(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4717344号
(P4717344)
(45)発行日　平成23年7月6日(2011.7.6)　(24)登録日　平成23年4月8日(2011.4.8)

(51)Int.Cl.		F I		
Ｈ０１Ｌ　41/09	**(2006.01)**	Ｈ０１Ｌ	41/08	Ｃ
Ｈ０１Ｌ　41/187	**(2006.01)**	Ｈ０１Ｌ	41/18	１０１Ｂ
Ｈ０１Ｌ　41/22	**(2006.01)**	Ｈ０１Ｌ	41/18	１０１Ｄ
Ｂ４１Ｊ　2/045	**(2006.01)**	Ｈ０１Ｌ	41/18	１０１Ｊ
Ｂ４１Ｊ　2/055	**(2006.01)**	Ｈ０１Ｌ	41/22	Ｚ

請求項の数 6　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-411167(P2003-411167)
(22)出願日　平成15年12月10日(2003.12.10)
(65)公開番号　特開2005-175099(P2005-175099A)
(43)公開日　平成17年6月30日(2005.6.30)
審査請求日　平成18年6月20日(2006.6.20)

(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100082337
弁理士　近島　一夫
(74)代理人　100095991
弁理士　阪本　善朗
(72)発明者　伊福　俊博
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　松田　堅義
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】誘電体薄膜素子、圧電アクチュエータおよび液体吐出ヘッド

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基板上に形成された、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、ＰｂＴｉＯ$_{3}$のペロブスカイト酸化物からなる中間層と、該中間層上にエピタキシャル成長した、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、ペロブスカイト酸化物からなる誘電体薄膜と、を備えた誘電体薄膜素子であって、

前記中間層は双晶面が（１０１）もしくは（０１１）である双晶構造を有し、前記誘電体薄膜は配向度が９０％以上であることを特徴とする誘電体薄膜素子。

【請求項２】

振動板と、該振動板上に形成された、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、ＰｂＴｉＯ$_{3}$のペロブスカイト酸化物からなる中間層と、該中間層上にエピタキシャル成長した、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、ペロブスカイト酸化物からなる圧電体薄膜と、を備えており、

前記中間層は双晶面が（１０１）もしくは（０１１）である双晶構造を有し、前記圧電体薄膜は配向度が９０％以上であることを特徴とする圧電アクチュエータ。

【請求項３】

前記圧電体薄膜が鉛系圧電体薄膜であることを特徴とする請求項２記載の圧電アクチュエータ。

【請求項４】

前記圧電体薄膜のａ軸の長さをａ$_{d}$、前記中間層のａ軸の長さをａ$_{1}$、ｃ軸の長さ

をc_1、とした際、$a_1 < a_d < c_1$なる関係を満たすことを特徴とする請求項２または３記載の圧電アクチュエータ。

【請求項５】

圧電駆動力によって圧力室内の液体を加圧して吐出口から吐出する液体吐出ヘッドであって、

前記圧力室が設けられた流路基板と、該流路基板に設けられた振動板と、該振動板上に形成された、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、$PbTiO_3$のペロブスカイト酸化物からなる中間層と、該中間層上にエピタキシャル成長した、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、ペロブスカイト酸化物からなる圧電体薄膜と、該圧電体薄膜に電流を供給するための電極と、を有し、

前記中間層は双晶面が（１０１）もしくは（０１１）である双晶構造を有し、前記圧電体薄膜は配向度が９０％以上であることを特徴とする液体吐出ヘッド。

【請求項６】

前記中間層の膜厚が１～２００ｎｍであることを特徴とする請求項５記載の液体吐出ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、誘電体薄膜を用いる圧電アクチュエータ等の誘電体薄膜素子、圧電アクチュエータおよび液体吐出ヘッドに関するものである。

【背景技術】

【０００２】

近年注目されている薄膜材料として一般式ABO_3で構成されるペロブスカイト型構造を有する誘電体材料がある。この材料は例えば$Pb(Ti, Zr)O_3$系に代表されるように優れた強誘電性、焦電性、圧電性、誘電性を示すことから、これらの特性を利用した液体吐出ヘッドの圧電アクチュエータ、マイクロホン、発音体（スピーカーなど）、各種振動子センサ、不揮発メモリ、ＤＲＡＭのキャパシタ絶縁膜等の応用が期待されている。

【０００３】

これらの機材の特性向上あるいは集積化を図るためには、その薄膜化が非常に重要である。例えば、圧電体薄膜を用いることで圧電アクチュエータをより小型化、高機能化することによって、マイクロマシン、マイクロセンサおよび液体吐出ヘッドなどへの利用が検討されており、これまで不可能とされていた様々な分野において、微細かつ精密な制御等が可能になると期待されている。

【０００４】

圧電駆動素子を用いた圧電アクチュエータを搭載する液体吐出記録装置の場合、インク室等液体供給室に連通した圧力室とその圧力室に連通した吐出口（ノズル）とを備えた流路基板に対して、圧電駆動素子が搭載された振動板が前記圧力室に面して接合される。このような構成において、圧電駆動素子に所定の電圧を印加して圧電駆動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等液体を圧縮し、吐出口から液滴を吐出させる。

【０００５】

現在、カラーのインクジェット記録装置等が普及してきたが、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おり、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ことが試みられている。液体吐出ヘッドを微細化するためには、液体を吐出させるための圧電駆動素子を小型化することが必要になる。

【０００６】

従来、このような小型の圧電駆動素子は、焼結により得られた圧電体を切削、研磨等の技術によって微細成形して製造された圧電膜を用いていたが、これとは別に、圧電体を薄

膜として積層し、半導体で用いられてきたフォトリソ加工技術を駆使してより高精度な超小型の圧電駆動素子を開発する研究がなされている。さらに、その高性能化を考えた場合、圧電体は単結晶あるいは単一配向性の誘電体薄膜であることが望ましく、ヘテロエピタキシャル成長技術の開発が盛んに行われている。

【０００７】

誘電体薄膜のヘテロエピタキシャル成長技術では、基板を含む下地層との間の誘電体薄膜の格子定数のミスフィットを小さくすることが重要であり、基板と誘電体薄膜との間に格子のミスフィットを小さくする目的の中間層を挿入する方法が一般的に広く知られている。

【０００８】

一方、基板と誘電体薄膜がエピタキシャル関係に無くても、高い単一配向性を有する誘電体薄膜を成膜する技術も研究されている。例えば特許文献１に記載されているように、基板と誘電体薄膜の熱膨張係数の差を利用して、高配向の圧電体薄膜を得る方法が提案されている。

