

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610066947.8

[51] Int. Cl.

B05D 1/02 (2006.01)

B05D 3/00 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

H01L 41/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100503058C

[22] 申请日 2006.3.30

[21] 申请号 200610066947.8

[30] 优先权

[32] 2005.3.31 [33] JP [31] 2005-104517

[32] 2006.3.2 [33] JP [31] 2006-056096

[73] 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 栗城彰 角浩二 风间宏信

高部本规 野口元久

[56] 参考文献

CN1265224A 2000.8.30

铁电 PbZr0.53Ti0.47O3 薄膜的磁增强反应
离子刻蚀. 刘秦等. 半导体学报, 第 20 卷第
11 期. 1999

审查员 毕胜

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有
限责任公司

代理人 柳春雷

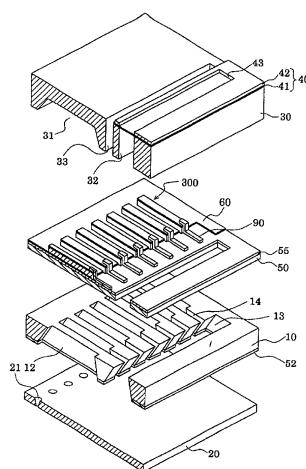
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 17 页

[54] 发明名称

电介质膜、压电元件、液体喷头及其制造方
法、液体喷射装置

[57] 摘要

本发明提供一种能够较容易地控制结晶状态并
可始终获得稳定特性的电介质膜的制造方法，以及
可提高压电元件特性的压电元件的制造方法。该方
法包括：涂布含有金属有机化合物的胶体溶液来形
成介电前驱体膜的涂布工序，金属有机化合物含有
构成电介质膜的金属，电介质膜至少含有铅成分；
对介电前驱体膜进行干燥的干燥工序；对介电前驱
体膜进行脱脂的脱脂工序；煅烧介电前驱体膜以形
成电介质膜的煅烧工序；干燥工序具有：将介电前
驱体膜加热到低于材料主溶媒的溶剂沸点的温度并
保持一定时间以使其干燥的第一干燥工序；在
140℃ ~ 170℃ 的范围内干燥介电前驱体膜的第二干
燥工序；脱脂工序使脱脂的温度为 350℃ ~ 450℃，
使升温率为 15 [°C/sec] 以上，煅烧工序使升温率
为 100 [°C/sec] ~ 150 [°C/sec]。



1. 一种电介质膜的制造方法，其特征在于，具有：

涂布工序，涂布含有金属有机化合物的胶体溶液来形成介电前驱体膜，其中所述金属有机化合物含有构成所述电介质膜的金属，所述电介质膜至少含有铅成分；干燥工序，对所述介电前驱体膜进行干燥；脱脂工序，对所述介电前驱体膜进行脱脂；煅烧工序，煅烧所述介电前驱体膜以形成电介质膜；其中，

所述干燥工序具有：第一干燥工序，将所述介电前驱体膜加热到低于作为所述材料主溶媒的溶剂的沸点的温度并保持一定时间，从而使所述介电前驱体膜干燥；第二干燥工序，在 140℃～170℃的范围内干燥所述介电前驱体膜；

所述脱脂工序使脱脂的温度为 350℃～450℃，并使升温率为 15[°C/sec]以上；

所述煅烧工序使升温率为 100[°C/sec]～150[°C/sec]。

2. 如权利要求 1 所述的电介质膜的制造方法，其特征在于，

至少含有铅成分的电介质膜为锆钛酸铅（PZT）；通过所述干燥工序、所述脱脂工序及所述煅烧工序，使得膜厚方向上 Zr/Ti 组成的分布在被表示为通过 ESCA 分析出的 Zr/Ti 组成梯度的值时不足 3%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的电介质膜的制造方法，其特征在于，在所述煅烧工序中，通过 RTA 法对所述介电前驱体膜进行加热。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的电介质膜的制造方法，其特征在于，使结晶在菱面体晶系的（100）面优先取向。

5. 一种压电元件的制造方法，其特征在于，包括：在基板上形成下电极膜的工序；在该下电极膜上形成压电层的工序；以及在该压电层上形成上电极膜的工序；

其中，所述形成压电层的工序用于制造通过权利要求 1 或 2 所述的制造方法制造出的电介质膜。

6. 一种液体喷头的制造方法，其特征在于，其使用了通过权利要求 5

所述的制造方法制造出的压电元件。

7. 一种电介质膜，其特征在于，锆钛酸铅（PZT）的膜厚方向上的 Zr/Ti 组成的分布在被表示为通过 ESCA 分析出的 Zr/Ti 组成梯度的值时不足 3%。

8. 一种压电元件，其包括：形成于基板上的下电极膜；形成于该下电极膜上的权利要求 7 所述的电介质膜层；以及形成于该电介质膜层上的上电极膜。

9. 一种液体喷射装置，具有液体喷头，所述液体喷头将权利要求 8 所述的压电元件作为使液滴从喷嘴开口喷出的驱动源。

电介质膜、压电元件、液体喷头及其制造方法、液体喷射装置

技术领域

本发明涉及由含有压电材料的介电材料构成的电介质膜、压电元件及液体喷射装置、以及电介质膜的制造方法、具有由压电材料形成的压电膜的压电元件的制造方法及液体喷头的制造方法。

背景技术

液体喷头等当中所使用的压电元件是将由呈现电-机转换功能的压电材料形成的压电膜用两个电极包夹而成的元件，压电膜例如由结晶化的压电陶瓷构成。

使用了这种压电元件的液体喷头例如有喷墨式记录头，其通过振动板构成与喷出墨滴的喷嘴开口相连通的压力产生室的一部分，并通过压电元件使该振动板变形来对压力产生室加压以使得墨滴从喷嘴开口喷出。得到实际应用的喷墨式记录头有如下两种：一种使用了压电元件在轴向上伸长、收缩的纵向振动模式的压电致动器；另一种使用了弯曲振动模式的压电致动器。使用弯曲振动模式致动器的例如公知是如下构成：通过成膜技术在振动板的整个表面上形成均匀的压电膜，并通过光刻法将该压电层切分成与压力产生室相对应的形状，从而按每个压力产生室独立地形成压电元件。

构成压电元件的压电层的制造方法公知有所谓的溶胶-凝胶法。即，在形成了下电极的基板上涂布金属有机化合物的溶胶并使之干燥及胶化（脱脂）以形成压电体的前驱体膜，这样的工序至少实施一次以上，然后，在高温下进行热处理使其结晶化。然后，通过反复多次实施这些工序来制造预定厚度的压电层（压电薄膜）。

此外，构成压电元件的压电层的制造方法公知有所谓的 MOD (Metal-Organic Deposition, 金属有机物沉积) 法。即，一般地，将金属醇盐等金

属有机化合物溶解到乙醇中，并在其中添加水解抑制剂等而得到胶体溶液，将该胶体溶液涂布到对象物上，然后对其干燥并煅烧，由此进行成膜。

以往的压电层的制造方法例如在下述专利文献 1、2 中有记载。根据这种制造方法，例如可以比较良好地形成 $1\mu\text{m}$ 以上厚度的压电层，并能够防止产生裂纹等。但是，存在难以控制压电层的结晶粒径、晶向等结晶状态，无法获得期望特性的压电层的问题。另外，所述问题并不限于液体喷头的压电元件等所使用的由压电材料形成的压电膜，对于其他介电材料所形成的电介质膜同样存在。

专利文献 1：日本专利文献特开平 9-223830 号公报（第 4~6 页）；

专利文献 2：日本专利文献特开平 6-005946 号公报。

发明内容

鉴于上述情况，本发明的课题在于提供一种能够比较容易地控制结晶状态并可获得始终稳定的特性的电介质膜、电介质膜的制造方法及压电元件的制造方法，以及能够提高压电元件的特性的液体喷头的制造方法以及液体喷射装置。

解决上述问题的本发明第一方式为一种电介质膜的制造方法，所述方法的特征在于，具有：涂布工序，涂布含有金属有机化合物的胶体溶液来形成介电前驱体膜，其中所述金属有机化合物含有构成所述电介质膜的金属，所述电介质膜至少含有铅成分；干燥工序，对所述介电前驱体膜进行干燥；脱脂工序，对所述介电前驱体膜进行脱脂；煅烧工序，煅烧所述介电前驱体膜以形成电介质膜；其中，所述干燥工序具有：第一干燥工序，将所述介电前驱体膜加热到低于作为所述材料主溶媒的溶剂的沸点的温度并保持一定时间，从而使所述介电前驱体膜干燥；第二干燥工序，在 $140^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 的范围内干燥所述介电前驱体膜；所述脱脂工序使脱脂的温度为 $350^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ，并使升温率为 $15[\text{ }^{\circ}\text{C/sec}]$ 以上；所述煅烧工序使升温率为 $100[\text{ }^{\circ}\text{C/sec}] \sim 150[\text{ }^{\circ}\text{C/sec}]$ 。

在本发明的第一方式中，通过干燥工序及脱脂工序，减小了构成电介

质膜的铅以外的组成比的分布，并通过煅烧工序减少异物，从而可以使得电介质膜的结晶良好地生长，并形成期望的结晶状态的电介质膜。即，能够获得B位的成分比例均匀分布，且组成梯度小的电介质膜。

本发明的第二方式是如第一方式所述的电介质膜的制造方法，其特征在于，至少含有铅成分的电介质膜为锆钛酸铅（PZT），通过所述干燥工序、所述脱脂工序及所述煅烧工序，使得膜厚方向上 Zr/Ti 组成的分布在被表示为通过 ESCA 分析出的 Zr/Ti 组成梯度的值时不足 3%。

在本发明的第二方式中，可获得 Zr/Ti 均匀分布的电介质膜。

本发明的第三方式是如权利要求 1 所述的电介质膜的制造方法，其特征在于，至少含有铅成分的电介质膜为锆钛酸铅（PZT），胶体溶液的组成为：Pb:(Zr/Ti) 的比例为(1.10～1.20):1.00，Zr:Ti 的比例为(0.46～0.51):(0.54～0.49)。

在本发明的第三方式中，可以设定 Pb 的比例及 Zr:Ti 的比例以长期性地确保电介质膜的位移量。

本发明的第四方式是如第一方式所述的电介质膜的制造方法，其特征在于，至少含有铅成分的电介质膜为锆钛酸铅（PZT），胶体溶液的组成为：Pb:(Zr/Ti) 的比例为 1.18:1.00，Zr:Ti 的比例为(0.46～0.51):(0.54～0.49)。

在本发明的第四方式中，可以设定 Zr:Ti 的比例而长期性地确保电介质膜的位移量。

本发明的第五方式是如第一方式所述的电介质膜的制造方法，其特征在于，至少含有铅成分的电介质膜为锆钛酸铅（PZT），胶体溶液的组成为：Pb:Zr:Ti 的比例为 1.18: 0.51～0.52:0.48～0.49。

在本发明的第五方式中，能够以高维兼顾电介质膜的位移量与耐久性，并在合理期间内长期性地确保电介质膜的位移量。

本发明的第六方式是如第一至第五方式中任一所述的电介质膜的制造方法，其特征在于，在所述煅烧工序中，通过 RTA 法对所述介电前驱体膜进行加热。

在本发明的第六方式中，可以通过 RTA 法以期望的升温率对介电前

驱体膜进行急速加热。

本发明的第七方式是如第一至第六方式中任一所述的电介质膜的制造方法，其特征在于，使结晶在菱面体晶系的（100）面优先取向。

在本发明的第七方式中，通过控制结晶的取向，可以形成机械特性非常优异的电介质膜。

用于解决上述问题的本发明第八方式为一种压电元件的制造方法，其特征在于，包括：在基板上形成下电极膜的工序；在该下电极膜上形成压电层的工序；以及在该压电层上形成上电极膜的工序；其中，形成所述压电层的工序用于制造通过第一至第七方式中任一所述的制造方法制造出的电介质膜。

