

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-139920

(P2012-139920A)

(43) 公開日 平成24年7月26日(2012.7.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 J 2/045 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 0 3 A	2 C 0 5 7
B 4 1 J 2/055 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 0 3 H	
B 4 1 J 2/16 (2006.01)	H O 1 L 41/08 J	
H O 1 L 41/09 (2006.01)	H O 1 L 41/18 1 0 1 B	
H O 1 L 41/187 (2006.01)	H O 1 L 41/22 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-294297 (P2010-294297)	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成22年12月28日 (2010.12.28)	(74) 代理人	100101236 弁理士 栗原 浩之
		(74) 代理人	100128532 弁理士 村中 克年
		(72) 発明者	宮澤 弘 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(72) 発明者	田村 博明 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		Fターム(参考)	2C057 AF67 AF99 AG44 AP57 BA04 BA14

(54) 【発明の名称】 液体噴射ヘッド及び液体噴射装置、並びに圧電素子

(57) 【要約】

【課題】 環境負荷を低減し、高い絶縁性を有してリーク電流が抑制される液体噴射ヘッド及び液体噴射装置、並びに圧電素子を提供する。

【解決手段】 ノズル開口に連通する圧力発生室と、圧電体層と該圧電体層に設けられた電極とを備えた圧電素子と、を具備し、前記圧電体層は、ピスマス及び鉄を含むペロブスカイト型構造を有する複合酸化物からなり、酸素サイトに窒素を含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ノズル開口に連通する圧力発生室と、
 圧電体層と該圧電体層に設けられた電極とを備えた圧電素子と、を具備し、
 前記圧電体層は、ビスマス及び鉄を含むペロブスカイト型構造を有する複合酸化物から
 なり、
 酸素サイトに窒素を含むことを特徴とする液体噴射ヘッド。

【請求項 2】

前記窒素がモル比で、0.0005以上、0.01以下含まれていることを特徴とする
 請求項 1 に記載の液体噴射ヘッド。

10

【請求項 3】

前記ビスマスの一部が B サイトに含まれていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載
 の液体噴射ヘッド。

【請求項 4】

前記複合酸化物は、ビスマス及び鉄に加えてチタン及びバリウムをさらに含むことを特
 徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液体噴射ヘッド。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載する液体噴射ヘッドを具備することを特徴とする液
 体噴射装置。

【請求項 6】

圧電体層と前記圧電体層に設けられた電極とを備え、
 前記圧電体層は、ビスマス及び鉄を含むペロブスカイト型構造を有する複合酸化物から
 なり、酸素サイトに窒素を含むことを特徴とする圧電素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ノズル開口に連通する圧力発生室に圧力変化を生じさせ、圧電体層と圧電体
 層に電圧を印加する電極を有する圧電素子を具備する液体噴射ヘッド及び液体噴射装置、
 並びに圧電素子に関する。

【背景技術】

30

【0002】

液体噴射ヘッドに用いられる圧電アクチュエーターとしては、電氣的機械変換機能を呈
 する圧電材料、例えば、結晶化した誘電材料からなる圧電体層を、2つの電極で挟んで構
 成された圧電素子を用いているものがある。液体噴射ヘッドの代表例としては、例えば、
 インク滴を吐出するノズル開口と連通する圧力発生室の一部を振動板で構成し、この振動
 板を圧電素子により変形させて圧力発生室のインクを加圧してノズル開口からインク滴と
 して吐出させるインクジェット式記録ヘッドがある。

【0003】

このような圧電素子を構成する圧電体層（圧電セラミックス）として用いられる圧電材
 料には高い圧電特性が求められており、代表例として、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）
 が挙げられる（特許文献 1 参照）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2001 - 223404 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、環境問題の観点から、鉛の含有量を抑えた圧電材料が求められている。
 鉛を含有しない圧電材料としては、例えば ABO_3 で示されるペロブスカイト型構造を有

50

する BiFeO_3 などがある。ここで、 ABO_3 の A、B は、A サイト、B サイトを指し、それぞれ、酸素が 12 配位、6 配位しているサイトをいう。しかし、 BiFeO_3 系の圧電材料は、絶縁性が低く、リーク電流が発生しやすいという問題があった。リーク電流が発生しやすいと、特に高電圧印加状態で使用した際に、クラックが発生しやすいなどの問題が生じやすいため、液体噴射ヘッドに使用し難いという問題がある。よって、例えば、代表的な駆動電圧である 25 V 印加時において、 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 以下の高い絶縁性が圧電材料には求められる。

【0006】

なお、このような問題は、インクジェット式記録ヘッドだけではなく、勿論、インク以外の液滴を吐出する他の液体噴射ヘッドにおいても同様に存在し、また、液体噴射ヘッド以外に用いられる圧電素子においても同様に存在する。さらにこのリーク電流の問題は、圧電素子をセンサーとして使用するとき消費エネルギーの上昇という形で深刻な問題を生じる。たとえば 1 V 以下の印加電圧の下で使用する圧電センサー、赤外線センサー、感熱センサー、焦電センサーに用いられる圧電素子においても、リーク電流は低いことが好ましい。

10

【0007】

本発明はこのような事情に鑑み、環境負荷を低減し、高い絶縁性を有してリーク電流が抑制される液体噴射ヘッド及び液体噴射装置、並びに圧電素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

上記課題を解決する本発明の態様は、ノズル開口に連通する圧力発生室と、圧電体層と該圧電体層に設けられた電極とを備えた圧電素子と、を具備し、前記圧電体層は、ビスマス及び鉄を含むペロブスカイト型構造を有する複合酸化物からなり、酸素サイトに窒素を含むことを特徴とする液体噴射ヘッドにある。

かかる態様では、リーク電流が抑制されて高絶縁性の圧電素子となり、耐久性に優れたものとすることができる。また、鉛を含有していないため、環境への負荷を低減できる。

【0009】

ここで、前記窒素がモル比で、0.0005 以上、0.01 以下含まれていることが好ましい。

30

【0010】

また、前記ビスマスの一部が B サイトに含まれていることが好ましい。

【0011】

また、前記複合酸化物は、ビスマス及び鉄に加えてチタン及びバリウムをさらに含むことが好ましい。これによれば、さらに高い圧電特性（歪み量）を有する圧電素子を有する液体噴射ヘッドとなる。

【0012】

本発明の他の態様は、上記態様の液体噴射ヘッドを具備することを特徴とする液体噴射装置にある。

かかる態様では、リーク電流が抑制されて絶縁性に優れた圧電素子を具備し、耐久性に優れた液体噴射装置を実現することができる。また、鉛を含有していないため、環境への負荷を低減できる。

40

【0013】

本発明の他の態様は、圧電体層と前記圧電体層に設けられた電極とを備え、前記圧電体層は、ビスマス及び鉄を含むペロブスカイト型構造を有する複合酸化物からなり、酸素サイトに窒素を含むことを特徴とする圧電素子にある。

かかる態様では、リーク電流が抑制されて絶縁性に優れた圧電素子を実現することができる。また、鉛を含有していないため、環境への負荷を低減できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

