

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5702931号

(P5702931)

(45) 発行日 平成27年4月15日(2015.4.15)

(24) 登録日 平成27年2月27日(2015.2.27)

(51) Int.Cl. F I
C 3 O B 15/24 (2006.01) C 3 O B 15/24
C 3 O B 29/20 (2006.01) C 3 O B 29/20

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-529410 (P2009-529410)	(73) 特許権者	593150863
(86) (22) 出願日	平成19年9月21日 (2007.9.21)		サンゴバン セラミックス アンド プラスティクス, インコーポレイティド
(65) 公表番号	特表2010-504274 (P2010-504274A)		アメリカ合衆国, マサチューセッツ, ワーセスター, ニュー ボンド ストリート
(43) 公表日	平成22年2月12日 (2010.2.12)		1
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/079149	(74) 代理人	100088616
(87) 国際公開番号	W02008/036888		弁理士 渡邊 一平
(87) 国際公開日	平成20年3月27日 (2008.3.27)	(74) 代理人	100154379
審査請求日	平成21年5月13日 (2009.5.13)		弁理士 佐藤 博幸
(31) 優先権主張番号	60/826, 723	(74) 代理人	100154829
(32) 優先日	平成18年9月22日 (2006.9.22)		弁理士 小池 成
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶C-面サファイア材料の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エッジディファインドフィルム - フェド成長法を用いた単結晶C-面サファイア材料の形成方法であって、

ダイ開口部の長手方向軸にほぼ垂直のC軸配向を有する種を熔融治具に入れること；

該ダイの上に単結晶サファイアを結晶化させること、

ここで、該単結晶サファイアは該サファイアの主面にほぼ垂直のC軸配向を示す；

1 cm以上、20 cm以下の長さを有するとともに、該ダイの開口部に隣接して位置し、第1の温度勾配を示す第1領域に該サファイアを通過させること、

その際、該第1領域が20 / cm ~ 60 / cmの該第1の温度勾配を示し、該サファイアが1850 より高くなっている；

続いて該サファイアを、1 cm以上、30 cm以下の長さを有するとともに、該第1領域に隣接し且つ該ダイの遠位側に位置し、第2の温度勾配を示す第2領域に通過させること、

その際、該第2領域が3 / cm ~ 15 / cmの該第2の温度勾配を示し、該サファイアが1850 より高くなっている；及び

10,000 転位 / cm² 未満を示す材料を製造するために該C-面サファイアを冷却すること、

ここで、該転位密度は、ブラッグ回折に基づく透過X線回折トポグラフィーを使用して検出される；

10

20

を含む、形成方法。

【請求項 2】

該第 1 の温度勾配は、該第 2 の温度勾配より少なくとも $10 / \text{cm}$ 大きい、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

2.5 cm/hr よりも速い速度で該単結晶サファイアを引き上げることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

30 cm 以上の長さを有するサファイアプレートを製造することを含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2006年9月22日に出願された、米国仮特許出願第60/826,723号、発明の名称「C-面サファイアに関する方法及び装置」の利益を主張し、参照としてここに組み込まれる。

【0002】

本発明は、セラミックス及び製造方法、並びに特にC-面単結晶サファイア及びC-面単結晶サファイアの製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0003】

単結晶サファイア、または α -アルミナは、多くの分野に用いられる魅力的な特性を有するセラミック材料である。例えば、単結晶サファイアは、硬く、透明で、そして熱に強く、例えば、光学保護、電子保護、及び結晶成長用途に有益である。単結晶サファイアの結晶構造に起因して、サファイアシートは、C-面、m-面、r-面、及びa-面を含む様々な面方位で形成され得る。C-面単結晶サファイアは、他の方位よりも多く利点を提供し得る均質な特性を有する。C-面サファイアが好まれ得る1つの用途は、光学の分野であり、その分野では例えば固有結晶学的複屈折性が無いことが有利になり得る。他の用途には、サファイア表面からのより速い材料除去が望まれる用途が含まれる。C-面サファイアはまた、例えば、窒化ガリウムLEDのようなLEDの成長に有益にもなり得る。

30

【0004】

単結晶サファイアを製造するためのいくつかの技術が知られており、例えばキロプロス法、チョクラルスキ-法、水平ブリッジマン法、ベルヌーイ法、熱交換法、及び例えばエッジディファインドフィルム-フェド成長法(EEG法)のような成形結晶成長技術がある。

【発明の概要】

【0005】

本出願の対象事項は、場合によっては、相互に関係のある製造物、特有の問題への代替案、及び/または単一システムまたは単一物品の複数の様々な使用法、を含んでもよい。

【0006】

40

一形態において、単結晶成長装置が提供され、その装置は、溶融源、溶融源に隣接したダイ(型)、第1の温度勾配を示す第1領域であってダイ開口部に隣接して位置する第1領域、及び第2の温度勾配を示す第2領域であって第1領域に隣接し且つダイの遠位側に位置する第2領域、を含む。その際第2の温度勾配が第1の温度勾配よりも小さい。

【0007】

他の形態において、単結晶C-面サファイア材料の形成方法が提供され、その方法は、ダイ開口部の長手方向軸にほぼ垂直のC軸配向を有する種を溶融治具に入れること、サファイアの主面にほぼ垂直のC軸配向を示す単結晶サファイアをダイの上に結晶化させること、そして $10,000$ 転位/ cm^2 よりも少ない転位を示す材料を製造するためにC-面サファイアを冷却すること、を含む。

50

【 0 0 0 8 】

他の形態において、C - 面単結晶サファイアの形成方法が提供され、その方法は、サファイアを第1の温度勾配を示す第1領域に通すこと、そして続いてサファイアを第1の温度勾配よりも小さい第2の温度勾配を示す第2の領域に通すこと、を含む。上記サファイアを第1領域に通しているときサファイアは1850よりも高くなっており、上記サファイアを第2領域に通しているときサファイアは1850よりも高くなっている。

【 0 0 0 9 】

他の形態において、C - 面単結晶サファイアプレートが提供され、そのプレートは5 cm以上の幅を有し且つ1平方センチメートルあたり1000転位未満である。

【 0 0 1 0 】

他の形態において、サファイアウエハが提供され、そのウエハは1平方センチメートルあたり100転位未満である。

【 0 0 1 1 】

他の形態において、単結晶サファイアが提供され、その単結晶サファイアは、1 cmより大きい寸法を有し且つ1平方センチメートルあたり100転位未満である。

【 0 0 1 2 】

他の形態において、単結晶サファイアの製造装置が提供され、その装置はダイ、少なくとも1つのキャビティと流体連結するように構成され且つ調整された溶融源、溶融源を加熱するために構成され且つ調整された第1ヒーター、及びダイの下流の装置の領域を加熱するために構成され且つ調整された第2ヒーターを含む。

