(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102214788 A
(43)申请公布日 2011.10.12

(21)申请号 201110148637.1
(22)申请日 2008.03.05
(30)优先权数据
2007-094116 2007.03.30 JP
(62)分案原申请数据
200880009802.1 2008.03.05
(71)申请人 佳能株式会社
地址 日本东京
申请人 国立大学法人东京工业大学
(72)发明人 林润平 松田坚义 福井哲朗
舟洼浩
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李帆
(51)Int.Cl.
H01L 41/187(2006.01)
H01L 41/09(2006.01)

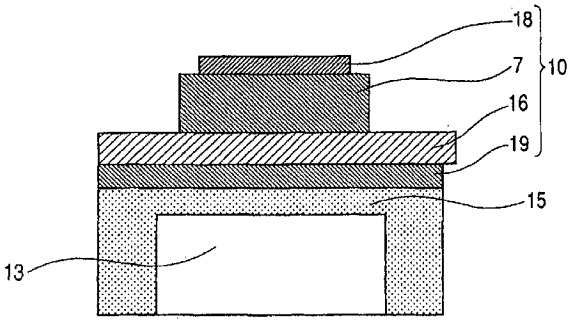
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54)发明名称

外延膜、压电元件、铁电元件、它们的制造方法以及液体排出头

(57)摘要

本发明公开了外延膜，其包括：加热 Si 衬底，在该衬底的表面上设置有具有 1.0nm ～ 10nm 膜厚的 SiO_2 层；和通过使用由以下组成式 (1) 表示的金属靶在该 SiO_2 层上形成由以下组成式 (2) 表示的外延膜：$yA(1-y)B$ (1)，其中 A 为选自由包括 Y 和 Sc 的稀土元素组成的组的一种或多种元素，B 为 Zr，且 y 为 0.03 ～ 0.20 的数值，$xA_2O_3-(1-x)BO_2$ (2)，其中 A 和 B 为分别与组成式 (1) 的 A 和 B 相同的元素，且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值。



CN 102214788 A

1. 外延膜，其在 Si 衬底上形成并且由以下组成式表示：

$xA_2O_3-(1-x)BO_2$ (2)，

其中 A 为选自由包括 Y 和 Sc 的稀土元素组成的组的一种或多种元素原子，B 为 Zr，并且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值，并且 (200) 取向的半峰全宽为 0.8° 以下。

2. 根据权利要求 1 的外延膜，其中晶格常数在 0.515nm ～ 0.518nm 的范围内。

3. 根据权利要求 1 的外延膜，其中膜厚在 1.0nm ～ 500nm 的范围内。

4. 压电元件，其在 Si 衬底上按下述顺序具有第一电极层、压电层和第二电极层，该压电元件在该 Si 衬底和该第一电极层之间还包括由以下组成式表示的外延膜：

$xA_2O_3-(1-x)BO_2$ (2)，

其中 A 为选自由例如 Y 和 Sc 的稀土元素组成的组的一种或多种元素原子，B 为 Zr，且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值，并且 (200) 取向的半峰全宽为 0.8° 以下。

5. 根据权利要求 4 的压电元件，其中该压电层相对于 Si 衬底具有 (100) 取向、(001) 取向、(110) 取向、(111) 取向或其中 (100) 取向和 (001) 取向混合存在的取向。

6. 根据权利要求 4 的压电元件，其中该压电层的膜厚在 1.0nm ～ 500nm 的范围内。

7. 液体排出头，其具有根据权利要求 4 的电极层并且适于通过使用该压电元件排出液体。

8. 铁电元件，其在 Si 衬底上按下述顺序具有第一电极层、铁电层和第二电极层，该铁电元件在该 Si 衬底和该第一电极层之间还包括由以下组成式表示的外延膜：

$xA_2O_3-(1-x)BO_2$ (2)，

其中 A 为选自由例如 Y 和 Sc 的稀土元素组成的组的一种或多种元素原子，B 为 Zr，且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值，并且 (200) 取向的半峰全宽为 0.8° 以下。

9. 根据权利要求 8 的铁电元件，其中该铁电层相对于该 Si 衬底具有 (111) 取向。

外延膜、压电元件、铁电元件、它们的制造方法以及液体排出头

[0001] 本发明是申请日为 2008 年 3 月 5 日、申请号为 200880009802.1 的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及优选用于制备在 Si 衬底上形成的电子器件用缓冲层的外延膜、使用该外延膜的压电元件和铁电元件、它们的制造方法以及液体排出头。

背景技术

[0003] 作为半导体单晶衬底的硅衬底具有优异的结晶性，并且能扩大衬底的面积，以致该衬底适合作为制备电子器件的衬底，并用于通常的目的。在 Si 衬底上叠层并制备的电子器件的例子包括介电器件、压电器件、铁电器件和热电器件。为了改善器件的晶体结构已对在 Si 衬底上形成的作为底层的缓冲层进行了研究。

[0004] 在缓冲层中，作为在与衬底的 Si 晶体晶格匹配且与组成电子器件的钙钛矿氧化物的晶体晶格匹配方面优异的材料，使用形成为外延膜的 ZrO_2 或用 Y 掺杂的稳定 ZrO_2。

[0005] 作为这样的缓冲层，具体地报道有使用氧化锆或掺杂 Y 的稳定氧化锆的薄膜的叠层薄膜（专利文献 1）以及使用 Y 稳定的氧化锆 (YSZ) 的压电元件（专利文献 2）。

[0006] 但是，在专利文献 1 中公开的缓冲层中，通过电子束蒸发法形成其晶体表面与衬底的表面对准的叠层薄膜，这不适合形成具有大面积的膜。因此，要求建立这样的成膜技术以形成具有大面积的缓冲层。

[0007] 而且，作为传统的外延膜得到的缓冲层在稳定的 ZrO_2 中具有大含量的包括 Sc 和 Y 的稀土元素。另外，当形成具有大于等于 3 英寸的大面积的膜时，具有面内组成的波动增加的问题。例如，在 Y_2O_3-ZrO_2 的体单晶中 Y 的含量最大为 3.7％，而在外延膜中 Y 的含量为大于等于 10％。难以在得到的膜中降低 Y 的含量。一般地，当利用溅射法形成膜时，靶的组成并不原样地反映在外延膜的组成中，非常难以发现用于得到具有目标组成的外延膜的靶的最佳组成。

[0008] 因此，含有相对于氧化锆过剩的氧化钇的外延膜具有归属于 Y_2O_3 的四方晶系的晶体，并且 (100) 取向和 (001) 取向混合存在于膜中。没有得到具有单晶性的薄膜。

[0009] 要指出的是，专利文献 3 的实施例 1 中公开了“在 Si 衬底上的 $(Y_2O_3)x(ZrO_2)1-x$ ($x = 0.04$) 的外延生长膜”。

