



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1514808 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 06

(21) 申请号 03800336. 8

(22) 申请日 2003. 02. 19

(30) 优先权数据

041058/2002 2002. 02. 19 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2003. 11. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2003/001826 2003. 02. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02003/070641 JA 2003. 08. 28

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府门真市

(72) 发明人 神野伊策 松永利之 鎌田健

原慎太郎

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

H01L 41/187(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 平 11-1768 A, 第 3-5 页.

JP 2001-203404 A, 2001. 07. 27, 全文.

JP 2001-223404 A, 2001. 08. 17, 说明书第 2-5 栏.

作者: Zhan-Jie Wang et. al.. 标

题: Effect of Pb Content in Target on Electrical Properties of Laser Ablation Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films. Jpn. J. Appl. Phys. 卷号: 39 期号: 2000, 395413-5417.

审查员 丁德宝

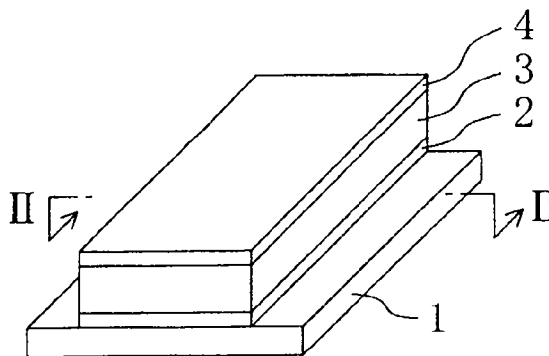
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

压电体及其制造方法、具有该压电体的压电元件、喷墨头及喷墨式记录装置

(57) 摘要

在包括设置于基板 1 上的第一电极 2、设置于此第一电极 2 上的压电体 3 和设置于此压电体 3 上的第二电极 4 的压电元件中, 使上述压电体 3 具有通式 ABO_3 表示的该 A 点的主要成分是 Pb 且 B 点的主要成分是 Zr、Ti 和 Pb 的钙钛矿型结晶构造, 在上述 B 点, Pb 原子占全部原子的比例在 3% 以上 30% 以下。即, 使压电体 3 在 Pb 过剩的同时, 将此过剩的 Pb 原子在成膜时活化, 以 Pb^{4+} 的形式导入到 B 点中。



1. 一种压电体,它由都是钙钛矿型晶格的第一晶格和第二晶格构成,其特征在于:
在所述第一晶格中, Pb^{2+} 位于钙钛矿型晶格的顶点, O^{2-} 位于钙钛矿型晶格的各面的中心, Zr^{4+} 或 Ti^{4+} 位于钙钛矿型晶格的重心,
在所述第二晶格中, Pb^{2+} 位于钙钛矿型晶格的顶点, O^{2-} 位于钙钛矿型晶格的各面的中心, Pb^{4+} 位于钙钛矿型晶格的重心,
在钙钛矿型晶格的重心, Pb^{4+} 占全部原子的比例是 3%以上 30%以下。
2. 如权利要求 1 所述的压电体,其特征在于:第一晶格的 Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 的组成摩尔比 $\text{Zr}^{4+}/(\text{Ti}^{4+}+\text{Zr}^{4+})$ 是 0.3 以上 0.7 以下。
3. 如权利要求 1 所述的压电体,其特征在于:结晶构造优先取向于 (001) 面或 (111) 面,并且极化轴与单轴方向相一致。
4. 一种压电体的制造方法,通过溅镀法在基板上进行成膜来制造压电体,其特征在于:
所述压电体由都是钙钛矿型晶格的第一晶格和第二晶格构成,
在所述第一晶格中, Pb^{2+} 位于钙钛矿型晶格的顶点, O^{2-} 位于钙钛矿型晶格的各面的中心, Zr^{4+} 或 Ti^{4+} 位于钙钛矿型晶格的重心,
在所述第二晶格中, Pb^{2+} 位于钙钛矿型晶格的顶点, O^{2-} 位于钙钛矿型晶格的各面的中心, Pb^{4+} 位于钙钛矿型晶格的重心,
在所述压电体中,在钙钛矿型晶格的重心, Pb^{4+} 占全部原子的比例是 3%以上 30%以下,
在进行所述溅镀时,将所述基板的温度设定为 400°C 以上 700°C 以下,
将在进行所述溅镀时所使用的溅镀气体,定为氩气和氧气的混合气体,并且将该溅镀气体的氧气分压设定为 2%以上 30%以下,
将所述溅镀气体压力设定为 0.01Pa 以上 3.0Pa 以下,
将在进行所述溅镀时施加在靶子上的高频电功密度设定为 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 以上 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 以下。
5. 如权利要求 4 所述的压电体的制造方法,其特征在于:将溅镀气体压力设定为 0.01Pa 以上 1.0Pa 以下。
6. 如权利要求 4 所述的压电体的制造方法,其特征在于:将溅镀气体的氧气分压设定为 2%以上 10%以下。
7. 如权利要求 4 所述的压电体的制造方法,其特征在于:将在进行溅镀时施加在靶子上的高频电功密度设定为 $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 以下。
8. 一种压电元件,包括:设置在基板上的第一电极;设置在该第一电极上的压电体;设置在该压电体上的第二电极,其特征在于:
所述压电体由都是钙钛矿型晶格的第一晶格和第二晶格构成,
在所述第一晶格中, Pb^{2+} 位于钙钛矿型晶格的顶点, O^{2-} 位于钙钛矿型晶格的各面的中心, Zr^{4+} 或 Ti^{4+} 位于钙钛矿型晶格的重心,
在所述第二晶格中, Pb^{2+} 位于钙钛矿型晶格的顶点, O^{2-} 位于钙钛矿型晶格的各面的中心, Pb^{4+} 位于钙钛矿型晶格的重心,
在所述压电体中,在钙钛矿型晶格的重心, Pb^{4+} 占全部原子的比例是 3%以上 30%以

