[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B41J 2/045
H01L 41/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510062574.2

[43] 公开日 2005 年 10 月 5 日

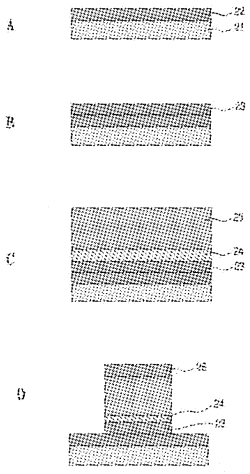
[11] 公开号 CN 1676331A

[22] 申请日 2005.3.29
[21] 申请号 200510062574.2
[30] 优先权
[32] 2004. 3.29 [33] JP [31] 2004 - 094597
[71] 申请人 佳能株式会社
地址 日本东京
共同申请人 舟洼浩
[72] 发明人 武田宪一 伊福俊博 福井哲朗
舟洼浩 冈本庄司
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 岳耀锋
权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 8 页

[54] 发明名称 介电体、压电体、喷墨头、喷墨记录装置及喷墨头制造方法

[57] 摘要

提供一种介电体、压电体、喷墨头、喷墨记录装置及喷墨头制造方法。 形成在基板上至少具有下部电极、{100}取向性介电层、上部电极的介电体时，至少其中某一个电极是由至少两层钙钛矿型氧化物导电层构成的，且是{100}取向。



ISSN1008-4274

1.一种介电体，在基板上具有下部电极、{100}取向性介电层及上部电极，其特征在于：

至少其中某一个电极是由至少两层钙钛矿型氧化物导电层构成的，且是{100}取向。

2.如权利要求1所述的介电体，其特征在于：

上述钙钛矿型氧化物导电层是ABO_3型氧化物。

3.如权利要求1所述的介电体，其特征在于：

上述介电层是ABO_3型钙钛矿型氧化物。

4.一种介电体，在基板上具有下部电极、{100}取向性介电层及上部电极，其特征在于：

在上述下部电极和上述基板之间具有萤石型氧化物层，下部电极具有至少两层钙钛矿型{100}氧化物导电层。

5.如权利要求4所述的介电体，其特征在于：

上述萤石型氧化物是（100）取向的CeO_2和/或ZrO_2。

6.如权利要求4所述的介电体，其特征在于：

上述介电层是（001）取向。

7.一种介电体，在基板上具有下部电极、{100}取向性介电层及上部电极，其特征在于：

至少其中某一个电极是金属自然取向膜和两层或更多层的钙钛矿型氧化物导电层的叠层。

8.如权利要求7所述的介电体，其特征在于：

上述金属自然取向膜的金属是面心立方晶体，且是（111）取向。

9.如权利要求1所述的介电体，其特征在于：

上述{100}取向性的介电层的（001）结晶取向度为大于等于50%。

10.如权利要求9所述的介电体，其特征在于：

上述{100}取向性的介电层的（001）结晶取向度为大于等于80%。

11.如权利要求1所述的介电体，其特征在于：

上述至少两层的钙钛矿型氧化物导电层的一个是（Sr_x,Ca_y,Ba_z）RuO_3系氧化物，其中 x+y+z=1。

12.如权利要求 1 所述的介电体，其特征在于：

上述至少两层的钙钛矿型氧化物导电层的一个是具有 Ni 元素的氧化物。

13.如权利要求 12 所述的介电体，其特征在于：

上述具有 Ni 元素的氧化物是 $CNiO_3$ 系氧化物，C 是从 La、Pr、Nd、Sm、Eu 中选择的至少一种的元素。

14.如权利要求 1 所述的介电体，其特征在于：

上述至少两层的钙钛矿型氧化物导电层的一个具有菱形晶体结构。

15.如权利要求 1 所述的介电体，其特征在于：

上述至少两层的钙钛矿型氧化物导电层的一个是 La 进入 A 位的化合物。

16.一种压电体，其特征在于具有如权利要求 1 所述的介电体。

17.一种喷墨头，其特征在于具有如权利要求 16 所述的压电体。

18.一种喷墨记录装置，其特征在于具有如权利要求 17 所述的喷墨头。

19.一种介电体的制造方法，其特征在于依次包括：

在基板上以{100}取向性形成第 1 钙钛矿型氧化物电极层的工序；

以{100}取向性形成第 2 钙钛矿型氧化物电极层的工序；以及

形成{100}取向性介电层的工序。

20.如权利要求 19 所述的介电体的制造方法，其特征在于：

在形成上述第 1 氧化物电极层时的基板温度为 T1，形成第 2 氧化物电极层时的基板温度为 T2，形成介电层时的基板温度为 T3 时，满足下述的式（1）：

$T2 \geq T3 \geq T1$.....（1）。

21.一种介电体的制造方法，其特征在于依次包括：

在基板上形成至少一层的萤石型氧化物层的工序；

形成以金属氧化物为主要成分的第 1{100}取向导电性电极层的工序；

形成第 2{100}取向性导电层的工序；

形成（001）取向性介电层的工序；以及

形成上部电极的工序。

22.一种介电体的制造方法，其特征在于依次包括：

在基板上形成至少一层的金属自然取向膜的工序；

形成以金属氧化物为主要成分的第 1{100}取向导电性电极层的工序；

形成第 2{100}取向性导电层的工序；

形成{100}取向性介电层的工序；以及

形成上部电极的工序。

介电体、压电体、喷墨头、喷墨记录装置及喷墨头制造方法

技术领域

本发明涉及介电体、压电体（电致伸缩体）及其制造方法，涉及可用作电容器、传感器、变换器及执行器等的介电体及压电体。特别涉及近年来受到注目的适于用作强介电体存储器及 MEMS 元件、喷墨头的介电体及压电体。另外，作为压电体的应用，除了喷墨头之外，还可应用于存储器用读写头、光学快门等以及扬声器。

背景技术

作为电容器，一方面要求介电常数高的介电体材料，另一方面为了使电容器小型化，$BaTiO_3$ 等陶瓷材料的薄膜化正在取得进展。然而，$BaTiO_3$ 及 Pb（Zr，Ti）O_3 等材料的介电常数，就陶瓷材料而言，至多约为 1500，再加上由于薄膜化产生的烧结不良、界面结构缺陷的问题，有时成为特性不良的电子器件。

另外，近年来，出现在存储器中利用剩余极化值稳定的 PZT（111）取向膜作为介电体的动向。作为取得（111）膜的例子，例如，日本专利特开 2003-179278 号公报中有介绍。此方法是，为了在 Si 基板上形成（111）取向膜，在 Si 基板上设置成为缓冲层的 YSZ（111）取向膜，利用其晶格形成 $SrRuO_3$（SRO）（111）膜而得到 PZT（111）膜。然而，在此方法中，有时产生以下的问题：必须形成薄膜缓冲层；以及由于缓冲层的应力会左右作为元件的性能，必须进行应力控制；而且在由于应力控制形成拉伸应力薄膜时，上面的 SRO（111）薄膜的结晶性不会形成稳定的薄膜等。另外，由于这些膜全部是通过外延生长形成的，多半存在缺乏再现性的问题。作为其解决方法，期望能获得可期待具有相同特性的取向相同的单轴取向膜。

另外，作为压电体，近年来，MEMS 及压电应用方面的研究日益扩展，希望得到薄膜特性良好的压电元件。压电元件，是在电极之间夹持压电体层，通过施加电场使其伸缩的元件，可以应用于电动机、超声电动机、执行器等。