在本发明的第八方式中，可以得出如下的压电元件，该压电元件具有由结晶良好地生长且为期望结晶状态的电介质膜构成的压电层。

用于解决上述问题的本发明第九方式为一种液体喷头的制造方法，其特征在于，其使用了通过第八方式所述的制造方法制造出的压电元件。

在本发明的第九方式中，可以得出具备如下压电元件的液体喷头，该压电元件具有由期望结晶状态的电介质膜构成的压电层。

用于解决上述问题的本发明第十方式为一种电介质膜，其特征在于，锆钛酸铅（PZT）的膜厚方向上的 Zr/Ti 组成的分布在被表示为通过 ESCA 分析出的 Zr/Ti 组成梯度的值时不足 3%。

在本发明的第十方式中，可得到 Zr/Ti 均匀分布的电介质膜。

用于解决上述问题的本发明第十一方式为一种压电元件，其包括：形成于基板上的下电极膜；位于该下电极膜上的第十方式所述的电介质膜层；以及形成于该电介质膜层上的上电极膜。

在本发明的第十一方式中，可得到将 Zr/Ti 均匀分布的电介质膜作为压电层的压电元件。

用于解决上述问题的本发明第十二方式为一种液体喷射装置，其具有液体喷头，所述液体喷头将第十一方式所述的压电元件作为使液滴从喷嘴开口喷出的驱动源。

在本发明的第十二方式中，可以得到具有如下压电元件的液体喷射装

置，该压电元件将 Zr/Ti 均匀分布的电介质膜作为压电层。

附图说明

图 1 是第一实施方式中的记录头的分解立体图；
图 2A 和图 2B 是第一实施方式中的记录头的平面图及截面图；
图 3A 至图 3D 是表示第一实施方式中的记录头的制造工序的截面图；
图 4A 至图 4C 是表示第一实施方式中的记录头的制造工序的截面图；
图 5 是脱脂条件的矩阵图；
图 6A 和图 6B 是压电层的纵深分析的示意图；
图 7A 和图 7B 是表示压电层的结晶状态的 TEM 像；
图 8 是说明 PZT 结晶性的脱脂条件相关性的表图；
图 9 是表示 PZT (100) 半高宽与温度之间关系的图表；
图 10A 和图 10B 是表示压电层的结晶状态的 TEM 像；
图 11A 和图 11B 是表示压电层的结晶状态的 TEM 像；
图 12 是压电层的纵深分析的示意图；
图 13 是表示热处理条件改善结果的表图；
图 14 是表示 PZT (100) 衍射峰值的图表；
图 15A 至图 15D 是表示第一实施方式中的记录头的制造工序的截面图；
图 16A 至图 16C 是表示第一实施方式中的记录头的制造工序的截面图；
图 17 是表示 Pb 的量与位移降低率之间关系的图表。

具体实施方式

下面基于实施方式对本发明进行详细说明。

(第一实施方式)

图 1 是表示本发明第一实施方式中的喷墨式记录头的分解立体图，图 2 是图 1 的平面图及截面图。如图所示，流路形成基板 10 在本实施方式中由面取向 (110) 的单晶硅基板形成，其一个面上形成有厚度为 0.5~2μm

的弹性膜 50，该弹性膜 50 由通过预热氧化而形成的二氧化硅形成。在流路形成基板 10 上，多个压力产生室 12 在其宽度方向上并列设置。此外，在流路形成基板 10 的压力产生室 12 的长度方向外侧的区域形成连通部 13，连通部 13 与各压力产生室 12 通过各压力产生室 12 上所设置的供墨通路 14 而连通。另外，连通部 13 与后述保护基板的储墨部相连通，从而构成作为各压力产生室 12 的共用墨室的储墨池的一部分。供墨通路 14 以比压力产生室 12 小的宽度形成，从连通部 13 流入压力产生室 12 的墨水的流路阻力保持恒定。

此外，在流路形成基板 10 的开口面一侧通过粘着剂或热熔薄膜等固着有贯穿设置了喷嘴开口 21 的喷嘴板 20，其中，所述喷嘴开口 21 与各压力产生室 12 中与供墨通路 14 相反一侧的端部附近连通。另外，喷嘴板 20 由厚度例如为 0.01~1mm、线膨胀系数在 300℃以下例如为 $2.5\sim4.5[\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}]$ 的玻璃陶瓷、单晶硅基板或者不锈钢等构成。

另一方面，在所述流路形成基板 10 的与开口面相反的一侧，如上所述形成有厚度例如为 1.0 μm 的、由二氧化硅 (SiO_2) 形成的弹性膜 50，在该弹性膜 50 上形成有厚度例如约为 0.4 μm 且由氧化锆 (ZrO_2) 形成的绝缘膜 55。此外，在该绝缘膜 55 上通过后述工艺层积形成厚度例如约为 0.2 μm 的下电极膜 60、厚度例如约为 1.0 μm 的压电层 70、厚度例如约为 0.05 μm 的上电极膜 80，从而构成了压电元件 300。这里，压电元件 300 是指包括下电极膜 60、压电层 70 及上电极膜 80 的部分。一般来说，将压电元件 300 的某一个电极作为公共电极，并将另一个电极及压电层 70 按每一个压力产生室 12 进行图案化而构成。并且，在这里将由图案化的某一个电极及压电层 70 构成并通过向两个电极施加电压而产生压电畸变的部分称为压电活性部分。在本实施方式中，将下电极膜 60 作为压电元件 300 的公共电极，将上电极膜 80 作为压电元件 300 的单个电极，但是，也可以为了驱动电路和互连的方便而将其用途颠倒。无论在哪种情况下，都是对每一个压力产生室 12 来形成压电活性部分。此外，在这里将压电元件 300 和由于该压电元件 300 的驱动而产生位移的振动板合称为压电致动器。此外，在所述各压电元件 300 的上电极膜 80 上例如分别连接有由金

(Au) 等形成的引线电极 90，通过该引线电极 90 向各压电元件 300 选择性地施加电压。

另外，构成这种压电元件 300 的压电层 70 的材料例如可以使用锆钛酸铅 (PZT) 等强介电性压电材料，或是在其中添加了铌、镍、镁、铋、钇等金属的弛豫铁电体等。对于其组成，可以考虑压电元件 300 的特性、用途等来进行适当的选择，例如可以例举出： PbTiO_3 (PT)、 PbZrO_3 (PZ)、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT)、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PNN-PT)、 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PIN-PT)、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PST-PT)、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PSN-PT)、 $\text{BiScO}_3-\text{PbTiO}_3$ (BS-PT)、 $\text{BiYbO}_3-\text{PbTiO}_3$ (BY-PT) 等。

此外，在流路形成基板 10 上的压电元件 300 一侧的面上接合有保护基板 30，该保护基板 30 在与压电元件 300 相对的区域内具有压电元件保持部 31，该压电元件保持部 31 可确保不妨碍压电元件 300 运动的那种程度的空间。由于压电元件 300 被形成在该压电元件保持部 31 之内，所以可以保护它几乎不受外部环境的影响。另外，在保护基板 30 上，在与流路形成基板 10 的连通部 13 相对应的区域内设置有储墨部 32。在本实施方式中，该储墨部 32 是在厚度方向上贯穿保护基板 30 并沿着压力产生室 12 的设置方向而设置的，如上所述，其与流路形成基板 10 的连通部 13 相连通，从而构成作为各压力产生室 12 共用墨室的储墨室 100。

此外，在保护基板 30 中压电元件保持部 31 与储墨部 32 之间的区域内，设置有在厚度方向上贯穿保护基板 30 的通孔 33，在该通孔 33 内露出下电极膜 60 的一部分及引线电极 90 的顶端部，在所述下电极膜 60 及引线电极 90 上，虽然图中未示出，但其上连接着从驱动 IC 延伸设置的连接配线的一端。

另外，虽然保护基板 30 的材料例如可列举出玻璃、陶瓷材料、金属、树脂等，但优选以与流路形成基板 10 的热膨胀率大致相同的材料形成，在本实施方式中，使用了与流路形成基板 10 相同材料的硅单晶基板来形成。

此外，在保护基板 30 上接合有由密封膜 41 及固定板 42 构成的柔性基板 40。密封膜 41 由刚性低且具有柔性的材料（例如厚度为 $6\mu\text{m}$ 的聚苯硫醚(PPS)薄膜）形成，通过该密封膜 41 来密封储墨部 32 的一个面。此外，固定板 42 由金属等硬质材料（例如厚度为 $30\mu\text{m}$ 的不锈钢(SUS)等）形成。与该固定板 42 的储墨池 100 相对的区域在厚度方向上被完全除去的开口部 43，因而储墨池 100 的一个面仅由具有柔性的密封膜 41 密封。

在所述本实施方式的喷墨式记录头中，从图中未示出的外部供墨装置取入墨水，在从储墨池 100 到喷嘴开口 21 其内部注满墨水后，根据来自图中未示出的驱动 IC 的记录信号，向与压力产生室 12 相对应的各个下电极膜 60 和上电极膜 80 之间施加电压，并通过使弹性膜 50、绝缘膜 55、下电极膜 60 及压电层 70 弯曲变形来提高各压力产生室 12 内的压力从而将墨滴从喷嘴开口 21 喷出。

这里，参照图 3A 至图 3D 及图 4A 至图 4C 说明所述喷墨式记录头的制造方法。另外，图 3A 至图 3D 及图 4A 至图 4C 是压力产生室 12 的长度方向的截面图。首先，如图 3A 所示，将硅晶片、即流路形成基板用的基片 110 在大约 1100°C 的扩散炉中进行热氧化，从而在其表面形成构成弹性膜 50 的二氧化硅膜 51。另外，在本实施方式中，流路形成基板 10 使用的是板厚大约 $625\mu\text{m}$ 的较厚的、刚性较高的硅晶片。

接着，如图 3B 所示，在弹性膜 50（二氧化硅膜 51）上形成由氧化锆构成的绝缘膜 55。具体来说，首先在弹性膜 50 上例如通过 DC 溅射法来形成锆层，并通过对该锆层进行热氧化而形成由氧化锆构成的绝缘膜 55。接着，如图 3C 所示，通过在绝缘膜 55 上层积例如铂 (Pt) 和铱 (Ir) 来形成下电极膜 60 后，将该下电极膜 60 图案化成预定形状。

接着，如图 3D 所示，形成例如由锆钛酸铅 (PZT) 构成的压电层 70。这里，在本实施方式中，将金属有机物溶解、分散到触媒中而得到所谓的溶胶，将其涂布干燥并胶化，进而在高温下煅烧，由此获得由金属氧化物构成的压电层 70，即通过所谓的溶胶-凝胶法来形成压电层 70。

另外，压电层 70 的材料不限于锆钛酸铅，例如也可以使用弛豫铁电体（例如 PMN-PT、PZN-PT、PNN-PT 等）其他压电材料。此外，压电层

70 的制造方法不限于溶胶-凝胶法，例如可以使用 MOD (Metal-Organic Deposition, 金属有机物沉积) 法等。

压电层 70 的具体形成顺序是，首先如图 4A 所示，在下电极膜 60 上形成作为 PZT 前驱体膜的压电前驱体膜 71。即，将包含金属有机化合物的溶胶（溶液）涂布在形成了下电极膜 60 的流路形成基板 10 上（涂布工序）。接着，将压电前驱体膜 71 从室温加热至比作为溶胶主溶媒的溶剂的沸点低的温度并进行一定时间的干燥，使得溶胶的溶媒蒸发，从而使压电前驱体膜 71 干燥（第一干燥工序）。

