

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-314802

(P2005-314802A)

(43) 公開日 平成17年11月10日(2005.11.10)

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

**C 2 3 C** 14/04  
**B 4 1 J** 2/05  
**B 4 1 J** 2/16  
**H 0 1 L** 21/28  
**H 0 1 L** 21/3205

F I

C 2 3 C 14/04 C  
 H 0 1 L 21/28 E  
 H 0 1 L 21/88 G  
 B 4 1 J 3/04 1 O 3 B  
 B 4 1 J 3/04 1 O 3 H

テーマコード (参考)

2 C 0 5 7  
 4 K 0 2 9  
 4 M 1 0 4  
 5 F 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2005-74231 (P2005-74231)  
 (22) 出願日 平成17年3月16日 (2005.3.16)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-101842 (P2004-101842)  
 (32) 優先日 平成16年3月31日 (2004.3.31)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100095991  
 弁理士 阪本 善朗  
 (72) 発明者 木谷 耕治  
 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

Fターム(参考) 2C057 AF65 AF93 AP52 BA04 BA13  
 4K029 AA06 AA24 BA02 BB03 HA03  
 4M104 BB04 BB05 BB06 BB13 BB14  
 BB17 DD68 FF08 FF11 FF13  
 HH08  
 5F033 HH07 HH17 HH18 HH21 MM05  
 MM19 MM21 QQ43 XX12

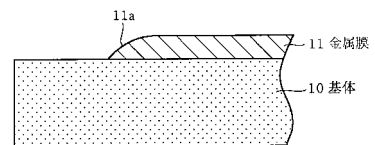
(54) 【発明の名称】 成膜方法、基板および液体吐出ヘッド

## (57) 【要約】

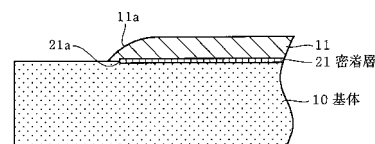
【課題】 基体に形成された膜が膜剥がれを起しにくく、膜の耐久性および信頼性を向上させる。

【解決手段】 基体10に形成された犠牲層12の上に金属膜11の材料を堆積させ、ついで犠牲層12とともにその上の前記材料を除去して金属膜11を成膜する。このリフトオフ成膜において、犠牲層12の側面に逆テーパー部12aによるオーバーハングを設けることで、中央部の所定膜厚から膜端において実質的に膜厚が0になるまで漸減する膜厚分布を有する端縁部を有する金属膜11を成膜する。

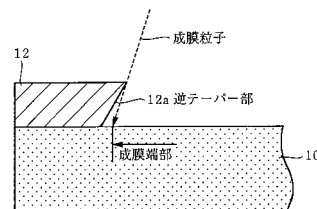
【選択図】 図2



(a)



(b)



(c)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基体に膜を形成する成膜方法であって、  
オーバーハングを有する犠牲層が形成された基体に前記膜の材料を堆積させる工程と、  
前記犠牲層を除去することによって、前記犠牲層と前記犠牲層上に堆積した前記膜の材料とを除去する工程と、を有することを特徴とする成膜方法。

## 【請求項 2】

前記犠牲層は、  
前記基体側から、酸素および窒素の少なくとも一方を含む金属化合物の下層と、  
前記下層の上に、前記下層より低い濃度の酸素および窒素の少なくとも一方を含む金属化合物または金属の上層と、を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の成膜方法。 10

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の成膜方法によって形成した膜と基体とを含む基板であって、  
前記膜が、所定膜厚を有する中央部と、前記所定膜厚から膜端において膜厚が略ゼロになるまで漸減する膜厚分布を有する端縁部と、を備えていることを特徴とする基板。

## 【請求項 4】

前記基体上の前記膜が形成された形成面における前記膜の形状は、角を有さないことを特徴とする請求項 3 に記載の基板。

## 【請求項 5】

前記膜の材料が Pt、Ir、Os、Ni または Ru を主成分とする金属材料であること 20  
を特徴とする請求項 3 または 4 に記載の基板。

## 【請求項 6】

前記基体と前記膜との間に密着層を有し、  
前記膜の前記端縁部によって前記密着層の端部が覆われていることを特徴とする請求項 3 または 5 のいずれか 1 項に記載の基板。

## 【請求項 7】

液体を吐出するために利用されるエネルギーを発生するエネルギー発生体と、  
前記エネルギー発生体に接続された配線と、  
前記エネルギー発生体および前記配線を覆う絶縁保護膜と、  
前記絶縁保護膜上に選択的に設けられた耐久保護膜とを有し、 30  
前記耐久保護膜が、請求項 1 または 2 に記載の成膜方法によって形成された膜であることを特徴とする液体吐出ヘッド。

## 【請求項 8】

基板に設けられた液体を吐出するために利用されるエネルギーを発生するエネルギー発生体と、  
前記エネルギー発生体に接続された配線と、  
前記エネルギー発生体および前記配線を覆う絶縁保護膜と、  
前記絶縁保護膜上に設けられた密着層と、  
前記密着層上に設けられた耐久保護膜と、を有し、  
前記耐久保護膜は、所定膜厚を有する中央部と、前記所定膜厚から膜端において膜厚が 40  
略ゼロになるまで漸減する膜厚分布を有する端縁部とを備え、  
前記端縁部によって前記密着層の端部が覆われていることを特徴とする液体吐出ヘッド。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液体吐出ヘッドの素子基板、半導体素子、エレクトロニクス素子等の基板に利用される膜の成膜方法、該膜が形成された基体を有する基板および液体吐出ヘッドに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般的に薄膜の成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法などが用いられている。しかし、成膜材料によって、特に、化学的に安定で耐食性に優れた材料、例えば貴金属等の金属膜は、成膜基体となるSiN、Si、SiOなどの相手材料との付着力が弱い  
ため、剥がれやすいという問題がある。

