

(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
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/141105 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 41/187 (2006.01) H01L 41/18 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01) H01L 41/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059561
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 6 日(06.04.2012)
- (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 2011-090566 2011 年 4 月 15 日(15.04.2011) JP
特願 2011-264342 2011 年 12 月 2 日(02.12.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (Murata Manufacturing Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白木 宏 (SHIRAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 岡田 全啓 (OKADA, Masahiro); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 4 丁目 2 番 21 号 イヨビル 3 階 岡田特許事務所内 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

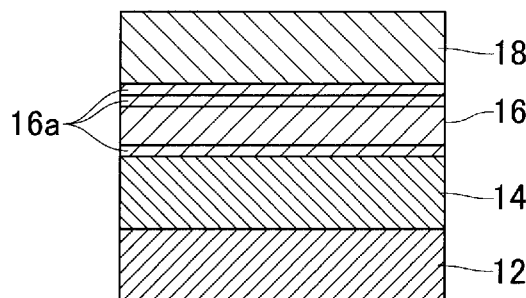
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PIEZOELECTRIC THIN FILM ELEMENT

(54) 発明の名称: 圧電体薄膜素子

[図2]



(57) Abstract: [Problem] To provide a piezoelectric thin film element having excellent electrical characteristics. [Solution] This piezoelectric thin film element is constituted from a substrate (12), a lower electrode (14) formed on the substrate, a piezoelectric thin film (16) formed on the lower electrode, and an upper electrode (18) formed on the piezoelectric thin film. The piezoelectric thin film is a potassium sodium niobate-based thin film, the main components of which are represented by the general formula $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_3O_3-nM1M2O_3$, where M1 is Ca, Sr or Ba, and M2 is Zr, and x, y and n are in the ranges of $0.25 \leq x \leq 1.00$, $0.85 \leq y \leq 1.10$, and $0.01 \leq n \leq 0.10$, respectively. Alternatively, the piezoelectric thin film (16) is a potassium sodium niobate-based thin film, the main components of which are represented by the general formula $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_3O_3-nM1M2O_3$, where M1 is Ca, Sr or Ba, and M2 is Sn or Hf, and x, y and n are in the ranges of $0.25 \leq x \leq 1.00$, $0.90 \leq y \leq 1.05$, and $0.01 \leq n \leq 0.10$, respectively.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/141105 A1



【課題】優れた電気特性を有する圧電体薄膜素子を提供する。【解決手段】圧電体薄膜素子は、基板 12、基板上に形成された下部電極 14、下部電極上に形成された圧電体薄膜 16、および、圧電体薄膜上に形成された上部電極 18にて構成されている。圧電体薄膜は、一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nM_1M_2O_3$ で表されると共に、M1がCa、SrおよびBaのいずれか一つであり、M2がZrであるものを主成分とするニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、x、yおよびnが、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲である。あるいは、圧電体薄膜 16は、一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nM_1M_2O_3$ で表されると共に、M1がCa、SrおよびBaのいずれか一つであり、M2がSnおよびHfのいずれか一つであるものを主成分とするニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、x、yおよびnが、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲である。

明 細 書

発明の名称：圧電体薄膜素子

技術分野

[0001] 本発明は、アクチュエータやセンサなどに用いられる圧電体薄膜素子に関する。

背景技術

[0002] 圧電体は、現在、アクチュエータやセンサなどの機能性電子部品の材料として幅広く利用されている。これらの用途に用いられる圧電体材料として、P Z T と称される一般式 $Pb(Zr, Ti)O_3$ で表示されるペロブスカイト型強誘電体材料が、主に用いられている。ところが、P Z T は、有害な P b (鉛) を含んでいるため、自然環境の保護上好ましくない材料である。

[0003] そこで、現在、様々な非鉛圧電体材料の研究開発が活発に行われている。この非鉛圧電体材料の中の 하나가、K N N と称される一般式 $(K, Na)NbO_3$ で表示されるペロブスカイト型強誘電体材料である。K N N (ニオブ酸カリウムナトリウム) は、P Z T に匹敵する圧電特性を示すため、非常に注目されている。

[0004] 例えば、特許文献 1 には、スパッタリング法によって作成された、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム薄膜が提案されている。そして、特許文献 1 には、平均結晶粒径が $0.1 \mu m \sim 1.0 \mu m$ で、かつ、結晶粒が基板の厚さ方向に長いニオブ酸カリウムナトリウム (K N N) 薄膜を作成することにより、大きな圧電定数を得ることができることが開示されている。

[0005] また、非特許文献 1 には、化学溶液堆積 (Chemical solution deposition; CSD) 法によって作成された、化学量論的な $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 薄膜および K と Na をそれぞれ 10 mol % 過剰に添加した組成の薄膜が提案されている。そして、非特許文献 1 には、K と Na をそれぞれ 10 mol % 過剰に添加することで、リーク電流特性の改善

が認められることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-159807号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：応用物理日本ジャーナル (Japanese Journal of Applied Physics)、第49巻、2010年、095805

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、従来のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜は、 100 kV/cm の電界印加で、リーク電流が $10^{-7}\sim 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ と、十分低いけれども、電界が 100 kV/cm を越えると、リーク電流が急激に上昇し、 200 kV/cm の電界印加で、 10^{-2} A/cm^2 以上になるという問題がある。そのため、リーク電流特性および圧電体特性の両方に優れたニオブ酸カリウムナトリウム薄膜はなかった。例えば、特許文献1の $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ ($0 < x < 1$)の組成の薄膜は、ニオブ酸カリウムナトリウムが難焼結性であるため、リーク電流特性が悪い。具体的には、 200 kV/cm の電界印加で、リーク電流は 10^{-1} A/cm^2 である。さらに、強誘電体ヒステリシス曲線が測定されているけれども、良好な強誘電体特性は得られていない。

[0009] さらに、非特許文献1のKとNaをそれぞれ10mol%過剰に添加した組成のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜は、 200 kV/cm の電界印加で、リーク電流は約 10^{-2} A/cm^2 である。

[0010] それゆえに、本発明の目的は、優れた電気特性、特に、リーク電流特性、強誘電体特性および圧電体特性に優れた圧電体薄膜素子を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0011] 請求項1に係る発明は、電極と圧電体薄膜とを備えた圧電体薄膜素子であって、圧電体薄膜が、一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nBaZrO_3$ で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、 x 、 y および n が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、圧電体薄膜素子である。
- [0012] また、請求項2に係る発明は、電極と圧電体薄膜とを備えた圧電体薄膜素子であって、圧電体薄膜が、一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nBaSnO_3$ で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、 x 、 y および n が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、圧電体薄膜素子である。
- [0013] また、請求項3に係る発明は、電極と圧電体薄膜とを備えた圧電体薄膜素子であって、圧電体薄膜が、一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nM1M2O_3$ で表されると共に、 $M1$ が Ca 、 Sr および Ba のいずれか一つであり、 $M2$ が Zr であるものを主成分とするニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、 x 、 y および n が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、圧電体薄膜素子である。
- [0014] また、請求項4に係る発明は、電極と圧電体薄膜とを備えた圧電体薄膜素子であって、圧電体薄膜が、一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nM1M2O_3$ で表されると共に、 $M1$ が Ca 、 Sr および Ba のいずれか一つであり、 $M2$ が Sn および Hf のいずれか一つであるものを主成分とするニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、 x 、 y および n が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、圧電体薄膜素子である。
- [0015] ここで、ニオブ酸カリウムナトリウムと $M1M2O_3$ ($BaZrO_3$ 、 $BaSnO_3$ 、 $BaHfO_3$ など) とは、共にペロブスカイト構造である。すなわ

ち、KとNaとM1 (Ca、Sr、Ba) とが同じサイト (Aサイト) に存在し、NbとM2 (Zr、Sn、Hf) とが同じサイト (Bサイト) に存在する。ニオブ酸カリウムナトリウムとM1M2O₃ (BaZrO₃、BaSnO₃、BaHfO₃など) とは、圧電体薄膜内に均一に分散しているが、これに限るものではない。

また、x、yおよびnの適した関係が、図1にグラフ化して示されている。図1 (A) はxとnの関係を示すグラフであり、(B) はxとyの関係を示すグラフである。

[0016] 本発明では、圧電体薄膜として、M1M2O₃ (BaZrO₃、BaSnO₃、BaHfO₃など) が固溶されたニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜が用いられているため、100kV/cmを超える電界が、圧電体薄膜に印加されても、急激なリーク電流の上昇が抑えられる。

[0017] また、請求項5に係る発明は、請求項3に記載の圧電体薄膜素子において、x、yおよびnが、それぞれ、 $0.80 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、圧電体薄膜素子である。

[0018] また、請求項6に係る発明は、請求項4に記載の圧電体薄膜素子において、x、yおよびnが、それぞれ、 $0.80 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、圧電体薄膜素子である。

[0019] 図1 (A) の斜線部分は、請求項5もしくは請求項6に係る発明の、xとnの最適な関係を示す部分である。図1 (B) の斜線部分は、請求項5もしくは請求項6に係る発明の、xとyの最適な関係を示す部分である。

本発明では、M1M2O₃ (BaZrO₃、BaSnO₃、BaHfO₃など) が固溶されないニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜の圧電定数d₃₃*の数値以上の圧電定数d₃₃*が得られる。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、リーク電流特性、強誘電体特性および圧電体特性に優れ

た圧電体薄膜素子が得られる。

[0021] この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明を実施するための形態の説明から一層明らかとなろう。

図面の簡単な説明

[0022] [図1] (A) は x と n の関係を示すグラフであり、(B) は x と y の関係を示すグラフである。

[図2] 本発明に係る圧電体薄膜素子の断面図である。

[図3] BaZrO_3 が固溶されたニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜を用いた圧電体薄膜素子のヒステリシス曲線を示すグラフである。

[図4] BaSnO_3 が固溶されたニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜を用いた圧電体薄膜素子のヒステリシス曲線を示すグラフである。

[図5] BaHfO_3 が固溶されたニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜を用いた圧電体薄膜素子のヒステリシス曲線を示すグラフである。

符号の説明

- [0023] 1 2 基板
 1 4 下部電極
 1 6 ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜
 1 6 a ニオブ酸カリウムナトリウム層
 1 8 上部電極

発明を実施するための形態

[0024] (第 1 の実施の形態の圧電体薄膜素子の製造)

図 2 は、第 1 の実施の形態の圧電体薄膜素子の概略構成断面図である。圧電体薄膜素子は、基板 1 2、基板 1 2 上に形成された下部電極 1 4、下部電極 1 4 上に形成された圧電体薄膜 1 6、および、圧電体薄膜 1 6 上に形成された上部電極 1 8 にて構成されている。

[0025] なお、第 1 の実施の形態では、圧電体薄膜 1 6 である一般式 $(1 - n) (\text{K}_{1-x}\text{Na}_x) \text{Nb}_y\text{O}_3 - n \text{BaZrO}_3$ で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜における BaZrO_3 の含有量が変化している。

- [0026] 基板 12 は、例えば、シリコン基板（Si 基板）が用いられる。なお、基板 12 は、ガラス基板、石英ガラス基板、GaAs 基板、GaN 基板、CaF₂ 基板、サファイア基板、MgO 基板、SrTiO₃ 基板、LaAlO₃ 基板、ステンレス基板などの基板を用いてもよい。
- [0027] 圧電体薄膜 16、すなわち、ニオブ酸カリウムナトリウム（KNN）系薄膜 16 は、化学溶液堆積法を用いて作成される。
- [0028] まず、原料であるカリウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、マンガンアセチルアセトナト、バリウムエトキシド、および、テトライソプロポキシジルコニウムが、モル比で $0.52 \times (1-n) : 0.72 \times (1-n) : 0.95 \times (1-n) : 0.02 \times (1-n) : n$ となるように準備される。ここで、本第 1 の実施の形態の場合、 n は、0.00、0.005、0.01、0.03、0.05、0.1、0.12 の 7 種類が選択される。
- [0029] 次に、原料のカリウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、マンガンアセチルアセトナト、バリウムエトキシド、および、テトライソプロポキシジルコニウムが、グローブボックスの中で、2-メトキシエタノール溶媒に混合される。
- [0030] 次に、その混合溶液は、窒素雰囲気中において、125℃で16時間還流されることによって、濃度が0.3Mのニオブ酸カリウムナトリウム（KNN）系前駆体溶液（化学溶液堆積用溶液とも称される）とされる。
- なお、この前駆体溶液に、アルコキシドの安定化剤として一般的に用いられている有機物を添加しても良い。
- 有機物の種類としては、例えば、無水カルボン酸類、ジカルボン酸モノエステル類、 β -ジケトン類、グリコール類、アミン類などが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、有機物は還流前に添加しても良いし、還流後に添加しても良い。
- [0031] 一方、下部電極 14 が、Si 基板 12 上に、マグネトロン DC スパッタリング法によって形成される。下部電極 14 の材料としては、Pt などが用い

られる。

[0032] スパッタリング条件は、スパッタ出力が100W、スパッタ時間が5分、基板12の温度が300℃、真空度が5ミリtorrである。

[0033] 次に、ニオブ酸カリウムナトリウム系前駆体溶液が、乾燥ガス中において、下部電極14上にスピコート塗布される。

[0034] 次に、第一熱処理（予備熱処理または乾燥処理）が実行される。すなわち、下部電極14上に塗布されたニオブ酸カリウムナトリウム系前駆体溶液が、予め350℃の温度に加熱されたホットプレートを用いて、急速に昇温され、350℃で3分間乾燥される。

[0035] 次に、第二熱処理（本熱処理または焼成処理）が実行される。すなわち、乾燥されたニオブ酸カリウムナトリウム系前駆体膜は、350℃～750℃の温度範囲（還流により形成される錯体が急激に分解する温度500℃付近を含む）において、5℃/分以下の昇温速度で昇温され、750℃の温度で10分間焼成される。こうして、ニオブ酸カリウムナトリウム系層16aが形成される。前記工程1回で形成されるニオブ酸カリウムナトリウム系層16aの厚みは、30nmである。

[0036] さらに、ニオブ酸カリウムナトリウム系層16aを形成する前記工程が、10回繰り返されて、膜厚が300nmの $(1-n)(K_{0.45}Na_{0.55})Nb_{0.95}O_3-nBaZrO_3$ の組成を有するニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜16が形成される。

[0037] 次に、上部電極18が、ニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜16上に、マグネトロンDCスパッタリング法によって形成される。上部電極18の材料としては、Ptなどが用いられる。

[0038] スパッタリング条件は、スパッタ出力が100W、スパッタ時間が5分、基板12の温度が150℃、真空度が5ミリtorrである。

こうして、圧電体薄膜素子が得られる。

[0039] ニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜16の組成は、誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma）組成分析によって

、目標通りであることが確認された。

[0040] (第1の実施の形態の圧電体薄膜素子の評価)

表1は、 BaZrO_3 の割合 n を、0.00(試料No. 1)、0.005(試料No. 2)、0.01(試料No. 3)、0.03(試料No. 4)、0.10(試料No. 5)、0.12(試料No. 6)と変化させた場合の、圧電体薄膜素子の電気特性を示す。電気特性の項目は、絶縁性、誘電率 ϵ 、 $\tan \delta$ および強誘電体特性である。

