

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4456071号
(P4456071)

(45) 発行日 平成22年4月28日 (2010. 4. 28)

(24) 登録日 平成22年2月12日 (2010. 2. 12)

(51) Int. Cl. F 1
C 3 O B 29/12 (2006. 01) C 3 O B 29/12
C 3 O B 15/08 (2006. 01) C 3 O B 15/08

請求項の数 11 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-505807 (P2005-505807)	(73) 特許権者	000162847
(86) (22) 出願日	平成16年4月23日 (2004. 4. 23)		ステラケミファ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/005917		大阪府大阪市中央区淡路町 3 丁目 6 番 3 号
(87) 国際公開番号	W02004/094705		NMプラザ御堂筋
(87) 国際公開日	平成16年11月4日 (2004. 11. 4)	(73) 特許権者	502209796
審査請求日	平成18年11月29日 (2006. 11. 29)		株式会社福田結晶技術研究所
(31) 優先権主張番号	特願2003-119000 (P2003-119000)		宮城県仙台市青葉区南吉成 6-6-3
(32) 優先日	平成15年4月23日 (2003. 4. 23)	(74) 代理人	100088096
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 福森 久夫
		(72) 発明者	福田 承生
			宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目 6 番地の
			3 株式会社福田結晶技術研究所内
		(72) 発明者	菊山 裕久
			大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地ステ
			ラケミファ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化物結晶の製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

底部に孔を有し、フッ化物原料の融液を収容する坩堝から単結晶を引き下げることによりフッ化物単結晶を製造するためのフッ化物結晶の製造装置において、該孔の長さを 0 ~ 3 mm としたことを特徴とするフッ化物結晶の製造装置。

【請求項 2】

前記孔の長さを 0 ~ 2 mm としたことを特徴とする請求項 1 記載のフッ化物結晶の製造装置。

【請求項 3】

前記坩堝はカーボン、白金、又はイリジウムからなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフッ化物結晶の製造装置。

【請求項 4】

前記フッ化物は、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムのいずれか 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のフッ化物結晶の製造装置。

【請求項 5】

前記孔の径は 0

. 1 ~ 5 mm であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のフッ化物結晶の製造装置。

【請求項 6】

底部に長さが 0 ~ 3 mm の孔を有する引き下げ法によるフッ化物単結晶製造用の坩堝。

【請求項 7】

前記孔は長さが 0 ~ 2 mm であることを特徴とする請求項 6 記載の坩堝。

【請求項 8】

前記坩堝はカーボン、白金、又はイリジウムからなることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の坩堝。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1

項記載の装置を用いて単結晶を製造することを特徴とするフッ化物単結晶の製造方法。

【請求項 10】

引き下げ速度を 0.03 ~ 5 mm/min とすることを特徴とする請求項 9 記載のフッ化物単結晶の製造方法。

【請求項 11】

融液温度を、フッ化物の融点の 0 ~ 100

以上として引き下げを行うことを特徴とする請求項 9 又は 10 記載のフッ化物単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明はフッ化物結晶の製造装置及び製造方法に関する。

【背景技術】

【特許文献 1】特開平 11 - 130594 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 265293 号公報

【特許文献 3】特開平 8 - 259375 号公報

【非特許文献 1】

応用物理ハンドブック第 2 版、丸善、p 427

半導体素子の高集積化に伴い、各種光源の短波長化が進行し、そのニーズは真空紫外域まで及んでいる。この波長域の光学材料は優れた透過性を示すフッ化物結晶が有用され、例えば ArF エキシマレーザー (193 nm)、F₂ エキシマレーザー (157 nm) が用いられる光リソグラフィ用光学材料には、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等のフッ化物単結晶が使用されている。その他、全固体紫外・赤外レーザー用結晶、紫外域窓材、医療用光学材料等、新規フッ化物結晶の開発が切望されている。

これらフッ化物結晶は、主にブリッジマン法や CZ 法等によりバルク単結晶として育成し、その後切断加工され各種用途及び測定に用いられているが (例えば特許文献 1)、この方法では単結晶を得るのに多大なコスト、日数が必要なため、新規材料開発速度の妨げになっている。特に CZ 法にてフッ化物結晶を育成する際は、種結晶を融液上面に接触する為、融液上面に不純物等が浮遊する場合これを除去しなければならず、育成日数及び結晶品質に悪影響を及ぼしている。

