(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号
特許第5188076号
(P5188076)
(45)発行日 平成25年4月24日(2013.4.24)　(24)登録日 平成25年2月1日(2013.2.1)

(51)Int.Cl.		F I	
H01L 41/09	(2006.01)	H01L 41/08	J
H01L 41/22	(2013.01)	H01L 41/08	L
B41J 2/045	(2006.01)	H01L 41/22	Z
B41J 2/055	(2006.01)	B41J 3/04	103A
B41J 2/16	(2006.01)	B41J 3/04	103H

請求項の数 14 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2007-52325(P2007-52325)
(22)出願日 平成19年3月2日(2007.3.2)
(65)公開番号 特開2007-300071(P2007-300071A)
(43)公開日 平成19年11月15日(2007.11.15)
審査請求日 平成22年2月15日(2010.2.15)
(31)優先権主張番号 特願2006-101451(P2006-101451)
(32)優先日 平成18年4月3日(2006.4.3)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

(73)特許権者 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人 100096828
弁理士 渡辺 敬介
(74)代理人 100110870
弁理士 山口 芳広
(72)発明者 石倉 淳理
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 齋藤 康行
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】圧電素子及びその製造方法、電子デバイス、インクジェット装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも、基材と、圧電膜と、前記基材と前記圧電膜との間に配置された電極とを備える圧電素子であって、
前記電極は、前記基材側に位置する導電性酸化物層と、前記圧電膜側に位置する導電性金属層と、前記導電性酸化物層と前記導電性金属層との間に設けられた、前記導電性酸化物と同じ導電性酸化物と前記導電性金属と同じ導電性金属とが混合された混合層と、を備え、
前記混合層内の前記導電性酸化物の割合が、前記混合層の前記導電性酸化物層との界面から前記混合層の前記導電性金属層との界面に向かって漸減する傾斜組成構造であることを特徴とする圧電素子。
【請求項２】
前記導電性金属がＰｔ族であることを特徴とする請求項１に記載の圧電素子。
【請求項３】
前記混合層の厚さが１０ｎｍ以上１μｍ以下であることを特徴とする請求項１または２に記載の圧電素子。
【請求項４】
前記圧電膜の厚さが１μｍ以上２００μｍ以下であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載の圧電素子。
【請求項５】

前記導電性酸化物が、ＡＢＯ$_3$ペロブスカイト型であることを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項に記載の圧電素子。

【請求項６】

前記ＡＢＯ$_3$ペロブスカイト型の導電性酸化物が、ＬａＮｉＯ$_3$、ＬａＣｒＯ$_3$、ＳｒＲｕＯ$_3$、ＣａＲｕＯ$_3$、Ｌａ$_{1-x}$Ｓｒ$_x$ＣｏＯ$_3$、ＢａＰｂＯ$_3$、Ｌａ$_{1-x}$Ｓｒ$_x$Ｃａ$_x$ＲｕＯ$_3$、Ｌａ$_{1-x}$Ｓｒ$_x$ＴｉＯ$_3$、ＳｒＩｒＯ$_3$、及びこれらの化合物から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項５に記載の圧電素子。

【請求項７】

前記圧電膜が、チタン酸ジルコン酸鉛系酸化物或いはリラクサ系誘電体であることを特徴とする請求項１乃至６のいずれか１項に記載の圧電素子。

【請求項８】

前記チタン酸ジルコン酸鉛系酸化物の主成分が、Ｐｂ（Ｚｒ$_y$，Ｔｉ$_{1-y}$）Ｏ$_3$で表され、ｙが０．２から０．８であることを特徴とする請求項７に記載の圧電素子。

【請求項９】

前記リラクサ系誘電体が、Ｐｂ（Ｍｎ，Ｎｂ）Ｏ$_3$－ＰｂＴｉＯ$_3$，Ｐｂ（Ｚｎ，Ｎｂ）Ｏ$_3$－ＰｂＴｉＯ$_3$、Ｐｂ（Ｓｃ，Ｔａ）Ｏ$_3$－ＰｂＴｉＯ$_3$、Ｐｂ（Ｉｎ，Ｎｂ）Ｏ$_3$－ＰｂＴｉＯ$_3$，Ｐｂ（Ｙｂ，Ｎｂ）Ｏ$_3$－ＰｂＴｉＯ$_3$，Ｐｂ（Ｎｉ，Ｎｂ）Ｏ$_3$－ＰｂＴｉＯ$_3$及びこれらの化合物から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項７に記載の圧電素子。

