(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6457396号
(P6457396)

(45)発行日　平成31年1月23日(2019.1.23)　(24)登録日　平成30年12月28日(2018.12.28)

(51)Int.Cl.		F I		
C30B 29/32	(2006.01)	C30B	29/32	D
C30B 19/12	(2006.01)	C30B	19/12	
H01L 41/317	(2013.01)	H01L	41/317	
H01L 41/187	(2006.01)	H01L	41/187	
H01L 41/09	(2006.01)	H01L	41/09	

請求項の数 12　(全 33 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2015-545503 (P2015-545503)
(86)(22)出願日	平成25年12月2日 (2013.12.2)
(65)公表番号	特表2016-501819 (P2016-501819A)
(43)公表日	平成28年1月21日 (2016.1.21)
(86)国際出願番号	PCT/US2013/072673
(87)国際公開番号	WO2014/130119
(87)国際公開日	平成26年8月28日 (2014.8.28)
審査請求日	平成28年12月1日 (2016.12.1)
(31)優先権主張番号	61/774,139
(32)優先日	平成25年3月7日 (2013.3.7)
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	61/732,062
(32)優先日	平成24年11月30日 (2012.11.30)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　517017218
クエスト　インテグレーテッド，　エルエルシー
アメリカ合衆国　９８０３２　ワシントン，　ケント，　５８ティエイチ　プレイス　サウス　１９８２３，　スイート　２００
(74)代理人　110001139
ＳＫ特許業務法人
(74)代理人　100130328
弁理士　奥野　彰彦
(74)代理人　100130672
弁理士　伊藤　寛之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジルコン酸チタン酸鉛単結晶成長方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

液相エピタキシを用いて、a = 4.03±0.02オングストローム、c = 4.15±0.02オングストローム及びb = aを含む室温ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)格子パラメーターを有するフリースタンディングPZT単結晶を成長させる方法であって、前記方法は、

溶液中に基板を提供するステップであって、

前記基板は、ペロブスカイト結晶構造を有し、且つ、同じ結晶配向のPZT周期的繰り返し間隔の整数倍からその2%以内にある、1又は複数の周期的な繰り返し間隔を成長平面に有し、

前記溶液は、溶媒と溶質を含み、

前記溶質は、PZT又はPZT前駆体であるPbO、TiO_2、ZrO_2、$PbZrO_3$(PZ)及び$PbTiO_3$(PT)を含むステップと、

液相エピタキシを使用して、前記溶液から前記基板上にPZT単結晶を成長させるステップであって、

前記溶液の温度を、一定の成長温度の25℃に保持するステップと、

前記基板から前記PZT単結晶を取り除くステップと、を有する、方法。

【請求項２】

前記溶媒は、PbF_2、LiF、NaF、KF、Na_3AlF_6、PbO、$Pb_3(PO_4)_2$、$PbCl_2$、B_2O_3、WO_3、MoO_3、V_2O_5、P_2O_5、$PbWO_4$、$PbMoO_4$、$Li_2B_4O_7$、$Na_2B_4O_7$、$K_2B_4O_7$及び$Pb_2V_2O_7$からなる群より選択される化合物を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項３】
前記基板は、範囲4.05±0.04オングストローム又は4.05±0.04オングストロームの2倍若しくは√2倍の室温基板格子パラメーターを少なくとも一つ有する、請求項1に記載の方法。
【請求項４】
溶融液中のPT及びPZの溶解度は、等しい、請求項1に記載の方法。
【請求項５】
溶融液中の酸化チタン及び酸化ジルコニウムの溶解度は、等しい、請求項1に記載の方法。
【請求項６】
前記PZTは、$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$である、請求項1に記載の方法。
【請求項７】
前記PZTは、10モルパーセント未満のイオンドーパントを含む、請求項1に記載の方法。
【請求項８】
前記基板は、$NdScO_3$、$PrScO_3$、$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$、$Sr(Na_{1/4}Nb_{3/4})O_3$、$Ba(Fe_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Fe_yTa_{1-y})O_3$、$Ba(Mn_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Mn_yTa_{1-y})O_3$、$Ba(Ni_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Ni_yTa_{1-y})O_3$からなる群より選択される、請求項1に記載の方法。
【請求項９】
前記基板は、リラクサ強誘電性組成物及び通常の強誘電性組成物からなる群より選択される組成物を含む、請求項1に記載の方法。
【請求項１０】
前記基板は、ブリッジマン法によって成長される、請求項9に記載の方法。
【請求項１１】
前記通常の強誘電性組成物は、およそ$PbTiO_3$の組成を有するチタン酸鉛を含み、
前記リラクサ強誘電性組成物は、およそ$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$の組成を有するニオブ酸鉛マグネシウム、およそ$PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$の組成を有するニオブ酸鉛インジウム、およそ$PbYb_{1/2}Nb_{1/2}O_3$の組成を有するイッテルビウムニオブ酸鉛、ニオブ酸鉛マグネシウムとニオブ酸鉛インジウムとの混合物及びニオブ酸鉛マグネシウムとイッテルビウムニオブ酸鉛との混合物からなる群より選択される、請求項9に記載の方法。
【請求項１２】
前記基板から前記PZT単結晶を取り除くステップは、ラップ仕上げとポリッシングとを含む、請求項1に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【背景技術】
【０００１】
関連出願についてのクロスリファレンス
本願は、2012年11月30日に出願した米国特許出願番号第61/732,062号及び2013年3月7日に出願した第61/774,139号の利益を主張する。各開示は、本願明細書に完全に引用したものとする。
【０００２】
背景
ペロブスカイト
ペロブスカイトは、無機ペロブスカイト(チタン酸カルシウム-$CaTiO_3$)に類似する結晶構造を有する化合物のクラスである。ガーネット及びいくつかの他の鉱物のように、ペロブスカイトはネットワーク化合物である。すなわち、それらは、カチオン(陽イオン、最も一般なものは金属原子)に関係する特定の穴と共に、アニオン(陰イオン、最も一般的なものは酸素O^{2-})のネットワークによって規定される。原子価及びイオンサイズの制約を満たす限り、周期表の半分の金属をカチオン部位に挿入することができ、それでもペロフスカイト型構造を有することができる。最も一般的なペロブスカイト化学式はABO_3であるが、他のアニオンも可能であり、空孔を有する非化学量論化合物が発生する。Aサイトは、

大きな12配位の立方八面体のホールであり、これらは、一般的には、O^{2-}のイオン半径以上のイオン半径を有するカチオンによって占められている。理由は、このサイトは、酸素空孔とサイズ及び配位が等価なためである。Bサイトは、より小さな6配位の八面体のホールである。

【０００３】

$A((A_zA'_{(1-z)}))BO_3$)又は、より一般には、$B(A(B_xB'_{(1-x)}))O_3$)サイト上に2つのカチオンを有する規則及び不規則化合物は、式単位及び単位格子を用いて、単一のペロブスカイトの倍数によって表すことができる。規則及び不規則則$A_2BB'O_6$(多くの場合、$A(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$と記述)は、立方晶/正方晶/斜方晶/単斜晶の単位格子になる傾向がある一方で、規則$A_3BB'_2O_9$(多くの場合、$A(B_{1/3}B'_{2/3})O_3$と記述)は六方晶/菱面体晶の単位格子になる傾向がある。

【０００４】

ABO_3の化学量は、化学量論的酸化ペロブスカイトのA及びBサイト上の平均カチオン原子価の合計を6+に制限しているが、様々な組合せによって成し遂げることができる。Aサイトが二価のイオン(例えばPb^{2+})によって完全に占有されている場合、平均Bサイト原子価は4+でなければならない。特に、$A^{+2}B_xB'_{1-x}O_3$化合物は、4+の加重平均(例えば、$A^{2+}B^{3+}_{1/2}B'^{5+}_{1/2}O_3$((1/2)x3+(1/2)x5=4)及び$A^{2+}B^{2+}_{1/3}B'^{5+}_{2/3}O_3$((1/3)2+(2/3)5=4))を有する必要がある様々なB原子価に依存する化学量論を有する規則及び不規則状態で生じる。

【０００５】

一般的な構造のため、固溶体が、2つのペロブスカイトの間で容易に形成され、2つのエンドメンバー(例えば、ABO_3及び$A'B'O_3$)は、割合0<x<1をもって、不規則物質$A_xA'_{1-x}B_xB'_{1-x}O_3$の範囲に混合されている可能性がある。A=A'の場合は、$AB_xB'_{1-x}O_3$になり、幾分簡素になる(これは、本願で述べられる物質の通りである)。しかしながら、固溶体は、一定組成を有する線化合物(line compound)ではないため、当業者にとって周知の通り、複雑な溶融及び結晶挙動をとる。単純な二元系固溶体状態図であっても、任意の組成で結晶化した化合物は、高融点化合物に偏る傾向がある。

【０００６】

ペロブスカイトには、その興味深い特性の範囲により、技術的に重要な物質が多く含まれている。これらの物質は、強誘電体、強磁性体、マルチフェロイック体、圧電体、焦電体、磁性体、電気光学的、磁気抵抗体、磁気光学体等であってもよい。

【０００７】

圧電性ジルコン酸チタン酸鉛

ジルコン酸チタン酸鉛(PZT-$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$)は、チタン酸鉛(PT-$PbTiO_3$)とジルコニウム酸鉛(PZ-$PbZrO_3$)との固溶体であるペロブスカイトである。これは、圧電体である。つまり、物質の機械的状態と電気的状態との間に線形電気機械的相互作用が存在するということである。最も技術的に関心のある組成は、ほぼ等モルである、モルフォトロピック相境界(MPB)の$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$である。MPBは、誘電体誘電率及び圧電定数が増加する菱面体晶-四面体晶(R-T)相変態の付近にある。一般的には、添加剤を用いて圧電性PZTセラミックの圧電性、誘電性及び粒子性特性を調整する。

【０００８】

PZTは、圧電特性と誘電特性の優れた組合せ、高キュリー温度、高R-T転移温度、硬い(高保磁力の)素材と柔らかい(低保磁力の)物質の両方を製作する能力のために、圧電性ペロブスカイトの中で最も一般的に使われている。これは、セラミック形態として商業的に入手可能であるが、気相方法によって形成された実験的な薄いフィルムも存在する。これは、その他のいくつかの圧電性ペロブスカイトとは異なり、任意の有意なサイズの単結晶として、成功裏に大きくならなかったという理由がある。PZエンドメンバーと全てのPZT固溶体の両方は、不一致溶融である。つまり、この結晶組成は、同じ組成の溶融液から成長させることができない。不一致溶融リラクサ強誘電性PT固溶体を効率よく生じさせるために用いるブリッジマン法でさえ、後述するように、この素材が有する熱力学的問題を殆ど解決することができない。従って、有意なサイズの単結晶の成長を可能にする発明が必

要である。

【０００９】

MPB近くの$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$室温格子パラメーター(式単位(a/fu)当たりx=0.52原子)は、表1に提示している。(001)平面におけるa及びb格子パラメーターの平均は、MPBにて～4.055Aであることから、Zr濃度xにほとんど依存しないことを示している。結晶が成長する可能性がある高温において、この化合物は構造が立方晶になる。

【００１０】

【表１】

表1:$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$格子パラメーター(Å)

x (a/fu)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0.49	4.03		4.16
0.53	4.03	4.08	4.15
0.56	4.03	4.06	4.14
0.59	4.03	4.06	4.14

【００１１】

リラクサ強誘電性-通常の強誘電性固溶体

リラクサ強誘電性-通常の強誘電性物質は、高誘電率のリラクサ強誘電性物質と高キュリー温度の通常の強誘電体(例えばチタン酸鉛(PT))との間の、Bサイト上の不規則ペロブスカイト固溶体である。これらは、圧電定数d_{33}、電気機械結合係数k_{33}、誘電率$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$及び飽和歪>1%が増加する一方で損失係数が小さく且つ弾性率が小さいことから、単結晶形態が圧電性トランスデューサー、アクチュエーター及びセンサーにとって技術的に重要であることをもたらした。

【００１２】

リラクサペロブスカイト物質は、化学式が$Pb(B_xB'_{(1-x)})O_3$(Bは低原子価カチオン、Bは高原子価カチオン)である。2つの典型的な式単位は、(1)$Pb(B^{2+}_{1/3}B'^{5+}_{2/3})O_3$(例：$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PMN)及び$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PZN))及び(2)$Pb(B^{3+}_{1/2}B'^{5+}_{1/2})O_3$(例：$Pb(In^{3+}_{1/2}Nb^{5+}_{1/2})O_3$(PIN)及び$Pb(Yb^{3+}_{1/2}Nb^{5+}_{1/2})O_3$(PYN))である。二元系PMN-PT固溶体の第一世代の単結晶は、ブリッジマン法によって成長させたものであり、極めて高い電気機械結合係数k33 > 0.9及び圧電定数d_{33} > 1500pC/Nを有する高い性能を示すものである。

【００１３】

しかしながら、これらの物質は、T_{R-T}(菱面体晶から正方晶への相転移温度)によって温度及び音響出力が制限されている。これは、キュリー温度T_Cより著しく低い温度で発生する。多くの用途にとって、熱的安定性は、誘電及び圧電特性のバリエーションに関係する要件であり、熱消極は製造プロセス後の結果として生じ得る。

【００１４】

熱環境に加えて、電気機械的デバイス(例えば高出力超音波トランスデューサー又はアクチュエーター)において使用する強誘電性結晶は、高い電界に曝される。このため、結晶は、低い誘電/機械的損失係数及び比較的高い保磁力を有する必要がある。PMN-PT及びPZN-PT結晶の機械的品質係数(Q)(結晶の機械的損失係数の逆数)は、100未満であり、柔らかいPZTセラミックと類似していることがわかる。低機械的Qは、単結晶PMN-PTを低動作周期で作動する低周波アクチュエーター又は共振型パワートランスデューサーに限定してしまう。更に、わずか2-3kV/cmの結晶の保磁力(Ec)は、それらの用途を、「偏った」駆動レベルを必要とする低交流電圧用途又はデバイスに制限してしまう。