这里，溶胶的主溶媒没有特别限定，例如优选使用乙醇类的溶剂，在本实施方式中，使用的是沸点为 176 °C 的 2-n-乙二醇丁醚(2-n-butoxyethanol)。因而，在本实施方式中，在第一干燥工序中将所涂布的溶胶加热到溶剂的沸点 176°C 以下、例如大约 140°C 左右，保持三分钟左右的时间，从而使压电前驱体膜 71 干燥。

接着，通过再次加热压电前驱体膜 71，例如在本实施方式中，使其上升到高于第一干燥工序的温度并保持一定时间，使溶胶的主溶媒进一步蒸发从而使压电前驱体膜 71 干燥（第二干燥工序）。第二干燥工序中的达到温度被设为 140°C~170°C。干燥时间优选为 5~50 分钟左右。

此外，在所述干燥工序中使用的加热装置例如可例举无尘式烤炉（扩散炉）、或者烘焙装置等，但特别优选使用烘焙装置。在无尘式烤炉中，由于是通过吹热风来控制温度，所以在流路形成基板用晶片的面内方向上，压电前驱体膜的特性容易出现偏差。

通过所述第一及第二干燥工序对压电前驱体膜 71 进行干燥后，进而 在大气气氛下以一定的温度对压电前驱体膜 71 进行一定时间的脱脂（脱脂工序）。另外，这里所说的脱脂，指的是使胶膜的有机成分、例如 NO₂、CO₂、H₂O 等脱离。

脱脂工序中的加热方法没有特别限定，但在本实施方式中，是在加热板上放置流路形成基板用晶片，从而使压电前驱体膜 71 上升到预定温度。当降低升温率时，通过外径比流路形成基板用晶片 110 稍大且为预定厚度的铝板、即夹具对晶片进行加热。脱脂工序中的脱脂温度被设为 350

℃～450℃范围的温度。温度过高则开始结晶；温度过低则 Zr/Ti 组成的分布扩大。此外，脱脂工序优选进行 10 分钟以上。

此外，为了提高压电层的结晶性，脱脂工序中的升温率很重要。具体来说，使脱脂工序中的升温率为 15[℃/sec]以上。由此，可以提高压电层的(100)取向的强度，并且还可以将构成压电层的铅以外的成分的组成比例的分布、例如 Zr/Ti 组成的分布抑制得很小。

另外，这里所说的“升温率”，规定的是从上升了温差的 20%的温度开始直至达到温差的 80%的温度为止的、温度的时间变化率，其中所述温差是加热开始时的温度（室温）与到达温度之间的温差。例如，当以 50 秒从室温 25℃升温至 100℃时的升温率为： $(100 - 25) \times (0.8 - 0.2) / 50 = 0.9 [^\circ\text{C/sec}]$ 。

然后，将所述的涂布工序、第一干燥工序、第二干燥工序、脱脂工序重复预定次数，例如在本实施方式中重复两次，如图 4B 所示，形成预定厚度的压电前驱体膜 72。另外，虽然在本实施方式中是将涂布工序、第一干燥、第二干燥、脱脂工序重复两次来形成预定厚度的压电前驱体膜 72，但显然并不限于重复两次，可以只重复一次，也可以是三次以上。

然后，通过对该压电前驱体膜 72 进行加热处理而使其结晶，形成压电膜 73（煅烧工序）。烧结条件根据材料的不同而不同，在本实施方式中，例如是在 680℃以上进行 5～30 分钟的加热，对压电前驱体膜 72 进行煅烧而形成压电膜 73。加热装置使用了 RTA (Rapid Thermal Annealing, 快速退火) 装置，煅烧工序的升温率被设为 100[℃/sec]～150[℃/sec]，进行急速加热。通过将升温率设为 100[℃/sec]～150[℃/sec]来进行急速加热，可以减少膜内的异物。

然后，将上述涂布工序、第一及第二干燥工序、脱脂工序、煅烧工序重复多次，如图 4C 所示，形成由多层、在本实施方式中为 5 层压电膜 73 构成的预定厚度的压电层 70。例如，若每涂布一次溶胶的膜厚为 0.1μm 左右，则压电层 70 整体的膜厚约为 1μm。

这里，对在涂布工序中涂布的溶胶的组成进行说明。

溶胶的组成需要使得压电层 70 的位移量和耐久性、即位移降低率为

最佳值。在本实施方式中，为了形成由锆钛酸铅（PZT）构成的压电层70，使用的是 Pb:Zr:Ti 组成为 1.18:0.51~0.52:0.48~0.49 的溶胶。通过使用这种组成的溶胶，能够对喷墨确保足够的位移量，并将受到反复位移时的位移降低率保持为极小状态。

以使用了 Pb:Zr:Ti 组成比例为 1.18:0.51~0.52:0.48~0.49 的溶胶的致动器来进行耐久试验。例如，初始位移为 360nm，反复施加 35V 脉冲时的耐久性验证的结果是，即使在反复施加 100 亿脉冲的情况下，也能够确保实用上没有问题的 320nm 的位移量。

此外，使用 Pb:Zr:Ti 组成比例为 1.18:0.46:0.54 的溶胶，并且例如初始位移为 400nm，反复施加 35V 脉冲时耐久性验证的结果是，施加脉冲数不足 100 亿位移量即降低到了 320nm 以下，但一般家用的液体喷射装置的施加脉冲数为几亿脉冲至 30 亿脉冲附近，不会给耐久性带来妨碍。

这里，根据图 17 说明 Pb 的量与位移降低率之间关系的验证结果。图 17 是表示 Pb 的量与位移降低率之间关系的图表。此外，从可靠性的观点出发，位移降低率最好为 10%以下。通过改变 Pb 相对于 (Zr/Ti) 的比例来试验位移降低的情况。从图 17 明确可知，当 Pb 的比例在 1.14~1.21 之间时，存在位移降低率(%)的最小值（难以产生位移降低），当 Pb 的比例为 1.18 时，位移降低率为降到 5%以下的最小值。因此，可知 Pb:(Zr/Ti)的组成比例最好设定在(1.10~1.20) :1.00 的范围内（特别是 1.18:1.00）。根据该结果，在本实施例中将 Pb:(Zr/Ti)的组成比例设定为 1.18:1.00。Pb:(Zr/Ti)的组成比例可以设定在(1.10~1.20) :1.00 的范围内。

接下来说明 Zr/Ti 比与位移降低率之间的关系。从可靠性的观点出发，该位移降低率也最好为 10%以下。Zr/Ti 比为(0.46~0.51)/(0.54~0.49)的话，初始位移量具有 360nm 以上，可以将位移降低率抑制到 10%以下。

根据该结果，在本实施方式中，可以将 Pb:(Zr/Ti)的组成比例设为 1.18:1.00；将 Zr:Ti 的组成比例设定在(0.46~0.51):(0.54~0.49)的范围内。

这里，对 Zr/Ti 比与畸变系数之间的关系进行说明。所谓畸变系数，是指从通过施加预定的电场而伸长的物体的长度 (l') 减去电场为 0 的状

态下所示的长度 (1) 所得的 ($\Delta 1$) 除以 1 所得的结果, 畸变系数越大表示初始的位移量越大。230kV/cm (膜厚 1.1 μm 、23V) 中的畸变系数在 Zr/Ti 为 51~52/48~49 附近取到最大值。初始位移量表示约 400nm。此外, Zr/Ti 比为 51~52 / 48~49 的位移降低率可以抑制到 5%以下。

根据以上结果, 通过使用 Pb:Zr:Ti 组成比例为 1.18:(0.51~0.52):(0.48~0.49)的溶胶, 可以同时实现抑制位移降低率和确保高初始位移量。

如上所述, 本实施方式中的电介质膜(压电层 70)的制造方法具有如下工序: 涂布工序, 涂布含有金属有机化合物的胶体溶液来形成介电前驱体膜, 其中所述金属有机化合物含有构成电介质膜的金属, 所述电介质膜至少含有铅成分; 干燥工序, 对介电前驱体膜进行干燥; 脱脂工序, 对介电前驱体膜进行脱脂; 煅烧工序, 煅烧介电前驱体膜以形成电介质膜; 其中, 干燥工序具有: 第一干燥工序, 将所述介电前驱体膜加热到低于所述材料主溶媒的溶剂沸点的温度并保持一定时间, 从而使其干燥; 第二干燥工序, 在 140°C~170°C 的范围内干燥介电前驱体膜; 脱脂工序使脱脂的温度为 350°C~450°C, 并使升温率为 15[°C/sec]以上; 煅烧工序使升温率为 100[°C/sec]~150[°C/sec]。

因此, 通过干燥工序及脱脂工序来减小 Zr/Ti 的组成分布, 并通过煅烧工序来减少异物, 能够使电介质膜的结晶能够良好地生长, 从而形成期望的结晶状态的电介质膜。即, 可获得 B 位 (B site) 的 Zr/Ti 均匀分布的 PZT 膜。这里, 当将含有铅成分的压电层的组成用 ABO_x 来表现时, A 位表示铅, B 位表示 A 位以外的成分。

此外, 通过干燥工序及所述脱脂工序, 使得膜厚方向上 Zr/Ti 组成的分布在被表示为通过 ESCA 分析所得的 Zr/Ti 组成梯度的值时不足 3%。由此可获得 Zr/Ti 均匀分布的 PZT 膜。此外在煅烧工序中, 通过 RTA 法对介电前驱体膜进行加热。由此, 可以通过 RTA 法将介电前驱体膜以期望的升温率 100[°C/sec]~150[°C/sec]来进行急速加热。然后, 使结晶在菱面体晶系的 (100) 面优先取向, 从而可形成机械特性非常优异的电介质膜。

因此, 这是一种能较容易地控制结晶状态, 并可获得始终稳定的特性的电介质膜的制造方法。

下面，对第二干燥工序的温度条件为 $140^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 范围内的干燥、脱脂工序的温度条件为 $350^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 内的脱脂以及升温率为 $15[\text{ }^{\circ}\text{C/sec}]$ 以上的脱脂、煅烧工序中的升温率为 $100[\text{ }^{\circ}\text{C/sec}] \sim 150[\text{ }^{\circ}\text{C/sec}]$ 时的煅烧等当中的条件设定进行说明。

所谓理想的 PZT 的形状，是指在任何区域中极化方向都相对于电场成相同角度，并且其方向与电场方向不同（即，膜整体满足工程领域（engineered domain）的定义）。因而，需要满足下面的 I、II。

I. Zr/Ti 的组成比例在膜整体中必须均匀。这是由于晶系/极化方向会根据 Zr/Ti 的比而变化的缘故。

(i) 基于 ESCA 的分析… 在 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, 化学分析电子光谱仪) 中，对由于向样品表面照射 X 射线而放出的光电子的能级分布进行测量，由此可以得知其组成。通过以 Ar 离子进行蚀刻，不仅是最表面，也可以进行深度方向的分析，因而能够研究膜厚方向的 Zr/Ti 分布。

(ii) 基于 XRD 的测量… PZT 结晶的晶格常数依赖于 Zr/Ti 的组成比例。由于越是 Zr 丰富的一侧，晶格常数就越大，所以 XRD 的峰值出现在低角一侧。在 PZT 膜内，如果 Zr/Ti 分布的偏差很大（分为 Zr 丰富的区域和 Ti 丰富的区域），则 PZT 的晶格常数呈某种程度的宽度分布，因而 PZT 的衍射峰值的半高宽变宽。由于本实施方式的目标是 Zr/Ti 均匀分布，所以 PZT (100) 衍射峰值窄些好。

