

(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2009-62564

(P2009-62564A)

(43) 公開日 平成21年3月26日(2009.3.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 14/08 (2006.01)	C23C 14/08 K	2C057
H01L 41/18 (2006.01)	H01L 41/18 I01Z	4G048
H01L 41/187 (2006.01)	H01L 41/18 I01J	4K029
H01L 41/24 (2006.01)	H01L 41/22 A	
H01L 41/09 (2006.01)	H01L 41/08 J	
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

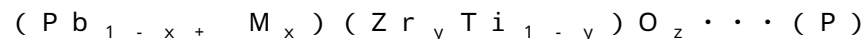
(21) 出願番号	特願2007-229790 (P2007-229790)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成19年9月5日 (2007.9.5)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100073184
			弁理士 柳田 征史
		(74) 代理人	100090468
			弁理士 佐久間 剛
		(72) 発明者	新川 高見
			神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	藤井 隆満
			神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地
			富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2C057 AF93 AG44 BA04 BA14
			4G048 AA03 AB01 AC02 AD02 AD08
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ペロブスカイト型酸化物、強誘電体膜とその製造方法、強誘電体素子、及び液体吐出装置

(57) 【要約】

【課題】P Z T系のペロブスカイト型酸化物において、焼結助剤やアクセプタイオンを添加することなく、Aサイトに5モル%以上のドナイオンを添加することを可能とする。

【解決手段】本発明のペロブスカイト型酸化物は、下記式(P)で表されることを特徴とするものである。



(式中、MはBi及びランタニド元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である。0.05 ≤ x ≤ 0.4。0 < y ≤ 0.7。= 0及びz = 3が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準値からずれてもよい。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (P) で表されることを特徴とするペロブスカイト型酸化物。



(式中、MはBi及びランタニド元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である。)

$$0.05 \leq x \leq 0.4。$$

$$0 < y \leq 0.7。$$

= 0 及び z = 3 が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準値からずれてもよい。)

10

【請求項 2】

MがBiであることを特徴とする請求項 1 に記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項 3】

$0.05 \leq x \leq 0.25$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項 4】

$0 < y \leq 0.2$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項 5】

Si, Ge, 及び V を実質的に含まないことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のペロブスカイト型酸化物。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のペロブスカイト型酸化物を含むことを特徴とする強誘電体膜。

【請求項 7】

バイポーラ分極 - 電界曲線において、正電界側の抗電界を E_{c1} とし、負電界側の抗電界を E_{c2} としたとき、 $(E_{c1} + E_{c2}) / (E_{c1} - E_{c2}) \times 100 (\%)$ の値が 25 % 以下であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の強誘電体膜。

【請求項 8】

多数の柱状結晶からなる膜構造を有することを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の強誘電体膜。

30

【請求項 9】

$3.0 \mu m$ 以上の膜厚を有することを特徴とする請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の強誘電体膜。

【請求項 10】

非熱平衡プロセスにより成膜されたものであることを特徴とする請求項 5 ~ 9 のいずれかに記載の強誘電体膜。

【請求項 11】

スパッタ法により成膜されたものであることを特徴とする請求項 10 に記載の強誘電体膜。

40

【請求項 12】

前記スパッタ法が、成膜する前記強誘電体膜の膜組成に応じた組成のターゲットと基板とを対向配置させ、下記式 (1) 及び (2) を充足する成膜条件で、基板上に成膜するものであることを特徴とする請求項 11 に記載の強誘電体膜。

$$400 \leq Ts (\text{°C}) \leq 500 \cdots (1)、$$

$$30 \leq D (\text{mm}) \leq 80 \cdots (2)$$

(式 (1) 及び (2) 中、Ts (°C) は成膜温度、D (mm) は基板とターゲットとの離間距離である。)

【請求項 13】

前記スパッタ法が、成膜する前記強誘電体膜の膜組成に応じた組成のターゲットと基板

50

とを対向配置させ、下記式(3)及び(4)を充足する成膜条件で、基板上に成膜するものであることを特徴とする請求項11に記載の強誘電体膜。

500 T_s () 600・・・(3)、

30 D (mm) 100・・・(4)

(式(3)及び(4)中、 T_s ()は成膜温度、 D (mm)は基板とターゲットとの離間距離である。)

【請求項14】

請求項6～9のいずれかに記載の強誘電体膜の製造方法において、非熱平衡プロセスにより成膜を行うことを特徴とする強誘電体膜の製造方法。

【請求項15】

スパッタ法により成膜を行うことを特徴とする請求項14に記載の強誘電体膜の製造方法。

【請求項16】

前記スパッタ法が、成膜する前記強誘電体膜の膜組成に応じた組成のターゲットと基板とを対向配置させ、下記式(1)及び(2)を充足する成膜条件で、基板上に成膜を行うものであることを特徴とする請求項15に記載の強誘電体膜の製造方法。

400 T_s () 500・・・(1)、

30 D (mm) 80・・・(2)

(式(1)及び(2)中、 T_s ()は成膜温度、 D (mm)は基板とターゲットとの離間距離である。)

【請求項17】

前記スパッタ法が、成膜する前記強誘電体膜の膜組成に応じた組成のターゲットと基板とを対向配置させ、下記式(3)及び(4)を充足する成膜条件で、基板上に成膜を行うものであることを特徴とする請求項15に記載の強誘電体膜の製造方法。

500 T_s () 600・・・(3)、

30 D (mm) 100・・・(4)

(式(3)及び(4)中、 T_s ()は成膜温度、 D (mm)は基板とターゲットとの離間距離である。)

【請求項18】

請求項6～13に記載の強誘電体膜と、該強誘電体膜に対して電界を印加する電極とを備えたことを特徴とする強誘電体素子。

【請求項19】

請求項18に記載の強誘電体素子からなる圧電素子と、

液体が貯留される液体貯留室及び該液体貯留室から外部に前記液体が吐出される液体吐出口を有する液体貯留吐出部材とを備えたことを特徴とする液体吐出装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、PZT系のペロブスカイト型酸化物、これを含む強誘電体膜とその製造方法、この強誘電体膜を用いた強誘電体素子及び液体吐出装置に関するものである。

【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等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(PZT)等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PZTでは、真性PZT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

10

20

30

40

50

サイトの Pb^{2+} を置換するドナイオンとして、 Bi^{3+} 、及び 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+} 及び / 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+} 、及び W^{6+} 等が知られている。

【0004】

強誘電体は古くは、所望組成の構成元素を含む複数種の酸化物粉末を混合し、得られた混合粉末を成型及び焼成する、あるいは所望組成の構成元素を含む複数種の酸化物粉末を有機バインダに分散させたものを基板に塗布し焼成するなどの方法により製造されていた。かかる方法では、強誘電体は600以上、通常1000以上の焼成工程を経て、製造されていた。かかる方法では、高温の熱平衡状態で製造を行うため、本来価数が合わない添加物を高濃度ドーブすることはできなかった。

10

【0005】

非特許文献1には、PZTバルクセラミックスに対する各種ドナイオンの添加についての研究が記載されている。図15に、非特許文献1のFig. 14を示す。この図は、ドナイオンの添加量と誘電率との関係を示す図である。この図には、1.0モル%程度(図では0.5wt%程度に相当)で最も特性が良くなり、それ以上添加すると特性が低下することが示されている。これは、価数が合わないが故に固溶しないドナイオンが粒界等に偏析して、特性を低下させるためであると考えられる。

【0006】

近年、特許文献1～4には、Aサイトに非特許文献1よりも高濃度のドナイオンをドーブした強誘電体が開示されている。

20

【0007】

特許文献1には、Aサイトに0モル%超100モル%未満のBiをドーブし、Bサイトに5モル%以上40モル%以下のNb又はTaをドーブしたPZT系の強誘電体膜が開示されている(請求項1)。この強誘電体膜はゾルゲル法によって成膜されている。ゾルゲル法は熱平衡プロセスであり、特許文献1では、焼結を促進して熱平衡状態を得るために、焼結助剤としてSiを添加することが必須となっている(段落[0108]等参照)。

【0008】

特許文献1には、AサイトにBiをドーブすることにより酸素欠損が低減されて、電流リークが低減されることが記載されている(段落[0040]等参照)。特許文献1にはまた、BiとNb又はTaとの添加量が増大するにつれて、分極-電界ヒステリシスの角形性が向上し、分極-電界ヒステリシスが良好となることが記載されている(段落[0114]等参照)。

30

【0009】

特許文献2には、0.01～10重量%の Bi_2O_3 と0.01～10重量%の GeO_2 とを含むPZT系バルク焼結体が開示されている。特許文献3には、0.01～10重量%の Bi_2O_3 と0.01～10重量%の V_2O_5 とを含むPZT系バルク焼結体が開示されている。特許文献2及び3には、焼結助剤としてGe又はVを添加することで、比較的低温で焼結できることが記載されている。

