



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117835794 A

(43) 申请公布日 2024.04.05

(21) 申请号 202311269427.7

(22) 申请日 2023.09.28

(30) 优先权数据

2022-159305 2022.10.03 JP

(71) 申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 矢野凯己 大桥幸司 滨田泰彰

北田和也

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司

11225

专利代理师 权太白

(51) Int. Cl.

H10N 30/853 (2023.01)

H10N 30/093 (2023.01)

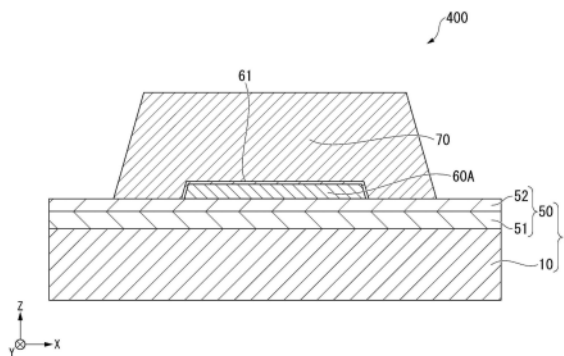
权利要求书1页 说明书14页 附图7页

(54) 发明名称

压电基板、压电元件以及压电元件应用器件

(57) 摘要

本发明提供一种能够抑制漏电流的产生的压电基板、压电元件以及压电元件应用器件。本发明的压电基板的特征在于,具备:基体;电极,其被成膜于所述基体上;压电体层,其被成膜于电极上,并包括钾、钠和铌,通过傅里叶变换红外光谱法来测量压电体层的表面时的峰2的积分强度IR2除以峰1的积分强度IR1而得到的值 $IR2/IR1$ 小于0.086,其中,峰1为 $475 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 波数处检测到的峰中的最强峰的面积强度,峰2为 $1200 \sim 1645\text{cm}^{-1}$ 波数处检测到的峰的面积强度之和。



1. 一种压电基板,其特征在于,具备:
基体;
电极,其被成膜于所述基体上;
压电体层,其被成膜于所述电极上,并包括钾、钠和铌,
通过傅里叶变换红外光谱法来测量所述压电体层的表面时的峰2的积分强度IR2除以峰1的积分强度IR1而得到的值 $IR2/IR1$ 小于0.086,
其中,所述峰1为 $475 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 波数处检测到的峰中的最强峰的面积强度,所述峰2为 $1200 \sim 1645\text{cm}^{-1}$ 波数处检测到的峰的面积强度之和。
2. 如权利要求1所述的压电基板,其特征在于,
所述 $IR2/IR1$ 为0.05以上。
3. 如权利要求1所述的压电基板,其特征在于,
所述压电体层包含锂。
4. 如权利要求3所述的压电基板,其特征在于,
所述锂的含量为10mol%以下。
5. 如权利要求1所述的压电基板,其特征在于,
所述压电体层包含第一过渡金属。
6. 如权利要求5所述的压电基板,其特征在于,
所述第一过渡金属包含锰或者铜。
7. 如权利要求5所述的压电基板,其特征在于,
所述第一过渡金属的总含量为5mol%以下。
8. 如权利要求1所述的压电基板,其特征在于,
在所述压电体层与所述电极之间具有取向控制层。
9. 一种压电元件,其特征在于,具备:
基体;
第一电极,其被成膜于所述基体上;
压电体层,其被成膜于所述第一电极上,并包含钾、钠和铌;
第二电极,其被成膜于所述压电体层上,
通过傅里叶变换红外光谱法来测量所述压电体层的表面时的峰2的积分强度IR2除以峰1的积分强度IR1而得到的值 $IR2/IR1$ 小于0.086,
其中,所述峰1为 $475 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 波数处检测到的峰中的最强峰的面积强度,所述峰2为 $1200 \sim 1645\text{cm}^{-1}$ 波数处检测到的峰的面积强度之和。
10. 一种压电元件应用器件,其特征在于,
具备权利要求9所述的压电元件。

压电基板、压电元件以及压电元件应用器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种压电基板、压电元件以及压电元件应用器件。

背景技术

[0002] 一般而言,压电元件具有基板、具有电机械转换特性的压电体层、对压电体层进行夹持的两个电极。近年来,正在积极进行将这样的压电元件作为驱动源来使用的器件(压电元件应用器件)的开发。作为一个压电元件应用器件,存在以喷墨式记录头为代表的液体喷射头、以压电MEMS元件为代表的MEMS要素、以超声波传感器等为代表的超声波测量装置,进一步还存在压电致动器装置等。

[0003] 作为压电元件的压电体层的材料(压电材料),已知一种锆钛酸铅(PZT)。但是,近年来,从减少环境负荷的观点出发,正在进行抑制了铅的含量的非铅类的压电材料的开发。

[0004] 而且,近年来,对各种电子设备或电子零件等的进一步的小型化、高性能化的要求较强,随之,针对压电元件,也寻求小型化、高性能化。

[0005] 作为一种非铅类的压电材料,例如,如专利文献1那样,提出了铌酸钾钠(KNN;(K, Na)NbO₃)。

[0006] 一般而言,已知如下的问题,即,在将KNN系作为压电材料来使用的情况下,容易产生漏电流。在这一点上,在专利文献1中,公开了能够通过包含铁以及锰的至少一方来抑制漏电流的产生的情况。

[0007] 但是,根据本申请的发明人的研究可知,由于残留于压电体层内的有机成分,漏电流密度会变高。即,仅仅通过向KNN系的压电体层内添加添加剂来提高结晶取向性,有可能无法充分降低漏电流密度。

[0008] 根据这样的情况,寻求一种能够在具备KNN系的压电体层的压电基板或压电元件中充分减少漏电流的压电体层。

[0009] 另外,这样的问题未被限定于被搭载在以喷墨式记录头为代表的液体喷射头中的压电致动器所使用的压电元件,在其他的压电元件应用器件所使用的压电元件中也同样存在。

[0010] 专利文献1:日本特开2013-225605号公报

发明内容

[0011] 为了解决上述的问题,根据本发明的第一方式,提供一种压电基板,其具备:基体;电极,其被成膜于所述基体上;压电体层,其被成膜于电极上,并包括钾、钠和铌,通过傅里叶变换红外光谱法来测量压电体层的表面时的峰2的积分强度IR2除以峰1的积分强度IR1而得到的值IR2/IR1小于0.086。其中,所述峰1为475~700cm⁻¹波数处检测到的峰中的最强峰的面积强度,所述峰2为1200~1645cm⁻¹波数处检测到的峰的面积强度之和。

[0012] 此外,根据本发明的第二方式,提供一种压电元件,其具备:基体;第一电极,其被成膜于基体上;压电体层,其被成膜于第一电极上,并包含钾、钠和铌;第二电极,其被成膜

于压电体层上,通过傅里叶变换红外光谱法来测量压电体层的表面时的峰2的积分强度IR2除以峰1的积分强度IR1而得到的值 $IR2/IR1$ 小于0.086。

[0013] 此外,根据本发明的第三方式,提供一种具备上述方式的压电元件的压电元件应用器件。

附图说明

[0014] 图1为示意性地表示本实施方式的压电基板的剖视图。

[0015] 图2为示意性地表示本实施方式的压电元件的剖视图。

[0016] 图3为表示本实施方式的记录装置的概要结构的立体图。

[0017] 图4为图1的记录装置的记录头的分解立体图。

[0018] 图5为图1的记录装置的记录头的俯视图。

[0019] 图6为图1的记录装置的记录头的剖视图。

[0020] 图7为表示傅里叶变换红外光谱法的测量结果的曲线图。

具体实施方式

[0021] 以下,参照附图,对本发明的实施方式进行说明。以下的说明表示本发明的一个方式,能够在不脱离本发明的主旨的范围内任意地进行变更。另外,在各个附图中标记了相同符号的部件表示相同的部件,并适当省略了说明。构成参照符号的字符之后的数字由包含了相同字符的参照符号参照,并用来对具有同样的结构的要素彼此进行区分。在无需相互区分由包含了相同字符的参照符号表示的要素的情况下,这些要素分别通过仅包含了字符的参照符号来参照。

[0022] 各个附图中的X、Y以及Z表示相互正交的三个空间轴。在本说明书中,将沿着这些轴的方向分别设为第一方向X(X方向)、第二方向Y(Y方向)以及第三方向Z(Z方向),将各个图的箭头标记所朝向的方向设为正(+)方向,将箭头标记的相反方向设为负(-)方向,来进行说明。X方向以及Y方向表示板、层以及膜的面内方向,Z方向表示板、层以及膜的厚度方向或层叠方向。

[0023] 此外,在各个附图中表示的结构要素、即各部的形状或大小、板、层以及膜的厚度、相对的位置关系、重复单位等有时在对本发明进行说明的基础上被夸张表示。而且,本说明书的“上”这个用词并非对结构要素的位置关系为“正上方”的情况进行限定。例如,后述的“基体上的第一电极”、“第一电极上的压电体层”这样的表达并未将在基体与第一电极之间、第一电极与压电体层之间包含其他的结构要素的情况排除在外。

[0024] 压电基板

[0025] 首先,参照附图,对本实施方式的压电基板400的结构进行说明。图1为示意性地表示压电基板400的剖视图。

[0026] 如图所示,压电基板400包括基体2、电极60A以及压电体层70。压电基板400中基体2以外的结构被设置在基体2的上方。在图示的示例中,压电基板400中基体2以外的结构被设置在基体2上。另外,图中列举的各个要素的厚度均为一个示例,且能够在不变更本发明的主旨的范围内进行变更。

