[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01124891.2

[51] Int. Cl.
B41J 2/14 (2006.01)
B41J 2/16 (2006.01)
H01L 41/083 (2006.01)
H01L 41/187 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1296210C

[22] 申请日 2001.6.21 [21] 申请号 01124891.2

[30] 优先权

[32] 2000. 6.21 [33] JP [31] 185795/2000

[73] 专利权人 和佐清孝

地址 日本奈良县

共同专利权人 佳能株式会社

[72] 发明人 和佐清孝 海野章 福井哲朗 松田坚义

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 冯 谱

[56] 参考文献

CN1241159 2000.1.12 B41J2/16

EP0969530 2000.1.5 B41J2/045

EP0930165 1998.10.22 B41J2/045

审查员 韩晓刚

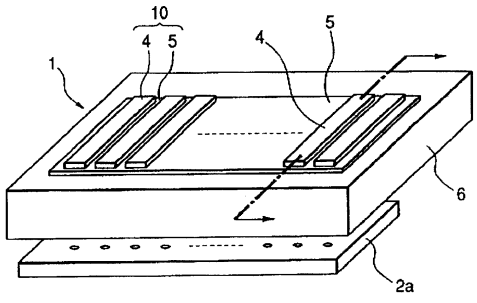
权利要求书 7 页 说明书 20 页 附图 7 页

[54] 发明名称

压电元件和液体排放记录头的结构、及其制造方法

[57] 摘要

一种压电元件结构，包括一个支承衬底。 和一个支承在所述支承衬底上压电膜，其中压电膜包含第一层、和具有锆的第二层，每一层具有钙钛矿结构，并且彼此接触形成或通过中间层层压，薄膜形成时的温度为 500℃或更高以提供所述压电膜，为了形成薄膜，以 30℃/min 或更快的冷却速度从薄膜形成温度到至少 450℃快速冷却。 与现有压电膜相比，如此形成的压电膜厚度小，而且表现出很大的压电常数，从而能够可靠地执行其有效微处理。



1. 一种压电元件结构，包括:

一个支承衬底，和

一个支承在所述支承衬底上压电膜，

其中所述压电膜包含第一层、和具有锆的第二层，每一层具有钙钛矿结构，并且彼此接触地形成或隔着中间层层压，薄膜形成时的温度为500℃或更高以提供所述压电膜，为了形成该压电膜，以30℃/min或更快的冷却速度从薄膜形成温度到至少450℃快速冷却。

2. 根据权利要求1的压电元件，其中所述第一层不包含锆。

3. 根据权利要求2的压电元件，其中所述中间层与所述第一层和所述第二层接触并位于这些层之间，并且锆浓度呈斜线上升。

4. 根据权利要求1的压电元件，其中所述第一层的锆含量小于所述第二层的锆含量。

5. 一种液体排放记录头，包括:

一个主体部分，设有液体排放口，和与液体排放口连接的压力室;

一个具有铅、钛和锆的压电膜；和

一个压电振动部分，其局部提供给所述压力室，所述压力室包含排列在所述压电膜两侧的电极，所述振动部分用于执行弯曲振动，用来从所述液体排放口使记录液排放，

其中，所述压电膜包含没有锆的第一层、和具有锆的第二层，每一层设有钙钛矿结构，并彼此接触，薄膜形成时的温度为500℃或更高以提供所述压电膜，为形成该压电膜，提供一个以30℃/min或更快的冷却速度从薄膜形成温度到至少450℃的快速冷却。

6. 一种液体排放记录头，包括:

一个主体部分，设有液体排放口，和与液体排放口连接的压力室;

一个具有铅、钛和锆的压电膜；和

一个压电振动部分，其局部提供给所述压力室，所述压力室包含排列在所述压电膜两侧的电极，所述振动部分用于执行弯曲振动，用来从所述液体排放口使记录液排放，

其中，所述压电膜包含第一层和第二层，每一层设有钙钛矿结构，并彼此接触，所述第一层的锆含量小于所述第二层的锆含量，以及薄膜形成时的温度为500℃或更高以提供所述压电膜，为形成该压电膜，给定一个以30℃/min或更快的冷却速度从薄膜形成温度到至少450℃的快速冷却。

7. 一种液体排放记录头，包括:

一个主体部分，设有液体排放口，和与液体排放口连接的压力室的;

一个具有铅、钛和锆的压电膜；和

一个压电振动部分，其局部提供给所述压力室，所述压力室包含排列在所述压电膜两侧的电极，所述压电振动部分用于执行弯曲振动，用来从所述液体排放口使记录液排放，

其中，所述压电膜包含没有锆的第一层和具有锆的第二层，以及其锆浓度呈斜线上升的中间层，每一层设有钙钛矿结构，并彼此接触，以及薄膜形成时的温度为500℃或更高以提供所述压电膜，为形成该压电膜，给定一个以30℃/min或更快的冷却速度从薄膜形成温度到至少450℃的快速冷却。

8. 根据权利要求5的液体排放记录头，其中所述第二层中锆/钛的比率被设定在大于或等于30/70以及小于或等于70/30。

9. 根据权利要求5的液体排放记录头，其中所述压电膜为单一取向的晶体或单晶。

10. 根据权利要求5的液体排放记录头，其中所述压电膜形成的取向方向为（100）。

11. 根据权利要求5的液体排放记录头，其中所述压电膜在方向（111）上取向，并且所述电极为梳状，或形成在整个表面上。

12. 根据权利要求5的液体排放记录头，其中所述压电膜以小于或等于10μm的厚度形成。

13. 根据权利要求5的液体排放记录头，其中所述压电膜以大于或等于1μm、小于或等于4μm的厚度形成。

14. 根据权利要求13的液体排放记录头，其中所述压电膜的第一层以大于或等于30nm和小于或等于100nm的厚度形成。

15. 根据权利要求5的液体排放记录头，其中所述压电振动部分还包括一个振动板。

16. 根据权利要求 15 的液体排放记录头，其中所述振动板，由从镍、铬、铝、钛、锆中、和从它们的氧化物或氮化物组、硅、硅氧化物、聚合物有机材料和钇稳定氧化锆中选择的至少一种材料或该材料的层压部件形成。

17. 根据权利要求 15 的液体排放记录头，其中通过在形成压力室的主体衬底上部的离子注入来形成具有振动板特征的所述振动板。

18. 根据权利要求 15 的液体排放记录头，其中通过外延取向生长在硅单晶衬底上形成所述振动板。

19. 根据权利要求 5 的液体排放记录头，其中所述压电膜的第二层包含铌、锡和锰并具有反铁电现象。

20. 根据权利要求 5 的液体排放记录头，其中排列在所述压电膜两侧的电极层由铂、铱、导电氧化物或导电氮化物形成。

21. 根据权利要求 5 的液体排放记录头，其中所述主体部分设有多个液体排放口和分别对应于每一个液体排放口的多个压力室，并且在排列在所述压电膜两侧的电极中，至少在一侧的那些电极对应于所述压力室分离安装，以便构成对应于每一个压力室的压电振动部分。

22. 根据权利要求 21 的液体排放记录头，其中所述压电膜被分离从而使其对应于所述压力室排列，并且同一侧上的电极形成在每一个所述分离的压电膜上。

23. 根据权利要求 5 的液体排放记录头，其中所述压电振动部分的周边直接与压力室的周边连接。

24. 一种用于制造液体排放记录头的方法，该液体排放记录头设有主体部分，主体部分具有液体排放口和其部分上具有开口部分的压力室，压力室与所述液体排放口连接；以及安装用于关闭所述开口部分的压电振动部分，所述方法包括下面的步骤:

在衬底上形成振动板和电极;

在所述电极上形成具有含铅和钛的钙钛矿结构的第一层，并当在所述第一层上形成具有包含锆、铅和钛的钙钛矿结构的第二层时把温度设定在 500℃或更高，然后，以 30℃/min 或更快的冷却速度从所述温度到至少 450℃快速冷却，以形成包含第一层和第二层的压电膜;

对应于压力室的所述压电膜形成以后分离所述压电膜;

形成上电极，和对应于所述分离的压电膜的压力室；和

粘结具有形成的液体排放口的喷嘴板，

其中，在形成所述压电膜的步骤中，形成所述第一层使其不含锆或使锆含量小于所述第二层。

25. 一种用于制造液体排放记录头的方法，该液体排放记录头设有主体部分，主体部分具有液体排放口和其上具有开口部分的压力室，压力室与所述液体排放口连接；以及安装用于关闭所述开口部分的压电振动部分，所述方法包括下面的步骤:

在支承衬底上形成具有含铅和钛的钙钛矿结构的第一层，并当在所述第一层上形成具有包含锆、铅和钛的钙钛矿结构的第二层时把温度设定在500℃或更高，然后，以30℃/min或更快的冷却速度从所述温度到至少450℃快速冷却，以形成包含所述第一层和第二层的压电膜，并在所述支承衬底上形成具有所述压电膜的压电振动部分;