下。

9. 如权利要求 8 所述的压电元件,其特征在于:压电体的第一晶格的 Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 的组成摩尔比 $Zr^{4+}/(Ti^{4+}+Zr^{4+})$,由第一电极侧向第二电极侧增大。

10. 一种喷墨头,此喷墨头的结构是,包括:压电体;在该压电体的厚度方向的两面上分别设置的一对电极;在该其中一个电极的与所述压电体相反侧的面上设置的振动板;和,在该振动板的与所述电极相反侧的面相接合、并且构成容纳墨水的压力室用的压力室部件;利用所述压电体的压电效应使所述振动板在厚度方向上发生位移,使所述压力室内的墨水喷出,其特征在于:

所述压电体由都是钙钛矿型晶格的第一晶格和第二晶格构成,

在所述第一晶格中, Pb^{2+} 位于钙钛矿型晶格的顶点, O^{2-} 位于钙钛矿型晶格的各面的中心, Zr^{4+} 或 Ti^{4+} 位于钙钛矿型晶格的重心,

在所述第二晶格中, Pb^{2+} 位于钙钛矿型晶格的顶点, O^{2-} 位于钙钛矿型晶格的各面的中心, Pb^{4+} 位于钙钛矿型晶格的重心,

在所述压电体中,在钙钛矿型晶格的重心, Pb^{4+} 占全部原子的比例是 3% 以上 30% 以下。

11. 一种喷墨式记录装置,该装置的结构是,包括:压电体;在该压电体的厚度方向的两面上分别设置的一对电极;在该其中一个电极的与所述压电体相反侧的面上设置的振动板;和,在该振动板的与所述电极相反侧的面相接合、并且构成容纳墨水的压力室用的压力室部件;并且还具备能够相对于记录媒体移动的喷墨头,在该喷墨头相对于记录媒体进行相对移动时,利用该喷墨头上中的压电体的压电效应使所述振动板在厚度方向上发生位移,将所述压力室内的墨水从与该压力室连通的喷嘴孔中向所述记录媒体上喷出,由此进行记录,其特征在于:

所述压电体由都是钙钛矿型晶格的第一晶格和第二晶格构成,

在所述第一晶格中, Pb^{2+} 位于钙钛矿型晶格的顶点, O^{2-} 位于钙钛矿型晶格的各面的中心, Zr^{4+} 或 Ti^{4+} 位于钙钛矿型晶格的重心,

