

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 9 日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/162999 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 41/187 (2006.01) H01L 41/09 (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01) H01L 41/316 (2013.01)
C23C 14/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059124
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-076022 2013 年 4 月 1 日(01.04.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 新川 高見(ARAKAWA, Takami); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 松浦 憲三(MATSUURA, Kenzo); 〒1630223 東京都新宿区西新宿二丁目 6 番 1 号 新宿住友ビル 2 3 階 私書箱第 1 7 6 号 新都心国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PIEZOELECTRIC FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 圧電体膜および圧電体膜の製造方法

(57) Abstract: Provided are a piezoelectric film and a method for manufacturing same, the piezoelectric film having a perovskite crystalline structure represented by formula (P), the piezoelectric film satisfying the relation $(d_{31})^2/(\epsilon \times \tan \delta \times 1000) > 3$, where d_{31} is the piezoelectric constant (pm/V), ϵ is the dielectric constant (-), and $\tan \delta$ is the dielectric loss (-). $Pb_x [(Zr_a Ti_{1-a})_{1-y} Nb_y] O_z$ (P) (x: lead content, y: Nb content (B-site doping amount), z: oxygen content, a: Zr/Ti ratio, $y > 0.14$; typically $x = 1.0$ and $z = 3$, but may deviate from these numbers as long as the piezoelectric film can assume a perovskite structure).

(57) 要約: 下記式 (P) で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する圧電体膜であって、圧電定数 d_{31} [pm/V]、比誘電率 ϵ [-]、誘電損失 $\tan \delta$ [-] としたとき、 $(d_{31})^2/(\epsilon \times \tan \delta \times 1000) > 3$ を満たす圧電体膜である。また、この圧電体膜の製造方法である。 $Pb_x [(Zr_a Ti_{1-a})_{1-y} Nb_y] O_z$ (P) (式中、x: 鉛量、y: Nb 量 (B サイトドーピング量)、z: 酸素量、a: Zr/Ti 比であり、 $y > 0.14$ である。 $x = 1.0$ 、 $z = 3$ である場合が標準であるが、ペロブスカイト構造を取り得る範囲内でずれてもよい。)

WO 2014/162999 A1

明 細 書

発明の名称：圧電体膜および圧電体膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、圧電体膜および圧電体膜の製造方法に係り、特に、供給電流および消費電力を抑えた圧電体膜および圧電体膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電界印加強度の増減に伴って伸縮する圧電性を有する圧電体と、圧電体に対して電界を印加する電極とを備えた圧電素子が、インクジェット式記録ヘッドに搭載される圧電アクチュエータなどの用途に使用されている。圧電材料としては、ジルコンチタン酸鉛（P Z T）などのペロブスカイト型酸化物が広く用いられている。かかる圧電材料は電界無印加時において自発分極性を有する強誘電体である。

[0003] 被置換イオンの価数よりも高い価数を有する各種ドナイオンを添加した P Z T では、真性 P Z T よりも強誘電性能等の特性が向上することが 1960 年代より知られている。A サイトの Pb^{2+} を置換するドナイオンとして、 Bi^{3+} 、および La^{3+} 等の各種ランタノイドのカチオンが知られている。B サイトの Zr^{4+} および／又は Ti^{4+} を置換するドナイオンとして、 V^{5+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Sb^{5+} 、 Mo^{6+} 、および W^{6+} などが知られている。

[0004] 例えば、下記の特許文献 1、2 には、Nb が高濃度ドーピングされた P Z T が記載されている。Nb を高濃度でドーピングすることで、特許文献 1 には、酸素欠損を低減しリーク電流を低減できること、強誘電ヒステリシス特性が向上することが記載されている。また、特許文献 2 には、圧電特性が向上することが記載されている。

[0005] 特許文献 3 には、圧電体膜の炭素強度の最大値と最小値との比である炭素強度比を 8 以上 28 以下とすることで、比誘電率を増大させることができ、圧電定数を向上させることができることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-100660号公報

特許文献2：特開2008-266770号公報

特許文献3：特開2011-066343号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来の圧電体膜の製造方法では、圧電定数が向上する一方で、比誘電率（ ϵ ）、誘電損失（ $\tan \delta$ ）が非常に高くなり、消費電力が上昇するという問題があった。特許文献1、2には、圧電定数を向上させることが記載されているが、比誘電率（ ϵ ）、誘電損失（ $\tan \delta$ ）がどのように変化するか、すなわち、圧電体膜への供給電流や消費電力がどのように変化し、どうすれば制御できるかについては記載されていなかった。

[0008] 従来の圧電体の理論に基づけば、圧電定数 d は、 k を電気機械結合定数、 Y を圧電体膜のヤング率（硬さ）とすると、次の式（A）で表される。

[0009] [数1]

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\frac{\epsilon}{Y}} \quad \dots (A)$$

[0010] 式（A）で表わされるように、圧電体膜のヤング率 Y 、電気機械結合係数 k_{31} が概ね同一であれば、比誘電率 ϵ が上昇すれば、圧電定数 d_{31} も上昇するという理論になる。そのため、圧電定数 d_{31} が上昇するにしたいが、比誘電率 ϵ が上昇するのは、当然のことと考えられており、圧電定数 d_{31} を一定にしたまま比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ を下げることは検討されていなかった。特許文献3においても、比誘電率を上げることは検討されているが、誘電率と圧電特性の関係について、詳細に検討されていなかった。

[0011] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、ドナイオンをドーピングすることで向上した圧電定数を維持したまま、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ を抑える、すなわち、圧電体膜への供給電流や消費電力が抑えられる圧

電体膜および圧電体膜の製造方法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

- [0012] 本発明は前記目的を達成するために、下記式（P）で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する圧電体膜であって、圧電定数 d_{31} [pm/V]、比誘電率 ϵ [—]、誘電損失 $\tan \delta$ [—] としたとき、

$$(d_{31})^2 / (\epsilon \times \tan \delta \times 1000) > 3$$

を満たす圧電体膜を提供する。

- [0013] $Pb_x [(Zr_a Ti_{1-a})_{1-y} Nb_y] O_z \cdots (P)$

（式中、 x ：鉛量、 y ：Nb量（Bサイトドーパ量）、 z ：酸素量、 a ：Zr/Ti比であり、 $y > 0.14$ である。 $x = 1.0$ 、 $z = 3$ である場合が標準であるが、ペロブスカイト構造を取り得る範囲内でずれてもよい。）

圧電定数 d_{31} は、印加電圧に対する変位量を示すため、圧電定数 d_{31} が大きい程、電圧に対する変位量が大きくなる。比誘電率 ϵ は、物質に電界を印加したときに、物質中の原子がどの程度応答するかを示す物理量であり、比誘電率 ϵ が大きい程、多くの供給電流が必要になる。誘電損失 $\tan \delta$ は、圧電体に交流電界を印加したときに生じる電気エネルギー損失の度合いを表わす定数であり、誘電損失 $\tan \delta$ が大きい程、消費電力が大きくなる。したがって、上記式の数値が大きい程、効率の良い圧電体膜であることを意味する。

- [0014] 本発明によれば、 $(d_{31})^2 / (\epsilon \times \tan \delta \times 1000)$ により求められる値を、3を超える数値としている。従来は、高い圧電定数 d_{31} を有する圧電体膜は、比誘電率 ϵ も高かったが、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ を低く抑え、上記式の数値を3を超える値とすることで、圧電体膜への供給電流、消費電力を抑え、高い圧電定数 d_{31} を有する効率の良い圧電体膜とすることができる。

- [0015] 本発明の他の態様に係る圧電体膜は、ペロブスカイト型結晶構造を構成する結晶が、面方位が（100）方向あるいは（001）方向の結晶を主成分とすることが好ましい。

