

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410100272.5

[51] Int. Cl.

B41J 2/045 (2006.01)

B41J 2/135 (2006.01)

B41J 2/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100374299C

[22] 申请日 2004.12.10

[21] 申请号 200410100272.5

[30] 优先权

[32] 2003.12.10 [33] JP [31] 2003-411167

[73] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 伊福俊博 松田坚义 福井哲朗

[56] 参考文献

JP8-112896A 1996.5.7

US5936329A 1999.8.10

JP7-300397A 1995.11.14

US6347862B 2002.2.19

JP10-251093A 1998.9.22

CN1380187A 2002.11.20

审查员 袁雪莲

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 岳耀锋

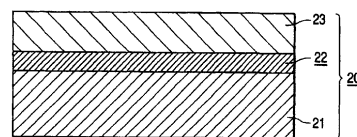
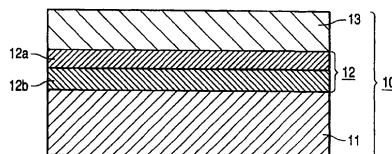
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 7 页

[54] 发明名称

介电体薄膜元件、压电致动器、液体排出头
及其制造方法

[57] 摘要

提供一种介电体薄膜元件、压电致动器、液体排出头及其制造方法。构成用于液体排出头的压电致动器中的结晶性介电体薄膜元件(10、20)的压电体薄膜(13、23)，在加热而引起的结晶化工序中产生晶格失配等产生的应力。为此，通过使具有吸收上述应力的双晶结构的中间层(12、22)夹在与基板(11、21)之间，抑制压电体薄膜(13、23)的膜剥离或压电特性的劣化。中间层(12)是具有由双晶结构的薄膜构成的中间第一层(12a)、和作为下电极的中间第二层(12b)的多层结构，由于基板(21)兼作下电极，所以中间层(22)是由双晶结构的薄膜构成的单层结构。



1. 一种介电体薄膜元件, 其特征在于包括: 在基板上形成的中间层、和在该中间层上形成的单晶或单一取向性的介电体薄膜, 且上述中间层具有双晶结构。

2. 一种压电致动器, 其特征在于包括: 振动板、在该振动板上形成的中间层、和在该中间层上形成的单晶或单一取向性的压电体薄膜, 且上述中间层具有双晶结构。

3. 根据权利要求2所述的压电致动器, 其特征在于:

上述压电体薄膜为铅系压电体薄膜, 上述中间层具有 PbTiO_3 或 SrRuO_3 的薄膜。

4. 一种液体排出头, 是由压电驱动力对压力室内的液体进行加压并从排出口排出的液体排出头, 其特征在于包括: 设有上述压力室的流路基板、设置在该流路基板上的振动板、在该振动板上形成的中间层、在该中间层上形成的单晶或单一取向性的压电体薄膜、和用于对该压电体薄膜供给电流的电极; 且上述中间层具有双晶结构。

5. 根据权利要求4所述的液体排出头, 其特征在于: 上述中间层具有正方晶格的薄膜, 且其(001)为生长主面。

6. 根据权利要求4所述的液体排出头, 其特征在于: 上述中间层具有斜方晶格的薄膜, 且其(001)为生长主面。

7. 根据权利要求4所述的液体排出头, 其特征在于: 上述中间层具有 PbTiO_3 或 SrRuO_3 的薄膜。

8. 根据权利要求4所述的液体排出头, 其特征在于: 上述中间层的双晶面为(101)或(011)。

9. 根据权利要求4所述的液体排出头, 其特征在于: 上述中间层的膜厚为 3~200nm。

10. 一种液体排出头的制造方法, 是由压电驱动力对压力室内的液体进行加压并从排出口排出的液体排出头的制造方法, 其特征在于包括:

在构成上述压力室的流路基板上形成振动板的工序；

在上述振动板上形成中间层的工序；

通过对上述中间层进行加热，形成具有双晶结构的薄膜的工序；

在具有上述双晶结构的薄膜上形成单晶或单一取向性的压电体薄膜的工序；以及

形成用于对上述压电体薄膜供给电流的电极的工序。

11. 一种液体排出头的制造方法，是由压电驱动力对压力室内的液体进行加压并从排出口排出的液体排出头的制造方法，其特征在于包括：

在构成上述压力室的流路基板上形成振动板的工序；

在中间转移体上形成中间层的工序；

通过对上述中间层进行加热，形成具有双晶结构的薄膜的工序；

在具有上述双晶结构的薄膜上形成单晶或单一取向性的压电体薄膜的工序；

把上述中间转移体上的上述压电体薄膜和上述中间层转移到上述流路基板的振动板上的工序；以及

形成用于对上述压电体薄膜供给电流的电极的工序。

介电体薄膜元件、压电致动器、 液体排出头及其制造方法

技术领域

本发明涉及使用介电体薄膜的压电致动器等的介电体薄膜元件、压电致动器、液体排出头及其制造方法。本发明的介电体薄膜元件不仅可用于液体排出头等中使用的压电致动器,而且可用于各种传感器、非易失性存储器、DRAM 的电容器绝缘膜等中。

背景技术

作为近年来受到关注的薄膜材料,有具有由通式 ABO_3 构成的钙钛矿型结构的介电体材料。该材料例如以 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 系为代表的那样,显示出优异的铁电性、热电性、压电性、介电性,因此被期待用于利用这些特性的液体排出头的压电致动器、话筒、发声体(扬声器等)、各种振子传感器、非易失性存储器、DRAM 的电容器绝缘膜等中。

为了谋求提高这些材料的特性或实现集成化,其薄膜化是非常重要的。例如,研究了通过使用压电体薄膜使压电致动器更加小型化和高功能化,向微机械、微传感器和液体排出头上应用,期待着在迄今还做不到的各种领域中能够进行微细且精密的控制等。

在安装着使用了压电驱动元件的压电致动器的液体排出记录装置的场合,流路基板包括与印墨室等液体供给室连通的压力室、和与该压力室连通的排出口(喷嘴),把安装着压电驱动元件的振动板面向上述压力室对该流路基板接合起来。在这样的结构中,通过在压电驱动元件上施加预定的电压使压电驱动元件伸缩,引起弯曲振动,对压力室内的印墨等液体进行压缩,使液滴从排出口排出。

当前,彩色的喷墨记录装置等已普及,但是,要求提高其印字性

能、特别是高分辨率化和高速印字，正在尝试使用把液体排出头微细化了的多喷嘴头结构实现高分辨率和高速印字。为了把液体排出头微细化，必须把用于排出液体的压电驱动元件小型化。