## 【0003】

そこで膜の付着強度を上げるために、基体の前処理の最適化、コンタクトメタルの使用、加熱温度などの成膜条件による拡散の改善、応力の減少、表面粗さを増やすなどのアンカー効果を狙った物理的な改善などが施されていた。

## 【0004】

しかし、実際にはそれでも充分でない場合も多く、パターン開口の端縁からの膜剥がれを生じやすいため、さらなる付着強度の改善が求められてきた。

## 【0005】

図11(a)は従来のウェットエッチングによって基体100上の金属膜101にパターン開口を形成する方法を示すもので、基体100に成膜された金属膜101の上にレジスト102を塗布し、パターンニングしたレジスト開口からエッチャントに浸して金属膜101をエッチングし、パターン開口を形成する。ウェットエッチングは等方エッチングであるから、金属膜101のパターン開口の端面101aは、レジスト開口の端縁102aから等距離の点を結んだ面になる。

## 【0006】

図11(b)は従来のドライエッチングによってパターンニングする場合を説明するもので、基体110の全面に金属膜111をスパッタ等で成膜した上に、フォトレジストのパターン112を形成し、リアクティブ・イオン・スパッタ(RIE)や、Arガスでのスパッタ・エッチングによってパターン開口を形成する。リアクティブ・イオン・スパッタは、エッチング対象の金属と化合する反応ガス(塩素ガスやホスゲン等)を導入し、反応によりエッチングしていくため、金属膜111のパターン開口の端面111aは、図11(a)に比べてある程度のなだらかさは得られるが、膜の金属材料や、選択比(金属膜111のエッチングレート/基体110のエッチングレート)が有限の値であるため、基体110までややエッチングしてしまい、凹部110aを生じる。特に選択比のとりにくい貴金属でその傾向が顕著である。

## 【0007】

また、図12(a)に示すように、基体110と金属膜111の間に密着層121が介在する場合は、上記のドライエッチングでは、パターン開口の端面111aに密着層121の端面121aが露出する。密着層121にはいわゆる反応性のよい材料、例えばTi、Cr、Ni、Taなどが使われるため、露出部分から密着層121が各種薬剤に溶解し、また、酸化等の反応を起こして内部に浸透し、密着層121を損傷してしまうことがある。

## 【0008】

図12(b)は従来のマスク成膜によってパターン成膜された金属膜131を示す。マスク成膜は、基体130に、成膜したい部分を開口した有限の厚みのマスク132を密着させた状態で成膜を行う。スパッタで飛ぶスパッタ粒子量は、放出される角度に関して、 $\cos$  に比例するいわゆる  $\cos \theta$  law に従い、入射角  $0^\circ$  が最も多く、角度がつくにつれて漸減する。従って、マスク132の側面が垂直である場合は、金属膜131の端部131aにおいて膜厚は漸減するが、膜端では、マスク132の側面に接するため、最大膜厚の1/2の膜厚が残る。

## 【0009】

また、マスク成膜の変形としてリフトオフによるパターンニングが知られている。マスク成膜が、機械的にマスクを着脱するのに対して、リフトオフは、犠牲層パターンを基体に設けて、その上に金属膜を成膜後、犠牲層パターンを溶解するものである。一般にはフォトレジストにより犠牲層パターンを形成し、その上に所望の材料の金属膜を犠牲層パター

10

20

30

40

50

ンよりも薄く成膜し、犠牲層パターンと金属膜の間に段差があるのを利用して、その隙間から犠牲層をエッチングすることで、犠牲層パターンの上に付着した金属膜ともども除去するものである。

【0010】

しかし、例えば貴金属の金属膜を成膜する場合は成膜時の温度が高く、犠牲層パターンに樹脂系のレジストは使えない。また、スパッタ粒子により、レジストパターンが部分的に破壊してしまい、パターン精度が悪くなる等の問題点も指摘されていた。このような問題を解決するため、特許文献1ではエッチングしやすい金属であるAlによる無機質の犠牲層パターンを用いるリフトオフが提案されている。

【0011】

しかし、特許文献1に開示された方法では、Alの犠牲層パターンの断面形状が矩形であり、基体に対して垂直な側面を有するため、その上に成膜すると、上記のマスク成膜と同様に金属膜の膜端は最大膜厚の1/2の厚みとなる。また、Alの犠牲層パターンの側面にスパッタ粒子が付着し、金属膜の薄い所からエッチャントが浸透しAlを溶かしても、基体と犠牲層パターンの上面の間で金属膜が十分に切れていないので、不必要な金属膜を強制的にはがす必要がある。

【0012】

また、従来より、インク等液体を熱エネルギーを利用して吐出させる記録装置に搭載される液体吐出ヘッドの素子基板は、熱作用部を有する発熱抵抗体（ヒータ）を有し、その保護膜として、例えばインクと発熱抵抗体を電氣的に絶縁する絶縁性と、高温のインクに耐える耐腐食性、また泡が消えるときのキャビテーションの衝撃に耐える耐キャビテーション性が必要であるため、発熱抵抗体上に、例えばSiO<sub>2</sub>、SiC、SiN等からなる絶縁性保護膜を設け、さらにその上にTa等からなる耐キャビテーション・耐腐食性保護膜を設けた二層構造の保護層により、使用環境から発熱抵抗体を保護するのが一般的である。