【 0 0 1 3 】

他の形態において、単結晶サファイアの製造装置が提供され、その装置は、溶融源、溶融源と流体連結しているダイ、並びに溶融源及びダイの下流の装置の領域の両方を能動的に加熱するように構成され且つ調整されたヒーターを含む。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 a - 面単結晶材料の結晶方位の模式図である。

【 図 2 】 C - 面単結晶材料の結晶方位の模式図である。

【 図 3 A 】 単結晶成長装置の一実施態様の断面模式図である。

【 図 3 B 】 図 3 A の装置の一部の拡大図である。

【 図 4 】 単結晶成長装置の一実施態様の別の断面模式図である。

【 図 5 】 C - 面単結晶サファイアの製造用成長装置の一実施態様の断面模式図である。

【 図 6 】 高い多結晶性を示すC - 面リボンのX線トポグラフィ像である。

【 図 7 】 低い多結晶性を示す一実施態様のC - 面単結晶サファイアリボンのX線トポグラフィ像である。

【 図 8 】 本明細書に記載した方法を用いて製造したプレートから形成した直径10 cmのC - 面ウエハのX線トポグラフィ像である。

【 図 9 】 チョクラルスキー法を用いて製造した5 cmのC - 面ウエハのX線トポグラフィ像である。

【 図 1 0 】 キロプロス法を用いて製造した5 cmのC - 面ウエハのX線トポグラフィ像である。

【 図 1 1 】 熱交換法を用いて製造した5 cmのC - 面ウエハのX線トポグラフィ像である。

【 図 1 2 】 従来のEFG法を用いて製造した5 cmのC - 面ウエハのX線トポグラフィ像である。

【 図 1 3 】 本明細書に記載した方法を用いて製造した10 cm x 30 cmのC - 面リボンのX線トポグラフィ像である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

この開示に記載する材料と方法は、C - 面単結晶サファイア並びにC - 面サファイアの製造方法及び製造装置を含む。C - 面サファイアは、その物理的、化学的、機械的、及び

10

20

30

40

50

光学的特性のために、他の結晶方位よりも好まれ得る。例えば、C - 面サファイアは、固有結晶学的複屈折性が無いために光学用途に好まれ得る。C - 面サファイアのリボンまたはシートは、例えばエッジディファインドフィルム - フェド成長法 (E F G 法) のような、成形結晶成長法を用いて成長されてもよい。上記成長装置は様々な温度勾配を示す領域を含んでもよい。これらの領域は、製造プロセス内または製造装置内の様々な時間または位置で、様々なリボン冷却速度を提供してもよい。

【 0 0 1 6 】

「単結晶サファイア」は $\text{- Al}_2\text{O}_3$ を意味し、主に単結晶であるコランダムとしても知られている。

【 0 0 1 7 】

「C - 面単結晶サファイア」は、ほぼ平面の単結晶サファイアを言い、そのC軸は、材料の主平面に対してほぼ垂直 (+ / - 10度) である。概して、上記C軸は主平面の垂直軸に対して約1度未満である。図2を参照されたい。「サファイアのC - 面」は当技術分野で知られているように、概して0001のミラー指数と2 . 1 6 5 オングストロームの間隔dを有するサファイアの面である。

【 0 0 1 8 】

「転位」は、当業者に用いられるのと同様に本明細書で用いられ、ブラッグ回折に基づくX線回折トポグラフィーを使用して検出され得る結晶欠陥を表す。

【 0 0 1 9 】

「温度勾配」は、単結晶サファイア製造装置内の2点間の距離にわたった温度の平均変化を意味する。2点間の距離は、製造プロセスの間の単結晶サファイアの成長に沿った線上で測定される。例えば、エッジディファインドフィルム - フェド成長法では、加熱炉内の第1ポジションと加熱炉内の第2ポジションの間で温度差は50 になり得る。温度勾配の単位は、例えば「1センチメートルあたりの温度」または「1インチあたりの温度」である。断りがなければ、温度変化は、サファイア結晶が第1位置から第2位置に勾配を通過するときの高温側から低温側である。

【 0 0 2 0 】

「リボン」は、成形結晶成長技術を用いて形成したプレートを言う。

【 0 0 2 1 】

単結晶サファイアの均質なa - 面シートを、エッジディファインドフィルム - フェド成長法を用いて効率的に製造することができることが示されている (米国特許出願公開 2 0 0 5 / 0 2 2 7 1 1 7 を参照) 。しかしながら、C - 面シートは、概して、例えばチョクルスキー法を用いて、異なる成長方位に沿って成長するプールからスライスされる。プールは様々な形状を有することができ、そして様々なプール内に様々なC軸配向ができるように配向され得る。ウエハを作製するために、所望の直径のシリンダーをプールから抜き取ることができ、そして所望のウエハをシリンダーから切り取ってもよく、例えばワイヤソーを用いてシリンダーの直径を切り出す。切断後、その薄片は、概して、C - 面ウエハを製造するために研削され研磨される。ウエハの厚みは、最初に上記薄片をあらかじめ選んだ幅に切断すること、及び次いで所望の寸法にラッピングすること、によって選ばれてもよい。プールからプレートまたはウエハを形成するためにこの製造方法を用いて、それぞれのシートまたはウエハは、少なくとも一度その主平面に沿って切断されなければならない。単結晶サファイアの極端な硬さは、切断ステップに費用がかかり且つ時間がかかり得ることを意味する。また、追加の調整ステップが必要になり得る。その上、より大きいサイズ、例えば5または10 cm以上の直径のウエハの製造は、1つには、第2の及び第3の操作のために数週間かかることもある。ウエハの直径に1インチ加えると、必要となる製造時間が2倍になり得る。

【 0 0 2 2 】

シートやリボンに形成されるC - 面単結晶サファイアは、多くのこれらの調整ステップを削減し短くすることができる。この理由及び他の理由のため、良好な光学特性を示し、そして適切な厚みのシートに形成されるC - 面シートは、C - 面単結晶サファイアの好ま

10

20

30

40

50

しい供給源を提供することができる。

【0023】

転位は、概して、結晶内に望ましくなく、より少ない転位の結晶が好まれ得る。例えば、サファイア結晶ウエハのような結晶ウエハが、例えばGaNのような他の結晶を成長させるために基板として使用される場合、ウエハ内のより低い転位密度がGaN結晶内の転位数を減少させることにつながり得る。多数の転位は、多結晶性に分かれることにつながり得ると考えられている。

