

(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
2022年1月6日(06.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/004068 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 33/00 (2006.01) H01L 41/29 (2013.01)
H01L 41/09 (2006.01) H01L 41/319 (2013.01)
H01L 41/113 (2006.01) H01L 41/39 (2013.01)
H01L 41/187 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010500

(22) 国際出願日: 2021年3月16日(16.03.2021)

(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 2020-112459 2020年6月30日(30.06.2020) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 黒田 稔 顕 (KURODA Toshiaki); 〒3191418 茨城県日立市砂沢町880番地 株式会社サイオクス内 Ibaraki (JP). 柴田 憲治 (SHIBATA Kenji); 〒3191418 茨城県

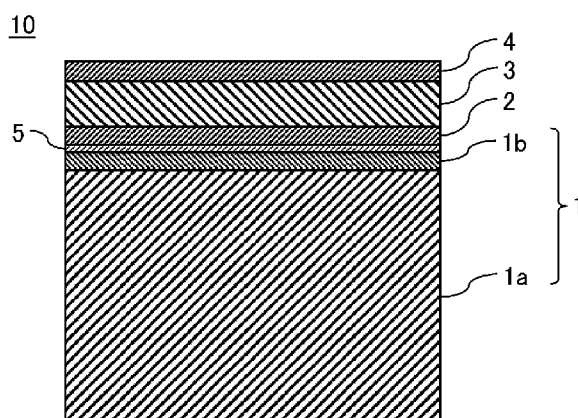
日立市砂沢町880番地 株式会社サイオクス内 Ibaraki (JP). 渡辺 和俊 (WATANABE Kazutoshi); 〒3191418 茨城県日立市砂沢町880番地 株式会社サイオクス内 Ibaraki (JP). 木村 健司 (KIMURA Takeshi); 〒3191418 茨城県日立市砂沢町880番地 株式会社サイオクス内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 福岡 昌浩, 外 (FUKUOKA Masahiro et al.); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目6番1号 21東和ビル3階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: PIEZOELECTRIC LAMINATE, PIEZOELECTRIC ELEMENT, AND METHOD FOR MANUFACTURING PIEZOELECTRIC LAMINATE

(54) 発明の名称: 圧電積層体、圧電素子および圧電積層体の製造方法



(57) Abstract: This piezoelectric laminate comprises: a substrate; an oxide film formed on the substrate and containing zinc and oxygen as main elements; an electrode film formed on the oxide film; and a piezoelectric film, which is an alkaline niobium oxide film having a perovskite structure, formed on the electrode film and containing potassium, sodium, niobium, and oxygen.

(57) 要約: 基板と、基板上に製膜され、亜鉛および酸素を主要元素とする酸化膜と、酸化膜上に製膜される電極膜と、電極膜上に製膜され、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含み、ペロブスカイト構造を有するアルカリニオブ酸化膜である圧電膜と、を備える。



WO 2022/004068 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：圧電積層体、圧電素子および圧電積層体の製造方法
技術分野

[0001] 本開示は、圧電積層体、圧電素子および圧電積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 圧電体は、センサ、アクチュエータ等の機能性電子部品に広く利用されている。圧電体の材料としては、鉛系材料、特に、組成式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ で表される PZT 系の強誘電体が広く用いられている。PZT 系の圧電体は鉛を含有しているため、人体への影響の懸念等から好ましくない。そこで、鉛非含有の圧電体として、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含む圧電体が提案されており、このような圧電体を用いて製膜された圧電膜を有する積層体が提案されている（例えば特許文献 1，2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2007-184513 号公報

特許文献2：特開 2008-159807 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述の特許技術では、圧電膜の厚さ方向に電界を印加した際、厚さ方向の一方に向かって電界を印加した場合よりも厚さ方向の他方に向かって電界を印加した場合の方が、絶縁破壊が起こりやすいことが判明した。すなわち、圧電膜の耐圧が印加する電界の向きに応じて異なる場合があることが判明した。このことは、発明者の鋭意研究によって初めて明らかとなった新規課題である。

[0005] また、上述の特許技術では、圧電膜の誘電率を低くしようとして圧電膜の製膜温度を低くすると、圧電膜の結晶配向性が低下するという課題もあった。

[0006] 本開示は、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含む圧電膜の性能をさらに向上させることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様によれば、
基板と、
前記基板上に製膜され、亜鉛および酸素を主要元素とする酸化膜と、
前記酸化膜上に製膜される電極膜と、
前記電極膜上に製膜され、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含み、ペロブスカイト構造を有するアルカリニオブ酸化膜である圧電膜と、を備える圧電積層体およびその関連技術が提供される。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含む圧電膜の性能をさらに向上させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本開示の一態様にかかる圧電積層体の断面構造の一例を示す図である。
[図2]本開示の一態様にかかる圧電積層体の断面構造の変形例を示す図である。
。
[図3]本開示の一態様にかかる圧電デバイスモジュールの概略構成の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] <発明者が得た知見>

基板と、基板上に製膜された下部電極膜と、下部電極膜上に製膜され、カリウム (K)、ナトリウム (Na)、ニオブ (Nb)、及び酸素 (O) を含む圧電膜 (KNN膜) と、KNN膜上に製膜された上部電極膜と、を有する積層体において、基板と下部電極膜との間にこれらを互いに密着させる密着膜としてチタン (Ti) を含む膜 (例えば、Ti膜) が設けられることが一般的である。このような密着膜が設けられた積層体を用いて作製した圧電素

子（圧電デバイスモジュール）では、負電圧印加時に比べて、正電圧印加時に絶縁破壊が起こりやすいことが判明した。ここで、本明細書における負電圧印加とは、上部電極膜側をマイナス、下部電極膜側をアースにして、上部電極膜と下部電極膜との間にKNN膜の厚さ方向の上向き（下部電極膜から上部電極膜に向かう向き）の電界が生じるように、上部電極膜に対して負電圧を印加することを意味する。また、本明細書における正電圧印加とは、上部電極膜側をプラス、下部電極膜側をアースにして、上部電極膜と下部電極膜との間にKNN膜の厚さ方向の下向き（上部電極膜から下部電極膜に向かう向き）の電界が生じるように、上部電極膜に対して正電圧を印加することを意味する。

[0011] 発明者は、上記課題について鋭意研究を行った。その結果、密着膜中のTiが下部電極膜を通過してKNN膜まで拡散することがあり、このことが、正電圧印加時において絶縁破壊を引き起こす要因ではないか、との知見を得た。というのも、Tiは例えばKNN製膜時の温度環境で下部電極膜の上面（KNN膜と接する側の面）まで拡散で容易に広がる。このため、密着膜としてTiを含む膜が設けられていると、密着膜中のTiが圧電膜まで拡散して圧電膜中の酸素と結合して（圧電膜中の酸素を捕獲し）、 TiO_x となる。これにより、圧電膜中、特に圧電膜と下部電極膜との間の界面近傍に酸素欠陥（酸素欠損、酸素空孔（Oxygen Vacancy））が生じてしまう。このような圧電膜を有する圧電素子（圧電デバイスモジュール）において、正電圧が印加されると、圧電膜中の酸素欠陥が、下部電極膜側に向かって圧電膜中を移動し、これにより、絶縁破壊が起こってしまう。

[0012] また、上記密着膜としてTi膜が設けられた積層体において、圧電膜の誘電率をより低くするために、圧電膜の製膜温度をより低くすることが試みられている。しかしながら、圧電膜の製膜温度を低くすると圧電膜の結晶の配向性が低下するという課題もあった。このため、密着膜としてTi膜が設けられた場合、圧電膜の配向性の低下を回避するためには、圧電膜を高温（例えば500℃超）で製膜する必要がある、その結果、圧電膜の誘電率を充分

に低くすることができなかった。すなわち、低誘電率と高配向性とを兼ね備える圧電積層体が得られなかった。

[0013] 本開示は、発明者等が得た上述の知見や課題に基づいてなされたものである。

[0014] <本開示の一態様>

以下、本開示の一態様について図面を参照しながら説明する。

[0015] (1) 圧電積層体の構成

図1に示すように、本実施形態にかかる圧電膜を有する積層体（積層基板）10（以下、圧電積層体10とも称する）は、基板1と、基板1上に製膜された酸化膜5と、酸化膜5上に製膜された下部電極膜2と、下部電極膜2上に製膜された圧電膜（圧電薄膜）3と、圧電膜3上に製膜された上部電極膜4と、を備えている。

[0016] 基板1としては、熱酸化膜またはCVD（Chemical Vapor Deposition）酸化膜等の表面酸化膜（SiO₂膜）1bが形成された単結晶シリコン（Si）基板1a、すなわち、表面酸化膜を有するSi基板を好適に用いることができる。また、基板1としては、図2に示すように、その表面にSiO₂以外の絶縁性材料により形成された絶縁膜1dを有するSi基板1aを用いることもできる。また、基板1としては、表面にSi（100）面またはSi（111）面等が露出したSi基板1a、すなわち、表面酸化膜1bまたは絶縁膜1dを有さないSi基板を用いることもできる。また、基板1としては、SOI（Silicon On Insulator）基板、石英ガラス（SiO₂）基板、ガリウム砒素（GaAs）基板、サファイア（Al₂O₃）基板、ステンレス（SU）等の金属材料により形成された金属基板を用いることもできる。単結晶Si基板1aの厚さは例えば300μm以上1000μm以下、表面酸化膜1bの厚さは例えば1nm以上4000nm以下とすることができる。