在上述应用领域中利用的材料，是在大约 50 年前发现的 PZT 类材料。PZT 类材料，烧结温度大于等于 1100°C，为了使其适于用作薄膜元件，开展了使用溶胶凝胶法、溅射法、MBE 法、PLD 法、CVD 法等的材料开发。然而，在作为薄膜应用时，存在经常在膜中或在薄膜界面上容易发生物理破坏等的问题。

因此，对压电体层的结晶构造进行研究，尝试获得具有大压电常数和良好的耐压性的薄膜。作为喷墨头，作为使用以溅射法形成的（001）取向膜的示例公布在日本专利特开平 8-116103 号公报中。此方法，是在基板上设置取向电极，控制压电膜的结晶构造。然而，在此方法中，（001）取向的 Pt 电极在单晶 MgO 基板上可以形成结晶性良好的薄膜，但是单晶 MgO 基板价格昂贵并且基板尺寸小成为问题。

发明内容

本发明的目的之一是提供特性良好的介电体、压电体、喷墨头以及应用该喷墨头的喷墨式记录装置。

本发明的介电体的特征在于在基板上具有下部电极、{100}取向性介电层及上部电极，至少其中某一个电极是由至少两层钙钛矿型氧化物导电层构成的，并且是{100}取向。

本发明的介电体的另一实施方式的特征在于在基板上具有下部电极、{100}取向性介电层及上部电极，在上述下部电极和上述基板之间存在萤石型氧化物层，上述下部电极具有至少两层钙钛矿型{100}氧化物导电层。

本发明的介电体的另一实施方式的特征在于在基板上具有下部电极、{100}取向性介电层及上部电极，至少一个电极是金属自然取向

膜和大于等于两层的钙钛矿型氧化物导电层。

本发明的压电体的特征在于至少具有上述结构的任何一种的介电体。另外，本发明的喷墨头及喷墨记录装置的特征在于至少具有上述结构的压电体。

本发明的介电体的制造方法依次包括：以{100}取向形成第 1 钙钛矿型氧化物电极层的工序；以{100}取向形成第 2 钙钛矿型氧化物电极层的工序；以及形成{100}取向性介电层的工序。

本发明的介电体元件的制造方法的另一种实施方式的特征在于：在形成第 1 电极层时的基板温度为 T1，形成第 2 电极层时的基板温度为 T2，形成介电层时的基板温度为 T3 时，满足下述的式（1）：

$T2 \geq T3 \geq T1$.....（1）。

本发明的介电体的制造方法的另一实施方式依次包括：在基板上形成至少大于等于一层的萤石型氧化物层的工序；在加热下形成以金属氧化物为主要成分的第 1{100}取向导电性电极层的工序以及形成第 2{100}取向性导电层的工序；形成（001）取向性介电层的工序；以及形成上部电极的工序。

本发明的介电体的制造方法依次包括：在基板上形成至少大于等于一层的金属自然取向膜的工序；在加热下形成以金属氧化物为主要成分的第 1{100}取向导电性电极层的工序以及形成第 2{100}取向性导电层的工序；形成{100}取向性介电层的工序；以及形成上部电极的工序。

本发明涉及在通用基板上{100}取向或单轴取向的介电层或（001）外延膜的介电层，及可以形成这些介电层的制造方法及由其得到的介电体或压电体、喷墨头及喷墨记录装置。特别是通过以任意方式控制而得到（001）优先取向、单轴取向及单晶膜的制造方法，由此得到的介电体，压电体，及使用介电体、压电体的喷墨头及喷墨记录装置。

根据本发明，展示了得到{100}取向的介电层或（001）外延取向的介电层的氧化物电极的层结构，可以提供特性良好的介电体、压电

体及喷墨头及使用介电体、压电体的喷墨头及喷墨式记录装置。

附图说明

图 1 为喷墨头的概图。

图 2 为压电体的剖面图。

图 3 为压电体的剖面图。

图 4A-4D 为示出本发明的介电体的制造工序的概图。

图 5 为喷墨头的平面图。

图 6 为喷墨头的个别液室的平面图。

图 7A-7F 为示出喷墨头的第 2 基板制造工序的概图。

图 8 为喷墨头记录装置的概图。

图 9 为去掉外装的喷墨记录装置的概图。

图 10 为具有连通孔和喷出口的基板剖面图。

图 11 为喷墨头的纵向方向的剖面图。

具体实施方式

首先，对本发明的介电体及压电体予以说明。

本发明的介电体的特征在于在基板上至少具有下部电极、{100}取向性介电层及上部电极，至少其中某一个电极是由至少两层钙钛矿型氧化物导电层构成的，并且是{100}取向。特别是形成导电层的钙钛矿型氧化物是 ABO_3 型氧化物的介电体。利用这种结构，可以得到取向性良好的{100}取向的介电体。

另外，本发明的介电体的另一实施方式的特征在于在基板上至少具有下部电极、{100}取向性介电层及上部电极，在下部电极和基板之间存在萤石型氧化物层，下部电极具有至少两层钙钛矿型{100}氧化物导电层。

作为萤石型氧化物层，例如，可以是 AmO_2、CeO_2、CmO_2、K_2O、Li_2O、Na_2O、NpO_2、PaO_2、PuO_2、RbO_2、TbO_2、ThO_2、UO_2、ZrO_2，优选是 CeO_2、ZrO_2，并且优选是{100}取向。ZrO_2 也可以包含稀土类

元素作为掺杂剂。萤石型氧化物层大于等于两层是优选方式，但也可以是单层结构。

另外，上述介电体的介电层是（001）取向。

通过采用这种结构，介电层为（001）外延膜，利用介电层的制法可以得到{100}膜。

另外，作为其它实施方式，本发明的介电层的特征在于在基板上至少具有下部电极、{100}取向性介电层及上部电极，至少一个电极是金属自然取向膜和大于等于两层的钙钛矿型氧化物导电层。

通过采用这种结构，不需要基板的选择性，可以得到{100}取向膜，特别是可得到单轴取向膜。

上述金属自然取向膜的金属，是面心立方晶体，是（111）取向的介电体。

另外，上述说明的{100}取向性介电层，是（001）结晶取向度大于等于50%的介电体。优选是（001）结晶取向度大于等于80%，更优选是大于等于99%的介电体。

只要是面心立方晶体的金属材料，本发明是任何一种材料都可以，例如，Ni、Pt、Pb、Ir、Cu、Al、Ag、γ-Fe等。优选是Pt、Ir。通过形成此自然取向膜，基板的结晶性不会成为问题，可以形成{100}取向的介电体，优选是（001）取向的介电体。

为了使介电层的结晶性提高，两层的钙钛矿型氧化物导电层的一方优选是（Sr_x,Ca_y,Ba_z）RuO_3（其中 x+y+z=1）系氧化物。

另外，两层的钙钛矿型氧化物导电层的一方，是至少具有Ni元素的氧化物为更优选。此具有Ni元素的氧化物，例如，是$CNiO_3$系氧化物，C是从La、Pr、Nd、Sm、Eu中选择的至少大于等于一种的元素。

此外，本发明的介电体是，两层的钙钛矿型氧化物导电层的一方至少是具有菱形晶体结构是优选的。为了使在金属自然取向膜或萤石型氧化物之上更易于得到{100}取向，钙钛矿型氧化物导电层具有菱形晶体结构是优选的。作为易于获得菱形晶体结构的氧化物，有上述的

具有 Ni 元素的氧化物，有后述的包含 La 的氧化物。

作为包含 La 的氧化物，优选是 La 进入 A 位的化合物。

另外，此化合物，也可以作为第 2 钙钛矿型氧化物导电层使用。作为 La 进入 A 位的氧化物可以举出例如:

$LaMoO_3$、$LaCoO_3$、$LaCrO_3$、$LaAlO_3$、$LaSrCoO_3$、$LaCuO_3$、$LaSrMnO_3$、$CaLaMnO_3$、$LaCaRhO_3$、$LaSrRhO_3$、$LaBaRhO_3$等。

通过将大于等于两层上述钙钛矿型氧化物导电层进行组合就可以得到再现性良好、{100}取向并且优选是（001）取向的介电体。

这些钙钛矿型氧化物，也包含介电体，组成表示为 ABO_3，但并不需要组成完全为 1:1:3，在不损害特性的范围内，有些偏离的场合也是本发明的范围。例如，此钙钛矿型氧化物导电层的氧，在导电性及结晶性不会产生大的问题的范围内，也可以是贫氧的，介电体为了提高特性 A 位元素也可以是富余的。对成偏离的范围没有特别的限定，例如，根据制法的不同会产生在±10%的范围内偏离的现象。

本发明，还涉及具有上述介电层的压电体。还涉及以具有上述压电体为特征的喷墨头。并且还涉及使用上述喷墨头的喷墨记录装置。另外，本发明是其特征为至少具有上述压电体的喷墨头。本发明的喷墨头，因为具有上述压电体，就可以成为耐久性好，性能稳定的喷墨头。

下面用图 1、图 2 对本发明的喷墨头予以说明。图 1 为喷墨头的示意图，1 是喷出口，2 是连接个别液室 3 和喷出口 1 的连通孔，4 是共用液室，5 是振动板，6 是下部电极，7 是压电体层，8 是上部电极。7 的压电膜，如图所示，为矩形形状。此形状也可以是矩形以外的椭圆形、圆形、平行四边形等。下面利用图 2、图 3 对本发明的压电膜 7 进行更详细的说明。图 2、图 3 为在图 1 的压电膜的宽度方向上的剖面图。图 2 是具有萤石型氧化物层的示例，图 3 是具有金属自然取向膜的示例。图中 31、32 是本发明的钙钛矿型氧化物导电层，31 优选是具有 Ni 元素的氧化物和/或具有菱形晶体结构的层。32 的层优选是（Sr_x,Ca_y,Ba_z）RuO_3（其中 x+y+z=1）系氧化物，或者是 La 进入 A

位的化合物。7 是{100}取向的压电层或介电层，5 是振动板，6 是控制取向的萤石型氧化物层，8 是上部电极。在图 2 中，钙钛矿型氧化物层 31、32 也与压电体层一样构图，也可以与 6 的萤石型氧化物层一样是实心膜。图 3 的 36 是金属自然取向膜，其取向性为（111）。在此（111）取向膜上形成（100）取向膜的 31 的钙钛矿型氧化物导电层，可通过选择上述材料实现。在金属自然取向膜和振动板（或基板）5 之间存在锚定层 33 的方式是优选方式。作为锚定层使用的材料，优选是使用 Ti、Cr、Pb、Ni 等金属材料及 TiO_2 等氧化物。作为锚定层的膜厚为 0.5nm~50nm，优选是 1nm~20nm。另外，构成锚定层的材料，也可以使用上述材料的层叠物。另外，上部电极既可以是具有第 1 钙钛矿型氧化物导电层和第 2 钙钛矿型氧化物导电层的多层构造，也可以是金属层。另外，也可以是金属层和金属氧化物层的层叠结构。虽然展示的由 7 和 31、32 构成的膜的表面的剖面形状为矩形，但也可以是梯形或倒梯形。另外，8 和 31、32 的构成顺序上下颠倒也可以。即，作为上部电极 31、32 也可以在压电膜之上，以 7（压电膜）/32（第 2 电极层）/31（第 1 电极层）的顺序构成。这种颠倒构成的理由是，根据器件化的制造方法，即使是在颠倒构成的场合，也可以获得本发明的效果。

成为下部电极的第 1 电极层 31 和第 2 电极层 32 或第 1 电极层 31 引出到压电膜 7 不存在的部分，上部电极引出到下部电极的反对侧（未图示）与驱动电源连接。

除了本发明的介电层以外的层结构例示如下：

（1）$SrRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/Pt（111）/TiO_2/SiO_2/Si

（2）$SrRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/Ir（111）/TiO_2/SiO_2/Si

（3）$CaRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/Pt（111）/Ti/SiO_2/Si

（4）$SrRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/Pt（111）/TiO_2/SUS

（5）$CaRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/Ir（111）/Ti/SiO_2/Si

（6）$CaRuO_3$(100)/$LaNiO_3$(100)/IrO_2(111)/Ir(111)/Ti/SiO_2/Si

（7）$SrRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/IrO_2（111）/ Ir（111）

/TiO_2/SiO_2/Si

（8）$SrRuO_3$（100）/$LaCoO_3$（100）/Pt（111）/TiO_2/SiO_2/Si

（9）$SrRuO_3$（100）/$LaSrCoO_3$（100）/Pt（111）/TiO_2/SiO_2/Si

（10）$CaRuO_3$（100）/$LaSrCoO_3$（100）/Pt（111）/TiO_2/SiO_2/Si

（11）$SrRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/CeO_2（100）/YSZ（100）/Si（100）

（12）$CaRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/CeO_2（100）/YSZ（100）/Si（100）

（13）$SrRuO_3$（100）/$LaCoO_3$（100）/CeO_2（100）/YSZ（100）/Si（100）

（14）$LaSrRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/CeO_2（100）/YSZ（100）/Si（100）

（15）$SrRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/ YSZ（100）/Si（100）

（16）$CaRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/YSZ（100）/Si（100）

（17）$SrRuO_3$（100）/$LaCoO_3$（100）/ YSZ（100）/Si（100）

（18）$SrRuO_3$（100）/$LaNiO_3$（100）/ CeO_2（100）/YSZ（100）/Si（110）

本发明并不限定于上述层结构，但上述层结构是优选例。在其上形成膜的介电层，为后述的材料，全部为{100}取向，优选是具有（001）取向的膜。

作为本发明的喷墨头的振动板材料，是杨氏模量大于等于50Gpa，优选是大于等于60Gpa，的材料，例如，可以列举出SiO_2、SiN、SiNO、ZrO_2（含有稳定化元素）、Si（也可以包含掺杂元素）、SUS、Ti、Cr、Ni、Al等。在采用（001）外延介电层作为压电体时，利用萤石型氧化物层作为振动板的一部分是优选方式。

本发明的喷墨头中的振动板 5 的厚度是 0.5~10μm，优选是1.0~6.0μm。另外，电极层的膜厚是0.05~0.6μm，优选是0.08~0.3μm。其中第 1 钙钛矿型氧化物导电层的膜厚是 5nm~450nm，优选是10nm~200nm。第 2 钙钛矿型氧化物导电层的膜厚是5nm~350nm，优

选是 10nm~150nm。金属自然取向膜的膜厚是 10nm~400nm，优选是 30nm~200nm。

个别液室 12 的宽度 Wa（参照图 6）是 30~180μm。长度 Wb（参照图 6）根据喷出液滴量而定，可以是 0.3~6.0mm。喷出口 1 的形状，为圆形或星形，直径优选是 7~40μm。喷出口的剖面形状优选为具有在连通孔 2 的方向上扩大的圆锥形状。连通孔 2 的长度优选是 0.05mm 至 0.5mm。在长度超过此长度时，液滴的喷出速度可能减小。另外，在长度小于此长度时，各喷出口喷出的液滴的喷出速度有可能有很大的波动。