[0041] 絶縁性は、測定装置「エレクトロメータ6517型」(商品名、ケイスレイ(K E I T H L E Y)社製)を用いて、 200 kV/cm の電界におけるリーク電流値が測定された。誘電率 ϵ および $\tan \delta$ は、測定装置「HP4284A」(商品名、アジレント・テクノロジー(A g i l e n t T e c h n o l o g i e s)社製)を用いて、電圧を印加しない場合の 1 kHz における値が測定された。強誘電体特性は、測定装置「プレジジョン・プレミールII(P r e c i s i o n P r e m i e r I I)」(商品名、ラジアント・テクノロジー(R a d i a n t T e c h n o l o g i e s)社製)を用いて、ヒステリシス曲線において、 10 kHz の測定周波数、 500 kV/cm の印加電圧で測定した際の自発分極 P_s の値が測定された。リーク電流が $5.43 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 以下で、かつ、自発分極 P_s が $10\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 以上の場合は、良品(G)と判定し、それ以外の場合は不良品(NG)と判定した。リーク電流 $5.43 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ は、 BaZrO_3 を含まない試料(試料No. 1)のリーク電流 $5.43 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ よりも一桁小さい。

[0042]

[表1]

試料No.	n	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ϵ @1kHz	$\tan\delta$ (%) @1kHz	P_s (μ C/cm ²)	G/NG判定
1*	0.00	5.43×10^{-4}	726	2.12	28	NG
2*	0.005	5.62×10^{-5}	729	1.97	24	NG
3	0.01	5.09×10^{-6}	753	1.96	20	G
4	0.03	3.15×10^{-6}	844	1.85	18	G
5	0.10	2.77×10^{-6}	1075	1.73	11	G
6*	0.12	2.26×10^{-6}	587	1.62	7	NG

*は本発明の範囲外

[0043] 試料No. 1 ($n=0.00$ 、BaZrO₃が含まれていないもの) および試料No. 2 ($n=0.005$) は、リーク電流が 5.43×10^{-5} A/cm²以上であるため、不良品 (NG) と判定された。試料No. 6 ($n=0.12$) は、自発分極 P_s が 10μ C/cm² 未満であるため、不良品 (NG) と判定された。一方、試料No. 3 ($n=0.01$)、試料No. 4 ($n=0.03$)、および、試料No. 5 ($n=0.10$) は、リーク電流が 5.43×10^{-5} A/cm²以下であり、かつ自発分極 P_s が 10μ C/cm²以上であるため、良品 (G) と判定された。

[0044] すなわち、試料No. 2 は、リーク電流が 5.62×10^{-5} A/cm²であり、試料No. 1 (BaZrO₃が含まれていないもの) のリーク電流である 5.43×10^{-4} A/cm²とほとんど変わらなかった。しかし、試料No. 3、試料No. 4、試料No. 5、試料No. 6 は、それぞれ、リーク電流が 5.09×10^{-6} A/cm²、 3.15×10^{-6} A/cm²、 2.77×10^{-6} A/cm²、 2.26×10^{-6} A/cm²であり、良好なリーク電流特性が得られた。

[0045] さらに、試料No. 1～試料No. 6 は、それぞれ、自発分極 P_s が 28μ C/cm²、 24μ C/cm²、 20μ C/cm²、 18μ C/cm²、 11μ C/cm²、 7μ C/cm²であり、 n が大きくなる (言い換えると、BaZrO₃の割合が多くなる) につれて、自発分極 P_s が減少する傾向が見られた。そして、試料No. 6 ($n=0.12$) は、自発分極 P_s が 10μ C/cm²

cm^2 未満であり、非常に小さくなった。

[0046] 以上のことから、 $(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3$ に対して、 BaZrO_3 を $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲で固溶されたニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜16は、優れた強誘電体特性を維持した状態で、リーク電流特性を改善できることが判る。

[0047] さらに、良品(G)と判定された試料No. 3、試料No. 4、試料No. 5、および、比較のために BaZrO_3 が含まれていない試料No. 1が選択され、静電容量の温度変化が測定された。測定結果は表2に示されている。測定は、クライオスタッドを用いて、実使用温度 $-55^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ の温度範囲に対して行われた。静電容量変化率が、測定された静電容量を使用して、(1)式より求められた。なお、 C_{20} は 20°C における静電容量値であり、 C_T は温度Tにおける静電容量値である。

$$\text{静電容量変化率} = \{ (C_T - C_{20}) / C_{20} \} \times 100 \cdots (1)$$

[0048] [表2]

試料No.	n	静電容量変化率 ($-55 \sim +85^\circ\text{C}$)	d_{33}^* (pm/V)
1*	0.00	30%	124.0
3	0.01	19%(B特性)	117.0
4	0.03	13%(B特性)	124.7
5	0.10	3%(B特性)	120.0

*は本発明の範囲外

[0049] 次に、試料No. 1、試料No. 3、試料No. 4および試料No. 5の電界誘起歪Zが、走査型プローブ顕微鏡「SPA400型」(商品名、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)を用いて測定された。測定で得られた最大印加電圧 V_{max} と、その際の最大電界誘起歪 Z_{max} とから、 $Z_{\text{max}}/V_{\text{max}}$ が求められた。この値 $Z_{\text{max}}/V_{\text{max}}$ は、圧電定数 d_{33}^* とされる。なお、最大印加電圧 V_{max} は 25V であり、測定周波数は $0.5 \sim 10\text{Hz}$ である。得られた値の平均値が、試料の圧電定数 d_{33}^* とされる。測定結果は前記表2に示されている。

[0050] 本発明の範囲外である試料No. 1 ($n=0.00$ 、 BaZrO_3 が含まれ

ていないもの)は、静電容量変化率が30%と非常に大きかった。

[0051] 一方、本発明の範囲内である試料No. 3 ($n=0.01$)、試料No. 4 ($n=0.03$) および試料No. 5 ($n=0.10$) は、それぞれ、静電容量変化率が19%、13%、3%であった。すなわち、試料No. 3～試料No. 5の静電容量変化率は、B特性を満たし、 BaZrO_3 の割合 n が増加するに従って小さくなる。これは、バルクの $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BaZrO}_3$ 系材料において、 BaZrO_3 の割合が増加するに従って、誘電率(静電容量)の変化率が大きくなることと対照的である。

[0052] 一方、試料No. 3～試料No. 5の圧電定数 d_{33}^* は、それぞれ、117.0 pm/V、124.7 pm/V、120.0 pm/Vであり、試料No. 1 (BaZrO_3 が含まれていないもの)の124.0 pm/Vと同等の値であった。

[0053] 本第1の実施の形態は、100モルの $(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3$ に対して、2モルのMnを含有した試料について評価した。しかし、100モルの主成分 $(1-n)(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3-n\text{BaZrO}_3$ に対して、10モル以下のMnを含有した試料についても、本第1の実施の形態と同様の評価結果が得られた。

[0054] (第2の実施の形態の圧電体薄膜素子の製造)

第2の実施の形態の圧電体薄膜素子は、図2に示した前記第1の実施の形態の圧電体薄膜素子と同様の構成を有している。

[0055] なお、第2の実施の形態では、圧電体薄膜16である一般式 $(1-n)(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Nb}_y\text{O}_3-n\text{BaZrO}_3$ で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜における x および y が変化している。

[0056] 圧電体薄膜16、すなわち、ニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)系薄膜16は、化学溶液堆積法を用いて作成される。

まず、原料であるカリウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、マンガンアセチルアセトナト、バリウムエトキシド(もしくはカルシウムエトキシド、もしくはストロンチウムエトキシド)、および、

テトライソプロポキシジルコニウムが、モル比で $(1.07 - x) \times 0.97 : (x + 0.17) \times 0.97 : y \times 0.97 : 0.02 \times 0.97 : 0.03 : 0.03$ となるように準備される。ここで、本第2の実施の形態の場合、 x 、 y は、条件式 $0.2 \leq x \leq 1.00$ 、および、条件式 $0.8 \leq y \leq 1.15$ を満足する。

[0057] その後、第1の実施の形態と同様の方法で、基板12、基板12上に形成された下部電極14、下部電極14上に形成された圧電体薄膜16、および、圧電体薄膜16上に形成された上部電極18にて構成されている圧電体薄膜素子が作成される。

[0058] 圧電体薄膜16は、膜厚が300nmで、組成が $0.97 (K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3 - 0.03M1ZrO_3$ ($0.2 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.15$ 、 $M1 = Ca, Sr, Ba$) のニオブ酸カリウムナトリウム (KNN) 系薄膜である。

[0059] (第2の実施の形態の圧電体薄膜素子の評価)

表3、表4、表5および表6は、 $0.97 (K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3 - 0.03BaZrO_3$ における x 及び y を、 $0.2 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.15$ の範囲で変化させたときの、200kV/cmの電界におけるリーク電流、1kHzの周波数における誘電率 ϵ 及び $\tan \delta$ 、測定周波数10kHzで印加電界500kV/cmで測定した際の自発分極 P_s の値を示す (試料No. 4、試料No. 7～試料No. 141)。なお、前記第1の実施の形態と同様に、リーク電流が $5.43 \times 10^{-5} A/cm^2$ 以下で、かつ、自発分極 P_s が $10 \mu C/cm^2$ 以上の場合は、良品 (G) と判定し、それ以外の場合は不良品 (NG) と判定した。

[0060]

[表3]

試料No.	x	y	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	G/NG 判定
7*	0.20	0.80	2.70×10^{-3}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
8*	0.25	0.80	6.09×10^{-3}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
9*	0.30	0.80	1.64×10^{-3}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
10*	0.35	0.80	4.59×10^{-4}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
11*	0.40	0.80	1.12×10^{-1}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
12*	0.45	0.80	3.60×10^{-3}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
13*	0.50	0.80	3.13×10^{-3}	888	1.87	14	NG
14*	0.55	0.80	1.40×10^{-3}	844	2.03	12	NG
15*	0.60	0.80	1.20×10^{-2}	849	1.82	13	NG
16*	0.65	0.80	2.57×10^{-4}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
17*	0.70	0.80	1.30×10^{-2}	1020	2.49	20	NG
18*	0.75	0.80	1.02×10^{-3}	1010	2.01	22	NG
19*	0.80	0.80	3.26×10^{-4}	955	1.88	23	NG
20*	0.85	0.80	5.34×10^{-4}	991	2.31	22	NG
21*	0.90	0.80	2.18×10^{-4}	983	2.55	21	NG
22*	0.95	0.80	1.99×10^{-4}	1003	2.08	22	NG
23*	1.00	0.80	4.13×10^{-4}	970	2.66	20	NG
24*	0.20	0.85	9.38×10^{-5}	1103	2.24	20	NG
25	0.25	0.85	2.04×10^{-8}	1050	2.17	19	G
26	0.30	0.85	7.39×10^{-8}	979	2.27	18	G
27	0.35	0.85	9.31×10^{-8}	945	2.95	16	G
28	0.40	0.85	8.63×10^{-8}	888	2.88	17	G
29	0.45	0.85	7.06×10^{-8}	902	2.58	18	G
30	0.50	0.85	7.16×10^{-8}	1050	2.48	20	G
31	0.55	0.85	9.92×10^{-8}	979	2.78	23	G
32	0.60	0.85	1.13×10^{-7}	912	1.96	23	G
33	0.65	0.85	9.12×10^{-8}	1150	2.24	20	G
34	0.70	0.85	8.55×10^{-8}	1210	2.18	25	G
35	0.75	0.85	1.07×10^{-7}	1230	2.23	22	G
36	0.80	0.85	9.01×10^{-8}	998	2.07	22	G
37	0.85	0.85	7.97×10^{-8}	1021	1.98	21	G
38	0.90	0.85	8.69×10^{-8}	1150	1.88	22	G
39	0.95	0.85	9.21×10^{-8}	1008	2.03	22	G
40	1.00	0.85	9.88×10^{-8}	992	2.11	21	G

*は本発明の範囲外

[表4]

試料No.	x	y	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	G/NG 判定
41*	0.20	0.90	9.17 × 10 ⁻⁵	1340	2.80	22	NG
42	0.25	0.90	1.15 × 10 ⁻⁷	1200	2.62	20	G
43	0.30	0.90	1.17 × 10 ⁻⁷	1180	2.06	21	G
44	0.35	0.90	1.22 × 10 ⁻⁷	1040	2.55	20	G
45	0.40	0.90	1.17 × 10 ⁻⁷	1050	2.13	23	G
46	0.45	0.90	2.33 × 10 ⁻⁷	963	2.04	27	G
47	0.50	0.90	2.69 × 10 ⁻⁷	940	2.43	27	G
48	0.55	0.90	1.05 × 10 ⁻⁷	936	2.87	27	G
49	0.60	0.90	1.15 × 10 ⁻⁷	984	2.04	27	G
50	0.65	0.90	1.28 × 10 ⁻⁷	859	2.56	26	G
51	0.70	0.90	1.73 × 10 ⁻⁷	945	2.45	26	G
52	0.75	0.90	1.94 × 10 ⁻⁷	753	2.35	23	G
53	0.80	0.90	2.05 × 10 ⁻⁷	657	2.16	23	G
54	0.85	0.90	1.90 × 10 ⁻⁷	864	2.55	28	G
55	0.90	0.90	2.34 × 10 ⁻⁷	986	2.36	26	G
56	0.95	0.90	1.97 × 10 ⁻⁷	1125	2.28	27	G
57	1.00	0.90	2.53 × 10 ⁻⁷	1189	2.10	28	G
58*	0.20	0.95	9.18 × 10 ⁻⁵	830	2.00	19	NG
59	0.25	0.95	2.90 × 10 ⁻⁶	883	2.10	22	G
60	0.30	0.95	9.68 × 10 ⁻⁶	859	1.80	22	G
61	0.35	0.95	5.89 × 10 ⁻⁶	936	1.92	22	G
62	0.40	0.95	5.10 × 10 ⁻⁶	844	1.88	20	G
63	0.45	0.95	6.38 × 10 ⁻⁶	984	2.57	19	G
64	0.50	0.95	1.82 × 10 ⁻⁶	998	2.46	19	G
4	0.55	0.95	3.15 × 10 ⁻⁶	844	1.85	18	G
65	0.60	0.95	2.75 × 10 ⁻⁶	964	2.11	20	G
66	0.65	0.95	3.04 × 10 ⁻⁶	926	2.11	22	G
67	0.70	0.95	1.19 × 10 ⁻⁶	868	1.70	20	G
68	0.75	0.95	1.28 × 10 ⁻⁵	873	1.71	20	G
69	0.80	0.95	2.05 × 10 ⁻⁶	796	1.83	20	G
70	0.85	0.95	3.21 × 10 ⁻⁶	856	1.93	20	G
71	0.90	0.95	5.55 × 10 ⁻⁶	880	1.88	22	G
72	0.95	0.95	8.32 × 10 ⁻⁶	923	2.03	21	G
73	1.00	0.95	4.33 × 10 ⁻⁶	957	2.15	21	G

*は本発明の範囲外

[表5]