[0017] 酸化膜5は、亜鉛および酸素を主要元素とする膜である。酸化膜5は、例えば酸化亜鉛を用いて製膜することができる。酸化膜5は、多結晶膜または単結晶膜となる（以下、酸化膜5をZnO膜5とも称する）。ZnO膜5を

構成するZnおよびOの組成比は $Zn : O = 1 : 1$ の関係を満たすことが好ましいが、これに限定されるものではなく、多少のばらつきがあってもよい。ZnO膜5を構成する結晶は、その(0001)面が基板1の主面に対して平行である結晶((0001)面が基板1の主面に対して $\pm 5^\circ$ 以内の角度で傾斜している結晶を含む)が多いこと、すなわち、(0001)面方位に優先配向していることが好ましい。ZnO膜5を構成する結晶が(0001)面方位に優先配向しているとは、X線回折(XRD)測定により得られたX線回折パターンにおいて(0002)面方位に配向する結晶に起因する回折ピークが最も高い状態にあることを意味する。すなわち、ZnO膜5の表面(下部電極膜2の下地となる面)は、主にZnO(0001)面により構成されていることが好ましい。なお、ZnO膜5は、スパッタリング法、蒸着法等を用いて製膜することができる。ZnO膜5は、基板1と後述の下部電極膜2との間の密着性を高める密着膜として機能する。

[0018] ZnO膜5の厚さは、例えば1nm以上、好ましくは2nm以上とすることができる。ZnO膜5の厚さが例えば1nm以上であることで、ZnO膜5を、上述の密着膜として確実に機能させることが可能となり、2nm以上であることで、ZnO膜5を上述の密着膜としてより確実に機能させることが可能となる。また、後述のKNN膜3の配向性を確実に高めることも可能となる。ZnO膜5の厚さの上限は特に限定されないが、圧電積層体10の生産性の低下を抑制する観点から、ZnO膜5の厚さは例えば50nm以下、好ましくは20nm以下、より好ましくは10nm以下とすることができる。

[0019] 下部電極膜2は、例えば、白金(Pt)を用いて製膜することができる。下部電極膜2は、多結晶膜または単結晶膜(以下、これらをPt膜とも称する)となる。Pt膜を構成する結晶は、その(111)面が基板1の主面に対して平行である結晶((111)面が基板1の主面に対して $\pm 5^\circ$ 以内の角度で傾斜している結晶を含む)が多いこと、すなわち、Pt膜を構成する結晶は(111)面方位に優先配向していることが好ましい。Pt膜を構成

する結晶が(111)面方位に優先配向しているとは、XRD測定により得られたX線回折パターンにおいて(111)面方位に配向する結晶に起因する回折ピークが最も高い状態にあることを意味する。すなわち、下部電極膜2の表面(圧電膜3の下地となる面)は、主にPt(111)面により構成されていることが好ましい。下部電極膜2は、スパッタリング法、蒸着法等を用いて製膜することができる。例えば、表面が主にZnO(0001)面により構成されているZnO膜5上に下部電極膜2(Pt膜)を直接製膜することで、表面が主にPt(111)面により構成される下部電極膜2を容易に得ることができる。下部電極膜2は、Pt以外に、金(Au)、ルテニウム(Ru)、またはイリジウム(Ir)等の各種金属、これらを主成分とする合金を用いて製膜することもできる。下部電極膜2の厚さは例えば100nm以上400nm以下とすることができる。

[0020] 圧電膜3は、例えば、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、ニオブ(Nb)、および酸素(O)を含むアルカリニオブ酸化膜である。圧電膜3は、ニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)を用いて製膜することができる。圧電膜3は、KNNの多結晶膜(以下、KNN膜3とも称する)となる。KNNの結晶構造はペロブスカイト構造となる、すなわち、KNN膜3はペロブスカイト構造を有する。KNN膜3は、スパッタリング法、PLD(Pulsed Laser Deposition)法、ゾルゲル法等の手法を用いて製膜することができる。KNN膜3の厚さは例えば0.5 μ m以上5 μ m以下とすることができる。

[0021] KNN膜3を構成する結晶は、基板1(基板1が例えば表面酸化膜1bまたは絶縁膜1d等を有するSi基板1aである場合はSi基板1a)の主面に対して(001)面方位に優先配向していることが好ましい。すなわち、KNN膜3の表面(上部電極膜4の下地となる面)は、主にKNN(001)面により構成されていることが好ましい。例えば、表面が主にPt(111)面により構成されているPt膜(下部電極膜2)上にKNN膜3を直接製膜することにより、表面が主にKNN(001)面により構成されたKNN

N膜3を容易に得ることができる。

[0022] 本明細書において、KNN膜3を構成する結晶が(001)面方位に配向しているとは、KNN膜3を構成する結晶の(001)面が基板1の主面に対して平行であることを意味する。なお、KNN膜3を構成する結晶の(001)面が基板1の主面に対して平行であるとは、(001)面が基板1の主面に対して完全に平行である場合の他、(001)面が基板1の主面に対して±5°以内、好ましくは±3°以内で傾斜する場合も含むものとする。また、KNN膜3を構成する結晶が(001)面方位に優先配向しているとは、(001)面が基板1の主面に対して平行である結晶が多いことを意味する。例えば、KNN膜3を構成する結晶群のうち80%以上の結晶が基板1の主面に対して(001)面方位に配向していることが好ましい。すなわち、KNN膜3を構成する結晶の(001)面方位への配向率(以下、「KNN膜3の配向率」とも称する)が例えば80%以上であることが好ましく、例えば90%以上であることがより好ましい。なお、本明細書における「配向率」は、KNN膜3に対してX線回折(XRD)測定により得られたX線回折パターン(2θ/θ)のピーク強度に基づいて、下記(数1)により算出した値である。

(数1)

配向率(%) = { (001)面の回折ピーク強度 / ((001)面の回折ピーク強度 + (110)面の回折ピーク強度) } × 100

[0023] 上記(数1)および本明細書における「(001)面の回折ピーク」とは、KNN膜3に対してXRD測定により得られるX線回折パターンにおいて、KNN膜3を構成する結晶のうち(001)面方位に配向する結晶(すなわち、(001)面が基板1の主面に対して平行である結晶)に起因する回折ピークであり、2θが20°以上23°以下の範囲内に現れるピークである。また、上記(数1)および本明細書における「(110)面の回折ピーク」とは、KNN膜3に対してXRD測定により得られるX線回折パターンにおいて、KNN膜3を構成する結晶のうち(110)面方位に配向する結

晶（すなわち、(110)面が基板1の主面に対して平行である結晶）に起因する回折ピークであり、 2θ が 30° 以上 33° 以下の範囲内に現れるピークである。

[0024] KNN膜3を構成する結晶群のうち半数以上の結晶が柱状構造を有していることが好ましい。KNN膜3を構成する結晶同士の境界、すなわちKNN膜3に存在する結晶粒界は、KNN膜3の厚さ方向に貫いていることが好ましい。例えば、KNN膜3では、その厚さ方向に貫く結晶粒界が、KNN膜3の厚さ方向に貫いていない結晶粒界よりも多いことが好ましい。

[0025] KNN膜3は、銅(Cu)、マンガン(Mn)、リチウム(Li)、タンタル(Ta)、アンチモン(Sb)等のK、Na、Nb、O以外の元素を、例えば5at%以下（上述の元素を複数種添加する場合は合計濃度が5at%以下）の範囲内で含んでいてもよい。

[0026] 上部電極膜4は、例えば、Pt、Au、アルミニウム(Al)、Cu等の各種金属またはこれらの合金を用いて製膜することができる。上部電極膜4は、スパッタリング法、蒸着法、メッキ法、金属ペースト法等の手法を用いて製膜することができる。上部電極膜4は、下部電極膜2のようにKNN膜3の結晶構造に大きな影響を与えるものではない。そのため、上部電極膜4の材料、結晶構造、製膜手法は特に限定されない。なお、KNN膜3と上部電極膜4との間には、これらの密着性を高めるため、例えば、チタン(Ti)、Ta、酸化チタン(TiO_2)、ニッケル(Ni)、ルテニウム酸化物(RuO_2)、イリジウム酸化物(IrO_2)等を主成分とする密着層が設けられていてもよい。上部電極膜4の厚さは例えば100nm以上5000nm以下、密着層を設ける場合には密着層の厚さは例えば1nm以上200nm以下とすることができる。

[0027] 上述のように、圧電積層体10では、基板1と下部電極膜2との間に、これらの間の密着性を高める密着膜（以下、単に「密着膜」とも称する）として、Tiを含む膜（例えばTi膜）ではなく、ZnO膜5が設けられている。酸化亜鉛(ZnO)はTi元素に比べて拡散しにくく、下部電極膜2を通

過してKNN膜3まで拡散することは殆どないことから、密着膜として例えばTi膜を設けた場合に生じる上記課題は生じない。また、Zn元素はTi元素に比べて不活性であることから、たとえKNN膜3まで拡散したとしても、KNN膜3中のO元素を捕獲しにくく、KNN膜3中に酸素欠陥を生じさせにくい。

