

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5765525号
(P5765525)

(45) 発行日 平成27年8月19日(2015.8.19)

(24) 登録日 平成27年6月26日(2015.6.26)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 L 41/09	(2006.01)	HO 1 L 41/09	
HO 1 L 41/187	(2006.01)	HO 1 L 41/187	

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-27919 (P2011-27919)	(73) 特許権者	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成23年2月10日(2011.2.10)	(74) 代理人	100101236 弁理士 栗原 浩之
(65) 公開番号	特開2012-169377 (P2012-169377A)	(72) 発明者	一色 鉄也 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(43) 公開日	平成24年9月6日(2012.9.6)	審査官	上田 智志
審査請求日	平成26年2月6日(2014.2.6)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体噴射ヘッド、液体噴射装置、圧電素子、超音波デバイス及びIRセンサー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ノズル開口に連通する圧力発生室と、

圧電体層と該圧電体層に設けられた電極とを備えた圧電素子と、を具備し、

前記圧電体層は、鉄酸マンガン酸ビスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表される複合酸化物であって、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比であるCe/(Ce+Bi)が、0.03以上0.10以下であることを特徴とする液体噴射ヘッド。

【請求項2】

請求項1に記載する液体噴射ヘッドを具備することを特徴とする液体噴射装置。

【請求項3】

圧電体層と、前記圧電体層に設けられた電極とを備えた圧電素子であって、前記圧電体層は、鉄酸マンガン酸ビスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表される複合酸化物であって、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比であるCe/(Ce+Bi)が、0.03以上0.10以下であることを特徴とする圧電素子。

【請求項4】

請求項3に記載の圧電素子を具備することを特徴とする超音波デバイス。

【請求項5】

請求項3に記載の圧電素子を具備することを特徴とするIRセンサー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、ノズル開口に連通する圧力発生室に圧力変化を生じさせ、圧電体層と圧電体層に電圧を印加する電極を有する圧電素子を具備する液体噴射ヘッド及び液体噴射装置並びに圧電素子に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

圧電素子としては、電氣的機械変換機能を呈する圧電材料、例えば、結晶化した圧電材料からなる圧電体層（圧電体膜）を、2つの電極で挟んで構成されたものがある。このような圧電素子は、例えば撓み振動モードのアクチュエーター装置として液体噴射ヘッドに搭載される。液体噴射ヘッドの代表例としては、例えば、インク滴を吐出するノズル開口と連通する圧力発生室の一部を振動板で構成し、この振動板を圧電素子により変形させて圧力発生室のインクを加圧してノズル開口からインク滴として吐出させるインクジェット式記録ヘッドがある。

10

【 0 0 0 3 】

このような圧電素子を構成する圧電体層として用いられる圧電材料には高い圧電特性が求められており、代表例として、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）が挙げられる（特許文献1参照）。しかしながら、環境問題の観点から、鉛の含有量を抑えた圧電材料が求められている。鉛を含有しない圧電材料としては、例えば、Bi及びFeを含有するBiFeO₃系の圧電材料がある。具体例としては、Bi（Fe, Mn）O₃等の鉄酸マンガ酸ビスマスとBaTiO₃等のチタン酸バリウムとの混晶として表される複合酸化物がある（例えば、特許文献2参照）。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 1 - 2 2 3 4 0 4 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 9 - 2 5 2 7 8 9 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

このような鉄酸マンガ酸ビスマスとチタン酸バリウムとの混晶からなる圧電材料は、比較的歪量が小さい。高い電圧を印加することにより、歪量を大きくすることができるが、高い電圧を印加すると絶縁破壊が生じる場合があるという問題がある。したがって、高い電圧を印加しても絶縁破壊しないようにすること、すなわち、耐圧を向上させることが求められている。また、クラックの発生を抑制するために、結晶粒径の均一化も求められている。なお、このような問題はインクジェット式記録ヘッドに代表される液体噴射ヘッドに限定されず、他の圧電素子においても同様に存在する。

30

【 0 0 0 6 】

本発明はこのような事情に鑑み、耐圧が高く且つ結晶粒径が均一な圧電体層を有する圧電素子を具備する液体噴射ヘッド及び液体噴射装置並びに圧電素子を提供することを目的とする。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決する本発明の態様は、ノズル開口に連通する圧力発生室と、圧電体層と該圧電体層に設けられた電極とを備えた圧電素子と、を具備し、前記圧電体層は、鉄酸マンガ酸ビスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表される複合酸化物であって、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が、0.03以上0.10以下であることを特徴とする液体噴射ヘッドにある。

かかる態様では、鉄酸マンガ酸ビスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表される複合酸化物であって、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が、0.03以上0.10以下である圧電体層とすることにより、耐圧を高くす

50

ることができる。したがって、高い電圧を印加しても絶縁破壊が防止される。また、圧電体層の結晶粒径が均一化されるため、圧電体層のクラックの発生を抑制することができる。そして、良好なヒステリシス特性を有する圧電体層となり、圧電特性も優れている。

【0008】

本発明の他の態様は、上記液体噴射ヘッドを具備することを特徴とする液体噴射装置にある。かかる態様では、高い電圧を印加しても絶縁破壊が防止され且つクラックの発生が抑制された圧電素子を具備するため、耐久性及び信頼性に優れた液体噴射装置を実現することができる。

【0009】

また、本発明の他の態様は、圧電体層と、前記圧電体層に設けられた電極とを備えた圧電素子であって、前記圧電体層は、鉄酸マンガ酸ピスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表される複合酸化物であって、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が、0.03以上0.10以下であることを特徴とする圧電素子にある。かかる態様では、鉄酸マンガ酸ピスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表される複合酸化物であって、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が、0.03以上0.10以下である圧電体層とすることにより、耐圧を高くすることができる。したがって、高い電圧を印加しても絶縁破壊が防止される。また、圧電体層の結晶粒径が均一化されるため、圧電体層のクラックの発生を抑制することができる。そして、良好なヒステリシス特性を有する圧電体層となり、圧電特性も優れている。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施形態1に係る記録ヘッドの概略構成を示す分解斜視図。

【図2】実施形態1に係る記録ヘッドの平面図。

【図3】実施形態1に係る記録ヘッドの断面図。

【図4】実施形態1に係る記録ヘッドの製造工程を示す断面図。

【図5】実施形態1に係る記録ヘッドの製造工程を示す断面図。

【図6】実施形態1に係る記録ヘッドの製造工程を示す断面図。

【図7】実施形態1に係る記録ヘッドの製造工程を示す断面図。

【図8】実施形態1に係る記録ヘッドの製造工程を示す断面図。

【図9】実施例1～4及び比較例1～3のX線回折パターンを表す図。

【図10】実施例1～3及び比較例1のP-V曲線を示す図。

【図11】実施例4及び比較例2～3のP-V曲線を示す図。

【図12】実施例1～4及び比較例1～3の圧電体層の表面を観察した写真。

【図13】本発明の一実施形態に係る記録装置の概略構成を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(実施形態1)

