

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7651230号
(P7651230)

(45)発行日 令和7年3月26日(2025.3.26)

(24)登録日 令和7年3月17日(2025.3.17)

(51)国際特許分類	F I
H 1 0 N 30/045 (2023.01)	H 1 0 N 30/045
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08 K
H 1 0 N 30/079 (2023.01)	H 1 0 N 30/079
H 1 0 N 30/20 (2023.01)	H 1 0 N 30/20
H 1 0 N 30/30 (2023.01)	H 1 0 N 30/30

請求項の数 8 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-508143(P2024-508143)
 (86)(22)出願日 令和5年3月13日(2023.3.13)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2023/009575
 (87)国際公開番号 WO2023/176757
 (87)国際公開日 令和5年9月21日(2023.9.21)
 審査請求日 令和6年8月2日(2024.8.2)
 (31)優先権主張番号 特願2022-38742(P2022-38742)
 (32)優先日 令和4年3月14日(2022.3.14)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 (31)優先権主張番号 特願2022-138841(P2022-138841)
 (32)優先日 令和4年8月31日(2022.8.31)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 721011637
 株式会社 G a i a n i x x
 東京都文京区本郷七丁目3番1号
 (72)発明者 木島 健
 東京都文京区本郷7丁目3番1号 株式
 会社 G a i a n i x x 内
 審査官 加藤 俊哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層構造体、電子デバイス、電子機器及びシステム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

S i基板である結晶基板、H f及びZ rを含む金属酸化物であるエピタキシャル膜、電極及び圧電体を少なくとも有する積層構造体であって、
 前記結晶基板と前記エピタキシャル膜との間に形成され、Z r及びS iを含む第1のアモルファス層と、
 前記第1のアモルファス層と前記エピタキシャル膜との間に形成され、H f、Z r及びS iを含む第2のアモルファス層と、
 前記結晶基板の一部に1又は2以上埋め込まれており且つH f及びS iを含む埋込層と、
 を有し、
 前記圧電体は、印加電圧に対する分極量のヒステリシスの中心が、正の印加電圧側にシフトしており、前記印加電圧0 Vにおける残留分極 $P r +$ が $20 \mu C / c m^2$ 以上であり、
 前記結晶基板の一部に埋め込まれた前記埋込層の形状が略逆三角形の断面形状を有する積層構造体。

【請求項2】

前記電極は、前記エピタキシャル膜上に形成されており、
 前記エピタキシャル膜と前記電極との界面において、規則的な山谷構造が設けられており、
 前記山谷構造の互いに隣り合う頂点及び底点のなす角が $30^\circ \sim 45^\circ$ の範囲内でそれぞれ異なっている請求項1に記載の積層構造体。

【請求項3】

前記第2のアモルファス層と前記エピタキシャル膜との界面において、山谷構造が設けられている請求項1に記載の積層構造体。

【請求項4】

前記印加電圧に対する分極量のヒステリシスの中心が、印加電圧100～300Vの範囲にまでシフトしている請求項1に記載の積層構造体。

【請求項5】

前記印加電圧0Vにおける残留分極 P_r^+ が $75 \mu C / cm^2$ 以上である請求項1に記載の積層構造体。

【請求項6】

前記印加電圧0Vにおける残留分極 P_r^+ 及び P_r^- が、それぞれ略同一の絶対値をとる請求項1に記載の積層構造体。

10

【請求項7】

前記圧電体は、PZT系圧電体である請求項1に記載の積層構造体。

【請求項8】

積層構造体を含む電子デバイス、電子機器又はシステムであって、前記積層構造体が、請求項1～7のいずれかに記載の積層構造体であることを特徴とする電子デバイス、電子機器又はシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧電体、積層構造体、電子デバイス、電子機器及びこれらの製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

優れた圧電性、強誘電性を有するチタン酸ジルコン酸鉛($Pb(Zr, Ti)O_3$) (以下、PZTともいう)からなる薄膜は、その強誘電性を生かし、不揮発性メモリ(FERAM)等のメモリ素子、インクジェットヘッドや加速度センサ等のMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)技術に応用されている。

【0003】

近年においては、(100)に配向したSi基板上に、(200)に配向した ZrO_2 膜等を介して、(200)に配向したPt膜を形成することで、Pt膜上に、良好な圧電特性を有する圧電体膜を成膜することが検討されている(特許文献1)。しかしながら、界面での密着性及び結晶性においてまだまだ満足のいくものではなく、例えば、欠陥が比較的多く存在し、インプリントが生じやすく、また、電圧が印加された場合に分極が失われやすく、優れたヒステリシス特性が得られない等の問題があった。そのため、例えば、印加電圧に対する分極量のヒステリシスの中心が、正の印加電圧側にシフトしており、前記印加電圧0Vにおける残留分極 P_r^+ が $20 \mu C / cm^2$ 以上といった信頼性が高く、優れたヒステリシス特性を得ることができ、圧電体膜の圧電特性をより向上させることができるような方策が待ち望まれていた。

30

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2015-154015号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、優れたヒステリシス特性を有する圧電体、前記圧電体を含む積層構造体、電子デバイス、電子機器及びこれらを工業的に得ることができる製造方法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】

50

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、結晶基板上に少なくとも化合物膜を形成し、ついで結晶性化合物を含むエピタキシャル膜を積層し、さらに、前記エピタキシャル膜上に、直接又は他の層を介して、導電性金属からなる単結晶膜を積層した後、前記単結晶膜上に、直接又は他の層を介して、圧電膜を積層する際に、前記エピタキシャル膜の積層を、前記化合物膜中の化合物元素を用いて前記エピタキシャル膜を形成することにより行い、前記圧電膜の積層を、蒸着法又はスパッタリングにて行うことで、印加電圧に対する分極量のヒステリシスの中心が、印加電圧 100 ~ 300 V の範囲にまでシフトしている圧電体を容易に得ることができること、得られた圧電体がインプリント等の問題がない非常に優れたヒステリシス特性を有していること等を知見し、このような圧電体及びその製造方法が、上記した従来の問題を一挙に解決できるものであることを見出した。

10

また、本発明者らは、上記知見を得た後、さらに検討を重ねて、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

[1] 印加電圧に対する分極量のヒステリシスの中心が、正の印加電圧側にシフトしており、前記印加電圧 0 V における残留分極 $P r^+$ が $20 \mu C / c m^2$ 以上であることを特徴とする圧電体。

[2] 前記印加電圧に対する分極量のヒステリシスの中心が、印加電圧 100 ~ 300 V の範囲にまでシフトしている前記 [1] 記載の圧電体。

20

[3] 前記印加電圧 0 V における残留分極 $P r^+$ が $75 \mu C / c m^2$ 以上である前記 [1] 又は [2] に記載の圧電体。

[4] 前記印加電圧 0 V における残留分極 $P r^+$ 及び $P r^-$ が、それぞれ略同一の絶対値をとる前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の圧電体。

[5] P Z T 系圧電体である前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の圧電体。

[6] 結晶基板上に少なくとも化合物膜を形成し、ついで結晶性化合物を含むエピタキシャル膜を積層し、さらに、前記エピタキシャル膜上に、直接又は他の層を介して、導電性金属からなる単結晶膜を積層した後、前記単結晶膜上に、直接又は他の層を介して、圧電膜を積層する積層構造体の製造方法であって、前記エピタキシャル膜の積層を、前記化合物膜中の化合物元素を用いて前記エピタキシャル膜を形成することにより行い、前記圧電膜の積層を、スパッタリングにて行うことを特徴とする積層構造体の製造方法。