[0028] また、ZnO膜5が設けられていることで、Ti膜が設けられた場合よりも、(001)面が基板1の主面に対して平行であるKNN結晶を多くすることが可能となる。すなわち、(001)面が基板1の主面に対して所定角度で傾斜しているKNN結晶を減らすことが可能となる。また、KNN結晶の(001)面が基板1の主面に対して所定角度で傾斜している場合であっても、その傾斜角度を小さくすることが可能となる。その結果、ZnO膜5が設けられている場合の方が、Ti膜が設けられている場合よりも、(001)面の回折ピークは半値幅が狭く鋭いピークとなり、(001)面の回折ピーク強度が高くなる。例えば、ZnO膜5が設けられていることで、(001)面の回折ピークの最大強度を1000cps以上1400cps以下、好ましくは1100cps以上1350cps以下とすることが可能となる。

[0029] これに対し、Ti膜が設けられた場合、ZnO膜5が設けられた場合よりも、(001)面が基板1の主面に対して所定角度で傾斜しているKNN結晶が多くなり、また、その傾斜角度も大きくなる。これらの結果、(001)面の回折ピークは半値幅が広いピークとなり、ピーク強度が低くなる。この場合、(001)面の回折ピークの最大強度は、例えば600cps~900cps程度となる。

[0030] また、ZnO膜5が設けられていることで、高い配向率と低い比誘電率とを兼ね備えたKNN膜3を得ることが可能となる。というのも、ZnO膜5が設けられていることで、KNN膜3の製膜温度を低くしても（例えば500℃以下としても）、KNN膜3は上述のような高い配向率を維持することが分かった。このことは、発明者等により初めて見出された新たな知見であ

る。このようにZnO膜5が設けられていることで、KNN膜3の配向性（配向率）を低下させることなくKNN膜3を低温で製膜することができることから、KNN膜3を低誘電率な膜とすることも可能となる。例えば、下部電極膜2を接地（ゼロ電位）として、上部電極膜4に対して-1Vから+1Vの電圧を3kHzの周波数の三角波で印加して測定した際のKNN膜3の比誘電率（ ϵ_r ）を、例えば、250以上300以下、好ましくは250以上300未満、より好ましくは250以上270以下とすることが可能となる。

[0031] これに対し、Ti膜が設けられた場合、KNN膜3の製膜温度を低くする（例えば500℃以下とする）と、KNN膜3の配向性が低下してしまう。このため、Ti膜が設けられた場合、KNN膜3の配向性の低下を防止するためにはKNN膜3を高温（例えば500℃超）で製膜する必要があり、その結果、KNN膜3の誘電率が高くなってしまう。この場合、KNN膜3の比誘電率は、例えば300～500程度となる。

[0032] このように、ZnO膜5が設けられていることで、上記課題を生じさせることなく、良好な配向性と低い誘電率とを兼ね備えたKNN膜3、例えば、(001)面の回折ピーク強度が高く、低誘電率なKNN膜3を得ることも可能となる。

[0033] (2) 圧電素子、圧電デバイスモジュールの構成

図3に、本開示におけるKNN膜3を有するデバイスモジュール30（以下、圧電デバイスモジュール30とも称する）の概略構成図を示す。圧電デバイスモジュール30は、上述の圧電積層体10を所定の形状に成形することで得られる素子（デバイス）20（KNN膜3を有する素子20、以下、圧電素子20とも称する）と、圧電素子20に接続される電圧印加部11aまたは電圧検出部11bと、を少なくとも備えている。電圧印加部11aは、下部電極膜2と上部電極膜4との間（電極間）に電圧を印加するための手段であり、電圧検出部11bは、下部電極膜2と上部電極膜4との間（電極間）に発生した電圧を検出するための手段である。電圧印加部11a、電圧

検出部 11b としては、公知の種々の手段を用いることができる。

[0034] 電圧印加部 11a を、圧電素子 20 の下部電極膜 2 と上部電極膜 4 との間に接続することで、圧電素子 20 をアクチュエータとして機能させることができる。電圧印加部 11a により下部電極膜 2 と上部電極膜 4 との間に電圧を印加することで、KNN 膜 3 を変形させることができる。この変形動作により、圧電素子 20 に接続された各種部材を作動させることができる。この場合、圧電素子 20 の用途としては、例えば、インクジェットプリンタ用のヘッド、スキャナー用の MEMS ミラー、超音波発生装置用の振動子等が挙げられる。

[0035] 電圧検出部 11b を、圧電素子 20 の下部電極膜 2 と上部電極膜 4 との間に接続することで、圧電素子 20 をセンサとして機能させることができる。KNN 膜 3 が何らかの物理量の変化に伴って変形すると、その変形によって下部電極膜 2 と上部電極膜 4 との間に電圧が発生する。この電圧を電圧検出部 11b によって検出することで、KNN 膜 3 に印加された物理量の大きさを測定することができる。この場合、圧電素子 20 の用途としては、例えば、角速度センサ、超音波センサ、圧力センサ、加速度センサ等が挙げられる。

[0036] 上述のように、圧電積層体 10 では、密着膜として Ti 膜ではなく、ZnO 膜 5 が設けられていることから、KNN 膜 3 中、特に KNN 膜 3 と下部電極膜 2 との間の界面近傍に存在する酸素欠陥が少ない。これにより、圧電積層体 10 を加工することにより得られる圧電素子 20 は、正電圧印加時においても絶縁破壊が起こりにくくなる。

[0037] (3) 圧電積層体、圧電素子、圧電デバイスモジュールの製造方法

上述の圧電積層体 10、圧電素子 20、および圧電デバイスモジュール 30 の製造方法について説明する。

[0038] まず、基板 1 を用意し、基板 1 のいずれかの主面上に、例えばスパッタリング法により ZnO 膜 5 を製膜する。例えば、酸化亜鉛からなるターゲット材を用い、アルゴン (Ar) ガスと酸素 (O₂) ガスとの混合ガスの雰囲気 (

以下、「Ar/O₂混合ガス雰囲気」とも称する)で、RFスパッタリング法によりZnO膜5を製膜する。

[0039] ZnO膜5を製膜する際の条件としては、下記の条件が例示される。ZnO膜5の製膜時間は、ZnO膜5の厚さに応じて適宜設定可能である。製膜速度は、例えば30秒で2.5nmの厚さのZnO膜が製膜される速度とすることができる。

温度(基板温度): 200℃以上、好ましくは300℃以上、より好ましくは500℃以上、さらに好ましくは700℃以下

放電パワー: 100W以上500W以下、好ましくは200W以上400W以下

雰囲気: Ar/O₂混合ガス雰囲気

O₂ガスに対するArガスの分圧(Arガス/O₂ガスの分圧比): 5/1~30/1、好ましくは7/1~20/1、より好ましくは10/1~15/1

雰囲気圧力: 0.1Pa以上0.5Pa以下、好ましくは0.2Pa以上0.4Pa以下

[0040] 上述の条件下、特に上述の温度条件下でZnO膜5を製膜することにより、ZnO膜5を構成する結晶を(0001)面方位に優先配向させることができる。すなわち、基板1を加熱した状態でZnO膜5を製膜することにより、配向性の高いZnO膜5を得ることが可能となる。また、ZnO膜5を、例えば300℃以上の温度条件下で製膜することにより、ZnO膜5の配向性をより高めることができる。また、ZnO膜5を、例えば500℃以上の温度条件下で製膜することにより、ZnO膜5の配向性をさらに高めることができる。

[0041] 上述のように、ZnO膜5の製膜温度が高温になるほど、ZnO膜5の配向性が高くなる傾向にある。しかしながら、ZnO膜5の製膜温度が700℃を超えても、ZnO膜5の配向性を高める効果は頭打ちとなる一方で、雰囲気中の温度を、ZnO膜5の製膜温度から後述のKNN膜3の製膜温度ま

で降下させるのに時間がかかり、その結果、圧電積層体10の生産性が低下する場合がある。このため、ZnO膜5の製膜温度は700℃以下であることが好ましい。

[0042] 続いて、予め結晶を(0001)面方位に優先配向させたZnO膜5上に、例えばスパッタリング法により下部電極膜2(例えばPt膜)を製膜する。

[0043] 下部電極膜2を製膜する際の条件としては、下記の条件が例示される。

温度(基板温度): 200℃以上、好ましくは300℃以上、より好ましくは500℃以上、さらに好ましくは700℃以下

放電パワー: 1000W以上1500W以下、好ましくは1100W以上1300W以下

雰囲気: Arガス雰囲気

雰囲気圧力: 0.1Pa以上0.5Pa以下、好ましくは0.2Pa以上0.4Pa以下

製膜時間: 3分以上10分以下、好ましくは4分以上8分以下、より好ましくは5分以上6分以下

[0044] 上述の条件下、特に上述の温度条件下で下部電極膜2としてのPt膜を製膜することにより、Pt膜を構成する結晶を(111)面方位に優先配向させることができる。すなわち、基板1を加熱した状態でPt膜を製膜することにより、配向性の高いPt膜を得ることが可能となる。また、Pt膜を、例えば300℃以上の温度条件下で製膜することにより、Pt膜の配向性をより高めることができる。また、Pt膜を、例えば500℃以上の温度条件下で製膜することにより、Pt膜の配向性をさらに高めることができる。

