

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-76730

(P2017-76730A)

(43) 公開日 平成29年4月20日(2017.4.20)

| (51) Int.Cl.            | F I           | テーマコード (参考) |
|-------------------------|---------------|-------------|
| HO 1 L 41/187 (2006.01) | HO 1 L 41/187 | 4 G O 4 8   |
| HO 1 L 41/332 (2013.01) | HO 1 L 41/332 | 4 K O 2 9   |
| HO 1 L 41/113 (2006.01) | HO 1 L 41/113 |             |
| HO 1 L 41/09 (2006.01)  | HO 1 L 41/09  |             |
| HO 1 L 41/316 (2013.01) | HO 1 L 41/316 |             |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

|           |                              |          |   |
|-----------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2015-204179 (P2015-204179) | (71) 出願人 | 515131378<br>株式会社サイオクス<br>茨城県日立市砂沢町880番地  |
| (22) 出願日  | 平成27年10月16日(2015.10.16)      | (71) 出願人 | 000002093<br>住友化学株式会社<br>東京都中央区新川二丁目27番1号 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100145872<br>弁理士 福岡 昌浩                    |
|           |                              | (74) 代理人 | 100174540<br>弁理士 阿部 廣美                    |
|           |                              | (74) 代理人 | 100187632<br>弁理士 橘高 英郎                    |
|           |                              | (74) 代理人 | 100187643<br>弁理士 白鳥 昌宏                    |

最終頁に続く

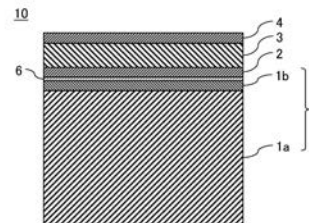
(54) 【発明の名称】 圧電薄膜付き積層基板、圧電薄膜素子およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 膜特性を向上させるアルカリニオブ酸化物を用いて製膜された圧電薄膜を提供する。

【解決手段】 基板 1 と、基板上に製膜された電極膜 2 と、電極膜上に製膜された圧電薄膜 3 と、を備え、圧電薄膜 3 は、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 (001) 面方位に優先配向してなり、Mn および Cu からなる群より選択される金属元素を、0.2 at% 以上 0.6 at% 以下の濃度で含む。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板と、前記基板上に製膜された電極膜と、前記電極膜上に製膜された圧電薄膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、

Mn および Cu からなる群より選択される金属元素を、0.2 at% 以上 0.6 at% 以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板。

## 【請求項 2】

前記圧電薄膜中における前記金属元素の濃度が 0.2 at% 以上 0.25% 以下である請求項 1 に記載の圧電薄膜付き積層基板。

## 【請求項 3】

前記圧電薄膜中における前記金属元素の濃度が 0.5 at% 以上 0.6 at% 以下である請求項 1 に記載の圧電薄膜付き積層基板。

## 【請求項 4】

前記圧電薄膜中における前記金属元素の濃度が 0.4 at% 以上 0.6 at% 以下である請求項 1 に記載の圧電薄膜付き積層基板。

## 【請求項 5】

基板と、前記基板上に製膜された電極膜と、前記電極膜上に製膜された圧電薄膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、

フッ化水素を 4.32 mol/L、フッ化アンモニウムを 10.67 mol/L の濃度でそれぞれ含むフッ素系エッチング液を用いてエッチングした際のエッチングレートが 0.005  $\mu\text{m}/\text{hr}$  以下であり、

厚さ方向に  $25 \times 10^6 \text{ V}/\text{m}$  の電界を印加した際のリーク電流密度が  $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下であり、

周波数 1 kHz の条件下で測定した際の比誘電率が 300 以上 1000 以下である圧電薄膜付き積層基板。

## 【請求項 6】

下部電極膜と、前記下部電極膜上に製膜された圧電薄膜と、前記圧電薄膜上に製膜された上部電極膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、

Mn および Cu からなる群より選択される金属元素を、0.2 at% 以上 0.6 at% 以下の濃度で含む圧電薄膜素子。

## 【請求項 7】

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 (001) 面方位に優先配向してなり、Mn および Cu からなる群より選択される金属元素を 0.2 at% 以上 0.6 at% 以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板を用意する工程と、

前記圧電薄膜の少なくとも一部を露出させた状態で、前記積層基板に対してフッ素系エッチング液を供給し、前記積層基板のうち前記圧電薄膜を除く部位の少なくとも一部をエッチングする工程と、

を有する圧電薄膜素子の製造方法。

## 【請求項 8】

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

10

20

30

40

50

ルカリニオブ酸化物が(001)面方位に優先配向してなり、MnおよびCuからなる群より選択される金属元素を0.2at%以上0.6at%以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板を用意する工程と、

前記圧電薄膜上に形成された絶縁膜に対してフッ素系エッチング液を供給し、前記絶縁膜の一部をエッチングして前記圧電薄膜の表面を露出させる際に、前記圧電薄膜をエッチングストップとして作用させることで前記絶縁膜のエッチングの終点を制御する工程と、を有する圧電薄膜素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧電薄膜付き積層基板、圧電薄膜素子およびそ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、鉛系材料、特に、組成式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ で表されるPZT系の強誘電体が広く用いられている。PZT系の圧電体は、複数種の酸化物を焼結する焼結法により作製することが可能である。

【0003】

近年、圧電体の薄膜化、高性能化が強く求められるようになってきている。しかしながら、焼結法により作製した圧電体は、薄膜化によってその厚みが圧電体を構成する結晶粒の大きさ、例えば $10\mu m$ に近づくと、特性の劣化が顕著となる。そこで、焼結法に変わる手法として、スパッタリング法等の薄膜技術を応用した新たな手法が研究されている。

【0004】

また、PZT系の圧電体は、鉛を60~70wt%程度含有しており、公害防止の面等から好ましくない。現在、様々な鉛フリー圧電材料が研究されているが、その中に、組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 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(ニオブ酸カリウムナトリウム、以下、KNNともいう)がある(例えば、特許文献1, 2参照)。KNNは、比較的良好な圧電特性を示し、鉛フリー圧電材料の有力候補として期待されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【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】

【0006】

本発明の目的は、アルカリニオブ酸化物を用いて製膜された圧電薄膜の膜特性を向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様によれば、

基板と、前記基板上に製膜された電極膜と、前記電極膜上に製膜された圧電薄膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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(001)面方位に優先配向してなり、

MnおよびCuからなる群より選択される金属元素を、0.2at%以上0.6at%以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板が提供される。

【0008】

10

20

30

40

50

本発明の他の態様によれば、

基板と、前記基板上に製膜された電極膜と、前記電極膜上に製膜された圧電薄膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、

フッ化水素を  $4.32 \text{ mol/L}$ 、フッ化アンモニウムを  $10.67 \text{ mol/L}$  の濃度でそれぞれ含むフッ素系エッチング液を用いてエッチングした際のエッチングレートが  $0.005 \mu\text{m/hr}$  以下であり、

周波数  $1 \text{ kHz}$  の条件下で測定した際の比誘電率が  $300$  以上  $1000$  以下である

圧電薄膜付き積層基板が提供される。

10

#### 【0009】

本発明のさらに他の態様によれば、

下部電極膜と、前記下部電極膜上に製膜された圧電薄膜と、前記圧電薄膜上に製膜された上部電極膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、

