

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6156068号  
(P6156068)

(45) 発行日 平成29年7月5日 (2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日 (2017.6.16)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 41/047 (2006.01)

H O 1 L 41/047

H O 1 L 41/09 (2006.01)

H O 1 L 41/09

H O 1 L 41/319 (2013.01)

H O 1 L 41/319

H O 1 L 41/187 (2006.01)

H O 1 L 41/187

H O 1 L 41/318 (2013.01)

H O 1 L 41/318

請求項の数 13 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-228709 (P2013-228709)  
 (22) 出願日 平成25年11月1日 (2013.11.1)  
 (65) 公開番号 特開2014-199910 (P2014-199910A)  
 (43) 公開日 平成26年10月23日 (2014.10.23)  
 審査請求日 平成28年2月10日 (2016.2.10)  
 (31) 優先権主張番号 特願2013-51187 (P2013-51187)  
 (32) 優先日 平成25年3月14日 (2013.3.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100082670  
 弁理士 西脇 民雄  
 (72) 発明者 真貝 勝  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 石杜 昌弘  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 益田 俊顕  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電体薄膜素子及びインクジェット記録ヘッド、並びにインクジェット式画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、該基板上に設けられた振動板と、該振動板上に設けられ少なくとも白金またはイリジウムの金属膜を含む下部電極と、該下部電極上に設けられ多結晶体からなる圧電体膜と、該圧電体膜上に設けられた上部電極とを備えた圧電体薄膜素子であって、

前記下部電極は、前記振動板上に形成された酸化チタン膜の上部に設けられ、

前記酸化チタン膜の上に形成された白金またはイリジウムの金属膜を含み、

前記白金またはイリジウムの金属膜は、150nm以上で250nm以下の厚みを有し、かつ結晶の平均粒径が250nm以上であり、かつ空穴のない緻密な膜で形成されていることを特徴とする圧電体薄膜素子。

【請求項 2】

前記白金またはイリジウムの金属膜の上に導電性酸化物を有し、前記導電性酸化物は、ルテニウム酸ストロンチウム  $\text{SrRuO}_3$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 3】

前記圧電体膜は、 $\text{PZT}(\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3)$ 、ここで  $x = 0.52$  近傍) の MPB (Morphotropic Phase Boundary) 組成であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 4】

前記酸化チタン膜は  $\text{TiO}_2$  膜であり、前記  $\text{TiO}_2$  膜の上面に前記金属膜が形成されて

いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 5】

前記振動板上に形成された前記酸化チタン膜は、 $6.0\text{ nm}$ 以上で $11.1\text{ nm}$ 以下の厚みを有し、かつ結晶の平均粒径が $77.5\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子が設けられたことを特徴とするインクジェット記録ヘッド。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のインクジェット記録ヘッドを搭載したことを特徴とするインクジェット式画像形成装置。

10

【請求項 8】

基板上に振動板と、前記振動板上に設けられ少なくとも白金またはイリジウムの金属膜を含んで構成された下部電極と、前記下部電極上に設けられ多結晶体からなる圧電体膜と、前記圧電体膜上に設けられた上部電極とを有する圧電体薄膜素子であって、

前記下部電極は、前記振動板上に形成された酸化チタン膜の上部に形成され、

前記白金またはイリジウムの金属膜は、 $150\text{ nm}$ 以上の厚みを持ち、かつ平均粒径 $250\text{ nm}$ 以上であり、かつ空穴のない緻密な膜であり、

前記下部電極上に形成された圧電体膜が(100)優先配向であることを特徴とする圧電体薄膜素子。

20

【請求項 9】

XRD で得られた(111)(100)(110)各配向のピークの総和を1としたときのそれぞれの配向比率が、

$$= I(h\ k\ l) / I(h\ k\ l)$$

ここで、分母：(111)(100)(110)各ピーク強度の総和

分子：(100)配向のピーク強度

で求められる場合、

前記圧電体膜の(100)配向成分が、配向率90%以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 10】

30

前記圧電体膜は、 $PZT(Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3)$ 、ここで $x = 0.52$ 近傍)のMPB(Morphotropic Phase Boundary)組成であることを特徴とする請求項 8 に記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 11】

請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子が設けられたことを特徴とするインクジェット記録ヘッド。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のインクジェット記録ヘッドを搭載したことを特徴とするインクジェット式画像形成装置。

【請求項 13】

40

基板上に振動板と、前記振動板上に設けられ少なくとも白金またはイリジウムの金属膜を含んで構成された下部電極と、前記下部電極上に設けられ多結晶体からなる圧電体膜と、前記圧電体膜上に設けられた上部電極とを有し、前記下部電極が前記振動板上に形成された酸化チタン膜の上部に形成された圧電体薄膜素子を製造する際に、

下部電極上に薄層の酸化チタンを形成後に前記圧電体膜を形成することで、前記白金またはイリジウムの金属膜として、 $150\text{ nm}$ 以上の厚みを持ち、かつ平均粒径 $250\text{ nm}$ 以上であり、かつ空穴のない緻密な膜を形成することを特徴とする圧電体薄膜素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、圧電体薄膜素子、及びその圧電体薄膜素子が設けられたインクジェット記録ヘッド、並びにそのインクジェット記録ヘッドが搭載されたインクジェット式画像形成装置に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

従来から、例えばプリンタ、ファクシミリ、複写装置等の画像記録装置や画像形成装置等には、液体吐出ヘッド（液体滴下ヘッド）としてインクジェット記録ヘッドが設けられたインクジェット記録装置がある。インクジェット記録ヘッド（インク滴下ヘッド）には、圧電膜（以下、場合により圧電体又は圧電体薄膜という）の軸方向に伸長・収縮する縦振動モードの圧電アクチュエータを使用したものや、たわみ振動モードの圧電アクチュエータを使用したものと２種類が実用化されている。

10

## 【 0 0 0 3 】

この縦振動モードの圧電アクチュエータを使用したインクジェット記録ヘッドは、振動板上に電気・機械変換素子を積層した圧電体素子（圧電体薄膜素子）を有する。この電気・機械変換素子は、軸方向（縦方向）に伸長・収縮（膨張・収縮）する縦振動モードの圧電膜（圧電体）と、圧電膜（圧電体）を上下から挟持する電極を有する。このインクジェット記録ヘッドでは、圧電膜の膨張・収縮で加圧室内のインクを加圧することにより、加圧室内のインクをノズルから滴を吐出させるようになっている。

## 【 0 0 0 4 】

20

また、たわみ振動モードのアクチュエータを使用したものとしては、例えば、振動板の表面全体にわたって成膜技術により均一な圧電膜を圧電材料層として形成し、この圧電材料層をリソグラフィ法により圧力発生室に対応する形状に切り分けることが知られている。そして、各圧力発生室には独立して圧電体素子が形成されている。

## 【 0 0 0 5 】

ところで、従来の技術として、表面にチタンが島状に析出したチタン含有貴金属電極上に圧電膜を成膜することで、結晶配向性に優れた圧電膜が得られることが開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。

## 【 0 0 0 6 】

また、基板として MgO 基板を用いることで、結晶配向性に優れた圧電膜を成膜できることが開示されている（例えば、特許文献 2 参照）。

30

## 【 0 0 0 7 】

また、アモルファス強誘電体膜を成膜し、その後、急速加熱法によって該膜を結晶化させることにより、圧電膜としての強誘電体膜を製造する方法が開示されている（例えば、特許文献 3 参照）。

## 【 0 0 0 8 】

さらに、成膜工程において、正方晶系、斜方晶系、及び菱面体晶系のうちいずれかの結晶構造を有するペロブスカイト型複合酸化物（不可避不純物を含んでもよい）を用いることが開示されている（例えば、特許文献 4 参照）。このペロブスカイト型複合酸化物は、（100）面、（001）面、及び（111）面のうちのいずれかの面に優先配向し、配向度が 95% 以上である圧電膜を成膜するようにしている。

40

## 【 0 0 0 9 】

上記特許文献 1 ～ 4 における圧電膜の多くは、白金上に PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）膜を作製するようにしている。また、電極材料としては、従来から Pt、Ir、Ru、Ti、Ta、Rh、Pd 等の金属材料が用いられてきた。一般的に、白金が多用された背景は、最密充填構造である面心立方格子（FCC）構造をとるため自己配向性が強く、振動板の材料である SiO<sub>2</sub> のようなアモルファス上に成膜しても（111）に強く配向し、その上の圧電体膜も配向性が良いためである。

## 【 0 0 1 0 】

しかし、特許文献 1 ～ 4 における圧電膜では、配向性が強い柱状結晶が成長し、粒

50

界に沿ってPbなどが下地電極に拡散しやすくなるといった問題があった。

【0011】

また、圧電体薄膜（圧電膜、圧電体）の動作時に、経時的に圧電体薄膜中の酸素欠損が増大するという可能性が示されている。そして、その欠損酸素成分の補給源として導電性の酸化物電極が利用されるに至っている。

【0012】

この圧電体薄膜を形成するためには、圧電体薄膜直下の導電性酸化物電極が重要となる。中でもルテニウム酸ストロンチウム $\text{SrRuO}_3$ （以下、SROという）は、PZTと同じペロブスカイト型結晶構造を有している。そのため、界面での接合性に優れ、PZTのエピタキシャル成長を実現し易く、Pbの拡散バリア層としての特性にも優れている（例えば、特許文献5～7参照）。

10

【0013】

結晶性の良い圧電体を得る手段として、特許文献2のように結晶基板を用いることもできるが、一般的には結晶性の良好な下地膜を用いた方が適用範囲が広がるため、圧電体膜の下地層としては結晶性の良い膜を選択した方が有利である。結晶性の良否は、X線回折測定により評価されるが、結晶面が揃っていること、また、大きなサイズの結晶が得られていることが一つの指標となる。外観としては、本来は粒径が大きい方が望ましい。

