

(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2005-313628

(P2005-313628A)

(43) 公開日 平成17年11月10日(2005.11.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 4 1 J 2/16  
 B 4 1 J 2/045  
 B 4 1 J 2/055  
 H O 1 L 41/08  
 H O 1 L 41/09

F I

B 4 1 J 3/04 1 O 3 H  
 B 4 1 J 3/04 1 O 3 A  
 H O 1 L 41/22 Z  
 H O 1 L 41/08 J  
 H O 1 L 41/08 L

テーマコード (参考)

2 C O 5 7

審査請求 未請求 請求項の数 26 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-95223 (P2005-95223)  
 (22) 出願日 平成17年3月29日 (2005.3.29)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-94597 (P2004-94597)  
 (32) 優先日 平成16年3月29日 (2004.3.29)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. FRAM

(71) 出願人 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  
 (71) 出願人 500410293  
 舟窪 浩  
 神奈川県川崎市宮前区宮前平1-3-5-  
 4-305  
 (74) 代理人 100123788  
 弁理士 宮崎 昭夫  
 (74) 代理人 100106138  
 弁理士 石橋 政幸  
 (74) 代理人 100120628  
 弁理士 岩田 慎一  
 (74) 代理人 100127454  
 弁理士 緒方 雅昭

最終頁に続く

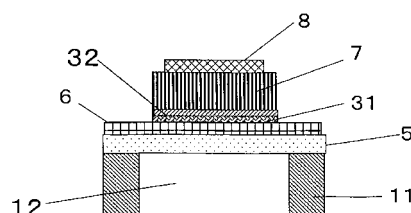
(54) 【発明の名称】 { 1 0 0 } 配向性を有する誘電体、圧電体、インクジェットヘッド、インクジェット記録装置及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 汎用基板上に { 1 0 0 } 配向あるいは一軸配向の誘電層あるいは ( 0 0 1 ) エピタキシャル膜の誘電層およびそれらの誘電層を成膜する事が出来る製造方法およびそれから得られる誘電体あるいは圧電体、インクジェットヘッド、インクジェット記録装置を提供すること。

【解決手段】 基板上に少なくとも、第一の蛍石型酸化物層、第二の蛍石型酸化物層、第三の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層、第四の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層を有し、第四の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層上に { 1 0 0 } 配向であるペロブスカイト型誘電層を形成する。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板上に少なくとも、第一の蛍石型酸化物層、第二の蛍石型酸化物層、第三の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層、第四の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層を有し、第四の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層上に{100}配向であるペロブスカイト型誘電層を有する事を特徴とする誘電体。

## 【請求項 2】

上記第一の蛍石型酸化物層、第二の蛍石型酸化物層、第三の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層、第四の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層を有し、第四の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層が{100}配向である請求項 1 に記載の誘電体。

10

## 【請求項 3】

第一及び第二の蛍石型酸化物層が $AmO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $SmO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $NpO_2$ ,  $PaO_2$ ,  $PuO_2$ ,  $RbO_2$ ,  $TbO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $UO_2$ ,  $ZrO_2$ である請求項 1 または 2 に記載の誘電体。

## 【請求項 4】

第一の蛍石型酸化物層が希土類元素を含む $ZrO_2$ であり、第二の蛍石型酸化物層が $CeO_2$ である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の誘電体。

## 【請求項 5】

第三の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層がNi元素及び/又はLa元素を有する酸化物であり、第四の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層が $(Sr_x, Ca_y, Ba_z)RuO_3$  (但し $x+y+z=1$ )系酸化物である事を特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の誘電体。

20

## 【請求項 6】

誘電層が(001)配向である請求項 4 または 5 に記載の誘電体。

## 【請求項 7】

基板上に少なくとも、下部電極、{100}配向性誘電層、上部電極を有する誘電体において、少なくとも一方の電極が、金属自然配向膜と2層以上のペロブスカイト型{100}酸化物導電層である事を特徴とする誘電体。

## 【請求項 8】

金属自然配向膜の金属が面心立方晶であり、(111)配向である請求項 7 に記載の誘電体。

## 【請求項 9】

30

{100}配向性誘電層が、(001)結晶配向度が50%以上である請求項 7 または 8 に記載の誘電体。

## 【請求項 10】

{100}配向性誘電層が、(001)結晶配向度が80%以上である請求項 9 に記載の誘電体。

## 【請求項 11】

{100}配向性誘電層が、(001)結晶配向度が99%以上である請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の誘電体。

## 【請求項 12】

2層の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層の一方が、 $(Sr_x, Ca_y, Ba_z)RuO_3$  (但し $x+y+z=1$ )系酸化物である請求項 7 ~ 11 のいずれかに記載の誘電体。

40

## 【請求項 13】

2層の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層の一方が、少なくともNi元素を有する酸化物である請求項 7 ~ 12 のいずれかに記載の誘電体。

## 【請求項 14】

Ni元素を有する酸化物が、 $CNiO_3$ 系酸化物で、CはLa, Pr, Nd, Sm, Euから少なくとも1種以上選ばれる元素である、請求項 13 に記載の誘電体。

## 【請求項 15】

2層の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層の一方が、少なくとも菱面体晶構造を有する事を特徴とする請求項 7 ~ 11、13 及び 14 のいずれかに記載の誘電体。

50

## 【請求項 16】

2層の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層の少なくとも一方が、LaがAサイトに入った化合物である事の特徴とする請求項7～11、13、14のいずれかに記載の誘電体。

## 【請求項 17】

請求項1～16のいずれかに記載の誘電体を少なくとも有する事の特徴とする圧電体。

## 【請求項 18】

請求項17に記載の圧電体を少なくとも有する事の特徴とするインクジェットヘッド。

## 【請求項 19】

請求項18に記載のインクジェットヘッドを用いたインクジェット記録装置。

## 【請求項 20】

基板上に、少なくとも第一の蛍石型酸化物{100}層を形成する工程、第二の蛍石型酸化物{100}層を形成する工程、第三の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層を{100}配向性で形成する工程、第四の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層を{100}配向性で形成する工程、及び{100}配向性誘電層を形成する工程を少なくとも有する誘電体の製造方法。

## 【請求項 21】

基板上に少なくとも2層の酸化物電極層を有する誘電体の製造方法において、第一の酸化物電極層を形成する時の基板温度を $T_1$ 、第二の酸化物電極層を形成する時の基板温度を $T_2$ 、誘電層を形成する時の基板温度を $T_3$ とした時、下記の式(1)を満足する事の特徴とする誘電体の製造方法。

$$T_2 - T_3 - T_1 \cdots \cdots (1)$$

## 【請求項 22】

誘電層が(001)配向である請求項20の誘電体の製造方法。

## 【請求項 23】

蛍石型酸化物層が、(100)配向である請求項22に記載の製造方法。

## 【請求項 24】

基板上に、少なくとも1層以上の金属自然配向膜を形成する工程、金属酸化物を主成分の第一の{100}配向導電性電極層を加熱下形成する工程、及び第二の{100}配向性導電層を形成する工程、{100}配向性誘電層を形成する工程、上部電極を形成する工程を少なくとも有する誘電体の製造方法。

## 【請求項 25】

基板上に、少なくとも1層以上の金属自然配向膜を形成する工程、金属酸化物を主成分の第一の{100}配向導電性電極層を加熱下形成する工程、及び第二の{100}配向性導電層を形成する工程、{100}配向性誘電層を形成する工程、もう一方の電極を形成する工程、圧力室となる複数の個別液室を形成する工程、液体吐出用吐出口を形成する工程を有するインクジェットヘッドの製造方法。

## 【請求項 26】

基板上に、少なくとも蛍石型酸化物層を形成する工程、第一の{100}酸化物導電層を形成する工程、第二の{100}酸化物導電層を形成する工程、(001)配向性誘電層を形成する工程、もう一方の電極を形成する工程、圧力室となる複数の個別液室を形成する工程、液体吐出用吐出口を形成する工程を有するインクジェットヘッドの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、誘電体、圧電体(電歪体)、及びそれらの製造方法であり、コンデンサー、センサー、トランスデューサー及びアクチュエータ等としての応用が可能な誘電体、圧電体である。特に近年注目されている強誘電体メモリーやMEMS素子、インクジェットヘッドに好適なものである。また、圧電体応用としてインクジェット以外には、メモリー用

