(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/121429 A1

(51) 国際特許分類:
H03H 3/08 (2006.01) *H01L 41/39* (2013.01)
C30B 31/02 (2006.01) *H03H 9/25* (2006.01)
H01L 41/187 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050213

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 6 日(06.01.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-012070 2015 年 1 月 26 日(26.01.2015) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町２丁目６番地１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 阿部　淳(Abe Jun); 〒3790127 群馬県安中市磯部２丁目１３番地１号信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 丹野　雅行 (Tanno Masayuki); 〒3790127 群馬県安中市磯部２丁目１３番地１号信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 桑原　由則 (Kuwabara Yoshinori); 〒3790127 群馬県安中市磯部２丁目１３番地１号信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 沼澤　幸雄(Numazawa Yukio); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２－１０－１ＳＨＩＭＡＤＡビル７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

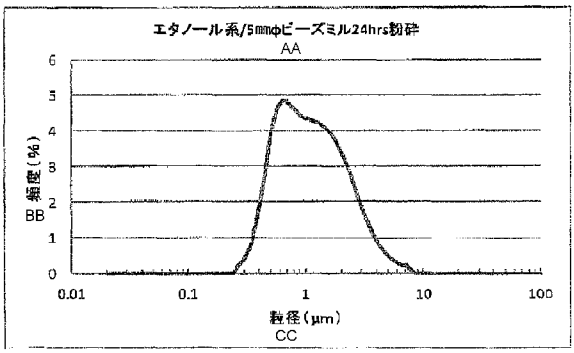
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OXIDE SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE FOR SURFACE ACOUSTIC WAVE ELEMENTS

(54) 発明の名称 : 弾性表面波素子用酸化物単結晶基板の製造方法

[図1]



AA... ETHANOL SYSTEM / 5 mmϕ BEAD MILL, 24 hrs PULVERIZATION
BB... FREQUENCY (%)
CC... PARTICLE DIAMETER (μm)

(57) Abstract: [Problem] The purpose of the present invention is to provide a method for producing an oxide single crystal substrate that is suppressed in variation of characteristics within the substrate plane. [Solution] A production method according to the present invention is characterized in that: a slurry is obtained by dispersing a powder that contains an Li compound into a medium; and a modification treatment for diffusing Li into the inner part of an oxide single crystal substrate from the substrate surface is carried out by heating the slurry, while having the slurry in contact with the surface of the oxide single crystal substrate; or alternatively, a modification treatment for diffusing Li into the inner part of the oxide single crystal substrate from the substrate surface is carried out by holding the slurry in contact with the surface of the oxide single crystal substrate so that the oxide single crystal substrate is embedded in the powder that contains an Li compound, and by heating the substrate.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/121429 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

【課題】 本発明の目的は、基板面内での特性のバラツキが少ない酸化物単結晶基板の製造方法を提供することである。 【解決手段】 本発明の製造方法は、Li 化合物を含む粉体を媒体に分散させてスラリーとし、このスラリーを酸化物単結晶基板の表面に接した状態で加熱して、基板表面から内部へ Li を拡散させる改質処理を行うか、又はこのスラリーを酸化物単結晶基板の表面に接した状態にし、Li 化合物を含む粉体の中にこの酸化物単結晶基板を埋め込んで加熱して、基板表面から内部へ Li を拡散させる改質処理を行うことを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ： 弾性表面波素子用酸化物単結晶基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、弾性表面波素子に用いる酸化物単結晶基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の携帯電話などの通信システムでは、様々な通信規格をサポートする必要があり、さらに同一の通信規格であっても国や地域によって周波数バンドが異なっているため、各々の通信規格は複数の周波数バンドから構成される形態となっている。そして、このような通信システムでは、周波数を調整・選択するために、圧電基板上に弾性表面波を励起するための櫛形電極が形成された弾性表面波（SAW：Surface Acoustic Wave）デバイスなどが用いられる。

[0003] そして、この弾性表面波デバイスには、小型かつ挿入損失が小さく、不要波を通さない性能が求められ、基板材料としては、タンタル酸リチウム（$LiTaO_3$；LT）やニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$；LN）などの圧電材料が用いられる。特に、第三世代以降の携帯電話の通信規格は、送信受信の周波数バンドの間隔が狭く、バンド幅が広いことが多いが、一方で、従来から弾性表面波デバイスに使用されている圧電基板材料は、温度によってその特性が変化するため、周波数選択域がずれ、その結果フィルタやデュプレクサ機能に問題が生じる場合がある。それ故、温度変化に対する特性変動が小さく、帯域が広い弾性表面波デバイス用の材料が要求されている。

[0004] この弾性表面波デバイス用材料に関し、例えば、特許文献１には、電極材料に銅を用いた、主に気相法により得られるストイキオメトリー組成LTは、IDT電極に高い電力が入力される瞬間に破壊されるブレークダウンモードが生じにくくなるために好ましいと記載されている。特許文献２には、気相法により得られるストイキオメトリー組成LTに関する詳細な記載があり、特許文

献３には、タンタル酸リチウム又はニオブ酸リチウムの強誘電性結晶内に形成された導波路をアニール処理する導波路の形成方法が記載され、特許文献４には、タンタル酸リチウム又はニオブ酸リチウム単結晶基板にLi拡散処理を施した弾性表面波デバイス用圧電基板が記載されている。また、特許文献５及び非特許文献１にも、気相平衡法により、厚み方向に渡ってLT組成を一様にLiリッチに変質させたLTを弾性表面波素子に用いると、その周波数温度特性が改善されて好ましい旨の報告がある。