【００１５】

PIN、PMN及びPT(PIMNT)並びにPYN、PMN及びPT(PYMNT)間の第二世代の三元系固溶体は、特性が向上したが、まだ、PZTよりもキュリー及びR-T転移温度が非常に低く、機械的Q及び保磁力も非常に低い。従って、キュリー及びR-T転移温度が高い単結晶は、温度使用範囲、熱的安定性及び音響出力の向上が望まれている。

【００１６】
これらの物質の結晶化経路は、状態図と同じくらい複雑である。リラクサ-PT強誘性単結晶は、定義上、固溶体である。単純な二元系固溶体状態図に関して、任意の所定の溶融液組成から最初に結晶化する結晶組成は、高融点化合物の方へと偏る傾向がある。2つの融点が離れば離れるほど、液相線(最後の固相が加熱によって溶融する温度、又は、最初の固相が冷却によって現れる温度)は、固相線(最後の液相が冷却によって凝固する温度、又は、最初の液相が加熱にって現れる温度)から外れていくことから、更なる分離が発生してしまう。PMN-PT及びPIMNTは、ブリッジマン法によって直径3"まで効率よく成長する。しかしながら、不均一偏析係数(non-unity segregation coefficient)KPT 0.85は、より高融点(refractory)のPMN相選択的に減少することから、組成に勾配が生じる。これ対して、ゾーンレベリングによる軽減が試みられてきたが、製品の不均一性に重大な技術的問題が未だに存在している。
【００１７】
従って、PMN-PTの商用結晶成長は、所望のMPB単斜晶を生産する又は結晶本体に多相領域を生産する組成の溶融から開始されるが、実際は、2つの末端が異なる結晶構造をとっており、PMNが豊富な底部(最初に、結晶化)は室温で安定菱面体晶をとり、中間部は菱面体晶と正方晶とが共存している単斜構造をとるMPBであり、PTが豊富な上部(最後に結晶化)は室温で安定正方晶をとる。名目は31%PTであり、変化の開始は、PT濃度が26%(種)から40%(末端)までの変化である。PT濃度31-37%を有する中央MPB領域だけが、デバイス用途に使用され、菱面体晶の底部(26-30%のPT)及び正方晶の上部(38-40%のPT)はスクラップとして切り離される。
【００１８】

【表２】

表2:PT通常の強誘電体と、PMNリラクサ強誘電体及びそれらの固溶体の室温構造及び格子パラメーター。MPB領域において、多相には、R = 菱面体晶、M = 単斜晶、O = 斜方晶及びT = 正方晶を用いて示される比率が存在する。菱面体晶相に関する初期のデータでは、菱面体晶角度が記録されていないが、偽立方格子の定数aだけが記録されている。

組成物	PT (%)	構造	菱面体晶		単斜晶				正方晶		Ref.
			a (Å)	α (°)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	a (Å)	c (Å)	
PMN	0	R	4.0464	nr							[1]
PMN-PT	10	R	4.0386	nr							[1]
PMN-PT	20	R	4.0302	nr							[2]
PMN-PT	25	R	4.024	89.915							[3]
PMN-PT	30	R	4.017	89.89							[4]
PMN-PT	31	R30% M70%	4.017	89.89	4.018	4.007	4.026	90.15			[4]
PMN-PT	33	M75% T25%			4.019	4.006	4.032	90.19	4.005	4.046	[4]
PMN-PT	35	T65% M/O35%			4.018	4.000	4.035	90.12	4.000	4.044	[4]
PMN-PT	37	T80%							3.998	4.049	[4]
PMN-PT	39	T							3.994	4.047	[4]
組成物	PT (%)	構造	菱面体晶		単斜晶				正方晶		Ref.
			a (Å)	α (°)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	a (Å)	c (Å)	
PMN-PT	39.5	T							3.989	4.054	[5]
PMN-PT	42	T							3.984	4.054	[5]
PMN-PT	44	T							3.976	4.048	[5]
PMN-PT	47	T							3.978	4.056	[5]
PT	100	T							3.9006	4.155	[6]

[1] B. Dkhil, J. M. Kiat, G. Calvarin, G. Baldinozzi, S. B. Vakhrushev and E. Suard "Local and long range polar order in the relaxor-ferroelectric compounds $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ and $PbMg_{0.3}Nb_{0.6}Ti_{0.1}O_3$" Phys. Rev. B 65 (2001) 024104.
[2] H. W. King, S. H. Ferguson, D. F. Waechter and S. E. Prasad, "An X-ray Diffraction Study of PMN-PT Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary," Proc. ICONS 2002 Inter. Conf. Sonar.
[3] O. Noblanc, P Gaucher and G. Calvarin "Structural and dielectric studies of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ferroelectric solid solutions around the morphotropic boundary," J. Appl. Phys. 79 (1996) 4291.
[4] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao and Z.-G. Ye, "Phase Diagram of the Ferroelectric Relaxor (1-x)$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-x$PbTiO_3$" Physical Review B 66 (2002) 054104.
[5] J. C. Ho, K. S. Liu and I. N. Lin, "Study of Ferroelectricity in the PMN-PT

System Near the Morphotropic Phase Boundary," J. Mat. Sci 28 (1993) 4497.
[6] S. A. Mabud and A. M. Glazer, Lattice Parameters and Birefringence in $PbTiO_3$ Single Crystals," J. Appl. Cryst. 12 (1979) 49.

【００１９】

高温溶液成長

高温溶液(HTS)成長は、溶融した標的化合物から結晶を直接成長させる従来型のバルク技術によっては、様々な理由で成長に適しない「困難な」物質の成長に有効である。下記のリストは、PZTに関連する多くのケースをカバーしている。

・不一致溶融物質(包晶溶融を含む)は、関心のある化合物が融解曲線の極大(又は、極小)で同じ組成の液体から直接結晶化しないものである。チタン酸鉛は、一致溶融である(図1)。一方、ジルコニウム酸鉛は、ジルコニア系(ZrO_2-酸化ジルコニウム)化合物が高融点であるために、部分的には一致溶融ではない(図2)。高融点酸化物は、多くの場合、るつぼの使用温度及び他の炉内物質又は構成成分の高蒸気圧が制限されているため、バルク技術の限界を超えている。

・固溶体を含む複合混合物(例えばPZT及びドープさせたPZT)は、結晶化する化合物が溶融組から非常に遠く離れている状態図を有する。

・揮発物を有する化合物(例えば酸化鉛)は、それらの融点よりも実質的に低い温度で平衡化し、成長させ、安定化させる必要がある。好ましくは、プロセス温度は900℃を超えない。これが、結晶構成成分の溶解度を制限している。

【００２０】

HTS成長は、温度、化学環境及び環境空気を含む成長条件を変化させる能力をもたらすため、不安定結晶物質を安定化させることができる。溶媒、溶質、るつぼ、環境空気及び炉からなる結晶成長系は、可能な限りのあらゆる方法で安定化させる必要がある。

【００２１】

PZTの高温溶液成長

ジルコン酸チタン酸鉛(PZT-$PbZr_xTi_{1-x}O_3$)結晶のHTS成長は、以前から調査されてきた。一次溶媒は、いわゆる「自己フラックス」であり、過剰量のPbO[7,8,9]と、フッ化物溶媒[10,11,12,13] KF、NaF及びPbF2単独、又は、その組み合わせ(1又は複数のハロゲン化化合物及びPbO、$Pb_3(PO_4)_2$及び/又はB_2O_3)を含む)を有する。これらの研究には、緩冷、等温、局所的な冷却、溶媒蒸発及びトップシード溶液成長に関する特定の技術が含まれ、これら全ては、成功のために、PZTの高い溶解度を必要とする。発表済みの実験及び結果は、表3にまとめている。

【００２２】

【表３】

表3:HTS PZT結晶成長の成長パラメーター

溶媒	方法	T(開始)	T(終了)	Conc.	x (溶融)	x (結晶)	Ref.
PbO (過剰)	定温	1100°C 1200°C 1300°C	一定	様々	様々	Zr豊富	[7]
PbO (過剰)	徐冷	1170°C	950°C	様々	図3	図3	[8]
PbO (過剰)	徐冷	1170°C	950°C	0.15	0.4	0.06	[9]
PbO-B_2O_3 (15:1)	定温	967- 1017°C	一定			0.65-0.93 +$PbTiO_3$	[9]
PbO-PbF_2 (50:50開始60:40終了)	徐冷	1200°C	800°C	0.15	図4	図4	[10]
KF-PbF_2 (50:50開始70:30終了)	徐冷	1200°C	800°C	0.15	図5	図5	[10]
KF-PbF_2	徐冷	1150°C	950°C	0.10	様々	0-0.4 及び0.85	[11]
$(PbO)_{0.4}(PbMoO_4)_{0.6}$	徐冷	様々	様々	様々	0.5	0.28	[12]
$(KF)_{0.4}(PbF_2)_{0.6}$	徐冷	様々	様々	様々	0.5	0.26	[12]
$(NaF)_{1/3}(PbF_2)_{2/3}$	徐冷	様々	様々	様々	0.5	0.4	[12]
$(KF)_{0.30}(PbF_2)_{0.66}$ $(Pb_3(PO_4)_2)_{0.04}$	徐冷	1115°C	800°C	0.15	0.5	0.45	[13]

[7] S. Fushimi and T. Ikeda, "Phase Equilibrium in the System PbO-TiO_2-ZrO_2." J. Am. Ceram. Soc. 50:119 (1967).
[8] R. Clarke and R. W. Whatmore, "The Growth and Characterization of $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ Single Crystals," J. Cryst. Growth 33:29 (1976).
[9] T. Hatanaka and H. Hasegawa, "Observation of Domain Structures in Tetragonal $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Single Crystals by Chemical Etching Method," Jpn. J. App. Phys. 31:3245 (1992).
[10] S. Fushimi and T. Ikeda, "Single Crystals of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions," Japan. J. Appl. Phys. 3:171 (1964).
[11] S. Fushimi and T. Ikeda, "Optical Study of Lead Zirconate-Titanate," J. Phys. Soc. Japan 20:2007 (1965).
[12] K. Tsuzuki, et al., "Growth of $Pb(Zr\text{-}Ti)O_3$ Single Crystal by Flux Method," Japan. J. Appl. Phys. 7:953 (1968).
[13] K. Tsuzuki, et al., "The Growth of Ferroelectric $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Single Crystals," Japan. J. Appl. Phys. 12:1500 (1973).

【００２３】

様々な著者がフラックス法と呼ばれる技術も使用していた。これは、構成成分が完全に溶融されないという点で溶液成長とは異なる。フラックス法において、結晶成長は、核形成及び成長によっては生じないが、むしろ粒子間での様々な成分の輸送によって、より小さい結晶子を用いてより大きな結晶子を成長させる。本願で使用するPbO-KF-$PbCl_2$フラッ

クスは、成長温度において非常に高い蒸気圧を有し、フラックスの2/3程度は成長中に蒸発することがありうる。

【００２４】

これらの結果のいずれも、PZT結晶成長プロセスにおける現実的なレベルに達していない。

a. 得られた結晶は、これらの結晶成長技術における固有の限界に起因して、一片が多くても数ミリメートルであり、一般的には薄板であった。ポイントシード法(point seeded method)は、立体的に成長させなければならない。これは、一般的なバルク結晶化法(例えば、平面結晶成長フロントがあるブリッジマン及びチョクラルスキー)と比較して、非常に時間がかかるプロセスである。かかるポイントシード法は、よく発達したファセットを有する結晶を本質的には生産する。かかるファセットは、成長方向が最も遅く、一般的には、ある種類のステップ成長又は転位モデルによってのみ進行する。

b. 高温(>900℃)では、PbF_2、PbO、KF、NaF及び$PbCl_2$の蒸発が、他の種よりも高い。1又は複数の種の蒸発は、継続的に変化する化学環境及び不安定生育条件をもたらす。

c. 温度範囲を通じた緩冷は、確実に組成バリエーションの発生源である多種多様な生育条件を本質的にもたらす。組成バリエーションを報告していないそれらの著者は、限定的な結晶サンプルか、特性評価法(例えば、X線粉末回折)によって得られた平均値についてのみ報告している可能性がある。

d. いずれの著者も、成長条件下で、PZ及びPT、或いはZrO_2及びTiO_2の溶解度を測定しなかった。従って、どのような飽和(液相線)温度で、任意の所定の溶融組成が結晶を実際に生産することができるかは知られていない。事実、ある例において、全ての酸化ジルコニウム又はPZが溶融液において溶けるというわけではなく、任意の結晶成長が真のHTS成長よりもむしろフラックス法によって生じる場合があることは十分にあり得る。

e. 溶媒の選択と、溶融中のTiO_2に対するZrO_2比率xと、実際の成長温度を含む適切に記録されない他の要素と、に応じて均一性が上下するように見えるZr/Ti分配係数の多様性が存在する。

f. 場合によっては、Zrが豊富及びTiが豊富な相への相分離が見られる。1つの群では、3Na_2O-4MoO_4溶液中のPZTに関する正の混合熱が観察された。かかる相分離では、固相焼結を示していない。

【００２５】

従って、一様なMPB組成を維持して、平面結晶成長フロントを生じさせて、大きな結晶を成長させることができる方法の発明が必要である。

【００２６】

凝固点降下(凝固点降下法)

凝固点降下法は、1又は複数の構成成分の凝固点の降下による多成分溶液の特性の調査法である。一般的に、これは、他の構成成分のバルク液体に溶融している1つの構成成分を少量で分子量又は解離度を測定するために用いられる。

【００２７】

二元系溶融液中の2つの溶融構成成分C及びDが固溶体を形成しない(少なくとも有意な程度でない)場合、液体のDにCを加えることはC-D液溶体中における混合エントロピーに起因して、純粋なCの固体(おそらく結晶)の凝固点が降下する。これが理想溶液であり、同種及び異種原子間の引力が同じであると仮定した場合、ラウールの法則及びクラジウス-クラペイロンの式から展開することができ、以下の式が得られる。

【数１】

$$ln(X_C) = -\frac{\Delta H_f}{nR}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M}\right) \qquad (1)$$

(X_Cは、Cのモル分率、ΔH_fはCの融解エンタルピー、nはファントホッフ係数、Rは気体定

数、T_Mは純粋なC溶融物の溶融温度、Tは固相の第一外観が発生する、Kにおける希釈溶液の液体温度)

