

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年3月15日 (15.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/029850 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 41/187 (2006.01) *H01L 41/09* (2006.01)
B41J 2/045 (2006.01) *H01L 41/18* (2006.01)
B41J 2/055 (2006.01) *H01L 41/22* (2006.01)
B41J 2/16 (2006.01) *H02N 2/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/317944
- (22) 国際出願日: 2006年9月5日 (05.09.2006)
- (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2005-257133 2005年9月5日 (05.09.2005) JP
 特願2006-076667 2006年3月20日 (20.03.2006) JP
 特願2006-231238 2006年8月28日 (28.08.2006) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子

3丁目30番2号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京工業大学 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528500 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 Tokyo (JP).

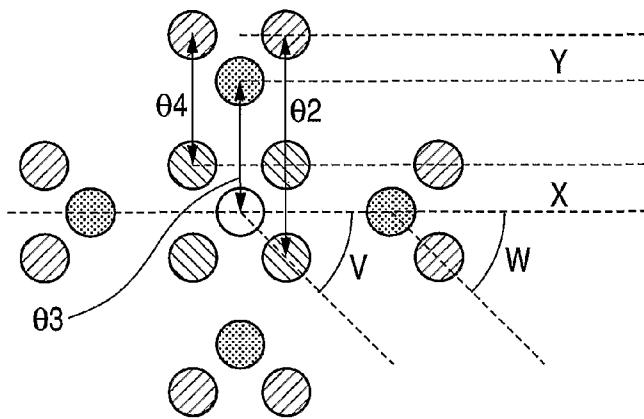
- (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊福 俊博 (IFUKU, Toshihiro) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 青木 活水 (AOKI, Katsumi) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 松田 堅義 (MATSUDA, Takanori) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 舟窪 浩 (FUNAKUBO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1528500 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 横山 信太郎 (YOKOYAMA, Shintaro) [JP/JP]; 〒1528500 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo

[続葉有]

(54) Title: EPITAXIAL OXIDE FILM, PIEZOELECTRIC FILM, PIEZOELECTRIC FILM ELEMENT, AND LIQUID DELIVERY HEAD AND LIQUID DELIVERY APPARATUS USING PIEZOELECTRIC ELEMENT

(54) 発明の名称: エピタキシャル酸化物膜、圧電膜、圧電膜素子、圧電膜素子を用いた液体吐出ヘッド及び液体吐出装置

$\theta_1 = \arctan(c/a) \times 2 - 90^\circ$



- DOMAIN Aドメイン
- DOMAIN Bドメイン
- DOMAIN Cドメイン
- DOMAIN Dドメイン

(57) Abstract: This invention provides a piezoelectric film, a piezoelectric film element, and a liquid delivery head and a liquid delivery apparatus using the piezoelectric film element. A piezoelectric film element suitable for a delivery pressure generating element in a liquid delivery head is prepared by using as a piezoelectric film an epitaxial oxide film formed of a perovskite composite oxide represented by general formula ABO_3 , the epitaxial oxide film comprising at least domain A and domain B having mutually deviated crystal orientation, the deviation of the crystal orientation of domain A and domain B is less than 2° .

(57) 要約: 圧電膜、圧電膜素子、圧電膜素子を用いた液体吐出ヘッドおよび液体吐出装置を提供する。一般式 ABO_3 で構成されるペロブスカイト複合酸化物から成るエピタキシャル酸化物膜であって、互いに結晶方位のずれを有するAドメインとBドメインを少なくとも有し、AドメインとBドメインの結晶方位のずれが 2° 未満であるエピタキシャル酸化物膜を圧電膜として用いて液体吐出ヘッドの吐出圧力発生素子用として好適な圧電膜素子を得る。

WO 2007/029850 A1



(JP). 金 容 寛 (KIM, Yong Kwan) [KR/JP]; 〒1528500 東京都目黒区大岡山 2-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 中木 寛 (NAKAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1528500 東京都目黒区大岡山 2-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 碓山 理 究 (IKARIYAMA, Rikyu) [JP/JP]; 〒1528500 東京都目黒区大岡山 2-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡部 正夫 (OKABE, Masao); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 富士ビル 602 号 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK,

MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

エピタキシャル酸化物膜、圧電膜、圧電膜素子、圧電膜素子を用いた
液体吐出ヘッド及び液体吐出装置

5

技術分野

本発明は、エピタキシャル酸化物膜、圧電膜、圧電膜素子およびこれを用いた液体吐出ヘッド及び、特に液体吐出装置に使用される、液体吐出ヘッドに関する。

10

背景技術

近年、圧電アクチュエーターは、モータ構造の微細化、高密度化が可能であるという点で、電磁型モータに代わる新しいモータとして、携帯情報機器分野および化学、医療分野で注目されている。圧電アクチュエーターはその駆動に際して電磁ノイズを発生させず、また他からのノイズの影響も受けない。さら

15 には、圧電アクチュエーターは、マイクロマシンに代表されるような、サブミリメートルクラスの大きさの機器を作る技術として注目されており、その駆動源として微小な圧電素子が求められている。

一般に圧電体素子は、圧電体に一对の電極を接続した構成を有する。圧電体

20 は、熱処理を施したバルク材の焼結体や単結晶体等の圧電特性を有する材料を、切削、研磨等の加工技術によって所望の大きさ、厚さに微細成形して製造するのが一般的である。また、微小な圧電体素子を形成する上では、金属やシリコンなどの基板上の所定位置に、印刷法などの方法を用いて、グリーンシート状の圧電体を塗布・焼成し、圧電体素子を直接形成する手法が一般的である。この

25 ようなグリーンシートからの成形体は、厚みが数十 μm ~ 数百 μm 程度であり、圧電体の上下には電極が設けられており、電極を通じて電圧が印加されるよう

になっている。

従来、液体吐出ヘッドに用いるような小型の圧電体素子に使用する圧電体も、上述した材料を上記のように切削、研磨等の加工技術によって微細成形したり、もしくはグリーンシート状の圧電体を用いて製造されたりしていた。このような圧電体素子を用いた装置としては、例えばユニモルフ型の圧電体素子構造を有する液体吐出ヘッドがある。液体吐出ヘッドは、インク供給室に連通した圧力室とその圧力室に連通したインク吐出口とを備え、その圧力室に圧電素子が接合もしくは直接形成された振動板が設けられて構成されている。このような構成において、圧電体素子に所定の電圧を印加して圧電素子を伸縮させることにより、たわみ振動を起こさせて圧力室内のインクを圧縮することによりインク吐出口からインク液滴を吐出させる。

上述した圧電体の機能を利用したカラーのインクジェットプリンタが現在普及しているが、かかる圧電方式のプリンターに対してもその印字性能の向上、特に高解像度化および高速印字が求められている。そのため液体吐出ヘッドを微細化したマルチノズルヘッド構造を用いて高解像度および高速印字を実現する事が試みられている。液体吐出ヘッドを微細化するためには、インクを吐出させるための圧電体素子を更に小型化することが必要になる。更に、最近、液体吐出ヘッドを配線直描等の工業用途に応用する試みも活発である。その際、より多様な特性をもつ液体吐出ヘッドの更なる吐出圧発生素子構造パターン

の微細化及び高性能化が求められている。

近年、マイクロマシン技術の発達により、圧電体を薄膜として形成し、半導体で用いられてきた微細加工技術を駆使してより高精度な超小型圧電素子を開発する研究がなされている。特に、スパッタリング法、化学気相合成法、ゾルゲル法、ガスデポジション法、パルスレーザーデポジション法等の薄膜法により形成される圧電膜の厚みは、圧電アクチュエーター用途の場合、一般に数百 nm～数十 μm 程度である。この圧電膜に電極が接続されており、この電極

を通じて電圧が印加されるようになっている。

一方、圧電体素子の小型化に伴い、より大きな圧電特性を示す高性能な圧電体材料の研究も活発である。近年注目されている圧電体材料としては、一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物材料がある。

5 この材料は、例えば $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (ジルコン酸チタン酸鉛：PZT) に代表されるように、優れた強誘電性、焦電性、圧電性を示す。PZT材料としては、例えば、「セラミック誘電体工学」, 第4版、1992年6月1日発行、学献社、p. 333、に説明されているような材料がある。

10 また、例えば $\{Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3\}_{1-x}-(PbTiO_3)_x$ (マグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛：PMN-PT) に代表されるようなリラクサ系単結晶材料は、特に優れた圧電性を示す。例えば、特許3397538号においては、PMN-PTをフラックス溶融により合成する方法が示されている。このような合成法によりバルク状単結晶体が得られ、1%を超える大きな歪量の材料が得られたことが報告されている。しかしながら、このようなバルク状の
15 圧電体は上記のように切削、研磨等の技術によって微細成形する必要があり、より高精度な超小型圧電素子への適用は困難である。

そこで、このような圧電体をスパッタリング法、化学気相合成法、ゾルゲル法、ガスデポジション法、パルスレーザーデポジション法等の薄膜法を用いて、膜として形成することが検討されている。しかしながら、現在のところ、上記
20 のような圧電性の高い材料であっても、それを用いて薄膜成膜法で圧電体（圧電膜）を形成した場合、本来期待されるほど高い圧電性の実現には至っておらず、その差は非常に大きい。さらに、圧電性を高めることで生じる大きな圧電歪が主原因になる電極剥がれや、基板上に圧電膜素子を直接形成する際の膜剥がれ等を回避する好適な圧電膜素子は未だ確立されていなかった。

25 なお、リラクサ系材料をスパッタリング法、化学気相合成法、ゾルゲル法、ガスデポジション法、パルスレーザーデポジション法等の薄膜法を用いて、圧

電膜を形成することが検討されている。例えば、Applications of Ferroelectrics, 2002. ISAF 2002. Proceedings of the 13th IEEE International Symposium P 133-136、においては、P L D (Pulsed Laser Deposition) 法により P M N - P T 薄膜を成膜したことが報告されている。

- 5 ところで、発明者らは、圧電膜が双晶を持つことで圧電性が向上し、かつ、圧電膜と下部電極もしくは上部電極との密着性がよくなることを特開 2 0 0 4 - 2 4 9 7 2 9 号において示している。我々はこの理由の一つの考察として、例えば、圧電膜が双晶を持つことにより、種々の製法で材料が作製される際に生じる内部応力を、双晶構造によって緩和できるのではないかと考えている。
- 10 このためバルク材料を用いて得られた圧電体に近い圧電性が示され、かつ、圧電膜と下部電極もしくは上部電極との密着性が良い圧電素子が得られるのではないかと考えている。

発明の開示

- 15 本発明の目的は、上記問題点を解決し、大きな圧電性を有する圧電膜、これを用いた、圧電膜素子を提供することにある。また本発明の更なる目的は、光学機器等の種々の分野における機能性膜として利用可能な、新規構造を有する酸化物膜を提供することにある。本発明の更なる目的は、大きな圧電歪が主原因になる電極剥がれや、基板上に圧電膜素子を直接形成する際の膜剥がれ等を
- 20 回避できる好適な圧電膜素子を提供することにある。本発明の更なる目的は、高い吐出性能を安定して得ることができ、圧電膜素子を含む吐出圧発生素子構造パターンの微細化が可能である液体吐出ヘッドおよびこれを有する液体吐出装置を提供することにある。

- 本発明のエピタキシャル酸化物膜の一態様は、
- 25 一般式 $A B O_3$ で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、互いに結晶方位のズレを有する A ドメインと B ドメインを少なくとも有し、

前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレが5°未満であることを特徴とするエピタキシャル酸化物膜である。

本発明のエピタキシャル酸化物膜の他の態様は、少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル酸化物膜において、

5 一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、互いに結晶方位のズレを有するAドメインとBドメインとCドメインとDドメインを少なくとも有し、

前記Aドメインおよび前記Bドメインは $[001]$ 配向であり、前記Cドメインおよび前記Dドメインは $[100]$ 配向であり、

10 前記Aドメインと前記Cドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ であり、

前記Aドメインと前記Cドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ であり、

15 前記Bドメインと前記Dドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ である

ことを特徴とするエピタキシャル酸化物膜である。

本発明の圧電膜の一態様は、エピタキシャル酸化物膜からなる圧電膜において、

一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、

20 互いに結晶方位のズレを有するAドメインとBドメインを少なくとも有し、

前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレが5°未満であることを特徴とする圧電膜である。

本発明の圧電膜の他の態様は、少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル酸化物膜からなる圧電膜において、

25 一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、

互いに結晶方位のズレを有するAドメインとBドメインとCドメインとDド

- メインを少なくとも有し、
前記Aドメインおよび前記Bドメインは $[001]$ 配向であり、前記Cドメインおよび前記Dドメインは $[100]$ 配向であり、
前記Aドメインと前記Cドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双
5 晶の双晶面が $\{110\}$ であり、
前記Aドメインと前記Cドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双
晶の双晶面が $\{110\}$ であり、
前記Bドメインと前記Dドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双
晶の双晶面が $\{110\}$ である
10 ことを特徴とする圧電膜である。

本発明の圧電膜素子は、上記構成の圧電膜と、該圧電膜に接する一対の電極と、を有することを特徴とする圧電膜素子である。

- 本発明の液体吐出ヘッドは、吐出口と、吐出口に連通する個別液室と、該個別液室に対応して設けられた圧電素子と、前記個別液室と前記圧電素子との間に設けられた振動板とを有し、前記振動板により生じる前記個別液室内の体積変化によって前記個別液室内の液体を前記吐出口から吐出する液体吐出ヘッドであって、
15 前記圧電素子が上記構成の圧電膜素子であることを特徴とする液体吐出ヘッドである。

- 20 本発明の液体吐出装置は、上記構成の液体吐出ヘッドを有することを特徴とする液体吐出装置である。

発明の効果

- 本発明によって、大きな圧電性を有し、かつ大きな圧電歪が主原因になる圧電膜素子での電極剥がれや、基板上に圧電膜素子を直接形成する際の膜剥がれ
25 等を回避できる圧電膜素子及びそれに用いる圧電膜を提供することができる。
更に、この圧電膜素子を用いることで、均一で高い吐出性能を示し、更なる吐

出圧発生素子構造パターンの微細化が可能な液体吐出ヘッドおよびこれを有する液体吐出装置を得ることが出来る。また、本発明によれば、光学機器の分野などの種々の分野で利用可能な新規構造のエピタキシャル酸化物膜を提供することができる。

5

図面の簡単な説明

図1 A及び図1 Bは、本発明のエピタキシャル酸化物膜のドメイン構造の模式図およびそのX線回折による極点図の模式図である。

図2は、本発明のエピタキシャル酸化物膜のX線回折による極点図の模式図である。

10

図3は、本発明のエピタキシャル酸化物膜の模式図およびそのX線回折による極点図の模式図である。

図4 A及び図4 Bは、本発明のエピタキシャル酸化物膜のドメイン構造を説明するための図である。

図5 A及び図5 Bは、本発明のエピタキシャル酸化物膜のドメイン構造を説明するための図である。

15

図6は、本発明のエピタキシャル酸化物膜のドメイン構造を説明するための図である。

図7は、本発明のエピタキシャル酸化物膜のX線回折による逆格子マッピングの模式図である。

20

図8は、本発明のエピタキシャル酸化物膜のX線回折による極点図の模式図である。

図9は、エピタキシャル酸化物膜の製造装置の一例の構成を示す図である。

図10は、圧電膜素子の実施形態の一例の断面模式図である。

図11は、P Z Tペロブスカイト型構造のエピタキシャル膜のX線回折による極点測定の結果を示す図である。

25

図12は、PTOペロブスカイト型構造のエピタキシャル膜のX線回折による極点測定の結果を示す図である。

図13は、液体吐出ヘッドの構成の一部の模式的斜視図である。

図14は、図13に示す液体吐出ヘッドの幅方向の断面模式図である。

5 図15は、図13に示す液体吐出ヘッドを上面側（吐出口側）から見た模式図である。

図16は、図13に示す液体吐出ヘッドを上面側（吐出口側）から見た模式図である。

図17は、本発明の液体吐出ヘッドの製造工程の一例を示す概略図である。

10 図18は、本発明の液体吐出ヘッドの製造工程の一例を示す概略図である。

図19は、本発明の液体吐出ヘッドの製造工程の一例を示す概略図である。

図20A、図20B、図20C、図20D、図20E及び図20Fは、本発明の液体吐出ヘッドの製造工程の一例を示す概略図である。

図21は、圧電特性の評価法を示す概略図である。

15 図22は、圧電特性の評価法を示す概略図である。

図23は、圧電特性の評価法を示す概略図である。

図24は、液体吐出装置の一例を示す斜視図である。

図25は、液体吐出装置の一例を示す斜視図である。

20 図26は、PTO(200)、(002)の極点図の重ね合わせ模式図である。

図27は、PTO膜の結晶格子のa軸長さおよびc軸長さの膜厚依存性を示す図である。

図28は、本発明の圧電膜（PTO膜）のA、B、C、D各ドメインのズレ角と膜厚との関係を示す図である。

25 図29は、本発明の圧電膜の膜断面方向から見たドメイン構造と、A、B、C、D各ドメインと、ズレ角との関係を考えた模式図である。

図30は、基板にSiおよびKTOを用いた場合のPTOの(002)、(200)の極点測定の結果を示す図である。

図31は、基板にSiおよびKTOを用いた場合のPTOの(002)、(200)の極点測定の結果を示す図である。

5 図32は、PTO膜A、B、C、D各ドメインのずれ角とA、B、C、Dドメイン全体におけるA、Bドメインの割合との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の圧電膜素子が優れた特徴を有するのは、結晶配向性をもったエピタキシャル膜に複雑な構造が存在する為であると考えられる。一般に、バルク体単結晶の圧電体の自発分極方向に電界を印加すると、高い圧電特性が得られると考えられているが、近年、圧電体材料の圧電性向上のひとつの手段として、ドメインエンジニアリングと言われるドメイン制御を行う研究が行われている。例えば、リラクサ単結晶材料としては $\{Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3\}_{1-x}-(PbTiO_3)_x$ (亜鉛酸ニオブ酸チタン酸鉛：PZN-PT) が知られている。このリラクサ単結晶材料において、エンジニアード・ドメイン構造と呼ばれるドメイン制御を行うことによる圧電定数の大幅な改善が報告されている。すなわち、セラミックス Vol 40 (8) 2005 P. 600 (参考文献1) には、この材料において、自発分極方向の圧電定数 d_{33} の30倍以上(2500-2800 pC/N)の圧電定数が得られることが報告されている。

参考文献1には、更に、ドメイン制御を行うことで圧電性を向上させる一つの方向として、ドメインサイズを小さくすることが有効である旨の報告がある。ドメインエンジニアリングを用いることにより、電界印加に伴う結晶の相変態や、電界に対し水平でないドメイン(例えば略垂直方向に分極を持つドメイン)の回転に基づいて、材料が本来有する分極変位より大きな圧電変位を得ることが出来る。しかし、このような圧電変位を発現させるには非常に高いエネルギー

ーが必要である。このため、ドメインエンジニアリングを適用した圧電材料における圧電変位のエネルギーを低下させるには、結晶の相変態やドメインの回転が圧電材料中で誘発されるようなドメイン構造が重要である。

ドメインサイズが小さくなれば、ドメインが微小なゆらぎをもつことが可能になり、ドメインエンジニアリングによる圧電変位のエネルギーが低下する。特に、膜応力や格子欠陥の多い薄膜において、ドメインエンジニアリングを適用して大きな圧電変位を得るためには、ドメインをこのような微小な揺らぎをもつ状態に制御することが特に重要である。

つまり、本発明の圧電膜素子が高い圧電性を有する理由は、上述のような小さいドメインサイズを有する構造が、圧電膜が複雑な構造を持つエピタキシャル酸化物膜としての圧電膜において実現できるのではないかと考えられる。本発明の圧電膜が有する複雑な構造とは、あるドメインに対して非常に小さな結晶方位のズレを有するドメインが存在する構造である。このドメインの存在により、結晶の相変態やドメインの回転が圧電体中で誘発していくことが可能になり、ドメインエンジニアリングによる圧電変位のエネルギーが低下し、高い圧電性を有することが可能になる。また同時に、本発明の複雑な構造により、基板上に形成される圧電膜としてのエピタキシャル酸化物膜が受ける膜応力を緩和することも出来る。このため、大きな圧電歪が主原因になる電極剥がれや、基板上に圧電膜素子を直接形成する際の膜剥がれ等を回避できる圧電膜素子が得られるのではないかと考えられる。

さらに、本発明の圧電膜が少なくともAドメイン、Bドメイン、Cドメイン、Dドメインを有する複雑な構造をもつことができる。この場合には、この複雑な構造自体により、基板上に形成される圧電膜であるエピタキシャル酸化物膜が受ける膜応力を緩和することができるのではないかと考えられる。これが大きな圧電歪が主原因になる電極剥がれや、基板上に圧電膜素子を直接形成する際の膜剥がれ等を回避できることはもちろん、大きな圧電性を有することがで

きる理由ではないかと考えられる。

本発明のエピタキシャル酸化物膜は、一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物からなり、上述した複雑な構造を有する。このエピタキシャル酸化物膜は、上述のとおり圧電膜素子に組み込む圧電膜として好適に利用できる。

5

本発明のエピタキシャル酸化物膜は、上述した圧電応用以外として、光スイッチング素子等の光学素子などとして用いる事が出来る。圧電特性の良好な膜は、概して、屈折率変化も大きいために光学素子として用いる事が出来る。また、本発明の酸化物膜は、エピタキシャル膜であるために、材料組成の選択により、透明性の良い膜を得る事が出来る。光学素子として用いる場合の好ましい膜厚は、 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である。圧電膜として好ましい膜厚は、 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。

10

(圧電膜素子)

このエピタキシャル酸化物膜を圧電膜とした圧電膜素子の構成について以下説明する。図10に、本発明の圧電膜素子の実施形態の一例の断面模式図を示す。圧電膜素子10は、少なくとも、第1の電極膜6、本発明に係る圧電膜7および第2の電極膜8を有する。図10に示した実施形態の圧電素子においては、圧電膜素子10の断面形状は矩形で表示されているが、台形や逆台形であってもよい。圧電膜素子10は基板5上に形成されるが、圧電膜素子10を構成する第1の電極膜6および第2の電極膜8はそれぞれ下部電極、上部電極どちらとしても良い。この理由はデバイス化の際の製造方法によるものであり、どちらでも本発明の効果を得る事が出来る。また基板5と第1の電極膜6の間にバッファ層9があっても良い。圧電膜素子10は、少なくとも基板5上又は基板5上に形成されたバッファ層9上に第1の電極膜6を形成し、次に圧電膜7をその上に形成し、更に第2の電極膜8を形成することによって製造することができる。