[0045] 上述のように、Pt膜の製膜温度が高温になるほど、Pt膜の配向性が高くなる傾向にあるが、Pt膜の製膜温度が700℃を超えても、Pt膜の配向性を高める効果は頭打ちとなる一方で、雰囲気中の温度を、Pt膜の製膜温度から後述のKNN膜3の製膜温度まで降下させるのに時間がかかり、その結果、圧電積層体10の生産性が低下する場合がある。このため、Pt膜

の製膜温度は700℃以下であることが好ましい。

[0046] 続いて、予め結晶を(111)面方位に優先配向させたPt膜上に、例えばスパッタリング法によりKNN膜3を製膜する。KNN膜3の組成比は、例えばスパッタリング製膜時に用いるターゲット材の組成を制御することで調整可能である。ターゲット材は、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末等を混合させて焼成すること等により作製することができる。ターゲット材の組成は、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末等の混合比率を調整することで制御することができる。CuやMn等の元素を含むKNN膜3を製膜する場合は、上述の各粉末に加えてCu粉末（又はCuO粉末）や、Mn粉末（又はMnO粉末）等を所定の比率で混合したターゲット材を用いればよい。

[0047] KNN膜3を製膜する際の条件としては、下記の条件が例示される。なお、製膜時間は、KNN膜3の厚さに応じて適宜設定することができる。

放電パワー：2000W以上2400W以下、好ましくは2100W以上2300W以下

雰囲気：Arガス+酸素(O₂)ガス雰囲気

雰囲気圧力：0.2Pa以上0.5Pa以下、好ましくは0.2Pa以上0.4Pa以下

O₂ガスに対するArガスの分圧(Ar/O₂分圧比)：30/1~20/1、好ましくは27/1~22/1

製膜温度：430℃以上700℃以下

製膜速度：0.5μm/hr以上2μm/hr以下、好ましくは0.75μm/hr以上1.5μm/hr以下

[0048] 予め結晶を(111)面方位に優先配向させた下部電極膜2上に、上述の条件下でKNN膜3を製膜することにより、KNN膜3を構成する結晶を(001)面方位に優先配向させることが可能となる。このように、基板1を加熱した状態でZnO膜5および下部電極膜2を製膜することにより、すなわち、ZnO膜5および下部電極膜2を高温で製膜することにより、下部電

極膜 2 上に製膜する KNN 膜 3 の配向性を高めることが可能となる。これにより、KNN 膜 3 を構成する結晶のうち例えば 80% 以上の結晶を (001) 面方位に配向させることができる。すなわち、上述の配向率が例えば 80% 以上である KNN 膜 3 を得ることができる。

[0049] なお、ZnO 膜 5 および下部電極膜 2 の製膜温度がそれぞれ 200°C 以上であれば、下部電極膜 2 の製膜温度を ZnO 膜 5 の製膜温度よりも低くすることもできる。しかしながら、ZnO 膜 5 および下部電極膜 2 の配向性を高め、配向性の高い KNN 膜 3 を確実に得る観点から、ZnO 膜 5 および下部電極膜 2 の両方を高温で製膜する方が好ましい。

[0050] 例えば、ZnO 膜 5 および下部電極膜 2 を、それぞれ、300°C 以上の温度条件下で製膜することにより、KNN 膜 3 を構成する結晶のうち例えば 80% 以上の結晶を (001) 面方位に確実に配向させることが可能となる。すなわち、上述の配向率が例えば 80% 以上である KNN 膜 3 を確実に得ることができる。

[0051] また例えば、ZnO 膜 5 および下部電極膜 2 を、それぞれ、500°C 以上の温度条件下で製膜することにより、KNN 膜 3 を構成する結晶のうち例えば 85% 以上、好ましくは 90% 以上の結晶を (001) 面方位に配向させることができる。すなわち、上述の配向率が例えば 85% 以上、好ましくは 90% 以上である KNN 膜 3 を得ることができる。

[0052] なお、圧電素子 20 をアクチュエータとして機能させる場合は、KNN 膜 3 の製膜温度を、500°C 以上 700°C 以下とすることが好ましく、540°C 以上 700°C 以下とすることがより好ましい。これにより、正電圧印加時における KNN 膜 3 の耐圧を確実に高めることが可能となる。

[0053] 圧電素子 20 をセンサとして機能させる場合は、KNN 膜 3 の製膜温度を、430°C 以上 500°C 以下とすることが好ましく、440°C 以上 470°C 以下とすることがより好ましい。ZnO 膜 5 が設けられていることで、KNN 膜 3 の製膜温度をこのように低くしても、KNN 膜 3 を配向性が高い膜とすることが可能となる。また、KNN 膜 3 をこのような低温で製膜すること

により、KNN膜3を低誘電率な膜にすることが可能となる。すなわち、センサとして好適に用いることができる高配向率と低誘電率とを兼ね備えたKNN膜3を得ることが可能となる。

[0054] そして、KNN膜3上に、例えばスパッタリング法により上部電極膜4を製膜する。上部電極膜4を製膜する際の条件は、上述の下部電極膜2を製膜する際の条件と同様の条件とすることができる。

[0055] 上述の条件下で、基板1上に、ZnO膜5、下部電極膜2(Pt膜)、KNN膜3、および上部電極膜4を、この順に製膜することにより、図1に示すような圧電積層体10が得られる。

[0056] 得られた圧電積層体10をエッチング等により所定の形状に成形する(所定のパターンに微細加工を行う)。これにより、図3に示すような圧電素子20が得られ、圧電素子20に電圧印加部11aまたは電圧検出部11bを接続することで、圧電デバイスモジュール30が得られる。エッチング方法としては、例えば、反応性イオンエッチング等のドライエッチング法、所定のエッチング液を使用するウェットエッチング法を用いることができる。

[0057] 圧電積層体10をドライエッチングにより成形する場合、圧電積層体10(例えば上部電極膜4)上に、ドライエッチングに対するエッチングマスクとしてのフォトリソグラフィプロセス等により形成する。エッチングマスクとして、クロム(Cr)膜、ニッケル(Ni)膜、白金(Pt)膜、Ti膜等の貴金属膜(メタルマスク)をスパッタリング法により形成してもよい。そして、エッチングガスとしてハロゲン元素を含むガスを用いて圧電積層体10(上部電極膜4、KNN膜3等)に対してドライエッチングを行う。なお、ハロゲン元素には、塩素(Cl)、フッ素(F)等が含まれる。ハロゲン元素を含むガスとしては、BCl₃ガス、SiCl₄ガス、塩素(Cl₂)ガス、CF₄ガス、C₄F₈ガス等を用いることができる。

[0058] 圧電積層体10をウェットエッチングにより成形する場合、圧電積層体10(例えば上部電極膜4)上に、ウェットエッチングに対するエッチングマ

スクとしての酸化シリコン (SiO_x) 膜等を形成する。そして、例えばキレート剤のアルカリ水溶液を含みフッ酸を含まないエッチング液中に圧電積層体 10 を浸漬させ、圧電積層体 10 (上部電極膜 4、KNN 膜 3 等) に対してウェットエッチングを行う。なお、キレート剤のアルカリ水溶液を含みフッ酸を含まないエッチング液としては、キレート剤としてのエチレンジアミン四酢酸と、アンモニア水と、過酸化水素水とを混合したエッチング液を用いることができる。

[0059] (4) 効果

本態様によれば、以下に示す 1 つまたは複数の効果が得られる。

[0060] (a) 基板 1 と下部電極膜 2 とを互いに密着させる密着膜として、Ti を含む膜 (例えば Ti 膜) ではなく、ZnO 膜 5 が設けられていることで、Ti 膜が設けられた場合と同程度あるいはそれ以上の密着性を維持することができる。また、酸化亜鉛は、Ti 元素よりも拡散しにくいことから、密着膜が ZnO 膜 5 で構成されていることで、密着膜を Ti 膜で構成する場合よりも、KNN 膜 3 へ拡散する元素を減らすことができる。これにより、KNN 膜 3 中、特に KNN 膜 3 と下部電極膜 2 との間の界面近傍での酸素欠陥の発生を抑制できる。その結果、正電圧印加時における KNN 膜 3 の耐圧を高めることができ、正電圧印加時の絶縁性低下を回避できる。すなわち、上述の圧電積層体 10 を加工することにより得られる圧電素子 20 において、正電圧を印加した場合であっても、絶縁破壊が起こりにくくなる。

[0061] 例えば、圧電積層体 10 (圧電素子 20) の温度が 200°C となるように加熱した状態で、下部電極膜 2 と上部電極膜 4 との間に 300 kV/cm の電界 (上部電極膜 4 から下部電極膜 2 に向かう電界) を生じさせるように、下部電極膜 2 を接地しつつ、上部電極膜 4 に対して正電圧を印加する高加速寿命試験 (Highly Accelerated Life Test、略称: HALT) を行った際、電圧印加開始から KNN 膜 3 が絶縁破壊に至るまでの時間を 1500 秒以上とすることが可能となる。なお、本態様では、KNN 膜 3 に流れるリーク電流密度が 30 mA/cm^2 を超えた時点で KN