- [0016] 本発明の他の態様に係る圧電体膜によれば、圧電体膜を構成する結晶構造を（１００）方向あるいは（００１）方向を主成分としているので、圧電定数 d_{31} を向上させることができ、 $(d_{31})^2 / (\epsilon \times \tan \delta \times 1000)$ の数値を大きくすることができるとともに、低い電圧で駆動させることができる。
- [0017] 本発明の他の態様に係る圧電体膜は、圧電体膜の膜厚が $2 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。
- [0018] 圧電体膜の厚みが上記範囲の時に、圧電体膜の比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ が高くなる。本発明の他の態様に係る圧電体膜によれば、圧電体膜の厚みを上記範囲とした場合においても、効率の良い圧電体膜とすることができる。
- [0019] 本発明の他の態様に係る圧電体膜は、式（Ｐ）中の y が、 $y \geq 0.18$ の範囲内にあることが好ましい。
- [0020] 圧電体膜のNbのドーピング量（ y ）を18%以上とすると、圧電定数 d_{31} が向上するが、圧電体膜の比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ が高くなる。本発明の他の態様に係る圧電体膜によれば、Nbのドーピング量（ y ）を18%以上とした場合においても、効率の良い圧電体膜とすることができる。
- [0021] 本発明の他の態様に係る圧電体膜は、ペロブスカイト型結晶構造を構成する結晶が、柱状結晶であることが好ましい。
- [0022] 本発明の他の態様に係る圧電体膜によれば、圧電体膜を構成する結晶構造を柱状結晶としているので、結晶方位の揃った配向膜とすることができ、高い圧電性能を得ることができる。
- [0023] 本発明は前記目的を達成するために、下記式（Ｐ）で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する圧電体膜であって、圧電体膜の膜厚が $2 \mu\text{m}$ 以上であり、かつ、圧電体膜の表面のカーボンを含み粒径 200nm 以上の析出粒子の数が $1 \mu\text{m}^2$ 当たり 1000 個以下である圧電体膜を提供する。
- [0024] $\text{Pb}_x [(\text{Zr}_a \text{Ti}_{1-a})_{1-y} \text{Nb}_y] \text{O}_z \cdots (\text{P})$
 （式中、 x ：鉛量、 y ：Nb量（Bサイトドーピング量）、 z ：酸素量、 a ：

Zr/Ti 比であり、 $y > 0.14$ である。 $x = 1.0$ 、 $z = 3$ である場合が標準であるが、ペロブスカイト構造を取り得る範囲内ですべてよい。）

Nbのドーピング量が多くなると、圧電体膜中にカーボンを取り込みやすくなり、消費電力が高くなる。本発明によれば、Nbのドーピング量（ y ）が14%以上で、圧電体膜の膜厚が $2\mu m$ 以上であるカーボンを取り込みやすい圧電体膜において、圧電体膜中のカーボン量の指標として、カーボンを含み粒径 $200nm$ 以上の析出粒子の数が $1000個/\mu m^2$ 以下とする。このような構成とすることで、カーボン量の少ない圧電体膜とすることができ、高い圧電対数 d_{31} を有し、消費電力の少ない圧電体膜とすることができる。

[0025] 本発明の他の態様に係る圧電体膜は、圧電体膜の膜厚が $3\mu m$ 以上であることが好ましい。

[0026] 本発明の他の態様に係る圧電体膜によれば、圧電体膜の膜厚が $3\mu m$ 以上である、さらにカーボンを含み易い圧電体膜に対して効果的である。

[0027] 本発明は前記目的を達成するために、下記式（P）で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する圧電体膜の製造方法であって、成膜する圧電体膜の膜組成に応じた組成であり、カーボン濃度が $200ppm$ 以下である原料ターゲットを用いて、スパッタ法により成膜を行う圧電体膜の製造方法を提供する。

[0028] $Pb_x [(Zr_a Ti_{1-a})_{1-y} Nb_y] O_z \cdots (P)$

（式中、 x ：鉛量、 y ：Nb量（Bサイトドーピング量）、 z ：酸素量、 a ： Zr/Ti 比であり、 $y > 0.14$ である。 $x = 1.0$ 、 $z = 3$ である場合が標準であるが、ペロブスカイト構造を取り得る範囲内ですべてよい。）

本発明によれば、スパッタ法により製造される圧電体膜の原料ターゲットのカーボン濃度を $200ppm$ としたカーボン濃度の低い原料ターゲットを用いて圧電体膜の製造を行っているので、製造された圧電体膜のカーボン量を少なくすることができる。したがって、圧電体膜のカーボン量を少なくすることにより、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ を抑えることができ、供給電流、消費電力の抑えた圧電体膜を製造することができる。

発明の効果

[0029] 本発明の圧電体膜および圧電体膜の製造方法によれば、Nbを14%を超えて圧電体膜にドーピングすることで、圧電定数を向上させることができる。さらに、カーボンを低減させることで、圧電定数を維持したまま、比誘電率 ϵ や $\tan \delta$ を低減することができるので、供給電力や消費電力を抑えた効率の良い圧電体膜とすることができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1A]図1Aは、成膜後の圧電体膜の二次電子像である。

[図1B]図1Bは、成膜後の圧電体膜の反射電子像である。

[図2]図2は、スパッタリング装置の概略断面図である。

[図3]図3は、プラズマ電位 V_s およびフローティング電位 V_f の測定方法を示す説明図である。

[図4]図4は、圧電素子およびインクジェット記録装置の構造を示す断面図である。

[図5]図5は、インクジェット記録装置の概略を示す全体構成図である。

[図6]図6は、実施例1のXRD (X-ray diffraction) パターンを示す図である。

[図7]図7は、試験例1の結果を示す表図である。

[図8]図8は、試験例2の結果を示す表図である。

[図9]図9は、試験例2の結果を示す表図である。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、添付図面に従って、本発明に係る圧電体膜、圧電体膜の製造方法の好ましい実施の形態について説明する。

[0032] [圧電体膜]

本発明の圧電体膜は、下記一般式(P)で表されるペロブスカイト型結晶構造を主成分とする圧電体膜である。

[0033] $Pb_x [(Zr_a Ti_{1-a})_{1-y} Nb_y] O_z \cdots (P)$

式中、 x ：鉛量、 y ：Nb量(Bサイトドーピング量)、 z ：酸素量、 a ：Z

r/Ti 比であり、 $y > 0.14$ である。 $x = 1.0$ 、 $z = 3$ である場合が標準であるが、ペロブスカイト構造を取り得る範囲内ですべてよい。

[0034] PZT系のペロブスカイト型酸化物においては、モルフォトロピック相境界(MPB)およびその近傍で高い圧電性能を示すと言われている。PZT系では、 Zr リッチなときに菱面体晶系、 Ti リッチなときに正方晶系となり、 Zr/Ti モル比 $=55/45$ 近傍が菱面体晶系と正方晶系との境界線、すなわちMPBとなっている。したがって、上記一般式(P)の a は、MPB組成又はそれに近いことが好ましい。具体的には、 $0.45 < a < 0.55$ であることが好ましい。

[0035] Nb量は、 $y > 0.14$ であり、 $y \geq 0.18$ とすることが好ましい。Nb量を増やすことにより、圧電特性を向上させることができる。また、Nb量が多すぎると、ペロブスカイト構造を形成することができず、圧電性のないパイロクロア相という異相が発生するので好ましくない。Nb量の上限は、 $y \leq 0.23$ とすることが好ましい。

[0036] [圧電体膜の特性]

圧電体膜における消費電力は、印加電圧[V]を V 、比誘電率[－]を ϵ 、誘電損失[－]を $\tan \delta$ としたとき、 $\epsilon \times \tan \delta \times V^2$ に比例する。同じ圧電変位を得るためには、印加電圧は、圧電定数 d_{31} [pm/V]に反比例することから、 $(\epsilon \times \tan \delta) / (d_{31})^2$ が消費電力の指標となる。すなわち、下記の式(B)の数値が高いほど効率の良い圧電体膜であることを意味する。なお、分母の1000については、数値を単純化するためにかけている。

[0037] $(d_{31})^2 / (\epsilon \times \tan \delta \times 1000) \cdots (B)$

本実施形態においては、式(B)の値を、3を超える数値とする。

[0038] 上記式(B)が3を超えるような効率の良い圧電体膜は、Nbを14%を越えてドーピングした圧電体膜では、圧電定数 d_{31} が向上するとともに、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ も高くなるため、得ることはできていなかった。そのため、高い圧電定数で電源電圧を下げられたとしても、発熱を抑制するこ

