

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2017-19681
(P2017-19681A)

(43) 公開日 平成29年1月26日 (2017.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 3 O B 29/34 (2006.01)	C 3 O B 29/34 Z	4 G O 7 7
C 3 O B 15/00 (2006.01)	C 3 O B 15/00 Z	
C 3 O B 33/02 (2006.01)	C 3 O B 33/02	
H O 1 L 41/187 (2006.01)	H O 1 L 41/187	
H O 1 L 41/41 (2013.01)	H O 1 L 41/41	
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-137274 (P2015-137274)	(71) 出願人 301023238 国立研究開発法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(22) 出願日 平成27年7月8日 (2015.7.8)	(71) 出願人 304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(出願人による申告)平成26年度、文部科学省、科学技術試験研究委託事業、東工大元素戦略拠点 (T I E S) 産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	(74) 代理人 100093230 弁理士 西澤 利夫
	(74) 代理人 100190067 弁理士 續 成朗
	(72) 発明者 島村 清史 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内
	最終頁に続く

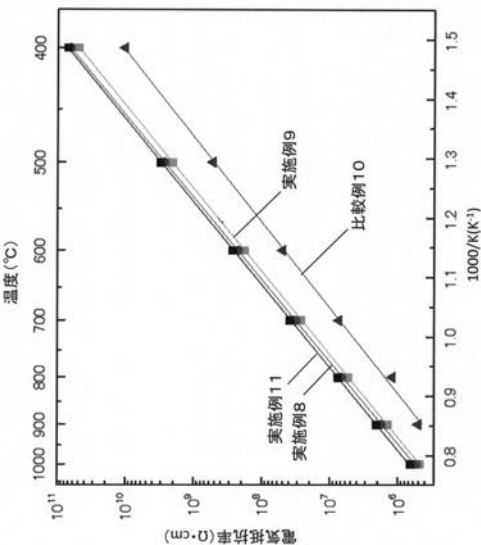
(54) 【発明の名称】 圧電材料、その製造方法、圧電素子および燃焼圧センサ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温において極めて高い電気抵抗率を有する燃焼圧センサ用の圧電材料、その製造方法およびそれを用いた燃焼圧センサの提供。

【解決手段】 CaとTaとM元素 (Mは、AlまたはGaである) とSiとOとを含有する単結晶からなり、単結晶は、 $La_3Ga_5SiO_{14}$ で表されるランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有し、少なくともM元素は、 $Ca_3TaM_3Si_2O_{14}$ で表される化学量論組成に対して不足している圧電材料。好ましくは、M元素がGaである場合、CaおよびSiは化学量論組成に対して過剰であり、M元素がAlである場合、Caは化学量論組成に対して過剰であり、Taは化学量論組成に対して不足している圧電材料。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C a と T a と M 元素 (M は、A l または G a である) と S i と O とを含有する単結晶からなる圧電材料であって、

前記単結晶は、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ で表されるランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有し、

少なくとも前記 M 元素は、 $\text{Ca}_3\text{TaM}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ で表される化学量論組成に対して不足している、圧電材料。

【請求項 2】

前記 M 元素は、G a であり、

10

前記 C a および前記 S i は、化学量論組成に対して過剰である、請求項 1 に記載の圧電材料。

【請求項 3】

前記 T a に対する前記 C a のモル比は、3 . 1 1 より多く 3 . 3 1 以下であり、

前記 T a に対する前記 M のモル比は、2 . 4 5 以上 2 . 7 9 以下であり、

前記 T a に対する前記 S i のモル比は、1 . 9 8 より多く 2 . 0 9 以下である、請求項 2 に記載の圧電材料。

【請求項 4】

前記 M 元素は、A l であり、

前記 C a は、化学量論組成に対して過剰であり、

20

前記 T a は、化学量論組成に対して不足している、請求項 1 に記載の圧電材料。

【請求項 5】

前記 S i に対する前記 C a のモル比は、1 . 4 4 より多く 1 . 6 3 以下であり、

前記 S i に対する前記 T a のモル比は、0 . 4 5 以上 0 . 4 9 以下であり、

前記 S i に対する前記 M のモル比は、1 . 3 3 以上 1 . 4 7 以下である、請求項 4 に記載の圧電材料。

【請求項 6】

前記単結晶の酸素拡散係数は、 $7 . 0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 未満である、請求項 1 に記載の圧電材料。

【請求項 7】

30

前記単結晶の 4 0 0 における電気抵抗率は、 $5 . 0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $9 . 0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲である、請求項 4 に記載の圧電材料。

【請求項 8】

前記単結晶は、一般式 $\text{Ca}_p\text{Ta}_q\text{M}_r\text{Si}_s\text{O}_t$ で表され、

ここで、前記 M 元素は、G a であり、

パラメータ p、q、r、s および t は、 $p + q + r + s = 9$ であり、かつ、

$3 . 1 5 < p \leq 3 . 2 5$

$0 . 9 8 \leq q \leq 1 . 0 2$

$2 . 5 \leq r \leq 2 . 8 3$

$2 . 0 0 4 < s \leq 2 . 0 5$

40

$1 3 . 9 \leq t \leq 1 4 . 1$

を満たす、請求項 1 に記載の圧電材料。

【請求項 9】

前記パラメータ p、q、r、s および t は、

$3 . 1 7 \leq p \leq 3 . 1 8$

$0 . 9 9 \leq q \leq 1 . 0 1 5$

$2 . 5 \leq r \leq 2 . 8$

$2 . 0 1 \leq s \leq 2 . 0 2$

$1 3 . 9 \leq t \leq 1 4 . 1$

を満たす、請求項 8 に記載の圧電材料。

50

【請求項 10】

前記単結晶は、一般式 $\text{Ca}_p\text{Ta}_q\text{M}_r\text{Si}_s\text{O}_t$ で表され、
 ここで、前記 M 元素は、Al であり、
 パラメータ p、q、r、s および t は、 $p + q + r + s = 9$ であり、かつ、
 $2.94 < p \leq 3.25$
 $0.95 \leq q < 1.01$
 $2.8 \leq r < 3.01$
 $2 < s \leq 2.1$
 $13.9 \leq t \leq 14.1$
 を満たす、請求項 1 に記載の圧電材料。

10

【請求項 11】

前記パラメータ p、q、r、s および t は、
 $3 < p \leq 3.1$
 $0.97 \leq q \leq 0.99$
 $2.9 \leq r \leq 2.95$
 $2.03 \leq s \leq 2.07$
 $13.9 \leq t \leq 14.1$
 を満たす、請求項 10 に記載の圧電材料。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれかに記載の圧電材料の製造方法であって、
 Ca と Ta と M 元素（M は、Al または Ga である）と Si と O とを含有する原料を溶融するステップと、
 前記溶融するステップで得られた前記原料の融液に種結晶を接触させ、引き上げるステップと
 を包含し、
 前記溶融するステップおよび前記引き上げるステップは、不活性ガス下で行われ、
 前記不活性ガス中の酸素含有量は、0 体積％以上 1.5 体積％以下の範囲を満たす、方法。

20

【請求項 13】

前記原料は、前記原料中の Ca と Ta と前記 M 元素と Si とが、関係 $\text{Ca} : \text{Ta} : \text{M 元素} : \text{Si} = 3 : 1 : 3 : 2$ （原子数比）を満たすように調製される、請求項 12 に記載の方法。

30

【請求項 14】

前記不活性ガス中の酸素含有量は、0.5 体積％以上である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記原料は、Ir 製ルツボに充填され、
 前記溶融するステップおよび前記引き上げるステップは、酸素含有量が 0 体積％以上 1.3 体積％以下の範囲を満たす不活性ガス下で行われる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

不活性ガスまたは大気中で熱処理するステップをさらに包含する、請求項 12 に記載の方法。

40

【請求項 17】

前記熱処理するステップは、不活性ガス中、1150℃以上 1250℃以下の温度範囲で、2 時間以上 24 時間以下の時間行う、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

圧電材料を備えた圧電素子であって、
 前記圧電材料は、請求項 1～11 のいずれかに記載の圧電材料である、圧電素子。

【請求項 19】

圧電素子を備えた燃焼圧センサであって、

50

前記圧電素子は、請求項 18 に記載の圧電素子である、燃焼圧センサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧電材料、その製造方法、圧電素子および燃焼圧センサに関し、詳細には、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有する単結晶からなる圧電材料、その製造方法、ならびに、それを用いた圧電素子および燃焼圧センサに関する。

【背景技術】

【0002】

燃費向上および CO_2 / NO_x 削減のため、内燃機関を有する自動車などの研究開発が行われてきた。近年、この目的のため、内燃機関に搭載される燃焼圧センサが注目されている。燃焼圧センサは、トルク変動を直接検知するので、低トルク変動と低 CO_2 / NO_x との両方を達成し得ることから、燃費向上および CO_2 / NO_x 削減が期待されている。

10

【0003】

このような燃焼圧センサは、圧電材料から構成されるが、圧電材料として、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (ランガサイト)、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有するランガサイト型結晶などが知られている。

【0004】

ランガサイトおよびランガサイト型結晶は、融点まで相転移を生じず、焦電性を有さないことから、高温での特性劣化が少なく、焦電性に由来する温度変化に対応した起電力発生などの電気信号擾乱や焦電電圧による絶縁破壊の恐れもない、という特徴を有する。しかしながら、これらランガサイトおよびランガサイト型結晶においても、車載用燃焼圧センサに用いるためには、高温での電気抵抗率は十分でない。

20

【0005】

最近、ランガサイト型結晶の中でも、結晶中の原子サイトに、各元素が規則的に配列した秩序構造を有するオーダ型ランガサイト型結晶が、高温センシング用途に好ましいことが報告されている(例えば、非特許文献1を参照)。非特許文献1の表1によれば、 $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS) および $\text{Ca}_3\text{TaAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTAS) の500における電気抵抗率が、それぞれ、 $1.7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ および $2.7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であること、ならびに、図1によれば、CTGSの427における電気抵抗率が、 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが示されている。

