

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4776154号
(P4776154)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 41/22 (2006.01)
 B 4 1 J 2/045 (2006.01)
 B 4 1 J 2/055 (2006.01)
 B 4 1 J 2/16 (2006.01)
 HO 1 L 41/09 (2006.01)

HO 1 L 41/22 Z
 B 4 1 J 3/04 1 O 3 A
 B 4 1 J 3/04 1 O 3 H
 HO 1 L 41/08 C
 HO 1 L 41/18 1 O 1 D

請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-311305 (P2003-311305)
 (22) 出願日 平成15年9月3日(2003.9.3)
 (65) 公開番号 特開2005-79507 (P2005-79507A)
 (43) 公開日 平成17年3月24日(2005.3.24)
 審査請求日 平成18年7月31日(2006.7.31)

(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
 (73) 特許権者 391003598
 富士化学株式会社
 大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番3号
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博
 (74) 代理人 100106138
 弁理士 石橋 政幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電体素子、インクジェット記録ヘッド、圧電体素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

振動板と下部電極と圧電体膜と上部電極とがこの順に積層された圧電体素子であって、前記下部電極、前記上部電極及び前記圧電体膜がペロブスカイト型酸化物からなり、前記振動板がペロブスカイト型金属酸化物からなり、

前記圧電体素子が、前記振動板と前記下部電極との間に前記振動板を構成する物質と前記下部電極を構成する物質とが混在する領域と、前記下部電極と前記圧電体膜との間に前記下部電極を構成する物質と前記圧電体膜を構成する物質とが混在する領域と、前記圧電体膜と前記上部電極との間に前記圧電体膜を構成する物質と前記上部電極を構成する物質とが混在する領域と、を有し、

前記振動板と前記下部電極との間、前記下部電極と前記圧電体膜との間及び前記圧電体膜と前記上部電極との間に接合界面が実質的に存在せず、

前記下部電極及び前記上部電極がそれぞれ独立して M^1RuO_3 (M^1 はSr、Ba、およびCaからなる群から選ばれた少なくとも1種を表す。)、または $Sr_{(1-x)}M^2_{(x)}CoO_3$ (M^2 はLa、Pr、SmおよびNdからなる群から選ばれた少なくとも1種を表し、 x は $0 < x < 1$ である) よりなることを特徴とする圧電体素子。

【請求項 2】

前記領域はいずれもペロブスカイト型結晶構造をもつことを特徴とする請求項 1 に記載の圧電体素子。

【請求項 3】

10

20

前記圧電体膜が $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) よりなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の圧電体素子。

【請求項 4】

インクの吐出口に連通する圧力室と、前記圧力室に前記吐出口からインクを吐出するための容積変化を生じさせるための圧電体素子と、を有するインクジェット記録ヘッドにおいて、

前記圧電体素子として、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の圧電体素子が、前記圧力室に対応して配置されていることを特徴とするインクジェット記録ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電気的および/または光学的性質により各種の誘電体デバイスへの応用が期待できる金属酸化物系強誘電体薄膜を備える圧電体素子、これを用いたインクジェット記録ヘッド、圧電体素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電体素子は、強誘電性あるいは常誘電性の結晶化した圧電性セラミックスにより構成されている。圧電性セラミックスの組成は一般にチタン酸ジルコニウム酸鉛（以下「PZT」という）を主成分とする二成分系、またはこの二成分系の PZT に第三成分を加えた三成分系からなる。二成分系 PZT を用いた強誘電体が、非特許文献 1 に記載されている。

20

【0003】

これら金属酸化物型の強誘電体薄膜の製法としては、スパッタリング法、MOCVD 法、ゾルゲル法などが挙げられる。ゾルゲル法は、原料となる各成分金属の加水分解性の化合物、その部分加水分解物またはその部分重縮合物を含有する溶液を基板に塗布し、その塗膜を乾燥させた後、空气中で加熱して金属酸化物の膜を形成し、さらにその金属酸化物の結晶化温度以上で焼成して膜を結晶化させることにより強誘電体薄膜を成膜する方法である。原料の加水分解性の金属化合物としては、金属アルコキシド、その部分加水分解物または部分重縮合物といった有機化合物が一般に使用されている。ゾルゲル法はもっとも安価、簡便に強誘電体薄膜を成膜できる。

30

【0004】

ゾルゲル法に類似の方法として、有機金属分解法 (MOD 法) がある。MOD 法は、熱分解性の有機金属化合物、たとえば、金属の β -ジケトン錯体やカルボン酸塩を含有する溶液を基板に塗布し、たとえば空气中あるいは酸素中で加熱して塗膜中の溶媒の蒸発および金属化合物の熱分解を生じさせて金属酸化物の膜を形成し、さらに結晶化温度以上で焼成して膜を結晶化させる方法である。本発明においては、ゾルゲル法、MOD 法、およびこれらが混合された方法をあわせて「ゾルゲル法」と称する。