另外，本发明是使用上述喷墨头的喷墨记录装置。

本发明由此可以得到喷出特性稳定、寿命长的喷墨头，可以获得性能良好的喷墨记录装置。在图 8、图 9 中示出使用本发明的喷墨头的喷墨记录装置的概图。图 9 示出去掉图 8 的外装的动作机构部。其构成包括：将作为记录媒体的记录纸自动传送到装置主体内的自动送纸部 97；在将自动传送部 97 送出的记录纸引导到规定的记录位置的同时将记录纸从记录位置引导到排出口 98 的传送部 99；在传送到记录位置的记录纸上进行记录的记录部；以及对记录部进行恢复处理的恢复部 90。本发明的喷墨头配置于托架 92 上使用。图 8 示出打印机的示例，本发明的喷墨头也可应用于传真机、一体机、复印机或产业用的喷出装置。

本发明的制造方法，是至少具有：在基板上以{100}取向性形成第 1 钙钛矿型氧化物电极层的工序、 以{100}取向性形成第 2 钙钛矿型氧化物电极层的工序、以及形成{100}取向性介电层的工序的介电层的制造方法。

通过将介电层侧的氧化物电极作成（Sr_x,Ca_y,Ba_z）RuO_3（其中 x+y+z=1）系氧化物，使得介电层具有{100}取向，优选是具有（001）取向。

此外，在本发明的制造方法中，在形成第 1 氧化物电极层时的基板温度为 T1，形成第 2 氧化物电极层时的基板温度为 T2，形成介电

层时的基板温度为 T3 时，优选是满足下式：

$T2 \geq T3 \geq T1$.....（1）

由此介电层的结晶控制性良好，并且，作成介电层之后的特性也可保持良好。作为 T1 的具体的基板温度，为 250°C 至 500°C，作为 T2 为 400°C 至 850°C。另外，作为 T3 是 400°C 至 700°C。在生成 FRAM 等存储器元件时，优选是使用这些温度中的低的温度，不会影响其他材料，限制少。特别是介电体成膜温度 T3 小于等于 600°C 为优选。使用满足（1）式的方法，可以得到对介电体元件、压电体元件的恶劣影响小并且结晶性良好的膜及元件。

此外，本发明的制造方法，是至少具有：在基板上形成至少大于等于一层的萤石型氧化物层的工序；在加热下形成以金属氧化物为主要成分的第 1{100}取向导电性电极层的工序；形成第 2{100}取向性导电层的工序；形成（001）取向性介电层的工序；以及形成上部电极的工序的介电层的制造方法。

采用此方法，可以得到（001）外延膜。作为基板，优选是 Si 基板，（100）基板更为优选。

作为萤石型氧化物层，优选是（100）取向。另外，萤石型氧化物层优选是使用 2 层结构。作为萤石型氧化物层，优选是从上述物质中选择。在萤石型氧化物层是 2 层结构时，优选方式是在 Si（100）基板上形成以 Y 或 Pr 掺杂的 ZrO_2 层，而在其上形成 CeO_2 层。

本发明的制造方法还是至少具有以下工序的介电体的制造方法：在基板上形成至少大于等于一层的金属自然取向膜的工序；在加热下形成以金属氧化物为主要成分的第 1{100}取向导电性电极层的工序；形成第 2{100}取向性导电层的工序；形成{100}取向性介电层的工序；以及形成上部电极的工序。

此时的基板，除 Si 基板外也可以使用 SUS、因科（镍铬铁耐热耐蚀合金）、Ti 箔、Ni 箔等的结晶性为随机的基板。作为 Si 基板，除上述记载的（100）基板以外，可以使用（110）基板、（111）基板。

本发明还是具有以下工序的喷墨头制造方法：在基板上形成至少

大于等于一层的金属自然取向膜的工序；在加热下形成以金属氧化物为主要成分的第 1{100}取向导电性电极层的工序；形成第 2{100}取向性导电层的工序；形成{100}取向性介电层的工序；形成再一个电极的工序；形成作为压力室的多个个别液室的工序；以及形成喷出液体的喷出口的工序。

此处，在金属自然取向膜中使用的金属优选是面心立方晶体的金属，具体示例如上所述。由此，可以得到与基板的材质、结晶性无关的（111）取向膜，此外，还可以在{100}膜上形成膜。

本发明的制造方法还是至少具有以下工序的喷墨头制造方法：在基板上形成萤石型氧化物层的工序；形成第 1{100}取向导电性电极层的工序；形成第 2{100}取向性导电层的工序；形成（001）取向性介电层的工序；形成再一个电极的工序；形成成为压力室的多个个别液室的工序；以及形成喷出液体的喷出口的工序。

作为本发明的喷墨头的制造方法，既可以是在形成上述介电层的基板中形成作为压力室的个别液室的方法，也可以是将作为压电体的结构物转印到已另行形成了个别液室或将要形成个别液室的另外的基板上的方法。

本发明的介电层，优选是使用钙钛矿型化合物。通过使用钙钛矿型化合物，可以在钙钛矿型氧化物导电层上形成结晶控制性良好的薄膜。作为介电层使用的材料，例如，是 ABO_3 型化合物，例如，是锆钛酸铅 PZT[$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$]及钛酸钡（$BaTiO_3$）等压电材料及松弛剂（relaxer）类材料的电致伸缩材料。锆钛酸铅（PZT）的 x 是 0.40 至 0.65 的 MPB（晶变相界）组成为优选，但其它的组成比也可以。PZT 的结晶结构可以是正方晶体、菱形晶体中的任何一种晶体结构。特别是正方晶体和菱形晶体混合的薄膜为优选。$BaTiO_3$ 的正方晶体（001）取向的膜为优选。另外，$BaTiO_3$ 也可以含有微量的铅、铋、Fe、钾。另外，介电层可以使用电致伸缩材料。作为电致伸缩材料可选择以下的材料。例如，PMN[$Pb(Mg_xNb_{1-x})O_3$]、PNN[$Pb(Nb_xNi_{1-x})O_3$]、PSN[$Pb(Sc_xNb_{1-x})O_3$]、PZN[$Pb(Zn_xNb_{1-x})O_3$]、PMN-PT{(1-y)

$[Pb(Mg_xNb_{1-x})O_3]$-y$[PbTiO_3]$}、PSN-PT{(1-y)$[Pb(Sc_xNb_{1-x})O_3]$-y$[PbTiO_3]$}、PZN-PT{(1-y)$[Pb(Zn_xNb_{1-x})O_3]$-y$[PbTiO_3]$}、LN$[LiNbO_3]$、KN$[KNbO_3]$。其中，x及y小于等于1大于等于0的数。例如，在PMN的场合x为0.2~0.5；在PSN的场合x为0.4~0.7为优选；在PMN-PT的场合y为0.2~0.4，在PSN-PT的场合y为0.2~0.5，在PZT-PT的场合y为0.03~0.35为优选。另外，也可以是在PMN-PT、PZN-PT、PNN-PT、PSN-PT中包含代替Ti的Zr的PMN-PZT、PZN-PZT、PNN-PZT、PSN-PZT化合物。

压电和电致伸缩层既可以是单一组成，也可以是多于等于两种的组成。另外，也可以是在上述主要成分中掺杂微量元素的组成物。本发明的介电层，为了表现出优异的压电特性，最好是被结晶控制的介电层，优选是在X射线衍射中特定结晶结构的特定方位大于等于50%，更优选是大于等于80%、最优选是大于等于99%。

电极层及介电层的成膜方法，可以利用溅射法、MO-CVD法、激光烧蚀法、溶胶凝胶法、MBE法等，优选是溅射法、MO-CVD法、溶胶凝胶法，更优选是MO-CVD法和溅射法。

