

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

|                                      |                                     |  |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--|
| (51) Int. Cl.<br>H01B 3/10 (2006.01) | (45) 공고일자<br>(11) 등록번호<br>(24) 등록일자 | 2006년09월14일<br>10-0621280<br>2006년08월30일 |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--|

|           |                 |           |                 |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2004-0049678 | (65) 공개번호 | 10-2005-0002629 |
| (22) 출원일자 | 2004년06월29일     | (43) 공개일자 | 2005년01월07일     |

|            |                    |             |        |
|------------|--------------------|-------------|--------|
| (30) 우선권주장 | JP-P-2003-00188971 | 2003년06월30일 | 일본(JP) |
|            | JP-P-2004-00155242 | 2004년05월25일 | 일본(JP) |

(73) 특허권자           세이코 엡슨 가부시키키가이샤  
일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 4-1

(72) 발명자            수미고지  
일본국 나가노켄 수와시 오와 3초메 3-5 세이코 엡슨 가부시키키가이샤내

(74) 대리인            특허법인태평양

|                   |              |
|-------------------|--------------|
| (56) 선행기술조사문헌     |              |
| JP03048817 A      | JP04174416 A |
| JP08161935 A      | JP62291620 A |
| KR1019990023743 A | 10199336     |
| 1020010067465     | 13048540     |

\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 강상윤

(54) 강유전체 박막 형성용 조성물, 강유전체 박막 및 강유전체박막의 제조방법

요약

스트라이에이션(striation)의 발생을 효과적으로 방지할 수 있고, 졸(sol) 조성물의 선택폭을 확대할 수 있는 강유전체 박막 형성용 조성물 및 강유전체 박막 및 강유전체 박막의 제조방법을 제공한다.

강유전체 박막을 형성하는 재료인 금속 화합물을 함유하는 강유전체 박막 형성용 조성물로서, 히드록시기와 반응하는 반응성기를 갖는 것과 함께 그의 반응성기를 제외한 잔부의 적어도 단부 측이 소수성을 갖는 소수성 화합물을 함유시킴으로써 스트라이에이션의 발생을 효과적으로 억제하면서 졸 조성물의 선택폭을 확대할 수 있다.

대표도

도 1

명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 강유전체 박막의 막두께 변동율의 거동을 나타내는 그래프이다.

도 2는 잉크젯식 기록 헤드의 사시도이다.

도 3은 잉크젯식 기록 헤드의 평면도 및 단면도이다.

도 4는 잉크젯식 기록 헤드의 제조공정을 나타내는 단면도이다.

도 5는 잉크젯식 기록 헤드의 제조공정을 나타내는 단면도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10 : 유로 형성 기관 12 : 압력 발생실

20 : 노즐 플레이트 21 : 노즐 개구

30 : 밀봉 기관 31 : 압전소자 유지부

32 : 리저버부 40 : 컴플라이언스 기관

60 : 하전극막 70 : 강유전체 박막

75 : 강유전체 형성막 80 : 상전극막

85 : 상전극 형성막 90 : 리드 전극

95 : 리드 전극 형성막 100 : 리저버

300 : 압전소자

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 강유전체 박막을 형성하는 금속 화합물을 함유하는 강유전체 박막 형성용 조성물 및 강유전체 박막 및 강유전체 박막의 제조방법에 관한 것이다.

티탄산지르코늄산 납(PZT) 등으로 대표되는 결정을 포함하는 강유전체 박막을 가지는 압전소자는 자발분극, 고유전율, 전기광학 효과, 압전 효과, 초전 효과 등을 갖고 있으므로 광범위한 디바이스 개발에 응용되고 있다. 또한, 이와 같은 강유전체 박막의 성막 방법으로는 예를 들면, 스퍼터링(sputtering)법, 졸-겔법, CVD법 등이 알려져 있는데, 그 중에서도 졸-겔법은 졸(콜로이드 용액)의 도포, 건조, 소성을 순차로 행함으로써 성막하는 방법으로, 강유전체 박막을 비교적 저비용으로 또한 간편하게 성막할 수 있다는 잇점을 갖는다. 예를 들면, 이와 같은 졸-겔법은 금속 알콕시드 등의 금속 화합물을 알코올 등의 용매에 용해하고 필요에 따라, 임의의 첨가제를 가하여 조정하여 얻은 강유전체 박막 형성용 조성물(졸)을 기관 상에 도포한 후 건조하고 또한 탈지, 소성함으로써 강유전체 박막을 형성할 수 있다.

그렇지만, 종래의 강유전체 박막 형성용 조성물에 의해 강유전체 박막을 형성하면 그 강유전체 박막에는 방사선 형태로 연장되는 요철(凹凸)의 줄무늬 모양, 즉, 스트라이에이션(striation)이 발생하여 평탄한 강유전체 박막을 형성할 수 없다는 문제가 있다. 또한 스트라이에이션의 발생원인은 현재 확실하게 해명되고 있지 않다.

그래서 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는, 졸 조성물 중의 수분 함유량을 소정량 이하로 한 강유전체 박막 형성용 조성물이 제안되어 있다 (예를 들면, 일본 특개 2001-48540호 공보의 특허청구의 범위 참조). 그렇지만, 조성물의 선택, 예를 들면 결정수를 포함하는 화합물, 가수분해하여 히드록시기를 가지는 알콕시드 등의 화합물의 사용이 현저하게 제한되어 버린다고 하는 문제가 있다.

또한 실리콘을 함유한 페로브스카이트(perovskite)형 산화물 박막 형성용 원료 용액이 제안되어 있다 (예를 들면, 일본 특개 2001-72416호 공보의 특허청구의 범위, 제3면, 단락 [0013] 참조). 이 페로브스카이트형 산화물 박막 형성용 원료 용액은 원료 용액의 구성에 유기물과 반응하기 어렵다고 하는 화학 안정성을 갖고 또한 특별히 낮은 표면장력을 가지는 실리콘을 함유시킴으로써 스트라이에이션을 해소하는 것이다.

그렇지만, 실리콘은 상술한 바와 같이 화학적으로 안정하고 다른 화합물과는 반응하지 않기 때문에 건조·소성해도 강유전체 박막의 내부에 그대로 불순물로서 잔류해 버려 압전특성에 악영향을 미칠 우려가 있다는 문제를 갖는다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이러한 사정을 감안하여, 스트라이에이션의 발생을 효과적으로 방지할 수 있고 또한 졸 조성물의 선택폭을 확대할 수 있는 강유전체 박막 형성용 조성물 및 강유전체 박막 및 강유전체 박막의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 과제를 해결하는 본 발명의 제1 형태는, 강유전체 박막을 형성하는 재료인 금속 화합물을 함유하는 강유전체 박막 형성용 조성물로서, 히드록시기와 반응하는 반응성 기를 갖는 것과 함께 상기 반응성 기를 제외한 잔부의 적어도 단부측이 소수성을 갖는 소수성 화합물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 강유전체 박막 형성용 조성물이다.

이러한 제1 형태에서는 졸 조성물에 함유되는 히드록시기와 소수성 화합물의 반응성 기가 화학적으로 결합하여 소수성 콜로이드가 생성됨으로써, 스트라이에이션의 발생을 효과적으로 방지할 수 있다. 또한 히드록시기를 가진 화합물을 적극적으로 사용할 수 있고 졸 조성물의 선택폭을 확대할 수 있다.

본 발명의 제2 형태는 제1 형태에 있어서, 상기 반응성 기가 카르복시기, 할로겐화 실란기, 히드록시실란기 및 알콕시실란기로 구성된 군에서 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 강유전체 박막 형성용 조성물이다.

이러한 제2 형태에서는 소정의 반응성 기를 가지는 소수성 화합물을 함유한 강유전체 박막 형성 조성물에 의해 스트라이에이션의 발생을 효과적으로 방지할 수 있다.

본 발명의 제3 형태는 제1 또는 2 형태에 있어서, 상기 금속 화합물의 가수분해를 억제하는 가수분해 억제제로서 디에탄올아민을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 강유전체 박막 형성용 조성물이다.

이러한 제3 형태에서는 금속 화합물이 가수분해하는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.

본 발명의 제4 형태는 제1~3 형태 중 어느 한 형태에 있어서, 상기 금속 화합물을 안정화시키는 안정화제로서 폴리에틸렌 글리콜을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 강유전체 박막 형성용 조성물이다.

이러한 제4 형태에서는 강유전체 박막에 크랙, 즉 균열 등이 발생하는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.

본 발명의 제5 형태는 제1~4 형태 중 어느 한 형태에 있어서, 상기 금속 화합물을 용해하는 용매로서 2-부톡시에탄올을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 강유전체 박막 형성용 조성물이다.

이러한 제5 형태에서는 금속 화합물을 비교적 용이하게 용해할 수 있다.

본 발명의 제6 형태는 제1~5 형태 중 어느 한 형태의 강유전체 박막 형성용 조성물을 피대상물 상에 도포한 후 건조하고 소성함으로써, 강유전체 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 강유전체 박막의 제조방법이다.

이러한 제6 형태에서는 졸-겔법에 의해 스트라이에이션을 효과적으로 방지할 수 있고 평탄한 강유전체 박막을 비교적 용이하게 형성할 수 있다.

본 발명의 제7 형태는 제6 형태의 제조방법에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 강유전체 박막이다.

이러한 제7 형태에서는 졸-겔법에 의해 스트라이에이션을 효과적으로 방지할 수 있고 평탄한 강유전체 박막을 비교적 용이하게 또한 확실하게 실현할 수 있다.

이러한 본 발명은 강유전체 박막 형성용 조성물의 조성에 스트라이에이션 발생 원인으로 생각되는 히드록시기와 화학적으로 반응하여 소수성 콜로이드를 형성하는 소수성 화합물을 함유시킴으로써 스트라이에이션을 억제하는 것으로서, 수분량을 제한하거나 실리콘을 첨가하거나 하는 종래 기술과는 전혀 다른 것이다.

이하에서 본 발명을 실시형태에 근거하여 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 강유전체 박막 형성용 조성물은 강유전체 박막을 형성하기 위한 조성물로서, 강유전체 박막의 재료로 되는 금속 알콕시드 등의 금속 화합물과 이 금속 화합물을 용해하는 용매와 그 밖의 첨가물을 기본적인 성분으로 함유하는 졸 조성물이다.

여기서, 강유전체 박막은 압전성 세라믹스의 결정이고 이 강유전체 박막을 형성하는 재료로는 예를 들면, 티탄산지르콘산납(PZT) 등의 강유전성 압전성 재료나 이것에 니오브, 니켈, 마그네슘, 비스무트 또는 이테르븀(ytterbium) 등의 금속을 첨가한 킬렉서 강유전체 등이 이용된다. 그 조성은 압전소자의 특성, 용도 등을 고려하여 적절히 선택하면 되나 예를 들면,  $PbTiO_3$  (PT),  $PbZrO_3$  (PZ),  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  (PZT),  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PMN-PT),  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PZN-PT),  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PNN-PT),  $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3-PbTiO_3$  (PIN-PT),  $Pb(Sc_{1/3}Ta_{1/2})O_3-PbTiO_3$  (PST-PT),  $Pb(Sc_{1/3}Nb_{1/2})O_3-PbTiO_3$  (PSN-PT),  $BiScO_3-PbTiO_3$  (BS-PT),  $BiYbO_3-PbTiO_3$  (BY-PT) 등을 들 수 있다.

본 발명의 강유전체 박막 형성용 조성물을 이용하여 성막하는 방법은 특별히 한정되지 않으나 예를 들면, 졸-겔법을 채용하는 것이 바람직하다. 이것은 강유전체 박막을 비교적 저비용으로 또한 간편하게 성막할 수 있기 때문이다.

여기서, 강유전체 박막을 형성하는 재료인 금속 화합물로는 채용하는 성막법에 의해 적절히 선택하면 되나 예를 들면, 티탄, 지르코늄, 납, 아연 등의 금속 메톡시드, 에톡시드, 프로폭시드 혹은 부톡시드 등의 알콕시드 또는 아세테이트 화합물 등을 들 수 있다.

한편, 이와 같은 금속 화합물을 용해하는 용매로는 예를 들면, 2-부톡시에탄올, 프로필알코올 등의 알코올을 들 수 있다.

또한, 본 발명에서는 졸 조성물에 함유되는 금속 화합물의 가수분해를 억제하는 가수분해 억제제로서 예를 들면, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등을 첨가물로서 가해도 된다. 또한, 졸 조성물에 함유되는 금속 화합물을 안정화시켜, 이것에 의해 크랙의 발생을 방지하는 안정화제로서 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜 등을 첨가제로 가해도 된다. 또한 그 밖에, 증점제 등을 첨가물로 가해도 된다.

그리고, 본 발명의 강유전체 박막 형성용 조성물은 이들 성분에, 히드록시기와 반응하는 반응성 기를 갖는 것과 함께 그 반응성 기를 제외한 잔부의 적어도 단부측이 소수성을 갖는 소수성 화합물을 필수성분으로 첨가한 것이다.

이러한 소수성 화합물은 예를 들면, 분자쇄의 한 쪽의 단부에 히드록시기와 반응하는 반응성 기를 갖는 것과 함께 다른 쪽의 단부측이 소수성을 갖는 화합물인데, 반응성 기가 히드록시기와 반응했을 때 소수성 화합물의 외측이 소수성을 나타내는 예를 들면, 소수성 콜로이드를 형성하는 것이면 된다. 또한, 여기서 히드록시기란 졸 조성물에 포함되는 수분, 결정수 등에 유래하는 것, 가수분해한 알콕시드에 유래하는 것, 나아가 상술한 첨가제로서의 디에탄올아민이나 폴리에틸렌글리콜 등에 유래하는 것을 말한다.

한편, 소수성 화합물의 반응성 기로는 예를 들면, 카르복시기, 할로젠화 실란기, 히드록시 실란기 및 알콕시 실란기 등을 들 수 있다. 또한, 할로젠화 실란기라 함은  $-Si-X$  ( $X$  는 할로젠 원소를 나타낸다) 로 표시되는 것이고, 히드록시 실란기라 함은  $-Si-OH$  로 표시되는 것이며, 알콕시 실란기는  $-Si-OR$  ( $R$  은 알킬기를 나타낸다) 로 표시되는 것이다. 또한, 반응성 기는 상술한 것과 같은 히드록시기와 화학적으로 반응하는 것이면 되고 예를 들면, 이소시아네이트기 등이어도 된다.

또한, 소수성 화합물의 반응성 기를 제외한 잔부의 적어도 단부가 소수성을 나타낸다는 것은 반응성 기가 히드록시기와 반응한 상태에서 적어도 단부측이 소수성을 나타내는 것이고 바람직하게는 분자쇄의 잔부가 소수성을 나타내는 것이 바람직하다. 예를 들면, 반응성 기를 제외한 잔부가 직쇄 혹은 분기한 탄화수소기 또는 탄화수소의 분자쇄 중 또는 단부에 아미노기가 존재하고 있는 것을 들 수 있으나, 적어도 단부에 알킬기, 아미노기 등의 소수성 기가 존재하는 것이면 된다.

또한, 본 발명에서 이용되는 소수성 화합물은 그 분자쇄 중에 폴리실록산 결합을 가지는 것이 아니며 따라서 실리콘 화합물과는 차별화된다.

본 발명의 강유전체 박막 형성용 조성물은 이와 같은 소수성 화합물을 함유하고 있기 때문에 졸 조성물 중에 존재하는 히드록시기와 화학적으로 반응해서 결합하여 조성물에 존재하는 히드록시기를 적어지게 할 수 있으므로, 강유전체 박막에 스트라이에이션이 발생하는 것을 효과적으로 방지할 수 있다고 생각된다. 즉, 이와 같은 본 발명의 조성물은 용매나 첨가제로서 히드록시기를 가지는 것을 이용해도 또는 금속 화합물로서 결정수를 함유하는 것을 이용해도 이러한 히드록시기가 소수성 화합물의 반응성 기와 화학적으로 반응하기 때문에 스트라이에이션을 효과적으로 방지할 수 있다. 환언하면, 조성물로서 예를 들면, 결정수를 포함하는 화합물, 가수분해하여 히드록시기를 갖는 알콕시드 등의 화합물을 적극적으로 사용할 수 있다. 즉, 강유전체 박막 형성용 조성물의 조제에 있어서 졸 조성물의 선택폭을 확대할 수 있다고 하는 효과가 있다.

또한, 본 발명에서는 강유전체 박막을 형성하는 것에 릴랙서 강유전체를 이용하면 효과적이다. 즉, 릴랙서 강유전체는 예를 들면, PZT와 비교하여 금속 알콕시드 등의 금속 화합물의 양이 많기 때문에 이것에 수반하여 히드록시기를 갖는 첨가제 예를 들면, 가수분해 억제제나 안정화제 등을 다량으로 넣을 필요가 있다. 예를 들면, PMN-PT, PZN-PT 는 Nb (금속 알콕시드)를 가하는 분량 만큼 가수분해 억제제 등의 첨가제의 농도를 증가시키기 때문에 이에 수반하여 히드록시기가 증가하여 스트라이에이션이 발생하기 쉽게 된다. 이와 같은 경우에 있어서도, 본 발명에서는 상술한 소수성 화합물을 넣음으로써 스트라이에이션의 발생을 효과적으로 방지할 수 있다.

이에, 이하에서 열거된 실시예 1 및 비교예 1에 근거하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[실시예 1]

2-부톡시에탄올을 주용매로 하여, 여기에 금속 화합물로서 지르코늄 아세틸아세토네이트 ( $Zr(CH_3COCHCOCH_3)_4$ ), 티타늄 테트라이소프로폭시드 ( $Ti((CH_3)_2CHO)_4$ ) 를 혼합하여, 실온하에서 20분간 교반한다. 이어서, 가수분해 억제제로서 디에탄올아민 ( $HN(CH_2CH_2OH)_2$ ) 을 첨가하고 또한 소수성 화합물로서 아미노실란 화합물 ( $NH_2C_2H_4NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ ) 을 가하여 실온에서 추가적으로 20분간 교반한다. 추가적으로 아세트산납 3수화물 ( $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ) 을 가하고 80℃ 로 가열한다. 가열한 상태에서 20분간 교반한 후 실온으로 될 때까지 냉각하여 이것을 실시예 1의 강유전체 박막 형성용 조성물로 했다.

[비교예 1]

아미노실란 화합물을 조성에 넣지 않는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 것을 비교예 1의 강유전체 박막 형성용 조성물로 했다.

[시험예 1]

실시예 1의 강유전체 박막 형성용 조성물에 포함시키는 아미노실란 화합물의 함유율을 10 wt(중량)% 로 하고 또한 실시예 1 및 비교예 1의 강유전체 박막 형성용 조성물에 포함시키는 디에탄올아민의 함유율을 9.6 wt% 로 하여, 폴리에틸렌글리콜의 함유율을 변화시켰을 때 강유전체 박막 (PZT막)에 발생하는 스트라이에이션 (방사상의 줄무늬 모양)의 크기 즉,

요부(골)과 철부(산)의 막두께를 각각 측정하고 각 막두께의 측정치에 기초하여 PZT 막의 평균 막두께를 산출하여 PZT 막의 막두께 변동율(%)의 거동을 조사했다. 그 결과를 도 1(a)에 나타낸다. 또한 도 1(a)는 폴리에틸렌글리콜의 함유율과 강유전체 박막의 막두께 변동과의 관계를 나타내는 그래프이다.

또한 여기에서는 강유전체 박막 형성용 조성물을 기관의 표면에 형성된 금속층의 표면 상에 1000~3000 rpm에서 10~30초간 스핀코팅(spin-coating)하여 두께 1.0 $\mu$ m의 PZT 막을 형성했다. 그리고, 실시예 1 및 비교예 1의 PZT 막에 대하여 예를 들면, 에너지 분산성 X선(EDX) 및 형광 X선 등에 의한 원소 분석을 행하였다. 그 결과, 실시예 1의 PZT 막에서는 약 1.00 [몰]의 PZT에 대하여 실시예 1의 강유전체 박막 형성용 조성물에 포함되는 아미노실란 화합물의 실리콘인 것으로 생각되는 약 1.05 [몰]의 실리콘이 검출되었으나, 비교예 1의 PZT막에서는 실리콘은 검출되지 않았다. 이것으로부터, 실시예 1의 PZT막과 비교예 1의 PZT막은 원소분석에 의해 실리콘이 검출되는지 아닌지로 양자를 판별할 수 있음을 알았다.

또한, PZT막의 막두께 변동율의 거동을 조사한 결과 도 1(a)에 나타내는 것처럼, PZT 막의 막두께 변동율은 비교예 1에서는 폴리에틸렌글리콜의 함유율이 약 4.7wt%로 될 때까지 급격하게 증가하고 그 후에도 서서히 증가하여, 폴리에틸렌글리콜의 함유율을 약 12wt%로 하면 약 7%에 도달하는 것을 알았다. 이것으로부터, 폴리에틸렌글리콜의 함유율을 증가시키면 스트라이에이션이 발생하기 쉽게 된다는 것을 알았다.

이것에 대하여, 실시예 1은 아미노실란 화합물의 반응성 기와 졸 조성물에 존재하는 히드록시기 특히, 폴리에틸렌글리콜의 히드록시기가 화학적으로 반응하여 조성물 중에 존재하는 히드록시기가 감소한 때문인지, 폴리에틸렌글리콜의 함유율을 약 12wt%로 해도 PZT 막의 막두께 변동율을 약 3.5%으로 억제할 수 있다는 것을 알았다. 즉, 실시예 1의 조성물에 의하면 비교예 1의 조성물과 비교하여 PZT 막의 막두께 변동율을 약 절반 이하로 감소시킬 수 있음을 알았다. 이것으로부터, 실시예 1과 같이 아미노실란 화합물을 함유시킨 강유전체 박막 형성용 조성물로 함으로써, 폴리에틸렌글리콜의 첨가량을 증가시켜도 스트라이에이션을 효과적으로 방지할 수 있다는 것이 확인되었다.

## [시험예 2]

실시예 1의 강유전체 박막 형성용 조성물에 함유시키는 아미노실란 화합물의 함유율을 10wt%로 하고 또한 실시예 1 및 비교예 1의 강유전체 박막 형성용 조성물에 함유시키는 폴리에틸렌글리콜의 함유율을 4.7wt%로 하여 디에탄올아민의 함유율을 변화시킨 것 이외에는 시험예 1과 마찬가지로 형성한 강유전체 박막(PZT 막)의 막두께 변동의 거동을 조사했다. 그 결과를 도 1(b)에 나타낸다. 또한, 도 1(b)는 디에탄올아민의 함유율과 강유전체 박막의 막두께 변동과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 1(b)에 나타내는 바와 같이, 강유전체 박막의 막두께 변동율은 비교예 1에서는 디에탄올아민의 함유율을 증가시키면 그것에 비례하여 막두께 변동율도 커지게 되고, 디에탄올아민의 함유율을 약 19wt%로 하면 PZT 막의 막두께 변동율은 약 10%에 도달하는 것을 알았다.

이것에 대하여, 실시예 1은 아미노실란 화합물의 반응성 기와 졸 조성물에 존재하는 히드록시기 특히 디에탄올아민의 히드록시기가 화학적으로 반응하여 조성물 중에 존재하는 히드록시기가 감소했기 때문인지, 비교예 1과 비교하여 디에탄올아민의 함유율을 약 19wt%로 해도 PZT 막의 막두께 변동율을 약 4%로 억제할 수 있다는 것을 알았다. 즉, 실시예 1의 조성물에 의하면 비교예 1의 조성물과 비교하여 상술한 시험예 1과 마찬가지로 PZT 막의 막두께 변동율을 약 절반 이하로 감소시킬 수 있다는 것을 알았다. 이것으로부터, 실시예 1과 같이 아미노실란 화합물을 함유시킨 강유전체 박막 형성용 조성물로 함으로써 디에틸렌글리콜의 첨가량을 증가시켜도 스트라이에이션을 효과적으로 방지할 수 있다는 것을 확인하였다.

또한, 이상 설명한 본 발명에 따른 강유전체 박막 형성용 조성물 및 이의 강유전체 박막 형성용 조성물로 이루어지는 강유전체 박막은 광범위한 디바이스 개발에 응용할 수 있고 그 용도 등은 특별히 한정되지 않으나 예를 들면, 마이크로 액츄에이터(micro actuator), 필터, 지연선, 리드 셀렉터, 음차(音叉)발진자, 음차시계, 트랜시버, 압전 픽업, 압전 이어폰, 압전 마이크로폰, SAW 필터, RF 모듈레이터, 공진자, 지연소자, 멀티스트립 커플러(multistrip coupler), 압전 가속도계, 압전 스피커 등에 응용할 수 있다.

이하, 도 2 및 도 3을 참조하여 본 발명을 압전 액츄에이터에 적용한 액체 분사 헤드의 일례인 잉크젯식 기록 헤드에 관하여 상세히 설명한다. 도 2는 액체 분사 헤드의 일례인 잉크젯식 기록 헤드의 개략을 보여주는 분해 사시도이고, 도 3은 도

2의 평면도 및 단면도이다. 도 2 및 도 3에 나타내는 바와 같이 유로 형성 기관(10)은 본 실시 형태에서는 면방위(110)의 실리콘 단결정 기관으로 이루어지고 그의 한쪽면에는 미리 열산화에 의해 형성한 산화 실리콘(SiO<sub>2</sub>)으로 이루어진 두께 1~2 $\mu$ m의 탄성막(50)이 형성되어 있다.

이 유로 형성 기관(10)에는 실리콘 단결정 기관을 그의 한쪽면 측으로부터 이방성(異方性) 에칭함으로써 복수의 격벽(11)에 의해 구획된 압력 발생실(12)이 폭방향으로 병설되어 있다. 또한, 그의 길이 방향 외측에는 후술하는 밀봉 기관(30)의 리저버부(32)와 연통되는 연통부(13)가 형성되어 있다. 또한, 이 연통부(13)는 각 압력 발생실(12)의 길이 방향의 한 단부에서 각각 잉크 공급로(14)를 통하여 연통되어 있다.

이와 같은 압력 발생실(12) 등이 형성되는 유로 형성 기관(10)의 두께는 압력 발생실(12)을 배설하는 밀도에 맞추어 최적의 두께를 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 1 인치당 180개 (180dpi) 정도로 압력 발생실(12)을 배치하는 경우에는 유로 형성 기관(10)의 두께는 180~280 $\mu$ m 정도, 보다 바람직하게는 220 $\mu$ m 정도로 하는 것이 적합하다. 또한, 예를 들면, 360dpi 정도로 비교적 고밀도로 압력 발생실(12)을 배치하는 경우에는 유로 형성 기관(10)의 두께는 100 $\mu$ m 이하로 하는 것이 바람직하다. 이것은 인접하는 압력 발생실(12)간의 격벽(11)의 강성을 유지하면서 배열 밀도를 높일 수 있기 때문이다. 물론 360dpi 이상 예를 들면, 600dpi 로 압력 발생실(12)을 고밀도로 배열해도 된다.

### 삭제

또한 유로 형성 기관(10)의 개구면 측에는 각 압력 발생실(12)의 잉크 공급로(14)와는 반대측인 단부 근처에 연통하는 노즐 개구(21)가 천설(穿設)된 노즐 플레이트(20)가 접착제나 열용착 필름 등을 통하여 고착되어 있다.

한편, 이와 같은 유로 형성 기관(10)의 개구면과는 반대측의 탄성막(50) 위에는 두께가 예를 들어 약 0.4 $\mu$ m 인 절연체 막(55)이 형성되고 이 절연체 막(55) 상에는 두께가 예를 들어 약 0.2 $\mu$ m의 하전극막(60)과, 두께가 예를 들어 약 1 $\mu$ m 인 강유전체 박막(70)과, 두께가 예를 들어 약 0.05 $\mu$ m 인 상전극막(80)이 후술하는 프로세스로 적층 형성되어 압전소자(300)를 구성하고 있다. 여기서, 압전소자(300)는 하전극막(60), 강유전체 박막(70) 및 상전극막(80)을 포함하는 부분을 말한다. 일반적으로는 압전소자(300)의 어느 한 쪽의 전극을 공통 전극으로 하여 다른 쪽의 전극 및 강유전체 박막(70)을 각 압력 발생실(12)마다 패터닝하여 구성한다. 그리고, 여기서는 패터닝된 어느 한 쪽의 전극 및 강유전체 박막(70)으로 이루어지고 양 전극에 대한 전압의 인가에 의해 압전외력이 발생하는 부분을 압전체 능동부라고 한다. 본 실시 형태에서는 하전극막(60)은 압전소자(300)의 공통전극으로 하고 상전극막(80)을 압전소자(300)의 개별전극으로 하고 있지만, 구동회로나 배선의 경우 이것을 반대로 해도 지장은 없다. 어떤 경우에서도 각 압력 발생실(12)마다 압전체 능동부가 형성되어 있도록 된다. 또한 여기서는 압전소자(300)와 상기 압전소자(300)의 구동에 의해 변위가 발생하는 진동판을 합하여 압전 액츄에이터라고 칭한다. 또한, 본 실시 형태에서는 탄성막(50), 절연체막(55) 및 하전극막(60)이 진동판으로 작용한다.

또한, 유로 형성 기관(10)의 압전소자(300) 측에는 압전소자(300)의 운동을 저해하지 않는 정도의 공간을 확보한 상태에서 그 공간을 밀봉 가능한 압전 소자 유지부(31)를 갖는 밀봉 기관(30)이 접합되고, 압전소자(300)는 이 압전소자 유지부(31) 내에 밀봉되어 있다. 또한, 밀봉 기관(30)에는 각 압력 발생실(12)의 공통 잉크실로 되는 리저버(100)의 적어도 일부를 구성하는 리저버부(32)가 형성되고, 이 리저버부(32)는 상술한 바와 같이 유로 형성 기관(10)의 연통부(13)와 연통되어 각 압력 발생실(12)의 공통 잉크실로 되는 리저버(100)를 구성하고 있다. 또한, 밀봉 기관(30)의 압전소자 유지부(31)와 리저버부(32) 사이의 영역에는 밀봉 기관(30)을 두께 방향으로 관통하는 관통공(33)이 설치되어 있다. 그리고, 각 압전소자(300)로부터 인출된 리드 전극(90)은 그 단부 근처가 관통공(33) 내로 노출되어 있다.

또한, 이와 같은 밀봉 기관(30) 상에는 밀봉막(41) 및 고정판(42)으로 이루어지는 컴플라이언스(compliance) 기관(40)이 접합되어 있다. 또한 고정판(42)은 금속 등의 경질 재료로 형성된다. 이 고정판(42)의 리저버(100)에 대항하는 영역은 두께 방향으로 완전 제거된 개구부(43)로 되어 있으므로 리저버(100)의 한쪽 면은 가소성을 갖는 밀봉막(41)만으로 밀봉되어 있다.

이와 같은 본 실시 형태의 잉크젯식 기록 헤드에는 도시하지 않은 외부 잉크 공급 수단으로부터 잉크를 취하고 리저버(100)로부터 노즐 개구(21)에 이르기까지 내부를 잉크로 채운 후, 도시하지 않은 구동 IC 로부터의 구동신호에 따라 압력 발생실(12)에 대응하는 각각의 하전극막(60)과 상전극막(80)의 사이에 구동전압을 인가하고, 탄성막(50), 절연체막(55), 하전극막(60) 및 강유전체 박막(70)을 휨변형시킴으로써 각 압력 발생실(12) 내의 압력이 높아져 노즐 개구(21)로부터 잉크 방울이 토출된다.

도 4 및 도 5는 압력 발생실(12)의 길이 방향의 단면도로서 이하, 이들 도 4 및 도 5를 참조하여 본 실시 형태의 잉크젯식 기록 헤드의 제조방법에 대하여 설명한다. 먼저, 도 4(a)에 나타내는 바와 같이, 유로 형성 기관(10)으로 되는 실리콘 단결정 기관의 웨이퍼를 약 1100℃의 확산로(擴散爐)에서 열산화하여 각 면에 산화 실리콘으로 이루어지는 탄성막(50)을 형성한 후 이 탄성막(50) 상에 산화 지르코늄( $ZrO_2$ ) 등으로 이루어지는 절연막(55)을 형성한다. 다음, 도 4(b)에 나타내는 바와 같이 하전극막(60)을 절연막(55)의 전면에 형성 후 소정 형상으로 패터닝한다. 여기서, 예를 들면, 하전극(60)은 적어도 백금과 이리듐을 절연막(55)의 면 위에 적층함으로써 형성된다.

이어서, 도 4(c)에서 나타내는 바와 같이 웨이퍼의 전면에 각 압전소자를 구성하는 강유전체 박막(70)으로 이루어지는 강유전체 형성막(75)을 소정 두께로 형성한다. 본 실시예에서는 히드록시기와 결합하고 또한 소수성 콜로이드를 형성하는 특성의 화합물을 함유시켜서 얻은 강유전체 박막 형성용 조성물을 도포 건조하여 겔화하고, 또한 600~800℃의 고온에서 소성함으로써 금속 산화물로 이루어지는 강유전체 형성막(75)을 얻는 소위, 졸-겔법을 이용하여 형성함으로써 결정이 배향되어 있는 강유전체 형성막(75)으로 했다. 또한 졸-겔법은 졸의 도포, 건조, 탈지, 소성을 순차로 행함으로써 성막하는 방법으로, 강유전체 박막을 비교적 저비용으로 또한 간편하게 성막할 수 있다는 잇점이 있기 때문이다. 또한 1회의 도포로는 원하는 막두께로 되지 않을 경우 도포 및 건조를 복수회 행한 후 탈지·소성해도 된다. 여기서, 도포 후에 건조를 행하는 것은 막에 포함된 용매를 제거하기 위한 것이며, 소성을 행하는 것은 금속 화합물을 가수분해하여 복합 산화물로 전환시키기 위한 것이다.

상세하게는, 웨이퍼의 하전극막(60) 상에 강유전체인 티탄산지르콘산 납(PZT)막을 소정의 두께, 본 실시 형태에서는 0.2 μm 정도의 두께로 성막하여 PZT 막(강유전체 전구체막)을 형성한다. 1회의 성막에 의한 PZT 막의 두께는 약 0.1 μm 정도이므로 본 실시 형태에서는 2회의 성막에 의해 약 0.2 μm 정도의 두께의 PZT 막을 형성한다. 이어서, 이 웨이퍼를 확산로에서 소성하여 PZT 막을 결정화 한다. 그리고, 이와 같은 PZT 막을 성막하는 성막 공정과, PZT 막을 소성하는 소성 공정을 복수회, 본 실시 형태에서는 5회 반복함으로써 강유전체 박막(70)을 약 1 μm 두께로 형성했다. 물론, 성막 공정을 복수회 행한 후 소성 공정을 1회 행함으로써 강유전체 형성막을 형성해도 된다.

이와 같이, 본 실시 형태에서는 하전극막(60) 상에 강유전체 박막 형성용 조성물을 이용하여 졸-겔법에 의해 강유전체 형성막(75)을 형성하도록 하였으므로, 조성 중에 포함되는 히드록시기를 감소시킬 수 있어 스트라이에이션을 효과적으로 방지할 수 있다.

또한, 종래의 졸 조성물은 유로 형성 기관과의 밀착성이 나쁘기 때문에 도포 후에 기관을 기울이거나 혹은 세우거나 하면 그 기관으로부터 유출된다고 하는 문제를 갖고 있었으나 본 실시 형태에서는 강유전체 박막 형성용 조성물에 함유시킨 소수성 화합물의 반응성 기가 히드록시기와 반응하여 졸 조성물의 점성이 높아졌기 때문인지, 유로 형성 기관을 세우더라도 그 기관으로부터 유출되지 않는다는 이점이 있다. 이 때문에, 기관을 그다지 고정밀도로 수평으로 하지 않더라도 그 후의 성막 공정을 연속적으로 행할 수 있으므로 성막 프로세스의 작업성을 향상시킬 수 있다는 효과가 있다.

또한, 이와 같이 형성되는 강유전체 형성막(75)을 구성하는 재료로는 티탄산지르콘산 납계의 재료를 사용하였으나, 잉크젯식 기록헤드에 사용하는 재료로는 양호한 변위 특성을 얻을 수 있다면 티탄산지르콘산 납계의 재료에 한정하지 않는다. 즉, 압력 발생실(12)을 고밀도, 예를 들면, 600 dpi 로 하는 경우에는 상술한 릴렉서 강유전체를 이용하는 것이 바람직하다. 이 릴렉서 강유전체는 금속 알콕시드 등의 금속 화합물의 양이 PZT 보다도 많기 때문에 히드록시기를 가진 첨가제의 양도 많아지게 되나, 본 발명에서는 상술한 소수성 화합물을 넣음으로써 스트라이에이션을 효과적으로 방지할 수 있다.

또한 본 실시 형태에서는 성막 방법으로 졸-겔법을 예시하여 설명하였으나 물론 이것에 한정되지 않고, MOD (Metal-Organic Decomposition) 등의 스펀코트를 수반하는 강유전체 박막의 형성 방법이면 스트라이에이션의 발생을 효과적으로 방지할 수 있어 강유전체 박막 형성용 조성물로 이루어진 평탄한 강유전체 박막을 비교적 용이하게 형성할 수 있다.

그리고, 이와 같이 강유전체 박막(70)을 형성한 후에는 예를 들면, 이리듐(Ir)으로 이루어진 상전극 형성막(85)을 적층 형성하고 강유전체 형성막(75) 및 상전극 형성막(85)을 각 압력 발생실(12)에 대향하는 영역 내에 패터닝함으로써, 도 4(d)에서 나타내는 바와 같이, 하전극막(60), 강유전체막(70) 및 상전극막(80)으로 이루어진 압전소자(300)를 형성한다. 그 후, 금(Au)으로 이루어진 리드 전극 형성막(95)을 유로 형성 기관(10)의 전면을 따라 형성 후 예를 들면, 레지스트 등으로 이루어진 마스크 패턴(도시하지 않음)을 통하여 리드 전극 형성막(95)을 각 압전소자(300)마다 패터닝함으로써 리드 전극(90)을 형성한다.



이상이 막형성 프로세스이다. 이와 같이 하여 막형성을 행한 후 전술한 알칼리 용액에 의한 웨이퍼의 이방성 에칭을 행하여 압력 발생실(12), 연통부(13) 및 잉크 공급로(14)를 형성한다. 구체적으로는, 먼저 도 5(a)에서 나타내는 바와 같이 웨이퍼의 압전소자(300) 측에 미리 압전소자 유지부(31), 리저버부(32) 등이 형성된 밀봉 기관(30)을 접합한다. 이어서, 도 5(b)에 나타내는 바와 같이, 웨이퍼의 밀봉 기관(30)과의 접합면과는 반대측인 면에 형성되어 있는 산화 실리콘막을 소정 형상으로 패터닝하여 마스크막(51)으로 하고 이 마스크막(51)을 통하여 전술한 알칼리 용액에 의한 이방성 에칭을 행함으로써 웨이퍼에 압력 발생실(12), 연통부(13) 및 잉크 공급로(14) 등을 형성한다. 또한, 이와 같이 이방성 에칭을 행할 때에는 밀봉 기관(30)의 표면을 밀봉한 상태로 행한다.

또한, 그 후는 웨이퍼의 밀봉 기관(30)과는 반대측인 면에 노즐 개구(21)가 천설된 노즐 플레이트(20)를 접합하는 것과 함께, 밀봉 기관(30)에 컴플라이언스 기관(40)을 접합하여 각 칩 사이즈로 분할함으로써 도 2에 나타내는 바와 같은 본 실시 형태의 잉크젯식 기록 헤드로 한다.

또한 본 실시 형태에서는 액체 분사 헤드로서 잉크를 토출하는 잉크젯식 기록헤드를 일례로서 설명하였으나, 이것에 한정하지 않고 예를 들어, 프린터 등의 화상 기록장치에 이용되는 기록 헤드, 액정 디스플레이 등의 칼라 필터의 제조에 이용되는 색재(色材) 분사 헤드, 유기 EL 디스플레이, FED(면발광 디스플레이) 등의 전극 형성에 이용되는 전극재료 분사 헤드, 바이오칩 제조에 이용되는 생체 유기물 분사 헤드 등을 들 수 있다.

### 발명의 효과

본 발명에 따른 강유전체 박막 형성용 조성물 및 강유전체 박막과 그 제조방법에 의하여, 스트라이에이션의 발생을 유효하게 방지할 수 있고 또한 졸 조성물의 선택폭을 확대할 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

강유전체 박막을 형성하는 재료인 금속 화합물을 함유하는 강유전체 박막 형성용 조성물로서,

히드록시기와 반응하는 것으로서 카르복시기, 할로겐화 실란기, 히드록시 실란기 및 알콕시 실란기로 구성된 군에서 선택된 적어도 1종의 반응성 기를 갖는 것과 함께, 상기 반응성기를 제외한 잔부의 적어도 단부 측이 소수성을 갖는 소수성 화합물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 강유전체 박막 형성용 조성물.

#### 청구항 2.

삭제

#### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 금속 화합물의 가수분해를 억제하는 가수분해 억제제로서 디에탄올아민을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 강유전체 박막 형성용 조성물.

#### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 금속 화합물을 안정화 시키는 안정화제로서 폴리에틸렌글리콜을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 강유전체 박막 형성용 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 금속 화합물을 용해하는 용매로서 2-부톡시에탄올을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 강유전체 박막 형성용 조성물.

청구항 6.

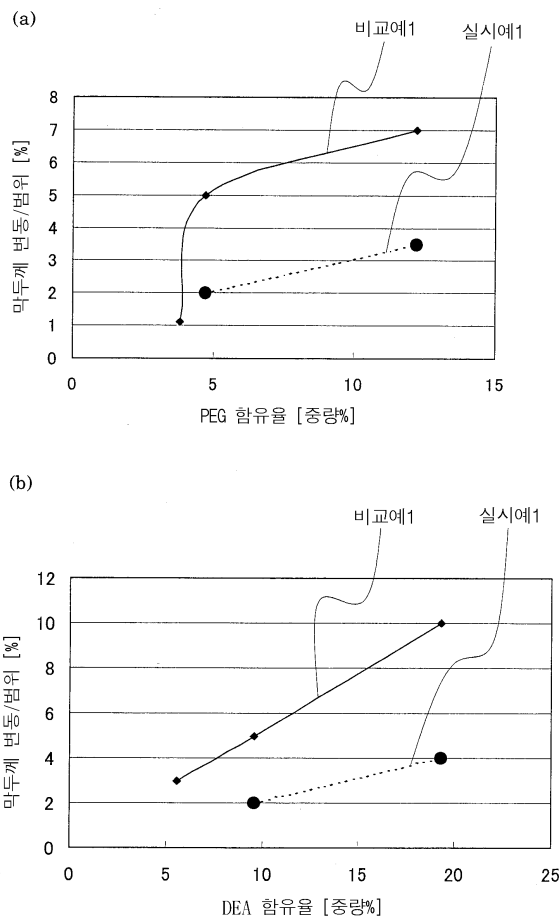
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 강유전체 박막 형성용 조성물을 피대상물 위에 도포한 후 건조하고 소성함으로써 상기 강유전체 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 강유전체 박막의 제조방법.

청구항 7.

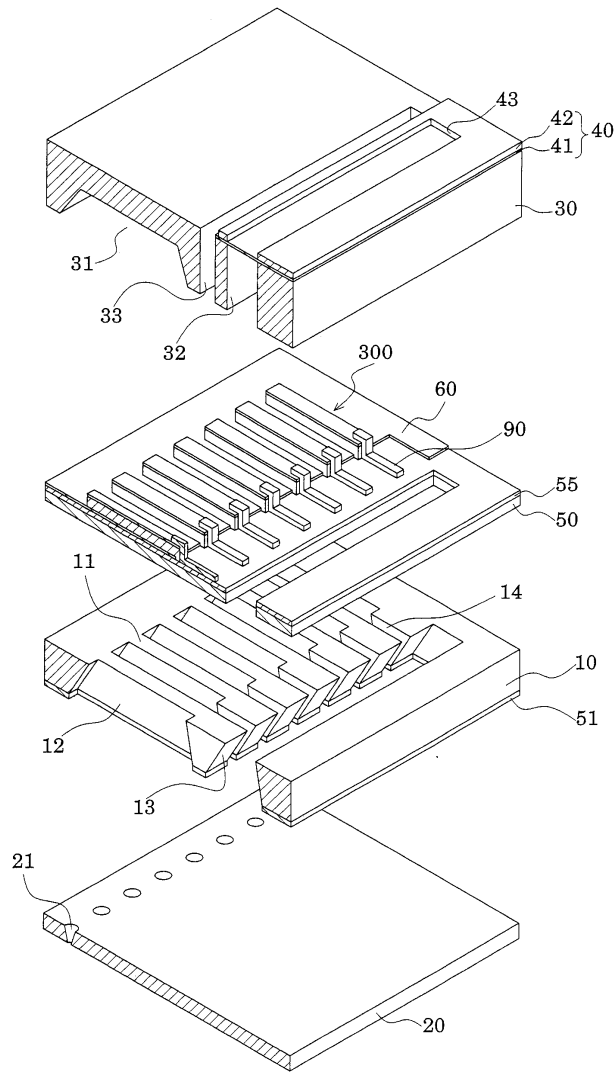
제 6 항의 제조방법에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 강유전체 박막.

도면

도면1

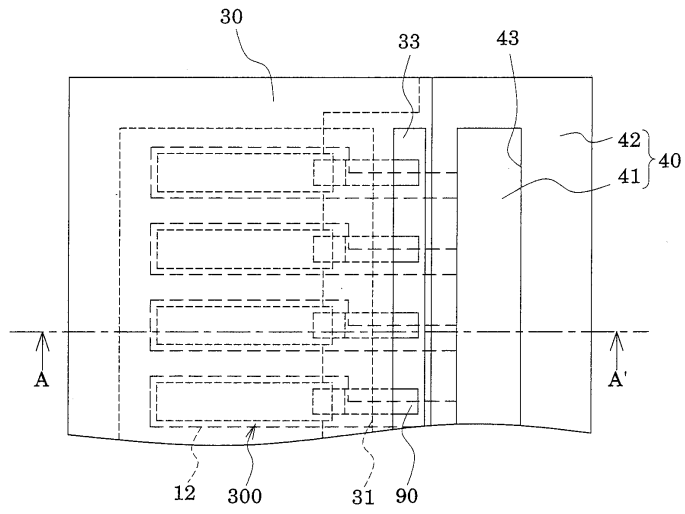


도면2

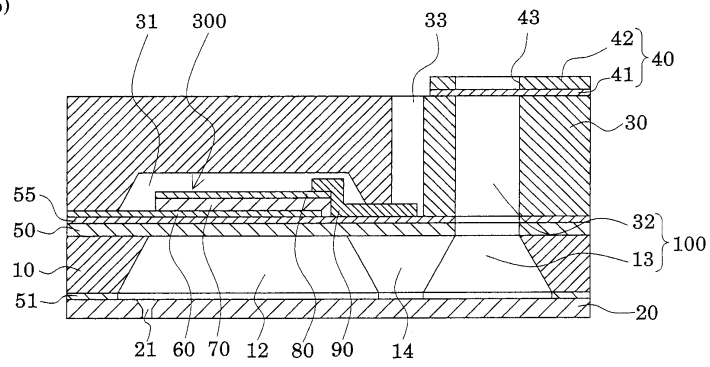


도면3

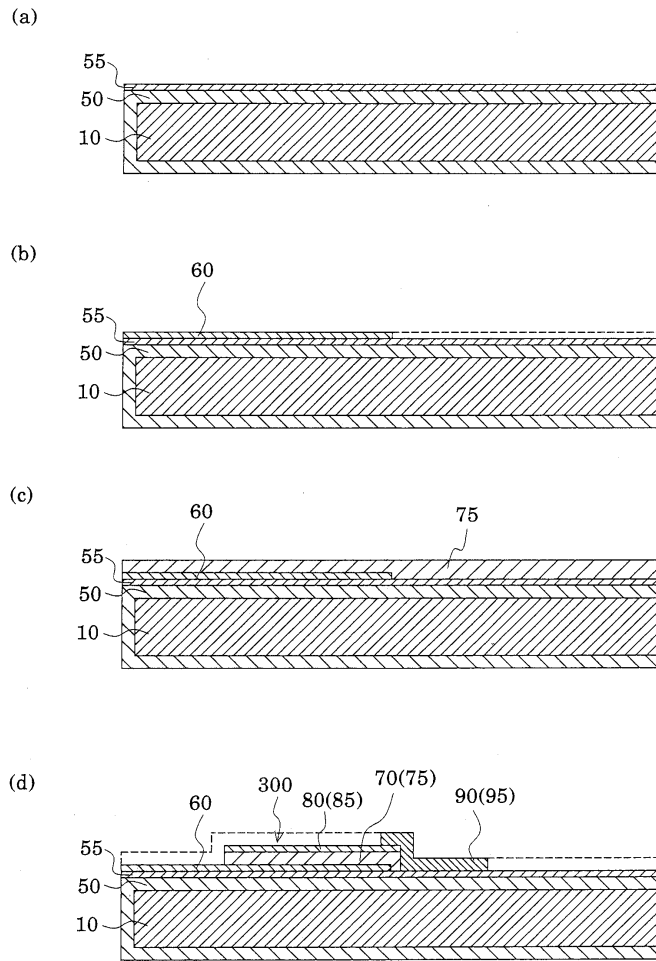
(a)



(b)

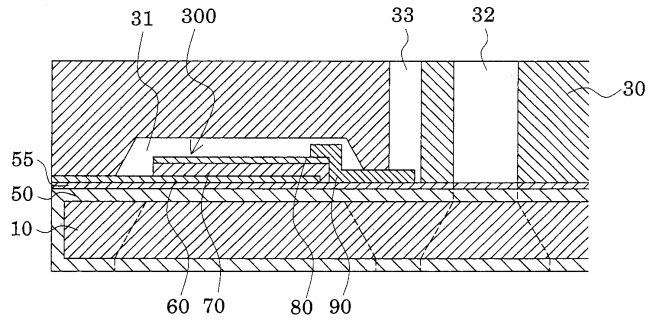


도면4



도면5

(a)



(b)