[0005] しかし、本発明者らがこれら刊行物に記載の方法を検討したところ、これら方法では、必ずしも好ましい結果が得られないことが判明した。特に、特許文献５に記載の方法では、気相において1300℃程度の高温で60時間という長時間をかけてウェハを処理するため、製造温度が高く、ウェハのソリが大きく、クラックの発生率が高いために、生産性が悪く、弾性表面波デバイス用材料としては高価なものとなってしまうという問題がある。しかも、Li_2Oの蒸気圧が低くLi源からの距離によっては被改質サンプルの改質度にバラツキが生じるために、特性のバラツキも大きく、工業化するためにはかなり改善が必要であるという問題もある。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Bartasyte、A. et. al、“Reduction of temperature coefficient of frequency in LiTaO3 single crystals for surface acoustic wave applications”Applications of Ferroelectrics held jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 International Symp Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF/ECAPD/PFM)、 2012 Intl Symp、2012、Page(s):1－3

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１１－１３５２４５号

特許文献2：米国特許第６６５２６４４号（Ｂ１）

特許文献3：特開２００３－２０７６７１号

特許文献4：特開２０１３－６６０３２号

特許文献5：ＷＯ２０１３／１３５８８６（Ａ１）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らは、上記の問題を解決するために検討を重ねた結果、単一分極処理を施した概略コングルーエント組成の酸化物単結晶インゴットをスライスし、これらをLi_3TaO_4やLi_3NbO_4などを主成分とする粉体の中に埋め込み、加熱することによって、基板の表面ほどLi濃度が高く、内部へ行くに従ってLi濃度が減少するプロファイルを示すように改質する気相処理工程を含む酸化物単結晶基板の製造方法を見出した。しかしながら、このように製造された酸化物単結晶基板は、周波数温度特性が良好であり、かつワレや反りはないが、一方で、基板面内でSAWの音速にばらつきが発生することも分かった。このような基板面内での特性のバラツキは、この基板を用いて作製される弾性表面波デバイスの特性のバラツキの原因となるために、可能な限り小さい方が望ましい。

[0009] そこで、本発明の目的は、基板面内での特性のバラツキが少ない酸化物単結晶基板の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、Li化合物を含む粉体を媒体に分散させてスラリーとし、このスラリーが酸化物単結晶基板の表面に接した状態で加熱して、基板表面から内部へLiを拡散させる改質処理を行うことで、基板面内のSAWの音速のバラツキを抑制できることを見出して、本発明に至ったものである。

[0011] すなわち、本発明の製造方法は、Li化合物を含む粉体を媒体に分散させてスラリーとし、このスラリーを酸化物単結晶基板の表面に接した状態で加熱して、基板表面から内部へLiを拡散させる改質処理を行うことを特徴とする。

[0012] また、本発明の製造方法は、Li化合物を含む粉体を媒体に分散させてスラリーとし、このスラリーを酸化物単結晶基板の表面に接した状態にして、Li化合物を含む粉体の中に酸化物単結晶基板を埋め込んで加熱して、基板表面から内部へLiを拡散させる改質処理を行うことを特徴とする。

[0013] さらに、本発明の製造方法は、Li化合物を含む粉体を媒体に分散させてスラリーとし、このスラリーを単一分極処理を施した概略コングルーエント組成からなる酸化物単結晶インゴットから切り出された酸化物単結晶基板の表面に接した状態にして、Li化合物を含む粉体の中に酸化物単結晶基板を埋め込んで加熱して、基板表面から内部へLiを拡散させて、表面ほどLi濃度が高く、内部へ行くに従ってLi濃度が減少するプロファイルを示すように改質処理を行うことを特徴とする。

[0014] そして、本発明の製造方法で用いるLi化合物を含む粉体は、その平均粒径が0.001～50μｍであることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、反りが小さく、ワレやキズのない、しかも周波数温度特性が良好で、かつ基板面内での特性のバラツキが少ない酸化物単結晶基板を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図１は、5ｍｍφビーズミル／エタノール分散媒のスラリーの粒度分布を示すものである。

[図2]図２は、実施例１、実施例２、実施例３および比較例のラマンプロファイルを示すものである。

[図3]図３は、実施例２および実施例３の1ポートSAW共振子の波形を示すものである。

[図4]図４は、5ｍｍφ＋2ｍｍφビーズミル／エタノール分散媒のスラリーの粒度分布を示すものである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は、これら

実施の形態に限定されるものではない。

[0018] 本発明は、Li化合物を含む粉体を媒体に分散させてスラリーとし、酸化物単結晶基板の表面にこのスラリーが接した状態で加熱して、基板表面から内部へLiを拡散させる改質処理を行うことを特徴とするものである。そして、本発明により製造される圧電性酸化物単結晶基板の材料としては、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム、四ホウ酸リチウムなどのリチウム化合物が挙げられる。

[0019] 本発明においては、粉体に含まれるLi化合物の材料は、特に限定されないが、改質処理工程が施される酸化物単結晶基板材料と同様の元素を含む化合物であることが好ましい。例えば、酸化物単結晶基板の材料が$LiTaO_3$である場合は、Li_3TaO_4を粉体材料の主成分とすることが好ましく、$LiNbO_3$である場合は、Li_3NbO_4を粉体材料の主成分とすることが好ましい。また、粉体は単一の化合物からなってもよいが、複数の化合物の混合物であってもよい。

[0020] 本発明におけるスラリーは、Li化合物を含む粉体を分散質とし、分散媒に懸濁している状態のものをいう。分散媒としては、特に制限はなく、水や有機溶媒を用いればよい。

[0021] 媒体に分散させるLi化合物を含む粉体の平均粒径は、0.001～50μｍであることが好ましく、0.01～10μｍであることがより好ましい。粉体の平均粒径を小さくすると、基板との接触を均一にすることができるため、より均一に改質処理が行えると考えられる。これは、スラリーを用いずに粉体のみで改質処理を行う場合も同様であると考えられるが、粒径がμｍオーダー以下の粒子は、気中で充填密度が低下してしまう。一方、スラリーのように液中に粒子を分散させる場合は、粒径がｎｍからμｍオーダーであっても粒子間に反発力を働かせることができるため、充填密度を高くすることが可能となる。

