

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5251031号  
(P5251031)

(45) 発行日 平成25年7月31日 (2013. 7. 31)

(24) 登録日 平成25年4月26日 (2013. 4. 26)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 41/09 (2006. 01)  
 B 4 1 J 2/055 (2006. 01)  
 B 4 1 J 2/045 (2006. 01)  
 HO 2 N 2/00 (2006. 01)

HO 1 L 41/08 L  
 B 4 1 J 3/04 I O 3 A  
 HO 1 L 41/08 C  
 HO 1 L 41/08 U  
 HO 1 L 41/08 J

請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-205320 (P2007-205320)  
 (22) 出願日 平成19年8月7日 (2007. 8. 7)  
 (65) 公開番号 特開2008-91877 (P2008-91877A)  
 (43) 公開日 平成20年4月17日 (2008. 4. 17)  
 審査請求日 平成22年6月29日 (2010. 6. 29)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-243769 (P2006-243769)  
 (32) 優先日 平成18年9月8日 (2006. 9. 8)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002369  
 セイコーエプソン株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
 (74) 代理人 100101236  
 弁理士 栗原 浩之  
 (74) 代理人 100128532  
 弁理士 村中 克年  
 (72) 発明者 ▲齊▼藤 剛  
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
 ーエプソン株式会社内

審査官 河合 俊英

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電素子、液体噴射ヘッド、液体噴射装置、センサー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

圧電体層と、該圧電体層を挟むように構成された上電極膜と下電極膜とを有する圧電素子であって、

前記下電極膜は、前記圧電体層に向けて、柱状結晶を有する白金層と、酸化チタン層と、酸化イリジウム層と、を有し、

酸化チタンが前記白金層の結晶の粒界に存在していることを特徴とする圧電素子。

【請求項 2】

前記下電極膜は基板上に設けられ、前記酸化チタンが、前記白金層の粒界の前記基板側ほど少なく、前記圧電体層側ほど多く存在していることを特徴とする請求項 1 記載の圧電素子。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の圧電素子を具備することを特徴とする液体噴射ヘッド。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の液体噴射ヘッドを具備することを特徴とする液体噴射装置。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の圧電素子を具備することを特徴とするセンサー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、下電極膜、圧電材料からなる圧電体層及び上電極膜で構成される圧電素子、圧電素子を有する液体噴射ヘッド、液体噴射装置、センサーに関する。

【背景技術】

【0002】

アクチュエータ装置等として用いられる圧電素子としては、例えば、電気機械変換機能を呈する圧電材料、例えば、結晶化した圧電性セラミックス等からなる圧電体層を、下電極膜と上電極膜との2つの電極で挟んで構成されたものがある。また、圧電素子を有するアクチュエータ装置、すなわち、撓み振動モードのアクチュエータ装置を用いた装置としては、例えば、圧電素子の変位を利用してノズル開口から液滴を吐出する液体噴射ヘッドがある。この液体噴射ヘッドの代表例としては、例えば、インク滴を吐出するノズル開口と連通する圧力発生室の一部を振動板で構成し、この振動板を圧電素子により変形させて圧力発生室のインクを加圧してノズル開口からインク滴を吐出させるインクジェット式記録ヘッドが挙げられる。

10

【0003】

また、インクジェット式記録ヘッド等に用いられる圧電素子としては、例えば、下電極が設けられた基板上に成膜技術により圧電体層及び上電極膜を全面に亘って形成し、この圧電体層及び上電極膜をリソグラフィ法により圧力発生室に対応する形状に切り分けることによって形成されたものがある（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

また、下電極膜としては、例えば、イリジウム、白金及びイリジウムからなる三層構造が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

20

【0005】

【特許文献1】特開平11-151815号公報

【特許文献2】特開2001-274472号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

このようなインクジェット式記録ヘッド等に用いられる圧電素子は、繰り返し駆動が行われることで層間剥離等の問題が生じる虞があると共に、下電極膜の剛性が不十分であり、繰り返し使用により電極としての特性が劣化するという問題がある。

30

【0007】

なお、このような問題は、インクジェット式記録ヘッド等の液体噴射ヘッドに搭載されるアクチュエータ装置の圧電素子だけでなく、勿論、その他のあらゆる装置で用いられる圧電素子においても同様に存在する。

【0008】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、下電極膜の剛性、靱性を向上させて繰り返し駆動に対する耐久性を向上させた圧電素子、液体噴射ヘッド、液体噴射装置、センサーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

40

前記課題を解決する本発明の態様は、圧電体層と、該圧電体層を挟むように構成された上電極膜と下電極膜とを有する圧電素子であって、前記下電極膜は、前記圧電体層に向けて、柱状結晶を有する白金層と、酸化チタン層と、酸化イリジウム層と、を有し、酸化チタンが前記白金層の結晶の粒界に存在していることを特徴とする圧電素子にある。

かかる態様では、下電極膜を構成する白金の粒界に酸化チタンが偏析した状態で存在するので、下電極膜の剛性、靱性が向上し、繰り返し駆動による劣化に対する耐性が向上する。

また、酸化チタンが白金の粒界に存在するので、靱性がさらに向上し、白金との密着性も高い。

さらに、酸化イリジウム層が圧電体層を結晶化させる際に、下電極膜の成分が圧電体前

50

駆体膜に拡散するのを防止することができ、変位特性の優れた圧電素子となる。

さらにまた、酸化チタン層によってその上のイリジウム層との密着性がさらに向上する。

【0013】

ここで、前記下電極膜は基板上に設けられ、前記酸化チタンが、前記白金層の粒界の前記基板側ほど少なく、前記圧電体層側ほど多く存在していることが好ましい。これによれば、白金の粒界の前記基板側には酸化チタンが少ないので、白金の配向がさらに良好になり、圧電体層の成長がさらに良好となる。

【0017】

さらに本発明の他の態様は、上記態様の圧電素子を具備することを特徴とする液体噴射ヘッドにある。

かかる態様では、液滴の吐出特性を良好に保持しつつ、耐久性を向上した液体噴射ヘッドを実現することができる。

【0018】

また、本発明の他の態様は、上記態様の液体噴射ヘッドを具備することを特徴とする液体噴射装置にある。

かかる態様では、信頼性及び耐久性に優れた液体噴射装置を実現することができる。

さらに、本発明の他の態様は、上記態様の圧電素子を具備することを特徴とするセンサーにある。

かかる態様では、信頼性及び耐久性に優れたセンサーを実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。

(実施形態1)