50

- 【図 1】実施形態 1 に係る記録ヘッドの概略構成を示す分解斜視図である。
- 【図 2】実施形態 1 に係る記録ヘッドの平面図である。
- 【図 3】実施形態 1 に係る記録ヘッドの断面図である。
- 【図 4】 BiFeO_3 完全結晶の電子状態密度を示す図である。
- 【図 5】 BiFeO_3 の Bi が A サイト中で 12.5% 欠陥した際の電子状態密度を示す図である。
- 【図 6】 BiFeO_3 の B サイトの Fe を Bi が 12.5% 置換した際の電子状態密度を示す図である。
- 【図 7】 PbZrTiO_3 において、B サイトの遷移金属を Pb が 12.5% 置換した際の電子状態密度を示す図である。
- 【図 8】 BiFeO_3 に酸素サイト中で 4% の酸素欠損が生じた際の電子状態密度を示す図である。
- 【図 9】複合酸化物の結晶中におけるホッピング伝導を説明する模式図である。
- 【図 10】本発明の複合酸化物の結晶中におけるホッピング伝導を説明する模式図である。
- 【図 11】 BiFeO_3 の酸素の 12.5% を窒素で置換した際の電子状態密度を示す図である。
- 【図 12】 BiFeO_3 の A サイト Bi の 12.5% を Ce で置換した際の電子状態密度を示す図である。
- 【図 13】 BiFeO_3 の B サイト Fe の 12.5% を Mn で置換した際の電子状態密度を示す図である。
- 【図 14】実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造工程を示す断面図である。
- 【図 15】実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造工程を示す断面図である。
- 【図 16】実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造工程を示す断面図である。
- 【図 17】実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造工程を示す断面図である。
- 【図 18】実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造工程を示す断面図である。
- 【図 19】本発明の一実施形態に係る記録装置の概略構成を示す図である。
- 【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0015】

(実施形態 1)

図 1 は、本発明の実施形態 1 に係る液体噴射ヘッドの一例であるインクジェット式記録ヘッドの概略構成を示す分解斜視図であり、図 2 は、図 1 の平面図であり、図 3 は図 2 の A-A 線断面図である。図 1 ~ 図 3 に示すように、本実施形態の流路形成基板 10 は、シリコン単結晶基板からなり、その一方の面には二酸化シリコンからなる弾性膜 50 が形成されている。

【0016】

流路形成基板 10 には、複数の圧力発生室 12 がその幅方向に並設されている。また、流路形成基板 10 の圧力発生室 12 の長手方向外側の領域には連通路 13 が形成され、連通路 13 と各圧力発生室 12 とが、各圧力発生室 12 毎に設けられたインク供給路 14 及び連通路 15 を介して連通されている。連通路 13 は、後述する保護基板のマニホールド部 31 と連通して各圧力発生室 12 の共通のインク室となるマニホールドの一部を構成する。インク供給路 14 は、圧力発生室 12 よりも狭い幅で形成されており、連通路 13 から圧力発生室 12 に流入するインクの流路抵抗を一定に保持している。なお、本実施形態では、流路の幅を片側から絞ることでインク供給路 14 を形成したが、流路の幅を両側から絞ることでインク供給路を形成してもよい。また、流路の幅を絞るのではなく、厚さ方向から絞ることでインク供給路を形成してもよい。本実施形態では、流路形成基板 10 には、圧力発生室 12、連通路 13、インク供給路 14 及び連通路 15 からなる液体流路が設けられていることになる。

【0017】

また、流路形成基板 10 の開口面側には、各圧力発生室 12 のインク供給路 14 とは反

対側の端部近傍に連通するノズル開口21が穿設されたノズルプレート20が、接着剤や熱溶着フィルム等によって固着されている。なお、ノズルプレート20は、例えば、ガラスセラミックス、シリコン単結晶基板、ステンレス鋼等からなる。

【0018】

一方、このような流路形成基板10の開口面とは反対側には、上述したように弾性膜50が形成され、この弾性膜50上には、例えば厚さ30~50nm程度の酸化チタン等からなり、弾性膜50等の第1電極60の下地との密着性を向上させるための密着層56が設けられている。なお、弾性膜50上に、必要に応じて酸化ジルコニウム等からなる絶縁体膜が設けられていてもよい。

【0019】

さらに、この密着層56上には、第1電極60と、厚さが2μm以下、好ましくは0.3~1.5μmの薄膜である圧電体層70と、第2電極80とが、積層形成されて、圧電素子300を構成している。ここで、圧電素子300は、第1電極60、圧電体層70及び第2電極80を含む部分をいう。一般的には、圧電素子300の何れか一方の電極を共通電極とし、他方の電極及び圧電体層70を各圧力発生室12毎にパターンングして構成する。本実施形態では、第1電極60を圧電素子300の共通電極とし、第2電極80を圧電素子300の個別電極としているが、駆動回路や配線の都合でこれを逆にしても支障はない。また、ここでは、圧電素子300と当該圧電素子300の駆動により変位が生じる振動板とを合わせてアクチュエーター装置と称する。なお、上述した例では、弾性膜50、密着層56、第1電極60及び必要に応じて設ける絶縁体膜が振動板として作用するが、勿論これに限定されるものではなく、例えば、弾性膜50や密着層56を設けなくてもよい。また、圧電素子300自体が実質的に振動板を兼ねるようにしてもよい。

【0020】

以下では、遷移金属を含む複合酸化物のペロブスカイト型構造を ABO_3 で記す。ここで、Aサイト、Bサイトとは、それぞれ、酸素が12配位、6配位しているサイトを指す。

【0021】

本実施形態においては、圧電体層70は、ビスマス(Bi)及び鉄(Fe)を含むペロブスカイト型構造を有する複合酸化物からなり、酸素サイトに窒素を含む。これにより、後述するように、リーク電流が抑制され且つ絶縁性に優れたものとすることができる。また、鉛を含有していないため、環境への負荷を低減できる。

【0022】

本実施形態にかかる複合酸化物としては、ペロブスカイト型構造のAサイトにビスマスを含み、Bサイトに鉄を含むものが挙げられるが、Aサイト、Bサイトのそれぞれにビスマスや鉄と置換して他の元素を含むものでもよい。例えば、Aサイトの置換元素としてはランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、イットリウムなどが挙げられ、Bサイトの置換元素としては、コバルト、クロム、マンガン、ニッケル、銅などを挙げることができる。

【0023】

$BiFeO_3$ 等に含まれるビスマスは、製造工程、特にそのなかでも圧電体層の焼成工程において揮発しやすく、Aサイトの結晶欠陥を生じやすいという問題がある。失われたBiは製造チャンパーの雰囲気中および下部電極側に拡散してしまう。Biが抜けると同時に、電子数のバランスを保つために酸素が欠損する。Bi欠陥と酸素欠陥の割合は電荷中性の原理を満たすために2:3である。この酸素欠損の存在自体が、クーロンポテンシャルを介して遷移金属のd電子の軌道エネルギーを下げて圧電素子のバンドギャップを狭めて、結果としてリーク電流を生じさせる直接の原因になる。酸素欠損を押さえるためには、Biの欠損を押さえればよい。そのための手段として、Biをあらかじめ化学量論組成に対して過剰に入れる手法が考えられる。しかしながら、過剰なBiはAサイトのみならず、Bサイトにも意図せずに一定の割合で入りこむ。これらBサイトに入りこんだBiは電子キャリアの供給元となり、圧電素子にリーク電流を生じさせるという問題点が生じ