Mn および Cu からなる群より選択される金属元素を、 $0.2 \text{ at}\%$  以上  $0.6 \text{ at}\%$  以下の濃度で含む圧電薄膜素子が提供される。

20

#### 【0010】

本発明のさらに他の態様によれば、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、Mn および Cu からなる群より選択される金属元素を  $0.2 \text{ at}\%$  以上  $0.6 \text{ at}\%$  以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板を用意する工程と、

前記圧電薄膜の少なくとも一部を露出させた状態で、前記積層基板に対してフッ素系エッチング液を供給し、前記積層基板のうち前記圧電薄膜を除く部位の少なくとも一部をエッチングする工程と、

を有する圧電薄膜素子の製造方法が提供される。

30

#### 【0011】

本発明のさらに他の態様によれば、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、Mn および Cu からなる群より選択される金属元素を  $0.2 \text{ at}\%$  以上  $0.6 \text{ at}\%$  以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板を用意する工程と、

前記圧電薄膜上に形成された絶縁膜に対してフッ素系エッチング液を供給し、前記絶縁膜の一部をエッチングして前記圧電薄膜の表面を露出させる際に、前記圧電薄膜をエッチングストッパとして作用させることで前記絶縁膜のエッチングの終点を制御する工程と、

を有する圧電薄膜素子の製造方法が提供される。

40

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明によれば、アルカリニオブ酸化物を用いて製膜された圧電薄膜の膜特性を向上させることが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】本発明の一実施形態における積層基板の断面構造を示す図である。

【図2】本発明の他の実施形態における積層基板の断面構造を示す図である。

【図3】ニオブ酸カリウムナトリウムの結晶構造を示す概略構成図である。

【図4】本発明の一実施形態における圧電薄膜デバイスの概略構成図である。

50

【図5】本発明の一実施形態における圧電薄膜素子の製造工程の一工程を示す図である。

【図6】本発明の一実施形態における圧電薄膜素子の製造工程の一工程を示す図である。

【図7】本発明の一実施形態における圧電薄膜素子の製造工程の一工程を示す図である。

【図8】(a)は圧電薄膜のエッチング耐性に関する評価結果を、(b)は圧電薄膜の絶縁性に関する評価結果を、(c)は圧電薄膜の比誘電率に関する評価を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

<第1実施形態>

以下、本発明の一実施形態について説明する。

【0015】

(1)積層基板の構成

図1に示すように、本実施形態の積層基板10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薄膜3と、圧電薄膜3上に製膜された上部電極膜4と、を備えた積層体として構成されている。

【0016】

基板1としては、熱酸化膜やCVD(Chemical Vapor Deposition)酸化膜等の表面酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)1bが形成された単結晶シリコン(Si)基板1a、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、基板1としては、表面にSi(100)面やSi(111)面等が露出したSi基板1a、すなわち、表面酸化膜を有さないSi基板を用いることもできる。また、基板1としては、SOI(Silicon On Insulator)基板、石英ガラス(SiO<sub>2</sub>)基板、ガリウム砒素(GaAs)基板、サファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)基板、ステンレス等からなる金属基板を用いることもできる。単結晶Si基板1aの厚さは例えば300~1000μm、表面酸化膜1bの厚さは例えば100~300nmとすることができる。

【0017】

下部電極膜2は、例えば、白金(Pt)を用いて製膜することができる。下部電極膜2は、単結晶膜や多結晶膜(以下、これらをPt膜とも称する)となる。Pt膜を構成する結晶は、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(圧電薄膜3の下地となる面)は、主にPt(111)面により構成されていることが好ましい。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は、Pt以外に、金(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、ルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO<sub>3</sub>)やニッケル酸ランタン(LaNiO<sub>3</sub>)等の金属酸化物等を用いて製膜することもできる。なお、基板1と下部電極膜2の間には、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<sub>2</sub>)、ニッケル(Ni)等を主成分とする密着層6が設けられている。密着層6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の厚さは例えば100~300nm、密着層6の厚さは例えば1~20nmとすることができる。

【0018】

圧電薄膜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(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub>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[=Na/(K+Na)]は、0<x<1、好ましくは0.4<x<0.7の範囲内の大きさとする。圧電薄膜3は、KNNの多結晶膜(以下、KNN薄膜とも称する)となる。KNNの結晶構造は、図3に示すようなペロブスカイト構造となる。KNN薄膜を構成する結晶は、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薄膜の表面(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。基板1の表面に対して(111)面方位に優先配向させたPt膜上にKNN薄膜を直接製膜することで、KNN薄膜を構成する結晶を、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可能となる。例えば

10

20

30

40

50

、KNN薄膜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薄膜の表面のうち80%以上の領域をKNN(001)面とすることが可能となる。KNN薄膜は、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。圧電薄膜3の厚さは例えば1~5 $\mu\text{m}$ とすることができる。

#### 【0019】

圧電薄膜3は、例えば、マンガン(Mn)および銅(Cu)からなる群より選択される金属元素を、0.2at%以上0.6at%以下の範囲内の濃度で含むことが好ましい。この点については後述する。

#### 【0020】

上部電極膜4は、例えば、Pt, 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。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は、下部電極膜2のように圧電薄膜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の材料、結晶構造、製膜手法は特に限定されない。なお、圧電薄膜3と上部電極膜4との間には、これらの密着性を高めるため、例えば、Ti, Ta, TiO<sub>2</sub>, Ni等を主成分とする密着層が設けられていてもよい。上部電極膜4の厚さは例えば100~1000nm、密着層を設ける場合にはその厚さは例えば1~20nmとすることができる。

#### 【0021】

##### (2) 圧電薄膜デバイスの構成

図4に、本実施形態における圧電薄膜デバイス30の概略構成図を示す。圧電薄膜デバイス30は、上述の積層基板10を所定の形状に成形して得られる圧電薄膜素子20と、圧電薄膜素子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。

#### 【0022】

電圧検出手段11aを、圧電薄膜素子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、圧電薄膜デバイス30をセンサとして機能させることができる。圧電薄膜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、圧電薄膜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。この場合、圧電薄膜デバイス30の用途としては、例えば、角速度センサ、超音波センサ、圧力センサ、加速度センサ等が挙げられる。

#### 【0023】

電圧印加手段11bを、圧電薄膜素子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、圧電薄膜デバイス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、圧電薄膜3を変形させることができる。この変形動作により、圧電薄膜デバイス30に接続された各種部材を作動させることができる。この場合、圧電薄膜デバイス30の用途としては、例えば、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が挙げられる。

#### 【0024】

##### (3) 圧電薄膜中へのMn, Cu添加

上述したように、本実施形態における圧電薄膜3は、MnおよびCuからなる群より選択される金属元素を、0.2at%以上0.6at%以下の範囲内の濃度で含んでいる。以下、これにより得られる効果について説明する。

#### 【0025】

(a) 圧電薄膜3中にMnやCuを上述の範囲内の濃度で添加することで、圧電薄膜3の絶縁性(リーク耐性)を向上させることが可能となる。例えば、圧電薄膜3中のCu濃度を0.2at%以上0.6at%以下とすることで、圧電薄膜3に対してその厚さ方向に

