(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
2006 年10 月12 日 (12.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/106875 A1

(51) 国際特許分類:
*C30B 29/34* (2006.01) *H01L 41/24* (2006.01)
*H01L 41/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306744

(22) 国際出願日: 2006 年3 月30 日 (30.03.2006)

(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2005-098242 2005 年3 月30 日 (30.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社福田結晶技術研究所 (FUKUDA CRYSTAL LABORATORY) [JP/JP]; 〒9893204 宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目６番地の３ Miyagi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 承生 (FUKUDA, Tsuguo) [JP/JP]; 〒9818007 宮城県仙台市泉区虹の丘２－６－７ Miyagi (JP). 吉川 彰 (YOSHIKAWA, Akira) [JP/JP]; 〒9820826 宮城県仙台市太白区三神峯１－３－２－２０３ Miyagi (JP). 佐藤 浩樹 (SATO, Hiroki) [JP/JP]; 〒9893122 宮城県仙台市青葉区栗生３丁目１２－１７－Ｅ２０１ Miyagi (JP).

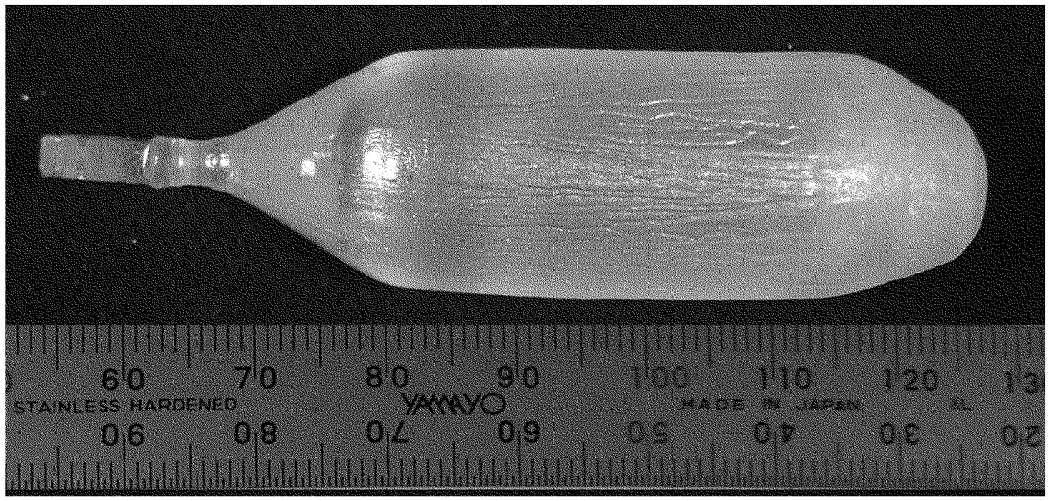
(74) 代理人: 福森 久夫 (FUKUMORI, Hisao); 〒1020074 東京都千代田区九段南４－５－１１富士ビル２Ｆ Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

[続葉有]

(54) **Title:** GALLATE SINGLE CRYSTAL, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, PIEZOELECTRIC DEVICE FOR HIGH-TEMPERATURE USE AND PIEZOELECTRIC SENSOR FOR HIGH-TEMPERATURE USE

(54) 発明の名称: ガレート単結晶及びその作成方法並びに高温用圧電素子及び高温用圧電センサー




(57) **Abstract:** A material for high-temperature region piezoelectric device that can be used at a high temperature zone exceeding 400°C, having a resistivity whose temperature dependence is slight. The material is characterized by having a composition selected from the group consisting of $RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$ (wherein RE represents a rare earth, and $0<x<5$), $RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$ (wherein RE represents a rare earth, and $0<x<5.5$) and $RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$ (wherein RE represents a rare earth, and $0<x<5.5$) and by exhibiting a 100 to 600°C resistivity change of $\leqq 10^4$. The process for producing the same is characterized by growing a single crystal from a solution in an atmosphere of inert gas containing an oxidative gas and thereafter cooling the single crystal in an inert gas whose oxidative gas molar fraction (z) is lower than in the above growing step.

(57) 要約: 本発明は、４００℃を越える高い温度範囲でも使用することができ、さらにその抵抗率の温度依存性が小さい高温領域圧電素子用材料を提供することを目的とする。

[続葉有]

WO 2006/106875 A1

RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

$RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$（式中、REは希土類を表し、０＜ｘ＜５）、$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$（式中、REは希土類を表し、０＜ｘ＜５．５）及び$RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$（式中、REは希土類を表し、０＜ｘ＜５．５）からなる群から選択される組成を有し、１００℃～６００℃の範囲の抵抗率変化が$10^4$以下であることを特徴とする。　酸化性ガスを含む不活性ガス雰囲気中で溶液から単結晶を育成し、次いで、不活性ガス中の酸化性ガスのモル分率（ｚ）を、前記育成工程における酸化性ガスのモル分率よりも低下させて冷却を行うことを特徴とする。

# 明 細 書

## ガレート単結晶及びその作成方法並びに高温用圧電素子及び高温用圧電センサー

### 技術分野

[0001] 本発明は、Al添加希土類ガレート単結晶、該単結晶を用いた高温用圧電素子及び該圧電素子を用いた高温用圧電センサー及び単結晶作成方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 従来、圧力又は力を計測するために、圧電センサーがしばしば使用されている。圧電センサーは、センサー自体の変位がなく、応答速度が速く、小型である等の優れた特性を有している。しかしながら、圧電センサーはセンサー素子のキューリー温度を越えて使用することができないために、例えばセンサー素子として水晶を用いる場合には、400℃を超える温度範囲では使用できず、内燃機関の燃焼室内で混合気が爆発する際の1000℃を越える温度範囲での気圧(燃焼圧)変動を直接測定することはできない。

[0003] 一方、高温で使用する目的で、キューリー点の存在しない希土類ガレート(La3Ga5SiO14)単結晶を用いることが提案されている(例えば特許文献1参照)。希土類ガレート単結晶は融点も1500℃であり、1000℃を超える温度範囲でも圧電センサーとして使用可能である。しかしながら、希土類ガレート単結晶は、その抵抗率の温度依存性が大きく、高い温度範囲ではその抵抗率が小さくなり、十分な電圧を保持することができないために、燃焼圧変動を精度よく測定することができないという問題点も有している。

[0004] 特許文献1:特開平10－54773号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、100℃以上、特に400℃を超える高い温度範囲でも使用することができ、さらにその抵抗率の温度依存性が小さいガレート単結晶及びその作成方法並びに

高温用圧電素子及び圧電センサを提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 請求項1に係る発明は、$RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$（式中、REは希土類を表し、$0<x<5$）、$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$（式中、REは希土類を表し、$0<x<5.5$）及び$RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$（式中、REは希土類を表し、$0<x<5.5$）からなる群から選択される組成を有し、100℃～600℃の範囲の抵抗率変化が$10^4$以下であることを特徴とするガレート単結晶である。

[0007] 請求項2に係る発明は、$RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$においては$0<x<1.5$、
$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$においては$0<x<1.65$、
$RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$においては$0<x<1.65$
であることを特徴とする請求項1記載の単結晶である。

[0008] 請求項3に係る発明は、$RE_{3-x}AE_xGa_{5-x-y}Al_ySiO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。$0<x\leqq3$、$0<y<1.5$）、$RE_{3-x}AE_xTa_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。$0<x\leqq3$、$0<y<1.65$）及び$RE_{3-x}AE_xNb_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。$0<x\leqq3$、$0<y<1.65$）からなる群から選択される組成を有し、100℃～600℃の範囲の抵抗率変化が$10^4$以下であることを特徴とするガレート単結晶である。

