

(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
2020年6月11日(11.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/116123 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 33/00 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)
H03H 3/02 (2006.01) H01L 41/29 (2013.01)
H03H 9/17 (2006.01) H01L 41/316 (2013.01)
H01L 41/047 (2006.01) H01L 41/319 (2013.01)
H01L 41/09 (2006.01) H01L 41/332 (2013.01)
H01L 41/113 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/044775

(22) 国際出願日: 2019年11月14日(14.11.2019)

(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 2018-229831 2018年12月7日(07.12.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社サイオクス (SCIOCS COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒3191418 茨城県日立市砂沢町 8 8 0 番地 Ibaraki (JP).
住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).

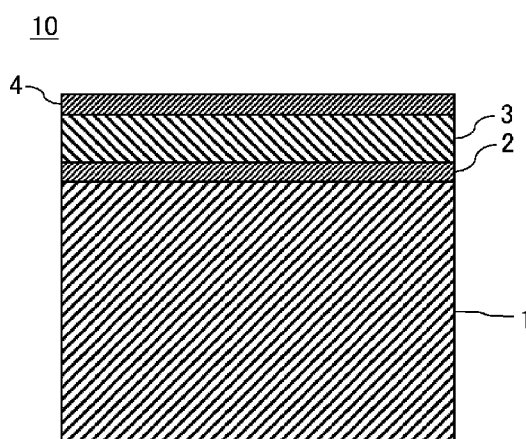
(72) 発明者: 柴田 憲治 (SHIBATA Kenji); 〒3191418 茨城県日立市砂沢町 8 8 0 番地 株式会社サイオクス内 Ibaraki (JP). 渡辺 和俊 (WATANABE Kazutoshi); 〒3191418 茨城県日立市砂沢町 8 8 0 番地 株式会社サイオクス内 Ibaraki (JP). 堀切 文正 (HORIKIRI Fumimasa); 〒3191418 茨城県日立市砂沢町 8 8 0 番地 株式会社サイオクス内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 福岡 昌浩, 外 (FUKUOKA Masahiro et al.); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目 6 番 1 号 2 1 東和ビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

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

(54) 発明の名称: 圧電積層体、圧電素子および圧電積層体の製造方法



(57) Abstract: The present invention is provided with a substrate, an electrode film, and a piezoelectric film comprising an alkali niobium oxide having a perovskite structure represented by compositional formula $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$), wherein the average light transmittance of the piezoelectric film in wavelength ranges of visible light and near infrared rays is not less than 65%.

(57) 要約: 基板と、電極膜と、組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなる圧電膜と、を備え、圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率が65%以上である。

[続葉有]



WO 2020/116123 A1

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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：圧電積層体、圧電素子および圧電積層体の製造方法
技術分野

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

背景技術

[0002] 圧電体は、センサやアクチュエータ等の機能性電子部品に広く利用されている。圧電体の材料としては、例えばニオブ酸カリウムナトリウム（KNN）が用いられることがある（例えば特許文献1，2参照）。近年、より汎用性が高いKNNからなる圧電体が強く求められるようになっている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-184513号公報

特許文献2：特開2008-159807号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、汎用性を高めた圧電膜およびその関連技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の一態様によれば、

基板と、

電極膜と、

組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなる圧電膜と、を備え、

前記圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率が65%以上である圧電積層体およびその関連技術が提供される。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、汎用性を高めた圧電膜およびその関連技術を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の一実施形態にかかる圧電積層体10の断面構造の一例を示す図である。

[図2]本発明の一実施形態にかかる圧電デバイス30の概略構成図である。

[図3]本発明の変形例にかかる圧電デバイス30の概略構成図である。

[図4] (a) は、本発明の一実施形態にかかる圧電積層体10の他の製法で得られる積層体の概略構成図であり、(b) は、(a) に示す積層体から第1基板を分離して圧電積層体10を得る様子を示す概略図である。

[図5]本発明の変形例にかかる圧電積層体10の断面構造の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] <本発明の一実施形態>

以下、本発明の一実施形態について図1～図2を参照しながら説明する。

[0009] (1) 圧電積層体の構成

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

[0010] 基板1としては、少なくとも可視光の波長領域（380～800nm程度）、好ましくは可視光および近赤外線の波長領域（380～1,400nm）における光透過率が例えば65%以上である基板（透明基板）を用いることが好ましい。基板1として、例えば、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 、略称STO）基板、石英ガラス（ SiO_2 ）基板、サファイア（ Al_2O_3 ）基板、窒化ガリウム（ GaN ）基板、酸化ガリウム（ Ga_2O_3 ）基板を用いることができる。基板1の厚さは例えば300～1,000 μm である。

[0011] 下部電極膜2は、少なくとも可視光の波長領域、好ましくは可視光および

近赤外線の波長領域における光透過率が例えば65%以上である電極（透明電極）で構成されていることが好ましい。下部電極膜2は、ルテニウム酸ストロンチウム（ SrRuO_3 、略称：SRO）、ニッケル酸ランタン（ LaNiO_3 、略称：LNO）等の金属酸化物を用いて製膜することができる。下部電極膜2は、単結晶膜または多結晶膜となる。SROを用いて下部電極膜2を製膜する場合、下部電極膜2（SRO膜）を構成する結晶は、基板1の表面に対して（100）面方位に優先配向していることが好ましい。すなわち、SRO膜の表面（圧電膜3の下地となる面）は、主にSRO（100）面により構成されていることが好ましい。これらのことは、LNOについても同様のことがいえる。すなわち、LNOを用いて下部電極膜2を製膜する場合、LNO膜の表面は、主にLNO（100）面により構成されていることが好ましい。下部電極膜2は、スパッタリング法、蒸着法等の手法を用いて製膜することができる。下部電極膜2は、SRO、LNO以外に、例えばインジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、インジウムガリウム亜鉛酸化物（IGZO）等のインジウム酸化物を用いて製膜することもできる。下部電極膜2の厚さは例えば10～400nmである。

[0012] また、下部電極膜2は、白金（Pt）、金（Au）等の各種金属、これらを主成分とする合金を用いて製膜した薄膜（金属薄膜）であってもよい。Ptを用いて下部電極膜2を製膜する場合、下部電極膜2（Pt膜）は基板1の表面に対して（111）面方位に優先配向していることが好ましい。すなわち、Pt膜の表面はPt（111）面により構成されていることが好ましい。下部電極膜2（Pt膜）は、スパッタリング法、蒸着法等の手法を用いて製膜することができる。下部電極膜2（Pt膜）の厚さは例えば1～10nm、好ましくは2～5nmである。

[0013] 圧電膜3は、例えば、カリウム（K）、ナトリウム（Na）、ニオブ（Nb）を含み、組成式 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Nb}_y\text{O}_3$ で表されるアルカリニオブ酸化物、すなわち、ニオブ酸カリウムナトリウム（KNN）を用いて製膜することができる。上述の組成式中の係数 x $[=\text{Na}/(\text{K}+\text{Na})]$ は、 $0 < x$

< 1 、好ましくは $0.4 \leq x \leq 0.7$ の範囲内の大きさとし、係数 y [$= (K + Na) / Nb$] は、 $0.7 \leq y \leq 1.50$ の範囲内の大きさとする。圧電膜 3 は、KNN の多結晶膜（以下、KNN 膜 3 とも称する）となる。KNN の結晶構造は、ペロブスカイト構造となる。