試料No.	x	y	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	G/NG 判定
74*	0.20	1.00	6.37×10^{-3}	883	2.22	18	NG
75	0.25	1.00	6.89×10^{-6}	883	1.98	19	G
76	0.30	1.00	5.94×10^{-6}	907	2.27	22	G
77	0.35	1.00	7.20×10^{-6}	916	2.22	22	G
78	0.40	1.00	1.19×10^{-6}	998	2.82	22	G
79	0.45	1.00	2.86×10^{-6}	892	2.54	20	G
80	0.50	1.00	2.06×10^{-6}	1010	2.94	23	G
81	0.55	1.00	3.41×10^{-6}	912	2.41	19	G
82	0.60	1.00	8.51×10^{-6}	777	2.36	18	G
83	0.65	1.00	7.73×10^{-6}	849	2.03	21	G
84	0.70	1.00	4.87×10^{-6}	710	2.06	16	G
85	0.75	1.00	4.60×10^{-5}	729	1.82	20	G
86	0.80	1.00	2.23×10^{-6}	710	1.63	19	G
87	0.85	1.00	4.42×10^{-6}	830	1.88	20	G
88	0.90	1.00	3.38×10^{-6}	842	1.90	19	G
89	0.95	1.00	5.19×10^{-6}	866	1.00	21	G
90	1.00	1.00	6.22×10^{-6}	903	1.79	24	G
91*	0.20	1.05	4.49×10^{-2}	902	2.13	21	NG
92	0.25	1.05	1.30×10^{-5}	926	2.79	21	G
93	0.30	1.05	1.12×10^{-6}	859	2.51	22	G
94	0.35	1.05	9.91×10^{-6}	844	2.15	21	G
95	0.40	1.05	7.95×10^{-6}	907	2.27	21	G
96	0.45	1.05	1.07×10^{-6}	792	2.31	19	G
97	0.50	1.05	2.68×10^{-6}	744	2.14	20	G
98	0.55	1.05	3.65×10^{-6}	758	1.74	20	G
99	0.60	1.05	2.41×10^{-6}	614	2.30	18	G
100	0.65	1.05	1.63×10^{-6}	653	1.86	17	G
101	0.70	1.05	5.65×10^{-6}	715	1.66	18	G
102	0.75	1.05	5.19×10^{-6}	725	1.81	18	G
103	0.80	1.05	5.28×10^{-6}	677	1.73	20	G
104	0.85	1.05	4.86×10^{-6}	709	2.00	20	G
105	0.90	1.05	4.69×10^{-6}	755	2.16	21	G
106	0.95	1.05	5.22×10^{-6}	743	1.98	23	G
107	1.00	1.05	8.01×10^{-6}	800	1.90	23	G

*は本発明の範囲外

[表6]

試料No.	x	y	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	G/NG 判定
108*	0.20	1.10	8.86 × 10 ⁻⁴	777	2.79	20	NG
109	0.25	1.10	1.04 × 10 ⁻⁵	701	2.44	18	G
110	0.30	1.10	8.21 × 10 ⁻⁶	657	2.00	18	G
111	0.35	1.10	9.54 × 10 ⁻⁶	723	2.15	19	G
112	0.40	1.10	2.18 × 10 ⁻⁶	725	2.47	18	G
113	0.45	1.10	8.32 × 10 ⁻⁶	653	2.56	18	G
114	0.50	1.10	3.20 × 10 ⁻⁶	629	2.62	17	G
115	0.55	1.10	8.60 × 10 ⁻⁶	600	2.10	15	G
116	0.60	1.10	7.54 × 10 ⁻⁶	590	2.63	15	G
117	0.65	1.10	9.86 × 10 ⁻⁶	585	2.51	15	G
118	0.70	1.10	7.69 × 10 ⁻⁶	657	1.89	16	G
119	0.75	1.10	3.20 × 10 ⁻⁵	638	2.03	15	G
120	0.80	1.10	9.28 × 10 ⁻⁶	590	2.09	16	G
121	0.85	1.10	8.87 × 10 ⁻⁶	663	1.99	17	G
122	0.90	1.10	7.77 × 10 ⁻⁶	670	1.86	18	G
123	0.95	1.10	7.69 × 10 ⁻⁶	621	2.12	20	G
124	1.00	1.10	8.19 × 10 ⁻⁶	608	2.09	21	G
125*	0.20	1.15	4.26 × 10 ⁻⁴	602	2.54	17	NG
126*	0.25	1.15	9.24 × 10 ⁻⁵	586	1.98	18	NG
127*	0.30	1.15	8.21 × 10 ⁻⁵	572	3.22	16	NG
128*	0.35	1.15	1.54 × 10 ⁻⁴	523	3.10	15	NG
129*	0.40	1.15	8.18 × 10 ⁻⁵	538	2.85	17	NG
130*	0.45	1.15	2.32 × 10 ⁻⁴	510	2.46	17	NG
131*	0.50	1.15	3.20 × 10 ⁻⁴	498	2.19	19	NG
132*	0.55	1.15	8.60 × 10 ⁻⁴	476	2.77	20	NG
133*	0.60	1.15	6.65 × 10 ⁻⁴	460	1.99	18	NG
134*	0.65	1.15	2.16 × 10 ⁻⁴	458	4.01	16	NG
135*	0.70	1.15	5.90 × 10 ⁻⁴	431	3.02	18	NG
136*	0.75	1.15	3.20 × 10 ⁻³	425	3.11	17	NG
137*	0.80	1.15	3.33 × 10 ⁻⁴	410	3.86	17	NG
138*	0.85	1.15	3.28 × 10 ⁻⁴	420	3.56	18	NG
139*	0.90	1.15	2.88 × 10 ⁻⁴	435	3.44	19	NG
140*	0.95	1.15	6.98 × 10 ⁻⁴	412	3.21	20	NG
141*	1.00	1.15	5.18 × 10 ⁻⁴	466	3.06	20	NG

*は本発明の範囲外

[0064] 表3の試料No. 7～試料No. 23は、y=0.80で、xを0.20

$\leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。これらの試料は、リーク電流が $1.99 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2 \sim 1.12 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ と高く、 BaZrO_3 を固溶させた効果が見られない。従って、試料No. 7～試料No. 23は、不良品（NG）と判定された。これは、Aサイトの $(\text{K}_{1-x}, \text{Na}_x, \text{Ba})$ とBサイトの (Nb_y, Zr) のモル比が、化学量論的な組成から大きく外れているためである。

[0065] 試料No. 24～試料No. 40は、 $y = 0.85$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料（試料No. 24）は、リーク電流が $9.38 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ である。この値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料No. 1と比較して、殆んど変化が見られず、不良品（NG）と判定された。

[0066] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料No. 25～試料No. 40）は、リーク電流が $2.04 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2 \sim 1.13 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ である。これらの値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料No. 1と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $16 \sim 25 \mu\text{C/cm}^2$ であり、強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料No. 25～試料No. 40）は、良品（G）と判定された。

[0067] 表4の試料No. 41～試料No. 57は、 $y = 0.90$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料（試料No. 41）は、リーク電流が $9.17 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ である。この値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料No. 1と比較して、殆んど変化が見られず、不良品（NG）と判定された。

[0068] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料No. 42～試料No. 57）は、リーク電流が $1.05 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2 \sim 2.69 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ である。これらの値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料No. 1と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $20 \sim 27 \mu\text{C/cm}^2$ であり、強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq$

$x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 42～試料 No. 57）は、良品（G）と判定された。

[0069] 表4の試料 No. 4 および試料 No. 58～試料 No. 73 は、 $y = 0.95$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料（試料 No. 58）は、リーク電流が $9.18 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ である。この値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料 No. 1 と比較して、殆んど変化が見られない、もしくは、悪化しているため、不良品（NG）と判定された。

[0070] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 4 および試料 No. 59～試料 No. 73）は、リーク電流が $1.19 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \sim 9.68 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ である。これらの値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料 No. 1 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $18 \sim 22 \mu\text{C/cm}^2$ であり、強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 4 および試料 No. 59～試料 No. 73）は、良品（G）と判定された。

[0071] 表5の試料 No. 74～試料 No. 90 は、 $y = 1.00$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料（試料 No. 74）は、リーク電流が $6.37 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ である。この値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料 No. 1 と比較して、殆んど変化が見られず、不良品（NG）と判定された。

[0072] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 75～試料 No. 90）は、リーク電流が $1.19 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \sim 8.51 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ である。これらの値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料 No. 1 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $16 \sim 24 \mu\text{C/cm}^2$ と強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 75～試料 No. 90）は、良品（G）と判定された。

[0073] 表5の試料 No. 91～試料 No. 107 は、 $y = 1.05$ で、 x を $0.$

$0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料（試料 No. 91）は、リーク電流が $4.49 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ である。この値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料 No. 1 と比較して、悪化しており、不良品（NG）と判定された。

[0074] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 92～試料 No. 107）は、リーク電流が $1.07 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \sim 5.19 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ である。これらの値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料 No. 1 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $17 \sim 23 \mu\text{C/cm}^2$ と強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 92～試料 No. 107）は、良品（G）と判定された。

[0075] 表6の試料 No. 108～試料 No. 124 は、 $y = 1.10$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料（試料 No. 108）は、リーク電流が $8.86 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ である。この値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料 No. 1 と比較して、殆んど変化が見られない、もしくは、悪化しているため、不良品（NG）と判定された。

[0076] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 109～試料 No. 124）は、リーク電流が $2.18 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \sim 3.20 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ である。これらの値は、 BaZrO_3 が含まれていない試料 No. 1 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $15 \sim 21 \mu\text{C/cm}^2$ と強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 109～試料 No. 124）は、良品（G）と判定された。

[0077] 試料 No. 125～試料 No. 141 は、 $y = 1.15$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。これらの試料は、リーク電流が $8.18 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2 \sim 1.76 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ と高く、 BaZrO_3 を固溶させた効果が見られない。従って、試料 No. 125～

試料No. 141は、不良品（NG）と判定された。これは、Aサイトの（ K_{1-x}, Na_x, Ba ）とBサイトの（ Nb_y, Zr ）のモル比が、化学量論的な組成から大きく外れているためである。

[0078] また、良品（G）と判定された試料は、全て $\tan \delta$ が3%以下であり、非常に低い。従って、高品質なニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜16が作成されていることが判る。

[0079] さらに、上記の良品／不良品（G／NG）判定で、良品（G）と判定された試料（試料No. 4、試料No. 25～試料No. 40など）の電界誘起歪 Z が、走査型プローブ顕微鏡「SPA400型」（商品名、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）を用いて測定された。測定で得られた最大印加電圧 V_{max} と、その際の最大電界誘起歪 Z_{max} とから、 Z_{max}/V_{max} が求められた。この値 Z_{max}/V_{max} は、圧電定数 d_{33}^* とされる。なお、最大印加電圧 V_{max} は25Vであり、測定周波数は0.5～10Hzである。得られた値の平均値が、試料の圧電定数 d_{33}^* とされる。測定結果は表7、表8および表9に示されている。

[0080]

[表7]

試料 No.	x	y	d_{33}^* (pm/V)
25	0.25	0.85	111.0
26	0.30	0.85	118.5
27	0.35	0.85	115.0
28	0.40	0.85	111.5
29	0.45	0.85	105.4
30	0.50	0.85	121.4
31	0.55	0.85	117.3
32	0.60	0.85	110.7
33	0.65	0.85	113.6
34	0.70	0.85	116.6
35	0.75	0.85	126.8
36	0.80	0.85	145.6
37	0.85	0.85	150.6
38	0.90	0.85	153.2
39	0.95	0.85	155.6
40	1.00	0.85	160.3
42	0.25	0.90	109.2
43	0.30	0.90	110.5
44	0.35	0.90	108.3
45	0.40	0.90	106.0
46	0.45	0.90	107.8
47	0.50	0.90	120.6
48	0.55	0.90	117.5
49	0.60	0.90	113.2
50	0.65	0.90	112.1
51	0.70	0.90	111.1
52	0.75	0.90	127.7
53	0.80	0.90	143.2
54	0.85	0.90	140.5
55	0.90	0.90	153.6
56	0.95	0.90	160.8
57	1.00	0.90	159.6

[0081]

[表8]

試料 No.	x	y	d_{33}^* (pm/V)
59	0.25	0.95	119.3
60	0.30	0.95	120.2
61	0.35	0.95	130.4
62	0.40	0.95	103.8
63	0.45	0.95	116.2
64	0.50	0.95	114.1
4	0.55	0.95	124.7
65	0.60	0.95	104.3
66	0.65	0.95	108.3
67	0.70	0.95	103.6
68	0.75	0.95	125.4
69	0.80	0.95	148.6
70	0.85	0.95	150.1
71	0.90	0.95	154.9
72	0.95	0.95	160.0
73	1.00	0.95	149.6
75	0.25	1.00	113.3
76	0.30	1.00	111.3
77	0.35	1.00	116.0
78	0.40	1.00	102.2
79	0.45	1.00	113.2
80	0.50	1.00	117.0
81	0.55	1.00	121.2
82	0.60	1.00	110.0
83	0.65	1.00	109.5
84	0.70	1.00	104.6
85	0.75	1.00	127.0
86	0.80	1.00	144.3
87	0.85	1.00	150.9
88	0.90	1.00	160.5
89	0.95	1.00	157.6
90	1.00	1.00	160.6

[0082]

[表9]

試料 No.	x	y	d_{33}^* (pm/V)
92	0.25	1.05	111.2
93	0.30	1.05	110.9
94	0.35	1.05	112.1
95	0.40	1.05	104.1
96	0.45	1.05	110.5
97	0.50	1.05	118.8
98	0.55	1.05	119.4
99	0.60	1.05	111.6
100	0.65	1.05	110.8
101	0.70	1.05	107.8
102	0.75	1.05	122.4
103	0.80	1.05	142.9
104	0.85	1.05	144.5
105	0.90	1.05	149.0
106	0.95	1.05	150.6
107	1.00	1.05	152.3
109	0.25	1.10	107.3
110	0.30	1.10	102.4
111	0.35	1.10	101.5
112	0.40	1.10	100.5
113	0.45	1.10	110.1
114	0.50	1.10	119.8
115	0.55	1.10	117.7
116	0.60	1.10	115.7
117	0.65	1.10	110.6
118	0.70	1.10	105.5
119	0.75	1.10	120.6
120	0.80	1.10	140.7
121	0.85	1.10	142.8
122	0.90	1.10	151.7
123	0.95	1.10	159.3
124	1.00	1.10	152.8

[0083] 表7～表9より、圧電定数 d_{33}^* は、100.5～160.8 pm/Vであり、試料No. 1 (BaZrO₃が含まれていないもの)の124.0 pm/Vと同等以上の数値が得られることが判る。

[0084] 特に、xの範囲が $0.80 \leq x \leq 1.00$ の試料(試料No. 36～試料

N o. 40 など) は、圧電定数 d_{33}^* が $140.5 \sim 160.8 \text{ pm/V}$ であり、試料 N o. 1 (BaZrO_3 が含まれていないもの) の 124.0 pm/V と比較して、非常に大きな数値であることが判る。