30

[7] 前記化合物膜中の化合物元素を用いた後、化合物元素ガスを導入して前記化合物元素ガスの存在下、前記エピタキシャル膜を成膜する前記 [6] 記載の製造方法。

[8] 結晶基板、結晶性化合物を含むエピタキシャル膜、電極及び圧電体を少なくとも含む積層構造体であって、前記圧電体が前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の圧電体であり、前記エピタキシャル膜が、前記結晶基板上に積層された化合物膜中の化合物元素が前記結晶性化合物に組み込まれてなることを特徴とする積層構造体。

[9] 前記エピタキシャル膜がバッファ層の一部又は全部を構成しており、結晶成長用基板である前記 [8] 記載の積層構造体。

40

[10] 積層構造体を含む圧電素子であって、前記積層構造体が前記 [8] 又は [9] に記載の積層構造体であることを特徴とする圧電素子。

[11] 積層構造体を用いる圧電素子の製造方法であって、前記積層構造体が前記 [8] 又は [9] に記載の積層構造体であることを特徴とする圧電素子の製造方法。

[12] 積層構造体を含む電子デバイスであって、前記積層構造体が前記 [8] 又は [9] に記載の積層構造体であることを特徴とする電子デバイス。

[13] 圧電デバイスである前記 [12] 記載の電子デバイス。

[14] 積層構造体を用いる電子デバイスを製造する方法であって、前記積層構造体が前記 [8] 又は [9] に記載の積層構造体であることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

50

[1 5] 電子デバイスを含む電子機器であって、前記電子デバイスが、前記 [1 3] 又は [1 4] に記載の電子デバイスであることを特徴とする電子機器。

[1 6] 積層構造体又は電子デバイスを用いて電子機器を製造する方法であって、前記積層構造体が前記 [8] 又は [9] に記載の積層構造体であり、前記電子デバイスが前記 [1 3] 又は [1 4] に記載の電子デバイスであることを特徴とする電子機器の製造方法。

[1 7] 電子機器を含むシステムであって、前記電子機器が、前記 [1 5] 記載の電子機器であることを特徴とするシステム。

[1 8] 前記結晶基板と前記エピタキシャル膜との間に、前記エピタキシャル膜及び/又は前記結晶基板の構成金属を含むアモルファス薄膜及び/又は前記結晶基板の一部に1又は2以上埋め込まれており且つ前記構成金属を含む埋込層を有している前記 [8] 記載の積層構造体。 10

[1 9] 前記結晶基板と前記エピタキシャル膜との間に、前記エピタキシャル膜の構成金属を含むアモルファス薄膜及び/又は前記結晶基板の一部に1又は2以上埋め込まれており且つ前記エピタキシャル膜の構成金属を含む埋込層を有している前記 [1 8] 記載の積層構造体。

[2 0] 前記結晶基板と前記エピタキシャル膜との間に、前記エピタキシャル膜及び/又は前記結晶基板の構成金属を含むアモルファス薄膜と、前記結晶基板の一部に1又は2以上埋め込まれており且つ前記構成金属を含む埋込層とを有している前記 [1 8] 記載の積層構造体。

[2 1] 前記構成金属がHfを含む前記 [1 8] ~ [2 0] のいずれかに記載の積層構造体。 20

[2 2] 前記アモルファス薄膜の膜厚が1nm~10nmである前記 [1 8] ~ [2 1] のいずれかに記載の積層構造体。

[2 3] 前記埋込層の形状が略逆三角形の断面形状を有する前記 [1 8] ~ [2 2] のいずれかに記載の積層構造体。

[2 4] 積層構造体を含む電子デバイス、電子機器又はシステムであって、前記積層構造体が、前記 [1 8] ~ [2 3] のいずれかに記載の積層構造体であることを特徴とする電子デバイス、電子機器又はシステム。

【発明の効果】

【0008】

本発明の積層構造体、電子デバイス及び電子機器は、優れたヒステリシス特性を有する圧電体を含んでおり、本発明の製造方法によれば、前記圧電体、前記積層構造体、前記電子デバイス及び前記電子機器を工業的有利に得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の積層構造体の前駆体の好適な実施態様の一例を模式的に示す図である。

【図2】本発明の積層構造体の好適な別の実施態様の一例を模式的に示す図である。

【図3】本発明の積層構造体の好適な製造方法の酸化膜形成工程の一例を模式的に示す図である。

【図4】本発明の積層構造体の好適な製造方法のエピタキシャル膜形成工程の一例を模式的に示す図である。 40

【図5】実施例において観察された断面STEM像を示す。

【図6】実施例において観察された断面STEM像を示す。

【図7】実施例において観察されたSTEM像を示す。

【図8】実施例において観察されたSTEM像を示す。

【図9】本発明においてMEMSトランスデューサの実施態様の好適な一例を模式的に示す図である。

【図10】本発明の流体排出装置への好適な適用例として、圧電アクチュエータを備えているウエハの一部の断面図の一例を模式的に示す図である。

【図11】実施例において測定されたヒステリシス曲線を示す図である。縦軸は残留分極 50

を示しており、横軸は印加電圧を示す。

【図 1 2】実施例における X P S 測定結果を示す図である。

【図 1 3】実施例における X P S 測定結果を示す図である。

【図 1 4】実施例において好適に用いられる成膜装置を模式的に示す図である。

【図 1 5】実施例で測定された断面 S T E M 像を示す。

【図 1 6】実施例で測定された S T E M 像を示す。

【図 1 7】実施例で測定された埋込層の S T E M 像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の圧電体は、印加電圧に対する分極量のヒステリシスの中心が、正の印加電圧側にシフトしており、前記印加電圧 0 V における残留分極 $P r^{+}$ が $20 \mu C / c m^2$ 以上であることを特長とする。本発明においては、前記印加電圧に対する分極量のヒステリシスの中心が、印加電圧 100 ~ 300 V の範囲にまでシフトしているのが好ましく、また、前記印加電圧 0 V における残留分極 $P r^{+}$ が $75 \mu C / c m^2$ 以上であるのが好ましく、 $95 \mu C / c m^2$ 以上であるのがより好ましい。また、本発明においては、前記印加電圧 0 V における残留分極 $P r^{+}$ 及び $P r^{-}$ が、それぞれ略同一の絶対値をとるのが好ましい。「略同一の絶対値」とは、前記残留分極 $P r^{+}$ 及び $P r^{-}$ の絶対値が、それぞれ完全に同一であること、又はそれらの差が 5 % 以内（好ましくは 1 % 以内）であることを意味する。また、本発明においては、前記印加電圧 0 V における残留分極 $P r^{+}$ 及び $P r^{-}$ の絶対値が、それぞれ $20 \mu C / c m^2$ 以上であるのが好ましく、 $75 \mu C / c m^2$ 以上であるのがより好ましく、 $95 \mu C / c m^2$ 以上であるのが最も好ましい。

