(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
2011 年 6 月 30 日(30.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/077667 A1

(51) 国際特許分類:
*H01L 41/09* (2006.01) *H01L 41/187* (2006.01)
*H01L 41/18* (2006.01) *H01L 41/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/007280

(22) 国際出願日: 2010 年 12 月 15 日(15.12.2010)

(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 2009-292297 2009 年 12 月 24 日(24.12.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 馬渡 健児(MAWATARI, Kenji) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小谷 悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島２丁目２番２号大阪中之島ビル２階 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, RO, RS, RU, 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.

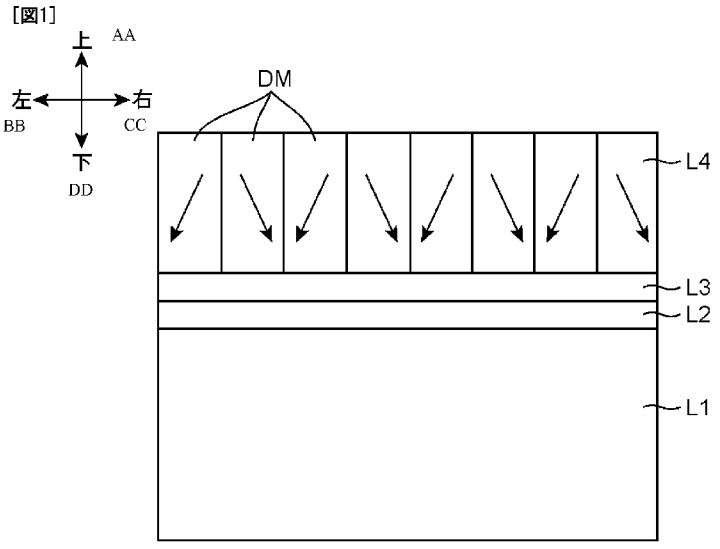
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: PIEZOELECTRIC ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 : 圧電素子及びその製造方法

[図1]




AA UPSIDE
BB LEFT
CC RIGHT
DD DOWNSIDE

(57) **Abstract**: Disclosed is a piezoelectric element comprising a substrate (L1), an oxide film (L2) formed on the upper surface of the substrate (L1), a lower electrode (L3) formed on the upper surface of the oxide film (L2), and a piezoelectric thin film (L4) formed on the upper surface of the lower electrode (L3). The piezoelectric thin film (L4) is composed of lead zirconate titanate which is a perovskite-type ferroelectric crystal having a [111]-oriented engineered domain structure.

(57) 要約: 圧電素子は、基板Ｌ１と、基板Ｌ１の上面に形成された酸化膜Ｌ２と、酸化膜Ｌ２の上面に形成された下部電極Ｌ３と、下部電極Ｌ３の上面に形成された圧電体薄膜Ｌ４とにより構成されている。圧電体薄膜Ｌ４は、［１１１］方位に配向したエンジニアードドメイン構造を有するペロブスカイト型強誘電体結晶であるチタン酸ジルコン酸鉛により構成されている。

WO 2011/077667 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 圧電素子及びその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、ペロブスカイト型強誘電体結晶からなる圧電体薄膜を備える圧電素子及びその製造方法に関するものである。

## 背景技術

[0002] 従来から、駆動素子やセンサなどの機械電気変換素子として、チタン酸ジルコンサン鉛（ＰＺＴ）等から構成される圧電体が用いられている。また、近年、装置の小型化、高密度化、及び低コスト化などの要求に応えるために、シリコン基板を用いたＭＥＭＳ（Ｍｉｃｒｏ　Ｅｌｅｃｔｒｏ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ｓｙｓｔｅｍｓ）による機械電気変換素子が増加している。

[0003] 機械電気変換素子をＭＥＭＳで構成するには、圧電体を薄膜化することが望ましい。これにより、成膜及びフォトリソグラフィー等の半導体プロセス技術を用いた高精度な加工が可能となり、機械電気変換素子を小型化及び高密度化することができる。また、機械電気変換素子をＭＥＭＳで構成すると、大面積のウェハを用いて複数の機械電気変換素子を一括加工できるため、コストを低減することができる。更に、機械電気変換素子の変換効率が向上し、駆動素子の特性やセンサの感度を向上させることができる。

[0004] 一方、近年、ペロブスカイト型強誘電体結晶にエンジニアードドメイン構造を導入することで、ヒステリシスのない圧電特性を得ることができる圧電体が知られている（非特許文献１、特許文献１）。

[0005] 図８は、ペロブスカイト型強誘電体結晶であるＰＺＴの結晶構造を示した図である。図８に示すように、ＰＺＴは、チタン酸鉛とジルコン酸鉛との混晶からなり、立方体の中心にチタン（Ｔｉ）又はジルコン（Ｚｒ）が配置され、各頂点に鉛（Ｐｂ）が配置され、各面の中心に酸素が配置されたペロブスカイト構造を有していることが分かる。

[0006] 図９は、結晶毎のエンジニアードドメイン構造を示した図である。エンジ

ニアードドメイン構造を強誘電体単結晶中に導入するには、ある特定の結晶方位に電場を印加する必要があり、その結晶方位は結晶構造ごとに異なる。

[0007] 図９に示すように、菱面体晶では、エンジニアードドメイン構造を導入できる結晶方位は２つあり、１つは［１００］方位であり、もう１つは［１１０］方位である。また、斜方晶では、エンジニアードドメイン構造を導入できる結晶方位は２つあり、一つは［１００］方位であり、もう１つは［１１１］方位である。また、正方晶では、エンジニアードドメイン構造を導入できる結晶方位は２つあり、１つは［１１１］方位であり、もう１つは［１１０］方位である。

[0008] しかしながら、上記文献に記載されたエンジニアードドメイン構造を有する圧電体は、るつぼ内の溶液を種結晶から徐々に固化するいわゆるブリッジマン法により育成されたバルク単結晶の圧電体であり、薄膜化されたものではない。そのため、ＭＥＭＳの機械電気変換素子に用いることが困難である。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００５－９３１３３号公報

### 非特許文献

[0010] 非特許文献1：宮澤新太郎、栗村直監修　分極反転デバイスの基礎と応用　第２章

## 発明の概要

[0011] 本発明の目的は、ヒステリシスの少ない圧電特性を有し、かつ、圧電体が薄膜化された圧電素子を提供することである。

[0012] 本発明の一局面による圧電素子は、基板と、前記基板の上側に形成されたペロブスカイト型強誘電体結晶からなる圧電体薄膜とを備え、前記圧電体薄膜は、自発分極方向がそれぞれ異なる複数のドメインからなるエンジニアードドメイン構造を有し、各ドメインの自発分極方向が前記基板側を向いてい

る。

[0013] 本発明の別の一局面による圧電素子の製造方法は、ペロブスカイト型強誘電体結晶の粉末を用いてスパッタ法のターゲットを生成する第１ステップと、基板を所定の温度に加熱する第２ステップと、前記基板に負のバイアス電圧を印加する第３ステップと、前記ターゲットに高周波電力を印加し、スパッタ法により前記基板に前記ペロブスカイト型強誘電体結晶からなる圧電体薄膜を形成する第４ステップと、前記高周波電力の印加を停止させる第５ステップと、前記基板に前記負のバイアス電圧を印加した状態で、前記基板の温度を室温まで漸次に低下させる第６ステップとを備えている。

## 図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施の形態による圧電素子の構成図を示している。

[図2]本発明の実施の形態による圧電素子の製造方法に用いられるスパッタ装置の概要を示す断面図である。

[図3]図２に示すスパッタ装置を用いて本発明の実施の形態による圧電素子の製造方法を示すフローチャートである。

[図4]（Ａ）～（Ｄ）は、カンチレバー状の圧電素子の製造プロセスを示した図である。

[図5]（Ａ）～（Ｄ）は、図４の続きのカンチレバー状の圧電素子の製造プロセスを示した図である。

[図6]上記の圧電素子の圧電特性の一例を示したグラフである。

[図7]本発明の実施の形態による圧電素子の応用例であるダイヤフラムを示した図である。

[図8]ペロブスカイト型強誘電体結晶であるＰＺＴの結晶構造を示した図である。

[図9]結晶毎のエンジニアードドメイン構造を示した図である。

## 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態による圧電素子及びその製造方法について図面を参照して説明する。図１は、本発明の実施の形態による圧電素子の構成図

を示している。図１に示すように圧電素子は、基板Ｌ１と、基板Ｌ１の上面に形成された酸化膜Ｌ２と、酸化膜Ｌ２の上面に形成された下部電極Ｌ３と、下部電極Ｌ３の上面に形成された圧電体薄膜Ｌ４とを備えている。