【0024】

転位密度は、特定の結晶のX線トポグラフから明らかな個々のヘアーライン転位を数えること、そして上記結晶の表面積によって上記転位の総数を割ることによって決定してもよい。例えば、図10に示す直径10cmの円状のウエハは、1平方センチメートルあたり約1000転位の転位密度を意味する約80,000転位を示す。

10

【0025】

例えばエッジディファインドフィルム - フェド成長法のような成形結晶成長法は、単結晶サファイアの大きなシートを成長させるために用いることができる。例えば、参照としてその全体が本明細書に組み込まれる共有された米国特許出願公開第2005/0227117号を参照されたい。エッジディファインドフィルム - フェド成長法の装置の断面図が図3Aに提供される。結晶成長装置100は、融液120を含み得るつぼ110を含む。誘導加熱コイル130によって、つぼの温度が高められ、融液の融点よりも高く保持される。融液は、毛細管供給ダイを通して上方向にくみ上げられ、ダイの最上部の融液界面150で結晶を形成することができる。リボンが上方に引かれるにつれて、リボンが所望の長さになるまで成長が垂直方向に進む。リボンの成長を本明細書で議論するが、上記方法と装置はチューブ及び/または他の形状に等しく適用されてもよい。

20

【0026】

エッジディファインドフィルム - フェド成長法を使用して、大きなシートが、一つには用いられるダイの形状によって決定されるシートの厚みで成長され得る。これらのシートは概して「a - 面」シートであり、すなわち、そのa軸は主平面に垂直である。例えば、図1を参照されたい。対照的に、本明細書に記載される多くの方法は、図2に示すように、「C - 面」の、シート、チューブ、またはリボンの形成を対象とする。その図の視覚的な比較は、結晶方位が約90度回転してC軸をシートの主面（最大領域の表面）に垂直にする、図1と図2のプレート間の違いを示す。シートの幅は「x」、長さは「y」、及び厚みは「z」で示される。図1と図2の両方で、シートの中央の垂直y軸と結晶のm軸がほぼ同じ方向にあるが、それは回転し得る。例えば、結晶はC軸の周りを回転することができ、a軸とm軸が位置を変えることができる。また、当業者に知られた中間の方向も発生し得る。

30

【0027】

単結晶材料の結晶方位は、種結晶を融液界面、例えば毛細管供給ダイの上部表面に置くことで固定され得ることが多い。その種はサファイアまたは他の材料でもよい。融液から形成される単結晶材料は、概して、上記種の方位に合わせた方位に結晶化される。したがって、a - 面シートの代わりにC - 面シートを形成するために、上記種はa - 面ポジションからその垂直軸について90度回転されてもよい。上記単結晶材料が形成されるとき、その結晶方位は上記種の方位に合わされ、C - 面配向を有する単結晶シートを製造してもよい。

40

【0028】

C - 面単結晶サファイアをエッジディファインドフィルム - フェド成長法によって製造する試みは、上記種をa - 面ポジションから90度回転させること、及びa - 面材料の製造に成功した条件下で融液を引き上げることで実行された。これらの知られた方法を用いることによる結果物は、著しい多結晶を伴って多くの用途に使用することができない製造物をもたらし、不満足なものであった。C - 面材料は特異的な性質を有し、1以上の特性が、これらの方法を用いて製造することができなかつた理由を説明し得る。例えば、他の方

50

位と比較して、C - 面材料は特異的な唯一の結晶面を有してもよい。他の単結晶サファイアの方位と比較して、C - 面材料は、最大の表面密度、高い自由表面エネルギー、さまざまな熱伝導性、及び様々な成長速度を有してもよい。1以上のこれらの特性は、a - 面及び/または他の結晶方位のものと異なる結晶成長のふるまいを生じ得る。

【0029】

高品質のC - 面単結晶サファイアリボンが、エッジディファインドフィルム - フェド成長法を用いて、良好に作製できることが見出されている。成功した技術は、例えばEFG装置内の様々な点での様々な温度勾配を用いることを含んでもよい。例えば、結晶成長装置は第1の温度勾配を有する第1領域、及び第2の温度勾配を有する第2領域を含んでもよい。いくつかの実施態様では、第2の温度勾配は製造プロセスの後半に位置されてもよく、そして第1の温度勾配よりも小さい勾配でもよい。装置は1、2、3、またはそれ以上の別個の温度勾配領域を有してもよい。

10

【0030】

いくつかの実施態様では、融液から形成した直後に結晶を速い冷却速度にさらすこと、及び続いて結晶が製造プロセスを進むにつれて冷却速度を減少することによって、多結晶性をほとんどまたは全く示さない単結晶サファイアが製造され得る。冷却速度は、少なくとも部分的に、装置内の温度勾配によって、及び/または結晶の成長速度によって、制御される。一旦、上記材料が脆性 - 延性遷移温度未満に冷却されると、いくつかの制御が依然として望まれていても、制御されていない冷却速度にさらされてもよい。

20

【0031】

図3Bは、図3Aの装置の断面図の中央部分の拡大図を提供する。この詳細図は、毛細管経路142と融液界面150(ダイ開口部で)を含むダイ140を示す。単結晶サファイアリボン222は、結晶化が始まる融液界面150から上方に引っ張られ得る。中心線156は、リボン222の中心軸だけでなくダイ140の中心軸も通る。このように、図3Bの断面図は、上記リボンと上記ダイの約半分を明らかにする。

【0032】

破線152は融液界面の高さを表す。破線154と156とは、異なる高さに位置するリボン222の異なる点を表す。上記リボンが上方に引き上げられるとき、新しい材料が融液界面152で、または融液界面152に隣接して結晶化し、そしてリボンが長くなるにつれて上方に進む。上記リボンの一部が融液界面152から高さ154または高さ156に進むとき、より高温(152)の位置からより低温(154)の位置に通過するに従って冷却されてもよい。上記リボンの冷却速度は、一つには、2つの位置間の温度差だけでなく装置内の位置の間をリボンが進む速度の両方に依存してもよい。2点、例えば152と154の間の距離にわたって測定される温度勾配は、1 / cmより大きく、2 / cmより大きく、3 / cmより大きく、5 / cmより大きく、10 / cmより大きく、20 / cmより大きく、50 / cmより大きく、100 / cmより大きく、200 / cmより大きく、500 / cmより大きく、または1000 / cmより大きくてもよく、そして少なくとも部分的に、152と154の間の距離に依存してもよい。また、速い速度で引き上げられるリボンが、より短時間でより低い温度の領域に到達するとき、上記冷却速度はリボンの成長速度を伴って変わるだろう。