すなわち、請求項1に係る発明において、REの一部又は全部をAEで置き換えてもよい。

[0009] 請求項4に係る発明は、酸化性ガスを含む不活性ガス雰囲気中で溶液から単結晶を育成し、次いで、不活性ガス中の酸化性ガスのモル分率(z)を、前記育成工程における酸化性ガスのモル分率よりも低下させて冷却を行うことを特徴とするガレート酸化物単結晶の作成方法である。

不活性ガスとしては、例えば、Arガス、窒素ガスなどがあげられる。酸化性ガスとしては酸素ガスが好ましい。

[0010] 請求項5に係る発明は、$0\leqq z\leqq1\%$であることを特徴とする請求項4記載のガレート酸化物単結晶の作成方法である。

請求項6に係る発明は、0≦z≦0．5%であることを特徴とする請求項4記載のガレート酸化物単結晶の作成方法である。

請求項7に係る発明は、前記酸化性ガスは$O_2$であることを特徴とする請求項4ないし6のいずれか1項記載のガレート酸化物単結晶の作成方法である。

請求項8に係る発明は、請求項4ないし7のいずれか1項記載の作成方法で作成したガレート酸化物単結晶を、酸化性ガスを含まない不活性ガス雰囲気中で熱処理することにより、欠陥による着色を低減させ、抵抗率の温度依存性を低減させたことを特徴とするガレート酸化物単結晶の作製方法である。

[0011] 請求項9に係る発明は、前記ガレート酸化物は希土類ガレート酸化物であることを特徴とする請求項4ないし8のいずれか1項記載のガレート酸化物単結晶の作成方法である。

[0012] 請求項10に係る発明は、前記ガレート酸化物は、$RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$（式中、REは希土類を表し、0＜x＜5）、$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$（式中、REは希土類を表し、0＜x＜5．5）及び$RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$（式中、REは希土類を表し、0＜x＜5．5）からなる群から選択される組成を有することを特徴とする請求項9記載のガレート酸化物単結晶の作成方法である。

[0013] 請求項11に係る発明は、$RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$においては0＜x＜1．5、
$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$においては0＜x＜1．65、
$RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$においては0＜x＜1．65
であることを特徴とする請求項10記載のガレート酸化物単結晶の作成方法である。

[0014] 請求項12に係る発明は、前記ガレート酸化物は、$RE_{3-x}AE_xGa_{5-x-y}Al_ySiO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。0＜x≦3、0＜y＜1．5）、$RE_{3-x}AE_xTa_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。0＜x≦3、0＜y＜1．65）及び$RE_{3-x}AE_xNb_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。0＜x≦3、0＜y＜1．65）からなる群から選択される組成を有することを特徴とする請求項9記載のガレート酸化物単結晶の作成方法である。

[0015] 請求項13に係る発明は、請求項4ないし12のいずれか1項記載の作成方法により

作成されたことを特徴とする単結晶である。

請求項14に係る発明は、請求項1、2、3、13のいずれか1項記載の単結晶からなることを特徴とする圧電素子である。

請求項15に係る発明は、請求項14記載の圧電素子を用いたことを特徴とする高温用圧電センサーである。

請求項16に係る発明は、100℃～600℃の範囲で用いられることを特徴とする請求項15記載の高温用圧電センサーである。

## 発明の効果

[0016] 本発明によれば、特に400℃を超える高い温度範囲でも使用することができ、さらにその抵抗率の温度依存性が小さいガレート単結晶及びその作成方法並びに高温用圧電素子及び圧電センサを提供することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0017] [図1]$La_3Ga_{4.8}Al_{0.2}SiO_{14}$単結晶の写真

[図2]$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$単結晶の写真

[図3]$La_3Nb_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$単結晶の写真

[図4]$La_3Ga_5SiO_{14}$単結晶の写真

[図5]$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$単結晶の写真

[図6]$La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$単結晶の写真

[図7]$La_3Ga_{4.8}Al_{0.2}SiO_{14}$単結晶の原子分布

[図8]$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$単結晶の原子分布

[図9]$La_3Nb_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$単結晶の原子分布

[図10]$La_3Ga_5SiO_{14}$単結晶の原子分布

[図11]$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$単結晶の原子分布

[図12]$La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$単結晶の原子分布

[図13]抵抗率の温度依存性

[図14]$d_{12}$の温度依存性

## 発明を実施するための最良の形態

[0018] 前記Al添加希土類ガレート単結晶の中でも、機械結合定数の温度依存性の観点

から、RE(希土類元素)がLa、Pr及びNdが好ましく、特にLaが好ましい。

Al添加希土類ガレート単結晶が$RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$である場合、機械結合定数の温度依存性の観点から、xの範囲は0＜x＜1．5が好ましく、より好ましくは0＜x＜0．5である。また、Al添加希土類ガレート単結晶が$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$である場合、xの範囲は0＜x＜1．65が好ましく、より好ましくは0＜x＜0．5である。さらに、Al添加希土類ガレート単結晶が$RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$である場合、xの範囲は0＜x＜1．65が好ましく、より好ましくは0＜x＜0．5である。

[0019] 本発明は、希土類元素のサイトを一部もしくは全てをアルカリ土類金属に置き換えたものでもよい。すなわち、$RE_{3-x}AE_xGa_{5-x-y}Al_ySiO_{14}$(式中、REは希土類元素を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。)、$RE_{3-x}AE_xTa_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$(式中、REは希土類元素を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。)及び$RE_{3-x}AE_xNb_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$(式中、REは希土類元素を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。)からなる群から選択されるAl添加希土類ガレート単結晶である。

機械結合定数の温度依存性の観点から、AE(アルカリ土類)はBa、Sr、Ca及びMgが好ましく、特にBaおよびSrが好ましい。

Al添加希土類ガレート単結晶が$RE_{3-x}AE_xGa_{5-x-y}Al_ySiO_{14}$(式中、REは希土類元素を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。)である場合、機械結合定数の温度依存性の観点から、0＜x≦3、0＜y＜1．5が好ましく、また、より好ましくは0＜x≦3、0＜y＜0．5である。

また、Al添加希土類ガレート単結晶が$RE_{3-x}AE_xTa_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$(式中、REは希土類元素を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。)及び$RE_{3-x}AE_xNb_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$(式中、REは希土類元素を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。)である場合、0＜x≦3、0＜y＜1．65が好ましい。

[0020] 本発明の混晶酸化物単結晶は、従来技術におけるいずれの公知の方法を用いても作製することができる。例えば、下記のようなチョクラルスキー法により作製することもできる。

[0021] ($RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$単結晶の作製方法)

出発原料としては、$RE_2O_3$、$Ga_2O_3$、$SiO_2$、$Al_2O_3$を用いる。これらの出発原料を目

的組成となるように秤量し、振動攪拌機で混合した後、ペレット状に成型したものを電気炉(1200～1300℃)で焼成して$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$単結晶を作製する。

得られた単結晶を坩堝に入れ、高周波ワークコイル等により加熱して溶融し、所定温度の融液とする。前記坩堝はイリジウム金属又はイリジウム合金坩堝である。なお、ルツボの外側と上方には、アルミナ系又はジルコニア系の断熱材を設け、ホットゾーンを形成するのが好ましい。結晶成長雰囲気は、$\beta-Ga_2O_3$の分解反応を抑制する目的で、Arに$O_2$を最大で2%混合したガスを加えたものを用いる。雰囲気の制御には石英管製のチャンバーを用いる。

次に、種結晶を引き上げ軸に固定し、所定の回転数と引き上げ速度で融液から希土類ガレート単結晶インゴットを引き上げ育成する。この際、引き上げ軸につながる重量センサーで検出した結晶の重量変化信号により、コンピュータプログラムを用いて、単結晶インゴットの自動直径制御を行う。準備した材料が全て結晶化し、融液が無くなった時点で結晶成長終了となる。当該結晶はアフターヒーター内に保持されたまま室温まで徐々に冷却される。