【0010】

40

特許文献4には、価数を合わせるために、高価数のドナイオンであるBiと、低価数のアクセプタイオンであるSc又はInとを共ドーブしたPZT系のバルク焼結体が開示されている。

【特許文献1】特開2006-96647号公報

【特許文献2】特開2001-206769号公報

【特許文献3】特開2001-253774号公報

【特許文献4】特開2006-188414号公報

【非特許文献1】S.Takahashi, Ferroelectrics(1981) Vol.41 p.143

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 1 】

特許文献 1 ~ 3 に記載の強誘電体では、焼結を促進して熱平衡状態を得るために、焼結助剤として S i , G e , 又は V を添加することが必須となっている。かかる焼結助剤を添加すると強誘電特性が低下するため、特許文献 1 ~ 3 に記載の方法では、A サイトのドナイオン添加の効果を十分に引き出すことができない。

【 0 0 1 2 】

なお、特許文献 3 で用いられている V は B サイトのドナイオンであるが、N b 及び T a よりもイオン半径が小さく、V のドナイオンとしての効果は N b 及び T a より小さいと考えられる。また、V₂O₅ は毒性も強く、使用を避けることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

特許文献 4 に記載の強誘電体では、価数を合わせるために、高価数のドナイオンと低価数のアクセプタイオンとを共ドーピングしている。しかしながら、低価数のアクセプタイオンは強誘電特性を下げることが知られており、アクセプタイオンを共ドーピングする系ではドナイオン添加の効果を十分に引き出すことができない。

【 0 0 1 4 】

電子機器の小型軽量化・高機能化に伴い、これに搭載される圧電素子においても小型軽量化・高機能化が進められるようになってきている。例えば、インクジェット式記録ヘッドでは、高画質化のために、圧電素子の高密度化が検討されており、それに伴って圧電素子の薄型化が検討されている。強誘電体の形態としては、薄膜が好ましい。

【 0 0 1 5 】

特許文献 2 ~ 4 ではバルク焼結体が対象とされている。特許文献 1 ではゾルゲル法による強誘電体膜の成膜が記載されている。ゾルゲル法では、膜厚を厚くするとクラックが入るため、1 μm 以下の薄膜しか成膜することができない。強誘電体メモリ等の用途ではかかる薄膜でもよいが、圧電素子では十分な変位が得られないため、強誘電体膜の膜厚は 3 μm 以上が好ましい。薄膜の積層を繰り返すことで膜厚を厚くすることはできなくはないが、実用的ではない。また、ゾルゲル法では P b 欠損が起こりやすい。P b 欠損が起こると、強誘電体性能が低下する傾向にあり、好ましくない。

【 0 0 1 6 】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、焼結助剤やアクセプタイオンを添加することなく、A サイトに 5 モル % 以上のドナイオンを添加することが可能な P Z T 系のペロブスカイト型酸化物の製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明はまた、上記製造方法により、A サイトに 5 モル % 以上のドナイオンが添加され、強誘電性能に優れた P Z T 系のペロブスカイト型酸化物を提供することを目的とするものである。

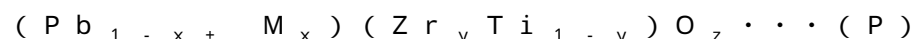
本発明はまた、A サイト欠損がなく、A サイトに 5 モル % 以上のドナイオンが添加され、強誘電性能に優れた P Z T 系のペロブスカイト型酸化物を提供することを目的とするものである。

本発明はまた、A サイトに 5 モル % 以上のドナイオンが添加され、強誘電性能に優れた P Z T 系のペロブスカイト型酸化物を含み、3 . 0 μm 以上の膜厚を有する強誘電体膜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】

【 0 0 1 7 】

本発明のペロブスカイト型酸化物は、下記式 (P) で表されることを特徴とするものである。



(式中、M は B i 及びランタニド元素 (= 元素番号 57 ~ 71 の元素 (L a ~ L u)) からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である。

$$0.05 \leq x \leq 0.4。$$

$$0 < y \leq 0.7。$$

= 0 及び z = 3 が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で

10

20

30

40

50

基準値からずれてもよい。))

【0018】

本発明のペロブスカイト型酸化物において、MがBiであることが好ましい。この場合、 0.05×0.25 であることが好ましい。

【0019】

本発明では、 $0 < 0.2$ であるAサイト元素がリッチな組成のペロブスカイト型酸化物を提供することができる。

本発明では、Si, Ge, 及びVを実質的に含まないペロブスカイト型酸化物を提供することができる。「Si, Ge, 及びVを実質的に含まない」とは、ペロブスカイト型酸化物の表面(例えば、ペロブスカイト型酸化物膜である場合は膜表面)からの蛍光X線測定により検出される各元素の濃度が、Siの場合は0.1wt%未満, Ge及びVの場合は0.01%未満であることと定義する。

10

【0020】

本発明の強誘電体膜は、上記の本発明のペロブスカイト型酸化物を含むことを特徴とするものである。

本発明では、バイポーラ分極-電界曲線において、正電界側の抗電界を E_{c1} とし、負電界側の抗電界を E_{c2} としたとき、 $(E_{c1} + E_{c2}) / (E_{c1} - E_{c2}) \times 100$ (%)の値が25%以下である強誘電体膜を提供することができる。

本発明では、多数の柱状結晶からなる膜構造を有する強誘電体膜を提供することができる。

20

本発明では、 $3.0 \mu m$ 以上の膜厚を有する強誘電体膜を提供することができる。

【0021】

本発明の強誘電体膜は、非熱平衡プロセスにより成膜することができる。本発明の強誘電体膜の好適な成膜方法としては、スパッタ法が挙げられる。

【0022】

前記スパッタ法は、成膜する該強誘電体膜の膜組成に応じた組成のターゲットと基板とを対向配置させ、下記式(1)及び(2)を充足する成膜条件、又は下記式(3)及び(4)を充足する成膜条件で、基板上に成膜を行うものであることが好ましい。

$400 \leq T_s \leq 500 \cdots (1)$ 、

$30 \leq D \leq 80 \cdots (2)$ 、

$500 \leq T_s \leq 600 \cdots (3)$ 、

$30 \leq D \leq 100 \cdots (4)$

30

(式(1)~(4)中、 T_s は成膜温度、 D は基板とターゲットとの離間距離である。)

【0023】

本明細書において、「成膜温度 T_s 」は、成膜を行う基板の中心温度を意味するものとする。

本明細書において、「基板-ターゲット間距離」とは、ターゲット側の基板面における中心と、ターゲットとを、ターゲットに対して垂直となるように結んだ距離と定義する。複数のターゲットを用いて同時に成膜を行う場合は、それぞれの基板-ターゲット間距離の平均値とする。

40

【0024】

本発明の強誘電体素子は、上記の本発明の強誘電体膜と、該強誘電体膜に対して電界を印加する電極とを備えたことを特徴とするものである。

本発明の液体吐出装置は、上記の本発明の強誘電体素子からなる圧電素子と、

液体が貯留される液体貯留室及び該液体貯留室から外部に前記液体が吐出される液体吐出口を有する液体貯留吐出部材とを備えたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0025】

本発明は、PZT系のペロブスカイト型酸化物において、焼結助剤やアクセプタイオン

50

を添加することなく、Aサイトに5～40モル%のドナイオンを添加することを実現したものである。本発明のペロブスカイト型酸化物は、Aサイトに5～40モル%の高濃度のドナイオンが添加されたものであるので、強誘電性能（圧電性能）に優れている。本発明のペロブスカイト型酸化物では、焼結助剤やアクセプタイオンを添加することなく、Aサイトにかかる高濃度のドナイオンを添加できるので、焼結助剤やアクセプタイオンによる強誘電性能の低下が抑制され、ドナイオンの添加による強誘電性能の向上が最大限引き出される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

「ペロブスカイト型酸化物、強誘電体膜」

10

本発明者は、スパッタ法等の非熱平衡プロセスにより成膜を行うことにより、焼結助剤やアクセプタイオンを添加することなく、ジルコンチタン酸鉛（PZT）のAサイトに5モル%以上のドナイオンを添加できることを見出した。本発明者は具体的には、PZTのAサイトに5～40モル%のドナイオンを添加できることを見出した。

【0027】

すなわち、本発明のペロブスカイト型酸化物は、下記式（P）で表されることを特徴とするものである。

$(Pb_{1-x}M_x)(Zr_yTi_{1-y})O_z \cdots (P)$

（式中、MはBi及びランタニド元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である。

20

$0.05 \leq x \leq 0.4$ 。

$0 < y \leq 0.7$ 。

$z = 0$ 及び $z = 3$ が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準値からずれてもよい。）

