(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4953351号
(P4953351)

(45)発行日　平成24年6月13日(2012.6.13)　(24)登録日　平成24年3月23日(2012.3.23)

(51)Int.Cl.		F I		
C30B 29/32	(2006.01)	C30B	29/32	D
C30B 23/06	(2006.01)	C30B	23/06	
C23C 14/08	(2006.01)	C23C	14/08	K
C23C 14/34	(2006.01)	C23C	14/34	B
H01L 41/18	(2006.01)	H01L	41/18	101Z

請求項の数 12　(全 22 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2006-227005 (P2006-227005)
(22)出願日　平成18年8月23日 (2006.8.23)
(65)公開番号　特開2007-84424 (P2007-84424A)
(43)公開日　平成19年4月5日 (2007.4.5)
審査請求日　平成21年8月12日 (2009.8.12)
(31)優先権主張番号　特願2005-241385 (P2005-241385)
(32)優先日　平成17年8月23日 (2005.8.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2005-241431 (P2005-241431)
(32)優先日　平成17年8月23日 (2005.8.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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
(74)代理人　100123788
弁理士　宮崎　昭夫
(74)代理人　100106138
弁理士　石橋　政幸
(74)代理人　100127454
弁理士　緒方　雅昭
(72)発明者　松田　堅義
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ペロブスカイト型酸化物、これを用いた圧電素子、液体吐出ヘッド及び液体吐出装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

単結晶構造または一軸配向結晶構造のABO_3で表されるペロブスカイト型酸化物であって、

Ａサイトの主成分がＰｂであり、Ｂサイトが、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｎｉ、ＴａおよびＴｉから選ばれる少なくとも３つの元素を含み、

正方晶、菱面体晶、斜方晶、立方晶、擬似立方晶及び単斜晶から選ばれる複数の結晶相を有し、該複数の結晶相が＜１００＞配向していることを特徴とするペロブスカイト型酸化物。

【請求項２】

$(Pb_k, \alpha_l)_x(Zn_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_yO_3$

（式中、$1 \leqq x/y < 1.5$、$k+l=1$、$0.7 \leqq k \leqq 1$、$0 \leqq l \leqq 0.3$、$m+n+o+p=1$、$0.2 < m < 0.4$、$0.5 < n < 0.7$、$0.05 < o < 0.2$、$0 \leqq p < 0.3$を満たし、且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｎｉ、Ｔａ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、Ｓｎ、またはＭｇのいずれかの元素を示す。）で表されることを特徴とする請求項１記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項３】

$(Pb_k, \alpha_l)_x(Mg_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_yO_3$

（式中、$1 \leqq x/y < 1.5$、$k+l=1$、$0.7 \leqq k \leqq 1$、$0 \leqq l \leqq 0.3$、$m+n+$

ｏ＋ｐ＝１、０．１＜ｍ＜０．３、０．３＜ｎ＜０．５、０．２＜ｏ＜０．４、０≦ｐ＜０．３を満たし、且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｎｉ、Ｔａ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。）で表されることを特徴とする請求項１記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項４】

$(Pb_k, \alpha_l)_x(Ni_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_yO_3$

（式中、１≦ｘ／ｙ＜１．５、ｋ＋ｌ＝１、０．７≦ｋ≦１、０≦ｌ≦０．３、ｍ＋ｎ＋ｏ＋ｐ＝１、０．１＜ｍ＜０．３、０．３＜ｎ＜０．５、０．３＜ｏ＜０．５、０≦ｐ＜０．３を満たし、且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｍｇ、Ｔａ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。）で表されることを特徴とする請求項１記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項５】

$(Pb_k, \alpha_l)_x(Sc_m, Ta_n, Ti_o, \beta_p)_yO_3$

（式中、１≦ｘ／ｙ＜１．５、ｋ＋ｌ＝１、０．７≦ｋ≦１、０≦ｌ≦０．３、ｍ＋ｎ＋ｏ＋ｐ＝１、０．１＜ｍ＜０．４、０．１＜ｎ＜０．４、０．３＜ｏ＜０．５、０≦ｐ＜０．３を満たし、且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｎｂ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。）で表されることを特徴とする請求項１記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項６】

$(Pb_k, \alpha_l)_x(Sc_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_yO_3$

（式中、１≦ｘ／ｙ＜１．５、ｋ＋ｌ＝１、０．７≦ｋ≦１、０≦ｌ≦０．３、ｍ＋ｎ＋ｏ＋ｐ＝１、０．１＜ｍ＜０．４、０．１＜ｎ＜０．４、０．３＜ｏ＜０．５、０≦ｐ＜０．３を満たし、且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｔａ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。）で表されることを特徴とする請求項１記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項７】

$(Pb_k, \alpha_l)_x(Yb_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_yO_3$

（式中、１≦ｘ／ｙ＜１．５、ｋ＋ｌ＝１、０．７≦ｋ≦１、０≦ｌ≦０．３、ｍ＋ｎ＋ｏ＋ｐ＝１、０．１＜ｍ＜０．４、０．１＜ｎ＜０．４、０．４＜ｏ＜０．６、０≦ｐ＜０．３を満たし、且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｔａ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。）で表されることを特徴とする請求項１記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項８】

$(Pb_k, \alpha_l)_x(In_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_yO_3$

（式中、１≦ｘ／ｙ＜１．５、ｋ＋ｌ＝１、０．７≦ｋ≦１、０≦ｌ≦０．３、ｍ＋ｎ＋ｏ＋ｐ＝１、０．２＜ｍ＜０．４、０．２＜ｎ＜０．４、０．２＜ｏ＜０．５、０≦ｐ＜０．３を満たし、且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｓｃ、Ｙｂ、Ｔａ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。）で表されることを特徴とする請求項１記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項９】

膜厚が１μｍ以上１０μｍ以下の膜状のものであることを特徴とする請求項１から８のいずれか記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項１０】

請求項１から９のいずれか記載のペロブスカイト型酸化物を含む圧電体層と、該圧電体層

に接する１対の電極とを有することを特徴とする圧電体素子。
【請求項１１】
吐出口に連通する個別液室と、該個別液室に対応して設けられた圧電体素子とを有し、前記個別液室内の液体を前記吐出口から吐出する液体吐出ヘッドであって、前記圧電体素子として請求項１０に記載の圧電体素子を用いることを特徴とする液体吐出ヘッド。
【請求項１２】
請求項１１に記載の液体吐出ヘッドを有することを特徴とする液体吐出装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、圧電体として使用可能なペロブスカイト型酸化物材料、これを用いた圧電体素子や、液体吐出ヘッド、及び液体吐出装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
圧電体は、電気エネルギーを機械エネルギーに変換、即ち機械的な変位または応力または振動に変換し、また、その逆の変換を行う圧電特性を備えたものであり、このような圧電体を薄膜として形成し、電極で挟持した圧電体素子が知られている。電界をかけることにより変位を生じ、電界を除去すると復元する圧電体の特性を利用した圧電体素子は、反復する動作を必要とするモーター、超音波モーター、トランスデューサー、アクチュエーターなどに用いられている。また、インクジェットプリンター、通信、バイオテクノロジー、医療、自動車用加速度センサー、計測用圧力センサーなど各種センサーなどの分野において多用されている。近年のＭＥＭＳ（Micro Electro Mechanical System）の技術の進展に伴い、より小型で、圧電特性が高いものが望まれている。
【０００３】
このような圧電体素子に用いられている圧電体の材料は、約５０年前に発見されたＰＺＴ系材料である。ＰＺＴ系材料は焼結温度が１１００℃以上であり、ＰＺＴ系材料を薄膜に形成する方法として、ゾルゲル法、スパッタ法、ＭＢＥ法、ＰＬＤ法、ＣＶＤ法等の開発が進められている。しかし、このような方法により薄膜に形成したＰＺＴ系材料の圧電体素子においては、膜中あるいは膜界面での物理的破壊等が発生し易い等の問題がある。特に、ＭＥＭＳにおいて、微細化、高精細化デバイス獲得のために、更なる圧電特性の向上と、微細な加工によって引き起こる圧電特性ムラを抑制し均一性が向上された圧電体材料が求められている。
【０００４】
また、コンデンサーの材料として、比誘電率の高いことからＢａＴｉO_3や、Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3などのセラミックス材料が用いられているが、コンデンサーの小型化の要請から薄膜のセラミックス材料が求められている。しかし、これらのセラミックス材料の比誘電率は１５００程度であり、薄膜化に伴い焼結不良や界面での欠損構造が生じる可能性があり、これらセラミックス材料を用いたコンデンサーにおいて特性不良が生じる可能性がある。
【０００５】
このような圧電体材料の圧電特性の向上を図ったものやその製造方法が報告されている。
【０００６】
特許文献１には、菱面晶系ペロブスカイト構造化合物と、正方晶系ペロブスカイト構造化合物と、斜方晶系ペロブスカイト構造化合物とを含む圧電磁器が開示されている。
【０００７】
特許文献２にはペロブスカイト型酸化物ＡＢO_3において、Ａの主成分がＰｂで、Ｂの主成分がＺｎ、Ｎｂ、Ｔｉから選択される３種類以上の元素からなる単結晶が開示されている。
【０００８】