【００２８】

ファントホッフ係数nは、名目上、Cの理想溶液に溶けているD中の粒子の数であり、この粒子は、溶液中に溶けているC中の粒子とは区別される。非理想溶液において、nは、Dの原子又は複合体が互いによって引きつけられる(より小さいn)か又は反発している(より大きなn)か否かに依存する、より広い範囲の値を引き受けることができる。Dのnは、液体の性質に応じて、種々のC構成成分に関して異なっていてもよい。

【００２９】

液相エピタキシ

エピタキシとは、1つの物質の結晶が他の物質の上で成長し且つそれと係合する場合をいう。液相エピタキシ(LPE)は、図6では原子的に、そして、図7では絵として描写している。他のHTS技術(例えば緩冷、局所的冷却、溶媒蒸発及びトップシード溶液成長)は、高溶質濃度を必要とし、一般的には広い温度範囲を通じて冷却することを伴う。その結果、熱力学的条件は、結晶組成も変化する一般的な結果と共に著しく変化する。LPEは、相対的に希釈された溶融液からほぼ恒常的な生育条件で行われる平衡近傍での高温溶液成長技術であるという点でユニークである。従って、一定の標的化学量における高結晶品質は、フィルムと基板との間での適切な整合により達成することができる。

【００３０】

品質の高い結晶を育てるために、フィルムと基板は、構造、格子パラメーター及び熱膨張係数が許容できる整合性を有する必要がある。あるバルク法によって成長可能な一致溶融基板結晶は、有効な複合特性を有するフィルム/基板の組合せを生産するためにHTS技術によって成長させる必要がある不一致溶融フィルムとマッチさせることができる。基板は、任意の欠陥がフィルムに広がるように、良好な結晶品質でなければならない。ポイントシード法と比較して、LPEは、結晶が平面成長フロントと共に1つの寸法だけを拡張する必要があるため、体積成長速度が速い。気相法と比較して、成分の流れが非常に速いため、より厚いフィルムがより速い成長速度で実用的にある。事実、十分良好に熱膨張係数が整合するため、フィルム厚は、基板の厚さと同程度の大きさを達成することができる。このことから、ラップ仕上げ及びポリッシングによる基板の除去によって、フリースタンディングの作製が可能なバルク結晶板が効果的に成長する。LPEは、より希釈された溶融液から実施されることが最も多い。このことから、結晶子の均質核形成が回避され、結晶成長は様々な過冷却状態で制御することができる。LPEは、また、可能な限り最も低い温度で行われ、平衡状態にできるだけ近い所望の相に達する。特に、アンチサイト欠陥は、より低い成長温度で回避される。溶媒は、良好な成長のために基板を湿らせる必要がある。

【００３１】

LPEは、薄いフィルム磁気バブル、及び、厚いフィルム磁気光学的用途のための、チョクラルスキー法で成長した非磁性ガーネット基板における磁性ガーネットのHTS成長に関して、今日まで全盛期であった。LPEは、限定的な希土類酸化物を～1mol%だけ有する厚いフィルムガーネットファラデー回転子物質(～500μmフィルム)の成長に関する実用的なハイスループット技術であることが示されている。ガーネット系は、結晶構造が酸素原子のネットワークによって規定されるため適応性が高い物質という点でペロブスカイトと類似している。

【００３２】

概要

この概要は、以下の詳細な説明で更に述べている簡略化された形態の概念のうち選択したもの述べる。この概要は、請求項の主題の重要な特徴と同一視させることを目的とするものではなく、請求項の主題の範囲の決定を補助するものとして使用することを目的とするものでもない。

【００３３】

一つの態様では、液相エピタキシを使用して、a = 4.03±0.02A、c = 4.15±0.02 A及

びb = 4.08±0.02 A又はb = aを含む室温ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)格子パラメーターを有するPZT単結晶を成長させる方法を提供するものであり、上記方法は、溶液中に基板を提供するステップであって、上記基板は、ペロブスカイト結晶構造を有し、且つ、同じ結晶配向のPZT周期的繰り返し間隔の整数倍からその2%以内にある、成長平面における1又は複数の周期的な繰り返し間隔を有し、上記溶液は、溶媒と溶質を含み、上記溶質は、PZT又はPZT前駆体であるPbO、TiO_2、ZrO_2、$PbZrO_3$(PZ)及び$PbTiO_3$(PT)を含むステップと、液相エピタキシを使用して、上記溶液から上記基板上にPZT単結晶を成長させるステップであって、上記溶液の温度を、一定の成長温度の25℃に保持するステップと、を有する。

【００３４】

別の態様においては、エピタキシャルペロブスカイト単結晶を成長させる方法であって、上記方法は、溶液中に基板を提供するステップであって、上記基板は、リラクサ組成物及び強誘電性組成物からなる群より選択される組成物を含むステップを有する。

【００３５】

別の態様においては、上記方法に従って形成されたPZT単結晶を含む圧電性デバイスが提供される。かかる圧電性デバイスは、トランスデューサー、受信機、センサー及びアクチュエーターを含む。

前述の態様及び本発明の多数の効果は、添付の図面を参照しながら、以下の詳細な説明を参照することで、より容易になり、同様に、良好に理解されるだろう。

【図面の簡単な説明】

【００３６】

【図１】図1は、極大温度において一致溶融の$PbTiO_3$を示している$PbO-TiO_2$状態図である。

【図２】図2は、不一致溶融の$PbZrO_3$を示している$PbO-ZrO_2$状態図である。

【図３】図3は、過剰なPbO溶液中のPZTに関するデータである。結晶組成は、格子パラメーター及び強誘電転移温度から決定したことから、これは、多重組成又は組成勾配の平均ということができる。Tiが豊富な領域とZrが豊富な領域との間の転移は、$PbTiO_3$端に非常に近い。

【図４】図4は、1200から800℃まで冷却した、$PbO-PbF_2$溶液中のPZT(15モル%)に関するデータである。初期の溶媒組成は、50-50であったが、PbF_2の優先蒸発によって実験終了後には60-40であった。結晶組成は、強誘電転移温度の光学観測から決定した。従って、温度の範囲は、ここで示している通り、観察された最小値及び最大値によって組成の範囲を明示した。Ti及びZrが豊富な相への相分離と状態間の転移は、等モル溶融液濃度x = 0.5で観察される。

【図５】図5は、1200から800℃まで冷却した、$KF-PbF_2$溶液中のPZT(15モル%)に関するデータである。初期の溶媒組成は、50-50であったが、PbF_2の優先蒸発によって実験終了後には70-30に移動した。結晶組成は、強誘電転移温度の光学観測から決定した。従って、温度の範囲は、示している通り、観察された最小値及び最大値によって組成の範囲を明示した。Ti及びZrが豊富な相への相分離は、溶融液濃度x = 0.55-0.6で観察される。この組成範囲は、Tiが豊富な場とZrが豊富な場との間の中間組成を有するように見えるいくつかの低品質の結晶(標識付き)も有する。これらは、より完全な固溶体を可能にする一時的な条件下で溶融液から沈殿させることができる。

【図６】図6は、原子スケールでのLPEの模式的な描写である。

【図７】図7は、液相エピタキシャル結晶成長炉の切断図である。

【図８】図8は、所望のエピタキシャルフィルムペロブスカイト(上側)及び現在利用可能な基板材料(下側)の格子パラメーターである。

【図９】図9は、方程式(3)に従って算出した、任意の単一粒子(n = 1)溶媒D中のZrO_2及びTiO_2の液相線である。

【図１０】図10は、n = 1、2及び3での方程式(3)(ライン)と比較したC = TiO_2に関する共晶データ(ポイント)である。データポイントは、予想されるnによって分類されている。

【図１１】図11は、n = 1、2及び3での方程式(3)(ライン)と比較したC = ZrO_2に関する共

晶データ(ポイント)である。データポイントは、予想されるnによって分類されている。
【図１２】図12は、理想溶液での凝固点降下則と比較したTiO_2-D状態図での共晶データである。
【図１３】図13は、理想溶液での凝固点降下則と比較した、ZrO_2-D状態図での共晶データである。
【図１４】図14は、$n(ZrO_2) = 1.45$及び$n(TiO_2) = 0.63$での方程式(3)に従って算出した、任意の単一粒子溶媒D中の$C = ZrO_2$及びTiO_2の液相線である。
【図１５】図15は、図14のプロットでの低濃度領域の詳細図である。
【発明を実施するための詳細な説明】
【００３７】
詳細な説明
ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)及び他のペロブスカイトの単結晶の成長は、適切な構造及び格子パラメーターがマッチしている基板上に対する液相エピタキシによって達成される。安定成長のために溶媒及び特定の成長条件が必要である。
【００３８】
一つの態様では、液相エピタキシを使用して、a = 4.03±0.02A、c = 4.15±0.02A及びb = 4.08±0.02A又はb = aを含む室温ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)格子パラメーターを有するPZT単結晶を成長させる方法を提供するものであり、上記方法は、溶液中に基板を提供するステップであって、上記基板は、ペロブスカイト結晶構造を有し、且つ、同じ結晶配向のPZT周期的繰り返し間隔の整数倍から2%以内にある、成長平面における1又は複数の周期的な繰り返し間隔を有し、上記溶液は、溶媒と溶質を含み、上記溶質は、PZT又はPZT前駆体であるPbO、TiO_2、ZrO_2、$PbZrO_3$(PZ)及び$PbTiO_3$(PT)を含むステップと、液相エピタキシを使用して、上記溶液から上記基板上にPZT単結晶を成長させるステップであって、上記溶液の温度を、一定の成長温度の25℃に保持するステップと、を有する。
【００３９】
上記方法は、当業者に知られている従来のLPE技術に従って進行する。基板、溶媒及び溶質の選択は、請求項に記載の方法で一意に決定される。
【００４０】
本明細書で用いられているように、「溶液」は、溶質及び溶媒との組み合わせとして規定される。本明細書で用いられているように、溶質は、溶媒中に溶けており、結果として生じる結晶として結晶化する化合物である。溶質は、所望の結晶化合物としてか、所望の結晶化合物の個々の構成成分として溶けていてもよい。
【００４１】
本明細書で用いられているように、「溶媒」は、溶質を溶かして、結果として生じる結晶に有意に取り込まれない物質である。溶媒は、単一の物質又は物質の混合物からなっていてもよく、結晶の1又は複数の構成成分(例えば、PbO)を含んでいてもよい。融解曲線の溶媒分岐(branch)において、溶質の追加は、溶媒の融解温度を押し下げる。融解曲線の溶質分岐において、溶媒の追加は、溶質の融解温度を押し下げる。中間化合物がない場合、2本の曲線は最小限の共晶温度で交わることにより、液相線を規定する。液体から凝固する第一相としての溶質の結晶化は、融解曲線の溶質液相線分岐で生じる。共晶は可能な限り低い温度に存在し、且つ、可能な限り状態図の溶媒側の近くに存在することが望ましい。
【００４２】
基板素材の概要
基板の選択において、素材は、以下の複数の制約を満たさなければならない。一実施形態において、基板は、これらの制約の全てを満たす。
・構造的、格子パラメーター及び熱膨張係数は、所望のフィルム組成の～2%以内に整合する(本願では0.08A)。より良好な整合(好ましくは、堆積する素材の格子パラメーターの0.25%又は0.01A以内)が、ミスフィット転位の形成を防止するために必要な場合がある。PZTは、いくつかの基板素材のように、複数の直角又はほぼ直角の格子パラメーターを有する

(表1)。基板の配向には、フィルムの平面における格子間隔と整合する格子を有する必要がある。フィルム及び基板は、PZT及び基板結晶の多くが立方晶構造に変換される成長温度において十分に近い(2%又は2%未満)格子整合性を有する必要がある。フィルム及び基板は、測定及び特定がより容易な熱膨脹率の整合性が近いことにより室温における格子の整合性が近いことが望ましくもある。当業者は、基板及びフィルムの潜在的双晶化及び結晶方向の非縮退が冷却プログラムよる冷却と、ディスクの異方性応力場と、フィルムと基板との間の応力により進行することを理解しているだろう。前者が進むと、応力エネルギーを最小化して、最も可能性がある整合性になる。成長後、電気分野のポーリングを用いて特定の整合性にさせたりこれを向上させたりしてもよい。

・フィルムとの化学的適合性。相互拡散又は反応がない又は最小限であることが求められる。

・選ばれたLPE溶媒との相溶性。フィルム成長にとって低い溶解度及び/又は溶解速度は、基板溶解を通じて非常に好まれている。フィルム及び基板中の一般的な構成成分は、これを達成するのを補助する。

・転位密度が低く、このような欠陥がフィルムに伝わらない良好な品質。内層面損傷がなく良好な平坦さを有するエピタキシャル品質の表面に研磨すべきである。

・室温とLPE成長温度との間に破壊相転移がない。これら強誘電性物質の非破壊相転移は、せん断転移からでなく、八面体の原子の優先的な移動によって発生するものと理解される。従って、名目上異なる結晶方向のマルチドメイン領域は、欠損なしに容易に共存する。

・任意に破損させたり溶かしたりするような、フィルムを致命的に汚染する構成成分はない。

・低コスト化学物質から作られる。

・最終的なデバイスの一部として存在する場合、デバイス操作に有害な特性は存在しない。

・いつかの大スケールバルクプロセス(好ましくはチョクラルスキー法又はブリッジマン法)によって成長可能である。これには、それ自身の制約のセットが含まれる。

【００４３】

フィルムに対する格子の整合性及び成長可能性に関する基板の制約が、LPEでの成功を妨げている。

【００４４】

一実施形態として、上記基板は、範囲4.05±0.04Aの範囲又は2若しくは√2による4.05±0.04の倍数の基板室温格子パラメーターを少なくとも一つ有する。

【００４５】

一実施形態として、上記基板は、$NdScO_3$、$PrScO_3$、$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$、$Sr(Na_{1/4}Nb_{3/4})O_3$、$Ba(Fe_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Fe_yTa_{1-y})O_3$、$Ba(Mn_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Mn_yTa_{1-y})O_3$、$Ba(Ni_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Ni_yTa_{1-y})O_3$からなる群より選択される。