【請求項１０】

基材と、圧電膜と、該基材と圧電膜との間に設けられた電極と、を少なくとも備えた、圧電素子の製造方法であって、

基材上に、電極を設ける工程と、前記電極の上に圧電膜を成膜した後に、該圧電膜を焼成する工程と、を有し、

前記電極は、前記基材上に、導電性酸化物層と、該導電性酸化物層上に位置する、該導電性酸化物層を構成する導電性酸化物と同じ導電性酸化物と導電性金属とが混合した混合層と、該混合層上に位置する、該混合層に含まれる前記導電性金属と同じ導電性金属からなる導電性金属層と、を設けることにより、前記基材上に設けられることを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項１１】

前記圧電膜を、ガスデポジション法、スパッタ法、ゾルゲル法、ＣＶＤ法のいずれかによって形成することを特徴とする請求項１０に記載の圧電素子の製造方法。

【請求項１２】

前記混合層を、スパッタ法により複数のターゲットを同時に放電させることにより形成することを特徴とする請求項１０または１１に記載の圧電素子の製造方法。

【請求項１３】

請求項１乃至９のいずれか１項に記載の圧電素子を用いたことを特徴とする電子デバイス。

【請求項１４】

請求項１乃至９のいずれか１項に記載の圧電素子を用いたことを特徴とするインクジェット装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、圧電素子とその製造方法、更には該圧電素子を用いた電子デバイス、インクジェット装置に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

圧電素子は、歪みによって電界を生じる圧電効果、又、電界をかけると歪みを生じる逆圧電効果を有する素子である。主にチタン酸ジルコン酸鉛（以下、「ＰＺＴ」と記す。）

にストロンチウム、バリウム、ニオブ等に代表される元素を微量添加した圧電膜として使われている。

【０００３】

従来、圧電素子の作製は、圧電膜の原料粉を混合、加圧焼結し、機械加工して圧電膜とした後、当該圧電膜を電極材料で挟んで分極して圧電性を付与する工程を有していた。しかし、近年、デバイスの小型化に伴い、より薄く、より小さな個所への圧電素子の装着が必要となってきている。ＰＺＴに代表される酸化物系の圧電素子は脆性材料のため、薄くする加工に限度があり、０．１ｍｍぐらいまでにしかできない。又、高周波数帯域では接着剤の影響も無視できなくなる。そのため、接着工程がなく、より薄い圧電素子を作製するためスパッタ法、ＣＶＤ法、エアロゾルデポジション法、水熱合成法、ゾルゲル法など、種々の成膜方法が考案され試作されている。

【０００４】

特に、エアロゾルデポジション法は成膜レートが速く、近年特に注目されている成膜方法である。図１にエアロゾルデポジション装置の概要を示す。先ず、ＰＺＴ等の原料の粒子を投入したエアロゾル形成室１にエアー等のガス６を導入し、原料の粒子をエアロゾル化する。そして、搬送管３で接続された膜形成室（成膜室）２にエアロゾル化された粒子を両室間の差圧で導き、搬送管３先端に設けられたノズル４からステージ５上の基板８に向けて原料の粒子を噴射し、基板８上に成膜する成膜方法である。

【０００５】

又、圧電素子を利用した電子デバイスの一つに、インクジェット装置が挙げられる。圧電素子はインクジェット装置のインクジェットヘッドに用いることができる。圧電素子を利用したインクジェット装置では、圧電素子を用いた圧力発生器に電圧を印加することで圧力を発生させて、インクを吐出させる方式が知られている。この方式のインクジェット装置は、ＰＺＴ（チタン酸ジルコン酸鉛）等の圧力発生部材と金属板とセラミックスとの積層で構成される圧力発生器と、飛翔媒体であるインクと、インクの吐出穴を備えたノズルプレートと、を有する。こうした圧力発生器を備えたインクジェットでは、Ｋｙｚｅｒ型と呼ばれる撓みモードを利用するタイプ、ピストン型と呼ばれる直接押圧型、側壁を動かすシェアモード等、様々な方式のヘッドが製品化されている。