特許文献３には、単結晶材料を基板として使用して、ペロブスカイト型酸化物の薄膜を作製する方法が開示されている。

【特許文献１】特開２００２－２２０２８０号公報
【特許文献２】特開２００３－２７０６０２号公報
【特許文献３】特開２００４－１７９６４２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

しかし、上述の特許文献１に開示の圧電磁器は、各結晶系のペロブスカイト構造化合物の混合物であり、圧電特性が改善されてはいるものの、特性のばらつきがあり、薄膜で充分な均一性を有することが課題となっている。

【００１０】

また、上述の特許文献２の材料における、良質なセラミックの存在は知られていない。このため、ペロブスカイト型酸化物の薄膜を作製する際、成膜用ターゲットとしてペロブスカイト型酸化物のセラミックスを用いるスパッタリング法を使用することが非常に困難である。

【００１１】

さらに、上述の特許文献３の、イオンビームアシスト法によるペロブスカイト型酸化物の形成は、大面積の単結晶を作製することは困難であり、コスト高となる。

【００１２】

本発明は、均一性の向上を図り、圧電特性が高く、薄膜であっても強度を有し、密着度が高く、優れた耐久性を有するペロブスカイト型酸化物を得ることを目的とする。また、大面積のペロブスカイト型酸化物の製造を可能とし、これを用いた圧電体素子や、液吐出口を高密度に形成することができ、吐出安定性、着弾精度が高い液体吐出ヘッド、液体吐出装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明は、単結晶構造または一軸配向結晶構造のABO_3で表されるペロブスカイト型酸化物であって、Ａサイトの主成分がＰｂであり、Ｂサイトが、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｎｉ、ＴａおよびＴｉから選ばれる少なくとも３つの元素を含み、正方晶、菱面体晶、斜方晶、立方晶、擬似立方晶及び単斜晶から選ばれる複数の結晶相を有し、該複数の結晶相が＜１００＞配向していることを特徴とするペロブスカイト型酸化物と、前記ペロブスカイト型酸化物を用いた圧電素子や、液体吐出ヘッド及び液体吐出装置に関する。

【発明の効果】

【００１４】

本発明のペロブスカイト型酸化物は、均一性の高いペロブスカイト酸化物を得ることができる。この結果、圧電特性が高く、薄膜であっても強度を有し、密着度が高く、優れた耐久性を有する。

【００１５】

また、粉末の材料を用いることで、スパッタリング法を用いて簡単に大面積のペロブスカイト型酸化物を製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

本実施態様のペロブスカイト型酸化物は、単結晶構造または一軸配向結晶構造のABO_3で表されるペロブスカイト型酸化物であって、Ａサイトの主成分がＰｂであり、Ｂサイトが、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｎｉ、ＴａおよびＴｉから選ばれる少なくとも３つの元素を含み、複数の結晶相を有する。ここでいう結晶相とは、正方晶系、菱面体晶系、斜方晶系、立方晶系、擬似立方晶系または単斜晶系のいずれかの結晶系の単位胞が連なった結晶を意味する。更に、複数の結晶相は、これらの複数の結晶相が＜１００＞

方向の単一の結晶軸方向に配向して相互に組み込まれて、単結晶構造または一軸配向結晶構造を有する。すなわち、ペロブスカイト型酸化物として、これらの２種以上の結晶相が＜１００＞方向の単一の結晶軸方向に配向して一体として単一の結晶構造または一軸配向結晶構造を形成してなるものである。本実施態様のペブロスカイト型酸化物は、複数の結晶相が結晶軸方向をそれぞれ異にして多結晶の状態で粒界が存在して含まれるものとは異なり、一つのペロブスカイト型酸化物の粒子中に複数の結晶相が存在するものであって、一体となって単結晶を成している。そして、この単結晶のドメインが非常に微細であり、言い換えれば単結晶を構成する各結晶相が微細であって、それらが相互に均一に単結晶構造中に存在して単結晶構造または一軸配向結晶構造を形成している。このため、ＭＥＭＳ等のように非常に微細で、圧電特性などの均一性が要求される素子の材料として、好適に使用することができる。

【００１７】

上記ペロブスカイト型酸化物の単結晶構造の単一結晶軸方向としては、[１００]、[０１０]、[００１]で一般に表される計６方位を総称した＜１００＞を挙げることができる。ここで、立方晶系の場合は結晶軸方向[１００]に配向したときと、[００１]に配向したときとは同じ結晶相となる。一方、正方晶系、菱面体晶系、斜方晶系、擬似立方晶系、単斜晶系の場合は結晶軸方向[１００]に配向したときと、[００１]に配向したときとで結晶相が異なるものとなる。しかし、本実施態様のペロブスカイト型酸化物においては、正方晶系、菱面体晶系、斜方晶系、擬似立方晶系、単斜晶系であっても立方晶系に近い格子定数を持つ。正方晶系における結晶軸方向[１００]の配向と、[００１]の配向とは、それぞれ立方晶系における結晶軸方向[１００]の配向と、[００１]の配向に相当する。菱面体晶系における結晶軸方向[１１１]の配向と、[－１－１－１]の配向も、それぞれ立方晶系における結晶軸方向[１００]の配向や、[１１１]の配向に相当する。したがって、これらの方位を＜１００＞や、＜１１１＞で総称する。これらの結晶相がこれらの結晶軸方向を膜厚方向に配向した状態で存在している。

【００１８】

本実施態様のペロブスカイト型酸化物は、上述のように、複数の結晶相を有する＜１００＞配向した単結晶または一軸配向構造をとることで、微細な領域でも材料が均一で膜特性がよく、また、相転移が起こりやすいと考えられる。

【００１９】

ペロブスカイト型酸化物の膜が単一の結晶方向に配向していることは、Ｘ線回折を用いて確認することができる。例えば、ＰＺＴペロブスカイト型構造の場合、Ｘ線回折の２θ／θ測定での圧電膜に起因するピークは｛１００｝、｛２００｝等の(Ｌ００)面(Ｌ=１，２，３・・・ｎ:ｎは整数)のピークのみが検出される。

【００２０】

上記ペロブスカイト型酸化物においては、複数の結晶相の存在量としては、いずれであってもよいが、Ｘ線回折による各々の結晶相のピーク強度における割合において、結晶全体に対して正方晶の占める割合が、５～９０％が好ましい。より好ましくは、１０～８０％であり、圧電体特性を高くすることができる。

【００２１】

［ペロブスカイト型酸化物の具体例］

上記ペロブスカイト型酸化物（ABO_3）として、具体的には、以下の元素組成のものを挙げることができる。

【００２２】

［１］Ａサイトが主成分としてＰｂを含み、ＢサイトがＮｂ、Ｚｎ、Ｔｉを含み、複数の結晶相を有するＰＺＮＴ系ペロブスカイト型酸化物を挙げることができる。

［１－１］ＰＺＮＴ系ペロブスカイト型酸化物としては、$(Pb_k、\alpha_l)_x(Zn_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$で表されるペロブスカイト型酸化物が好ましい。式中、１≦ｘ／ｙ＜１．５、ｋ＋ｌ＝１、０．７≦ｋ≦１、０≦ｌ≦０．３、ｍ＋ｎ＋ｏ＋ｐ＝１、０．２＜ｍ＜０．４、０．５＜ｎ＜０．７、０．０５＜ｏ＜０．２、０≦ｐ＜０．３を満たす。

且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｎｉ、Ｔａ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、Ｓｎ、またはＭｇのいずれかの元素を示す。

【００２３】

［２］Ａサイトが主成分としてＰｂを含み、ＢサイトがＭｇ、Ｎｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｎｉ、Ｔａ、またはＴｉから選ばれる少なくとも３つの元素を含み、複数の結晶相を有する多元系ペロブスカイト型酸化物を挙げることができる。

［２－１］多元系ペロブスカイト型酸化物としては、$(Pb_k、\alpha_l)_x(Mg_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$で表されるペロブスカイト型酸化物が好ましい。式中、$1 \leqq x/y < 1.5$、$k+l=1$、$0.7 \leqq k \leqq 1$、$0 \leqq l \leqq 0.3$、$m+n+o+p=1$、$0.1<m<0.3$、$0.3<n<0.5$、$0.2<o<0.4$、$0 \leqq p<0.3$を満たす。且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｎｉ、Ｔａ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。

【００２４】

［２－２］上記多元系ペロブスカイト型酸化物としては、$(Pb_k、\alpha_l)_x(Ni_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$で表されるペロブスカイト型酸化物が好ましい。式中、$1 \leqq x/y < 1.5$、$k+l=1$、$0.7 \leqq k \leqq 1$、$0 \leqq l \leqq 0.3$、$m+n+o+p=1$、$0.1<m<0.3$、$0.3<n<0.5$、$0.3<o<0.5$、$0 \leqq p<0.3$を満たす。且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｍｇ、Ｔａ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。

【００２５】

［２－３］上記多元系ペロブスカイト型酸化物としては、$(Pb_k、\alpha_l)_x(Sc_m、Ta_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$で表されるペロブスカイト型酸化物が好ましい。式中、$1 \leqq x/y < 1.5$、$k+l=1$、$0.7 \leqq k \leqq 1$、$0 \leqq l \leqq 0.3$、$m+n+o+p=1$、$0.1<m<0.4$、$0.1<n<0.4$、$0.3<o<0.5$、$0 \leqq p<0.3$を満たす。且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｎｂ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。

