

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-245247

(P2006-245247A)

(43) 公開日 平成18年9月14日(2006.9.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 41/22 (2006.01)	H01L 41/22 Z	2C057
B05C 5/00 (2006.01)	B05C 5/00 1O1	4F041
H02N 2/00 (2006.01)	H02N 2/00 B	
B41J 2/045 (2006.01)	B41J 3/04 1O3A	
B41J 2/055 (2006.01)	B41J 3/04 1O3H	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-58218 (P2005-58218)

(22) 出願日 平成17年3月2日(2005.3.2)

(71) 出願人 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

(72) 発明者 村井 正己

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

(72) 発明者 李 欣山

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

Fターム(参考) 2C057 AF65 AF93 AG39 AG44 AG52

AG55 AP02 AP14 AP52 AP53

AQ02 BA04 BA14

4F041 BA10 BA13

(54) 【発明の名称】 圧電素子及びその製造方法、液体噴射ヘッド及びその製造方法並びに液体噴射装置

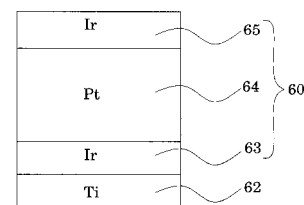
(57) 【要約】

【課題】 下電極内の層間剥離を防止した圧電素子及びその製造方法、液体噴射ヘッド及びその製造方法並びに液体噴射装置を提供する。

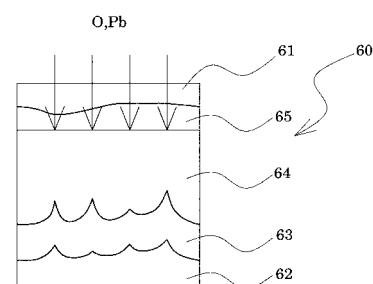
【解決手段】 基板上にイリジウムを主成分とする厚さが20nmを限度とする金属層65を少なくとも最上層に含む複数層で構成された下電極60を形成する工程と、前記下電極60上に圧電体前駆体膜を塗布する塗布工程と前記塗布工程により塗布された前記圧電体前駆体膜を乾燥する乾燥工程と前記乾燥工程により乾燥した前記圧電体前駆体膜を脱脂する脱脂工程と前記脱脂工程により脱脂された前記圧電体前駆体膜を焼成して結晶化して圧電体膜とする焼成工程とを有する圧電体膜形成工程を複数回行って複数層の圧電体層を形成する工程と、前記圧電体層上に上電極を形成する工程とにより圧電素子を形成する。

【選択図】 図7

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上にイリジウムを主成分とする厚さが 20 nm を限度とする金属層を少なくとも最上層に含む複数層で構成された下電極を形成する工程と、前記下電極上に圧電体前駆体膜を塗布する塗布工程と、前記塗布工程により塗布された前記圧電体前駆体膜を乾燥する乾燥工程と、前記乾燥工程により乾燥した前記圧電体前駆体膜を脱脂する脱脂工程と、前記脱脂工程により脱脂された前記圧電体前駆体膜を焼成して結晶化して圧電体膜とする焼成工程とを有する圧電体膜形成工程を複数回行って複数層の圧電体層を形成する工程と、前記圧電体層上に上電極を形成する工程とを具備することを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、前記下電極を形成する工程では、前記基板上にイリジウムからなるイリジウム層と、白金からなる白金層と、前記金属層とを積層形成することを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、前記下電極を構成する各層をスパッタリング法により形成すると共に、当該下電極の各層を真空から開放せずに連続して積層形成することを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 の何れかにおいて、前記金属層上にチタンを含むシード層を形成することを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 の何れかの圧電素子の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする液体噴射ヘッドの製造方法。

【請求項 6】

下電極、圧電体層及び上電極からなると共に、前記下電極の少なくとも前記圧電体層側が、イリジウムを主成分とする厚さが 20 nm を限度とする金属層が加熱処理されることにより酸化イリジウムを主成分とする厚さが 50 nm を限度とする酸化イリジウム層となっていることを特徴とする圧電素子。

【請求項 7】

請求項 6 の圧電素子と、前記圧電素子が振動板を介して設けられると共にノズル開口に連通する圧力発生室が設けられた流路形成基板とを具備することを特徴とする液体噴射ヘッド。

【請求項 8】

請求項 7 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、下電極、圧電体層及び上電極からなる圧電素子及びその製造方法に関し、特にノズル開口から液滴を吐出させる液体噴射ヘッド及びその製造方法並びに液体噴射装置に用いられる圧電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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実用化されている。例えば、このようなインクジェット式記録ヘッドとしては、振動板の表面全体に亘って成膜技術により均一な圧電材料層を形成し、この圧電材料層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て各圧力発生室毎に独立するように圧電素子を形成したものがある。

【0003】

また、このようなインクジェット式記録ヘッドに用いられる圧電素子としては、酸化ジ

10

20

30

40

50

ルコニウム (ZrO_2) 上に設けられたチタン (Ti) からなる密着層を介して、イリジウム (Ir) からなるイリジウム層、白金 (Pt) からなる白金層及びイリジウム (Ir) からなるイリジウム層を順次積層して下電極膜を形成し、この下電極膜上にゾル-ゲル法により圧電体層を形成したものが提案されている (例えば、特許文献 1 参照)。

【0004】

このような圧電体層は、薄膜からなる圧電体膜を複数回繰り返し積層形成することにより所定厚さで形成されるが、圧電体膜を形成する際の加熱によって下電極膜も同時に加熱され、下電極の圧電体膜側にはイリジウムが加熱処理された酸化イリジウム (IrO_2) からなる酸化イリジウム層が形成される。このように酸化イリジウム層が形成された際に、酸化イリジウム層と、イリジウム、白金及びチタンなどの合金からなる混合層との間に応力が集中して、下電極膜内で層間剥離が生じる虞がある。このような下電極膜内の層間剥離は、特に複数層積層する圧電体膜を形成した際に顕著に現れる。