30

40

【0033】

位置154と156との間の温度勾配は、152と154との間の温度勾配より大きい、小さいか、または同等でもよい。1、2、3、またはそれ以上の異なる温度勾配が、単一の加熱炉内または単一の製造プロセス内に存在してもよい。

【0034】

約1850より高い温度では、サファイア結晶の冷却速度の制御が、その結晶の品質に影響し得る。例えば、冷却が速すぎる場合は、他の結晶面を越える一結晶面の「滑り」が発生し得る。規則的な冷却によって制御され得る結晶欠陥のもう一つのタイプは転位である。一旦、結晶の温度が約1850未満に落ちると、より安定な単結晶構造の温度となり得て、冷却速度を注意深く調整する必要はなくてもよい。例えば、上記結晶が、その

50

脆性 - 延性遷移温度未満の装置から抜け出る場合は、上記結晶にいかなる不可逆のダメージも与えることなく、速い速度で室温まで冷却することができる。

【0035】

一旦、リボンの製造が開始されると、勾配が一定値に保たれることが好まれてもよいが、上記装置の任意の特定の位置で温度勾配は変わってもよい。しかしながら、プロセスパラメータの変動を相殺するために、またはリボンの品質を改良するために、製造の際に勾配は調整されてもよい。温度勾配は、例えば、熱シールドを下げることもしくは上げること、断熱材を加えることもしくは除去すること、及び/または上記装置の一箇所若しくは複数個所を能動的に加熱若しくは冷却することによって、制御されてもよい。

【0036】

温度勾配は、勾配の長さによってもよい。例えば、温度勾配は、1 cmより短い、1 cmより長い、2 cmより長い、3 cmより長い、5 cmより長い、10 cmより長い、15 cmより長い、または20 cmより長い距離によってもよい。温度勾配はまた、勾配の長さによっても、特に勾配の最初及び/または最後によってもよい。もちろん、ある勾配から他の勾配へと移る場合は、第1の勾配から第2の勾配へと勾配が切り替わる移行距離があってもよい。特に断りが無ければ、特定の領域の温度勾配は、その領域全体の平均の温度勾配である。

【0037】

結晶面は、例えばエッジディファインドフィルム - フェド成長法のような成形結晶成長法を用いて、及びこれらの方法の多くによって形成されてもよく、結晶が長くなる時、結晶の任意の点が一方に装置の中を進む。上記の点が装置の中を進むとき、様々な温度勾配を示す領域で様々な時間、上記の点が存在してもよい。例えば、成長速度と領域の長さとの依存して、特定の温度勾配内の1点の存在時間は、例えば、1分より長く、5分より長く、10分より長く、30分より長く、1時間より長く、2時間より長く、または3時間より長くてもよい。

【0038】

いくつかの実施態様では、融液界面付近の点での温度勾配は、冷却領域（融液界面の上または融液界面から遠位にある点）の温度勾配より大きくてもよい。例えば、図3Bを参照すると、位置152と位置154との間の距離が約2.5 cmの場合、152（融液界面で）と154（温度勾配1）との間の温度勾配は20 / cmよりも大きいかまたは等しくてもよいが、一方で、位置154と位置156（冷却領域）の間の第2の温度勾配（温度勾配2）は10 / cmより小さいかまたは等しくてもよい。いくつかの実施態様では、温度勾配1は温度勾配2よりも大きくてもよく、1.1倍、1.5倍、2倍、3倍、5倍、または10倍より大きくてもよい。他の実施態様では、温度勾配1は温度勾配2よりも2 / cmより大きく、5 / cmより大きく、10 / cmより大きく、15 / cmより大きく、または20 / cmより大きくてもよい。特定の装置と例えば引き上げ速度のようなプロセスパラメータとの依存して、温度勾配1（152から154）は、例えば、1 cm以上、2 cm以上、3 cm以上、4 cm以上、5 cm以上、10 cm以上、または20 cm以上の距離によっても存在してもよい。温度勾配2（154から156）は、例えば1 cm以上、2 cm以上、3 cm以上、4 cm以上、5 cm以上、10 cm以上、20 cm以上、または30 cm以上の距離によっても存在してもよい。これらの及び他の実施態様では、特定の温度勾配が、20 cm以下、10 cm以下、5 cm以下、3 cm以下、または1 cm以下の距離によっても存在してもよい。

【0039】

代表的な引き上げ速度は、例えば1 cm / hr未満、1 cm / hr、2 cm / hr、3 cm / hr、4 cm / hr、5 cm / hr、6 cm / hrまたはそれ以上である。引き上げ速度が増加するにつれて、それぞれの温度勾配領域に存在する時間は減少する。したがって、リボンを同じような冷却条件にさらすために、引き上げ速度の増加が、延長された温度勾配領域を伴ってもよい。

【0040】

10

20

30

40

50

図4は、平行に3つのリボンを製造するための3つのダイを含むことを除いては、図3Aに示したものと同様の結晶成長装置の断面図である。図4の装置に含まれるのは水平熱シールド160であり、水平熱シールドは、米国特許出願公開第2005/0227117号に記載されるように、比較的一定の冷却速度と温度勾配を保つために調整されることができる。また、耐熱層170も含み、熱を保持することを助けてもよい。

【0041】

図5は、C-面単結晶材料を製造するために用いられてもよい結晶成長装置の一実施態様を図示する。上記図は、装置200の一方から垂直に形成されている3つのリボン222を伴う断面図を提供する。リボンは「下流」方向に形成され、概して下流に進行するにつれて冷却される。図5の実施態様において、下流は上方垂直方向である。上記リボンの主面、この場合においてC面は、上記図の左と右に面し、上記図はそれぞれのリボンの端に沿うところからリボンの厚みを表す。結晶成長装置200は、例えば水平熱シールド260及び断熱層272のような、任意のまたは全ての結晶成長装置100の構成部分を含む。上記装置は、例えば熔融治具のような熔融源を含んでもよい。図示した実施態様では、融液治具がるつぼ210でもよい。るつぼ210は、例えば熔融 Al_2O_3 でもよい融液220を保持するように設計されることができる。るつぼ210は、融液を含むことができる任意の材料からなってもよい。好適な材料は、例えばイリジウム、モリブデン、タングステン、またはモリブデン/タングステン合金を含んでもよい。モリブデン/タングステン合金は、モリブデン組成が0~100%で変わってもよい。

