

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5300184号
(P5300184)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月28日(2013.6.28)

(51) Int.Cl.	F I	
CO4B 35/472 (2006.01)	CO4B 35/46	M
HO1L 41/09 (2006.01)	HO1L 41/08	J
HO1L 41/18 (2006.01)	HO1L 41/18	IO1A
HO1L 41/187 (2006.01)	HO1L 41/18	IO1J
HO1L 41/22 (2013.01)	HO1L 41/18	IO1Z
請求項の数 10 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-196114 (P2006-196114)	(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
(22) 出願日	平成18年7月18日(2006.7.18)	(74) 代理人	100123788 弁理士 官崎 昭夫
(65) 公開番号	特開2008-24532 (P2008-24532A)	(74) 代理人	100106138 弁理士 石橋 政幸
(43) 公開日	平成20年2月7日(2008.2.7)	(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
審査請求日	平成21年7月21日(2009.7.21)	(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	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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 圧電体、圧電体素子、圧電体素子を用いた液体吐出ヘッド及び液体吐出装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A B O₃で構成され、Aの主成分がP bで、Bの主成分がN b、M g、Z n、S c、C d、N i、M n、C o、Y b、I n、F eの内の少なくとも2種類の元素と、T iと、であるペロブスカイト型構造の酸化物からなる圧電体であって、

菱面体晶及び単斜晶の内いずれかと、正方晶と、を有する結晶相を含み、

正方晶のa - ドメインおよびc - ドメインを少なくともも有する1軸配向又は単結晶であり、

前記a - ドメインおよびc - ドメインの少なくとも一部が(N 0 N)面(Nは整数)を双晶面とする双晶の鏡像関係にあり、

1 μ m以上10 μ m以下の範囲にある厚さを有する膜として形成されていることを特徴とする圧電体。

【請求項2】

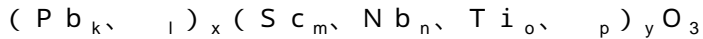
前記酸化物が、

(P b_k、 l) x (M g_m、 N b_n、 T i_o、 p) y O₃
(式中、 1 x / y < 1 . 5、 k + l = 1、 0 . 7 k 1、 0 l 0 . 3、 m + n + o + p = 1、 0 . 1 < m < 0 . 3、 0 . 3 < n < 0 . 5、 0 . 2 < o < 0 . 4、 0 p < 0 . 3を満たし、且つ がL a、C a、B a、S r、B i、およびS bから選択されるいずれかの1種の元素であり、 がS c、I n、Y b、N i、T a、C o、W、F e、およびS nから選択されるいずれか1種の元素である。) で表される請求項1に記載の圧電体

。

【請求項 3】

前記酸化物が、

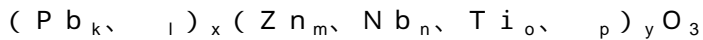


(式中、 $1 < x / y < 1.5$ 、 $k + l = 1$ 、 $0.7 < k < 1$ 、 $0 < l < 0.3$ 、 $m + n + o + p = 1$ 、 $0.1 < m < 0.4$ 、 $0.1 < n < 0.4$ 、 $0.3 < o < 0.5$ 、 $0 < p < 0.3$ を満たし、且つ l が La、Ca、Ba、Sr、Bi、および Sb から選択されるいずれかの 1 種の元素であり、 o が Ta、In、Yb、Mg、Ni、Co、W、Fe、および Sn から選択されるいずれか 1 種の元素である。) で表される請求項 1 に記載の圧電体

。

【請求項 4】

前記酸化物が、



(式中、 $1 < x / y < 1.5$ 、 $k + l = 1$ 、 $0.7 < k < 1$ 、 $0 < l < 0.3$ 、 $m + n + o + p = 1$ 、 $0.2 < m < 0.4$ 、 $0.5 < n < 0.7$ 、 $0.05 < o < 0.2$ 、 $0 < p < 0.3$ を満たし、且つ l が La、Ca、Ba、Sr、Bi、および Sb から選択されるいずれかの 1 種の元素であり、 o が Sc、In、Yb、Ni、Ta、Co、W、Fe、Sn、および Mg から選択されるいずれか 1 種の元素である。) で表される請求項 1 に記載の圧電体。

【請求項 5】

基板上に、第 1 の電極膜、圧電膜及び第 2 の電極膜を有する圧電体素子であって、

前記圧電膜は請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の圧電体からなり、前記第 1 の電極膜及び前記第 2 の電極膜により前記圧電膜の膜厚方向に電界を印加可能であることを特徴とする圧電体素子。

【請求項 6】

前記圧電膜が $\langle 100 \rangle$ 配向である請求項 5 に記載の圧電体素子。

【請求項 7】

前記第 1 の電極膜が少なくとも $\langle 100 \rangle$ 配向したペロブスカイト型構造の酸化物を含む請求項 5 または 6 に記載の圧電体素子。

【請求項 8】

前記基板として、表面が (100) 面である Si からなる部分を有し、前記 Si からなる部分上にバッファ層を有する基板を用いる請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の圧電体素子。

【請求項 9】

吐出口と、該吐出口から液体を吐出するための圧電体素子と、を備える液体吐出ヘッドにおいて、

前記圧電体素子が請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の圧電体素子であることを特徴とする液体吐出ヘッド。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の液体吐出ヘッドを有することを特徴とする液体吐出装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧電体、圧電体素子、圧電体素子を用いた液体吐出ヘッド及び液体吐出装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、圧電アクチュエーターは、モータの微細化、高密度化が可能であるという点で、電磁型モータに代わる新しいモータとして、携帯情報機器分野、ならびに化学、医療分野で注目されている。圧電アクチュエーターはその駆動に際して電磁ノイズを発生させず、

10

20

30

40

50

またノイズの影響も受けない。さらに、圧電アクチュエーターはマイクロマシンに代表されるような、サブミリメートルクラスの大きさの機器を作る部品として注目されており、その駆動源として微小な圧電体薄膜素子が求められている。

【 0 0 0 3 】

一般に圧電体素子に用いる圧電体材料は、圧電体としての特性を得るために熱処理を施したバルク材としての焼結体や単結晶体を、所望の大きさ、厚さに、切削、研磨等の技術によって微細成形して得るのが一般的である。また、微小な圧電体薄膜素子を形成する上では、金属やシリコンなどの基板上の所定位置に印刷法などを用いてグリーンシート状の圧電体を塗布・焼成し、圧電体薄膜素子を直接形成する手法が一般的である。このようなグリーンシートからの成形体は、厚みが数十 μm ～数百 μm 程度であり、圧電体の上下には電極が設けられており、電極を通じて電圧が印加されるようになっている。

10

【 0 0 0 4 】

従来、液体吐出ヘッドに用いるような小型の圧電体素子は、バルク材としての圧電体を上記のように切削、研磨等の技術によって微細成形したり、もしくはグリーンシート状の圧電体を用いて製造されたりしていた。このような圧電体薄膜素子を用いた装置としては、例えばユニモルフ型の圧電体薄膜素子構造を有する液体吐出ヘッドがある。液体吐出ヘッドは、インク供給室に連通した圧力室とその圧力室に連通したインク吐出口とを備え、その圧力室に圧電体素子が接合もしくは直接形成された振動板が設けられて構成されている。このような構成において、圧電素子に所定の電圧を印加して圧電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を圧縮することによりインク吐出口からインク液滴を吐出させる。

20

【 0 0 0 5 】

上記の圧電体の作用を利用して現在カラーのインクジェットプリンタが普及しているが、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いる。そのため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事が試みられている。液体吐出ヘッドを微細化するためには、インクを吐出させるための圧電素子を更に小型化することが必要になる。更に、最近液体吐出ヘッドを配線直描等の工業用途に応用する試みも活発である。その際、より多様な特性をもつ液体を被加工面上で、より高解像度にパターンニングする必要があり、液体吐出ヘッドの更なる高性能化が求められる。

30

【 0 0 0 6 】

近年、マイクロマシン技術の発達により、圧電体を薄膜として形成し、半導体で用いられてきた微細加工技術を駆使してより高精度な超小型圧電素子を開発する研究がなされている。特に、スパッタリング法、化学気相合成法、ゾルゲル法、ガスデポジション法、パルスレーザーデポジション法等の薄膜法により形成される圧電膜の厚みは、圧電アクチュエーター用途の場合、一般に数百 nm ～数十 μm 程度である。この圧電膜に電極が接続されており、この電極を通じて電圧が印加されるようになっている。

【 0 0 0 7 】

一方、圧電体素子の小型化に伴い、より大きな圧電特性を示す高性能な圧電体材料の研究も活発である。一般に、単結晶圧電体の自発分極方向に電界を印加すると、高い圧電特性が得られると考えられているが、近年、圧電体の圧電性向上のひとつの手段として、ドメインエンジニアリングと言われるドメイン制御を行う研究が行われている。例えば、リラクサ単結晶圧電体としては $\{ \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \}_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ (亜鉛酸ニオブ酸チタン酸鉛：PZN-PT) が知られている。このリラクサ単結晶圧電体において、ドメイン制御を行うことによる圧電定数の大幅な改善が報告されている。すなわち、セラミックス Vol 40 (8) 2005 P. 600 (参考文献1) には、この材料において、自発分極方向の圧電定数 d_{33} の30倍以上(2500 - 2800 pC/N)の圧電定数が得られることが報告されている。

40

【 0 0 0 8 】

また、例えば $\{ \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \}_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ (マグネシウム酸

50

ニオブ酸チタン酸鉛：PMN-PT)に代表されるようなリラクサ系単結晶圧電体は、特に優れた圧電性を示す。USP5804907号明細書においてはPMN-PT単結晶圧電体の $\langle 001 \rangle$ 方向に電界を印加すると大きな圧電性が得られることが記載されている。この圧電性は、一般に圧電性が良いといわれるPMN-PTの正方晶と擬似立方晶の結晶相境界(morphotropic phase boundary:MPB)近傍の擬似立方晶側に組成を調整し、 $\langle 100 \rangle$ 方向への電圧印加により実現する。この点は、該特許のFig.2bの状態図に示されている。

【0009】

これらは一般にエンジニアード・ドメイン構造と呼ばれるドメインエンジニアリングにより、電界印加に伴う可逆的な結晶の相変態(菱面体晶、擬似立方晶、正方晶)を利用して、リラクサ単結晶材料が大きな圧電性を発現すると考えられている。

10

【0010】

しかしながら、一般にこのような単結晶圧電体は、特許第3397538号明細書に記載されているように、PMN-PTをフラックス溶融により合成する。しかしながら、このようなバルク状の圧電体は上記のように切削、研磨等の技術によって微細成形する必要があり、より高精度な超小型圧電素子への適用は困難である。

【0011】

そこで、このような圧電体をスパッタリング法、化学気相合成法、ゾルゲル法、ガスデポジション法、パルスレーザーデポジション法等の薄膜法を用いて、膜として形成することが検討されている。以下の文献においては、PLD法によりPMN-PT薄膜を成膜したことが報告されている。

20

・Applications of Ferroelectrics, 2002. ISAF 2002. Proceedings of the 13th IEEE International Symposium P133-136

しかしながら、現在のところ、上記のような圧電性の高い材料であっても、それを用いて薄膜成膜法で圧電膜を形成した場合、本来期待されるほど高い圧電性の実現には至っていない。

【0012】

一方、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (ジルコン酸チタン酸鉛：PZT)に代表されるように、優れた強誘電性、焦電性、圧電性を示す材料を薄膜成膜法で形成した場合において、特開2000-332569号公報には正方晶構造の (100) 配向と (001) 配向とが混在する90度ドメインを利用するような方法が提案されている。しかしながら、上記の方法では、特性の良いMPB領域を利用出来ないため、本来期待されるほど高い圧電性の実現には至っていない。

30

【特許文献1】米国特許第5804907号明細書

【特許文献2】特許第3397538号明細書

【特許文献3】特開2000-332569号公報

【非特許文献1】セラミックス Vol40(8)2005 P.600

【非特許文献2】Applications of Ferroelectrics, 2002. ISAF 2002. Proceedings of the 13th IEEE International Symposium P133-136

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

以上のように、圧電体膜として、最適な材料、結晶構造、方位などを確認することは、圧電体を有効応用する際の大きな課題である。そこで本発明の目的は、上記問題点を解決し、大きな圧電性を有する圧電体及び圧電体素子を提供することにある。本発明の他の目的は、均一で高い吐出性能を示し、より多様な特性をもつ液体を被加工面上で、より高解像度にパターンニング可能な液体吐出ヘッド用として好適な圧電体を提供することにある。本発明の他の目的は、かかる圧電体を用いた液体吐出ヘッド及び液体吐出装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0014】