10

【0005】

なお、このような問題は、インクジェット式記録ヘッドに代表される液体噴射ヘッド及びその製造方法に限定されず、他の圧電素子及びその製造方法においても同様に存在する。

【0006】

【特許文献 1】特許第 3517876 号公報 (第 9 ~ 10 頁、第 3 図)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

本発明はこのような事情に鑑み、下電極内の層間剥離を防止した圧電素子及びその製造方法、液体噴射ヘッド及びその製造方法並びに液体噴射装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決する本発明の第 1 の態様は、基板上にイリジウムを主成分とする厚さが 20 nm を限度とする金属層を少なくとも最上層に含む複数層で構成された下電極を形成する工程と、前記下電極上に圧電体前駆体膜を塗布する塗布工程と、前記塗布工程により塗布された前記圧電体前駆体膜を乾燥する乾燥工程と、前記乾燥工程により乾燥した前記圧電体前駆体膜を脱脂する脱脂工程と、前記脱脂工程により脱脂された前記圧電体前駆体膜を焼成して結晶化して圧電体膜とする焼成工程とを有する圧電体膜形成工程を複数回行って複数層の圧電体層を形成する工程と、前記圧電体層上に上電極を形成する工程とを具備することを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

30

かかる第 1 の態様では、下電極の最上層に所定厚さの金属層を設けることにより、圧電体層を焼成により形成する際に下電極が同時に加熱処理されても、下電極内の層間剥離を防止することができる。

【0009】

本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様において、前記下電極を形成する工程では、前記基板上にイリジウムからなるイリジウム層と、白金からなる白金層と、前記金属層とを積層形成することを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

40

かかる第 2 の態様では、特にイリジウム層、白金層、金属層とが積層形成された下電極内の層間剥離を防止することができる。

【0010】

本発明の第 3 の態様は、第 1 又は 2 の態様において、前記下電極を構成する各層をスパッタリング法により形成すると共に、当該下電極の各層を真空から開放せずに連続して積層形成することを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

かかる第 3 の態様では、下電極の各層を真空から開放することなく連続成膜することで、下電極を構成する各層の剥離を確実に防止することができる。

【0011】

50

本発明の第４の態様は、第１～３の何れかの態様において、前記金属層上にチタンを含むシード層を形成することを特徴とする圧電素子の製造方法。

かかる第４の態様では、圧電体前駆体膜を焼成して結晶化して圧電体膜とする際に、圧電体膜の結晶化を補助して、当該圧電体膜を良好な結晶状態にすることができる。

【００１２】

本発明の第５の態様は、第１～４の何れかの態様の圧電素子の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする液体噴射ヘッドの製造方法にある。

かかる第５の態様では、歩留まりを向上してコストを低減することができると共に信頼性を向上した液体噴射ヘッドを製造することができる。

【００１３】

本発明の第６の態様は、下電極、圧電体層及び上電極からなると共に、前記下電極の少なくとも前記圧電体層側が、イリジウムを主成分とする厚さが２０ｎｍを限度とする金属層が加熱処理されることにより酸化イリジウムを主成分とする厚さが５０ｎｍを限度とする酸化イリジウム層となっていることを特徴とする圧電素子にある。

かかる第６の態様では、下電極の最上層に所定厚さの金属層を設けることにより、圧電体層を焼成により形成する際に下電極が同時に加熱処理されても、下電極内の層間剥離を防止することができる。

【００１４】

本発明の第７の態様は、第６の態様の圧電素子と、前記圧電素子が振動板を介して設けられると共にノズル開口に連通する圧力発生室が設けられた流路形成基板とを具備することを特徴とする液体噴射ヘッドにある。

かかる第７の態様では、歩留まりを向上してコストを低減することができると共に信頼性を向上した液体噴射ヘッドを提供できる。

【００１５】

本発明の第８の態様は、第７の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。

かかる第８の態様では、歩留まりを向上してコストを低減することができると共に信頼性を向上した液体噴射装置を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

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に係るインクジェット式記録ヘッドの分解斜視図であり、図２は、図１の平面図及びそのＡ－Ａ断面図である。

【００１７】

図示するように、流路形成基板１０は、本実施形態ではシリコン単結晶基板からなり、その両面には予め熱酸化により形成した二酸化シリコンからなる、厚さ０．５～２μｍの弾性膜５０が形成されている。

【００１８】

この流路形成基板１０には、その他方面側から異方性エッチングすることにより、複数の隔壁１１によって区画された圧力発生室１２が並設され、その長手方向外側には、各圧力発生室１２の共通のインク室となるリザーバ１００の一部を構成する連通部１３が形成され、各圧力発生室１２の長手方向一端部とそれぞれインク供給路１４を介して連通されている。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、連通部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。

【００１９】

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とは反対側で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を介して固着されている。なお、ノズルプレート２０は、厚さが例えば、０．０１～１ｍｍで、線膨張係数が３００以下で、例えば２．５～４．５〔×１０^{-６}/〕である

10

20

30

40

50

ガラスセラミックス、又は不銹鋼などからなる。ノズルプレート 20 は、一方の面で流路形成基板 10 の一面を全面的に覆い、シリコン単結晶基板を衝撃や外力から保護する補強板の役目も果たす。また、ノズルプレート 20 は、流路形成基板 10 と熱膨張係数が略同一の材料で形成するようにしてもよい。この場合には、流路形成基板 10 とノズルプレート 20 との熱による変形が略同一となるため、熱硬化性の接着剤等を用いて容易に接合することができる。

