

(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)



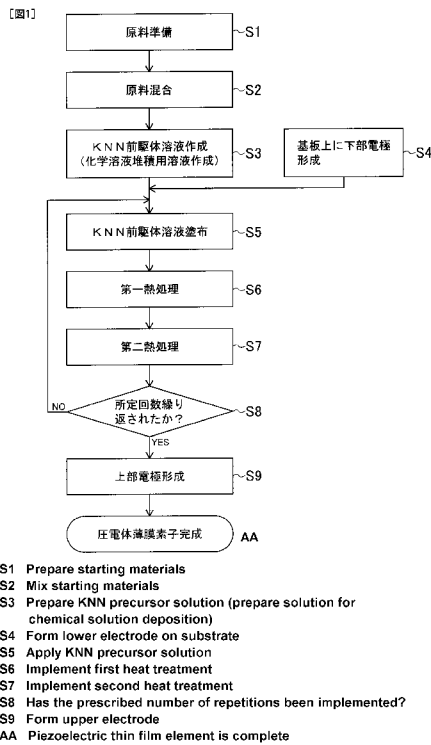
(10) 国際公開番号  
WO 2012/141104 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 41/24 (2006.01) H01L 41/18 (2006.01)  
C04B 35/00 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059560
- (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 2011-090379 2011年4月14日(14.04.2011) 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).

[続葉有]

(54) Title: FERROELECTRIC THIN FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 強誘電体薄膜およびその製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a ferroelectric thin film having excellent electrical characteristics, and a method for producing the ferroelectric thin film. [Solution] A first heat treatment (drying process) is implemented in step S6. A potassium sodium niobate precursor solution, which has been applied on a lower electrode, is heated up at a rate of temperature increase of at least 100°C/minute using a hot plate that has been pre-heated to a temperature of 350°C, and dried for three minutes. Next, a second heat treatment (baking process) is implemented in step S7. The dried potassium sodium niobate precursor film is heated up to 350°C at a rate of temperature increase of at least 100°C/minute using a heated hot plate. The potassium sodium niobate precursor film is then heated up at a rate of temperature increase of not more than 15°C/minute within a temperature range of 350°C to 700°C, and baked for 10 minutes at 700°C. A potassium sodium niobate layer is thus formed. The thickness of the potassium sodium niobate layer formed in a single application of the abovementioned step is 100 nm or less.

(57) 要約: 【課題】優れた電気特性を有する強誘電体薄膜およびその製造方法を提供する。【解決手段】ステップS6で、第一熱処理(乾燥処理)が実行される。下部電極上に塗布されたニオブ酸カリウムナトリウム前駆体溶液が、予め350°Cの温度に加熱されたホットプレートを用いて、昇温速度が100°C/分以上で昇温され、3分間乾燥される。次に、ステップS7で、第二熱処理(焼成処理)が実行される。乾燥されたニオブ酸カリウムナトリウム前駆体膜が、加熱されたホットプレートを用いて、350°Cまで、100°C/分以上の昇温速度で昇温される。その後、ニオブ酸カリウムナトリウム前駆体膜は、350°C~700°Cの温度範囲において、15°C/分以下の昇温速度で昇温され、700°C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層が形成される。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層の厚みは、100nm以下である。

WO 2012/141104 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：強誘電体薄膜およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、圧電体薄膜素子などに用いられる強誘電体薄膜およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 圧電体は、現在、アクチュエータやセンサ等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、PZT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、PZTは、有害なPb（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一つが、KNN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。KNN（ニオブ酸カリウムナトリウム）は、PZTに匹敵する圧電特性を示すため、非常に注目されている。ニオブ酸カリウムナトリウム（KNN）薄膜は、現在、スパッタリング法、パルスレーザー堆積（pulse laser deposition; PLD）法、化学溶液堆積（chemical solution deposition; CSD）法などの種々の方法で作成が試みられている。特に、化学溶液堆積（CSD）法は、ニオブ酸カリウムナトリウム（KNN）薄膜を容易に作成できるため、広く用いられている。

[0004] 例えば、特許文献1には、化学溶液堆積（CSD）法によるニオブ酸カリウムナトリウム（KNN）薄膜の製造方法が提案されている。K/Na/Nb=0.55/0.55/1の金属組成に相当するカリウムエトキシドとナトリウムエトキシドとペンタエトキシニオブとが、エタノールと2-メトキシエタノールとの等重量混合溶媒中で混合される。混合された溶液は、125℃で6時間還流されることによって、前駆体溶液となる。さらに、前駆体