本発明の圧電体は、

ABO_3 で構成され、Aの主成分がPbで、Bの主成分がNb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In、Feの内の少なくとも2種類の元素と、Tiと、あるペロブスカイト型構造の酸化物からなる圧電体であって、

菱面体晶及び単斜晶の内いずれかと、正方晶と、を有する結晶相を含み、

正方晶のa-ドメインおよびc-ドメインを少なくとも有する1軸配向又は単結晶であり、

前記a-ドメインおよびc-ドメインの少なくとも一部が(N0N)面(Nは整数)を双晶面とする双晶の鏡像関係にあり、

1 μ m以上10 μ m以下の範囲にある厚さを有する膜として形成されている
ことを特徴とする。

10

【0015】

本発明の圧電体素子は、

基板上に、第1の電極膜、圧電膜及び第2の電極膜を有する圧電体素子であって、

前記圧電膜は上記構成の圧電体からなり、前記第1の電極膜及び前記第2の電極膜により前記圧電膜の膜厚方向に電界を印加可能であることを特徴とする。

【0016】

本発明の液体吐出ヘッドは、

吐出口と、該吐出口から液体を吐出するための圧電体素子と、を備える液体吐出ヘッド
において、

前記圧電体素子が上記構成の圧電体素子であることを特徴とする。

20

【0017】

本発明の液体吐出装置は、上記構成の液体吐出ヘッドを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明の圧電体は、 ABO_3 で構成され、Aの主成分がPbで、Bの主成分がNb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In、Feの内の少なくとも2種類の元素と、Tiとを含む酸化物からなり、正方晶のa-ドメインおよびc-ドメインを少なくとも有する1軸配向又は単結晶として形成されたものである。かかる圧電体を用いることで、大きな圧電性を有する圧電体(圧電膜)を用いた圧電体素子を得ることができる。更に、この圧電体素子を用いることで、均一で高い吐出性能を示し、より多様な特性をもつ液体を被加工面上で、より高解像度にパターンニングすることが可能な液体吐出ヘッドを得ることが出来る。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明にかかる圧電体は、 ABO_3 で構成され、Aの主成分としてPbを、Bの主成分としてNb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In、Feの内の少なくとも2種類の元素と、Tiと、を含むペロブスカイト型構造の酸化物からなり、正方晶のa-ドメインおよびc-ドメインを少なくとも有する1軸配向又は単結晶であることを特徴とする。この圧電体は膜厚が1 μ m以上10 μ m以下の薄膜としての成形性を有し、得られる圧電膜は液体吐出ヘッド等に好適に適用しえるものである。

40

【0020】

本発明の圧電体素子は、基板上に少なくとも第1の電極膜、圧電膜、第2の電極膜を含む圧電体薄膜素子であって、圧電膜として上記構成の圧電体膜を用いたものである。この圧電体素子は、第1及び第2の電極膜から圧電膜の膜厚方向に電界を印加することにより圧電特性を得ることができる。この圧電体素子を用いて液体吐出ヘッド及び液体吐出装置を作製することができる。

【0021】

本発明の圧電体が大きな圧電性を有する理由のひとつとして、電界印加による結晶の相

50

変態の可能性が考えられる。また、別の理由としてa - ドメインからc - ドメインのドメインスイッチが生じていることが考えられる。更に、本発明の圧電体がa - ドメインおよびc - ドメインを少なくとも有する膜であることで、電界印加による結晶の相変態が起こりやすくなる可能性が考えられる。ドメインエンジニアリングを用いることにより、前述の電界印加に伴う結晶の相変態や、電界に対し水平でないドメイン（例えば略垂直方向に分極を持つドメイン）の回転（スイッチ）に基づいて、材料が本来有する分極変位より大きな圧電変位を得ることが出来る。しかし、このような圧電変位を発現させるには非常に高いエネルギーが必要である。非特許文献1には、ドメイン制御を行うことで圧電性を向上させる一つの方向として、ドメインサイズを小さくすることが有効である旨の報告がある。このため、ドメインエンジニアリングを適用した圧電体における圧電変位のエネルギーを低下させるには、結晶の相変態やドメインの回転が圧電体中で誘発されるようなドメイン構造が重要である。

10

【0022】

ドメインサイズが小さくなれば、ドメインが「微小なゆらぎ」をもつことが可能になり、ドメインエンジニアリングによる圧電変位のエネルギーが低下する。特に、膜応力や格子欠陥の多い膜において、ドメインエンジニアリングを適用して大きな圧電変位を得るためには、ドメインをこのような微小な揺らぎをもつ状態に制御することが特に重要である。つまり、本発明の圧電体が高い圧電性を有する理由は、電界印加に伴う結晶の相変態や、電界に対し水平でないドメイン（例えば略垂直方向に分極を持つドメイン）の回転（スイッチ）が起こっているためであると考えられる。また、本発明の圧電体は複雑なドメイン構造を有しているが、このドメインの存在により、結晶の相変態やドメインスイッチが圧電体中で誘発していくことが可能になり、ドメインエンジニアリングによる圧電変位のエネルギーが低下し、高い圧電性を有することが可能になると考える。

20

【0023】

以下に、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

（圧電体薄膜素子）

圧電体膜を薄膜とした本発明の圧電体薄膜素子10は少なくとも第1の電極膜、圧電膜、第2の電極膜を含む圧電体薄膜素子であって、詳細を図7で説明する。図7は、圧電体薄膜素子の断面図である。図中で、6は第1の電極、7は圧電膜、8は第2の電極である。圧電体薄膜素子10の断面形状は矩形で表示されているが、台形や逆台形でもよい。図示した圧電体薄膜素子10は基板5上に形成されており、第1の電極膜6が下部電極、第2の電極膜8が上部電極となっている。電極の上下関係はこれに限定されず、第1の電極膜6が上部電極となる構成をとることもできる。この理由はデバイス化の際の製造方法によるものであり、どちらでも本発明の効果を得る事が出来る。また基板5と下部電極膜16の間にバッファ層9があっても良い。

30

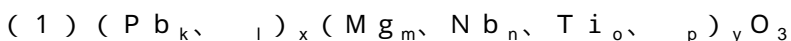
【0024】

本発明の圧電体薄膜素子10は、少なくとも基板5上もしくは基板5上に形成されたバッファ層9上に第1の電極膜6を形成し、次に圧電膜7を形成し、更に第2の電極膜8を形成することによって製造することができる。

【0025】

（圧電膜）

本発明の圧電膜7は、一般式 ABO_3 で構成され、Aの主成分がPbで、Bの主成分がNb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In、Feの内の少なくとも2種類の元素とTiとを含むペロブスカイト型構造の酸化物材料からなる。好ましい具体例としては、以下の各酸化物材料を挙げることができる。

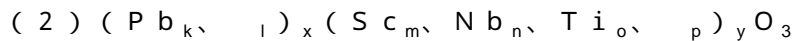


（式中、 $1 < x/y < 1.5$ 、 $k+l=1$ 、 $0.7 < k < 1$ 、 $0 < l < 0.3$ 、 $m+n+o+p=1$ 、 $0.1 < m < 0.3$ 、 $0.3 < n < 0.5$ 、 $0.2 < o < 0.4$ 、 $0 < p < 0.3$ を満たし、且つ l がLa、Ca、Ba、Sr、Bi、およびSbから選択されるいずれかの1種の元素を含み、 o がSc、In、Yb、Ni、Ta、Co、W、Fe、およ

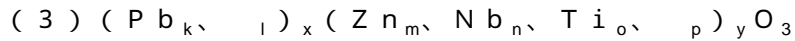
40

50

びSnから選択されるいずれか1種の元素を含む。)で表されるマグネシウム酸ニオブ酸チタン酸を主成分とする酸化物材料。



(式中、 $1 < x/y < 1.5$ 、 $k+l=1$ 、 $0.7 < k < 1$ 、 $0 < l < 0.3$ 、 $m+n+o+p=1$ 、 $0.1 < m < 0.4$ 、 $0.1 < n < 0.4$ 、 $0.3 < o < 0.5$ 、 $0 < p < 0.3$ を満たし、且つ $\underline{\text{La}}$ 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Bi 、および Sb から選択されるいずれかの1種の元素を含み、 $\underline{\text{Ta}}$ 、 In 、 Yb 、 Mg 、 Ni 、 Co 、 W 、 Fe 、および Sn から選択されるいずれか1種の元素を含む。)で表されるスカンジウム酸ニオブ酸チタン酸を主成分とする酸化物材料。



(式中、 $1 < x/y < 1.5$ 、 $k+l=1$ 、 $0.7 < k < 1$ 、 $0 < l < 0.3$ 、 $m+n+o+p=1$ 、 $0.2 < m < 0.4$ 、 $0.5 < n < 0.7$ 、 $0.05 < o < 0.2$ 、 $0 < p < 0.3$ を満たし、且つ $\underline{\text{La}}$ 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Bi 、および Sb から選択されるいずれかの1種の元素を含み、 $\underline{\text{Sc}}$ 、 In 、 Yb 、 Ni 、 Ta 、 Co 、 W 、 Fe 、 Sn 、および Mg から選択されるいずれか1種の元素を含み。)で表される亜鉛酸ニオブ酸チタン酸を主成分とする酸化物材料。

【0026】

また、本発明の圧電膜は、前記圧電体が正方晶のa-ドメインおよびc-ドメインを少なくとも有する1軸配向又は単結晶である。この場合の1軸配向又は単結晶は $\langle 100 \rangle$ 配向であることが特に好ましい。更に、本発明の圧電膜は圧電体の結晶相が正方晶と擬似立方晶及び菱面体晶及び単斜晶の内いずれかとを有することが好ましい。

【0027】

本発明の圧電膜が大きな圧電性を有する理由のひとつとして、膜厚方向の電界印加により、擬似立方晶及び菱面体晶及び単斜晶の結晶が、正方晶の結晶に相変態する可能性が考えられる。また、別の理由としてa-ドメインからc-ドメインのドメインスイッチが生じていると考えられる。更に、本発明の圧電膜がa-ドメインおよびc-ドメインを少なくとも有する膜であることで、電界印加による結晶の相変態が起こりやすくなる可能性が考えられる。

【0028】

更に、本発明の圧電膜は、a-ドメインおよびc-ドメインの少なくとも一部が $(N0N)$ 面(Nは整数)を双晶面とする双晶の鏡像関係にあることが好ましい。これは、圧電膜がこのような双晶をもつと、前述のドメインスイッチの際を発現させることがより容易になる為である。また、同時に双晶の双晶面が $\{110\}$ であることで、圧電体薄膜素子が作製される際に生じる内部応力がより緩和されやすい構造になるためである。

【0029】

本発明において利用し得る双晶とは、圧電膜を構成する結晶のある面を双晶面として鏡像関係が成り立つ結晶を指す。代表例として図1のような鏡像関係にある結晶が本発明で利用し得る双晶である。図1は、結晶が正方晶であり、a-ドメイン及びc-ドメインを有する結晶構造の概略図である。このc-ドメインは、膜厚方向と垂直な方向に (100) 、つまり、膜厚方向に $[001]$ の結晶軸をもつ。また、a-ドメインは、膜厚方向から若干のずれをもつ方向に (100) 、つまり、膜面内方向から若干のずれをもつ方向に $[001]$ の結晶軸をもつ。a-ドメインとc-ドメインは (101) を双晶面として双晶の鏡像関係にある。この場合の若干のずれとは正方晶の結晶格子のa軸長さとc軸長さとの正接の関係にある角度の2倍から 90° を引いた程度の大きさである。これは膜応力等により若干変化することもある。一般に、一般式 ABO_3 で構成されるペロブスカイト複合酸化物の単位格子は比較的立方体に近いため、双晶により生じる前述の若干のずれとはおよそ数度程度である。ここで図1の矢印は $[001]$ 軸の方向である。

【0030】

以上、本発明の双晶の代表例として、図1のような鏡像関係にある双晶を示した。しかし、本発明における圧電膜では、a-ドメインとc-ドメインの少なくとも一部が $(N0$