[0010] （专利文献 1）日本专利申请公开 No.H09-110592

[0011] （专利文献 2）日本专利申请公开 No.2002-234156

[0012] （专利文献 3）日本专利申请公开 No.H02-082585

发明内容

[0013] 本发明的目的是提供具有均匀组成和优异的晶体取向的大面积外延膜以及该膜

的制造方法。本发明的另一目的是提供其中使用晶格匹配方面优异的外延膜作为 Si 衬底上的缓冲层以提供单取向晶体结构并且具有优异特性和大面积的压电元件以及提供使用该外延膜的铁电元件以及提供这些元件的制造方法。本发明的另一目的是提供大的液体排出头，其中使用这些元件并且其具有优异的液体排出性能。

[0014] 为解决上述问题，本发明人深入研究了其上叠层外延膜的 Si 衬底、用于通过溅射法形成外延膜的靶材料的组成和与得到的外延膜的组成的相关性。结果发现，通过作为以特定比例包括金属元素的靶材料的金属的溅射，能在具有特定厚度的 SiO_2 层的 Si 衬底表面上形成金属元素均匀分布并且具有单取向结晶和大面积的外延膜。基于这样的发现完成了本发明。

[0015] 即，本发明涉及外延膜的制造方法，包括：

[0016] 加热 S i 衬底，在该衬底的表面上设置有膜厚 1.0nm ～ 10nm 的 SiO_2 层；和

[0017] 通过使用由以下组成式 (1) 表示的金属靶在 SiO_2 层上形成由以下组成式 (2) 表示的外延膜：

[0018] $yA(1-y)B$ (1)，

[0019] 其中 A 为选自由包括 Y 和 Sc 的稀土元素组成的组的一种或多种元素，B 为 Zr，且 y 为 0.03 ～ 0.20 的数值，

[0020] $xA_2O_3-(1-x)BO_2$ (2)，

[0021] 其中 A 和 B 为分别与组成式 (1) 的 A 和 B 相同的元素，且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值。

[0022] 另外，本发明涉及外延膜，其在 Si 衬底上形成并且由组成式 (2) 表示：

[0023] $xA_2O_3-(1-x)BO_2$ (2)，

[0024] 其中 A 为包括至少一种稀土元素例如 Y 和 Sc 的元素，B 为 Zr，且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值。

[0025] 另外，本发明涉及压电元件，其在 Si 衬底上依次具有第一电极层、压电层和第二电极层，该压电元件在该 Si 衬底和该第一电极层之间还包括由以下组成式表示的外延膜：

[0026] $xA_2O_3-(1-x)BO_2$ (2)，

[0027] 其中 A 为选自由稀土元素例如 Y 和 Sc 组成的组的一种或多种元素原子，B 为 Zr，且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值。

[0028] 另外，本发明涉及铁电元件，其在 Si 衬底上依次具有第一电极层、铁电层和第二电极层，该铁电元件在该 Si 衬底和该第一电极层之间还包括由以下组成式表示的外延膜：

[0029] $xA_2O_3-(1-x)BO_2$ (2)，

[0030] 其中 A 为包括至少一种稀土元素例如 Y 和 Sc 的元素，B 为 Zr，且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值。

[0031] 而且，本发明涉及液体排出头，其具有以上压电元件并适于通过使用该压电元件而排出液体。

[0032] 能制备具有均匀组成、单取向晶体结构和大面积的本发明的外延膜。

[0033] 而且，根据本发明的外延膜的制造方法，能容易地制造具有均匀组成、单取向晶体结构和大面积的外延膜。

[0034] 另外，本发明的铁电元件和压电元件中，使用晶格匹配方面优异的外延膜作为 Si

衬底上的缓冲层。因此，能制备具有单取向晶体结构、优异特性和大面积的元件。

[0035] 而且，根据本发明的元件的制造方法，能容易地制造具有金属元素均匀分布其中的单取向晶体结构且具有大面积的元件。

[0036] 在本发明的液体排出头中，能得到高分辨率，并且能以高速排出液体。甚至用高密度排出头也能排出大量液体，并能将该头放大。

[0037] 由以下参照附图对示例性实施方案的说明，本发明的进一步的特点将变得明了。

附图说明

[0038] 图 1 为示出根据本发明的液体排出头的一个实例的构成示意图。

[0039] 图 2 为示出本发明压电元件的一个实例的示意图。

[0040] 图 3 为示出根据本发明的液体排出头的制造方法的步骤图。

[0041] 图 4 为示出利用 X 射线衍射的根据本发明的外延膜的实施例 1 的剖面的图。

[0042] 图 5 为示出利用 X 射线衍射的根据本发明的压电元件的实施例 1 的剖面的图。

[0043] 图 6 为示出根据本发明的外延膜的 Y_2O_3 量和半峰全宽之间关系的图。

具体实施方式

[0044] （外延膜的制造方法）

[0045] 根据本发明的外延膜的制造方法的特征在于，加热 Si 衬底，在该衬底的表面上包括具有 1.0nm ～ 10nm 膜厚的 SiO_2 层；和通过利用由组成式 (1) 表示的金属靶在该衬底上形成由组成式 (2) 表示的外延膜。

[0046] 用于根据本发明的外延膜的制造方法的金属靶由以下组成式表示：

[0047] $yA-(1-y)B$ (1)，

[0048] 其中 A 为选自由稀土元素例如 Y 和 Sc 组成的组的元素的一种或多种原子，B 为 Zr，且 y 为 0.03 ～ 0.20 的数值。使用以上组成的靶能得到具有由组成式 (2) 表示的组成作为目标组成的外延膜。

[0049] 由组成式 (1) 的 A 表示的金属元素的具体例子包括 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Dy、Yb、Lu 和 Eu，并且优选为 Y、La、Ce 和 Dy。

[0050] 假设金属靶中金属元素的总数为 1，金属靶中由 A 表示的金属元素数即组成式 (1) 的 y 为 0.03 ～ 0.20。当金属靶中金属元素数是 1 并且金属靶中包括的元素 A 的数大于等于 0.03 时，外延膜中组成式 (2) 的 x 大于等于 0.01。在此情形中，金属元素 A 的含量是合适的，并且能得到具有优异结晶性的稳定膜。当金属靶中金属元素数为 1 并且金属靶中包括的元素 A 的数小于等于 0.20 时，能容易地制备金属靶，并且能得到具有均匀组成的外延膜。

[0051] 作为具有这样组成的金属靶，能使用合金靶（捏合金属靶）。通过以元素组成比 y、1-y 混合组成式 (1) 的元素 A、B 并在真空中熔融该组合物能制备合金靶。作为外延膜，使用通过除去杂质混合物而得到的靶能得到具有较少组成波动、较少膜厚波动和优异结晶性的优质膜。可对金属靶进行溅射以清洁表面，即在安装溅射单元后且在外延膜形成之前的所谓预溅射。

