

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6478069号
(P6478069)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

| | | |
|---------------|-----------|---------------|
| (51) Int. Cl. | | F I |
| HO 1 L 41/187 | (2006.01) | HO 1 L 41/187 |
| HO 1 L 41/09 | (2006.01) | HO 1 L 41/09 |
| HO 1 L 41/43 | (2013.01) | HO 1 L 41/43 |

請求項の数 9 (全 27 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2016-565851 (P2016-565851) | (73) 特許権者 | 000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区新宿四丁目1番6号 |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年12月26日(2014.12.26) | (74) 代理人 | 100101236 弁理士 栗原 浩之 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2014/084700 | (74) 代理人 | 100166914 弁理士 山▲崎▼ 雄一郎 |
| (87) 国際公開番号 | W02016/103513 | (72) 発明者 | 角 浩二 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 |
| (87) 国際公開日 | 平成28年6月30日(2016.6.30) | (72) 発明者 | 北田 和也 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 |
| 審査請求日 | 平成29年8月17日(2017.8.17) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電材料及びその製造方法、並びに圧電素子及び圧電素子応用デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度が T_{c1} であり、且つペロブスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第1成分と、

単独組成では正方晶、斜方晶又は立方晶の結晶であり、キュリー温度 T_{c2} が前記 T_{c1} より高く、且つペロブスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第2成分と、

単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度 T_{c3} が前記 T_{c2} 以上であり、ペロブスカイト型構造を有し、且つ前記第1成分とは異なる非鉛系の複合酸化物からなる第3成分と、

を含有し、

前記第1成分と前記第3成分との合計に対する前記第3成分のモル比を x とし、

$$x T_{c3} + (1 - x) T_{c1} = T_{c4} \text{ とした場合、}$$

$|T_{c4} - T_{c2}|$ が 50 以下であり、

横軸に前記第1成分と前記第3成分と前記第2成分との合計に対する前記第2成分のモル比を、縦軸に温度を採った相図におけるMPB近傍の組成におけるキュリー温度が 280 よりも高い、

ことを特徴とする圧電材料。

【請求項2】

前記MPB近傍の組成を有することを特徴とする請求項1に記載の圧電材料。

【請求項 3】

前記第 1 成分は、A サイトにバリウムを含む B a 系、及び A サイトにビスマスを含む B i 系の成分のうち、いずれか 1 つの成分であり、

前記第 2 成分は、B サイトにニオブを含む N b 系、及び A サイトにビスマスを含む B i 系の成分のうち、前記第 1 成分とは異なるいずれか 1 つの成分である

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の圧電材料。

【請求項 4】

前記第 1 成分と前記第 3 成分と前記第 2 成分との合計に対する前記第 2 成分のモル比が 0 . 1 以上 0 . 9 以下の範囲において、キュリー温度が 2 8 0 よりも高いことを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の圧電材料。

10

【請求項 5】

前記第 1 成分と前記第 3 成分との合計に対する前記第 3 成分のモル比が 0 . 0 5 以上 0 . 4 9 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の圧電材料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項の圧電材料からなる圧電体層と、前記圧電体層を挟む電極と、を備えたことを特徴とする圧電素子。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の圧電素子を備えたことを特徴とする圧電素子応用デバイス。

【請求項 8】

単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度が T_{c1} であり、且つペロブスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第 1 成分と、

20

単独組成では正方晶、斜方晶又は立方晶の結晶であり、キュリー温度 T_{c2} が前記 T_{c1} よりも高く、且つペロブスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第 2 成分と、

からなる 2 成分の系に、

単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度 T_{c3} が前記 T_{c2} 以上であり、ペロブスカイト型構造を有し、且つ前記第 1 成分とは異なる非鉛系の複合酸化物からなる第 3 成分を、前記第 1 成分と前記第 3 成分との合計に対する前記第 3 成分のモル比を x とし、 $x T_{c3} + (1 - x) T_{c1} = T_{c4}$ とした場合、 $|T_{c4} - T_{c2}|$ が 5 0 以下となるように加えることにより、

30

横軸に前記第 1 成分と前記第 3 成分と前記第 2 成分との合計に対する前記第 2 成分のモル比を、縦軸に温度を採った相図における M P B 近傍の組成におけるキュリー温度が 2 8 0 よりも高い 3 成分系の複合酸化物からなる非鉛系圧電材料を製造することを特徴とする圧電材料の製造方法。

【請求項 9】

前記 M P B 近傍の組成を有する前記 3 成分系の複合酸化物からなる非鉛系圧電材料を製造することを特徴とする請求項 8 に記載の圧電材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、圧電材料及びその製造方法、並びに当該圧電材料を備えた圧電素子に関する。また、本発明は、当該圧電素子を搭載した圧電素子応用デバイスに関する。圧電素子応用デバイスとしては、アクチュエーター、超音波発振機等の超音波デバイス、超音波センサー、超音波モーター、圧力センサー、圧電モーター、I R センサー等の焦電素子、発電装置等が挙げられる。

【背景技術】

【0002】

従来、アクチュエーター、超音波発振機等の超音波デバイス、超音波モーター、圧力センサー、I R センサー等の焦電素子等、圧電素子を駆動源として用いたデバイス（圧電素子応用デバイス）に搭載される圧電素子などを構成する圧電体層（圧電セラミックス）と

50

して用いられる圧電材料には高い圧電特性が求められている。圧電体に要求される特性としては、圧電定数、誘電率、ヤング率など、さまざまな特性があるが、本発明では、圧電定数 (d_{33}) に着目する。以下、「圧電特性」とは、圧電定数 (d_{33}) を意味するものとする。高い圧電特性を持つ圧電材料の代表例として、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) が挙げられる。

【0003】

しかしながら、環境問題の観点から、鉛の含有量を抑えた圧電材料が求められている。このような非鉛系圧電材料としては、 $K_x Na_{(1-x)} NbO_3$ 、 $(Ba, Na) TiO_3$ などアルカリ金属を含む圧電材料や、 $BiFeO_3 - BaTiO_3$ などアルカリ金属を含まない圧電材料がある。

10

【0004】

このような圧電材料において、組成相境界 (MPB: Morphotropic Phase Boundary) 付近の組成を使用することにより、大きな圧電特性が得られることが知られている。しかしながら、横軸に組成を縦軸に温度を採った相図 (以下、「相図」という) において、PZTはMPBラインが温度軸に対してほぼ平行に位置する、または組成軸に対してほぼ垂直に位置するのに対し、非鉛系圧電材料では、一般的に、そのMPBラインが温度軸に対して傾斜している (例えば、特許文献1の図1など参照)。このようにMPBラインが傾斜している場合、要求特性に応じて特定の温度、例えば室温でMPB上に位置する組成を選んでも、使用環境温度が変化すればMPBラインから離れることから、使用環境温度の変化や使用中の発熱等に起因して圧電特性が低下する温度領域が存在するという問題がある。

20

【0005】

よって、上述した相図においてMPBラインが温度軸に対してなるべく平行で、温度依存性の少ない非鉛系圧電材料が求められている。また、圧電材料に、高い圧電特性が求められていることは言うまでもないが、使用環境温度との関係で、キュリー温度 (T_c) が高いことも、圧電材料に求められる重要な条件である。圧電材料は、キュリー温度より低い温度でしか機能しないからである。キュリー温度が高い圧電材料は、より広い温度範囲で使用することが可能であるため、汎用性が高い。しかしながら、一般的にキュリー温度が高い圧電材料は圧電特性が悪いという傾向がある。

【0006】

ここで、MPBラインを温度軸に対してなるべく平行にする、温度依存性を低減する等の条件を満足した圧電材料を得るために、異なる組成の圧電材料を複数組み合わせるという考え方がある (特許文献2、3など参照)。なお、以下の説明において、横軸に組成を縦軸に温度を採った相図において、MPBラインが温度軸に対して平行に近い状態、または組成軸に対して垂直に近い状態を、「MPBラインが立っている」と表現する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-215111号公報

【特許文献2】特開2003-277143号公報

【特許文献3】特開2011-181764号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、どのような成分をどのような組成で組みあわせればMPBラインが立って温度依存性の少ない圧電材料が得られるのか、どのような成分をどのような組成で組みあわせれば圧電特性の高い圧電材料が得られるのか、どのような成分をどのような組成で組みあわせればキュリー温度が高い圧電材料が得られるのか、に関して明確な指標を示す知見は未だ存在しない。また、温度依存性が少ない、圧電特性が高い、キュリー温度が高い、と

40

50

いった複数の条件のうち、1つを満たすだけでは、必ずしも実用性の高い圧電材料とはいえない。実用性の高い圧電材料を得るには、複数の条件を同時に満たすような組成が好ましい。明確な指標が無い中で、そのような成分の組み合わせと組成を見出すのは極めて困難である。現在、このような複数の条件を同時に満たす圧電材料は、実質的にPZTしか存在しない。そして、現在、PZTに匹敵する非鉛系圧電材料は存在しない。そこで、PZTのように、MPBラインが立っており、広い使用環境温度範囲で圧電特性が高く、また、キュリー温度が高い非鉛系圧電材料の出現が熱望されている。

【0009】

本発明はこのような事情に鑑み、環境負荷が低く、実用性に優れた圧電材料及びその製造方法、並びにこれを用いた圧電素子及び圧電素子応用デバイス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】

【0010】

上記課題を解決する本発明の態様は、単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度が T_{c1} であり、且つペロブスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第1成分と、単独組成では正方晶、斜方晶又は立方晶の結晶であり、キュリー温度 T_{c2} が前記 T_{c1} より高く、且つペロブスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第2成分と、単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度 T_{c3} が前記 T_{c2} 以上であり、ペロブスカイト型構造を有し、且つ前記第1成分とは異なる非鉛系の複合酸化物からなる第3成分と、を含有し、前記第1成分と前記第3成分との合計に対する前記第3成分のモル比を
とし、 $x T_{c3} + (1 - x) T_{c1} = T_{c4}$ とした場合、 $|T_{c4} - T_{c2}|$ が50
以下であり、横軸に前記第1成分と前記第3成分と前記第2成分との合計に対する前記第2成分のモル比を、縦軸に温度を採った相図におけるMPB近傍の組成におけるキュリー温度が280
よりも高い、ことを特徴とする圧電材料にある。