作为在基板21（图4A-4D）上设置金属自然取向膜的方法，优选是在不对基板进行加热或在低温加热下形成金属自然取向膜22的方法。由此，金属膜为不具有很大应力的薄膜。作为自然取向膜，如前所述，需要在面心立方晶体的金属材料中选择在后续工序中的加热条件下具有耐热性的材料。在图4A-4D中，23、24是钙钛矿型氧化物导电层，25是介电层，26是上部电极。在本发明中，在面心立方晶体的金属膜中优选是选择半高宽为0.1°至10°的薄膜。另外，此工序也可以是两阶段法。所谓两阶段法，是最初的成膜工序在基板加热下进行，之后在基板不加热下进行成膜后退火处理的方法。利用这一方法，可以得到结晶性和表面平滑性兼有的金属自然取向膜。优选是在采用MO-CVD制法时，作为基板温度以外的条件，不是连续地而是断续地向基板供给原料气体的脉冲MO-CVD法。

下面对本发明的喷墨头的制造方法予以说明。本发明的制造方

法，采用在上述介电体成膜时使用的基板上设置作为压力室的个别液室的方法和在另外的基板上设置个别液室这两种方法。

作为前者的方法，是一直到压电体层设置工序为止与介电体的制造方法相同，至少还包含去除基板 21（图 4A-4D）的一部分的工序、形成墨水喷出口的工序的制造方法。通过去除基板的一部分，形成个别液室（图 1 的 3 或图 2 的 12）。个别液室的制造方法，可以通过对基板进行的湿法刻蚀、干法刻蚀或利用砂磨机制造出来。个别液室可以在基板上以一定的间距生成多个。如对喷墨头的平面配置进行图示的图 5 所示，个别液室 12 配置成锯齿排列是优选方式。在图 5 中，虚线表示的 12 的区域是加压的个别液室，7 是构图了的压电体元件部。此压电体元件部的压电体膜至少由本发明的介电层和上部电极构成。5 是振动板的部分和下部电极。在本发明中，在介电层是（001）外延膜时，振动板的一部分至少包含钙钛矿型氧化物层。下部电极，与振动板不同，如图 4A~4D 所示，也可以构图。至少介电层正下方的电极为第 2 钙钛矿型氧化物导电层和第 1 钙钛矿型氧化物导电层的层叠结构。在图 5 中，个别液室的形状图示为平行四边形形状是因为，在作为基板使用 Si（110）基板进行利用强碱的湿法刻蚀生成个别液室的场合，图示的这种形状具有代表性。除此之外也可以使用长方形，也可以使用正方形。在图 5 所示的平行四边形形状的场合，为了缩短喷出口 1 和 10 之间的距离，将压电膜也构图为平行四边形形状是优选。图 6 为示出整个个别液室的平面图，上部电极 26，利用从个别液室 12 伸出的 13 的区域，与驱动电路接合。14 是从共用液室到个别液室的流路的节流阀，在图 6 中，一直到这一部分存在压电膜，但也可以不是这样。

墨水喷出口，与设置了喷出口 1 的基板接合。或者，利用将喷出口 1 与形成连通孔 2 的基板接合的方法进行元件化。喷出口可以通过刻蚀、机械加工或激光照射而形成。形成喷出口的基板，既可以与形成压电膜的基板相同，也可以不同。作为在不同场合选择的基板，有 SUS 基板、Ni 基板等，可选择与形成压电膜的基板的热膨胀系数的差

为 1E-6/°C 至 1E-8/°C 的材料。

作为上述基板的接合方法，可以是使用有机粘合剂的方法，但优选是利用无机材料的金属接合的方法。金属接合所使用的材料为 In、Au、Cu、Ni、Pb、Ti、Cr、Pd 等，由于可在小于等于 300°C 的低温下接合，与基板的热膨胀系数的差很小，在长形化的场合，除了可以避免元件的翘曲等问题之外，还不会损伤压电体层，是优选材料。

下面对第 2 种制造方法予以说明。第 2 种制造方法是将设置在第 1 基板上的压电层（介电层）转印到第 2 基板上的方法。一直到压电层设置为止与在图 4A~4D 中图示的方法相同，在压电层不构图的状态下，在上部电极上形成振动板 5 并转印到第 2 基板上。或者在压电体层上形成电极和/或振动板，将振动板与第 2 基板接合，包含压电层进行转印。或者，如图 4A~4D 所示，将压电层构图，转印到已设置了振动板的第 2 基板。第二基板，例如，利用图 7A~7F 中所示的图 7A 至图 7E 的工序，形成个别液室 12、连通孔 2 及共用液室 4。图 7A 的工序是在第 2 基板上形成与个别液室相对应的掩模形成工序，图 7B 是从上部通过刻蚀等进行加工的工序（斜线部分表示加工部），图 7C 是去除掩模及连通孔 2 用的掩模生成工序，图 7D 是利用刻蚀等对斜线部进行加工形成连通孔及共用液室的工序，图 7E 示意地示出通过去除掩模形成个别液室、连通孔及共用液室的状态。图 7F 示出将喷出口和形成共用液室的一部分的基板接合的状态。对具有喷出口的基板表面 16（图 11）进行疏水处理是优选的。

与第 1 基板的压电体层接合的第 2 基板，使用图 7E 的状态或图 7F 的状态。在压电层上没有振动板的场合，利用在图 7E 或图 7F 的状态的个别液室 12 上设置了振动板的第 2 基板。图 11 示出在接合后去除第 1 基板的压电体层进行构图的状态。从图 11 的上部电极 8 的振动板 5 一侧起电极的层叠顺序为第 2 钙钛矿型氧化物导电层、第 1 钙钛矿型氧化物导电层的顺序。

另外，如作为后者的方法的一部分所记述的，在第 2 基板上形成振动板 5，在其上转印压电层，去除第 1 基板时的压电体，既可以是

构图的状态，也可以是不构图的状态。在采用此工序时，优选是将金属接合层用作下部电极。

本发明的喷墨头的制造方法的特征是，在制造工序中包含压电层的构图和/或第 1 基板的去除工序，此时，可以在具有金属自然取向膜的场合用作刻蚀停止层，在工序上是优选的。另外，半高宽在上述范围内时，在基板去除前后及压电体层构图前后应力变化小，具有很少发生裂纹、剥离、翘曲等问题的优点。此外，这一点还意味着易于与大面积基板相对应，可降低每一个器件的成本，可提高制品的生产量。另外，在压电体层构图时也有同样的效果，可以获得由于成膜工序引起的特性变化小的元件，具有非常的优点。

另外，具有萤石型氧化物层时，可通过控制对应萤石型氧化物层的应力，可不发生裂纹、剥离、翘曲等问题。

[实施例]

下面通过实施例对本发明进行说明。

（实施例 1）

在形成厚度为 100nm 的热氧化膜的 SiO_2 层的 Si 基板上，在基板温度 300°C 下利用溅射法形成 Pt（111）膜，膜厚为 100nm。此膜的半高宽为 0.46°。再在其上控制基板温度为 300°C 利用溅射法形成 $LaNiO_3$（LNO）层，膜厚 100nm。LNO 层具有菱形晶体结构。此外，在此 LNO 上，在基板温度 650°C 下形成膜厚为 50nm 的 $SrTiO_3$（SRO）层。在基板温度 500°C 下利用脉冲 MO-CVD 法形成 Pb（Zr,Ti）O_3 构成的介电层，Zr/Ti 比为 40/60，膜厚为 200nm。由 XRD 测定确定的介电层的结晶取向性为{100}取向，（001）取向性大于等于 80%。并且，SRO 及 LNO 的钙钛矿型氧化物导电层的取向为（100）。