10

20

30

40

50

N)面(Nは整数)を双晶面とする双晶の鏡像関係にあることが好ましく、たとえ図1以外の双晶であっても、(NON)面(Nは整数)が双晶面であればよい。例えば、c-ドメインが膜厚方向から5°程度傾いた方向と垂直な方向に(100)をもっても、a-ドメインとc-ドメインの若干のずれが正方晶の結晶格子のa軸長さとc軸長さとの正接の関係にある角度の2倍から90°を引いた程度の大きさでなくてもよい。更にa-ドメインやc-ドメインが更に複数の構造上の有意差をもつ複数のドメインで構成されていてもよい。

【0031】

また、本発明の圧電膜の膜厚は1μm以上10μm以下であることが好ましい。これは1μm未満では上記のようなa-ドメインおよびc-ドメインを有する正方晶と、擬似立方晶及び菱面体晶及び単斜晶の内いずれかとの結晶相を混在させることが難しい場合がある為である。また、10μmより厚いとスパッタリング等の薄膜法で圧電膜を形成することが難しい場合がある為である。

10

【0032】

ここで、本発明の<100>配向した1軸配向又は単結晶のa-ドメインとは、基板表面に対して、±10°の範囲内に(100)面、つまり、膜厚方向に対して、±10°の範囲内に[100]方位の結晶軸をもつドメインの総称である。また、本発明の<100>配向した1軸配向又は単結晶のc-ドメインとは、圧電体膜における、基板表面に対して、±10°の範囲内に(001)面、つまり、膜厚方向に対して、±10°の範囲内に[001]方位の結晶軸をもつドメインの総称である。

20

【0033】

また、本発明の配向とは、膜厚方向に単一の結晶方位をもつことを指す。例えば<100>配向とは圧電膜の膜厚方向の結晶軸が<100>方向にそろっている膜である。

【0034】

a-ドメイン及びc-ドメイン、結晶相、双晶構造はX線解析の逆格子マッピング法により確認できる。電界印加時のドメインスイッチングや結晶の相変態は、電界印加下で上述のX線回折を行うことで確認できる。単結晶膜あるいは一軸配向膜はX線解析法、ロックングカーブ法、非対称面の極点測定法により確認できる。圧電膜の結晶構造はX線回折により容易に確認することが出来るが、上述のX線回折の他にも、例えば透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察等によって確認してもよい。また、Zr/(Zr+Ti)の組成比は誘導結合プラズマ発光分析装置による組成分析(ICP組成分析)や蛍光X線分析等で確認することができる。

30

【0035】

ここで、圧電膜が配向性を有するかはX線回折を用いて確認することができる。例えば、<100>配向の場合、X線回折の2θ測定での圧電膜に起因するピークは{100}、{200}等の(L00)面(L=1,2,3...n:nは整数)のピークのみが検出される。また、本発明の{100}とは(100)や(010)や(001)で一般に表される計6面を総称した表現であり、同様に本発明の<100>とは[100]や[010]や[001]等で一般に表される計6方位を総称した表現である。例えば[100]と[001]は結晶系が立方晶の場合は同意であるが、正方晶や菱面体晶の場合は区別しなければならない。しかし、ペロブスカイト型構造の結晶は、正方晶や菱面体晶であっても立方晶に近い格子定数を持つ。したがって、本発明においては正方晶の[100]と[001]や菱面体晶の[111]と

40

【0036】

【数1】

$$\overline{[1\ 1\ 1]}$$

【0037】

も<100>や<111>で総称する。

50

【 0 0 3 8 】

なお、

【 0 0 3 9 】

【 数 2 】

—
1

【 0 0 4 0 】

は、以下「1バー」と表記する。

【 0 0 4 1 】

本発明においては例えば正方晶において、分極方向である[001]と非分極方向である[100]や[010]が同時に存在していても、 $\langle 100 \rangle$ 単一の結晶方位をもつ $\langle 100 \rangle$ 配向である。また、本発明においては、例えば正方晶と菱面体晶と単斜晶などの複数結晶相が混在(混相)する場合や、双晶等に起因する結晶が混在する場合や、転位や欠陥等がある場合も、広義に $\langle 100 \rangle$ 配向とみなす。これは、このような相や双晶が混在する場合も、 $\langle 100 \rangle$ 軸は膜厚方向から5°程度しか傾かない為、ドメインエンジニアリングを発現させるに不足が無い為である。つまり、本発明において $\langle 100 \rangle$ 配向とは、圧電膜が膜厚方向に $\langle 100 \rangle$ 単一の結晶方位をもつことを指すが、数度程度の傾きの範囲を持つもの、例えば、 $\langle 100 \rangle$ 結晶軸が膜厚方向から5°程度傾いていても $\langle 100 \rangle$ 配向という。さらに、本発明において{110}とは(110)や(101)や(011)等で一般に表される計6面を総称した表現であり、その詳細は前述した方位に関する取り扱いと同様である。

【 0 0 4 2 】

一般に、例えば[100]と[001]は結晶系が立方晶の場合は同意であるが、単斜晶や正方晶や菱面体晶の場合は区別しなければならない。しかし、PMN-PTに代表されるようなペロブスカイト構造の結晶は、単斜晶や正方晶や菱面体晶であっても立方晶に近い格子定数を持つ。したがって、正方晶の[100]と[001]や菱面体晶の[111]と[1バー1バー1バー]も $\langle 100 \rangle$ や $\langle 111 \rangle$ で総称する。また、本発明の $\langle 100 \rangle$ 配向とは、圧電膜が膜厚方向に $\langle 100 \rangle$ 単一の結晶方位をもつことを指すが、数度程度の傾きの範囲を持つ。例えば、 $\langle 100 \rangle$ 結晶軸が膜厚方向から5°程度傾いていても $\langle 100 \rangle$ 配向という。

【 0 0 4 3 】

また、本発明の1軸配向結晶とは、膜厚方向に単一の結晶方位をもつ結晶のことを指し、結晶の膜面内方位は特には問わない。例えば $\langle 100 \rangle$ 1軸配向結晶とは、膜厚方向が $\langle 100 \rangle$ 方位のみの結晶により構成された膜である。圧電膜が1軸配向結晶であるかはX線回折を用いて確認することができる。例えば、 $\langle 100 \rangle$ 1軸配向結晶の場合、X線回折の2θ測定での圧電膜に起因するピークは{100}、{200}等の(L00)面(L=1, 2, 3, …, n:nは整数)のピークのみが検出される。これに加えて、{110}非対称面の極点測定をした際に、図3のように中心から約45°の傾きを表す同じ半径位置にリング状のパターンが得られる。

【 0 0 4 4 】

また、本発明の単結晶とは膜厚方向及び膜面内方向に単一の結晶方位を持つ結晶のことを指す。例えば $\langle 100 \rangle$ 単結晶とは、膜厚方向が $\langle 100 \rangle$ 方位のみとなり、かつ、膜面内方向のある一方向が $\langle 110 \rangle$ 方位のみの結晶により構成された膜である。圧電膜が1軸配向結晶であるかはX線回折を用いて確認することができる。例えば、 $\langle 100 \rangle$ 単結晶の場合、X線回折の2θ測定での圧電膜に起因するピークは{100}、{200}等の(L00)面(L=1, 2, 3, …, n:nは整数)のピークのみが検出される。これに加えて、{110}非対称面の極点測定をした際に、図4のように中心から約45°の傾きを表す同じ半径位置に90°毎に4回対称のスポット状のパターンが得られる。

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

また、本発明では、以下のような結晶も単結晶と1軸配向結晶の中間の対称性を有する結晶であるため、広義に単結晶および1軸配向結晶とみなす。

(1) 例えば{110}非対称面の極点測定をした際に、中心から約45°の傾きを表す同じ半径位置に8回対称や12回対称のパターンが得られる結晶。

(2) 例えば{110}非対称面の極点測定をした際に、パターンがスポットではなく楕円である結晶。

同様に本発明では、例えば単斜晶と正方晶、単斜晶と菱面体晶、正方晶と菱面体晶、そのすべてなどの複数結晶相が混在(混相)する場合や、双晶や等に起因する結晶が混在する場合や、転位や欠陥等がある場合も、広義に単結晶および1軸配向結晶とみなす。

【0046】

上述のように圧電膜の結晶配向性はX線回折により容易に確認することが出来るが、上述のX線回折の他にも、例えばTEMによる断面観察等によっても確認することが出来る。この場合、例えば膜厚方向に柱状に結晶転位が存在する場合や双晶が確認できる場合も広義に単結晶とみなす。

【0047】

圧電膜の結晶相はX線回折の逆格子空間マッピングによって特定することができる。例えば、 $\langle 100 \rangle$ 配向の圧電膜が立方晶の場合、以下のような逆格子点を得られる。すなわち、逆格子空間マッピングでこの立方晶の(004)と(204)の逆格子点を測定すると、(004)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、(204)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(204)$ との関係が $Q_y(004) = Q_y(204)$ となる。従って、(004)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、(204)逆格子点のx軸方向の大きさ $Q_x(204)$ との関係が $Q_y(004) = 2Q_x(204)$ となるような逆格子点を得られる。

【0048】

また、例えば、 $\langle 100 \rangle$ 配向の圧電膜が正方晶の場合、以下のような逆格子点を得られる。すなわち、逆格子空間マッピングでこの正方晶の(004)と(204)の逆格子点を測定すると、(004)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、(204)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(204)$ との関係が $Q_y(004) = Q_y(204)$ となる。すなわち、(004)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、(204)逆格子点のx軸方向の大きさ $Q_x(204)$ との関係が $Q_y(004) < 2Q_x(204)$ となるような逆格子点を得られる。

【0049】

また、例えば、 $\langle 100 \rangle$ 配向の圧電膜が単斜晶の場合、以下のような逆格子点を得られる。すなわち、逆格子空間マッピングでこの単斜晶の(004)と(204)を測定すると、(004)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、(204)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(204)$ との関係は、次のようになる。

$Q_y(004) > Q_y(204)$ 、もしくは $Q_y(004) < Q_y(204)$ 。

すなわち、(004)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、(204)逆格子点のx軸方向の大きさ $Q_x(204)$ との関係が $Q_y(004) < 2Q_x(204)$ となるような逆格子点を得られる。この際、 $Q_y(004) > Q_y(204)$ 、かつ、

$Q_y(004) < Q_y(204)$ となるような2つの(204)逆格子点が見られても構わない。この2つの逆格子は双晶の関係にあると思われる。

【0050】

また、例えば、 $\langle 100 \rangle$ 配向の圧電膜が菱面体晶の場合、以下のような逆格子点を得られる。すなわち、逆格子空間マッピングでこの菱面体晶の(004)と(204)を測定すると、(004)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、(204)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(204)$ との関係は以下ようになる。

$Q_y(004) > Q_y(204)$ 、もしくは $Q_y(004) < Q_y(204)$ 。

すなわち、(004)逆格子点のy軸方向の大きさ $Q_y(004)$ と、(204)のx軸方向の大きさ $Q_x(204)$ との関係が $Q_y(004) > 2Q_x(204)$ となるよう

10

20

30

40

50

な逆格子点が得られる。この際、 $Q_y(004) > Q_y(204)$ 、かつ、 $Q_y(004) < Q_y(204)$ となるような2つの (204) 逆格子点が現れても構わない。この2つの逆格子は双晶の関係にあると思われる。

【0051】

同様に、別の配向や別の結晶相においても圧電膜の結晶相はX線回折の逆格子空間マッピングによって簡単に特定することができる。上述の方法の他にも、例えばTEMによる断面観察等によっても確認することが出来る。ここで、逆格子空間のy軸は圧電膜の膜厚方向であり、x軸は圧電膜の膜面内方向のある一方向である。

【0052】

圧電膜の双晶はX線回折の逆格子空間マッピングと極点測定によって簡単に特定することができる。例えば、 $\langle 001 \rangle$ 配向の圧電膜が正方晶で、かつ、図1で示す双晶を有する場合、逆格子空間マッピングで $\{004\}$ 空間と $\{204\}$ 空間を測定すると、図2のような回折が現れる。すなわち、図2に示すように、c-ドメインに起因した (204) 回折の近傍に、双晶のaドメインに起因した (402) 回折が現れる。このとき、双晶によって生じる方位の若干のズレ($\{004\}$ 空間におけるcドメインとaドメインの逆格子空間原点からの角度ズレ)が正方晶の結晶格子のa軸長さとc軸長さとの正接の関係にある角度の2倍から 90° を引いた程度の大きさとなる。

【0053】

上述のように圧電膜の双晶はX線回折により容易に確認することが出来るが、上述のX線回折の他にも、例えばTEMによる断面観察等によっても確認することが出来る。

【0054】

(圧電膜の形成方法)