かかる態様では、鉛を含有していないため環境負荷を低減することができる。また、MPBラインが立っており、温度依存性の少ない圧電材料となる。また、温度依存性が少なく、圧電特性が高く、且つ広い温度範囲で使用可能な圧電材料となる。

上記の圧電材料は、前記MPB近傍の組成を有することが好ましい。MPBラインは、異なる結晶系によって作られる境界線である。圧電材料の圧電定数は、当該材料の組成によって変化する。すなわち、圧電特性は組成依存性を有する。MPBライン上の組成(MPB組成)において、圧電定数は極大値をとる。MPBラインが立っている圧電材料の、MPB近傍の組成を採用することにより、圧電特性が高い状態を、広い温度範囲で維持することが可能である。本発明においては、圧電定数が、室温(20
以上25
以下の範囲内における任意の温度)におけるMPB組成の圧電定数に対して70%以上の範囲内である組成領域を、MPB近傍の組成と定義する。

また、前記第1成分は、Aサイトにバリウムを含むBa系、及びAサイトにビスマスを含むBi系の成分のうち、いずれか1つの成分であり、前記第2成分は、Bサイトにニオブを含むNb系、及びAサイトにビスマスを含むBi系の成分のうち、前記第1成分とは異なるいずれか1つの成分であることが好ましい。互いに異なる材料系に属する成分を組み合わせることによって、それぞれの材料が持つ長所が活かされ、より実用性に優れた圧電材料となる。

また、前記第1成分と前記第3成分と前記第2成分との合計に対する前記第2成分のモル比が0.1以上0.9以下の範囲において、キュリー温度が280
よりも高いことが好ましい。このような系内の圧電材料であれば、どのような組成をとってもキュリー温度が十分に高くなり、組成の誤差に起因する圧電特性の温度依存性の傾向の変化をかなり小さく抑えることが可能となる。

また、前記第1成分と前記第3成分との合計に対する前記第3成分のモル比は0.05
以上0.49以下であることが好ましい。キュリー温度が高い圧電材料は圧電特性が悪いという一般的な傾向を考慮すると、第3成分の比率はあまり高すぎない方が良く考えられる。一方で、第3成分の比率が低すぎると、 T_{c4} が十分に高い温度とならず、 $|T_{c$

10

20

30

40

50

4 - T c 2 | が 5 0 以下という条件を満足できなくなる可能性がある。

本発明の他の態様は、上記態様の圧電材料からなる圧電体層と、前記圧電体層に設けられた電極と、を備えたことを特徴とする圧電素子にある。

これによれば、圧電材料が鉛を含有していないため環境負荷を低減することができる。また、MPBラインが立っており、温度依存性の少ない圧電材料を利用するため、温度依存性が少ない圧電素子の実現できる。

また、本発明の他の態様は、上記態様の圧電素子を備えた圧電素子応用デバイスにある。圧電材料が鉛を含有していないため環境負荷を低減することができる。また、MPBラインが立っており、温度依存性の少ない圧電材料を利用するため、温度依存性が少ないデバイスが実現できる。このような圧電素子応用デバイスとしては、例えば次のようなものが挙げられる。

ノズル開口に連通する圧力発生室と、上述した圧電素子と、を具備することを特徴とする液体噴射ヘッド。

上記態様の液体噴射ヘッドを具備することを特徴とする液体噴射装置。

上述した圧電素子を駆動することによって生じる変位を外部に伝える振動部と、発生した圧力波を外部に伝える整合層を備えたことを特徴とする超音波センサー。

上述した圧電素子を配した振動体と、接触する移動体とを少なくとも具備する圧電モーター。

上述した圧電素子により生じた電荷を上記電極から取り出す電極を備えたことを特徴とする発電装置。

また、本発明の他の態様は、単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度がT c 1であり、且つペロプスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第1成分と、単独組成では正方晶、斜方晶又は立方晶の結晶であり、キュリー温度T c 2が前記T c 1よりも高く、且つペロプスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第2成分と、からなる2成分の系に、単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度T c 3が前記T c 2以上であり、ペロプスカイト型構造を有し、且つ前記第1成分とは異なる非鉛系の複合酸化物からなる第3成分を、前記第1成分と前記第3成分との合計に対する前記第3成分のモル比を x とし、 $x T c 3 + (1 - x) T c 1 = T c 4$ とした場合、 $| T c 4 - T c 2 |$ が 5 0 以下となるように加えることにより、横軸に前記第1成分と前記第3成分と前記第2成分との合計に対する前記第2成分のモル比を、縦軸に温度を採った相図におけるMPB近傍の組成におけるキュリー温度が280 よりも高い3成分系の複合酸化物からなる非鉛系圧電材料を製造することを特徴とする圧電材料の製造方法にある。

かかる態様では、鉛を含有していないため環境負荷が低く、また、MPBラインが立っており、温度依存性の少ない圧電材料を製造できる。

前記MPB組成を特定することによって、MPB近傍の組成を有する前記3成分系の複合酸化物からなる非鉛系圧電材料を製造することが好ましい。

先に説明したとおり、MPBラインが立っている圧電材料の、MPB近傍の組成を採用することにより、圧電特性が高い状態を、広い温度範囲で維持することが可能となる。よって、広い温度範囲で圧電特性が高い圧電材料を製造できる。

また、別の態様は、単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度がT c 1であり、且つペロプスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第1成分と、単独組成では菱面体晶以外の結晶であり、キュリー温度T c 2が前記T c 1よりも高く、且つペロプスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第2成分と、単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度T c 3が前記T c 2以上であり、ペロプスカイト型構造を有し、且つ前記第1成分とは異なる非鉛系の複合酸化物からなる第3成分と、を含有し、前記第1成分と前記第3成分との合計に対する前記第3成分のモル比を x とし、 $x T c 3 + (1 - x) T c 1 = T c 4$ とした場合、 $| T c 4 - T c 2 |$ が 5 0 以下である、ことを特徴とする圧電材料にある。

【0011】

かかる態様では、鉛を含有していないため環境負荷を低減することができる。また、M

10

20

30

40

50

P Bラインが立っており、温度依存性の少ない圧電材料となる。

【0012】

上記の圧電材料は、横軸に前記第1成分と前記第3成分と前記第2成分との合計に対する前記第2成分のモル比を、縦軸に温度を採った相図におけるM P B近傍の組成を有することが好ましい。M P Bラインは、異なる結晶系によって作られる境界線である。圧電材料の圧電定数は、当該材料の組成によって変化する。すなわち、圧電特性は組成依存性を有する。M P Bライン上の組成(M P B組成)において、圧電定数は極大値をとる。M P Bラインが立っている圧電材料の、M P B近傍の組成を採用することにより、圧電特性が高い状態を、広い温度範囲で維持することが可能である。本発明においては、圧電定数が、室温(20以上25以下の範囲内における任意の温度)におけるM P B組成の圧電定数に対して70%以上の範囲内である組成領域を、M P B近傍の組成と定義する。

10

【0013】

また、前記M P B近傍の組成におけるキュリー温度が280よりも高いことが好ましい。これによれば、温度依存性が少なく、圧電特性が高く、且つ広い温度範囲で使用可能な圧電材料となる。

【0014】

また、前記第1成分は、Aサイトにバリウムを含むBa系、Bサイトにニオブを含むNb系、及びAサイトにビスマスを含むBi系の成分のうち、いずれか1つの成分であり、前記第2成分は、Aサイトにバリウムを含むBa系、Bサイトにニオブを含むNb系、及びAサイトにビスマスを含むBi系の成分のうち、前記第1成分とは異なるいずれか1つの成分であることが好ましい。互いに異なる材料系に属する成分を組み合わせることによって、それぞれの材料が持つ長所が活かされ、より実用性に優れた圧電材料となる。

20

【0015】

また、前記第1成分と前記第3成分と前記第2成分との合計に対する前記第2成分のモル比が0.1以上0.9以下の範囲において、キュリー温度が280よりも高いことが好ましい。このような系内の圧電材料であれば、どのような組成をとってもキュリー温度が十分に高くなり、組成の誤差に起因する圧電特性の温度依存性の傾向の変化をかなり小さく抑えることが可能となる。

【0016】

また、前記第1成分と前記第3成分との合計に対する前記第3成分のモル比は0.05以上0.49以下であることが好ましい。キュリー温度が高い圧電材料は圧電特性が悪いという一般的な傾向を考慮すると、第3成分の比率はあまり高すぎない方が良く考えられる。一方で、第3成分の比率が低すぎると、 T_{c4} が十分に高い温度とならず、 $|T_{c4} - T_{c2}|$ が50以下という条件を満足できなくなる可能性がある。

30

【0017】

本発明の他の態様は、上記態様の圧電材料からなる圧電体層と、前記圧電体層に設けられた電極と、を備えたことを特徴とする圧電素子にある。

【0018】

これによれば、圧電材料が鉛を含有していないため環境負荷を低減することができる。また、M P Bラインが立っており、温度依存性の少ない圧電材料を利用するため、温度依存性が少ない圧電素子の実現できる。

40

【0019】

また、本発明の他の態様は、上記態様の圧電素子を備えた圧電素子応用デバイスにある。圧電材料が鉛を含有していないため環境負荷を低減することができる。また、M P Bラインが立っており、温度依存性の少ない圧電材料を利用するため、温度依存性が少ないデバイスが実現できる。このような圧電素子応用デバイスとしては、例えば次のようなものが挙げられる。

【0020】

ノズル開口に連通する圧力発生室と、上述した圧電素子と、を具備することを特徴とする液体噴射ヘッド。

50

【0021】

上記態様の液体噴射ヘッドを具備することを特徴とする液体噴射装置。

【0022】

上述した圧電素子を駆動することによって生じる変位を外部に伝える振動部と、発生した圧力波を外部に伝える整合層を備えたことを特徴とする超音波センサー。

【0023】

上述した圧電素子を配した振動体と、接触する移動体とを少なくとも具備する圧電モーター。

【0024】

上述した圧電素子により生じた電荷を上記電極から取り出す電極を備えたことを特徴とする発電装置。

10

【0025】

また、本発明の他の態様は、単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度が T_{c1} であり、且つペロプスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第1成分と、単独組成では菱面晶以外の結晶であり、キュリー温度 T_{c2} が前記 T_{c1} よりも高く、且つペロプスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる第2成分と、からなる2成分の系に、単独組成では菱面体晶であり、キュリー温度 T_{c3} が前記 T_{c2} 以上であり、ペロプスカイト型構造を有し、且つ前記第1成分とは異なる非鉛系の複合酸化物からなる第3成分を、前記第1成分と前記第3成分との合計に対する前記第3成分のモル比を x とし、
 $x T_{c3} + (1 - x) T_{c1} = T_{c4}$ とした場合、 $|T_{c4} - T_{c2}|$ が 50 以下となるように加えることにより、3成分系の複合酸化物からなる非鉛系圧電材料を製造することを特徴とする圧電材料の製造方法にある。