[0022] したがって、このようなスラリーを用いて改質処理を行えば、より均質な酸化物単結晶基板が得られるものと考えられる。また、Li化合物を含む粉体が複数の化合物の混合物である場合、媒体に分散させてスラリーとすること

によって、混合物を容易に均質化することができる利点もある。

[0023] ここで、本発明の「平均粒径」とは、レーザ回折・散乱法により粒径分布を測定し、各粒径の粒子の体積で重みづけした平均径（体積平均径）をもって「平均粒径」とする。そして、粒径分布の分布幅やバラツキの小さい方が、粉体と酸化物単結晶基板との接触が均一となるために好ましい。

[0024] 本発明のスラリーには、分散質である粉体と水や有機溶媒などの分散媒以外に添加剤などが含まれていてもよく、特に分散剤が含まれていることが好ましい。添加される添加剤や分散剤の種類に制限はなく、必要に応じて選択すればよい。

[0025] 本発明では、酸化物単結晶基板の表面にスラリーが接した状態にし、Li化合物を含む粉体の中に酸化物単結晶基板を埋め込んで加熱して、基板表面から内部へＬｉを拡散させる改質処理を行ってもよい。これによって、より短時間でLi拡散処理を完了させることができるため、熱処理における基板への悪影響を最小限にすることが可能となる。

[0026] また、本発明では、基板の表面ほどLi濃度が高く、内部へ行くに従ってLi濃度が減少するプロファイルを示すように改質処理を行うことが好ましい。これによって、反りが小さく、ワレやキズのない、しかも周波数温度特性が良好な酸化物単結晶基板が得られる。

[0027] 本発明のLi拡散の気相処理は、リチウムを結晶構造中の欠損部分に充填し、タンタルとリチウムの比率が１：１のストイキオメトリーの比率に近づける手法であり、この気相処理を酸素が存在する雰囲気よりも酸素が含まない、例えば、窒素雰囲気、不活性ガス雰囲気または真空の何れかの雰囲気で行う方がリチウムの拡散が進んでいくために、処理時間の短縮化により、基板の反りを小さくすることができるので好ましい。

[0028] その理由は、必ずしも明らかではないが、反応雰囲気を、例えば窒素雰囲気とすることで結晶構造にLi欠損部位以外に酸素欠損部位が生じてしまうために、この酸素欠損部位を利用してLiの拡散が進んでいくのではないかと考えられる。また、Liが元来のLi欠損部位を充填すること以外に、この酸素欠

損部位と何らかの相互作用が働いて、結果として、従来にない新しい結晶構造ができているのではないかとも考えられる。

[0029] また、本発明のLi拡散の気相処理の条件は、特に限定されないが、850℃～1000℃で10時間～50時間程度行うことが好ましい。加熱温度が高温すぎると、基板の反りが大きくなり、生産性も悪くなるからである。また、処理時間が短いと、そのSAW応答特性が劣化するし、一方で処理時間が長すぎると、反りが大きくなって生産性を悪化させるからである。

[0030] さらに、本発明の気相処理工程では、Li拡散による改質を表面から厚さ方向の深さで10μm～50μm程度の範囲まで行うことが好ましい。改質の深さが10μmより浅いと、SAW応答特性が劣化するし、50μmより深くまで改質させると、その処理温度が高く、時間も長くなるために、反りやワレの問題が生じて好ましくないからである。

[0031] 本発明の気相処理工程では、改質された範囲の少なくとも一部の組成が疑似ストイキオメトリー組成となるように改質することが好ましい。特に、基板の表面の組成が疑似ストイキオメトリー組成となるように改質することがより好ましい。

[0032] ここで、本発明における「疑似ストイキオメトリー組成」とは、材料によって異なるが、例えば、タンタル酸リチウム単結晶基板においては、Li／(Li+Ta)が0.490～0.510である組成を示し、ニオブ酸リチウム単結晶基板においては、Li／(Li+Nb)が0.490～0.510である組成を示す。他の材料についても技術常識に基づいて「疑似ストイキオメトリー組成」を定義すればよい。

[0033] 圧電性酸化物単結晶基板の組成を評価する方法としては、キュリー温度測定などの公知の方法を用いればよいが、ラマン分光法を用いることによって非破壊で局所的な組成を評価することが可能である。

[0034] タンタル酸リチウム単結晶やニオブ酸リチウム単結晶については、ラマンシフトピークの半値幅とLi濃度Li／(Li+Ta)の値）との間に、おおよそ線形な関係が得られることが知られている（2012 IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings、Page(s):1252-1255、Applied Physics A 56、311-

315 (1993)参照）。したがって、このような関係を表す式を用いれば、酸化物単結晶基板の任意の位置における組成を評価することが可能である。

[0035] ラマンシフトピークの半値幅とLi濃度との関係式は、組成が既知であり、Li濃度が異なるいくつかの試料について、ラマン半値幅を測定することによって得られる。ラマン測定の条件が同じであれば、文献などで既に明らかになっている関係式を用いてもよい。例えば、タンタル酸リチウム単結晶については、下記式（１）を用いてもよく（2012 IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings、Page(s):1252-1255参照）、ニオブ酸リチウム単結晶については下記式（２）または（３）を用いてもよい（Applied Physics A 56、311-315 (1993)参照）。