10

20

30

40

50

$25 \times 10^6 \text{ V/m}$ の電界を印加した際におけるリーク電流密度を $500 \mu\text{A/cm}^2$ 以下、好ましくは $300 \mu\text{A/cm}^2$ 以下とすることが可能となる。また例えば、圧電薄膜3中のMn濃度を0.2at%以上0.6at%以下とすることでも、圧電薄膜3中のCu濃度を上述の範囲内とした場合と同様の絶縁性を得ることが可能となる。圧電薄膜3の絶縁性を向上させることで、上述の積層基板10を加工することで作製されるセンサやアクチュエータ等の圧電薄膜デバイス30の性能を高めることが可能となる。

【0026】

(b) 圧電薄膜3中にCuを上述の範囲内の濃度で添加することで、上述の絶縁性に加え、フッ素系エッチング液に対する耐性、すなわち、エッチング耐性を向上させることが可能となる。例えば、圧電薄膜3中のCu濃度を0.2at%以上0.6at%以下とすることで、フッ化水素(HF)を $4.32 \text{ mol/L}$ 、フッ化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{F}$ )を $10.67 \text{ mol/L}$ の濃度で含むバッファードフッ酸(BHF)溶液中に圧電薄膜3を浸漬させた際における圧電薄膜3のエッチングレートを、 $0.005 \mu\text{m/hr}$ 以下とすることができる。本発明者等は、上述の条件下で圧電薄膜3に対してBHF溶液を供給したところ、60分経過しても圧電薄膜3のエッチングは進行しないことを確認済みである。

10

【0027】

圧電薄膜3のエッチング耐性を向上させることで、例えば以下のようなメリットが得られる。

【0028】

例えば、図5(a)に示すように、単結晶Si基板1aの表裏面に表面酸化膜1b, 1cがそれぞれ形成された基板1を用意し、表面側の表面酸化膜1b上に、密着層6、下部電極膜2および圧電薄膜3をこの順に製膜することで積層基板10を作製した後の処理について考える。この場合、図5(b)に示すように、BHF溶液等を用いて裏面側の表面電極膜1cをエッチングする処理が行われる場合がある。この処理を行う際、圧電薄膜3のエッチング耐性を上述のように高めることで、圧電薄膜3の露出面3aを保護するための保護膜を形成する必要がなくなり、加工プロセスを簡素化させることが可能となる。

20

【0029】

また例えば、図6(a)に示すように、単結晶Si基板1a、BOX層(SiO<sub>2</sub>層)1eおよびSi層1fがこの順に積層されてなるSOI基板の表面に表面酸化膜1bが形成された基板1を用意し、表面酸化膜1b上に、密着層6、下部電極層2および圧電薄膜3をこの順に製膜することで積層基板10を作製し、その後、単結晶Si基板1aの一部をDeep-RIEまたはウエットエッチングによって除去した後の処理について考える。この場合、図6(b)に示すように、Si層1fの裏面側に取り残されたBOX層1eの一部をBHF溶液等を用いて除去する処理が行われる場合がある。この処理を行う際にも、圧電薄膜3のエッチング耐性を上述のように高めることで、圧電薄膜3の露出面3aを保護するための保護膜を形成する必要がなくなり、加工プロセスを簡素化させることが可能となる。

30

【0030】

また例えば、図7(a)に示すように、パターンニング後の圧電薄膜3上に絶縁膜(SiO<sub>2</sub>膜)7とエッチングマスク7mとをこの順に形成した後の処理について考える。この場合、図7(b)に示すように、上部電極膜4の製膜領域を露出させるために、BHF溶液等を用いて絶縁膜7の一部をエッチングする処理が行われる場合がある。この処理を行う際、絶縁膜7の下地である圧電薄膜3のエッチング耐性を上述のように高めることで、圧電薄膜3をエッチングストッパとして機能させることができ、エッチング処理の終点を精度よく制御することが可能となる。また、エッチャントとしてフッ化水素(HF)ガス等のエッチングガスよりもエッチング力の強いBHF溶液等を用いることができ、エッチング処理の効率を高めることも可能となる。また、BHF溶液等を用いてウエットエッチングを行った場合であっても、エッチング処理に伴う圧電薄膜3のエッチングダメージを抑制することが可能となる。

40

50

## 【0031】

なお、上述したエッチング耐性の向上効果は、圧電薄膜3中にCuを添加させた際に特に顕著に得られるものの、圧電薄膜3中にMnを添加させた際には得られにくい特性がある。この特性を利用することで、圧電薄膜3の絶縁性を高めつつ、圧電薄膜3のエッチング耐性を適正に微調整することも可能となる。例えば、圧電薄膜3中にMnおよびCuの両方を上述の範囲内の濃度で添加し、MnおよびCuの合計濃度に対するCu濃度の比率( $Cu / Mn + Cu$ )を1に近づけることで、圧電薄膜3の絶縁性を上述のように高めつつ、エッチング耐性を高めるように制御することが可能となる。また例えば、上述の比率( $Cu / Mn + Cu$ )を0に近づけることで、圧電薄膜3の絶縁性を上述のように高めつつ、エッチング耐性の増加を適正に抑制するように制御することも可能となる。

10

## 【0032】

(c) 圧電薄膜3中にMnやCuを上述の範囲内の濃度で添加することで、圧電薄膜3の比誘電率を、センサやアクチュエータ等の用途に好適な大きさとすることが可能となる。例えば、圧電薄膜3中のCu濃度を0.2at%以上0.6at%以下とすることで、周波数1kHz、±1Vの条件下で測定した圧電薄膜3の比誘電率を1000以下とすることが可能となる。また例えば、圧電薄膜3中のMn濃度を0.2at%以上0.6at%以下とすることで、圧電薄膜3の比誘電率を1000以下とすることが可能となる。

## 【0033】

(d) このように、圧電薄膜3中にMnやCuを上述の濃度範囲で添加することで、圧電薄膜3の膜特性を向上させることが可能となる。すなわち、圧電薄膜3の絶縁性を高め、また、圧電薄膜3の比誘電率を適正な大きさとすることが可能となる。また、圧電薄膜3中にCuを上述の濃度範囲で添加することで、上述の効果に加え、圧電薄膜3のエッチング耐性を高めることも可能となる。また、圧電薄膜3中にMnおよびCuの両方を上述の濃度範囲で添加することで、上述の効果を得ながら、圧電薄膜3のエッチング耐性を適正に微調整することも可能となる。

20

## 【0034】

以上の効果をバランスよく同時に得るには、圧電薄膜3中におけるMnやCuの濃度を0.2at%以上0.6at%以下とする必要がある。後述するように、圧電薄膜3中におけるMnおよびCuの合計濃度が0.2at%未満となると、上述した絶縁性に関する効果が得られなくなる場合がある。また、圧電薄膜3中におけるCu濃度が0.2at%未満となると、上述したエッチング耐性に関する効果が得られなくなる場合がある。また、圧電薄膜3中におけるMnおよびCuの合計濃度が0.6at%を超えると、圧電薄膜3の比誘電率が過大となり、センサに適用された際に感度の低下を招いたり、アクチュエータに適用された際に消費電力の増加を招いたりする場合がある。これは、MnやCuの添加量の増加に伴い、圧電薄膜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ることが一つの理由として考えられる。

