

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年3月3日(03.03.2016)

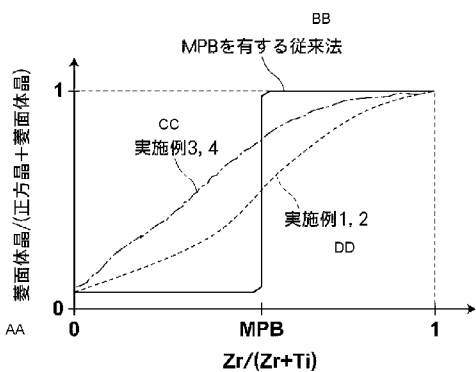


(10) 国際公開番号  
WO 2016/031134 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 41/187 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)  
B41J 2/14 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)  
B41J 2/16 (2006.01) H01L 41/09 (2006.01)  
C01G 33/00 (2006.01) H01L 41/316 (2013.01)  
C04B 35/493 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/003738
  - (22) 国際出願日: 2015年7月27日(27.07.2015)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (30) 優先権データ:  
特願 2014-174867 2014年8月29日(29.08.2014) JP
  - (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 村上 直樹(MURAKAMI, Naoki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 新川高見(ARAKAWA, Takami); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 藤井 隆満(FUJII, Takamichi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
  - (74) 代理人: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-3 新横浜KSビル 7階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (JP).
  - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PIEZOELECTRIC FILM, METHOD FOR MANUFACTURING FOR SAME, PIEZOELECTRIC ELEMENT, AND LIQUID DISCHARGE DEVICE

(54) 発明の名称: 圧電体膜とその製造方法、圧電素子、及び液体吐出装置



AA Rhombohedral crystal/(tetragonal crystal + rhombohedral crystal)  
 BB Conventional method with MPB  
 CC Examples 3, 4  
 DD Examples 1, 2

(57) Abstract: [Problem] To provide a piezoelectric film having high piezoelectric properties and little degradation in piezoelectric properties during long-term drive, a method for manufacturing the same, a piezoelectric element provided with said piezoelectric film, and a liquid discharge device. [Solution] This piezoelectric film (40) is a piezoelectric film that includes a perovskite-type oxide represented by the following formula (P), and the crystal phase of the perovskite-type oxide includes tetragonal crystals and rhombohedral crystals in a proportion satisfying the following formula (1).  $A_{1+a}[(Zr_xTi_{1-x})_{1-a}Nb_a]O_y \dots (P)$   $0.70 \leq \text{rhombohedral crystal} / (\text{rhombohedral crystal} + \text{tetragonal crystal}) \leq 0.95 \dots (1)$  Wherein in the formula (P) A is an A-site element mainly composed of Pb, and Zr, Ti, and Nb are B-site elements; x is 0.4 to less than 1, except for 0.51 - 0.53; and a is 0.08 or greater.

(57) 要約: 【課題】 圧電特性が高く長期駆動時の圧電特性の劣化の小さい圧電体膜とその製造方法、その圧電体膜を備えた圧電素子及び液体吐出装置を提供する。【解決手段】 本発明の圧電体膜(40)は、下記式(P)で表されるペロブスカイト型酸化物を含む圧電体膜であって、ペロブスカイト型酸化物の結晶相が、下記式(1)を満足する割合で正方晶と菱面体晶を含む。  $A_{1+a}[(Zr_xTi_{1-x})_{1-a}Nb_a]O_y \dots (P)$ 、  $0.70 \leq \text{菱面体晶} / (\text{菱面体晶} + \text{正方晶}) \leq 0.95 \dots (1)$ 、 但し、式(P)中、AはPbを主成分とするAサイト元素であり、Zr、Ti、及びNbはBサイト元素である。xは0.4以上1未満、但し0.51以上0.53以下を除く。aは0.08以上である。

WO 2016/031134 A1

## 明 細 書

発明の名称：

圧電体膜とその製造方法、圧電素子、及び液体吐出装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸ジルコン酸鉛系圧電体膜とその製造方法、及びこの圧電体膜を用いた圧電素子及び液体吐出装置に関する。

### 背景技術

[0002] インクジェット式記録ヘッドをはじめとするアクチュエータには、電界印加強度の増減に伴って伸縮する圧電性を有する圧電体と、圧電体に対して電界を印加する電極とを備えた圧電素子が備えられている。

[0003] 近年、アクチュエータは、装置の小型化の要求に応えるために、MEMS（メムス、Micro Electro-Mechanical Systems）技術等の半導体プロセス技術と組み合わせた微細化が進められている。半導体プロセス技術では、成膜やフォトリソグラフィ等を用いた高精度な加工が可能となることから、アクチュエータにおいて、圧電体の薄膜化に向けた研究がさかんに行われている。

[0004] 高い圧電特性を有する圧電材料としては、チタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）系のペロブスカイト型酸化物が、実績があり広く用いられている。P Z T系ペロブスカイト型酸化物圧電体膜において、Z r : T iが5 2 : 4 8近傍であるモルフォトロピック相境界（M P B : Morphotropic Phase Boundary）組成を有するとき、圧電定数及び電気機械結合係数が最も高く、アクチュエータ用途に好適であることが知られている。

[0005] 特許文献1には、柱状構造を有するチタン酸鉛層とジルコン酸鉛層とが積層されてなる圧電体薄膜を備えた圧電素子において、圧電体薄膜におけるチタン酸鉛とジルコン酸鉛の組成をM P B組成とすることで、圧電特性が向上することが記載されている。

[0006] 一方、M P B組成とする以外の方法で圧電特性を向上させる手法として、

PZT系圧電体膜において、被置換イオンの価数よりも高い価数を有する各種ドナイオンをドーピングすることが知られている。BサイトのZr及びTiのイオン価数は4価であることから、Bサイト元素を置換するドナイオンとしては、V、Nb、Ta、Sb、Mo、及びW等のイオン価数が5価以上のBサイト元素が用いられている。

[0007] 例えば、特許文献2には、PZTのAサイトにSr、Ba、及び／又はLaを、BサイトにSb又はNbをドーピングした、MPB組成よりも菱面体側の組成を有するPZT系アクチュエータ用組成物が開示されている。特許文献2には、菱面体晶系のPZT系組成物を用いた積層型アクチュエータが、優れた特性を有し、かつ、耐久使用した際の変位特性劣化が少ないことが記載されている。

[0008] 薄膜においてもドナイオンドーピングの試みが検討されている。特許文献3には、PZT系強誘電体膜において、BサイトイオンとしてNbを高濃度ドーピングするために、Aサイトイオンとして、Si、Ge、Snのうち少なくとも1種を添加することが記載されている。特許文献3においてAサイトに添加されている補償イオンは、ゾルゲル法による熱平衡プロセスにおいて、焼結を促進して熱平衡状態を得るための焼結助剤であり、Nbドーピングによる結晶化温度の上昇を抑制するために必須となっている。しかしながら、かかる焼結助剤を添加すると圧電特性が低下するため、ドナイオン添加の効果を十分に引き出すことができない。

[0009] 焼結助剤を用いずに、PZTにNbを高濃度ドーピングする試みが本発明者らによって報告されている。特許文献4には、非熱平衡プロセスにおける成膜条件を制御することにより、ドナイオン添加の効果を十分に引き出されたNbドーピングPZT膜が記載されている。特許文献4では、MPB組成を有するNbドーピングPZT膜の作製にも成功している。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0010] 特許文献1：特開2012-99636号公報

特許文献2：特開平7-48172号公報

特許文献3：特開2005-209722号公報

特許文献4：特開2008-270704号公報

## 発明の概要

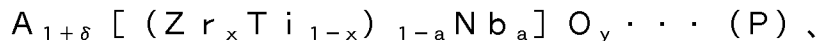
[0011] しかしながら、更なる薄膜化に向け、圧電体膜において、圧電特性の更なる向上、及び、圧電特性の長期信頼性の向上が求められている。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、圧電特性が高く、長期駆動時の圧電特性の劣化の小さい、NbドーパPZT系圧電体膜とその製造方法、及びこの圧電体膜を用いた圧電素子及び液体吐出装置を提供することを目的とするものである。

## 課題を解決するための手段

[0012] 本発明の圧電体膜は、下記式（P）で表されるペロブスカイト型酸化物を含む圧電体膜であって、

ペロブスカイト型酸化物の結晶相が、下記式（1）を満足する割合で正方晶と菱面体晶を含む。



$$0.70 \leq \text{菱面体晶} / (\text{菱面体晶} + \text{正方晶}) \leq 0.95 \cdots (1)、$$

但し、式（P）中、AはPbを主成分とするAサイト元素であり、Zr, Ti, 及びNbはBサイト元素である。xは0.4以上1未満（但し0.51 ≤ x ≤ 0.53を除く）、aは0.08以上である。δ = 0及びy = 3が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準値からずれてもよい。

[0013] また、式（1）の、菱面体晶 / （菱面体晶 + 正方晶）の示す値は、ペロブスカイト型酸化物の結晶相（菱面体晶 + 正方晶）における、菱面体晶の割合を示したものである。PZTにおいて各結晶相の量は、圧電体膜の高分解能X線回折（高分解能XRD）により得られた各結晶相のピーク面積で評価したものである。菱面体晶の量は、菱面体晶の回折ピークのピーク面積、正方晶量はa軸配向正方晶とc軸配向正方晶の回折ピークのピーク面積を合計し

た値とする。図6には、高分解能XRDにより、得られたペロブスカイト型の(200)配向ピークをピーク分離したXRDスペクトルを示してある。ピーク分離は、pseudo-Voigt関数を用いたフィッティングによりピーク検出を行うことにより実施したものとする。

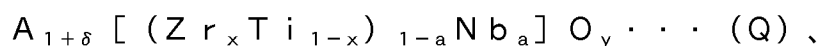
[0014] 本明細書において、「AはPbを主成分とするAサイト元素である」とは、Aサイト元素A中、90モル%以上の成分がPbであることを意味する。

[0015] 上記一般式(P)において、ZrとTiの合計を1とした時のZrの比率を表すxは、0.4以上1未満であり(但し $0.51 \leq x \leq 0.53$ を除く)、0.5超であることが好ましい。一般式(P)において、除外しているxの値 $0.51 \leq x \leq 0.53$ はMPB組成である。すなわち、本発明の圧電体膜は、MPB組成以外の組成領域において、菱面体晶と正方晶とが混在している。

[0016] 本発明の圧電体膜は、多数の柱状結晶からなる柱状結晶膜であることが好ましい。

[0017] 上記本発明の圧電体膜は、以下に示す本発明の圧電体膜の製造方法により製造することができる。本発明の圧電体膜の製造方法は、基板上に、プラズマを用いるスパッタリング法により、下記式(Q)で表されるペロブスカイト型酸化物を含む圧電体膜の製造方法であり、第1の製造方法は、スパッタリング法において、ターゲットを1つ用い、成膜時の基板の温度 $T_s$ が下記式(2)を満足し、ターゲット上のパワー密度Dが下記式(4)を満足する条件で成膜するものであり、

第2の製造方法は、スパッタリング法において、ターゲットを2つ用い、成膜時の基板の温度 $T_s$ が下記式(2)を満足し、ターゲット上のパワー密度Dが下記式(5)を満足する条件で満足する範囲として成膜するものである。



$$400 < T_s (\text{°C}) < 750 \cdots (2)、$$

$$3.0 \leq D (\text{W/cm}^2) \leq 4.0 \cdots (4)、$$

3.  $0 \leq D (W/cm^2) \leq 6.0 \dots (5)$ 、

但し、式 (Q) 中、A は Pb を主成分とする A サイト元素であり、Zr, Ti, 及び Nb は B サイト元素である。x は 0.4 以上 1 未満 (但し  $0.51 \leq x \leq 0.53$  を除く)、a は 0.08 以上である。δ = 0 及び y = 3 が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準値からずれてもよい。