一方、酸化物単結晶及び共晶体、Si の製造に関し、マイクロ引き下げ法が知られている (特許文献 2、特許文献 3、非特許文献 1)。例えば、特許文献 2 には、その段落番号 (0025) や図 1 に、具体的装置が記載されている。

特許文献 2、3 や非特許文献 2 に記載された技術においては、他の融液成長法と比較すると、1 桁ないし 2 桁高い速度で結晶成長が可能である。そのため、結晶の製造に要する時間が短く、少量の原料により有意な大きさ、高品質の単結晶が得られる。また、坩堝の底部細孔から結晶を引き出す為、融液上面に浮遊する不純物を除去せずに育成できる。

しかし、特許文献 2 記載技術においては、成長させる単結晶は、LiNbO₃、LiTaO₃、KLN の様な強誘電体化合物からなる単結晶である。また、特許文献 3 記載の単結晶は KLN、KLTN [K₃Li_{2-2x}(Ta_yNb_{1-y})_{5+x}O_{15+x}]、Ba_{1-x}Sr_xNb₂O₆ を中心としたタングステンブロンズの構造や Mn-Zn フェライト、LiNbO₃、Nd、Er、Yb によって置換された YAG、N

10

20

30

40

50

d、Er、Ybによって置換された YVO_4 であり、フッ化物については言及していない。

本発明は、極めて短時間で高品質のフッ化物結晶を製造することが可能なフッ化物結晶装置及び製造方法並びにそれに好適に用いることが可能な坩堝を提供することを目的とする。

【発明の開示】

本発明のフッ化物の製造装置は、底部に孔を有し、フッ化物原料の融液を収容する坩堝から単結晶を引き下げることによりフッ化物単結晶を製造するためのフッ化物結晶の製造装置において、該孔の長さを0～3mmとしたことを特徴とするフッ化物結晶の製造装置である。

10

前記孔の長さを0～2mmとしたことを特徴とする。なお、0～1mmがより好ましい。

前記坩堝はカーボン、白金、又はイリジウムからなることを特徴とする。カーボン、白金、又はイリジウムの場合、フッ化物の融液との濡れ性は良好ではないが、本発明では、かかる材質の場合であっても種結晶に十分な融液の供給を行うことができる。すなわち、かかる材質の坩堝の場合、本発明の効果がより顕著に現れる。

本発明はフッ化物全般に適用可能である。ただ、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムのいずれか1種である場合、不純物の影響、結晶性の制御が困難であり、かかるフッ化物の製造に本発明を適用することにより本発明の有意性がより一層明らかとなる。

20

前記孔の径は0.1～5mmであることを特徴とする。0.1未満では結晶を引き出すのが困難であり、5mmを超えると融液が落下する。

本発明の坩堝は、底部に長さが0～3mmの孔を有することを特徴とする坩堝である。

前記孔は0～2mmであることを特徴とする。

前記坩堝は、引き下げ法による単結晶製造用の坩堝であることを特徴とする。

前記坩堝は、フッ化物単結晶製造用の坩堝であることを特徴とする。

前記坩堝はカーボン、白金、又はイリジウムからなることを特徴とする。

本発明のフッ化物結晶の製造方法は、装置を用いて単結晶を製造することを特徴とするフッ化物単結晶の製造方法である。

引き下げ速度を0.03～5mm/minとすることを特徴とする。0.03mm/min未満では、特に問題はないが、5mm/minを超えると結晶から融液が離れ、固液界面が形成されない。

30

融液温度を、フッ化物の融点の0～100以上として引き下げを行うことを特徴とする。融点からこれ以上の温度にすると単結晶中に不純物が生じてしまう。また、固化時との温度差が大きくなり、熱歪に起因する結晶欠陥（例えば転位）の発生を招くおそれがある。

（作用）

以下に本発明の作用を本発明をなすに際して得た知見とともに説明する。

本発明者は、他の融液成長法と比較し、1桁ないし2桁高い速度で結晶成長が可能であるマイクロ引き下げ法によってフッ化物結晶の育成を行うことを試みた。すなわち、特許文献2に記載されたマイクロ引き下げ法を特許文献1に記載されたフッ化物結晶に適用することを試みた。