[0016] 基板Ｌ１としては、例えばシリコン（Ｓｉ）基板を採用することができる。酸化膜Ｌ２としては、シリコンの熱酸化膜である酸化シリコン（$SiO_2$）を採用することができる。下部電極Ｌ３としては、例えば白金（Ｐｔ）からなる下部電極を採用することができる。圧電体薄膜Ｌ４としては、例えば、自発分極方向がそれぞれ異なる複数のドメインＤＭからなるエンジニアードドメイン構造が導入されたペロブスカイト型強誘電体結晶からなる圧電体薄膜を採用することができる。

[0017] ここで、基板Ｌ１の厚みとしては、本圧電素子が適用されるデバイスの構成により異なるが、例えば３００～５００μｍ程度を採用することができる。

[0018] 酸化膜Ｌ２は、基板Ｌ１の保護、並びに基板Ｌ１及び下部電極Ｌ３を絶縁する目的で形成され、基板Ｌ１を例えば１５００℃程度で加熱することにより形成される。また、酸化膜Ｌ２の厚みとしては、例えば０．１μｍ程度を採用することができる。

[0019] 下部電極Ｌ３は、例えば後述するスパッタ法により酸化膜Ｌ２の上部に形成される。また、下部電極Ｌ３の厚みとしては例えば０．１μｍ程度を採用することができる。

[0020] 圧電体薄膜Ｌ４を構成するペロブスカイト型強誘電体結晶としては、例えば正方晶のチタン酸ジルコン酸鉛（ＰＺＴ）を採用することができる。ここで、ＰＺＴにおけるジルコンとチタンとの組成比は、後述するスパッタ法のターゲットにおけるジルコンとチタンの組成とほぼ同様の組成比を持つ。そして、このジルコンとチタンとの組成比を、チタン酸ジルコン酸鉛を正方晶にすることができる所定の組成比にすることで、圧電体薄膜Ｌ４を正方晶の結晶構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛により構成することができる。なお、圧電体薄膜Ｌ４の厚みとしては、圧電素子の用途に応じて異なるが、アク

チュエータとして用いる場合は例えば１～５μｍ、センサとして用いる場合は例えば１μｍ程度を採用すればよい。

[0021] そして、後述するように、圧電体薄膜Ｌ４は、基板Ｌ１に負のバイアス電圧をかけた状態でスパッタ法により成膜されている。そのため、圧電体薄膜Ｌ４は、［１１１］方位に配向したエンジニアードドメイン構造を有するように成膜されることになる。

[0022] 具体的には、圧電体薄膜Ｌ４は、基板Ｌ１から上下方向（垂直方向）に柱状に伸びた複数のドメインＤＭが左右方向（水平方向）に配列された構造を有している。

[0023] 図９でも述べたように、結晶構造毎にエンジニアードドメイン構造を導入できる結晶方位は定まっており、正方晶の場合、エンジニアードドメイン構造を導入できる結晶方位は［１０１］方位と［１１１］方位との２つである。本実施の形態では、エンジニアードドメイン構造の結晶方位として［１１１］方位が採用されている。これは、［１１１］方位に優先配向した白金を下部電極Ｌ３として採用し、下部電極Ｌ３の主面にスパッタ法により圧電体薄膜Ｌ４を成膜することで、［１１１］方位に優先配向したエンジニアードドメイン構造を持つ圧電体薄膜Ｌ４を容易に形成することができるからである。

[0024] 本実施の形態に示す圧電体薄膜Ｌ４は、［１１１］方位に優先配向した正方晶のエンジニアードドメイン構造を有しているため、各ドメインＤＭの自発分極方向は、［１１０］方位、［０１１］方位、及び［１０１］方位のいずれかになる。

[0025] そのため、各ドメインＤＭの自発分極方向は、隣接するドメインの自発分極方向に対して９０度となり、かつ、上下方向に対して５４．７度の角度をなす。つまり、各ドメインＤＭの自発分極方向は９０度で互い違いに配列されている。これにより、圧電体薄膜Ｌ４は、［１１１］方位に強く配向した膜となり、その左右方向（水平方向）の断面は基板Ｌ１から上下方向に伸びた柱状の小さな結晶からなるドメインＤＭが集まった構造になっている。

[0026] 次に、本実施の形態による圧電素子の製造方法について説明する。図２は、本発明の実施の形態による圧電素子の製造方法に用いられるスパッタ装置の概要を示す断面図である。

[0027] このスパッタ装置は高周波マグネトロンスパッタ法により圧電体薄膜Ｌ４を成膜する装置であり、ターゲット１、ターゲット皿２、マグネット３、カバー４、高周波電極５、絶縁体６、真空チャンバー７、高周波電源８、基板９、基板加熱ヒーター１０、バルブ１２，１３、及びスパッタガスを真空チャンバー７内に供給するノズル１４等を備えている。また、このスパッタ装置は、基板９にバイアス電圧を印加するための直流電源１１及びバイアス電極部１５も備えている。

[0028] 真空チャンバー７は、断面形状が四角形状の箱体により構成され、底壁の中央には、高周波電極５とマグネット３とが埋設されている。マグネット３は上面が真空チャンバー７の底壁の上面と連なっている。また、高周波電極５はマグネット３の下側に配設されている。真空チャンバー７の底壁であってマグネット３の上側にはターゲット皿２が載置される。

[0029] ターゲット皿２は、ターゲット１が充填され、マグネット３の上側に載置される。カバー４は、ターゲット１の表面の原子を基板９に飛翔させるべく、上側が開放されており、ターゲット皿２を取り囲むように、真空チャンバー７の底壁に立設されている。また、高周波電極５は、高周波電源８が接続され、高周波電力が印加されることで、真空チャンバー７内にマイクロ波を発生させる。高周波電源８は、一端が高周波電極５に接続され、他端が接地されている。

[0030] 真空チャンバー７の一方の壁面には２分岐したノズル１４が設けられている。ノズル１４の一方の分岐路にはアルゴン（Ａｒ）が供給され、他方の分岐路には酸素（$O_2$）が供給され、アルゴン及び酸素からなるスパッタガスが真空チャンバー７内に供給される。真空チャンバー７内に供給されたスパッタガスは、真空チャンバー７内に発生したマイクロ波によってプラズマ化される。また、ノズル１４のそれぞれの分岐路にはバルブ１２，１３が取り付

けられ、Ａｒ及び$O_2$の流量が調整される。

[0031] 真空チャンバー７の他方の側面には、排気口１６が設けられている。この排気口１６には真空チャンバー７内のガス排気するための例えばバルブ及びポンプ（図略）が接続されている。

[0032] 真空チャンバー７の上壁には、棒状の支持部材がターゲット１に向けて設けられている。バイアス電極部１５は、この支持部材によってターゲット１と対向するように真空チャンバー７の上壁から吊されている。ここで、バイアス電極部１５は、例えば、内部に基板加熱ヒーター１０が収納された直方体形状を有する導体により構成されている。基板９は、バイアス電極部１５の下面に当接するように真空チャンバー７内に設置され、基板加熱ヒーター１０によって加熱される。

[0033] 直流電源１１は、一端が接地され、他端がバイアス電極部１５に接続された直流電圧回路により構成され、負のバイアス電圧を基板９に印加する。マグネット３と高周波電極５とは、絶縁体６によって真空チャンバー７から絶縁されている。

