

(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2017-157773

(P2017-157773A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 41/09 (2006.01)	HO 1 L 41/09	2 C O 5 7
HO 1 L 41/319 (2013.01)	HO 1 L 41/319	
HO 1 L 41/29 (2013.01)	HO 1 L 41/29	
HO 1 L 41/318 (2013.01)	HO 1 L 41/318	
HO 1 L 41/047 (2006.01)	HO 1 L 41/047	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-41817 (P2016-41817)  
 (22) 出願日 平成28年3月4日 (2016.3.4)

(71) 出願人 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号  
 (74) 代理人 100098626  
 弁理士 黒田 壽  
 (72) 発明者 真貝 勝  
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 水上 智  
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 益田 俊顕  
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
 会社リコー内

最終頁に続く

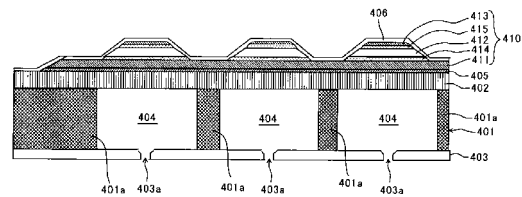
(54) 【発明の名称】 電気機械変換素子、液体吐出ヘッド、液体吐出ユニット及び液体を吐出する装置

(57) 【要約】

【課題】 圧電体における圧電効果による変形を大きくして、駆動対象である変位板をより大きく変位させることを課題とする。

【解決手段】 少なくとも第一電極 4 1 1、圧電体 4 1 2、第二電極 4 1 3 が順次積層され、駆動信号に応じた電圧を該第一電極と該第二電極との間に印加して該圧電体を変形させる電気機械変換素子において、前記圧電体は、(1 0 0) 面及び/又は(0 0 1) 面に優先配向されたペロブスカイト型構造を有する複合酸化物で構成され、X線回折の - 2 法による測定で得られた回折強度のピークのうち(2 0 0) 面に対応する回折強度のピークにおいて回折強度が最大となる位置( 2 )で測定される(2 0 0) 面及び/又は(0 0 2) 面に対応するロックンブ中に回折強度の落ち込み部分を有する。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも第一電極、圧電体、第二電極が順次積層され、駆動信号に応じた電圧を該第一電極と該第二電極との間に印加して該圧電体を変形させる電気機械変換素子において、前記圧電体は、(100)面及び/又は(001)面に優先配向されたペロブスカイト型構造を有する複合酸化物で構成され、X線回折の - 2 法による測定で得られた回折強度のピークのうち(200)面に対応する回折強度のピークにおいて回折強度が最大となる位置(2)で測定される(200)面及び/又は(002)面に対応するロックンングカーブ中に回折強度の落ち込み部分を有することを特徴とする電気機械変換素子。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の電気機械変換素子において、前記圧電体は、前記ロックンングカーブ中に存在するピーク部分が前記落ち込み部分を挟んで存在する 2 つのピーク部分のみであることを特徴とする電気機械変換素子。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の電気機械変換素子において、前記ロックンングカーブの半値幅が 10 度以上 12.4 度以下の範囲であることを特徴とする電気機械変換素子。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の電気機械変換素子において、前記第一電極は、少なくとも白金を含み、前記圧電体が形成される面の表面粗さの二乗平均平方根高さ  $S_q$  が 3 以下であることを特徴とする電気機械変換素子。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の電気機械変換素子において、前記圧電体と前記第一電極との間に、酸化チタン又はチタン酸鉛からなるシード層を有することを特徴とする電気機械変換素子。

## 【請求項 6】

液体を吐出する吐出孔に連通する液室の少なくとも 1 つの壁を構成する変位板を駆動信号に基づいて変位させる電気機械変換素子を備えた液体吐出ヘッドにおいて、前記電気機械変換素子として、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の電気機械変換素子を用いたことを特徴とする液体吐出ヘッド。

## 【請求項 7】

駆動信号に基づいて吐出孔から液体を吐出させる液体吐出ヘッドと、少なくとも 1 つの外部部品とを一体化した液体吐出ユニットにおいて、前記液体吐出ヘッドとして、請求項 6 に記載の液体吐出ヘッドを用いたことを特徴とする液体吐出ユニット。

## 【請求項 8】

駆動信号に基づいて吐出孔から液体を吐出させる液体吐出ヘッドを備えた液体を吐出する装置において、前記液体吐出ヘッドとして、請求項 6 に記載の液体吐出ヘッドを用いたことを特徴とする液体を吐出する装置。

## 【請求項 9】

少なくとも第一電極、圧電体、第二電極を順次積層し、駆動信号に応じた電圧を該第一電極と該第二電極との間に印加して該圧電体を変形させる電気機械変換素子を製造する電気機械変換素子の製造方法において、(100)面及び/又は(001)面に優先配向されたペロブスカイト型構造を有する複合酸化物で構成され、X線回折の - 2 法による測定で得られた回折強度のピークのうち(200)面に対応する回折強度のピークにおいて回折強度が最大となる位置(2)で測定される(200)面及び/又は(002)面に対応するロックンングカーブ中に回折強度の落ち込み部分を有する圧電体を、前記第一電極上に直接又は間接的に形成することを特徴とする電気機械変換素子の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載の電気機械変換素子の製造方法において、前記基板の温度が 400 以上である状況下で前記第一電極を該基板上に直接又は間接的に形成することを特徴とする電気機械変換素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気機械変換素子、液体吐出ヘッド、液体吐出ユニット及び液体を吐出する装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、インクジェット記録装置等の画像形成装置において、液室内の液体を吐出孔から吐出させるために液室の壁面を構成する変位板を駆動信号に応じて変位させる電気機械変換素子が知られている。

## 【0003】

例えば、特許文献 1 には、下部電極、ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) などのペロブスカイト結晶構造を有する電気機械変換膜、上部電極などを積層させた電気機械変換素子が開示されている。この特許文献 1 には、(100)面の結晶配向性を高く(結晶配向率 80 [%]以上)して自発分極軸方向を揃えた電気機械変換膜を形成することにより、圧電効果による歪変位を大きくできることが記載されている。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

一般に、電気機械変換素子においては、電気機械変換膜等の圧電体における圧電効果による歪変位を更に大きくして、駆動対象である変位板をより大きく変位させたいという課題がある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

上述した課題を解決するために、本発明は、少なくとも第一電極、圧電体、第二電極が順次積層され、駆動信号に応じた電圧を該第一電極と該第二電極との間に印加して該圧電体を変形させる電気機械変換素子において、前記圧電体は、(100)面及び/又は(001)面に優先配向されたペロブスカイト型構造を有する複合酸化物で構成され、X線回折の - 2 法による測定で得られた回折強度のピークのうち(200)面に対応する回折強度のピークにおいて回折強度が最大となる位置(2)で測定される(200)面及び/又は(002)面に対応するロッキングカーブ中に回折強度の落ち込み部分を有することを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0006】

本発明によれば、圧電体における圧電効果による変形(歪変位)を大きくして、駆動対象である変位板をより大きく変位させることが可能となるという優れた効果が奏される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0007】

【図 1】実施形態に係る液体吐出ヘッドの構成の一例を概略的に示した断面図である。

【図 2】実施例 1 における PZT 膜について、X線回折の - 2 法による測定で得られる 2 値の測定結果を示すグラフである。

【図 3】同 PZT 膜について、X線回折の - 2 法による測定で得られた回折強度のピークのうち(200)面に対応する回折強度のピークにおいて回折強度が最大となる位置(2)で測定される(200)面及び/又は(002)面に対応するロッキングカーブを示すグラフである。

【図 4】下部電極の作製時における白金膜の成膜温度(基板温度)と下部電極の粒径との

10

20

30

40

50

関係を示すグラフである。

【図 5】下部電極の作製時における白金膜の成膜温度（基板温度）と下部電極の表面粗さ（二乗平均平方根高さ  $S_q$ ）との関係を示すグラフである。

【図 6】下部電極の作製時における白金膜の成膜温度（基板温度）が、300 [ ]である比較例 1 と、400 [ ]である実施例 1 と、500 [ ]である実施例 2 との各ロッキングカーブを重ねたグラフである。

【図 7】比較例 1 における結晶の成長方向を示す模式図である。

【図 8】実施例 1 や実施例 2 における結晶の成長方向を示す模式図である。

【図 9】実施例 1 や実施例 2 における結晶構造を模式的に示した説明図である。

【図 10】駆動信号が印加されていない静止状態において振動板が加圧液室内に向けて凸状になるように湾曲した状態になる実施形態の液体吐出ヘッドを模式的に示した断面図である。

10

【図 11】実施形態に係るインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図 12】同インクジェット記録装置の機構部を側面から見た説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明に係る電気機械変換素子を、液体を吐出する装置としてのインクジェット記録装置の液体吐出ヘッドに適用した一実施形態について説明する。