【００２６】

［２－４］上記多元系ペロブスカイト型酸化物としては、$(Pb_k、\alpha_l)_x(Sc_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$で表されるペロブスカイト型酸化物が好ましい。式中、$1 \leqq x/y < 1.5$、$k+l=1$、$0.7 \leqq k \leqq 1$、$0 \leqq l \leqq 0.3$、$m+n+o+p=1$、$0.1<m<0.4$、$0.1<n<0.4$、$0.3<o<0.5$、$0 \leqq p<0.3$を満たす。且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｔａ、Ｉｎ、Ｙｂ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。

【００２７】

［２－５］上記多元系ペロブスカイト型酸化物としては、$(Pb_k、\alpha_l)_x(Yb_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$で表されるペロブスカイト型酸化物が好ましい。式中、$1 \leqq x/y < 1.5$、$k+l=1$、$0.7 \leqq k \leqq 1$、$0 \leqq l \leqq 0.3$、$m+n+o+p=1$、$0.1<m<0.4$、$0.1<n<0.4$、$0.4<o<0.6$、$0 \leqq p<0.3$を満たす。且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｔａ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。

【００２８】

［２－６］上記多元系ペロブスカイト型酸化物としては、$(Pb_k、\alpha_l)_x(In_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$で表されるペロブスカイト型酸化物が好ましい。式中、$1 \leqq x/y < 1.5$、$k+l=1$、$0.7 \leqq k \leqq 1$、$0 \leqq l \leqq 0.3$、$m+n+o+p=1$、$0.2<m<0.4$、$0.2<n<0.4$、$0.2<o<0.5$、$0 \leqq p<0.3$を満たす。

且つαがＬａ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ、またはＳｂのいずれかの元素を示し、βがＰｂ、Ｓｃ、Ｙｂ、Ｔａ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｗ、Ｆｅ、またはＳｎのいずれかの元素を示す。

【００２９】

上記［１］、［２］に例示したペロブスカイト型酸化物（ABO_3）は、モルフォトロピック 相境界（通称ＭＰＢ）近傍に位置するため、単結晶構造または一軸配向結晶構造のペロブスカイト型酸化物の中に、複数の結晶相を有することができるものと考えられる。この結果、膜の均一性がよく、圧電特性が高く、高い比誘電率を有するものとなる。

【００３０】

また、Ｐｂ元素はＡサイト成分としてもＢサイト成分としても含有される場合があるが、Ａサイト成分として含有される場合は２価の金属、Ｂサイト成分として含有される場合は４価の金属として含有される。

【００３１】

本実施態様のペロブスカイト型酸化物としては、膜状のものが膜強度が高く、密着性を有するため好ましい。膜状の場合、膜厚が１μｍ以上１０μｍ以下の膜状のものであることが、ＭＥＭＳにおけるアクチュエーターとして十分な厚さであり、エピタキシャル成膜プロセスにより製造可能であるため、好ましい。

【００３２】

尚、上述の［１］ＰＺＮＴ系ペロブスカイト型酸化物の元素組成に近似する元素組成を有するリラクサ系$PbZnNbO_3$材料と$PbTiO_3$とを混合した材料がある。しかし、この材料は、複数の結晶相が結晶軸方向をそれぞれ異にして多結晶の状態で粒界が存在しているため、本実施態様の結晶相の混在するペブロスカイト型酸化物には該当しない。

【００３３】

また、上述の［２］多元系ペロブスカイト型酸化物において、このような元素組成に近似する元素組成を有するものとして、高い圧電性を有する下記のものがあげられる。

【００３４】

リラクサ系$PbMgNbO_3$材料と$PbTiO_3$との混合。リラクサ系$PbNiNbO_3$材料と$PbTiO_3$との混合。リラクサ系$PbScTaO_3$材料と$PbTiO_3$との混合。リラクサ系$PbScNbO_3$材料と$PbTiO_3$との混合。リラクサ系$PbYbNbO_3$材料と$PbTiO_3$との混合。リラクサ系$PbInNbO_3$材料と$PbTiO_3$との混合。

【００３５】

しかしながら、上記いずれのリラクサ系の混合物においても、本実施態様のペブロスカイト型酸化物の元素組成を構成せず複数の結晶相が結晶軸方向をそれぞれ異にして多結晶の状態で粒界が存在しているため、本実施態様の結晶相の混在するペブロスカイト型酸化物には該当しない。また、上述のリラクサ系の混合物はバルク体が知られているのみである。そのため、ＭＥＭＳのアクチュエーター等に用いるためには、バルクを薄片として削り出し用いるために、製造が非常に困難となる。

【００３６】

一方、本実施態様のペブロスカイト型酸化物は、複数の結晶相を有する＜１００＞配向した単結晶または一軸配向構造であるため、微細な領域でも材料が均一で膜特性がよく成膜でき、ＭＥＭＳのアクチュエーター等にも好適に利用ができる。

【００３７】

［ペロブスカイト型酸化物の製造方法］

本実施態様のペロブスカイト型酸化物の製造方法は、成膜されるペロブスカイト型酸化物の元素組成比となる混合比で混合した粉末状の原料を充填したターゲットを用いて、高温加熱のスパッタリングを行うことにより製造することができる。

【００３８】

具体的には、目的のABO_3で表されるペロブスカイト型酸化物の元素組成比と同じ組成比となるように、金属酸化物の粉末を十分に混ぜ合わせ、原料混合物を調製し、ターゲットとする。

【００３９】
例えば、上述の［１－１］に例示のＰＺＮＴ系ペロブスカイト型酸化物を基板上に形成する場合は、PbO_2、ＺｎＯ、Nb_2O_5、$PbTiO_3$、La_2O_3、ＳｒＯなどの粉末を用いて原料混合物を調製することができる。
【００４０】
このような原料混合物をスパッタリングターゲット用のステンレスの皿に均一に隙間がないように充填しスパッタリング用ターゲットとする。
【００４１】
このスパッタリング用ターゲットを用いて、高温加熱スパッタを行い、正方晶、菱面体晶、斜方晶、立方晶、擬似立方晶及び単斜晶から選ばれる２種以上の結晶相を含む単結晶または一軸配向結晶酸化物膜を$SrTiO_3$（１００）等の単結晶基板上に得ることができる。高温加熱スパッタにおける温度としては、５００℃～７００℃が好ましい。６００℃以上ではＰｂが抜けやすくなるため、５００℃～６００℃がより好ましい。
【００４２】
ＰＺＮＴ系ペロブスカイト型酸化物は、スパッタ形成のターゲットとして一般的に用いられるセラミックス材料を得るのが困難なため、スパッタ形成することも非常に困難とされていた。しかし、本実施態様のペロブスカイト型酸化物の製造方法のように、粉末を調合してターゲットとすることで、ターゲットとしてセラミックス材料がないような材料の場合においても、スパッタ形成が可能となり、スパッタの領域を大きく広げることが可能となる。また、ターゲットとしてセラミックス材料を用いる場合より、粉末材料を調合するほうが、目的の材料を得るための組成比の調合が容易である。
【００４３】
また、上述の［２－１］に例示の多元系ペロブスカイト型酸化物も、PbO_2、ＭｇＯ、Nb_2O_5、$PbTiO_3$、La_2O_3、ＳｒＯなどの粉末を用いて原料混合物を調製し、上記のような方法で成膜することができる。
【００４４】
［圧電体素子］
本実施態様の圧電体素子は、上記本実施態様のペロブスカイト型酸化物を含む圧電体層と、該圧電体層に接する１対の電極とを有するものであれば、特に制限されるものではない。かかる圧電体素子は、１対の電極に印加することにより、圧電体層が変位を生じ、印加を取り除くことにより、復元する。
【００４５】
このような本実施態様の圧電体素子の一例として、例えば、図１に示すように、基体２０上に振動板１５を介して、１対の電極である下部電極１６と上部電極１８に挟持された圧電体１７を有する圧電膜１０が積層された積層構造を有するものを挙げることができる。振動板１５上と圧電膜１０間に結晶構造を調整するバッファ層１９を有していてもよい。
【００４６】
本実施態様の圧電体素子における基体の材質としては、結晶性のよいものが好ましく、例えば、Ｓｉなどが好ましく、具体的にはＳｉ上にSiO_2膜を形成したＳＯＩなどを挙げることができる。基体の厚さとしては、例えば、１００～１０００μｍを挙げることができる。
【００４７】
上記振動板は圧電体の変位を伝達するために設けられ、基体に対して格子整合性が高く、振動板として機能するために十分にヤング率の高いものが好ましい。基板の材質が酸化ケイ素の場合、振動板の材質としては、例えば、安定化ジルコニアなどが好ましい。また、基体としてＳＯＩを用いた場合は、Ｓｉ単結晶層上のSiO_2層を振動板として用いてもよい。振動体の厚さとしては、例えば、０．５～１０μｍを挙げることができ、好ましくは１．０～６．０μｍである。この厚さはバッファ層を有する場合のバッファ層の厚さも含むものである。

