

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5190833号
(P5190833)

(45) 発行日 平成25年4月24日 (2013. 4. 24)

(24) 登録日 平成25年2月8日 (2013. 2. 8)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 41/09 (2006. 01)

H O 1 L 41/08 C

H O 1 L 41/18 (2006. 01)

H O 1 L 41/08 J

H O 1 L 41/18 1 O 1 Z

H O 1 L 41/08 U

H O 1 L 41/08 L

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-62595 (P2007-62595)
 (22) 出願日 平成19年3月12日 (2007. 3. 12)
 (65) 公開番号 特開2007-273976 (P2007-273976A)
 (43) 公開日 平成19年10月18日 (2007. 10. 18)
 審査請求日 平成22年3月12日 (2010. 3. 12)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-66361 (P2006-66361)
 (32) 優先日 平成18年3月10日 (2006. 3. 10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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
 (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 100127454
 弁理士 緒方 雅昭
 (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 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】 圧電体素子、それを用いた液体吐出ヘッド、及び、光学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、第一の電極、圧電体膜及び第二の電極を少なくとも有する圧電体素子であって、

前記圧電体膜は、 ABO_3 型ペロブスカイト酸化物膜であり、

前記圧電体膜中に層状の境界面がなく、前記圧電体膜を構成する結晶相が、少なくとも正方晶と菱面体晶との二つの結晶相、または少なくとも正方晶と擬似立方晶との二つの結晶相を有し、かつ前記圧電体膜が、組成の変動が $\pm 2\%$ の範囲内である部分に、異なる結晶相の各々の割合が膜厚方向に徐々に変化している部分を有することを特徴とする圧電体素子。

【請求項 2】

前記圧電体膜の膜厚方向における一方の面側では、結晶相のうち正方晶体積割合が相対的に少なく、他方の面側では、結晶相のうち正方晶体積割合が相対的に多い請求項 1 に記載の圧電体素子。

【請求項 3】

前記圧電体膜の結晶配向が $\{100\}$ である請求項 1 または 2 に記載の圧電体素子。

【請求項 4】

前記圧電体膜が、チタン酸ジルコン酸鉛系材料及びリラクサ系材料の少なくとも 1 種を含む請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の圧電体素子。

【請求項 5】

前記圧電体膜の膜厚が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の圧電体素子。

【請求項 6】

液体を吐出するための吐出口と、該吐出口に連通する液路と、該吐出口からの液体吐出のためのエネルギーを発生する吐出エネルギー発生素子と、を有する液体吐出ヘッドにおいて、

前記吐出エネルギー発生素子として、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の圧電体素子を有することを特徴とする液体吐出ヘッド。

【請求項 7】

基板上に、第一の電極、強誘電体膜及び第二の電極を少なくとも有する光学素子であって、

前記強誘電体膜は、 ABO_3 型ペロブスカイト酸化物膜であり、

前記強誘電体膜中に層状の境界面がなく、前記強誘電体膜を構成する結晶相が、少なくとも正方晶と菱面体晶との二つの結晶相、または少なくとも正方晶と擬似立方晶との二つの結晶相を有し、かつ、前記強誘電体膜が、組成の変動が $\pm 2\%$ の範囲内である部分に、異なる結晶相の各々の割合が膜厚方向に徐々に変化している部分を有することを特徴とする光学素子。

【請求項 8】

前記強誘電体膜の膜厚方向における一方の面側では、結晶相のうち正方晶体積割合が相対的に少なく、他方の面側では、結晶相のうち正方晶体積割合が相対的に多い請求項 7 に記載の光学素子。

【請求項 9】

前記強誘電体膜の結晶配向が $\{100\}$ である請求項 7 または 8 に記載の光学素子。

【請求項 10】

前記強誘電体膜が、チタン酸ジルコン酸鉛系材料及びリラクサ系材料の少なくとも 1 種を含む請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の光学素子。

【請求項 11】

前記強誘電体膜の膜厚が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 7 乃至 10 のいずれかに記載の光学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧電体素子及びそれを用いた液体吐出ヘッド、並びに、光学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

強誘電体材料あるいは誘電体材料を薄膜化し、MEMS 等の圧電体素子あるいは光学素子として用いる研究が行われている。特に、 ABO_3 型のペロブスカイト型酸化物を成膜し、圧電体素子あるいは光学素子としてデバイス化する研究が盛んであり、ペロブスカイト型酸化物の結晶配向を制御し素子としての特性向上を計る試みがなされている。

【0003】

例えば、特開平 6 - 350154 号公報には、通常正方晶となる組成範囲での菱面体晶の $\langle 111 \rangle$ 配向が 70% 以上有するチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) の薄膜または、通常菱面体晶となる組成範囲での正方晶 $\langle 001 \rangle$ 配向が 70% 以上の同薄膜が挙げられている。

【0004】

また、特開平 8 - 186182 号公報に記載されたように、膜厚方向に組成が変化する PZT 膜が挙げられている。

【0005】

しかし、前者の膜は、バルク組成での結晶相と薄膜での結晶相が逆転しており、その原因として薄膜としての膜応力を受けたままの状態であることが考えられている。更に、こ

10

20

30

40

50

の結晶相の逆転のために、薄膜化した場合に所望とする良好な特性が得られない場合が生じていると考えられる。後者の薄膜は、正方晶のみの膜で組成を傾斜させたものであり、所望とする圧電特性が得られない場合がある。