とはできていなかった。

[0039] Nbを14%を超えてドーブし、かつ、式(B)が3を超える圧電体膜としては、圧電体膜表面のカーボンを含む粒径200nm以上の析出粒子の数が、1000個/ μm^2 以下とすることで得ることができる。

[0040] ここで、カーボンを含む粒径200nm以上の析出粒子について説明する。

[0041] 圧電体膜をスパッタ法で形成する場合には、焼結ターゲットの原料に炭酸塩や酢酸塩などが用いられ、焼結容器にカーボン容器を用いることが一般的であり、積極的にカーボンを入れなくても、圧電体膜中に一定量のカーボンが存在している。また、MO-CVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法、ゾルゲル法によって形成された圧電体膜においても、錯体やアルコキシドなどカーボンを含有する原料が用いられており、カーボン含有は不可避である。

[0042] 本発明においては、Nbを14%を超えてドーブしており、Nbのドーブ量を増やす、特に、14%を超えると、カーボンを含む粒径200nm以上の析出粒子が極端に多くなる。

[0043] Nbのドーブ量が14%を超える場合に、カーボンを含む析出粒子の量が増える原因は不明であるが、次のように考えられる。Nbは、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ のサイトを Nb_2O_5 で埋めることになる。Nbのドーブ量が14%以下の場合、Nb量が多くないため、酸素が放出され、放出された酸素はカーボンと結合し、 CO_2 として放出される。このため、圧電体膜中のカーボン残存を防ぐことができる。しかしながら、Nbを増やしていき、Nbのドーブ量が14%を超えると、酸素の供給が過剰になり、膜中に酸素が取り込まれやすく、酸素が放出されにくくなる。

[0044] Nbを14%を超えてドーブすることは、圧電定数を向上させるのに効果的であり、カーボンを含む析出粒子が多い膜であっても、圧電体膜として駆動することを可能である。しかしながら、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ が高いため、消費電力が高くなり駆動電源が大きくなる、圧電素子の発熱も大

きくなるという問題がある。

[0045] 圧電体膜のカーボン量の制御は、製造時に使用されるターゲットのカーボン量によって制御することができるが、Nbのドーピング量が14%以下の膜においては、成膜ターゲットのカーボン量が多くても、圧電体膜中のカーボン量が少なく、カーボン量を制御する必要はない。

[0046] 以上より、圧電体膜のNbのドーピング量を増やすことにより、圧電定数を向上させることができるが、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ も上昇するため、供給電流、消費電力も上昇する。また、圧電体膜中に圧電体膜の原料ターゲット中に含まれるカーボンが残存しやすくなる。しかしながら、後述する製造方法により、原料ターゲットのカーボン濃度を低減し、圧電体膜表面の、カーボンを含む粒径200 nm以上の析出粒子の数を1000個/ μm^2 以下とすることで、Nbドーピング後の圧電定数を維持したまま、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ を低くすることができるので、供給電流、消費電力を下げるることができる。

[0047] カーボンを含む粒径200 nm以上の析出粒子は、通常の光学顕微鏡で観察される程度の粒径200 nm以上の黒色粒状の粒子であり、光学顕微鏡の視野で、例えば、 $300\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 程度の視野の写真を撮り、その視認数で測定を行う。この粒子は、真空成膜装置で従来言われている、装置壁などの成膜堆積物が剥がれて成膜中に付着する「パーティクル」とは異なり、Nb量が14%を超えるものである。この粒子は、圧電定数が高いPZT薄膜に特徴的に現れるものであり、成膜チャンバを清浄化するなどしても現れるものである。

[0048] 光顕顕微鏡で観察される黒色粒子の部分を二次電子像にて観察を行ったところ、図1Aに示すような粒状析出物が観察された。この粒子を反射電子像で観察したところ、図1Bに示すように、析出部近辺には黒色のコントラストが見え、軽元素の析出が示唆された。この黒色部を狙い、EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) にて測定を行ったところ、カーボンの析出が確認できた。「パーティクル」であれば、析出粒子と非析出部を比較した

とき、同等のカーボンコンタミネーションが存在するため、分析結果に差が出てこないため、析出粒子はカーボンを含むことが確認できる。

[0049] 圧電体膜を構成する結晶構造は、面方位が（１００）方向又は（００１）方向の結晶を主成分とすることが好ましい。面方位が（１００）方向又は（００１）方向の結晶を主成分とする結晶構造を有する圧電体膜を用いることで、高い圧電定数を得ることができる。面方位が（１００）方向又は（００１）方向の結晶を主成分とするとは、（１００）方向又は（００１）方向に、配向度が６０％以上で配向していることをいい、８０％以上で配向していることがさらに好ましい。また、配向度は、 $\text{配向度} = \Sigma \left(\left(100 \right) \text{方向のピーク} \right) / \Sigma \left(\left(100 \right) \text{方向のピーク} + \left(110 \right) \text{方向のピーク} + \left(111 \right) \text{方向のピーク} \right)$ により求めた。なお、（１００）方向のピークは、（００１）方向のピークでも構わない。

[0050] また、圧電体膜の膜厚は、２μm以上であることが好ましい。膜厚を２μm以上とすることにより、Nbのドーピング量が１４％を超えた場合のカーボンを含む粒子の析出が顕著になる。原因については明らかではないが、次のように考えられる。

[0051] 圧電体膜中に取り込まれるカーボンは、上記で記載したメカニズムにより圧電体膜からCO₂となり放出されていく。Nbのドーピング量が１４％を超える圧電体膜においても、Nbのドーピング量が１４％以下の膜と比較して、量は少ないながらも同様に放出されるため、２μm未満の圧電体膜ではカーボン残存が少ないと考えられる。圧電体膜の膜厚を２μm以上とすることにより、従来の方法では、カーボンの残存量が多くなるため、効果的に本発明を実施することができる。圧電体膜の膜厚は、３μm以上とすることがさらに好ましい。

[0052] 膜厚を厚くすることは、圧電薄膜デバイスの駆動電圧低減などの観点で有効である。膜厚２μm未満の圧電体膜と共に、２μm以上の圧電体膜も必要とされており、膜厚１０μm以下の膜は、圧電体膜自体が拘束されずに変位を出すことができるため好ましい。また、従来のバルクセラミックスを研磨

して貼り付ける方法では、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みの圧電体膜を成膜することは困難であり、粒の大きさが μm オーダーであるため、圧電体膜の表面に凹凸が生じていた。

[0053] 圧電体膜は、以下に示すように、気相成長法により柱状晶に形成することが好ましい。気相成長法に形成することで、圧電体膜の表面を平滑にすることができる。また、薄い膜厚の圧電体膜を形成することができる。

[0054] [圧電体膜の製造方法]

上記式（P）で表されるペロブスカイト型結晶構造を主成分とする圧電体膜は、非熱平衡プロセスにより成膜することができる。本発明の圧電体膜の好適な成膜方法としては、スパッタ法、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）法、焼成急冷クエンチ法、アニールクエンチ法、および、溶射急冷法などが挙げられる。中でも、スパッタ法が特に好ましい。

[0055] ゼルゲル法等の熱平衡プロセスでは、本来価数が合わない添加物を高濃度ドーピングすることが難しく、焼結助剤あるいはアクセプタイオンを用いるなどの工夫が必要であるが、非熱平衡プロセスではかかる工夫なしに、ドナイオンを高濃度ドーピングすることができる。

[0056] また、非熱平衡プロセスでは、SiとPbとが反応する温度以下の比較的低い成膜温度にて成膜することができるため、加工性の良好なSi基板上への成膜が可能であり、好ましい。

[0057] スパッタ法において、成膜される膜の特性を左右するファクターとしては、成膜温度、基板の種類、基板に先に成膜された膜があれば下地の組成、基板の表面エネルギー、成膜圧力、雰囲気ガス中の酸素量、投入電力、基板－ターゲット間距離、プラズマ中の電子温度および電子密度、プラズマ中の活性種密度および活性種の寿命等が考えられる。

[0058] 例えば、成膜温度 T_s と、 $V_s - V_f$ （ V_s は成膜時のプラズマ中のプラズマ電位、 V_f はフローティング電位）、 V_s 、および基板－ターゲット間距離 D のいずれかを好適化することにより、良質な膜を成膜できる。すなわち、成膜温度 T_s を横軸にし、 $V_s - V_f$ 、 V_s 、および基板－ターゲット