【0005】

また、ゾルゲル法により成膜された圧電体素子を用いたインクジェット記録ヘッドが開示されている。例えば、特許文献 1 ~ 3 などには、ゾルゲル法を利用し、下部電極上に圧電体材料を含むゾルを複数回に分けて塗布し加熱処理を繰り返すことにより、インクジェット記録ヘッドに用いられる圧電体素子の圧電体膜を形成する方法が開示されている。

40

【特許文献 1】特開平 9 - 92897 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 139594 号公報

【特許文献 3】特開平 10 - 290035 号公報

【非特許文献 1】Applied Physics Letters 1991, vol 58 No 11 pp 1161 - 1163

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

特許文献 1 ～ 3 などに開示されているように、従来、インクジェット記録ヘッドの高性能化や耐久性の向上を図ることができるように、アクチュエータとして用いられる圧電体素子の特性や動作信頼性の向上のための多くの提案がなされている。

【 0 0 0 7 】

ゾルゲル法による圧電体材料の多結晶構造としては、カラムナー構造をとることが知られている。カラムナー構造とは、グレインバウンダリーが膜厚に対してほぼ垂直に形成されている構造であり、その表面はグレインサイズに応じた凹凸を有している。これは上部電極との間に界面ラフネスを生じさせ、リーク電流の増大や圧電特性の悪化を生じさせる場合があった。

【 0 0 0 8 】

また、従来の圧電体素子では下部電極として R u 、 P t などの貴金属やその酸化物を用いており、圧電体膜と下部電極との界面の不整合によって電気特性の低下、即ちリーク電流の増大や誘電破壊耐性の低下などといった問題が生じてしまう場合があった。また、従来の構成の圧電体素子において、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム及びチタン酸カルシウム等のペロブスカイト型酸化物を下部電極として用いると電極の抵抗値が貴金属に比べて高いため圧電体膜の特性、特に変位量が低下する場合があった。更に、従来の構成の圧電体素子では振動板と下部電極の接合界面に面内応力が集中して、製造時の熱処理工程や素子駆動時における剥離の要因となる場合があった。

【 0 0 0 9 】

本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、上部電極、圧電体膜、下部電極及び振動板の間の整合性および密着性を高めることで良好な誘電率、電気特性を保持した駆動寿命の長い圧電体素子、および圧電体素子を用いたインクジェット記録ヘッド並びに圧電体素子の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、前述の目的は下記によって達成される。

(a) 振動板と下部電極と圧電体膜と上部電極とがこの順に積層された圧電体素子であって、前記下部電極、前記上部電極及び前記圧電体膜がペロブスカイト型酸化物からなり、前記振動板がペロブスカイト型金属酸化物からなり、

前記圧電体素子が、前記振動板と前記下部電極との間に前記振動板を構成する物質と前記下部電極を構成する物質とが混在する領域と、前記下部電極と前記圧電体膜との間に前記下部電極を構成する物質と前記圧電体膜を構成する物質とが混在する領域と、前記圧電体膜と前記上部電極との間に前記圧電体膜を構成する物質と前記上部電極を構成する物質とが混在する領域と、を有し、

前記振動板と前記下部電極との間、前記下部電極と前記圧電体膜との間及び前記圧電体膜と前記上部電極との間に接合界面が実質的に存在せず、

前記下部電極及び前記上部電極がそれぞれ独立して $M^1 R u O_3$ (M^1 は S r 、 B a 、および C a からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を表す。) 、または $S r_{(1-x)} M^2_{(x)} C o O_3$ (M^2 は L a 、 P r 、 S m および N d からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を表し、 x は $0 < x < 1$ である) よりなることを特徴とする圧電体素子。

(b) 前記領域はいずれもペロブスカイト型結晶構造をもつことを特徴とする (a) に記載の圧電体素子。

(c) 前記圧電体膜が $P b_{(1-x)} L a_x (Z r_y T i_{1-y}) O_3$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) よりなることを特徴とする (b) または (c) に記載の圧電体素子。

(d) インクの吐出口に連通する圧力室と、前記圧力室に前記吐出口からインクを吐出するための容積変化を生じさせるための圧電体素子と、を有するインクジェット記録ヘッドにおいて、

前記圧電体素子として、 (a) ～ (c) のいずれかに記載の圧電体素子が、前記圧力室に対応して配置されていることを特徴とするインクジェット記録ヘッド。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ゾルゲル法による圧電体素子の製造において、上部電極／圧電体膜／下部電極／振動板の各接合界面をなくしたため、残留分極が大きく、大きな変位を生ずる圧電体素子およびインクジェット記録ヘッドを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。圧電体素子は振動板、下部電極、圧電体膜及び上部電極の部材を有する。