溶液は、図4に示すように、下部電極24を設けた基板22の表面上にスピ  
ンコート塗布（回転数：2000rpm）された後、420℃で10分間乾  
燥される。この前駆体溶液の塗布および乾燥工程は、所定回数繰り返される  
。その後、上部電極28の前駆体溶液が塗布され、650℃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（KNN）薄膜26を有し  
た圧電体薄膜素子20が作成される。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-10367号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、従来の化学溶液堆積（CSD）法は、高品質のニオブ酸カリウム  
ナトリウム（KNN）薄膜を作成することをできなかった。例えば、特許文  
献1は、前駆体溶液塗布および乾燥工程を合計20回繰り返した後に、65  
0℃で10分間焼成してニオブ酸カリウムナトリウム薄膜26を作成してい  
る。このように焼成前の膜厚が厚い場合、焼成した際に、KとNaが、ニオ  
ブ酸カリウムナトリウム薄膜26内に均一に分布しないという不具合がある  
。つまり、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜26の上部にはNa過剰層26  
aが形成され、下部にはK過剰層26bが形成され易い。このようなK、N  
aの不均一な分布が発生すると、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜26に所  
定の電圧を印加した時のリーク電流が急激に大きくなり、ニオブ酸カリウム  
ナトリウム薄膜26の強誘電体特性が低下する原因となる。

[0007] それゆえに、本発明の目的は、優れた電気特性、特に、リーク電流特性お  
よび強誘電体特性に優れた強誘電体薄膜およびその製造方法を提供すること  
である。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、一般式  $(K, Na)NbO_3$  で表示されるニオブ酸カリウムナト

リウム薄膜を、化学溶液堆積法を用いて形成する強誘電体薄膜の製造方法であって、

化学溶液堆積用溶液を基板上に塗布して第一熱処理および第二熱処理をしてニオブ酸カリウムナトリウム層を形成する工程を有し、前記工程を所定回数繰り返してニオブ酸カリウムナトリウム層を積層してニオブ酸カリウムナトリウム薄膜を形成し、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層の厚みが100nm以下であり、かつ、第一熱処理の昇温速度が100°C/分以上であり、第二熱処理の昇温速度が15°C/分以下であること、を特徴とする、強誘電体薄膜の製造方法である。

また、本発明は、一般式  $(K, Na)NbO_3$  で表示されるニオブ酸カリウムナトリウムを主成分とし、かつ、電界強度  $100\text{ kV/cm}$  の電圧を印加した際のリーク電流が  $2.5 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$  以下である、強誘電体薄膜である。

[0009] ここで、ニオブ酸カリウムナトリウムは、ペロブスカイト構造であり、 $(K, Na)$  と  $Nb$  とのモル比は基本的に1:1であるけれども、本発明の作用効果を損なわない程度にて、1:1（化学量論比）から外れてもよい。

[0010] 本発明では、化学溶液堆積用溶液が、基板上に塗布された後、第一熱処理（乾燥処理）が、100°C/分以上の昇温速度で急速に実行される。これにより、還流されたときに未反応であった、化学溶液堆積用溶液中の原料の加水分解が抑えられ、作成されたニオブ酸カリウムナトリウム薄膜は、その表面平滑性が向上し、リーク電流特性や強誘電体特性が向上する。

[0011] さらに、本発明では、第一熱処理の後に、第二熱処理（焼成処理）が、15°C/分以下の昇温速度で緩慢に実行される。還流により形成される錯体は、比較的高温まで安定な状態であり、500°C付近で急激に分解する。その時、大きな体積減少を伴うため、第二熱処理の昇温速度が速い場合、体積減少の速度が速くなり、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜の表面平滑性が著しく悪化する。そこで、錯体が分解する温度での昇温速度が、15°C/分以下に設定されることによって、加熱による体積減少の速度が遅くなり、ニオブ

酸カリウムナトリウム薄膜の表面平滑性が向上する。

[0012] また、ニオブ酸カリウムナトリウムは難焼結性を有する。従って、仮に、焼成前の膜厚が厚いならば、焼成した際に、KとNaがニオブ酸カリウムナトリウム薄膜中に均一に分布しない。より具体的には、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜の上部にはNa過剰層が形成され、下部にはK過剰層が形成され易い。そこで、1回の焼成の終了後に得られるニオブ酸カリウムナトリウム層の厚みが、100nm以下に設定されることによって、KとNaの不均一分布が抑えられ、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜のリーク電流特性や強誘電体特性が向上する。

### 発明の効果

[0013] 本発明によれば、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜の表面平滑性が向上され、かつ、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜中のK、Naの不均一分布が抑えられるため、優れたリーク電流特性や強誘電体特性を有するニオブ酸カリウムナトリウム薄膜が得られる。