[0018] 第 1 及び第 2 の製造方法において、基板温度  $T_s$  は、 $450 \leq T_s (^\circ C) \leq 650$  であることが好ましい。

[0019] 本明細書において、「成膜温度  $T_s (^\circ C)$ 」は、成膜を行う基板表面における中心部分の温度を意味するものとする。

[0020] 本明細書において、「ターゲット上のパワー密度 D」とは、ターゲットのスパッタリング面におけるパワー密度を意味するものとする。パワー密度とは、スパッタ時の成膜パワーをターゲットの表面積で割った値である。

[0021] 本発明の圧電素子は、上記本発明の圧電体膜と、圧電体膜に対して電界を印加する電極とを備えたものである。

本発明の液体吐出装置は、上記本発明の圧電素子と、圧電素子に一体的にまたは別体として設けられた液体吐出部材とを備え、液体吐出部材は、液体が貯留される液体貯留室と、液体貯留室から外部に液体が吐出される液体吐出口とを有するものである。

### 発明の効果

[0022] 本発明の圧電体膜は、Nb ドープ PZT 系圧電体膜であって、MPB 組成以外の組成領域において、菱面体晶と正方晶とが、 $0.70 \leq \text{菱面体晶} / (\text{菱面体晶} + \text{正方晶}) \leq 0.95$  の範囲内で混在している。かかる構成では、圧電特性が高く、且つ、長期駆動時の圧電特性の劣化の小さい、Nb ドープ PZT 系圧電体膜とすることができる。

### 図面の簡単な説明

[0023] [図1A] スパッタリング成膜中の様子を模式的に示す図

[図1B] 従来法により製造された圧電体膜の結晶相の様子を模式的に示した図

[図1C]本発明の圧電体膜の製造方法により製造された圧電体膜の結晶相の様子を模式的に示した図

[図2]実施例で得られたNbドープPZT膜と、従来法により得られたNbドープPZT膜について、Bサイト元素の組成比と菱面体晶の割合との関係を示した図

[図3]本発明に係る実施形態の圧電素子及びインクジェット式記録ヘッド（液体吐出装置）の構造を示す断面図

[図4]図3のインクジェット式記録ヘッドを備えたインクジェット式記録装置の構成例を示す図

[図5]図4のインクジェット式記録装置の部分上面図

[図6]NbドープPZT膜について高分解能X線回折（XRD）によるピーク分離を示した図

[図7]実施例1で得られたNbドープPZT膜のXRDスペクトル

[図8A]基板温度を450℃とした場合の実施例及び比較例の圧電特性と $Z_r / (Z_r + T_i)$ との関係を示す図

[図8B]基板温度を450℃とした場合の実施例及び比較例の圧電特性と結晶相の割合との関係を示す図

[図9A]基板温度を500℃とした場合の実施例及び比較例の圧電特性と $Z_r / (Z_r + T_i)$ との関係を示す図

[図9B]基板温度を500℃とした場合の実施例及び比較例の圧電特性と結晶相の割合との関係を示す図

### 発明を実施するための形態

[0024] 「背景技術」において述べたように、PZT系ペロブスカイト型酸化物において、 $Z_r : T_i$ が52 : 48近傍 ( $0.51 \leq Z_r / (Z_r + T_i) \leq 0.53$ ) であるモルフォトロピック相境界 (MPB : Morphotropic Phase Boundary) 組成を有する圧電体膜は、圧電定数及び電気機械結合係数が最も高く、アクチュエータ用途に好適であることが知られている。特許文献4には、かかる組成のNbドープPZT膜において、片持ち梁により測定した圧

電定数  $d_{31}$  が  $250 \text{ pm/V}$  である高特性な圧電体膜が得られたことが記載されている。

[0025] 本発明者らは、更なる高特性化に向けて、そして長期駆動時の圧電特性の劣化の小さい圧電体膜を得るべく、スパッタリング法における製造条件について鋭意検討を行った。本発明者らは、MPB組成における高い圧電特性、そして、菱面体晶系PZTアクチュエータにおける優れた特性及び長期駆動安定性に着目し、菱面体晶リッチであり、且つ正方晶が混在するNbドープPZTの可能性について検討した。

[0026] PZTは、最も安定な結晶相が正方晶であるチタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$  (PT)) と、最も安定な結晶相が菱面体晶であるジルコン酸鉛 ( $\text{PbZrO}_3$  (PZ)) との混晶であり、通常、MPB組成を境に、チタン酸鉛リッチな組成では正方晶、ジルコン酸鉛リッチな組成では菱面体晶となることが知られている。すなわち、PZTにおいて、正方晶と菱面体晶とが混在するのは、通常、MPB組成近傍においてのみであり、MPB組成において、正方晶と菱面体晶との割合をコントロールすることは難しい。

[0027] 本発明者らは、スパッタリング法による成膜において、ターゲット上のパワー密度が高くなればなるほどZrとTiとが混ざりやすくなることに着目し、ターゲット上のパワー密度をZrとTiとが混ざりにくくなるような条件としてNbドープPZTを成膜することにより、膜中においてPTとPZとを偏在させ、MPB組成以外の組成においても、正方晶と菱面体晶とを混在させられると考えた。

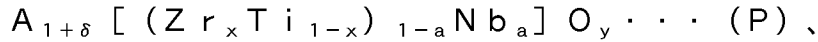
[0028] その結果、空隙率の少ないターゲットを用い、ターゲット上のパワー密度  $D$  ( $\text{W/cm}^2$ ) を通常より低い特定の条件とすることにより、MPB組成近傍でなくても、ZrとTiの組成比と対応するように菱面体晶と正方晶が混在した圧電体膜を得ることに成功した。

[0029] 更に、かかる製造方法により得られた、菱面体晶と正方晶とが、 $0.70 \leq \text{菱面体晶} / (\text{菱面体晶} + \text{正方晶}) \leq 0.95$  の割合の範囲内で混在しているNbドープPZT膜では、MPB組成以外の組成であっても、圧電特性が



高く、且つ、長期駆動時の圧電特性の劣化の小さい圧電体膜となることを見出した。

[0030] すなわち、本発明の圧電体膜は、下記式（P）で表されるペロブスカイト型酸化物を含む圧電体膜であって、ペロブスカイト型酸化物の結晶相が、下記式（1）を満足する割合で正方晶と菱面体晶を含んでいる。

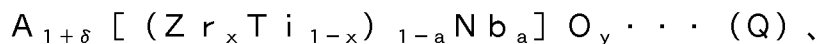


$$0.70 \leq \text{菱面体晶} / (\text{菱面体晶} + \text{正方晶}) \leq 0.95 \dots (1),$$

但し、式（P）中、AはPbを主成分とするAサイト元素であり、Zr, Ti, 及びNbはBサイト元素である。xは0.4以上1未満（但し0.51  $\leq$  x  $\leq$  0.53を除く）、aは0.08以上である。 $\delta = 0$ 及びy = 3が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準値からずれてもよい。

[0031] また、本発明の圧電体膜の製造方法は、基板上に、プラズマを用いるスパッタリング法により、下記式（Q）で表されるペロブスカイト型酸化物からなる圧電体膜の製造方法であり、第1の製造方法は、ターゲットを1つ使い、成膜時の基板の温度T<sub>s</sub>が下記式（2）を満足し、ターゲット上のパワー密度Dが下記式（4）を満足する条件で成膜するものであり、

第2の製造方法は、ターゲットを2つ使い、成膜時の基板の温度T<sub>s</sub>が下記式（2）を満足し、ターゲット上のパワー密度Dが下記式（5）を満足する条件で成膜するものである。



$$400 < T_s (\text{°C}) < 750 \dots (2),$$

$$3.0 \leq D (\text{W/cm}^2) \leq 4.0 \dots (4),$$

$$3.0 \leq D (\text{W/cm}^2) \leq 6.0 \dots (5),$$

但し、式（Q）中、AはPbを主成分とするAサイト元素であり、Zr, Ti, 及びNbはBサイト元素である。xは0.4以上1未満（但し0.51  $\leq$  x  $\leq$  0.53を除く）、aは0.08以上である。 $\delta = 0$ 及びy = 3が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準値

からずれてもよい。

[0032] まず、本発明の圧電体膜の製造方法について説明する。

[0033] 上記本発明の圧電体膜の製造方法は、スパッタリング法により、 $Zr$ と $Ti$ の組成比に関わらず、菱面体晶と正方晶とが混在したNbドーピングPZT薄膜を成膜する方法である。スパッタリング法において、用いるターゲットを1ターゲット（ターゲット組成はNbドーピングPZT）とした場合と、2ターゲット（ターゲット組成はPZとPTで、Nbは少なくとも一方にドーピング）とした場合とで、 $Zr$ と $Ti$ との混ざりやすさが異なる。1ターゲットでは、より $Zr$ と $Ti$ が混ざりやすいことから、1ターゲットの第1の製造方法のパワー密度Dの範囲は、2ターゲットの第2の製造方法のパワー密度Dの範囲に比して、高密度側の上限値が低くなっている。パワー密度Dが高くなると、 $Zr$ と $Ti$ が混ざりやすくなる傾向がある。

[0034] 図1Aは、スパッタリング法における成膜中の様子を模式的に示す図である。図1Aに示すように、スパッタリング装置のプラズマ電極の放電により、成膜ガスがプラズマ化されてプラズマ空間Pが生成する。プラズマ空間Pには成膜ガスのプラスイオン $I_p$ が生成されており、このプラスイオン $I_p$ がターゲットTをスパッタする。プラスイオン $I_p$ にスパッタされたターゲットTの構成元素 $T_p$ は、ターゲットTから放出され中性あるいはイオン化された状態で基板Bに成膜される。この成膜を所定時間実施することで、所定厚のスパッタ膜が成膜される。

[0035] 図1Bは、製造された圧電体膜の結晶相の様子を模式的に示した図である。従来法によれば、ターゲットT表面のパワー密度が本発明の圧電体膜の製造方法に比して高いため、蒸着された粒子同士が混ざりあいやすいことから、チタン酸鉛（PT）とジルコン酸鉛（PZ）が十分に固溶したPZT膜（NbドーピングPZT膜）を得ることができる。

[0036] 一方、図1Cは、本発明の圧電体膜の製造方法により製造された圧電体膜の結晶相の様子を模式的に示した図である。本発明の圧電体膜の製造方法では、ターゲット上のパワー密度を $Zr$ と $Ti$ とが混ざりにくくなるような条

件としてNbドープPZTを成膜する。従って、成膜された膜は、チタン酸鉛とジルコン酸鉛が固溶してPZTを形成している膜中に、十分に固溶していないPTとPZがそれぞれ安定な正方晶と菱面体晶のまま存在していると本発明者は推察している。

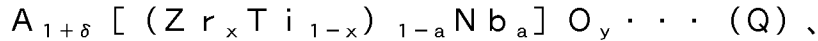
[0037] 本発明の圧電体膜の製造方法において、用いるターゲットは、空隙率が少ないターゲット密度の高いものを用いることが好ましい。PZTのターゲットとしては、1ターゲットの場合も2ターゲットの場合も、95～99%の高いターゲット密度のものが通常用いられている。第1の製造方法と第2の製造方法において、ターゲットとしては、通常のターゲット密度のターゲットを用いることができる。ターゲット密度が高いほど、ZrとTiが原子化しにくく、クラスターで飛ぶ。その結果、ZrとTiが基板内で混ざりにくくなり、Zr/Ti比の異なる領域が形成される。従って、第1の製造方法では、よりターゲット密度が高いターゲットを用いることが好ましい。