【0014】

一方、結晶粒径を比較的小さく緻密な膜にすることも提案されて（例えば、特許文献8参照）。この場合、膜の表面状態を平坦に保つ必要があり、そのような形態にしてはじめて圧電体膜から下層側への鉛の拡散を抑えることができる。

20

【0015】

また、結晶軸がそろっている結晶性の良い圧電体として、（111）配向及び（100）配向の圧電体が使われる。ここで配向性をそろえるために、下部電極の圧電体側に層を追加して、その主となる配向性を制御する技術がある。その配向性制御層の例としては、金属膜または酸化金属膜を用いたものが知られている（例えば、特許文献9及び特許文献10参照）。また、組成の異なる圧電体膜を配向性制御層まで成膜した後、主となる圧電体をその配向に沿って形成させるという技術もある。

【0016】

また、Pbの拡散による圧電体の劣化を防止した状態であると、圧電体膜の結晶配向性の制御をすることも可能である。PtまたはIr電極上に形成されたSRO酸化物電極上では、その上に構成する圧電体膜は（111）主配向となる。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

上記特許文献8には、振動板上の酸化膜上に結晶化したチタンの酸化膜からなり、厚さ10nm以上40nm以下で、粒径が10nm以上で20nm以下のアクチュエータ装置が開示されている。しかし、この場合は、圧電体膜の特性を改善するためには、下地膜の結晶性（特に粒径）を大きくすることが考えられる。

【0018】

そのためには、プロセス的には形成温度を上げるなどのプロセス上の変更が必要となる。そのまま温度のみ上げれば、結晶粒径は大きくできるが、結晶粒界に空穴ができるなど副作用を生じることになる。そこで、そのような副作用を発生させずに、大きな結晶粒が得られるかを検討した。

40

【0019】

本発明の課題は、誘電体薄膜の特性劣化を招くような下地層への成分拡散を抑制することにより、圧電体膜の特性を向上させることのできる圧電体薄膜素子、及びその圧電体薄膜素子を備えたインクジェット記録ヘッド、並びにインクジェット式画像形成装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

## 【0020】

上記課題を解決するために、本発明は、基板と、該基板上に設けられた振動板と、該振動板上に設けられ少なくとも白金またはイリジウムの金属膜を含む下部電極と、該下部電極上に設けられ多結晶からなる圧電体膜と、該圧電体膜上に設けられた上部電極とを備えた圧電体薄膜素子であって、前記下部電極は、前記振動板上に形成された酸化チタン膜の上部に設けられ、前記酸化チタン膜の上に形成された白金またはイリジウムの金属膜を含み、前記白金またはイリジウムの金属膜の上に形成された導電性酸化物とからなり、前記白金またはイリジウムの金属膜は、150nm以上で250nm以下の厚みを有し、かつ結晶の平均粒径が250nm以上であり、かつ空穴のない緻密な膜で形成されていることを特徴とする。

10

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明によれば、白金またはイリジウムの金属膜は、150nm以上で250nm以下の厚みを有し、かつ結晶の平均粒径が250nm以上の空穴等のない緻密な膜で形成されているので、誘電体薄膜の特性劣化を招くような下地層への成分拡散を抑制することができ、これにより、圧電体膜の特性を向上させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0022】

【図1】実施例1による圧電体薄膜素子の構成を示す断面図である。

【図2】図1の圧電体薄膜素子を搭載したインクジェット記録ヘッドの一部の構成を示す断面図である。

20

【図3】インクジェット記録ヘッドの分解斜視図である。

【図4】TiO<sub>2</sub>の部分 SEM（走査型電子顕微鏡）で撮影した図である。

【図5】Ptの部分 SEMで撮影したときのもので、(a)は実施例1による図、(b)は(a)の拡大図、(c)は比較例1による図、(d)は(c)の拡大図である。

【図6】下部電極のSRO層（導電性酸化物層）をSEM（走査型電子顕微鏡）で撮影した図である。

【図7】図6における空穴部分近傍でのPb拡散の様子を説明する図である。

【図8】GE-OES（Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy）により薄層のTiO<sub>2</sub>の上にPZTを積層した場合の深さ方向組成測定結果を示す図である。

30

【図9】実施例2によるインクジェット式画像形成装置の斜視図である。

【図10】図9のインクジェット式画像形成装置の機構部の構成を示す断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0023】

以下、本発明の実施例を図面に従って説明する。

## 【実施例】

## 【0024】

## 《実施例1》

本実施例では、基板と、該基板上に設けられた振動板と、該振動板上に設けられ少なくとも白金またはイリジウムの金属膜を含む下部電極と、該下部電極上に設けられ多結晶からなる圧電体膜と、該圧電体膜上に設けられた上部電極とを備えた圧電体薄膜素子である。そして、本実施例の圧電体薄膜素子においては、前記下部電極は、前記振動板上に形成された酸化チタン膜の上部に設けられ、前記酸化チタン膜の上に形成された白金またはイリジウムの金属膜と、前記白金またはイリジウムの金属膜の上に形成された導電性酸化物とからなり、前記白金またはイリジウムの金属膜は、150nm以上で250nm以下の厚みを有し、かつ結晶の平均粒径が250nm以上の空穴等のない緻密な膜で形成されている。

40

## 【0025】

また、Pbの拡散による圧電体の劣化を防止した状態であると、圧電体膜の結晶配向性の制御をすることも可能である。PtまたはIr電極上に形成されたSRO酸化物電極上

50

では、その上に構成する圧電体膜は(111)主配向となる。本願発明ではこの酸化物電極膜の代わりに薄層の酸化チタン膜を用いて、(100)主配向の圧電体膜を得ることができる。ここで、得られる(111)主配向の圧電体の劣化が防止できるばかりでなく、(100)主配向の圧電体膜においても、(100)の結晶性が良いため圧電体の劣化防止の効果を得ることができる。

#### 【0026】

先ず、薄層の酸化チタン膜の形成により(100)主配向の圧電体膜が得られる理由について説明する。通常、圧電体下地層と圧電体膜の配向性はその構成する原子の格子間隔のマッチングが支配的である。つまり、下地層の格子間隔とその上に積層する圧電体の格子の間隔に近い軸が優位に成長していく。例えば、Ptは(111)の格子間隔に近い格子間隔でSROが成長し、さらにSROの格子間隔に近い圧電体膜がその上に成長することになる。この場合の圧電体膜の配向性は、(111)主配向となる。(100)は形成できない。

#### 【0027】

SRO膜の代わりに形成する酸化チタンにおいても、その結晶性はX線回折(X-Ray Diffraction)の結果からすると、 $2\theta = 39.88^\circ$ であり、圧電体PZTの(111)配向ピークの $2\theta = 39.3^\circ$ と近くそのままでは、格子間隔マッチング性が良く(111)主配向となる。

#### 【0028】

ところが、酸化チタン表面でSG液中のPb成分との反応が起き、 $PbTiO_3$ が形成されるため、この $PbTiO_3$ が(100)配向であるため、更にその上に積層された圧電体PZTは(111)配向ではなく、(100)配向のものが得られる。

#### 【0029】

しかしながら、Pb成分が下部電極側に拡散されるような状況では、Pb成分と酸化チタンの反応が、Pb成分不足状態で進むため、良好な(100)配向の圧電体膜が得られない。本実施例の空穴等のない緻密な下部電極膜であれば、Pbの拡散が起きず下部電極膜上に形成した酸化チタンとSG液中のPb成分との反応が生じて、(100)主配向の圧電体膜が形成できる。

#### 【0030】

図1は、本実施例による圧電体薄膜素子10の構成を示す断面図である。圧電体薄膜素子10は、基板11と、基板11上の成膜振動板12と、成膜振動板12上の下部電極13と、下部電極13上の多結晶体からなる圧電体膜(電気-機械変換膜)14と、圧電体膜14上の上部電極15と、上部電極15上の保護膜16とを有している。なお、保護膜16はパシベーション膜ともいう。

#### 【0031】

成膜振動板12は、単一材料の振動板でも良いし、図示していないが複数の膜を積層して構成しても良い。また、下部電極13は、電極密着層17、電極密着層17上に形成された下部電極層18、及び下部電極層18上に形成された導電性酸化物層19により構成されている。さらに、上部電極15は、導電性酸化物層20、及び導電性酸化物層20上に形成された上部電極層21により構成されている。

#### 【0032】

ここで、本実施例においては、電極密着層17、下部電極層18、及び導電性酸化物層19のそれぞれに関して、粒径を向上させることにより、圧電体膜14の特性を向上させることに特徴がある。前述の各従来例には、SROにPb拡散防止効果があることが示されているが、例えばPt膜(下部電極層18)自体に空穴等の形態的な欠陥があればPt膜自体も、さらにその上の導電性酸化物層19にもPbの拡散を防止することができなくなる。つまり、SROを積層してもその下地となる膜により、Pb拡散防止効果は不十分であるということが分かった。一方で、Pb拡散を防止するということは良好な圧電体膜14を得る上で重要で、Pbが拡散すると圧電体膜14中のPb濃度が均一になりにくく、結晶性もその組成変動分は少なくともずれてくるのが容易に予想される

10

20

30

40

50

。その結果、圧電体膜 14 の電気特性並びに電気 - 機械変換素子として用いた場合の変位特性にも影響を及ぼすことになる。

#### 【0033】

基板 11 としては、シリコン単結晶基板を用いることが好ましく、通常 100 ~ 600  $\mu\text{m}$  の厚みを持つことが好ましい。面方位としては、(100)、(110)、(111) の 3 種あるが、半導体産業では一般的に (100)、(111) が広く使用されており、本実施例においては、主に (100) の面方位を持つ単結晶基板を主に使用した。