[0027] 基体2例如为由半导体、绝缘体等形成的平板。基体2既可以为单层,也可以为层叠

有多个层的结构。基体2只要上表面为平面的形状即可,其内部的结构未被限定,也可以为内部形成有空间等的结构。

[0028] 基体2例如具有能够通过压电体层70的动作而变形的振动板50。在图示的示例中,振动板50具有氧化硅层51和被设置在氧化硅层51上的氧化物层52。在图示的示例中,基体2具有硅基板10,振动板50被设置在硅基板10上。

[0029] 氧化硅层51为包含硅和氧的层,例如为二氧化硅(SiO_2)层。氧化硅层51也可以具有作为弹性膜的功能。振动板50也可以不具有氧化硅层51。

[0030] 氧化物层52例如为氧化锆层。在氧化物层52为氧化锆层的情况下,氧化物层52为包含锆和氧的层,例如为 ZrO_2 层。

[0031] 电极60A被形成在基体2(在图1中为振动板50)上。电极60A的形状例如为层状或者薄膜状。电极60A的厚度(Z轴方向的长度)例如为10nm以上且200nm以下。

[0032] 作为电极60A的材质,例如,可以列举镍、铍、铂等各种金属、它们的导电性氧化物(例如氧化铍等)、锶和钆的复合氧化物(SrRuO_x :SRO)、镧和镍的复合氧化物(LaNiO_x :LNO)。电极层60A既可以为上述例示的材料的单层结构,也可以为将多个材料进行了层叠的结构。

[0033] 电极60A的材料优选为铂(Pt)或铱(Ir)等贵金属或它们的氧化物。电极60A的材料只要为具有导电性的材料即可。

[0034] 也可以在电极60A与氧化物层52之间设置有紧贴层(未图示)。紧贴层例如由氧化钛(TiO_x)、钛(Ti)、氮化硅(SiN)等构成,并具有使压电体层70和振动板50的紧贴性提高的功能。此外,在作为紧贴层而使用了氧化钛(TiO_x)层、钛(Ti)层、或氮化硅(SiN)层的情况下,紧贴层也具有作为阻挡件的功能,所述阻挡件防止在形成压电体层70时作为压电体层70的构成元素的钾以及钠透过第一电极60并到达硅基板10。另外,也能够省略紧贴层。

[0035] 优选为,在电极60A与压电体层70之间设置取向控制层(种子层)61。取向控制层61具有作为对构成压电体层70的压电体的结晶的取向性进行控制的取向控制层的功能。即,通过在电极60A上设置取向控制层61,而能够使构成压电体层70的压电体的结晶在预定的面取向(例如,(100)面)上择优取向。通过提高压电体层的结晶取向性,而能够有效地利用畴旋转,并提高位移特性。作为取向控制层61的材质,例如,可以列举钛、镍、铍、铂等各种金属、它们的氧化物、或包含铍、铁、钛、铅等的化合物。

[0036] 压电体层70以覆盖电极60A的方式被形成在电极60A上。压电体层70包含由通式 ABO_3 表示的钙钛矿结构的复合氧化物以作为主要成分。在本实施方式中,压电体层70包括由以下式(1)表示的KNN系的复合氧化物构成的压电材料。

[0037] $(\text{K}_x, \text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3 \cdots (1)$

[0038] $(0.1 \leq x \leq 0.9)$

[0039] 用上式(1)表示的复合氧化物为所谓的KNN系的复合氧化物。由于KNN系的复合氧化物为抑制了铅(Pb)等的含量的非铅类压电材料,因此,生物相容性优异,而且环境负荷也较少。并且,由于在非铅类压电材料中KNN系的复合氧化物的压电特性优异,因此,有利于提高各种特性。

[0040] 在此,关于压电体层70中所包含的残留的有机成分(以下称为残留有机成分)与漏电流的关系,结合发明人得到的新知识和见解,以下进行说明。

[0041] 一般而言,已知在将如上式(1)所示的KNN系作为压电材料来使用的压电基板(或

者后述的压电元件)的情况下容易产生漏电流的问题。关于产生该漏电流的主要原因,本发明人专心致志地进行了研究,了解到由于压电体层内的残留有机成分而使漏电流密度变高、即残留有机成分与漏电流密度具有相关性。而且,也了解到了如下的情况,即,仅仅通过作为减少漏电流的一个方法的以往公知的向压电体层内添加添加剂来提高结晶取向性的方法,有可能无法充分减少漏电流密度。

[0042] 于是,在本实施方式中,着眼于压电体层70所包含的残留有机成分,对通过傅立叶变换红外(FT-IR)光谱法进行测量时的各个峰的相关性进行规定。具体而言,通过FT-IR光谱法来测量压电体层70的表面时的峰2的积分强度IR2除以峰1的积分强度IR1而得到的值 $IR2/IR1$ 小于0.086。在此,峰1为 $475 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 波数处检测到的峰中最强峰的面积强度,峰2为 $1200 \sim 1645\text{cm}^{-1}$ 波数处检测到的峰的面积强度之和。更具体而言,在本实施方式的压电体层70中,峰1相当于与铌氧化物(NbO)相关的峰,通过以该峰1为基准,关联与残留有机成分相关的峰,从而能够实施压电体层70所包含的残留有机成分的定量评价。在 $IR2/IR1$ 小于0.086的情况下,能够减少残留于压电体层70内的有机成分,从而能够充分抑制漏电流,并且,由于被施加了畴的旋转,因此,能够增大位移量。优选为, $IR2/IR1$ 为0.078以下。

[0043] 由于 $IR2/IR1$ 越小越好,因此,未对下限值进行特别限定。但是,本实施方式的压电基板以及后述的压电元件的优选的制造方法为液相法,与气相法相比,在利用前体溶液的液相法的情况下,容易在压电体层70内残留有机成分,因此,例如, $IR2/IR1$ 也可以为0.05以上。

[0044] 压电体层70优选为包含锂。锂具有提高泄漏特性的作用。因此,为了更加有效地减少漏电流,作为构成压电体层70的材料而含有锂是有效的。在压电体层70内包含锂的情况下,锂含量优选为20mol%以下。在锂含量大于20mol%的情况下,有可能在压电体层70内产生异相,从而有可能降低压电体的结晶取向性。更加优选为,锂含量为10mol%以下。

[0045] 此外,压电体层70优选为包含第一过渡金属。第一过渡金属与锂同样地具有提高泄漏特性的作用。因此,为了更有效地减少漏电流,作为构成压电体层70的材料而含有第一过渡金属是有效的。第一过渡金属中,泄漏特性的提高效果更高的元素为锰以及铜。因此,在压电体层70内包含第一过渡金属的情况下,更加优选为包含锰或者铜。也可以设为锰以及铜都包含在压电体层70内。

[0046] 另外,在压电体层70内的第一过渡金属的含量超过5mol%的情况下,有可能在压电体层70内产生异相,从而有可能降低压电体的结晶取向性。因此,在压电体层70内包含第一过渡金属的情况下的第一过渡金属的总含量优选为5mol%以下。

[0047] 上述的锂或第一过渡金属既可以是任意一方包含在压电体层70内,也可以是双方都包含在压电体层70内。为了实现泄漏特性的进一步的提高,优选为,使压电体层70含有锂以及铜。

[0048] 构成压电体层70的KNN系的复合氧化物的平均结晶粒径优选为1000nm以下。如果KNN系的复合氧化物的平均结晶粒径粗大,则积蓄于压电体层70内的残留应力将会集中在粗大的晶粒的存在区域内,从而有可能在压电体层70内产生裂纹。因此,KNN系的复合氧化物的平均结晶粒径优选为1000nm以下。更加优选为300nm以下。另外,由于从抑制裂纹的产生的观点出发,KNN系的复合氧化物的平均结晶粒径优选为较小,因此,其下限值未特别限定,但例如为20nm以上。

[0049] 以上,对压电基板400进行了说明,但构成压电体层70的压电材料只要为KNN系的复合氧化物即可,未被限定为用上述式(1)表示的组分。例如,也可以在铌酸钾钠的A位点、B位点处包含其他的金属元素(添加物)。作为这样的添加物的示例,也可以列举锰(Mn)、锂(Li)、钡(Ba)、钙(Ca)、锶(Sr)、锆(Zr)、钛(Ti)、铋(Bi)、钽(Ta)、锑(Sb)、铁(Fe)、钴(Co)、银(Ag)、镁(Mg)、锌(Zn)以及铜(Cu)等。也可以包含一种以上的这些添加物。通过利用添加物而提高各种特性,从而容易实现结构或功能的多样化。在包含这些其他的元素的复合氧化物的情况下,也优选被构成为,具有 ABO_3 型钙钛矿结构。

[0050] 此外,本说明书中的“包含K、Na以及Nb的钙钛矿型的复合氧化物”为“包含K、Na以及Nb的 ABO_3 型钙钛矿结构的复合氧化物”,但未被限定为包含K、Na以及Nb的 ABO_3 型钙钛矿结构的复合氧化物。即,本说明书中的“包含K、Na以及Nb的钙钛矿型的复合氧化物”包含如下的压电材料,所述压电材料作为含有包含K、Na以及Nb的 ABO_3 型钙钛矿结构的复合氧化物(例如,上述例示的KNN系的复合氧化物)和具有 ABO_3 型钙钛矿结构的其他的复合氧化物的混晶而被表示。

[0051] 其他的复合氧化物在本实施方式的范围内未被限定,但优选为,不含有铅(Pb)的非铅类压电材料。由此,成为生物相容性优异、且环境负荷也较少的压电基板400。

