

(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
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/178196 A1

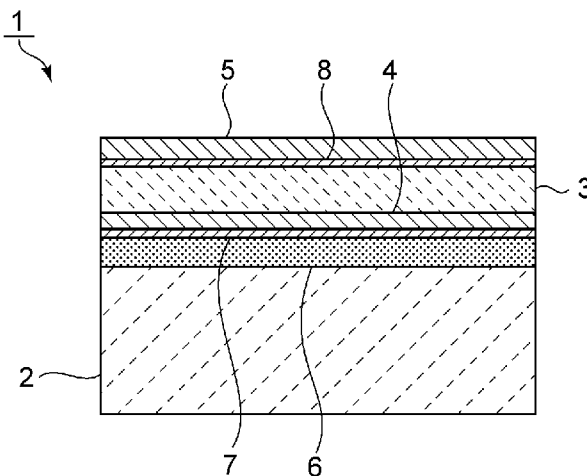
- (51) 国際特許分類:
H01L 41/187 (2006.01) C01G 23/00 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) C01G 33/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063119
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 1 日(01.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-103353 2014 年 5 月 19 日(19.05.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 池内 伸介(IKEUCHI, Shinsuke); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 米田 年麿(YONEDA, Toshimaro); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 松木 善隆(MATSUKI, Yoshitaka); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 遠藤 尚之(ENDO, Naoyuki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町 1 丁目 3 番 8 号 中央大通 F Nビル 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC THIN FILM, AND PIEZOELECTRIC THIN FILM ELEMENT

(54) 発明の名称: 圧電薄膜及び圧電薄膜素子

【図1】



(57) Abstract: Provided is a piezoelectric thin film having piezoelectric properties which do not readily deteriorate. The piezoelectric thin film (3) includes: a potassium sodium niobate represented by general formula (1), namely $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$; and $CaTiO_3$. In the X-ray diffraction profile of the piezoelectric thin film (3), the lattice plane spacing calculated from the diffraction peak of the (001) plane is not more than 3.975Å. Furthermore, in the X-ray diffraction profile of the piezoelectric thin film (3), the ratio (I_{101}/I_{001}) of the diffraction peak intensity (I_{101}) of the (101) plane to the diffraction peak intensity (I_{001}) of the (001) plane satisfies $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.10$.

(57) 要約: 圧電特性の劣化が生じ難い、圧電薄膜を提供する。一般式(1): $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ で表されるニオブ酸カリウムナトリウムと、 $CaTiO_3$ とを含む圧電薄膜3であって、前記圧電薄膜3のX線回折プロファイルにおける、(001)面の回折ピークから算出される格子面間隔が3.975Å以下であり、前記圧電薄膜3のX線回折プロファイルにおける、(101)面の回折ピーク強度 I_{101} の、(001)面の回折ピーク強度 I_{001} に対する比 I_{101}/I_{001} が、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.10$ を満たしている、圧電薄膜3。

下であり、前記圧電薄膜3のX線回折プロファイルにおける、(101)面の回折ピーク強度 I_{101} の、(001)面の回折ピーク強度 I_{001} に対する比 I_{101}/I_{001} が、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.10$ を満たしている、圧電薄膜3。

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：圧電薄膜及び圧電薄膜素子

技術分野

[0001] 本発明は、ニオブ酸カリウムナトリウム系の圧電薄膜及び該圧電薄膜を用いた圧電薄膜素子に関する。

背景技術

[0002] 従来、非鉛系の圧電磁気組成物として、ペロブスカイト結晶構造を有するニオブ酸カリウムナトリウムからなる圧電材料が注目されている。

[0003] 下記の特許文献１には、一般式： $(1-n)(K_{1-x-y}Na_xLi_y)_m(Nb_{1-z}Ta_z)O_{3-n}M_1M_2O_3$ で表される組成物を主成分とする圧電磁気組成物が開示されている。

[0004] 特許文献１では、上記 m 、 n 、 x 、 y 及び z がそれぞれ $0.98 \leq m \leq 1.0$ 、 $0 < n < 0.1$ 、 $0.1 \leq x, y \leq 0.3$ 、 $x+y < 0.75$ 及び $0 \leq z \leq 0.3$ の範囲にあるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開平１１－２２８２２７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１に記載の圧電磁気組成物を用いれば、圧電特性が良好な圧電素子を得ることができる。しかしながら、特許文献１のような圧電磁気組成物を薄膜化すると、特に低電界駆動時において、圧電特性が劣化することがあった。

[0007] 本発明の目的は、圧電特性の劣化が生じ難い、圧電薄膜及び圧電薄膜素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本願発明者らは、鋭意検討した結果、一般式（１）： $(K_{1-x}Na_x)Nb$

O_3 で表されるニオブ酸カリウムナトリウムと、 CaTiO_3 とを含む圧電薄膜のX線回折プロファイルにおける、格子面間隔及び回折ピーク強度比を特定の範囲に限定することで、上記課題を達成できることを見出し、本発明を成すに至った。

[0009] すなわち、本発明に係る圧電薄膜は、一般式(1)： $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ で表されるニオブ酸カリウムナトリウムと、 CaTiO_3 とを含む圧電薄膜であって、上記圧電薄膜のX線回折プロファイルにおける、(001)面の回折ピークから算出される格子面間隔が $3.975\text{ \AA}$ 以下であり、上記圧電薄膜のX線回折プロファイルにおける、(101)面の回折ピーク強度 I_{101} の、(001)面の回折ピーク強度 I_{001} に対する比 I_{101}/I_{001} が、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.10$ を満たしている。