把所述主体部分的所述开口部分的周边与所述压电振动部分的周边面对面排列，把所述主体部分开口部分的周边与所述压电振动部分的周边粘结；和

紧接着所述步骤之后除去所述支承衬底，

其中，在形成所述压电振动部分的步骤中，形成所述第一层使其不含锆或锆含量小于所述第二层。

26. 根据权利要求25的用于制造液体排放记录头的方法，其中所述第一层、第二层、振动板和电极通过蒸汽方法形成，包括喷镀和化学汽相淀积方法。

27. 根据权利要求24的用于制造液体排放记录头的方法，其中使用硅衬底作为所述衬底，并通过使用盐酸和硝酸的混合酸蚀刻除去所述衬底，使得内部形成压力室。

28. 根据权利要求27的用于制造液体排放记录头的方法，其中使用氢氟酸溶液或氢氧化钾溶液蚀刻除去所述衬底。

29. 根据权利要求6的液体排放记录头，其中把所述第二层中锆/钛的比率设定在大于或等于30/70以及小于或等于70/30。

30. 根据权利要求6的液体排放记录头，其中所述压电膜为单一取向的晶体或单晶。

31. 根据权利要求6的液体排放记录头，其中形成所述压电膜使其取向在方

向（100）。

32. 根据权利要求 6 的液体排放记录头，其中所述压电膜取向在方向(111)，所述电极为梳状电极或形成在整个表面上。

33. 根据权利要求 6 的液体排放记录头，其中所述压电膜形成为小于或等于 10μm 的厚度。

34. 根据权利要求 6 的液体排放记录头，其中所述压电膜形成为大于或等于 1μm、小于或等于 4μm 的厚度。

35. 根据权利要求 7 的液体排放记录头，其中所述第二层中锆/钛的比率设定在大于或等于 30/70 以及小于或等于 70/30。

36. 根据权利要求 7 的液体排放记录头，其中所述压电膜为单一取向的晶体或单晶。

37. 根据权利要求 7 的液体排放记录头，其中形成所述压电膜使其取向在方向（100）。

38. 根据权利要求 7 的液体排放记录头，其中所述压电膜取向在方向(111)，所述电极为梳状电极或形成在整个表面上。

39. 根据权利要求 7 的液体排放记录头，其中所述压电膜形成为小于或等于 10μm 的厚度。

40. 根据权利要求 8 的液体排放记录头，其中所述压电膜形成为大于或等于 1μm、小于或等于 4μm 的厚度。

41. 根据权利要求 29 的液体排放记录头，其中所述压电膜的第一层形成的厚度大于或等于 30nm 和小于或等于 100nm。

42. 根据权利要求 35 的液体排放记录头，其中所述压电膜的第一层形成的厚度大于或等于 30nm 和小于或等于 100nm。

43. 根据权利要求 6 的液体排放记录头，其中所述压电振动部分还设有一个振动板。

44. 根据权利要求 7 的液体排放记录头，其中所述压电振动部分还设有一个振动板。

45. 根据权利要求 43 的液体排放记录头，其中所述振动板由从镍、铬、铝、钛、锆以及它们的氧化物或氮化物组、硅、硅氧化物、聚合物有机材料和钇稳定氧化锆中选择的至少一种材料或该材料的层压部件形成。

46. 根据权利要求 44 的液体排放记录头，其中所述振动板由从镍、铬、铝、钛、锆以及它们的氧化物或氮化物组、硅、硅氧化物、聚合物有机材料和钇稳定氧化锆中选择的至少一种材料或该材料的层压部件形成。

47. 根据权利要求 43 的液体排放记录头，其中通过在构成压力室的主体衬底上部上的离子注入来形成具有振动板特性的所述振动板。

48. 根据权利要求 44 的液体排放记录头，其中通过在构成压力室的主体衬底上部上的离子注入来形成具有振动板特性的所述振动板。

49. 根据权利要求 43 的液体排放记录头，其中通过外延取向生长在硅单晶衬底上形成所述振动板。

50. 根据权利要求 44 的液体排放记录头，其中通过外延取向生长在硅单晶衬底上形成所述振动板。

51. 根据权利要求 6 的液体排放记录头，其中所述压电膜的第二层包含铌、锡和锰并具有反铁电现象。

52. 根据权利要求 6 的液体排放记录头，其中排列在所述压电膜两侧的电极层由铂、铱、导电氧化物、或导电氮化物形成。

53. 根据权利要求 6 的液体排放记录头，其中所述主体部分最好设有多个液体排放口和分别对应于每一个液体排放口的多个压力室，并且在排列在所述压电膜两侧的电极中，至少在一侧的那些电极对应于所述压力室被分离安装，以便构成对应于每一个压力室的压电振动部分。

54. 根据权利要求 7 的液体排放记录头，其中所述压电膜的第二层包含铌、锡和锰并具有反铁电现象。

55. 根据权利要求 7 的液体排放记录头，其中排列在所述压电膜两侧的电极层由铂、铱、导电氧化物、或导电氮化物形成。

56. 根据权利要求 7 的液体排放记录头，其中所述主体部分最好设有多个液体排放口和分别对应于每一个液体排放口的多个压力室，并且从排列在所述压电膜两侧的电极中，至少在一侧的那些电极对应于所述压力室被分离安装，以便构成对应于每一个压力室的压电振动部分。

57. 根据权利要求 53 的液体排放记录头，其中所述压电膜被分离从而使其对应于所述压力室排列，并且同一侧上的电极形成在每一个所述分离的压电膜上。

58. 根据权利要求 56 的液体排放记录头，其中所述压电膜被分离从而使其对应于所述压力室排列，并且同一侧上的电极形成在每一个所述分离的压电膜上。

59. 根据权利要求 6 的液体排放记录头，其中所述压电振动部分的周边直接与压力室的周边连接。

60. 根据权利要求 7 的液体排放记录头，其中所述压电振动部分的周边直接与压力室的周边连接。

61. 一种制造压电元件结构的方法，所述压电元件结构具有支承衬底和支承在所述支承衬底上的压电单晶膜或压电单取向晶体膜，所述方法包括下述步骤：

利用蒸气法在所述支承衬底上形成具有钙钛矿结构的层，在利用蒸气法期间形成所述层时的温度至少为 500℃；以及

以至少 30℃/分钟的冷却速度从形成温度冷却到至少 450℃。

62. 根据权利要求 61 所述的方法，其中所述温度是所述支承衬底的温度。

压电元件和液体排放记录头的结构、及其制造方法

技术领域

本发明涉及用于喷墨记录装置的液体排放记录头，及其制造方法。本发明还涉及用于该液体排放记录头的压电元件或类似元件的结构。

背景技术

近年来，由于良好的打印能力及其易于操作和低成本、以及其他的优越性，采用喷墨记录装置作为打印设备的打印机已经被广泛应用于个人计算机等。喷墨记录装置具有各种类型，如通过应用热能在油墨或其他一些记录液内产生泡沫，以及通过这种泡沫发出的压力波使液滴排放；通过静电能量吸入液滴并使之排放；或利用振荡器如压电元件使液滴排放。

通常，使用压电元件的这种喷墨记录装置设有与记录液箱连接的压力室，和与压力室连接的液体排放元件。然后，该结构提供具有振动板的压力室，振动板具有与其粘结固定的压电元件。通过这种结构排列，指定的电压被应用到每一个压电元件以允许其伸展或压缩来产生弯曲振动，从而压迫压力室内的记录液，然后使液滴从每一个液体排放口排放。近年来，彩色喷墨打印机已经被广泛应用，随之而来，要求提高其打印性能，如更高的清晰度、更高的打印速度，尤其是记录头的延长。至此，试图通过提供由精确排列的记录头形成的多喷嘴结构实现高清晰度和高速打印。为了精确排列记录头，应当小型化压电元件以使记录液排放。从这一点来说，通过一种连续半导体膜形成工艺来完成整个工序，能够高精密低成本制造延长的记录头。

然而，这里采用的方法是如通过烧灼已模压成片状的粉末化的 PbO、ZrO_2、和 TiO_2。因此，难以形成厚度小于例如 10μm 的压电膜。因此，不能容易地处理压电膜，并使其难以小型化压电元件。并且，通过烧灼这种粉末形成的压电膜受到当膜厚度较小时不能忽视的结晶化的颗粒界面的影响，使得无法获得突出的压电性能。结果，遇到一个问题，当使压电膜厚度小于 10μm 时，通过烧灼粉末形成的压电膜不能提供足够的压电特性来使记录液排放。由于这种无能，

不可能实现具有使记录液较好地排放所必须的性能的小记录头。

此外，为了获得高密度陶瓷，当同时在振动板和陶瓷结构构件上以1000℃高温烧灼粉末板时，对粉末板来说收缩造成的尺寸变化不能忽视。这里自动地有一个涉及到尺寸的限制。这里，目前的限制是20μm。因此难以排列多个液体排放口（喷嘴）。

并且，在日本专利申请公开11-348285中提出喷墨记录头的结构，该喷墨记录头是利用喷镀方法通过半导体工艺微处理的记录头。所提出的喷墨记录头的特征在于用铂金在单晶MgO上定位镀膜，然后，不包含Zr层和PZT层的钙钛矿形成于其上，提供一个层压部件。现在，作为发明者之一，已经在Kiyotaka Wasa和Shigetomo Hayakawa的合著者的“喷镀技术”（Kyoritsu出版有限公司1992年9月20日出版）中144到146页以及其他地方准确描述，其他的在与，已经被作为镀膜$PbTiO_3$或PLT之后镀膜PZT或PLZT的有效方法公开，其预先不包含Zr，但其晶格常数并非大大不同，例如，或通过在处理期间引入逐步增加的步骤，从而依此顺序改变PZT膜到PLT膜。这里，当形成包含Zr以及PZT的压电元件时，Zr被最终引出到衬底棱晶。

此外，在前述日本申请公开的说明书中提出的方法具有如下重要的问题。（1）通过该申请公开的制造方法，不可能获得任何单一取向的晶体或有很好的再生能力的稳定单晶PZT。（2）通过该申请公开的制造方法，不可能获得取向的PZT，除非在及其昂贵的单晶衬底上，如单晶MgO，这就最终导致及其昂贵的加工过程。那么，此外，MgO单晶衬底在尺寸上受到限制，使其难以获得具有大区域的衬底。（3）根据该说明书公开的方法，通过粘合剂在压力室（液体箱）部件和压电元件的结合处进行连接，或在压电元件附近，相对于重复应力等很难在伴随着微处理的显微机械加工区域获得可靠性。

发明内容

本发明的目的是提供一种具有高精密形成的液体排放口的延长的液体排放记录头，并且，提供制造这种记录头的高度可靠和稳定的方法，以及用于这种记录头的压电元件结构，因此通过研制膜厚度小、压电性能高的薄膜材料能够执行通常用于半导体工艺的微处理，从而构成压电部件的压电元件、振动板等以薄膜的形式形成。

本发明的压电元件结构包括支承衬底，和支承在支承衬底上压电膜，其中压

电膜包含第一层、和具有锆的第二层，每一层具有钙钛矿结构，并且彼此接触形成或通过中间层层压，薄膜形成时的温度为500℃或更高以提供压电膜，为了形成薄膜，以30℃/min或更快的冷却速度从薄膜形成温度到至少450℃快速冷却。

对于本发明的压电元件结构，最好是第一层不包含锆或者中间层与第一层和第二层接触位于这些层之间，并且锆浓度呈斜线上升。此外，最好是第一层的锆含量小于第二层的锆含量。

依此方式，所构成的压电膜包含第一层和第二层，每一层具有钙钛矿结构，它们彼此接触。从而，它们被高温镀膜，并快速冷却从而能够获得单晶PZT薄膜，该单晶PZT薄膜具有大压电常数和小厚度以及很好的压电特性，从而完成微处理。