【特許文献１】特開平０７－３００３９７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

しかしながら、上記従来のエピタキシャル成膜技術や、特許文献１に代表されるような基板と誘電体薄膜の熱膨張係数の差を利用した成膜方法では、誘電体薄膜に格子のミスフィットや熱膨張係数の差に起因した応力が生じてしまい、膜剥がれの原因となるため、誘電体薄膜素子の大面積化の妨げになっていた。

【００１０】

仮に膜剥がれが起こらない場合であっても、誘電体薄膜に発生する応力は、例えばＦｅＲＡＭの疲労特性に代表されるような誘電体薄膜の特性劣化を招き、誘電体薄膜素子のデバイス化の妨げになっていた。

【００１１】

特に最近研究が盛んなマイクロマシンやインクジェット記録装置に使用される液体吐出ヘッドのように、誘電体薄膜自身が変位をする圧電アクチュエータは、誘電体薄膜の膜厚が０．５μｍ～５００μｍ程度と厚いことや、圧電変位を持つことにより、基板や中間層と誘電体薄膜との間の膜剥がれの問題は特に重要である。

【００１２】

本発明は、上記従来の技術の有する未解決の課題に鑑みてなされたものであり、基板や下地層との間に、双晶構造の中間層を介在させることにより、誘電体薄膜に発生する応力を緩和して、応力による膜剥がれや、誘電体薄膜の特性劣化を防ぎ、単結晶もしくは高配向の圧電体薄膜等誘電体薄膜の大面積化が可能である誘電体薄膜素子、圧電アクチュエータおよび液体吐出ヘッドを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

上記の目的を達成するため、本発明の誘電体薄膜素子は、基板上に形成された、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、ＰｂＴｉＯ$_3$のペロブスカイト酸化物からなる中間層と、該中間層上にエピタキシャル成長した、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、ペロブスカイト酸化物からなる誘電体薄膜と、を備えた誘電体薄膜素子であって、前記中間層は双晶面が（１０１）もしくは（０１１）である双晶構造を有し、前記誘電体薄膜は配向度が９０％以上であることを特徴とする。

【００１４】

本発明の圧電アクチュエータは、振動板と、該振動板上に形成された、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、ＰｂＴｉＯ$_3$のペロブスカイト酸化物からなる中間層と、該中間層上にエピタキシャル成長した、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、ペロブスカイト酸化物からなる圧電体薄膜と、を備えており、前記中間層

は双晶面が（１０１）もしくは（０１１）である双晶構造を有し、前記圧電体薄膜は配向度が９０％以上であることを特徴とする。

【００１５】

前記圧電体薄膜が鉛系圧電体薄膜である。

【００１６】

本発明の液体吐出ヘッドは、圧電駆動力によって圧力室内の液体を加圧して吐出口から吐出する液体吐出ヘッドであって、前記圧力室が設けられた流路基板と、該流路基板に設けられた振動板と、該振動板上に形成された、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、$PbTiO_3$のペロブスカイト酸化物からなる中間層と、該中間層上にエピタキシャル成長した、面方位が（００１）である単結晶または単一配向性の、ペロブスカイト酸化物からなる圧電体薄膜と、該圧電体薄膜に電流を供給するための電極と、を有し、前記中間層は双晶面が（１０１）もしくは（０１１）である双晶構造を有し、前記圧電体薄膜は配向度が９０％以上であることを特徴とする。

【００１７】

【００１８】

【００１９】

【００２０】

前記双晶構造の薄膜の膜厚が１～２００ｎｍであるとよい。

【００２１】

【００２２】

【発明の効果】

【００２３】

液体吐出ヘッドの振動板や中間転写体である基板上に、双晶構造の中間層を介して圧電材料等の誘電体薄膜をエピタキシャル成長させる。

【００２４】

誘電体薄膜に圧電性等を付与するための単結晶化等の処理を行う際に、格子のミスフィット等によって膜内に発生する応力が中間層の双晶構造によって吸収されるため、前記応力による膜剥がれや圧電特性の劣化等を抑えることができる。

【００２５】

これによって圧電特性にすぐれた圧電体薄膜の大面積化が可能となり、圧電アクチュエータを搭載する液体吐出ヘッドの高性能化と低価格化を促進できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２６】

図１の（ａ）に示すように、基板１１と、基板１１上に積層された多層構成の中間層１２と、その上に成膜された圧電体薄膜１３とによって圧電駆動素子である誘電体薄膜素子１０を構成する。

【００２７】

圧電体薄膜１３は、厚さが０．５～５００μｍの単結晶もしくは高配向の誘電体薄膜であり、中間層１２は、圧電体薄膜１３の下層に存在する双晶構造を有する第１の中間層である中間第１層１２ａと、その下の第２の中間層である中間第２層１２ｂとからなる。

【００２８】

基板１１は、例えば$SrTiO_3$、（Ｌａ、Ｓｒ）TiO_3、ＭｇＯ、Al_2O_3、$SrRuO_3$、ＲｕＯ、Ｐｔ、Ｓｉ等の単結晶基板、特に一般的に優れた強誘電体特性を示す鉛系の圧電体薄膜Ｐｂ（Ｚｒ、Ｔｉ）O_3等に格子定数の近い$SrTiO_3$、（Ｌａ、Ｓｒ）TiO_3、ＭｇＯ等の、結晶面（１００）を基板面とした単結晶基板がよいが、例えば単結晶ではないガラス基板やステンレス等の基板でもよい。

【００２９】

基板１１と中間第１層１２ａの間には、図示しない上電極とともに下電極として機能する電極手段である中間第２層１２ｂを介在させるが、中間第３層以上を含む多層構成の積層体を介在させてもよい。中間第２層１２ｂは、基板１１、もしくは基板１１と中間第２

層１２ｂとの間に存在する下層の膜と格子のミスフィットの小さい材料が好ましい。

【００３０】

さらに好ましくは中間第２層１２ｂが、白金、パラジウム、イリジウムおよびルテニウムからなる群より選択される金属またはその酸化物や（Ｌａ、Ｓｒ）TiO_3、$SrRuO_3$などの導電性を示すペロブスカイト型酸化物の（１００）、（０１０）、（００１）を成長面とした単結晶もしくは単一配向の膜がよい。