結晶製造時の雰囲気は上述の通り、$\beta-Ga_2O_3$の分解反応を抑制する目的で、Arに$O_2$を最大で2%混合したガスを加えたものを用いるが、製造後の冷却時に$O_2$の混合比を減らすことで、さらにその抵抗率の温度依存性が小さい高温領域圧電素子用材料を作製することができる。冷却時の$O_2$のモル分率zは$0 \leqq z \leqq 1\%$であり、好ましくは$0 \leqq z \leqq 0.5\%$であり、より好ましくは0%である。

[0022] ($RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$単結晶の作製方法)

出発原料として、$RE_2O_3$、$Ga_2O_3$、$SiO_2$、$Al_2O_3$、$Ta_2O_5$を用いる。これらの出発原料を目的組成となるように秤量、混合した後、成型、焼成して単結晶を作製する。

単結晶成長は、上記と同様にして行う。

[0023] ($RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$単結晶の作製方法)

出発原料として、$RE_2O_3$、$Ga_2O_3$、$Al_2O_3$、$Nb_2O_5$を用いる。これらの出発原料を目的組成となるように秤量、混合した後、成型、焼成して単結晶を作製する。

単結晶成長は、上記と同様にして行う。

[0024] Alを添加していない希土類ガレート単結晶の抵抗率は、温度が高くなるほど小さく

なり、その抵抗率変化は、100～500℃の範囲で、一般に105を超えている。本発明のAl添加希土類ガレート単結晶の抵抗率変化は、100～500℃の範囲で104以下であり、Alを添加していない対応する希土類ガレート単結晶と比較して、抵抗率の温度依存性が小さい。

[0025] 上述のAl添加希土類ガレート単結晶を用いる高温用圧電素子は例えば自動車用の燃焼圧センサー用素子として数百℃の環境においても使用可能である。

[0026] 上述のAl添加希土類ガレート単結晶を用いる高温用圧電素子を用いた高温用圧電センサーは、例えば自動車用の燃焼圧センサーとして数百℃の環境においても使用可能である。

実施例

[0027] (実施例1:$La_3Ga_{4.8}Al_{0.2}SiO_{14}$単結晶)

$La_3Ga_{4.8}Al_{0.2}SiO_{14}$単結晶をチョクラルスキー法により作製した。$La_3Ga_{4.8}Al_{0.2}SiO_{14}$単結晶の作製条件を表1に示す。

[0028] (実施例2:$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$単結晶)

$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$単結晶をチョクラルスキー法により作製した。$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$単結晶の作製条件を表1に示す。

[0029] (実施例3:$La_3Nb_{0.5}Ga_{5.2}Al_{0.2}O_{14}$単結晶)

$La_3Nb_{0.5}Ga_{5.2}Al_{0.2}O_{14}$単結晶をチョクラルスキー法により作製した。$La_3Nb_{0.5}Ga_{5.2}Al_{0.2}O_{14}$単結晶の作製条件を表1に示す。

[0030] (比較例1:$La_3Ga_5SiO_{14}$単結晶)

$La_3Ga_5SiO_{14}$単結晶をチョクラルスキー法により作製した。$La_3Ga_5SiO_{14}$単結晶の作製条件を表1に示す。

[0031] (比較例2:$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$単結晶)

$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$単結晶をチョクラルスキー法により作製した。$La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$単結晶の作製条件を表1に示す。

[0032] (比較例3:$La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$単結晶)

$La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$単結晶をチョクラルスキー法により作製した。$La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$単結晶の作製条件を表1に示す。

[0033] [表1]

| | 化合物組成 | 出発原料 | 融点<br>作製雰囲気<br>冷却時雰囲気<br>坩堝材 | $d_{12}$<br>[100～600℃]<br>(pC/N) | 抵抗率変化<br>[100～600℃]<br>(Ω) |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | $La_3Ga_{4.8}Al_{0.2}SiO_{14}$ | $La_2O_3$(4N)<br>$Ga_2O_3$(4N)<br>$SiO_2$(4N)<br>$Al_2O_3$(4N) | 1380℃<br>Ar(98%)+$O_2$(2%)<br>Ar(100%)<br>Ir坩堝 | 6.545<br>変化なし | $6.79\times10^{12}$<br>～$8.11\times10^{8}$ |
| 実施例2 | $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$ | $La_2O_3$(4N)<br>$Ga_2O_3$(4N)<br>$Al_2O_3$(4N)<br>$Ta_2O_5$(4N) | 1700℃<br>Ar(98%)+$O_2$(2%)<br>Ar(100%)Ir坩堝 | 6.719<br>変化なし | $2.30\times10^{12}$<br>～$6.01\times10^{8}$ |
| 実施例3 | $La_3Nb_{0.5}Ga_{5.2}Al_{0.2}O_{14}$ | $La_2O_3$(4N)<br>$Ga_2O_3$(4N)<br>$Al_2O_3$(4N)<br>$Nb_2O_5$(4N) | 1700℃<br>Ar(98%)+$O_2$(2%)<br>Ar(100%)Ir坩堝 | 6.787<br>変化なし | $4.70\times10^{12}$<br>～$4.5\times10^{8}$ |
| 比較例1 | $La_3Ga_5SiO_{14}$ | $La_2O_3$(4N)<br>$Ga_2O_3$(4N)<br>$SiO_2$(4N) | 1380℃<br>Ar(98%)+$O_2$(2%)<br>Ar(98%)+$O_2$(2%)<br>Ir坩堝 | 6.558<br>変化なし | $6.4\times10^{12}$<br>～$8.7\times10^{5}$ |
| 比較例2 | $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$ | $La_2O_3$(4N)<br>$Ga_2O_3$(4N)<br>$Ta_2O_5$(4N) | 1700℃<br>Ar(98%)+$O_2$(2%)<br>Ar(98%)+$O_2$(2%)<br>Ir坩堝 | 6.715<br>変化なし | $5.0\times10^{12}$<br>～$6.7\times10^{6}$ |
| 比較例3 | $La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$ | $La_2O_3$(4N)<br>$Ga_2O_3$(4N)<br>$Nb_2O_5$(4N) | 1700℃<br>Ar(98%)+$O_2$(2%)<br>Ar(98%)+$O_2$(2%)<br>Ir坩堝 | 6.873<br>変化なし | $9.5\times10^{11}$<br>～$3.0\times10^{6}$ |

[0034] 実施例1～3及び比較例1～3の単結晶の写真を図1～6に、実施例1～3及び比較例1～3の単結晶の各原子分布を図7～12に、実施例1～3及び比較例1～3の単結晶の抵抗率の温度依存性を図13に、実施例1～3及び比較例1～3の単結晶の$d_{12}$の温度依存性を図14に示す。

[0035] (実施例5:酸化性ガスのモル分率の影響)

本例では、単結晶作製後の冷却時における雰囲気中の酸化性ガス(本例では$O_2$ガス)のモル分率zを0～2%の範囲で変化させた。

モル分率以外の作成条件は実施例1と同様とした。すなわち、育成時における$O_2$のモル分率は2%である。

100℃～600℃の範囲の抵抗率変化を表2に示す。

[0036] [表2]

| 試料Ｎｏ． | $O_2$モル分率（ｚ） | 抵抗率変化[100～600℃]（Ω） |
|---|---|---|
| 1 | ０％ | $6.79\times10^{12}$～ $8.11\times10^{8}$ |
| 2 | ０．１％ | $6.81\times10^{12}$～ $8.02\times10^{8}$ |
| 3 | ０．２％ | $6.77\times10^{12}$～ $7.85\times10^{8}$ |
| 4 | ０．５％ | $6.78\times10^{12}$～ $7.72\times10^{8}$ |
| 5 | ０．８％ | $6.65\times10^{12}$～ $7.52\times10^{8}$ |
| 6 | １．０％ | $6.22\times10^{12}$～ $7.01\times10^{8}$ |
| 7 | １．５％ | $6.19\times10^{12}$～ $6.70\times10^{7}$ |
| 8 | ２．０％ | $6.15\times10^{12}$～ $6.55\times10^{7}$ |