【０００６】

薄膜の圧電素子を形成する場合、初めに基板上に下電極を形成し、次に各種成膜方法により圧電膜を形成する。その後、焼成工程、上電極形成工程、分極工程などの工程を行う方法がある。十分な圧電性能を得るためには圧電膜の成膜後に、数百℃の焼成工程が必要となる。この焼成工程により結晶粒径の拡大、結晶性の向上が促進され、より高い圧電性能を得ることができる。又、この焼成温度は高温であるほど高い圧電性能を示す傾向にある。

【０００７】

しかし、焼成することで基板、電極、圧電膜間で相互拡散を起こすと言った問題がある。例えば、基板としてＳｉウエハー、電極としてＴｉ、Ｐｔを用い、圧電膜としてＰＺＴを成膜した場合、焼成温度に依存して拡散の程度の違いがあるものの、ＰＺＴ膜中へのＳｉ、Ｔｉ、Ｐｔの拡散、Ｓｉウエハー中へのＰｂの拡散などが起こる（特許文献１参照）。このように拡散が生じると、ＰＺＴ膜中のＰｂ成分が抜け、更にＰＺＴ中に不純物が入り込むことにより、電気特性が十分に向上しないといった問題が生じる。又、Ｓｉウエハー中にＰｂが拡散した場合、Ｓｉウエハーが硬くなり、成膜後の後工程において加工が必要となっても精度の良い加工ができないといった問題がある。特に、インクジェットヘッドを形成する場合、圧電膜を形成したＳｉウエハーの裏面を切削加工し流路を形成する場合があるが、この時Ｓｉウエハー中にＰｂ成分が拡散しているとこの加工が困難となる。

【０００８】

又、ＰＺＴ中へ下電極の材料の拡散が進行し、一部がＰＺＴ膜上部まで達し、焼成後に形成した上電極と電気的にコンタクトし圧電素子として機能しない場合もある。この傾向は、ＰＺＴの膜厚が薄くなる程顕著に現れる。

【０００９】

又、焼成温度を高温化することで、電極自身が酸化して抵抗を持ち、電極としての役割を果たさなくなるといった問題もある。例えば、基板とＰｔの密着効果を持たせる為、密着層としてＴａ等を用いる（特許文献２参照）と密着に効果があるが、６００℃程度の比較的低温でも酸化タンタルが生成される。又、電極として$SrRuO_3$に代表される導電性酸化膜を用いる提案もなされている（特許文献３、特許文献４参照）が、７００℃程度で比抵抗が増加し始め、８００℃以上ではほぼ絶縁膜となり、電極として好ましくない。

【００１０】

【特許文献１】特開平０８－２７４５７３号公報

【特許文献２】特開２００１－１５２３６０号公報

【特許文献３】特開２０００－３２８２２３号公報

【特許文献４】特開２００２－０１６２２９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明は、基材に電極及び圧電膜が積層された状態において高温焼成しても、電極が酸化されず、且つ基材、電極、圧電膜間の相互拡散が抑制された圧電素子の製造方法を提供することを目的とする。又、該製造方法により、各層間で高い密着性を確保し、更に良好な圧電性能を持った圧電素子を有する、電子デバイスやインクジェット装置を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明の第１は、少なくとも、基材と、圧電膜と、前記基材と前記圧電膜との間に配置された電極とを備える圧電素子であって、

前記電極は、前記基材側に位置する導電性酸化物層と、前記圧電膜側に位置する導電性金属層と、前記導電性酸化物層と前記導電性金属層との間に設けられた、前記導電性酸化物と同じ導電性酸化物と前記導電性金属と同じ導電性金属とが混合された混合層と、を備え、

前記混合層内の前記導電性酸化物の割合が、前記混合層の前記導電性酸化物層との界面から前記混合層の前記導電性金属層との界面に向かって漸減する傾斜組成構造であることを特徴とする。

【００１３】

また、本発明の第２は、基材と、圧電膜と、該基材と圧電膜との間に設けられた電極と、を少なくとも備えた、圧電素子の製造方法であって、

基材上に、電極を設ける工程と、前記電極の上に圧電膜を成膜した後に、該圧電膜を焼成する工程と、を有し、

前記電極は、前記基材上に、導電性酸化物層と、該導電性酸化物層上に位置する、該導電性酸化物層を構成する導電性酸化物と同じ導電性酸化物と導電性金属とが混合した混合層と、該混合層上に位置する、該混合層に含まれる前記導電性金属と同じ導電性金属からなる導電性金属層を設けることにより、前記基材上に設けられることを特徴とする。