【0006】

また、PZT膜で、MPB領域を用い、特性の良好な膜を得る方法として、特許文献3が挙げられる。ここには、PZT(111)膜で、正方晶と菱面体晶が混在する膜が記載されている。また、特許文献3の図2には、結晶相の混在を示す図が示されている。また、特許文献3の図8には、PZT(111)膜の混相領域として $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.40から0.65にある事が示されている。しかし、PZT{100}膜として、特性の良い膜に関しては、記載されていない。従って、同公報には{100}膜の特性の良い結晶相の混在する様態についての記載はないと考えられる。

10

【特許文献1】特開平6-350154号公報

【特許文献2】特開平8-186182号公報

【特許文献3】特開2004-345939号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、特性が良好でかつ膜厚が変動した場合でも特性劣化の少ない強誘電体膜もしくは圧電体膜を提供することにある。また、本発明の他の目的は、MEMS等の微細な素子として精度良く再現性の良い圧電体素子、及び、このような良好な特性を有する圧電体素子を用いて作製された液体吐出ヘッドを提供することである。本発明の更なる目的は、光変調用素子として透明性が良く特性の良い光学素子を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明にかかる圧電体素子は、基板上に、第一の電極、圧電体膜及び第二の電極を少なくとも有する圧電体素子であって、

前記圧電体膜は、ABO₃型ペロブスカイト酸化物膜であり、

前記圧電体膜中に層状の境界面がなく、前記圧電体膜を構成する結晶相が、少なくとも正方晶と菱面体晶との二つの結晶相、または少なくとも正方晶と擬似立方晶との二つの結晶相を有し、かつ前記圧電体膜が、組成の変動が±2%の範囲内である部分に、異なる結晶相の各々の割合が膜厚方向に徐々に変化している部分を有することを特徴とする圧電体素子である。

30

【0009】

本発明にかかる液体吐出ヘッドは、液体を吐出するための吐出口と、該吐出口に連通する液路と、該吐出口からの液体吐出のためのエネルギーを発生する吐出エネルギー発生素子と、を有する液体吐出ヘッドにおいて、前記吐出エネルギー発生素子として、上記構成の圧電体素子を有することを特徴とする液体吐出ヘッドである。

【0010】

上記目的を達成するための本発明の光学素子は、基板上に、第一の電極、強誘電体膜及び第二の電極を少なくとも有する光学素子であって、

40

前記強誘電体膜は、ABO₃型ペロブスカイト酸化物膜であり、

前記強誘電体膜中に層状の境界面がなく、前記強誘電体膜を構成する結晶相が、少なくとも正方晶と菱面体晶との二つの結晶相、または少なくとも正方晶と擬似立方晶との二つの結晶相を有し、かつ、前記強誘電体膜が、組成の変動が±2%の範囲内である部分に、異なる結晶相の各々の割合が膜厚方向に徐々に変化している部分を有することを特徴とする光学素子である。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、特性が良好でかつ膜厚の変動に対して特性劣化の少ない強誘電体膜もしくは圧電体膜を提供することができる。また、本発明によれば、MEMS等の微細な素子と

50

しての精度が良好であり、しかも再現性の良い圧電体素子を提供することができる。本発明によれば、かかる良好な特性を有する圧電体素子を用いて作製された液体吐出ヘッドを提供することができる。また、本発明によれば、光変調用素子として透明性が良く特性の良い光学素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明に適用可能な圧電体素子は、基板上に、第一の電極、圧電体膜及び第二の電極を少なくとも有する。また、本発明にかかる光学素子は、基板上に、第一の電極、強誘電体膜及び第二の電極を少なくとも有する。

【0013】

これらの強誘電体膜及び圧電体膜は、これらを構成する結晶相が、正方晶、菱面体晶、擬似立方晶、斜方晶及び単斜晶の内、少なくとも二つの結晶相を有することを特徴とする。更に、膜組成が、 $\pm 2\%$ の範囲である部分に、異なる結晶相の各々の割合が膜厚方向に徐々に変化している事も特徴としている。ここで、強誘電体膜は、光学素子中に、クラッド層及びコア層がある場合は、コア層を構成する。

【0014】

これらの圧電体膜および強誘電体膜は、膜全体に層状の境界面を有しない膜である。即ち、結晶相が変化しているにも拘わらず、層状の境界面がなく、例えば、SEM（走査電子顕微鏡）観察あるいはTEM（透過電子顕微鏡）観察で確認する事が出来る。TEM観察例として、図7には、図5のTEM画像部の境界部分の拡大TEM像を例示した。図5では、境界面があるように思われるが、詳細に見ると図7にあるようにドメイン構造の入り方の違いによるもので境界面がないことが判る。