表2に示すように、育成時と冷却時とで$O_2$モル分率を変化させなかった場合（No. 8）に比べ、冷却時に$O_2$モル分率を低下させた場合は、抵抗変化率は小さくなっていることがわかる。特に、1%を境として急激に小さくなっていることがわかる。

[0037] （実施例6：Alの組成比の影響）

本例では、$La_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$において、Alの組成比（x）を変化させて機械結合定数の温度依存性を調べた。

x以外の作成条件は実施例1と同様とした。

なお、機械結合定数の温度依存性はインピーダンス・ゲイン－フェーズ・アナライザーを用いて共振反共振法で測定した。

[0038] [表3]

| 試料Ｎｏ． | Ａｌ組成比（ｘ） | 機械結合定数[100～600℃]（pC/N） |
|---|---|---|
| ９ | ０．１ | 6.545（温度変化なし） |
| １０ | ０．２ | 6.546（温度変化なし） |
| １１ | ０．３ | 6.551（温度変化なし） |
| １２ | ０．４ | 6.542（温度変化なし） |
| １３ | ０．５ | 6.548（温度変化なし） |
| １４ | ０．６ | 6.552（温度変化なし） |
| １５ | ０．９ | 6.560（温度変化なし） |
| １６ | １．１ | 6.559（温度変化なし） |
| １７ | １．５ | 6.547（温度変化なし） |
| １８ | １．９ | 6.554（温度変化なし） |
| １９ | ２．１ | 6.545（温度変化なし） |
| ２０ | ２．５ | 6.556（温度変化なし） |

[0039] （実施例7：アルカリ土類金属での置換）

本例では、実施例1において、Laの一部をBaで置換した。

他の点は実施例1と同様とした。

Baで置換した場合においても実施例1と同様の効果が達成された。

[0040] (実施例8～11:熱処理の効果)

本例では、単結晶作成後の、熱処理条件を変化させた。

[0041] [表4]

| | 化合物組成 | 熱処理雰囲気 | 熱処理温度(℃) | 熱処理時間(h) | 熱処理前抵抗率変化[100～600℃](Ω) | 熱処理後抵抗率変化[100～600℃](Ω) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例8 | $La_3Ga_5SiO_{14}$ | Ar | 600 | 10 | $3.26\times10^{13}$～$3.56\times10^{4}$ | $4.56\times10^{15}$～$6.71\times10^{9}$ |
| 実施例9 | $La_3Ga_{4.8}Al_{0.2}SiO_{14}$ | $N_2$ | 1000 | 24 | $7.21\times10^{13}$～$4.41\times10^{4}$ | $5.96\times10^{15}$～$3.71\times10^{9}$ |
| 実施例10 | $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$ | $N_2$ | 1200 | 5 | $3.59\times10^{13}$～$5.82\times10^{4}$ | $6.26\times10^{15}$～$6.92\times10^{9}$ |
| 実施例11 | $La_3Ga_5SiO_{14}$ | $N_2$ | 1200 | 5 | $6.56\times10^{13}$～$1.22\times10^{4}$ | $3.57\times10^{15}$～$4.81\times10^{9}$ |
| 比較例4 | $La_3Ga_{4.8}Al_{0.2}SiO_{14}$ | 大気 | 600 | 12 | $5.55\times10^{12}$～$3.29\times10^{5}$ | $3.21\times10^{12}$～$8.89\times10^{5}$ |
| 比較例5 | $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$ | $N_2$+5% $O_2$ | 1000 | 10 | $6.45\times10^{13}$～$5.53\times10^{4}$ | $5.26\times10^{12}$～$1.83\times10^{4}$ |
| 比較例6 | $La_3Ga_5SiO_{14}$ | Ar | 300 | 24 | $7.82\times10^{12}$～$4.11\times10^{4}$ | $7.26\times10^{12}$～$3.57\times10^{4}$ |
| 比較例7 | $La_3Ga_{4.8}Al_{0.2}SiO_{14}$ | Ar | 1500 | 5 | $3.34\times10^{12}$～$4.87\times10^{4}$ | $2.16\times10^{12}$～$5.67\times10^{4}$ |
| 比較例8 | $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O_{14}$ | $N_2$ | 1200 | 1 | $6.96\times10^{12}$～$3.94\times10^{4}$ | $7.36\times10^{12}$～$2.78\times10^{4}$ |

[0042] 表4に示すように、請求項8記載の熱処理条件では抵抗率変化が小さくなっているが、それ以外の条件では、抵抗率変化が大きくなっていることが分かる。さらに、請求項8記載の熱処理条件で熱処理を行ったガレート酸化物単結晶はは抵抗率の絶対値が二桁から四桁大きくなっている。

## 産業上の利用可能性

[0043] 本発明によれば、特に400℃を超える高い温度範囲でも使用することができ、さらにその抵抗率の温度依存性が小さいガレート単結晶及びその作成方法並びに高温用圧電素子及び圧電センサを提供することが可能となる。

# 請求の範囲

[1] $RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$（式中、REは希土類を表し、$0<x<5$）、$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$（式中、REは希土類を表し、$0<x<5.5$）及び$RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$（式中、REは希土類を表し、$0<x<5.5$）からなる群から選択される組成を有し、100℃～600℃の範囲の抵抗率変化が$10^4$以下であることを特徴とするガレート単結晶。

[2] $RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$においては$0<x<1.5$、
$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$においては$0<x<1.65$、
$RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$においては$0<x<1.65$
であることを特徴とする請求項1記載の単結晶。

[3] $RE_{3-x}AE_xGa_{5-x-y}Al_ySiO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。$0<x\leqq3$、$0<y<1.5$）、$RE_{3-x}AE_xTa_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。$0<x\leqq3$、$0<y<1.65$）及び$RE_{3-x}AE_xNb_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。$0<x\leqq3$、$0<y<1.65$）からなる群から選択される組成を有し、100℃～600℃の範囲の抵抗率変化が$10^4$以下であることを特徴とするガレート単結晶。

[4] 酸化性ガスを含む不活性ガス雰囲気中で溶液から単結晶を育成し、次いで、不活性ガス中の酸化性ガスのモル分率(z)を、前記育成工程における酸化性ガスのモル分率よりも低下させて冷却を行うことを特徴とするガレート酸化物単結晶の作成方法。

[5] $0\leqq z\leqq1\%$であることを特徴とする請求項4記載のガレート酸化物単結晶の作成方法。

[6] $0\leqq z\leqq0.5\%$であることを特徴とする請求項5記載のガレート酸化物単結晶の作成方法。

[7] 前記酸化性ガスは$O_2$であることを特徴とする請求項4ないし6のいずれか1項記載のガレート酸化物単結晶の作成方法。

[8] 請求項4ないし7のいずれか1項記載の作成方法で作成したガレート酸化物単結晶を、酸化性ガスを含まない不活性ガス雰囲気中で熱処理することにより、欠陥による着色を低減させ、抵抗率の温度依存性を低減させたことを特徴とするガレート酸化物

単結晶の作製方法。

[9] 前記ガレート酸化物は希土類ガレート酸化物であることを特徴とする請求項4ないし8のいずれか1項記載のガレート酸化物単結晶の作成方法。

[10] 前記ガレート酸化物は、$RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$（式中、REは希土類を表し、$0<x<5$）、$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$（式中、REは希土類を表し、$0<x<5.5$）及び$RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$（式中、REは希土類を表し、$0<x<5.5$）からなる群から選択される組成を有することを特徴とする請求項9記載のガレート酸化物単結晶の作成方法。

