

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-289982

(P2009-289982A)

(43) 公開日 平成21年12月10日(2009.12.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 41/22 (2006.01)	HO 1 L 41/22 Z	2 C 0 5 7
HO 1 L 41/09 (2006.01)	HO 1 L 41/08 J	
HO 1 L 41/187 (2006.01)	HO 1 L 41/18 1 O 1 B	
HO 1 L 41/18 (2006.01)	HO 1 L 41/18 1 O 1 C	
B 4 1 J 2/045 (2006.01)	HO 1 L 41/18 1 O 1 D	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-140972 (P2008-140972)
 (22) 出願日 平成20年5月29日 (2008.5.29)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 小林 宏之
 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
 (72) 発明者 坂下 幸雄
 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
 Fターム(参考) 2C057 AF51 AG44 BA04 BA14

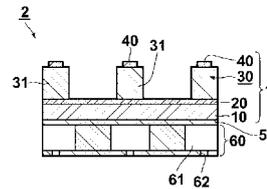
(54) 【発明の名称】 強誘電性酸化物構造体、及び強誘電性酸化物構造体の製造方法、液体吐出装置

(57) 【要約】

【課題】 正方晶系の結晶構造を有する膜厚200nm以上の、(100)単一配向の強誘電体膜を備えた強誘電性酸化物構造体を提供する。

【解決手段】 強誘電性酸化物構造体1は、基板10上に、膜厚が200nm以上の正方晶系の結晶系を有する強誘電体膜30が成膜されたものであって、強誘電体膜30が、(100)単一配向の結晶配向性を有することを特徴とするものである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、膜厚が 200 nm 以上の正方晶系の結晶系を有する強誘電体膜が成膜された強誘電性酸化物構造体において、

前記強誘電体膜が、(100) 単一配向の結晶配向性を有することを特徴とする強誘電性酸化物構造体。

【請求項 2】

下記式 (1) 及び (2) を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の強誘電性酸化物構造体。

$$1.0 < (c/a)_{\text{film}} \quad 1.015 \cdots (1)、$$

$$\frac{\text{film}}{\text{sub}} (\text{ }^{-1}) \quad 3.0 \times 10^{-6} \cdots (2)$$

(式 (1) 及び (2) 中、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比、 $\frac{\text{film}}{\text{sub}}$ は前記基板の熱膨張係数、 film は前記強誘電体膜の熱膨張係数である。)

10

【請求項 3】

下記式 (3) 及び (4) を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の強誘電性酸化物構造体。

$$1.015 < (c/a)_{\text{film}} \quad 1.045 \cdots (3)、$$

$$\frac{\text{film}}{\text{sub}} (\text{ }^{-1}) \quad 9.0 \times 10^{-6} \cdots (4)$$

(式 (3) 及び (4) 中、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比、 $\frac{\text{film}}{\text{sub}}$ は前記基板の熱膨張係数、 film は前記強誘電体膜の熱膨張係数である。)

20

【請求項 4】

下記式 (5) 及び (6) を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の強誘電性酸化物構造体。

$$1.045 < (c/a)_{\text{film}} \quad 1.065 \cdots (5)、$$

$$\frac{\text{film}}{\text{sub}} (\text{ }^{-1}) \quad 12.0 \times 10^{-6} \cdots (6)$$

(式 (5) 及び (6) 中、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比、 $\frac{\text{film}}{\text{sub}}$ は前記基板の熱膨張係数、 film は前記強誘電体膜の熱膨張係数である。)

【請求項 5】

下記式 (7) を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の強誘電性酸化物構造体。

$$\left(\frac{\text{film}}{\text{sub}} (\text{ }^{-1}) \right) \times (T_g - T_c (\text{ })) / (c/a)_{\text{film}} > 2 \quad 30$$

(式 (7) 中、 $\frac{\text{film}}{\text{sub}}$ は前記基板の熱膨張係数、 film は前記強誘電体膜の熱膨張係数、 T_g は前記強誘電体膜の成膜温度、 T_c は相転移温度、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比である。)

【請求項 6】

下記式 (8) を満足することを特徴とする請求項 5 に記載の強誘電性酸化物構造体。

$$\left(\frac{\text{film}}{\text{sub}} (\text{ }^{-1}) \right) \times (T_g - T_c (\text{ })) / (c/a)_{\text{film}} > 3 \quad 40$$

(式 (8) 中、 $\frac{\text{film}}{\text{sub}}$ は前記基板の熱膨張係数、 film は前記強誘電体膜の熱膨張係数、 T_g は前記強誘電体膜の成膜温度、 T_c は相転移温度、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸比である。)

【請求項 7】

前記強誘電体膜が、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸ピスマスカリウム、及びピスマスフェライトからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のペロブスカイト型酸化物を含むことを特徴とする請求項 2, 5, 6 のいずれかに記載の強誘電性酸化物構造体。

【請求項 8】

前記強誘電体膜が、チタン酸ジルコン酸鉛を含むことを特徴とする請求項 3, 5, 6 のいずれかに記載の強誘電性酸化物構造体。

【請求項 9】

50

前記強誘電体膜が、チタン酸鉛を含むことを特徴とする請求項 4, 5, 6 のいずれかに記載の強誘電性酸化物構造体。

【請求項 10】

前記基板が、Si を主成分とするものであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の強誘電性酸化物構造体。

【請求項 11】

前記基板が単結晶基板であり、前記強誘電体膜がエピタキシャル膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の強誘電性酸化物構造体。

【請求項 12】

前記基板の基板表面の結晶面が低指数面からオフカットされた面であり、前記強誘電体膜が、前記面と平行な面内において略一様な結晶配向性を有することを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の強誘電性酸化物構造体。

10

【請求項 13】

前記強誘電体膜に対して膜厚方向に電界を印加する電極とを備えた強誘電体素子であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の強誘電性酸化物構造体。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の強誘電性酸化物構造体からなる圧電素子と、
該圧電素子に隣接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、前記圧電体に対する前記電界の印加に応じて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ことを特徴とする液体吐出装置。

20

【請求項 15】

基板上に、
所定の温度にて結晶構造が相転移する強誘電体膜であって、前記所定の温度以下の温度において正方晶系の結晶構造を有する膜厚 200 nm 以上の強誘電体膜を備えた強誘電性酸化物構造体の製造方法において、

前記強誘電体膜が下記式 (1) を満足するものである場合は、

前記強誘電体膜の熱膨張係数に応じて下記式 (2) を満足する前記基板を用意し、

前記強誘電体膜が下記式 (3) を満足するものである場合は、

前記強誘電体膜の熱膨張係数に応じて下記式 (4) を満足する前記基板を用意し、

前記強誘電体膜が下記式 (5) を満足するものである場合は、

前記強誘電体膜の熱膨張係数に応じて下記式 (6) を満足する前記基板を用意し、

該基板上に前記強誘電体膜を前記所定の温度以上の温度で成膜することを特徴とする強誘電性酸化物構造体の製造方法。

30

$$1.0 < (c/a)_{\text{film}} \cdot 1.015 \cdot \dots (1)、$$

$$\frac{\alpha_{\text{film}}}{\alpha_{\text{sub}}} < 3.0 \times 10^{-6} \cdot \dots (2)、$$

$$1.015 < (c/a)_{\text{film}} \cdot 1.045 \cdot \dots (3)、$$

$$\frac{\alpha_{\text{film}}}{\alpha_{\text{sub}}} < 9.0 \times 10^{-6} \cdot \dots (4)、$$

$$1.045 < (c/a)_{\text{film}} \cdot 1.065 \cdot \dots (5)、$$

$$\frac{\alpha_{\text{film}}}{\alpha_{\text{sub}}} < 12.0 \times 10^{-6} \cdot \dots (6)$$