【0009】

インクジェット記録装置は、騒音が極めて小さくかつ高速印字が可能であり、更には画像形成用の液体であるインクの自由度があり、安価な普通紙を使用できるなど多くの利点がある。そのために、インクジェット記録装置は、プリンタ、ファクシミリ、複写装置等の画像形成装置として広く展開されている。

20

【0010】

インクジェット記録装置において使用する液体吐出ヘッドは、画像形成用の液体（インク）を吐出する吐出孔であるノズルと、ノズルに連通する加圧液室と、加圧液室内のインクを吐出するための圧力を発生する圧力発生手段とを備えている。本実施形態における圧力発生手段は、加圧液室の壁面の一部を構成する変位板としての振動板と、その振動板を変形させる圧電体を有する電気機械変換素子とを備えたピエゾ方式の圧力発生手段である。この電気機械変換素子は、所定の電圧が印加されることにより自らが変形し、加圧液室

30

【0011】

圧電体は、電圧の印加によって変形する圧電特性を有する材料である。この圧電体として、本実施形態では、ペロブスカイト結晶構造を有する三元系金属酸化物であるチタン酸ジルコン酸鉛（PZT： $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ ）を用いている。このPZTからなる圧電体（以下「PZT膜」という。）を有する電気機械変換素子は、後述のように、半導体プロセスやMEMS（Micro Electro Mechanical Systems）の技術を利用し、Si基板に加圧液室等とともに直接作り込むことができる。これにより、電気機械変換素子を、加圧液室内に圧力を発生させる薄膜の圧電アクチュエータとして形成することができ

40

【0012】

次に、本実施形態に係る電気機械変換素子としての圧電アクチュエータ400を備えた液体吐出ヘッドの構造の一例を説明する。

図1は、本実施形態に係る液体吐出ヘッドの構成の一例を概略的に示した断面図である。

本実施形態の液体吐出ヘッドは、基板401、振動板402、ノズル板403、加圧液室（圧力室）404、密着層405、第一電極としての下部電極411、配向性制御層414、圧電体であるPZT膜412、導電性酸化物層415、第二電極としての上部電極413、保護層406などを備える。また、密着層405、下部電極411及び配向性制

50

御層 4 1 4 は、P Z T 膜 4 1 2 の結晶性を左右する下地膜として機能するため、重要である。加圧液室 4 0 4 は、基板 4 0 1 によって形成される隔壁部 4 0 1 a と、振動板 4 0 2 と、ノズル板 4 0 3 とで囲まれるように形成され、ノズル板 4 0 3 のノズル 4 0 3 a に連通している。

#### 【 0 0 1 3 】

基板 4 0 1 としては、シリコン単結晶基板を用いることが好ましく、通常 1 0 0 ~ 6 0 0 [  $\mu\text{m}$  ] の厚みを持つものが好ましい。面方位としては、( 1 0 0 )、( 1 1 0 )、( 1 1 1 ) の 3 種あるが、半導体産業では一般的に ( 1 0 0 )、( 1 1 1 ) が広く使用されており、本実施形態においては、主に ( 1 0 0 ) の面方位を持つ単結晶基板を使用する。本実施形態においては、加圧液室 4 0 4 を形成する際にエッチングを利用して基板 4 0 1 を加工していくが、そのエッチング方法としては、異方性エッチングを用いることが一般的である。異方性エッチングとは、基板 4 0 1 の結晶構造の面方位に対してエッチング速度が異なる性質を利用したものである。例えば、K O H 等のアルカリ溶液に浸漬させる異方性エッチングでは、( 1 0 0 ) 面に比べて ( 1 1 1 ) 面のエッチング速度は約 1 / 4 0 0 程度となる。したがって、( 1 0 0 ) の面方位では、約 5 4 . 7 4 ° の傾斜を持つ構造体が作製できるのに対し、( 1 1 0 ) の面方位では深い溝をほることができ、高い剛性を保ちつつ、配列密度を高くすることが可能である。よって、本実施形態において、( 1 1 0 ) の面方位を持った単結晶基板を基板 4 0 1 として使用することもできる。但し、この場合、マスク材である S i O <sub>2</sub> もエッチングされてしまうということが挙げられるため、この辺りも留意して利用している。

10

20

#### 【 0 0 1 4 】

振動板 4 0 2 は、P Z T 膜 4 1 2 によって発生した力を受けて変形変位し、加圧液室 4 0 4 を加圧し、これにより加圧液室 4 0 4 内のインクがノズル 4 0 3 a から吐出する。このような吐出動作を実現するうえでは、振動板 4 0 2 は所定の強度を有したものであることが好ましい。振動板 4 0 2 は単一材料の振動板でも良いし、複数の膜を積層した構成のものでも良い。

#### 【 0 0 1 5 】

振動板 4 0 2 の形成方法としては、スパッタ法、スパッタ法と熱酸化法との組合せ、M O C V D (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法、L P C V D (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 法などが挙げられる。振動板 4 0 2 の表面粗さは、算術平均粗さ R a で 4 [ n m ] 以下であるのが好ましい。この範囲を超えると、その後に成膜される P Z T 膜 4 1 2 の絶縁耐圧が悪く、リークしやすくなってしまふおそれがある。

30

#### 【 0 0 1 6 】

振動板 4 0 2 の材料としては、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、これらの組み合わせなどが挙げられる。L P C V D 法で成膜された膜で構成される振動板 4 0 2 においては、半導体、M E M S デバイスで一般的に用いられている膜であり、加工もし易いことから、新たなプロセス課題を持ち込まず、S O I (Silicon on Insulator) 等の高価な基板を用いることなく、安定した振動板 4 0 2 が得られる。

#### 【 0 0 1 7 】

本実施形態における液体吐出ヘッドの製造方法の一例を示す。

40

まず、( 1 0 0 ) の面方位を持つシリコン単結晶基板からなる基板 4 0 1 上に、振動板構成膜として、例えば、L P C V D 法 (あるいは熱処理製膜法) でシリコン酸化膜 (例えば厚さ 2 0 0 [ n m ] ) を成膜する。その後、ポリシリコン膜 (例えば厚さ 5 0 0 [ n m ] ) を成膜する。ポリシリコン膜の厚さは 0 . 1 [  $\mu\text{m}$  ] 以上 3 [  $\mu\text{m}$  ] 以下の範囲内であるのが好ましく、ポリシリコン膜の表面粗さは算術平均粗さ R a で 5 [ n m ] 以下であるのが好ましい。その後、振動板構成膜として、L P C V D 法でシリコン窒化膜を成膜し、複数膜からなる振動板 4 0 2 を形成する。

#### 【 0 0 1 8 】

このようにして形成した振動板 4 0 2 上には、次に、下部電極 4 1 1 となる下部電極材料膜を形成する。このとき、下部電極 4 1 1 の材料として白金を使用する場合、上述した

50

振動板 402 との密着性が悪いため、Ti、TiO<sub>2</sub>、Ta、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 等からなる密着層 405 を先に積層することが好ましい。密着層 405 の作製方法としては、スパッタ法や真空蒸着等の真空成膜が一般的である。本実施形態における下部電極 411 には、(111) 配向性が高い白金 (Pt) を用いており、X 線回折により白金の結晶性を評価したときのピーク強度が高い白金膜で構成される。

#### 【0019】

次に、下部電極 411 の上には、配向性制御層 414 を成膜する。配向性制御層 414 としては、酸化チタンまたはチタン酸鉛が好ましい。酸化チタン膜は、その上に積層するゾルゲル液の PZT と反応して、Ti リッチな PZT 膜を生成することができる。Ti リッチな膜は、(100) 面に優先配向する PZT 膜の結晶源として働き、その上に積層されていく PZT 膜の (100) または (001) の主配向を形成できる。また、配向性制御層 414 としてチタン酸鉛を用いる場合には、(100) 面に優先配向する PZT 膜の結晶源として直接的に働き、その上に積層されていく PZT 膜の (100) または (001) の主配向を形成できる。

10

#### 【0020】

PZT 膜 412 の下地層 (密着層 405、下部電極 411 及び配向性制御層 414) の膜厚は、0.02 [μm] 以上 0.5 [μm] 以下であるのが好ましく、0.1 [μm] 以上 0.3 [μm] 以下であるのがさらに好ましい。

#### 【0021】

PZT 膜 412 は、上述したとおり、鉛、チタン及びジルコニウムを少なくとも含むペロブスカイト型構造を有する複合酸化物からなる圧電体である。このような PZT 膜 412 は、ジルコン酸鉛 (PbTiO<sub>3</sub>) とチタン酸鉛 (PbTiO<sub>3</sub>) との固溶体で、その比率によって特性が異なってくる。一般に優れた圧電特性を示す組成は、PbZrO<sub>3</sub> と PbTiO<sub>3</sub> の比率が 53 : 47 の割合であり、化学式で示すと Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> であり、一般に PZT (53 / 47) と示される。

