(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 12 月 22 日(22.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/204040 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/30 (2006.01) *C30B 33/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067067

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 8 日(08.06.2016)

(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 2015-123187 2015 年 6 月 18 日(18.06.2015) JP

(71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋５丁目１１番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 梶ヶ谷　富男 (KAJIGAYA, Tomio); 〒1988601 東京都青梅市末広町１－６－１住友金属鉱山株式会社、青梅事業所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 上田　章三, 外 (UEDA, Shozo et al.); 〒1700013 東京都豊島区東池袋１－４８－１０、２５山京ビル９０１号 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), 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)）

WO 2016/204040 A1

(54) **Title**: LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : ニオブ酸リチウム単結晶基板とその製造方法

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a lithium niobate (LN) substrate having minimal in-plane distribution of volume resistivity, and a method for producing same, with which it is easy to control processing conditions with respect to temperature and time, etc. [Solution] This method of producing an LN substrate using an LN single crystal grown using the Czochraski method is characterized in that an LN single crystal machined into substrate form and having a Fe concentration in the single crystal of 50-1000 ppm by mass, is immersed in Al powder or a mixed powder of Al and Al_2O_3, and subjected to heat treatment at a temperature of 450℃ to 500℃ to form a lithium niobate single crystal substrate having volume resistivity controlled within the range of 1 x 10^8Ω·cm to 1 x 10^{10}Ω·cm.

(57) 要約: 【課題】温度や時間等に係る処理条件の管理が容易で、体積抵抗値の面内分布が極めて少ないニオブ酸リチウム（ＬＮ）基板とその製造方法を提供する。 【解決手段】チョコラルスキー法で育成したＬＮ単結晶を用いてＬＮ基板を製造する方法であり、単結晶中のＦｅ濃度が５０質量ｐｐｍ以上、１０００質量ｐｐｍ以下で、かつ、基板の状態に加工されたＬＮ単結晶を、ＡＩ粉末若しくはＡＩと$Ａ Ｉ_2Ｏ_3$の混合粉末に埋め込み、４５０℃以上、５００℃未満の温度で熱処理して体積抵抗率が１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲に制御されたニオブ酸リチウム単結晶基板を製造することを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ： ニオブ酸リチウム単結晶基板とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面弾性波素子等に用いられるニオブ酸リチウム単結晶基板に係り、特に、素子製造プロセスでの歩留まり低下が起こり難いニオブ酸リチウム単結晶基板とその製造方法の改良に関するものである。

背景技術

[0002] ニオブ酸リチウム（ＬｉＮｂＯ$_3$；以後、ＬＮと略称する）単結晶は、融点が約１２５０℃、キュリー温度が約１１４０℃の人工の強誘電体結晶である。そして、ＬＮ単結晶から得られるニオブ酸リチウム単結晶基板（以後、ＬＮ基板と称する）の用途は、主に移動体通信機器に用いられる電気信号ノイズ除去用の表面弾性波素子（ＳＡＷフィルター）用材料である。

[0003] 上記ＳＡＷフィルターは、ＬＮ単結晶をはじめとする圧電材料で構成された基板上にＡＩＣｕ合金等の金属薄膜で櫛形電極を形成した構造となっており、この櫛形電極がデバイスの特性を左右する重要な役割を担っている。また、上記櫛形電極は、スパッタ法等により圧電材料上に金属薄膜を成膜した後、櫛形パターンを残しフォトリソグラフ技術により不要な部分をエッチング除去することにより形成される。

[0004] また、ＳＡＷフィルターの材料となるＬＮ単結晶は、産業的には、主にチョコラルスキー法で、通常、白金るつぼを用い、酸素濃度が２０％程度の窒素－酸素混合ガス雰囲気の電気炉中で育成され、電気炉内で所定の冷却速度で冷却された後、電気炉から取り出されて得られている。