[0052] 用于根据本发明的外延膜的制造方法中的 Si 衬底优选具有单晶结构，因为具有

单取向结构的外延膜容易在衬底上形成。具有单晶结构的 Si 衬底的表面可具有 (100) 取向。即使当 SOI 衬底用作 Si 衬底时，衬底表面也可具有 (100) 取向单晶结构。当衬底具有处理层时，该处理层可以具有 (110) 晶体结构。

[0053] 这样的 Si 衬底的表面在其表面上具有膜厚 1.0nm ～ 10nm 的 SiO_2 层。该 Si 衬底具有有这样膜厚的 SiO_2 层，由此能在 Si 衬底上形成经受靶溅射的金属元素氧化物的外延膜。该膜具有优异的结晶性，并且具有以上的组成。当 SiO_2 层具有小于等于 1.0nm 的膜厚时，得到具有均匀组成和改善的结晶性的外延膜。即使在具有大面积的 Si 衬底上也能形成具有优异结晶性的外延膜。当 SiO_2 层具有小于等于 10nm 的膜厚时，能减少起始成膜步骤所需的时间，并且能在短时间内提高衬底温度。而且，能抑制外延膜的生产率降低。SiO_2 层可具有 1.0nm ～ 5.0nm 的膜厚。

[0054] 用缓冲氢氟酸对 Si 衬底的表面进行处理以除去粘附于 SiO_2 层表面的杂质，然后通过氧化处理例如氨过氧化物水处理或氢氯酸过氧化物水处理能将 SiO_2 层形成所需的膜厚。

[0055] 此处，作为 SiO_2 层的膜厚，可以使用以光谱椭偏仪 (由 JOBIN YVONCo. 制造的 UVISEL) 测定的值。

[0056] 通过溅射法在 Si 衬底上形成外延膜。在溅射法中，使加速粒子与靶碰撞，并且将靶的金属元素释放到空间、引导到衬底上、互相结合并与衬底结合，由此在衬底上形成外延膜。溅射法的例子包括射频溅射、直流溅射、磁控溅射、离子束溅射和化学转化溅射，并优选使用射频溅射。为通过溅射法形成外延膜，可以使用公知的溅射系统。

[0057] 作为溅射法的条件，成膜开始后即刻的外延膜的初期形成期间，不使用含氧气体，可使用惰性气体例如 Ar，并且将气体压力设定为优选 0.1Pa ～ 1.0Pa，更优选 0.1Pa ～ 0.9Pa。溅射功率优选设定为 $1W/cm^2$ ～ $5W/cm^2$。此处，取决于成膜条件，成膜开始后即刻的外延膜的初期成形从成膜开始对应 1 ～ 500 秒，更优选 1 ～ 250 秒。在成膜开始后即刻的外延膜的初期形成期间，不使用含氧气体，由此能控制在 S i 衬底上形成的外延膜的膜厚。在外延生长和氧化之间的竞争反应中，能防止结晶性受到干扰。具体地，氧分压优选为小于等于 $1\times10^{-4}Pa$，更优选 $1\times10^{-5}Pa$。

[0058] 在外延膜的初期形成后，可使用含氧气体，以便能高效地形成具有大膜厚的外延膜。具体地，以合适的比例使用其中将 O_2 和 Ar 混合的混合气体，并且在等于以上压力的气压下将溅射功率优选设定为 $5W/cm^2$ ～ $10W/cm^2$。

[0059] 优选将衬底的温度设定为 400℃～ 760℃，更优选为 400℃～ 640℃。可以用衬底包埋型热电偶测定衬底温度。将衬底设定为恒温，然后开始成膜，由此能形成具有单取向晶体结构的外延膜。

[0060] 通过溅射法在 Si 衬底上形成的外延膜为以下组成式表示的稳定氧化物，

[0061] $xA_2O_3-(1-x)BO_2$ (2)，

[0062] 其中 A 和 B 为与组成式 (1) 的那些相同的金属元素原子，并且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值。在组成式 (2) 中，x 小于等于 0.035，由此四方晶轴 c/a 比接近 1.0，并且膜的结晶性提高。当 x 大于等于 0.01 并且由 A_2O_3 表示的氧化物存在时，可避免无居里温度的不稳定状态。

[0063] 在组成式 (2) 中，A 为包括至少一种稀土元素例如 Y 和 Sc 的元素。具体地，该元

素与在以上组成式 (1) 中所示的类似。在组成式 (2) 中，B 为 Zr。另外，当组成式 (2) 中 A 为 Y 且 B 为 Zr 时，外延膜包括用 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2，并且具有晶格常数为 0.515nm ～ 0.518nm 的晶体结构。这样的稳定氧化物的外延膜为 YSZ 的体单晶，并与 $0.037Y_2O_3$-$0.963ZrO_2$ 的晶格常数 0.516nm 具有 0.3 ～ 0.4％范围内的差。因此，即使当外延膜在膜内具有小应力并且形成大面积时，也能抑制衬底翘曲的产生。可将均具有大面积的各种器件层叠在外延膜上。即，在此外延膜上能形成具有优异结晶性的膜。

[0064] 外延膜具有优选 1.0nm ～ 500nm 的膜厚。当膜厚小于等于 1.0nm 时，容易控制在外延膜上设置的压电层和铁电层的取向。当膜厚小于等于 500nm 时，可抑制成膜时间延长，并且可高效地制备器件。

[0065] 而且，在具有以上膜厚的外延膜中，用 X 射线衍射 (XRD) 测定的 Y_2O_3-ZrO_2(200) 取向的峰强度为大于等于 8000cps，并且峰的半峰全宽小于等于 0.8° 。当将电极层和压电层层叠在该外延膜上时，由 XRD 测定的峰强度降低。但是，当设置具有例如约 3μm 的膜厚的压电层时，外延膜的 (200) 取向的峰强度大于等于 200cps。在这样的外延膜上，可稳定地设置具有优异结晶性的介电层、压电层和铁电层。

[0066] 本发明的压电元件在 Si 衬底上依次具有第一电极层、压电层和第二电极层，并且该压电元件在该 Si 衬底和该第一电极层之间具有以下组成式表示的外延膜 ：

[0067] xA_2O_3-$(1-x)BO_2$ (2)，

[0068] 其中 A 为选自由稀土元素例如 Y 和 Sc 组成的组的一种或多种元素原子，B 为 Zr，并且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值。