20

#### 【0022】

本実施形態の圧電体としては、(100) 面及び / 又は (001) 面に優先配向されたペロブスカイト型構造を有する複合酸化物であれば、チタン酸バリウムなどの他の複合酸化物を用いることもできる。このとき、鉛、チタン及びジルコニウムを少なくとも含む複合酸化物が好ましい。チタン酸バリウムの場合、バリウムアルコキシド、チタンアルコキシド化合物を出発材料にし、共通溶媒に溶解させることで、チタン酸バリウム前駆体溶液を作製することができ、これをチタン酸バリウムからなる圧電体膜を形成できる。

30

#### 【0023】

ペロブスカイト型構造を有する複合酸化物からなる圧電体の材料は、一般式 ABO<sub>3</sub> で記述され、A = Pb, Ba, Sr, B = Ti, Zr, Sn, Ni, Zn, Mg, Nb を主成分とする複合酸化物が該当する。その具体的な記述としては、例えば、(Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)(Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> や、(Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)(Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> などであり、これらは、A サイトの Pb の一部を Ba や Sr で置換した場合である。このような置換は、2 価の元素であれば可能であり、その効果は熱処理中の鉛の蒸発による特性劣化を低減させる作用を示す。

40

#### 【0024】

PZT 膜 412 の作製方法としては、スパッタ法もしくは Sol-gel 法を用いてスピコートにて作製することができる。その場合、パターンングが必要となるので、フォトリソエッチング等により所望のパターンを得る。PZT 膜 412 を Sol-gel 法により作製する場合、酢酸鉛、ジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシド化合物を出発材料にし、共通溶媒としてメトキシエタノールに溶解させて均一溶液を得ることにより、PZT 前駆体溶液を作製する。金属アルコキシド化合物は大気中の水分により容易に加水分解してしまうので、PZT 前駆体溶液には安定剤としてアセチルアセトン、酢酸、ジエタノールアミンなどの安定化剤を適量、添加しても良い。

#### 【0025】

50

下地層全面にPZT膜を得る場合、スピンコートなどの溶液塗布法によって塗膜を形成し、溶媒乾燥、熱分解、結晶化の各々の熱処理を施すことで得られる。塗膜から結晶化膜への変態には体積収縮が伴うので、クラックフリーな膜を得るには一度の工程で100[nm]以下の膜厚が得られるように、PZT前駆体溶液の濃度調整が必要になる。

#### 【0026】

PZT膜412の膜厚としては、0.5[μm]以上5[μm]以下であるのが好ましく、1[μm]以上2[μm]以下であるのが更に好ましい。この範囲より小さいと圧電効果による十分な歪変位を発生することができなくなり、この範囲より大きいと積層膜数が過大となり、工程数が多くなってプロセス時間が長くなる。

#### 【0027】

本実施形態において、Sol-gel法により作製したPZT前駆体溶液を用いてスピンコートにより2[μm]のPZT膜412を成膜した後、そのPZT膜412をX線回折装置により評価した。その結果、PZT膜412は、(100)面に非常に優先配向した膜が得られていることが確認された。ここで、PZT膜412は、下記の式(1)を用いて得られる(100)面及び/又は(001)面の配向度 $_{100,001}$ が、85%以上であり、かつ、(110)面の配向度 $_{110}$ が5%以下であることが好ましい。さらに、(100)面及び/又は(001)面の配向度 $_{100,001}$ が、90%以上であることが好ましい。なお、配向度が85%未満であると、連続駆動後の変位劣化については十分な特性が得られない。

#### 【0028】

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

前記式(1)は、X線回折により得られた(100)面、(010)面、(001)面、(011)面、(101)面、(110)面、(111)面の各配向のピーク強度の総和を1としたときのそれぞれの配向の比率を算出するもので、各配向についての平均配向度を示す。なお、前記式(1)の右辺分母は各配向のピーク強度の総和であり、算出する配向のピーク強度である。

#### 【0029】

なお、ここで(100)面及び/又は(001)面と記載しているのは、(100)面と(001)面のX線回折(XRD:X-ray diffraction)のピーク強度の2値が近接しているため、重なったピークとして観察され、これらを区別して把握することが困難だからである。また、特性上も、PZT自体が擬似的に正方晶であると考えられるため、(100)面及び/又は(001)面を区別して把握する必要がない。

#### 【0030】

本実施形態において、上部電極413には特に制限はなく、Al、Cuなどの一般的な半導体プロセスで用いられる材料およびその組み合わせを用いることができる。本実施形態では、PZT膜412との密着性がよく、同じペロブスカイト系の構造を持つSRO( $SrRuO_3$ )を導電性酸化層415として先に形成し、その上に、白金からなる上部電極413を形成した。上部電極413は、通常、成膜後にフォトリソ技術を用いてパターンニングされ、その上に保護層406が形成される。その後、電源供給や信号供給のための配線膜や層間絶縁膜などが形成され、電気機械変換素子として形成される。

#### 【0031】

##### 〔実施例1〕

次に、本実施形態における電気機械変換素子の一実施例(以下、本実施例を「実施例1」という。)について説明する。

本実施例1においては、シリコン単結晶基板からなる基板401の表面に熱酸化膜を形成した後、CVDにより積層型の振動板401を形成する。詳しくは、シリコンウェハに熱酸化膜(膜厚600[nm])を形成し、その上にLPCVD法により積層型の振動板401を作製する。積層型の振動板401は、膜厚200[nm]のポリシリコン膜を成膜した後、膜厚100[nm]のシリコン酸化膜を成膜し、次にLPCVD法で膜厚150[nm]のシリコン窒化膜を成膜し、さらに、膜厚150[nm]のシリコン酸化膜を

10

20

30

40

50

成膜し、膜厚 150 [nm] のシリコン窒化膜、膜厚 100 [nm] のシリコン酸化膜、膜厚 200 [nm] のポリシリコン膜を順次成膜し、最後に膜厚 600 [nm] のシリコン酸化膜を形成して得られる。

#### 【0032】

次に、PZT膜412の下地膜を形成する。まず、上述した振動板401の上に密着層405を成膜する。密着層405の形成方法は、スパッタ法でTiの金属膜を形成後、RTA (Rapid Thermal Anneal) 装置により、酸素雰囲気中で酸化処理してTiO<sub>2</sub>膜を生成し、これを密着層405とする。Ti金属膜成膜装置は、アルバック社製スパッタリング装置SME-200Eを用いた。密着層405の形成は、基板温度150 [ ]、DC投入パワー300 [W]、Arガス圧0.14 [Pa]で、膜厚が50 [nm]であるTi金属膜を形成し、これに対して、730 [ ] (昇温速度30 [ /秒])、酸素流量1 [sccm]、酸素100%の雰囲気中で、3分間熱酸化焼成する。これにより、膜厚が83~86 [nm]である密着層405を得た。

10

#### 【0033】

次に、白金からなる下部電極411を160 [nm]の膜厚で形成する。成膜前のプロセス室及び搬送室の真空度は $1.0 \times 10^{-5}$  [Pa]とした。プロセス条件は、基板温度400 [ ]、RF投入パワー500 [W]、Arガス圧0.16 [Pa]とした。これにより、(111)面が膜厚方向に配向している下部電極411が得られた。本実施例1において白金の金属膜を160 [nm]とした理由は、白金の成膜温度条件が550 [ ]以上である場合、250 [nm]を超えた膜厚では膜の白濁が観測されたためである。

20

#### 【0034】

次に、下部電極411上に、膜厚が5 [nm]の配向性制御層414を形成した。形成条件は、基板温度150 [ ]、DC投入パワー300 [W]、スパッタガスとしてのArガスのガス圧を0.14 [Pa]とした。この際、スパッタ前のプロセス室及び搬送室の真空度は $1.0 \times 10^{-5}$  [Pa]とした。スパッタ法でTi金属膜を形成した後、RTA装置により、酸素雰囲気中で酸化処理し、TiO<sub>2</sub>膜形成し、これを配向性制御層414とした。

#### 【0035】

次に、配向性制御層414の上に、PZT膜412を形成した。本実施例1の圧電体材料は、最も一般的なPZT (焼成後にZr/Ti = 52/48となる組成、Pb過剰量は15 [atomic%])の原材料を選択した。PZTを構成する金属元素Pb、Zr、Tiを成分とするアルコキシドを出発原料とした。なお、アルコキシドとしてはメトキシエトキシドを用いた。この出発材料を用いたゾルゲル液を配向性制御層414上にスピコートにより1層目の塗布を行い、固化焼成する。固化焼成の条件は、ホットプレート、RTA装置を使用し、温度350~500 [ ]で5分間、酸素雰囲気中で焼成した(1段階目の焼成)。この固化焼成の目的は、出発材料中の有機性成分の放出にある。

30

#### 【0036】

続いて、2層目、3層目も同様にして塗布、固化焼成した後、結晶化のための焼成として670~750 [ ]で3分間、N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 4:3の組成のガス・フローで焼成した(2段階目の焼成)。このようにして3層(M=3)を積層した後の膜厚は250 [nm]であった。この3層の積層手順を繰り返し、合計で8層(M=8)を形成し、総膜厚2 [μm]のPZT膜412を形成した。