【0020】

一方、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、二酸化シリコンからなり厚さが例えば、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、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 等からなり厚さが例えば、約 $0.4\ \mu\text{m}$ の絶縁体膜 55 が積層形成されている。また、この絶縁体膜 55 上には、最上層に酸化イリジウム (IrO_2) を主成分とする酸化イリジウム層 61 を含む厚さが例えば、約 $0.1 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の積層された下電極膜 60 と、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 等からなり厚さが例えば、約 $1.0\ \mu\text{m}$ の圧電体層 70 と、金、白金又はイリジウム等からなり厚さが例えば、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。

【0021】

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 毎にパターンニングして構成する。そして、ここではパターンニ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駆動部という。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 12 毎に圧電体駆動部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圧電アクチュエータと称する。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。

【0022】

また、下電極膜 60 は、詳しくは後述する製造方法によって、圧電体層 70 となる圧電体膜を複数層繰り返し積層形成する際に、圧電体膜を加熱焼成すると同時に加熱されることで、圧電体層 70 側の圧電体層 70 に接する部分に酸化イリジウム (IrO_2) を主成分とした厚さが $50\ \text{nm}$ を限度とする酸化イリジウム層 61 が形成されている。このような酸化イリジウム層 61 は、下電極膜 60 として、最上層にイリジウム (Ir) を主成分とする厚さが $20\ \text{nm}$ を限度とする金属層を形成しておくことで、圧電体層 70 を焼成により形成する際に同時に加熱処理されることで形成される。なお、加熱処理される前の下電極膜 60 の金属層の厚さは $5 \sim 20\ \text{nm}$ が好ましく、このような下電極膜 60 が加熱処理されることにより形成される酸化イリジウム層 61 の厚さは $10 \sim 50\ \text{nm}$ となる。

【0023】

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 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$)、ジルコニウム酸鉛 (PbZrO_3)、チタン酸鉛ランタン ($(\text{Pb}, \text{La}), \text{TiO}_3$)、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン ($(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) 又は、マグネシウムニオブ酸ジルコニウムチタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$) 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 $1 \sim 2\ \mu\text{m}$ 前後の厚さで形成した。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

さらに、圧電素子 3 0 0 の個別電極である各上電極膜 8 0 には、インク供給路 1 4 側の端部近傍から引き出され、絶縁体膜 5 5 上にまで延設される、例えば、金 (A u) 等からなるリード電極 9 0 が接続されている。

【 0 0 2 5 】

このような圧電素子 3 0 0 が形成された流路形成基板 1 0 上、すなわち、下電極膜 6 0 、弾性膜 5 0 及びリード電極 9 0 上には、リザーバ 1 0 0 の少なくとも一部を構成するリザーバ部 3 1 を有する保護基板 3 0 が接着剤 3 4 を介して接合されている。このリザーバ部 3 1 は、本実施形態では、保護基板 3 0 を厚さ方向に貫通して圧力発生室 1 2 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 1 0 の連通部 1 3 と連通されて各圧力発生室 1 2 の共通のインク室となるリザーバ 1 0 0 を構成している。

10

【 0 0 2 6 】

また、保護基板 3 0 の圧電素子 3 0 0 に対向する領域には、圧電素子 3 0 0 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 3 2 が設けられている。保護基板 3 0 は、圧電素子 3 0 0 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。

【 0 0 2 7 】

このような保護基板 3 0 としては、流路形成基板 1 0 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 1 0 と同一材料のシリコン単結晶基板を用いて形成した。

20

【 0 0 2 8 】

また、保護基板 3 0 には、保護基板 3 0 を厚さ方向に貫通する貫通孔 3 3 が設けられている。そして、各圧電素子 3 0 0 から引き出されたリード電極 9 0 の端部近傍は、貫通孔 3 3 内に露出するように設けられている。

【 0 0 2 9 】

また、保護基板 3 0 上には、並設された圧電素子 3 0 0 を駆動するための駆動回路 1 1 0 が固定されている。この駆動回路 1 1 0 としては、例えば、回路基板や半導体集積回路 (I C) 等を用いることができる。そして、駆動回路 1 1 0 とリード電極 9 0 とは、ボンディングワイヤ等の導電性ワイヤからなる接続配線 1 2 0 を介して電氣的に接続されている。

30

【 0 0 3 0 】

また、このような保護基板 3 0 上には、封止膜 4 1 及び固定板 4 2 とからなるコンプライアンス基板 4 0 が接合されている。ここで、封止膜 4 1 は、剛性が低く可撓性を有する材料 (例えば、厚さが 6 μ m のポリフェニレンサルファイド (P P S) フィルム) からなり、この封止膜 4 1 によってリザーバ部 3 1 の一側面が封止されている。また、固定板 4 2 は、金属等の硬質の材料 (例えば、厚さが 3 0 μ m のステンレス鋼 (S U S) 等) で形成される。この固定板 4 2 のリザーバ 1 0 0 に対向する領域は、厚さ方向に完全に除去された開口部 4 3 となっているため、リザーバ 1 0 0 の一側面は可撓性を有する封止膜 4 1 のみで封止されている。

【 0 0 3 1 】

また、このリザーバ 1 0 0 の長手方向略中央部外側のコンプライアンス基板 4 0 上には、リザーバ 1 0 0 にインクを供給するためのインク導入口 4 4 が形成されている。さらに、保護基板 3 0 には、インク導入口 4 4 とリザーバ 1 0 0 の側壁とを連通するインク導入路 3 5 が設けられている。