[0069] 在本发明的压电元件中，Si 衬底和设置在该 Si 衬底上的外延膜与上述的那些类似，并且外延膜起到缓冲层的作用。

[0070] 在压电元件的第一和第二电极层中，使用金属或导电氧化物。金属的例子包括 Pt、Ir、Ru、Au、Ni、Al 和 W。在它们中，特别优选使用面心立方金属例如 Pt、Ir、Au、Ni 或 Al。导电氧化物的例子包括 IrO_2、RuO_2、RbO_2、La-$SrTiO_3$、$SrRuO_3$ 和 $LaNiO_3$。第一和第二电极层可以由相同材料或不同材料形成。第一电极层优选包括导电氧化物。

[0071] 为了形成以上电极层，形成外延膜，然后优选在没有暴露于空气的情况下在相同的腔室中连续地形成电极层。因此，能在保持优异的结晶性的状态下形成取向膜或单晶膜。

[0072] 在由组成式 (2) 表示的外延膜的电极层和缓冲层之间可以设置不同组成例如氟氧化物的缓冲层。

[0073] 在压电元件的压电层中，可以使用 ABO_3 钙钛矿氧化物。相对于 Si 衬底，压电层优选具有 (100) 取向、(001) 取向、(110) 取向、(111) 取向或其中 (100) 取向和 (001) 取向混合存在的取向的晶体结构。压电层具有 (100) 取向、(001) 取向或其中 (100) 取向和 (001) 取向如下所示混合存在的取向。即，将氟氧化物，优选 CeO_2 在以上外延膜上形成外延膜。接着，设置具有叠层结构例如 $SrRuO_3$/$LaNiO_3$ 的氧化物电极层，并且可以在 $SrRuO_3$ 上设置压电层。

[0074] 而且，为形成具有 (110) 取向的压电层，ABO_3 钙钛矿氧化物的电极层在外延膜上直接外延生长以得到 (110) 取向的电极层并可以形成压电层。可优选地将与上述类似的 ABO_3 钙钛矿氧化物用于电极层中。为了形成 (111) 取向的压电层，在外延膜上形成金属 (优选面心立方金属) 的电极层，然后可以形成压电层。作为电极层，可以在该金属上层叠氧化物

例如 $SrRuO_3$。作为以上取向的压电层，可以使用导电材料例如 PZT、PMN、PNN、PSN、PMN-PT、PNN-PT、PSN-PT、PZN-PT 或 BTO。

[0075] 该压电元件具有结晶性优异的外延膜的缓冲层，以致该元件具有单晶结构或单取向晶体结构的优异结晶性。因此，可选择压电材料以形成具有优异结晶性的压电元件。该压电元件具有所需的晶体取向，并且面内取向在膜厚度方向上也具有高度取向。

[0076] 通过在 Si 衬底上形成外延膜，然后相继设置第一电极层、压电层和第二电极层，能制造该压电元件。作为这样的压电元件的制造方法的例子，可以应用用于半导体制造方法中的沉积膜形成技术。

[0077] 形成第一电极层的方法的例子包括溅射法和溶胶凝胶法。形成压电层的方法的例子包括溅射法、溶胶凝胶法、CVD 法、EB 法和蒸镀 (evaporation) 法。形成第二电极层的方法的例子包括涂敷法、蒸镀法和溅射法。

[0078] 本发明的铁电元件在 Si 衬底上依次具有第一电极层、铁电层和第二电极层，并且该铁电元件在该 Si 衬底和该第一电极层之间还具有由以下组成式表示的外延膜：

[0079] $xA_2O_3-(1-x)BO_2$ (2)，

[0080] 其中 A 为选自由稀土元素例如 Y 和 Sc 组成的组的一种或多种元素原子，B 为 Zr，且 x 为 0.010 ～ 0.035 的数值。

[0081] 具体地，本发明的铁电元件中 Si 衬底、在该 Si 衬底上设置的外延膜和第一和第二电极层可以与上述压电元件中的那些类似，并且可以通过与上述类似的方法得到。

[0082] 在铁电元件的铁电层中可以使用 ABO_3 钙钛矿氧化物。优选使用相对于 Si 衬底具有 (111) 取向的晶体结构的铁电层。具体地，具有 (111) 取向的晶体结构的铁电层可以与 (111) 取向的压电层类似。这样的铁电层可通过与形成压电元件的压电层的方法类似的方法形成。

[0083] 在本发明的铁电元件中，介由包括具有优异结晶性的外延膜的缓冲层在衬底上形成铁电层，以使铁电元件具有优异的结晶性和令人满意的耐久性。

[0084] 对本发明的液体排出头没有任何特别限制，只要该排出头具有以上的压电元件。具体地，该排出头具有排出液体的排出口、与该排出口连通的独立液体腔室、构成部分该独立液体腔室的振动板和设置在该独立液体腔室外部的向振动板施加振动的压电元件。在这样的液体排出头中，由于振动板在独立液体腔室中产生体积变化，将独立液体腔室的液体从排出口排出。

[0085] 在该液体排出头中，使用具有包括外延膜的缓冲层的压电元件，借此可容易地得到具有均匀且高的排出性能、优异的耐久性和大尺寸的排出头。能将该液体排出头用于图像形成设备例如喷墨打印机、传真机、复合机器、复印机或排出油墨以外的液体的工业排出设备。

[0086] 参照图 1 说明根据本发明的液体排出头的一个例子。图 1 中所示的液体排出头包括排出液体的排出口 11、使该排出口 11 与独立液体腔室 13 连通的连通孔 12 和向该独立液体腔室 13 供给液体的共用液体腔室 14。每个独立液体腔室 13 的一部分包括振动板 15，并在该振动板 15 上设置对该振动板 15 施加振动的压电元件 10。如图 2 的剖面示意图中所示，压电元件 10 具有将包括上述外延膜的缓冲层 19、第一电极层 16、压电层 7 和第二电极层 18 相继层叠在对应于 Si 衬底的振动板 15 上的结构。压电元件 10 具有矩形形状，但可

以具有梯形形状或倒梯形形状。

[0087] 参照图 3 的步骤图说明这样的液体排出头的制造方法的一个例子。通过在衬底 5 上形成图案形成包括外延膜缓冲层、第一电极层、压电层和第二电极层的压电膜 10a 以形成压电元件 10，衬底 5 的一部分构成振动板 15，并且蚀刻衬底的背面以形成独立液体腔室 13。另一方面，将设置有连通孔 12 和排出口 11 的衬底 14 与设置有独立液体腔室 13 的衬底 5 粘结以形成液体排出头。

[0088] 因此，能得到具有优异压电特性和大面积的液体排出头。

[0089] （实施例）

[0090] 下文将具体说明根据本发明的外延膜、压电元件、铁电元件和液体排出头的实施例。

[0091] （实施例 1）

[0092] （外延膜的制备）

[0093] 通过使用含 Y 和 Zr 组分的 0.11Y-0.89Zr 合金靶在 Si(100) 单晶衬底上形成外延膜并通过真空熔融法如下制备。

[0094] （起始层成膜）

[0095] 将加热温度设为 624℃，并将衬底加热 30 分钟。经过 30 分钟后，引入 Ar 气，并开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 0.5Pa 和 2.96W/cm^2。进行 10 分钟的预溅射，然后进行溅射 4 秒钟以形成起始层。