40

(式中、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比、 α_{sub} は前記基板の熱膨張係数、 α_{film} は前記強誘電体膜の熱膨張係数である。)

【請求項 16】

基板上に、

所定の温度にて結晶構造が相転移する強誘電体膜であって、前記所定の温度以下の温度において正方晶系の結晶構造を有する膜厚 200 nm 以上の強誘電体膜を備えた強誘電性酸化物構造体の製造方法において、

前記強誘電体膜の熱膨張係数及び結晶軸の格子定数比に応じて下記式 (7) を満足する前記基板を用意し、

該基板上に前記強誘電体膜を前記所定の温度以上の温度で成膜することを特徴とする強

50

誘電性酸化物構造体の製造方法。

$$\left(\frac{f_{i l m}}{s_{u b}} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \right) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{f_{i l m}} > 2.5 \times 10^{-4} \quad \dots (7)$$

(式(7)中、 $s_{u b}$ は前記基板の熱膨張係数、 $f_{i l m}$ は前記強誘電体膜の熱膨張係数、 T_g は前記強誘電体膜の成膜温度、 T_c は相転移温度、 $(c/a)_{f_{i l m}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比である。)

【請求項17】

前記強誘電体膜の熱膨張係数及び結晶軸の格子定数比に応じて下記式(8)を満足する前記基板を用意し、

該基板上に前記強誘電体膜を前記所定の温度以上の温度で成膜することを特徴とする請求項16に記載の強誘電性酸化物構造体の製造方法。 10

$$\left(\frac{f_{i l m}}{s_{u b}} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \right) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{f_{i l m}} > 3.0 \times 10^{-4} \quad \dots (8)$$

(式(8)中、 $s_{u b}$ は前記基板の熱膨張係数、 $f_{i l m}$ は前記強誘電体膜の熱膨張係数、 T_g は前記強誘電体膜の成膜温度、 T_c は相転移温度、 $(c/a)_{f_{i l m}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強誘電体素子等の強誘電性酸化物構造体とそれを用いて得られた液体吐出装置、及び強誘電性酸化物構造体の製造方法に関するものである。 20

【背景技術】

【0002】

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、インクジェット式記録ヘッド、原子間力顕微鏡(AFM)、携帯電話のカメラモジュール、超音波素子等に搭載される圧電アクチュエータ等の用途に使用されている。近年、各種電子デバイスの小型化や高密度集積化のニーズに伴って、電子デバイスを薄膜の積層構造とすることにより薄型化を図る試みがなされており、圧電素子においても圧電体膜を備えた構造体を用いられている。かかる構造体において、好適な圧電特性を得るためには、圧電体膜の膜厚は200nm以上であることが好ましく、500nm以上であることがより好ましいとされている。 30

【0003】

圧電材料としては、チタン酸ジルコニウム酸鉛(PZT)等のペロブスカイト型酸化物が広く用いられている。かかる圧電材料は電界無印加時において自発分極性を有する強誘電体である。

【0004】

PZTを始めとする鉛系ペロブスカイト型酸化物は、圧電材料の中で最も利用されている材料であり、電界印加強度の増減によって電界印加方向に伸縮する通常の電界誘起圧電歪が大きいことが知られている。

【0005】

一方、昨今、環境負荷に関する関心が高まっており、欧州のRoHS規制等に代表される鉛規制が材料分野においても進められている。しかしながら、圧電材料に関しては、非鉛系圧電材料において鉛系圧電材料に匹敵する圧電特性が得られないため、規制対象から除外されている状態である。そのため、鉛系圧電材料に匹敵する高い圧電特性を有する非鉛系圧電材料の開発が求められている。 40

【0006】

非鉛系圧電材料において上記通常の電界誘起圧電歪を利用するだけでは歪変位置に限界がある。そのため、90°ドメイン回転等の可逆的非180°ドメイン回転を利用した圧電素子が提案されている。かかる圧電素子では、正方晶系の圧電材料の場合、a軸が電界印加方向に配向したaドメインが、電界印加によって、c軸が電界印加方向に配向したc 50

ドメインに90°ドメイン回転することにより得られる圧電歪と、ドメイン回転後に得られる通常の電界誘起圧電歪の両方を得ることができる。

【0007】

非特許文献1には、c軸配向((001)配向)のチタン酸バリウムの単結晶に、移動性の点欠陥が、その短範囲秩序の対称性が強誘電体相の結晶対称性に一致するように配置された圧電材料が記載されている。この材料では、自発分極軸と電界印加方向とが90°ずれたaドメイン構造((100)配向)の正方晶相が形成され、このドメインの可逆的90°ドメイン回転が起こることが報告されている。しかしながら、非特許文献1の圧電材料は、cドメインの中にaドメインが混在した状態であるため、aドメインの割合が少なく、得られるドメイン回転による効果は充分ではない。正方晶系の圧電材料において、ドメイン回転による効果は、a軸単一配向((100)単一配向)である場合に最大限に発揮される。

10

【0008】

特許文献1には、基板の室温から強誘電体薄膜の成膜温度までの平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7} \sim 1$ 以下である基板上に、 $\langle 100 \rangle$ 方向に強く配向した強誘電体薄膜を備えた強誘電体薄膜素子が開示されている。

【特許文献1】特開平7-300397号公報

【非特許文献1】X.Ren et al, Physical Review B 71, 174108, 2005.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0009】

特許文献1では、実施例1等において、実施例1では異なる平均熱膨張係数を有する基板上に、チタン酸鉛ランタン膜を高周波マグネトロン法により成膜し、基板の平均熱膨張係数の違いによる成膜される膜(膜厚 $1 \mu\text{m}$)の配向性への影響が記載されており(図1)、基板の平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7} \sim 1$ 以下になると、 $\langle 100 \rangle$ 方向に強く配向することが記載されている。しかしながら、図1に示されるXRDにおいて、 $\langle 100 \rangle$ 方向に強く配向しているとされている(A)~(C)のいずれにおいても、 $\langle 001 \rangle$ 方向の配向ピークが観察されており、単一配向膜は得られていない(XRDスペクトルから見積もった配向率は80%程度である。)

【0010】

30

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、正方晶系の結晶構造を有する膜厚 200nm 以上の、 (100) 単一配向の強誘電体膜を備えた強誘電性酸化物構造体を提供することを目的とするものである。

【0011】

また、本発明は、正方晶系の結晶構造を有する膜厚 200nm 以上の、 (100) 単一配向の強誘電体膜を備えた強誘電性酸化物構造体を製造することが可能な、強誘電性酸化物構造体の製造方法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】

本発明の強誘電性酸化物構造体は、基板上に、膜厚が 200nm 以上の正方晶系の結晶系を有する強誘電体膜が成膜された強誘電性酸化物構造体において、前記強誘電体膜が、 (100) 単一配向の結晶配向性を有することを特徴とするものである。

40

本明細書において、「強誘電体膜が、 (001) 単一配向の結晶配向性を有する」とは、強誘電体膜の $\theta/2$ X線回折測定(XRD)において、下記式(i)で表される (001) 面のLotgering配向度Fが90%以上である事を意味する。ここで (001) 面とは、 (001) や (002) 等の等価な面の総称とする。

$$F(\%) = (P - P_0) / (1 - P_0) \times 100 \cdots (i)$$

式(i)中、Pは、配向面からの反射強度の合計と全反射強度の合計の比である。 (001) 配向の場合、Pは、 (001) 面からの反射強度 $I(001)$ の合計 $I(001)$ と、各結晶面 (hkl) からの反射強度 $I(hkl)$ の合計 $I(hkl)$ との比 $\{$