【００４６】

チタン酸ストロンチウムは、多くの場合、1又は複数の緩衝/格子整合層と共に、圧電性ペロブスカイトの薄いフィルムの気相エピタキシ(VPE)に最も一般的に使用されてきた。しかしながら、PZT及びPMN-PTに対する格子の整合性が非常に低く(3-6.5%)、VPEの薄いフィルムは許容するが、LPEの厚いフィルムでは許容されない。PZTは、液体からではなく、蒸気からエピタキシャルに成長させていた。

【００４７】

リラクサ$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$と強誘電性チタン酸鉛$PbTiO_3$との間の種々の固溶体は、チタン酸ストロンチウム基板上にLPEによって成長される。頭字語が類似しているように見えるにもかかわらず、PZN-PTとPZTと間の化学的相違は、特に深い。理由は、ZrO_2は融点が高く、ZnOはPbOを主成分とする溶媒により容易に溶解するためである。

【００４８】

図8は、利用可能なペロブスカイト基板の格子パラメーター(図8の下側)及びそれらの上

で成長するであろう関心のあるエピタキシャルの薄いフィルムの化合物(図8の上側)を示している。図8は、$PrSc0_3$(～4.027A)と$LaLu0_3$(～4.17A)との間の利用可能な基板素材における明確な隙間を示している(右側)。これは、基板がPZTのb及びc格子パラメーターと整合する必要があることを示している。

【００４９】

リラクサ基板

一実施形態として、上記基板は、リラクサ強誘電性組成物及び通常の強誘電性組成物からなる群より選択される組成物を含む。これは、通常の強誘電体の混合がない純粋なリラクサ強誘電性の結晶基板を含むと理解される。

【００５０】

一実施形態として、上記基板は、ブリッジマン法によって成長される。

【００５１】

一実施形態として、通常の強誘電性組成物は、およそ$PbTi0_3$(PT)の組成を有するチタン酸鉛を含む。

【００５２】

上記実施形態の全3つを含む素材は、他の応用にとって技術的に重要であることから、よく改良された、高品質の結晶を生成する方法を既に包含している。それらは、室温で、PZTの所望のモルフォトロピック相境界(MPB)組成に近い構造的及び格子整合性も有する。結晶成長に使用する高い温度において、それらは、立方晶構造を有するであろうから、定義によれば、非双晶である。フィルムとの構成成分が一般的であるため、それらは、PZTに類似の熱膨張係数を有すると思われ、フィルムと化学的に適合し、たとえ溶融液中で壊れて溶けても溶融液をほとんど汚染しないだろう。従って、それらは、理想的な基板特性のほとんどを有している。このプロセスの標的組成はMPB組成であり、結晶構造は複数の構造の間で容易に転換して、成長した結晶ブールの中央で生じる。これらの結晶に関する通常の生産方法は、室温で安定な構造であり、MPB結晶の目的用途に用いることができないスクラップの菱面体晶底部及び正方晶上部をMPB範囲外で生産する。これらの素材は、本発明における基板結晶の理想的な源を表すものであり、いかなる形であれこれまで利用されていない。

【００５３】

一実施形態として、リラクサ強誘電性組成物は、およそ$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}0_3$(PMN)の組成を有するニオブ酸鉛マグネシウムを含む。PMN-PTは、リラクサ強誘電性-通常の強誘電性の単結晶の中で最も商品化されているものである。それは固溶体ではないため、純粋なPMNは、ブリッジマン法によって均一な結晶として成長させることができ、PZTのMPB組成に対して優れた格子整合性を有する。固溶体PMN-PTは、PZTに対してわずかに劣っているが、それでも良好な格子整合性を有する。

【００５４】

一実施形態として、リラクサ組成物は、およそ$PbIn_{1/2}Nb_{1/2}0_3$(PIN)の組成を有するニオブ酸鉛インジウムを含む。

【００５５】

一実施形態として、リラクサ組成物は、およそ$PbYb_{1/2}Nb_{1/2}0_3$(PYN)の組成を有するイッテルビウムニオブ酸鉛を含む。

【００５６】

一実施形態として、リラクサ組成物は、ニオブ酸鉛マグネシウムとニオブ酸鉛インジウムとの混合物を含む。PINを使用した商用製品は、PIN-PMN-PT(PIMNT)の三元系固溶体結晶である。これらの三元系固溶体は、PMN-PTよりもPZTのMPB組成物に対してさらに良好な格子整合性を有する。

【００５７】

一実施形態として、リラクサ組成物は、ニオブ酸鉛マグネシウムとイッテルビウムニオブ酸鉛との混合物を含む。実験的には、多量のPYN-PMN-PT(PYMNT)及び他の三元系リラクサ強誘電性-通常の強誘電性組成物が成長した。

【００５８】
希土類スカンデート(scandate)
希土類スカンデート$RESc0_3$は、図8の基板素材として示されている。これらは、様々な機能的酸化物のペロブスカイト層フィルムの気相堆積に用いた。希土類スカンデートデータは、表4に報告している。ネオジムスカンデートは、商業的に入手可能であるが、PZTに対する格子整合性がさらに良好であることが好ましい。プラセオジムスカンデートは、生産可能であり、実験に使用する量が利用可能である。$LaSc0_3$は、イリジウムるつぼが溶融するリスクがある非常に高い溶融温度(>2200℃)であるために、チョクラルスキー法によって成長できるとは考えられていない。スカンジウムは、希土類として分類され、非常に高価である。これは、ルテチウムにとっても当てはまることから、$LaLu0_3$(実験で使用する量だけが利用可能)は、同様に非常に高価である。これらの素材の格子構造が加熱と共にどのように進展するかは知られていないが、それらは破壊相転移を経由することはない。

【００５９】
【表４】

表4:希土類スカンジウムペロブスカイトの格子パラメーターa、b及びc。
PZTに対するこれらの構造の格子整合性は、対角(a+b)/2√2にてそれらを観察することを要求している。a/b比率は面内歪みの程度を規定し、
許容係数Tはこのペロブスカイトがどれだけ容易に形成するかを規定する;
T及びa/bの値が1に近いことは、立方晶に近い左右対称性が高い傾向にある。

結晶	a(Å)	b(Å)	c(Å)	(a+b)/2√2(Å)	c/2(Å)	a/b	T
$DyScO_3$	5.440	5.717	7.903	3.946	3.952	0.952	0.857
$TbScO_3$	5.466	5.731	7.917	3.960	3.959	0.954	0.860
$GdScO_3$	5.480	5.746	7.932	3.970	3.966	0.954	0.867
$SmScO_3$	5.527	5.758	7.965	3.991	3.983	0.960	0.870
$NdScO_3$	5.575	5.776	8.003	4.014	4.002	0.965	0.880
$PrScO_3$	未公開			~4.027			0.890
$LaScO_3$	5.678	5.787	8.098	4.054	4.049	0.981	0.910

【００６０】
溶融液及び成長条件
良好な結晶成長は、特定の状況下(具体的には、溶融組成、気圧、るつぼ素材、温度、圧力及び可能性がある他の変数を含む)で生じる。これらの全ての変数は、非常に複雑な多次元状態図を構成する。これは、ある変数を固定すること(例えば、1気圧の空気下で、白金るつぼから成長)によって簡素化できる。これには、まだ溶融組成及び温度が残っている。LPEは、固相の成長が熱力学的に好適である飽和温度TS、液相温度又は溶融温度から、小さく且つ一定の過冷却状態で実施される。これは、任意の溶融組成での成長温度が状態図の液相面によって規定されることを意味する。従って、成長条件は、所望の組成での安定成長を達成することができる溶融組成によって規定すべきである。1又は複数の構成成分の選択的な減少又は蒸発による不安定性は、回避すべきである。

【００６１】
$Pb0$、$Zr0_2$、$Ti0_2$、少なくとも2つの中間相$PbZr0_3$及び$PbTi0_3$並びに追加の溶媒の成分間の状態図は、複雑である。本発明を理解することにおいて、Cが溶質でDが溶媒である二元系状態図を考えることが有効である。$Zr0_2$及び$Ti0_2$よりも、$PbZr0_3$及び$PbTi0_3$の熱力学データは殆どないことから、この考察は、C = $Zr0_2$又は$Ti0_2$とD = 溶媒との間の二元系状態図に基づくことになる。そして、これは、単一の化合物又は混合物であってもよい。$Zr0_2$及び$Ti0_2$は、関心のある溶媒(HTSの特質且つ利点による低溶融温度である)よりも溶融温度が非常に高い高融点性である。二元系状態図は、この状態図の溶媒側付近の共晶温度又は極小温度での、より高い融点性の構成成分の融解曲線によって支配されている。繰り返

しになるが、これがHTSにとって望ましく且つ必要であり、LPEであれば尚更である。所望の相の成長は、溶媒が凝固する第一相である溶媒側ではなく、融解曲線の溶質分岐に生じる必要がある。溶質の溶融挙動は、従来解釈されていた成長(溶質は、溶媒に溶ける)とは反対であっても、希釈させる種類のものとして作用する溶媒と方程式(1)によって近似させることができる。極めて濃縮された状態($X_C << X_D$)に対する方程式(1)の外挿は、理論の限界を超えてしまうが、データを理解するには有効な方法である。

【００６２】

方程式(1)は、再構成して式(2)又は(3)を得ることができる。

【数２】

$$\frac{1}{T}=\frac{1}{T_M}-\frac{nR}{\Delta H_f}ln(X_C) \qquad (2)$$

【数３】

$$T=\frac{1}{\frac{1}{T_M}-\frac{nR}{\Delta H_f}ln(X_C)} \qquad (3)$$

式(2)を用いて、論文中の既存のデータを設定してもよい。式(3)を用いて、従来型の状態図液相線を構築してもよい。

【００６３】

CがTiO_2である場合、論文では、値$R/\Delta H_f$　0.001434 K^{-1}及びT_M　1855℃(2128K)を与えている。CがZrO_2である場合、論文では、値$R/\Delta H_f$　0.0000955 K^{-1}及びT_M　2709℃(2982K)を与えている。報告された値のこれら全ての数にはバリエーションがある。図9は、C = ZrO_2及びTiO_2並びにn=1の方程式(3)を描写している。これらの曲線は、溶媒DがPbOである図1及び2に示すものと類似している。説明を簡単にするために、以下では、ZrO_2及びTiO_2は、Zr及びTiと略記している。

【００６４】

$X_{Zr} = X_{Ti}$の場合、あたかも冷却したかのように状態図を垂直に移動すると、ZrO_2の固相線がTiO_2のものよりも十分上の温度に位置していることは明白であることから、沈殿する第一相は、Zrが豊富な相である。PZT状態図に関しては、ここではZrO_2又は$PbZr_xTi_{1-x}O_3$(xは、0.5より著しく大きい)である。各構成成分ZrO_2(又は、PZ)及びTiO_2(又は、PT)が結晶化する原動力は、その構成成分の特定の濃度及び成長温度におけるその構成成分の飽和曲線に関する過冷却状態に依存する。

【００６５】

結晶及び溶融液におけるZr対Tiの相対的比率を示しているチタニアK_{Zr}に関する酸化ジルコニウムの分配係数は、式(4)として規定される。

【数４】

$$K_{Zr}=\frac{x}{\frac{X_{Zr}}{X_{Zr}+X_{Ti}}} \qquad (4)$$

図9又は図1-図2のこのケースでの式(4)は、1より大きい。方程式(4)を再構成すると、式(5)が得られる。

【数５】

$$x = \frac{K_{Zr}(X_{Zr} + X_{Ti})}{X_{Zr}} \qquad (5)$$

K_{Zr}は結晶化温度に依存する。そして、それは溶融組成に依存する。任意の所望のx及び成長温度Tに関して、特定のペアX_{Zr}及びX_{Ti}は、同じ温度でのその比率である必要があり、等モルの結晶(x=0.5)を沈殿させる必要がある。

【００６６】

一定の温度で状態図を見る場合、Zr組成が非常に低い場合だけ、Ti組成が高濃度である場合と同じ飽和温度を有する。溶融液中においてZr比率xが十分に低いと、$K_{Zr} < 1$であっても好ましい。

【００６７】

先行技術の研究者達は、成長条件の選択が所望の組成での成長を最適化することができる熱力学データを決定してこなかった。X_{Zr}及びX_{Ti}濃度及び成長温度(等温である場合)又は温度範囲(緩冷である場合)に関して、状態図における本質的にランダムなポイントを選択すると、予測通り、ランダムな1又は複数の結晶組成になった。2つの溶解度曲線の強い分離は、MPB付近の所望の約等モルPZT結晶を、成長条件がx 0.5の領域を出る前に、任意の有意なサイズに成長させるのをほぼ不可能にしている。冷却、減少及び蒸発による成長条件の絶え間ない変化が、これを悪化させる。

【００６８】

従って、理解を改めて、溶媒が存在するか否かを見て、結晶化挙動が向上する生育条件をセットする必要がある。本発明は、液相線の整合を成し遂げることができるように、ZrO_2及びTiO_2における所定の溶媒又は溶媒のクラスの凝固点降下定数nが異なる状況であるか否かを測定する氷点降下調査を部分的に含む。

【００６９】

ACerS-NISTセラミック相平衡ダイアグラムは、C = ZrO_2及びTiO_2を有する二元系状態図の豊富なデータを提供し、このデータから組成及び温度に関する多くの共晶データポイントを抽出することができる。それらのデータは、精度は様々であり、多数の希釈素材Dを含む。以下では、そのデータを利用する。

【００７０】

図10及び11は、n = 1、2及び3の名目上の方程式(3)曲線を用いたTiO_2及びZrO_2の生データを示している。データは、予想のnによって分類されている。しかしながら、点在は、実際のnが著しく異なることを示している。以下には、これが系統的であり、発明的に使用することができることを示す。

【００７１】

図12は、TiO_2-D溶融液の共晶データを方程式(2)の1/T対ln(Xc)/nに設定する。nは、所定の溶媒Dに関する固有の粒子の予想数をとる。現実の溶液中のnは、構成成分が互いに良くも悪くも相互作用するため理論から逸脱するため、予想の通り、データに相当な点在が存在する。しかしながら、D =酸化物のバルクデータは、理想溶液における理論曲線に相当に近い。予想外に、D =フッ化物のデータは、$n_{フッ化物}/n_{酸化物}$ 0.63であり、酸化物よりも低い融解曲線に系統的にフィットする。