[0005] 育成されたＬＮ単結晶は、無色透明若しくは透明感の高い淡黄色を呈している。育成後、育成時の熱応力による残留歪みを取り除くため、融点に近い均熱下で熱処理を行い、更に単一分極とするためのポーリング処理、すなわち、ＬＮ単結晶を室温からキュリー温度以上の所定温度まで昇温し、単結晶に電圧を印加し、電圧を印加したままキュリー温度以下の所定温度まで降温

した後、電圧印加を停止して室温まで冷却する一連の処理を行う。ポーリング処理後、単結晶の外形を整えるために外周研削されたＬＮ単結晶（インゴット）はスライス、ラップ、ポリッシュ工程等の機械加工を経てＬＮ基板となる。最終的に得られた基板はほぼ無色透明であり、体積抵抗率は１×１０^{15}Ω・ｃｍ程度以上である。

[0006] このような従来の方法で得られたＬＮ基板では、ＳＡＷフィルター製造プロセスにおいて焦電破壊が問題となる。焦電破壊とは、ＬＮ単結晶の特性である焦電性のため、プロセスで受ける温度変化によって電荷がＬＮ基板表面にチャージアップし、これにより生ずるスパークが原因となってＬＮ基板表面に形成した櫛形電極が破壊され、更にはＬＮ基板の割れ等が発生する現象のことである。焦電破壊は、素子製造プロセスでの歩留まり低下の大きな要因である。また、基板の高い光透過率は、素子製造プロセスの１つであるフォトリソグラフ工程で基板内を透過した光が基板裏面で反射されて表面に戻り、形成パターンの解像度を悪化させるという問題も生じさせる。

[0007] そこで、この問題を解決するため、特許文献１においては、ＬＮ基板を５００～１１４０℃の範囲内で、アルゴン、水、水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、酸素およびこれ等の組合せから選択されたガスといった化学的還元性雰囲気に晒して黒化させることにより、ＬＮ基板の抵抗値を低くし、焦電性を低減させる方法が提案されている。尚、上記熱処理を施すことによりＬＮ結晶は無色透明であったものが有色不透明化する。そして、観察される有色不透明化の色調は透過光では褐色から黒色に見えるため、この有色不透明化現象をここでは「黒化」と称している。黒化現象は、還元処理によってＬＮ基板中に酸素欠陥（空孔）が導入されることでカラーセンターが形成されるためと考えられている。抵抗値の変化は、酸素欠陥生成によるチャージバランスのズレを補償するために、Ｎｂイオンの価数が＋５価から＋４価に変化することで基板内にＮｂイオンから放出された自由電子が増えるためと考えられる。従って、黒化の程度と抵抗値はほぼ比例関係にある。

[0008] ところで、特許文献１に記載された方法は、ＬＮ基板（結晶）を５００℃

以上の高い温度に加熱するため、処理時間は短い反面、処理バッチ間において黒化のバラつきが生じ易く、また、熱処理した基板内に黒化による色ムラ、すなわち、抵抗率の面内分布が生じ易く、素子製造プロセスでの歩留まり低下が依然として十分に防止できない問題があった。

[0009] このため、上記問題を解決する方法として、特許文献２においては、ＬＮ基板（結晶）を、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｃからなる群より選択される少なくとも１種の元素で構成された粉末に埋め込んだ状態で、３００℃以上、５００℃未満の低温で熱処理する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平１１－９２１４７号公報

特許文献2：特開２００５－１７９１７７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] そして、特許文献２に記載された方法は、処理温度が５００℃未満と低温であるため、簡易な装置を用いて、黒化による色ムラ、すなわち、体積抵抗率の面内分布が少なく、焦電性が抑制されたＬＮ基板の提供を確かに可能とする方法であった。

[0012] 但し、ＬＮ単結晶（融点が１２５０℃）は、同じくＳＡＷフィルターに利用されるタンタル酸リチウム単結晶（融点が１６５０℃）に較べて還元され易い性質を有しているため、５００℃未満の低温で還元処理がなされる場合においても、処理条件の僅かな変化が処理後におけるＬＮ結晶（基板）の体積抵抗率に大きく影響する。このため、特許文献２に記載の方法においては温度や時間等に係る処理条件の管理を厳密に行うことが求められ、かつ、例え厳密に管理された条件に従って処理されている場合においても、僅かではあるが黒化による色ムラ、すなわち、体積抵抗率の面内分布が発生し易かった。このため、特許文献２に記載の方法は更なる改良の余地を有していた。