[0014] 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る。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明に係る強誘電体薄膜の製造方法の一実施形態を示すフローチャートである。

[図2]図1の製造方法で得られた圧電体薄膜素子の断面図である。

[図3]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]従来の製造方法で得られた圧電体薄膜素子の断面図である。

### 符号の説明

[0016] 10 圧電体薄膜素子  
12 基板  
14 下部電極  
16 ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜  
16a ニオブ酸カリウムナトリウム層

## 18 上部電極

## 発明を実施するための形態

[0017] (ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜の製造)

図1は、本発明に係る強誘電体薄膜の製造方法の一実施形態を示すフローチャートである。図2は、図1の製造方法で得られた強誘電体薄膜を有する圧電体薄膜素子10の概略構成断面図である。圧電体薄膜素子10は、基板12、基板12上に形成された下部電極14、下部電極14上に形成された強誘電体薄膜16、および、強誘電体薄膜16上に形成された上部電極18にて構成されている。

[0018] 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、CaF<sub>2</sub>基板、サファイア基板、MgO基板、SrTiO<sub>3</sub>基板、LaAlO<sub>3</sub>基板、ステンレス基板などの基板を用いてもよい。

[0019] 強誘電体薄膜16、すなわち、ニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)薄膜16は、化学溶液堆積法を用いて作成される。図1におけるステップS1は、強誘電体薄膜16であるニオブ酸カリウムナトリウム層を形成するための原料を準備する工程である。まず、図1に示すように、ステップS1で、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、および、マンガンアセチルアセトナトが、モル比で0.57:0.67:0.95:0.02となるように準備される。

[0020] 次に、図1におけるステップS2は、上記原料を混合する工程である。すなわち、ステップS2で、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、および、マンガンアセチルアセトナトが、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。

[0021] 次に、図1におけるステップS3は、ニオブ酸カリウムナトリウム前駆体溶液が作成される。すなわち、ステップS3で、その混合溶液は、窒素雰囲気中において、125°C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)前駆体溶液(化学溶液堆積用溶

液とも称される) とされる。

[0022] 一方、図1におけるステップS4は、基板上に下部電極14を形成する工程である。すなわち、ステップS4で、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。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。このとき、下部電極14の膜厚は、250nmで形成された。

[0023] 次に、図1におけるステップS5は、ステップ3において作成された化学溶液堆積用溶液を下部電極14に塗布する工程である。すなわち、ステップS5で、ニオブ酸カリウムナトリウム前駆体溶液が、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。ここで、化学溶液堆積用溶液を塗布する膜厚の厚さは、焼成後のニオブ酸カリウムナトリウム層16aの膜厚が100nm以下となるような厚さである。なお、ニオブ酸カリウムナトリウム層16aを形成するために塗布される化学溶液堆積用溶液の膜厚は、5nm以上120nm以下が好ましい。

[0024] 次に、図1におけるステップS6で、第一熱処理（予備熱処理または乾燥処理）を実行する工程である。このステップS6である第一熱処理の工程は、昇温速度が100℃/分以上で実行される。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、昇温速度が100℃/分以上で昇温され、350℃で3分間乾燥される。なお、第一熱処理の工程の昇温速度は、100℃/分以上3000℃/分以下が好ましい。

[0025] 次に、図1におけるステップS7は、第二熱処理（本熱処理または焼成処理）を実行し、ニオブ酸カリウムナトリウム層16aを形成する工程である。このステップS7である第二熱処理の工程は、昇温速度が15℃/分以下で実行される。すなわち、乾燥されたニオブ酸カリウムナトリウム前駆体膜は、350℃～700℃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、15℃/分以下の昇温速度で昇温され、700℃の温度で10分間焼成される。なお、第二熱処理の工程の昇温速度は、0.1℃/分以上15℃/分以下が好ましい。

[0026] こうして、ニオブ酸カリウムナトリウム層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層16aの厚みは、100nm以下である。なお、焼成後である前記工程1回で形成されるニオブ酸カリウムナトリウム層16aの厚みは、4nm以上100nm以下が好ましい。

[0027] 次に、図1におけるステップS8は、ステップS5ないしステップS7によるニオブ酸カリウムナトリウム層16aの形成を所定回数繰り返されたか否かを判定する工程である。すなわち、ステップS8で、ニオブ酸カリウムナトリウム層16aを形成する前記工程が、所定回数繰り返されたか否かが判定され、所定回数に達していなければ、ステップS5に戻って、再びニオブ酸カリウムナトリウム層16aを形成する前記工程が実行される。逆に、所定回数に達していれば、所定の膜厚のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16が形成されたと判断され、次のステップS9に移行される。