【0015】

ここで、「徐々に変化している」とは、膜厚方向の少なくともある部分において、特定の結晶相の割合が、漸次変化する事を意味する。漸次変化するとは、結晶相が変化している領域中の任意の膜厚方向において、特定の結晶相の割合が漸増あるいは漸減することを意味する。また、結晶相の割合が変化する領域において組成に実質的な変化はない。具体的には、組成の変化がある場合でもその組成変化は $\pm 2\%$ 以内の変動範囲内にある。この組成変化としては、2種以上の組成成分から選択した1種以上の組成成分の割合の変化として求めることができる。例えば、2種以上の金属元素を組成成分として含む酸化物膜に関する後述する実施例1ではZrとTiの合計に対するPbの割合及びTiに対するZrの割合の変化について求めている。即ち、Bサイト元素に対するAサイト元素比あるいは、Bサイト元素内での一方の元素の組成変動が $\pm 2\%$ 以内である事を意味する。

【0016】

また、強誘電体膜あるいは圧電体膜に正方晶が少なくとも含まれ、膜厚方向における一方の面側では、正方晶体積割合が相対的に少なく、他方の面側では正方晶体積割合が相対的に多いことが好ましい。さらに、圧電体膜あるいは強誘電体膜の結晶配向が $\{100\}$ である事が好ましい。また、強誘電体膜あるいは圧電体膜は、チタン酸ジルコン酸鉛及び/あるいはリラクサ系材料である事が好ましい。また、強誘電体膜あるいは圧電体膜の膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下である事が好ましい。更に、光学素子においてコア層として強誘電体膜を用いる場合の膜厚は、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは、 $2.0\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下である。

【0017】

以下、強誘電体膜及び圧電体膜に ABO_3 型ペロブスカイト酸化物膜（以下、単に酸化物膜という）を用いた場合における本発明の好ましい実施の形態について更に説明する。

【0018】

本発明における ABO_3 型ペロブスカイト酸化物膜は、異なる結晶相（結晶構造）の少なくとも2以上が混相された膜であり、組成が実質的に一定でありながら異なる結晶構造の混合割合が膜厚方向に徐々に変化した構造を有するものである。また、この酸化物膜は、 $\{100\}$ 配向あるいは $\{100\}$ 単結晶からなる膜であることが好ましい。ここで、

10

20

30

40

50

「結晶方位が $\{100\}$ 」とは、正方晶等の場合においても、 (100) 、 (010) 、 (001) 等を意味する。

【0019】

特に $\{100\}$ 方位であり、結晶相が、正方晶、菱面体晶、擬似立方晶、斜方晶及び単斜晶の内、少なくとも二つの結晶相を有する。これらの内で、少なくとも正方晶と擬似立方晶の2つ、あるいは少なくとも正方晶と菱面体晶の2つを含むものが好ましい。本発明に適用可能な酸化物膜では、実質的な組成変化がない、具体的には、組成が変化している場合でもその補正変化が $\pm 2\%$ 以内の範囲でありながら、結晶相が膜厚方向に徐々に変化している部分を有する。

【0020】

本発明に適用可能な圧電体素子あるいは光学素子の酸化物膜は、組成変化がなく、結晶相の混合割合が変化した部分を少なくとも膜中に有するものである。従って、結晶相の混合割合が変化した部分以外で、 $\pm 2\%$ を超える組成変化を有する部分を有していても良い。

【0021】

以上説明した構造により、膜全体が一定の結晶相割合を有する場合と比べ、結晶相の混合割合の膜厚方向での漸次変化が膜応力を緩和するために、目的に応じて膜厚が変動した場合でも良好な特性が維持され、上記効果を得る事が出来る。この酸化物膜は、一方の面側で、正方晶割合が多く、他方の面側で、正方晶割合が少ない薄膜であることが好ましい。更に、基板側の面で、正方晶割合が多く、他方の面では正方晶割合が少ないことがより好ましい。この結晶構造は基板上に酸化物膜を成膜する上で特に好ましいものである。すなわち、正方晶 $\{100\}$ の割合の多い膜を成膜した後、厚膜化工程で正方晶 $\{100\}$ より、菱面体晶 (100) 、擬似立方晶 $\{100\}$ 、斜方晶 $\{100\}$ あるいは単斜晶 $\{100\}$ をより多く含有させる成膜を行う。この成膜方法は、ラチチュードが広いために有利であり、好ましい態様である。このように、膜の両方の面においても、少なくとも2つ以上の結晶相（結晶構造）を有する膜が好ましい。

【0022】

強誘電体膜及び圧電体膜としての酸化物膜の好ましい構成材料としては、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ で表示されるチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）系材料及びリラクサ系材料を挙げることができる。目的とする特性に応じて（PZT）系材料及びリラクサ系材料を共に用いて酸化物膜を成膜してもよい。

【0023】

PZT系材料は、Pb、Zr、Ti以外の元素で、Aサイト置換元素やBサイト置換元素のドーパント元素を含む材料であっても良い。また、薄膜の $\{100\}$ でのドーパントなしのMPB領域として、 $Zr/(Zr+Ti)$ 比は、0.43から0.60が好ましい。ドーパントとしてLaが含まれる場合は、 $Zr/(Zr+Ti)$ 比は、0.55から0.75が好ましい。また、Pb量比としては、Bサイト元素量に対して、好ましくは1.00以上、1.25以下である。