【００１４】

更に本発明は、上記本発明の圧電素子を用いたことを特徴とする電子デバイス及びインクジェット装置を提供するものである。

【発明の効果】

【００１５】

本発明によれば、基材と圧電膜の間の電極構成を基材側で導電性酸化物が多く、圧電膜側で導電性金属が多い構成とすることによって、基材と電極、電極と圧電膜の各界面において高い密着性を示すことができる。更に圧電膜の焼成時に各層間における元素の相互拡散を抑制することが可能となる。その結果、高温での焼成が可能となり、圧電膜の電気特性を十分に引き出した圧電素子を提供することができる。特に、電極構成を、基材側から

導電性酸化物層、導電性酸化物と導電性金属との混合層、導電性金属層からなる積層構成とすることによって、これら効果をより高いレベルで得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

本発明の圧電素子においては、基材と圧電膜との間に設けられる電極を、導電性酸化物と導電性金属とを含み、基材側では導電性酸化物が多く、圧電膜側では金属が多い構成としたことに特徴を有する。

【００１７】

この構成の具体例としては、例えば、電極の基材側から圧電膜側に近づくにつれて導電性酸化物の濃度が低下（圧電膜側から基材側に近づくにつれて導電性金属の濃度が低下）した構成が好ましく挙げられる。この構成では、より好ましくは、電極の基材側には導電性酸化物層が位置し、圧電膜側は導電性金属層が位置し、該導電性酸化物層と導電性金属層との間に、導電性酸化物と導電性金属との混合層を備えた構成とする。そして、該混合層においては、導電性酸化物層との界面から導電性金属層との界面に向かって導電性酸化物の割合が漸減する傾斜組成構造とする。以下では、電極が導電性酸化物層と、導電性酸化物と導電性金属（金属）とからなる混合層と、導電性金属層（金属層）との積層体で構成された形態を主体に説明するが、本発明における電極の構成は、この形態に限定されるものではない。即ち、電極を構成する各層間の境界が実体的に定義できない場合や、電極が前述した濃度勾配を有する１層で構成される場合も本発明に含まれる。

【００１８】

本発明において用いられる基材としては、ガラス、Ｓｉウエハー、表面にSiO_2等の酸化物層を有するＳｉウエハー、などが好ましく用いられる。基材は、表面に酸化ケイ素を備えることが特に好ましい。上記Ｓｉウエハーもその表面は自然酸化していたり、また、積極的に酸化させることで、表面に酸化ケイ素を備えることができる。

【００１９】

本発明において用いられる導電性酸化物としては、特にABO_3ペロブスカイト型で示される化合物が好ましく用いられる。例えば、$LaNiO_3$、$LaCrO_3$、$SrRuO_3$、$CaRuO_3$、$La_{1-x}Sr_xCoO_3$、$BaPbO_3$、$La_{1-x}Sr_xCa_xRuO_3$、$La_{1-x}Sr_xTiO_3$、$SrIrO_3$から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。これらの材料は、表面に酸化ケイ素（典型的にはSiO_2）のような酸化物が存在する基材と良好な密着性を示すことができる。更に、これら導電性酸化物は、焼成による元素の拡散を抑制する効果がある。係る導電性酸化物層の厚さとしては、上記拡散抑制効果を得る上で０．１μｍ以上１０μｍ以下が好ましい。

【００２０】

又、導電性金属（金属）としては、Ｐｔ族（Ｒｕ，Ｒｈ，Ｐｄ，Ｏｓ，Ｉｒ，Ｐｔ）がＰＺＴ等の圧電膜と良好な密着性を示すため好ましく用いられる。更に、９００℃程度の焼成においてもＰｔ族は酸化、絶縁化することがほとんど無いに等しい。より望ましくはＰｔが用いられる。係る導電性金属層の実用的な厚さとしては、０．１μｍ以上１０μｍ以下が好ましい。

【００２１】

本発明においては、上記導電性酸化物層（第１層）と導電性金属層（第３層）との間に、第１層を構成する導電性酸化物と同じ導電性酸化物と第３層を構成する金属と同じ金属とからなる混合層（第２層）を設けている。これにより、導電性酸化物層と導電性金属層間の密着性を向上させることができる。特に、当該混合層を、膜厚方向（第１層と第３層とが対向する方向）で組成が変化している傾斜構造（傾斜層）とすることにより、上記第１層と第３層との間の密着性を更に向上させることができる。具体的には、混合層（第２層）内において、導電性酸化物の濃度が、導電性酸化物層との界面が最も高く、導電性金属層との界面に向かって漸減するようにする。かかる混合層は膜厚を１０ｎｍ以上１μｍ以下とすることで剥離が抑制され、強い密着性を得ることができる。