【0011】

前記圧電体は、結晶基板上に少なくとも化合物膜を形成し、ついで結晶性化合物を含むエピタキシャル膜を積層し、さらに、前記エピタキシャル膜上に、直接又は他の層を介して、導電性金属からなる単結晶膜を積層した後、前記単結晶膜上に、直接又は他の層を介して、圧電膜を積層する際に、前記エピタキシャル膜の積層を、前記化合物膜中の化合物元素を用いて前記エピタキシャル膜を形成することにより行い、前記圧電膜の積層を、蒸着法又はスパッタリングにて行うことにより、容易に得ることが可能である。前記結晶性化合物は、特に限定されず、公知の結晶性化合物であってよいが、本発明においては前記結晶性化合物が金属化合物であるのが好ましく、前記金属化合物の金属も公知の金属であってよい。前記金属としては、周期律表の D ブロック金属などが挙げられる。前記金属化合物の化合物も、公知の化合物であってよく、前記結晶性化合物における化合物としては、例えば、酸化物、窒化物、酸窒化物、硫化物、オキシ硫化物、ホウ化物、オキシホウ化物、炭化物、オキシ炭化物、ホウ炭化物、ホウ窒化物、ホウ硫化物、炭窒化物、炭硫化物又は炭ホウ化物等が挙げられるが、本発明においては、酸化物又は窒化物であるのが、例えばヘテロエピタキシャル成長における応力緩和及び反り低減をバッファ層としてより優れたものとすることができ、さらに電気特性（特に導電体層と絶縁層との界面）をより優れたものとするので好ましい。また、前記結晶性化合物は結晶性酸化物であるのが好ましく、前記化合物膜が酸化膜であるのが好ましく、前記化合物元素が酸素であるのが好ましい。本発明においては、前記結晶性化合物が結晶性窒化物であるのが好ましく、前記化合物膜が窒化膜であるのが好ましく、前記化合物元素が窒素であるのが好ましい。

【0012】

図 1 は、前記積層構造体の前駆体の好適な例を示しており、図 1 の積層構造体の前駆体は、結晶基板 1 上に酸化膜 2 を用いてエピタキシャル層 3 が積層されており、さらにエピタキシャル層 3 の上に第 2 のエピタキシャル層 4 が積層されている。なお、本明細書中、「膜」及び「層」の各用語は、それぞれ場合によって、又は状況に応じて、互いに入れ替えてもよい。また、前記積層構造体の好適な例として、酸化物の例を挙げているが、本発明は、これら好適な例に限定されるものではなく、窒化物等の各種化合物においても好適に本発明を適用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

前記前駆体は、例えば図3に示すように、結晶基板1上に、前記結晶基板1の酸化膜2を形成し、ついで前記酸化膜2中の酸素を用いて、図4に示すように、結晶基板1上に結晶性酸化物からなるエピタキシャル膜3を形成することにより容易に製造することができる。本発明においては、前記前駆体が、前記結晶基板1上に前記酸化膜2を有していてもよいが、前記エピタキシャル膜3形成時に前記酸化膜2中の酸素が全て取り込まれて前記酸化膜2が消失していてもよい。以下、それぞれについてより具体的に説明するが、本発明は、これら具体例に限定されるものではない。

【 0 0 1 4 】

前記結晶基板（以下、単に「基板」ともいう）は、基板材料等、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、公知の結晶基板であってよい。有機化合物であってよいし、無機化合物であってよい。本発明においては、前記結晶基板が無機化合物を含んでいるのが好ましい。本発明においては、前記基板が、表面の一部または全部に結晶を有するものであるのが好ましく、結晶成長側の主面の全部または一部に結晶を有している結晶基板であるのがより好ましく、結晶成長側の主面の全部に結晶を有している結晶基板であるのが最も好ましい。前記結晶は、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、結晶構造等も特に限定されないが、立方晶系、正方晶系、三方晶系、六方晶系、斜方晶系又は単斜晶系の結晶であるのが好ましく、(100)又は(200)に配向している結晶であるのがより好ましい。また、前記結晶基板は、オフ角を有していてもよく、前記オフ角としては、例えば、 $0.2^\circ \sim 12.0^\circ$ のオフ角などが挙げられる。ここで、「オフ角」とは、基板表面と結晶成長面とのなす角度をいう。前記基板形状は、板状であって、前記エピタキシャル膜の支持体となるものであれば特に限定されない。絶縁体基板であってよいし、半導体基板であってよいが、本発明においては、前記基板が、Si基板であるのが好ましく、結晶性Si基板であるのがより好ましく、(100)に配向している結晶性Si基板であるのが最も好ましい。なお、前記基板材料としては、例えば、Si基板の他に周期律表第3族～第15族に属する1種若しくは2種以上の金属又はこれらの金属の酸化物等が挙げられる。前記基板の形状は、特に限定されず、略円形状（例えば、円形、楕円形など）であってよいし、多角形状（例えば、3角形、正方形、長方形、5角形、6角形、7角形、8角形、9角形など）であってよく、様々な形状を好適に用いることができる。また、本発明においては、大面積の基板を用いることもでき、このような大面積の基板を用いることによって、エピタキシャル膜の面積を大きくすることができる。

【 0 0 1 5 】

また、本発明においては、前記結晶基板が平坦面を有するのが好ましいが、前記結晶基板が表面の一部または全部に凹凸形状を有しているのも、前記エピタキシャル膜の結晶成長の品質をより良好なものとして得るので、好ましい。前記の凹凸形状を有する結晶基板は、表面の一部または全部に凹部または凸部からなる凹凸部が形成されていればそれでよく、前記凹凸部は、凸部または凹部からなるものであれば特に限定されず、凸部からなる凹凸部であってよいし、凹部からなる凹凸部であってよいし、凸部および凹部からなる凹凸部であってよい。また、前記凹凸部は、規則的な凸部または凹部から形成されていてもよいし、不規則な凸部または凹部から形成されていてもよい。本発明においては、前記凹凸部が周期的に形成されているのが好ましく、周期的かつ規則的にパターン化されているのがより好ましい。前記凹凸部の形状としては、特に限定されず、例えば、ストライプ状、ドット状、メッシュ状またはランダム状などが挙げられるが、本発明においては、ドット状またはストライプ状が好ましく、ドット状がより好ましい。また、凹凸部が周期的かつ規則的にパターン化されている場合には、前記凹凸部のパターン形状が、三角形、四角形（例えば正方形、長方形若しくは台形等）、五角形若しくは六角形等の多角形状、円状、楕円状などの形状であるのが好ましい。なお、ドット状に凹凸部を形成する場合には、ドットの格子形状を、例えば正方格子、斜方格子、三角格子、六角格子などの格子形状にするのが好ましく、三角格子の格子形状にするのがより好ましい。前記凹凸部の凹部または凸部の断面形状としては、特に限定されないが、例えば、コの字型、U字型、逆

10

20

30

40

50

U字型、波型、または三角形、四角形（例えば正方形、長方形若しくは台形等）、五角形若しくは六角形等の多角形等が挙げられる。なお、前記結晶基板の厚さは、特に限定されないが、好ましくは、50～2000 μmであり、より好ましくは100～1000 μmである。

【0016】

前記酸化膜は、前記エピタキシャル膜に酸素原子を組み込むことができる酸化膜であれば特に限定されず、通常、酸化材料を含む。前記酸化材料は、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、公知の酸化材料であってよい。前記酸化材料としては、金属又は半金属の酸化物等が挙げられる。本発明においては、前記酸化膜が、前記結晶基板の酸化材料を含むのが好ましく、このような酸化膜としては、例えば前記結晶基板の熱酸化膜、自然酸化膜等が挙げられる。また、本発明においては、前記酸化膜は、酸素原子が取り込まれると膜の一部若しくは全部が消失又は破壊される犠牲層であってよく、本発明においては、前記酸化膜が、前記エピタキシャル層の結晶成長の際に、酸素原子が取り込まれて酸化膜自体は消失する酸素供給犠牲層であるのが好ましい。また、前記酸化膜は、パターン化されていてもよく、例えば、ストライプ状、ドット状、メッシュ状またはランダム状にパターン化されていてもよい。なお、前記酸化膜の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、1 nmを超え100 nm未満である。

