と十分な値では無かった。

【0012】

また、同一炉体内の坩堝を用いて繰り返し単結晶の育成を連続的に行うような場合、育成毎に炉内状態を観察せずに直近の「適正シーディング温度」データを参考にしてシーディング操作がなされることがある。しかし、同一炉体内の坩堝を用いて繰り返し単結晶の育成を行った場合、炉体を構成する耐火物の劣化や、坩堝底に組み込まれた熱電対の劣化に起因して見かけ上の坩堝底温度が低下するため、直近の「適正シーディング温度」データを参考にした上記シーディング操作は正確さを欠く問題が存在した。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平10-338596号公報

【特許文献2】特開2009-007203号公報

50

【特許文献3】特開2008-260641号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、適正シーディング温度条件でのシーディング操作が簡便に行え、これにより単結晶育成の成功率が向上し、しかもシーディング作業時間の短縮も図れるシーディング操作方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

すなわち、本発明に係る第1の発明は、

炉体内の坩堝に投入された単結晶用原料を加熱溶解し、該原料融液に種結晶を接触させる回転引き上げ法により酸化物単結晶を育成する方法であって、適正シーディング温度に到達したタイミングで原料融液に種結晶を接触させるシーディング操作方法において、

上記原料融解時における坩堝底温度をXとし、観察窓からの観察によるシーディング操作時の坩堝底温度をYとし、かつ、同一炉体内の坩堝を用いて酸化物単結晶の育成を複数回繰り返すと共に、育成回毎に上記原料融解時における坩堝底温度X_nと上記シーディング操作時における坩堝底温度Y_nを測定し、測定された坩堝底温度X_n群と坩堝底温度Y_n群から上記原料融解時における坩堝底温度Xと上記シーディング操作時における坩堝底温度Yの関係式($Y = aX + b$)を求める第一工程と、

上記関係式が求められた後において同一炉体内の坩堝を用いて酸化物単結晶を育成する際、原料融解時における坩堝底温度X_pを計測し、計測された坩堝底温度X_pを上記関係式($Y = aX + b$)に代入して、シーディング操作時における坩堝底温度Y_pを計算により求める第二工程と、

計算により求めた坩堝底温度Y_pに上記坩堝底温度が到達したタイミングにおいてシーディング操作を行う第三工程、
を具備することを特徴とし、

また、第2の発明は、

第1の発明に記載のシーディング操作方法において、

上記酸化物単結晶が、タンタル酸リチウム単結晶およびニオブ酸リチウム単結晶のいずれかであることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係るシーディング操作方法是、

原料融解時における坩堝底温度Xとシーディング操作時における坩堝底温度Yの関係式($Y = aX + b$)を求める第一工程と、

原料融解時における坩堝底温度X_pを計測し、計測された坩堝底温度X_pを上記関係式($Y = aX + b$)に代入してシーディング操作時における坩堝底温度Y_pを計算により求める第二工程と、

計算により求めた坩堝底温度Y_pに上記坩堝底温度が到達したタイミングにおいてシーディング操作を行う第三工程、
を具備し、

原料融解時における坩堝底温度X_pからシーディング操作時における坩堝底温度Y_pを計算により予め求めることができるため、適正シーディング温度条件でのシーディング操作を簡便に行うことが可能となる。

【0017】

このため、単結晶育成の成功率を向上でき、かつ、シーディング作業時間の短縮も図れる効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

10

20

30

40

50

【図 1】単結晶の回転引き上げ法に適用される育成装置の概略構成を示す説明図。

【図 2】原料融解時の坩堝底温度 X とシーディング操作時の坩堝底温度 Y との関係を示すグラフ図であり、図 2 中、符号 α で示す直線は耐火物（保温材等を形成する）構成 A の場合における関係式（ $Y = \alpha X + b$ ）を示し、符号 β で示す直線は耐火物（保温材等を形成する）構成 B の場合における関係式（ $Y = \alpha X + b$ ）を示す。

【図 3】シーディング操作により種結晶先端に育成される結晶のメニスカス状態を示す説明図であり、図 3（A）はシーディング温度が適正シーディング温度よりも低い場合の上記メニスカス状態を示し、図 3（B）は適正シーディング温度でシーディング操作がなされた場合の上記メニスカス状態を示し、図 3（C）はシーディング温度が適正シーディング温度よりも高い場合の上記メニスカス状態を示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0020】

（1）同一炉体内の坩堝を用いて単結晶の育成を繰り返し行った場合の弊害

同一炉体内の坩堝を繰り返し使用して単結晶の育成を行った場合、周囲に設けられた耐火物（保温材等を形成する）の劣化や、坩堝底に組み込まれた熱電対の劣化等により、見かけ上、坩堝底に組み込まれた熱電対の温度は低下していく。

【0021】

他方、シーディング操作時は、観察窓から観察される炉内の状態（図 3 B に示すメニスカス径の縮小具合）を一定にしていることから、育成回数を重ねても融液表面の温度は略一定になっている。