40

#### 【0037】

PZT膜412の作製後、このPZT膜412の結晶性の評価を行うため、X線回折装置により測定を行った。なお、使用したX線回折装置は、ブルカー社製D8 DISCOVERである。

#### 【0038】

X線回折としてよく用いられる測定法として、 $\theta$ - $2\theta$ 法がある。 $\theta$ - $2\theta$ 法では、測

50

定する試料基板面に対して  $\theta$  の角度で X 線を入射させ、試料から反射してくる X 線のうち、X 線入射方向に対して  $2\theta$  の角度の X 線を検出し、 $2\theta$  を変化させたときの回折強度の変化を調べる。X 線による回折では、ブラッグの条件 ( $2d \sin \theta = n\lambda$  ( $\lambda$ : X 線の波長、 $d$ : 結晶面間隔、 $n$ : 整数)) を満足するときに回折強度が高くなるが、そのときの結晶面間隔 (格子定数) と上記の  $2\theta$  との間には相関がある。したがって、回折強度が高くなる  $2\theta$  の値に基づいて、X 線が入射したサンプルの結晶構造を把握することができる。

#### 【0039】

図 2 は、本実施例 1 における P Z T 膜 4 1 2 について、X 線回折の  $\omega$ - $2\theta$  法による測定で得られる  $2\theta$  値の測定結果を示すグラフである。

本実施例 1 における P Z T 膜 4 1 2 についての  $\omega$ - $2\theta$  法による測定結果は、(100) 面のピーク強度が 150 [kcps] 以上 (150 ~ 200 [kcps]) であり、(100) 面及び / 又は (001) 面の配向率が 90 ~ 99 % であった。

#### 【0040】

ここで、 $\omega$ - $2\theta$  法は、測定する膜の基板面上のある点での膜厚方向において、結晶面の間隔がどのように分布しているかを判断するために用いられる。そのため、基板面上のある点から基板面の面方向へ微小に移動した点では、膜厚方向において結晶面の間隔がどのように分布しているか判断することはできない。これを判断する方法としては、ロッキングカーブ法が知られている。ロッキングカーブ法は、X 線の入射角度と検出器の角度 ( $2\theta$ ) を  $\omega$ - $2\theta$  法による測定で回折強度が最大となる位置に固定し、試料基板面と入射 X 線の角度 ( $\omega$ ) のみを  $\omega$  付近で微小に変化させて回折強度を測定するものである。

#### 【0041】

図 3 は、本実施例 1 における P Z T 膜 4 1 2 について、X 線回折の  $\omega$ - $2\theta$  法による測定で得られた回折強度のピークのうち (200) 面に対応する回折強度のピークにおいて回折強度が最大となる位置 ( $2\theta$ ) で測定される (200) 面及び / 又は (002) 面に対応するロッキングカーブを示すグラフである。

本実施例 1 においては、図 2 に示したとおり、P Z T 膜 4 1 2 の (200) 面についてのピーク位置が  $2\theta$  値で  $46.229 [^\circ]$  である。図 3 に示すロッキングカーブは、このピーク位置 ( $46.229 [^\circ]$ ) において試料基板面と入射 X 線との角度 ( $\omega$ ) のみを微小に変化させて回折強度を測定して得られたものである。以下、単に「ロッキングカーブ」というときは、このようにして得られるロッキングカーブを意味するものとする。

#### 【0042】

図 3 に示すように、本実施例 1 における P Z T 膜 4 1 2 は、ロッキングカーブ中に回折強度の落ち込み部分 A が 1 つ存在し、その両側に位置するように 2 つのピーク部分 B 1, B 2 が存在している。また、このロッキングカーブの半値幅 (FWHM: Full Width at Half Maximum) C、すなわち、ロッキングカーブ中の最大ピーク強度の半値に対応する地点間の幅は  $11.3 [^\circ]$  であった。

#### 【0043】

次に、前記 P Z T 膜 4 1 2 上に、導電性酸化物層 4 1 として膜厚 40 [nm] の SrRuO<sub>3</sub> 膜を成膜し、その上に上部電極 4 1 3 を形成した。上部電極 4 1 3 の作製条件は、基板温度 300 [°C] で、膜厚 100 ~ 150 [nm] の白金膜を形成する。プロセス条件は、RF 投入パワー 500 [W]、Ar ガス圧 0.5 [Pa] である。そして、フォトリソグラフィ技術を用いて感光性レジストパターンを形成し、その後塩素系のエッチングガスによってエッチングして上部電極 4 1 3 を形成した。

#### 【0044】

その後、強誘電体パターン及び上部電極パターンより広いパターンとして、下部電極 4 1 1 のフォトリソ・パターンニングを感光性レジストで実施し、P Z T 膜 4 1 2 のパターンニング及び上部電極 4 1 3 のパターンニングと同様に、下地膜のパターンニングを行った。

#### 【0045】

各電極パターンの形成後、保護層 4 0 6 として ALD (Atomic Layer Deposition) 法

10

20

30

40

50

により  $Al_2O_3$  膜を 60 nm の厚みで形成した。これにより、振動板 402 上に、下部電極 411、PZT 膜 412、上部電極 413 を有する電気機械変換素子を作製した。なお、電気機械変換素子の構造としては、さらに、コンタクトホールを介して下部電極 411 や上部電極 413 に電氣的に接続される配線電極パターン、素子駆動用の電源ラインの引き出しパターンなどが形成される。

#### 【0046】

次に、このようにして作製された電気機械変換素子とは振動板 402 を介して反対側に、加圧液室 404 を形成するための加工を行った。この加工では、まず、感光性レジストを用いて基板 401 の当該反対側をパターン形成し、エッチングを行って加圧液室 404 となるキャビティーを形成した。このとき、振動板 402 における  $SiO_2$  膜がエッチングストップ層となる。続いて、加工した基板 401 にサブフレーム（保持基板）を接合した後、基板 401 の電気機械変換素子側を同様に感光性レジストを用いてマスク層を作製し、その後、ICP（Inductively Coupled Plasma）により加工した。ICP 加工後、感光性レジストにより形成したマスク層は除去した。その後、加圧液室 404 の電気期間変換素子とは反対側に、各加圧液室 404 に対応したノズル 403a が形成された SUS 316（板厚 50  $\mu m$ ）からなるノズル板 403 を、エポキシ樹脂により接合して、液体吐出ヘッドを作製した。

10

#### 【0047】

本実施例 1 における液体吐出ヘッドにおいて、電気機械変換素子のピッチは 85 [ $\mu m$ ] であり、電気機械変換素子の圧電体幅（PZT 膜 412 のノズル配列方向長さ：図 1 中左右方向の長さ）は 46 [ $\mu m$ ] であり、圧電体長（PZT 膜 412 のノズル配列方向に対して直交する方向の長さ：図 1 中前後方向の長さ）は 750 [ $\mu m$ ] であり、圧電体厚み（PZT 膜 412 の膜厚）は 2 [ $\mu m$ ] である。また、加圧液室 404 は、幅（加圧液室 404 のノズル配列方向長さ：図 1 中左右方向の長さ）が 60 [ $\mu m$ ]、長さ（加圧液室 404 のノズル配列方向に対して直交する方向の長さ：図 1 中前後方向の長さ）が 800 [ $\mu m$ ]、深さが 55 [ $\mu m$ ] である。

20

#### 【0048】

その後、電気機械変換素子は、下部電極 411 側を負の電位又はアースとし、上部電極 413 側を正の電位となるように、40 [V] の印加電圧にて分極処理（0 V から 3 分間でゆっくり電圧を上げ、1 分間保持した後、3 分間で 0 V までゆっくり電圧を下げる。）を行った。

30

#### 【0049】

このようにして得た電気機械変換素子に対し、印加周期が 100 kHz である 0 ~ 30 V（上部電極が正の電位）の三角波形状の駆動電圧を印加し、その素子中央部の変位量をレーザー干渉計（2 点間の距離を出力する）により測定した。測定ポイントは素子部の中央としている。そのときの変位量は、静止時の位置をゼロとして比較し、0.230 [ $\mu m$ ] であった。

#### 【0050】

##### 〔実施例 2〕

次に、本実施形態における電気機械変換素子の他の実施例（以下、本実施例を「実施例 2」という。）について説明する。

40

本実施例 2 は、下部電極 411 の作製時における白金の成膜温度（基板温度）を 500 としたほかは、前記実施例 1 と同一の製作条件で液体吐出ヘッドを作製した。白金の成膜温度（基板温度）を変化させることで、PZT 膜 412 の下地層となる下部電極 411 の表面粗さ（白金膜の表面粗さ）あるいは粒径が変化する。下部電極 411 の表面粗さあるいは粒径が変化すると、その上に形成される PZT 膜 412 の結晶構造が変化し、その結晶構造の変化は、ロッキングカーブの形状（回折強度の落ち込み部分の有無、当該落ち込み部分の位置、当該落ち込み部分の回折強度、あるいは、ピーク部分の数、ピーク部分の位置、ピーク部分の回折強度、又は、ロッキングカーブの半値幅など）の変化となって表れる。

