

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5599203号
(P5599203)

(45) 発行日 平成26年10月1日 (2014. 10. 1)

(24) 登録日 平成26年8月22日 (2014. 8. 22)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 41/187 (2006. 01)

H O 1 L 41/187

H O 1 L 41/316 (2013. 01)

H O 1 L 41/316

B 4 1 J 2/16 (2006. 01)

B 4 1 J 2/16 3 O 1

H O 2 N 2/00 (2006. 01)

H O 2 N 2/00 C

C O 4 B 35/00 (2006. 01)

C O 4 B 35/00 J

請求項の数 22 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2010-45907 (P2010-45907)
 (22) 出願日 平成22年3月2日 (2010. 3. 2)
 (65) 公開番号 特開2011-181776 (P2011-181776A)
 (43) 公開日 平成23年9月15日 (2011. 9. 15)
 審査請求日 平成25年2月28日 (2013. 2. 28)

(出願人による申告) 平成21年度文部科学省元素戦略プロジェクトの委託研究の成果で、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (73) 特許権者 504132272
 国立大学法人京都大学
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
 (74) 代理人 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100106183
 弁理士 吉澤 弘司
 (74) 代理人 100160967
 弁理士 ▲濱▼口 岳久
 (74) 代理人 100174230
 弁理士 田中 尚文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電薄膜、圧電素子、圧電素子の製造方法、液体吐出ヘッドおよび超音波モータ

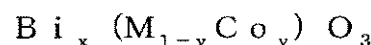
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される金属酸化物を含有するペロブスカイト型金属酸化物よりなる圧電材料であって、前記ペロブスカイト型金属酸化物の結晶系が室温で菱面体晶構造と正方晶構造を有する混在系であり、かつ前記正方晶構造のa軸長とc軸長の比が $1.15 < c/a < 1.30$ であることを特徴とする圧電材料。

【化1】

一般式(1)



10

(式中、MはFeを表し、 $0.95 < x < 1.25$ 、 $0.05 < y < 0.15$ である。)

【請求項2】

前記圧電材料の正方晶構造の部分と菱面体晶構造の部分の少なくとも一方が柱状構造を形成していることを特徴とする請求項1に記載の圧電材料。

【請求項3】

前記圧電材料の厚みが、50nm以上10μm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電材料。

【請求項4】

20

前記圧電材料の正方晶構造は前記圧電材料の厚み方向に対して(001)面に配向しており、前記圧電材料の菱面体晶構造は前記厚み方向に対して(100)面に配向していることを特徴とする請求項3に記載の圧電材料。

【請求項5】

前記圧電材料の表面の二乗平均平方根粗さ R_q と前記一般式(1)の y が、下記一般式(2)の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載の圧電材料。

$$\text{一般式(2)} \quad 0 < R_q \leq 5y + 2$$

【請求項6】

前記圧電材料が基板上に設けられており、前記基板が(100)面に配向した単結晶基板であり、前記単結晶の単位格子の基板表面における面内格子長が0.360nm以上0.385nm以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の圧電材料。

10

【請求項7】

単位格子の面内格子長が0.360nm以上0.385nm以下であり(100)面に配向した単結晶基板に対して、当該圧電材料を構成する金属成分を含む有機金属化合物からなる前駆体溶液を塗布し、乾燥した後に、反応炉内において過剰酸素雰囲気中で430以下の温度で加熱して結晶化したペロブスカイト型金属酸化物が形成されていることを特徴とする請求項1に記載の圧電材料。

【請求項8】

基板上に、圧電材料と、該圧電材料に接して設けられた一対の電極とを有する圧電素子であって、前記圧電材料が請求項1～6のいずれか一項に記載の圧電材料であることを特徴とする圧電素子。

20

【請求項9】

前記基板が(100)面に配向した単結晶基板であり、前記単結晶の単位格子の基板表面における面内格子長が0.360nm以上0.385nm以下であることを特徴とする請求項8に記載の圧電素子。

【請求項10】

前記基板が、 LaAlO_3 単結晶を含むことを特徴とする請求項9に記載の圧電素子。

【請求項11】

前記一対の電極の少なくとも一方が M_1RuO_3 (M_1 はSr、Ba、およびCaからなる群より選ばれた少なくとも1種を表す)、または $\text{Sr}_{(1-z)}\text{M}_2\text{CoO}_3$ (M_2 はLa、Pr、SmおよびNdからなる群より選ばれた少なくとも1種を表し、 z は $0 < z < 1$ である)で表されるペロブスカイト型金属酸化物よりなることを特徴とする請求項8～10のいずれか一項に記載の圧電素子。

30

【請求項12】

前記一対の電極の一方が、圧電材料と基板の両方に接するように設けられており、 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ (z は $0 < z < 1$ である。)よりなることを特徴とする請求項11に記載の圧電素子。

【請求項13】

(100)面に選択的に配向した単結晶の基板であって、前記基板の表面における前記単結晶の単位格子の面内格子長が0.360nm以上0.385nm以下である基板上に、請求項1～6のいずれか一項に記載の圧電材料を形成する工程を有し、

40

前記圧電材料を形成する工程が、前記圧電材料を構成する金属成分を含む有機金属化合物からなる前駆体の溶液を塗布し、乾燥した後に、反応炉内において過剰酸素雰囲気中で430以下の温度で加熱して結晶化した金属酸化物を得る工程を含むことを特徴とする圧電材料の製造方法。

【請求項14】

前記圧電材料を形成する工程が化学溶液堆積法によることを特徴とする請求項13に記載の圧電材料の製造方法。

【請求項15】

50

前記化学溶液堆積法が多層コーティングにより行なわれ、1層あたりのコーティング膜厚が8 nm以上30 nm以下であることを特徴とする請求項14に記載の圧電材料の製造方法。

【請求項16】

前記過剰酸素雰囲気は、前記反応炉内の酸素濃度が大気雰囲気中の酸素濃度よりも高い雰囲気であることを特徴とする請求項13～15のいずれか一項に記載の圧電材料の製造方法。

【請求項17】

前記過剰酸素雰囲気は、前記反応炉内の酸素濃度が21体積%以上の雰囲気であることを特徴とする請求項13～16のいずれか一項に記載の圧電材料の製造方法。

10

【請求項18】

前記過剰酸素雰囲気がオゾン成分を含有していることを特徴とする請求項13～17のいずれか一項に記載の圧電材料の製造方法。

【請求項19】

前記第1の電極が、 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ (z は $0 < z < 1$ である)よりなり、パルスレーザー堆積法により形成されることを特徴とする請求項13～18のいずれか一項に記載の圧電材料の製造方法。

【請求項20】

請求項8～12のいずれか一項に記載の圧電素子を用いた液体吐出ヘッド。

【請求項21】

請求項8～12のいずれか一項に記載の圧電素子を用いた超音波モータ。

20

【請求項22】

請求項20に記載の液体吐出ヘッドを搭載したプリンター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は圧電薄膜、圧電素子、該圧電素子の製造方法、液体吐出ヘッドおよび超音波モータに関する。特に結晶形態の制御により圧電性を高めた非鉛系圧電薄膜に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電素子は、通常、下部電極および上部電極を備えたバルク状または膜状の圧電材料により構成されている。

30

圧電材料は、チタン酸ジルコニウム酸鉛（以下「PZT」という）のような ABO_3 型セラミックスが一般的である。

【0003】

しかしながら、PZTはペロブスカイト骨格のAサイトに鉛を含有する。そのために、鉛成分の環境に対する影響が問題視されている。この問題に対応するために、鉛を含有しないペロブスカイト型酸金属化合物を用いた圧電材料の提案がなされている。

【0004】

代表的な非鉛圧電材料として、ペロブスカイト型金属酸化物である BiFeO_3 （以下「BFO」という）がある。

40

例えば、特許文献1にはAサイトにランタンを含有するBFO系材料が開示されている。BFOは、良好な強誘電体であり、残留分極量も低温測定で高い値が報告されている。しかしBFOの圧電歪み量は未だ十分なものではなかった。

【0005】

特許文献2にはBFOを用いたメモリ素子の強誘電特性を大きくする試みとして、BFOのBサイトにCoを1から10%の割合で置換する手法の開示がある。しかしながら、従来のBFO薄膜の製造方法ではCoを置換するに従ってペロブスカイト構造でない異相が増加してしまうために、圧電性が低下する問題があった。

【0006】

50

非特許文献 1 にはエピタキシャル成長法 (a combination of epitaxial growth techniques と記載) を用いて擬似的な組成相境界を導入した BFO 薄膜が開示されている。ここで言う擬似的な組成相境界とは、擬似的な菱面体晶相 (rhombohedral-like phase と記載) と擬似的な正方晶相 (tetragonal-like phase と記載) が可逆的に変換する機構である。しかしながら、擬似的な菱面体晶相の単位格子と擬似的な正方晶相の単位格子の体積差が小さいために未だ十分な歪みは得られていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

10

【特許文献 1】特開 2007-287739 号公報

【特許文献 2】特開 2005-011931 号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献 1】“Science”、2009 年、326 巻、p. 977 から 980

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、このような課題に対処するためになされたものであって、菱面体晶構造と正方晶構造を混在させた良好な圧電性を有する圧電薄膜を提供するものである。