10

20

30

40

50

る。そのため BiFeO_3 の系では、 Bi を化学量論組成に対して過剰に仕込む製造方法をとることができない。

【0024】

ここで、従来材料であるチタン酸ジルコン酸鉛 (PbZrTiO_3) では、鉛 (Pb) が Bi と同様に製造過程で揮発しやすい。そのため Pb をあらかじめ化学量論組成に対して過剰に入れる手法がとられている。過剰な Pb は、 B サイトに意図せずして Pb が入り込む現象を引き起こす。しかしながら、 PZT では、後述する図7に示すように、 B サイトに Pb が意図せず含まれたとしても、電子構造におけるバンドギャップを保つことができる。そのため PbZrTiO_3 を製造する場合、 Pb をあらかじめ化学量論組成に対して過剰に入れる手法をとったとしても、圧電体の絶縁性を損なうことはない。

10

【0025】

これらの問題点を、第一原理電子状態計算を用いてさらに検討した結果、以下の知見を得た。

【0026】

図4～図8は、第一原理電子状態計算を用いて求めた各結晶の電子状態密度を示す図であり、横軸は電子のエネルギー差 (eV) を示し、縦軸は電子の状態密度 (DOS : Density of states) を示す。また、状態密度0 ($/\text{eV}$) よりプラス側がアップスピンを示し、マイナス側がダウンスピンを示す。第一原理電子状態計算の条件としては、一般化された密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) の範囲での密度汎関数法に基づく、超ソフト擬ポテンシャル法 (Ultra soft pseudopotential) を用いた。 B サイトの遷移金属原子に対しては、 d 電子軌道の局在性からくる強相関効果 (strong correlation effect) を取り入れるために、 $\text{GGA} + \text{U}$ 法 (GGA plus U method) を適用した。波動関数 (Wave function) のカットオフ及び電子密度 (Charge density) のカットオフは、それぞれ20ハートリー、360ハートリーである。計算で用いた結晶のスーパーセルは、 ABO_3 型ペロブスカイト型構造を $2 \times 2 \times 2 = 8$ 個用いて構成した。また、逆格子点 (k 点) のメッシュは ($4 \times 4 \times 4$) である。

20

【0027】

図4は、鉄酸ビスマス (BiFeO_3) の完全結晶の電子状態密度を示す図であり、図5は、鉄酸ビスマス (BiFeO_3) の A サイトの Bi が12.5%欠陥した際の電子状態密度を示す図であり、図6は、鉄酸ビスマス (BiFeO_3) の B サイトに Bi が12.5%含まれた際の電子状態密度、図7は、 PZT で B サイトに Pb が12.5%含まれている電子状態密度、図8は、鉄酸ビスマス (BiFeO_3) の酸素サイトに4%欠損生じた場合の電子状態密度を示す図である。

30

【0028】

系は、図4、図5、図6、図7、図8のいずれの場合も反強磁性状態が安定であった。

【0029】

図4に示すように、 BiFeO_3 完全結晶の場合、すなわち各サイトに空孔が無く、 Bi の他の元素による置換もない場合は、最高電子占有準位 (E_f) が価電子帯のトップにあり、バンドギャップが開き絶縁性となっていた。図4では、バンドギャップに対してエネルギーが低い側の状態が荷電子帯、高い側の状態が伝導帯である。

40

【0030】

なお、最高電子占有準位とは、電子状態シミュレーションで得られた一電子エネルギーにおいて、電子が占有している最高軌道エネルギーレベルを示す。各電子状態密度のグラフでは、横軸の0点を最高電子占有準位 (E_f) にとる。

【0031】

図5に示すように、 BiFeO_3 において、 A サイトのビスマス (Bi) の一部を欠損させて欠陥を生じさせると、エネルギー0 eV よりもプラス側に空の状態密度が現れる。すなわち、最高電子占有準位が価電子帯のエネルギー領域に入り込む。従って系は絶縁性ではなくなり、ホールキャリアが生じて、電気伝導タイプとしては p 型となっていることがわかった。このとき空の状態密度の面積を求めることで、 A サイトの Bi の欠損は3個

50

分のホールキャリアを与えることがわかる。

【0032】

また、図6に示すように、Bサイトにビスマス(Bi)が含まれると、エネルギー0 eVよりもマイナス側に占有された状態密度が現れる。すなわち、最高電子占有準位が伝導帯のエネルギー領域に入り込む。従って系は絶縁性ではなくなり、電子キャリアが生じてn型となっていることがわかった。このとき占有された状態密度の面積を求めることで、BサイトのBiは1個分の電子キャリアを与えることがわかる。

【0033】

図7には、PZTでBサイトにPbが含まれている電子状態密度を示す。PZT系圧電材料では、意図せずにBサイトにPbが意図せず含まれたとしても、図7に示すように、電子構造におけるバンドギャップを保つことができるので、PbZrTiO₃を製造する場合、Pbをあらかじめ化学量論組成に対して過剰に入れる手法をとったとしても、圧電体の絶縁性を損なうことはない。

10

【0034】

また、図8に示すように、BiFeO₃の酸素サイトに4%の欠損が生じると、エネルギー0 eVよりもマイナス側に占有された状態密度が現れる。すなわち、最高電子占有準位が伝導帯のエネルギー領域に入り込む。従って、系は絶縁性ではなくなり、電子キャリアが生じてn型となっていることがわかった。このとき占有された状態密度の面積を求めると、酸素サイトの欠損は2個分の電子キャリアを与えることがわかる。

【0035】

従って図5、図6、図8で示すように、BiFeO₃中にはn型欠陥とp型欠陥が共存している。例えば半導体の場合には、伝導帯および荷電子帯のキャリアの電子状態が自由電子的であるために、p型欠陥からくるホールキャリアとn型欠陥からくる電子キャリアは空間的に広がっており、互いに打ち消しあうことができる。一方、遷移金属酸化物の場合、伝導帯および荷電子帯のキャリアは局在的であり、モビリティが小さい。そのためホールキャリアと電子キャリアの打ち消しあいは完全ではない。そのため遷移金属酸化物では、互いに打ち消しあうことのできなかつたキャリアがホッピング伝導として系の電気伝導に寄与する。

20

【0036】

図9は、p型欠陥とn型欠陥とが存在する遷移金属化合物におけるホッピング伝導の状態を模式的に示したものである。このように、遷移金属化合物では、p型欠陥、n型欠陥のそれぞれにおいて、それぞれホールキャリアおよび電子キャリアの移動が生じるホッピング伝導のチャンネルが形成されている。このような状況では、仮に片側のキャリアを補償するようにドーピングを行ったとしても、もう片側のキャリアによるホッピング伝導を抑えることができない。これがBiFeO₃で絶縁性を低下させている原因であると推測される。

30

【0037】

これに対しては、p型欠陥を打ち消すn型ドーブ元素や、n型欠陥を打ち消すp型ドーブ元素をAサイトやBサイトにドーブすればリーク電流の発生が防止できることを知見し、別途出願しているが、AサイトやBサイトへのドーブでなく、酸素サイトに窒素をドーブしても同様にp型結果に基づくリークが防止できることを知見した。

40

【0038】

本発明は、このような知見に基づくものであり、BiFeO₃などの遷移金属化合物である複合酸化物に、酸素サイトに窒素をドーブし、n型欠陥によるリーク電流を防止し、絶縁性を向上させたものである。このような酸素サイトへの窒素のドーブによると、AサイトやBサイトへのドーブと比較して複合酸化物の圧電特性を大きく変えることがないという利点を有する。なお、p型欠陥によるリークを防止するn型ドーブ元素として、例えば、セリウム(Ce)あるいはマンガン(Mn)をさらにドーブするのが好ましい。