40

しかし、実際に試みてみると、結晶性があまり良好ではない結晶しか得られなかった。すなわち、得られた結晶の品質は必ずしも良好ではなかった。特に坩堝としてカーボン製あるいは白金製の坩堝を用いたときに顕著であった。

本発明者は、その原因を鋭意探求したところ、その原因は、坩堝内の溶融原料と種結晶乃至成長結晶との接触が十分ではないことにあるのではないかと推測した。そして、引き上げ法とは異なり、引き下げ法の場合は、種結晶の引き下げ速度は速いため融液の供給が追いつかないことも関係しているのではないかと推測した。そして、その根本的原因は、シリコンや酸化物の場合とは異なり、フッ化物の場合は、坩堝とその融液との濡れ性が良

50

好ではないことに関係しているであろうとの知見を得た。

濡れ性に関係する因子は多数存在する。例えば、融液の温度を高くすると融液の粘性は低くなり濡れ性は高まる。しかし、融液の温度を高くすると、種結晶が溶解し、固液界面が形成されなかったり、融液が揮発しやすくなり目的組成の結晶が得られにくくなる。また、引き下げ速度を遅くすれば融液と種結晶との良好な接触が得られると考えられるが、それでは、マイクロ引き下げ法の一つの利点が損なわれてしまう。

本発明者は、これら多数の因子を吟味し、坩堝の底部に形成されている孔の長さを調整することにより上記問題が解決できるのではないかとこの着想を得た。

そこで、従来の坩堝の構成を再確認したところ、従来の坩堝の孔はいずれもその長さについて考慮が払われていなかった。

本発明者は、孔の長さを0～3mmとしたところ、カーボン製、白金製あるいはイリジウム製の坩堝であっても、また、引き下げ速度を遅くしなくともその孔から流出した融液と種結晶との接触が良好となり、優れた結晶性を有する単結晶が得られることを確認し本発明をなすに至った。

すなわち、本発明では、孔の長さを0～3mmとする。これにより、不純物の含有がなく、結晶性が良好であるフッ化物単結晶を高速で製造することが可能となる。なお、2mm以下とすることがよりかかる効果を向上させる上で好ましい。

結局、本発明は、他の融液成長法と比較し、1桁ないし2桁高い速度で結晶成長が可能であるため、それに要する時間が短く、少量の原料により有意な大きさ・品質の単結晶を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

第1図は、雰囲気制御高周波加熱型マイクロ引き下げ装置の模式図である。

第2図は、坩堝底部に設けた細孔部縦方向長さを0～3mmに制御した坩堝の模式図である。

【符号の説明】

- 1 チャンバー
- 2 種結晶
- 3 ステージ
- 4 育成結晶
- 5 アフターヒーター
- 6 ワークコイル
- 7 坩堝
- 8 断熱材
- 9 排気装置
- 10 融液
- 13 孔

発明を実施する最良の形態

第1図及び第2図に本発明の実施の形態に係るフッ化物結晶の製造装置を示す。

この装置は、底部に孔13を有し、フッ化物原料の融液10を収容する坩堝7から単結晶4を引き下げることによりフッ化物単結晶を製造するためのフッ化物結晶の製造装置において、該孔13の長さを0～3mmとしたものである。

以下、この装置を詳細に説明する。

この装置は、従来のマイクロ引き下げ法に用いられた装置をフッ化物に適應するための装置である。

この装置は、チャンバー1を有している。チャンバー1は、ステンレス(SUS316)からなっている。

チャンバー1には排気装置9が接続されている。本例の場合、排気装置9は、フッ化物結晶育成で最も重要である高真空排気を可能にするため、例えばロータリーポンプに、ダイヒュージョンポンプ(図示せず)を付随してある。これによりチャンバー1内の真空度が 1.3×10^{-3} Pa以下にすることが可能となる。また、チャンバー1内に、Arな

10

20

30

40

50

どのガスを導入するためのガス導入口（図示せず）が設けられている。なお、ガスとしては、不純物濃度が10ppb以下のものを用いることが好ましい。

また、チャンバー1の内部を観察するための窓が設けられている。この窓を介して種結晶2と孔からの融液との固液界面をCCDなどで観察できる。なお、窓材としてはCaF₂からなるものを用いることが好ましい。

チャンバー1の内部には、ステージ3が設けられている。ステージ3上には坩堝7及びアフターヒーター5が載置されている。

坩堝7の外周には、2重に断熱材8が設けられており、そのさらに外周にはワークコイル6が設けられている。ワークコイルにより坩堝10中のフッ化物原料を熔融し、融液とする。