10

20

30

40

50

ヘッド、光シャッター等や、スピーカーに応用される。

【背景技術】

【0002】

コンデンサーとして比誘電率の高い誘電体材料が求められる一方、コンデンサーの小型化のためにBaTiO<sub>3</sub>などのセラミックス材料の薄膜化が進んでいる。しかし、BaTiO<sub>3</sub>やPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>などの材料の比誘電率は、セラミックス材料で高々、1500程度であり、薄膜化することにより更に焼結不良、界面での欠損構造の問題も加わり、特性の不良な電子デバイスとなる問題がある。

【0003】

また、近年、誘電体として、残留分極値が安定しているPZT(111)配向膜をメモリに利用する動きがある。(111)膜を得る例として、例えば、特開2003-179278号公報に記載されている。この方法は、Si基板に(111)配向膜を成膜するために、Si基板上にバッファ層となるYSZ(111)配向膜を設け、その格子を利用してSrRuO<sub>3</sub>(SRO)(111)を成膜しPZT(111)膜を得ている。しかし、この方法では、バッファ層の成膜が必要である事、及びバッファ層の応力が素子としての性能を左右するため、応力制御する必要がある事、応力制御により引っ張り応力の膜にした場合、上のSRO(111)膜の結晶性が安定的に成膜出来ない等の問題があった。また、すべてエピタキシャル成長であるため、再現性がとばしいという問題があった。これを解決する方法として、同じ特性が期待できる同配向を有した一軸配向膜が望まれている。

【0004】

また、圧電体としては、近年、MEMSや圧電応用での研究が広がり、薄膜での特性の良い圧電素子が望まれている。圧電素子は、圧電体層を電極ではさみ、電界をかける事により、伸縮する素子であり、モーター、超音波モーター、アクチュエータ等に適應できる。

【0005】

上記応用分野で利用されている材料は、約50年前に発見されたPZT系材料である。PZT系材料は、焼結温度が1100以上であり、薄膜素子として適應させるために、ゾルゲル法、スパッタ法、MBE法、PLD法、CVD法等を用いた材料開発が進められている。しかし、薄膜として応用した場合、膜中あるいは膜界面での物理的破壊等が発生し易い等の問題がある。

【0006】

そのために圧電体層の結晶構造を工夫し、大きな圧電定数や良好な耐圧性のある膜を得ようとする試みがされている。インクジェットヘッドとして、スパッタで(001)配向膜を用いた例として、特開平8-116103号公報がある。この方法は、基板上に配向した電極を設け、圧電膜の結晶構造を制御している。しかし、この方法では、(001)配向させたPt電極が単結晶MgO基板上で結晶性良く成膜されるが、単結晶MgO基板は、高価である事と基板サイズが小さい事の問題がある。

【特許文献1】特開2003-179278号公報

【特許文献2】特開平8-116103号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、上記問題点を解決することにある。特に{100}エピタキシャル膜及び{100}一軸配向膜の誘電体、圧電体、それを用いたインクジェットヘッド、インクジェット記録装置およびそれらの製造方法である。特に蛍石型酸化物層を用いたエピタキシャル膜の誘電体、圧電体等であり、金属自然配向膜を用いた一軸配向膜の誘電体、圧電体等である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明にかかる誘電体は、基板上に少なくとも、第一の蛍石型酸化物層、第二の蛍石型

10

20

30

40

50

酸化物層、第三の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層、第四の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層を有し、第四の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層上に $\{100\}$ 配向であるペロブスカイト型誘電層を有する事を特徴とする誘電体である。上記第一から第四の各層が $\{100\}$ 配向である誘電体である。

また、第一及び第二の蛍石型酸化物層が $AmO_2, CeO_2, CmO_2, K_2O, Li_2O, Na_2O, NpO_2, PaO_2, PuO_2, RbO_2, TbO_2, ThO_2, UO_2$ 及び $ZrO_2$ の少なくとも1種を含むものである上記誘電体である。

さらに、第一の蛍石型酸化物層が希土類元素を含む $ZrO_2$ であり、第二の蛍石型酸化物層が $CeO_2$ である上記誘電体である。

さらに、第三の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層がNi元素及び/又はLa元素を有する酸化物であり、第四の $ABO_3$ ペロブスカイト型酸化物導電層が $(Sr_x, Ca_y, Ba_z)RuO_3$  (但し $x+y+z=1$ )系酸化物である上記の誘電体である。 10

#### 【0009】

本発明にかかる誘電体の他の態様は、基板上に少なくとも、下部電極、 $\{100\}$ 配向性誘電層、上部電極を有する誘電体において、少なくとも一方の電極が、金属自然配向膜と2層以上のペロブスカイト型酸化物導電層である誘電体である。金属自然配向膜の金属が面心立方晶であり、 $(111)$ 配向である誘電体である。

#### 【0010】

また、上記誘電層の配向性が $(001)$ 結晶配向度が50%以上、好ましくは、80%以上、より好ましくは99%以上である。また、2層の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層の一方が、 $(Sr_x, Ca_y, Ba_z)RuO_3$  (但し $x+y+z=1$ )系酸化物である誘電体である。また、2層の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層の一方が、少なくともNi元素を有する酸化物である誘電体である。また、上記Ni元素を有する酸化物が、 $CNiO_3$ 系酸化物で、CはLa, Pr, Nd, Sm, Euから少なくとも1種以上選ばれる元素である誘電体である。また、2層の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層の一方が、少なくとも菱面体晶構造を有する誘電体である。また、2層の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層の少なくとも一方が、LaがAサイトに入った化合物である誘電体である。 20

#### 【0011】

本発明にかかる圧電体は、上記構成のいずれかの誘電体を少なくとも有する事を特徴とする圧電体である。また、本発明にかかるインクジェットヘッド及びインクジェット記録装置は、上記構成の圧電体を少なくとも有する事を特徴とするものである。 30

#### 【0012】

本発明にかかる誘電体の製造方法は、基板上に、少なくとも第一の蛍石型酸化物 $\{100\}$ 層を形成する工程、第二の蛍石型酸化物 $\{100\}$ 層を形成する工程、第三の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物電極層を $\{100\}$ 配向性で形成する工程、第四の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物電極層を $\{100\}$ 配向性で形成する工程、及び $\{100\}$ 配向性誘電層を形成する工程を少なくとも有する誘電体の製造方法である。

#### 【0013】

本発明にかかる誘電体の製造方法の他の態様は、第一の酸化物電極層を形成する時の基板温度を $T_1$ , 第二の酸化物電極層を形成する時の基板温度を $T_2$ , 誘電層を形成する時の基板温度を $T_3$ とした時、下記の式(1)を満足する事を特徴とする誘電体の製造方法である。 40

$$T_2 \quad T_3 \quad T_1 \cdots \cdots (1)$$

#### 【0014】

ここで、第一の酸化物電極層とは、前記第三の酸化物導電層であり、第二の酸化物電極層とは、前記第四の酸化物導電層と読み代えても良い。

本発明にかかる誘電体の製造方法の他の態様は、基板上に、少なくとも1層以上の蛍石型酸化物層を形成する工程、金属酸化物を主成分の第一の $\{100\}$ 配向導電性電極層を加熱下形成する工程、及び第二の $\{100\}$ 配向性導電層を形成する工程、 $(001)$ 配向性誘電層を形成する工程、上部電極を形成する工程を少なくとも有する誘電体の製造方法である。

#### 【0015】

本発明にかかる誘電体の製造方法の他の態様は、基板上に、少なくとも1層以上の金属自然配向膜を形成する工程、金属酸化物を主成分の第一の{100}配向導電性電極層を加熱下形成する工程、及び第二の{100}配向性導電層を形成する工程、{100}配向性誘電層を形成する工程、上部電極を形成する工程を少なくとも有する誘電体の製造方法である。