30

【0006】

しかしながら、非特許文献1におけるCTGSおよびCTASも、高温における電気抵抗率は十分とは言えない。

【0007】

また、ランガサイト型結晶の $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LTG) 結晶に着目し、この電気伝導メカニズムに基づいて $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS) の結晶設計が行われている(例えば、非特許文献2)。非特許文献2によれば、LTGが金属不足型欠陥により電気伝導率が向上することから、アンチサイト欠陥を伴い、かつ、金属不足型欠陥の発生を最小にするよう、Ga / Ta比およびSi含有量を化学量論組成より小さくしたCTGS結晶が、400において $1.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率を有することを開示している。

40

【0008】

しかしながら、非特許文献2によれば、ランガサイト型結晶の中でもCTGSについてのみであり、CTASの開発には至っていない。また、非特許文献2のCTGSも、高温における電気抵抗率は十分とは言えない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

50

【非特許文献1】S. Zhangら, Journal of Applied Physics, 105, 2009, 114107

【非特許文献2】宇田聡、外5名、「車載用高効率燃焼圧センサー基板に最適なランガサイト型結晶の開発」、低炭素社会実現のための基盤材料創製研究事業に係る研究プログラム 成果報告書、平成24年11月発行、p. 1 - 12

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、燃焼圧センサ用の圧電材料、その製造方法およびそれを用いた燃焼圧センサを提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明による圧電材料は、CaとTaとM元素（Mは、AlまたはGaである）とSiとOとを含有する単結晶からなり、前記単結晶は、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ で表されるランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有し、少なくとも前記M元素は、 $\text{Ca}_3\text{TaAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ で表される化学量論組成に対して不足しており、これにより上記課題を解決する。

前記M元素は、Gaであり、前記Caおよび前記Siは、化学量論組成に対して過剰であつてもよい。

前記Taに対する前記Caのモル比は、3.11より多く3.31以下であり、前記Taに対する前記Mのモル比は、2.45以上2.79以下であり、前記Taに対する前記Siのモル比は、1.98より多く2.09以下であつてもよい。

20

前記M元素は、Alであり、前記Caは、化学量論組成に対して過剰であり、前記Taは、化学量論組成に対して不足していてもよい。

前記Siに対する前記Caのモル比は、1.44より多く1.63以下であり、前記Siに対する前記Taのモル比は、0.45以上0.49以下であり、前記Siに対する前記Mのモル比は、1.33以上1.47以下であつてもよい。

前記単結晶の酸素拡散係数は、 $7.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 未満であつてもよい。

前記単結晶の400における電気抵抗率は、 $5.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $9.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲であつてもよい。

30

前記単結晶は、一般式 $\text{Ca}_p\text{Ta}_q\text{M}_r\text{Si}_s\text{O}_t$ で表され、ここで、前記M元素は、Gaであり、パラメータp、q、r、sおよびtは、 $p + q + r + s = 9$ であり、かつ、

$$3.15 < p \leq 3.25$$

$$0.98 \leq q \leq 1.02$$

$$2.5 \leq r \leq 2.83$$

$$2.004 < s \leq 2.05$$

$$13.9 \leq t \leq 14.1$$

を満たしてもよい。

前記パラメータp、q、r、sおよびtは、

$$3.17 \leq p \leq 3.18$$

$$0.99 \leq q \leq 1.015$$

$$2.5 \leq r \leq 2.8$$

$$2.01 \leq s \leq 2.02$$

$$13.9 \leq t \leq 14.1$$

を満たしてもよい。

40

前記単結晶は、一般式 $\text{Ca}_p\text{Ta}_q\text{M}_r\text{Si}_s\text{O}_t$ で表され、ここで、前記M元素は、Alであり、

パラメータp、q、r、sおよびtは、 $p + q + r + s = 9$ であり、かつ、

$$2.94 < p \leq 3.25$$

$$0.95 \leq q < 1.01$$

50

$2.8 \leq r < 3.01$
 $2 < s \leq 2.1$
 $13.9 \leq t \leq 14.1$
 を満たしてもよい。

前記パラメータ p 、 q 、 r 、 s および t は、

$3 < p \leq 3.1$
 $0.97 \leq q \leq 0.99$
 $2.9 \leq r \leq 2.95$
 $2.03 \leq s \leq 2.07$
 $13.9 \leq t \leq 14.1$

を満たしてもよい。

10

本発明による上述の圧電材料の製造方法は、 Ca と Ta と M 元素（ M は、 Al または Ga である）と Si と O とを含有する原料を溶融するステップと、前記溶融するステップで得られた前記原料の融液に種結晶を接触させ、引き上げるステップとを包含し、前記溶融するステップおよび前記引き上げるステップは、不活性ガス下で行われ、前記不活性ガス中の酸素含有量は、 0 体積%以上 1.5 体積%以下の範囲を満たし、これにより上記課題を解決する。

前記原料は、前記原料中の Ca と Ta と前記 M 元素と Si とが、関係 $Ca : Ta : M$ 元素： $Si = 3 : 1 : 3 : 2$ （原子数比）を満たすように調製されてもよい。

前記不活性ガス中の酸素含有量は、 0.5 体積%以上であってもよい。

20

前記原料は、 Ir 製ルツボに充填され、前記溶融するステップおよび前記引き上げるステップは、酸素含有量が 0 体積%以上 1.3 体積%以下の範囲を満たす不活性ガス下で行われてもよい。

不活性ガスまたは大気中で熱処理するステップをさらに包含してもよい。

前記熱処理するステップは、不活性ガス中、 1150 以上 1250 以下の温度範囲で、 2 時間以上 24 時間以下の時間行ってもよい。

本発明による圧電材料を備えた圧電素子は、前記圧電材料が上述の圧電材料であり、これにより上記課題を解決する。

本発明による圧電素子を備えた燃焼圧センサは、前記圧電素子は、上述の圧電素子であり、これにより上記課題を解決する。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明による圧電材料は、 Ca と Ta と M 元素（ M は、 Al または Ga である）と Si と O とを含有する単結晶からなり、 $La_3Ga_5SiO_{14}$ で表されるランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有するので、ランガサイト結晶と同様に、融点まで相転移がなく、焦電性を有さないもので、高温で特性劣化が少なく、高温で使用する圧電素子に有利である。さらに、本発明による圧電材料は、少なくとも M 元素が $Ca_3TaM_3Si_2O_{14}$ で表される化学量論組成に対して不足しているので、 400 における電気抵抗率は、 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ を超える単結晶となる。この結果、高温で使用される内燃機関等において、圧電素子が搭載された燃焼圧センサに有利である。より好ましくは、本発明による圧電材料によれば、 M 元素が Ga である場合には、 Ca および Si が化学量論組成に対して過剰であり、 M 元素が Al である場合には、 Ca は化学量論組成に対して過剰であり、 Ta は化学量論組成に対して不足している。これにより、高温における高い電気抵抗率を達成することができる。このような Ca と Ta と M 元素（ M は、 Al または Ga である。）と Si と O とを含有する単結晶における組成制御は、本願発明者らが実験により見出した。

40

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の単結晶からなる圧電材料の製造方法に用いる単結晶育成装置の模式図

【図2】本発明の圧電素子を示す模式図

50

【図 3】実施例 1 の単結晶の観察結果を示す図

【図 4】比較例 5 の単結晶の観察結果を示す図

【図 5】実施例 8 の単結晶の観察結果を示す図

【図 6】実施例 1 および比較例 5 の単結晶の透過スペクトルを示す図

【図 7】比較例 10 の単結晶の透過スペクトルを示す図

【図 8】実施例 1 の単結晶の ^{18}O 酸素拡散プロファイルを示す図

【図 9】比較例 5 の単結晶の ^{18}O 酸素拡散プロファイルを示す図

【図 10】実施例 1 および比較例 5 の単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す図

【図 11】実施例 8、9、11 および比較例 10 の単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す図

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

【0015】

まず、本発明の圧電材料およびその製造方法について説明する。

【0016】

本発明の圧電材料は、Ca と Ta と M 元素（M は、Al または Ga である）と Si と O とを含有する単結晶からなる。なお、本明細書において、簡単のため、M 元素が Al である単結晶を CTAS 単結晶、M 元素が Ga である単結晶を CTGS 単結晶と呼ぶ場合がある。これら単結晶は、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ で表されるランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有する。詳細には、これら単結晶は、三方晶系の結晶構造を有し、点群 32 および空間群 $P3_21$ に属する。このように、本発明の圧電材料を構成する単結晶（単に、本発明の単結晶と呼ぶ）が、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有するので、ランガサイトと同様に、融点まで相転移がなく、焦電性を有さないため、高温での特性劣化が少ない。さらに、本発明の単結晶は、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を有するので、ランガサイトと同様に、高い圧電定数を有する。これにより、本発明の単結晶は、高温で使用する圧電素子に有利である。

20

【0017】

さらに、本発明の圧電材料を構成する単結晶によれば、M 元素が化学量論組成（ $\text{Ca}_3\text{TaM}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ）に対して不足している。これにより、本発明の圧電材料は、400 における電気抵抗率は、 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える。電気抵抗率の測定は、例えば、三端子法によって行えばよい。この値は、高温で使用される内燃機関等において、圧電素子が搭載された燃焼圧センサの仕様をクリアするものである。

