

氏名	平野 均
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成10年1月14日
学位授与の根拠法規	学位授与規則第4条第2項
最終学歴	昭和34年3月 名古屋大学理学部物理学科 卒業
学位論文題名	大口径圧電単結晶の欠陥制御とデバイスへの応用 に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 山之内 和彦 東北大学教授 中村 僖良 東北大学教授 櫛 引 淳一 東北大学教授 福田 承生

## 論文内容要旨

高度情報社会の実現と進展は高機能性を備えた工業製品群と関連技術の有機的構造によって支えられている。本研究は、高機能化されたデバイスを主要部分に含むこれ等工業製品群が、より経済的に社会へ供給される事を最終目的とした材料技術の研究である。研究の具体的な主題を、要請条件が明確化されたデバイスへの応用に関わり、材料選択から供給の範囲に亘る圧電材料の欠陥制御とした。応用デバイスは圧電効果を利用した弾性波素子で、情報処理装置関連のカラーTV受像装置に使用する弾性表面波素子の中間周波数フィルターと、エネルギー関連の原子炉計装用高温音響センサーであり、材料は大口径圧電単結晶の $\text{LiTaO}_3$ と $\text{LiNbO}_3$ である。

欠陥制御の研究は、材料に対する要請条件、①機能を充足する特性の単結晶材料を、経済的供給の可能性を含めて選択し、②使用環境からの誘発欠陥に十分な耐性を持たせる手法を確立する事、③高機能結晶材料作製過程で誘発される欠陥の全体と④デバイス作製過程を含む加工過程で誘発される欠陥の全体を使用目的と対置させ、影響を与える欠陥を明確にし、その制御方法を確立する事として行った。そして、主たる研究開発視点を結晶の評価選択、結晶作製、結晶基板加工の実用技術の開発研究に置き、応用デバイスの設計・製作を容易にする材料技術として完成させた。本論文は、全6章より構成されており、第2章からの各章内容要旨は以下の通りである。

### 第2章 弾性表面波素子用大口径 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶基板の作製

本章は弾性表面波素子の量産応用を実現する目的で、材料の諸特性に関する評価・検討と最適材料の選定及びその材料基板の作製方法へ展開した研究を述べる。具体的デバイスをカラーTV中間周波数フィルターとし、最適な圧電材料の選定に、デバイスの量産応用面を含む要請の諸条件と圧電材料の諸特性を対比する比較最適化法を使用した。材料の諸特性には経済的供給可能性を含ませ、材料基板作製方法への展開と結びつけている。

複数個の候補をセラミックス、薄膜及び単結晶と幅広い圧電材料中から選択し、最終的には $\text{LiTaO}_3$ 単結晶のX-cut・Y112度伝搬基板を選定した。弾性表面波の電気機械結合係数と伝搬速度温度係数を評価主要項目とし、この特性に関する材料基板内及び基板間の均一性と安定性から水晶、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 等の単結晶材料を優先的に選択した。経済的供給条件を結晶作製法と結晶基板加工法の両面から大口径圧電単結晶基板作製の難易度で評価し、結晶の異方性を変数パラメーターにした電気機械結合係数と伝搬速度温度係数の数値計算による評価・検討から、最終的に $\text{LiTaO}_3$ 単結晶のX-cut・Y112度伝搬基板が伝搬速度温度係数 $-25\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下、電気機械結合係数0.8%以上でデバイス設計上最適であるとして選定した(図.1)。

以上の圧電材料選定後に、圧電特性の数値計算、均一性、安定性及び大口径圧電単結晶基板作製の確認実験をX-cut・Y112度伝搬基板について行った。その際、弾性体積波による雑音発生(BSR)レベルの評価から上記基板が極小値を示す事を見出した(図.2)。大口径単結晶基板作製については口径75mmの結晶作製と基板加工実験で可能性を確認した。結晶の異方性により、結晶作製の容易軸を含め各種特性が連動して大幅に変

化するが、 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶のX-cut・Y112度伝搬基板は異方性に対して特性の均一性、安定性を保持し弾性表面波素子のカラーTV中間周波数フィルターへの量産応用に最適な材料基板である事が確認できた。