Ｌｉ／（Ｌｉ＋Ｔａ）＝（５３．１５－０．５ＦＷＨＭ１）／１００　（１）

Ｌｉ／（Ｌｉ＋Ｎｂ）＝（５３．０３－０．４７３９ＦＷＨＭ２）／１００　（２）

Ｌｉ／（Ｌｉ＋Ｎｂ）＝（５３．２９－０．１８３７ＦＷＨＭ３）／１００　（３）

[0036] ここで、ＦＷＨＭ１は、600ｃｍ$^{-1}$付近のラマンシフトピークの半値幅であり、ＦＷＨＭ２は、153ｃｍ$^{-1}$付近のラマンシフトピークの半値幅であり、ＦＷＨＭ３は、876ｃｍ$^{-1}$付近のラマンシフトピークの半値幅である。なお、測定条件の詳細については各文献を参照されたい。

[0037] また、本発明の基板の厚さは、200μm以上400μm以下であることが好ましい。基板の厚さが厚すぎると、処理温度を高く設定せざるを得ないし、処理時間も長くなることから、反りが小さく、ワレやキズのない基板を得ることが困難になるからである。

実施例

[0038] 以下に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

[0039] <実施例１>

実施例１では、最初に、単一分極処理を施した概略コングルーエント組成

のLi:Taの比が48.5：51.5の割合の4インチ径タンタル酸リチウム単結晶インゴットをスライスして、38.5°回転Yカットのタンタル酸リチウム基板を300μm厚に切り出した。その後、必要に応じて、各スライスウェハの面粗さをラップ工程によりＲａ値で0.15μmに調整し、その仕上がり厚みを250μmとした。また、この片側表面を平面研磨によりＲａ値で0.01μmの準鏡面に仕上げた後に、このタンタル酸リチウム単結晶基板の表面に、エタノールにLi_3TaO_4を主成分とする粉体を分散させたスラリーを被覆した。

[0040] この場合のスラリーとしては、Li_2CO_3:Ta_2O_5粉をモル比で7:3の割合に混合し、1300℃で12時間焼成したものをエタノールに分散させて、5ｍｍφビーズを用いてポットミル回転台で２４時間粉砕を行ったものを用いた。また、このスラリーのエタノールとLi_2CO_3:Ta_2O_5粉をモル比で7:3の割合に混合し1300℃で12時間焼成したものとの混合比は、重量比で52:48とした。

[0041] そして、この粉砕したスラリーについて、その粒度分布およびゼータ電位を測定したところ、図１に示すような粒度分布が得られた。そして、このスラリーの平均粒径は0.37μmであり、最大粒径は50μｍであった。また、ゼータ電位は-59ｍVであったので、このゼータ電位の結果から、このスラリーの分散性が良いことが分かる。

[0042] 次に、このスラリーを被覆したタンタル酸リチウム単結晶基板を小容器に入れると共に、この小容器を電気炉にセットして、その炉内をN_2雰囲気として、950℃で60時間加熱して、スライスウェハの表面から中心部へLiを拡散させて、概略コングルーエント組成から疑似ストイキオメトリー組成に変化させた。

[0043] その後、この処理を施したスライス基板について、大気下でキュリー温度以上の800℃で12時間アニール処理を施すと共に、このスライス基板を降温する過程の770℃～500℃の間で概略＋Z軸方向に4000V/mの電界を印可した後、温度を室温まで下げる処理を行った。また、このような処理を施した後に、その粗面側をサンドブラストにより、Ra値で約0.15μmに仕上げ加工を行うと共に、その概略鏡面側を3μmの研磨加工を行って、複数枚のタンタル酸リチ

ウム単結晶基板を得た。

[0044] このようにして得たタンタル酸リチウム単結晶基板を加熱処理して単一分極化した基板の１枚について、レーザーラマン分光測定装置（HORIBA Scientific社製LabRam HRシリーズ、Arイオンレーザー、スポットサイズ1μm、室温）を用いて、この基板の外周側面から1ｃｍ以上離れた任意の部分について、表面から深さ方向に渡ってLi拡散量の指標である600ｃｍ$^{-1}$付近のラマンシフトピークの半値幅を測定したところ、図２に示すようなラマンプロファイルの結果が得られた。

[0045] 図２のラマンプロファイルの結果によれば、実施例１の基板は、基板の深さ方向に約1μm～約30μmの範囲にかけて、基板表面に近いほどラマン半値幅の値が減少し、基板中心部に近いほどラマン半値幅の値が増大するプロファイルを示しているので、基板の深さ方向に約1μm～約30μmの範囲にかけて、基板表面に近いほどLi濃度が高く、基板中心部に近いほどLi濃度が減少する濃度プロファイルを示すことが確認された。

[0046] また、基板表面のラマン半値幅は約7.1ｃｍ$^{-1}$であるので、下記式（１）を用いると、基板表面の組成は、おおよそLi／(Li+Ta)＝0.496であり、疑似ストイキオメトリー組成になっていることが分かった。

Ｌｉ／（Ｌｉ＋Ｔａ）＝（５３．１５－０．５ＦＷＨＭ１）／１００　（１）

[0047] さらに、Li拡散を施した4インチの38.5°Yカットタンタル酸リチウム単結晶基板から切り出した小片について、中国科学院声楽研究所製ピエゾd33/d15メータ（型式ZJ-3BN）を用いて、それぞれの主面と裏面に厚み方向の垂直振動を与えて誘起させた電圧波形を観測したところ、圧電応答を示す波形が得られたので、実施例１のタンタル酸リチウム単結晶基板は、圧電性を有することから、弾性表面波素子として使用可能であることが確認された。

[0048] 次に、実施例１のLi拡散処理を施した38.5°Yカットのタンタル酸リチウム単結晶基板について、スパッタ処理を施して0.2μm厚のAl膜を成膜し、この処理基板にレジストを塗布すると共に、ステッパにて1ポートのSAW共振子の