II. 膜为不含相位的、完全的结晶品质。若以 TEM 图像或者 SEM 图像观察膜的截面，则容易在膜内发现异物。这被认为是低密度层或空孔。由于不是作为目标的完全结晶品质，所以异物不仅无助于压电特性，其存在甚至使压电特性恶化。

对满足上述 I、II 条件的 PZT 溶胶的热处理条件进行研究。工序大致如下所示。

- a. 溶胶的涂布
- b. 干燥工序 1: 140°C 、三分钟
- c. 干燥工序 2

d. 脱脂工序

e. 煅烧工序（溶胶的结晶化）

1. 脱脂工序的条件

对 Zr/Ti 的分布与异物量的脱脂条件相关性进行研究。将表示升温率与温度之间关系的、图 5 所示的矩阵组合 ((1)~(4)) 来对基于脱脂温度与升温率的差异进行研究。到达温度为 320℃ 与 400℃，升温率通过脱脂夹具的有无来调节（第一干燥工序、第二干燥工序的条件分别为 140℃、三分钟，170℃、20 分钟，煅烧为在扩散炉中以 700℃ 固定 30 分钟）。

通过 ESCA 对由于 Zr/Ti 的分布不均所导致的 Zr/Ti 组成梯度进行研究。（1）为 320℃、有夹具，（3）为 400℃、直接放置的情况，结果如图 6A 和图 6B 所示。图 6A 和图 6B 是样本（1）、（3）的深度方向的浓度分布（纵深分析）。图 6A 是情况（1）的结果，构成压电元件的 PZT 成分中钛（Ti）及锆（Zr）的浓度在压电层的深度方向上产生了偏差。图 6B 是情况（3）的结果，构成压电元件的 PZT 成分的浓度在压电层深度方向上的偏差比（1）时小。即，可知（1）的组成梯度较大。

为了对该组成梯度进行定量评测，如下进行定义。着眼于 ESCA 纵深分析的 Zr，取其强度数据的五点的移动平均值。由 PZT 层的测量数值数据绘出测量强度的最大值（Max）与最小值（Min），并以 $(Max - Min) / (Max + Min)$ 来表示组成梯度。该值越大则组成梯度越大。

如将其应用到各样本中，则组成梯度最大的（1）的值为 20%，最小的（3）的值为 9.7%，出现大约两倍的差距。其他条件（2）、（4）的值大致相同，为 13%。可知脱脂温度高、升温率高则能够减小组成梯度。

该结果在 PZT (100) 峰值的半高宽也很清晰。越是组成梯度大的条件，半高宽越广。图 7A 和图 7B 示出通过 TEM 观察 PZT 膜内的异相的结果。图 7A 是在（1）的 320℃ 下使用了夹具的脱脂的样本的截面 TEM 像，图 7B 是在（3）的 400℃ 下直接放置的脱脂的样本的截面 TEM 像。如图所示，图 7B 中异物的尺寸较大密度也较大。特别是在偶数层上很多，可推测出此处的结晶的连续性很差。另外，（2）、（4）的样本中异物量都为（1）、（3）的中间程度。从而可知温度低、升温率低，异物量

减少。

将以上结果归纳到图 8 所示的表格中。可知组成梯度与异物量之间的关系是二选其一的，即使对脱脂条件进行调节也无法二者兼得。

2. 第二干燥工序的条件

接着，示出变换了第二干燥工序的温度的实验结果。为了将组成梯度尽可能地抑制得小，将脱脂工序的条件固定为（3）：400℃的直接放置。PZT（100）衍射峰值半高宽的第二干燥工序的温度相关性如图 9 所示。也就是在第二干燥工序的温度为 220℃附近时具有峰值的曲线。半高宽在 170℃至 220℃之间增大，并在高温侧平滑地减少。350℃至 400℃之间的半高宽与低温侧相比几乎没有变化。

接着，对第二干燥工序的温度对膜内异物带来的影响进行叙述。对不存在 PZT（100）半高宽窄（组成梯度小）的第二干燥工序的情况与半高宽宽（组成梯度大）的第二干燥工序的温度为 220℃的情况进行比较（图 10A 和图 10B）。图 10A 是不存在第二干燥工序时的截面 TEM 像，图 10B 是第二干燥工序的温度为 220℃时的截面 TEM 像。

与图 10B 相比可知，图 10A 的异物压倒性地多。不仅有层间异物，在层内也存在细小异物，并且根据地方不同而具有与膜面方向有关的形状。

对结果进行总结可知，为了减小组成梯度，可以使第二干燥工序的温度为 170℃以下，或者取消第二干燥工序。但是，在该条件下异物很多。即，组成梯度与异物之间的关系与脱脂工序一样，是二选其一的关系，无论在什么样的第二干燥工序的温度条件下都无法兼顾二者。

3. 煅烧工序的条件

通过 RTA 进行急速加热煅烧。可以通过第二干燥工序的条件及脱脂工序的条件来抑制组成梯度。异物的问题可以通过大幅提高煅烧工序中的升温率来解决。为了大幅提高升温率，在煅烧工序中通过 RTA 实施急速加热。

以下是使用 RTA 进行急速加热煅烧的实验结果。为了抑制组成梯度，将第二干燥工序的温度固定在 160℃，并将脱脂工序的温度固定为 400℃的直接放置。图 11A 是以比通常处理中使用的扩散炉的升温率（大

约 $3[^\circ\text{C/sec}]$ 还要低的、以 $1[^\circ\text{C/sec}]$ 升温至 700°C 的样本的截面 TEM 像，图 11B 是以 $120[^\circ\text{C/sec}]$ 的升温率进行升温的样本的截面 TEM 像。

如图 11A 所示，若是以 $1[^\circ\text{C/sec}]$ 升温至 700°C 的样本，则大体在一个面上存在异物，并且是与先前所示的图 10A 的情况相比程度更严重的状态。而若是以 $120[^\circ\text{C/sec}]$ 的升温率进行升温的样本（例如 630°C ），则可知异物非常少。层内异物几乎看不见，层间异物也大幅减少。

图 12 是以 $120[^\circ\text{C/sec}]$ 的升温率来进行升温的样本的情况下深度方向的浓度分布（纵深分析）。对于构成压电元件的 PZT 成分的浓度，在压电层的深度方向上不产生偏差。即，Zr/Ti 的组成梯度得到了抑制。因此，通过在煅烧工序中使用 RTA 进行急速加热，以 $120[^\circ\text{C/sec}]$ 的升温率进行五分钟的处理，可以大幅削减异物，且提高 Zr/Ti 分布的均匀性。

4. 结论

根据上述结果，如下确定热处理条件，通过第一干燥工序、第二干燥工序以及脱脂工序来减小 Zr/Ti 组成梯度，从而使 Zr/Ti 均匀分布，并可通过煅烧工序来削减异物。

第一干燥工序： 140°C 、三分钟；

第二干燥工序： 160°C 、五分钟；

脱脂工序： 400°C 、五分钟、与加热板直接放置相当的升温率；

煅烧工序：升温率 $100[^\circ\text{C/sec}] \sim 150[^\circ\text{C/sec}]$ （通过 RTA 进行急速加热）、五分钟。

图 13 的表中示出了这次热处理条件改善所带来的结果，图 14 中示出了作为压电层的 PZT 的 XRD 波形。图 14 为 PZT 的（100）衍射峰值。

如图 13 所示，虽然 PZT（100）的衍射强度原为 $600 \sim 1000\text{cps}$ ，但这里为 $1050 \sim 1350\text{cps}$ ，虽然 PZT（100）峰值半高宽原为 $0.24^\circ \sim 0.28^\circ$ ，但这里为 $0.21^\circ \sim 0.22^\circ$ 。此外，虽然基于 ESCA 的 Zr/Ti 组成梯度原为 10% 以上，但这里为 1.1%（不足 3%），虽然膜内异物原来很多，但这里为极少状态。

因此，在减小 Zr/Ti 组成的分布的同时减少了异物，使得电介质膜（压电层 70）的结晶良好地生长，从而可以形成期望结晶状态的电介质

膜。即，能获得 B 位的 Zr/Ti 均匀分布的 PZT 膜。即，能够获得 PZT (100) 衍射强度高、PZT (100) 衍射峰值的半高宽窄、膜内的 Zr/Ti 组成的分布均匀性良好、膜内所含的相位少的 PZT 膜 (压电层 70)，从而可以提高压电特性。

如此形成了压电层 70 后，如图 15A 所示，例如在流路形成基板用基片 110 的整个面上形成由铱 (Ir) 构成的上电极膜 80。接着，如图 15B 所示，在与各压力产生室 12 相对的区域对压电层 70 及上电极膜 80 进行图案化以形成压电元件 300。接着，形成引线电极 90。具体地，如图 15C 所示，遍布流路形成基板用晶片 110 的整个表面形成例如由金 (Au) 等构成的金属层 91。然后，经由抗蚀层等构成的掩模图案 (图中未示出) 按照每个压电元件 300 对金属层 91 进行图案化，由此形成引线电极 90。

接着，如图 15D 所示，在流路形成基板用晶片 110 的压电元件 300 一侧，接合有是硅晶片并作为多个保护基板的保护基板用晶片 130。另外，由于该保护基板用晶片 130 具有例如 400 μm 的厚度，所以通过接合保护基板用晶片 130，可以显著提高流路形成基板用晶片 110 的刚性。

接着，如图 16A 所示，在将流路形成基板用晶片 110 研磨至某种程度的厚度之后，进而通过氟硝酸进行湿式蚀刻，使得流路形成基板用晶片 110 为预定厚度。例如在本实施方式中，对流路形成基板用晶片 110 进行时刻加工以使其变为大约 70 μm 厚。接着，如图 16B 所示，在流路形成基板用晶片 110 上重新形成例如由氮化硅 (SiN) 构成的掩模膜 52，并图案化为预定形状。然后，经由该掩模膜 52 对流路形成基板用晶片 110 进行各向异性蚀刻，从而如图 16C 所示，在流路形成基板用晶片 110 上形成压力产生室 12、连通部 13 及供墨通路 14 等。

然后，通过诸如切片等将流路形成基板用晶片 110 及保护基板用晶片 130 的外周边缘部不需要的部分切断从而将其去除。然后，在流路形成基板用晶片 110 的与保护基板用晶片 130 相反一侧的面上接合贯穿设置有喷嘴开口 21 的喷嘴板 20，并在保护基板用晶片 130 上接合柔性基板 40，将流路形成基板用晶片 110 等分割为图 1 所示的一个芯片尺寸大小的流路形成基板 10 等，从而成为本实施方式的喷墨式记录头。

因此，能够形成包括具有由期望的结晶状态的电介质膜构成的压电层70的压电元件300的液体喷头、即喷墨式记录头。

(其他实施方式)

以上对本发明的各实施方式进行了说明，但本发明并不限于上述实施方式。此外，在上述实施方式中，以喷墨式记录头为例对本发明进行了说明，但显然也可以用于喷射墨水以外的液体。其他的液体喷头例如可以例举出：打印机等图像记录装置中使用的各种记录头；液晶显示器等的色彩过滤器的制造当中所使用的颜料喷头；有机EL显示器、FED（面发光显示器）等的电极形成当中所使用的电极材料喷头；生物芯片制造当中所使用的生物有机物喷头等。