間距離Dのいずれか縦軸にして、膜の特性をプロットすると、ある範囲内において良質な膜を成膜できる。

[0059] 図2を参照して、スパッタリング装置の構成例と成膜の様子について説明する。ここでは、RF (Radio Frequency) 電源を用いるRFスパッタリング装置を例として説明するが、DC (Direct Current) 電源を用いるDCスパッタリング装置を用いることもできる。図2は装置全体の概略断面図である。

[0060] 図2に示すように、スパッタリング装置1は、内部に、成膜基板Bを保持するとともに成膜基板Bを所定温度に加熱することができる静電チャック等の基板ホルダ11と、プラズマを発生させるプラズマ電極（カソード電極）12とが備えられた真空容器10から概略構成されている。

[0061] 基板ホルダ11とプラズマ電極12とは互いに対向するように離間配置され、プラズマ電極12上にターゲットTが装着されるようになっている。プラズマ電極12はRF電源13に接続されている。

[0062] 真空容器10には、真空容器10内に成膜に必要なガスGを導入するガス導入管14と、真空容器10内のガスの排気Vを行うガス排出管15とが取り付けられている。ガスGとしては、Ar、又はAr/O₂混合ガス等が使用される。

[0063] 本発明の圧電体膜をスパッタ法により成膜する場合、成膜温度T_s (°C)と、成膜時のプラズマ中のプラズマ電位V_s (V)とフローティング電位V_f (V)との差であるV_s - V_f (V)とが、下記式(1)および(2)を充足する成膜条件で成膜を行うことが好ましく、下記式(1)～(3)を充足する成膜条件で成膜を行うことが特に好ましい。

$$T_s (^{\circ}\text{C}) \geq 400 \cdots (1)、$$

$$-0.2T_s + 100 < V_s - V_f (\text{V}) < -0.2T_s + 130 \cdots (2)、$$

$$10 \leq V_s - V_f (\text{V}) \leq 35 \cdots (3)$$

プラズマ空間Pの電位はプラズマ電位V_s (V)となる。通常、成膜基板

Bは絶縁体であり、かつ、電氣的にアースから絶縁されている。したがって、成膜基板Bはフローティング状態にあり、その電位はフローティング電位 V_f (V)となる。ターゲットTと成膜基板Bとの間にあるターゲットの構成元素は、プラズマ空間Pの電位と成膜基板Bの電位との電位差 $V_s - V_f$ の加速電圧分の運動エネルギーを持って、成膜中の成膜基板Bに衝突すると考えられる。

[0064] プラズマ電位 V_s およびフローティング電位 V_f は、ラングミュアプローブを用いて測定することができる。プラズマ空間P中にラングミュアプローブの先端を挿入し、プローブに印加する電圧を変化させると、例えば図3に示すような電流電圧特性が得られる（小沼光晴著、「プラズマと成膜の基礎」p.90、日刊工業新聞社発行）。この図では電流が0となるプローブ電位がフローティング電位 V_f である。この状態は、プローブ表面へのイオン電流と電子電流の流入量が等しくなる点である。絶縁状態にある金属の表面や基板表面はこの電位になっている。プローブ電圧をフローティング電位 V_f より高くしていくと、イオン電流は次第に減少し、プローブに到達するのは電子電流だけとなる。この境界の電圧がプラズマ電位 V_s である。 $V_s - V_f$ は、基板とターゲットとの間にアースを設置するなどして、変えることができる。

[0065] P Z T系圧電体膜のスパッタ成膜において、高温成膜するとP b抜けが起こりやすくなることが知られている。P b抜けは、成膜温度以外に $V_s - V_f$ にも依存する。P Z Tの構成元素であるP b, Z r, 及びT iの中で、P bが最もスパッタ率が大きく、スパッタされやすい。例えば、「真空ハンドブック」（（株）アルバック編、オーム社発行）の表8.1.7には、A rイオン300 eVの条件におけるスパッタ率は、P b=0.75、Z r=0.48、T i=0.65であることが記載されている。スパッタされやすいということは、スパッタされた原子が基板面に付着した後に、再スパッタされやすいということである。プラズマ電位と基板の電位との差が大きい程、すなわち、 $V_s - V_f$ の差が大きい程、再スパッタの率が高くなり、P b抜け

が生じやすくなると考えられる。

[0066] 成膜温度 T_s と $V_s - V_f$ がいずれも過小の条件では、ペロブスカイト結晶を良好に成長させることができない傾向にある。また、成膜温度 T_s と $V_s - V_f$ のうち少なくとも一方が過大の条件では、Pb 抜けが生じやすくなる傾向にある。すなわち、上記式 (1) を充足する T_s (°C) ≥ 400 の条件では、成膜温度 T_s が相対的に低い条件のときには、ペロブスカイト結晶を良好に成長させるために $V_s - V_f$ を相対的に高くする必要がある、成膜温度 T_s が相対的に高い条件のときには、Pb 抜けを抑制するために $V_s - V_f$ を相対的に低くする必要がある。これを表したのが上記式 (2) である。

[0067] また、PZT系圧電体膜を成膜する場合、上記式 (1) ~ (3) を充足する範囲で成膜条件を決定することで、圧電定数の高い圧電体膜が得られる。

[0068] 本発明においては、圧電体膜の表面に析出するカーボンを含む粒径 200 nm 以上の析出粒子を 1000 個/ μm^2 以下としており、この条件を満たすために、例えば、スパッタ法で成膜する場合、原料ターゲット中のカーボン濃度を 200 ppm 以下のターゲットを用いることで、製造することができる。なお、カーボン濃度は、高周波燃焼赤外吸収法などで測定することができ、例えば LECO ジャパン 合同会社 製の 高周波燃焼赤外吸収装置 CS-444 などが挙げられる。従来の圧電体膜の製造に、通常使用されている原料ターゲット中のカーボン濃度を測定したところ約 600 ppm であった。

[0069] このような、カーボン濃度を低減した原料ターゲットは、次のようにして製造することができる。スパッタ法における原料ターゲットは、一般的に、粉砕した原料粉末を低めの温度で仮焼成し、その後、再度粉砕して粉を圧力をかけて押し固め、仮焼温度より高い温度で焼成することで製造する。通常の焼結法では、カーボンが多く残存した焼結体（例えば 600 ppm）が得られる。原料（ターゲット）のカーボン濃度を下げるためには、粉末の仮焼温度を高くする、仮焼温度を長くする、焼成温度を高くする、焼成温度を長くすることにより、仮焼成、焼成時にカーボンをとばすことができるので、

ターゲット中のカーボン濃度を下げることができる。また、一般的な焼結の他に、ペレット焼結の本焼成温度より低めの温度で、バルク体が緻密化する前に長時間加熱して脱脂し、その後に焼成温度を上げることでカーボン濃度の少ないターゲットを製造することができる。

[0070] また、原料粉末の段階でカーボン濃度を低減するために、あらかじめ、酸素プラズマを照射、低圧水銀灯やエキシマ光などのUV光をすることによりカーボン濃度を下げることができる。また、酸素下でUV光を照射してオゾンが発生させ、UV照射しつつオゾンにさらすUVオゾン法も効果的である。このように事前に処理した原料粉末を用いることにより、製造される原料ターゲットのカーボン濃度を下げることができる。

[0071] [圧電素子、インクジェット式記録ヘッド]

図4を参照して、本発明に係る実施形態の圧電素子、およびこれを備えたインクジェット式記録ヘッド（液体吐出装置）の構造について説明する。図4はインクジェット式記録ヘッドの要部断面図である。視認しやすくするため、構成要素の縮尺は実際のものとは適宜異ならせてある。

[0072] 圧電素子2は、基板20上に、下部電極30と圧電体膜40と上部電極50とが順次積層された素子であり、圧電体膜40に対して、下部電極30と上部電極50とにより厚み方向に電界が印加されるようになっている。圧電体膜40は上記式（P）で表されるペロブスカイト型酸化物を含む本発明の圧電体膜である。