【００３１】

中間第１層１２ａには、双晶構造を有するＰＴ〔$PbTiO_3$〕などの正方晶ペロブスカイト酸化物やＳＲＯ〔$SrRuO_3$〕などの斜方晶ペロブスカイト酸化物が好適であり、好ましくは、成長主面が（００１）であり、（１０１）、（０１１）に双晶面をもつ単結晶もしくは単一配向の膜がよい。この中間第１層１２ａの双晶構造により、単結晶または単一配向性の圧電体薄膜１３を成膜するときに膜内に発生する応力が緩和されるため、応力による膜剥がれや圧電体薄膜１３の特性劣化がなく、誘電体薄膜素子１０の大面積化が容易である。

【００３２】

図１の（ａ）に示す誘電体薄膜素子１０は、誘電体薄膜を電極で挟んだ膜構成の圧電体アクチュエータの主要部であり、誘電体薄膜が圧電性を示す圧電体薄膜１３であることを特徴とするもので、基板１１上に中間第１層１２ａおよび下電極である中間第２層１２ｂからなる中間層１２が存在し、中間第１層１２ａ上に単結晶あるいは単一配向性の圧電体薄膜１３が成膜され、圧電体薄膜１３上に図示しない上電極が形成される。

【００３３】

この膜構成の代わりに、図１の（ｂ）に示すように、下電極として機能するために導電性を有し、図１の（ａ）に示す中間第２層を兼ねた基板２１に、双晶構造の薄膜からなる単層構成の中間層２２と圧電体薄膜２３を積層した誘電体薄膜素子２０を用いてもよい。

【００３４】

図１の（ａ）、（ｂ）において、誘電体薄膜である圧電体薄膜のａ軸の長さをa_d、双晶構造を有する薄膜からなる単層の中間層または中間第１層のａ軸の長さをa_1、ｃ軸の長さをc_1とした際、各結晶軸の間に$a_1 < a_d < c_1$なる関係が存在するとよい。さらに好ましくは、双晶構造を有する単層の中間層または中間第１層のａ軸の長さをa_1、ｃ軸の長さをc_1、基板または中間第２層のａ軸の長さをa_2とした際、各結晶軸の間に$a_1 < a_2 < c_1$なる関係が存在することが好ましい。これらの関係を満たすことで、圧電体薄膜に発生する応力はさらに緩和することができるため、膜剥がれもしくは圧電体薄膜の特性劣化をより一層改善でき、誘電体薄膜素子をより一層大面積化できる。

【００３５】

例えば、双晶構造を有する中間第１層を$PbTiO_3$とした場合は、$SrTiO_3$、（Ｌａ、Ｓｒ）TiO_3またはＰｔの（００１）を成長面とした単結晶もしくは単一配向性を有する中間第２層が好ましい。これはバルクセラミックスの文献値を参考にした場合、中間第２層のａ軸の長さa_2が$SrTiO_3$ではa_2＝３．９０５（ＪＣＰＤＳ－３５０７３４）、Ｐｔではa_2＝３．９２３（ＪＣＰＤＳ－０４０８０２）であるのに対し、正方晶$PbTiO_3$の文献値（ＪＣＰＤＳ－０６０４５２）はａ軸の長さa_1＝３．８９９、ｃ軸の長さc_1＝４．１５３であり、前述の$a_1 < a_2 < c_1$なる関係を満たすためである。

【００３６】

圧電体薄膜には、鉛系のペロブスカイト構造の（００１）を成長面とした単結晶もしくは単一配向性を有する誘電体薄膜が好ましい。例えば代表例として、図１の（ａ）における膜構成［圧電体薄膜／中間第１層／中間第２層／基板］である圧電駆動素子として、Ｐｂ（Ｔｉ、Ｚｒ）O_3／$PbTiO_3$／Ｐｔ／ＭｇＯの積層構造が好ましく、同図の（ｂ）における膜構成［圧電体薄膜／中間層／基板］の圧電駆動素子として、Ｐｂ（Ｔｉ

、Ｚｒ）O_3／$PbTiO_3$／（Ｌａ、Ｓｒ）TiO_3の積層構造が好ましい。これは、正方晶Ｐｂ（$Ti_{0.48}$、$Zr_{0.52}$）O_3のバルクセラミックスの文献値（ＪＣＰＤＳ－３３０７８４）ではａ軸の長さa_d＝４．０３６であり、前述のa_1＜a_d＜c_1の関係を満たすためである。なお、圧電体薄膜は、非鉛系の$BiTiO_3$系や$BaTiO_3$系強誘電体薄膜や、$SrTiO_3$系の誘電体薄膜であってもよい。

【００３７】
単結晶もしくは単一配向の圧電体薄膜はＰｂ（Ｚｒ、Ｔｉ）O_3に代表される鉛系の誘電体薄膜として以下の膜を選択できる。例えば、ＰＺＴ［Ｐｂ（Zr_X Ti_{1-X}）O_3］、ＰＭＮ［Ｐｂ（Mg_x Nb_{1-X}）O_3］、ＰＮＮ［Ｐｂ（Nb_X Ni_{1-X}）O_3］、ＰＳＮ［Ｐｂ（Sc_X Nb_{1-X}）O_3］、ＰＺＮ［Ｐｂ（Zn_X Nb_{1-X}）O_3］、ＰＭＮ－ＰＴ｛（１－ｙ）［Ｐｂ（Mg_x Nb_{1-x}）O_3］－ｙ［$PbTiO_3$］｝、ＰＳＮ－ＰＴ｛（１－ｙ）［Ｐｂ（Sc_X Nb_{1-X}）O_3］－ｙ［$PbTiO_3$］｝、ＰＺＮ－ＰＴ｛（１－ｙ）［Ｐｂ（Zn_X Nb_{1-X}）O_3］－ｙ［$PbTiO_3$］｝である。

【００３８】
ここで、ｘおよびｙは１以下の０以上の数である。例えば、ＰＭＮの場合ｘは０．２～０．５で、ＰＳＮではｘは０．４～０．７が好ましく、ＰＭＮ－ＰＴのｙは０．２～０．４、ＰＳＮ－ＰＴのｙは０．３５～０．５、ＰＺＮ－ＰＴのｙは０．０３～０．３５が好ましく、さらに上記主成分に例えばＬａドープＰＺＴ：ＰＬＺＴ［（Ｐｂ、Ｌａ）（Ｚ、Ｔｉ）O_3］のように、Ｌａなどの微量の元素をドーピングした組成物であってもよい。