另外，本发明不限于具有压电元件的液体喷头的制造方法。即，本发明不限于由压电材料构成的压电层的制造方法，当然可以应用于所有介电材料构成的电介质膜的制造中。

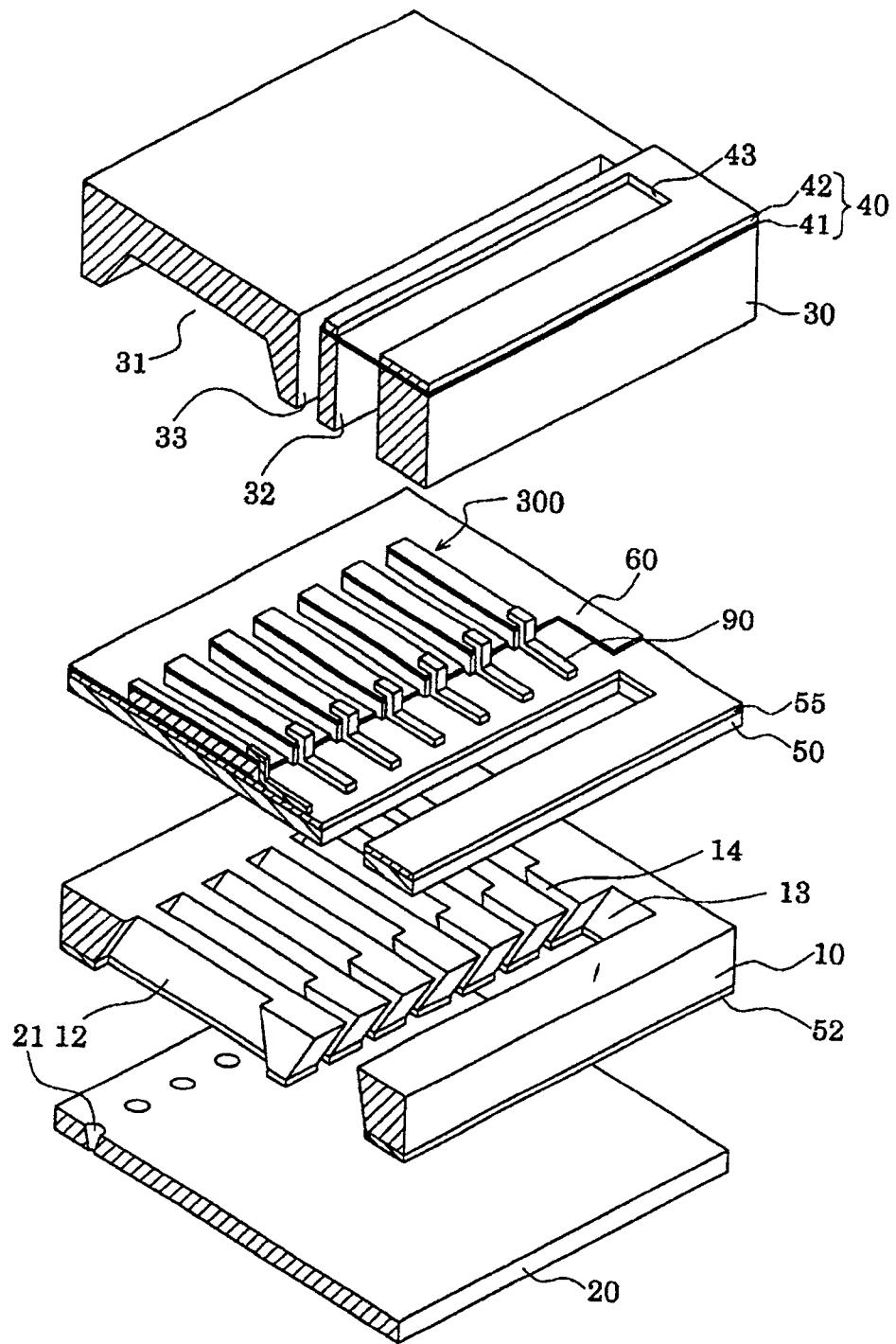


图 1

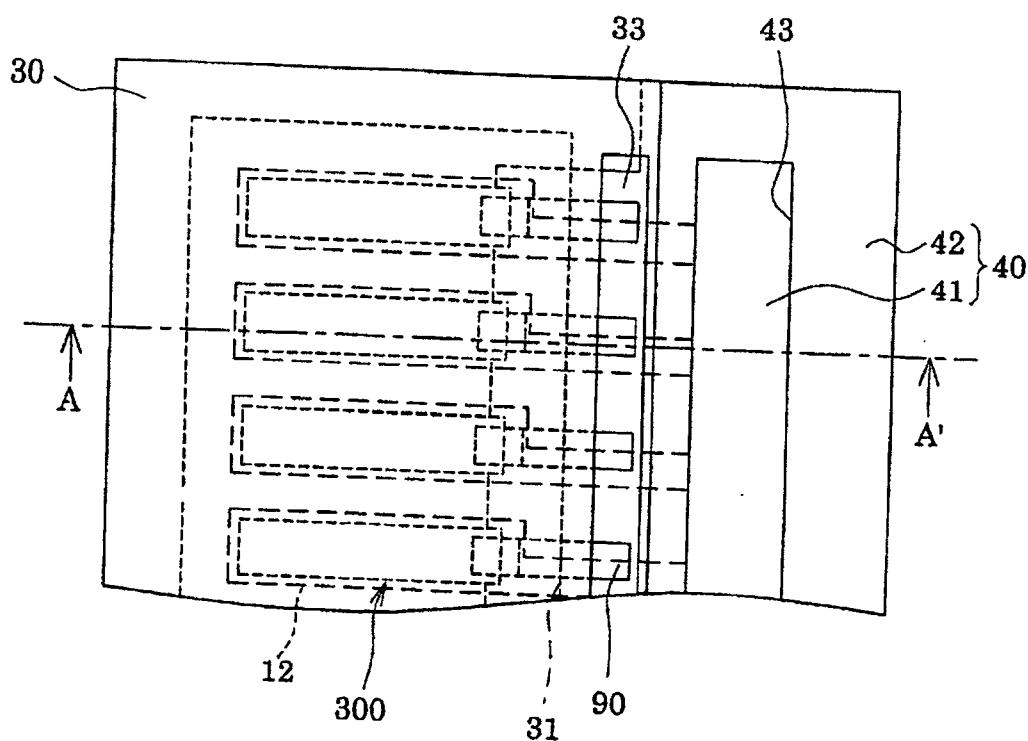


图2A

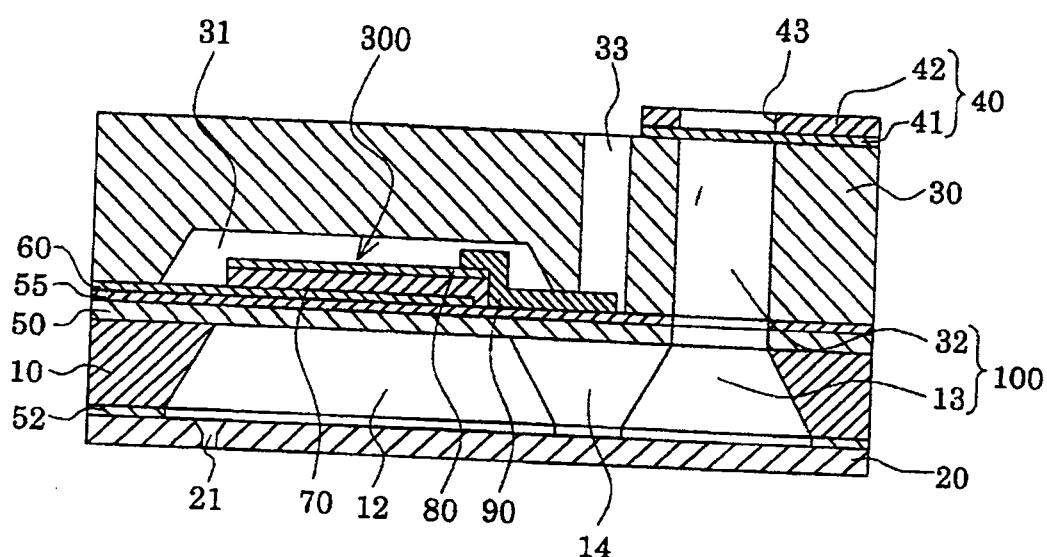


图2B

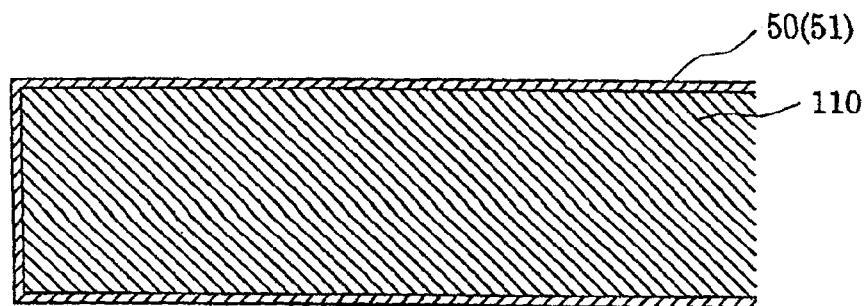


图3A

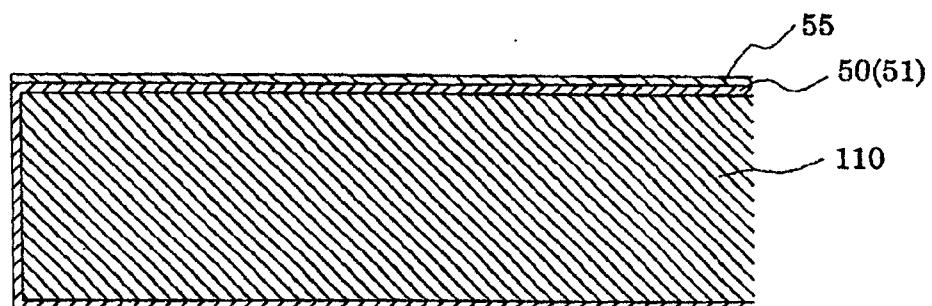


图3B

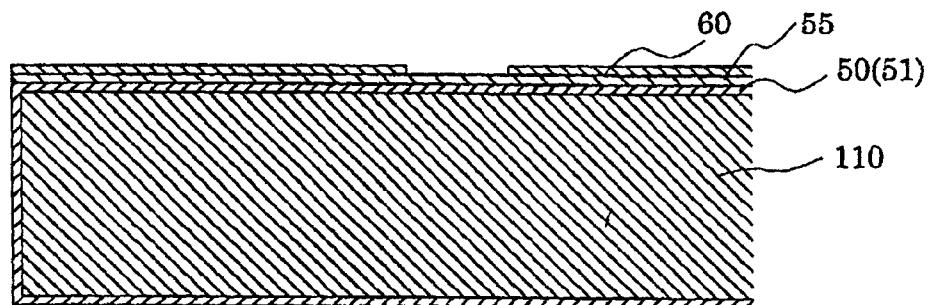


图3C

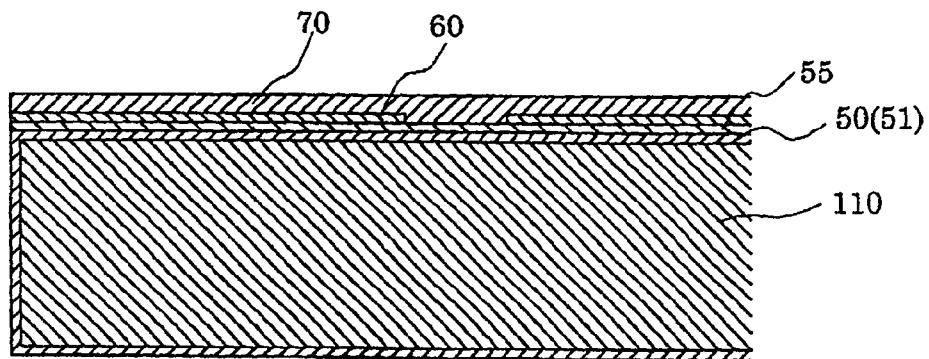


图3D

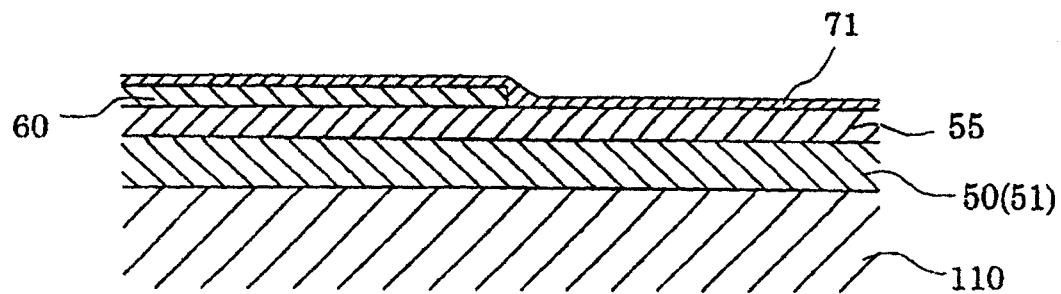


图4A