并且，本发明的第一液体排放记录头包括设有液体排放口和与液体排放口连接的压力室的一个主体部分；具有铅、钛和锆的压电膜；以及局部提供给压力室的压电振动部分，压力室包含排列在压电膜两侧的电极，振动部分用于执行弯曲振动，用来从液体排放口使记录液排放。对于这种记录头，压电膜包含没有锆的第一层、和具有锆的第二层，每一层设有钙钛矿结构，并彼此接触，薄膜形成时的温度为500℃或更高以提供压电膜，对于其形成，有一个以30℃/min或更快的冷却速度从薄膜形成温度到至少450℃的快速冷却。

本发明的第二液体排放记录头包括一个设有液体排放口和与液体排放口连接的压力室的主体部分；具有铅、钛和锆的压电膜；以及局部提供给压力室的压电振动部分，压力室包含排列在压电膜两侧的电极，振动部分用于执行弯曲振动，用来从液体排放口使记录液排放。对于这种记录头，压电膜包含第一层和第二层，每一层设有钙钛矿结构，并彼此接触，第一层的锆含量小于第二层的锆含量，以及薄膜形成时的温度为500℃或更高以提供压电膜，对于其形成，有一个以30℃/min或更快的冷却速度从薄膜形成温度到至少450℃的快速冷却。

本发明的第三液体排放记录头包括一个设有液体排放口和与液体排放口连接的压力室的主体部分；具有铅、钛和锆的压电膜；以及局部提供给压力室的压电振动部分，压力室包含排列在压电膜两侧的电极，振动部分用于执行弯曲振动，用来从液体排放口使记录液排放。对于这种记录头，压电膜包含没有锆

的第一层和具有锆的第二层，以及其锆浓度呈斜线上升的中间层，每一层设有钙钛矿结构，并彼此接触，以及薄膜形成时的温度为500℃或更高以提供压电膜，对于其形成，有一个以30℃/min或更快的冷却速度从薄膜形成温度到至少450℃的快速冷却。

对于这样构成的液体排放记录头，所构成的压电膜包含第一层和第二层，每一层设有钙钛矿结构，并彼此接触。然后，它们在高温被镀膜并快速冷却以形成质量好厚度小并包含Zr的第二层，而且具有大的压电常数，因此能够执行压电膜的微处理。结果，以极高的精密度形成液体排放记录头，其体积小质量轻，并且是延长的形式。

对于本发明的液体排放头，最好把第二层中锆/钛的比率设定在大于或等于30/70以及小于或等于70/30，从而提高压电膜的压电常数。

对于本发明的液体排放记录头，压电膜应当最好为单一取向的晶体或单晶，从而能够有效利用形成压电膜的材料固有的压电常数。

对于本发明的液体排放记录头，最好使压电膜取向在方向（100）或（111）。并且，对于取向在方向（111）的压电膜，最好使偏振处理方向为任意方向，并排列梳状电极使得在水平方向上向压电膜施加电场，这是因为工程畴（engineer domain）产生在其畴结构（domain structure）内。依此方式，可以获得高压电性能。

对于本发明的液体排放记录头，可以形成厚度为10μm或更薄的压电膜，从而能够不断地处理压电膜的形状。此外，压电膜可以形成大于或等于1μm、小于或等于4μm的厚度，使得能够不断地处理压电膜，从而为压电膜获得足够的液体排放能量，以及足够的可靠性。那么，由于压电膜的第一层形成的厚度大于或等于30nm和小于或等于100nm，可以以高质量形成第二层。如果薄膜形成时温度设置在500℃或更高，压电常数不可能象液体排放记录头一样降低，并进行快速冷却,从薄膜形成温度到至少450℃以30℃/min或更高的速度冷却。

对于本发明的液体排放记录头，压电振动部分设有一个振动板，使其能够易于压电振动部分执行弯曲振动。在这种情况下，最好由从Ni、Cr、Al、Ti以及它们的氧化物或氮化物组、Si、Si氧化物、YSZ、和聚合物有机材料中选择的至少一种材料或该材料的层压部件形成。此外，最好通过喷镀方法形成它们。

对于本发明的液体排放记录头，最好通过以在构成压力室的主体衬底上部为

特征的离子注入来形成振动板。具体地说，在硅单晶衬底的表层上，硼过分掺杂，用其作为振动板，然后，电极直接形成在硅单晶衬底上，从而形成在方向（100）或（111）上取向的两层结构的压电膜。

对于本发明的液体排放记录头，最好通过硅单晶衬底上的取向生长形成振动板。

对于本发明的液体排放记录头，压电膜的第二层可以是具有包含铌、锡和锰的反铁电现象的压电元件。

对于本发明的液体排放记录头，最好由铂、铱、导电氧化物、或导电氮化物形成排列在压电膜两侧的电极层。依此方式，能够在例如压电膜不断地被蚀刻时防止电极被蚀刻液破坏。尤其是，为了获得在振动板上形成电极的单晶 PZT，晶格常数的大小最好不允许被分割 30%或更大。

对于本发明的液体排放记录头，主体部分最好设有多个液体排放口和分别对应于每一个液体排放口的多个压力室，并且形成排列在压电膜两侧的电极，为了构成对应于每一个压力室的压电振动板，至少在一侧的那些电极对应于压力室分别安装。通过如此排列的结构，可以通过以极高精密度形成的多个液体排放口制造液体排放记录头。在这种情况下，分离压电膜从而使其对应于压力室排列也许是可能的，并且同一侧上的电极形成在每一个分离的压电膜上。这里，同样，能够制造液体排放记录头，它设有高精密度形成的多个液体排放口。

此外，本发明用于制造液体排放记录头的方法，该液体排放记录头设有主体部分，主体部分具有液体排放口和其上具有开口部分的压力室，压力室与液体排放口连接，以及设有安装用于关闭开口部分的压电振动部分，所述方法包括步骤：在衬底上形成振动板和电极；在电极上形成具有含铅和钛的钙钛矿结构的第一层，并当在第一层上形成具有包含锆、铅和钛的钙钛矿结构的第二层时把温度设定在 500℃或更高，然后，以 30℃/min 或更快的冷却速度从至少 450℃的温度快速冷却，以形成包含第一层和第二层的压电膜；对应于压力室的压电膜形成以后分离压电膜；形成上电极，和对应于分离的压电膜的压力室；粘结具有形成在那里的液体排放口的喷嘴板。对于这种制造方法，在形成压电膜的步骤中，形成第一层使其不含锆或锆含量小于第二层。

并且，本发明用于制造液体排放记录头的方法，该液体排放记录头设有主体部分，主体部分具有液体排放口和其上具有开口部分的压力室，压力室与液体

排放口连接，以及设有安装用于关闭开口部分的压电振动部分，所述方法包括步骤：在支承衬底上形成具有含铅和钛的钙钛矿结构的第一层，并当在第一层上形成具有包含锆、铅和钛的钙钛矿结构的第二层时把温度设定在500℃或更高，然后，以30℃/min或更快的冷却速度从至少450℃的温度快速冷却，以形成包含第一层和第二层的压电膜，并在支承衬底上形成具有压电膜的压电振动板；通过把主体部分的开口部分与压电振动部分的周边面对面排列，无须粘结剂，把主体部分开口部分的周边与振动板的周边粘结；该步骤之后除去支承衬底。对于这种制造方法，在形成压电振动部分的步骤中，形成第一层使其不含锆或锆含量小于第二层。

对于本发明的制造方法，最好通过蒸汽方法形成第一层、第二层、振动板和电极，包括喷镀和CVD方法。第一层和第二层可以高精密度和高质量地形成压电膜。

对于本发明的制造方法，最好使用硅衬底作为衬底，然后，通过使用盐酸和硝酸的混合酸蚀刻除去衬底，使得内部形成压力室。

根据本发明，能够形成单一取向的晶体或单晶PZT。那么，与普通的例子相比，能够较薄地形成压电膜并具有大压电常数。结果，可以把微处理应用到压电膜，从而提供延长的液体排放记录头，它具有高精密形成的液体排放口，并能够执行高速响应。此外，能够提供高度可靠和稳定的制造这种液体排放记录头的方法。因此，通过使用具有高精密度形成的液体排放口的小液体排放记录头，能够实现高速高清晰度打印。

附图说明

图1A是透视图，示出了根据本发明的液体排放记录头。图1B是沿图1A中的1B-1B线的剖面图。图1C是局部截面图，示出了本发明液体排放记录头的局部放大的压电振动部分。

图2A、2B和2C分别示意性示出了根据本发明的压电膜的两层结构。

图3A、3B、3C和3D示意性示出了制造本发明的液体排放记录头的方法的主要步骤。

图4是一个截面图，示意性示出了本发明的液体排放记录头的压电膜和压力室之间的关系。

图5A和5B是一个截面图，示意性示出了本发明的液体排放记录头的压电

膜和振动板之间的关系。

图 6A、6B、6C、6D 和 6E 示出了用于制造本发明的液体排放记录头的另一个方法的主要步骤。

图 7A、7B、7C、7D、7E、7F、7G、7H 和 7I 示意性示出了用于制造本发明的液体排放记录头的又一个方法的主要步骤。

图 8A、8B、8C、8D、8E 和 8F 示意性示出了用于制造本发明的液体排放记录头的再一个方法的主要步骤。

具体实施方式

以下，将结合附图描述根据本发明的实施例。

再图 1A 到 1C 中，图 1A 是透视图，示出了根据本发明的液体排放记录头。图 1B 是沿图 1A 中的 1B-1B 线的剖面图。图 1C 是局部截面图，示出了本发明液体排放记录头的局部放大的压电振动部分。

对于本发明的液体排放记录头，通过所谓的薄膜取向形成方法，如在通常用途下被认为是执行困难的方法的喷镀，在高达 500℃或更高的高温进行薄膜形成。然后，由具有大压电常数的单晶或单一取向晶体的薄压电膜构成该头，它是通过以 30℃/min 或更快冷却速度从薄膜形成温度到 450℃的快速冷却形成。因此，与普通液体排放记录头相比，这种记录头非常小，其特征在于通过简单的方法以小间隔形成液体排放口。此外，因为半导体工艺能够被用于该记录头的制造工艺，硅被用于衬底，在该衬底上形成单晶或单一取向晶体的压电膜，使得能够以低成本高密度和高精密度提供延长的液体排放记录头。