[0073] 下部電極30は基板20の略全面に形成されており、この上に図示手前側から奥側に延びるライン状の凸部41がストライプ状に配列したパターンの圧電体膜40が形成され、各凸部41の上に上部電極50が形成されている。

[0074] 圧電体膜40のパターンは図示するものに限定されず、適宜設計される。また、圧電体膜40は連続膜でも構わない。但し、圧電体膜40は、連続膜ではなく、互いに分離した複数の凸部41からなるパターンで形成することで、個々の凸部41の伸縮がスムーズに起こり、より大きな変位量が得られ

るので、好ましい。

- [0075] 基板 20 としては特に制限なく、シリコン、ガラス、ステンレス (Steel Use Stainless))、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ)、アルミナ、サファイヤ、シリコンカーバイド等の基板が挙げられる。基板 20 としては、シリコン基板の表面に SiO_2 酸化膜が形成された SOI (Silicon on Insulator) 基板等の積層基板を用いてもよい。
- [0076] 下部電極 30 の主成分としては特に制限なく、Au, Pt, Ir, IrO_2 , RuO_2 , LaNiO_3 , および SrRuO_3 等の金属又は金属酸化物、およびこれらの組合せが挙げられる。
- [0077] 上部電極 50 の主成分としては特に制限なく、下部電極 30 で例示した材料、Al, Ta, Cr, および Cu 等の一般的に半導体プロセスで用いられている電極材料、およびこれらの組合せが挙げられる。
- [0078] 下部電極 30 と上部電極 50 の厚みは特に制限なく、例えば 200 nm 程度である。
- [0079] インクジェット式記録ヘッド (液体吐出装置) 3 は、概略、上記構成の圧電素子 2 の基板 20 の下面に、振動板 60 を介して、インクが貯留されるインク室 (液体貯留室) 71 およびインク室 71 から外部にインクが吐出されるインク吐出口 (液体吐出口) 72 を有するインクノズル (液体貯留吐出部材) 70 が取り付けられたものである。インク室 71 は、圧電体膜 40 の凸部 41 の数およびパターンに対応して、複数設けられている。
- [0080] インクジェット式記録ヘッド 3 では、圧電素子 2 の凸部 41 に印加する電界強度を凸部 41 ごとに増減させてこれを伸縮させ、これによってインク室 71 からのインクの吐出や吐出量の制御が行われる。
- [0081] 基板 20 とは独立した部材の振動板 60 およびインクノズル 70 を取り付け替る代わりに、基板 20 の一部を振動板 60 およびインクノズル 70 に加工してもよい。例えば、基板 20 が SOI 基板等の積層基板からなる場合には、基板 20 を裏面側からエッチングしてインク室 71 を形成し、基板自体の加工により振動板 60 およびインクノズル 70 とを形成することができる。

[0082] 本実施形態の圧電素子 2 およびインクジェット式記録ヘッド 3 は、以上のように構成されている。

[0083] [インクジェット記録装置]

図 5 を参照してインクジェット式記録ヘッド 3 (172M、172K、172C、172Y) を備えたインクジェット記録装置の構成例について説明する。図 5 は、装置全体図である。

[0084] インクジェット記録装置 100 は、描画部 116 の圧胴 (描画ドラム 170) に保持された記録媒体 124 (便宜上「用紙」と呼ぶ場合がある。) にインクジェット式記録ヘッド 172M、172K、172C、172Y から複数色のインクを打滴して所望のカラー画像を形成する圧胴直描方式のインクジェット記録装置であり、インクの打滴前に記録媒体 124 上に処理液 (ここでは凝集処理液) を付与し、処理液とインク液を反応させて記録媒体 124 上に画像形成を行う 2 液反応 (凝集) 方式が適用されたオンデマンドタイプの画像形成装置である。

[0085] 図示のように、インクジェット記録装置 100 は、主として、給紙部 112、処理液付与部 114、描画部 116、乾燥部 118、定着部 120、および排出部 122 を備えて構成される。

[0086] (給紙部)

給紙部 112 は、記録媒体 124 を処理液付与部 114 に供給する機構であり、当該給紙部 112 には、枚葉紙である記録媒体 124 が積層されている。給紙部 112 には、給紙トレイ 150 が設けられ、この給紙トレイ 150 から記録媒体 124 が一枚ずつ処理液付与部 114 に給紙される。

[0087] (処理液付与部)

処理液付与部 114 は、記録媒体 124 の記録面に処理液を付与する機構である。処理液は、描画部 116 で付与されるインク中の色材 (本例では顔料) を凝集させる色材凝集剤を含んでおり、この処理液とインクとが接触することによって、インクは色材と溶媒との分離が促進される。

[0088] 処理液付与部 114 で処理液が付与された記録媒体 124 は、処理液ドラ

ム 1 5 4 から中間搬送部 1 2 6 を介して描画部 1 1 6 の描画ドラム 1 7 0 へ受け渡される。

[0089] (描画部)

描画部 1 1 6 は、描画ドラム（第 2 の搬送体） 1 7 0、用紙抑えローラ 1 7 4、およびインクジェット式記録ヘッド 1 7 2 M, 1 7 2 K, 1 7 2 C, 1 7 2 Y を備えている。

[0090] インクジェット式記録ヘッド 1 7 2 M, 1 7 2 K, 1 7 2 C, 1 7 2 Y はそれぞれ、記録媒体 1 2 4 における画像形成領域の最大幅に対応する長さを有するフルライン型のインクジェット方式の記録ヘッド（インクジェットヘッド）とすることが好ましい。インク吐出面には、画像形成領域の全幅にわたってインク吐出用のノズルが複数配列されたノズル列が形成されている。各インクジェット式記録ヘッド 1 7 2 M, 1 7 2 K, 1 7 2 C, 1 7 2 Y は、記録媒体 1 2 4 の搬送方向（描画ドラム 1 7 0 の回転方向）と直交する方向に延在するように設置される。

[0091] 描画ドラム 1 7 0 上に密着保持された記録媒体 1 2 4 の記録面に向かって各インクジェット式記録ヘッド 1 7 2 M, 1 7 2 K, 1 7 2 C, 1 7 2 Y から、対応する色インクの液滴が吐出されることにより、処理液付与部 1 1 4 であらかじめ記録面に付与された処理液にインクが接触し、インク中に分散する色材（顔料）が凝集され、色材凝集体が形成される。これにより、記録媒体 1 2 4 上での色材流れなどが防止され、記録媒体 1 2 4 の記録面に画像が形成される。

[0092] 描画部 1 1 6 で画像が形成された記録媒体 1 2 4 は、描画ドラム 1 7 0 から中間搬送部 1 2 8 を介して乾燥部 1 1 8 の乾燥ドラム 1 7 6 へ受け渡される。

[0093] (乾燥部)

乾燥部 1 1 8 は、色材凝集作用により分離された溶媒に含まれる水分を乾燥させる機構であり、図 4 に示すように、乾燥ドラム（搬送体） 1 7 6、および溶媒乾燥装置 1 7 8 を備えている。

[0094] 溶媒乾燥装置 178 は、乾燥ドラム 176 の外周面に対向する位置に配置され、IRヒータ 182 と、IRヒータ 182 の間に配置された温風噴出しノズル 180 とで構成される。

[0095] 乾燥部 118 で乾燥処理が行われた記録媒体 124 は、乾燥ドラム 176 から中間搬送部 130 を介して定着部 120 の定着ドラム 184 へ受け渡される。

[0096] (定着部)

定着部 120 は、定着ドラム 184、ハロゲンヒータ 186、定着ローラ 188、およびインラインセンサ 190 で構成される。定着ドラム 184 の回転により、記録媒体 124 は記録面が外側を向くようにして搬送され、この記録面に対して、ハロゲンヒータ 186 による予備加熱と、定着ローラ 188 による定着処理と、インラインセンサ 190 による検査が行われる。

[0097] 定着ローラ 188 は、乾燥させたインクを加熱加圧することによってインク中の自己分散性熱可塑性樹脂微粒子を溶着し、インクを皮膜化させるためのローラ部材であり、記録媒体 124 を加熱加圧するように構成される。