【0017】

前記エピタキシャル層は、前記酸化膜中の酸素原子が組み込まれているエピタキシャル膜を含んでいれば特に限定されない。なお、「前記酸化膜中の酸素原子が組み込まれているエピタキシャル膜」は、前記エピタキシャル膜の結晶成長において、前記酸化膜中の酸素原子が前記エピタキシャル膜に奪われたことを意味する。前記エピタキシャル膜は、前記酸化膜中の酸素原子を組み込んで結晶成長したエピタキシャル膜であれば特に限定されないが、本発明においては、金属又は金属酸化物を含むのが好ましい。前記金属としては、好適には例えば周期律表dブロックに属する1種又は2種以上の金属が挙げられる。前記金属酸化物としては、好適には例えば周期律表dブロックに属する1種又は2種以上の金属の酸化物が挙げられる。本発明においては、前記エピタキシャル膜が誘電体を含むのが好ましい。また、本発明においては、前記エピタキシャル膜が中性子吸収材を含むのが好ましい。前記中性子吸収材は、公知の中性子吸収材であってよく、本発明においては、このような中性子吸収材を用いて、前記酸化膜の酸素を取り込むことにより、密着性及び結晶性、さらに機能性膜の特性等をより優れたものとすることができる。なお、前記中性子吸収材としては、例えば、ハフニウム（Hf）等が好適な例として挙げられる。また、前記エピタキシャル層は、1種又は2種以上のエピタキシャル膜から構成されていてもよく、本発明においては、前記エピタキシャル層が2種以上の前記エピタキシャル膜を含むのが好ましい。より具体的に例えば、前記エピタキシャル膜上に、直接又は他の層を介して、前記エピタキシャル膜とは異なる組成の第2のエピタキシャル膜が積層されているのが好ましい。このように積層することにより、前記エピタキシャル層と前記第2のエピタキシャル層との界面において、前記エピタキシャル層（以下、「第1のエピタキシャル層」ともいう）と前記第2のエピタキシャル層との界面において、前記第2のエピタキシャル層の格子定数と略同一になるように第1のエピタキシャル層を規則的に変態させることができる。前記の規則的な変態の態様としては、例えば、山谷構造に形状が変形する変態等が好適な例として挙げられ、本発明においては、前記山谷構造の互いに隣り合う頂点及び底点のなす角がそれぞれ異なるのが好ましく、前記角がそれぞれ30°～45°の範囲内であるのがより好ましい。ここで、前記エピタキシャル層は、通常第1の結晶面と第2の結晶面とを有するが、前記変態によって、前記第1の結晶面と、前記第2の結晶面との格子定数差が生じ得るので、前記第1の結晶面と、前記第2の結晶面との格子定数差が0.1%～20%の範囲内とするのが好ましい。本発明では、前記第1の結晶面が、前記第2のエピタキシャル膜の格子定数と略同一とすることができるので、第1のエピタキシャル層と第2のエピタキシャル層との格子定数差を0.1%～20%の範囲内とすることを容易に実現できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

また、本発明においては、前記エピタキシャル膜が誘電体であり、前記第2のエピタキシャル膜が電極であるのがより好ましい。第2のエピタキシャル層を電極とすることにより、界面における密着性や結晶性等をより向上させることができるのみならず、例えば素子の特性をより優れたものとすることができる。また、本発明によれば、前記第2のエピタキシャル層が導電性金属の単結晶膜からなる場合には、大面積の無欠陥膜を容易に得ることができ、電極としての機能のみならず、素子等の特性をもより優れたものとすることができる。前記導電性金属としては、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、例えば、金、銀、白金、パラジウム、銀パラジウム、銅、ニッケル、又はこれらの合金等が挙げられるが、本発明においては、白金を含むのが好ましい。なお、本発明においては、前記の製造方法によれば、好適には 100 nm^2 以上の面積において無欠陥の単結晶膜を電極として得ることができ、より好適には 1000 nm^2 以上の面積において無欠陥の単結晶膜を容易に得ることができる。また、厚さも好適には 100 nm 以上の単結晶膜を電極として容易に得ることができる。

10

【 0 0 1 9 】

また、本発明においては、さらに、前記第2のエピタキシャル膜上に、直接又は他の層を介して、前記エピタキシャル膜及び前記第2のエピタキシャル膜とは異なる組成の第3のエピタキシャル膜及び/又は第4のエピタキシャル膜が積層されているのが好ましい。図2は、前記第2のエピタキシャル層4上に、前記第3のエピタキシャル層5及び前記第4のエピタキシャル層6が積層されている積層構造体の好適な一例を示す。図2の積層構造体は、結晶基板1上に、酸化膜を用いて第1のエピタキシャル層3が積層されており、さらに、第1のエピタキシャル層3上に第2のエピタキシャル層4が積層され、第2のエピタキシャル層4上には第3のエピタキシャル層5が積層され、第3のエピタキシャル層5上に第4のエピタキシャル層6が積層されている。なお、前記第3のエピタキシャル層における第3のエピタキシャル膜は、誘電体、半導体又は導体であるのが好ましく、誘電体であるのがより好ましく、圧電体であるのが最も好ましい。また、前記第4のエピタキシャル層における第4のエピタキシャル膜は、誘電体、半導体又は導体であるのが好ましく、誘電体であるのがより好ましく、圧電体であるのが最も好ましい。前記エピタキシャル膜のそれぞれの膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、 $10\text{ nm} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である。

20

30

【 0 0 2 0 】

前記前駆体は、結晶基板上に少なくとも酸化膜を介してエピタキシャル層を積層する際に、前記の積層を、 $350 \sim 700$ にて、前記酸化膜中の酸素原子を用いてエピタキシャル膜を形成することにより行うことで容易に得ることが可能である。 $350 \sim 700$ の範囲であると、より容易に、前記酸化膜中の酸素原子を前記エピタキシャル膜に取り込んで結晶成長させることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明においては、前記の積層を、前記酸化膜中の酸素原子を用いた後、酸素ガスを用いて前記エピタキシャル膜を成膜するのが好ましく、このように成膜することにより、成膜レート等がより優れたものとなる。また、このように成膜することにより、結晶基板上にエピタキシャル層が積層されている積層構造体であって、前記結晶基板と前記エピタキシャル層との間に、前記エピタキシャル層及び/又は前記結晶基板の構成金属を含むアモルファス薄膜及び/又は前記結晶基板の一部に1又は2以上埋め込まれており且つ前記構成金属を含む埋込層を有している積層構造体を容易に得ることができる。本発明においては、前記アモルファス層及び前記埋込層の両方を前記積層構造体が有しているのが前記エピタキシャル膜の機能性等をさらに優れたものとするので好ましい。また、前記アモルファス層及び前記埋込層は、それぞれ前記エピタキシャル層の構成金属を含むのが前記エピタキシャル膜等の結晶性がより優れたものとなるので好ましい。また、本発明においては、前記構成金属がHfを含むのが、より応力緩和等を促進し、さらには多段階での応力緩和等も実現可能とすることから好ましい。また、本発明においては、前記ア

40

50

モルファス薄膜の膜厚が1 nm ~ 10 nmであるのが前記エピタキシャル膜の結晶性等をより向上させることができるので好ましく、このような好ましい膜厚のアモルファス薄膜を本発明の好ましい製造方法によれば容易に得ることができる。また、本発明においては、前記埋込層の形状が略逆三角形の断面形状を有するのが、前記エピタキシャル膜の機能性をより向上させることができるので好ましい。なお、これら好ましい積層構造体は、前記酸化膜の膜厚及び前記酸素ガスの導入時期等を適宜調整することによって、容易に得ることが可能である。

【0022】

前記エピタキシャル膜の積層において用いられる積層手段としては、通常、前記エピタキシャル膜の成膜手段が好適に用いられ、前記成膜手段は公知の成膜手段であってよい。本発明においては、前記成膜手段が、蒸着又はスパッタであるのが好ましく、蒸着であるのがより好ましい。