[0038] 本発明の圧電体膜の製造方法において、成膜時の基板の温度Tsは、上記式(2)の範囲であれば高温パイロクロア相のないペロブスカイト酸化物となるため特に制限されない。基板温度Tsが400℃以下では、ペロブスカイト型の結晶成長が難しく、750℃以上では、高温パイロクロア相が混入しやすくなる。良質な柱状結晶膜構造を得るためには、Tsは、 $450 \leq T_s (\text{℃}) \leq 650$ であることが好ましい。

[0039] 図2は、実施例で得られたNbドープPZT膜と、従来法により得られたNbドープPZT膜について、Bサイト元素の組成比と菱面体晶の割合との関係を示した図である。図2に示されるように、従来の方法では、MPB組成よりもチタン酸鉛リッチな組成では正方晶、ジルコン酸鉛リッチな組成では菱面体晶のNbドープPZT膜が得られており、MPB組成でその結晶相が転位する。一方、実施例1、2、及び実施例3、4の結果のプロットでは、 $Zr / (Zr + Ti)$ が0から1の範囲において、なだらかなカーブを描いて菱面体晶と正方晶とが混在することが示されている。

[0040] 上記本発明の第1及び第2の圧電体膜の製造方法によれば、下記一般式(

Q) で表されるNbドーピングPZT圧電体膜を製造することができる。



但し、式(Q)中、AはPbを主成分とするAサイト元素であり、Zr, Ti, 及びNbはBサイト元素である。xは0.4以上1未満(但し0.51 ≤ x ≤ 0.53を除く), aは0.08以上である。δ = 0及びy = 3が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準値からずれてもよい。

[0041] 式(Q)及び後記する式(P)において、Bサイト中へのNbのドーピング率aは、ドナードーピングの圧電特性への効果を得る観点から0.08以上である。aは大きい値であるほど圧電特性の向上効果が得られることから、0.20以上であることが好ましく、ペロブスカイト構造をとりうる範囲内で大きいことが好ましい。

[0042] また、δは、上記のとおり、通常0であるが、Pbは逆スパッタされやすい元素であり、成膜された圧電体膜からPbが抜けると、結晶成長に悪影響を及ぼすことから、ターゲットのPb量を、PZTの化学量論組成より多くして成膜を実施することが多い。その場合、Pbの逆スパッタ率によっては、成膜された膜もPbリッチとなることがある。特性に支障のない限り、Pb欠損があっても構わないが、0 ≤ δ ≤ 0.2の範囲とすることにより、Pb欠損のない良質なペロブスカイト型酸化物膜とすることができる。後記実施例で得られたNbドーピングPZT膜について蛍光X線分析(XRF: X-ray Fluorescence)により、組成分析を行ったところ、0 ≤ δ ≤ 0.2の範囲となっていることが確認されている。

[0043] 本発明の第1及び第2の圧電体膜の製造方法において、基板温度Tsと、ZrとTiの合計を1とした時のZrの比率を表すxを0.4以上1未満の範囲(但し0.51 ≤ x ≤ 0.53を除く)で制御することにより、圧電体膜中の菱面体晶と正方晶が、下記式(1)を満足する範囲とすることができる。

$$0.70 \leq \text{菱面体晶} / (\text{菱面体晶} + \text{正方晶}) \leq 0.95 \cdots (1)$$

圧電体膜中の菱面体晶と正方晶との割合を、式（１）を満足する範囲内とすることにより、圧電特性が高く、長期駆動時の圧電特性の劣化の小さい、本発明のNbドーピングPZT系圧電体膜を得ることができる。

以下に、本発明の圧電体膜について説明する。

[0044] 本発明の圧電体膜は、下記式（P）で表されるペロブスカイト型酸化物を含む圧電体膜であって、ペロブスカイト型酸化物の結晶相が、下記式（１）を満足する割合で正方晶と菱面体晶を含んでいる。

$$A_{1+\delta} [(Zr_x Ti_{1-x})_{1-a} Nb_a] O_y \cdots (P),$$

$$0.70 \leq \text{菱面体晶} / (\text{菱面体晶} + \text{正方晶}) \leq 0.95 \cdots (1),$$

但し、式（P）中、AはPbを主成分とするAサイト元素であり、Zr, Ti, 及びNbはBサイト元素である。xは0.4以上1未満（但し0.51  $\leq$  x  $\leq$  0.53を除く）、aは0.08以上である。 $\delta = 0$ 及びy = 3が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準値からずれてもよい。

[0045] 上記一般式（P）において、0.51  $\leq$  x  $\leq$  0.53は、いわゆるPZTのMPB組成とその近傍の組成である。0.51  $\leq$  x  $\leq$  0.53においても、上記式（１）を満足していれば、本発明の効果を得ることができるが、かかるxの範囲の組成は、従来法によっても正方晶と菱面体晶が混在したものを製造することができる。しかしながら、かかるxの範囲の組成であっても、従来法と本発明とで、得られる圧電体膜における、菱面体晶 / （菱面体晶 + 正方晶）の値は必ずしも同じではないと本発明者らは考えている。

[0046] 上記一般式（P）において、xを0.5以上とすることにより、上記本発明の圧電体膜の製造方法における成膜温度の範囲内において、式（１）を満足する圧電膜とすることができる。

[0047] 本発明の圧電体膜は、基板面に対して非平行に延びる多数の柱状結晶からなる柱状結晶膜構造を有することが好ましい。柱状結晶の成長方向は基板面に対して非平行であればよく、略垂直方向でも斜め方向でも構わない。かかる膜構造では、結晶方位の揃った配向膜となるため、より高い圧電性能を得

ることができる。

[0048] 圧電体膜をなす多数の柱状結晶の平均柱径は特に制限なく、30 nm以上1  $\mu$ m以下が好ましい。柱状結晶の平均柱径をこの範囲とすることにより、良好な結晶成長が可能となり、精度の高いパターンニングが可能な圧電体膜とすることができる。ここでいう柱状結晶の平均柱径は、ある膜厚方向の位置について、水平方向の全ての柱状結晶の柱径の平均値を意味する。

[0049] 後記実施例では、本発明の圧電体膜を作製し、その圧電特性及び圧電特性の劣化率について評価している。後記実施例には、本発明の圧電体膜は、圧電定数 $d_{31}$ が200 pm/V以上であり、Nbを20%ドーピングした系では、250 pm/Vを超える高い圧電特性が得られることが示されている。また、圧電特性の劣化率についても、菱面体晶/(菱面体晶+正方晶)の値が0.95を超えると、劣化率が大きくなるが、0.95以下とすることにより、長期駆動時の圧電特性の劣化を抑制できることが示されている。

[0050] 以上述べたように、本発明の圧電体膜は、NbドーピングPZT系圧電体膜であって、MPB組成以外の組成において、菱面体晶と正方晶とが、 $0.70 \leq \text{菱面体晶}/(\text{菱面体晶} + \text{正方晶}) \leq 0.95$ の割合の範囲内で混在している。かかる構成では、圧電特性が高く、且つ、長期駆動時の圧電特性の劣化の小さい、NbドーピングPZT系圧電体膜とすることができる。

[0051] 「圧電素子、インクジェット式記録ヘッド」

図3を参照して、本発明に係る実施形態の圧電素子、及びこれを備えたインクジェット式記録ヘッド(液体吐出装置)の構造について説明する。図3はインクジェット式記録ヘッドの要部断面図である。視認しやすくするため、構成要素の縮尺は実際のものとは適宜異ならせてある。

[0052] 本実施形態の圧電素子(強誘電体素子)1は、基板20上に、下部電極30と圧電体膜40と上部電極50とが順次積層された素子であり、圧電体膜40に対して、下部電極30と上部電極50とにより厚み方向に電界が印加されるようになっている。圧電体膜40は上記本発明の圧電体膜である。

[0053] 下部電極30は基板20の略全面に形成されており、この上に図示手前側

から奥側に延びるライン状の凸部41がストライプ状に配列したパターンの圧電体膜40が形成され、各凸部41の上に上部電極50が形成されている。

[0054] 圧電体膜40のパターンは図示するものに限定されず、適宜設計される。また、圧電体膜40は連続膜でも構わない。但し、圧電体膜40は、連続膜ではなく、互いに分離した複数の凸部41からなるパターンで形成することで、個々の凸部41の伸縮がスムーズに起こるので、より大きな変位量が得られ、好ましい。

[0055] 基板20としては特に制限なく、シリコン、ガラス、ステンレス（SUS）、イットリウム安定化ジルコニア（YSZ）、アルミナ、サファイヤ、シリコンカーバイド等の基板が挙げられる。基板20としては、シリコン基板の表面にSiO<sub>2</sub>酸化膜が形成されたSOI基板等の積層基板を用いてもよい。

[0056] 下部電極30の主成分としては特に制限なく、Au, Pt, Ir, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, LaNiO<sub>3</sub>, 及びSrRuO<sub>3</sub>等の金属又は金属酸化物、及びこれらの組合せが挙げられる。

上部電極50の主成分としては特に制限なく、下部電極30で例示した材料、Al, Ta, Cr, 及びCu等の一般的に半導体プロセスで用いられている電極材料、及びこれらの組合せが挙げられる。

[0057] 下部電極30と上部電極50の厚みは特に制限なく、例えば200nm程度である。圧電体膜40の膜厚は特に制限なく、通常1μm以上であり、例えば1~5μmである。圧電体膜40の膜厚は3μm以上が好ましい。

[0058] インクジェット式記録ヘッド（液体吐出装置）2は、概略、上記構成の圧電素子1の基板20の下面に、振動板60を介して、インクが貯留されるインク室（液体貯留室）71及びインク室71から外部にインクが吐出されるインク吐出口（液体吐出口）72を有するインクノズル（液体貯留吐出部材）70が取り付けられたものである。インク室71は、圧電体膜40の凸部41の数及びパターンに対応して、複数設けられている。

[0059] インクジェット式記録ヘッド2では、圧電素子1の凸部41に印加する電界強度を凸部41ごとに増減させてこれを伸縮させ、これによってインク室71からのインクの吐出や吐出量の制御が行われる。

[0060] 基板20とは独立した部材の振動板60及びインクノズル70を取り付ける代わりに、基板20の一部を振動板60及びインクノズル70に加工してもよい。例えば、基板20がSOI基板等の積層基板からなる場合には、基板20を裏面側からエッチングしてインク室71を形成し、基板自体の加工により振動板60及びインクノズル70とを形成することができる。

本実施形態の圧電素子1及びインクジェット式記録ヘッド2は、以上のよう構成されている。

[0061] 「インクジェット式記録装置」

図4及び図5を参照して、上記実施形態のインクジェット式記録ヘッド2を備えたインクジェット式記録装置の構成例について説明する。図4は装置全体図であり、図5は部分上面図である。

[0062] 図示するインクジェット式記録装置100は、インクの色ごとに設けられた複数のインクジェット式記録ヘッド（以下、単に「ヘッド」という）2K、2C、2M、2Yを有する印字部102と、各ヘッド2K、2C、2M、2Yに供給するインクを貯蔵しておくインク貯蔵／装填部114と、記録紙116を供給する給紙部118と、記録紙116のカールを除去するデカール処理部120と、印字部102のノズル面（インク吐出面）に対向して配置され、記録紙116の平面性を保持しながら記録紙116を搬送する吸着ベルト搬送部122と、印字部102による印字結果を読み取る印字検出部124と、印画済みの記録紙（プリント物）を外部に排紙する排紙部126とから概略構成されている。