40

【 0 0 3 2 】

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 4 4 からインクを取り込み、リザーバ 1 0 0 からノズル開口 2 1 に至るまで内部をインクで満たした後、駆動回路からの記録信号に従い、圧力発生室 1 2 に対応するそれぞれの下電極膜 6 0 と上電極膜 8 0 との間に電圧を印加し、弾性膜 5 0 、下電極膜 6 0 及び圧電体層 7 0 をたわみ変形させることにより、各圧力発生室 1 2 内

50

の圧力が高まりノズル開口 21 からインク滴が吐出する。

【0033】

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3～図8を参照して説明する。なお、図3～図6は、圧力発生室12の長手方向の断面図であり、図7～図8は、下電極膜の要部断面図である。まず、図3(a)に示すように、シリコン単結晶基板からなる流路形成基板10を約1100℃の拡散炉で熱酸化し、その表面に弾性膜50及び保護膜51となる二酸化シリコン膜52を形成する。次いで、図3(b)に示すように、弾性膜50(二酸化シリコン膜52)上に、ジルコニウム(Zr)層を形成後、例えば、500～1200℃の拡散炉で熱酸化して酸化ジルコニウム(ZrO_2)からなる絶縁体膜55を形成する。

10

【0034】

次いで、下電極膜60を形成する。具体的には、まず、図3(c)に示すように、絶縁体膜55上に、密着層62を形成する。この密着層62としては、例えば、厚さが10～50nmのチタン(Ti)及びクロム(Cr)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が挙げられる。この密着層62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。次いで、図7(a)に示すように、密着層62上にイリジウム(Ir)からなり厚さ20nmのイリジウム層63と、白金(Pt)からなり厚さ60nmの白金層64と、白金層64上にイリジウム(Ir)からなり厚さ20nmの金属層65とを積層することにより、図4(a)に示すように密着層62上に下電極膜60を形成する。次いで、図4(b)に示すように、下電極膜60上にチタン(Ti)からなり厚さが1～20nm、本実施形態では厚さが4.5nmのシード層66を形成する。このように下電極膜60の上にシード層66を設けることにより、後の工程で下電極膜60上にシード層66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、シード層66としては、チタン(Ti)だけに限定されず、例えば、酸化チタンやチタン酸鉛など少なくともチタンを含むものを使うことができる。シード層66は圧電体層70を焼成により形成する際に、チタン酸鉛等中間生成物を形成し、圧電体層70の結晶化を助け良好な結晶を得られるようにするが、焼成後には圧電体層70中に拡散するものである。

20

【0035】

なお、このような密着層62、下電極膜60の各層63～65及びシード層66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の各層64～65及びシード層66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。すなわち、下電極膜60の剥離が比較的発生しやすい各層同士を連続して成膜することで層同士の密着力を向上させることができる。そして、このように密着層62、下電極膜60を構成する各層63～65及びシード層66を積層形成した後、図4(c)に示すように、パターンニングすることで下電極膜60を形成する。

30

【0036】

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)法等を用いてもよい。

40

【0037】

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

50

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。例えば、本実施形態では、圧電体前駆体膜 71 を 170 ~ 180 で 8 ~ 30 分保持することで乾燥することができる。また、乾燥工程での昇温レートは 0.5 ~ 1.5 / sec が好適である。なお、ここで言う「昇温レート」とは、加熱開始時の温度（室温）と到達温度との温度差の 20 % 上昇した温度から、温度差の 80 % の温度に達するまでの温度の時間変化率と規定する。例えば、室温 25 から 100 まで 50 秒で昇温させた場合の昇温レートは、 $(100 - 25) \times (0.8 - 0.2) / 50 = 0.9$ [/ sec] となる。

【0038】

10

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。例えば、本実施形態では、圧電体前駆体膜 71 を 300 ~ 400 程度の温度に加熱して約 10 ~ 30 分保持することで脱脂した。なお、ここで言う脱脂とは、圧電体前駆体膜 71 に含まれる有機成分を、例えば、NO₂、CO₂、H₂O 等として離脱させることである。また、脱脂工程では、昇温レートを 0.5 ~ 1.5 / sec とするのが好ましい。

【0039】

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）。焼成工程では、圧電体前駆体膜 71 を 680 ~ 900 に加熱するのが好ましく、本実施形態では、680 で 5 ~ 30 分間加熱を行って圧電体前駆体膜 71 を焼成して圧電体膜 72 を形成した。また、焼成工程では、昇温レートを 15 / sec 以下とするのが好ましい。

20

【0040】

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。

【0041】

そして、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、本実施形態では 10 回繰り返すことで、図 5 (c) に示すように 10 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 μm 程度の場合には、圧電体層 70 全体の膜厚は約 1.1 μm 程度となる。

30

【0042】

このような圧電体膜形成工程の特に焼成工程では、下電極膜 60 も同時に加熱されるため、これにより下電極膜 60 の圧電体層 70 側には金属層 65 が加熱処理されることにより酸化イリジウム層 61 が形成される。なお、本実施形態では、加熱される前の金属層 65 の厚さが 5 ~ 10 nm であるため、これが熱酸化されることによって厚さが約 2.5 倍程度、すなわち、10 ~ 50 nm の酸化イリジウム層 61 が形成される。