[0052] 根据以上说明的本实施方式所涉及的压电基板400,能够减少压电体层70内的残留有机成分,并能够减少漏电流。

[0053] 压电元件

[0054] 接下来,参照附图,对本实施方式的压电元件300的结构进行说明。图2为示意性地表示压电元件300的剖视图,且为图6的B-B'线剖视放大图。另外,图1以及图2中标记相同符号的部件表示同一部件,有时适当地省略说明。

[0055] 如图所示,压电元件300包括基体2、第一电极60、压电体层70以及第二电极80。压电元件300中基体2以外的结构被设置在基体2的上方。在图示的示例中,压电元件300中基体2以外的结构被设置在基体2上。另外,图中列举的各个要素的厚度均为一个示例,能够在不变更本发明的主旨的范围内进行变更。

[0056] 基体2以及振动板50的结构、材料等可以与本实施方式所涉及的压电基板400(参照图1)同样。因此,省略说明。

[0057] 第一电极60被形成在基体2(在图2中为振动板50)上。第一电极60的形状例如为层状或者薄膜状。第一电极60的厚度(Z轴方向的长度)例如为10nm以上200nm以下。第一电极60的平面形状(从Z轴方向观察的形状)未被特别限定,只要为在第二电极80被对置配置时能够在两者之间配置压电体层70的形状即可。

[0058] 作为第一电极60的材质,例如,可以列举镍、铋、铂等各种金属、它们的导电性氧化物(例如氧化铋等)、锶和钨的复合氧化物($SrRuO_x:SR0$)、镧和镍的复合氧化物($LaNiO_x:LN0$)。第一电极层60既可以为上述例示的材料单层结构,也可以为将多个材料进行了层叠的结构。

[0059] 第一电极60能够与第二电极80成为一对,从而成为用于对压电体层70施加电压的电极中的一方(例如,被形成在压电体层70的下方的下部电极)。

[0060] 第二电极80被形成在压电体层70上。第二电极80隔着压电体层70而与第一电极60对置配置。第二电极80的形状例如为层状或者薄膜状的形状。第二电极80的厚度例如为

10nm以上且200nm以下。第二电极80的平面形状未被特别限定,只要为在与第一电极60对置配置时能够在两者之间配置压电体层70的形状即可。

[0061] 作为第二电极80的材质,例如,能够应用上述作为第一电极60的材质而列举的材质。但是,为了使压电体层70的杨氏模量相对于第二电极80的杨氏模量之比满足上述范围,作为第二电极80的材质,优选为,使用铂(Pt)或者铱(Ir)。

[0062] 作为第二电极80的一个功能,可以列举与第一电极60成为一对从而成为用于对压电体层70施加电压的电极中的另一方(例如,被形成在压电体层70的上方的上部电极)。

[0063] 第一电极60以及第二电极80的材料优选为铂(Pt)或铱(Ir)等贵金属或它们的氧化物。第一电极60的材料以及第二电极80的材料只要为具有导电性的材料即可。第一电极60的材料和第二电极80的材料既可以相同,也可以不同。

[0064] 也可以在第一电极60与氧化物层52之间设置有紧贴层(未图示)。紧贴层例如由氧化钛(TiO_x)、钛(Ti)、氮化硅(SiN)等构成,并具有使压电体层70和振动板50的紧贴性提高的功能。此外,在作为紧贴层而使用了氧化钛(TiO_x)层、钛(Ti)层、或氮化硅(SiN)层的情况下,紧贴层也具有作为阻挡件的功能,所述阻挡件防止在形成压电体层70时作为压电体层70的构成元素的钾以及钠透过第一电极60并到达硅基板10。另外,能够省略紧贴层。

[0065] 优选为,在第一电极60与压电体层70之间设置取向控制层(种子层)61。取向控制层61具有作为对构成压电体层70的压电体的结晶的取向性进行控制的取向控制层的功能。即,通过在第一电极60上设置取向控制层61,能够使构成压电体层70的压电体的结晶在预定的面取向(例如,(100)面)上择优取向。通过提高压电体层的结晶取向性,而能够有效地利用畴旋转,并提高位移特性。作为取向控制层61的材质,例如,可以列举钛、镍、铱、铂等各种金属、它们的氧化物、或包含铋、铁、钛、铅等的化合物。

[0066] 压电体层70以覆盖第一电极60的方式被形成在第一电极60上。压电体层70包含由通式 ABO_3 表示的钙钛矿结构的复合氧化物以作为主要成分。在本实施方式中,压电体层70包含由以上述式(1)表示的KNN系的复合氧化物构成的压电材料。

[0067] 压电体层70的结构、材料、IR2/IR1、锂以及第一过渡金属等的各个规定也能够采用与本实施方式所涉及的压电基板400同样的规定。

[0068] 根据以上说明的本实施方式所涉及的压电元件300,能够减少压电体层70内的残留有机成分,并能够减少漏电流。

[0069] 压电元件的制造方法

[0070] 接下来,对压电元件300的制造方法的一个示例进行说明。另外,以下,列举通过化学溶液法(也可以称为湿式法或液相法)来制造压电体层70的情况为例,进行说明。

[0071] 首先,准备硅基板10,并对硅基板10进行热氧化,从而在其表面上形成由二氧化硅(SiO_2)构成的氧化硅层51。

[0072] 接下来,在氧化硅层51上,利用原子层堆积法(ALD)而使由氧化锆(ZrO_2)构成的氧化物层52成膜。成膜温度例如为450~850℃。另外,除了ALD之外,氧化物层52也能够通过溅射法或蒸镀法等来形成。例如,首先,通过溅射法或蒸镀法而在氧化硅层51上形成锆膜,并通过对其进行热氧化,而获得由氧化锆(ZrO_2)构成的氧化物层52。通过采用这样的方式,从而在硅基板10上形成由氧化硅层51和氧化物层52构成的振动板50。

[0073] 接下来,在氧化物层52上形成由金属钛(Ti)构成的紧贴层。紧贴层能够通过溅射

法等来形成。接下来,在紧贴层上形成由铂(Pt)构成的第一电极60。第一电极60能够根据电极材料而适当地选择,并通过例如溅射法、真空蒸镀法(PVD法)、激光烧蚀法等气相成膜、旋涂法等液相成膜等来形成。

[0074] 接下来,在第一电极60上形成取向控制层(种子层)61。取向控制层61例如通过如下的化学溶液法(湿式法)来形成,该化学溶液法对包含金属络合物的溶液(前体溶液)进行涂布,接下来,进行干燥以及脱脂,并通过进一步高温烧成,从而获得金属氧化物。作为取向控制层61的材质,例如,可以列举铋、铁、钛、铅、镍、铋、铂等各种金属、及它们的氧化物。

[0075] 接下来,在第一电极60上,将预定形状的抗蚀剂形成为掩膜,并同时紧贴层、第一电极60以及取向控制层61实施图案形成。紧贴层、第一电极60以及取向控制层61的图案形成例如能够通过反应离子蚀刻(RIE:Reactive Ion Etching)、离子铣削等干法蚀刻、或使用了蚀刻液的湿法蚀刻来实施。另外,紧贴层、第一电极60以及取向控制层61的图案形成中的形状未被特别限定。

[0076] 接下来,在第一电极60上形成多层压电体膜。

[0077] 压电体层70由这些多层的压电体膜构成。压电体层70例如能够通过包含金属络合物的溶液(前体溶液)进行涂布干燥并进一步高温烧成而得到金属氧化物的化学溶液法(湿式法)来形成。此外,也能够通过激光烧蚀法、溅射法、脉冲激光沉积法(PLD法)、CVD(Cheical Vapor Deposition,化学气相沉积)法、气溶胶沉积法等来形成。

[0078] 例如,通过湿式法(液相法)而形成的压电体层70具有通过对前体溶液进行涂布从而形成前体膜的工序(涂布工序)、对前体膜进行干燥的工序(干燥工序)、对干燥的前体膜进行加热从而进行脱脂的工序(脱脂工序)、以及对脱脂的前体膜进行烧成的工序(烧成工序)这一系列工序而形成的多层压电体膜。即,压电体层70通过反复多次执行从涂布工序至烧成工序为止的一系列工序而形成。另外,在上述的一系列工序中,也可以在反复多次执行从涂布工序至脱脂工序为止的工序后实施烧成工序。

[0079] 通过湿式法(液相法)而形成压电体层70的情况下的具体的步骤例如如下所示。

[0080] 首先,对包含预定的金属络合物的前体溶液进行调节。前体溶液为,将能够通过烧成而形成包含K、Na以及Nb的复合氧化物的金属络合物溶解或分散于有机溶剂中的溶液。此时,也可以进一步混合包含Mn、Li、Cu等添加物的金属络合物。能够通过使前体溶液混合包含Mn、Li或者Cu的金属络合物而进一步提高所获得的压电体层70的绝缘性。

[0081] 作为包含钾(K)的金属络合物,可以列举2-乙基己酸钾、醋酸钾等。作为包含钠(Na)的金属络合物,可以列举2-乙基己酸钠、醋酸钠等。作为包含铌(Nb)的金属络合物,可以列举2-乙基己酸铌、五乙氧基铌等。在作为添加物而添加Mn的情况下,作为包含Mn的金属络合物,可以列举2-乙基己酸锰等。在作为添加物而添加Li的情况下,作为包含Li的金属络合物,可以列举2-乙基己酸锂等。在作为添加物而添加Cu的情况下,作为包含Cu的金属络合物,可以列举2-乙基己酸铜等。此时,也可以一并使用两种以上的金属络合物。例如,作为包含钾(K)的金属络合物,也可以一并使用2-乙基己酸钾和醋酸钾。作为溶剂,可以列举2-正丁氧基乙醇或正辛烷或它们的混合溶剂等。前体溶液也可以含有使包含K、Na、Nb的金属络合物的分散稳定的添加剂。作为这样的添加剂,可以列举2-乙基己酸等。