#### 【0034】

図 2 は、図 1 の圧電体薄膜素子 10 を搭載したインクジェット記録ヘッドの一部を示す断面図である。図 2 において、圧電体薄膜素子 10 は横方向に 3 個並べて形成され（実際のインクジェット記録ヘッドでは、通常、4 個以上並べて形成されている。）、各圧電体薄膜素子 10 の下方にキャビティ（圧力室）31 が形成されている。各キャビティ 31 は、ノズル孔 32 が形成されたノズル板 33 で塞がれている。

#### 【0035】

このようなキャビティ 31 を作製する場合、エッチングを利用してシリコン単結晶基板を加工していくが、この場合のエッチング方法としては、異方性エッチングを用いることが一般的である。異方性エッチングとは結晶構造の面方位に対してエッチング速度が異なる性質を利用したものである。例えば、KOH 等のアルカリ溶液に浸漬させた異方性エッチングでは、(100) 面に比べて (111) 面は約 1/400 程度のエッチング速度となる。

#### 【0036】

したがって、面方位 (100) では約 54.74 度の傾斜を持つ構造体が作製できるのに対して、面方位 (110) では深い溝を掘ることができる。このため、より剛性を保ちつつ配列密度を高くすることができ、本実施例においては、(110) の面方位を持った単結晶基板を使用することも可能である。但し、この場合、マスク材である  $\text{SiO}_2$  もエッチングされてしまうため、この点も留意して利用する必要がある。

#### 【0037】

図 2 に示すインクジェット記録ヘッドにおいて、成膜振動板 12 は、圧電体膜（電気 - 機械変換膜）14 で発生した力を受けて変形して、キャビティ 31 内のインクをノズル孔 32 からインク滴として吐出する。そのため、成膜振動板 12 としては所定の強度を有したものであることが好ましい。成膜振動板 12 を単一材料で構成しても良いし、図示していないが複数の膜を積層して構成しても良い。

#### 【0038】

成膜振動板 12 の形成方法は、スパッタ法、スパッタ法と熱酸化法の組合せ、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法等が挙げられる。本実施例では、積層する場合は LPCVD 法により作製したものをを用いた。成膜振動板 12 の表面粗さとしては、算術平均粗さで 4 nm 以下である。この範囲を超えると、その後成膜した PZT の絶縁耐圧が非常に悪く、リークしやすくなる。材料としては、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜やその組み合わせが挙げられる。LPCVD 法で成膜された膜で構成された成膜振動板 12 においては、半導体、MEMS デバイスで一般的に従来から適用されている膜である。また、このような成膜振動板 12 は、加工もし易いことから、新たなプロセス課題を持ち込まず、SOI (Silicon on Insulator) 等の高価な基板を用いることなく、安定した振動板が得られる。

#### 【0039】

成膜振動板 12 における構成例を説明する。(100) の面方位を持つシリコン単結晶基板に振動板構成膜として、例えば LPCVD 法（あるいは熱処理製膜法）でシリコン酸化膜（例えば厚さ 200 nm）を成膜し、その後ポリシリコン膜（例えば厚さ 500 nm）を成膜する。ポリシリコン層の厚さが 0.1 ~ 3  $\mu\text{m}$ 、表面粗さが算術平均粗さで 5 nm 以下であることが望ましい。次に振動板構成膜として、LPCVD 法でシリコン窒化膜を成膜した。

## 【0040】

下部電極13としては、基板に直接もしくは中間層を介して形成された(111)配向を有した元素を含む材料が用いられている。また、下部電極13としては、Pt、Ir、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{LaNiO}_3$ 及び $\text{SrRuO}_3$ から選ばれる少なくとも数種類を主成分とする金属または金属酸化物、及びこれらの組み合わせたものが妥当である。金属材料としては、従来から高い耐熱性と低い反応性を有する白金が用いられているが、鉛に対しては十分なバリア性を持つとはいえない場合もあり、イリジウムや白金-ロジウムなどの白金族元素や、これら合金膜も挙げられる。また、白金を使用する場合には成膜振動板との密着性が悪いために、Ti、 $\text{TiO}_2$ 、Ta、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_3\text{N}_5$ 等を先に積層することが好ましい。

10

## 【0041】

下部電極13の作製方法としては、スパッタ法や真空蒸着等の真空成膜が一般的である。電極層全体の膜厚としては、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、電気-機械変換膜としてPZTを選択したとき、その結晶性として(111)配向、または(100)配向を有していることが好ましい。そのための下部電極材料としては、PZT(111)配向性を得るには(111)配向の高いPtを含むことが好ましい。さらに、図1の導電性酸化物層(配向性制御層)19として、PZT(111)と格子間マッチングが良好な材料、例えばSRO等を用いても良い。

## 【0042】

また、PZT(100)配向を得る場合でも、同様でPt(111)配向が高いPtが望ましいことが分かった。ただし、PZT(100)を得る場合は、Ptの上にPZT(100)を結晶成長させる配向性制御層19A(図1参照)が必要となる。配向性制御層19Aとしては、酸化チタンの極薄膜が好適である。酸化チタンが何故好適かに関しては、明らかとなっていないが、結晶格子マッチングではなく成膜した表面の凹凸がPZTの結晶性に影響するという説がある。また、酸化チタンとその上に更に積層されるSG(ゾルゲル)液との反応により、新たな配向性制御層が形成されるという説もある。例えば、後者の方法では酸化チタン膜がSG液中のPbまたは $\text{PbO}$ と反応し、 $\text{PbTiO}_3$ とできて、その $\text{PbTiO}_3$ が(100)配向となっていて、さらに次々積層されるPZT成分が(100)配向していくと言う過程をたどると解釈されている。しかし、これらの過程は、膜厚が薄いために、X線回折でも測定し難く、まだ十分に解明されていない。ただ、実験的では、Pt上に薄い膜厚で酸化チタンを形成すると、PZT(100)のピークが得られる。

20

30

## 【0043】

このように、Pt(111)上の結晶性制御層を変更することでPZT(111)もPZT(100)も得られるが、Ptが空穴の無い膜となっていて、SG液の成分、特にPb成分が抜けない状態であれば、劣化の少ない圧電体が実現できる。

## 【0044】

上部電極15としては特に制限はなく、下部電極13で例示した材料、Al、Cuなどの一般に半導体プロセスで用いられる材料及びその組み合わせが挙げられる。

## 【0045】

40

圧電体膜(電気-機械変換膜)14としては、PZTを主に使用した。PZTはジルコン酸鉛( $\text{PbZrO}_3$ )とチタン酸鉛( $\text{PbTiO}_3$ )の固溶体で、その比率により特性が異なる。一般的に優れた圧電特性を示す組成は $\text{PbZrO}_3$ と $\text{PbTiO}_3$ の比率が53:47の割合で、化学式で示すと $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 、一般PZT(53/47)と示される。PZT以外の複合酸化物としてはチタン酸バリウムなどが挙げられ、この場合は、バリウムアルコキシド、チタンアルコキシド化合物を出発材料にし、共通溶媒に溶解させることで、チタン酸バリウム前駆体溶液を作製することも可能である。

## 【0046】

これら材料は一般式 $\text{ABO}_3$ で記述され、 $\text{A} = \text{Pb}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ で、 $\text{B} = \text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Nb}$ を主成分とする複合酸化物が該当する。その具体的な記述

50



として、 $(\text{Pb}_{1-x}, \text{Ba})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}_{1-x}, \text{Sr})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、これはAサイトのPbを一部BaやSrで置換した場合である。このような置換は2価の元素であれば可能であり、その効果は熱処理中の鉛の蒸発による特性劣化を低減させる作用を示す。

#### 【0047】

圧電体膜14の作製方法としては、スパッタ法もしくは、Sol-gel法を用いてスピコートにて作製することができる。その場合は、パターンニング化が必要となるので、フォトリソエッチング等により所望のパターンを得る。

#### 【0048】

PZTをSol-gel法により作製した場合、出発材料に酢酸鉛、ジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシド化合物を出発材料にし、共通溶媒としてメトキシエタノールに溶解させ均一溶液を得ることで、PZT前駆体溶液が作製できる。金属アルコキシド化合物は大気中の水分により容易に加水分解してしまうので、前駆体溶液に安定剤としてアセチルアセトン、酢酸、ジエタノールアミンなどの安定化剤を適量、添加しても良い。

#### 【0049】

下地基板全面にPZT膜を得る場合、スピコートなどの溶液塗布法により塗膜を形成し、溶媒乾燥、熱分解、結晶化の各々の熱処理を施すことで得られる。塗膜から結晶化膜への変態には体積収縮が伴うので、クラックフリーな膜を得るには、一度の工程で100nm以下の膜厚が得られるように前駆体濃度の調整が必要になる。

#### 【0050】

また、インクジェット工法により作製していく場合については、第2の電極と同様の作製フローにてパターンニングされた膜を得ることができる。表面改質材については、下地(第1の電極)の材料によっても異なるが、酸化物を下地とする場合は主にシラン化合物、金属を下地とする場合は主にアルカンチオールを選定する。

#### 【0051】

圧電体膜(電気-機械変換膜)14の膜厚としては0.5~5μmが好ましく、さらに好ましくは1μm~2μmとなる。この範囲より小さいと十分な変位を発生することができなくなり、この範囲より大きいと何層も積層させていくため、工程数が多くなりプロセス時間が長くなる。