#### 【0016】

本発明にかかるインクジェットヘッドの製造方法は、基板上に、少なくとも1層以上の金属自然配向膜を形成する工程、金属酸化物を主成分の第一の{100}配向導電性電極層を加熱下形成する工程、及び第二の{100}配向性導電層を形成する工程、{100}配向性誘電層を形成する工程、もう一方の電極を形成する工程、圧力室となる複数の個別液室を形成する工程、液体吐出用吐出口を形成する工程を有するインクジェットヘッドの製造方法である。 10

#### 【0017】

本発明にかかるインクジェットヘッドの製造方法の他の態様は、基板上に、少なくとも蛍石型酸化物層を形成する工程、第一の{100}酸化物導電層を形成する工程、第二の{100}酸化物導電層を形成する工程、(001)配向性誘電層を形成する工程、もう一方の電極を形成する工程、圧力室となる複数の個別液室を形成する工程、液体吐出用吐出口を形成する工程を有するインクジェットヘッドの製造方法である。

#### 【0018】

すなわち、本発明は、汎用基板上に{100}配向あるいは一軸配向の誘電層あるいは(001)エピタキシャル膜の誘電層およびそれらの誘電層を成膜する事が出来る製造方法およびそれから得られる誘電体あるいは圧電体、インクジェットヘッド、インクジェット記録装置にかかるものである。特に(001)優先配向、一軸配向および単結晶膜を任意に制御して得られる製造方法であり、それから得られる誘電体、圧電体、それを用いたインクジェットヘッド、インクジェット記録装置である。 20

#### 【発明の効果】

#### 【0019】

本発明によれば、{100}配向の誘電層あるいは、(001)エピタキシャル配向の誘電層を得る酸化物電極の層構成を示し、特性の良い誘電体、圧電体およびインクジェットヘッド、それを用いたインクジェット式記録装置を提供することができる。 30

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0020】

本発明の誘電体および圧電体について説明する。

#### 【0021】

本発明は、基板上に少なくとも、下部電極、{100}配向性誘電層、上部電極を有する誘電体において、少なくともどちらか一方の電極が、ペロブスカイト型酸化物導電層の少なくとも2層構成であり、かつ{100}配向である事を特徴とする誘電体である。特に導電層を形成するペロブスカイト型酸化物が $ABO_3$ 型酸化物である誘電体である。さらに、誘電体層が $ABO_3$ 型ペロブスカイト酸化物である上記誘電体である。この構成にする事により、配向性の良好な{100}配向の誘電層を得る事が出来る。 40

#### 【0022】

また、本発明の別の態様として、基板上に少なくとも、下部電極、{100}配向性誘電層、上部電極を有する誘電体において、下部電極と基板間に、蛍石型酸化物の層を有し、下部電極が少なくとも2層のペロブスカイト型{100}酸化物導電層を有することを特徴とする誘電体である。

#### 【0023】

蛍石型酸化物としては、例えば、 $AmO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $SmO_2$ 、 $K_2O$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $NpO_2$ 、 $PaO_2$ 、 $PuO_2$ 、 $RbO_2$ 、 $TbO_2$ 、 $ThO_2$ 、 $UO_2$ 、 $ZrO_2$ の少なくとも1種を含むものであるが、好ましくは $CeO_2$ 、 $ZrO_2$ であり、(100)配向である事が好ましい。 $ZrO_2$ は希土類元素をドーパントとして含むものであっても良い。蛍石型酸化物層は、2層以上あるのが好ましい態様であるが、1層構成で 50

も良い。

【0024】

また、誘電層が(001)配向である上記誘電体である。

【0025】

この構成にする事により誘電層は(001)エピタキシャル膜となるが、誘電層の製法により{100}エピタキシャル膜を得る事も出来る。

【0026】

また、別の態様として、本発明は、基板上に少なくとも、下部電極、{100}配向性誘電層、上部電極を有する誘電体において、少なくとも一方の電極が、金属自然配向膜と2層以上のペロブスカイト型酸化物導電層である事を特徴とする誘電体である。

10

【0027】

この構成にすることにより、基板の選択性が不要で、{100}配向膜、特に一軸配向膜を得る事が出来る。

【0028】

上記金属自然配向膜の金属は、面心立方晶であり、(111)配向である誘電体である。

【0029】

また、上記説明の{100}配向性誘電層が、(001)結晶配向度が50%以上である誘電体である。好ましくは、(001)結晶配向度が80%以上であり、より好ましくは99%以上の誘電体である。

20

【0030】

面心立方晶となる金属材料であれば、本発明は、どのような材料でも良いが、例えば、Ni, Pt, Pb, Ir, Cu, Al, Ag, -Fe等である。好ましくは、Pt, Irである。この自然配向膜を形成することにより、基板の結晶性を問題とせず、{100}配向、好ましくは(001)配向の誘電膜を形成することが出来る。

【0031】

誘電層の結晶性を向上させるために、前記第四の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層が、 $(Sr_x, Ca_y, Ba_z)RuO_3$  (但し $x+y+z=1$ )系酸化物である事が好ましい。例えば、 $SrRuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $LaSrO_3$ 、 $BaRuO_3$ である。

【0032】

また、前記第三の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型酸化物導電層が、少なくともNi元素を有する酸化物である事が、さらに好ましい。このNi元素を有する酸化物は例えば、 $CNiO_3$ 系酸化物で、CはLa, Pr, Nd, Sm, Euから少なくとも1種以上選ばれる元素である。

30

【0033】

さらに本発明は、第三のペロブスカイト型酸化物導電層が、少なくとも菱面体晶構造を有する事が好ましい誘電体である。金属自然配向膜あるいは蛍石型酸化物上に{100}配向をよりしやすくするために第一のペロブスカイト型酸化物導電層は、菱面体晶構造を有することが好ましい。菱面体晶構造をとりやすい酸化物としては、上記のNi元素を有する酸化物であり、後述するLaが含まれた酸化物である。好ましくは、 $LaNiO_3$ である。

【0034】

Laが含まれた酸化物としては、LaがAサイトに入った化合物である事が好ましい。また、この化合物は、第四のペロブスカイト型酸化物導電層として用いられても良い。LaがAサイトに入った酸化物としては、例えば、 $LaMoO_3$ 、 $LaCoO_3$ 、 $LaCrO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、 $LaSrCoO_3$ 、 $LaCuO_3$ 、 $LaSrMnO_3$ 、 $CaLaMnO_3$ 、 $LaCaRhO_3$ 、 $LaSrRhO_3$ 、 $LaBaRhO_3$ などが挙げられる。上記酸化物以外の材料を第三のペロブスカイト型酸化物導電層として用いた場合、安定して{100}配向にならない。

40

【0035】

上記ペロブスカイト型酸化物導電層を2層以上組み合わせることにより再現性よく、{100}配向、好ましくは(001)配向の誘電層を得る事が出来る。

【0036】

50

これらペロブスカイト型化合物は誘電層も含め、 $ABO_3$ として組成が表示されるが、組成が完全に1:1:3である必要は無く、特性を損なわない範囲でズれている場合も本発明の範囲である。例えば、のペロブスカイト型酸化物導電層の酸素が導電性及び結晶性に大きな問題を生じない範囲で酸素プアであっても良いし、誘電層が特性向上のためにAサイト元素がリッチであっても良い。組成ズレの範囲は、特に限定されないが、例えば、 $\pm 10\%$ の範囲でズれる現象は、製法にもよるが、起こりうるものである。

#### 【0037】

本発明は、さらに上記誘電層を有する圧電体である。さらに上記圧電体を有する事の特徴とするインクジェットヘッドである。さらに本発明は、上記インクジェットヘッドを用いたインクジェット記録装置である。また本発明は、上記圧電体を少なくとも有する事