【0042】

ダイ224は、るつぼ210と流体連結されていてもよく、そして任意の適切な材料からなってもよい。材料は、るつぼに使用された材料と同一または類似のものでよい。上記ダイは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10またはそれ以上のリボンを同時に形成するのに用いてもよい。それぞれのリボンを形成するために、上記ダイは、毛細管現象によって、るつぼからダイ開口部226まで上方に融液を引き上げるために設計されたキャビティを含んでもよい。ダイ開口部226は、引き上げるリボンの所望の幅及び深さ寸法に合うように設計されることができる。例えば上記ダイ開口部は、幅が5、7.5、10、13、15センチメートル、またはそれより大きくてもよく、深さは0.1センチメートル未満、0.1、0.2、0.5、または1.0センチメートル、またはそれより深くてもよい。上記リボンの長さは引き上げる長さによって決定されてもよい。リボンは、例えば、10cm、20cm、30cm、50cm、100cm、150cm、または200cm以上の長さに引き上げられてもよい。

【0043】

結晶成長装置200はまた、後部ヒーター276を含んでもよく、後部ヒーター276は熱を保持し、冷却速度を減少し、または上記リボン若しくは融液界面の下流のリボンを含む空間の温度を高めてもよい。後部ヒーター276は、融液界面(ダイ開口部226)より1cm以上、2cm以上、3cm以上、5cm以上、または10cm以上の距離だけ下流にある装置の一部に熱を供給できるように位置されてもよい。後部ヒーター276は、例えば温度勾配ゾーンZ2内において効果的である領域で温度勾配を減少してもよい。操作の際、後部ヒーター276は、融液界面の下流にある結晶化サファイアを含む装置の一部に熱を供給してもよい。上記ヒーターは、例えば電気抵抗ヒーター、または誘電結合ヒーターでもよい。後部ヒーター276は、上記温度勾配を変えるために用いられてもよく、そして上記装置のダイ開口部226における融液界面領域(Z1)に隣接したしかし別個の温度勾配ゾーン(Z2)を形成してもよい。上記後部ヒーターは、製造される結晶に適切な大きさであってもよい。上記後部ヒーターは、例えば正方形、長方形、または非連続のプレートからなってもよい。上記後部ヒーターは、例えばモリブデン、及び/またはモリブデンの合金からなる容器270を含んでもよく、そしてまた誘導加熱コイル232を含んでもよい。誘導加熱コイル232は、封入物270に誘導的に結合されて、その封入物とサファイアリボンを含むエリアとを加熱することができる。後部ヒーター276は、例えば上記るつぼと上記ダイとを含む上記装置の低い部分を加熱するために用いられ

10

20

30

40

50

るヒーター 230 と類似または同一でもよい。これらの 2 つのヒーターは、共通の制御装置で制御されてもよく、またはお互いに独立に制御されてもよい。それぞれのヒーターは、異なるエネルギー束を上記装置の異なる部分に供給して、異なる領域に、異なる温度ひいては異なる温度勾配を生じてもよい。また、他の要因、例えば組成物、断熱材、及び表面エリア、の材料が、温度と温度勾配とに影響し得る。上記ヒーターは、上記装置の様々な領域を加熱（または熱口スを低減）するために、適切に間隔を開けて設置されてもよく、例えば 1 cm より大きく、2 cm より大きく、5 cm より大きく、10 cm より大きく、または 20 cm より大きく、互いに離れていてもよい。

【0044】

断熱シールド 272 は熱損失を低減することに役立つでもよく、そして耐熱材料から成ることができ、その一方で断熱特性も提供できる。上記装置が誘導コイルを含む場合、断熱シールドは上記誘導コイルと結合しない材料からなってもよい。他の場合では、上記シールドが電界に部分的に結合し、そしてまた追加の熱源を提供してもよい。例えば、いくつかの実施態様では、シールドはグラファイトから形成されてもよい。断熱シールド 272 及び/または後部ヒーター 276 は、温度勾配または多結晶性を有さない C - 面単結晶サファイアの形成を提供する温度勾配、を変えるのに有益であってもよい。

10

【0045】

いくつかの実施態様では、上記温度勾配は、融液界面の上の領域よりも融液界面の領域で大きくてもよい。この方法では、サファイアリボンの一部分は、後で上記後部ヒーター部分を通過するときよりも、上記ダイで形成した直後により速い速度で冷却されてもよい。したがって、最初に結晶化されるときにリボンの特定の点がより速い速度で冷却され、次いで上記リボンの同じ点が後部ヒーターゾーンを通過して上昇するときにより遅い速度で冷却されてもよい。いくつかの位置で、上記温度勾配はゼロであってもよく上記勾配にわたって上記リボンの一定割合の熱損失をもたらし得る。

20

【0046】

結晶化点（融液界面付近）でのより速いリボンの冷却と、そして例えば上記ダイ開口部から 5 cm、10 cm、15 cm、20 cm、またはそれ以上の高い点での緩やかな冷却とによって、材料の転位及び/または多結晶化が大幅に減少または除かれてもよい。いくつかの実施態様では、C - 面単結晶サファイアリボンは、XRT で測定される場合に、500 転位 / cm^2 未満、250 転位 / cm^2 未満、100 転位 / cm^2 未満、10 転位 / cm^2 未満、またはさらに 1 転位 / cm^2 未満の転位を含んでもよい。

30

【0047】

一実施態様では、図 5 に図示したように、C - 面単結晶サファイアの製造は、るつぼ 220 の中にアルミナ融液を準備することによって開始されてもよい。材料は製造前に上記るつぼに入れられてもよく、または製造する際に一定にまたは断続的に入れられてもよい。一旦、上記融液が流れることができる温度に到達すると、毛細管現象によって、ダイ 224 内のキャピティ（より簡単には図 3 を参照）を通過してダイ開口部 226 まで上昇する。図 5 に示したダイは、3 つの C - 面単結晶サファイアリボンを同時並行で製造するための、3 つのキャピティと 3 つの付随したダイ開口部を含む。任意の実用的な数のキャピティのダイが用いられてもよい。図 5 にしたがって、その C 軸が右から左に調整された種結晶が、高温ゾーンにおいて融液界面で融液に接触して置かれる。上記種が上方に（下流に）垂直に引き上げられるとき、冷却が始まり、そして上記種の結晶方位に合う結晶方位で、上記融液が上記種の周りに結晶化を開始してもよい。引き上げプロセスは、最初に約 1 ~ 15 cm / hr の速度で進められてもよく、そしてネックが形成された後は、引き上げ速度は一定に保持されてもよくまたは異なる速度に変化されてもよい。ネック形成後に、その広がりは大きくなってもよく、そして上記装置の温度はこの間に高くなってもよい。一旦、上記リボンの幅がダイ開口部 226 の幅と等しくなると、上記リボンはダイ開口部 226 の寸法によって決定される幅と厚みとで引き上げられることができる。引き上げは、所望の長さまで上記リボンを延ばすことを続けてもよい。