[0028] 次に、図1におけるステップS9は、上記ステップにより形成されたニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16に上部電極18を形成する工程である。ステップS9で、上部電極18が、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜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。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。このとき、上部電極18の膜厚は、250nmで形成された。

こうして、圧電体薄膜素子10が得られる。

[0029] 本発明では、化学溶液堆積用溶液が、基板12上に塗布された後、第一熱処理(乾燥処理)が、100℃/分以上の昇温速度で急速に実行される。これにより、還流されたときに未反応であった、化学溶液堆積用溶液中の原料の加水分解が抑えられ、作成されたニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16は

、その表面平滑性が向上し、リーク電流特性や強誘電体特性が向上する。

[0030] さらに、本発明では、第一熱処理の後に、第二熱処理（焼成処理）が、 $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下の昇温速度で緩慢に実行される。錯体が分解する温度（ $500^{\circ}\text{C}$ 付近）での昇温速度が、 $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下に設定されることによって、加熱による体積減少の速度が遅くなり、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16の表面平滑性が向上する。

[0031] また、1回の焼成の終了後に得られるニオブ酸カリウムナトリウム層16aの厚みが、 $100\text{nm}$ 以下に設定されることによって、KとNaの不均一分布が抑えられ、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16のリーク電流特性や強誘電体特性が向上する。

[0032] （ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜の評価）

表1は、第一熱処理が、ホットプレートを用いて $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で、ニオブ酸カリウムナトリウム前駆体溶液を、急速に $350^{\circ}\text{C}$ に加熱して $350^{\circ}\text{C}$ で3分間乾燥した後、第二熱処理の昇温速度が種々に変更された場合の、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16の表面粗さ、および、 $100\text{kV}/\text{cm}$ の電界におけるリーク電流値を示す。第二熱処理の昇温速度は、 $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ （試料番号1）、 $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ （試料番号2）、 $30^{\circ}\text{C}/\text{分}$ （試料番号3）、 $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ （試料番号4）、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ （試料番号5）、および、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ （試料番号6）である。ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16の表面粗さ（算術平均粗さRa）は、走査型プローブ顕微鏡「NanoScope」（商品名、デジタル・インストルメンツ社製）を用いて測定した。  $100\text{kV}/\text{cm}$ の電界におけるリーク電流値は、測定装置「エレクトロメータ6517型」（商品名、ケイスレイ社製）を用いて測定した。算術平均粗さRaが $4\text{nm}$ 以下で、かつ、リーク電流が $1 \times 10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の場合、良品（G）、それ以外の場合は不良品（NG）と判定した。

[0033]

[表1]

試料番号	第二熱処理の昇温速度 (°C/分)	Ra (nm)	100kV/cmの電界におけるリーク電流 (A/cm <sup>2</sup> )	G/NG判定
* 1	100	膜表面が白くなる	測定できず	NG
* 2	50	膜表面が白くなる	測定できず	NG
* 3	30	8.6	$4.5 \times 10^{-3}$	NG
4	15	3.2	$1.1 \times 10^{-7}$	G
5	10	3.1	$7.7 \times 10^{-8}$	G
6	5	3.0	$5.7 \times 10^{-8}$	G

\*は本発明範囲外

[0034] 試料番号1および試料番号2のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16のように、第二熱処理の昇温速度が速い場合は、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16の表面が白くなり、表面粗さが大き過ぎるため、算術平均粗さRaを測定することができなかった。リーク電流値も、測定装置の許容測定電流値を超えるほど大きくなり、測定することができなかった。また、試料番号3のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16は、算術平均粗さRaが8.6nmであり、リーク電流値が $4.5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ であり、非常に大きな値であった。

[0035] 一方、本発明の範囲内である試料番号4、試料番号5および試料番号6のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16のように、第二熱処理の昇温速度が $15^\circ\text{C/分}$ 以下のものは、算術平均粗さRaが3.2nm、3.1nmおよび3.0nmであり、リーク電流値が $1.1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 、 $7.7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ および $5.7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ であり、非常に小さい値であった。このように、第二熱処理（焼成処理）の昇温速度が $15^\circ\text{C/分}$ 以下と遅い場合、焼成時のニオブ酸カリウムナトリウムの体積変化の速度が遅くなり、算術平均粗さRaおよびリーク電流値が改善される。

[0036] また、試料番号1～試料番号6のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16は、エネルギー分散X線分光（EDX）法により、断面におけるKとNaの分布が調べられた。その結果、試料番号1および試料番号2のニオブ酸カリウ