【００３９】
因みに単結晶もしくは単一配向薄膜とはＸ線回折の２θ／θ測定により膜の配向度が９０％以上あるものであり、好ましくは９９％以上のものである。９０％未満は誘電体薄膜の誘電特性・焦電特性・圧電特性・強誘電特性が著しく低下するため好ましくない。

【００４０】
また、単結晶もしくは単一配向の圧電体薄膜、中間第１層、中間第２層等の製造方法は、スパッタリング法で基板を加熱保持しながら、成膜することによって単結晶化することができる。特に双晶構造をもつ薄膜からなる中間層（中間第１層）は、成膜時の加熱スパッタリングやその後のアニール、分極処理等の加熱過程の際、中間層（中間第１層）の相転移温度（例えばキュリー温度）以上の温度で数℃のばらつきを持たせて加熱処理することで、双晶構造が発生しやすくなる。その他ＭＯＣＶＤ、ゾルゲル法、ＭＢＥ、ＰＬＤ法、水熱合成法でも、同様の双晶構造をもった中間層を得ることができる。

【００４１】
本実施の形態による誘電体薄膜素子は、圧電体薄膜が単一配向結晶あるいは単結晶であるために、高密度で圧電性が高い圧電アクチュエータを得ることができる。また、圧電アクチュエータに発生する応力を、中間層の双晶構造により緩和することができるため、誘電体薄膜素子の大面積化が可能となり、これに伴って圧電アクチュエータの大面積化が可能になる。

【００４２】
また、本実施の形態の圧電アクチュエータにおいては、図１の（ａ）に示す構成で基板１１が導電性を示さない場合は、中間第２層１２ｂが導電性を有する電極であることが必要となる。中間第２層１２ｂが導電性を示さない場合は、基板１１が導電性を有し、電極として機能する必要がある。

【００４３】
圧電体薄膜の下層に導電性を示す層が全く無い場合、例えば、図１の（ｂ）において基板２１が導電性を持たない場合は、基板２１を中間転写体として用いることができる。すなわち、中間転写体上に中間層２２が存在し、中間層２２上に単結晶あるいは単一配向性の圧電体薄膜２３が存在し、圧電体薄膜２３上に図示しない電極を設けた圧電膜積層体を

、液体吐出ヘッドの振動板等の構造体上に接合し、その後に、基板２１からなる中間転写体を剥離する。

【００４４】

この場合は、液体吐出ヘッド上の圧電アクチュエータの層構成には、中間転写体である基板２１は存在しない。このように、基板２１を中間転写体として用いる場合の圧電アクチュエータの層構成は、中間層２２、圧電体薄膜２３とその上の第１電極に加えて、中間転写体の剥離後の中間層２２の露出面上に第２電極が存在する。

【００４５】

このように中間転写体を利用した圧電アクチュエータも、圧電体薄膜が単一配向結晶あるいは単結晶であるために、高密度で圧電性が高い圧電アクチュエータを得ることができる。また、中間転写体上に成膜される圧電体薄膜の応力を、中間層の双晶構造により緩和することができるため、圧電体薄膜の大面積化が可能となり、これに伴って圧電アクチュエータの大面積化が可能になる。

【００４６】

図２は第２の実施の形態による液体吐出ヘッドを示すもので、圧電駆動素子である誘電体薄膜素子３０によって駆動される振動板である基板３１を有する圧電アクチュエータを搭載する。誘電体薄膜素子３０は、双晶構造を有する薄膜である中間第１層３２ａおよび下電極である中間第２層３２ｂからなる中間層３２、誘電体薄膜である圧電体薄膜３３および上電極３４からなる圧電駆動素子を構成し、基板３１は、ノズルである吐出口４１、吐出口４１に接続された圧力室４２、液体供給室４３等を有するＳｉ基板等の流路基板からなる本体部４０上に、圧力室４２の開口部をふさぐ振動板として設けられる。

【００４７】

この液体吐出ヘッドの圧電振動部は、振動板の機能を兼ねた基板３１上に、上記の圧電駆動素子を有する圧電アクチュエータを用いるもので、圧電体薄膜３３と上電極３４は、パターニングによって、図２の（ｂ）に示す圧力室４２の形状に沿って分割されており、また、本体部４０の吐出口４１は、圧電振動部の変位により圧力室４２の圧力が変動し、液体供給室４３より供給されたインク等液体を吐出口４１より吐出するノズル形状となっている。

【００４８】

なお、圧電体薄膜３３と上電極３４の分割は、各圧力室４２に対応した分割であっても、そうでなくてもよい。また、分割された圧電体薄膜３３の間に圧電体薄膜３３の伸縮を阻害しない剛性の低い樹脂等が存在してもよい。圧力室４２の形状は、長方形、円形、楕円形等各種選択することができる。また、サイドシューターの場合には、圧力室４２の断面形状をノズル方向に絞った形状にすることもできる。

【００４９】

振動板を構成する基板３１は、例えばSiO_2膜３１ａ、Ｓｉ（１００）膜３１ｂ、ＭｇＯ（１００）膜３１ｃを有し、中間第２層３２ｂは、Ｐｔ（１００）膜である。

【００５０】

本実施の形態による液体吐出ヘッドの層構成の具体例１～１６を以下に列挙する。なお各例の層構成の表示は、上電極／／圧電体薄膜／／中間第１層／／下電極（中間第２層）／／振動板／／基板（本体部）となっている。少なくとも圧電体薄膜、下電極、振動板はエピタキシャル成長で形成され、中間第１層が双晶構造を有することで圧電体薄膜と下電極・振動板・基板（本体部）からなる積層体との間に発生する応力を緩和することができる。また、双晶構造をもつ中間第１層または中間層はアンダーラインで示した。さらに、図１の（ｂ）に示すように、１層で下電極・振動板・基板（本体部）の機能を複数同時に満たす構成でもよい。

【００５１】

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)/SiO_2/Si(100)

例４　Pt//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//Al_2O_3(100)//Si(100)
例５（参考例）　Pt//PZT(111)/PT(111)//Pt(111)//YSZ(100)/Zr//Si(100)
例６（参考例）　Ag/PZT(001)/BT(001)//Pt(100)//$LaAlO_3$(100)//Si(100)
例７　Au//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//YSZ(111)/SiO_2//Si(111)
例８　Au//PZT(001)/PT(001)//LSTO(100)//YSZ(111)/SiO_2//Si(111)
例９（参考例）　Au//PZT(111)/PT(111)//Pt(111)//YSZ(100)/SiO_2//Si(100)
例１０（参考例）　Au//PZT(001)//SRO(001)//Si(100)
例１１（参考例）　Pt//PZT(111)/PT(111)//Pt(111)//MgO(111)//Si(100)
例１２（参考例）　Au//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)//Al_2O_3(100)