電極パタンを露光・現像して、RIEにより電極を形成した。なお、このパタニングしたSAW共振子の一波長は2.40μｍとした。

[0049] そして、この1ポートのSAW共振子について、RFプローバーによりそのSAW波形特性を確認したところ、表１に示す結果が得られた。表１には、SAW波形より得られる共振周波数(fr)、反共振周波数（fa）、電気機械結合係数ｋ²および平均音速の値をそれぞれ表記した。

[0050] なお、電気機械結合係数ｋ²は、次の式に基づいて算出し、平均音速は、共振周波数および反共振周波数の平均値（単位m/s）と波長2.4μｍの積から算出して、表１に表記した。

K²計算式： $K^2=(\pi f_r/2f_a)/\tan(\pi f_r/2f_a)$ fr：共振周波数 fa：反共振周波数

[0051] また、実施例１の基板について、その中央部と中央から結晶X軸方向に±20ｍｍおよび±40ｍｍ離れた場所の５点におけるSAWの平均音速を前記と同様のSAW共振子のRFプローバーにより算出すると共に、この５点の平均音速の最大値と最小値の差を算出し、この値をもってSAWの平均音速のバラツキ（音速分布）を評価したところ、その値は、0.5m/sであった。

[0052] <実施例２>

実施例２では、実施例１と同じく、38.5°回転Yカットの300μm厚の概略コングルーエント組成のタンタル酸リチウム基板を用いて、実施例１と同様にラップ加工および平面研磨加工を施すと共に、実施例１と同じ条件のLi拡散処理、アニール処理および仕上げ研磨加工を施して、複数枚の弾性表面波素子用タンタル酸リチウム単結晶基板を得た。

[0053] この実施例２のLi拡散処理工程では、タンタル酸リチウム単結晶基板の表面にLi_3TaO_4を主成分とする粉体をエタノールに分散させたスラリーが被覆されたものを、さらにLi_3TaO_4を主成分とする粉体の中に埋め込んで加熱処理を行った。

[0054] この場合のスラリーは、実施例１と同様のものを用い、埋設するために使用した粉体は、Li_3TaO_4を主成分とする粉体であり、Li_2CO_3:Ta_2O_5粉をモル比で7

:3の割合に混合し、1300℃で12時間焼成したものを用いた。そして、この粉体0.1ｇをエタノールに分散させて、その粒径分布を測定した（日機装(株)製マイクロトラックＭＴ3300II）ところ、得られた平均粒径は78μｍであり、最大粒径は262μｍであった。

[0055] 次に、このタンタル酸リチウム単結晶基板を粉体の中に埋め込んで加熱処理して、実施例１と同様の単一分極化した基板の１枚について、レーザーラマン分光測定装置（HORIBA Scientific社製LabRam HRシリーズ、Arイオンレーザー、スポットサイズ1μm、室温）を用いて、この基板の外周側面から1ｃｍ以上離れた任意の部分について、表面から深さ方向に渡ってLi拡散量の指標である600ｃｍ$^{-1}$付近のラマンシフトピークの半値幅を測定したところ、図２に示すラマンプロファイルの結果が得られた。

[0056] 図２のラマンプロファイルの結果によれば、実施例２の基板は、基板の深さ方向に約13μm～約40μmの範囲にかけて、基板表面に近いほどラマン半値幅の値が減少し、基板中心部に近いほどラマン半値幅の値が増大するプロファイルを示すことが確認された。

[0057] また、基板表面のラマン半値幅は約6.0ｃｍ$^{-1}$であるので、前記式（１）を用いると、基板表面の組成は、おおよそLi／(Li+Ta)＝0.515であり、疑似ストイキオメトリー組成になっていることが分かった。

[0058] 次に、実施例２のLi拡散処理を施した38.5°Yカットのタンタル酸リチウム単結晶基板について、スパッタ処理を施して0.2μm厚のAl膜を成膜し、この処理基板にレジストを塗布すると共に、ステッパにて1ポートのSAW共振子の電極パタンを露光・現像し、RIEにより電極を形成した。なお、このパタニングしたSAW共振子の一波長は2.40μｍとした。

[0059] そして、この1ポートのSAW共振子について、RFプローバーによりそのSAW波形特性を確認したところ、図３に示すような結果が得られた。そして、図３に示すSAW波形より得られる共振周波数(fr)、反共振周波数（fa）、電気機械結合係数ｋ^{2}および平均音速の値を表１にそれぞれ表記した。なお、電気機械結合係数ｋ^{2}と平均音速の値は、実施例１と同様の方法によって算出した。

[0060] また、実施例２の基板についても、実施例１と同様の方法によって、基板の中央部と中央から結晶X軸方向に±20ｍｍおよび±40ｍｍ離れた場所の５点におけるSAWの平均音速を算出し、その平均音速のバラツキ（音速分布）を求めたところ、その値は、0.3m/sであった。

[0061] <実施例３>

実施例３では、実施例２と同じく、38.5°回転Yカットの300μm厚の概略コングルーエント組成のタンタル酸リチウム基板を用いて、実施例２と同様に、ラップ加工および平面研磨加工を施すと共に、実施例２と同じ条件のLi拡散処理、アニール処理および仕上げ研磨加工を施して、複数枚の弾性表面波素子用タンタル酸リチウム単結晶基板を得た。

[0062] この実施例３で用いたスラリーは、実施例２で用いたスラリーをさらに2ｍｍφのビーズを用いてポットミル回転台で24時間粉砕したものである。そして、このスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は1.0μmであり、最大粒径は7.0μｍであった。

[0063] 次に、このようにして得た基板の１枚について、基板の表面から深さ方向に渡ってLi拡散量の指標である600ｃｍ-1付近のラマンシフトピークの半値幅を測定したところ、図２に示すようなラマンプロファイルの結果が得られた。このラマンプロファイルの結果によれば、基板表面のラマン半値幅は約6.0ｃｍ$^{-1}$であるから、前記式（１）を用いると、基板表面の組成は、おおよそLi／(Li+Ta)＝0.515であり、疑似ストイキオメトリー組成になっていることが分かった。