[0014] KNN 膜 3 を構成する結晶は、基板 1 の表面に対して (001) 面方位に優先配向していることが好ましい。すなわち、KNN 膜 3 の表面（上部電極膜 4 の下地となる面）は、主に KNN (001) 面により構成されていることが好ましい。下部電極膜 2（基板 1 の表面に対して (100) 面方位に優先配向させた SRO 膜や (111) 面方位に優先配向させた Pt 膜）上に KNN 膜 3 を直接製膜することで、KNN 膜 3 を構成する結晶を、基板 1 の表面に対して (001) 面方位に優先配向させることが容易となる。例えば、KNN 膜 3 を構成する結晶群のうち 80% 以上の結晶を基板 1 の表面に対して (001) 面方位に配向させ、KNN 膜 3 の表面のうち 80% 以上の領域を KNN (001) 面とすることが可能となる。KNN 膜 3 の厚さは例えば $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0015] KNN 膜 3 は、スパッタリング法、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法、ゾルゲル法等の手法を用いて製膜することができる。KNN 膜 3 の組成比は、例えば、スパッタリング製膜時に用いるターゲット材の組成を制御することで調整可能である。ターゲット材は、例えば、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末等を混合させて焼成すること等により作製することができる。この場合、ターゲット材の組成は、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末等の混合比率を調整することで制御することができる。

[0016] KNN 膜 3 は、光透過性（透明性）を有する。KNN 膜 3 の可視光および近赤外線波長領域 ($380 \sim 1,400 \text{ nm}$) における平均光透過率は 65% 以上である。また、KNN 膜 3 の可視光波長領域 ($380 \sim 800 \text{ nm}$) における平均光透過率は例えば 56% 以上である。平均光透過率の上限については特に限定されず、上限は 100% であることが好ましい。しかしながら、現在の技術水準では、KNN 膜 3 の可視光および近赤外線波長領

域における平均光透過率の上限は75%程度である。

[0017] ここで、平均光透過率とは、所定の波長領域（範囲）におけるKNN膜3の光透過率の平均値である。KNN膜3の光透過率は、公知の光透過率測定装置によって測定することができる。本実施形態では、KNN膜の光透過率の測定は、分光エリプソメータ（J. A. Woollam社製、M-2000）により行われる。

[0018] KNN膜3の紫の可視光の波長領域（380nm以上450nm未満）における平均光透過率は、好ましくは39.5%以上39.9%以下である。KNN膜3の青の可視光の波長領域（450nm以上495nm未満）における平均光透過率は、好ましくは48.5%以上54%以下である。KNN膜3の緑の可視光の波長領域（495nm以上570nm未満）における平均光透過率は、好ましくは55%以上61.5%以下である。KNN膜3の黄の可視光の波長領域（570nm以上590nm未満）における平均光透過率は、好ましくは58.5%以上65%以下である。KNN膜3の橙の可視光の波長領域（590nm以上620nm未満）における平均光透過率は、好ましくは60%以上66.5%以下である。KNN膜3の赤の可視光の波長領域（620nm以上750nm未満）における平均光透過率は、好ましくは63.5%以上70%以下である。KNN膜3の赤紫の可視光の波長領域（750nm以上800nm以下）における平均光透過率は、好ましくは66.5%以上71.5%以下である。

[0019] KNN膜3のスパッタリング製膜時の雰囲気ガスには、例えばアルゴン（Ar）ガスと酸素（O₂）ガスとの混合ガス（Ar/O₂混合ガス）が用いられる。KNN膜3の光透過率を高めるためには、スパッタリング製膜時のAr/O₂混合ガスに含まれる水分の分圧（H₂O分圧）を高めたり、KNN膜3の製膜後、後述の上部電極膜4の製膜前に大気または酸素含有雰囲気中でKNN膜3に対して熱処理を行ったりすることが有効である。これらにより、KNN膜3を十分に酸化させることができ、KNN膜3中の酸素欠損を減らすことができる。その結果、KNN膜3の光透過率を高めることが可能とな

る。

[0020] 例えば600～1,000℃、好ましくは650～900℃、大気雰囲気又は酸素含有雰囲気の下で、KNN膜3の厚さ1μmあたり0.5時間以上、好ましくは24時間以上、より好ましくは40時間以上熱処理を行うことで、KNN膜3の光透過率を上記範囲とすることが可能となる。熱処理は、KNN膜3の製膜温度以上の温度で行うことが好ましい。また例えば、熱処理を行う代わりに、KNN膜3の製膜時のH₂O分圧を0.05Pa以上とすることでも、KNN膜3の光透過率を上記範囲とすることが可能となる。

[0021] KNN膜3は、好ましくは銅(Cu)およびマンガン(Mn)からなる群より選択される金属元素を、0.2～2.0at%の範囲内の濃度で含む。

[0022] KNN膜3中のCu又はMnの少なくともいずれかを上述の濃度範囲内で添加することで、KNN膜3の膜特性を向上させることが可能となる。例えば、KNN膜3の絶縁性（リーク耐性）を高めたり、KNN膜3の比誘電率を圧電積層体10の用途に応じた好適な大きさとしたりすることが可能となる。また、KNN膜3中にCuを上述の濃度範囲内で添加することで、上述の絶縁性に加え、フッ素系エッチング液（例えばフッ化水素(HF)及びフッ化アンモニウム(NH₄F)をそれぞれ所定の濃度で含むバッファードフッ酸(BHF)溶液)に対する耐性、すなわちエッチング耐性を高めることも可能となる。これにより、KNN膜3の露出面を保護するための保護膜を形成する必要がなくなる。すなわち、保護膜を形成することなく、エッチング液としてBHF溶液を用いることができるようになる。その結果、圧電積層体を形成した後の処理における加工プロセスを簡素化させることができる。

[0023] なお、KNN膜3中にCuやMn等の金属元素を含ませた場合、KNN膜3の光透過率は低下する傾向にある。しかしながら、KNN膜3がCuやMn等を含む場合であっても、KNN膜3中に含まれるCuおよびMnの合計濃度が上記範囲内であれば、上述のようにKNN膜3の製膜雰囲気中のH₂O分圧を高めたり、KNN膜3の製膜後に熱処理を行ったりすることで、KN

N膜3の光透過率を上記範囲とすることが可能となる。

[0024] また、KNN膜3中におけるCuおよびMnの合計濃度が前記の範囲にあると、KNN膜3の比誘電率が過大とならず、圧電積層体10が例えばセンサに適用された際に感度の低下を招きにくい傾向がある。これは、CuやMnの添加量が適正であり、KNN膜3を構成する結晶を基板1の表面に対して(001)面方位に優先配向させることが困難となりにくいことが一つの理由として考えられる。また、KNN膜3の製膜雰囲気中のH₂O分圧を高めたり、KNN膜3の製膜後に熱処理を行ったりした場合であっても、KNN膜3の光透過率を上記範囲にすることができる傾向がある。

[0025] KNN膜3は、リチウム(Li)、Ta、アンチモン(Sb)等のK、Na、Nb、Cu、Mn以外の元素を、KNN膜3の光透過率を上述の範囲内に維持することができる濃度、例えば5at%以下の濃度で含んでいてもよい。

[0026] 上部電極膜4は、少なくとも可視光の波長領域、好ましくは可視光および近赤外線の波長領域における光透過率が例えば65%以上である電極(透明電極)で構成されていることが好ましい。上部電極膜4は、SRO、LNO等の金属酸化物、ITO、IZO、IGZO等のインジウム酸化物を用いて製膜することができる。上部電極膜4は、下部電極膜2のようにKNN膜3の結晶構造に大きな影響を与えるものではない。そのため、上部電極膜4の結晶構造、製膜手法は特に限定されない。上部電極膜4は、スパッタリング法、蒸着法、メッキ法、金属ペースト法等の手法を用いて製膜することができる。上部電極膜4の厚さは例えば3~1,000nmである。また、上部電極膜4は、Pt、Au等の各種金属、これらを主成分とする合金を用いて製膜した薄膜(金属薄膜)であってもよい。PtやAu等を用いて上部電極膜4を製膜する場合、上部電極膜4の厚さは例えば1~10nm、好ましくは2~5nmである。また、上部電極膜4は、Pt、Au等の各種金属、これらを主成分とする合金を用いて形成した細線(金属細線)であってもよい。

[0027] 圧電積層体 10 が、上述の基板 1（透明基板）と下部電極膜 2（透明電極）と透明性を有する KNN 膜 3 と上部電極膜 4（透明電極）とを有することで、圧電積層体 10 全体での少なくとも可視光の波長領域、好ましくは可視光および近赤外線の波長領域における光透過率（平均光透過率）を例えば 50% 以上、好ましくは 60% 以上とすることが可能となる。