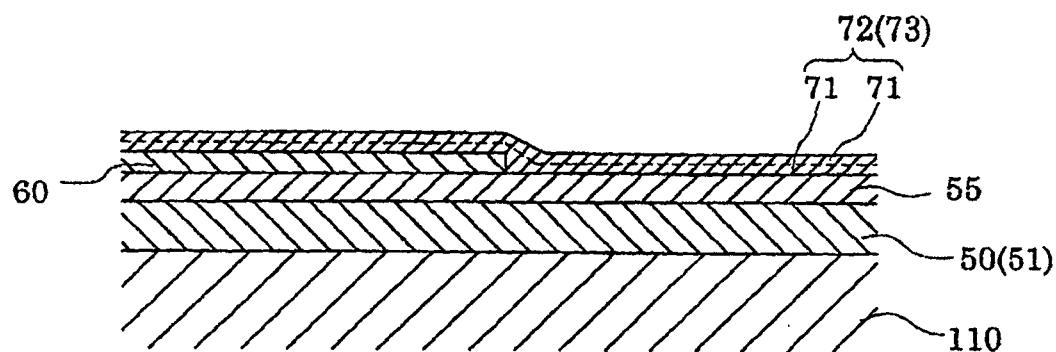


图4B

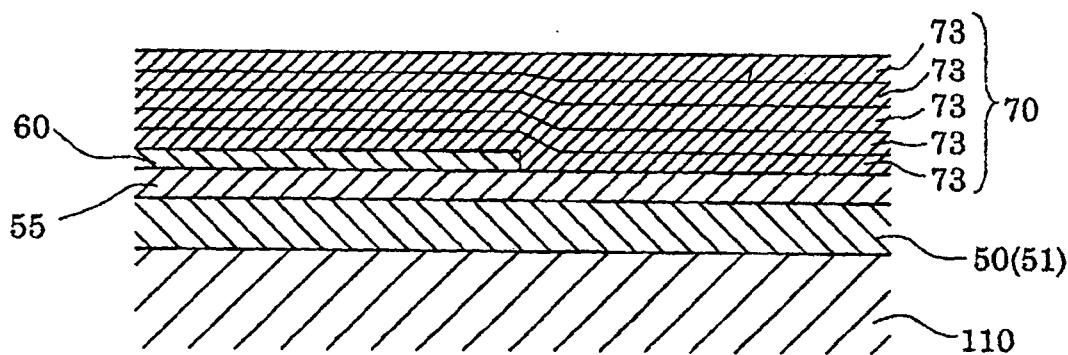


图4C

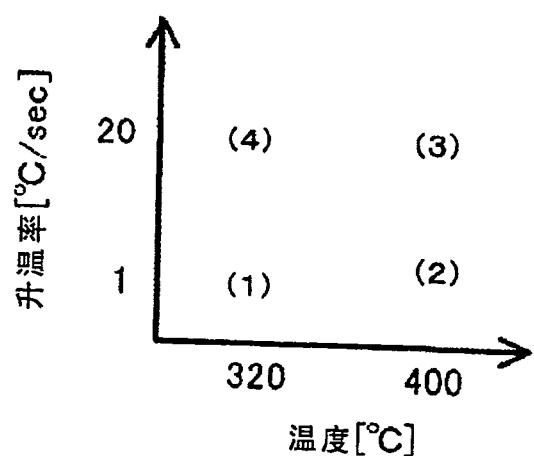


图5

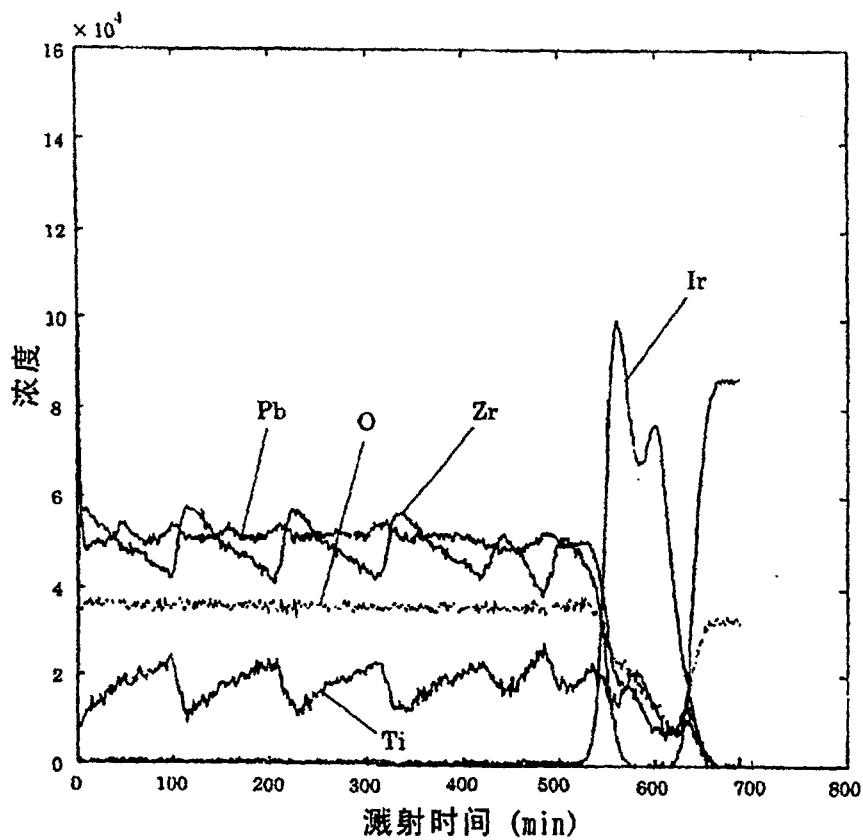


图6A

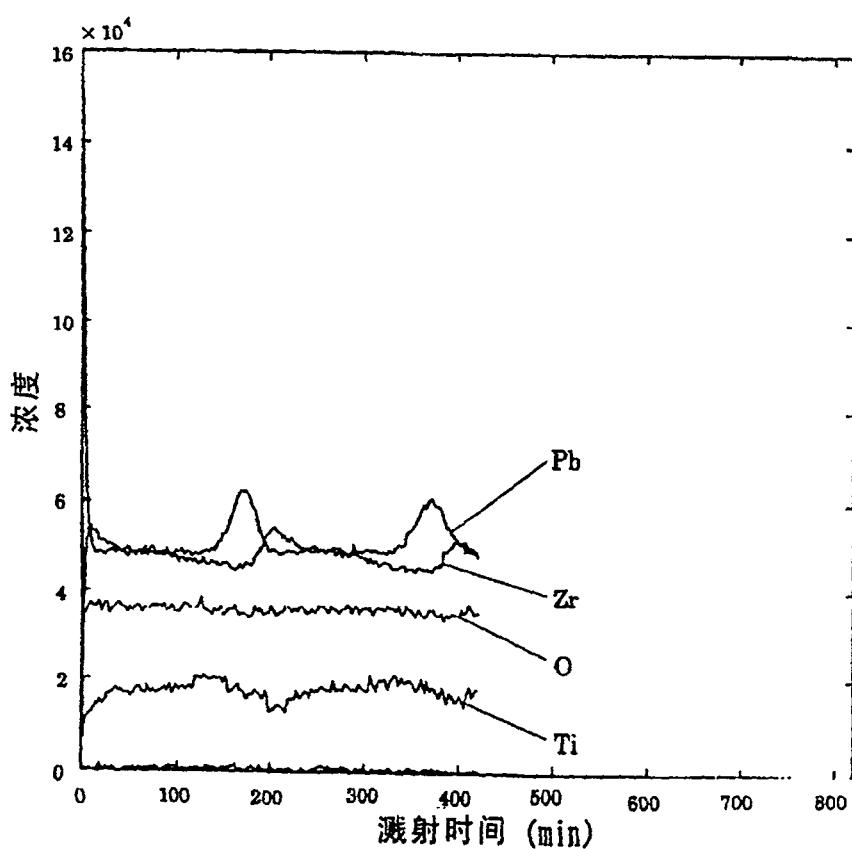


图6B

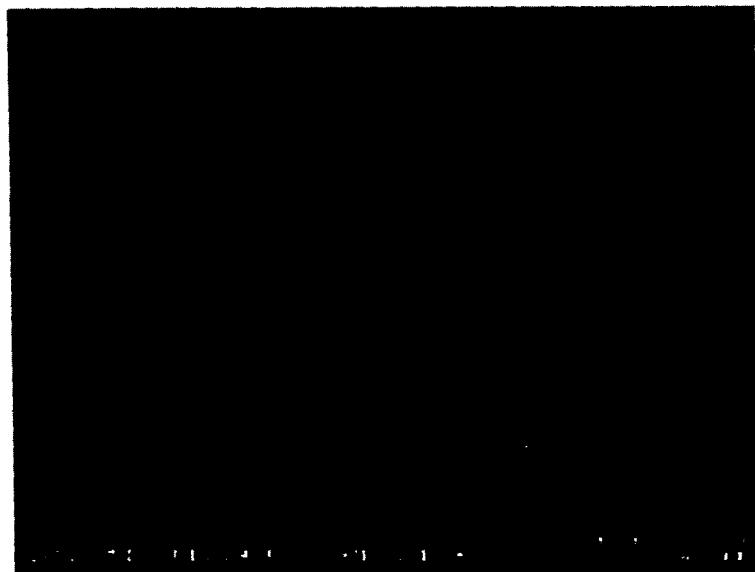


图7A

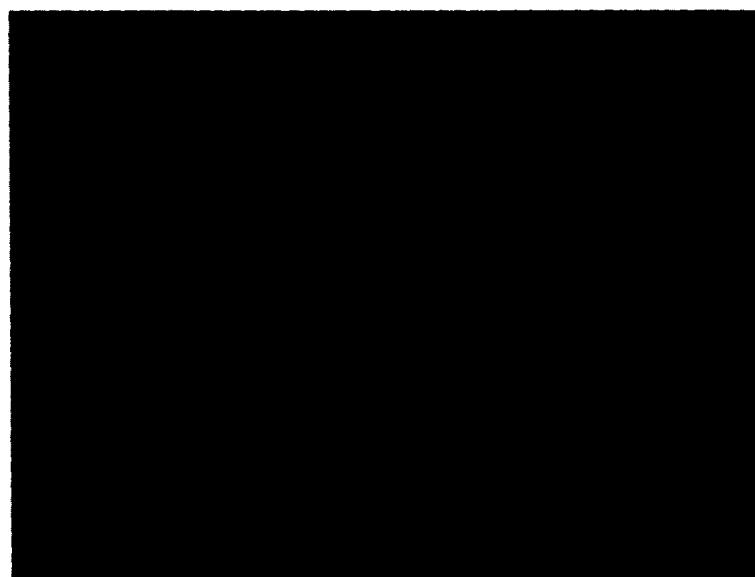


图7B

设定条件	温度 [℃]	升温率 [℃/sec]	Zr/Ti比 [%]	(100)半高宽 [°]	异物量
①335℃8mm夹具	320	1.0	20	0.34	少
②400℃8mm夹具	400	1.8	13	0.33	有
③400℃直接放置	400	20	9.7	0.22	多
④320℃直接放置	320	20	13	0.28	有