50

## 【 0 0 5 1 】

図 4 は、下部電極 4 1 1 の作製時における白金膜の成膜温度（基板温度）と下部電極 4 1 1 の粒径との関係を示すグラフである。

図 5 は、下部電極 4 1 1 の作製時における白金膜の成膜温度（基板温度）と下部電極 4 1 1 の表面粗さ（二乗平均平方根高さ  $Sq$ ）との関係を示すグラフである。

図 4 に示すように、下部電極 4 1 1 の白金膜の成膜温度が高くなるほど、下部電極 4 1 1 の粒径は増大する傾向を示す。一方で、図 5 に示すように、下部電極 4 1 1 の白金膜の成膜温度が 4 0 0 [ ] 未満の温度範囲では、成膜温度が高くなるほど下部電極 4 1 1 の表面粗さ（二乗平均平方根高さ  $Sq$ ）が小さくなる傾向を示すが、4 0 0 [ ] 以上の温度範囲では、成膜温度が変化しても下部電極 4 1 1 の表面粗さ（二乗平均平方根高さ  $Sq$ ）が変化しない。

10

## 【 0 0 5 2 】

本実施例 2 では、下部電極 4 1 1 の表面粗さ（二乗平均平方根高さ  $Sq$ ）が平均で 2 . 5 [ nm ] であった。この下部電極 4 1 1 の表面上に、P Z T 膜 4 1 2 を形成し、その P Z T 膜 4 1 2 についてのロッキングカーブの半値幅を測定したところ、1 2 . 4 [ ° ] であった。このときのロッキングカーブは、前記実施例 1 と同様、回折強度の落ち込み部分が 1 つ存在し、その両側に位置するように 2 つのピーク部分が存在していた。また、本実施例 2 の電気機械変換素子について、前記実施例 1 と同様に変位量を測定したところ、0 . 2 2 0 [ μ m ] であった。

20

## 【 0 0 5 3 】

## 〔比較例 1〕

次に、本実施形態における電気機械変換素子の他の実施例（以下、本実施例を「実施例 2」という。）について説明する。

本比較例 1 は、下部電極 4 1 1 の作製時における白金の成膜温度（基板温度）を 3 0 0 としたほかは、前記実施例 1 と同一の製作条件で液体吐出ヘッドを作製した。

## 【 0 0 5 4 】

本比較例 1 では、下部電極 4 1 1 の表面粗さ（二乗平均平方根高さ  $Sq$ ）が平均で 4 . 0 [ nm ]（3 . 6 6 ~ 4 . 3 5 [ nm ]）であった。この下部電極 4 1 1 の表面上に、P Z T 膜 4 1 2 を形成し、その P Z T 膜 4 1 2 についてのロッキングカーブの半値幅を測定したところ、9 . 4 [ ° ] であった。この半値幅を見る限り、結晶配向性は良好であり、そのロッキングカーブ中には、前記実施例 1 や前記実施例 2 のような回折強度の落ち込み部分が存在せず、1 つのピーク部分が存在するシャープな形状であった。

30

## 【 0 0 5 5 】

従来の考え方からすれば、このような電気機械変換素子は、相対的に変位量が大きいものであり、前記実施例 1 と同様に変位量を測定したところ、0 . 1 8 0 [ μ m ] であったが、これは上述した実施例 1 や実施例 2 よりも小さい値である。

## 【 0 0 5 6 】

下記の表 1 は、上述した実施例 1 及び 2 と比較例 1 における、下部電極 4 1 1 の作製時における白金膜の成膜温度（基板温度）、ロッキングカーブの半値幅（FWHM）、表面粗さ（ $Sq$ ）、電気機械変換素子中央部の変位量をまとめた表である。

40

## 【 0 0 5 7 】

## 【表 1】

	基板温度 [°C]	FWHM [°]	表面粗さ $Sq$ [nm]	変位量 [μm]	ロッキングカーブ形状
実施例 1	400	11.3	2.6	0.23	落ち込み有り。ピーク 2 つ。
実施例 2	500	12.4	2.5	0.22	落ち込み有り。ピーク 2 つ。
比較例 1	300	9.4	4.0	0.18	落ち込み無し。ピーク 1 つ。

## 【 0 0 5 8 】

図 6 は、下部電極 4 1 1 の作製時における白金膜の成膜温度（基板温度）が、3 0 0 [ ]

50

]である比較例 1 と、400 [ ]である実施例 1 と、500 [ ]である実施例 2 との各ロッキングカーブを重ねたグラフである。

比較例 1 よりも変位量が大きい実施例 1 及び実施例 2 の電気機械変換素子は、比較例 1 では存在しないロッキングカーブ中の落ち込み部分が存在し、このことが変位量の増大に関連していることが推測される。

#### 【0059】

図 7 は、比較例 1 における結晶の成長方向を示す模式図である。

図 8 は、実施例 1 や実施例 2 における結晶の成長方向を示す模式図である。

下部電極 411 の上に形成される PZT 膜 12 は、下部電極 411 上の結晶核となるシード層から結晶を成長させて形成される。このとき、図 7 及び図 8 中の矢印で示す結晶の成長方向（ロッキングカーブのピーク部分に対応する方向）が、下部電極 411 の表面粗さ（Sq）の違いで異なる傾向を示すものと推察される。なお、図 7 及び図 8 中の矢印 1 は、ロッキングカーブ中において試料基板面と入射 X 線の角度（ $\theta$ ）が低い側のピーク部分に対応し、矢印 2 は、ロッキングカーブ中において試料基板面と入射 X 線の角度（ $\theta$ ）が高い側のピーク部分に対応する。

10

#### 【0060】

具体的には、比較例 1 のように下部電極 411 の表面粗さ（Sq）が大きい場合には、図 7 に示すように、下部電極 411 の表面上で成長する PZT の結晶の成長方向が 1 つの方向へ揃うようになり、これが、単一のピークをもつ半値幅の狭いシャープなロッキングカーブの形状となって表れているものと解される。

20

#### 【0061】

一方、実施例 1 や実施例 2 のように下部電極 411 の表面粗さ（Sq）が小さい場合には、図 8 に示すように、下部電極 411 の表面上で成長する PZT の結晶の成長方向が 1 つの方向には揃い難くなる。実施例 1 及び実施例 2 では、この結晶の成長方向が 2 つの方向に揃っていることから、2 つのピークをもち、その間に落ち込み部分が存在するロッキングカーブの形状となって表れているものと解される。

#### 【0062】

図 9 は、実施例 1 や実施例 2 における結晶構造を模式的に示した説明図である。

実施例 1 や実施例 2 のように、結晶粒が大きく、表面粗さ Sq の小さな表面上で成長する結晶は、その成長方向が 2 つの方向へ揃いやすい。そのため、図 9 に示すように、成長方向が異なる柱状結晶の側面が互いに干渉するものと考えられる。その干渉部分には駆動時の圧電効果によって応力が生じるところ、この応力が PZT 膜 412 の歪変位に有利に作用する結果、比較例 1 よりも大きな変位量が得られたものと推察される。

30

#### 【0063】

また、本実施形態における液体吐出ヘッドは、実際には、図 10 に示すように、駆動信号が印加されていない静止状態において、振動板 402 が加圧液室 404 内に向けて凸状になるように湾曲した状態になっている。そのため、その振動板 402 上に形成される電気機械変換素子の PZT 膜 412 も湾曲した状態となっている。実施例 1 や実施例 2 が大きな変位量を得ているのは、その結晶構造に加えて、このような湾曲状態との関係性もあるものと考えられる。

40

#### 【0064】

次に、ロッキングカーブの形状（落ち込み部分の有無）と半値幅との関係について説明する。

下部電極 411 の作製時における白金の成膜温度（基板温度）を調整して、ロッキングカーブの半値幅が異なる電気機械変換素子を作製した。下記の表 2 は、ロッキングカーブの半値幅（FWHM）とロッキングカーブ形状とをまとめた表である。

#### 【0065】

【表 2】

FWHM [°]	ロッキングカーブ形状
7.7	落ち込み無し。ピーク1つ。
9.4	落ち込み無し。ピーク1つ。
9.6	落ち込み無し。ピーク1つ。
9.8	落ち込み無し。ピーク1つ。
10	落ち込み有り。ピーク2つ。
10.2	落ち込み有り。ピーク2つ。
11.2	落ち込み有り。ピーク2つ。
11.3	落ち込み有り。ピーク2つ。
12.4	落ち込み有り。ピーク2つ。
15	配向性が悪い。

10

## 【0066】

下部電極411の作製時における白金の成膜温度(基板温度)が300 である場合、ロッキングカーブの半値幅は、7.7 [°]以上9.4 [°]以下の範囲内であればついたが、いずれも1つのピーク部分が存在するシャープなロッキングカーブ形状をとり、ロッキングカーブ中に落ち込み部分が無い。このときの変位量は0.2 [μm]以下であった。