本発明における圧電膜の形成方法は特に限定されないが、 $10\mu\text{m}$ 以下の薄膜では通常、ゾルゲル法、水熱合成法、ガスデポジション法、電気泳動法等の薄膜形成法を用いることができる。さらにはスパッタリング法、化学気相成長法(CVD法)、有機金属気相成長法(MOCVD法)、イオンビームデポジション法、分子線エピタキシー法、レーザーアブレーション法等の薄膜形成法も用いることができる。これらの薄膜形成法では、基板や下部電極からのエピタキシャル成長を用いた圧電膜の形成が可能となる。

【0055】

上記の各種方法のなかでも、成膜方法としては、特に、図5に示す装置を用いるパルスMOCVD法により成膜することにより得る事が好ましい。

【0056】

パルスMOCVD法では、配管内で単結晶成膜を阻害する酸化反応が進行しないよう出発原料供給路の温度制御を行うことが好ましい。さらに、パルスMOCVD法においては、不活性キャリアガス・出発原料混合ガスを間欠的に供給することが好ましい。この際、混合ガスの間欠時間を制御することで、混合ガスの基板上での十分な反応時間が得られ、膜のダメージ等を抑制することが出来る。その結果として、圧電膜中の酸素欠損、鉛欠損、結晶格子を構成する各構成元素の格子サイト欠陥などにより生じる欠陥などを抑制することが出来る。特に本発明の結晶構造を得やすい方法として、成膜レートの高い製法を用いる事が好ましい。そのために原料ガスの供給量を高くする事と、酸化物膜が欠陥なしで出来るように酸素分圧を高くすることが好ましい。

【0057】

さらに、成膜方法として、図6に示すような装置を用いたマグネトロンスパッタリング法が特に好適である。図6に示す装置は、一对のターゲットと、これらのターゲットにより形成される空間に面するように設けられた位置に成膜用の基板を配置可能とする構成を有する。一对のターゲットは、少なくともターゲットのスパッタリング面に対して垂直な方向のターゲット領域を投影した領域を含まない位置、より好ましくは、間隔において平行に対向配置されている。更に、各ターゲット裏面にそれぞれ極性の異なる磁界発生手段がターゲット裏面に接するように配置されている。ターゲットにより形成される空間に面するように設けられた位置に、少なくとも 400 以上 800 以下に加熱された表面に

10

20

30

40

50

薄膜が成膜される基板が配置される。このような構成の装置を用いた成膜によれば、圧電膜の単位格子の体積が圧電膜と同温度かつ同組成のバルク材料の単位格子の体積より小さく、高い圧電性を有する圧電体薄膜素子を形成することができる。薄膜法の中でも特にスパッタリング法は、プラズマや電子による膜のダメージや、スパッタガスなどから生じる負イオンがマグネトロン磁界により基板方向に加速されることによる膜のダメージ等が大きい場合が多い。このことから、結晶中の酸素欠損、鉛欠損、結晶格子を構成する各構成元素の格子サイト欠陥などにより生じる欠陥が多いと思われる。しかしながら、前述のようなスパッタリング法を用いた場合にはプラズマや電子、スパッタガスによる膜のダメージ等を抑制することが出来る。そのため、圧電膜中の酸素欠損、鉛欠損、結晶格子を構成する各構成元素の格子サイト欠陥などにより生じる欠陥などを抑制することが出来、バルク材料の単位格子の体積より小さく、高い圧電性を有する圧電体薄膜素子を容易に形成できる。

10

【0058】

(電極、基板、バッファ層)

本発明の圧電膜素子の第1の電極(電極膜)又は第2の電極(電極膜)は、前述の圧電膜と良好な密着性を有し、かつ導電性の高い材料が好ましい。すなわち、上部電極膜又は下部電極膜の比抵抗を $10^{-7} \sim 10^{-2} \cdot \text{cm}$ とすることができる材料からなることが好ましい。このような材料は一般的に金属であることが多いが、例えば、Au、Ag、CuやRu、Rh、Pd、Os、Ir、PtなどのPt族の金属を電極材料として用いることが好ましい。また上記材料を含む銀ペーストやはんだなどの合金材料も高い導電性を有し、好ましく用いることができる。また、例えばIrO(酸化イリジウム)、SRO(ルテニウム酸ストロンチウム)、ITO(導電性酸化スズ)、BPO(鉛酸バリウム)などの導電性酸化物材料も電極材料として好ましい。また、電極膜は1層構成でもよく、多層構成でもよい。例えば基板との密着性を上げる為Pt/Tiのような構成としても良いし、基板やバッファ層からエピタキシャル成長をするために、SRO/LNO(ニッケル酸ランタン)のような構成としても良い。

20

【0059】

尚、本発明の圧電膜をエピタキシャル酸化物膜から形成した場合は、少なくとも第1の電極も単結晶体やエピタキシャル膜であることが更に好ましい。本発明の圧電膜は一般式 ABO_3 で構成されるペロブスカイト複合酸化物から成るため、その格子定数はおよそ4程度である。そこで、電極材料は4程度の格子定数をとれる材料が好ましい。例えば上記材料の中ではPt族金属、SRO、BPOなどが特に好ましい。さらに、第1の電極膜が少なくとも $<100>$ 配向したペロブスカイト型構造の酸化物電極膜を含む場合は、 $<100>$ 配向した1軸配向膜又は単結晶膜を容易に作製することができる。特にSROは格子定数が4程度とPZTの格子定数に近く、また膜の単結晶化も容易であるため、より容易にエピタキシャル圧電膜を作製することができる。

30

【0060】

また、電極膜の膜厚は100nmから1000nm程度とすることが好ましく、500nm以下とすることがさらに好ましい。電極膜の膜厚を100nm以上とすると電極膜の抵抗が十分に小さくなり、1000nm以下とすると圧電膜素子の圧電性を阻害する虞もなく好ましい。

40

【0061】

圧電膜を形成する基板としては、ガラス基板またはSi基板上に、バッファ層を有する物が好ましい。本発明では、Si基板及びガラス基板以外に、STO(チタン酸ストロンチウム)基板、サファイア基板及びKTO(タンタル酸カリウム)基板などを用いても良いが、デバイス作成上、ガラス基板及びSi基板が好ましい。特に表面が (100) であるSiからなる部分(全体がかかるSiからなるものでもよい)を有し、その上にバッファ層が形成されている基板が特に好ましい。基板として、例えばMgO(酸化マグネシウム) (100) 単結晶基板を用いた場合は、c-ドメインの多い膜か、多結晶膜になってしまう。

50

【0062】

好ましいバッファ層としては、 $\langle 100 \rangle$ 配向したYSZ（安定化ジルコニア）膜等の蛍石構造の酸化膜、あるいは $\langle 100 \rangle$ 配向した $MgAl_2O_4$ （マグネシアスピネル）膜等のマグネシアスピネル型構造の酸化膜を挙げることができる。また、STO、MgO、 CeO_2 （酸化セリウム）等の金属酸化物を用いて形成することができる。バッファ層としては、その上に、電極層として好ましく利用できるペロブスカイト型酸化物からなる膜、例えば $\langle 100 \rangle$ 配向したSRO単結晶膜を形成できる物が好ましい。たとえば、本発明の最も好適なバッファ層を有する基板としては、 $LNO(100)/CeO_2(100)/YSZ(100)/Si(100)$ 基板のような $\langle 100 \rangle$ 配向した単結晶の構成である。バッファ層の膜厚は、10nm以上800nmの範囲から選択できる。

10

【0063】

電極膜やバッファ層の形成方法は特に限定されないが、1000nm以下の電極膜は、通常、ゾルゲル法、水熱合成法、ガスデポジション法、電気泳動法等の薄膜形成法を用いて形成することができる。さらにはスパッタリング法、CVD法、MOCVD法、イオンビームデポジション法、分子線エピタキシー法、レーザーアブレーション法等の薄膜形成法を用いて形成することができる。これらの薄膜形成法では、基板やバッファ層からのエピタキシャル成長を用いた圧電膜の形成が可能となるため、エピタキシャル圧電膜の形成が容易になる。

【0064】

（液体吐出ヘッド及び液体吐出装置）

20

次に、本発明の液体吐出ヘッドについて説明する。

【0065】

本発明の液体吐出ヘッドは、吐出口と、吐出口からの液体の吐出のための圧電体素子と、を少なくとも有し、かかる圧電体素子として上記構成の圧電体素子（圧電体薄膜素子）を有する。更に、圧電体素子の液体吐出ヘッドへの組み込みは、吐出口に連通する個別液室を設け、個別液室の一部を振動板で構成し、個別液室の外部に設けられた振動板に振動を付与する位置に圧電体薄膜素子を配置することで達成可能である。

【0066】

この液体吐出ヘッドでは、振動板により生じる個別液室内の体積変化によって個別液室内の液体が吐出口から吐出される。そして、この液体吐出ヘッドは、前記圧電体薄膜素子として上記構成の圧電膜を用いた圧電体薄膜素子を用いたことを特徴とする。本発明にかかる上記構成の圧電体薄膜素子を用いることで、均一で高い吐出性能を示し、圧電体薄膜素子を含む吐出圧発生素子構造パターンの微細化を行うことが可能な液体吐出ヘッドを容易に得ることが出来る。本発明の液体吐出ヘッドは、インクジェットプリンタやファクシミリ、複合機、複写機などの画像形成装置、あるいは、インク以外の液体を吐出する産業用吐出装置に使用されても良い。

30

【0067】

本発明の液体吐出ヘッドを、図8を参照しながら説明する。図8は本発明の液体吐出ヘッドの実施形態の一例を示す模式図である。図8に示した実施形態の液体吐出ヘッドは、吐出口11、吐出口11と個別液室13を連通する連通孔12、個別液室13に液を供給する共通液室14を備えており、この連通した経路に沿って液体が吐出口11に供給される。個別液室13の一部は振動板15で構成されている。振動板15に振動を付与するための圧電体薄膜素子10は、個別液室13の外部に設けられている。圧電体薄膜素子10が駆動されると、振動板15は圧電体薄膜素子10によって振動を付与され個別液室13内の体積変化を引き起こし、これによって個別液室13内の液体が吐出口から吐出される。圧電体薄膜素子10は、後述の図9に示した実施形態においては、矩形の形をしているが、この形状は楕円形、円形、平行四辺形等の形状としても良い。

40

【0068】

図8に示した液体吐出ヘッドの幅方向の断面模式図を図9に示す。図9を参照しながら、本発明の液体吐出ヘッドを構成する圧電体薄膜素子10を更に詳細に説明する。圧電体

50

薄膜素子 10 の断面形状は矩形で表示されているが、台形や逆台形でもよい。また、図 9 中では第 1 の電極膜 6 が下部電極膜 16、第 2 の電極膜 8 が上部電極膜 18 に相当するが、本発明の圧電体薄膜素子 10 を構成する第 1 の電極膜 6 および第 2 の電極膜 8 はそれぞれ下部電極膜 16、上部電極膜 18 のどちらになってもよい。これはデバイス化時の製造方法によるものであり、どちらでも本発明の効果を得る事が出来る。また振動板 15 は本発明の圧電体薄膜素子 10 を構成する基板 5 から形成したものであってもよい。また振動板 15 と下部電極膜 16 の間にバッファ層 19 があってもよい。

【0069】

図 10 および図 11 は、図 8 に示した液体吐出ヘッドを上側（吐出口 11 側）から見たときの模式図である。破線で示された領域 13 は、圧力が加わる個別液室 13 を表す。個別液室 13 上に圧電体薄膜素子 10 が適宜パターニングされて形成される。例えば、図 10 において、下部電極膜 16 は圧電膜 7 が存在しない部分まで引き出されており、上部電極膜 18（不図示）は下部電極膜 16 と反対側に引き出され駆動源につながれている。図 10 および図 11 では下部電極膜 16 はパターニングされた状態を示しているが、図 9 に示したように圧電体 7 が存在しない部分に存在するものであってもよい。圧電体 7、下部電極膜 16、上部電極膜 18 は圧電体薄膜素子 10 を駆動する上で、駆動回路と圧電体薄膜素子 10 間にショート、断線等の支障がなければ目的にあわせて最適にパターニングすることができる。また、個別液室 13 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、アルカリによるウエットエッチングを行って個別液室が作成された場合には、このような形状になるためである。個別液室 13 の形状は、これ以外に長方形であってもよいし、正方形であってもよい。一般に、個別液室 13 は、振動板 15 上に一定のピッチ数で複数個作成されるが、図 11 で示されるように、個別液室 13 を千鳥配列の配置としてもよいし、目的によっては 1 個であってもよい。