30

## 【0035】

## (4) 変形例

本実施形態は上述の態様に限定されず、例えば以下のように変形することもできる。

## 【0036】

例えば、圧電薄膜3中におけるMuやCuの濃度を0.2at%以上0.25%以下としてもよい。この場合、絶縁性やエッチング耐性について上述の効果を得ながら、圧電薄膜3の比誘電率を上述の範囲内で低下させることが可能となる。例えば、周波数1kHz、±1Vの条件下で測定した圧電薄膜3の比誘電率を、300~400の範囲内の大きさとすることが可能となる。このように構成された積層基板10は、低誘電率が求められる高感度センサ等の用途に特に好適に用いることができる。

40

## 【0037】

また例えば、圧電薄膜3中におけるMuやCuの濃度を0.5at%以上0.6at%以下としてもよい。この場合、絶縁性やエッチング耐性について上述の効果を得ながら、圧電薄膜3の絶縁性をさらに高めることができる。例えば、圧電薄膜3に対してその厚さ

50



方向に  $25 \times 10^6 \text{ V/m}$  の電界を印加した際におけるリーク電流密度を、 $500 \mu\text{A/cm}^2$  以下とすることが可能となる。このように構成された積層基板 10 は、高耐圧が求められるアクチュエータ等の用途に特に好適に用いることができる。

【0038】

また例えば、圧電薄膜 3 中における Cu の濃度を 0.4 at% 以上 0.6 at% 以下としてもよい。この場合、絶縁性や比誘電率について上述の効果を得ながら、圧電薄膜 3 のエッチング耐性をさらに高めることができる。例えば、上述の濃度の BHF 溶液中に圧電薄膜 3 を浸漬させた際における圧電薄膜 3 のエッチングレートを、 $0.005 \mu\text{m/hr}$  以下とすることができ。

【0039】

< 第 2 実施形態 >

圧電薄膜 3 中への Mn や Cu の添加を第 1 実施形態のように行いつつ、さらに、圧電薄膜 3 を構成する結晶、すなわち、アルカリニオブ酸化物の面外方向格子定数 c と面内方向格子定数 a との比  $c/a$  を、以下のように制御してもよい。

【0040】

例えば、圧電薄膜 3 を構成する結晶の面外方向格子定数 c と面内方向格子定数 a との比を  $0.98 < c/a < 1.01$  の範囲内とするように、格子定数比率を制御してもよい。この場合においても、第 1 実施形態と同様の効果が得られる。また、圧電薄膜 3 の圧電定数の絶対値が  $|d_{31}| > 90 \text{ pm/V}$  を満たすようになり、圧電特性を向上させることが可能となる。

【0041】

なお、圧電薄膜 3 が、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  ( $0 < x < 1$ ) の組成式で表される層を複数有する場合、これら複数の層のうち、少なくとも最も厚い層を構成する結晶の面外方向格子定数 c と面内方向格子定数 a との比を  $0.98 < c/a < 1.01$  の範囲内とするように、格子定数比率を制御してもよい。この場合においても、第 1 実施形態と同様の効果が得られる。また、圧電薄膜 3 の圧電定数の絶対値が  $|d_{31}| > 90 \text{ pm/V}$  を満たすようになり、圧電特性を向上させることが可能となる。

【0042】

また例えば、圧電薄膜 3 に引っ張り応力が生じる場合、圧電薄膜 3 を構成する結晶の面外方向格子定数 c と面内方向格子定数 a との比を  $0.980 < c/a < 0.993$  の範囲内とするように、格子定数比率を制御してもよい。この場合においても、第 1 実施形態と同様の効果が得られる。また、圧電薄膜 3 の圧電定数の絶対値が  $|d_{31}| > 90 \text{ pm/V}$  を満たすようになり、圧電特性を向上させることが可能となる。この場合、圧電薄膜 3 は、圧電薄膜 3 を構成する結晶よりも格子定数の小さい結晶からなる応力緩和層上に設けるようにするのが好ましい。

【0043】

また例えば、圧電薄膜 3 に圧縮応力が生じる場合、圧電薄膜 3 を構成する結晶の面外方向格子定数 c と面内方向格子定数 a との比を  $1.004 < c/a < 1.010$  の範囲内とするように、格子定数比率を制御してもよい。この場合、圧電薄膜 3 は、圧電薄膜 3 を構成する結晶よりも格子定数の大きい結晶からなる応力緩和層上に設けるようにするのが好ましい。

【0044】

なお、上述の  $c/a$  比は、スパッタリング製膜時のアルゴン ( $Ar$ ) ガスと酸素 ( $O_2$ ) ガスとの混合雰囲気中に存在する  $H_2O$  分圧を制御することで調整可能である。スパッタリング製膜時の雰囲気ガスには  $Ar/O_2$  混合ガスを用いるが、チャンパー内部に存在する水分が、その割合は非常に小さいが雰囲気ガスに混在してしまう場合がある。KNN 薄膜の  $c/a$  比は、KNN 薄膜の (001) 面方位の配向状況に大きく依存し、(001) 高配向の場合は  $c/a$  比が大きくなり、(001) 低配向の場合は  $c/a$  比が小さくなる傾向がある。この KNN 薄膜の (001) 配向状況はスパッタリング製膜時の雰囲気ガスに含まれる  $H_2O$  分圧に大きく依存し、 $H_2O$  分圧が高い場合は (001) 低配向にな

10

20

30

40

50

り、 $H_2O$ 分圧が低い場合は(001)高配向になる傾向がある。すなわち、雰囲気ガス中の $H_2O$ 分圧を厳密に制御することで、KNN薄膜の $c/a$ 比を制御することができる。

【0045】

<第3実施形態>

圧電薄膜3中へのMnやCuの添加を第1実施形態のように行いつつ、さらに、圧電薄膜3を構成する物質、すなわち、アルカリニオブ酸化物の組成比を、以下のように制御してもよい。

【0046】

例えば、圧電薄膜3を、組成式 $(K_{1-x}Na_x)_yNbO_3$ で表され、 $0.4 < x < 0.7$ かつ $0.7 < y < 0.94$ の範囲であるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物を用いて製膜してもよい。この場合においても、第1実施形態と同様の効果が得られる。また、圧電薄膜3の圧電定数の絶対値が $|d_{31}| > 90 \text{ pm/V}$ を満たすようになり、圧電特性を向上させることが可能となる。また、圧電薄膜の絶縁耐性をより確実に向上させることも可能となる。例えば、圧電薄膜3の厚さ方向に $50 \text{ kV/cm}$ の電界を印加した際に流れるリーク電流密度を $0.1 \mu\text{A/cm}^2$ 以下とすることも可能である。

10

【0047】

また例えば、圧電薄膜3を、組成式 $(K_{1-x}Na_x)_yNbO_3$ で表され、 $0.4 < x < 0.7$ かつ $0.75 < y < 0.90$ の範囲であるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物を用いて製膜してもよい。この場合においても、第1実施形態と同様の効果が得られる。また、圧電薄膜3の圧電定数の絶対値が $|d_{31}| > 100 \text{ pm/V}$ を満たすようになり、圧電特性を向上させることが可能となる。また、圧電薄膜の絶縁耐性をより確実に向上させることも可能となる。例えば、圧電薄膜の厚さ方向に $50 \text{ kV/cm}$ の電界を印加した際に流れるリーク電流密度を $0.1 \mu\text{A/cm}^2$ 以下とすることも可能である。

