

(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2011-86903

(P2011-86903A)

(43) 公開日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード(参考)
HO 1 L	41/09	(2006.01)	HO 1 L 41/08 C	2C057
B 4 1 J	2/045	(2006.01)	B 4 1 J 3/04 1O3A	
B 4 1 J	2/055	(2006.01)	B 4 1 J 3/04 1O3H	
B 4 1 J	2/16	(2006.01)	HO 1 L 41/18 1O1J	
HO 1 L	41/187	(2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-56802(P2010-56802)
 (22) 出願日 平成22年3月12日(2010.3.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-213782(P2009-213782)
 (32) 優先日 平成21年9月15日(2009.9.15)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100101236
 弁理士 栗原 浩之
 (74) 代理人 100128532
 弁理士 村中 克年
 (72) 発明者 王 小興
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
 Fターム(参考) 2C057 AF51 AG14 AG44 AG59 AG85
 AG94 AP31 AP51 AQ02 BA04
 BA14

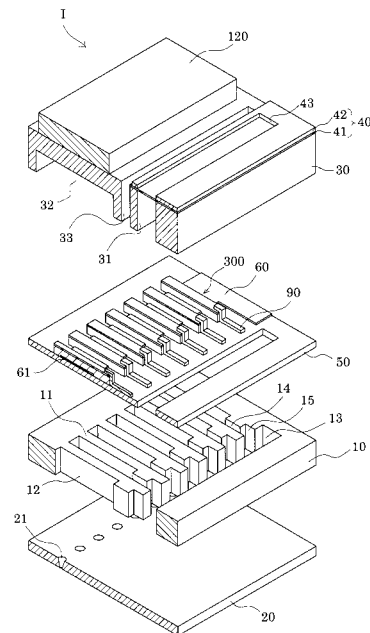
(54) 【発明の名称】 液体噴射ヘッド、液体噴射装置及び圧電素子

(57) 【要約】

【課題】 環境への負荷が小さく、かつ変位特性の高い圧電素子を有する液体噴射ヘッド、これを用いた液体噴射装置及び圧電素子を提供する。

【解決手段】 液体噴射ヘッドIは、液滴を噴射するノズルに連通した圧力発生室12と、圧電体層70と該圧電体層70の両面に設けられた一対の電極とを有する圧電素子300と、を具備し、前記圧電体層70が、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及び酸化ユウロピウムを含むペロブスカイト型酸化物からなる。液体噴射装置は、この液体噴射ヘッドを備える。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液滴を噴射するノズルに連通した圧力発生室と、圧電体層と該圧電体層の両面に設けられた一対の電極とを有する圧電素子と、を具備し、

前記圧電体層が、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及び酸化ユウロピウムを含むペロブスカイト型酸化物からなることを特徴とする液体噴射ヘッド。

【請求項 2】

前記圧電体層が、カリウムをさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の液体噴射ヘッド。

【請求項 3】

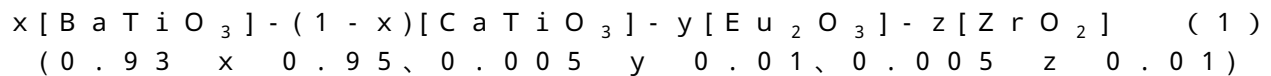
前記圧電体層が、シリコンをさらに含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液体噴射ヘッド。

【請求項 4】

前記圧電体層が、酸化ジルコニウムをさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の液体噴射ヘッド。

【請求項 5】

前記圧電体層が、下記式 (1) で表されるペロブスカイト型酸化物からなることを特徴とする請求項 4 に記載の液体噴射ヘッド。



【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の液体噴射ヘッドを備えたことを特徴とする液体噴射装置。

【請求項 7】

圧電体層と該圧電体層の両面に設けられた一対の電極とを有する圧電素子であって、前記圧電体層が、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及び酸化ユウロピウムを含むペロブスカイト型酸化物からなることを特徴とする圧電素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液体噴射ヘッド、それを用いた液体噴射装置及び圧電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液体噴射ヘッドの代表例としては、例えば、インク滴を吐出するノズル開口と連通する圧力発生室の一部を振動板で構成し、この振動板を圧電素子により変形させて圧力発生室のインクを加圧してノズル開口からインク滴として吐出させるインクジェット式記録ヘッドがある。インクジェット式記録ヘッドに用いられる圧電素子としては、電氣的機械変換機能を呈する圧電材料、例えば、圧電セラミックスからなる圧電体層を、2つの電極で挟んで構成されたものがある。このような圧電素子は、撓み振動モードのアクチュエーター装置として液体噴射ヘッドに搭載される。

【0003】

圧電セラミックスとして、高い変位特性を有するチタン酸ジルコン酸鉛 (P Z T) を用いた液体噴射ヘッドが知られている (特許文献 1 参照) 。しかし、環境汚染の観点から、有害物質である鉛の含有量を抑えた圧電セラミックスを用いた液体噴射ヘッドが求められている。ここで、鉛を含有しない圧電セラミックスとして、例えば ABO_3 で示されるペロブスカイト構造を有する BaTiO_3 が知られている (例えば、特許文献 2 参照) 。

【0004】

しかしながら、 BaTiO_3 からなる圧電セラミックスを液体噴射ヘッドの圧電素子として用いるには、 BaTiO_3 の圧電特性は十分とは言えず、さらなる向上が望まれている。このため、例えば、チタン酸バリウム (BaTiO_3) にチタン酸カルシウム (Ca

10

20

30

40

50

TiO₃)を添加することで、耐電圧性を向上させたものが提案されている(例えば、特許文献3参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2001-223404号公報

【特許文献2】特開2000-72539号公報

【特許文献3】特開平6-279110号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

しかしながら、BaTiO₃にCaTiO₃を添加した圧電セラミックスを圧電素子に用いた場合であっても、変位特性が十分ではないために、インクジェット式記録ヘッドの噴射特性を十分に得ることができないという問題がある。

【0007】

本発明はこのような事情に鑑み、環境への負荷が小さく、かつ変位特性の高い圧電素子を有する液体噴射ヘッド、これを用いた液体噴射装置及び圧電素子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】

【0008】

20

本発明の液体噴射ヘッドは、液滴を噴射するノズルに連通した圧力発生室と、圧電体層と該圧電体層の両面に設けられた一対の電極とを有する圧電素子と、を具備し、前記圧電体層が、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及び酸化ユウロピウムを含むペロブスカイト型酸化物からなることを特徴とする。本発明の液体噴射ヘッドは、圧電体層がチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及び酸化ユウロピウムを有することで、環境への負荷が小さく、かつ変位特性が高い。このため、液体噴射ヘッドとしての噴射特性を十分得ることができる。

【0009】

また、前記圧電体層が、カリウムをさらに含むか、シリコンをさらに含むことが好ましい。KかSiを含むことにより結晶化温度を低減することができるので、より低温で圧電体層を形成することが可能である。

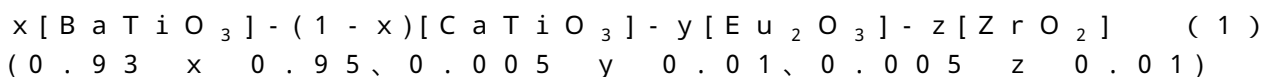
30

【0010】

そして、前記圧電体層が、酸化ジルコニウムをさらに含むことが好ましい。これによれば、変位特性がさらに良好になる。

【0011】

また、前記圧電体層が、下記式(1)で表されるペロブスカイト型酸化物からなることが好ましい。これによれば、確実に変位特性を向上させることができる。



【0012】

40

本発明の液体噴射装置は、前記液体噴射ヘッドを備えたことを特徴とする。かかる環境への負荷が小さく、変位特性の高い圧電素子を有する液体噴射ヘッドを備えることで、環境への負荷が小さく、かつ、液体噴射性能の高い液体噴射装置とすることができる。

【0013】

また、本発明の圧電素子は、圧電体層と該圧電体層の両面に設けられた一対の電極とを有する圧電素子であって、前記圧電体層が、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及び酸化ユウロピウムを含むペロブスカイト型酸化物からなることを特徴とする。これによれば、圧電体層がチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及び酸化ユウロピウムを有することで、環境への負荷が小さく、かつ変位特性が高くなる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 4 】