过去，利用切削、研磨等技术对于通过烧结得到的压电体进行微细成形制造了压电膜，上述那样的小型压电驱动元件使用该压电膜，但是，与此不同，正在进行把压电体作成薄膜进行层叠并且运用在半导体中使用的光刻加工技术来开发更高精度的、超小型的压电驱动元件的研究。而且，在考虑其高性能化时，希望压电体是单晶或单一取向性的介电体薄膜，正在积极开发异质外延生长技术。

在介电体薄膜的异质外延生长技术中，减小与包含基板的基层层之间的介电体薄膜的晶格常数的失配（即，不匹配）是重要的，以减小在基板与介电体薄膜之间的晶格失配为目的而插入中间层的方法是公知的。

另一方面，还正在研究即使基板与介电体薄膜没有外延生长关系也形成具有高单一取向性的介电体薄膜的技术。例如，如日本专利申请特开平 07-300397 号公报中所描述的那样，提出了利用基板与介电体薄膜的热膨胀系数之差得到高取向的压电体薄膜的方法。

但是，在上述现有的外延成膜技术、和以特开平 07-300397 号公报为代表的利用基板与介电体薄膜的热膨胀系数之差的成膜方法中，在介电体薄膜中产生的晶格失配或热膨胀系数之差导致的应力成为膜剥离的原因，所以，妨碍了介电体薄膜元件的大面积化。

即使是暂时不产生膜剥离的吻合，介电体薄膜中产生的应力也引起例如以 Fe RAM 的疲劳特性为代表的介电体薄膜的特性劣化，妨碍介电体薄膜元件的器件化。

特别是，如最近积极研究的在微机械或喷墨记录装置中使用的液体排出头那样，介电体薄膜本身进行移位的压电致动器，由于介电体薄膜的膜厚较厚约为 $0.5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 且具有压电移位，在基板和中间层与介电体薄膜之间的膜剥离问题是特别重要的。

发明内容

本发明正是鉴于上述现有技术中存在的问题而提出的，其目的在于提供通过使双晶结构的中间层夹在基板或基底层之间，缓和介电体薄膜中产生的应力，防止应力引起的膜剥离或介电体薄膜的特性劣化，单晶或单一取向的压电体薄膜等介电体薄膜可以大面积化的介电体薄膜元件、压电致动器、液体排出头及其制造方法。

为了达到上述目的，本发明的介电体薄膜元件，其特征在于包括：在基板上形成的中间层、和在该中间层上形成的单晶或单一取向性的介电体薄膜的介电体薄膜元件，且上述中间层具有双晶结构。

本发明的压电致动器，其特征在于包括，振动板、在该振动板上形成的中间层、和在该中间层上形成的单晶或单一取向性的压电体薄膜，且上述中间层具有双晶结构。

压电体薄膜为铅系压电体薄膜，中间层具有 PbTiO_3 或 SrRuO_3 的薄膜，即可。

本发明的液体排出头，是由压电驱动力对压力室内的液体进行加压并将其从排出口排出的液体排出头，其特征在于包括：设有上述压力室的流路基板、设置在该流路基板上的振动板、在该振动板上形成的中间层、在该中间层上形成的单晶或单一取向性的压电体薄膜、和用于对该压电体薄膜供给电流的电极，且上述中间层具有双晶结构。

中间层具有正方晶格的薄膜，其(001)为生长主面是优选的。

中间层具有斜方晶格的薄膜，其(001)为生长主面，也是优选的。

中间层的双晶面为(101)或(011)是优选的。

双晶结构的薄膜的膜厚为 $1\sim 200\mu\text{m}$ 是优选的。

本发明的液体排出头的制造方法，是由压电驱动力对压力室内的液体进行加压并将其从排出口排出的液体排出头的制造方法，其特征在于具有：在构成上述压力室的流路基板上形成振动板的工序；在上述振动板上形成中间层的工序；通过对上述中间层进行加热，形成具有双晶结构的薄膜的工序；在具有上述双晶结构的薄膜上，形成单晶或单一取向性的压电体薄膜的工序；以及形成用于对上述压电体薄膜

供给电流的电极的工序。

此外,也可以是这样的液体排出头的制造方法,即,是由压电驱动力对压力室内的液体进行加压并将其从排出口排出的液体排出头的制造方法,其特征在于具有:在构成上述压力室的流路基板上形成振动板的工序;在中间转移体上形成中间层的工序;通过对上述中间层进行加热,形成具有双晶结构的薄膜的工序;在具有上述双晶结构的薄膜上,形成单晶或单一取向性的压电体薄膜的工序;把上述中间转移体上的上述压电体薄膜和上述中间层转移到上述流路基板的振动板上的工序;以及形成用于对上述压电体薄膜供给电流的电极的工序。

使压电材料等的介电体薄膜夹着双晶结构的中间层在作为液体排出头的振动板或中间转移体的基板上外延生长。利用中间层的双晶结构来吸收在进行用于对介电体薄膜提供压电性等的单晶化处理时由于晶格失配等在膜内产生的应力,因此能够抑制上述应力引起的膜剥离或压电特性的劣化等。由此,在压电特性方面优异的压电体薄膜可大面积化,能够促进安装着压电致动器的液体排出头的高性能化和低价格化。

附图说明

图 1A 和 1B 为示出第 1 实施方式的介电体薄膜元件及其变形例的膜结构的图。

图 2A 和 2B 为示出第 2 实施方式的液体排出头的图,图 2A 为其模式剖面图,图 2B 为局部平面图。

图 3 为说明实施例 1 的膜结构的图。

图 4 为实施例 1 的 XRD 图。

图 5 为示出实施例 1 的 PT 的 XRD 起伏曲线图形的图。

图 6 为示出实施例 2 的膜结构的图。

图 7 为实施例 2 的 XRD 图。

具体实施方式

如图 1A 所示, 作为压电驱动元件的介电体薄膜元件 10, 包括: 基板 11、在基板 11 上层叠的多层结构的中间层 12、和在其上形成的压电体薄膜 13。

压电体薄膜 13 是厚度为 $0.5\sim 500\mu\text{m}$ 的单晶或高取向的介电体薄膜, 中间层 12 由存在于压电体薄膜 13 的下层的作为具有双晶结构的薄膜的中间第一层 12a、和其下的中间第二层 12b 构成。

基板 11 例如是 SrTiO_3 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SrRuO_3 、 RuO 、 Pt 、 Si 等的单晶基板, 特别优选是, 与一般显示出优异的铁电体特性的铅系的压电体薄膜 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 等晶格常数接近的 SrTiO_3 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 MgO 等的、把晶面 (100) 作为基板面的单晶基板, 但是, 也可以是例如不是单晶的玻璃基板或不锈钢等基板。

使作为未图示的上电极和下电极而起作用的电极单元的中间第二层 12b 夹在基板 11 与中间第一层 12a 之间, 但是, 也可以夹着包含中间第三层以上的多层结构的层叠体。优选地, 中间第二层 12b 优选是与基板 11、或存在于基板 11 与中间第二层 12b 之间的下层膜的晶格失配小的材料。