【００２２】

上記混合層の形成方法としては、スパッタ法により複数のターゲットを同時に放電させる方法が好ましく用いられる。

【００２３】

本発明において、上記電極上に設けられる圧電膜としては、特にチタン酸ジルコン酸鉛（ＰＺＴ）系酸化物或いはリラクサ系誘電体が挙げられる。中でもＰＺＴ系酸化物の場合$Pb(Zr_y, Ti_{1-y})O_3$で表示され、ｙが０．２から０．８であるものが好ましい。又、リラクサ系誘電体の場合、$Pb(Mn, Nb)O_3-PbTiO_3$、$Pb(Zn, Nb)O_3-PbTiO_3$、$Pb(Sc, Ta)O_3-PbTiO_3$、$Pb(In, Nb)O_3-PbTiO_3$が好ましい。また、リラクサ系誘導体としては、$Pb(Yb, Nb)O_3-PbTiO_3$、$Pb(Ni, Nb)O_3-PbTiO_3$も好ましい。これらリラクサ系誘導体は少なくとも一種或いは二種以上が好ましく選択される。

【００２４】

上記圧電膜の厚さとしては、実用的には、１μｍ以上２００μｍ以下が好ましい。

【００２５】

又、上記圧電膜の成膜方法としては、ガスデポジション法、スパッタ法、ゾルゲル法、ＣＶＤ法などが好ましく用いられる。

【００２６】

本発明の圧電素子は、基材上に、電極として、前述したように、導電性酸化物層、混合層、導電性金属層を形成した後、圧電膜を成膜し、次いで、焼成工程を経ることで電気特性に優れた圧電膜とすることができる。通常は、上記電極を下電極とし、上記圧電膜上に更に上電極を形成して圧電素子とする。

【実施例】

【００２７】

図２に示すスパッタ装置を用い、Ｓｉウエハーを基材８として用い、下電極を以下のように作製した。

【００２８】

初めに、基材８上に$SrRuO_3$膜をマグネトロンスパッタ法にて厚さ３００ｎｍに形成した。次に$SrRuO_3$とＰｔからなる厚さ約３００ｎｍの混合層を形成した。更に、Ｐｔ層を３００ｎｍの厚さで形成した。混合層は、$SrRuO_3$層からＰｔ層に向かい徐々にＰｔの割合が増加する傾斜組成構造とした。傾斜層（混合層）は、図２に示すように、それぞれの材料からなる２個のターゲット９，１０を同時に放電させ、それぞれの投入パワーを調整することで基材８上に成膜される傾斜層の組成を調整した。具体的には、$SrRuO_3$ターゲット１０のパワーは混合層形成開始時に最大として、徐々に絞り、混合層形成終了時にはゼロとした。逆にＰｔターゲット９のパワーは、混合層形成開始時にゼロとして、徐々に増加させ、混合層形成終了時には最大となるように設定した。

【００２９】

比較のために、下電極構成を基材８側よりＴａ５０ｎｍ厚、Ｐｔ８５０ｎｍ厚とし、トータルでの膜厚をそろえたものも作製した。

【００３０】

こうして形成した下電極の上に、図１に示した装置を用いて、エアロゾルデポジション法によりＰＺＴ膜をおおよそ３～５μｍの厚さで形成した。

【００３１】

この時のエアロゾルデポジション法の成膜条件は以下の通りである。

使用材料：堺化学製ＰＺＴ－ＬＱ

一次粒径：０．２～０．５μｍ

成膜時の温度：室温

エアロゾル形成室へのエアー流量：４ｃｃｍ

両室の差圧：約６７ｋＰａ

【００３２】

次に、このＰＺＴ膜を研磨機により膜厚３±０．１μｍに研磨し、面内分布の均一性を

向上し圧電膜とした。

【００３３】

次に、この圧電膜まで形成した基材８をジルコニア製容器に原材料の微粒子とともに投入し、容器ごと電気炉にて９００℃で焼成した。原材料の微粒子を同時に投入したのは、焼成によるＰｂが抜けるのを防ぐ為、更にＰｂが抜けた部分を補う為である。