- 【図 1】実施形態 1 に係る記録ヘッドの分解斜視図である。
 【図 2】実施形態 1 に係る記録ヘッドの平面図及び断面図である。
 【図 3】実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造工程を示す模式的要部断面図である。
 【図 4】実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造工程を示す模式的要部断面図である。
 【図 5】実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造工程を示す模式的要部断面図である。
 【図 6】実施形態 1 に係る記録ヘッドの製造工程を示す模式的要部断面図である。
 【図 7】実施形態 2 に係る記録ヘッドの分解斜視図である。
 【図 8】実施形態 2 に係る記録ヘッドの断面図である。
 【図 9】試料 1 の誘電率 - 温度の測定結果を示す図である。
 【図 10】試料 3 の誘電率 - 温度の測定結果を示す図である。
 【図 11】試料 6 の誘電率 - 温度の測定結果を示す図である。
 【図 12】試料 1 の X 線回折パターンを示す図である。
 【図 13】試料 6 の X 線回折パターンを示す図である。
 【図 14】他の実施形態に係る液体噴射装置の斜視図である。
 【発明を実施するための形態】

10

【 0 0 1 5 】

(実施形態 1)

図 1 は、本発明の実施形態 1 に係る液体噴射ヘッドの一例であるインクジェット式記録ヘッドの概略構成を示す分解斜視図であり、図 2 は、図 1 の平面図及びその A - A 断面図である。

20

【 0 0 1 6 】

図 1 及び図 2 に示すように、本実施形態の流路形成基板 10 の一方面には弾性膜 50 が形成されている。流路形成基板 10 は、例えば一方面の結晶面方位が (111) 面に優先配向したシリコン単結晶基板からなる。なお、本発明で「(111)面に優先配向している」とは、全ての結晶が(111)面に配向している場合と、ほとんどの結晶(例えば、90%以上)が(111)面に配向している場合とを含むものである。弾性膜 50 は、例えば酸化シリコンからなる。なお、本実施形態ではシリコン単結晶基板は(111)面に優先配向しているとしたが、これに限定されるものではない。

【 0 0 1 7 】

流路形成基板 10 には、複数の圧力発生室 12 がその幅方向に並設されている。また、流路形成基板 10 の圧力発生室 12 の長手方向外側の領域には連通路 13 が形成され、連通路 13 と各圧力発生室 12 とが、各圧力発生室 12 毎に設けられたインク供給路 14 及び連通路 15 を介して連通されている。連通路 13 は、後述する保護基板のリザーバ 31 と連通して各圧力発生室 12 の共通のインク室となるリザーバ 100 の一部を構成する。インク供給路 14 は、圧力発生室 12 よりも狭い幅で形成されており、連通路 13 から圧力発生室 12 に流入するインクの流路抵抗を一定に保持している。なお、本実施形態では、流路の幅を片側から絞ることでインク供給路 14 を形成したが、流路の幅を両側から絞ることでインク供給路を形成してもよい。また、流路の幅を絞るのではなく、厚さ方向から絞ることでインク供給路を形成してもよい。

30

40

【 0 0 1 8 】

また、流路形成基板 10 の開口面側には、各圧力発生室 12 のインク供給路 14 とは反対側の端部近傍に連通するノズル開口 21 が穿設されたノズルプレート 20 が、接着剤や熱溶着フィルム等によって固着されている。なお、ノズルプレート 20 は、例えば、ガラスセラミックス、シリコン単結晶基板、ステンレス鋼等からなる。

【 0 0 1 9 】

一方、このような流路形成基板 10 の開口面とは反対側には、上述したように弾性膜 50 が形成されている。この弾性膜 50 上には、第 1 電極 60 と、厚さが 10 μm 以下、好ましくは 0.3 ~ 1.5 μm の薄膜の圧電体層 70 と、第 2 電極 80 とが、積層形成されて、圧電素子 300 を構成している。第 1 電極 60 及び第 2 電極 80 は、例えばプラチナ

50

(Pt) からなり、第1電極60及び第2電極80は、(111)面に優先配向している。また、第1電極60と弾性膜50との間には、密着層61が形成されている。密着層61としては、下電極膜60と弾性膜50との密着力を向上させるものであれば、特に限定されず、例えば、厚さが10~50nmのチタン(Ti)、クロム(Cr)、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr)及びタングステン(W)からなる群から選択される少なくとも一つの元素を主成分とするものが挙げられる。このように第1電極60と弾性膜50との間に密着層61を設けることによって、弾性膜50と第1電極60との密着力を高めることができる。

【0020】

ここで、圧電素子300は、第1電極60、圧電体層70及び第2電極80を含む部分をいう。一般的には、圧電素子300の何れか一方の電極を共通電極とし、他方の電極及び圧電体層70を圧力発生室12毎にパターンニングして構成する。本実施形態では、第1電極60を圧電素子300の共通電極とし、第2電極80を圧電素子300の個別電極としているが、駆動回路や配線の都合でこれを逆にしても支障はない。また、ここでは、変位可能に設けられた圧電素子300をアクチュエーター装置と称する。

10

【0021】

第1電極60上に形成される圧電体層70は、チタン酸バリウム(例えばBaTiO₃)、チタン酸カルシウム(例えばCaTiO₃)、酸化ユウロピウム(例えばEu₂O₃)を含有するペロブスカイト型酸化物である。具体的には、圧電体層70は、チタン酸バリウムを主成分(例えば圧電体層70全体の90%以上)とし、さらにチタン酸カルシウム、酸化ユウロピウムを含有している(それぞれ例えば圧電体層70全体の2~10%、0.1~5%)。

20

【0022】

このように、本実施形態においては、圧電体層70が、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及び酸化ユウロピウムを含有していることで、圧電素子300は、耐電圧特性が高く、かつ、変位特性が高い。その結果、インクジェット式記録ヘッドIは実用に耐えるものとなる。以下、詳細に説明する。

【0023】

従来、非鉛系圧電セラミックスとして知られていたチタン酸バリウムにチタン酸カルシウムを添加したものでは、耐電圧性が高いが変位特性が低く、インクジェット式記録ヘッドIに搭載される圧電素子300の圧電体層70として用いることができなかった。そこで、本実施形態においては、チタン酸バリウムに添加物としてチタン酸カルシウムを含有させただけでなく、さらに酸化ユウロピウムを含有させている。このようにさらに酸化ユウロピウムを含有させることで、変位特性を向上させることができる。また、温度特性や耐久性も良好である。この点については後述する実験例で詳細に説明する。

30

【0024】

そして、圧電体層70は、さらに酸化ジルコニウム(例えばZrO₂)を含有していることが好ましい。このように、酸化ジルコニウムも含有すると、さらに変位特性を向上させることができる。

【0025】

圧電体層70は、例えばチタン酸バリウム：チタン酸カルシウム：酸化ユウロピウム：酸化ジルコニウム=0.93~0.95：0.05~0.07：0.005~0.01：0.005~0.01(重量比)であることが好ましく、例えば、下記式(1)で表される。勿論、酸化ジルコニウムを含有しない場合は、下記式(1)においてz=0である。

$$x[\text{BaTiO}_3] - (1-x)[\text{CaTiO}_3] - y[\text{Eu}_2\text{O}_3] - z[\text{ZrO}_2] \quad (1)$$

(0.93 x 0.95、0.005 y 0.01、0.005 z 0.01)

40

【0026】

なお、ペロブスカイト型酸化物とは、ペロブスカイト構造を有する化合物である。このペロブスカイト構造、すなわち、ABO₃型構造のAサイトは、酸素が12配位しており、また、Bサイトは酸素が6配位して8面体(オクタヘドロン)を作っているものである

50

。そして、AサイトにBa、Ca、Euが、BサイトにTiや必要に応じて含有させるZrが位置している。

【0027】

そして、本発明においては、酸化ユウロピウムや酸化ジルコニウムが主成分であるチタン酸バリウムに対して少量添加されることにより、EuがBaが存在するAサイトに入り、ZrがTiが存在するBサイトに入る。ここで、Baのイオン半径は149 pmであり、Euのイオン半径は95 pmであるので、BaとEuとではイオン半径が大きく異なる。また、Tiのイオン半径は75 pmであり、Zrのイオン半径は86 pmであるので、TiとZrとでは、イオン半径が大きく異なる。したがって、EuやZrが結晶格子のAサイトやBサイトに入ることにより結晶格子が変形し、それによりドメインの回転が容易になるため、圧電特性（変位特性）が改善すると推測される。

10

【0028】

このような圧電素子300の個別電極である各第2電極80には、インク供給路14側の端部近傍から引き出され、弾性膜50上にまで延設される、例えば、金(Au)等からなるリード電極90が接続されている。