[11] $RE_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$においては$0<x<1.5$、
$RE_3Ta_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$においては$0<x<1.65$、
$RE_3Nb_{0.5}Ga_{5.5-x}Al_xO_{14}$においては$0<x<1.65$
であることを特徴とする請求項10記載のガレート酸化物単結晶の作成方法。

[12] 前記ガレート酸化物は、$RE_{3-x}AE_xGa_{5-x-y}Al_ySiO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。$0<x\leqq3$、$0<y<1.5$）、$RE_{3-x}AE_xTa_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。$0<x\leqq3$、$0<y<1.65$）及び$RE_{3-x}AE_xNb_{0.5+x/2}Ga_{5.5-x/2-y}Al_yO_{14}$（式中、REは希土類を表し、AEはアルカリ土類金属を表す。$0<x\leqq3$、$0<y<1.65$）からなる群から選択される組成を有することを特徴とする請求項9記載のガレート酸化物単結晶の作成方法。

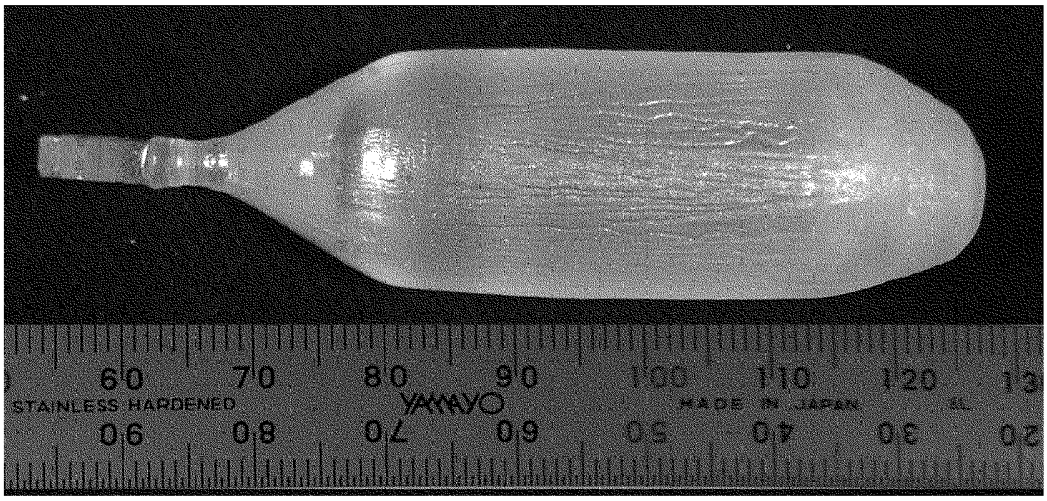
[13] 請求項4ないし12のいずれか1項記載の作成方法により作成されたことを特徴とする単結晶。

[14] 請求項1、2、13のいずれか1項記載の単結晶からなることを特徴とする圧電素子。

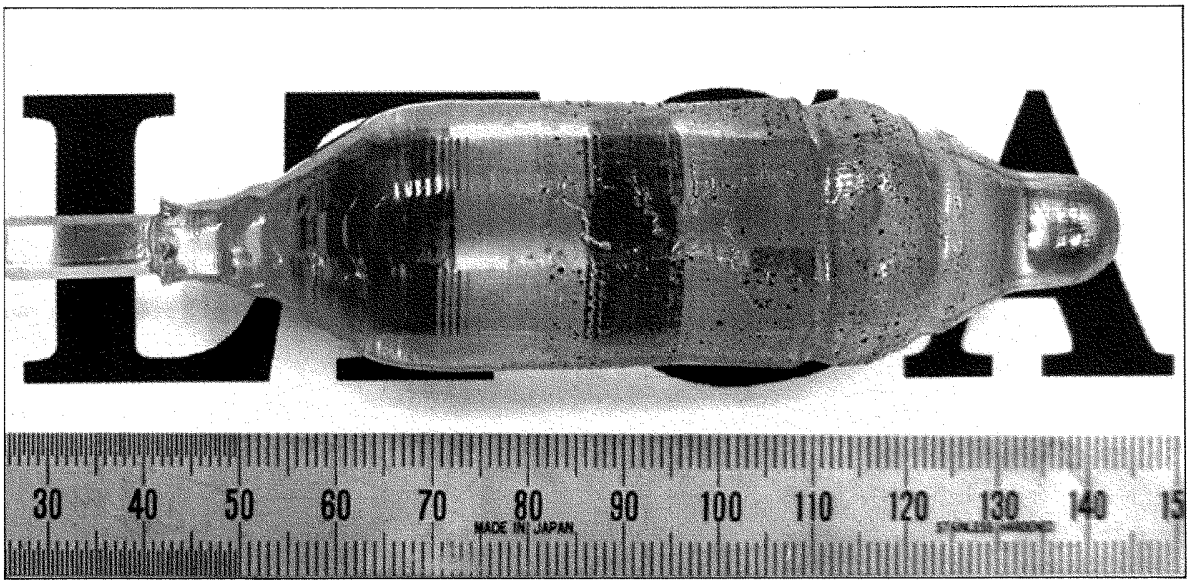
[15] 請求項14記載の圧電素子を用いたことを特徴とする高温用圧電センサー。

[16] 100℃～600℃の範囲で用いられることを特徴とする請求項15記載の高温用圧電センサー。

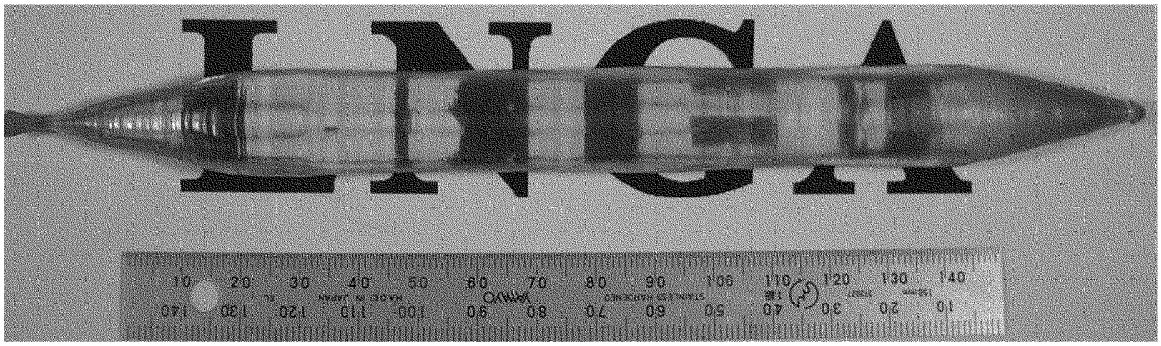
[図1]


STAINLESS HARDENED
YAMAYO
MADE IN JAPAN

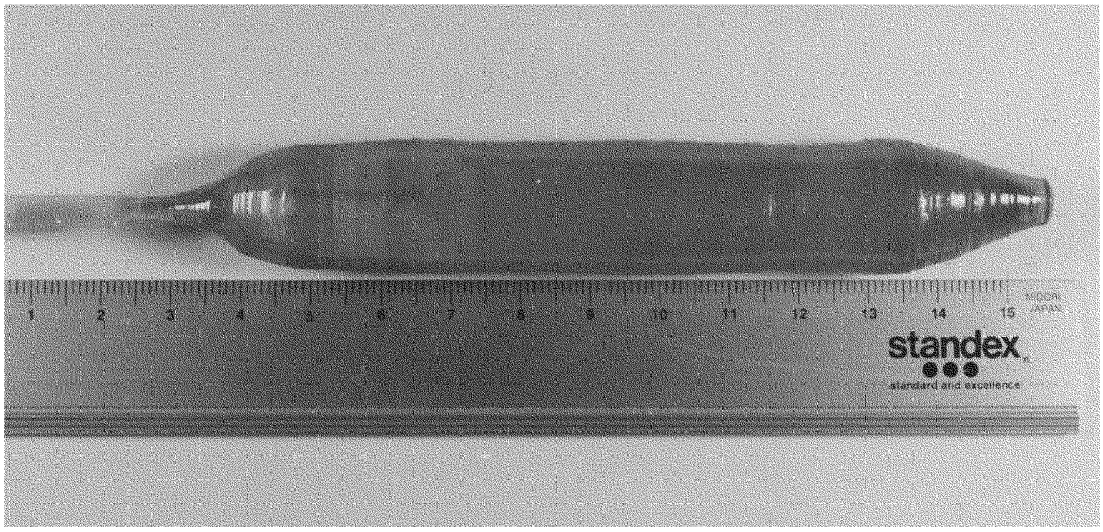
[図2]