【0043】

ここで、圧電体膜形成工程における下電極膜 60 について詳細に説明する。まず、図 7 (a) に示すように、密着層 62 上にイリジウム層 63、白金層 64 及び金属層 65 からなる下電極膜 60 が積層形成された状態から、1 層目の圧電体膜 72 を焼成により形成すると、図 7 (b) に示すように、下電極膜 60 に圧電体膜 72 の鉛 (Pb) 及び酸素 (O) が拡散される。これにより、金属層 65 の一部が酸化されて圧電体膜 72 側に酸化イリジウム層 61 が形成されると共に、密着層 62 が絶縁体膜 55 と下電極膜 60 との界面及び金属層 65 と白金層 64 との界面に拡散される。また、圧電体膜 72 を繰り返し積層することにより下電極膜 60 を繰り返し加熱すると、図 8 (a) に示すように、密着層 62 及びイリジウム層 63 が白金層 64 の粒界に沿って上昇し、金属層 65 が押し下げられて絶縁体膜 55 と下電極膜 60 との界面まで下降する。そして、さらに圧電体膜 72 を繰り返し積層することにより下電極膜 60 を繰り返し加熱すると、図 8 (b) に示すように、下電極膜 60 の圧電体層 70 側には金属層 65 のイリジウムと、イリジウム層 63 のイリ

40

50

ジウムとが移動し、且つこれらが加熱されることで熱酸化され、酸化イリジウムからなる酸化イリジウム層 6 1 が形成される。そして、酸化イリジウム層 6 1 の下には、密着層 6 2 のチタン、イリジウム層 6 3 の一部のイリジウム、白金層 6 4 の白金、圧電体膜 7 2 から拡散された鉛、及び酸素が混合した混合物が形成される。

【 0 0 4 4 】

このように下電極膜 6 0 の圧電体層 7 0 側に酸化イリジウム層 6 1 が形成されることにより、圧電体膜 7 2 の酸素の抜け出しを防止でき、圧電体膜 7 2 の特性の劣化を防止することができる。なお、このような圧電体層 7 0 の形成時に、例えば、金属層 6 5 の厚さが 2 0 n m より厚い場合には、図 8 (a) に示す状態において、金属層 6 5 と酸化イリジウム層 6 1 との間で層間剥離が発生してしまう。本実施形態では、圧電体膜 7 2 を焼成する前の下電極膜 6 0 の最上層に厚さが 2 0 n m を限度とするイリジウム (I r) を主成分とする金属層 6 5 を設けることで、下電極膜 6 0 内の層間剥離を確実に防止することができる。すなわち、下電極膜 6 0 内の層間剥離が発生するのは、図 8 (a) に示すような過渡的な状態の時であり、図 8 (b) に示すような状態に至ると層間剥離は発生しないものである。

10

【 0 0 4 5 】

そして、図 5 (a) ~ 図 5 (c) に示す工程によって圧電体層 7 0 を形成した後は、図 6 (a) に示すように、例えば、イリジウムからなる上電極膜 8 0 を流路形成基板 1 0 の全面に形成し、圧電体層 7 0 及び上電極膜 8 0 を、各圧力発生室 1 2 に対向する領域にパターニングして圧電素子 3 0 0 を形成する。次に、リード電極 9 0 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 1 0 の全面に亘って、例えば、金 (A u) 等からなるリード電極 9 0 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 3 0 0 毎にパターニングすることで形成される。

20

【 0 0 4 6 】

次に、図 6 (c) に示すように、パターニングされた複数の圧電素子 3 0 0 を保持する保護基板 3 0 を、流路形成基板 1 0 上に例えば接着剤 3 4 によって接合する。なお、保護基板 3 0 には、リザーバ部 3 1、圧電素子保持部 3 2 等が予め形成されている。また、保護基板 3 0 は、例えば、4 0 0 μ m 程度の厚さを有するシリコン単結晶基板からなり、保護基板 3 0 を接合することで流路形成基板 1 0 の剛性は著しく向上することになる。

【 0 0 4 7 】

次に、図 6 (d) に示すように、流路形成基板 1 0 の圧電素子 3 0 0 が形成された面とは反対側の二酸化シリコン膜 5 2 を所定形状にパターニングすることで保護膜 5 1 を形成し、保護膜 5 1 をマスクとして流路形成基板 1 0 を 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、流路形成基板 1 0 に圧力発生室 1 2、連通部 1 3 及びインク供給路 1 4 等を形成する。

30

【 0 0 4 8 】

その後は、流路形成基板 1 0 の保護基板 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 3 0 にコンプライアンス基板 4 0 を接合することで、図 1 に示すようなインクジェット式記録ヘッドが形成される。

【 0 0 4 9 】

なお、実際には、上述した一連の膜形成及び異方性エッチングによって一枚のウェハ上に多数のチップを同時に形成し、プロセス終了後、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 毎に分割することでインクジェット式記録ヘッドが形成される。

40

【 0 0 5 0 】

(実施例 1)

上述した実施形態 1 と同様の製造方法によりシリコン単結晶基板からなる流路形成基板を熱酸化することにより二酸化シリコン (S i O 2) からなる弾性膜を形成し、この弾性膜上に酸化ジルコニウム (Z r O 2) からなる絶縁体膜を形成する。そして、絶縁体膜上に厚さが 2 0 n m のチタン (T i) からなる密着層を形成し、この密着層上に下電極膜として、厚さが 2 0 n m のイリジウム (I r) からなるイリジウム層と、厚さが 6 0 n m の

50

白金（Pt）からなる白金層と、厚さが20nmのイリジウム（Ir）からなる金属層を順次積層形成する。さらに、金属層上に厚さが4.5nmのチタン（Ti）からなるシード層を形成した。なお、このような密着層、下電極膜及びシード層の各層は、DCマグネトロンスパッタリング法によって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した。