【００５２】
上記の具体例としては圧電体薄膜をＰＺＴで例示したが、これらは鉛系圧電体薄膜ＰＭＮ、ＰＺＮ、ＰＳＮ、ＰＮＮ、ＰＭＮ－ＰＴ、ＰＳＮ－ＰＴ、ＰＺＮ－ＰＴに適宜変更させた層構成でもよい。さらに、上記主成分に例えばＬａドープＰＺＴ：ＰＬＺＴ［（Ｐｂ、Ｌａ）（Ｚ、Ｔｉ）$Ｏ_3$］のように、Ｌａなどの微量の元素をドーピングした組成物であってもよい。

【００５３】
本実施の形態の一変形例として、中間転写体である基板上の中間層／／圧電体薄膜／／電極（下電極）の層構成を液体吐出ヘッドの本体部に転写した構成を用いてもよい。この場合の液体吐出ヘッドは、吐出口に接続された圧力室を有する本体部、圧力室の開口部をふさぐように設けられた圧電振動部を備え、前記中間転写体構成体の電極面側と圧電振動部の振動板とを接合し、その後、中間転写体を剥離するため、圧電振動部には中間転写体が存在しない。

【００５４】
この場合の圧電振動部の層構成は、上記の中間層、圧電体薄膜、第１電極（下電極）に加えて中間転写体の剥離面上に第２電極（上電極）が存在する。また、少なくとも圧電体薄膜と中間層と上電極が分割されており、かつ、本体部の吐出口はノズル形状となっており、圧電振動部の変位により圧力室の圧力が変動し、それに伴い液体供給室より供給されたインク等液体が吐出口より吐出する。

【００５５】
圧電体薄膜と電極の分割は、各圧力室に対応した分割であっても、そうでなくてもよい。また、分割された圧電体薄膜の間に圧電体薄膜の伸縮を阻害しない剛性の低い樹脂等が存在してもよい。圧力室の形状は、長方形、円形、楕円形等各種選択することができる。また、サイドシューターの場合には、圧力室の断面形状をノズル方向に絞った形状にすることもできる。

【００５６】
上記の圧電アクチュエータにおいて、圧電体薄膜の圧電変位は圧電体薄膜に印加される実効電界に依存するため、双晶構造を有する中間第１層（中間層）の膜厚は薄いことが好ましく、１ｎｍ以上、２００ｎｍ以下であることが好ましい。２００ｎｍを超えると圧電体薄膜に印加される実効電界が低下し、このため、圧電体薄膜の圧電変位が小さくなるため好ましくなく、１ｎｍより少ないと中間第１層（中間層）が双晶構造とならないため好ましくない。

【００５７】
本実施の形態によれば、圧電アクチュエータの圧電体薄膜が単一配向結晶あるいは単結晶であるために、高密度で吐出力が大きく、かつ高周波数で稼動する液体吐出ヘッドを実現できる。加えて、中間層の双晶構造が圧電振動部に発生する応力を緩和して膜剥がれを防ぐため、液体吐出ヘッドの大型化が容易である。

【実施例１】

【００５８】

本実施例による誘電体薄膜素子（圧電駆動素子）の膜構成は、図３に示すように、ＭｇＯ（００１）（単結晶生成基板）の基板上へ電極を兼ねた中間第２層として０．２μｍのＰｔ（００１）を５００℃以上に加熱しながらスパッタ法でエピタキシャル成長させ、その上に中間第１層として５００℃以上で０．２μｍのＰＴ（００１）を、次に圧電体薄膜として２μｍのＰＺＴを順番にエピタキシャル成長させた。すべての成膜工程において、成膜後は急冷により基板冷却を行った。ＰＺＴの組成は$Pb(Ti_{0.53}、Zr_{0.47})O_3$で成膜した。また、中間第１層であるＰＴ（００１）の基板加熱温度は成膜中に６０５℃とし、±５℃以内の範囲で意図的に変化させて双晶構造の薄膜を成膜した。このようにして作製した誘電体薄膜素子の単結晶性をＸＲＤにより測定した結果を図４に示す。このＸ線回折パターンから、ＰＺＴは（００１）に９９％以上配向していることを確認した。

【００５９】

また基板法線軸に垂直である（０１０）から電子線を入射したＰＺＴの電子線回折を行ったところ、ＰＺＴは膜成長面を（００１）とした単結晶構造が得られたことが確認された。さらに、基板法線軸に垂直である（０１０）から電子線を入射したＰＴの電子線回折を行ったところ、ＰＴは膜成長面を（００１）とした双晶構造をもつことが確認された。

【００６０】

さらに、ＸＲＤでＰＴのａ軸に相当する面間隔で２θ軸を固定したＰＴのロッキングカーブ測定（ωスキャン）を行った。その結果を図５に示す。このＸ線回折パターンから、ＰＴは（１０１）を双晶面とした双晶構造をもつことを確認した。この双晶構造はＰＴの（２００）で結像した断面ＴＥＭ暗視野像からも確認できる。

【００６１】

さらに、ＸＲＤ測定により中間第２層のＰｔと、中間第１層のＰＴと、圧電体薄膜ＰＺＴの格子定数を評価した。この結果ＰＺＴのａ軸の長さa_d＝４．０４、ＰＴのａ軸の長さa_1＝３．９０、ＰＴのｃ軸の長さc_1＝４．１６の間に$a_1 < a_d < c_1$なる関係が存在し、かつ、ＰＴのａ軸の長さa_1＝３．９０、ＰＴのｃ軸の長さc_1＝４．１６、Ｐｔのａ軸の長さa_2＝３．９３の間に$a_1 < a_2 < c_1$なる関係が存在することが分かった。さらに、ＰＺＴのａ軸の長さa_d＝４．０４は、Ｚｒ／Ｔｉ＝５２／４８のバルクセラミックスの文献値ａ＝４．０３６（ＪＣＰＤＳ－３３０７８４）と同等であり、エピタキシャル膜であっても応力が緩和されていることが確認できた。