N膜3が絶縁破壊に至ったとみなしている。

- [0062] なお、密着膜として、タンタル (Ta)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、ニッケル (Ni) 等を主成分とするTiを含まない膜や、酸化チタン (TiO_2) 膜を製膜することも提案されている。しかしながら、これらの膜は、Ti膜やZnO膜5と比べると明らかに密着力が弱いという課題がある。これに対し、本態様では、密着膜としてZnO膜5が設けられていることから、Ti膜と同程度あるいはそれ以上の密着性を維持することができる。
- [0063] (b) また、基板1と下部電極膜2とを互いに密着させる密着膜として、ZnO膜5が設けられていることで、Ti膜が設けられた場合よりも、(001)面が基板1の主面に対して平行であるKNN結晶を多くすることが可能となる。その結果、KNN膜3を(001)面の回折ピーク強度の高い膜とすることが可能となる。例えば、(001)面の回折ピークの最大強度を1000cps以上1400cps以下とすることができる。
- [0064] (c) また、基板1と下部電極膜2とを互いに密着させる密着膜として、ZnO膜5が設けられていることで、KNN膜3を高配向率と低誘電率とを兼ね備えた膜とすることが可能となる。というのも、ZnO膜5が設けられていることで、KNN膜3の配向率を低下させることなくKNN膜3を低温で製膜することが可能となる。KNN膜3を低温で製膜することが可能となることから、KNN膜3を低誘電率な膜とすることが可能となる。例えば、下部電極膜2を接地として、-1Vから+1Vの電圧を3kHzの周波数の三角波で印加して測定した際のKNN膜3の比誘電率を250以上300以下とすることが可能となる。このようなKNN膜3を有する圧電積層体10は、低誘電率が求められる高感度センサ等の用途に特に好適に用いることができる。
- [0065] (d) KNN膜3を構成する結晶の(001)面方位への配向率が80%以上であることで、所定条件のHALTの結果が1500秒以上、好ましくは1600秒以上である圧電素子20を得ることが可能となる。また、KNN膜3を構成する結晶の(001)面方位への配向率が90%以上であること

で、所定条件のHALTの結果が1800秒以上である圧電素子20を得ることが可能となる。

[0066] (e) ZnO膜5の厚さが例えば1nm以上であることで、ZnO膜5を、基板1と下部電極膜2とを互いに密着させる密着膜として確実に機能させることが可能となる。これにより、圧電積層体10や、圧電素子20、圧電デバイスモジュール30の製造過程や電圧印加時に、下部電極膜2が基板1から剥がれ落ちることを確実に抑制することができる。また、ZnO膜5の厚さが例えば1nm以上であることで、KNN膜3の配向性をより高めることが可能となる。

[0067] (f) 基板1を加熱した状態でZnO膜5および下部電極膜2を製膜することにより、すなわち、ZnO膜5および下部電極膜2を高温で製膜することにより、下部電極膜2上に製膜するKNN膜3の配向性を高めることが可能となる。また、ZnO膜5および下部電極膜2に対してアニールを行わなくても、配向性の高いKNN膜3を得ることが可能となる。

[0068] ここで、ZnO膜5および下部電極膜2を200℃未満の低温の温度条件下で製膜し、その後、ZnO膜5および下部電極膜2に対してアニールを行うことも考えられる。しかしながら、この場合、下部電極膜2上に配向性の高いKNN膜3を製膜することはできないことを発明者等は確認している。

[0069] <他の態様>

以上、本開示の一態様を具体的に説明した。但し、本開示は上述の態様に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。また、これらの態様は任意に組み合わせることができる。

[0070] 例えば、下部電極膜2は、ルテニウム酸ストロンチウム (SrRuO_3 、略称：SRO) またはニッケル酸ランタン (LaNiO_3 、略称：LNO) 等の金属酸化物を用いて製膜することもできる。金属酸化物を用いて下部電極膜2を製膜する場合、下部電極膜2を構成する結晶は、その(001)面が基板1の主面に対して平行である結晶((001)面が基板1の主面に対して $\pm 5^\circ$ 以内の角度で傾斜している結晶を含む)が多いこと、すなわち、下部

電極膜 2 を構成する結晶は (001) 面方位に優先配向していることが好ましい。本態様においても、上述の態様と同様の温度条件下で下部電極膜 2 を製膜することにより、(001) 面方位に優先配向した下部電極膜 2 を製膜することができる。また、下部電極膜 2 は、上記各種金属または金属酸化物等を用いて製膜した単層膜であってもよく、あるいは、Pt 等の金属を用いて製膜した金属膜と金属膜上に設けられた SRO からなる膜との積層体や、金属膜と金属膜上に設けられた LNO からなる膜との積層体等であってもよい。本態様においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

[0071] また例えば、上述の圧電積層体 10 を圧電素子 20 に成形する際、圧電積層体 10 を用いて作製した圧電素子 20 をセンサまたはアクチュエータ等の所望の用途に適用することができる限り、圧電積層体 10 から基板 1 を除去してもよい。

実施例

[0072] 以下、上述の実施形態の効果を裏付ける実験結果について説明する。

[0073] (a) 圧電積層体のサンプル 1 ~ 16 を作製し、KNN 膜の配向性に関する評価、基板と下部電極膜との間の密着性に関する評価、正電圧印加時の絶縁性に関する評価を行った。

[0074] 基板として、表面が (100) 面方位であり、厚さが $610\ \mu\text{m}$ であり、直径が 6 インチであり、表面に厚さが $200\ \text{nm}$ の熱酸化膜 (SiO_2 膜) が形成された Si 基板を用意した。そして、この基板上 (熱酸化膜上) に、第 1 密着膜、下部電極膜としての Pt 膜 (厚さ: $200\ \text{nm}$)、圧電膜としての KNN 膜 (厚さ: $2\ \mu\text{m}$)、第 2 密着膜としての RuO_2 膜 (厚さ: $10\ \text{nm}$)、上部電極膜としての Pt 膜 (厚さ: $100\ \text{nm}$) を順に製膜することにより、圧電積層体 (サンプル 1 ~ 16) を作製した。第 1 密着膜とは、基板と下部電極膜とを密着させるための膜であり、第 2 密着膜とは、KNN 膜と上部電極膜とを密着させるための膜である。第 1 密着膜として、ZnO 膜または Ti 膜を製膜した。また、第 1 密着膜の厚さは $0.5\ \text{nm}$ 以上 $50\ \text{nm}$ 以下の範囲内で変化させた。

[0075] 第1密着膜（ZnO膜またはTi膜）は、RFマグネトロンスパッタリング法により製膜した。第1密着膜を製膜する際の条件は、下記の通りとした。下記条件中、製膜温度とは、スパッタリング装置が有するヒータの温度を意味する（他の膜の条件においても同様）。また、製膜温度が室温とは、非加熱の状態第1密着膜を製膜することを意味する。また、製膜時間は、製膜する第1密着膜の厚さに応じて適宜変更した。

製膜温度：室温（例えば28℃）以上700℃以下の範囲内の所定温度

雰囲気：ArガスとO₂ガスとの混合ガスの雰囲気

導入ガス：Arガス：100cc、O₂ガス：10cc

雰囲気圧力：0.2Pa

放電パワー：300W

製膜速度：30秒で2.5nm厚さの第1密着膜が製膜される速度

[0076] 下部電極膜、上部電極膜は、RFマグネトロンスパッタリング法により製膜した。下部電極膜、上部電極膜を製膜する際の条件は、下記の通りとした。

製膜温度：300℃

放電パワー：1200W

導入ガス：Arガス

雰囲気圧力：0.3Pa

製膜時間：5分

[0077] KNN膜は、RFマグネトロンスパッタリング法により製膜した。KNN膜を製膜する際のスパッタリングターゲット材としては、 $(K+Na)/Nb=0.8\sim 1.2$ 、 $Na/(K+Na)=0.4\sim 0.7$ の組成を有する $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 焼結体を用いた。なお、ターゲット材は、K₂CO₃粉末、Na₂CO₃粉末、Nb₂O₅粉末を、ボールミルを用いて24時間混合させ、850℃で10時間仮焼成し、その後、再びボールミルで粉碎し、200MPaの圧力で成型した後、1080℃で焼成することで作製した。ターゲット材の組成は、K₂CO₃粉末、Na₂CO₃粉末、Nb₂O₅粉末の混合

比率を調整することで制御し、製膜処理を行う前にEDX（エネルギー分散型X線分光分析）によって測定した。

[0078] KNN膜を製膜する際の条件は、下記の通りとした。

製膜温度：550℃

放電パワー：2200W

導入ガス：ArガスとO₂ガスとの混合ガス

雰囲気圧力：0.3Pa

O₂ガスに対するArガスの分圧の比（Arガス分圧/O₂ガス分圧）：25/1

製膜速度：1μm/hr

[0079] そして、各サンプルにおいて、KNN膜の配向性に関する評価、基板と下部電極膜との間の密着性に関する評価、正電圧印加時の絶縁性に関する評価を行った。これらの評価結果を、下記の表1に示す。

[0080] [表1]