【００７２】

図13は、ZrO_2-D溶融液の類似のデータをフィットする。酸化ジルコニウムで利用可能なポイントが少し存在する。大部分の酸化物データは、理論にフィットする。しかしながら、フッ化物のデータと強いルイス酸(例えばV_2O_5及びWO_3)のデータの両方に関するこのケースにおいては、nは、$n_{フッ化物-ルイス酸}/n_{酸化物}$ 1.45であり、逆方向に逸れている。これは、溶媒との会合の増加とZrO_2のより高い溶解度に対応し、おそらく、これらの溶質が溶融液中で会合して、複合体(例えば低融点のZrF_4)をつくる。ルイス酸偏位は、TiO_2のいずれかの方向では示さなかった。不確かな精度のかかる少量のデータに関して、これ

らの数は、定量的でなくて、質的な傾向を示す。

【００７３】

ZrO_2は、るつぼを封止することによる溶媒蒸発の割合を比較的低くしつつ、PbF_2、$Na_2B_4O_7$及び$Na_2B_4O_7$-NaF混合物から成長させた。何人かは、1000℃近くの様々な溶媒(NaF 78%-$Na_2B_4O_7$ 22%中で11.5モル%、KF 78%-B_2O_3 22%中で15.6モル%、KF 62.5%-V_2O_5 37.5%中で20モル%及びPbF_2中で7モル%)において、ZrO_2の様々な溶解度を発見した;これらのほとんどは、現在のモデルによくフィットするが、PbF_2に関する後者のデータは図13と整合しない。PbF_2及びKF 78%-B_2O_3 22%は、過度に揮発し、問題を引き起こす可能性がある。ルイス酸(例えばV_2O_5)は、従来から、溶解度を増加させることが知られている。

【００７４】

図14は、$n(ZrO_2) = 1.45$及び$n(TiO_2) = 0.63$の方程式(3)を描写している。これは、2つの液相線が交差する。同様の交差曲線は、2-及び3-粒子溶媒、$n(ZrO_2) = 21.45$、$n(TiO_2) = 20.63$及び$n(ZrO_2) = 31.45$、$n(TiO_2) = 30.63$のケースで発生する。前のケースにおいて、溶融液が冷却されるにつれてチタニア(TiO_2-酸化チタン)が豊富な相に関する交差濃度未満の等モル濃度が最初に結晶化するため、酸化ジルコニウムが豊富な相を最初に結晶化させる交差濃度よりも大きい等モル濃度になる。溶融組成が単に交差濃度を越える場合、結晶化する第一相は、溶融液が十分に減少してチタニアが豊富な領域に入るまで、酸化ジルコニウムが豊富であることから、冷却後に二相になる。図15は、より詳細に図14の低濃度領域を示している。このニューモデルによって、以前の結果の説明が可能になる。2つの固相の明白な不混和性は、実際、固体熱力学の結果ではなく、溶液熱力学の結果である。

【００７５】

$K_{Zr} = 1$の特別ケース($X_{Zr} = X_{Ti}$)は、曲線の交差よって得られる所定の成長温度において、図14及び15に図示しているように、非常に特定の交差組成だけで発生する。

【００７６】

PZ-PTよりもむしろZrO_2-TiO_2に関するという事実と、図14及び15を導き出すために用いるデータの品質が不確かであることは、これらの図が最善の成長条件を予測するには不十分であることを意味するが、それらは、任意の所定の溶媒に関するかかる条件を決定するためのフォーマットをもたらす。

【００７７】

好ましい溶媒には、低融点温度のフッ化物化合物(例えば、PbF_2(TM = 830℃)、ハロゲン化アルカリLiF(T_M = 848℃)、NaF(T_M = 956℃)若しくはKF(T_M = 858℃)又はかかる組み合わせ)が含まれるが、これは、このような化合物が$n(TiO_2)$及び$n(ZrO_2)$に影響を及ぼすためである。

【００７８】

あまり好ましくはないが、可能性がある溶媒には、強いルイス酸(例えばMoO_3、WO_3、V_2O_5又はP_2O_5)が含まれる。等モル塩化合物(例えばLi_2MoO_3)は、ルイス酸でなく、むしろ中程度のルイス塩基である。しかしながら、高次ルイス酸性塩(例えば$Li_2Mo_2O_7$)は、それらが溶液において解離する場合、酸性の可能性がある。同様に、鉛化合物(例えば$PbMoO_3$及び$Pb_3(PO_4)_2$)は、それらがルイス中性PbO及びルイス酸MoO_3及びP_2O_5に溶けるため、ルイス酸である。

【００７９】

これら全ての化合物は、高温で有意な蒸気圧を有する。強ルイス塩基酸化物MoO_3、WO_3、V_2O_5又はP_2O_5は、化合物の形態よりもそれ自身による蒸気圧が非常に高いが、例えば、Li_2MoO_4では、酸化ジルコニウムに関して溶解度が低いため、それらの個々の酸化物形態における溶媒として非常に有効である。溶融液中のイオンの再構成は、より高い又はより低い蒸気圧下での化合物形成になる可能性がある。

【００８０】

溶融液構成成分としてのPbOは、高温で著しい蒸気圧も有する。PZは、純粋なPbF_2-ZrO_2溶融液からは沈殿されないが、PbOは存在していなければならないことが示された。従っ

て、PbOの蒸発は、その濃度がZrO_2及びTiO_2の組み合わせ濃度未満になる蒸発では、PZTの結晶化に対して有害であることが明らかである。従って、これが発生しないことを保証するために、過剰のPbOを溶媒に加えらなければならない。PbOを加えると、PZがより良好に成長することが分かった; PZを成長させるために、PbO 64%-PbF_2 36%溶媒を用いた。6%のB_2O_3を溶融液添加物として使用して溶媒蒸発を減らす場合、成長が向上する。

【００８１】

LPEのための追加の基板上の問題

良好な液相エピタキシには、良好な構造的、化学的、格子パラメーター及び所望のPZT組成に対する温度膨張の整合性を有する基板の選択が必要である。これは、好ましくは、ミスフィット転位の形成を防止する、PZTの格子パラメーターの2%又は0.08%A以内の立方晶、菱面体晶又は正方晶ペロブスカイトである。

【００８２】

従って、c指向のPZTフィルムは、この範囲においてa及びbの平均近くの基板格子パラメーターを必要とすることが予想され、4.055A又は8.11A(単位格子パラメーターが倍になるような秩序が生じる場合)である。PZT及びおそらく基板は、成長温度と室温との間の非破壊相転移と成長温度での立方晶構造を有する可能性があることを、当業者は理解しているだろう。非破壊ドメイン双晶化と結晶方向の非縮退になる相転移は、冷却プログラムによる冷却と、ディスクの異方性応力場と、フィルムと基板と間の応力により進行する。前者が進むと、応力エネルギーを最小化して、最も可能性がある整合性になる。成長後、電気分野のポーリングを用いて特定の整合性にさせたりこれを向上させたりしてもよい。

【００８３】

ペロブスカイトのファセット方向は、初期ペロブスカイト単位格子の(001)、(010)及び(100)方向である。最も遅い成長方向が存在する。成長は、一般的には、複数のステップ及び転位での成長によって生じる。これは、複数のステップ及び転位での多数のマクロステップ、成長ヒロック(hillock)及び可能性がある不純物分離によりas-grown表面を作成する。これは、LPEにとって望ましくなく、基板に対して垂直方向に成長が速いことが望ましく、滑らかで一様な成長表面が望ましい。これは、ほとんど全ての表面サイトが成長サイトである、原子的に起伏の多い非ファセット成長方向に対して最もよく生じる。

【００８４】

非ファセット表面は、結晶学的に配向したファセットから(例えば(001)方向にファセットから一般的に0.5-2.0離れて)意図的に誤った方向で切られた基板上で成長させることによって達成することができる。ファセット方向の結晶学的特性が最終的な結晶において望まれる場合は、これが望ましい。あるいは、成長を、ガーネットのLPEにおいて使用されているように、ファセットでない結晶学的配向(例えば(111))に実施することができる。これが、X線回折による、得られたフィルムの特性評価をミス配向基板よりも実用的にしている。

【００８５】

成長平面に格子パラメーターの非対称性が存在する場合、これを用いて、より小さい基板格子パラメーターをa(PZT) = 4.03Aに、そして、より大きい基板格子パラメーターをb(PZT) = 4.08Aに調節することによって、成長の平面に斜方晶PZT結晶を正しく配向させることができる。

【００８６】

最も重要なのは、基板は、大きいサイズに成長可能でなければならない。潜在的な基板には、既存の基板素材、既存の素材の革新的な使用、及び、以前に結晶形成に使用されなかった化合物が含まれる。

【００８７】

既存の基板素材

ある種の公知の基板素材は、おそらく、LPEによってPZTを成長させるために用いることができる。チタン酸ストロンチウムは、多くの場合、1又は複数の緩衝/格子整合層と共に、圧電性ペロブスカイトの薄いフィルムの気相エピタキシ(VPE)に最も一般的に使用され

てきた。しかしながら、これは、PZT及びPMN-PTに対する格子不整合性が高く(3-6.5%)、VPEの薄いフィルムでは許容されるがLPEの厚いフィルムでは許容されない。この素材は、成長が難しく、PZTのLPE用基板素材としては望ましいとは考えられない。

【００８８】

ネオジムスカンデート(平均格子パラメーター4.014A、平均a-b不整合性1%)は、商業的に入手可能である。プラセオジムスカンデート(平均格子パラメーター4.027A、平均a-b不整合性0.7%)は、生産可能であり、実験に使用可能な量が利用可能である。これらの格子整合性は、成功の可能性はあるが、これらの素材は高価であり、成長が難しく、利用が制限されている。この素材には、その良好な格子整合性及び実在する供給に基づく基板素材として低-中程度の将来性がある。

【００８９】

ニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛(PMN-PT)及びニオブ酸鉛インジウム-ニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛(PIN-PMN-PT)

図8から、PMN-PTは、MPB組成でのフィルムの望ましいエピタキシャル成長に基づくエピタキシャル素材として先行技術において現在分類されている。これは、基板素材としては知られていなかった。バルクPMN-PT及びニオブ酸鉛インジウムを含む三元系固溶体(例えば、PIN-PMN-PT)は、ブリッジマン法によって直径3"までうまく成長する。しかしながら、均一偏析係数KPT0.85は、高融点相の選択的な減少から生じる組成の勾配になる。従って、PMN-PTの商業的結晶成長は、所望の相を結晶本体に製造する組成の溶融液から開始されるが、実際は、2つの末端は、斜方面体晶であるPMNが豊富な底部(最初に、結晶化)と、菱面体晶又は正方晶と共存する単斜晶構造を有するMPBである中央と、正方晶であるPTが豊富な上部(最後に、結晶化)を有する種々の結晶構造である。中央MPB領域だけがデバイス用途に使用され、菱面体晶の底部と正方晶の上部はスクラップとして切り離される。

【００９０】

これらの素材の使用は、以下の理由により、PZTのLPEのための基板として、最も望ましい。

g. PMN-PTは、PZTに完全な構造的整合性を有する。

h. PMN-PT及びPIN-PMN-PTは、バルク成長可能なペロブスカイトのPZTと最も近い格子パラメーターの整合性を有する。

i. PMN-PT及びPIN-PMN-PTは、PZTに関して、酸化鉛及び酸化チタンの共通の構成成分を有する。

・従って、PMN-PT及びPIN-PMN-PTは、ある程度の量が溶解していても、溶融液を汚染しそうにない。

・PMN-PT及びPIN-PMN-PTは、PZTの熱膨張係数に整合する適切な熱膨張係数を最も有していそうである。

j. PMN-PT及びPIN-PMN-PTは、大きいサイズで既に産業的に生産されている。提案の基板素材は、このプロセスのスクラップ副産物である。

【００９１】

ニオブ酸鉛マグネシウム(PMN)及びニオブ酸鉛インジウム(PIN)

バルクリラクサ強誘電性PMN及びPINは、室温で、菱面体晶構造を有する化学量論的化合物であり、固溶体ではない。このように、それらは、ブリッジマントップシード溶液成長法によって成長させてきた。これらの化合物は、PT濃度が0である固溶体の特別なケースのエンドメンバーであることが理解されるだろう。これらの化合物は、固溶体の強い圧電特性を欠いているため、それらは商品化されなかった。これらの素材は、基板素材として知られていない。

【００９２】

これらの素材の使用は、以下の理由のため、PZTのLPEのための基板として、最も望ましい。

k. PMN及びPINは、PZTに完全な構造的整合性を有する。

l. PMN及びPINは、バルク成長可能なペロブスカイトのPZTと最も近い格子パラメーター

の整合性を有する。
m. PMN及びPINは、PZTに関して、酸化鉛の共通の構成成分を有する。
・従って、PMN及びPINは、ある程度の量が溶解していても、溶融液を汚染しそうにない。
・PMN及びPINは、PZTの熱膨張係数に整合する適切な熱膨張係数を最も有していそうである。
n. PMN及びPINは、(例えば、固溶体中に発生する)組成勾配なしに、ブリッジマンプロセスによってバルクで成長させることができる。
【００９３】
$AE(AM_{1/4}Nb_{3/4})O_3$及び$AE(AM_{1/4}Ta_{3/4})O_3$
このクラスの化合物(表5)は、ペロブスカイトAサイト上にアルカリ土類(AE)、1/4のBサイト上にアルカリ金属(AM)及び3/4のBサイト上にニオブ又はタンタル(名目上、順番はない)を有する粉末の形態が報告されている。上記化合物は、立方晶構造を有すると報告されたが、発見されて以来、必ずしも当てはまるものではない。$Sr(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$は、従来例#4で述べているように、以前に成長されていたが、その化合物は、再熱の際に破壊相転移を有することが判明した。$Ba(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$は、秩序が向上したことを示す2倍の格子パラメーターを有する正方晶として、本願が最初に報告するものである。
【００９４】
【表５】
表5:既存及び可能性がある$AE(AM_{1/4}Nb_{3/4})O_3$及び$AE(AM_{1/4}Ta_{3/4})O_3$化合物。