【0024】

リラクサ系材料としては、好ましくは下記の材料から選択される。

$Pb(Mg, Nb)O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT)、 $Pb(Zn, Nb)O_3$ - $PbTiO_3$ (PZN-PT)、 $Pb(Ni, Nb)O_3$ - $PbTiO_3$ (PNN-PT)、 $Pb(Yb, Nb)O_3$ - $PbTiO_3$ (PYN-PT)、 $Pb(Sc, Ta,)O_3$ - $PbTiO_3$ (PST-PT)、 $Pb(Sc, Nb)O_3$ - $PbTiO_3$ (PSN-PT)。

【0025】

本発明者らは、これらの混相領域の特性が良いとの知見を基礎として、更にデバイス化する場合においては、本発明で説明するように膜厚方向に結晶相の混在割合が徐々に変化した構造になったものがより好ましいとの新たな知見を得た。本発明は、かかる本発明者らによる知見に基づくものである。

【0026】

先に述べたとおり、本発明に適用可能な酸化物膜は、異なる結晶相の各々の割合は膜厚方向には変化するが、組成割合は、実質的に一定である。組成が膜厚方向に実質的に一定であるとは、先に述べたとおり、金属元素比が $\pm 2.0\%$ 以内に収まる事を意味し、好ましくは $\pm 1.0\%$ である。組成測定は、TEM-EDS法により測定する事が出来る。

【0027】

本発明に適用可能な酸化物膜からなる強誘電体膜及び圧電体膜の膜厚は、 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下である事が好ましい。この範囲内の膜厚とすることで、例えば、本発明の一実施系である液体吐出ヘッドにおける圧電体素子の圧電体膜として用いた場合により良好な吐出力を得ることができ、またMEMS応用での微細化に対してより適した膜とすることができる。従って、本発明に適用可能な圧電体膜の膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下のときに、液体吐出ヘッド用としてより好ましい圧電体素子となる。更に好ましくは、膜厚を $1.5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下とする。

10

【0028】

本発明に適用可能な酸化物膜を光学素子の強誘電体膜や圧電素子の圧電体膜として用いるには、基板上に設けた電極上に酸化物膜を成膜する。成膜は、基板加熱下で行うが、成膜途中で、膜応力を緩和する工程を導入する事で上記の構造の酸化物膜を得る事が出来る。成膜方法としては、例えば、スパッタ法、MO-CVD法の薄膜形成方法が好ましい。

【0029】

膜応力を緩和する工程としては、堆積速度を減少させて成膜する工程を採る事が好ましい。具体的には、スパッタ法では、基板ターゲット距離を成膜途中で拡大させる事で堆積速度を減少させる事が出来る。また、MO-CVD法では、上記以外に原料ガスの供給量を減少させる事で、堆積速度を減少させる事が出来る。堆積速度を減少させる工程は、酸化物膜が $0.3\sim 4.0\mu\text{m}$ 厚、好ましくは $0.4\sim 2.2\mu\text{m}$ 厚に成膜される間に行う事が好ましい。この膜厚で制御することにより、酸化物膜が先に述べた膜厚である場合、より好ましい特性が維持される。このため、本発明に適用可能な薄膜での結晶相の混相割合が徐々に変化を開始する部分が、膜厚で $0.3\sim 4.0\mu\text{m}$ の間、好ましくは $0.4\sim 2.2\mu\text{m}$ の間に少なくともある事が好ましい。混合割合が変化する領域は、全体の膜厚に対して、少なくとも 10% 以上 90% 以下の領域が好ましく、 20% 以上 80% 以下の領域が変化している事がさらに好ましい。

20

【0030】

酸化物膜が、結晶相の変化構造を有するかどうかの測定方法としては、X線回折法あるいはラマン分光法を用いる事が出来る。特にラマン分光法は、測定スポット径を $1.0\mu\text{m}$ 以下に絞ることができ、測定時間も短時間であるために好ましい測定法である。測定には膜厚方向の断面を有する試料を用い、図1に模式的に示すように、膜厚断面からレーザー光(図中の矢印)を入射し、ラマン散乱光を測定することが好ましい。レーザー光は、偏光である事が好ましい。また、酸化物膜の結晶配向が $\{100\}$ であるかどうかは、X線回折法により知る事が出来る。

30

【0031】

基板は、酸化物膜が単結晶である場合は、単結晶基板が好ましい。単結晶基板としては、Si基板、SOI基板、SrTiO₃基板、MgO基板等であるが、好ましくはSi基板、SOI基板である。酸化物膜が、単一配向膜である場合は、Si基板とSOI基板以外にSUS基板、金属基板や、セラミックス基板を用いる事が出来るが、好ましくはSi基板とSOI基板である。

40

【0032】

エピタキシャル酸化物膜を得るためには、Si基板あるいはSOI基板上にYSZ、SrTiO₃、MgO等のエピタキシャル(100)膜を介して成膜する。酸化物膜の単一配向膜を得るためには、面心立方晶金属の上の金属酸化物導電層(100)を介して成膜する。