#### 【0052】

PZTをSol-gel法により作製した溶液を用いてスピコートにより2μm成膜した後のX線回折装置で評価する。これより、PZTは(111)面が非常に優先配向した膜が得られている。また、PZTの熱処理条件によっては(111)以外の配向膜にもなっており、以下の式を用いたときに、主ピークの配向度が0.8~0.95で、かつ(110)配向度が0.10以下であることが好ましい。

#### 【0053】

下記の式(1)は、XRD(X線回折装置:X-ray Diffraction)で得られた(111)(100)(110)各配向のピークの総和を1とした時のそれぞれの配向の比率を表す計算方法で、平均配向度(配向率)を表している。

#### 【0054】

$$= I(hkl) / I(hkl) \dots \dots \dots (1)$$

#### 【0055】

ここで、上記の式(1)において、分母は(111)(100)(110)各ピーク強度の総和を、分子は任意の配向のピーク強度をそれぞれ示している。配向度が上記範囲を超える場合は、連続駆動後の変位劣化については十分な特性が得られない。

#### 【0056】

図3は、インクジェット記録ヘッド40の分解斜視図である。このインクジェット記録ヘッド40は、図1の圧電体薄膜素子10を複数個搭載し且つ複数のキャビティ31を有する記録ヘッド本体41(図2に示したものである。)を有している。また、記録ヘッド本体41は、複数のキャビティ31にそれぞれ連通したキャビティ集合部34が設けられ

10

20

30

40

50

ている。

【0057】

記録ヘッド本体41の下方には、圧電体薄膜素子10が入り込む凹部42Aが形成されたカバー42が設けられている。また、カバー42にはインク供給口42Bが設けられ、このインク供給口42Bは、カバー42を記録ヘッド本体41に取り付けたとき、記録ヘッド本体41のキャビティ集合部34に連結される。

【0058】

また、記録ヘッド本体41の上方には、複数個のノズル孔32が形成されたノズル板33が設けられ、このノズル板33を記録ヘッド本体41に取り付けると、各ノズル孔32はキャビティ31にそれぞれ対応した位置に配置される。

10

【0059】

以下、本実施例について以下の実験例1～11のような実験を行い、さらに、その実験結果と比較例1～3とを比較した。

【0060】

(実験例1)

白金の金属膜は250nm以下で150nm以上の厚みを持ち、平均粒径250nm以上の空穴等のない緻密な膜を形成した。図5(a)は、その白金の金属膜をSEM(走査型電子顕微鏡)で撮影したときのもので、(b)は(a)の拡大図である。

【0061】

Si基板11の表面に熱酸化膜を形成後、CVDにより積層型の成膜振動板12を形成した。詳細には、シリコンウェハに熱酸化膜(膜厚600nm)を形成し、その上にはLPCVD法により作製したものをを用いる。ポリシリコン膜200nmを成膜する。その後、シリコン酸化膜を厚さ100nm成膜し、次にLPCVD法でシリコン窒化膜を150nm成膜した。さらに、シリコン酸化膜を厚さ150nm成膜し、シリコン窒化膜を150nm、シリコン酸化膜100nm、さらにポリシリコン膜200nmを成膜し、最後に再度シリコン酸化膜600nmを形成し、積層膜全膜で成膜振動板12とした。なお、図1及び図2においては、成膜振動板12は1層である。

20

【0062】

次に、成膜振動板12となるCVD積層膜の上に、CVD積層膜に密着させて下部電極13の電極密着層17を成膜した。電極密着層17の形成方法は、スパッタ法でTiの金属膜を形成後、RTA(Rapid Thermal Anneal)装置により、酸素雰囲気中で酸化処理しTiO<sub>2</sub>膜として形成した。Ti金属膜成膜装置は、キヤノンアネルバ社製自動スパッタリング装置E-401Sである。

30

【0063】

電極密着層17の形成条件は、基板温度150℃、RF投入パワー500W、Arガス圧1.3Pa、形成した膜厚は50nmである。このTiの金属膜に対して、730℃(昇温速度30℃/秒)、酸素流量1sccm、酸素100%の雰囲気中で3分間熱酸化焼成した。焼成後の膜厚は83～86nmであった。

【0064】

次に、下部電極層18としてのPt電極を160nmの膜厚で形成した。プロセス条件は、基板温度300℃、RF投入パワー500W、Arガス圧1.3Paとした。これにより、下部電極層18は(111)面が膜厚方向に配向している。

40

【0065】

この状態でのPt電極の表面状態をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察したところ、図5(a)及びその拡大図である図5(b)のようになっていた。結晶の粒径を測定したところ、平均で272nmであった。粒径の測定は、走査型電子顕微鏡の電子線の主走査方向の結晶粒のサイズ25ポイント測定して、平均値を求めた。走査型電子顕微鏡画像としては、粒界は明瞭で比較的凹凸が無く平坦に観察された。このサンプルの表面粗さを確認したところ、Sa2～4nmであった。

【0066】

50

次に、下部電極層 18 上に導電性酸化物層 19 として  $\text{SrRuO}_3$  膜を 60 nm の膜厚で形成した。形成条件は、基板温度 550、RF 投入パワー 500 W、 $\text{O}_2$  ガスを 30 % 含有した Ar ガスをスパッタガスとしてそのガス圧を 6 Pa とした。

【0067】

次に、圧電体膜 14 を形成した。圧電体材料としては最も一般的な PZT (焼成後  $\text{Zr/Ti} = 52/48$  となる組成、Pb 過剰量は 15 atomic%) の原材料を選択した。PZT を構成する金属元素 Pb、Zr、Ti を成分とするアルコキシドを出発原料として形成した。1 層スピンコート後圧電体膜の固化焼成としては、RTA 装置を使用し、温度  $490 \times 5 \text{ min}$  の条件で酸素雰囲気中で焼成した。続いて、2 層目、3 層目も同様にして固化焼成し、結晶化のための焼成として  $750 \times 3 \text{ min}$  の条件により乾燥空気中の雰囲気中で焼成した。この 3 層 ( $M = 3$ ) を積層した際の膜厚は 250 nm であった。この 3 層の積層を同じ手順で繰り返し、総膜厚 2  $\mu\text{m}$  の圧電体膜 14 を形成した。

10

【0068】

次に、圧電体を 2.0  $\mu\text{m}$  積層した後に上部電極 15 を形成し素子化してデバイスとしての評価を行った。まず、圧電体膜 14 の上に導電性酸化物層 20 として  $\text{SrRuO}_3$  を 40 nm の厚みで成膜した。形成条件は、基板温度 550、RF 投入パワー 300 W、 $\text{O}_2$  ガスを 30 % 含有した Ar ガスをスパッタガスとしてそのガス圧を 6 Pa とした。さらに、上部電極層 21 となる Pt 電極を 125 nm の膜厚で形成した。プロセス条件は、基板温度 300、RF 投入パワー 500 W、Ar ガス圧 1.3 Pa である。

【0069】

20

その後、フォトリソグラフィーの技術を用いレジストパターンを形成後、断面図で図 1 となる形状に積層構造のエッチング及びレジストアッシングを行った。図 1 の上部電極 15 のサイズは、 $45 \mu\text{m} \times 1 \text{ mm}$  の短冊状の形状とした。

【0070】

この様に形成したデバイスは、素子を保護するパシベーション膜 16 の形成、図示されていないが層間絶縁層の形成、配線電極の素子との接続形成、配線を保護するパシベーション膜の形成等を実施後、圧電体薄膜素子 10 とした。

【0071】

上記の状態まで形成した後、分極処理してから上下電極間のリーク電流の測定を行った。この際、上部電極 15 側が正の電位、下部電極 13 側を負の電位 (アース電位) とした。

30

【0072】

分極処理条件としては、印加電圧を 40 V とした。この場合、0 V から 3 min でゆっくり電圧を上げて、1 min 保持し、3 min で 0 V までゆっくり電圧を下げるようにした。

【0073】

また、素子のリーク電流量としては、分極後の評価で 30 V 印加時の素子のリーク電流量が  $1.8 \sim 2.7 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  となるようにした。このリーク電流量は素子の機能を果たすのに十分に小さい値である。

【0074】

本実験例において白金の金属膜を 250 nm 以下とした理由は、Pt 成膜温度条件が 550 以上の温度の場合、250 nm を超えた膜厚では膜の白濁が観測されたからである。表面粗さが、大きくなったためと考えられる ( $\text{Sa} 15 \sim 20 \text{ nm}$  程度)。

40

【0075】

このことを根拠に 250 nm との上限を設けた。白金の金属膜が 250 nm 以下で 150 nm 以上では、550 でも白濁は生じない。本実験例での条件 300 でも白濁が生じなかった。

【0076】

また、白金の金属膜の平均粒径 250 nm 以上とした理由は、粒径が大きい方が、さらにその上に積層される PZT の粒径が大きくなり、望ましい PZT 特性が得られるからである。

50

## 【 0 0 7 7 】

## (実験例 2)

実験例 1 で製作したサンプルに対して、断面を形成してその組成観察を行った。その結果、P Z T の P b の拡散は下部電極方向に対して、マッピング測定の結果、検出されなかった。

## 【 0 0 7 8 】

## (実験例 3)

実験例 1 のサンプルに対して、T i O<sub>2</sub> の成膜まで終了させ、そのサンプルの粒径を測定した。その結果を下地の振動板の構成は異なるが、参考として公知例と比較し、表 1 に示す。P t の下地となる T i O<sub>2</sub> の粒径は平均粒径で 7 7 . 5 n m であった。この走査電子顕微鏡写真を図 4 に示す。