【0029】

このような圧電素子300が形成された流路形成基板10上、すなわち、第1電極60、弾性膜50及びリード電極90上には、リザーバー100の少なくとも一部を構成するリザーバー部31を有する保護基板30が接着剤35を介して接合されている。このリザーバー部31は、本実施形態では、保護基板30を厚さ方向に貫通して圧力発生室12の幅方向に亘って形成されており、上述のように流路形成基板10の連通部13と連通されて各圧力発生室12の共通のインク室となるリザーバー100を構成している。また、流路形成基板10の連通部13を圧力発生室12毎に複数に分割して、リザーバー部31のみをリザーバー100としてもよい。さらに、例えば、流路形成基板10に圧力発生室12のみを設け、流路形成基板10と保護基板30との間に介在する部材（例えば、弾性膜50）にリザーバー100と各圧力発生室12とを連通するインク供給路14を設けるようにしてもよい。

20

【0030】

また、保護基板30の圧電素子300に対向する領域には、圧電素子300の運動を阻害しない程度の空間を有する圧電素子保持部32が設けられている。圧電素子保持部32は、圧電素子300の運動を阻害しない程度の空間を有していればよく、当該空間は密封されていても、密封されていなくてもよい。

30

【0031】

このような保護基板30としては、流路形成基板10の熱膨張率と略同一の材料、例えば、ガラス、セラミック材料等を用いることが好ましく、本実施形態では、流路形成基板10と同一材料のシリコン単結晶基板を用いて形成した。

【0032】

また、保護基板30には、保護基板30を厚さ方向に貫通する貫通孔33が設けられている。そして、各圧電素子300から引き出されたリード電極90の端部近傍は、貫通孔33内に露出するように設けられている。

40

【0033】

また、保護基板30上には、並設された圧電素子300を駆動するための駆動回路120が固定されている。この駆動回路120としては、例えば、回路基板や半導体集積回路(IC)等を用いることができる。そして、駆動回路120とリード電極90とは、ボンディングワイヤー等の導電性ワイヤーからなる接続配線121を介して電氣的に接続されている。

【0034】

また、このような保護基板30上には、封止膜41及び固定板42とからなるコンプライアンス基板40が接合されている。ここで、封止膜41は、剛性が低く可撓性を有する材料からなり、この封止膜41によってリザーバー部31の一方面が封止されている。ま

50

た、固定板 42 は、比較的硬質の材料で形成されている。この固定板 42 のリザーバー 100 に対向する領域は、厚さ方向に完全に除去された開口部 43 となっているため、リザーバー 100 の一方は可撓性を有する封止膜 41 のみで封止されている。

【0035】

このような本実施形態のインクジェット式記録ヘッドでは、図示しない外部のインク供給手段と接続したインク導入口からインクを取り込み、リザーバー 100 からノズル開口 21 に至るまで内部をインクで満たした後、駆動回路 120 からの記録信号に従い、圧力発生室 12 に対応するそれぞれの第 1 電極 60 と第 2 電極 80 との間に電圧を印加し、弾性膜 50、第 1 電極 60 及び圧電体層 70 をたわみ変形させることにより、各圧力発生室 12 内の圧力が高まりノズル開口 21 からインク滴が吐出する。

10

【0036】

図 3 ~ 図 5 を用いて本実施形態のインクジェット式記録ヘッドの製造方法について説明する。図 3 ~ 図 5 は、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドの製造方法を示す断面図である。

【0037】

まず、図 3 (a) に示すように、流路形成基板 10 が複数一体的に形成されるシリコンウェハーである流路形成基板用ウェハー 110 の表面に弾性膜 50 を構成する酸化膜 51 を形成する。この酸化膜 51 の形成方法は特に限定されないが、本実施形態では、流路形成基板用ウェハー 110 を熱酸化し、その表面に弾性膜 50 となる二酸化シリコン膜 51 を形成している。

20

【0038】

そして、図 3 (b) に示すように、酸化膜 51 上に密着層 61 を形成する。密着層 61 の形成方法は特に限定されないが、スパッタリング法や、CVD 法等に形成することができる。

【0039】

次いで、図 3 (c) に示すように、密着層 61 上にプラチナ (Pt) からなり厚さが 50 ~ 500 nm の第 1 電極 60 を形成し、この第 1 電極 60 及び密着層 61 を所定形状にパターンニングする。第 1 電極 60 の形成方法は特に限定されないが、スパッタリング法や、CVD 法等により形成することができる。本実施形態では、スパッタリング法により形成されている。パターンニングとしては、例えば、反応性イオンエッチングやイオンミリング等のドライエッチングが挙げられる。

30

【0040】

次いで、図 4 (a) に示すように、チタン酸バリウムを主成分とし、さらにチタン酸カルシウム、酸化ユウロピウム及び必要に応じて酸化ジルコニウムを含有している圧電体層 70 を形成する。圧電体層 70 の製造方法は、例えば、ゾル - ゲル法、MOD (Metal-Organic Decomposition) 法やスパッタリング法等が挙げられるが、本実施形態ではゾル - ゲル法を用いて圧電体層 70 を形成している。これは、後述する本実施形態のゾルを用いてゾル - ゲル法で圧電体層 70 を形成することで、圧電体層 70 にクラックが発生することを抑制でき、かつ、コストを低減させることができるからである。

【0041】

本実施形態のゾル - ゲル法において用いられるゾル (溶液) について以下一例を説明する。本実施形態のゾルは、CaTiO₃ ゾル、Eu₂O₃ ゾル及び必要に応じて含有させるZrO₂ ゾルを添加したBaTiO₃ ゾル中に、平均粒径が10 ~ 100 nmのBaTiO₃ からなる微粉をさらに添加したものである。このように、通常圧電体層 70 を形成するための金属有機化合物を含むゾルにパウダー状のBaTiO₃ を添加することで、ゾル中におけるBaTiO₃ 濃度を高くすることができる。これにより、固形分が増え、膜を厚く形成できると共に、ゾルが焼成時に収縮しにくくなり、結果として応力が小さくなるのでクラックの発生を抑制することが可能である。即ち、従来、BaTiO₃ 系薄膜は、クラックが発生しやすいという問題があったが、本実施形態では、このようにゾルにパウダーを添加することにより、クラックの発生を効果的に抑制することができる。このよ

40

50

うな BaTiO₃ パウダーとしては、例えば堺化学社製 BT01 を用いることができる。

【0042】

さらに、本実施形態で用いられるゾルには、結晶化温度を低下させるべく、カリウム (K) 及びシリコン (Si) から選ばれた少なくとも一方を添加することが好ましい。即ち、従来、チタン酸バリウム系薄膜を形成する際には、結晶化温度が高いという問題があったが、本実施形態では、このようにゾルに K 及び Si から選ばれた少なくとも一方を添加することで、結晶化温度を低くすることができる。この場合、K 及び Si については、それぞれゾル状態で添加することが可能である。

【0043】

具体的な方法について以下説明する。第1電極60が形成された流路形成基板10上に前述したゾル(溶液)を塗布し、圧電体前駆体膜とする(塗布工程)。ここで、圧電体前駆体膜は、通常のPZT膜であれば、それぞれ厚さが0.5~1.0μmとなるように形成するが、本実施形態では、1.0~2.0μm、好ましくは1.5~2.0μmである。これは、上述のように、本実施形態のゾルを用いて形成すると固溶分が多く、かつ圧電体層70にクラックが発生しにくいことから、厚く形成することができるものである。次いで、所定温度に加熱して一定時間乾燥させる(乾燥工程)。例えば、本実施形態では、150~180 で2~10分間保持することで乾燥させている。

【0044】

次に、乾燥した圧電体前駆体膜を所定温度に加熱して一定時間保持することによって脱脂する(脱脂工程)。例えば、本実施形態では、圧電体前駆体膜を300~450 程度の温度に加熱して約2~10分保持することで脱脂した。なお、ここで言う脱脂とは、圧電体前駆体膜に含まれる有機成分を、例えば、NO₂、CO₂、H₂O等として離脱させることである。次に、圧電体前駆体膜を赤外線加熱装置によって所定温度に加熱して一定時間保持することによって結晶化させ、圧電体膜を形成する(焼成工程)。

【0045】

これらの塗布工程、乾燥工程、脱脂工程及び焼成工程からなる圧電体膜形成工程を複数回繰り返すことにより複数層の圧電体膜からなる圧電体層70を形成する。ここで、本実施形態では、上述したゾルを用いているので、クラックが発生しにくいため厚く圧電体前駆体膜を形成することができる。したがって、圧電体膜形成工程の繰り返し回数が減り、コストを削減することができる。