20

## 【0067】

下部電極411の作製時における白金の成膜温度(基板温度)が300 ~ 400 未満である場合、ロッキングカーブの半値幅は、9.6 [°]以上9.8 [°]以下の範囲内であればついたが、多くは、1つのピーク部分が存在するシャープなロッキングカーブ形状をとるものであった。ただし、1枚のウエハ中에서도ロッキングカーブ形状にはばらつきがあり、安定した再現性は得られなかった。

## 【0068】

下部電極411の作製時における白金の成膜温度(基板温度)が400 以上である場合、ロッキングカーブの半値幅は、10 [°]以上の範囲内であればついた。ロッキングカーブの半値幅が10 [°]以上11.2 [°]以下の範囲内である場合、多くは2つのピーク部分が存在するロッキングカーブ形状をとり、ロッキングカーブ中に落ち込み部分が存在するものであったものの、2つのピーク部分を略直線状に結んだような台形形状のロッキングカーブも一部確認され、再現性に関しては多少不十分である。しかしながら、ロッキングカーブの半値幅が11.3 [°]以上12.4 [°]以下の範囲内である場合には、いずれも2つのピーク部分が存在するロッキングカーブ形状をとり、ロッキングカーブ中に落ち込み部分が存在するものであり、高い再現性が確認された。

30

## 【0069】

他方、ロッキングカーブの半値幅が15 [°]である場合、ブロードなロッキングカーブ形状をとり、その配向性の悪さから、変位量は小さいものとなった。

40

## 【0070】

なお、落ち込み部分Aの位置(角度 )は、実施例1や実施例2ではロッキングカーブの中央付近に存在しているが、いずれか一方へずれている場合であっても、同様の効果が確認されている。また、2つのピーク部分B1, B2の位置(角度 )は、実施例1や実施例2ではロッキングカーブの中央(46.229 [°])を境に略対称位置に存在しているが、いずれか一方へ偏って位置する場合も、同様の効果が確認されている。また、2つのピーク部分B1, B2の位置(角度 )は、実施例1や実施例2ではほぼ同じピーク強度をもつが、異なるピーク強度をもつ場合でも、同様の効果が確認されている。

## 【0071】

次に、本実施形態に係る液体吐出ヘッドを搭載した液体を吐出する装置の一例として、

50

インクジェット記録装置を例に挙げて説明する。

図 1 1 は、本実施形態に係るインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

図 1 2 は、同インクジェット記録装置の機構部を側面から見た説明図である。

本実施形態のインクジェット記録装置は、記録装置本体 8 1 の内部に印字機構部 8 2 等を収納している。印字機構部 8 2 は、主走査方向に移動可能なキャリッジと、キャリッジに搭載した液体吐出ヘッド 9 4 へ画像形成用の液体であるインクを供給する液体カートリッジとしてのインクカートリッジ 9 5 とを備えている。また、装置本体 8 1 の下方部には、前方側から多数枚の記録媒体としての用紙 8 3 を積載可能な給紙カセット（或いは給紙トレイでもよい。）8 4 を抜き差し自在に装着することができる。また、用紙 8 3 を手差しで給紙するための手差しトレイ 8 5 を開倒することができる。そして、給紙カセット 8 4 或いは手差しトレイ 8 5 から給送される用紙 8 3 を取り込み、印字機構部 8 2 によって所要の画像を記録した後、後面側に装着された排紙トレイ 8 6 に排紙する。

10

#### 【 0 0 7 2 】

印字機構部 8 2 は、左右の側板に横架したガイド部材である主ガイドロッド 9 1 と従ガイドロッド 9 2 とでキャリッジ 9 3 を主走査方向に摺動自在に保持している。このキャリッジ 9 3 には、複数のインク吐出口としてのノズルを主走査方向と交差する方向に配列し液滴吐出方向を下方に向けるように、複数の液体吐出ヘッド 9 4 が装着されている。複数の液体吐出ヘッド 9 4 は、イエロー（Ｙ）、シアン（Ｃ）、マゼンタ（Ｍ）及びブラック（Ｂｋ）の各色の液滴を吐出するヘッド（インクジェットヘッド）である。また、キャリッジ 9 3 には、液体吐出ヘッド 9 4 に各色の液体（インク）を供給するための各インクカートリッジ 9 5 が交換可能に装着されている。

20

#### 【 0 0 7 3 】

インクカートリッジ 9 5 は上方に大気と連通する大気口、下方にはインクジェットヘッドへインクを供給する供給口を、内部にはインクが充填された多孔質体を有している。この多孔質体の毛管力により液体吐出ヘッド 9 4 へ供給される液体（インク）をわずかな負圧に維持している。また、本実施形態では各色に対応させて 4 個の液体吐出ヘッド 9 4 を用いているが、各色の液滴を吐出する複数のノズルを有する 1 個の液体吐出ヘッドを用いてもよい。

#### 【 0 0 7 4 】

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

30

#### 【 0 0 7 5 】

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

40

#### 【 0 0 7 6 】

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

50

4 と、排紙経路を形成するガイド部材 115, 116 とが配設されている。

【0077】

記録時には、キャリッジ93を移動させながら画像信号に応じて液体吐出ヘッド94を駆動することにより、停止している用紙83にインクを吐出して1行分を記録し、用紙83を所定量搬送後次の行の記録を行う。記録終了信号または、用紙83の後端が記録領域に到達した信号を受けることにより、記録動作を終了させ用紙83を排紙する。

【0078】

また、キャリッジ93の移動方向右端側の記録領域を外れた位置には、液体吐出ヘッド94の吐出不良を回復するための回復装置117を配置している。回復装置117はキャップ手段と吸引手段とクリーニング手段を有している。キャリッジ93は印字待機中にはこの回復装置117側に移動されてキャッピング手段で液体吐出ヘッド94がキャッピングされ、吐出口であるノズルを湿潤状態に保つことによりインク乾燥による吐出不良を防止する。また、記録途中などに記録と関係しないインクを吐出することにより、全ての吐出口のインク粘度を一定にし、安定した吐出性能を維持する。

【0079】

吐出不良が発生した場合等には、キャッピング手段でヘッド94の吐出口(ノズル)を密封し、チューブを通して吸引手段で吐出口からインクとともに気泡等を吸い出す。これにより、吐出口面に付着したインクやゴミ等はクリーニング手段により除去され吐出不良が回復される。また、吸引されたインクは、本体下部に設置された廃インク溜に排出され、廃インク溜内部のインク吸収体に吸収保持される。

【0080】

このように、このインクジェット記録装置においては本発明の前述の実施形態及び実施例1~6で作製した液体吐出ヘッドを搭載している。従って、振動板の駆動不良によるインク滴の吐出不良がなく、安定したインク滴吐出特性が得られて、画像品質が向上する。

【0081】

本明細書において、「液体を吐出する装置」は、液体吐出ヘッド又は液体吐出ユニットを備え、液体吐出ヘッドを駆動させて液体を吐出させる装置である。液体を吐出する装置には、液体が付着可能なものに対して液体を吐出することが可能な装置だけでなく、液体を気中や液中に向けて吐出する装置も含まれる。

【0082】

この「液体を吐出する装置」は、液体が付着可能なものの給送、搬送、排紙に係わる手段、その他、前処理装置、後処理装置なども含むことができる。例えば、「液体を吐出する装置」として、インクを吐出させて用紙に画像を形成する装置である画像形成装置、立体造形物(三次元造形物)を造形するために、粉体を層状に形成した粉体層に造形液を吐出させる立体造形装置(三次元造形装置)がある。また、「液体を吐出する装置」は、吐出された液体によって文字、図形等の有意な画像が可視化されるものに限定されるものではない。例えば、それ自体意味を持たないパターン等を形成するもの、三次元像を造形するものも含まれる。

【0083】

前記「液体が付着可能なもの」とは、液体が少なくとも一時的に付着可能なものであって、付着して固着するもの、付着して浸透するものなどを意味する。具体例としては、用紙、記録紙、記録用紙、フィルム、布などの被記録媒体、電子基板、圧電素子などの電子部品、粉体層(粉末層)、臓器モデル、検査用セルなどの媒体であり、特に限定しない限り、液体が付着するすべてのものが含まれる。「液体が付着可能なもの」の材質は、紙、糸、繊維、布帛、皮革、金属、プラスチック、ガラス、木材、セラミックスなど液体が一時的でも付着可能であればよい。

【0084】

また、「液体」は、インク、処理液、DNA試料、レジスト、パターン材料、結着剤、造形液、又は、アミノ酸、たんぱく質、カルシウムを含む溶液及び分散液なども含まれる。

。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 5 】

また、「液体を吐出する装置」は、液体吐出ヘッドと液体が付着可能なものとが相対的に移動する装置があるが、これに限定するものではない。具体例としては、液体吐出ヘッドを移動させるシリアル型装置、液体吐出ヘッドを移動させないライン型装置などが含まれる。また、「液体を吐出する装置」としては、他にも、用紙の表面を改質するなどの目的で用紙の表面に処理液を塗布するために処理液を用紙に吐出する処理液塗布装置、原材料を溶液中に分散した組成液をノズルを介して噴射させて原材料の微粒子を造粒する噴射造粒装置などがある。