图8

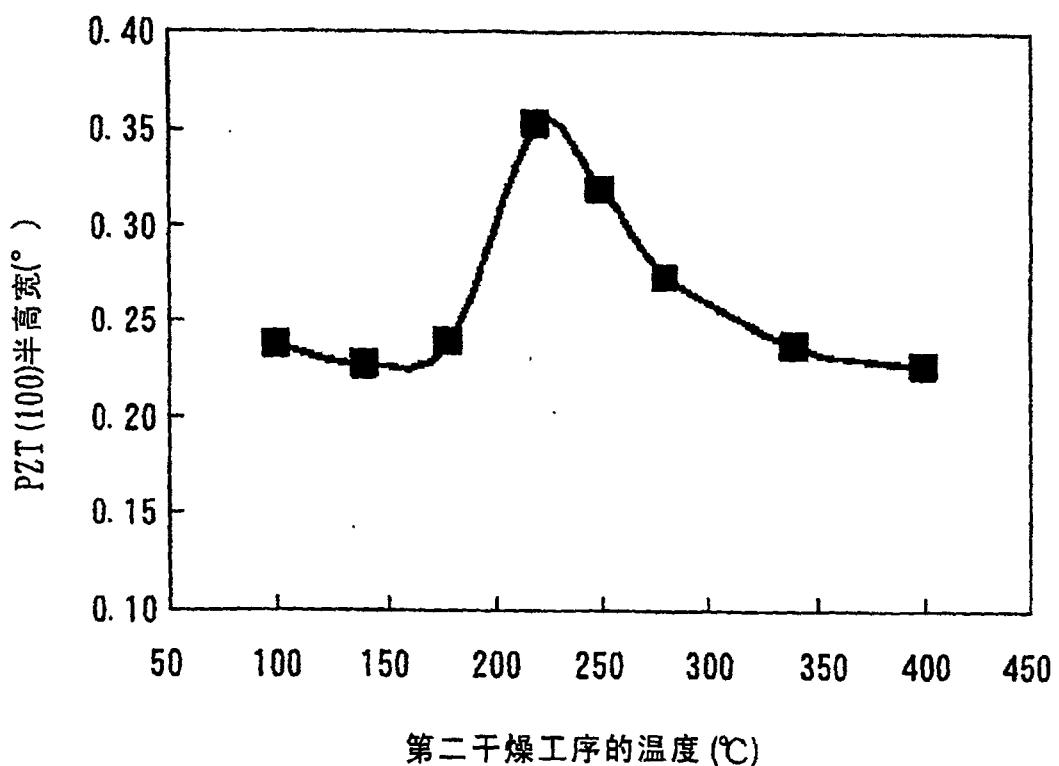


图9

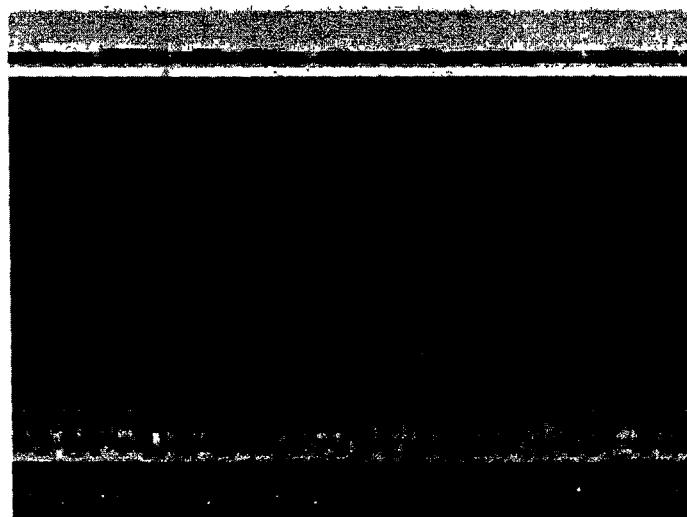


图10A

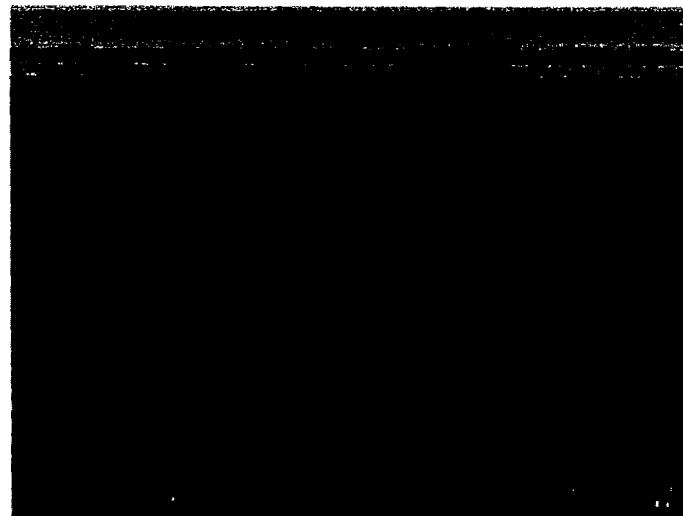


图10B

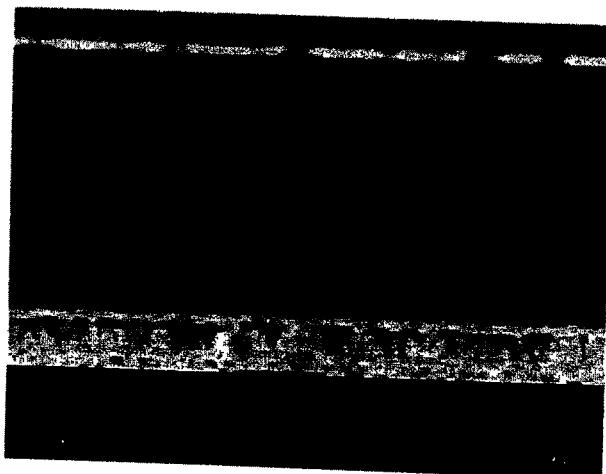


图11A



图11B

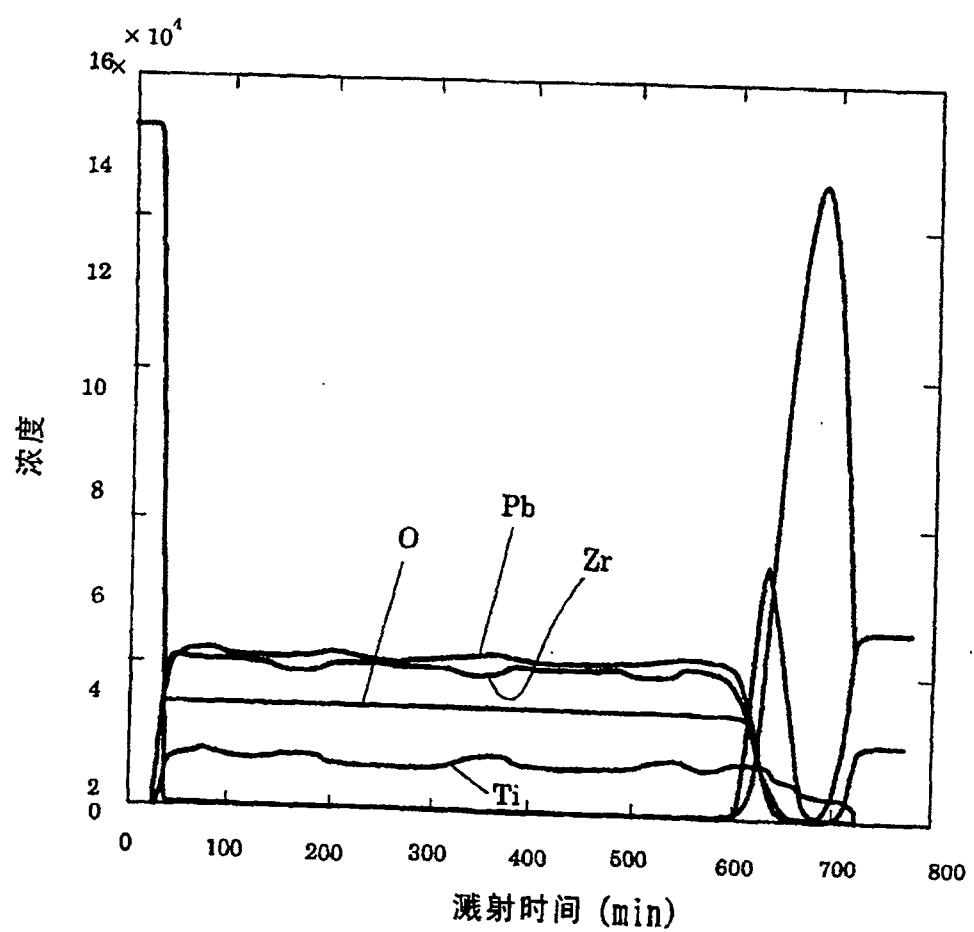


图12

	改善前	改善后
PZT(100)衍射强度	600~1000cps	1050~1350cps
PZT(100)峰值半高宽	0.24°~0.28°	0.21°~0.22°
通过ESCA获得的Zr/Ti组成梯度	10%以上	1.1%
膜内异物	多	极少