如图 1A 和 1B 所示，本发明的液体排放记录头设有多个液体排放口 2；对应于每一个液体排放口 2 排列压力室 3；分别对应于每一个压力室 3 安装压电元件 4，并且其结构如下。这里，在图 1A 和 1B 中，每一个液体排放口 2 排列在下表面侧，但可以排列在侧表面侧。

对于液体排放记录头 1，液体排放口 2 以指定的间隔形成在喷嘴板 2a 上，对应于液体排放口 2，压力室 3 并排形成在主体部分（液体箱衬底）6 上。面对每一个液体排放口 2 的压力室 3 通过主体部分 6 的液流通路 6a 连接。并且，在主体部分 6 的上表面，对应于每一个压力室 3 形成开口部分 6b。在主体部分 6 的上表面形成振动板 5 用于覆盖每一个开口部分 6b。在振动板 5 上，每一个压电元件 4 被固定在对应于每一个压力室 3 的开口部分 6b 上。

并且，如图 1C 所示，压电元件 4 包括每一个厚度为 0.1μm 的铂电极 7 和 8，以及形成在电极 7 和 8 之间厚度为 3μm 的压电膜 9。然后，该元件被安装在振动板 5 上。这里，振动板 5 由 3μm 厚的 YSZ（钇稳定氧化锆或称之为稳定氧化锆）的振动部分形成。依此方式，压电振动板 10 由每一个压电元件 4 和振动板 5 形成。

钙钛矿型 PZT 薄膜材料是由铅、钛和锆构成的氧化物，被用做压电膜 9 材料，从而使其在好的条件下，即使在低电压下，也能够发挥振动性能。在这方面，当在说明书中简单地参考 PZT，也意味着用通式 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 表示的压电材料包含 Pb、Zr 和 Ti。这种 PZT 薄膜的合成物被解释，表示作为在 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ 情况下烧结部件的最大压电效应。但是，不容易在电极上直接形成这种合成的薄膜。

现在，根据本发明，压电膜 9 由两层构成，如图 1C 所示。作为第一层 11，通过 $PbTiO_3$ 或把镧添加到 $PbTiO_3$ 形成 $(Pb,La)TiO_3$，不含 Zr。作为第二层 12，形成 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ 合成层。然后，薄膜形成时在高温（超过 500℃）下形成具有优秀压电特性的高质量压电薄膜（压电膜 9），以 30℃/min 或更快的冷却速度从薄膜形成温度到至少 450℃快速冷却。

换句话说，能够以这样的方式形成具有优秀压电特性的高质量压电薄膜：通过 $PbTiO_3$ 或把镧添加到 $PbTiO_3$ 形成不包含 Zr 的第一层 11，作为第二层 12，如图 2A 所示形成 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ 合成层，并且该膜在高薄膜形成温度下形成，并如前述接着快速冷却。

现在，在下文中将详细描述两层的压电膜。

如上所述，PZT 具有优秀的压电特性。那么，众所周知，当 Zr/Ti 比率接近 50/50 时，该元件表现出极高的压电系数。但是，易于通过薄膜形成方法如喷镀、CVD、以及其他方法由 PZT 形成好的薄膜。当 Zr 对 Ti 的比率变得更大时，这种趋势变得更加明显。这是因为如《喷镀技术》（Kyoritsu 出版有限公司）第 144 到 146 页所公开，相当于早期，在薄膜形成工艺中 Zr 氧化物被吸收到衬底表面，众所周知，其后，这种吸收妨碍了薄膜的生长。并且，显然在 PZT 薄膜试图在 PT 电极上生长时这种趋势更加明显。但是，如果通过该薄膜形成方法在 $(Pb,La)TiO_3$（即 PLT）上生长 PZT，通过添加 $PbTiO_3$ 或通过把接近 10mol%的 La 添加到 $PbTiO_3$，其结晶化温度降低，从而能够生产好的 PZT 薄

膜，引出 Zr 氧化物。这里，尽管如此，为了获得本发明所保证的单一轴向单一取向的晶体或单晶薄膜，这并不足够好。就此，本发明人不懈地研究，因此，获得单一取向的晶体或单晶薄膜，该膜更完整地形成，均匀一致。结果，发现从薄膜形成温度开始的冷却速度和时间是获得均匀的单一取向晶体或单晶的极其重要的因数。

例如，如图 2A 所示，$PbTiO_3$ 或 PLT 被镀膜作为支承基板 60 上的第一层 11，当 PZT 在其上形成为第二层 12 时，薄膜形成时的温度被设定在 600℃。然后，从薄膜形成温度到至少 450℃的冷却速度不同地变化，检查薄膜形成时 PZT 的取向率。其结果如表 1 和表 2 所示。在表 1 中，$PbTiO_3$（作为第一层）在 MgO(100)/Pt 形成的支承基板 60 上以 0.2μm 的厚度形成，并当 PZT(作为第二层)以 2.8μm 的厚度形成于其上时，薄膜形成温度被设定在 600℃。然后， PZT 取向率检查结果由从薄膜形成温度到 450℃的冷却速度的各种变化来表示。此时，当 $PbTiO_3$ 通过改变冷却速度镀膜到在 c 轴取向的 Pt 上时，$PbTiO_3$ 取向的方向设定在 a 轴或 c 轴，或另外，在其混合方向，这取决于冷却速度。此外，当 PZT 形成在其上时，获得单晶薄膜，其轴向取向受冷却速度的影响，同样与该形成是否连续无关。尤其是，当冷却速度变慢时，不能在薄膜上获得单一取向的晶体或单晶生长。原因不清楚，但是轴向取向部分在某些情况下遵守 X 射线分析。但是，随着 30℃/min 或更快的快速冷却，能够形成具有大压电常数的 c 轴向取向的单晶，这是因为包含 Zr 的 PZT 在 80%或更大的 c 轴向取向比率下以高品质做得更薄。此外，随着 60℃/min 的快速冷却，c 轴向取向比率变为 95%或更大。依此方式，通过把冷却速度设定在 30℃/min 或更快，能够形成 c 轴向取向的具有大压电常数的单晶 PZT 薄膜。在表 2 中，$PbTiO_3$（作为第一层）在 Si(111)/YSZ(111)/Pt 形成的支承基板上以 0.2μm 的厚度形成，并且当 PZT(作为第二层)以 2.8μm 的厚度形成于其上时，薄膜形成温度被设定在 600℃。然后，PZT 取向率检查结果由从薄膜形成温度到 450℃的冷却速度的各种变化来表示。从该结果可以理解，当在从 600℃到 450℃的薄膜形成温度以 30℃/min 或更快速度进行快速冷却时，（111）的轴向取向比率变为 80%或更大，从而能够通过包含 Zr 的 PZT 形成具有（111）轴向取向的薄单晶，其具有大压电常数。此外，随着 60℃/min 的快速冷却，（111）轴向取向比率变为 95%或更大。依此方式，通过把冷却速度设定在 30℃/min 或更快，能够形成（111）轴向取向的

具有大压电常数的单晶 PZT 薄膜。

表 1

PZT 薄膜取向率

冷却速度 ℃/min	100	80	60	30	20	10
C 轴向取向率	100%	98%	95%	80%	50%	10%
A 轴向取向率	0%	2%	5%	20%	40%	70%
R	R0%	R0%	R0%	R0%	R10%	R20%

在 MgO(100)/Pt 衬底上形成 0.2μm 的厚的 $PbTiO_3$ 和 2.8μm 厚的 PZT 时的温度为 600℃，在 600℃下冷却速度变化时的取向率（这里，R 表示随机取向）。

表 2

PZT 薄膜取向率

冷却速度 ℃/min	100	80	60	30	20	10
C 轴向取向率	100%	98%	95%	80%	50%	30%
A 轴向取向率	0%	2%	5%	20%	40%	50%
R	R0%	R0%	R0%	R0%	R10%	R20%

在 MgO(100)/Pt 衬底上形成 0.2μm 的厚的 $PbTiO_3$ 和 2.8μm 厚的 PZT 时的温度为 600℃，在 600℃下冷却速度变化时的取向率（这里，R 表示随机取向）。

换句话说，随着高温薄膜形成和快速和冷却，如果基极为（100），具有几乎与 PZT 相同的晶格常数，能够获得 PLT（100）、PZT（100），此外，如果基极为（111），能够获得 PLT（111）、PZT（111）。

并且，关于压电薄膜的两层结构，除了图 2A 所示结构，图 2B 还示出了一种，其中第一层 11 和第二层 12 都是由 PZT 形成，但是，第一层 11 中的 Zr 含量小于第二层 12 中的 Zr 含量。然后，形成薄膜时以 500℃或更高的温度在 30℃/min 或更快的快速冷却下形成压电膜 9。随着如此形成的压电薄膜，能够获得同样的效果。换句话说，对于形成压电膜的第一层（初始层）的压电材料，设置 $X<0.3$ 的 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 或含 La 层的层用于这种层形成的 PZT 层，即使第

二层由含设置 0.7≥X≥0.3 的 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 的 PZT 层形成，第二层也具有好的结晶化和相对较大的压电常数。在这种情况下，最好使用尤其是象作为第一层的由 X<0.2 的 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 形成的 PZT 层，或含 La 层的层用于这种层。这里，同样可以获得性能优越的压电材料，它是在 500℃的薄膜形成温度形成并以 30℃/min 或更快的冷却速度冷却到 450℃。

此外，使用通过中间层 13 以 PZT 覆盖（镀膜）作为第二层 12 的压电膜能够获得同样的效果，中间层 13 具有合成倾度，其中 Zr 密度从 PbO_3 连续增加，或不含 Zr 的 PLT 作为第一层 11，并连续变化到图 2C 所示 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 的合成物。这在前述“喷镀技术”（Kyoritsu 出版有限公司 1992 年 9 月 20 日出版）中第 144 到 146 页以及其他地方被公开。

如上所述，当通过半导体工艺制造液体排放记录头时，有一点是关于是否能够制造性能优良的液体排放记录头，其振动板在单晶衬底上适当地取向生长，从而电极能够镀膜，与理想晶格常数一致，或反之。