【0033】

本発明に適用可能な各素子は第一の電極と第二の電極を有する。これらの電極は、酸化物膜を挟む上下電極であっても、酸化物膜上の櫛歯電極であっても良い。

50

【0034】

上下電極となる場合は、下電極を基板上に設ける。下電極と基板間には、配向性制御のためのバッファ層が介在されていることが好ましい。バッファ層は、好ましくは、YSZ膜、SrTiO₃膜、MgO膜等から形成することができる。

【0035】

電極として用いられる材料としては、面心立方晶金属、六方最密充填構造晶金属、体心立方晶金属、ABO₃型ペロブスカイト型酸化物を挙げることができる。これらの内、面心立方晶金属として、好ましい材料は、Pt, Ir, Au, Ni, Cu等である。六方最密充填構造晶金属として好ましい材料は、Ru, Ti, Osである。体心立方晶金属として好ましい材料は、Cr, Fe, W, Taである。これらの金属材料の一部が、結晶性、導電性を損なわない程度に酸化物になっていても良い。特に、最表面が酸化物になる事は、圧電体膜中の鉛の拡散を抑制する点で好ましい。ABO₃型ペロブスカイト型酸化物としては、好ましくはSrRuO₃, (La, Sr)CoO₃, BaPbO₃, (La, Sr)TiO₃, LaNiO₃等である。これらの電極材料は、複数種の材料から構成された物であっても良い。その場合、2層以上の複数層構造を有するものであっても良い。

【0036】

電極の膜厚としては、50nm以上500nm以下、好ましくは100nm以上400nm以下である。50nm未満では、導電性不良となる場合があり、好ましくない。500nmを超えると素子特性の変位量が減少する場合があり、更には結晶性制御が劣る場合があり、好ましくない。

【0037】

ここで、上述した構成の酸化物膜を圧電体膜とした圧電体素子の構造の一例を図3示す。この圧電体素子は、基板15、第一の電極16、圧電体膜7、第二の電極18を少なくとも有して構成される。圧電体膜7は、必要に応じて、図3の如くパターンニングされている。

【0038】

次に、上述した構成の酸化物膜を光学素子の強誘電体膜とした光学素子の一例を図4に示す。図4には、この光学素子の一例であるスクラブ型光導波路が示されている。図4(a)は、上電極18側から見た模式図であり、図4(b)は、断面方向から見た図である。40は、クラッド層44、46とコア層45よりなる光導波路層である。41は基板であり、好ましくはSi基板である。19は、Si基板上に配向膜あるいはエピタキシャル膜を成膜させるためのバッファ層であり、16は、電極層である。18は、上電極であり、偏光電極である。本発明に適用可能な強誘電体膜は、コア層45に用いられる。

【0039】

本発明に適用可能な液体吐出ヘッドを図2、図3を用いて説明する。本発明に適用可能な液体吐出ヘッドは、上記圧電体素子を有する液体吐出ヘッドである。図2は液体吐出ヘッドの模式図である。11は吐出口、12は個別液室13と吐出口11をつなぐ連通孔、14は共通液室、15は振動板、10は圧電体素子である。圧電体素子10は、図示されているように矩形の形をしているが、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。その際、一般的に、圧電体薄膜7も個別液室の形状に沿った形状を採る。

【0040】

本発明に適用可能な液体吐出ヘッドを構成する圧電体素子10の近傍を更に詳細に図3で説明する。図3は、図2の液体吐出ヘッドの幅方向での圧電体素子の断面図である。圧電体素子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、図中では第1の電極膜が下部電極膜16、第2の電極膜が上部電極膜18に相当するが、本発明に適用可能な圧電体素子10を構成する第1の電極膜および第2の電極膜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良い。同様に、振動板15は本発明に適用可能な圧電体素子10を構成する基板であってもよい。これらの違いはデバイス化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と下部電極膜16の間にバッファ層19が存在しても良い。

【0041】

上記液体吐出ヘッドは、圧電体薄膜の伸縮により振動板が上下に変動し、個別液室の液体に圧力を加え、吐出口より液体を吐出させる。本発明に適用可能なヘッドは、プリンター以外に電子デバイスの製造用装置にも用いる事が出来る。振動板の膜厚は、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。圧電体素子の基板を振動板として利用することができる。振動板の形成材料は、先に説明したように好ましくはSiである。また、Si上のバッファ層、電極層も振動板の一部となっても良い。振動板のSiにBがドーピングされていても良い。バッファ層の膜厚は、 5 nm 以上、 300 nm 以下であり、好ましくは 10 nm 以上 200 nm 以下である。

【0042】

吐出口の大きさとしては、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。吐出口の形状は、円形であるが、星型や角形状、三角形状でも良い。

【実施例】

【0043】

本発明を実施例を挙げて説明する。

(実施例1)