20

【0026】

かかる態様では、鉛を含有していないため環境負荷が低く、また、MPBラインが立っており、温度依存性の少ない圧電材料を製造できる。

【0027】

さらに、横軸に前記第1成分と前記第3成分と前記第2成分との合計に対する前記第2成分のモル比を、縦軸に温度を採った相図において、MPB組成を特定することによって、MPB近傍の組成を有する前記3成分系の複合酸化物からなる非鉛系圧電材料を製造することが好ましい。

30

【0028】

先に説明したとおり、MPBラインが立っている圧電材料の、MPB近傍の組成を採用することにより、圧電特性が高い状態を、広い温度範囲で維持することが可能となる。よって、広い温度範囲で圧電特性が高い圧電材料を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の圧電材料における第1成分と第2成分の相図。

【図2】本発明の圧電材料における第1成分と第3成分の相図。

【図3】本発明の圧電材料を説明する相図。

【図4】電定数と温度との関係を示す図。

40

【図5】MPBライン及びキュリー温度のプロファイルの傾きと圧電特性との関係を説明するための相図。

【図6】圧電特性とキュリー温度との関係を示す図

【図7】実施例1にかかる圧電材料を説明する相図。

【図8】実施例1にかかる圧電材料における第2成分と第3成分の相図。

【図9】実施例2にかかる圧電材料を説明する相図。

【図10】実施例3にかかる圧電材料を説明する相図。

【図11】実施例4にかかる圧電材料を説明する相図。

【図12】本発明の一実施形態に係る記録ヘッドの概略構成を示す分解斜視図。

【図13】本発明の一実施形態に係る記録ヘッドの平面図。

50

【図14】本発明の一実施形態に係る記録ヘッドの断面図。

【図15】本発明の一実施形態に係る記録装置の概略構成を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0030】

先に説明したとおり、どのような成分をどのような組成で組みあわせればMPBラインが立って温度依存性の少ない圧電材料が得られるのか、どのような成分をどのような組成で組みあわせれば圧電特性の高い圧電材料が得られるのか、どのような成分をどのような組成で組みあわせればキュリー温度が高い圧電材料が得られるのか、に関して明確な指標を示す知見は今まで存在しなかった。

【0031】

本発明は、MPBラインができるだけ立っており、温度依存性の少ない圧電材料を得るための新規な手法を提供するものである。また、この新規な手法によれば、キュリー温度が高い、あるいは圧電特性が高い圧電材料を容易に得ることが可能となる。

【0032】

なお、以下で説明する図表において、“T”は正方晶、“M”は単斜晶、“R”は菱面体晶、“O”は斜方晶、“C”は立方晶を意味するものとする。

【0033】

(圧電材料)

本発明は、3つの成分を、以下のような条件で組み合わせることにより、MPBラインができるだけ立った圧電材料を実現するものである。以下、組み合わせの条件について説明する。

【0034】

まず、3つの成分は、いずれもペロブスカイト型構造を有する非鉛系の複合酸化物からなる。第1成分は、菱面体晶の複合酸化物である。第1成分のキュリー温度は T_c1 である。第2成分は、菱面体晶以外の結晶構造を持つ複合酸化物である。第2成分のキュリー温度は T_c2 である。 T_c2 は T_c1 より高い。第3成分は、菱面体晶の複合酸化物である。第3成分は、その結晶構造は第1成分と同じであるが、第1成分とは異なる複合酸化物である。つまり、第3成分は第1成分を構成する元素とは異なる元素を少なくとも1つ含んでいる。第3成分のキュリー温度は T_c3 である。 T_c3 は T_c2 以上である。つまり、第1成分のキュリー温度 T_c1 と第2成分のキュリー温度 T_c2 と第3成分のキュリー温度 T_c3 の関係は、 $T_c1 < T_c2 < T_c3$ となっている。

【0035】

第1成分として菱面体晶、第2成分として菱面体晶以外の結晶、例えば、正方晶を選定するのは、菱面体晶が最も分極軸の数が多いからである。菱面体晶は、4つの分極軸(プラス方向とマイナス方向を分けて考えた場合は8つの分極軸)を持つ、他の結晶系、例えば、正方晶、斜方晶、単斜晶、三斜晶は、全て分極軸が1つ(プラス方向とマイナス方向を分けた場合は2方向の分極軸)である。圧電体の変形は、分極の回転または分極の伸縮・収縮を伴う。よって、分極軸の数が多い方が、圧電特性が高くなると考えられる。すなわち、菱面体晶の第1成分及び第3成分と、それ以外の結晶構造を持つ第2成分とを組み合わせることによって、圧電特性を向上させることが可能である。

【0036】

第1成分と第2成分によって構成される圧電材料の相図を図1に示す。図1において、縦軸Xは温度()である。横軸は、第1成分と第2成分の合計に対する第2成分のモル比((第2成分のモル数) / (第1成分のモル数 + 第2成分のモル数))である。図1において、MPBラインmは縦軸に対して傾斜している。図1の相図は、菱面体晶で構成される組成範囲(図では“R”と表示)と正方晶(図ではTと表示)または斜方晶(図では“O”と表示)と立方晶(図では“C”と表示)で構成されている。図1以外の相図についても同様である。MPBラインmは、図中左側、つまり、 T_c が低い第1成分の比率が大きい方に傾いている。

【0037】

10

20

30

40

50

そこで、このような系に、以下のような条件で、第3成分を加えることにした。第3成分を加えることによる変化を、図2～図6を用いて説明する。図2は、第1成分に、第3成分を加えたことによる T_c の変化を説明するための相図である。図3は、第3成分添加前と添加後における変化を説明するための相図である。図4は、圧電定数(d_{33})と、温度との関係を示す図である。図5(a)及び(b)は、MPBライン及びキュリー温度のプロファイルの傾きと、圧電特性との関係を説明するための相図である。

【0038】

まず、上述したように、第3成分は、第1成分と同一の菱面体晶であるが、第1成分とは異なる成分である。且つ、第3成分のキュリー温度 T_{c3} は、 T_{c2} 以上である。このような第3成分を、第3成分の第1成分と第3成分との合計に対するモル比(第3成分のモル数/(第1成分のモル数+第3成分のモル数))がとなるように加える。すると、図2に示したように、第1成分側の T_c が T_{c1} から上昇して T_{c4} となる。図2において、縦軸は温度()である。横軸Aは、第1成分と第3成分の合計に対する第3成分のモル比((第3成分のモル数)/(第1成分のモル数+第3成分のモル数))である。 T_{c4} は、第1成分と第3成分とを(1-)のモル比で組み合わせた成分(「組み合わせ成分」と称する)のキュリー温度であり、 $x T_{c3} + (1-x) T_{c1} = T_{c4}$ の関係式で求めることができる。

【0039】

また、第1成分、第2成分及び第3成分の材料と、第3成分の割合を、 $|T_{c4} - T_{c2}|$ が50以下の条件を満足するように選択し、決定する。すると、図3に示したように、 T_{c4} と T_{c2} を繋ぐ点線が、横軸に対してほぼ水平になり、MPBラインMが、第3成分が添加されていない圧電材料のMPBラインmよりも立った状態となる。また、図3において、 T_{c4} と T_{c2} を繋ぐ点線のうち、両端を除いた部分は、3つの成分からなる圧電材料(以下、「3成分系圧電材料」と称する)のキュリー温度 T_{c5} を示している。この点線のプロファイルから理解できるように、3成分系圧電材料のキュリー温度 T_{c5} は、横軸全域に亘って高くなる。なお、図1との対比を理解しやすくするために、図3の横軸を図1と同じXとしてあるが、点線のプロファイルの横軸は、厳密には、第1成分と第3成分と第2成分との合計に対する、第2成分のモル比((第2成分のモル数)/(第1成分のモル数+第2成分のモル数+第3成分のモル数))である。

【0040】

以上説明したように、3つの成分を上述したような条件で組み合わせることによって、MPBラインができるだけ立っており、温度依存性の少ない3成分系圧電材料を得ることができる。また、図3からわかるように、本発明によって得られる3成分系圧電材料は、どのような組成をとってもキュリー温度 T_{c5} が高い。

【0041】

ここで、圧電材料の圧電定数は、当該材料の組成によって変化する。すなわち、圧電特性は組成依存性を有する。MPBライン上の組成(MPB組成)において、圧電定数は極大値をとる。よって、特性の高い圧電材料を得るためには、3つの成分を上記の条件で組み合わせ、かつMPB近傍の組成をとることが好ましい。本発明においては、圧電定数が、室温(20以上25以下の範囲内における任意の温度)におけるMPB組成の圧電定数に対して70%以上の範囲内である組成領域を、MPB近傍の組成と定義する。図3では、MPB近傍の組成をハッチングで示している。

【0042】

また、図4に示すように、圧電特性は、その組成に関わらず、キュリー温度で最も高く、キュリー温度から低温側へ離れるほど低くなる。そして、圧電特性の温度変化は、キュリー温度付近では急峻であり、キュリー温度から低温側に離れた領域では緩やかである。この様子を、相図内に等高線にして示したものが、図5(a)及び(b)である。図5(a)は、キュリー温度 T_{c1} と T_{c2} の差の絶対値が大きく、MPBラインmが傾斜している場合の相図である。図5(a)において、 T_{c1} と T_{c2} とを繋ぐ実線のプロファイルは、図1及び図3に示した実線のプロファイルに対応している。図5(b)は、キュリ