LEICA
MADE IN JAPAN

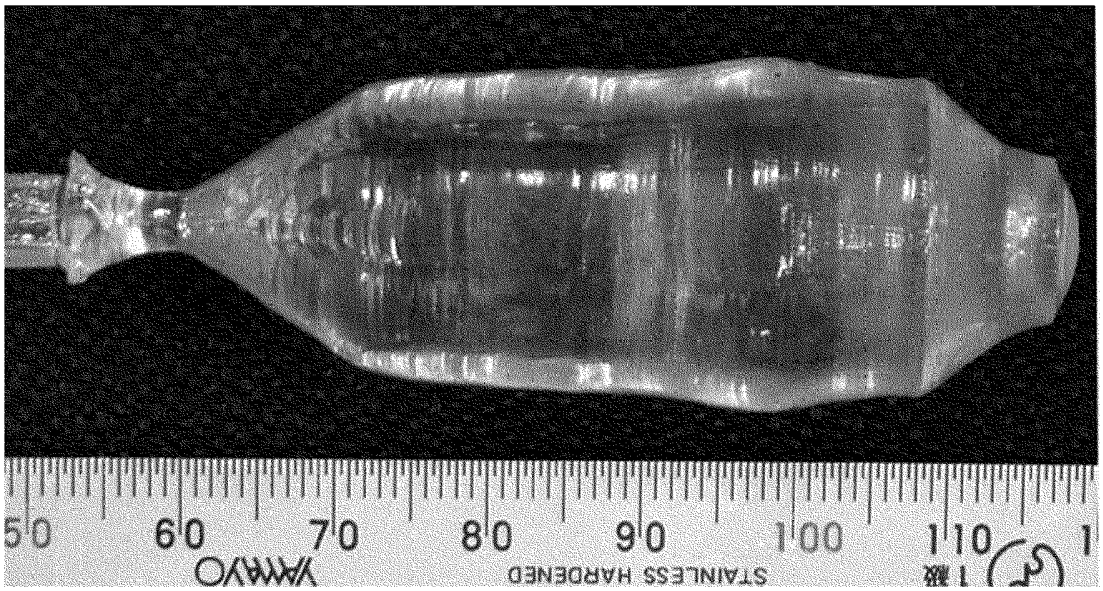
[図3]


LEICA

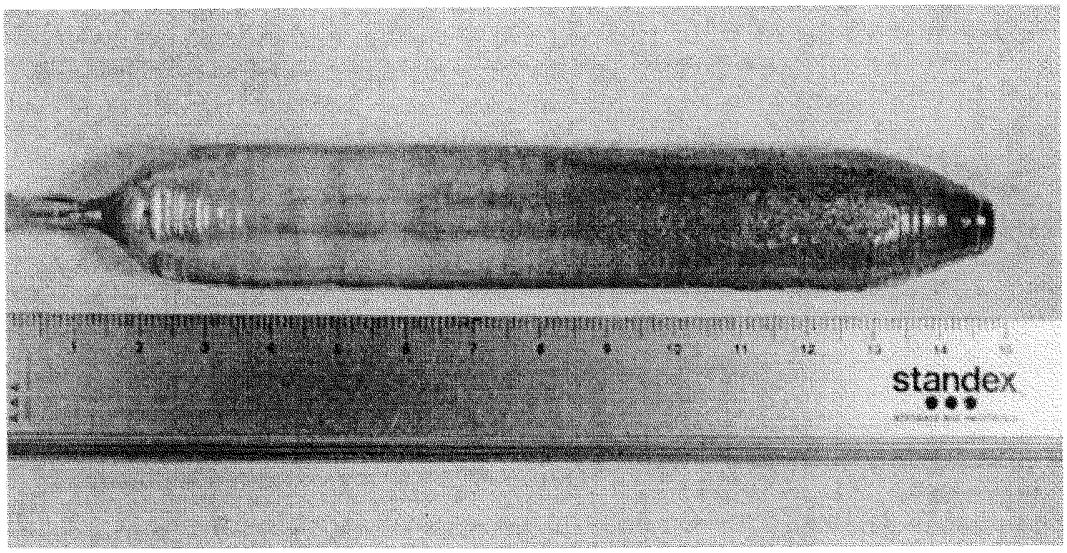
[図4]


standex
standard and excellence

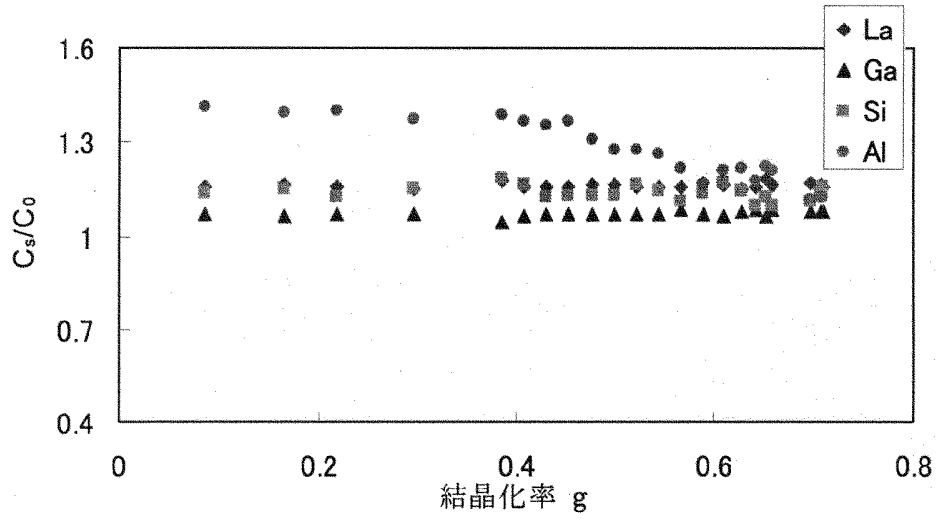
[図5]


STAINLESS HARDENED
YAMAYO

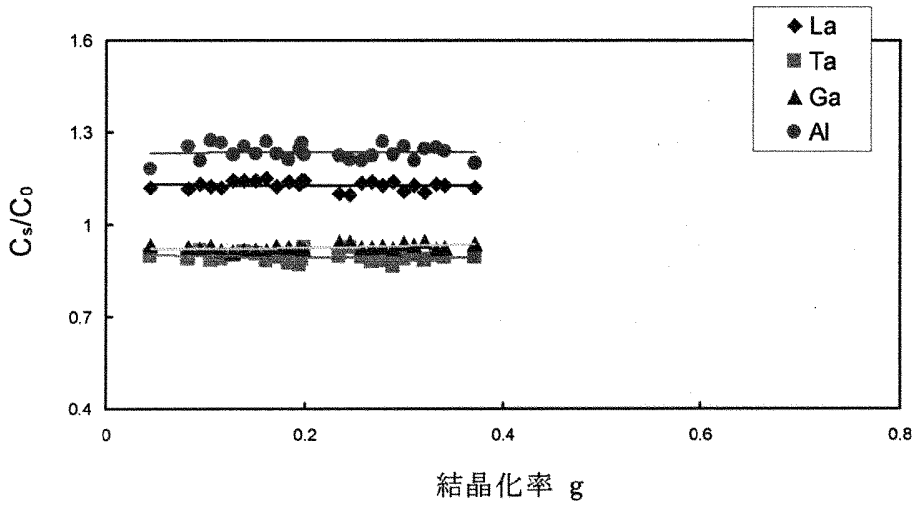
[図6]