[0034] なお、基板加熱ヒーター１０、高周波電源８、バルブ１２，１３、及び直流電源１１は制御装置（図略）と接続されている。また、真空チャンバー７には、真空チャンバー７内の温度を測定するための温度センサと、真空チャンバー７内の圧力を測定するための圧力センサとが設けられている。

[0035] そして、制御装置は、温度センサによる測定データに基づいて、基板加熱ヒーター１０の発熱量を調整し、真空チャンバー７内の温度調節を行う。また、制御装置は、圧力センサによる測定データに基づいて、バルブ１２，１３の開度、並びに排気口１６側に設けられた図略のバルブの開度及びポンプの稼働を制御し、真空チャンバー７内の圧力を調整する。

[0036] また、制御装置は、高周波電源８をオン、オフさせ、真空チャンバー７内にマイクロ波を発生させたり、マイクロ波の発生を停止させたりする。また、制御装置は、直流電源１１をオン、オフさせ、基板９にバイアス電圧を印加させたり、バイアス電圧の印加を停止させたりする。

[0037] 図３は、図２に示すスパッタ装置を用いて本発明の実施の形態による圧電素子の製造方法を示したフローチャートである。

[0038] まず、結晶構造が正方晶になるようチタンとジルコンとの組成比が所定の組成比に調合されたＰＺＴの粉末を混合、焼成及び粉砕して、ターゲット皿２に充填して、プレス機で加圧することでターゲット１を生成し、スパッタ装置に設置する（ステップＳ１）。このとき、ターゲット１を取り囲むようにカバー４が取り付けられる。

[0039] ここで、ＰＺＴを正方晶とするためには、チタンとジルコンとの比率を、例えば、５５～７５％：４５～２５％にすればよく、好ましくは、６０：４０％にすればよい。

[0040] 次に、基板９をバイアス電極部１５の下面に設置する（ステップＳ２）。薄膜である基板９としては、＜１００＞方位に配向したＳｉ単結晶板が用いられている。この基板９上の片面には、予め下地電極として、＜１１１＞方位に優先配向した白金が例えばスパッタ法により所定の厚さで形成されている。

[0041] 次に、ポンプが稼働され、真空チャンバー７のガスが排気口１６から排出されて真空チャンバー７内が真空引きされる（ステップＳ３）。

[0042] 次に、基板加熱ヒーター１０が稼働され、基板９が所定温度、例えば６００℃にまで加熱される（ステップＳ４）。

[0043] 次に、バルブ１２，１３が開けられ、ＡｒとＯ$_2$とが所定の割合で混合されたスパッタガスがノズル１４を介して真空チャンバー７内に供給される（ステップＳ５）。このとき、制御装置は、真空チャンバー７内の真空度が所定の値を保つように、スパッタガスを真空チャンバー７内に供給する。

[0044] 次に、直流電源１１がオンされ、基板９に例えば数十Ｖの負のバイアス電圧が印加される（ステップＳ６）。次に、高周波電源８がオンされ、高周波電極５に高周波電力が供給され、真空チャンバー７内にマイクロ波が発生され、スパッタガスがプラズマ化される（ステップＳ７）。

[0045] これにより、ターゲット１の表面の原子が基板９に向けて飛翔され、基板

９上に圧電体薄膜が成膜される（ステップＳ８）。

[0046] 圧電体薄膜が所望の膜厚になると、高周波電源８がオフされ、高周波電極５への高周波電力の供給が停止され、成膜が終了される（ステップＳ９）。

[0047] 次に、基板９へのバイアス電圧の印加が継続された状態で、制御装置により基板加熱ヒーター１０が制御され、基板９の冷却が開始される（ステップＳ１０）。ここで、制御装置は、予め定められたシーケンスに従って、基板加熱ヒーター１０の発熱量を漸次に低下させ、基板９の温度を室温（例えば２５℃）まで漸次に低下させる。これにより、圧電体薄膜に分極処理が施され（ステップＳ１１）、［１１１］方位に配向した正方晶のエンジニアードドメイン構造を有する圧電体薄膜が成膜されることになる。

[0048] 基板９の温度が室温まで低下すると（ステップＳ１２）、制御装置により直流電源１１がオフされ（ステップＳ１３）、基板９へのバイアス電圧の印加が停止され、成膜が終了される。

[0049] 上記の製造方法では、チタンとジルコンとの組成比が正方晶となる所定の組成比に調合されたＰＺＴの粉末を用いてターゲット１が生成されている。そして、基板９に負のバイアス電圧が印加された状態で、スパッタ法によって基板９に圧電体薄膜が成膜される。そして、圧電体薄膜の厚さが所望の厚さになると、高周波電力の供給が停止され、基板９に負のバイアス電圧が印加された状態で、基板加熱ヒーター１０の発熱量が漸次に低下されて基板９が冷却される。そのため、エンジニアードドメイン構造を有する圧電体薄膜を基板９に成膜させることができる。

[0050] 次に、上記の製造方法を用いて製造された圧電素子の圧電特性について説明する。成膜したＰＺＴからなる圧電体薄膜の圧電特性を測定するため、以下のようなプロセスによりカンチレバー状の圧電素子を製造し、その変位を測定した。

[0051] 図４（Ａ）～（Ｄ）は、カンチレバー状の圧電素子の製造プロセスを示した図である。図５（Ａ）～（Ｄ）は、図４の続きのカンチレバー状の圧電素子の製造プロセスを示した図である。図４（Ａ）に示すように、この圧電素

子では、基板Ｌ１１として上面に熱酸化膜が形成されたシリコンウエハが用いられている。そして、図４（Ａ）に示すように、まず、基板Ｌ１１の上には、Ｐｔ／Ｔｉからなる下部電極Ｌ１２が形成され、下部電極Ｌ１２の上には、ＰＺＴからなる圧電体薄膜Ｌ１３が形成される。なお、下部電極Ｌ１２においては、Ｔｉが下層に形成され、Ｔｉの上にＰｔが形成されている。

[0052] 次に、図４（Ｂ）に示すように、圧電体薄膜Ｌ１３の上にスパッタ法によりＰｔからなる上部電極Ｌ１４が形成される。このときの成膜条件は、例えば、真空チャンバー７内のマイクロ波のパワー（ＲＦパワー）が１５０Ｗ、Ａｒの流量が２０ｓｃｃｍ、真空チャンバー７内の圧力が０．２Ｐａであり、上部電極Ｌ１４は、圧電体薄膜Ｌ１３の一部が露出するようステンレス製のステンシルマスクを使って成膜されている。

[0053] 次に、図４（Ｃ）に示すように、上部電極Ｌ１４上のみに感光性レジストＬ１５が覆われるように、フォトリソフィーによって上部電極Ｌ１４の上に感光性レジストＬ１５が約３μｍの厚みで塗布される。このとき、後工程のエッチングに対して耐性を上げるために現像後に約９０℃のベークをおこなうことが好ましい。

[0054] 次に、図４（Ｄ）に示すように、例えばフッ硝酸（フッ酸と硝酸との混合液）を含むエッチング液を用いて、下部電極Ｌ１２の一部が露出するまで圧電体薄膜Ｌ１３をエッチングする。

[0055] 次に、図５（Ａ）に示すように、感光性レジストＬ１５をアルカリ系の剥離液を用いて除去する。また、図５（Ａ）に示すように、圧電素子の大きさを規定するために、例えば長さ１５ｍｍ、幅２ｍｍになるようにダイシングにより圧電素子をウエハから分離する。なお、圧電素子の分離はダイシングに限定されず、ドライエッチングを採用してもよい。

[0056] 次に、図５（Ｂ）に示すように、熱硬化性導電性ペーストからなる一対の電極Ｐ１，Ｐ１を上部電極Ｌ１４の左端近傍及び下部電極Ｌ１２の左端に形成する。次に、図５（Ｃ）に示すように、電極Ｐ１を硬化温度まで加熱させて配線ＬＮを電極Ｐ１，Ｐ１に接着する。