### 第3章 大口径 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶の欠陥制御と弾性表面波素子への応用

本章は第2章で選定した大口径 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶のX-cut・Y112度伝搬基板を弾性表面波素子のカラーTV中間周波数フィルターへ量産応用する事を最終目的とした欠陥制御の開発研究結果を述べる。単結晶作製からデバイス作製に至る各過程で誘発される多くの不都合点(欠陥)は圧電特性、均一性、安定性、応用デバイス作製過程への整合性や量産性に関わる方位、形状・寸法精度等々多岐に亘っている。X-cut・Y112度伝搬基板を前章で述べた方法で作製し、基板上に試作した弾性表面波素子のカラーTV中間周波数フィルター特性を測定・評価して欠陥の同定と確認を行い、欠陥の極小化を基調に欠陥制御技術の開発研究を行った。

各過程で誘発され結晶特性、基板形状・寸法等に直接影響する欠陥の他に、内含されてデバイス作製過程やデバイス特性評価で顕在化する欠陥も研究の対象とした。各過程には大口径化を実現する種々の新手法を導入し、既存手法と混在した形で経済性を確保している。従って、結晶原料、間接部材及び装置等の直接的な影響の他に、従来手法と導入手法との整合性を含めて検討した。尚、基板加工過程は欠陥の誘発も制御も共に加工過程での各工程間相互作用が強いので基板加工方法を含め詳細を述べた。更に、単一分域化処理は結晶基板の特性を左右する重要な過程であり結晶作製及び基板加工過程とは独立した形で手法も含めた欠陥制御の検討を行った。

その結果、結晶作製では間接部材からのRh不純物等は欠陥として影響しないが組成変化はキュリー温度変化を介して伝搬速度変化を誘発する(図.3)、基板加工ではBSR対策の裏面粗度化が基板形状・寸法精度に大幅な影響を与え、基板面加工に於ける破碎層は各種の面欠陥を誘発し伝搬速度を変化させる(図.4)、単一分域化処理では単一分域化未了が伝搬速度・伝搬速度温度係数・電気機械結合係数を大幅に変化させ、この現象は弾性体積波にも存在する等々重要な欠陥を多数明らかにし、その欠陥を極小化する欠陥制御技術を開発した。

最後に、上記欠陥制御技術を導入した方法で大口径 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶X-cut・Y112度伝搬基板を作製し、その基板で弾性表面波素子のカラーTV中間周波数フィルターを量産試作した。試作したフィルターのデバイス特性及びその信頼性、安定性の評価は非常に優れた結果であった。

### 第4章 原子炉計装から見た $\text{LiNbO}_3$ 単結晶の欠陥制御

本章は、原子炉計装に使用する弾性波素子の音響検出素子応用に最適な圧電材料が $\text{LiNbO}_3$ 結晶である事を明かにし、結晶が高温・高放射線密度と言う厳しい使用環境から受ける影響、特に結晶中に誘起される欠陥についての研究結果を述べる。最初に比較最適化法を使用して $\text{LiNbO}_3$ 単結晶を高温で使用する音響検出素子用圧電材料として選定した上で、結晶を音響検出素子に使用する立場から原子炉計装に必要な背景、具体的な使用目的や使用場所との関係を明確にして圧電特性に関連した誘電特性・超音波特性、熱特性及び機械特性等を必要十分な温度範囲の高温まで測定し、高温環境との関係を含めて評価・検討しその適応性を確認した。

次に、原子炉内部を超音波で遠隔的に把握する具体的な応用デバイスを念頭に置き、圧電単結晶 $\text{LiNbO}_3$ を高温・高放射線密度中に長時間晒した実験結果を述べ(表.1)、この様な環境に晒された圧電材料については、結晶自身についても従来あまり検討されなかった欠陥によって結晶の特性変化、特に圧電特性と機械特性の大幅な変化が顕在化し、この様な使用環境に晒されたデバイスの特性安定維持が大きく損なわれる事を示す。更に、常温使用、高温使用及び高温・高放射線密度中使用の比較、使用環境を模擬した実験での熱中性子密度と衝突断面積、通常に作製した $\text{LiNbO}_3$ 単結晶中の同位元素 $^6\text{Li}$ の含有量等から、実験結果に現れた結晶特性の変化は結晶中の同位元素 $^6\text{Li}$ と熱中性子の核反応が誘発した欠陥による事を明らかにした。従って、この重要な欠陥を制御するには初期原料中に含まれる同位元素 $^6\text{Li}$ を不純物として認識し除去する事により可能になる事を示す。