20

また、本発明は、前記圧電薄膜を用いた圧電素子、圧電素子の製造方法、液体吐出ヘッドおよび超音波モータを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の課題を解決する圧電薄膜は、ペロブスカイト型金属酸化物よりなる圧電薄膜であって、前記ペロブスカイト型金属酸化物の結晶系が少なくとも菱面体晶構造と正方晶構造を有する混在系であり、かつ前記正方晶構造の a 軸長と c 軸長の比が $1.15 < c/a < 1.30$ であることを特徴とする。

【0011】

上記の課題を解決する圧電素子は、基板上に、圧電薄膜と、該圧電薄膜に接して設けられた一対の電極とを有する圧電素子であって、前記圧電薄膜が上記の圧電薄膜であることを特徴とする。

30

【0012】

上記の課題を解決する圧電素子の製造方法は、基板上に、圧電薄膜と、該圧電薄膜に接して設けられた一対の電極とを有する圧電素子の製造方法であって、基板が (100) 面に選択的に配向した単結晶の基板であり、前記基板の表面における前記単結晶の単位格子の面内格子長が 0.360 nm 以上 0.385 nm 以下である基板上に第 1 の電極を形成する工程と、前記第 1 の電極上に圧電薄膜を形成する工程と、前記圧電薄膜上に第 2 の電極を形成する工程とを有し、前記圧電薄膜を形成する工程が、有機金属化合物からなる前駆体溶液を塗布し、乾燥した後、反応炉内において過剰酸素雰囲気で 430 以下の温度で加熱して結晶化した金属酸化物からなる薄膜を得る工程を含むことを特徴とする。

40

【0013】

上記の課題を解決する液体吐出ヘッドは上記の圧電素子を用いることを特徴とする。

上記の課題を解決する超音波モータは上記の圧電素子を用いることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、良好な圧電性を有する圧電薄膜を提供することができる。

また、本発明は、前記圧電薄膜を用いた圧電素子、圧電素子の製造方法、液体吐出ヘッドおよび超音波モータを提供することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の圧電素子の実施形態の1例を示す縦断面模式図である。

【図2】本発明の液体吐出ヘッドの構成の一実施態様を示す概略図である。

【図3】本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。

【図4】本発明の実施例1の圧電薄膜を透過型電子顕微鏡で観察した像を模式的に示す縦断面模式図である。

【図5】本発明の実施例5の圧電薄膜と比較例1の金属酸化物薄膜についての磁化対印加磁界の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明は、良好な圧電特性を有する新規の圧電薄膜を提供するものである。なお、本発明の圧電薄膜は、誘電体としての特性を利用してコンデンサ材料、メモリ材料、センサ材料として用いる等、さまざまな用途に利用できる。

【0017】

本発明の圧電薄膜は、ペロブスカイト型金属酸化物よりなる圧電薄膜であって、前記ペロブスカイト型金属酸化物の結晶系が少なくとも菱面体晶構造と正方晶構造を有する混在系であり、かつ前記正方晶構造のa軸長とc軸長の比が $1.15 < c/a < 1.30$ であることを特徴とする。

【0018】

本発明において「ペロブスカイト型金属酸化物」とは、岩波理化学辞典 第5版（岩波書店、1998年2月20日発行）に記載されているようなペロブスカイト型構造（ペロブスカイト型構造とも言う）を持つ金属酸化物を指す。ペロブスカイト型構造を持つ金属酸化物は一般に ABO_3 の化学式で表現される。ペロブスカイト型酸化物において、元素A、Bは各々イオンの形でAサイト、Bサイトと呼ばれる結晶の単位格子の特定の位置を占める。例えば、立方晶系の単位格子であれば、A元素は立方体の頂点、B元素は体心に位置する。O元素は酸素の陰イオンとして面心位置を占める。

【0019】

単位格子の辺に沿った三つの軸を、a軸、b軸、c軸と言う。立方体状や直方体状の単位格子であれば、三つの軸は互いに直交する。通例では、正四角柱の長辺のように最も対称性が高い軸をc軸とする。各軸の長さを軸長と言う。本発明では、a軸長とb軸長は、ほぼ等しいものとして扱う。

【0020】

本発明において、菱面体晶構造、正方晶構造といった結晶系の種類は以下のように定義する。ただし、下記の「=」は実質的に等しいことを表す。「 \neq 」は等しくないことを表す。角は結晶格子のa軸とc軸のなす角度を表す。

菱面体晶：a軸長 = c軸長、かつ 角 $\neq 90^\circ$

正方晶：a軸長 = c軸長、かつ 角 = 90°

【0021】

本発明の圧電薄膜の結晶系は、少なくとも菱面体晶構造と正方晶構造を有する混在系である。このような混在系では、外部電場に対する圧電効果が大きくなる。これは正方晶構造の(001)軸方向の分極モーメントが、菱面体晶構造の(111)軸方向の分極モーメントとスイッチングすることに起因する。

本発明のような混在系でなくても、このスイッチングという現象は起こりうる。しかし、スイッチングのエネルギー障壁が高いためにスイッチングの発生頻度が少なく圧電性への寄与は少ない。

【0022】

なお、圧電薄膜の結晶系が菱面体晶構造と正方晶構造を有する混在系であることは、結晶薄膜について一般に用いられるX線回折測定（例えば2 θ 法や逆格子マッピング法

10

20

30

40

50

）における回折ピークの検出角度から容易に確認できる。すなわち、圧電薄膜の結晶系が菱面体晶構造と正方晶構造を有する混在系である場合、前記検出角度の回折ピークは正方晶構造に起因する回折ピークと菱面体晶構造に起因する回折ピークに分類して帰属できる。正方晶構造に起因する回折ピークと菱面体晶構造に起因する回折ピークの積分強度の比が、0.01倍以上100倍以下であれば、混在系であることは容易に判別できる。なお、同一面における前記積分強度の比は、各々の構造の体積存在比を近似的に示す。

一方、本発明のように静的な状態で二つの結晶系が同時に存在しうると言うことは、相互のエネルギー状態が近いことを示唆している。すなわち、スイッチングのエネルギー障壁が小さく、発生頻度は高くなる。よって圧電性は大きくなる。

【0023】

本発明の圧電薄膜の正方晶構造のa軸長とc軸長の比は、 $1.15 \leq c/a \leq 1.30$ である。より好ましくは、 $1.16 \leq c/a \leq 1.26$ である。c/aの値が1.15より大きいということは、正四角柱としてのアスペクト比が十分に大きいことを意味している。菱面体晶構造は $c/a = 1$ なので、両構造の間でスイッチングが起きたときの形状差は大変大きい。この形状差の大きさと前述のスイッチングの高頻度が相乗して、本発明の圧電薄膜は大きな圧電性を有する。

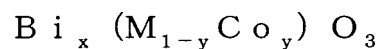
【0024】

前記理由により、アスペクト比を示すc/aは大きい方が好ましい。しかしながら、c/aが1.30を超えるとペロブスカイト構造を維持することが難しいおそれがある。また、形状差が大きすぎて構造間のスイッチング頻度が小さくなるおそれもある。さらに前記ペロブスカイト型金属酸化物が、下記一般式(1)で表される金属酸化物を含有することが好ましい。

【0025】

【化1】

一般式(1)



【0026】

(式中、MはFeおよびAlの少なくとも一種より選ばれる金属を表す。0.95 ≤ x ≤ 1.25、0 ≤ y ≤ 0.15である。)

【0027】

前記一般式(1)において、Bi(ビスマス)は主にAサイトに位置する金属元素であり、Fe(鉄)、Al(アルミ)およびCo(コバルト)は主にBサイトに位置する元素である。

【0028】

Aサイトが3価の金属元素であるBiよりなることで、Aサイト元素とO元素より構成されるペロブスカイト骨格が電氣的に安定になる。

また、AがBiのみであると、Aサイト元素とO元素より構成されるペロブスカイト骨格の対称性が高くなって圧電材料の外部刺激に対する安定性が向上する。また、Bi特有の強固な結合のために圧電材料のキュリー温度を高くしたり内部分極の変動幅を大きくしたりする効果が得られる。

【0029】

一般式(1)において、Biの存在量を示すxは、0.95 ≤ x ≤ 1.25、好ましくは0.98 ≤ x ≤ 1.15である。xが0.95より小さいと、Bi不足が欠陥サイトの原因となって絶縁性に悪影響を及ぼす。逆にxが1.25より大きいと過剰な酸化ビスマスが結晶粒界に析出するために高電圧印加時の電流リークの原因となりうる。

【0030】

一般式(1)で表される金属酸化物は、 $\text{Bi}_x \text{MO}_3$ と $\text{Bi}_x \text{CoO}_3$ の固溶体と解釈

10

20

30

40

50

できる。MがFeであるとき、 Bi_xFeO_3 の単体は安定な菱面体晶構造である。MがAlであるとき、 Bi_xAlO_3 の単体は常圧では合成困難であるが、高圧相では安定な菱面体晶構造である。 Bi_xCoO_3 の単体は常圧では合成困難であるが、高圧相では安定でアスペクト比の大きな正方晶構造である。すなわち、一般式(1)は菱面体晶構造材料と正方晶構造材料の固溶体であり、前記の分極モーメントのスイッチング機構のために圧電性が大きくなる組成である。