40

【0048】

50

いくつかの実施態様では、一旦、上記サファイアリボン上の点が領域Z1を越えると、温度勾配は減少してもよい。これは冷却速度を減少することができ、そして多結晶性を抑制することを助けてもよい。領域Z2は追加の断熱材及び/または例えば誘導結合ヒーターまたは抵抗ヒーターのような追加のヒーターを含んでもよい。上記サファイアリボンが成長するとき、サファイアリボン上の任意の点が、高い温度勾配(Z1)を有する領域からより低い温度勾配(Z2)を示す別の領域を通過してもよい。ほぼ垂直にまたは連続して整列(例えばそれはるつぼを含む)した2つのまたは3つの異なるエリアは、底部の温度勾配領域よりも低い熱損失を提供する上部の温度勾配領域、を伴う異なる温度勾配を示してもよい。例えば、ゾーンZ1は20 / cmの温度勾配を示してもよく、そしてZ2は4 / cmの勾配を示してもよい。上記るつぼ領域のゾーンZ0は、ゼロまたはゼロに近い温度勾配を示して、上記融液と上記ダイとを通してほぼ一定の温度を提供してもよい。上記温度勾配は、上記結晶が成長する様々な速度によって異なってもよい。例えば、約2 cm / hrから約5 cm / hrの速度での成長のために、Z1での温度勾配は例えば約20 / cm ~ 60 / cmでもよい。Z2での温度勾配は例えば約3 / cm ~ 15 / cm、及び好ましくは約8 / cm ~ 10 / cmでもよい。

【0049】

温度勾配は上記装置を通した気体流によって影響されてもよい。例えば、アルゴンのような不活性ガスが、形成されているときのサファイアリボンに沿って上記装置を通過して上方に流されてもよい。約20 scfhの流速が、所望の温度勾配の達成を助けるのに用いられることができる。この流速の制御が、温度勾配を調整するための別の方法を提供してもよい。

【0050】

もちろん、追加の下流領域(冷却領域)が、製造の最後に、上記材料を室温にまたは室温付近に冷却することができる他の温度勾配を示してもよい。例えば、リボンの点が高い温度勾配を示す領域(領域A)から低い温度勾配の領域(領域B)、そして任意には、高い温度勾配を有する第3の領域(領域C)まで通過してもよい。これらの領域の温度勾配を比較した場合、BはAより小さくてもよく、そしてBはCより小さくてもよい。AはCより小さいか、または等しいか、または大きくてもよい。

【0051】

本明細書に記載した方法を用いて、C-面単結晶サファイアのリボンまたはプレートが、10 cmより大きい、20 cmより大きい、30 cmより大きい、そして50 cmより大きい長さで製造された。リボンは幅15 cmと20 cmとで成長され、約1 m²の表面積を有するC-面リボンを製造する能力をもたらした。直径が最大20 cmの円形ウエハをこれらのプレートから製造することができる。これらのリボン、プレート、及び得られたウエハは、1000 転位 / cm²未満、100 転位 / cm²未満、または10 転位 / cm²未満の転位を含むことができる。

【実施例】

【0052】

5センチメートル幅及び10センチメートル幅のC-面単結晶サファイアリボンが、装置及び方法の2つの異なる実施態様を用いて製造された。第1例では、上記装置は、上記融液界面より上で、一定の温度勾配を示した。第2例では、第1領域(Z1)で(第1例の装置よりも)大きな温度勾配、及び第2領域(Z2)で(第1例の装置よりも)低い温度勾配を示した装置が使用された。

【0053】

例1

第1例では、C-面単結晶サファイアプレートを製造するための技術が、a-面材料を製造するための周知の装置と条件を用いて、試みられた。上記装置では、モリブデンのるつぼが、10 cmの幅及び0.15 cmの厚みを有する30 cmの長さのリボンを製造するために適切なアルミナを供給することで満たされた。上記融液は誘導結合加熱によって約2050 に保持された。上記装置は、ダイ開口部に抜け出る3つの垂直に配向された

10

20

30

40

50

毛細管を有するモリブデンのダイを含み、それぞれの毛細管は、10 cmの幅及び0.15 cmの厚みを有した。サファイアの種結晶は、上記ダイ開口部で上記融液に接触された。上記種結晶は、そのC軸が、上記ダイの主な垂直面に垂直に配向された。次いで、上記種は2.5 cm/hrの速度で上方に引き上げられた。上記ダイ開口部の真上の熱損失は、断熱材と熱シールドとを含む上記装置の低い温度勾配の区域によって制御された。上記リボンが高く引き上げられるにつれて、上記温度勾配は増加し、上記リボンが上記装置のより高い位置に到達するにつれて、上記リボンはより速い速度で冷却されることを可能とする。これは、上記種の方位を別にすれば、a-面単結晶サファイアを製造するために用いられる技術と類似または同一でもよい。

【0054】

例2

例2では、例えば図5に示すような単結晶成長装置が使用された。それは例1で使用された装置と異なっていた。例えば、減少した温度勾配の領域を形成するために、高温ゾーンの上の後部ヒーターが使用された。モリブデン封入物270、第2誘導加熱コイル232、及び水平熱シールド260を含む上記後部ヒーターが、例1の装置においてよりも間隔を近づけて一緒に設置された。加えて、例2の単結晶成長装置は、約15 cmの高さまで高温ゾーンを囲うグラファイト断熱材272を含んだ。上記装置は、例1と同様に、モリブデンの3つのダイとモリブデンのるつぼを含んだ。

【0055】

上記るつぼは、アルミナで充填され、そして2050℃まで加熱され融液を準備した。上記融液は毛細管現象によって上記ダイ開口部まで上方に進行した。サファイアの種結晶は上記ダイ開口部で上記融液に接触された。上記種結晶は、C-面リボンを結晶化させるために、そのC軸が、上記ダイの主な垂直面に垂直に配向された。次いで、上記種は、上方に2.5 cm/hrの速度で引き上げられた。