[0096] （氧化物层成膜）

[0097] 形成了起始层，然后关闭溅射电源以引入 O_2 气。再次开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 0.3Pa 和 5.92W/cm^2，并使用 Ar 和 O_2 的混合气体。从预溅射起始层开始经过 15 分钟后结束预溅射，这样形成了氧化物层。

[0098] （外延膜的评价）

[0099] （基于 XRD 的评价）

[0100] 进行 XRD（由 Panalytical Co. 制造的 X′ Pert MRD）以评价得到的外延膜。在 X 射线管中使用 $CuKa_1$ 辐射，将 X 射线管电压设为 45kV，并将 X 射线管电流设为 40mA。通过平行束法进行测定。在光学系统中，在入射束侧使用 Ge(220) 的混合镜、防止垂直发散的 1/2° 狭缝和防止横向发散的 0.02rad 太阳狭缝。而且，在衍射束侧使用 0.09° 准直管。在图 4 中示出外延膜的 XRD 图案结果。Y_2O_3-ZrO_2(200) 取向的峰强度为 9997cps。半峰全宽为 0.7552°，并且晶格常数为 0.517nm。

[0101] 而且，在起始层成膜期间，引入氧气以制备外延膜。在该膜中，Y_2O_3-ZrO_2(200) 取向的峰强度为小于等于 300cps，并且结晶性有缺陷。在该膜上设置压电层的情形中，没有观察到 (200) 取向的峰。

[0102] （用光谱椭偏仪的评价）

[0103] 用光谱椭偏仪（由 JOBIN YVON Co. 制造的 UVISEL）测定在外延膜形成于其上的 Si 衬底上的 SiO_2 层和 Y_2O_3-ZrO_2 层的膜厚。膜厚分别为 2.3nm 和 158.1nm。

[0104] （用 XRF 的评价）

[0105] 用 XRF(X- 射线荧光分析分光计，由 Panalytical Co. 制造的 Magix Pro) 测定得到的外延膜的组成。组成为 $0.020Y_2O_3$-$0.980ZrO_2$。

[0106] （压电元件的制备）

[0107] 在外延膜上，通过溅射形成 CeO_2 层与 $LaNiO_3$ 和 $SrRuO_3$ 的第一电极层，将 PZT(001) 压电膜在第一电极层上形成为具有 3.0μm 厚度的第二电极层，然后蒸镀 Au 电极以得到压电元件。

[0108] 用 XRD 测定得到的压电元件。在图 5 中示出压电元件的 XRD 图案的结果。将 PZT 层 (001)/(100) 外延取向，并且外延膜 YSZ 层的峰强度为 400cps。

[0109] （液体排出头）

[0110] 使用以上压电元件制备具有图 1 构造的液体排出头以评价液体排出特性。该排出头具有令人满意的排量 (displacement) 和耐久性。特别地，来自四英寸 Si 衬底的排出头具有稳定特性和提高的产率。

[0111] （实施例 2）

[0112] （外延膜的制备）

[0113] 如下通过使用含 Y 和 Zr 组分的 0.14Y-0.86Zr 合金靶在 Si(100) 单晶衬底上形成外延膜。

[0114] （起始层成膜）

[0115] 将加热温度设为 635℃，并将衬底加热 30 分钟。经过 30 分钟后，引入 Ar 气，并开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 0.3Pa 和 2.96W/cm^2。进行 10 分钟的预溅射，然后进行溅射 4 秒钟以形成起始层。

[0116] （氧化物层成膜）

[0117] 形成了起始层，然后关闭溅射电源以引入 O_2 气。再次开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 0.3Pa 和 5.92W/cm^2，并使用 Ar 和 O_2 的混合气体。从预溅射起始层开始经过 15 分钟后结束预溅射，这样形成了氧化物层。

[0118] （外延膜的评价）

[0119] （基于 XRD 的评价）

[0120] 用与实施例 1 中相同的方式进行得到的外延膜的 XRD 测定。Y_2O_3-ZrO_2(200) 取向的峰强度为 8652cps。峰的半峰全宽为 0.7787°，并且晶格常数为 0.517nm。

[0121] （用光谱椭偏仪的评价）

[0122] 用与实施例 1 中相同的方式测定在外延膜形成于其上的 Si 衬底上 SiO_2 层和 Y_2O_3-ZrO_2 层的膜厚。厚度分别为 2.1nm 和 141.7nm。

[0123] （用 XRF 的评价）

[0124] 用与实施例 1 中相同的方式测定得到的外延膜的组成。组成为 $0.035Y_2O_3$-$0.965ZrO_2$。

[0125] （实施例 3）

[0126] （外延膜的制备）

[0127] 如下通过使用含 Y 和 Zr 组分的 0.07Y-0.993Zr 合金靶在 Si(100) 单晶衬底上形成外延膜。

[0128] （起始层成膜）

[0129] 将加热温度设为 600℃，并将衬底加热 25 分钟。经过 35 分钟后，引入 Ar 气，并开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 0.5Pa 和 2.96W/cm^2。进行 10

分钟的预溅射，然后进行溅射 4 秒钟以形成起始层。

[0130] （氧化物层成膜）

[0131] 形成了起始层，然后关闭溅射电源以引入 O_2 气。再次开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 0.5Pa 和 5.92W/cm^2，并使用 Ar 和 O_2 的混合气体。从预溅射起始层开始经过 15 分钟后结束预溅射，这样形成了氧化物层。

[0132] （外延膜的评价）

[0133] （基于 XRD 的评价）

[0134] 用与实施例 1 中相同的方式进行得到的外延膜的 XRD 测定。Y_2O_3-ZrO_2(200) 取向的峰强度为 8315cps。峰的半峰全宽为 0.7982°，并且晶格常数为 0.517nm。

[0135] （用光谱椭偏仪的评价）

[0136] 用与实施例 1 中相同的方式测定在外延膜形成于其上的 Si 衬底上的 SiO_2 层和 Y_2O_3-ZrO_2 层的膜厚。厚度分别为 2.2nm 和 168.3nm。

[0137] （用 XRF 的评价）

[0138] 用与实施例 1 中相同的方式测定得到的外延膜的组成。组成为 $0.010Y_2O_3$-$0.990ZrO_2$。

[0139] （比较例 1）

[0140] 通过使用含 Y 和 Zr 组分的 0.22Y-0.78Zr 合金靶在 Si(100) 单晶衬底上形成外延膜。

[0141] （起始层成膜）

[0142] 将加热温度设为 800℃，并将衬底加热 25 分钟。经过 35 分钟后，引入 Ar 气，并开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 0.3Pa 和 2.96W/cm^2。进行 10 分钟的预溅射，然后进行溅射 4 秒钟以形成起始层。