【実施例２】

【００６２】

本実施例による誘電体薄膜素子（圧電駆動素子）の膜構成は、図６に示すように、下電極を兼ねた$(La、Sr)TiO_3$（００１）（単結晶生成基板）の基板上へ中間層として５００℃以上で０．１μｍのＰＴ（００１）を、次に圧電体薄膜として３μｍのＰＺＴを順番にエピタキシャル成長させた。すべての成膜工程において、成膜後は急冷により基板冷却を行った。ＰＺＴの組成は$Pb(Ti_{0.53}、Zr_{0.47})O_3$で成膜した。また、中間層であるＰＴ（００１）の基板加熱温度は成膜中に６０５℃とし、±５℃以内の範囲で意図的に変化させて双晶構造の薄膜を成膜した。このようにして作製した誘電体薄膜素子の単結晶性をＸＲＤにより測定した結果を図７に示す。このＸ線回折パターンから、ＰＺＴは（００１）にほぼ１００％配向していることを確認した。

【００６３】

また基板法線軸に垂直である（０１０）から電子線を入射したＰＺＴの電子線回折を行った結果、ＰＺＴは膜成長面を（００１）とした単結晶構造が得られたことを確認した。さらに、基板法線軸に垂直である（０１０）から電子線を入射した$PbTiO_3$の電子線回折を行った結果、ＰＴは膜成長面を（００１）とした双晶構造をもつことを確認した

。同様にＰＴのロッキングカーブ測定（ωスキャン）と、ＰＴの（２００）で結像した断面ＴＥＭ暗視野像から、ＰＴは実施例１と同様に膜成長面を（００１）とし、（１０１）を双晶面とした双晶構造をもつことを確認した。

【００６４】

このようにして得られた圧電駆動素子に対して、クロスカット試験により圧電体薄膜の密着性をテストしたところ、実施例１と同様、剥離する部分は全く無く、密着性は良好であった。さらに、ＰＺＴのａ軸をＸＲＤにより測定したところ、$ａ_{d}$ ＝４．０４で、Ｚｒ／Ｔｉ＝５２／４８のバルクセラミックスの文献値（ＪＣＰＤＳ－３３０７８４）と同等であり、応力が緩和されていることが確認できた。

【実施例３】

【００６５】

図２に示す液体吐出ヘッドの構成において、Ｂドープされた単結晶Ｓｉ（１００）／$ＳｉＯ_{2}$ ／Ｓｉ構成（各膜厚：２．５μｍ／１μｍ／２５０μｍ）を用いてＳｉ（１００）の上に振動板となるＭｇＯ（１００）を０．３μｍの厚みで形成した。さらに下電極である中間第２層として０．２μｍのＰｔ（００１）を、その上に中間第１層として０．１μｍのＰＴ（００１）を、次に圧電体薄膜として２μｍのＰＺＴを順番にエピタキシャル成長させた。すべての成膜工程において、成膜後は急冷により基板冷却を行った。ＰＺＴの組成は$Ｐｂ（Ｔｉ_{０．５３}、Ｚｒ_{０．４７}）Ｏ_{３}$ で成膜した。

【００６６】

中間第１層であるＰＴ（００１）の基板加熱温度は成膜中に６０５℃とし、±５℃以内の範囲で意図的に変化させ成膜を行った。このようにして中間第１層に双晶構造を有する誘電体薄膜素子を形成し、さらに、上電極にはＡｕをペースト塗布した。

【００６７】

Ｓｉ層は$ＳＦ_{6}$ と$Ｃ_{4}$ $Ｆ_{8}$ を用いたプラズマエッチング処理により圧力室を形成した。その後、圧力室の一部をなすＳｉ基板および吐出口を有するノズルプレートを接合した。圧力室の幅は６０μｍ、奥行き２．２ｍｍ、圧力室間の隔壁幅は２４μｍである。

【００６８】

この液体吐出ヘッドを用いて、駆動周波数１ｋＨｚ、０Ｖ／３０Ｖの駆動電圧でインク耐久試験を行った。その結果、吐出回数１０^{7} 回までの吐出において、すべてのノズル（吐出口）からインク吐出があり、耐久試験後に誘電体薄膜素子部の膜剥がれは確認されなかった。

【実施例４】

【００６９】

中間第１層としてＰＴ（００１）の膜厚がそれぞれ１ｎｍ、１０ｎｍ、１００ｎｍ、２００ｎｍ、３００ｎｍであること以外は実施例３と同様の構造をもつ複数の液体吐出ヘッドを作製した。これらの液体吐出ヘッドを用いて駆動周波数１０ｋＨｚ、５Ｖ／２０Ｖの駆動電圧でインク吐出試験を行った。吐出回数はそれぞれ１０^{7} 回行い、同時に耐久試験を行った。その結果を表１に示す。ＰＴ（００１）の膜厚がそれぞれ１０ｎｍ、１００ｎｍ、２００ｎｍの液体吐出ヘッドは試験中、すべてのノズルからインク吐出があり、耐久試験後に誘電体薄膜素子部の膜剥がれは確認されなかった。一方、ＰＴ（００１）の膜厚が３００ｎｍの液体吐出ヘッドは一部のノズルから吐出力の不足が原因でインクの吐出が観察されなかった。また、ＰＴ（００１）の膜厚が１ｎｍの液体吐出ヘッドは複数のノズルで誘電体薄膜素子の膜剥がれに起因するインク不吐があり、耐久試験後に誘電体薄膜素子部の膜剥がれが確認された。

【００７０】

【表１】

PT(001)膜厚(nm)	1	10	100	200	300
吐出試験	○	○	○	○	×
耐久試験	×	○	○	○	○

【００７１】
（比較例１）
実施例１の比較例として、中間第１層に双晶構造を持たないことを除いて他は図１の（ａ）に示す実施例１と同様の構造をもつ誘電体薄膜素子を作製した。中間第１層であるＰＴ（００１）の基板加熱温度は成膜中に６０５℃とし、±０．１℃以内の範囲で固定して成膜を行った。このようにして作製した誘電体薄膜素子の結晶性をＸＲＤにより測定したところ、ＰＺＴは（００１）に優先配向していることを確認した。
【００７２】
また基板法線軸に垂直である（０１０）から電子線を入射したＰＺＴの電子線回折を行った結果、ＰＺＴは膜成長面を（００１）とした単結晶構造が得られたことを確認した。さらに、基板法線軸に垂直である（０１０）から電子線を入射したＰＴの電子線回折を行った結果、ＰＴも膜成長面を（００１）とした単結晶構造をもつことを確認した。さらに、ＰＺＴのａ軸をＸＲＤにより測定したところ、$ａ_d$ ＝４．０１は、Ｚｒ／Ｔｉ＝５２／４８のバルクセラミックスの文献値ａ＝４．０３６（ＪＣＰＤＳ－３３０７８４）より小さく、圧縮の応力が生じていることが確認できた。
【００７３】
このようにして得られた誘電体薄膜素子に対して、クロスカット試験により圧電体薄膜の密着性をテストした。基板面積は１ｃｍ□、２ｃｍ□、３ｃｍ□、４ｃｍ□、５ｃｍ□とし、実施例１の、中間第１層のＰＴが双晶構造を持つ誘電体薄膜素子と、比較例１の中間第１層のＰＴが双晶構造をもたない誘電体薄膜素子の２種類を比較した。その結果を表２に示す。実施例１の誘電体薄膜素子では、すべての基板サイズにおいて圧電体薄膜の剥離する部分は全く無く、密着性は良好であった。一方、比較例１の誘電体薄膜素子では、基板面積が大きくなるに従い剥離する部分が多く、密着性は不良であった。
【００７４】
【表２】