20

【0048】

なお、上述の組成比は、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。

30

【0049】

<第4実施形態>

圧電薄膜3中へのMnやCuの添加を第1実施形態のように行いつつ、さらに、圧電薄膜3を構成する物質の組成比、および、面外方向格子定数 $c$ と面内方向格子定数 $a$ との比 $c/a$ を、それぞれ以下のように制御してもよい。

【0050】

例えば、圧電薄膜3を、組成式 $(K_{1-x}Na_x)_yNbO_3$ で表され、 $0.4 < x < 0.7$ かつ $0.77 < y < 0.90$ の範囲であるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物を用いて製膜し、さらに、圧電薄膜3を構成する結晶の面外方向格子定数 $c$ と面内方向格子定数 $a$ との比を $0.98 < c/a < 1.008$ の範囲内とするように、格子定数比率を制御してもよい。この場合においても、第1実施形態と同様の効果が得られる。また、圧電薄膜3の圧電定数の絶対値が $|d_{31}| > 90 \text{ pm/V}$ を満たすようになり、圧電特性を向上させることが可能となる。また、圧電薄膜の絶縁耐性をより確実に向上させることも可能となる。例えば、圧電薄膜3の厚さ方向に $50 \text{ kV/cm}$ の電界を印加した際に流れるリーク電流密度を $0.1 \mu\text{A/cm}^2$ 以下とすることも可能である。

40

【0051】

なお、圧電薄膜3が、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  ( $0 < x < 1$ )の組成式で表される層を複数有する場合、これら複数の層のうち、少なくとも最も厚い層を構成する結晶の面外方向格子定数 $c$ と面内方向格子定数 $a$ との比を $0.98 < c/a < 1.008$ の範囲と

50

するように、格子定数比率を制御してもよい。この場合においても、第1実施形態と同様の効果が得られる。また、圧電薄膜3の圧電定数の絶対値が  $|d_{31}| \geq 90 \text{ pm/V}$  を満たすようになり、圧電特性を向上させることが可能となる。

【0052】

なお、上述の  $c/a$  比および組成比は、第2実施形態および第3実施形態に記載の手法により制御することが可能である。

【0053】

<第5実施形態>

圧電薄膜3中へのMnやCuの添加を第1実施形態のように行いつつ、さらに、圧電薄膜3中における炭素(C)や水素(H)の濃度を、それぞれ以下のように制御してもよい。

【0054】

例えば、SIMSを用いて測定した際の圧電薄膜3中のC濃度を  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下とするか、或いは、H濃度を  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下としてもよい。これらの場合においても、第1実施形態と同様の効果が得られる。また、圧電薄膜3の絶縁耐性を、より確実に向上させることも可能となる。例えば、圧電薄膜3の厚さ方向に  $50 \text{ kV/cm}$  の電界を印加した際に流れるリーク電流密度を  $0.1 \mu\text{A/cm}^2$  以下とすることも可能である。また、圧電薄膜3の誘電損失  $\tan \delta$  を  $0.1$  以下とすることも可能である。

【0055】

また例えば、圧電薄膜3中のC濃度を  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下とし、かつ、H濃度を  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下としてもよい。この場合においても、第1実施形態と同様の効果が得られる。また、圧電薄膜3の絶縁耐性を、より確実に向上させることも可能となる。例えば、圧電薄膜3の厚さ方向に  $50 \text{ kV/cm}$  の電界を印加した際に流れるリーク電流密度を  $0.1 \mu\text{A/cm}^2$  以下とすることが可能である。また、圧電薄膜3の誘電損失  $\tan \delta$  を  $0.1$  以下とすることも可能である。

【0056】

なお、圧電薄膜3中のC濃度やH濃度を低減させるには、スパッタリングで用いるKN焼結体ターゲット中のC濃度やH濃度を減らすことが有効である。焼結体ターゲットを作製する際の焼成温度を高くするほど、焼結体ターゲット中のC濃度やH濃度を減らすことが可能である。また、スパッタリング製膜処理を行う際の雰囲気ガス、例えば、Arガスと $\text{O}_2$ ガスとの混合ガス中の $\text{O}_2$ の比率を高めることも有効である。また、圧電薄膜3の製膜後に大気または酸素雰囲気中で熱処理を行うことも有効である。

【0057】

<第6実施形態>

図2に示すように、基板1として、その表面に $\text{SiO}_2$ 以外の絶縁性材料からなる絶縁膜1dが形成されたSi基板1aを用いることもできる。この絶縁膜1d上に、密着層6、下部電極膜2、圧電薄膜3、上部電極膜4をこの順に製膜する場合であっても、圧電薄膜3の組成や結晶配向を上述の各実施形態のように制御することで、これらの実施形態等と同様の効果が得られるようになる。なお、圧電薄膜3と上部電極膜4との間に密着層を設けるようにしてもよい点は、第1実施形態と同様である。

【0058】

<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。例えば、上述の第1～第6実施形態は適宜組み合わせることも可能である。

【実施例】

【0059】

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。

【0060】

基板として、表面が(100)面方位、厚さ  $610 \mu\text{m}$ 、直径6インチ、表面に熱酸化

10

20

30

40

50

膜（厚さ200nm）が形成されたSi基板を用意した。そして、この基板の熱酸化膜上に、密着層としてのTi層（厚さ2nm）、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）、圧電薄膜としてのKNN薄膜（基板の表面に対して（100）面方位に優先配向、厚さ2μm）を順に製膜することで積層基板を作製した。KNN薄膜中におけるCu濃度（CuO濃度）は、0～1at%の範囲内で変化させた。

#### 【0061】

Ti層、Pt膜、KNN薄膜の製膜は、いずれも、RFマグネトロンスパッタリング法により行った。Ti層、Pt膜を製膜する際の処理条件は、それぞれ、基板温度300、放電パワー1200W、導入ガスAr、Ar雰囲気圧力0.3Pa、製膜時間5分とした。KNN薄膜を製膜する際の処理条件は、基板温度600、放電パワー2200W、導入ガスAr+O<sub>2</sub>、Ar+O<sub>2</sub>混合雰囲気圧力0.3Pa（分圧比Ar/O<sub>2</sub>=25/1）、製膜速度1μm/hrとした。

10

#### 【0062】

Cuが添加されたKNN薄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、 $(K+Na)/Nb=0.8\sim 1.2$ 、 $Na/(K+Na)=0.4\sim 0.7$ の組成を有し、Cuを0.2at%以上0.6at%以下の濃度で含む $(K_{1-x}Na_x)_yNbO_3$ 焼結体を用いた。なお、ターゲット材は、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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碎し、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、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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。なお、後述する評価において、Mnが添加されたKNN薄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、Cuの代わりにMnを0.2at%以上0.6at%以下の濃度で含む上述の $(K_{1-x}Na_x)_yNbO_3$ 焼結体を用いた。焼結体を作製する際は、上述の作成手順において、CuO粉末の代わりにMgO粉末を用いるようにした。

20

#### 【0063】

そして、積層基板が有するKNN薄膜のエッチング耐性、絶縁性、比誘電率をそれぞれ測定した。図8(a)はKNN薄膜のエッチング耐性に関する評価結果を、図8(b)はKNN薄膜の絶縁性に関する評価結果を、図8(c)はKNN薄膜の比誘電率に関する評価を示す図である。