30

【0018】

より好ましくは、本発明による圧電材料を構成する単結晶によれば、M 元素が Ga である場合には、Ca および Si が化学量論組成（ $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ）に対して過剰であり、M 元素が Al である場合には、Ca は化学量論組成（ $\text{Ca}_3\text{TaAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ）に対して過剰であり、Ta は化学量論組成に対して不足している。本願発明者は、このような特定のカチオンの化学量論組成に対するずれの制御により、高温における高い電気抵抗率を達成できることを見出した。なお、このような特定のカチオンが化学量論組成からずれた状態は、例えば、透過スペクトル測定および組成分析によって確認できる。

40

【0019】

より好ましくは、M が Ga である場合には、Ta に対する Ca のモル比は、3.11 より多く 3.31 以下であり、Ta に対する M のモル比は、2.45 以上 2.79 以下であり、Ta に対する Si のモル比は、1.98 より多く 2.09 以下である。このように特定のカチオンを化学量論組成からずらすことにより、高い電気抵抗率を達成できる。

【0020】

さらに好ましくは、M が Ga である場合には、Ta に対する Ca のモル比は、3.11

50

より多く 3.21 以下であり、Ta に対する M のモル比は、2.5 以上 2.79 以下であり、Ta に対する Si のモル比は、1.98 より多く 2.0 以下である。このように特定のカチオンを化学量論組成から特定の範囲にずらすことにより、高い電気抵抗率を確実に達成できる。

【0021】

より好ましくは、M が Al である場合には、Si に対する Ca のモル比は、1.44 より多く 1.63 以下であり、Si に対する Ta のモル比は、0.45 以上 0.49 以下であり、Si に対する M のモル比は、1.33 以上 1.47 以下である。このように特定のカチオンを化学量論組成からずらすことにより、高い電気抵抗率を達成できる。

【0022】

さらに好ましくは、M が Al である場合には、Si に対する Ca のモル比は、1.44 より多く 1.52 以下であり、Si に対する Ta のモル比は、0.46 以上 0.49 以下であり、Si に対する M のモル比は、1.39 以上 1.45 以下である。このように特定のカチオンを化学量論組成から特定の範囲にずらすことにより、高い電気抵抗率を確実に達成できる。

【0023】

より好ましくは、本発明による圧電材料は酸化物単結晶から構成されるので、通常、酸素欠陥を有し得るが、酸素欠陥は少なくなるよう制御される方がよい。タンタル酸リチウムやニオブ酸リチウム等の通常の酸化物単結晶は、酸素欠陥が多くなると吸収を有し、単結晶は有色となり、電気抵抗率が小さくなることが知られている。しかしながら、本発明の単結晶は、有色であっても、酸素欠陥が少なくなるよう制御されており、電気抵抗率が高くなる。これは、既存の技術常識とは異なる結果であり、本願発明者らが実験により見出した。

【0024】

より詳細には、本発明の単結晶の酸素拡散係数は、 $7.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 未満となるよう制御されている。これにより、酸素欠陥が所定量に制御されているので、電気抵抗率を大きくできる。さらに、好ましくは、本発明の単結晶の酸素拡散係数は、 $6.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下を満たす。これにより、酸素欠陥が極めて少ない範囲に制御されるので、電気抵抗率を確実に大きくできる。特に下限に制限はないが、実用上求められる特性を満足するうえでは、 $5.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以上であれば問題ない。このような酸素拡散係数は、2 次イオン質量分析装置 (SIMS) などを用いた拡散プロファイル測定することにより求めることができる。

【0025】

本願発明者らは、特定のカチオンの化学量論組成からのずれの制御、さらには酸素欠陥の制御により、本発明の単結晶が高温においても高い電気抵抗率を達成することを見出した。すなわち、本発明の単結晶は、既存の化学量論組成を有する単結晶とは異なり、意図的に化学量論組成からずれた組成を有することに留意されたい。

【0026】

好ましくは、本発明の単結晶は、M 元素が Al である CTAS 単結晶である。これにより、特に優れた電気抵抗率を達成できる。例えば、M 元素が Al である場合、400 における電気抵抗率は、 $5.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を達成する。なお、上限は特に制限がないが、例えば $9.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

【0027】

本発明の単結晶は、好ましくは、一般式 $\text{Ca}_p\text{Ta}_q\text{M}_r\text{Si}_s\text{O}_t$ で表され、ここで、M 元素は、Ga であり、パラメータ p、q、r、s および t は、 $p + q + r + s = 9$ であり、かつ、

$$\begin{aligned} 3.15 < p & 3.25 \\ 0.98 & q 1.02 \\ 2.5 & r 2.83 \\ 2.004 < s & 2.05 \end{aligned}$$

10

20

30

40

50

1 3 . 9 t 1 4 . 1

を満たす。これにより、上述の高い電気抵抗率を達成できる。

【0028】

より好ましくは、M元素がGaである場合、パラメータp、q、r、sおよびtは、

3 . 1 7 p 3 . 1 8

0 . 9 9 q 1 . 0 1 5

2 . 5 r 2 . 8

2 . 0 1 s 2 . 0 2

1 3 . 9 t 1 4 . 1

を満たす。これにより、特に高い電気抵抗率を達成できる。

10

【0029】

本発明の単結晶は、一般式 $\text{Ca}_p\text{Ta}_q\text{M}_r\text{Si}_s\text{O}_t$ で表され、ここで、M元素は、Alであり、パラメータp、q、r、sおよびtは、 $p + q + r + s = 9$ であり、かつ、

2 . 9 4 < p 3 . 2 5

0 . 9 5 q < 1 . 0 1

2 . 8 r < 3 . 0 1

2 < s 2 . 1

1 3 . 9 t 1 4 . 1

を満たす。これにより、上述の高い電気抵抗率を達成できる。

【0030】

20

より好ましくは、M元素がAlである場合、パラメータp、q、r、sおよびtは、

3 < p 3 . 1

0 . 9 7 q 0 . 9 9

2 . 9 r 2 . 9 5

2 . 0 3 s 2 . 0 7

1 3 . 9 t 1 4 . 1

を満たす。これにより、特に高い電気抵抗率を達成できる。

【0031】

このような、化学式は、例えば、蛍光X線分析(XRF)により求めることができる。XRFによる組成分析の結果は酸素以外の各元素の重量比(wt%)として得られる。その重量比を各元素の原子量で割ることで、モル比が得られる。このモル比を陽イオンの総数が9となるように再計算することにより、上述の化学式が得られる。このように組成分析の結果は各陽イオンのモル比を示すのみであり、総数を変えて再計算することで見かけ上の数は如何様にも変化する。しかしながら、各陽イオンのモル比自体は、陽イオンの総数を変化させても変わらないことに留意されたい。

30

【0032】

次に、本発明の単結晶からなる圧電材料の例示的な製造方法を説明するが、一例に過ぎないことに留意されたい。以下では、チョクラルスキー法(CZ法)により本発明の単結晶を製造する場合を説明する。

【0033】

40

図1は、本発明の単結晶からなる圧電材料の製造方法に用いる単結晶育成装置の模式図である。

【0034】

図1には、単結晶の製造に用いられる結晶引上げ炉20が示されている。結晶引上げ炉20は、イリジウム(Ir)製または白金(Pt)製ルツボ21と、ルツボ21を収容するセラミック製の筒状容器22と、筒状容器22の周囲に巻回される高周波コイル23とを主として備えている。高周波コイル23は、ルツボ21に誘導電流を生じさせ、ルツボ21を加熱する。結晶引上げ炉20を用いたCZ法により、上述した圧電材料となる単結晶を育成する。製造工程を詳述する。

【0035】

50

ステップ S 1 1 0 : C a と T a と M 元素 (M は、 A l または G a である) と S i と O とを含有する原料を溶融する。

【 0 0 3 6 】

まず、 CaCO_3 粉末、 Ta_2O_5 粉末、 SiO_2 粉末、および、 Al_2O_3 粉末または Ga_2O_3 粉末を乾式混合して、粉末原料を大気中で焼成し、C a と T a と M 元素 (M は、A l または G a である) と S i と O とを含有する原料を調整する。原料粉末の配合率は、C a と T a と M 元素と S i とが、関係 $\text{Ca} : \text{Ta} : \text{M 元素} : \text{Si} = 3 : 1 : 3 : 2$ (原子数比) を満たすように調製されており、焼成体もまた、同じ原子数比を満たす。これにより、最終的に得られる単結晶は、ランガサイトの結晶構造と同一結晶構造を有することができる。なお、原料粉末の種類はこれに限定されないが、入手可能な点、取扱いが容易であることから上述の酸化物、炭酸塩が好ましい。

10

【 0 0 3 7 】

次に、上記焼成体をルツボ 2 1 に充填する。高周波コイル 2 3 に高周波電流を印加して、ルツボ 2 1 を加熱し、ルツボ 2 1 内の焼成体を室温から、粉末原料を溶融可能な温度まで加熱する。これにより、焼成体が溶融し、融液 2 4 が得られる。

【 0 0 3 8 】

ステップ S 1 2 0 : ステップ S 1 1 0 で得られた原料の融液に種結晶を接触させ、引き上げる。

【 0 0 3 9 】

融液 2 4 に接触させる種結晶は、例えば、棒状の結晶引き上げ軸として用いる種結晶 2 5 である。種結晶 2 5 としては、例えば、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ で表されるランガサイト、 $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (C T G S)、 $\text{Ca}_3\text{TaAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (C T A S) などのランガサイト型単結晶を用いることができる。

20

【 0 0 4 0 】

種結晶 2 5 の先端を融液 2 4 に接触させた後、種結晶 2 5 を所定の回転数で回転させながら、所定の引き上げ速度で引き上げる。種結晶 2 5 の回転数は、好ましくは $3 \sim 50 \text{ rpm}$ とし、より好ましくは $10 \sim 15 \text{ rpm}$ とする。種結晶 2 5 の引き上げ速度は、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ mm/h}$ とし、より好ましくは $0.3 \sim 0.8 \text{ mm/h}$ とする。