【0056】

ゾーン1では、上記リボンが、例1における同等の点でよりも、より大きい温度勾配（より大きい熱損失）を有するエリアにさらされた。ゾーンZ1では、上記温度勾配は約40℃/cmであったが、一方で、ゾーンZ2では、上記リボンが、例1における同等の点でよりも、より低い温度勾配（低い熱損失）を有するエリアにさらされた。ゾーンZ2では、温度勾配は約10℃/cmであった。リボンは40 cmの長さに引き上げられた。

【0057】

例1と例2の両方で製造されたC-面製造物は、それぞれのリボンを視覚的に検査することによって、及びそれぞれのリボンのX線透過（XRT）結果を観察することによって、評価された。XRTは、それぞれの試料中の転位の数を判定する指標となることができ、及び多結晶性を確認できる。

【0058】

図6は、例1のプロセスを用いて作られた材料のXRT結果の写真である。多くの転位と多結晶性が、上記リボンの下半分ぐらいにみられる。

【0059】

図7は、例2のプロセスを用いて作られたC-面単結晶サファイアのXRT結果の写真である。XRT結果の分析は、C-面単結晶サファイアの高品質な10 cm幅のリボンを表す1平方センチメートルあたり100転位未満を示した。成長後のアニールは必要なかった。例2の方法と装置とによって製造されたリボンは、10 cm（100 mm）のC-面単結晶サファイアウエハを製造するために用いられてもよく、当該ウエハは、例えば発光ダイオードまたはレーザーダイオードの製造用の窒化ガリウムエピタキシャル成長用の基板として用いられてもよい。上記リボンは適切な厚みに成長されてもよく、そして上記リボンの単一の厚みを通したコアドリル加工、次いで、代表的なウエハの許容値に研削、ラッピング、及びポリッシングすることによって、円形ウエハが形成されてもよい。対照的に、プールから形成されたウエハは概してコアドリル加工され、次いで、ワイヤソー加工され、続いて研削、ラッピング、及びポリッシングされる。このように、形成成長技術

10

20

30

40

50

は、広域のワイヤソー加工の必要性をなくすることができる。

【 0 0 6 0 】

図 8 ~ 図 1 3 は、本明細書に記載した方法によって成長された C - 面単結晶と、周知技術を用いて製造されたものの比較を提供する。図 8 は、例 2 の技術を用いて成長されたプレートから切断した 1 0 c m の C - 面単結晶サファイアウエハの X 線トポグラフを提供する。同一技術を用いて製造した、そして 1 平方センチメートルあたり 1 0 転位より少ない転位を示すプレート (1 0 センチメートル掛ける 3 0 センチメートル) の X 線トポグラフを、図 1 3 に提供する。図 8 と図 1 3 の両方で、表面泡を示す線 (これらは研磨して除くことができる) があるが、転位を表すヘア形状はたとえあったとしても非常に少ない。対照的に、図 9 ~ 図 1 2 の X 線トポグラフはそれぞれ非常に多くの転位を示した。図 9 ~ 図 1 2 にそれぞれ、周知技術で製造された 5 c m の C - 面ウエハの X 線トポグラフの写真を提供した。図 9 は、チョクラルスキー法を用いて製造されたウエハのものである。観察は、1 平方センチメートルあたり約 1 0 , 0 0 0 転位の転位密度を示す。図 1 0 はキロプロソス法を用いた結晶から作られたウエハのものであり、1 平方センチメートルあたり約 1 0 0 0 転位の転位密度を示す。図 1 1 は熱交換法を用いた結晶から作られたウエハのものであり、1 平方センチメートルあたり約 1 0 0 0 転位の転位密度を示す。図 1 2 は E F G 法を用いた結晶から作られたウエハのものであり、1 平方センチメートルあたり約 1 0 0 0 転位の転位密度を示す。

10

【 0 0 6 1 】

本明細書において、本発明の幾つかの実施態様を記載し説明したが、当業者は、本明細書に記載した機能を発揮するため並びに / または結果及び / 若しくは 1 以上の利点を得るため、様々な他の手段及び / または構造を容易に発案することができ、その様な変更及び / または改変の各々は、本発明の範囲内にあると見なされる。より一般的には、当業者は、本明細書に記載した全てのパラメータ、寸法、材料、及び構成が例示的であるとされていることを容易に理解し、そして、実際のパラメータ、寸法、材料、及び / または構造は、特定の用途または本発明の開示が用いられる一つの若しくは複数の用途に依存するであろうことを理解する。当業者は、本明細書に記載した発明の特定の実施態様について多くの均等物を認識し、または通常の実験の範囲を使用して確かめることができる。従って、前述の実施態様が単なる例示として表されており、添付の請求項及びその均等物の範囲内で、特定の記載され請求されたのとは異なる方法で本発明を実施できるということが理解されるべきである。本発明は、本明細書に記載された各々の特徴、システム、品物、材料、及び / 又は方法を対象とする。それに加え、例えば特徴、システム、品物、材料、及び / 又は方法のような 2 以上の任意の組み合わせも、その様な特徴、システム、品物、材料、及び / 又は方法が互いに矛盾しない限り、本発明の範囲内に含まれる。

20

30

【 0 0 6 2 】

本明細書で定義され及び使用される全ての定義は、辞書の定義、参照として組み込まれる文書中の定義、及び / または定義された用語の通常の意味、を規制するものとして理解されるべきである。

【 0 0 6 3 】

本明細書中と請求項中とに使用される不定冠詞「 a 」及び「 a n 」は、明らかにそれとは反対を示唆するものでなければ、「少なくとも一つ」を意味すると理解すべきである。