更优选地, 中间第二层 12b 是从由铂、钯、铌、和钨构成的组中选择的金属、或其氧化物、或 $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 SrRuO_3 等显示出导电性的钙钛矿型氧化物的以 (100) 、 (010) 、 (001) 作为生长面的单晶或单一取向的膜。

在中间第一层 12a 中, 具有双晶结构的 PT (PbTiO_3) 等正方晶格钙钛矿氧化物、或 SRO (SrRuO_3) 等斜方晶格钙钛矿氧化物是合适的, 优选地, 生长主面为 (001) , 在 (101) 、 (011) 上具有双晶面的单晶或单一取向的膜是更优选的。利用该中间第一层 12a 的双晶结构能够缓和形成单晶或单一取向性的压电体薄膜 13 时在膜内产生的应力, 因此, 不存在应力引起的膜剥离或压电体薄膜 13 的特性劣化, 介电体薄膜元件 10 容易大面积化。

图 1A 所示的介电体薄膜元件 10 是用电极夹住介电体薄膜的膜结构的压电致动器的主要部分, 其特征在于压电体薄膜为显示出压电性

的压电体薄膜 13, 因此, 在基板 11 上存在着由中间第一层 12a、和作为下电极的中间第二层 12b 构成的中间层 12, 在中间第一层 12a 上形成单晶或单一取向性的压电体薄膜 13, 在压电体薄膜 13 上形成未图示的上电极。

也可以代替该结构, 如图 1B 所示, 使用为了用作下电极而具有导电性的、在兼作图 1A 所示的中间第二层的基板 21 上层叠了由双晶结构的薄膜构成的单层结构的中间层 22 和压电体薄膜 23 的膜结构的介电体薄膜元件 20。

图 1A 和 1B 中, 优选地, 在作为介电体薄膜的压电体薄膜的 a 轴的长度为 a_d , 由具有双晶结构的薄膜构成的单层的中间层或中间第一层的 a 轴的长度为 a_1 , c 轴的长度为 c_1 时, 各晶轴之间存在着 $a_1 < a_d < c_1$ 的关系。更优选地, 在具有双晶结构的单层的中间层或中间第一层的 a 轴的长度为 a_1 , c 轴的长度为 c_1 , 基板或中间第二层的 a 轴的长度为 a_2 时, 各晶轴之间存在着 $a_1 < a_2 < c_1$ 的关系。通过满足这些关系能够进一步缓和压电体薄膜中产生的应力, 所以可进一步改善膜剥离或压电体薄膜的性能劣化, 介电体薄膜元件可进一步大面积化。

例如, 在具有双晶结构的中间第一层是 PbTiO_3 时, 具有把 SrTiO_3 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 或 Pt 的 (001) 作为生长面的单晶或单一取向性的中间第二层是优选的。这是因为, 参考体陶瓷的文献值时, 中间第二层的 a 轴的长度 a_2 在 SrTiO_3 中是 $a_2=3.905$ (JCPDS-350734), 在 Pt 中是 $a_2=3.923$ (JCPDS-040802), 而正方晶格 PbTiO_3 的文献值 (JCPDS-060452) 是 a 轴的长度 $a_1=3.899$, c 轴的长度 $c_1=4.153$, 满足上述的 $a_1 < a_2 < c_1$ 的关系。

压电体薄膜中, 铅系的钙钛矿结构的以 (001) 为生长面的单晶或具有单一取向性的介电体薄膜是优选的。例如, 作为代表例, 作为图 1A 中的膜结构 (压电体薄膜/中间第一层/中间第二层/基板) 的压电驱动元件, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}$ 的层叠结构是优选的, 而作为图 1B 中的膜结构 (压电体薄膜/中间层/基板) 的压电驱动元件, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{PbTiO}_3/(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 的层叠结构是优选的。这

是因为，在正方晶格 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}, \text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ 的体陶瓷的文献值 (JCPDS-330784) 中 a 轴的长度 $a_d=4.036$ ，满足上述 $a_1 < a_d < c_1$ 的关系。再有，压电体薄膜也可以是非铅系的 BiTiO_3 系或 BaTiO_3 系铁电薄膜、或 SrTiO_3 系的介电体薄膜。

作为以 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 为代表的铅系的介电体薄膜，单晶或单一取向的压电体薄膜可选择下面的膜。例如，是 PZT [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$]、PMN [$\text{Pb}(\text{Mg}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$]、PNN [$\text{Pb}(\text{Nb}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_3$]、PSN [$\text{Pb}(\text{Sc}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$]、PZN [$\text{Pb}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$]、PMN-PT $\{(1-y) [\text{Pb}(\text{Mg}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3] - y[\text{PbTiO}_3]\}$ 、PSN-PT $\{(1-y) [\text{Pb}(\text{Sc}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3] - y[\text{PbTiO}_3]\}$ 、PZN-PT $\{(1-y) [\text{Pb}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3] - y[\text{PbTiO}_3]\}$ 。

在此， x 和 y 为 ≤ 1 且 ≥ 0 的数。例如，PMN 的场合 x 为 $0.2 \sim 0.5$ ，在 PSN 中 x 为 $0.4 \sim 0.7$ 是优选的，PMN-PT 的 y 为 $0.2 \sim 0.4$ ，PSN-PT 的 y 为 $0.35 \sim 0.5$ ，PZN-PT 的 y 为 $0.03 \sim 0.35$ 是优选的，而且，也可以是把 La 等微量元素掺杂到上述主成分中的组成物，例如像 La 掺杂 PZT: PLZT $[(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3]$ 那样。

根据 X 射线衍射的 $2\theta/\theta$ 测定，单晶或单一取向薄膜的膜取向度为 $\geq 90\%$ ，优选地，为 $\geq 99\%$ 。不到 90% 时，介电体薄膜的介电特性、热电特性、压电特性、铁电特性显著降低，所以不是优选的。

此外，关于单晶或单一取向的压电体薄膜、中间第一层、中间第二层等的制造方法，使用溅射法通过对基板进行加热保持、同时进行成膜，能够进行单晶化。例如在使用溅射法形成 PZT 膜时，RF 磁控溅射法是优选的。作为 RF 磁控溅射法的成膜条件，成膜时的基板温度为 $\geq 500^\circ\text{C}$ 且 $\leq 700^\circ\text{C}$ ，氩氧气氛中氩/氧比为 $\geq 20/1$ 且 $\leq 50/1$ ，气压 $\geq 0.2\text{Pa}$ 且 $\leq 0.5\text{Pa}$ ，RF 投入电力为 $\geq 0.5\text{W}/\text{cm}^2$ 且 $\leq 1.2\text{W}/\text{cm}^2$ ，成膜后的基板冷却速度为 $\geq 65^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。关于更优选的条件，作为成膜时的氩/氧比为 $\geq 30/1$ 且 $\leq 50/1$ ，作为气压为 $\geq 0.2\text{Pa}$ 且 $\leq 0.3\text{Pa}$ ，作为 RF 投入电力为 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ 且 $\leq 0.8\text{W}/\text{cm}^2$ ，作为成膜后的基板冷却速度为 $\geq 30^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。特别是，在添加了 La 等掺杂剂的系统中，能够降低基板温度，并能把 RF 投入电力设定得较高。以红外加热法或电阻加热法进行基