[0010] 本発明に係る圧電薄膜では、好ましくは、上記圧電薄膜のX線回折プロファイルにおける、(101)面の回折ピーク強度 I_{101} の、(001)面の回折ピーク強度 I_{001} に対する比 I_{101}/I_{001} が、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.95$ を満たしている。

[0011] 本発明に係る圧電薄膜では、好ましくは、上記一般式(1)： $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ で表されるニオブ酸カリウムナトリウムと、 CaTiO_3 とを含む圧電薄膜が、一般式(2)： $(1-n)(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3 - n\text{CaTiO}_3$ で表される組成物を含む圧電薄膜であって、上記一般式(2)における x 及び n が、 $0.56 \leq x \leq 0.73$ 及び $0.02 \leq n \leq 0.073$ の範囲にある。

[0012] 本発明に係る圧電薄膜素子は、基板と、上記基板上に設けられた上記本発明に係る圧電薄膜と、上記圧電薄膜を挟むように設けられた第1、第2の電極とを備える。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、圧電特性の劣化が生じ難い、圧電薄膜及び圧電薄膜素子を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る圧電薄膜素子の模式的正面断面図である。

[図2]図2は、従来のKNN-CTを含む圧電薄膜の、P-Eヒステリシス曲線を示す図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態に係る圧電薄膜のP-Eヒステリシス曲線である。

[図4]図4は、実験例において作製した圧電薄膜のX線回折プロファイルを示す図である。

[図5]図5は、図4のX線回折プロファイルにおける(001)面の格子面間隔と、異相のピーク強度との関係を示す図である。

[図6]図6は、図4のX線回折プロファイルにおける(101)面の回折ピーク強度 I_{101} の、(001)面の回折ピーク強度 I_{001} に対する比 I_{101}/I_{001} と、抗電界との関係を示す図である。

[図7]図7は、抗電界に偏りがない圧電薄膜における圧電定数 $|d_{31}|$ の印加電界依存性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な実施形態を説明することにより、本発明を明らかにする。

[0016] (圧電薄膜素子)

図1は、本発明の一実施形態に係る圧電薄膜素子の模式的正面断面図である。圧電薄膜素子1は、基板2を備える。基板2はSiにより形成されている。もっとも、基板2は、ガラスやSOI、その他の半導体材料や単結晶材料、ステンレスやチタンなどの金属材料により形成されていてもよい。

[0017] 基板2上には、 SiO_2 膜6が形成されている。 SiO_2 膜6を設けた場合、後述する第1の電極4と基板2を形成する材料とを電氣的に絶縁することができる。もっとも、本発明において、 SiO_2 膜6は、設けなくともよい。

[0018] SiO_2 膜6上には、第1の電極4が設けられている。より詳細には、第1の電極4は、 SiO_2 膜6上に第1の密着層7を介して積層されている。第1

の電極 4 は、高温酸素雰囲気下でも安定な材料で形成されることが望ましい。このような材料としては、例えば、Pt、Au又はIrなどの貴金属材料や導電性酸化物材料が用いられる。本実施形態において、第 1 の電極 4 は、Ptにより形成されている。第 1 の密着層 7 は、Tiにより形成されている。第 1 の密着層 7 は、密着層としての機能を持つTiO_xなどの材料により形成されていてもよい。

[0019] 第 1 の電極 4 上には、圧電薄膜 3 が積層されている。圧電薄膜 3 は、一般式 (1) : $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ で表されるニオブ酸カリウムナトリウムと、CaTiO₃とを含む。

[0020] 圧電薄膜 3 上には、第 2 の電極 5 が形成されている。より詳細には、第 2 の電極 5 は、圧電薄膜 3 上に第 2 の密着層 8 を介して積層されている。第 2 の電極 5 は、Ptにより構成されている。もっとも、第 2 の電極 5 は、他の適宜の導電性材料により構成されていてもよい。第 2 の密着層 8 は、Tiにより形成されている。第 2 の密着層 8 は、密着層としての機能を持つTiO_xなどの材料により形成されていてもよい。

[0021] なお、本発明においては、第 1、第 2 の密着層 7、8 は設けられていなくともよい。すなわち、圧電薄膜 3 は、第 1、第 2 の電極 4、5 に直接挟まれるように形成されていてもよい。

[0022] (圧電薄膜)

上述したように、本発明に係る圧電薄膜は、一般式 (1) : $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ で表されるニオブ酸カリウムナトリウム (KNN) と、CaTiO₃とを含んでいる。KNNと、CaTiO₃とを含む圧電薄膜としては、一般式 (2) : $(1-n)(K_{1-x}Na_x)NbO_3-nCaTiO_3$ で表される組成物 (KNN-CT) を含む圧電薄膜が、好適に用いられる。

[0023] 本発明においては、上記圧電薄膜の X 線回折プロファイルにおける、(001) 面の回折ピークから算出される格子面間隔が、3.975 Å 以下である。そのため、ペロブスカイト相以外の異相の発生が抑制される。なお、上記 X 線回折プロファイルは、圧電薄膜に対して、out-of-plane

