(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 952 931**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **10 59494**

(51) Int Cl[8] : ***C 01 F 7/02*** *(2006.01), C 30 B 29/20*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 19.11.10.

(30) **Priorité :** 20.11.09 JP 2009-264776.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 27.05.11 Bulletin 11/21.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED* — JP.

(72) **Inventeur(s) :** OZAKI HIROTAKA et FUJIWARA SHINJI.

(73) **Titulaire(s) :** SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET BEAU DE LOMENIE.

(54) ALUMINE-ALPHA POUR LA PRODUCTION DE SAPHIR MONOCRISTALLIN.

(57) Comme les particules d'alumine-α présentent une faible masse volumique apparente, le rendement de production de saphir monocristallin est insuffisant, ce qui pose problème.

La présente invention fournit une alumine-α destinée à la production de saphir monocristallin: son volume pour une particule d'alumine-α est d'au moins 0,01 cm^3, et sa densité relative est d'au moins 80 %, et sa masse volumique apparente d'agrégat se trouve dans l'intervalle de 1,5 à 2,3 g/cm^3.

FR 2 952 931 - A1

Domaine de l'invention

La présente invention concerne une alumine-α pour la production de saphir monocristallin.

Arrière-plan de l'invention

L'alumine-α est une matière première utile pour la production de saphir monocristallin. On peut produire un saphir monocristallin en versant de l'alumine-α dans un creuset constitué de métal de molybdène, en chauffant l'alumine-α pour la faire fondre puis en tirant à partir de la masse en fusion (JP-A-5-97569).

On souhaite encore fournir une alumine-α qui permet une production facile de saphir monocristallin ne comportant pas d'impureté insérée dans celui-ci, et qui présente une fluidité élevée pour permettre la réalisation d'une croissance du cristal sans qu'une obstruction due aux particules d'alumine-α liées par fusion, se produise à l'intérieur d'un appareil, dans le cas d'une introduction en continu des matières premières dans l'appareil qui est maintenu dans une atmosphère de température élevée, par exemple dans un procédé EFG (edge-defined film-fed growth).

Les particules d'alumine-α sphériques, telles que AKQ-10 (fabriquée par Sumitomo Chemical Co., Ltd.), sont connues comme étant des particules qui sont constituées d'alumine-α ne comportant pas d'impureté insérée dans celle-ci et présentant une telle fluidité élevée.

Résumé de l'invention

Cependant, comme de telles particules d'alumine-α présentent une faible masse volumique apparente, le rendement de production de saphir monocristallin est insuffisant, ce qui pose problème.

Un objet de la présente demande est par conséquent de fournir de l'alumine-α qui produit un saphir monocristallin avec un bon rendement.

Les présents inventeurs ont réalisé une recherche intensive pour développer des particules d'alumine-α qui permettent de produire du saphir monocristallin avec un bon rendement, achevant ainsi la présente invention.

La présente invention fournit une alumine-α pour la production de saphir monocristallin, dans laquelle son volume pour une particule

d'alumine-α est d'au moins 0,01 cm^3, et sa densité relative est d'au moins 80 %, et sa masse volumique apparente d'agrégat se trouve dans l'intervalle de 1,5 à 2,3 g/cm^3.

Comme dans l'alumine-α pour la production de saphir monocristallin selon la présente invention son volume pour une particule d'alumine-α est d'au moins 0,01 cm^3, et sa densité relative est d'au moins 80 %, et sa masse volumique apparente d'agrégat se trouve dans l'intervalle de 1,5 à 2,3 g/cm^3, il possible de produire un saphir monocristallin avec un bon rendement en chauffant l'alumine-α dans le creuset pour la faire fondre, puis en tirant à partir de la masse en fusion.

La présente invention peut par conséquent fournir une alumine-α qui permet de produire un saphir monocristallin avec un bon rendement.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

L'alumine-α pour la production de saphir monocristallin selon la présente invention est caractérisée en ce que son volume pour une particule d'alumine-α est d'au moins 0,01 cm^3, et sa densité relative est d'au moins 80 %, et sa masse volumique apparente d'agrégat se trouve dans l'intervalle de 1,5 à 2,3 g/cm^3. L'alumine-α pour la production de saphir monocristallin peut être préparée par exemple en façonnant un mélange d'un précurseur d'alumine-α et de particules de germes d'alumine-α et en calcinant ensuite le mélange.