【0070】

振動板 15 の厚みは、通常 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $1.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$ である。この厚みには、上記バッファ層 19 がある場合はバッファ層の厚みも含まれる。また、バッファ層以外の複数の層が形成されていてもよい。例えば振動板と個別液室を同じ基板から形成する場合に必要なエッチストップ層などが含まれていてもよい。個別液室 13 の幅 W_a （図 10 参照）は、通常 $30 \sim 180 \mu\text{m}$ である。長さ W_b （図 10 参照）は、吐出液滴量にもよるが、通常 $0.3 \sim 6.0 \text{mm}$ である。吐出口 11 の形は、通常、円形又は星型であり、径は、通常 $7 \sim 30 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。吐出口 11 の断面形状は、連通孔 12 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 12 の長さは、通常 0.05mm から 0.5mm が好ましい。連通孔 12 の長さを 0.5mm 以下とすると、液滴の吐出スピードが充分大きくなる。また、 0.05mm 以上とす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小さくなり好ましい。また、本発明の液体吐出ヘッドを構成する振動板、個別液室、共通液室、連通孔等を形成する部材は、同じ材料であってよいし、それぞれ異なってもよい。例えば Si 等であれば、リソグラフィ法とエッチング法を用いることで精度良く加工することができる。また、異なる場合に選択される部材としては、それぞれの部材の熱膨張係数の差が $1 \times 10^{-8} /$ から $1 \times 10^{-6} /$ である材料が好ましい。例えば Si 基板に対しては SUS 基板、Ni 基板等を選択することが好ましい。

【0071】

本発明の圧電膜は $\langle 100 \rangle$ 配向のエピタキシャル膜であることが好ましいが、本発明の液体吐出ヘッドにおける圧電膜の膜面内方向の結晶方位は、圧電体薄膜素子の長手方向に $\langle 100 \rangle$ の方位を持つことが好ましい。なお、この長手方向は、図 10 の W_b の方向である。

【0072】

（液体吐出ヘッド及び液体吐出装置の製造方法）

次に本発明の液体吐出ヘッドの製造方法について説明する。本発明の液体吐出ヘッドの製造方法は、少なくとも、次の工程を有する。

（1）吐出口を形成する工程。

10

20

30

40

50

- (2) 吐出口と個別液室を連通する連通孔を形成する工程。
- (3) 個別液室を形成する工程。
- (4) 個別液室に連通する共通液室を形成する工程。
- (5) 個別液室に振動を付与する振動板を形成する工程。
- (6) 個別液室の外部に設けられた振動板に振動を付与するための本発明の圧電体薄膜素子を製造する工程。

【0073】

具体的には、例えば、本発明の液体吐出ヘッドを製造する第一の方法として、次に述べる方法を挙げることができる。まず、前述の(6)の工程を適用して圧電体薄膜素子10を形成した基板に(3)の工程を適用して個別液室の一部および振動板を形成する。別途(2)、(4)の工程を適用して連通孔と共通液室を形成した基体および(1)の工程を適用して吐出口を有する基体を作製する。次に、上記基板およびこれらの基体を積層して一体化して液体吐出ヘッドを製造する。

10

【0074】

また、本発明の液体吐出ヘッドを製造する第二の方法の方法として、次に述べる方法を挙げることができる。まず、別途、少なくとも、(3)の工程を適用して個別液室が形成される基体もしくは個別液室が形成された基体を作製する。次に、これに、(6)の工程を適用して圧電体薄膜素子が形成された基板もしくは(5)と(6)の工程により振動板と圧電体薄膜素子を形成した基板から圧電体薄膜素子又は振動板と圧電体薄膜素子を転写する。次に、圧電体薄膜素子又は振動板と圧電体薄膜素子が転写された基体の少なくとも圧電体薄膜素子等と対向する側の基体部分を(2)の工程を適用して加工して個別液室を形成する。さらに上記第一の方法と同様にして、連通孔と共通液室を形成した基体、吐出口を形成した基体を作製し、これらの基体を積層して一体化して液体吐出ヘッドを製造する。

20

【0075】

第一の方法としては、図12に示したように、まず、圧電体薄膜素子の製造方法と同様にして基板5上に圧電体薄膜素子10を設ける。次に、少なくとも、圧電体薄膜素子10をパターンングした状態で基板5の一部を除去して、個別液室13の一部を形成すると共に振動板15を形成する。別途、共通液室14および連通孔12を有する基体を作製し、さらに吐出口11を形成した基体を作製する。さらに、これらを積層して一体化して液体吐出ヘッドを形成する製造方法を挙げることができる。基板5の一部を除去する方法としては、ウェットエッチング法、ドライエッチング法、又はサンドミル法等の方法を挙げる事が出来る。基板5の一部をこのような方法によって除去することで振動板15と個別液室13の少なくとも一部を形成することができる。

30

【0076】

第二の方法として、例えば、図13に示したように、まず、圧電体薄膜素子の製造方法と同様にして基板5上に圧電体薄膜素子10を設ける。次に、圧電体薄膜素子10がパターンングされない状態で振動板15を圧電体薄膜素子上に成膜した基板を作製する。さらに、個別液室13を設けた基体、連通孔12および共通液室14を設けた基体および吐出口11を設けた基体等を作製し、これらを積層した後に、上記基板から振動板、圧電体薄膜素子等を転写する製造方法を挙げることができる。

40

【0077】

又、図14に示したように、まず、基板5上に圧電体薄膜素子10を形成しこれをパターンングして圧電体薄膜素子を形成する。別途、振動板15を基体上に設けさらに個別液室13の一部が設けられた基体、共通液室14および連通孔12が設けられた基体、吐出口11を形成した基体を作製する。さらに、これらを積層し、これに前記基板から圧電体薄膜素子10を転写して液体吐出ヘッドを形成する製造方法を挙げることができる。

【0078】

転写時の接合方法としては無機接着剤又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がより好ましい。金属接合に用いられる材料としては、In、Au、Cu、Ni

50

、Pb、Ti、Cr、Pd等を挙げることができる。これらを用いると、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圧電体薄膜素子の反り等による問題が回避されるとともに圧電体薄膜素子に対する損傷も少ない。

【0079】

第一の方法における連通孔12や共通液室14、および第二の方法における個別液室13や連通孔12や共通液室14は、例えば、形成部材(基体)を加工して形成することができる。この加工には、形成部材(基体)をリソグラフィによりパターンニングする工程とエッチングにより部材の一部を除去する工程を有する方法が利用できる。例えば、第二の方法の場合、図15で示されるa)からe)の工程により、個別液室13、連通孔12、共通液室14が形成される。a)は個別液室13用のマスクの形成工程を示し、b)は上部からエッチング等により個別液室13が加工される工程(斜線部は、加工部を意味する)を示す。また、c)は個別液室13の形成に用いたマスクの除去および連通孔12、共通液室14用のマスクの形成工程を示し、d)は下部からエッチング等により連通孔12および共通液室14を加工する工程を示す。さらにe)は連通孔12および共通液室14の形成に用いたマスクを除去し、個別液室13、連通孔12および共通液室14が形成された状態を模式的に示す。吐出口11は、基体17をエッチング加工、機械加工、レーザー加工等することで形成される。f)はe)の後に、吐出口11が形成された基体17を個別液室13、連通孔12および共通液室14が形成された基体に接合した状態を示す。吐出口を設けた基体17の表面は、撥水处理がされている事が好ましい。各基体の接合方法としては転写時の接合方法と同様であるが、その他、陽極酸化接合であってもよい。

【0080】

第二の方法において、基板5上の圧電体薄膜素子10を転写する別の基体は、図15のe)の状態かf)の状態としたものを用いることが好ましい。ここで、基板5上の圧電体薄膜素子上に振動板を形成している場合は、図15のe)又はf)の状態の個別液室13上に直接転写する。また、基板5上の圧電体薄膜素子上に振動板を形成していない場合は、図15のe)又はf)の状態の個別液室13の孔を樹脂で埋めて振動板を成膜し、その後エッチングによりこの樹脂を除去して振動板を形成した後に転写する。この際、振動板はスパッタリング法、CVD法等の薄膜形成法を用いて形成することが好ましい。また、圧電体薄膜素子10のパターン形成工程は転写前後どちらであっても良い。

【0081】

次に、本発明の液体吐出装置について説明する。本発明の液体吐出装置は、上記本発明の液体吐出ヘッドを有するものである。

【0082】

本発明の液体吐出装置の一例として、図16および図17に示すインクジェット記録装置を挙げることができる。図16に示す液体吐出装置(インクジェット記録装置)81の外装82~85及び87を外した状態を図17に示す。インクジェット記録装置81は、記録媒体としての記録紙を装置本体96内へ自動給送する自動給送部97を有する。更に、自動給送部97から送られる記録紙を所定の記録位置へ導き、記録位置から排出口98へ導く搬送部99と、記録位置に搬送された記録紙に記録を行う記録部91と、記録部91に対する回復処理を行う回復部90とを有する。記録部91には、本発明の液体吐出ヘッドを収納し、ルール上を往復移送されるキャリッジ92が備えられる。

【0083】

このようなインクジェット記録装置において、コンピューターから送出される電気信号によりキャリッジ92がルール上を移送され、圧電体を挟持する電極に駆動電圧が印加されると圧電体の変位する。この圧電体の変位により振動板15を介して各圧電室を加圧し、インクを吐出口11から吐出させて、印字を行なう。

【0084】

本発明の液体吐出装置においては、均一に高速度で液体を吐出させることができ、装置の小型化を図ることができる。

【0085】

10

20

30

40

50

上記例は、プリンターとして例示したが、本発明の液体吐出装置は、ファクシミリや複合機、複写機などのインクジェット記録装置の他、産業用液体吐出装置として使用することができる。

【0086】

(圧電特性の評価)

本発明の圧電膜素子の圧電特性の評価はユニモルフ型カンチレバー方式を用いた d_{31} 測定法によりおこなった。測定方法・構成概略を図18、図19及び図20に示す。基板5上に下部電極膜16、圧電膜7、上部電極膜18の順で構成された圧電膜素子10は、クランプ治具502により片側が固定されたユニモルフ型カンチレバーの構成となっている。クランプ治具502の上側部分502-aは、導電性材料で構成されており、圧電膜7の下部電極膜16と電気的に接触されており、交流電源503の出力端子の一方(不図示)に電気ケーブル504-aに繋がっている。交流電源503の出力端子のもう一方(不図示)は電気ケーブル504-bを通じ上部電極膜18に繋がっており、圧電膜7に交流電圧を印加できる構成となっている。

【0087】

交流電源503によって供給された電界によって、圧電膜素子10は伸縮する。それに伴って、基板5が歪み、ユニモルフ型カンチレバーはクランプ治具502によって固定された端の部分を支点として上下振動する。このとき圧電膜素子10のクランプされていない端部の振動をレーザドップラー速度計(LDV)505でモニターし、入力電界に対するユニモルフ型カンチレバーの変位量を計測できる構成となっている。このときの、入力電圧Vに対するユニモルフ型カンチレバーの変位量には、近似的に式1の関係にある。(J.G.Smith, W.Choi, The constituent equations of piezoelectric heterogeneous bimorph, IEEE trans.Ultrason.Ferro.Freq.Control 38 (1991) 256-270)

式1中には、下部電極膜、上部電極膜、その他バッファ層などの物性値項が入っていないが、基板厚さ h^s がそれらの厚さに対して、充分薄い時それらの層の物性値・膜厚は無視でき、式1は実用上充分な近似式となっている。

【0088】

【数3】

式 1

$$\delta = 3d_{31}S_{11}^s S_{11}^p h^s (h^s + h^p) L^2 V / K \quad \text{式1-1}$$

$$K = (S_{11}^s)^2 (h^p)^4 + 4S_{11}^s S_{11}^p h^s (h^p)^3 + 6S_{11}^s S_{11}^p (h^s)^2 (h^p)^2 + 4S_{11}^s S_{11}^p (h^s)^3 h^p + (S_{11}^p)^2 (h^s)^4 \quad \text{式1-2}$$

δ :カンチレバー先端変位量

V :入力電圧

L :カンチレバー長さ

S_{11}^s :基板コンプライアンス(11成分)