[0085] 表10は、 $x=0.90$ 、 $y=0.95$ 、 $n=0.03$ としたときの、 $0.97(\text{K}_{0.1}\text{Na}_{0.9})\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3-0.03\text{M1ZrO}_3$ ($\text{M1}=\text{Ca}$, Sr) において、 200 kV/cm の電界におけるリーク電流、 1 kHz の周波数における誘電率 ϵ 及び $\tan \delta$ 、測定周波数 10 kHz で印加電界 500 kV/cm で測定した際の自発分極 P_s 及び圧電定数 d_{33}^* の値を示す(試料 N o. 142, 143)。

[0086] [表10]

試料No.	M1	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ϵ @1kHz	$\tan \delta(\%)$ @1kHz	P_s ($\mu\text{C/cm}^2$)	$d_{33}^*(\text{pm/V})$	G/NG 判定
142	Ca	4.23×10^{-6}	950	2.03	21	150.4	G
143	Sr	6.91×10^{-6}	824	2.11	23	152.1	G

[0087] 表10より、 $\text{M1}=\text{Ca}$ の試料(試料 N o. 142)は、リーク電流が $4.23 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ であり、低かった。さらに、自発分極 P_s は $21 \mu\text{C/cm}^2$ であり、強誘電性も維持していた。従って、 $\text{M1}=\text{Ca}$ の試料(試料 N o. 142)は、良品(G)と判定された。

[0088] また、 $\text{M1}=\text{Sr}$ の試料(試料 N o. 143)についても、リーク電流が $6.91 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ であり、低かった。さらに、自発分極 P_s は $23 \mu\text{C/cm}^2$ であり、強誘電性も維持していた。従って、 $\text{M1}=\text{Sr}$ の試料(試料 N o. 143)は、良品(G)と判定された。

[0089] なお、これらの $\text{M1}=\text{Ca}$, Sr の試料(試料 N o. 142, 143)の圧電定数 d_{33}^* は、それぞれ、 150.4 pm/V 及び 152.1 pm/V であり、 M1ZrO_3 ($\text{M1}=\text{Ca}$, Sr) が含まれていない試料と比較して、圧電定数 d_{33}^* の向上が見られた。

[0090] 本第2の実施の形態は、 100 モルの $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Nb}_y\text{O}_3$ に対して、 2 モルの Mn を含有した試料について評価した。しかし、 100 モルの主成

分 $0.97 (K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3 - 0.03M1ZrO_3$ ($M1 = Ca, Sr, Ba$) に対して、10モル以下のMnを含有した試料についても、本第2の実施の形態と同様の評価結果が得られた。

[0091] 従って、本第2の実施の形態における評価結果から、圧電体薄膜16である一般式 $(1-n) (K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3 - nM1ZrO_3$ ($M1 = Ca, Sr, Ba$) で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜において、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$ とすることで、リーク電流特性、強誘電体特性及び圧電体特性に優れた圧電体薄膜素子を得られることが明らかとなった。

[0092] 図3は、試料No. 4の強誘電体ヒステリシス曲線を示す。ニオブ酸カリウムナトリウムにBaZrO₃を固溶させることによって、100kV/cm以上の電界におけるリーク電流特性が向上し、最大印加電圧1MV/cm、測定周波数100Hzにおいても良好な強誘電体ヒステリシス曲線を示すことが判る。

[0093] このように本発明に係る圧電体薄膜素子において、圧電体薄膜の一般式 $(1-n) (K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3 - nM1ZrO_3$ ($M1 = Ca, Sr, Ba$) で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、 x 、 y および n の範囲が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$ および $0.01 \leq n \leq 0.10$ とすることにより、リーク電流特性、強誘電体特性および圧電体特性に優れた圧電体薄膜素子が得られる。さらに、強誘電体薄膜素子や圧電体薄膜素子の使用の際に問題になる静電容量の温度変化が、抑えられる。

[0094] (第3の実施の形態の圧電体薄膜素子の製造)

第3の実施の形態の圧電体薄膜素子は、図2に示した前記第1の実施の形態の圧電体薄膜素子と同様の構成を有している。

[0095] なお、第3の実施の形態では、圧電体薄膜16である一般式 $(1-n) (K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3 - nBaSnO_3$ で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜におけるBaSnO₃の含有量が変化している。

[0096] 圧電体薄膜 16、すなわち、ニオブ酸カリウムナトリウム (KNN) 系薄膜 16 は、化学溶液堆積法を用いて作成される。

[0097] まず、原料であるカリウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、マンガンアセチルアセトナト、バリウムエトキシド、および、テトライソプロポキシスズが、モル比で $0.52 \times (1-n) : 0.72 \times (1-n) : 0.95 \times (1-n) : 0.02 \times (1-n) : n : n$ となるように準備される。ここで、本第 3 の実施の形態の場合、 n は、0.00、0.005、0.01、0.03、0.05、0.1、0.12 の 7 種類が選択される。

[0098] 次に、原料のカリウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、マンガンアセチルアセトナト、バリウムエトキシド、および、テトライソプロポキシスズが、グローブボックスの中で、2-メトキシエタノール溶媒に混合される。

[0099] 次に、その混合溶液は、窒素雰囲気中において、125℃で16時間還流されることによって、濃度が0.3Mのニオブ酸カリウムナトリウム (KNN) 系前駆体溶液 (化学溶液堆積用溶液とも称される) とされる。

なお、この前駆体溶液に、アルコキシドの安定化剤として一般的に用いられている有機物を添加しても良い。

有機物の種類としては、例えば、無水カルボン酸類、ジカルボン酸モノエステル類、 β -ジケトン類、グリコール類、アミン類などが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、有機物は還流前に添加しても良いし、還流後に添加しても良い。

[0100] 一方、下部電極 14 が、Si 基板 12 上に、マグネトロンド C スパッタリング法によって形成される。下部電極 14 の材料としては、Pt などが用いられる。

[0101] スパッタリング条件は、スパッタ出力が100W、スパッタ時間が5分、基板 12 の温度が300℃、真空度が5ミリtorrである。

[0102] 次に、ニオブ酸カリウムナトリウム系前駆体溶液が、乾燥ガス中において

、下部電極 14 上にスピンコート塗布される。

[0103] 次に、第一熱処理（予備熱処理または乾燥処理）が実行される。すなわち、下部電極 14 上に塗布されたニオブ酸カリウムナトリウム系前駆体溶液が、予め 350℃の温度に加熱されたホットプレートを用いて、急速に昇温され、350℃で3分間乾燥される。

[0104] 次に、第二熱処理（本熱処理または焼成処理）が実行される。すなわち、乾燥されたニオブ酸カリウムナトリウム系前駆体膜は、350℃～750℃の温度範囲（還流により形成される錯体が急激に分解する温度500℃付近を含む）において、5℃/分以下の昇温速度で昇温され、750℃の温度で10分間焼成される。こうして、ニオブ酸カリウムナトリウム系層 16a が形成される。前記工程 1 回で形成されるニオブ酸カリウムナトリウム系層 16a の厚みは、30nmである。

[0105] さらに、ニオブ酸カリウムナトリウム系層 16a を形成する前記工程が、10回繰り返されて、膜厚が300nmの $(1-n)(K_{0.45}Na_{0.55})Nb_{0.95}O_3-nBaSnO_3$ の組成を有するニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜 16 が形成される。

[0106] 次に、上部電極 18 が、ニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜 16 上に、マグネトロンDCスパッタリング法によって形成される。上部電極 18 の材料としては、Ptなどが用いられる。

[0107] スパッタリング条件は、スパッタ出力が100W、スパッタ時間が5分、基板 12 の温度が150℃、真空度が5ミリtorrである。

こうして、圧電体薄膜素子が得られる。

[0108] ニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜 16 の組成は、誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma）組成分析によって、目標通りであることが確認された。

[0109] （第3の実施の形態の圧電体薄膜素子の評価）

表 11 は、 $BaSnO_3$ の割合 n を、0.00（試料 No. 201）、0.005（試料 No. 202）、0.01（試料 No. 203）、0.03（

試料No. 204)、0.10(試料No. 205)、0.12(試料No. 206)と変化させた場合の、圧電体薄膜素子の電気特性を示す。電気特性の項目は、絶縁性、誘電率 ϵ 、 $\tan\delta$ および強誘電体特性である。

[0110] [表11]

試料No.	n	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ϵ @1kHz	$\tan\delta$ (%) @1kHz	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	G/NG 判定
201*	0	5.43×10^{-4}	726	2.12	28	NG
202*	0.005	5.22×10^{-5}	720	2.38	23	NG
203	0.01	3.26×10^{-6}	710	2.15	18	G
204	0.03	1.17×10^{-7}	677	2.29	14	G
205	0.1	2.38×10^{-7}	575	2.22	11	G
206*	0.12	1.98×10^{-7}	530	2.3	8	NG

*は本発明の範囲外

[0111] 試料No. 201 ($n=0.00$ 、BaSnO₃が含まれていないもの) および試料No. 202 ($n=0.005$) は、リーク電流が $5.43 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 以上であるため、不良品(NG)と判定された。試料No. 206 ($n=0.12$) は、自発分極 P_s が $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満であるため、不良品(NG)と判定された。一方、試料No. 203 ($n=0.01$)、試料No. 204 ($n=0.03$)、および、試料No. 205 ($n=0.10$) は、リーク電流が $5.43 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 以下であり、かつ自発分極 P_s が $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上であるため、良品(G)と判定された。

[0112] すなわち、試料No. 202は、リーク電流が $8.22 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ であり、試料No. 201 (BaSnO₃が含まれていないもの) のリーク電流である $5.43 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ とほとんど変わらなかった。しかし、試料No. 203、試料No. 204、試料No. 205、試料No. 206は、それぞれ、リーク電流が $3.26 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 、 $1.17 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 、 $2.38 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 、 $1.98 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ であり、良好なリーク電流特性が得られた。

[0113] さらに、試料No. 201～試料No. 206は、それぞれ、自発分極P

sが $28\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $23\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $18\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $14\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $11\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、nが大きくなる（言い換えると、 BaSnO_3 の割合が多くなる）につれて、自発分極 P_s が減少する傾向が見られた。そして、試料No. 206 ($n=0.12$)は、自発分極 P_s が $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満であり、非常に小さくなった。

[0114] 以上のことから、 $(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3$ に対して、 BaSnO_3 が $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲で固溶されたニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜16は、優れた強誘電体特性を維持した状態で、リーク電流特性を改善できることが判る。

[0115] さらに、試料No. 201～試料No. 206の圧電定数 d_{33}^* が前記第1の実施の形態と同様にして求められた。測定結果は表12に示されている。

[0116] [表12]

試料No.	n	$d_{33}^*(\text{pm}/\text{V})$
201*	0.00	124.0
202*	0.005	119.2
203	0.01	115.3
204	0.03	107.9
205	0.10	112.6
206*	0.12	70.5

*は本発明の範囲外

[0117] 試料No. 202～試料No. 205の圧電定数 d_{33}^* は、それぞれ、 $119.2\text{pm}/\text{V}$ 、 $115.3\text{pm}/\text{V}$ 、 $107.9\text{pm}/\text{V}$ 、 $112.6\text{pm}/\text{V}$ であり、試料No. 201 (BaSnO_3 が含まれていないもの)の $124.0\text{pm}/\text{V}$ と同等の値であった。一方、試料No. 206 ($n=0.12$)の圧電定数 d_{33}^* は、 $70.5\text{pm}/\text{V}$ と、急激に小さくなった。これは、自発分極 P_s の値が $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下と、非常に小さくなっているためである。

[0118] 本第3の実施の形態は、100モルの $(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3$ に対して、2モルのMnを含有した試料について評価した。しかし、100モ

ルの主成分 $(1-n) (K_{0.45}Na_{0.55})Nb_{0.95}O_3-nBaSnO_3$ に対して、10モル以下のMnを含有した試料についても、本第3の実施の形態と同様の評価結果が得られた。

[0119] (第4の実施の形態の圧電体薄膜素子の製造)

第4の実施の形態の圧電体薄膜素子は、図2に示した前記第1の実施の形態の圧電体薄膜素子と同様の構成を有している。

[0120] なお、第4の実施の形態では、圧電体薄膜16である一般式 $(1-n) (K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nBaSnO_3$ で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜におけるxおよびyが変化している。

[0121] 圧電体薄膜16、すなわち、ニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)系薄膜16は、化学溶液堆積法を用いて作成される。

まず、原料であるカリウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、マンガンアセチルアセトナト、バリウムエトキシド、および、テトライソプロポキシスズが、モル比で $(1.07-x) \times 0.97 : (x+0.17) \times 0.97 : y \times 0.97 : 0.02 \times 0.97 : 0.03 : 0.03$ となるように準備される。ここで、本第4の実施の形態の場合、x、yは、条件式 $0.2 \leq x \leq 1.00$ 、および、条件式 $0.85 \leq y \leq 1.10$ を満足する。

[0122] その後、第3の実施の形態と同様の方法で、基板12、基板12上に形成された下部電極14、下部電極14上に形成された圧電体薄膜16、および、圧電体薄膜16上に形成された上部電極18にて構成されている圧電体薄膜素子が作成される。

[0123] 圧電体薄膜16は、膜厚が300nmで、組成が $0.97 (K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-0.03BaSnO_3$ ($0.2 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$) のニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)系薄膜である。

[0124] (第4の実施の形態の圧電体薄膜素子の評価)

表13、表14および表15は、 $0.97 (K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-0.03BaSnO_3$ におけるx及びyを、 $0.2 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y$

≤ 1.10 の範囲で変化させたときの、 200 kV/cm の電界におけるリーク電流、 1 kHz の周波数における誘電率 ε 及び $\tan \delta$ 、測定周波数 10 kHz で印加電界 500 kV/cm で測定した際の自発分極 P_s の値を示す（試料 No. 204、試料 No. 207～試料 No. 307）。なお、前記第3の実施の形態と同様に、リーク電流が $5.43 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 以下で、かつ、自発分極 P_s が $10 \mu\text{C/cm}^2$ 以上の場合は、良品（G）と判定し、それ以外の場合は不良品（NG）と判定した。

[0125]

[表13]