[0028] （２）圧電デバイスの構成

図 2 に、本実施形態における圧電デバイス 30 の概略構成図を示す。圧電デバイス 30 は、上述の圧電積層体 10 を所定の形状に成形して得られる圧電素子 20 と、圧電素子 20 に接続される電圧検出手段 11a または電圧印加手段 11b と、を少なくとも備えて構成される。

[0029] 電圧検出手段 11a を、圧電素子 20 の下部電極膜 2 と上部電極膜 4 との間に接続することで、圧電デバイス 30 をセンサとして機能させることができる。KNN 膜 3 が何らかの物理量の変化に伴って変形すると、その変形によって下部電極膜 2 と上部電極膜 4 との間に電圧が発生する。この電圧を電圧検出手段 11a によって検出することで、KNN 膜 3 に印加された物理量の大きさを測定することができる。上述のように、KNN 膜 3 は光透過性を有することから、圧電デバイス 30 は、光透過性（透明性）が要求される用途に好適に用いることができる。例えば、圧電デバイス 30 は、タッチパネルや携帯電話のディスプレイ用のセンサとして好適に用いることができる。

[0030] 電圧印加手段 11b を、圧電素子 20 の下部電極膜 2 と上部電極膜 4 との間に接続することで、圧電デバイス 30 をアクチュエータとして機能させることができる。電圧印加手段 11b により下部電極膜 2 と上部電極膜 4 との間に電圧を印加することで、KNN 膜 3 を変形させることができる。この変形動作により、圧電デバイス 30 に接続された各種部材を作動させることができる。

[0031] （３）圧電積層体、圧電素子、圧電デバイスの製造方法

続いて、上述の圧電積層体 10 の製造方法について説明する。まず、基板 1 のいずれかの主面上に下部電極膜 2 を製膜する。なお、いずれかの主面上

に下部電極膜 2 が予め製膜された基板 1 を用意してもよい。続いて、下部電極膜 2 上に、例えば RF スパッタリング法を用いて KNN 膜 3 を製膜する。その後、KNN 膜 3 に対して熱処理を行う。そして、熱処理後の KNN 膜 3 上に、例えば RF スパッタリング法を用いて上部電極膜 4 を製膜する。これにより、圧電積層体 10 が得られる。圧電積層体 10 をエッチング等により所定の形状に成形することで、圧電素子 20 が得られ、圧電素子 20 に電圧検出手段 11a または電圧印加手段 11b を接続することで、圧電デバイス 30 が得られる。

[0032] 下部電極膜 2、KNN 膜 3、上部電極膜 4 を製膜する際の条件、KNN 膜 3 の熱処理条件としては、下記の条件が例示される。

[0033] (下部電極膜 (SRO 膜) および上部電極膜 (SRO 膜) 製膜時の条件の一例)

温度 (製膜温度、例えば基板温度) : 常温 (27℃程度) ~ 500℃、好ましくは 150 ~ 250℃、より好ましくは 200℃程度

放電パワー : 100 ~ 500W、好ましくは 200 ~ 400W

導入ガス : Ar ガス

Ar ガス雰囲気圧力 : 1 ~ 10 Pa、好ましくは 3 ~ 5 Pa

製膜時間 : 3 ~ 10 分、好ましくは 5 ~ 6 分

[0034] (下部電極膜 (Pt 膜) および上部電極膜 (Pt 膜) 製膜時の条件の一例)

温度 (製膜温度、例えば基板温度) : 100 ~ 500℃、好ましくは 200 ~ 400℃

放電パワー : 1,000 ~ 1,500W、好ましくは 1,200 ~ 1,300W

処理雰囲気 : Ar ガス雰囲気

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

処理時間 : 30 秒から 2 分、好ましくは 1 分程度

[0035] (KNN 膜製膜時の条件の一例)

温度（製膜温度、例えば基板温度）：500～700℃、好ましくは600℃

放電パワー：2,000～2,400W、好ましくは2,200W

導入ガス：Ar+O₂混合ガス

Ar+O₂混合ガス雰囲気中の圧力：0.2～0.5Pa、好ましくは0.25～0.4Pa

O₂ガスに対するArガスの分圧（Ar/O₂分圧比）：30/1～20/1、好ましくは27/1～23/1

製膜速度：0.5～2μm/hr、好ましくは1～1.5μm/hr

[0036] （KNN膜製膜後の熱処理条件の一例）

雰囲気：大気または酸素含有雰囲気

温度：600～1,000℃、好ましくは650～900℃、より好ましくは、上記範囲内の温度であってKNN膜の処理温度以上の温度

熱処理時間：KNN膜の厚さ1μmあたり0.5時間以上、好ましくは24時間以上、より好ましくは40時間以上

[0037] なお、圧電積層体10を形成する際、KNN膜3に対して熱処理を行う代わりに、KNN膜3の製膜雰囲気中のH₂O分圧を高めてもよい。これにより、上述の熱処理を行った場合と同様に、KNN膜3の光透過率を高めることができる。また、KNN膜3の製膜雰囲気中のH₂O分圧を高めるとともに、KNN膜3の製膜後上部電極4の製膜前に、KNN膜3に対して熱処理を行ってもよい。これにより、KNN膜3の光透過率をより高めることができる。

[0038] 圧電積層体10をエッチング等により所定の形状に成形する際のエッチング方法としては、例えば、反応性イオンエッチング等のドライエッチング法、所定のエッチング液を使用するウエットエッチング法を用いることができる。

[0039] 圧電積層体10をドライエッチングにより成形する場合、圧電積層体10（上部電極膜4、上部電極膜4を設けない場合はKNN膜3）上に、ドライ

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

[0040] 圧電積層体10をウエットエッチングにより成形する場合、圧電積層体10（上部電極膜4、上部電極膜4を設けない場合はKNN膜3）上に、ウエットエッチングに対するエッチングマスクとしての酸化シリコン（SiO_x）膜等を形成する。そして、例えばキレート剤のアルカリ水溶液を含みフッ酸を含まないエッチング液中に圧電積層体10を浸漬させ、圧電積層体10（上部電極膜4、KNN膜3等）に対してウエットエッチングを行う。なお、キレート剤のアルカリ水溶液を含みフッ酸を含まないエッチング液としては、キレート剤としてのエチレンジアミン四酢酸と、アンモニア水と、過酸化水素水とを混合したエッチング液を用いることができる。

[0041] （4）本実施形態により得られる効果

本実施形態によれば、以下に示す1つまたは複数の効果が得られる。

[0042] （a）本実施形態にかかるKNN膜3では、可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率が65%以上である。このようにKNN膜3が光透過性を有することから、基板1として透明基板を用い、下部電極膜2および上部電極膜4として透明電極を用いることで、圧電積層体10全体を光透過性が高い積層体とすることが可能となる。例えば、圧電積層体10全体の少なくとも可視光の波長領域における光透過率を50%以上にすることが可能となる。このような圧電積層体10を加工することで作製される圧電デバイス30は、タッチパネルや携帯電話のディスプレイ、通信デバイス等のよう

な電子部品等に好適に適用することが可能である。すなわち、圧電デバイス 30 の汎用性を高めることが可能となる。本実施形態にかかる KNN 膜 3 では、平均光透過率を可視光の波長領域に限って見た場合であっても、56% 以上である。したがって、圧電デバイス 30 を、タッチパネルやディスプレイ等のような可視光透過性が要求される電子部品等により好適に適用することが可能となる。

[0043] KNN 膜 3 の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率が 65% 未満であると、上述の圧電デバイス 30 を例えばタッチパネルに適用した際に、圧電デバイス 30 (KNN 膜 3) によってディスプレイに表示された画像がにじんだり、ぼやけたりする場合がある。このため、上述の圧電デバイス 30 をタッチパネルに適用することができない場合がある。