5 mm 厚の SrTiO_3 (100) 基板上に金属酸化物電極層である SrRuO_3 (100) エピタキシャル膜をrf-スパッタ法で成膜した。この上にMO-CVD法で原料ガス供給を断続的に行う、パルスMO-CVD法でZr/Ti比が50/50になるように原料ガスを供給し、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ エピタキシャル膜を $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 厚で成膜した。結晶は、正方晶と菱面体晶が混在した膜であり、正方晶は、(100)/(001) 配向であり、菱面体晶は(100) 配向であった。 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 厚から成膜条件を変え、菱面体晶相の含有率を増加させる方法を採用した。成膜条件は、一回あたりの原料ガス供給時間を8秒から15秒に増加させ、さらに酸素分圧を増加させ、基板の回転数を6rpmから11rpmに増加させた。基板は、 600°C に加熱してエピタキシャル膜を得た。

【0044】

この膜の断面方向からラマン測定を行った結果を図6に示す。図6は、 50 cm^{-1} から 900 cm^{-1} のラマン分光による測定ピークシフトを示した。横軸は、50から900の波数であり、縦軸は任意単位であり、相対的ピーク強度を示す。比較し易いように各膜厚でのピークシフトをリファレンスとなる正方晶のみのもの及び菱面体晶のみのものを載せた。図6の最下段は、正方晶のみの膜のピークシフト(Ref-Tetra)を示し、最上段のピークシフト(Ref-Rhomb.)は菱面体晶のみの膜のものである。最下段を除いて、図のピークシフトは、下から基板(Sub.)、PZT膜の基板界面部分(Interface)、圧電膜厚として基板界面から $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 部分、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 部分、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 部分、 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 部分、さらに最表面(Surface)側のものとなっている。これから判るように、膜全体として正方晶と菱面体晶のピークが重なったシフトが観測されるが、ピーク強度の変化よりその割合が変化している事がわかる。即ち正方晶独自のピークである 270 cm^{-1} 付近と 350 cm^{-1} のピーク強度が膜厚が厚くなるに従い小さくなっている事が判る。また、特に $0.8\text{ }\mu\text{m}$ と $1.2\text{ }\mu\text{m}$ のピークシフトの変化が激しいことより、製法通りこの膜厚範囲で結晶相の割合が大きく変化した事がわかる。

【0045】

この膜の組成をTEM-EDSで測定したグラフを図5(a)、(b)に示す。グラフの下段(b)がPbのZrとTi合計に対する組成比であり、上段(a)がZr/Ti比である。横軸が膜厚であり、縦軸が組成比になる。図5でこの膜厚における組成変化は、膜全体においても均一性が良好であるが、結晶相の混相割合が変化し始めた領域($0.6\text{ }\mu\text{m}$ から $1.2\text{ }\mu\text{m}$)における組成変化は、2.0%以下で一定である事がわかる。

【0046】

また、この膜をSEM観察したところ、膜中に層状の境界面は、観察されなかった(図5(c))。この膜のe31特性を評価したところ、-10.6の値となり良好である事が判った。e31特性は、 $6.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ のユニモルフ素子を作成し、その変位量と

10

20

30

40

50

電界強度等より算出した。

【0047】

(比較例1)

製法として、途中で条件変化なしに成膜した以外は、実施例1と同様にPZT膜を成膜した。組成は、 $Zr/Ti = 50/50$ の組成で、正方晶と菱面体晶の混相であった。しかし、結晶相の混合割合は、膜全体に亘って均一であり、ラマン分光の結果、ピークの強度変化は、実施例1の膜と比べ、ほとんどない状態であった。この膜の e_{31} 特性を測定したところ、 -8.2 であり、実施例1と比較し、変位特性能としては小さいものであった。

【0048】

(実施例2)

4インチSOI(100)基板上にバッファ層としてYSZ(100)、 CeO_2 (100)、 $LaNiO_3$ (100)、 $SrRuO_3$ (100)が順次積層された基板を用いた。SOI基板としては、SOI(100)層が $3.0\mu m$ 厚、ボックス層の SiO_2 層が $1.0\mu m$ 厚の基板を用いた。 $SrRuO_3$ 電極層上にPZTをスパッタ法で成膜した。成膜には、 $PbZrO_3$ ターゲットと $PbTiO_3$ ターゲットの2種のターゲットを用い、 Zr/Ti 比が $52/48$ となるように成膜した。 $600^\circ C$ の基板加熱下で成膜を行い、結晶相の混合割合を変化させるために $0.4\mu m$ 厚になった段階で、基板ターゲット間距離を広げ、基板回転数を上昇させ成膜した。最終的に $2.5\mu m$ 厚のPZT膜を得た。この膜の組成を実施例1と同様に測定したところ、組成変化は、 $\pm 1.5\%$ 以内の変動範囲に入っており、ほぼ一定であった。またラマン分光法により、結晶相の膜厚依存性を測定したところ、 $0.4\mu m$ 厚から正方晶に起因するピーク強度が減少し、結晶相割合が傾斜変化していることが判った。変化した領域は、 $0.4\mu m$ から $2.5\mu m$ 厚の領域であった。圧電膜を形成した後のSOI基板の反りは、少なく良好であった。SOI基板のハンドル層をエッチング除去し、個別液室部、流路部を形成し、図3に相当する圧電体素子部を作成した。また、これと別途作成した、吐出口11、および個別液室と吐出口を繋ぐ連通孔12が形成された基板とを貼り合せ、図2に相当する液体吐出ヘッドを得た。SOI基板の反りが少なく、接合状態は良好であり、膜剥がれ等の問題は発生しなかった。