[0013] 本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、温度や時間等に係る処理条件の管理についてその軽減が図れ、黒化による色ムラ、すなわち、体積抵抗値の面内分布が極めて少ないＬＮ基板とその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] そこで、上記課題を解決するため、本発明者が、微量のＦｅを含んだＬＮ単結晶を育成しかつその還元実験を試みたところ、Ｆｅを含んだＬＮ結晶（基板）は、Ｆｅを含まないＬＮ結晶（基板）に較べて還元され難い性質になっていることが確認され、更に、結晶中に含まれるＦｅの含有量が増えるに従いＬＮ結晶（基板）の還元が略比例してされ難くなることを見出すに至った。本発明はこのような発見に基づき完成されたものである。

[0015] すなわち、本発明に係る第１の発明は、

体積抵抗率が１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲に制御されたニオブ酸リチウム単結晶基板であって、ニオブ酸リチウム単結晶中のＦｅ濃度が５０質量ｐｐｍ以上、１０００質量ｐｐｍ以下であることを特徴とし、

また、本発明に係る第２の発明は、

チョコラルスキー法で育成したニオブ酸リチウム単結晶を用いてニオブ酸リチウム単結晶基板を製造する方法において、

単結晶中のＦｅ濃度が５０質量ｐｐｍ以上、１０００質量ｐｐｍ以下でかつ基板の状態に加工されたニオブ酸リチウム単結晶を、ＡｌＩ粉末若しくはＡｌＩとAl_2O_3の混合粉末に埋め込み、４５０℃以上、５００℃未満の温度で熱処理して、体積抵抗率が１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲に制御されたニオブ酸リチウム単結晶基板を製造することを特徴とするものである。

[0016] 次に、本発明に係る第３の発明は、

第２の発明に記載のニオブ酸リチウム単結晶基板の製造方法において、

前記基板の状態に加工されたニオブ酸リチウム単結晶表面の算術平均粗さ

Ｒａが０．２μｍ以上、０．４μｍ以下であることを特徴とし、

第４の発明は、

第２の発明または第３の発明に記載のニオブ酸リチウム単結晶基板の製造方法において、

上記熱処理を、真空雰囲気若しくは不活性ガスの減圧雰囲気下で行うことを特徴とし、

また、第５の発明は、

第２の発明、第３の発明または第４の発明に記載のニオブ酸リチウム単結晶基板の製造方法において、

上記熱処理を、１時間以上行うことを特徴とするものである。

発明の効果

[0017] 第１の発明に係るニオブ酸リチウム単結晶基板によれば、

ニオブ酸リチウム単結晶中のＦｅ濃度が５０質量ｐｐｍ以上、１０００質量ｐｐｍ以下であるため、還元処理後の体積抵抗率が１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲に安定して制御されている。

[0018] また、第２の発明～第５の発明に係るニオブ酸リチウム単結晶基板の製造方法によれば、

単結晶中のＦｅ濃度が５０質量ｐｐｍ以上、１０００質量ｐｐｍ以下でかつ基板の状態に加工されたニオブ酸リチウム単結晶を、ＡｌＩ粉末若しくはＡｌＩとAl_2O_3の混合粉末に埋め込み、４５０℃以上、５００℃未満の温度で熱処理するため、

還元処理後の体積抵抗率が１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲に制御されかつ体積抵抗率の面内分布も少ないニオブ酸リチウム単結晶基板を安定して製造することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0020] （１）ＬＮ単結晶の体積抵抗率と焦電効果（焦電性）

ＬＮ単結晶は、結晶内に存在する酸素欠陥濃度によって体積抵抗率と色（

光透過率スペクトル）が変化する。つまり、ＬＮ単結晶中に酸素欠陥が導入されると、－２価の酸素イオンの欠損によるチャージバランスを補償する必要から一部のＮｂイオンの価数が５＋から４＋に変わり、体積抵抗率に変化を生じる。加えて、酸素欠陥に起因したカラーセンターが生成することで光吸収を起こす。