【００３４】

昇降温レートは２℃／分とし、９００℃で１時間保持した。

【００３５】

焼成後、ＰＺＴ膜上に、Ｔａ５０ｎｍ厚、Ｐｔ１５０ｎｍ厚をマグネトロンスパッタ法で形成し、上電極とした。

【００３６】

こうして形成した圧電素子において、電気特性として誘電率、等価圧電定数（ｄ３１）を計測した。圧電定数の算出に用いた変位量は、圧電素子からカンチレバー状に切り出したサンプルに電圧を印加し計測した。また、ヤング率は基板、圧電膜ともナノインデンターによる計測から求めた。又、拡散状態はＳＩＭＳにて電極、圧電膜、基板の各成分を調べ、拡散状態の評価とした。

【００３７】

表１にそれぞれの結果を示す。

【００３８】

比較サンプルは、圧電膜形成後の焼成により、下電極が圧電膜表面まで拡散し、上電極成膜により上下電極がリークし、電気特性を計測することができなかった。又、ＳＩＭＳの深さ方向分析においても圧電膜表面までＴａの拡散、更に基板のＳｉウエハーへのＰｂ拡散が認められた。

【００３９】

これに対し、本発明の電極構成では、誘電率、ｄ３１の電気特性で高い値を示した。又、拡散状態をＳＩＭＳ（二次イオン質量分析法）による深さ方向分析より、ＰＺＴ中には電極成分が拡散しておらず、ＰＺＴ中の成分もＰｂが電極中に拡散しているが、基材８にまでは到達していないことが分かった。

【００４０】

【表１】

評価項目	PZT/Pt/Pt－$SrRuO_3$傾斜膜/$SrRuO_3$/基板	PZT/Pt/Ta/基板
誘電率	2100	計測不能
d31	99pC/N	計測不能
拡散状態	電極途中までのPb拡散を確認 基板へのPb拡散は認められない PZT中への電極層拡散は認められない	基板へのPb拡散を確認 TaのPZTへの拡散を確認

【００４１】

次に、各層間の密着性を確認する為、以下の２種類の下電極構成それぞれについて混合層の膜厚を変えたものに対しテープ剥離試験を行なった。２種類の構成の１つは、基材８であるＳｉウエハー上に、導電性酸化物層として$ＳｒＲｕＯ_3$、次に$ＳｒＲｕＯ_3$とＰｔの組成比が膜厚方向で傾斜した混合層、次に導電性金属層としてＰｔをこの順で積層した。もう１つの構成は、基材８であるＳｉウエハー上に導電性酸化物層として$ＳｒＲｕＯ_3$、次に$ＳｒＲｕＯ_3$とＩｒの組成比が膜厚方向で傾斜した混合層、次に導電性金属層としてＩｒをこの順で積層した。これら下電極の混合層の厚さを変えたものに対してテープによる密着試験を行なった。これは、基材８であるＳｉウエハー上に下電極を形成した後、ダイシング加工で該下電極を５ｍｍ×５ｍｍのマス目２５個にカットし、その切れ目を入れた下電極上にメンディングテープを貼り付け、剥離した数を評価する方法である。図３に、ダイシングした下電極の断面の模式図を示す。図３に示す通り、該下電極１２を完全に

ダイシングする為に基板１１までダイシングを行なっている。
【００４２】
膜厚は、ＳｒＲｕＯ$_3$を１００ｎｍ、Ｐｔ層、Ｉｒ層を１００ｎｍとし、傾斜した混合層は膜厚を０～１０μｍまで変え評価した。尚、混合層の厚さは、スパッタ放電時間を制御することにより調整した。電極のテープ剥離試験の結果を表２に示す。
【００４３】
【表２】

混合層の厚さ		なし	5nm	10nm	100nm	1μm	2μm	10μm
ﾃｰﾌﾟ試験 (剥離数/25個)	Pt－SrRuO$_3$	25	12	0	0	0	5	7
	Ir－SrRuO$_3$	25	8	0	0	0	2	3