10

20

30

40

50

ー温度 T_{c4} と T_{c2} の差の絶対値が小さく、MPBラインMが立っている場合の相図である。図5(b)において、 T_{c4} と T_{c2} とを繋ぐ点線のプロファイルは、図3に示した点線のプロファイルに対応している。これらの図において、等高線は、圧電定数 (d_{33}) の高さを示したものである。組成実際の圧電材料におけるMPBラインm及びMは直線ではなく、また、等高線も円形ではないが、図5(a)及び(b)では、説明を理解しやすくするために、これらを単純化して示している。また、キュリー温度のプロファイル(図5(a)の実線及び図5(b)の点線のプロファイル)も、より簡略化した状態で示している。なお、図中 T_u は、圧電材料の使用温度範囲の上限値を示す。

【0043】

図5(a)において、25におけるMPB組成を P_{m0} 、MPB組成 P_{m0} から第2成分の割合が少なくなる方向(図中左側)にずれた組成を P_{m1} 、MPB組成 P_{m0} から第2成分の割合が多くなる方向(図中右側)にずれた組成を P_{m2} として示す。図5(b)において、25におけるMPB組成を $PM0$ 、MPB組成 $PM0$ から第2成分の割合が少なくなる方向(図中左側)にずれた組成を $PM1$ 、MPB組成 $PM0$ から第2成分の割合が多くなる方向(図中右側)にずれた組成を $PM2$ として示す。図5(a)の相図では、環境温度が変化した場合、図中矢印で示したように、 P_{m0} と P_{m1} と P_{m2} とでは、圧電特性の変動傾向(温度依存性の傾向)がかなり異なってしまふ。一方、図5(b)の相図では、環境温度が変化しても、図中矢印で示したように、 $PM0$ と $PM1$ と $PM2$ とでは、圧電特性の変動傾向(温度依存性の傾向)はあまり変化しない。つまり、図5(b)に示したように、MPBラインが立っており、 T_{c4} と T_{c2} との絶対値の差が少な
ければ、組成がずれたとしても、温度依存性の傾向の変化が起こりにくいと言える。実際に、圧電材料を用いて圧電素子を製造する際のことを考えると、理想的な組成(たとえば25におけるMPB組成)を目標として圧電素子を製造しても、最終的にはその組成からずれてしまうことが多い。よって、MPBラインがなるべく立った圧電材料を利用することで、組成の誤差が発生したとしても圧電特性の温度依存性の傾向の変化が少なくなり、特性のばらつきが少ない圧電素子を得ることが可能となる。なお、ここで説明した圧電特性の温度依存性の傾向の変化も、「温度依存性」の一種と考えることができる。

【0044】

また、図5(a)では等高線をかなり単純化して示しているが、実際は、どのような組成においても、図4に示したように、キュリー温度 T_c 付近における圧電定数 (d_{33}) の変化が急峻となり、キュリー温度から低温側に離れた領域では緩やかである。よって、使用温度の上限値 T_u に対して、キュリー温度 T_c は十分に高いことが好ましい。例えば、使用温度の上限値 T_u に対して50以上、より好ましくは100以上高いことが好ましい。また、キュリー温度 T_c は、組成範囲全体に亘って高い方が好ましい。図3からわかるように、本発明によって得られる3成分系圧電材料は、どのような組成をとってもキュリー温度 T_{c5} が高い。よって、このような点からも、組成の誤差に起因する圧電特性の温度依存性の傾向の変化が少ないと言える。

【0045】

圧電材料のキュリー温度 T_{c5} は、圧電材料の一般的な用途を考慮すると、280より高ければ十分である。つまり、キュリー温度 T_{c5} を280より高い温度とすることで、汎用性が非常に高い圧電材料を提供することが可能となる。MPB近傍の組成を利用する場合には、少なくともMPB近傍の組成において、キュリー温度 T_{c5} が280より高ければ良い。キュリー温度 T_{c5} は、MPB近傍の組成だけでなく、ほぼ全体の組成領域、たとえば第1成分と第3成分と第2成分との合計に対する第2成分のモル比 x が0.1以上0.9以下の部分において、280より高い方が好ましい。このような系内の圧電材料であれば、どのような組成をとってもキュリー温度が十分に高くなり、組成の誤差に起因する圧電特性の温度依存性の傾向の変化をかなり小さく抑えることが可能となる。

【0046】

また、第1成分と第3成分との合計に対する第3成分のモル比は、 $|T_{c4} - T_{c2}|$

10

20

30

40

50

が50以下の条件を満足するような比率であれば、特に限定されるものではない。しかし、キュリー温度が高い圧電材料は圧電特性が悪いという一般的な傾向を考慮すると、第3成分の比率はあまり高すぎない方が良く考えられる。一方で、第3成分の比率が低すぎると、 T_c が十分に高い温度とならない可能性がある。そこで、モル比は、0.05以上0.49以下、好ましくは0.10以上0.45以下、より好ましくは0.25以上0.45以下であることが好ましい。

【0047】

(第1成分、第2成分及び第3成分)

第1成分及び第3成分は、単独組成では菱面体晶である。このようなペロブスカイト型複合酸化物の例を、表1に示す。

【0048】

【表1】

| 組成式 | 結晶系 (室温) | キュリー温度 T_c (°C) |
|-----------------------|-------------|----------------------|
| $Ba(Hf,Ti)O_3$ | R | 25 |
| $Ba(Sn,Ti)O_3$ | R | 50 |
| $Ba(Zr,Ti)O_3$ | R | 70 |
| $BaBiO_3$ | R | 370 |
| $(Bi,Na)TiO_3+Ca(Sr)$ | R | 268 |
| $(Bi,Na,Ba)TiO_3$ | R | 280 |
| $(Bi,Na)TiO_3$ | R | 320 |
| $(Bi,La)(Zn,Ti)O_3$ | R | 350 |
| $(Bi,Na)(Sc,Ti)O_3$ | R | 358 |
| $(Bi,Na,La)TiO_3$ | R | 335-370 |
| $Bi(Mg,Ti)O_3$ | R | 395 |
| $BiScO_3$ | R | 480 |
| $BiFeO_3$ | R | 850 |
| $Bi(Fe,Mn)O_3$ | R | 850 |
| $AgTaO_3$ | R | 370 |
| $SiScO_3$ | R | 400 |

【0049】

また、第2成分は、単独組成では菱面体晶以外の結晶である。このようなペロブスカイト型複合酸化物の例を、表2に示す。

【0050】

10

20

30

40

【表 2】

| 組成式 | 結晶系 (室温) | キュリー温度 T _c (°C) |
|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|
| AgNbO ₃ | M | 67 |
| NaNbO ₃ | T | 365 |
| KNbO ₃ | O | 435 |
| KNbO ₃ +Sr, Li, Sb, Ta | O | 200-435 |
| (K,Na)NbO ₃ +Li | O | 270 |
| (K,Na)NbO ₃ +Sr | O | 277 |
| (K,Na)NbO ₃ +Sb, Ta | O | 200-435 |
| (K,Na)NbO ₃ | O | 435 |
| (Bi,K)TiO ₃ | T | 380 |
| Bi(Ni,Ti)O ₃ | M | 67 |
| (Ba,Ca)TiO ₃ | T | 70 |
| BaTiO ₃ | T | 123 |
| NaTaO ₃ | O | 480 |
| CdHfO ₃ | O | 600 |
| SrZrO ₃ | O | 700 |
| CaTiO ₃ | O | 1260 |

10

20

【0051】

30

また、第1成分と第2成分とは、異なる材料系であることが好ましい。例えば、第1成分がBi系の成分である場合、第2成分はNb系の成分であることが好ましい。また、例えば、第1成分がBa系の成分である場合、第2成分はNb系の成分であることが好ましい。図6は、圧電材料の圧電特性(d₃₃)とキュリー温度との関係を示す図である。図6に示すように、圧電材料の圧電特性(d₃₃)とキュリー温度との関係は、Aサイトにバリウムを含むBa系、Bサイトにニオブを含むNb系、及び、Aサイトにビスマスを含むBi系の3種類に分類される。また、異なる材料系、例えばBi系の成分とNb系の成分とを組み合わせると、図6中点線で示したように、キュリー温度T_cは両者の間の中間の値となり、圧電特性(d₃₃)は、MPBライン近傍で極大値をとることから、図6中実線で示したように、両者の大きい方の値を上回る値をとることが予想される。同じ系の材料を2種類組み合わせても、同様のことが言える。しかし、異なる系に属する材料は、異なる特長を持つことが多い。よって、異なる系に属する材料同士を組み合わせると、それぞれの材料が持つ長所が活かされ、より実用性に優れた圧電材料を得ることが可能となる。

40

【0052】

表3～表5に、第1成分、第2成分、及び第3成分の組合せの例を示す。

【0053】

【表 3】

| 具体例 1 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|----------|-----|--------------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | (BiNa)TiO ₃ +Ca(Sr) | R | 268 | 0.25 | 414 | 0 | 424 | 180~ |
| | 第 3 | BiFeO ₃ | R | 850 | 0.35 | 472 | ~ 21 | ~ | |
| | 第 2 | (K,Na)NbO ₃ | O | 435 | - | - | | 453 | |

| 具体例 2 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|----------|-----|----------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | Ba(Zr,Ti)O ₃ | R | 70 | 0.21 | 234 | 0 | 255 | 180~ |
| | 第 3 | Bi(Fe,Mn)O ₃ | R | 850 | 0.33 | 327 | ~ ~50 | ~ | |
| | 第 2 | (K,Na)NbO ₃ +Sr | O | 277 | - | - | | 302 | |

| 具体例 3 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|----------|-----|----------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | Ba(Sn,Ti)O ₃ | R | 50 | 0.22 | 226 | 0 | 248 | 180~ |
| | 第 3 | Bi(Fe,Mn)O ₃ | R | 850 | 0.33 | 314 | ~ ~44 | ~ | |
| | 第 2 | (K,Na)NbO ₃ +Li | O | 270 | - | - | | 292 | |

| 具体例 4 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|----------|-----|----------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | Ba(Hf,Ti)O ₃ | R | 25 | 0.24 | 223 | 0 | 247 | 180~ |
| | 第 3 | Bi(Fe,Mn)O ₃ | R | 850 | 0.35 | 314 | ~ ~44 | ~ | |
| | 第 2 | (K,Na)NbO ₃ +Li | O | 270 | - | - | | 292 | |

| 具体例 5 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|----------|-----|--------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | (BiNaBa)TiO ₃ | R | 280 | 0.25 | 394 | 0 | 429 | 180~ |
| | 第 3 | BiFeO ₃ | R | 850 | 0.35 | 480 | ~ ~ | ~ | |
| | 第 2 | (K,Na)NbO ₃ | O | 435 | - | - | 45 | 457 | |

| 具体例 6 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|----------|-----|------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | (BiNa)TiO ₃ | R | 320 | 0.15 | 400 | 0 | 417 | 180~ |
| | 第 3 | BiFeO ₃ | R | 850 | 0.30 | 480 | ~ ~ | ~ | |
| | 第 2 | (K,Na)NbO ₃ | O | 435 | - | - | 45 | 457 | |