【0049】

この液体吐出ヘッドの特性を、染料を $7.5wt\%$ 含有させたインクを吐出する事で評価した。4インチ基板内での圧電膜の膜厚ばらつきは、 $\pm 5\%$ あったが、吐出量、吐出速度のばれが少なく、また、耐久吐出の結果、その変動も少なく良好であることが判明した。また、吐出口数が増えた場合でも、吐出口間の特性ばらつきの少ない素子であった。

【0050】

(実施例3)

YSZ/ CeO_2 / $LaNiO_3$ / $SrRuO_3$ が積層されたSi基板上にMOCVD法で $(Pb,La)TiO_3$ (PLT)のエピタキシャル膜を $1.2\mu m$ 成膜しクラッド層とした。この上に、 $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ (PLZT)($La/Zr/Ti$ の組成比 $=8/65/35$)のコア層を $6\mu m$ 厚で成膜した。成膜過程で、 $1.3\mu m$ 厚から、正方晶割合が減少するように成膜条件で、酸素ガス圧と基板温度を変更した。このPLZT膜状に上記クラッド層と同様にPLT層のクラッド層を形成し、偏光電極として、Cu-Wを用いて光学素子を得た。ラマン分光測定より、コア層は、結晶相の混在割合が $1.3\mu m$ 厚から混相割合が変化を開始している膜である。Si基板側が正方晶の混在割合が多く、偏光電極側は少ない膜となっており、TEモードとTMモードの変化量が同じである光学変調素子として特性の良い素子である。この膜の結晶相は、正方晶と擬似立方晶であった。また、膜厚が $1.0\mu m$ から $3.5\mu m$ の領域においてBサイト元素内の組成変化は、 2.0% 以下で一定であった。この膜の結晶相の割合が徐々に変化した領域は、膜厚で、 $1.3\mu m$ から $3.2\mu m$ の領域であった。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】ラマン分光測定における入射光の方向を説明するための模式図である。