[0063] 印字部102をなすヘッド2K、2C、2M、2Yが、各々上記実施形態のインクジェット式記録ヘッド2である。

[0064] デカール処理部120では、巻き癖方向と逆方向に加熱ドラム130により記録紙116に熱が与えられて、デカール処理が実施される。



ロール紙を使用する装置では、図4のように、デカール処理部120の後段に裁断用のカッター128が設けられ、このカッターによってロール紙は所望のサイズにカットされる。カッター128は、記録紙116の搬送路幅以上の長さを有する固定刃128Aと、該固定刃128Aに沿って移動する丸刃128Bとから構成されており、印字裏面側に固定刃128Aが設けられ、搬送路を挟んで印字面側に丸刃128Bが配置される。カット紙を使用する装置では、カッター128は不要である。

[0065] デカール処理され、カットされた記録紙116は、吸着ベルト搬送部122へと送られる。吸着ベルト搬送部122は、ローラ131、132間に無端状のベルト133が巻き掛けられた構造を有し、少なくとも印字部102のノズル面及び印字検出部124のセンサ面に対向する部分が水平面（フラット面）となるよう構成されている。

[0066] ベルト133は、記録紙116の幅よりも広い幅寸法を有しており、ベルト面には多数の吸引孔（図示略）が形成されている。ローラ131、132間に掛け渡されたベルト133の内側において印字部102のノズル面及び印字検出部124のセンサ面に対向する位置には吸着チャンバ134が設けられており、この吸着チャンバ134をファン135で吸引して負圧にすることによってベルト133上の記録紙116が吸着保持される。

[0067] ベルト133が巻かれているローラ131、132の少なくとも一方にモータ（図示略）の動力が伝達されることにより、ベルト133は図4上の時計回り方向に駆動され、ベルト133上に保持された記録紙116は図4の左から右へと搬送される。

[0068] 縁無しプリント等を印字するとベルト133上にもインクが付着するので、ベルト133の外側の所定位置（印字領域以外の適当な位置）にベルト清掃部136が設けられている。

[0069] 吸着ベルト搬送部122により形成される用紙搬送路上において印字部102の上流側に、加熱ファン140が設けられている。加熱ファン140は、印字前の記録紙116に加熱空気を吹き付け、記録紙116を加熱する。

印字直前に記録紙 116 を加熱しておくことにより、インクが着弾後に乾きやすくなる。

[0070] 印字部 102 は、最大紙幅に対応する長さを有するライン型ヘッドを紙送り方向と直交方向（主走査方向）に配置した、いわゆるフルライン型のヘッドとなっている（図 5 を参照）。各印字ヘッド 2K, 2C, 2M, 2Y は、インクジェット式記録装置 100 が対象とする最大サイズの記録紙 116 の少なくとも一辺を超える長さにならってインク吐出口（ノズル）が複数配列されたライン型ヘッドで構成されている。

[0071] 記録紙 116 の送り方向に沿って上流側から、黒（K）、シアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）の順に各色インクに対応したヘッド 2K, 2C, 2M, 2Y が配置されている。記録紙 116 を搬送しつつ各ヘッド 2K, 2C, 2M, 2Y からそれぞれ色インクを吐出することにより、記録紙 116 上にカラー画像が記録される。

印字検出部 124 は、印字部 102 の打滴結果を撮像するラインセンサ等からなり、ラインセンサによって読み取った打滴画像からノズルの目詰まり等の吐出不良を検出する。

[0072] 印字検出部 124 の後段には、印字された画像面を乾燥させる加熱ファン等からなる後乾燥部 142 が設けられている。印字後のインクが乾燥するまでは印字面と接触することは避けた方が好ましいので、熱風を吹き付ける方式が好ましい。

[0073] 後乾燥部 142 の後段には、画像表面の光沢度を制御するために、加熱・加圧部 144 が設けられている。加熱・加圧部 144 では、画像面を加熱しながら、所定の表面凹凸形状を有する加圧ローラ 145 で画像面を加圧し、画像面に凹凸形状を転写する。

[0074] こうして得られたプリント物は、排紙部 126 から排出される。本来プリントすべき本画像（目的の画像を印刷したもの）とテスト印字とは分けて排出することが好ましい。このインクジェット式記録装置 100 では、本画像のプリント物と、テスト印字のプリント物とを選別してそれぞれの排出部 1

26A、126Bへと送るために排紙経路を切り替える選別手段（図示略）が設けられている。

大きめの用紙に本画像とテスト印字とを同時に並列にプリントする場合には、カッター148を設けて、テスト印字の部分を切り離す構成とすればよい。

インクジェット記録装置100は、以上のように構成されている。

[0075] （設計変更）

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、適宜設計変更可能である。

## 実施例

[0076] 本発明に係る実施例について説明する。

（実施例1）

成膜基板として、25mm角のSOI（Silicon on Insulator）基板上に、10nm厚のTi密着層と300nm厚のIr下部電極とが順次積層された電極付き基板を用意した。基板には、圧電定数評価のために、カンチレバーで評価できる領域を予め設けておいた。

[0077] RFスパッタリング装置内に上記電極付き基板を載置し、真空度0.3Pa、Ar/O<sub>2</sub>混合雰囲気（O<sub>2</sub>体積分率2.0%）の条件下で、ターゲット中のZr/(Zr+Ti)=0.3, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.58, または0.6とし、BサイトへのNbドーパ量を8%、基板温度450℃とし、ターゲット上のパワー密度Dが $3.0 \leq D \text{ (W/cm}^2) \leq 4.0$ の範囲内となるようにして、厚み3.0μmの、Zr/(Zr+Ti)値が異なる複数種のNbドーパPZT圧電体膜の成膜を実施した。ターゲットは1ターゲットとした。

[0078] 成膜された各NbドーパPZT膜についてXRD測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な(100)配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0079] 各NbドーパPZT膜について高分解能XRDによりピーク分離を行い、

菱面体晶及び正方晶の各ピークのピーク面積を得た。得られたピーク面積から、NbドープPZT膜の菱面体晶/(菱面体晶+正方晶)の値を算出した。その結果を表1に示す。また、図7に得られた圧電体膜のうち3例のNbドープPZT膜のXRDを示す。

[0080] [表1]

Zr/(Zr+Ti)	菱面体晶/(正方晶+菱面体晶)
0.30	0.41
0.40	0.44
0.45	0.56
0.50	0.70
0.55	0.95
0.58	0.97
0.60	1.00

## [0081] (実施例2)

BサイトへのNbドープ量を20%とした以外は実施例1と同様にして、Zr/(Zr+Ti)値が異なる複数種のNbドープPZT圧電体膜の成膜を実施した。成膜された各NbドープPZT膜についてXRD測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な(100)配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0082] 各NbドープPZT膜について高分解能XRDによりピーク分離を行い、菱面体晶及び正方晶の各ピークのピーク面積を得た。得られたピーク面積から、NbドープPZT膜の菱面体晶/(菱面体晶+正方晶)の値を算出した。

## [0083] (比較例1)

Nbをドープしなかった以外は実施例1と同様にして、Zr/(Zr+Ti)値が異なる複数種のPZT圧電体膜の成膜を実施した。成膜された各PZT膜についてXRD測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な(100)配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0084] 各PZT膜について高分解能XRDによりピーク分離を行い、菱面体晶及び正方晶の各ピークのピーク面積を得た。得られたピーク面積から、PZT

膜の菱面体晶／（菱面体晶＋正方晶）の値を算出した。その結果、実施例 1 とほぼ同様の結果を得ることができた。

[0085] （比較例 2）

Nb をドーピングせず、且つ、ターゲット上のパワー密度  $D$  が  $5.0 \leq D$  ( $W/cm^2$ )  $\leq 6.0$  の範囲内となるようにした以外は実施例 1 と同様にして、 $Z_r / (Z_r + T_i)$  値が異なる複数種の PZT 圧電体膜の成膜を実施した。更に、 $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$  の PZT 圧電体膜についても同様に成膜した。成膜された各 PZT 膜について XRD 測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な (100) 配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0086] （比較例 3）

ターゲット上のパワー密度  $D$  が  $5.0 \leq D$  ( $W/cm^2$ )  $\leq 6.0$  の範囲内となるようにした以外は実施例 1 と同様にして、 $Z_r / (Z_r + T_i)$  値が異なる複数種の Nb ドープ PZT 圧電体膜の成膜を実施した。更に、 $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$  の Nb ドープ PZT 圧電体膜についても同様に成膜した。成膜された各 Nb ドープ PZT 膜について XRD 測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な (100) 配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0087] （比較例 4）

ターゲット上のパワー密度  $D$  が  $5.0 \leq D$  ( $W/cm^2$ )  $\leq 6.0$  の範囲内となるようにした以外は実施例 2 と同様にして、 $Z_r / (Z_r + T_i)$  値が異なる複数種の Nb ドープ PZT 圧電体膜の成膜を実施した。更に、 $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$  の Nb ドープ PZT 圧電体膜についても同様に成膜した。成膜された各 Nb ドープ PZT 膜について XRD 測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な (100) 配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0088] 比較例 2～4 について、各 PZT 膜又は Nb ドープ PZT 膜について高分解能 XRD によりピーク分離を行い、菱面体晶及び正方晶の各ピークのピー

ク面積を得た。得られたピーク面積から、P Z T膜の菱面体晶 / (菱面体晶 + 正方晶) の値を算出した。その結果、MP B組成である  $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$  のP Z T圧電体膜においてのみ、菱面体晶と正方晶とが混在しており、その組成において、菱面体晶 / (正方晶 + 菱面体晶) が0.56となった。また、 $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.51, 0.53$  とした場合においても、菱面体晶と正方晶とが混在しており、各組成において、菱面体晶 / (正方晶 + 菱面体晶) がそれぞれ、0.44、0.70となることが確認された。その結果、 $Z_r / (Z_r + T_i) < 0.51$  の組成では、正方晶のみ、 $0.51 \leq Z_r / (Z_r + T_i) \leq 0.53$  では、 $0 < \text{菱面体晶} / (\text{菱面体晶} + \text{正方晶}) < 1$ 、 $0.53 < Z_r / (Z_r + T_i)$  の組成では、菱面体晶のみとなることが確認された。

[0089] <変位量評価>

実施例1, 2、比較例1~4について、NbドーピングP Z T膜上に100nm厚のPt上部電極を成膜し、圧電素子とした。各例のカンチレバー形成領域において、各々幅=2mm、長さ=24mm程の短冊状に加工してカンチレバーを作製した。なお、カンチレバーの長手方向がSi結晶の(110)方向に対応し、厚み方向は(100)方向に対応するようにした。

[0090] カンチレバーの変位可能な長さが18mm程度になるように固定した上で、上部電極、下部電極間に周波数1kHz、10Vpp、オフセット電圧-5Vのsin波駆動電圧を印加し、sin波駆動電圧を印加した際の先端変位量をレーザードップラー振動計で、測定することで変位量を求めた。Vppとは交流電圧波形の最高値と最低値の電位差である。