【0028】

本発明の強誘電体膜は、上記の本発明のペロブスカイト型酸化物を含むことを特徴とするものである。

本発明では、上記の本発明のペロブスカイト型酸化物を主成分とする強誘電体膜を提供することができる。本明細書において、「主成分」は80質量%以上の成分と定義する。

【0029】

30

特許文献1～3では、焼結助剤としてSi, Ge, 又はVを添加することが必須であるが、本発明ではSi, Ge, 及びVを実質的に含まないペロブスカイト型酸化物を提供することができる。焼結助剤としてはSnも知られているが、本発明ではSnを実質的に含まないペロブスカイト型酸化物を提供することもできる。

【0030】

特許文献4では、ドナイオンを高濃度ドーブするために、アクセプタイオンであるSc又はInを共ドーブしているが、本発明ではかかるアクセプタイオンを実質的に含まないペロブスカイト型酸化物を提供することができる。

【0031】

40

焼結助剤やアクセプタイオンによって強誘電性能の低下が抑制することが知られている。本発明では焼結助剤やアクセプタイオンを必須としないので、焼結助剤やアクセプタイオンによる強誘電性能の低下が抑制され、ドナイオンの添加による強誘電性能の向上が最大限引き出される。なお、本発明では、焼結助剤やアクセプタイオンを必須としないが、特性に支障のない限り、これらを添加することは差し支えない。

【0032】

本発明のペロブスカイト型酸化物は、Aサイトに5～40モル%のドナイオンが添加されたものである。真性PZTあるいはPZTのBサイトにドナイオンが添加されたものに比較して、Pb量が少なく、環境に対する負荷が少なく、好ましい。

【0033】

本発明者は、PZTのBサイトにドナイオンであるNb, Ta, 又はWを添加したPZ

50

T膜では、バイポーラ分極-電界曲線（PE曲線）が正電界側に偏った非対称ヒステリシスを示すのに対して、Aサイトにドナイオンを添加した本発明のペロブスカイト型酸化物を含む強誘電体膜では、PE曲線の非対称ヒステリシスが緩和されて、対称ヒステリシスに近くなることを見出している。PEヒステリシスが非対称であることは、負電界側の抗電界 E_{c1} の絶対値と正電界側の抗電界 E_{c2} とが異なること（ $|E_{c1}| \neq E_{c2}$ ）により定義される。

【0034】

通常、強誘電体膜は、下部電極と強誘電体膜と上部電極とが順次積み重ねられた強誘電体素子の形態で使用され、下部電極と上部電極とのうち、一方の電極を印加電圧が0Vに固定されるグランド電極とし、他方の電極を印加電圧が変動されるアドレス電極として、駆動される。駆動しやすいことから、通常は下部電極をグランド電極とし、上部電極をアドレス電極として、駆動が行われる。「強誘電体膜に負電界が印加されている状態」とは、アドレス電極に負電圧を印加した状態を意味する。同様に、「強誘電体膜に正電界が印加されている状態」とは、アドレス電極に正電圧を印加した状態を意味する。

10

【0035】

正電界側に偏ったPE非対称ヒステリシスを有する強誘電体膜では、正電界を印加した場合は分極されにくく、負電界を印加した場合は分極されやすい。この場合、正電界印加では圧電特性が出にくく、負電界印加で圧電特性が出やすい。負電界を印加するには、上部電極の駆動ドライバICを負電圧用にする必要があるが、負電圧用は汎用されておらず、ICの開発コストがかかってしまう。下部電極をパターンニングしてアドレス電極とし上部電極をグランド電極とすれば、汎用の正電圧用の駆動ドライバICを用いることができるが、製造プロセスが複雑になり、好ましくない。

20

【0036】

本発明の強誘電体膜では、PE曲線が対称ヒステリシスに近くなるため、駆動の観点から、好ましい。

PE曲線の非対称ヒステリシスのレベルは、 $(E_{c1} + E_{c2}) / (E_{c1} - E_{c2}) \times 100 (\%)$ の値により評価でき、この数値が大きい程、PEヒステリシスの非対称性が大きいことを示す。本発明では、 $(E_{c1} + E_{c2}) / (E_{c1} - E_{c2}) \times 100 (\%)$ の値が25%以下である強誘電体膜を提供することができる（後記実施例1、図8を参照）。

30

【0037】

本発明のペロブスカイト型酸化物において、式(P)中のMがBiであることが好ましい。本発明者は、MがBiのとき、PE曲線が対称ヒステリシスに近く、かつ、強誘電性能に優れた強誘電体膜が得られることを見出している。「背景技術」の項において、特許文献1には、BiとNb又はTaとを共ドーピングすることにより、PEヒステリシスの角形性が向上し、PEヒステリシスが良好となることが記載されていることを述べたが、本発明者はAサイトドナイオンであるBiとBサイトドナイオンであるNb又はTaとを共ドーピングの特許文献1よりも、Aサイトドナイオンのみをドーピングする本発明の系の方が、PEヒステリシスの対称性が良いことを見出している（後記実施例1、図7A及び図7Bを参照）。

40

【0038】

本発明のペロブスカイト型酸化物は特性に支障のない限り、異相を含むものであってもよいが、本発明者は、MがBiであるとき、XRD測定から、少なくとも0.05 x 0.30の範囲において単相構造のペロブスカイト型酸化物が得られることを確認している。

【0039】

本発明者はまた、MがBiであるとき、0.05 x 0.25の範囲において、特に誘電率及び最大分極値 P_{max} 等が高く、強誘電性能に優れたペロブスカイト型酸化物が得られることを見出している（後記実施例1、図6を参照）。したがって、MがBiであるとき、強誘電性能の観点から、0.05 x 0.25であることが好ましい。この範

50

囲より高濃度ドーブの 0.25×0.40 の範囲は、Pb量低減による環境に対する負荷低減効果の観点から、好ましい。

【0040】

また、式(P)中、TiとZrの組成を示すyの値は、 $0 < y \leq 0.7$ であればよいが、正方晶相と菱面体相との相転移点であるモルフォトロピック相境界(MPB)組成の近傍となる値であればより高い強誘電性能が得られ、好ましい。すなわち、 $0.45 < y \leq 0.7$ であることが好ましく、 $0.47 < y < 0.57$ であることがより好ましい。

【0041】

特許文献1に記載のゾルゲル法ではPb欠損が起こりやすく、Pb欠損が起こると強誘電体性能が低下する傾向にあるが、本発明によれば、上記式(P)中の $y = 0$ であるAサイト元素の欠損のない組成のペロブスカイト型酸化物を提供することができ、 $y > 0$ であるAサイト元素がリッチな組成のペロブスカイト型酸化物を提供することも可能である。本発明者は具体的には、上記式(P)中の y が $0 < y \leq 0.2$ であるAサイト元素がリッチな組成のペロブスカイト型酸化物を提供することができることを見出している。なお、本発明では、このように $y = 0$ であるAサイト元素の欠損のない組成のペロブスカイト型酸化物を提供することができるが、特性に支障のない限り、Aサイト欠損があっても構わない。

【0042】

本発明では、多数の柱状結晶からなる膜構造を有する強誘電体膜を提供することができる。特許文献1に記載のゾルゲル法では、かかる柱状結晶膜構造は得られない。基板面に対して非平行に延びる多数の柱状結晶からなる膜構造では、結晶方位の揃った配向膜が得られる。かかる膜構造では、高い圧電性能が得られ、好ましい。

【0043】

圧電歪には、

(1) 自発分極軸のベクトル成分と電界印加方向とが一致したときに、電界印加強度の増減によって電界印加方向に伸縮する通常の電界誘起圧電歪、

(2) 電界印加強度の増減によって分極軸が可逆的に非180°回転することで生じる圧電歪、

(3) 電界印加強度の増減によって結晶を相転移させ、相転移による体積変化を利用する圧電歪、

(4) 電界印加により相転移する特性を有する材料を用い、自発分極軸方向とは異なる方向に結晶配向性を有する強誘電体相を含む結晶配向構造とすることで、より大きな歪が得られるエンジニアードドメイン効果を利用する圧電歪(エンジニアードドメイン効果を利用する場合には、相転移が起こる条件で駆動してもよいし、相転移が起こらない範囲で駆動してもよい)などが挙げられる。

【0044】

上記の圧電歪(1)~(4)を単独で又は組み合わせて利用することで、所望の圧電歪が得られる。また、上記の圧電歪(1)~(4)はいずれも、それぞれの歪発生の原理に応じた結晶配向構造とすることで、より大きな圧電歪が得られる。したがって、高い圧電性能を得るには、強誘電体膜は結晶配向性を有することが好ましい。例えば、MPB組成のPZT系強誘電体膜であれば、(100)配向の柱状結晶膜が得られる。