【 0 0 5 4 】

【表4】

| 具体例 7 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc [°C] | α | Tc4 [°C] | Tc4-Tc2 [°C] | Tc5 [°C] | d33 [pm/V] |
|----------|----|------------------------|-----|------------|-----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第1 | (BiNa)TiO ₃ | R | 320 | 0.40 | 385 | 50 | 410 | 180~ |
| | 第3 | BiScO ₃ | R | 480 | ~ 0.42 | | | ~ | |
| | 第2 | (K,Na)NbO ₃ | O | 435 | - | - | - | 411 | - |

| 具体例 8 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc [°C] | α | Tc4 [°C] | Tc4-Tc2 [°C] | Tc5 [°C] | d33 [pm/V] |
|----------|----|----------------------------|-----|------------|-----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第1 | (BiNa)(ScTi)O ₃ | R | 358 | 0.25 | 389 | 4 | 412 | 180~ |
| | 第3 | BiScO ₃ | R | 480 | ~ 0.45 | ~ 413 | | ~ 28 | |
| | 第2 | (K,Na)NbO ₃ | O | 435 | - | - | - | - | - |

| 具体例 9 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc [°C] | α | Tc4 [°C] | Tc4-Tc2 [°C] | Tc5 [°C] | d33 [pm/V] |
|----------|----|--------------------------------|-----|------------|-----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第1 | (BiNa)TiO ₃ +Ca(Sr) | R | 268 | 0.25 | 414 | 0 | 424 | 180~ |
| | 第3 | BiFeO ₃ | R | 850 | ~ 0.35 | ~ 472 | | ~ 21 | |
| | 第2 | KNbO ₃ | O | 435 | - | - | - | - | - |

| 具体例 10 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc [°C] | α | Tc4 [°C] | Tc4-Tc2 [°C] | Tc5 [°C] | d33 [pm/V] |
|-----------|----|--------------------------|-----|------------|-----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第1 | (BiNaBa)TiO ₃ | R | 280 | 0.25 | 394 | 0 | 429 | 180~ |
| | 第3 | BiFeO ₃ | R | 850 | ~ 0.35 | ~ 480 | | ~ 45 | |
| | 第2 | KNbO ₃ | O | 435 | - | - | - | - | - |

| 具体例 11 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc [°C] | α | Tc4 [°C] | Tc4-Tc2 [°C] | Tc5 [°C] | d33 [pm/V] |
|-----------|----|------------------------|-----|------------|-----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第1 | (BiNa)TiO ₃ | R | 320 | 0.15 | 400 | 0 | 417 | 180~ |
| | 第3 | BiFeO ₃ | R | 850 | ~ 0.30 | ~ 480 | | ~ 45 | |
| | 第2 | KNbO ₃ | O | 435 | - | - | - | - | - |

| 具体例 12 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc [°C] | α | Tc4 [°C] | Tc4-Tc2 [°C] | Tc5 [°C] | d33 [pm/V] |
|-----------|----|------------------------|-----|------------|-----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第1 | (BiNa)TiO ₃ | R | 320 | 0.40 | 385 | 50 | 410 | 180~ |
| | 第3 | BiScO ₃ | R | 480 | ~ 0.42 | | | ~ | |
| | 第2 | KNbO ₃ | O | 435 | - | - | - | 411 | - |

【0055】

10

20

30

40

【表 5】

| 具体例 13 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|-----------|-----|----------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | (BiNa)(ScTi)O ₃ | R | 358 | 0.25 | 389 | 0 | 412 | 180~ |
| | 第 3 | BiScO ₃ | R | 480 | 0.45 | 413 | ~ 28 | ~ | |
| | 第 2 | KNbO ₃ | O | 435 | - | - | | 424 | |

| 具体例 14 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|-----------|-----|------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | (BiNa)TiO ₃ | R | 320 | 0.15 | 331 | 26 | 356 | 100~ |
| | 第 3 | Bi(MgTi)O ₃ | R | 395 | 0.45 | 354 | ~ 49 | ~ | |
| | 第 2 | (BiK)TiO ₃ | T | 380 | - | - | | 367 | |

| 具体例 15 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|-----------|-----|------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | (BiNa)TiO ₃ | R | 320 | 0.10 | 336 | 0 | 358 | 100~ |
| | 第 3 | BiScO ₃ | R | 480 | 0.45 | 392 | ~ 44 | ~ | |
| | 第 2 | (BiK)TiO ₃ | T | 380 | - | - | | 386 | |

| 具体例 16 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|-----------|-----|------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | (BiNa)TiO ₃ | R | 320 | 0.05 | 347 | 0 | 363 | 100~ |
| | 第 3 | BiFeO ₃ | R | 850 | 0.20 | 426 | ~ 46 | ~ | |
| | 第 2 | (BiK)TiO ₃ | T | 380 | - | - | | 403 | |

| 具体例 17 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|-----------|-----|--------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | (BiNaBa)TiO ₃ | R | 280 | 0.30 | 315 | 33 | 340 | 220~ |
| | 第 3 | Bi(MgTi)O ₃ | R | 395 | 0.45 | 332 | ~ 50 | ~ | |
| | 第 2 | NaNbO ₃ | T | 365 | - | - | | 348 | |

| 具体例 18 | 分類 | 組成式 | 結晶系 | Tc 【°C】 | α | Tc4 【°C】 | Tc4-Tc2 【°C】 | Tc5 【°C】 | d33 【pm/V】 |
|-----------|-----|----------------------------|-----|------------|----------|-------------|------------------|-------------|---------------|
| | 第 1 | (BiLa)(ZnTi)O ₃ | R | 350 | 0.10 | 400 | 0 | 418 | 150~ |
| | 第 3 | BiFeO ₃ | R | 850 | 0.25 | 475 | ~ 40 | ~ | |
| | 第 2 | (K,Na)NbO ₃ | O | 435 | - | - | | 455 | |

【0056】

表 3 ~ 表 5 において、第 3 成分を添加する割合は、表に示した範囲内で変更することが可能である。 の欄において、「 1 ~ 2 」とは、第 3 成分を、第 1 成分と第 3 成分の合計に対して 1 mol 以上 2 mol 以下の割合で添加することを示している。また、Tc4 の値は、 1 に対する Tc4 の値 Tc41 と 2 に対する Tc4 の値 Tc42 とを対応させて、「Tc41 ~ Tc42」のように示している。Tc4 と Tc2 との差の絶対値 |Tc4 - Tc2| についても同様である。Tc5 の値は、第 2 成分の比率によって

10

20

30

40

50

変動するが、その中心の値、すなわち、第1成分と第3成分と第2成分との合計に対する第2成分のモル比 $x = 0.5$ におけるキュリー温度 T_c の値を、1 ~ 2の範囲と対応させて記入している。表1に示した $T_c 5$ の値は、MPB組成付近の値ではないが、 $T_c 4$ と $T_c 2$ との差の絶対値が50以内であり、MPBラインがなるべく立った状態であるため、MPB組成付近のキュリー温度は、表1に示した $T_c 5$ の値と大きくは異ならないはずである。 d_{33} の値は、図6に基づく予測値である。表1の d_{33} の欄に示された数値は、図6から、第1及び第3成分の材料系と T_c の値から特定される第1の圧電定数と、第2成分の材料系と T_c の値を d_{33} から特定される第2の圧電定数とを調べ、両者のうち大きい方の値を示したものである。先に説明したように、圧電特性 (d_{33}) は、両者の大きい方の値を上回る値をとることが予想される。よって、表1の d_{33} の欄は、第1の圧電定数または第2の圧電定数のうち、大きい方の数値以上 (例えば、「180 ~」)、のように表記されている。

10

【0057】

(実施例)

以下、実施例を説明する。以下に説明する具体例の相図のうち、図7、図9、図10及び図11は、図3に対応する図面である。また、図8は、図2に対応する図面である。

【0058】

(実施例1)

図7に、表3の具体例1に対応する成分を組み合わせた相図を示す。第1成分はCaまたはSrを添加した $(Bi, Na)TiO_3$ であり、単独では菱面体晶である。第2成分は $(K, Na)NbO_3$ であり、単独では斜方晶である。第1成分であるCaを添加した $(Bi, Na)TiO_3$ のキュリー温度 $T_c 1$ は268、第2成分である $(K, Na)NbO_3$ のキュリー温度 $T_c 2$ は435であり、MPBライン m_0 は、第2成分のモル比 x が0.40 ~ 0.70に亘る範囲で傾斜している。

20

【0059】

このような系に、第3成分である $BiFeO_3$ (キュリー温度 $T_c 3 = 850$ 、単独では菱面体晶) を、第1成分と第3成分との合計に対して0.30の割合で混合する。先に説明したとおり、 $T_c 4$ は、図8に示すように、横軸Aに、第1成分と第3成分との合計に対する第3成分のモル比 (第3成分のモル数 / (第1成分のモル数 + 第3成分のモル数)) を、縦軸に温度を採った相図において、モル比に対応する温度として求めることができる。具体的には、 $T_c 4 = x T_c 3 + (1 - x) T_c 1$ の計算式で求めることができる。本実施例の場合、 $x = 0.30$ であり、 $T_c 1 = 268$ 、 $T_c 3 = 850$ であるから、 $T_c 4$ は443となる。従って、 $T_c 4$ と第2成分のキュリー温度 $T_c 2$ との差の絶対値は50以内である。

30

【0060】

図7に示すように、第3成分が添加されていない圧電材料のMPBライン m_0 は縦軸に対して傾斜しているのに対し、第3成分が添加された圧電材料のMPBライン M_0 は、MPBライン m_0 よりも立っており、第2成分のモル比が0.57 ~ 0.60の範囲に移行するだけである。また、点線で示されるキュリー温度 $T_c 5$ は横軸全域に亘って高い。