【0039】

このように酸素サイトに窒素をドーブした本発明の遷移金属化合物におけるホッピング

50

伝導の模式図を図10に示す。この図に示すように、 BiFeO_3 などの遷移金属化合物である複合酸化物の酸素サイトに窒素をドーブすると、窒素ドーブによりn型欠陥が打ち消される。そのため、n型欠陥の間をホッピングして生じるリーク電流も大きく低減することができる。

【0040】

すなわち、本発明は、具体的には、例えば、 BiFeO_3 の酸素サイトに窒素をドーブしたものであり、ドーブされた窒素は、p型ドナーとなり、n型欠陥を打ち消す。

【0041】

図11は、酸素サイトの5%の酸素を窒素で置換した結晶について、第一原理電子状態計算を用いて求めた電子状態密度を示す図である。なお、第一原理電子状態計算の条件は、上述したものと同様である。

10

【0042】

図11に示すように、 BiFeO_3 の酸素の一部を強制的に窒素で置換すると、価電子帯の最上部にEfが位置する。すなわち価電子帯にホールが現れる。すなわち、酸素サイトの一部を置換した窒素(N)元素は、p型ドナーとして働くことがわかる。電子状態密度をこのホールの部分に関して積分すると、酸素の窒素置換はホール1つ分の寄与に対応することがわかる。

【0043】

なお、図12に示すように、 BiFeO_3 のビスマス(Bi)の12.5%を強制的にセリウム(Ce)で置換すると、伝導帯の最下部にEfが位置する。すなわちAサイトのCe置換は、n型のドーパントとして機能することがわかる。

20

【0044】

また、図13に示すように、 BiFeO_3 のBサイトFeの12.5%を強制的にマンガン(Mn)で置換すると、伝導帯の最下部にEfが位置する。すなわちBサイトのMn置換は、n型のドーパントとして機能することがわかる。

【0045】

以上説明したように、本発明では、例えば、 BiFeO_3 の酸素サイトの酸素の一部を窒素(N)で置換することにより、n型欠陥を打ち消し、高い絶縁性が維持できる。

【0046】

さらに好ましくは、同時にセリウム(Ce)及びマンガン(Mn)の少なくとも一種からなるドーブ元素をドーブすることにより、p型欠陥を打ち消すことができる。すなわち、酸素の窒素置換、Ce、Mnのドーブを行うことで、図9の模式図におけるn型、p型の両方のホッピングチャンネルに対して、それらをキャンセルするようにドーピングを行うことができる。その結果としてさらに高い絶縁性を維持できる。

30

【0047】

酸素サイトにドーブされるドーブ元素は、予想されるn型欠陥の量に対応する量をドーブするのが好ましい。

【0048】

本発明において、複合酸化物は、Aサイトに、大きなイオン半径を有するランタンを含んでいてもよい。ランタンを含むことでペロブスカイト型構造以外の異相の出現を押さえることができる。さらにランタンはビスマスの場合に比べて、最近接の酸素との共有結合性がかなり弱いいため、印加電界による分極モーメントの回転に対して、ポテンシャル障壁が下がる。この分極モーメントの回転を容易に起こしやすい状況が圧電特性を高める。またランタンは+3のイオン価数を有する金属であるため、これら金属元素がAサイトに存在していても、本発明の「価数バランス」は変わらずに、リーク電流の状況に悪影響を及ぼすことはない。Aサイトにおけるランタンの含有割合は、ビスマスとセリウムとランタンの総量に対してモル比で0.05以上0.20以下とするのが好ましい。プラセオジウム、ネオジウム、サマリウムも+3のイオン価数を有するイオン半径の大きな元素であるため、ランタンと同様の効果を有する。

40

【0049】

50

また、複合酸化物は、Bサイトに鉄(Fe)の他、コバルト(Co)、クロム(Cr)又は両者を含んでもよい。これらの元素は、Bサイトの元素の総量に対して、モル比で0.125以上0.875以下含むのが好ましい。このように、複合酸化物が、Bサイト位置に鉄とコバルトおよびクロムとを所定の割合で含むことにより、絶縁性及び磁性を維持することができる。また、かかる複合酸化物は、組成相境界(MPB: Morphotropic Phase Boundary)を有しているため、圧電特性に優れたものとする事ができる。特に、鉄及びコバルト又はクロムの総量に対するコバルト又はクロムのモル比が0.5付近では、MPBにより、例えば、圧電定数等が大きくなり、圧電特性に特に優れたものとなる。

【0050】

さらに、複合酸化物は、 BiFeO_3 に加えて、さらに、化学量論組成のチタン酸バリウム(例えばペロブスカイト型構造の BaTiO_3)を含んでいるのが好ましい。この場合、室温において、ロンボヘドラル構造の BiFeO_3 とテトラゴナル構造の BaTiO_3 の間でMPBが現れる。そのため圧電体層70の圧電特性が良好になり小さい電圧で振動板を大きく変位させることができる。ここで、圧電体層70がチタン酸バリウムを含む場合は、例えば、チタン酸バリウムと主成分である鉄酸ビスマスとで形成されるペロブスカイト型構造の複合酸化物(例えば $(\text{Bi}, \text{Ba})(\text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_3$)の酸素サイトに窒素がドーピングされたものとなる。

【0051】

かかる本実施形態の圧電体層70は、単斜晶系の結晶構造を有するものである。すなわち、ペロブスカイト型構造を有する複合酸化物からなる圧電体層70は、モノクリニックな対称性を有するものである。このような圧電体層70は、高い圧電特性を得ることができる。その理由としては、面に垂直方向にかかる印加電界に対して、圧電体層の分極モーメントが容易に回転しやすい構造となっていることが考えられる。圧電体層においては、分極モーメントの変化量と結晶構造の変形量が直接結合しており、これがまさに圧電性となる。以上より、分極モーメントの変化が起きやすい構造においては、高い圧電性を得ることができる。

【0052】

また、圧電体層70は、分極方向が膜面垂直方向(圧電体層70の厚さ方向)に対して所定角度(50度~60度)傾いているエンジニアード・ドメイン配置であることが好ましい。

【0053】

このような圧電素子300の個別電極である各第2電極80には、インク供給路14側の端部近傍から引き出され、弾性膜50上や必要に応じて設ける絶縁体膜上にまで延設される、例えば、金(Au)等からなるリード電極90が接続されている。

【0054】

このような圧電素子300が形成された流路形成基板10上、すなわち、第1電極60、弾性膜50や必要に応じて設ける絶縁体膜及びリード電極90上には、マニホールド100の少なくとも一部を構成するマニホールド部31を有する保護基板30が接着剤35を介して接合されている。このマニホールド部31は、本実施形態では、保護基板30を厚さ方向に貫通して圧力発生室12の幅方向に亘って形成されており、上述のように流路形成基板10の連通部13と連通されて各圧力発生室12の共通のインク室となるマニホールド100を構成している。また、流路形成基板10の連通部13を圧力発生室12毎に複数に分割して、マニホールド部31のみをマニホールドとしてもよい。さらに、例えば、流路形成基板10に圧力発生室12のみを設け、流路形成基板10と保護基板30との間に介在する部材(例えば、弾性膜50、必要に応じて設ける絶縁体膜等)にマニホールド100と各圧力発生室12とを連通するインク供給路14を設けるようにしてもよい。

【0055】

また、保護基板30の圧電素子300に対向する領域には、圧電素子300の運動を阻

10

20

30

40

50

害しない程度の空間を有する圧電素子保持部 3 2 が設けられている。圧電素子保持部 3 2 は、圧電素子 3 0 0 の運動を阻害しない程度の空間を有していればよく、当該空間は密封されていても、密封されていなくてもよい。