図1は、本発明の実施形態1に係る液体噴射ヘッドの一例であるインクジェット式記録ヘッドの概略構成を示す分解斜視図であり、図2は、図1の平面図及びそのA-A断面図である。

【0020】

図示するように、流路形成基板10は、本実施形態では結晶面方位が(110)であるシリコン単結晶基板からなり、その一方面には予め熱酸化により形成した酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )からなる、厚さ0.5~2.0 $\mu\text{m}$ の弾性膜50が形成されている。流路形成基板10には、複数の圧力発生室12がその幅方向に並設されている。また、流路形成基板10の圧力発生室12の長手方向外側の領域には連通路13が形成され、連通路13と各圧力発生室12とが、各圧力発生室12毎に設けられたインク供給路14及び連通路15を介して連通されている。連通路13は、後述する保護基板のリザーバ部31と連通して各圧力発生室12の共通のインク室となるリザーバの一部を構成する。インク供給路14は、圧力発生室12よりも狭い幅で形成されており、連通路13から圧力発生室12に流入するインクの流路抵抗を一定に保持している。なお、本実施形態では、流路の幅を片側から絞ることでインク供給路14を形成したが、流路の幅を両側から絞ることでインク供給路を形成してもよい。また、流路の幅を絞るのではなく、厚さ方向から絞ることでインク供給路を形成してもよい。さらに、各連通路15は、圧力発生室12の幅方向両側の隔壁11を連通路13側に延設してインク供給路14と連通路13との間の空間を区画することで形成されている。すなわち、流路形成基板10には、圧力発生室12の幅方向の断面積より小さい断面積を有するインク供給路14と、このインク供給路14に連通すると共にインク供給路14の幅方向の断面積よりも大きい断面積を有する連通路15とが複数の隔壁11により区画されて設けられている。

【0021】

また、流路形成基板10の開口面側には、各圧力発生室12のインク供給路14とは反対側の端部近傍に連通するノズル開口21が穿設されたノズルプレート20が、接着剤や熱溶着フィルム等によって固着されている。なお、ノズルプレート20は、厚さが例えば

、 $0.01 \sim 1 \text{ mm}$ で、線膨張係数が $300$ 以下で、例えば $2.5 \sim 4.5 [\times 10^{-6} / ]$ であるガラスセラミックス、シリコン単結晶基板又はステンレス鋼などからなる。

#### 【0022】

一方、このような流路形成基板10の開口面とは反対側には、上述したように、厚さが例えば約 $1.0 \mu\text{m}$ の弾性膜50が形成され、この弾性膜50上には、厚さが例えば、約 $0.4 \mu\text{m}$ の絶縁体膜55が形成されている。さらに、この絶縁体膜55上には、厚さが例えば、約 $0.2 \mu\text{m}$ の下電極膜60と、厚さが例えば、約 $1.1 \mu\text{m}$ の圧電体層70と、厚さが例えば、約 $0.05 \mu\text{m}$ の上電極膜80とが、後述するプロセスで積層形成されて、圧電素子300を構成している。ここで、圧電素子300は、下電極膜60、圧電体層70及び上電極膜80を含む部分をいう。一般的には、圧電素子300の何れか一方の電極を共通電極とし、他方の電極及び圧電体層70を各圧力発生室12毎にパターンングして構成する。そして、ここではパターンングされた何れか一方の電極及び圧電体層70から構成され、両電極への電圧の印加により圧電歪みが生じる部分を圧電体能動部320という。本実施形態では、下電極膜60は圧電素子300の共通電極とし、上電極膜80を圧電素子300の個別電極としているが、駆動回路や配線の都合でこれを逆にしても支障はない。何れの場合においても、各圧力発生室毎に圧電体能動部320が形成されていることになる。また、ここでは、圧電素子300と当該圧電素子300の駆動により変位が生じる振動板とを合わせてアクチュエータ装置と称する。なお、上述した例では、弾性膜50、絶縁体膜55及び下電極膜60が振動板として作用するが、弾性膜50、絶縁体膜55を設けずに、下電極膜60のみを残して下電極膜60を振動板としても良い。

#### 【0023】

ここで、本実施形態の下電極膜60は、要部概略断面を表す図3(a)に示すように、白金(Pt)層61と、その上の酸化チタン( $\text{TiO}_x$ )層62と、酸化イリジウム( $\text{IrO}_x$ )層63とを含むものである。また、白金層61は、柱状結晶からなり、各柱状結晶粒61aの粒界には、酸化チタン層62から連続して存在する酸化チタンからなる粒界層64を有するものである。

#### 【0024】

これらの層は、後述するような製造プロセスで成膜後、圧電体前駆体膜を焼成して圧電体層70を形成する際に、熱拡散により形成されたものである。これらの層構造は顕微鏡観察により観察される結果を図示したものであり、明確に層構造を特定できない場合もあり、また、層の界面が明確でない場合もあるが、図3(a)に示される本実施形態の層構造は、後述する製造プロセスで形成されたものである。

#### 【0025】

すなわち、本実施形態の下電極膜60は、製造プロセスを説明する後述する図4(c)に示すように、圧電体層70を形成する前に、絶縁体膜55上に設けられたチタンからなる密着層65と、密着層65上に設けられた白金層66と、白金層66上に設けられたイリジウムからなる拡散防止層67とを、順次形成した後、詳しくは後述する製造方法によって圧電体層70を焼成して結晶化させる際に同時に加熱処理されて形成されたものである。

#### 【0026】

このような下電極膜60は、焼成において密着層65を構成するチタンが拡散して白金層61の柱状結晶粒61aの粒界に偏析して存在して粒界層64を有すると共に白金層61の上面に酸化チタン層62を有する。このように白金層61及びこれを形成する各柱状結晶粒61aが酸化チタンで囲まれているので、下電極膜60の剛性及び靱性が向上する。また、下電極膜60と酸化ジルコニウムからなる絶縁体膜55との密着性が良好になり、さらに、白金層61と酸化イリジウム層63とが酸化チタン層62を介して強固に密着されたものとなる。

#### 【0027】

なお、密着層65としては、本実施形態では、例えば、厚さが $10 \sim 50 \text{ nm}$ のチタン(Ti)を用いたが、例えば、クロム(Cr)、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr

10

20

30

40

50

）及びタングステン（W）からなる群から選択される少なくとも一つの元素を主成分とするものを密着層としてもよい。この場合には、チタンの代わりに他の金属が圧電体前駆体膜71の焼成時に拡散し、白金層61の柱状結晶粒61aの粒界及び白金層61の上面側には用いた他の金属の酸化物層が偏在することになる。

#### 【0028】

また、拡散防止層67としてイリジウム（Ir）を用いたが、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）及びオスミウム（Os）からなる群から選択される少なくとも一つの元素を主成分とするものとしても同様な効果を奏することができる。なお、イリジウム以外の金属を用いた場合、下電極膜60の上部の酸化イリジウム層63は他の金属の酸化物からなる層となることはいうまでもない。

10

#### 【0029】

また、圧電体層70は、下電極膜60上に形成される電気機械変換作用を示す強誘電性セラミックス材料からなるペロブスカイト構造の結晶膜である。圧電体層70の材料としては、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）等の強誘電性圧電材料や、これに酸化ニオブ、酸化ニッケル又は酸化マグネシウム等の金属酸化物を添加したもの等が好適である。具体的には、チタン酸鉛（ $PbTiO_3$ ）、チタン酸ジルコン酸鉛（ $Pb(Zr, Ti)O_3$ ）、ジルコニウム酸鉛（ $PbZrO_3$ ）、チタン酸鉛ランタン（ $(Pb, La)TiO_3$ ）ジルコン酸チタン酸鉛ランタン（ $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ ）又は、マグネシウムニオブ酸ジルコニウムチタン酸鉛（ $Pb(Zr, Ti)(Mg, Nb)O_3$ ）等を用いることができる。圧電体層70の厚さについては、製造工程でクラックが発生しない程度に厚さを抑え、且つ十分な変位特性を呈する程度に厚く形成する。例えば、本実施形態では、圧電体層70を1～2μm前後の厚さで形成した。

20

#### 【0030】

さらに、圧電素子300の個別電極である各上電極膜80には、インク供給路14側の端部近傍から引き出され、絶縁体膜55上にまで延設される、例えば、金（Au）等からなるリード電極90が接続されている。

#### 【0031】

このような圧電素子300が形成された流路形成基板10上、すなわち、下電極膜60、弾性膜50及びリード電極90上には、リザーバ100の少なくとも一部を構成するリザーバ部31を有する保護基板30が接着剤35を介して接合されている。このリザーバ部31は、本実施形態では、保護基板30を厚さ方向に貫通して圧力発生室12の幅方向に亘って形成されており、上述のように流路形成基板10の連通部13と連通されて各圧力発生室12の共通のインク室となるリザーバ100を構成している。

30

#### 【0032】

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

#### 【0033】

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

40

#### 【0034】

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

#### 【0035】

また、保護基板30上には、並設された圧電素子300を駆動するための駆動回路200が固定されている。この駆動回路200としては、例えば、回路基板や半導体集積回路（IC）等を用いることができる。そして、駆動回路200とリード電極90とは、ボン

50

ディングワイヤ等の導電性ワイヤからなる接続配線 210 を介して電氣的に接続されている。

【0036】

また、このような保護基板 30 上には、封止膜 41 及び固定板 42 とからなるコンプライアンス基板 40 が接合されている。ここで、封止膜 41 は、剛性が低く可撓性を有する材料（例えば、厚さが  $6\text{ }\mu\text{m}$  のポリフェニレンサルファイド（PPS）フィルム）からなり、この封止膜 41 によってリザーバ部 31 の一方向が封止されている。また、固定板 42 は、金属等の硬質の材料（例えば、厚さが  $30\text{ }\mu\text{m}$  のステンレス鋼（SUS）等）で形成される。この固定板 42 のリザーバ 100 に対向する領域は、厚さ方向に完全に除去された開口部 43 となっているため、リザーバ 100 の一方向は可撓性を有する封止膜 41 のみで封止されている。

10

【0037】

このような本実施形態のインクジェット式記録ヘッドでは、図示しない外部インク供給手段と接続したインク導入口からインクを取り込み、リザーバ 100 からノズル開口 21 に至るまで内部をインクで満たした後、駆動回路 200 からの記録信号に従い、圧力発生室 12 に対応するそれぞれの下電極膜 60 と上電極膜 80 との間に電圧を印加し、弾性膜 50、絶縁体膜 55、下電極膜 60 及び圧電体層 70 をたわみ変形させることにより、各圧力発生室 12 内の圧力が高まりノズル開口 21 からインク滴が吐出する。

【0038】

以下、このようなインクジェット式記録ヘッドの製造方法について、図 4～図 7 を参照して説明する。なお、図 4～図 7 は、圧力発生室の長手方向の断面図である。まず、図 4（a）に示すように、シリコンウェハである流路形成基板用ウェハ 110 を約  $1100$  の拡散炉で熱酸化し、その表面に弾性膜 50 を構成する二酸化シリコン（ $\text{SiO}_2$ ）からなる二酸化シリコン膜 51 を形成する。なお、本実施形態では、流路形成基板用ウェハ 110 として、膜厚が約  $625\text{ }\mu\text{m}$  と比較的厚く剛性の高いシリコンウェハを用いている。

20

【0039】

次いで、図 4（b）に示すように、弾性膜 50（二酸化シリコン膜 51）上に、酸化ジルコニウムからなる絶縁体膜 55 を形成する。具体的には、弾性膜 50（二酸化シリコン膜 51）上に、例えば、スパッタ法等によりジルコニウム（Zr）層を形成後、このジルコニウム層を、例えば、 $500\sim 1200$  の拡散炉で熱酸化することにより酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）からなる絶縁体膜 55 を形成する。

30

【0040】

次いで、図 4（c）に示すように、チタンからなる密着層 65 と、白金層 66 と、イリジウムからなる拡散防止層 67 とを順次積層した下電極膜 60 を形成する。具体的には、まず、絶縁体膜 55 上に、厚さ  $20\text{ nm}$  のチタン（Ti）からなる密着層 65 を形成する。このように下電極膜 60 の最下層に密着層 65 を設けることによって、絶縁体膜 55 と下電極膜 60 との密着力を高めることができる。

【0041】

次いで、密着層 65 上に白金層 66 を形成する。白金層 66 は、例えば、スパッタリング法により成膜することができるが、スパッタリング法に限定されるものではなく、例えば、CVD 法（化学蒸着法）等により形成するようにしてもよい。