[0091] まず、有限要素法を用いて、カンチレバーの長さを変化させて共振周波数を計算し、実測値と合わせこむことで有効長さ $L_0$ を決定した。次に、長さ $L_0$ に設定して、先端変位量を計算し、実測値と合うときの圧電定数 $d_{31}$ を求め、これをP Z T系薄膜の圧電定数とした。有限要素法で用いた構造はPt(0.3 $\mu$ m) / P Z T / Ir(0.3 $\mu$ m) / Siであり、パラメータ値は以下の値を用いた。なお、Siは異方性材料のため、シミュレーション計算で用いる

ヤング率・ポアソン比はカンチレバー長手方向の方位に対応させる必要がある。

Si (110)方位：ヤング率 $Y_{Si} = 169$  GPa、ポアソン比 $n_{Si} = 0.064$

PZT： ヤング率 $Y_{PZT} = 50$  GPa、ポアソン比 $n_{PZT} = 0.34$

Ir(下部電極)：ヤング率 $Y_{Ir} = 530$  GPa、ポアソン比 $n_{Ir} = 0.26$

Pt(上部電極)：ヤング率 $Y_{Pt} = 168$  GPa、ポアソン比 $n_{Pt} = 0.39$

[0092] 図8Aに、各例の $Z_r / (Z_r + T_i)$ の値と圧電定数 $d_{31}$ との関係を、また、図8Bに、各例の菱面体晶/(正方晶+菱面体晶)の値と圧電定数 $d_{31}$ との関係を示す。

図8A, Bには、実施例1, 2において、 $0.70 \leq$ 菱面体晶/(正方晶+菱面体晶)の領域にで、最も圧電定数が大きい値を示していることが確認される。これに対して、従来法により成膜した比較例ではMPB組成である $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$ においてのみ、菱面体晶と正方晶とが混在しており、その組成において、菱面体晶/(正方晶+菱面体晶)が $0.56$ となり、最も圧電定数が高いことが示されている。

[0093] (実施例3)

基板温度を $500^\circ\text{C}$ とし、ターゲット中の $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.5$ , または $0.55$ とした以外は実施例1と同様にして、 $Z_r / (Z_r + T_i)$ 値が異なる複数種のNbドーピングPZT圧電体膜の成膜を実施した。成膜された各NbドーピングPZT膜についてXRD測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な(100)配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0094] 各NbドーピングPZT膜について高分解能XRDによりピーク分離を行い、菱面体晶及び正方晶の各ピークのピーク面積を得た。得られたピーク面積から、NbドーピングPZT膜の菱面体晶/(菱面体晶+正方晶)の値を算出した。その結果を表2に示す。

[0095]

[表2]

Zr/(Zr+Ti)	菱面体晶/(正方晶+菱面体晶)
0.25	0.33
0.30	0.39
0.35	0.54
0.40	0.70
0.45	0.95
0.50	0.97
0.55	1.00

## [0096] (実施例4)

BサイトへのNbドーパ量を20%とした以外は実施例3と同様にして、Zr/(Zr+Ti)値が異なる複数種のNbドーパPZT圧電体膜の成膜を実施した。成膜された各NbドーパPZT膜についてXRD測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な(100)配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0097] 各NbドーパPZT膜について高分解能XRDによりピーク分離を行い、菱面体晶及び正方晶の各ピークのピーク面積を得た。得られたピーク面積から、NbドーパPZT膜の菱面体晶/(菱面体晶+正方晶)の値を算出した。

## [0098] (比較例5)

Nbをドーパしなかった以外は実施例3と同様にして、Zr/(Zr+Ti)値が異なる複数種のPZT圧電体膜の成膜を実施した。成膜された各PZT膜についてXRD測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な(100)配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0099] 各PZT膜について高分解能XRDによりピーク分離を行い、菱面体晶及び正方晶の各ピークのピーク面積を得た。得られたピーク面積から、PZT膜の菱面体晶/(菱面体晶+正方晶)の値を算出した。

## [0100] (比較例6)

Nbをドーパせず、且つ、ターゲット上のパワー密度Dが $5.0 \leq D (W/cm^2) \leq 6.0$ の範囲内となるようにした以外は実施例3と同様にして、



$Z_r / (Z_r + T_i)$  値が異なる複数種の P Z T 圧電体膜の成膜を実施した。更に、 $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$  の P Z T 圧電体膜についても同様に成膜した。成膜された各 P Z T 膜について X R D 測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な (1 0 0) 配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0101] (比較例 7)

ターゲット上のパワー密度  $D$  が  $5.0 \leq D (W/cm^2) \leq 6.0$  の範囲内となるようにした以外は実施例 3 と同様にして、 $Z_r / (Z_r + T_i)$  値が異なる複数種の N b ドープ P Z T 圧電体膜の成膜を実施した。更に、 $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$  の N b ドープ P Z T 圧電体膜についても同様に成膜した。成膜された各 N b ドープ P Z T 膜について X R D 測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な (1 0 0) 配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0102] (比較例 8)

ターゲット上のパワー密度  $D$  が  $5.0 \leq D (W/cm^2) \leq 6.0$  の範囲内となるようにした以外は実施例 4 と同様にして、 $Z_r / (Z_r + T_i)$  値が異なる複数種の N b ドープ P Z T 圧電体膜の成膜を実施した。更に、 $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$  の N b ドープ P Z T 圧電体膜についても同様に成膜した。成膜された各 N b ドープ P Z T 膜について X R D 測定を行ったところ、いずれもパイロクロア相のない良質な (1 0 0) 配向のペロブスカイト酸化物であることが確認された。

[0103] 比較例 6 ~ 8 について、各 P Z T 膜又は N b ドープ P Z T 膜について高分解能 X R D によりピーク分離を行い、菱面体晶及び正方晶の各ピークのピーク面積を得た。得られたピーク面積から、P Z T 膜の菱面体晶 / (菱面体晶 + 正方晶) の値を算出した。その結果、M P B 組成である  $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$  の P Z T 圧電体膜において、菱面体晶と正方晶とが混在しており、その組成において、菱面体晶 / (正方晶 + 菱面体晶) が 0.60 となった。また、 $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.51, 0.53$  とした場合においても

、菱面体晶と正方晶とが混在しており、各組成において、菱面体晶/(正方晶+菱面体晶)がそれぞれ、0.45、0.80となることが確認された。その結果、 $Z_r / (Z_r + T_i) < 0.51$ の組成では、正方晶のみ、 $0.51 \leq Z_r / (Z_r + T_i) \leq 0.53$ では、 $0 < \text{菱面体晶} / (\text{菱面体晶} + \text{正方晶}) < 1$ 、 $0.53 < Z_r / (Z_r + T_i)$ の組成では、菱面体晶のみとなることが確認された。

[0104] <変位量評価>

実施例3、4、比較例5~8について、実施例1と同様に上部電極を形成し、各例圧電体膜のカンチレバー形成箇所において、周波数1kHz、10Vpp、オフセット電圧-5Vのsin波駆動電圧を印加し、変位を評価して圧電定数 $d_{31}$ を測定した。

[0105] 図9Aに、各例の $Z_r / (Z_r + T_i)$ の値と圧電定数 $d_{31}$ との関係を、また、図9Bに、各例の菱面体晶/(正方晶+菱面体晶)の値と圧電定数 $d_{31}$ との関係を示す。

図9A、Bには、実施例3、4において、 $0.70 \leq \text{菱面体晶} / (\text{正方晶} + \text{菱面体晶})$ の領域にて、最も圧電定数が大きい値を示していることが確認される。これに対して、従来法により成膜した比較例ではMPB組成である $Z_r / (Z_r + T_i) = 0.52$ において、菱面体晶と正方晶とが混在しており、その組成において、菱面体晶/(正方晶+菱面体晶)が0.60となり、最も圧電定数が高いことが示されている。

[0106] 表1と表2の結果から、基板温度が高い方が、 $Z_r$ の量が少ない組成において菱面体晶の割合が高くなっていることが確認された。この理由は定かではないが、基板温度が高くなるにつれ結晶軸が傾き、その結果、菱面体晶が安定して形成されるためであると考えられる。

[0107] また、図8と図9を比較すると、基板温度の低い図8の方が高い圧電定数が得られていることが確認された。この理由についても定かではないが、実施例3、4において、パイロクロア相のピークは認められなかったが、基板温度が高くなると、パイロクロア相ができやすいことに起因するものではな

いかと推察される。

[0108] <連続駆動による劣化率>

実施例1～実施例4のNbドーピングPZT膜について、連続100時間駆動後の圧電定数の劣化率を測定した。その結果を表3、表4に示す。表中の劣化率は、連続駆動開始直前の圧電定数を基準として計算した値である。いずれの表にも、菱面体晶/(正方晶+菱面体晶)が0.95を超えると劣化率が大きくなることが示されている。これは、連続駆動時の膜劣化の観点では、菱面体晶のみの構成よりも他の構造が含まれていたほうが膜劣化を抑えることができるためであると考えられる。

[0109] [表3]

ピーク面積比 菱面体晶/(菱面体晶+正方晶)	圧電定数の劣化率	
	Nb8%ドーピングPZT	Nb20%ドーピングPZT
0.41	1	1
0.44	1	1
0.56	1	1
0.70	2	2
0.95	2	2
0.97	8	9
1.00	12	14

[0110] [表4]

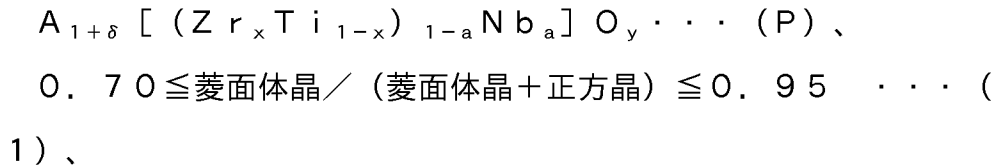
ピーク面積比 菱面体晶/(菱面体晶+正方晶)	圧電定数の劣化率	
	Nb8%ドーピングPZT	Nb20%ドーピングPZT
0.33	1	1
0.39	1	1
0.54	1	1
0.70	2	2
0.95	2	2
0.97	7	8
1.00	12	13

産業上の利用可能性

[0111] 本発明の圧電体膜は、インクジェット式記録ヘッド、磁気記録再生ヘッド、MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems) デバイス、マイクロポンプ、超音波探触子等に搭載される圧電アクチュエータ、及び強誘電体メモリ等の強誘電体素子に好ましく利用できる。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記式（P）で表されるペロブスカイト型酸化物を含む圧電体膜であって、  
前記ペロブスカイト型酸化物の結晶相が、下記式（1）を満足する割合で正方晶と菱面体晶を含む圧電体膜。



但し、式（P）中、AはPbを主成分とするAサイト元素であり、Zr、Ti、及びNbはBサイト元素である。xは0.4以上1未満、但し0.51以上0.53以下を除く。aは0.08以上である。 $\delta = 0$ 及び $y = 3$ が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準値からずれてもよい。

[請求項2] 前記xが0.5超である請求項1記載の圧電体膜。

[請求項3] 多数の柱状結晶からなる柱状結晶膜である請求項1又は2記載の圧電体膜。

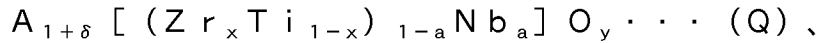
[請求項4] 請求項1～3いずれか1項記載の圧電体膜と、該圧電体膜に対して電界を印加する電極とを備えた圧電素子。

[請求項5] 請求項4に記載の圧電素子と、該圧電素子に一体的にまたは別体として設けられた液体吐出部材とを備え、  
該液体吐出部材は、液体が貯留される液体貯留室と、該液体貯留室から外部に前記液体が吐出される液体吐出口とを有するものである液体吐出装置。