【0031】

一般式(1)において、MとCoの存在量を示すyは、 $0.05 \leq y \leq 0.15$ である。より好ましいyは、 $0.08 \leq y \leq 0.12$ である。前記yの値が、 $0.05 \leq y \leq 0.15$ であると、アスペクト比の大きな正方晶構造と菱面体晶構造の混在系になりやすい。yが0.05より小さいと、圧電薄膜の結晶系が菱面体晶構造のみになるおそれがある。yが0.15より大きいと、圧電薄膜の結晶系が正方晶構造のみになるおそれがある。

10

【0032】

一般式(1)で表される金属酸化物において、より好ましい金属MはFeである。 Bi_xFeO_3 は、より安定な菱面体晶構造を有している。また、 Bi_xFeO_3 は、 Bi_xCoO_3 への溶解性に優れ、均質な固溶体を形成する。

【0033】

本発明の圧電薄膜における前記xおよびyの値は、エネルギー分散型エックス線分光分析(EDX)、蛍光エックス線分析(XRF)、ICP発光分光分析などの元素分析手法により確認できる。

20

【0034】

本発明の圧電薄膜に対してその圧電性と絶縁性を損なわない限りにおいてBi、Fe、Co以外の微量の元素でドーピングを行っても良い。ドーピングを行う場合にドーパントとして用いることのできる元素の具体的な例としてはCa、Sr、Ba、Sn、La、Th、Y、Sm、Ce、Ti、Sb、Nb、Ta、W、Mo、Cr、Ni、Cu、Si、Ge、Sc、Mg、Mn、Zrなどの元素を挙げることができる。そのドーピング量は、前記一般式(1)における金属元素の総原子数に対する原子分率で0.05以下である。

【0035】

また、本発明の圧電薄膜が前記一般式(1)に示される組成であると、前記圧電薄膜は強誘電性と強磁性を併せ持つマルチフェロイック材料としても機能する。本発明のような菱面体晶構造と高アスペクト比の正方晶構造の混在系は、マルチフェロイック材料の残留磁化すなわち磁気メモリ性を向上させる効果もある。

30

【0036】

さらに前記圧電薄膜の正方晶構造は、膜面方向に対して(001)面に選択的に配向しており、前記圧電薄膜の菱面体晶構造は膜面方向に対して(100)面に選択的に配向していること好ましい。

なお、本発明において、「(hkl)面に選択的に配向」とは(hkl)面への配向度が他の面への配向度より高い状態を表す。「(hkl)面に優先的に配向」と言い換えることもできる。また、単結晶のように(hkl)面に完全に配向している状態も含む。

【0037】

正方晶構造が(001)面に配向しているとは、c軸が膜厚方向に配向している状態である。菱面体晶構造では、a軸とc軸の区別をできないことが一般的なので(100)面に配向と記載したが、正方晶構造と共にc軸配向している状態を意図している。前記圧電薄膜の正方晶構造と菱面体晶構造が同一方向に配向していると、分極モーメントの方向が圧電薄膜の歪み方向に揃うので圧電素子とした場合の圧電変形量が大きくなる。特にc軸配向であると、正方晶構造の高いアスペクト比に起因する歪みを最大限に利用できる。

40

【0038】

前記圧電薄膜の配向状態は、結晶薄膜について一般に用いられるX線回折測定(例えば2θ法)における回折ピークの検出角度と強度から容易に確認できる。例えば、本発明におけるc軸が膜厚方向に配向した圧電薄膜から得られる回折チャートでは、正方晶構

50

造の(001)面および菱面体晶構造の(100)面に相当する角度に検出される回折ピークの強度が、その他の面に相当する角度の検出されたピークの強度の合計よりも極めて大きい。

【0039】

さらに前記圧電薄膜の正方晶構造の部分と菱面体晶構造の部分の少なくとも一方は柱状構造を形成していることが好ましい。柱状構造とは、本発明の圧電薄膜を断面から観察した際に、一方の結晶構造を取る単位格子が凝集して膜厚方向に成長しており、他方の結晶構造の単位格子の凝集体と膜面内で交互構造を取っている状態を意図している。この状態は、透過型電子顕微鏡(以下、TEMと表記する)を用いた観察によって識別することができる。本発明のようなアスペクト比の大きな正方晶構造の部分と菱面体晶構造の部分では、電子線の回折強度が異なるためコントラスト差(濃淡差)が生じる。その一方の領域から電子線回折図形を取得し、これを結晶構造モデルから計算した回折図形と照合する。このようにして結晶構造を同定することができる。または、高分解能TEM像(以下、格子像と表記する)を用いても、結晶構造を識別することができる。格子像は、結晶の周期構造と対応した周期的なコントラストを示す。格子像を高速フーリエ変換すると、電子線回折図形に対応したフーリエパワースペクトルが得られる(以下、FFT像と表記する)。前述した電子線回折図形と同様に、FFT像を解析することで結晶構造を同定することができる。

10

【0040】

正方晶構造の部分と菱面体晶の部分、相分離して少なくとも一方が柱状構造を形成していることで、両構造の混在系を安定的に維持できる。

20

本発明の圧電薄膜の膜厚は、特に制限されないが、例えば、50nm以上10μm以下の膜厚であることが望ましい。圧電材料の膜厚を50nm以上10μm以下とすることで圧電材料としての機能を得られるとともに、素子化のための膜の加工性を期待できる。

【0041】

より好ましい本発明の圧電薄膜の膜厚は100nm以上1000nm以下、より好ましくは100nm以上750nm以下である。薄膜の形状が平坦でなく膜厚を一つの値に決められない場合は、素子化したときに圧電薄膜として実質的に機能する二電極間における厚みの平均値を上記範囲の値となるようにすればよい。本発明の圧電薄膜の膜厚を100nm以上とすると、圧電素子として十分な歪み量が得られるとともに、1000nm以下とすると素子化した際の高密度化を期待できる。また、上記膜厚の範囲で、後述の表面粗さ範囲との相乗効果は大きくなる。

30

【0042】

なお、本明細書における「薄膜」は、基板の一面を被覆した形態であっても良いし、独立して箔状に凝集している形態であっても良い。

さらに前記圧電薄膜の表面の二乗平均平方根粗さRqと前記一般式(1)のyは、下記一般式(2)の関係を満たすことが好ましい。

【0043】

$$\text{一般式(2)} \quad 0 < Rq \leq 2.5y + 2$$

前記一般式(2)は、本発明の圧電薄膜の表面の平滑性が優れていることを意味している。圧電薄膜の表面が平滑であると、高い絶縁性を期待できる。絶縁性を維持できる表面粗さの上限は一般式(1)においてCoの組成量を表すy値の関数で決まる。

40

【0044】

本発明における「二乗平均平方根粗さRq」とはJIS規格B0601(2001年改正版)に記載のものを表し、下記の式で表される。

【0045】

【数 1】

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx}$$

【0046】

式中、 l は基準長さ、 x は任意の位置を表す座標、 $Z(x)$ は座標 x における粗さ曲線の高さを示す。

該規格に則る限りにおいて Rq の導出方法は限定されないが、例えば原子間力顕微鏡 (AFM) で走査した薄膜表面の高低差から算出する方法などが一般的である。 10

【0047】

圧電薄膜の表面が電極などの部材に覆われている場合は、膜表面の断面形状から得られる断面曲線の二乗平均平方根高さ Pq で代用しても良い。

本発明において、薄膜表面の Rq が $25 \text{ \AA} + 2$ 以下であるということは、圧電薄膜の絶縁性を向上させる要因となる。 Co 成分が多いほど BFCO 自体の結晶粒が大きくなるために許容される Rq 値は大きくなる。

【0048】

前記 Rq が $25 \text{ \AA} + 2$ 以下であれば本発明の圧電薄膜は十分な絶縁性を有するが、可能な限り Rq は小さい、例えば $20 \text{ \AA} + 2$ 以下であると、より高度な絶縁性が期待できるので好ましい。 20

【0049】

本発明の圧電薄膜における結晶粒が完全に平坦になることはありえないので、前記 Rq は必ず正の値となる。

さらに前記圧電薄膜は、基板上に設けられており、前記基板が (100) 面に選択的に配向した単結晶基板であり、前記単結晶の単位格子の基板表面における面内格子長が 0.360 nm 以上 0.385 nm 以下であることが好ましい。

【0050】

本発明の圧電薄膜が基板上に設けられていることによって、薄膜の形態の安定性を期待できる。前記基板が (100) 面に選択的に配向した単結晶基板であると、その基板表面に設けられた圧電薄膜も同一方位に選択的に配向させることができる。圧電薄膜が選択的に配向していると、膜厚方向に分極のモーメントが揃うために圧電効果の向上が見込める。特に、前記単結晶基板の基板表面における面内格子長が 0.360 nm 以上 0.385 nm 以下であると、本発明のペロブスカイト型金属酸化物をエピタキシャル成長させる際に前記金属酸化物の単位格子の a 軸長を抑制する効果が得られる。単位格子に含まれる金属元素の数量は一定なので、正方晶構造の単位格子は体積を維持しようとして c 軸長を伸長させる。すなわち、アスペクト比 (c/a) の大きな正方晶構造を成長させること、あるいは安定的に存在させることが期待できる。 30

【0051】

前記面内格子長が 0.360 nm より小さいと、 a 軸長の抑制が過剰となりペロブスカイト型構造に異相が生じるおそれがある。逆に前記面内格子長が 0.385 nm より大きいと、 a 軸長の抑制効果が期待できない。 40