板加热，是优选的。

特别是，由具有双晶结构的薄膜构成的中间层（中间第一层）在成膜时的加热溅射或其后的退火等加热过程中，通过使之在加热中具有几十℃的离散来进行加热处理，变得容易产生双晶结构。使用其它MOCVD、溶胶-凝胶法、MBE、PLD法、水热合成法，也能够得到具有同样的双晶结构的中间层。

由于本实施方式的介电体薄膜元件的压电体薄膜为单一取向结晶或单晶，所以能够得到高密度的、压电性高的压电致动器。此外，由于能够利用中间层的双晶结构来缓和在压电致动器中产生的应力，所以介电体薄膜元件可大面积化，与此相随，压电致动器可大面积化。

此外，本实施方式的压电致动器中，在图1A所示的结构中基板11不显示导电性时，中间第二层12b必须是具有导电性的电极。中间第二层12b不显示导电性时，基板11必须具有导电性，作为电极而起作用。

在压电体薄膜的下层完全没有显示导电性的层时，例如图1B中基板21没有导电性时，可以把基板21作为中间转移体来使用。即，在中间转移体上存在着中间层22，在中间层22上存在着单晶或单一取向性的压电体薄膜23，把在压电体薄膜23上设有未图示的电极的压电膜层叠体接合到液体排出头的振动板等结构体上，然后，把由基板21构成的中间转移体剥离。

此时，在液体排出头上的压电致动器的层结构中，不存在作为中间转移体的基板21。这样，把基板21作为中间转移体使用时的压电致动器的层结构除了中间层22、压电体薄膜23及其上的第一电极之外，在中间转移体剥离后的中间层22的露出面上还存在着第二电极。

这样，由于利用了中间转移体的压电致动器的压电体薄膜也是单一取向结晶或单晶，所以能够得到高密度的、压电性高的压电致动器。此外，由于能够利用中间层的双晶结构来缓和在中间转移体上成膜的压电体薄膜的应力，所以压电体薄膜可大面积化，与此相随，压电致动器可大面积化。

图 2A 和 2B 为示出第 2 实施方式的液体排出头的图，安装着具有由作为压电驱动元件的介电体薄膜元件 30 驱动的作为振动板的基板 31 的压电致动器。介电体薄膜元件 30 构成压电驱动元件，该压电驱动元件包括中间层 32、作为介电体薄膜的压电体薄膜 33、和上电极 34，该中间层 32 包括具有双晶结构的薄膜的中间第一层 32a、和作为下电极的中间第二层 32b。把基板 31 作为堵住压力室 42 的开口部的振动板，设置在由具有作为喷嘴的排出口 41、与排出口 41 连接的压力室 42、和液体供给室 43 等的 Si 基板等流路基板构成的本体部 40 上。

该液体排出头的压电振动部在兼有振动板功能的基板 31 上使用具有上述压电驱动元件的压电致动器，通过构图沿着图 2B 所示压力室 42 的形状来分割压电体薄膜 33 和上电极 34，此外，本体部 40 的排出口 41 成为喷嘴形状，压力室 42 的压力按照压电振动部的移位而变动，从排出口 41 排出从液体供给室 43 供给的油墨等液体。

再有，压电体薄膜 33 和上电极 34 的分割，可以是与各压力室 42 对应的分割，也可以是不对应的分割。此外，也可以在已分割的压电体薄膜 33 之间存在着不阻碍压电体薄膜 33 的伸缩的、刚性低的树脂等。对压力室 42 的形状可进行长方形、圆形、椭圆形等各种选择。此外，在侧喷射的场合下，也可以把压力室 42 的剖面形状作成在喷嘴方向上缩小了的形状。

构成振动板的基板 31 例如具有 SiO_2 膜 31a、Si (100) 膜 31b、 MgO (100) 膜 31c，中间第二层 32b 为 Pt (100) 膜。

下面，列举本实施方式的液体排出头的层结构的具体例 1~16。各例的层结构的表示为上电极//压电体薄膜//中间第一层//下电极（中间第二层）//振动板//基板（本体部）。至少压电体薄膜、下电极、振动板由外延生长形成，由于中间第一层具有双晶结构，所以能够缓和在压电体薄膜与由下电极、振动板、基板（本体部）构成的层叠体之间产生的应力。此外，具有双晶结构的中间第一层或中间层由下划线表示。进而，如图 1B 所示，也可以是用一层同时满足下电极、振动板、

基板（本体部）等多种功能的结构。

- 例 1 Pt//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//MgO(100)//Si(100)
- 例 2 Pt//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//STO(100)//Si(100)
- 例 3 Au//PZT(001)/PT(001)//LSTO(100)//Si(100)/SiO₂/Si(100)
- 例 4 Pt//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//Al₂O₃(100)//Si(100)
- 例 5 Pt//PZT(111)/PT(111)//Pt(111)//YSZ(100)/Zr//Si(100)
- 例 6 Ag/PZT(001)/BT(001)//Pt(100)//LaAlO₃(100)//Si(100)
- 例 7 Au//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//YSZ(111)/SiO₂//Si(111)
- 例 8 Ir//PZT(001)/PT(001)//Ir(100)//SiO₂//Si(100)
- 例 9 Au//PZT(111)/PT(111)//Pt(111)//YSZ(100)/SiO₂//Si(100)
- 例 10 Au//PZT(001)/SRO(001)//Si(100)
- 例 11 Pt//PZT(111)/PT(111)//Pt(111)//MgO(111)//Si(100)
- 例 12 IrO₂//PZT(001)/BT//SRO(001)//Si(100)
- 例 13 Au//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//MgO(100)
- 例 14 Au//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//STO(100)
- 例 15 Pt//PZT(001)/PT(001)//LSTO(100)
- 例 16 Au//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//Al₂O₃(100)

作为上述具体例，用 PZT 例示了压电体薄膜，但是，该压电体薄膜也可以是适当变更成铅系压电体薄膜 PMN、PZN、PSN、PNN、PMN-PT、PSN-PT、PZN-PT 的层结构。而且，也可以是把 La 等微量元素掺杂到上述主成分中的组成物，例如像 La 掺杂 PZT: PLZT [(Pb、La)(Zr、Ti)O₃])那样。在此，所谓 BT 是[BaTiO₃]的简称，所谓 YSZ 是添加三氧化二钇的稳定化氧化锆的简称。