50

$I(001) / I(hkl)$ }) である。例えば、ペロブスカイト結晶において (001) 配向の場合、 $P = I(001) / [I(001) + I(100) + I(101) + I(110) + I(111)]$ である。

P_0 は、完全にランダムな配向をしている試料の P である。

完全にランダムな配向をしている場合 ($P = P_0$) には $F = 0\%$ であり、完全に配向をしている場合 ($P = 1$) には $F = 100\%$ である。

【0013】

本発明の強誘電性酸化物構造体は、強誘電体膜が下記式(1)を満足する場合は下記式(2)を、

$$1.0 < (c/a)_{\text{film}} \cdot 1.015 \cdots (1),$$

$$\frac{(c/a)_{\text{sub}}}{(c/a)_{\text{film}}} > 3.0 \times 10^{-6} \cdots (2),$$

強誘電体膜が下記式(3)を満足する場合は下記式(4)を、

$$1.015 < (c/a)_{\text{film}} \cdot 1.045 \cdots (3),$$

$$\frac{(c/a)_{\text{sub}}}{(c/a)_{\text{film}}} > 9.0 \times 10^{-6} \cdots (4),$$

強誘電体膜が下記式(5)を満足する場合は下記式(6)を満足することが好ましい。

$$1.045 < (c/a)_{\text{film}} \cdot 1.065 \cdots (5),$$

$$\frac{(c/a)_{\text{sub}}}{(c/a)_{\text{film}}} > 12.0 \times 10^{-6} \cdots (6)$$

(式中、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比、 $(c/a)_{\text{sub}}$ は前記基板の熱膨張係数、 α_{film} は前記強誘電体膜の熱膨張係数である。)

本明細書において、熱膨張係数は、室温から成膜温度までの平均熱膨張係数である。

【0014】

また、本発明の強誘電性酸化物構造体は、下記式(7)を満足することが好ましく、下記式(8)を満足することがより好ましい。

$$\frac{\alpha_{\text{sub}}}{\alpha_{\text{film}}} \times (T_g - T_c) > 2.5 \times 10^{-4} \cdots (7)$$

$$\frac{\alpha_{\text{sub}}}{\alpha_{\text{film}}} \times (T_g - T_c) > 3.0 \times 10^{-4} \cdots (8)$$

(式(7)、(8)中、 α_{sub} は前記基板の熱膨張係数、 α_{film} は前記強誘電体膜の熱膨張係数、 T_g は前記強誘電体膜の成膜温度、 T_c は相転移温度、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の格子定数比である。

【0015】

本発明の強誘電性酸化物構造体において、前記強誘電体膜としては、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸ビスマスカリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種のペロブスカイト型酸化物を含むものが挙げられる。

【0016】

本発明の強誘電性酸化物構造体において、前記基板は、Siを主成分とするものであることが好ましい。「主成分」は、含量80モル%以上の成分と定義する。

【0017】

また、前記基板は単結晶基板であることが好ましく、前記強誘電体膜はエピタキシャル膜であることが好ましい。

【0018】

また、前記基板として、基板表面の結晶面が低指数面から低指数面からオフカットされた面であるものを用いれば、前記強誘電体膜が、前記面と平行な面内において略一様な結晶配向性を有するものとすることができる。

本明細書において、低指数面とは (abc) 面 (但し、 $a \sim c$ はいずれも0又は1、 $a + b + c = 1$) で表される面と定義する。

【0019】

本発明の強誘電性酸化物構造体は、前記強誘電体膜に対して膜厚方向に電界を印加する電極を備えた強誘電体素子であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0020】

本発明の液体吐出装置は、上記本発明の強誘電性酸化物構造体からなる圧電素子と、該圧電素子に隣接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、前記圧電体に対する前記電界の印加に応じて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ことを特徴とするものである。

【0021】

本発明の第1の強誘電性酸化物構造体の製造方法は、基板上に、所定の温度にて結晶構造が相転移する強誘電体膜であって、前記所定の温度以下の温度において正方晶系の結晶構造を有する膜厚200nm以上の強誘電体膜を備えた強誘電性酸化物構造体の製造方法において、

前記強誘電体膜が下記式(1)を満足するものである場合は、前記強誘電体膜の熱膨張係数に応じて下記式(2)を満足する前記基板を用意し、

前記強誘電体膜が下記式(3)を満足するものである場合は、前記強誘電体膜の熱膨張係数に応じて下記式(4)を満足する前記基板を用意し、

前記強誘電体膜が下記式(5)を満足するものである場合は、前記強誘電体膜の熱膨張係数に応じて下記式(6)を満足する前記基板を用意し、

該基板上に前記強誘電体膜を前記所定の温度以上の温度で成膜することを特徴とするものである。

$$1.0 < (c/a)_{\text{film}} \leq 1.015 \quad \dots (1)、$$

$$\alpha_{\text{sub}} < 3.0 \times 10^{-6} \quad \dots (2)、$$

$$1.015 < (c/a)_{\text{film}} \leq 1.045 \quad \dots (3)、$$

$$\alpha_{\text{sub}} < 9.0 \times 10^{-6} \quad \dots (4)、$$

$$1.045 < (c/a)_{\text{film}} \leq 1.065 \quad \dots (5)、$$

$$\alpha_{\text{sub}} < 12.0 \times 10^{-6} \quad \dots (6)$$

(式中、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比、 α_{sub} は前記基板の熱膨張係数、 α_{film} は前記強誘電体膜の熱膨張係数である。)

【0022】

本発明の第2の強誘電性酸化物構造体の製造方法は、基板上に、所定の温度にて結晶構造が相転移する強誘電体膜であって、前記所定の温度以下の温度において正方晶系の結晶構造を有する膜厚200nm以上の強誘電体膜を備えた強誘電性酸化物構造体の製造方法において、

前記強誘電体膜の熱膨張係数及び結晶軸の格子定数比に応じて下記式(7)、好ましくは下記式(8)を満足する前記基板を用意し、該基板上に前記強誘電体膜を前記所定の温度以上の温度で成膜することを特徴とするものである。

$$\left(\alpha_{\text{sub}} \right) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{\text{film}} > 2.5 \times 10^{-4} \quad \dots (7)、$$

$$\left(\alpha_{\text{sub}} \right) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{\text{film}} > 3.0 \times 10^{-4} \quad \dots (8)$$

(式(7)、(8)中、 α_{sub} は前記基板の熱膨張係数、 α_{film} は前記強誘電体膜の熱膨張係数、 T_g は前記強誘電体膜の成膜温度、 T_c は相転移温度、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比である。)

【0023】

特許文献1の段落[0010]には、キュリー温度以上の温度にて成膜され、その後キュリー温度を経て冷却されて得られるチタン酸鉛等のペロブスカイト型酸化物膜は、基板の熱膨張係数が成膜される薄膜の熱膨張係数よりも大きい場合に、冷却過程において薄膜に熱圧縮応力がかかるため、キュリー温度にて正方晶に相転移する際に歪みエネルギーが小さくなる方向、すなわち<001>軸が基板面と垂直となる方向に配向するように、cドメインが急激に増大することが記載されている。特許文献1では、かかる知見を<100>配向へ応用し、<100>方向に強く配向した強誘電体薄膜を備えた強誘電体薄膜素子を得ている。