在其上形成膜厚 100nm 的 SRO 膜作为上电极，得到本发明的介电体。通过电学测定，剩余极化值为 38μC/cm^2，矫顽电场为 68kV/cm，显示出良好的特性，作为强介电体存储器得到充分的结果。

（实施例 2）

在对 Si（100）基板表面进行氟酸处理后，在基板温度 800°C 下

利用溅射法形成Y掺杂的ZrO_2层，膜厚100nn，接着在基板温度580°C下形成CeO_2层，膜厚60nm。任何一个都是（100）外延膜。在其上分别在基板温度为250°C（LNO）和600°C（SRO）下成膜形成SRO/LNO的层叠结构。在其上在基板温度600°C下利用溅射法形成PZT膜，膜厚200nn。PZT的取向，是（001）外延膜。与实施例1一样，评价其电学特性，剩余极化值为40μC/cm^2，矫顽电场为72kV/cm，显示出良好的特性。

（实施例3）

下面对本发明的压电体的示例予以说明。在形成厚度为200μm的Si（110）的Si基板上，利用溅射法形成膜厚为1.5μm的SiN层。在其上利用rf溅射法形成Ti膜作为锚定层，层厚5nm，并形成Ir电极，膜厚50nm。Ir的取向为半高宽0.53°的（111）取向。并且，利用同样的方法在基板温度250°C下形成LNO（100）的第1钙钛矿型氧化物导电层，膜厚100nn。在其上形成SRO（100）层，膜厚100nm，并且作为压电体层形成膜厚为2.2μm的Zr/Ti比为53/47的Pb(Zr,Ti)O_3{100}膜。在其上形成SRO膜作为上电极，通过构图使压电体层形成多个宽度45μm、长度3mm的单元，通过对Si基板进行湿法刻蚀去除一部分而形成宽度为58μm、长度为2.2mm的个别液室。对于一个的构图可得到剖面图为图3所示的形状的压电体。此处，形成各喷出口的间距为每个84μm的器件。在此制造时，金属自然取向膜作为刻蚀停止层充分发挥其功能。在对此元件施加20V的电压测定位移量时，测定得出0.13μm的良好值。将此元件与设置了连通孔2、喷出口1及墨水供给通路的在图10中示出的SUS基板接合，得到本发明的喷墨头。利用此元件，借助20V的电压驱动，确认特性良好，喷出液滴。

另外，多个喷出口的每一个之间的特性差很小。并且，器件之间的特性差也很小。

（实施例4）

下面对于作为喷墨头的制造方法，与实施例3不同的工序的示例

进行说明。在 Si（100）基板上的 Pt（100nm 厚）的金属自然取向膜上，形成 $LaCoO_3$（60nm 厚）的第 1 钙钛矿型氧化物导电层，并且形成 Zr/Ti 比为 50/50 的 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 膜，膜厚为 3.0μm。成膜时的基板温度，T1 是 250°C，T2 是 650°C，T3 是 520°C。在此压电体层上，附加膜厚 200nm 的 Pt/Ti 的上电极，在其上以厚度 2.0μm 形成作为振动板的 SiN 层。将此基板和加工成为图 7E 的状态的 Si 的第二基板在 250°C 经 Au 层接合。接合后，利用强碱进行腐蚀将 Si（100）基板去除。之后，利用 ICP 使第 1 及第 2 电极层构图，利用混合酸的腐蚀剂将压电体层构图，在个别液室上残留压电体层。将其与 20μmΦ的喷出口空着的 SUS 制的平板接合，得到本发明的喷墨头。对喷出特性进行了评价，得到与实施例 3 相同的结果。此时各膜的取向性，（100）为 82%。

另外，在把第 1 基板作成 Si（110）基板时也得到特性没有很大变化的元件。

（实施例 5）

在形成了膜厚 500nm 的外延 Si 膜和膜厚 500nm 的 SiO_2 层的 SOI 基板上，利用溅射法与实施例 2 同样地形成膜厚 150nm 的 Pr 掺杂的 ZrO_2（100）层，以及膜厚 250nm 的 CeO_2（100）层。在其上形成各导电层，$LaNiO_3$ 层（100）在基板温度 280°C 下形成，膜厚 100nm，$CaRuO_3$ 层在基板温度 620°C 下形成，膜厚 100nm，在其上形成 PZT（001）（ Zr/Ti=52/48）成膜，膜厚 2.6μm。PZT 的取向性大于等于 99%。在将执行器部分构图之后，利用 ICP 对控制层的 Si 基板进行刻蚀，形成多个作为压力室的个别液室，通过与形成喷出口的基板接合而制成喷墨头。在评价此喷墨头时，显示出对驱动信号具有良好跟随性的变位及喷液速度也足够的特性，是良好的喷墨头。