[0098] 上記の如く構成された定着部 120 によれば、乾燥部 118 で形成された薄層の画像層内の熱可塑性樹脂微粒子が定着ローラ 188 によって加熱加圧されて溶融されるので、記録媒体 124 に固定定着させることができる。

[0099] また、インク中に UV 硬化性モノマーを含有させた場合は、乾燥部で水分を十分に揮発させた後に、UV 照射ランプを備えた定着部で、画像に UV を照射することで、UV 硬化性モノマーを硬化重合させ、画像強度を向上させることができる。

[0100] (排出部)

定着部 120 に続いて排出部 122 が設けられている。排出部 122 は、排出トレイ 192 を備えており、この排出トレイ 192 と定着部 120 の定着ドラム 184 との間に、これらに対接するように渡し胴 194、搬送ベルト 196、張架ローラ 198 が設けられている。記録媒体 124 は、渡し胴 194 により搬送ベルト 196 に送られ、排出トレイ 192 に排出される。

[0101] なお、図5においてはドラム搬送方式のインクジェット記録装置について説明したが、本発明はこれに限定されず、ベルト搬送方式のインクジェット記録装置などにおいても用いることができる。

実施例

[0102] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0103] 《試験例1》

Nbのドーピング量、および、原料ターゲットのカーボン濃度を変更して、圧電体膜を成膜し、圧電特性を評価した。

[0104] [実施例1]

Siウエハ上にスパッタ法により、下部電極として20nm厚のTi膜と150nm厚の(111)Ir膜とを順次成膜した。この下部電極上にNb-PZT圧電体膜を成膜した。Nb-PZT圧電体膜の総厚は2μmとした。

[0105] 圧電体膜の成膜条件は以下の通りとした。

成膜装置：RFスパッタ装置（アルバック社製「強誘電体成膜スパッタ装置MPS型」）、

ターゲット：120mmφの $Pb_{1.3}((Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Nb_x)O_3$ 焼結体、（なお、xは、ドーピングするNb量により変更する。Nbドーピング量14%の場合x=0.12ターゲット、Nbドーピング量18%の場合x=0.15ターゲット、Nbドーピング量23%の場合x=0.20ターゲットを用いる。）

成膜パワー：500W、

基板／ターゲット間距離：60mm、

成膜圧力：0.3Pa、

成膜ガス：Ar/O₂=97.5/2.5（モル比）。

[0106] 得られた圧電体膜について、リガク社製「薄膜評価用X線回折装置ULTIMA」を用いて、θ/2θ測定法によりXRD（X-ray diffraction）分析

を実施した。XRDパターンを図6に示す。

[0107] パイロクロア相のピークは観察されず、得られた圧電体膜はペロブスカイト単相構造の結晶性の良好な膜であった。「パイロクロア相のピーク」は、 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ パイロクロアの(222)面である $2\theta = 29.4^\circ$ 付近、および(400)面である $2\theta = 34.1^\circ$ の $\pm 1^\circ$ の範囲に現れる。

[0108] パイロクロア量(%)として、 $\Sigma I(\text{パイロクロア}) / (\Sigma I(\text{ペロブスカイト}) + \Sigma I(\text{パイロクロア}))$ を算出した。ここで、 $\Sigma I(\text{パイロクロア})$ はパイロクロア相からの反射強度の合計であり、 $\Sigma I(\text{ペロブスカイト})$ はペロブスカイト相からの反射強度の合計である。本実施例では、パイロクロア相の回折ピークは観察されていないので、パイロクロア量は0%であった。

[0109] 最後に、PZT膜上にTi/Pt上部電極(Ti:20nm厚/Pt:150nm厚)を蒸着して(Tiは密着層として機能し、Ptが主に電極として機能する。)、本発明の圧電素子を得た。

[0110] 得られた圧電素子について、インピーダンスアナライザ Agilent 4294Aにて比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ を測定した。圧電変位は、基板をダイヤフラム構造に加工して電圧を印加し、レーザードップラー振動計にて $-10 \pm 10 \text{ V}$ の電圧を印加して測定を行った。圧電変位を、ANSYSによる計算を用いてシミュレーションと合致させ、圧電定数 d_{31} を算出した。

[0111] [実施例2、3、比較例1～5、参考例]

Nbのドーパ量を14%(比較例1、2)、20%(実施例2、比較例4)、23%(実施例3、比較例5)、成膜時の原料ターゲットのカーボン量を200ppm(比較例1、実施例2、3)、従来の原料の600ppm(比較例2、3、4、5)とした以外は実施例1と同様の方法により成膜した。また、参考例として、従来の高性能圧電バルク体として知られている、富士セラミック製、C92Hのデータについても記載する。

[0112] [結果]

結果を図 7 に示す。比較例 1、2 で示すように、Nb のドーピング量が 14 % の圧電体膜においては、原料ターゲットのカーボン濃度によらず、良質な圧電体膜を得ることができた。Nb が 14 % を超える圧電定数の良好な膜においては、従来のカーボン濃度である原料ターゲットを用いた比較例 3～5 は、原料などから供給されるカーボンを取り込みやすく、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ が高くなった。比較例 3～5 の圧電体膜は消費電力が高いと考えられる。原料ターゲットにカーボン濃度が 200 ppm の低い材料を用いて成膜した実施例 1～3 においては、圧電定数は、従来の原料ターゲット（カーボン濃度 600 ppm）で成膜した圧電体膜の数値を維持しつつ、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ を下げることができ、供給電流、消費電力を抑えることができた良好な膜を得ることができた。

[0113] また、参考例として従来のバルクセラミックスと比較すると、バルクセラミックスはスパッタ法で成膜された薄膜よりも圧電定数の高い材料を得ることができる。一方で、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ も増大しており、下記の式 (B) の数値も 0.7 と低く良質な材料は得られなかった。バルクセラミックスにおける比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ の増大は、材料組成が異なるためメカニズムは同一ではないが、本発明の実施例においては、比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ の低い、供給電流、消費電力の抑えた圧電体膜が形成された。

$$[0114] \quad (d_{31})^2 / (\epsilon \times \tan \delta \times 1000) \quad \cdots (B)$$

《試験例 2》

次に、試験例 1 で形成した実施例 1～3、比較例 1～5 の圧電体膜について、圧電体膜表面の粒径 200 nm 以上の析出粒子の数を調べた。析出粒子の数は、電子顕微鏡写真から単位面積あたりの析出粒子の個数を数えて確認した。結果を図 8 に示す。本発明においては、析出粒子の数が 1000 個/ μm^2 以下であると比誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ を抑えることができることが確認できる。

[0115] また、Nb のドーピング量を 23 % に固定し、圧電体膜の膜厚を 3 μm （実施

例4、比較例6)、4 μm (実施例5、比較例7)とし、原料ターゲットのカーボン量を変更して析出粒子の個数を確認した。結果を図9に示す。原料ターゲットのカーボン量の多い比較例5～7は、析出粒子の個数が1000個以上であり、特に膜厚3 μm の比較例6、膜厚4 μm の比較例7においては、膜が析出粒子で覆われていた。図9中で10000個以上とは、圧電体膜が析出粒子で覆われている状態である。なお、比較例6と比較例7を比較すると比較例7の方が粒子の析出が顕著であった。

[0116] これに対し、原料ターゲットのカーボン濃度を下げた実施例3～5においては、析出粒子の数を1000個/ μm^2 以下に抑えることができた。特に、圧電体膜の膜厚が3 μm 、4 μm の実施例4、5においては、析出粒子の数を顕著に低減することができ、効果的である。

[0117] Nbのドーピング量を23%とすることにより、圧電体膜表面の表面析出が顕著になるのに対し、電気特性に対する影響が大きいのは、カーボンに係る析出が表面に選択的に起こるためであり、内部ではリークが少ないからであると推察される。

符号の説明

[0118] 1…スパッタリング装置、2…圧電素子、3、172…インクジェット式記録ヘッド(液体吐出装置)、10…真空容器、11…基板ホルダ、12…プラズマ電極(カソード電極)、13…RF電源、14…ガス導入管、15…ガス排出管、20…基板、30…下部電極、40…圧電体膜、41…凸部、50…上部電極、60…振動板、70…インクノズル(液体貯留吐出部材)、71…インク室、72…インク吐出口(液体吐出口)、100…インクジェット記録装置、112…給紙部、114…処理液付与部、116…描画部、118…乾燥部、120…定着部、122…排出部、124…記録媒体、B…成膜基板、G…ガス、T…ターゲット、V…排気