40

【0042】

ここで、白金層 66 は、厚さ方向に結晶が伸びた柱状結晶とする必要があるが、結晶粒界に粒界層 64 を良好に形成するためには、白金層 66 を、できるだけきれいな柱状結晶とするのが好ましい。このようなきれいな柱状結晶の白金層 66 を形成するためには、例えば、スパッタリングの際の圧力を  $0.1\text{ Pa}$  以下と低圧にする条件を採用するのが好ましい。また、さらに好ましくは、密着層 65 のスパッタリング条件を、例えば、 $0.1\text{ Pa}$  以下と低圧とすることにより、白金層 66 の柱状結晶を良好にすることができることも実験で確認された。

【0043】

50

なお、このような柱状結晶の白金層 66 とすると、後述する圧電体層 70 の優先配向方位を、例えば、(100) とするために有効に作用する。

#### 【0044】

このような下電極膜 60 は、詳しくは後述する圧電体層 70 を焼成により結晶化させる際に同時に加熱処理される。このとき、本実施形態では、密着層 65 上に白金層 66 及び拡散防止層 67 を設けたので、密着層 65 を構成する金属、すなわち、本実施形態でのチタン (Ti) は、拡散すると共に酸化されながら、図 3 に示すように、白金層 61 を形成する柱状結晶粒 61a の粒界を通して、白金層 61 の上面側に進む。この際、酸化された酸化チタン ( $TiO_x$ ) が偏在した粒界層 64 を形成し、また、白金層 61 の上面側の酸化チタン層 62 を形成する。このような下電極膜 60 の最下層にある密着層 65 を、圧電体前駆体膜 71 を焼成して結晶化させる際の熱で拡散・酸化させて、酸化チタンなどの酸化物が白金層 61 の柱状結晶粒 61a の粒界に偏析により存在、すなわち偏在させ易くなり、その結果下電極膜 60 の剛性、靱性を向上させることができ、繰り返し動作による劣化に対する耐性を向上させることができる。また、白金層 61 の粒界に密着性金属としての機能を奏する酸化チタン ( $TiO_x$ ) を偏在させることで、下電極膜 60 の上下の層が酸化チタンで繋がることになるので、下電極膜 60 の上下側の層との密着性を向上することができるという効果も奏する。

10

#### 【0045】

ここで、白金層 61 の柱状結晶粒 61a の粒界に存在する粒界層 64 は、絶縁体膜 55 側にはできるだけ存在しないようにするのが好ましい。粒界層 64 が絶縁体膜 55 に近い柱状結晶粒 61a の粒界に多く存在すると、白金層 61 の結晶方位の配向を乱し、白金層 61 が (111) に優先配向するのを阻害し、圧電体層 70 の成長を阻害する傾向があるからである。

20

#### 【0046】

したがって、図 3 (b) に示すように、白金層 61 の柱状結晶粒 61a の粒界の絶縁体膜 55 側には少なく存在し且つ圧電体層 70 側ほど多く存在するような粒界層 64A とするのが好ましい。ここで、粒界層 64A は、圧電体前駆体膜 71 を焼成して結晶化させる際の熱で密着層 65 が拡散・酸化され、酸化チタンなどの酸化物が白金層 61 の柱状結晶粒 61a の粒界に偏析により形成されたものであるが、熱処理温度が高いほど密着層 65 の金属の拡散・酸化が生じ易いので、熱処理条件を高くするほど、絶縁体膜 55 側で少なく、圧電体層 70 側で多く存在する粒界層 64A が形成されやすい。

30

#### 【0047】

次いで、粒界層 64 上に、拡散防止層 67 を形成する。これにより、密着層 65、白金層 66 及び拡散防止層 67 からなる下電極膜 60 が形成される。なお、拡散防止層 67 は、後の工程で圧電体層 70 を焼成して結晶化させて形成する際に、密着層 65 及び白金層 66 の成分が圧電体層 70 に拡散するのを防止すると共に圧電体層 70 の成分が下電極膜 60 に拡散するのを防止するためのものである。このような拡散防止層 67 としては、本実施形態では厚さが 5 ~ 20 nm のイリジウム (Ir) を用いたが、上述したように、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru) 及びオスミウム (Os) からなる群から選択される少なくとも一つの元素を主成分とするものを用いてもよい。

40

#### 【0048】

次いで、図 4 (d) に示すように、下電極膜 60 上にチタン (Ti) からなる種チタン層 68 を形成する。この種チタン層 68 は、3.5 ~ 5.5 nm の厚さで形成する。なお、種チタン層 68 の厚さは、4.0 nm が好ましい。本実施形態では、種チタン層 68 を 4.0 nm の厚さで形成した。

#### 【0049】

また、このように形成される種チタン層 68 は、その膜密度 (Ti 密度) ができるだけ高い方が好ましく、少なくとも 4.5 g/cm<sup>3</sup> 以上であることが望ましい。種チタン層 68 の膜密度が高いほど時間経過に伴い表面に形成される酸化層の厚さは薄く抑えられ、圧電体層 70 の結晶が良好に成長するからである。なお、種チタン層 68 の膜密度は、厚

50

さに関係なく成膜条件によって決まる。さらに、種チタン層 68 は非晶質であることが好ましい。具体的には、種チタン層 68 の X 線回折強度、特に、(002) 面の X 線回折強度 (XRD 強度) が実質的に零となっていることが好ましい。このように種チタン層 68 が非晶質であると、種チタン層 68 の膜密度が高まり表層に形成される酸化層の厚みが薄く抑えられ、その結果、圧電体層 70 の結晶をさらに良好に成長させることができるからである。

#### 【0050】

このように下電極膜 60 の上に種チタン層 68 を設けることにより、後の工程で下電極膜 60 上に種チタン層 68 を介して圧電体層 70 を形成する際に、圧電体層 70 の優先配向方位を (100) または (111) に制御することができ、電気機械変換素子として好適な圧電体層 70 を得ることができる。なお、種チタン層 68 は、圧電体層 70 が結晶化する際に、結晶化を促進させるシードとして機能し、圧電体層 70 の焼成後には圧電体層 70 内に拡散するものである。