【0052】

次に本発明の圧電素子について説明する。

本発明に係る圧電素子は、基板上に、圧電薄膜と、該圧電薄膜に接して設けられた一対の電極とを有する圧電素子であって、前記圧電薄膜が請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の圧電薄膜であることを特徴とする。

【0053】

図 1 は、本発明に係る圧電素子の実施形態の一例を示す縦断面模式図である。図中の 1 は基板、2 は下部電極、3 は圧電薄膜、4 は上部電極を示す。本発明に係る圧電素子は、 50

基板 1 上に、圧電薄膜 3 と、該圧電薄膜 3 に接して設けられた一対の下部電極 2、上部電極 4 とを有する。

【0054】

基板 1 は (100) 面に選択的に配向した単結晶基板であり、前記単結晶の単位格子の基板表面における面内格子長は 0.360 nm 以上 0.385 nm 以下である。

前記単結晶基板の基板表面における面内格子長が 0.360 nm 以上 0.385 nm 以下であると、本発明の圧電薄膜を構成する金属酸化物の単位格子の a 軸方向および b 軸方向に圧縮応力が発生する。この圧縮応力により、菱面体晶構造とアスペクト比 (c/a) の大きな正方晶構造との混在系を安定的に存在させることができる。

【0055】

前記面内格子長が 0.360 nm より小さいと、圧縮応力が過剰となり圧電歪みを阻害するおそれがある。逆に前記面内格子長が 0.385 nm より大きいと、圧縮応力が小さくて効果が期待できない。

【0056】

前記面内格子長の要件を満たす単結晶基板の例としては、ランタンストロンチウムガレート (LaSrGaO_4)、ストロンチウムランタンアルミネート (SrLaAlO_4)、カルシウムネオジウムアルミネート (CaNdAlO_4)、ランタンアルミネート (LaAlO_3)、ネオジウムアルミネート (NdAlO_3)、イットリウムアルミネート (YAlO_3)、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) がある。前記単結晶基板を擬似的なペロブスカイト型構造の立方晶に見立てて、表面に (100) 面を露出させることで、前記範囲の面内格子長を得られる。これらの材料を複数種類組み合わせてもよいし、積層して多層構成として用いても良い。圧電素子の一方の電極を兼ねる目的で、導電性金属や導電性金属酸化物を基板中にドーピングしたり、基板表面に積層したりして用いても良い。

【0057】

前記面内格子長のより好ましい範囲は、本発明の圧電素子に用いられる圧電薄膜の種類によって決まる。圧電薄膜が A サイトに Bi を有するペロブスカイト型金属酸化物より構成される場合、もっとも好ましい基板は LaAlO_3 単結晶基板である。 LaAlO_3 単結晶基板は、菱面体晶構造あるいは擬似立方晶構造で同定され、(100) 面を表面に露出させると面内格子長は 0.379 から 0.380 nm となる。これは、Bi 系ペロブスカイト型金属酸化物の正方晶構造の a 軸長に対して、もっとも適した面内格子長である。

【0058】

さらに前記圧電素子の下部電極 2、上部電極 4 は、5 nm から 2000 nm 程度の厚さを有する導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよく、例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni などの金属およびこれらの酸化物を挙げることができる。下部電極 2、上部電極 4 は、これらのうちの 1 種からなるものであっても、あるいはこれらの 2 種以上を積層してなるものであってもよい。

【0059】

さらに下部電極 2 と上部電極 4 の少なくとも一方が M1RuO_3 (M1 は Sr、Ba、および Ca からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を表す。)、または $\text{Sr}_{(1-z)}\text{M2}_z\text{CoO}_3$ (M2 は La、Pr、Sm および Nd からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を表し、z は $0 < z < 1$ である。) で表されるペロブスカイト型金属酸化物よりなることが好ましい。

【0060】

これらの導電性金属酸化物を下部電極 2 または上部電極 4 に適用すると圧電薄膜 3 との接触界面における結晶格子の整合性が高まり、圧電素子の圧電性および駆動耐久性の向上を期待できる。特に下部電極 2 が前記導電性酸化物であると、圧電薄膜 3 のペロブスカイト結晶化を促進する役割を果たすため、圧電素子の絶縁性および圧電性の向上を期待できる。

【0061】

特に圧電薄膜 3 と基板 1 の両方に接するように設けられている下部電極 2 は、 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ (z は $0 < z < 1$ である。) よりなることが好ましい。

$\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ は、電極としての導通性に優れ、前記基板の面内格子長を維持することが可能で、電極表面の平滑性にも優れる。この観点において、 Sr と La の存在量を示す z の値は、 0.5 が理想値である。また、前記材料による下部電極 2 の膜厚は 10 nm 以上 100 nm 以下であることが好ましい。

【0062】

下部電極 2 の膜厚が 10 nm より薄いと、電極としての導電性が小さくなり過ぎるおそれがある。逆に下部電極 2 の膜厚が 100 nm より大きいと、前記の面内格子長の維持と電極表面の平滑性に悪影響を与えるおそれがある。

【0063】

下部電極 2 および上部電極 4 は化学溶液堆積法などの液相成膜法により塗布、焼成して形成しても良いし、パルスレーザ、スパッタ、蒸着などの気相成膜法により形成してもよい。また下部電極 2、上部電極 4 とともに所望の形状にパターニングして用いても良い。

【0064】

同様に圧電薄膜 3 も所望の形状にパターニングして素子に用いても良い。

本発明の圧電素子は、圧電センサ、超音波振動子、圧電アクチュエータ、インクジェットヘッド、強誘電メモリ、キャパシタ等のデバイスに用いることができる。

【0065】

次に、本発明の圧電素子の製造方法について説明する。

本発明に係る圧電素子の製造方法は、基板上に、圧電薄膜と、該圧電薄膜に接して設けられた一対の電極とを有する圧電素子の製造方法であって、基板が (100) 面に選択的に配向した単結晶基板であり、前記基板表面における前記単結晶の単位格子の面内格子長が 0.360 nm 以上 0.385 nm 以下である基板上に第 1 の電極を形成する工程と、前記第 1 の電極上に圧電薄膜を形成する工程と、前記圧電薄膜上に第 2 の電極を形成する工程とを有し、前記圧電薄膜を形成する工程が、有機金属化合物からなる前駆体溶液を塗布し、乾燥した後、過剰酸素雰囲気中で 430°C 以下で加熱して結晶化した金属酸化物からなる薄膜を得る工程を含むことを特徴とする。

【0066】

前記の圧電素子の製造方法に用いる基板が (100) 面に選択的に配向した単結晶基板であることで、その基板表面に設けられた第 1 の電極および圧電薄膜も同一方位に選択的に配向させることができる。圧電薄膜が選択的に配向していると、膜厚方向に分極のモーメントが揃うために圧電効果の向上が見込める。 (100) 面とは単結晶基板の結晶系をペロブスカイト型構造の擬似立方晶構造に見立てた時に単位格子のいずれかの面が基板表面に露出している状態を意味する。

【0067】

特に、前記単結晶基板の基板表面における面内格子長が 0.360 nm 以上 0.385 nm 以下であると、圧電薄膜をエピタキシャル成長させる際に前記金属酸化物の単位格子の a 軸方向および b 軸方向に圧縮応力が発生する。単位格子に含まれる金属元素の数量は一定なので、正方晶構造の単位格子は体積を維持しようとして c 軸長を伸長させる。そのために前記の圧縮応力は、菱面体晶構造とアスペクト比 (c/a) の大きな正方晶構造との混在系を安定的に存在させる効用がある。この効用は、基板表面と圧電薄膜の間に第 1 の電極が介在していても同様である。

【0068】

前記面内格子長が 0.360 nm より小さいと、 a 軸長の抑制が過剰となりペロブスカイト型構造に異相が生じるおそれがある。逆に前記面内格子長が 0.385 nm より大きいと、 c 軸長の伸長効果が期待できない。

【0069】

第 1 の電極とは、本発明の圧電素子を構成する一対の電極のうちの基板側の電極を指す。図 1 のような実施形態であれば、第 1 の電極は下部電極 2 に相当する。同様に第 2 の電

10

20

30

40

50

極は、図 1 では上部電極 4 に相当する。

【 0 0 7 0 】

基板上に第 1 の電極、圧電薄膜、第 2 の電極を順に積層して圧電薄膜を製造することによって、各部材の密着性の良い圧電素子を製造することができる。第 1 の電極、圧電薄膜、第 2 の電極の積層方法としては、化学溶液堆積法、水熱合成法などの液相法、スパッタリング成膜法、パルスレーザ堆積法、蒸着法、有機金属化合物化学的気相堆積法等の気相法が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

本発明における圧電薄膜の結晶化は、430 以下の過剰酸素雰囲気で行われる。結晶化温度の下限は圧電薄膜の組成により異なるが、通常 400 以上、より好ましくは 420 以上である。

10

【 0 0 7 2 】

上記範囲の温度で圧電薄膜を結晶化させることによって、非ペロブスカイト構造からなる非圧電性である異相の出現を抑えることができる。また、上記範囲の温度で圧電薄膜を結晶化させることによって、結晶粒の成長が均質になって膜表面の平滑な圧電薄膜が得られる。