【0051】

（実施例2）

イリジウムからなる金属層の厚さを10nmとした以外、上述した実施例1と同様の構成及び製造方法によって形成したものを実施例2の下電極膜とした。

【0052】

（比較例1）

イリジウムからなる金属層の厚さを30nmとした以外、上述した実施例1と同様の構成及び製造方法によって形成したものを比較例1の下電極膜とした。

【0053】

（試験例）

これら実施例1、2及び比較例1の下電極膜上に、上述した実施形態1と同様の製造方法により圧電体層及び上電極膜を形成した。すなわち、各下電極膜上に、MOD法により圧電体層となるチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）を塗布し、180℃で10分間乾燥工程を行った後、400℃で10分間脱脂工程を行い、その後、700℃で30分間焼成工程を行うことで圧電体膜を形成する圧電体膜形成工程を繰り返し行い、10層の圧電体膜からなる総厚が1.1μmの圧電体層を形成した。このように圧電体層を形成する際に、圧電体膜を6層目に形成した後に、超薄膜スクラッチ試験機（CSR02；レスカ株式会社製）によって密着力を測定した。この結果を下記表1に示す。なお、このように6層目に評価を行ったのは、上述した実施形態の図8（a）に示す状態が現れるのが6層目焼成後であるからである。また、焼成温度や焼成時間によって、最も密着力が弱くなる層数が異なるものである。

【0054】

【表1】

	PZT側の金属層の厚さ	密着力
実施例1	10nm	66.7mN
実施例2	20nm	52.5mN
比較例1	30nm	12.3mN

【0055】

表1に示すように、実施例1及び2の金属層が20nm以下で形成された下電極膜上に圧電体層を形成した際は密着力が高く、下電極膜内で層間剥離することはなかったが、比較例1の金属層が30nmで形成された下電極膜上に圧電体層を形成した際には密着力が低く、下電極膜内部で層間剥離が起こることが分かった。また、剥離箇所は、比較例1では下電極膜内であるのに対し、実施例1及び2では下電極膜と酸化ジルコニウムからなる絶縁体膜との界面であった。

【0056】

このため、下電極膜の最上層に形成する金属層の厚さを20nm以下とすることで下電極膜の各層間の密着力を向上して、下電極膜内の層間剥離を確実に防止することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

(他の実施形態)

以上、本発明の実施形態 1 を説明したが、インクジェット式記録ヘッドの基本的構成は上述したものに限定されるものではない。例えば、上述した実施形態 1 では、圧電体前駆体膜 7 1 を塗布、乾燥及び脱脂した後、焼成して圧電体膜 7 2 を形成するようにしたが、特にこれに限定されず、例えば、圧電体前駆体膜 7 1 を塗布、乾燥及び脱脂する工程を複数回、例えば、2 回繰り返し行った後、焼成することで圧電体膜 7 2 を形成するようにしてもよい。

【 0 0 5 8 】

さらに、圧電体膜を複数層積層する場合においても、焼成温度を下げたり、焼成時間を短くすることで、上述した実施形態 1 の図 8 (a) に示す状態になる前に所望の圧電体膜が確保できる場合には、下電極膜の最上層に形成するイリジウムを主成分とする金属層の厚さを 2 0 n m 以下とすることで同様の効果を得ることができる。

10

【 0 0 5 9 】

また、上述した実施形態 1 では、下電極膜 6 0 をパターニングすることにより形成した後に圧電体層 7 0 を形成するようにしたが、デバイスの関係上、下電極膜をパターニングすることなく流路形成基板 1 0 上の全面に形成した後、1 層目の圧電体膜 7 2 を形成し、その後、下電極膜をパターニングするようにしてもよい。

【 0 0 6 0 】

また、これら各実施形態の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 9 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。

20

【 0 0 6 1 】

図 9 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いる。

30

【 0 0 6 2 】

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 3 】

なお、上述した実施形態 1 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 (面発光ディスプレイ) 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。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 4 】

【 図 1 】 本発明の実施形態 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 】 本発明の実施形態 1 に係る記録ヘッドの平面図及び断面図である。

【 図 3 】 本発明の実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造方法を示す断面図である。

【 図 4 】 本発明の実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造方法を示す断面図である。

50

【図 5】本発明の実施形態 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】本発明の実施形態 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】本発明の実施形態 1 に係る製造方法を示す下電極膜の要部断面図である。