【 0 0 4 1 】

ステップ S 1 1 0 およびステップ S 1 2 0 は、不活性ガス下で行われるが、不活性ガス中の酸素含有量は、0 体積% 以上 1 . 5 体積% 以下の範囲を満たす。1 . 5 体積% を超える酸素を含有する場合、酸素量が多すぎて、所望のカチオンが化学量論組成からずれるよう制御できない / 酸素欠陥を制御できないので、 400 において $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える電気抵抗率を有する単結晶が得られない。また、不活性ガスは、 N_2 、あるいは、 He 、 Ne 、 Ar 等の希ガスを用いることができるが、好ましくは、含有される酸素量を制御する観点から N_2 が有利である。不活性ガス中の酸素含有量は、好ましくは 0 . 5 体積% 以上である。これにより、所望のカチオンが化学量論組成からずれるよう制御され、酸素欠陥が所定量に制御されるので、高い電気抵抗率を達成できる。酸素含有量は、より好ましくは、1 体積% 以上である。なお、結晶引き上げ炉 2 0 のルツボ 2 1 等を密閉ハウジング中に密閉し、雰囲気制御をしてもよい。

30

40

【 0 0 4 2 】

好ましくは、本発明の製造方法においては、ルツボ 2 1 として I r 製ルツボを採用し、ステップ S 1 1 0 およびステップ S 1 2 0 が、酸素含有量 0 体積% 以上 1 . 2 体積% 以下の範囲を満たす不活性ガス下で行われる。これにより、特に高い電気抵抗率を達成できる。P t 製ルツボよりも I r 製ルツボを用いることにより、不純物の影響を低減し、良質な単結晶が得られる。

【 0 0 4 3 】

このように種結晶 2 5 を引き上げることにより、種結晶 2 5 の先端にバルク状の育成結晶 2 6 を得ることができる。育成結晶 2 6 は、上述した C a と T a と M 元素 (M は、A l または G a である) と S i と O とを含有し、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造を

50

有する単結晶からなる圧電材料である。得られた育成結晶 26 を所望の大きさに切り出すことにより、後述する圧電素子に用いることができる。

【0044】

以上の工程により、本発明の単結晶からなる圧電材料である育成結晶 26 を容易に製造することができるとともに、育成結晶 26 の大型化も容易に実現できる。

【0045】

なお、本発明の単結晶は、図 1 を参照して説明した C Z 法に限らず、Edge Defined Film Feed Growth Method (EFG 法)、ブリッジマン法、フローティングゾーン法 (FZ 法)、ベルヌーイ法等の液相成長法によって得ることができる。

10

【0046】

得られた単結晶を窒素などの不活性ガス中、あるいは、大気中で熱処理することにより、さらに、電気抵抗率を向上させることができる。これは、熱処理により、カチオンの化学量論組成からのずれが促進するためと考えられる。熱処理条件は、不活性ガス中、あるいは、大気中で、単結晶育成温度を下回る温度において、2 時間以上 24 時間以下の範囲で行われる。これにより、CTGS の電気抵抗率が向上する。より好ましくは、熱処理条件は、不活性ガスとして窒素中、1150 以上 1250 以下の温度範囲で、2 時間以上 24 時間以下の範囲で行われる。これにより、単結晶中の酸素欠陥が制御され、電気抵抗率が確実に向上する。

20

【0047】

ここで、本発明の単結晶と、非特許文献 1 に記載の CTGS および CTAS、ならびに、非特許文献 2 に記載の CTGS との差異を説明する。

【0048】

非特許文献 1 の表 1 によれば、N₂ と 1 体積 % O₂ との雰囲気下で Ir 製ルツボを用いて、それぞれ、500 において 1.7×10^9 および $2.7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率を有する CTGS および CTAS 単結晶が得られる。また、非特許文献の図 1 によれば、CTGS の 427 における電気抵抗率が、 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが示されている。しかしながら、非特許文献 1 は、400 における電気抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える CTGS または CTAS を確認できておらず、その製造方法も明らかになっていない。また、非特許文献 1 は、CTGS または CTAS のより好ましい組成については、一切開示もしておらず、とくに M 元素の化学量論組成に対する不足が電気抵抗率の向上に寄与すること、ならびに、酸素欠陥を小さくなるよう制御することを何ら示唆していない。

30

【0049】

非特許文献 2 によれば、Ga / Ta 比および Si 含有量を化学量論組成より小さくした CTGS 結晶が、400 において $1.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率を有することを開示している。過剰な Ta および Si 欠陥が電気抵抗率の向上に寄与していることを結論付けるが、M 元素 (Ga) 不足に加えて、過剰な Ca および Si、さらには、酸素欠陥の制御が電気抵抗率の向上に寄与することを何ら示唆していない。さらに、非特許文献 2 は、M 元素が Ta である CTAS については何ら明記していない。

40

【0050】

次に、本発明の圧電材料を用いた圧電素子について説明する。

図 2 は、本発明の圧電素子を示す模式図である。

【0051】

圧電素子 200 は、本発明の圧電材料 210 を備える。圧電材料 210 は、上述した単結晶からなる圧電材料であるため、説明を省略する。圧電材料 210 の一面には電極 220 が、対向する面に電極 230 が付与されている。なお、電極 220 および 230 は、圧電材料 210 を構成する単結晶の y 面に配置されている。圧電素子 200 の圧電材料 210 y 面に対し垂直方向に応力が印加されると、電荷が発生し、電極 220 および 230 を介して出力される。本発明の圧電素子 200 は、上述した単結晶からなる圧電材料を備え

50

るので、高い圧電定数のみならず、高温においても高い電気抵抗率を備える。したがって、このような圧電素子 200 を適切なハウジングに組み込み、内燃機関のような高温になる燃焼室内に設置すれば、燃焼圧センサとして機能する。すなわち、エンジンのシリンダに取り付け、エンジンの燃焼圧を微小な電荷の変化として検出することができる。ただし、デバイスの設計において必ずしも y 面に限定されるものではない。

【0052】

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

【実施例】

【0053】

10

[実施例 1]

実施例 1 では、M 元素が Ga である、CTGS 単結晶からなる圧電材料を、図 1 を参照して説明した CZ 法により製造した。

【0054】

まず、Ca と Ta と Ga と Si と O とを含有する原料を調製した。具体的には、純度 99.99% の炭酸カルシウム (CaCO_3) 原料粉末 (132.939 g) と、純度 99.99% の酸化タンタル (Ta_2O_5) 原料粉末 (97.827 g) と、純度 99.99% の酸化ガリウム (Ga_2O_3) 原料粉末 (124.492 g) と、純度 99.99% の二酸化ケイ素 (SiO_2) 原料粉末 (53.216 g) とを乾式混合し、アルミナルツボに配置し、焼成体を得た。

20

【0055】

混合した原料粉末中の Ca と Ta と Ga と Si とは、 $\text{Ca} : \text{Ta} : \text{Ga} : \text{Si} = 3 : 1 : 3 : 2$ (原子比) を満たした。焼成の温度プロファイルは、0 から 1260 まで 8 時間かけて昇温し、1260 の温度で 25 時間保持し、その後、0 まで 8 時間かけて降温した。得られた焼成体の粉末 X 線回折を行ったところ、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造であり、単相で得られていることが確認された。また、得られた焼成体中の Ca と Ta と Ga と Si とは、 $\text{Ca} : \text{Ta} : \text{Ga} : \text{Si} = 3 : 1 : 3 : 2$ (原子比) を満たすことを確認した。このようにして得た焼成体を Ca と Ta と Ga と Si と O とを含有する原料として用いた。

【0056】

30

このようにして得た焼成体を Ir 製ルツボに充填し、熔融した (ステップ S110)。ルツボに充填した原料粉末の重量は 342 g であった。ルツボの形状は円筒形であり、直径は約 50 mm、高さは約 50 mm であった。

【0057】

次に、融液に、 $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ で表される CTGS の角棒状の種結晶 (サイズ: 2 mm × 2 mm × 40 mm、a 軸) の先端を接触させ、種結晶を 12 rpm の回転数で回転させながら、種結晶を 1 時間当たり 0.5 mm の速度で引き上げ、バルク状の単結晶を育成した (ステップ S120)。なお、育成終了後、室温までの冷却には 40 時間を要した。

【0058】

40

この結晶の育成は、不活性ガスとして酸素を含有する N_2 ガス雰囲気下で行った。酸素含有量は 1.3 体積% であった。得られた単結晶の外観を観察した。結果を図 3 に示す。次に、得られた単結晶について粉末 X 線回折を行ったところ、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造であり、単相で得られていることが確認された。

【0059】

蛍光 X 線分析 (XRF) により、単結晶の組成 (Ca、Ta、Ga および Si のモル比) を確認した。結果を表 2 および表 3 に示す。

【0060】

単結晶から 10 mm 角、厚さ 1 mm の y カット板を切り出し、両面を鏡面研磨した。この試料について透過スペクトルを測定した。結果を図 6 に示す。

50

【 0 0 6 1 】

次に単結晶の酸素拡散係数を求めた。酸化物中の酸素は、安定同位体として質量数が 16、17 および 18 からなる。これらの酸素の多くが質量数 16 の酸素であるが、質量数 18 の酸素が約 0.2 % 存在する。 ^{18}O (質量数 18 の酸素) をトレーサとすれば、表面からの酸素拡散を観察することができる。

【 0 0 6 2 】

酸化物中の酸素拡散は結晶内の欠陥、つまり、酸素欠陥 (酸素空孔) を介して起こる。 ^{18}O をトレーサとし、その濃度勾配である酸素拡散プロファイルを得られれば酸素トレーサの拡散係数を求めることができる。トレーサの拡散係数は、空孔濃度および空孔の拡散係数と以下のような関係がある。

$$D_T \propto C[V] \cdot D_V$$

ここで、 D_T はトレーサの拡散係数、 $C[V]$ は空孔濃度、 D_V は空孔の拡散係数である。 D_V は濃度によらないため、 D_T の大小が空孔濃度の大小になる。