### 第5章 $\text{LiNbO}_3$ 単結晶の欠陥制御と原子炉センサーへの応用

本章は従来の $^6\text{LiNbO}_3$ 結晶が高温・高放射線密度の使用環境で欠陥を誘発し、結晶中の同位元素 $^6\text{Li}$ が原因であると言う事から、出発原料中の同位元素 $^6\text{Li}$ 除去した新しい圧電結晶 $^7\text{LiNbO}_3$ を従来の結晶作製法で $^6\text{LiNbO}_3$ 結晶と同様に作製できた過程を述べ、高温・高放射線密度の環境で結晶内に欠陥を誘発する原因が熱中性子と同位元素 $^6\text{Li}$ の核反応である事及び欠陥制御した $^7\text{LiNbO}_3$ 結晶の有効性確認を原子炉内にて使用する圧電デバイスの音響検出素子を開発して行った事を述べる。

作製した $^7\text{LiNbO}_3$ 結晶が原子炉内の使用に対して十分な放射線耐性を持ち、結晶性・圧電性・誘電性・機械強度等の諸特性が従来の圧電結晶 $^6\text{LiNbO}_3$ と同等であることを確認するため、 $^7\text{LiNbO}_3$ 結晶について前述した諸特性を測定し従来結晶の特性と比較した。比較測定を両結晶に対して同じ試料作成・評価方法で行った

結果、 ${}^7\text{LiNbO}_3$ 結晶は高温に於ける諸特性を含めて従来の ${}^6\text{LiNbO}_3$ 結晶と同じである事が確認できた。その上で、 ${}^7\text{LiNbO}_3$ 結晶の熱中性子耐性確認とデバイス応用を兼ねて音響検出素子を作製し、高温・高放射線密度下でデバイス特性評価を行った結果を述べる。その際、 ${}^7\text{LiNbO}_3$ 結晶の有効性確認の障害防止とデバイス応用確保のために、電極材を含めた各種材料の使用環境下での耐性評価と選択を行って素子を作製した。実使用と同じ環境で新結晶 ${}^7\text{LiNbO}_3$ と従来結晶 ${}^6\text{LiNbO}_3$ の音響検出素子を必要時間作動させた結果、欠陥制御に基づく ${}^7\text{LiNbO}_3$ 結晶の有効性が確認され、応用デバイスの有用性も確立できた(表. 2)。

## 第6章 結論

本章では、以上の研究で得られた成果を要約する。冒頭に述べた立場から、「大口径圧電単結晶の欠陥制御とデバイスへの応用に関する研究」の題名で圧電単結晶の $\text{LiTaO}_3$ と $\text{LiNbO}_3$ を「工業製品群の中心デバイスを支える結晶材料」とする材料技術の開発研究を完成させた。これにより、弾性表面波素子のカラーTV中間周波数フィルターへの量産応用と、長期安定性、信頼性を持つ原子炉計装用の音響検出素子への応用を完成した。

本研究に於ける成果の主要な側面は、圧電特性の優れた結晶を利用して、デバイスへの応用に於ける要請条件に整合する形でデバイス設計、作製手法、結晶の探索、結晶の特性評価、結晶の実用作製技術、加工技術まで開発する一連の過程に関わって誘発される欠陥の制御手法を確立した事である。

具体的に、 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶作製に於いては大口徑75mm結晶の量産作製時に於ける不純物及び組成変化と弾性表面波素子特性の均一性、単結晶基板加工に於いては形状欠陥及び面質欠陥とデバイス特性の量産均一性と安定性、単一分域化処理に於ける完全性とデバイス特性変化を追求し誘発欠陥の制御技術を確立した。音響検出素子用の $\text{LiNbO}_3$ 単結晶に於いては高温・高放射線耐性を持つ圧電結晶として ${}^7\text{LiNbO}_3$ 単結晶を開発し、その特性を従来の ${}^6\text{LiNbO}_3$ 単結晶と比較検討し原子炉計装用圧電単結晶として最適化した。以上の欠陥制御技術の開発研究結果を実際の弾性表面波素子及び音響検出素子作製に適用し、量産応用面での評価と実使用環境面での評価をそれぞれのデバイスに於いて遂行した。その結果、本研究の有効性が経済的側面を含めて確認できた。