【図 8】本発明の実施形態 1 に係る製造方法を示す下電極膜の要部断面図である。

【図 9】本発明の一実施形態に係る記録装置の概略構成を示す図である。

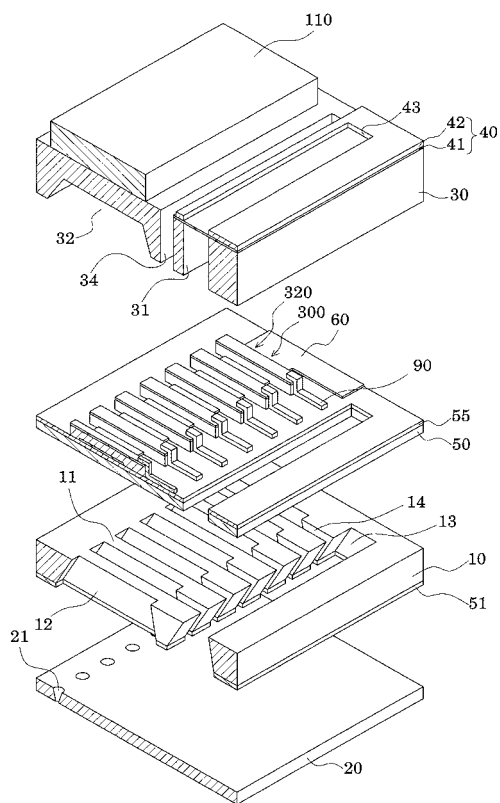
【符号の説明】

【0065】

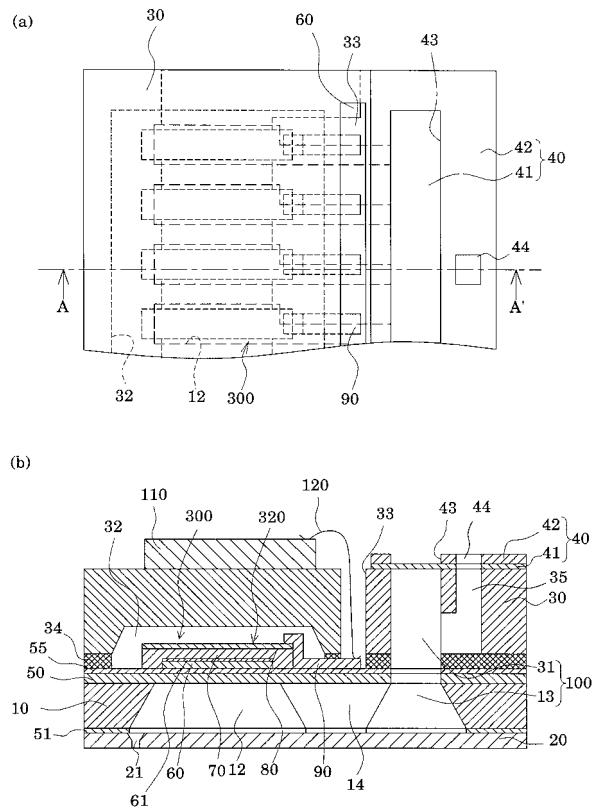
10 流路形成基板、 12 圧力発生室、 13 連通部、 14 インク供給路、
20 ノズルプレート、 21 ノズル開口、 30 保護基板、 31 リザーバ部
、 32 圧電素子保持部、 40 コンプライアンス基板、 60 下電極膜、 61 酸化イリジウム層、 62 密着層、 63 イリジウム層、 64 白金層、 65 金属層、 66 シード層、 70 圧電体層、 80 上電極膜、 90 リード電極、 100 リザーバ、 110 駆動回路、 120 接続配線、 300 圧電素子