10

20

30

40

50

【0024】

従って、基板とその上に成膜される薄膜との熱膨張係数差により発生する応力により a ドメインを増加させる点では本発明と同様である。しかしながら、「背景技術」の項において記載したように、特許文献 1 では単一配向膜は得られていない（配向率約 80%）。

【0025】

本発明は、基板上に、膜厚が 200 nm 以上の正方晶系の結晶系を有する強誘電体膜が成膜された強誘電性酸化物構造体において、強誘電体膜を (100) 単一配向膜とするための強誘電体膜及び基板に要求される条件を初めて見だし、それを適用したものである。特許文献 1 には、強誘電体薄膜を単一配向膜とするための条件、及び指針については記載も示唆もされていない。

【発明の効果】

【0026】

本発明の強誘電性酸化物構造体は、基板上に、膜厚が 200 nm 以上の、正方晶系の結晶系を有する (100) 単一配向の強誘電体膜を備えたものである。かかる構成では、膜厚が 500 nm 以上の正方晶系の強誘電体膜が (100) 単一配向であるため、90°ドメイン回転等の非 180°ドメイン回転による効果等、(100) 配向に基づく強誘電体膜の機能を最大限に発揮させることができる。従って、デバイス特性上、200 nm 以上の膜厚を有する正方晶系の強誘電体膜を有することが好ましい圧電素子や焦電素子等の強誘電体素子等の強誘電性酸化物構造体において、(100) 配向に基づく素子特性を最適化することができる。

【0027】

また、本発明の強誘電性酸化物構造体の製造方法は、膜厚 200 nm 以上の正方晶系の強誘電体膜を成膜する際に、基板と強誘電体膜との熱圧縮応力及び熱膨張係数差を最適化することにより、(100) 単一配向の強誘電体膜を成膜可能であることを初めて見出したものである。本発明の強誘電性酸化物構造体の製造方法によれば、デバイス特性上、200 nm 以上の膜厚を有する正方晶系の強誘電体膜を備えていることが好ましい圧電素子や焦電素子等の強誘電体素子において、強誘電体膜を (100) 単一配向とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

「圧電素子（強誘電体素子，強誘電性酸化物構造体）及びインクジェット式記録ヘッド」

図 1 を参照して、本発明に係る実施形態の圧電素子（強誘電体素子，強誘電性酸化物構造体）の構造について説明する。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 2 はインクジェット式記録ヘッドの要部断面図（圧電素子の厚み方向の断面図）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。

【0029】

図 1 に示されるように、圧電素子（強誘電体素子，強誘電性酸化物構造体）1 は、基板 10 上に、下部電極 20 と、膜厚 200 nm 以上の正方晶構造を有する圧電体膜（強誘電体膜）30 と、上部電極 40 とが順次積層された素子であり、圧電体膜 30 に対して、下部電極 20 と上部電極 40 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 30 と各電極との間には、バッファ層 50 等の各種機能層を備えていてもよい。

【0030】

下部電極 20 は基板 10 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 31 がストライプ状に配列したパターンの圧電体膜 30 が形成され、各凸部 31 の上に上部電極 40 が形成されている。

【0031】

圧電体膜 30 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 30 は連続膜でも構わない。但し、圧電体膜 30 は、連続膜ではなく、互いに分離した

10

20

30

40

50

複数の凸部 31 からなるパターンで形成することで、個々の凸部 31 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。

【0032】

インクジェット式記録ヘッド（液体吐出装置）3 は、概略、上記構成の圧電素子 1 の基板 10 の下面に、振動板 50 を介して、インクが貯留されるインク室（液体貯留室）61 及びインク室 61 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）62 を有するインクノズル（液体貯留吐出部材）60 が取り付けられたものである。インク室 61 は、圧電体膜 30 の凸部 31 の数及びパターンに対応して、複数設けられている。

【0033】

インクジェット式記録ヘッド 2 では、圧電素子 1 の凸部 31 に印加する電界強度を凸部 31 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 61 からのインクの吐出や吐出量の制御が行われる。

【0034】

圧電素子 1 において、下部電極 20 の主成分としては特に制限なく、Au, Pt, Ir, IrO₂, RuO₂, LaNiO₃, 及び SrRuO₃ 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 40 の主成分としては特に制限なく、下部電極 20 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。

【0035】

下部電極 20 と上部電極 40 の厚みは特に制限なく、例えば 200 nm 程度である。圧電体膜 30 の膜厚は 200 nm 以上であり、500 nm 以上であることが好ましい。

【0036】

圧電素子 1 において、圧電体膜 30 は (100) 単一配向 (a 軸単一配向) の結晶配向性を有している。(100) 単一配向である圧電体膜 30 では、90° 分極回転等の非 180° 分極回転による圧電性能が最大限に発揮される。

【0037】

圧電素子 1 において、圧電体膜 30 としては、膜厚 200 nm 以上の正方晶構造を有するものであれば特に制限されない。圧電体膜 30 としては、鉛系及び非鉛系を問わず各種ペロブスカイト型酸化物を含むものが挙げられる。ペロブスカイト型酸化物からなる圧電体膜は、電圧無印加時において自発分極性を有する強誘電体膜である。

【0038】

「背景技術」の項において、現在、鉛系圧電材料に匹敵する高い圧電特性を有する非鉛系圧電材料の開発が求められており、非鉛系の圧電材料は、通常電界誘起圧電歪を利用するだけでは歪変位量に限界があることを述べた。上記したように、圧電素子 1 によれば、90° ドメイン回転等の可逆的非 180° ドメイン回転による圧電性能を最大限に発揮されるため、通常電界誘起圧電歪の小さい非鉛系の圧電体膜 30 においても、高い圧電性能を実現することができる。非鉛系の圧電体膜 30 としては、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸ビスマスカリウム、ビスマスフェライトからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のペロブスカイト型酸化物を含むものが挙げられる。

【0039】

また、鉛系の圧電体膜 30 としては、下記一般式 (P) で表されるペロブスカイト型酸化物を含むもの等が挙げられる。

一般式 $A_a B_b O_3 \cdots (P)$

(式中、A: A サイトの元素であり、P b を含む少なくとも 1 種の元素、

B: B サイトの元素であり、Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Sc, Co, Cu, In, Sn, Ga, Zn, Cd, Fe, 及び Ni からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、

O: 酸素原子。

10

20

30

40

50

a = 1 . 0 かつ b = 1 . 0 である場合が標準であるが、これらの数値はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で 1 . 0 からずれてもよい。)

式 (P) 中、A サイトの P b 以外の元素としては、L a 等のランタニド元素や B a 等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

圧電体膜 3 0 は、相転位温度 (キュリー温度) T c において相転移するものであり、T c 以上の温度では自発分極が消失した常誘電体となっている。圧電素子 1 では、成膜後の降温過程において圧電体膜 3 0 にかかる熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ により、圧電体膜 3 0 が (1 0 0) 単一配向となる。熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ は、基板 1 0 の熱膨張係数 α_{sub} と、その上に成膜される圧電体膜 3 0 の熱膨張係数 α_{film} が、 $(\alpha_{film} - \alpha_{sub}) > 0$ である場合に生じるものである。

10

【 0 0 4 1 】

従って、基板 1 0 としては、成膜後の降温過程において圧電体膜 3 0 に、(1 0 0) 単一配向となりうる熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ を与えられる熱膨張係数 α_{sub} を有するものであれば特に制限されない。基板 1 0 に要求される熱膨張係数 α_{sub} は、成膜される圧電体膜 3 0 の熱膨張係数 α_{film} 、及び、成膜温度 T g に応じて適宜選択される。