[請求項6] 基板上に、プラズマを用いるスパッタリング法により、下記式（Q）で表されるペロブスカイト型酸化物を含む圧電体膜を製造する方法であって、

前記スパッタリング法において、ターゲットを1つ用い、成膜時の前記基板の温度 $T_s$ が下記式（2）を満足し、前記ターゲット上のパ

ワー密度Dが下記式（4）を満足する条件で成膜する圧電体膜の製造方法。



$$400 < T_s (\text{°C}) < 750 \cdots (2)、$$

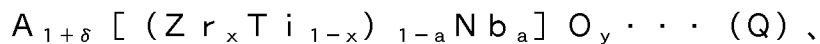
$$3.0 \leq D (\text{W/cm}^2) \leq 4.0 \cdots (4)、$$

但し、式（Q）中、AはPbを主成分とするAサイト元素であり、Zr、Ti、及びNbはBサイト元素である。xは0.4以上1未満、但し0.51以上0.53以下を除く。aは0.08以上である。 $\delta = 0$ 及び $y = 3$ が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準値からずれてもよい。

[請求項7]

基板上に、プラズマを用いるスパッタリング法により、下記式（Q）で表されるペロブスカイト型酸化物を含む圧電体膜を製造する方法であって、

前記スパッタリング法において、ターゲットを2つ用い、成膜時の前記基板の温度 $T_s$ が下記式（2）を満足し、前記ターゲット上のパワー密度Dが下記式（5）を満足する条件で成膜する圧電体膜の製造方法。



$$400 < T_s (\text{°C}) < 750 \cdots (2)、$$

$$3.0 \leq D (\text{W/cm}^2) \leq 6.0 \cdots (5)、$$

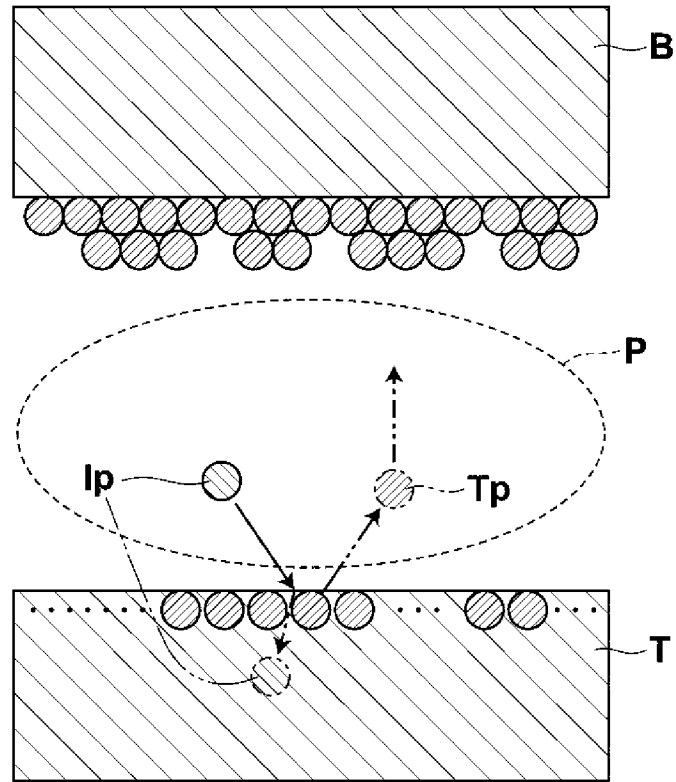
但し、式（Q）中、AはPbを主成分とするAサイト元素であり、Zr、Ti、及びNbはBサイト元素である。xは0.4以上1未満、但し0.51以上0.53以下を除く。aは0.08以上である。 $\delta = 0$ 及び $y = 3$ が標準であるが、これらの値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準値からずれてもよい。

[請求項8]

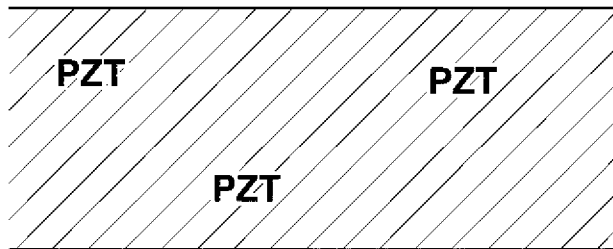
前記基板の温度 $T_s$ が下記式（3）を満足する請求項6又は7記載の圧電体膜の製造方法。

$$450 \leq T_s (\text{°C}) \leq 650 \cdots (3)$$

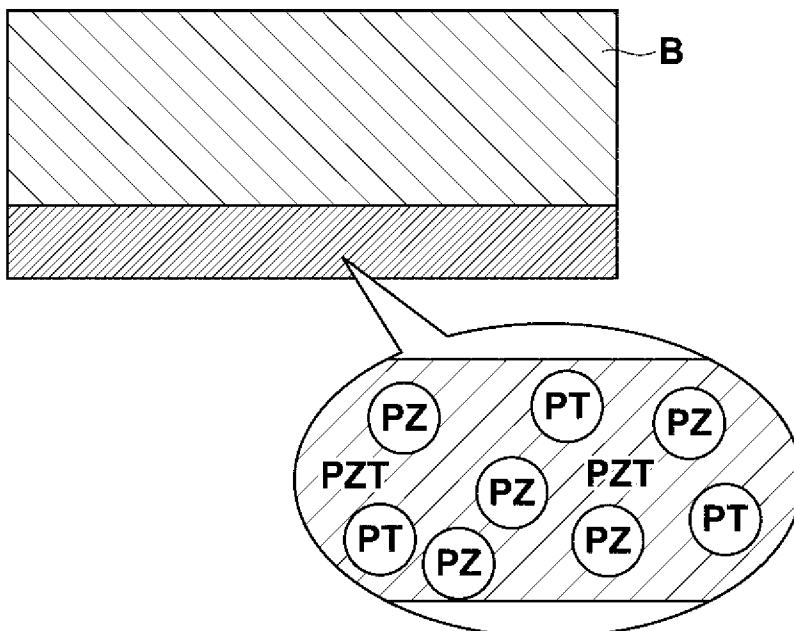
[図1A]



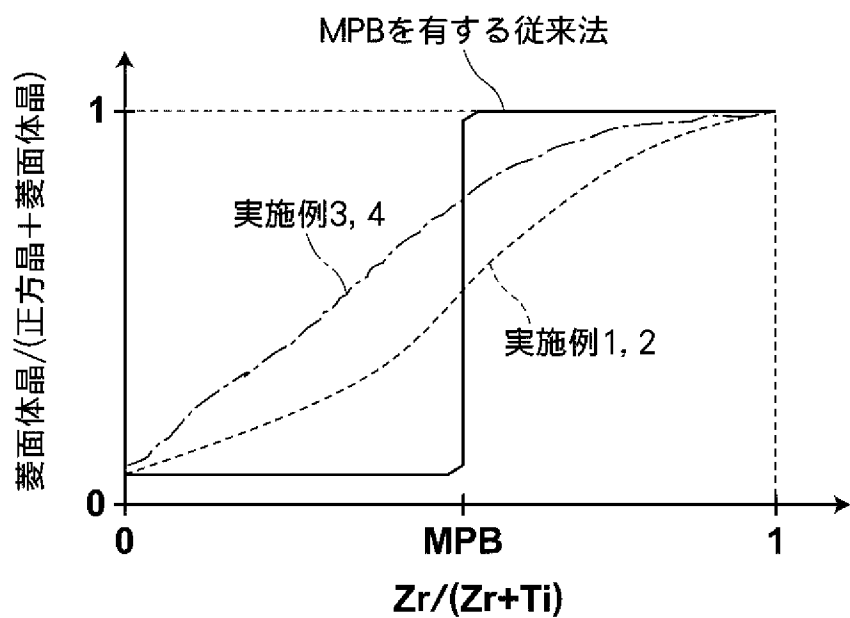
[図1B]



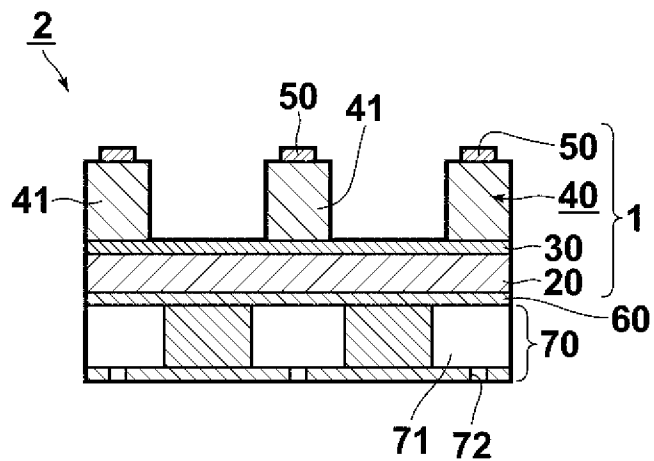
[図1C]



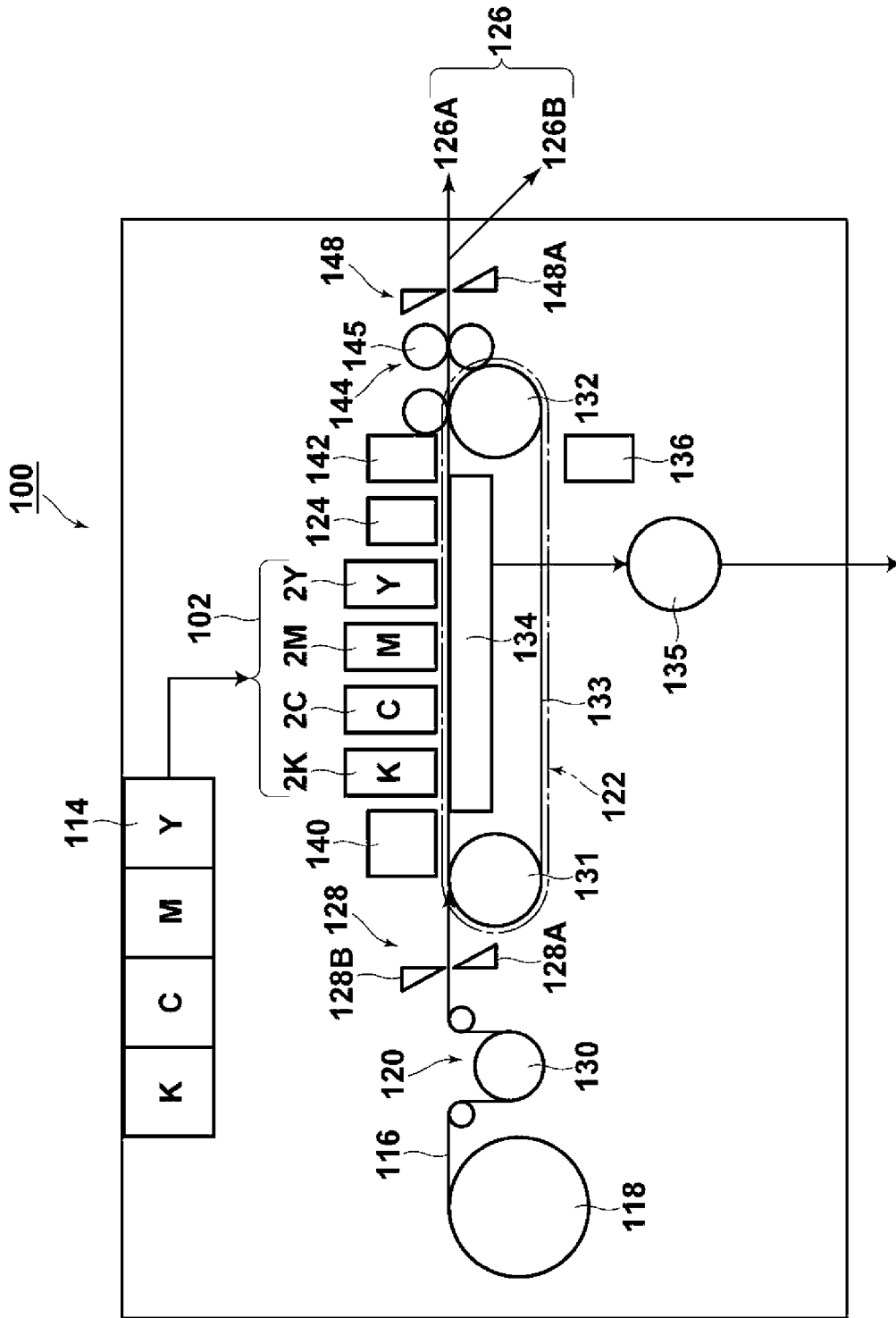
[図2]