作为本实施方式的一个变形例，也可以使用把作为中间转移体的基板上的中间层//压电体薄膜//电极（下电极）的层结构转移到液体排出头的本体部上的结构。此时的液体排出头包括：具有与排出口连接的压力室的本体部、和设置成堵住压力室的开口部的压电振动部，把上述中间转移体结构体的电极面侧与压电振动部的振动板接合起来，其后，由于把中间转移体剥离，所以在压电振动部中不存在中间转移

体。

此时的压电振动部的层结构，除了上述中间层、压电体薄膜、第一电极（下电极）之外，在中间转移体的剥离面上还存在着第二电极（上电极）。此外，至少压电体薄膜、中间层、和上电极被分割，而且本体部的排出口成为喷嘴形状，压力室的压力由于压电振动部的移位而变化，与此相随，从液体供给室供给的印墨等液体从排出口排出。

压电体薄膜和电极的分割，可以是与各压力室对应的分割，也可以是不对应的分割。此外，也可以在已分割的压电体薄膜之间存在着不阻碍压电体薄膜的伸缩的、刚性低的树脂等。对压力室的形状可进行长方形、圆形、椭圆形等各种选择。此外，在侧喷射的场合下，也可以把压力室的剖面形状作成在喷嘴方向上缩小了的形状。

上述压电致动器中，由于压电体薄膜的压电移位依赖于在压电体薄膜上施加的有效电场，所以具有双晶结构的中间第一层（中间层）的膜厚较薄是优选的， $\geq 3\mu\text{m}$ 且 $\leq 200\mu\text{m}$ 是优选的。超过 $200\mu\text{m}$ 时压电体薄膜上施加的有效电场降低，因此，由于压电体薄膜的压电移位减小而不是优选的，比 $3\mu\text{m}$ 小时则由于中间第一层（中间层）不是双晶结构而不是优选的。

按照本实施方式，由于压电致动器的压电体薄膜为单一取向结晶或单晶，所以是高密度的、排出力较大且能够与高频对应。此外，由于中间层具有双晶结构，所以缓和在压电振动部中产生的应力，由于防止膜剥离，所以可实现大型的液体排出头。

[实施例 1]

本实施例的介电体薄膜元件（压电驱动元件）的膜结构，如图 3 所示，加热到 $\geq 500^\circ\text{C}$ 、同时用溅射法向 $\text{MgO}(001)$ （单晶生长基板）的基板上外延生长作为兼作电极的中间第二层的 $0.2\mu\text{m}$ 的 $\text{Pt}(001)$ ，在其上作为中间第一层在 $\geq 500^\circ\text{C}$ 外延生长 $0.2\mu\text{m}$ 的 $\text{Pt}(001)$ ，接着，作为压电体薄膜外延生长 $2\mu\text{m}$ 的 PZT 。在全部成膜工序中，成膜后通过 $\geq 30^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的急冷进行基板冷却。以 PZT 的组成为 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ 进行了成膜。此外，在成膜中，作为中间第一层的 $\text{PT}(001)$

的基板加热温度为 605°C ，在 $\pm 25^{\circ}\text{C}$ 范围内有意地变化来形成双晶结构的薄膜。图 4 示出利用 XRD 对这样制作的介电体薄膜元件的单晶性进行测定的结果。从该 X 射线衍射图形确认了，PZT 在 (001) 上的取向 $\geq 99\%$ 。

此外，进行了从和基板法线垂直的 (010) 入射电子束的 PZT 的电子束衍射之后，确认得到了 PZT 以 (001) 为膜生长面的单晶结构。在进行了从和基板法线垂直的 (010) 入射电子束的 PT 的电子束衍射之后，还确认了 PT 具有以 (001) 为膜生长面的双晶结构。

还利用 XRD 进行了以与 PT 的 a 轴相当的面间隔固定了 2 θ 轴的 PT 的起伏曲线测定 (ω 扫描)。其结果示于图 5。从该 X 射线衍射图形确认了 PT 具有以 (101) 为双晶面的双晶结构。该双晶结构也可以从 PT 在 (200) 上成像的剖面 TEM 暗场像来确认。

还利用 XRD 测定评价了中间第二层 Pt、中间第一层 PT、和压电体薄膜 PZT 的晶格常数。结果，在 PZT 的 a 轴长度 $a_d=4.04$ 、PT 的 a 轴长度 $a_1=3.90$ 、PT 的 c 轴长度 $c_1=4.16$ 之间存在着 $a_1 < a_d < c_1$ 的关系，并且发现在 PT 的 a 轴长度 $a_1=3.90$ 、PT 的 c 轴长度 $c_1=4.16$ 、Pt 的 a 轴长度 $a_2=3.93$ 之间存在着 $a_1 < a_2 < c_1$ 的关系。而且，PZT 的 a 轴长度 $a_d=4.04$ ，这与 Zr/Ti=52/48 的体陶瓷的文献值 $a=4.036$ (JSPDS-330784) 是同等的，可以确认即使是外延生长膜也可以缓和应力。

[实施例 2]

本实施例的介电体薄膜元件 (压电驱动元件) 的膜结构，如图 6 所示，向兼作下电极的 (La、Sr) TiO_3 (001) (单晶生长基板) 的基板上作为中间层在 $\geq 500^{\circ}\text{C}$ 下外延生长 $0.1\mu\text{m}$ 的 PT (001)，接着，作为压电体薄膜外延生长 $3\mu\text{m}$ 的 PZT。在全部成膜工序中，成膜后通过 $\geq 30^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的急冷进行基板冷却。以 PZT 的组成为 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ 进行了成膜。此外，作为中间第一层的 PT (001) 的基板加热温度为 605°C ，在 $\pm 25^{\circ}\text{C}$ 范围内有意地变化来成膜双晶结构的薄膜。图 7 示出利用 XRD 对这样制作的介电体薄膜元件的单晶性进行测定的结果。从该 X 射线衍射图形确认了，PZT 在 (001) 上的取向大致为 100%。

此外,进行了从和基板法线垂直的(010)入射电子束的PZT的电子束衍射,结果,确认得到了PZT以(001)为膜生长面的单晶结构。进行了从和基板法线垂直的(010)入射电子束的 PbTiO_3 的电子束衍射,结果,还确认了PT具有以(001)为膜生长面的双晶结构。同样地,从PT的起伏曲线测定(ω 扫描)、和PT在(200)上成像的剖面TEM暗场像,确认了,PT与实施例1一样具有以(001)为膜生长面、和以(101)为双晶面的双晶结构。