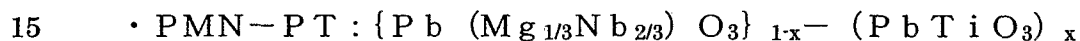
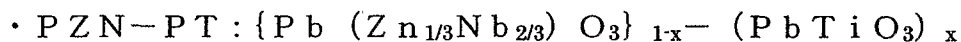
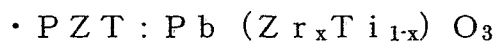
15

20

25

(圧電膜)

本発明における圧電膜は、一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成るエピタキシャル膜である。材料としては、本発明で目的とする圧電膜を構成できるものであれば良い。このような材料としては、例えば、 $PbTiO_3$ (チタン酸鉛：PTO) に代表される強誘電性、焦電性、圧電性を示す強誘電材料がある。また、例えば $Pb(Zn_xNb_{1-x})O_3$ (亜鉛酸ニオブ酸鉛：PZN) に代表される、優れた圧電性を示すリラクサ系電歪材料がある。特に、これらの材料の中にはMPBと呼ばれる結晶相境界を持つ場合があり、一般的にMPB領域の圧電性は特に良好であることが知られている。このような材料としては、例えば、以下に示す式で表わされるジルコン酸チタン酸鉛 (PZT)、亜鉛酸ニオブ酸チタン酸鉛 (PZN-PT)、マグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛 (PMN-PT) などの強誘電材料、リラクサ系電歪材料がある。



ここで、例えばチタン酸鉛を $PbTiO_3$ と表記しているが、各元素の組成は成膜における若干の組成ズレがあっても良い。例えば $Pb_{1.2}TiO_{2.7}$ のような組成ズレがある場合でも、圧電膜が一般式 ABO_3 で構成されるペロブスカイト複合酸化物から成るエピタキシャル膜であれば構わない。またXは1以下の0以上の数である。MPB領域は、例えばPZTの場合はXが0.4~0.7、PZN-PTの場合はXが0.05~0.3、PMN-PTの場合はXが0.2~0.4の範囲に一般に存在する。さらに本発明における圧電膜は上述の鉛系以外の材料でも良い。鉛系以外の材料としては、例えば $BaTiO_3$ (チタン酸バリウム：BTO)、 $LiNbO_3$ (ニオブ酸リチウム：LNO) などがある。さらに、 $BiFeO_3$ (鉄酸ビスマス) や $BiCoO_3$ (コバルト酸ビスマス) など、近年注目されている非鉛材料なども含まれる。また、例えばPM

N-P TのZ_rがT_iに代替されて含まれたPMN-P Z Tや、例えば上述の材料に微量の元素をドーピングした(P b, L a)(Z_rxT_i1-x)O₃(P L Z T)のような材料であっても良い。

(ドメインと確認方法)

- 5 また、本発明における圧電膜は、圧電膜中に、互いに結晶方位のずれを有するAドメインとBドメインを少なくとも有し、AドメインとBドメインの結晶方位のズレが2°未満である。本発明におけるドメインとは圧電膜中に存在する格子定数と結晶方位を同じくする微小な結晶領域のことを指す。本発明におけるAドメインとBドメインはX線回折を用いて簡単に特定することができる。
- 10 例えば[0 0 1]配向の正方晶P Z T膜が、図1 AのようにAドメイン(各図においてAで表示)とBドメイン(各図においてBで表示)をもつとする。なお、ここでドメインの「A」及び「B」は2種のドメインを区別するための記号であり、ペロブスカイト複合酸化物の構成を示す一般式A B O₃における「A」成分及び「B」成分を意味するものではない。
- 15 図1 Aの膜厚方向の断面図として示す構造において、例えばP Z Tの(0 0 4)はX線回折において2θでおよそ9 6°付近に回折角が得られる(X線源としてCuのKα線を用いた場合)。そこで、2θを9 6°付近の(0 0 4)の回折角に固定して、圧電膜の膜厚方向(P Z Tの[0 0 4]方向)からの傾きが2°の範囲の極点測定を行うと図1 Bのような回折点を得られる。ここで、Aド
- 20 メインに対する結晶方位のズレが2°未満であるBドメインは複数存在しても良い。また、ドメインの半価幅(結晶方位のゆらぎ)が大きい場合や、AドメインとBドメインの結晶方位のズレが非常に小さい場合には、AドメインとBドメインの回折点为重なる場合がある。このように回折点为重なる場合でも、それぞれの回折点のピークトップが確認できる範囲(ピーク分離できる範囲)
- 25 であれば、それぞれドメインとして区別してよい。また、本発明のAドメインとBドメインの極点測定により得られる回折点は、図1 B以外にも、例えば図

2のようなものも挙げられる。

(複数のドメインペアを有する構造)

本発明にかかる圧電膜 (エピタキシャル酸化物膜) は、AドメインとBドメインとの組合せ (ペア) に加えて、Cドメイン (各図においてCで表示) とDドメイン (各図においてDで表示) の組合せ (ペア) を更に有するものでもよい。これらのCドメインとDドメインも、上記と同様の方法で区別できる。尚、本発明におけるドメイン間の結晶方位のズレは 2° 未満であるため、ドメインの確認をX線回折により行う場合は角度分解能の高い測定が必要である。そこで、本発明におけるAドメインとBドメイン、もしくはCドメインとDドメインを区別するためには、TEM等で判断することも可能であるが、X線回折を用いることが好ましい。X線回折の測定装置としては、多軸ゴニオメーターをもつX線回折装置を用い、回折X線の検出器の手前に、縦発散・横発散共に 0.01 Rad . (ラジアン) 以下のソーラースリットを挿入することが好ましい。なお、多軸ゴニオメーターをもつX線回折装置としては、例えばパナリティカル社製X線回折装置X'Pert MRD (商品名) や、リガク社製X線回折装置ATX-E (商品名) のような装置が好適に利用できる。さらに、一般に多軸ゴニオメーターにおいては、極点測定を行う際にスキャンする回転角 (一般に φ 軸) のスキャン精度は $2\theta/\theta$ 測定のスキャン精度 (一般に 2θ 軸) より劣る場合が多い。そこで、本発明のように数度程度の範囲を極点測定する場合には、あおり角 (一般に ω 軸と ψ 軸) をスキャンすることで角度分解能の高い極点測定を行うことが出来る。

以上、本発明のAドメインとBドメイン、CドメインとDドメインの組み合わせについて説明したが、例えば、AドメインがBドメイン以外のドメインと 2° 未満の結晶方位のズレを有する関係であってもよい。また同様に、CドメインがDドメイン以外のドメインと 2° 未満の結晶方位のズレを有する関係であってもよい。

また、本発明における圧電膜は、AドメインとBドメインの結晶方位のズレを X° 、CドメインとDドメインの結晶方位のズレを Y° とした場合、 $X=Y$ の関係を満たすことが好ましい。これはAドメインおよびCドメインに対し、BドメインおよびDドメインがそれぞれ同じ理由に起因した結晶方位のズレをもつことを示す。例えば、PZTを例にとると、正方晶のAドメインおよびCドメインの隣に菱面体晶や単斜晶のBドメインおよびDドメインがそれぞれ存在する場合に起こり得る。あるいは、後述するようにAドメインおよびCドメインの隣に同じ双晶の鏡像関係を有するBドメインおよびDドメインがそれぞれ存在する場合に起こり得る。このような圧電膜は、無差別にドメインが存在する場合より、成膜条件を制御することによる膜のドメイン制御が行いやすい為、より好ましいドメイン構造を有するものである。

(エピタキシャル膜)

さらに、本発明の圧電膜は少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル膜であることが好ましい。これは、正方晶のペロブスカイト複合酸化物は分極方向が $[001]$ であるが、本発明の圧電膜が正方晶でかつ $\langle 100 \rangle$ 配向であれば、ドメインエンジニアリングという圧電向上手段に適した構造になると考えられる為である。つまり、圧電膜素子に電界を印加した際に、圧電膜を構成するドメインの大部分の分極方向を膜厚方向にそろえることが可能になると考えられる。

本発明におけるエピタキシャル膜とは、基板もしくは下層膜（例えば下電極膜）の結晶性を利用して、膜厚方向および膜面内方向に単一の結晶方位をもった膜のことを指す。つまり、面内方向がランダム配向ではないことで本発明の複雑な結晶構造が得られる。例えば、ペロブスカイト型構造のSRO(ルテニウム酸ストロンチウム)とPZTは格子定数が 4 \AA 程度と近い。そこで、下電極膜として $\langle 100 \rangle$ 配向のSROを形成した上に、圧電膜としてPZTやPTOを形成すると、成膜条件により $\langle 100 \rangle$ 配向のPZTやPTOを形成するこ

とが可能になる。このように下層膜（例えば下電極膜）の結晶性を利用して、膜厚方向および膜面内方向に単一の結晶方位をもった膜がエピタキシャル膜である。本発明のエピタキシャル酸化物膜も上述した単一結晶方位を有するものである。

5 (結晶配向の確認方法)

本発明における $\langle 100 \rangle$ 配向とは、X線回折を用いて簡単に特定することができる。例えば、正方晶 $\langle 100 \rangle$ 配向のPZTの場合、X線回折の $2\theta/\theta$ 測定での圧電膜に起因するピークは $\{100\}$ 、 $\{200\}$ 等の $\{L00\}$ 面($L=1, 2, 3, \dots, n: n$ は整数)のピークのみが検出される。これに加えて、
10 $\{110\}$ 非対称面の極点測定をした際に、図3のように矢印で示した圧電膜の膜厚方向からの傾きが約 45° に該当する円周上の 90° 毎の位置に各結晶の $\{110\}$ 非対称面の極点が4回対称のスポット状のパターンとして測定される。この場合の「膜厚方向」とは、圧電膜の結晶の $\{L00\}$ 面の法線方向である。

15 (結晶配向の定義)

ここで、 $\langle 100 \rangle$ とは $[100]$ や $[010]$ や $[001]$ 等で一般に表される計6方位を総称した表現である。例えば $[100]$ と $[001]$ は結晶系が立方晶の場合は同意であるが、正方晶や菱面体晶の場合は区別しなければならない。しかし、ペロブスカイト複合酸化物の結晶は、正方晶や菱面体晶で
20 あっても立方晶に近い格子定数を持つ。したがって、本発明においては正方晶の $[100]$ と $[001]$ や菱面体晶の $[111]$ と

【数1】

$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$

も $\langle 100 \rangle$ や $\langle 111 \rangle$ で総称する。

25 なお、

【数2】

$$\bar{1}$$

は、以下「1バー」と表記する。

本発明においては例えば正方晶のPZTにおいて、分極方向である[001]と非分極方向である[100]や[010]が同時に存在していても、 $\langle 100 \rangle$ 単一の結晶方位をもつ $\langle 100 \rangle$ 配向である。また、本発明においては、例えば正方晶と菱面体晶と単斜晶などの複数結晶相が混在(混相)する場合や、双晶等に起因する結晶が混在する場合や、転位や欠陥等がある場合も、広義に $\langle 100 \rangle$ 配向とみなす。これは、このような相や双晶が混在する場合も、 $\langle 100 \rangle$ 軸は膜厚方向から5°程度しか傾かない為、ドメインエンジニアリングを発現させるに不足が無い為である。つまり、本発明において $\langle 100 \rangle$ 配向とは、圧電膜が膜厚方向に $\langle 100 \rangle$ 単一の結晶方位をもつことを指すが、数度程度の傾きの範囲を持つもの、例えば、 $\langle 100 \rangle$ 結晶軸が膜厚方向から5°程度傾いていても $\langle 100 \rangle$ 配向という。さらに、本発明において{110}とは(110)や(101)や(011)等で一般に表される計6面を総称した表現であり、その詳細は前述した方位に関する取り扱いと同様である。

(結晶相の測定)

尚、圧電膜の結晶相はX線回折の逆格子空間マッピングによって特定することができる。例えば、PZTの $\langle 100 \rangle$ 配向の圧電膜が正方晶の場合に、逆格子空間マッピングで(004)と(204)を測定する。すると、(004)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、(204)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(204)$ との関係が $Q_y(004) = Q_y(204)$ となるような逆格子点を得られる。例えば、菱面体晶の場合に、逆格子空間マッピングで(004)と(204)を測定する。すると、(004)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、(204)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(204)$ との関係が $Q_y(004) > Q_y(204)$ 、もしくは Q

$y(004) < Q_y(204)$ となる。すなわち、 (004) 逆格子点の y 軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、 (204) の x 軸方向の大きさ $Q_x(204)$ との関係が $Q_y(004) \cong 2Q_x(204)$ となるような逆格子点
5 $Q_y(004) > Q_y(204)$ 、かつ、 $Q_y(004) < Q_y(204)$ となるような2つの (204) 逆格子点が現れても構わない。この2つの逆格子は双晶の関係にあると思われる。ここで、逆格子空間の y 軸は圧電膜の膜厚方向であり、 x 軸は圧電膜の膜面内方向のある一方向である。

(双晶)

10 本発明における圧電膜では、AドメインとCドメインが少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ であることが好ましい。また、BドメインとDドメインが少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ であることがさらに好ましい。これは、例えばドメインスイッチングにより圧電膜の分極が $[001]$ 方向にそろう際、後述する図4(a)
15 のモデルで示すようなCドメインもしくはDドメインの寄与で、大きな圧電変化を生み出すことができる為であると考えられる。つまり、圧電膜がこのような双晶をもつと、略垂直方向に分極を持つドメインの回転により、材料が本来有する分極変位より大きな圧電変位を得ることが出来るドメインエンジニアリングを発現させることが出来る為であると考えられる。さらに、本発明の圧
20 電膜は、複雑な構造によりドメインサイズがより小さくなっていると考えられ、このようなドメインスイッチングが通常の大双晶構造よりおこり易いと思われる。また、同時に双晶の双晶面が $\{110\}$ であることで、圧電膜素子が作製される際に生じる内部応力がより緩和されやすい構造になるためであると考えられる。

25 本発明において利用し得る双晶とは、圧電膜を構成する結晶のある面を双晶面として鏡像関係が成り立つ結晶を指す。代表例として図4(a)のような鏡

像関係にある結晶が本発明で利用し得る双晶である。図4 (a) は、結晶が正方晶であり、Aドメイン及びCドメインを有する結晶構造の概略図である。このAドメインは、膜厚方向と垂直な方向に(100)、つまり、膜厚方向に[001]の結晶軸をもつ。また、Cドメインは、膜厚方向から若干のずれをもつ方向に(100)、つまり、膜面内方向から若干のずれをもつ方向に[001]の結晶軸をもつ。AドメインとCドメインは(101)を双晶面として双晶の鏡像関係にある。この場合の若干のずれとは正方晶の結晶格子のa軸長さとc軸長さとの正接の関係にある角度の2倍から90°を引いた程度の大きさである。一般に、一般式 ABO_3 で構成されるペロブスカイト複合酸化物の単位格子は比較的立方体に近いため、双晶により生じる前述の若干のずれとはおよそ数度程度である。また、図4Aからは、AドメインとCドメインとは互いに結晶方位のずれを有する事がわかる。

図4Bは図4Aに示したAドメインおよびCドメインを有する圧電膜7の膜断面構造の概略の一例である。また図5Aは結晶が正方晶であり、AドメインとC'ドメインを有する結晶構造の概略図である。このAドメインは、膜厚方向と垂直な方向に(100)、つまり、膜厚方向に[001]の結晶軸をもつ。C'ドメインは、膜厚方向から若干のずれをもつ方向に(100)、つまり、膜面内方向から若干のずれをもつ方向に[001]の結晶軸をもつ。また、図5Bは、図5Aに示したAドメインおよびC'ドメインを有する圧電膜の膜断面構造の概略の一例である。AドメインとC'ドメインは(1 $\bar{0}$ 1)を双晶面として双晶の鏡像関係にある。ここで、図4AのCドメインと図5AのC'ドメインとはそれぞれ同じAドメインに対して双晶の鏡像関係にあるにもかかわらず別の結晶方位を有する。これは、Aドメインが膜厚方向に[001]の結晶軸をもつ正方晶であるために、4つ存在する{110}の双晶面(101)、(1 $\bar{0}$ 1)、(011)、(01 $\bar{1}$)がそれぞれ違う方向を向いているためである。よってAドメインに対して{110}を双晶面とするドメインはCドメ

- イン、C'ドメイン、C''ドメイン、C'''ドメインが存在する。本発明におけるCドメインとは、例えば前述したようなCドメイン、C'ドメイン、C''ドメイン、C'''ドメインを総称したドメインのことであり、例えば図6のように圧電膜7中に少なくとも2種類以上のCドメインが混在したものであっても良い。また、
- 5 図6に示す圧電膜7の膜断面構造の概略には、例えばC''ドメインとAドメインの一部とは双晶の鏡像関係にない部分が含まれるが、少なくとも図6のC''ドメインは(011)を双晶面としてAドメインと双晶の鏡像関係にある。このため、AドメインとCドメインは少なくとも互いに双晶の鏡像関係を満たすドメインである。
- 10 以上、本発明における双晶について図を用いて説明したが、双晶ドメインは図4Bのように膜面内方向にのみ変化する必要は無く、例えば膜厚方向に変化しても、膜中にランダムに存在しても構わない。これはA、B、C、D各ドメインについても同様である。ここで図4A、図5Aの矢印は[001]軸の方向である。また、図4A、図4B、図5A、図5BではAドメイン及びCドメ
- 15 インを有する結晶構造を示したが、Bドメイン及びDドメインを有する結晶構造についても同様の取り扱いである。

(双晶の確認方法)

- 尚、圧電膜の双晶はX線回折の逆格子空間マッピングと極点測定によって簡単に特定することができる。例えば、[001]配向のPZT圧電膜が正方晶
- 20 で、かつ、図4Aと図4Bで示す双晶を有する場合、逆格子空間マッピングで{004}空間と{204}空間を測定すると、図7のような回折が現れる。すなわち、図7に示すように、Aドメインに起因した(204)回折の近傍に、双晶のCドメインに起因した(402)回折が現れる。このとき、双晶によって生じる方位の若干のズレ({004}空間におけるAドメインとCドメインの逆格子空間原点からの角度ズレ)が正方晶の結晶格子のa軸長さとc軸長さとの正接の関係にある角度の2倍から90°を引いた程度の大きさとなる。ま
- 25

た、同様に 2θ 軸を (004) と (400) の回折角に固定して、圧電膜の膜厚方向(PZTの $[004]$ 方向)からの傾きが 5° 程度の範囲の極点測定を行うと図8のような回折点を得られる。

以上、本発明の双晶の代表例として、AドメインとCドメインが少なくとも
5 双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ である膜を説明した。Bドメイン及びDドメインが少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ である膜についても同様の取り扱いである。

しかし、例えばAドメインとBドメイン、CドメインとDドメインとが双晶の鏡像関係にある場合は上記の構成に限定されない。例えば $\{111\}$ の双晶
10 面をもつ正方晶の $[001]$ 配向の膜等であってもよいし、例えばそれらが複雑に共存する膜であっても良い。また、例えば、 $\{110\}$ の双晶面をもつ正方晶の $[100]$ 配向の膜や、 $\{110\}$ の双晶面をもつ正方晶の $[001]$ 配向の膜等が複雑に共存することで現れる双晶の鏡像関係であっても良い。ただし、この場合の結晶方位のズレは、AドメインとBドメイン間、Cドメイン
15 とDドメイン間とも 2° 以内であることが好ましい。

(BドメインおよびDドメインの方位ズレ)

本発明における圧電膜はAドメインの $[100]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分とBドメインの $[001]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分との膜面内方向
20 の回転ズレをもつ。同様に、Cドメインの $[001]$ 方位の面内方向ベクトル成分とDドメインの $[100]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分との膜面内方向の回転ズレをもつ。例えば図11、図12の場合は面内方向でどちらも 45° のズレを持つ。

図26は図12で示すPTO (200) 、 (002) の極点図の重ね合わせ模式図である。ここで、XはAドメインとBドメインの $[002]$ 方位のズレ、
25 YはCドメインとDドメインの $[200]$ 方位のズレである。また、VはAドメインの $[100]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分とBドメインの $[001]$

方位の膜面内方向ベクトル成分との膜面内方向の回転ズレである。また、WはCドメインの[001]方位の面内方向ベクトル成分とDドメインの[100]方位の膜面内方向ベクトル成分との膜面内方向の回転ズレである。

$\theta 1 = \arctan(c/a) \times 2 - 90$ で、正方晶である圧電膜の結晶格子のa軸長さとc軸長さとの正接の関係にある角度の2倍から 90° を引いた大きさである。 $\theta 3$ はAドメインの[002]とCドメインの[200]の方位ズレである。 $\theta 2$ と $\theta 4$ はBドメインの[002]とDドメインの[200]の方位ズレである。図12において図26で示すような複雑な極点構造が現れた詳細までは分かっていないが、例えば以下のような理由でないかと考えている。

AドメインはSRO膜上にエピタキシャル成長したPTO膜であり、膜厚方向、膜面内方向とも下地膜であるSRO膜と同じ単一の結晶方位を有するドメインであるとする。次にCドメインはAドメインと{110}を双晶面とした双晶の鏡像関係にあるドメインであるとする。Cドメインは双晶の鏡像関係による若干の方位ズレ $\theta 3$ を有するが、AドメインおよびSRO膜と同じ単一の結晶方位を有するはずである。Cドメインが複数存在/観察されることは前述した。ここでAドメインの結晶格子のa軸長さとc軸長さから $\theta 1$ を求めると、 $\theta 3$ と同じとなるはずである。次にDドメインはBドメインと{110}を双晶面とした双晶の鏡像関係にあるドメインであるとする。DドメインはBドメインと双晶の鏡像関係による若干の方位ズレ $\theta 2$ もしくは $\theta 4$ を有するが、AドメインおよびSRO膜と同じ単一の結晶方位を有するはずである。BドメインやDドメインが複数存在/観察されることもCドメインと同様である。