## 【 0 0 8 6 】

「液体吐出ユニット」とは、液体吐出ヘッドに機能部品や機構などの外部部品が一体化したものであり、液体の吐出に関連する部品の集合体である。例えば、「液体吐出ユニット」は、ヘッドタンク、キャリッジ、供給機構、維持回復機構、主走査移動機構の構成の少なくとも一つを液体吐出ヘッドと組み合わせたものなどが含まれる。ここで、一体化とは、例えば、液体吐出ヘッドと機能部品、機構が、締結、接着、係合などで互いに固定されているもの、一方が他方に対して移動可能に保持されているものを含む。また、液体吐出ヘッドと、機能部品、機構が互いに着脱可能に構成されていても良い。

10

## 【 0 0 8 7 】

例えば、液体吐出ユニットとして、液体吐出ヘッドとヘッドタンクが一体化されているものがある。また、チューブなどで互いに接続されて、液体吐出ヘッドとヘッドタンクが一体化されているものがある。ここで、これらの液体吐出ユニットのヘッドタンクと液体吐出ヘッドとの間にフィルタを含むユニットを追加することもできる。

20

また、液体吐出ユニットとして、液体吐出ヘッドとキャリッジが一体化されているものがある。

また、液体吐出ユニットとして、液体吐出ヘッドを走査移動機構の一部を構成するガイド部材に移動可能に保持させて、液体吐出ヘッドと走査移動機構が一体化されているものがある。

また、液体吐出ユニットとして、液体吐出ヘッドとキャリッジと主走査移動機構が一体化されているものがある。主走査移動機構は、ガイド部材単体も含むものとする。

また、液体吐出ユニットとして、液体吐出ヘッドが取り付けられたキャリッジに、維持回復機構の一部であるキャップ部材を固定させて、液体吐出ヘッドとキャリッジと維持回復機構が一体化されているものがある。

30

また、液体吐出ユニットとして、ヘッドタンク若しくは流路部品が取付けられた液体吐出ヘッドにチューブが接続されて、液体吐出ヘッドと供給機構が一体化されているものがある。供給機構は、チューブ単体、装填部単体も含むものとする。

## 【 0 0 8 8 】

以上に説明したものは一例であり、次の態様毎に特有の効果奏する。

## ( 態 様 A )

少なくとも下部電極 4 1 1 等の第一電極、PZT膜 4 1 2 等の圧電体、上部電極 4 1 3 等の第二電極が順次積層され、駆動信号に応じた電圧を該第一電極と該第二電極との間に印加して該圧電体を変形させる電気機械変換素子において、前記圧電体は、( 1 0 0 ) 面及び / 又は ( 0 0 1 ) 面に優先配向されたペロブスカイト型構造を有する複合酸化物で構成され、X線回折の - 2 法による測定で得られた回折強度のピークのうち ( 2 0 0 ) 面に対応する回折強度のピークにおいて回折強度が最大となる位置 ( 2 ) で測定される ( 2 0 0 ) 面及び / 又は ( 0 0 2 ) 面に対応するロッキングカーブ中に回折強度の落ち込み部分 A を有することを特徴とする。

40

従来、( 1 0 0 ) 面及び / 又は ( 0 0 1 ) 面に優先配向されたペロブスカイト型構造を有する複合酸化物で構成される圧電体については、圧電効果により第一電極を支持する変位板を変位させる変位量を大きくするには、結晶の成長方向を揃えるのが良いと考えられていた。結晶の成長方向が揃っているほど、前記ロッキングカーブの形状は、その成長方向に対応する 1 つのピークを中心に半値幅の狭いシャープな形状となる。したがって、従

50

来は、このように1つのピークをもつロッキングカーブについての半値幅をより狭くした圧電体を作製していた。しかしながら、従来の考え方に従って得られる変位量には限界があり、より大きな変位量が得られる電気機械変換素子が望まれていた。

本発明者らは、鋭意研究の結果、X線回折の $\omega$ -2 $\theta$ 法による測定で得られた回折強度のピークのうち(200)面に対応する回折強度のピークにおいて回折強度が最大となる位置(2 $\theta$ )で測定される(200)面及び/又は(002)面に対応するロッキングカーブ中に回折強度の落ち込み部分Aが存在する圧電体であれば、ロッキングカーブ中に1つのピークをもつ従来の圧電体よりも大きな変位を生じさせ得ることを見出した。

詳しくは、ロッキングカーブ中に落ち込み部分Aが存在するという事は、その落ち込み部分を挟んで2つのピーク部分B1, B2が少なくとも存在する。これは、圧電体における結晶の成長方向の揃い方が、1つの方向に揃っているわけではなく、当該2つのピーク部分にそれぞれ対応した各成長方向に分かれて揃っていると解することができる。このように、圧電体内の結晶が成長方向の異なる2種類又はそれ以上の種類の結晶部分に分かれていることで、結晶の成長方向に対して直交する方向において、成長方向の異なる結晶部分間で干渉が生じる。その干渉部分には圧電体の圧電効果によって応力が生じるところ、この応力が圧電体の変形に有利に作用し、変位板の変位量を増大させることにつながっているものと考えられる。従来の圧電体は、結晶の成長方向が1つの方向に揃っているため、このような干渉部分が少なく、干渉部分に生じる応力を利用することなく、変位板を変位させている。そのため、本態様によれば、従来の圧電体では実現できなかった大きさの変位量を実現することが可能となる。

【0089】

(態様B)

前記態様Aにおいて、前記圧電体は、前記ロッキングカーブ中に存在するピーク部分が前記落ち込み部分を挟んで存在する2つのピーク部分B1, B2のみであることを特徴とする。

圧電体における結晶の成長方向のばらつきが大きいと、そもそもの配向性の悪さから、大きな変位量を得ることができない。ロッキングカーブ中に存在するピーク部分が2つだけであれば、高い配向性を維持しつつ、干渉部分に生じる応力を利用した大きな変位量を実現することが可能となる。

【0090】

(態様C)

前記態様A又はBにおいて、前記ロッキングカーブの半値幅が10度以上12.4度以下の範囲であることを特徴とする。

これによれば、高い配向性を維持しつつ、干渉部分に生じる応力を利用した大きな変位量を実現することが可能となる。

【0091】

(態様D)

前記態様A～Cのいずれかの態様において、前記第一電極は、少なくとも白金を含み、前記圧電体が形成される面の表面粗さの二乗平均平方根高さSqが3以下であることを特徴とする。

これによれば、ロッキングカーブ中に落ち込み部分Aが存在する圧電体を実現することができる。

【0092】

(態様E)

前記態様A～Dのいずれかの態様において、前記圧電体と前記第一電極との間に、酸化チタン又はチタン酸鉛からなるシード層を有することを特徴とする。

これによれば、大きな変位量が得られる圧電体を実現することができる。

【0093】

(態様F)

インク等の液体を吐出するノズル403a等の吐出孔に連通する加圧液室404等の液

10

20

30

40

50

室の少なくとも1つの壁を構成する振動板402等の変位板を駆動信号に基づいて変位させる電気機械変換素子を備えた液体吐出ヘッドにおいて、前記電気機械変換素子として、前記態様A～Eのいずれかの態様に係る電気機械変換素子を用いたことを特徴とする。

これによれば、変位板を大きく変位させることができ、より安定した吐出動作が可能な液体吐出ヘッドを実現できる。

【0094】

(態様G)

駆動信号に基づいて吐出孔から液体を吐出させる液体吐出ヘッドと、少なくとも1つの外部部品とを一体化した液体吐出ユニットにおいて、前記液体吐出ヘッドとして、前記態様Fに係る液体吐出ヘッドを用いたことを特徴とする。

これによれば、変位板を大きく変位させることができ、より安定した吐出動作が可能な液体吐出ヘッドをもつ液体吐出ユニットを実現できる。

【0095】

(態様H)

駆動信号に基づいて吐出孔から液体を吐出させる液体吐出ヘッドを備えたインクジェット記録装置等の液体を吐出する装置において、前記液体吐出ヘッドとして、前記態様Fに係る液体吐出ヘッドを用いたことを特徴とする。

これによれば、変位板を大きく変位させることができ、より安定した吐出動作が可能な液体吐出ヘッドをもつ液体を吐出する装置を実現できる。

【0096】

(態様I)

少なくとも下部電極411等の第一電極、PZT膜412等の圧電体、上部電極413等の第二電極を順次積層し、駆動信号に応じた電圧を該第一電極と該第二電極との間に印加して該圧電体を変形させる電気機械変換素子を製造する電気機械変換素子の製造方法において、(100)面及び/又は(001)面に優先配向されたペロブスカイト型構造を有する複合酸化物で構成され、X線回折の $\theta$ - $2\theta$ 法による測定で得られた回折強度のピークのうち(200)面に対応する回折強度のピークにおいて回折強度が最大となる位置(2 $\theta$ )で測定される(200)面及び/又は(002)面に対応するロッキングカーブ中に回折強度の落ち込み部分を有する圧電体を、前記第一電極上に直接又は間接的に形成することを特徴とする。