図1は、本発明の圧電体素子の一実施形態の構成を示す図である。同図において、1は基板である。基板の材質は特に限定されないが、通常850以下で行われるゾルゲル法における熱処理工程に対して変形、溶融しない材質が好ましい。また、本発明の圧電体素子を用いて本発明のインクジェット記録ヘッドを製造する際には、基板が圧力室を形成するための圧力室基板を兼ねていてもよい。例えば、このような目的ではシリコン(Si)やタングステン(W)などからなる半導体基板や耐熱ステンレス(SUS)基板が好ましく用いられるが、ジルコニアやアルミナ、シリカなどのセラミックを用いても構わない。また、これらの材料を複数種類組み合わせてもよいし、積層して多層構成として用いてもよい。白金、パラジウムなどの金属層と組み合わせ積層して用いてもよい。

10

【0013】

図1において、2は振動板であり、本発明においてはゾルゲル法により製造された金属酸化物からなる。本発明において、好適な振動板の膜厚は特に限定されず、圧電体膜や周辺部材の形状や物性、素子の使用目的などにより決定されるが、概ね1 μ m～25 μ m程度であることが好ましい。なお、本発明における圧電体素子は、振動板2と隣接する下部電極3との間に明確な接合界面を有していないので、膜厚は振動板2の最上層を乾燥した段階で測定する。

20

【0014】

また、本発明における「乾燥」という表現は、塗布液を塗布して得た膜から溶媒を除去する工程を意味している。目的物である金属酸化物の結晶は高温加熱による「焼成」工程によって得られる。

【0015】

振動板を形成する金属酸化物の種類は特に限定されないが、インクジェット記録ヘッドのような大きな圧電変位量を必要とする圧電体素子の場合は圧電体膜より弾性率の値が大きい素材であると好ましい。例えば、150GPa以上のヤング率を示す金属酸化物が好ましく用いられる。例えば、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、シリコンの酸化物やこれらの混合体はゾルゲル法で容易に製造が可能であり、本発明に好適に用いることができる。また、結晶密度や弾性率を制御する目的でこれらの振動板材料に微量の金属をドーピングしても良い。ただし、金属酸化物の弾性率はその組成だけでなくゾルゲル法による製造条件にも影響されて変化する。

30

【0016】

また、振動板2を形成する金属酸化物にゾルゲル法で形成されたペロブスカイト型酸化物を用いることは、ペロブスカイト型酸化物である下部電極との整合性及び密着性をより高めるという観点でより好ましい。振動板に用いることができるペロブスカイト型酸化物の具体例としては、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)やチタン酸バリウム(BaTiO_3)やチタン酸カルシウム(CaTiO_3)といったチタン酸塩類やNb、Ta、W、Mo、Fe、Co、Crといった他の金属酸塩が挙げられる。また、チタン酸バリウムストロンチウムのような複数成分の固溶体であっても良い。

40

【0017】

なお、本発明でのペロブスカイト型酸化物とは、理化学辞典(岩波書店発行)に記載されているように理想的には立方晶構造であるペロブスカイト型構造を持つ酸化物である。振動板2を形成するこれらの酸化物は、ゾルゲル法により製造される。

【0018】

50

本発明においては、ゾルゲル法により圧電体素子を製造する際に、下部電極用塗布液、上部電極用塗布液、圧電体膜用塗布液および振動板用塗布液のうち先に塗布された塗布液を次に塗布する別種の塗布液を塗布した後に、同時に焼成することが本発明の特徴である。ただし、下部電極及び上部電極と圧電体膜が同一物質からなる場合を除く。また、下部電極を構成する物質と振動板を構成する物質は同一であっても良い。つまり、振動板を構成する物質として導電性のものを選択することで、振動板が下部電極を兼ねる構造としてもよい。

【0019】

同時に焼成することによって、全ての隣接する部材間の接合界面（振動体と下部電極の接合界面、下部電極と圧電体膜の接合界面及び圧電体膜と上部電極の接合界面）が実質的に存在しない圧電体素子を得ることができる。ここで、「接合界面が実質的に存在しない」とは、圧電体素子を電子顕微鏡（SEM）や透過顕微鏡（TEM）で観察した際に、圧電体膜を構成する物質だけからなる層と電極（上部電極及び下部電極）を構成する物質だけからなる層とが直接、接する面（接合界面）及び下部電極を構成する物質だけからなる層と振動板を構成する結晶だけからなる層とが直接、接する面（接合界面）が明確に認識できない状態を指す。ここで、振動板、下部電極、圧電体膜及び上部電極の各部材を「構成する物質」とは、各部材の原料である塗布液を単独で塗布、乾燥、焼成した場合に得られる各部材中に存在する物質のことである。