図1は、本発明の実施形態1に係る液体噴射ヘッドの一例であるインクジェット式記録ヘッドの概略構成を示す分解斜視図であり、図2は、図1の平面図であり、図3は図2のA-A線断面図である。図1～図3に示すように、本実施形態の流路形成基板10は、シリコン単結晶基板からなり、その一方の面には二酸化シリコンからなる弾性膜50が形成されている。

【0012】

流路形成基板10には、複数の圧力発生室12がその幅方向に並設されている。また、流路形成基板10の圧力発生室12の長手方向外側の領域には連通部13が形成され、連通部13と各圧力発生室12とが、各圧力発生室12毎に設けられたインク供給路14及び連通路15を介して連通されている。連通部13は、後述する保護基板のマニホール部31と連通して各圧力発生室12の共通のインク室となるマニホールドの一部を構成する。インク供給路14は、圧力発生室12よりも狭い幅で形成されており、連通部13が

ら圧力発生室12に流入するインクの流路抵抗を一定に保持している。なお、本実施形態では、流路の幅を片側から絞ることでインク供給路14を形成したが、流路の幅を両側から絞ることでインク供給路を形成してもよい。また、流路の幅を絞るのではなく、厚さ方向から絞ることでインク供給路を形成してもよい。本実施形態では、流路形成基板10には、圧力発生室12、連通部13、インク供給路14及び連通路15からなる液体流路が設けられていることになる。

【0013】

また、流路形成基板10の開口面側には、各圧力発生室12のインク供給路14とは反対側の端部近傍に連通するノズル開口21が穿設されたノズルプレート20が、接着剤や熱溶着フィルム等によって固着されている。なお、ノズルプレート20は、例えば、ガラスセラミックス、シリコン単結晶基板、ステンレス鋼等からなる。

10

【0014】

一方、このような流路形成基板10の開口面とは反対側には、上述したように弾性膜50が形成され、この弾性膜50上には、例えば厚さ30~50nm程度の酸化チタン等からなり、弾性膜50等の第1電極60の下地との密着性を向上させるための密着層56が設けられている。なお、弾性膜50上に、必要に応じて酸化ジルコニウム等からなる絶縁体膜が設けられていてもよい。

【0015】

さらに、この密着層56上には、第1電極60と、厚さが3 μ m以下、好ましくは0.3~1.5 μ mの薄膜である圧電体層70と、第2電極80とが、積層形成されて、圧電素子300を構成している。ここで、圧電素子300は、第1電極60、圧電体層70及び第2電極80を含む部分をいう。一般的には、圧電素子300の何れか一方の電極を共通電極とし、他方の電極及び圧電体層70を各圧力発生室12毎にパターンニングして構成する。本実施形態では、第1電極60を圧電素子300の共通電極とし、第2電極80を圧電素子300の個別電極としているが、駆動回路や配線の都合でこれを逆にしても支障はない。また、ここでは、圧電素子300と当該圧電素子300の駆動により変位が生じる振動板とを合わせてアクチュエーター装置と称する。なお、上述した例では、弾性膜50、密着層56、第1電極60及び必要に応じて設ける絶縁体膜が振動板として作用するが、勿論これに限定されるものではなく、例えば、弾性膜50や密着層56を設けなくてもよい。また、圧電素子300自体が実質的に振動板を兼ねるようにしてもよい。

20

30

【0016】

そして、本実施形態においては、圧電体層70を構成する圧電材料は、鉄酸マンガ酸ピスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物であって、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比であるCe/(Ce+Bi)が、0.03以上0.10以下であるものである。

【0017】

詳述すると、特許文献2等に記載されるように、圧電材料として、鉄酸マンガ酸ピスマスとチタン酸バリウムの混晶として表される複合酸化物、すなわち、鉄酸マンガ酸ピスマスとチタン酸バリウムが均一に固溶した固溶体として表される複合酸化物が知られている。本実施形態においては、この鉄酸マンガ酸ピスマスとチタン酸バリウムの混晶で表される複合酸化物を製造する際に、2-エチルヘキサン酸セリウムや、トリエトキシセリウム等の4価の元素であるCeを含む原料を添加して、鉄酸マンガ酸ピスマスとチタン酸バリウムの混晶で表される複合酸化物のBiをCeで置換することにより得られる圧電材料を、圧電体層70とするものである。なお、X線回折パターンにおいて、鉄酸マンガ酸ピスマス、チタン酸バリウムや、鉄酸マンガ酸ピスマスセリウムは、単独では検出されないものである。

40

【0018】

さらに、本発明においては、圧電体層70は、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比であるCe/(Ce+Bi)が、0.03以上0.10以下である。

【0019】

50

このように、圧電体層70を構成する圧電材料を、鉄酸マンガ酸ビスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表される複合酸化物であって、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が、0.03以上0.10以下であるものとする。後述する試験例に示すように、Ceを含有していない系、すなわち鉄酸マンガ酸ビスマスとチタン酸バリウムの混晶として表される複合酸化物と比較して、耐圧を高くすることができる。したがって、高い電圧を印加しても絶縁破壊が生じず、耐久性に優れたインクジェット式記録ヘッドとなる。そして、高い電圧を印加できるため、歪量を大きくすることができ、吐出特性に優れたインクジェット式記録ヘッドとなる。また、圧電体層70の結晶粒径が均一化するため、圧電体層70のクラックの発生を抑制することができる。したがって、信頼性に優れたインクジェット式記録ヘッドとなる。

10

【0020】

ここで、鉄酸マンガ酸ビスマスとチタン酸バリウムの混晶として表される複合酸化物にCeを含有させることにより、耐圧を高くし且つ結晶粒径を均一化することができる。しかし、Ceの含有量が多すぎると、良好なヒステリシス形状を示さない圧電体層となる。このような良好なヒステリシス形状を示さない圧電体層を有すると、圧電特性(歪量)が悪くなる。

【0021】

なお、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が、0.03以上0.10以下の範囲内では、後述する実施例に示すように、パイロクロア相等の異相を有さない圧電体層70となる。パイロクロア相は、X線回折広角法(XRD)によって圧電体層70を測定すると、 $2\theta = 25 \sim 30^\circ$ に観察されるものである。そして、「パイロクロア相を有さない」とは、このXRD測定において $2\theta = 25 \sim 30^\circ$ にピークが観察されないことを意味する。