#### 【0051】

なお、このような下電極膜 60 の各層 65 ~ 67 及び種チタン層 68 は、例えば、DC マグネトロンスパッタリング法によって形成することができる。また、少なくとも下電極膜 60 の白金層 66、拡散防止層 67 及び種チタン層 68 は、スパッタリング装置内の真空状態から開放せずに連続して成膜することが好ましい。このように下電極膜 60 の白金層 66、拡散防止層 67 及び種チタン層 68 を連続成膜することによって、下電極膜 60 の白金層 66、拡散防止層 67 及び種チタン層 68 の密着力を高めて下電極膜 60 内の層間剥離を防止することができる。

#### 【0052】

次に、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) からなる圧電体層 70 を形成する。ここで、本実施形態では、金属有機物を触媒に溶解・分散したいわゆるゾルを塗布乾燥してゲル化し、さらに高温で焼成することで金属酸化物からなる圧電体層 70 を得る、いわゆるゾル-ゲル法を用いて圧電体層 70 を形成している。なお、圧電体層 70 の材料としては、チタン酸ジルコン酸鉛に限定されず、例えば、リラクサ強誘電体 (例えば、PMN-PT、PZN-PT、PNN-PT 等) の他の圧電材料を用いてもよい。また、圧電体層 70 の製造方法は、ゾル-ゲル法に限定されず、例えば、MOD (Metal-Organic Decomposition) 法やスパッタリング法等を用いてもよい。つまり、高温をかけて熱処理して圧電体層 70 を形成する工程を有する成膜方法であることが好ましい。

#### 【0053】

圧電体層 70 の具体的な形成手順としては、まず、図 5 (a) に示すように、下電極膜 60 上に PZT 前駆体膜である圧電体前駆体膜 71 を成膜する。すなわち、下電極膜 60 が形成された流路形成基板 10 上に金属有機化合物を含むゾル (溶液) を塗布する (塗布工程)。次いで、この圧電体前駆体膜 71 を所定温度に加熱して一定時間乾燥させる (乾燥工程)。次に、乾燥した圧電体前駆体膜 71 を所定温度に加熱して一定時間保持することによって脱脂する (脱脂工程)。次に、図 5 (b) に示すように、圧電体前駆体膜 71 を所定温度に加熱して一定時間保持することによって結晶化させ、圧電体膜 72 を形成する (焼成工程)。

#### 【0054】

なお、このような乾燥工程、脱脂工程及び焼成工程で用いられる加熱装置としては、例えば、ホットプレートや、赤外線ランプの照射により加熱する RTP (Rapid Thermal Processing) 装置などを用いることができる。

#### 【0055】

そして、図 5 (c) に示すように、下電極膜 60 上に圧電体膜 72 の 1 層目を形成した段階で、下電極膜 60 及び 1 層目の圧電体膜 72 をそれらの側面が傾斜するように同時にパターニングする。

#### 【0056】

ここで、例えば、下電極膜 60 の上に種チタン層 68 を形成した後にパターニングして

10

20

30

40

50



から１層目の圧電体膜 72 を形成する場合、フォトリソ・イオンミリング・アッシングして下電極膜 60 をパターニングするために種チタン層 68 が変質してしまい、変質した種チタン層 68 上に１層目の圧電体膜 72 を形成しても当該圧電体膜 72 の結晶性が良好なものではなく、１層目の圧電体膜 72 の上に形成される他の圧電体膜 72 も、１層目の圧電体膜 72 の結晶状態に影響して結晶成長するため、良好な結晶性を有する圧電体膜 72 が形成されない。

#### 【 0 0 5 7 】

それに比べ、１層目の圧電体膜 72 を形成した後に下電極膜 60 と同時にパターニングすれば、１層目の圧電体膜 72 は種チタン層 68 に比べて２層目以降の圧電体膜 72 を良好に結晶成長させる種（シード）としても性質が強く、たとえパターニングで表層に極薄

10

#### 【 0 0 5 8 】

そして、パターニング後、上述した塗布工程、乾燥工程、脱脂工程及び焼成工程からなる圧電体膜形成工程を複数回繰り返すことで、図 5 ( d ) に示すように複数層の圧電体膜 72 からなる所定厚さの圧電体層 70 を形成する。例えば、ゾルの１回あたりの膜厚が 0 . 1  $\mu$  m 程度の場合には、例えば、１０層の圧電体膜 72 からなる圧電体層 70 全体の膜厚は約 1 . 1  $\mu$  m 程度となる。

#### 【 0 0 5 9 】

なお、上述のように下電極膜 60 上に圧電体膜 72 の１層目を形成した段階でこれらを同時にパターニングして、下電極膜 60 及び１層目の圧電体膜 72 の側面を傾斜させることで、２層目の圧電体膜 72 を形成する際に、下電極膜 60 及び１層目の圧電体膜 72 が形成された部分とそれ以外の部分との境界近傍において、下地の違いによる２層目の圧電体膜 72 の結晶性への悪影響を小さく、すなわち、緩和することができる。これにより、下電極膜 60 とそれ以外の部分との境界近傍において、２層目の圧電体膜 72 の結晶成長が良好に進み、結晶性に優れた圧電体層 70 を形成することができる。また、下電極膜 60 及び１層目の圧電体膜 72 の側面を傾斜させることで、２層目以降の圧電体膜 72 を形成する際の付き回りを向上することができる。これにより、密着性及び信頼性に優れた圧電体層 70 を形成することができる。

20

#### 【 0 0 6 0 】

このように、圧電体層 70 を焼成して結晶化させる前の下電極膜 60 を、チタンからなる密着層 65 と白金層 66 とイリジウムからなる拡散防止層 67 とを構成し、圧電体前駆体膜 71 を焼成して圧電体層 70 を形成する際に上述した図 3 に示すような下電極膜 60 となるようにすることにより、下電極膜 60 の剛性、靱性を向上させることができ、繰り返し駆動による駆動耐久性を向上することができる。さらに、チタンからなる密着層 65 が拡散すると共に酸化して柱状結晶粒 61 a の粒界に粒界層 64 を形成すると共に酸化チタン層 62 が白金層 61 の上面側に存在することにより、下電極膜 60 と圧電体層 70 との密着性及び下電極膜 60 と流路形成基板用ウエハ 110 ( 絶縁体膜 55 ) との密着性を向上することができる。