【００４８】
上記バッファ層は、基体の結晶格子定数と圧電体の結晶格子定数との格子整合性を合わせる役割を担うために設けられ、基体と圧電体相互間で格子整合性がよい場合は省略することもできる。バッファ層は何層か複数層の積層構造を有するものとして、その機能を達成するようにしてもよい。バッファ層の材質としては、直下の振動板に対しても結晶格子整合性が高い材質であることが好ましく、基体の材質がケイ素の場合、例えば、安定化ジルコニアＹＳＺ（Y_2O_3－ZrO_2）、CeO_2などを挙げることができる。
【００４９】
上記下部電極は、バッファ層１９の直上に設けられても、振動板１５とバッファ層１９間に設けられていてもよい。また、バッファ層を設けない場合は、下部電極はバッファ層の機能を兼備するものであってもよく、この場合は、下部電極は振動板との密着性を向上させるための密着層などを有する多層構造とすることもできる。下部電極の材質としては、金属材料あるいは酸化物材料を用いることができる。金属材料としては、Ａｕ、Ｐｔ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｉｒ等を挙げることができ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｐｂなどを積層したものを用いることもできる。酸化物材料としては、Ｌａ、Ｎｂでドープされた$SrTiO_3$、$SrRuO_3$、IrO_2、$BaPbO_3$、RuO_2、$Pb_2Ir_2O_7$等を挙げることができる。１対の電極のどちらか一方は、結晶構造を有することが好ましい。密着層の材質としては、例えばＴｉ、Ｃｒ、Ｉｒなどの金属や、これらの酸化物としてTiO_2、IrO_2などを挙げることができる。
【００５０】
このような下部電極４４は、その上に設けられる圧電体の配向結晶方位に影響を及ぼすため、基板面の優先配向結晶方位が＜１００＞であることが好ましい。下部電極の基板面の優先配向結晶方位が＜１００＞であるとき、積層される圧電体４５の優先配向結晶方位が＜１００＞方向へ配向する。
【００５１】
このような下部電極を構成する金属薄膜または酸化物導電材料薄膜において結晶配向率が７０％以上であることが好ましい。結晶配向率とは、ＸＲＤ（Ｘ線回折）のθ－２θ測定による膜のピーク強度における割合である。金属電極薄膜の結晶配向率が７０％以上であれば、下部電極が良好な電気特性を有し、その上に設けられる圧電体の結晶性を良好にすることができる。下部電極の金属薄膜または酸化物導電材料薄膜の結晶配向率が８５％以上であることがより好ましい。
【００５２】
また、下部電極の膜厚としては５０～４００ｎｍが好ましく、より好ましくは８０～２００ｎｍである。
【００５３】
本実施態様の圧電体素子に用いられる圧電体は上記本実施態様の圧電体である。圧電体の膜厚としては、１００ｎｍ以上１０μｍ以下が好ましく、より好ましくは５００ｎｍ以上８μｍ以下である。圧電体の膜厚が１００ｎｍ以上であれば、圧電体素子をインクジェットヘッドＭなどに用いた場合、繰り返し駆動により発生する応力に対し耐久性を有し、１０μｍ以下であれば、膜剥離の発生を抑制することができる。
【００５４】
上記上部電極１８は圧電体１７の直上に設けられ、下部電極と共に圧電体を電荷する。上部電極は圧電体に上記下部電極と振動板間に設けられる密着層と同様の材質の密着層を介して設けてもよい。上部電極は下部電極と、材質や構成において同一であっても、異なるものであってもよく、液体吐出ヘッドにおいては一方を共通電極、他方を駆動電極としてもよい。
【００５５】
［圧電体素子の製造方法］
このような本実施態様の圧電体素子の製造方法は、一方の電極上に、前記ペロブスカイト型酸化物材料の製造方法を用いて圧電体層を形成する工程と、該圧電体層上に、他方の

電極を形成する工程とを有する方法を好ましい方法として挙げることができる。

【００５６】

電極の作製方法としては、スパッタ法、ＣＶＤ法、レーザーアブレーション法、ＭＢＥ法等の薄膜作製技術を用いることができる。これらの方法により、電極材料を特定の方向に配向させ特定の結晶構造を有するものとして成膜することができる。

【００５７】

［液体吐出ヘッド］

本実施態様の液体吐出ヘッドは、吐出口に連通する個別液室と、該個別液室に対応して設けられた圧電体素子とを有し、前記個別液室内の液体を前記吐出口から吐出する液体吐出ヘッドであって、上記圧電素子を用いるものである。本実施態様の液体吐出ヘッドは上記圧電体素子を有することにより、これを用いた液体吐出装置において液体吐出特性がよく優れた性能を有する。

【００５８】

本実施態様の液体吐出ヘッドの一例としてのインクジェットヘッドには、図２に示すように、インクを溜める共通液室１４に連結して設けられる複数の個別液室１３と、個別液室１３内のインクを吐出するため連通孔１２を介して吐出口１１が設けられる。振動板１５が個別液室１３の天井を形成して設けられ、この振動板上に、バッファ層を設けずに直接に、またはバッファ層を介して設けられる下部電極１６及び上部電極１８（１対の電極）に挟持された圧電体１７を備えた圧電体素子１０が設けられる。

【００５９】

圧電体素子１０は、上記本実施態様の圧電体素子を適用したものであり、図１に図示のものなどを例示することができる。かかる圧電体素子における振動板１５の材質としては、ＳｃおよびＹを含む希土類元素でドープされたZrO_2、$BaTiO_3$、ＭｇＯ、$SrTiO_3$、$MgAl_2O_4$等の酸化物及び／またはＳｉが好ましい。ＳｉとしてはＢ元素等のドーパント元素を含んでいてもよい。これらの材料を主成分とする振動板１５は、特定の結晶構造を有し、（１００）、（１１０）あるいは（１１１）の結晶構造が８０％以上の強度で配向しているものが好ましい、より好ましくは９９％以上から１００％配向しているものである。ここで、「９９％配向」とは、ＸＲＤ強度で主たる配向と異なる配向の結晶が１％未満存在することを意味する。

【００６０】

バッファ層１９の材料としては、格子定数が基板の格子定数との相違が８％以下の範囲である材料が好ましい。また、バッファ層１９としては、スパッタ法、ＭＯ－ＣＶＤ法、レーザーアブレーション法で成膜できる酸化物が好ましく、例えば、立方晶あるいは擬似立法晶で格子定数が３．６～６．０オングストロームの結晶構造を有するものが好ましい。

【００６１】

具体的な構成としては、例えば、１０％Y_2O_3－ZrO_2（１００）／Ｓｉ（１００）、１０％Y_2O_3－ZrO_2（１１１）／Ｓｉ（１１１）、$SrTiO_3$（１００）／ＭｇＯ（１００）、$MgAl_2O_4$（１００）／ＭｇＯ（１００）、$BaTiO_3$（１００）／ＭｇＯ（１００）などを挙げることができる。ここで、１０％Y_2O_3－ZO_2の格子定数は５．１６オングストローム、$SrTiO_3$の格子定数は３．９１オングストローム、ＭｇＯの格子定数は４．２１オングストロームである。また、$MgAl_2O_4$の格子定数は４．０４オングストローム、$BaTiO_3$の格子定数は３．９９オングストローム、Ｓｉの格子定数は５．４３オングストロームである。格子定数の整合性を算出すると、例えば、１０％Y_2O_3－ZrO_2（１１１）／Ｓｉ（１１１）を例に採ると次のようになる。１０％Y_2O_3－ZrO_2（１１１）／Ｓｉ（１１１）は５．１６×$\sqrt{2}$＝７．３０Å、Ｓｉ（１１１）は５．４３×$\sqrt{2}$＝７．６８Åで、整合性の違いは４．９％となり、良好であることが判る。

【００６２】

上部電極及び下部電極の材質は上記圧電体素子の電極と同様のものを挙げることができ

る。　特に、バッファ層１９上に設けられる下部電極１６の材質としては、バッファ層の材質が１０％Y_2O_3－ZrO_2（１１１）の場合は、Ｐｔ（１００）、Ｉｒ（１００）、$SrRuO_3$（１００）、$Sr_{0.96}La_{0.04}TiO_3$（１００）、$Sr_{0.97}Nb_{0.03}TiO_3$（１００）、$BaPbO_3$（１００）等を挙げることができる。バッファ層の材質が$SrTiO_3$（１００）の場合は、Ｐｔ（１００）、Ｉｒ（１００）、$SrRuO_3$（１００）、$Sr_{0.97}La_{0.03}TiO_3$（１００）、$Sr_{0.97}Nb_{0.03}TiO_3$（１００）、$BaPbO_3$（１００）等を挙げることができる。バッファ層の材質が$BaTiO_3$（００１）、$MgAl_2O_4$（１００）の場合は、（１００）等の膜を挙げることができる。

【００６３】

また、振動板１５上にバッファ層１９を設けずに直接設ける場合の下部電極１６の材質としては、例えば、$SrRuO_3$（１００）／$SrTiO_3$（１００）、Ｐｔ（１００）／ＭｇＯ（１００）、Ｉｒ（１００）／ＭｇＯ（１００）、Ｒｕ（１００）／ＭｇＯ（１００）等を挙げることができる。

【００６４】

かかる上部電極、下部電極の形状はいずれの形状であってもよいが、下部電極は圧電体より大きく、圧電体が設けられない部分まで引き出されるように設けられてもよい。また、上部電極は下部電極と逆側に引き出されるように設けられて駆動電源（図示せず）に接続されるようになっていてもよい。