【0013】

なかでも耐腐食性の高い材料として、例えば特許文献2には、貴金属系、例えばIr（イリジウム）、Pt（白金）またはRu（ルテニウム）の保護膜を採用することで、機械的強度は従来のTa（タンタル）と同等以上、インクに対する耐久性は、Taの約2～3倍になるので、従来より2～3倍の長寿命を達成可能であることが開示されている。しかし、現状では、貴金属膜を所定のパターンに成膜するのが難しく、低コストでの製品化は実現されていない。

【特許文献1】特開平7-273280号公報

【特許文献2】特開平5-254122号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

上記従来の技術では、形成された膜の膜端からの膜剥がれを起しやすく、また液体吐出ヘッドの保護膜等に好適な貴金属膜においてはパターンニングが難しいという未解決の課題があった。

【0015】

本発明は上記従来の技術の有する未解決の課題に鑑みてなされたものであり、膜剥がれを起しにくく耐久性にすぐれた膜を製造することのできる成膜方法、基板および液体吐出ヘッドを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記の目的を達成するため、本発明の成膜方法は、オーバーハングを有する犠牲層が形成された基体に前記膜の材料を堆積させる工程と、前記犠牲層を除去することによって、前記犠牲層と前記犠牲層上に堆積した前記膜の材料とを除去する工程と、を有することを特徴とする。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 7 】

また、本発明の液体吐出ヘッドは、基板に設けられた液体を吐出するために利用されるエネルギーを発生するエネルギー発生体と、前記エネルギー発生体に接続された配線と、前記エネルギー発生体および前記配線を覆う絶縁保護膜と、前記絶縁保護膜上に設けられた密着層と、前記密着層上に設けられた耐久保護膜と、を有し、前記耐久保護膜は、所定膜厚を有する中央部と、前記所定膜厚から膜端において膜厚が略ゼロになるまで漸減する膜厚分布を有する端縁部とを備え、前記端縁部によって前記密着層の端部が覆われていることを特徴とする。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 8 】

膜の形成において、犠牲層の側面にオーバーハングを設けておくことで、膜端において実質的に膜厚が0になるまで漸減する膜厚分布を有する端縁部を有する膜を成膜する。この結果、形成された膜の膜端における膜剥がれを低減し、該膜の耐久性および信頼性を大幅に向上できる。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 9 】

成膜された薄膜が剥がれるときのメカニズムを検討したところ、膜が剥がれるのは付着力以上の力が働くためであり、機械部品においては外部の力による作用も考えられるが、半導体素子、エレクトロニクス素子などでは、ほとんどが膜と基体間で相対的に作用する膜応力が発生源であると分かった。

## 【 0 0 2 0 】

スパッタリングや蒸着等の方法で形成された膜は、材料、条件により圧縮、引張の膜応力が残留する。膜応力は、材料、成膜時の温度、成膜後の熱処理によって異なる。しかし、それぞれのパラメータには制限があり、膜のパッキング・デンシティ、結晶性などの膜質にも影響があることから、事実上、変えられないことが多い。

## 【 0 0 2 1 】

有限な大きさで、膜厚、膜応力が一様な膜の界面において、膜応力として、引張応力が働いている場合は、膜と基体の界面の剪断引張力は、膜応力に膜厚方向の断面積を乗じたものになる。膜の中央部分は全方位から等しく引張力が加わっているために、初期歪みがない限り中央部からは界面の力が釣り合うので剥がれない。しかし膜の中央から離れるにしたがい引張力は大きくなり、膜端では内側からのみ引っ張られるため、剪断力が最大になる。したがって、膜の剥離は膜端から起きやすいと考えられる。また、剥がれ始めたら、端縁部の界面には、剪断方向の引張力が大きくなるとともに、剥がれた膜の形状によっては、界面に垂直方向の引張力もかかることになり、連鎖的に剥がれが進展し全面が剥がれることになる。

## 【 0 0 2 2 】

以上のことから鑑みて、スパッタ条件等の膜質に関わるパラメータを変えずに膜剥がれをなくすためには、まず、膜端での剥がれをなくすることが重要である。そのための方策として、膜の応力が同じでも、膜端に向かうにしたがって徐々に薄くなっていく端縁部を設けることで、端縁部界面の剪断方向の引張力を漸減させ、さらに、実質上の膜厚が0になるまで膜厚を漸減させることで、膜端での剪断方向の引張力を0にする。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

## 【 0 0 2 4 】

本発明が好適に用いられる例は、強固な付着力が必要である金属膜や、Pt、Ir、Os、Ru、Ni等の貴金属膜の形成である。

## 【 0 0 2 5 】

図1は、一実施形態による成膜方法を用いて、基体上に薄膜である金属膜をリフトオフによって成膜した状態を示し、図1(a)は基体上面から見た模式図、図1(b)は同図(a)のA-A'線の矢視1における模式断面図、図1(c)は同図(a)のB-B'線

10

20

30

40

50

の矢視 2 における模式断面図、図 1 ( d ) は同図 ( a ) の C - C ' 線の矢視 3 における模式断面図である。

【 0 0 2 6 】

本実施形態における金属膜は、図 1 ( b ) ~ ( d ) に示す模式断面図からわかるように、金属膜 1 1 の全周において、端部にいくにつれて膜厚が漸減する形状をとる。詳細については図 2 の説明で述べる。さらに、形成された金属膜に角があると、角の部分から剥がれやすい。そこで、本実施形態においては、図 1 ( a ) に示すように、基体上の金属膜が形成された形成面における金属膜 1 1 は、角にアール ( 丸み ) がつくよう金属膜 1 1 が形成されている。つまり、基体 1 0 の上面から金属膜 1 1 をみると、角がない形状になっている。これは、リフトオフ成膜において、犠牲層である A 1 パターンの角にアールをつけることで対応できる。