ここで図27は図12のPTO膜の結晶格子のa軸長さおよびc軸長さの膜厚依存性を示す。本発明において図12のBドメインやDドメインが現れるのは600nm以上であるため、図27の結晶格子の600nm以下の点では、a軸長さはX線回折におけるCドメインの 2θ 角から、また、c軸長さはX線回折におけるAドメインの 2θ 角から求めた。一方1000nm以上の点では

a 軸長さはX線回折におけるDドメインの 2θ 角から、また、c 軸長さはX線回折におけるBドメインの 2θ 角から求めた。

図より500 nm以下でc 軸長さが極小を示していることが分かるが、500 nm付近のa 軸長さおよびc 軸長さから求められる θ_1 は θ_3 および θ_4 とほぼ等しい。また、1000 nm以上のa 軸長さおよびc 軸長さから求められる θ_1 は θ_2 とほぼ等しい。

つまり、AドメインとCドメイン、およびBドメインとDドメインはどちらも $\{110\}$ を双晶面とする双晶の鏡像関係にある。しかし、圧電膜の膜厚依存により若干の方位ズレが異なっているものと思われる。

ここで、図28は本発明の圧電膜（PTO膜）のA、B、C、D各ドメインのズレ角と膜厚との関係を示す。1000 nmでは確認されているBドメインおよびDドメインは500 nm以下では存在しない為、500 nm以下では θ_2 およびX、Yは存在しないが、1000 nm以上では $\theta_2 = X + Y + \theta_3$ の関係にあることがわかる。この θ_2 の値はPTOバルク体のa 軸長さおよびc 軸長さから求められる θ_1 とほぼ一致する。つまりBドメインとDドメインはほぼバルク体と同じ程度の格子定数を有することが分かる。一方500 nm以下では図27より θ_1 は θ_3 とほぼ一致する為、バルク体に対し歪んだ格子定数を有することが分かる。この理由は以下のような構造モデルで考えられる。

図29は本発明の圧電膜が以下の条件を満たすと仮定した場合の膜断面方向から見たドメイン構造と、A、B、C、D各ドメインと、ズレ角との関係を考えた模式図である。

- (1) A、B、C、Dドメインを有し、AドメインおよびBドメインが $[001]$ 配向であり、CドメインおよびDドメインが $[100]$ 配向である。
- (2) AドメインとCドメインが少なくとも双晶の鏡像関係を有する。
- (3) 前記双晶の双晶面が $\{110\}$ である。
- (4) BドメインとDドメインが少なくとも双晶の鏡像関係を有する。

(5) 前記双晶の双晶面が $\{110\}$ である。

基板から 600 nm 以下の薄膜部では A ドメインと C ドメインが前述の双晶の鏡像関係により、 θ_3 のズレをもって存在している。さらに基板から 600 nm 以上の厚膜部では、B ドメインと D ドメインが前述の双晶の鏡像関係により、 θ_2 のズレをもって存在している。ここで、C ドメインは基板水平面と θ_3 のズレを有している。一方、D ドメインは、基板水平面と $\theta_3 + Y$ のズレを有している。このような差が生じるのは A ドメインと C ドメインが基板から 600 nm 以下の薄膜部で存在している為、基板の拘束により Y 分の格子ズレをとることが困難である為ではないかと思われる。つまり格子が歪むことにより、A ドメインと C ドメインが双晶の鏡像関係にあるために生じる θ_1 のズレ角が小さくなり、基板の拘束を吸収しているものと思われる。一方、B ドメインと D ドメインは 600 nm 以上の厚膜部で存在する為、基板からの拘束を受けることなく、バルクとほぼ同じ程度の格子定数を有することができる。このため、A ドメインと C ドメインが双晶の鏡像関係にあるために生じる θ_1 のズレ角は θ_3 にさらに X と Y を加えた角度 θ_2 となる。すなわち、B ドメインおよび D ドメインはそれぞれ A ドメインおよび C ドメインとに対し X と Y の角度だけ均等にズレを持つことで、600 nm 以上の厚膜部に存在できるものと思われる。また、図 28 の結果や上記の考察より $X = Y$ となることも予想できる。

本発明の圧電膜の A ドメインと B ドメインの結晶方位のズレが 2° 未満であり、また、C ドメインと D ドメインとの結晶方位のズレが 2° 未満であることは以下の理由によると思われる。一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物、特に鉛系のペロブスカイト複合酸化物の正方晶の a 軸長さと c 軸長さの比は一般的に小さい。公知の材料として比較的 a 軸長さと c 軸長さの比が大きいものは PTO であるが、PTO は正方晶の a 軸と c 軸の比 c/a が 1.06 程度である。この値より前述の θ_1 を求めるとおよそ 3.5° 程度となる。

ところで、AドメインとBドメインの結晶方位のズレ角はXであるが、図28から考えると、 $\theta 2 = X + Y + \theta 3$ であり、かつ、ほぼ $X = Y$ の関係が成り立ち、かつ $\theta 2$ は3.5°程度となる。そのため、特に鉛系のペロブスカイト複合酸化物の場合、本発明の圧電膜のAドメインとBドメインの結晶方位のズレは2°未満となり、また、CドメインとDドメインとの結晶方位のズレが2°未満となることが予想できる。

一方、非鉛系の圧電材料まで考えた場合、例えばBiCoO₃（コバルト酸ビスマス）は正方晶のa軸とc軸の比 c/a が1.25程度と大きい。このため $\theta 2$ は10°を超える値になることが予想される。よって、材料によっては本発明の圧電体膜は本発明の圧電膜のAドメインとBドメインの結晶方位のズレは5°未満となり、また、CドメインとDドメインとの結晶方位のズレが5°未満となることが考えられる。

本発明の圧電膜の複雑なドメイン構造は、前述のようにAドメインとCドメインの双晶構造、およびBドメインとDドメインの双晶構造、および基板からの応力の影響を受け形成されていると思われる。このため、例えば熱膨張係数や堅さ等の物性の違う基板を用いることでそのズレ角度等に若干の変化が出る。例えば図30および図31はそれぞれ基板にSiおよびKTOを用いた場合のPTOの(002)、(200)の極点測定の結果である。図12の基板にSTOを用いた場合のPTOの(002)、(200)の極点測定の結果を含め、これらの結果より、次のことが分かる。

すなわち、各基板により $\theta 3$ の大きさには違いがあるものの、 $\theta 2$ の大きさはほぼ同じであり、バルク体の $\theta 1$ とほぼ一致する3.5°程度になる。このように基板により膜への応力のかかり方が変化する為、AドメインとCドメインの双晶構造から得られる $\theta 3$ には違いが生じるものの、BドメインとDドメインの双晶構造から得られる $\theta 2$ は基板に依存しない。

これを裏付ける結果を図32に示す。図32はPTO膜A, B, C, D各ドメインのずれ角とA, B, C, Dドメイン全体におけるA, Bドメインの割合との関係である。ここで、ドメインの割合はX線回折における各ドメインの回折強度から導いた。図32より、A, B, C, Dドメイン全体のA, Bドメインの割合が増すと θ_3 が大きくなり、XおよびYが小さくなることがわかる。また、 θ_3 はA, B, C, Dドメイン全体のA, Bドメインの割合が1に近づくと θ_2 および θ_1 の値に近づき、逆に、XおよびYはA, B, C, Dドメイン全体のA, Bドメインの割合が0に近づくと0に近づく。つまり、X, Yおよび θ_3 の大きさはA, B, C, Dドメイン全体におけるA, Bドメインの割合に対し一次の関数で決まる。

つまり、A, B, C, Dドメイン全体のA, Bドメインの割合を V_c とした場合、X, Yの大きさは $X=Y=\theta_1 \times (1-V_c) / 2$ の関係になることがわかる。

さらに、A, B, C, Dドメイン全体におけるA, Bドメインの割合は基板の熱膨張係数 α_{sub} 、エピタキシャル酸化物膜の熱膨張係数 α_{film} 、成膜温度 T_s 、エピタキシャル酸化物膜のキュリー温度 T_c により決まっている。 $\sigma = (T_s - T_c) \times (\alpha_{\text{film}} - \alpha_{\text{sub}})$ とおいた場合、 V_c は σ の一次の関数であらわされることまで確かめた。これにより、 V_c はエピタキシャル酸化物膜が受ける熱応力により制御でき、さらに、A, B, C, D各ドメインのずれ角等を制御できることがわかる。

最後にVおよびWについて考える。圧電膜中に以上の関係で膜厚依存を有しつつもA, B, C, Dドメインが共存できると仮定する。前述したようにCドメイン、C'ドメイン、C''ドメイン、C'''ドメインが存在できるので、DドメインはBドメインに対し θ_2 と θ_4 を両立して存在しなければならない。そこで、Aドメインの[100]方位の膜面内方向ベクトル成分とBドメインの[001]方位の膜面内方向ベクトル成分とは膜面内方向に回転ズレをもつ事が必要

になる。同様に、Cドメインの $[001]$ 方位の面内方向ベクトル成分とDドメインの $[100]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分とは膜面内方向に回転ズレをもつ事が必要になる。以上が図11や図12で得られた複雑な結晶構造が得られるメカニズムではないかと考えられる。また、図11や図12の場合は上記回転ズレは 45° である必要がある。つまり、WとVの関係は、 $0 < V = W \leq 45$ にあることが好ましく、 $V = W = 45$ の関係にあることが更に好ましい。さらに、 $(\theta_2 - \theta_4) / 2 = X = Y$ となる事もわかる。

(90°ドメイン構造)

さらに、本発明の圧電膜は90°ドメイン構造を有することが好ましい。本発明における90°ドメイン構造とは、膜厚方向と垂直な方向に (100) 、つまり、膜厚方向に $[001]$ の結晶軸をもつドメインと、膜厚方向と垂直な方向に (001) 、つまり、膜厚方向に $[100]$ の結晶軸をもつドメインとが共存する構造である。この場合、前述の2つのドメインは双晶の鏡像関係になく双晶ドメインではない。90°ドメイン構造を有すると、膜厚方向に $[001]$ の結晶軸をもつドメイン、膜厚方向に $[100]$ の結晶軸をもつドメインそれぞれに本発明の互いに結晶方位のずれを有するドメイン、および、双晶構造を有するドメインが存在可能である。その結果、さらに複雑な構造をもつ圧電膜を得ることが出来る。

(エピタキシャル酸化物膜の構成材料)

圧電膜としてのエピタキシャル酸化物膜の主成分はチタン酸鉛もしくはジルコン酸チタン酸鉛であることが好ましい。これは、一般式 ABO_3 で構成されるペロブスカイト複合酸化物の中では、一般にPTOやPZTのような強誘電材料の方が、例えばPZN-PTのようなリラクサ系電歪材料より、正方晶や菱面体晶の格子の歪みが大きい為である。圧電膜としてのエピタキシャル酸化物膜の主成分はチタン酸鉛もしくはジルコン酸チタン酸鉛であることが好ましい。これは、一般式 ABO_3 で構成されるペロブスカイト複合酸化物の

中では、一般にPTOやPZTのような強誘電材料の方が、例えばPZN-P
Tのようなリラクサ系電歪材料より、正方晶や菱面体晶の格子の歪みが大きい
為である。(ここで、格子の歪とは、正方晶の場合は結晶格子のa軸とc軸の
比 c/a のことであり、菱面体晶の場合はa, b, c軸のなす角 α の 90° か
5 らのズレのことである。)このため、大きな圧電変化を生み出しやすく、かつ、
圧電膜素子が作製される際に生じる内部応力の緩和が容易となる。例えば、P
TOは正方晶のa軸とc軸の比 c/a が1.06程度である。MPBと呼ばれる
結晶相境界付近のPZTは正方晶のa軸とc軸の比 c/a が1.03程度で
ある。BaTiO₃(チタン酸バリウム)は正方晶のa軸とc軸の比 c/a が
10 1.01程度である。さらに例えばBiCoO₃(コバルト酸ビスマス)は正
方晶のa軸とc軸の比 c/a が1.25程度と大きいため、大変優れた圧電膜
である。

(膜厚)

圧電膜の膜厚は0.6 μm 以上あることが好ましい。膜厚が0.6 μm 以上で
15 あれば、本発明の複雑な双晶構造をより容易に得ることが出来る。材料や基板
の種類にも依存するが、特に60nm以下の膜厚では、本発明の複雑な双晶構
造を形成する前述のBドメインとDドメインを得ることが難しい。

(測定方法)

上述のように圧電膜の結晶構造はX線回折により容易に確認することが出
20 来るが、上述のX線回折の他にも、例えば透過型電子顕微鏡(TEM)による
断面観察等によっても確認することが出来る。

(エピタキシャル酸化膜の形成方法)

本発明における圧電膜として利用し得るエピタキシャル酸化膜の形成方
法は特に限定されない。10 μm 以下の薄膜では通常、ゾルゲル法、水熱合成
25 法、ガスデポジション法、電気泳動法等の薄膜形成法を用いることができる。
さらにはスパッタリング法、化学気相成長法(CVD法)、有機金属気相成長

法 (MOCVD法)、イオンビームデポジション法、分子線エピタキシー法、レーザーアブレーション法等の薄膜形成法も用いることができる。これらの薄膜形成法では、基板や下部電極からのエピタキシャル成長を用いた圧電膜の形成が可能となる。

- 5 上記の各種方法のなかでも、成膜方法としては、特に、図9に示す装置を用いるパルスMOCVD法により成膜することにより得る事が好ましい。

パルスMOCVD法では、配管内で単結晶成膜を阻害する酸化反応が進行しないよう出発原料供給路の温度制御を行うことが好ましい。さらに、パルスMOCVD法においては、不活性キャリアガス・出発原料混合ガスを間欠的に供給することが好ましい。この際、混合ガスの間欠時間を制御することで、混合ガスの基板上での十分な反応時間が得られ、膜のダメージ等を抑制することが出来る。その結果として、圧電膜中の酸素欠損、鉛欠損、結晶格子を構成する各構成元素の格子サイト欠陥などにより生じる欠陥などを抑制することが出来る。特に本発明の結晶構造を得やすい方法として、成膜レートの高い製法を用いる事が好ましい。そのために原料ガスの供給量を高くする事と、酸化物膜が欠陥なしで出来るように酸素分圧を高くすることが好ましい。

10

15

MOCVD法で用いる原料としては、アルキル金属化合物、アルコキシル金属化合物、β-ジケトン化合物、シクロペンタジエニル化合物、ハロゲン化合物、有機酸化合物等を用いる事が出来る。

- 20 圧電膜としてPZTを成膜する場合、原料としては次に記載の物が好ましく利用される $\{(CH_3)_3CCO_2\}_2CH$ の基を $t h d$ で表す}。

まず、Pb原料としては、 $Pb(C_2H_5)_4$ 、 $Pb(t h d)_2$ 、 $Pb(t h d)(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_3PbOCH_2C(CH_3)_3$ 、 $Pb(C_2H_5)_3(OC_4H_9-t)$ 、 $Pb(C_6H_5)_4$ 、 $PbCl_2$ 等を挙げる事が出来る。Zr原料としては、 $Zr(OC_4H_9-t)_4$ 、 $Zr(i-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(OCH_3)_4$ 、 $Zr(OC_5H_{11-n})_4$ 等を挙げる事が出来る。Ti原料とし

25

ては、 $Ti(OC_3H_7-i)_4$ 、 $Ti(thd)_2(OC_3H_7-i)_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_5H_{11})_4$ 等を挙げる事が出来る。また、PZTのPbの一部をLaなどで置換する事を行っても良いが、その場合の原料としては、 $La(thd)_3$ 、 $La(C_2H_3O_2)_4$ 、 $LaCl_3$ 等を用いる。また、PZT組成としてPbは、Zr、Ti等のBサイト元素に対して過剰量あっても良い。

キャリアガスは、不活性ガスが選択され、例えば、Ar、N₂、He等が好ましい。また、これらの混合系でも良い。キャリアガスの流量は、10cm³/分から1000cm³/分の範囲が好ましい。

10 (圧電膜素子の構造)

本発明の圧電膜素子は、本発明の圧電膜と、該圧電体に接する一対の電極とを有する。本発明の圧電膜素子の第1の電極(電極膜)又は第2の電極(電極膜)は、前述の圧電膜と良好な密着性を有し、かつ導電性の高い材料が好ましい。すなわち、上部電極膜又は下部電極膜の比抵抗を $10^{-7} \sim 10^{-2} \Omega \cdot cm$ とすることのできる材料からなることが好ましい。このような材料は一般的に金属であることが多いが、例えば、Au、Ag、CuやRu、Rh、Pd、Os、Ir、PtなどのPt族の金属を電極材料として用いることが好ましい。また上記材料を含む銀ペーストやはんだなどの合金材料も高い導電性を有し、好ましく用いることができる。また、例えばIrO(酸化イリジウム)、SRO(ルテニウム酸ストロンチウム)、ITO(導電性酸化スズ)、BPO(鉛酸バリウム)などの導電性酸化物材料も電極材料として好ましい。また、電極膜は1層構成でもよく、多層構成でもよい。例えば基板との密着性を上げる為Pt/Tiのような構成としても良いし、基板やバッファ層からエピタキシャル成長をするために、SRO/LNO(ニッケル酸ランタン)のような構成としても良い。

25 尚、本発明の圧電膜はエピタキシャル酸化物膜からなるため、少なくとも第1の電極も単結晶体やエピタキシャル膜であることが好ましい。本発明の圧電

膜は一般式 ABO_3 で構成されるペロブスカイト複合酸化物から成るため、その格子定数はおよそ4 Å程度である。そこで、電極材料は4 Å程度の格子定数をとれる材料が好ましい。例えば上記材料の中ではPt族金属、SRO、BPOなどが特に好ましい。さらに、第1の電極膜が少なくとも<100>配向したペロブスカイト型構造の酸化物電極膜を含む場合は、<100>配向した1軸配向膜又は単結晶膜を容易に作製することができる。特にSROは格子定数が4 Å程度とPZTの格子定数に近く、また膜の単結晶化も容易であるため、より容易にエピタキシャル圧電膜を作製することができる。

また、電極膜の膜厚は100 nmから1000 nm程度とすることが好ましく、500 nm以下とすることがさらに好ましい。電極膜の膜厚を100 nm以上とすると電極膜の抵抗が十分に小さくなり、1000 nm以下とすると圧電膜素子の圧電性を阻害する虞もなく好ましい。

電極膜の形成方法は特に限定されないが、1000 nm以下の電極膜は、通常、ゾルゲル法、水熱合成法、ガスデポジション法、電気泳動法等の薄膜形成法を用いて形成することができる。さらにはスパッタリング法、CVD法、MOCVD法、イオンビームデポジション法、分子線エピタキシー法、レーザーアブレーション法等の薄膜形成法を用いて形成することができる。これらの薄膜形成法では、基板やバッファ層からのエピタキシャル成長を用いた圧電膜の形成が可能となるため、エピタキシャル圧電膜の形成が容易になる。

(液体吐出ヘッド及び液体吐出装置)

次に、本発明の液体吐出ヘッドについて説明する。

本発明の液体吐出ヘッドは、吐出口と、吐出口に連通する個別液室と、個別液室の一部を構成する振動板と、個別液室の外部に設けられた振動板に振動を付与するための圧電素子とを有する。この液体吐出ヘッドでは、振動板により生じる個別液室内の体積変化によって個別液室内の液体が吐出口から吐出される。そして、この液体吐出ヘッドは、前記圧電素子として上記構成のエピタ

キシヤル酸化物膜を用いた圧電膜素子を用いたことを特徴とする。

本発明にかかる上記構成のエピタキシヤル酸化物膜を有する圧電膜素子を用いることで、均一で高い吐出性能を示し、圧電膜素子を含む吐出圧発生素子構造パターンの微細化を行うことが可能な液体吐出ヘッドを容易に得ることが出来る。本発明の液体吐出ヘッドは、インクジェットプリンタやファクシミリ、複合機、複写機などの画像形成装置、あるいは、インク以外の液体を吐出する産業用吐出装置に使用されても良い。

本発明の液体吐出ヘッドを図13を参照しながら説明する。図13は本発明の液体吐出ヘッドの実施形態の一例を示す模式図である。図13に示した実施形態の液体吐出ヘッドは、吐出口11、吐出口11と個別液室13を連通する連通孔12、個別液室13に液を供給する共通液室14を備えており、この連通した経路に沿って液体が吐出口11に供給される。個別液室13の一部は振動板15で構成されている。振動板15に振動を付与するための圧電膜素子10は、個別液室13の外部に設けられている。圧電膜素子10が駆動されると、振動板15は圧電膜素子10によって振動を付与され個別液室13内の体積変化を引き起こし、これによって個別液室13内の液体が吐出口から吐出される。圧電膜素子10は、後述の図14に示した実施形態においては、矩形の形をしているが、この形状は楕円形、円形、平行四辺形等の形状としても良い。

図13に示した液体吐出ヘッドの幅方向の断面模式図を図14に示す。図14を参照しながら、本発明の液体吐出ヘッドを構成する圧電膜素子10を更に詳細に説明する。圧電膜素子10の断面形状は矩形で表示されているが、台形や逆台形でもよい。また、図14中では第1の電極膜6が下部電極膜16、第2の電極膜8が上部電極膜18に相当するが、本発明の圧電膜素子10を構成する第1の電極膜6および第2の電極膜8はそれぞれ下部電極膜16、上部電極膜18のどちらになっても良い。これはデバイス化時の製造方法によるものであり、どちらでも本発明の効果を得る事が出来る。また振動板15は本発明

の圧電膜素子10を構成する基板5から形成したものであってもよい。また振動板15と下部電極膜16の間にバッファ層19があってもよい。

図15および図16は、図13に示した液体吐出ヘッドを上面側（吐出口11側）から見たときの模式図である。破線で示された領域13は、圧力が加わる個別液室13を表す。個別液室13上に圧電膜素子10が適宜パターンニングされて形成される。例えば、図15において、下部電極膜16は圧電膜7が存在しない部分まで引き出されており、上部電極膜18（不図示）は下部電極膜16と反対側に引き出され駆動源につながれている。図15および図16では下部電極膜16はパターンニングされた状態を示しているが、図14に示したように圧電体7がない部分に存在するものであってもよい。圧電体7、下部電極膜16、上部電極膜18は圧電膜素子10を駆動する上で、駆動回路と圧電膜素子10間にショート、断線等の支障がなければ目的にあわせて最適にパターンニングすることができる。また、個別液室13の形状が、平行四辺形に図示されているのは、基板として、Si(110)基板を用い、アルカリによるウエットエッチングを行って個別液室が作成された場合には、このような形状になるためである。個別液室13の形状は、これ以外に長方形であっても良いし、正方形であっても良い。一般に、個別液室13は、振動板15上に一定のピッチ数で複数個作成されるが、図16で示されるように、個別液室13を千鳥配列の配置としてもよいし、目的によっては1個であってもよい。