Le précurseur d'alumine-α utilisé dans le procédé ci-dessus est un composé qui peut être transformé en alumine-α par calcination. Des exemples d'un tel composé comprennent l'hydroxyde d'aluminium; des alcoxydes d'aluminium, tels que l'isopropoxyde d'aluminium, l'éthoxyde d'aluminium, le sec-butoxyde d'aluminium et le tert-butoxyde d'aluminium; une alumine de transition, telle que l'alumine-γ, l'alumine-δ et l'alumine-θ ; et semblable. On utilise habituellement l'hydroxyde d'aluminium.

On peut obtenir l'hydroxyde d'aluminium par hydrolyse d'un composé d'aluminium hydrolysable. Des exemples du composé d'aluminium hydrolysable comprennent des alcoxydes d'aluminium et le chlorure d'aluminium. On préfère parmi ceux-ci les alcoxydes d'aluminium en ce qui concerne la pureté.

La forme cristalline de l'hydroxyde d'aluminium peut être une structure amorphe ou une structure de gibbsite. Bien que celle-ci ne soit pas particulièrement limitée, on préfère une structure cristalline de boehmite.

On expliquera ci-après un exemple d'utilisation de l'hydroxyde d'aluminium comme précurseur d'alumine-α.

On obtient les particules de germes d'alumine-α utilisées dans le procédé ci-dessus en broyant des particules d'alumine-α de pureté élevée d'au moins 99,99 % en masse et d'un diamètre moyen de particule de préférence de 0,1 à 1,0 µm, de préférence de 0,1 à 0,4 µm. Il est difficile de fournir de l'alumine-α présentant la densité relative et la masse volumique apparente comme définies par la présente invention si les particules de germes d'alumine-α présentent un diamètre de particules excédant 1,0 µm. De plus, même si l'on broie des particules de germes d'alumine-α pour que leurs dimensions soient inférieures à 0,1 µm, une quantité plus importante d'énergie est nécessaire pour le broyage et la densité relative et la masse volumique apparente de l'alumine-α obtenue pour la production de saphir monocristallin ne sont malgré tout pas modifiées.

Des exemples du procédé de broyage des particules d'alumine-α de pureté élevée comprennent un procédé de broyage par voie sèche comprenant le broyage de l'alumine-α de pureté élevé dans un état sec, et un procédé de broyage par voie humide comprenant le broyage de l'alumine-α de pureté élevée dans un état de suspension avec un solvant ajouté à celle-ci. On utilise habituellement parmi ceux-ci le procédé de broyage par voie humide.

On peut utiliser pour le broyage par voie humide de l'alumine-α de pureté élevée un appareil de broyage tel qu'un broyeur à billes et un broyeur agitant le milieu. On utilise habituellement de l'eau comme solvant. On peut ajouter un dispersant au milieu pour réaliser le broyage afin d'améliorer la dispersibilité. Le dispersant à ajouter est de préférence un dispersant polymère, tel que le poly(acrylate d'ammonium), lequel peut se décomposer et s'évaporer par calcination, pour qu'une quantité moindre d'impuretés soit introduite dans l'alumine-α résultante pour la production de saphir monocristallin.

L'appareil de broyage est de préférence un appareil dans lequel une surface qui est amenée à être mise en contact avec l'alumine-α est constituée d'une alumine-α de pureté élevée ou dans lequel un enrobage de résine est réalisé dans le but d'une pollution moindre des particules de germes d'alumine-α obtenues. Dans le cas d'un broyage utilisant un broyeur agitant le milieu, le milieu de broyage est de préférence constitué d'alumine-α de pureté élevée.

La quantité des particules de germes d'alumine-α est en général de 0,1 à 10 parties en masse, de préférence de 0,3 à 7 parties en masse, pour 100 parties en masse des particules d'alumine-α après la calcination. Si la quantité des particules de germes d'alumine-α est inférieure à 0,1 partie en masse, on ne peut pas obtenir d'alumine-α présentant la densité relative et la masse volumique apparente comme définies par la présente invention. Si la quantité des particules de germes d'alumine-α excède 10 parties en poids, la densité relative et la masse volumique apparente de l'alumine-α obtenue pour la production de saphir monocristallin ne peuvent pas être modifiées et on ne peut pas obtenir l'avantage attendu de la quantité de particules de germes d'alumine-α utilisée.

On mélange habituellement les particules de germes d'alumine-α avec de l'hydroxyde d'aluminium sous la forme d'une suspension obtenue par le broyage par voie humide. La quantité de la suspension contenant des particules de germes d'alumine-α est habituellement de 100 à 200 parties en masse, de préférence de 120 à 160 parties en masse, en termes d'eau dans la suspension, pour 100 parties en masse d'hydroxyde d'aluminium. Si la quantité d'eau excède 200 parties en masse, le mélange peut former une suspension et une quantité importante d'énergie peut ainsi être désavantageusement nécessaire pour le séchage. Si la quantité d'eau est inférieure à 100 parties en masse, la fluidité du mélange peut devenir si faible que les particules de germes d'alumine-α et l'hydroxyde d'aluminium ne sont pas suffisamment ménagés.