下面，将描述液体排放记录头的结构极其制造方法，其中，成功地进行从衬底到本发明者制造的压电材料的所有取向。

首先，参考示出主要处理步骤的图 3A 到 3D，将描述根据本发明的液体排放记录头的制造方法。

如图 3A 所示，通过在 800℃的衬底温度下在单晶（100）硅衬底 20（500μm）上喷镀，YZD（稳定化的氧化锆）21 取向生长。其薄膜厚度为 3μm。此时，使用 KOH 清洗表面，以除去硅表面上的氧化膜。此外，为了防止其氧化，可以镀金属 Zr。。YSZ 层 21 作为振动板。然后，在 YSZ 层 21 上取向的 Pt 电极膜（公共电极）22 被镀以 0.1μm 厚的膜。当该 Pt 电极膜 22 形成时，依此在 YSZ 层 21 上镀以 SiO_2 和 TiO_2 作为缓冲膜，然后，也可以在其上形成 Pt 电极膜 22，从而获得取向的 Pt 膜。

因此，如图 3B 所示，通过 rf 喷镀方法在如此取向的 Pt 电极膜 22 上形成两层结构的压电膜 23。这里，压电膜 23 由不包含 Zr 的铅电介质形成的的第一层 24 和包含 Zr 的 PZT 第二层 25 形成，如前述，它在 500℃或更高的薄膜形成温度被加热并以 30℃/min 或更快的冷却速度冷却。如此构成的压电膜 23 利用硅单晶衬底 20 的取向表面（100），使取向的 YSZ 层 21 成为振动板（100）。然后，已经在取向的 Pt 电极膜 22 上镀膜的 PZT 也能够获得在方向（100）上

取向的单晶膜。这里，对于电极膜，Ir、Ir_2O_3、SRO 等的电极膜而不是 Pt 电极膜可以在该振动板上取向生长，获得其上具有取向在方向（100）的 PZT 的单晶膜。如前所述，形成振动板时硅衬底和晶格匹配。结果，闭合接触加强，并且，YSZ 层本身的机械强度增大，以优化该板作为记录头的振动板。除了通过结合薄膜形成工艺，考虑了单晶硅衬底、取向的振动板、电极和缓冲膜与每一个晶格的匹配，同时为了通过一个连续的半导体工艺完成液体排放记录头的制造而使用硅处理步骤，在通常经过产生多晶衬底的 PZT 膜形成条件下本发明者已成功获得 PZT（100）。

接着，如图 3C 所示，通过构图分离压电膜 23，从而以分离的形式构成每一个压力室 26。然后，通过使用氢氟酸溶液或氢氧化钾溶液蚀刻，部分除去硅衬底 20，以使用部分硅衬底 20 作为压力室 26 的结构部件，并且在压电膜 23 上形成上电极（专用电极）29。

之后，如图 3D 所示，喷嘴板 27 具有形成于其上的多个液体排放口 28，喷嘴板 27 固定在硅衬底 20 的压力室 26 的下侧，被粘结在那里，这样就制成了记录头。

从这一点上来说，当对应于每一个压力室 26 通过蚀刻分离压电膜 23 时，最好使每一个压电膜 23 的宽度（d）小于压力室 26 的宽度（D），如图 4 所示。其比率为 60%到 90%（$0.6 \leq d/D \leq 0.9$）。并且，当压电膜 23 分离形成时，能够在分离的压电膜 23 之间填充低强度树脂，该树脂不妨碍压电膜伸展和收缩，如聚酰亚胺树脂。依此方式，可以振动压电膜而不妨碍压电膜在水平方向上的伸展和收缩。因此，提高了记录头的可靠性而不降低振动性能。此外，通过使振动板 21 的厚度（t_1）在具有压电膜 23（t_1）的部分上的较大，而在没有压电膜 23（t_2）的部分上的较小，如图 5B 所示。尤其是，最好使 $t_2/t_1 \leq 0.8$。

并且，在方向（100）取向的 YSZ 膜通过缓冲膜形成在单晶（111）硅衬底上。然后，SiO 和 ZrN 作为缓冲膜形成在其上，此外，Pt 电极膜形成在其上。Pt 电极膜在方向（100）上取向，从而在（100）上取向的 PZT 镀膜于其上。此外，在（111）上取向的 YSZ 通过缓冲膜镀膜在单晶（100）硅衬底上，SiO_2 和 ZrN 作为缓冲膜形成在其上，从而在其上形成 Pt 膜。此时，Pt 电极膜在方向（111）上取向，然后，随着 PT 电极膜上 PZT 的形成，能够获得取向在（111）的 PZT。此时，YSZ 取向在（111），变成结晶化性能杰出的振动板。然后，

此外，使用 YSZ 取向在方向（111）的单晶（111）硅衬底，从而使得同样能够获得取向在方向（111）的 PZT。

现在，参考图 6A 到 6E，示出了主要处理步骤，将描述根据本发明制造液体排放记录头的另一个方法。

对于本实施例，虽然使用 PZT 的地方表面上相同，振动板没有在硅上镀膜。这里，硅的表面层实际上用于振动板。然后，本发明者发明的 PZT 取向单晶膜形成在其上。

以下，将描述处理步骤。

如图 6A 所示，B（硼）过量地涂在硅单晶衬底 30 的表面上。然后，离子被注入直到密度为 10 到 13 次幂。具体地，控制加速电压从而注入离子到距表面接近 3μm 的部分，用于在硅衬底 30 上形成 B 涂层 31，它被用做振动板。

接着，Pt 电极（公共电极）32 形成 B 涂层 31 上。在这种情况下，为了获得取向的 Pt 表面，TiO_2 和 SiO_2 也可以用做缓冲层。对于本实施例，1000A TiO_2 和 200A 的 SiO_2 镀膜在单晶硅衬底 30 上之后，镀膜 Pt 电极 32。如此获得的 Pt 电极 32 已经在（111）方向上取向生长。除 X-射线观察外，使用 TEM 可以观察局部晶格图。

然后，如图 6B 所示，具有 $PbTiO_3$（第一层）34 和 PZT（第二层）35 的压电膜形成在 Pt 电极 32 上。膜厚度分别是 0.1μm 和 2.9μm，根据本实施例，多个喷镀装置被用于在高温下连续地形成薄膜，接着快速冷却。

接下来，压电膜 33 被蚀刻。通过作为屏蔽的保护层，使用热浓缩的磷酸进行蚀刻，使薄膜宽度为压力室 36 宽度的 70%，从而分离压电膜 33（图 6C）。然后，通过真空方法高燥蚀刻除去紧靠压力室 36 的硅衬底 30 部分（图 6D）。

然后，如图 6E 所示，上电极（专用的电极）39 形成在压电膜 33 上。最后，通过硅或 SUS 形成具有液体排放口（喷嘴）38 的喷嘴板 37，并直接粘结到压力室 36，从而完成液体排放记录头。

并且，通过使用在硅单晶层上涂覆 B（硼）直到 10 至 13 次幂而获得的接近 3μm 厚的表面层，在其上喷镀 0.2μm 厚形成的 MgO 单晶层作为振动板 31。公共电极 32 和专用电极 39 分别由 0.1μm 厚的 Pt 层构成。为了获得好的液体排放性能，表面层 31 的厚度应当与压电膜 33 厚度相同或更小。

对于压电膜 33 来说，最好压电膜 33 的宽度小于相应的压力室 36 的宽度。

但是，本发明不局限于此。可以使用不分离的一个压电膜，同时专用电极29对应于每一个压力室36形成，只有面对每一个压力室的部分压电膜层振动，放出墨水。

并且，聚酰亚胺树脂可以作为填充物填充在彼此相邻的分离的压电膜33之间。这里，填充物不必局限于聚酰亚胺树脂。任何强度相对较低的材料都可以使用。由于使用强度相对较低的材料作为填充物，压电膜能够振动而不妨碍压电膜在水平方向上的伸展和收缩。例如，压力室36的宽度假定为70μm，如果压电膜33的宽度稍小于压力室36的宽度，施加电压为10V时最大能够改变800nm。

如上所述，根据本实施例，压电膜33构造为两层，第一和第二层，并通过薄膜形成方法形成，如喷镀，通过在硅单晶衬底的表面层上过量地涂覆硼，被用做振动板。依此方式，电极直接形成在硅衬底上，通过在方向（100）和（111）上取向能够形成两层结构的压电膜。此时，能够在铂和硅之间使用SiO_2和TiO_2缓冲膜。此外，可以使用MgO缓冲膜。

并且，如果压电膜32的厚度为10μm或更大，微处理困难。因此，最好使压电膜32的厚度小于10μm或更小，最好设置在8μm或更小。

对衬底，使用硅单晶，在其表面上，过量地涂覆B（硼），从而使用薄表面层作为振动板。MgO在其上取向生长，然后，不包含Zr的第一层（初始层）在其上形成。之后，由通式$(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$表示的压电膜形成在初始层上。依此方式，能够形成取向的压电膜。如上所述，La被添加到由通式$Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$表示的压电膜，从而降低了结晶化温度，提高薄压电膜的压电常数。此外，通过如此形成的单晶体$(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$，能够获得10倍于相同合成物的多晶部件之压电常数的压电常数。并且，对于形成压电膜的方法，使用喷镀或CVD，使得能够形成单晶膜，该单晶膜具有较好结晶作用，以每小时1μm或更快的快速沉积速度结晶。此外，使用铂或钌氧化物作为压电材料能够在保持好的表面特性的同时生长压电膜。并且，可以使用ZrN、TiN代替MgO而不存在任何问题。此外，这种处理方法可以被简化，从而在大批量生产以及制造成本上产生优秀的效果。

接着，参考图7A到7I，示出了主要处理步骤，将描述根据本发明制造液体排放记录头的另一个方法。

对于本实施例的液体排放记录头，没有在衬底上直接形成PZT，但是分离了使用中间转接部件的PZT形成步骤、压力室（液体箱）形成步骤、和粘结它们的步骤。依此方式，能够把使用铅的薄膜形成步骤分离。此外，即使在与晶格常数不同的衬底粘结时，该方法也易于获得强较结合。这是与前述实施例不同之处。具体地说，这里可以使用低温，随着温度降低，衬底材料选择的范围变宽，包括压力室，伴随着成本降低的可能，这是因为大家都知道，对于把PZT单晶与单晶Si衬底或具有固定于其上的振动板的衬底粘结的技术，通过150℃或400℃的作用形成无定形中间层，然后，能够获得一个原子级的结合。