[0064] また、基板表面20μｍから深さ方向に約60μmの範囲にかけて、基板表面に近いほどラマン半値幅の値が減少し、基板中心部に近いほどラマン半値幅の値が増大するプロファイルを示すことが確認された。

[0065] 以上の結果から、実施例３の基板は、基板表面から深さ方向に約20μmの範囲にかけて疑似ストイキオメトリー組成になっており、基板表面20μｍから深さ方向に約60μmの範囲にかけて、基板表面に近いほどLi濃度が高く、基板中心部に近いほどLi濃度が減少する濃度プロファイルを示すことが確認され

た。

[0066] 次に、実施例３のLi拡散処理を施した38.5°Yカットのタンタル酸リチウム単結晶基板についても、実施例２と同様に、スパッタ処理とレジストの塗布処理を施した後に電極を形成した。

[0067] そして、この1ポートのSAW共振子について、RFプローバーによりそのSAW波形特性を確認したところ、図３に示す実施例２の場合と同じ結果が得られた。そして、図３のSAW波形より得られる共振周波数(fr)、反共振周波数（fa）、電気機械結合係数ｋ^{2}および平均音速の値をそれぞれ表１に表記した。なお、電気機械結合係数ｋ^{2}と平均音速の値は、実施例１と同様の方法によって算出した。

[0068] また、実施例３の基板についても、実施例１と同様の方法によって、基板の中央部と中央から結晶X軸方向に±20ｍｍおよび±40ｍｍ離れた場所の５点におけるSAWの平均音速を算出し、その平均音速のバラツキ（音速分布）を求めたところ、その値は、0.1m/sであった。

[0069] <比較例>

比較例では、実施例２と同じく、38.5°回転Yカットの300μm厚の概略コングルーエント組成のタンタル酸リチウム基板を用いて、実施例２と同様にラップ加工および平面研磨加工を施すと共に、実施例２と同じ条件のLi拡散処理、アニール処理および仕上げ研磨加工を施して、複数枚の弾性表面波素子用タンタル酸リチウム単結晶基板を得た。

[0070] この比較例のLi拡散処理工程では、タンタル酸リチウム単結晶基板の表面にはスラリーを被覆せずに、そのままの基板をLi_3TaO_4を主成分とする粉体の中に埋め込んで加熱処理を行った。埋設するために使用した粉体は、実施例２と同様のものを用いた。

[0071] このようにして得た基板の１枚について、この基板の表面から深さ方向に渡ってLi拡散量の指標である600ｃｍ$^{-1}$付近のラマンシフトピークの半値幅を測定したところ、図２に示すようなラマンプロファイルの結果が得られた。このラマンプロファイルの結果によれば、基板表面から深さ方向に約40μmの

範囲にかけて、基板表面に近いほどラマン半値幅の値が減少し、基板中心部に近いほどラマン半値幅の値が増大するプロファイルを示すことが確認された。

[0072] 以上の結果から、比較例の基板は、基板表面から深さ方向に約40μmの範囲にかけて、基板表面に近いほどLi濃度が高く、基板中心部に近いほどLi濃度が減少する濃度プロファイルを示すことが確認された。

[0073] 次に、比較例のLi拡散処理を施した38.5°Yカットのタンタル酸リチウム単結晶基板についても、実施例２と同様に、スパッタ処理とレジストの塗布処理を施した後に電極を形成した。

[0074] そして、この1ポートのSAW共振子について、RFプローバーによりそのSAW波形特性を確認したところ、図３に示す実施例２の場合と同じ結果が得られた。そして、図３のSAW波形より得られる共振周波数(fr)、反共振周波数（fa）、電気機械結合係数ｋ^{2}および平均音速の値をそれぞれ表１に表記した。なお、電気機械結合係数ｋ^{2}と平均音速の値は、実施例２と同様の方法によって算出した。

[0075] また、比較例の基板についても、実施例２と同様の方法によって、基板の中央部と中央から結晶X軸方向に±20ｍｍおよび±40ｍｍ離れた場所の５点におけるSAWの平均音速を算出し、その平均音速のバラツキ（音速分布）を求めたところ、その値は、0.8m/sであった。

[0076] 以上の実施例１～３および比較例の評価結果を整理すると、次の表１のとおりである。

[0077] [表1]

	共振周波数 (MHz)	反共振周波数 (MHz)	K^2 (%)	平均音速 (m/s)	音速分布 (m/s)
実施例1	1695.0	1732.0	5.2	4112.4	0.5
実施例2	1704.1	1744.4	5.6	4138.1	0.3
実施例3	1704.1	1744.4	5.6	4138.1	0.1
比較例	1704.1	1744.4	5.6	4138.1	0.8
未処理38.5° Ycut-LT	1681.3	1711.9	4.3	4071.8	0.1

[0078] 表１の結果によれば、実施例１～実施例３の結果から明らかなように、Li拡散処理工程においてスラリーを使用し、好ましくはLi化合物を含む粉体の中に酸化物単結晶基板を埋め込んで加熱してやれば、音速分布を0.5m/s以下に抑制することができるので、基板面内での特性のバラツキが少ない酸化物単結晶基板を製造することができるという効果が得られる。