30

#### 【 0 0 6 1 】

そして、図 5 ( a ) ~ 図 5 ( d ) に示す工程によって圧電体層 70 を形成した後は、図 6 ( a ) に示すように、例えば、イリジウム ( Ir ) からなる上電極膜 80 を流路形成基板用ウエハ 110 の全面に形成し、圧電体層 70 及び上電極膜 80 を、各圧力発生室 12 に対向する領域にパターニングして圧電素子 300 を形成する。

40

#### 【 0 0 6 2 】

次に、リード電極 90 を形成する。具体的には、図 6 ( b ) に示すように、流路形成基板用ウエハ 110 の全面に亘って、例えば、金 ( Au ) 等からなるリード電極 90 を形成後、例えば、レジスト等からなるマスクパターン ( 図示なし ) を介して各圧電素子 300 毎にパターニングすることで形成される。

#### 【 0 0 6 3 】

50

次に、図 6 ( c ) に示すように、流路形成基板用ウェハ 1 1 0 の圧電素子 3 0 0 側に、シリコンウェハであり複数の保護基板 3 0 となる保護基板用ウェハ 1 3 0 を接着剤 3 5 を介して接合する。なお、この保護基板用ウェハ 1 3 0 は、例えば、数百  $\mu\text{m}$  程度の厚さを有するため、保護基板用ウェハ 1 3 0 を接合することによって流路形成基板用ウェハ 1 1 0 の剛性は著しく向上することになる。そして、流路形成基板用ウェハ 1 1 0 をある程度の厚さとなるまで研磨した後、さらにフッ硝酸によってウェットエッチングすることにより流路形成基板用ウェハ 1 1 0 を所定の厚みにする。例えば、本実施形態では、数十  $\mu\text{m}$  厚になるように流路形成基板用ウェハ 1 1 0 をエッチング加工した。

#### 【 0 0 6 4 】

次いで、図 7 ( a ) に示すように、流路形成基板用ウェハ 1 1 0 上に、例えば、窒化シリコン ( S i N ) からなるマスク膜 5 2 を新たに形成し、所定形状にパターンニングする。そして、図 7 ( b ) に示すように、流路形成基板用ウェハ 1 1 0 をマスク膜 5 2 を介して K O H 等のアルカリ溶液を用いた異方性エッチング ( ウェットエッチング ) することにより、圧電素子 3 0 0 に対応する圧力発生室 1 2 、連通部 1 3 、インク供給路 1 4 及び連通路 1 5 等を形成する。

#### 【 0 0 6 5 】

その後は、流路形成基板用ウェハ 1 1 0 及び保護基板用ウェハ 1 3 0 の外周縁部の不要部分を、例えば、ダイシング等により切断することによって除去する。そして、流路形成基板用ウェハ 1 1 0 の保護基板用ウェハ 1 3 0 とは反対側の面にノズル開口 2 1 が穿設されたノズルプレート 2 0 を接合すると共に、保護基板用ウェハ 1 3 0 にコンプライアンス基板 4 0 を接合し、流路形成基板用ウェハ 1 1 0 等を図 1 に示すような一つのチップサイズの流路形成基板 1 0 等に分割することによって、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドとする。

#### 【 0 0 6 6 】

なお、このようなインクジェット式記録ヘッドは、インクカートリッジ等と連通するインク流路を具備する記録ヘッドユニットの一部を構成して、インクジェット式記録装置に搭載される。図 8 は、そのインクジェット式記録装置の一例を示す概略図である。図 8 に示すように、インクジェット式記録ヘッドを有する記録ヘッドユニット 1 A 及び 1 B は、インク供給手段を構成するカートリッジ 2 A 及び 2 B が着脱可能に設けられ、この記録ヘッドユニット 1 A 及び 1 B を搭載したキャリッジ 3 は、装置本体 4 に取り付けられたキャリッジ軸 5 に軸方向移動自在に設けられている。この記録ヘッドユニット 1 A 及び 1 B は、例えば、それぞれブラックインク組成物及びカラーインク組成物を吐出するものとして

#### 【 0 0 6 7 】

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

#### 【 0 0 6 8 】

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は、勿論、この実施形態に限定されるものではないことは言うまでもない。例えば、本実施形態では、液体噴射ヘッドの一例としてインクジェット式記録ヘッドを挙げて説明したが、本発明は広く液体噴射ヘッド全般を対象としたものであり、インク以外の液体を噴射する液体噴射ヘッドにも勿論適用することができる。その他の液体噴射ヘッドとしては、例えば、プリンタ等の画像記録装置に用いられる各種の記録ヘッド、液晶ディスプレイ等のカラーフィルタの製造に用いられる色材噴射ヘッド、有機 E L ディスプレー、 F E D ( 電界放出ディスプレイ ) 等の電極形成に用いられる電極材料噴射ヘッド、バイオ c h i p 製造に用いられる生体有機物噴射ヘッド等が挙げられる。また、本発明は、このような液体噴射ヘッドに圧力発生手段として搭載されるアクチュエータ装置だけでなく、あらゆる装置に搭載されるアクチュエー

10

20

30

40

50

タ装置に適用することができる。例えば、アクチュエータ装置は、上述したヘッドの他に、センサー等にも適用することができる。さらに、本発明は、液体噴射ヘッドに利用されるアクチュエータ装置としての圧電素子だけでなく、他のあらゆる装置、例えば、マイクロホン、発音体、各種振動子、発信子等に搭載される圧電素子にも適用できることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】実施形態1に係る記録ヘッドの概略構成を示す分解斜視図である。