standex

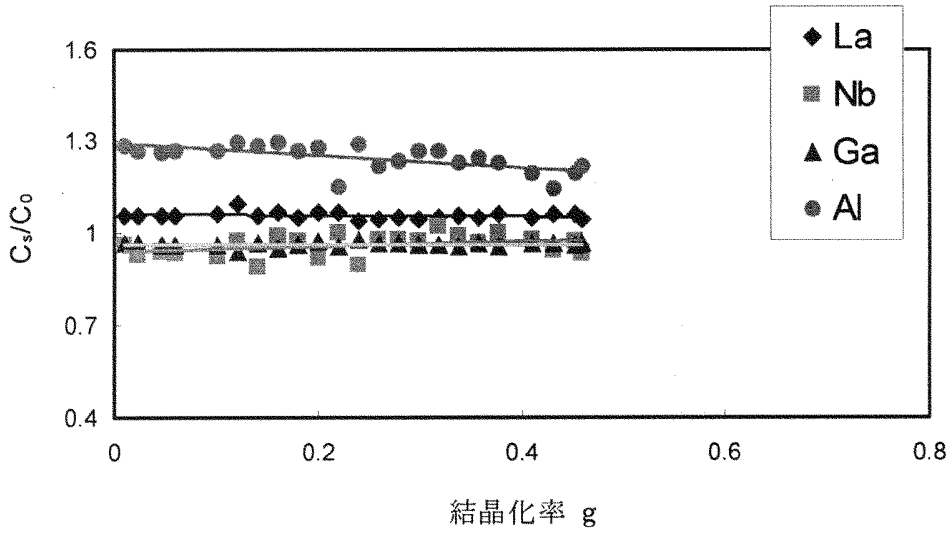
[図7]


La
Ga
Si
Al
1.6
1.3
1
0.7
0.4
Cs/C0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
結晶化率 g

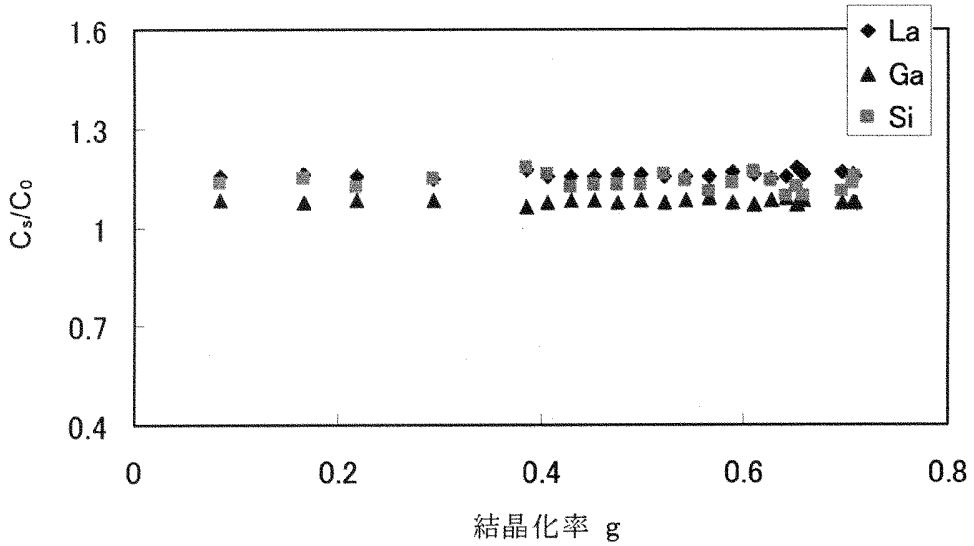
[図8]


La
Ta
Ga
Al
1.6
1.3
1
0.7
0.4
Cs/C0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
結晶化率 g

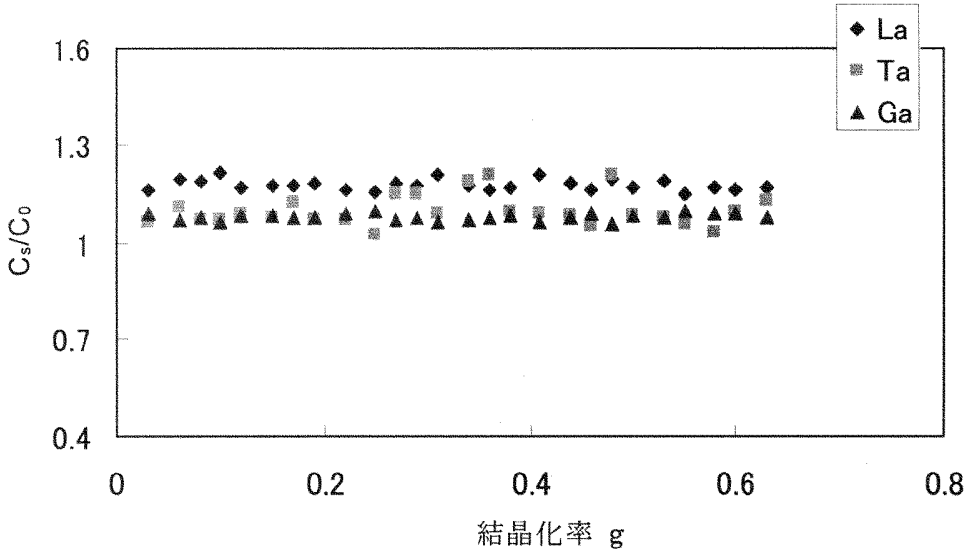
[図9]


La
Nb
Ga
Al
1.6
1.3
1
0.7
0.4
Cs/C0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
結晶化率 g

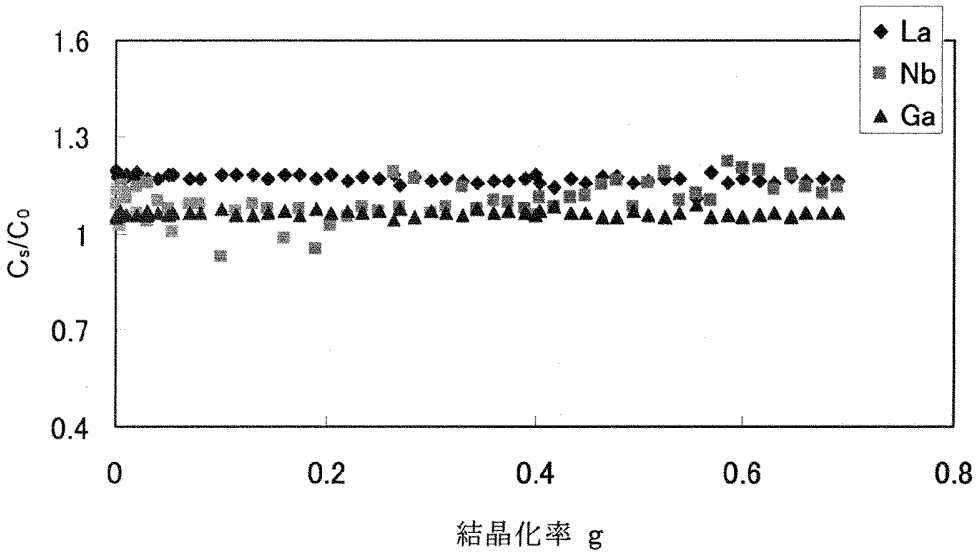
[図10]


La
Ga
Si
1.6
1.3
1
0.7
0.4
Cs/C0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
結晶化率 g