振動板15の厚みは、通常0.5~10 μ mであり、好ましくは1.0~6.0 μ mである。この厚みには、上記バッファ層19がある場合はバッファ層の厚みも含まれる。また、バッファ層以外の複数の層が形成されていてもよい。例えば振動板と個別液室を同じ基板から形成する場合に必要なエッチストップ層などが含まれていてもよい。個別液室13の幅Wa（図15参照）は、通常30~180 μ mである。長さWb（図15参照）は、吐出液滴量にもよるが、通常0.3~6.0mmである。吐出口11の形は、通常、円形又は星型であり、径は、

通常7～30 μm とすることが好ましい。吐出口11の断面形状は、連通孔12方向に拡大されたテーパ形状を有するのが好ましい。連通孔12の長さは、通常0.05mmから0.5mmが好ましい。連通孔12の長さを0.5mm以下とすると、液滴の吐出スピードが充分大きくなる。また、0.05mm以上とすると各吐出口から吐出される液滴の吐出スピードのばらつきが小さくなり好ましい。また、本発明の液体吐出ヘッドを構成する振動板、個別液室、共通液室、連通孔等を形成する部材は、同じ材料であっても良いし、それぞれ異なっても良い。例えばSi等であれば、リソグラフィ法とエッチング法を用いることで精度良く加工することができる。また、異なる場合に選択される部材としては、それぞれの部材の熱膨張係数の差が $1 \times 10^{-8}/^{\circ}\text{C}$ から $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である材料が好ましい。例えばSi基板に対してはSUS基板、Ni基板等を選択することが好ましい。

本発明の圧電膜は少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル膜であることが好ましいが、本発明の液体吐出ヘッドにおける圧電膜の膜面内方向の結晶方位は、圧電膜素子の長手方向に $\langle 100 \rangle$ の方位を持つことが好ましい。なお、この長手方向は、図15のWbの方向である。

次に本発明の液体吐出ヘッドの製造方法について説明する。本発明の液体吐出ヘッドの製造方法は、少なくとも、次の工程を有する。

- (1) 吐出口を形成する工程。
- (2) 吐出口と個別液室を連通する連通孔を形成する工程。
- (3) 個別液室を形成する工程。
- (4) 個別液室に連通する共通液室を形成する工程。
- (5) 個別液室に振動を付与する振動板を形成する工程。
- (6) 個別液室の外部に設けられた振動板に振動を付与するための本発明の圧電膜素子を製造する工程。

具体的には、例えば、本発明の液体吐出ヘッドを製造する第一の方法として、

次に述べる方法を挙げることができる。まず、前述の（６）の工程を適用して圧電膜素子１０を形成した基板に（３）の工程を適用して個別液室の一部および振動板を形成する。別途（２）、（４）の工程を適用して連通孔と共通液室を形成した基板および（１）の工程を適用して吐出口を有する基板を作製する。

5 次に、上記基板およびこれらの基板を積層して一体化して液体吐出ヘッドを製造する。

また、本発明の液体吐出ヘッドを製造する第二の方法の方法として、次に述べる方法を挙げることができる。まず、別途、少なくとも、（３）の工程を適用して個別液室が形成される基板もしくは個別液室が形成された基板を作製する。次に、これに、（６）の工程を適用して圧電膜素子が形成された基板もしくは（５）と（６）の工程により振動板と圧電膜素子を形成した基板から圧電膜素子又は振動板と圧電膜素子を転写する。次に、圧電膜素子又は振動板と圧電膜素子が転写された基板の少なくとも圧電膜素子等と対向する側の基板部分を（２）の工程を適用して加工して個別液室を形成する。さらに上記第一
10 の方法と同様にして、連通孔と共通液室を形成した基板、吐出口を形成した基板を作製し、これらの基板を積層して一体化して液体吐出ヘッドを製造する。

第一の方法としては、図１７に示したように、まず、圧電膜素子の製造方法と同様にして基板５上に圧電膜素子１０を設ける。次に、少なくとも、圧電膜素子１０をパターンニングした状態で基板５の一部を除去して、個別液室１３の一部を形成すると共に振動板１５を形成する。別途、共通液室１４および連通孔１２を有する基板を作製し、さらに吐出口１１を形成した基板を作製する。さらに、これらを積層して一体化して液体吐出ヘッドを形成する製造方法を挙げることができる。基板５の一部を除去する方法としては、ウェットエッチング法、ドライエッチング法、又はサンドミル法等の方法を挙げる事が出来る。
20 基板５の一部をこのような方法によって除去することで振動板１５と個別液室１３の少なくとも一部を形成することができる。

第二の方法として、例えば、図18に示したように、まず、圧電膜素子の製造方法と同様にして基板5上に圧電膜素子10を設ける。次に、圧電膜素子10がパターニングされない状態で振動板15を圧電膜素子上に成膜した基板を作製する。さらに、個別液室13を設けた基体、連通孔12および共通液室14を設けた基体および吐出口11を設けた基体等を作製し、これらを積層した後に、上記基板から振動板、圧電膜素子等を転写する製造方法を挙げるこ
5 ができる。

又、図19に示したように、まず、基板5上に圧電膜素子10を形成しこれをパターニングして圧電膜素子を形成する。別途、振動板15を基体上に設け
10 さらに個別液室13の一部が設けられた基体、共通液室14および連通孔12が設けられた基体、吐出口11を形成した基体を作製する。さらに、これらを積層し、これに前記基板から圧電膜素子10を転写して液体吐出ヘッドを形成する製造方法を挙げるこ
15 ができる。

転写時の接合方法としては無機接着剤又は有機接着剤を用いる方法でも良
15 いが、無機材料による金属接合がより好ましい。金属接合に用いられる材料としては、In、Au、Cu、Ni、Pb、Ti、Cr、Pd等を挙げるこ
15 ができる。これらを用いると、300℃以下の低温で接合出来、基板との熱膨張係数の差が小さくなるため、長尺化された場合に圧電膜素子の反り等による問題が回避されるとともに圧電膜素子に対する損傷も少ない。

20 第一の方法における連通孔12や共通液室14、および第二の方法における個別液室13や連通孔12や共通液室14は、例えば、形成部材（基体）を加工して形成することができる。この加工には、形成部材（基体）をリソグラフィによりパターニングする工程とエッチングにより部材の一部を除去する工程を有する方法が利用できる。例えば、第二の方法の場合、図20Aから図20Eで示される工程により、個別液室13、連通孔12、共通液室14が形成
25 される。図20Aは個別液室13用のマスクの形成工程を示し、図20Bは上

部からエッチング等により個別液室 1 3 が加工される工程（斜線部は、加工部を意味する）を示す。また、図 2 0 C は個別液室 1 3 の形成に用いたマスクの除去および連通孔 1 2、共通液室 1 4 用のマスクの形成工程を示し、図 2 0 D は下部からエッチング等により連通孔 1 2 および共通液室 1 4 を加工する工程を示す。さらに図 2 0 E は連通孔 1 2 および共通液室 1 4 の形成に用いたマスクを除去し、個別液室 1 3、連通孔 1 2 および共通液室 1 4 が形成された状態を模式的に示す。吐出口 1 1 は、基体 1 7 をエッチング加工、機械加工、レーザー加工等することで形成される。図 2 0 F は図 2 0 E の後に、吐出口 1 1 が形成された基体 1 7 を個別液室 1 3、連通孔 1 2 および共通液室 1 4 が形成された基体に接合した状態を示す。吐出口を設けた基体 1 7 の表面は、撥水処理がされている事が好ましい。各基体の接合方法としては転写時の接合方法と同様であるが、その他、陽極酸化接合であってもよい。

第二の方法において、基板 5 上の圧電膜素子 1 0 を転写する別の基体は、図 2 0 E の状態か図 2 0 F の状態としたものを用いることが好ましい。ここで、基板 5 上の圧電膜素子上に振動板を形成している場合は、図 2 0 E 又は図 2 0 F の状態の個別液室 1 3 上に直接転写する。また、基板 5 上の圧電膜素子上に振動板を形成していない場合は、図 2 0 E 又は図 2 0 F の状態の個別液室 1 3 の孔を樹脂で埋めて振動板を成膜し、その後エッチングによりこの樹脂を除去して振動板を形成した後に転写する。この際、振動板はスパッタリング法、CVD 法等の薄膜形成法を用いて形成することが好ましい。また、圧電膜素子 1 0 のパターン形成工程は転写前後どちらであっても良い。

次に、本発明の液体吐出装置について説明する。本発明の液体吐出装置は、上記本発明の液体吐出ヘッドを有するものである。

本発明の液体吐出装置の一例として、図 2 4 および図 2 5 に示すインクジェット記録装置を挙げることができる。図 2 4 に示す液体吐出装置（インクジェット記録装置） 8 1 の外装 8 2 ~ 8 5 及び 8 7 を外した状態を図 2 5 に示す。

インクジェット記録装置 81 は、記録媒体としての記録紙を装置本体 96 内へ自動給送する自動給送部 97 を有する。更に、自動給送部 97 から送られる記録紙を所定の記録位置へ導き、記録位置から排出口 98 へ導く搬送部 99 と、記録位置に搬送された記録紙に記録を行う記録部 91 と、記録部 91 に対する回復処理を行う回復部 90 とを有する。記録部 91 には、本発明の液体吐出ヘッドを収納し、レール上を往復移送されるキャリッジ 92 が備えられる。

このようなインクジェット記録装置において、コンピューターから送出される電気信号によりキャリッジ 92 がレール上を移送され、圧電体を挟持する電極に駆動電圧が印加されると圧電体の変位する。この圧電体の変位により振動板 15 を介して各圧電室を加圧し、インクを吐出口 11 から吐出させて、印字を行なう。

本発明の液体吐出装置においては、均一に高速度で液体を吐出させることができ、装置の小型化を図ることができる。

上記例は、プリンターとして例示したが、本発明の液体吐出装置は、ファクシミリや複合機、複写機などのインクジェット記録装置の他、産業用液体吐出装置として使用することができる。

(圧電特性の評価)

本発明の圧電膜素子の圧電特性の評価はユニモルフ型カンチレバー方式を用いた d_{31} 測定法によりおこなった。測定方法・構成概略を図 21、図 22 及び図 23 に示す。

基板 5 上に下部電極膜 16、圧電膜 7、上部電極膜 18 の順で構成された圧電膜素子 10 は、クランプ治具 502 により片側が固定されたユニモルフ型カンチレバーの構成となっている。クランプ治具 502 の上側部分 502-a は、導電性材料で構成されており、圧電膜 7 の下部電極膜 16 と電氣的に接触されており、交流電源 503 の出力端子の一方 (不図示) に電気ケーブル 504-a に繋がっている。交流電源 503 の出力端子のもう一方 (不図示) は電気ケーブル 504-b を通

じ上部電極膜 18 に繋がっており、圧電膜 7 に交流電圧を印加できる構成となっている。

交流電源 503 によって供給された電界によって、圧電膜素子 10 は伸縮する。それに伴って、基板 5 が歪み、ユニモルフ型カンチレバーはクランプ治具 502 によって固定された端の部分を中心として上下振動する。このとき圧電膜素子 10 のクランプされていない端部の振動をレーザードップラー速度計 (LDV) 505 でモニターし、入力電界に対するユニモルフ型カンチレバーの変位量を計測できる構成となっている。

このときの、入力電圧 V に対するユニモルフ型カンチレバーの変位量には、近似的に式 1 の関係にある。(J.G.Smith,W.Choi,The constituent equations of piezoelectric heterogeneous bimorph, IEEE trans.Ultrason.Ferro.Freq.Control 38 (1991) 256-270;非特許文献 2 参照)

式 1 中には、下部電極膜、上部電極膜、その他バッファ層などの物性値項が入っていないが、基板厚さ h^s がそれらの厚さに対して、充分薄い時それらの層の物性値・膜厚は無視でき、式 1 は実用上十分な近似式となっている。

式 1

$$\delta = 3d_{31} S_{11}^s S_{11}^p h^s (h^s + h^p) L^2 V / K \quad \text{式1-1}$$

$$K = (S_{11}^s)^2 (h^p)^4 + 4S_{11}^s S_{11}^p h^s (h^p)^3 + 6S_{11}^s S_{11}^p (h^s)^2 (h^p)^2 + 4S_{11}^s S_{11}^p (h^s)^3 h^p + (S_{11}^p)^2 (h^s)^4 \quad \text{式1-2}$$

- δ :カンチレバー先端変位量
- V :入力電圧
- L :カンチレバー長さ
- S_{11}^s :基板コンプライアンス(11成分)
- S_{11}^p :圧電体コンプライアンス(11成分)
- h^s :基板厚み
- h^p :圧電体厚み

この式1から、ユニモルフ型カンチレバーの入力電界に対する変位量を測定することで圧電膜素子の d_{31} を決定することができる。

実施例

- 5 以下、本発明の圧電膜、圧電膜素子、圧電膜素子を用いた液体吐出ヘッドについて実施例を挙げて説明する。

(実施例1)

実施例1の酸化物膜及び圧電膜の製作手順は以下の通りである。

- 10 SrTiO_3 {100} 基板の上にスパッタリング法で SrRuO_3 (SRO) 膜を基板温度 600°C で 200nm 成膜し、SRO下部電極膜を有する基板を得た。

次に、この基板の上に圧電膜のPZTをパルスMOCVD法を用いて成膜した。成膜方法は以下に説明する。

- 15 図9に示した装置で、基板ホルダー上の上記基板を 8.3rpm で回転させながら、基板を 600°C に加熱した。更に、Pbの原料ガスを $5.8\text{cm}^3/\text{分}$ の供給量で供給し、Zr、Tiの原料はPb量に対して、Zrは、 $0.14\sim 0.15$ になるように、Ti原料は、 $0.85\sim 0.86$ になるように供給した。上記原料ガスの供給時間12秒にたいして、8秒間原料無供給の時間を設け、これを繰り返して、膜厚 $2.0\mu\text{m}$ のペロブスカイトPZTエピタキシャル
- 20 膜を成膜した。原料ガスの供給前に、原料のバブリングを70分間行った。

- PZTの元素比は誘導結合プラズマ発光分析装置による組成分析 (ICP組成分析) の結果、 $Zr / (Zr / Ti)$ は 0.14 であった。また、X線回折の $2\theta/\theta$ 測定の結果、PZTのペロブスカイト構造の $\{00L\}$ 面 ($L=1, 2, 3, \dots, n$; n は整数) に起因する反射ピークのみが検出され、非対称面 $\{202\}$ の極点測定を行ったところ、4回対称で反射ピークが現れた。この結果、
- 25 圧電膜は $\langle 100 \rangle$ 配向のPZTペロブスカイト型構造のエピタキシャル膜

であることを確認した。また、同様にX線回折によりPZTの(002)、(200)の極点測定を行った(図11)。測定の結果、図に示すようにAドメイン、Bドメイン、Cドメイン、Dドメインが観察された。ここでBドメイン、DドメインはそれぞれAドメイン、Cドメインに対し 0.6° の結晶方位のズレを有し、AドメインとCドメインは双晶面が{110}である双晶の鏡像関係を持つことが分かった。また図より、PZTの(200)の極点図には ω 軸、 ψ 軸ともに 0° の位置に回折点が観察されるが、この回折点がSrTiO₃基板に起因するものか、SRO電極に起因するものか、PZTの90°ドメイン構造に起因するものかは明確には分からなかった。また、同様に温度300KにおけるX線回折により、Aドメインに相当するPZTの(004)、(204)の逆格子マッピングを行った。測定の結果、PZTは正方晶であることを確認した。

さらに圧電膜上に電極膜としてTi、Ptの順でスパッタリング法によりそれぞれ4nm、150nm成膜して、実施例1の圧電膜素子を作製した。

(実施例2)

15 実施例2の酸化物膜及び圧電膜の製作手順は以下の通りである。

実施例1で用いた基板と同様の、SRO下電極のSrTiO₃基板を用いた。

原料ガスとして、Pb原料とTi原料のみを用い、実施例1と同様に基板を600°Cに加熱し、Pb原料ガスの供給量に対してTi原料の供給量を0.94に設定し、供給した。基板の回転数は、実施例1と同様にしたが、Pb原料ガスの供給量は、6.1cm³/分であった。原料供給時間と無供給の時間を、それぞれ、12秒、6秒に設定し成膜した。これを繰り返し、膜厚2.0 μ mのPbTiO₃(PTO)のペロブスカイト構造のエピタキシャル膜を得た。

25 X線回折の2 θ/θ 測定の結果、PTOのペロブスカイト構造の{00L}面(L=1、2、3、・・・、n:nは整数)に起因する反射ピークのみが検出され、非対称面{202}の極点測定を行ったところ、4回対称で反射ピークが現れた。この結果、圧電膜は<100>配向のPTOペロブスカイト型構造のエピタキ

シヤル膜であることを確認した。同様にX線回折によりPTOの(002)、(200)の極点測定を行った(図12)。測定の結果、図に示すようにAドメイン、Bドメイン、Cドメイン、Dドメインが観察された。ここでBドメイン、DドメインはそれぞれAドメイン、Cドメインに対し0.7°の結晶方位のズレを有し、AドメインとCドメインは双晶面が{110}である双晶の鏡像関係を持つことが分かった。また図より、PTOの(200)の極点図には ω 軸、 ψ 軸ともに0°の位置に回折点が観察されるが、この回折点がSrTiO₃基板に起因するものか、SRO電極に起因するものか、PTOの90°ドメイン構造に起因するものかは明確には分からなかった。また、同様に温度300KにおけるX線回折により、Aドメインに相当するPTOの(004)、(204)の逆格子マッピングを行った。測定の結果、PTOは正方晶であることを確認した。

さらに圧電膜上に電極膜としてTi、Ptの順でスパッタリング法によりそれぞれ4nm、150nm成膜して、実施例2の圧電膜素子を作製した。

(比較例1)

比較例1の酸化物膜及び圧電膜の製作手順は以下の通りである。

実施例1と同様の基板の上に、Pbの原料として、酢酸鉛、Zr原料として、テトラ-*t*-ブトキシZr、Ti原料として、テトライソプロポキシTiを用いた。これらをイソプロパノール中に、鉛が1.2倍当量になるように仕込み、またZr/Ti比が、40/60になるように仕込んだ。安定剤として、メチルジベンジルアミンを、全仕込み原料量に対して1モル%になるように添加した。これを50°Cで2時間加熱処理した後、スピン塗布しPZT膜を2.0 μ m成膜した。スピン塗布の一回あたりの膜厚は、0.2 μ mであるため、10回塗布工程を行った。塗布後、410°Cで仮焼処理を行い、その後、結晶化処理を600°Cで行い、これを繰り返した。最終処理には、600°Cに代えて、650°Cの加熱処理を行い、比較例1の膜を得た。

PZTの元素比は誘導結合プラズマ発光分析装置による組成分析(ICP組

成分分析)の結果、 $Z_r / (Z_r / T_i)$ は0.40であった。また、X線回折の $2\theta/\theta$ 測定の結果、PZTのペロブスカイト構造の $\{00L\}$ 面($L=1, 2, 3, \dots, n: n$ は整数)に起因する反射ピークのみが検出され、非対称面 $\{202\}$ の極点測定を行ったところ、4回対称で反射ピークが現れた。この結果、
5 圧電膜は $\langle 100 \rangle$ 配向のPZTペロブスカイト型構造のエピタキシャル膜であることを確認した。同様にX線回折によりPTOの (002) 、 (200) の極点測定を行った。測定の結果、 (200) 、 (002) 極点図には ω 軸、 ψ 軸ともに 0° の位置に回折点がそれぞれ観察された。つまり、図11で図示されたAドメインと 90° ドメイン構造に起因する回折点のみが観察された。また、
10 同様に温度 300K におけるX線回折により、Aドメインに相当するPZTの (004) 、 (204) の逆格子マッピングを行った。測定の結果、PZTは正方晶であることを確認した。さらに圧電膜上に電極膜としてTi、Ptの順でスパッタリング法によりそれぞれ 4nm 、 150nm 成膜して、比較例1の圧電膜素子を作製した。

15 表1に、実施例1、2および比較例1の圧電膜素子の圧電定数の測定結果を示す。圧電定数はユニモルフ型カンチレバー方式を用いた d_{31} 測定法によりおこなった。 d_{31} 測定用サンプルは、圧電膜素子の上部電極18を $12\text{mm} \times 3\text{mm}$ の矩形パターンに加工した後、ダイサーにより図23に示す形状に切断して作製した。このとき上部電極18は、実施例1、2および比較例1の $\text{SrTiO}_3 \{100\}$ 基板の $\langle 100 \rangle$ 方向と平行となるような配置とした。
20 $\text{SrTiO}_3 \{100\}$ 基板の $\langle 100 \rangle$ 方向と平行となるような配置とした。

本実施例の d_{31} の決定は以下の条件で行った。

サンプルへの入力信号電圧として、圧電膜素子10に $0 \sim 150[\text{kV}/\text{cm}]$ の電界[圧電膜の膜厚 $3\mu\text{m}$ に対して $0 \sim 45\text{V}$ の電圧を印加]が加わるよう
25 500Hz の \sin 波を与えた。そして、この入力信号電圧に対して得られたカンチレバー先端の変位量 δ を測定することで、 d_{31} を決定した。

電圧の極性については、同一電界において変位が最大となる極性を選んだ。入力信号電圧としてSin波を採用した理由は、カンチレバーの質量が大きいので、カンチレバー先端の変位 δ が、振動運動の慣性項を排除することを目的としている。

5

式1中に使用した物性値は、以下を用いた。

$$S_{11}^S = 3.8 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{N}]$$

$$S_{11}^P = 10.0 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{N}]$$

10

表1

	実施例1	実施例2	比較例1
圧電定数 (pC/N)	-169	-158	-70

表1に示されているように、実施例1、2の圧電膜素子は高い圧電性が実現できた。

15

(実施例3)