【００４４】
どちらの場合でも各層間の密着は、混合層が５ｎｍ以下では悪く、特に混合層が無い場合では、導電性酸化物層と導電性金属層間で完全に剥離した。混合層が１０ｎｍ以上１μｍ以下では剥離の無い強い密着性が得られた。
【００４５】
［実施例２］
Ｓｉ基板からなる振動板に圧電素子を形成し、次に流路をＦＩＢ加工で形成し、最後に吐出口を備えたオリフィスプレートを接着しインクジェットヘッドを形成した。図４，図５を参照して形成工程を説明する。
【００４６】
先ず初めに、石英ガラスからなる振動板基板（基材）４１上に下電極４２として実施例１と同様に、導電性酸化物層であるＳｒＲｕＯ$_3$を３００ｎｍ厚で形成した。次いで、ＳｒＲｕＯ$_3$とＰｔの組成比が膜厚方向で傾斜した混合層を３００ｎｍ厚で、導電性金属層であるＰｔを３００ｎｍ厚でこの順番で形成した。いずれもマグネトロンスパッタ法により形成した。次に、図１に示した装置を用い、エアロゾルデポジション法により、圧電膜４３としてＰＺＴ膜を厚さおおよそ５μｍで基板４１全面（導電性金属層上）に成膜した。次に、大気雰囲気で９００℃、１時間焼成を行なった。昇降温レートは、２℃／分とした。この後、上電極４４としてＴｉを４０ｎｍ厚で、Ｐｔを１６０ｎｍ厚で形成した〔図４（ａ）〕。
【００４７】
次に、上電極４４をエッチングするためポジ型レジストを塗布し、レジストパターン４５を形成した〔図４（ｂ）〕。次いで、ＲＩＥ（Ｒｅａｃｔｉｖｅ　Ｉｏｎ　Ｅｔｃｈｉｎｇ）で露出している上電極４４のＰｔ及びＴｉをエッチングした〔図４（ｃ）〕。次に、上電極用のレジストを剥離し、上電極４４を囲むようにＰＺＴ用のレジスト４６をパターニングした〔図４（ｄ）〕。この状態でフッ硝酸でＰＺＴ膜をエッチングし〔図５（ｅ）〕、その後レジストを剥離した〔図５（ｆ）〕。次に、ＦＩＢ加工にて流路４７を形成した〔図５（ｇ）〕。洗浄した後に吐出口を備えたＳｉ基板をオリフィスプレート４８として接合し、最後に基板４１を切断しインクジェットヘッドとした〔図５（ｈ）〕。
【００４８】
本実施例では、導電性酸化物としてＳｒＲｕＯ$_3$を用い、圧電膜としてチタン酸ジルコン酸鉛（ＰＺＴ）を用いたが、これに限定されるものでない。
【００４９】
又、本実施例では、上述したようなＰＺＴ膜のパターニングを行なったが、エアロゾルデポジションでＰＺＴ膜を形成する場合、ノズルと基板の間に開口部を持つマスクを挿入しパターニングする方法でも構わない。又、ＰＺＴ膜の形成もスパッタ、ゾルゲル、ＣＶＤ等いずれの方法でも構わない。本発明の圧電素子は、公知の圧電素子を用いた電子デバイスに適用できる。電子デバイスとしては、例えば、圧電アクチュエーターや圧力センサ

ーやインクジェット装置など広範囲のデバイスが挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【００５０】