【 0 0 7 3 】

加えて、過剰酸素雰囲気で加熱することによって最大 430 以下という低温領域であっても圧電薄膜の結晶化は促進される。本発明において「過剰酸素雰囲気」とは、通常の大気雰囲気よりも酸素濃度が高い雰囲気であり、例えば反応炉内の酸素濃度が 21 体積%以上、好ましくは 25 体積%以上の雰囲気である。反応炉に酸素ガスを流入させながら結晶化することや、酸素を混合したガスを反応炉に流入させながら結晶化すること等が過剰酸素雰囲気での結晶化として好適に適用できる。

20

【 0 0 7 4 】

圧電薄膜の結晶化をさらに促進させる目的において、前記過剰酸素雰囲気にオゾン成分を含めるとより好ましい。オゾン成分には、オゾンガス、オゾンイオン、オゾンラジカルを含む。オゾン成分は酸素以上の酸化力があるため、圧電薄膜の異相を減らして圧電素子の絶縁性や圧電性を向上させる効果がある。オゾン成分を含む過剰酸素雰囲気は、前記酸素ガスと市販の工業用オゾン発生器などを用いることで容易に得られる。

【 0 0 7 5 】

30

結晶化の工程には、管状炉、電気炉、赤外線加熱炉、ホットプレートなどを用いることができるが、過剰酸素雰囲気の導入に適しているのは管状炉である。

さらに前記第 1 の電極は、 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ (z は $0 < z < 1$ である。) よりなり、パルスレーザ堆積法により形成されることが好ましい。 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ は、電極としての導通性に優れ、前記基板の面内格子長を維持することが可能で、電極表面の平滑性にも優れる。この観点において、 Sr と La の存在量を示す z の値は、0.5 が理想値である。

【 0 0 7 6 】

本発明においてパルスレーザ堆積法とは、数十ナノ秒 (ns) 以内のパルスレーザをターゲット材に入射して発生するプラズマを利用して基板上に金属酸化物を蒸着成長させる成膜方法の総称を指す。一般に、パルスレーザ蒸着法、パルスレーザ成膜法、レーザアブレーション法、分子ビームエピタキシー法と呼ばれている成膜方法を本用語に含む。

40

【 0 0 7 7 】

パルスレーザ堆積法により $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ による電極を成膜する場合の理想的な膜厚は、10nm 以上 100nm 以下である。その理由は圧電素子の説明で述べた通りである。

【 0 0 7 8 】

パルスレーザ堆積法により $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ による電極を成膜する場合の真空チャンバーにおける酸素分圧は、20mTorr 以上 100mTorr 以下、より好ましくは 30mTorr 以上 50mTorr 以下であることが好ましい。前記範囲の酸素

50

分圧にすることで得られる $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ 電極は、単結晶基板の面内格子長に対してエピタキシャル成長し、かつ単一の結晶配向を有した状態になる。

【0079】

さらに本発明の圧電素子の製造方法において、前記圧電薄膜を形成する工程は化学溶液堆積法によることが好ましい。

本発明において化学溶液堆積法とは、基板上へ目的とする金属酸化物の前駆体溶液を塗布した後に加熱して結晶化させることで目的とする金属酸化物を得る成膜方法の総称を指す。一般に、CSD法、ゾルゲル法、有機金属分解法と呼ばれている成膜方法を本用語に含め、以下化学溶液堆積法と総称する。化学溶液堆積法は、金属組成の精密制御に優れた成膜方法である。

10

【0080】

基板上に塗布する金属酸化物の前駆体溶液は、目的とする金属酸化物を構成する金属成分を少なくとも含む。例えば、 $\text{Bi}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ を目的物とする前駆体溶液は、少なくともBi、Fe、Coを含む。これらの金属元素は、加水分解性または熱分解性の有機金属化合物の形態で前駆体溶液に含ませる。例えば、前記金属の金属アルコキシド、有機酸塩、 β -ジケトン錯体などの金属錯体が代表例である。金属錯体についてはアミン錯体をはじめとして、各種の他の錯体を利用できる。 β -ジケトンとしては、アセチルアセトン(=2,4-ペンタンジオン)、ヘプタフルオロブタノイルピバロイルメタン、ジピバロイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトンなどが挙げられる。

20

【0081】

前記有機金属化合物の中でも本発明の圧電素子の製造方法においては、少なくとも2-エチルヘキサン酸の金属塩を前駆体溶液に含有させることが好ましい。各金属の2-エチルヘキサン酸塩は、金属間の加水分解反応が容易に進むので密度が高く均質な圧電薄膜を得ることができる。

【0082】

前記前駆体における金属成分の存在比は、目的物と同じモル比であることは好ましい。例えば、 $\text{Bi}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ を目的物とする前駆体溶液の場合、FeとCoの合計の含有量と、Biの含有量の差異は1モル%以下であることが好ましい。そうすることで、最終的に得られる圧電薄膜の電荷バランスが整えられて絶縁性が向上する。また、ペロブスカイト型結晶の配列を促進して、異相を少なくする作用もある。これは、結晶化前の中間状態での金属原子配列が結晶化後の金属原子配列に影響を与えるという化学溶液堆積法の特徴によるものである。

30

【0083】

各成分金属の前駆体である有機金属化合物を、適当な溶剤と一緒に溶解または分散して、圧電薄膜を形成する複合有機金属酸化物(2以上の金属を含有する酸化物)の前駆体溶液を調製する。また、前駆体溶液の調製に用いる溶剤は分散性、塗布性を考慮して、公知の各種溶剤から適宜選択される。

【0084】

前駆体溶液の調製に用いる溶剤としては、キシレン系溶剤、トルエン系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、セロソルブ系溶剤、アミド系溶剤、ニトリル系溶剤が挙げられる。これらの中ではキシレン系溶剤を用いるのが好ましい。本前駆体溶液に含まれる溶剤の量は特に制限されない。ただし、一般式(1)の化学式に換算した複合金属酸化物成分の濃度が0.05モル/Kgから1モル/Kg程度となるように溶剤量を調整すると、緻密な圧電薄膜を得やすい。

40

【0085】

前駆体溶液は、有機金属化合物と溶剤以外に安定化剤などの添加物を含んでいても良い。安定化剤の例としては、 β -ジケトン類、ケトン酸類、これらのケトン酸の低級アルキルエステル類、オキシ酸類、これらのオキシ酸の低級アルキルエステル類、オキシケトン類、 α -アミノ酸類、アルカノールアミン類等がある。

50

【0086】

前記前駆体溶液は第1の電極上に塗布される。前駆体溶液の塗布方法としては、スピンコート、ディップコート、バーコート、スプレーコートなど公知の塗布方法を用いることができる。この際の相対湿度は60%以下が好ましい。60%より大きいと基板上の塗布された原料液中で加水分解が速く進行してしまい塗布層に析出物が見られることがあり好ましくない。

【0087】

塗布の回数は、コーティング膜厚と所望する圧電薄膜の膜厚の関係によって決まる。ただし、本発明の化学溶液堆積法においては複数回の塗布（多層コーティング）によるものであり、1層あたりのコーティング膜厚が8nm以上30nm以下であることが好ましい。化学溶液堆積法により得られる金属酸化物薄膜のミクロ構造は1層あたりのコーティング膜厚に多大な影響を受ける。本発明においては、前記コーティング膜厚を上記の範囲として積層構造の膜とすることで、膜質が緻密かつ均質となり結晶の単相化と絶縁性向上の効果が得られる。

10

【0088】

前記化学溶液堆積法が多層コーティングにより行なわれるが、多層とは2層以上、好ましくは5層以上60層以下である。

塗布が複数回行われる場合、塗布と塗布の間に各々乾燥工程を実施すると、より好ましい。乾燥工程は圧電薄膜の結晶化工程を兼ねていても良いが、結晶化を伴わない低温、例えば300℃以下で実施することが好ましい。乾燥工程には、乾燥機、ホットプレート、管状炉、電気炉などを用いることができる。

20

【0089】

本発明の液体吐出ヘッドは、前記圧電素子を有する液体吐出ヘッドである。図2(a)は液体吐出ヘッドの模式図である。11は吐出口、12は個別液室13と吐出口11をつなぐ連通孔、14は共通液室、15は振動板、10は圧電素子である。圧電素子10は、図示されているように矩形の形をしているが、この形状は矩形以外に楕円形、円形、平行四辺形等でも良い。その際、一般的に、圧電薄膜7も個別液室の形状に沿った形状を採る。

【0090】

本発明の液体吐出ヘッドを構成する圧電素子10の近傍を更に詳細に図2(b)で説明する。図2(b)は、図2(a)の液体吐出ヘッドの幅方向での圧電素子の断面図である。圧電素子10の断面形状は矩形で表示されているが、台形や逆台形でもよい。また、図中では第1の電極6が下部電極16、第2の電極8が上部電極18に相当するが、本発明の圧電素子10を構成する第一の電極6および第二の電極8はそれぞれ下部電極16、上部電極18のどちらになっても良い。また振動板15と下部電極16の間にバッファ層19が存在しても良い。

30

【0091】

前記液体吐出ヘッドは、圧電体薄膜の伸縮により振動板が上下に変動し、個別液室の液体に圧力を加え、吐出口より、吐出させる。本発明の液体吐出ヘッドは、プリンター以外に電子デバイスの製造用にも用いる事が出来る。