次に実施例3の液体吐出ヘッドを以下の手順で作製した。

20

基板としてエピタキシャルSi膜が500nm厚、SiO₂層が500nm厚で成膜されたSOI基板を用いた。このSi{100}基板表面をフッ酸処理した後、YがドーピングされたZrO₂膜をスパッタリング法で基板温度800°Cで100nm成膜し、続いてCeO₂膜を基板温度600°Cで60nm成膜した。どちらも<100>配向の単結晶膜であった。更にこの上に下部電極膜としてスパッタリング法によりLaNiO₃(LNO)膜を100nm厚で基板温度300°Cで成膜した。さらにこのLNO膜上にSrRuO₃(SRO)膜を基

板温度600℃で200nm成膜し、下部電極膜等を有する基板を得た。電極膜もSRO膜も<100>配向の単結晶膜であった。

次に、上記の下部電極膜等を有する基板を用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電膜素子を作製し、アクチュエーター部をパターニングした後、ハンド層のSi基板を誘導結合プラズマ法(ICP法)でドライエッチングして振動板と個別液室を形成した。次に、これに共通液室、連通孔を形成した別のSi基板を張り合わせ、さらに吐出口の形成された基板を共通液室、連通孔が形成されている前記Si基板に張り合わせた。こうして、振動板がSiO₂層、Si膜、YがドーブされたZrO₂膜、CeO₂膜となる液体吐出ヘッドを作製した。この液体吐出ヘッドに駆動信号を印加して駆動し、液体吐出ヘッドの個別液室中心部に上部電極側からφ20μmのレーザーを照射し、レーザードップラー変位系により液体吐出ヘッドの変位量を評価した。その結果、本実施例の液体吐出ヘッドでは0.18μmと大きい変位が得られた。また、この液体吐出ヘッドは10⁸回の駆動信号に対しても追随性の良い変位を示した。

15 (実施例4)

実施例4の酸化物膜及び圧電膜の製作手順は以下の通りである。

基板としてエピタキシャルSi膜が500nm厚、SiO₂層が500nm厚で成膜されたSOI基板を用いた。このSi{100}基板表面をフッ酸処理した後、YがドーブされたZrO₂膜をスパッタリング法で基板温度800℃で100nm成膜し、続いてCeO₂膜を基板温度600℃で60nm成膜した。どちらも<100>配向の単結晶膜であった。更にこの上に下部電極膜としてスパッタリング法によりLaNiO₃(LNO)膜を100nm厚で基板温度300℃で成膜した。さらにこのLNO膜上にSrRuO₃(SRO)膜を基板温度600℃で200nm成膜し、下部電極膜等を有する基板を得た。電極膜もSRO膜も<100>配向の単結晶膜であった。次に、実施例2と同様の条件で膜厚1.0μmのPbTiO₃(PTO)のペロブスカイト構造のエピタ

キシヤル膜を得た。

X線回折の $2\theta/\theta$ 測定の結果、PTOのペロブスカイト構造の $\{00L\}$ 面($L=1, 2, 3, \dots, n:n$ は整数)に起因する反射ピークのみが検出され、非対称面 $\{202\}$ の極点測定を行ったところ、4回対称で反射ピークが現れた。

- 5 この結果、圧電膜は $\langle 100 \rangle$ 配向のPTOペロブスカイト型構造のエピタキシヤル膜であることを確認した。同様にX線回折によりPTOの (002) 、 (200) の極点測定を行った(図31)。測定の結果、図に示すようにAドメイン、Bドメイン、Cドメイン、Dドメインが観察された。ここでBドメイン、DドメインはそれぞれAドメイン、Cドメインに対し 1.0° の結晶方位のズレを有し、AドメインとCドメインは双晶面が $\{110\}$ である双晶の鏡像関係を持つことが分かった。また図より、PTOの (200) の極点図には ω 軸、 ψ 軸ともに 0° の位置に回折点が観察されるが、この回折点がSRO電極に起因するものか、PTOの 90° ドメイン構造に起因するものかは明確には分からなかった。また、同様に温度 300K におけるX線回折により、Aドメインに相当するPTOの (004) 、 (204) の逆格子マッピングを行った。測定の結果、PTOは正方晶であることを確認した。
- 10
- 15

(実施例5)

実施例5の酸化物膜及び圧電膜の製作手順は以下の通りである。

- KTaO₃ (タンタル酸カリウム:KTO) $\{100\}$ 基板上に、にスパッタリング法でSrRuO₃(SRO)膜を基板温度 600°C で 200nm 成膜し、SRO下部電極膜を有する基板を得た。次に、実施例2と同様の条件で膜厚 $1.0\mu\text{m}$ のPbTiO₃(PTO)のペロブスカイト構造のエピタキシヤル膜を得た。
- 20

- X線回折の $2\theta/\theta$ 測定の結果、PTOのペロブスカイト構造の $\{00L\}$ 面($L=1, 2, 3, \dots, n:n$ は整数)に起因する反射ピークのみが検出され、非対称面 $\{202\}$ の極点測定を行ったところ、4回対称で反射ピークが現れた。
- 25

を有し、AドメインとCドメインは双晶面が $\{110\}$ である双晶の鏡像関係を持つことが分かった。また図より、PTOの (200) の極点図には ω 軸、 ψ 軸ともに 0° の位置に回折点が観察されるが、この回折点がSRO電極に起因するものか、PTOの 90° ドメイン構造に起因するものかは明確には分からなかった。また、同様に温度 300K におけるX線回折により、Aドメインに相当するPTOの (004) 、 (204) の逆格子マッピングを行った。測定の結果、PTOは正方晶であることを確認した。

10 この出願は 2005 年 9 月 5 日に出願された日本国特許出願第 $2005-257133$ 号、 2006 年 3 月 20 日に出願された日本国特許出願第 $2006-076667$ 号及び 2006 年 8 月 28 日に出願された日本国特許出願第 $2006-231238$ 号からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

請求の範囲

1. エピタキシャル酸化物膜において、
一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、
5 互いに結晶方位のズレを有するAドメインとBドメインを少なくとも有し、
前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレが 5° 未満であることを特徴とするエピタキシャル酸化物膜。
2. 前記エピタキシャル酸化物膜中に、前記Aドメイン及び前記Bドメインに加えて、Cドメイン及びDドメインを更に有し、これらのドメインの結晶
10 方位にズレがあり、前記Cドメインと前記Dドメインとの結晶方位のズレが 5° 未満である請求項1に記載のエピタキシャル酸化物膜。
3. 前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレが 2° 未満である請求項1に記載のエピタキシャル酸化物膜。
4. 前記エピタキシャル酸化物膜中に、前記Aドメイン及び前記Bドメイン
15 に加えて、Cドメイン及びDドメインを更に有し、これらのドメインの結晶方位にズレがあり、前記Cドメインと前記Dドメインとの結晶方位のズレが 2° 未満である請求項3に記載のエピタキシャル酸化物膜。
5. 少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル酸化物膜
20 において、
一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、
互いに結晶方位のズレを有するAドメインとBドメインとCドメインとD
ドメインを少なくとも有し、
前記Aドメインおよび前記Bドメインは $[001]$ 配向であり、前記Cドメ
インおよび前記Dドメインは $[100]$ 配向であり、
25 前記Aドメインと前記Cドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記
双晶の双晶面が $\{110\}$ であり、

前記Bドメインと前記Dドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ である

ことを特徴とするエピタキシャル酸化物膜。

5 6. 前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレが 5° 未満であり、かつ前記Cドメインと前記Dドメインとの結晶方位のズレが 5° 未満であることを特徴とする請求項5に記載のエピタキシャル酸化物膜。

7. 前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレが 2° 未満であり、かつ前記Cドメインと前記Dドメインとの結晶方位のズレが 2° 未満であることを特徴とする請求項5に記載のエピタキシャル酸化物膜。

10 8. チタン酸鉛もしくはジルコン酸チタン酸鉛を主成分とする請求項3に記載のエピタキシャル酸化物膜。

9. チタン酸鉛もしくはジルコン酸チタン酸鉛を主成分とする請求項7に記載のエピタキシャル酸化物膜。

15 10. 前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレを X° 、前記Cドメインと前記Dドメインの結晶方位のズレを Y° とした場合
 $X=Y$

の関係を満たす請求項5に記載のエピタキシャル酸化物膜。

20 11. 少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル膜である酸化物膜において、前記Aドメインの $[100]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分と前記Bドメインの $[001]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分との膜面内方向の回転ズレを V° 、前記Cドメインの $[001]$ 方位の面内方向ベクトル成分と前記Dドメインの $[100]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分との膜面内方向の回転ズレを W° とした場合、

25 $0 < V=W \leq 45$

の関係を満たす請求項5に記載のエピタキシャル酸化物膜。

1 2. 膜厚が0.6 μm 以上である請求項5に記載のエピタキシャル酸化物膜。

1 3. エピタキシャル酸化物膜からなる圧電膜において、
一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、
5 互いに結晶方位のズレを有するAドメインとBドメインを少なくとも有し、
前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレが 5° 未満である
ことを特徴とする圧電膜。

1 4. 前記エピタキシャル酸化物膜中に、前記Aドメイン及び前記Bドメ
インに加えて、Cドメイン及びDドメインを更に有し、これらのドメインの結
10 晶方位にズレがあり、前記Cドメインと前記Dドメインとの結晶方位のズレが
 5° 未満である請求項13に記載の圧電膜。

1 5. 前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレが 2° 未満である
請求項13に記載の圧電膜。

1 6. 前記エピタキシャル酸化物膜中に、前記Aドメイン及び前記Bドメ
15 インに加えて、Cドメイン及びDドメインを更に有し、これらのドメインの結
晶方位にズレがあり、前記Cドメインと前記Dドメインとの結晶方位のズレが
 2° 未満である請求項15に記載の圧電膜。

1 7. 少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル酸化物
膜からなる圧電膜において、
20 一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、
互いに結晶方位のズレを有するAドメインとBドメインとCドメインとD
ドメインを少なくとも有し、

前記Aドメインおよび前記Bドメインは $[001]$ 配向であり、前記Cドメ
インおよび前記Dドメインは $[100]$ 配向であり、

25 前記Aドメインと前記Cドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記
双晶の双晶面が $\{110\}$ であり、

前記Bドメインと前記Dドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ である

ことを特徴とする圧電膜。

5 18. 前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレが 5° 未満であり、かつ前記Cドメインと前記Dドメインとの結晶方位のズレが 5° 未満であることを特徴とする請求項17に記載の圧電膜。

19. 前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレが 2° 未満であり、かつ前記Cドメインと前記Dドメインとの結晶方位のズレが 2° 未満であることを特徴とする請求項17に記載の圧電膜。

10 20. 前記エピタキシャル酸化物膜の主成分がチタン酸鉛もしくはジルコニウム酸チタン酸鉛である請求15に記載の圧電膜。

21. 前記エピタキシャル酸化物膜の主成分がチタン酸鉛もしくはジルコニウム酸チタン酸鉛である請求19に記載の圧電膜。

15 22. 前記Aドメインと前記Bドメインの結晶方位のズレを X° 、前記Cドメインと前記Dドメインの結晶方位のズレを Y° とした場合
 $X=Y$

の関係を満たす請求項17に記載の圧電膜。

20 23. 少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル膜である酸化物膜において、前記Aドメインの $[100]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分と前記Bドメインの $[001]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分との膜面内方向の回転ズレを V° 、前記Cドメインの $[001]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分と前記Dドメインの $[100]$ 方位の膜面内方向ベクトル成分との膜面内方向の回転ズレを W° とした場合、

25 $0 < V=W \leq 45$

の関係を満たす請求項17に記載の圧電膜。

24. 90°ドメイン構造を有する請求項13に記載の圧電膜。
25. 膜厚が0.6 μm以上である請求項17に記載の圧電膜。
26. 少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル酸化物膜からなる圧電膜と、該圧電膜に接する一对の電極と、を有する圧電膜素子であって、
- 5 前記圧電膜が、
- 一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、
- 互いに結晶方位のズレを有するAドメインとBドメインとCドメインとDドメインを少なくとも有し、
- 10 前記Aドメインおよび前記Bドメインは $[001]$ 配向であり、前記Cドメインおよび前記Dドメインは $[100]$ 配向であり、
- 前記Aドメインと前記Cドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ であり、
- 前記Bドメインと前記Dドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記
- 15 双晶の双晶面が $\{110\}$ であることを特徴とする。
27. 吐出口と、吐出口に連通する個別液室と、該個別液室に対応して設けられた圧電素子と、前記個別液室と前記圧電素子との間に設けられた振動板とを有し、前記振動板により生じる前記個別液室内の体積変化によって前記個別液室内の液体を前記吐出口から吐出する液体吐出ヘッドであって、
- 20 前記圧電素子が少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル酸化物膜からなる圧電膜と、該圧電膜に接する一对の電極と、を有し、
- 前記圧電膜が、
- 一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、
- 互いに結晶方位のズレを有するAドメインとBドメインとCドメインとD
- 25 ドメインを少なくとも有し、
- 前記Aドメインおよび前記Bドメインは $[001]$ 配向であり、前記Cドメ

インおよび前記Dドメインは $[100]$ 配向であり、

前記Aドメインと前記Cドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ であり、

前記Bドメインと前記Dドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記
5 双晶の双晶面が $\{110\}$ であることを特徴とする。

28. 吐出口と、吐出口に連通する個別液室と、該個別液室に対応して設けられた圧電素子と、前記個別液室と前記圧電素子との間に設けられた振動板とを有し、前記振動板により生じる前記個別液室内の体積変化によって前記個別液室内の液体を前記吐出口から吐出する液体吐出ヘッドを有する液体吐出
10 装置であって、

前記圧電素子が少なくとも正方晶を有し、 $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル酸化物膜からなる圧電膜と、該圧電膜に接する一对の電極と、を有し、前記圧電膜が、

一般式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト複合酸化物から成り、

15 互いに結晶方位のズレを有するAドメインとBドメインとCドメインとDドメインを少なくとも有し、

前記Aドメインおよび前記Bドメインは $[001]$ 配向であり、前記Cドメインおよび前記Dドメインは $[100]$ 配向であり、

前記Aドメインと前記Cドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記
20 双晶の双晶面が $\{110\}$ であり、