以下，参考图7A到7I描述根据本实施例制造液体排放记录头的方法。

首先，如图7A所示，单晶Pt电极膜41在单晶MgO衬底40的上表面上被取向并以0.1μm的厚度形成，衬底40具有3平方厘米的（111）平面作为其上表面。

然后，如图7B所示，Pt电极膜41通过干燥蚀刻（通过真空Ar离子）被刻图，从而将其分割成分别对应于压力室的单独（专用）的电极41。

之后，如图7C所示，以接近0.01μm的厚度形成$PbTiO_3$第一层（初始层）42。然后，通过在第一层42上喷镀接近3μm的厚度，形成PZT薄膜43。这里，此时，衬底温度设置在500℃到600℃以生长薄膜，该薄膜以50℃/min的冷却速度快速冷却。

然后，如图7D所示，第一层42形成的压电膜44和PZT薄膜43通过蚀刻被刻图，将其分离成分别对应于压力室的分离的压电膜44，蚀刻使用强酸溶液。

在每一个分离的压电膜44上形成公共电极。这里，对于公共电极，振动板被两重使用。在这种情况下，无须提供形成公共电极的任何特殊步骤。图7A到7I所示实施例同时使用振动板46作为公共电极。

并且，如图7E所示，Ti以接近3μm的厚度形成在硅单晶衬底45上，从而同时使用振动板46作为公共电极。

然后，如图7F所示，使用氢氟酸溶液或氢氧化钾溶液，硅衬底45被部分蚀刻从而除去，在硅衬底上形成压力室47和液流路径。

之后，如图7G所示，其上形成由压电膜44、电极41和其他部件的MgO衬底40、和其上形成有具有压力室47的硅衬底45和其他部件的衬底主要部分、以及Ti振动板46，与衬底主要部分的Ti层46和压电膜44叠置，被固定、不

使用任何粘结剂粘结。依此方式，压力室47、振动板46、和PZT压电膜44整体地形成在一起。

然后，如图7H所示，MgO衬底40通过使用酸溶液被去除。MgO衬底40能够通过使用磷酸溶液稳定地溶解而不破坏压电膜44。

此外，如图7I所示，喷嘴板48具有以指定间隔形成于其上的液体放口（喷嘴）49，每一个液体排放口49的直径为10μm，喷嘴板48安装在衬底主要部分上，每一个液体排放口49被粘结到每一个压力室47并与之连通，从而制造液体排放记录头。

并且，作为本发明的一个变化的例子，可以图8A到8F所示工艺流程制造液体排放记录头。

对于本例，同样如图8A所示，在具有3平方厘米的（111）平面作为上表面的单晶MgO衬底50的上表面上，单晶Pt电极膜51被取向并以0.1μm的厚度形成。然后，PLT初始层（第一层）52以0.01μm的厚度形成，PZT薄膜53通过喷镀以3μm的厚度形成在初始层52上。这里，此时，衬底温度被设置在500℃到600℃以生长薄膜，并以50℃/min的冷却速度快速冷却。

如图8B所示，初始层52和PZT薄膜53形成的压电膜54以及Pt电极51通过蚀刻被刻图，从而将它们分离成分别单独（专用）的电极膜51和压电膜54。之后，在其上面形成厚度接近3μm 的Ti作为振动板56。该振动板56同时用做公共电极。

接着，如图8C所示，硅衬底55、和具有压电膜54的MgO衬底50的PZT中间转接部件、电极51、以及形成于其上的其他部件不使用粘结剂直接粘结。

之后，如图8D所示，通过使用酸溶液除去MgO衬底50，然后，如图8E所示，通过使用氢氟酸溶液或氢氧化钾溶液部分地蚀刻硅衬底55以除去，从而在硅衬底55上形成压力室57。

然后，如图8F所示，喷嘴板58具有以指定间隔形成于其上的液体放口（喷嘴）59，喷嘴板58安装在硅衬底55上，每一个液体排放口59被粘结到每一个压力室57并与之连通，从而制造液体排放记录头。

从这一点来说，对于参考图7A到7I和图8A到8F描述的制造方法，压电膜44和54、以及专用电极41和51在公共电极（同时用做振动板46和56）之前被刻图，但是这种刻图不必局限于此。可以首先形成公共电极，然后在MgO

衬底 40 和 50 被蚀刻后对压电膜 44 和 54 和 Pt 专用电极 41 和 51 刻图。

根据上述制造方法，能够形成具有好的压电特性的薄压电膜。然后，通过应用用于半导体制造的微处理技术，能够把这种薄压电膜形成为分别对应于极小压力室是压电膜，从而能够制造具有高精密形成的液体排放口的喷墨头。

在这一点上，对于每一个前述实施例，已经参照特定材料和数字进行了适当的描述，但是本发明不必局限于上述这些材料和数字。

并且，至于压电膜的第一层（初始层），图 2 中的第一层 11 是形成具有较好结晶化的第二层 12 的一个层，第二层 12 主要功能是作为具有压电常数的一个膜。因此，为了不从整体上破坏压电膜的压电特性，第一层 11 的膜厚度越小，它所能实现的形成状况良好的第二层 12 的功能就越好。本发明者已经证实，即使在使用具有良好的膜厚度控制装置的喷镀设备时使得第一层 11 的厚度为 5nm 或更小的情况下，第一层 11 也能说明其功能。但是，为了均匀覆盖 Pt 电极以及考虑到执行处理步骤中的控制等，最好把厚度范围设置在 30nm 到 100nm 之内。通过设置在该范围内，能够防止压电膜 9 的压电特性整体上实质性降低，同时充分证明形成高质量第二层 12 的效果此外，能够最小化执行压电膜 9 的形成处理时可能增加的处理步骤的控制和管理负担。这里，已经证实根据第一实施例，通过使具有厚度 0.2μm 的 $PbTiO_3$ 层的 PZT 层作为第一层 11，厚度为 2.8μm 的 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ 作为第二层，能够制造即使在低压下也具有足够的液体排放性能的液体排放记录头。

并且，根据本发明，虽然 PZT 形成的第二层 12 的膜厚度不必局限于此，最好将其设置在 10μm 或更小，尤其是，设置在 8μm 或更小，这是因为当通过薄膜形成方法进行薄膜形成时，如果薄膜厚度大需要花费较长时间来形成薄膜。并且，薄膜形成后压电膜 9 被按照分别对应于每一个压力室的指定图形来刻图。但是，考虑到从现在开始愈加需要液体排放口之间的间隔更窄的需求，最好把压电膜 9 的厚度设置在 5μm 或更小，从而即使在需要的这种情况下也能够高精密地刻图。并且，考虑到薄膜强度和产生的应力，压电膜 9 的厚度应当最好设置在 0.5μm 或更大。本发明者研究的结果是，把压电膜 9 的厚度设置在 1 到 4μm 最合适。已经证实，如果该膜的厚度设置在这个范围，这种记录液如墨水能够平稳地飞散，同时一定的水平或更高水平保持薄膜的可靠性。

对于图 7A 到 7I 所示实施例，通过使用硅 45 和钛 46 形成衬底主要部分，

但无须局限于此。也可以通过感光有机聚合材料、感光玻璃和单一金属材料等等形成该部分。

并且，能够使用薄膜工艺如喷镀细致地处理振动板（图 1A 到 1C 中标号 5）。对于其材料，前述实施例的 YSZ 或金属钛（Ti），但材料并不局限于此。可以使用金属如镍、铬或铝或 SiO_2。这些材料通过喷镀方法、真空沉积、和电镀方法也易于形成，能够获得与使用金属钛的情况下一样好的振动特性。并且，随着矾土用于该振动板，能够获得与使用金属钛或 SiO_2 的情况下相同的效果。也能够通过喷镀方法容易地形成。此外，聚酰亚胺树脂也能够用于振动板。通过旋涂方法能够容易地形成聚酰亚胺树脂，并且其微处理也容易。因此，这种材料适用于液体排放记录头的振动板。另外，对于振动板，采取层压陶瓷和金属的合成材料以提供耐久性和韧性。

通过使用上述每一种材料，能够形成振动板而不会有可能导致断裂等的任何性能恶化，从而产生足够的振动以放出记录液。并且，对于振动板的材料可以使用每一种金属氧化物获得相同的振动特性。此外，随着观光聚合材料用于振动板，更加易于制造该元件。

通过上述结构，当面对压力室（由图 1A 到 1C 中的标号 3 表示；以下相同）的振动板 5 由 2μm 厚的 SiO_2 层形成时，即使施加电压为 50V 或更低也能够产生状况良好的弯曲振动，并且，3μm 厚的 PZT 薄膜和每个都 0.1μm 厚的铂电极 7 和 8 被用做压电膜 9 的第二层 12，PZT 薄膜由合成通式 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 表示。但是，根据本发明，振动板 5 的厚度不必局限于上述 2μm。可以考虑压电膜 9 的压电特性、以及其他材料中形成振动板 4 的材料的振动的固有特性适当设置该厚度，

并且，对于本发明，能够使用铂、铱或钌的氧化物形成具有钙钛矿结构的铅介电层的压电膜。通过使用由这些材料中的任何一种材料形成在电极上的压电膜，可以以复数形成压电膜，从而能够最小化相对于液体排放容量的元件之间的振动。并且，可以形成一个连续的公共电极以覆盖多个压电膜。但是，公共电极可以为梳状，作为每个压力室的专用电极。尤其是对于在方向（111）上取向的压电膜，工程畴（engineer domain）建立在其畴结构（domain structure）内。因此，最好使梳状电极可以相对于压电膜在水平方向上施加电场，同时使得能够在任意方向极化处理。依此方式，能够获得高的压电特性。

并且，对于 PZT 薄膜的微处理，使用强酸溶液如氢氟酸或硝酸，但是使用铂、铱或钌的氧化物用于电极，能够防止电极材料被腐蚀，从而稳定元件产品。并且，对于用做形成压电膜的第二层的压电材料 PZT，最好使用其 Zr/Ti 比率在 30/70 到 70/30 的范围的 PZT 层，该比率表现出好的压电特性。并且，根据本发明，除了前述 PZT，例如，压电膜包含除 Pb、Ti 和 Zr 等以外的元素，具有合成物 $Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{1-y}Ti_y]_{0.98}O_3$（$0.060 \leq y \leq 0.065$）。从这一点来说，$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{1-y}Ti_y]_{0.98}O_3$（$0.060 \leq y \leq 0.065$）是反铁电材料，但是在这里没有问题。在这种情况下，由于从反铁电到铁电的相移，在 15V 电压时表现出不连续的位移特性，在电压为 20V 时，产生接近 0.8μm 的位移。当施加 20V 电压或更大电压时，产生几乎恒定位移，从而能够使液体排除量很小。此外，通过具有合成物 $Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{1-y}Ti_y]_{0.98}O_3$（$0.060 \leq y \leq 0.065$）的反铁电膜，能够形成具有稳定的液体排放容量的压电元件，即使是薄多晶膜。