10

#### 【0038】

本発明のインクジェットヘッドを図1, 2で説明する。図1はインクジェットヘッドの模式図であり、1は吐出口、2は個別液室3と吐出口1をつなぐ連通孔、4は共通液室、5は振動板、6は下部電極、7は圧電体層、8は上部電極である。7の圧電膜は、図示されているように矩形の形をしている。この形状は矩形以外に楕円形、円形、平行四辺形等でも良い。本発明の圧電膜7を更に詳細に図2、図3で説明する。図2、図3は、図1の圧電膜の幅方向での断面図である。図2は、蛍石型酸化物層を有する例であり、図3は、金属自然配向膜を有する例である。図中で31, 32は、本発明のペロブスカイト型酸化物導電層であり、31が好ましくは、Ni元素を有する酸化物及び/あるいは、菱面体晶構造を有する層である。32の層は、好ましくは、 $(Sr_x, Ca_y, Ba_z)RuO_3$  (但し $x+y+z=1$ )系酸化物であり、あるいはLaがAサイトに入った化合物である。7が{100}配向の圧電層あるいは誘電層であり、5は振動板、6は配向を制御する蛍石型酸化物層、8は上部電極である。図2では、ペロブスカイト型酸化物層31, 32も圧電層と同様にパターンニングされているが、6の蛍石型酸化物層と同じようにベタ膜となっても良い。図3の36は、金属自然配向膜であり、この配向性は(111)である。この(111)配向膜上に(100)配向膜を成膜させる31のペロブスカイト型導電層は、上記材料を選ぶことにより達成出来る。金属自然配向膜と振動板(あるいは基板)5間にアンカー層33がある形態は好ましい態様である。アンカー層に用いられる材料としては、Ti, Cr, Pb, Ni, 等の金属材料や $TiO_2$ 等の酸化物が好ましい。アンカー層の膜厚としては、 $0.5\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ で、好ましくは $1\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である。また、アンカー層を構成する材料は、上記材料の積層物でも良い。また上部電極も第一のペロブスカイト型酸化物導電層と第二のペロブスカイト型酸化物導電層を有する多層構成でも良いし、金属層でも良い。また、金属層と金属酸化物層の積層構造でも良い。7と31, 32から構成される膜の断面形状は矩形で表示されているが台形あるいは逆台形でも良い。また8と31, 32の構成順序が上下逆でも良い。即ち、上部電極として31, 32が圧電膜の上に7(圧電膜)/32(第二の電極層)/31(第一の電極層)の順で構成されていても良い。このように構成が逆になる理由は、デバイス化の製造方法によるものであり、逆となった場合でも同様に本発明の効果を得る事は出来る。

20

30

40

#### 【0039】

下部電極となる第一の電極層31と第二の電極層32あるいは第一の電極層31は圧電膜7が存在しない部分まで引き出されており、上部電極は、下部電極と反対側(不図示)に引き出され駆動電源に繋がれる。

#### 【0040】

本発明の誘電層を除いた層構成を、以下に例示する。

(1)  $SrRuO_3(100)/LaNiO_3(100)/Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si(2) SrRuO_3(100)/LaNiO_3(100)/Ir(111)/TiO_2/SiO_2/Si(3) CaRuO_3(100)/LaNiO_3(100)/Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(4) SrRuO_3(100)/LaNiO_3(100)/Pt(111)/TiO_2/SUS(5) CaRuO_3(100)/LaNiO_3(100)/Ir(111)/Ti/SiO_2/Si(6) CaRuO_3(100)/LaNiO_3$

50



(1 0 0)/IrO<sub>2</sub>(1 1 1)/Ir(1 1 1)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(7) SrRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaNiO<sub>3</sub>(1 0 0)/IrO<sub>2</sub>(1 1 1)/Ir(1 1 1)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(8) SrRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaCoO<sub>3</sub>(1 0 0)/Pt(1 1 1)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(9) SrRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaSrCoO<sub>3</sub>(1 0 0)/Pt(1 1 1)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(1 0) CaRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaSrCoO<sub>3</sub>(1 0 0)/Pt(1 1 1)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(1 1) SrRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaNiO<sub>3</sub>(1 0 0)/CeO<sub>2</sub>(1 0 0)/YSZ(1 0 0)/Si(1 0 0)(1 2) CaRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaNiO<sub>3</sub>(1 0 0)/CeO<sub>2</sub>(1 0 0)/YSZ(1 0 0)/Si(1 0 0)(1 3) SrRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaCoO<sub>3</sub>(1 0 0)/CeO<sub>2</sub>(1 0 0)/YSZ(1 0 0)/Si(1 0 0)(1 4) LaSrRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaNiO<sub>3</sub>(1 0 0)/CeO<sub>2</sub>(1 0 0)/YSZ(1 0 0)/Si(1 0 0)(1 5) SrRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaNiO<sub>3</sub>(1 0 0)/YSZ(1 0 0)/Si(1 0 0)(1 6) CaRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaNiO<sub>3</sub>(1 0 0)/YSZ(1 0 0)/Si(1 0 0)(1 7) SrRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaCoO<sub>3</sub>(1 0 0)/YSZ(1 0 0)/Si(1 0 0)(1 8) SrRuO<sub>3</sub>(1 0 0)/LaNiO<sub>3</sub>(1 0 0)/CeO<sub>2</sub>(1 0 0)/YSZ(1 0 0)/Si(1 1 0) 本発明は、上記層構成に限定されないが、上記構成は好ましい例である。この上に成膜される誘電層は、後述する材料であるが、すべて{1 0 0}配向、好ましくは(0 0 1)配向を有する膜となる。

#### 【0 0 4 1】

本発明のインクジェットヘッドにおける振動板材料としてはヤング率が5 0 Gpa以上、好ましくは、6 0 Gpa以上の物であり、例えば、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiNO、ZrO<sub>2</sub>(安定化元素含有を含む)、Si(ドーパントを含んでも良い)、SUS、Ti、Cr、Ni、Al等である。(0 0 1)エピタキシャル誘電層を圧電体に用いた場合には、蛍石型酸化物層を振動板の一部に利用する事は好ましい態様である。

#### 【0 0 4 2】

本発明のインクジェットヘッドにおける振動板5の厚みは、0.5~10 μmであり、好ましくは1.0~6.0 μmである。また、電極の膜厚は、0.05~0.6 μmであり、好ましくは、0.08~0.3 μmである。このうち第一のペロブスカイト型酸化物導電層の膜厚は、5 nm~450 nmであり、好ましくは10 nm~200 nmである。第二のペロブスカイト型酸化物導電層の膜厚は、5 nm~350 nmであり、好ましくは10 nm~150 nmである。金属自然配向膜の膜厚は、10 nmから400 nmであり、好ましくは30 nmから200 nmである。

#### 【0 0 4 3】

個別液室12の幅W a(図6参照)は、30~180 μmである。長さW b(図6参照)は、吐出液滴量にもよるが、0.3~6.0 mmである。吐出口1の形は、円形あるいは星型であり、径は、7~40 μmが好ましい。吐出口の断面形状は、連通孔2方向に拡大されたテーパ形状を有するのが、好ましい。連通孔2の長さは、0.05 mmから0.5 mmが好ましい。これを超える長さであると、液滴の吐出スピードが小さくなる恐れがある。また、これ未満であると各吐出口から吐出される液滴の吐出スピードのばらつきが大きくなる恐れがある。

#### 【0 0 4 4】

また、本発明は上記インクジェットヘッドを用いたインクジェット記録装置である。本発明は、これらにより、吐出特性が安定し、長寿命の、インクジェットヘッドが得られ、性能の良いインクジェット記録装置を達成する事が出来る。図8、9に本発明のインクジェットヘッドを用いたインクジェット記録装置の概略図を示す。図8の外装をはずした動作機構部を図9に示す。記録媒体としての記録紙を装置本体へ自動給送する自動給送部97と、自動給送部97から送出される記録紙を所定の記録位置へと導くとともに、記録位置から排出口98へと記録紙を導く搬送部99と、記録位置に搬送された記録紙に記録を行う記録部と、記録部に対する回復処理を行う回復部90とから構成されている。本発明のインクジェットヘッドは、キャリッジ92に配置され使用される。図8は、プリンターとしての例を示したが、本発明は、Faxや複合機、複写機あるいは、産業用吐出装置に使用されても良い。