[0021] 体積抵抗率の変化は、キャリアである電子がNb^{5+}イオンとNb^{4+}イオンの間を移動するために生ずると考えられる。結晶の体積抵抗率は、単位体積あたりのキャリア数とキャリアの移動度の積で決まる。移動度が同じであれば、体積抵抗率は酸素空孔数に比例する。光吸収による色変化は、酸素欠陥に捕獲された準安定状態の電子が起因となって形成されるカラーセンターによるものと考えられる。

[0022] 上記酸素空孔数の制御は、いわゆる雰囲気下熱処理により行うことができる。特定の温度におかれた結晶中の酸素空孔濃度は、その結晶がおかれている雰囲気の酸素ポテンシャル（酸素濃度）と平衡するように変化する。雰囲気の酸素濃度が平衡濃度より低くなれば結晶中の酸素空孔濃度は増加する。また、雰囲気の酸素濃度を一定として温度を高くすることで、雰囲気の酸素濃度を平衡濃度より低くしても酸素空孔濃度は増加する。従って、酸素空孔濃度を増やし、不透明度を上げるためには、高温でかつ雰囲気の酸素濃度を下げればよい。

[0023] ＬＮ単結晶は、イオン結合性が強いので空孔の拡散速度は比較的速い。しかし、酸素空孔濃度の変化には酸素の結晶内拡散を要するので、一定の時間、結晶を雰囲気中に保持する必要がある。この拡散速度は温度に大きく依存し、室温近傍では現実的な時間での酸素空孔濃度の変化は起きない。従って、短時間で不透明ＬＮ結晶を得るには、十分な酸素拡散速度の得られる温度で、低酸素濃度雰囲気に結晶を保持する必要がある。処理した後、結晶を速やかに冷却すれば、高温で導入された酸素空孔濃度を保ったままの結晶を室温で得ることができる。

[0024] ところで、焦電効果（焦電性）は、結晶の温度が変化することによって生

ずる格子の変形に起因する。電気双極子を持つ結晶では、双極子間の距離が温度で変わるために生じると理解できる。焦電効果は、電気抵抗の高い材料でのみ生じる。イオンの変位により、結晶表面には双極子方向に電荷を生じるが、電気抵抗の低い材料ではこの電荷は結晶自身の持つ電気伝導性のために中和されてしまう。通常の透明なＬＮ単結晶は、上述したようにその体積抵抗率が１×１０^{15}Ω・ｃｍのレベルであるために焦電効果が顕著に現れる。しかし、黒化した不透明ＬＮ単結晶ではその体積抵抗率が数桁のレベルで大幅に低下するため、極短時間で電荷が中和され焦電性が見られなくなる。

[0025] （２）本発明に係るＬＮ基板の製造方法

ＬＮ基板の焦電性を低減させる特許文献１に記載の方法は、上述したようにＬＮ基板を５００℃以上の高い温度に加熱するため、処理時間は短い反面、処理バッチ間において黒化のバラつきが生じ易く、熱処理した基板内に黒化による色ムラ、すなわち、抵抗率の面内分布を引き起こす問題を有していた。

[0026] また、特許文献１の問題を解決する特許文献２に記載の方法は、処理温度が５００℃未満と低温であるため、黒化による色ムラ、すなわち、体積抵抗率の面内分布が少なく、焦電性が抑制されたＬＮ基板の提供を可能とする方法であった。

[0027] 但し、ＬＮ単結晶（融点が１２５０℃）は、融点が１６５０℃であるタンタル酸リチウム単結晶（ＬＴ単結晶）に較べて還元され易い性質を有しており、処理条件の僅かな変化が処理後におけるＬＮ基板の体積抵抗率に影響を及ぼすため、上記特許文献２に記載の方法は処理条件の管理を厳密に行うことを必要とし、その分、改良の余地を有していた。