前記Bドメインと前記Dドメインは少なくとも双晶の鏡像関係を有し、前記双晶の双晶面が $\{110\}$ であることを特徴とする。

FIG. 1A

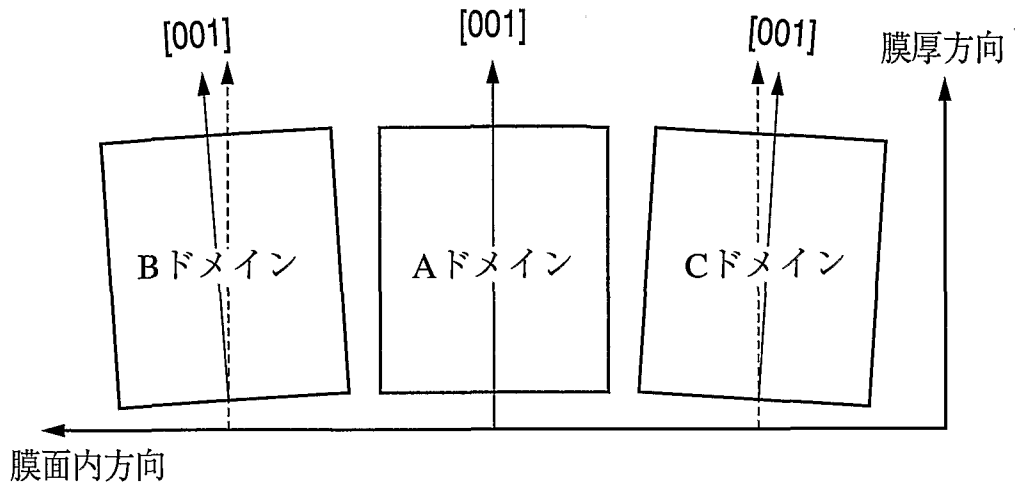


FIG. 1B

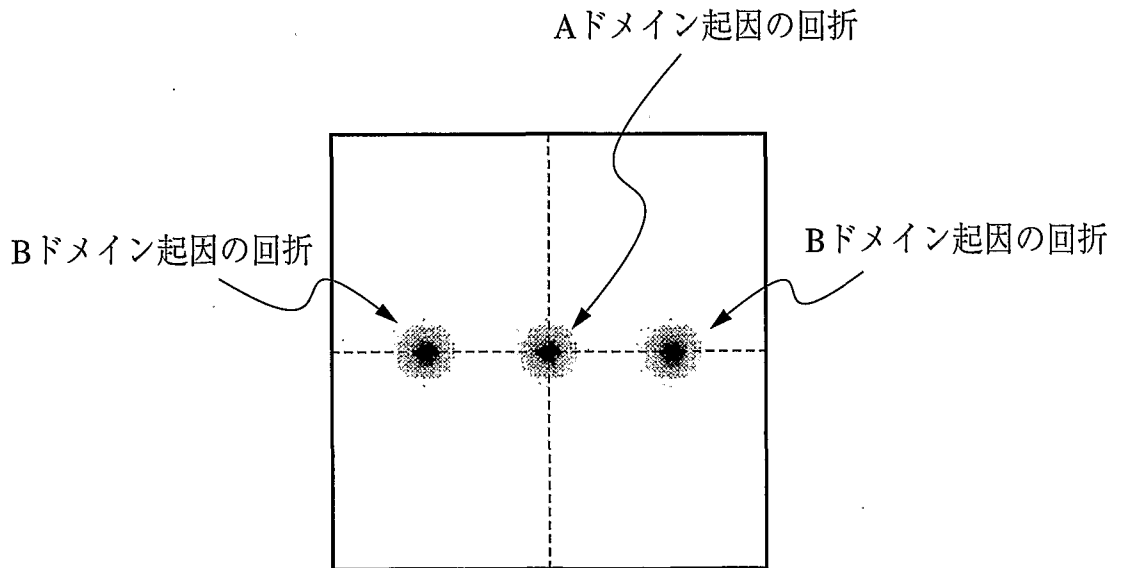


FIG. 2

Aドメイン起因の回折

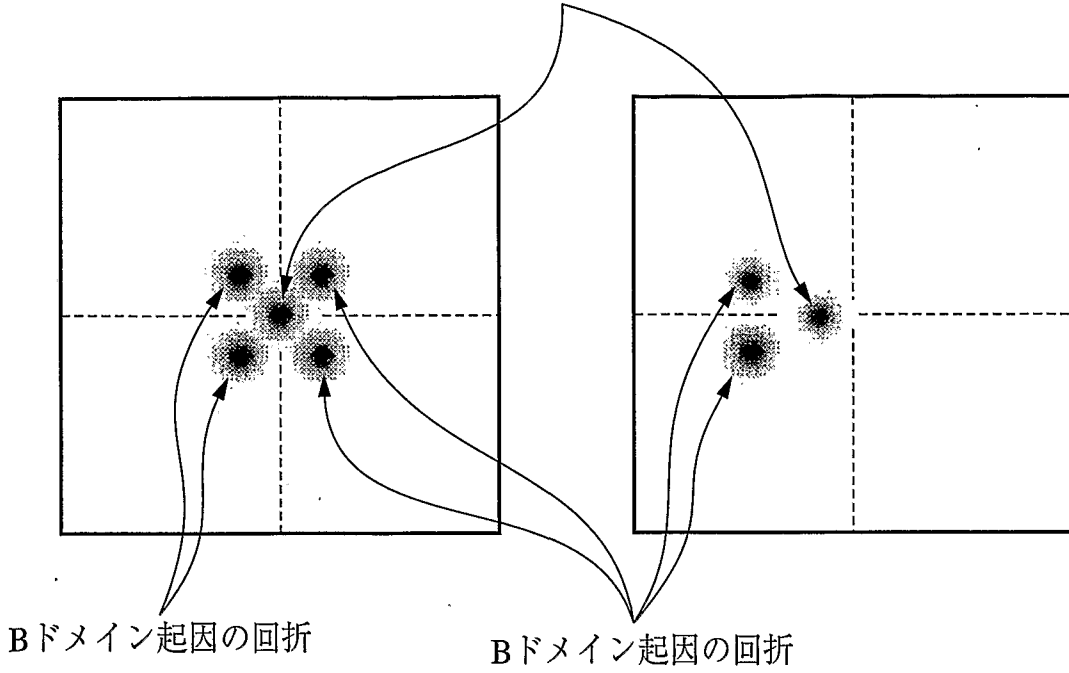


FIG. 3

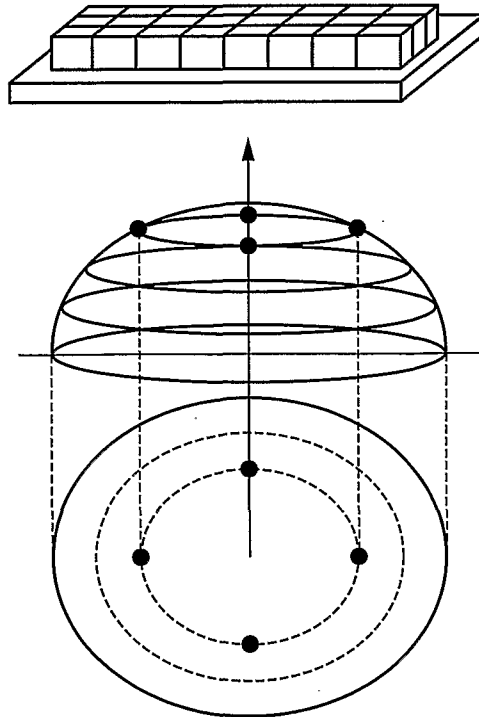


FIG. 4A

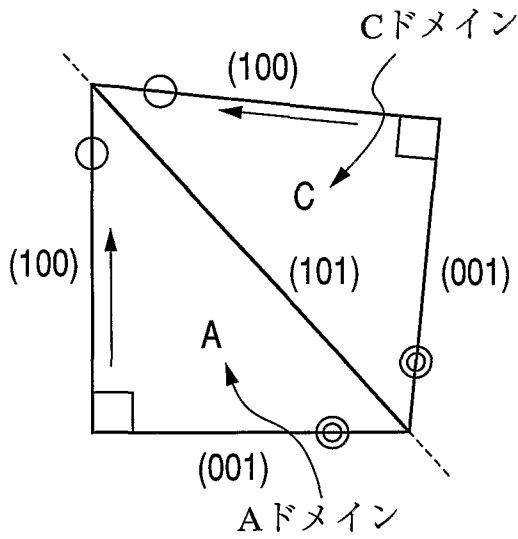


FIG. 4B

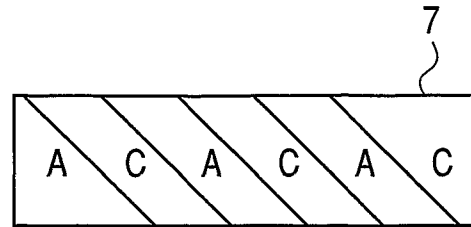


FIG. 5A

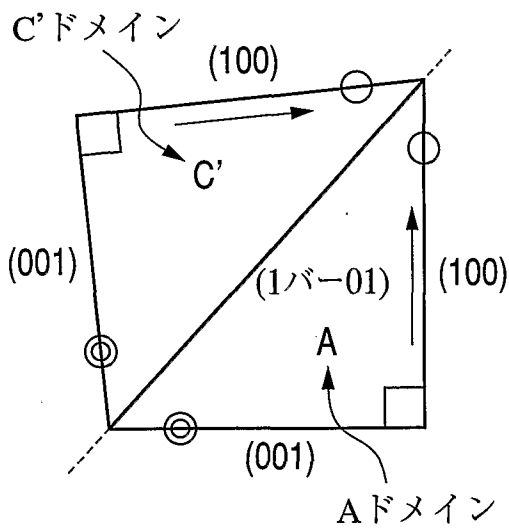


FIG. 5B

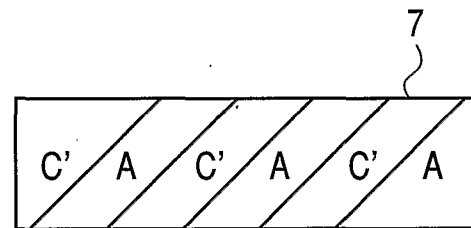


FIG. 6

双晶の鏡像関係にない

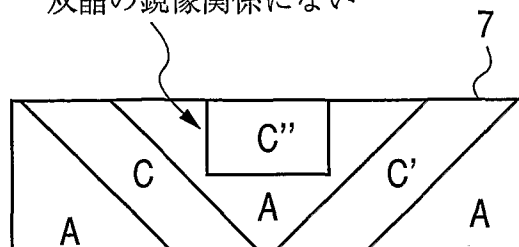


FIG. 7

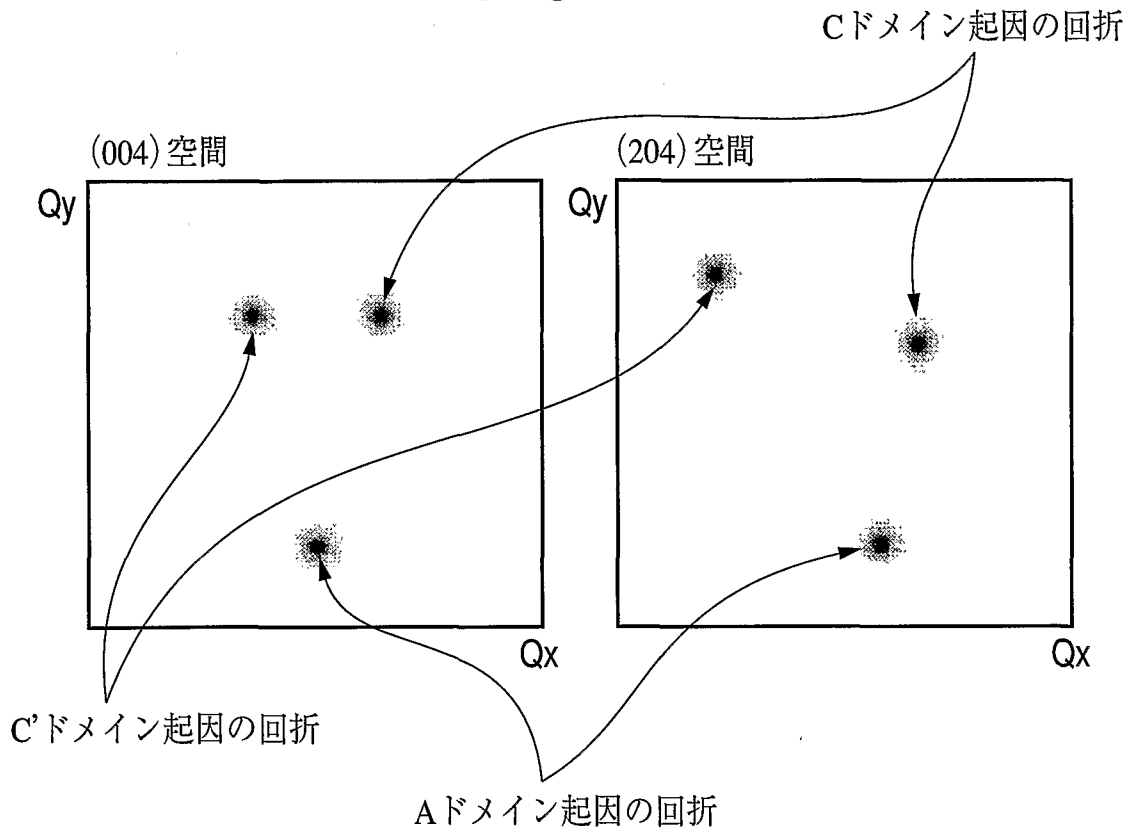


FIG. 8

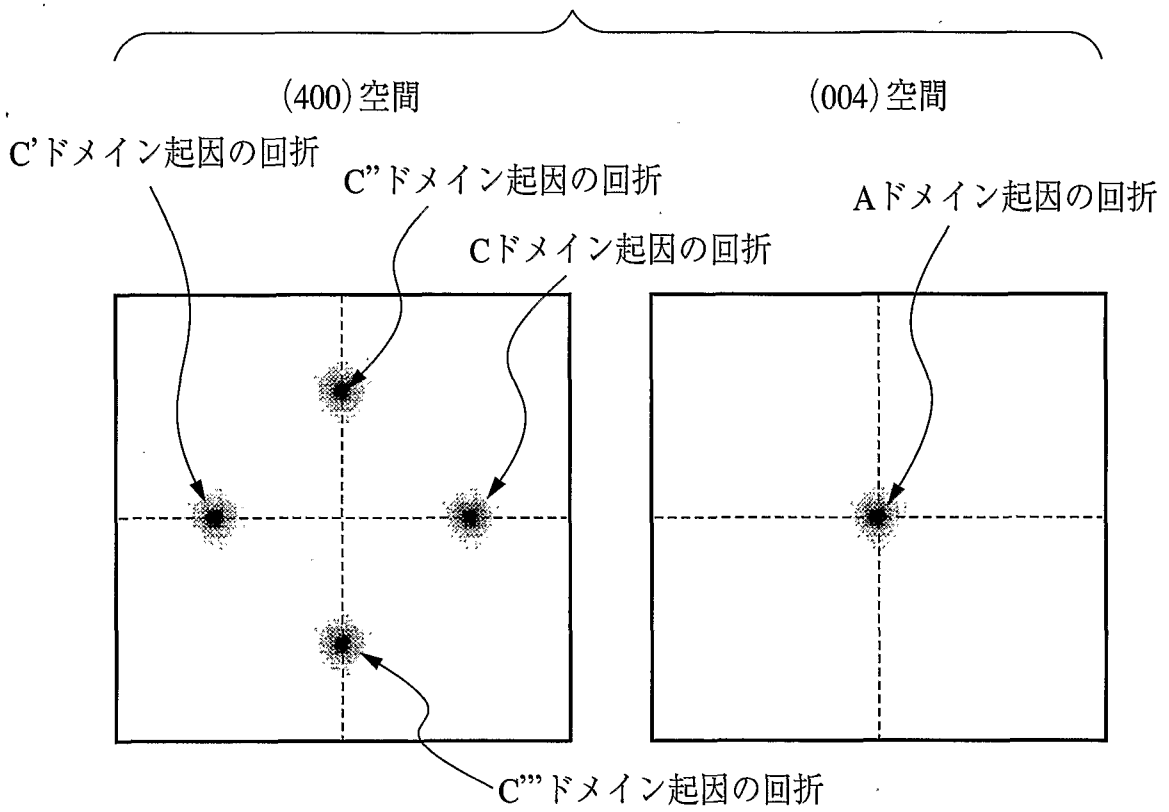


FIG. 9

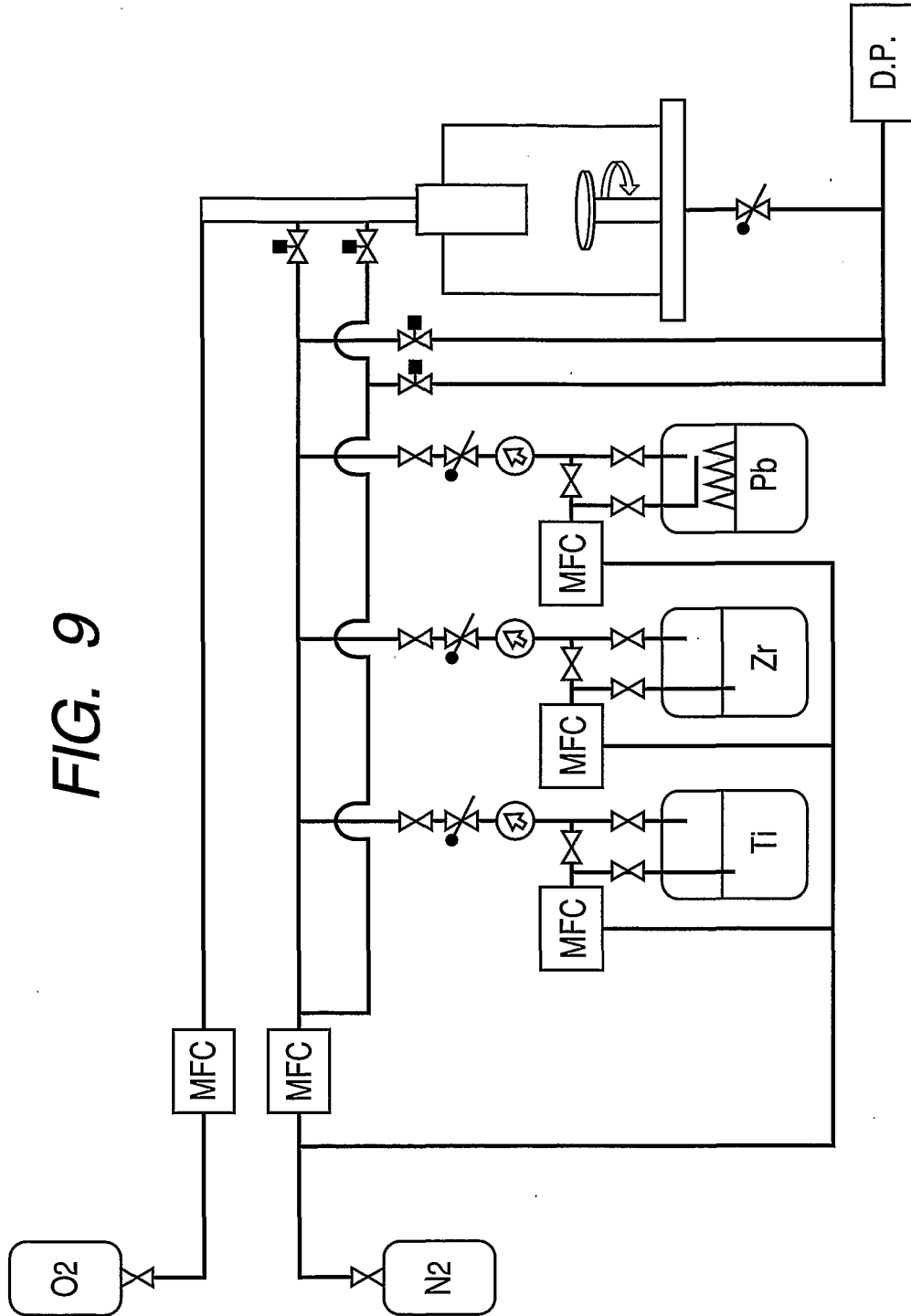


FIG. 10

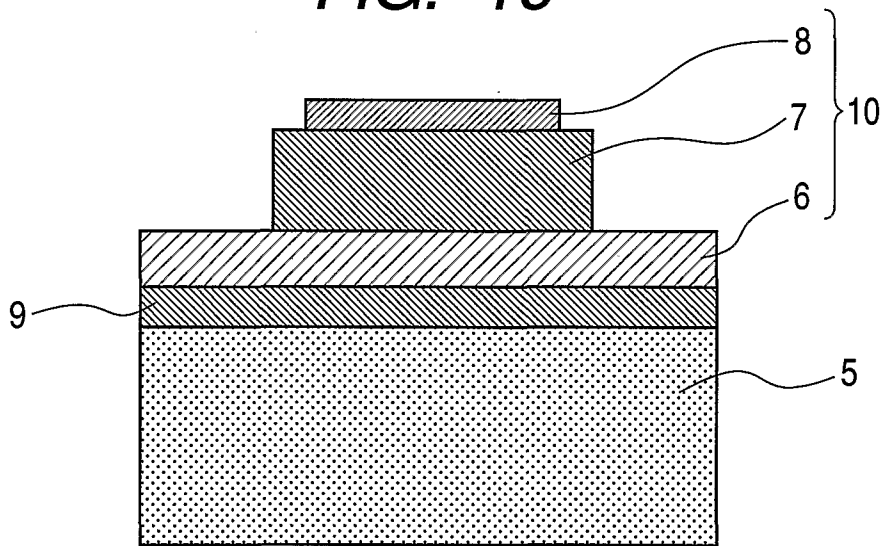


FIG. 11

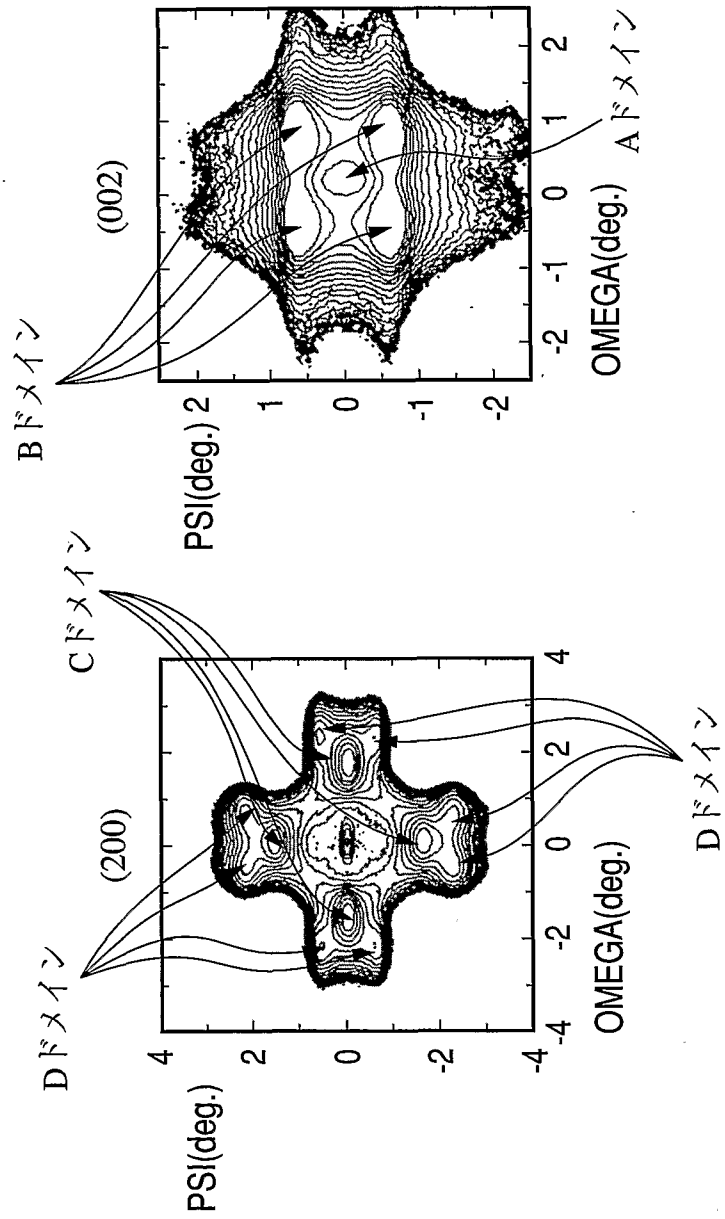


FIG. 12

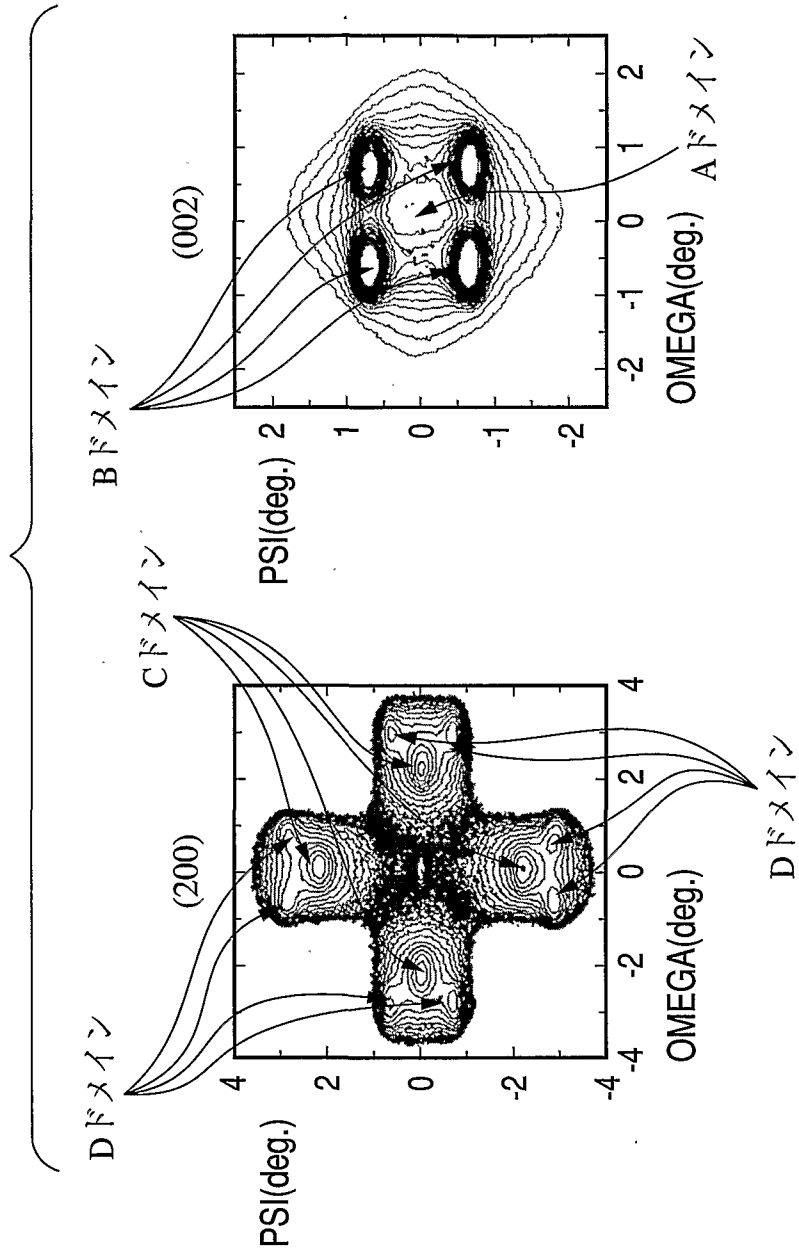


FIG. 13