サンプル No.	第1密着膜		下部電極膜		KNN膜	密着性	絶縁性
	膜種	厚さ (nm)	製膜温度 (℃)	製膜温度 (℃)	配向率 (%)	膜剥がれの有無	HALT寿命 (sec)
1	ZnO	2	非加熱(RT)	非加熱(RT)	68	無	540
2	ZnO	2	100	100	72	無	600
3	ZnO	2	200	200	80	無	1500
4	ZnO	2	300	300	84	無	1600
5	ZnO	2	500	500	96	無	1800秒以上
6	ZnO	2	700	700	100	無	1800秒以上
7	ZnO	0.5	500	500	85	有	1700
8	ZnO	1	500	500	91	無	1800秒以上
9	ZnO	10	500	500	100	無	1800秒以上
10	ZnO	50	500	500	100	無	1800秒以上
11	ZnO	2	500	500	97	無	1800秒以上
12	ZnO	2	500	500	95	無	1800秒以上
13	ZnO	2	500	500	90	無	1800秒以上
14	Ti	1	500	500	93	有	180
15	Ti	2	500	500	95	無	180
16	Ti	10	500	500	70	無	120

[0081] (配向性に関する評価)

KNN膜の配向性の評価は、KNN膜を構成する結晶の(001)面方位

への配向率を測定することにより行った。KNN膜の配向率は、各サンプルに対してXRD測定を行ってX線回折パターンを取得した。なお、XRD測定の条件は下記の通りとした。

装置名：Bruker D8DISCOVER（登録商標、Bruker社製）

出力電圧：50kV

出力電流：22mA

KNN膜の厚さ：2 μ m

[0082] 得られた回折パターンのピーク強度に基づいて、上記（数1）により算出した。配向率の算出結果は、上記表1に示す通りであった。

[0083] 表1に示すように、第1密着膜としてZnO膜を製膜した場合、ZnO膜および下部電極膜をそれぞれ200℃以上の温度下で製膜することにより、KNN膜の配向性を高めることができ、上述の配向率が80%以上であるKNN膜を得ることができることが確認できた。ZnO膜、下部電極膜を非加熱の状態では製膜したり、200℃未満の温度下で製膜したりすると、KNN膜の配向性を高めることができず、配向率が80%未満になることが確認できた。

[0084] また、表1に示すように、第1密着膜としてのZnO膜および下部電極膜を300℃の温度下で製膜することにより、200℃の温度下で製膜する場合よりもKNN膜の配向性をより高めることができることが確認できた。

[0085] また、表1に示すように、第1密着膜としてのZnO膜および下部電極膜を500℃以上（例えば500℃、700℃）の温度下で製膜することにより、KNN膜の配向性をさらに高めることができ、上述の配向率が90%以上であるKNN膜を得ることができることが確認できた。

[0086] さらにまた、表1に示すように、第1密着膜としてTi膜を製膜した場合、Ti膜および下部電極膜の製膜温度を500℃としても、KNN膜の配向率が80%未満になる場合があることが確認できた。

[0087]（密着性に関する評価）

密着性の評価は、下部電極膜が基板から剥がれているか否か（膜剥がれの有無）を目視で確認して評価した。表1における「無」とは、下部電極膜が基板から剥がれている箇所を確認できないことを意味し、「有」とは、下部電極膜が基板から剥がれている箇所を確認できたことを意味する。

[0088] 表1に示すように、第1密着膜としてのZnO膜の厚さが1nm以上であることで、第1密着膜としてTi膜が設けられた場合と同程度あるいはそれ以上の密着力を維持することができることが確認できた。第1密着膜としてのZnO膜の厚さが1nm未満（例えば0.5nm）である場合、密着力が弱く、下部電極膜が基板から剥がれている箇所があることが確認できた。また、第1密着膜として厚さが1nmのTi膜を設けた場合も、下部電極膜が基板から剥がれている箇所があることが確認できた。

[0089]（絶縁性に関する評価）

正電圧印加時の絶縁性の評価は、各圧電積層体（各サンプル）の温度が200℃となるように加熱した状態で、下部電極膜と上部電極膜との間に300kV/cmの電界（上部電極膜から下部電極膜に向かう電界）を生じさせるように、下部電極膜を接地しつつ、上部電極膜に対して正電圧を印加するHALTを行った際、電圧印加開始からKNN膜が絶縁破壊に至るまでの時間を測定することで行った。なお、KNN膜に流れるリーク電流密度が30mA/cm²を超えた時点でKNN膜が絶縁破壊に至ったとみなした。上述の条件でのHALTにより測定されたKNN膜が絶縁破壊に至るまでの時間を「HALT寿命」とする。各サンプルのHALT寿命は、表1に示すとおりである。なお、これらのHALT寿命（測定結果）は、各サンプルにつき0.5mmφ内の7箇所測定した値の平均である。表1における「1800秒以上」との記載は、電圧印加開始から1800秒経過しても、絶縁破壊に至らなかったことを意味する。

[0090] 表1に示すように、第1密着膜としてZnO膜が設けられたサンプルは、第1密着膜としてTi膜が設けられたサンプルよりも正電圧印加時において絶縁破壊が起こりにくいことが確認できた。すなわち、ZnO膜が設けられ

たサンプルは、Ti膜が設けられたサンプルよりも上述のHALT寿命が長いことが確認できた。

[0091] また、表1に示すように、ZnO膜および下部電極膜を200℃以上の温度条件下で製膜することにより、KNN膜の配向率が80%以上であり、HALT寿命が1500秒以上である圧電積層体（KNN膜）が得られることが確認できた。

[0092] また、表1に示すように、ZnO膜および下部電極膜を300℃以上の温度条件下で製膜することにより、KNN膜の配向性をより高め、HALT寿命が1600秒以上である圧電積層体を得られることが確認できた。

[0093] また、表1に示すように、ZnO膜および下部電極膜を500℃以上の温度条件下で製膜することにより、KNN膜の配向率が90%であり、HALT寿命が1800秒以上である圧電積層体を得られることが確認できた。なお、ZnO膜の厚さが1nm未満（例えば0.5nm）である場合、ZnO膜および下部電極膜を500℃以上の温度条件下で製膜することにより、KNN膜の配向率が85%以上であり、HALT寿命が1700秒以上である圧電積層体を得られることが確認できた。しかしながら、ZnO膜の厚さが1nm未満である場合、ZnO膜および下部電極膜を500℃以上の温度条件下で製膜しても、KNN膜の配向率が90%以上であり、HALT寿命が1800秒以上である圧電積層体を得ることが難しいことを確認している。

[0094] （b）また、圧電積層体のサンプル17～21を作製し、KNN膜を構成する結晶の（001）面方位への配向率、KNN膜の（001）面の回折ピーク強度、および比誘電率に関する評価を行った。

[0095] サンプル17～21では、第1密着膜としてのZnO膜またはTi膜の厚さを下記の表2の通りとし、第1密着膜の製膜温度を500℃とした。また、下部電極膜の製膜温度を500℃とした。また、KNN膜の製膜温度を460℃とした。その他の手法、条件は、上述のサンプル1～16と同様の手法、条件とした。

[0096]

[表2]

サンプル No.	第1密着膜			下部電極膜	KNN膜	001強度	比誘電率
	膜種	厚さ (nm)	製膜温度 (°C)	製膜温度 (°C)	配向率 (%)	CPS	ϵ_r
17	ZnO	2	500	500	100	1134	257
18	ZnO	10	500	500	100	1344	256
19	ZnO	2	500	500	100	1282	265
20	Ti	2	500	500	100	708	485
21	Ti	10	500	500	70	611	490

[0097] (評価)

サンプル17～21について、KNN膜を構成する結晶の(001)面方位への配向率、KNN膜の(001)面の回折ピーク強度、および比誘電率を評価した。

[0098] KNN膜を構成する結晶の(001)面方位への配向率の測定は、サンプル1～16の配向率の測定と同様の手法、条件により行った。

[0099] KNN膜の(001)面の回折ピーク強度は、サンプル17～21のそれぞれに対してXRD測定を行ってX線回折パターン($2\theta/\theta$)を取得し、得られたX線回折パターンにおいて、 2θ が $20^\circ \sim 23^\circ$ の範囲内に現れるピークの最大強度を測定することにより算出した。なお、XRD測定の内容は下記の通りとした。

装置名：Bruker D8DISCOVER (登録商標、Bruker社製)

出力電圧：50kV

出力電流：22mA

KNN膜の厚さ：2 μ m

[0100] 比誘電率は、下部電極膜2を接地として、上部電極膜4に対して-1Vから+1Vの電圧を3kHzの周波数の三角波で印加して測定した。

[0101] 配向率、回折ピーク強度、および比誘電率の測定結果は上記表2に示す通りであった。なお、表2中の「001強度」とは、KNN膜の(001)面の回折ピーク強度を意味する。

[0102] 表2に示すように、第1密着膜としてZnO膜が設けられていることで、KNN膜の製膜温度を低温（500℃以下、例えば460℃）としても、KNN膜の配向性が低下することがないことが確認できた。すなわち、ZnO膜が設けられていることで、KNN膜を低温で製膜しても、（001）面の回折ピークの最大強度を1000cps以上1400cps以下、好ましくは1100cps以上1350cps以下とすることができることが確認できた。

[0103] また、KNN膜を低温製膜することで、KNN膜の比誘電率を低くすることができることが確認できた。すなわち、比誘電率を、250以上300以下、好ましくは250以上300未満、より好ましくは250以上270以下とすることができることが確認できた。