ムナトリウム薄膜16は、KとNaが不均一に分布していた。また、試料番号3のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16も、試料番号1, 2に比較すると改善は見られるけれども、KとNaが不均一に分布していた。一方、本発明の範囲内である試料番号4～試料番号6のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16は、KとNaが均一に分布していた。

[0037] 表2は、第一熱処理が、ホットプレートを用いて10℃/分の昇温速度で、ニオブ酸カリウムナトリウム前駆体溶液を、緩慢に350℃に加熱して350℃で3分間乾燥した後、第二熱処理の昇温速度が種々に変更された場合の、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16の表面粗さ、および、100kV/cmの電界におけるリーク電流値を示す。第二熱処理の昇温速度は、100℃/分（試料番号7）、50℃/分（試料番号8）、30℃/分（試料番号9）、15℃/分（試料番号10）、10℃/分（試料番号11）、および、5℃/分（試料番号12）である。

[0038] [表2]

試料番号	第二熱処理の昇温速度 (°C/分)	Ra (nm)	100kV/cmの電界におけるリーク電流 (A/cm <sup>2</sup> )	G/NG判定
* 7	100	膜表面が白くなる	測定できず	NG
* 8	50	膜表面が白くなる	測定できず	NG
* 9	30	膜表面が白くなる	測定できず	NG
* 10	15	9.8	$2.5 \times 10^{-2}$	NG
* 11	10	9.4	$8.7 \times 10^{-3}$	NG
* 12	5	9.0	$6.2 \times 10^{-3}$	NG

\*は本発明範囲外

[0039] 試料番号7～試料番号9のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16のように、第二熱処理時の昇温速度が速い場合、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16の表面が白くなり、表面粗さが大き過ぎるため、算術平均粗さRaを測定することができなかった。リーク電流値も、測定装置の許容測定電流値を超えるほど大きくなり、測定することができなかった。また、昇温速度が遅い試料番号10、試料番号11および試料番号12も、算術平均粗さRaが9

、8 nm、9.4 nmおよび9.0 nmであり、リーク電流値が $2.5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 、 $8.7 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ および $6.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ であり、非常に大きな値であった。このように、第一熱処理（乾燥処理）の昇温速度が $10^\circ\text{C/分}$ と遅い場合、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16の算術平均粗さRaおよびリーク電流値が悪くなる。

[0040] 表3は、1回の塗布、乾燥および焼成によって得られるニオブ酸カリウムナトリウム層16aの厚みが種々に変更された場合の、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16の表面粗さ、および、 $100 \text{ kV/cm}$ の電界におけるリーク電流値を示す。ニオブ酸カリウムナトリウム層16aの厚みは、300 nm（試料番号13）、150 nm（試料番号14）、100 nm（試料番号15）、50 nm（試料番号6）、および、30 nm（試料番号16）である。なお、最終的なニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16の膜厚は、全て300 nmになるように、塗布、乾燥および焼成回数が調整された。

[0041] [表3]

試料番号	1回の焼成後の厚み (nm)	Ra (nm)	100kV/cmの電界におけるリーク電流 ( $\text{A/cm}^2$ )	G/NG判定
* 13	300	3.3	$2.9 \times 10^{-3}$	NG
* 14	150	3.2	$8.9 \times 10^{-4}$	NG
15	100	3.0	$2.5 \times 10^{-7}$	G
6	50	3.0	$5.7 \times 10^{-8}$	G
16	30	3.1	$3.4 \times 10^{-8}$	G

\*は本発明範囲外

[0042] その結果、算術平均粗さRaは、全ての試料において、3.0~3.3 nmと良好な値であった。

[0043] ところが、試料番号13、14のように、1回の焼成後に得られるニオブ酸カリウムナトリウム層16aの厚みが100 nmより大きい場合、リーク電流値は、 $2.9 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ および $8.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ と大きな値を示す。一方、試料番号15、試料番号6および試料番号16のように、1回の焼成後に得られるニオブ酸カリウムナトリウム層16aの厚みが100 nm

m以下の場合、それぞれ、リーク電流値は、 $2.5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 、 $5.7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ および $3.4 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ であり、試料番号13, 14よりも良好なリーク電流特性が示された。このように、良好なリーク電流を得られた理由は、1回の焼成後に得られるニオブ酸カリウムナトリウム層16aの厚みが100nm以下と薄くなることによって、KとNaの不均一な分布が改善されたからである。