Les particules de germes d'alumine-α et l'hydroxyde d'aluminium peuvent être mélangés avec une bonne dispersion en utilisant un broyeur à billes ou un mélangeur par malaxage ou en appliquant des ondes ultrasoniques au mélange. On utilise de préférence un mélangeur à

pales, puisqu'il peut mélanger des matériaux avec la force de cisaillement qui leur est appliquée, d'où il résulte que les particules de germes d'alumine-α et l'hydroxyde d'aluminium peuvent être davantage uniformément mélangés.

Les exemples de façonnage du mélange fabriqué en mélangeant l'hydroxyde d'aluminium et les particules de germes d'alumine-α peuvent comprendre un moulage par compression, un moulage en comprimés et un moulage par extrusion. Un comprimé présente habituellement une forme cylindrique ou une forme semblable à une balle, mais il peut être façonné dans une forme sphérique par exemple par un dispositif de granulation Marumerizer ou en tambour. Si la forme du comprimé obtenu est la forme sphérique, la forme cylindrique ou la forme de balle, on obtient une bonne fluidité. Il est par conséquent possible de réaliser une croissance de cristal sans obstruction dans un appareil, même s'il est utilisé en introduisant en continu les matières premières dans l'appareil qui est maintenu dans une atmosphère de température élevée. On peut par conséquent améliorer le rendement de production du saphir monocristallin produit à partir de l'alumine-α.

En ce qui concerne les dimensions du comprimé, un volume pour une particule qui a été calcinée est d'au moins 0,01 cm^3, de préférence dans l'intervalle de 0,01 à 10 cm^3, encore mieux dans l'intervalle de 0,01 à 2 cm^3. On ne préfère pas que le volume pour une particule qui a été calcinée soit inférieur à 0,01 cm^3, car les comprimés ont tendance à coller les uns aux autres dans l'étape de séchage ou dans l'étape de calcination.

On peut éliminer de l'eau du comprimé en le séchant ou on peut ne pas le sécher. Le comprimé peut être séché dans un four ou dans un dispositif de séchage à fréquence élevée. La température de séchage est en général de 60°C à 180°C.

On calcine le mélange comprenant l'hydroxyde d'aluminium et les particules de germes d'alumine-α. La température de calcination est habituellement de 1 200 à 1 450°C, de préférence de 1 250 à 1 400°C pour une production facile de l'alumine-α présentant la pureté, la surface spécifique, la densité relative et la masse volumique apparente définies par la présente invention. Si la température de calcination excède 1 450°C, une contamination de l'alumine-α avec des impuretés provenant

du four de calcination peut facilement apparaître. Si la température de calcination est inférieure à 1 200°C, l'hydroxyde d'aluminium peut être insuffisamment converti en la structure-α, ou la densité relative a tendance à diminuer dans certains cas.

Le mélange est chauffé jusqu'à ladite température de calcination à une vitesse de chauffage par exemple de 30°C/h à 500°C/h. La durée de calcination est une durée suffisante pour occasionner l'alphatisation suffisante de l'hydroxyde d'aluminium. La durée est habituellement de 30 minutes à 24 heures, de préférence de 1 à 10 heures, bien qu'elle varie avec le rapport de l'hydroxyde d'aluminium aux particules de germes d'alumine-α, le type de four de calcination, la température de calcination, l'atmosphère de calcination et semblable.

On calcine de préférence le mélange dans l'air ou dans un gaz inerte tel que l'azote gazeux ou l'argon gazeux. La calcination peut sinon être réalisée dans une atmosphère fortement humide avec une pression partielle élevée de vapeur d'eau.

On peut utiliser pour la calcination du mélange un four de calcination classiquement utilisé, tel qu'un four électrique tubulaire, un four électrique de type boîte, un four tunnel, un four à infrarouge lointain, un four micro-ondes, un four à cuve, un four à réverbère, un four rotatif et un four à rouleaux. On peut calciner le mélange dans un procédé discontinu ou dans un procédé continu. On peut réaliser la calcination dans un état statique ou dans un état fluidisé.