在所述第二晶格中, Pb^{2+} 位于钙钛矿型晶格的顶点, O^{2-} 位于钙钛矿型晶格的各面的中心, Pb^{4+} 位于钙钛矿型晶格的重心,

在所述压电体中,在钙钛矿型晶格的重心, Pb^{4+} 占全部原子的比例是 3% 以上 30% 以下。

压电体及其制造方法、具有该压电体的压电元件、喷墨头及 喷墨式记录装置

技术领域

[0001] 本发明涉及具有钙钛矿型结晶构造的压电体及其制造方法、具有该压电体的压电元件、喷墨头和喷墨式记录装置的技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,针对微型泵、微型扬声器、微型开关、喷墨头等具有压电体的机械,强烈地提出了小型化、节能化和高速驱动等要求,为了满足这些要求,正在将压电体做成比过去经常使用的烧结体体积更小,能够在薄膜上形成的形式。因此在这样的薄膜压电体方面,广泛进行了旨在提高压电特性的研究开发,比如,在特开 2000-299510 号公报中,公开了在以 Pb、Zr 及 Ti 为主要成分的钙钛矿型结晶构造的压电体(钛酸锆酸铅(PZT))当中,使 Pb、Zr 及 Ti 的组成摩尔比 $Pb/(Zr+Ti)$ 大于 1, 1.3 以下,也就是说 Pb 要过量。在同一份公报中还说,上述薄膜压电体能够在由 MgO、Si 等制造的基板上通过溅镀法成膜很容易地制造,同时要将在此溅镀时使用的靶子的组成制成 PZT 和 PbO 的混合物,使得 PZT 和 PbO 的组成摩尔比 $PbO/(PZT+PbO)$ 为 0.05 ~ 0.35, 很容易得到 Pb 过剩的压电体。此压电体具有钙钛矿型结晶构造,其用通式 ABO_3 表示的该 A 点的主要成分是 Pb, 而 B 点的主要成分是 Zr 和 Ti。

[0003] 但是,在如上所述的 Pb 过剩压电体中,由于有在高湿度下变质的担心,还有改进的余地。即,如图 8 所示,在基板 101 上通过依次溅镀法等将第一电极 102、压电体 103 和第二电极 104 成膜制造的压电元件上的上述压电体 103 中,通常在钙钛矿型柱状晶粒之间存在着结晶晶界 103a 等晶格缺陷,在 Pb 过剩时,此过剩的 Pb 原子,以氧化铅 (PbO_x) 等的形式进入上述结晶晶界 103a 中。因此,这样的压电体 103,在曝露于高湿度(特别是高温且高湿度)的环境中时,当在第一和第二电极 102、104 之间施加电压而在该压电体 103 中形成电场时,由于产生漏电电流而使压电体 103 变质的可能性是很高的。

[0004] 鉴于这一点,本发明的目的是得到一种压电体,其压电常数大,而且具有在曝露于高温和高湿度的环境下也不变质的高可靠性。

发明内容

[0005] 为了实现如上所述的目的,在具有用通式 ABO_3 所示的钙钛矿型结晶构造的压电体中,在其上述 B 点活化导入过剩的 Pb 原子,减少进入到结晶晶界的 Pb 量。

[0006] 具体地说,在本发明的第一方面,作为具有用通式 ABO_3 所示的钙钛矿型结晶构造的压电体,上述 A 点的主要成分是 Pb, 上述 B 点的主要成分是 Zr、Ti 及 Pb, 在上述 B 点中,相对于全部原子,Pb 原子所占的比例在 3% 以上 30% 以下。

[0007] 由此,就把过剩的 Pb 原子导入 B 点,稳定地保持在晶格内,由此,能够减少进入结晶晶界的 Pb 的量。这样一来,Pb 就容易导入 B 点。也就是说,通过适当地设定由溅镀法进行压电体成膜时的成膜条件,Pb 原子被活化成为 Pb^{4+} , 就能够很容易地导入到 B 点中。而且,当在 B 点上 Pb 原子相对于全部原子所占的比例少于 3% 时,不能充分减少进入到结晶晶

界等的 Pb 的量,而另一方面,当高于 30%时,会引起晶格内的氧原子的位置很大的变化等结晶构造的改变,由于伴随着产生的内部应力的影响,由在压电体上施加电压产生的机械位置变化而在压电体上产生裂纹,所以取在 3%以上 30%以下。因此,通过使 Pb 过剩,能够提高压电体的压电常数的同时,由于这些过剩的 Pb 原子不进入结晶晶界,使得存在于结晶晶界处的 PbO_x 量减少,从而就能够得到即使在高温、高湿度的环境下曝露也不会变质的具有高可靠性的压电体。

[0008] 本发明的第二方面是,在上述本发明的第一方面中,B 点的 Zr 和 Ti 的组成比 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 在 0.3 以上 0.7 以下。

[0009] 由此,能够最大限度地提高压电体的压电常数。

[0010] 本发明的第三方面是,在上述本发明的第一方面中,结晶构造优先取向于 (001) 面或 (111) 面,而且极化轴和单轴方向相一致。

[0011] 因此,由于电场施加方向和极化方向之间的角度能始终保持一定,施加电场不会引起极化的旋转,由此,就能够将压电特性的变动抑制得很低。通过使极化方向与电场施加方向一致,变动变小而得到更大的压电特性。

[0012] 本发明的第四方面是,作为具有用通式 ABO_3 表示的钙钛矿型结晶构造的压电体,上述 A 点的主要成分是 Pb,上述 B 点的主要成分是 Zr、Ti 和 Pb,上述 A 点的 Pb 原子是以 Pb^{2+} 的形式存在,而另一方面,B 点的 Pb 原子是以 Pb^{4+} 的形式存在。