[0044] 以上のように、第一熱処理および第二熱処理の昇温速度と、1回の焼成後に得られるニオブ酸カリウムナトリウム層16aの厚みとが、本発明の範囲内に設定されることにより、表面平滑性および絶縁性に優れたニオブ酸カリウムナトリウム薄膜を作成することが可能となる。

[0045] 図3は、試料番号3（不良品）および試料番号5（良品）のニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16のヒステリシス曲線が、強誘電体測定装置「プレシジョン・プレミールII」（商品名、ラディアン・テクノロジー社製）を用いて測定された結果を示す。図3における試料番号5によると、本発明は、ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜16の表面平滑性および絶縁性を改善して、優れた強誘電体特性を有する強誘電体薄膜素子や圧電体薄膜素子を実現できる。

[0046] なお、この発明は、前記実施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。

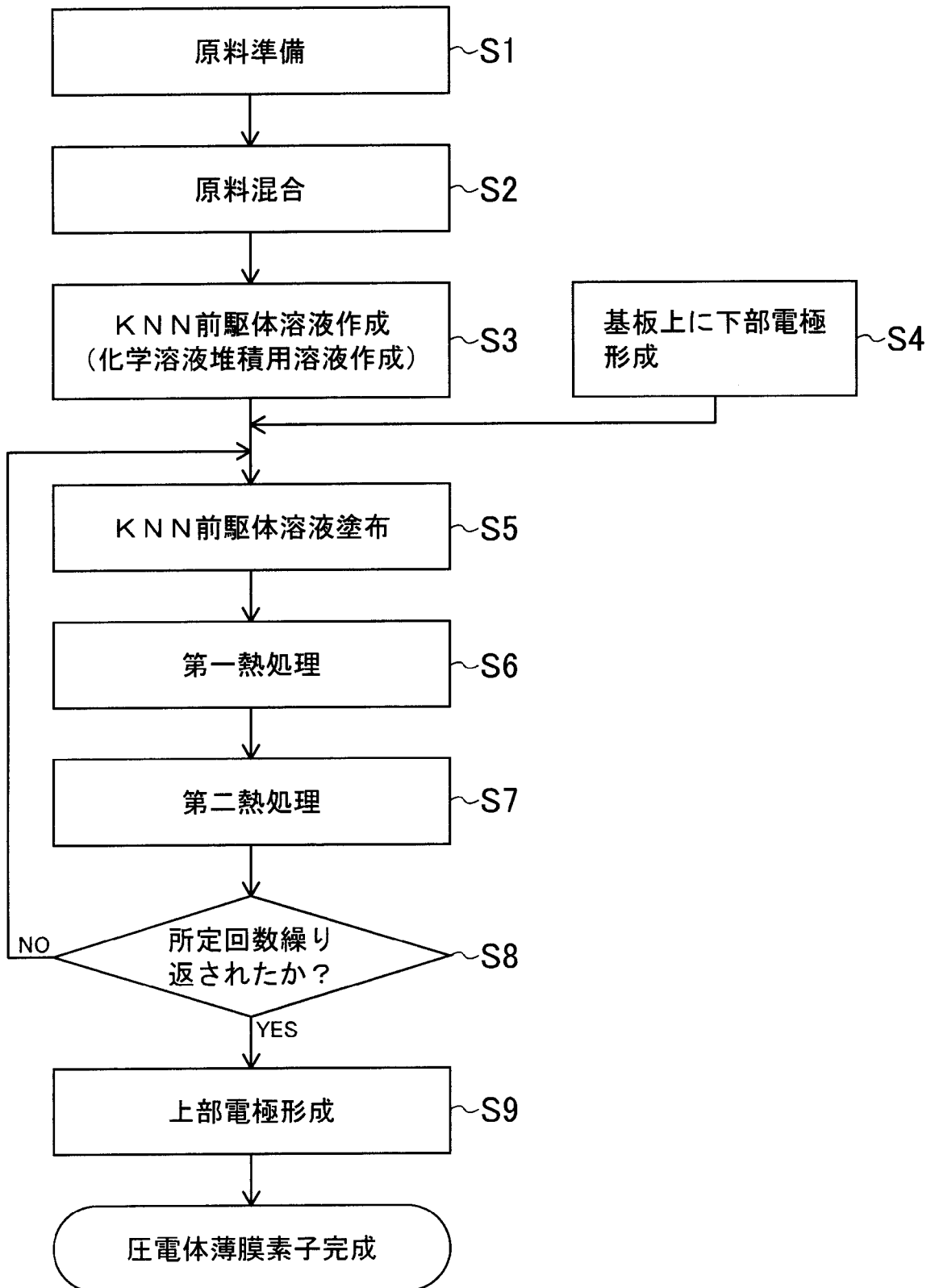
## 請求の範囲

[請求項1] 一般式  $(K, Na)NbO_3$  で表示されるニオブ酸カリウムナトリウムを主成分とする薄膜を、化学溶液堆積法を用いて形成する強誘電体薄膜の製造方法であって、