【 0 0 6 3 】

酸素拡散は、 ^{18}O の安定同位体を用いた気相 - 固相交換法で行った。鏡面研磨した単結晶を白金容器に入れ、これを石英管に挿入した。この状態で、石英容器内をロータリーポンプとターボ分子ポンプで 5×10^{-7} torr まで減圧した。この時、石英管は大気中で維持した。真空度が到達した後、 $^{18}\text{O}_2$ のガスを導入した。次いで、 $^{18}\text{O}_2$ ガスを導入した石英管を 1000°C に加熱した炉に挿入し、4 時間拡散焼鈍した。この時、単結晶表面の $^{18}\text{O}_2$ の濃度は一定であり、単結晶中の ^{16}O と ^{18}O とが交換し、単結晶内部に ^{18}O が拡散した。所定時間で石英管を加熱炉から引き抜き、大気中で急冷した。石英管が室温まで低下した後、 $^{18}\text{O}_2$ を回収した。

【 0 0 6 4 】

単結晶を石英管から取り出し、2 次イオン質量分析装置 (SIMS) を用いて酸素拡散プロファイルを測定した。測定は ^{16}O の強度と ^{18}O の強度とを 1 サイクルとして測定し、スパッタ速度から各サイクルの深さを計算した。結果を図 8 に示す。

【 0 0 6 5 】

さらに、図 2 を参照して説明したように、この試料の y 面に白金電極をスパッタリングにより形成し、圧電素子を製造した。この圧電素子の電気抵抗率の温度依存性を三端子法により、ならびに、圧電特性 (圧電定数 d_{11} および電気機械結合定数 K_{12}) をインピーダンスアナライザおよび LCR メータにより測定した。結果を図 10 および表 4 に示す。

【 0 0 6 6 】

[実施例 2]

実施例 2 では、M 元素が Ga である、CTGS 単結晶からなる圧電材料を、実施例 1 と同様に、図 1 を参照して説明した CZ 法により製造した。ただし、実施例 1 と異なり、単結晶育成時の不活性ガスは、酸素を含有しない N_2 ガス雰囲気で行った。実施例 1 と同様に、単結晶の外観を観察し、粉末 X 線回折を行い、ランガサイト結晶構造と同一の結晶構造であることを同定した。実施例 1 と同様に、透過スペクトルおよび電気抵抗率を測定した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 7 】

[実施例 3]

実施例 3 では、M 元素が Ga である、CTGS 単結晶からなる圧電材料を、実施例 2 と同様に、図 1 を参照して説明した CZ 法により製造した。ただし、実施例 2 と異なり、単結晶育成には Pt 製ルツボを採用した。実施例 1 と同様に、単結晶の外観を観察し、粉末 X 線回折を行い、ランガサイト結晶構造と同一の結晶構造であることを同定した。実施例 1 と同様に、透過スペクトルおよび電気抵抗率を測定した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 8 】

[実施例 4]

実施例 4 では、M 元素が Ga である、CTGS 単結晶からなる圧電材料を、実施例 1 と

10

20

30

40

50

同様に、図 1 を参照して説明した C Z 法により製造した。ただし、実施例 1 と異なり、単結晶育成には P t 製ルツボを採用し、単結晶育成時の不活性ガス中の酸素含有量は、1 . 2 体積 % であった。実施例 1 と同様に、単結晶の外観を観察し、粉末 X 線回折を行い、ランガサイト結晶構造と同一の結晶構造であることを同定した。実施例 1 と同様に、透過スペクトルおよび電気抵抗率を測定した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 9 】

[比較例 5]

比較例 5 では、M 元素が G a である、C T G S 単結晶からなる圧電材料を、図 1 を参照して説明した C Z 法により製造した。

【 0 0 7 0 】

C a と T a と G a と S i と O とを含有する原料を調製した。具体的には、純度 9 9 . 9 % の炭酸カルシウム (C a C O ₃) 原料粉末 (1 2 3 . 4 5 1 g) と、純度 9 9 . 9 9 % の酸化タンタル (T a ₂ O ₅) 原料粉末 (9 0 . 8 3 7 g) と、純度 9 9 . 9 9 % の酸化ガリウム (G a ₂ O ₃) 原料粉末 (1 1 5 . 6 0 7 g) と、純度 9 9 . 9 9 % の二酸化ケイ素 (S i O ₂) 原料粉末 (4 9 . 4 3 6 g) とを乾式混合し、アルミナルツボに配置し、焼成体を得た。

【 0 0 7 1 】

混合した原料粉末中の C a と T a と G a と S i とは、C a : T a : G a : S i = 3 : 1 : 3 : 2 (原子比) を満たした。焼成の温度プロファイルは、0 から 1 2 7 0 まで 8 時間かけて昇温し、1 2 7 0 の温度で 2 5 時間保持し、その後、0 まで 8 時間かけて降温した。得られた焼成体の粉末 X 線回折を行ったところ、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造であり、単相で得られていることが確認された。また、得られた焼成体中の C a と T a と G a と S i とは、C a : T a : G a : S i = 3 : 1 : 3 : 2 (原子比) を満たすことを確認した。このようにして得た焼成体を C a と T a と G a と S i と O とを含有する原料として用いた。

【 0 0 7 2 】

このようにして得られた焼成体 (3 2 0 g) を P t 製ルツボに充填し、単結晶育成時の雰囲気を大気中 (酸素含有量は 1 8 体積 % 以上であった) とした以外は、実施例 3 と同様であった。実施例 1 と同様に、単結晶の外観を観察し、粉末 X 線回折を行い、ランガサイト結晶構造と同一の結晶構造であることを同定した。実施例 1 と同様に、組成分析を行い、透過スペクトル、酸素拡散プロファイル、電気抵抗率を測定し、圧電特性を評価した。実施例 1 と同様に、酸素拡散係数を求めた。結果を図 4、図 6、図 9、図 1 0、表 2、表 3 および表 4 に示す。

【 0 0 7 3 】

[実施例 6]

実施例 6 では、実施例 1 で製造した C T G S 単結晶を大気 (酸素含有量は 1 8 体積 % 以上であった) 中、1 2 0 0 で 1 0 時間熱処理を行った。熱処理の温度プロファイルは、0 から 1 2 0 0 まで 8 時間をかけ昇温し、1 2 0 0 で 1 0 時間保持し、その後、2 0 時間をかけ 0 まで降温した。熱処理後の C T G S 単結晶から 1 0 m m 角、厚さ 1 m m の y カット板を切り出し、両面を鏡面研磨した。この試料の y 面に白金電極をスパッタリングにより形成し、圧電素子を製造した。この圧電素子の電気抵抗率の温度依存性を三端子法により測定した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 7 4 】

[実施例 7]

実施例 7 では、実施例 1 で製造した C T G S 単結晶を、不活性ガスとして N ₂ ガス雰囲気中、1 2 0 0 で 1 0 時間熱処理を行った。実施例 6 と同様に電気抵抗率を測定した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 7 5 】

[実施例 8]

実施例 8 では、M 元素が A l である、C T A S 単結晶からなる圧電材料を、図 1 を参照

して説明したCZ法により製造した。

【0076】

まず、CaとTaとAlとSiとOとを含有する原料を調製した。具体的には、純度99.99%の炭酸カルシウム(CaCO_3)原料粉末(120.143g)と、純度99.99%の酸化タンタル(Ta_2O_5)原料粉末(88.404g)と、純度99.99%の酸化アルミニウム(Al_2O_3)原料粉末(61.218g)と、純度99.99%の二酸化ケイ素(SiO_2)原料粉末(48.082g)とを乾式混合し、アルミナルツボに配置し、焼成体を得た。

【0077】

混合した原料粉末中のCaとTaとAlとSiとは、 $\text{Ca}:\text{Ta}:\text{Al}:\text{Si}=3:1:3:2$ (原子比)を満たした。焼成の温度プロファイルは、0 から1300 まで8時間かけて昇温し、1300 の温度で20時間保持し、その後、0 まで8時間かけて降温した。得られた焼成体の粉末X線回折を行ったところ、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造であり、単相で得られていることが確認された。また、得られた焼成体中のCaとTaとAlとSiとは、 $\text{Ca}:\text{Ta}:\text{Al}:\text{Si}=3:1:3:2$ (原子比)を満たすことを確認した。このようにして得た焼成体をCaとTaとAlとSiとOとを含有する原料として用いた。

【0078】

このようにして得た焼成体をPt製ルツボに充填し、溶融した(ステップS110)。ルツボに充填した原料粉末の重量は262gであった。ルツボの形状は円筒形であり、直径は約50mm、高さは約50mmであった。

【0079】

次に、融液に、 $\text{Ca}_3\text{TaAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ で表されるCTASの角棒状の種結晶(サイズ:2mm×2mm×40mm、a軸)の先端を接触させ、種結晶を12rpmの回転数で回転させながら、種結晶を1時間当たり0.5mmの速度で引き上げ、バルク状の単結晶を育成した(ステップS120)。なお、育成終了後、室温までの冷却には40時間を要した。

【0080】

この結晶の育成は、不活性ガスとして酸素を含有する N_2 ガス雰囲気下で行った。酸素含有量は1.2体積%であった。得られた単結晶の外観を観察した。結果を図5に示す。次に、得られた単結晶について粉末X線回折を行ったところ、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造であり、単相で得られていることが確認された。