【 0 0 4 2 】

例えば、圧電体膜 3 0 が上記のようなペロブスカイト型酸化物膜である場合、良好な結晶性を有し、圧電特性の良好な膜を得るためには、圧電体膜 3 0 は、圧電体膜 3 0 のキュリー温度 (相転移温度) T c 以上の温度 T g で成膜されることが好ましい。T c 以上の温度 T g で圧電体膜 3 0 を成膜する場合、成膜後の降温過程においてキュリー温度 T c を通過することになるが、相転位時に熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ が存在していると、熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ を吸収する向き、すなわち、結晶軸が、基板 1 0 の表面と垂直方向に短く、平行方向に長くなる (1 0 0) 面配向となりやすくなる。

20

【 0 0 4 3 】

相転移温度 T c までに圧電体膜 3 0 にかかる熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ は、 $(\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \times (T_g - T_c)$ で表すことができる。本発明者らは、圧電体膜 3 0 の一般的な成膜温度 T g を考慮し、圧電体膜 3 0 が (1 0 0) 単一配向となりうる熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ を与える $(\alpha_{film} - \alpha_{sub})$ の値について検討を行った。その結果、圧電体膜 3 0 を (1 0 0) 単一配向とするために必要な熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ 及び $(\alpha_{film} - \alpha_{sub})$ は、圧電体膜 3 0 の結晶軸の格子定数比 (a 軸と c 軸の格子定数の比) $(c / a)_{film}$ により影響を受けることがわかった (後記実施例を参照)。表 1 に、主なペロブスカイト型酸化物の a 軸長と c 軸長、及びその比 (結晶軸の格子定数比) を示す。表 1 において、P Z T は、組成によって異なるため、2 つの組成について示してある。

30

【 0 0 4 4 】

【表 1】

	a 軸長 (Å)	c 軸長 (Å)	c / a
BiFeO ₃	3.980	4.010	1.0075
BaTiO ₃	3.989	4.029	1.0100
Pb(Zr _{0.52} ,Ti _{0.48})O ₃	4.036	4.146	1.0270
Pb(Zr _{0.44} ,Ti _{0.53})O ₃	4.017	4.139	1.0300
PbTiO ₃	3.896	4.136	1.0616

40

【 0 0 4 5 】

例えば、圧電体膜 3 0 が下記式 (1) を満足する場合、下記式 (2) を満足する基板 1 0 を用いることにより、(1 0 0) 単一配向とすることができる。かかる基板 1 0 としては、L a A l O ₃ (L A O) ($\alpha_{sub} (^{-1}) = 12 . 5 \times 10^{-6}$)、S r T i O ₃ (S T O) ($\alpha_{sub} (^{-1}) = 11 . 1 \times 10^{-6}$)、N d G a O ₃ (N G O) (

50

$\alpha_{\text{sub}}^{-1} = 10.0 \times 10^{-6}$)、 KTaO_3 (KTO) ($\alpha_{\text{sub}}^{-1} = 6.0 \times 10^{-6}$)、 Si ($\alpha_{\text{sub}}^{-1} = 3.0 \times 10^{-6}$) 等が挙げられる。下記式 (1) を満足する圧電体膜 30 としては、チタン酸バリウム (BaTiO_3)、チタン酸バリウムストロンチウム ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$)、チタン酸ジルコン酸バリウム ($\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$)、チタン酸ビスマスカリウム ($(\text{Bi}, \text{K})\text{TiO}_3$)、ビスマスフェライト (BiFeO_3) 等を含むものが挙げられる。

$$1.0 < (c/a)_{\text{film}} \leq 1.015 \quad \dots (1)、$$

$$\alpha_{\text{film}} \leq \alpha_{\text{sub}}^{-1} \leq 3.0 \times 10^{-6} \quad \dots (2)$$

(式中、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比、 α_{sub} は前記基板の熱膨張係数、 α_{film} は前記強誘電体膜の熱膨張係数である。)

10

【 0046 】

また、圧電体膜 30 が下記式 (3) を満足する場合は、下記式 (4) を満足する基板 10 を用いることにより、(100) 単一配向とすることができる。かかる基板 10 としては、 KTaO_3 ($\alpha_{\text{sub}}^{-1} = 6.0 \times 10^{-6}$)、 Si ($\alpha_{\text{sub}}^{-1} = 3.0 \times 10^{-6}$) 等が挙げられる。下記式 (3) を満足する圧電体膜 30 としては、チタン酸ジルコニウム酸鉛 (PZT) 等、上記一般式 (P) で表されるペロブスカイト型酸化物の一部を含むものが挙げられる。

$$1.015 < (c/a)_{\text{film}} \leq 1.045 \quad \dots (3)、$$

$$\alpha_{\text{film}} \leq \alpha_{\text{sub}}^{-1} \leq 9.0 \times 10^{-6} \quad \dots (4)$$

(式中、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比、 α_{sub} は前記基板の熱膨張係数、 α_{film} は前記強誘電体膜の熱膨張係数である。)

20

【 0047 】

また、圧電体膜 30 が下記式 (5) を満足する場合は、下記式 (6) を満足する基板 10 を用いることにより、(100) 単一配向とすることができる。かかる基板 10 としては、 Si ($\alpha_{\text{sub}}^{-1} = 3.0 \times 10^{-6}$) 等が挙げられる。下記式 (5) を満足する圧電体膜 30 としては、チタン酸鉛 (PbTiO_3) 等、上記一般式 (P) で表されるペロブスカイト型酸化物の一部を含むものが挙げられる。

$$1.045 < (c/a)_{\text{film}} \leq 1.065 \quad \dots (5)、$$

$$\alpha_{\text{film}} \leq \alpha_{\text{sub}}^{-1} \leq 12.0 \times 10^{-6} \quad \dots (6)$$

(式中、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比、 α_{sub} は前記基板の熱膨張係数、 α_{film} は前記強誘電体膜の熱膨張係数である。)

30

【 0048 】

上記した基板 10 の条件は、それぞれ式 (1)、(3)、(5) を満足する圧電体膜 30 の一般的な成膜温度 T_g の範囲において、圧電体膜 30 を熱膨張係数 α_{sub} の異なる基板 10 上に成膜して、得られた圧電体膜 30 の結晶配向性を調べた結果 (実施例 1、図 6) により導出したものである。図 6 からわかるように、基板 10 が Si 基板である場合は、成膜温度によらず、(100) 単一配向の圧電体膜 30 が得られている。しかしながら、基板 10 が Si 以外のものについては成膜温度 T_g が低い条件、すなわち、成膜温度の T_g とキュリー温度 T_c との差が充分でない条件では、(100) 単一配向が得られない場合がある。

40

【 0049 】

そこで、比較的広範囲の熱膨張係数 α_{film} において、(100) 単一配向膜が得られるための熱引っ張り応力 σ_{thermal} の値を見積もった。その結果、下記式 (7) を満足する場合に、好ましくは下記式 (8) を満足する場合に、圧電体膜 30 を (100) 単一配向とすることができることがわかった (後記実施例を参照)。

$$\left(\frac{\alpha_{\text{film}}}{\alpha_{\text{sub}}^{-1}} \right) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{\text{film}} > 25 \times 10^{-4} \quad \dots (7)、$$

$$\left(\frac{\alpha_{\text{film}}}{\alpha_{\text{sub}}^{-1}} \right) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{\text{film}} > 30 \times 10^{-4} \quad \dots (8)$$