10

【 0 0 2 7 】

このように本実施形態においては、金属膜 1 1 の全体において剥がれにくい構造にしたことで、信頼性の高い金属膜の形成が可能となる。

【 0 0 2 8 】

図 2 ( a ) に、本実施形態における金属膜 1 1 の端縁部の断面形状を拡大して示す。金属膜 1 1 は、中央部の目標膜厚から膜端に行くにつれてほぼ実質的に膜厚が略ゼロになるまで、公知の  $\cosine\ law$  にしたがって膜厚が漸減する端縁部 1 1 a を有し、また、図 2 ( b ) に示すように、基体 1 0 と金属膜 1 1 の間に密着層 2 1 が介在する場合は、端縁部 1 1 a が密着層 2 1 の膜端 2 1 a を覆うように形成される。密着層 2 1 にはいわゆる反応性のよい材料、例えば Ti、Cr、Ni または Ta などが好適に使われるが、本実施形態においては密着層の端部が金属膜 1 1 の端縁部 1 1 a に覆われているため、密着層が各種薬剤に溶解したり、酸化等の反応を起したりして損傷してしまうことを防ぐことが可能となる。

20

【 0 0 2 9 】

上述のような膜厚が漸減する端縁部 1 1 a を有する金属膜 1 1 は、図 2 ( c ) に示すように、側面に逆テーパ部 1 2 a によるオーバーハングを有する犠牲層である A 1 パターン 1 2 を用いたリフトオフ成膜によって成膜される。

【 0 0 3 0 】

すなわち、スパッタリングでは基体に成膜粒子が入射する方向の角度分布があり、上記の端縁部 1 1 a を形成するために、A 1 パターン 1 2 の側面に成膜粒子を付着させないように、側面が入射方向に対して影になるような逆テーパ部 1 2 a を有する断面形状にすればよい。リフトオフ成膜の代わりに、A 1 パターン 1 2 と同様の断面形状のマスクを用いたマスク成膜を採用することもできる。

30

【 0 0 3 1 】

A 1 パターン 1 2 の逆テーパ部 1 2 a のテーパ角は、破線で示す成膜粒子の入射角の最大値より大きく設定される。入射角によるスパッタ粒子量の分布は、ターゲットからの距離、コリメータ、成膜パワーなど、装置や成膜条件によって異なる。

【 0 0 3 2 】

Siウエハなどの基体 1 0 に対して、側面が逆テーパ形状の A 1 パターン 1 2 のテーパ角が成膜粒子の入射角の最大値よりも大きいため、A 1 パターン 1 2 の開口部から入射する成膜粒子が基体 1 0 に当る領域の外端すなわち成膜端部 ( 膜端 ) は、A 1 パターン 1 2 の開口端より外側になり、スパッタ直後は、図 3 ( a ) に示すように、基体 1 0 の露出面に金属膜 1 1、A 1 パターン 1 2 上に金属膜 1 3 が堆積している。

40

【 0 0 3 3 】

ここで、図 5 に金属膜が形成される過程の模式図を示す。金属膜 1 1 - 1、金属膜 1 1 - 2、金属膜 1 1 - 3、は、時間がたつにつれて金属膜が形成されていく様子を示している。このように、形成途中の膜も端縁部が  $\cosine\ law$  にしたがって膜厚が漸減する形状をとっているため、膜の形成中においても膜内の応力が発生しにくい。

【 0 0 3 4 】

50

犠牲層としては、図 3 ( b ) に示すように、逆テーパ形状の代わりに段差 2 2 a によるオーバーハングを有する A 1 パターン 2 2 を用いてもよい。A 1 パターン 1 2、2 2 上の金属膜 1 3 は、A 1 パターン 1 2、2 2 をエッチングすることによって除去される。このようにして、膜端に向かってほぼ実質的に膜厚が 0 になるまで漸減する端縁部 1 1 a を備えた金属膜 1 1 を成膜することができる。

#### 【 0 0 3 5 】

図 2 ( b ) に示すように密着層 2 1 を持つ場合は、同図 ( c ) に示す A 1 パターン 1 2 を有する基体 1 0 上に、予め T i、C r などの密着性を向上させる材料をスパッタして密着層 2 1 を形成し、引き続き金属膜 1 1 となる膜材料をより厚く上層にスパッタすることで、 $\cos$ ine law による膜厚分布を有する金属膜 1 1 が密着層 2 1 を覆った構成の 2 層膜を得ることができる。

#### 【 0 0 3 6 】

図 7 に、上述の金属膜を形成する犠牲層の概略図を示す。図 7 ( a ) は基体上面から見た概略図、図 7 ( b ) は図 7 ( a ) の A - A ' 線の矢視 1 における概略断面図、図 7 ( c ) は図 7 ( a ) の B - B ' 線の矢視 2 における概略断面図を示す。

#### 【 0 0 3 7 】

このように、形成する金属膜全周において端縁部が  $\cos$ ine law にしたがって膜厚が漸減するように、犠牲層にオーバーハング 1 2 a を設け、さらに、基体上面から見た犠牲層の角にアールをつけることで、図 1 ( a ) に示すように金属膜 1 1 の角にもアールがつき、金属膜 1 1 の全体において剥がれにくい構造にすることができる。

#### 【 0 0 3 8 】

このように膜端に行くにしたがってほぼ実質的に膜厚が 0 になるまで漸減する端縁部を有する金属膜は、逆テーパ部や段差によるオーバーハングを有するマスクによるマスク成膜でも得られる。しかしマスクと基体のアライメントや加熱成膜時の歪み、熱膨張の違いによる位置ずれなどをマスクの材質や工程の最適化によって補償しても、マスク自体が厚いため、成膜のエッジ位置精度の点で、A 1 パターン等の無機レジストによるリフトオフの方が優れている。