請求の範囲

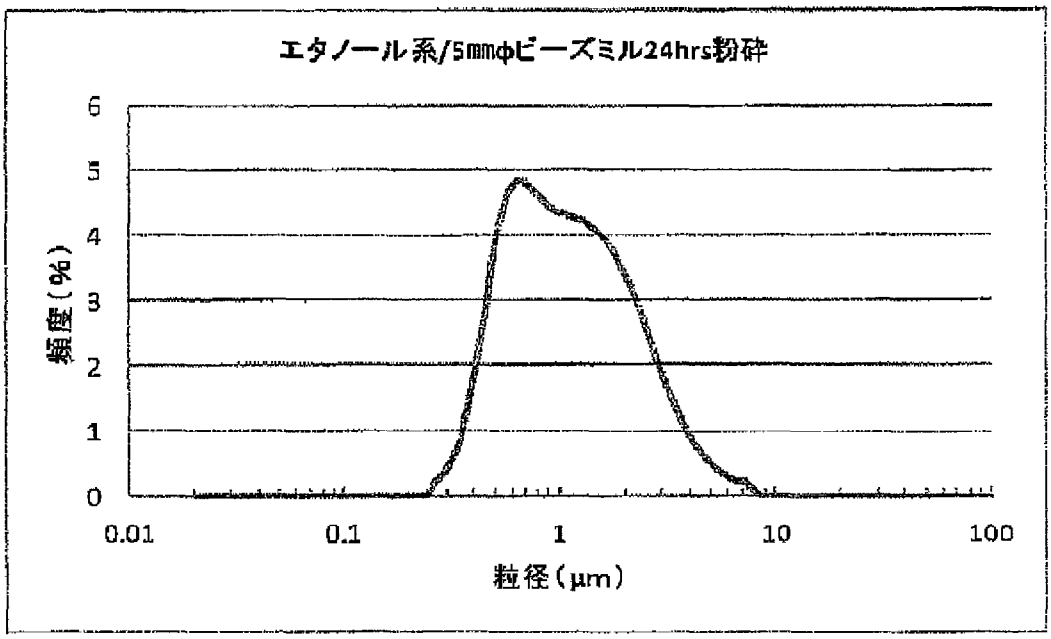
[請求項1] Li化合物を含む粉体を媒体に分散させてスラリーとし、該スラリーを酸化物単結晶基板の表面に接した状態で加熱して、基板表面から内部へLiを拡散させる改質処理を行うことを特徴とする酸化物単結晶基板の製造方法。

[請求項2] Li化合物を含む粉体を媒体に分散させてスラリーとし、該スラリーを酸化物単結晶基板の表面に接した状態にし、前記Li化合物を含む粉体の中に前記酸化物単結晶基板を埋め込んで加熱して、基板表面から内部へLiを拡散させる改質処理を行うことを特徴とする酸化物単結晶基板の製造方法。

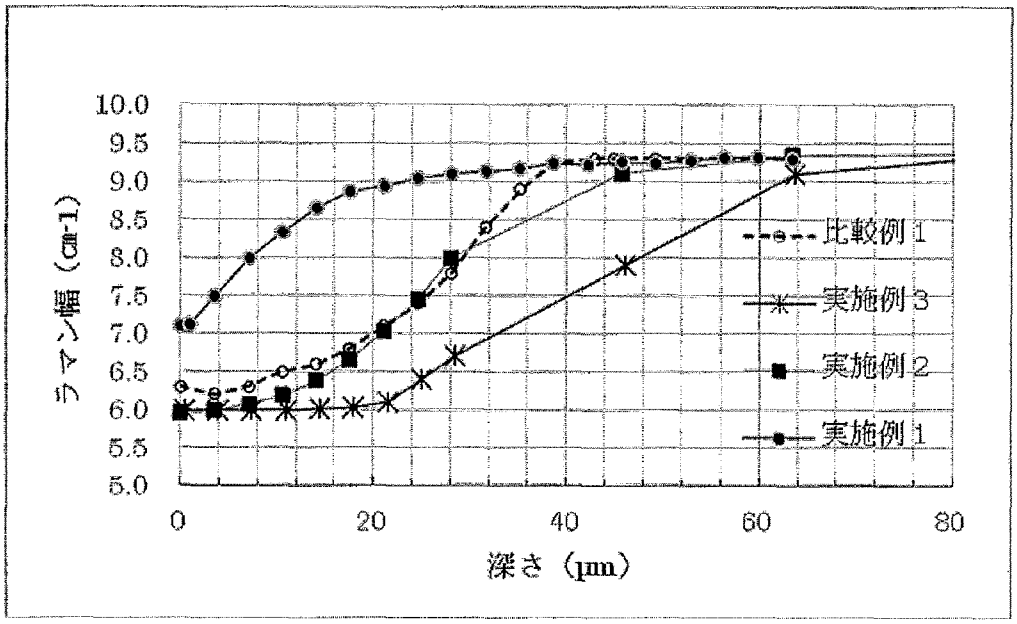
[請求項3] Li化合物を含む粉体を媒体に分散させてスラリーとし、該スラリーを単一分極処理を施した概略コングルーエント組成からなる酸化物単結晶インゴットから切り出された酸化物単結晶基板の表面に接した状態にし、前記Li化合物を含む粉体の中に前記酸化物単結晶基板を埋め込んで加熱して、基板表面から内部へLiを拡散させて、表面ほどLi濃度が高く、内部へ行くに従ってLi濃度が減少するプロファイルを示すように改質処理を行うことを特徴とする酸化物単結晶基板の製造方法。

[請求項4] 前記媒体に分散させるLi化合物を含む粉体は、その平均粒径が0.001～50μｍであること特徴とする請求項１から３の何れかに記載の酸化物単結晶基板の製造方法。