における $2\theta/\omega$ スキャンをすることにより測定される。

[0024] また、本発明においては、圧電薄膜の X 線回折プロファイルにおける、 (101) 面の回折ピーク強度 I_{101} の、 (001) 面の回折ピーク強度 I_{001} に対する比 I_{101}/I_{001} が、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.10$ を満たしている。従って、本発明に係る圧電薄膜は、低電界駆動時においても、圧電特性の劣化が生じ難い。これを、図 2 及び図 3 を参照して具体的に説明する。

[0025] 従来、基板上に第 1 の電極、KNN-CT を含む圧電薄膜及び第 2 の電極がこの順に積層されている圧電薄膜素子において、圧電薄膜の強誘電性を確認すると、図 2 に示すような P-E ヒステリシス曲線を描くことが知られている。上記 P-E ヒステリシスについては、以下のメカニズムによって説明することができる。

[0026] まず、第 2 の電極から第 1 の電極の方向、すなわち正方向に電界を印加し、その強度を強めていくと、圧電薄膜に存在する複数のドメインのうち、正方向に分極しやすいドメインから順に分極していく。印加電界の強度をさらに強めていくと、正方向に分極状態が飽和する。

[0027] 次に、飽和状態から印加電界を弱めていくと、分極反転しにくいドメインから順に分極状態が解除されていく。さらに負方向へ印加する電界を強めていくと、圧電薄膜全体で分極が 0 になる。このように、圧電薄膜全体で分極が 0 になる際の電界を抗電界といい、通常、正方向に分極した場合の抗電界は負の値をとり、負方向に分極した場合の抗電界は正の値をとる。

[0028] この抗電界を越えてさらに負の電界を強めると、負方向へと分極状態が飽和する。なお、負方向への電界を弱めて正方向への電界を強めていく場合については、正方向への電界を弱めて負方向への電界を強めていく場合と同様に説明される。

[0029] 図 2 に示すように、従来の KNN-CT を含む圧電薄膜の P-E ヒステリシス曲線においては、正負ほぼ対称に 2 つの抗電界が存在しており、また、圧電薄膜の残留分極は、飽和した分極値よりも極端に低い値を示す。すなわ

ち、一旦ある方向に分極を揃えたとしても、低電界又は無電界印加領域に戻ってきた際に、分極値が低くなる。そのため、従来の KNN-CT を含む圧電薄膜においては、低電界又は無電界印加領域において、圧電特性が劣化しやすかった。

[0030] これに対して、本発明においては、上述したようにX線回折プロファイルのピーク強度比 I_{101}/I_{001} が、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.10$ を満たしているため、図3に示すように、通常正負対称に存在する抗電界が正方向に偏ったP-Eヒステリシス曲線を有している。すなわち、本発明に係る圧電薄膜においては、負の残留分極値が大きくなっている。従って、本発明に係る圧電薄膜は、低電界及び無電界印加領域においても、圧電特性が劣化し難い。

[0031] 後述の実験例で示されるように、本発明においては、さらに正方向への偏りを大きくすることで、すなわち上記X線回折プロファイルのピーク強度比 I_{101}/I_{001} を $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.95$ とすることで、通常、正負対称に存在する抗電界を、いずれも正の値とすることができる。すなわち、さらに正方向への偏りを大きくすることで、負の方向へ自発的に分極させることができる。

[0032] この場合、圧電薄膜は、成膜された時点で、抗電界が偏っている方向とは逆の方向に分極される。従って、従来必要であった成膜時における分極工程を省略することもできる。

[0033] また、通常、圧電薄膜を用いたデバイスは、圧電磁気組成物の分極が消失する温度、すなわち約 300°C でリフローにより実装されるが、上記のように負の方向へ自発的に分極されている場合には、リフロー後に圧電特性が劣化し難い。

[0034] 本発明において、上記一般式(2)： $(1-n)(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3-n\text{CaTiO}_3$ における x 及び n は、 $0.56 \leq x \leq 0.73$ 及び $0.02 \leq n \leq 0.073$ の範囲にあることが好ましい。

[0035] x 及び n の値が上記範囲内にある場合、より一層異相を少なくすることが

でき、より一層効果的に圧電特性を高めることができる。

[0036] 以下、具体的な実験例を用いて、本発明に係る圧電薄膜についてより詳細に説明する。

[0037] まず、 SiO_2 膜が形成された Si 基板上に、 Ti からなる第1の密着層及び Pt からなる第1の電極をこの順に成膜した。

[0038] しかる後、第1の電極上に、 KNN-CT を含む圧電薄膜を成膜した。なお、第1の電極と圧電薄膜との間には、配向や応力を制御するためのバッファ層を設けてもよい。バッファ層を形成するための材料としては、 LaNiO_3 や SrRuO_3 などのペロブスカイト酸化物材料や、低温で成膜されたニオブ酸カリウムナトリウム(KNN)系薄膜などが挙げられる。

[0039] 圧電薄膜の成膜は、 RF マグネトロンスパッタリングにより行った。ターゲットとしては、 KNN-CT を含むターゲットであって、 x 、 m 及び n がそれぞれ、 $0.47 \leq x \leq 0.65$ 、 $m=1$ 及び $0.02 \leq n \leq 0.043$ のものを用いた。