30

#### 【0064】

（エッチング耐性に関する評価）

エッチング耐性の評価は、KNN薄膜の表面を露出させた状態で積層基板をBHF液中に浸漬し、KNN薄膜表面の侵食が開始されるまでの時間を測定することで行った。BHF液中におけるHF濃度は4.32mol/L、NH<sub>4</sub>F濃度は10.67mol/Lとした。

#### 【0065】

図8(a)に示すように、膜中のCu濃度を0at%としたKNN薄膜の表面は、BHF液中に浸漬させてから1分未満で侵食が開始されることが確認できた。膜中のCu濃度を0.1at%としたKNN薄膜では、KNN薄膜のエッチングは比較的進行しにくくなるものの、浸漬後1分程度で侵食が開始されることが確認できた。膜中のCu濃度を0.2at%としたKNN薄膜では、少なくとも浸漬後15分の間、表面の侵食を回避できることを確認できた。膜中のCu濃度を0.5at%としたKNN薄膜では、少なくとも浸漬後60分の間、表面の侵食を回避できることを確認できた。

40

#### 【0066】

すなわち、KNN薄膜中のCu濃度を0.2at%以上とすることで、KNN薄膜のエッチング耐性を飛躍的に高めることができ、膜中のCu濃度を0.5at%以上とすることで、KNN薄膜のエッチング耐性をさらに高めることができることを確認できた。なお

50



(付記 1)

本発明の一態様によれば、

基板と、前記基板上に製膜された電極膜と、前記電極膜上に製膜された圧電薄膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、

Mn および Cu からなる群より選択される金属元素を、0.2 at% 以上 0.6 at% 以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板が提供される。

【0076】

10

(付記 2)

好ましくは、付記 1 に記載の圧電薄膜付き積層基板であって、

前記圧電薄膜中における前記金属元素の濃度が 0.2 at% 以上 0.25% 以下である。

【0077】

(付記 3)

また好ましくは、付記 1 に記載の圧電薄膜付き積層基板であって、

前記圧電薄膜中における前記金属元素の濃度が 0.5 at% 以上 0.6 at% 以下である。

【0078】

20

(付記 4)

また好ましくは、付記 1 に記載の圧電薄膜付き積層基板であって、

前記圧電薄膜中における前記金属元素の濃度が 0.4 at% 以上 0.6 at% 以下である。

【0079】

(付記 5)

本発明の他の態様によれば、

基板と、前記基板上に製膜された電極膜と、前記電極膜上に製膜された圧電薄膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、

フッ化水素を 4.32 mol/L、フッ化アンモニウムを 10.67 mol/L の濃度でそれぞれ含むフッ素系エッチング液を用いてエッチングした際のエッチングレートが 0.005  $\mu\text{m/hr}$  以下であり、

厚さ方向に  $25 \times 10^6 \text{ V/m}$  の電界を印加した際のリーク電流密度が  $500 \mu\text{A/cm}^2$  以下 (好ましくは  $300 \mu\text{A/cm}^2$  以下) であり、

周波数 1 kHz の条件下で測定した際の比誘電率が 300 以上 1000 以下である圧電薄膜付き積層基板が提供される。

【0080】

40

(付記 6)

また好ましくは、付記 1 乃至 5 のいずれかに記載の圧電薄膜付き積層基板であって、

前記圧電薄膜を構成する結晶 (アルカリニオブ酸化物) の面外方向格子定数  $c$  と面内方向格子定数  $a$  との比が  $0.98 < c/a < 1.01$  の範囲内にあり、

前記圧電薄膜の圧電定数の絶対値が  $|d_{31}| > 90 \text{ pm/V}$  を満たす。

【0081】

(付記 7)

また好ましくは、付記 6 に記載の圧電薄膜付き積層基板であって、

前記圧電薄膜が、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  ( $0 < x < 1$ ) の組成式で表される層を複数有し、

50

これら複数の層のうち、少なくとも最も厚い層を構成する結晶（アルカリニオブ酸化物）の面外方向格子定数  $c$  と面内方向格子定数  $a$  との比が、 $0.98 < c/a < 1.01$  の範囲にある。

【0082】

（付記8）

また好ましくは、付記6又は7に記載の圧電薄膜付き積層基板であって、前記圧電薄膜に引っ張り応力が生じ、前記圧電薄膜を構成する結晶（アルカリニオブ酸化物）の面外方向格子定数  $c$  と面内方向格子定数  $a$  との比が  $0.980 < c/a < 0.993$  の範囲内にある。

【0083】

（付記9）

また好ましくは、付記8に記載の圧電薄膜付き積層基板であって、前記圧電薄膜は、前記圧電薄膜を構成する結晶よりも格子定数の小さい結晶からなる応力緩和層上に設けられる。

【0084】

（付記10）

また好ましくは、付記6又は7に記載の圧電薄膜付き積層基板であって、前記圧電薄膜に圧縮応力が生じ、前記圧電薄膜を構成する結晶（アルカリニオブ酸化物）の面外方向格子定数  $c$  と面内方向格子定数  $a$  との比が  $1.004 < c/a < 1.010$  の範囲内にある。

【0085】

（付記11）

また好ましくは、付記10に記載の圧電薄膜付き積層基板であって、前記圧電薄膜は、前記圧電薄膜を構成する結晶よりも格子定数の大きい結晶からなる応力緩和層上に設けられる。

【0086】

（付記12）

また好ましくは、付記1乃至5のいずれかに記載の圧電薄膜付き積層基板であって、前記圧電薄膜は、組成式  $(K_{1-x}Na_x)_yNbO_3$  で表され、 $0.4 < x < 0.7$  かつ  $0.7 < y < 0.94$  の範囲であるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなり、圧電定数の絶対値が  $|d_{31}|$  が  $90 \text{ pm/V}$  以上である。

【0087】

（付記13）

また好ましくは、付記1乃至5のいずれかに記載の圧電薄膜付き積層基板であって、前記圧電薄膜は、組成式  $(K_{1-x}Na_x)_yNbO_3$  で表され、 $0.4 < x < 0.7$  かつ  $0.75 < y < 0.90$  の範囲であるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなり、圧電定数の絶対値が  $|d_{31}|$  が  $100 \text{ pm/V}$  以上である。

【0088】

（付記14）

好ましくは、付記1乃至5のいずれかに記載の圧電薄膜付き積層基板であって、前記圧電薄膜は、組成式  $(K_{1-x}Na_x)_yNbO_3$  で表され、 $0.4 < x < 0.7$  かつ  $0.77 < y < 0.90$  の範囲であるペロブスカイト構造のアルカリニオブ酸化物からなり、前記圧電薄膜を構成する結晶（アルカリニオブ酸化物）の面外方向格子定数  $c$  と面内方向格子定数  $a$  との比が  $0.98 < c/a < 1.008$  の範囲内にある。

【0089】

（付記15）

好ましくは、付記14に記載の圧電薄膜付き積層基板であって、

10

20

30

40

50

前記圧電薄膜が、 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  ( $0 < x < 1$ ) の組成式で表される層を複数有し、