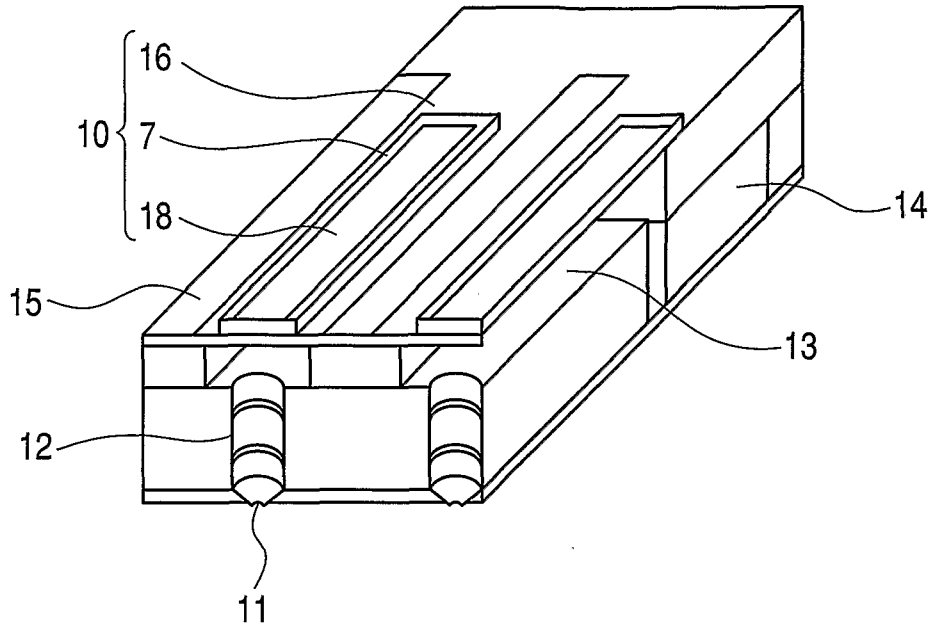


FIG. 14

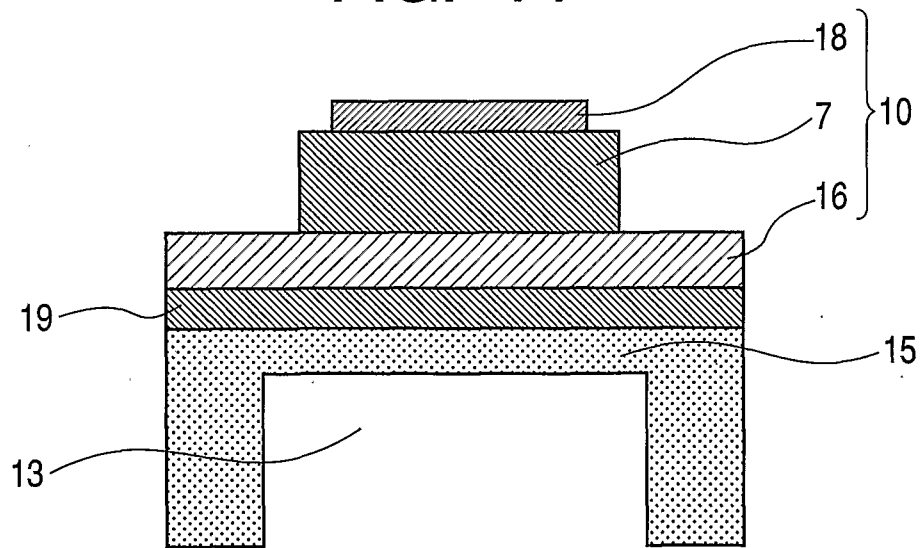


FIG. 15

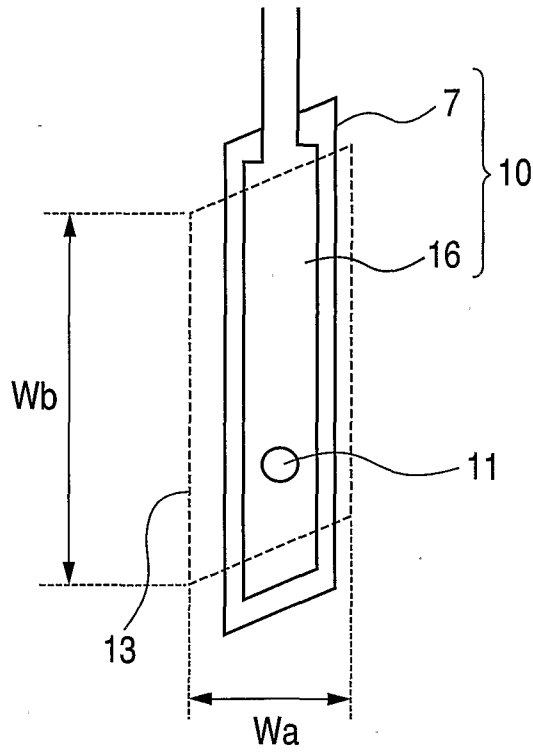


FIG. 16

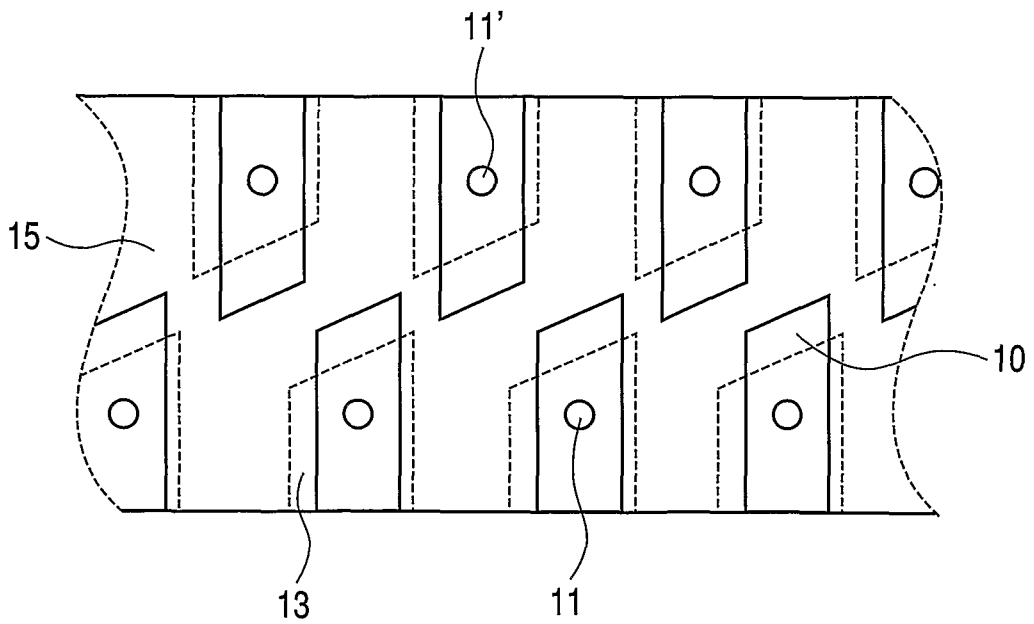
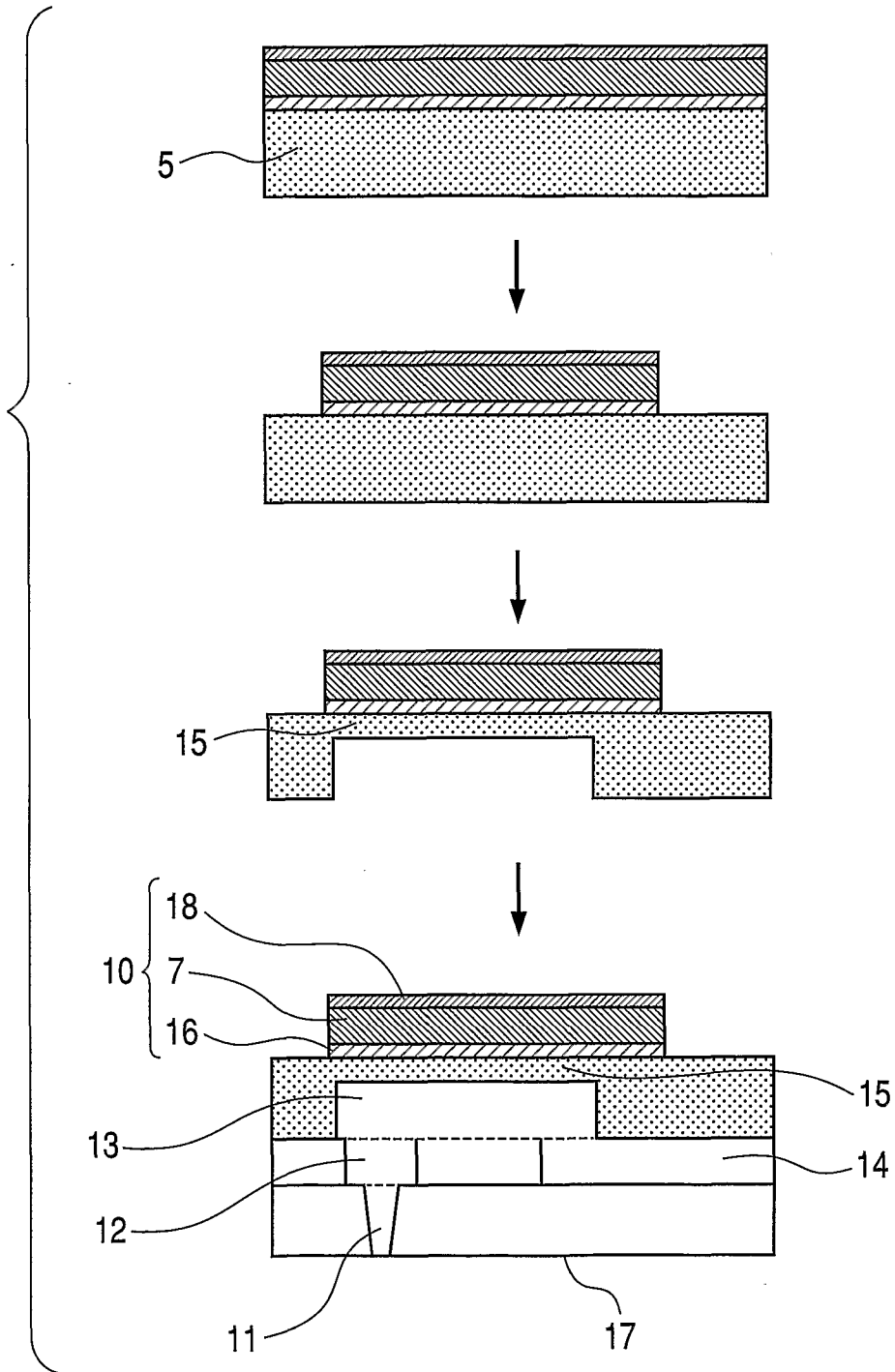


FIG. 17



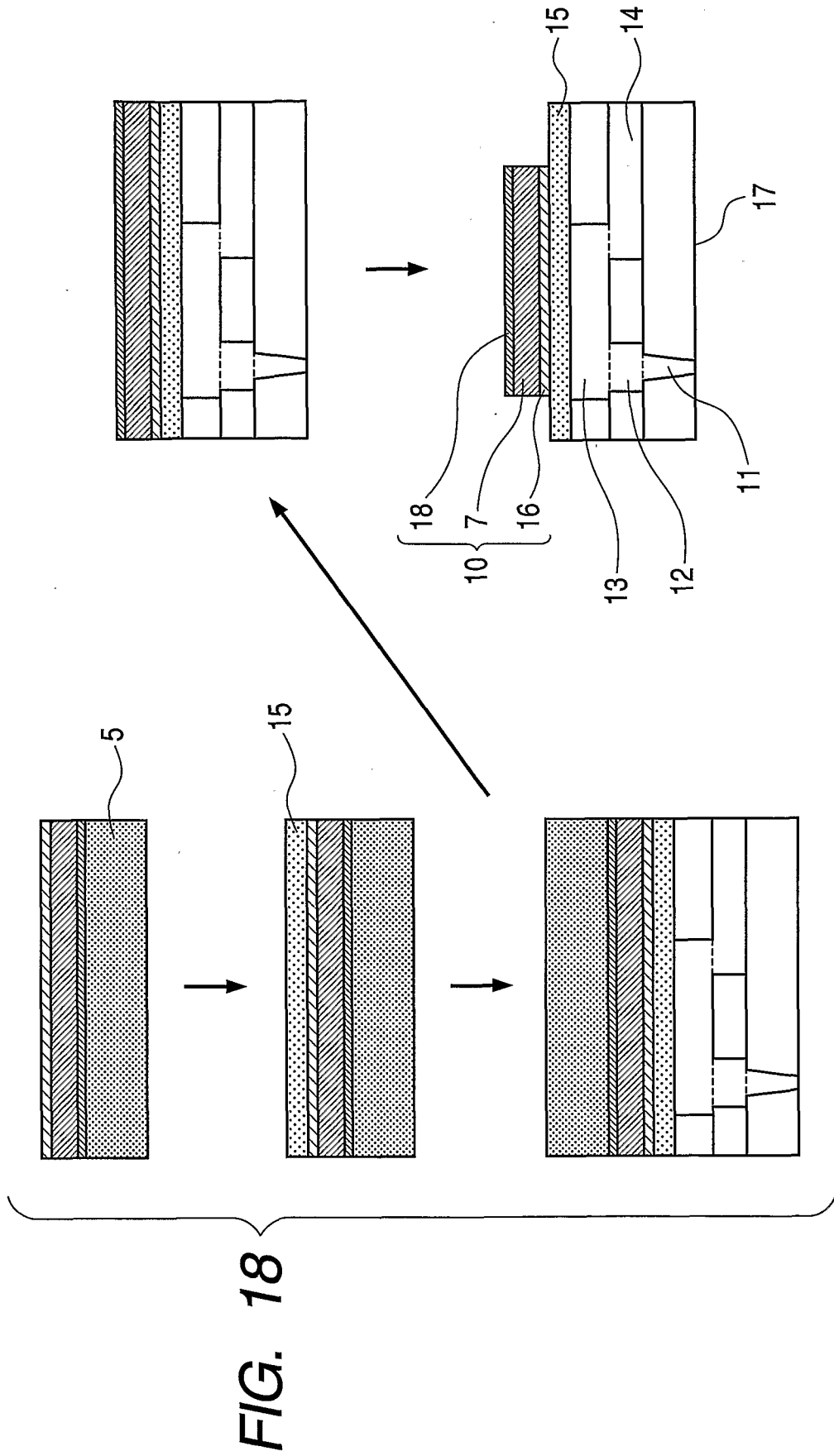


FIG. 20A

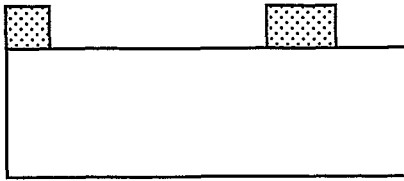


FIG. 20E

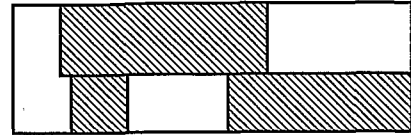


FIG. 20B

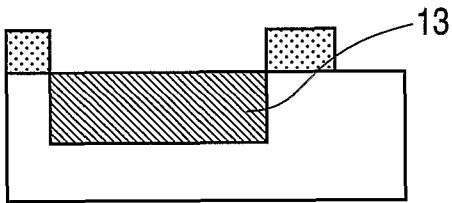


FIG. 20F

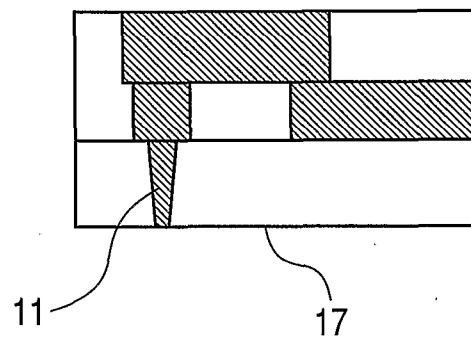


FIG. 20C

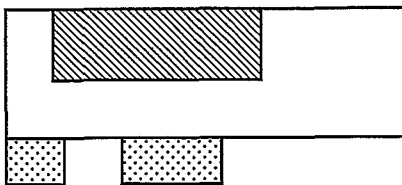


FIG. 20D

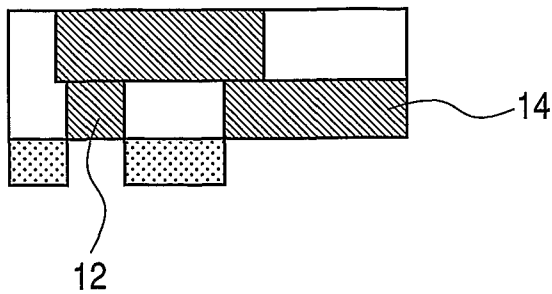


FIG. 21

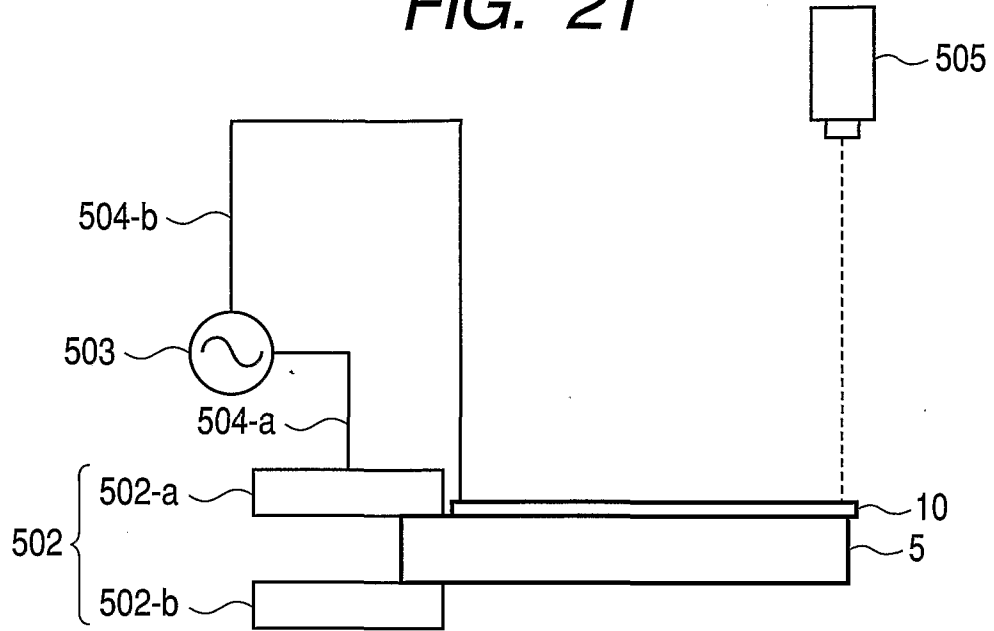


FIG. 22

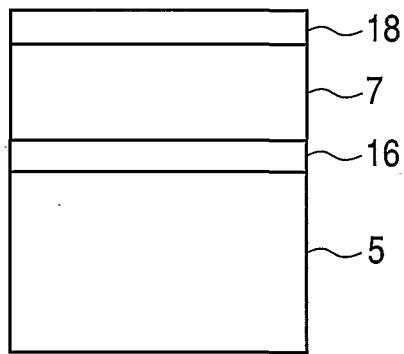


FIG. 23

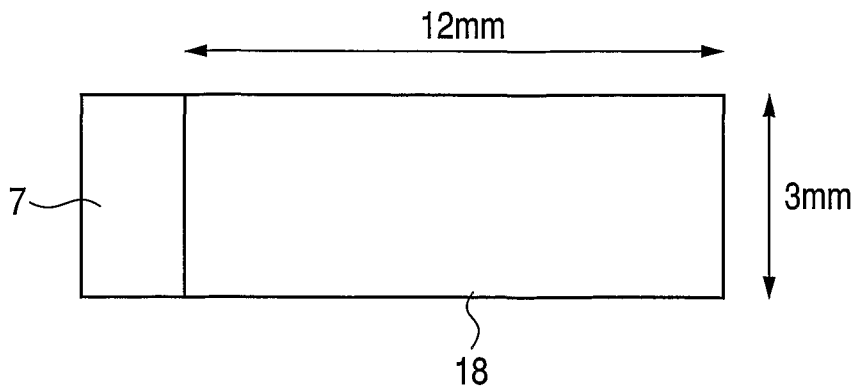


FIG. 24

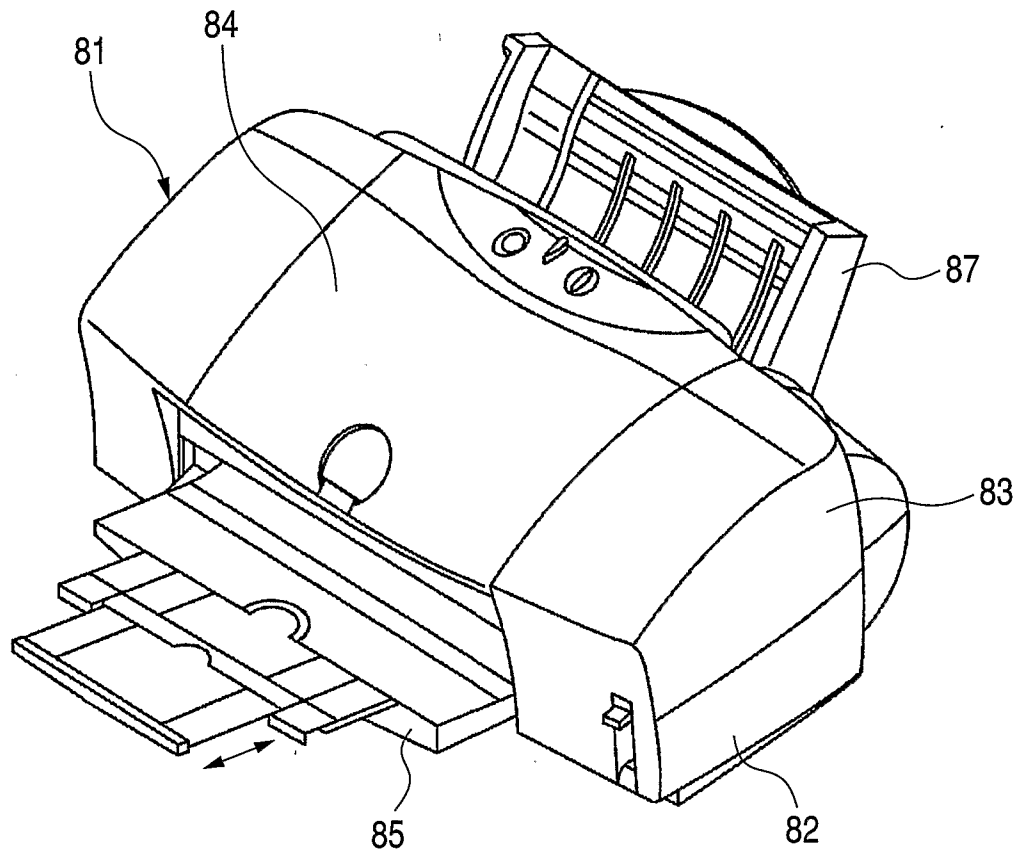


FIG. 25

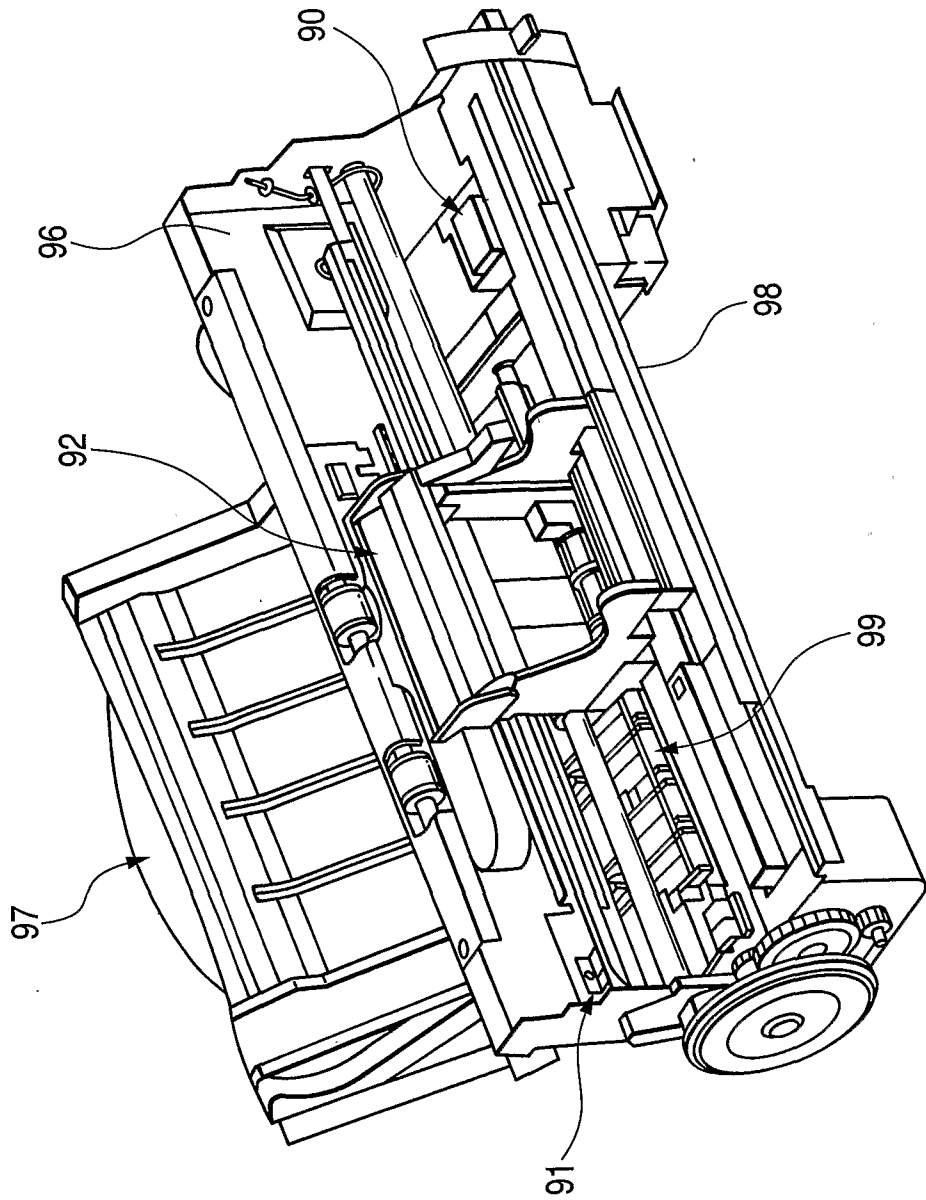
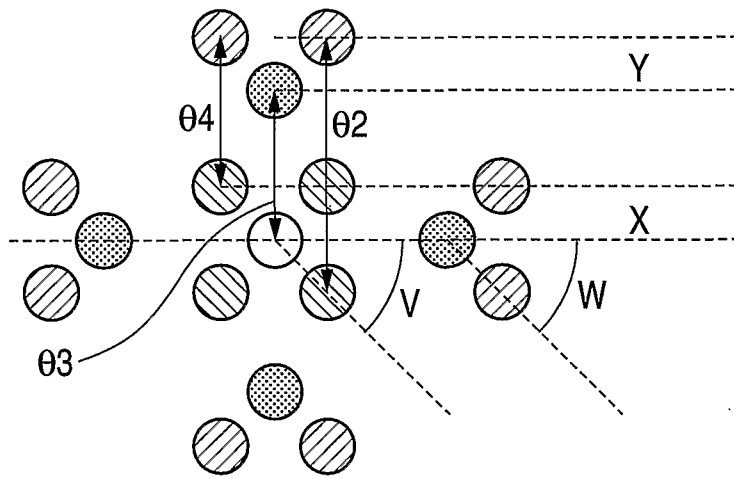