化合物	a(Å)	b(Å)	c(Å)	T	√2b(Å)	参照文献
$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$	5.98	5.69	8.10	0.941	8.047	本願
$Sr(Na_{1/4}Nb_{3/4})O_3$	6.00	5.68	8.12	0.941	8.039	本願
$Ba(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$	4.137			0.997		[14], [15]
$Sr(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$	~4.00			0.970		[16]
$Ba(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$	8.28		8.02	1.028		本願

[14] F. Galasso, Perovskites and High TC Superconductors, Gordon and Breach, New York, 1990.
[15] F. Galasso and J. Pinto, "Preparation of $Ba(Na_{0.25}Ta_{0.75})O_3$ and $Sr(Na_{0.25}Ta_{0.75})O_3$ with the perovskite structure," Inorg. Chem. 4:255 (1965).
[16] V. J. Fratello, et al., "A New Perovskite Substrate Material, Strontium Lithium Tantalate", invited talk presented at the 14th International Conference on Crystal Growth, Grenoble, France, August 9-13, 2004.
【００９５】
$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$及び$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$は、本願が初めて報告するものであり、ペロブスカイトにおいて一般的である、単位格子がa-b平面において45度回転した状態の適切な斜方晶構造を有し、a-b格子パラメーターは、種々の√2の係数であり、cは、２倍になる。しかしながら、これらは、たった～0.04%の不整合性を有するPZT a-b平均の約2倍である～8.075Aに等価な、魅力的なb-c面平均格子パラメーターを有する。これらの化合物は、$Sr(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$の経験に基づいて一致溶融になりそうであり、チョクラルスキー法によって成長可能である。これらの化合物は、PZTに対する優れた室温格子整合性を有するが、いくらか熱膨張係数に差を有する可能性がある。それは、溶融液において壊れて溶ける場合、溶融液を汚染する可能性がある。バルク結晶成長の実行可能性は、その可能性があるにも関わらず、そして、構成成分が安価であるにもかかわらず確認されなかった。これらの素材は、基板素材として、そこそこの将来性があるだけである。
【００９６】

M = Nb及びTaである$Ba(TM^{3+}_{1/2}M^{5+}_{1/2})O_3$及び$Ba(TM^{2+}_{1/3}M^{5+}_{2/3})O_3$

これらのクラスの化合物は、Bサイト上が三価(TM^{3+}:Nb-Ta = 1:1表6)及び二価(TM^{2+}:Nb-Ta = 1:2表7)の遷移金属であることが知られている。これらの化合物は、六方晶系のアンモニウムフッ化鉄及び立方/正方晶ペロフスカイト型構造に広く結晶化する。1:2のB-サイトの化学量は、数値的に予測し得る六方晶系の左右対称となる傾向がある。

【００９７】

【表６】

表6:$Ba[TM^{3+}_{1/2}Nb_{1/2}]O_3$及び$Ba[TM^{3+}_{1/2}Ta_{1/2}]O_3$の報告化合物。

化合物	a(Å)	T	参照文献
$Ba(Cr_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	六方晶	1.050	[17]
$Ba(Mn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	4.083	1.043	[14]
$Ba(Mn_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	4.076	1.043	[14]
$Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	4.06	1.042	[14]及び本願
$Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	4.056	1.043	[14]
$Ba(Co_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	4.06 $(NH_4)_3FeF_6$	1.047	[14]
$Ba(Ni_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	~4.1(おそらく低い晶)	1.054	[14]
$Ba(Ni_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	Est. 4.05	1.054	報告なし

[14] F. Galasso, Perovskites and High TC Superconductors, Gordon and Breach, New York, 1990.

[17] JCPDS Powder Diffraction Files.

【００９８】

【表７】

表7:$Ba(TM^{2+}_{1/3}Nb_{2/3})O_3$及び$Ba(TM^{2+}_{1/3}Ta_{2/3})O_3$報告化合物

化合物	a(Å)	T	参照文献
$Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	報告なし		[14]
$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	六方晶		[14]
$Ba(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	4.085		[14]
$Ba(Fe_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	4.10		[14]
$Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	4.09		[14]
$Ba(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	六方晶		[14]
$Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	4.074		[14]
化合物	a(Å)	T	参照文献
$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	六方晶		[14]
$Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	8.04/8.40		[14]
$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	4.094		[14]
$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	六方晶		[14]

[14] F. Galasso, Perovskites and High TC Superconductors, Gordon and Breach, New York, 1990.

【００９９】
遷移金属Mn、Fe、Co、Ni及びCuは、酸素分圧及び温度に応じて、多重価電子状態ができるが、状態図を難しくする。Fe(そして、Mn)は、特に2+及び3+価電子状態が生じる。スピネル構造のFe_3O_4において、2つの組合せがあるが、その化合物は実際に2つの種々の左右対称サイトを有する。実際は、$Fe^{3+}{}_2Fe^{2+}O_3$である。これは、ペロブスカイトのケースでないが、予備実験から、それらは、遷移金属としてFe及びMnの両方に関する2+及び3+ペロブスカイト間の連続固溶体であることが示されている(例えば、$Ba(Fe^{2+}{}_xFe^{3+}{}_{(1-3x)/2}Nb_{(1+x)/2})O_3$)。この研究の一部として、$Ba(TM^{2+}{}_{1/7}TM^{3+}{}_{2/7}Nb_{4/7})O_3$化合物(TM = Fe及びMn)は、粉末法によって作られ、単相固溶体であることを示す。Fe及びMnの平衡価電子状態は、環境空気及び温度によって変化する。Fe^{2+}は、一般的にイリジウムるつぼからの高温結晶成長のために使われている通り、低酸素雰囲気下(例えば、97%のN_2-3%O_2)の溶融温度において安定価電子状態であることが予想される。Fe^{3+}は、るつぼを使用しないフロートゾーン成長において使用されているように、純酸素雰囲気下において安定価電子状態であってもよい。しかしながら、これは未だ決定されていない。これらの化合物は、より低い温度における価数の変化、減少及び蒸発に対しても安定しそうである。Nb化合物は、Ta化合物よりも低い溶融温度である。それらは、立方晶構造を有することから、相変化を受けない。$Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$の格子パラメーターは、PZTの平均a-b格子パラメーターと同一であり、格子整合性が優れている。

【０１００】
これらの化合物の溶融又はそれらの状態図の測定は、論文に記録されていなかった。Ni^{2+}を含むペロブスカイトは、以前に調査されており、$Ca(Ni^{2+}{}_{1/3}Nb_{2/3})O_3$は、～1650℃で一致溶融的に溶融した一方で、$Sr(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$は、～1875℃で不一致溶融的に溶融した。典型的な低酸素条件下でNi^{3+}又はFe^{3+}を達成させることには、問題が含まれている可能性がある。Cr^{3+}は達成しそうであるが、記録されている化合物は六方晶である。Ba化合物は、以前のCa及びSrでの実験よりも高い溶融温度を有し、結果としてNb及びTaが低下する傾向があると予想される。特に低酸素分圧下の酸化鉄の高い蒸気圧に関して、これらの素材の予備研究は、フロートゾーン結晶成長によって行われ、ブリッジマンによる完全長の産物がおそらく必要になるだろう。

【０１０１】
これらの化合物は、PZT及び安定立方晶構造に対して優れた室温格子整合性を有するが、いくらか熱膨張係数に差を有する可能性がある。それは、溶融液において壊れて溶ける場合、溶融液を汚染する可能性がある。バルク結晶成長の実行可能性は確認されておらず、相当な技術開発を必要とすることが予想される。従って、これらの素材は、基板素材として低い将来性しかない。

【０１０２】
PZT成長条件
これによって決定される好ましいPZT組成$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$の成長条件は、以下の通りである:
O. 成長温度が存在するようにX_{Zr}及びX_{Ti}溶融液濃度を選択し、それらの2つの濃度と過冷却状態の組合せによって所望の結晶濃度x（MPBにおいてx = 0.52）が得られる。
P. PZT又はPZ及びPTの組合せを加えることが好ましい。その理由は、これらの素材がZrO_2及びTiO_2よりも容易に溶融することが確認されたためである。これらの素材は、予備反応させてもよく、商業的に取得してもよい。
Q. 平衡状態xが成長の間著しく変化しないようにほぼ恒常的な成長条件を保持する。
・ほぼ一定の成長温度を保持することは、一定の分配係数を保持するのに必要である。
・700-900℃の温度での成長。
・明らかに、PbO、ZrO_2及びTiO_2の溶融液濃度は、結晶が成長して溶融液が減少するにつれて変化する。従って、これらの構成成分の各々の結晶化量は、飽和温度においてほんのわずかな変化となるように、溶融液中での合計量に対してほんのわずかな割合でなければならない。これは、大きくて深い溶融液によって達成することができる。

・飽和温度のわずかな変化は、成長温度における小さなランプ(ramp)によって補償し、一定の過冷却状態を維持してもよい。合計ランプは、分配係数を変えないように、25℃を超えてはならない。

・任意の構成成分の選択的な蒸発は、成長全体にわたって系統的に溶融組成を変えるだろう。シールド方式によって、これを回避することができる一方で、これによって他の技術的課題が提示される。その代わりに、成長温度を900℃未満に保持して、蒸発量を重大な量未満に下げることが好ましい。B_2O_3は、蒸発を減らすために加えられることもできる。V_2O_5も同様に作用することができる。炉を調節することによって気体力学が減衰し、少量蒸発した素材が、Pb含有蒸気を制御するのに必要な排気系統を出る。

・LPEの技術は、これらの状態を、最適な実施形態に独自にもたらしてくれる。

r. 溶融組成を変える溶融液の選択的な減少が存在しないように、溶融組成は$X_{Zr} = X_{Ti}$及びK_{Zr} 1であることが最も望ましい。これは、以下によって選択される。

・理想に近い溶液よりもZrO_2に対する溶解度が高い溶媒を選択することによって最適化される。あるいは、これは、ZrO_2の融点降下がより高いこと又はファントホッフ係数がより高いことによって説明することができる。具体的には、この溶媒は、PbF_2、LiF、NaF、KF、Na_3AlF_6、PbO、$Pb_3(PO_4)_2$、$PbCl_2$、B_2O_3、WO_3、MoO_3、V_2O_5、P_2O_5、$PbWO_4$、$PbMoO_4$、$Li_2B_4O_7$、$Na_2B_4O_7$、$K_2B_4O_7$、$Pb_2V_2O_7$を含む。

・フッ化物化合物及び可能性がある他のハロゲン化物化合物

・フッ化鉛PbF_2は、結晶における不純物のリスクが最も小さい。

・フッ化アルカリLiF、NaF及びKFは、周知の溶媒である。Liは、そのイオンサイズと価数との組合せにより、結晶に最も取り込まれそうにない。

・クリオライトNa_3AlF_6は、周知の溶媒でもある。

・他のハロゲン化物、具体的には$PbCl_2$も、同様に作用することができる

・強ルイス酸

・MoO_3、WoO_3、V_2O_5、P_2O_5は、重要な例である。

・これらのルイス酸を有する鉛化合物は、ルイス酸でもある(例えば、$PbMoO_4$、$PbWO_4$、$Pb_2V_2O_7$及び$Pb_3(PO_4)_2$)。

・理想に近い溶液よりもTiO_2に対する溶解度が低い溶媒を選択することによって最適化される。あるいは、これは、TiO_2の融点降下がより低いこと又はファントホッフ係数がより低いことによって説明することができる。具体的には、この溶媒は、上記フッ化物を含む。

・横断地点又はその近くでのこれらの構成成分の溶融濃度を選択する。これは、前もって決定する必要がある。

・横断地点又はその近くでのこれらの構成成分の成長温度を選択する。これは、前もって決定する必要がある。

s. 安定PZT成長のために、少なくとも等しい濃度のPbO $X_{Pb} \geqq X_{Zr}+X_{Ti}$であるべきである。

【０１０３】

好ましい溶融組成の実施形態は、モルパーセントの組成の以下のものを含む。

1. PbF_2-KF-$Pb_3(PO_4)_2$溶媒
   a. PbF_2-58モル%
   b. KF-27モル%
   c. $Pb_3(PO_4)_2$-5モル%
   d. $PbZrO_3$-5モル%
   e. $PbTiO_3$-5モル%
2. PbF_2-PbO-B_2O_3溶媒
   a. PbF_2-80モル%
   b. PbO-5モル%
   c. B_2O_3-5モル%
   d. $PbZrO_3$-5モル%

e. $PbTiO_3$-5モル%
3. LiF-PbO-V_2O_5溶媒
a. LiF-65モル%
b. PbO-20モル%
c. V_2O_5-5モル%
d. $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$-10モル%

【０１０４】

これらの溶媒は、全て、50%の硝酸、5%の酢酸及び45%の水を混合したものに可溶性である。それらは、酸化ジルコニウム及びチタニアの溶解度とおよそ等しい溶質に対する合理的な溶解度を有し、溶媒成分は、不純物として組み込まれそうにない。

【０１０５】

以下の基質素材は、好ましい実施形態であり、PZTの成長に適した良好な構造及び格子整合性を有する。

・菱面体晶又は正方晶相のPMN-PTは、好適な実施形態である。
・菱面体晶又は正方晶相のPIN-PMN-PT
・菱面体晶PIN又はPMN
・液相エピタキシに使用されてこなかった既存の希土類スカンデート$NdScO_3$及び$PrScO_3$。
・正確に特徴づけられてはおらずこれまで成長させたことがなかった化合物$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$及び$Sr(Na_{1/4}Nb_{3/4})O_3$。
・$Ba(TM^{2+}_xTM^{3+}_{(1-3x)/2}B'_{(1+x)/2})O_3$(TM = Fe、Ni及びMn；B = Nb及びTa；x = 0-1/3)。

【０１０６】

一実施形態として、溶液はZrO_2又は$PbZrO_3$を含み、理想溶液の理論による予測よりもZrO_2又はPZの溶解度は高い。一実施形態として、溶液はTiO_2又は$PbTiO_3$を含み、理想溶液の理論による予測よりもTiO_2又はPTの溶解度は低い。一実施形態として、溶融液中のPT及びPZの溶解度は、およそ等しい。一実施形態として、溶融液中の酸化チタン及び酸化ジルコニウムの溶解度は、およそ等しい。