[0082] 而且,在形成有氧化硅层51、氧化物层52、以及第一电极60的硅基板10上对上述的前体溶液进行涂布,从而形成前体膜(涂布工序)。

[0083] 接下来,将该前体膜加热到例如130℃~250℃左右的预定温度,并干燥一定时间(干燥工序)。

[0084] 接下来,将干燥的前体膜加热到例如250℃~450℃的预定温度,并在该温度下保持一定时间从而脱脂,而去除前体膜中的有机成分(脱脂工序)。

[0085] 接下来,将脱脂后的前体膜加热到500℃~800℃,并在该温度下保持1~10分钟,从而进行烧成(烧成工序)。如果保持温度过高,则结晶取向性有可能变低。另一方面,如果保持温度过低,则烧成有可能不充分。因此,在本实施方式中,保持温度优选为500~800℃。此外,烧成工序中的平均升温速度优选为60℃/秒以下。如果平均升温速度过快,则到结晶化为止的时间变短,有机成分容易残留在前体膜中。因此,平均升温速度优选为60℃/秒以下。

[0086] 作为在干燥工序、脱脂工序以及烧成工序中使用的加热装置,例如,可以列举通过红外线灯的照射而进行加热的RTA(Rapid Thermal Annealing,快速热退火)装置或加热板等。通过反复多次执行上述的工序,从而形成由多层压电体膜构成的压电体层70。另外,在从涂布工序至烧成工序为止的一系列的工序中,也可以在反复多次执行从涂布工序至脱脂工序为止的工序之后,实施烧成工序。

[0087] 此外,也可以在压电体层70上形成第二电极80的前后,根据需要,在600℃~800℃的温度范围内实施再加热处理(后退火)。通过这样实施后退火,能够形成压电体层70与第一电极的良好界面、以及压电体层70与第二电极80的良好界面。此外,能够改善压电体层70的结晶性,并能够更加提高压电体层70的绝缘性。

[0088] 在烧成工序后,将由多个压电体膜构成的压电体层70图案形成为所期望的形状。图案形成能够通过反应离子蚀刻或离子铣削等干法蚀刻、或使用了蚀刻液的湿法蚀刻来实施。

[0089] 然后,在压电体层70上形成第二电极80。第二电极80能够通过第一电极60同样的方法来形成。

[0090] 通过以上的工序而制造具备第一电极60、压电体层70和第二电极80的压电元件300。

[0091] 压电元件应用器件

[0092] 接下来,参照附图,对具备作为本实施方式所涉及的压电元件应用器件的一个示例的记录头的液体喷射装置的一个示例即喷墨式记录装置进行说明。图3为表示喷墨式记录装置的概要结构的立体图。

[0093] 如图3所示,在喷墨式记录装置(记录装置)I中,喷墨式记录头单元(头单元)II以可拆装的方式被设置在盒2A、2B上。盒2A、2B构成了油墨供给单元。头单元II具有多个喷墨式记录头(记录头)1(参照图4等),并被搭载在滑架3上。滑架3以相对于轴向移动自如的方式被设置在被安装于装置主体4上的滑架轴5上。这些头单元II、滑架3例如被构成为,分别能够喷出黑色油墨组成物以及彩色油墨组成物。

[0094] 而且,驱动电机6的驱动力经由未图示的多个齿轮以及同步齿型带7而被传递给滑架3,从而使搭载了头单元II的滑架3沿着滑架轴5移动。另一方面,在装置主体4中设置有作为输送单元的输送辊8,纸等作为记录介质(媒介)的记录薄片S通过输送辊8而被输送。另外,对记录薄片S进行输送的输送单元不限于输送辊,也可以为带或滚筒等。

[0095] 在记录头(头芯片)1中,作为压电致动器装置,使用了压电元件300(参照图2)。通过使用压电元件300,能够避免记录装置I中的各种特性(压电特性、耐久性以及油墨喷射特性等)的降低。本实施方式的压电元件应用器件能够通过应用压电元件300而尤其提高压电特性(特别是泄漏特性)。

[0096] 接下来,参照附图,对被搭载在液体喷射装置上的头芯片的一个示例即记录头(头芯片)1进行说明。图4为表示喷墨式记录头的概要结构的分解立体图。图5为表示喷墨式记录头的概要结构的俯视图。图6为图4的A-A'线剖视图。另外,图4至图6为分别表示记录头1的结构的一部分的图,并适当地进行了省略。

[0097] 如图所示,记录头(头芯片)1具备:具有喷出液滴的喷嘴开口21的喷嘴板20、与喷嘴开口21连通的压力产生室12、被设置在喷嘴板20上并形成压力产生室12的隔壁11、形成压力产生室12的一部分壁面的流道形成基板(硅基板)10、被设置在硅基板10上的压电元件300、以及对压电元件300施加电压的引线电极(电压施加部)90。

[0098] 在硅基板10中,形成有多个隔壁11。通过隔壁11而划分出多个压力产生室12。即,在基板10中,沿着X方向(喷出相同颜色的油墨的喷嘴开口21被并排设置的方向)而并排设置有压力产生室12。通过这样的结构而形成压电元件300的可动部。作为硅基板10,例如,能够使用单晶硅基板。

[0099] 在硅基板10中的压力产生室12的一端部侧(+Y方向侧),形成有油墨供给通道13和连通通道14。油墨供给通道13以压力产生室12的一端部侧的开口的面积变小的方式被构成。此外,连通通道14在+X方向上具有与压力产生室12大致相同的宽度。在连通通道14的外侧(+Y方向侧),形成有连通部15。连通部15构成歧管100的一部分。歧管100成为各个压力产生室12的共同的油墨室。这样,在硅基板10中,形成有由压力产生室12、油墨供给通道13、连通通道14以及连通部15构成的液体流道。

[0100] 在硅基板10的一个面(-Z方向侧的面)上接合有例如SUS制的喷嘴板20。在喷嘴板20上,沿着+X方向而并排设置有喷嘴开口21。喷嘴开口21与各个压力产生室12连通。喷嘴板20能够通过粘合剂或热熔敷薄膜等而与硅基板10接合。

[0101] 在硅基板10的另一个面(+Z方向侧的面)上形成有振动板50。振动板50例如由被形成在硅基板10上的氧化硅层51和被形成在氧化硅层51上的氧化物层52构成。氧化硅层51例如由二氧化硅(SiO_2)构成,氧化物层52例如由氧化锆(ZrO_2)构成。氧化硅层51可以不是与硅基板10分体的部件。也可以将硅基板10的一部分加工得较薄,并将其作为氧化硅层51来使用。绝缘体膜52具有作为阻挡件的功能,该阻挡件防止在形成后述的压电体层70时作为压电体层70的构成元素的钾以及钠透过第一电极60并到达基板10。

[0102] 第一电极60针对每个压力产生室12而被设置。也就是说,第一电极60被构成为针对每个压力产生室12而独立的独立电极。第一电极60在 $\pm X$ 方向上被形成为,小于压力产生室12的宽度。此外,第一电极60在 $\pm Y$ 方向上被形成为,大于压力产生室12的宽度。即,在 $\pm Y$ 方向上,第一电极60的两端部被形成至振动板50上的相比与压力产生室12对置的区域靠外侧处。在第一电极60的一端部侧(与连通通道14相反的一侧),连接有对压电元件300施加电压的引线电极(电压施加部)90。

[0103] 压电体层70被设置在第一电极60与第二电极80之间。压电体层70为薄膜的压电体。压电体层70在 $\pm X$ 方向上以大于第一电极60的宽度的宽度被形成。此外,压电体层70在

±Y方向上以大于压力产生室12的±Y方向的长度的宽度被形成。压电体层70的油墨供给通道13侧(+Y方向侧)的端部被形成至与第一电极60的+Y方向侧的端部相比靠外侧。也就是说,第一电极60的+Y方向侧的端部被压电体层70覆盖。另一方面,压电体层70的引线电极90侧(-Y方向侧)的端部位于与第一电极60的-Y方向侧的端部相比靠内侧(+Y方向侧)。也就是说,第一电极60的-Y方向侧的端部未被压电体层70覆盖。

[0104] 第二电极80在+X方向上被连续设置在压电体层70以及振动板50上。也就是说,第二电极80被构成为多个压电体层70所共用的共同电极。在本实施方式中,第一电极60构成与压力产生室12对应而独立设置的独立电极,第二电极80构成跨及压力产生室12的并排设置方向而连续设置共同电极,但也可以设为,第一电极60构成共同电极,第二电极80构成独立电极。

[0105] 在本实施方式的压电元件300中,通过具有电机械转换特性的压电体层70的位移而使振动板50以及第一电极60位移。即,振动板50以及第一电极60实质上具有作为振动板的功能。但是,实际上,通过压电体层70的位移,第二电极80也会位移,因此,依次层叠有振动板50、第一电极60、压电体层70以及第二电极80的区域作为压电元件300的可动部(也称为振动部)而发挥功能。

[0106] 在形成有压电元件300的基板10(振动板50)上,通过粘合剂35而接合有保护基板30。保护基板30具有歧管部32。通过歧管部32而构成了歧管100的至少一部分。本实施方式的歧管部32在厚度方向(Z方向)上贯穿保护基板30,而且跨及压力产生室12的宽度方向(+X方向)而被形成。而且,歧管部32与基板10的连通部15连通。通过这些结构而构成了成为各个压力产生室12的共同的油墨室的歧管100。