20

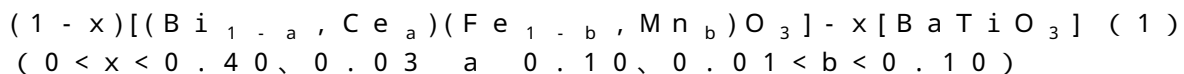
【0022】

このような圧電体層70は、上述したように、ペロブスカイト型構造である、すなわち、 ABO_3 型構造であり、この構造のAサイトは酸素が12配位しており、また、Bサイトは酸素が6配位して8面体(オクタヘドロン)をつくっている。そして、このAサイトにBi及びBaが、BサイトにFe、Mn及びTiが位置しており、このAサイトのBiの一部をCeが置換している。すなわち、鉄酸マンガ酸ビスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物は、鉄酸マンガ酸ビスマスとチタン酸バリウムが均一に固溶した固溶体のBiの一部がCeで置換された構造と推定される。

30

【0023】

このようなペロブスカイト型構造を有する複合酸化物からなる圧電体層70は、例えば、下記一般式(1)で表される混晶である。



【0024】

このような圧電素子300の個別電極である各第2電極80には、インク供給路14側の端部近傍から引き出され、弾性膜50上や必要に応じて設ける絶縁体膜上にまで延設される、例えば、金(Au)等からなるリード電極90が接続されている。

40

【0025】

このような圧電素子300が形成された流路形成基板10上、すなわち、第1電極60、弾性膜50や必要に応じて設ける絶縁体膜及びリード電極90上には、マニホールド100の少なくとも一部を構成するマニホールド部31を有する保護基板30が接着剤35を介して接合されている。このマニホールド部31は、本実施形態では、保護基板30を厚さ方向に貫通して圧力発生室12の幅方向に亘って形成されており、上述のように流路形成基板10の連通部13と連通されて各圧力発生室12の共通のインク室となるマニホールド100を構成している。また、流路形成基板10の連通部13を圧力発生室12毎に複数に分割して、マニホールド部31のみをマニホールドとしてもよい。さらに、例え

50

ば、流路形成基板 10 に圧力発生室 12 のみを設け、流路形成基板 10 と保護基板 30 との間に介在する部材（例えば、弾性膜 50、必要に応じて設ける絶縁体膜等）にマニホールド 100 と各圧力発生室 12 とを連通するインク供給路 14 を設けるようにしてもよい。

【0026】

また、保護基板 30 の圧電素子 300 に対向する領域には、圧電素子 300 の運動を阻害しない程度の空間を有する圧電素子保持部 32 が設けられている。圧電素子保持部 32 は、圧電素子 300 の運動を阻害しない程度の空間を有していればよく、当該空間は密封されていても、密封されていなくてもよい。

【0027】

このような保護基板 30 としては、流路形成基板 10 の熱膨張率と略同一の材料、例えば、ガラス、セラミック材料等を用いることが好ましく、本実施形態では、流路形成基板 10 と同一材料のシリコン単結晶基板を用いて形成した。

【0028】

また、保護基板 30 には、保護基板 30 を厚さ方向に貫通する貫通孔 33 が設けられている。そして、各圧電素子 300 から引き出されたリード電極 90 の端部近傍は、貫通孔 33 内に露出するように設けられている。

【0029】

また、保護基板 30 上には、並設された圧電素子 300 を駆動するための駆動回路 120 が固定されている。この駆動回路 120 としては、例えば、回路基板や半導体集積回路（IC）等を用いることができる。そして、駆動回路 120 とリード電極 90 とは、ボンディングワイヤー等の導電性ワイヤーからなる接続配線 121 を介して電氣的に接続されている。

【0030】

また、このような保護基板 30 上には、封止膜 41 及び固定板 42 とからなるコンプライアンス基板 40 が接合されている。ここで、封止膜 41 は、剛性が低く可撓性を有する材料からなり、この封止膜 41 によってマニホールド部 31 の一方向が封止されている。また、固定板 42 は、比較的硬質の材料で形成されている。この固定板 42 のマニホールド 100 に対向する領域は、厚さ方向に完全に除去された開口部 43 となっているため、マニホールド 100 の一方向は可撓性を有する封止膜 41 のみで封止されている。

【0031】

このような本実施形態のインクジェット式記録ヘッド I では、図示しない外部のインク供給手段と接続したインク導入口からインクを取り込み、マニホールド 100 からノズル開口 21 に至るまで内部をインクで満たした後、駆動回路 120 からの記録信号に従い、圧力発生室 12 に対応するそれぞれの第 1 電極 60 と第 2 電極 80 との間に電圧を印加し、弾性膜 50、密着層 56、第 1 電極 60 及び圧電体層 70 をたわみ変形させることにより、各圧力発生室 12 内の圧力が高まりノズル開口 21 からインク滴が吐出する。そして、本発明においては、耐圧が高いため、高い電圧を印加しても圧電素子 300 の絶縁破壊が生じない。したがって、高い電圧を印加して駆動することができる。

【0032】

次に、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドの製造方法の一例について、図 4 ~ 図 8 を参照して説明する。なお、図 4 ~ 図 8 は、圧力発生室の長手方向の断面図である。

【0033】

まず、図 4 (a) に示すように、シリコンウェハである流路形成基板用ウェハ 110 の表面に弾性膜 50 を構成する二酸化シリコン (SiO_2) 等からなる二酸化シリコン膜を熱酸化等で形成する。次いで、図 4 (b) に示すように、弾性膜 50 (二酸化シリコン膜) 上に、酸化チタン等からなる密着層 56 を、スパッタリング法や熱酸化等で形成する。

【0034】

次に、図 5 (a) に示すように、密着層 56 の上に、白金、イリジウム、酸化イリジウ

10

20

30

40

50

ム又はこれらの積層構造等からなる第1電極60をスパッタリング法や蒸着法等により全面に形成する。

【0035】

次いで、この白金膜上に、圧電体層70を積層する。圧電体層70の製造方法は特に限定されないが、例えば、金属錯体を含む溶液を塗布乾燥し、さらに高温で焼成することで金属酸化物からなる圧電体層(圧電体膜)を得るMOD(Metal-Organic Decomposition)法やゾル-ゲル法等の化学溶液法を用いて圧電体層70を製造できる。その他、レーザーアブレーション法、スパッタリング法、パルス・レーザー・デポジション法(PLD法)、CVD法、エアロゾル・デポジション法など、液相法でも固相法で圧電体層70を製造することもできる。

10

【0036】

圧電体層70を化学溶液法で形成する場合の具体的な形成手順例としては、まず、図5(b)に示すように、第1電極60上に、金属錯体、具体的には、Bi、Fe、Mn、Ba、Ti及びCeを含有する金属錯体を含むMOD溶液やゾルからなる圧電体膜形成用組成物(前駆体溶液)をスピコート法などを用いて、塗布して圧電体前駆体膜71を形成する(塗布工程)。