40

【0061】

室温におけるMPB組成のキュリー温度は約439、圧電定数 d_{33} は200 pC/N程度となる。

【0062】

上記の圧電材料の一例として、第1成分としてCaを添加した $(Bi_{0.5}, Na_{0.5})TiO_3$ 、第2成分として $(K_{0.5}, Na_{0.5})NbO_3$ 、第3成分として $BiFeO_3$ を選定し、三者のモル比を0.28 : 0.60 : 0.12とした組成の圧電材料によって、圧電体層を形成するための方法を説明する。第1成分と第3成分の合計に対する第3成分のモル比は0.3である。また、第1成分と第3成分と第2成分との合計に対する第2成分のモル比 x は0.6である。

【0063】

50

出発原料として、2-エチルヘキサン酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸カルシウム、2-エチルヘキサン酸チタン、2-エチルヘキサン酸カリウム、酢酸ニオブを、n-オクタン溶液に、上記組成の化学量論比に一致するように金属元素のモル比を調整して混合し、前駆体溶液を作製する。

【0064】

このような前駆体溶液を、基板上に滴下し、500rpmで6秒間回転後、3000rpmで基板を20秒回転させてスピコート法により前駆体膜を形成する。次に、ホットプレート上に基板を載せ、180℃で2分間乾燥する。次いで、ホットプレート上に基板を載せ、350℃で2分間脱脂を行う。この溶液塗布から脱脂までの工程を2回繰り返した後に、酸素雰囲気中で、RTA装置で、750℃で5分間焼成を行う。以上の工程を5

10

【0065】

(実施例2)

図9に、表3の具体例2に対応する成分を組み合わせた相図を示す。第1成分はBa(Zr, Ti)O₃であり、単独では菱面体晶である。第2成分はSrを添加した(K, Na)NbO₃であり、単独では斜方晶である。この場合、第1成分であるBa(Zr, Ti)O₃のキュリー温度T_{c1}は70℃、第2成分であるSrを添加した(K, Na)NbO₃のキュリー温度T_{c2}は277℃であり、MPBラインm1は、第2成分のモル比が0.60~0.75に亘る範囲で傾斜している。このような系に、第3成分であるBi(Fe, Mn)O₃(キュリー温度T_{c3}=850℃、単独では菱面体晶)を、第1成分と第3成分との合計に対して0.30の割合で混合すると、第1成分及び第3成分の組成のキュリー温度T_{c4}は304℃となる。従って、T_{c4}と第2成分のキュリー温度T_{c2}との差の絶対値は50℃以内である。

20

【0066】

図9に示すように、第3成分が添加されていない圧電材料のMPBラインm1は縦軸に対して傾斜しているのに対し、第3成分が添加された圧電材料のMPBラインM1は、MPBラインm1よりも立っており、第2成分のモル比が0.65~0.70の範囲に移行するだけである。また、点線で示されるキュリー温度T_{c5}は横軸全域に亘って高い。

【0067】

室温におけるMPB組成のキュリー温度は約291℃、圧電定数d₃₃は250pC/N程度となる。

30

【0068】

上記の圧電材料の製造方法の一例として、第1成分としてBa(Zr_{0.3}, Ti_{0.7})O₃、第2成分としてSrを添加した(K_{0.5}, Na_{0.5})NbO₃、第3成分としてBi(Fe_{0.95}, Mn_{0.05})O₃を選定し、三者のモル比を0.21:0.70:0.09とした組成の圧電材料によって、圧電体層を形成するための方法を説明する。

【0069】

出発原料として、2-エチルヘキサン酸バリウム、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸チタン、2-エチルヘキサン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸ニオブ、2-エチルヘキサン酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸鉄、2-エチルヘキサン酸マンガン、2-エチルヘキサン酸ストロンチウムを、それぞれのn-オクタン溶液に、上記組成の化学量論比と一致するように金属元素のモル比を調整して混合し、前駆体溶液を作製する。

40

【0070】

このような前駆体溶液を、基板上に滴下し、500rpmで6秒間回転後、3000rpmで基板を20秒回転させてスピコート法により前駆体膜を形成する。次に、ホットプレート上に基板を載せ、180℃で2分間乾燥する。次いで、ホットプレート上に基板を載せ、350℃で2分間脱脂を行う。この溶液塗布から脱脂までの工程を2回繰り返した後に、酸素雰囲気中で、RTA装置で、750℃で5分間焼成を行う。以上の工程を5

50

回繰り返すことにより、圧電体層が完成する。

【0071】

(実施例3)

図10に、表3の具体例3に対応する成分を組み合わせた相図を示す。第1成分はBa(Sn, Ti)O₃であり、単独では菱面体晶である。第2成分はLiを添加した(K, Na)NbO₃であり、単独では斜方晶である。第1成分であるBa(Sn, Ti)O₃のキュリー温度T_{c1}は50、第2成分であるLiを添加した(K, Na)NbO₃のキュリー温度T_{c2}は270であり、MPBラインm₂は、第2成分のモル比が0.40~0.67に亘る範囲で傾斜している。このような系に、第3成分であるBi(Fe, Mn)O₃(キュリー温度T_{c3}=850、単独では菱面体晶)を、第1成分と第3成分との合計に対して0.30の割合で混合すると、第1成分及び第3成分の組成のキュリー温度T_{c4}は290となる。従って、T_{c4}と第2成分のキュリー温度T_{c2}との差の絶対値は50以内である。第3成分が添加されていない圧電材料のMPBラインm₂は縦軸に対して傾斜しているのに対し、第3成分が添加された圧電材料のMPBラインM₂は、MPBラインm₂よりも立っており、第2成分のモル比が0.55~0.60の範囲に移行するだけである。また、点線で示されるキュリー温度T_{c5}は横軸全域に亘って高い。

10

【0072】

室温におけるMPB組成のキュリー温度は約280、圧電定数d₃₃は270pC/N程度となる。

20

【0073】

上記の圧電材料の製造方法の一例として、第1成分としてBa(Sn_{0.3}, Ti_{0.7})O₃、第2成分としてLiを添加した(K_{0.5}, Na_{0.5})NbO₃、第3成分としてBi(Fe_{0.95}, Mn_{0.05})O₃を選定し、三者のモル比を0.28:0.60:0.12とした組成の圧電材料によって、圧電体層を形成するための方法を説明する。

【0074】

出発原料として、2-エチルヘキサン酸バリウム、2-エチルヘキサン酸スズ、2-エチルヘキサン酸チタン、2-エチルヘキサン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸ニオブ、2-エチルヘキサン酸ピスマス、2-エチルヘキサン酸鉄、2-エチルヘキサン酸マンガン、2-エチルヘキサン酸リチウムを、それぞれのn-オクタン溶液に、上記組成の化学量論比と一致するように金属元素のモル比を調整して混合し、前駆体溶液を作製する。

30

【0075】

このような前駆体溶液を、基板上に滴下し、500rpmで6秒間回転後、3000rpmで基板を20秒回転させてスピコート法により前駆体膜を形成する。次に、ホットプレート上に基板を載せ、180で2分間乾燥する。次いで、ホットプレート上に基板を載せ、350で2分間脱脂を行う。この溶液塗布から脱脂までの工程を2回繰り返した後に、酸素雰囲気中で、RTA装置で、750で5分間焼成を行う。以上の工程を5回繰り返すことにより、圧電体層が完成する。

40

【0076】

(実施例4)

図11に、表1の具体例4に対応する成分を組み合わせた相図を示す。第1成分はBa(Hf, Ti)O₃であり、単独では菱面体晶である。第2成分はLiを添加した(K, Na)NbO₃であり、単独では斜方晶である。第1成分であるBa(Hf, Ti)O₃のキュリー温度T_{c1}は25、第2成分であるLiを添加した(K, Na)NbO₃のキュリー温度T_{c2}は270であり、MPBラインm₃は、第2成分のモル比が0.32~0.59に亘る範囲で傾斜している。このような系に、第3成分であるBi(Fe, Mn)O₃(キュリー温度T_{c3}=850、単独では菱面体晶)を、第1成分と第3成分との合計に対して0.35の割合で混合すると、第1成分及び第3成分の組成のキュリー

50

ー温度 T_{c4} は 273 となる。従って、 T_{c4} と第 2 成分のキュリー温度 T_{c2} との差の絶対値は 50 以内である。第 3 成分が添加されていない圧電材料の MPB ライン $m3$ は縦軸に対して傾斜しているのに対し、第 3 成分が添加された圧電材料の MPB ライン $M3$ は、MPB ライン $m3$ よりも立っており、第 2 成分のモル比が $0.43 \sim 0.50$ の範囲に移行するだけである。また、点線で示されるキュリー温度 T_{c5} は横軸全体に亘って高い。

【0077】

室温における MPB 組成のキュリー温度は約 292 、圧電定数 d_{33} は 300 pC/N 程度である。

【0078】

上記の圧電材料の製造方法の一例として、第 1 成分として $\text{Ba}(\text{Hf}_{0.2}, \text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 、第 2 成分として Li を添加した $(\text{K}_{0.5}, \text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 、第 3 成分として $\text{Bi}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_3$ を選定し、三者のモル比を $0.325 : 0.500 : 0.175$ とした組成の圧電材料によって、圧電体層を形成するための方法を説明する。

【0079】

出発原料として、2-エチルヘキサン酸バリウム、2-エチルヘキサン酸ハフニウム、2-エチルヘキサン酸チタン、2-エチルヘキサン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸ニオブ、2-エチルヘキサン酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸鉄、2-エチルヘキサン酸マンガン、2-エチルヘキサン酸リチウムを、それぞれの n -オクタン溶液に、上記組成の化学量論比と一致するように金属元素のモル比を調整して混合し、前駆体溶液を作製する。

【0080】

このような前駆体溶液を、基板上に滴下し、 500 rpm で 6 秒間回転後、 3000 rpm で基板を 20 秒回転させてスピンコート法により前駆体膜を形成する。次に、ホットプレート上に基板を載せ、 180 で 2 分間乾燥する。次いで、ホットプレート上に基板を載せ、 350 で 2 分間脱脂を行う。この溶液塗布～脱脂工程を 2 回繰り返した後に、酸素雰囲気中で、RTA 装置で、 750 で 5 分間焼成を行う。以上の工程を 5 回繰り返すことにより、圧電体層が完成する。

【0081】

(圧電素子、液体噴射ヘッド)