[0107] 在保护基板30中,在包含压电元件300的区域上形成有压电元件保持部31。压电元件保持部31具有不妨碍压电元件300的运动的程度的空间。该空间既可以被密封,也可以不被密封。在保护基板30中,设置有在厚度方向(Z方向)上贯穿保护基板30的贯通孔33。引线电极90的端部露出于贯通孔33内。

[0108] 作为保护基板30的材料,例如可以列举Si、SOI(Silicon-On-Insulator,绝缘体上硅)、玻璃、陶瓷材料、金属、树脂等,但更加优选为,由与基板10的热膨胀率大致相同的材料形成。

[0109] 在保护基板30上,固定有作为信号处理部而发挥功能的驱动电路120。驱动电路120例如能够使用电路基板、半导体集成电路(IC: Integrated Circuit)。驱动电路120以及引线电极90经由插穿了贯通孔33的接合引线等导电性金属丝构成的连接配线121而进行电连接。驱动电路120能够与打印机控制器200(参照图2)电连接。这样的驱动电路120作为压电致动器装置(压电元件300)的控制单元而发挥功能。

[0110] 此外,在保护基板30上,接合有由密封膜41以及固定板42构成的可塑性基板40。密封膜41由刚性较低的材料构成,固定板42能够由金属等硬质的材料构成。固定板42的与歧管100对置的区域成为在厚度方向(Z方向)上被完全去除的开口部43。歧管100的一个面(+Z方向侧的面)仅被具有挠性的密封膜41密封。

[0111] 这样的记录头1通过如下的动作而喷出油墨滴。

[0112] 首先,从与未图示的外部油墨供给单元连接的油墨导入口取入油墨,将内部从歧管100至喷嘴开口21为止充满油墨。然后,依照来自驱动电路120的记录信号,而在与压力产

生室12相对应的各个第一电极60与第二电极80之间施加电压,使压电元件300挠曲变形。由此,各个压力产生室12内的压力升高,并从喷嘴开口21喷出油墨滴。

[0113] 在上述的实施方式中,作为液体喷射头的一个示例,列举喷墨式记录头进行了说明,但本发明能够应用于所有液体喷射头,也能够应用于喷射油墨以外的液体的液体喷射头。作为其他的液体喷射头,例如,具有在打印机等图像记录装置中所使用的各种记录头、在液晶显示器等彩色滤波器的制造中所使用的颜色材料喷射头、在有机EL (Electro-Luminescence,电致发光) 显示器、FED(Field Emission Display,场致发射显示器) 等的电极形成中所使用的电极材料喷射头、在生物芯片制造中所使用的生物体有机物喷射头等。

[0114] 此外,本发明不限于被搭载在液体喷射头上的压电元件,也能够应用于被搭载在其他的压电元件应用器件上的压电元件中。作为压电元件应用器件的一个示例,可以列举超声波器件、电机、压力传感器、焦电元件、铁电体元件等。此外,利用了这些压电元件应用器件的完成体、例如利用了上述液体等喷射头的液体等喷射装置、利用了上述超声波器件的超声波传感器、将上述电机作为驱动源来利用的机器人、利用了上述热电元件的IR传感器、利用了铁电体元件的铁电体存储器等也包含在压电元件应用器件中。

[0115] 尤其是,本发明的压电元件优选为被搭载在传感器上的压电元件。作为传感器,例如,可以列举陀螺仪传感器、超声波传感器、压力传感器、速度和加速度传感器等。在将本发明的压电元件应用于传感器中的情况下,例如,通过在第一电极60与第二电极80之间设置对从压电元件300输出的电压进行检测的电压检测部,从而能够作为传感器。在这样的传感器的情况下,如果压电元件300因某些外在的变化(物理量的变化)而发生变形,则伴随着该变形会产生电压。通过电压检测部检测到该电压,而能够对各种物理量进行检测。

[0116] 实施例

[0117] 以下,通过实施例而对本发明进行更加详细的说明,但本发明并未受限于任何这些实施例。

[0118] 实施例1

[0119] 首先,对成为基板的硅基板(6英寸;(110)面取向)的表面进行热氧化,在基板上形成了由二氧化硅构成的氧化硅层(1460nm)。而且,在氧化硅层上,通过ALD法而使 ZrO_2 膜成膜,形成了由氧化锆构成的氧化物层(400nm)。成膜温度设为850°C。这样,在硅基板上形成了由氧化硅层和氧化物层构成的振动板。

[0120] 接下来,在振动板上,通过溅射法而形成由钛(Ti)构成的紧贴层(20nm),而且在紧贴层上通过溅射法而形成了包含铂(Pt)和铱的第一电极。第一电极通过在紧贴层上依次层叠包含铂(Pt)的层(80nm)和包含铱(Ir)的层(5nm)而被构成。

[0121] 接下来,按照以下的步骤而在第一电极上形成了取向控制层(种子层)。

[0122] 首先,使用铋、铁、钛以及铅的丙酸溶液,以成为Bi:Pb:Fe:Ti=110:10:50:50的方式进行了调合。通过旋涂法而将该溶液涂布在了第一电极上。然后,针对涂布的溶液,利用加热板,实施干燥/脱脂,使用RTA(Rapid Thermal Annealing),进行加热处理,而形成了取向控制层。取向控制层的成膜条件如表1所示。

[0123] 表1

[0124]	取向控制层 成膜条件	涂布	滴落量:3cc, 旋转条件500rpm, 5.6sec→3000rpm, 20.4sec→倾斜, 5sec
		干燥	180°C, 3min
		脱脂	380°C, 3min
		烧成	650°C, 3min(预热时间:10sec, 升温速度:60°C/sec, O ₂ 气体:100sccm)
[0124]	压电体层 成膜条件	涂布	滴落量:60 μL 旋转条件500rpm, 5.6sec→3000rpm, 20.4sec→倾斜, 5sec
		干燥	180°C, 3min
		脱脂	380°C, 3min
		烧成	700°C, 3min(预热时间:10sec, 升温速度:10°C/sec, O ₂ 气体:100sccm)

[0125] 接下来,按照以下的步骤而在振动板上形成了压电体层。

[0126] 首先,使用由2-乙基己酸钾、2-乙基己酸钠、2-乙基己酸锂、2-乙基己酸铌、2-乙基己酸锰、2-乙基己酸铜构成的前体溶液,以成为 $K_{0.5136}Na_{0.4934}Li_{0.053}Nb_{0.99}Mn_{0.005}Cu_{0.005}O_x$ 的方式进行调合,通过旋涂法而涂布在所述取向控制层上,从而形成了前体膜(涂布工序)。然后,对前体膜进行干燥(干燥工序),接下来,实施了脱脂(脱脂工序)。接下来,针对脱脂的前体膜,使用RTA(Rapid Thermal Annealing)实施加热处理,形成了压电体膜(烧成工序)。涂布工序、干燥工序、脱脂工序、烧成工序的各个条件如表1所示。

[0127] 反复执行五次从涂布工序至烧成工序的工序,制作了由五层压电体膜构成的总膜厚为400nm的压电体层。

[0128] 在得到的压电体层上,与第一电极同样地通过溅射法而形成由铂(Pt)构成的第二电极(50nm),得到了压电元件。

[0129] 实施例2

[0130] 除了使压电体层的组分成为 $K_{0.5136}Na_{0.4934}Li_{0.053}Nb_{0.99}Cu_{0.01}O_x$ 以外,将压电体层的成分设为与实施例1同样。

[0131] 比较例1

[0132] 除了使压电体层的组分成为 $K_{0.5136}Na_{0.4934}Li_{0.053}Nb_{0.99}Mn_{0.005}O_x$ 以外,将压电体层的成分设为与实施例1同样。

[0133] 比较例2

[0134] 除了将压电体层的组分设为 $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.995}Mn_{0.005}O_x$,并使制造条件如表2那样以外,设为与实施例1同样。

[0135] 表2

[0136]	取向控制层 成膜条件	涂布	滴落量:3cc, 旋转条件500rpm, 5.6sec→3000rpm, 20.4sec→倾斜, 5sec
		干燥	180°C, 3min
		脱脂	380°C, 3min
		烧成	650°C, 3min(预热时间:10sec, 升温速率:60°C/sec, O ₂ 气体:100sccm)
[0136]	压电体层 成膜条件	涂布	滴落量:60 μL 旋转条件500rpm, 5.6sec→3000rpm, 20.4sec→倾斜, 5sec
		干燥	180°C, 3min
		脱脂	380°C, 3min
		烧成	750°C, 3min(预热时间:10sec, 升温速率:60°C/sec, O ₂ 气体:100sccm)

[0137] 关于上述的各个实施例、各个比较例,针对得到的压电体层,实施了FT-IR光谱分析。

[0138] FT-IR光谱分析

[0139] 使用日本分光公司制FT/IR-4700(检测器:TGS),通过ATR法来实施了测量。在ATR结晶中采用钻石,ATR结晶紧贴并压在试样上。此外,测量区域设为4000~400cm⁻¹,分辨率设为4cm⁻¹,累计次数设为32次。图7示出实施例1~2、比较例1~2各自的FT-IR光谱分析结果。另外,在图7中,为了易于比较实施例1~2以及比较例1~2的分析结果,沿着纵轴方向,并列列出各个示例的分析结果。

[0140] 漏电流测量

[0141] 使用微电流表(Hewlett-Packard Company制:4140B)实施了所得到的压电元件的漏电流的测量。测量条件将延迟时间(delay time)设为10秒钟,将第一电极侧作为驱动端(drive)来进行计测,计测了电场强度500kV/cm下的漏电流。

[0142] 试验结果

[0143] 表3示出实施例1、2以及比较例1的电场强度500kV/cm下的漏电流测量结果。另外,关于比较例,由于在形成压电体层后,用扫描电子显微镜(SEM)观察了压电体层表面时,已确认了裂纹的产生,因此,未实施漏电流密度的测量。