10

## 【 0 0 7 9 】

P t の大きな粒径が得られる理由は、T i O<sub>2</sub> が P t 結晶化のシード層となっているためと考えられる。

## 【 0 0 8 0 】

## 【表 1】

	公知例	実験例 1
	TiO <sub>2</sub> の粒径	TiO <sub>2</sub> の粒径
振動板	ZrO <sub>2</sub>	CVD 積層膜
Ti の厚み (酸化前)	5-20	50
厚み	10-40	86
粒径	10-20	57-135
平均粒径 (nm)	(15)	77.5

20

## 【 0 0 8 1 】

## (実験例 4)

作製した圧電体薄膜素子 1 0 を用いて、図 3 に示すようなインクジェット記録ヘッド 4 0 を作製し、インクの吐出評価を行った。粘度を 5 c p に調整したインクを用いて、単純 P u s h 波形により - 1 0 ~ - 3 0 V の印加電圧を加えたときの吐出状況を確認したところ、全てのノズル孔 3 2 から吐出できていることを確認した。

30

## 【 0 0 8 2 】

## (実験例 5 ~ 7)

実験例 1 と同様にして P t の膜厚のみを 1 6 0 n m (実験例 5)、1 7 0 n m (実験例 6)、1 8 0 n m (実験例 7) として、空穴の有無を確認した。その結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 8 3 】

さらに、これら実施例 5 ~ 7 のサンプルに対して、リーク電流測定を行ったが、素子のリーク電流量としては、分極後の評価で 3 0 V 印加時の素子のリーク電流量が  $1 0^{-7} \text{ A} / \text{cm}^2$  台であった。このリーク電流量は素子の機能を果たすのに十分に小さい値である。

40

## 【 0 0 8 4 】

【表 2】

	Pt膜厚	空穴 有/無	平均粒径(nm)
比較例3	130	有	205
比較例1	140	有	225
実験例1	150	無	250
実験例5	160	無	270
実験例6	170	無	310
実験例7	180	無	315

10

## 【 0 0 8 5 】

上記サンプルのPtの結晶性及び、更にSROを形成した後のPZTの結晶性は、表3に示す通りであった。Pt膜に空穴ができる状態では、Ptの結晶性が低く、また、PZT(111)のシード層として機能するSRO上のPZT(111)の結晶性も低くなっている。ただし、PZT(111)の配向率は90%以上を示していて、SRO膜のPZT配向性制御効果は保たれていると判断される。

## 【 0 0 8 6 】

20

【表 3】

	Pt膜厚	Pt XRD		PZT(111)	
		ピーク強度(kcps)	RC_FWHM	ピーク強度(kcps)	配向率(%)
比較例3	130	89.5	4.3	33	92.5
比較例1	140	95.5	3.6	34	99.6
実験例1	150	368	2.6	57	99.9
実験例5	160	450	2.0	59	99.8
実験例6	170	510	2.2	61	99.8
実験例7	180	551	2.3	62	99.7

30

## 【 0 0 8 7 】

(実験例 8)

この実験例は、殆ど実験例1と同じであるが、一部をPZT(100)向けに変更した。本実施例においては、実験例1と同様、白金の金属膜は250nm以下で150nm以上の厚みを有し、平均粒径250nm以上の空穴等のない緻密な膜を形成した。

## 【 0 0 8 8 】

まず、Si基板11の表面に熱酸化膜を形成後、CVDにより積層型の成膜振動板12を形成した。詳細には、シリコンウェハに熱酸化膜(膜厚600nm)を形成し、その上にはLPCVD法により作製したものを用いる。ポリシリコン膜200nmを成膜する。その後、シリコン酸化膜を厚さ100nm成膜し、次にLPCVD法でシリコン窒化膜を150nm成膜した。さらに、シリコン酸化膜を厚さ150nm成膜し、シリコン窒化膜を150nm、シリコン酸化膜100nm、さらにポリシリコン膜200nmを成膜し、最後に再度シリコン酸化膜600nmを形成し、積層膜全膜で成膜振動板12とした。なお、図1及び図2においては、成膜振動板12は1層である。

40

## 【 0 0 8 9 】

次に、成膜振動板12となるCVD積層膜の上に、CVD積層膜に密着させて下部電極13の電極密着層17を成膜した。電極密着層17の形成方法は、スパッタ法でTiの金属膜を形成後、RTA(Rapid Thermal Anneal)装置により、酸素雰囲気中で酸化処理してTiO<sub>2</sub>膜として形成した。Ti金属膜成膜装置は、キヤノンアネルバ社製自動スパッタリ

50

ング装置 E - 4 0 1 S である。

【 0 0 9 0 】

電極密着層 1 7 の形成条件は、基板温度 1 5 0 、 R F 投入パワー 5 0 0 W、 A r ガス圧 1 . 3 P a、形成した膜厚は 5 0 n m である。この T i の金属膜に対して、 7 3 0 (昇温速度 3 0 / 秒)、酸素流量 1 s c c m、酸素 1 0 0 % の雰囲気中で 3 分間熱酸化焼成した。焼成後の膜厚は 8 3 ~ 8 6 n m であった。

【 0 0 9 1 】

次に、下部電極層 1 8 としての P t 電極を 1 6 0 n m の膜厚で形成した。プロセス条件は、基板温度 3 0 0 、 R F 投入パワー 5 0 0 W、 A r ガス圧 1 . 3 P a とした。これにより、下部電極層 1 8 は ( 1 1 1 ) 面が膜厚方向に配向している。

10

【 0 0 9 2 】

この状態で、 P t 電極の表面状態を S E M ( 走査型電子顕微鏡 ) で観察したところ、 P t 膜の状態は実施例 1 の図 5 ( a ) 及び ( b ) と同等であった。すなわち、平均粒径は 2 7 2 n m であった。粒径の測定は、走査型電子顕微鏡の電子線の主走査方向の結晶粒のサイズ 2 5 ポイント測定して、平均値を求めた。走査型電子顕微鏡画像としては、粒界は明瞭で比較的凹凸が無く平坦に観察された。このサンプルの表面粗さを確認したところ、 S a 2 ~ 4 n m であった。

【 0 0 9 3 】

次に、下部電極層 1 8 上に配向性制御層 1 9 A ( 図 1 参照 ) として、酸化チタン膜をウエハ面内平均 8 . 6 n m の膜厚で形成した。まず、 T i 膜を 5 n m 相当で形成し、その後、酸素雰囲気中で R T A ( Rapid Thermal Anneal ) 装置を用いて熱酸化した。 T i スパッタ形成条件は、基板温度 1 5 0 、 R F 投入パワー 5 0 0 W、 A r ガスをスパッタガスとしてそのガス圧を 0 . 5 P a として形成した。その後、 7 3 0 ( 昇温速度 3 0 / 秒 )、処理時間 1 ~ 3 m i n、酸素流量 1 ~ 5 リットル / m i n、酸素 1 0 0 % の雰囲気中で R T A 装置を用いて熱酸化焼成した。焼成後の膜厚は 8 . 0 ~ 8 . 6 n m であった。

20

【 0 0 9 4 】

ここで、 T i 膜及び酸化チタン膜の膜厚の測定は、 X 線回折装置 ( ブルカー・エイエックスエス株式会社製 X 線回折装置 D8 Discover ) の小角照射による X 線散乱光解析の結果から求めた。

【 0 0 9 5 】

次に、圧電体膜 1 4 を形成した。圧電体材料としては最も一般的な P Z T ( 焼成後 Z r / T i = 5 2 / 4 8 となる組成、 P b 過剰量は 1 5 a t o m i c % ) の原材料を選択した。 P Z T を構成する金属元素 P b、 Z r、 T i を成分とするアルコキシドを出発原料として形成した。 1 層スピンコート後圧電体膜の固化焼成としては、 R T A 装置を使用し、温度 4 9 0 x 5 m i n の条件で酸素雰囲気中で焼成した。続いて、 2 層目、 3 層目も同様にして固化焼成し、結晶化のための焼成として 7 5 0 x 3 m i n の条件により乾燥空気中の雰囲気中で焼成した。この 3 層 ( M = 3 ) を積層した際の膜厚は 2 5 0 n m であった。この 3 層の積層を同じ手順で繰り返し、総膜厚 2 μ m の圧電体膜 1 4 を形成した。

30

【 0 0 9 6 】

ここまで、形成した圧電体膜を X 線回折装置にて、 - 2 測定を実施した。その配向性は ( 1 0 0 ) 主配向であり、その比率は ( 1 0 0 ) 0 . 9 3、 ( 1 1 1 ) 0 . 0 5、 ( 1 1 0 ) 0 . 0 2 であった。

40

【 0 0 9 7 】

次に、圧電体膜 1 4 を 2 . 0 μ m 積層した後に上部電極 1 5 を形成し素子化してデバイスとしての評価を行った。まず、圧電体膜 1 4 の上に導電性酸化物層 2 0 として S r R u O <sub>3</sub> を 4 0 n m の厚みで成膜した。形成条件は、基板温度 5 5 0 、 R F 投入パワー 3 0 0 W、 O <sub>2</sub> ガスを 3 0 % 含有した A r ガスをスパッタガスとしてそのガス圧を 6 P a とした。さらに、上部電極層 2 1 となる P t 電極を 1 2 5 n m の膜厚で形成した。プロセス条件は、基板温度 3 0 0 、 R F 投入パワー 5 0 0 W、 A r ガス圧 1 . 3 P a である。

【 0 0 9 8 】

50

その後、フォトリソグラフィーの技術を用いレジストパターンを形成後、断面図で図1となる形状に積層構造のエッチング及びレジスタッシングを行った。図1の上部電極15のサイズは、 $45\mu\text{m} \times 1\text{mm}$ の短冊状の形状とした。

【0099】

この様に形成したデバイスは、素子を保護するパシベーション膜16の形成、図示されていないが層間絶縁層の形成、配線電極の素子との接続形成、配線を保護するパシベーション膜の形成等を実施後、圧電体薄膜素子10とした。