40

【0092】

振動板の膜厚は、0.5μm以上15μm以下であり、好ましくは1.0μm以上8μm以下である。振動板の材料は限定されないが、好ましくはSiである。また、Si上のバッファ層、電極層も振動板の一部となっても良い。振動板のSiにBやPがドーピングされていても良い。

【0093】

バッファ層の膜厚は、300nm以下であり、好ましくは200nm以下である。

吐出口の大きさとしては、5μm以上40μm以下である。吐出口の形状は、円形であるが、星型や角形状、三角形状でも良い。

【0094】

50

次に、本発明の圧電素子を用いた超音波モータについて説明する。

図3は、本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。

本発明の圧電素子が単板からなる超音波モータを、図3(a)に示す。金属の弾性体リング21に本発明の圧電素子22を有機系の接着剤23(エポキシ系、シアノアクリレート系など)で接合した振動体24と、振動体24の摺動面に不図示の加圧バネにより加圧力を受けて接触しているローター25と、ローター25に一体的に設けられている出力軸により構成されている。

【0095】

本発明の圧電素子に2相(位相が $\pi/2$ 異なる)の電源から交流電圧を印加すると振動体24に屈曲進行波が発生し、振動体24の摺動面上の各点は楕円運動をする。この振動体24の摺動面にローター25を圧接すると、ローター25は、振動体24から摩擦力を受け、振動体摺動面上の楕円運動の方向へ回転する。不図示の被駆動体は、カップリング等で出力軸と接合されており、ローター25の回転力を受けて駆動される。この種のモータは、圧電薄膜に電圧を印加すると圧電横効果によって圧電素子が伸縮するため、金属などの弾性体に圧電素子を接合しておく、弾性体が曲げられるという原理を利用したものである。

【0096】

さらに、図2(b)で圧電素子が積層構造である超音波モータを例示する。図2(b)で、61は金属材料からなる振動子で、筒形状の金属ブロック間に複数の本発明の圧電素子63を介装し、ボルトによりこれら金属ブロックを締結することで該複数の圧電素子63を挟持固定し、振動子を構成している。振動子61は、該圧電素子の駆動用圧電体に位相の異なる交流電圧を印加することにより、直交する2つの振動を励起し、その合成により振動子の先端部に駆動のための円振動を形成する。なお、振動子61の上部にはくびれた周溝が形成され、駆動のための振動の変位を大きくしている。62はローターで、振動子61に加圧用のバネにより加圧接触し駆動のための摩擦力を得るようにしている。

【0097】

前述したように本発明の圧電素子は、液体吐出ヘッドや、超音波モータに好適に用いられる。

【実施例1】

【0098】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例により限定されるものではない。

(前駆体溶液の製造例1から9)

本発明の圧電薄膜および圧電素子を形成するための前駆体溶液として表1に示す金属モル比の混合溶液を調製した。

【0099】

前駆体溶液の調整のため、各々濃度0.2モル/Kgの2-エチルヘキサン酸ビスマスのキシレン溶液、2-エチルヘキサン酸鉄のキシレン溶液、2-エチルヘキサン酸アルミのキシレン溶液、2-エチルヘキサン酸コバルトのキシレン溶液を混合した。この混合液を、窒素雰囲気下、120℃で1時間加熱還流して、加熱分解反応の進行を促した。これにより、ペロブスカイト型金属酸化物としての濃度が0.2モル/Kgになるようにキシレンを加えて、前駆体溶液を得た。

本製造例1から9の前駆体溶液は、いずれもFe成分またはAl成分およびCo成分の合計濃度とBiの濃度の差異が1モル%以下であった。

【0100】

(前駆体溶液の製造例10から15)

本発明との比較用に表1に記載の金属モル比の前駆体溶液を製造例1と同様にして調製した。

【0101】

【表 1】

	Bi(モル)	Fe(モル)	Al(モル)	Co(モル)
製造例1	100	95	0	5
製造例2	100	92.5	0	7.5
製造例3	100	90	0	10
製造例4	100	87.5	0	12.5
製造例5	100	85	0	15
製造例6	100	0	95	5
製造例7	100	0	90	10
製造例8	100	0	85	15
製造例9	100	45	45	10
製造例10	100	100	0	0
製造例11	100	97	0	3
製造例12	100	80	0	20
製造例13	100	70	0	30
製造例14	130	90	0	10
製造例15	90	90	0	10

【0102】

(基板及び第1の電極の製造例)

本発明の圧電薄膜および圧電素子を形成するために、表2に示す構成の基板と第1の電極を準備した。基板Aと基板Bは、第1の電極を表面に設けた基板であり、基板Cは電極を有しない基板である。

【0103】

基板A、B、Cに用いた LaAlO_3 単結晶の表面の面内格子長は、 0.379 nm であった。

表中の $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ 電極および SrRuO_3 電極は、パルスレーザ成膜法により設けた約 60 nm 厚のものである。基板温度は 500°C 、酸素分圧は 30 mTorr とした。

【0104】

また、本発明との比較に用いるために、表2に示す構成の基板と第1の電極を準備した。基板Dに用いた SrTiO_3 単結晶の表面の面内格子長は、 0.390 nm であった。基板Dの表面に設けた第1の電極の製造方法は基板Bと同様である。

【0105】

【表 2】

	基板	第1の電極
電極付き基板A	(100)配向 LaAlO_3 単結晶	(100)配向 $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ 膜
電極付き基板B	(100)配向 LaAlO_3 単結晶	(100)配向 SrRuO_3 膜
基板C	(100)配向 LaAlO_3 単結晶	なし
電極付き基板D	(100)配向 SrTiO_3 単結晶	(100)配向 SrRuO_3 膜

10

20

30

40

50

【 0 1 0 6 】

(実施例 1)

前記表 1 に示す製造例 1 の前駆体溶液および前記表 2 に示す電極付き基板 A を用いた化学溶液堆積法により、ペロブスカイト型金属酸化物よりなる圧電薄膜を形成した。

【 0 1 0 7 】

まず、基板表面に前駆体溶液をスピンコート (3 0 0 0 r p m) により塗布した。この塗布層を 2 5 0 で 5 分間熱処理して、溶媒を乾燥させた。この熱処理プロセスは電気式の乾燥機を用いて大気雰囲気下で実施した。

【 0 1 0 8 】

以降同様に、塗布工程と乾燥工程を繰り返して、2 層目から 2 0 層目を形成した。

最後に、多層の塗布層を有する基板全体を赤外線アニール式の管状炉の内部に設置した。該管状炉には市販のオゾン発生器を経由した酸素ガスが 1 L / 分の流量 (炉内の酸素濃度は 5 0 から 8 0 体積 % に相当) で導入されている。なお、オゾン発生器のオゾン発生濃度は約 1 0 0 g / m³ である。該管状炉に設置した基板を 4 3 0 で 6 0 分熱処理して基板上に設けられた膜を結晶化させることにより本発明の圧電薄膜を得た。

【 0 1 0 9 】

X 線回折測定 (X R D) の 2 θ / λ 測定および逆格子測定により、この圧電薄膜はペロブスカイト型金属酸化物であり、(0 0 1) 面に選択配向した正方晶構造および (1 0 0) 面に選択配向した菱面体晶構造の混在系であることが分かった。また、正方晶構造の a 軸長は 0 . 3 7 9 n m、c 軸長は 0 . 4 6 0 n m、c / a = 1 . 2 1 4 であった。2 θ / λ 測定において、正方晶構造の (0 0 1) 面に起因する回折ピークと菱面体晶構造の (1 0 0) 面に起因する回折ピークの積分強度を比較した。その結果、正方晶構造の混在割合は 5 % 程度であった。

【 0 1 1 0 】

蛍光エックス線分析 (X R F) により、圧電薄膜に含まれる金属元素の含有量を測定した。鉄とコバルトの合計モル量が 1 となるように規格化すると、含有比率 B i / F e / C o = 1 . 0 0 / 0 . 9 5 / 0 . 0 5 であることがわかった。なお、前記 3 種以外の金属は検出されなかった。

【 0 1 1 1 】

接触式段差計による圧電薄膜の膜厚は、4 0 0 n m であった。すなわち、1 層あたりのコーティング膜厚は 2 0 n m であった。

透過型電子顕微鏡 (T E M) により本発明の圧電薄膜の断面を観察した。図 4 に断面像の状態を説明するための模式図を示す。図中の 1 は基板、2 は下部電極、3 は本発明の圧電薄膜である。圧電薄膜は、電子線の回折の濃淡により、台形状の第 1 の領域 3 0 1 と逆台形状の第 2 の領域 3 0 2 に分類することができた。この 2 つの領域は、各々が柱状構造を形成している。この 2 つの領域の電子線回折の F F T 像より、第 1 の領域は菱面体晶構造、第 2 の領域は正方晶構造に相当することが分かった。断面像における面積比から見積もった第 1 の領域 3 0 1 と第 2 の領域 3 0 2 の割合は、第 1 の領域 : 第 2 の領域 = 1 9 : 1 程度であった。。