これら複数の層のうち、少なくとも最も厚い層を構成する結晶（アルカリニオブ酸化物）の面外方向格子定数  $c$  と面内方向格子定数  $a$  との比が、 $0.98 < c/a < 1.008$  の範囲にある。

【0090】

（付記16）

好ましくは、付記1乃至5のいずれかに記載の圧電薄膜付き積層基板であって、前記圧電薄膜中の  $C$  濃度が  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、または、 $H$  濃度が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である。より好ましくは、前記圧電薄膜中の  $C$  濃度が  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、かつ、 $H$  濃度が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である。

10

【0091】

（付記17）

本発明のさらに他の態様によれば、下部電極膜と、前記下部電極膜上に製膜された圧電薄膜と、前記圧電薄膜上に製膜された上部電極膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、

$Mn$  および  $Cu$  からなる群より選択される金属元素を、 $0.2 \text{ at}\%$  以上  $0.6 \text{ at}\%$  以下の濃度で含む圧電薄膜素子が提供される。

20

【0092】

（付記18）

本発明のさらに他の態様によれば、

基板と、前記基板の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た圧電薄膜と、前記圧電薄膜上に製膜された上部電極膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、

$Mn$  および  $Cu$  からなる群より選択される金属元素を、 $0.2 \text{ at}\%$  以上  $0.6 \text{ at}\%$  以下の濃度で含む圧電薄膜素子が提供される。

30

【0093】

（付記19）

本発明のさらに他の態様によれば、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、 $Mn$  および  $Cu$  からなる群より選択される金属元素を  $0.2 \text{ at}\%$  以上  $0.6 \text{ at}\%$  以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板を用意する工程と、

前記圧電薄膜の少なくとも一部を露出させた状態で、（前記圧電薄膜の露出面を覆う保護膜を設けることなく）前記積層基板に対してフッ素系エッチング液を供給し、前記積層基板のうち前記圧電薄膜を除く部位の少なくとも一部をエッチングする工程と、

40

を有する圧電薄膜素子の製造方法が提供される。

【0094】

（付記20）

本発明のさらに他の態様によれば、

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 (001) 面方位に優先配向してなり、 $Mn$  および  $Cu$  からなる群より選択される金属元素を  $0.2 \text{ at}\%$  以上  $0.6 \text{ at}\%$  以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板を用意する工程と、

前記圧電薄膜上に形成された絶縁膜に対してフッ素系エッチング液を供給し、前記絶縁

50



膜の一部をエッチングして前記圧電薄膜の表面を露出させる際に、前記圧電薄膜をエッチングストップとして作用させることで前記絶縁膜のエッチングの終点を制御する工程と、  
を有する圧電薄膜素子の製造方法が提供される。

【0095】

(付記21)

本発明のさらに他の態様によれば、

組成式  $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  ( $0 < x < 1$ ) で表される焼結体からなり、MnおよびCuからなる群より選択される金属元素を0.2at%以上0.6at%以下の濃度で含むスパッタリングターゲット材が提供される。

【0096】

(付記22)

好ましくは、付記21に記載のスパッタリングターゲット材であって、

前記焼結体中における前記金属元素の濃度が0.2at%以上0.25%以下である。

【0097】

(付記23)

また好ましくは、付記21に記載のスパッタリングターゲット材であって、

前記焼結体中における前記金属元素の濃度が0.5at%以上0.6at%以下である

。

【0098】

(付記24)

また好ましくは、付記21に記載のスパッタリングターゲット材であって、

前記焼結体中における前記金属元素の濃度が0.4at%以上0.6at%以下である

。

【符号の説明】

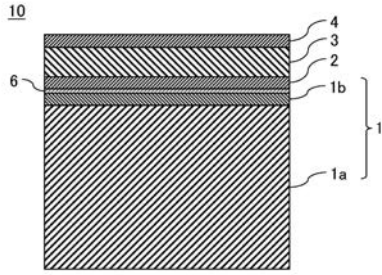
【0099】

- 1 基板
- 2 下部電極膜
- 3 圧電薄膜
- 10 積層基板

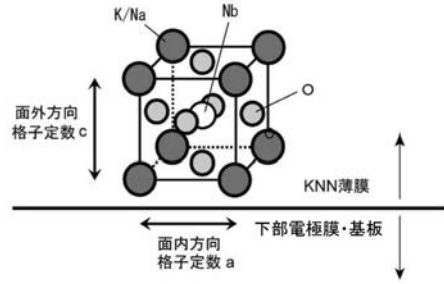
10

20

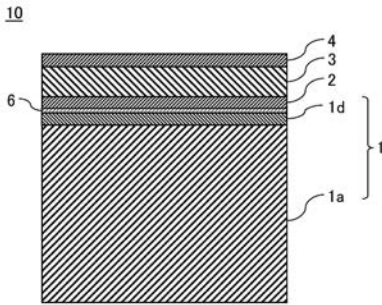
【 図 1 】



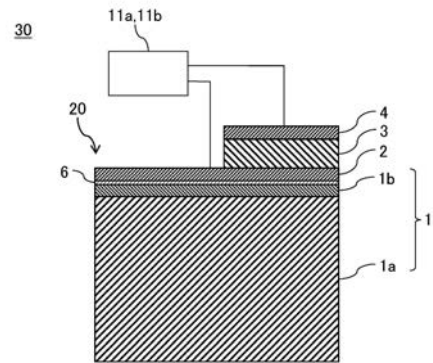
【 図 3 】



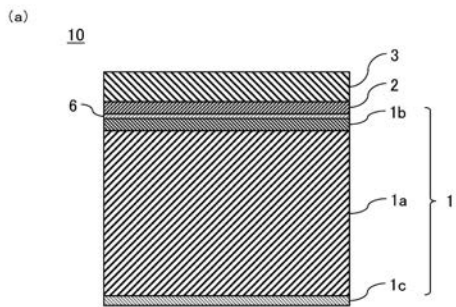
【 図 2 】



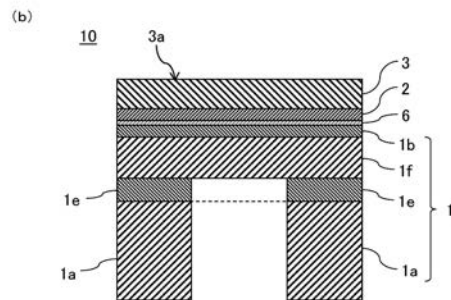
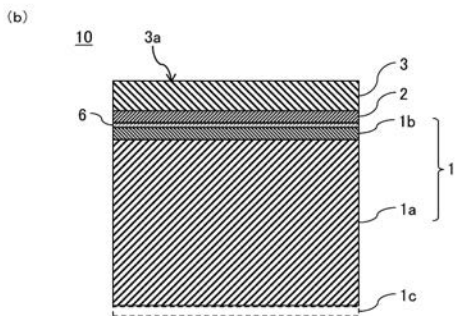
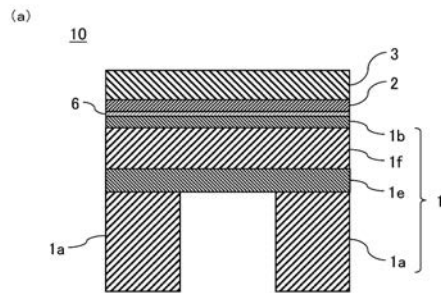
【 図 4 】