[0040] このように圧電薄膜の成膜に際しては、単一のターゲットを用いてもよいし、複数のターゲットを用いて目的とする組成となるように同時にスパッタリングしてもよい。

[0041] また、スパッタリングに際しての基板加熱温度は、装置設定温度で $500^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ とし、 Ar と O_2 との混合ガス雰囲気下で行なった。混合ガス中の、 Ar と O_2 との比率 $\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2)$ は、おおよそ $1 \sim 10\%$ となるように調整した。スパッタリングの圧力は、 0.3 Pa とした。また、単位面積当たりのカソード電力は 2.5 W/cm^2 とし、成膜された圧電薄膜の膜厚が、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ となるように成膜時間を調整した。

[0042] なお、スパッタリングにより製造すると、圧電薄膜の成膜時に K を最大で3割損失することが知られている。その場合、 K を損失した分だけ、得られる圧電薄膜の組成がターゲット組成からずれることとなる。

[0043] 具体的に、 $(\text{K} + \text{Na}) / \text{Nb}$ 、すなわち m の値が1であるターゲットを用いた場合、成膜された圧電薄膜の m の値は、 $0.85 \leq m \leq 0.90$ であ

った。また、成膜された圧電薄膜の x 及び n の値は、それぞれ $0.56 \leq x \leq 0.73$ 及び $0.02 \leq n \leq 0.043$ であった。

[0044] 次に、圧電薄膜上にTiからなる第2の密着層及びPtからなる第2の電極をこの順に形成することにより、圧電薄膜素子を得た。なお、第2の電極を形成する前あるいは第2の電極を形成した後には、圧電薄膜に所定の温度で加熱するポストアニール工程、すなわち追加の熱工程を行ってもよい。

[0045] このようにして作製した圧電薄膜素子を構成する圧電薄膜について、その結晶状態及び強誘電特性を測定した。

[0046] 図4は、作製した圧電薄膜のX線回折プロファイルを示す図である。なお、X線回折プロファイルは、X線回折装置（リガク社製、品番「ATX-E」）によって、CuK α 線（ $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ）を用い、out-of-planeにおける $2\theta/\omega$ スキャンにより測定した。また、図4において、ミラー指数は、圧電薄膜に含まれるKNN-CTの結晶構造を擬立方晶と仮定して表記した。

[0047] 図4より、 $2\theta/\omega = 22^\circ \sim 23^\circ$ において、KNN-CTの擬立方晶の（001）面の回折ピークが存在していることがわかる。また、 $2\theta/\omega = 31.5^\circ \sim 32.5^\circ$ において、KNN-CTの擬立方晶の（101）面の回折ピークが存在していることがわかる。

[0048] （001）面の回折ピークの回折角から、格子面間隔を算出したところ、（001）面の格子面間隔は、 $3.952 \text{ \AA} \sim 3.994 \text{ \AA}$ であった。

[0049] また、図4の $2\theta/\omega = 29^\circ \sim 30^\circ$ においては、KNN-CTのペロブスカイト相以外の異相に起因するピークが存在していることがわかる。

[0050] 図5は、図4のX線回折プロファイルにおける（001）面の格子面間隔と、異相のピーク強度との関係を示す図である。なお、異相のピーク強度が弱すぎてピークが観察できない場合、すなわち異相の少ない良質な圧電薄膜である場合においては、バックグラウンドの強度を異相のピーク強度として測定した。

[0051] 図5より、（001）面の格子面間隔が、 $3.975 \text{ \AA}$ 以下の場合、異相

のピーク強度が低められていることがわかる。すなわち、ペロブスカイト相以外の異相の発生が抑制されていることがわかる。

[0052] 次に、図5における(001)面の格子面間隔が、 $3.975\text{ \AA}$ 以下、すなわち異相が少ないサンプルについて、強誘電特性を測定した。具体的には、第1の電極に対して、第2の電極から電界を印加した際の分極値の変動を測定するP-Eヒステリシス測定を行った。この際、電界は、最大 106 kV/cm の電界を 100 Hz の三角波として正負両方向に順に印加した。なお、上記三角波を掃引する前に、 106 kV/cm の分極用パルス電界を印加した。

[0053] このようにして得られたP-Eヒステリシスにおいて、上述した分極値が0となる2つの抗電界のうち、負電界側に存在する抗電界 E_{c-} の値は、 $-17.2\sim -3.7\text{ kV/cm}$ であった。他方正電極側に存在する抗電界 E_{c+} の値は、 $12.5\sim 38.4\text{ kV/cm}$ であった。また、得られた E_{c-} 及び E_{c+} から、偏り量、すなわち $(E_{c+} + E_{c-})/2$ を算出し、図4のX線回折プロファイルにおける(101)面の回折ピーク強度 I_{101} の、(001)面の回折ピーク強度 I_{001} に対する比 I_{101}/I_{001} との関係を求めた。

[0054] 図6は、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001})$ と、得られた抗電界との関係を示す図である。

[0055] 図6より、 I_{101}/I_{001} が小さいほど、すなわち(101)面の配向度が小さく(001)面の配向度が大きいほど、 E_{c-} 及び E_{c+} が正方向にシフトしていることがわかる。

[0056] また、偏り量、すなわち $(E_{c+} + E_{c-})/2$ と、 I_{101}/I_{001} との間に線形相関が存在しており、 I_{101}/I_{001} が小さいほど、偏り量が高められていることがわかる。