[図3]

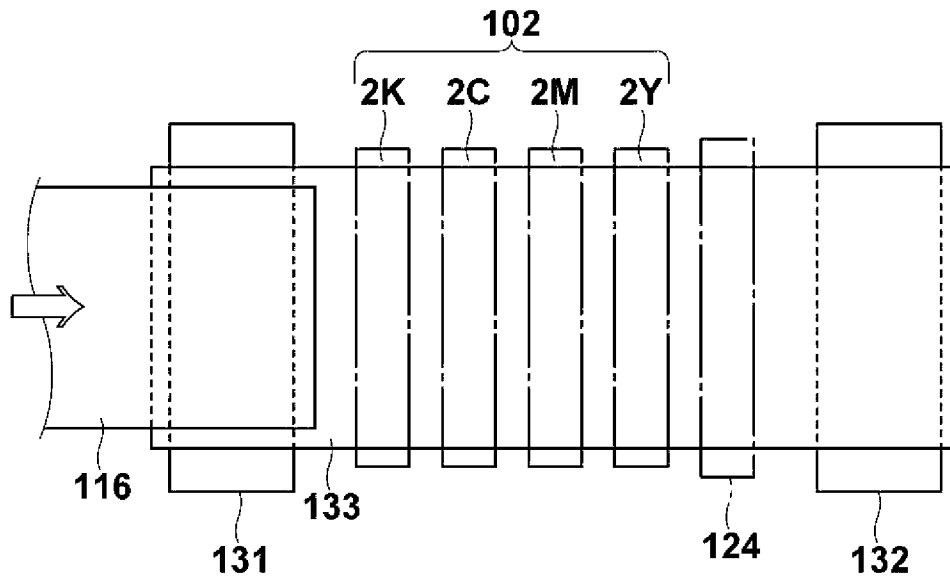


[図4]

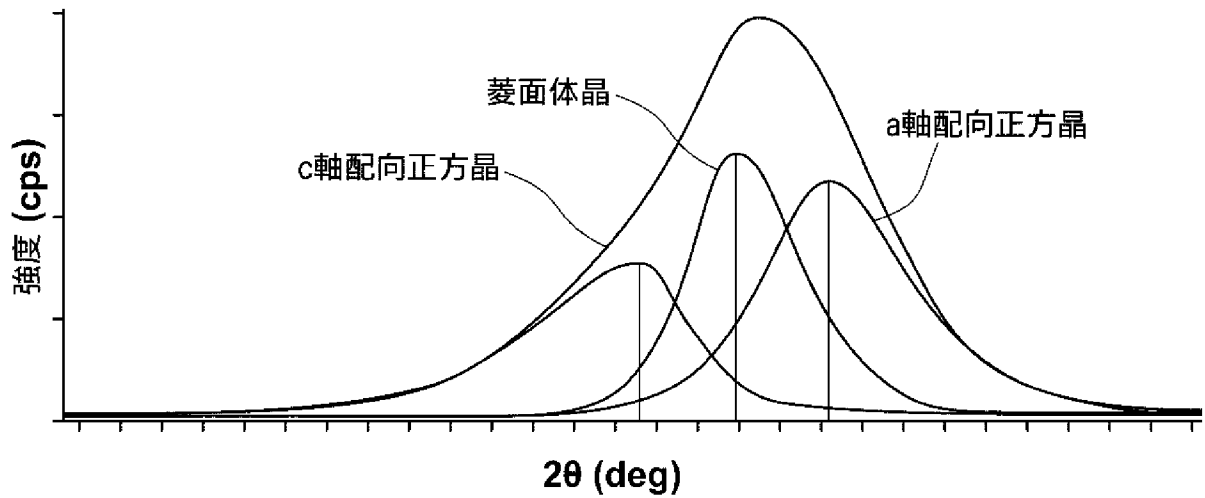




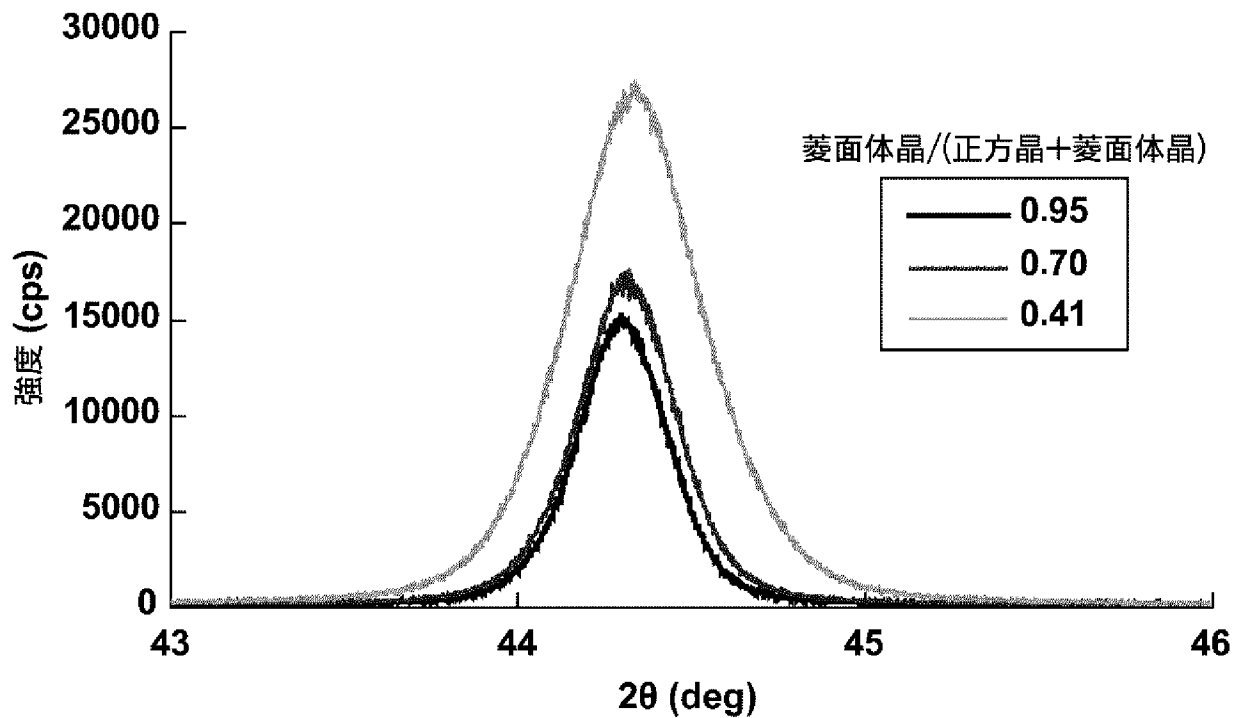
[図5]



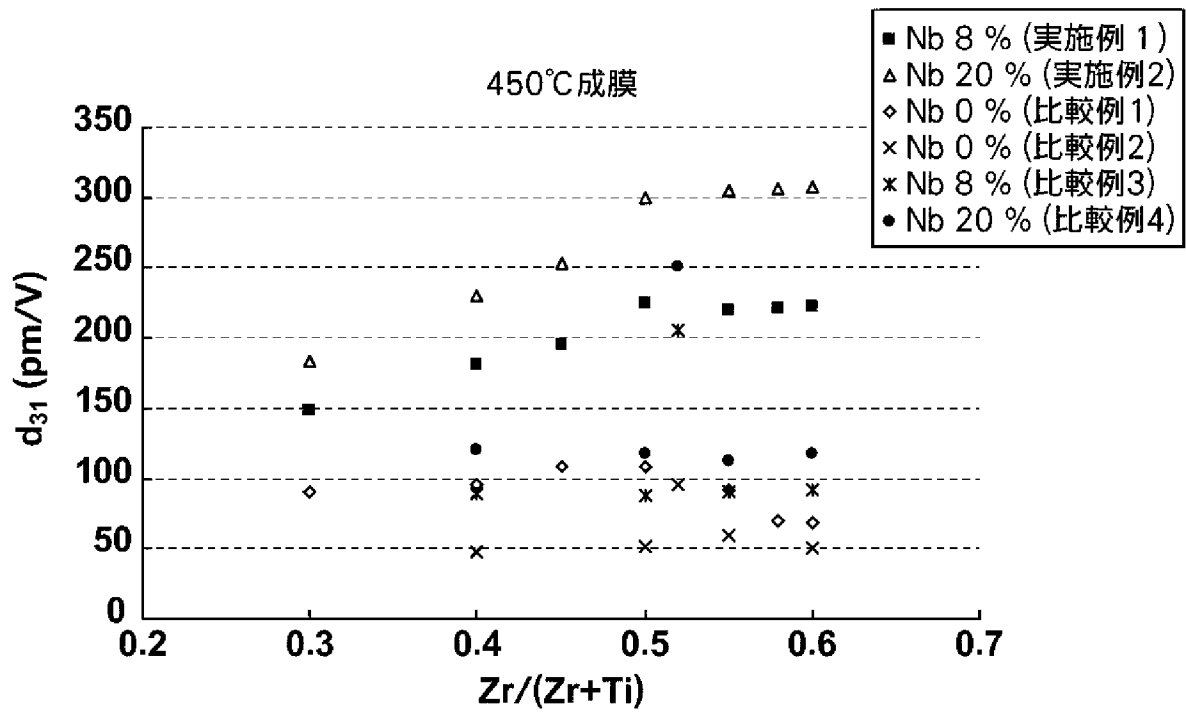
[図6]