[0013] 由于本发明,与上述本发明的第一方面同样,过剩的 Pb 原子以 Pb^{4+} 的形式导入至 B 点,由此能够减少存在于结晶晶界等的 PbO_x 的量。因此,在能够提高压电体的压电常数的同时,也能够提高对漏电电流的可靠性。

[0014] 本发明的第五方面是,在上述本发明的第四方面当中,在 B 点的 Pb 原子占全部原子的比例在 3%以上 30%以下。

[0015] 因此,如上所述,能够一边抑制在压电体上产生裂纹,一边充分地减少在结晶晶界处存在的 PbO_x 的量。

[0016] 本发明的第六方面是,在上述本发明的第四方面中,在 B 点的 Zr 和 Ti 的组成摩尔比 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 在 0.3 以上 0.7 以下。

[0017] 由此得到与上述本发明第二方面同样的作用效果。

[0018] 本发明的第七方面是,在上述本发明的第四方面中,结晶构造优先取向于 (001) 面或 (111) 面,而且极化轴与单轴方向相一致。

[0019] 由此得到与上述本发明的第三方面同样的作用效果。

[0020] 本发明的第八方面是一种压电体的制造方法的发明,是通过溅镀法在基板上进行成膜来制造具有用通式 ABO_3 表示的该 A 点的主要成分是 Pb 且 B 点的主要成分是 Zr、Ti 和 Pb 的钙钛矿型结晶构造的压电体,在此发明中,在进行上述溅镀时,将上述基板的温度设定为 400°C 以上 700°C 以下,将在进行上述溅镀时所使用的溅镀气体,定为氩气和氧气的混合气体,并且将该溅镀气体的氧气分压设定为 2%以上 30%以下,将上述溅镀气体压力设定为 0.01Pa 以上 3.0Pa 以下,将在进行上述溅镀时施加在靶子上的高频电功密度设定为 $1.0 \sim 10\text{W}/\text{cm}^2$ 。

[0021] 由于本发明,通过使 Pb 被活化为 Pb^{4+} ,可以容易导入至 B 点,就很容易地制造本发明的第一方面和第四方面的压电体。

[0022] 本发明的第九方面是,在上述本发明的第八方面中,将溅镀气体压力设定为 0.01Pa 以上 1.0Pa 以下。

[0023] 本发明的第十方面是,在上述本发明的第八方面中,将溅镀气体的氧气分压设定为 2%以上 10%以下。

[0024] 本发明的第十一方面是,在上述本发明的第八方面中,将在进行溅镀时施加在靶子上的高频电功率密度设定为 $2.5 \sim 10\text{W}/\text{cm}^2$ 。

[0025] 由本发明的第九~第十一方面,使得 Pb 原子更容易活化,更确实地得到本发明的第一或第四方面的压电体。

[0026] 本发明的第十二方面是一种压电元件的发明,该压电元件包括:设置在基板上的第一电极;设置在该第一电极上并具有用通式 ABO_3 表示的钙钛矿型结晶构造的压电体;设置在该压电体上的第二电极,在此发明中,上述压电体的 A 点主要成分是 Pb,上述压电体的 B 点的主要成分是 Zr、Ti 和 Pb,在上述压电体的 B 点,Pb 原子占全部原子的比例是 3%以上 30%以下。

[0027] 由于本发明,得到与本发明的第一方面同样的作用效果,这样的压电元件能够作为致动器或传感器等得到广泛地使用。

[0028] 本发明的第十三方面是,在上述本发明的第十二方面中,压电体的 B 点的 Zr 和 Ti 的组成摩尔比 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$,由第一电极侧向第二电极侧增大。

[0029] 由此,在基板上将压电体成膜为第一电极时,由于在其成膜初期减少与 Pb 亲合性低的 Zr,能够更加稳定地向 B 点导入 Pb 原子。

[0030] 本发明的第十四方面,作为包括设置在基板上的第一电极、设置在该第一电极上并具有用通式 ABO_3 表示的钙钛矿型结晶构造的压电体、设置在该压电体上的第二电极的压电元件,上述压电体的 A 点的主要成分是 Pb,上述压电体的 B 点的主要成分是 Zr、Ti 和 Pb,上述压电体的 A 点的 Pb 原子是以 Pb^{2+} 的形式存在,另一方面,B 点的 Pb 原子是以 Pb^{4+} 的形式存在。

[0031] 由此得到与上述本发明的第四方面同样的作用效果,这样的压电元件可以作为致动器或传感器得到广泛的使用。

[0032] 本发明的第十五方面是,在上述本发明的第十四方面中,压电体的 B 点处的 Zr 和 Ti 的组成摩尔比 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$,由第一电极侧向第二电极侧增大。