【図2】実施形態1に係る記録ヘッドの平面図及び断面図である。

【図3】実施形態1及び変形例に係る記録ヘッドの要部概略断面図である。

【図4】実施形態1に係る記録ヘッドの製造方法を示す断面図である。

【図5】実施形態1に係る記録ヘッドの製造方法を示す断面図である。

【図6】実施形態1に係る記録ヘッドの製造方法を示す断面図である。

【図7】実施形態1に係る記録ヘッドの製造方法を示す断面図である。

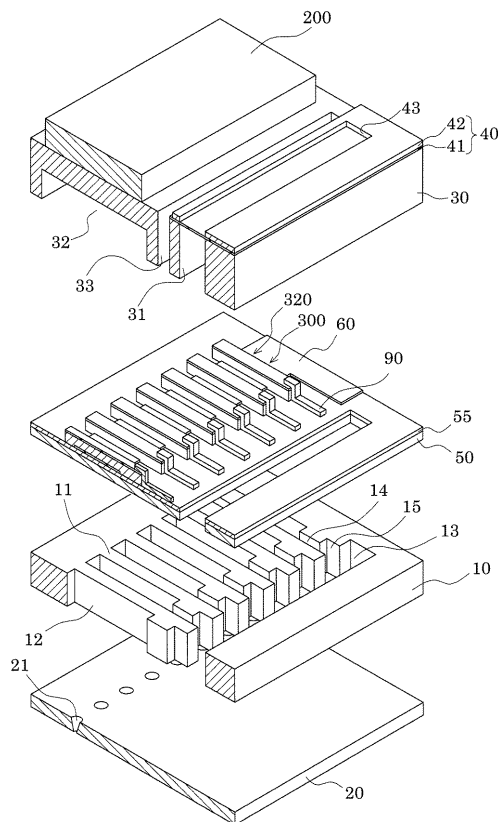
【図8】本発明の実施形態1に係る記録装置の概略図である。

【符号の説明】

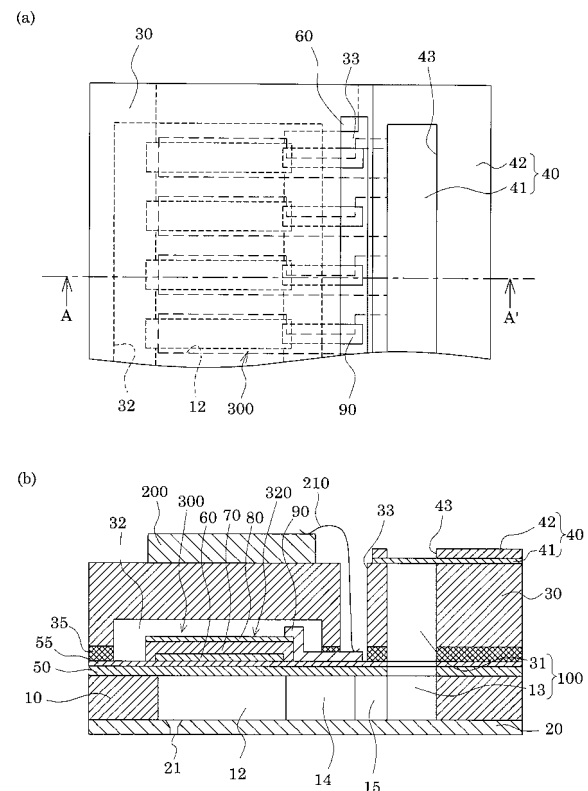
【0070】

10 流路形成基板、 12 圧力発生室、 13 連通部、 14 インク供給路、  
20 ノズルプレート、 21 ノズル開口、 30 保護基板、 31 リザーバ部  
、 32 圧電素子保持部、 40 コンプライアンス基板、 60 下電極膜、 61  
白金層、 62 酸化チタン層、 63 酸化イリジウム層、 64 粒界層、 65  
密着層、 66 白金層、 67 拡散防止層、 68 種チタン層、 70 圧電  
層、 80 上電極膜、 90 リード電極、 100 リザーバ、 200 駆動回路  
、 210 接続配線、 300 圧電素子