【００６５】

圧電体としては上記圧電体素子における圧電体と同様のものを挙げることができ、その形状として、上面形状が長方形のものを図示しているが、楕円、円形、平行四辺形などいずれであってもよく、断面形状は長方形、台形、逆台形などであってもよい。

【００６６】

上記インクジェトヘッドにおける個別液室１３の幅Ｗａは、インクジェット１ユニットとして図３の概略構造図に示すように、３０～１８０μｍが好ましく、長さＷｂは、吐出液滴量にもよるが、０．３～６．０ｍｍが好ましい。吐出口１１の形状は、円形または星型などとすることができ、その径は、７～３０μｍであることが好ましく、これより大口径の連通孔１２にテーパー部を有して連結したものとすることができる。連通孔１２の長さは、０．０５～０．５ｍｍが好ましい。この範囲であると、液滴を吐出量のバラツキがなく一定スピードを保持して吐出させることができる。

【００６７】

本実施態様の液体吐出ヘッドは、圧電体の変位が伝達された振動板により生じる個別液室内の体積変化によって個別液室内の液体を吐出口から吐出する。圧電体の圧電特性が高いため、液体吐出ヘッドにおいて液体を均一に高速速で吐出することができ、個別液室を高密度に設けることができ小型化を図ることができる。

【００６８】

本実施態様の液体吐出ヘッドはインクジェットヘッドの他、各種液体を吐出する装置の液体吐出部に適用することができる。

［液体吐出ヘッドの製造方法］

本実施態様の液体吐出ヘッドの製造方法は、基体上に振動板を成形し、振動板上に下部電極を成形し、下部電極上に上記ペロブスカイト型酸化物材料の製造方法を用いて圧電体層を成形し、圧電体層上に上部電極を形成する方法を挙げることができる。

【００６９】

（振動板の形成）

基体２０上に振動板１５を成形する方法としては、スパッタ法、ＣＶＤ法、レーザーアブレーション法、ＭＢＥ法等の薄膜作製方法を用いることができる。特に、スパッタ法は、加熱中に十分成膜基板を加熱することによって、基体２０に対してエピタキシャル成長した酸化物薄膜を得ることができるため好ましい。

【００７０】

また、成膜基板であるＳｉやSiO_2の上層にバッファ層１９、下部電極層１６、圧電

体層１７、上部電極１８を成形後、あるいは成形前に薄片化し、それ自身を振動板１５として利用してもよい。特に基体の材質がＳＯＩの場合には、絶縁層であるSiO_2層と上部のＳｉ単結晶層を振動板１５として用いることができる。

【００７１】

（バッファ層の形成）

次に、必要に応じて、振動板１５上に上層の電極の結晶配向を所望の配向とするための結晶配向の調整用のバッファ層１９を成形する。バッファ層１９の成形方法としては、スパッタ法、ＣＶＤ法、レーザーアブレーション法、ＭＢＥ法等の薄膜作製方法を用いることができる。これらの方法により、振動板１５上にバッファ層材料を特定の方向に配向させて成膜することができる。ここで、上記成膜方法を用いるにあたって、成膜中の基板を、例えば、５００℃～８５０℃に加熱することが好ましい。振動板１５自身が基体２０と下部電極１６とのバッファ層１９の役割を果たしている場合は、改めてバッファ層１９を成形しなくともよい。

【００７２】

（電極の形成方法）

振動板１５上（バッファ層１９を設けた場合は、バッファ層１９上）に下部電極１６を成形する方法としては、スパッタ法、ＣＶＤ法、レーザーアブレーション法、ＭＢＥ法等の薄膜作製方法を用いることができる。特に、スパッタ法は、加熱中に十分成膜基板を加熱、例えば、５００℃～７００℃に加熱することによって、バッファ層１９または基体２０に対してエピタキシャル成長した酸化物薄膜を得ることができるため好ましい。

【００７３】

下部電極１６の形状としては、図３に示すパターンとし、圧電体１７に対して図示の位置に配置してもよい。

【００７４】

この上部電極も圧電体層１７上に下部電極の成形と同様の方法により形成することができる。

【００７５】

（個別液室の成形方法）

次に本実施態様の液体吐出ヘッドの個別液室の成形方法について説明する。上記のような方法により圧電体素子を形成した基体２０に個別液室１３を設ける方法や、別の基体（図示せず）に個別液室を設け、圧電体素子を作製した基体とを貼着する方法などを挙げることができる。

【００７６】

個別液室を成形する方法としては、圧電体素子を設けた基体２０の一部を、ウエットエッチング、ドライエッチング、あるいはサンドミル等により凹部を形成する方法を用いることができる。例えば、図４の液体吐出ヘッドの底面図に示すように、一定のピッチ数で、千鳥配列で個別液室１３となる複数個の凹部（破線部内）を、圧電体素子１０に対して図示の配置となるように形成する。その後、図５に示すように、基体２０に形成した凹部に対応して吐出口１１を穿孔したノズルプレート２１を接合する。あるいは、吐出口１１および連通孔を形成したノズルプレートを接合することができる。個別液室１３と圧電体素子１０とが図示の配置に形成されることにより、圧電体の変位により個別液室１３に適切に圧力を加えることができるため好ましい。また、基体に凹部を成形する際、（１１０）配向のシリコン基板を用いアルカリ液によるウエットエッチングによる異方性エッチングを行い、上面が平行四辺形の凹部を成形してもよい。千鳥配列された個別液室の上面形状が平行四辺形の場合、各個別液室に設けられる吐出口１１、１１'を間隔を短く配置することができ、その場合、圧電体素子の上面形状が平行四辺形であれば、個別液室を高密度に配置することができる。

【００７７】

上記ノズルプレート２１にインクの吐出口、更に連通孔を穿孔する方法としては、エッチング、機械加工、レーザー光照射によることができる。吐出口１１を形成するノズルプ

レートの材質は、圧電体素子を形成する基体２０と同じであっても異なっていてもよいが、この場合、圧電体素子の基板２０との熱膨張係数の差が１×１０^{-6}～１×１０^{-8}℃である、例えば、ＳＵＳ、Ｎｉ等が好ましい。

【００７８】

上記基体２０とノズルプレートの接合方法としては、有機接着剤を用いる方法でもよいが、無機材料による金属接合による方法が好ましい。金属接合に用いる材料としては、２５０℃以下の低温でこれらの基体を接合することができるものが好ましい。これは、長尺のものであっても基体との熱膨張係数の差が小さく素子の反り等の問題を回避することができ、また、圧電体素子に対する損傷を抑制することができるからである。かかる金属接合に用いる材料として、具体的には、Ｉｎ、Ａｕ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｔｉ，Ｃｒ等を挙げることができる。

【００７９】

［液吐出装置］

本実施態様の液体吐出装置は、上記液体吐出ヘッドを有するものであればよく、その一例としてインクジェット記録装置を挙げることができる。例えば、図６に示すインクジェット記録装置８１の外装８２～８５及び８７を外した状態の図７に示す動作機構部を有するものを挙げることができる。図７に示すように、インクジェット記録装置には、記録媒体としての記録紙を装置本体９６内へ自動給送する自動給送部９７と、自動給送部９７から送出される記録紙を所定の記録位置へと導くとともに、記録位置から排出口９８へ導く搬送部９９が設けられる。更に、記録位置に搬送された記録紙に記録を行う記録部９１と、記録部９１に対する回復処理を行う回復部９０とが設けられる。記録部９１には、本実施態様の液体吐出ヘッドを収納し、レール上を往復移送されるキャリッジ９２が備えられる。

【００８０】

このようなインクジェット記録装置における動作について説明する。別途接続されるコンピューターから送出される電気信号によりキャリッジ９２がレール上を移送して液体を吐出する。液体の吐出は圧電体を挟持する電極に駆動電圧が印加され圧電体の変位により振動板１５を介して各個別液室を加圧し、インクを吐出口１１から吐出させる。これにより目的とする印字等を行なう。

【００８１】

本実施態様の液体吐出装置においては、均一に高速度で液滴を吐出させることができ、装置の小型化を図ることができる。

【００８２】

上記例は、プリンターとしての例を示したが、液体吐出装置はファクシミリや複合機、複写機などのインクジェット記録装置や、あるいは、産業用吐出装置に使用することができる。

【実施例】

【００８３】

［実施例１］

本実施態様の液体吐出ヘッドの作製について、実施例を挙げて具体的に説明する。

【００８４】

まず、本体基板部（基体２０）に、（１００）配向のＳｉ基板を用いた。Ｓｉ基板上にスパッタ装置（L-210-FH（ANELVA製））を用いて、振動板１５およびバッファ層１９として機能する安定化ジルコニアＹＳＺ（Y_2O_3-ZrO_2）を（１００）配向で成膜した。振動板１５およびバッファ層１９の成膜条件は、Ｓｉ基板を８００℃に加熱し、イオン化するガスとして、Ａｒ及びO_2を用い、基板とターゲット間の印加電力は６０Ｗ、装置内の圧力は１．０Ｐａとしてエピタキシャル結晶成長させた。この結果、(１００)一軸配向の膜厚２００ｎｍの振動板を得た。

【００８５】

次に、振動板１５の形成法と同様に、振動板上にＰｔ下部電極１６を作製した。電極の

製法としては、ターゲットとしてＰｔを用い、基板の温度６００℃、イオン化するガスＡｒを用い、振動板とターゲット間の印加電力は１００Ｗ、装置内の圧力は０．５Ｐａとした。この結果、エピタキシャル結晶成長した、（１００）単結晶の膜厚４００ｎｍのＰｔ膜を得た。