#### 【0 0 4 5】

本発明の製造方法は、基板上に、第一のペロブスカイト型酸化物電極層を{1 0 0}配

10

20

30

40

50

向性で形成する工程、第二のペロブスカイト型酸化物電極層を{100}配向性で形成する工程、及び{100}配向性誘電層を形成する工程を少なくとも有する誘電体の製造方法である。

#### 【0046】

誘電体層側の酸化物電極を、上記( $Sr_x, Ca_y, Ba_z$ ) $RuO_3$ (但し $x+y+z=1$ )系酸化物にすることで、誘電層を{100}配向、好ましくは(001)配向にすることが出来る。

#### 【0047】

さらに、本発明の製造方法は、第一の酸化物電極層を形成する時の基板温度を $T_1$ 、第二の酸化物電極層を形成する時の基板温度を $T_2$ 、誘電体層を形成する時の基板温度を $T_3$ とした時、下記の式(1)を満足する製造方法である。

10

$$T_2 - T_3 - T_1 \cdots \cdots (1)$$

これにより誘電層の結晶制御性が良好になり、また、誘電層を作成した後の特性も良好に保持する事が出来る。 $T_1$ の具体的な基板温度としては、250 から500 であり、 $T_2$ としては、400 から850 である。また $T_3$ としては、400 から700 である。FRAMなどのメモリー素子を作成する場合には、これらの温度が低い方が、他の材料におよぼす制約が少なくなり好ましい。特に誘電体成膜温度の $T_3$ は600 以下が好ましい。(1)式を満たす方法により、誘電体素子、圧電体素子への悪影響が少なく、かつ結晶性の良い膜及び素子を得ることが出来る。

#### 【0048】

さらに本発明の製造方法は、基板上に、少なくとも第一の蛍石型酸化物層を形成する工程、第二の蛍石型酸化物層を形成する工程、第三の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型{100}配向導電性電極層を加熱下形成する工程、及び第四の $ABO_3$ 型ペロブスカイト型{100}配向性導電層を形成する工程、(001)配向性誘電層を形成する工程、上部電極を形成する工程を少なくとも有する誘電体の製造方法である。

20

#### 【0049】

この方法により、(001)エピタキシャル膜を得る事が可能となる。基板としては、Si基板が好ましく、(100)基板がさらに好ましい。

#### 【0050】

蛍石型酸化物層としては、(100)配向であることが好ましい。さらには、蛍石型酸化物層が2層構成であることが好ましい。蛍石型酸化物としては、上記に記載した物を選択することが好ましい。蛍石型酸化物層が2層構成の場合、Si(100)基板上にYあるいはPrがドーブされた $ZrO_2$ 層を形成し、その上に $CeO_2$ 層を形成する事が好ましい態様である。

30

#### 【0051】

本発明の製造方法は、さらに、基板上に、少なくとも1層以上の金属自然配向膜を形成する工程、金属酸化物を主成分の第一の{100}配向導電性電極層を加熱下形成する工程、及び第二の{100}配向性導電層を形成する工程、{100}配向性誘電層を形成する工程、上部電極を形成する工程を少なくとも有する誘電体の製造方法である。

#### 【0052】

この場合の基板は、Si基板以外にSUS、インコネル、Ti箔、Ni箔などの結晶性がランダムな基板も用いることが出来る。Si基板としては、上記記載の(100)基板以外に(110)基板、(111)基板等を用いる事が出来る。

40

#### 【0053】

本発明は、さらに、基板上に、少なくとも1層以上の金属自然配向膜を形成する工程、金属酸化物を主成分の第一の{100}配向導電性電極層を加熱下形成する工程、及び第二の{100}配向性導電層を形成する工程、{100}配向性誘電層を形成する工程、もう一方の電極を形成する工程、圧力室となる複数の個別液室を形成する工程、液体吐出用吐出口を形成する工程を有するインクジェットヘッドの製造方法である。

#### 【0054】

ここで金属自然配向膜に用いられる金属は面心立方晶の金属が好ましく、具体例として

50

は、上記した通りである。これにより、基板の材質、結晶性と関係なく ( 1 1 1 ) 配向膜が得られ、そのうえに { 1 0 0 } 膜を成膜していく事が出来る。

#### 【 0 0 5 5 】

本発明の製造方法は、さらに基板上に、第一の蛍石型酸化物層を形成する工程、第二の蛍石型酸化物層を形成する工程、第三の  $ABO_3$  型ペロブスカイト型 { 1 0 0 } 酸化物導電層を形成する工程、第四の  $ABO_3$  型ペロブスカイト型 { 1 0 0 } 酸化物導電層を形成する工程、( 0 0 1 ) 配向性誘電層を形成する工程、もう一方の電極を形成する工程、圧力室となる複数の個別液室を形成する工程、液体吐出用吐出口を形成する工程を少なくとも有するインクジェットヘッドの製造方法である。

#### 【 0 0 5 6 】

本発明のインクジェットヘッドの製造方法としては、上記誘電層を形成する基板中に圧力室となる個別液室を形成する方法であっても、別途個別液室を形成した、あるいは形成できる別の基板に圧電体となる構成物を転写する方法であっても良い。

#### 【 0 0 5 7 】

本発明の誘電層は、ペロブスカイト型化合物を用いることが好ましい。ペロブスカイト型化合物を用いる事により、ペロブスカイト型酸化導電層上に結晶制御性良く成膜する事が出来る。誘電層として用いられる材料は、例えば  $ABO_3$  型化合物で、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛 PZT  $[Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3]$  やチタン酸バリウム  $BaTiO_3$  などの圧電材料やリラクサ系材料の電歪材料である。チタン酸ジルコン酸鉛 ( PZT ) の  $x$  は 0 . 4 0 から 0 . 6 5 の MPB ( morphotropic phase boundary ) 組成が好ましいが、それ以外の組成比でも良い。PZT の結晶構造は正方晶、菱面体晶のいずれの結晶構造でも良い。特に正方晶と菱面体晶が混在する薄膜が好ましい。 $BaTiO_3$  は、正方晶で ( 0 0 1 ) 配向された膜が好ましい。また、 $BaTiO_3$  は微量の鉛、ピスマス、Fe、カリウムが含有されていても良い。誘電体として使用する場合は誘電層の膜厚は、0 . 0 5 ~ 0 . 5  $\mu m$  であり、圧電体として使用する場合は誘電層の膜厚は、1 . 1 ~ 6 . 5  $\mu m$  である。

#### 【 0 0 5 8 】

また、誘電層に電歪材料を使用することが出来る、電歪材料としては以下の物が選択出来る。例えば、PMN  $[Pb(Mg_xNb_{1-x})O_3]$ 、PNN  $[Pb(Nb_xNi_{1-x})O_3]$ 、PSN  $[Pb(Sc_xNb_{1-x})O_3]$ 、PZN  $[Pb(Zn_xNb_{1-x})O_3]$ 、PMN-PT  $[(1-y)[Pb(Mg_xNb_{1-x})O_3]-y[PbTiO_3]]$ 、PSN-PT  $[(1-y)[Pb(Sc_xNb_{1-x})O_3]-y[PbTiO_3]]$ 、PZN-PT  $[(1-y)[Pb(Zn_xNb_{1-x})O_3]-y[PbTiO_3]]$ 、LN  $[LiNbO_3]$ 、KN  $[KNbO_3]$  である。ここで、 $x$  および  $y$  は 1 以下で 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 0.3 5 ~ 0.5、PZN-PT の  $y$  は 0.03 ~ 0.35 が好ましい。

#### 【 0 0 5 9 】

圧電・電歪膜は単一組成であっても良いし、2種類以上の組み合わせでも良い。又、上記主成分に微量の元素をドーピングした組成物であっても良い。本発明の誘電層は、優れた圧電性を発現するために、結晶制御されたものが良く、X線回折で特定の結晶構造の特定の方位が 5 0 % 以上あるものが好ましく、さらには、8 0 % 以上、より好ましくは 9 9 % 以上のものである。