[0044] (b) KNN 膜 3 中に Cu および Mn からなる群より選択される金属元素を 0.2 at% ~ 2.0 at% の範囲内で含有させることで、KNN 膜 3 の絶縁性やエッチング耐性を高めたり、KNN 膜 3 の比誘電率を圧電積層体 10 の用途に応じた好適な大きさとしたりすることが可能となる。

[0045] (c) KNN 膜 3 の製膜雰囲気中の H₂O 分圧を高めたり、KNN 膜 3 の製膜後に所定の熱処理を行ったりすることで、KNN 膜 3 を十分に酸化させ、KNN 膜 3 の光透過率を高めることができる。このため、KNN 膜 3 中に Cu や Mn 等を上記範囲内で含有させた場合であっても、KNN 膜 3 の平均光透過率を上記範囲にすることが可能となる。このように本実施形態によれば、KNN 膜 3 の絶縁性を高めたり、比誘電率、エッチング耐性等を調整したりしつつ、KNN 膜 3 の平均光透過率を上記範囲にすることが可能となる。

[0046] (5) 変形例

本実施形態は上述の態様に限定されず、以下のように変形することもできる。

[0047] (変形例 1)

圧電積層体 10 は、下部電極膜 2 を備えていなくてもよい。すなわち、圧電積層体 10 は、基板 1 と、基板 1 上に製膜された KNN 膜 (圧電膜) 3 と

、KNN膜3上に製膜された上部電極膜4（電極膜4）と、を備えて構成されているもよい。

[0048] 図3に本変形例にかかる圧電積層体10を用いて作製した圧電デバイス30の概略構成図を示す。圧電デバイス30は、圧電積層体10を所定の形状に成形して得られる圧電素子20と、圧電素子20に接続される電圧検出手段11aおよび電圧印加手段11bと、を少なくとも備えて構成されている。本変形例では、圧電素子20は、電極膜4を所定のパターンに成形することで形成されたパターン電極を有している。例えば、圧電素子20は、入力側の正負一對のパターン電極4p₁と、出力側の正負一對のパターン電極4p₂と、を有している。パターン電極4p₁、4p₂としては、くし型電極（Inter Digital Transducer、略称：IDT）が例示される。

[0049] 電圧印加手段11bをパターン電極4p₁間に接続し、電圧検出手段11aをパターン電極4p₂間に接続することで、圧電デバイス30を表面弾性波（Surface Acoustic Wave、略称：SAW）フィルタ等のフィルタデバイスとして機能させることができる。電圧印加手段11bによりパターン電極4p₁間に電圧を印加することで、KNN膜3の表面にSAWを励起させることができる。励起させるSAWの周波数の調整は、例えばパターン電極4p₁のピッチを調整することで行うことができる。例えば、パターン電極4p₁としてのIDTのピッチが短くなるほど、SAWの周波数は高くなり、上記ピッチが長くなるほど、SAWの周波数は低くなる。電圧印加手段11bにより励起され、KNN膜3を伝搬してパターン電極4p₂に到達したSAWのうち、パターン電極4p₂としてのIDTのピッチ等に応じて定まる所定の周波数（周波数成分）を有するSAWにより、パターン電極4p₂間に電圧が発生する。この電圧を電圧検出手段11aによって検出することで、励起させたSAWのうち所定の周波数を有するSAWを抽出することができる。なお、ここでいう「所定の周波数」という用語は、所定の周波数だけでなく、中心周波数が所定の周波数である所定の周波数帯域を含み得る。

[0050] （変形例2）

上述の実施形態では、基板 1 上に下部電極膜 2、KNN 膜 3、および上部電極膜 4 を、この順に製膜して圧電積層体 10 を作製する場合について説明したが、これに限定されるものではない。圧電積層体 10 を以下のように作製してもよい。なお、本変形例では、上述の実施形態と同一の構成要素には、同一の符号を付し、その説明を省略する。

[0051] まず、図 4 (a) に示すように、第 1 基板 41 上に犠牲層 42 を形成し、犠牲層 42 上に第 1 電極膜 43 を製膜し、第 1 電極膜 43 上に圧電膜 (KNN 膜 3) を製膜し、KNN 膜 3 上に第 2 電極膜 44 を製膜し、第 2 電極膜 44 上に第 2 基板 45 を貼り合わせて、積層体 46 を形成する。本変形例においても、KNN 膜 3 の製膜雰囲気中の H_2O 分圧を高めたり、KNN 膜 3 の製膜後第 2 電極膜 44 の製膜前に所定の熱処理を行ったりすることで、KNN 膜 3 を十分に酸化させ、KNN 膜 3 の光透過率を高めることができる。その後、図 4 (b) に示すように、積層体 46 のうち犠牲層 42 をエッチングし、積層体 46 を、第 1 基板 41 と、第 1 電極膜 43、KNN 膜 3、第 2 電極膜 44、および第 2 基板 45 を有する圧電積層体 10 と、に分離させる。

[0052] 第 1 基板 41 は、後述するように積層体 46 から分離される基板である。このため、第 1 基板 41 は、上述の基板 1 のように透明基板である必要はない。第 1 基板 41 としては、図 4 (a) に示すように、熱酸化膜や CVD (Chemical Vapor Deposition) 酸化膜等の表面酸化膜 (SiO_2 膜) 41b が形成された単結晶シリコン (Si) 基板 41a、すなわち、表面酸化膜付き Si 基板を好適に用いることができる。また、第 1 基板 41 としては、図 5 に示すように、その表面に SiO_2 以外の絶縁性材料により構成された絶縁膜 41d が形成された Si 基板 41a を用いることもできる。また、第 1 基板 41 としては、表面に Si (100) 面や Si (111) 面等が露出した Si 基板 41a、すなわち、表面酸化膜 41b や絶縁膜 41d を有さない Si 基板を用いることもできる。また、第 1 基板 41 としては、SOI (Silicon On Insulator) 基板、ガリウム砒素 (GaAs) 基板、ステンレス等の金属材料により構成される金属基板を用いることもできる。単結晶 Si 基板 41a

の厚さは例えば300～1,000 μm であり、表面酸化膜41bの厚さは例えば5～3,000nmである。

[0053] 犠牲層42は、後述のエッチングにより消失する材料を用いて形成されている。犠牲層42は、例えば、Ti、SRO、酸化亜鉛(ZnO)を用いて形成することができる。犠牲層42は、スパッタリング法、蒸着法等の手法を用いて形成することができる。犠牲層42の厚さは例えば1～200nmとすることができる。

[0054] (犠牲層42(SRO層、ZnO層)形成時の条件の一例)

温度(例えば基板温度): 常温(27℃程度)～500℃、好ましくは100～300℃

放電パワー: 100～500W、好ましくは200～400W

雰囲気: Arガス雰囲気

Arガス雰囲気の圧力: 1～10Pa、好ましくは3～5Pa

時間: 3～8分、好ましくは3～6分

[0055] (犠牲層42(Ti層)形成時の条件の一例)

温度(例えば基板温度): 100～500℃、好ましくは200～400℃

放電パワー: 1,000～1,500W、好ましくは1,200～1,300W

雰囲気: Arガス雰囲気

Arガス雰囲気の圧力: 0.1～0.5Pa、好ましくは0.2～0.4Pa

処理時間: 30秒から3分、好ましくは1分

[0056] 第1電極膜43は、少なくとも可視光の波長領域、好ましくは可視光および近赤外線の波長領域における光透過率が例えば65%以上である電極(透明電極)で構成されていることが好ましい。第1電極膜43は、KNN膜3の下地となる膜である。このため、第1電極膜43は、上述の実施形態における下部電極膜2と同様の結晶構造を有していることが好ましい。第1電極膜43は上述の下部電極膜2と同様の材料、製膜手法、条件等により製膜す