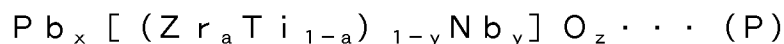
請求の範囲

【請求項1】 下記式（P）で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する圧電体膜であって、

圧電定数 d_{31} [pm/V]、比誘電率 ϵ [－]、誘電損失 $\tan \delta$ [－] としたとき、

$$(d_{31})^2 / (\epsilon \times \tan \delta \times 1000) > 3$$

を満たす圧電体膜。



式中、 x ：鉛量、 y ：Nb量・Bサイトドーパ量、 z ：酸素量、 a ：Zr/Ti比であり、 $y > 0.14$ である。 $x = 1.0$ 、 $z = 3$ である場合が標準であるが、ペロブスカイト構造を取り得る範囲内でもよい。

【請求項2】 前記ペロブスカイト型結晶構造を構成する結晶が、面方位が（100）方向あるいは（001）方向の結晶を主成分とする請求項1に記載の圧電体膜。

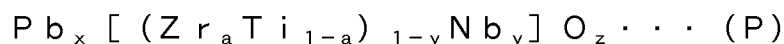
【請求項3】 前記圧電体膜の膜厚が2 μ m以上10 μ m以下である請求項1又は2に記載の圧電体膜。

【請求項4】 前記式（P）中の y が、 $y \geq 0.18$ の範囲内にある請求項1から3のいずれか1項に記載の圧電体膜。

【請求項5】 前記ペロブスカイト型結晶構造を構成する結晶が、柱状結晶である請求項1から4のいずれか1項に記載の圧電体膜。

【請求項6】 下記式（P）で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する圧電体膜であって、

前記圧電体膜の膜厚が2 μ m以上であり、かつ、前記圧電体膜の表面のカーボンを含み粒径200 nm以上の析出粒子の数が1 μ m²当たり1000個以下である圧電体膜。



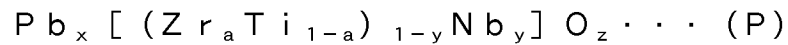
式中、 x ：鉛量、 y ：Nb量・Bサイトドーパ量、 z ：酸素量、 a

: Zr/Ti 比であり、 $y > 0.14$ である。 $x = 1.0$ 、 $z = 3$ である場合が標準であるが、ペロブスカイト構造を取り得る範囲内ですずれてもよい。

[請求項7] 前記圧電体膜の膜厚が $3\ \mu m$ 以上である請求項6に記載の圧電体膜。

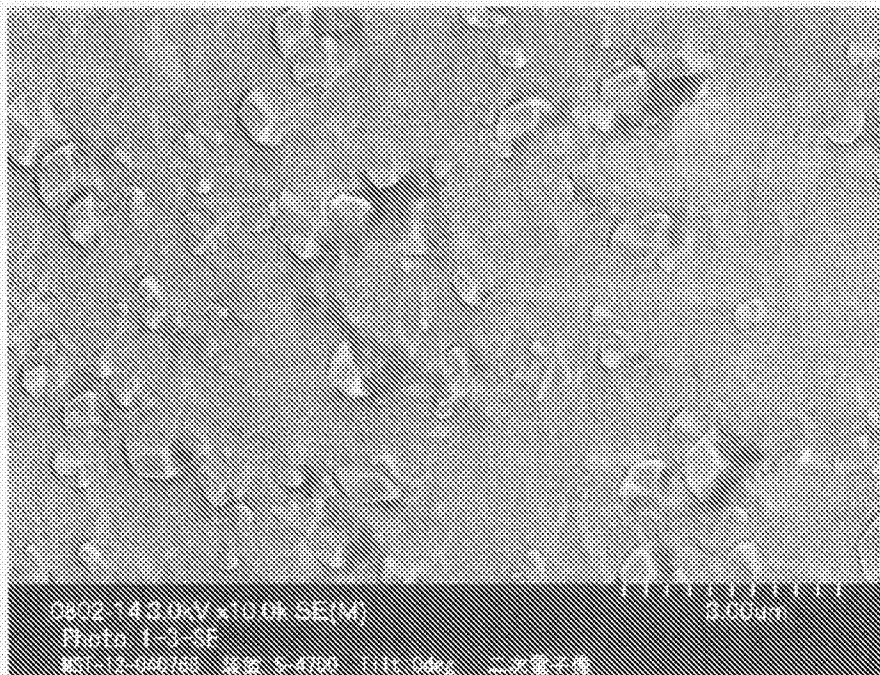
[請求項8] 下記式 (P) で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する圧電体膜の製造方法であって、

成膜する圧電体膜の膜組成に応じた組成であり、カーボン濃度が $200\ ppm$ 以下である原料ターゲットを用いて、スパッタ法により成膜を行う圧電体膜の製造方法。

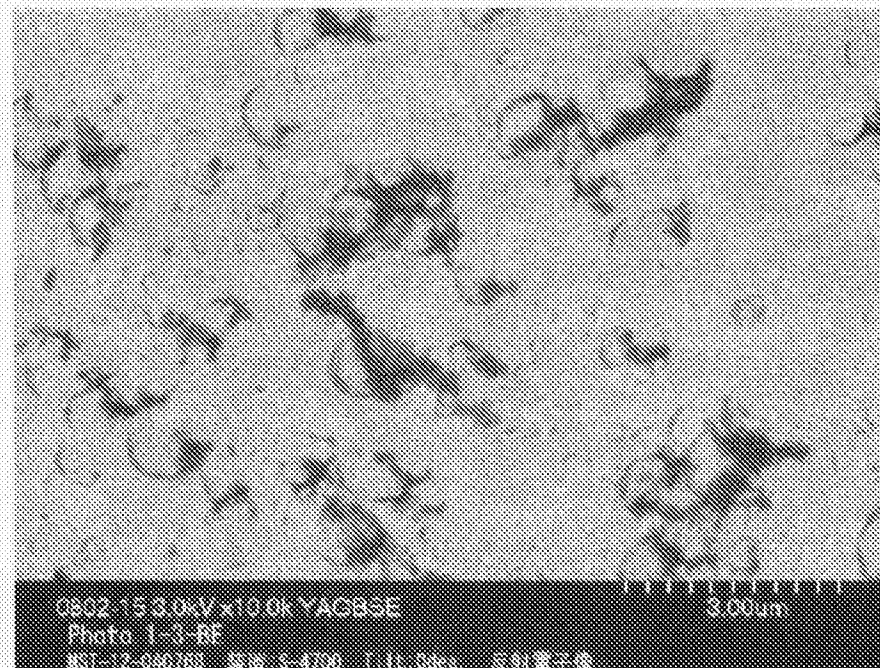


式中、 x : 鉛量、 y : Nb 量・Bサイトドーパ量、 z : 酸素量、 a : Zr/Ti 比であり、 $y > 0.14$ である。 $x = 1.0$ 、 $z = 3$ である場合が標準であるが、ペロブスカイト構造を取り得る範囲内ですずれてもよい。

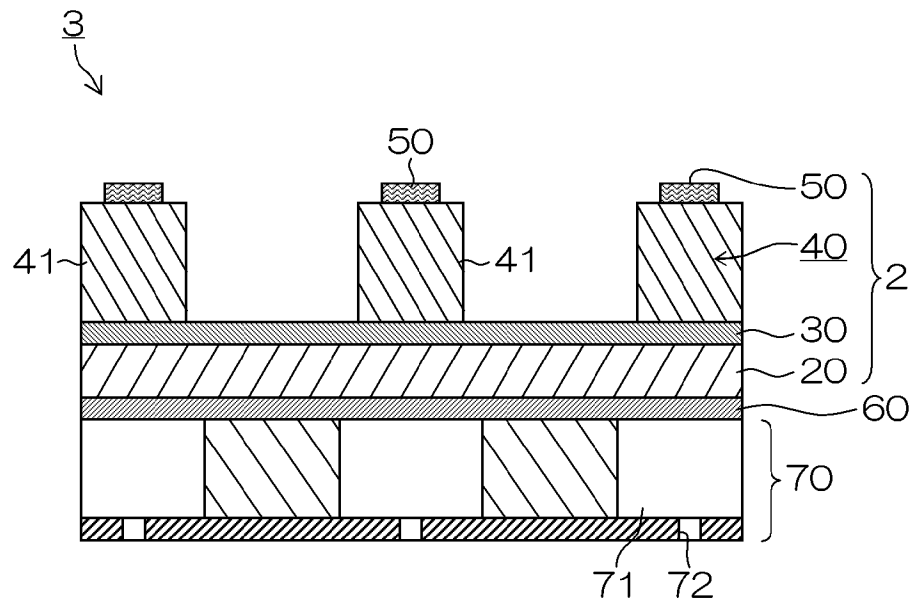
[図1A]