40

【 0 0 6 4 】

本出願に引用されまたは参照された、全ての参照、特許と特許公報と刊行物とは、参照として本明細書にその全体が組み込まれる。

【 図 1 】

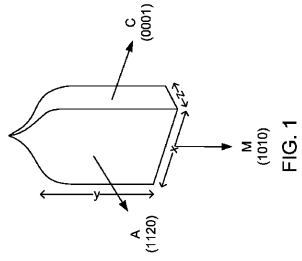


FIG. 1

【 図 2 】

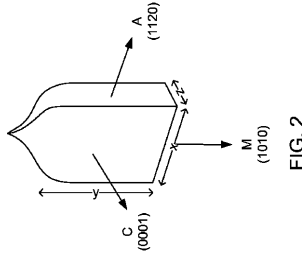


FIG. 2

【 図 3 A 】

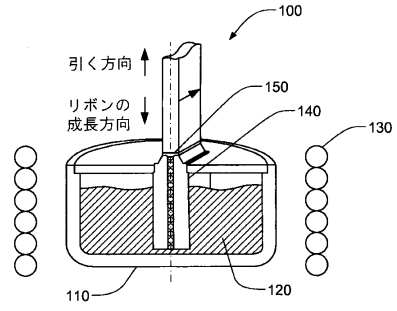


FIG. 3A

【 図 3 B 】

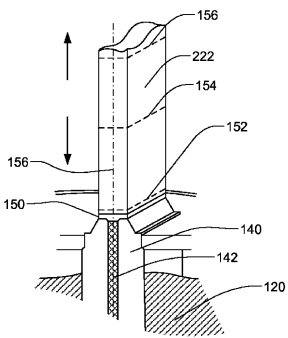


FIG. 3B

【 図 5 】

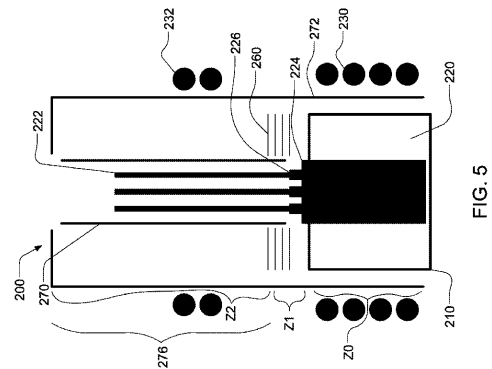


FIG. 5

【 図 4 】

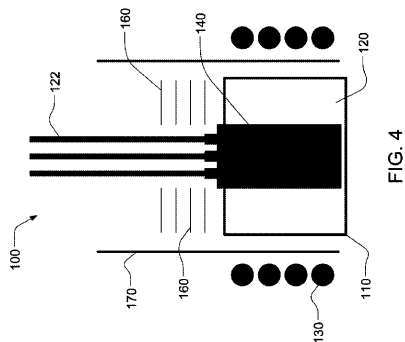


FIG. 4

【図 6】

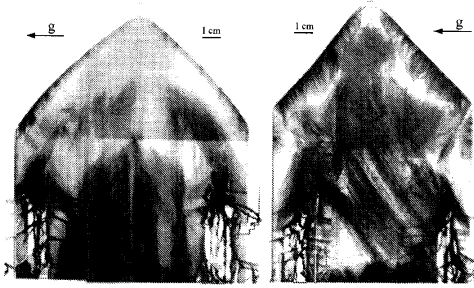


FIG. 6 従来技術

【図 7】

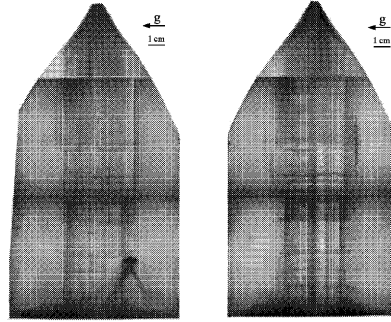


FIG. 7

【図 8】

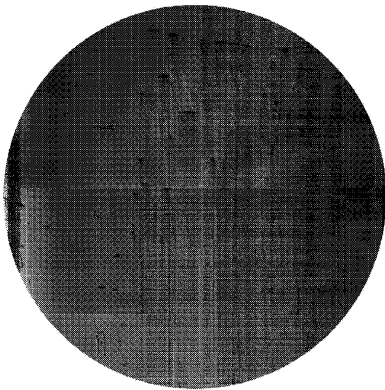


FIG. 8

【図 9】

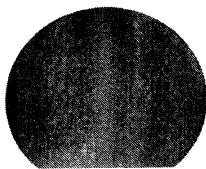


FIG. 9 従来技術

【図 10】

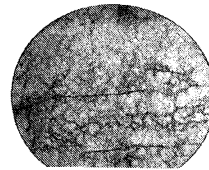


FIG. 10 従来技術

【図 11】

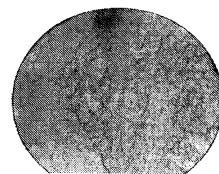


FIG. 11 従来技術

【図 1 2】

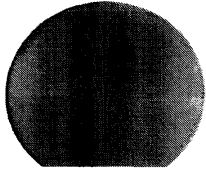


FIG. 12 従来技術

【図 1 3】

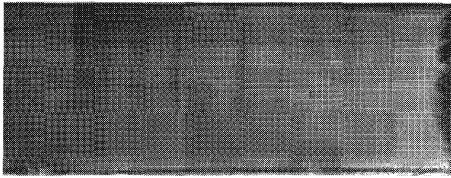


FIG. 13

フロントページの続き

- (72)発明者 タタルチェンコ, ビタリ
フランス国, エフ - 9 2 8 0 0 ピュトー, リュ ルイ プエ 2 3, アパルトマン 3 5 3
- (72)発明者 ジョーンズ, クリストファー ディー.
アメリカ合衆国, ニューハンプシャー 0 3 0 3 1, アマースト, コートハウス ロード 4 1
- (72)発明者 ザネラ, スティーブン エー.
アメリカ合衆国, ニューハンプシャー 0 3 4 4 4, ダブリン, メイン ストリート 1 4 7 1
- (72)発明者 ロチャー, ジョン ダブリュ.
アメリカ合衆国, ニューハンプシャー 0 3 0 3 1, アマースト, コロネル ウィルキンズ ロード 1 0
- (72)発明者 プラナディ, フェリー
アメリカ合衆国, ニューハンプシャー 0 3 0 6 2, ナシュア, ロッキー ヒル ドライブ 1 0

審査官 村岡 一磨

- (56)参考文献 特開昭56-059693(JP,A)
特開平05-186297(JP,A)
特開2003-327495(JP,A)
特開2005-314216(JP,A)
国際公開第2005/100646(WO,A1)
特開2004-083407(JP,A)
国際公開第2006/012924(WO,A1)
米国特許第03608050(US,A)
K. WADA, et al., Growth and characterization of sapphire ribbon crystals, Journal of Crystal Growth, 1980年 9月, Vol.50, p.151-159
R.E. NOVAK, et al., The production of EFG sapphire ribbon for heteroepitaxial silicon substrates, Journal of Crystal Growth, 1980年 9月, Vol.50, p.143-150
S.MIYAZAWA, Optical crystals survived in information technology systems, Opto-Electron Review, 2003年, Vol.11, no.2, PP.77-84
V. FLEROV, et al., The Way to Producing of the Perfect Sapphire Crystals, Table of Contents - Volume 329 - Symposium R -- New Materials for Advanced Solid State Lasers, 1993年, p.51-52
John W.Locher et al, The production of 225 x 325 mm sapphire windows for IR(1-5 μ m) applications, Window and dome technologies VIII, 2003年, Vol.5078, p.40-46

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00 - 35/00