#### 【 0 0 3 9 】

リフトオフ成膜に用いる、金属等の無機レジストの犠牲層の形成は以下の手順で行われる。犠牲層は、逆テーパ形状等によるオーバーハングを有し、以下の手順で形成される。

#### 【 0 0 4 0 】

( 1 ) 基体に、同一エッチャントについて、エッチングレートが速い材料による下層と、比較して遅い材料による上層を有する多層構造を形成する。

( 2 ) その上に、上記エッチャントに耐性のあるレジストをパターンニングする。

( 3 ) 上記エッチャントでエッチングを行う。下層の方がエッチングが速いので、逆テーパ形状等によるオーバーハングが形成される。

#### 【 実施例 1 】

#### 【 0 0 4 1 】

まず、A 1 ターゲットを用いて、A r のスパッタガスに酸素を導入しながらリアクティブスパッタした酸化アルミ膜の、混酸 ( リン酸 : 酢酸 : 硝酸 : 水 = 1 5 : 1 : 1 : 1、4 0 ) に対するエッチングレートを測定した結果を図 4 のグラフに示す。このグラフから、酸素の導入量が増加するに従ってエッチングレートが大きくなり、1 0 % 程度で最大値になることがわかる。

#### 【 0 0 4 2 】

そこで、図 8 ( a ) に示すように、S i ウエハを基体として、下層に酸素 1 0 % 導入による酸化アルミ層 1 2 b を約 3 0 0 n m 形成した。引き続き図 8 ( b ) に示すように、A r スパッタガスのみで上層の A 1 層 1 2 c を約 3 0 0 n m 成膜した。次に図 8 ( c ) に示すように、その上にフォトリジストを 1 ~ 2  $\mu$  m 塗布しパターンニングしてレジストパターン 1 6 を形成した。さらに上記混酸にて、エッチングを行い、目視にて A 1 層がなくなり

S i ウエハの基体表面が見えてから 30 秒オーバーエッチングを行った。

【0043】

このサンプル図 8 ( d ) の断面を S E M にて観察したところ、逆テーパ形状の A l パターン 12 であることが確認できた。なお、オーバーエッチング時間を変えるとテーパ角の調整ができることも確認した。

【0044】

上記の工程により、S i ウエハからなる基体上に A l パターンを作成し、密着層として T i 膜を 10 nm 成膜し、その上に金属膜である I r 膜を 200 nm 成膜した。

【0045】

その断面を S E M にて観察したところ、犠牲層である A l パターンの側面に膜は付着せず、I r 膜の端部には、ほぼ膜厚が 0 になるまで、図 2 に示すように漸減する端縁部が形成されていることが確認できた。

【0046】

このように作成したものを、混酸浸漬により、A l パターンの大きさとエッチングレートから決まる時間だけエッチングし、純水洗浄後、リンスシャワー乾燥機で洗浄乾燥した。

【0047】

その状態で観察すると、脱落すべき A l パターンや不要な I r 層が恐らく水による吸着で基体から離れないものがあつたため、密着テープ ( エレップホルダー V - 8 M ( 商品名、日東電工株式会社製 ) を基体に貼り付けて剥がしたところ、全て除去できた。他に超音波洗浄などの手段でも除去できることを確認したが、S i ウエハへの力のかかりが少ない密着による剥離の方が優れている。

【0048】

また、逆テーパの適切な量については、以下のようなことがわかった。オーバーエッチングが少なすぎると、逆テーパ角が小さくなり、犠牲層である A l パターンの側面に成膜粒子が付着し始める。その状態でリフトオフをすると、犠牲層上の膜と基体に形成した膜がつながり除去が難しくなる、また、膜端が厚みを持つので、引張力が十分に緩和できない、さらには、T i 膜である密着層が表面に露出して耐食性が劣る等の問題が発生する。逆に、オーバーエッチングが多すぎると犠牲層パターンのオーバーハングが薄く長くなるために、オーバーハングの先端が基体に垂れ下がり、成膜された膜が犠牲層パターンと基体をつないでしまうのでリフトオフができなくなる。

【実施例 2】

【0049】

インクなどの液体を吐出口から吐出して被プリント材上に画素を形成する液体吐出記録方式に用いられる液体吐出ヘッドの耐久保護膜に本発明を適用した例を示す。

【0050】

図 9 に液体吐出ヘッド 70 の一部断面部を有する概略図を示す。

【0051】

S i 等の基板に、エネルギー発生体として、発熱体であるヒータ 74 が配置されている。S i 基板上の天板 79 にはインク室 73 と吐出口 76 がヒータ 74 にそれぞれ対応して設けられている。インクは、S i 基板に設けられた細長いインク供給口 75 からインク室 73 に供給され、ヒータ 74 によって、吐出口 76 から吐出される。

【0052】

液体吐出ヘッドの耐久保護膜は、耐食性、密着性とも優れていることを必要とする。図 10 に示すような膜構造を有する液体吐出ヘッドの耐久性を評価した。

【0053】

図 10 は、液体吐出ヘッドの吐出エネルギー発生体を有する素子基板の膜構成を示すもので、素子基板の断面図を示す。この基板の製作工程は以下の通りである。下地の蓄熱層を有する S i ウエハからなる基体 51 の上に T a N 膜の発熱抵抗体 52 と A l 膜の配線導体 53 を順次スパッタする。次いで、フォトリソグラフィとエッチングによって配線であ