【図１】本発明の製造方法に用いられるエアロゾルデポジション装置の概要図である。

【図２】本発明の実施例に用いたスパッタ装置チャンバー内部模式図である。

【図３】本発明の実施例で行ったテープ剥離試験サンプル断面の模式図である。

【図４】本発明の実施例における圧電素子の製造工程を示す図である。

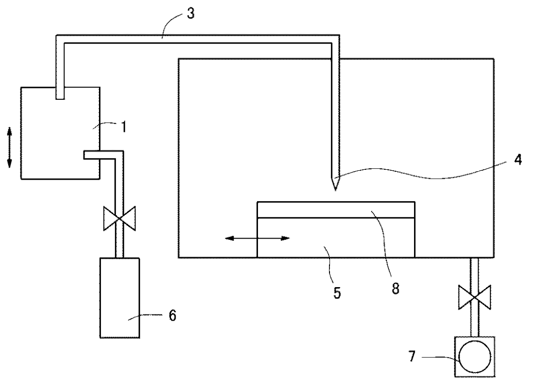
【図５】本発明の実施例における圧電素子の製造工程を示す図である。

【符号の説明】

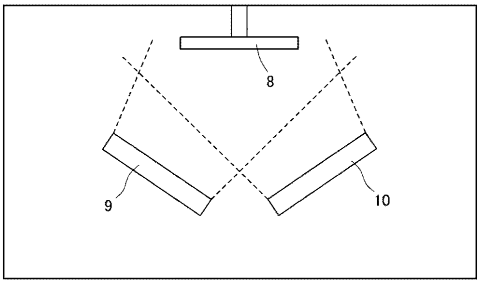
【００５１】

１　エアロゾル形成室
２　膜形成室
３　搬送管
４　ノズル
５　ステージ
６　ガス
７　ポンプ
８　基板
９　導電性金属層形成用ターゲット
１０　導電性酸化物層形成用ターゲット
１１　基板
１２　下電極
４１　Ｓｉウエハー
４２　下電極
４３　圧電膜
４４　上電極層
４５，４６　レジスト
４７　流路
４８　オリフィスプレート

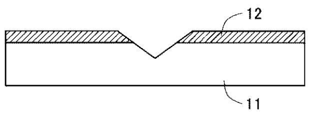
【図１】


3
1
4
5
8
6
7

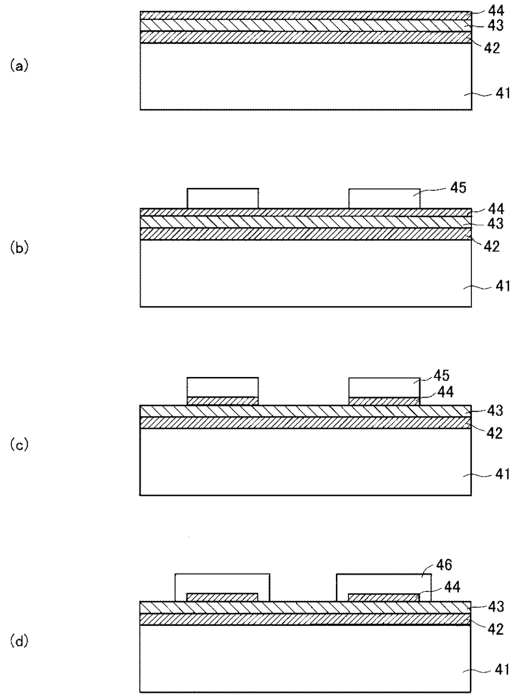
【図２】


8
9
10

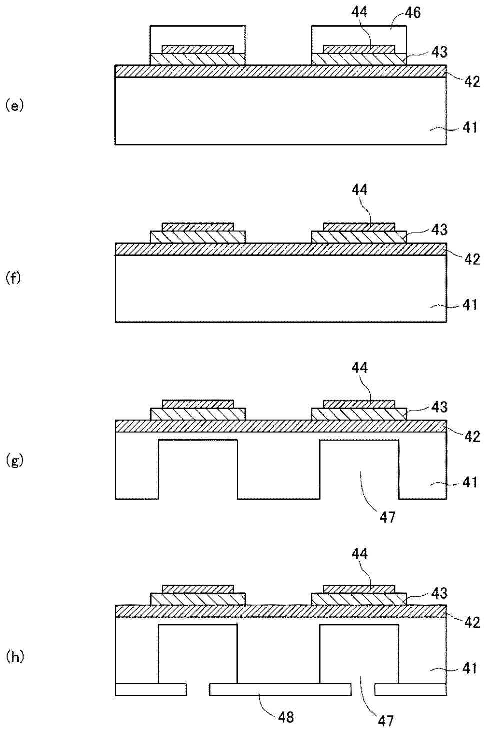
【図３】


12
11

【図４】


(a)
44
43
42
41
(b)
45
44
43
42
41
(c)
45
44
43
42
41
(d)
46
44
43
42
41

【図５】


(e)
44
46
43
42
41
(f)
44
43
42
41
(g)
44
43
42
41
47
(h)
44
43
42
41
48
47

フロントページの続き

(72)発明者　柴田　尚存
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　青木　活水
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内

審査官　工藤　一光

(56)参考文献　特開２００５－３１３６２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３４７６１２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１６３３８７（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１１０１５８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２３４１５６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０７９６８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２５４３８６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ４１／００－４１／２６
Ｂ４１Ｊ２／０４５
Ｂ４１Ｊ２／０５５
Ｂ４１Ｊ２／１６