【 0 0 5 6 】

このような保護基板 3 0 としては、流路形成基板 1 0 の熱膨張率と略同一の材料、例えば、ガラス、セラミック材料等を用いることが好ましく、本実施形態では、流路形成基板 1 0 と同一材料のシリコン単結晶基板を用いて形成した。

【 0 0 5 7 】

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

10

【 0 0 5 8 】

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

【 0 0 5 9 】

また、このような保護基板 3 0 上には、封止膜 4 1 及び固定板 4 2 とからなるコンプライアンス基板 4 0 が接合されている。ここで、封止膜 4 1 は、剛性が低く可撓性を有する材料からなり、この封止膜 4 1 によってマニホール部 3 1 の一方向が封止されている。また、固定板 4 2 は、比較的硬質の材料で形成されている。この固定板 4 2 のマニホール 1 0 0 に対向する領域は、厚さ方向に完全に除去された開口部 4 3 となっているため、マニホール 1 0 0 の一方向は可撓性を有する封止膜 4 1 のみで封止されている。

20

【 0 0 6 0 】

このような本実施形態のインクジェット式記録ヘッド I では、図示しない外部のインク供給手段と接続したインク導入口からインクを取り込み、マニホール 1 0 0 からノズル開口 2 1 に至るまで内部をインクで満たした後、駆動回路 1 2 0 からの記録信号に従い、圧力発生室 1 2 に対応するそれぞれの第 1 電極 6 0 と第 2 電極 8 0 との間に電圧を印加し、弾性膜 5 0、密着層 5 6、第 1 電極 6 0 及び圧電体層 7 0 をたわみ変形させることにより、各圧力発生室 1 2 内の圧力が高まりノズル開口 2 1 からインク滴が吐出する。

30

【 0 0 6 1 】

次に、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドの製造方法の一例について、図 1 4 ~ 図 1 8 を参照して説明する。なお、図 1 4 ~ 図 1 8 は、圧力発生室の長手方向の断面図である。

【 0 0 6 2 】

まず、図 1 4 (a) に示すように、シリコンウェハーである流路形成基板用ウェハー 1 1 0 の表面に弾性膜 5 0 を構成する二酸化シリコン ($S i O_2$) 等からなる二酸化シリコン膜を熱酸化等で形成する。次いで、図 1 4 (b) に示すように、弾性膜 5 0 (二酸化シリコン膜) 上に、酸化チタン等からなる密着層 5 6 を、スパッタリング法や熱酸化等で形成する。

40

【 0 0 6 3 】

次に、図 1 5 (a) に示すように、密着層 5 6 の上に、第 1 電極 6 0 を構成する白金膜をスパッタリング法等により全面に形成する。

【 0 0 6 4 】

次いで、この白金膜上に、圧電体層 7 0 を積層する。圧電体層 7 0 は、金属錯体を含む溶液を塗布乾燥し、さらに高温で焼成することで金属酸化物からなる圧電体層 (圧電体膜) を得る M O D (M e t a l - O r g a n i c D e c o m p o s i t i o n) 法やゾル - ゲル法等の化学溶液法や、スパッタリング法等の気相法により形成できる。なお、圧電体層 7 0 は、その他、レーザーアブレーション法、スパッタリング法、パルス・レーザー

50

・デポジション法（PLD法）、CVD法、エアロゾル・デポジション法などで形成してもよい。

【0065】

圧電体層70の具体的な形成手順例としては、まず、図15(b)に示すように、第1電極60上に、金属錯体、具体的には、Bi及びFe、必要に応じて含有させるLaやCo、Cr、並びに必要に応じてセリウム、マンガンを含む錯体を、目的とする組成比になる割合で含むゾルやMOD溶液（前駆体溶液）をスピンコート法などを用いて、塗布して圧電体前駆体膜71を形成する（塗布工程）。

【0066】

塗布する前駆体溶液は、Bi及びFe、必要に応じて含有させるLaやCo、Cr、並びにセリウム、マンガンを含む複合酸化物を形成し得る金属錯体を、各金属が所望のモル比となるように混合し、該混合物と窒素を含む化合物とをアルコールなどの有機溶媒を用いて溶解または分散させたものである。

10

【0067】

ここでいう「焼成によりBi及びFe、必要に応じて含有させるLaやCo、Cr、並びにセリウムやマンガンを含む複合酸化物を形成し得る金属錯体」とは、Bi及びFe、必要に応じて含有させるLaやCo、Cr、Ce、Mnを含む金属錯体の混合物を指す。Bi及びFe、必要に応じて含有させるLaやCo、Cr、並びにCe、Mnをそれぞれ含む錯体としては、例えば、アルコキシド、有機酸塩、ジケトン錯体などを用いることができる。

20

【0068】

Biを含む金属錯体としては、例えば2-エチルヘキサン酸ビスマスなどが挙げられる。Feを含む金属錯体としては、例えば2-エチルヘキサン酸鉄などが挙げられる。Coを含む金属錯体としては、例えば2-エチルヘキサン酸コバルトなどが挙げられる。Crを含む金属錯体としては、例えば2-エチルヘキサン酸クロムなどが挙げられる。Mnを含む金属錯体としては、例えば2-エチルヘキサン酸マンガンなどが挙げられる。Laを含む金属錯体としては、2-エチルヘキサン酸ランタンなどが挙げられる。Ceを含む金属錯体としては、例えば2-エチルヘキサン酸セリウムなどが挙げられる。なお、勿論、Bi、Ce、Fe、Co、Mn、Laのうち二種以上含む金属錯体を用いてもよい。また、窒素を含む化合物としてはアンモニア、ジエタノールアミンが挙げられる。

30

【0069】

次いで、この圧電体前駆体膜71を所定温度（150～400）に加熱して一定時間乾燥させる（乾燥工程）。次に、乾燥した圧電体前駆体膜71を所定温度に加熱して一定時間保持することによって脱脂する（脱脂工程）。なお、ここで言う脱脂とは、圧電体前駆体膜71に含まれる有機成分を、例えば、NO₂、CO₂、H₂O等として離脱させることである。乾燥工程や脱脂工程の雰囲気は限定されず、大気中でも不活性ガス中でもよい。

【0070】

次に、図15(c)に示すように、圧電体前駆体膜71を所定温度、例えば600～800程度に加熱して一定時間保持することによって結晶化させ、圧電体膜72を形成する（焼成工程）。この焼成工程においても、雰囲気は限定されず、大気中でも不活性ガス中でもよい。

40

【0071】

なお、乾燥工程、脱脂工程及び焼成工程で用いられる加熱装置としては、例えば、赤外線ランプの照射により加熱するRTA（Rapid Thermal Annealing）装置やホットプレート等が挙げられる。

【0072】

このとき圧電体膜に含まれる窒素の含有量を、2次イオン質量分析計（SIMS）による分析で調べると、モル比で0.01以下であり、0.001のオーダー程度であった。またこの窒素モル比が0.0005以下になると本発明のp型ドーブとしての効果が低減す

50

る。

【0073】

次に、図16(a)に示すように、圧電体膜72上に所定形状のレジスト(図示無し)をマスクとして第1電極60及び圧電体膜72の1層目をそれらの側面が傾斜するように同時にパターンニングする。