ることができる。なお、第1電極膜43は、圧電積層体10を用いて作製した圧電素子20（圧電デバイス30）において上部電極膜となる膜である。

[0057] 第2電極膜44は、少なくとも可視光の波長領域、好ましくは可視光および近赤外線の波長領域における光透過率が例えば65%以上である電極（透明電極）で構成されていることが好ましい。第2電極膜44は、第1電極膜43のようにKNN膜3の結晶構造に大きな影響を与えるものではない。このため、上述の実施形態における上部電極膜4と同様に、第2電極膜44の結晶構造、製膜手法は特に限定されない。第2電極膜44は、上述の上部電極膜4と同様の材料、製膜手法、条件等により製膜することができる。なお、第2電極膜44は、圧電積層体10を用いて作製した圧電素子20（圧電デバイス30）において下部電極膜となる膜である。

[0058] 第2基板45としては、少なくとも可視光、好ましくは可視光および近赤外線の波長領域における光透過率が例えば65%以上である基板（透明基板）を用いることが好ましい。第2基板45は、第2電極膜44と同様に、KNN膜3の結晶構造に大きな影響を与えるものではない。そのため、第2基板45の材料、結晶構造、表面粗さ等の表面（主面）状態、形成手法、厚さ等は特に限定されない。第2基板45は、光透過性に加えて可撓性を有することが好ましい。第2基板45としては、例えばポリイミド基板（ポリイミドフィルム）等の樹脂基板（樹脂フィルム）を好適に用いることができる。

[0059] 第2電極膜44上への第2基板45の貼り合わせは、接着や融着等により行うことができる。貼り合わせを接着により行う場合、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等を主成分として含む接着剤を用いて行うことができる。例えば、第2電極膜44上に上述の接着剤をスピンコート法等により塗布して接着層を形成し、接着層上に第2基板45を配置することで、第2電極膜44上に第2基板45を貼り合わせることができる。貼り合わせを融着により行う場合、接着剤の代わりに金（Au）等の金属や熱融着フィルム等の熱融着可能な材料を用い、融解状態にある上記材料上に第2基板45を配置した後、上記材料を固化させることで、貼り合わせを行うことができる。

[0060] 犠牲層 4 2 のエッチングは、例えば塩化水素 (HCl)、第二硝酸セリウムアンモニウム ($(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$)、または酢酸 (CH_3COOH) のいずれかを含む溶液をエッチング液として用いたウエットエッチングにより行うことができる。エッチング液の濃度、エッチング時間、エッチング温度等のエッチング条件は、犠牲層 4 2 の形成材料や、厚さ、平面積等により調整される。例えば、 Ti を用いて犠牲層 4 2 を形成した場合、 HCl を例えば 36.8% の濃度で含む溶液中に積層体 4 6 を浸漬させ、犠牲層 4 2 をエッチングする。また例えば、 SiO を用いて犠牲層 4 2 を形成した場合、第二硝酸セリウムアンモニウムを例えば 50 mol% の濃度で含む溶液中に積層体 4 6 を浸漬させ、犠牲層 4 2 をエッチングする。また例えば ZnO を用いて犠牲層 4 2 を形成した場合、酢酸を例えば 33% の濃度で含み、50～60℃ に加熱した溶液中に積層体 4 6 を浸漬させ、犠牲層 4 2 をエッチングする。本発明者等は、上述の条件下で積層体 4 6 に対しエッチング液を供給したところ、積層体 4 6 のうち犠牲層 4 2 のエッチングのみを進行させることができることを確認済みである。なお、犠牲層 4 2 はエッチングにより消失する。

[0061] なお、上述の変形例 1 に記載のように下部電極膜が不要である圧電積層体 1 0 の場合、第 2 電極膜 4 4 を製膜しなくてもよい。すなわち、 KNN 膜 3 上に第 2 基板 4 5 を直接貼り合わせてもよい。この場合も、上述と同様の貼り合わせ手法、貼り合わせ条件とすることができる。

[0062] 本変形例においても、上述の実施形態と同様の光透過性を有する KNN 膜 3 を備える圧電積層体 1 0 を得ることができ、上述の実施形態と同様の効果が得られる。

[0063] (変形例 3)

圧電積層体 1 0 全体の上述の光透過率を例えば 50% 以上に保つことができれば、基板 1 と下部電極膜 2 との間や、 KNN 膜 3 と上部電極膜 4 との間に、これらの密着性を高めるため、例えばチタン (Ti)、タンタル (Ta)、酸化チタン (TiO_2)、ニッケル (Ni)、ルテニウム酸化物 (RuO

x)、イリジウム酸化物 (IrO_x) 等を主成分とする密着層を設けてもよい。これらの密着層の厚さは例えば $1 \sim 10 \text{ nm}$ とすることができる。

[0064] (変形例 4)

上述の圧電積層体 10 を圧電素子 20 に成形する際、圧電積層体 10 (圧電素子 20) を用いて作製した圧電デバイス 30 をセンサやアクチュエータ等の所望の用途に適用することができる限り、圧電積層体 10 から基板 1 を除去してもよい。

[0065] <他の実施形態>

以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。但し、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

[0066] 上述の実施形態では、圧電積層体 10 を加工することで作製される圧電デバイス 30 が上述のように光透過性を要求される用途に用いられる場合について説明したが、これに限定されない。例えば、角速度センサ、超音波センサ、圧力センサ、加速度センサ等のセンサや、インクジェットプリンタ用のヘッド、スキャナー用の MEMS ミラー、超音波発生装置用の振動子等のアクチュエータのような、光透過性を有することが要求されない用途にも用いることが可能である。

[0067] 圧電積層体 10 を加工することで作製される圧電デバイス 30 に光透過性を有することが要求されない場合、基板 1 は、透明基板で構成されていなくてもよい。基板 1 として、例えば上述の変形例における第 1 基板 41 と同様の基板を用いてもよい。また、下部電極膜 2 (第 2 電極膜 44) も同様に、透明電極で構成されていなくてもよい。下部電極膜 2 (第 2 電極膜 44) は、Pt、Au やルテニウム (Ru) やイリジウム (Ir) 等の各種金属、これらを主成分とする合金等を用いて製膜することもできる。この場合の下部電極膜 2 (第 2 電極膜 44) の厚さは例えば $100 \sim 400 \text{ nm}$ とすることができる。また、上部電極膜 4 (第 1 電極膜 43) も同様に、透明電極で構成されていなくてもよい。上部電極膜 4 (第 1 電極膜 43) は、例えば、P

t、Au、アルミニウム（Al）、Cu等の各種金属やこれらの合金を用いて製膜することができる。この場合の上部電極膜4（第1電極膜43）の厚さは例えば100～5,000nmとすることができる。また、基板1と下部電極膜2との間や、KNN膜3と上部電極膜4との間に上述の密着層を設ける場合、密着層は例えば1～200nmの厚さを有していてもよい。

[0068] また、圧電積層体10を加工することで作製される圧電デバイス30に光透過性を有することが要求されない場合、上述の変形例の第2基板45として、ステンレス等の金属材料で形成した基板や、プラスチック材料で形成した基板等を用いることもできる。また、第2基板45として、表面に窒化シリコン（SiN）膜が形成されたSi基板、ポリSi基板等の種々の基板を用いることもできる。また、第2基板45として、基板1や第1基板41に要求される品質よりも低品質のSOI基板、SiO₂基板を用いることもできる。低品質の基板の一例として、基板1や第1基板41よりも表面が粗い（基板1よりも表面粗さが大きな）基板が挙げられる。

実施例

[0069] 以下、上述の実施形態の効果を裏付ける実験結果について説明する。

[0070] 基板として、Si基板（表面が（100）面方位に優先配向、厚さ：610μm、直径：6インチ）を用意した。Si基板の表面には熱酸化膜（厚さ：200nm）が形成されている。そして、このSi基板（熱酸化膜）上に下部電極膜としてのPt膜（基板の表面に対して（111）面方位に優先配向、厚さ：200nm）、圧電膜としてのKNN膜（基板の表面に対して（001）面方位に優先配向、厚さ：2μm）を順に製膜し、圧電積層体を作製した。なお、KNN膜中におけるCu濃度（CuO濃度）が2.0at%となるように、KNN膜中にCuを添加した。そして、KNN膜に対して所定の条件下で熱処理を行った。なお、本実施例では、KNN膜のみの光透過率を測定する観点から、不透明な（光を透過しない）Si基板と、不透明なPt膜と、光透過性を有するKNN膜とを有する圧電積層体を作製した。