10

【0023】

前記第3のエピタキシャル膜又は前記第4のエピタキシャル膜の積層において用いられる積層手段は、通常、スパッタリングであり、前記スパッタリングは非高真空スパッタリングであってもよい。このようにして積層することにより、印加電圧に対する分極量のヒステリシスの中心が、正の印加電圧側にシフトしており、前記印加電圧0 Vにおける残留分極 P_r^+ が $20 \mu C / cm^2$ 以上である圧電体をより容易に得ることができる。なお、前記結晶基板、前記エピタキシャル膜、前記電極及び前記圧電体を少なくとも含む積層構造体であって、前記エピタキシャル膜が、前記結晶基板上に積層された酸化膜中の酸素原子が前記結晶性酸化物に組み込まれてなる積層構造体も本発明に含まれ、本発明の積層構造体においては、前記エピタキシャル膜がバッファ層の一部又は全部を構成しており、結晶成長用基板であるのが好ましい。

20

【0024】

以上のようにして得られた積層構造体は、常法に従い、電子デバイスに好適に用いられる。例えば、前記積層構造体を、圧電素子として、電源や電気/電子回路と接続し、回路基板に搭載したり、パッケージしたりすることにより様々な電子デバイスを構成することができる。本発明においては、前記電子デバイスが、圧電デバイスであるのが好ましく、例えば、インクジェットプリンタヘッド、マイクロアクチュエータ、ジャイロスコープ、モーションセンサ等の電子機器における圧電デバイスとして利用可能である。また、例えば、増幅器と整流回路を接続しパッケージすれば、磁気センサなどの各種センサに利用可能である。また、定電圧駆動のメモリにも適用できるし、例えば、蓄電素子と整流電力管理回路を接続すれば、外部からの磁場や振動から電力を発電するエネルギー変換デバイス（エネルギーハーベスタ）となる。なお、前記エネルギー変換デバイスは、電源システムやウェアラブル端末（イヤホン/ヒアラブルデバイス、スマートウォッチ、スマートグラス（眼鏡）、スマートコンタクトレンズ、人工内耳、心臓ペースメーカーなど）などに組み込まれ利用される。本発明においては、前記積層構造体を、例えばスマートグラス、ARヘッドセット、LiDARシステム向けのMEMSミラー、先端医療向けの圧電MEMS超音波トランスデューサ（PMUT）、商工業用3Dプリンタ向けのピエゾヘッド等に用いることが好ましい。

30

40

【0025】

前記電子デバイスは、常法に従い電子機器に好適に用いられる。前記電子機器としては、上記した電子機器以外にも様々な電子機器に適用可能であり、より具体的に例えば、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、振動波モータ、光学機器、振動装置、撮像装置、圧電音響部品や該圧電音響部品を有する音声再生機器、音声録音機器、携帯電話、各種情報端末等が好適な例として挙げられる。

【0026】

また、前記電子機器は、常法に従いシステムにも適用され、かかるシステムとしては、例えばセンサーシステム等が挙げられる。

【実施例】

50

【0027】

(実施例1)

Si基板(100)の結晶成長面側をRIEで処理し、酸素の存在下、加熱して熱酸化膜を形成した後、酸素を用いずに、蒸着法にて、蒸着源の金属と、Si基板上的酸化膜中の酸素とを熱反応させ、結晶性金属酸化物の単結晶をSi基板の上に形成した。ついで、酸素を流し、温度を下げ、かつ圧力を上げて、蒸着法にて、結晶性金属酸化物の単結晶膜を成膜した。なお、この成膜時の蒸着法の各条件は次の通りであった。

蒸着源 : Hf、Zr

電圧 : 3.5 ~ 4.75 V

圧力 : $3 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-2}$ Pa

基板温度 : 450 ~ 700

10

【0028】

次に、結晶性金属酸化物の単結晶膜の上に、導電膜として、白金(Pt)の金属膜をスパッタリング法により形成した。この際の条件を、以下に示す。

装置 : ULVAC社製スパッタリング装置QAM-4

圧力 : 1.20×10^{-1} Pa

ターゲット : Pt

電力 : 100 W (DC)

厚さ : 100 nm

基板温度 : 450 ~ 600

20

【0029】

次に、導電膜上に、SRO膜を、スパッタリング法により形成した。この際の条件を、以下に示す。

装置 : ULVAC社製スパッタリング装置QAM-4

パワー : 150 W (RF)

ガス : Ar

圧力 : 1.8 Pa

基板温度 : 600

厚さ : 20 nm

30

【0030】

次に、SRO膜上に、圧電膜として、Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃膜を、上記に準じて、ターゲットや基板温度、圧力等の条件を合わせて、スパッタリング法により形成した。形成した圧電膜につき、印加電圧と残留分極との関係を測定し、印加電圧に対する分極量のヒステリシス曲線を得た。結果を図11に示す。図11のヒステリシス曲線から明らかのように、インプリントのない良好なヒステリシスが得られ、得られた圧電体は、正の印加電圧側にシフトしており、前記印加電圧0 Vにおける残留分極Pr⁺が20 μC/cm²以上であった。

【0031】

また、得られた積層構造体の断面STEM像を図5及び図6に示す。図6から非常に良質な積層構造体を得られていることが分かり、特に、図5では、結晶性金属酸化物の単結晶膜と導電膜との界面において、規則的な山谷構造が設けられており、前記山谷構造の互いに隣り合う頂点及び底点のなす角が30° ~ 45°の範囲内でそれぞれ異なっていることが分かる。また、導電膜のX線結晶格子像を図7及び図8に示す。図7及び図8から、無欠陥の大面积導電膜が分かり、これらが、電極特性及びその上に積層される圧電膜の圧電特性において良好な効果を発揮していることが分かる。また、積層構造体の結晶基板、結晶性金属酸化物の単結晶膜及び導電膜につき、X線回折装置を用いて、それぞれの結晶を測定した。図11に、XPS測定結果を示す。図12から明らかのように、Si結晶基板上に、良好な結晶性を有する(Hf、Zr)O₂膜及びPt単結晶膜が形成されていた。

40

【0032】

(実施例2)

50

酸素ガスに代えて窒素ガスを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、結晶性金属窒化物の単結晶膜の上に、導電膜として、白金 (Pt) の金属膜を形成した。そして、積層構造体の結晶基板、結晶性金属窒化物の単結晶膜及び導電膜につき、X線回折装置を用いて、それぞれ測定した。図 13 に、XPS 測定結果を示す。図 13 から明らかなように、Si 結晶基板上に、良好な結晶性を有する (Hf、Zr) N 膜及び Pt 単結晶膜が形成されていた。なお、四端子法で測定したところ、得られた結晶性金属窒化物の単結晶膜は良好な導電性を有していた。

【0033】

実施例 1 において用いた蒸着成膜装置を図 14 に示す。図 14 の成膜装置は、ルツボに金属源 101a ~ 101b、アース 102a ~ 102h、ICP 電極 103a ~ 103b、カットフィルター 104a ~ 104b、DC 電源 105a ~ 105b、RF 電源 106a ~ 106b、ランプ 107a ~ 107b、Ar 源 108、反応性ガス源 109、電源 110、基板ホルダー 111、基板 112、カットフィルター 113、ICP リング 114、真空槽 115 及び回転軸 116 を少なくとも備えている。なお、図 14 の ICP 電極 103a ~ 103b は基板 112 の中心側に湾曲した略凹曲面形状又はパラボラ形状を有している。