試料No.	x	y	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	G/NG 判定
207*	0.20	0.85	3.00×10^{-1}	873	2.76	測定不能	NG
208*	0.25	0.85	1.15×10^{-2}	912	2.54	測定不能	NG
209*	0.30	0.85	4.95×10^{-3}	859	1.96	測定不能	NG
210*	0.35	0.85	5.27×10^{-2}	1060	2.87	測定不能	NG
211*	0.40	0.85	8.66×10^{-2}	969	2.07	測定不能	NG
212*	0.45	0.85	7.71×10^{-4}	921	2.18	測定不能	NG
213*	0.50	0.85	3.12×10^{-4}	988	2.65	測定不能	NG
214*	0.55	0.85	7.21×10^{-2}	919	2.14	測定不能	NG
215*	0.60	0.85	8.19×10^{-3}	1056	1.97	測定不能	NG
216*	0.65	0.85	3.86×10^{-2}	882	2.55	測定不能	NG
217*	0.70	0.85	1.36×10^{-2}	1041	2.82	測定不能	NG
218*	0.75	0.85	9.96×10^{-3}	902	3.99	測定不能	NG
219*	0.80	0.85	4.32×10^{-2}	921	2.15	測定不能	NG
220*	0.85	0.85	4.56×10^{-2}	997	3.01	測定不能	NG
221*	0.90	0.85	3.36×10^{-2}	1022	2.82	測定不能	NG
222*	0.95	0.85	7.54×10^{-3}	837	2.76	測定不能	NG
223*	1.00	0.85	4.22×10^{-2}	1004	2.88	測定不能	NG
224*	0.20	0.90	5.39×10^{-5}	1094	2.28	21	NG
225	0.25	0.90	2.33×10^{-6}	936	1.64	19	G
226	0.30	0.90	1.51×10^{-6}	796	1.75	17	G
227	0.35	0.90	1.77×10^{-6}	753	1.58	15	G
228	0.40	0.90	1.67×10^{-6}	758	2.30	15	G
229	0.45	0.90	1.52×10^{-6}	796	1.90	17	G
230	0.50	0.90	1.38×10^{-6}	830	2.27	18	G
231	0.55	0.90	1.49×10^{-6}	748	2.07	30	G
232	0.60	0.90	1.60×10^{-6}	772	2.12	32	G
233	0.65	0.90	2.77×10^{-6}	844	2.11	30	G
234	0.70	0.90	1.97×10^{-6}	840	1.67	31	G
235	0.75	0.90	7.88×10^{-7}	868	2.15	30	G
236	0.80	0.90	2.09×10^{-6}	1128	2.41	32	G
237	0.85	0.90	2.56×10^{-6}	1150	2.46	30	G
238	0.90	0.90	1.90×10^{-6}	1143	2.55	31	G
239	0.95	0.90	1.79×10^{-6}	1193	2.80	32	G
240	1.00	0.90	2.21×10^{-6}	1177	2.93	32	G

*は本発明の範囲外

[表14]

試料No.	x	y	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	G/NG 判定
241*	0.20	0.95	6.56×10^{-3}	806	1.58	19	NG
242	0.25	0.95	2.59×10^{-6}	825	1.74	20	G
243	0.30	0.95	2.09×10^{-6}	835	1.73	20	G
244	0.35	0.95	2.54×10^{-6}	748	1.56	18	G
245	0.40	0.95	2.24×10^{-6}	715	1.79	15	G
246	0.45	0.95	8.47×10^{-6}	840	2.44	19	G
247	0.50	0.95	2.54×10^{-6}	748	2.24	15	G
204	0.55	0.95	1.17×10^{-7}	677	2.29	14	G
248	0.60	0.95	1.05×10^{-6}	686	1.86	19	G
249	0.65	0.95	6.59×10^{-6}	883	2.80	20	G
250	0.70	0.95	1.65×10^{-6}	792	2.35	18	G
251	0.75	0.95	3.43×10^{-6}	960	2.40	25	G
252	0.80	0.95	6.09×10^{-6}	916	2.46	18	G
253	0.85	0.95	5.63×10^{-6}	1021	2.55	20	G
254	0.90	0.95	4.68×10^{-6}	985	2.64	21	G
255	0.95	0.95	6.66×10^{-7}	991	2.80	24	G
256	1.00	0.95	7.46×10^{-6}	1006	2.16	25	G
257*	0.20	1.00	2.64×10^{-3}	758	1.81	22	NG
258	0.25	1.00	5.33×10^{-6}	734	1.72	20	G
259	0.30	1.00	4.96×10^{-6}	763	2.18	17	G
260	0.35	1.00	3.54×10^{-6}	744	2.02	17	G
261	0.40	1.00	1.07×10^{-6}	763	2.20	18	G
262	0.45	1.00	1.25×10^{-6}	734	1.93	19	G
263	0.50	1.00	7.73×10^{-6}	772	2.05	19	G
264	0.55	1.00	5.65×10^{-6}	701	2.26	20	G
265	0.60	1.00	1.30×10^{-5}	657	2.03	18	G
266	0.65	1.00	1.07×10^{-6}	643	2.55	26	G
267	0.70	1.00	2.41×10^{-6}	653	2.37	15	G
268	0.75	1.00	9.91×10^{-6}	648	2.54	19	G
269	0.80	1.00	7.79×10^{-6}	614	2.44	22	G
270	0.85	1.00	6.43×10^{-6}	740	2.43	22	G
271	0.90	1.00	8.11×10^{-6}	721	2.22	23	G
272	0.95	1.00	6.43×10^{-6}	705	2.83	23	G
273	1.00	1.00	4.23×10^{-6}	763	2.09	24	G

*は本発明の範囲外

[表15]

試料No.	x	y	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	G/NG 判定
274*	0.20	1.05	8.95 × 10 ⁻³	772	2.41	22	NG
275	0.25	1.05	2.68 × 10 ⁻⁶	629	1.91	20	G
276	0.30	1.05	3.65 × 10 ⁻⁶	626	2.90	17	G
277	0.35	1.05	8.51 × 10 ⁻⁶	596	2.81	17	G
278	0.40	1.05	4.87 × 10 ⁻⁶	611	2.65	17	G
279	0.45	1.05	2.06 × 10 ⁻⁶	634	2.32	18	G
280	0.50	1.05	1.12 × 10 ⁻⁶	679	2.34	21	G
281	0.55	1.05	7.95 × 10 ⁻⁶	608	2.04	17	G
282	0.60	1.05	5.19 × 10 ⁻⁶	667	2.11	19	G
283	0.65	1.05	3.41 × 10 ⁻⁶	648	2.48	20	G
284	0.70	1.05	4.60 × 10 ⁻⁵	684	2.67	17	G
285	0.75	1.05	1.63 × 10 ⁻⁶	686	2.39	19	G
286	0.80	1.05	4.42 × 10 ⁻⁶	624	2.96	23	G
287	0.85	1.05	8.64 × 10 ⁻⁶	650	2.66	24	G
288	0.90	1.05	7.43 × 10 ⁻⁶	663	2.42	22	G
289	0.95	1.05	1.59 × 10 ⁻⁵	709	2.44	24	G
290	1.00	1.05	4.55 × 10 ⁻⁶	693	2.80	21	G
291*	0.20	1.10	4.98 × 10 ⁻²	787	3.01	測定不能	NG
292*	0.25	1.10	3.14 × 10 ⁻²	523	2.09	測定不能	NG
293*	0.30	1.10	5.42 × 10 ⁻³	489	3.62	測定不能	NG
294*	0.35	1.10	2.40 × 10 ⁻³	448	5.60	測定不能	NG
295*	0.40	1.10	1.95 × 10 ⁻⁴	459	5.09	測定不能	NG
296*	0.45	1.10	9.83 × 10 ⁻⁴	534	4.70	測定不能	NG
297*	0.50	1.10	1.13 × 10 ⁻⁴	585	4.62	測定不能	NG
298*	0.55	1.10	1.30 × 10 ⁻⁴	516	5.81	測定不能	NG
299*	0.60	1.10	4.67 × 10 ⁻³	677	4.19	測定不能	NG
300*	0.65	1.10	1.42 × 10 ⁻³	653	4.40	測定不能	NG
301*	0.70	1.10	1.86 × 10 ⁻³	715	2.96	測定不能	NG
302*	0.75	1.10	2.71 × 10 ⁻²	725	4.23	測定不能	NG
303*	0.80	1.10	8.84 × 10 ⁻²	633	4.38	測定不能	NG
304*	0.85	1.10	9.46 × 10 ⁻³	716	3.39	測定不能	NG
305*	0.90	1.10	8.88 × 10 ⁻³	722	4.00	測定不能	NG
306*	0.95	1.10	7.46 × 10 ⁻³	699	3.84	測定不能	NG
307*	1.00	1.10	9.10 × 10 ⁻³	706	2.97	測定不能	NG

*は本発明の範囲外

[0128] 表13の試料No. 207～試料No. 223は、y=0.85で、xを

0. $20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。これらの試料は、リーク電流が $3.12 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2 \sim 3.00 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ と高く、 BaSnO_3 を固溶させた効果が見られない。従って、試料 No. 207～試料 No. 223 は、不良品 (NG) と判定された。これは、A サイトの (K_{1-x} , Na_x , Ba) と B サイトの (Nb_y , Sn) のモル比が、化学量論的な組成から大きく外れているためである。

[0129] 試料 No. 224～試料 No. 240 は、 $y = 0.90$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料 (試料 No. 224) は、リーク電流が $6.39 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ である。この値は、 BaSnO_3 が含まれていない試料 No. 201 と比較して、殆んど変化が見られず、不良品 (NG) と判定された。

[0130] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料 (試料 No. 225～試料 No. 240) は、リーク電流が $7.88 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2 \sim 2.77 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ である。これらの値は、 BaSnO_3 が含まれていない試料 No. 201 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $15 \sim 32 \mu\text{C/cm}^2$ であり、強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料 (試料 No. 225～試料 No. 240) は、良品 (G) と判定された。

[0131] 表 14 の試料 No. 204 および試料 No. 241～試料 No. 256 は、 $y = 0.95$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料 (試料 No. 241) は、リーク電流が $6.56 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ である。この値は、 BaSnO_3 が含まれていない試料 No. 201 と比較して、悪化しているため、不良品 (NG) と判定された。

[0132] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料 (試料 No. 204 および試料 No. 242～試料 No. 256) は、リーク電流が $1.17 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2 \sim 8.47 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ である。これらの値は、 BaSnO_3 が含まれていない試料 No. 201 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。

。さらに、自発分極 P_s は $1.4 \sim 2.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 204 および試料 No. 242～試料 No. 256）は、良品（G）と判定された。

[0133] 試料 No. 257～試料 No. 273 は、 $y = 1.00$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料（試料 No. 257）は、リーク電流が $2.64 \times 10^{-3} \text{A}/\text{cm}^2$ である。この値は、 BaSnO_3 が含まれていない試料 No. 201 と比較して、悪化しているため、不良品（NG）と判定された。

[0134] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 258～試料 No. 273）は、リーク電流が $1.07 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2 \sim 1.30 \times 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$ である。これらの値は、 BaSnO_3 が含まれていない試料 No. 201 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $1.5 \sim 2.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 258～試料 No. 273）は、良品（G）と判定された。

[0135] 表 15 の試料 No. 274～試料 No. 290 は、 $y = 1.05$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料（試料 No. 274）は、リーク電流が $8.95 \times 10^{-3} \text{A}/\text{cm}^2$ である。この値は、 BaSnO_3 が含まれていない試料 No. 201 と比較して、悪化しているため、不良品（NG）と判定された。

[0136] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 275～試料 No. 290）は、リーク電流が $1.12 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2 \sim 4.60 \times 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$ である。これらの値は、 BaSnO_3 が含まれていない試料 No. 201 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $1.7 \sim 2.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 275～試料 No. 290）は、良品（G）と判定された。

[0137] 試料 No. 291～試料 No. 307 は、 $y = 1.10$ で、 x を 0.20

$\leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。これらの試料は、リーク電流が $1.13 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2 \sim 8.84 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ と高く、 BaSnO_3 を固溶させた効果が見られない。従って、試料 No. 291 ~ 試料 No. 307 は、不良品 (NG) と判定された。これは、A サイトの ($\text{K}_{1-x}, \text{Na}_x, \text{Ba}$) と B サイトの (Nb_y, Sn) のモル比が、化学量論的な組成から大きく外れているためである。

[0138] また、良品 (G) と判定された試料は、全て $\tan \delta$ が 3% 以下であり、非常に低い。従って、高品質なニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜 16 が作成されていることが判る。

[0139] さらに、上記の良品／不良品 (G／NG) 判定で、良品 (G) と判定された試料 (試料 No. 204、試料 No. 225 ~ 試料 No. 240 など) の圧電定数 d_{33}^* が、前記第 2 の実施の形態と同様にして求められた。測定結果は表 16 および表 17 に示されている。

[0140]

[表16]

試料No.	x	y	d_{33}^* (pm/V)
225	0.25	0.90	109.0
226	0.30	0.90	102.3
227	0.35	0.90	104.1
228	0.40	0.90	105.8
229	0.45	0.90	103.6
230	0.50	0.90	101.3
231	0.55	0.90	105.4
232	0.60	0.90	109.5
233	0.65	0.90	108.4
234	0.70	0.90	107.2
235	0.75	0.90	120.5
236	0.80	0.90	139.7
237	0.85	0.90	142.8
238	0.90	0.90	150.6
239	0.95	0.90	154.3
240	1.00	0.90	158.2
242	0.25	0.95	104.1
243	0.30	0.95	101.9
244	0.35	0.95	105.0
245	0.40	0.95	108.1
246	0.45	0.95	106.9
247	0.50	0.95	105.7
204	0.55	0.95	107.9
248	0.60	0.95	126.7
249	0.65	0.95	118.7
250	0.70	0.95	110.7
251	0.75	0.95	120.3
252	0.80	0.95	140.6
253	0.85	0.95	151.7
254	0.90	0.95	149.6
255	0.95	0.95	155.3
256	1.00	0.95	154.3

[0141]

[表17]

試料No.	x	y	d_{33}^* (pm/V)
258	0.25	1.00	103.3
259	0.30	1.00	105.1
260	0.35	1.00	108.2
261	0.40	1.00	106.8
262	0.45	1.00	102.9
263	0.50	1.00	102.3
264	0.55	1.00	107.9
265	0.60	1.00	110.5
266	0.65	1.00	111.3
267	0.70	1.00	106.7
268	0.75	1.00	121.7
269	0.80	1.00	143.4
270	0.85	1.00	149.6
271	0.90	1.00	150.4
272	0.95	1.00	155.2
273	1.00	1.00	156.1
275	0.25	1.05	109.4
276	0.30	1.05	106.4
277	0.35	1.05	119.7
278	0.40	1.05	104.6
279	0.45	1.05	101.5
280	0.50	1.05	117.2
281	0.55	1.05	110.0
282	0.60	1.05	105.1
283	0.65	1.05	116.7
284	0.70	1.05	109.1
285	0.75	1.05	126.0
286	0.80	1.05	140.9
287	0.85	1.05	141.5
288	0.90	1.05	150.2
289	0.95	1.05	148.3
290	1.00	1.05	156.8

[0142] 表16および表17より、圧電定数 d_{33}^* は、100.5～158.2 pm/Vであり、試料No. 201 (BaSnrO₃が含まれていないもの)の124.0 pm/Vと殆んど変わらないことが判る。これは、自発分極Psの

値が $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上と、大きな値を示しているためである。

[0143] 特に、 x の範囲が $0.80 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 236～試料 No. 240 など）は、圧電定数 d_{33}^* が $139.7 \sim 158.2 \text{ pm}/\text{V}$ であり、試料 No. 201（ BaSnO_3 が含まれていないもの）の $124.0 \text{ pm}/\text{V}$ と比較して、非常に大きな数値であることが判る。

[0144] 表 18 は、 $x=0.90$ 、 $y=0.95$ 、 $n=0.03$ としたときの、 $0.97 (\text{K}_{0.1}\text{Na}_{0.9})\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3-0.03\text{M1SnO}_3$ （ $\text{M1}=\text{Ca}$ ， Sr ）において、 $200 \text{ kV}/\text{cm}$ の電界におけるリーク電流、 1 kHz の周波数における誘電率 ϵ 及び $\tan \delta$ 、測定周波数 10 kHz で印加電界 $500 \text{ kV}/\text{cm}$ で測定した際の自発分極 P_s 及び圧電定数 d_{33}^* の値を示す（試料 No. 308，309）。