(式 (7)、(8) 中、 α_{sub} は前記基板の熱膨張係数、 α_{film} は前記強誘電体膜

50

の熱膨張係数、 T_g は前記強誘電体膜の成膜温度、 T_c は相転移温度、 $(c/a)_{film}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比である。))

【0050】

基板10の配向性は特に制限されないが、圧電体膜30は、より単結晶に近い結晶構造となるエピタキシャル膜であることが好ましいため、圧電体膜30がエピタキシャル成長可能な結晶配向性を有していることが好ましく、単結晶基板であることが好ましい。

以下に、 T_c 以上の温度 T_g で圧電体膜30を成膜する場合の、圧電素子1の製造方法の一例及び、製造過程における圧電体膜30のドメインの結晶系及び配向状態等について、図2を参照して説明する。図2は圧電素子1の製造工程図(基板の厚み方向の断面図)である。わかりやすいように、図2においては、パターニングされていない圧電素子を例にその製造工程について説明する。図2ではパッファ層50は省略してある。

10

【0051】

まず、圧電体膜30の熱膨張係数 α_{film} に応じて、上記式(1)及び/又は(2)を満足する基板10を用意し(図2(a))、その上に、下部電極20を成膜する。

【0052】

次いで、相転移温度 T_c 以上の温度 T_g で圧電体膜30を成膜する(図2(b))。成膜直後の圧電体膜30は、成膜時は相転移温度 T_c 以上であるので、正方晶以外の結晶系となっている。例えば、ペロブスカイト型酸化物等の強誘電体や、強磁性体等である場合は、 T_c はキュリー温度であり、 T_c 以上では主に立方晶系の結晶系となり、自発分極や自発磁化が消失して常誘電体や常磁性体となっている。図2(b)~(d)には、各段階における圧電体膜30のドメイン30D及び圧電体膜30にかかる熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ を、 T_c 以上の温度における結晶系が立方晶系である場合を例に模式的に示してある。上述した鉛含有ペロブスカイト型酸化物は強誘電性を有するものであり、「背景技術」の項目で述べたように、良好な結晶性を有するペロブスカイト型酸化物膜とするためには、成膜温度 T_g は、 T_c 以上の温度であることが好ましく、成膜する圧電体膜30の種類及び組成に応じて、好適な温度とすればよい。

20

【0053】

上記したように、圧電体膜30は、成膜後の降温過程に生じる、基板10と圧電体膜30との熱膨張係数差に起因する応力を利用して配向を制御されるものであるので、かかる配向制御が可能であれば、圧電体膜30の成膜方法は特に制限されない。圧電体膜30の成膜方法としては、スパッタ法やパルスレーザーデポジション法(PLD法)、MOCVD法等の気相法や、ゾルゲル法等の液相法等が挙げられる。

30

【0054】

成膜後、圧電体膜30は、相転移温度 T_c (キュリー温度)を経て常温まで自然冷却されて得られるため、成膜時には、例えば立方晶系の結晶構造であるが、冷却過程においてキュリー点で相転移して正方晶系の結晶構造となる。この冷却過程において、本発明では、基板10と圧電体膜30の熱膨張係数の差 $(\alpha_{film} - \alpha_{sub})$ が大きければ、圧電体膜30の収縮率の方が基板10の収縮率より格段に大きくなり、圧電体膜30の温度 T が $T_c < T < T_g$ の範囲においては圧電体膜30には、膜厚と垂直な方向に大きな熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ による熱歪みが生じる(図2(c))。

40

【0055】

圧電体膜30は、相転移温度 T_c 以下の常温では正方晶系の結晶系であるので、相転移温度 T_c において結晶系が正方晶系に相転移する。 T_c 近傍において熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ が圧電体膜30にかかっていない場合は、基板10と圧電体膜30との格子ミスフィットによる格子歪みにより影響を受けるものの、膜厚が500nm以上である場合にはその影響力は小さく、配向を制御するほどの影響力は得られない。

【0056】

一方、圧電体膜30の温度 T が T_c となる相転移時に、熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ が存在していると、熱引っ張り応力 $\sigma_{thermal}$ を吸収する向き、すなわち、結晶軸が、基板10の表面と平行方向に長く、垂直方向に短くなる(100)面配向となりやすくなる。こ

50

のとき、圧電体膜 30 が (100) 単一配向となるに十分な熱引っ張り応力 σ_{thermal} を生じることができない場合は、(001) 配向のドメインが混在したものとなるが、十分な熱引っ張り応力 σ_{thermal} を生じることができる場合、すなわち、上記した条件を満足する場合には、(100) 単一配向の圧電体膜 30 を得ることができる (図 2 (d))。

更に、得られた圧電体膜 30 の上に、上部電極 40 を成膜して圧電素子 1 を製造することができる (図 2 (e))。

【0057】

また、圧電素子 1 において、基板 10 として、基板表面の結晶面が低指数面から、傾斜した面であるものを用いれば、圧電体膜 30 が、基板表面と平行な面内において略一様な結晶配向性を有するものとすることができる。

10

【0058】

図 3 A, B は、基板 10 の表面の原子配列、及びその上に成膜された圧電体膜 30 のドメインについて模式的に示したものである。基板 10 上に成膜される圧電体膜 30 は、基板表面の結晶格子により配向方向に影響をうける。

【0059】

正方晶系である圧電体膜がエピタキシャル成長により a 軸配向する際には、下地基板に対して 2 種類の整合方向がある。図 3 の a1 と a2 である。通常よく用いられる、下地基板が立方晶系及び正方晶系の結晶構造を持つ材料の (001) 面である基板 10 の場合は、a1 と a2 のどちらをとっても格子ミスマッチは同じである為、圧電体膜 30 には a1 ドメインと a2 ドメインが混在する。(図 3 A)

20

一方で、下地基板が基板表面の結晶面が低指数面からオフカットしたような基板 10 は、基板の表面の原子配列が長方形になる。この場合には、a1 と a2 とで格子ミスマッチが異なる為、圧電体膜 30 は、選択的に一方の格子ミスマッチが小さいドメイン (図 3 では a1 ドメイン) のみとなり、面内方向においても一様に揃った配向性を有するものとなる (図 3 B)。

【0060】

図 3 B に示されるように、面内方向においても一様な配向性を有している場合は、得られる圧電特性の面内均一性が高く、良好な特性の圧電素子 1 とすることができる。

【0061】

圧電素子 (強誘電体素子、強誘電性酸化物構造体) 1 は、基板 10 上に、膜厚が 200 nm 以上の、正方晶系の結晶系を有する (100) 単一配向の圧電体膜 (強誘電体膜) 30 を備えたものである。かかる構成では、膜厚が 200 nm 以上の正方晶系の圧電体膜 30 が (100) 単一配向であるため、90°ドメイン回転等の非 180°ドメイン回転による効果等、(100) 配向に基づく強誘電体膜の機能を最大限に発揮させることができる。従って、デバイス特性上、200 nm 以上の膜厚を有する正方晶系の強誘電体膜を有することが好ましい圧電素子や焦電素子等の強誘電体素子等の強誘電性酸化物構造体において、(100) 配向に基づく素子特性を最適化することができる。

30

【0062】

また、圧電素子 1 の製造方法は、膜厚 200 nm 以上の正方晶系の圧電体膜 30 を成膜する際に、基板 10 と圧電体膜 30 との熱圧縮応力及び熱膨張係数差を最適化することにより、(100) 単一配向の圧電体膜を成膜可能であることを初めて見出したものである。圧電素子 1 の製造方法によれば、デバイス特性上、200 nm 以上の膜厚を有する正方晶系の圧電体膜 30 を備えていることが好ましい圧電素子や焦電素子等の強誘電体素子において、圧電体膜 30 を (100) 単一配向とすることができる。