10

【0034】

図 14 に示すように、基板 112 を基板ホルダー 111 上に係止する。ついで、電源 110 と回転機構 (図示せず) とを用いて回転軸 116 を回転させ、基板 112 を回転させる。また、基板 112 をランプ 107a ~ 107b によって加熱し、真空ポンプ (図示せず) によって真空槽 115 内を排気により真空又は減圧下にする。その後、真空槽 115 内に Ar 源 108 から Ar ガスを導入し、DC 電源 105a ~ 105b、RF 電源 106a ~ 106b、ICP 電極 103a ~ 103b、カットフィルター 104a ~ 104b、及びアース 102a ~ 102h を用いて基板 112 上にアルゴンプラズマを形成することにより、基板 112 の表面の清浄化を行う。

20

【0035】

真空槽 115 内に Ar ガスを導入するとともに反応性ガス源 109 を用いて反応性ガスを導入する。このとき、ランプヒーターであるランプ 107a ~ 107b のオンとオフとを交互に繰り返すことで、より良質な結晶成長膜を形成することができるよう構成されている。

30

【0036】

実施例 1 と同様にして得られた積層構造体につき、STEM 解析を行った。結果を図 15 ~ 17 に示す。図 15 から、結晶基板 1011 とエピタキシャル層 1001 との間に、埋込層 1004 が形成され、さらに、アモルファス層 1002、1003 が形成されていることが分かる。また、図 16 から、結晶基板上 1011 の第 1 のアモルファス層 1002 には、結晶基板の Si と、エピタキシャル層 1001 の構成金属である Zr が含まれていることがわかる。また、第 2 のアモルファス層には、結晶基板の Si と、エピタキシャル層 1001 の構成金属である Hf 及び Zr とが含まれていることがわかる。また、図 17 から、埋込層 1004 が、略逆三角形の断面形状を有しており、Hf 及び Si が含まれている酸化物であることがわかる。

40

【0037】

(適用例)

得られた積層構造体の適用例を、以下、図を用いてより具体的に説明するが、本発明は、これら適用例に限定されるものではない。なお、本発明においては、特に断りがない限り、公知の手段を用いて、前記積層構造体から圧電デバイス等を製造することができる。

【0038】

図 9 は、本発明において前記積層構造体が好適に用いられる MEMS マイクロフォンを構成する音響 MEMS トランスデューサの実施態様を示す。なお、前記 MEMS トランスデューサは、音響放出機器 (例えば、スピーカー等) を構成することができる。

【0039】

50

図9の音響MEMSトランスデューサにて構成されるMEMSマイクロフォンは、カンチレバータイプのMEMSマイクロフォンを示しており、2つのカンチレバー・ビーム28A、28Bと空洞30とを有するSi基板21を備えている。各カンチレバー・ビーム28A、28Bは、それぞれの端部で基板21に固定されており、カンチレバー・ビーム8A、8Bの間には隙間9が設けられている。なお、カンチレバー・ビーム8A、8Bは、例えば、複数の圧電層(PZT膜)26a、26bを含む積層構造体によって形成され、複数の電極層すなわちPt膜24a、24b、24c及びSRO膜25a、25b、25c、25dと交互になっている。誘電体層(結晶性酸化物の単結晶膜)23は、カンチレバー・ビーム8A、8Bを結晶基板21から電気的に絶縁する。図9では、誘電体層(結晶性酸化物の単結晶膜)23に中性子吸収材(例えばHfO₂又はその混晶)が用いられており、SiO₂やSiN等を用いた場合に比べ、Si基板との密着性及び結晶性に優れており、さらには、圧電特性や耐久性にも優れている。

10

【0040】

図10は、本発明において前記積層構造体が好適に用いられる印刷用途、特にインクジェットプリントヘッドの態様で使用することができる流体排出装置への適用例を示し、具体的には、電極層として、Pt膜34a、34b及びSRO膜35a、35bを含み、かつ圧電膜としてPZT膜36を含む圧電アクチュエータを備えているウエハの一部の断面図を示す。図10のウエハは、前記圧電アクチュエータの他に、流体を収容するためのチャンパー41を備えている。チャンパー41は、タンク(図示せず)から流路40を介して流体を取り込めるように構成されている。また、図10のウエハは、Si基板31を含み、その上に、第1のエピタキシャル層として、誘電体層(結晶性酸化物の単結晶膜)33が設けられており、チャンパー41に面している。図10では、誘電体層(結晶性酸化物の単結晶膜)23に中性子吸収材(例えばHfO₂又はその混晶)が用いられており、SiO₂やSiN等を用いた場合に比べ、Si基板との密着性及び結晶性に優れており、さらには、圧電特性や耐久性にも優れている。なお、結晶性酸化物の単結晶膜33は、例えば、上面図(図示せず)において四角形の形状を有しており、かかる形状は、例えば、正方形、長方形、角が丸い長方形、平行四辺形等のいずれであってもよい。

20

【0041】

結晶性酸化物の単結晶膜33の上には、Pt膜34a、SRO膜35a、圧電膜(PZT膜)36、SRO膜35b、及びPt膜34bが順に積層されており、圧電アクチュエータを構成している。また、前記圧電アクチュエータは、電極34a及び35a、圧電膜36、並びに電極34b及び35b上に延びる絶縁膜37をさらに備えている。絶縁膜37は、電気絶縁に使用される誘電体材料を含むが、かかる誘電体材料は公知の誘電体材料であってよく、例えばSiO₂層、SiN層又はAl₂O₃層であってよい。なお、絶縁膜を構成材料として含む絶縁層の厚さは特に限定されないが、好ましくは、約10nm~約10μmの間の厚さである。また、導電路39は、絶縁層(絶縁膜)37上に設けられ、それぞれ電極34a及び35a並びに電極34b及び35bに接触し、使用時に選択的アクセスを可能にしている。なお、導電路の構成材料は、公知の導電材料であってよく、このような導電材料としては、例えば、アルミニウム(Al)等が好適な例として挙げられる。また、パッシベーション層42は、絶縁層37、電極34b及び35b、並びに導電路39上に設けられている。パッシベーション層42は、前記圧電アクチュエータのパッシベーションに使用される誘電体材料から構成されていればよく、かかる誘電体材料も特に限定されず、公知の誘電体材料であってよい。前記誘電体材料としては、例えば、SiNまたはSION(シリコンオキシナイトレート)等が好適な例として挙げられる。前記パッシベーション層の厚さは特に限定されないが、好ましくは約0.1μm~約3μmの間の厚さである。また、導電パッド38も同様に前記圧電アクチュエータに沿って設けられ、導電路39に電気的に接続されている。なお、パッシベーション層42は、圧電体を湿度等から守るバリア層として機能する。