【0081】

XRFにより、単結晶の組成(Ca、Ta、AlおよびSiのモル比)を確認した。結果を表2および表3に示す。

【0082】

単結晶から10mm角、厚さ1mmのyカット板を切り出し、両面を鏡面研磨した。この試料について透過スペクトルを測定した。さらに、図2を参照して説明したように、この試料のy面に白金電極をスパッタリングにより形成し、圧電素子を製造した。この圧電素子の電気抵抗率の温度依存性を三端子法により、ならびに、圧電特性(圧電定数 d_{11} および電気機械結合定数 K_{12})をインピーダンスアナライザおよびLCRメータにより測定した。結果を図11および表4に示す。

【0083】

[実施例9]

実施例9では、M元素がAlである、CTAS単結晶からなる圧電材料を、実施例8と同様に、図1を参照して説明したCZ法により製造した。ただし、実施例8とは、焼成の温度プロファイルにおいて保持時間を25時間とし、焼成体の充填量を261gとし、単結晶育成時の不活性ガスは、酸素を含有しない N_2 ガス雰囲気下であった。実施例8と同様に、単結晶の外観を観察し、粉末X線回折を行い、ランガサイト結晶構造と同一の結晶構造であることを同定した。実施例8と同様に、透過スペクトルおよび電気抵抗率を測定

10

20

30

40

50

し、圧電特性を評価した。結果を図 11 および表 4 に示す。

【0084】

[比較例 10]

比較例 10 では、M 元素が Al である、CTAS 単結晶からなる圧電材料を、図 1 を参照して説明した CZ 法により製造した。

【0085】

Ca と Ta と Al と Si と O とを含有する原料を調製した。具体的には、純度 99.9 % の炭酸カルシウム (CaCO_3) 原料粉末 (133.743 g) と、純度 99.99 % の酸化タンタル (Ta_2O_5) 原料粉末 (98.411 g) と、純度 99.99 % の酸化アルミニウム (Al_2O_3) 原料粉末 (68.121 g) と、純度 99.99 % の二酸化ケイ素 (SiO_2) 原料粉末 (53.53 g) とを乾式混合し、アルミナルツボに配置し、焼成体を得た。

10

【0086】

混合した原料粉末中の Ca と Ta と Al と Si とは、 $\text{Ca} : \text{Ta} : \text{Al} : \text{Si} = 3 : 1 : 3 : 2$ (原子比) を満たした。焼成の温度プロファイルは、0 から 1250 まで 8 時間かけて昇温し、1250 の温度で 25 時間保持し、その後、0 まで 8 時間かけて降温した。得られた焼成体の粉末 X 線回折を行ったところ、ランガサイトの結晶構造と同一の結晶構造であり、単相で得られていることが確認された。また、得られた焼成体中の Ca と Ta と Al と Si とは、 $\text{Ca} : \text{Ta} : \text{Al} : \text{Si} = 3 : 1 : 3 : 2$ (原子比) を満たすことを確認した。このようにして得た焼成体を Ca と Ta と Al と Si と O とを含有する原料として用いた。

20

【0087】

このようにして得た焼成体を Pt 製ルツボに充填し、溶融した (ステップ S110)。ルツボに充填した原料粉末の重量は 257.466 g であった。ルツボの形状は円筒形であり、直径は約 50 mm、高さは約 50 mm であった。

【0088】

次に、融液に、 $\text{Ca}_3\text{TaAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ で表される CTAS の角棒状の種結晶 (サイズ: 2 mm × 2 mm × 40 mm、a 軸) の先端を接触させ、種結晶を 12 rpm の回転数で回転させながら、種結晶を 1 時間当たり 0.5 mm の速度で引き上げ、バルク状の単結晶を育成した (ステップ S120)。なお、育成終了後、室温までの冷却には 29 時間を要した。この結晶の育成は、大気中 (酸素含有量は 18 体積 % 以上であった) で行った。

30

【0089】

実施例 8 と同様に、単結晶の外観を観察し、粉末 X 線回折を行い、ランガサイト結晶構造と同一の結晶構造であることを同定した。実施例 8 と同様に、XRF による組成分析を行い、透過スペクトルおよび電気抵抗率を測定し、圧電特性を評価した。結果を図 7、図 11、表 2、表 3 および表 4 に示す。

【0090】

[実施例 11]

実施例 11 では、M 元素が Al である、CTAS 単結晶からなる圧電材料を、実施例 9 と同様に、図 1 を参照して説明した CZ 法により製造した。ただし、実施例 9 と異なり、単結晶育成には Ir 製ルツボを採用した。実施例 8 と同様に、単結晶の外観を観察し、粉末 X 線回折を行い、ランガサイト結晶構造と同一の結晶構造であることを同定した。実施例 8 と同様に、透過スペクトルおよび電気抵抗率を測定した。結果を図 11 および表 4 に示す。

40

【0091】

[実施例 12]

実施例 12 では、M 元素が Al である、CTAS 単結晶からなる圧電材料を、実施例 11 と同様に、図 1 を参照して説明した CZ 法により製造した。ただし、実施例 11 と異なり、単結晶育成時の不活性ガス (N_2 ガス) 中の酸素含有量は、1.3 体積 % であった。実

50

施例 8 と同様に、単結晶の外観を観察し、粉末 X 線回折を行い、ランガサイト結晶構造と同一の結晶構造であることを同定した。実施例 8 と同様に、透過スペクトルおよび電気抵抗率を測定した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 2 】

以上の実施例および比較例 1 ~ 1 2 の単結晶の育成条件の一覧を、簡単のため、表 1 にまとめる。

【 0 0 9 3 】

【表 1】

	種類	雰囲気		ルツボ	引き上げ速度 (mm/h)	回転速度 (rpm)	熱処理	
		N ₂ vol%	O ₂ vol%				雰囲気	温度(°C)、時間(h)
実施例1	CTGS	98.7	1.3	Ir製	0.5	12	—	—
実施例2		100	0	Ir製	0.5	12	—	—
実施例3		100	0	Pt製	0.5	12	—	—
実施例4		98.7	1.2	Pt製	0.5	12	—	—
比較例5		大気中 (18≧O ₂ vol%)		Pt製	0.5	12	—	—
実施例6		98.7	1.3	Ir製	0.5	12	大気中	1200°C, 10h
実施例7		98.7	1.3	Ir製	0.5	12	N ₂	1200°C, 10h
実施例8	CTAS	98.8	1.2	Pt製	0.5	12	—	—
実施例9		100	0	Pt製	0.5	12	—	—
比較例10		大気中 (18≧O ₂ vol%)		Pt製	0.5	12	—	—
実施例11		100	0	Ir製	0.5	12	—	—
実施例12		98.7	1.3	Ir製	0.5	12	—	—

表1: 実施例および比較例1～12の結晶の育成条件の一覧

【0094】

まず、実施例および比較例の単結晶の外観の様子を説明する。

【0095】

図 3 は、実施例 1 の単結晶の観察結果を示す図である。

図 4 は、比較例 5 の単結晶の観察結果を示す図である。

図 5 は、実施例 8 の単結晶の観察結果を示す図である。

【0096】

図 3 ~ 図 5 によれば、いずれの結晶も透明な単結晶であった。なお、図示しないが、他の実施例においても同様に透明な単結晶が得られた。

【0097】

次に、実施例および比較例の透過スペクトルおよび酸素拡散係数から欠陥の有無について説明する。

【0098】

図 6 は、実施例 1 および比較例 5 の単結晶の透過スペクトルを示す図である。

図 7 は、比較例 10 の単結晶の透過スペクトルを示す図である。

【0099】

図 6 によれば、実施例 1 の単結晶の透過スペクトルは、波長 300 ~ 500 nm に吸収を示した。一方、比較例 5 の単結晶の透過スペクトルは、波長 300 ~ 500 nm に吸収を示さなかった。図示しないが、実施例 2 ~ 4 の単結晶の透過スペクトルも、実施例 1 のそれと同様に、波長 300 ~ 500 nm に吸収を示した。

【0100】

図 7 によれば、比較例 10 の単結晶の透過スペクトルは、波長 300 ~ 500 nm に吸収を示さなかった。図示しないが、実施例 8、9、11 および 12 の単結晶は、わずかながら波長 300 ~ 500 nm に吸収を示すことを確認した。

【0101】

以上の図 6 および図 7 から、本発明の単結晶は、不活性ガス中の酸素含有量が、0 体積 % 以上 1 . 5 体積 % 以下の範囲を満たす雰囲気中で育成することにより、欠陥を有することが分かった。

【0102】

次に、実施例および比較例で得られた単結晶の組成の結果を表 2 および表 3 に示す。なお、XRF による組成分析では、陽イオン（カチオン）を重量比（wt %）で検出した。本明細書では、陽イオンの総数を 9 とし、モル比を求めた。酸素については、得られた陽イオンの総量に相当するだけの酸素があるもの、すなわち、電荷の中性が保持されるだけ酸素があるものとして計算した。

【0103】

10

20

30

【 表 2 】

	種類	雰囲気		ルツボ	設計組成				実際の組成				
		N ₂ vol%	O ₂ vol%		Ca	Ta	Al/Ga	Si	Ca	Ta	Al/Ga	Si	O*
実施例 1	CTGS	98.7	1.3	Ir製	3	1	3	2	3.1758	1.0115	2.7982	2.0145	13.9308
比較例 5		大気中 (18≧O ₂ vol%)		Pt製	3	1	3	2	3.1508	1.0119	2.8332	2.0040	13.9383
実施例 8	CTAS	98.8	1.2	Pt製	3	1	3	2	3.0501	0.9815	2.9049	2.0636	13.9884
比較例 10		大気中 (18≧O ₂ vol%)		Pt製	3	1	3	2	2.94	1.01	3.01	2.04	14.06
実施例 11		100	0	Ir製	3	1	3	2	3.0615	0.9710	2.9330	2.0345	13.9575