[0057] 図7は、抗電界に偏りが無い圧電薄膜における圧電定数 $|d_{31}|$ の印加電界依存性を示す図である。なお、圧電定数 $|d_{31}|$ は、圧電薄膜とSi基板とで構成される片持ちのユニモルフカンチレバーを作製し、上記圧電薄膜の厚み方向に電界を印加した際のユニモルフカンチレバーの先端変位より求め

た。

[0058] なお、本実験例における圧電定数 $|d_{31}|$ の測定方法は、特開 2012-019050 号公報と同じ方法である。また、圧電定数 $|d_{31}|$ を算出するにあたって、圧電薄膜のヤング率は、バルクの KNN の値と同じ値を使用した。

[0059] 図 7 より、印加電界の絶対値が 30 kV/cm 以上の範囲においては、十分に高い圧電定数 $|d_{31}|$ が得られていることがわかる。他方、印加電界の絶対値が 10 kV/cm 程度の低電界駆動時においては、圧電定数 $|d_{31}|$ が極めて低くなっていることがわかる。

[0060] 圧電薄膜を利用した圧電薄膜デバイスにおいては、低電界で圧電薄膜を駆動させることが多い。少なくとも、一般的な回路から得られる駆動電圧は 5 V 程度が上限であり、その際の圧電薄膜の膜厚を $3 \mu\text{m}$ とすれば、印加できる電界は 17 kV/cm 程度となる。

[0061] そこで、圧電薄膜の抗電界を 13 kV/cm 以上偏らせることができれば、すなわち圧電薄膜の偏り量を 13 kV/cm 以上とすることができれば、回路から印加できる電界が 17 kV/cm であっても、あたかも 30 kV/cm の電界を印加しているかのように、圧電薄膜を駆動させることができる。

[0062] 図 6 より、圧電薄膜の偏り量、すなわち $(E_{c+} + E_{c-})/2$ を 13 kV/cm 以上とするためには、 I_{101}/I_{001} が、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.10$ の範囲にあればよいことがわかる。

[0063] 従って、本発明においては、圧電薄膜の X 線回折プロファイルにおける、回折ピーク強度 I_{101} の、 (001) 面の回折ピーク強度 I_{001} に対する比を $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.10$ の範囲とすることで、低電圧駆動時における圧電特性の劣化を抑制することができる。

[0064] また、図 6 において、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001})$ をさらに小さくすると、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.95$ の範囲で、 $E_{c-} > 0$ となっていることがわかる。この場合、圧電薄膜は、負方向へ自発的に分極し易くなる。

[0065] 従って、X線回折プロファイルのピーク強度比 I_{101}/I_{001} が $\log_{10} (I_{101}/I_{001}) \leq -2.95$ の範囲にある場合、分極処理工程を省略することができる。また、この場合、高温でのリフロー工程においても分極が消失し難いことから、リフロー後における圧電特性の劣化をより一層抑制することができる。

符号の説明

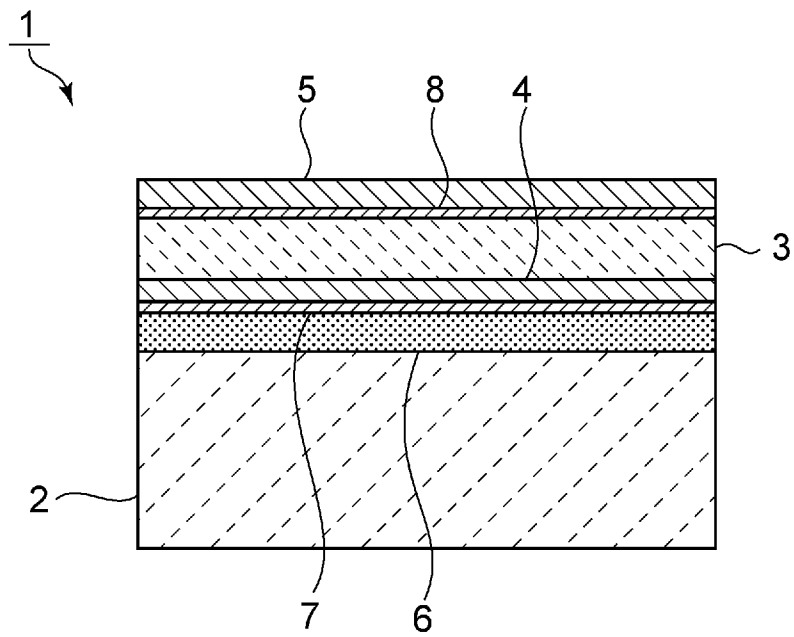
- [0066] 1…圧電薄膜素子
2…基板
3…圧電薄膜
4, 5…第1, 第2の電極
6… SiO_2 膜
7, 8…第1, 第2の密着層