【0037】

塗布する前駆体溶液は、焼成によりBi、Fe、Mn、Ba、Ti及びCeを含む複合酸化物を形成しうる金属錯体を混合し、該混合物を有機溶媒に溶解または分散させたものである。Bi、Fe、Mn、Ba、Tiをそれぞれ含む金属錯体の混合割合は、所望の鉄酸マンガン酸ピスマスとチタン酸バリウムの混晶として表されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物となる割合とする。また、Ceを含む金属錯体の混合割合は、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が、0.03以上0.10以下となる量とする。Bi、Fe、Mn、Ba、Ti、Ceをそれぞれ含む金属錯体としては、例えば、アルコキシド、有機酸塩、ジケトン錯体などを用いることができる。Biを含む金属錯体としては、例えば2-エチルヘキサン酸ピスマス、酢酸ピスマスなどが挙げられる。Feを含む金属錯体としては、例えば2-エチルヘキサン酸鉄、酢酸鉄などが挙げられる。Mnを含む金属錯体としては、例えば2-エチルヘキサン酸マンガン、酢酸マンガンなどが挙げられる。Baを含む金属錯体としては、例えばバリウムイソプロポキシド、2-エチルヘキサン酸バリウム、バリウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。Tiを含有する金属錯体としては、例えばチタニウムイソプロポキシド、2-エチルヘキサン酸チタン、チタン(ジ-*i*-プロポキシド)ビス(アセチルアセトナート)などが挙げられる。Ceを含む金属錯体としては、例えば2-エチルヘキサン酸セリウム、トリエトキシセリウムなどが挙げられる。勿論、Bi、Fe、Mn、Ba、Ti、Ceを二種以上含む金属錯体を用いてもよい。

20

30

【0038】

次いで、この圧電体前駆体膜71を所定温度(例えば、150~200)に加熱して一定時間乾燥させる(乾燥工程)。次に、乾燥した圧電体前駆体膜71を所定温度(例えば、350~450)に加熱して一定時間保持することによって脱脂する(脱脂工程)。ここで言う脱脂とは、圧電体前駆体膜71に含まれる有機成分を、例えば、NO₂、CO₂、H₂O等として離脱させることである。乾燥工程や脱脂工程の雰囲気は限定されず、大気中、酸素雰囲気中や、不活性ガス中でもよい。なお、塗布工程、乾燥工程及び脱脂工程を複数回行ってよい。

40

【0039】

次に、図5(c)に示すように、圧電体前駆体膜71を所定温度、例えば600~850程度に加熱して、一定時間、例えば、1~10分間保持することによって結晶化させ、鉄酸マンガン酸ピスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物であって、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が、0.03以上0.10以下である圧電材料からなる圧電体膜72を形成する(焼成工程)。この焼成工程においても、雰囲気は限定されず、大気中、酸

50

素雰囲気中や、不活性ガス中でもよい。

【0040】

乾燥工程、脱脂工程及び焼成工程で用いられる加熱装置としては、例えば、赤外線ランプの照射により加熱するRTA (Rapid Thermal Annealing) 装置やホットプレート等が挙げられる。

【0041】

次に、図6(a)に示すように、圧電体膜72上に所定形状のレジスト(図示無し)をマスクとして第1電極60及び圧電体膜72の1層目をそれらの側面が傾斜するように同時にパターンニングする。

【0042】

次いで、レジストを剥離した後、上述した塗布工程、乾燥工程及び脱脂工程や、塗布工程、乾燥工程、脱脂工程及び焼成工程を所望の膜厚等に応じて複数回繰り返して複数の圧電体膜72からなる圧電体層70を形成することで、図6(b)に示すように複数層の圧電体膜72からなる所定厚さの圧電体層70を形成する。例えば、塗布溶液の1回あたりの膜厚が0.1µm程度の場合には、例えば、10層の圧電体膜72からなる圧電体層70全体の膜厚は約1.1µm程度となる。なお、本実施形態では、圧電体膜72を積層して設けたが、1層のみでもよい。

【0043】

このように圧電体層70を形成した後は、図7(a)に示すように、圧電体層70上に白金等からなる第2電極80をスパッタリング法等で形成し、各圧力発生室12に対向する領域に圧電体層70及び第2電極80を同時にパターンニングして、第1電極60と圧電体層70と第2電極80からなる圧電素子300を形成する。なお、圧電体層70と第2電極80とのパターンニングでは、所定形状に形成したレジスト(図示なし)を介してドライエッチングすることにより一括して行うことができる。その後、必要に応じて、例えば、600~850の温度域でアニールを行ってもよい。これにより、圧電体層70と第1電極60や第2電極80との良好な界面を形成することができ、かつ、圧電体層70の結晶性を改善することができる。

【0044】

次に、図7(b)に示すように、流路形成基板用ウェハー110の全面に亘って、例えば、金(Au)等からなるリード電極90を形成後、例えば、レジスト等からなるマスクパターン(図示なし)を介して各圧電素子300毎にパターンニングする。

【0045】

次に、図7(c)に示すように、流路形成基板用ウェハー110の圧電素子300側に、シリコンウェハーであり複数の保護基板30となる保護基板用ウェハー130を接着剤35を介して接合した後に、流路形成基板用ウェハー110を所定の厚さに薄くする。

【0046】

次に、図8(a)に示すように、流路形成基板用ウェハー110上に、マスク膜52を新たに形成し、所定形状にパターンニングする。

【0047】

そして、図8(b)に示すように、流路形成基板用ウェハー110をマスク膜52を介してKOH等のアルカリ溶液を用いた異方性エッチング(ウェットエッチング)することにより、圧電素子300に対応する圧力発生室12、連通部13、インク供給路14及び連通路15等を形成する。

【0048】

その後は、流路形成基板用ウェハー110及び保護基板用ウェハー130の外周縁部の不要部分を、例えば、ダイシング等により切断することによって除去する。そして、流路形成基板用ウェハー110の保護基板用ウェハー130とは反対側の面のマスク膜52を除去した後にノズル開口21が穿設されたノズルプレート20を接合すると共に、保護基板用ウェハー130にコンプライアンス基板40を接合し、流路形成基板用ウェハー110等を図1に示すような一つのチップサイズの流路形成基板10等に分割することによ

10

20

30

40

50

て、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドIとする。

【実施例】

【0049】

以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0050】

(実施例1)

まず、単結晶シリコン(Si)基板の表面に熱酸化により酸化シリコン(SiO₂)膜を形成した。次に、SiO₂膜上にスパッタ法によりジルコニウム膜を作製し、熱酸化することで酸化ジルコニウム膜を形成した。次に、酸化ジルコニウム膜上に厚さ40nmの酸化チタンを積層し、その上にスパッタ法により、(111)面に配向し厚さ100nmの白金膜(第1電極60)を形成した。