【0046】

次に、図4(a)に示すように、圧電体層70上に亘って、第2電極80を形成する。そして、その後図4(b)に示すように、圧電体層70及び第2電極80を、各圧力発生室12に対向する領域にパターンニングして圧電素子300を形成する。圧電体層70及び第2電極80のパターンニングとしては、例えば、反応性イオンエッチングやイオンミリング等のドライエッチングが挙げられる。

【0047】

次に、リード電極90を形成する。具体的には、図4(c)に示すように、流路形成基板用ウェハー110の全面に亘って、例えば、金(Au)等からなるリード電極90を形成後、例えば、レジスト等からなるマスクパターン(図示なし)を介して各圧電素子300毎にパターンニングすることで形成される。

【0048】

次に、図5(a)に示すように、流路形成基板用ウェハー110の圧電素子300側に、シリコンウェハーであり複数の保護基板30となる保護基板用ウェハー130を接着剤35を介して接合する。

【0049】

次に、図5(b)に示すように、流路形成基板用ウェハー110を所定の厚みに薄くする。次いで、図5(c)に示すように、流路形成基板用ウェハー110にマスク膜52を新たに形成し、所定形状にパターンニングする。そして、図6に示すように流路形成基板用ウェハー110をマスク膜52を介してKOH等のアルカリ溶液を用いた異方性エッチン

10

20

30

40

50

グ(ウェットエッチング)することにより、圧電素子300に対応する圧力発生室12、連通路13、インク供給路14及び連通路15等を形成する。

【0050】

その後は、流路形成基板用ウェハー110及び保護基板用ウェハー130の外周縁部の不要部分を、例えば、ダイシング等により切断することによって除去する。そして、流路形成基板用ウェハー110の保護基板用ウェハー130とは反対側の面にノズル開口21が穿設されたノズルプレート20を接合すると共に、保護基板用ウェハー130にコンプライアンス基板40を接合し、流路形成基板用ウェハー110等を図1に示すような一つのチップサイズの流路形成基板10等に分割することによって、図1に示すように本実施形態のインクジェット式記録ヘッドIとする。

10

【0051】

(実施形態2)

図7は、本発明の実施形態2に係る液体噴射ヘッドの一例であるインクジェット式記録ヘッドの概略構成を示す分解斜視図であり、図8は、インクジェット式記録ヘッドの断面図である。

【0052】

図示するように、インクジェット式記録ヘッド510は、アクチュエーターユニット520と、アクチュエーターユニット520が固定される1つの流路ユニット530と、アクチュエーターユニット520に接続される配線基板550とで構成されている。

【0053】

アクチュエーターユニット520は、圧電素子540を具備するアクチュエーター装置であり、圧力発生室521が形成された流路形成基板522と、流路形成基板522の一方面側に設けられた振動板523と、流路形成基板522の他方面側に設けられた圧力発生室底板524とを有する。

20

【0054】

流路形成基板522は、例えば、150 μ m程度の厚みを有するアルミナ(Al_2O_3)や、ジルコニア(ZrO_2)などのセラミックス板からなり、本実施形態では、複数の圧力発生室521がその幅方向に沿って並設された列が2列形成されている。そして、この流路形成基板522の一方面に、例えば、厚さ10 μ mのジルコニアの薄板からなる振動板523が固定され、圧力発生室521の一方面はこの振動板523により封止されている。

30

【0055】

圧力発生室底板524は、流路形成基板522の他方面側に固定されて圧力発生室521の他方面を封止すると共に、圧力発生室521の長手方向一方の端部近傍に設けられて圧力発生室521と後述するリザーバーとを連通する供給連通孔525と、圧力発生室521の長手方向他方の端部近傍に設けられて後述するノズル開口534に連通するノズル連通孔526とを有する。

【0056】

そして、圧電素子540は、振動板523上の各圧力発生室521に対向する領域のそれぞれに設けられ、例えば、本実施形態では、圧力発生室521の列が2列設けられているため、圧電素子540の列も2列設けられている。

40

【0057】

ここで、各圧電素子540は、振動板523上に設けられた第1電極(電極層)543と、各圧力発生室521毎に独立して設けられた圧電体層(圧電セラミックス層)544と、各圧電体層544上に設けられた第2電極(電極層)545とで構成されている。なお、本実施形態においては、圧電体層544は、一般的に膜厚が厚い(例えば10~1000 μ m)圧電材料であり、例えば、金属酸化物や金属炭酸塩の粉末を物理的に混合・粉碎・成形を行った後に焼成する等の固相法等で作製するいわゆるバルクの圧電体層544である。また、第1電極543は、並設された圧電体層544に亘って設けられて各圧電素子540の共通電極となっており、振動板の一部として機能する。勿論、第1電極54

50

3を各圧電体層544毎に設けるようにしてもよい。

【0058】

なお、アクチュエーターユニット520の各層である流路形成基板522、振動板523及び圧力発生室底板524は、粘土状のセラミックス材料、いわゆるグリーンシートを所定の厚さに成形して、例えば、圧力発生室521等を穿設後、積層して焼成することにより接着剤を必要とすることなく一体化される。そして、その後、振動板523上に圧電素子540が形成される。

【0059】

第1電極543上に形成される圧電体層544は、実施形態1と同様の組成であり、Bチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、酸化ユウロピウムを含有するペロブスカイト型酸化物である。具体的には、圧電体層544は、チタン酸バリウムを主成分（例えば圧電体層544全体の90%以上）とし、さらにチタン酸カルシウム、酸化ユウロピウムを含有している（それぞれ例えば圧電体層544全体の2~10%、0.1~5%）。このように、本実施形態においても、実施形態1と同様に、圧電体層544が、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及び酸化ユウロピウムを含有していることで、圧電素子300は、耐電圧特性が高く、かつ、変位特性が高い。その結果、インクジェット式記録ヘッド510は実用に耐えうるものとなる。以下、詳細に説明する。

【0060】

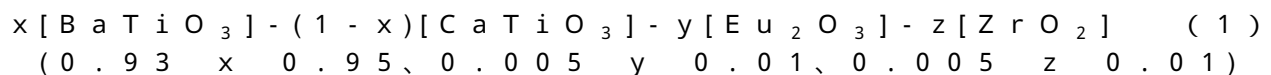
従来、非鉛系圧電セラミックスとして知られていたチタン酸バリウムにチタン酸カルシウムを添加したものでは、耐電圧性が高いが変位特性が低く、インクジェット式記録ヘッドに搭載される圧電素子の圧電体層として用いることができなかった。そこで、本実施形態においては、チタン酸バリウムに添加物としてチタン酸カルシウムを含有させただけでなく、さらに酸化ユウロピウムを含有させている。このようにさらに酸化ユウロピウムを含有させることで、変位特性を向上させることができる。また、温度特性や耐久性も良好である。この点については後述する実験例で詳細に説明する。

【0061】

そして、圧電体層544は、実施形態1と同様に、さらに酸化ジルコニウムを含有していることが好ましい。このように、酸化ジルコニウムも含有すると、さらに変位特性を向上させることができる。

【0062】

圧電体層544は、チタン酸バリウム：チタン酸カルシウム：酸化ユウロピウム：酸化ジルコニウム = 0.93~0.95：0.05~0.07：0.005~0.01：0.005~0.01（重量比）であることが好ましく、例えば下記式（1）で表される。勿論、酸化ジルコニウムを含有しない場合は、下記式（1）においてz = 0である。



【0063】

なお、ペロブスカイト型酸化物とは、ペロブスカイト構造を有する化合物である。このペロブスカイト構造、すなわち、 ABO_3 型構造のAサイトは、酸素が12配位しており、また、Bサイトは酸素が6配位して8面体（オクタヘドロン）を作っているものである。そして、AサイトにBa、Ca、Euが、BサイトにTiや必要に応じて含有させるZrが位置している。

【0064】

そして、本発明においては、酸化ユウロピウムや酸化ジルコニウムが主成分であるチタン酸バリウムに対して少量添加されることにより、EuがBaが存在するAサイトに入り、ZrがTiが存在するBサイトに入る。ここで、Baのイオン半径は149 pmであり、Euのイオン半径は95 pmであるので、BaとEuとではイオン半径が大きく異なる。また、Tiのイオン半径は75 pmであり、Zrのイオン半径は86 pmであるので、TiとZrとでは、イオン半径が大きく異なる。したがって、EuやZrが結晶格子のAサイトやBサイトに入ることにより結晶格子が変形し、それによりドメインの回転が容易