図 12 は、本発明の一実施形態に係る圧電素子を具備す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 13 は、図 12 の平面図であり、図 14 は図 13 の A-A 線断面図である。図 12～図 14 に示すように、本実施形態の流路形成基板 10 は、シリコン単結晶基板からなり、その一方の面には二酸化シリコンからなる弾性膜 50 が形成されている。

【0082】

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 30 のマニホールド部 31 と連通して各圧力発生室 12 の共通のインク室となるマニホールド 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。本実施形態では、流路形成基板 10 には、圧力発生室 12、連通路 13、インク供給路 14 及び連通路 15 からなる液体流路が設けられていることになる。

【0083】

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

10

20

30

40

50

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。

【0084】

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、この弾性膜50上には、酸化チタン等からなり、弾性膜50等の第1電極60の下地との密着性を向上させるための密着層56が設けられている。なお、弾性膜50と密着層56との間に、必要に応じて酸化ジルコニウム等からなる絶縁体膜が形成されていてもよい。

【0085】

さらに、この密着層56上には、第1電極60と、厚さが2 μ m以下、好ましくは0.3~1.5 μ mの薄膜である圧電体層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。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を各圧力発生室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、圧電素子300と当該圧電素子300の駆動により変位が生じる振動板とを合わせてアクチュエーター装置と称する。なお、上述した例では、弾性膜50、密着層56、第1電極60及び必要に応じて設ける絶縁体膜が振動板として作用するが、勿論これに限定されるものではなく、例えば、弾性膜50や密着層56を設けなくてもよい。また、圧電素子300自体が実質的に振動板を兼ねるようにしてもよい。

【0086】

本実施形態においては、圧電体層70は、上述した本発明の圧電材料からなる。かかる圧電材料は、広い使用環境温度範囲で圧電特性が高く、また、キュリー温度が高いので、広い使用環境温度で優れた変位特性を示す圧電素子の実現できる。また、圧電材料が鉛を含有していないため、環境への負荷を低減できる。

【0087】

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、密着層56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。

【0088】

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、密着層56及びリード電極90上には、マニホールド100の少なくとも一部を構成するマニホールド部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。このマニホールド部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マニホールド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、マニホールド部31のみをマニホールドとしてもよい。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、密着層56等)にマニホールド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。

【0089】

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。

【0090】

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

10

20

30

40

50

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。

【0091】

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。

【0092】

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。

【0093】

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によってマニホールド部31の一方面が封止されている。また、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のマニホールド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、マニホールド100の一方面は可撓性を有する封止膜41のみで封止されている。

【0094】

このような本実施形態のインクジェット式記録ヘッドI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、マニホールド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、密着層56、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。

【0095】

次に、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドの圧電素子の製造方法の一例について説明する。

【0096】

まず、シリコンウェハーである流路形成基板用ウェハーの表面に弾性膜50を構成する二酸化シリコン(SiO_2)等からなる二酸化シリコン膜を熱酸化等で形成する。次いで、弾性膜50(二酸化シリコン膜)上に、酸化チタン等からなる密着層56を、反応性スパッター法や熱酸化等で形成する。

【0097】

次に、密着層56上に第1電極60を形成する。具体的には、密着層56上に白金、イリジウム、酸化イリジウム又はこれらの積層構造等からなる第1電極60を形成する。なお、密着層56及び第1電極60は、例えば、スパッタリング法や蒸着法により形成することができる。

【0098】

次いで、第1電極60上に、圧電体層70を積層する。圧電体層70の製造方法は特に限定されないが、例えば、有機金属化合物を溶媒に溶解・分散した溶液を塗布乾燥し、さらに高温で焼成することで金属酸化物からなる圧電体層70を得る、MOD(Metal-Organic Decomposition)法やゾル-ゲル法等の化学溶液法を用いて圧電体層70を形成できる。圧電体層70は、その他、レーザーアブレーション法、スパッタリング法、パルス・レーザー・デポジション法(PLD法)、CVD法、エアロゾル・デポジション法などでもよい。

【0099】

圧電体層70を例えば、化学塗布法で形成する場合、出発原料として、所望の元素を含む2-エチルヘキサン酸塩、酢酸塩等を用いる。例えば、ビスマスとバリウムと鉄とチタ

10

20

30

40

50

ンを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる圧電体層を形成したい場合は、2 - エチルヘキサン酸ビスマス、2 - エチルヘキサン酸バリウム、2 - エチルヘキサン酸鉄、2 - エチルヘキサン酸チタンなどを用いる。このような原料とn - オクタン溶液等の溶媒とを混合して、化学量論比と一致するように金属元素のモル比を調整して、前駆体溶液を作成する。次いで、前記前駆体溶液を、先に作製した下部電極上に滴下し、500rpmで6秒間回転後、3000rpmで基板を20秒回転させてスピコート法により前駆体膜を形成する。次に、ホットプレート上に基板を載せ、180℃で2分間乾燥する。次いで、ホットプレート上に基板を載せ、350℃で2分間脱脂を行う。この溶液塗布から脱脂までの工程を2回繰り返した後に、酸素雰囲気中で、RTA装置で、750℃で5分間焼成を行う。以上の工程を5回繰り返すことにより圧電体層70を形成することができる。

10

【0100】

このように圧電体層70を形成した後は、圧電体層70上に白金等からなる第2電極80をスパッタリング法等で形成し、各圧力発生室12に対向する領域に圧電体層70及び第2電極80を同時にパターンニングして、第1電極60と圧電体層70と第2電極80からなる圧電素子300を形成する。なお、圧電体層70と第2電極80とのパターンニングでは、所定形状に形成したレジスト(図示なし)を介してドライエッチングすることにより一括して行うことができる。その後、必要に応じて、600℃~800℃の温度域でポストアニールを行ってもよい。これにより、圧電体層70と第1電極60や第2電極80との良好な界面を形成することができ、かつ、圧電体層70の結晶性を改善することができる。

20

【0101】

次に、流路形成基板用ウェハの全面に亘って、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を介して各圧電素子300毎にパターンニングする。

【0102】

次に、流路形成基板用ウェハの圧電素子300側に、シリコンウェハであり複数の保護基板30となる保護基板用ウェハを接着剤35を介して接合した後に、流路形成基板用ウェハを所定の厚さに薄くする。

【0103】

次に、流路形成基板用ウェハ上に、マスク膜を新たに形成し、所定形状にパターンニングする。

30

【0104】

そして、流路形成基板用ウェハをマスク膜を介してKOH等のアルカリ溶液を用いた異方性エッチング(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、連通部13、インク供給路14及び連通路15等を形成する。

【0105】

その後は、流路形成基板用ウェハ及び保護基板用ウェハ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の保護基板用ウェハとは反対側の面のマスク膜を除去した後にノズル開口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等を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、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドIとする。

40

【0106】

以上、インクジェット式記録ヘッド及び圧電素子の一実施形態を説明したが、その構成や製法は上述したものに限定されるものではない。例えば、上述した実施形態では、基板10として、シリコン単結晶基板を例示したが、特にこれに限定されず、例えば、SOI基板、ガラス等の基板を用いるようにしてもよい。

【0107】

さらに、上述した実施形態では、基板10上に第1電極60、圧電体層70及び第2電極80を順次積層した圧電素子300を例示したが、特にこれに限定されず、例えば、圧

50

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。

【0108】

圧電体層は、上述したような薄膜ではなく、バルクとしてもよい。バルクで形成する場合は、出発原料として、炭酸塩または酸化物を使用する。例えば、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、および Nb_2O_5 などである。これらの出発原料を、化学量論比と一致するように秤取して、ボールミルを用いてエタノール中で湿式混合する。得られた混合物を乾燥した後、700 で3h 仮焼する。これら仮焼粉にバインダとしてPVAを適量加えて乳鉢を用いて粉碎混合し、150メッシュのふるいを通して粒度調整を行い、得られた粉体を一軸プレス装置で円板状のペレットに成形する。次に、成型したペレットと仮焼粉の残りを 10
つぼに入れ1100 で3h 焼成し、円板状の酸化物を得る。次いで、得られた円板状酸化物の両面を研磨して表面を整え、これに銀ペーストを塗布焼付けして銀電極を具備する圧電体を得ることができる。なお、このようなバルクの製造においては、出発原料として、炭酸バリウム、酸化チタン、酸化ビスマス、酸化スズ、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、炭酸リチウムなどを挙げることができる。

【0109】

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15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。
20

【0110】

図15に示すように、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。

【0111】

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には搬送手段としての搬送ローラー8が設けられており、紙等の記録媒体である記録シートSが搬送ローラー8により搬送されるようになっている。なお、記録シートSを搬送する搬送手段は、搬送ローラーに限られずベルトやドラム等であってもよい。
30

【0112】

図15に示す例では、インクジェット式記録ヘッドユニット1A、1Bは、それぞれ1つのインクジェット式記録ヘッドIを有するものとしたが、特にこれに限定されず、例えば、1つのインクジェット式記録ヘッドユニット1A又は1Bが2以上のインクジェット式記録ヘッドを有するようにしてもよい。

【0113】

なお、上述した実施形態では、液体噴射ヘッドの一例としてインクジェット式記録装置に利用されるインクジェット式記録ヘッドを挙げて説明したが、本発明の圧電材料は、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。このような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。
40

【0114】

本発明の圧電素子は、上述したように、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の圧電素子に適用することができるものであるが、これに限定されるものでは
50

ない。本発明の圧電材料は、液体噴射ヘッド以外の圧電素子応用デバイスに利用される圧電素子にも、適用することが可能である。このような圧電素子応用デバイスとしては、超音波センサー、圧電モーター、超音波モーター、圧電トランス、振動式ダスト除去装置、圧力 - 電気変換機、超音波発信機、圧力センサー、加速度センサーなどが挙げられる。

【0115】

また、発電装置も挙げられる。発電装置としては、圧力 - 電気変換効果を使用した発電装置、光による電子励起（光起電力）を使用した発電装置、熱による電子励起（熱起電力）を使用した発電装置、振動を利用した発電装置などがある。