10

【0051】

次いで、第1電極60上に圧電体層70をスピコート法により形成した。その手法は以下のとおりである。まず、2-エチルヘキサン酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸鉄、2-エチルヘキサン酸マンガン、2-エチルヘキサン酸バリウム、2-エチルヘキサン酸チタン及び2-エチルヘキサン酸セリウムのn-オクタン溶液を所定の割合で混合して、前駆体溶液を調製した。

【0052】

そしてこの前駆体溶液を、酸化チタン膜及び白金膜が形成された上記基板上に滴下し、2500rpmで基板を回転させて圧電体前駆体膜を形成した(塗布工程)。次に、180で3分間乾燥した(乾燥工程)。次いで、450で3分間脱脂を行った(脱脂工程)。この塗布工程、乾燥工程及び脱脂工程からなる工程を2回繰り返し行った後に、酸素雰囲気中で、RTA(Rapid Thermal Annealing)装置で800、5分間焼成を行った(焼成工程)。次いで、この塗布工程、乾燥工程及び脱脂工程を2回繰り返し行った後に一括して焼成する焼成工程を行う工程を5回繰り返し、計10回の塗布により全体で厚さ700nmの圧電体層70を形成した。

20

【0053】

その後、圧電体層70上に、第2電極80としてスパッタ法により厚さ100nmの白金膜(第2電極)を形成した後、酸素雰囲気中で、RTA装置を用いて800、5分間焼成を行うことで、鉄酸マンガン酸ビスマスセリウムとチタン酸バリウムの混晶として表されるペロプスカイト型構造を有する複合酸化物であって、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比であるCe/(Ce+Bi)が、0.03の圧電材料、具体的には、0.75[(Bi_{0.97},Ce_{0.03})(Fe_{0.95},Mn_{0.05})O₃]-0.25[BaTiO₃]で表される混晶からなる複合酸化物を圧電体層70とする圧電素子300を形成した。

30

【0054】

(実施例2)

前駆体溶液への2-エチルヘキサン酸ビスマス及び2-エチルヘキサン酸セリウムの添加量を変えて、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比であるCe/(Ce+Bi)が0.05の圧電材料、具体的には、0.75[(Bi_{0.95},Ce_{0.05})(Fe_{0.95},Mn_{0.05})O₃]-0.25[BaTiO₃]で表される混晶からなる複合酸化物を圧電体層70とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

40

【0055】

(実施例3)

前駆体溶液への2-エチルヘキサン酸ビスマス及び2-エチルヘキサン酸セリウムの添加量を変えて、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比であるCe/(Ce+Bi)が0.07の圧電材料、具体的には、0.75[(Bi_{0.93},Ce_{0.07})(Fe_{0.95},Mn_{0.05})O₃]-0.25[BaTiO₃]で表される混晶からなる複合酸化物を圧電体層70とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

50

【 0 0 5 6 】

(実施例 4)

前駆体溶液への 2 - エチルヘキサン酸ビスマス及び 2 - エチルヘキサン酸セリウムの添加量を変えて、Ce と、Ce 及び Bi の総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が 0 . 1 0 の圧電材料、具体的には、 $0 . 7 5 [(Bi_{0 . 9 0} , Ce_{0 . 1 0}) (Fe_{0 . 9 5} , Mn_{0 . 0 5}) O_3] - 0 . 2 5 [BaTiO_3]$ で表される混晶からなる複合酸化物を圧電体層 7 0 とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

【 0 0 5 7 】

(比較例 1)

前駆体溶液へ 2 - エチルヘキサン酸セリウムを添加せずに、 $0 . 7 5 [Bi (Fe_{0 . 9 5} , Mn_{0 . 0 5}) O_3] - 0 . 2 5 [BaTiO_3]$ で表される混晶からなる複合酸化物を圧電体層 7 0 とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

10

【 0 0 5 8 】

(比較例 2)

前駆体溶液への 2 - エチルヘキサン酸ビスマス及び 2 - エチルヘキサン酸セリウムの添加量を変えて、Ce と、Ce 及び Bi の総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が 0 . 1 2 の圧電材料、具体的には、 $0 . 7 5 [(Bi_{0 . 8 8} , Ce_{0 . 1 2}) (Fe_{0 . 9 5} , Mn_{0 . 0 5}) O_3] - 0 . 2 5 [BaTiO_3]$ で表される混晶からなる複合酸化物を圧電体層 7 0 とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

【 0 0 5 9 】

(比較例 3)

前駆体溶液への 2 - エチルヘキサン酸ビスマス及び 2 - エチルヘキサン酸セリウムの添加量を変えて、Ce と、Ce 及び Bi の総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が 0 . 1 5 の圧電材料、具体的には、 $0 . 7 5 [(Bi_{0 . 8 5} , Ce_{0 . 1 5}) (Fe_{0 . 9 5} , Mn_{0 . 0 5}) O_3] - 0 . 2 5 [BaTiO_3]$ で表される混晶からなる複合酸化物を圧電体層 7 0 とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

20

【 0 0 6 0 】

(試験例 1)

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の各圧電素子について、Bruker AXS 社製の「D 8 Discover」を用い、X 線源に Cu K 線を使用し、室温 (2 5) で、圧電体層 7 0 の X 線回折パターンを求めた。結果を図 9 に示す。

30

【 0 0 6 1 】

この結果、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の全てにおいて、鉄酸マンガン酸ビスマス、チタン酸バリウムや、鉄酸マンガン酸ビスマスセリウムは、単独では検出されなかった。また、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の全てにおいて、ペロプスカイト型構造に起因するピークと基板由来のピークが観測された。そして、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の全てにおいて、パイロクロア相等の異相は観察されず、ペロプスカイト型構造単相であった。

【 0 0 6 2 】

(試験例 2)

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 の各圧電素子について、東陽テクニカ社製「FCE - 1 A」で、 $= 5 0 0 \mu m$ の電極パターンを使用し、周波数 1 k H z の三角波を印加して、P (分極量) - V (電圧) の関係を求めた。比較例 1 の結果を図 1 0 (a) に、実施例 1 の結果を図 1 0 (b) に、実施例 2 の結果を図 1 0 (c) に、実施例 3 の結果を図 1 0 (d) に、実施例 4 の結果を図 1 1 (a) に、比較例 2 の結果を図 1 1 (b) に、比較例 3 の結果を図 1 1 (c) に示す。なお、図 1 0 及び図 1 1 の縦軸は、測定された分極量を最大分極量で割って規格化した値である。

40

【 0 0 6 3 】

この結果、図 1 0 及び図 1 1 に示すように、比較例 1 及び実施例 1 ~ 4 では、ヒステリシス形状を示しており、圧電特性 (歪量) が良好であると言える。一方、Ce と、Ce 及び Bi の総量とのモル比である $Ce / (Ce + Bi)$ が大きい比較例 2 ~ 3 は、2 0 V 付

50

近での変曲点を持たず楕円形状になっており、ヒステリシス形状を示さず、圧電特性が良好ではなかった。

【0064】

(試験例3)