图13

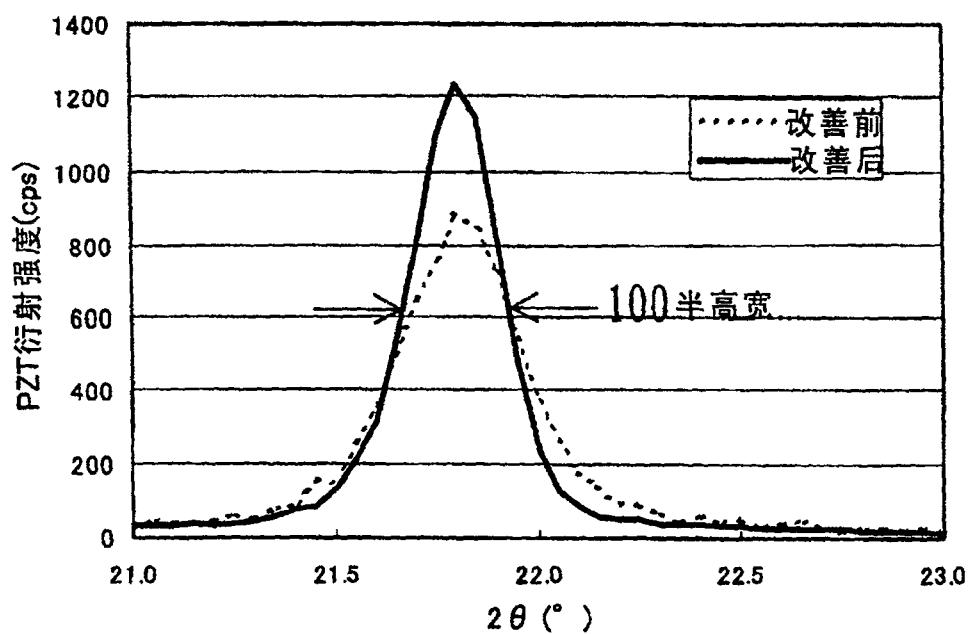


图14

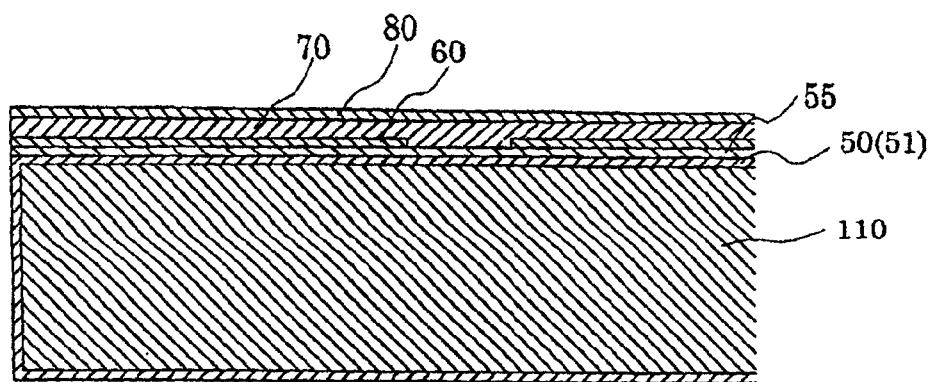


图15A

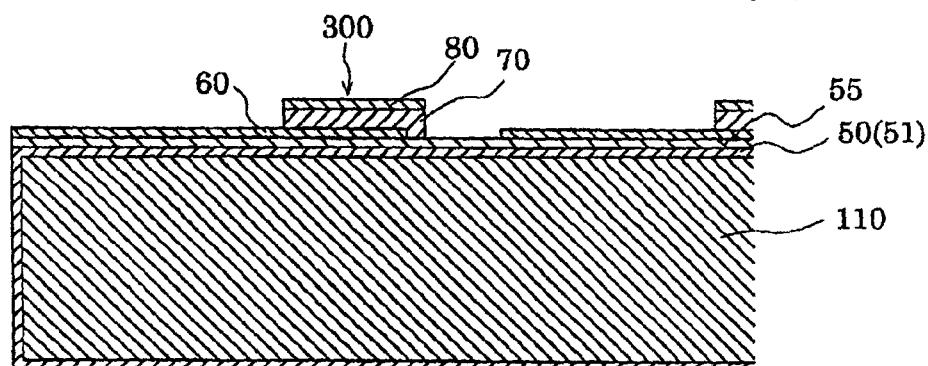


图15B

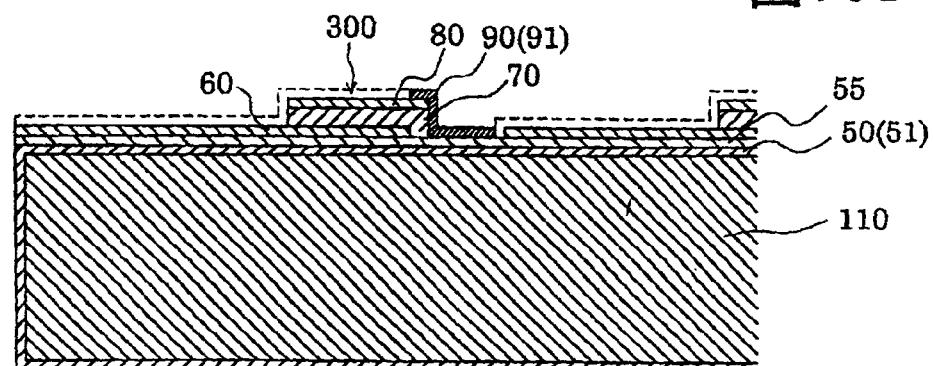


图15C

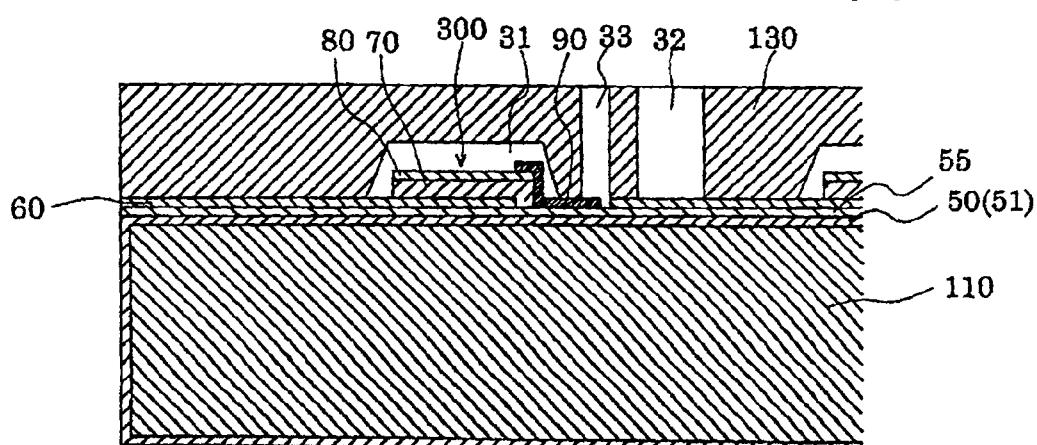


图15D

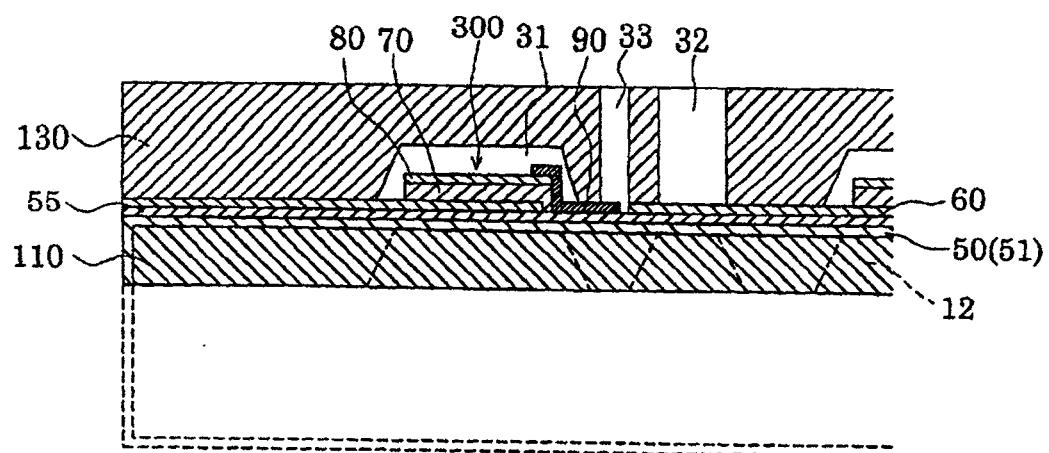


图16A

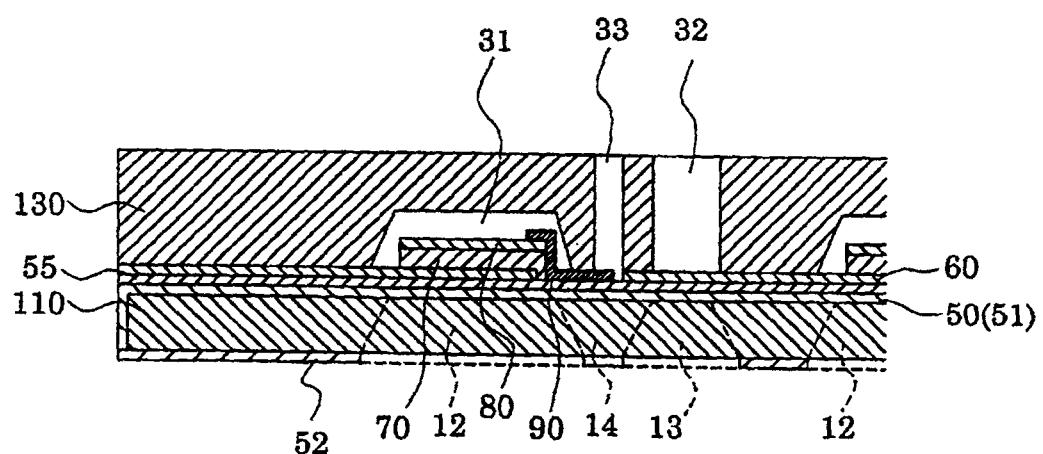


图16B

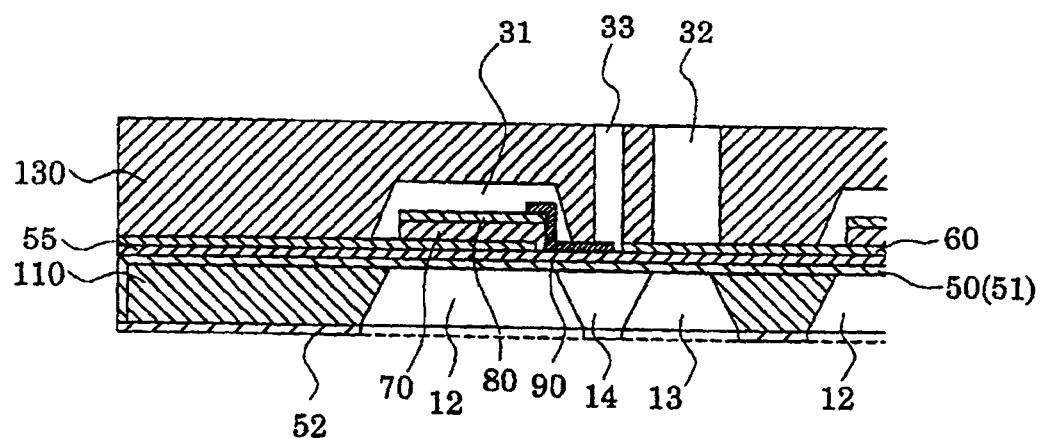


图16C

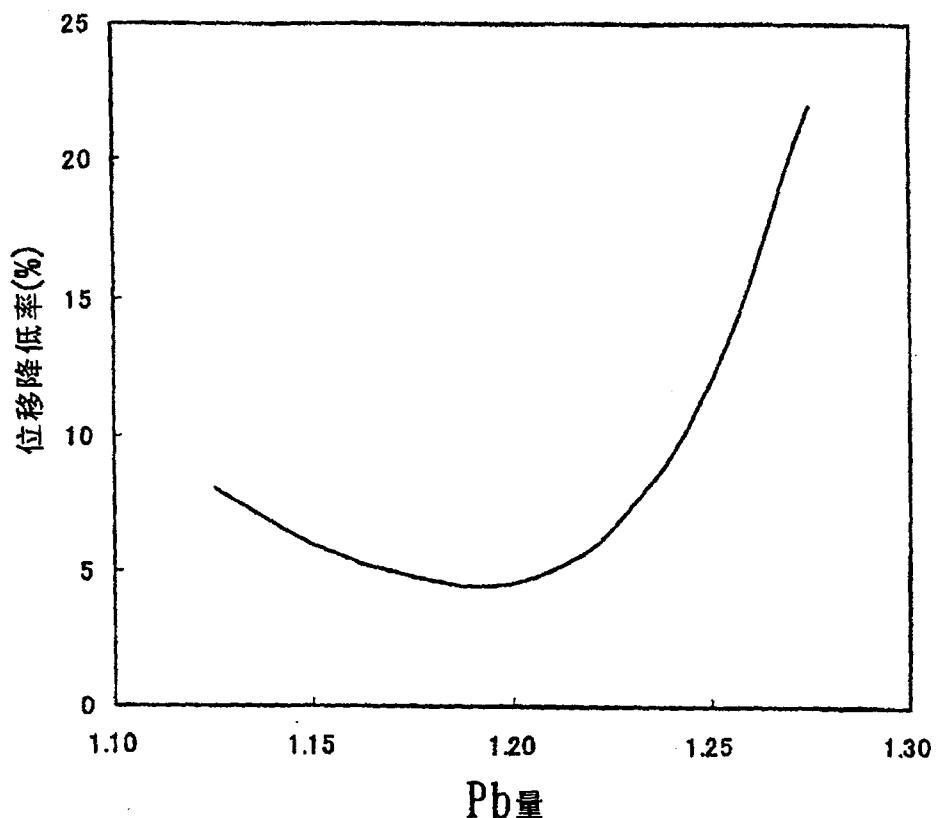


图17