【0020】

また、同時に焼成することによって、圧電体素子中に下部電極を構成する物質と圧電体膜を構成する物質とが混在する層と、上部電極を構成する物質と圧電体膜を構成する物質とが混在する層と、下部電極を構成する物質と振動板を構成する物質とが混在する層と、を有することができる。また、異なる部材を構成する物質が混在した層は、電子顕微鏡（SEM）や透過顕微鏡（TEM）による観察によって確認できる。

【0021】

このように圧電体膜と電極（上部電極及び下部電極）の接合界面及び下部電極と振動板の接合界面が実質的になくなることにより圧電体膜と電極及び下部電極と振動板との接触の整合性及び密着性を高め、良好な誘電率、電気特性を保持した圧電体素子を得ることができる。

【0022】

使用する振動板用塗布液、電極用塗布液、圧電体膜用塗布液の調製方法や塗布液の塗布方法などは公知の手法でよい。

【0023】

例えば、ゾルに用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン系などのアミド系溶剤、アセトニトリル等のニトリル系溶剤が挙げられる。これらの中で好ましくはアルコール系溶剤である。

【0024】

また、金属アルコキシドおよび／または金属塩を含む溶液の加水分解には、例えば金属アルコキシドおよび／または金属塩の0.05モル倍～2モル倍の水が用いられ、より好ましくは0.5モル倍～1.5モル倍の水が用いられる。この加水分解には、酸触媒および／または塩基触媒を用いるようにしてもよく、好ましくは、塩酸などの鉱酸や酢酸などの有機酸が用いられる。

【0025】

ゾルゲル法による塗布液の塗布方法は、スピンコート、ディップコート、バーコート、スプレーコートなど公知の塗布方法を用いることができる。一種類の塗布液は1回の塗布、乾燥でも良く、所望の膜厚を得るために多数回の塗布、乾燥でもよい。即ち、振動板2を構成する酸化物膜は、溶媒に金属アルコキシド及び／又は金属水酸化物を溶解させた後

10

20

30

40

50

、水を加え加水分解させた塗布液を基板 1 上に塗布して乾燥させ、その後の熱処理工程による焼成を行うことにより得ることができる。

【0026】

図 1 において 3、5 は、それぞれ下部電極、上部電極であり、本発明では 10 ~ 500 nm 程度のゾルゲル法により製造されたペロブスカイト型酸化物からなる。ペロブスカイト型酸化物としては、好ましくは M^1RuO_3 (M^1 は Sr、Ba、および Ca からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を示す。)、または $Sr_{(1-x)}M^2_{(x)}CoO_3$ (M^2 は La、Pr、Sm および Nd からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を示し、 x は $0 < x < 1$ である) からなるものを挙げることができる。これらの酸化物は、振動板 2 と同様にゾルゲル法により製造されることが好ましい。

10

【0027】

例えば、ペロブスカイト型酸化物 M^1RuO_3 (M^1 は Sr、Ba、および Ca からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を示す。) の場合、ルテニウムアルコキシドまたはルテニウム水酸化物および M^1 金属のアルコキシドよりその電極用塗布液を調製したものをを用いる。

【0028】

下部電極 3 とする場合、電極用塗布液は振動板 2 上に、また上部電極 5 とする場合、電極用塗布液は後述する圧電体膜 4 の上に塗布し乾燥させる。乾燥後の電極 (下部電極及び上部電極) の膜厚は特に問わないが、 $0.01 \mu m \sim 0.5 \mu m$ が好ましい。上部電極と下部電極を構成する物質及び厚みは同一であっても、異なっても良い。

20

【0029】

図 1 において 4 は圧電体膜であり、本発明では一般式 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) で表されるものをゾルゲル法により製造し利用することが好ましい。この圧電体膜は、溶媒に Pb、La、Zr、Ti のアルコキシド及び / 又は水酸化物を溶媒に溶解させた後、水を加え加水分解させた塗布液を基板上に塗布し乾燥、及びその後の熱処理工程による焼成を行うことにより得ることができる。

【0030】

Pb のアルコキシド化合物としては鉛 2 - エトキシエトキシサイト、鉛メトキシサイト、鉛エトキシサイト、鉛 n - プロポキシサイト、鉛 i - プロポキシサイト、鉛 n - ブトキシサイト、鉛 i - ブトキシサイト、鉛 t - ブトキシサイト、水酸化鉛などその他各種アルコキシドおよびそのアルキル置換体などが挙げられる。