実施例1~4及び比較例1~3の各圧電素子について、J-E Curveを、ヒューレットパッカード社製「4140B」を用い、室温で測定し、圧電素子が破壊した電圧である耐圧値を求めた。結果を表1に示す。

【0065】

この結果、表1に示すように、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比であるCe/(Ce+Bi)が、0.03以上0.15以下である実施例1~4及び比較例2~3は、Ceを含有しない比較例1と比べて、耐圧値が大きかった。

10

【0066】

【表1】

	Ce / (Ce+Bi) (モル比)	耐圧 (V)
比較例1	0	58
実施例1	0.03	60
実施例2	0.05	60
実施例3	0.07	64
実施例4	0.10	68
比較例2	0.12	70
比較例3	0.15	76

20

【0067】

(試験例4)

実施例1~4及び比較例1~3において、第2電極80を形成していない状態の圧電体層70について、形成直後の表面を、50,000倍の走査電子顕微鏡(SEM)により観察した。比較例1の結果を図12(a)に、実施例1の結果を図12(b)に、実施例2の結果を図12(c)に、実施例3の結果を図12(d)に、実施例4の結果を図12(e)に、比較例2の結果を図12(f)に、比較例3の結果を図12(g)に示す。

30

【0068】

この結果、図12に示すように、Ceと、Ce及びBiの総量とのモル比であるCe/(Ce+Bi)が、0.03以上0.10以下である実施例1~4は、Ceを含有しない比較例1や、上記Ce/(Ce+Bi)が0.10より大きい比較例2及び3と比べて、結晶粒径が微細で均一であった。

【0069】

(他の実施形態)

以上、本発明の一実施形態を説明したが、本発明の基本的構成は上述したものに限定されるものではない。例えば、上述した実施形態では、流路形成基板10として、シリコン単結晶基板を例示したが、特にこれに限定されず、例えば、SOI基板、ガラス等の材料を用いるようにしてもよい。

40

【0070】

さらに、上述した実施形態では、基板(流路形成基板10)上に第1電極60、圧電体層70及び第2電極80を順次積層した圧電素子300を例示したが、特にこれに限定されず、例えば、圧電材料と電極形成材料とを交互に積層させて軸方向に伸縮させる縦振動型の圧電素子にも本発明を適用することができる。

【0071】

また、これら実施形態のインクジェット式記録ヘッドは、インクカートリッジ等と連通するインク流路を具備する記録ヘッドユニットの一部を構成して、インクジェット式記録装置に搭載される。図13は、そのインクジェット式記録装置の一例を示す概略図である

50

。【0072】

図13に示すインクジェット式記録装置IIにおいて、インクジェット式記録ヘッドIを有する記録ヘッドユニット1A及び1Bは、インク供給手段を構成するカートリッジ2A及び2Bが着脱可能に設けられ、この記録ヘッドユニット1A及び1Bを搭載したキャリッジ3は、装置本体4に取り付けられたキャリッジ軸5に軸方向移動自在に設けられている。この記録ヘッドユニット1A及び1Bは、例えば、それぞれブラックインク組成物及びカラーインク組成物を吐出するものとしている。

【0073】

そして、駆動モーター6の駆動力が図示しない複数の歯車およびタイミングベルト7を介してキャリッジ3に伝達されることで、記録ヘッドユニット1A及び1Bを搭載したキャリッジ3はキャリッジ軸5に沿って移動される。一方、装置本体4にはキャリッジ軸5に沿ってプラテン8が設けられており、図示しない給紙ローラーなどにより給紙された紙等の記録媒体である記録シートSがプラテン8に巻き掛けられて搬送されるようになっている。

10

【0074】

なお、上述した実施形態では、液体噴射ヘッドの一例としてインクジェット式記録ヘッドを挙げて説明したが、本発明は広く液体噴射ヘッド全般を対象としたものであり、インク以外の液体を噴射する液体噴射ヘッドにも勿論適用することができる。その他の液体噴射ヘッドとしては、例えば、プリンター等の画像記録装置に用いられる各種の記録ヘッド、液晶ディスプレイ等のカラーフィルターの製造に用いられる色材噴射ヘッド、有機ELディスプレイ、FED（電界放出ディスプレイ）等の電極形成に用いられる電極材料噴射ヘッド、バイオチップ製造に用いられる生体有機物噴射ヘッド等が挙げられる。

20

【0075】

また、本発明は、インクジェット式記録ヘッドに代表される液体噴射ヘッドに搭載される圧電素子に限られず、超音波発信機等の超音波デバイス、超音波モーター、圧力センサー、IRセンサー等の焦電素子等他の装置に搭載される圧電素子にも適用することができる。また、本発明は強誘電体メモリー等の強誘電体素子にも同様に適用することができる。

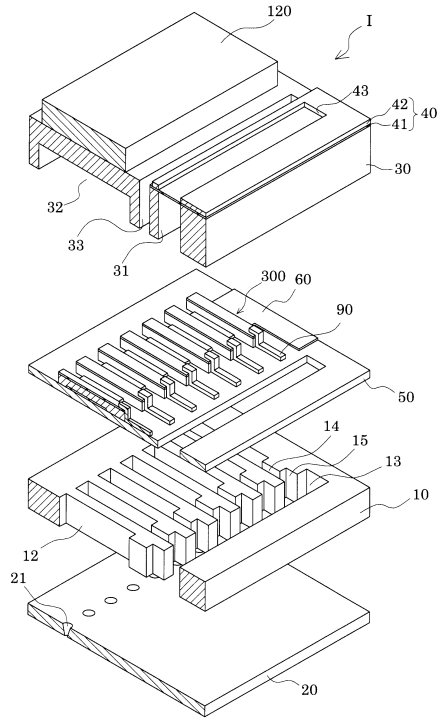
【符号の説明】

30

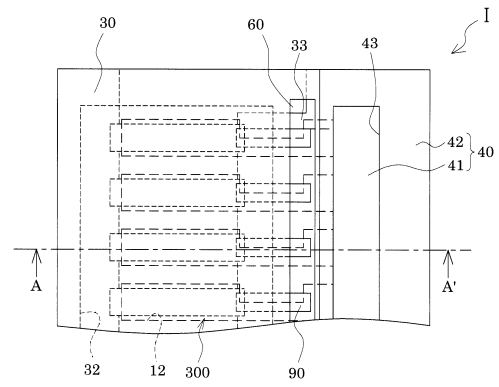
【0076】

I インクジェット式記録ヘッド（液体噴射ヘッド）、 II インクジェット式記録装置（液体噴射装置）、 10 流路形成基板、 12 圧力発生室、 13 連通部、 14 インク供給路、 20 ノズルプレート、 21 ノズル開口、 30 保護基板、 31 マニホール部、 32 圧電素子保持部、 40 コンプライアンス基板、 50 弾性膜、 60 第1電極、 70 圧電体層、 80 第2電極、 90 リード電極、 100 マニホール部、 120 駆動回路、 300 圧電素子