从这一方面说，表 3 示出了分别用于多晶衬底、振动板、电极、和第一层（压电膜的）的每一种材料的一个例子。那么，如果只有组合材料的晶格大小按 30% 彼此分开，通过适当地结合这些材料能够获得取向在（100）或（111）的单晶 PZT。

表3

	衬底	振动板	缓冲膜	电极	第一层
PZT（100）单晶	Si（100）	YSZ	TiO_2	Pt	$PtTiO_3$
	Si（111）	SiO_2	SiO_2	SRO	PLT
	MgO（100）	Al_2O_3	TiN	Au	$BaTiO_3$
	$SrTiO_3$(100)	Ti/Cr/SUS	ZrN	Cr/SUS/Ti	$CaTiO_3$
	SiO_2	B 掺杂 Si			
PZT（100）单晶	Si（100）	YSZ	TiO_2	Pt	$PtTiO_3$
	Si（111）	SiO_2	SiO_2	SRO	PLT
	MgO（111）	Al_2O_3	TiN	Au	$BaTiO_3$
	$SrTiO_3$(111)	Ti/Cr/SUS	ZrN	Cr/SUS/Ti	$CaTiO_3$
		B 掺杂 Si			

图1A

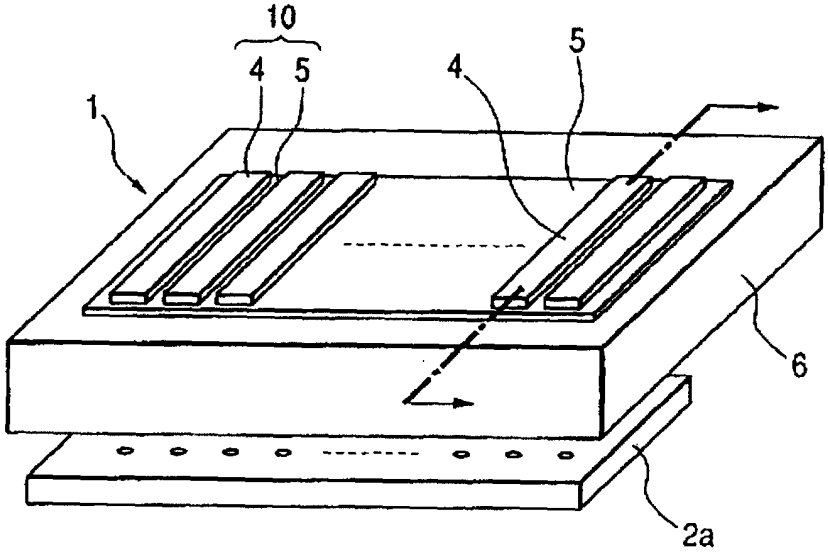


图1B

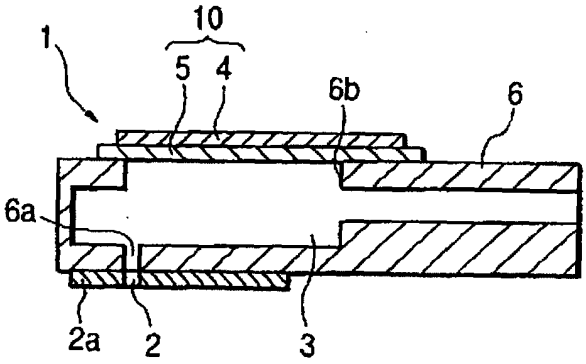


图1C

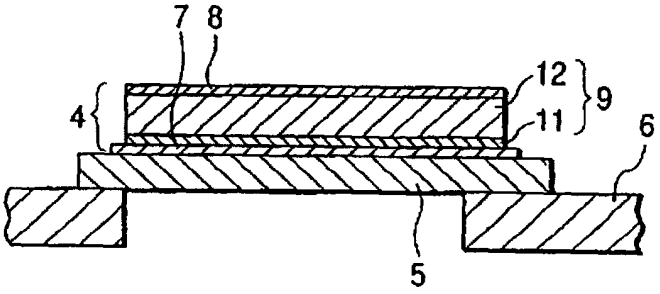


图2A

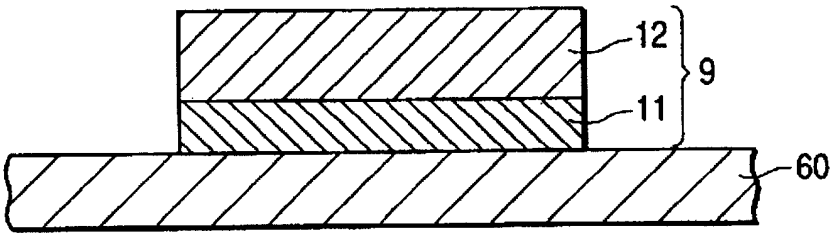


图2B

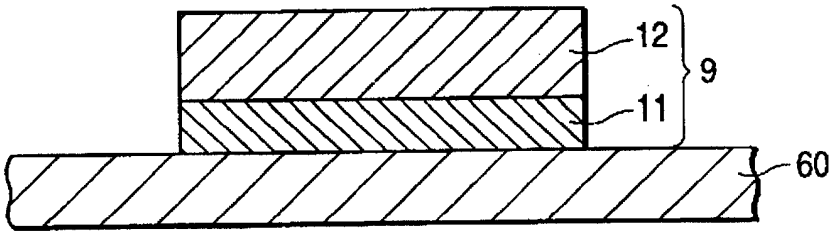


图2C

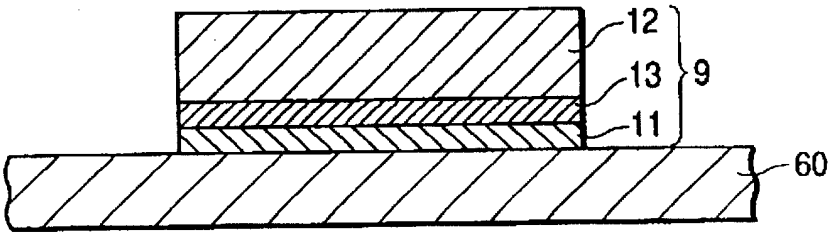


图3A

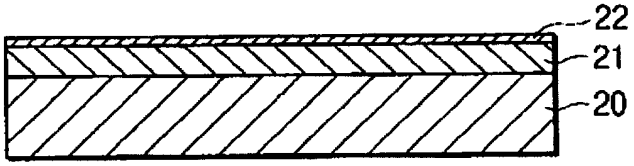


图3B

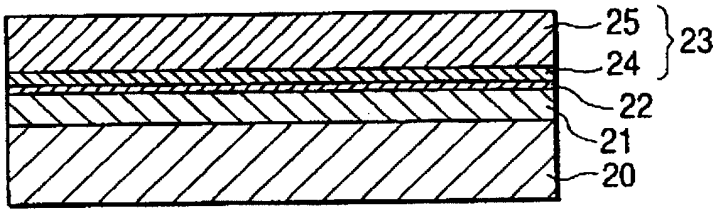


图3C

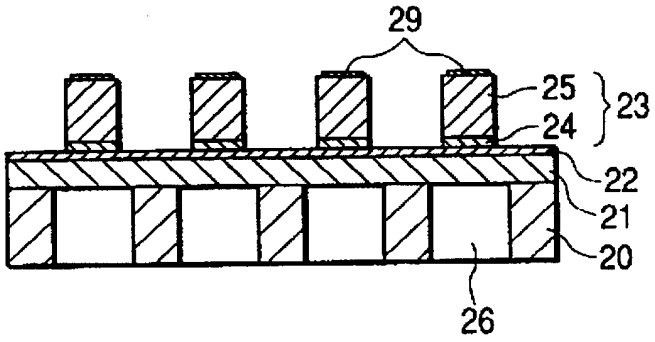


图3D

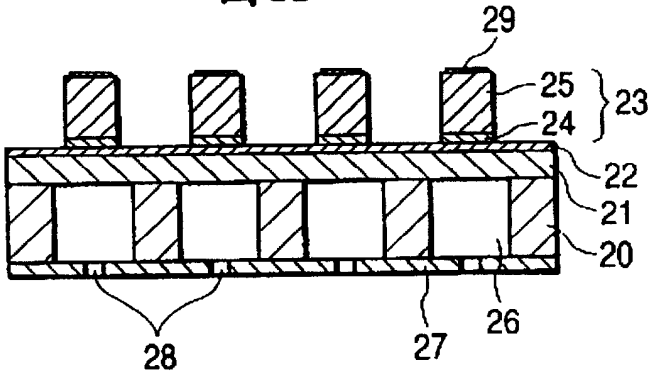


图4

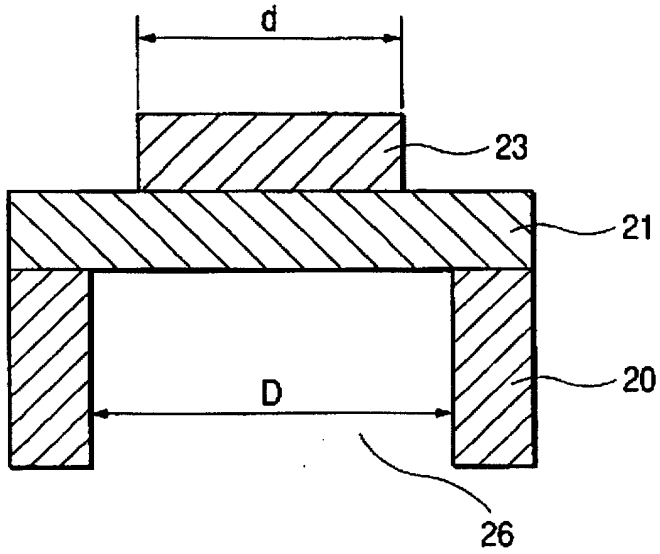