40

【0063】

これまでに、膜厚 200 nm 以上の膜厚を有する正方晶系の強誘電体膜において、(100) 単一配向膜が得られた報告はなく、基板 10 上に、膜厚が 200 nm 以上の正方晶系の結晶系を有する、(100) 単一配向の強誘電体膜 30 を備えた強誘電性酸化物構造体 1 自体が新規である。

【0064】

50

「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。

【0065】

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。

10

【0066】

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。

【0067】

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。

【0068】

ロール紙を使用する装置では、図5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。

20

【0069】

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。

30

【0070】

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。

【0071】

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5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5の左から右へと搬送される。

40

【0072】

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。

【0073】

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。

50

【0074】

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。

【0075】

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。

10

【0076】

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。

【0077】

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。

【0078】

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。

20

【0079】

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126A、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、テスト印字の部分の切り離す構成とすればよい。

30

インクジェット式記録装置100は、以上のように構成されている。

【0080】

（設計変更）

本発明は、素子特性上、強誘電体膜が、膜厚が200nm以上であることが好ましい、圧電素子、焦電素子等の強誘電体素子に好ましく適用することができる。上記実施形態では、強誘電体膜が圧電体膜である場合について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、正方晶系の結晶構造を有する、膜厚200nm以上の強誘電体膜である場合に適用可能である。

【実施例】

【0081】

本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

40

（実施例1）

基板として、大きさ10mm角、厚さ0.5mmのSi基板（熱膨張係数 $s_{ub} = 3.0 \times 10^{-6}$ ）、KTO基板（熱膨張係数 $s_{ub} = 6.0 \times 10^{-6}$ ）、NGO基板（熱膨張係数 $s_{ub} = 10.0 \times 10^{-6}$ ）、STO基板（熱膨張係数 $s_{ub} = 11.1 \times 10^{-6}$ ）、LAO基板（熱膨張係数 $s_{ub} = 12.5 \times 10^{-6}$ ）、MgO基板（熱膨張係数 $s_{ub} = 13.5 \times 10^{-6}$ ）、を準備した。尚、前記の各熱膨張係数は、全て室温から強誘電体薄膜の成膜時までの平均熱膨張係数である。

【0082】

次に、これらの各種の基板上に、PZT（ $Pb(Zr_{0.4}, Ti_{0.6})O_3$ ）膜、及

50

びBTO (BaTiO₃)膜をPLD法により成膜した。成膜条件は、基板温度を、BTOに関しては685、585、485、PZTに関しては650、500、400とし、酸素ガス圧13.4Pa(100mmTorr)、レーザー発振強度200mJとした。また、強誘電体薄膜の膜厚は約0.8μmであった。Si基板については適切なバッファ層を導入し強誘電体薄膜が配向成長するようにした。また各種基板とも下部電極としてSrRuO₃膜をエピタキシャル成長させ、その上に強誘電体膜(PZT膜及びBTO膜)を成膜している。

【0083】

各種基板上に形成した強誘電体膜について、膜厚方向及び膜厚方向と直交する面内(基板面と平行な面内)方向の格子定数を調べるために、Out-of-Plane(膜厚方向)及びIn-Plane(面内方向)でのX線回折測定を実施した。その結果、各基板上に形成した強誘電体膜は、(100)もしくは(001)優先配向していることが確認された。

10

【0084】

次に、XRDスペクトルより、得られた強誘電体膜の配向度を求めた。配向度はOut-of-PlaneとIn-PlaneのXRDスペクトルより配向方向を決定し、混在する場合はXRDピークの強度比により算出した(算出に用いた式は「課題を解決するための手段」に記載。)

【0085】

その結果、成膜する材料、及び成膜温度が同じ場合、基板の熱膨張係数 α_{sub} が小さいほど、また、成膜温度 T_g (基板温度)が高いほど、a軸(100)配向しやすいことが確認された。これは、基板の熱膨張係数 α_{sub} が小さいほど、また、成膜温度 T_g (基板温度)が高いほど、成膜後にキュリー温度まで冷却される間に強誘電体膜にかかる応力 $\sigma_{thermal}$ が大きいためと考えられる($\sigma_{thermal} = (\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \times (T_g - T_c)$)。

20

【0086】

一方、成膜基板、及び成膜温度 T_g が同じ場合は、成膜する材料のa軸とc軸の格子定数比 c/a (バルク値)が小さい方がa軸(100)配向しやすいことが確認された。これは $(c/a)_{film}$ が大きいほどその反転に必要な基板応力が大きくなるためであると考えられる。

【0087】

上記の結果より、成膜される膜の配向度は、成膜後にキュリー温度まで冷却される間に強誘電体膜にかかる応力 $\sigma_{thermal}$ と格子定数比 c/a とに相関があることが確認された。図6に、各種基板上に形成した強誘電体膜について、 $\sigma_{thermal}$ を格子定数比 $(c/a)_{film}$ により規格化した値 $(\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{film}$ と配向度との関係を示す。図6より、 $(\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{film} = 2.5 \times 10^{-4}$ 付近に配向方向が反転する領域があることが確認され、更に、 $(\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{film} = 3.0 \times 10^{-4}$ 以上では十分にa軸(100)単一配向となることが確認された。

30

【0088】

また、図6より、強誘電体膜が下記式(1)を満足するものである場合は、強誘電体膜の熱膨張係数に応じて下記式(2)を満足する基板に、強誘電体膜が下記式(3)を満足するものである場合は、強誘電体膜の熱膨張係数に応じて下記式(4)を満足する基板に、強誘電体膜が下記式(5)を満足するものである場合は、強誘電体膜の熱膨張係数に応じて下記式(6)を満足する基板に成膜することでa軸(100)単一配向膜を得ることができることが確認された。

40

【0089】

$$1.0 < (\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{film} < 1.015 \dots (1)、$$

$$(\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{film} < 3.0 \times 10^{-6} \dots (2)、$$

$$1.015 < (\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{film} < 1.045 \dots (3)、$$

$$(\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \times (T_g - T_c) / (c/a)_{film} < 9.0 \times 10^{-6} \dots (4)、$$

50

$$1.045 < (c/a)_{\text{film}} < 1.065 \quad \dots (5)$$

$$\alpha_{\text{film}} < \alpha_{\text{sub}} < 12.0 \times 10^{-6} \quad \dots (6)$$

(式中、 $(c/a)_{\text{film}}$ は前記強誘電体膜の結晶軸の格子定数比、 α_{sub} は前記基板の熱膨張係数、 α_{film} は前記強誘電体膜の熱膨張係数である。)

【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明の強誘電性酸化物構造体は、アクチュエータ、超音波発信子、各種センサ（圧力、加速度、ジャイロ、超音波）等の圧電素子や赤外線センサ等の焦電素子、及び強誘電体メモリ等の強誘電体素子、そして、非線形光学素子や電気光学素子等の光学素子等に適用することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0091】

【図1】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2】(a)～(e)は本発明の強誘電性酸化物構造体の製造工程を示す概略図

【図3A】通常の基板の表面原子配列及び、基板上に成膜された圧電体膜における、ドメインの配向状態を示す図。

【図3B】表面をオフカットした基板の表面原子配列及び、基板上に成膜された圧電体膜における、ドメインの配向状態を示す図。

【図4】図4のインクジェット式記録ヘッド（液体吐出装置）を備えたインクジェット式記録装置の構成例を示す図

20

【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】実施例1得られた結果を、キュリー温度までにそれぞれの膜にかかる熱応力（格子定数比により規格化された値）に対して（100）配向率をプロットした図