【0074】

次いで、レジストを剥離した後、上述した塗布工程、乾燥工程及び脱脂工程や、塗布工程、乾燥工程、脱脂工程及び焼成工程を所望の膜厚等に応じて複数回繰り返して複数の圧電体膜72からなる圧電体層70を形成することで、図16(b)に示すように複数層の圧電体膜72からなる所定厚さの圧電体層70を形成する。例えば、塗布溶液の1回あたりの膜厚が0.1 μ m程度の場合には、例えば、10層の圧電体膜72からなる圧電体層70全体の膜厚は約1.1 μ m程度となる。なお、本実施形態では、圧電体膜72を積層して設けたが、1層のみでもよい。

10

【0075】

このように圧電体層70を形成した後は、図17(a)に示すように、圧電体層70上に白金等からなる第2電極80をスパッタリング法等で形成し、各圧力発生室12に対向する領域に圧電体層70及び第2電極80を同時にパターンニングして、第1電極60と圧電体層70と第2電極80からなる圧電素子300を形成する。なお、圧電体層70と第2電極80とのパターンニングでは、所定形状に形成したレジスト(図示なし)を介してドライエッチングすることにより一括して行うことができる。その後、必要に応じて、600~800の温度域でポストアニールを行ってもよい。これにより、圧電体層70と第1電極60や第2電極80との良好な界面を形成することができ、かつ、圧電体層70の結晶性を改善することができる。

20

【0076】

次に、図17(b)に示すように、流路形成基板用ウェハー110の全面に亘って、例えば、金(Au)等からなるリード電極90を形成後、例えば、レジスト等からなるマスクパターン(図示なし)を介して各圧電素子300毎にパターンニングする。

【0077】

次に、図17(c)に示すように、流路形成基板用ウェハー110の圧電素子300側に、シリコンウェハーであり複数の保護基板30となる保護基板用ウェハー130を接着剤35を介して接合した後に、流路形成基板用ウェハー110を所定の厚さに薄くする。

30

【0078】

次に、図18(a)に示すように、流路形成基板用ウェハー110上に、マスク膜52を新たに形成し、所定形状にパターンニングする。

【0079】

そして、図18(b)に示すように、流路形成基板用ウェハー110をマスク膜52を介してKOH等のアルカリ溶液を用いた異方性エッチング(ウェットエッチング)することにより、圧電素子300に対応する圧力発生室12、連通部13、インク供給路14及び連通路15等を形成する。

40

【0080】

その後は、流路形成基板用ウェハー110及び保護基板用ウェハー130の外周縁部の不要部分を、例えば、ダイシング等により切断することによって除去する。そして、流路形成基板用ウェハー110の保護基板用ウェハー130とは反対側の面のマスク膜52を除去した後にノズル開口21が穿設されたノズルプレート20を接合すると共に、保護基板用ウェハー130にコンプライアンス基板40を接合し、流路形成基板用ウェハー110等を図1に示すような一つのチップサイズの流路形成基板10等に分割することによって、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドIとする。

【0081】

(他の実施形態)

以上、本発明の一実施形態を説明したが、本発明の基本的構成は上述したものに限定さ

50

れるものではない。例えば、上述した実施形態では、流路形成基板 10 として、シリコン単結晶基板を例示したが、特にこれに限定されず、例えば、SOI 基板、ガラス等の材料を用いるようにしてもよい。

【0082】

さらに、上述した実施形態では、基板（流路形成基板 10）上に第 1 電極 60、圧電体層 70 及び第 2 電極 80 を順次積層した圧電素子 300 を例示したが、特にこれに限定されず、例えば、圧電材料と電極形成材料とを交互に積層させて軸方向に伸縮させる縦振動型の圧電素子にも本発明を適用することができる。

【0083】

また、これら実施形態のインクジェット式記録ヘッドは、インクカートリッジ等と連通するインク流路を具備する記録ヘッドユニットの一部を構成して、インクジェット式記録装置に搭載される。図 19 は、そのインクジェット式記録装置 I I の一例を示す概略図である。

10

【0084】

図 19 に示すように、インクジェット式記録ヘッド I を有する記録ヘッドユニット 1 A 及び 1 B は、インク供給手段を構成するカートリッジ 2 A 及び 2 B が着脱可能に設けられ、この記録ヘッドユニット 1 A 及び 1 B を搭載したキャリッジ 3 は、装置本体 4 に取り付けられたキャリッジ軸 5 に軸方向移動自在に設けられている。この記録ヘッドユニット 1 A 及び 1 B は、例えば、それぞれブラックインク組成物及びカラーインク組成物を吐出するものとしている。

20

【0085】

そして、駆動モーター 6 の駆動力が図示しない複数の歯車およびタイミングベルト 7 を介してキャリッジ 3 に伝達されることで、記録ヘッドユニット 1 A 及び 1 B を搭載したキャリッジ 3 はキャリッジ軸 5 に沿って移動される。一方、装置本体 4 にはキャリッジ軸 5 に沿ってプラテン 8 が設けられており、図示しない給紙ローラーなどにより給紙された紙等の記録媒体である記録シート S がプラテン 8 に巻き掛けられて搬送されるようになっている。

【0086】

図 19 に示す例では、インクジェット式記録ヘッドユニット 1 A、1 B は、それぞれ 1 つのインクジェット式記録ヘッド I を有するものとしたが、特にこれに限定されず、例えば、1 つのインクジェット式記録ヘッドユニット 1 A 又は 1 B が 2 以上のインクジェット式記録ヘッドを有するようにしてもよい。

30

【0087】

なお、上述した実施形態では、液体噴射ヘッドの一例としてインクジェット式記録ヘッドを挙げて説明したが、本発明は広く液体噴射ヘッド全般を対象としたものであり、インク以外の液体を噴射する液体噴射ヘッドにも勿論適用することができる。その他の液体噴射ヘッドとしては、例えば、プリンター等の画像記録装置に用いられる各種の記録ヘッド、液晶ディスプレイ等のカラーフィルターの製造に用いられる色材噴射ヘッド、有機 EL ディスプレイ、FED（電界放出ディスプレイ）等の電極形成に用いられる電極材料噴射ヘッド、バイオ chip 製造に用いられる生体有機物噴射ヘッド等が挙げられる。

40

【0088】

本発明の圧電素子は、良好な絶縁性及び圧電特性を示すため、上述したように、インクジェット式記録ヘッドに代表される液体噴射ヘッドの圧電素子に適用することができるものであるが、これに限定されるものではない。例えば、超音波発信機等の超音波デバイス、超音波モーター、圧電トランス、並びに赤外線センサー、超音波センサー、感熱センサー、圧力センサー及び焦電センサー等の各種センサー等の圧電素子に適用することができる。また、本発明は、強誘電体メモリー等の強誘電体素子にも同様に適用することができる。