【0045】

柱状結晶の成長方向は基板面に対して非平行であればよく、略垂直方向でも斜め方向でも構わない。

強誘電体膜をなす多数の柱状結晶の平均柱径は特に制限なく、30nm以上1μm以下が好ましい。柱状結晶の平均柱径が過小では、強誘電体として十分な結晶成長が起こらない、所望の強誘電性能(圧電性能)が得られないなどの恐れがある。柱状結晶の平均柱径が過大では、パターンング後の形状精度が低下するなどの恐れがある。

【0046】

本発明では、式(P)で表される本発明のペロブスカイト型酸化物を含み、 $3.0 \mu\text{m}$

10

20

30

40

50

以上の膜厚を有する強誘電体膜を提供することができる。

【0047】

以上説明したように、本発明は、PZT系のペロブスカイト型酸化物において、焼結助剤やアクセプタイオンを添加することなく、Aサイトに5～40モル%のドナイオンを添加することを実現したものである。本発明のペロブスカイト型酸化物は、Aサイトに5～40モル%の高濃度のドナイオンが添加されたものであるので、強誘電性能（圧電性能）に優れている。本発明のペロブスカイト型酸化物では、焼結助剤やアクセプタイオンを添加することなく、Aサイトにかかる高濃度のドナイオンを添加できるので、焼結助剤やアクセプタイオンによる強誘電性能の低下が抑制され、ドナイオンの添加による強誘電性能の向上が最大限引き出される。

10

【0048】

「強誘電体膜の製造方法」

AサイトにドナイオンMが5～40モル%添加された上記式（P）で表される本発明のペロブスカイト型酸化物を含む本発明の強誘電体膜は、非熱平衡プロセスにより成膜することができる。本発明の強誘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法、焼成急冷クエンチ法、アニールクエンチ法、及び溶射急冷法等が挙げられる。本発明の成膜方法としては、スパッタ法が特に好ましい。

【0049】

ゾ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。

20

【0050】

図1A及び図1B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1Aは装置全体の概略断面図、図1Bは成膜中の様子を模式的に示す図である。

【0051】

図1A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を保持すると共に成膜基板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。

30

【0052】

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。基板BとターゲットTとの離間距離（基板—ターゲット間距離）はD（mm）である。

【0053】

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。

40

【0054】

図1Bに模式的に示すように、プラズマ電極12の放電により真空容器10内に導入されたガスGがプラズマ化され、Arイオン等のプラスイオンIpが生成する。生成したプラスイオンIpはターゲットTをスパッタする。プラスイオンIpにスパッタされたターゲットTの構成元素Tpは、ターゲットTから放出され中性あるいはイオン化された状態で基板Bに蒸着される。この蒸着を所定時間実施することで、所定厚の膜が成膜される。図中、符号Pがプラズマ空間を示している。

【0055】

本発明の強誘電体膜をスパッタ法により成膜する場合、下記式（1）及び（2）を充足する成膜条件、又は下記式（3）及び（4）を充足する成膜条件で、基板上に成膜を行う

50

ことが好ましい（本発明者が先に出願している特願2006-263979号（本件出願時において未公開）を参照。）。

400 Ts () 500・・・(1)、

30 D (mm) 80・・・(2)、

500 Ts () 600・・・(3)、

30 D (mm) 100・・・(4)

（式(1)～(4)中、Ts ()は成膜温度、D (mm)は基板とターゲットとの離間距離である。）

【0056】

ターゲットTと基板Bとの間にあるターゲットの構成元素Tpは、プラズマ空間Pの電位と基板Bの電位との電位差の加速電圧分の運動エネルギーを持って、成膜中の基板Bに衝突すると考えられる。

10

【0057】

プラズマを用いる気相成長法において、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、投入電極、基板-ターゲット間距離、プラズマ中の電子温度及び電子密度、プラズマ中の活性種密度及び活性種の寿命等が考えられる。

【0058】

本発明者は多々ある成膜ファクターの中で、成膜される膜の特性は、成膜温度Tsと基板-ターゲット間距離D (mm)との2つのファクターに大きく依存することを見出し、これらファクターを最適化することにより、良質な圧電膜を効率よく成膜できることを見出した。すなわち、成膜温度Tsを横軸にし、基板-ターゲット間距離Dを縦軸にして、圧電膜の特性をプロットすると、ある範囲内において良質な圧電膜を成膜できることを見出した（図14を参照）。

20

【0059】

本発明者は、PZT系強誘電体膜を成膜する場合、上記式(1)を充足しないTs () < 400の成膜条件では、成膜温度が低すぎてペロブスカイト結晶が良好に成長せず、パイロクロア相がメインの膜が成膜されることを見出している。

【0060】

本発明者はさらに、PZT系強誘電体膜を成膜する場合、上記式(1)を充足する400 Ts () 500の条件では、基板-ターゲット間距離D (mm)が上記式(2)を充足する範囲で、また上記式(3)を充足する500 Ts () 600の条件では、基板-ターゲット間距離D (mm)が上記式(4)を充足する範囲で成膜条件を決定することで、パイロクロア相の少ないペロブスカイト結晶を安定的に成長させることができ、しかもPb抜けを安定的に抑制することができ、結晶構造及び膜組成が良好な良質な圧電膜を安定的に成膜することができることを見出している（図14を参照）。

30

【0061】

PZTのスパッタ成膜において、高温成膜するとPb抜けが起こりやすくなることが知られている。本発明者は、Pb抜けが、成膜温度以外に基板-ターゲット間距離にも依存することを見出している。PZTの構成元素であるPb, Zr, 及びTiの中で、Pb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、Arイオン300 eVの条件におけるスパッタ率は、Pb = 0.75、Zr = 0.48、Ti = 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。基板-ターゲット間距離は、近いほど再スパッタ率が高くなり、Pb抜けが生じやすくなると考えられる。このことは、PZT以外のPb含有ペロブスカイト型酸化物でも、同様である。また、スパッタリング法以外のプラズマを用いる気相成長法でも同様である。

40

【0062】

50

成膜温度 T_s が過小であり、かつ基板 - ターゲット間距離 D が過大の条件では、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 が過大であり、かつ基板 - ターゲット間距離 D が過小の条件では、 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 $400 < T_s < 500$ 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基板 - ターゲット間距離 D を相対的に短くする必要がある、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基板 - ターゲット間距離 D を相対的に長くする必要がある。これを表したのが、上記式 (2) である。上記 (3) 式を充足する $500 < T_s < 600$ においては、成膜温度が比較的高温領域であるため、基板 - ターゲット間距離 D の範囲は上限値が大きくなるが、傾向は同様である。

10

【0063】

成膜速度は、製造効率上速い方が好ましく、 $0.5 \mu\text{m/h}$ 以上が好ましく、 $1.0 \mu\text{m/h}$ 以上がより好ましい。図2に示されるように、基板 - ターゲット間距離 D が短い方が成膜速度が速くなる。図2は、RFスパッタリング装置1を用いてPZT膜を成膜した場合の、成膜速度と基板 - ターゲット間距離 D との関係を示した図である。図2において、成膜温度 $T_s = 525$ 、ターゲット投入電力 (rf電力) $= 2.5 \text{ W/cm}^2$ である。実施例1に示されるように、本発明によれば、成膜速度が $1.0 \mu\text{m/h}$ 以上の高速成膜条件においても良質の膜を成膜することが可能である。

【0064】

基板 - ターゲット間距離 D によっては、成膜速度が $0.5 \mu\text{m/h}$ 未満となる場合があり得る。かかる場合には、ターゲット投入電力等を、成膜速度が $0.5 \mu\text{m/h}$ 以上となるように、調整することが好ましい。

20

【0065】

基板 - ターゲット間距離 D は短い方が成膜速度が速いため好ましく、 $400 < T_s < 500$ の範囲では 80 mm 以下、 $500 < T_s < 600$ の範囲では 100 mm 以下が好ましいが、 30 mm 未満ではプラズマ状態が不安定となるため、膜質の良好な成膜ができない恐れがある。より膜質の高い圧電膜を安定的成膜するためには、 $400 < T_s < 500$ の範囲、及び $500 < T_s < 600$ の範囲のいずれにおいても、基板 - ターゲット間距離 D は、 $50 < D (\text{mm}) < 70$ であることが好ましい。

30

【0066】

本発明者は、上記のように、上記式 (1) 及び (2) を充足する範囲、又は (3) 及び (4) を充足する範囲で成膜条件を決定することで、良質な圧電膜を製造効率良く、すなわち、速い成膜速度で、かつ安定的に成膜できることを見出している。