表2：実施例および比較例1、5、8、10、11の結晶の組成分析(XRF)の一覧
*) 酸素量は、Ca、Ta、Al/Ga、Siに基づいて電荷の中性を満たすよう算出されている

【表 3】

	種類	雰囲気		ルツボ	モル比					
		N ₂ vol%	O ₂ vol%		Ca/Ta	Ga/Ta	Si/Ta	Ca/Si	Ta/Si	Al/Si
実施例 1	CTGS	98.7	1.3	Ir 製	3.139	2.766	1.991	-	-	-
比較例 5		大気中 (18 ≧ O ₂ vol%)		Pt 製	3.113	2.799	1.980	-	-	-
実施例 8	CTAS	98.8	1.2	Pt 製	-	-	-	1.478	0.478	1.407
比較例 10		大気中 (18 ≧ O ₂ vol%)		Pt 製	-	-	-	1.441	0.495	1.475
実施例 11		100	0	Ir 製	-	-	-	1.504	0.477	1.441

表 3：実施例および比較例 1、5、8、10、11 の結晶における各元素のモル比の一覧

10

20

30

40

50

【0105】

表2によれば、CTGS単結晶については、Gaが、化学量論組成に対して不足しており、CaおよびSiは、化学量論組成に対して過剰であることが分かった。表2によれば、CTAS単結晶については、AlおよびTaが、化学量論組成に対して不足しており、Caは、化学量論組成に対して過剰であることが分かった。

【0106】

詳細には、表2によれば、本発明の単結晶は、一般式 $Ca_p Ta_q M_r Si_s O_t$ で表され、ここで、M元素がGaであり、パラメータp、q、r、sおよびtは、 $p + q + r + s = 9$ であり、かつ、

$$3.15 < p \leq 3.25$$

$$0.98 \leq q \leq 1.02$$

$$2.5 \leq r \leq 2.83$$

$$2.004 < s \leq 2.05$$

$$13.9 \leq t \leq 14.1$$

を満たすことを確認した。

10

【0107】

さらに、パラメータp、q、r、sおよびtは、

$$3.17 \leq p \leq 3.18$$

$$0.99 \leq q \leq 1.015$$

$$2.5 \leq r \leq 2.8$$

$$2.01 \leq s \leq 2.02$$

$$13.9 \leq t \leq 14.1$$

を満たすことを確認した。

20

【0108】

本発明の単結晶は、一般式 $Ca_p Ta_q M_r Si_s O_t$ で表され、ここで、M元素がAlであり、パラメータp、q、r、sおよびtは、 $p + q + r + s = 9$ であり、かつ、

$$2.94 < p \leq 3.25$$

$$0.95 \leq q < 1.01$$

$$2.8 \leq r < 3.01$$

$$2 < s \leq 2.1$$

$$13.9 \leq t \leq 14.1$$

を満たすことを確認した。

30

【0109】

さらに、パラメータp、q、r、sおよびtは、

$$3 < p \leq 3.1$$

$$0.97 \leq q \leq 0.99$$

$$2.9 \leq r \leq 2.95$$

$$2.03 \leq s \leq 2.07$$

$$13.9 \leq t \leq 14.1$$

を満たすことを確認した。

40

【0110】

また表3によれば、MがGaである場合には、Taに対するCaのモル比は、3.11より多く3.31以下であり、Taに対するMのモル比は、2.45以上2.79以下であり、Taに対するSiのモル比は、1.98より多く2.09以下であり、詳細には、Taに対するCaのモル比は、3.11より多く3.21以下であり、Taに対するMのモル比は、2.5以上2.79以下であり、Taに対するSiのモル比は、1.98より多く2.0以下であることを確認した。

【0111】

同様に、表3によれば、MがAlである場合には、Siに対するCaのモル比は、1.44より多く1.63以下であり、Siに対するTaのモル比は、0.45以上0.49

50

以下であり、Siに対するMのモル比は、1.33以上1.47以下であり、詳細には、Siに対するCaのモル比は、1.44より多く1.52以下であり、Siに対するTaのモル比は、0.46以上0.49以下であり、Siに対するMのモル比は、1.39以上1.45以下であることを確認した。

【0112】

図8は、実施例1の単結晶の ^{18}O 酸素拡散プロファイルを示す図である。

図9は、比較例5の単結晶の ^{18}O 酸素拡散プロファイルを示す図である

【0113】

図8および図9において、縦軸は、全酸素を1としたときの ^{18}O 濃度であり、100を掛けると百分率(%)となる。図8および図9の酸素拡散プロファイルから、 ^{18}O 濃度を、次式を用いて算出した。

$$C(x, t) [^{18}\text{O}] = I [^{18}\text{O}] / [I [^{16}\text{O}] + I [^{18}\text{O}]]$$

ここで、 $C(x, t) [^{18}\text{O}]$ は、各深さでの ^{18}O の濃度であり、 $I [^{18}\text{O}]$ および $I [^{16}\text{O}]$ は、強度である。図8および図9のプロファイルを、フィックの第2法則を表面濃度一定の境界条件で解いた。

$$((C(x, t) - C_0) / (C_s - C_0)) = \text{erfc}(x / 2\sqrt{(D_T t)})$$

ここで、 C_0 はバックグラウンド濃度であり、 C_s は、表面濃度であり、 x は深さであり、 t は拡散焼鈍時間である。この式から得られた酸素拡散係数は、それぞれ、 $6.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}$ (実施例1)および $7.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}$ (比較例5)であった。

【0114】

以上の図8および図9から、本発明の単結晶は、酸素欠陥が少なくなるよう制御されており、具体的には、本発明の単結晶の酸素拡散係数は、 $7.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 未満に制御されており、詳細には、 $5.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 以上 $6.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 以下を満たすことが分かった。

【0115】

以上の図6～図9および表2によれば、本発明の単結晶は、所望のカチオンおよび酸素が化学量論組成からずれた組成を有していることが確認された。

【0116】

次に、実施例および比較例の単結晶の電気抵抗率および圧電特性を説明する。

【0117】

図10は、実施例1および比較例5の単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。

図11は、実施例8、9、11および比較例10の単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。

【0118】

10

20

30

【表 4】

	種類	雰囲気		ルツボ	電気抵抗率 @400°C(Ωcm)	圧電定数 d ₁₁ @RT (pC/N)	電気機械結合定数 K ₁₂ @RT(%)
		N ₂ (vol%)	O ₂ (vol%)				
実施例1	CTGS	98.7	1.3	Ir製	1.6×10 ¹⁰	4.07	10.9
実施例2		100	0	Ir製	>1.0×10 ¹⁰	—	—
実施例3		100	0	Pt製	>1.0×10 ¹⁰	—	—
実施例4		98.7	1.2	Pt製	>1.0×10 ¹⁰	—	—
比較例5		大気中(18≧O ₂ vol%)		Pt製	6.1×10 ⁹	4.12	11.3
実施例8	CTAS	98.8	1.2	Pt製	6.5×10 ¹⁰	4.31	13.2
実施例9		100	0	Pt製	5.0×10 ¹⁰	4.52	14.1
比較例10		大気中(18≧O ₂ vol%)		Pt製	1.0×10 ¹⁰	3.63	11.3
実施例11		100	0	Ir製	7.0×10 ¹⁰	—	—
実施例12		98.7	1.3	Ir製	>1.0×10 ¹⁰	—	—

表4: 実施例および比較例1～5、8～12の結晶の電気抵抗率(@400°C)および圧電特性(@RT)の一覧

【0119】

図10によれば、実施例1の単結晶の電気抵抗率は、比較例5のそれよりも、測定した全温度範囲(300～800)において、高かった。図示しないが、実施例2～4の単結晶の電気抵抗率も、比較例5のそれよりも、全温度範囲において、高かった。

【0120】

10

20

30

40

50

図 11 によれば、実施例 8、9、11 の単結晶の電気抵抗率は、比較例 10 のそれよりも、測定した全温度範囲 (400 ~ 1000) において、高かった。図示しないが、実施例 12 の単結晶の電気抵抗率も、比較例 10 のそれよりも、全温度範囲において、高かった。

【0121】

表 4 によれば、本発明の実施例の単結晶は、高い圧電定数および電気機械結合定数を有しており、圧電材料であることが確認された。また、本発明の実施例の単結晶の 400 における電気抵抗率は、いずれも、 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えることが分かった。特に、M 元素が Al である CTAS 単結晶は、 $5.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $7.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲の電気抵抗率 (400) を有しており、M 元素が Ga である CTGS 単結晶に比べて、顕著に優れていることが分かった。

10

【0122】

図 10、図 11 および表 4 から、本発明の単結晶は、不活性ガス中の酸素含有量が、0 体積 % 以上 1.5 体積 % 以下の範囲を満たす雰囲気中で育成することにより、400 における電気抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える単結晶が得られ、圧電センサ用の圧電材料となることを確認した。特に、M 元素は、Al が好ましいことが確認された。

【0123】

次に、育成後の熱処理の効果について説明する。

【0124】

【表 5】

	種類	熱処理		熱処理前の電気抵抗率 @400°C (Ωcm)	熱処理後の電気抵抗率 @400°C (Ωcm)
		雰囲気	温度(°C)、時間(h)		
実施例6	CTGS	大気中	1200°C, 10h	1.6x10 ¹⁰	2.1x10 ¹⁰
実施例7		N ₂	1200°C, 10h	1.6x10 ¹⁰	2.3x10 ¹⁰

表5: 実施例6～7の結晶の熱処理前後の400°Cにおける電気抵抗率の一覧

10

20

30

40

【0125】

表5によれば、それぞれ、大気中およびN₂中で熱処理した実施例6および実施例7の単結晶の電気抵抗率(400)は、いずれも増大した。このことから、本発明の単結晶を大気中または不活性ガス中で熱処理することが好ましいことが分かった。特に、N₂ガス中で熱処理した実施例7の単結晶の電気抵抗率は、大気中で熱処理した実施例6の単結晶のそれに比べて大きかった。このことは、熱処理における雰囲気は、不活性ガスが好ましいことを示す。