30

【0031】

また、鉛の無機塩化合物、具体的には塩化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩など、また有機塩化合物、具体的にはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、リンゴ酸塩などの各種カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、またアセチルアセトナート錯体などを溶媒と混合してアルコキシドを *in situ* 合成したものをを用いても良い。La、Zr、Ti も同様のアルコキシド化合物または無機塩としたものをを用いることができる。これらの Pb、La、Zr、Ti のアルコキシド溶液または無機塩を前記溶媒に溶解し、加水分解を行うことにより高分子化して圧電体膜用の塗布液を得る。

【0032】

40

$Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) を製造する場合の上記各金属の仕込み比は化学量論比で良いが、成膜時の焼成過程において Pb の消失がおこるため、あらかじめ塗布液作製時に Pb の量を増やしておくことが好ましい。具体的には、 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) の化学量論比に対して Pb のモル比を 5 ~ 50 % までの範囲で過剰にする。

【0033】

本発明の圧電体素子の製造では、上記圧電体膜用塗布液を下部電極 3 の上に塗布し乾燥させる。塗布、乾燥の回数は 1 回であっても、所望の膜厚を得るために多数回であっても良い。乾燥後の塗布 1 回あたりの膜厚は特に問わないが、 $0.01 \mu m \sim 5 \mu m$ が好ましい。また圧電体膜の総膜厚としては $1 \mu m \sim 30 \mu m$ 程度が好ましい。次に本発明の圧

50

電体素子の製造方法について記述する。

【0034】

(振動板)

基板の上にゾルゲル法により製造された振動板用塗布液を塗布、乾燥し振動板前駆体を得る。その後、この振動板前駆体を、後に塗布、乾燥して得た下部電極前駆体と同時に焼成することにより振動板とする。塗布後の乾燥温度は含まれる溶媒の種類により異なるが、概ね100以上300未満が好ましい。所望の振動板の厚みを得るためには、複数回の塗布と乾燥を繰り返せばよい。

【0035】

また、焼成は不活性ガス雰囲気、酸素含有雰囲気(空気中等)、水蒸気雰囲気など任意の雰囲気下で行えばよく、常圧下または減圧下で行うことができる。通常は、空気中で、室温から300~850程度まで昇温させて、数分間~24時間をかけて焼成を行う。また、焼成の際に、段階的な昇温を行うようにしてもよい。このような焼成により、有機成分がほぼ消失して、緻密な構造の振動板が得られる。

【0036】

(下部電極)

少なくとも振動板最上部に塗布、乾燥して得られた振動板前駆体上に下部電極用塗布液を塗布、乾燥して下部電極前駆体を得る。この振動板から下部電極への移行部の形成には、振動板用塗布液と電極用塗布液を混合し、同時に塗布してもよい。同時に塗布することによって製造の簡便化や異なる種類の塗布液間の浸透を効果的に行うことができる。この場合の振動板用塗布液と電極用塗布液の混合比は固形分の質量基準で1:50~50:1であることが好ましく、1:9~9:1であることがより好ましい。

【0037】

次に、振動板前駆体と、下部電極前駆体の焼成を同時に行う。下部電極用塗布液の塗布、乾燥、焼成の条件は振動板を構成する酸化物と同様にすることが好ましい。下部電極用塗布液を塗布すると、振動板前駆体の表面近傍に浸透する。この後、下部電極用塗布液を乾燥し、少なくとも振動板最上部の前駆体と同時に焼成することにより、振動板と下部電極の接触面では双方の結晶成長が入り乱れて成長し、この接合界面が実質的になくなる(図1における2と3の間に示す点線部分)。複数回、塗布、乾燥して得た振動板前駆体及び下部電極前駆体を同時に焼成しても良い。

【0038】

(圧電体膜)

また、少なくとも下部電極最上部に塗布、乾燥して得た下部電極前駆体の上に圧電体膜用塗布液を塗布する。この下部電極から圧電体膜への移行部の形成には、下部電極用塗布液と圧電体膜用塗布液を混合し、同時に塗布してもよい。同時に塗布することによって製造の簡便化や異なる種類の塗布液間の浸透を効果的に行うことができる。この場合の下部電極用塗布液と圧電体膜用塗布液の混合比は固形分の質量基準で1:50~50:1であることが好ましく、1:9~9:1であることがより好ましい。このようにして塗布した圧電体膜用塗布液を乾燥して圧電体膜前駆体とする。次に、下部電極前駆体と圧電体膜前駆体を同時に焼成する。圧電体膜用塗布液を塗布すると、この塗布液は下部電極前駆体の表面近傍に浸透する。さらに圧電体膜用塗布液を乾燥し、少なくとも下部電極最上部の前駆体と同時に焼成することにより、下部電極と圧電体膜の接触面では双方の結晶成長が入り乱れて成長し、接合界面が実質的になくなる(図1における3と4の間に示す点線部分)。焼成は、不活性ガス雰囲気、酸素含有雰囲気(空気中等)、酸化鉛雰囲気、水蒸気雰囲気など、任意の雰囲気下で行えばよく、常圧下または減圧下で行うことができる。塗布、乾燥、焼成の条件は振動板を構成する酸化物と同様にすることが好ましい。複数回、塗布、乾燥した下部電極前駆体及び圧電体膜前駆体を同時に焼成しても良い。