#### 【 0 0 6 0 】

電極層及び誘電体層の成膜方法は、スパッタ法、MO-CVD法、レーザーアブレーション法、ゾルゲル法、MBE法等であり、好ましくはスパッタ法、MO-CVD法、ゾルゲル法であり、より好ましくはMO-CVD法とスパッタ法である。

#### 【 0 0 6 1 】

基板 2 1 ( 図 4 ) の上に金属の自然配向膜を設ける方法として、基板を非加熱下あるいは低温加熱下で、金属自然配向膜 2 2 を成膜する事が好ましい。これにより、金属膜が大きな応力を有しない膜となる。自然配向膜として、前述したように面心立法晶の金属材料で後工程の加熱条件での耐熱性を有する材料を選ぶ必要がある。図 4 で 2 3 , 2 4 はペロブスカイト型酸化物導電層であり、{ 1 0 0 } 一軸配向膜である。2 5 が誘電層、2 6 が上部電極である。本発明では、面心立法晶の金属膜で半価幅が、0.1 ° から 1 0 ° の膜を

10

20

30

40

50

選択する事が好ましい。また、この工程は2段階法でも良い。2段階法とは、最初の成膜工程を基板加熱下で行い、次に基板加熱なしで成膜後アニール処理する方法である。この方法により結晶性と表面平滑性を両立した金属自然配向膜を得られる。MO-CVD製法による、基板温度以外の条件としては基板上に原料ガスを連続的に供給するのではなく、断続的に供給するパルスMO-CVD法を採る事が好ましい。

#### 【0062】

次に本発明のインクジェットヘッドの製造方法について説明する。本発明の製造方法は、前記誘電体を成膜した時に用いた基板に圧力室となる個別液室を設ける方法と、別の基板に個別液室を設ける二つの方法が採用される。

#### 【0063】

前者の方法としては、圧電体層を設ける工程までは、誘電体の製造方法と同じであり、少なくとも、基板21(図4)の一部を除去する工程、インク吐出口を形成する工程をさらに含む製造方法である。基板の一部を除去する事により、個別液室(図1の3あるいは図2の12)を形成する。個別液室の製造方法は、基板のウェットエッチング、ドライエッチング、あるいはサンドミル等により製造する事が出来る。個別液室は、基板上に一定のピッチ数で複数個作成される。インクジェットヘッドの平面的配置を図示した図5で示されるように、個別液室12が千鳥配列で配置される事は、好ましい態様である。図5において、破線で示された12の領域は、圧力が加わる個別液室であり、7は、パターンニングされた圧電体素子部である。この圧電体素子部の圧電体膜は、少なくとも本発明の誘電体層と上部電極で構成されている。5は、振動板の部分と下部電極である。本発明では、誘電層が(001)エピタキシャル膜である場合には、振動板の一部が蛍石型酸化物である層を少なくとも含む。下部電極は、振動板と異なり、図4のようにパターンニングされていても良い。少なくとも誘電体層直下の電極は、第二のペロブスカイト型酸化物導電層と第一のペロブスカイト型酸化物導電層の積層構造になっている。図5で、個別液室の形状が、平行四辺形に図示されているのは、基板として、Si(110)基板を用い、アルカリによるウェットエッチングを行って個別液室を作成された場合には、このような形状になるために代表的に図示されている。これ以外に長方形であっても良いし、正方形でも良い。図5でしめされた平行四辺形状のような場合、吐出口1と1'間の距離を短くするために圧電膜も平行四辺形状にパターンニングされるのが好ましい。個別液室全体の平面図を図示したのが、図6であり、上部電極26は、個別液室12から伸ばされた13の領域を利用して駆動回路と接合される。14は、共通液室から個別液室への流路の絞り部がある部分であり、図6では、この部分まで圧電膜が存在するが、そうでなくても良い。

#### 【0064】

インク吐出口は、吐出口1が設けられた基板を接合する、あるいは、吐出口1および連通孔2が形成された基板を接合する方法で素子化される。吐出口の形成方法は、エッチングあるいは、機械加工、あるいはレーザー光照射により形成される。吐出口が形成される基板は、圧電膜が形成される基板と同じであっても異なっても良い。異なる場合に選択される基板としては、SUS基板、Ni基板等があり、圧電膜が形成される基板との熱膨張係数の差が $1E-6/$  から $1E-8/$  の材料が選択される。

#### 【0065】

上記基板の接合方法としては、有機接着剤を用いる方法でも良いが、無機材料による金属接合による方法が好ましい。金属接合に用いられる材料は、In, Au, Cu, Ni, Pb, Ti, Cr, Pd等であり、300以下の低温で接合出来、基板との熱膨張係数の差が小さくなるため、長尺化された場合に素子の反り等による問題が回避される以外に、圧電体層に対する損傷もなく、好ましい。

#### 【0066】

次に第二の製造方法について説明する。第二の方法は、第一の基板上に設けられた圧電層(誘電層)を第二の基板に転写する方法である。圧電層を設けるまでは、図4で図示された方法と同じであるが、圧電体層をパターンニングされない状態で振動板5を上部電極上に成膜し、第二の基板に転写する。あるいは圧電層上に電極及び/もしくは振動板を成膜

10

20

30

40

50

し、振動板を第二の基板に接合し、圧電体層も含め転写する。あるいは、図4のように圧電層をパターンングして振動板が設けられた第二の基板に転写する。第二の基板は、例えば、図7で示されるaからeの工程により、個別液室12、連通孔2、共通液室4を形成される。a工程は第二の基板に個別液室に応じたマスク形成工程、bは、上部からエッチング等により加工される工程（斜線部は、加工部を意味する）、cはマスク除去および連通孔2用のマスク作成工程、dは、エッチング等による斜線部の加工による連通孔および共通液室形成工程、eは、マスク除去により個別液室、連通孔、共通液室が形成された状態を模式的に示した。fは、吐出口と共通液室の一部が形成された基板を接合された状態を示す。吐出口がある基板表面16（図11）は、撥水处理がされている事が好ましい。

【0067】

10

第一の基板の圧電層と接合される第二の基板は、図7のeの状態かfの状態を用いる。圧電層上に振動板がない場合は、図6のeあるいはfの状態の個別液室12上に振動板が設けられた第二の基板を利用する。接合後、第一の基板が除去され圧電体層がパターンングされた状態を図11で示す。図11での上部電極8の振動板5側からの電極の積層順序は、第二のペロブスカイト型酸化物導電層、第一のペロブスカイト型酸化物導電層の順序になる。

【0068】

また、後者の方法の一部として記述しているように、第二の基板に振動板を形成しておき、その上に圧電層を転写し、第一の基板を除去する場合の圧電体は、パターンングされた状態であっても、そうでなくても良い。この工程を採る場合は、金属接合層を下部電極

20

【0069】

本発明のインクジェットヘッドの製造方法の特徴として、製造工程中、圧電層のパターンング及び/あるいは、第一の基板除去工程が含まれるが、その際、金属自然配向膜が有る場合はエッチングストップ層として、利用する事が出来、工程上好ましい。また、半価幅が上記範囲にあるとき、基板除去前後及び圧電体層パターンング前後の応力変化が少なく、割れ、剥離、反り等の問題発生が少ないという利点がある。さらにこの事は、大面積基板にも対応し易いことを意味し、1デバイスあたりのコストダウン、製造スループットの向上を果たす事が出来る。また、圧電体層のパターンング時にも同様の効果があり、成膜工程との特性変化の少ない素子を得る事ができ、非常なメリットがある。

30

【0070】

また、蛍石型酸化物層を有する場合は、蛍石型酸化物層の応力を制御して対応することが出来、割れ、剥離、反り等の問題をなくす事が出来る。

【実施例】

【0071】

次に本発明を実施例を挙げて説明する。

（実施例1）

熱酸化膜のSiO<sub>2</sub>層が100nm厚で形成されているSi基板上にTiO<sub>2</sub>層を成膜後、Pt（111）を基板温度300℃で100nm厚にスパッタ成膜した。この膜の半価幅は、0.46°であった。更にこの上にスパッタ製法によりLaNiO<sub>3</sub>（LNO）層を100nm厚で基板温度300℃に制御し成膜した。LNO層は菱面体晶構造を有していた。さらにこのLNO上にSrRuO<sub>3</sub>（SRO）層を基板温度650℃で50nm厚で成膜した。Zr/Ti比を40/60になるようにPb（Zr,Ti）O<sub>3</sub>よりなる誘電層をパルスMO-CVD法で基板温度500℃で200nmで成膜した。XRD測定による誘電層の結晶配向性は{100}配向であり、（001）配向性は、80%以上あった。また、SROおよびLNOのペロブスカイト型酸化物導電層の配向は（100）であった。