【０１０７】

以前の実験から、PZ又はPTが熱力学的に強く好ましい系からの成長は、所望のほぼ等モル組成から有意に除かれた結晶になることが示された。従って、溶媒、PZT濃度及び成長条件は、一定の組成の大きな結晶を形成することができるように、PZTのMPB組成の安定成長に関与するものが最も望ましく、PZとPTの溶解度はほぼ等しい。酸化物素材を用いた状態図の多くに見られるもの及び理想溶液の理論によって予測されるものよりも上に酸化ジルコニウム/ジルコニウム酸鉛の溶解度を上昇させる1又は複数の溶媒成分の使用は、これを達成するのに必要である。加えて、酸化物素材を用いた状態図の多くに見られるもの及び理想溶液の理論によって予測されるものよりも下に酸化チタン/チタン酸鉛の溶解度を低下させる1又は複数の溶媒成分の使用は、ほぼ等しいPZとPTとの相対的溶解度を更に向上させるために極めて望ましい。

【０１０８】

バルク組成物に関してドナー又はアクセプターであるA及びBサイト上のイオンドーパントは、圧電物質の圧電特性、最も具体的には、保磁力及び機械的品質係数Qを向上させるために一般的に加えられる。これらには、La^{3+}、Bi^{3+}、Na^+、W^{6+}及びMn(混合原子価)が含まれるが、これらに限定されるものではない。一実施形態として、PZTは、10モルパーセント未満のイオンドーパントを含む。

【０１０９】

一実施形態として、上記方法は、基板からPZT単結晶を取り除くステップを更に有する。一実施形態として、基板からPZT単結晶を取り除くステップは、ラップ仕上げ及びポリッシングを含む。基板上の又は基板から取り除かれたPZT結晶は、当業者に知られている任意の用途のためにデバイス等に組み込むことができる。

【０１１０】

従来例#1-高温溶液成長

以前の研究者らは、化学式
$[(ZrO_2)_{\varepsilon}(TiO_2)_{1-\varepsilon}]_y(PbO)_{1-y}$
(ε値は、約0.1、0.15、0.2、0.3、0.4、0.5、0.54、0.6及び0.85)によるモル組成の溶融液を調製した。これらの組成物(酸化物は、全て、少なくとも99.99%の純粋)を50g、白金るつぼに加えて、プラチナ製の蓋を圧着することによって封止した。これらを、アルミナるつぼに設置して、マッフル炉に入れた。サンプルを1170℃に加熱した。結晶成長は、溶融液が950℃に達するまで、毎時3℃の割合の徐冷法によって行った。この温度で、上記るつぼを、アルミナるつぼに挿入して取り付けられたアルミナロッドを使用して逆にして、白金るつぼの側面に成長した結晶から残留溶融液の殆どを取り除いた。室温に冷却後、50%の硝酸及び50%の水を混合したものによって、結晶を更に洗浄した。この混合液は、酸化鉛をよく溶かすが、PZT結晶の表面から酸化鉛も幾分エッチングする。得られた結晶は、それらの最長寸法におけるサイズがたった1mmであった。

【０１１１】

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$の結晶は、$0.84 \leqq x \leqq 1$及び$0 \leqq x \leqq 0.25$の場合にだけ良好な品質で成長させることができ、$0.25<x<0.68$(技術的に重要な値である0.52を含む)の場合は、結晶が全く成長することができないことが確認された。

【０１１２】

従来例#2-高温溶液成長

以前の研究者らは、モル比が1:1:2、1:10:15、1:14:40(1:10:15が最善の結果)の$PbO-KF-PbF_2$の溶媒から最大寸法が1mmのPZT結晶を成長させた。42-50%の溶媒が減少した。結晶の組成は、測定されなかった。

【０１１３】

従来例#3-高温溶液成長

以前の研究者らは、以下のフラックス結晶成長法を使用した。PZT粉末組成物$Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3$は、純度が>99%の構成成分を900℃で焼成することによって作成された。モル比が2:1:2の$PbO-KF-PbC_{l2}$の溶媒を、40%及び60%の量で加えられた。これを、容量が50立方センチメートルの白金るつぼに入れて、垂直電気炉内部に設置された。サンプルを、1150-1200℃に加熱して、PZTを溶かすために5-10時間保持した。そして、結晶を、950℃まで1時間につき10℃の割合の徐冷法によって成長させ、そして室温まで冷却させた。結晶を、35%の硝酸及び65%の水の暖かい混合液中にフラックスを溶かすことによって、フラックスから分離させた。成長中のフラックスの減少は、22-32%であった。

【０１１４】

x=0.43、0.50、0.49及び0.55の組成の結晶は、1x0.5x0.1mmの寸法を有すると同定されたが、標的組成の結晶は再現性をもって得ることができなかった。ZrO_2の第二相結晶は、40%の溶媒が溶けた低溶媒濃度において観察された。

【０１１５】

従来例#4-基板結晶成長

205.43グラムの炭酸ストロンチウム$SrCO_3$、12.85グラムの炭酸リチウムLi_2CO_3及び230.61グラムのタンタル酸化物Ta_2O_5からなるものを、ボールミルにて混合させて、等方圧下で固体に圧縮した。これを、直径50mm高さ50mm寸法のイリジウムるつぼに設置して、RF加熱炉に入れた。この組成物の融点は、1915℃であった。$SrLi_{0.25}Ta_{0.75}O_3$の結晶は、イリジウムワイヤーの種上で行った以前の成長において生産された同一素材の(100)配向種を使用して、1mm/時間の引き上げ率でのチョクラルスキー法によって、この溶融液から成長させた。結晶は、4.01Aの測定格子パラメーターを有していた。得られたブールを(100)方向に配向させて、円柱状にし、横方向に切断してスライスし、次に、ポリッシュしてエピタキシャル表面処理を行った。

【０１１６】

この素材は、基板素材として正常に使用することを妨げる900℃と室温との間での破壊相転移を有することが確認された。

【０１１７】

実施例#5-高温溶液成長

116.83グラムのフッ化鉛PbF_2、12.98グラムのフッ化カリKF、36.25グラムのリン酸カリウム$Pb_3(PO_4)_2$、18.78グラムのジルコニウム酸鉛$PbZrO_3$及び15.16グラムのチタン酸鉛$PbTiO_3$をからなるものを混合した。これを容量100mlの白金るつぼに入れて、空気雰囲気下で垂直抵抗加熱環状炉内部に設置した(図7)。溶融液を900℃に加熱して、プラチナパドルを用いて10-16時間撹拌し、全ての構成成分を溶かした。850℃に溶融液を冷却して、室温空気の安定流によって冷却されているプラチナコールドフィンガーを溶融液に浸した。800℃に5℃/時間の割合で冷却した。成長が終了した後、溶融液からコールドフィンガーと、その上に成長したPZT結晶又は多結晶を取り除いて、室温へとゆっくり結晶を冷却させた。任意の残留溶媒を、容量として50%の硝酸、5%の酢酸及び45%の水の混合液に溶かしてもよい。

【０１１８】

実施例#6-液相エピタキシ

116.83グラムのフッ化鉛PbF_2、12.98グラムのフッ化カリKF、36.25グラムのリン酸カリウム$Pb_3(PO_4)_2$、18.78グラムのジルコニウム酸鉛$PbZrO_3$及び15.16グラムのチタン酸鉛$PbTiO_3$をからなるものを混合した。これを容量100mlの白金るつぼに入れて、空気雰囲気下で垂直抵抗加熱環状炉内部に設置した(図7)。溶融液を900℃に加熱して、プラチナパドルを用いて10-16時間撹拌し、PZTを溶かした。825℃に溶融液を冷却して、(111)配向PMN-PTの直径25mm基板を水平配向で溶融液に浸した。40rpmで、1-5回転毎に逆転させて、基板を攪拌した。これは安定した過冷却溶融液であることから、結晶は一定の温度で成長することができる。10時間の成長の後、溶融液から基板と。その上に成長したPZT結晶を取り除いて、残留溶融液を取り除くために1000rpmで回転させた。室温へとゆっくり結晶を冷却させた。任意の残留溶媒を、容量として50%の硝酸、5%の酢酸及び45%の水の混合液に溶かしてもよい。後からラップ仕上げによって基板を結晶から取り除いて、所望の厚さに結晶をポリッシュした。

【０１１９】

実施例#7-基板結晶成長

適切な量の炭酸ナトリウムNa_2CO_3(150℃)、炭酸ストロンチウム$SrCO_3$(600℃)及びタンタル酸化物Ta_2O_5(1000℃)を空気中で予め乾燥させた。180.81グラムの炭酸ストロンチウム$SrCO_3$、16.23グラムの炭酸ナトリウムNa_2CO_3及び202.96グラムのタンタル酸化物Ta_2O_5からなるものをボールミルにて混合して、等方圧下においてそれを固体に圧縮し、直径50mm高さ50mm寸法のイリジウムるつぼにそれをいれて、RF加熱炉にそれを入れた。$BaLi_{0.25}Ta_{0.75}O_3$の結晶は、イリジウムワイヤーの種上で行った以前の成長において生産された同一素材の(100)配向種を使用して、1mm/時間の引き上げ率でのチョクラルスキー法によって、この溶融液から成長させることができる。X線回折法を使用して、得られたブールを(100)方向に配向させて、円柱状にし、横方向に切断してスライスし、次に、ポリッシュしてエピタキシャル表面処理を行った。これらの基板は、格子パラメーター整合性が±1の範囲内のペロブスカイト(例えば、PZT)の液相エピタキシャル成長に用いることができる。

【０１２０】

非PZTペロブスカイト結晶成長

別の態様においては、エピタキシャルペロブスカイト単結晶を育てる方法が提供され、この方法は、溶液に基板を提供するステップを含み、上記基板は、リラクサ組成物及び強誘電性組成物からなる群より選択される組成物を含む。

【０１２１】

PZT結晶成長がこの開示の主要な焦点である一方で、一致溶融ではない非PZTペロブスカイト結晶の成長に適用できる手順を開示していることは、当業者は理解しているだろう。ペロブスカイトのクラスは、強誘電性、圧電性、磁性、電気光学的特性、マルチフェロイック性及び他の重要な特性を有する化合物が豊富であるため、これは、個々の化合物の薄い及び厚いフィルム並びに種々の化合物の多層を包含する。特に、フラックス選択によっ

て高溶融性及び非高溶融性又は高溶融性が低い構成成分の相対的溶解度を等しくする本発明、及び、既存の基板間の隙間における新規な基板の使用は、広く適用することができる。

【０１２２】

PZT結晶を組み入れたデバイス

別の態様においては、圧電性デバイスが提供され、上記デバイスは、本開の方法によって形成されたPZT単結晶を備える。かかる圧電性デバイスには、トランスデューサー、受信機、センサー、及びアクチュエーターが含まれる。

【０１２３】

インライン検査によってパイプラインを特徴づける目的の特定のシステムであって、トランスデューサー及び/又は受信機であるPZT圧電性デバイスを備えているシステムを提供する。一実施形態として、上記パイプラインは、液体及びガスからなる群より選択される物質を輸送するように構成されている。

【０１２４】

超音波に基づくインライン検査(ILI)ツールは、時には「利口なブタ(smart pig)」とも称され、壁圧測定とクラック検出の両方について液体用パイプラインにおいて商業的に利用されている。これらのツールは、綱でつながれたモードか自由に流れて進むモードにて作動することができる。これは、パイプラインの液体と接触した超音波シグナルを用いてパイプの壁を調べることと、上記パイプの壁の内側と外側から反射されたシグナルを受信することによって、上記パイプの壁を特徴付ける。

【０１２５】

しかしながら、トランスデューサー-ガスとガス-パイプインターフェースの両方において、ガス又は空気に対する音響信号のガスパイプラインインピーダンス整合は弱く、スチールとガスのインピーダンスの間に150,000:1の差がある。液体接触媒質なしに、現在の技術を用いて、パイプの裏壁又はパイプの割れ目の先端から測定可能なシグナルを受信することは、無理なくらい困難である。産業界では、周知のガスパイプラインにおける壁厚を正確に測定して、最終的にガスパイプラインのクラックを検出する必要がある。

【０１２６】

数十年の間、多種多様なトランスデューサー用途のために選択された素材は、モルフォトロピック相境界近くの組成のジルコン酸チタン酸鉛(PZT)多結晶質セラミックであった。「硬い」PZTセラミックは、ドープと加工が施されており、高Qを有して出力効率を最大化している。しかしながら、セラミックは、結晶学的配向が本質的に均一でないことから、結合係数k_{33}は著しく低下する。

【０１２７】

第一世代の圧電性単結晶は、二元系固溶体リラクサPT強誘電性組成物(例えば(1-x)Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-x$PbTiO_3$(PMN-PT又はPMNT))から作られていた。これらは、極めて高い電気機械的結合係数k_{33}>0.9を有し、帯域幅が向上した高い性能をもたらす。しかしながら、これらの素材は、PZTと比較して非常に低い動作温度範囲によって温度及び音響出力が制限される。

【０１２８】

電気機械的デバイス(例えば高出力超音波トランスデューサー又はアクチュエーター)において使用する結晶は、高い電界に曝され、低い誘電/機械的損失及び比較的高い保磁力を有する必要がある。PMN-PT結晶の誘電損失は、≦0.4%程度で、固いPZTを主成分とする圧電体において観察される値と同等であることが報告されている。しかしながら、それらの機械的品質係数Qは、100未満であり、「柔らかい」PZTセラミックと類似していることがわかる。それ故に、低機械的Qは、単結晶を、低い動作周期で作動する低周波アクチュエーター又は共振型パワートランスデューサーに限定している。更に、わずか2-3kV/cmである結晶の低保磁力(Ec)は、それらの用途を、「偏った」駆動レベルを必要とする低交流電圧用途又はデバイスに制限している。セラミックにおいて、保磁力は、結晶粒界によって与えることができるが、欠陥のない単結晶においては、素材の内因特性でなければなら