【００８６】

下部電極上に、上記スパッタリング装置を用い、圧電体１７を作製した。圧電体１７の作製方法は、酸化物ＰｂＯ、ＺｎＯ、Nb_2O_5、$PbTiO_3$などを下記のターゲットの組成になるように調製した粉末をポットミルへ入れる。これに、直径１５ｍｍの磁性ボール５０個程度を入れ、ミル上で３００ｒｐｍの回転速度で回転させ粉砕混合を行った。更に、粉砕混合した粉末をペイントシェーカーの容器に直径１ｍｍのガラスビーズ、分散液と一緒に入れて６４０ｒｐｍで十分に分散させた。次に、ガラスビーズを取り除き、分散液をエバポレーターで取り除くことにより、スパッタリングターゲット用粉末材料とした。

＜ターゲット組成１＞

$(Pb_k、\alpha_l)_x(Zn_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$において、$1 \leqq x/y < 1.2$、$k+l=1$、$k=1$、$l=0$、$m+n+o+p=1$、$m=0.22$、$n=0.44$、$o=0.33$、$p=0$

こうして作製したスパッタリングターゲット用粉末材料をスパッタリングターゲット用のステンレス皿に均一に隙間のないように充填しスパッタリング用ターゲットを準備し、振動板、電極の成膜と同様に、高温加熱スパッタを行った。基板の温度６５０℃、イオン化するガスＡｒ及びO_2を用い、電極とターゲット間の印加電力は１００Ｗ、装置内の圧力は０．３Ｐａとした。スパッタリング時間４２０ｍｉｎとして、正方晶と菱面体晶が混相した（１００）配向した膜厚３０００ｎｍの単結晶の圧電体を得た。結晶相の確認はＸＲＤ及びＴＥＭを用いて行った。

【００８７】

上部電極１８を下部電極の作製方法と同様の方法により作製した。ターゲットとしてＰｔを用い、基板の温度６００℃、イオン化するガスＡｒを用い、振動板とターゲット間の印加電力は１００Ｗ、装置内の圧力は０．５Ｐａとしてエピタキシャル結晶成長させ、単一高配向の膜厚４００ｎｍのＰｔ膜を得た。

【００８８】

次に、Ｓｉ基板を、振動板１５が設けられた面と反対側の面からＩＣＰによるドライトエッチング法を行って個別液室１３となる中央部を取り除き凹部を形成した。基板の温度は２０℃、使用ガスはSF_6、C_4F_8、高周波コイルの誘電はＲＦで１８００Ｗ、装置内の圧力は４．０Ｐａとした。吐出口１１を備えたＳｉ製のノズルプレート２１をＳｉ基板に、Ｓｉ－Ｓｉ接合法により貼り合わせ個別液室１３を作製し、圧電体素子１０が連なる液体吐出ヘッドＭを作製した。各圧電体素子１０の振動部の長さは５０００μｍ、幅は１００μｍとした。

［実施例２］

圧電体作製において、酸化物ＰｂＯ、ＭｇＯ、Nb_2O_5、$PbTiO_3$などを用いてターゲット組成を以下のものとして圧電体を作製した他は、実施例１と同様にして、液体吐出ヘッドを作製した。

＜ターゲット組成２＞

$(Pb_k、\alpha_l)_x(Mg_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$において、$1 \leqq x/y < 1.2$、$k=1$、$l=0$、$m+n+o+p=1$、$m=0.22$、$n=0.44$、$o=0.33$、$p=0$

上記方法で得られた圧電体は、擬似立方晶、正方晶が混相した、（１００）配向した単結晶の圧電体であった。

【００８９】

［実施例３］

圧電体作製において、酸化物ＰｂＯ、ＮｉＯ、Nb_2O_5、$PbTiO_3$などを用いてターゲット組成を以下のものとして圧電体を作製した他は、実施例１と同様にして、液体吐出ヘッドを作製した。

＜ターゲット組成３＞
$(Pb_k、\alpha_l)_x(Ni_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$において、１≦ｘ／ｙ＜１．２、ｋ＝１、ｌ＝０、ｍ+ｎ+ｏ+ｐ＝１、ｍ＝０．２０、ｎ＝０．４０、ｏ＝０．４０、ｐ＝０
上記方法で得られた圧電体は、擬似立方晶、正方晶が混相した、（１００）配向した単結晶の圧電体であった。
【００９０】
［実施例４］
圧電体作製において、酸化物ＰｂＯ、Sc_2O_3、Ta_2O_5、$PbTiO_3$などを用いてターゲット組成を以下のものとして圧電体を作製した他は、実施例１と同様にして、液体吐出ヘッドを作製した。
＜ターゲット組成４＞
$(Pb_k、\alpha_l)_x(Sc_m、Ta_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$において、１≦ｘ／ｙ＜１．２、ｋ＝１、ｌ＝０、ｍ+ｎ+ｏ+ｐ＝１、ｍ＝０．２７５、ｎ＝０．２７５、ｏ＝０．４５、ｐ＝０
上記方法で得られた圧電体は、擬似立方晶、正方晶が混相した、（１００）配向した単結晶の圧電体であった。
【００９１】
［実施例５］
圧電体作製において、酸化物ＰｂＯ、Sc_2O_3、Nb_2O_5、$PbTiO_3$などを用いてターゲット組成を以下のものとして圧電体を作製した他は、実施例１と同様にして、液体吐出ヘッドを作製した。
＜ターゲット組成５＞
$(Pb_k、\alpha_l)_x(Sc_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$において、１≦ｘ／ｙ＜１．２、ｋ＝１、ｌ＝０、ｍ+ｎ+ｏ+ｐ＝１、ｍ＝０．２７５、ｎ＝０．２７５、ｏ＝０．４５、ｐ＝０
上記方法で得られた圧電体は、菱面体晶、正方晶が混相した、（１００）配向した単結晶の圧電体であった。
【００９２】
［実施例６］
圧電体作製において、酸化物ＰｂＯ、Yb_2O_3、Nb_2O_5、$PbTiO_3$などを用いてターゲット組成を以下のものとして圧電体を作製した他は、実施例１と同様にして、液体吐出ヘッドを作製した。
＜ターゲット組成６＞
$(Pb_k、\alpha_l)_x(Yb_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$において、１≦ｘ／ｙ＜１．２、ｋ＝１、ｌ＝０、ｍ+ｎ+ｏ+ｐ＝１、ｍ＝０．２５、ｎ＝０．２５、ｏ＝０．５０、ｐ＝０
上記方法で得られた圧電体は、単斜晶、正方晶が混相した、（１００）配向した単結晶の圧電体であった。
【００９３】
［実施例７］
圧電体作製において、酸化物ＰｂＯ、In_2O_3、Nb_2O_5、$PbTiO_3$などを用いてターゲット組成を以下のものとして圧電体を作製した他は、実施例１と同様にして、液体吐出ヘッドを作製した。
＜ターゲット組成７＞
$(Pb_k、\alpha_l)_x(In_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$において、１≦ｘ／ｙ＜１．２、ｋ＝１、ｌ＝０、ｍ+ｎ+ｏ+ｐ＝１、ｍ＝０．３２、ｎ＝０．３２、ｏ＝０．３７、ｐ＝０
上記方法で得られた圧電体は、擬似立方晶、正方晶が、（１００）配向した単結晶の圧電体であった。
【００９４】
［比較例１］

圧電体作製において、酸化物ＰｂＯ、ＭｇＯ、 Nb_2O_5、$PbTiO_3$などを用いてターゲット組成を以下のものとして圧電体を作製した他は、実施例１と同様にして液体吐出ヘッドを作製した。

＜ターゲット組成／比較１＞

$(Pb_k、\alpha_l)_x(Mg_m、Nb_n、Ti_o、\beta_p)_yO_3$において、１≦ｘ／ｙ＜１．２、ｋ＝１、ｌ＝０、m+n+o+p＝１、ｍ＝０．２０、ｎ＝０．４０、ｏ＝０．１０、ｐ＝０

上記方法で得られた圧電体は、擬似立方晶の単結晶であった。

【００９５】

［比較例２］

圧電体作製において、酸化物ＰｂＯ、ZrO_3、$PbTiO_3$などを用いてターゲット組成を$Pb_{110}(Zr_{50}、Ti_{50})O_3$として圧電体を作製した他は、実施例１と同様にして液体吐出ヘッドを作製した。

【００９６】

上記方法で得られた圧電体は、正方晶の単結晶であった。

【００９７】

［比較例３］

圧電体作製において、ターゲットとして$Pb_{110}(Zr_{56}、Ti_{44})O_3$の組成のセラミックスを用い、成膜を、室温で下部電極上にアモルファスの膜を形成した後、酸素雰囲気中、７００℃で５時間の焼成で行った。作製した圧電体は＜１００＞優先配向していた。その他は、実施例１と同様にして液体吐出ヘッドを作製した。得られた圧電体は菱面体晶の単結晶であった。

【００９８】

また、上記各実施例及び比較例においては単結晶の例を示したが、成膜条件を変えて圧電膜の下層の膜、例えば、安定化ジルコニアＹＳＺを一軸配向にすることで、＜１００＞の一軸配向の圧電膜を得ることができる。