[0143] （氧化物层成膜）

[0144] 形成了起始层，然后关闭溅射电源以引入 O_2 气。再次开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 0.5Pa 和 2.76W/cm^2。从预溅射起始层开始经过 15 分钟后结束预溅射，这样形成了氧化物层。

[0145] （外延膜的评价）

[0146] （基于 XRD 的评价）

[0147] 用与实施例 1 中相同的方式进行得到的外延膜的 XRD 测定。Y_2O_3-ZrO_2(200) 取向的峰强度为 1641cps。峰的半峰全宽为 0.9474°，并且晶格常数为 0.518nm。

[0148] （用光谱椭偏仪的评价）

[0149] 用与实施例 1 中相同的方式测定在外延膜形成于其上的 Si 衬底上的 SiO_2 层和 Y_2O_3-ZrO_2 层的膜厚。厚度分别为 2.2nm 和 117.3nm。

[0150] （用 XRF 的评价）

[0151] 用与实施例 1 中相同的方式测定得到的外延膜的组成。组成为 $0.037Y_2O_3$-$0.963ZrO_2$。此处，在图 6 中示出 Y_2O_3-ZrO_2(200) 取向的 Y_2O_3 量和半峰全宽之间的关系。由图 6 可知，当 Y_2O_3 的量超过 0.035mol 时，半峰全宽扩展超过 0.8°。当该量低于 0.010mol 时，半峰全宽也扩展超过 0.8°。

[0152] （比较例 2）

[0153] 通过使用含 Y 和 Zr 组分的 0.32Y-0.68Zr 合金靶在 i(100) 单晶衬底上形成外延膜。

[0154] （起始层成膜）

[0155] 将加热温度设为 760℃，并将衬底加热 30 分钟。经过 30 分钟后，引入 Ar 气，并开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 1.0Pa 和 0.69W/cm^2。进行 10 分钟的预溅射，然后进行溅射 4 秒钟以形成起始层。

[0156] （氧化物层成膜）

[0157] 形成了起始层，然后关闭溅射电源以引入 O_2 气。再次开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 1.0Pa 和 2.76W/cm^2。从预溅射起始层开始经过 15 分钟后结束预溅射，这样形成了氧化物层。

[0158] （外延膜的评价）

[0159] （基于 XRD 的评价）

[0160] 用与实施例 1 中相同的方式进行得到的外延膜的 XRD 测定。Y_2O_3-ZrO_2(200) 取向的峰强度为 142.7cps，不能测定峰的半峰全宽和晶格常数。

[0161] （用光谱椭偏仪的评价）

[0162] 用与实施例 1 中相同的方式测定在外延膜形成于其上的 Si 衬底上的 SiO_2 层和 Y_2O_3-ZrO_2 层的膜厚。厚度分别为 2.3nm 和 158.1nm。

[0163] （用 XRF 的评价）

[0164] 用与实施例 1 中相同的方式测定得到的外延膜的组成。组成为 0.113Y_2O_3-0.887ZrO_2。

[0165] （比较例 3）

[0166] 通过使用安装的靶在 Si(100) 单晶衬底上形成外延膜，在靶中，在金属 Zr 上距离中心 15mm 的位置径向配置 4 个 2.5mm 正方形 Y 金属片。

[0167] （起始层成膜）

[0168] 将加热温度设为 624℃，并将衬底加热 30 分钟。经过 30 分钟后，引入 Ar 气，并开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 1.3Pa 和 2.96W/cm^2。进行 10 分钟的预溅射，然后进行溅射 6 秒钟以形成起始层。

[0169] （氧化物层成膜）

[0170] 形成了起始层，然后关闭溅射电源以引入 O_2 气。再次开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 0.9Pa 和 5.92W/cm^2，并使用 Ar 和 O_2 的混合气体。从预溅射起始层开始经过 15 分钟后结束预溅射，这样形成了氧化物层。

[0171] （外延膜的评价）

[0172] （基于 XRD 的评价）

[0173] 用与实施例 1 中相同的方式进行得到的外延膜的 XRD 测定。Y_2O_3-ZrO_2(002) 取向的峰强度为 273.8cps。峰的半峰全宽为 1.8759°，并且晶格常数为 0.520nm。

[0174] （用 XRF 的评价）

[0175] 用与实施例 1 中相同的方式测定得到的外延膜的组成。组成为 0.208Y_2O_3-0.792ZrO_2。Y_2O_3-ZrO_2 层的厚度为 117.3nm。

[0176] （比较例 4）

[0177] 通过使用安装的靶在 Si(100) 单晶衬底上形成外延膜，在靶中，在金属 Zr 上距离中心 15mm 的位置径向配置 4 个 2.5mm 正方形 Y 金属片。

[0178] （起始层成膜）

[0179] 除了将衬底的加热温度设为 900℃外，以与比较例 2 中相同的方式形成起始层。

[0180] （氧化物层成膜）

[0181] 形成了起始层，然后关闭溅射电源以引入 O_2 气。再次开启溅射电源以开始预溅射。此时，将气压和溅射功率分别设为 1.3Pa 和 5.92W/cm^2。从预溅射起始层开始经过 15 分钟后结束预溅射，这样形成了氧化物层。

[0182] （外延膜的评价）

[0183] （基于 XRD 的评价）

[0184] 用与实施例 1 中相同的方式进行得到的外延膜的 XRD 测定。不能确认 Y_2O_3-ZrO_2(002) 取向的峰强度，并且膜未结晶。膜看起来具有白色浑浊。

[0185] （用 XRF 的评价）

[0186] 用与实施例 1 中相同的方式测定得到的外延膜的组成。组成为 $0.14Y_2O_3$-$0.862ZrO_2$。Y_2O_3-ZrO_2 层的厚度为 104.8nm。

[0187] （实施例 4）

[0188] （铁电元件的制备）

[0189] 以与实施例 1 中相同的方式，在由 YSZ 制成的外延膜上形成 Pt(111) 外延膜，并在该外延膜上形成 $SrRuO_3$(111) 膜。在该膜上，将 PZT 形成为膜，由此可得到具有令人满意的结晶性的 (111) 外延膜。将膜厚设为 150nm。膜的剩余极化 Pr 接近 40μC/cm^2，并且具有令人满意的重复耐久性。

[0190] 由以上结果看出，根据本发明的外延膜的制造方法，与体单晶相比在 Si 衬底上的外延膜具有优异的结晶性。通过使用缓冲层中的外延膜能得到具有优异特性且具有大面积的压电元件和铁电元件。能制备具有大量待排出液体的液体排出头，该排出头能够以高速排出液体且具有大的面积。