S_{11}^p :圧電体コンプライアンス(11成分)

h^s :基板厚み

h^p :圧電体厚み

【0089】

この式1から、ユニモルフ型カンチレバーの入力電界に対する変位量を測定することで圧電膜素子の d_{31} を決定することができる。

【実施例】

【0090】

以下、本発明の圧電体薄膜素子及びこれを用いた液体吐出ヘッドとその製造方法について実施例をあげて説明する。

【0091】

実施例1

実施例1の圧電体薄膜素子の製作手順は以下の通りである。

【0092】

Si{100}基板表面をフッ酸処理した後、バッファー層としてYがドーブされたZrO₂膜をスパッタリング法で基板温度800で100nm成膜し、続いてCeO₂膜を基板温度800で60nm成膜した。どちらも<100>配向の単結晶膜であった。更にこの上に下部電極膜としてスパッタリング法によりLaNiO₃(LNO)膜を100nm厚で基板温度850で成膜した。さらにこのLNO膜上にSrRuO₃(SRO)膜を基板温度600で200nm成膜し下部電極膜等を有する基板を得た。電極膜もSRO膜も<100>配向の単結晶膜であった。

10

【0093】

上記の下部電極/バッファー層/基板上に圧電膜としてマグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛を図6のような方式のRFスパッタリング法で基板温度650を保持しながら膜厚3.3μm成膜した。ターゲットのMg、Nb、Tiの元素比{Mg/(Mg+Nb)}Targetは0.33、{Ti/(Mg+Nb+Ti)}Targetは0.42とした。スパッタはスパッタガスAr/O₂=20/1、スパッタ電力9.2W/cm²、スパッタガス圧1.8Paである。

【0094】

圧電膜のマグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛の元素比は誘導結合プラズマ発光分析装置による組成分析(ICP組成分析)の結果、{Mg/(Mg+Nb)}は0.33、{Ti/(Mg+Nb+Ti)}は0.40であった。また、X線回折の2θ測定の結果、マグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛のペロブスカイト構造の{00L}面(L=1、2、3、・・・、n:nは整数)に起因する反射ピークのみが検出された。また、非対称面{202}の正極点測定を行ったところ、4回対称で反射ピークが現れた。この結果、圧電膜は<100>配向のマグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛ペロブスカイト型構造の単結晶膜であることを確認した。同様に温度300KにおけるX線回折による{004}、{204}の逆格子マッピングより、マグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛は正方晶と擬似立方晶の混相であり、かつ、正方晶はa-ドメインとc-ドメインが確認された。更に、a-ドメインとc-ドメインは双晶面が{110}である双晶の鏡像関係を持つことが分かった。さらに圧電膜上に電極膜としてTi、Ptの順でスパッタリング法によりそれぞれ4nm、150nm成膜し、実施例1の圧電体薄膜素子を作製した。

20

30

【0095】

実施例2

実施例2の圧電体薄膜素子の製作手順は以下の通りである。

【0096】

Si{100}基板表面をフッ酸処理した後、バッファー層としてYがドーブされたZrO₂膜をスパッタリング法で基板温度800で100nm成膜し、続いてCeO₂膜を基板温度800で60nm成膜した。どちらも<100>配向の単結晶膜であった。更にこの上に下部電極膜としてスパッタリング法によりLaNiO₃(LNO)膜を100nm厚で基板温度850で成膜した。さらにこのLNO膜上にSrRuO₃(SRO)膜を基板温度600で200nm成膜し下部電極膜等を有する基板を得た。電極膜もSRO膜も<100>配向の単結晶膜であった。

40

【0097】

上記の下部電極/バッファー層/基板上に圧電膜としてスカンジウム酸ニオブ酸チタン酸鉛を図6のような方式のRFスパッタリング法で基板温度650を保持しながら膜厚4.2μm成膜した。ターゲットのSc、Nb、Tiの元素比{Sc/(Mg+Nb)}Targetは0.33、{Ti/(Sc+Nb+Ti)}Targetは0.39とした。スパッタはスパッタガスAr/O₂=20/1、スパッタ電力9.2W/cm²、スパッタガス圧1.8Paである。

50

【0098】

圧電膜のスカンジウム酸ニオブ酸チタン酸鉛の元素比は誘導結合プラズマ発光分析装置による組成分析（ICP組成分析）の結果、 $\{Sc / (Sc + Nb)\}$ は0.50、 $\{Ti / (Sc + Nb + Ti)\}$ は0.46であった。また、X線回折の2θ / 測定の結果、マグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛のペロブスカイト構造の $\{00L\}$ 面（ $L=1, 2, 3, \dots, n:n$ は整数）に起因する反射ピークのみが検出された。また、非対称面 $\{202\}$ の正極点測定を行ったところ、4回対称で反射ピークが現れた。この結果、圧電膜は $\langle 100 \rangle$ 配向のスカンジウム酸ニオブ酸チタン酸鉛ペロブスカイト型構造の単結晶膜であることを確認した。同様に温度300 KにおけるX線回折による $\{004\}$ 、 $\{204\}$ の逆格子マッピングより、スカンジウム酸ニオブ酸チタン酸鉛は正方晶と菱面体晶の混相であり、かつ、正方晶はa - ドメインとc - ドメインが確認された。更に、a - ドメインとc - ドメインは双晶面が $\{110\}$ である双晶の鏡像関係を持つことが分かった。さらに圧電膜上に電極膜としてTi、Ptの順でスパッタリング法によりそれぞれ4 nm、150 nm成膜し、実施例2の圧電体薄膜素子を作製した。

10

【0099】

実施例3

Si $\{100\}$ 基板表面をフッ酸処理した後、バッファ層としてYがドーブされたZrO₂膜をスパッタリング法で基板温度800℃で100 nm成膜し、続いてCeO₂膜を基板温度800℃で60 nm成膜した。どちらも $\langle 100 \rangle$ 配向の単結晶膜であった。更にこの上に下部電極膜としてスパッタリング法によりLaNiO₃（LNO）膜を100 nm厚で基板温度850℃で成膜した。さらにこのLNO膜上にSrRuO₃（SRO）膜を基板温度600℃で200 nm成膜し下部電極膜等を有する基板を得た。電極膜もSRO膜も $\langle 100 \rangle$ 配向の単結晶膜であった。

20

【0100】

上記の下部電極 / バッファ層 / 基板上に、圧電膜の亜鉛酸ニオブ酸チタン酸鉛を、原料供給を間欠的に行うパルスMOCVD法を用いて成膜した。成膜方法は以下に詳細に説明する。

【0101】

出発原料として、以下の各材料を用いた。

Pb(thd)₂：ビス（ヘキサメチルアセチルアセトネート）鉛。

Zn(C₅H₇H₂)₂：ビス（アセチルアセトネート）亜鉛。

NbC₃H₇(C₂H₅)₄：プロピルテトラエチルニオブ。

Ti(C₃H₇O)₄：テトライソプロポキシチタン。

30

【0102】

これらの各材料を加熱し、不活性キャリアガスとして用いた窒素ガスとの混合ガスを各々形成した。不活性キャリアガス・出発原料混合ガスの供給路での各原料ガスのモル比は、原料ガスのZn、Nb、Tiの元素比 $\{Zn / (Zn + Nb)\}$ が0.33、 $\{Ti / (Mg + Nb + Ti)\}$ が0.12となるように調整した。酸素原料に関しては、成膜後の膜組成に対して過剰な供給量とした。

【0103】

パルスMOCVD法による合成・成膜は、不活性キャリアガス・出発原料混合ガスと酸素ガスとを混合したガスを成膜用基板にノズルから吹き付け成膜する時間t₁と、不活性キャリアガス・出発原料混合ガスの供給を止める時間t₂を交互に設定することで行う。本実施例においては、不活性キャリアガス・出発原料混合ガスと酸素ガスとを混合したガスを成膜用基板にノズルから吹き付け成膜する時間t₁とt₂について各々2つの水準t₁₁、t₁₂及びt₂₁、t₂₂を設定し、図2-1に示す時間シーケンスを採用した。それぞれの時間はt₁₁ = 12 [sec]、t₁₂ = 25 [sec]、t₂₁ = 13 [sec]、t₂₂ = 18 [sec]、とした。原料供給をおこなっている時間t₁₁、及びt₁₂において、反応室圧力は、12.0 [torr]であり、そのときの酸素分圧は8.0 [torr]とし、基板温度を670℃に保持しながら成膜時間を調整し膜厚2.5 μmになるように成膜した。

40

50

【 0 1 0 4 】

圧電膜の亜鉛酸ニオブ酸チタン酸鉛の元素比は誘導結合プラズマ発光分析装置による組成分析（ICP組成分析）の結果、 $\{Zn / (Mg + Nb)\}$ は0.33、 $\{Ti / (Zn + Nb + Ti)\}$ は0.13であった。また、X線回折の2 θ 測定の結果、亜鉛酸ニオブ酸チタン酸鉛のペロブスカイト構造の $\{00L\}$ 面($L=1, 2, 3, \dots, n$; n は整数)に起因する反射ピークのみが検出された。また、非対称面 $\{202\}$ の正極点測定を行ったところ、4回対称で反射ピークが現れた。この結果、圧電膜は $\langle 100 \rangle$ 配向の亜鉛酸ニオブ酸チタン酸鉛ペロブスカイト型構造の単結晶膜であることを確認した。同様に温度300 KにおけるX線回折による $\{004\}$ 、 $\{204\}$ の逆格子マッピングより、亜鉛酸ニオブ酸チタン酸鉛は正方晶と菱面体晶の混相であり、かつ、正方晶はa-

10

【 0 1 0 5 】

比較例 1

比較例 1 の圧電体薄膜素子の製作手順は以下の通りである。

【 0 1 0 6 】

Si $\{100\}$ 基板表面をフッ酸処理した後、バッファ層としてYがドーブされたZrO₂膜をスパッタリング法で基板温度800℃で100 nm成膜し、続いてCeO₂膜を基板温度800℃で60 nm成膜した。どちらも $\langle 100 \rangle$ 配向の単結晶膜であった。更にこの上に下部電極膜としてスパッタリング法によりLaNiO₃(LNO)膜を100 nm厚で基板温度850℃で成膜した。さらにこのLNO膜上にSrRuO₃(SRO)膜を基板温度600℃で200 nm成膜し下部電極膜等を有する基板を得た。電極膜もSRO膜も $\langle 100 \rangle$ 配向の単結晶膜であった。

20

【 0 1 0 7 】

上記の下部電極/バッファ層/基板上に圧電膜としてマグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛を通常のRFスパッタリング法で基板温度600℃を保持しながら膜厚3.0 μm成膜した。ターゲットのMg、Nb、Tiの元素比 $\{Mg / (Mg + Nb)\}$ Targetは0.33、 $\{Ti / (Mg + Nb + Ti)\}$ Targetは0.25とした。スパッタはスパッタガスAr/O₂=20/1、スパッタ電力8.5 W/cm²、スパッタガス圧1.0 Paである。

30

【 0 1 0 8 】

圧電膜のマグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛の元素比は誘導結合プラズマ発光分析装置による組成分析（ICP組成分析）の結果、 $\{Mg / (Mg + Nb)\}$ は0.33、 $\{Ti / (Mg + Nb + Ti)\}$ は0.23であった。また、X線回折の2 θ 測定の結果、マグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛のペロブスカイト構造の $\{00L\}$ 面($L=1, 2, 3, \dots, n$; n は整数)に起因する反射ピークのみが検出された。また、非対称面 $\{202\}$ の正極点測定を行ったところ、4回対称で反射ピークが現れた。この結果、圧電膜は $\langle 100 \rangle$ 配向のマグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛ペロブスカイト型構造の単結晶

40

【 0 1 0 9 】

比較例 2

比較例 1 の圧電体薄膜素子の製作手順は以下の通りである。

【 0 1 1 0 】

下部電極を兼ねるLaドーブSrTiO₃ $\{100\}$ 基板上に圧電膜としてマグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛を通常のRFスパッタリング法で基板温度600℃を保持しながら膜

50

厚 3.0 μm 成膜した。ターゲットの Mg、Nb、Ti の元素比 $\{ \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Nb}) \}$ Target は 0.33、 $\{ \text{Ti} / (\text{Mg} + \text{Nb} + \text{Ti}) \}$ Target は 0.36 とした。スパッタはスパッタガス $\text{Ar} / \text{O}_2 = 20 / 1$ 、スパッタ電力 8.5 W / cm^2 、スパッタガス圧 1.0 Pa である。