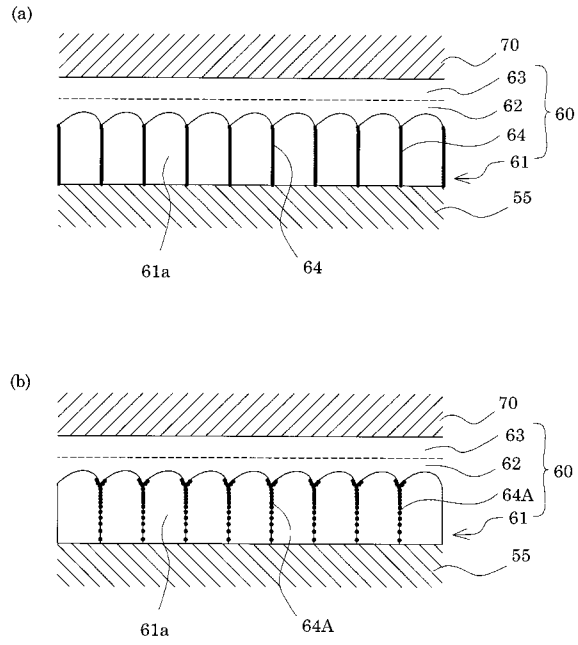
【図1】



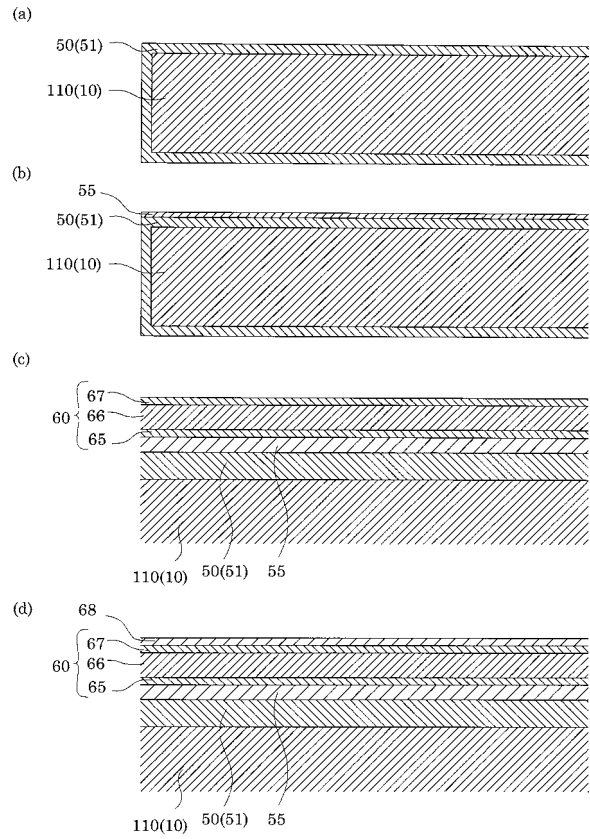
【図2】



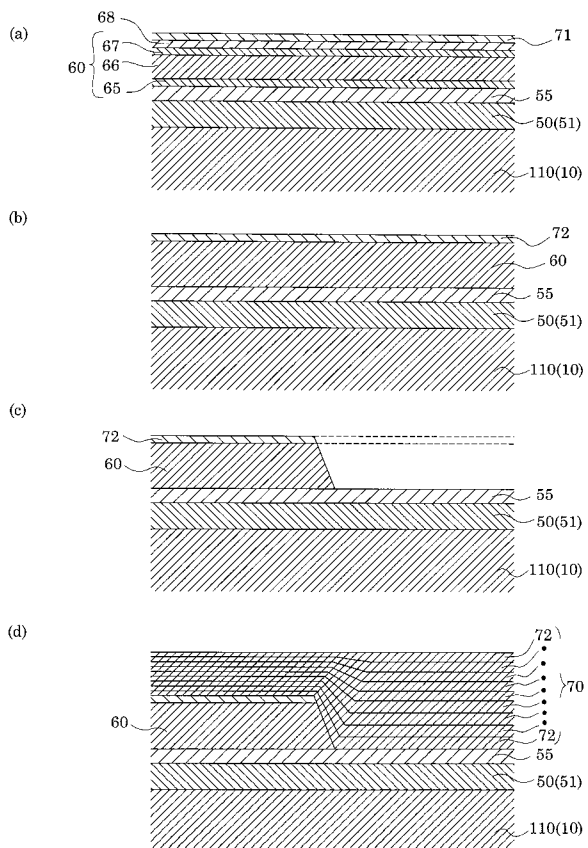
【図 3】



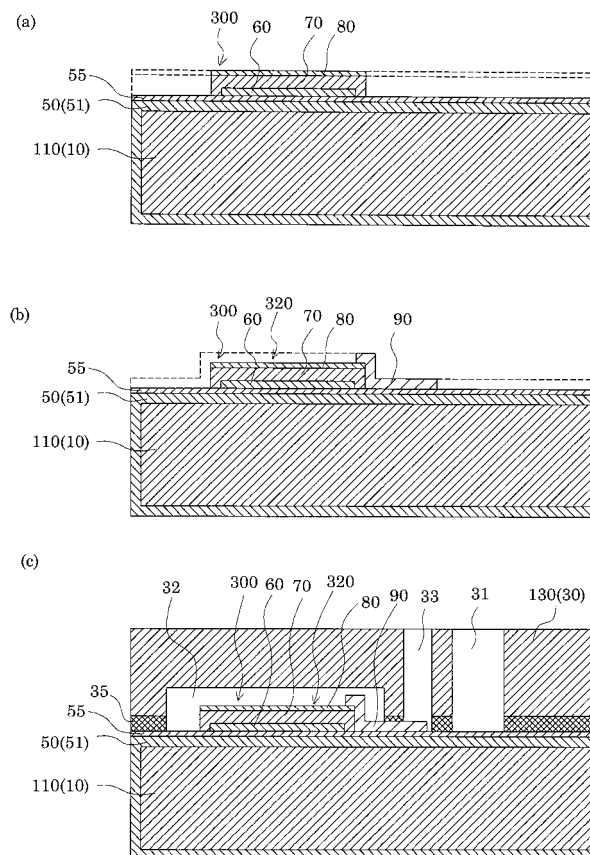
【図 4】



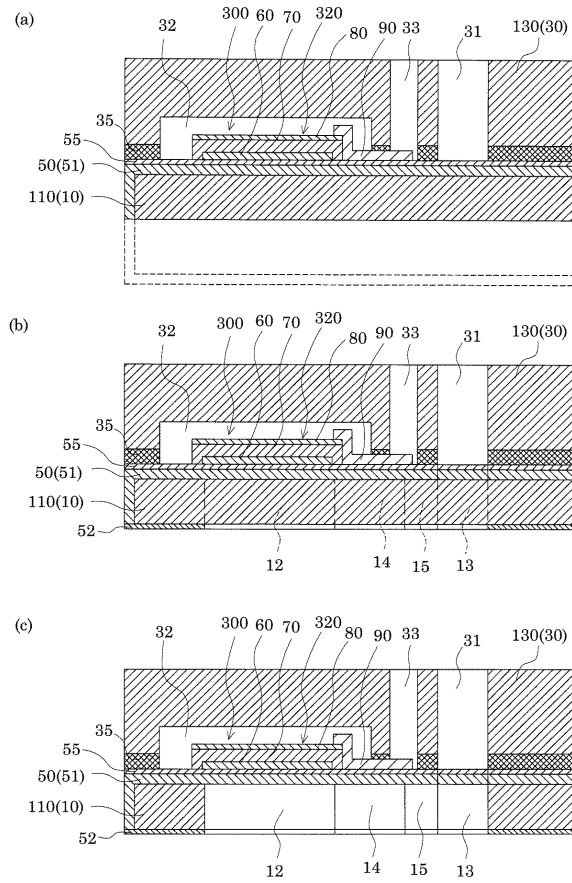
【図 5】



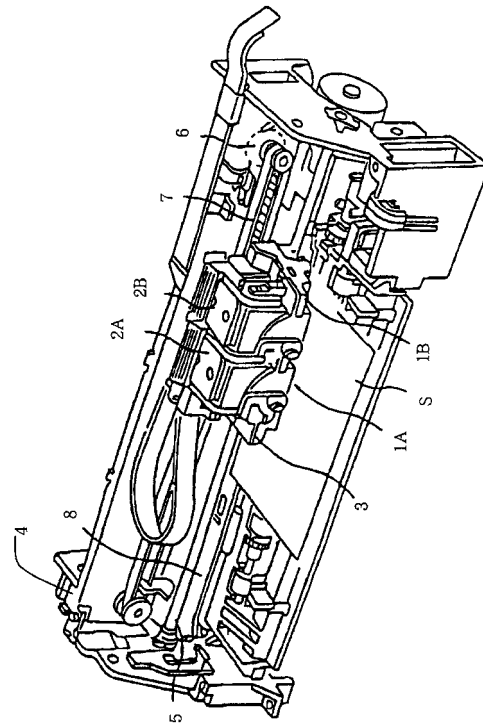
【図 6】



【図 7】



【図 8】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 2 N 2/00 B

(56)参考文献 特開平 1 0 - 2 9 0 0 3 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 2 3 4 0 3 ( J P , A )  
国際公開第 9 9 / 0 4 5 5 9 8 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 1 - 2 0 3 4 0 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 1 0 8 2 9 0 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 0 9 7 6 3 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 L 4 1 / 0 9  
B 4 1 J 2 / 0 4 5  
B 4 1 J 2 / 0 5 5  
H 0 2 N 2 / 0 0