[0071] Pt膜は、RFマグネトロンスパッタリング法を用いて製膜した。Pt膜

を製膜する際の条件は、下記の通りとした。

処理温度：300℃

放電パワー：1, 200W

導入ガス：Arガス

Ar雰囲気圧力：0.3Pa

製膜時間：5分

[0072] KNN膜は、RFマグネトロンスパッタリング法を用いて製膜した。KNN膜を製膜する際の条件は、下記の通りとした。

製膜温度：600℃

放電パワー：2, 200W

導入ガス：Ar+O₂混合ガス

Ar+O₂混合ガス雰囲気圧力：0.3Pa

O₂ガスに対するArガスの分圧（Ar/O₂分圧比）：25/1

製膜速度：1μm/hr

[0073] Cuが添加されたKNN膜を製膜する際のスパッタリングターゲット材としては、 $(K+Na)/Nb=0.8\sim1.2$ 、 $Na/(K+Na)=0.4\sim0.7$ の組成を有し、Cuを2.0at%の濃度で含む(K_{1-x}Na_x)NbO₃焼結体を用いた。なお、ターゲット材は、K₂CO₃粉末、Na₂CO₃粉末、Nb₂O₅粉末、CuO粉末を、ボールミルを用いて24時間混合させ、850℃で10時間仮焼成し、その後、再びボールミルで粉砕し、200MPaの圧力で成型した後、1080℃で焼成することで作製した。ターゲット材の組成は、K₂CO₃粉末、Na₂CO₃粉末、Nb₂O₅粉末、CuO粉末の混合比率を調整することで制御し、製膜処理を行う前にEDX（エネルギー分散型X線分光分析）によって測定した。

[0074] KNN膜に対して行った熱処理条件は、下記の通りとした。

熱処理雰囲気：大気

熱処理温度：650℃

熱処理時間：48時間

[0075] (平均光透過率の評価)

KNN膜の平均光透過率の評価は、以下の手順で行った。分光エリプソメータを用い、熱処理を行う前と熱処理を行った後で、圧電積層体が有する圧電膜(KNN膜)の380～1,400nmの波長領域における光透過率を測定した。光透過率は、380～1,400nmの波長領域において1nm毎に測定した。そして、所定の波長範囲内における光透過率の測定値の平均値(算術平均値)を算出し、この算出した値を平均光透過率とした。平均光透過率の算出結果は下記の表1に示す通りである。

[0076] [表1]

	平均光透過率 (%)	
	熱処理後	熱処理前
可視光+近赤外線 (380nm以上1,400nm以下)	66.9	63.6
可視光 (380nm以上800nm以下)	58.8	54.3
可視光(紫) (380nm以上450nm未満)	39.7	39.4
可視光(青) (450nm以上495nm未満)	51.3	46.6
可視光(緑) (495nm以上570nm未満)	58.2	52.2
可視光(黄) (570nm以上590nm未満)	61.9	55.8
可視光(橙) (590nm以上620nm未満)	63.3	57.4
可視光(赤) (620nm以上750nm未満)	66.6	61.3
可視光(赤紫) (750nm以上800nm以下)	69.1	64.6
近赤外線 (780nm以上1,400nm以下)	72.5	70.0

[0077] 表1から、圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率は、どの波長領域においても、熱処理を行った後の方が、熱処理を行う前よりも高くなっていることが分かる。すなわち、表1から、熱処理を行うことで、圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における光透過率を高めることができることが分かる。また、表1から、Cuを含有するKNN膜であっても、可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率が65%以上であることが分かる。

[0078] <本発明の好ましい態様>

以下、本発明の好ましい態様について付記する。

[0079] (付記 1)

本発明の一態様によれば、

基板と、

電極膜と、

組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物がからなる圧電膜と、を備え、

前記圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率が 65 % 以上である圧電積層体が提供される。

[0080] (付記 2)

付記 1 の圧電積層体であって、好ましくは、

前記圧電膜の可視光の波長領域における平均光透過率が 56 % 以上である。

[0081] (付記 3)

付記 1 または 2 の圧電積層体であって、好ましくは、

前記圧電膜は、Cu および Mn からなる群より選択される少なくとも 1 つ以上の金属元素を、0.2 at % 以上 2.0 at % 以下の濃度で含む。

[0082] (付記 4)

付記 1 ～ 3 のいずれかの圧電積層体であって、好ましくは、

前記基板は、少なくとも可視光の波長領域における光透過率が 65 % 以上である。

[0083] (付記 5)

付記 1 ～ 4 のいずれかの圧電積層体であって、好ましくは、

前記電極膜は、少なくとも可視光の波長領域における光透過率が 65 % 以上である。

[0084] (付記 6)

付記 1 ～ 5 のいずれかの圧電積層体であって、好ましくは、

前記圧電積層体全体の少なくとも可視光の波長領域における光透過率が50%以上、好ましくは60%以上である。

[0085] (付記7)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板と、前記基板上に製膜された下部電極膜と、前記下部電極膜上に製膜され、組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなる圧電膜と、前記圧電膜上に製膜された上部電極膜と、を有する圧電積層体を備え、

前記圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率が65%以上である圧電素子または圧電デバイスが提供される。

[0086] (付記8)

付記7の圧電素子または圧電デバイスであって、好ましくは、

前記基板、前記下部電極膜、および前記上部電極膜の少なくとも可視光の波長領域における光透過率が65%以上である。

[0087] (付記9)

本発明のさらに他の態様によれば、

基板と、前記基板上に製膜され、組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなる圧電膜と、前記圧電膜上に製膜された電極膜と、を有する圧電積層体を備え、

前記圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率が65%以上である圧電素子または圧電デバイスが提供される。

[0088] (付記10)

付記9の圧電素子または圧電デバイスであって、

前記基板および前記電極膜の少なくとも可視光の波長領域における光透過率が65%以上である。

[0089] (付記11)

付記7～9のいずれかの圧電素子または圧電デバイスであって、

前記圧電積層体全体の少なくとも可視光の波長領域における光透過率が5

0%以上、好ましくは60%以上である。

[0090] (付記12)

本発明のさらに他の態様によれば、

(a) 基板上、またはいずれかの主面上に電極膜が製膜された基板上に、組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなる圧電膜を製膜する工程を有し、

(a) では、前記圧電膜の製膜雰囲気中の H_2O 分圧を高めることで、前記圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率を65%以上とする圧電積層体の製造方法が提供される。

[0091] (付記13)

本発明のさらに他の態様によれば、

(a) 基板上、またはいずれかの主面上に電極膜が製膜された基板上に、組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなる圧電膜を製膜する工程と、

(b) 大気または酸素含有雰囲気中、前記圧電膜に対して熱処理を行う工程と、を有し、

(a) を行った後 (b) を行うことで、前記圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率を65%以上とする圧電積層体の製造方法が提供される。

符号の説明

- [0092]
- | | |
|----|-------------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 電極膜 (下部電極膜) |
| 3 | 圧電膜 |
| 4 | 電極膜 (上部電極膜) |
| 10 | 圧電積層体 |

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、
 電極膜と、
 組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなる圧電膜と、を備え、
 前記圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率が65%以上である圧電積層体。
- [請求項2] 前記圧電膜の可視光の波長領域における平均光透過率が56%以上である請求項1に記載の圧電積層体。
- [請求項3] 前記基板は、少なくとも可視光の波長領域における光透過率が65%以上である請求項1または2に記載の圧電積層体。
- [請求項4] 前記電極膜は、少なくとも可視光の波長領域における光透過率が65%以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の圧電積層体。
- [請求項5] 前記圧電積層体全体の少なくとも可視光の波長領域における光透過率が50%以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の圧電積層体。
- [請求項6] 基板と、
 電極膜と、
 組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化からなる圧電膜と、を備え、
 前記圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率が65%以上である圧電素子。
- [請求項7] (a) 基板上、またはいずれかの主面上に電極膜が製膜された基板上に、組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなる圧電膜を製膜する工程を有し、
 (a) では、前記圧電膜の製膜雰囲気中の H_2O 分圧を高めることで、前記圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透