【００９９】

［構造解析］

上述した、結晶相の状態について、構造解析の状態に確認方法について、実施例２を例に説明を行う。

【０１００】

実施例２で作製した単結晶ペロブスカイト型酸化物の結晶相の状態の確認の詳細を示す。

【０１０１】

この確認にはマクロな状態をX線回折で、ミクロ状態をＴＥＭで解析を行った。図８に実施例２で作製した単結晶ペロブスカイト型酸化物材料のＸ線回折による逆格子空間マップを示す。図８において、左が対称面（２００）、右が非対称面（２０４）の図である。これによると、ａ、ｂ軸長が等しいことを表すピークと、ａ、ｂ軸長が異なることを表すピークの２つが存在することから、正方晶と菱面体晶の２相が存在することが分かる。

【０１０２】

同様にして、実施例１の圧電体素子は正方晶と菱面体晶を持つ圧電体を有することが確認できた。

【０１０３】

比較として、比較例１と比較例３で作製した単結晶ペロブスカイト型酸化物の逆格子空間マップを図９、図１０にそれぞれ示す。図９において、左が対称面(２００)、右が非対称面(２０４)の図である。これによると、ａ、ｂ軸長が等しいことを表すピークのみが存在することから、菱面体晶の単相で存在することが分かる。また、図１０の比較例３では、同様に、左が対称面(２００)、右が非対称面（２０４）の図であるが、こちらもａ、ｂ軸長が異なることを表すピークのみが存在することから、正方晶の単相で存在することが分かる。同様にして、比較例２の圧電体素子はＰＺＴ系正方晶の単相からなることが確認できた。

【０１０４】
また、ミクロ状態の評価として、図１１に実施例２で作製した単結晶ペロブスカイト型酸化物のＴＥＭ像を示す。これによると、基板界面と約４５°の角度をなす帯状コントラストが見られた。そこで、帯状コントラスト内の微小部電子線回折を行った。この結果を図１２に示す。図１２より、成長方向に垂直方向に伸びているようなスポット、あるいは複数のスポットが見られた。この結果、異なる面間隔のドメインが存在していることが分かる。つまり、複数の結晶相がビームスポット径５０ｎｍという微小領域内に存在していることを示している。
【０１０５】
［評価］
［圧電体の変位量］
得られた液体吐出ヘッドについて、印可電圧２０Ｖ、１０ｋＨｚで電圧を印加したときの圧電体素子の変位量をレーザードップラー変位計により測定した。結果を表１に示す。
【０１０６】
【表１】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
変位量(μm)	1.60	1.50	1.45	1.40	1.20	1.37	1.60	0.60	0.40	0.30

【０１０７】
結果より、実施例１～７の圧電体素子の変位量は、比較例１～３のそれと比較して、著しく大きいことが分かる。
【０１０８】
［液体吐出ヘッドにおける着弾精度］
液滴の着弾精度は、粘度１０ｃｐｓのインクを用い、印可電圧２０Ｖ、１０ｋＨｚで電圧を印加したときの記録媒体上の液滴ドットのヨレ計測を着弾精度測定機を用いて測定した測定値に基づき評価した。評価手法は、特定のパターンを５回計測を行い、各計測位置における３σの最悪値からヨレ計測精度（Xヨレ精度（μｍ）、Yヨレ精度（μｍ））を求めた。０．１μｍ未満を◎、０．１μｍ以上０．２μｍ未満を○、０．２μｍ以上０．３μｍ未満を△、０．３以上を×とした。結果を表２に示す。
【０１０９】
【表２】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
着弾精度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△

【０１１０】
結果より、実施例の液体吐出ヘッドにおいて着弾精度は、ヨレ計測精度が０．１未満であったのに対し、比較例１では着弾精度は、ヨレ計測精度が０．１μｍ以上０．２μｍ未満あり、比較例２、３では着弾精度は、０．２um以上０．３um未満であった。この結果により、本実施態様の液体吐出ヘッドは、安定性及び信頼性が高いことが分かった。
【０１１１】
上述のような形態をとることで、圧電特性が高く、薄膜であっても強度を有し、密着度が高く、優れた耐久性を有し、安定した圧電特性を有する圧電体素子や、安定した比誘電率を有するコンデンサーに用いられる、ペロブスカイト型酸化物を得ることができる。
【０１１２】
また、薄膜で優れた圧電特性を示すため、素子を小型化した場合においても圧電特性を得られるので、高密度配置が可能となる。
【０１１３】
しかも、エピタキシャル成膜プロセスを用いて、容易に、大面積のペロブスカイト型酸

化物を低コストで製造することができ、ＭＥＭＳのデバイス等にも利用することができる。

【０１１４】

更に、エピタキシャル成膜プロセスを用いて、容易に製造することができ、薄膜に形成したとき、膜強度が高く、電極成分との密着性が高いため、これを用いた圧電体素子において安定した圧電特性を有し、優れた耐久性を有することができる。このような圧電体素子を用いることで、高密度な液体吐出ヘッドを形成することも可能となる。また、圧電特性がよく、耐久性もあるため、吐出安定性、着弾精度が高く、良品質な液体吐出装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【０１１５】

【図１】本発明の圧電体素子の一例を示す部分断面斜視図を示す図である。

【図２】本発明の液体吐出ヘッドの一例の要部の模式図を示す図である。

【図３】本発明の液体吐出ヘッドの一例の部分平面図を示す図である。

【図４】本発明の液体吐出ヘッドの一例の部分平面図を示す図である。

【図５】本発明の液体吐出ヘッドの一例の外観斜視図を示す図である。

【図６】本発明の液体吐出装置の一例の外観の概略図を示す図である。

【図７】本発明の液体吐出装置の一例の内部の動作機構部の概略図を示す図である。

【図８】実施例２で作製したペロブスカイト型酸化物のＸ線回折による逆格子空間マップを示す図である。

【図９】比較例１で作製したペロブスカイト型酸化物のＸ線回折による逆格子空間マップを示す図である。

【図１０】比較例１で作製したペロブスカイト型酸化物のＸ線回折による逆格子空間マップを示す図である。

【図１１】実施例２で作製したペロブスカイト型酸化物のＴＥＭ像を示す図である。

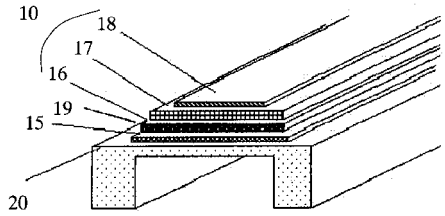
【図１２】実施例２で作製したペロブスカイト型酸化物のＴＥＭ像において帯状コントラストが見られた部分の微小部電子線回折像を示す図である。

【符号の説明】

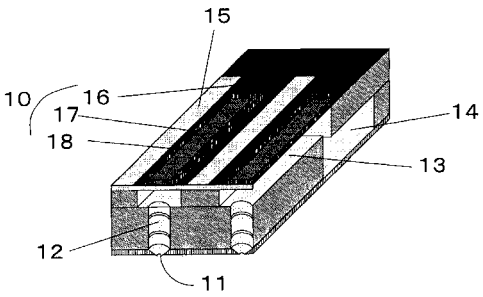
【０１１６】

１０　圧電体素子
１１、１１'　吐出口
１２　連通孔
１３　個別液室
１４　共通液室
１５　振動板
１６　下部電極
１７　圧電体層
１８　上部電極
１９　バッファ層
２０　基体
２１　ノズルプレート
８１　インクジェット記録装置（液体吐出装置）
Ｍ　インクジェットヘッド（液体吐出ヘッド）