20

【0022】

言い換えると、シーディング操作時における「融液表面の温度」と「坩堝底の温度（シーディング温度）」との関係は、育成回数に伴ってずれていく。

【0023】

従って、坩堝底の温度（シーディング温度）を一定にしても融液表面の温度は毎回異なることから、その分の合わせ込みを作業者が勘で補う必要があるため、育成作業者間においてバラつきを生じてしまう弊害が存在する。

【0024】

30

（2）本発明者による発見

同一炉体内の坩堝を用いて繰り返し単結晶の育成を連続して行った場合、表 1 に示すように、育成回数が増えるに従って融解温度（原料融解時における坩堝底温度）とシーディング温度（シーディング操作時における坩堝底温度）は低下していくが、本発明者が詳細に調査したところ、図 2 のグラフ図（表 1 のデータに基づく）に示されるように「原料融解時の坩堝底温度 X」と「シーディング操作時の坩堝底温度 Y」に直線的な相関があることを発見するに至った。

【0025】

この結果、「原料融解時の坩堝底温度 X」から、「適正シーディング温度」を計算により予め求めることができることが判った。

40

【0026】

【表 1】

原料：L T、いずれも同一原料					
	育成回数	融解温度	シーディング温度	a 値	b 値
耐火物構成A	1	1410.6	1530.8	0.882	282.8
	2	1397.9	1517.0		
	3	1382.3	1501.2		
	4	1373.8	1493.2		
	5	1365.7	1484.8		
	6	1350.5	1474.2		
	7	1341.2	1465.0		
	8	1323.2	1452.5		
	9	1310.3	1440.8		
	10	1293.0	1427.8		
	11	1289.8	1416.8		
耐火物構成B	1	1477.1	1569.6	0.864	296.6
	2	1467.2	1567.5		
	3	1460.3	1556.2		
	4	1441.4	1547.0		
	5	1434.4	1530.7		
	6	1427.9	1529.7		

10

20

【0027】

すなわち、「原料融解時の坩堝底温度X」と「シーディング操作時の坩堝底温度Y」の関係式($Y = aX + b$)を用い、原料融解時における坩堝底温度Xpからシーディング操作時における坩堝底温度Ypを計算により予め求めることができるため、適正シーディング温度条件でのシーディング操作を簡便に行うことが可能となる。

【0028】

これにより、育成作業員間および育成ロット間のバラつきが低減し、単結晶育成の成功率を向上させることができ、加えて、融液温度を適正シーディング温度へ調整する時間も短縮できるため作業時間の短縮化も図れる。

30

【実施例】

【0029】

以下、本発明の実施例について比較例も挙げて具体的に説明するが、本発明に係る技術的範囲が下記実施例の内容に限定されるものではない。

【0030】

[実施例1]

コングルエント組成の原料を用い、高周波誘導加熱炉によってチョクラルスキー法により直径6インチのLT単結晶の育成を行った。育成雰囲気は、酸素濃度約2%の窒素-酸素混合ガスである。

40

【0031】

まず初めに、LT原料をイリジウム製坩堝に仕込み、かつ、坩堝底近傍にType B熱電対を組み込んだ。また、育成時の温度環境を整えるため、坩堝周囲と坩堝上部にアルミナ製およびジルコニア製の耐火物を組み立てた後、昇温してLT原料の融解を行った。

【0032】

そして、坩堝底近傍に組み込んだ上記熱電対の起電力上昇速度の変化および育成炉内をモニターしているカメラ画像から、坩堝内のLT原料が融解したことが判った。このときの坩堝底近傍に組み込んだ熱電対の起電力(以下、坩堝底温度)は、1580℃に相当した。

【0033】

50

一方、同一炉体内の坩堝を用いてL T単結晶の育成を複数回繰り返すと共に、育成回毎に原料融解時における坩堝底温度 X_n とシーディング操作時における坩堝底温度 Y_n を測定し、測定された坩堝底温度 X_n 群と坩堝底温度 Y_n 群から原料融解時における坩堝底温度 X とシーディング操作時における坩堝底温度 Y の関係式($Y = aX + b$)を求めたところ、関係式($Y = aX + b$)の a 値は $a = 1.010$ 、および、 b 値は $b = 14.50$ であった。すなわち、($Y = 1.010X + 14.50$)の関係式が予め求められた。

【0034】

そこで、上記関係式($Y = 1.010X + 14.50$)に原料融解時における坩堝底温度、すなわち「 1580°C 」を代入してシーディング操作時における坩堝底温度 Y_p を計算により求めたところ、 $Y_p = 1610^{\circ}\text{C}$ と計算された。

10

【0035】

このため、坩堝底温度が 1610°C で安定するように育成炉の出力調整を行い、坩堝底温度が 1610°C で十分に安定した後、シーディング操作を行った。

【0036】

そして、シーディング操作後、しばらくしてから原料融液表面と接触している種結晶先端の状態をモニター画面で確認したところ、図3(B)の適正シーディング温度でシーディング操作がなされた場合のメニスカス状態を示し最適条件で安定していた。