[0191] 此申请要求 2007 年 3 月 30 日提交的日本专利申请 No.2007-094116 的权益，在此将其全文引为参考。

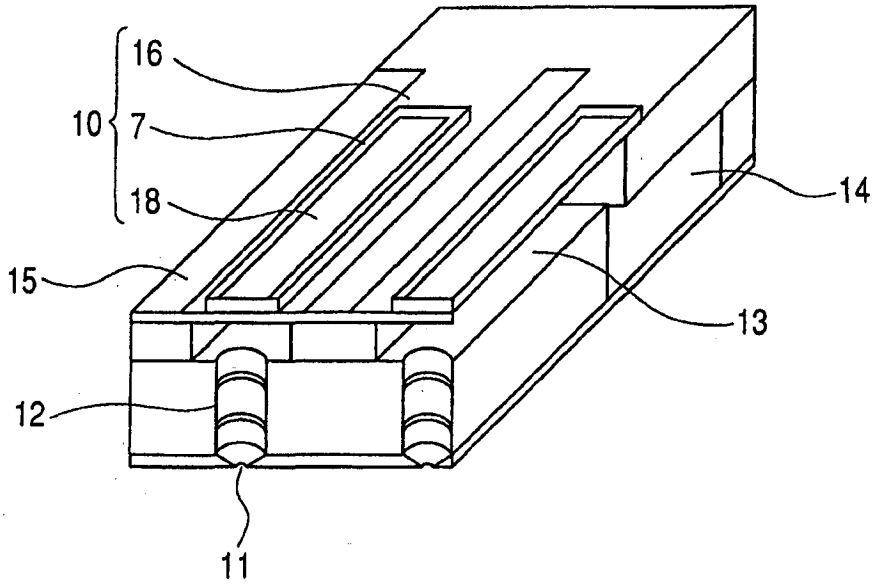


图 1

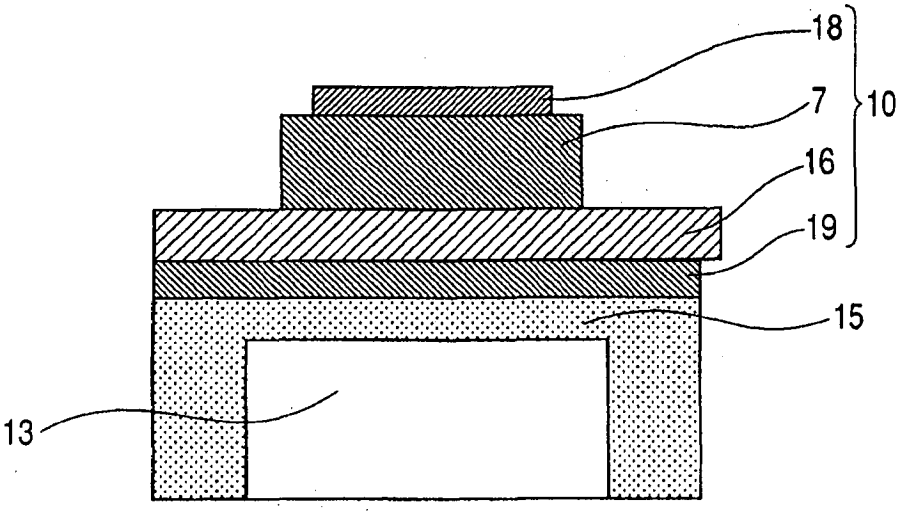


图 2

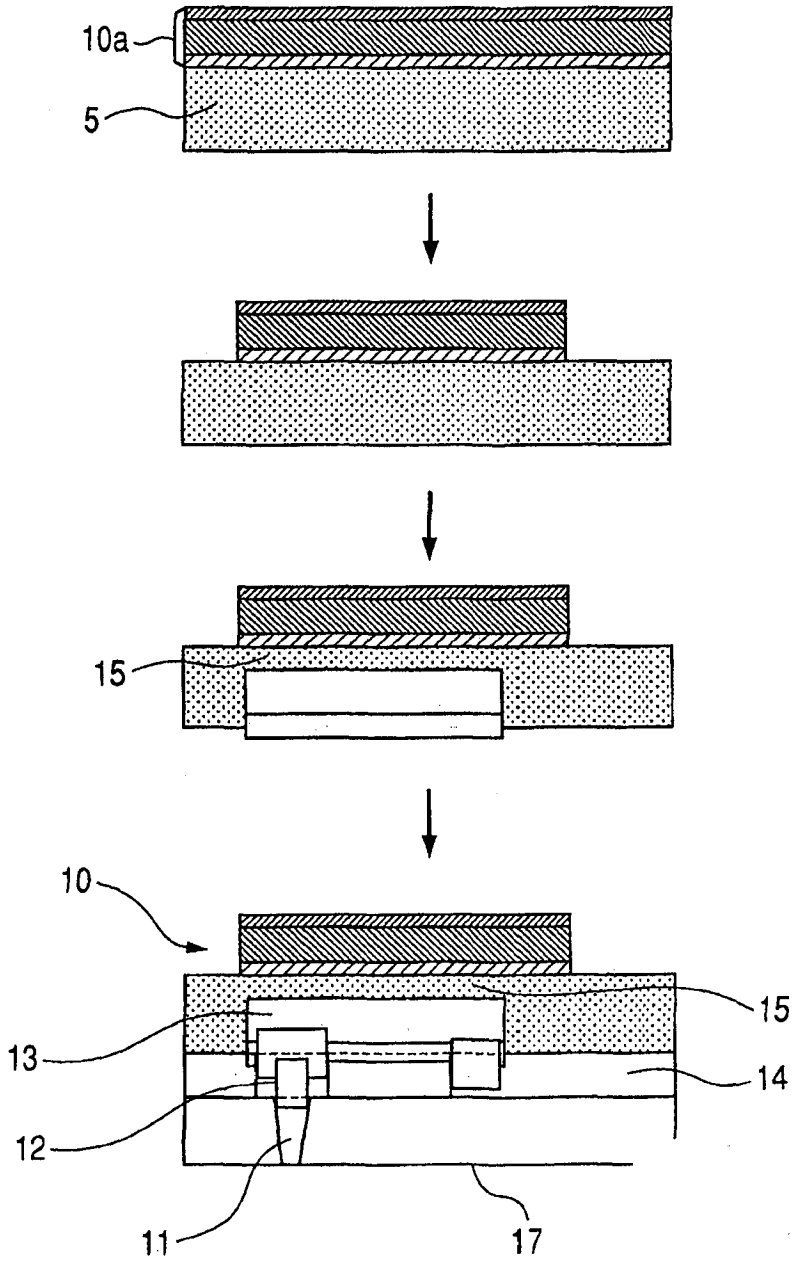


图 3

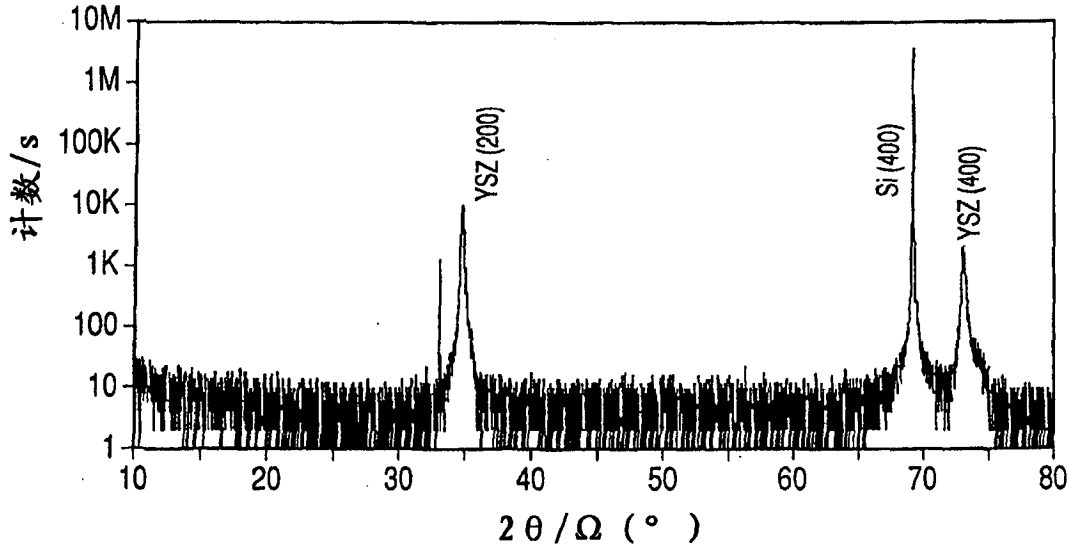

10M
1M
100K
10K
1K
100
10
1
计数/s
YSZ (200)
Si (400)
YSZ (400)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ/Ω (°)

图 4

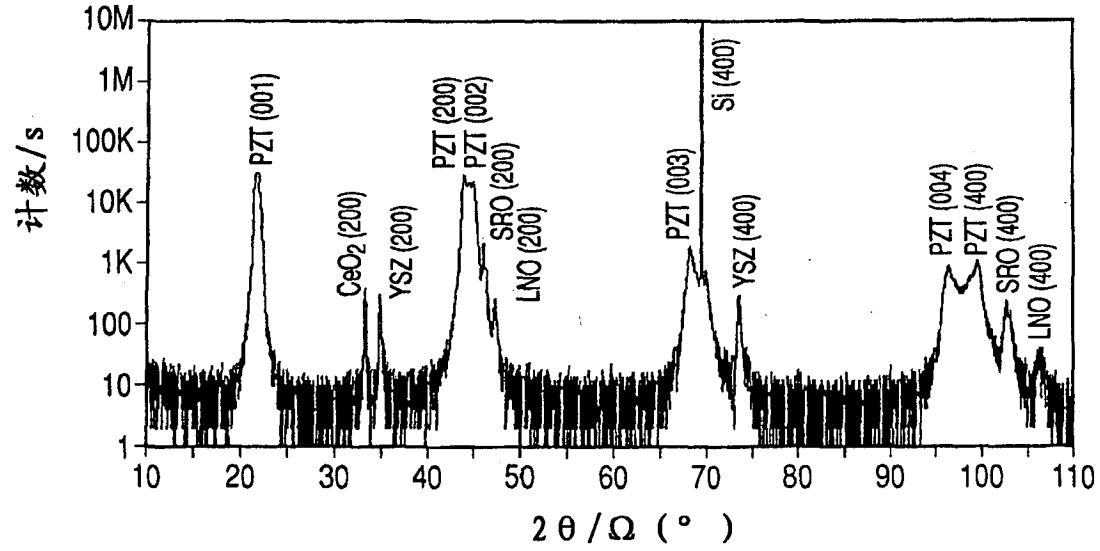

10M
1M
100K
10K