基板面積(cm□)	1	2	3	4	5
双晶構造あり	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし
双晶構造なし	10%剥離	20%剥離	30%剥離	40%剥離	50%剥離

【００７５】
（比較例２）
実施例２の比較例として、中間層に双晶構造を持たないことを除いて他は実施例２と同様の構造をもつ誘電体薄膜素子を作製した。中間層であるＰＴ（００１）の基板加熱温度は比較例１と同様、成膜中に６０５℃とし、±０．１℃以内の範囲で固定して成膜を行った。このようにして作製した誘電体薄膜素子の単結晶性をＸＲＤにより測定した結果、実施例２と同様にＰＺＴは（００１）に優先配向していることを確認した。
【００７６】
また基板法線軸に垂直である（０１０）から電子線を入射したＰＺＴの電子線回折を行った結果、ＰＺＴは膜成長面を（００１）とした単結晶構造が得られたことを確認した。さらに、基板法線軸に垂直である（０１０）から電子線を入射したＰＴの電子線回折を行った結果、比較例１と同様にＰＴも膜成長面を（００１）とした単結晶構造をもつことを確認した。さらに、ＰＺＴのａ軸をＸＲＤにより測定したところ、$ａ_d$ ＝４．００で、Ｚｒ／Ｔｉ＝５２／４８のバルクセラミックスの文献値（ＪＣＰＤＳ－３３０７８４）より小さく、圧縮の応力が生じていることが確認できた。
【００７７】
このようにして得られた誘電体薄膜素子に対して、クロスカット試験により圧電体薄膜の密着性をテストした。基板面積は１ｃｍ□、２ｃｍ□、３ｃｍ□、４ｃｍ□、５ｃｍ□とし、実施例２の、中間層のＰＴが双晶構造を持つ誘電体薄膜素子と、比較例２の中間層のＰＴが双晶構造をもたない誘電体薄膜素子の２種類を比較した。その結果を表３に示す。実施例２の誘電体薄膜素子では、すべての基板サイズにおいて圧電体薄膜の剥離する部

分は全く無く、密着性は良好であった。一方、比較例２の誘電体薄膜素子では、基板面積が大きくなるに従い剥離する部分が多く、密着性は不良であった。

【００７８】

【表３】

基板面積(cm□)	1	2	3	4	5
双晶構造あり	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし
双晶構造なし	20%剥離	30%剥離	40%剥離	50%剥離	60%剥離

【００７９】

（比較例３）

実施例３の比較例として、中間第１層に双晶構造を持たないことを除いて他は実施例３と同様の構造をもつ液体吐出ヘッドを作製した。中間第１層であるＰＴ（００１）の基板加熱温度は成膜中に６０５℃とし、±０．１℃以内の範囲で固定して成膜を行った。

【００８０】

この液体吐出ヘッドを用いて、駆動周波数１ｋＨｚ、０Ｖ／３０Ｖの駆動電圧でインク耐久試験を行った。その結果、吐出回数１０^{7}　回までの吐出で、複数のノズルで誘電体薄膜素子の膜剥がれに起因するインク不吐があり、耐久試験後に誘電体薄膜素子部の膜剥がれが確認された。

【産業上の利用可能性】

【００８１】

本発明の誘電体薄膜素子は、液体吐出ヘッド等に用いられる圧電アクチュエータのみならず、各種センサ、不揮発メモリ、ＤＲＡＭのキャパシタ絶縁膜等に応用できる。

【図面の簡単な説明】

【００８２】

【図１】第１の実施の形態による誘電体薄膜素子およびその変形例の膜構成を示す図である。

【図２】第２の実施の形態による液体吐出ヘッドを示すもので、（ａ）はその模式断面図、（ｂ）は部分平面図である。

【図３】実施例１による膜構成を説明する図である。

【図４】実施例１のＸＲＤチャートである。

【図５】実施例１のＰＴのＸＲＤロッキングカーブパターンを示すチャートである。

【図６】実施例２による膜構成を示す図である。

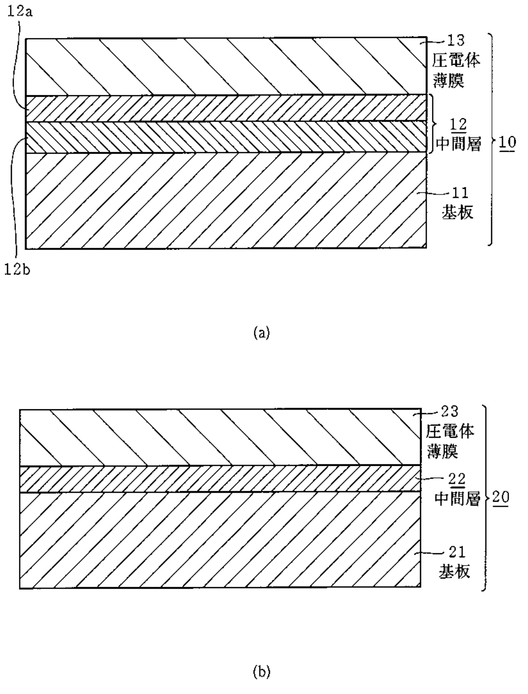
【図７】実施例２のＸＲＤチャートである。

【符号の説明】

【００８３】

１０、２０、３０　　誘電体薄膜素子
１１、２１、３１　　基板
１２、２２、３２　　中間層
１２ａ、３２ａ　　中間第１層
１２ｂ、３２ｂ　　中間第２層
１３、２３、３３　　圧電体薄膜
４０　　本体部
４１　　吐出口
４２　　圧力室
４３　　液体供給室