[0144] 表3、表4示出以上的测量结果。另外,表3中的“BE”是指第一电极,“TE”是指第二电极。此外,表3中的“漏电流量”中的“E-0x”是指“×10^{-x}”。例如,“2.71E-07”是指“2.71×10⁻⁷”。

[0145] 表3

样品	实施例1	实施例2	比较例1
BE+漏电流量(A/em ²)	2.71E-07	8.51E-07	2.72E-02
TE+漏电流量(A/em ²)	6.46E-08	2.63E-07	4.44E-02

[0147] 表4

	峰1 波长范围 /cm ⁻¹	峰1 面积强度 /a. u.	峰2 波长范围 /cm ⁻¹	峰2 面积强度 /a. u.	标准化 IR2/IR1
[0148] 实施例2	475-675	9.854	1208-1644	0.772	0.078
实施例1	479-663	9.343	1208-1644	0.511	0.055
比较例1	479-692	11.338	1208-1644	2.336	0.206
比较例2	481-741	22.947	1208-1644	1.962	0.086

[0149] 试验结果

[0150] 如表3、图7所示,可知,在实施例1~2中,能够减少压电体层中的残留有机成分,也能够大幅抑制漏电流流量。

[0151] 符号说明

[0152] I…喷墨式记录装置(液体喷射装置);II…喷墨式记录头单元(头单元);1…喷墨式记录头(液体喷射头);2…基体;10…硅基板;12…压力产生室;13…油墨供给通道;14…连通通道;15…连通部;20…喷嘴板;21…喷嘴开口;30…保护基板;31…压电元件保持部;32…歧管部;40…可塑性基板;50…振动板;51…氧化硅层;52…氧化物层;60…第一电极;61…取向控制层;70…压电体层;80…第二电极;90…引线电极;100…歧管;300…压电元件;400…压电基板。