【0111】

圧電膜のマグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛の元素比は誘導結合プラズマ発光分析装置による組成分析 (ICP 組成分析) の結果、 $\{ \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Nb}) \}$ は 0.33、 $\{ \text{Ti} / (\text{Mg} + \text{Nb} + \text{Ti}) \}$ は 0.35 であった。また、X 線回折の 2 θ 測定の結果、マグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛のペロブスカイト構造の $\{ 00L \}$ 面 ($L=1, 2, 3, \dots, n:n$ は整数) に起因する反射ピークのみが検出された。また、非対称面 $\{ 202 \}$ の正極点測定を行ったところ、4 回対称で反射ピークが現れた。この結果、圧電膜は $\langle 100 \rangle$ 配向のマグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛ペロブスカイト型構造の単結晶膜であることを確認した。同様に温度 300 K における X 線回折による $\{ 004 \}$ 、 $\{ 204 \}$ の逆格子マッピングより、マグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛は正方晶であることを確認した。しかしながら、正方晶の c - ドメインは確認されたもの a - ドメインは確認されなかった。さらに圧電膜上に電極膜として Ti、Pt の順でスパッタリング法によりそれぞれ 4 nm、150 nm 成膜し、比較例 2 の圧電体薄膜素子を作製した。

【0112】

表 1 に、実施例 1、2、3 および比較例 1, 2 の圧電体薄膜素子の圧電定数の測定結果を示す。圧電定数はユニモルフ型カンチレバー方式を用いた d31 測定法によりおこなった。d31 測定用サンプルは、圧電体薄膜素子の上部電極 8 を 12 mm \times 3 mm の矩形パターンに加工した後、ダイサーにより図 15 - 3 に示す形状に切断して作製した。このとき上部電極 8 は、実施例 1、2、3 および比較例 1 の Si $\{ 100 \}$ 基板上の圧電体薄膜素子では、その矩形の各辺が Si $\{ 100 \}$ 基板の $\langle 100 \rangle$ 方向と平行となるような配置とした。また、比較例 2 の Laドープ SrTiO₃ $\{ 100 \}$ 基板上の圧電体薄膜素子では、その矩形の各辺が SrTiO₃ $\{ 100 \}$ 基板の $\langle 100 \rangle$ 方向と平行となるような配置とした。

【0113】

本実施例の d31 の決定においては、サンプルへの入力信号電圧として、圧電体薄膜素子 10 に 0 ~ 150 [kV / cm] の電界 (圧電体膜厚 3 μm に対して 0 ~ 45 V の電圧を印加) が加わるよう 500 Hz の sin 波を与えた。この条件で、入力信号電圧に対してカンチレバー先端の変位量を測定することで、d31 を決定した。電圧の極性については、同一電界において変位が最大となる極性を選んだ。入力信号電圧として sin 波を採用した理由は、カンチレバーの質量が大きいので、カンチレバー先端の変位が、振動運動の慣性項を排除することを目的としている。

【0114】

式 1 中に使用した物性値は、以下のとおりである。

【0115】

実施例 1、2、3 および比較例 1 では、 $S_{11}^S = 7.7 \times 10^{-12} [\text{m}^2 / \text{N}]$ 、 $S_{11}^P = 59.5 \times 10^{-12} [\text{m}^2 / \text{N}]$ 、比較例 2 では、 $S_{11}^S = 3.8 \times 10^{-12} [\text{m}^2 / \text{N}]$ 、 $S_{11}^P = 59.5 \times 10^{-12} [\text{m}^2 / \text{N}]$ を用いた。

【0116】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
圧電定数 (pC/N)	-820	-920	-840	-350	-490

【0117】

表 1 に示されているように、実施例 1 ~ 5 の圧電体薄膜素子は薄膜においても高い圧電性の実現できた。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 8 】

実施例 4 液体吐出ヘッド

次に実施例 1 と比較例 1 の液体吐出ヘッドを以下の手順で作製した。

【 0 1 1 9 】

エピタキシャル Si 膜が 500 nm 厚、SiO₂ 層が 500 nm 厚で成膜された SOI 基板を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして圧電体薄膜素子を作製した。この圧電体薄膜素子のアクチュエーター部をパターニングした後、ハンドル層の Si 基板を誘導結合プラズマ法 (ICP 法) でドライエッチングして振動板と個別液室を形成した。次に、これに共通液室、連通孔を形成した別の Si 基板を張り合わせ、さらに吐出口の形成された基板を共通液室、連通孔が形成されている前記 Si 基板に張り合わせた。こうして、振動板が SiO₂ 層、Si 膜、Y がドープされた ZrO₂ 膜、CeO₂ 膜となる液体吐出ヘッドを作製した。更に、実施例 4 と同様にして圧電体薄膜素子を作製した液体吐出ヘッドを実施例 6 の液体吐出ヘッド、比較例 2 と同様にして圧電体薄膜素子を作製した液体吐出ヘッドを比較例 4 の液体吐出ヘッドとした。これらの液体吐出ヘッドに駆動信号を印加して駆動し、液体吐出ヘッドの個別液室中心部に上部電極側から 20 μm のレーザーを照射し、レーザー Doppler 変位系により液体吐出ヘッドの変位量を評価した。その結果、実施例 4 の液体吐出ヘッドは 0.32 μm と大きい変位であった。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 0 】