On peut produire l'alumine-α pour la production de saphir monocristallin selon la présente invention par la calcination du mélange. Dans l'alumine-α obtenue pour la production de saphir monocristallin, son volume pour une particule d'alumine-α est d'au moins 0,01 cm^3, et sa densité relative est d'au moins 80 %, encore mieux d'au moins 85 %, et sa masse volumique apparente d'agrégat se trouve dans l'intervalle de 1,5 à 2,3 g/cm^3. Lorsque la densité relative est d'au moins 80 %, le rendement de transfert thermique dans le cas d'un chauffage et d'une fusion de l'alumine-α dans le creuset peut être amélioré et il en résulte que le rendement de production de saphir monocristallin peut augmenter. Lorsque la masse volumique apparente d'agrégat se trouve dans l'intervalle de 1,5 à 2,3 g/cm^3, le rendement volumétrique du creuset peut

augmenter, et il en résulte que le rendement de production du saphir monocristallin peut augmenter.

Le saphir monocristallin peut être facilement produit en chauffant pour la faire fondre de l'alumine-α pour la production de saphir monocristallin, puis en la refroidissant pour réaliser une cristallisation simple du mélange.

Dans l'alumine-α pour la production de saphir monocristallin selon la présente invention, sa surface spécifique est de préférence d'au plus 1 m^2/g, encore mieux d'au plus 0,1 m^2/g. Puisque la surface spécifique est d'au plus 1 m^2/g, la quantité d'eau piégée sur les surfaces de particules d'alumine-α provenant de l'atmosphère est faible. Par conséquent, lorsque l'alumine-α est chauffée et fond, l'eau oxyde difficilement le creuset et il en résulte que le nombre de vides formés dans le saphir monocristallin diminue.

Il est préférable que l'alumine-α pour la production de saphir monocristallin selon la présente invention présente une pureté d'au moins 99,99 % et que chacune des teneurs en Si, Na, Ca, Fe, Cu et Mg soit d'au plus 10 ppm. L'utilisation de l'alumine-α pour la production de saphir monocristallin selon la présente invention comme matière première d'alumine pour la production de saphir monocristallin peut fournir un substrat de saphir de qualité élevée ne présentant pas de coloration et présentant moins de fissurations.

L'alumine-α de la présente invention peut être utilisée comme matière première dans un procédé de croissance de saphir monocristallin, tel qu'un procédé EFG, ou un procédé Czochralski et un procédé Kyropulos. Elle peut être utilisée de préférence dans le procédé EFG dans lequel les matières premières doivent être introduites en continu.

Exemples

La présente invention sera décrite ci-après de manière plus détaillée par les exemples suivants. Le domaine de la présente invention n'est cependant pas limité à ces exemples.

Les procédés d'évaluation utilisés dans les exemples sont les suivants :

(1) Densité relative

On a mesuré la densité à l'état fritté par le procédé d'Archimède et on a calculé la densité relative en utilisant la valeur mesurée de la densité à l'état fritté et l'équation suivante.

Densité relative (%) = densité à l'état fritté [g/cm^3]/3,98 [g/cm^3 ; densité théorique à l'état fritté de l'alumine-α] x 100

(2) Volume

On a calculé le volume à partir de la densité à l'état fritté de l'alumine-α pour la production de saphir monocristallin comme elle est mesurée par le procédé d'Archimède et à partir de la masse d'une particule d'alumine-α pour la production de saphir monocristallin en utilisant l'équation suivante.

Volume (cm^3/1 particule) = masse (g/1 particule)/densité à l'état fritté (g/cm^3).

(3) Densité d'impuretés, pureté

On a mesuré les teneurs en Si, Na, Mg, Cu, Fe et Ca par une spectrométrie d'émission atomique solide. On a calculé la quantité totale (%) de la masse de SiO_2, Na_2O, MgO, CuO, Fe_2O_3 et CaO inclus dans l'alumine-α pour la production de saphir monocristallin à partir des résultats de mesure ci-dessus et on a calculé la pureté par soustraction de la valeur ci-dessus de 100. L'équation du calcul est la suivante :

Pureté (%) = 100 – la quantité totale de la masse d'impuretés (%).

(4) Masse volumique apparente

On a calculé la masse volumique apparente en versant l'échantillon dans un cylindre de diamètre interne 37 mm et de hauteur 185 mm puis on a divisé la masse de l'échantillon par le volume du récipient de mesure.

(5) Surface spécifique

On a mesuré la surface spécifique par un procédé d'adsorption d'azote en utilisant un appareil de mesure de surface spécifique BET (2 300-PC-1A fabriqué par Shimadzu Corporation).

Exemple 1

On a utilisé de l'alumine-α de pureté élevée (marque : AKP-53 produit par Sumitomo Chemical Co, Ltd) comme particules de germes d'alumine-α. On a ajouté de l'eau à l'alumine-α et on a ensuite broyé le mélange avec un broyeur à billes par voie humide pour préparer une suspension de particules de germes d'alumine-α qui contenait 20 % en masse de particules de germes d'alumine. Les particules de germes d'alumine présentaient un diamètre moyen de particules de 0,25 µm.