[0145] [表18]

試料No.	M1	リーク電流 (A/cm^2) @200kV/cm	ϵ @1kHz	$\tan\delta(\%)$ @1kHz	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$d_{33}^*(\text{pm}/\text{V})$	G/NG 判定
308	Ca	3.22×10^{-6}	846	2.22	20	151.4	G
309	Sr	4.19×10^{-6}	850	2.41	21	148.3	G

[0146] 表 18 より、 $\text{M1}=\text{Ca}$ の試料（試料 No. 308）は、リーク電流が $3.22 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ であり、低かった。さらに、自発分極 P_s は $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、強誘電性も維持していた。従って、 $\text{M1}=\text{Ca}$ の試料（試料 No. 308）は、良品（G）と判定された。

[0147] また、 $\text{M1}=\text{Sr}$ の試料（試料 No. 309）についても、リーク電流が $4.19 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ であり、低かった。さらに、自発分極 P_s は $21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、強誘電性も維持していた。従って、 $\text{M1}=\text{Sr}$ の試料（試料 No. 309）は、良品（G）と判定された。

[0148] なお、これらの $\text{M1}=\text{Ca}$ ， Sr の試料（試料 No. 308，309）の圧電定数 d_{33}^* は、それぞれ、 $151.4 \text{ pm}/\text{V}$ 及び $148.3 \text{ pm}/\text{V}$ であり、 M1SnO_3 （ $\text{M1}=\text{Ca}$ ， Sr ）が含まれていない試料と比較して、圧電定数 d_{33}^* の向上が見られた。

[0149] 本第4の実施の形態は、100モルの $(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3$ に対して、2モルのMnを含有した試料について評価した。しかし、100モルの主成分 $0.97(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-0.03M1SnO_3$ ($M1=Ca, Sr, Ba$)に対して、10モル以下のMnを含有した試料についても、本第4の実施の形態と同様の評価結果が得られた。

[0150] 従って、本第4の実施の形態における評価結果から、圧電体薄膜16である一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nM1SnO_3$ ($M1=Ca, Sr, Ba$)で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜において、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ とすることで、リーク電流特性、強誘電体特性及び圧電体特性に優れた圧電体薄膜素子を得られることが明らかとなった。

[0151] 図4は、試料No. 204の強誘電体ヒステリシス曲線を示す。ニオブ酸カリウムナトリウムに $BaSnO_3$ を固溶させることによって、 $100kV/cm$ 以上の電界におけるリーク電流特性が向上し、最大印加電圧 $1MV/cm$ 、測定周波数 $100Hz$ においても良好な強誘電体ヒステリシス曲線を示すことが判る。

[0152] このように本発明に係る圧電体薄膜素子において、圧電体薄膜の一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nM1SnO_3$ ($M1=Ca, Sr, Ba$)で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、 x, y および n の範囲が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ および $0.01 \leq n \leq 0.10$ とすることにより、リーク電流特性、強誘電体特性および圧電体特性に優れた圧電体薄膜素子が得られる。さらに、強誘電体薄膜素子や圧電体薄膜素子の使用の際に問題になる静電容量の温度変化が、抑えられる。

[0153] (第5の実施の形態の圧電体薄膜素子の製造)

第5の実施の形態の圧電体薄膜素子は、図2に示した前記第1の実施の形態の圧電体薄膜素子と同様の構成を有している。

[0154] なお、第5の実施の形態では、圧電体薄膜16である一般式 $(1-n)($

$K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nBaHfO_3$ で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜における $BaHfO_3$ の含有量が変化している。

[0155] 圧電体薄膜16、すなわち、ニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)系薄膜16は、化学溶液堆積法を用いて作成される。

[0156] まず、原料であるカリウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、マンガンアセチルアセトナト、バリウムエトキシド、および、テトライソプロポキシハフニウムが、モル比で $0.52 \times (1-n) : 0.72 \times (1-n) : 0.95 \times (1-n) : 0.02 \times (1-n) : n : n$ となるように準備される。ここで、本第5の実施の形態の場合、 n は、0.00、0.005、0.01、0.03、0.05、0.1、0.12の7種類が選択される。

[0157] 次に、原料のカリウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、マンガンアセチルアセトナト、バリウムエトキシド、および、テトライソプロポキシハフニウムが、グローブボックスの中で、2-メトキシエタノール溶媒に混合される。

[0158] 次に、その混合溶液は、窒素雰囲気中において、125℃で16時間還流されることによって、濃度が0.3Mのニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)系前駆体溶液（化学溶液堆積用溶液とも称される）とされる。

なお、この前駆体溶液に、アルコキシドの安定化剤として一般的に用いられている有機物を添加しても良い。

有機物の種類としては、例えば、無水カルボン酸類、ジカルボン酸モノエステル類、 β -ジケトン類、グリコール類、アミン類などが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、有機物は還流前に添加しても良いし、還流後に添加しても良い。

[0159] 一方、下部電極14が、Si基板12上に、マグネトロンドCスパッタリング法によって形成される。下部電極14の材料としては、Ptなどが用いられる。

[0160] スパッタリング条件は、スパッタ出力が100W、スパッタ時間が5分、

基板 12 の温度が 300℃、真空度が 5 ミリ t o r r である。

[0161] 次に、ニオブ酸カリウムナトリウム系前駆体溶液が、乾燥ガス中において、下部電極 14 上にスピンコート塗布される。

[0162] 次に、第一熱処理（予備熱処理または乾燥処理）が実行される。すなわち、下部電極 14 上に塗布されたニオブ酸カリウムナトリウム系前駆体溶液が、予め 350℃の温度に加熱されたホットプレートを用いて、急速に昇温され、350℃で 3 分間乾燥される。

[0163] 次に、第二熱処理（本熱処理または焼成処理）が実行される。すなわち、乾燥されたニオブ酸カリウムナトリウム系前駆体膜は、350℃～750℃の温度範囲（還流により形成される錯体が急激に分解する温度 500℃付近を含む）において、5℃／分以下の昇温速度で昇温され、750℃の温度で 10 分間焼成される。こうして、ニオブ酸カリウムナトリウム系層 16 a が形成される。前記工程 1 回で形成されるニオブ酸カリウムナトリウム系層 16 a の厚みは、30 nm である。

[0164] さらに、ニオブ酸カリウムナトリウム系層 16 a を形成する前記工程が、10 回繰り返されて、膜厚が 300 nm の $(1-n) (K_{0.45}Na_{0.55})Nb_{0.95}O_3 - nBaHfO_3$ の組成を有するニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜 16 が形成される。

[0165] 次に、上部電極 18 が、ニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜 16 上に、マグネترون DC スパッタリング法によって形成される。上部電極 18 の材料としては、Pt などが用いられる。

[0166] スパッタリング条件は、スパッタ出力が 100 W、スパッタ時間が 5 分、基板 12 の温度が 150℃、真空度が 5 ミリ t o r r である。

こうして、圧電体薄膜素子が得られる。

[0167] ニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜 16 の組成は、誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma）組成分析によって、目標通りであることが確認された。

[0168] （第 5 の実施の形態の圧電体薄膜素子の評価）

表19は、 BaHfO_3 の割合 n を、0.00（試料No. 401）、0.005（試料No. 402）、0.01（試料No. 403）、0.03（試料No. 404）、0.10（試料No. 405）、0.12（試料No. 406）と変化させた場合の、圧電体薄膜素子の電気特性を示す。電気特性の項目は、絶縁性、誘電率 ϵ 、 $\tan\delta$ および強誘電体特性である。

[0169] [表19]

試料No.	n	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ϵ @1kHz	$\tan\delta(\%)$ @1kHz	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	G/NG 判定
401*	0	5.43×10^{-4}	726	2.12	28	NG
402*	0.005	2.38×10^{-4}	821	2.21	26	NG
403	0.01	8.22×10^{-6}	956	2.30	24	G
404	0.03	6.15×10^{-6}	1122	2.39	21	G
405	0.1	3.61×10^{-6}	801	2.03	12	G
406*	0.12	1.73×10^{-6}	509	1.88	8	NG

*は本発明の範囲外

[0170] 試料No. 401（ $n=0.00$ 、 BaHfO_3 が含まれていないもの）および試料No. 402（ $n=0.005$ ）は、リーク電流が $5.43 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 以上であるため、不良品（NG）と判定された。試料No. 406（ $n=0.12$ ）は、自発分極 P_s が $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満であるため、不良品（NG）と判定された。一方、試料No. 403（ $n=0.01$ ）、試料No. 404（ $n=0.03$ ）、および、試料No. 405（ $n=0.10$ ）は、リーク電流が $5.43 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 以下であり、かつ自発分極 P_s が $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上であるため、良品（G）と判定された。

[0171] すなわち、試料No. 402は、リーク電流が $2.38 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ であり、試料No. 401（ BaHfO_3 が含まれていないもの）のリーク電流である $5.43 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ とほとんど変わらなかった。しかし、試料No. 403、試料No. 404、試料No. 405、試料No. 406は、それぞれ、リーク電流が $8.22 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 、 $6.15 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 、 $3.61 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 、 $1.73 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ であり、良好なリーク電流特性が得られた。

[0172] さらに、試料No. 401～試料No. 406は、それぞれ、自発分極 P_s が $28\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $26\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $24\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $21\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $12\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、 n が大きくなる（言い換えると、 BaHfO_3 の割合が多くなる）につれて、自発分極 P_s が減少する傾向が見られた。そして、試料No. 406（ $n=0.12$ ）は、自発分極 P_s が $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満であり、非常に小さくなった。

[0173] 以上のことから、 $(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3$ に対して、 BaHfO_3 が $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲で固溶されたニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜16は、優れた強誘電体特性を維持した状態で、リーク電流特性を改善できることが判る。

[0174] さらに、試料No. 401～試料No. 406の圧電定数 d_{33}^* が前記第1の実施の形態と同様にして求められた。測定結果は表20に示されている。

[0175] [表20]

試料 No.	n	$d_{33}^*(\text{pm}/\text{V})$
401*	0.00	124.0
402*	0.005	120.6
403	0.01	123.7
404	0.03	128.7
405	0.10	111.9
406*	0.12	89.2

*は本発明の範囲外

[0176] 試料No. 402～試料No. 405の圧電定数 d_{33}^* は、それぞれ、 $120.6\text{pm}/\text{V}$ 、 $123.7\text{pm}/\text{V}$ 、 $128.7\text{pm}/\text{V}$ 、 $111.9\text{pm}/\text{V}$ であり、試料No. 401（ BaHfO_3 が含まれていないもの）の $124.0\text{pm}/\text{V}$ と同等の値であった。一方、試料No. 406（ $n=0.12$ ）の圧電定数 d_{33}^* は、 $89.2\text{pm}/\text{V}$ と、急激に小さくなった。これは、自発分極 P_s の値が $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下と、非常に小さくなっているためである。

[0177] 本第5の実施の形態は、100モルの $(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3$ に

対して、2モルのMnを含有した試料について評価した。しかし、100モルの主成分 $(1-n)(K_{0.45}Na_{0.55})Nb_{0.95}O_3-nBaHfO_3$ に対して、10モル以下のMnを含有した試料についても、本第5の実施の形態と同様の評価結果が得られた。

[0178] (第6の実施の形態の圧電体薄膜素子の製造)

第6の実施の形態の圧電体薄膜素子は、図2に示した前記第1の実施の形態の圧電体薄膜素子と同様の構成を有している。

[0179] なお、第6の実施の形態では、圧電体薄膜16である一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-nBaHfO_3$ で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜におけるxおよびyが変化している。

[0180] 圧電体薄膜16、すなわち、ニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)系薄膜16は、化学溶液堆積法を用いて作成される。

まず、原料であるカリウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、ペンタエトキシニオブ、マンガンアセチルアセトナト、バリウムエトキシド、および、テトライソプロポキシハフニウムが、モル比で $(1.07-x) \times 0.97 : (x+0.17) \times 0.97 : y \times 0.97 : 0.02 \times 0.97 : 0.03 : 0.03$ となるように準備される。ここで、本第6の実施の形態の場合、x、yは、条件式 $0.2 \leq x \leq 1.00$ 、および、条件式 $0.85 \leq y \leq 1.10$ を満足する。

[0181] その後、第5の実施の形態と同様の方法で、基板12、基板12上に形成された下部電極14、下部電極14上に形成された圧電体薄膜16、および、圧電体薄膜16上に形成された上部電極18にて構成されている圧電体薄膜素子が作成される。

[0182] 圧電体薄膜16は、膜厚が300nmで、組成が $0.97(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-0.03BaHfO_3$ ($0.2 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$)のニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)系薄膜である。

[0183] (第6の実施の形態の圧電体薄膜素子の評価)

表21、表22および表23は、 $0.97(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3-0.$

0.3BaHfO_3 における x 及び y を、 $0.2 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$ の範囲で変化させたときの、 200 kV/cm の電界におけるリーク電流、 1 kHz の周波数における誘電率 ε 及び $\tan \delta$ 、測定周波数 10 kHz で印加電界 500 kV/cm で測定した際の自発分極 P_s の値を示す（試料No. 404、試料No. 407～試料No. 507）。なお、前記第5の実施の形態と同様に、リーク電流が $5.43 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 以下で、かつ、自発分極 P_s が $10\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 以上の場合は、良品（G）と判定し、それ以外の場合は不良品（NG）と判定した。

[0184]

[表21]

試料No.	x	y	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	G/NG 判定
407*	0.20	0.85	2.66×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
408*	0.25	0.85	3.12×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
409*	0.30	0.85	3.33×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
410*	0.35	0.85	8.25×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
411*	0.40	0.85	4.50×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
412*	0.45	0.85	2.13×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
413*	0.50	0.85	6.15×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
414*	0.55	0.85	8.83×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
415*	0.60	0.85	9.62×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
416*	0.65	0.85	2.22×10^{-1}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
417*	0.70	0.85	4.21×10^{-1}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
418*	0.75	0.85	3.72×10^{-1}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
419*	0.80	0.85	6.81×10^{-1}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
420*	0.85	0.85	3.77×10^{-1}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
421*	0.90	0.85	5.66×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
422*	0.95	0.85	7.19×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
423*	1.00	0.85	7.55×10^{-2}	測定不能	測定不能	測定不能	NG
424*	0.20	0.90	5.12×10^{-4}	1210	2.53	20	NG
425	0.25	0.90	6.81×10^{-6}	1322	2.41	19	G
426	0.30	0.90	7.77×10^{-8}	1199	2.33	21	G
427	0.35	0.90	8.29×10^{-8}	1123	2.69	23	G
428	0.40	0.90	2.39×10^{-8}	1241	2.61	22	G
429	0.45	0.90	9.17×10^{-8}	1231	2.23	18	G
430	0.50	0.90	5.54×10^{-8}	1106	2.53	19	G
431	0.55	0.90	6.15×10^{-8}	1064	2.92	21	G
432	0.60	0.90	7.68×10^{-8}	1023	2.83	22	G
433	0.65	0.90	2.22×10^{-8}	1004	2.66	22	G
434	0.70	0.90	3.84×10^{-7}	988	2.81	24	G
435	0.75	0.90	6.81×10^{-7}	946	2.46	25	G
436	0.80	0.90	5.69×10^{-8}	910	2.55	24	G
437	0.85	0.90	7.22×10^{-8}	930	2.38	25	G
438	0.90	0.90	4.57×10^{-8}	951	2.71	26	G
439	0.95	0.90	3.90×10^{-8}	941	2.66	24	G
440	1.00	0.90	8.86×10^{-8}	923	2.81	26	G