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 (1) : $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ で表されるニオブ酸カリウムナトリウムと、 $CaTiO_3$ とを含む圧電薄膜であって、
前記圧電薄膜のX線回折プロファイルにおける、(001)面の回折ピークから算出される格子面間隔が $3.975\text{ \AA}$ 以下であり、
前記圧電薄膜のX線回折プロファイルにおける、(101)面の回折ピーク強度 I_{101} の、(001)面の回折ピーク強度 I_{001} に対する比 I_{101}/I_{001} が、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.10$ を満たしている、圧電薄膜。
- [請求項2] 前記圧電薄膜のX線回折プロファイルにおける、(101)面の回折ピーク強度 I_{101} の、(001)面の回折ピーク強度 I_{001} に対する比 I_{101}/I_{001} が、 $\log_{10}(I_{101}/I_{001}) \leq -2.95$ を満たしている、請求項1に記載の圧電薄膜。
- [請求項3] 前記一般式 (1) : $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ で表されるニオブ酸カリウムナトリウムと、 $CaTiO_3$ とを含む圧電薄膜が、一般式 (2) : $(1-n)(K_{1-x}Na_x)NbO_3 - nCaTiO_3$ で表される組成物を含む圧電薄膜であって、
前記一般式 (2) における x 及び n が、 $0.56 \leq x \leq 0.73$ 及び $0.02 \leq n \leq 0.073$ の範囲にある、請求項1又は2に記載の圧電薄膜。
- [請求項4] 基板と、
前記基板上に設けられた、請求項1～3のいずれか1項に記載の圧電薄膜と、
前記圧電薄膜を挟むように設けられた第1、第2の電極とを備える、圧電薄膜素子。

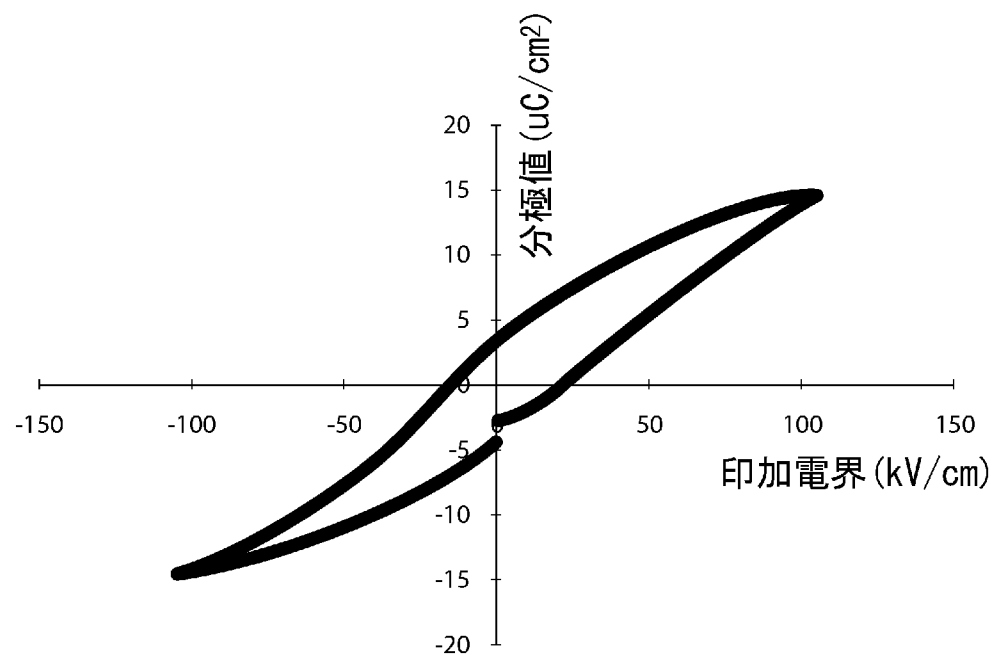
[図1]

図1



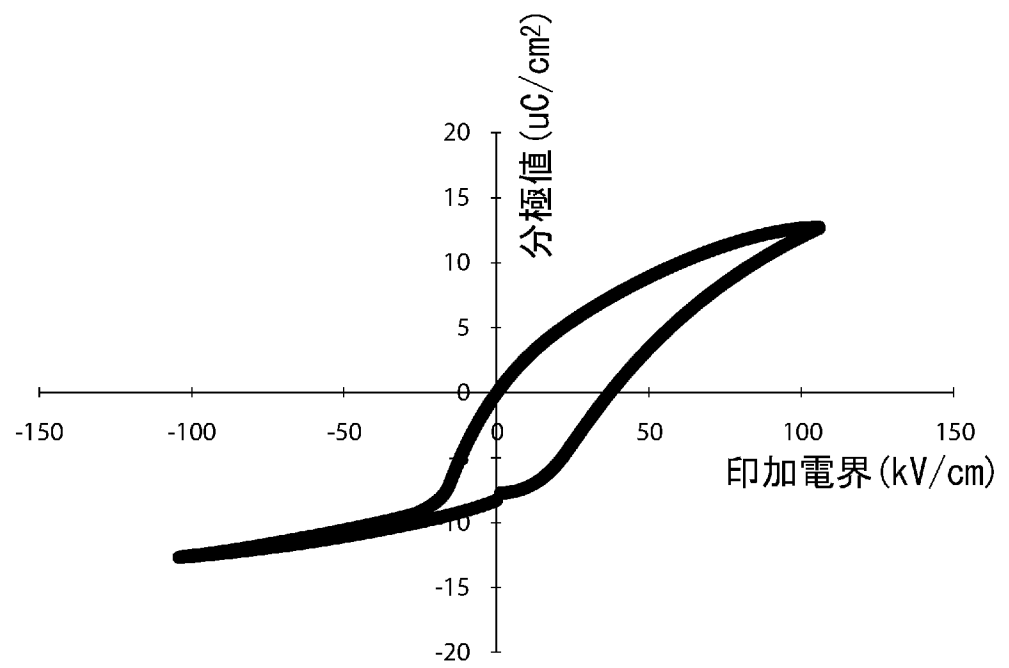
[図2]