[0033] 由此得到与上述本发明的第十三方面同样的作用效果。

[0034] 本发明的第十六方面是一种喷墨头的发明,此喷墨头的结构是,包括:具有用通式 ABO_3 表示的钙钛矿型结晶构造的压电体;在该压电体的厚度方向的两面上分别设置的一对电极;在该其中一个电极的与上述压电体相反侧的面上设置的振动板;和,在该振动板的与上述电极相反侧的面相接合、并且构成容纳墨水的压力室用的压力室部件;利用上述压电体的压电效应使上述振动板在厚度方向上发生位移,使上述压力室内的墨水喷出,在此发明中,上述压电体的 A 点的主要成分是 Pb,上述压电体的 B 点的主要成分是 Zr、Ti 和 Pb,在上述压电体的 B 点,Pb 原子占全部原子的比例是 3%以上 30%以下。

[0035] 本发明的第十七方面是,作为一种喷墨头,该喷墨头的结构是,包括:具有用通式 ABO_3 表示的钙钛矿型结晶构造的压电体;在该压电体的厚度方向的两面上分别设置的一对电极;在该其中一个电极的与上述压电体相反侧的面上设置的振动板;和,在该振动板的与上述电极相反侧的面相接合、并且构成容纳墨水的压力室用的压力室部件;利用上述压

电体的压电效应使上述振动板在厚度方向上发生位移,使上述压力室内的墨水喷出,其中,上述压电体的 A 点的主要成分是 Pb,上述压电体的 B 点的主要成分是 Zr、Ti 和 Pb,上述压电体的 A 点的 Pb 原子是以 Pb^{2+} 的形式存在,另一方面,B 点的 Pb 原子是以 Pb^{4+} 的形式存在。

[0036] 利用本发明的第十六和第十七方面得到的喷墨头,其墨水喷出性能不受环境的影响,稳定而且良好。

[0037] 本发明的第十八方面是一种喷墨式记录装置的发明,该装置的结构是,包括:具有用通式 ABO_3 表示的钙钛矿型结晶构造的压电体;在该压电体的厚度方向的两面上分别设置的一对电极;在该其中一个电极的与上述压电体相反侧的面上设置的振动板;和,在该振动板的与上述电极相反侧的面相接合、并且构成容纳墨水的压力室用的压力室部件;并且还具备能够相对于记录媒体移动的喷墨头,在该喷墨头相对于记录媒体进行相对移动时,利用该喷墨头上中的压电体的压电效应使上述振动板在厚度方向上发生位移,将上述压力室内的墨水从与该压力室连通的喷嘴孔中向上述记录媒体上喷出,由此进行记录,在此发明中,上述喷墨头中的压电体的 A 点的主要成分是 Pb,上述压电体的 B 点的主要成分是 Zr、Ti 和 Pb,在上述压电体的 B 点,Pb 原子占全部原子的比例是 3%以上 30%以下。

[0038] 在本发明的第十九方面是,作为一种喷墨式记录装置,该装置的结构是,包括:具有用通式 ABO_3 表示的钙钛矿型结晶构造的压电体;在该压电体的厚度方向的两面上分别设置的一对电极;在该其中一个电极的与上述压电体相反侧的面上设置的振动板;和,在该振动板的与上述电极相反侧的面相接合、并且构成容纳墨水的压力室用的压力室部件;并且还具备能够相对于记录媒体移动的喷墨头,在该喷墨头相对于记录媒体进行相对移动时,利用该喷墨头上中的压电体的压电效应使上述振动板在厚度方向上发生位移,将上述压力室内的墨水从与该压力室连通的喷嘴孔中向上述记录媒体上喷出,由此进行记录,其中,上述喷墨头中的压电体的 A 点的主要成分是 Pb,上述压电体的 B 点的主要成分是 Zr、Ti 和 Pb,上述压电体的 A 点的 Pb 原子是以 Pb^{2+} 的形式存在,另一方面,B 点的 Pb 原子是以 Pb^{4+} 的形式存在。

[0039] 利用本发明的第十八和第十九方面得到的记录装置,其印字性能不受环境的影响,非常良好。

附图说明

[0040] 图 1 是表示本发明实施方式的压电体的压电元件的立体图。

[0041] 图 2 是图 1 中的沿 II-II 线的剖面图。

[0042] 图 3 是表示在上述压电体的结晶构造中 B 点是 Zr 或 Ti 的晶格图。

[0043] 图 4 是表示在上述压电体的结晶构造中 B 点是 Pb 的晶格图。

[0044] 图 5 是表示本发明实施方式的喷墨头的立体图。

[0045] 图 6 是图 5 中的沿 VI-VI 线的剖面图。

[0046] 图 7 是表示本发明实施方式的喷墨式记录装置的立体示意图。

[0047] 图 8 是表示现有的压电体的剖面图。

具体实施方式

[0048] 实施方式 1

[0049] 图 1 和图 2 表示本发明实施方式的压电体 3 的压电元件,此压电元件包括在基板 1 上设置的第一电极 2、设置在此第一电极 2 上的上述压电体 3 和设置在此压电体 3 上的第二电极 4。