【0100】

上記の状態まで形成した後、分極処理してから上下電極間のリーク電流を測定を行った。この際、上部電極15側が正の電位、下部電極13側を負の電位(アース電位)とした。

10

【0101】

分極処理条件としては、印加電圧を40Vとした。この場合、0Vから3minでゆっくり電圧を上げて、1min保持し、3minで0Vまでゆっくり電圧を下げるようにした。

【0102】

また、素子のリーク電流量としては、分極後の評価で30V印加時の素子のリーク電流量は $2.0 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ であり、実施例1の場合と同等であった。このリーク電流量は素子の機能を果たすのに十分に小さい値である。

【0103】

本実験例において白金の金属膜を250nm以下とした理由は、Pt成膜温度条件が550以上の温度の場合、250nmを超えた膜厚では膜の白濁が観測されたからである。表面粗さが、大きくなったためと考えられる(Sa15~20nm程度)。

20

【0104】

このことを根拠に250nmとの上限を設けた。白金の金属膜が250nm以下で150nm以上では、550でも白濁は生じない。本実験例での条件300でも白濁が生じなかった。

【0105】

また、白金の金属膜の平均粒径250nm以上とした理由は、粒径が大きい方が、さらにその上に積層されるPZTの粒径が大きくなり、望ましいPZT特性が得られるからである。

30

【0106】

次に、30V印加時でHzにより、実使用を擬似的に再現した駆動耐久テストを実施した。このサンプルの駆動繰り返しの安定性は5%ダウンを基準として、 $5 \times 10^9$ 回であり実使用に充分耐え得る数値を得た。

【0107】

評価条件に関して説明をする。インクジェット記録ヘッドとして素子形成し、インク充填後のインク吐出繰り返し駆動テストを、以下の条件で試験を行った。駆動する時間と待機時間を設け、駆動時間370msec、駆動待機100msecの駆動周期とした。駆動時の電圧を30Vとし、駆動する電圧が印加される駆動時間は、18kHzで印加してトータルのパルス上に800μsecとした。

40

【0108】

これは、A4用紙換算で15枚/分の印字速度で、A4標準原稿(A4ベタ画像)に対して7%印字を行った場合と同等の電氣的・機械的な負荷を素子に与えたことになる。このときの液滴速度 $V_j$ の変化を見て、その変動の値が5%となる点を劣化点とした。5%の意味は $V_j$ 変化が5%を超えると液滴の量に変化が生じ、画像に影響を与えるためである。その変化が5%未満であれば、素子の使用上は問題ないと判断される。5%変化するまでの時間は長い方が好ましい。

【0109】

【表 4】

	Ti膜厚	TiO <sub>2</sub> 膜厚(nm)	PZT配向率			繰り返し駆動 Vj耐久性結果
			(100)	(111)	(110)	
比較例4	2.0	3.4	51	21	29	3X10 <sup>6</sup> 回
実験例9	3.5	6.0	80	10	10	5X10 <sup>9</sup> 回
実験例8	5.0	8.6	93	5	2	7X10 <sup>9</sup> 回
実験例10	6.5	11.1	92	6	2	7X10 <sup>9</sup> 回
比較例5	8.0	13.6	79	8	13	9X10 <sup>7</sup> 回
比較例6	9.5	16.2	52	31	17	5X10 <sup>7</sup> 回

10

## 【0110】

表中、繰り返しの耐久性（表4においてVj耐久性結果）とは、液滴速度Vjが5%変化した時のパルス数を連続的にカウントした時の数値を示してある。5×10<sup>9</sup>回とは、実駆動にて160H稼動（A4枚数で14.5万枚印字）した場合に相当する。実験例8～10（実験例9、10については後述する）では、各比較例8～10（これらの比較例についても後述する）と比較して、繰り返しの耐久性が1桁以上大きく、十分な耐久性がある。このことは、空穴がないPt膜上において、PZT（100）配向の圧電体素子を製作すれば、リークが少なく耐久性の良い膜が得られることを示している。

20

## 【0111】

（実験例9、10）

PZT（100）を形成する際に、PZTの配向性制御層として、Tiの極薄膜を形成し、さらにRTA酸化により酸化チタン膜とするが、その再現性及び効果に関して確認を行った。

## 【0112】

Tiの成膜膜厚を変えた（実験例9：3.5nm、実験例10：6.5nm）以外は、実験例8と全く同様にして、素子を形成した。Tiを熱酸化した後の酸化チタンの膜厚も表4に記載した通りである。膜厚の好適値はあるが、ある範囲に入っていれば、PZT（100）が主配向として形成されることが分かった。

30

## 【0113】

また、実験例8と同様にして、分極時のリーク量を測定したところ、10<sup>-7</sup>A/cm<sup>2</sup>台であった。次に、駆動耐久テストを実施したところ、5%ダウンを基準として、5×10<sup>9</sup>回であり、実使用に充分耐え得る数値を得た。

## 【0114】

（実験例11）

実験例2と同様に、実験例8～10と同じ構造の圧電体素子を用いてインクジェット記録ヘッドを用いて、画像形成装置を製作した。その結果、実験例4と同様の結果が得られた。

40

## 【0115】

（比較例1）

実験例1で、Ptの成膜時の条件として、膜厚140nm、成膜温度575℃にて同様に素子を形成した。その時の、Pt成膜後の表面から見た粒径は、実験例1と同様に評価し、平均粒径で210nmであった。走査型電子顕微鏡の画像を図5（c）及び（d）に示す。

## 【0116】

図5（c）及び（d）に点線の円で示したように、Ptの粒界に表面から見て空穴が見られる。さらに、SROを成膜した後の観察も行ったところ、図6にあるような凹部51が観察された。

50



## 【 0 1 1 7 】

また、分極処理を行ったところ、分極処理ができないビットが 1 / 3 程度発生した。分極できなかった理由は、分極の為の電圧を印加した時点で素子がリーク破壊されたためである。

## 【 0 1 1 8 】

また、分極処理できたものに対して、リーク電流量測定を行ったところ、実験例 1 と同条件にて、30 V 印加時の素子のリーク電流量は、 $1.6 \sim 2.2 \times 10^{-5} \text{ A / cm}^{-2}$ であった。

## 【 0 1 1 9 】

## (比較例 2)

比較例 1 のサンプルに対して、実験例 2 に対応する断面を形成して、その組成観察を行った。その結果、P Z T の P b の拡散が下部電極方向に対して起きていることがマッピング測定の結果確認された。その結果を図 7 に示す。

## 【 0 1 2 0 】

図 7 では、S R O 部に大きく P b の拡散が見られていない部分でも、T i O<sub>2</sub>層の下層部分にも P b の拡散が観察されている。この素子化した後の断面の観察結果から想定すると空穴があるということは、空穴となっていない部分もその前段にあるものと考えられ、断面組成観察の結果で P b の拡散が見られるのはそのためである。

## 【 0 1 2 1 】

## (比較例 3)

実験例 1 と同様にして P t の膜厚のみを 130 nm として、空穴の有無を確認した。結果を上記表 2 に示す。

## 【 0 1 2 2 】

比較例 1 と同様な空穴が観察され、さらに、分極処理を行ったところ、分極処理ができないビットが 1 / 3 程度発生した。分極できなかった理由は、分極の為の電圧を印加した時点で素子がリーク破壊されたためである。

## 【 0 1 2 3 】

また、分極処理できたものに対して、リーク電流量測定を行ったところ、実験例 1 と同条件にて、30 V 印加時の素子のリーク電流量は比較例 1 と同じく  $10^{-5} \text{ A / cm}^{-2}$  台であった。

## 【 0 1 2 4 】

## (比較例 4)

この比較例は、P Z T ( 1 0 0 ) 配向で配向率 80 % 未満の場合を示している。本比較例では、P t 上に積層して成膜される T i の厚みを 8.0 nm に変えている。それ以外は実験例 1 と同様にして圧電体薄膜素子を形成し、その圧電体薄膜素子の特性を評価した。その評価結果を表 4 に示す。

## 【 0 1 2 5 】

## (比較例 5)

この比較例も、比較例 4 と同様、P Z T ( 1 0 0 ) 配向で配向率 80 % 未満の場合を示している。

## 【 0 1 2 6 】

本比較例では、P t 上に積層して成膜される T i の厚みを 9.5 nm に変えている。それ以外は実験例 1 の場合と同様にして圧電体薄膜素子を形成し、その圧電体薄膜素子の特性を評価した。その評価結果を表 4 に示す。

## 【 0 1 2 7 】

## (比較例 6)

本比較例では、P t 上に積層して成膜される T i の厚みを 2.0 nm に変えている。それ以外は実験例 1 の場合と同様にして圧電体薄膜素子を形成し、その圧電体薄膜素子の特性を評価した。その評価結果を表 4 に示す。

## 【 0 1 2 8 】

(比較例 7)

実験例 1 の範囲外となる空穴のある条件の Pt 膜 (130 nm、575 成膜) 上に実験例 8 と同様に、Ti5 nm を成膜後、同 RTA の条件により熱酸化して TiO<sub>2</sub> 膜を形成した後、PZT を形成した。その PZT の結晶性は、実験例 8 と同じ値は得られず、PZT (100) の配向率が約 50 % であった。さらに、素子化した後にリーク量を測定したところ、そのリーク量は  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$  台であり、通常のサンプルに対して 2 桁大きな値であった。

【0129】

Pt の結晶性を得るためには、TiO<sub>2</sub> の結晶性 (結晶粒の大きさ) が必要である。Pt の結晶性が得られたときに、単に結晶粒が大きいだけだと Pb が拡散してしまうが、本実施例による厚みとサイズを用いれば、Pb の拡散という弊害を生ずることなく、Pt を結晶成長させることができる。