[0057] 次に、図５（Ｄ）に示すように、ウエハから得られた圧電素子を取り出し、カンチレバーの可動長が１０ｍｍとなるように上部電極Ｌ１４の左端と基板Ｌ１１の下面の左端とを一対のクランプ材Ｃ１，Ｃ１を用いて挟持した。更に、上部電極Ｌ１４に最大０Ｖ、下部電極Ｌ１２に最小－２０Ｖの電圧を５００Ｈｚの周波数で印加し、圧電素子の右端の端部である変位観察部をレーザードップラー計により観察したところ変位は２μｍであった。

[0058] この変位から下記の式により圧電定数$d_{31}$を算出できる。なお、圧電定数$d_{31}$の詳細については、″I. Ｋａｎｎｏ ｅｔ ａｌ，Ｓｅｎｓｏｒ ａｎｄ Ａｃｔｕａｔｏｒｓ Ａ １０７ （２００３） ６８-７４″に記載されている。

[0059]
$$d_{31} \cong -\frac{(h^s)^2 s^p}{3s^s L^2 V}\delta$$

ここで、$h^s$は基板Ｌ１１の厚さを示し、$s^p$は圧電体薄膜Ｌ１３の弾性コンプライアンスを示し、$s^s$は基板Ｌ１１の弾性コンプライアンスを示し、Ｌはカンチレバーの長さ（可動長）を示し、Ｖは印加電圧を示し、δはカンチレバーの変位を示している。

[0060] 例えば、$h^s$＝４００μｍ、$s^p$＝９０ＧＰａ、$s^s$＝１８０ＧＰａ、Ｌ＝１０ｍｍとすると、圧電定数$d_{31}$は、$d_{31}$＝－１６０ｐｍ／Ｖが得られる。

[0061] 図６は、上記の圧電素子の圧電特性の一例を示したグラフであり、縦軸は歪み量を示し、横軸は電極Ｐ１に印加した電界強度を示している。

[0062] 図６に示す圧電特性は、電界強度に対してほぼ直線状に歪み量が増大しており、エンジニアードドメイン構造が導入されていない従来の圧電素子に比べてヒステリシスがほとんど見当たらない圧電特性が得られていることが分かる。

[0063] 次に、本発明の実施の形態による圧電素子のダイヤフラムへの応用例について説明する。図７は、本発明の実施の形態による圧電素子の応用例であるダイヤフラムを示した図である。図７に示すようにこのダイヤフラムは、上記の製造手法を用いて基板Ｌ１、酸化膜Ｌ２、下部電極Ｌ３、圧電体薄膜Ｌ

４、及び上部電極Ｌ５がこの順で積層されている。

[0064] 基板Ｌ１の下側の中央部分は、円柱状に除去されて除去部ＲＤとされており、基板Ｌ１の上側の中央部が薄い板状になっている。また、圧電体薄膜Ｌ４は、除去部ＲＤの半径とほぼ同じ長さの半径となるように円柱状に外形加工されている。この円柱状に外径加工された圧電体薄膜Ｌ４の上側には、Ｐｔからなる上部電極Ｌ５が例えばスパッタ法により成膜されている。

[0065] ここで、上部電極Ｌ５及び下部電極Ｌ３間に所定の交流電界を印加すると、圧電体薄膜Ｌ４が左右方向に伸縮し、バイメタルの効果によりダイヤフラムが上下に湾曲する。

[0066] そのため、除去部ＲＤに気体や液体を充填すると、インクジェットプリンタのプリンタヘッドやポンプなどに応用できる。例えば、除去部ＲＤ内にインクを充填し、除去部ＲＤの下部を孔の空いた蓋体で封止する。これにより、ダイヤフラムの上下の湾曲により、蓋体の孔からインクを吐出させ、ダイヤフラムをプリンタヘッドに応用することができる。

[0067] また、音波や超音波によりこのダイヤフラムを左右に振動させると、上記と反対の効果により上部電極Ｌ５及び下部電極Ｌ３間に電界を発生させ、発生させた電界の周波数や大きさ等を検出することによりこのダイヤフラムをセンサとして用いることができる。

[0068] なお、本発明による圧電素子は下記の形態を採用してもよい。上記説明では、圧電体薄膜は、ＰＺＴにより構成されていたが、これに限定されず、ＰＺＴにＮｂ，Ｌａ，Ｍｎ等を添加したものを圧電体薄膜の材料として用いても良い。

[0069] また，ＰＺＴの代わりにＰＭＮＴ（ニオブ酸チタン酸鉛）、ＰＭＮ－ＰＴ（マグネシウムニオブ酸チタン酸鉛）、ＰＺＮＴ（亜鉛ニオブ酸チタン酸鉛）等の鉛を含む他の材料を用いて圧電体薄膜を構成してもよい。

[0070] これらの材料は、いずれもＰＺＴと比較して高い圧電特性を示すことが報告されている。また、これらの材料において、結晶構造及び鉛抜け防止が必要となることはＰＺＴと同じである。

[0071] このように、本圧電素子によれば、圧電体薄膜がエンジニアードドメイン構造を有しているため、ヒステリシスのほとんどない圧電特性を有する圧電素子を提供することができる。また、スパッタ法により圧電体薄膜が成膜される際に基板に負のバイアス電圧が印加されている。加えて、高周波電力の供給が停止された後、基板への負のバイアス電圧の印加が継続された状態で基板の温度が漸次に低下される。そのため、エンジニアードドメイン構造を有する圧電体薄膜を形成することができる。

[0072] なお、上記説明では、圧電体薄膜は、［１１１］方位に配向した正方晶のエンジニアードドメイン構造を採用したが、これに限定されず、［１１０］方位に配向した正方晶のエンジニアードドメイン構造を採用してもよいし、［１００］方位又は［１１０］方位に配向した菱面体晶のエンジニアードドメイン構造を採用してもよいし、［１００］方位又は［１１１］方位に配向した斜方晶のエンジニアードドメイン構造を採用してもよい。

[0073] 上記圧電素子の技術的特徴は以下のようにまとめることができる。

[0074] （１）本発明の一局面による圧電素子は、基板と、前記基板の上側に形成されたペロブスカイト型強誘電体結晶からなる圧電体薄膜とを備え、前記圧電体薄膜は、自発分極方向がそれぞれ異なる複数のドメインからなるエンジニアードドメイン構造を有し、各ドメインの自発分極方向が前記基板側を向いている。

[0075] この構成によれば、各ドメインの自発分極方向が基板側を向いているため、配向方向が基板側を向くようなエンジニアードドメイン構造の圧電体薄膜を有する圧電素子を提供することができる。そのため、圧電定数が高く、かつ、ヒステリシスの少ない圧電特性を有する圧電素子を提供することができる。

[0076] （２）また、上記圧電素子において、各ドメインの自発分極方向は、［１１０］方位、［０１１］方位、及び［１０１］方位のいずれかであることが好ましい。

[0077] この構成によれば、各ドメインの自発分極方向のベクトル和が［１１１］

方向となり、下方向に強く配向した圧電体薄膜を形成することができる。

[0078] （３）上記圧電素子において、前記圧電体薄膜は、正方晶のペロブスカイト型強誘電体結晶からなることが好ましい。

[0079] この構成によれば、ペロブスカイト型強誘電体結晶が正方晶であるため、比較的容易にペロブスカイト型強誘電体結晶にエンジニアードドメイン構造を導入することができる。

[0080] （４）上記圧電素子において、前記圧電体薄膜は、結晶方位が［１１１］方位であり、かつ、前記基板と直交する方向のエンジニアードドメイン構造であることが好ましい。

[0081] この構成によれば、配向方向が［１１１］方位であり、かつ、基板と直交する方向である圧電体薄膜を備える圧電体素子を提供することができる。

[0082] （５）上記圧電素子において、前記基板の上側に形成された酸化膜と、前記酸化膜及び前記圧電体薄膜間に形成された下部電極と、前記圧電体薄膜の上側に形成された上部電極とを更に備えることが好ましい。

[0083] この構成によれば、上部電極と下部電極との間に電圧を印加することで、圧電体薄膜を配向方向に変位させ、圧電体素子を駆動させることができる。また、下部電極は酸化膜を介して基板の上側に形成されているため、下部電極を容易に形成することができる。