[0050] 上述基板 1 由比如厚度为 0.2mm 的硅 (Si) 制成,上述第一和第二电极 2、4 由比如厚度为 0.1 μm 的铂 (Pt) 制成。

[0051] 上述压电体 3 由以铅 (Pb)、锆 (Zr) 和钛 (Ti) 为主要成分的压电材料制成,构成具有以通式 ABO_3 表示的该 A 点的主要成分是 Pb、而且 B 点的主要成分是 Zr、Ti 和 Pb 的钙钛矿型结晶构造。这就是说,此压电体 3 与目前的钛酸锆酸铅一样,由如图 3 所示的 Zr 原子或 Ti 原子位于中心的第一晶格和如图 4 所示的 Pb 原子位于中心的第二晶格组成。上述 A 点的 Pb 原子以 Pb^{2+} 的形式存在,另一方面,上述 B 点的 Zr 原子、Ti 原子和 Pb 原子分别以 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 和 Pb^{4+} 的形式存在。

[0052] 在上述 B 点,相对于全部原子 Pb 原子所占的比例,在此实施方式中大约是 10%。换句话说,在 B 点存在着大约 10 摩尔%的 Pb^{4+} 。再换句话说,存在着大约 10%的上述第二晶格和存在着大约 90%的上述第一晶格。

[0053] 在此实施方式中,上述压电体 3 的结晶构造优先取向于 (001) 面,而且极化轴与压电体 3 的厚度方向相一致,此压电体 3 的厚度为 3 μm 。

[0054] 上述压电元件通过由溅镀法在基板 1 上依次将第一电极 2、压电体 3 和第二电极 4 成膜而制成。在将上述第一和第二电极 2、4 成膜时,溅镀时基板 1 的温度分别设定为 500°C 和室温,溅镀气体使用氩气 (Ar),其溅镀气体压力设定为 1Pa。

[0055] 在进行上述压电体 3 的成膜时,溅镀时基板 1 的温度设定为 650°C,溅镀时使用的溅镀气体是氩气和氧气的混合气体,其溅镀气体的氧分压设定为 10% (Ar :90 体积%, O_2 :10 体积%),其溅镀气体的压力设定为 0.5Pa。采用以 Pb、Zr 和 Ti 为主要成分的氧化物 (在此实施方式中,是化学组成为 0.1(PbO)+0.9(PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃) 的氧化物) 作为靶子 (以下,在此实施方式中,将 PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ 称为 PZT),在溅镀时在此靶子上施加的高频电功率密度设定为 3W/cm²。而且溅镀时间设定为 100 分钟。

[0056] 如此得到的压电体 3 具有用 $\text{Pb}_{1.11}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ 表示的化学组成,其中 Pb 是过量的。在压电体 3 中,在 B 点的 Zr 和 Ti 的组成的摩尔比 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 设定为

[0057] $0.47/(0.47+0.42) = 0.53$ 。

[0058] 如上所述,由于 Pb 过量,所以可提高用 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 表示的压电体 3 的压电特性,但此过量的 Pb 原子存在于结晶晶界等晶格缺陷中处于不稳定的状态,因此,在高湿度下,当在第一和第二电极 2、4 之间施加电压时,发生漏电流使压电体 3 变质的可能性是很高的。再者,如在形成强电介质的情况那样,认为将基板不进行加热所形成的膜 (非晶体) 在以后的高温 (700 ~ 800°C) 下进行热处理发生结晶化时,得到由过量的 Pb 组成的膜,在 B 点不存在 Pb 原子,过量的 Pb 原子以非晶态的 PbO_x 等的形式存在于晶界中。

[0059] 但是,在此实施方式中,由于在 A 点没有过量的 Pb 原子,而是导入到 B 点,尽量不使过量的 Pb 原子进入结晶晶界等中,减少了存在于结晶晶界等的 PbO_x 的量,由此,在得到高的压电特性的同时,还能够提高可靠性。

[0060] 如果进行更加详细的说明, Pb^{4+} 的离子半径是 0.92 Å, Zr^{4+} 的离子半径是 0.86 Å, Ti^{4+} 的离子半径是 0.75 Å, Pb^{4+} 的离子半径与 Zr^{4+} 及 Ti^{4+} 的离子半径都很接近,因此认为,