在利用交叉切割(cross cut)试验对这样得到的压电驱动元件测试了压电体薄膜的密接性之后,与实施例1一样,完全没有剥离的部分,密接性是良好的。进而,在用XRD测定了PZT的a轴之后, $a_a=4.04$,这与 $\text{Zr/Ti}=52/48$ 的体陶瓷的文献值(JCPDS-330784)是同等的,可以确认缓和了应力。

[实施例3]

在图2所示的液体排出头的结构中,使用掺杂了B的单晶Si(100)/ SiO_2 /Si结构(各膜厚: $2.5\mu\text{m}/1\mu\text{m}/250\mu\text{m}$),以 $0.3\mu\text{m}$ 的厚度在Si(100)之上形成作为振动板的 MgO (100)。进而,作为作为下电极的中间第二层外延生长 $0.2\mu\text{m}$ 的Pt(001),在其上作为中间第一层外延生长 $0.1\mu\text{m}$ 的PT(001),接着,作为压电体薄膜外延生长 $2\mu\text{m}$ 的PZT。在全部成膜工序中,成膜后通过急冷进行基板冷却。PZT的组成为 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ 进行了成膜。

作为中间第一层的PT(001)的基板加热温度为 605°C ,在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内范围内有意地变化进行了成膜。这样,在中间第一层中形成具有双晶结构的介电体薄膜元件。还在上电极上涂布了Au浆料。

通过使用 SF_6 和 C_4F_8 的等离子体蚀刻处理,Si层形成了压力室。然后,把构成压力室的一部分的Si基板与具有排出口的喷嘴板接合起来。压力室的宽度为 $60\mu\text{m}$,深度为 2.2mm ,压力室间的隔壁宽度为 $24\mu\text{m}$ 。

使用该液体排出头,在驱动频率为 1kHz 、驱动电压为 $0\text{V}/30\text{V}$ 下进行了印墨耐久试验。其结果,在排出次数直到 10^7 次的排出中,从

全部喷嘴（排出口）排出印墨，确认了在耐久试验后介电体薄膜元件部没有膜剥离。

[实施例 4]

除了作为中间第一层,PT(001)的膜厚分别为 1nm、10nm、100nm、200nm、300nm 以外,制作了与实施例 3 同样结构的多个液体排出头。使用这些液体排出头,在驱动频率为 10kHz、驱动电压为 5V/20V 下进行了印墨排出试验。排出次数分别进行 10^7 次,同时进行了耐久试验。其结果示于表 1。PT(001)的膜厚分别为 10nm、100nm、200nm 的液体排出头,在试验中从全部喷嘴排出印墨,确认了,在耐久试验后介电体薄膜元件部没有膜剥离。另一方面,PT(001)的膜厚为 300nm 的液体排出头,由于排出力不足,从一部分喷嘴没有观察到排出印墨。此外,PT(001)的膜厚为 1nm 的液体排出头,介电体薄膜元件的膜剥离导致在多个喷嘴处不排印墨,确认了,在耐久试验后介电体薄膜元件部有膜剥离。

[表 1]

PT (001) 膜厚 (nm)	1	10	100	200	300
排出试验	O	O	O	O	×
耐久试验	×	O	O	O	O

(比较例 1)

作为实施例 1 的比较例,制作了除了中间第一层中不具有双晶结构之外,其它具有与图 1A 所示的实施例 1 同样结构的介电体薄膜元件。在成膜中,作为中间第一层的 PT(001)的基板加热温度为 630°C,固定在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内的范围内进行了成膜。在利用 XRD 测定了这样制作的介电体薄膜元件的结晶性之后,确认了,PZT 在 (001) 上优先取向。

此外，进行了从和基板法线垂直的（010）入射电子束的 PZT 的电子束衍射的结果，确认得到了 PZT 以（001）为膜生长面的单晶结构。进行了从和基板法线垂直的（010）入射电子束的 PT 的电子束衍射的结果，还确认了 PT 也具有以（001）为膜生长面的单晶结构。进而，利用 XRD 测定了 PZT 的 a 轴， $a_d=4.01$ ，这比 Zr/Ti=52/48 的体陶瓷的文献值 $a=4.036$ （JCPDS-330784）小，可以确认，产生了压缩的应力。

利用交叉切割试验对这样得到的介电体薄膜元件测试了压电体薄膜的密接性。基板面积为 1cm 见方、2cm 见方、3cm 见方、4cm 见方、5cm 见方，对于实施例 1 的中间第一层 PT 具有双晶结构的介电体薄膜元件、和比较例 1 的中间第一层 PT 不具有双晶结构的介电体薄膜元件这两种进行了比较。其结果示于表 2。在实施例 1 的介电体薄膜元件中，对于全部基板尺寸完全没有压电体薄膜的剥离部分，密接性是良好的。另一方面，在比较例 1 的介电体薄膜元件中，随着基板面积的增大，剥离部分增多，密接性是不好的。

[表 2]

基板面积 (cm 见方)	1	2	3	4	5
有双晶构造	无剥离	无剥离	无剥离	无剥离	无剥离
无双晶构造	10%剥离	20%剥离	30%剥离	40%剥离	50%剥离

（比较例 2）

作为实施例 2 的比较例，制作了除了中间层中不具有双晶结构之外，其它具有与实施例 2 同样结构的介电体薄膜元件。在成膜中，作为中间层的 PT（001）的基板加热温度与比较例 1 一样，为 630℃，固定在±2℃以内的范围内进行了成膜。利用 XRD 对于这样制作的介电体薄膜元件的单晶性进行测定的结果，确认了，与实施例 2 一样，

PZT 在 (001) 上优先取向。

此外,进行了从和基板法线垂直的 (010) 入射电子束的 PZT 的电子束衍射的结果,确认得到了 PZT 以 (001) 为膜生长面的单晶结构。进行了从和基板法线垂直的 (010) 入射电子束的 PT 的电子束衍射的结果,还确认了,与比较例 1 一样,PT 也具有以 (001) 为膜生长面的单晶结构。进而,利用 XRD 测定了 PZT 的 a 轴, $a_d=4.00$, 这比 Zr/Ti=52/48 的体陶瓷文献值 (JCPDS-330784) 小,可以确认,产生了压缩的应力。

利用交叉切割试验对这样得到的介电体薄膜元件测试了压电体薄膜的密接性。基板面积为 1cm 见方、2cm 见方、3cm 见方、4cm 见方、5cm 见方,对于实施例 2 的中间层 PT 具有双晶结构的介电体薄膜元件、和比较例 2 的中间层 PT 不具有双晶结构的介电体薄膜元件这两种进行了比较。其结果示于表 3。在实施例 2 的介电体薄膜元件中,对于全部基板尺寸完全没有压电体薄膜的剥离部分,密接性是良好的。另一方面,在比较例 2 的介电体薄膜元件中,随着基板面积的增大,剥离部分增多,密接性是不好的。