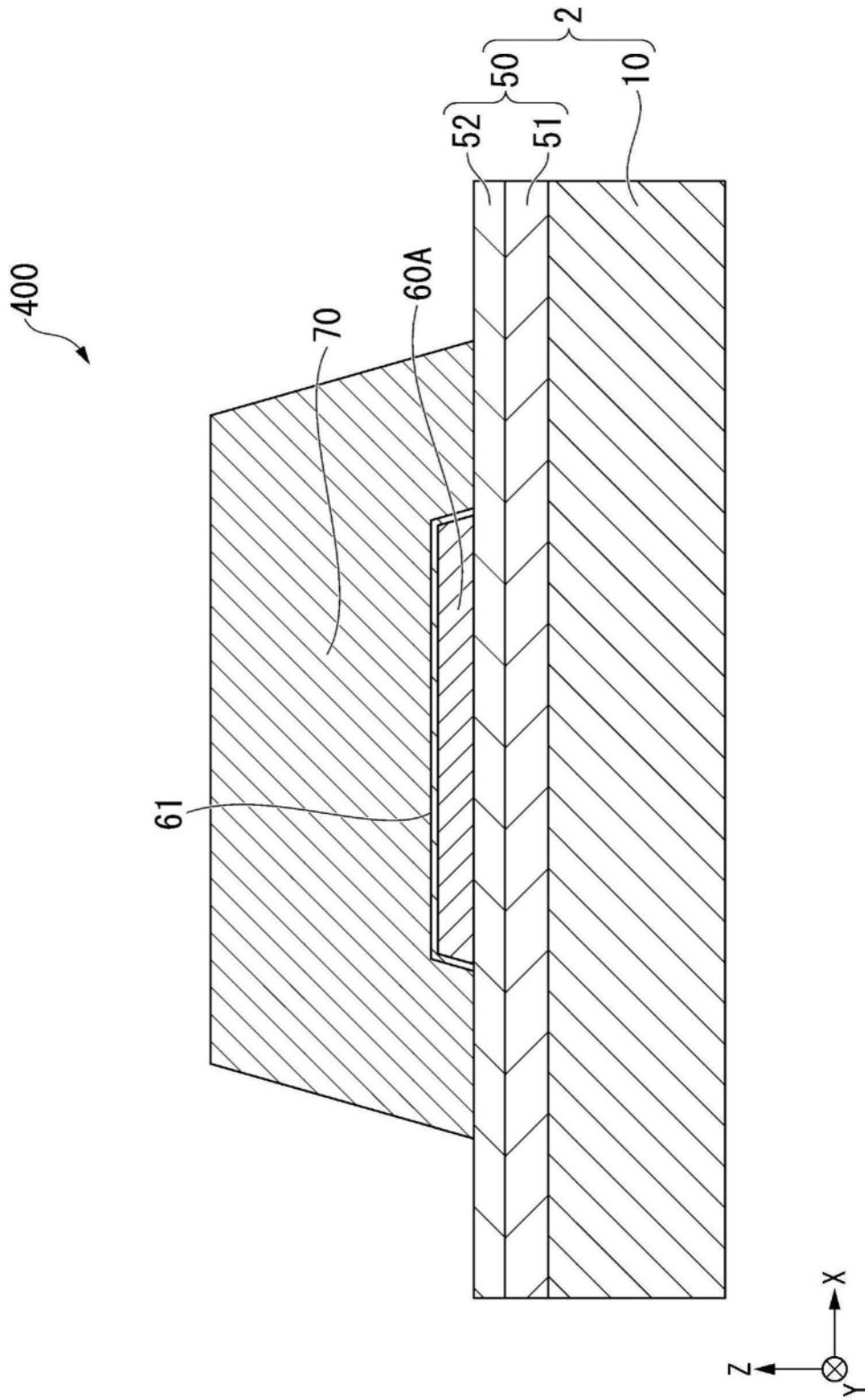


图1

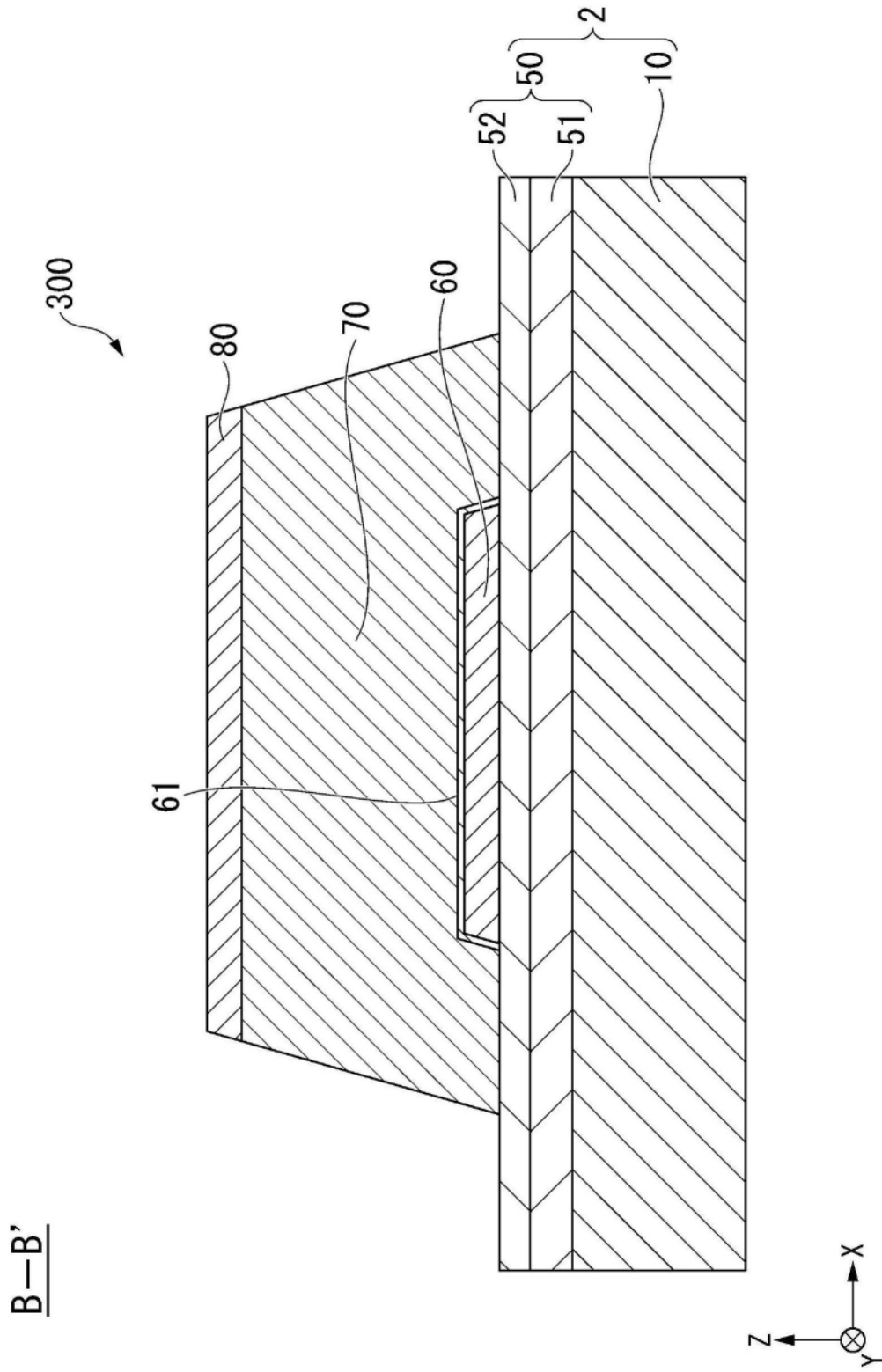


图2

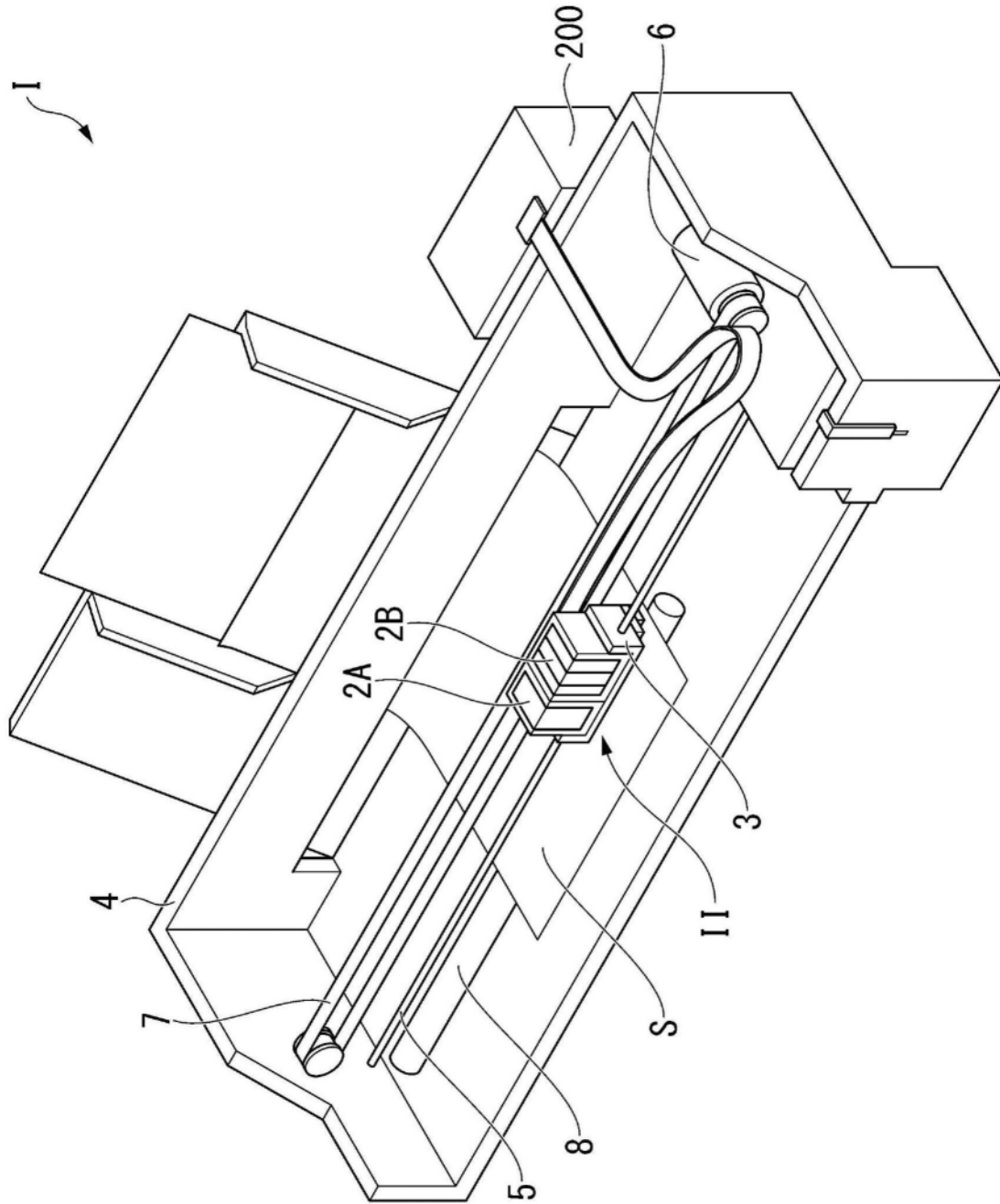


图3

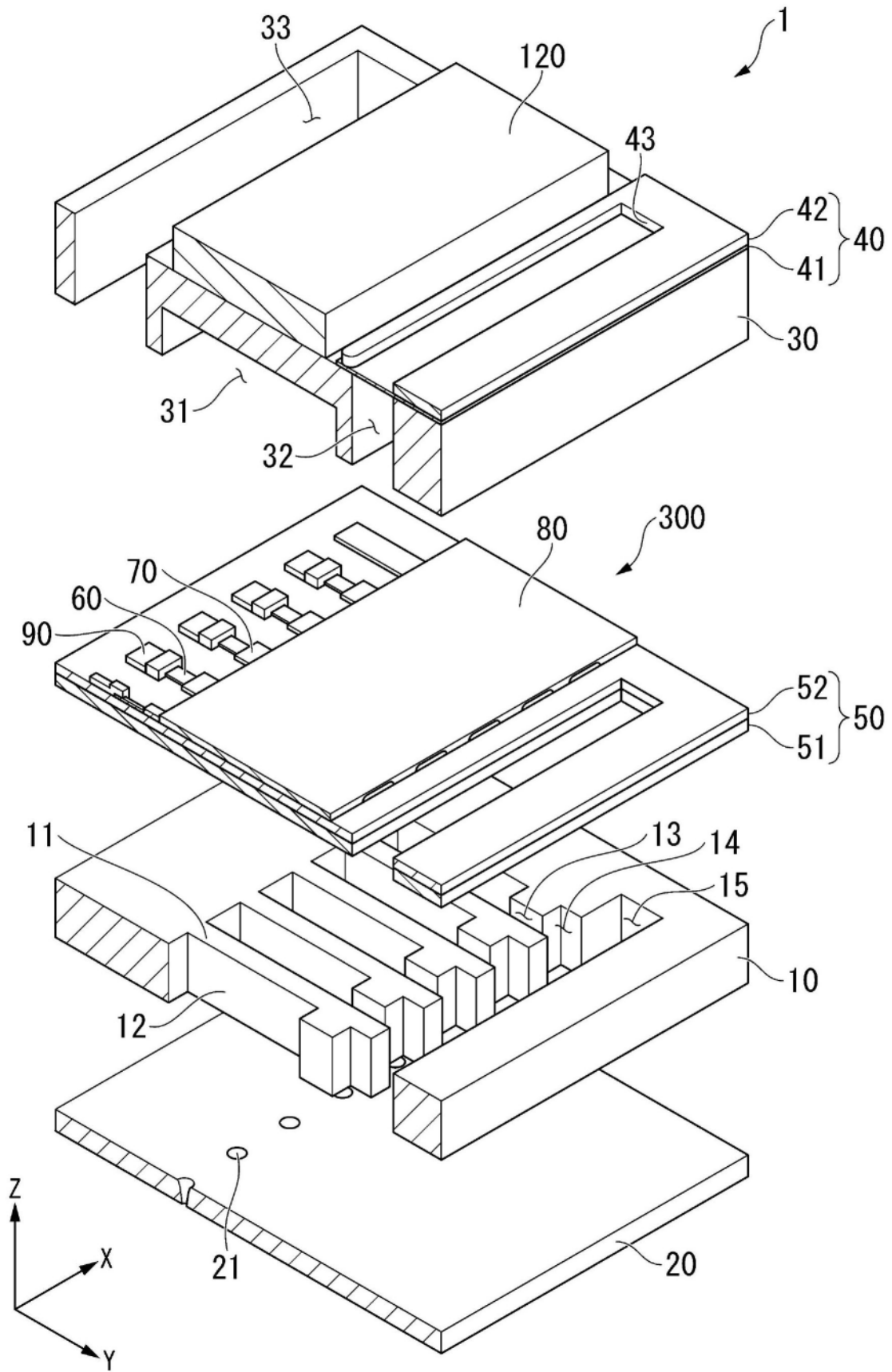