30

40

【産業上の利用可能性】

【0042】

50

本発明の圧電体及び積層構造体は、例えば圧電デバイス等の電子デバイスとして好適に用いられ、電子機器やセンサーシステム等に好適に用いられる。

【符号の説明】

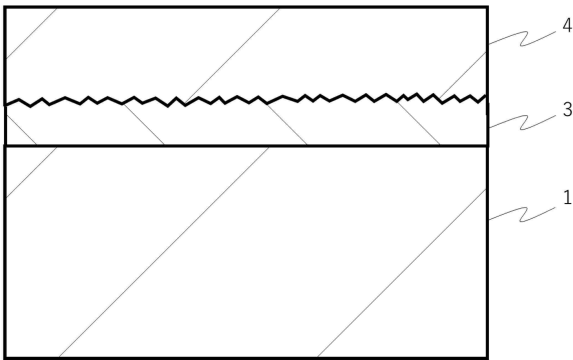
【 0 0 4 3 】

1	結晶基板	
2	酸化膜	
3	(第1の)エピタキシャル層	
4	第2のエピタキシャル層	
5	第3のエピタキシャル層	
6	第4のエピタキシャル層	10
11	Si基板	
13	結晶性酸化物の単結晶膜	
14	導電膜	
15	SRO膜	
16	PZT膜	
21	結晶基板(Si基板)	
23	(第1の)エピタキシャル層(結晶性酸化物の単結晶膜)	
24a	第2のエピタキシャル層(Pt膜)	
24b	第6のエピタキシャル層(Pt膜)	
24c	第10のエピタキシャル層(Pt膜)	20
25a	第3のエピタキシャル層(SRO膜)	
25b	第5のエピタキシャル層(SRO膜)	
25c	第7のエピタキシャル層(SRO膜)	
25d	第9のエピタキシャル層(SRO膜)	
26a	第4のエピタキシャル層(PZT膜)	
26b	第8のエピタキシャル層(PZT膜)	
28A	カンチレバー・ビーム	
28B	カンチレバー・ビーム	
29	隙間	
30	空洞	30
31	結晶基板(Si基板)	
33	(第1の)エピタキシャル層(結晶性酸化物の単結晶膜)	
34a	第2のエピタキシャル層(Pt膜)	
34b	第6のエピタキシャル層(Pt膜)	
35a	第3のエピタキシャル層(SRO膜)	
35b	第5のエピタキシャル層(SRO膜)	
36	第4のエピタキシャル層(PZT膜)	
37	絶縁膜	
38	導電パッド	
39	導電路	40
40	流路	
41	チャンバー	
42	パッシベーション層	
101a~101b	金属源	
102a~102j	アース	
103a~103b	ICP電極	
104a~104b	カットフィルター	
105a~105b	DC電源	
106a~106b	RF電源	
107a~107b	ランプ	50

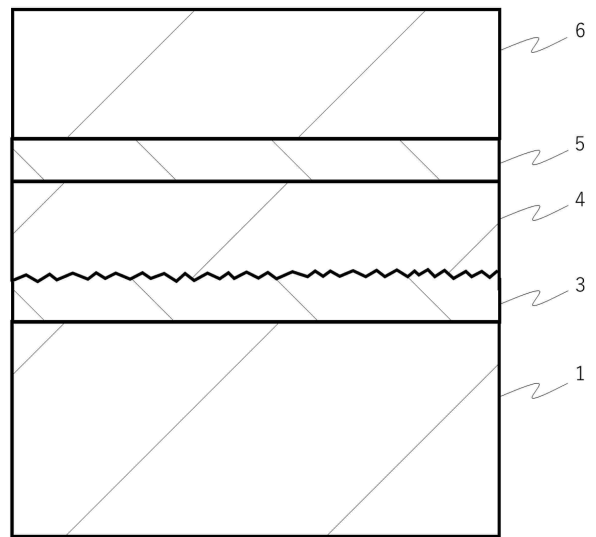
- 1 0 8 Ar 源
- 1 0 9 反応性ガス源
- 1 1 0 電源
- 1 1 1 基板ホルダー
- 1 1 2 基板
- 1 1 3 カットフィルター
- 1 1 4 ICPリング
- 1 1 5 真空槽
- 1 1 6 回転軸
- 1 0 0 1 エピタキシャル層
- 1 0 0 2 第1のアモルファス層
- 1 0 0 3 第2のアモルファス層
- 1 0 0 4 埋込層
- 1 0 1 1 基板