[表 3]

基板面积 (cm 见方)	1	2	3	4	5
有双晶构造	无剥离	无剥离	无剥离	无剥离	无剥离
无双晶构造	20%剥离	30%剥离	40%剥离	50%剥离	60%剥离

(比较例 3)

作为实施例 3 的比较例,制作了除了中间第一层中不具有双晶结构之外,其它具有与实施例 3 同样结构的液体排出头。在成膜中,作为中间第一层的 PT (001) 的基板加热温度为 630°C,固定在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内的范围内进行了成膜。

使用该液体排出头，在驱动频率为 1kHz、驱动电压为 0V/30V 下进行了印墨耐久试验。其结果，在排出次数直到 10^7 次的排出中，介电体薄膜元件的膜剥离导致在多个喷嘴处不排印墨，确认了，在耐久试验后介电体薄膜元件部有膜剥离。

图1A

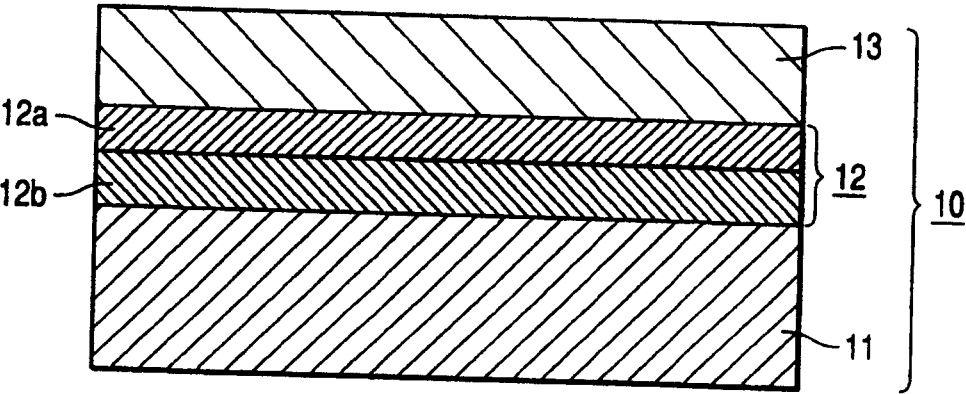


图1B

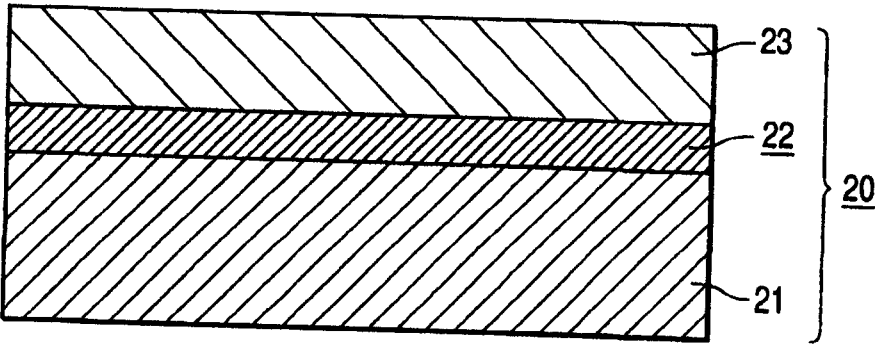


图 2A

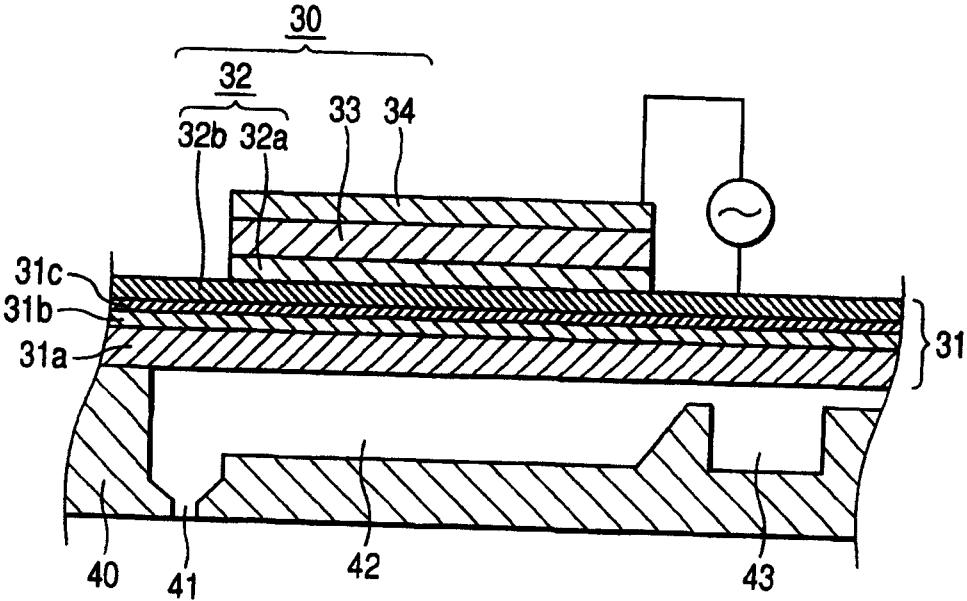


图 2B

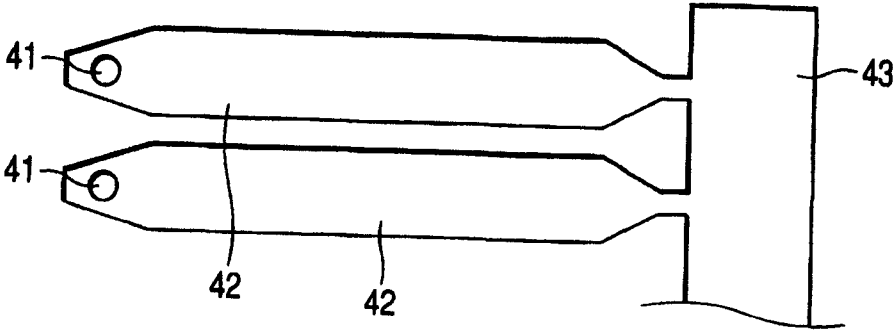
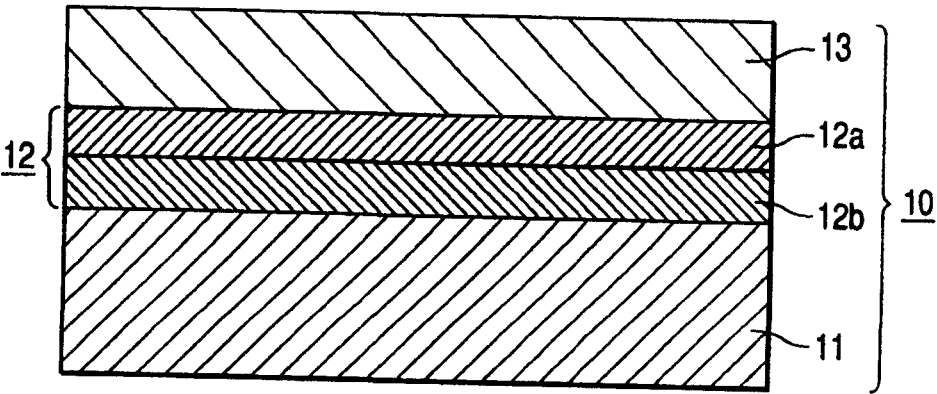