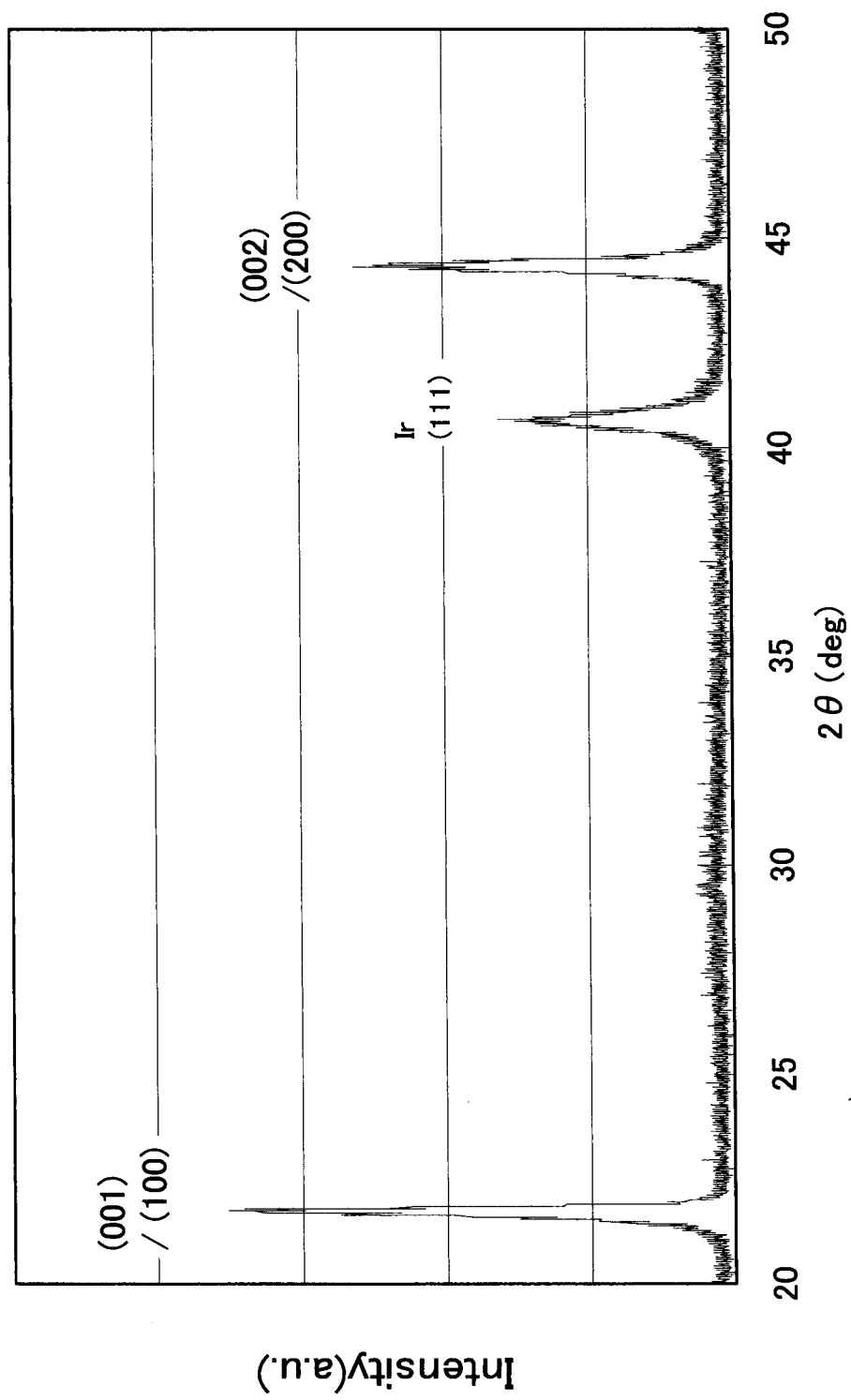
[図1B]



[図4]



[図6]



[図7]

	Nbドープ量	原料ターゲッ カーボン濃度 (ppm)	膜厚 (μm)	圧電定数 d_{31} (pm/V)	比誘電率 ε (-)	誘電損失 $\tan \delta$ (-)	$(d_{31})^2 / (\varepsilon \times \tan \delta \times 1000)$
比較例1	14%	200	2.0	221	1040	0.012	3.9
比較例2	14%	600	2.0	230	1100	0.016	3.0
実施例1	18%	200	2.0	291	1250	0.014	4.8
比較例3	18%	600	2.0	289	1300	0.044	1.5
実施例2	20%	200	2.0	292	1240	0.018	3.8
比較例4	20%	600	2.0	294	1650	0.062	0.8
実施例3	23%	200	2.0	289	1270	0.017	3.9
比較例5	23%	600	2.0	281	1720	0.069	0.7
参考例	富士セラミックス製 C92H			366	5300	0.036	0.7

[図8]

	Nbドーピング量	原料ターゲット カーボン濃度(ppm)	膜厚 (μm)	析出粒子の数 (個/ μm^2)
比較例1	14%	200	2.0	400
比較例2	14%	600	2.0	550
実施例1	18%	200	2.0	480
比較例3	18%	600	2.0	1100
実施例2	20%	200	2.0	550
比較例4	20%	600	2.0	1300
実施例3	23%	200	2.0	600
比較例5	23%	600	2.0	1200

[図9]

	Nbドープ量	原料ターゲット カーボン濃度 (ppm)	膜厚 (μm)	析出粒子の数 (個/ μm^2)	圧電定数 d_{31} (pm/V)	比誘電率 ε (—)	誘電損失 $\tan \delta$ (—)	$(d_{31})^2 / (\varepsilon \times \tan \delta \times 1000)$
実施例3	23%	200	2.0	600	289	1270	0.017	3.9
比較例5	23%	600	2.0	1200	281	1720	0.069	0.7
実施例4	23%	200	3.0	650	291	1280	0.022	3.0
比較例6	23%	600	3.0	10000個以上	287	1770	0.043	1.1
実施例5	23%	200	4.0	800	292	1330	0.021	3.1
比較例7	23%	600	4.0	10000個以上	289	1810	0.053	0.9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L41/187(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/316(2013.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L41/187, C01G33/00, C23C14/08, H01L41/09, H01L41/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-182717 A (Fujifilm Corp.), 19 August 2010 (19.08.2010), entire text; all drawings & JP 4438892 B & US 2010/0194824 A1	1-8
A	JP 2010-87144 A (Fujifilm Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2006-105964 A (Denso Corp.), 20 April 2006 (20.04.2006), entire text; all drawings & US 2007/0176516 A1 & WO 2006/030940 A1 & DE 112005001854 T5 & CN 101019012 A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 May, 2014 (26.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L41/187(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i,
H01L41/316(2013.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L41/187, C01G33/00, C23C14/08, H01L41/09, H01L41/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-182717 A（富士フイルム株式会社）2010.08.19, 全文, 全図 & JP 4438892 B & US 2010/0194824 A1	1-8
A	JP 2010-87144 A（富士フイルム株式会社）2010.04.15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

上田 智志

5 F

3 6 6 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-105964 A (株式会社デンソー) 2006. 04. 20, 全文, 全図 & US 2007/0176516 A1 & WO 2006/030940 A1 & DE 112005001854 T5 & CN 101019012 A	1-8