[0084] （６）上記圧電素子の製造方法は、ペロブスカイト型強誘電体結晶の粉末を用いてスパッタ法のターゲットを生成する第１ステップと、基板を所定の温度に加熱する第２ステップと、前記基板に負のバイアス電圧を印加する第３ステップと、前記ターゲットに高周波電力を印加し、スパッタ法により前記基板に前記ペロブスカイト型強誘電体結晶からなる圧電体薄膜を形成する第４ステップと、前記高周波電力の印加を停止させる第５ステップと、前記基板に前記負のバイアス電圧を印加した状態で、前記基板の温度を室温まで漸次に低下させる第６ステップとを備えている。

[0085] この構成によれば、ペロブスカイト型強誘電体結晶の粉末がスパッタ法のターゲットとして生成され、負のバイアス電圧が印加された基板が所定温度

に加熱され、ターゲットに高周波電力が印加され、スパッタ法により基板上にペロブスカイト型強誘電体結晶からなる圧電体薄膜が形成される。その後、高周波電力の印加が停止され、負のバイアス電圧が印加された状態で、基板の温度が室温まで漸次に低下される。

[0086] つまり、基板に負のバイアス電圧を印加した状態で、スパッタ法により基板上に圧電体薄膜が形成されているため、各ドメインの自発分極方向が基板側を向くようなエンジニアードドメイン構造を有する圧電体薄膜を備える圧電素子を製造することができる。

# 請求の範囲

[請求項1] 基板と、

前記基板の上側に形成されたペロブスカイト型強誘電体結晶からなる圧電体薄膜とを備え、

前記圧電体薄膜は、自発分極方向がそれぞれ異なる複数のドメインからなるエンジニアードドメイン構造を有し、

各ドメインの自発分極方向が前記基板側を向いていることを特徴とする圧電素子。

[請求項2] 各ドメインの自発分極方向は、［１１０］方位、［０１１］方位、及び［１０１］方位のいずれかであることを特徴とする請求項１記載の圧電素子。

[請求項3] 前記圧電体薄膜は、正方晶のペロブスカイト型強誘電体結晶からなることを特徴とする請求項１記載の圧電素子。

[請求項4] 前記圧電体薄膜は、結晶方位が［１１１］方位であり、かつ、前記基板と直交する方向のエンジニアードドメイン構造であることを特徴する請求項３記載の圧電素子。