图1

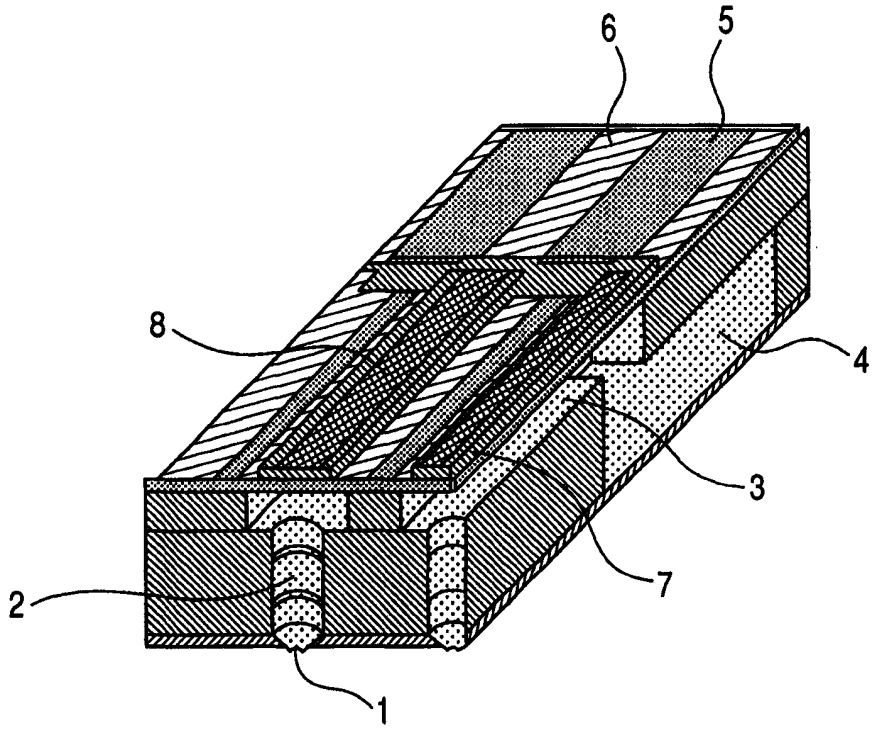


图2

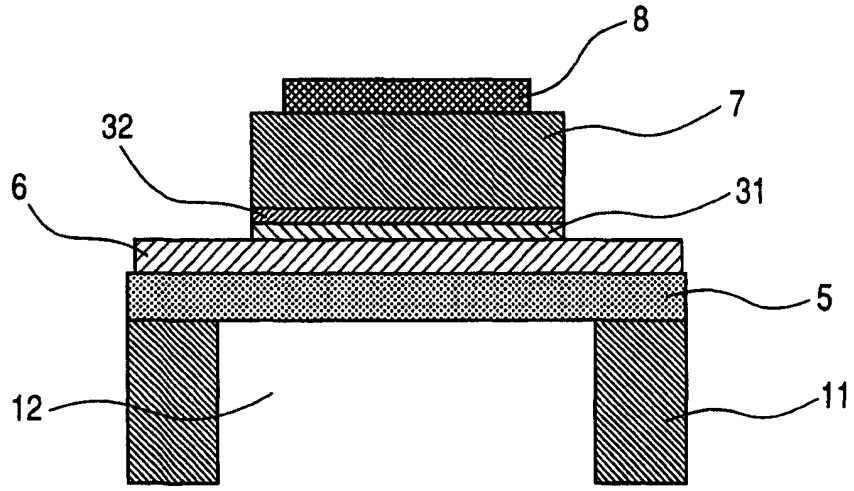


图 3

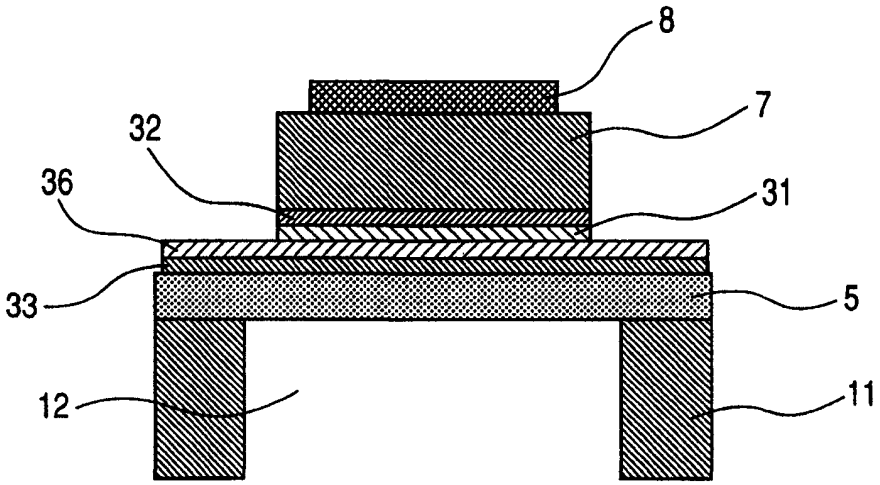


图4A

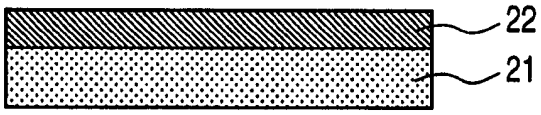


图4B

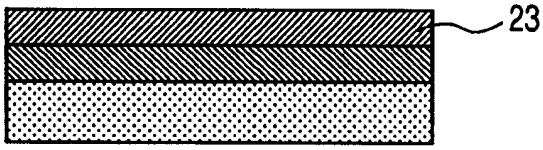


图4C

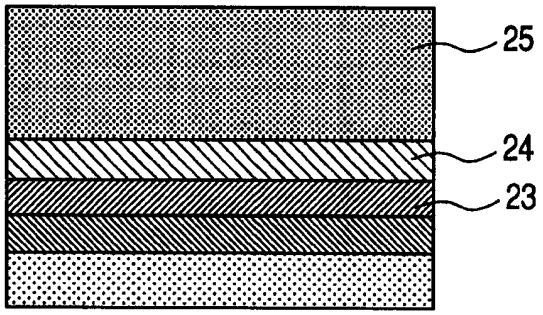


图4D

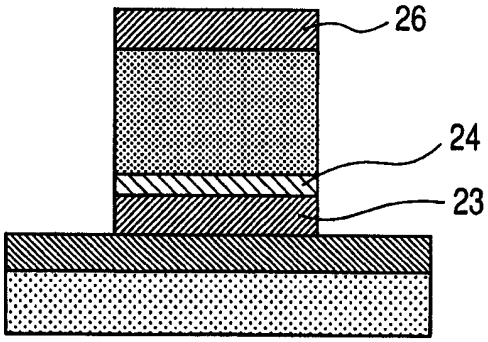


图5

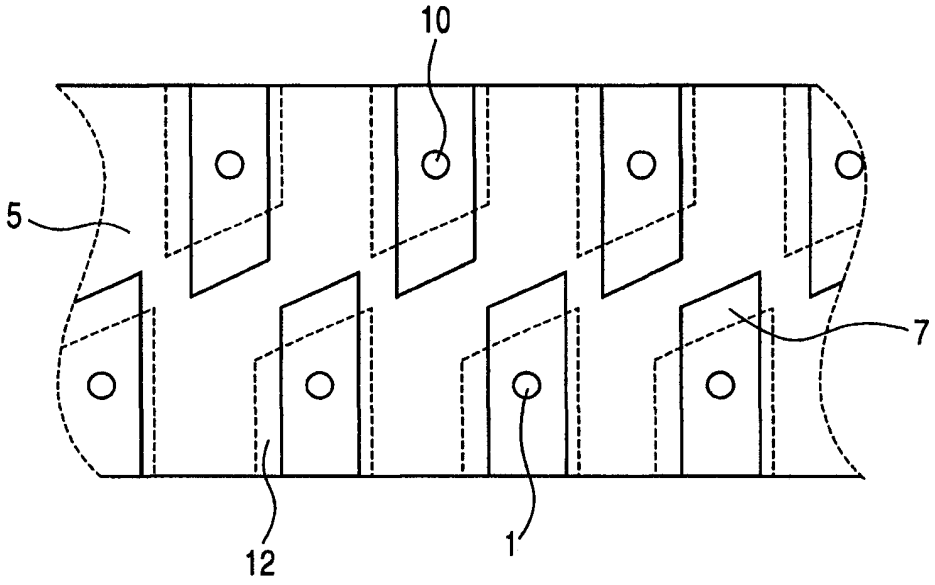
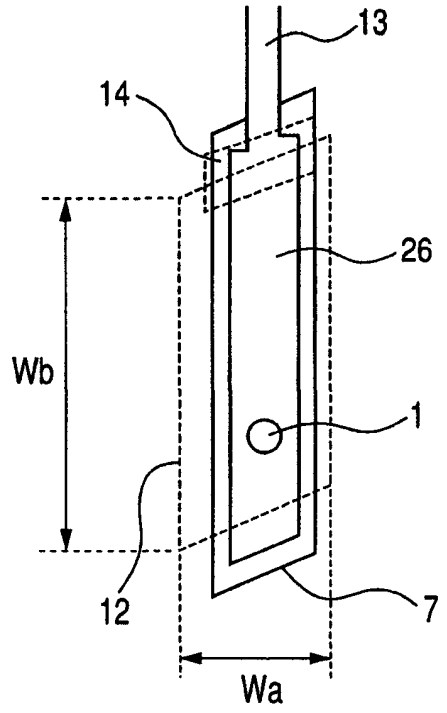