【0116】

また、本発明の圧電材料は、強誘電体メモリーなどの強誘電体素子にも好適に用いることができる。

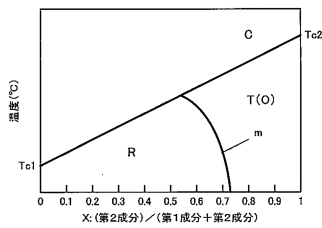
10

【符号の説明】

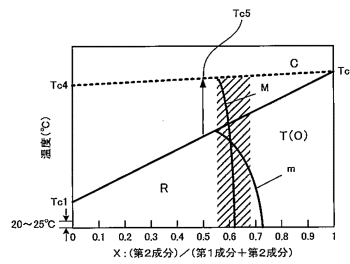
【0117】

I インクジェット式記録ヘッド（液体噴射ヘッド）、 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 マニホールド部、 32 圧電素子保持部、 40 コンプライアンス基板、 50 弾性膜、 60 第1電極、 70 圧電体層、 80 第2電極、 90 リード電極、 100 マニホールド、 120 駆動回路、 300 圧電素子

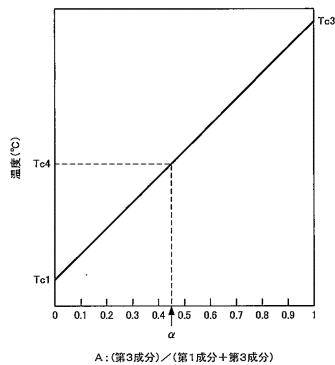
【図1】



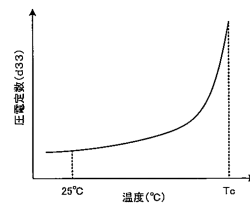
【図3】



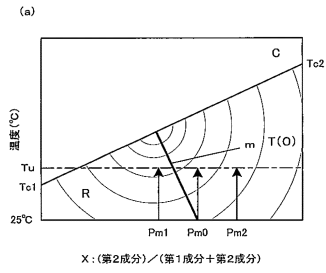
【図2】



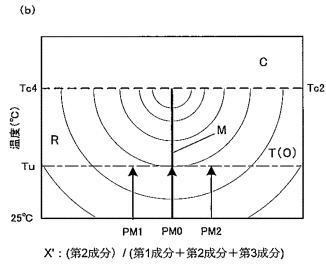
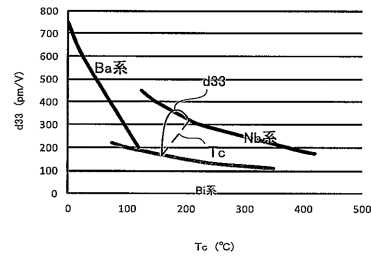
【図4】



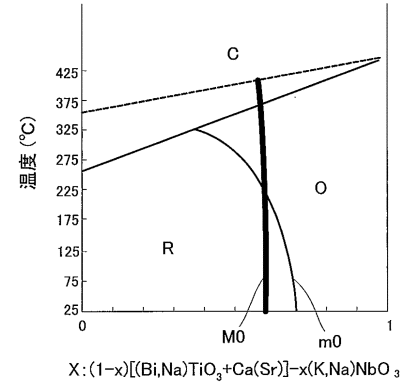
【 図 5 】



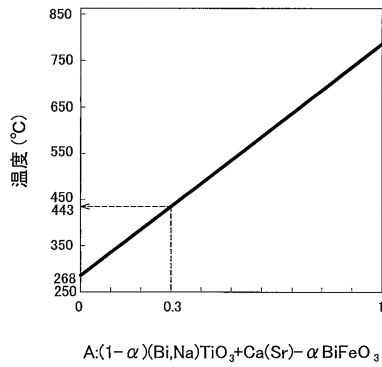
【 図 6 】



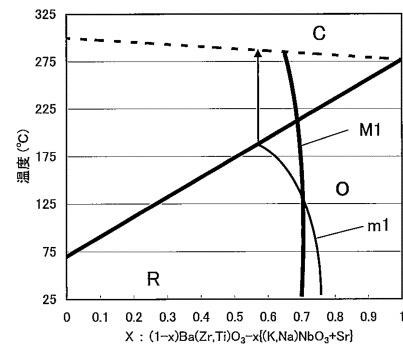
【 図 7 】



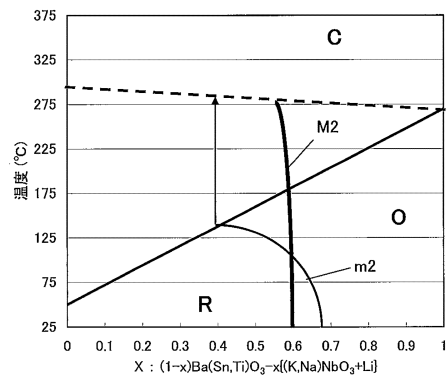
【 図 8 】



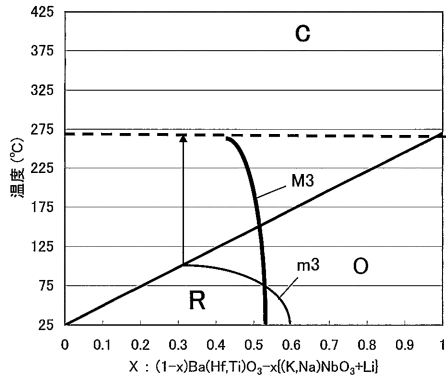
【 図 9 】



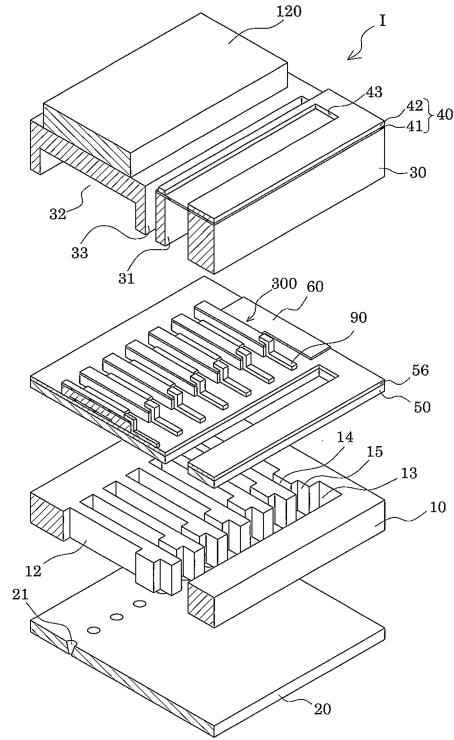
【 図 10 】



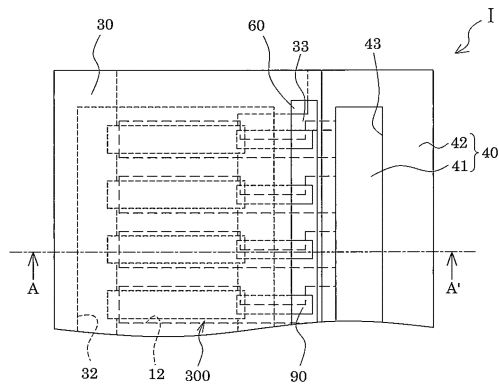
【図11】



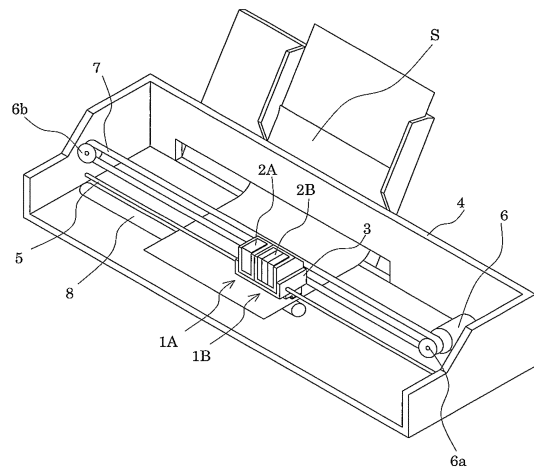
【図12】



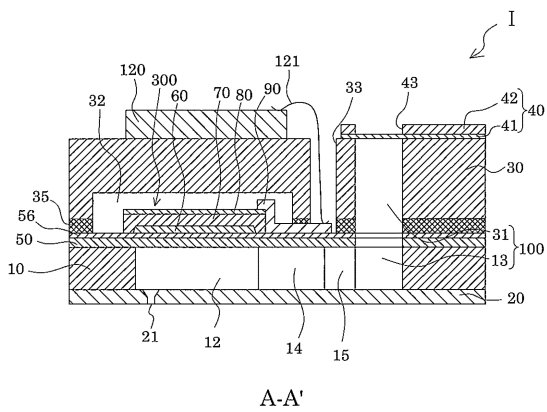
【図13】



【図15】



【図14】



フロントページの続き

- (72)発明者 酒井 朋裕
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
- (72)発明者 濱田 泰彰
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
- (72)発明者 一色 鉄也
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
- (72)発明者 木村 里至
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
- (72)発明者 伊藤 彰雄
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
- (72)発明者 半田 恒雄
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

審査官 上田 智志

- (56)参考文献 特表2013-545697(JP, A)
国際公開第2014/084265(WO, A1)
竹中正, 非鉛系圧電セラミックスの研究開発状況とその課題, マテリアルインテグレーション, 日本, 株式会社ティー・アイ・シー, 2009年 6月25日, 第22巻, 第7号, p. 1-24
青柳倫太郎、外4名, Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-BaTiO₃-BiFeO₃系非鉛圧電セラミックスの特性, 第70回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 日本, 2009年 9月8日, 第1号, p. 218
Tomoaki KARAKI、外4名, Morphotropic Phase Boundary Slope of (K,Na,Li)NbO₃-BaZrO₃ Binary System Adjusted Using Third Component (Bi,Na)TiO₃ Additive, Japanese Journal of Applied Physics [ONLINE], 2013年 9月20日, 第52巻, 第9S1号, p. 09KD11-1~09KD11-4, [検索日 2015.03.13], インターネット<URL:http://iopscience.iop.org/1347-4065/52/9S1/09KD11>
Ichiro FUJII、外8名, Effect of sintering condition and V-doping on the piezoelectric properties of BaTiO₃-Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ ceramics, Journal of the Ceramic Society of Japan [ONLINE], 日本, 2013年 8月 1日, 第121巻, 第1416号, p. 589-592, [検索日 2015.03.13], [検索源 J-STAGE]

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 41/187, 41/09, 41/43
C04B 35/00
B41J 2/16