図2



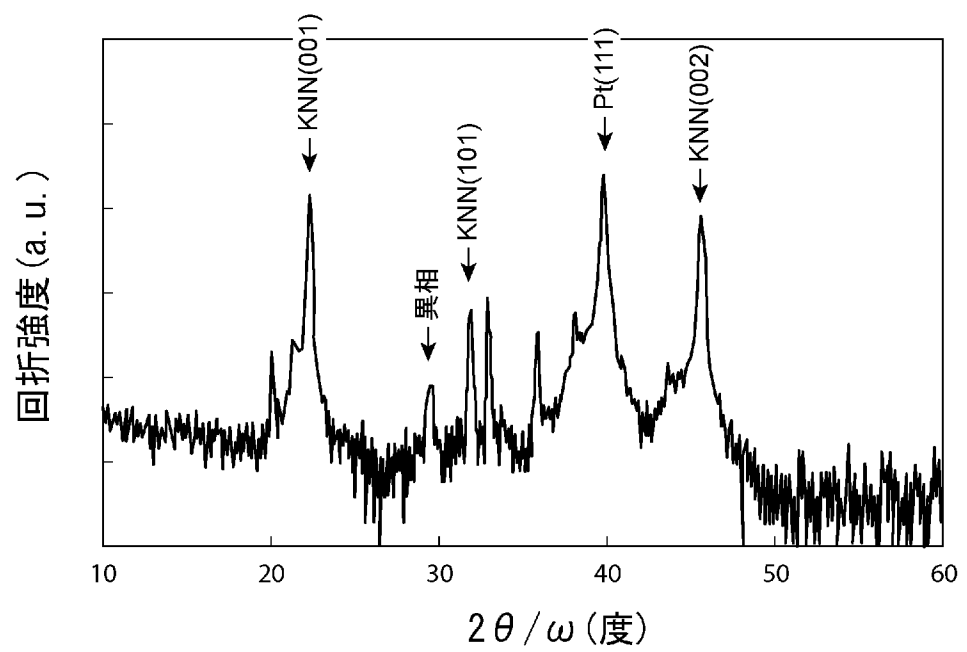
[図3]

図3



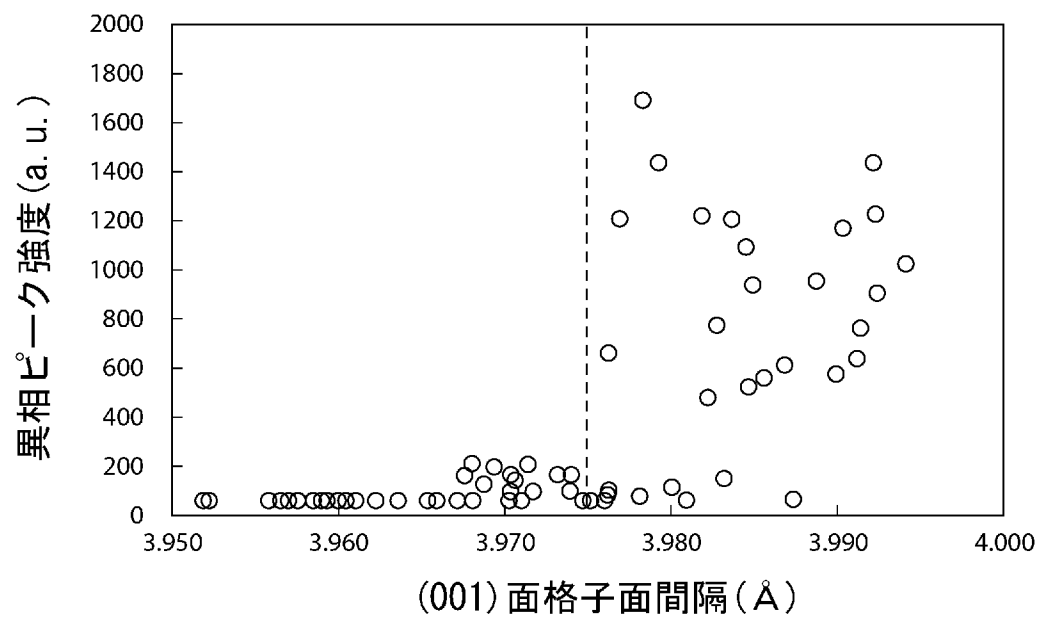
[図4]