1K
100
10
1
计数/s
PZT (001)
CeO2 (200)
YSZ (200)
PZT (200)
PZT (002)
SRO (200)
LNO (200)
PZT (003)
Si (400)
YSZ (400)
PZT (004)
PZT (400)
SRO (400)
LNO (400)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
2θ/Ω (°)

图 5

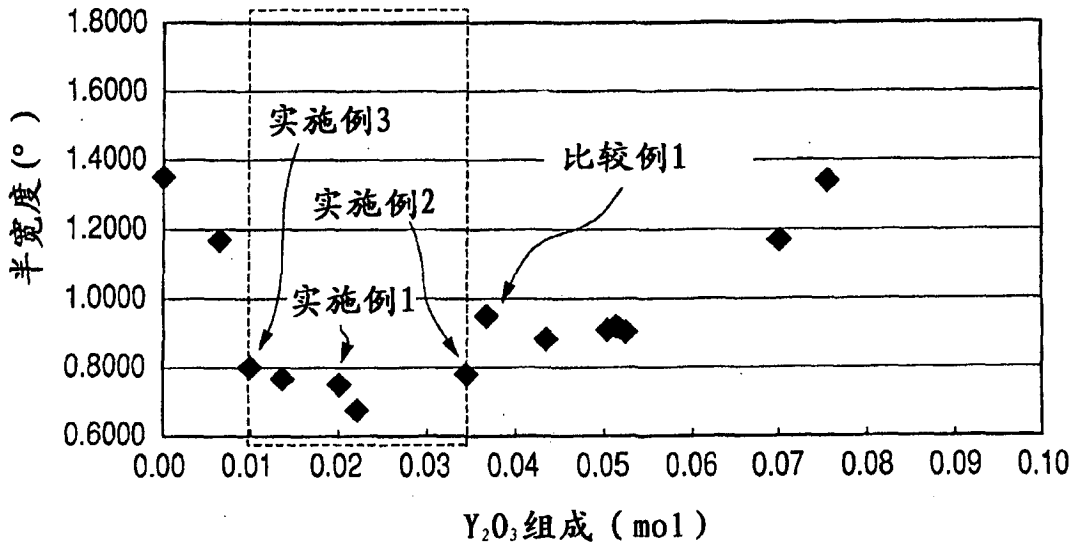

1.8000
1.6000
1.4000
1.2000
1.0000
0.8000
0.6000
半宽度(°)
实施例3
实施例2
实施例1
比较例1
0.00
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
0.07
0.08
0.09
0.10
Y2O3组成（mol）

图 6