【0039】

(上部電極)

上部電極は、圧電体膜上に下部電極と同様に形成する。即ち少なくとも圧電体膜最上部

10

20

30

40

50

に塗布、乾燥して得られた圧電体膜前駆体の上に上部電極用塗布液を塗布、乾燥して上部電極前駆体を得る。次に、この上部電極前駆体を圧電体膜前駆体と同時に焼成して上部電極とする。また、この移行部についても、上部電極用塗布液と圧電体用塗布液は混合し、同時に塗布してもよい。同時に塗布することによって製造の簡便化や異なる種類の塗布液間の浸透を効果的に行うことができる。

【0040】

上部電極用塗布液を塗布すると、この塗布液は圧電体膜前駆体の表面近傍に浸透する。上部電極用塗布液を塗布、乾燥し、少なくとも最上部に存在する圧電体膜前駆体と同時に焼成することにより、上部電極と圧電体膜の接触面では双方の結晶成長が入り乱れ成長し接合界面が実質的になくなる。

10

【0041】

図2は、本発明の実施形態の一例を示し、圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェットプリンターヘッドの一部を拡大して模式的に示す図である。プリンターヘッドの基本構成は、従来と同様であり、ヘッド基台6、圧電体素子8（振動板2、圧電体膜4および電極3、5）とから構成されている。ヘッド基台6底面には、インクを噴射する多数のインクノズル（図示せず）、それぞれのインクノズルに個別に連通する多数のインク経路（図示せず）を有するノズル部が設けられている。

【0042】

また、振動板2、ヘッド基台6及びノズル部によって囲まれたインク室7が多数、形成されており、各インク室7は各インク経路に個別に連通している。ヘッド基台6の上面全体を覆うように振動板2が取り付けられ、この振動板2によってヘッド基台6の全てのインク室7の上面開口が閉塞されている。各圧電体素子8中の振動板2は、各インク室7と個別に対応した位置に被着形成されている。そして、多数の圧電体素子8を電源9で制御して、所望の選択された圧電体素子8に電圧を印加することにより、その素子の振動板2を振動させる。これにより、振動板2の振動に対応した部分のインク室7の容積が変化して、インク経路を通してインクノズルからインクが押し出されて印刷が行われることになる。

20

【実施例】

【0043】

以下、本発明のより具体的な実施例について説明する。
振動板用塗布液として Al_2O_3 と $SrTiO_3$ の組成の塗布液を作製した。

30

【0044】

（ Al_2O_3 塗布液の作製） A液

アルミニウム - sec - ブトキシドと安定化剤としてのアセト酢酸エチルを2 - プロパノールに加熱溶解させた。これを希塩酸で加水分解させて20質量%（酸化物換算）の振動板用塗布液を得た。

【0045】

（ $SrTiO_3$ 塗布液の作製） B液

$SrTiO_3$ に相当する組成のストロンチウムジエトキシドとチタンイソプロポキシドをエチレングリコールモノメチルエーテル中で加熱溶解した。この溶液を24時間還流させることで加水分解を行い、15質量%（酸化物換算）の振動板用塗布液を得た。

40

【0046】

電極用塗布液として $SrRuO_3$ と $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ の組成の塗布液を作製した。

【0047】

（ $SrRuO_3$ 塗布液の作製） C液

$SrRuO_3$ に相当する組成のストロンチウム - 2, 4 - ペンタンジオナートとルテニウム - 2, 4 - ペンタンジオナートをメトキシエタノール中で加熱溶解した。この溶液を希塩酸で加水分解し $SrRuO_3$ の10質量%（酸化物換算濃度）の電極用塗布液を得た。

【0048】

50

($\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ 塗布液の作製) D 液

$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ に相当する組成のストロンチウム - 2, 4 - ペンタンジオナート、ランタンイソプロポキシド、コバルト - 2, 4 - ペンタンジオナートを 2 - プロパノール中で加熱溶解した。この溶液を希塩酸で加水分解し $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ の 10 質量% (酸化物換算濃度) の電極用塗布液を得た。

【0049】

圧電体膜用塗布液として $\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ の組成の塗布液を作製した。