图3



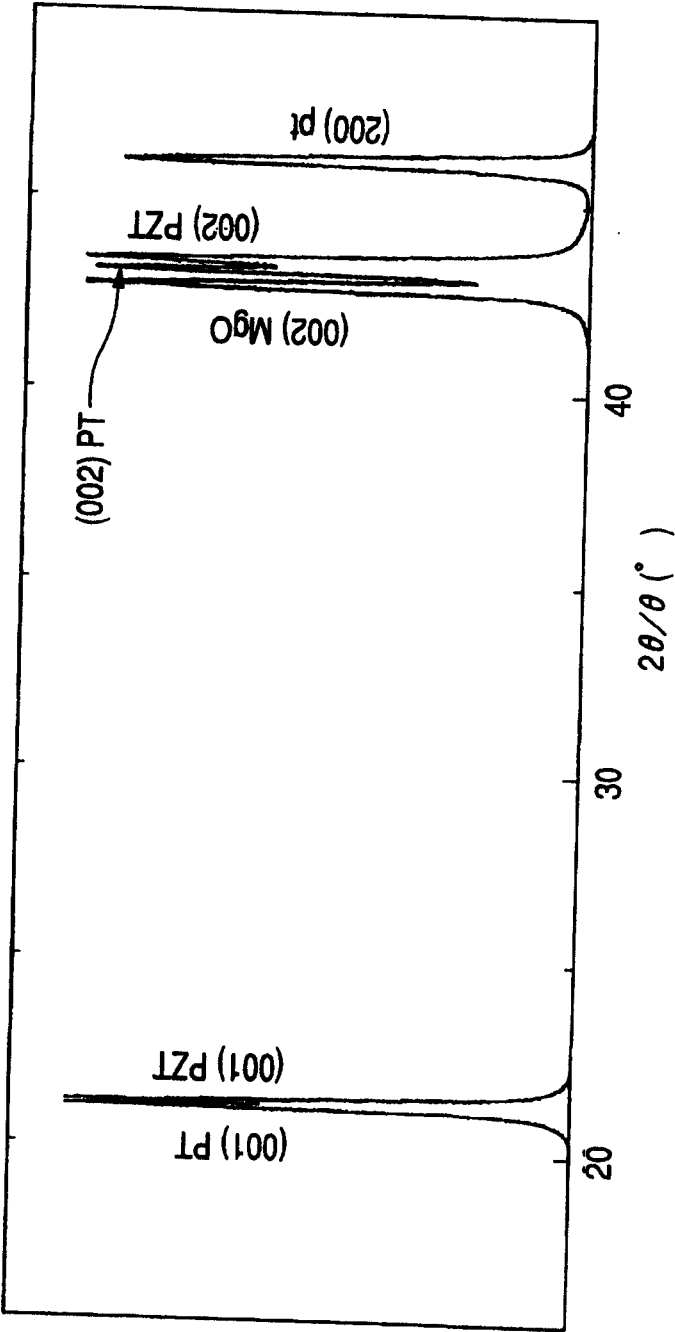


图4

图5

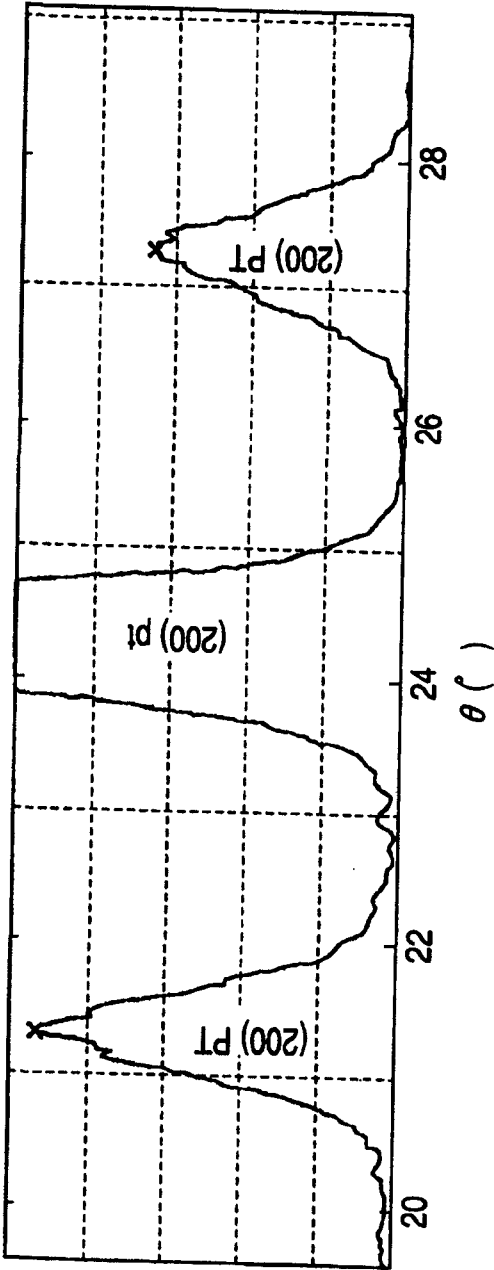


图6

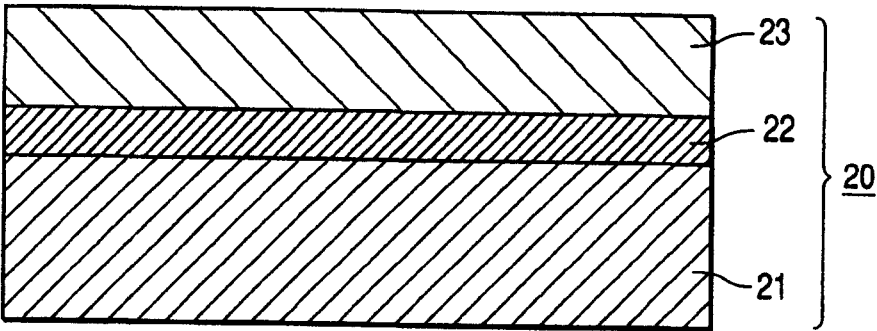


图7