これによれば、従来の圧電体では実現できなかった大きさの変位量を実現できる電気機械変換素子を製造することができる。

【0097】

(態様J)

前記態様Iにおいて、前記基板の温度が400℃以上である状況下で前記第一電極を該基板上に直接又は間接的に形成することを特徴とする。

これによれば、ロッキングカーブ中に落ち込み部分Aが存在する圧電体を実現することができる。

【符号の説明】

【0098】

- 82 印字機構部
- 83 用紙
- 93 キャリッジ
- 94 液体吐出ヘッド
- 95 インクカートリッジ
- 401 基板
- 401a 隔壁部
- 402 振動板
- 403a ノズル
- 403 ノズル板

10

20

30

40

50

- 404 加圧液室
- 405 密着層
- 406 保護層
- 411 下部電極
- 412 PZT膜
- 413 上部電極
- 414 配向性制御層
- 415 導電性酸化層

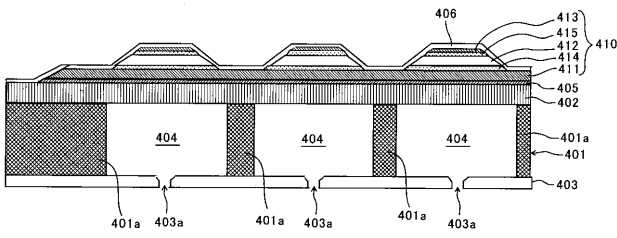
【先行技術文献】

【特許文献】

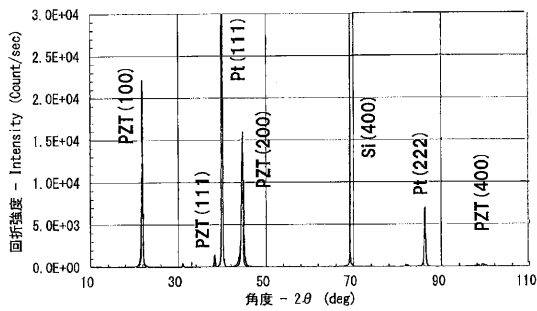
【0099】

【特許文献1】特開2008-192868号公報

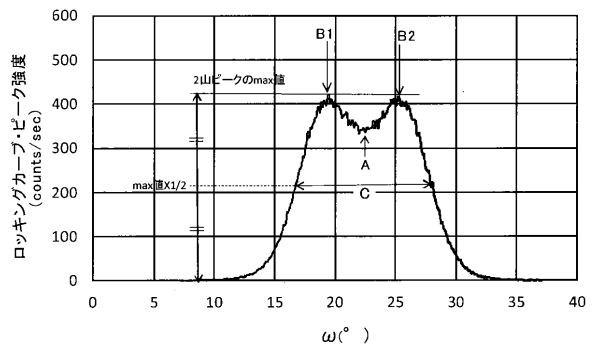
【図1】



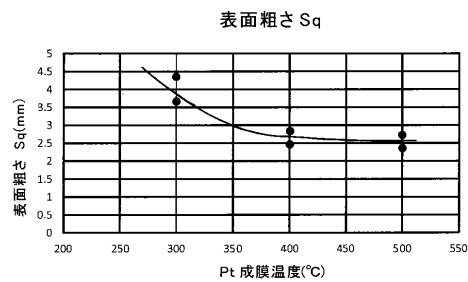
【図2】



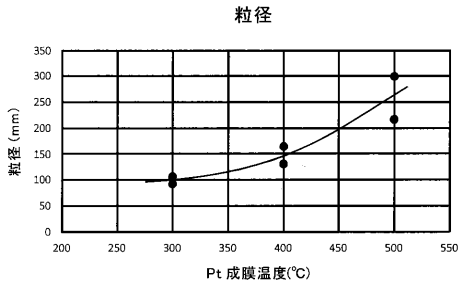
【図3】



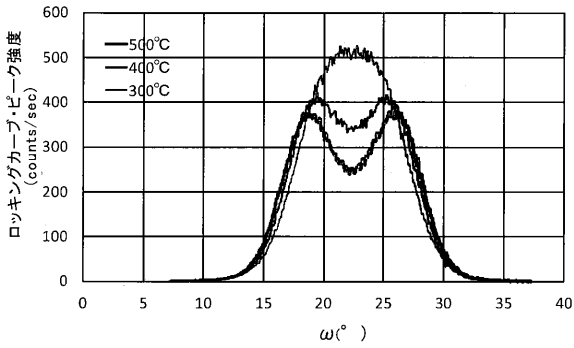
【図4】



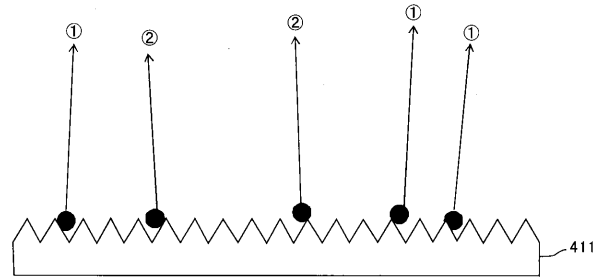
【 図 5 】



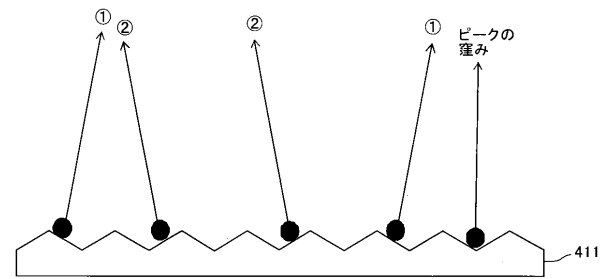
【 図 6 】



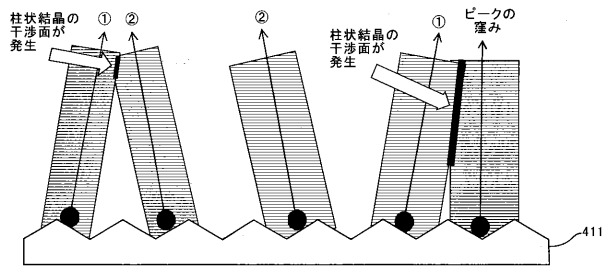
【 図 7 】



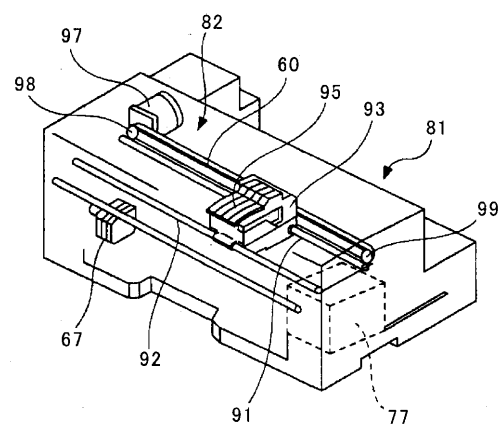
【 図 8 】



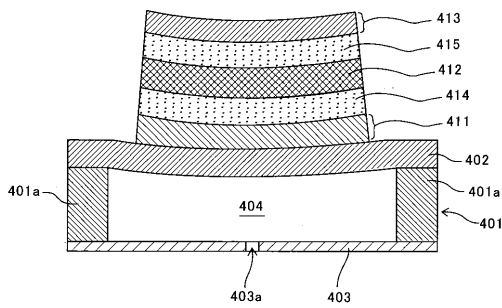
【 図 9 】



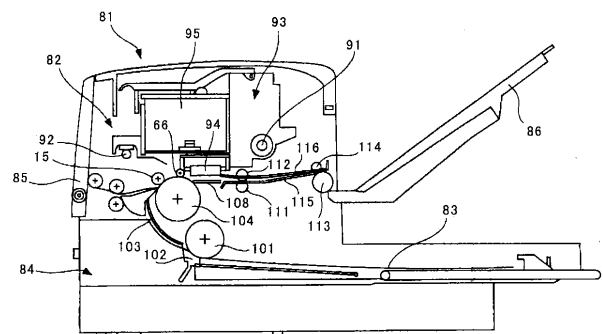
【 図 11 】



【 図 10 】



【 図 12 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)		
<b>B 4 1 J</b> <b>2/14</b> <b>(2006.01)</b>	B 4 1 J	2/14	3 0 5			
<b>B 4 1 J</b> <b>2/16</b> <b>(2006.01)</b>	B 4 1 J	2/14	6 1 3			
	B 4 1 J	2/16	3 0 5			

Fターム(参考) 2C057 AF03 AF93 AG14 AG44 AG94 AN01 AP02 AP14 AP34 AP51  
AP52 AP54 AP57 AQ02 BA04 BA14