ない。

【０１２９】

従って、高い操作温度、高い圧電定数、高い電気機械的結合係数、高いQ及び向上した保磁力を有する単結晶PZT系は、主に、トランスデューサー用途で進展している。単結晶PZTは、これまで、限定的且つ非商業的なサイズ、品質及び組成において実現されてきた。PZT結晶は、小さい寸法のアレイに非常によく適しているため、小型化が促進される。アレイに基づくトランスデューサーを小型化することは、音場における固有の異常に起因するサイド-ローブとして知られている人工産物を低減することが証明された。これは、パイプラインの裏壁からの戻りシグナルを高める高感度受信機及びハイパワーアレイトランスデューサーに関する実現可能な技術として提唱される。

【０１３０】

想定されたトランスデューサーは、変換時と等価なシグナルレベルの低駆動電圧を必要とし、受信機としてより感度が高いものである。低駆動電圧は、使用可能な、より小さく且つより低パワーな電気部品も意味する。小型化が向上したトランスデューサーは、高密度インライン検査(ILI)ツールに使用することができるだろう。同様に、小型化が進んだ電子回路は、同トランスデューサーが同数のものよりもより小さいツールと、同じツールサイズよりも高密度ツールの両方を可能にするだろう。

【０１３１】

説明のための実施形態を図示して記載している一方で、様々な変更を本発明の精神と範囲から逸脱することなくなすことができることはいうまでもない。独占的権利又は特権を主張する本発明の実施形態は、特許請求の範囲にて規定されている。

【図１】

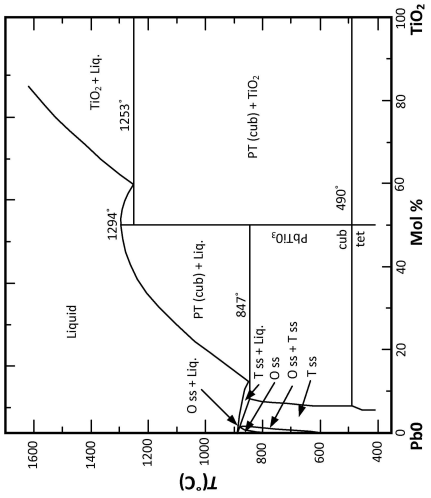


FIG. 1

【図２】

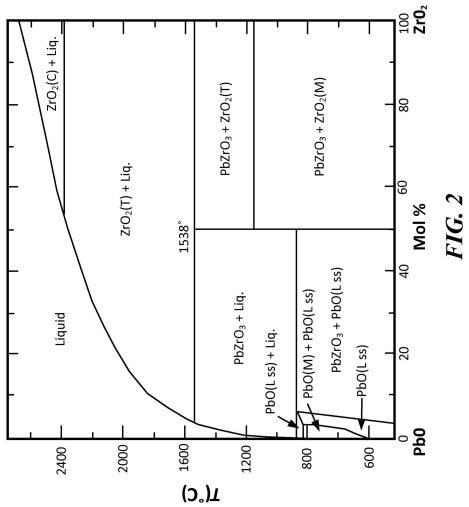


FIG. 2

【図３】

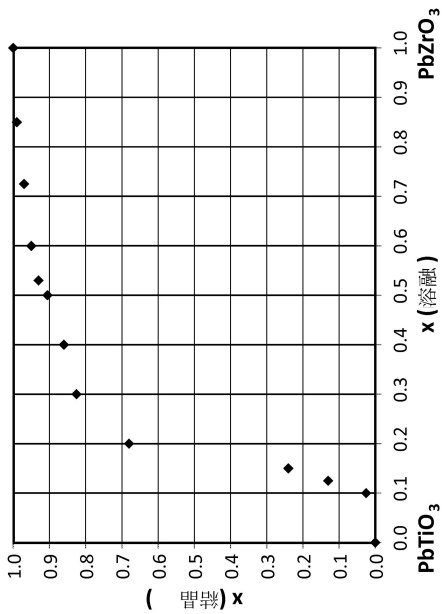


FIG. 3

【図４】

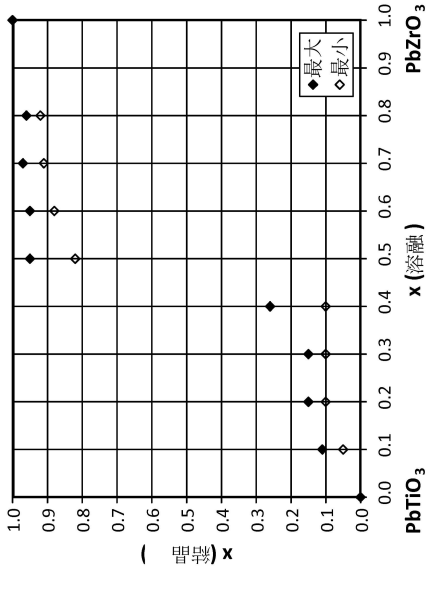


FIG. 4

【図５】

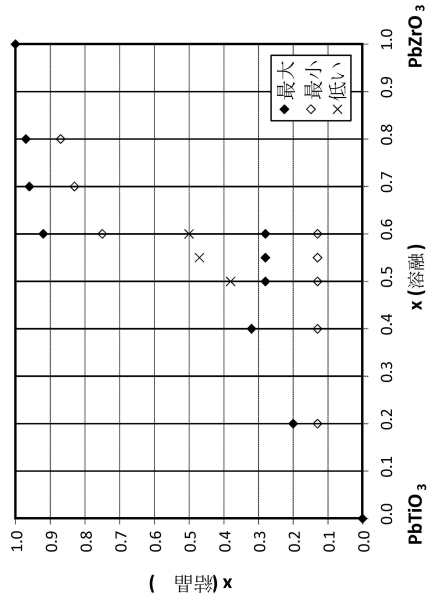


FIG. 5

【図６】

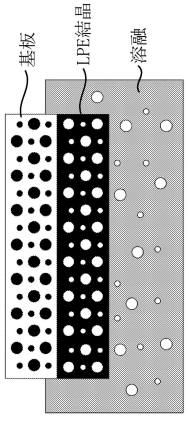


FIG. 6

【図７】

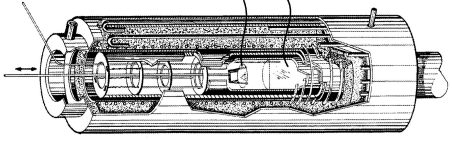


FIG. 7

【図８】

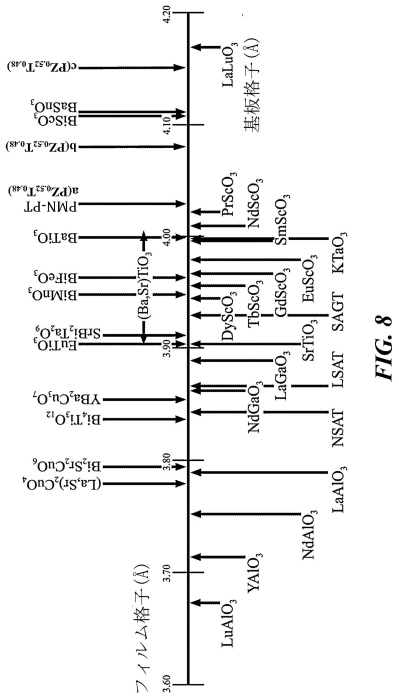


FIG. 8

【図９】

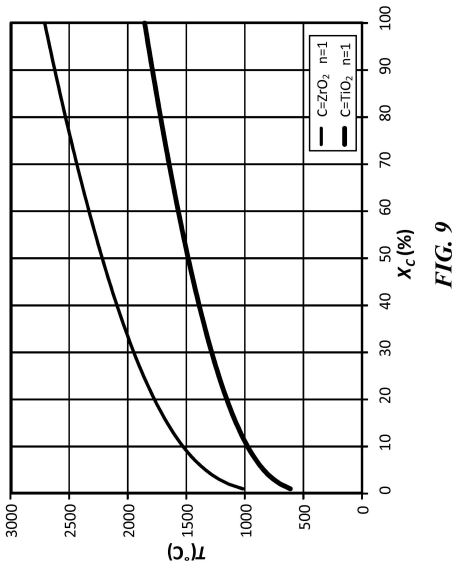


FIG. 9

【図１０】

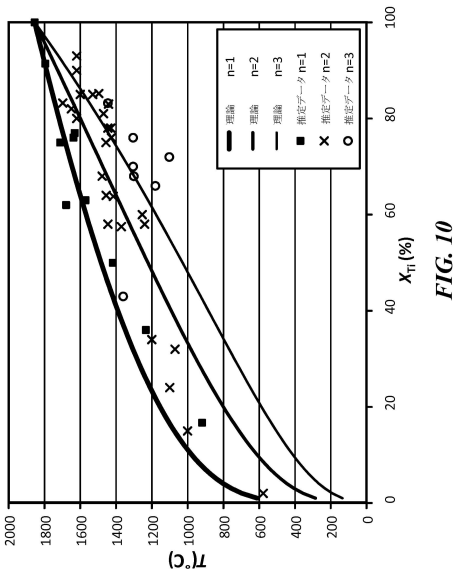


FIG. 10

【図１１】

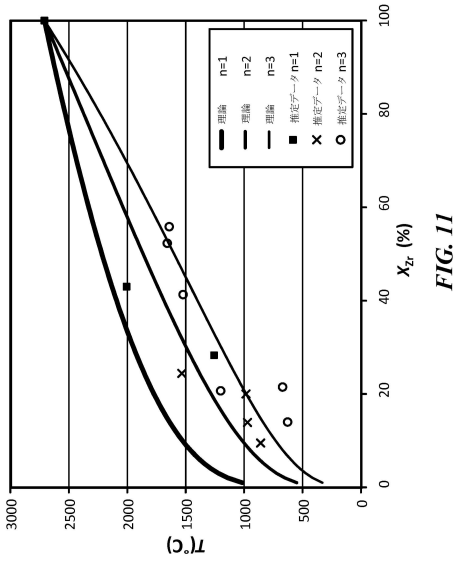


FIG. 11

【図１２】

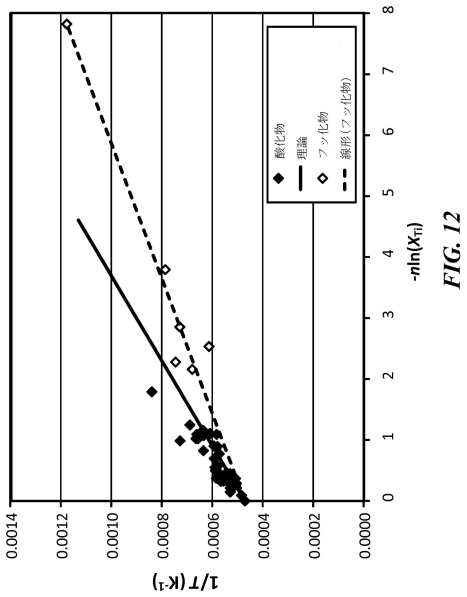


FIG. 12

【図１３】

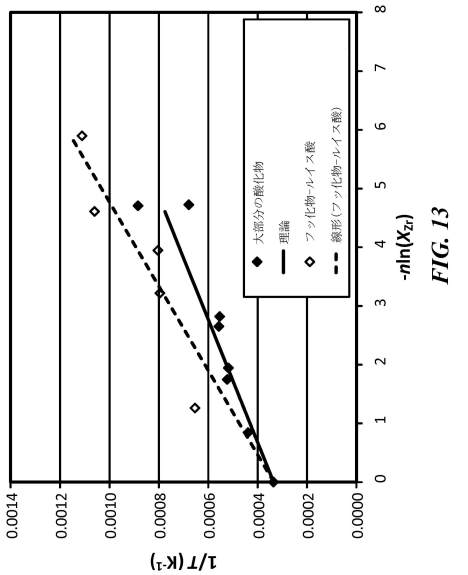


FIG. 13

【図１４】

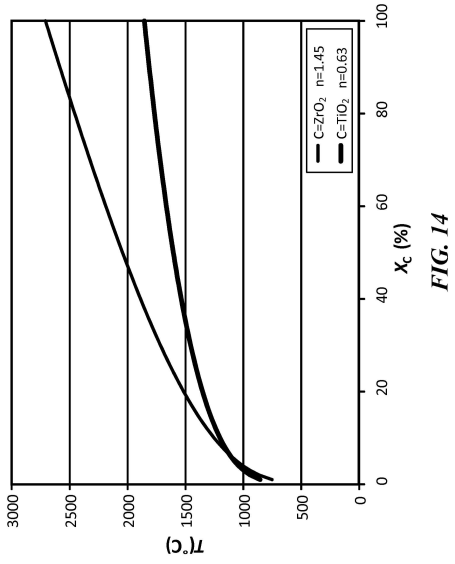


FIG. 14

【図１５】

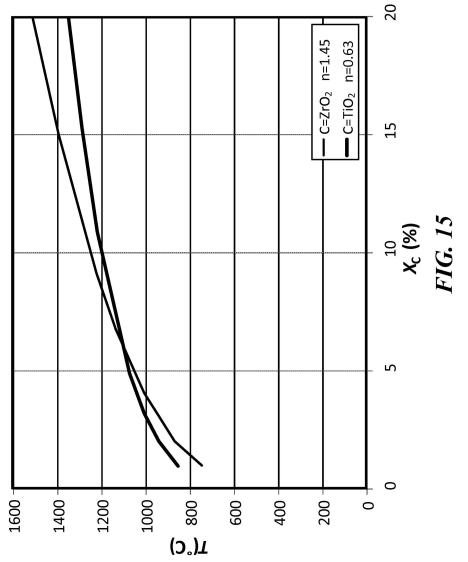


FIG. 15

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H01L 41/113 (2006.01) H01L 41/113

(72)発明者 フラテッロ, ヴィンセント
アメリカ合衆国 ９８００６ ワシントン, ベルビュー, ６７ティエイチ ストリート １５４４３

審査官 原 和秀

(56)参考文献 特開平０９－３１８８２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－０５４９３４（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２７２３２４（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００６／００９１４３４（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ３０Ｂ １／００－３５／００
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＳＴＣｈｉｎａ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）