[0104] 表2に示すように、ZnO膜が設けられていることで、KNN膜の配向性を低下させることなくKNN膜を低温で製膜することができることが確認できた。すなわち、ZnO膜が設けられていることで、高配向率と低誘電率とを兼ね備えたKNN膜を得ることができることが確認できた。このようなKNN膜は、高感度センサの用途に特に好適に用いることができる。

[0105] 一方、表2に示すように、第1密着膜としてTi膜が設けられた場合、KNN膜を低温（500℃以下）で製膜すると、KNN膜の配向性が低下することが確認できた。すなわち、上述の配向率が80%未満となる場合があったり、（001）面の回折ピークの最大強度が1000未満となったりすることが確認できた。また、この場合、KNN膜の比誘電率が300～500程度となることも確認できた。すなわち、第1密着膜としてTi膜が設けられた場合、高配向率と低誘電率とを兼ね備えたKNN膜を得ることができないことが分かった。

[0106] <本開示の好ましい態様>

以下、本開示の好ましい態様について付記する。

[0107] （付記1）

本開示の一態様によれば、

基板と、
前記基板上に製膜され、亜鉛および酸素を主要元素とする酸化膜と、
前記酸化膜上に製膜される電極膜と、
前記電極膜上に製膜され、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含み、ペロブスカイト構造を有するアルカリニオブ酸化膜である圧電膜と、を備える圧電積層体が提供される。

[0108] (付記2)

付記1に記載の圧電積層体であって、好ましくは、
前記圧電膜を構成する結晶の(001)面方位への配向率が80%以上である。

[0109] (付記3)

付記1または2に記載の圧電積層体であって、好ましくは、
200℃の温度下で、前記圧電膜上に設けられ、前記電極膜とは異なる膜である上部電極膜と前記電極膜との間に300kV/cmの電界を生じさせるよう、前記上部電極膜に対して正電圧を印加した際、電圧印加開始から前記圧電膜に流れるリーク電流密度が30mA/cm²を超えるまでの時間が1500秒以上、好ましくは1600秒以上である。

[0110] (付記4)

付記1に記載の圧電積層体であって、好ましくは、
前記圧電膜を構成する結晶の(001)面方位への配向率が90%以上である。

[0111] (付記5)

付記4に記載の圧電積層体であって、好ましくは、
200℃の温度下で、前記圧電膜上に設けられ、前記電極膜とは異なる電極膜である上部電極膜と前記電極膜との間に300kV/cmの電界を生じさせるよう、前記上部電極膜に対して正電圧を印加した際、電圧印加開始から前記圧電膜に流れるリーク電流密度が30mA/cm²を超えるまでの時間が1800秒以上である。

[0112] (付記 6)

付記 1～5 のいずれか 1 項に記載の圧電積層体であって、好ましくは、前記電極膜を接地（ゼロ電位）として、前記圧電膜上に設けられ、前記電極膜とは異なる電極膜である上部電極膜に対して -1 V から $+1\text{ V}$ の電圧を 3 kHz の周波数の三角波で印加して測定した際の前記圧電膜の比誘電率が 250 以上 300 以下である。

[0113] (付記 7)

付記 1～6 のいずれか 1 項に記載の圧電積層体であって、好ましくは、前記酸化膜の厚さが 1 nm 以上である。

[0114] (付記 8)

付記 1～7 のいずれか 1 項に記載の圧電積層体であって、好ましくは、前記圧電膜上には、前記電極膜とは異なる電極膜である上部電極膜が設けられている。

[0115] (付記 9)

本開示の他の態様によれば、
基板と、
前記基板上に製膜され、亜鉛および酸素を主要元素とする酸化膜と、
前記酸化膜上に製膜される下部電極膜と、
前記下部電極膜上に製膜され、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含み、ペロブスカイト構造を有するアルカリニオブ酸化膜である圧電膜と、
前記圧電膜上に製膜される上部電極膜と、を備える圧電素子または圧電デバイスモジュールが提供される。

[0116] (付記 10)

付記 9 に記載の圧電素子または圧電デバイスモジュールであって、好ましくは、
前記圧電膜を構成する結晶の (001) 面方位への配向率が 80% 以上である。

[0117] (付記 1 1)

付記 9 または 1 0 に記載の圧電素子または圧電デバイスモジュールであって、好ましくは、

200℃の温度下で、前記上部電極膜と前記下部電極膜との間に 300 kV/cm の電界を生じさせるよう、前記上部電極膜に対して正電圧を印加した際、電圧印加開始から前記圧電膜に流れるリーク電流密度が 30 mA/cm² を超えるまでの時間が 1500 秒以上、好ましくは 1600 秒以上である。

[0118] (付記 1 2)

付記 9 に記載の圧電素子または圧電デバイスモジュールであって、好ましくは、

前記圧電膜を構成する結晶の (001) 面方位への配向率が 90% 以上である。

[0119] (付記 1 3)

付記 1 2 に記載の圧電素子または圧電デバイスモジュールであって、好ましくは、

200℃の温度下で、前記上部電極膜と前記下部電極膜との間に 300 kV/cm の電界を生じさせるよう、前記上部電極膜に対して正電圧を印加した際、電圧印加開始から前記圧電膜に流れるリーク電流密度が 30 mA/cm² を超えるまでの時間が 1800 秒以上である。

[0120] (付記 1 4)

本開示のさらに他の態様によれば、

基板上に、亜鉛および酸素を主要元素とする酸化膜を製膜する工程と、前記酸化膜上に、電極膜を製膜する工程と、

前記電極膜上に、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含み、ペロブスカイト構造を有するアルカリニオブ酸化膜である圧電膜を製膜する工程と、を有する圧電積層体の製造方法が提供される。

[0121] (付記 1 5)

付記 1 4 に記載の方法であって、好ましくは、
前記酸化膜を製膜する工程では、200℃以上の温度条件下で前記酸化膜を製膜し、
前記電極膜を製膜する工程では、200℃以上の温度条件下で前記電極膜を製膜する。

[0122] (付記 1 6)

付記 1 4 または 1 5 に記載の方法であって、好ましくは、
前記酸化膜を製膜する工程では、前記酸化膜を構成する結晶を(0001)面方位に優先配向させ、
前記電極膜を製膜する工程では、前記電極膜を構成する結晶を所定方位に優先配向させる。好ましくは、前記電極膜を製膜する工程では、前記電極膜として金属膜を製膜する場合は、前記電極膜を構成する結晶を(111)面方位に優先配向させ、前記電極膜として所定の酸化膜を製膜する場合は、前記電極膜を構成する結晶を(001)面方位に優先配向させる。

符号の説明

- [0123] 1 基板
 3 圧電膜
 10 圧電積層体

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、
前記基板上に製膜され、亜鉛および酸素を主要元素とする酸化膜と、
、
前記酸化膜上に製膜される電極膜と、
前記電極膜上に製膜され、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含み、ペロブスカイト構造を有するアルカリニオブ酸化膜である圧電膜と、を備える圧電積層体。
- [請求項2] 前記圧電膜を構成する結晶の(001)面方位への配向率が80%以上である請求項1に記載の圧電積層体。
- [請求項3] 前記圧電膜を構成する結晶の(001)面方位への配向率が90%以上である請求項1に記載の圧電積層体。
- [請求項4] 前記電極膜を接地として、前記圧電膜上に設けられ、前記電極膜とは異なる電極膜である上部電極膜に対して-1Vから+1Vの電圧を3kHzの周波数の三角波で印加して測定した際の前記圧電膜の比誘電率が250以上300以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の圧電積層体。
- [請求項5] 前記酸化膜の厚さが1nm以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の圧電積層体。
- [請求項6] 前記圧電膜上には、前記電極膜とは異なる電極膜である上部電極膜が設けられている請求項1～5のいずれか1項に記載の圧電積層体。
- [請求項7] 基板と、
前記基板上に製膜され、亜鉛および酸素を主要元素とする酸化膜と、
、
前記酸化膜上に製膜される下部電極膜と、
前記下部電極膜上に製膜され、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含み、ペロブスカイト構造を有するアルカリニオブ酸化膜である圧電膜と、

前記圧電膜上に製膜される上部電極膜と、を備える圧電素子。

[請求項8] 前記圧電膜を構成する結晶の(001)面方位への配向率が80%以上である請求項7に記載の圧電素子。

[請求項9] 200℃の温度下で前記上部電極膜と前記下部電極膜との間に300kV/cmの電界を生じさせるよう、前記上部電極膜に対して正電圧を印加した際、電圧印加開始から前記圧電膜に流れるリーク電流密度が30mA/cm²を超えるまでの時間が1500秒以上である請求項7または8に記載の圧電素子。

[請求項10] 前記圧電膜を構成する結晶の(001)面方位への配向率が90%以上である請求項7に記載の圧電素子。

[請求項11] 200℃の温度下で前記上部電極膜と前記下部電極膜との間に300kV/cmの電界を生じさせるよう、前記上部電極膜に対して正電圧を印加した際、電圧印加開始から前記圧電膜に流れるリーク電流密度が30mA/cm²を超えるまでの時間が1800秒以上である請求項10に記載の圧電素子。