10

20

30

40

50



る配線パターンとエネルギー発生部である発熱抵抗体パターンを形成し、その後、絶縁保護膜である第1の保護膜となるSiN膜54をCVDにより形成した後、密着層21をTiで形成し、耐久保護膜である第2の保護膜となるIrの金属膜55をリフトオフによって成膜した。すなわち、耐キャビテーション性等を必要とするエネルギー発生部のみを覆う第2の保護膜としてIrの金属膜55をパターン成膜した。密着層21の端部は、金属膜55の膜厚が略ゼロになるまで膜厚が漸減する端縁部によって覆われているため、密着層が各種薬剤に溶解したり、酸化等の反応を起したりして損傷してしまうことを防ぐことが可能となる。

#### 【0054】

従来例のように第2の保護膜としてTa膜を用いる場合は、塩素系ガスによるドライエッチングをする。そして、電気配線の外部引き出し端子として用いるAlパッド部の絶縁層と第2の保護膜をドライエッチングで取り去る。このようにTaを第2の保護膜に使用した場合は、塩素系ガスを用いて化学的にエッチングすることができるが、Ir等の貴金属は化学的に安定なため、エッチングが難しい。そこで、図10に示す膜構成の液体吐出ヘッドにおいて、以下の方法で金属膜55であるIr膜のパターン成膜を行った。

#### 【0055】

サンプルA、B、Cに分けて液体吐出ヘッドを10個ずつ製作した。まず、第1の保護膜であるSiN膜上に、犠牲層の下層として酸素10%導入の酸化アルミ層を約300nm、引き続きArスパッタガスのみでAlの上層を約300nm成膜し、その上にフォトレジストを1~2μm塗布しパターンニングしてレジストパターンを形成した。さらに混酸（リン酸：酢酸：硝酸：水=15：1：1：1、40℃）にて、エッチングを行い、サンプルAは30秒、サンプルBは60秒、サンプルCは90秒のオーバーエッチングを行い、断面形状の異なるAlパターンを形成した。レジスト剥離液でフォトレジストを剥離後、密着層の形成として、まず基体を逆スパッタ後、成膜圧力 $5 \times 10^{-1}$ Pa、基体温度300℃、パワー300WでTi膜を10nm成膜し、つづいて耐久保護層である第2の保護層として、成膜圧力 $7 \times 10^{-1}$ Pa、基体温度300℃、パワー1000WでIr膜を200nm成膜した。その後、混酸でリフトオフを行い、純水洗浄、シャワーリンス乾燥後、密着テープ（エレップホルダーV-8M（商品名、日東電工株式会社製）を貼り付けて、リフトオフ後に基体表面に張りついているIr膜を除去した。以降、公知の吐出手段であるインク室や吐出口が形成される天板等を形成して、各サンプルごとに液体吐出ヘッドを10個ずつ作成した。

#### 【0056】

比較のためのサンプルDとして、SiN膜を形成した後、犠牲層をつけずにサンプルA~Cと同じ条件で、Ti膜を10nm、Ir膜を200nm成膜した。その後、フォトレジストでパターンを形成し、ミリング装置でスパッタエッチングを行い、引き続きインク室や吐出口の形成などの諸工程を経て液体吐出ヘッドを10個作成した。

#### 【0057】

また、比較のためのサンプルEとして、SiN膜を形成した後、0.2mm厚の42Niで密着マスクを製作し、マスク成膜を行った。精度の問題で両面からのエッチングによりマスクを製作したため、逆テーパは形成できなかった。

#### 【0058】

マスク密着後、サンプルA~Cと同じ条件でTi膜を10nm、Ir膜を200nm成膜した。その後、インク室や吐出口の形成などの諸工程を経て液体吐出ヘッドを10個作成した。

#### 【0059】

膜質、密着性の不具合は耐久性に反映すると考えて、ヒータである発熱抵抗体に、発泡電圧測定と、駆動周波数10kHz、パルス幅1μsec、駆動電圧を発泡電圧×1.3の駆動条件で $5 \times 10^8$ パルスの発泡耐久試験を行った結果、リフトオフで作成したサンプルA~Cはすべて耐久テストをクリアしたが、スパッタエッチングによるサンプルDのうちの4個、マスク成膜で作成したサンプルEのうちの2個は、発泡しなくなったもの

10

20

30

40

50

があった。

【 0 0 6 0 】

【 表 1 】

	第2の 保護膜材料	パターニング方法	発泡不能の原因
サンプルA	I r	リフトオフ(オーバーエッチング30秒)	
サンプルB	I r	リフトオフ(オーバーエッチング30秒)	
サンプルC	I r	リフトオフ(オーバーエッチング30秒)	
サンプルD	I r	ドライ・エッチング	膜の浮きあり(2個) ヒータ破断(2個)
サンプルE	I r	マスク成膜	ヒータ破断(2個)

10

【 0 0 6 1 】

スパッタエッチングによるサンプルDで発泡しなくなった4個のうち2個は、ヒータが切れておらず、断面を観察したところ、第1の保護膜と第2の保護膜の間で剥離を起していることがわかった。また、密着層のTi膜は識別できなかった。残り2個はヒータの破断を伴っており、第2の保護膜も一部無くなっていた。また、マスク成膜したサンプルEで発泡しなくなった2個は、ヒータの破断を伴っており、第2の保護膜も一部無くなっていた。

20

【 0 0 6 2 】

その原因として推定されるのは、Ti膜が浸食されて密着力が弱かったため、もしくは、引張力が大きくかかったために、第2の保護膜が剥がれたと考えられる。また、スパッタエッチングが選択比がないために、第1の保護膜もある程度エッチングしたことなどから、第1の保護膜からインクが浸透しヒータを損傷したことが考えられる。

【 0 0 6 3 】

マスク成膜、スパッタエッチングいずれにしても、製法としてはリフトオフの方が耐久性がよかったのは端縁部における形状的な要素が大きいと考えられ、犠牲層を使ったリフトオフの優位性が確認できた。