On a utilisé de l'hydroxyde d'aluminium de pureté élevée obtenu par l'hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium comme précurseur d'alumine-α. On a mélangé la suspension de particules de germes d'alumine-α et l'hydroxyde d'aluminium au moyen d'un mélangeur de type malaxeur présentant sur sa surface interne des pales d'agitation avec une structure de décomposition croisée à étages multiples pouvant tourner à une vitesse élevée. La quantité des particules de germes d'alumine-α utilisées dans l'étape de mélange était de 2,3 parties en masse pour 100 parties en masse de l'alumine-α obtenue après la calcination. La quantité d'eau était de 149 parties en masse pour 100 parties en masse d'hydroxyde d'aluminium. Après avoir fixé la quantité d'eau à 192 parties en masse pour 100 parties en masse d'hydroxyde d'aluminium, on a façonné la suspension dans la forme cylindrique de diamètre 5 mm x longueur 5 mm par moulage par extrusion. On a obtenu l'alumine-α pour la production de saphir monocristallin en séchant le mélange à 60°C dans un four pour éliminer l'eau par évaporation puis en le séchant à une vitesse de chauffage de 100°C/h et en le calcinant à une température de 1 350°C pendant 4 h.

L'alumine-α présentait une densité relative de 98 %, un volume de 0,014 cm^3, une masse volumique apparente de 2,3 g/cm^3, une surface spécifique d'au plus 0,1 m^2/g. Les teneurs en Si, Na, Mg, Cu, Fe et Ca contenus dans la poudre étaient respectivement de 4 ppm, pas plus de 5

ppm, pas plus de 1 ppm, pas plus de 1 ppm, de 9 ppm et pas plus de 1 ppm et la pureté de l'alumine était de 99,99 %.

Exemple 2

On a obtenu l'alumine-α pour la production de saphir monocristallin de la même façon que dans l'exemple 1 à l'exception que le mélange d'hydroxyde d'aluminium et de particules de germes d'alumine-α est façonné dans une forme cylindrique de diamètre 20 mm x longueur 40 mm par moulage par extrusion.

L'alumine-α présentait une densité relative de 94 %, un volume de 1,1 cm^3, une masse volumique apparente de 1,8 g/cm^3, une surface spécifique d'au plus 0,1 m^2/g. Les teneurs en Si, Na, Mg, Cu, Fe et Ca contenus dans la poudre étaient respectivement de 4 ppm, d'au plus 5 ppm, d'au plus 1 ppm, d'au plus 1 ppm, de 5 ppm et d'au plus 1 ppm et la pureté de l'alumine était de 99,99 %.

Exemple comparatif 1

AKQ-10 produit par Sumitomo Chemical Co., Ltd. présentait une densité relative de 49 %, un volume de 0,004 cm^3, une masse volumique apparente de 1,2 g/cm^3, une surface spécifique de 2,8 m^2/g. Les teneurs en Si, Na, Mg, Cu, Fe et Ca contenues dans la poudre étaient respectivement de 6 ppm, d'au plus 5 ppm, de 1 ppm, d'au plus 1 ppm, de 5 ppm et d'au plus 1 ppm et la pureté de l'alumine était de 99,9 %.

L'utilisation d'alumine-α des exemples 1, 2 fournit un rendement de transfert thermique amélioré dans le cas du chauffage et de la fusion dans le creuset par exemple par le procédé EFG, un rendement volumétrique plus élevé du creuset, et un rendement de production plus élevé du saphir monocristallin.

REVENDICATIONS

1. Alumine-α caractérisée en ce que son volume pour une particule d'alumine-α est d'au moins 0,01 cm^3, et sa densité relative est d'au moins 80 %, et sa masse volumique apparente d'agrégat se trouve dans l'intervalle de 1,5 à 2,3 g/cm^3.

2. Alumine-α selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa forme est une forme sphérique, une forme cylindrique ou une forme de balle.

3. Alumine-α selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que sa surface spécifique est d'au plus 1 m^2/g.

4. Alumine-α selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que sa pureté est d'au moins 99,99 % en masse, et les teneurs en Si, Na, Ca, Fe, Cu et Mg sont respectivement d'au plus 10 ppm.

5. Utilisation d'alumine-α selon l'une des revendications 1 à 4 pour la production de saphir monocristallin.

6. Procédé de fabrication de saphir monocristallin, caractérisé en ce qu'il utilise une Alumine-α selon l'une des revendications 1 à 4.