40

【0072】

これに上電極としてSROを100nm成膜し、本発明の誘電体を得た。電気測定により、残留分極値が38μC/cm<sup>2</sup>、抗電界が68kV/cmと良好な特性を示し、強誘電体メモリーとして十分な結果を得た。

50

## 【 0 0 7 3 】

## ( 実施例 2 )

Si ( 1 0 0 ) 基板表面をフッ酸処理した後、YがドーブされたZrO<sub>2</sub>層をスパッタ製法で基板温度 8 0 0 で 1 0 0 n m 厚成膜し、続いてCeO<sub>2</sub>層を基板温度 5 8 0 で 6 0 n m 成膜した。どちらも ( 1 0 0 ) エピタキシャル膜であった。この上にSR0/LN0の積層構造を基板温度をそれぞれ、2 5 0 ( LN0 ) と 6 0 0 ( SR0 ) で成膜した。この上にPZT膜をスパッタで基板温度 6 0 0 で 2 0 0 n m 厚成膜させた。PZTの配向は、( 0 0 1 ) エピタキシャル膜であった。実施例 1 と同様に電気特性を評価したところ、残留分極値が 4 0  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界が 7 2 k V/cm と良好な特性を示した。

## 【 0 0 7 4 】

## ( 実施例 3 )

次に本発明の圧電体としての例を説明する。2 0 0  $\mu\text{m}$  厚のSi(110)基板上にSiN層を 1 . 5  $\mu\text{m}$  厚でスパッタ成膜した。この上にアンカー層としてTiを 5 n m 厚、さらに、Ir電極を 5 0 n m 厚で r f - スパッタで成膜した。Irの配向は半価幅 0 . 5 3 ° の ( 1 1 1 ) 配向である。さらに同法でLN0 ( 1 0 0 ) の第一の酸化物導電層を基板温度 2 5 0 にて 1 0 0 n m 厚で成膜した。その上にSR0 ( 1 0 0 ) 層を 1 0 0 n m 厚を、さらに圧電体層として、Zr/Ti比が 5 3 / 4 7 のPb ( Zr , Ti ) O<sub>3</sub> { 1 0 0 } を 2 . 2  $\mu\text{m}$  で成膜した。これに上電極として、SR0を成膜し、圧電体層を幅 4 5  $\mu\text{m}$ 、長さ 3 m m で複数個パターンニングし、Si基板をウエットエッチングにより一部除去し幅 5 8  $\mu\text{m}$  長さ 2 . 2 m m の個別液室を形成した。1個のパターンニングに対して断面図が図 3 で示される形状の圧電体を得た。ここでは、各吐出口のピッチは 8 4  $\mu\text{m}$  ほどのデバイスを形成した。この製造時に、金属自然配向膜は、エッチストップ層として、十分機能した。この素子に 2 0 V の電圧を掛け変位量を測定したところ、0 . 1 3  $\mu\text{m}$  と良い値を測定した。この素子に連通孔 2、吐出口 1 及びインク供給路が設けられた図 1 0 で示されるSUS基板を接合し、本発明のインクジェットヘッドを得た。この素子より、2 0 V の電圧駆動により、特性良く、液滴の吐出を確認した。また、複数の吐出口毎における特性差の少ない物であった。また、デバイス間での特性差も少ないものであった。

## 【 0 0 7 5 】

## ( 実施例 4 )

次にインクジェットヘッドの製造方法として、実施例 3 と異なる工程による例を説明する。Si ( 1 0 0 ) 基板上にPt ( 1 0 0 n m 厚 ) の金属自然配向膜上にLaCoO<sub>3</sub> ( 6 0 n m 厚 ) の第一のペロブスカイト型酸化物導電層を成膜し、さらにSR0 ( 1 0 0 ) 層を 1 5 0 n m 成膜した上に、Zr/Ti比が 5 0 / 5 0 のPb ( Zr , Ti ) O<sub>3</sub> を 3 . 0  $\mu\text{m}$  厚で成膜した。成膜時の基板温度は、T1は 2 5 0、T2は 6 5 0、T3は 5 2 0 で成膜を行った。この圧電体層上にPt/Tiの上電極を膜厚 2 0 0 n m で付け、その上に振動板となるSiN層を 2 . 0  $\mu\text{m}$  で成膜した。この基板を図 7 の e) の状態に加工したSiの第二の基板とAu層を介して 2 5 0 で接合した。接合後、Si ( 1 0 0 ) 基板をアルカリでエッチングし除去した。その後、ICPにより第一と第二の電極層をパターンニングし、圧電体層を混酸のエッチャントによりパターンニングし、個別液室上に圧電体層を残した。これと、2 0  $\mu\text{m}$  の吐出口が空いたSUS製のプレートと接合し、本発明のインクジェットヘッドを得た。吐出特性を評価し、実施例 3 と同様な結果を得た。この時の誘電層の配向性は、( 1 0 0 ) が 8 2 % であった。

## 【 0 0 7 6 】

また、第一の基板をSi ( 1 1 0 ) 基板にし作成した場合も、特性が大きく変わらない素子を得た。

## 【 0 0 7 7 】

## ( 実施例 5 )

エピタキシャルSi膜が 5 0 0 n m 厚、SiO<sub>2</sub>層が 5 0 0 n m 厚で成膜されたSOI基板上にPrがドーブされたZrO<sub>2</sub> ( 1 0 0 ) 層を 1 5 0 n m 厚、さらにCeO<sub>2</sub> ( 1 0 0 ) 層が 2 5 0 n m 厚で実施例 2 と同様にスパッタ法により成膜した。これに各導電層をLaNiO<sub>3</sub>層 ( 1 0 0 ) を基板温度 2 8 0 で 1 0 0 n m 厚、さらにCaRuO<sub>3</sub>層を基板温度 6 2 0 で 1 0 0 n m

10

20

30

40

50

厚で形成し、その上にPZT(001)(Zr/Ti = 52/48)を2.6 μm厚でエピタキシャル成膜させた。PZTの配向性は99%以上であった。アクチュエータ部をパターンニングした後、ハンドル層のSi基板をICPでエッチングし圧力室となる個別液室を複数個形成し、吐出口の形成された基板と張り合わせる事によりインクジェットヘッドを作製した。このヘッドを評価したところ駆動信号に対して追随性の良い変位を示し、液体吐出速度も十分な特性を示した良好なものであった。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図1】インクジェットヘッドの概略図である。