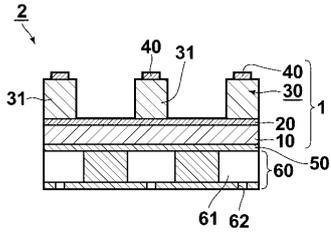
【符号の説明】

【0092】

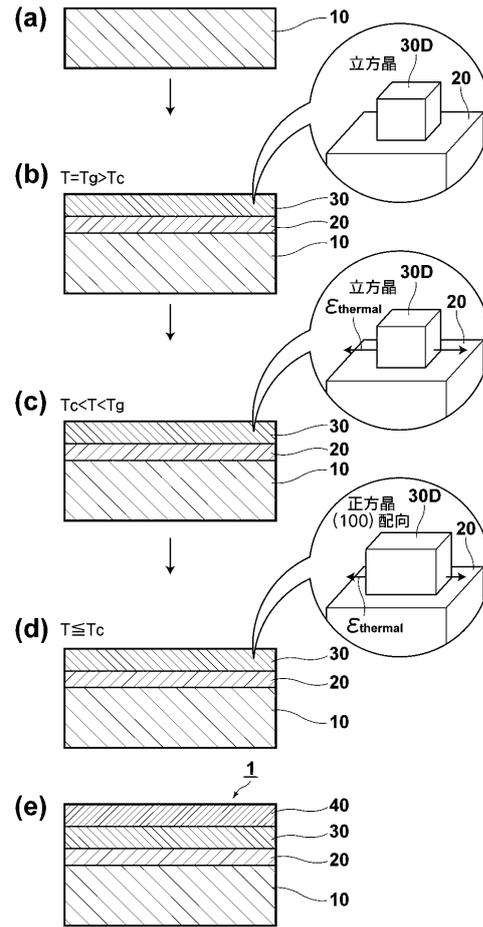
- 1 強誘電性酸化物構造体、強誘電体素子（圧電素子）
- 10 基板
- 30 強誘電体膜（圧電体膜）
- 20、40 電極

30

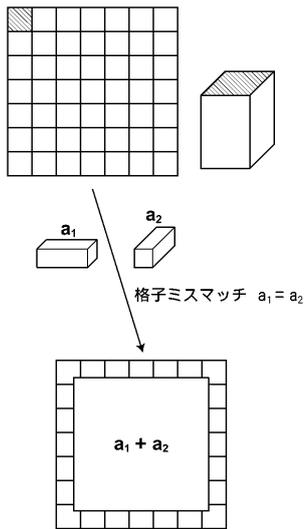
【 図 1 】



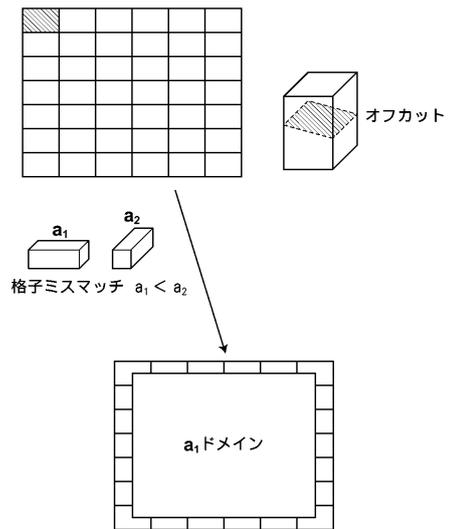
【 図 2 】



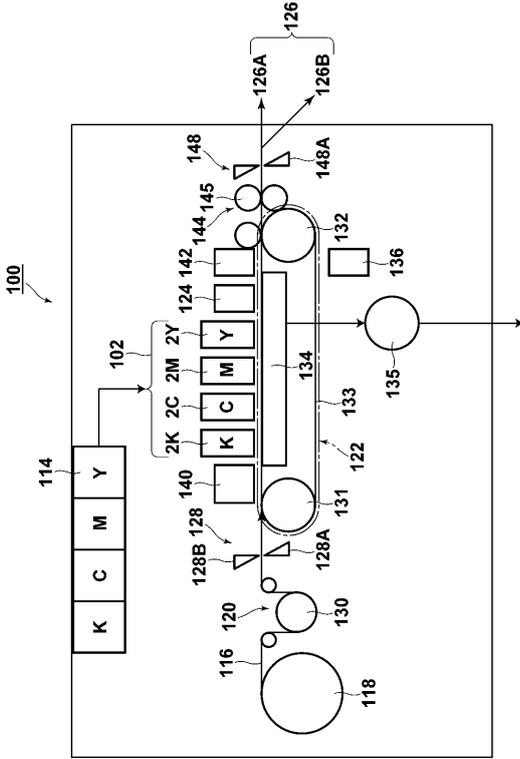
【 図 3 A 】



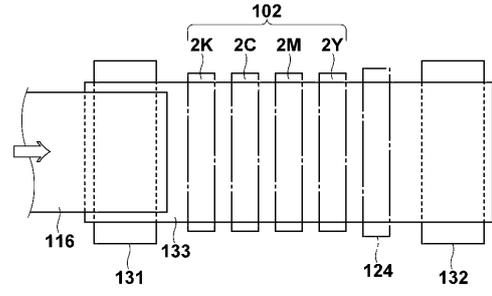
【 図 3 B 】



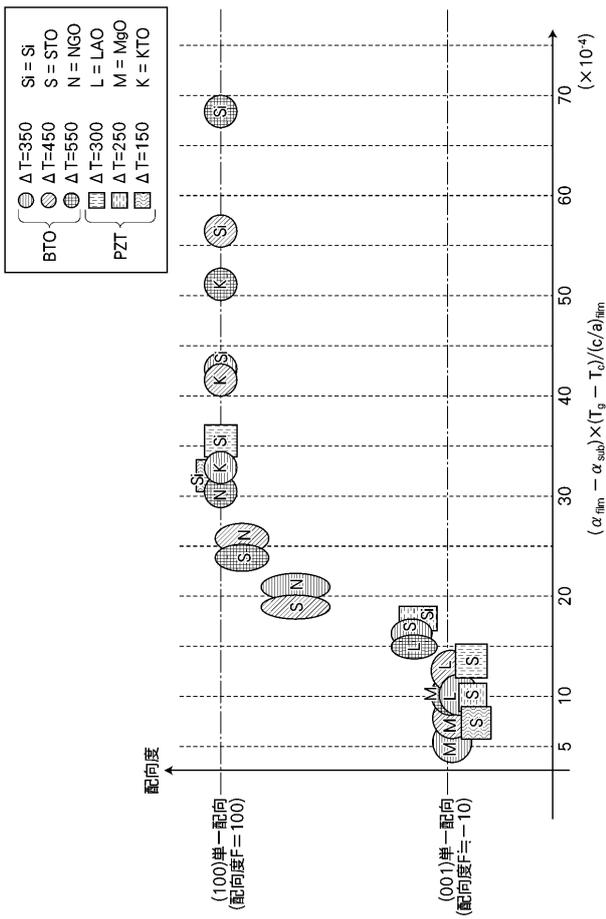
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

B 4 1 J 2/055 (2006.01)

F I

H 0 1 L 41/18 1 0 1 Z

B 4 1 J 3/04 1 0 3 A

テーマコード(参考)