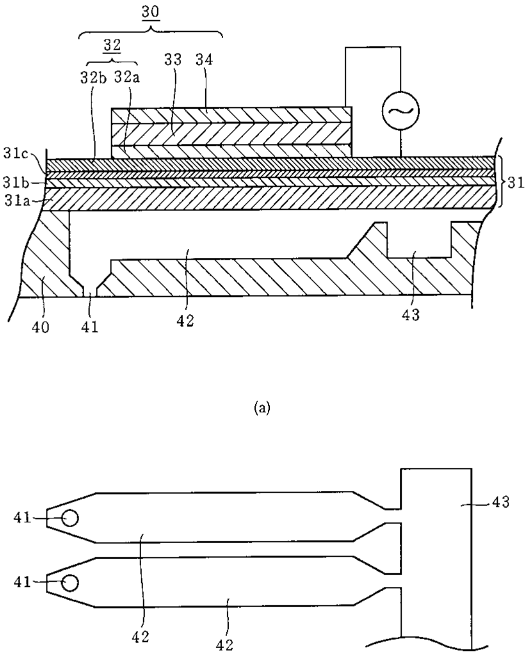
【図１】



(a)

(b)

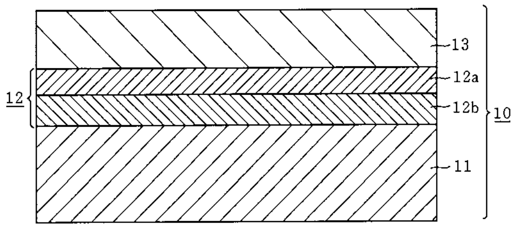
【図２】



(a)

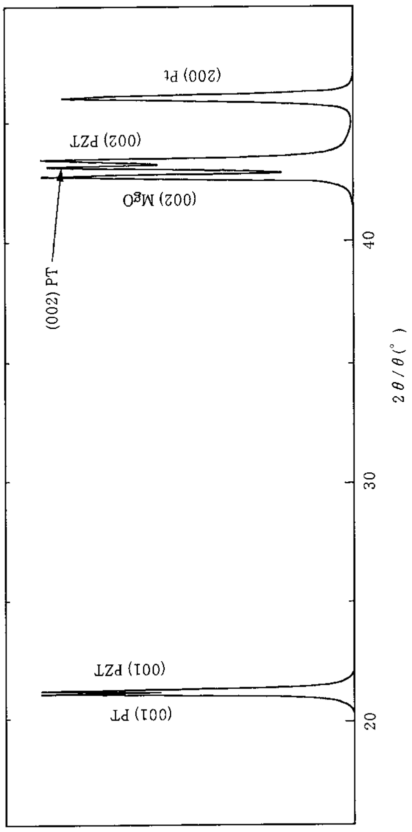
(b)

【図３】

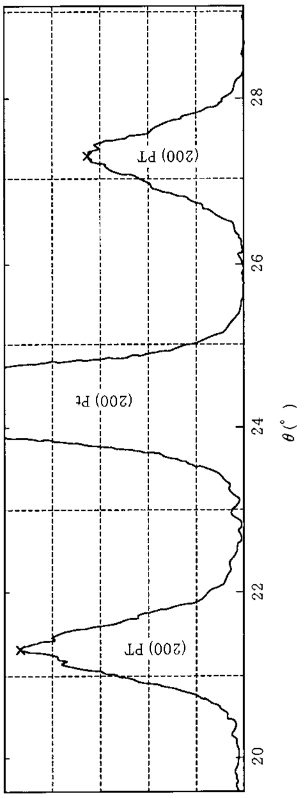


11 … MgO (基板)
12a … PT (中間第1層)
12b … Pt (中間第2層＋電極)
13 … PZT (圧電体薄膜)

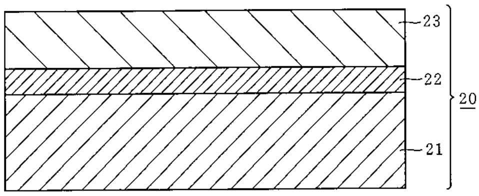
【図４】



【図５】

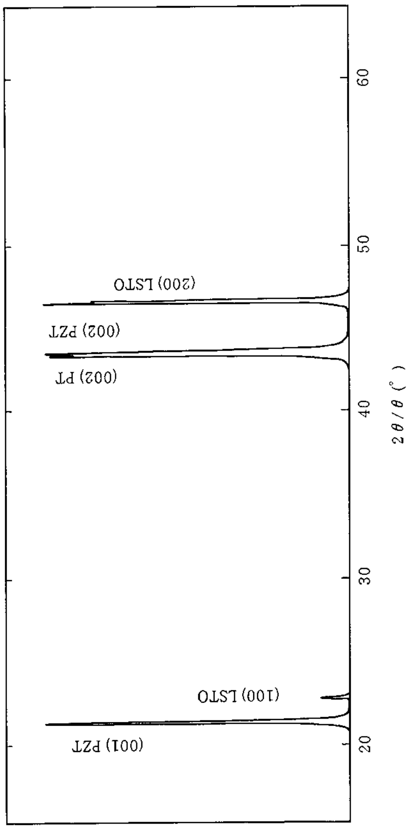


【図６】



21 … LSTO (基板)
22 … PT (中間層)
23 … PZT (圧電体薄膜)

【図７】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. FＩ

Ｂ４１Ｊ	***2/16***	***(2006.01)***	Ｂ４１Ｊ	3/04	１０３Ａ
Ｈ０１Ｌ	***41/18***	***(2006.01)***	Ｂ４１Ｊ	3/04	１０３Ｈ
Ｈ０２Ｎ	***2/00***	***(2006.01)***	Ｈ０１Ｌ	41/18	１０１Ａ
			Ｈ０２Ｎ	2/00	Ｂ

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

審査官　河合　俊英

(56)参考文献　特開２００２－１６４５８６（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０２９８９４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２１４７６２（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５２５１５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３０９３０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２３７０６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０９０６００（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１１０５９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　４１／０９
Ｂ４１Ｊ　２／０４５
Ｂ４１Ｊ　２／０５５
Ｂ４１Ｊ　２／１６
Ｈ０１Ｌ　４１／１８
Ｈ０１Ｌ　４１／１８７
Ｈ０１Ｌ　４１／２２
Ｈ０２Ｎ　２／００