在特定的成膜条件下,导入 B 点这种情形在结晶构造上来说是可以的。以溅镀法等为代表的在等离子体中进行的气相成长法,与通常的热平衡过程不同,基板 1 的表面处于活化的状态下,很容易发生 Pb 原子以 Pb^{4+} 的形式导入至 B 点的反应。因此,在用溅镀法进行压电体 3 的成膜时,采用能够使 Pb 原子活化为 Pb^{4+} 的条件作为其成膜条件,增加了被溅镀的 Pb 原子的动能,在基板 1 的表面上引起的活化在通常是不会发生的,这就使得把 Pb 原子部分地导入至 B 点成为可能。

[0061] 在本实施方式中,如上所述,将溅镀时的基板 1 的温度设定为 $650^{\circ}C$,将溅镀气体的氧分压设定为 10%,同时,将基溅镀气体压力设定为 0.5Pa,将在溅镀时施加于靶子上的高频电功密度设定为 $3W/cm^2$,由此,可以将 Pb 原子活化变为 Pb^{4+} ,由此,可以将 Pb 原子导入至 B 点。

[0062] 基板 1 的温度也比通常的成膜条件的温度高,也就是说为 $400^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$ 即可,溅镀气体的氧气分压要比通常的成膜条件的压力低,即在 2% 以上 30% 以下即可,溅镀气体的压力,也比通常的成膜条件的压力低,即在 0.01Pa 以上 3.0Pa 以下即可,高频电功密度,比通常的成膜条件的电功密度高,即在 $1.0W/cm^2 \sim 10W/cm^2$ 即可。利用这些成膜条件, Pb 原子就能够活化为 Pb^{4+} 。特别是,在将基板 1 的温度设定在 $400^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$,同时引起放电得到的溅镀的条件下,如果溅镀气体的氧气分压在 2% 以上 10% 以下(氩气和氧气的体积比 Ar/O_2 在 98/2 以上 90/10 以下),溅镀气体的压力在 0.01Pa 以上 1.0Pa 以下、或高频电功密度在 $2.5W/cm^2$ 以上 $10W/cm^2$ 以下,就能够更可靠地使 Pb 原子高度活化。这可由放电中的等离子体分光分析来确认。

[0063] 由在日本兵库县的大型发光设施 Spring-8 发射的强 X 射线(BL02B 射线)进行照射的粉末 X 光衍射法对在上述溅镀条件下成膜的压电体 3 进行结晶构造的评价。其结果表明,在通常 Zr 或 Ti 存在的 B 点,有大约 10 摩尔%的 Pb 是以 Pb^{4+} 的形式存在的。由 X 射线微量分析仪进行组成分析的结果表明,化学组成是 $Pb_{1.11}Zr_{0.47}Ti_{0.42}O_3$ (也可以表示为 $Pb\{Pb_{0.11}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})0.89\}O_3$),由此组成分析结果证明,过量的 Pb 原子以其原子状态导入至 B 点大约为 10 摩尔%。

[0064] 将上述压电元件置于 $60^{\circ}C$ 的温度、80% 的相对湿度的环境下,在第一和第二电极 2、4 之间施加 30V 的额定电压,连续驱动 10 天,没有观察到压电体 3 的变质和压电特性的劣化。另外为了进行比较,对过量的 Pb 原子不导入 B 点,以非晶态 PbO_x 等方式存在于结晶晶界的压电元件(参照后面叙述的试样 No. 5)也进行同样的驱动,其结果,在大约第 3 天压电体就发生变质,压电特性加速降低。

[0065] 由上面可以看出,由于 Pb 原子与通常不同进入了 B 点,就能够抑制过量的 Pb 原子在结晶晶界上以 PbO_x 的形式析出,因此即使在高湿度下也不易产生漏电电流,从而能够提高可靠性。

[0066] 上述压电元件可以用于后述的喷墨头(喷墨式记录装置)为代表的微型泵、微型扬声器、微型开关等各种机器中。

[0067] 在上述实施方式中,在 B 点的 Pb 原子占全部原子的比例为大约 10%,但只要在 3% 以上,就能够充分地降低进入结晶晶界等的 Pb 的量,能够充分地得到提高可靠性的效果。另一方面,如果上述 Pb 原子所占的比例超过 30%,就会使晶格内氧原子的位置发生很大的变化,引起结晶构造的变化,由于伴随而来的内部应力的影响,伴随着由于在压电体 3

上施加电场产生的机械位移而在压电体 3 上产生裂纹。因此,在 B 点的 Pb 原子优选在全部原子的 3% 以上 30% 以下。

[0068] 在上述实施方式中,在压电体 3 成膜时使用的靶子的组成可以是 PZT 和 PbO 的混合物,其中 PZT 和 PbO 的组成摩尔比 $PbO/(PZT+PbO)$ (PbO 过剩量) 可以取 0.1,但此 PbO 过剩量也可以取 0 以上 0.35 以下。即使 PbO 过剩量是 0,由于基板 1 的温度、溅镀气体压力和氧气分压都最佳化,在 B 点中,Pb 原子就能够占全部原子的 10% 以上。