【 0 0 6 4 】

このように、エッチングレートの異なる多層膜構成のAlパターンを使ったリフトオフによって成膜することで、密着性のよいIr膜を得ることができる。そして、このようなIr等の貴金属膜を素子基板の保護層として用いることで、耐久性能のよい液体吐出ヘッドを実現できる。

30

【 0 0 6 5 】

エッチングレートの異なるAlの多層膜の成膜において、Alの酸素のリアクティブスパッタの代わりに、窒素のリアクティブスパッタを用いてもよい。また、金属はAlに限定されず、Cr、Cu、Mo等酸化物や窒化物を形成できる金属材料ならば、エッチャントを選ぶことで同様の効果を得ることができる。また、Al等無機材料の犠牲層は高温成膜に耐えるので、Ir以外の貴金属、例えばPt(白金)、Os(オスミウム)、Ru(ルテニウム)またはNi(ニッケル)などのパターン成膜に適用できる。また、これらの材料は密着を必要とすることが多いので、上記形状の端縁部によって密着層を全面的に覆う構成は特に有効である。

40

【 0 0 6 6 】

本実施例においては、液体を吐出するために利用されるエネルギーを発生するエネルギー発生体として発熱抵抗体を利用し、インク等の液体に熱エネルギーを与えることで気泡を発生させ、該気泡の形成によって液体を吐出させる方式の例を示したが、エネルギー発生体として圧電素子を利用したものにも適用可能である。

【 0 0 6 7 】

さらに、本発明は、上述のように凹部に金属膜を形成する際のみならず、図6に示すよ

50

うに、基体 10 の凸部 15 上に金属膜 11 を形成した場合においても、端部にいくにつれて膜厚を薄くし、さらに上述したように角にアールをつけるように金属膜を形成することで、剥がれにくく信頼性の高い金属膜の形成が可能となる。このように、本発明の成膜方法は、液体吐出ヘッドの素子基板上の薄膜に限定されることなく、各種半導体素子、エレクトロニクス素子等の基板上の薄膜に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図 1】一実施形態による成膜方法を用いて、リフトオフによって成膜した金属膜を示す説明図である。

【図 2】金属膜を説明するもので、(a)、(b) は金属膜の端縁部形状を示す部分断面図、(c) はリフトオフのための犠牲層の断面形状を説明する部分断面図である。 10

【図 3】金属膜の端縁部形状を示し、(a) は逆テーパ形状によるオーバーハングを有する犠牲層により成膜した場合の部分断面図、(b) は段差によるオーバーハングを有する犠牲層により成膜した場合の部分断面図である。

【図 4】A1 成膜時に酸素を導入した場合の混酸に対するエッチングレートの変化を示すグラフである。

【図 5】一実施形態において、金属膜が形成される過程の説明図である。

【図 6】他の実施形態において、凸部を有する基体上に金属膜をリフトオフによって成膜した状態を示す模式断面図である。

【図 7】一実施形態における、犠牲層を示す説明図である。 20

【図 8】実施例 1 における、無機レジストの犠牲層の形成方法を示す工程図である。

【図 9】実施例 2 による液体吐出ヘッドの概略図である。

【図 10】液体吐出ヘッドの素子基板の構成を示す模式部分断面図である。

【図 11】2 つの従来例を示す説明図である。

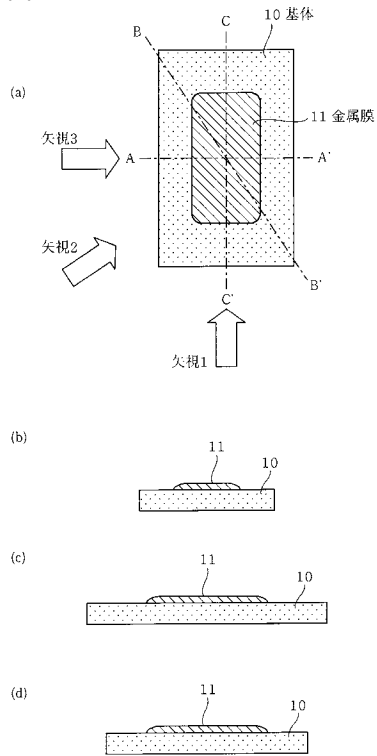
【図 12】さらに別の 2 つの従来例を示す説明図である。

【符号の説明】

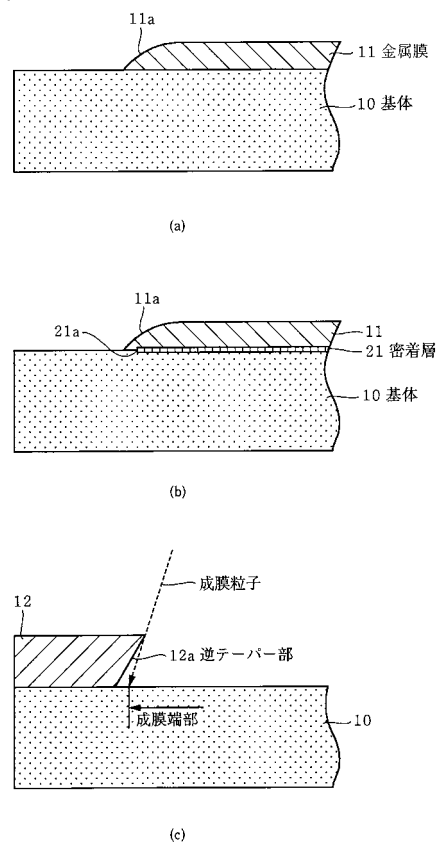
【0069】

10、51 基体  
11、55 金属膜  
11a 端縁部  
12、22 A1 パターン  
12a 逆テーパ部  
21 密着層  
22a 段差  
52 発熱抵抗体  
53 配線導体  
54 SiN 膜