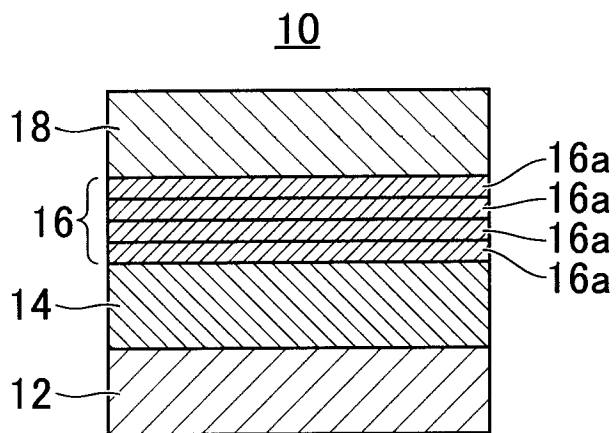
化学溶液堆積用溶液を基板上に塗布して第一熱処理および第二熱処理をしてニオブ酸カリウムナトリウム層を形成する工程を有し、前記工程を所定回数繰り返して前記ニオブ酸カリウムナトリウム層を積層して前記ニオブ酸カリウムナトリウム薄膜を形成し、前記工程1回で形成されるニオブ酸カリウムナトリウム層の厚みが100nm以下であり、かつ、前記第一熱処理の昇温速度が100℃/分以上であり、前記第二熱処理の昇温速度が15℃/分以下であること、を特徴とする、強誘電体薄膜の製造方法。

[請求項2] 一般式  $(K, Na)NbO_3$  で表示されるニオブ酸カリウムナトリウムを主成分とし、かつ、電界強度100kV/cmの電圧を印加した際のリーク電流が $2.5 \times 10^{-7} A/cm^2$ 以下である、強誘電体薄膜。

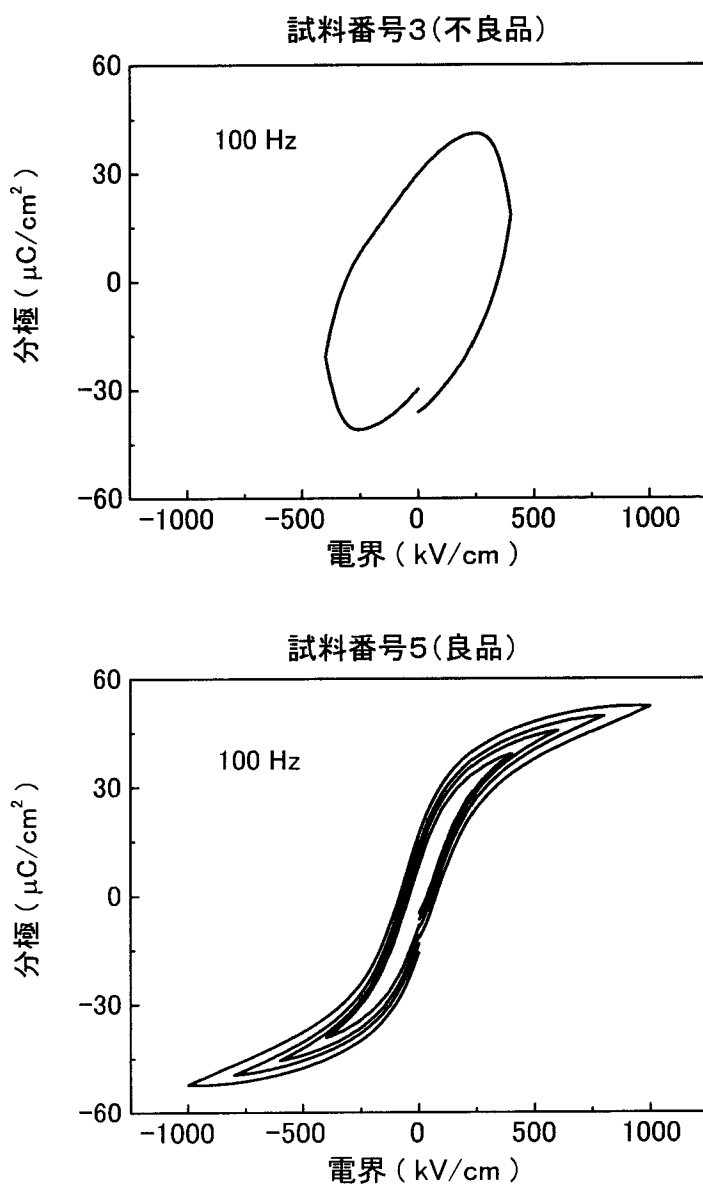
[図1]