【0067】

「強誘電体素子 (圧電素子)、インクジェット式記録ヘッド」

図3を参照して、本発明に係る実施形態の圧電素子 (強誘電体素子)、及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3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。

40

【0068】

本実施形態の圧電素子 (強誘電体素子) 2 は、基板 20 上に、下部電極 30 と強誘電体膜 (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、強誘電体膜 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。強誘電体膜 40 は上記式 (P) で表される本発明のペロブスカイト型酸化物を含む本発明の強誘電体膜である。

【0069】

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強誘電体膜 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。

50

【 0 0 7 0 】

強誘電体膜 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、強誘電体膜 40 は連続膜でも構わない。但し、強誘電体膜 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るので、より大きな変位量が得られ、好ましい。

【 0 0 7 1 】

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 (S U S)、イットリウム安定化ジルコニア (Y S Z)、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 $S i O_2$ 酸化膜が形成された S O I 基板等の積層基板を用いてもよい。

10

【 0 0 7 2 】

下部電極 30 の主成分としては特に制限なく、 $A u$, $P t$, $I r$, $I r O_2$, $R u O_2$, $L a N i O_3$, 及び $S r R u O_3$ 等の金属又は金属酸化物、及びこれらの組合せが挙げられる。

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、 $A l$, $T a$, $C r$, 及び $C u$ 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、及びこれらの組合せが挙げられる。

【 0 0 7 3 】

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。強誘電体膜 40 の膜厚は特に制限なく、通常 $1 \mu m$ 以上であり、例えば $1 \sim 5 \mu m$ である。強誘電体膜 40 の膜厚は $3 \mu m$ 以上が好ましい。

20

【 0 0 7 4 】

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 及びインク室 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、強誘電体膜 40 の凸部 41 の数及びパターンに対応して、複数設けられている。

【 0 0 7 5 】

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。

30

【 0 0 7 6 】

基板 20 とは独立した部材の振動板 60 及びインクノズル 70 を取り付けの代わりに、基板 20 の一部を振動板 60 及びインクノズル 70 に加工してもよい。例えば、基板 20 が S O I 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 及びインクノズル 70 とを形成することができる。

本実施形態の圧電素子 2 及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。

【 0 0 7 7 】

40

「インクジェット式記録装置」

図 4 及び図 5 を参照して、上記実施形態のインクジェット式記録ヘッド 3 を備えたインクジェット式記録装置の構成例について説明する。図 4 は装置全体図であり、図 5 は部分上面図である。

【 0 0 7 8 】

図示するインクジェット式記録装置 100 は、インクの色ごとに設けられた複数のインクジェット式記録ヘッド (以下、単に「ヘッド」という) 3 K , 3 C , 3 M , 3 Y を有する印字部 102 と、各ヘッド 3 K , 3 C , 3 M , 3 Y に供給するインクを貯蔵しておくインク貯蔵 / 装填部 114 と、記録紙 116 を供給する給紙部 118 と、記録紙 116 のカールを除去するデカール処理部 120 と、印字部 102 のノズル面 (インク吐出面) に対

50

向して配置され、記録紙 116 の平面性を保持しながら記録紙 116 を搬送する吸着ベルト搬送部 122 と、印字部 102 による印字結果を読み取る印字検出部 124 と、印画済みの記録紙（プリント物）を外部に排紙する排紙部 126 とから概略構成されている。

【0079】

印字部 102 をなすヘッド 3K, 3C, 3M, 3Y が、各々上記実施形態のインクジェット式記録ヘッド 3 である。

【0080】

デカール処理部 120 では、巻き癖方向と逆方向に加熱ドラム 130 により記録紙 116 に熱が与えられて、デカール処理が実施される。

【0081】

ロール紙を使用する装置では、図 4 のように、デカール処理部 120 の後段に裁断用のカッター 128 が設けられ、このカッターによってロール紙は所望のサイズにカットされる。カッター 128 は、記録紙 116 の搬送路幅以上の長さを有する固定刃 128A と、該固定刃 128A に沿って移動する丸刃 128B とから構成されており、印字裏面側に固定刃 128A が設けられ、搬送路を挟んで印字面側に丸刃 128B が配置される。カット紙を使用する装置では、カッター 128 は不要である。

【0082】

デカール処理され、カットされた記録紙 116 は、吸着ベルト搬送部 122 へと送られる。吸着ベルト搬送部 122 は、ローラ 131、132 間に無端状のベルト 133 が巻き掛けられた構造を有し、少なくとも印字部 102 のノズル面及び印字検出部 124 のセンサ面に対向する部分が水平面（フラット面）となるよう構成されている。

【0083】

ベルト 133 は、記録紙 116 の幅よりも広い幅寸法を有しており、ベルト面には多数の吸引孔（図示略）が形成されている。ローラ 131、132 間に掛け渡されたベルト 133 の内側において印字部 102 のノズル面及び印字検出部 124 のセンサ面に対向する位置には吸着チャンバ 134 が設けられており、この吸着チャンバ 134 をファン 135 で吸引して負圧にすることによってベルト 133 上の記録紙 116 が吸着保持される。

【0084】

ベルト 133 が巻かれているローラ 131、132 の少なくとも一方にモータ（図示略）の動力が伝達されることにより、ベルト 133 は図 4 上の時計回り方向に駆動され、ベルト 133 上に保持された記録紙 116 は図 4 の左から右へと搬送される。

【0085】

縁無しプリント等を印字するとベルト 133 上にもインクが付着するので、ベルト 133 の外側の所定位置（印字領域以外の適当な位置）にベルト清掃部 136 が設けられている。

【0086】

吸着ベルト搬送部 122 により形成される用紙搬送路上において印字部 102 の上流側に、加熱ファン 140 が設けられている。加熱ファン 140 は、印字前の記録紙 116 に加熱空気を吹き付け、記録紙 116 を加熱する。印字直前に記録紙 116 を加熱しておくことにより、インクが着弾後に乾きやすくなる。

【0087】

印字部 102 は、最大紙幅に対応する長さを有するライン型ヘッドを紙送り方向と直交方向（主走査方向）に配置した、いわゆるフルライン型のヘッドとなっている（図 5 を参照）。各印字ヘッド 3K, 3C, 3M, 3Y は、インクジェット式記録装置 100 が対象とする最大サイズの記録紙 116 の少なくとも一辺を超える長さにならってインク吐出口（ノズル）が複数配列されたライン型ヘッドで構成されている。

【0088】

記録紙 116 の送り方向に沿って上流側から、黒（K）、シアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）の順に各色インクに対応したヘッド 3K, 3C, 3M, 3Y が配置されている。記録紙 116 を搬送しつつ各ヘッド 3K, 3C, 3M, 3Y からそれぞれ色イ

10

20

30

40

50

ンクを吐出することにより、記録紙 1 1 6 上にカラー画像が記録される。

【0089】

印字検出部 1 2 4 は、印字部 1 0 2 の打滴結果を撮像するラインセンサ等からなり、ラインセンサによって読み取った打滴画像からノズルの目詰まり等の吐出不良を検出する。

【0090】

印字検出部 1 2 4 の後段には、印字された画像面を乾燥させる加熱ファン等からなる後乾燥部 1 4 2 が設けられている。印字後のインクが乾燥するまでは印字面と接触することは避けた方が好ましいので、熱風を吹き付ける方式が好ましい。

【0091】

後乾燥部 1 4 2 の後段には、画像表面の光沢度を制御するために、加熱・加圧部 1 4 4 が設けられている。加熱・加圧部 1 4 4 では、画像面を加熱しながら、所定の表面凹凸形状を有する加圧ローラ 1 4 5 で画像面を加圧し、画像面に凹凸形状を転写する。

【0092】

こうして得られたプリント物は、排紙部 1 2 6 から排出される。本来プリントすべき本画像（目的の画像を印刷したもの）とテスト印字とは分けて排出することが好ましい。このインクジェット式記録装置 1 0 0 では、本画像のプリント物と、テスト印字のプリント物とを選別してそれぞれの排出部 1 2 6 A、1 2 6 B へと送るために排紙経路を切り替える選別手段（図示略）が設けられている。

大きめの用紙に本画像とテスト印字とを同時に並列にプリントする場合には、カッター 1 4 8 を設けて、テスト印字の部分を切り離す構成とすればよい。

インクジェット式記録装置 1 0 0 は、以上のように構成されている。

【0093】

（設計変更）

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、適宜設計変更可能である。

【実施例】

【0094】

本発明に係る実施例について説明する。

（実施例 1）

成膜基板として、25 mm 角の Si 基板上に 30 nm 厚の Ti 密着層と 300 nm 厚の Ir 下部電極とが順次積層された電極付き基板を用意した。

上記基板に対して、RF スパッタリング装置を用い、真空度 0.5 Pa、Ar / O₂ 混合雰囲気（O₂ 体積分率 2.5 %）の条件下で、ターゲット組成を変えて、Bi 添加量の異なる複数種の Bi ドープ PZT 強誘電体膜の成膜を実施した。いずれのターゲットも、Zr : Ti モル比 = 52 : 48 とした。