【図2】圧電体の断面図である。

10

【図3】圧電体の断面図である。

【図4】本発明の誘電体の製造工程を示す概略図である。

【図5】インクジェットヘッドの平面図である。

【図6】インクジェットヘッドの個別液室の平面図である。

【図7】インクジェットヘッドの第二の基板製造工程を示す概略図である。

【図8】インクジェット記録装置の概観図である。

【図9】外装を除いたインクジェット記録装置の概略図である。

【図10】連通孔と吐出口を有する基板断面図である。

【図11】インクジェットヘッドの長て方向の断面図である。

20

【符号の説明】

【0079】

1：液体吐出口

2：連通孔

3：個別液室

4：共通液室

7：圧電体層

12：個別液室

13：上電極

21：基板

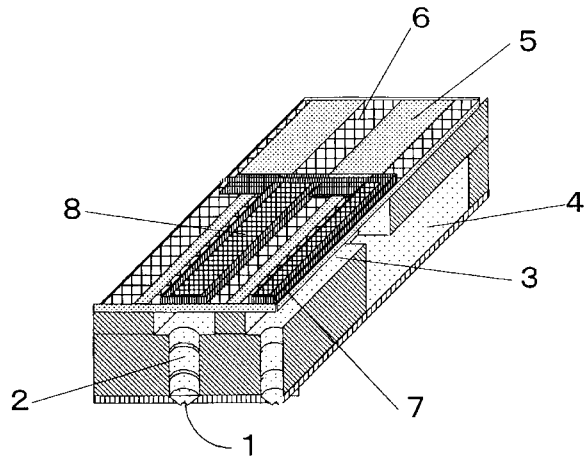
22：金属自然配向膜

23：第一のペロブスカイト型酸化物導電層

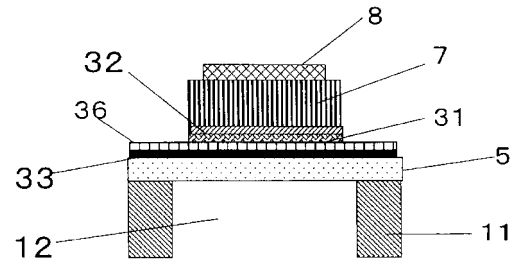
24：第二のペロブスカイト型酸化物導電層

30

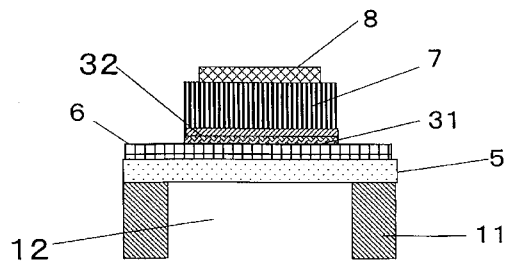
【図 1】



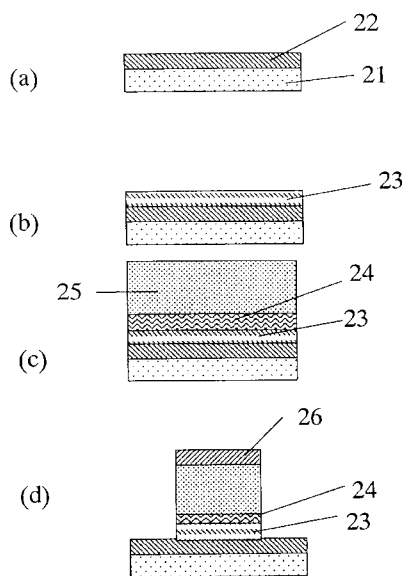
【図 3】



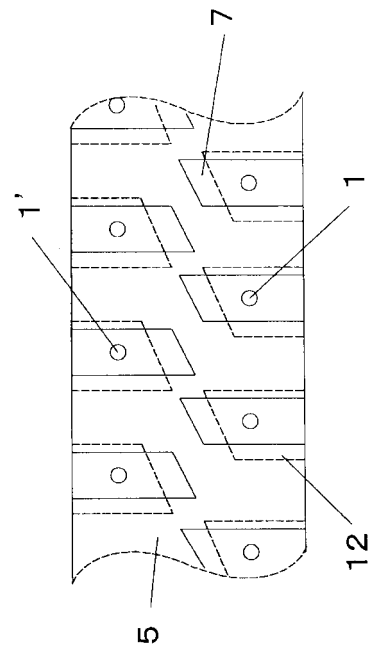
【図 2】



【図 4】

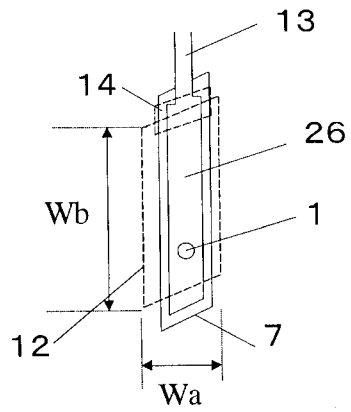


【図 5】

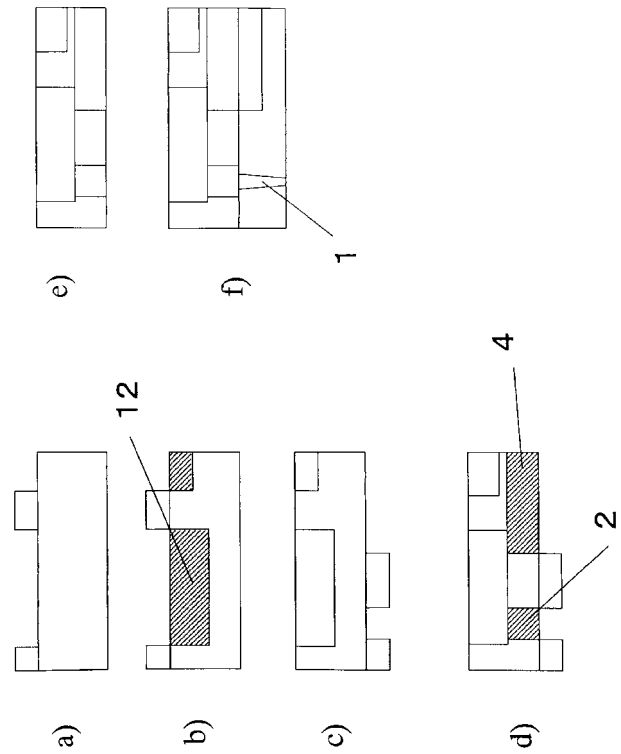




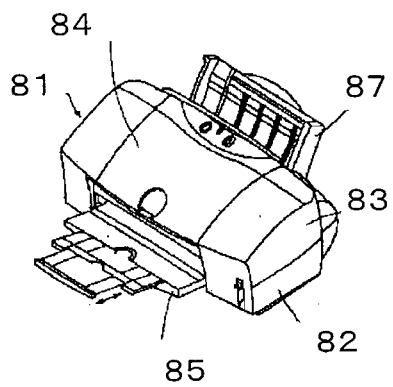
【図 6】



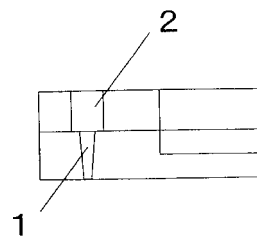
【図 7】



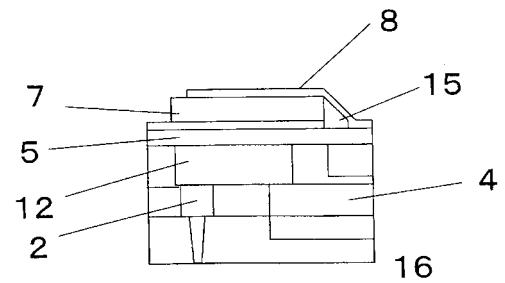
【図 8】



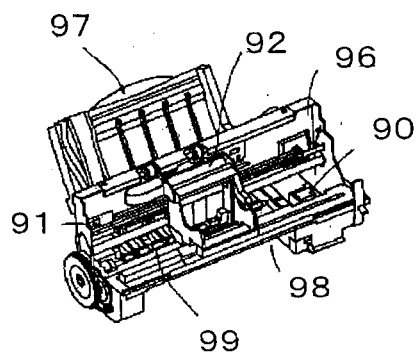
【図 10】



【図 11】



【図 9】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 41/18	H 0 1 L 41/08	D
H 0 1 L 41/187	H 0 1 L 41/18	1 0 1 B
H 0 1 L 41/22	H 0 1 L 41/18	1 0 1 D
	H 0 1 L 41/18	1 0 1 C
	H 0 1 L 41/18	1 0 1 J
	H 0 1 L 41/18	1 0 1 A
	H 0 1 L 41/18	1 0 1 Z

(72)発明者 武田 憲一  
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 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 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

(72)発明者 舟窪 浩  
神奈川県川崎市宮前区宮前平1-3-5-4-305

(72)発明者 岡本 庄司  
愛媛県松山市衣山5-1522-1

Fターム(参考) 2C057 AF65 AG15 AG33 AG44 AG52 AP02 AP14 AP25 AP33 AP52  
AP53 AQ02 BA04 BA14