图6



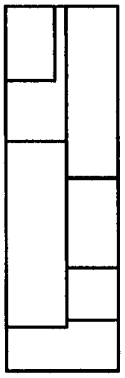


图7E

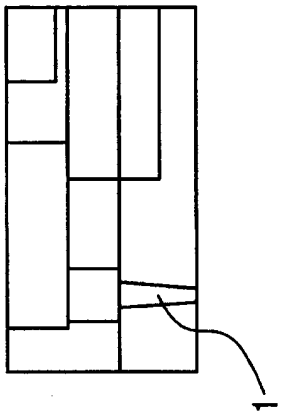


图7F

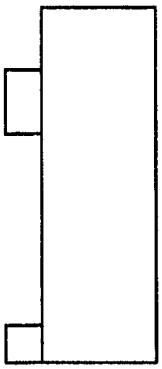


图7A

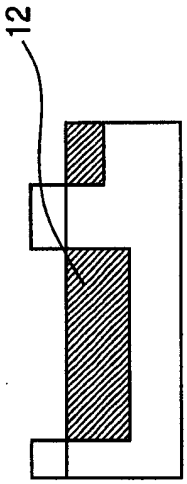


图7B

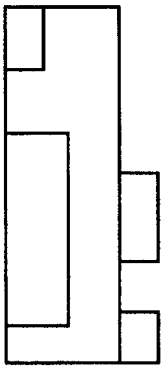


图7C

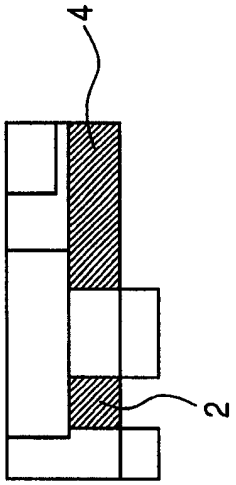
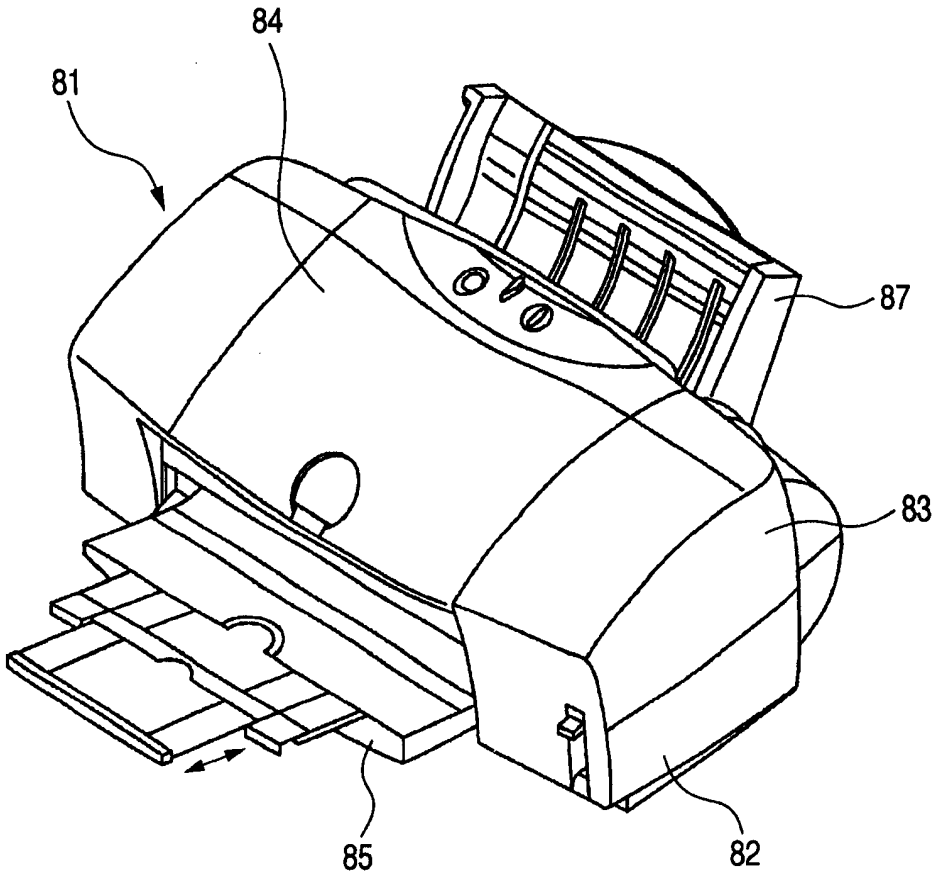


图7D

图8



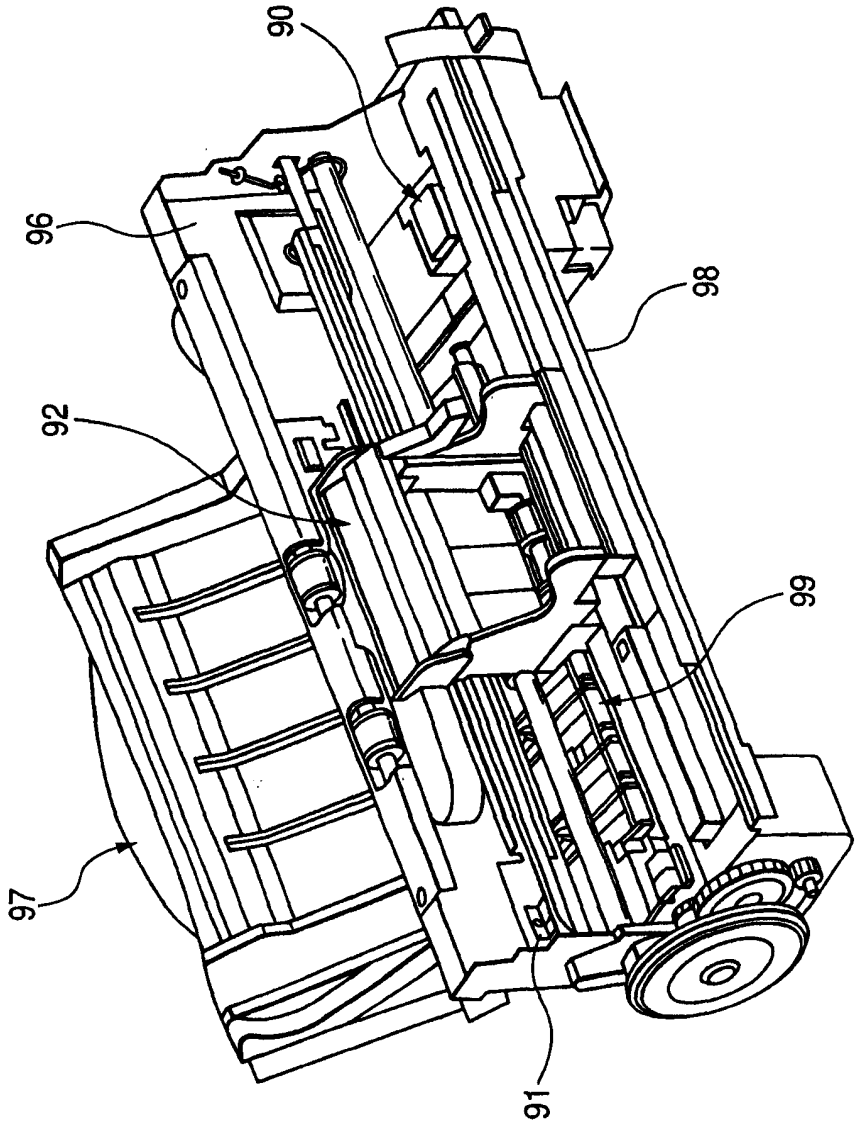


图 9

图10

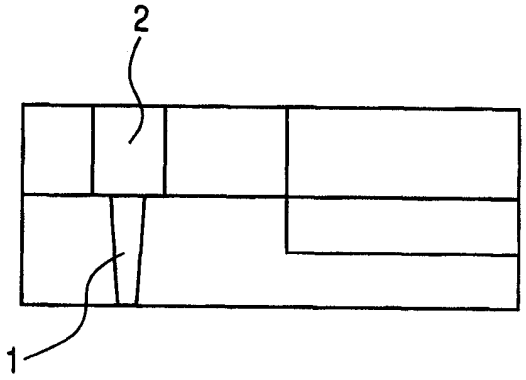


图11