【0095】

基板 / ターゲット間距離は 60 mm とした。成膜温度 T_s は 525 とし、ターゲットに 2.5 W / cm² の rf 電力を印加して成膜を行った。強誘電体膜の膜厚は 4 μm とした。以降、Bi ドープ PZT は「Bi - PZT」と略記する。

【0096】

ターゲットに同じ電力が印加されていても、基板 - ターゲット間距離 D が近いほど成膜速度が速くなる。成膜温度 T_s = 525 とし、ターゲットへの印加電力（rf 電力）を 2.5 W / cm² とした時の基板 - ターゲット間距離 D と成膜速度との関係を図 2 に示す。図 2 によれば、例えば基板 - ターゲット間距離 D（mm）= 60 の時の成膜速度は 1.0 μm / h である。

【0097】

上記強誘電体膜上に Pt 上部電極をスパッタリング法にて 100 nm 厚で形成し、本発明の強誘電体素子を得た。

【0098】

ターゲット組成を変える以外は上記と同様にして、La 添加量が同一の La ドープ PZ

10

20

30

40

50

T 強誘電体膜の成膜を複数回実施し、それぞれについて強誘電体素子を得た。以降、L a ドープ P Z T は「L a - P Z T」と略記する。

ターゲット組成を変える以外は上記と同様にして、N b 添加量の異なる複数種の N b ドープ P Z T 強誘電体膜の成膜を実施し、それぞれについて強誘電体素子を得た。以降、N b ドープ P Z T は「N b - P Z T」と略記する。

ターゲット組成を変える以外は上記と同様にして、B i 添加量及び N b 添加量の異なる複数種の B i , N b 共ドープ P Z T 強誘電体膜の成膜を実施し、それぞれについて強誘電体素子を得た。以降、B i , N b 共ドープ P Z T は「B i , N b - P Z T」と略記する。

【0099】

ターゲット組成を変える以外は上記と同様にして、B i 添加量の異なる複数種の T a ドープ P Z T 強誘電体膜の成膜を実施し、それぞれについて強誘電体素子を得た。以降、T a ドープ P Z T は「T a - P Z T」と略記する。

ターゲット組成を変える以外は上記と同様にして、W 添加量の異なる複数種の W ドープ P Z T 強誘電体膜の成膜を実施し、それぞれについて強誘電体素子を得た。以降、W ドープ P Z T は「W - P Z T」と略記する。

いずれのターゲットも、Z r : T i モル比 = 5 2 : 4 8 とした。

【0100】

< E D X 測定 >

B i 添加量の異なる複数種の B i - P Z T 強誘電体膜について各々、E D X による組成分析を実施した。

いずれの膜も $(P b_{1-x} + B i_x)(Z r_{0.52} T i_{0.48})O_z$ で表される組成を有していた。x = 0.06, 0.10, 0.11, 0.14, 0.16, 0.21, 0.30 の膜が得られた。いずれの膜も $1 + \frac{z}{2} = 1.02 \sim 1.10$ であり、A サイト元素がリッチな組成であった。いずれの膜も、酸素の K 線強度が弱いため、 $2 < z < 3$ 程度であることは分かったが、酸素量 z の特定はできなかった。

他の強誘電体膜についても、同様に E D X による組成分析を実施した。

【0101】

< S E M 断面観察 >

B i 添加量の異なる複数種の B i - P Z T 強誘電体膜について各々、S E M 断面観察を実施したところ、いずれも基板面に対して略垂直方向に成長した多数の柱状結晶（平均柱径約 150 nm）からなる柱状結晶構造膜であった。

【0102】

< X R D 測定 >

B i 添加量の異なる複数種の B i - P Z T 強誘電体膜について各々、X R D 測定を実施した。

B i 添加量 6 ~ 30 モル% の B i - P Z T 膜はいずれも (100) 配向のペロブスカイト単相構造の膜であった。

【0103】

< P E ヒステリシス測定 >

B i 添加量の異なる複数種の B i - P Z T 強誘電体膜 (0.06 x 0.21) について各々、分極 - 電界ヒステリシス測定 (P E ヒステリシス測定) を行い、残留分極値 P_r ($\mu C / cm^2$)、最大分極値 P_{max} ($\mu C / cm^2$)、及び誘電率 ϵ を求めた。分極値がほぼ飽和してくる $E = 100 kV / cm$ における分極値を P_{max} として求めた。

【0104】

B i 添加量 (A サイト中のモル濃度) と、残留分極値 P_r 、最大分極値 P_{max} 、及び誘電率 ϵ との関係を図 6 に示す。図 6 に示すように、スパッタ法により成膜を行うことにより、焼結助剤やアクセプタイオンを添加することなく、P Z T の A サイトに 5 モル% 以上のドナイオンを添加でき、5 ~ 25 モル% の範囲内で高い強誘電性能を示すことが明らかとなった。

【0105】

10

20

30

40

50

B i 添加量 1 4 モル % の B i - P Z T 強誘電体膜の P E ヒステリシス曲線、L a 添加量 1 モル % の L a - P Z T 強誘電体膜の P E ヒステリシス曲線、N b 添加量 1 2 モル % の N b - P Z T 強誘電体膜の P E ヒステリシス曲線、B i 添加量 6 モル % - N b 添加量 1 4 モル % の B i , N b - P Z T 強誘電体膜の P E ヒステリシス曲線、及び、B i 添加量 9 モル % - N b 添加量 1 6 モル % の B i , N b - P Z T 強誘電体膜の P E ヒステリシス曲線を図 7 A , 図 7 B に示す。

また、ドナイオンの種類、ドナイオンの添加量、及び $(E_{c1} + E_{c2}) / (E_{c1} - E_{c2}) \times 100 (\%)$ の値の関係を図 8 に示す。

【0106】

B サイトに 5 モル % 以上のドナイオンを添加した N b - P Z T 膜、T a - P Z T 膜、及び W - P Z T 膜では、P E ヒステリシスの非対称のレベルを示す $(E_{c1} + E_{c2}) / (E_{c1} - E_{c2}) \times 100 (\%)$ が大きく、25 % を超えたのに対し、A サイトにドナイオンを添加した B i - P Z T 膜、及び L a - P Z T 膜では、同パラメータ値が小さく、P E ヒステリシスの対称性が良かった。B i 添加量 6 ~ 21 モル % の B i - P Z T 膜、及び L a 添加量 1 モル % の L a - P Z T 膜はいずれも、 $(E_{c1} + E_{c2}) / (E_{c1} - E_{c2}) \times 100 (\%)$ 25 であった。

【0107】

また、B サイトにのみドナイオンを添加した N b - P Z T 膜よりも、A サイト及び B サイトにドナイオンを添加した B i , N b - P Z T 膜の方が P E ヒステリシスの非対称性は緩和されるが、B i , N b 共ドーブよりも B i 単独ドーブの方が P E ヒステリシスの対称性が格段に良いことが明らかとなった。

【0108】

(実施例 2)

特定の成膜条件を変える以外は実施例 1 と同様にして、真性 P Z T 膜及び N b - P Z T 膜の成膜を実施し、それぞれについて強誘電体素子を得た。真性 P Z T 強誘電体膜の成膜では $Pb_{1.3}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ ターゲットを用い、N b - P Z T 膜の成膜では $Pb_{1.3}Zr_{0.43}Ti_{0.44}Nb_{0.13}O_3$ ターゲットを用いて、成膜を行った。

【0109】

成膜温度 T_s を 525 とし、ターゲットに $2.5 W / cm^2$ の r f 電力を印加し、基板 - ターゲット間距離 $D (mm) = 40, 60, 75, 100, 120 mm$ の条件で成膜を行った。基板 - ターゲット間距離 $D = 60 mm$ では N b - P Z T 膜を成膜し、それ以外の D においては P Z T 膜を成膜した。得られた主な膜の X R D パターンを図 9 ~ 図 13 に示す。

【0110】

図 9 ~ 図 13 に示すように、成膜温度 $T_s = 525$ の条件では、基板 - ターゲット間距離 $D = 40 mm \sim 100 mm$ の範囲内において、結晶配向性を有するペロブスカイト結晶が得られた。図 2 に対応させると、成膜速度 $0.5 \mu m / h \sim 1.2 \mu m / h$ であり、良好な製造効率でペロブスカイト結晶が得られていることになる。