10

坩堝7の底部には、孔に対向して種結晶2が配置されている。種結晶2は、引き下げ棒などにより引き下げられる。種結晶2上において成長した育成結晶の外周にはアフターヒーター5が設けられており、育成結晶の急激な冷却による熱歪などが発生しないようにしてある。

坩堝7の底部には、第2図に示すように、孔13の長さを0～3mmとしてある。坩堝の下方部は、融液が流出しやすいように円錐形となっている。その頂点に穴を空けて孔を形成する。ただ、坩堝は強度が必要なため一定の肉厚を有している。その肉厚は3mmを超えるものである場合、円錐の頂点を切頭（図面上水平方向に切頭）することに長さが0～3mmの孔を形成することができる。

【実施例】

20

【実施例1】

第1図に示す装置を用いてフッ化カルシウム結晶を製造した。

種結晶と融液が接触できるように、坩堝の底部に設けた細孔（1mm）部縦方向長さを0mmにした高純度カーボン坩堝7に、フッ化カルシウム粉末を充填し、第1図に示すように、種結晶2、ステージ3、アフターヒーター5、断熱材8をセッティングし、油回転ポンプ及び油拡散ポンプにて高真空に排気した。

到達真空度が 1.3×10^{-3} Pa以下を確認し、チャンバー1内をArガスにより置換した。その後高周波コイル6にて加熱し、フッ化カルシウム粉末を熔融した。融液の温度は1450とした。

30

坩堝7の底部をCCDカメラでモニターし、坩堝7の底部の細孔より現れた融液に対して種結晶を付着し、引き下げながら固化させた。

固液界面はCCDカメラでモニターし、引き下げ速度を最終的に0.5mm/minに調節した。その結果、1mm、長さ100mmの無色透明なCaF₂結晶が得られた。

【実施例2】

本例では、孔の長さを0～5mmの間で変化させた。

5mm、4mmの場合には、融液10は種結晶2まで供給されず、従って結晶育成は行われなかった。

3.5mmの場合には、融液10は種結晶2に接触した。しかし、融液の接触がコンスタントではなく、結晶性の良好な単結晶は得られなかった。

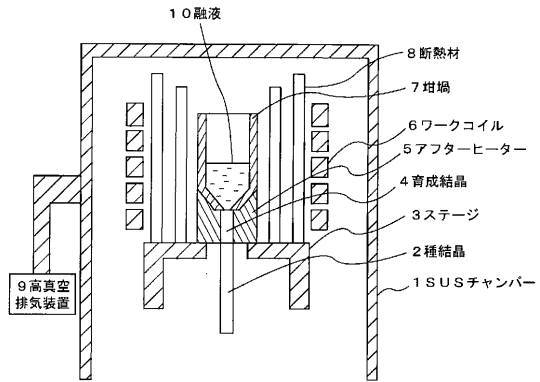
40

3mm、2mm、1mmの場合には、融液10は種結晶2に接触した。育成したそれぞれの単結晶の結晶性につき格子歪の量を調べたところ、2mm以下の場合格子歪はほとんど観察されなかった。3mmの場合はわずかの量の格子歪が観察された。

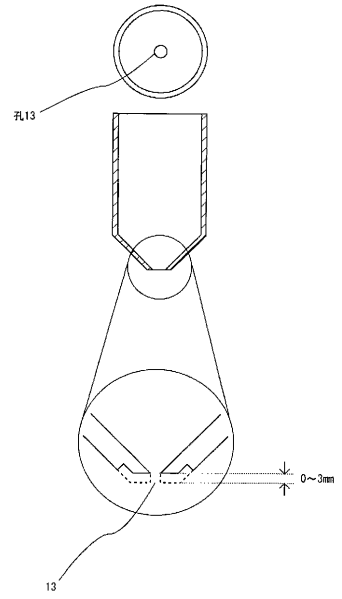
【産業上の利用可能性】

本発明により、敏速かつ高品質なフッ化物単結晶の育成が可能になった。

【図1】
第1図



【図2】
第2図



フロントページの続き

(72)発明者 里永 知彦
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平04-280891(JP,A)
特開平08-259376(JP,A)
特開平08-183693(JP,A)
特開平11-278994(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 29/12
C30B 15/08