過率を65%以上とする圧電積層体の製造方法。

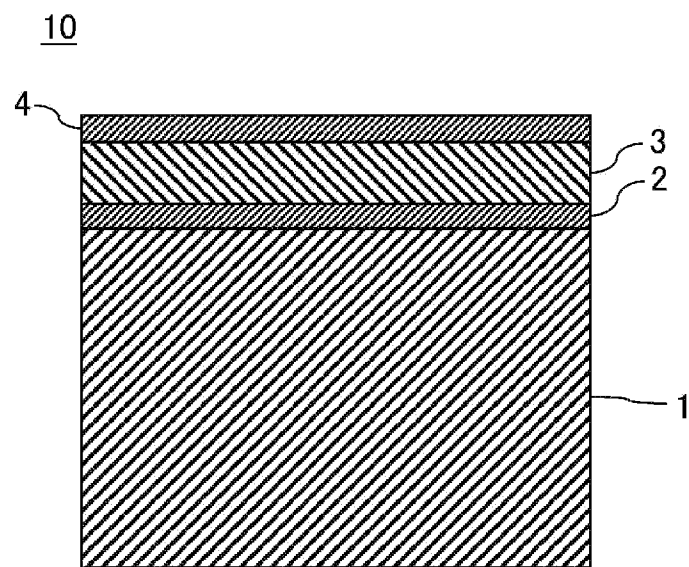
[請求項8]

(a) 基板上、またはいずれかの主面上に電極膜が製膜された基板上に、組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ($0 < x < 1$) で表されるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなる圧電膜を製膜する工程と、

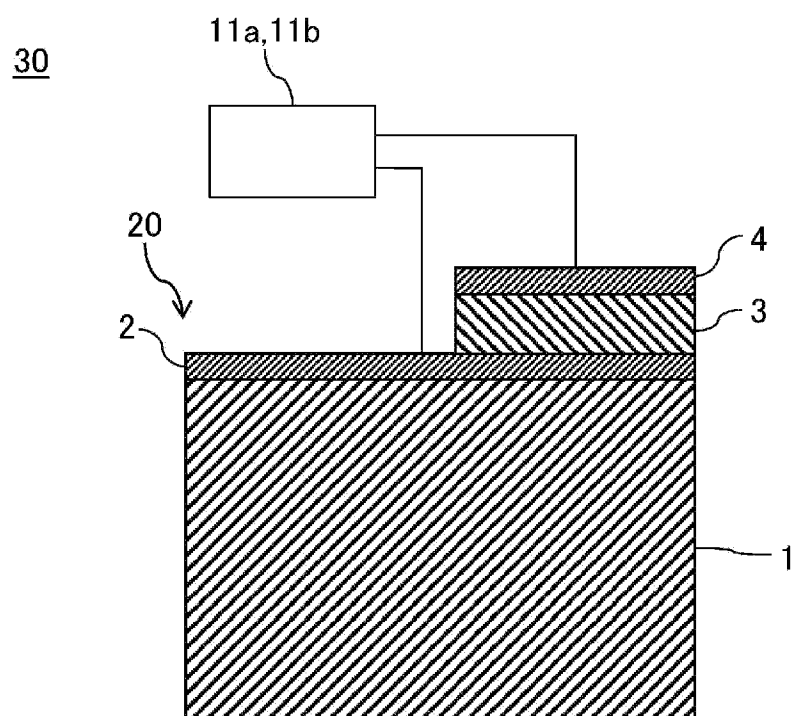
(b) 大気または酸素含有雰囲気中で、前記圧電膜に対して熱処理を行う工程と、を有し、

(a) を行った後 (b) を行うことで、前記圧電膜の可視光および近赤外線の波長領域における平均光透過率を65%以上とする圧電積層体の製造方法。

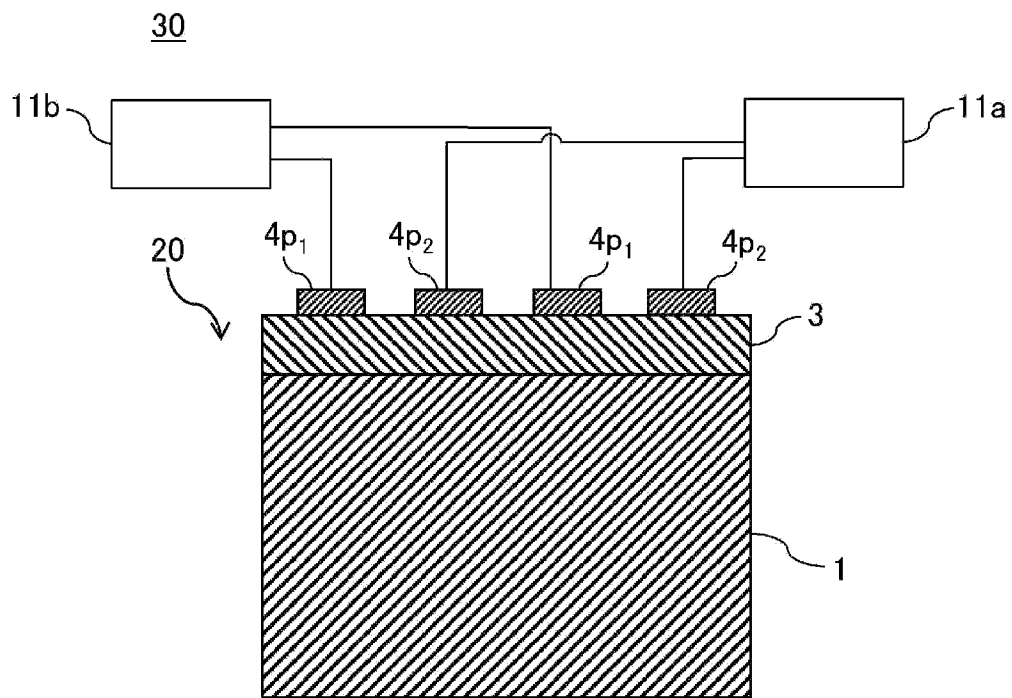
[図1]



[図2]

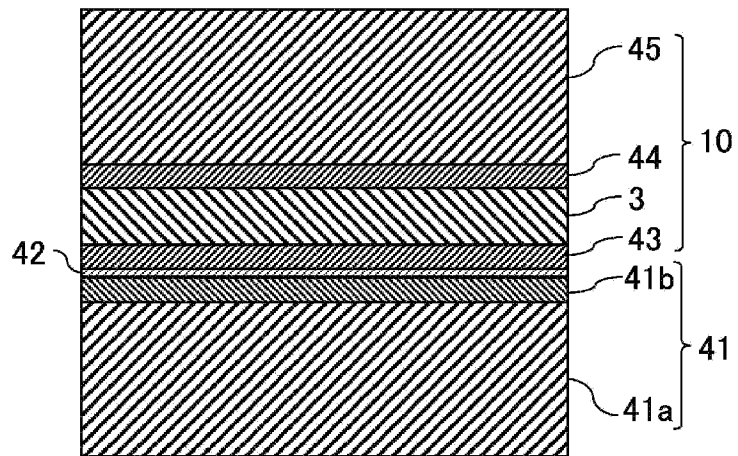


[図3]