[0028] ところで、本発明者が行った実験結果から、ＬＮ単結晶の還元性（還元され易さ）は結晶中に微量のＦｅを含ませることで低下し（還元され難くなる）、かつ、Ｆｅの含有量が増加するに従いＬＮ単結晶の還元性は更に低下する。

[0029] すなわち、本発明に係るＬＮ基板の製造方法は、ＬＮ単結晶の上記還元性

に着目してなされたもので、単結晶中のＦｅ濃度が５０質量ｐｐｍ以上、１０００質量ｐｐｍ以下、かつ、還元雰囲気下において、基板の状態に加工されたＬＮ単結晶（ＬＮ基板）を熱処理して、体積抵抗率が１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以下に制御されたＬＮ基板を製造することを特徴とするものである。

[0030] 尚、熱処理されるＬＮ基板は、ポーリング処理後におけるＬＮ単結晶を加工して得られた基板が好ましい。

[0031] また、微量のＦｅを含ませたＬＮ基板の熱処理は、低温での還元反応が促進されるようにするため、酸化物生成自由エネルギーの低い金属ＡＩ粉末を用いて行う。具体的には、微量のＦｅを含ませたＬＮ基板を、金属ＡＩ粉末若しくは金属ＡＩ粉とAl_2O_3粉の混合粉末中に埋め込んで熱処理を行う。ここで、ＬＮ基板の加熱温度は、４５０℃以上、５００℃未満である。尚、加熱温度が高いほど短時間で黒化が進行するため、好ましい温度は４８０℃から５００℃未満の範囲である。また、熱処理の雰囲気は、真空または不活性ガス（窒素ガスやアルゴンガス等）であることが好ましく、処理時間は１時間以上であることが好ましい。更に、ＬＮ基板の表面積を増大させてその還元反応が促進されるようにするため、ＬＮ基板表面の算術平均粗さＲａが０．２μｍ以上、０．４μｍ以下とすることが好ましい。

[0032] そして、処理工程の制御性、最終的に得られる基板の特性、同特性の均一性、再現性等を考慮した最も好ましい条件としては、ポーリング処理後のＬＮ結晶インゴットから切り出されたＬＮ基板を用い、該ＬＮ基板をＡＩとAl_2O_3の混合粉末中に埋め込み、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気若しくは真空等の雰囲気中で熱処理することが有効である。尚、不活性ガス雰囲気よりも真空雰囲気の方が比較的短い時間でＬＮ基板の黒化処理ができるため望ましい。

[0033] （３）本発明に係る「熱処理」の効果を判定する方法

「熱処理」の効果であるＬＮ基板に焦電性が見られなくなったか否かを判定する実用的な方法として、ＬＮ基板が受ける温度変化を模して行う熱サイ

クル試験が有用である。すなわち、８０℃に加熱したホットプレート上にＬＮ基板を乗せ、熱サイクルを与えると、黒化処理が施されていないＬＮ基板ではその表面に１０ｋＶ以上の高電位が発生し、スパークが観察される。一方、本発明に係る「熱処理」で黒化されたＬＮ基板では、ＬＮ基板の表面電位は高々数１００Ｖレベルで、ＬＮ基板表面でスパークする現象も全く観察されない。従って、黒化の有無の判定は、焦電性の実用的な判定方法として有用である。

実施例

[0034] 次に、本発明の実施例について比較例も挙げて具体的に説明する。

[0035] ［実施例１］

コングルエント組成の原料を用いて、チョコラルスキー法で、直径４インチのＦｅ添加ＬＮ単結晶の育成を行った。育成雰囲気は、酸素濃度約２０％の窒素－酸素混合ガスである。結晶中のＦｅ添加濃度は５０ｐｐｍとした。得られた結晶は赤色であった。

[0036] この結晶に対して均熱下で残留熱歪除去のための熱処理と単一分極とするためのポーリング処理を行った後、結晶の外形を整えるため外周研削し、スライスしてＬＮ基板とした。