10

20

30

40

50

になるため、圧電特性（変位特性）が改善すると推測される。

【0065】

なお、このような圧電体層544を有する圧電素子540の製造方法は、後段に詳述する。

【0066】

一方、流路ユニット530は、アクチュエーターユニット520の圧力発生室底板524に接合されるインク供給口形成基板531と、複数の圧力発生室521の共通インク室となるリザーバー532が形成されるリザーバー形成基板533と、ノズル開口534が形成されたノズルプレート535とからなる。

【0067】

インク供給口形成基板531は、厚さ150 μm のジルコニアの薄板からなり、ノズル開口534と圧力発生室521とを接続するノズル連通孔536と、前述の供給連通孔525と共にリザーバー532と圧力発生室521とを接続するインク供給口537を穿設して構成され、また、各リザーバー532と連通し、外部のインクタンクからのインクを供給するインク導入口538が設けられている。

【0068】

リザーバー形成基板533は、インク流路を構成するに適した、例えば、150 μm のステンレス鋼などの耐食性を備えた板材に、外部のインクタンク（図示なし）からインクの供給を受けて圧力発生室521にインクを供給するリザーバー532と、圧力発生室521とノズル開口534とを連通するノズル連通孔539とを有する。

【0069】

ノズルプレート535は、例えば、ステンレス鋼からなる薄板に、圧力発生室521と同一の配列ピッチでノズル開口534が穿設されて形成されている。例えば、本実施形態では、流路ユニット530には、圧力発生室521の列が2列設けられているため、ノズルプレート535にも、ノズル開口534の列が2列形成されている。また、このノズルプレート535は、リザーバー形成基板533の流路形成基板522の反対面に接合されてリザーバー532の一方面を封止している。

【0070】

このような流路ユニット530は、これらインク供給口形成基板531、リザーバー形成基板533及びノズルプレート535を、接着剤や熱溶着フィルム等によって固定することで形成される。なお、本実施形態では、リザーバー形成基板533及びノズルプレート535をステンレス鋼によって形成しているが、例えば、セラミックスを用いて形成し、アクチュエーターユニット520と同様に流路ユニット530を一体的に形成することもできる。

【0071】

そして、このような流路ユニット530とアクチュエーターユニット520とは、接着剤や熱溶着フィルムを介して接合されて固定されている。

【0072】

また、図8に示すように、各圧電素子540の長手方向一端部の圧力発生室521の周壁に相対向する領域には、圧電素子540に導通する端子部546が設けられている。端子部546は、圧電素子540毎に設けられて圧電素子540の第2電極545に導通する端子部546と、圧電素子の並設方向両端部側に引き出された第1電極543に導通する端子部（図示なし）とが、圧電素子540の並設方向に並設されている。本実施形態では、並設された圧電素子540の列と列の間に並設された端子部546の列を2列設けるようにした。

【0073】

このような端子部546は、流路形成基板522（振動板523）からの高さ、すなわち上端面が、圧電素子540の流路形成基板522（振動板523）からの高さよりも高く形成されている。これは、端子部546と配線基板550の配線層551とを接続した際に、配線基板550が圧電素子540に当接して、圧電素子540の変位が低下するの

10

20

30

40

50

を防止するためである。本実施形態では、端子部 5 4 6 の流路形成基板 5 2 2 (振動板 5 2 3) からの高さを 2 0 μ m で形成した。

【 0 0 7 4 】

なお、このような端子部 5 4 6 は、例えば、銀 (A g) 等の導電性の高い金属材料を用いて、スクリーン印刷によって形成することができる。

【 0 0 7 5 】

そして、圧電素子 5 4 0 の各第 2 電極 5 4 5 及び第 1 電極 5 4 3 に導通する端子部には、配線基板 5 5 0 に設けられた配線層 5 5 1 が電氣的に接続されており、この配線基板 5 5 0 を介して図示しない駆動回路からの駆動信号が各圧電素子 5 4 0 に供給される。なお、駆動回路は、特に図示していないが、配線基板 5 5 0 上に実装されていても、また、配線基板 5 5 0 以外に実装されていてもよい。

10

【 0 0 7 6 】

配線基板 5 5 0 は、2 列の圧電素子 5 4 0 に亘って 1 つ設けられた、例えば、フレキシブルプリンティングサーキット (F P C) や、テープキャリアパッケージ (T C P) などからなる。詳しくは、配線基板 5 5 0 は、例えば、ポリイミド等のベースフィルム 5 5 2 の表面に銅薄をベースとして錫メッキ等を施した所定パターンの配線層 5 5 1 を形成し、配線層 5 5 1 の端子部 5 4 6 と接続される端部以外の領域をレジスト等の絶縁材料 5 5 3 で覆ったものである。

【 0 0 7 7 】

また、配線基板 5 5 0 には、並設された圧電素子 5 4 0 の列と列の間に対向する領域に貫通孔 5 5 4 が設けられており、配線層 5 5 1 は、貫通孔 5 5 4 側の端部で端子部 5 4 6 と接続されている。なお、配線基板 5 5 0 の貫通孔 5 5 4 は、貫通孔 5 5 4 が設けられていないベースフィルム 5 5 2 の表面に、一方の列の圧電素子 5 4 0 に接続される配線層 5 5 1 と、他方の列の圧電素子 5 4 0 に接続される配線層 5 5 1 とが連続するように形成後、2 列の圧電素子 5 4 0 に接続される導通された配線層 5 5 1 を切断するようにベースフィルム 5 5 2 に設けることで形成される。

20

【 0 0 7 8 】

そして、配線基板 5 5 0 の配線層 5 5 1 と圧電素子 5 4 0 に導通する端子部とは、異方性導電材からなる接着層 5 5 5 を介して電氣的及び機械的に接続されている。

【 0 0 7 9 】

このような構成のインクジェット式記録ヘッド 5 1 0 では、インクカートリッジ (貯留手段) からインク導入口 5 3 8 を介してリザーバー 5 3 2 内にインクを取り込み、リザーバー 5 3 2 からノズル開口 5 3 4 に至るまでの液体流路内をインクで満たした後、図示しない駆動回路からの記録信号を配線基板 5 5 0 を介して圧電素子 5 4 0 に供給することで、各圧力発生室 5 2 1 に対応する各圧電素子 5 4 0 に電圧を印加して圧電素子 5 4 0 と共に振動板 5 2 3 をたわみ変形させることにより、各圧力発生室 5 2 1 内の圧力が高まり各ノズル開口 5 3 4 からインク滴が噴射される。

30

【 0 0 8 0 】

ここで、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドの製造方法の一例について説明する。なお、圧電素子の製造方法以外は実施形態 1 と同様または上述したとおりであるので省略する。

40

【 0 0 8 1 】

まず、圧電体層 5 4 4 を得るための主成分の出発原料として、例えば、 $B a C O_3$ 、 $T i O_2$ 、 $E u_2 O_3$ 、必要に応じて含有させる $Z r O_2$ の粉末を用意し、これらの粉末を乾燥させた状態で所定比率となるように秤量した後、例えば、純水、エタノール等を添加してボールミルで混合・粉砕して原料混合物とする。さらに、この原料混合物を乾燥させた後、例えば、 $B a C O_3$ 、 $T i O_2$ 、 $E u_2 O_3$ の粉末を用いた場合は 9 0 0 ~ 1 1 0 0 で、また、 $B a C O_3$ 、 $T i O_2$ 、 $E u_2 O_3$ 、 $Z r O_2$ の粉末を用いた場合は 1 0 0 0 ~ 1 2 0 0 で合成 (仮焼成) することで、 $B a T i O_3$ と、 $E u_2 O_3$ と、 $Z r O_2$ を含有する粉末が形成される。

50

【0082】

次に、この粉末に CaTiO_3 液（ゾル）を添加してボールミルなどで混合し、混合物を乾燥させた後、 BaCO_3 、 TiO_2 、 Eu_2O_3 の粉末を用いた場合は $400 \sim 600$ 程度の温度で、また、 BaCO_3 、 TiO_2 、 Eu_2O_3 、 ZrO_2 の粉末を用いた場合は $600 \sim 700$ 程度の温度で脱脂する。次いで、脱脂したものを粉砕した粉末に所定量のバインダーを添加して造粒し、金型プレス等によって所定圧力（例えば $1000 \sim 2000 \text{ kg/cm}^2$ ）で成形する。そして成形したものを $1000 \sim 1400$ 程度の温度で焼結することで、 $\text{BaTiO}_3 - \text{CaTiO}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ 、または、 $\text{BaTiO}_3 - \text{CaTiO}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ からなるいわゆるバルクの圧電材料が形成される。