图5A

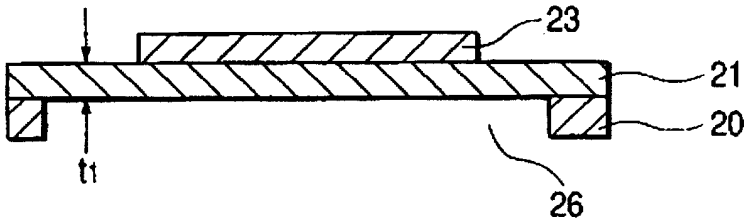


图5B

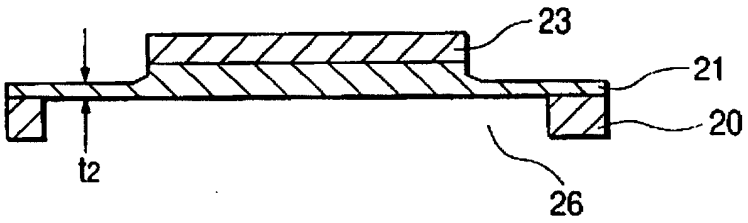


图6A

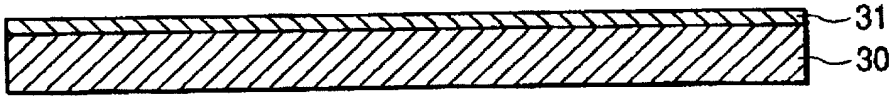


图6B

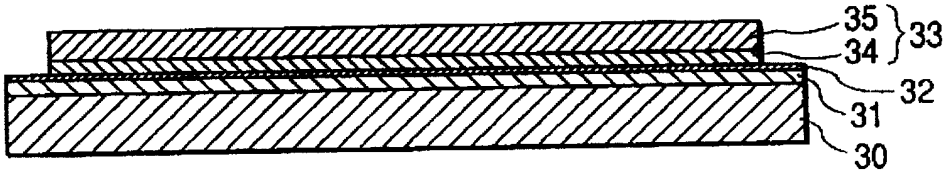


图6C

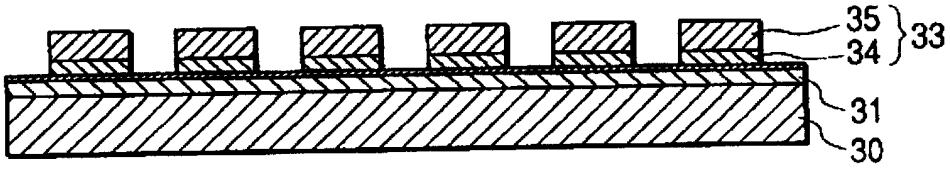


图6D

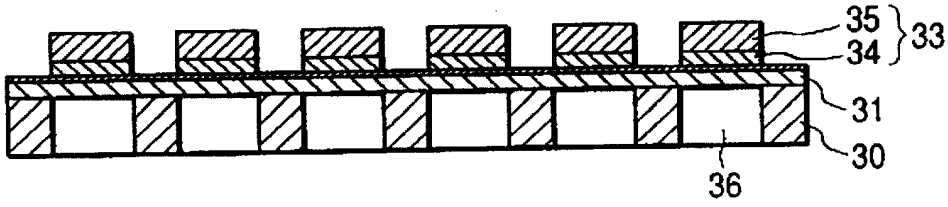


图6E

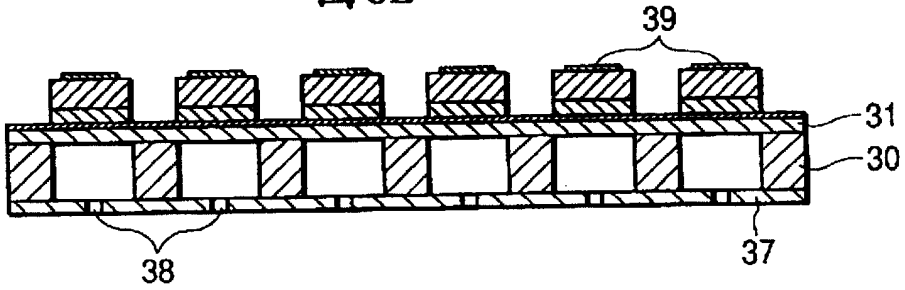


图7A



图7B

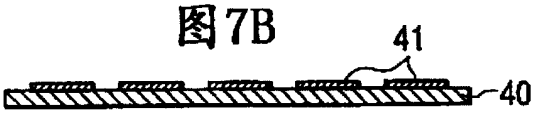


图7C

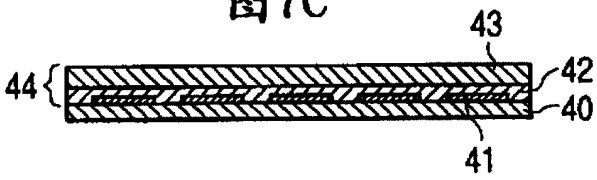


图7D

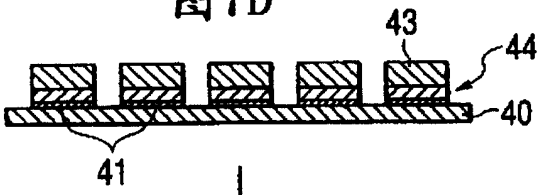


图7E

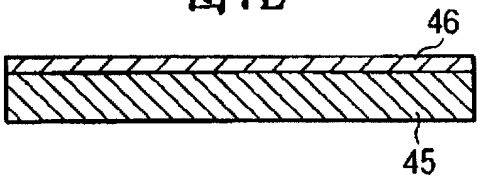


图7F

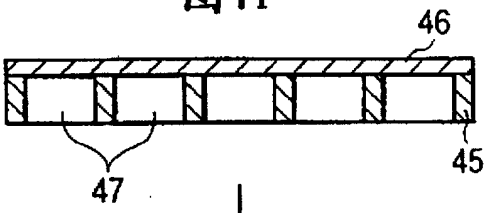


图7G

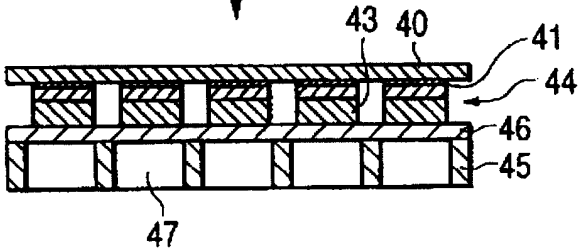


图7H

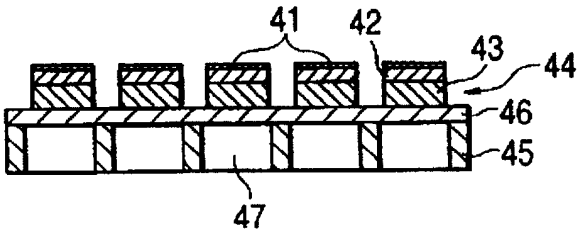


图7I

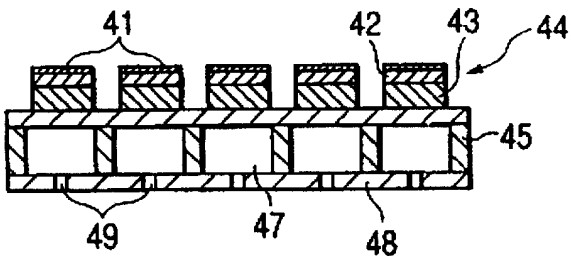


图8A

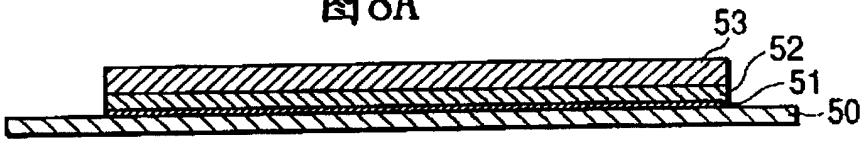


图8B

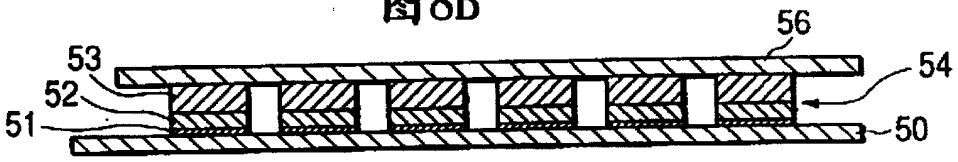


图8C

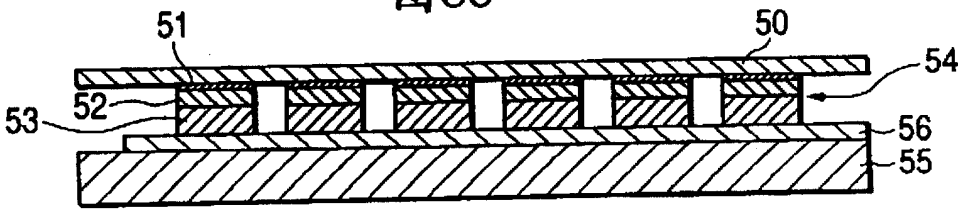


图8D

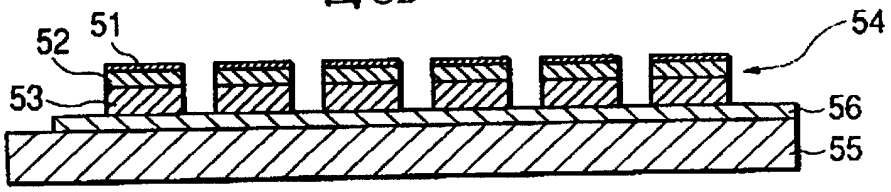


图8E

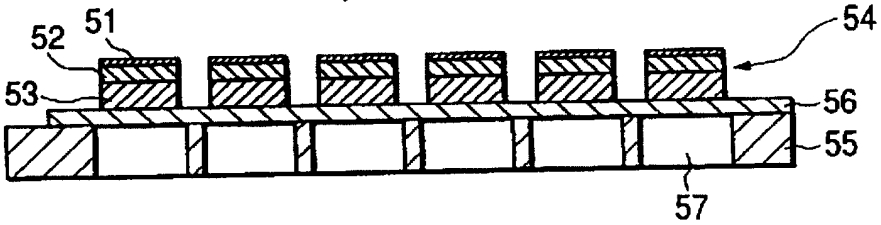


图8F