【0037】

この状態から種結晶の上昇を開始し、結晶育成を行った。育成終了後、育成炉の出力を徐々に降下させて室温まで冷却し、かつ、得られたL T単結晶を育成炉から取り出した。得られたL T単結晶は、直胴部の直径が6インチ、長さが約 100mm の結晶であった。

20

【0038】

同一条件で繰り返し30回の結晶育成を行ったところ、30回の内、28回成功であった(単結晶育成の成功率93%)。残り2回は、育成後の結晶冷却中にクラックが発生していた。

【0039】

[実施例2]

白金製の坩堝を用い、投入原料をLNとした以外は実施例1と略同一の条件で直胴部直径が6インチのLN単結晶を育成した。

【0040】

尚、LN原料融解時における熱電対の起電力(以下、坩堝底温度)は、 1160°C に相当し、かつ、同一炉体内の坩堝を用いてLN単結晶の育成を複数回繰り返して求められた原料融解時における坩堝底温度 X とシーディング操作時における坩堝底温度 Y の関係式($Y = aX + b$)の a 値は $a = 1.015$ 、および、 b 値は $b = 3.40$ であった。すなわち、($Y = 1.015X + 3.40$)の関係式が予め求められた。

30

【0041】

そこで、上記関係式($Y = 1.015X + 3.40$)に原料融解時における坩堝底温度、すなわち「 1160°C 」を代入してシーディング操作時における坩堝底温度 Y_p を計算により求めたところ、 $Y_p = 1180^{\circ}\text{C}$ と計算された。

【0042】

このため、坩堝底温度が 1180°C で安定するように育成炉の出力調整を行い、坩堝底温度が 1180°C で十分に安定した後、シーディング操作を行った。

40

【0043】

そして、シーディング操作後、しばらくしてから原料融液表面と接触している種結晶先端の状態をモニター画面で確認したところ、図3(B)の適正シーディング温度でシーディング操作がなされた場合のメニスカス状態を示し最適条件で安定していた。

【0044】

この状態から種結晶の上昇を開始し、結晶育成を行った。育成終了後、育成炉の出力を徐々に降下させて室温まで冷却し、かつ、得られたLN単結晶を育成炉から取り出した。得られたLN単結晶は、直胴部の直径が6インチ、長さが約 100mm の結晶であった。

50

【0045】

同一条件で繰り返し30回の結晶育成を行ったところ、30回の内、29回成功であった（単結晶育成の成功率97%）。残り1回は、育成後の結晶冷却中にクラックが発生していた。

【0046】

[比較例1]

育成炉内のモニター画像で観察される融液表面状態から、結晶育成の作業者が「適正シーディング温度」の見極めを行っている以外は、実施例1と同様の条件で30回のLT単結晶の育成を行った。

【0047】

しかし、育成回数30回の内、23回成功という結果で、単結晶育成の成功率は77%（実施例1の成功率は93%）に過ぎなかった。

【0048】

[比較例2]

育成炉内のモニター画像で観察される融液表面状態から、結晶育成の作業者が「適正シーディング温度」の見極めを行っている以外は、実施例2と同様の条件で30回のLN単結晶の育成を行った。

【0049】

しかし、育成回数30回の内、25回成功という結果で、単結晶育成の成功率は83%（実施例2の成功率は97%）に過ぎなかった。

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明に係るシーディング操作方法によれば、チョクラルスキー法（Cz法）による酸化物単結晶育成の成功率を向上でき、かつ、シーディング作業時間の短縮も図れるため、Cz法によるタンタル酸リチウム単結晶およびニオブ酸リチウム単結晶の育成方法に利用される産業上の利用可能性を有する。

【符号の説明】

【0051】

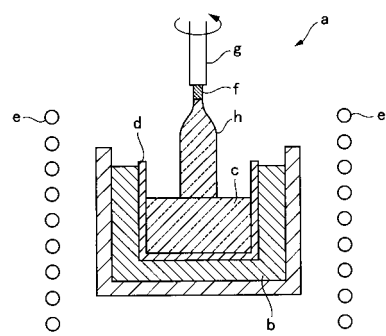
- a 育成装置
- b 保温材（耐火物）
- c 単結晶用原料
- d 坩堝
- e 高周波加熱コイル
- f 種結晶
- g 引き上げ軸
- h 単結晶

10

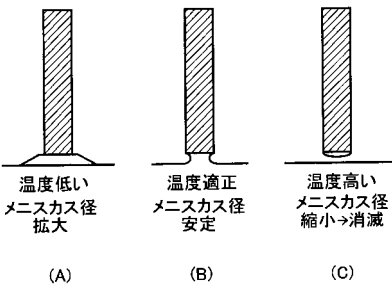
20

30

【図 1】



【図 3】



【図 2】