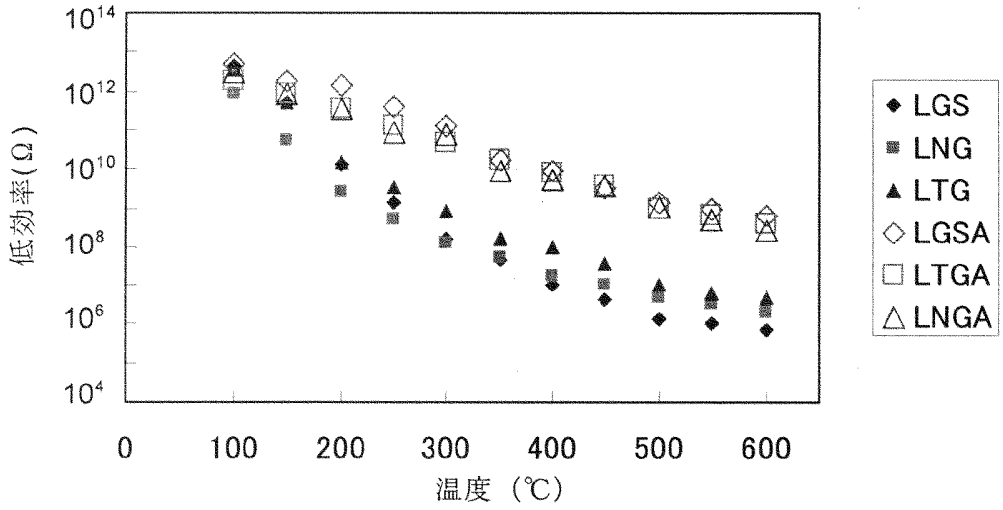
[図11]


La
Ta
Ga
1.6
1.3
1
0.7
0.4
Cs/C0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
結晶化率 g

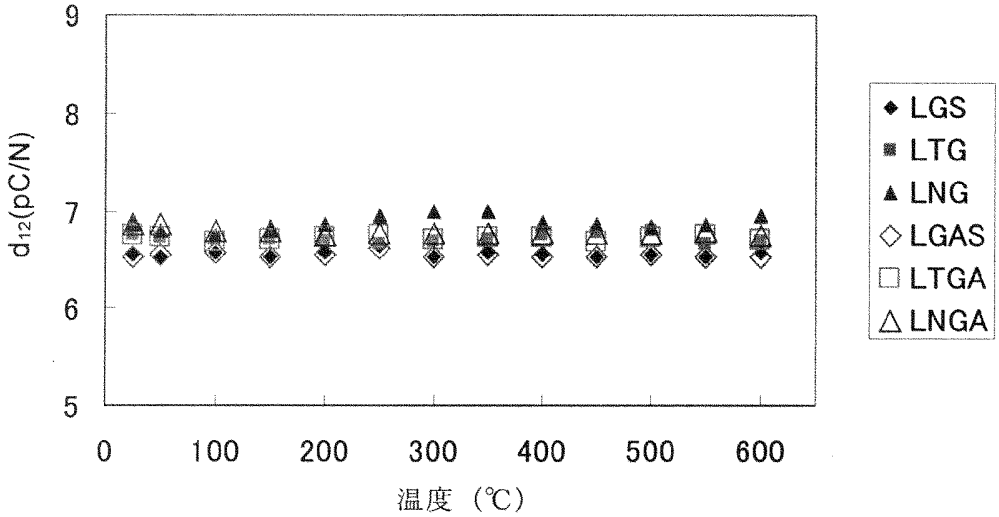
[図12]


La
Nb
Ga
1.6
1.3
1
0.7
0.4
Cs/C0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
結晶化率 g

[図13]


低効率(Ω)
$10^{14}$
$10^{12}$
$10^{10}$
$10^{8}$
$10^{6}$
$10^{4}$
0
100
200
300
400
500
600
温度（℃）
LGS
LNG
LTG
LGSA
LTGA
LNGA

[図14]


$d_{12}$(pC/N)
9
8
7
6
5
0
100
200
300
400
500
600
温度（℃）
LGS
LTG
LNG
LGAS
LTGA
LNGA

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/306744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
***C30B29/34***(2006.01), ***H01L41/18***(2006.01), ***H01L41/24***(2006.01)

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)
C30B1/00-35/00, H01L41/18, H01L41/24

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA(STN), JSTPlus(JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 10-54773 A (E I Shisutemu Kabushiki Kaisha),<br>24 February, 1998 (24.02.98),<br>Claims; Par. Nos. [0004], [0007]; full text<br>(Family: none) | 13-16<br>1-12 |
| X<br>A | M. KUMATORIYA et al., Crystal growth and<br>electromechanical properties of Al substituted<br>langasite ($La_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$), Journal of<br>Crystal Growth, 2001, Vol.229, pages 289 to 293 | 13<br>1-12 |
| X<br>A | JP 3-199198 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>30 August, 1991 (30.08.91),<br>Claims; examples<br>(Family: none) | 13<br>4-12 |

☒ 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 |
|---|---|
| 12 June, 2006 (12.06.06) | 20 June, 2006 (20.06.06) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2006/306744

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 7-206577 A (Japan Energy Corp.),<br>08 August, 1995 (08.08.95),<br>Par. Nos. [0014] to [0019]<br>(Family: none) | 13<br>4-12 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2006/306744

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1st invention: claims 1-3 and 14-16, and
2nd invention: claims 4-16.

The "special technical feature" of the invention of claims 1 and 3 relates to an aluminum-doped rare earth gallate single crystal whose 100 to 600°C resistivity change is $\leq 10^4$. On the other hand, t he "special technical feature" of the invention of claim 4 relates to a process for producing a gallate oxide single crystal wherein cooling is performed in an inert gas whose oxidative gas molar fraction (z) is lower than in the growing step. (Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

As between these inventions there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features, it does not appear that they are linked with each other so as to form a single general inventive concept.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３０６７４４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C30B29/34*（2006.01），*H01L41/18*（2006.01），*H01L41/24*（2006.01）

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.　C30B1/00-35/00，H01L41/18，H01L41/24

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 | １９７１－２００６年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２００６年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２００６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）

CA(STN)，JSTPlus(JDream2)

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 10-54773 A (エー・イー．システム株式会社) 1998.02.24<br>特許請求の範囲、[0004]、[0007]、<br>全文、<br>(ファミリーなし) | 13-16<br>1-12 |
| X<br>A | M. KUMATORIYA et al., Crystal growth and electromechanical properties of Al substituted langasite ($La_3Ga_{5-x}Al_xSiO_{14}$), Journal of Crystal Growth, 2001, vol.229, p.289-293 | 13<br>1-12 |

☑　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<br>１２．０６．２００６ | 国際調査報告の発送日<br>２０．０６．２００６ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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　９２７８<br>宮澤　尚之<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６ |

Ｃ（続き）．　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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 3-199198 A (信越化学工業株式会社) 1991.08.30 | 13 |
| A | 特許請求の範囲、実施例、(ファミリーなし) | 4-12 |
| X | JP 7-206577 A (株式会社ジャパンエナジー) 1995.08.08 | 13 |
| A | [0014]-[0019]、(ファミリーなし) | 4-12 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３０６７４４

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

第1発明:請求の範囲1～3、14～16
第2発明:請求の範囲4～16

請求の範囲1および3に係る発明の「特別な技術的特徴」は、アルミニウム添加希土類ガレート単結晶であって、100℃～600℃の範囲の抵抗変化率が$10^4$以下であることに関し、請求の範囲4に係る発明の「特別な技術的特徴」は、ガレート酸化物単結晶の作成方法において、不活性ガス中の酸化性ガスのモル分率(z)を、育成工程における酸化性ガスのモル分率よりも低下させて冷却を行うことに関するものである。これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☑ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。