【図面】

【図1】



【図2】



10

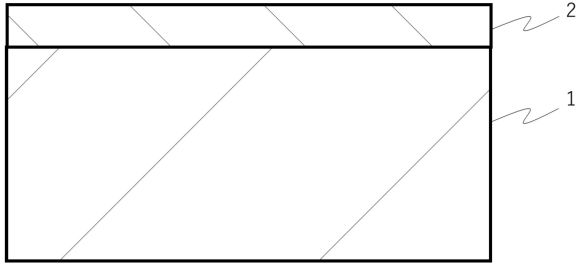
20

30

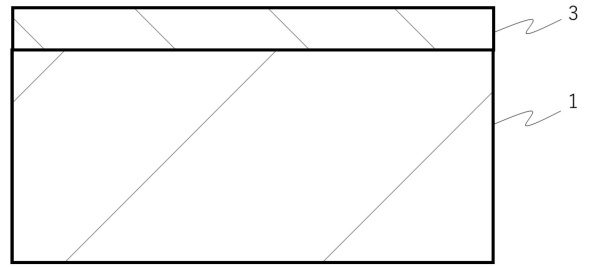
40

50

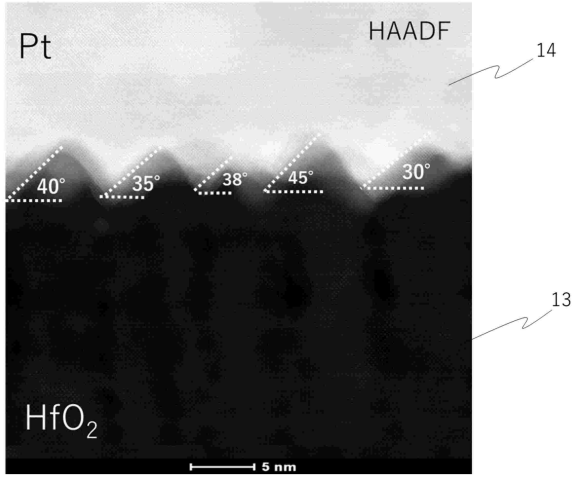
【図 3】



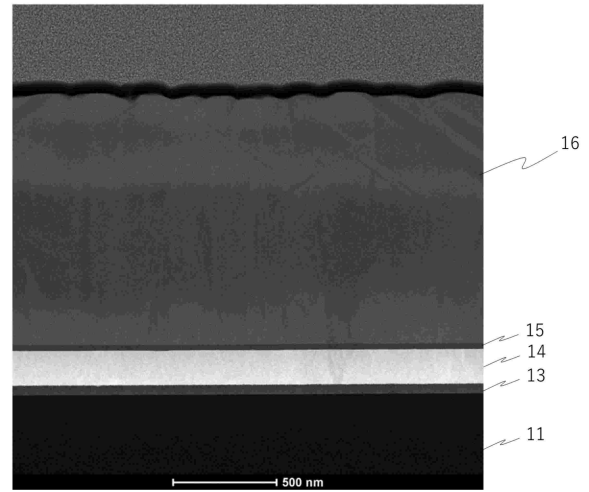
【図 4】



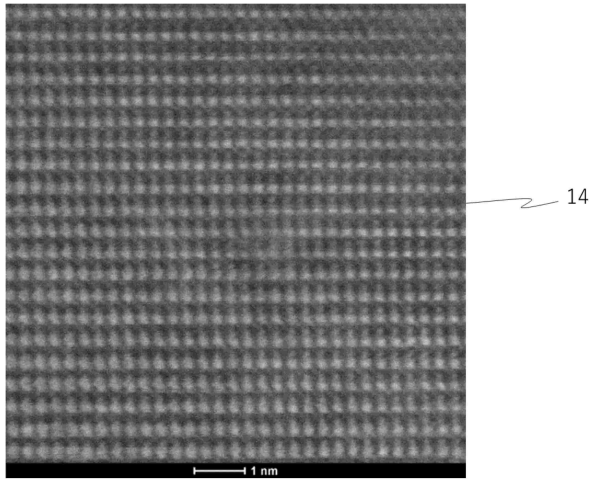
【図 5】



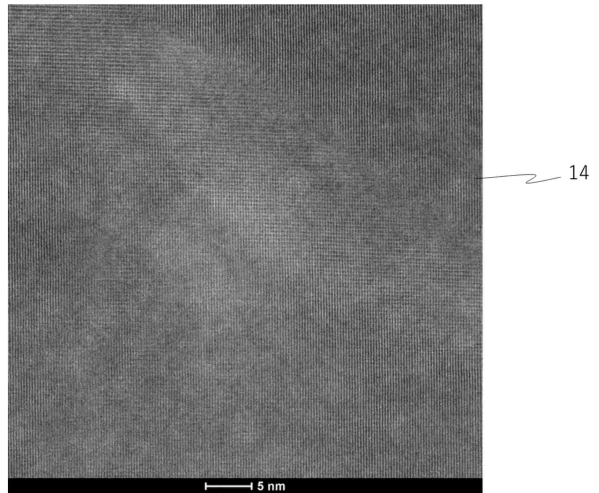
【図 6】



【図 7】



【図 8】



10

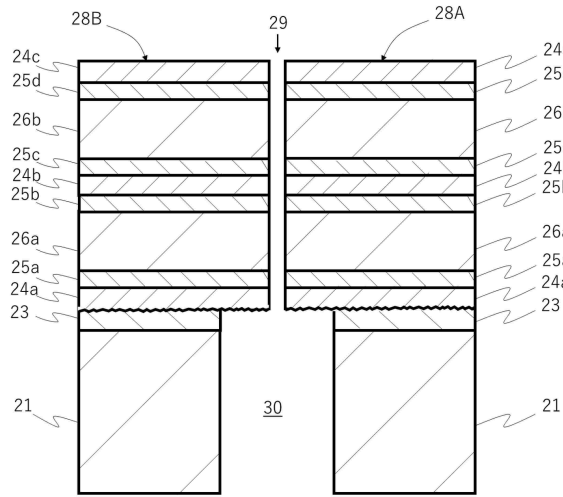
20

30

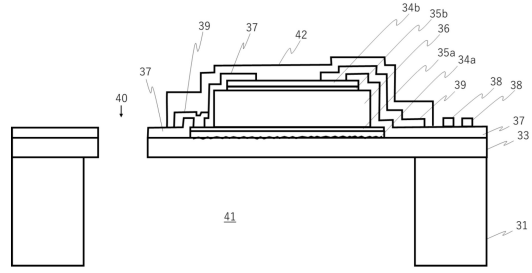
40

50

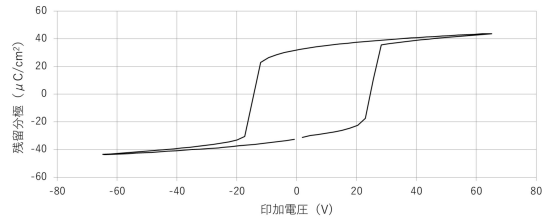
【図9】



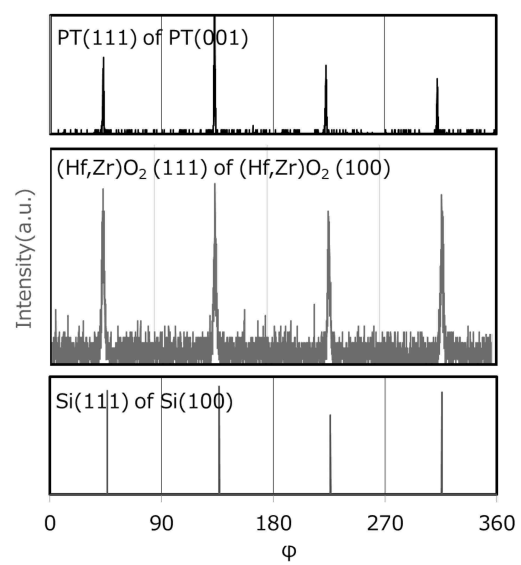
【図10】



【図11】



【図12】



10

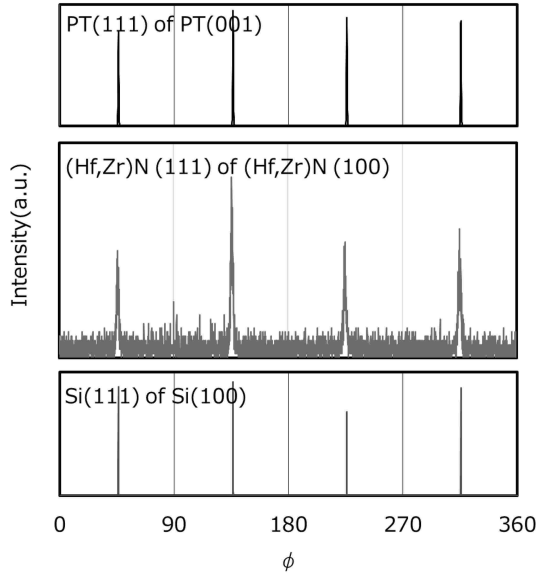
20

30

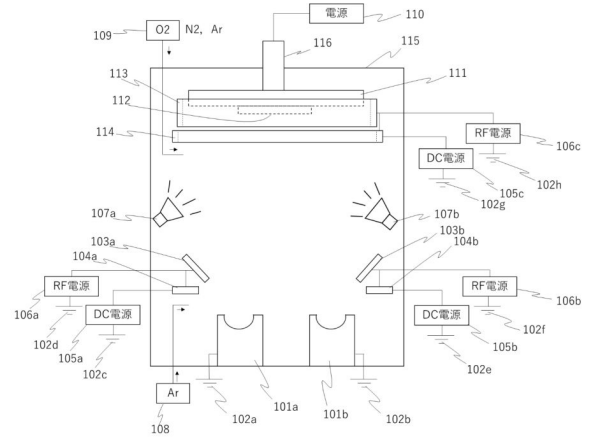
40

50

【 図 1 3 】



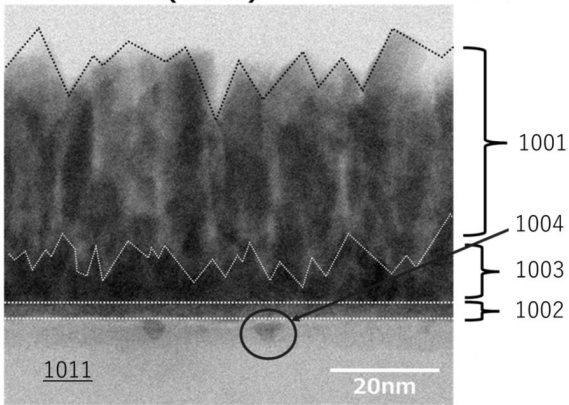
【 図 1 4 】



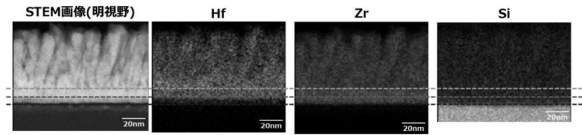
10

【 図 1 5 】

■ 断面STEM画像(暗視野)



【 図 1 6 】




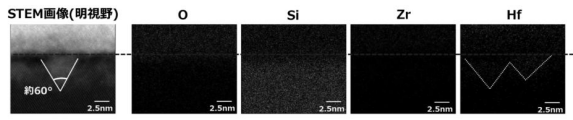
20

30

40

50

【 17】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類
- | | | | |
|--------------------------------|-----|---------|--------|
| | F I | | |
| H 1 0 N 30/853(2023.01) | | H 1 0 N | 30/853 |
- (56)参考文献
- 特開2019-216181(JP,A)
 - 特開2011-093788(JP,A)
 - 特開2018-081975(JP,A)
 - 特開2004-165243(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- H 1 0 N 30 / 0 4 5
 - C 2 3 C 14 / 0 8
 - H 1 0 N 30 / 0 7 9
 - H 1 0 N 30 / 2 0
 - H 1 0 N 30 / 3 0
 - H 1 0 N 30 / 8 5 3