10

【0130】

また、本実施例の Pt 結晶性であれば、更にその上に積層する圧電体膜 (PZT) は PZT (111) のみでなく、PZT (100) も積層することが可能である。PZT (100) を成長させる際、PZT 膜の下地として TiO<sub>2</sub> の極薄膜が必要であるが、空穴の無い Pt であればその上に載せる極薄膜も膜の一部欠損と言う欠陥を生ずることなく積層することが可能であり、配向性の良い PZT (100) の形成が可能となる。その結果、良好な変位特性と繰り返し駆動の際に変動の少ない PZT 膜が得ることができる。このとき、PZT (100) の配向率は 90 % 以上の配向率を保つことができる。

20

【0131】

本実施例においては、PZT (110) の結晶が無い方が劣化防止に有効である点に着目し、図 8 に示すように、PZT (111) もしくは PZT (100) を配向率 90 % 以上に保持することで、圧電体素子の駆動耐久性向上を図っている。なお、図 8 は、GE-OES (Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy) により薄層の TiO<sub>2</sub> の上に PZT を積層した場合の深さ方向組成測定結果を示している。

【0132】

本実施例によれば、白金またはイリジウムの金属膜の膜厚を 250 nm 以下で 150 nm 以上とすることで、500 ~ 600 となる高温の条件で成膜したとしても、空穴等のない金属電極膜を形成できる。また、その時の平均粒径は 250 nm 以上であり、粒径

30

【0133】

本実施例では、導電性酸化物層 19 がルテニウム酸ストロンチウム SRO (SrRuO<sub>3</sub>) で形成されているので、長期駆動時圧電体薄膜への酸素供給が行なわれ、劣化の防止を図ることができる。

【0134】

また、本実施例においては、圧電体膜 14 が PZT (Pb (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>))O<sub>3</sub>、ここで  $x = 0.52$  近傍) の MPB (Morphotropic Phase Boundary) 組成であるので、十分な圧電体膜 14 の特性を効果的に得ることができる。

【0135】

40

本実施例の圧電体薄膜素子を用いることで、効率が良く、劣化も少ないインクジェット記録ヘッドを実現することができる。

【0136】

《実施例 2》

次に、図 3 に示したインクジェット記録ヘッド 40 を搭載したインクジェット式画像形成装置の一例について、図 9 及び図 10 を参照して説明する。なお、図 9 は同インクジェット式画像形成装置の斜視図、図 10 は同インクジェット式画像形成装置の機構部の構成を示す断面図である。

【0137】

このインクジェット式画像形成装置 (以下、画像形成装置という) 81 は、内部に、主

50

走査方向に移動可能なキャリッジ 9 3、及びキャリッジ 9 3 に搭載されたインクカートリッジ 9 5 を備えている。また、これらキャリッジ 9 3 やインクカートリッジ 9 5 は印字機構部 8 2 に設けられている。

【 0 1 3 8 】

画像形成装置 8 1 の下部には、前方側から多数枚の用紙 8 3 を積載可能な給紙カセット) 8 4 が抜き差し自在に装着されている。そして、給紙カセット 8 4 から給送される用紙 8 3 を取り込み、印字機構部 8 2 によって所要の画像を記録した後、後面側に装着された排紙トレイ 8 6 に排紙する。

【 0 1 3 9 】

印字機構部 8 2 は、図示しない左右の側板に支持された主ガイドロッド 9 1 と従ガイドロッド 9 2 とで、キャリッジ 9 3 を主走査方向に摺動自在に保持している。このキャリッジ 9 3 には、イエロー ( Y )、シアン ( C )、マゼンタ ( M )、ブラック ( B k ) の各色のインク滴を吐出するインクジェット式記録ヘッド ( 以下、記録ヘッドという ) 9 4 が設けられている。なお、インクジェット式記録ヘッド 9 4 は、実施例 1 におけるインクジェット記録ヘッド 4 0 と同じものである。

【 0 1 4 0 】

記録ヘッド 9 4 は、複数のインク吐出口 ( ノズル孔 ) が主走査方向と交差する方向に配列され、インク吐出方向を下方に向けて装着されている。また、キャリッジ 9 3 には、記録ヘッド 9 4 に各色のインクを供給するための、前記各インクカートリッジ 9 5 が交換可能に装着されている。

【 0 1 4 1 】

インクカートリッジ 9 5 には、その上方に大気と連通する大気口が、下方に記録ヘッド 9 4 へインクを供給する供給口がそれぞれ設けられ、内部にはインクが充填された多孔質体を有している。そして、多孔質体の毛管力により、記録ヘッド 9 4 へ供給されるインクをわずかな負圧に維持している。

【 0 1 4 2 】

ここで、キャリッジ 9 3 は、後方側 ( 用紙搬送方向下流側 ) が主ガイドロッド 9 1 で摺動自在に支持され、前方側 ( 用紙搬送方向上流側 ) が従ガイドロッド 9 2 で摺動自在に支持されている。このキャリッジ 9 3 を主走査方向に移動走査するため、主走査モータ 9 7 で回転駆動される駆動プーリ 9 8 と従動プーリ 9 9 との間にタイミングベルト 1 0 0 が設けられている。そして、このタイミングベルト 1 0 0 はキャリッジ 9 3 に固定されており、主走査モータ 9 7 の正逆回転によりキャリッジ 9 3 が往復駆動される。

【 0 1 4 3 】

一方、給紙カセット 8 4 にセットした用紙 8 3 を記録ヘッド 9 4 の下方側に搬送するために、給紙カセット 8 4 から用紙 8 3 を分離給装する給紙ローラ 1 0 1 及びフリクションパッド 1 0 2 と、用紙 8 3 を案内するガイド部材 1 0 3 とが設けられている。さらに、給紙された用紙 8 3 を反転させて搬送する搬送ローラ 1 0 4 と、この搬送ローラ 1 0 4 の周面に押し付けられる搬送コロ 1 0 5 及び搬送ローラ 1 0 4 からの用紙 8 3 の送り出し角度を規定する先端コロ 1 0 6 とを設けられている。搬送ローラ 1 0 4 は副走査モータ 1 0 7 によってギヤ列を介して回転駆動される。

【 0 1 4 4 】

そして、キャリッジ 9 3 の主走査方向の移動範囲に対応して搬送ローラ 1 0 4 から送り出された用紙 8 3 を、記録ヘッド 9 4 の下方側で案内する印写受け部材 1 0 9 が設けられている。この印写受け部材 1 0 9 の用紙搬送方向下流側には、用紙 8 3 を排紙方向へ送り出すために回転駆動される搬送コロ 1 1 1、拍車 1 1 2 が設けられている。さらに、用紙 8 3 を排紙トレイ 8 6 に送り出す排紙ローラ 1 1 3 及び拍車 1 1 4 と、排紙経路を形成するガイド部材 1 1 5、1 1 6 とが設けられている。

【 0 1 4 5 】

記録時には、キャリッジ 9 3 を移動させながら画像信号に応じて記録ヘッド 9 4 を駆動することにより、停止している用紙 8 3 にインクを吐出して 1 行分を記録し、用紙 8 3 を

10

20

30

40

50

所定量搬送後次の行の記録を行う。記録終了信号または、用紙 8 3 の後端が記録領域に到達した信号を受けることにより、記録動作を終了させ用紙 8 3 を排紙する。

【 0 1 4 6 】

また、キャリッジ 9 3 の移動方向右端側の記録領域を外れた位置には、記録ヘッド 9 4 の吐出不良を回復するための回復装置 1 1 7 が配置されている。回復装置 1 1 7 は、キャップ手段と吸引手段とクリーニング手段を有している。キャリッジ 9 3 は、印字待機中には、この回復装置 1 1 7 側に移動されてキャッピング手段で記録ヘッド 9 4 をキャッピングされ、吐出口部を湿潤状態に保つことによりインク乾燥による吐出不良を防止する。また、記録途中などに記録と関係しないインクを吐出することにより、全ての吐出口のインク粘度を一定にし、安定した吐出性能を維持する。

10

【 0 1 4 7 】

吐出不良が発生した場合等には、キャッピング手段で記録ヘッド 9 4 の吐出口を密封し、チューブを通して吸引手段で吐出口からインクと共に気泡等を吸い出し、吐出口面に付着したインクやゴミ等はクリーニング手段により除去され、吐出不良が回復される。また、吸引されたインクは、装置下部に設置された廃インク溜（図示省略）に排出され、廃インク溜内部のインク吸収体に吸収保持される。

【 0 1 4 8 】

このように、この画像形成装置 8 1 においては、実施例 1 で作製したインクジェット記録ヘッド 4 0 を搭載しているので、振動板駆動不良によるインク滴吐出不良がなく、安定したインク滴吐出特性が得られて、画像品質が向上する。

20

【 0 1 4 9 】

また、本実施例により、効率が良いインクジェット式画像形成装置を得ることができる。

【 0 1 5 0 】

以上、本発明の実施例を図面により詳述してきたが、上記各実施例は本発明の例示にしか過ぎないものであり、本発明は上記各実施例の構成にのみ限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲の設計の変更等があっても、本発明に含まれることは勿論である。