10

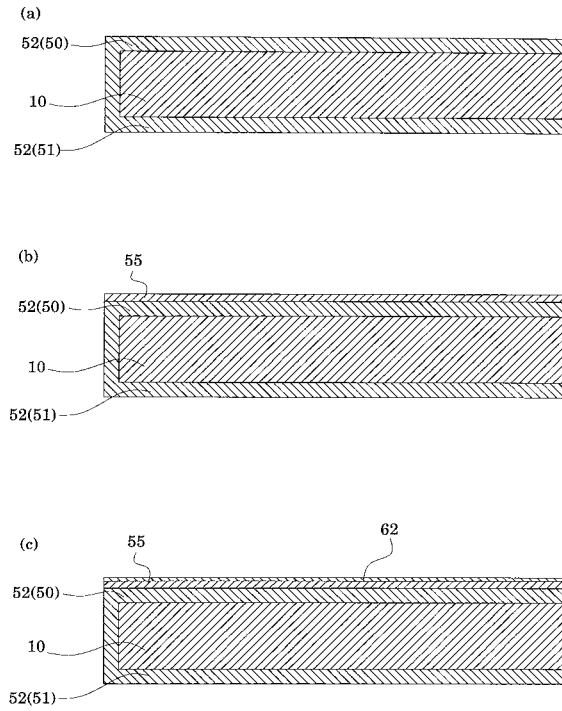
【図 1】



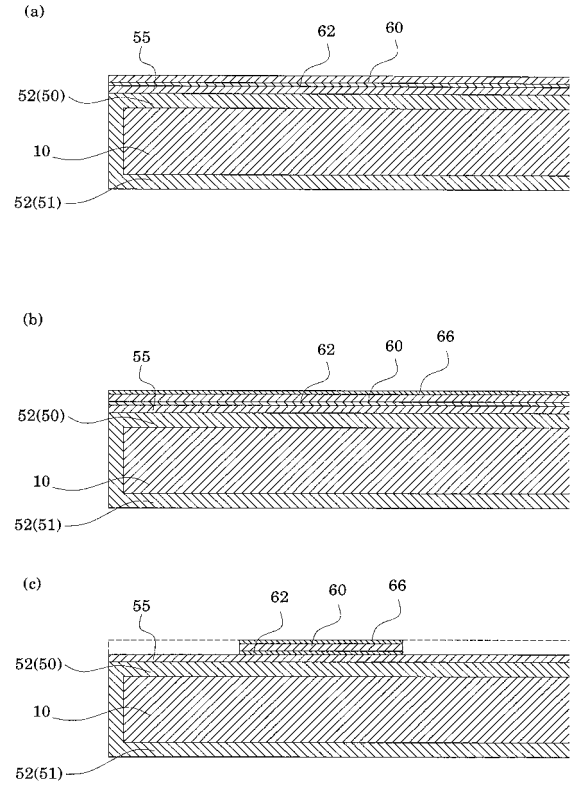
【図 2】



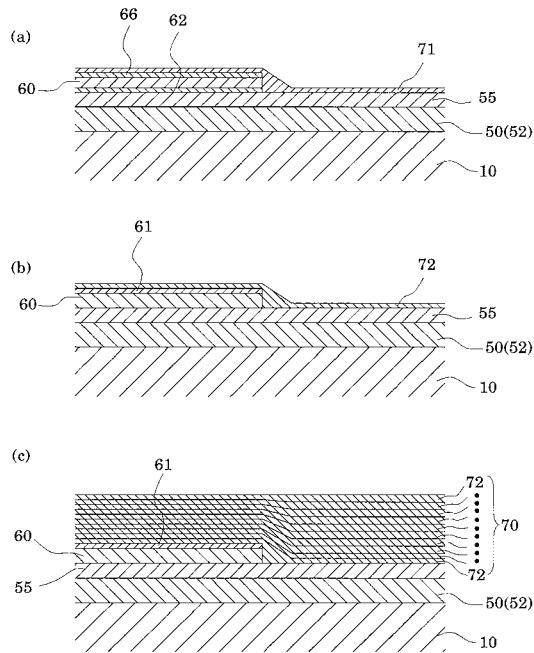
【 図 3 】



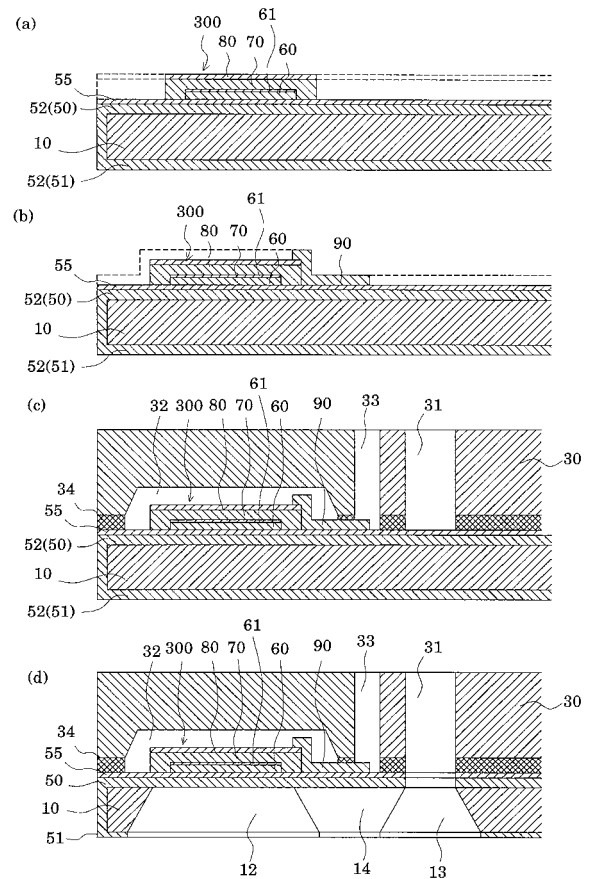
【 図 4 】



【 図 5 】

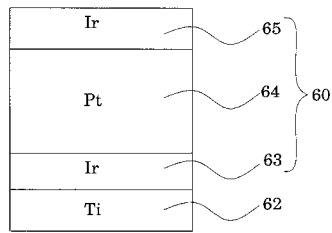


【 図 6 】

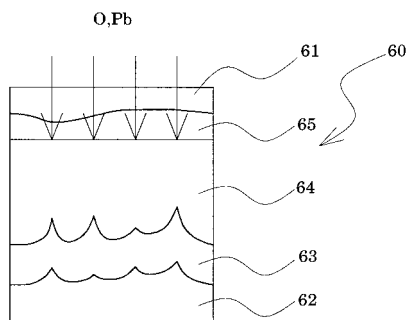


【図 7】

(a)

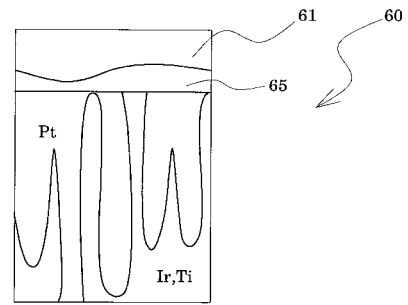


(b)

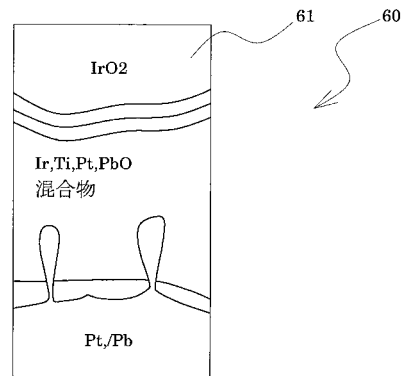


【図 8】

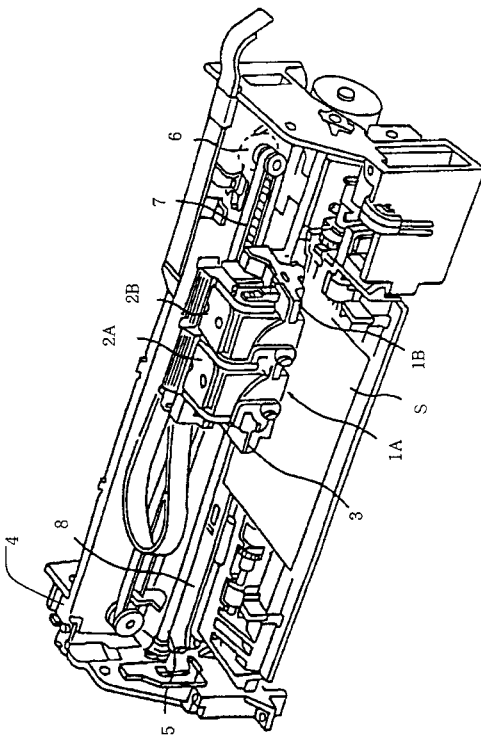
(a)



(b)



【図 9】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

B 4 1 J 2/16 (2006.01)

H 0 1 L 41/08 L

H 0 1 L 41/09 (2006.01)

H 0 1 L 41/08 J

H 0 1 L 41/08 (2006.01)

H 0 1 L 41/08 D

H 0 1 L 41/187 (2006.01)

H 0 1 L 41/18 1 0 1 B

H 0 1 L 41/18 1 0 1 C

H 0 1 L 41/18 1 0 1 D

H 0 1 L 41/18 1 0 1 J