【0111】

基板 - ターゲット間距離 $D = 120 mm$ (図 13 参照) では、パイロクロア相がメインの膜が得られたので、「x」と判定した。この場合は、基板 - ターゲット間距離 D が長すぎて、成膜速度が遅くなり、ペロブスカイト成長が十分にできなかったと考えられる。基板 - ターゲット間距離 $D = 100 mm$ (図 12 参照) では、同一条件で調製した他のサンプルではパイロクロア相が見られたため、「」と判定した。基板 - ターゲット間距離 $D = 40 mm$ (図 9 参照) の場合も、同様にパイロクロア相が見られるため、「」と判定した。基板 - ターゲット間距離 $D = 60 mm$ 及び $75 mm$ において、良好な結晶配向性を有するペロブスカイト結晶が安定的に得られたので、「」と判定した (図 10 及び図 11 参照)。

【0112】

10

20

30

40

50

図 10 に示される圧電膜 ($D = 60 \text{ mm}$, Nb - PZT 膜) について、XRF による組成分析を実施した。その結果、図 10 に示される圧電膜の、Pb のモル量と B サイト元素の合計モル量 ($Zr + Ti + Nb$) との比は、 $Pb / (Zr + Ti + Nb) = 1.02$ であり、Pb 抜けのない Nb - PZT 膜であることが確認された。

【0113】

この Nb - PZT 膜について、圧電膜上に Pt 上部電極をスパッタリング法にて 100 nm 厚で形成し、圧電膜の圧電定数 d_{31} を片持ち梁法により測定した。基板 ターゲット間距離 $D = 60 \text{ mm}$ で成膜したものは ((100) 配向)、圧電定数 d_{31} は 250 pm/V と高く、良好であった。

【0114】

図 12 に示される若干のパイロクロア相を含む PZT 膜について ($D = 100 \text{ mm}$)、同様に圧電定数 d_{31} の測定を行ったところ、 $d_{31} = 110 \text{ pm/V}$ であった。

【0115】

(実施例 3)

成膜温度 $T_s = 420$ 、基板 - ターゲット間距離 $D = 60 \text{ mm}$ とし、その他の条件は実施例 3 と同様にして PZT 膜を成膜した。

この条件では、僅かにパイロクロア相を含むものの、(100) 配向の、良好な結晶配向性を有するペロブスカイト結晶が得られた。

【0116】

(実施例 2, 3 の結果のまとめ)

図 14 に、実施例 2 及び 3 のすべてのサンプル及びその他の条件で成膜したサンプルについて、成膜温度 T_s を横軸にし、基板 ターゲット間距離 D を縦軸にして、XRD 測定結果をプロットした

図 14 には、PZT 膜又は Nb - PZT 膜においては、下記式 (1) 及び (2)、又は (3) 及び (4) を充足する範囲で成膜条件を決定することで、パイロクロア相の少ないペロブスカイト結晶を安定的に成長させることができ、しかも Pb 抜けを安定的に抑制することができ、結晶構造及び膜組成が良好な良質な圧電膜を安定的に成膜できることが示されている。図 14 中のデータは真性 PZT 膜及び Nb - PZT 膜のデータが混在しているが、真性 PZT 膜も Nb - PZT 膜も好適な成膜条件は同様である。

$400 \leq T_s (^\circ\text{C}) \leq 500 \cdots (1)$ 、
 $30 \leq D (\text{mm}) \leq 80 \cdots (2)$ 、
 $500 \leq T_s (^\circ\text{C}) \leq 600 \cdots (3)$ 、
 $30 \leq D (\text{mm}) \leq 100 \cdots (4)$

【産業上の利用可能性】

【0117】

本発明の強誘電体膜は、インクジェット式記録ヘッド、磁気記録再生ヘッド、MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems) デバイス、マイクロポンプ、超音波探触子等に搭載される圧電アクチュエータ、及び強誘電体メモリ等の強誘電体素子に好ましく利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図 1 A】スパッタリング装置の概略断面図

【図 1 B】成膜中の様子を模式的に示す図

【図 2】実施例 1 における、基板 ターゲット間距離と成膜速度との関係を示す図

【図 3】本発明に係る実施形態の圧電素子 (強誘電体素子) 及びインクジェット式記録ヘッド (液体吐出装置) の構造を示す断面図

【図 4】図 3 のインクジェット式記録ヘッドを備えたインクジェット式記録装置の構成例を示す図

【図 5】図 4 のインクジェット式記録装置の部分上面図

【図 6】実施例 1 の Bi - PZT 膜について、Bi 添加量と、残留分極値 P_r 、最大分極

10

20

30

40

50

値 P_{max} 、及び誘電率 との関係を示す図

【図 7 A】実施例 1 の各種 P Z T 系膜の P E ヒステリシス曲線

【図 7 B】実施例 1 の各種 P Z T 系膜の P E ヒステリシス曲線

【図 8】実施例 1 の各種 P Z T 系膜について、ドナイオンの種類、ドナイオンの添加量、及び $(E_{c1} + E_{c2}) / (E_{c1} - E_{c2}) \times 100 (\%)$ の値の関係を示す図

【図 9】実施例 2 で得られた主な強誘電体膜の X R D パターン

【図 10】実施例 2 で得られた主な強誘電体膜の X R D パターン

【図 11】実施例 2 で得られた主な強誘電体膜の X R D パターン

【図 12】実施例 2 で得られた主な強誘電体膜の X R D パターン

【図 13】実施例 2 で得られた主な強誘電体膜の X R D パターン

【図 14】実施例 2 及び 3 のすべてのサンプルについて、成膜温度 T_s を横軸にし、基板 - ターゲット間距離 D を縦軸にして、X R D 測定結果をプロットした図