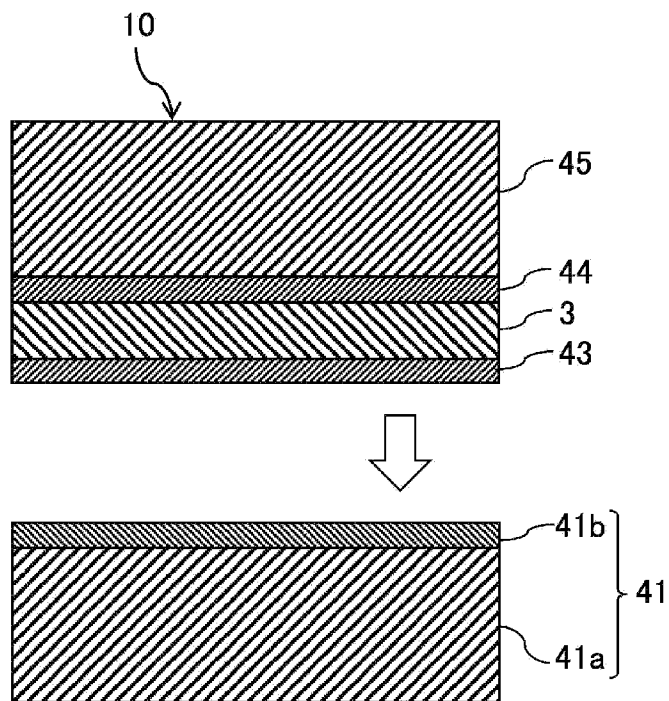


[図4]

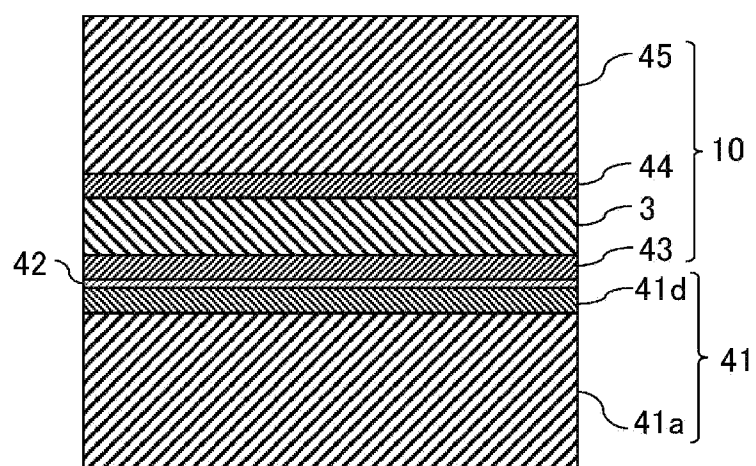
(a)

46

(b)



[図5]

46

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/044775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01G33/00 (2006.01)n, H03H3/02 (2006.01)i, H03H9/17 (2006.01)i, H01L41/047 (2006.01)i, H01L41/09 (2006.01)i, H01L41/113 (2006.01)i, H01L41/187 (2006.01)i, H01L41/29 (2013.01)i, H01L41/316 (2013.01)i, H01L41/319 (2013.01)i, H01L41/332 (2013.01)i, C23C14/08 (2006.01)i
FI: H01L41/187, H01L41/09, H01L41/113, H01L41/047, H01L41/29, H01L41/316, H01L41/332, H01L41/319, C23C14/08K, H03H9/17F, H03H3/02B, C01G33/00A
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C01G33/00, H03H3/02, H03H9/17, H01L41/047, H01L41/09, H01L41/113, H01L41/187, H01L41/29, H01L41/316, H01L41/319, H01L41/332, C23C14/08

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
Y A	JP 2017-538189 A (CORNING INC.) 21 December 2017, paragraphs [0005], [0034], [0035], [0047], fig. 1, 2	1-6 7, 8
Y	US 2015/0376068 A1 (AGNECY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 31 December 2015, paragraphs [0017], [0050], [0085]-[0087], [0107], [0108], fig. 3	1-6
A	JP 2018-190891 A (SCIOCS CO., LTD., SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 29 November 2018, entire text, all drawings	1-8
A	JP 2011-143259 A (TOSHIBA CORPORATION) 28 July 2011, entire text, all drawings	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
15.01.2020

Date of mailing of the international search report
28.01.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/044775

JP 2017-538189 A	21 December 2017	US 2017/0228072 A1 paragraphs [0005], [0051], [0052], [0064], fig. 1, 2 WO 2016/061155 A1 KR 10-2017-0070173 A CN 107004756 A
US 2015/0376068 A1	31 December 2015	WO 2014/123488 A1
JP 2018-190891 A	29 November 2018	(Family: none)
JP 2011-143259 A	28 July 2011	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 33/00(2006.01)n; H03H 3/02(2006.01)i; H03H 9/17(2006.01)i; H01L 41/047(2006.01)i; H01L 41/09(2006.01)i; H01L 41/113(2006.01)i; H01L 41/187(2006.01)i; H01L 41/29(2013.01)i; H01L 41/316(2013.01)i; H01L 41/319(2013.01)i; H01L 41/332(2013.01)i; C23C 14/08(2006.01)i FI: H01L41/187; H01L41/09; H01L41/113; H01L41/047; H01L41/29; H01L41/316; H01L41/332; H01L41/319; C23C14/08 K; H03H9/17 F; H03H3/02 B; C01G33/00 A																				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G33/00; H03H3/02; H03H9/17; H01L41/047; H01L41/09; H01L41/113; H01L41/187; H01L41/29; H01L41/316; H01L41/319; H01L41/332; C23C14/08 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 2 0 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 2 0 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 2 0 年</td> </tr> </table> 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）			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 2 0 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 0 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 0 年										
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 2 0 年																			
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 0 年																			
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 0 年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-538189 A（コーニング インコーポレイテッド） 21.12.2017（2017 - 12 - 21） [0005], [0034], [0035], [0047], 図1, 2</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>7, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2015/0376068 A1（AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH） 31.12.2015 （2015 - 12 - 31） [0017], [0050], [0085] - [0087], [0107], [0108], 図3</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-190891 A（株式会社サイオクス、住友化学株式会社） 29.11.2018（2018 - 11 - 29） 全文, 全図</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-143259 A（株式会社東芝） 28.07.2011（2011 - 07 - 28） 全文, 全図</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table> ☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献			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	Y	JP 2017-538189 A（コーニング インコーポレイテッド） 21.12.2017（2017 - 12 - 21） [0005], [0034], [0035], [0047], 図1, 2	1-6	A		7, 8	Y	US 2015/0376068 A1（AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH） 31.12.2015 （2015 - 12 - 31） [0017], [0050], [0085] - [0087], [0107], [0108], 図3	1-6	A	JP 2018-190891 A（株式会社サイオクス、住友化学株式会社） 29.11.2018（2018 - 11 - 29） 全文, 全図	1-8	A	JP 2011-143259 A（株式会社東芝） 28.07.2011（2011 - 07 - 28） 全文, 全図	1-8
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																		
Y	JP 2017-538189 A（コーニング インコーポレイテッド） 21.12.2017（2017 - 12 - 21） [0005], [0034], [0035], [0047], 図1, 2	1-6																		
A		7, 8																		
Y	US 2015/0376068 A1（AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH） 31.12.2015 （2015 - 12 - 31） [0017], [0050], [0085] - [0087], [0107], [0108], 図3	1-6																		
A	JP 2018-190891 A（株式会社サイオクス、住友化学株式会社） 29.11.2018（2018 - 11 - 29） 全文, 全図	1-8																		
A	JP 2011-143259 A（株式会社東芝） 28.07.2011（2011 - 07 - 28） 全文, 全図	1-8																		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																			
15.01.2020	28.01.2020																			
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）																			
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	宮本 博司 5F 6313 電話番号 03-3581-1101 内線 3516																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/044775

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-538189	A	21.12.2017	US 2017/0228072 A1 [0005], [0051], [0052], [0064], 図1, 2 WO 2016/061155 A1 KR 10-2017-0070173 A CN 107004756 A	
US	2015/0376068	A1	31.12.2015	WO 2014/123488 A1	
JP	2018-190891	A	29.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2011-143259	A	28.07.2011	(ファミリーなし)	