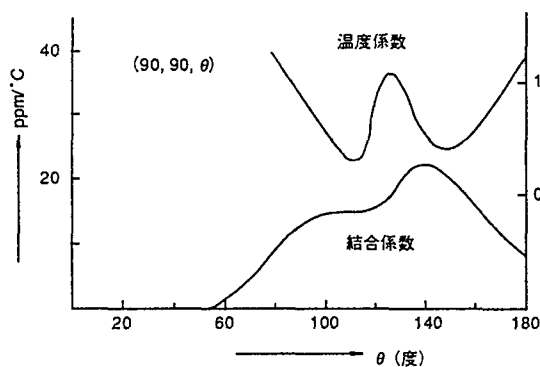


図. 1:  $\text{LiTaO}_3$ 単結晶X-cut基板に於けるY軸からの弾性表面波伝搬方向角度( $\theta$ )と伝搬速度温度係数(ppm/ $^{\circ}\text{C}$ )及び電気機械結合係数(%)

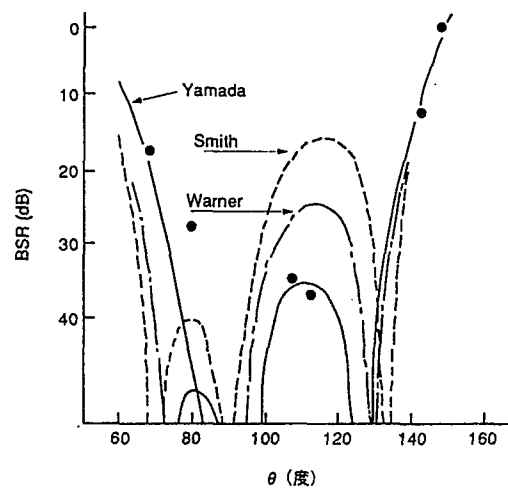


図. 2:  $\text{LiTaO}_3$ 単結晶X-cut基板に於けるY軸からの弾性表面波伝搬方向角度( $\theta$ )と弾性体積波による雑音(BSR)レベル



## 審査結果の要旨

圧電単結晶は近年の高度情報通信技術分野との関連において、通信用弾性波デバイスを実現するための基礎材料として注目されている。工業製品として実用化するためには、結晶中の欠陥の制御、量産化のための大口径化、均一性など種々の問題を解決しなければならない。本論文は、圧電性の大きな単結晶材料として注目されている  $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$  単結晶を取り上げ、弾性表面波素子及び音響検出素子材料としての実用化を図ることを目的として行った研究を纏めたもので、全編6章からなる。

第1章は緒論である。

第2章では、弾性表面波素子の量産化に適した大口径圧電  $\text{LiTaO}_3$  単結晶の育成と素子基板の作製について述べている。育成炉の温度勾配、結晶の育成界面の形状などを検討し、大口径の単結晶を育成すると共に、弾性表面波素子基板として、温度特性とスプリアス特性に優れた大口径X-Cut-Y112°伝搬基板用単結晶の育成に成功した。

第3章では、弾性表面波素子の量産化に適合するように作製された大口径  $\text{LiTaO}_3$  単結晶基板の欠陥制御について述べている。大口径用の坩堝から導入されるR hやその他の不純物は、弾性表面波の伝搬特性にほとんど影響を与えないこと、また、基板加工で生ずる欠陥として、大口径であることによる反りと表面凹凸が挙げられ、その解決法として、切断速度と研磨砥粒の粒径が重要であることを明らかにした。更に、単一分極の一様性について検討し最適分極法を確立した。これらは実用上有用な成果である。

第4章では、 $\text{LiNbO}_3$  が高温下の使用に耐えることから、高速増殖原子炉の冷却に用いられているNa中に発生するバブル音を検出する音響素子材料として用いた場合の素子特性の問題点と改善法について述べている。すなわち、高密度の熱中性子の存在下での素子特性を検討し、天然の原料である ${}^7\text{Li}(90\%) \cdot {}^6\text{Li}(10\%)$ で育成した $\text{LiNbO}_3$ は熱中性子の影響を受けて、使用不能となることを見出すと共に、 ${}^7\text{Li}$ がほぼ100%の原料を用いることにより、十分使用に耐える音響検出素子が得られることを実験的に明らかにしている。

第5章では、所定の欠陥を制御した $\text{LiNbO}_3$ 単結晶を育成し、原子炉内センサーとしての最適カット面を検討すると共に、温度特性、機械的強度などを実験により明らかにし、十分実用に耐える音響検出素子を得た。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、大口径の $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 単結晶を育成し、弾性表面波素子及び高温・熱中性子中での音響素子としての応用について研究したものであり、電子通信工学及び結晶工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。