[0037] 得られたＬＮ基板をＡｌ粉末中に埋め込み、真空雰囲気で４９５℃、２０時間の熱処理を行った。

[0038] 熱処理後のＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は$1\times10^{8}\Omega\cdot cm$程度あり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。ここで、Ａｖｅとは基板中心部１点と外周部４点の面内５点測定の体積抵抗率の平均値、σはそれらの標準偏差のことである。尚、上記体積抵抗率は、ＪＩＳ Ｋ－６９１１に準拠した３端子法により測定した。

[0039] 次に、室温状態のＬＮ基板を８０℃のホットプレートに乗せる熱サイクル試験を行った。その結果、基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は１０Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなか

った。

[0040] また、得られたＬＮ基板のキュリー温度は１１４０℃であり、ＳＡＷフィルターの特性に影響する物性値は黒化処理を施していない従来品と異なるところはなかった。

[0041] ［実施例２］

熱処理温度を４５０℃とした以外は実施例１と略同一の条件で熱処理を行った。

[0042] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は１×１０^{9}Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0043] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は６０Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0044] ［実施例３］

雰囲気を窒素ガス雰囲気とした以外は実施例１と略同一の条件で熱処理を行った。

[0045] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は１．５×１０^{8}Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0046] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は２０Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0047] ［実施例４］

ＬＮ基板の熱処理時間を１時間とした以外は実施例１と略同一の条件で熱処理を行った。

[0048] 得られたＬＮ基板は褐色で、体積抵抗率は１×１０^{10}Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0049] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は１００Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0050] ［実施例５］

ＬＮ結晶中のＦｅ添加濃度を１０００ｐｐｍとした以外は実施例１と略同一の条件で熱処理を行った。

[0051] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は５×１０^{8}Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0052] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は４０Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0053] ［実施例６］

ＬＮ結晶中のＦｅ添加濃度を１０００ｐｐｍとした以外は実施例２と略同一の条件で熱処理を行った。

[0054] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は５×１０^{9}Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0055] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は９０Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0056] ［実施例７］

ＬＮ単結晶中のＦｅ濃度を１０００ｐｐｍとした以外は実施例３と略同一の条件で熱処理を行った。

[0057] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は７．７×１０^{8}Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0058] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発

生した表面電位は５０Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0059] ［実施例８］

ＬＮ基板の処理温度を４５０℃とした以外は実施例７と略同一の条件で熱処理を行った。

[0060] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は７．７×10^{9}Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0061] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は１００Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0062] ［実施例９］

ＬＮ基板をＡｌが１０質量％、Al_2O_3が９０質量％の混合粉中に埋め込んだ以外は実施例１と略同一の条件で熱処理を行った。

[0063] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は１×10^{9}Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0064] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は６０Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0065] ［実施例１０］

ＬＮ基板をＡｌが１０質量％、Al_2O_3が９０質量％の混合粉中に埋め込んだ以外は実施例２と略同一の条件で熱処理を行った。

[0066] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は１×10^{10}Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0067] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は１００Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は

見られなかった。

[0068] ［実施例１１］

ＬＮ基板をＡｌが１０質量％、Al_2O_3が９０質量％の混合粉中に埋め込んだ以外は実施例５と略同一の条件で熱処理を行った。

[0069] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は５×10^9Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0070] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は９０Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0071] ［実施例１２］

ＬＮ基板をＡｌが１０質量％、Al_2O_3が９０質量％の混合粉中に埋め込んだ以外は実施例３と略同一の条件で熱処理を行った。

[0072] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は１．５×10^9Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0073] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は６０Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0074] ［実施例１３］

ＬＮ基板をＡｌが１０質量％、Al_2O_3が９０質量％の混合粉中に埋め込んだ以外は実施例７と略同一の条件で熱処理を行った。

[0075] 得られたＬＮ基板は暗緑褐色で、体積抵抗率は７．７×10^9Ω・ｃｍ程度であり、基板面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0076] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は１００Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0077] ［比較例１］

コングルエント組成の原料を用いて、チョコラルスキー法で、直径４インチのＬＮ単結晶育成を行った。育成雰囲気は、酸素濃度約２０％の窒素－酸素混合ガスである。得られた結晶は淡黄色であった。