【図 2】液体吐出ヘッドの模式図である。

【図 3】圧電体素子の断面図である。

【図 4】(a) は光学素子の上面図であり、(b) は光学素子の縦断面図である。

【図 5】(a) 及び (b) は本発明に適用可能な圧電膜の膜厚方向の組成比を示す図であり、(c) はSEM画像である。

【図 6】本発明に適用可能な圧電膜のラマン分光測定結果を示す図である。

【図 7】図 5 (c) のTEM画像部の境界部分の拡大TEM像である。

【符号の説明】

【 0 0 5 2 】

7 圧電体膜

10

10 圧電体素子

11 吐出口

12 連通孔

13 個別液室

14 共通液室

15 振動板

16 下部電極

19 バッファ層

40 光導波路

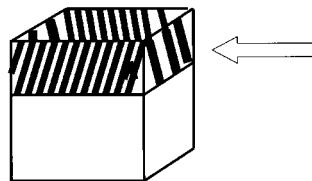
41 基板

20

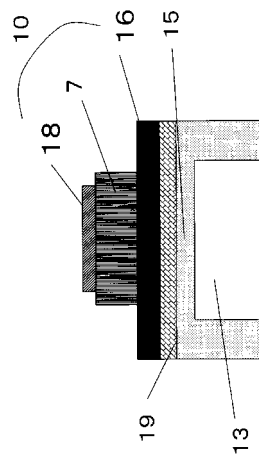
44、46 クラッド層

45 コア層

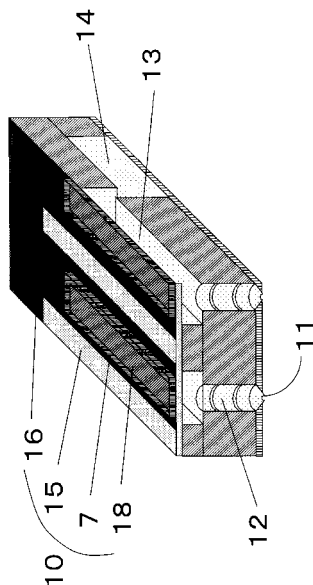
【図 1】



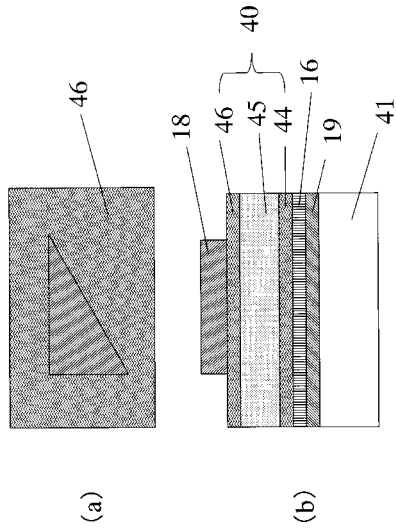
【図 3】



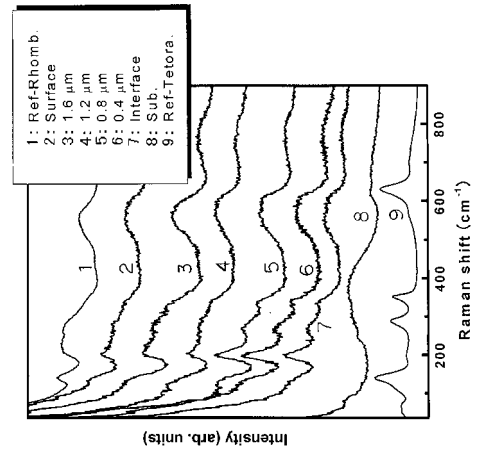
【図 2】



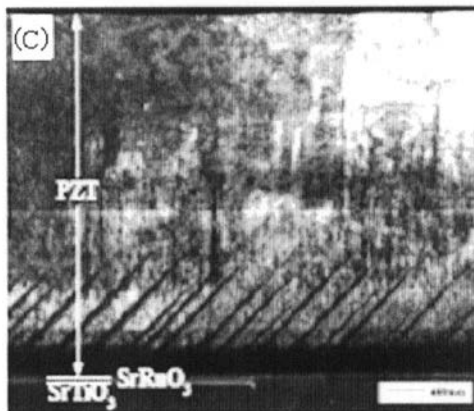
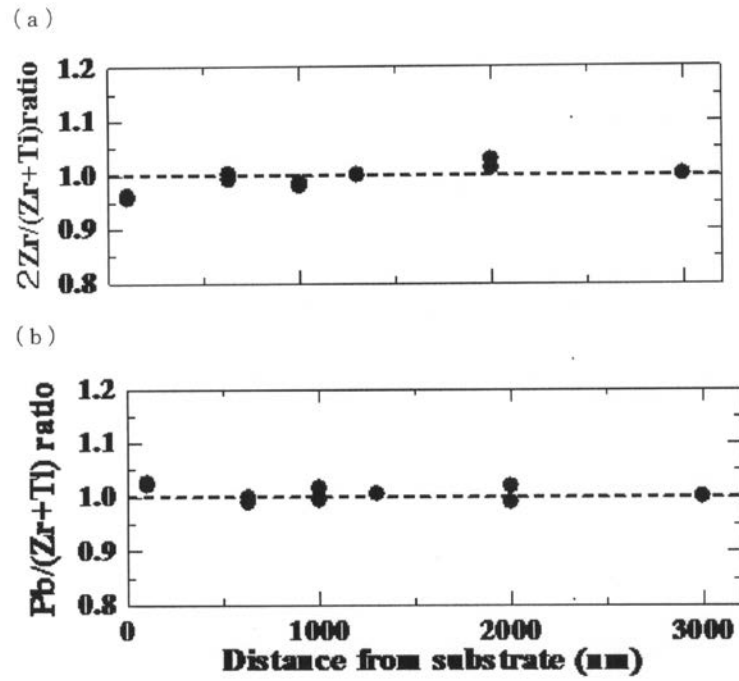
【図 4】



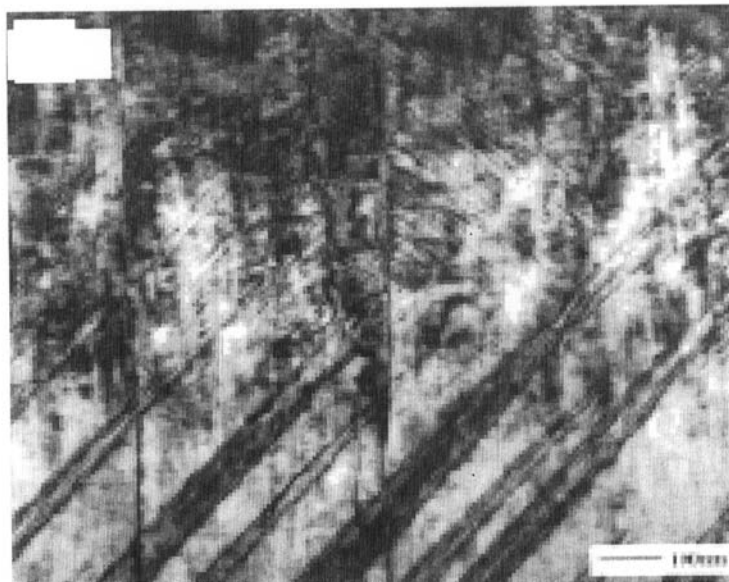
【図 6】



【 図 5 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 青木 活水
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 松田 堅義
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
- (72)発明者 横山 信太郎
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
- (72)発明者 河東田 隆
高知県香美市土佐山田町宮ノ口185番地 学校法人高知工科大学内
- (72)発明者 西田 謙
高知県香美市土佐山田町宮ノ口185番地 学校法人高知工科大学内

審査官 河合 俊英

- (56)参考文献 特開平08-186182(JP,A)
特開2004-165650(JP,A)
特開2006-269958(JP,A)
特開2007-088445(JP,A)
特開2003-270602(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 41/09
H01L 41/18