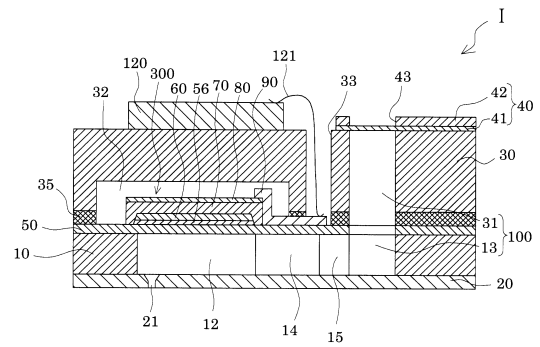
【図1】



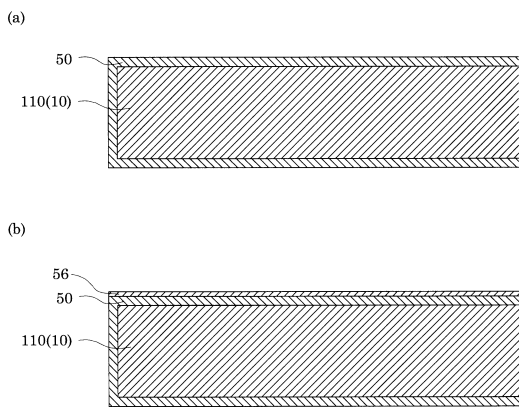
【図2】



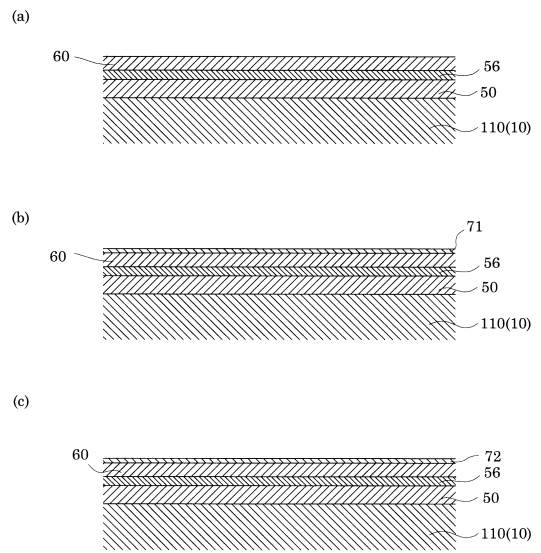
【図3】



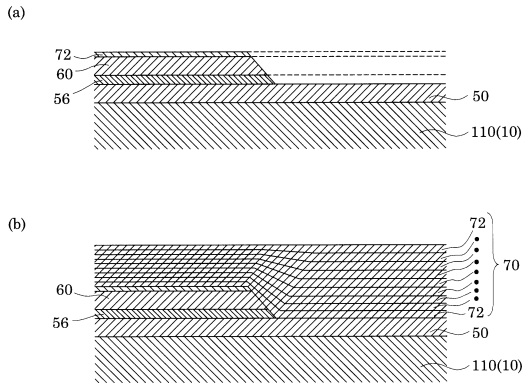
【図4】



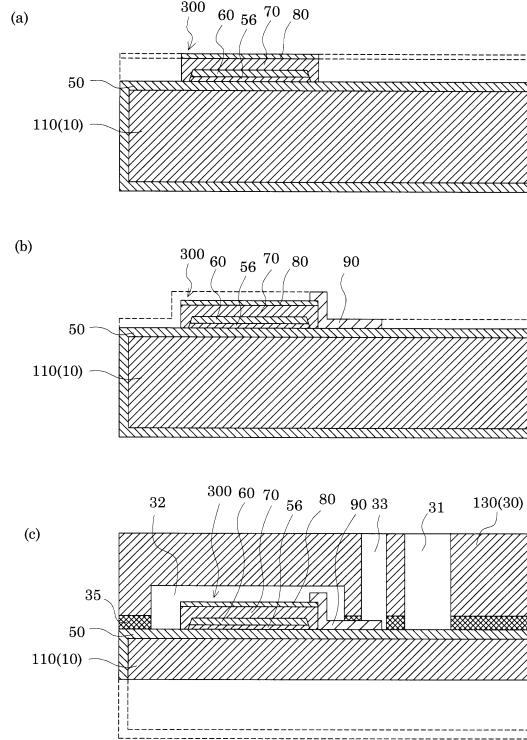
【図5】



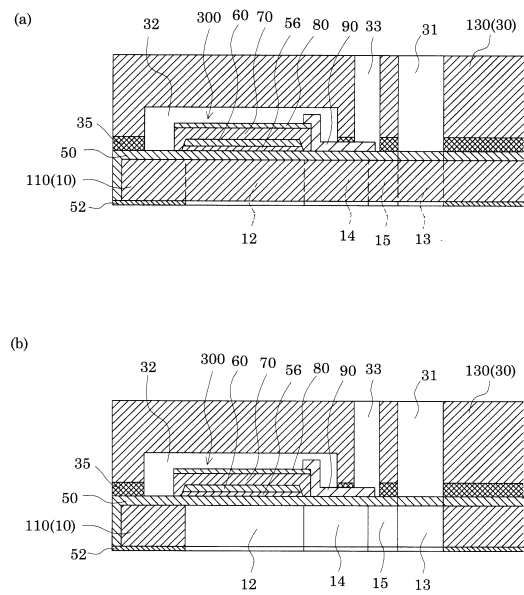
【図6】



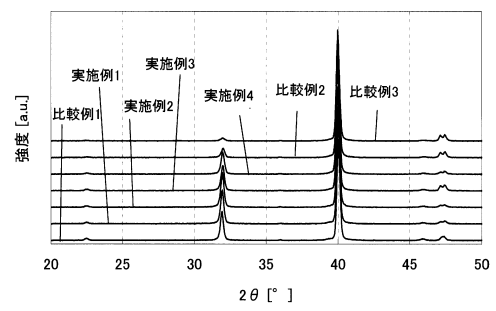
【図7】



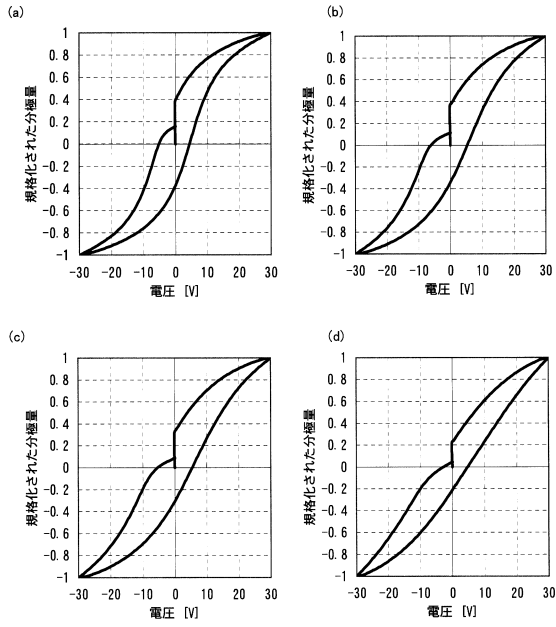
【図8】