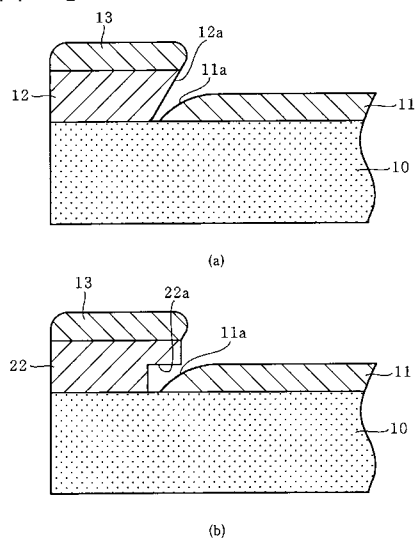
【図 1】



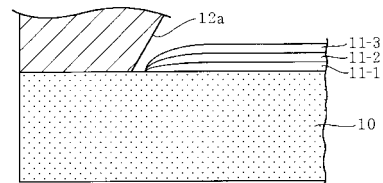
【図 2】



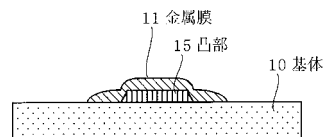
【図 3】



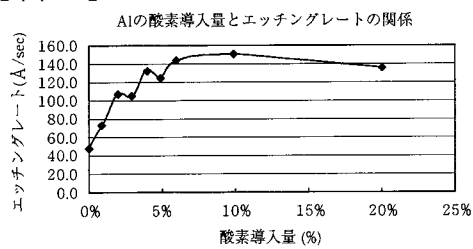
【図 5】



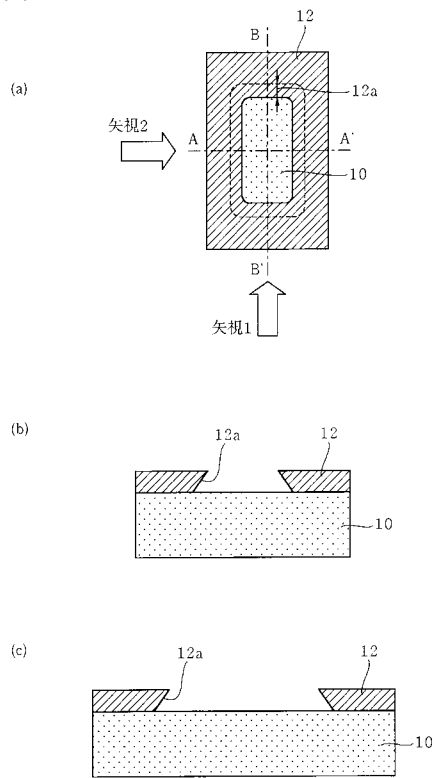
【図 6】



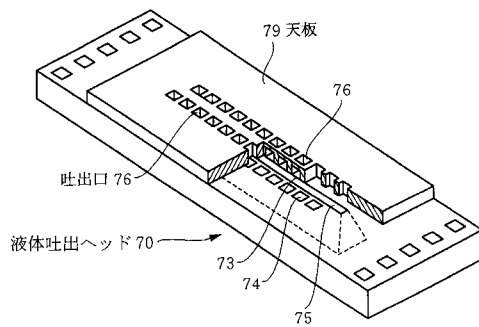
【図 4】



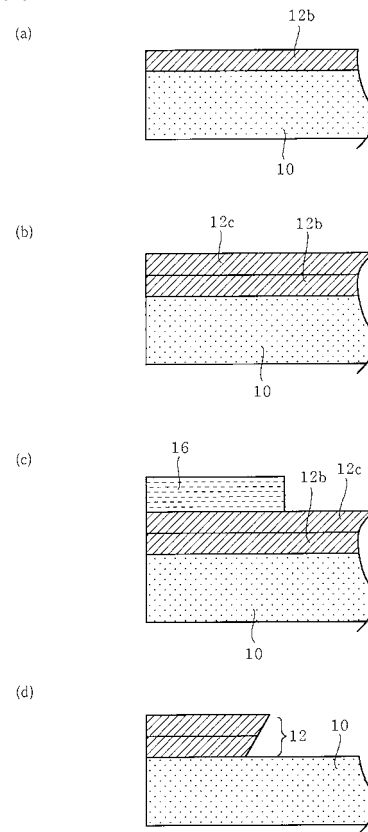
【図 7】



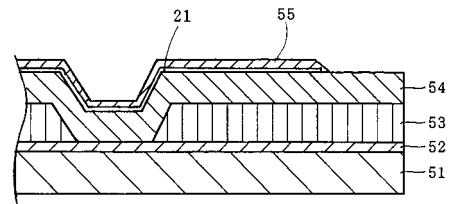
【図 9】



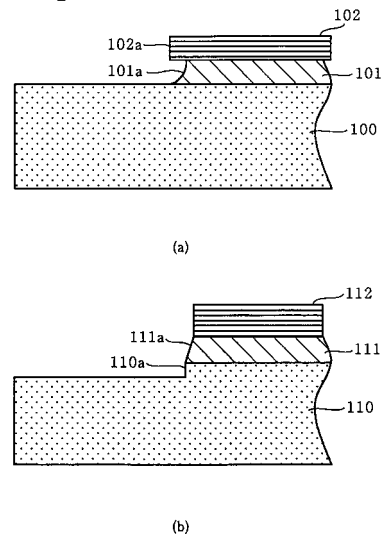
【図 8】



【図 10】



【図 11】



【図 12】