【 0 1 1 2 】

T E M の断面測定においては、試料の薄片化工程が必要となる。その際に、膜内の応力が緩和されて結晶の状態が変わるので前記 2 つの領域の格子長は T E M 像からは求めなかった。ただし、前記 2 つの領域ともに下部電極の面内格子長と整合したエピタキシャル成長していることは確認できた。加えて、第 1 の領域の菱面体晶構造が (1 0 0) 配向しており、第 2 の領域の正方晶構造が (0 0 1) 配向していることも確認できた。また、E D X 測定によると第 1 の領域と第 2 の領域の金属酸化物の組成に大きな差は無かった。

【 0 1 1 3 】

この圧電薄膜の表面を原子間力顕微鏡 (A F M) でスキャンして結晶粒の像を得た。2 0 0 0 n m 角の正方形画像における高低差より算出した J I S 規格 B 0 6 0 1 相当の二乗平均平方根粗さ R q は、1 . 7 9 n m であった。

【 0 1 1 4 】

(実施例 2 から 1 3)

前駆体溶液、基板、コート数、結晶化雰囲気、結晶化温度を変えた他は、実施例 1 と同様にして本発明の圧電薄膜を形成した。表 3 に各実施例の製造条件を示す。

【 0 1 1 5 】

実施例 1 3 では、酸素ガスが 1 L / 分の流量で導入された管状炉で 4 3 0 の結晶化を行なった。前記酸素ガスはオゾン発生器を経由させていない。

X R D 測定によるとこれらの圧電薄膜はいずれも、(0 0 1) 面に選択配向した正方晶構造および(1 0 0) 面に選択配向した菱面体晶構造の混在系であった。ペロブスカイト型以外の異相は極めて少なかった。また、ペロブスカイト骨格に C o が導入されていることは X R D のピーク位置のシフトにより確かめられた。

10

【 0 1 1 6 】

更に、前記正方晶構造の c / a 値、接触式段差計による膜厚、X R F による金属元素の存在比率、断面 T E M 観察による柱状構造の有無、A F M による二乗平均平方根粗さ R q について評価を行った。

【 0 1 1 7 】

その結果は表 4 に示す通りである。「菱面体晶」の欄には、各試料において(1 0 0) 面に選択配向した菱面体晶構造が確認された場合に 印、そうでない場合に x 印を記した。「正方晶 c / a」の欄には、各試料において(0 0 1) 面に選択配向した正方晶構造が確認された場合に c / a の値を示し、確認されなかった場合に x 印を記した。「柱状構造」の欄には、T E M による断面像で菱面体晶構造または正方晶構造の部分が柱状構造を形成している時に 印を記した。各金属の量比については、F e と A l と C o の合計モル量が 1 となるように規格化したときの値を示した。

20

【 0 1 1 8 】

(比較例 1 から 1 1)

前記表 1 に示す製造例 1、3、5 および 1 0 から 1 5 の前駆体溶液と前記表 2 に示す基板 A および B を用いて、実施例 1 と同様にして比較用の金属酸化物薄膜を形成した。結晶化雰囲気および結晶化温度は、表 1 に記載の通りに適宜変更した。

【 0 1 1 9 】

X R D 測定によると、比較例 1 および 2 の金属酸化物薄膜は、ペロブスカイト型金属酸化物であり、(1 0 0) 面に選択配向した菱面体晶構造を有していたが、正方晶構造は全く見られなかった。

30

【 0 1 2 0 】

比較例 3 および 4 の金属酸化物薄膜は、ペロブスカイト型金属酸化物であり、(0 0 1) 面に選択配向した正方晶構造を有していたが、菱面体晶構造は全く見られなかった。比較例 4 の試料については、非ペロブスカイト型の結晶による異相も混在していた。

【 0 1 2 1 】

比較例 5 および 6 の X R D 測定結果では、異相が多すぎてペロブスカイト結晶構造主体であるとは言い難い状態であった。ペロブスカイト骨格に C o が導入されているようなピークのシフトは見られなかった。

40

【 0 1 2 2 】

比較例 7 および 8 は、表面の面内格子長が 0 . 3 9 0 n m である基板 D を用いて作成した金属酸化物薄膜である。これらの薄膜はペロブスカイト型金属酸化物であり、(1 0 0) 面に選択配向した菱面体晶構造を有していたが、正方晶構造は全く見られなかった。

【 0 1 2 3 】

比較例 9 は大気雰囲気下 4 3 0、比較例 1 0 は過剰窒素雰囲気下 4 3 0 で結晶化を行った膜であり、X R D 測定によると非ペロブスカイト型の結晶による異相が主相であり、ペロブスカイト型構造に起因するピークの解析は困難であった。

【 0 1 2 4 】

比較例 1 1 は、オゾン成分を含む過剰酸素雰囲気下 5 5 0 で結晶化を行なった膜であ

50

り、XRD測定によると(100)面に選択配向した菱面体晶構造を有していたが、非ペロブスカイト型の結晶による異相も多く見られた。

【0125】

上記に示した比較例のうち、ペロブスカイト型金属酸化物が主相であると推定される比較例1から4、7、8および11について実施例1から13と同様の構造評価、組成評価を行なった。その結果は表4に示す通りである。

【0126】

【表3】

	前駆体溶液	基板	コート数	雰囲気	結晶化温度
実施例1	製造例1	A	20層	含オゾン酸素	430℃
実施例2	製造例2	A	20層	含オゾン酸素	430℃
実施例3	製造例3	A	20層	含オゾン酸素	430℃
実施例4	製造例4	A	20層	含オゾン酸素	430℃
実施例5	製造例5	A	20層	含オゾン酸素	430℃
実施例6	製造例6	A	13層	含オゾン酸素	420℃
実施例7	製造例7	A	13層	含オゾン酸素	420℃
実施例8	製造例8	A	13層	含オゾン酸素	420℃
実施例9	製造例9	A	13層	含オゾン酸素	420℃
実施例10	製造例1	B	5層	含オゾン酸素	430℃
実施例11	製造例5	B	5層	含オゾン酸素	430℃
実施例12	製造例3	C	35層	含オゾン酸素	430℃
実施例13	製造例3	A	20層	酸素フロー	430℃
比較例1	製造例10	A	20層	含オゾン酸素	430℃
比較例2	製造例11	A	20層	含オゾン酸素	430℃
比較例3	製造例12	A	20層	含オゾン酸素	430℃
比較例4	製造例13	A	20層	含オゾン酸素	430℃
比較例5	製造例14	A	20層	含オゾン酸素	430℃
比較例6	製造例15	A	20層	含オゾン酸素	430℃
比較例7	製造例1	D	20層	含オゾン酸素	430℃
比較例8	製造例5	D	20層	含オゾン酸素	430℃
比較例9	製造例3	A	20層	大気	430℃
比較例10	製造例3	A	20層	窒素フロー	430℃
比較例11	製造例3	A	20層	含オゾン酸素	550℃

【0127】

10

20

30

【表 4】

	菱面体晶	正方晶 c/a	柱状構造	膜厚 (nm)	Bi(モル)	Fe(モル)	Al(モル)	Co(モル)	25y+2	Rq/nm
実施例1	○	1.214	○	400	1.00	0.95	0.00	0.05	3.25	1.79
実施例2	○	1.214	○	400	1.00	0.92	0.00	0.08	4.00	1.98
実施例3	○	1.212	○	400	1.00	0.90	0.00	0.10	4.50	2.03
実施例4	○	1.211	○	420	1.00	0.88	0.00	0.12	5.00	2.08
実施例5	○	1.210	○	430	1.00	0.85	0.00	0.15	5.75	2.88
実施例6	○	1.258	○	240	1.05	0.00	0.95	0.05	3.25	2.33
実施例7	○	1.253	○	260	1.05	0.00	0.90	0.10	4.50	3.11
実施例8	○	1.233	○	260	1.05	0.00	0.85	0.15	5.75	3.98
実施例9	○	1.216	○	220	1.03	0.45	0.45	0.10	4.50	3.21
実施例10	○	1.160	○	100	0.98	0.95	0.00	0.05	3.25	1.66
実施例11	○	1.154	○	110	0.99	0.85	0.00	0.15	5.75	2.25
実施例12	○	1.215	○	750	1.01	0.90	0.00	0.10	4.50	4.45
実施例13	○	1.212	○	440	1.02	0.90	0.00	0.10	4.50	3.75
比較例1	○	×	×	400	1.00	1.00	0.00	0.00	2.00	1.71
比較例2	○	×	×	400	1.00	0.97	0.00	0.03	2.75	1.72
比較例3	×	1.241	×	450	1.00	0.80	0.00	0.20	7.00	3.85
比較例4	×	1.235	×	520	1.00	0.70	0.00	0.30	9.50	15.5
比較例7	○	×	×	390	1.01	0.95	0.00	0.05	3.25	1.85
比較例8	○	×	×	400	1.01	0.85	0.00	0.15	5.75	3.22
比較例11	○	×	×	500	0.94	0.90	0.00	0.10	4.50	21.5

【0128】

(実施例1から5、7、13の素子化)

前記実施例1から5、7および13の圧電薄膜の表面に120 μ mの白金電極をスパッタ成膜法で設けて、本発明の圧電素子を作製した。

【0129】

(実施例12の素子化)

前記実施例12の圧電薄膜の表面の端部に一对の白金電極をスパッタ成膜法で設けて本発明の圧電素子を作製した。各電極は、0.25mm \times 1.5mmの矩形電極にパターンニングし、電極間距離を5mmとした。