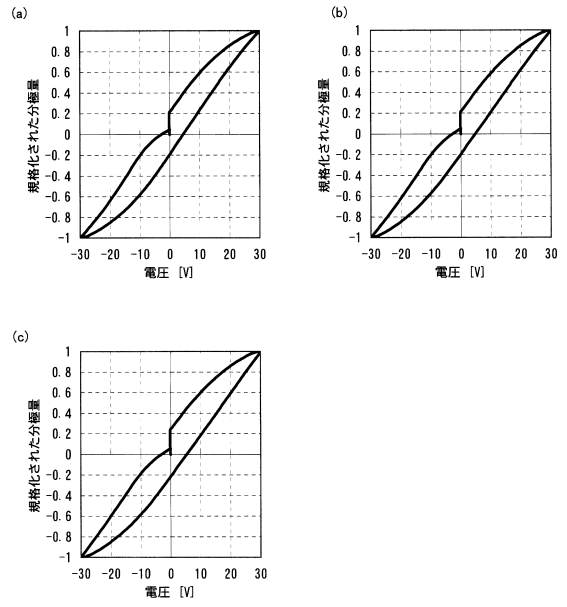
【図9】



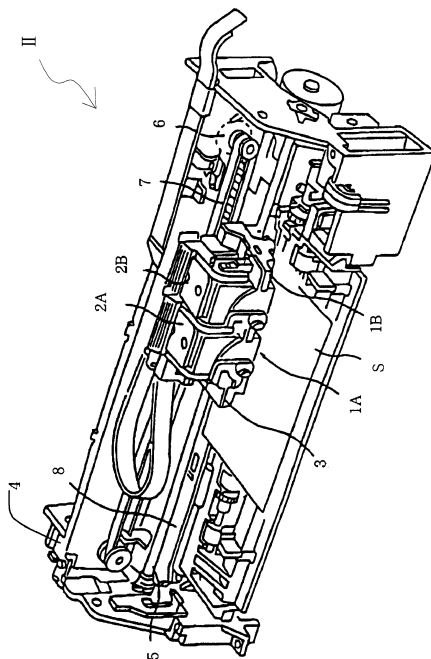
【図 10】



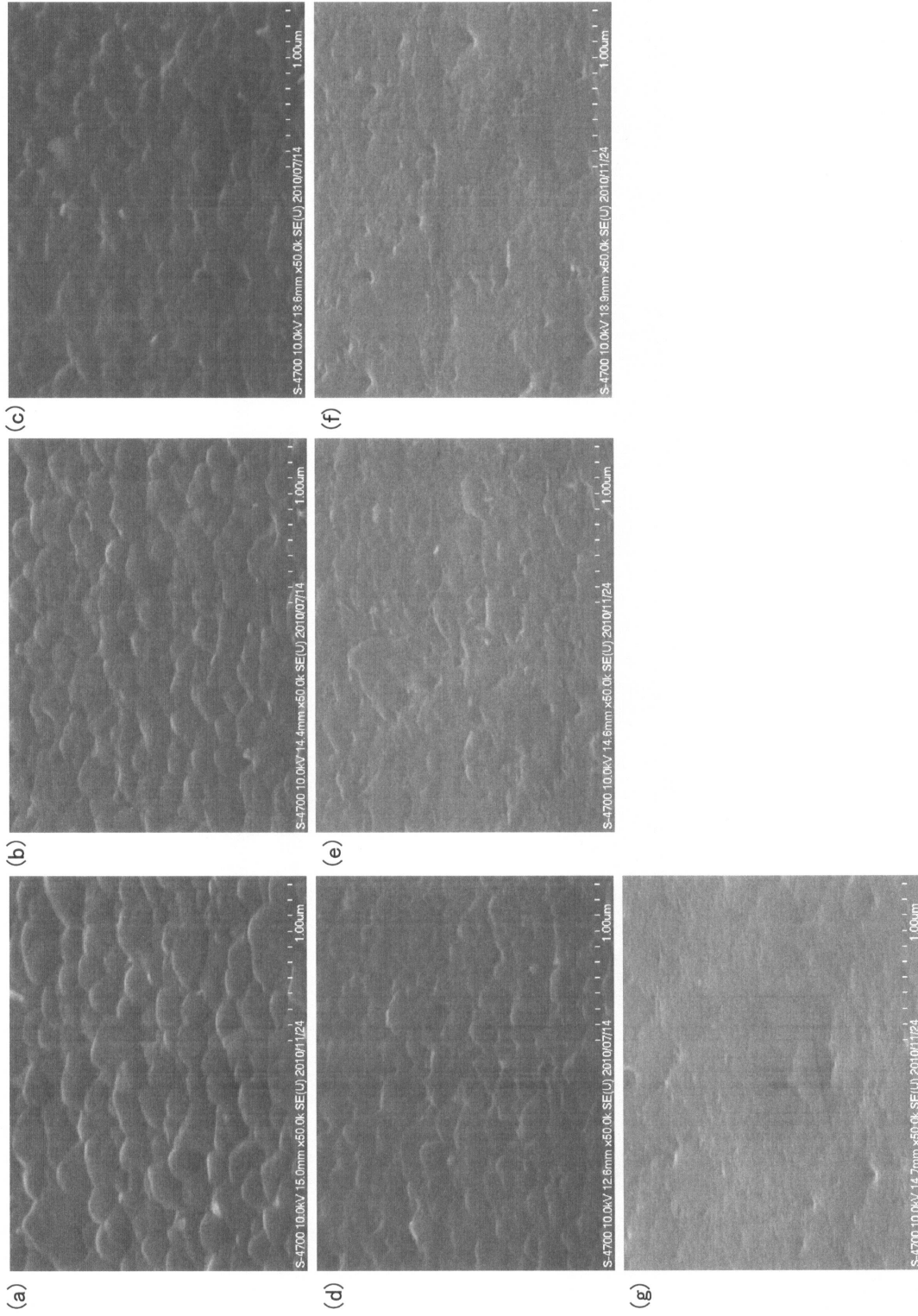
【図 11】



【図 13】



【 1 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-254560(JP,A)
特開2011-018896(JP,A)
特開平08-017245(JP,A)
特開2010-053024(JP,A)
国際公開第2005/122260(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 41/09, 41/187,
B41J 2/16