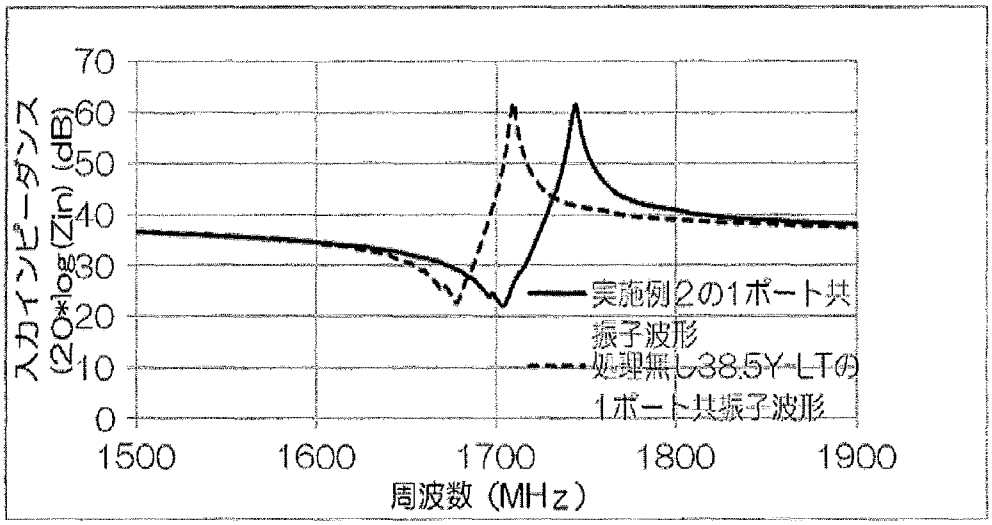
[図1]


エタノール系/5mmφビーズミル24hrs粉砕
頻度(%)
粒径(μm)
0
1
2
3
4
5
6
0.01
0.1
1
10
100

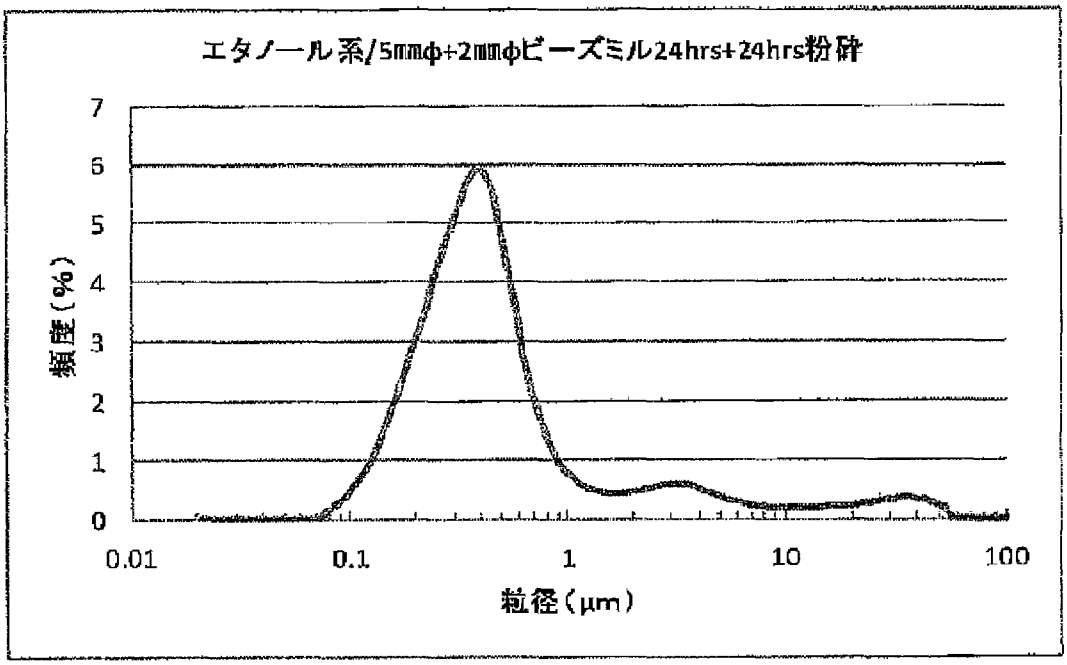
[図2]


ラマン幅 (cm-1)
深さ (μm)
比較例1
実施例3
実施例2
実施例1
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
0
20
40
60
80

[図3]


スカインピーダンス (20*log(Zin) (dB)
周波数 (MHz)
実施例2の1ポート共振子波形
処理無し38.5Y-LTの1ポート共振子波形
70
60
50
40
30
20
10
0
1500
1600
1700
1800
1900

[図4]


エタノール系/5mmφ+2mmφビーズミル24hrs+24hrs粉砕
頻度(%)
0
1
2
3
4
5
6
7
0.01
0.1
1
10
100
粒径(μm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/050213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H03H3/08(2006.01)i, *C30B31/02*(2006.01)i, *H01L41/187*(2006.01)i, *H01L41/39*(2013.01)i, *H03H9/25*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H03H3/08, C30B31/02, H01L41/187, H01L41/39, H03H9/25

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-236276 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 November 2013 (21.11.2013), paragraphs [0024] to [0026] (Family: none)	1-4
A	JP 2014-154911 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 August 2014 (25.08.2014), paragraphs [0010] to [0015] (Family: none)	1-4
A	JP 2011-135245 A (Panasonic Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraphs [0021] to [0025] (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 February 2016 (23.02.16)	08 March 2016 (08.03.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５０２１３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H03H3/08(2006.01)i, C30B31/02(2006.01)i, H01L41/187(2006.01)i, H01L41/39(2013.01)i, H03H9/25(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H03H3/08, C30B31/02, H01L41/187, H01L41/39, H03H9/25

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2013-236276 A (信越化学工業株式会社) 2013.11.21, [0024]-[0026] (ファミリーなし)	１－４
A	JP 2014-154911 A (信越化学工業株式会社) 2014.08.25, [0010]-[0015] (ファミリーなし)	１－４
A	JP 2011-135245 A (パナソニック株式会社) 2011.07.07, [0021]-[0025] (ファミリーなし)	１－４

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２３．０２．２０１６	０８．０３．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｗ　４１８３
橋本　和志
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５７６