[0078] この結晶に対して均熱下で残留歪除去のための熱処理と単一分極とするためのポーリング処理を行った後、結晶の外形を整えるため外周研削し、スライスして基板とした。

[0079] 得られたＬＮ基板を窒素中で８００℃、１分間の熱処理を行った。

[0080] 熱処理後のＬＮ基板は黒色であったが、目視での観察では色ムラが生じていた。

[0081] 色ムラが発生していたことから推察されるように、ＬＮ基板面内の体積抵抗率測定値の平均は$1\times10^{9}\Omega\cdot cm$程度であったが、測定場所によりバラつき（σ／Ａｖｅ）が３０％程あった。

[0082] また、熱サイクル試験では、ＬＮ基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は６０Ｖ以下であり、ＬＮ基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0083] ［比較例２］

比較例１と同様にして直径４インチで、透明な淡黄色のＬＮ単結晶を育成し、かつ、比較例１と同様にしてＬＮ基板を製造した。

[0084] 得られたＬＮ基板をアルミニウム（Ａｌ）粉末中に埋め込み、窒素ガス雰囲気下において４８０℃、２０時間の熱処理を行った。

[0085] 熱処理後のＬＮ基板は黒色で、体積抵抗率は$1\times10^{8}\Omega\cdot cm$程度あり、基板面内における体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は、本実施例と同様、３％未満であった。目視での観察においても色ムラは生じていなかった。

[0086] 次に、室温状態の基板を８０℃のホットプレートに乗せる熱サイクル試験を行った。その結果、基板をホットプレートに乗せた瞬間に発生した表面電位は１０Ｖ以下であり、基板表面でスパークする現象は見られなかった。

[0087] ところで、ＬＮ基板を熱処理する際、温度（４８０℃）と時間（２０時間

）に係る条件管理は精密に行われているが、上記管理を怠ると、処理後のＬＮ基板に若干の色ムラが観察され、面内の体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）は１０％程度となる場合があった。

[0088] [表1]

	Fe (ppm)	還元剤	雰囲気	温度 (℃)	時間 (時間)	体積抵抗率 (Ω・cm)	表面電位 (V)
実施例1	50	Al	真空	495	20	1.0×10^{8}	10
実施例2	50	Al	真空	450	20	1.0×10^{9}	60
実施例3	50	Al	窒素	495	20	1.5×10^{8}	20
実施例4	50	Al	真空	495	1	1.0×10^{10}	100
実施例5	1000	Al	真空	495	20	5.0×10^{8}	40
実施例6	1000	Al	真空	450	20	5.0×10^{9}	90
実施例7	1000	Al	窒素	495	20	7.7×10^{8}	50
実施例8	1000	Al	窒素	450	20	7.7×10^{9}	100
実施例9	50	$Al + Al_2O_3$	真空	495	20	1.0×10^{9}	60
実施例10	50	$Al + Al_2O_3$	真空	450	20	1.0×10^{10}	100
実施例11	1000	$Al + Al_2O_3$	真空	495	20	5.0×10^{9}	90
実施例12	50	$Al + Al_2O_3$	窒素	495	20	1.5×10^{9}	60
実施例13	1000	$Al + Al_2O_3$	窒素	495	20	7.7×10^{9}	100
比較例1	—	—	窒素	800	1分	1.0×10^{9}	60
比較例2	—	Al	窒素	480	20	1.0×10^{8}	10

[0089] ［評　　価］

（１）雰囲気を窒素ガス雰囲気とした以外は実施例１（真空雰囲気）と略同一の条件で熱処理が施された実施例３に係るＬＮ基板の体積抵抗率（１．５×１０^{8}Ω・ｃｍ）と上記実施例１に係るＬＮ基板の体積抵抗率（１．０×１０^{8}Ω・ｃｍ）との比較から確認されるように、Ｆｅを含有するＬＮ基板においては、例えば処理雰囲気が相違してもその体積抵抗率に大きな影響を及ぼしていないことが理解される。