【 符号の説明 】

【 0 1 5 1 】

30

- 1 0 圧電体薄膜素子
- 1 1 基体（S i 基板）
- 1 2 成膜振動板（振動板）
- 1 3 下部電極
- 1 4 圧電体膜（電気 - 機械変換膜）
- 1 5 上部電極
- 1 6 保護膜（パシベーション膜）
- 1 7 電極密着層（酸化チタン膜）
- 1 8 下部電極層（金属膜）
- 1 9 導電性酸化物層（導電性酸化物）
- 2 0 導電性酸化物層
- 2 1 上部電極層
- 3 1 キャビティ
- 3 2 ノズル孔
- 3 3 ノズル板
- 4 0 インクジェット記録ヘッド
- 8 1 インクジェット式画像形成装置
- 9 4 インクジェット式記録ヘッド（記録ヘッド）

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

50

## 【 0 1 5 2 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 1 8 6 6 4 6 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 2 6 2 2 5 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 2 1 8 3 2 5 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 7 - 2 5 8 3 8 9 号公報

【特許文献 5】特許第 3 2 4 9 4 9 6 号公報

【特許文献 6】特許第 3 4 7 2 0 8 7 号公報

【特許文献 7】特開平 1 1 - 1 9 5 7 6 8 号公報

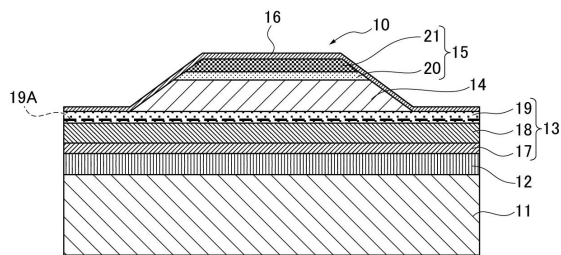
【特許文献 8】特開 2 0 0 7 - 3 5 8 8 3 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 1 - 8 8 2 9 4 号公報

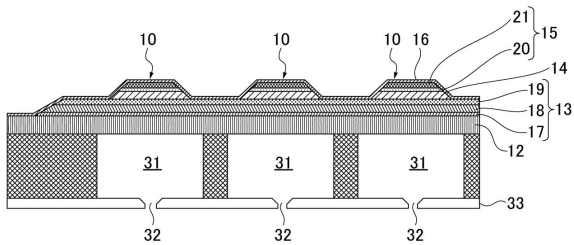
【特許文献 1 0】特開 2 0 0 6 - 2 4 5 1 4 1 号公報

10

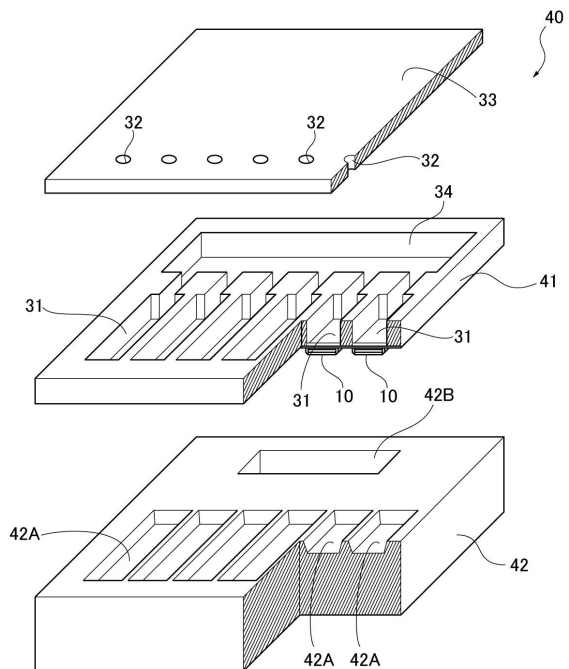
【 図 1 】



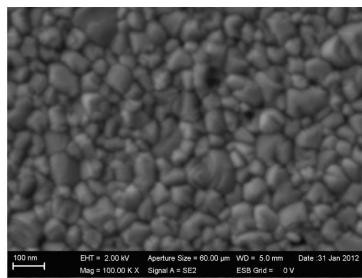
【 図 2 】



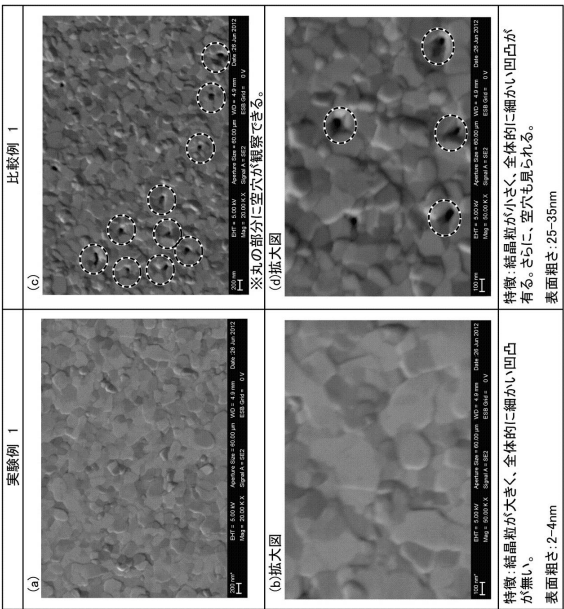
【 図 3 】



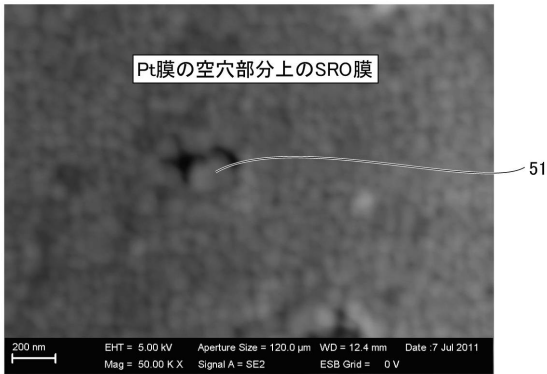
【図 4】



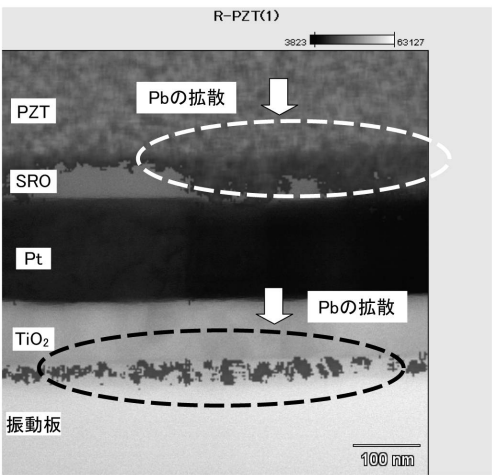
【図 5】



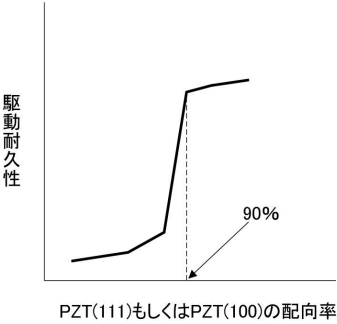
【図 6】



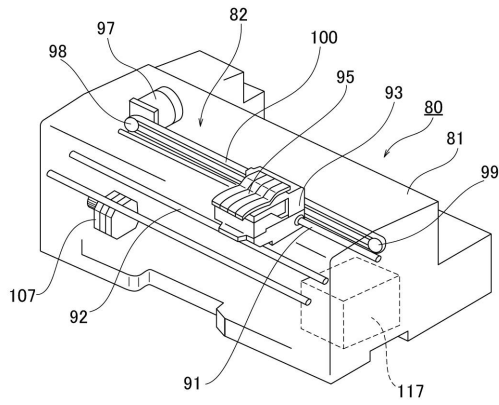
【図 7】



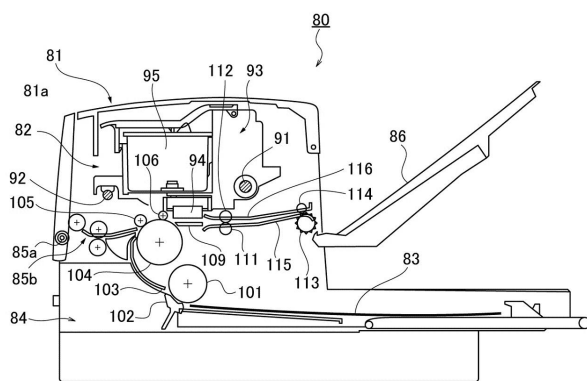
【図 8】



【図 9】



【図 10】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 L	41/29	(2013.01)	H 0 1 L	41/29	
H 0 1 L	41/43	(2013.01)	H 0 1 L	41/43	
H 0 1 L	41/257	(2013.01)	H 0 1 L	41/257	
B 4 1 J	2/045	(2006.01)	B 4 1 J	2/045	
B 4 1 J	2/135	(2006.01)	B 4 1 J	2/135	
B 4 1 J	2/14	(2006.01)	B 4 1 J	2/14	3 0 1
B 4 1 J	2/145	(2006.01)	B 4 1 J	2/145	

審査官 小山 満

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 1 4 7 6 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 2 0 6 3 2 9 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 2 / 1 6 5 1 1 0 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 0 - 0 8 7 1 4 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 2 2 3 4 0 3 ( J P , A )  
 米国特許第 0 6 1 9 4 8 1 8 ( U S , B 1 )  
 欧州特許出願公開第 0 0 9 3 2 2 0 9 ( E P , A 2 )  
 特開 2 0 0 2 - 1 6 4 5 8 6 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 1 2 6 2 0 4 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 2 / 1 6 0 9 7 2 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 0 7 - 0 3 5 8 8 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 1 1 9 8 9 2 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L      4 1 / 0 0 - 4 1 / 4 7  
 B 4 1 J      2 / 0 4 5  
 B 4 1 J      2 / 1 3 5  
 B 4 1 J      2 / 1 4  
 B 4 1 J      2 / 1 4 5