【0050】

($\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 塗布液の作製) E 液

$\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ に相当する組成の酢酸鉛、ランタンイソプロポキシド、ジルコニウムブトキシド、チタンイソプロポキシドをメトキシエタノール中で加熱溶解した。この溶液を希塩酸で加水分解し $\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ の 10 質量% (酸化物換算濃度) の圧電体用塗布液を得た。また下記の市販の P Z T 塗布液を用いた。

【0051】

三菱マテリアル(株)製 P Z T 薄膜形成剤 (A 6) - - F 液

圧電体素子およびその製造方法の実施例を実施例 1 ~ 4 に示す。

【0052】

(実施例 1)

シリコン単結晶基板上に振動板を形成するために上記 A 液をスピンコーターにより塗布し、150 のホットプレートで 5 分間乾燥した。これを 6 回繰り返して約 5 μm 厚の振動板前駆体を得た。この表面に下部電極として上記 C 液を同様にスピンコーターで塗布した。この塗布膜を 150 のホットプレートで 5 分乾燥させて下部電極前駆体を得た。更に、この表面に圧電体膜として F 液を同様にスピンコーターで塗布後、250 で 5 分乾燥させて圧電体膜前駆体を得た。このようにして得た振動板前駆体、下部電極前駆体及び圧電体膜前駆体を同時に 700 の電気炉で 10 分間焼成した。さらに F 液の塗布、乾燥、焼成を 10 回繰り返した。この後、更に F 液の塗布、乾燥を行い、圧電体膜前駆体を得た。その上に C 液を塗布し 150 で 5 分間乾燥させて上部電極前駆体を得た。次に、この圧電体膜前駆体と上部電極前駆体を同時に 700 の電気炉で 10 分間焼成した。最後に基板の裏面の一部をウェットエッチングしてくり抜くことで図 3 に示すような本発明の圧電体素子を得た。

【0053】

(実施例 2)

実施例 1 と同様にシリコン単結晶基板上に振動板を形成するために上記 B 液をスピンコーターにより塗布し、300 のホットプレートで 5 分間乾燥した。これを 10 回繰り返して約 4 μm 厚の振動板前駆体を得た。この表面に下部電極として上記 D 液を同様にスピンコーターで塗布し、150 で 5 分乾燥させて下部電極前駆体を得た。更に、振動板前駆体と下部電極前駆体を同時に 700 で 10 分間焼成した。さらに D 液を塗布し、100 で 5 分乾燥し、下部電極前駆体を得た。この表面に圧電体膜として E 液をスピンコーターで塗布した。これを 100 で 5 分乾燥させて圧電体膜前駆体を得た。更に、この下部電極前駆体と圧電体膜前駆体を同時に 700 の電気炉で 10 分間焼成した。さらに E 液の塗布、乾燥、焼成を 15 回繰り返した。次に、E 液を塗布、乾燥させて圧電体膜前駆体を得た。この上に更に D 液を塗布し 150 で 5 分間乾燥させて上部電極前駆体を得た。次に、この圧電体膜前駆体と上部電極前駆体を同時に 700 の電気炉で 10 分間焼成させた。更に、D 液の塗布、乾燥、焼成を 1 回行い上部電極とした。最後に基板の裏面の一部をウェットエッチングしてくりぬいて本発明の圧電体素子を得た。

【0054】

(比較例 1)

一部をくりぬいたジルコニア基板に 10 μm 厚のジルコニア箔を貼り付けて振動板つき

10

20

30

40

50

基板とした。この基板の表面に下部電極として約200nm厚の白金をスパッタリング成膜した。さらに圧電体膜としてF液を同様に塗布し、250℃で5分間乾燥後、700℃の電気炉で10分間焼成した。同様にF液の塗布、乾燥、焼成を11回繰り返した。その上に上部電極として約50nm厚の金をイオンコーターで成膜し、比較用の圧電体素子を得た。

【0055】

〔評価方法〕

実施例1、2及び比較例1を以下のように評価した。

上部電極から振動板までの断面を透過顕微鏡(TEM)で観察し、上部電極、圧電体膜、下部電極及び振動板の各接合界面の有無を確認した。試料により、鮮明に接合界面が確認できるもの(界面あり)、接合界面らしき境界線が見られるもの(界面ほぼ無し)、全く接合界面が判別できないもの(界面無し)があった。また上部電極と下部電極間に10kHz、10Vの交流を印加しながら圧電振動による変位量をレーザードップラー法により測定し、圧電体としての特性を評価した。結果を表1に示す。表1よりわかるように接合界面の見られない試料は変位量が大きく、かつ720時間の耐久試験後も良好に動作していることがわかる。

【0056】

【表1】

	TEM観察	初期変位量(μm)	720時間動作後 変位量(μm)
実施例1	界面なし	2.3	2.0
実施例2	界面なし	2.8	2.5
比較例1	界面あり	1.1	0.1