10

【0083】

その後、この圧電材料を研磨し、その両面にそれぞれ第1電極543及び第2電極545を形成し、さらにポーリングや各種測定を行うことで、上述の圧電素子540が形成される。形成された圧電素子540を流路形成基板522に搭載して、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドとする。つまり、このような方法で圧電素子540を形成することで、上述したように環境に優しく且つ温度変化に拘わらずインク滴を良好に噴射させることができるインクジェット式記録ヘッドを実現することができる。

【0084】

特に、本実施形態では、チタン酸バリウムと、酸化ユウロピウムと、必要に応じて含有させる ZrO_2 とを含有する粉末に、チタン酸カルシウム液を添加している。すなわち、固相法と液相法とを併用して、圧電材料の製造途中にチタン酸カルシウム液を添加している。これにより、圧電体層544の耐電圧特性や圧電特性をより確実に改善することができる。勿論、チタン酸カルシウムは粉末の状態で添加するようにし、出発原料として添加するようにしてもよい。

20

【0085】

このような製造方法により得られた圧電体層544の変位特性等について、以下の実験例でより詳細に説明する。

【0086】

（試料1）

BaTiO_3 粉末に、7重量%のポリビニルアルコール（PVA）水溶液を添加して造粒した後、金型プレスによって圧力 1500 kg/cm^2 で成形し、 1350 で4時間焼結し、試料1を作製した。得られた試料1は、表1に示す x 、 y 及び z の上記式（1）で表される圧電体層である。

30

【0087】

（試料2）

BaCO_3 及び TiO_2 の粉末を乾燥させた状態で秤量した後、エタノール等を添加してボールミルで混合・粉砕して原料混合物とした。さらに、この原料混合物を乾燥させた後、 1000 で仮焼成することで、 BaTiO_3 の粉末を形成した。

【0088】

次いで、 BaTiO_3 と CaTiO_3 との混合比率が重量比で $95 : 5$ となるように、得られた BaTiO_3 粉末に CaTiO_3 液（ゾル）を添加して混合し、 650 で1時間脱脂した。次いで、脱脂したものを粉砕した粉末に、試料1と同様に7重量%のPVA水溶液を添加して造粒し、金型プレスによって 1500 kg/cm^2 で成形した。そして成形したものを、 1350 で4時間焼結し、試料2を作製した。得られた試料2は、表1に示す x 、 y 及び z の上記式（1）で表される圧電体層である。

40

【0089】

（試料3）

BaTiO_3 と CaTiO_3 との混合比率を、重量比で $95 : 5$ となるようにする代わりに、重量比で $93 : 7$ となるようにした以外は、試料2と同様の操作を行った。

【0090】

50

(試料4)

BaCO₃、TiO₂及びEu₂O₃粉末を乾燥させた状態で、BaTiO₃とCaTiO₃との総量に対してEu₂O₃が重量比で0.5%となるように秤量した後、エタノール等を添加してボールミルで混合・粉碎したものを原料混合物とし、また、焼結温度を1300とした以外は、試料3と同様の操作を行った。

【0091】

(試料5)

BaTiO₃とCaTiO₃との総量に対してEu₂O₃が重量比で1%となるようにした以外は、試料4と同様の操作を行った。

【0092】

(試料6)

BaCO₃、TiO₂、Eu₂O₃及びZrO₂粉末を乾燥させた状態で、BaTiO₃とCaTiO₃との総量に対して、Eu₂O₃が重量比で0.5%及びZrO₂が重量比で0.5%となるように秤量した後、エタノール等を添加してボールミルで混合・粉碎したものを原料混合物とし、また、焼結温度を1350とした以外は、試料4と同様の操作を行った。

【0093】

(試料7)

BaTiO₃とCaTiO₃との総量に対してZrO₂が重量比で1%となるようにし、また、焼結温度を1400とした以外は、試料6と同様の操作を行った。

【0094】

(試料8)

BaCO₃、TiO₂、Eu₂O₃及びZrO₂粉末を乾燥させた状態で、BaTiO₃とCaTiO₃との総量に対して、Eu₂O₃が重量比で1%及びZrO₂が重量比で0.5%となるように秤量した後、エタノール等を添加してボールミルで混合・粉碎したものを原料混合物とし、また、焼結温度を1400とした以外は、試料5と同様の操作を行った。

【0095】

(試験例)

このようにして形成された試料1～8の分極方向の圧電定数 d_{33} (変位特性)、誘電損失($\tan \delta$)、密度、結晶構造の相転移温度(T_{o-t})及びキュリー温度 T_c を測定した。結果を表1等に示す。なお、 d_{33} はUK P I E Z O T E S T製ピエゾ d_{33} メーターで測定し、 $\tan \delta$ はヒューレット・パッカード製HP4294Aで測定し、密度はARCHIMIDES法で測定した。また、自動記録式誘電率測定システム(LCR meter)で温度を変化させて誘電率 ϵ_r を測定して、相転移温度を求めた。誘電率-温度の測定結果の一例を、図9(試料1)、図10(試料3)、図11(試料6)に示す。

【0096】

この結果、BaTiO₃にCaTiO₃を添加した試料2及び試料3は、BaTiO₃のみの試料1よりも d_{33} が著しく小さかったが、さらにEu₂O₃を添加した試料4は209 pC/Nであり、試料5は、182 pC/Nであった。従って、Eu₂O₃をさらに添加することで、変位特性が向上することが分かった。

【0097】

さらにZrO₂を添加することでBaTiO₃、CaTiO₃、Eu₂O₃及びZrO₂を含有させた試料6～8は、ZrO₂を含有しない試料4及び試料5よりも変位特性がさらに向上していた。具体的には、ZrO₂を含有する試料6は、ZrO₂を含有しないこと以外は同一組成比の試料4よりも d_{33} が10%程度向上した。また、ZrO₂を含有する試料8は、ZrO₂を含有しないこと以外は同一組成比の試料5よりも d_{33} が10%程度向上した。なお、試料7及び試料8は d_{33} が若干小さいように見えるが、これは密度が他の試料1～6と比較して1割程度小さいためであり、焼成時間を長くする等

10

20

30

40

50

して密度を他の試料 1 ~ 6 と同程度にすれば、試料 6 と同程度以上の d_{33} になる。

【0098】

また、温度特性も向上した。具体的には、図 9 ~ 11 に示すように、キュリー温度 T_c は、 $BaTiO_3$ と、これに $CaTiO_3$ や Eu_2O_3 及び ZrO_2 を添加した系とでは、ほとんど変わらない。一方、表 1 や図 9 ~ 11 に示すように、結晶構造の相転移温度 (T_{o-t})、具体的には斜方晶から正方晶へ相転移する温度は、誘電率測定でピークとして観察されるが、試料 1 (図 9) では室温 (19 付近) で T_{o-t} のピークが観察されるのに対し、その他の試料 2 ~ 7 では、-30 付近になっても観察されないので、試料 2 ~ 7 では T_{o-t} は -30 未満であることが分かる。ここで、 T_c と T_{o-t} の間の温度では、図 9 ~ 11 に示すように、誘電率等の特性が温度によってほとんど変化しない。したがって、 T_c がほぼ同等な試料 1 ~ 7 では、 T_{o-t} が低い試料 2 ~ 7 は、特性が温度によってほとんど変化せず、温度特性が良好な圧電体層であることが分かる。

10

【0099】

そして、誘電損失 ($\tan \delta$) は、試料 2 ~ 7 では十分に低く、耐久性が良好なことが分かる。

【0100】

なお、Bruker AXS 社製の「D8 Discover」を用い、X 線源に Cu K 線を使用し、室温で、試料 1 ~ 8 の粉末 X 線回折パターンも求めた。結果の一例を図 12 (試料 1) 及び図 13 (試料 6) に示す。この結果、全ての試料 1 ~ 7 において、 ABO_3 型構造を形成しており、その他の異相に起因するピークは観測されなかった。

20

【0101】

【表 1】

	x	y	z	密度 (g/cm^3)	$\tan \delta$ (%)	d_{33} (pC/N)	To-t ($^{\circ}C$)
試料1	1.0	0	0	5.9	4.0	253	19
試料2	0.95	0	0	5.79	1.2	179	<-30
試料3	0.93	0	0	5.75	0.9	152	<-30
試料4	0.93	0.005	0	5.72	1.1	209	<-30
試料5	0.93	0.01	0	5.77	1.44	182	<-30
試料6	0.93	0.005	0.005	5.7	1.0	229	<-30
試料7	0.93	0.005	0.01	5.32	1.7	202	<-30
試料8	0.93	0.01	0.005	5.38	1.5	196	<-30

30

【0102】

(他の実施形態)

以上、本発明の実施形態例を説明したが、本発明の基本的構成は上述したものに限定されるものではない。例えば、実施形態 1 では、圧電体層 70 として、ゾル-ゲル法や MOD 法等の圧電体前駆体溶液を塗布等して形成した圧電体前駆体膜を加熱して結晶化する化学溶液法や、スパッタリング法等の気相法で作製されるものを例示したが、実施形態 2 の圧電体層 544 のように、固相法等で作製するいわゆるバルクの圧電体層としてもよい。また、実施形態 2 の圧電体層 544 として、実施形態 1 の圧電体層 70 のように、化学溶液法や気相法で作製される圧電体層としてもよい。

40

【0103】

また、上述した実施形態では、流路形成基板 10 として、シリコン単結晶基板やセラミックス板を例示したが、特にこれに限定されず、例えば、SOI 基板、ガラス等の材料を用いるようにしてもよい。

【0104】

さらに、上述した実施形態では、基板上に第 1 電極、圧電体層及び第 2 電極を順次積層

50

した圧電素子を例示したが、特にこれに限定されず、例えば、圧電材料と電極形成材料とを交互に積層させて軸方向に伸縮させる縦振動型の圧電素子にも本発明を適用することができる。

【0105】

また、これら実施形態のインクジェット式記録ヘッドは、インクカートリッジ等と連通するインク流路を具備する記録ヘッドユニットの一部を構成して、インクジェット式記録装置に搭載される。図14は、そのインクジェット式記録装置の一例を示す概略図である。

【0106】

図14に示すインクジェット式記録装置IIにおいて、インクジェット式記録ヘッドIを有する記録ヘッドユニット1A及び1Bは、インク供給手段を構成するカートリッジ2A及び2Bが着脱可能に設けられ、この記録ヘッドユニット1A及び1Bを搭載したキャリッジ3は、装置本体4に取り付けられたキャリッジ軸5に軸方向移動自在に設けられている。この記録ヘッドユニット1A及び1Bは、例えば、それぞれブラックインク組成物及びカラーインク組成物を吐出するものとしている。

【0107】

そして、駆動モーター6の駆動力が図示しない複数の歯車およびタイミングベルト7を介してキャリッジ3に伝達されることで、記録ヘッドユニット1A及び1Bを搭載したキャリッジ3はキャリッジ軸5に沿って移動される。一方、装置本体4にはキャリッジ軸5に沿ってプラテン8が設けられており、図示しない給紙ローラーなどにより給紙された紙等の記録媒体である記録シートSがプラテン8に巻き掛けられて搬送されるようになっている。

【0108】

なお、上述した各実施形態では、液体噴射ヘッドの一例としてインクジェット式記録ヘッドを挙げて説明したが、本発明は広く液体噴射ヘッド全般を対象としたものであり、インク以外の液体を噴射する液体噴射ヘッドにも勿論適用することができる。その他の液体噴射ヘッドとしては、例えば、プリンター等の画像記録装置に用いられる各種の記録ヘッド、液晶ディスプレイ等のカラーフィルターの製造に用いられる色材噴射ヘッド、有機ELディスプレイ、FED（電界放出ディスプレイ）等の電極形成に用いられる電極材料噴射ヘッド、バイオchip製造に用いられる生体有機物噴射ヘッド等が挙げられる。

【0109】

また、本発明は、インクジェット式記録ヘッドに代表される液体噴射ヘッドに用いられる圧電アクチュエーターに限られず、超音波発信機等の超音波デバイス、圧力センサー、超音波モーター等他の圧電素子にも適用することができる。

【符号の説明】

【0110】

1 インクジェット式記録ヘッド（液体噴射ヘッド）、 II インクジェット式記録装置（液体噴射装置）、 10 流路形成基板、 12 圧力発生室、 13 連通部、 14 インク供給路、 20 ノズルプレート、 21 ノズル開口、 30 保護基板、 31 リザーバー部、 32 圧電素子保持部、 40 コンプライアンス基板、 60 第1電極、 61 密着層、 70 圧電体層、 80 第2電極、 90 リード電極、 100 リザーバー、 120 駆動回路、 121 接続配線、 300 圧電素子、 510 インクジェット式記録ヘッド（液体噴射ヘッド）、 521 圧力発生室、 522 流路形成基板、 523 振動板、 524 圧力発生室底板、 530 流路ユニット、 531 インク供給口形成基板、 532 リザーバー、 533 リザーバー形成基板、 534 ノズル開口、 535 ノズルプレート、 536 ノズル連通孔、 540 圧電素子、 543 第1電極（電極層）、 544 圧電体層、 545 第2電極（電極層）、 550 配線基板、 551 配線層、 552 ベースフィルム、 553 絶縁材料