【0130】

(比較例2、3、7、8の素子化)

前記比較例2、3、7および8の金属酸化物薄膜の表面に120 μ mの白金電極をスパッタ成膜法で設けて、比較用の素子を作製した。

【0131】

(電気測定による評価)

前記実施例1から5、7および13の圧電素子と比較例2、3、7および8の素子につ

いて電気測定を行った。

【0132】

測定項目は、各々室温（25）でのリーク電流、P - Eヒステリシス、圧電定数といった圧電素子の特性を表す値である。P - Eヒステリシス、圧電定数についての測定結果を表5に示す。

【0133】

リーク電流値は、電極に挟まれた薄膜の膜厚あたりの印加電圧が $\pm 2000 \text{ kV/cm}$ となる範囲内での漏れ電流値を測定して、最大の漏れ電流値を記録して求めた。実施例1から5、7および13の圧電素子と比較例2、3、7および8の素子については、いずれも最大の漏れ電流値が 10 mA/cm^2 以下と良好な絶縁性を示した。

10

【0134】

P - Eヒステリシス測定は室温における対象素子の強誘電性と絶縁性の有無を判断するために実施した。強誘電性を有する材料は圧電性を有する。具体的には、本発明の圧電素子または比較用素子に対して最大値が $\pm 700 \text{ kV/cm}$ となる外部電場を正負に位相を変えて印加したときの自発分極の履歴を観測した。自発分極が反転するという強誘電体に特有の履歴曲線が観測された場合は表5に印で示す。絶縁性に乏しくて強誘電性曲線が見られなかった場合、あるいは、絶縁性問題は無いが常誘電体のように自発分極の反転が見られなかった場合には、×印を記した。

【0135】

圧電定数は、原子間力顕微鏡（AFM）を変位検出装置とした室温での圧電定数（ d_3 定数）測定法により求めた。

20

すなわち電極に挟まれた薄膜の膜厚あたりの印加電圧が $\pm 1500 \text{ kV/cm}$ となる範囲内での、圧電材料の歪みを前記AFMで観測した。この歪み曲線は通常バタフライ状の閉じた曲線となる。この曲線の傾きを直線近似した時の値より表5に記載の圧電定数を算出した。この手法は当該業界でよく知られた算出方法である。素子の圧電性が低く、圧電定数を算出できない場合は、×印を記載した。

【0136】

【表 5】

	強誘電性	圧電定数d33 (pm/V)
実施例1	○	80
実施例2	○	95
実施例3	○	115
実施例4	○	85
実施例5	○	80
実施例7	○	95
実施例11	○	75
実施例13	○	90
比較例2	○	30
比較例3	×	×
比較例7	○	45
比較例8	○	50

【0137】

表5によると、本発明の圧電素子はいずれも室温領域で強誘電性および圧電性を示している。比較例2、7、8の素子も強誘電性と圧電性を示したが、比較例3の正方晶構造のみの素子は強誘電性および圧電性に乏しかった。また、菱面体晶構造のみを有する比較例2、7、8はC o量の増加につれて圧電定数が徐々に増加したが、本発明の圧電素子では正方晶構造との混在効果によって圧電定数が急激に大きくなる傾向が見られた。

【0138】

なお、比較例1の製造方法は非特許文献1に記載のB F O薄膜の製造方法に近い製造方法であるが、擬似正方晶構造の存在は観測されなかった。

また、前記の実施例12による圧電素子についても、一対の電極の間に ± 10 Vの交番電圧を印加させたところ、電極間に露出した圧電薄膜の表面に振動波が発生していることが確認された。

【0139】

(実施例5および比較例1の圧電薄膜の磁化測定)

実施例5および比較例1の圧電薄膜について、磁化測定を行なった。測定温度は室温(300 K)と低温(20 K)の2水準でS Q U I D (S u p e r c o n d u c t i n g q u a n t u m i n t e r f e r e n c e d e v i c e s) 式の高感度磁化測定分析装置を用いた。測定結果を図5に示す。

【0140】

実施例5の圧電薄膜に ± 15 k O e (キロエルステッド) の外部磁界を印加した時の磁化を測定した所、室温でも強磁性体の挙動が見られた。低温では更に強磁性の挙動が顕著となり、外部磁界が無くても残留磁化が観測された。よって実施例5の圧電薄膜は前述の強誘電性に加えて強磁性も有するマルチフェロイック材料であることがわかった。

【0141】

一方、比較例 1 の金属酸化物薄膜は、マルチフェロイック性を有すると言われている BiFeO_3 薄膜であるが、低温測定において実施例 5 ほどの磁化挙動は見られなかった。図示していないが、室温測定でも磁化挙動は見られなかった。

なお、図 5 には実施例 5 と比較例 1 の薄膜の面内における磁化測定の結果を示したが、面間測定においても同様の磁化挙動と同程度の磁化の大きさが観測された。

【 0 1 4 2 】

(実施例 3 による液体吐出ヘッドおよび超音波モータ)

実施例 3 と同じ圧電薄膜を用いて、図 2 および図 3 に示される液体吐出ヘッド及び超音波モータを作成した。液体吐出ヘッドでは、入力した電気信号に追従したインクの吐出が確認された。超音波モータでは、交番電圧の印加に応じたモータの回転挙動が確認された。

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 4 3 】

本発明によれば、高い圧電性を有する圧電薄膜を提供することができる。また、本発明は、前記圧電薄膜を用いた圧電素子、圧電素子の製造方法、液体吐出ヘッドおよび超音波モータを提供することができる。

【 0 1 4 4 】

本発明の圧電薄膜は、MEMS 技術にも応用可能で、強誘電体メモリ、強誘電体センサ、圧電振動子、等の強誘電体材料および圧電材料を多く用いる機器に問題なく利用することができる。

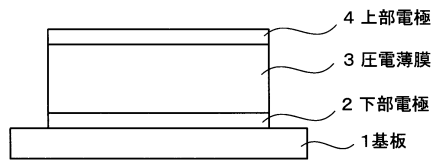
20

【 符号の説明 】

【 0 1 4 5 】

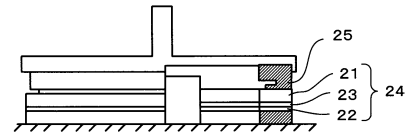
- 1 基板
- 2 下部電極
- 3 圧電薄膜
- 4 上部電極

【図1】



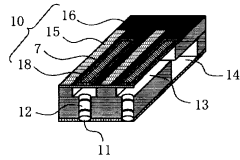
【図3】

(a)

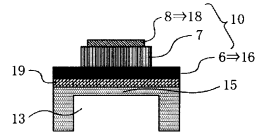


【図2】

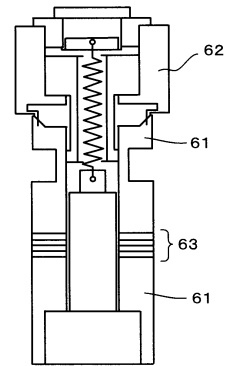
(a)



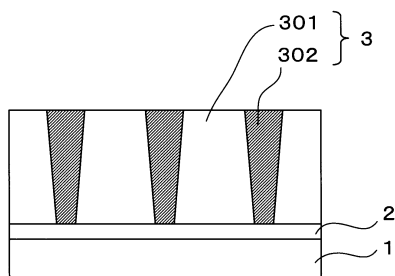
(b)



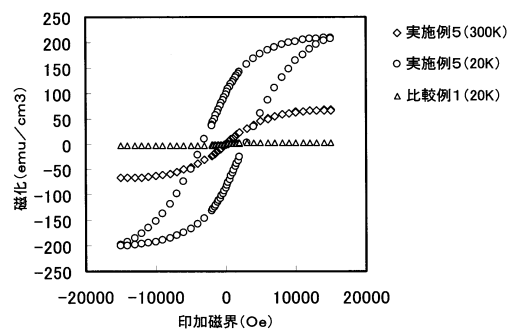
(b)



【図4】



【図5】



 フロントページの続き

- (74)代理人 100096943
弁理士 臼井 伸一
- (74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100128668
弁理士 齋藤 正巳
- (74)代理人 100134393
弁理士 木村 克彦
- (72)発明者 久保田 純
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 武田 憲一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 林 潤平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 島田 幹夫
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 島川 祐一
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 化学研究所内
- (72)発明者 東 正樹
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 化学研究所内
- (72)発明者 中村 嘉孝
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 化学研究所内
- (72)発明者 河合 正徳
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 化学研究所内

審査官 境 周一

- (56)参考文献 特開2006-269391(JP, A)
特開2005-039166(JP, A)
新高誠司(他6名), Rhombohedral-Tetragonal Phase Boundary with High Curie Temperature in (1-x)BiCoO₃-xBiFeO₃ Solid Solution, Japanese Journal of Applied Physics, 日本, 応用物理学会, 2008年9月19日, Vol.47, No.9, pp.7579-7581
Shintaro YASUI(他5名), Crystal Structure Analysis of Epitaxial BiFeO₃-BiCoO₃ Solid Solution Films Grown by Metalorganic Che, Japanese Journal of Applied Physics, 日本, 公益社団法人 応用物理学会, 2007年10月22日, Vol.46 No.10B, pp.6948-6951

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 41/00 - 41/47
C04B 35/00 - 35/84
B41J 2/00 - 2/525