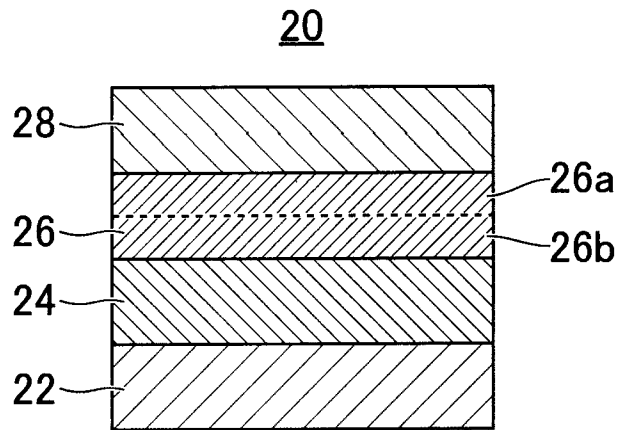
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059560

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

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.
X A	JP 2010-161330 A (Hitachi Cable, Ltd.), 22 July 2010 (22.07.2010), claims; paragraphs [0034] to [0048]; fig. 9 to 10 & US 2010/0141099 A1	2 1
X A	Yuji NOGUCHI, "Defect Control for Materials Design of K0.5Na0.5NbO3 Single Crystals", Journal of the Japan Society of Applied Electromagnetics and Mechanics, 10 December 2007 (10.12.2007), vol.15, no.4, pages 386 to 390	2 1

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 June, 2012 (21.06.12)Date of mailing of the international search report  
03 July, 2012 (03.07.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059560

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 2009-010367 A (Canon Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0044] to [0045], [0058] to [0072]; fig. 8 to 9 (Family: none)	1-2
A	JP 2007-314378 A (Seiko Epson Corp.), 06 December 2007 (06.12.2007), entire text; all drawings & US 2007/0271750 A1	1-2
A	WO 2006/035723 A1 (Nippon Glass Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), entire text; all drawings & US 2006/0066176 A1 & US 2006/0202170 A1 & US 2008/0095927 A1 & EP 1796183 A1 & EP 1857425 A1 & WO 2006/095716 A1 & CN 101137596 A	1-2
A	JP 2007-123683 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0016] to [0020] (Family: none)	1-2
P,X	JP 2011-109037 A (Hitachi Cable, Ltd.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims; paragraphs [0015], [0036] to [0038]; fig. 8 & US 2011/0121690 A1 & CN 102097582 A	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01L41/24(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, H01L41/18(2006.01)i, H01L41/187(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. H01L41/24, C04B35/00, H01L41/18, H01L41/187

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 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-161330 A (日立電線株式会社) 2010.07.22, 特許請求の範囲, 段落【0034】 - 【0048】, 第9-10 図 & US 2010/0141099 A1	2 1
X A	野口祐二, 欠陥制御によるK0.5N a 0.5N b O3 単結晶の材料設計, 日本AEM学会誌, 2007.12.10, Vol.15 No.4, page386-390	2 1
A	JP 2009-010367 A (キヤノン株式会社) 2009.11.05, 段落【0044】 - 【0045】, 【0058】 - 【0072】, 第8-9 図 (ファミリーなし)	1 - 2

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 21.06.2012 国際調査報告の発送日 03.07.2012

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 桑原 清 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	5 F	9375
---	---	-----	------

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 2007-314378 A (セイコーエプソン株式会社) 2007. 12. 06, 全文, 全図 & US 2007/0271750 A1	1 - 2
A	WO 2006/035723 A1 (日本硝子株式会社) 2006. 04. 06, 全文, 全図 & US 2006/0066176 A1 & US 2006/0202170 A1 & US 2008/0095927 A1 & EP 1796183 A1 & EP 1857425 A1 & WO 2006/095716 A1 & CN 101137596 A	1 - 2
A	JP 2007-123683 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007. 05. 17, 段落【0016】 - 【0020】 (ファミリーなし)	1 - 2
P X	JP 2011-109037 A (日立電線株式会社) 2011. 06. 02, 特許請求の範囲, 段落【0015】, 【0036】 - 【0038】, 第8図 & US 2011/0121690 A1 & CN 102097582 A	2