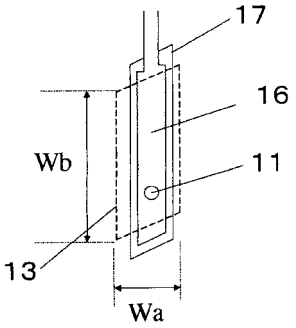
【図１】



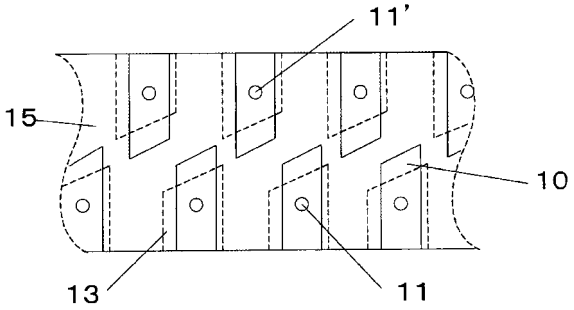
【図２】



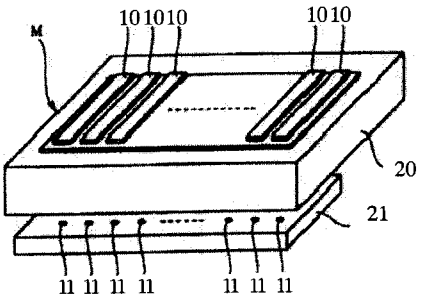
【図３】



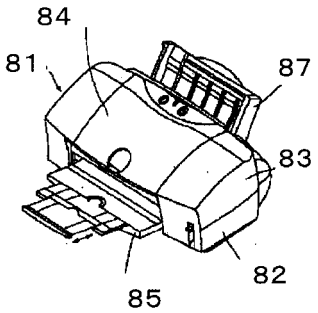
【図４】



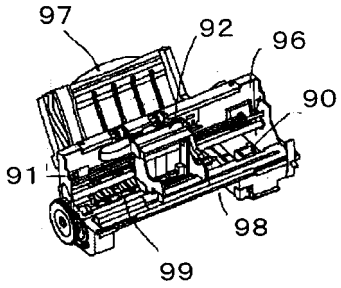
【図５】



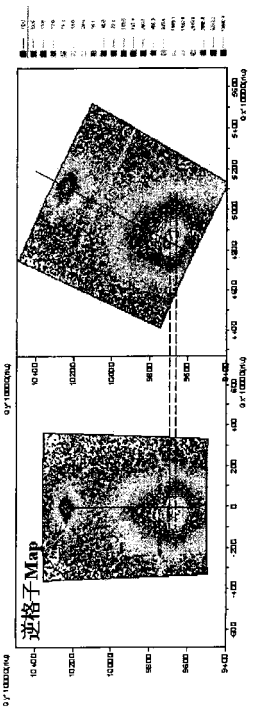
【図６】



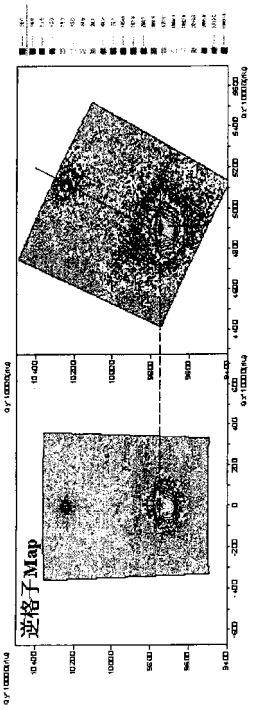
【図７】



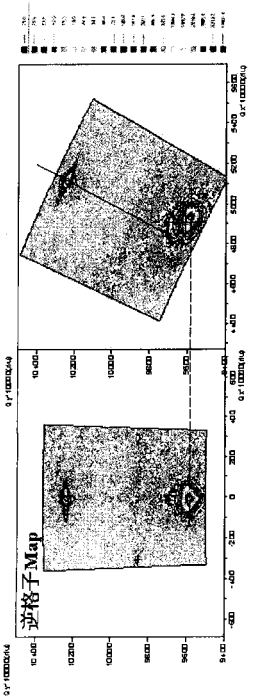
【図８】



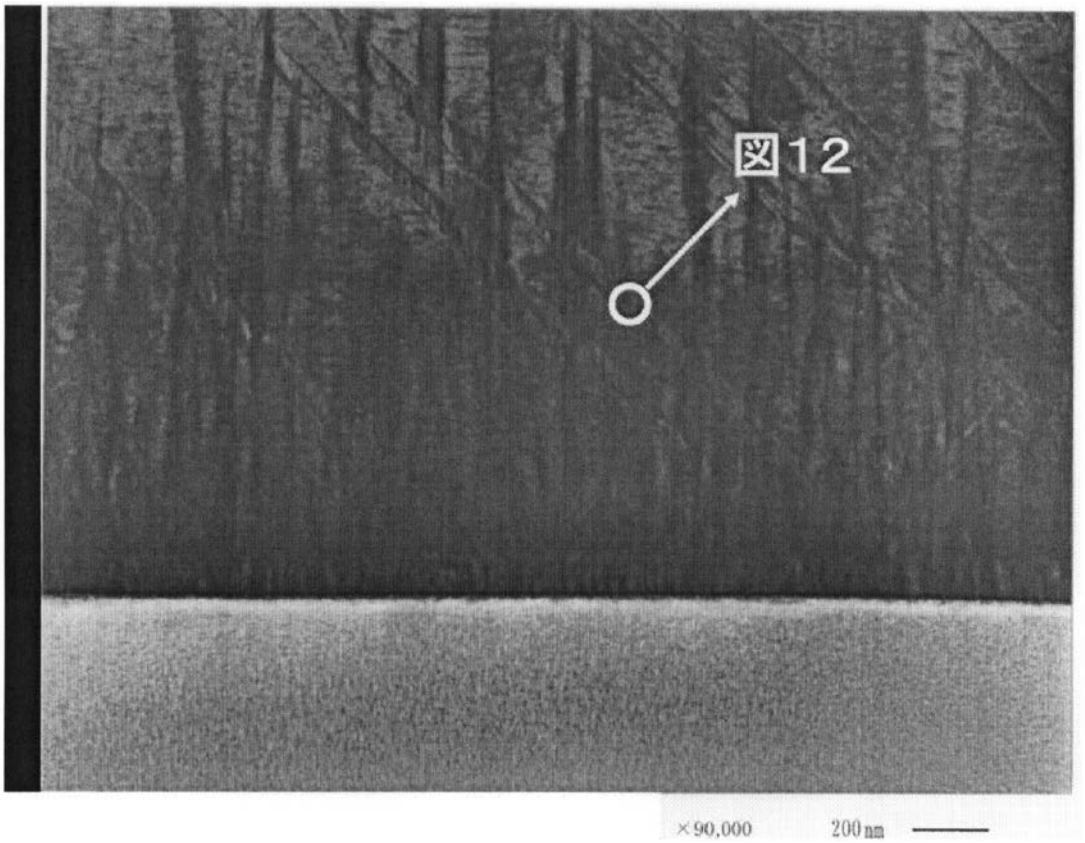
【図９】



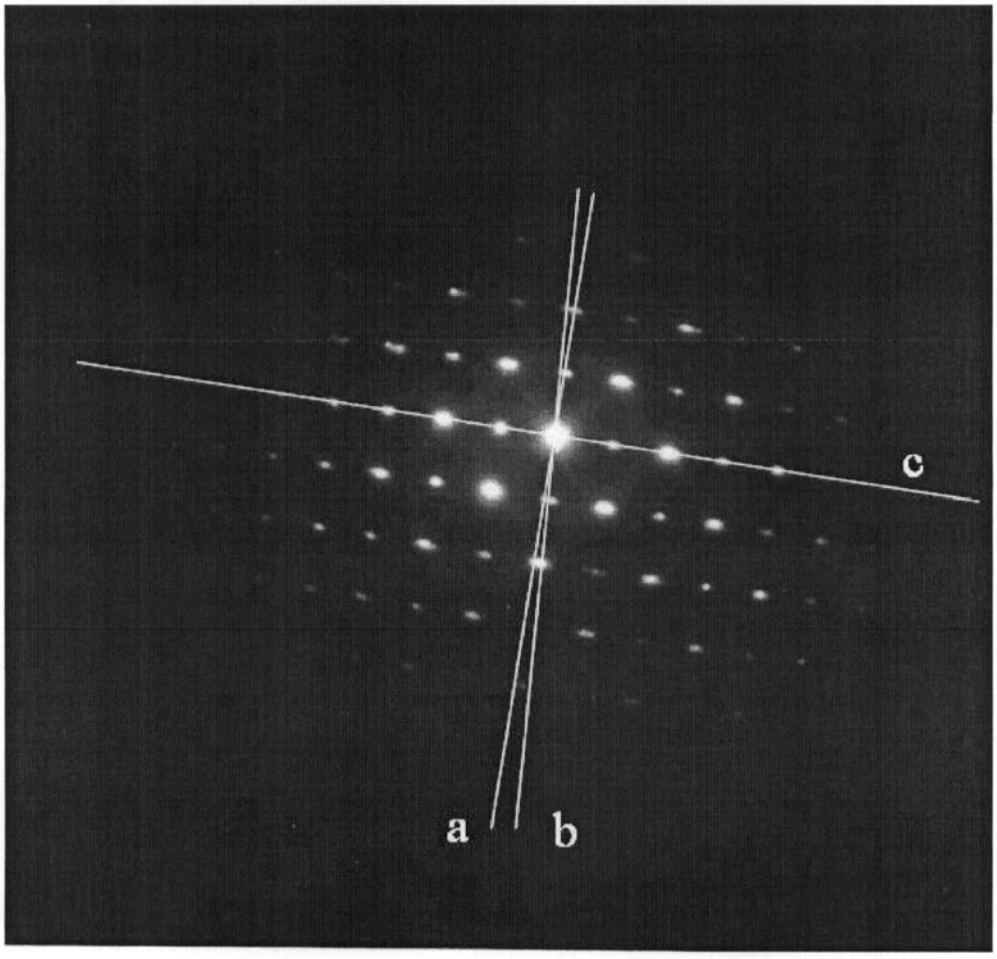
【図１０】



【図１１】



【図１２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
H01L 41/09	***(2006.01)***	H01L	41/08	J
H01L 41/22	***(2006.01)***	H01L	41/22	Z
		H01L	41/08	C

(72)発明者 福井 哲朗
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 伊福 俊博
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 青木 活水
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 舟窪 浩
神奈川県横浜市緑区長津田町４２５９ 国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者 横山 信太郎
神奈川県横浜市緑区長津田町４２５９ 国立大学法人東京工業大学内

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開２００４－３４５９３９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０８０９９５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１４４３４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０６０４５３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ３０Ｂ １／００－３５／００
Ｃ２３Ｃ １４／００－１４／５８
Ｈ０１Ｌ ４１／０９－４１／２２
Ｃ０４Ｂ ３５／４９
Ｈ０１Ｂ ３／１２
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩ）