

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第4438892号
(P4438892)

(45) 発行日 平成22年3月24日 (2010. 3. 24)

(24) 登録日 平成22年1月15日 (2010. 1. 15)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 L 41/187 (2006. 01)	HO 1 L 41/18	1 O 1 D
HO 1 L 41/09 (2006. 01)	HO 1 L 41/08	J
HO 1 L 41/18 (2006. 01)	HO 1 L 41/18	1 O 1 Z
HO 1 L 41/24 (2006. 01)	HO 1 L 41/22	A
B 4 1 J 2/045 (2006. 01)	B 4 1 J 3/04	1 O 3 A
請求項の数 14 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-22392 (P2009-22392)
 (22) 出願日 平成21年2月3日 (2009. 2. 3)
 審査請求日 平成21年8月31日 (2009. 8. 31)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 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 新川 高見
 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 岡本 裕一
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電体とその製造方法、圧電素子、及び液体吐出装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式で表されるペロブスカイト型酸化物(P)からなる(不可避不純物を含んでいてもよい)圧電体において、

パイロクロア相を含まないペロブスカイト単相構造であり、

XAFS(X線吸収微細構造解析)で計測される Pb^{4+} と Pb^{2+} の信号強度比 $I(Pb^{4+})/I(Pb^{2+})$ が0超0.60未満であることを特徴とする圧電体。

$Pb_a(Zr_x, Ti_y, M_{b-x-y})_bO_c \cdots (P)$

(式中、MはV, Nb, Ta, 及びSbからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む1種又は2種以上の金属元素を示す。

$0 < x < b$ 、 $0 < y < b$ 、 $0 < b - x - y$ 。

$x/(x+y)$ が0.40以上0.60以下。

$a : b : c = 1 : 1 : 3$ が標準であるが、これらのモル比はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準モル比からずれてもよい。)

【請求項2】

ペロブスカイト型酸化物(P)は、Nbを含むと共に、 $Nb/(Zr + Ti + Nb)$ モル比が0.05以上0.25以下であることを特徴とする請求項1に記載の圧電体。

【請求項3】

圧電定数 d_{31} が150 pm/V以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の圧電体。

【請求項 4】

膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の圧電体。

【請求項 5】

厚みが 500 nm 以上 10 μm 以下の膜であることを特徴とする請求項 4 に記載の圧電体。

【請求項 6】

a / b 1.07 の条件で成膜を行う工程 (A) と、a / b < 1.07 の条件で成膜を行う工程 (B) とを順次有する製造方法により製造されたものであることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の圧電体。

【請求項 7】

前記製造方法においては、工程 (A) の成膜温度が工程 (B) の成膜温度よりも相対的に低いことを特徴とする請求項 6 に記載の圧電体。

【請求項 8】

気相成膜法により成膜されたものであることを特徴とする請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の圧電体。

【請求項 9】

シリコン基板、酸化シリコン基板、及び SOI 基板のうちいずれかの基板上に成膜されたものであることを特徴とする請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の圧電体。

【請求項 10】

40 相対湿度 80% の条件下で、下記測定条件にて測定される平均寿命が 500 億サイクル以上であることを特徴とする請求項 4 ~ 9 のいずれかに記載の圧電体。

平均寿命の測定条件：

圧電体膜の基板側に下部電極が形成され、基板と反対側に多数の上部電極が形成された圧電素子の形態で、圧電体膜の圧電定数 d_{31} を測定する。上部電極は、圧電体膜側から 20 nm 厚の Ti 膜と 150 nm 厚の Pt 膜とが順次形成された積層構造とし、個々の上部電極の面積を 0.6 mm^2 とする。

offset 10 V、振幅 $\pm 10 \text{ V}$ 、1 kHz の正弦波電圧下で測定される圧電定数 d_{31} を $d_{31}(+)$ と定義する。offset - 10 V、振幅 $\pm 10 \text{ V}$ 、1 kHz の正弦波電圧下で測定される圧電定数 d_{31} を $d_{31}(-)$ と定義する。

$d_{31}(+) > d_{31}(-)$ の場合は、 $12.5 \text{ V} \pm 12.5 \text{ V}$ 、100 kHz の台形波を印加する。 $d_{31}(-) > d_{31}(+)$ の場合は、 $-12.5 \text{ V} \pm 12.5 \text{ V}$ 、100 kHz の台形波を印加する。いずれの場合においても、10 億サイクルごとに (すなわち 100 kHz \times 10 億サイクル = 16.7 分おきに) 電圧印加を切って、LCRメータにて、1 V、1 kHz の $\tan \delta$ を計測し、 $\tan \delta$ が 0.1 を超えた点を寿命として求める。圧電体膜上の多数の上部電極のうちランダムに選んだ 20ヶ所の測定寿命の平均を平均寿命として求める。

【請求項 11】

下記式で表されるペロブスカイト型酸化物 (P) からなる (不可避不純物を含んでいてもよい) 圧電体膜の製造方法において、

a / b 1.07 の条件で成膜を行う工程 (A) と、a / b < 1.07 の条件で成膜を行う工程 (B) とを順次実施して、

パイロクロア相を含まないペロブスカイト単相構造であり、

XAFS (X線吸収微細構造解析) で計測される Pb^{4+} と Pb^{2+} の信号強度比 $I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$ が 0 超 0.60 未満である圧電体膜を製造することを特徴とする圧電体膜の製造方法。

$Pb_a(Zr_x, Ti_y, M_{b-x-y})_bO_c \cdots (P)$

(式中、M は V, Nb, Ta, 及び Sb からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含む 1 種又は 2 種以上の金属元素を示す。

$0 < x < b$ 、 $0 < y < b$ 、 $0 < b - x - y$ 。

$x / (x + y)$ が 0.40 以上 0.60 以下。

10

20

30

40

50

a : b : c = 1 : 1 : 3 が標準であるが、これらのモル比はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準モル比からずれてもよい。)

【請求項 1 2】

工程 (A) の成膜温度が工程 (B) の成膜温度よりも相対的に低いことを特徴とする請求項 1 1 に記載の圧電体膜の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の圧電体と、該圧電体に対して電界を印加する電極とを備えたことを特徴とする圧電素子。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の圧電素子と、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。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、P Z T 系の圧電体とその製造方法、P Z T 系の圧電体を用いた圧電素子及び液体吐出装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

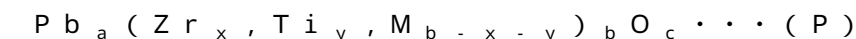
電界印加強度の増減に伴って伸縮する圧電体と、圧電体に対して電界を印加する電極とを備えた圧電素子が、インクジェット式記録ヘッドに搭載される圧電アクチュエータ等の用途に使用されている。圧電材料としては、P Z T (ジルコンチタン酸鉛)、及び P Z T の A サイト及び / 又は B サイトの一部を他元素で置換した P Z T の置換系が知られている。本明細書では、P Z T 及びその置換系を合わせて、「P Z T 系」と称す。

20

【0003】

被置換イオンの価数よりも高い価数を有するドナイオンを添加した P Z T では、真性 P Z T よりも圧電性能が向上することが知られている。B サイトの Zr^{4+} 及び / 又は Ti^{4+} を置換するドナイオンとして、 V^{5+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Sb^{5+} 、 Mo^{6+} 、及び W^{6+} 等が知られている。B サイトの一部を他の元素 M で置換した P Z T 系のペロブスカイト型酸化物は、下記一般式 (P) で表される。

30



(式中、M は 1 種又は 2 種以上の B サイト元素を示す。

$$0 < x < b、0 < y < b、0 \leq b - x - y。$$

a : b : c = 1 : 1 : 3 が標準であるが、これらのモル比はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準モル比からずれてもよい。)

【0004】

インクジェット式記録ヘッド等の用途では、圧電体の圧電定数が高いことが好ましく、例えば圧電定数 $d_{31} = 150 \text{ pm/V}$ の高い圧電性能が求められている。また、インクジェット式記録ヘッドではヘッドの交換頻度が少ないことが好ましく、圧電体に実用上充分な耐久性が求められている。

40

【0005】

P Z T 系のペロブスカイト型酸化物では、P b 量が少ないとパイロクロア相が生じて圧電性能が低下するので、A サイト元素である P b 量が化学量論比より多い A サイトリッチな組成が好ましいとされている。しかしながら、P b 量が多くなると、絶縁耐性や耐久性が低下する傾向がある。

【0006】

非特許文献 1、2 は、積層コンデンサ用の高誘電率の P Z T 系誘電体に関するものである。この文献には、P b 量が不足するとパイロクロア相が発生するが、絶縁耐性と耐久性は向上し、耐久性と高静電容量を両立できることが記載されている。誘電体用途 (すなわ

50

ち静電容量のみが必要な用途)では、パイロクロア相が多少存在しても特に使用上影響がないため、パイロクロア相の存在はそれ程問題にならない。

【0007】

しかしながら、圧電用途では、パイロクロア相が微量でも存在すると圧電性能が大きく下がってしまう。そのため、圧電用途では、Pb量が少なくパイロクロア相を含む圧電体膜は、実用上使用することができない。

【0008】

特許文献1には、PZT系において、Aサイト元素とBサイト元素のモル比a/bが0.85以上1.0未満のときに耐久性が向上することが記載されている(請求項1)。この文献には、パイロクロア相に関して特に記載されていない。しかしながら、この文献では、通常の気相成膜(具体的にはRFマグネトロンスパッタ法)により成膜が行われており、パイロクロア相を生じさせないような工夫を特にしていない。したがって、Pb量の少ない特許文献1の条件では、パイロクロア相が生じることを回避できない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2005-244174号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】J. Am. Ceram. Soc. 76[2], p. 454-458

20

【非特許文献2】J. Am. Ceram. Soc. 76[2], p. 459-464

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記したように、PZT系の圧電体においては、圧電性能と耐久性とは背反する特性であり、これらを両立することはできていなかった。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、耐久性が良好なPZT系の圧電体とその製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明はまた、圧電性能と耐久性とがいずれも良好なPZT系の圧電体とその製造方法を提供することを目的とするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の圧電体は、下記式で表されるペロブスカイト型酸化物(P)からなる(不可避不純物を含んでいてもよい)圧電体において、

パイロクロア相を含まないペロブスカイト単相構造であり、

XAFS(X線吸収微細構造解析)で計測される Pb^{4+} と Pb^{2+} の信号強度比 $I(Pb^{4+})/I(Pb^{2+})$ が0超0.60未満であることを特徴とするものである。

$Pb_a(Zr_x, Ti_y, M_{b-x-y})_bO_c \cdots (P)$

(式中、MはV, Nb, Ta, 及びSbからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む1種又は2種以上の金属元素を示す。

40

$0 < x < b$ 、 $0 < y < b$ 、 $0 < b - x - y$ 。

$x/(x+y)$ が0.40以上0.60以下。

a:b:c=1:1:3が標準であるが、これらのモル比はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準モル比からずれてもよい。)

【0013】

本明細書において、「パイロクロア相がないこと」は、通常のXRD測定において、パイロクロア相の回折ピークが観察されないことにより定義するものとする。

【0014】

本発明の圧電体膜の製造方法は、下記式で表されるペロブスカイト型酸化物(P)からなる(不可避不純物を含んでいてもよい)圧電体膜の製造方法において、

50

$a/b = 1.07$ の条件で成膜を行う工程(A)と、 $a/b < 1.07$ の条件で成膜を行う工程(B)とを順次実施して、

パイロクローア相を含まないペロブスカイト単相構造であり、

XAFS(X線吸収微細構造解析)で計測される Pb^{4+} と Pb^{2+} の信号強度比 $I(Pb^{4+})/I(Pb^{2+})$ が $0 < 0.60$ 未満である圧電体膜を製造することを特徴とするものである。

$Pb_a(Zr_x, Ti_y, M_{b-x-y})_bO_c \cdots (P)$
(式中、MはV, Nb, Ta, 及びSbからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む1種又は2種以上の金属元素を示す。

$0 < x < b$ 、 $0 < y < b$ 、 $0 < b - x - y$ 。

$x/(x+y)$ が 0.40 以上 0.60 以下。

$a:b:c = 1:1:3$ が標準であるが、これらのモル比はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準モル比からずれてもよい。)

【0015】

本発明の圧電素子は、上記の本発明の圧電体と、該圧電体に対して電界を印加する電極とを備えたことを特徴とするものである。

【0016】

本発明の液体吐出装置は、上記の本発明の圧電素子と、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出口とを有することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、耐久性が良好なPZT系の圧電体とその製造方法を提供することができる。

本発明によれば、 $40 \sim 80\%$ の相対湿度の高温高湿環境下における耐久性が良好なPZT系の圧電体とその製造方法を提供することができる。

本発明によれば、圧電性能と耐久性とがいずれも良好なPZT系の圧電体とその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明に係る一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】図1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3】図2のインクジェット式記録装置の部分上面図

【図4】実施例1の圧電体膜のXRDパターン

【図5】実施例1~3及び比較例1におけるXANESスペクトル

【図6】平均寿命測定における駆動波形を示す図

【発明を実施するための形態】

【0019】

従来、PZT系のペロブスカイト型酸化物において、Pbは2価としてペロブスカイト構造のAサイトに入ると考えられてきた。そのため、PZT系のペロブスカイト型酸化物においてPbの価数について詳細に分析されたデータは報告されていない。

【0020】

鉛酸化物としては、2価Pbの酸化物である PbO の他に、2価Pbと4価Pbとの酸化物である Pb_3O_4 、及び4価Pbの酸化物である PbO_2 などが知られており、4価Pbも準安定であることが知られている。しかしながら、 Pb_3O_4 の分解温度は約 500 であり、 PbO_2 の分解温度は約 290 である。PZT系のペロブスカイト型酸化物の製造温度は通常4価Pbの分解温度以上であり、ペロブスカイト型酸化物中には存在

10

20

30

40

50

しないと信じられてきた。

【0021】

近年、下記非特許文献3、4において、Bサイト中に4価Pbが存在しているという仮説が記載されている。

非特許文献3には、非MPB組成のPZT膜（Zr/Tiモル比=57/43、Pb/(Zr+Ti)モル比=1.07, 1.15等）においてX線リートベルト解析を実施しており、Bサイトに4価Pbが存在すると構造的に辻褄が合うことが記載されている。

非特許文献4には、非MPB組成のPZT膜（Zr/Tiモル比=45/55、Pb/(Zr+Ti)モル比=1.30において、TEM観察でPbO等の偏析が見られないことから、過剰なPbが4価としてBサイトに入っているのではないかと推測している。

しかしながら、いずれも推測の域を超えていない。また、いずれも非MPB組成のPZTに関するものであり、MPB組成については4価Pbの存在について推測さえも報告されていない。MPB組成ではナノ構造が複雑であり、X線リートベルト解析ではPZT中のPbの価数分析はできない。

【0022】

上記のように従来はPZT中の4価Pbの存在が信じられておらず、4価Pbの存在について言及された文献においても推測の域を超えていない。このような事情であるので、4価Pbと圧電体の特性との関係に関する研究は一切なされていない。

非特許文献3：PHYSICAL REVIEW B 66, 064102 (2002)、

非特許文献4：Integrated Ferroelectrics, Vol.36, p.53-62 (2001)

【0023】

後記実施例に示すように、本発明者は、PZT系のペロブスカイト型酸化物において、XAFS（X線吸収微細構造解析）を実施することにより4価Pbが存在することを世界ではじめて実証した。さらに、その量を特定の範囲とすることで、耐久性が良好なPZT系の圧電体を提供できることを見出した。本発明者は、4価Pbの量を特定の範囲とすることで、40%相対湿度80%の高温高湿環境下における耐久性が良好なPZT系の圧電体を提供できることを見出した。また、製造方法を工夫することで、パイロクロア相がなく、圧電性能と耐久性とがいずれも良好なPZT系の圧電体を提供できることを見出した。

【0024】

本発明の圧電体は、下記式で表されるペロブスカイト型酸化物（P）からなる（不可避不純物を含んでいてもよい）圧電体において、

パイロクロア相を含まないペロブスカイト単相構造であり、

XAFS（X線吸収微細構造解析）で計測される Pb^{4+} と Pb^{2+} の信号強度比 $I(Pb^{4+})/I(Pb^{2+})$ が0超0.60未満であることを特徴とするものである。

$Pb_a(Zr_x, Ti_y, M_{b-x-y})_bO_c \cdots (P)$

（式中、MはV, Nb, Ta, 及びSbからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む1種又は2種以上の金属元素を示す。

$0 < x < b$ 、 $0 < y < b$ 、 $0 < b - x - y$ 。

$x/(x+y)$ が0.40以上0.60以下。

$a : b : c = 1 : 1 : 3$ が標準であるが、これらのモル比はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準モル比からずれてもよい。）

【0025】

ペロブスカイト型酸化物（P）は、PZTのBサイトの一部がMで置換されたものである。

【0026】

PZT系のペロブスカイト型酸化物においては、モルフォトロピック相境界（MPB）及びその近傍で高い圧電性能を示すと言われている。PZT系では、Zrリッチなときに菱面体晶系、Tiリッチなときに正方晶系となり、Zr/Tiモル比=55/45近傍が菱面体晶系と正方晶系との相境界、すなわちMPBとなっている。

したがって、ペロブスカイト型酸化物(P)のx, yは、MPB組成又はそれに近いことが好ましい。具体的には、 $x / (x + y)$ は0.40以上0.60以下であり、0.45以上0.55以下であることが特に好ましい。

【0027】

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添加したPZTでは、真性PZTよりも圧電性能等の特性が向上することが知られている。Mは、4価のZr, Tiよりも価数の大きい1種又は2種以上のドナイオンであることが好ましい。かかるドナイオンとしては、 V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , Mo^{6+} , 及び W^{6+} 等が挙げられる。すなわち、ペロブスカイト型酸化物(P)は、 $0 < b - x - y$ であり、MがV, Nb, Ta, 及びSbからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含むものである。

10

【0028】

$b - x - y$ は、ペロブスカイト構造を取り得る範囲であれば特に制限されない。例えば、MがNbである場合、 $Nb / (Zr + Ti + Nb)$ モル比が0.05以上0.25以下であることが好ましく、0.05以上0.20以下であることがより好ましい。

【0029】

本発明者は、 $I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$ が0超0.60未満のときに、高耐久性が得られることを見出している。本発明者は、 $I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$ が0超0.60未満のときに、40%相対湿度80%の高温高湿環境下において高耐久性が得られることを見出している。 $I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$ は0.20以上0.60未満がより好ましく、0.20以上0.58以下がより好ましく、0.28以上0.58以下が特に好ましい。

20

【0030】

$I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$ は、 Pb^{4+} と Pb^{2+} の量の比と相関する。必ずしも明確ではないが、本発明者は、4価Pbは準安定で2価Pbよりも不安定であるので、2価Pbよりも水に溶解しやすく、4価Pbの量が多くなると、高温高湿環境下における耐久性が低下するのではないかと考えている。

【0031】

Pb^{2+} のイオン半径は1.63 Åであるのに対し、 Pb^{4+} のイオン半径は0.915 Åである。ここで言う「イオン半径」は、シャノンのイオン半径である。必ずしも明らかではないが、イオン半径から、 Pb^{2+} はAサイトに入り、 Pb^{4+} はBサイトに入ると考えられる。

30

【0032】

$I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$ は製造条件等により調整・制御できる。例えば、スパッタ法において、同じ組成のターゲットを用いても、基板温度を変えると、トータルのPb量、及び $I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$ を変更することができる(後記実施例を参照)。本発明者は、ペロブスカイト型酸化物中のトータルのPb量が多くなると、 Pb^{4+} の量が多くなる傾向にあることを見出している。

【0033】

圧電体の形態としては特に制限なく、単結晶、バルクセラミックス、及び膜が挙げられる。圧電素子の薄型化・小型化、生産性等を考慮すれば、圧電体の形態としては、膜が好ましく、厚みが500 nm以上10 µm以下の薄膜がより好ましい。

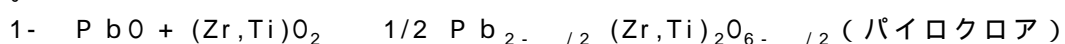
40

【0034】

「背景技術」の項において述べたように、従来通常の成膜法では、Pb量が低減すると、パイロクロア相が生じやすい傾向にある。

【0035】

ペロブスカイト相の生成は、パイロクロア相を経て反応が進むと考えられている。PZTの反応経路は様々提案されているが、例えば、下記2段階で反応が進むと考えられる。下記反応式は、本発明者が公知のリラクサ系の反応式を基にPZT系に書き換えたものである。



50



【0036】

Pb不足、あるいは温度不足で活性化エネルギーが不足している場合は、反応一段目で反応が止まるため、パイロクロア相が生成されやすいと考えられる。バルクセラミックスでは、1000以上、例えば1200といった高温で焼結を行うので、比較的Pb量が少ない条件でも、2段階反応の活性化エネルギーが十分にあるため、パイロクロア相のないPZT系圧電体を生成することができると考えられる。スクリーン印刷でも同様に高温焼結を行うので、パイロクロア相のないPZT系圧電体を生成することができると考えられる。

【0037】

一般に、気相法ではバルクセラミックスよりも低い温度で成膜を行うので、Pb量が少ないとパイロクロア相が生成されてしまう。

例えば、基板がシリコン基板、酸化シリコン基板、あるいはSOI基板等の含シリコン基板の場合、800以上の高温では、PbとSiとが反応して鉛ガラスが生成されて基板が脆弱化するため、800未満の比較的低温で成膜することが必須である。

【0038】

スパッタ法及びプラズマCVD法等のプラズマを用いる気相法では、Pbの逆スパッタ現象が起こりやすいため、Pb不足になりやすい。Pbの逆スパッタを抑制するためにはなるべく低い成膜温度(例えば600以下)が好ましいとされており、活性化エネルギーも不足しやすい。反応を促進するために成膜温度を上げるとPbの逆スパッタが激しくなるので、Pb不足がより顕著になる。かかる成膜では、PbOを過剰にして反応平衡を右に寄せることが有効と考えられる。

【0039】

本発明者は製造方法を工夫することにより、トータルのPb量が少なく、Pb⁴⁺の量が少ない条件においても、パイロクロア相のないペロブスカイト単相構造の圧電体膜を実現している。

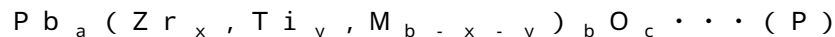
【0040】

本発明の圧電体膜の製造方法は、下記式で表されるペロブスカイト型酸化物(P)からなる(不可避不純物を含んでもよい)圧電体膜の製造方法において、

a/b = 1.07の条件で成膜を行う工程(A)と、a/b < 1.07の条件で成膜を行う工程(B)とを順次実施して、

パイロクロア相を含まないペロブスカイト単相構造であり、

XAFS(X線吸収微細構造解析)で計測されるPb⁴⁺とPb²⁺の信号強度比I(Pb⁴⁺)/I(Pb²⁺)が0超0.60未満である圧電体膜を製造することを特徴とするものである。



(式中、MはV, Nb, Ta, 及びSbからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む1種又は2種以上の金属元素を示す。

0 < x < b、0 < y < b、0 < b - x - y。

x/(x+y)が0.40以上0.60以下。

a:b:c = 1:1:3が標準であるが、これらのモル比はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準モル比からずれてもよい。)

【0041】

圧電体膜の成膜初期においては、パイロクロア相が生成せずペロブスカイト単相構造が安定的に得られるa/b = 1.07の条件で成膜を行い、ペロブスカイト結晶性が良好な膜を成長させる(工程(A))。その後、パイロクロア相が生成しやすいa/b < 1.07の条件で膜を成長させる(工程(B))。かかる方法では、はじめにペロブスカイト結晶性が良好な膜を成長させるので、これが結晶核となり、その後パイロクロア相が生成しやすいa/b < 1.07の条件で膜を成長させても、成長する膜はパイロクロア相のないペロブスカイト単相構造の結晶性が良好な膜となる。膜の組成は厚み方向に分布するも

10

20

30

40

50

のとなるが、膜全体として見れば $a/b = 1.06$ となる。本明細書では、工程(A)で成膜される層を「初期層」、工程(B)で成膜される層を「主層」と称す。

【0042】

成膜方法は特に制限されず、スパッタ法、プラズマCVD法、MOCVD法、及びPLD法等の気相法；ゾルゲル法及び有機金属分解法等の液相法；及びエアロゾルデポジション法等が挙げられる。成膜中に a/b が変わる成膜条件を変えやすいことから、スパッタ法、プラズマCVD法、MOCVD法、及びPLD法等の気相法が好ましい。

【0043】

気相法では、 a/b は、成膜温度及び成膜圧力等の成膜に關与するファクターのうち1種又は2種以上を変えることで、調整できる。

10

例えば、スパッタ法は、基板とターゲットとを対向配置させ、減圧下でプラズマ化させたガスをターゲットに衝突させ、そのエネルギーによりターゲットから飛び出した分子や原子を基板に付着させる成膜方法である。スパッタ法において、 a/b は、ターゲット組成、成膜温度、基板の表面エネルギー、成膜圧力、雰囲気ガス中の酸素量、プラズマ電位、及び基板/ターゲット間距離等の成膜に關与するファクターのうち1種又は2種以上を変えることで、調整できる。

【0044】

例えば、成膜中に成膜温度を変えることで、簡易に a/b を変えることができる。この場合、工程(A)においては $a/b = 1.07$ となる相対的に低い温度で成膜を行い、工程(B)においては $a/b < 1.07$ となる相対的に高い温度で成膜を行えばよい。 $a/b = 1.07$ 、あるいは $a/b < 1.07$ となる温度条件は、膜組成及び使用する成膜装置等の成膜温度以外の成膜条件による。

20

【0045】

工程(A)で成膜する初期層の膜厚は特に制限なく、ムラなくペロブスカイト結晶性が良好な初期層を形成でき、 $a/b < 1.07$ となる成膜条件に切り替えたときに結晶核として良好に機能する範囲であればよい。

【0046】

本発明者は工程(A)で成膜する膜の膜厚が10nm程度とあまりに薄いと、工程(A)で成膜する膜の結晶核としての効果が十分に得られないことを見出している(特願2008-249620号を参照、本件出願時において未公開)。工程(A)で成膜する初期層の膜厚は30nm以上が好ましく、100nm以上がより好ましい。

30

【0047】

本来成膜したいのは主層であるので、初期層の膜厚を不必要に厚くしても、工程時間が増えるだけである。また、初期層の膜厚が厚くなりすぎると、膜全体に占めるPb濃度が高い初期層の耐久性への影響が無視できなくなり、膜の耐久性が低下する恐れがある。工程(A)で成膜する初期層の膜厚は1.0μm以下が好ましく、300nm以下がより好ましい。

【0048】

本発明の製造方法は特に、従来の方法ではPb量の少ない条件下でペロブスカイト単相構造を得ることができなかつた800未満の比較的低温プロセスに有効である。すなわち、本発明は、気相法、特にスパッタ法及びプラズマCVD法等のプラズマを用いる気相法に有効である。本発明は、基板がシリコン基板、酸化シリコン基板、あるいはSOI基板等の含シリコン基板である場合に有効である。

40

【0049】

本発明によれば、40%相対湿度80%の条件下で、下記測定条件にて測定される平均寿命が500億サイクル以上であるPZT系の圧電体を提供することができる。本発明によれば、同測定条件にて測定される平均寿命が700億サイクル以上であるPZT系圧電体を提供することができる(表1, 2を参照)。なお、下記測定条件は非常に過酷な条件であり、本発明ではかかる条件でも長寿命が得られる。実際の使用条件ではより長寿命が得られることは言うまでもない。

50

【0050】

平均寿命の測定条件：

圧電体膜の基板側に下部電極が形成され、基板と反対側に多数の上部電極が形成された圧電素子の形態で、圧電体膜の圧電定数 d_{31} を測定する。上部電極は、圧電体膜側から 20 nm 厚の Ti 膜と 150 nm 厚の Pt 膜とが順次形成された積層構造とし、個々の上部電極の面積を 0.6 mm^2 とする。

offset 10 V、振幅 $\pm 10 \text{ V}$ 、1 kHz の正弦波電圧下で測定される圧電定数 d_{31} を $d_{31}(+)$ と定義する。offset - 10 V、振幅 $\pm 10 \text{ V}$ 、1 kHz の正弦波電圧下で測定される圧電定数 d_{31} を $d_{31}(-)$ と定義する。

$d_{31}(+)$ $d_{31}(-)$ の場合は、 $12.5 \text{ V} \pm 12.5 \text{ V}$ 、100 kHz の台形波を印加する（図 6 上図を参照）。 $d_{31}(-) > d_{31}(+)$ の場合は、 $-12.5 \text{ V} \pm 12.5 \text{ V}$ 、100 kHz の台形波を印加する（図 6 下図を参照）。いずれの場合においても、10 億サイクルごとに（すなわち $100 \text{ kHz} \times 10 \text{ 億サイクル} = 16.7$ 分おきに）電圧印加を切って、LCRメータにて、1 V、1 kHz の $\tan \delta$ を計測し、 $\tan \delta$ が 0.1 を超えた点を寿命として求める。圧電体膜上の多数の上部電極のうちランダムに選んだ 20 ケ所の測定寿命の平均を平均寿命として求める。

10

【0051】

本発明によれば、圧電定数 d_{31} が 150 pm/V 以上である PZT 系圧電体を提供することができる（表 1, 2 を参照）。

本明細書において、「圧電定数 d_{31} が 150 pm/V 以上である」とは、上記で定義される $d_{31}(+)$ と $d_{31}(-)$ とのうち少なくとも一方が 150 pm/V 以上であることを意味するものとする。

20

【0052】

以上説明したように、本発明によれば、耐久性が良好な PZT 系の圧電体とその製造方法を提供することができる。

本発明によれば、40 相対湿度 80% の高温高湿環境下における耐久性が良好な PZT 系の圧電体とその製造方法を提供することができる。

本発明によれば、圧電性能と耐久性とがいずれも良好な PZT 系の圧電体とその製造方法を提供することができる。

30

【0053】

「圧電素子及びインクジェット式記録ヘッド」

図 1 を参照して、本発明に係る一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 1 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。

【0054】

本実施形態の圧電素子 1 は、基板 10 上に、下部電極 20 と圧電体膜 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。

【0055】

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。

40

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。

【0056】

基板 10 としては特に制限なく、シリコン、酸化シリコン、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、SiC、及び SrTi

50

SiO₂等の基板が挙げられる。基材10としては、シリコン基板上にSiO₂膜とSi活性層とが順次積層されたSOI基板等の積層基板を用いてもよい。本発明は特に、シリコン基板、酸化シリコン基板、及びSOI基板のうちいずれかの基板を用いる場合に有効である。

【0057】

下部電極20の組成は特に制限なく、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の組成は特に制限なく、下部電極20で例示した材料, Al, Ta, Cr, 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。下部電極20と上部電極40の厚みは特に制限なく、50~500nmであることが好ましい。

10

【0058】

圧電体膜30はペロブスカイト型酸化物(P)からなり(不可避不純物を含んでいてもよい)、XAFSで計測されるPb⁴⁺とPb²⁺の信号強度比I(Pb⁴⁺)/I(Pb²⁺)が0超0.6未満である本発明の圧電体膜である。圧電体膜30の膜厚は特に制限なく、例えば500nm~10μmが好ましい。

【0059】

圧電アクチュエータ2は、圧電素子1の基板10の裏面に、圧電体膜30の伸縮により振動する振動板50が取り付けられたものである。圧電アクチュエータ2には、圧電素子1の駆動を制御する駆動回路等の制御手段(図示略)も備えられている。

20

【0060】

インクジェット式記録ヘッド(液体吐出装置)3は、概略、圧電アクチュエータ2の裏面に、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。インクジェット式記録ヘッド3では、圧電素子1に印加する電界強度を増減させて圧電素子1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。

【0061】

基板10とは独立した部材の振動板50及びインクノズル60を取り付ける代わりに、基板10の一部を振動板50及びインクノズル60に加工してもよい。例えば、基板10がSOI基板等の積層基板からなる場合には、基板10を裏面側からエッチングしてインク室61を形成し、基板自体の加工により振動板50とインクノズル60とを形成することができる。

30

【0062】

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3は、以上のように構成されている。本実施形態によれば、耐久性が良好な圧電素子1を提供することができる。本実施形態によれば、圧電性能と耐久性とがいずれも良好な圧電素子1を提供することができる。

【0063】

「インクジェット式記録装置」

図2及び図3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3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2は装置全体図であり、図3は部分上面図である。

40

【0064】

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)3K, 3C, 3M, 3Yを有する印字部102と、各ヘッド3K, 3C, 3M, 3Y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のカーラを除去するデカーラ処理部120と、印字部102のノズル面(インク吐出面)に対

50

向して配置され、記録紙 1 1 6 の平面性を保持しながら記録紙 1 1 6 を搬送する吸着ベルト搬送部 1 2 2 と、印字部 1 0 2 による印字結果を読み取る印字検出部 1 2 4 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 1 2 6 とから概略構成されている。

印字部 1 0 2 をなすヘッド 3 K, 3 C, 3 M, 3 Y が、各々上記実施形態のインクジェット式記録ヘッド 3 である。

【 0 0 6 5 】

デカール処理部 1 2 0 では、巻き癖方向と逆方向に加熱ドラム 1 3 0 により記録紙 1 1 6 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 2 のように、デカール処理部 1 2 0 の後段に裁断用のカッター 1 2 8 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 1 2 8 は、記録紙 1 1 6 の搬送路幅以上の長さを有する固定刃 1 2 8 A と、該固定刃 1 2 8 A に沿って移動する丸刃 1 2 8 B とから構成されており、印字裏面側に固定刃 1 2 8 A が設けられ、搬送路を挟んで印字面側に丸刃 1 2 8 B が配置される。カット紙を使用する装置では、カッター 1 2 8 は不要である。

【 0 0 6 6 】

デカール処理され、カットされた記録紙 1 1 6 は、吸着ベルト搬送部 1 2 2 へと送られる。吸着ベルト搬送部 1 2 2 は、ローラ 1 3 1、1 3 2 間に無端状のベルト 1 3 3 が巻き掛けられた構造を有し、少なくとも印字部 1 0 2 のノズル面及び印字検出部 1 2 4 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。

【 0 0 6 7 】

ベルト 1 3 3 は、記録紙 1 1 6 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 1 3 1、1 3 2 間に掛け渡されたベルト 1 3 3 の内側において印字部 1 0 2 のノズル面及び印字検出部 1 2 4 のセンサ面に対向する位置には吸着チャンバ 1 3 4 が設けられており、この吸着チャンバ 1 3 4 をファン 1 3 5 で吸引して負圧にすることによってベルト 1 3 3 上の記録紙 1 1 6 が吸着保持される。

【 0 0 6 8 】

ベルト 1 3 3 が巻かれているローラ 1 3 1、1 3 2 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 1 3 3 は図 2 上の時計回り方向に駆動され、ベルト 1 3 3 上に保持された記録紙 1 1 6 は図 2 の左から右へと搬送される。

【 0 0 6 9 】

縁無しプリント等を印字するとベルト 1 3 3 上にもインクが付着するので、ベルト 1 3 3 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 1 3 6 が設けられている。

吸着ベルト搬送部 1 2 2 により形成される用紙搬送路上において印字部 1 0 2 の上流側に、加熱ファン 1 4 0 が設けられている。加熱ファン 1 4 0 は、印字前の記録紙 1 1 6 に加熱空気を吹き付け、記録紙 1 1 6 を加熱する。印字直前に記録紙 1 1 6 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。

【 0 0 7 0 】

印字部 1 0 2 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 3 を参照）。各印字ヘッド 3 K, 3 C, 3 M, 3 Y は、インクジェット式記録装置 1 0 0 が対象とする最大サイズの記録紙 1 1 6 の少なくとも一辺を超える長さにならなくてインク吐出口（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。

【 0 0 7 1 】

記録紙 1 1 6 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 3 K, 3 C, 3 M, 3 Y が配置されている。記録紙 1 1 6 を搬送しつつ各ヘッド 3 K, 3 C, 3 M, 3 Y からそれぞれ色インクを吐出することにより、記録紙 1 1 6 上にカラー画像が記録される。

印字検出部 1 2 4 は、印字部 1 0 2 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。

10

20

30

40

50

【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。

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。

【0073】

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、テスト印字の部分を切り離す構成とすればよい。

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。

【0074】

（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】

【0075】

本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

【0076】

（実施例1）

Siウエハ上にスパッタ法により、下部電極として20nm厚のTi膜と150nm厚の(111)Ir膜とを順次成膜した。この下部電極上にNb-PZT圧電体膜を成膜した。Nb-PZT圧電体膜の成膜に際しては、基板温度420で150nm厚の初期層を成膜した後、基板温度の設定温度を450に変えて引き続き主層の成膜を行った。使用した装置では、設定温度を変更した後、実際に基板温度が設定温度に昇温するには10分程度に時間がかかる。Nb-PZT圧電体膜の総厚は4μmとした。圧電体膜の成膜温度条件を表1に示す。

【0077】

その他の圧電体膜の成膜条件は以下の通りとした。

成膜装置：RFスパッタ装置（アルパック社製「強誘電体成膜スパッタ装置MPS型」）

ターゲット：120mmの $Pb_{1.3}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.88}Nb_{0.12}O_3$ 焼結体、

成膜パワー：500W、

基板/ターゲット間距離：60mm、

成膜圧力：0.3Pa、

成膜ガス： $Ar/O_2 = 97.5/2.5$ （モル比）。

最後に、PZT膜上にTi/Pt上部電極（Ti：20nm厚/Pt：150nm厚）を蒸着して（Tiは密着層として機能し、Ptが主に電極として機能する。）、本発明の圧電素子を得た。

【0078】

（実施例2～3、比較例1）

圧電体膜の成膜温度条件を表1に示す条件とした以外は実施例1と同様にして、圧電素子を得た。比較例1では、圧電体膜の成膜温度を途中で変えずに成膜を実施した。

実施例2～3及び比較例1においてはいずれもMPB組成とし、圧電体膜の成膜温度条

10

20

30

40

50

件のみを変えて、 $I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$ の異なる膜を成膜した。

【0079】

(評価)

< XRD >

実施例1～3及び比較例1において得られた圧電体膜について、リガク社製「薄膜評価用X線回折装置ULTIMA」を用いて、 $\theta / 2$ 測定法によりXRD分析を実施した。

いずれの例においても、得られた圧電体膜は、ペロブスカイト構造を有する(100)配向膜であった。Lotgerling法により測定される配向度Fは99%であった。パイロクロア相及びPbO等の異相のピークは観察されず、得られた圧電体膜はペロブスカイト単相構造の結晶性の良好な膜であった。代表として、実施例1のXRDパターンを

10

【0080】

< XRF >

実施例1～3及び比較例1において得られた圧電体膜について、PANalytical社製「蛍光X線装置アクシオス」を用いて、蛍光X線(XRF)測定を行い、 $a/b (= Pb / (Zr + Ti + Nb))$ モル比)を測定した。結果を表1に示す。

【0081】

< XAFS >

実施例1～3及び比較例1において得られた圧電体膜について、放射光実験施設のSpring-8及び高エネルギー加速器研究機構でXAFS測定を実施した。Pb L3-edge吸収端近傍のXANESスペクトルを図5に示す。

20

標準試料(Pb(II)O、Pb(IV)O₂)との比較から、13048 eVに観測されたピークをPb²⁺由来、13055 eVに観測されたピークをPb⁴⁺由来と帰属した。ピーク強度 $I(Pb^{2+})$ と $I(Pb^{4+})$ をガウス型関数を用いたフィッティングにより各々求め、 $I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$ を算出した。結果を表1に示す。

【0082】

< 耐久性 >

実施例1～3及び比較例1において得られた圧電素子について、圧電定数 $d_{31}(+)$ 、 $d_{31}(-)$ の測定、及び40%相対湿度80%の条件下における平均寿命の測定を行った。結果を表2に示す。 $I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$ が0.6未満である実施例1～3では、高圧電性能と高耐久性を有するNb-PZT膜を成膜することができた。

30

【0083】

【表1】

	初期層の成膜温度 (初期層の膜厚)	主層の成膜温度	a/b	$I(Pb^{4+}) / I(Pb^{2+})$
比較例1	420°C		1.12	0.64
実施例1	420°C (150nm)	450°C	1.06	0.58
実施例2	420°C (150nm)	480°C	1.02	0.46
実施例3	420°C (150nm)	510°C	0.97	0.28

40

【0084】

【表 2】

	$I(\text{Pb}^{4+})/I(\text{Pb}^{2+})$	$d_{31}(+)$ (pm/V)	$d_{31}(-)$ (pm/V)	平均寿命 (億サイクル)
比較例1	0.64	10	250	50
実施例1	0.58	50	240	980
実施例2	0.46	190	200	780
実施例3	0.28	210	60	850

10

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明の圧電体及びその製造方法は、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、及び超音波モータ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適用できる。

【符号の説明】

【0086】

1 圧電素子

3、3K、3C、3M、3Y インクジェット式記録ヘッド(液体吐出装置)

20

10 基板

20、40 電極

30 圧電体膜

60 インクノズル(液体貯留吐出部材)

61 インク室(液体貯留室)

62 インク吐出口(液体吐出口)

100 インクジェット式記録装置

【要約】

【課題】耐久性が良好なPZT系の圧電体を提供する。

【解決手段】本発明の圧電体は、下記式で表されるペロブスカイト型酸化物(P)からなり(不可避不純物を含んでいてもよい)、XAFSで計測される Pb^{4+} と Pb^{2+} の信号強度比 $I(\text{Pb}^{4+})/I(\text{Pb}^{2+})$ が0超0.60未満である。

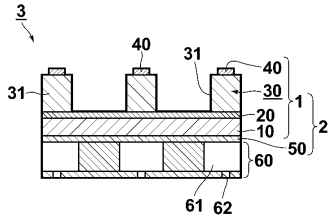
30

$$\text{Pb}_a(\text{Zr}_x, \text{Ti}_y, \text{M}_{b-x-y})_b\text{O}_c \cdots (\text{P})$$

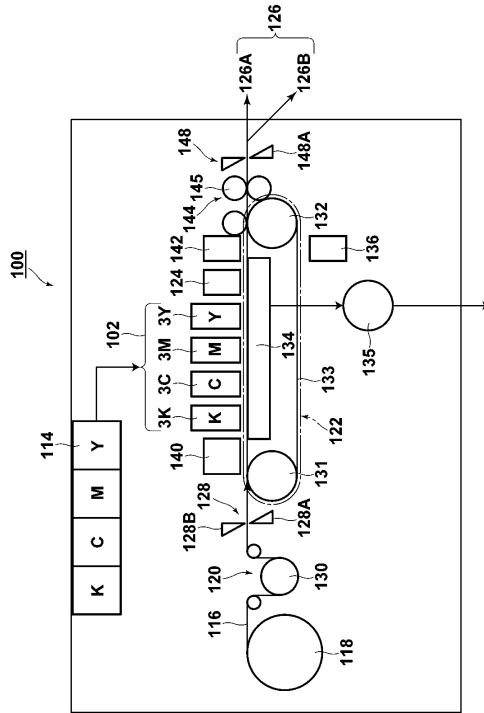
(式中、Mは1種又は2種以上の金属元素。0 < x < b、0 < y < b、0 < b - x - y。a : b : c = 1 : 1 : 3が標準であるが、これらのモル比はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で基準モル比からずれてもよい。)

【選択図】なし

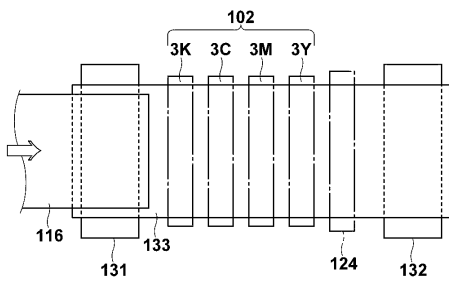
【 図 1 】



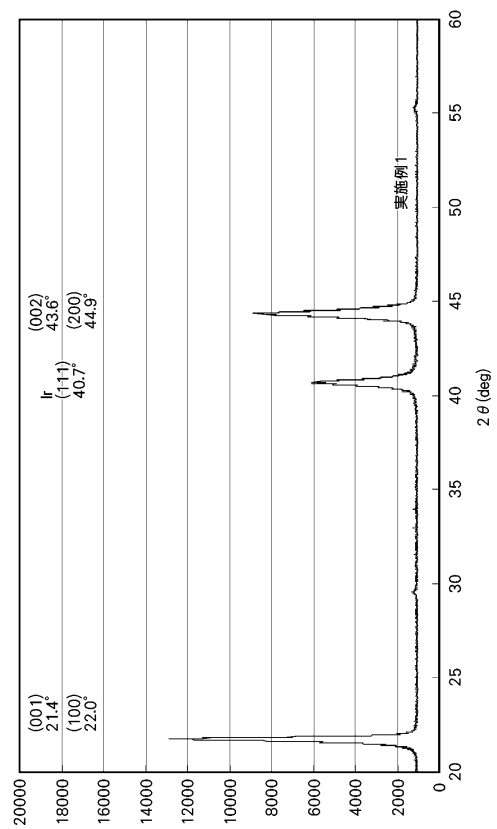
【 図 2 】



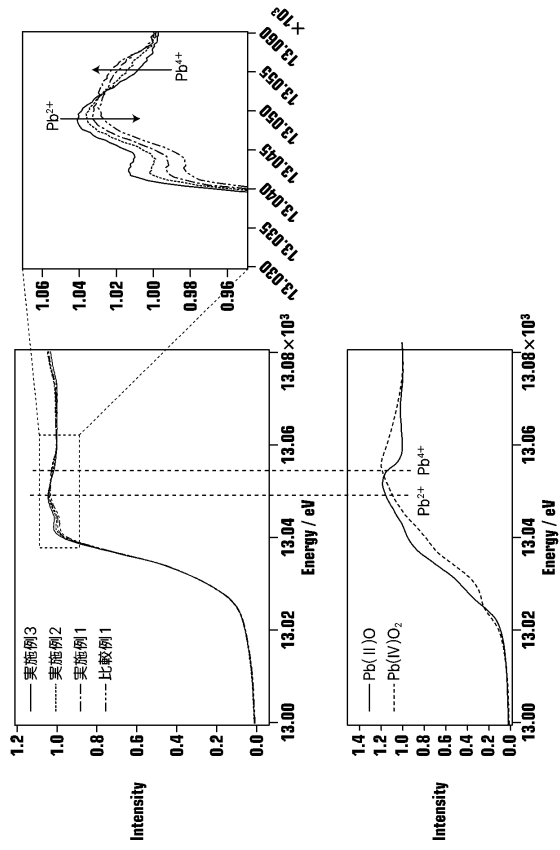
【 図 3 】



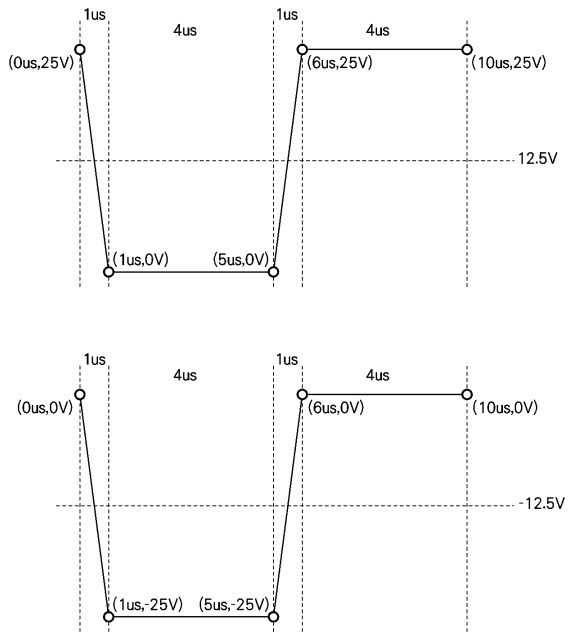
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 4 1 J 2/055 (2006.01) C 0 4 B 35/49 B
C 0 4 B 35/49 (2006.01)

(72)発明者 菱沼 慶一
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

審査官 河合 俊英

(56)参考文献 国際公開第03/070641(WO,A1)
特開2008-270704(JP,A)
特開平06-013572(JP,A)
特開2003-243741(JP,A)
特開2001-110999(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H 0 1 L 4 1 / 1 8 7
B 4 1 J 2 / 0 4 5
B 4 1 J 2 / 0 5 5
C 0 4 B 3 5 / 4 9
H 0 1 L 4 1 / 0 9
H 0 1 L 4 1 / 1 8
H 0 1 L 4 1 / 2 4