【図 15】非特許文献 1 の F i g . 1 4

【符号の説明】

【 0 1 1 9 】

2 圧電素子（強誘電体素子）

3、3 K、3 C、3 M、3 Y インクジェット式記録ヘッド（液体吐出装置）

20 基板

30、50 電極

40 強誘電体膜（圧電体膜）

70 インクノズル（液体貯留吐出部材）

71 インク室（液体貯留室）

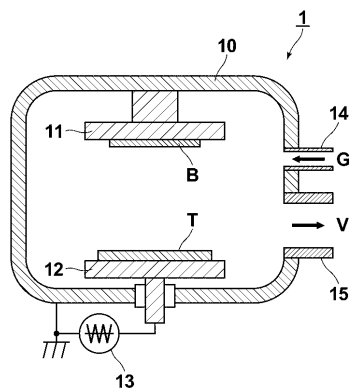
72 インク吐出口（液体吐出口）

100 インクジェット式記録装置

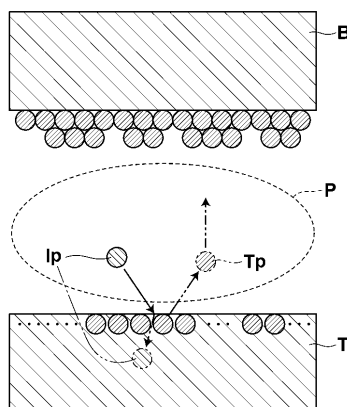
10

20

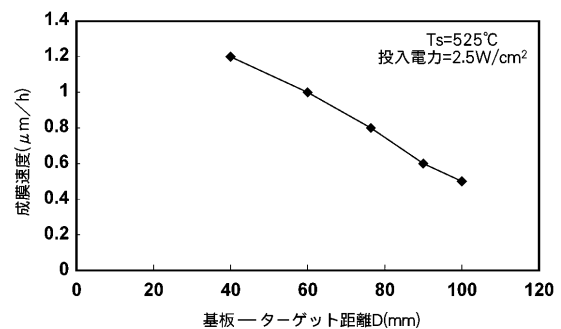
【図 1 A】



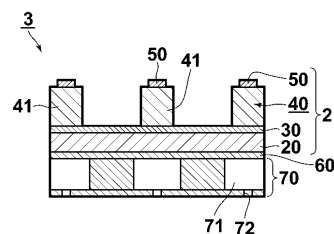
【図 1 B】



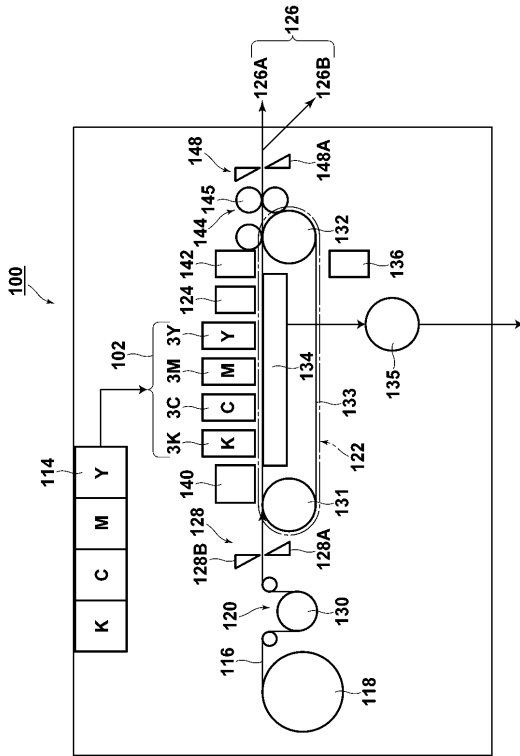
【図 2】



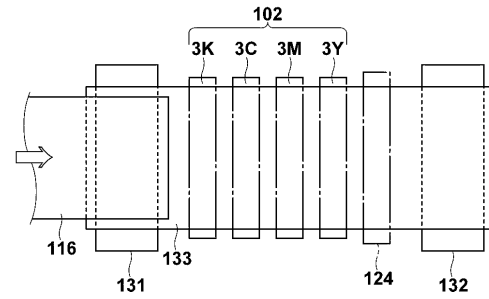
【図 3】



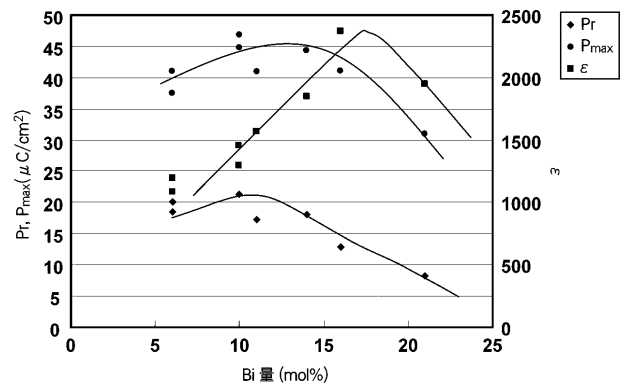
【図 4】



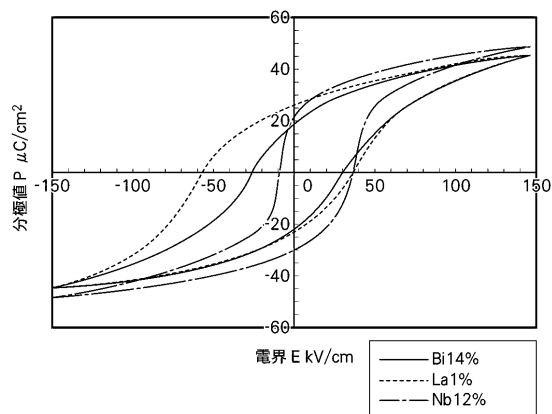
【図 5】



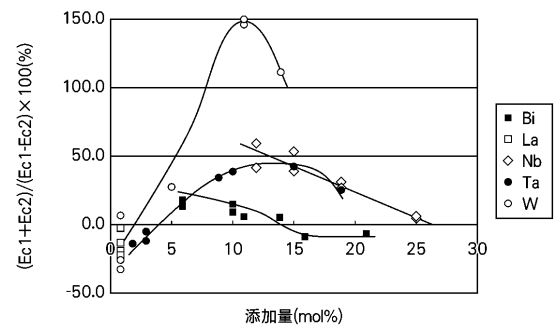
【図 6】



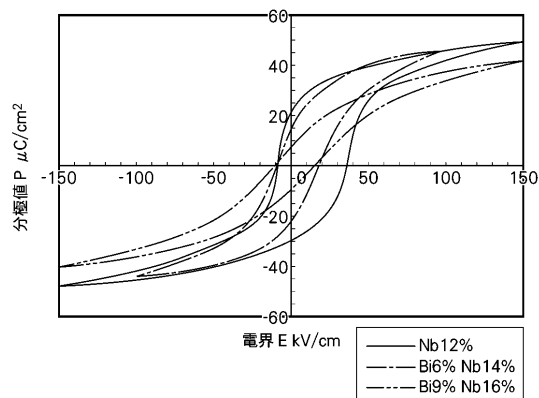
【図 7 A】



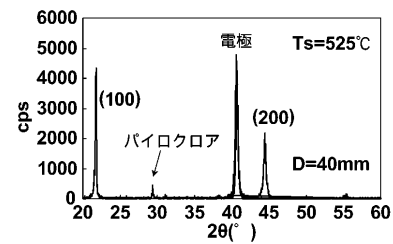
【図 8】



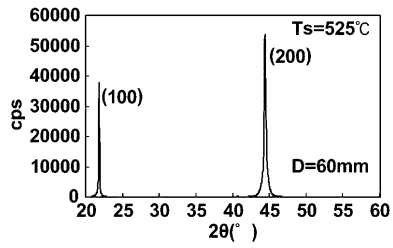
【図 7 B】



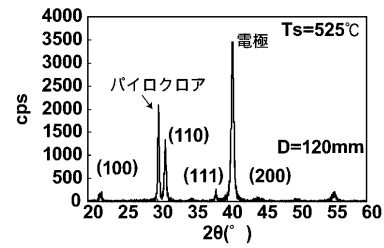
【図 9】



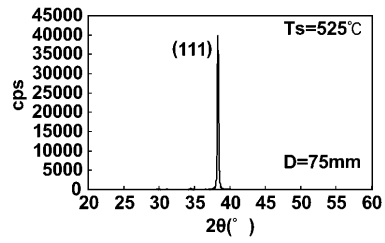
【図 10】



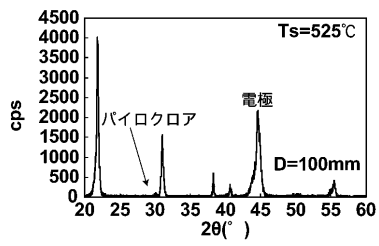
【図 13】



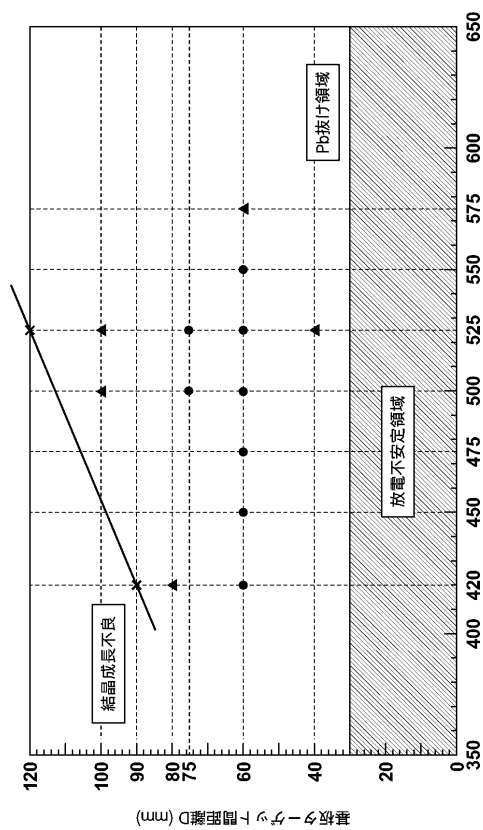
【図 11】



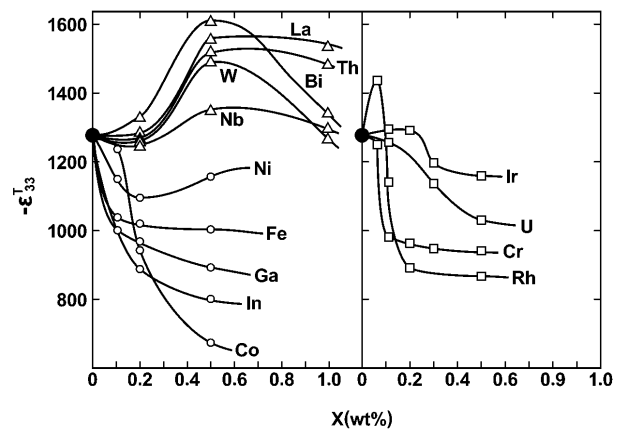
【図 12】



【図 14】



【図 15】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	H 0 1 L 41/08	L
C 0 1 G 25/00 (2006.01)	C 2 3 C 14/34	R
B 4 1 J 2/045 (2006.01)	C 0 1 G 25/00	
B 4 1 J 2/055 (2006.01)	B 4 1 J 3/04	1 0 3 A

F ターム(参考) 4K029 AA06 AA24 BA50 BB08 BC00 CA06 DC05 DC35 EA00 EA01
EA08