[請求項5] 前記基板の上側に形成された酸化膜と、

前記酸化膜及び前記圧電体薄膜間に形成された下部電極と、

前記圧電体薄膜の上側に形成された上部電極とを更に備えることを特徴とする請求項１記載の圧電素子。

[請求項6] ペロブスカイト型強誘電体結晶の粉末を用いてスパッタ法のターゲットを生成する第１ステップと、

基板を所定の温度に加熱する第２ステップと、

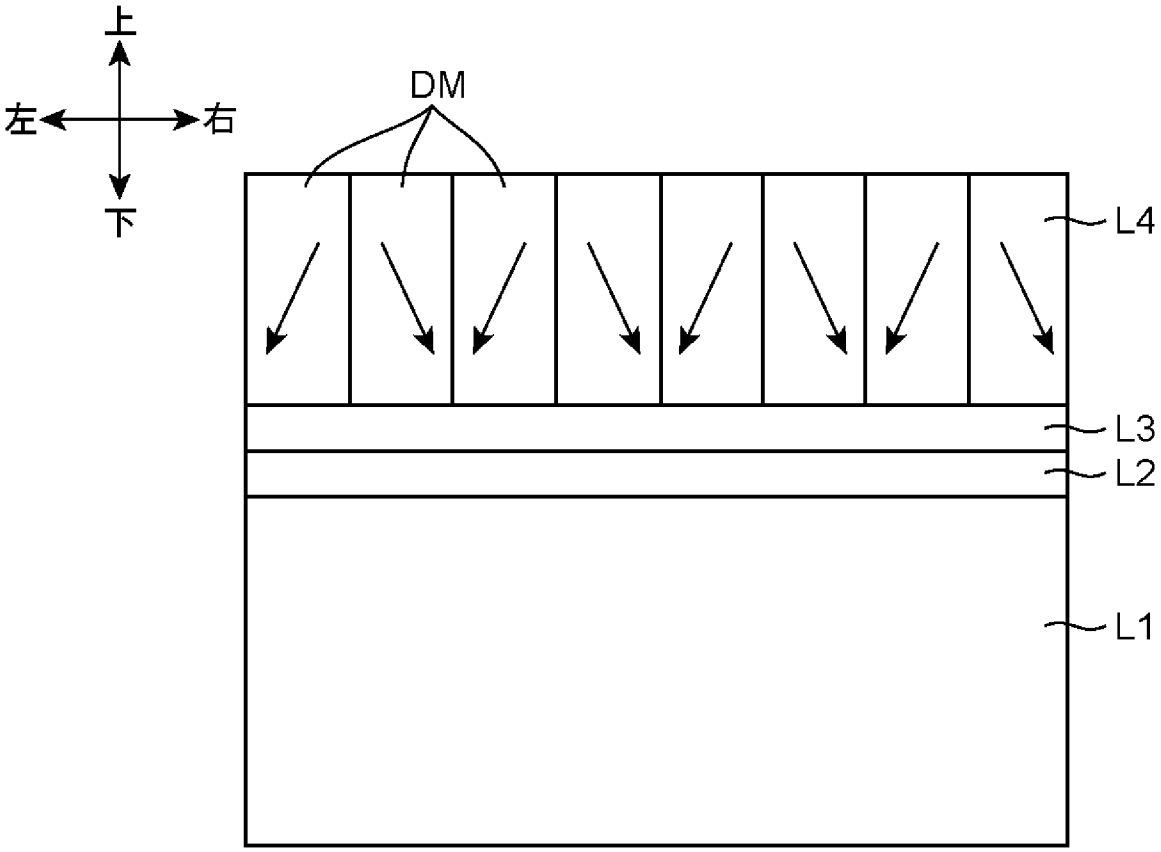
前記基板に負のバイアス電圧を印加する第３ステップと、

前記ターゲットに高周波電力を印加し、スパッタ法により前記基板に前記ペロブスカイト型強誘電体結晶からなる圧電体薄膜を形成する第４ステップと、

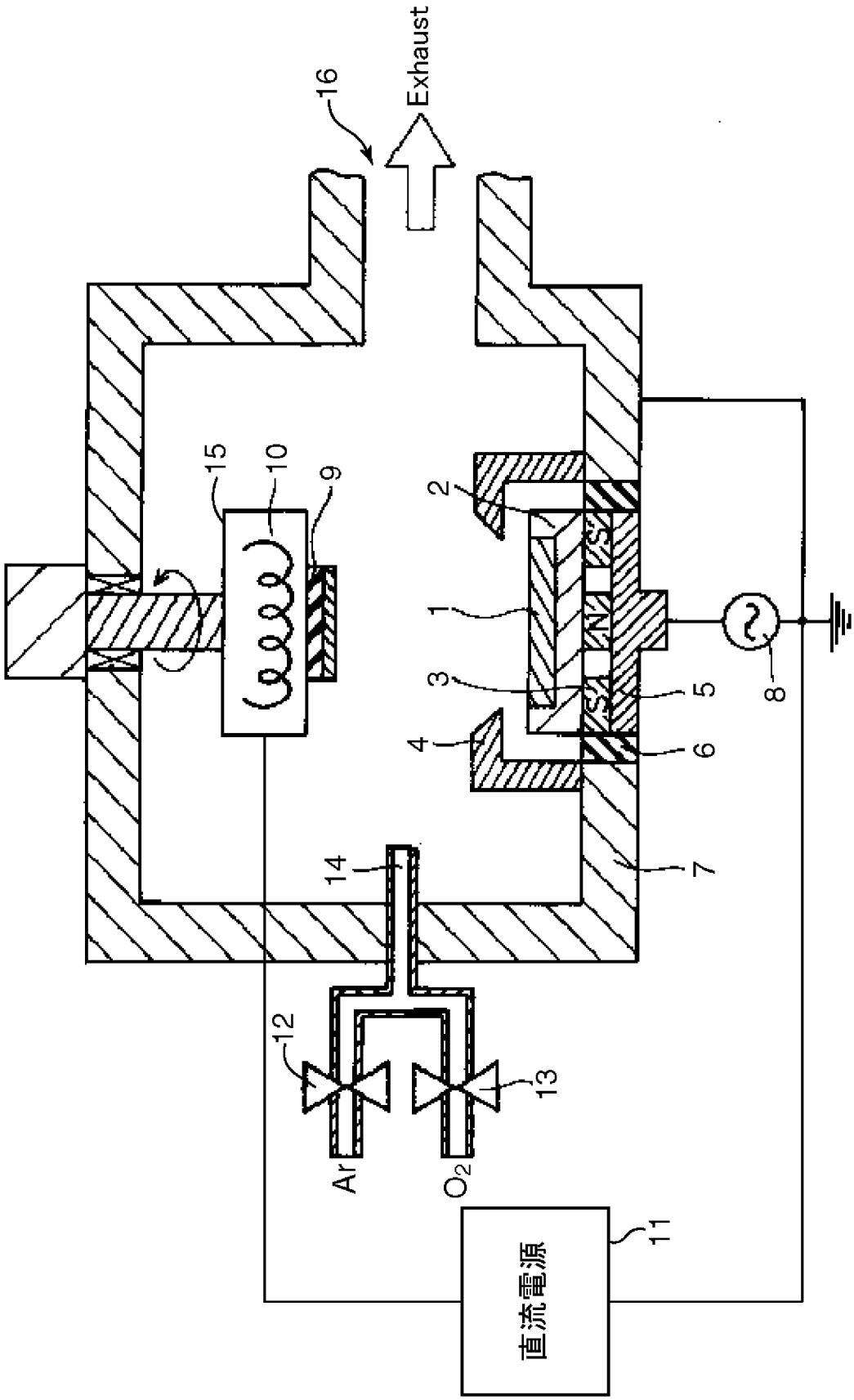
前記高周波電力の印加を停止させる第５ステップと、

前記基板に前記負のバイアス電圧を印加した状態で、前記基板の温度を室温まで漸次に低下させる第６ステップとを備えることを特徴とする圧電素子の製造方法。

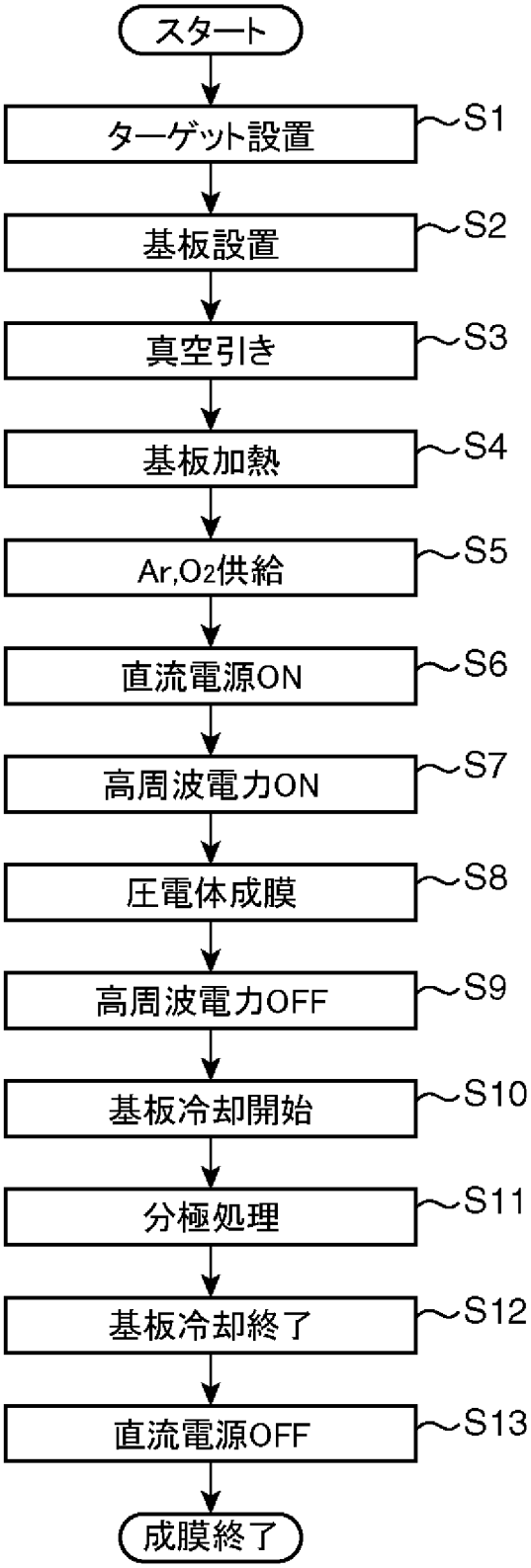
[図1]



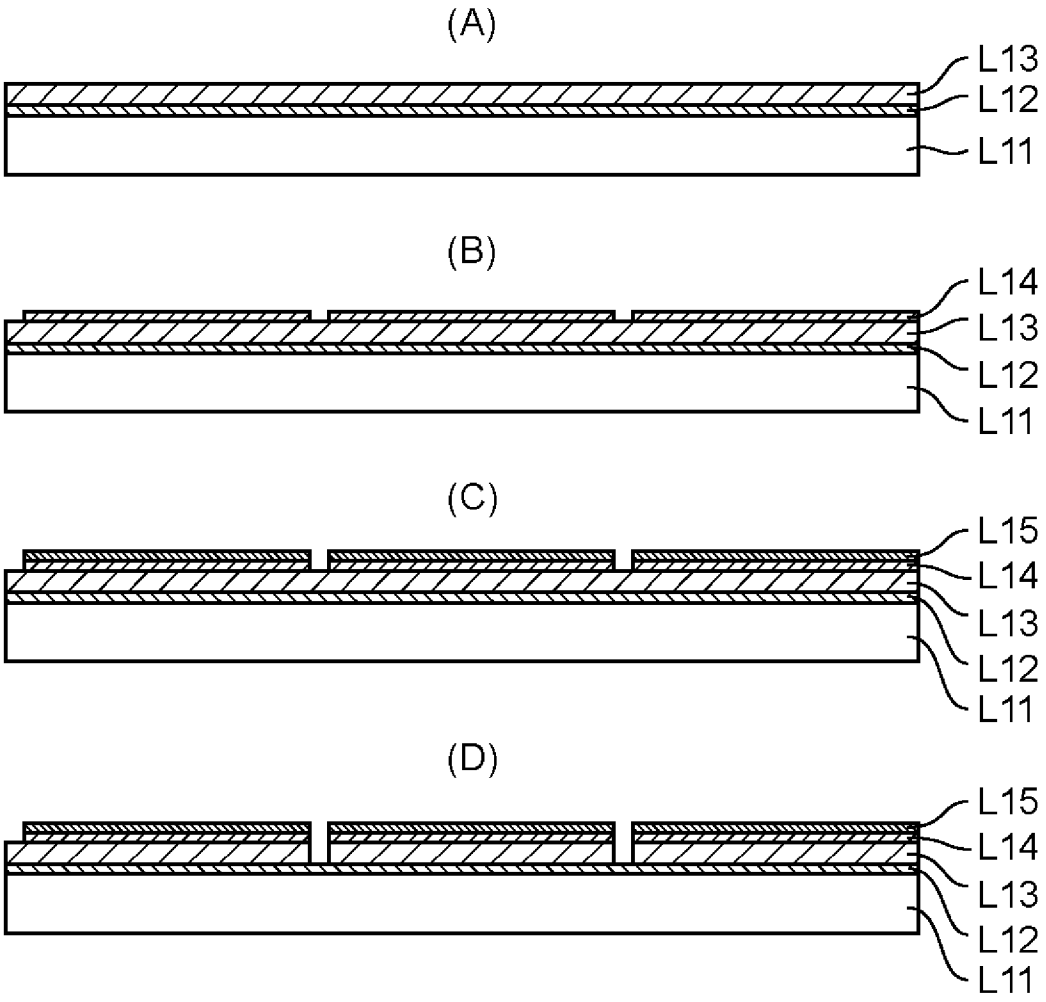
[図2]