(インクジェット記録ヘッドの作製)

実施例1、2および比較例1で作製した素子に、図4、5に示すようなノズルが設けられたノズルプレート10を取り付けさらにインクを導入するための導入管路11を設けインクジェット記録ヘッドとした。

【0057】

(インクジェット記録ヘッドの評価)

上記で作製したインクジェット記録ヘッドに導入路よりインクジェット用インクを導入しインク室7を満たした。次に上部電極と下部電極間に1~20kHz、10Vの交流電圧を印加しインクの吐出の様子を顕微鏡で観察した。その結果、実施例1、2では各周波数に追従しインク滴を吐出できた。一方、比較例1、2は15kHz~20kHzの間でインク滴が均一性よく吐出することができなかった。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】本発明の圧電体素子の概略を示す断面図である。

【図2】本発明の圧電体素子をインクジェットプリンターヘッドのアクチュエータとした際の概略を示す断面図である。

【図3】実施例1、2で作製した圧電体素子の概略を示す断面図および裏面図である。

【図4】インクジェット記録ヘッドの評価で用いたヘッドの概略を示す断面図である。

【図5】インクジェット記録ヘッドの評価で用いたヘッドの概略を示す斜視図である。

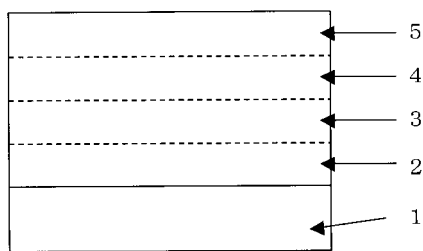
【符号の説明】

【0059】

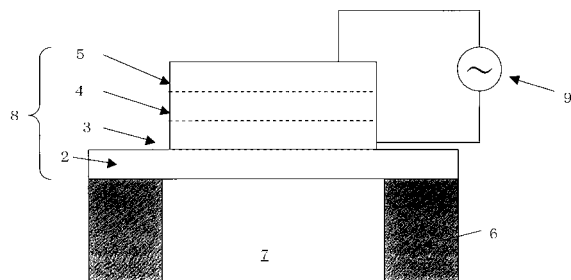
- 1 基板
- 2 振動板

- 3 下部電極
- 4 圧電体膜
- 5 上部電極
- 6 ヘッド基台
- 7 インク室
- 8 圧電体素子
- 9 電源
- 10 ノズルプレート
- 11 インク導入路

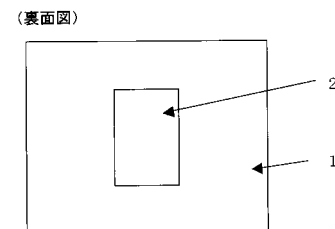
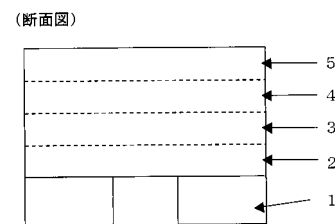
【図1】



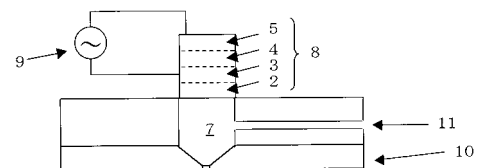
【図2】



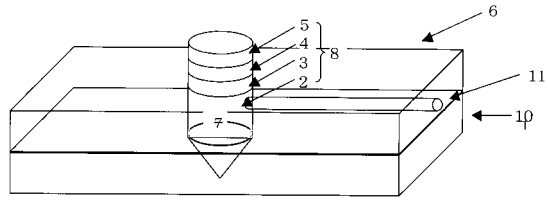
【図3】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 41/187 (2006.01) H 0 2 N 2/00 B
H 0 2 N 2/00 (2006.01)

- (72)発明者 久保田 純
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 小林 本和
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 襟立 信二
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 鈴木 久男
愛知県豊橋市石巻町字野田37番地の1
- (72)発明者 内田 文生
大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化学株式会社内
- (72)発明者 清水 千恵美
大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化学株式会社内
- (72)発明者 前田 憲二
大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化学株式会社内

審査官 河合 俊英

- (56)参考文献 特開2000-079689(JP,A)
特開2003-136715(JP,A)
特開2003-243737(JP,A)
特開2002-151656(JP,A)
特開2002-047011(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 4 1 / 2 2
B 4 1 J 2 / 0 4 5
B 4 1 J 2 / 0 5 5
B 4 1 J 2 / 1 6
H 0 1 L 4 1 / 0 9
H 0 1 L 4 1 / 1 8 7
H 0 2 N 2 / 0 0