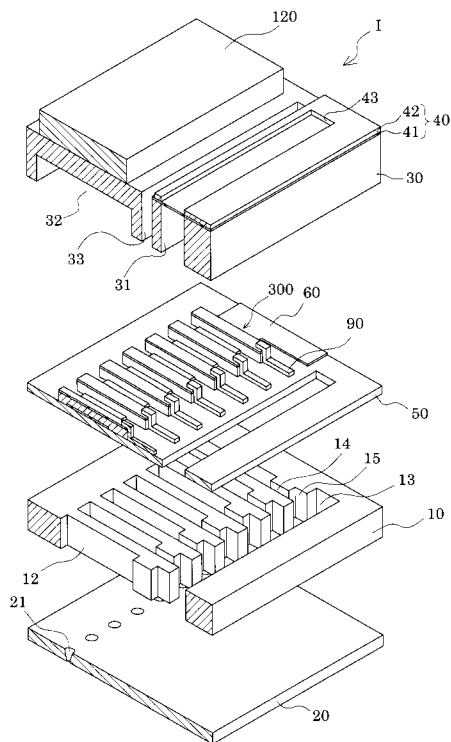
【符号の説明】

【0089】

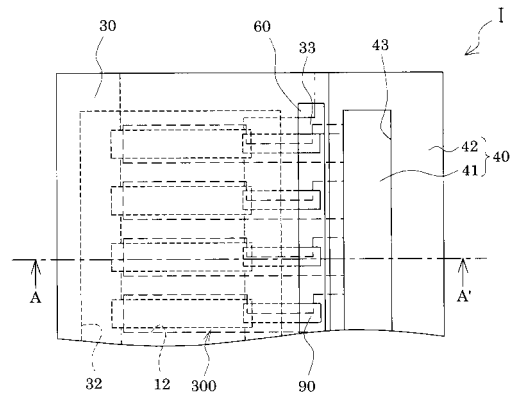
50

I インクジェット式記録ヘッド（液体噴射ヘッド）、 II インクジェット式記録装置（液体噴射装置）、 10 流路形成基板、 12 圧力発生室、 13 連通部、 14 インク供給路、 20 ノズルプレート、 21 ノズル開口、 30 保護基板、 31 マニホールド部、 32 圧電素子保持部、 40 コンプライアンス基板、 50 弾性膜、 60 第1電極、 70 圧電体層、 80 第2電極、 90 リード電極、 100 マニホールド、 120 駆動回路、 300 圧電素子