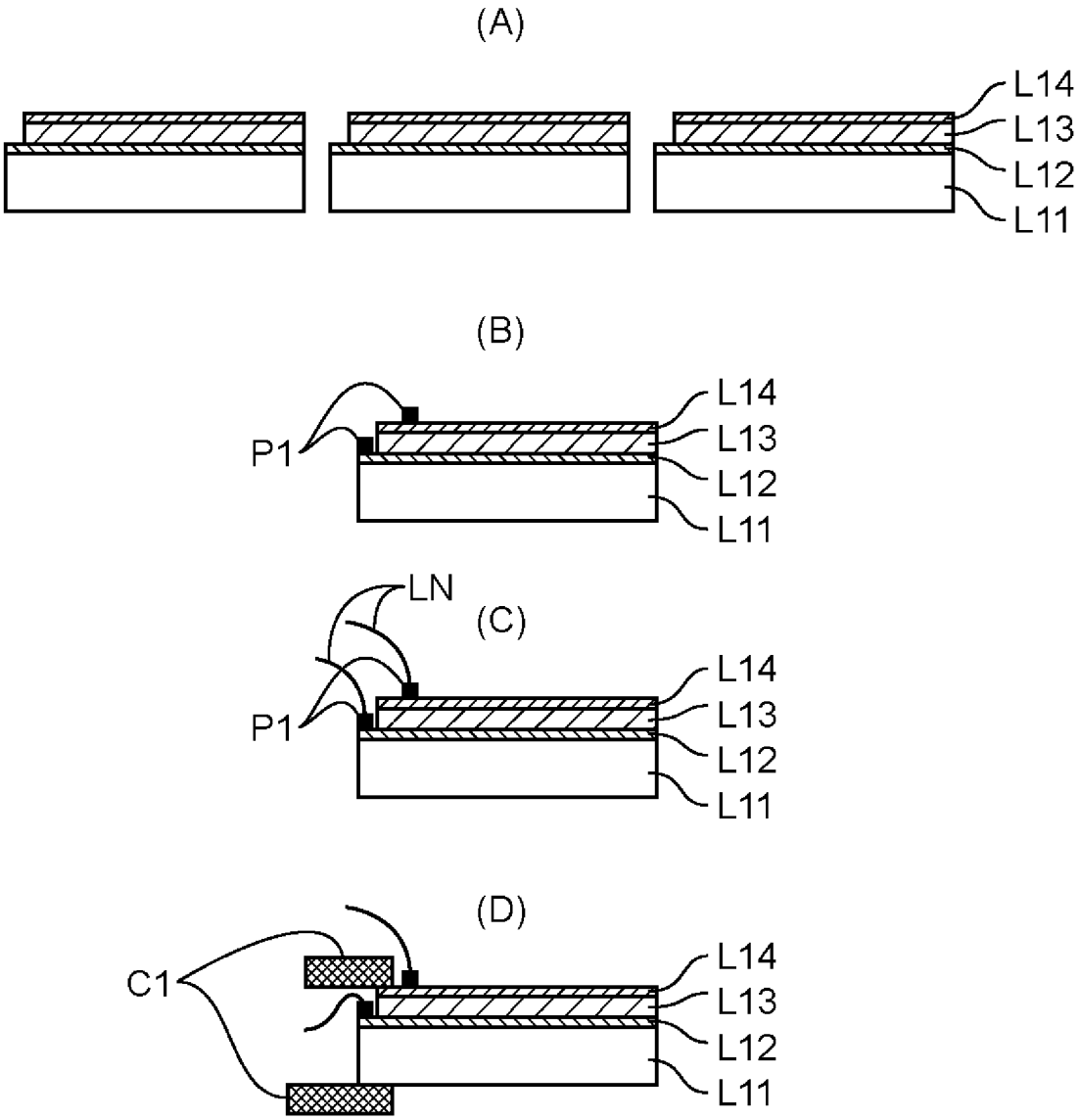
[図3]


スタート
ターゲット設置
S1
基板設置
S2
真空引き
S3
基板加熱
S4
Ar,O2供給
S5
直流電源ON
S6
高周波電力ON
S7
圧電体成膜
S8
高周波電力OFF
S9
基板冷却開始
S10
分極処理
S11
基板冷却終了
S12
直流電源OFF
S13
成膜終了

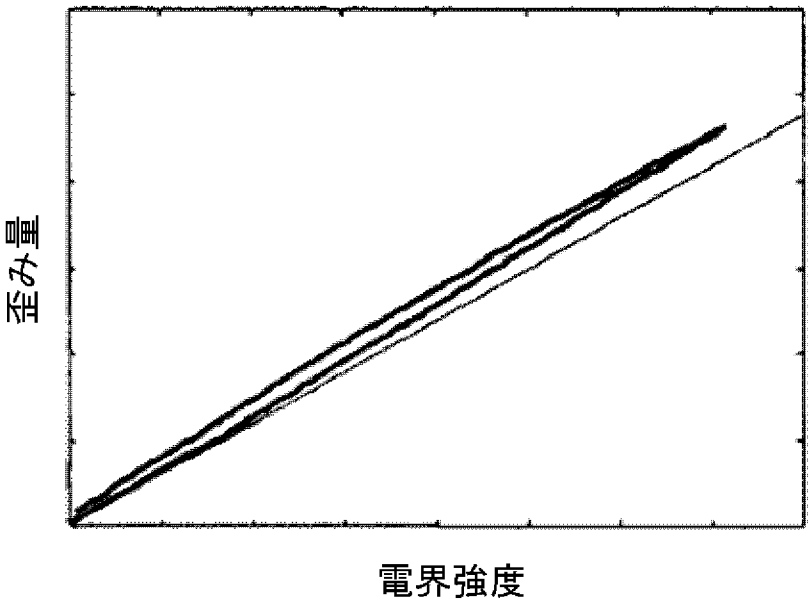
[図4]


(A)
L13
L12
L11
(B)
L14
L13
L12
L11
(C)
L15
L14
L13
L12
L11
(D)
L15
L14
L13
L12
L11

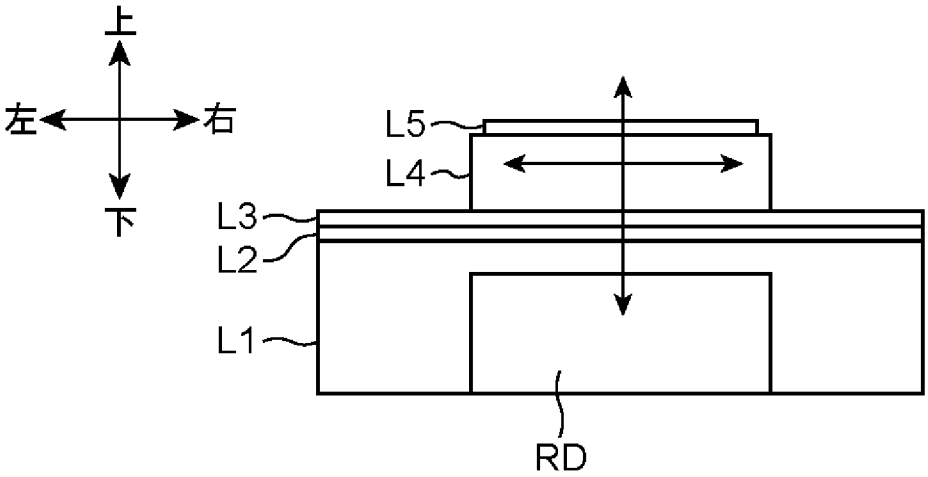
[図5]