図4



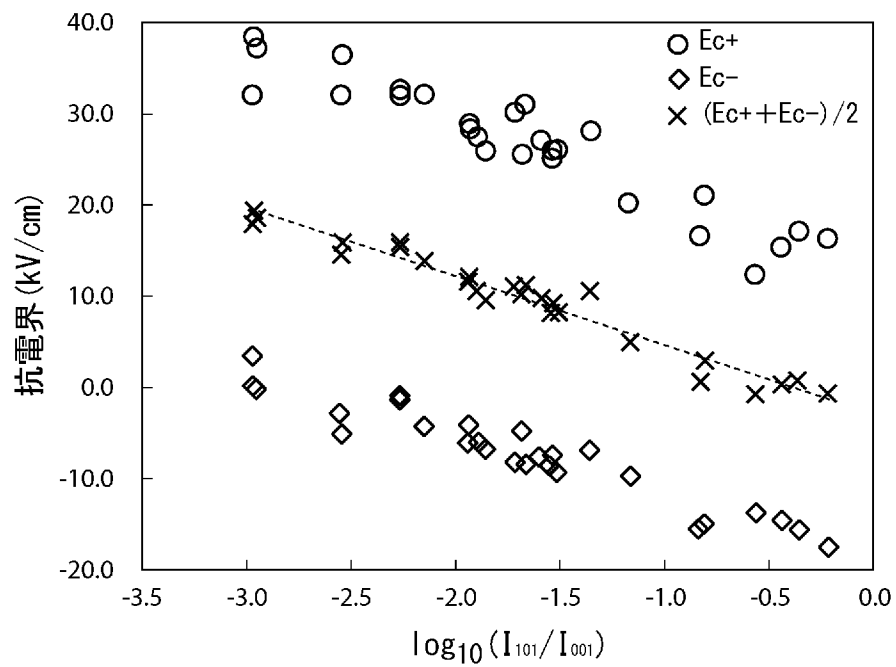
[図5]

図5



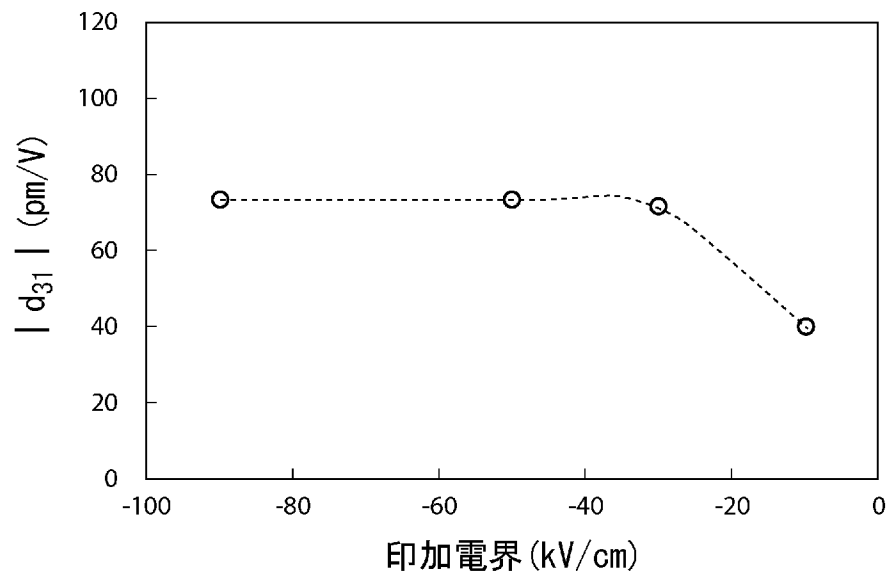
[図6]

図6



[図7]

図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L41/187(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)n, C01G33/00(2006.01)n

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, C23C14/08, C01G23/00, C01G33/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2011-109037 A (Hitachi Cable, Ltd.), 02 June 2011 (02.06.2011), entire text; all drawings & US 2011/0121690 A1 & CN 102097582 A	1-4
A	WO 2012/020638 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), entire text; all drawings & JP 2014-42047 A & US 2013/0127293 A1 & CN 102959752 A	1-4
P, A	S.IKEUCHI (et al.), Preparation of (K, Na)NbO ₃ - CaTiO ₃ film by RF magnetron sputtering, 2014 IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings, 2014.09.06, 1578-1581	1-4

☒ 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
27 July 2015 (27.07.15)

Date of mailing of the international search report
04 August 2015 (04.08.15)

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

International application No.

PCT/JP2015/063119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	Y.LEE (et al.), Electrical Properties of a 0.95(Na0.5K0.5)NbO3-0.05CaTiO3 Thin Film Grown on a Pt/Ti/SiO2/Si Substrate, Journal of the American Ceramic Society, 2014.06.28, Volume 97, Issue 9, 2892-2896	1-4

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, C23C14/08(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)n, C01G33/00(2006.01)n

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, C23C14/08, C01G23/00, C01G33/00

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2011-109037 A (日立電線株式会社) 2011.06.02, 全文及び全図面 & US 2011/0121690 A1 & CN 102097582 A	1-4
A	WO 2012/020638 A1 (株式会社村田製作所) 2012.02.16, 全文及び全図面 & JP 2014-42047 A & US 2013/0127293 A1 & CN 102959752 A	1-4
P, A	S. IKEUCHI (他 8 名), Preparation of (K, Na)NbO ₃ -CaTiO ₃ film by RF magnetron sputtering, 2014 IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings, 2014.09.06, 1578-1581	1-4

☒ 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 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 8 . 2 0 1 5

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)

5 O

3 6 5 4

境 周一

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
P, A	Y. LEE (他 6 名) , Electrical Properties of a 0.95(Na0.5K0.5)NbO3-0.05CaTiO3 Thin Film Grown on a Pt/Ti/SiO2/Si Substrate, Journal of the American Ceramic Society, 2014.06.28, Volume 97, Issue 9, 2892-2896	1-4