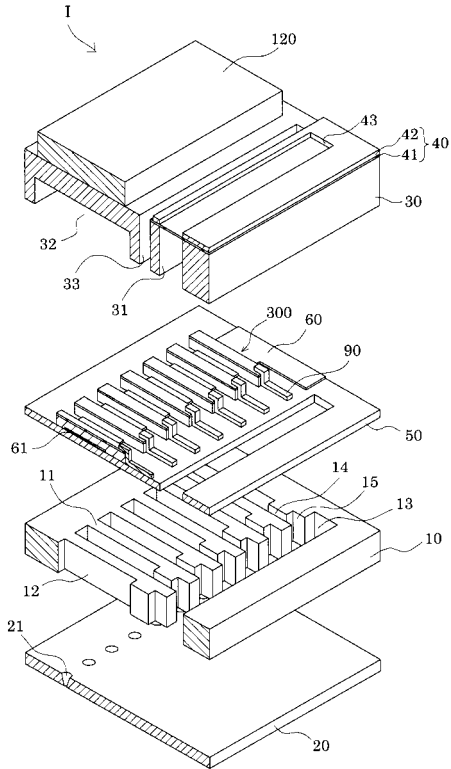
10

20

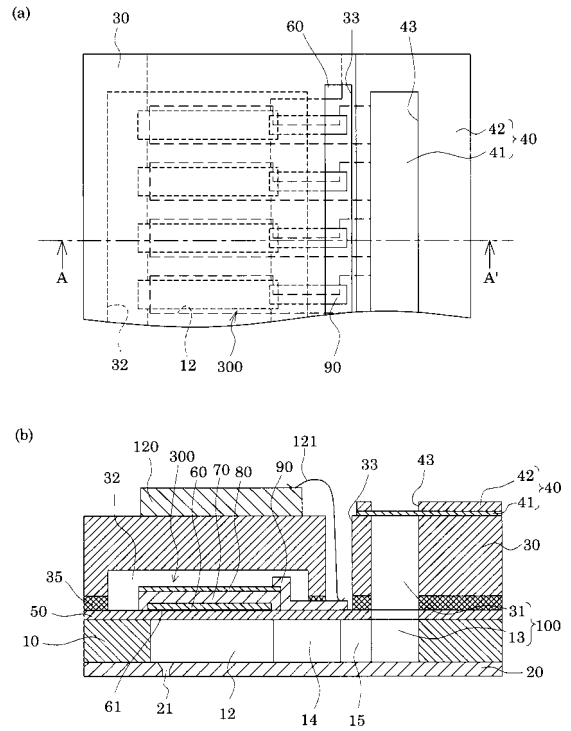
30

40

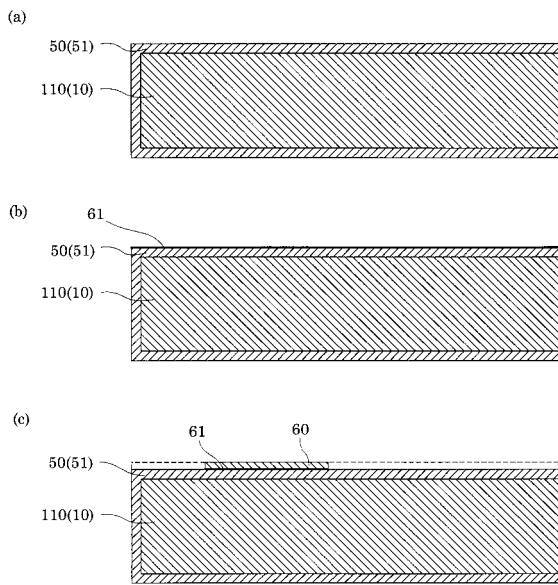
【 図 1 】



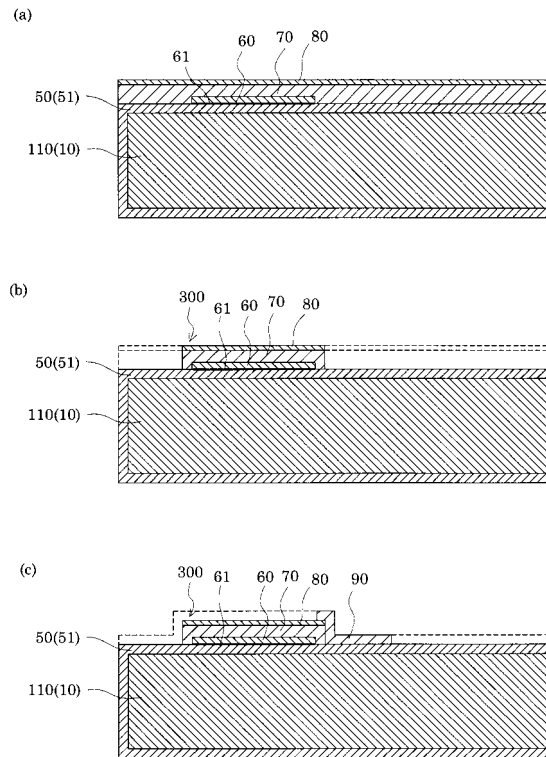
【 図 2 】



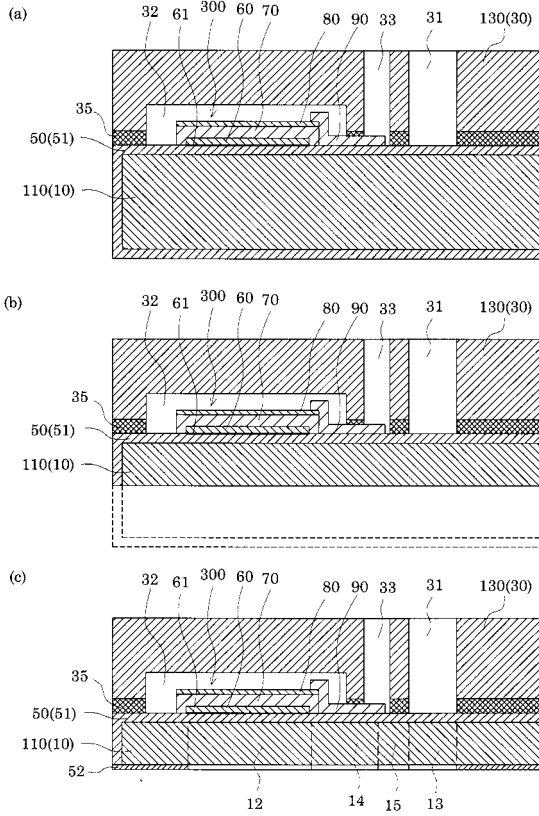
【 図 3 】



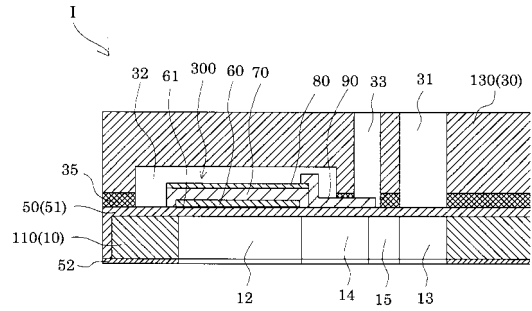
【 図 4 】



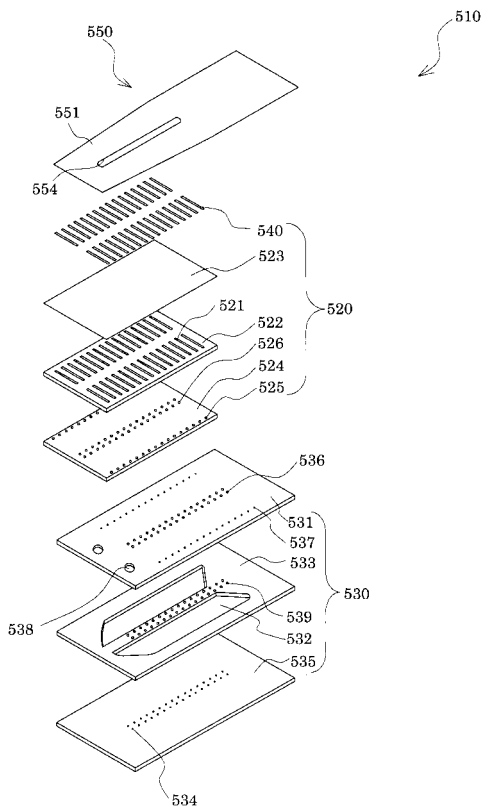
【 図 5 】



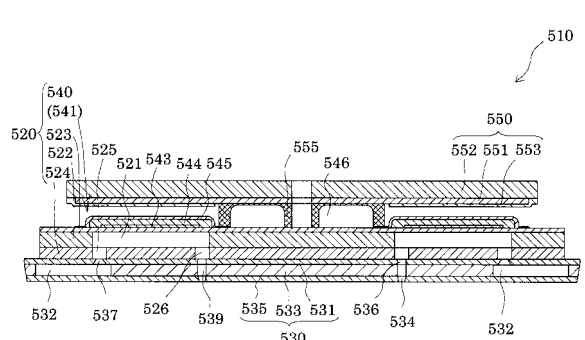
【 図 6 】



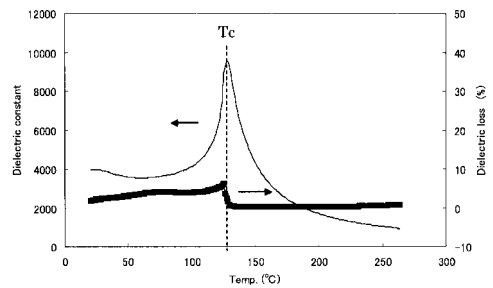
【 図 7 】



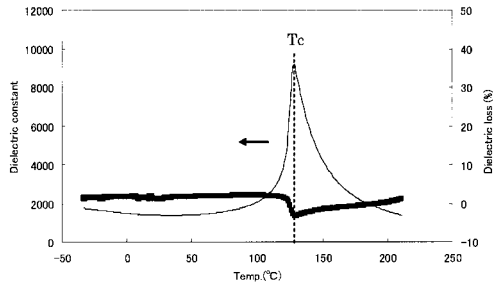
【 図 8 】



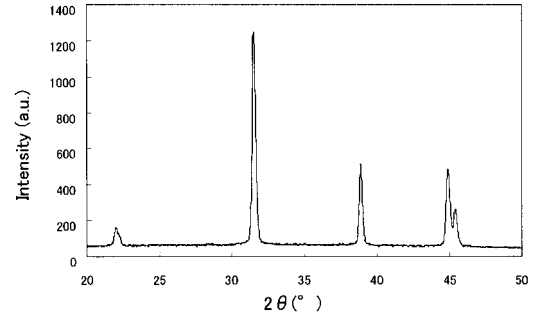
【 図 9 】



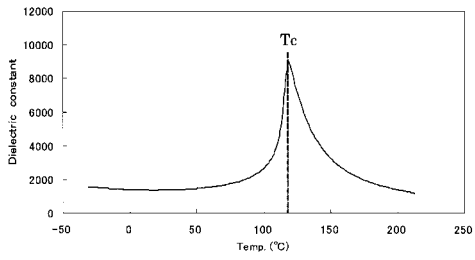
【 図 1 0 】



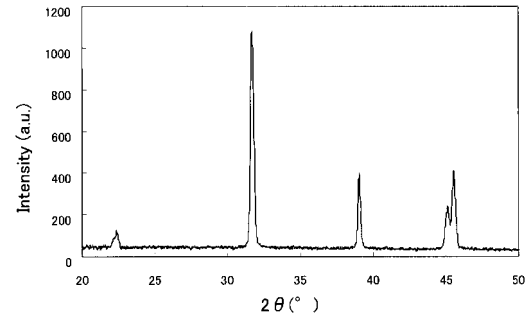
【 図 1 2 】



【 図 1 1 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】