【図 1】本発明の圧電膜の双晶構造を説明するための図である。

20

【図 2】本発明の圧電膜の X 線回折による逆格子マッピングの模式図である。

【図 3】本発明の 1 軸配向結晶の模式図と X 線回折による正極点図である。

【図 4】本発明の単結晶の模式図と X 線回折による正極点図である。

【図 5】本発明におけるパルス MOCVD 法の一例を示す模式図である。

【図 6】本発明におけるマグネトロンスパッタリング法の一例を示す模式図である。

【図 7】本発明の圧電体薄膜素子の断面模式図である。

【図 8】液体吐出ヘッドの構成の一部の模式的斜視図である。

【図 9】図 8 に示す液体吐出ヘッドの幅方向の断面模式図である。

【図 10】図 8 に示す液体吐出ヘッドを上面側 (吐出口側) から見た模式図である。

【図 11】図 8 に示す液体吐出ヘッドを上面側 (吐出口側) から見た模式図である。

30

【図 12】本発明の液体吐出ヘッドの製造工程の一例を示す概略図である。

【図 13】本発明の液体吐出ヘッドの製造工程の一例を示す概略図である。

【図 14】本発明の液体吐出ヘッドの製造工程の一例を示す概略図である。

【図 15】本発明の液体吐出ヘッドの製造工程の一例を示す概略図である。

【図 16】液体吐出装置の一例を示す斜視図である。

【図 17】液体吐出装置の一例を示す斜視図である。

【図 18】圧電特性の評価法を示す概略図である。

【図 19】圧電特性の評価法を示す概略図である。

【図 20】圧電特性の評価法を示す概略図である。

【図 21】本発明のパルス MOCVD 成膜における原料供給時間のシーケンスを示す概略図である。

40

【符号の説明】

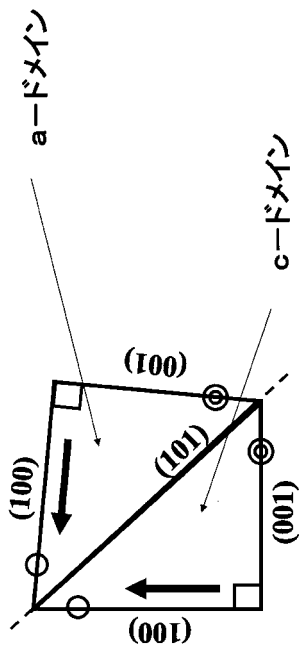
【 0 1 2 1 】

- 5 基板
- 6 第 1 の電極膜
- 7 圧電膜
- 8 第 2 の電極膜
- 9 バッファー層
- 10 圧電体薄膜素子
- 11 吐出口

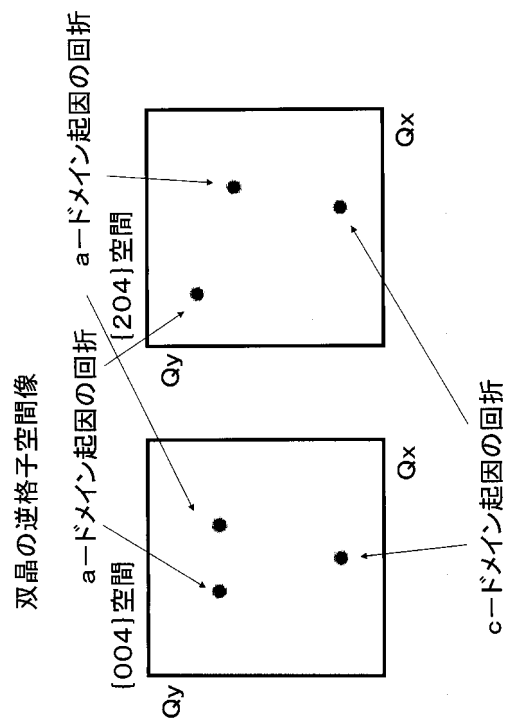
50

- 1 2 連通路
- 1 3 個別液室
- 1 4 共通液室
- 1 5 振動板
- 1 7 吐出口がある基板表面
- 1 9 バッファ層

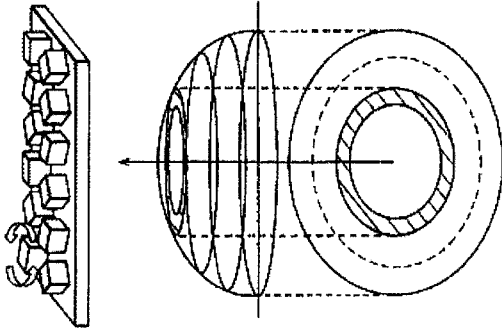
【 図 1 】



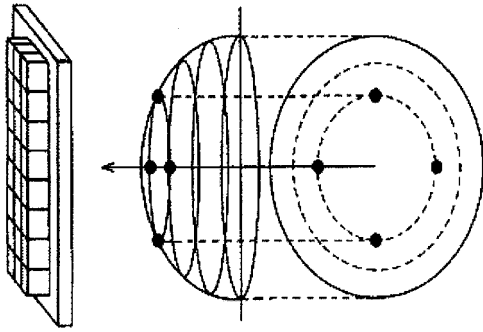
【 図 2 】



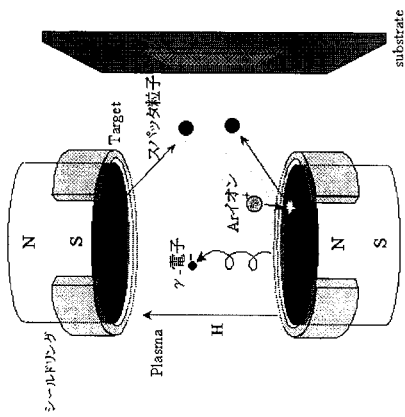
【 図 3 】



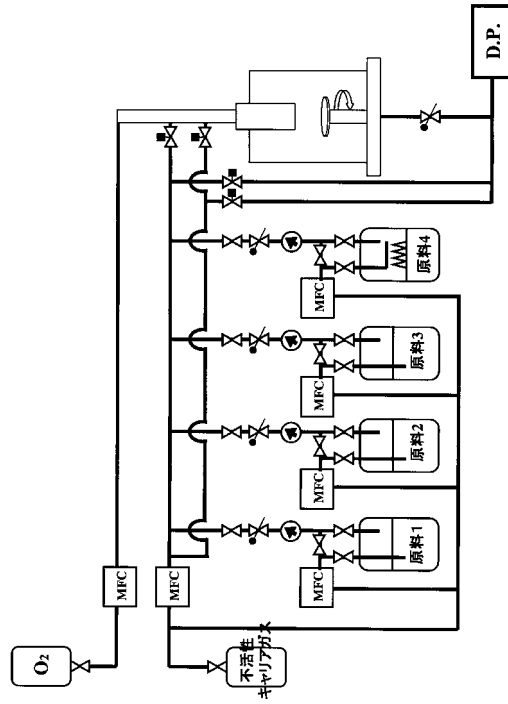
【 図 4 】



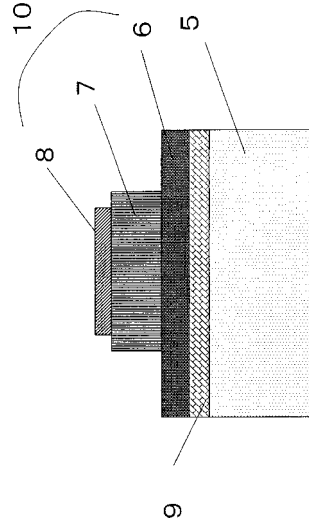
【 図 6 】



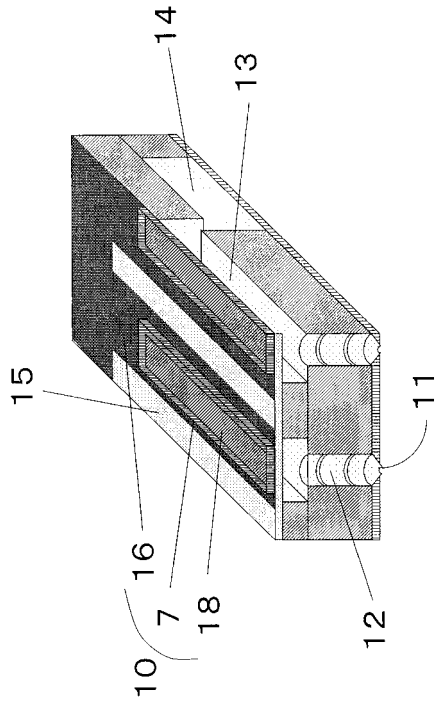
【 図 5 】



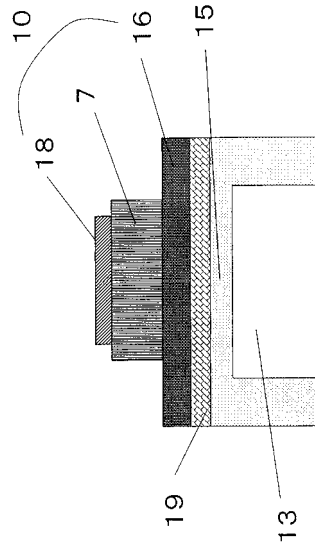
【 図 7 】



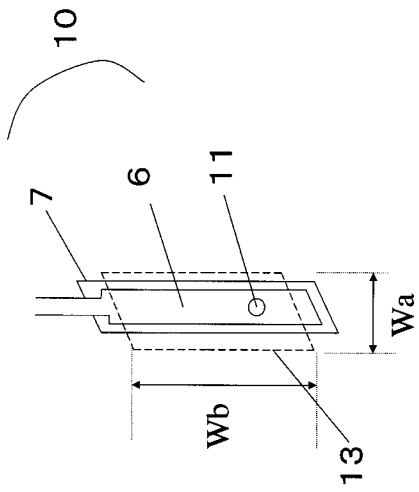
【図8】



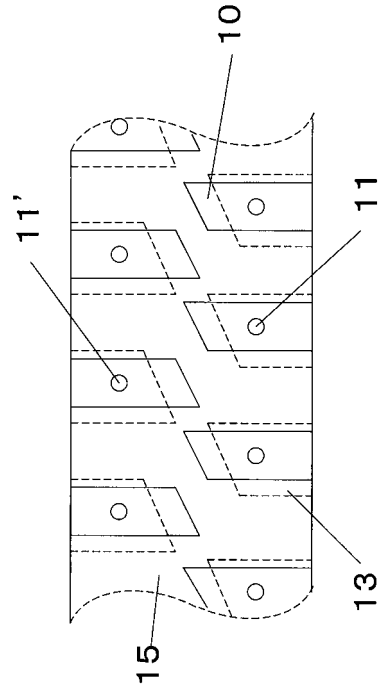
【図9】



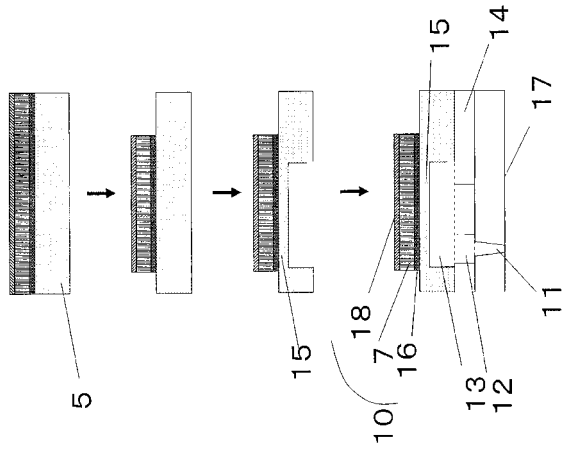
【図10】



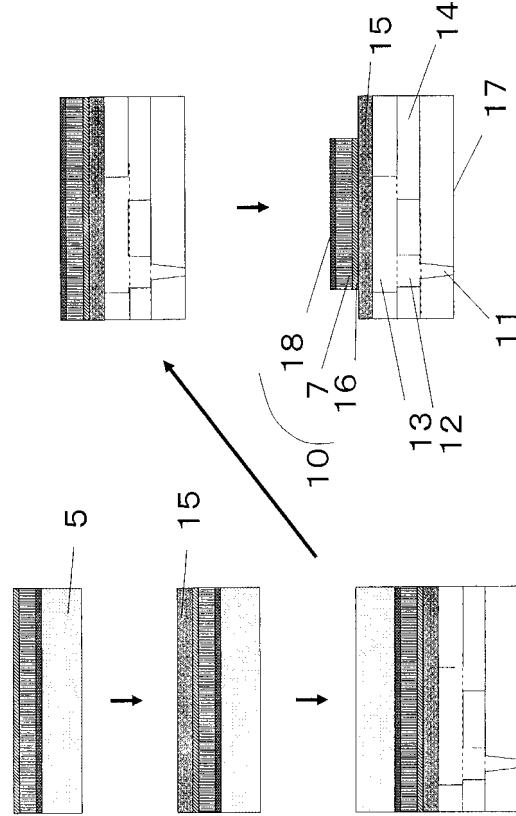
【図11】



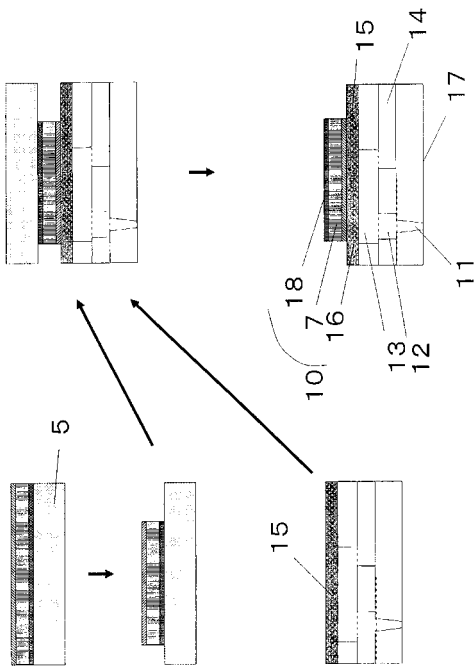
【図 12】



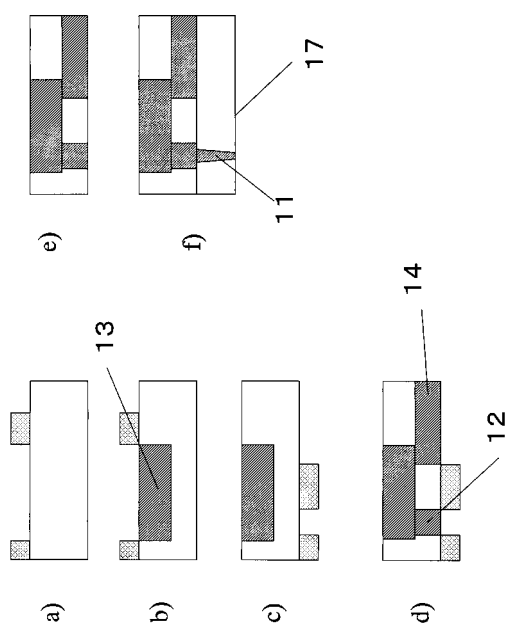
【図 13】



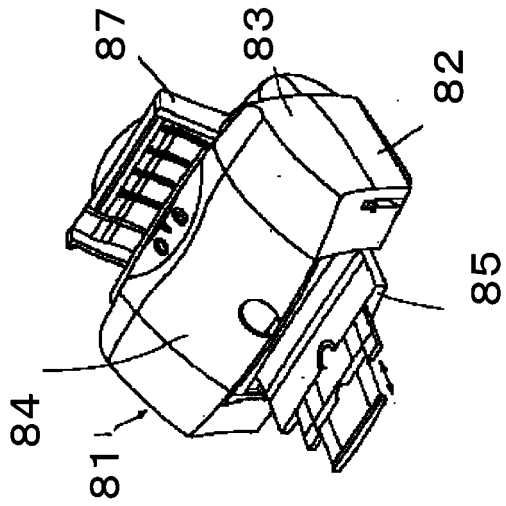
【図 14】



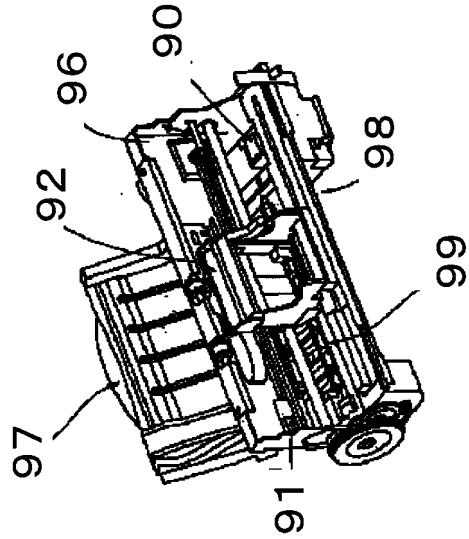
【図 15】



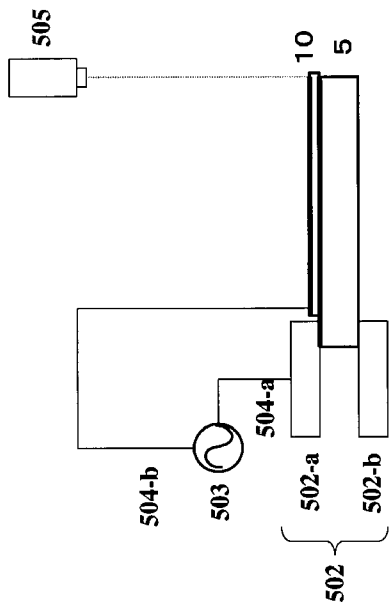
【図16】



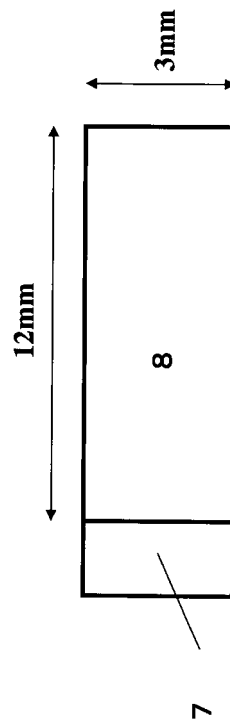
【図17】



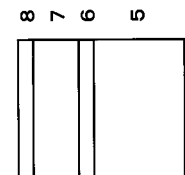
【図18】



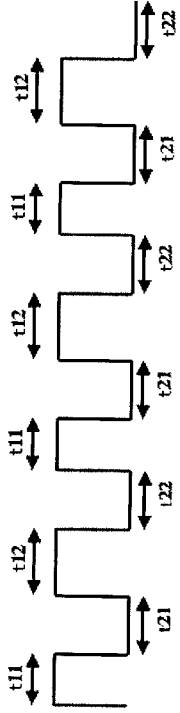
【図20】



【図19】



【 2 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 4 1 J	2/16	(2006.01)	H 0 1 L	41/22	
B 4 1 J	2/055	(2006.01)	B 4 1 J	3/04	1 0 3 H
B 4 1 J	2/045	(2006.01)	B 4 1 J	3/04	1 0 3 A

(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
神奈川県横浜市緑区長津田町4259 国立大学法人東京工業大学内

審査官 相田 悟

(56)参考文献 特開2004-249729(JP,A)
特開2001-080995(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 4 B 3 5 / 4 2 ~ 3 5 / 5 1
B 4 1 J 2 / 0 4 5 , 2 / 0 5 5 , 2 / 1 6
C 3 0 B 2 9 / 3 0
H 0 1 L 4 1 / 0 0 ~ 4 1 / 2 2