图4

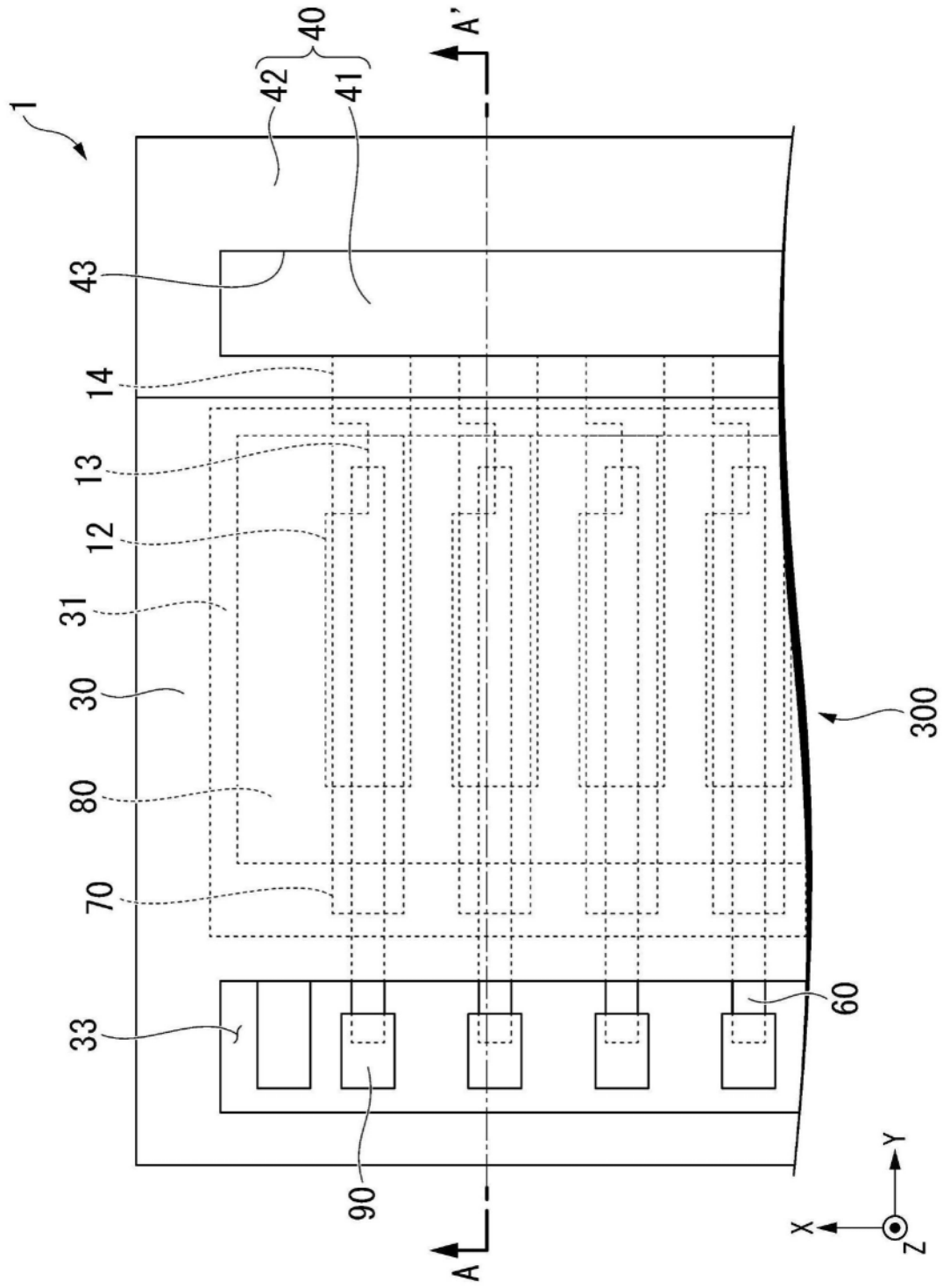


图5

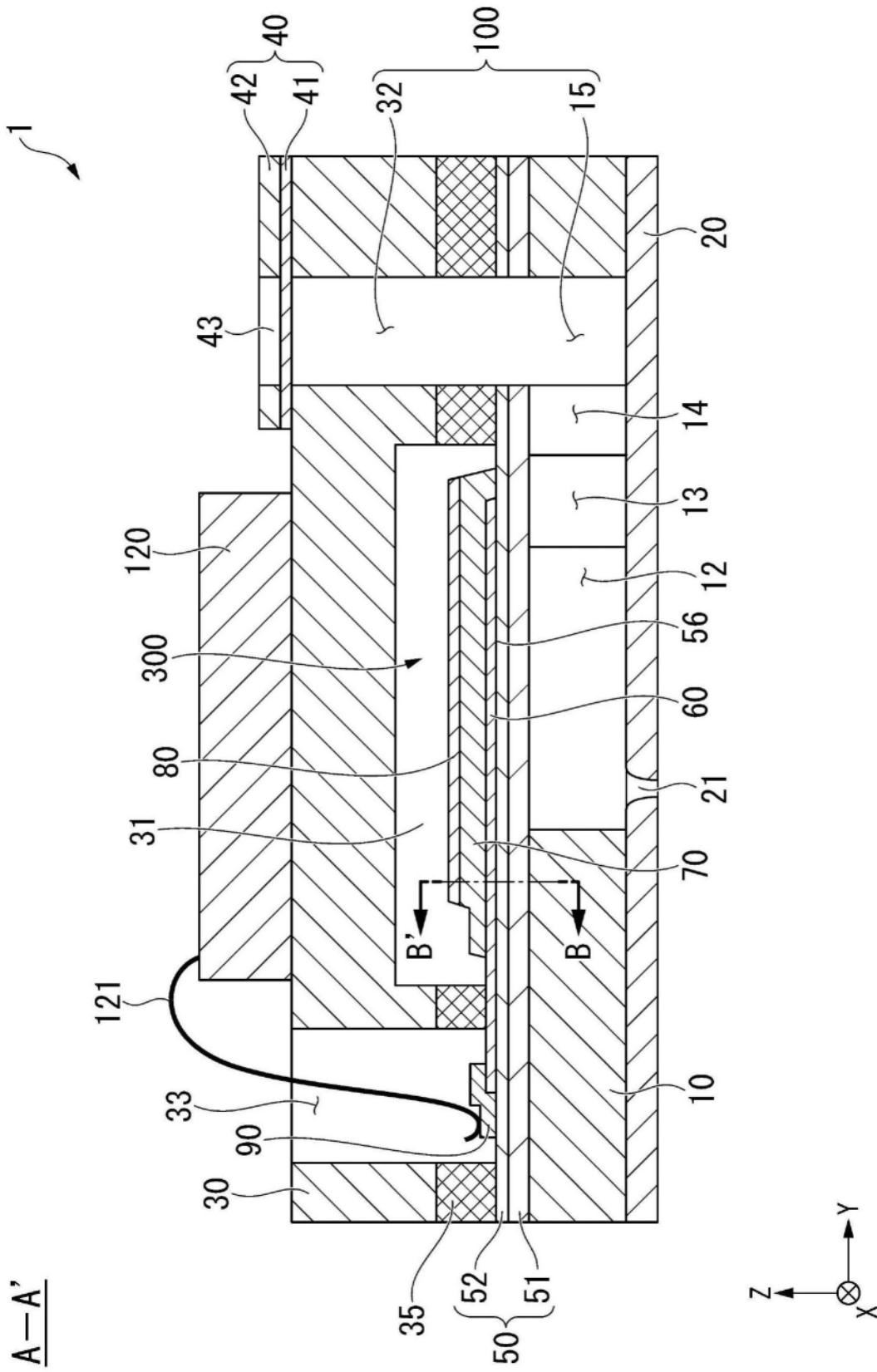


图6

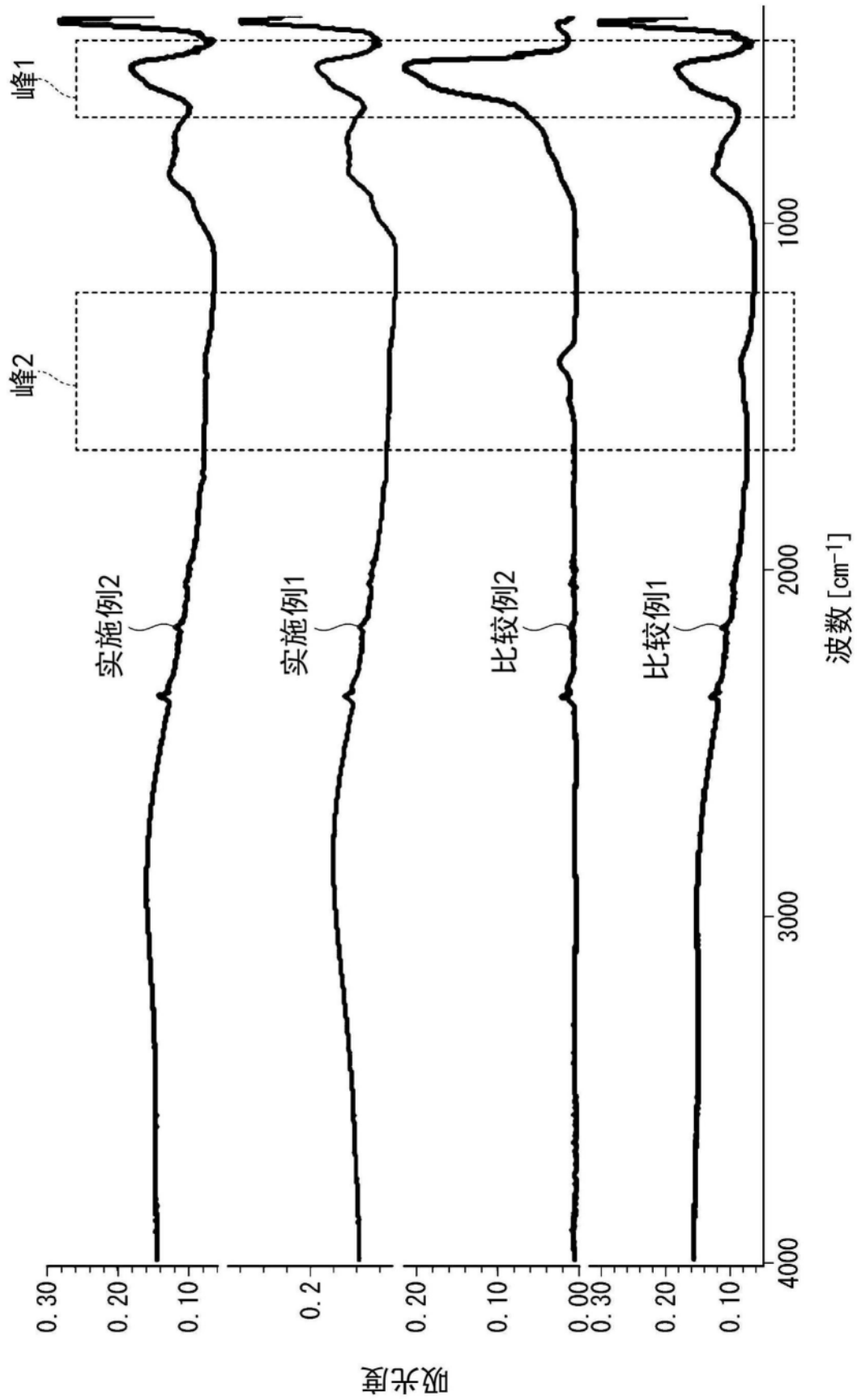


图7