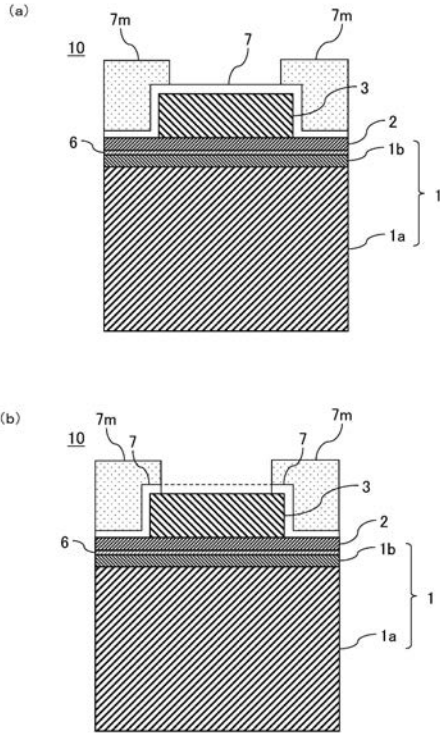
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】

(a)

| Cu濃度(at%) | BHF液中における侵食開始時間(分) |
|-----------|--------------------|
| 0         | 0.5~1              |
| 0.1       | 1                  |
| 0.2       | 侵食なし(15分経過時)       |
| 0.25      | 侵食なし(15分経過時)       |
| 0.5       | 侵食なし(60分経過時)       |
| 0.6       | 侵食なし(60分経過時)       |
| 0.7       | 侵食なし(60分経過時)       |
| 1.0       | 侵食なし(120分経過時)      |

(b)

| Cu濃度(at%) | 500 $\mu$ A/cm <sup>2</sup> のリーク電流が流れるまでの電圧(V) |
|-----------|--|
| 0         | 2~4  |
| 0.1       | 5~7  |
| 0.2       | 30~34  |
| 0.25      | リークなし(50V印加時)                                  |
| 0.5       | リークなし(100V印加時)                                 |
| 0.6       | リークなし(100V印加時)                                 |
| 0.7       | リークなし(100V印加時)                                 |
| 1.0       | リークなし(100V印加時)                                 |

(c)

| Cu濃度(at%) | 比誘電率      |
|-----------|-----------|
| 0         | 270       |
| 0.1       | 310~330   |
| 0.2       | 310~350   |
| 0.25      | 330~370   |
| 0.5       | 710~750   |
| 0.6       | 920       |
| 0.7       | 1580      |
| 1.0       | 1750~1800 |

## フロントページの続き

| (51) Int.Cl.         |                  | F I     |       | テーマコード(参考) |
|----------------------|------------------|---------|-------|------------|
| <b>C 0 1 G 33/00</b> | <b>(2006.01)</b> | C 0 1 G | 33/00 | A          |
| C 2 3 C 14/08        | (2006.01)        | C 2 3 C | 14/08 | K          |

(72)発明者 柴田 憲治  
茨城県日立市砂沢町 8 8 0 株式会社サイオクス内

(72)発明者 渡辺 和俊  
茨城県日立市砂沢町 8 8 0 株式会社サイオクス内

(72)発明者 堀切 文正  
茨城県日立市砂沢町 8 8 0 株式会社サイオクス内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC01 AD02 AD08  
4K029 AA06 BA50 BB07 CA06 DA08 DC05 DC09 DC35 DC39

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成29年10月12日(2017.10.12)

【公開番号】特開2017-76730(P2017-76730A)  
 【公開日】平成29年4月20日(2017.4.20)  
 【年通号数】公開・登録公報2017-016  
 【出願番号】特願2015-204179(P2015-204179)  
 【国際特許分類】

H 0 1 L 41/187 (2006.01)  
 H 0 1 L 41/332 (2013.01)  
 H 0 1 L 41/113 (2006.01)  
 H 0 1 L 41/09 (2006.01)  
 H 0 1 L 41/316 (2013.01)  
 C 0 1 G 33/00 (2006.01)  
 C 2 3 C 14/08 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 41/187  
 H 0 1 L 41/332  
 H 0 1 L 41/113  
 H 0 1 L 41/09  
 H 0 1 L 41/316  
 C 0 1 G 33/00 A  
 C 2 3 C 14/08 K

【手続補正書】  
 【提出日】平成29年8月29日(2017.8.29)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】特許請求の範囲  
 【補正対象項目名】全文  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】

基板と、前記基板上に製膜された電極膜と、前記電極膜上に製膜された圧電薄膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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(001)面方位に優先配向してなり、

フッ化水素を  $4.32 \text{ mol/L}$ 、フッ化アンモニウムを  $10.67 \text{ mol/L}$  の濃度でそれぞれ含むフッ素系エッチング液を用いてエッチングした際のエッチングレートが  $0.005 \mu\text{m/hr}$  以下であり、

厚さ方向に  $25 \times 10^6 \text{ V/m}$  の電界を印加した際のリーク電流密度が  $500 \mu\text{A/cm}^2$  以下であり、

周波数  $1 \text{ kHz}$  の条件下で測定した際の比誘電率が  $300$  以上  $1000$  以下である圧電薄膜付き積層基板。

【請求項2】

下部電極膜と、前記下部電極膜上に製膜された圧電薄膜と、前記圧電薄膜上に製膜された上部電極膜と、を備え、

前記圧電薄膜は、

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  $(001)$  面方位に優先配向してなり、

フッ化水素を  $4.32 \text{ mol/L}$ 、フッ化アンモニウムを  $10.67 \text{ mol/L}$  の濃度でそれぞれ含むフッ素系エッチング液を用いてエッチングした際のエッチングレートが  $0.005 \mu\text{m/hr}$  以下であり、

厚さ方向に  $25 \times 10^6 \text{ V/m}$  の電界を印加した際のリーク電流密度が  $500 \mu\text{A/cm}^2$  以下であり、

周波数  $1 \text{ kHz}$  の条件下で測定した際の比誘電率が  $300$  以上  $1000$  以下である圧電薄膜素子。

**【請求項 3】**

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  $(001)$  面方位に優先配向してなり、Mn および Cu からなる群より選択される金属元素を  $0.2 \text{ at}\%$  以上  $0.6 \text{ at}\%$  以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板を用意する工程と、

前記圧電薄膜の少なくとも一部を露出させた状態で、前記積層基板に対してフッ素系エッチング液を供給し、前記積層基板のうち前記圧電薄膜を除く部位の少なくとも一部をエッチングする工程と、

を有する圧電薄膜素子の製造方法。

**【請求項 4】**

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  $(001)$  面方位に優先配向してなり、Mn および Cu からなる群より選択される金属元素を  $0.2 \text{ at}\%$  以上  $0.6 \text{ at}\%$  以下の濃度で含む圧電薄膜付き積層基板を用意する工程と、

前記圧電薄膜上に形成された絶縁膜に対してフッ素系エッチング液を供給し、前記絶縁膜の一部をエッチングして前記圧電薄膜の表面を露出させる際に、前記圧電薄膜をエッチングストップとして作用させることで前記絶縁膜のエッチングの終点を制御する工程と、

を有する圧電薄膜素子の製造方法。