[請求項12] 基板上に、亜鉛および酸素を主要元素とする酸化膜を製膜する工程と、

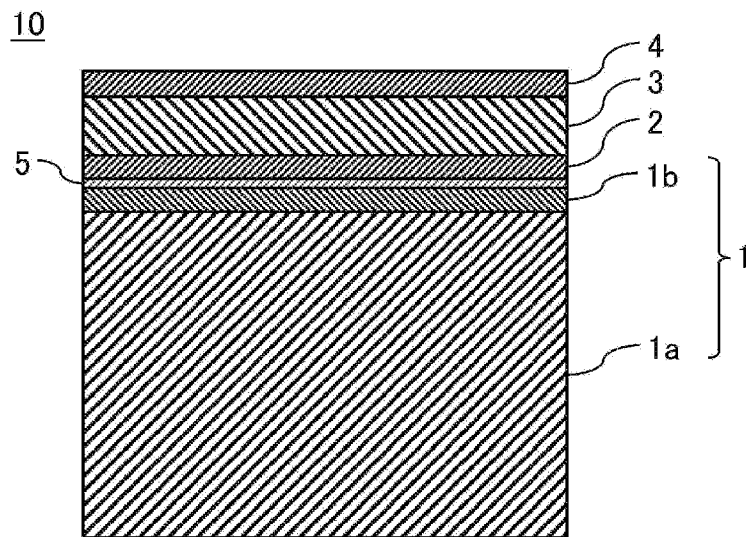
前記酸化膜上に、電極膜を製膜する工程と、

前記電極膜上に、カリウム、ナトリウム、ニオブ、及び酸素を含み、ペロブスカイト構造を有するアルカリニオブ酸化膜である圧電膜を製膜する工程と、を有する圧電積層体の製造方法。

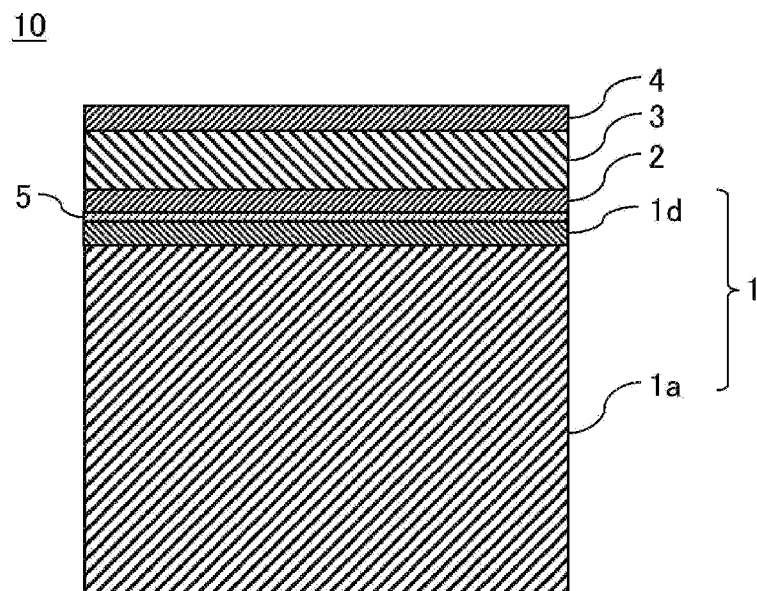
[請求項13] 前記酸化膜を製膜する工程では、200℃以上の温度条件下で前記酸化膜を製膜し、

前記電極膜を製膜する工程では、200℃以上の温度条件下で前記電極膜を製膜する請求項12に記載の圧電積層体の製造方法。

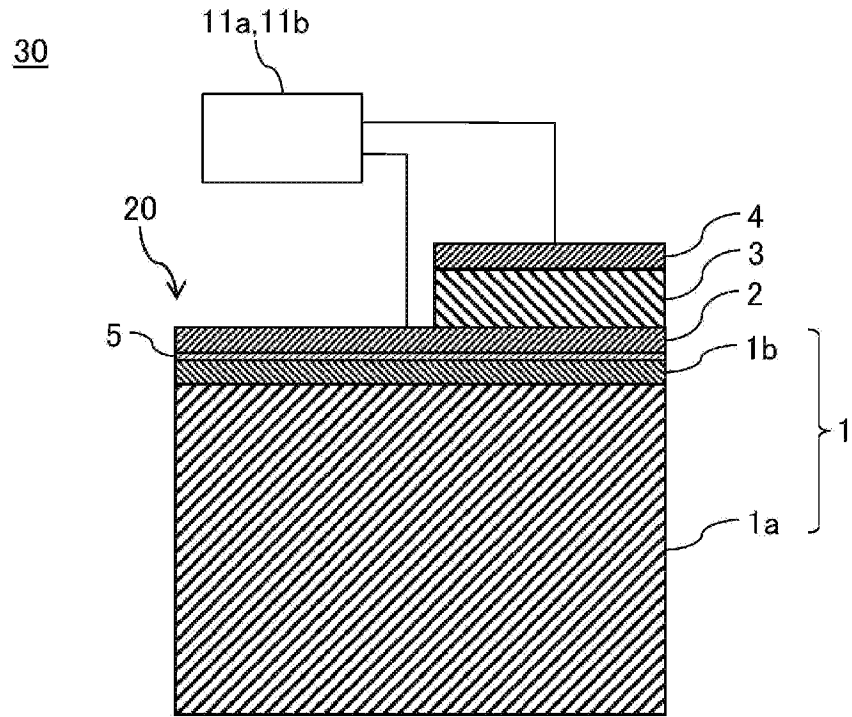
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C01G33/00(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/113(2006.01)i, H01L41/187(2006.01)i, H01L41/29(2013.01)i, H01L41/319(2013.01)i, H01L41/39(2013.01)i, C23C14/08(2006.01)i
 FI: H01L41/187, H01L41/09, H01L41/113, H01L41/39, H01L41/29, H01L41/319, C23C14/08 K, C23C14/08 C, C01G33/00 A

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)

Int. Cl. C01G33/00, H01L41/09, H01L41/113, H01L41/187, H01L41/29,
 H01L41/319, H01L41/39, C23C14/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-93145 A (TDK CORP.) 14 June 2018, paragraphs [0028]-[0030], [0035], [0037], [0044],	1-3, 5-8, 10, 12, 13
Y	[0045], fig. 1-10	4, 9, 11
X	JP 2015-530728 A (TDK CORP.) 15 October 2015, paragraphs [0026], [0028], [0030], fig. 1-13	1, 5-7, 12 4, 9, 11
Y	JP 2017-76730 A (SCIOCS CO., LTD.) 20 April 2017, paragraph [0072], fig. 1-8	2, 3, 5, 10, 13
A		
Y	JP 2018-207055 A (SCIOCS CO., LTD.) 27 December 2018, paragraph [0027], fig. 1-6	4 9, 11



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
04.06.2021Date of mailing of the international search report
15.06.2021Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/010500

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-93145 A	14.06.2018	US 2018/0159019 A1 paragraphs [0037]- [0039], [0044], [0046], [0053], [0054], fig. 1-10	
JP 2015-530728 A	15.10.2015	US 9136820 B2 columns 4, lines 34- 41, 55-61, column 5, lines 7-15	
JP 2017-76730 A	20.04.2017	WO 2014/021440 A1 US 2018/0301618 A1 paragraph [0100], fig. 1-8	
JP 2018-207055 A	27.12.2018	WO 2017/065133 A1 EP 3364471 A1 WO 2018/225396 A1 paragraph [0027], fig. 1-6 EP 3637486 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 33/00(2006.01)i; H01L 41/09(2006.01)i; H01L 41/113(2006.01)i; H01L 41/187(2006.01)i; H01L 41/29(2013.01)i; H01L 41/319(2013.01)i; H01L 41/39(2013.01)i; C23C 14/08(2006.01)i FI: H01L41/187; H01L41/09; H01L41/113; H01L41/39; H01L41/29; H01L41/319; C23C14/08 K; C23C14/08 C; C01G33/00 A		
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）） C01G33/00; H01L41/09; H01L41/113; H01L41/187; H01L41/29; H01L41/319; H01L41/39; C23C14/08 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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）		
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	JP 2018-93145 A (TDK株式会社) 14.06.2018 (2018-06-14) 段落0028-0030, 0035, 0037, 0044, 0045, 図1-10	1-3, 5-8, 10, 12, 13
Y		4, 9, 11
X	JP 2015-530728 A (TDK株式会社) 15.10.2015 (2015-10-15) 段落0026, 0028, 0030, 図1-13	1, 5-7, 12
Y		4, 9, 11
A		2, 3, 8, 10, 13
Y	JP 2017-76730 A (株式会社サイオクス) 20.04.2017 (2017-04-20) 段落0072, 図1-8	4
Y	JP 2018-207055 A (株式会社サイオクス) 27.12.2018 (2018-12-27) 段落0027, 図1-6	9, 11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	
04.06.2021	15.06.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小山 満 5F 9458 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/010500

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-93145 A	14.06.2018	US 2018/0159019 A1 段落0037-0039, 0044, 0046, 0053, 0054, 図1-10	
JP 2015-530728 A	15.10.2015	US 9136820 B2 第4欄第34-41, 55-61行, 第5 欄第7-15行 WO 2014/021440 A1	
JP 2017-76730 A	20.04.2017	US 2018/0301618 A1 段落0100, 図1-8 WO 2017/065133 A1 EP 3364471 A1	
JP 2018-207055 A	27.12.2018	WO 2018/225396 A1 段落0027, 図1-6 EP 3637486 A1	