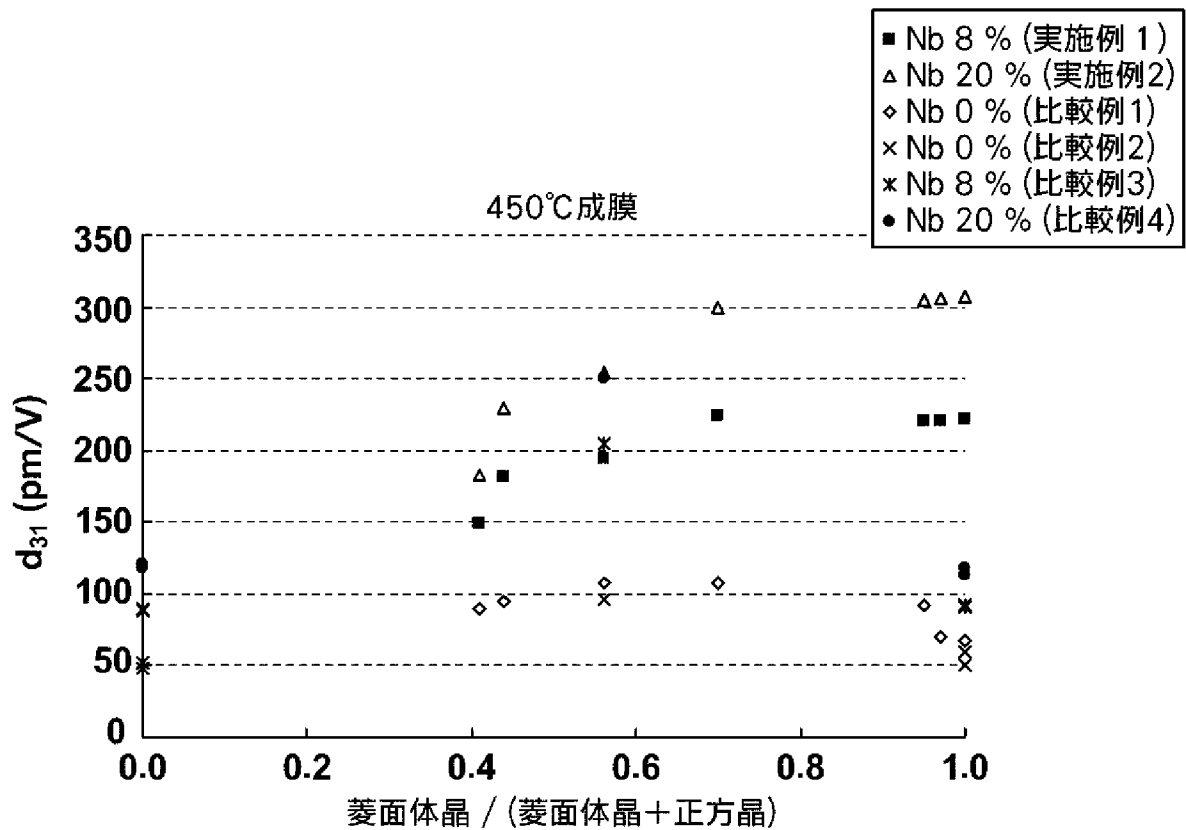
[図7]



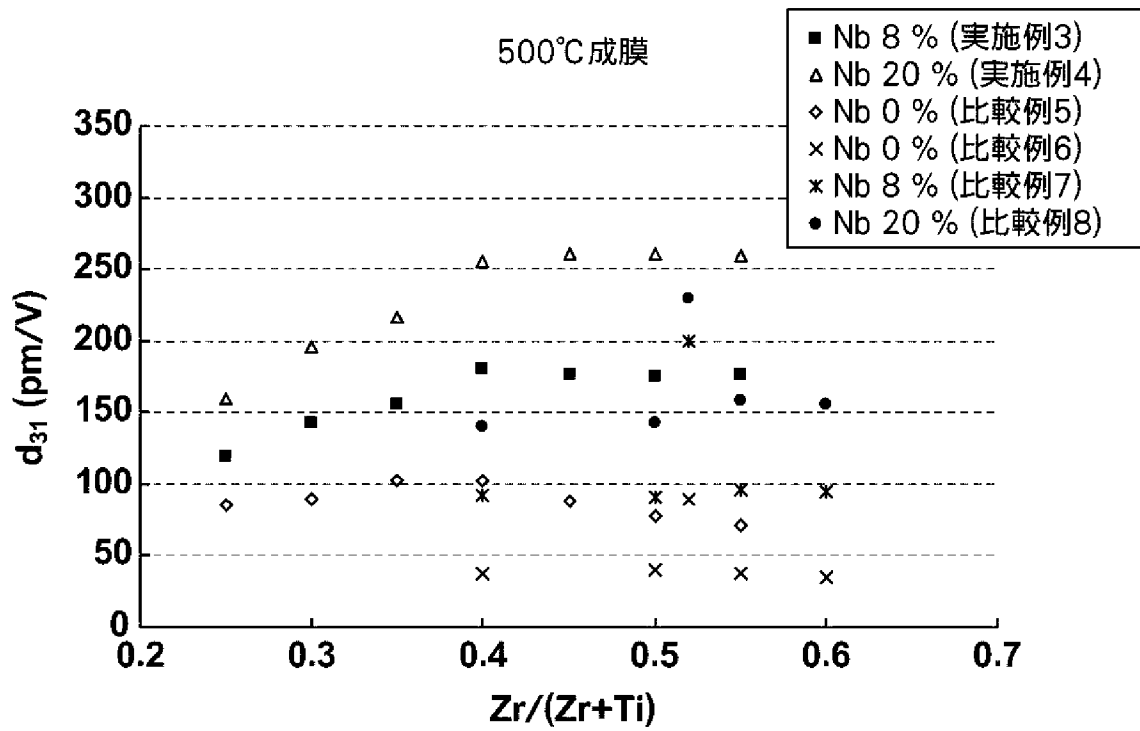
[図8A]



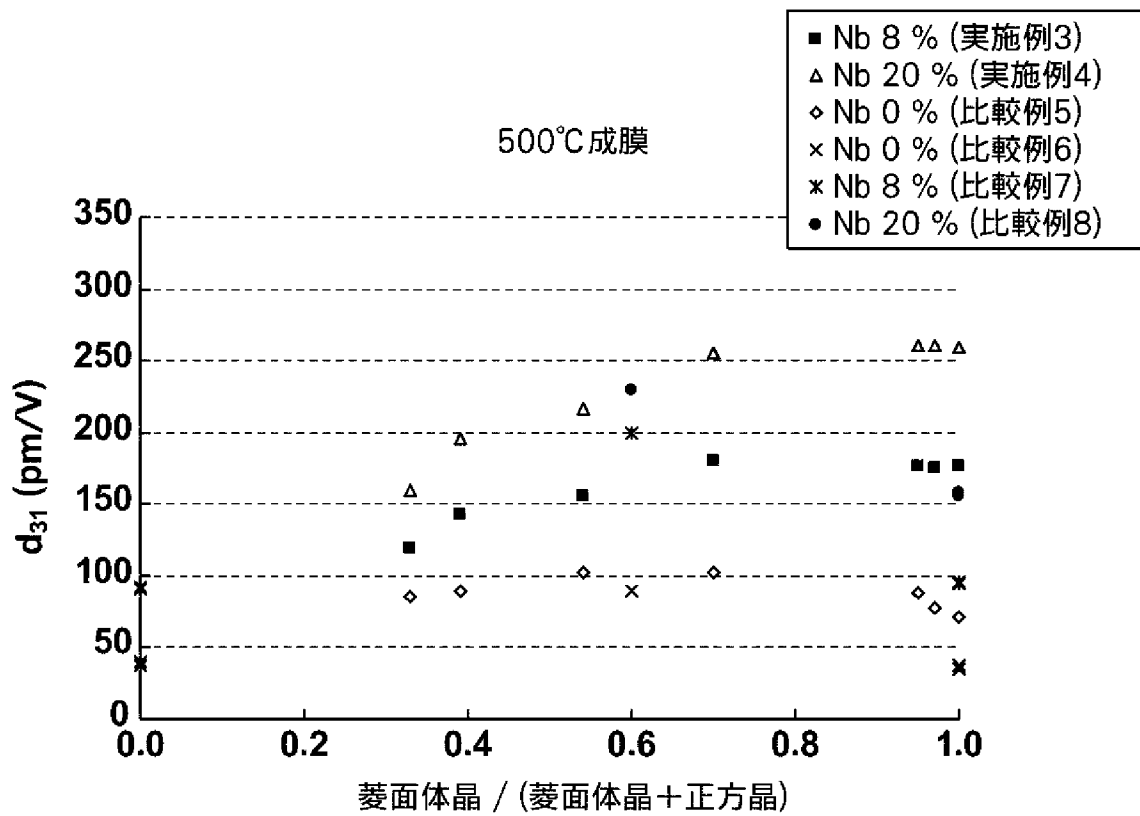
[図8B]



[図9A]



[図9B]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003738

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01L41/187(2006.01)i, B41J2/14(2006.01)i, B41J2/16(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C04B35/493(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/316(2013.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L41/187, B41J2/14, B41J2/16, C01G33/00, C04B35/493, C23C14/08, C23C14/34, H01L41/09, H01L41/316		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-009677 A (Fujifilm Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraphs [0027] to [0093]; fig. 1 to 10 & US 2011/0316393 A1 paragraphs [0037] to [0107]; fig. 1 to 10 & CN 102329132 A	6-8 1-5
Y	JP 2012-009678 A (Fujifilm Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraph [0031] & US 2011/0316937 A1 paragraph [0036] & CN 102299253 A	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 November 2015 (18.11.15)		Date of mailing of the international search report 01 December 2015 (01.12.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003738

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/165110 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 06 December 2012 (06.12.2012), paragraphs [0029] to [0089]; fig. 4 (Family: none)	1-5
A	JP 2005-101512 A (Seiko Epson Corp.), 14 April 2005 (14.04.2005), entire text; all drawings & US 2004/0214352 A1 & EP 1555678 A1 & KR 10-2005-0069933 A & CN 1706007 A	1-8

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01L41/187(2006.01)i, B41J2/14(2006.01)i, B41J2/16(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C04B35/493(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/316(2013.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01L41/187, B41J2/14, B41J2/16, C01G33/00, C04B35/493, C23C14/08, C23C14/34, H01L41/09, H01L41/316</p>											
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年                  日本国公開実用新案公報 1971-2015年                  日本国実用新案登録公報 1996-2015年                  日本国登録実用新案公報 1994-2015年</p>											
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2012-009677 A (富士フイルム株式会社) 2012.01.12, [0027] - [0093] 及び図1-10 &amp; US 2011/0316393 A1, pars. [0037]-[0107], Figs. 1-10 &amp; CN 102329132 A</td> <td>6-8 1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-009678 A (富士フイルム株式会社) 2012.01.12, [0031] &amp; US 2011/0316937 A1, par. [0036] &amp; CN 102299253 A</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X Y	JP 2012-009677 A (富士フイルム株式会社) 2012.01.12, [0027] - [0093] 及び図1-10 & US 2011/0316393 A1, pars. [0037]-[0107], Figs. 1-10 & CN 102329132 A	6-8 1-5	Y	JP 2012-009678 A (富士フイルム株式会社) 2012.01.12, [0031] & US 2011/0316937 A1, par. [0036] & CN 102299253 A	1-5
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y	JP 2012-009677 A (富士フイルム株式会社) 2012.01.12, [0027] - [0093] 及び図1-10 & US 2011/0316393 A1, pars. [0037]-[0107], Figs. 1-10 & CN 102329132 A	6-8 1-5									
Y	JP 2012-009678 A (富士フイルム株式会社) 2012.01.12, [0031] & US 2011/0316937 A1, par. [0036] & CN 102299253 A	1-5									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)                  「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献                  「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>18. 11. 2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>01. 12. 2015</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)                  郵便番号100-8915                  東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>境 周一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3516</p>	<p>5 F 3654</p>									

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2012/165110 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.12.06, [0029] - [0089] 及び図4 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2005-101512 A (セイコーエプソン株式会社) 2005.04.14, 全文 及び全図面 & US 2004/0214352 A1 & EP 1555678 A1 & KR 10-2005-0069933 A & CN 1706007 A	1-8