*は本発明の範囲外

[表22]

試料No.	x	y	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	G/NG 判定
441*	0.20	0.95	6.89×10^{-3}	1223	2.65	20	NG
442	0.25	0.95	7.42×10^{-6}	1304	2.36	22	G
443	0.30	0.95	5.45×10^{-7}	1251	2.33	23	G
444	0.35	0.95	2.58×10^{-7}	1322	1.98	24	G
445	0.40	0.95	4.39×10^{-7}	1052	2.66	21	G
446	0.45	0.95	2.11×10^{-7}	1134	2.59	20	G
447	0.50	0.95	9.14×10^{-7}	1189	2.43	19	G
404	0.55	0.95	6.15×10^{-6}	1122	2.39	21	G
448	0.60	0.95	7.82×10^{-7}	1092	2.16	22	G
449	0.65	0.95	1.69×10^{-7}	1054	2.06	23	G
450	0.70	0.95	6.66×10^{-7}	1022	2.00	20	G
451	0.75	0.95	8.22×10^{-7}	1003	2.89	21	G
452	0.80	0.95	4.42×10^{-7}	992	2.34	22	G
453	0.85	0.95	5.88×10^{-7}	1043	2.55	22	G
454	0.90	0.95	7.44×10^{-7}	1060	2.46	23	G
455	0.95	0.95	8.23×10^{-7}	986	2.44	23	G
456	1.00	0.95	4.65×10^{-7}	1006	2.70	22	G
457*	0.20	1.00	7.77×10^{-4}	1220	2.85	21	NG
458	0.25	1.00	8.16×10^{-6}	1122	2.39	22	G
459	0.30	1.00	9.52×10^{-6}	1055	2.38	20	G
460	0.35	1.00	4.57×10^{-6}	1035	2.26	23	G
461	0.40	1.00	2.64×10^{-6}	1122	2.39	25	G
462	0.45	1.00	7.22×10^{-6}	1183	2.20	20	G
463	0.50	1.00	4.61×10^{-6}	981	2.94	22	G
464	0.55	1.00	2.67×10^{-6}	974	2.38	21	G
465	0.60	1.00	9.71×10^{-6}	955	2.33	20	G
466	0.65	1.00	6.43×10^{-6}	923	2.51	23	G
467	0.70	1.00	7.11×10^{-6}	911	2.49	24	G
468	0.75	1.00	6.63×10^{-6}	924	2.82	25	G
469	0.80	1.00	7.15×10^{-6}	882	2.46	20	G
470	0.85	1.00	4.56×10^{-6}	906	2.55	23	G
471	0.90	1.00	5.71×10^{-6}	922	2.68	22	G
472	0.95	1.00	5.69×10^{-6}	931	2.66	25	G
473	1.00	1.00	7.55×10^{-6}	916	2.13	25	G

*は本発明の範囲外

[表23]

試料No.	x	y	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	G/NG 判定
474*	0.20	1.05	4.12×10^{-4}	1188	2.93	18	NG
475	0.25	1.05	8.22×10^{-6}	1125	2.88	22	G
476	0.30	1.05	3.15×10^{-6}	1100	2.36	23	G
477	0.35	1.05	2.35×10^{-6}	1153	2.31	24	G
478	0.40	1.05	6.61×10^{-6}	1082	2.59	21	G
479	0.45	1.05	2.94×10^{-6}	1023	2.36	22	G
480	0.50	1.05	1.26×10^{-6}	1041	2.62	22	G
481	0.55	1.05	3.14×10^{-6}	973	2.06	23	G
482	0.60	1.05	4.11×10^{-6}	945	2.46	24	G
483	0.65	1.05	2.48×10^{-6}	935	2.73	23	G
484	0.70	1.05	6.71×10^{-6}	922	2.92	22	G
485	0.75	1.05	6.44×10^{-6}	842	2.16	20	G
486	0.80	1.05	5.68×10^{-6}	813	2.09	18	G
487	0.85	1.05	4.12×10^{-6}	855	2.46	22	G
488	0.90	1.05	5.68×10^{-6}	869	2.62	24	G
489	0.95	1.05	5.22×10^{-6}	902	2.88	23	G
490	1.00	1.05	7.66×10^{-6}	916	2.20	24	G
491*	0.20	1.10	4.12×10^{-3}	1083	2.88	測定不能	NG
492*	0.25	1.10	4.91×10^{-3}	1034	3.00	測定不能	NG
493*	0.30	1.10	5.14×10^{-3}	1055	2.97	測定不能	NG
494*	0.35	1.10	6.41×10^{-3}	1003	2.99	測定不能	NG
495*	0.40	1.10	5.51×10^{-3}	968	2.84	測定不能	NG
496*	0.45	1.10	5.38×10^{-3}	923	2.79	測定不能	NG
497*	0.50	1.10	7.12×10^{-3}	982	2.91	測定不能	NG
498*	0.55	1.10	8.99×10^{-3}	936	2.69	測定不能	NG
499*	0.60	1.10	1.53×10^{-3}	913	2.55	測定不能	NG
500*	0.65	1.10	4.33×10^{-3}	900	2.83	測定不能	NG
501*	0.70	1.10	7.14×10^{-3}	866	2.49	測定不能	NG
502*	0.75	1.10	6.61×10^{-3}	923	2.69	測定不能	NG
503*	0.80	1.10	3.42×10^{-3}	824	2.85	測定不能	NG
504*	0.85	1.10	4.31×10^{-3}	906	2.99	測定不能	NG
505*	0.90	1.10	7.03×10^{-3}	911	2.76	測定不能	NG
506*	0.95	1.10	5.61×10^{-3}	929	2.66	測定不能	NG
507*	1.00	1.10	3.46×10^{-3}	859	2.46	測定不能	NG

*は本発明の範囲外

[0187] 表21の試料No. 407～試料No. 423は、y=0.85で、xを

0. $20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。これらの試料は、リーク電流が $2.13 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2 \sim 6.81 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ と高く、 BaHfO_3 を固溶させた効果が見られない。従って、試料 No. 407～試料 No. 423 は、不良品 (NG) と判定された。これは、A サイトの (K_{1-x} , Na_x , Ba) と B サイトの (Nb_y , Hf) のモル比が、化学量論的な組成から大きく外れているためである。

[0188] 試料 No. 424～試料 No. 440 は、 $y = 0.90$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料 (試料 No. 424) は、リーク電流が $5.12 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ である。この値は、 BaHfO_3 が含まれていない試料 No. 401 と比較して、殆んど変化が見られず、不良品 (NG) と判定された。

[0189] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料 (試料 No. 425～試料 No. 440) は、リーク電流が $2.22 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2 \sim 6.81 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ である。これらの値は、 BaHfO_3 が含まれていない試料 No. 401 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $18 \sim 26 \mu\text{C/cm}^2$ であり、強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料 (試料 No. 425～試料 No. 440) は、良品 (G) と判定された。

[0190] 表 22 の試料 No. 404 および試料 No. 441～試料 No. 456 は、 $y = 0.95$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料 (試料 No. 441) は、リーク電流が $6.89 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ である。この値は、 BaHfO_3 が含まれていない試料 No. 401 と比較して、悪化しているため、不良品 (NG) と判定された。

[0191] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料 (試料 No. 404 および試料 No. 442～試料 No. 456) は、リーク電流が $1.69 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2 \sim 7.42 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ である。これらの値は、 BaHfO_3 が含まれていない試料 No. 401 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。

。さらに、自発分極 P_s は $19 \sim 24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 404 および試料 No. 442～試料 No. 456）は、良品（G）と判定された。

[0192] 試料 No. 457～試料 No. 473 は、 $y = 1.00$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料（試料 No. 457）は、リーク電流が $7.77 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$ である。この値は、 BaHfO_3 が含まれていない試料 No. 401 と比較して、悪化しているため、不良品（NG）と判定された。

[0193] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 458～試料 No. 473）は、リーク電流が $2.64 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2 \sim 9.71 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ である。これらの値は、 BaHfO_3 が含まれていない試料 No. 401 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $20 \sim 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 458～試料 No. 473）は、良品（G）と判定された。

[0194] 表 23 の試料 No. 474～試料 No. 490 は、 $y = 1.05$ で、 x を $0.20 \leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。その中で、 $x = 0.20$ の試料（試料 No. 474）は、リーク電流が $4.12 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$ である。この値は、 BaHfO_3 が含まれていない試料 No. 401 と比較して、悪化しているため、不良品（NG）と判定された。

[0195] 一方、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 475～試料 No. 490）は、リーク電流が $1.26 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2 \sim 8.22 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ である。これらの値は、 BaHfO_3 が含まれていない試料 No. 401 と比較して、大幅なリーク電流の向上が見られた。さらに、自発分極 P_s は $20 \sim 24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と強誘電体特性も維持していた。従って、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ の試料（試料 No. 475～試料 No. 490）は、良品（G）と判定された。

[0196] 試料 No. 491～試料 No. 507 は、 $y = 1.10$ で、 x を 0.20

$\leq x \leq 1.00$ の範囲で変化させたときの試料である。これらの試料は、リーク電流が $1.53 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \sim 8.99 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ と高く、 BaHfO_3 を固溶させた効果が見られない。従って、試料 No. 491 ~ 試料 No. 507 は、不良品 (NG) と判定された。これは、A サイトの ($\text{K}_{1-x}, \text{Na}_x, \text{Ba}$) と B サイトの (Nb_y, Hf) のモル比が、化学量論的な組成から大きく外れているためである。

[0197] また、良品 (G) と判定された試料は、全て $\tan \delta$ が 3% 以下であり、非常に低い。従って、高品質なニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜 16 が作成されていることが判る。

[0198] さらに、上記の良品／不良品 (G／NG) 判定で、良品 (G) と判定された試料 (試料 No. 404、試料 No. 425 ~ 試料 No. 440 など) の圧電定数 d_{33}^* が、前記第 2 の実施の形態と同様にして求められた。測定結果は表 24 および表 25 に示されている。

[0199]

[表24]

試料No.	x	y	d_{33}^* (pm/V)
425	0.25	0.90	118.2
426	0.30	0.90	113.1
427	0.35	0.90	115.6
428	0.40	0.90	120.6
429	0.45	0.90	122.4
430	0.50	0.90	123.9
431	0.55	0.90	132.1
432	0.60	0.90	108.9
433	0.65	0.90	122.9
434	0.70	0.90	124.0
435	0.75	0.90	119.8
436	0.80	0.90	140.3
437	0.85	0.90	150.2
438	0.90	0.90	147.6
439	0.95	0.90	155.3
440	1.00	0.90	158.2
442	0.25	0.95	115.2
443	0.30	0.95	116.0
444	0.35	0.95	114.3
445	0.40	0.95	115.0
446	0.45	0.95	119.3
447	0.50	0.95	116.8
404	0.55	0.95	128.7
448	0.60	0.95	117.5
449	0.65	0.95	118.6
450	0.70	0.95	120.3
451	0.75	0.95	129.5
452	0.80	0.95	141.2
453	0.85	0.95	145.5
454	0.90	0.95	150.6
455	0.95	0.95	155.9
456	1.00	0.95	158.6

[0200]

[表25]

試料No.	x	y	d_{33}^* (pm/V)
458	0.25	1.00	120.6
459	0.30	1.00	121.1
460	0.35	1.00	129.8
461	0.40	1.00	135.2
462	0.45	1.00	130.8
463	0.50	1.00	119.8
464	0.55	1.00	111.6
465	0.60	1.00	120.5
466	0.65	1.00	128.3
467	0.70	1.00	127.3
468	0.75	1.00	122.1
469	0.80	1.00	142.2
470	0.85	1.00	143.6
471	0.90	1.00	140.5
472	0.95	1.00	150.6
473	1.00	1.00	155.7
475	0.25	1.05	129.0
476	0.30	1.05	128.2
477	0.35	1.05	130.9
478	0.40	1.05	120.1
479	0.45	1.05	109.3
480	0.50	1.05	102.3
481	0.55	1.05	117.8
482	0.60	1.05	129.5
483	0.65	1.05	125.5
484	0.70	1.05	124.0
485	0.75	1.05	130.8
486	0.80	1.05	142.6
487	0.85	1.05	150.7
488	0.90	1.05	152.3
489	0.95	1.05	154.9
490	1.00	1.05	158.0

[0201] 表24および表25より、圧電定数 d_{33}^* は、102.3～158.6 pm

／Vであり、試料No. 401 (BaHfO₃が含まれていないもの) の124.0 pm/Vと殆んど変わらないことが判る。これは、自発分極P_sの値が10 μC/cm²以上と、大きな値を示しているためである。

[0202] 特に、xの範囲が0.80 ≤ x ≤ 1.00の試料（試料No. 436～試料No. 440など）は、圧電定数d₃₃*が140.3～158.6 pm/Vであり、試料No. 401 (BaHfO₃が含まれていないもの) の124.0 pm/Vと比較して、非常に大きな数値であることが判る。

[0203] 表26は、x=0.90、y=0.95、n=0.03としたときの、0.97 (K_{0.1}Na_{0.9})Nb_{0.95}O₃-0.03M1HfO₃ (M1=Ca, Sr) において、200 kV/cmの電界におけるリーク電流、1 kHzの周波数における誘電率ε及びtan δ、測定周波数10 kHzで印加電界500 kV/cmで測定した際の自発分極P_s及び圧電定数d₃₃*の値を示す（試料No. 508, 509）。

[0204] [表26]

試料No.	M1	リーク電流 (A/cm ²) @200kV/cm	ε @1kHz	tanδ(%) @1kHz	P _s (μC/cm ²)	d ₃₃ * (pm/V)	G/NG 判定
508	Ca	2.13 × 10 ⁻⁶	943	2.34	22	153.4	G
509	Sr	5.96 × 10 ⁻⁶	971	2.50	22	150.4	G

[0205] 表26より、M1=Caの試料（試料No. 508）は、リーク電流が2.13 × 10⁻⁶ A/cm²であり、低かった。さらに、自発分極P_sは22 μC/cm²であり、強誘電性も維持していた。従って、M1=Caの試料（試料No. 508）は、良品（G）と判定された。

[0206] また、M1=Srの試料（試料No. 509）についても、リーク電流が5.96 × 10⁻⁶ A/cm²であり、低かった。さらに、自発分極P_sは22 μC/cm²であり、強誘電性も維持していた。従って、M1=Srの試料（試料No. 509）は、良品（G）と判定された。

[0207] なお、これらのM1=Ca, Srの試料（試料No. 508, 509）の圧電定数d₃₃*は、それぞれ、153.4 pm/V及び150.4 pm/Vで

あり、 $M1HfO_3$ ($M1 = Ca, Sr$) が含まれていない試料と比較して、圧電定数 d_{33}^* の向上が見られた。

[0208] 本第6の実施の形態は、100モルの $(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3$ に対して、2モルの Mn を含有した試料について評価した。しかし、100モルの主成分 $0.97(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3 - 0.03M1HfO_3$ ($M1 = Ca, Sr, Ba$) に対して、10モル以下の Mn を含有した試料についても、本第6の実施の形態と同様の評価結果が得られた。

[0209] 従って、本第6の実施の形態における評価結果から、圧電体薄膜16である一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3 - nM1HfO_3$ ($M1 = Ca, Sr, Ba$) で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜において、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ とすることで、リーク電流特性、強誘電体特性及び圧電体特性に優れた圧電体薄膜素子を得られることが明らかとなった。

[0210] 図5は、試料No. 404の強誘電体ヒステリシス曲線を示す。ニオブ酸カリウムナトリウムに $BaHfO_3$ を固溶させることによって、 $100kV/cm$ 以上の電界におけるリーク電流特性が向上し、最大印加電圧 $1MV/cm$ 、測定周波数 $100Hz$ においても良好な強誘電体ヒステリシス曲線を示すことが判る。

[0211] このように本発明に係る圧電体薄膜素子において、圧電体薄膜の一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_3 - nM1HfO_3$ ($M1 = Ca, Sr, Ba$) で表示されるニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、 x 、 y および n の範囲が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ および $0.01 \leq n \leq 0.10$ とすることにより、リーク電流特性、強誘電体特性および圧電体特性に優れた圧電体薄膜素子が得られる。さらに、強誘電体薄膜素子や圧電体薄膜素子の使用の際に問題になる静電容量の温度変化が、抑えられる。

[0212] なお、この発明は、前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形される。ニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜16は、

化学溶液堆積法によって作成されているけれども、作成したニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜 16 の組成が本発明の範囲にあれば、例えば、スパッタリング法、化学気相成長法、エアロゾル堆積法、パルスレーザー堆積法などで作成してもよい。

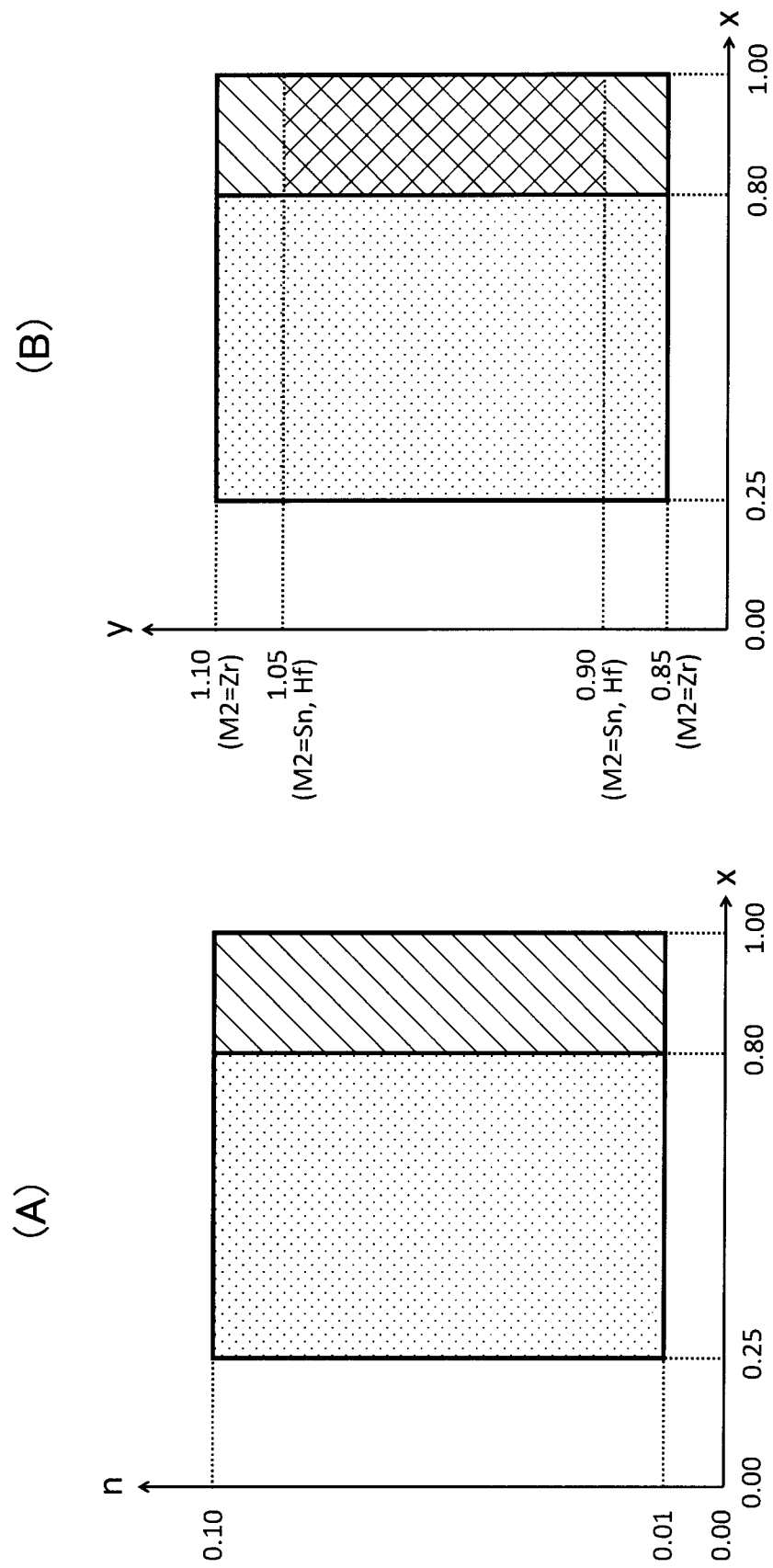
請求の範囲

- [請求項1] 電極と圧電体薄膜とを備えた圧電体薄膜素子であって、
前記圧電体薄膜が、一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_{3-n}BaZrO_3$ を主成分とするニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、前記 x 、 y および n が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、圧電体薄膜素子。
- [請求項2] 電極と圧電体薄膜とを備えた圧電体薄膜素子であって、
前記圧電体薄膜が、一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_{3-n}BaSnO_3$ を主成分とするニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、前記 x 、 y および n が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、圧電体薄膜素子。
- [請求項3] 電極と圧電体薄膜とを備えた圧電体薄膜素子であって、
前記圧電体薄膜が、一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_{3-n}M1M2O_3$ で表されると共に、 $M1$ が Ca 、 Sr および Ba のいずれか一つであり、 $M2$ が Zr であるものを主成分とするニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、前記 x 、 y および n が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、圧電体薄膜素子。
- [請求項4] 電極と圧電体薄膜とを備えた圧電体薄膜素子であって、
前記圧電体薄膜が、一般式 $(1-n)(K_{1-x}Na_x)Nb_yO_{3-n}M1M2O_3$ で表されると共に、 $M1$ が Ca 、 Sr および Ba のいずれか一つであり、 $M2$ が Sn および Hf のいずれか一つであるものを主成分とするニオブ酸カリウムナトリウム系薄膜であって、前記 x 、 y および n が、それぞれ、 $0.25 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、圧電体薄膜素子。

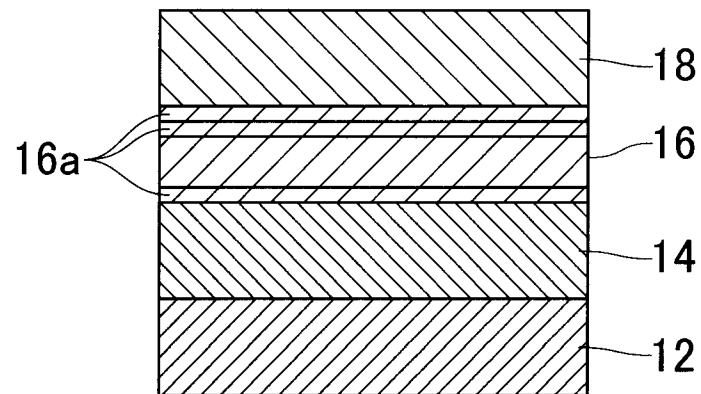
[請求項5] 前記 x 、 y および n が、それぞれ、 $0.80 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、請求項3に記載の圧電体薄膜素子。

[請求項6] 前記 x 、 y および n が、それぞれ、 $0.80 \leq x \leq 1.00$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.10$ の範囲であること、を特徴とする、請求項4に記載の圧電体薄膜素子。

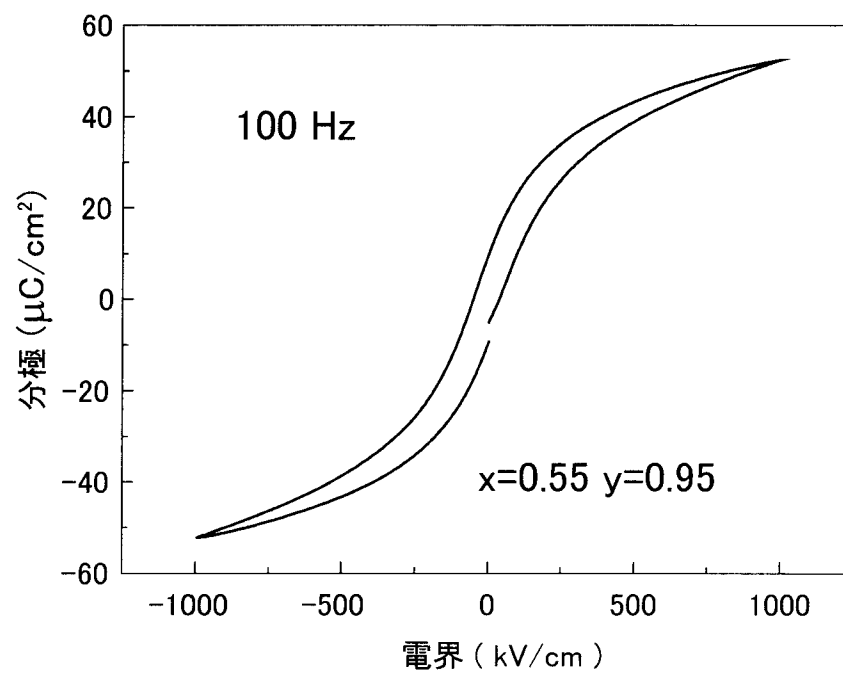
[図1]



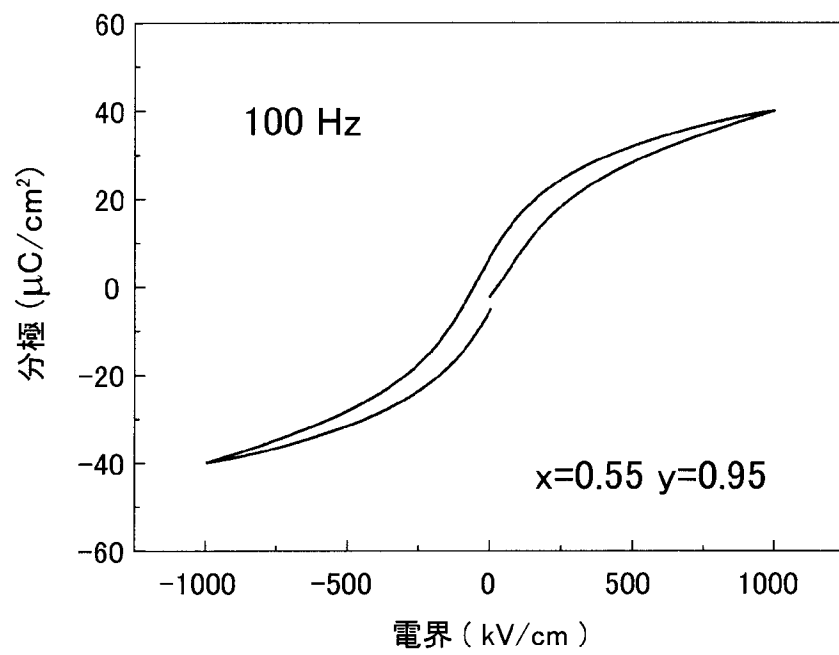
[図2]



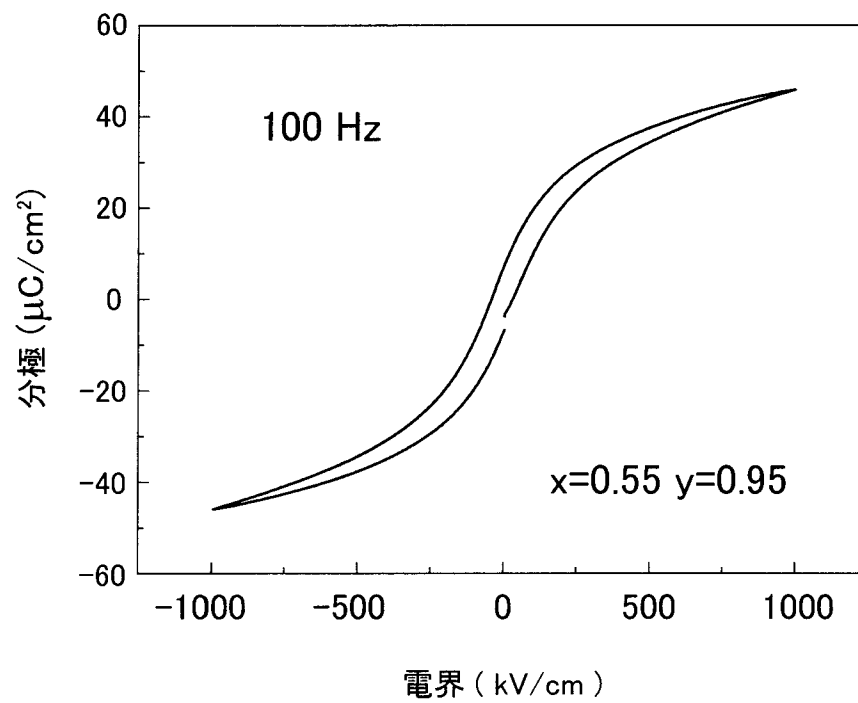
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L41/187(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, H01L41/18(2006.01)i, H01L41/24(2006.01)i

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)

H01L41/187, C04B35/00, H01L41/18, H01L41/24

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2009-49065 A (Hitachi Cable, Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2005/021461 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 10 March 2005 (10.03.2005), entire text & JP 4491537 B	1-6
A	JP 10-270771 A (Konica Corp.), 09 October 1998 (09.10.1998), entire text (Family: none)	1-6

☒ 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
23 April, 2012 (23.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059561

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-242166 A (TDK Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L41/187 (2006.01) i, C04B35/00 (2006.01) i, H01L41/18 (2006.01) i, H01L41/24 (2006.01) i

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 (I P C))

Int.Cl. H01L41/187, C04B35/00, H01L41/18, H01L41/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2009-49065 A (日立電線株式会社) 2009.03.05, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2005/021461 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2005.03.10, 全文 & JP 4491537 B	1-6
A	JP 10-270771 A (コニカ株式会社) 1998.10.09, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河合 俊英

5 0

3 2 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-242166 A (T D K株式会社) 2009.10.22, 全文 (ファミリーなし)	1-6