(A)
L14
L13
L12
L11
(B)
P1
L14
L13
L12
L11
LN
(C)
P1
L14
L13
L12
L11
(D)
C1
L14
L13
L12
L11

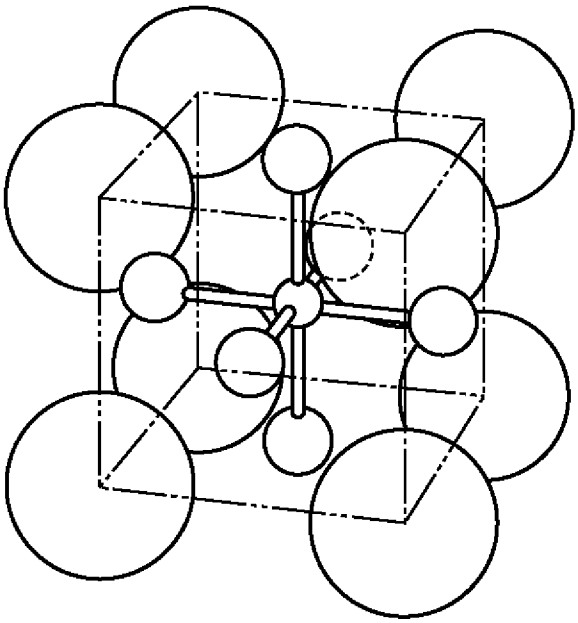
[図6]


歪み量
電界強度

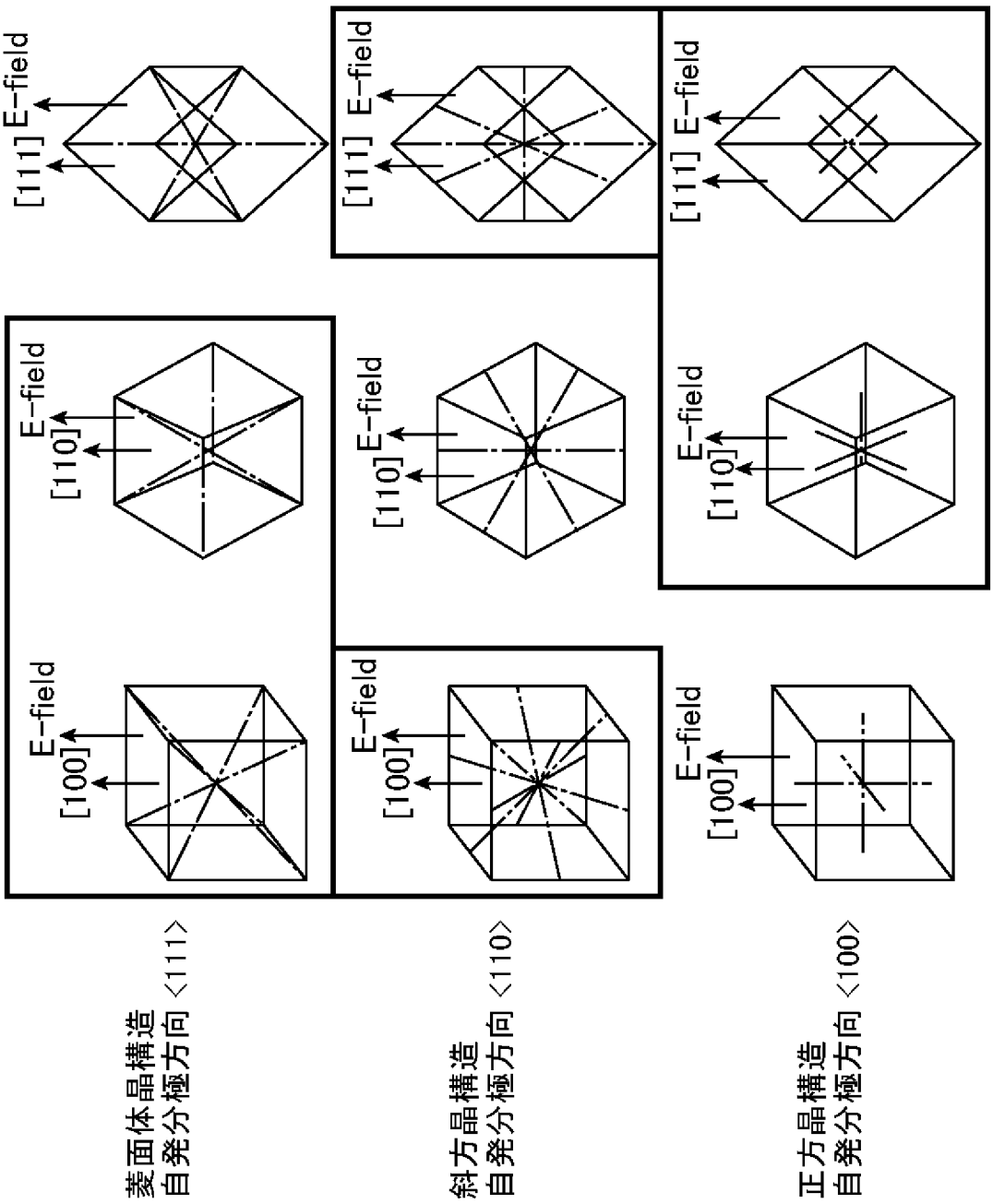
[図7]




[図8]



[図9]


[111] E-field
[110] E-field
[100] E-field
菱面体晶構造
自発分極方向 <111>
斜方晶構造
自発分極方向 <110>
正方晶構造
自発分極方向 <100>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/007280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01L41/09*(2006.01)i, *H01L41/18*(2006.01)i, *H01L41/187*(2006.01)i, *H01L41/22*(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)
H01L41/09, H01L41/18, H01L41/187, H01L41/22

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 | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), IEEE Xplore, CiNii, ACS PUBLICATIONS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 2009-292003 A (Seiko Epson Corp.),<br>17 December 2009 (17.12.2009),<br>paragraphs [0028] to [0048]; fig. 1 to 6<br>(Family: none) | 1,5<br>2-4,6 |
| A | Satoshi WADA, "Enhanced Piezoelectric Properties of Lead-free Piezoelectric Materials by Domain Engineering", Journal of the Japan Society of Applied Electromagnetics and Mechanics, 2007, vol.15, no.4, pages 374 to 380 | 1-6 |
| A | JP 2007-142261 A (Seiko Epson Corp.),<br>07 June 2007 (07.06.2007),<br>entire text; all drawings<br>(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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 04 March, 2011 (04.03.11) | 22 March, 2011 (22.03.11) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2010/007280

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 61-292312 A (Nippon Soken, Inc.), 23 December 1986 (23.12.1986), entire text; all drawings (Family: none) | 1-6 |
| A | JP 2004-119703 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), entire text; all drawings (Family: none) | 1-6 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2010/007280

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention described in the document 1, and does not have a special technical feature. Therefore, two invention groups are involved in claims.

(Invention 1) the inventions in claims 1 - 5
(Invention 2) the invention in claim 6

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／００７２８０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L41/09(2006.01)i, H01L41/18(2006.01)i, H01L41/187(2006.01)i, H01L41/22(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L41/09, H01L41/18, H01L41/187, H01L41/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１１年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１１年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１１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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), IEEE Xplore, CiNii, ACS PUBLICATIONS

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 2009-292003 A (セイコーエプソン株式会社) 2009.12.17, 【0028】-【0048】, 図1-6 (ファミリーなし) | 1,5<br>2-4,6 |
| A | 和田智志, ドメインエンジニアリングによる無鉛圧電材料の特性向上, 日本ＡＥＭ学会誌, 2007, Vol.15,No.4, p.374-380 | 1-6 |
| A | JP 2007-142261 A (セイコーエプソン株式会社) 2007.06.07, 全文, 全図 (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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０４．０３．２０１１ | ２２．０３．２０１１ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｍ　９３５４
井原　純
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６２

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 61-292312 A（株式会社日本自動車部品総合研究所）1986.12.23, 全文，全図（ファミリーなし） | 1-6 |
| A | JP 2004-119703 A（松下電器産業株式会社）2004.04.15, 全文，全図（ファミリーなし） | 1-6 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／００７２８０

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１に係る発明は、文献１に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求の範囲には、２の発明群が含まれる。
（発明１）請求項１－５に係る発明
（発明２）請求項６に係る発明

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。