FIG. 26

$$\theta 1 = \arctan(c/a) \times 2 - 90^\circ$$



- Aドメイン
- ◐ Bドメイン
- ◑ Cドメイン
- ◒ Dドメイン

FIG. 27

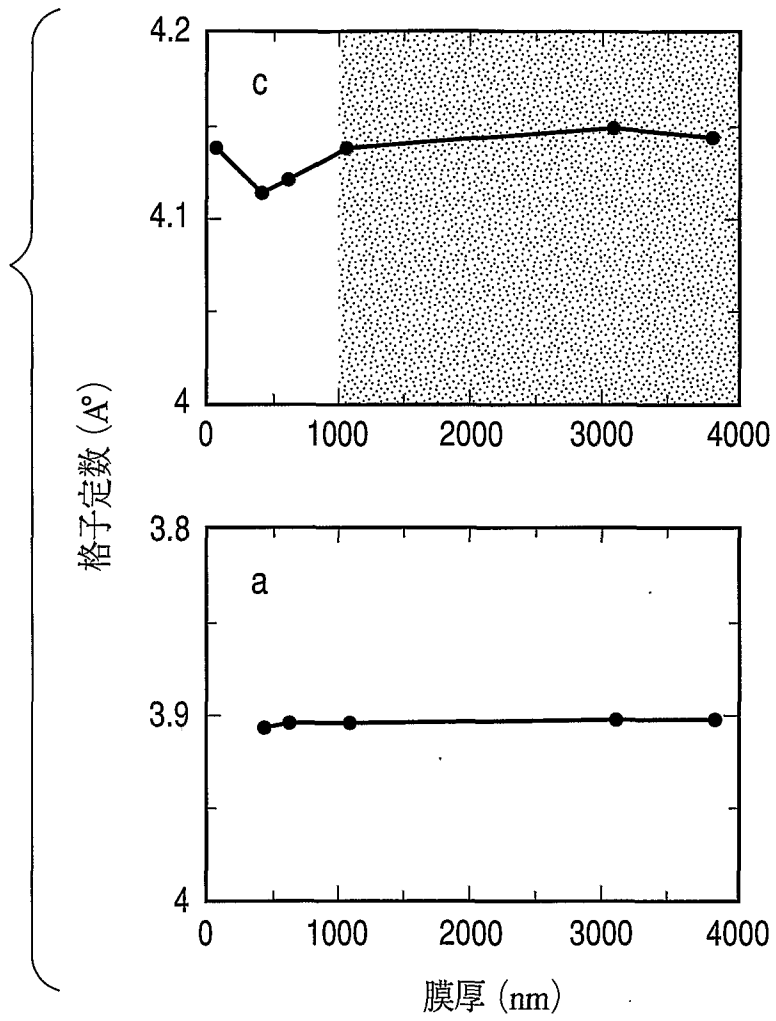


FIG. 28

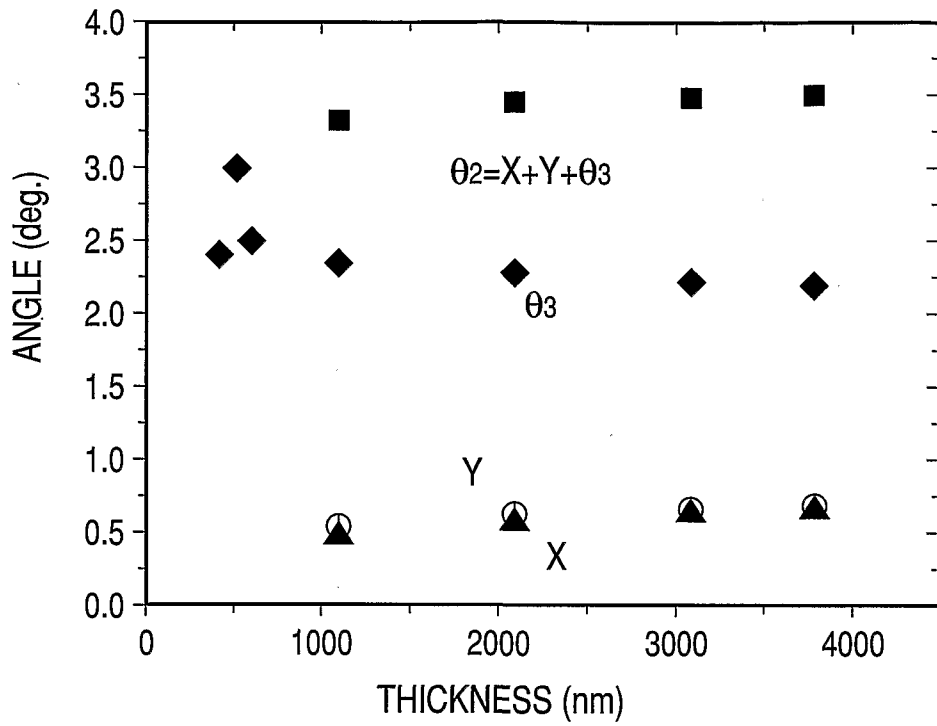


FIG. 29

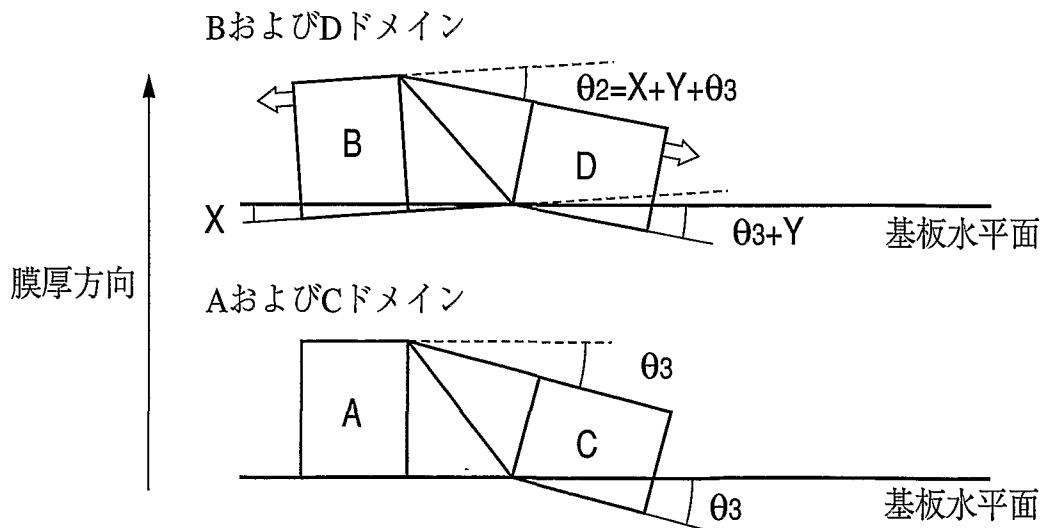


FIG. 30

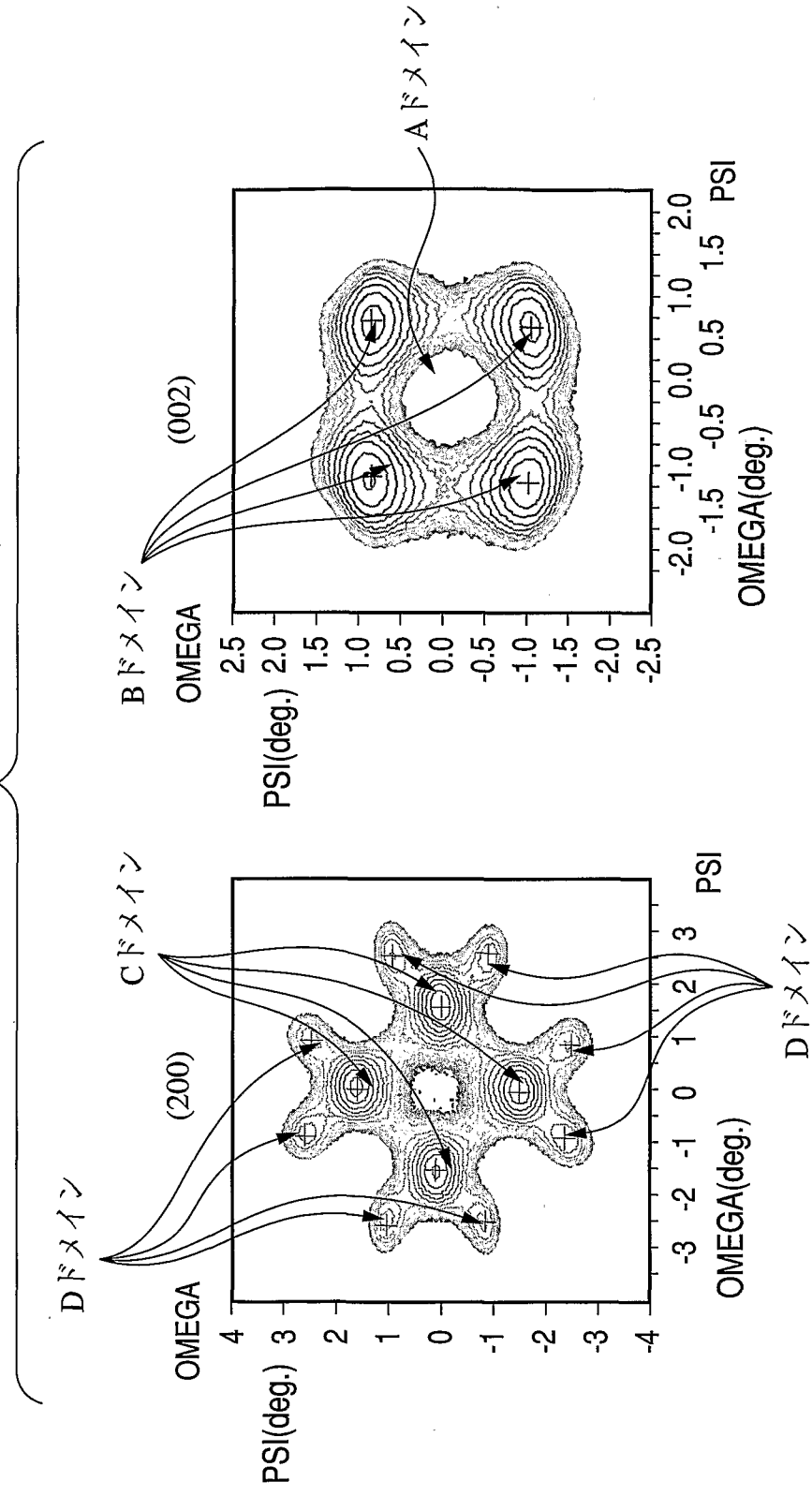


FIG. 31

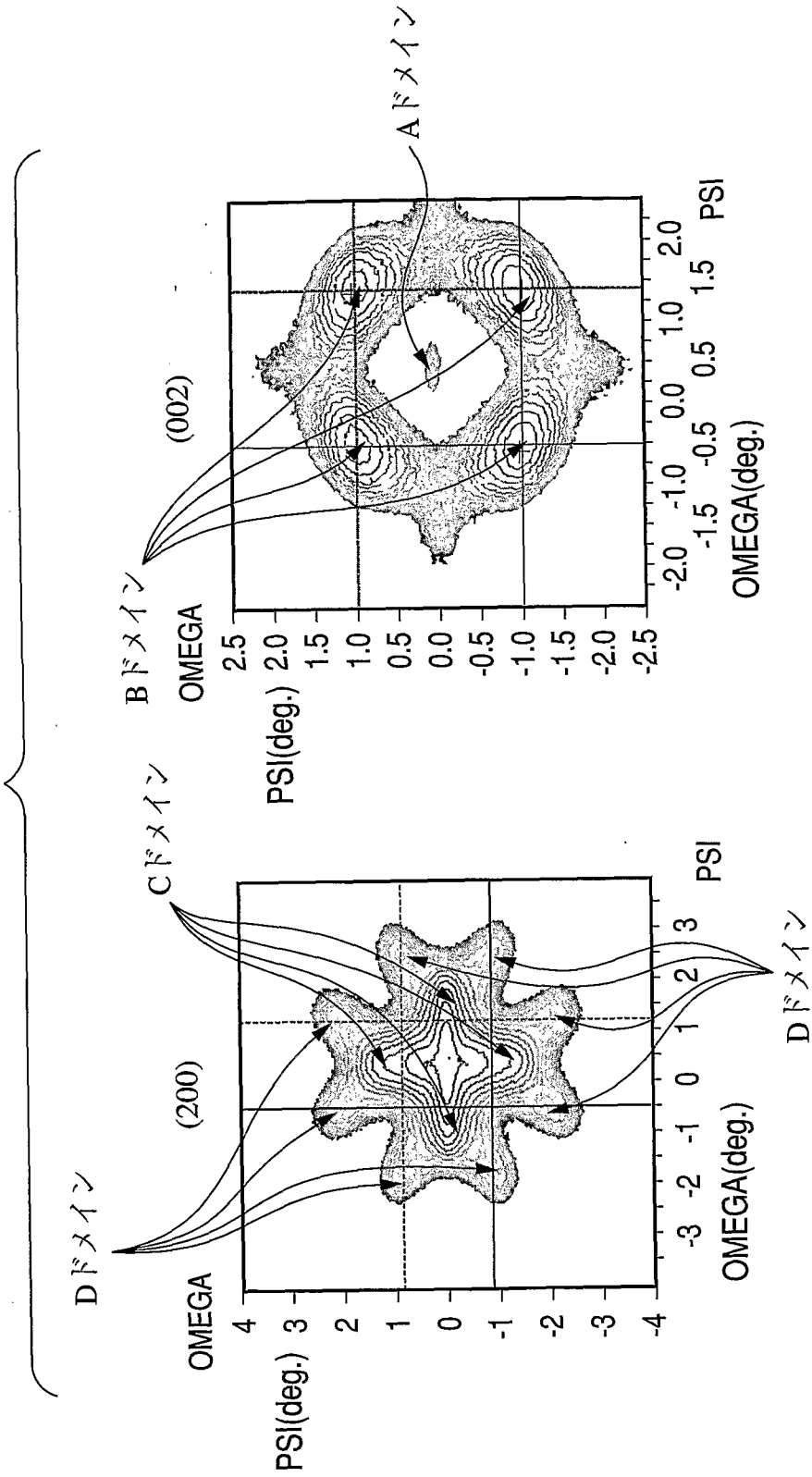
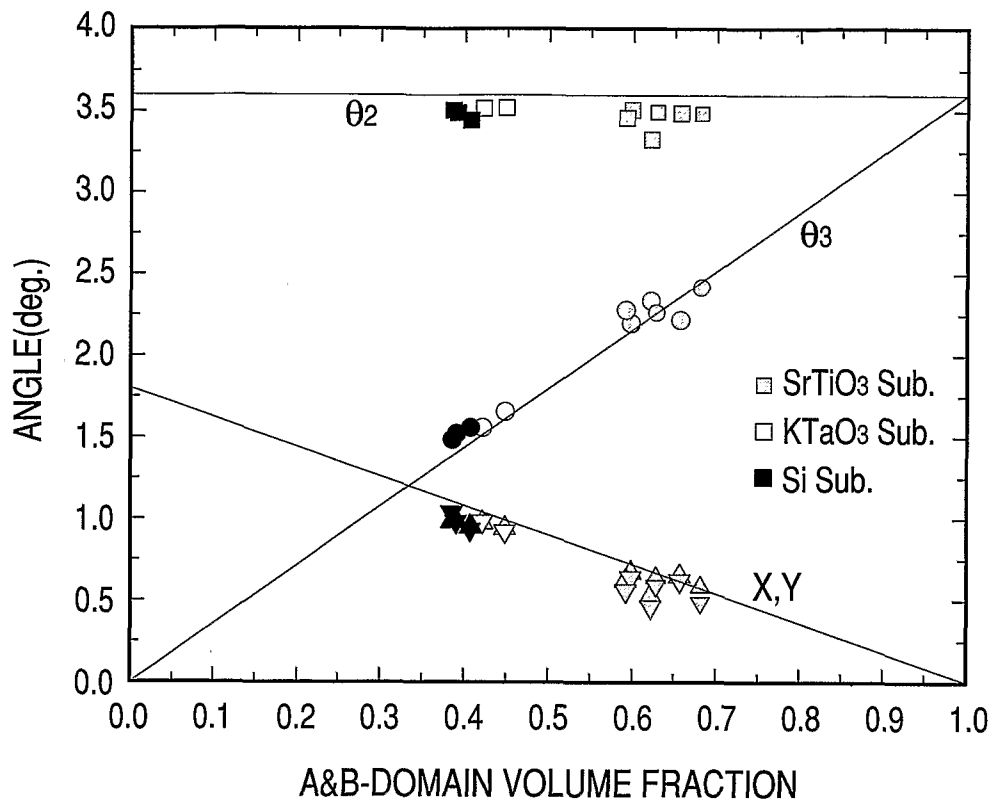


FIG. 32



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L41/187(2006.01)i, B41J2/045(2006.01)i, B41J2/055(2006.01)i, B41J2/16(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/18(2006.01)i, H01L41/22(2006.01)i, H02N2/00(2006.01)i 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, B41J2/045, B41J2/055, B41J2/16, H01L41/09, H01L41/18, H01L41/22, H02N2/00 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 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 2005-5698 A (JFE Mineral Co., Ltd.), 06 January, 2005 (06.01.05), Par. Nos. [0055] to [0061]; Fig. 9 & EP 1479796 A1 Par. Nos. [0093] to [0098]; Fig. 9 & US 2004/0232803 A1	1-28
A	JP 10-45470 A (Kyocera Corp.), 17 February, 1998 (17.02.98), Par. Nos. [0010] to [0018]; Fig. 1 (Family: none)	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 16 November, 2006 (16.11.06)		Date of mailing of the international search report 28 November, 2006 (28.11.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317944

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-249729 A (Canon Inc.), 09 September, 2004 (09.09.04), Par. Nos. [0010] to [0124]; Figs. 1 to 12 & WO 2004/068605 A1 page 5, line 20 to page 47, line 22; Figs. 1 to 12 & US 2006/12648 A1 & EP 1588437 A1	1-28

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01L41/187(2006.01)i, B41J2/045(2006.01)i, B41J2/055(2006.01)i, B41J2/16(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/18(2006.01)i, H01L41/22(2006.01)i, H02N2/00(2006.01)i</p>			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01L41/187, B41J2/045, B41J2/055, B41J2/16, H01L41/09, H01L41/18, H01L41/22, H02N2/00</p>			
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年</p>			
<p>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)</p>			
<p>C. 関連すると認められる文献</p>			
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 請求の範囲の番号	
A	JP 2005-5698 A (J F E ミネラル株式会社) 2005.01.06, [0055]-[0061], [図9] & EP 1479796 A1, [0093]-[0098], 第9図 & US 2004/0232803 A1	1-28	
A	JP 10-45470 A (京セラ株式会社) 1998.02.17, [0010]-[0018], [図1] (ファミリーなし)	1-28	
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>			
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16.11.2006</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.11.2006</p>	
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>河合 俊英</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3462</p>	<p>4M 3238</p>

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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-249729 A (キヤノン株式会社) 2004.09.09, [0010]-[0124], [図 1]-[図 12] & WO 2004/068605 A1, 第 5 頁第 20 行-第 47 頁第 22 行, 第 1 図-第 12 図 & US 2006/12648 A1 & EP 1588437 A1	1-28