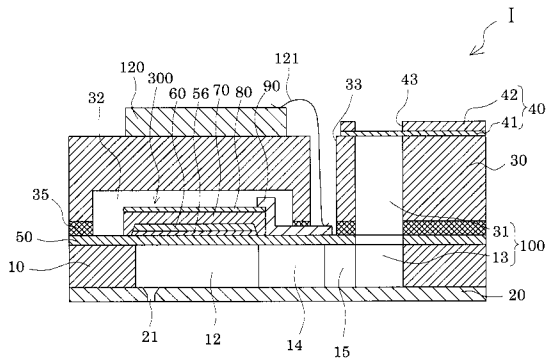
【図1】



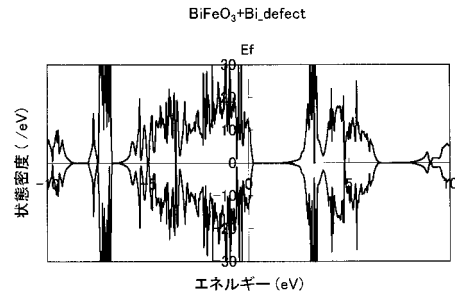
【図2】



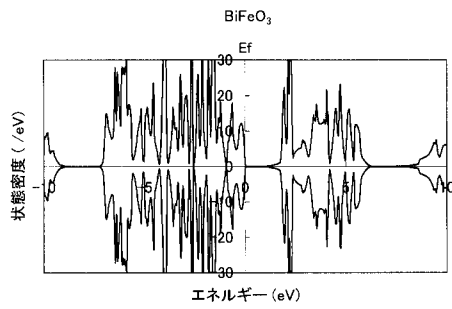
【 図 3 】



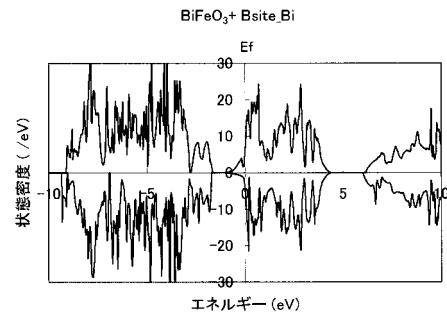
【 図 5 】



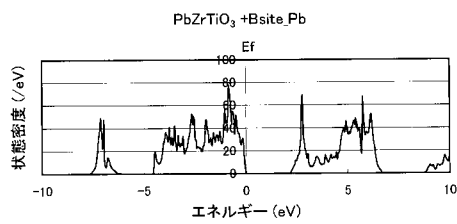
【 図 4 】



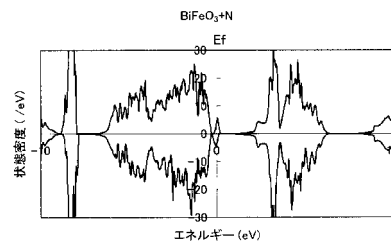
【 図 6 】



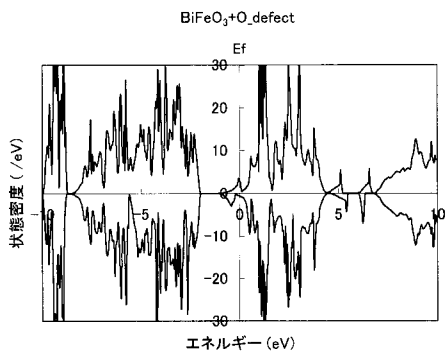
【 図 7 】



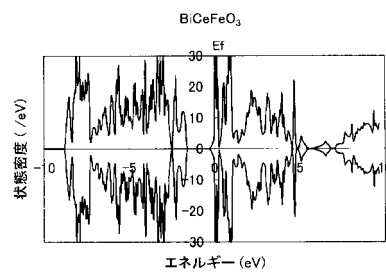
【 図 1 1 】



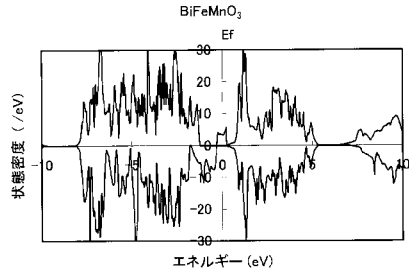
【 図 8 】



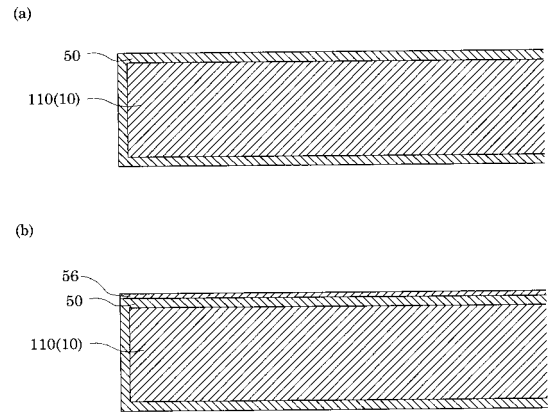
【 図 1 2 】



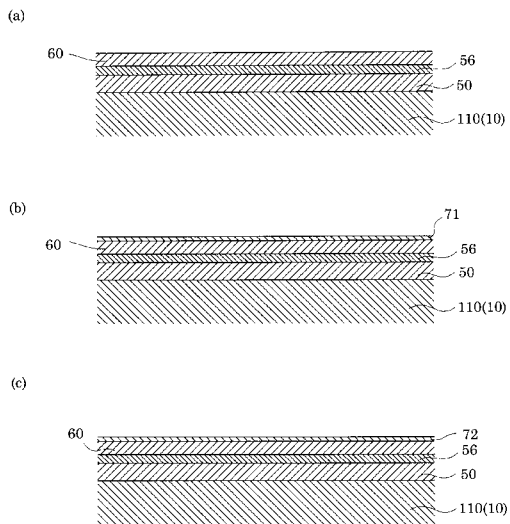
【 図 1 3 】



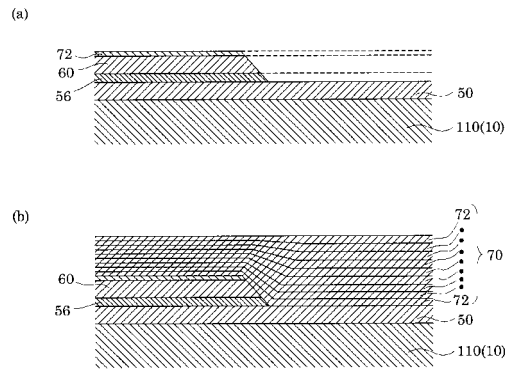
【 図 1 4 】



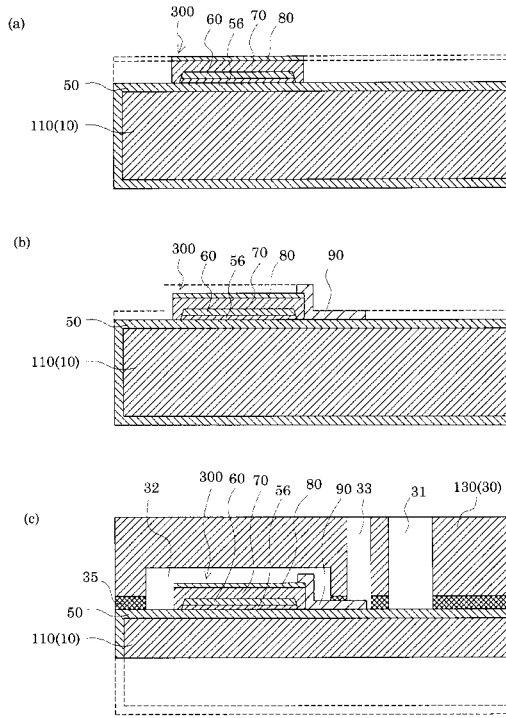
【 図 1 5 】



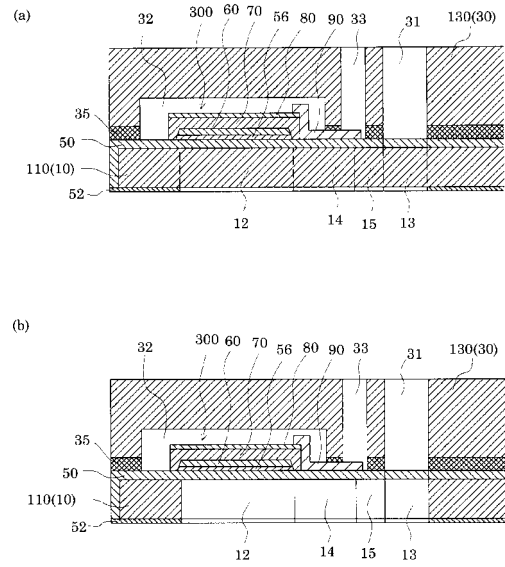
【 図 1 6 】



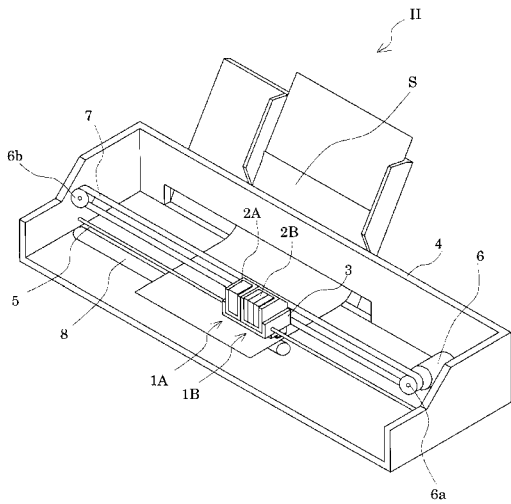
【 図 1 7 】



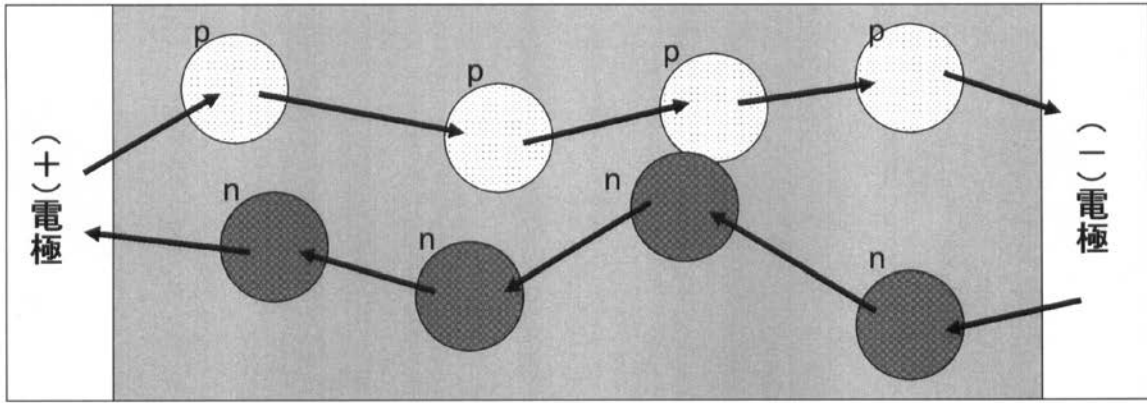
【 図 1 8 】



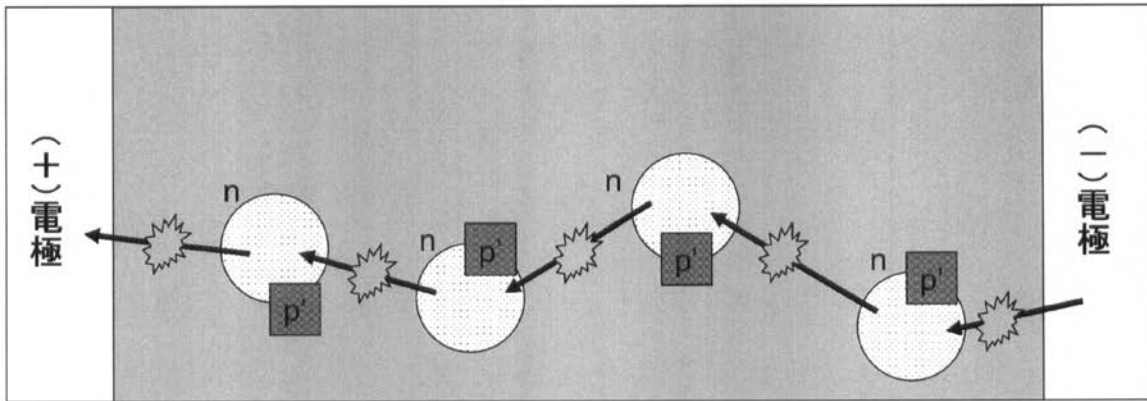
【 図 1 9 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<i>H 0 1 L 41/22</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 L 41/18	1 0 1 Z	
<i>H 0 1 L 41/18</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 L 41/22	A	
<i>H 0 1 L 41/24</i>	<i>(2006.01)</i>			