[0090] 実際、特許文献２に記載された処理方法（比較例２）と比較し、実施例１～１３においては、熱処理条件の管理をそれ程厳密に行わなくても、処理後のＬＮ基板面内における体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）に大きな変化は確認されていない。

[0091] （２）他方、比較例２においては、上記熱処理条件の管理を怠ると、上述したように処理後のＬＮ基板面内における体積抵抗率のバラつき（σ／Ａｖｅ）が１０％程度となる場合が確認されている。

[0092] （３）すなわち、特許文献２に記載された処理方法（比較例２）と比較し、本発明に係る実施例１～１３の優位性が確認される。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明によれば、還元処理後の体積抵抗率が１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲に制御されかつ体積抵抗率の面内分布が少ないＬＮ基板を安定して得ることが可能となる。このため、表面弾性波素子（ＳＡＷフィルター）用材料に適用される産業上の利用可能性を有している。

請求の範囲

[請求項1] 体積抵抗率が１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲に制御されたニオブ酸リチウム単結晶基板であって、ニオブ酸リチウム単結晶中のＦｅ濃度が５０質量ｐｐｍ以上、１０００質量ｐｐｍ以下であることを特徴とするニオブ酸リチウム単結晶基板。

[請求項2] チョコラルスキー法で育成したニオブ酸リチウム単結晶を用いてニオブ酸リチウム単結晶基板を製造する方法において、

単結晶中のＦｅ濃度が５０質量ｐｐｍ以上、１０００質量ｐｐｍ以下でかつ基板の状態に加工されたニオブ酸リチウム単結晶を、ＡｌＩ粉末若しくはＡｌＩとAl_2O_3の混合粉末に埋め込み、４５０℃以上、５００℃未満の温度で熱処理して、体積抵抗率が１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以下の範囲に制御されたニオブ酸リチウム単結晶基板を製造することを特徴とするニオブ酸リチウム単結晶基板の製造方法。

[請求項3] 前記基板の状態に加工されたニオブ酸リチウム単結晶表面の算術平均粗さＲａが０．２μｍ以上、０．４μｍ以下であることを特徴とする請求項２に記載のニオブ酸リチウム単結晶基板の製造方法。

[請求項4] 上記熱処理を、真空雰囲気若しくは不活性ガスの減圧雰囲気下で行うことを特徴とする請求項２または３に記載のニオブ酸リチウム単結晶基板の製造方法。

[請求項5] 上記熱処理を、１時間以上行うことを特徴とする請求項２、３または４に記載のニオブ酸リチウム単結晶基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/067067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/30(2006.01)i, *C30B33/02*(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)
C30B29/30, C30B33/02

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)
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-314137 A (Yamaju Ceramics Co., Ltd.), 10 November 2005 (10.11.2005), paragraphs [0043], [0059] & US 2005/0284359 A1 paragraphs [0077], [0093] & WO 2005/103343 A1 & EP 1741809 A1 & CN 1950549 A	1 2-5
Y	JP 2005-179177 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 07 July 2005 (07.07.2005), claims 5, 7, 8; paragraph [0050] & US 2005/0145165 A1 claims 6, 8, 9; paragraph [0052] & CN 1621578 A	2-5

☐ 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
15 July 2016 (15.07.16)	02 August 2016 (02.08.16)

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／ＪＰ２０１６／０６７０６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C30B29/30(2006.01)i, C30B33/02(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.　C30B29/30, C30B33/02

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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina（JDreamIII）

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
X Y	JP 2005-314137 A（株式会社山寿セラミックス）2005.11.10, 段落0043、0059 & US 2005/0284359 A1, [0077], [0093] & WO 2005/103343 A1 & EP 1741809 A1 & CN 1950549 A	1 2-5
Y	JP 2005-179177 A（住友金属鉱山株式会社）2005.07.07, 請求項5、7、8、段落0050 & US 2005/0145165 A1, claim 6, 8, 9, [0052] & CN 1621578 A	2-5

☐　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
１５．０７．２０１６	０２．０８．２０１６

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）　４Ｇ　６１０９
今井　淳一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６