【産業上の利用可能性】

50

【 0 1 2 6 】

本発明のC aとT aとM元素（Mは、A lまたはG aである）とS iとOとを含有する単結晶からなる圧電材料は、高温において高い電気抵抗率を有しており、高温での使用に有利である。特に、M元素がA lであるC T A S単結晶からなる圧電材料は、高温において極めて高い電気抵抗率を有しているため、燃焼圧センサに搭載される圧電センサに好適である。

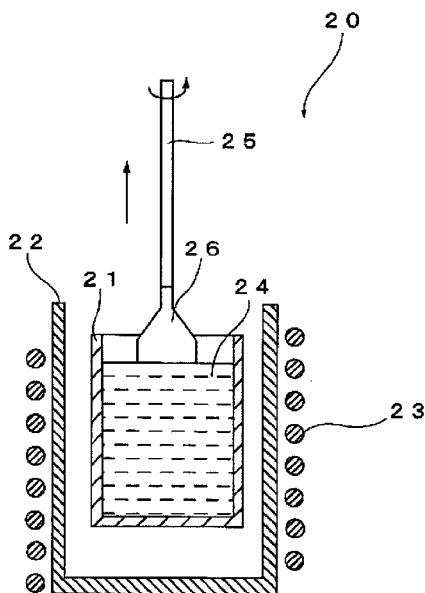
【 符号の説明 】

【 0 1 2 7 】

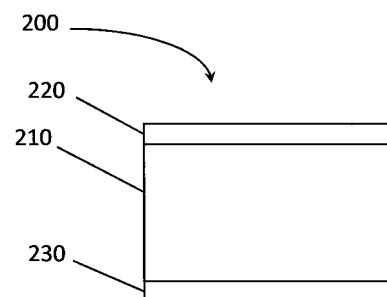
- 2 0 結晶引上げ炉
- 2 1 ルツボ
- 2 2 筒状容器
- 2 3 高周波コイル
- 2 4 融液
- 2 5 種結晶
- 2 6 育成結晶
- 2 0 0 圧電素子
- 2 1 0 単結晶
- 2 2 0、2 3 0 電極

10

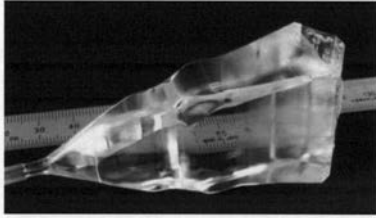
【 図 1 】



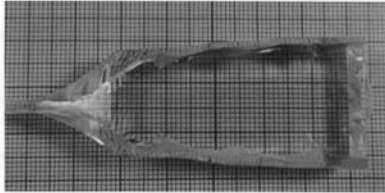
【 図 2 】



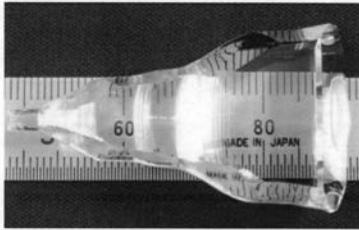
【 図 3 】



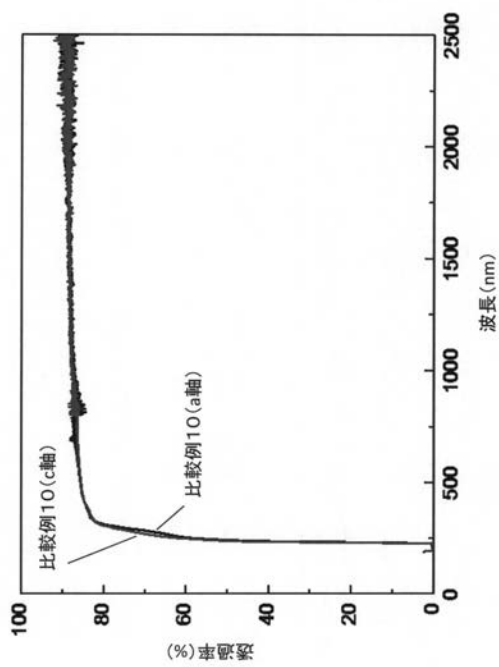
【 図 4 】



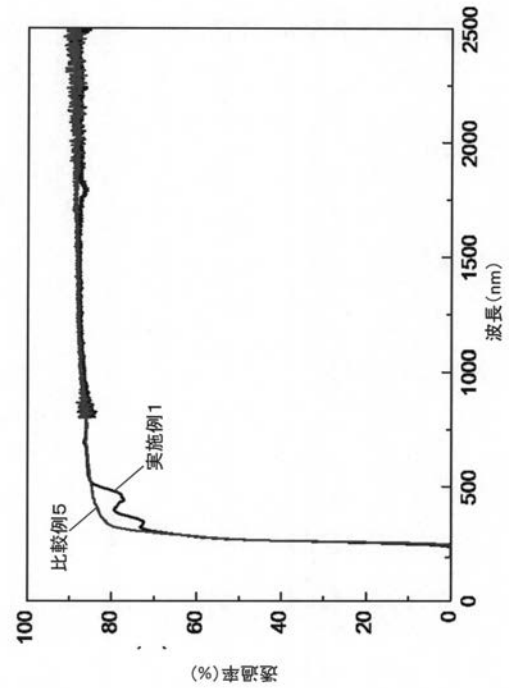
【 図 5 】



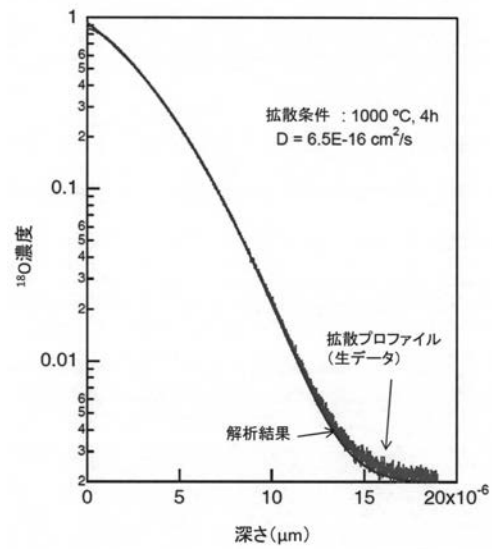
【 図 7 】



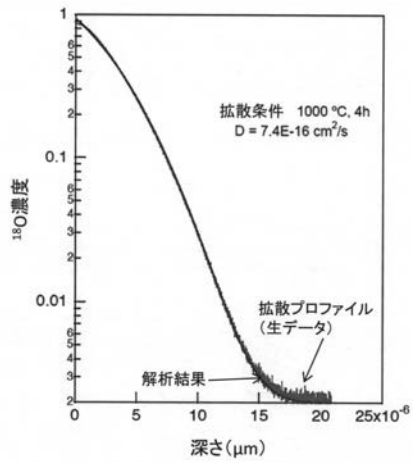
【 図 6 】



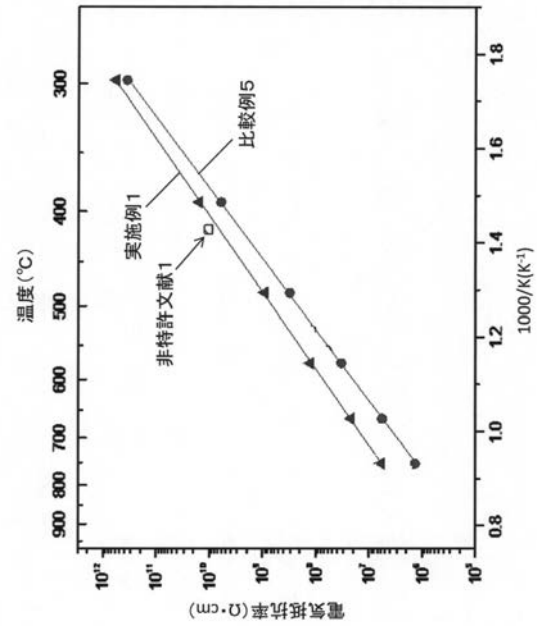
【 図 8 】



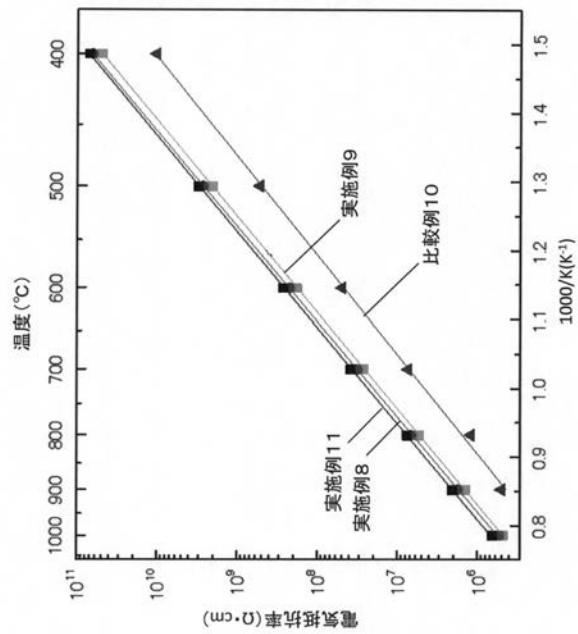
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 41/43 (2013.01)	H 0 1 L 41/43	
H 0 1 L 41/113 (2006.01)	H 0 1 L 41/113	

(72)発明者 ガルシア ビジョラ エンカルナシオン アントニア
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 坂口 勲
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 大橋 直樹
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BD15 BD16 CF10 EA07 EC08 EG02 FE02 FE11 HA11
PA03 PD01