[0069] 特别是在上述实施方式中,把在压电体 3 的 B 点中的 Zr 和 Ti 的组成摩尔比 $Zr/(Ti+Zr)$ 取为 0.53,但只要此组成摩尔比 $Zr/(Ti+Zr)$ 在 0.3 以上 0.7 以下的范围内,就能够优选地最大限度提高压电体 3 的压电常数,特别是如果此组成摩尔比 $Zr/(Ti+Zr)$ 由第一电极 2 的一侧向第二电极 4 的一侧逐步增大,在基板 1 上(第一电极 2 上)进行压电体 3 成膜时,由于在此成膜初期,与 Pb 的亲合性低的 Zr 很少,能够更稳定地向 B 点导入 Pb 原子,这是更为优选的。

[0070] 此外,当用镧(La)或锶(Sr)取代一部分 A 点中的 Pb 原子时,即使基板 1 的温度更低,也能促进非热平衡的结晶成长,能够将 Pb 原子更稳定地导入到 B 点中。

[0071] 压电体 3 也可以优先取向于(111)面,其极化轴也可以 $\langle 111 \rangle$ 方向等单轴方向相一致。

[0072] 在上述实施方式中,在由硅构成的基板 1 上进行压电体 3 的成膜,但此基板 1 也可以由氧化镁(MgO)构成,或者是以不锈钢等以铁为主要成分的材料。

[0073] 特别是在上述实施方式中,用铂构成了第一和第二电极 2、4,但是并不限于此,也可以由钨酸锶、氧化钨、钨和铌等构成。

[0074] 此外,在上述实施方式中,压电体 3 是通过溅镀法成膜的,但通过比如等离子体化学沉积法(CVD 法)进行成膜时,也能够将 Pb 原子以 Pb^{4+} 的形式导入到 B 点中。而第一和第二电极 2、4 使用任何一种成膜法进行成膜也都是可以的。

[0075] 在此,如表 1 所示,改变靶子的组成和溅镀成膜条件,就能够成膜出 5 种压电体(试样 No. 1 ~ No. 5)。在此表中的试样 No. 1 与在上述实施方式中说明的形态相同,在 No. 5 试样中,溅镀气体的氧气分压是 50%,在上述实施方式中说明的适当范围(2% 以上 10% 以下)以外。

[0076] 表 1

[0077]

试样	靶组成	基板温度 (°C)	气体压力 (Pa)	Ar/O ₂	高频电功密度 (W/cm ²)
No.1	0.1(PbO)+0.9(PZT)	650	0.5	90/10	3
No.2	0.3(PbO)+0.7(PZT)	650	0.5	90/10	3
No.3	PZT	550	0.5	95/5	3
No.4	PZT	650	0.5	90/10	3
No.5	0.3(PbO)+0.7(PZT)	550	2.0	50/50	2

[0078] 在表 2 中显示了在上述试样 No. 1 ~ No. 5 的各压电体当中,由上述强力 X 射线粉末衍射法得到的 B 点中的 Pb(Pb^{4+}) 的量、由 X 射线微量分析仪(XMA)得到的化学组成及由

此反算的认为存在于结晶晶界等过剩的 Pb 量、表示使用各压电体制造的压电元件（电极面积 0.35cm^2 ）的压电特性的压电常数 d_{31} (pC/N)、在 60°C 的温度和 80% 的相对湿度环境中在第一和第二电极之间施加 30V 的额定电压连续驱动时在刚刚施加后及经过 80 小时后的漏电电流值。

[0079] 表 2

[0080]

试样	B 点 Pb 量 (摩尔%)	Pb/Zr/Ti/O (XMA 结果)	晶界 Pb 量 (摩尔%)	压电常数 d_{31} (pC/N)	漏电电流值(nA)	
					刚加压后	80 小时后
No.1	10	1.11/0.47/0.42/3	0	115	4.7	5.6
No.2	27	1.28/0.37/0.35/3	0	130	6.8	7.8
No.3	7	1.07/0.50/0.43/3	0	110	4.3	5.5
No.4	0	0.97/0.55/0.48/3	0	63	3.2	4.7
No.5	0	1.03/0.52/0.47/3	3	85	62.4	2300

[0081] 此结果可以看出,在试样 No. 1 ~ No. 3 中,在 B 点中导入 Pb 原子的同时,在结晶晶界上就不再有 Pb 存在,压电特性和对漏电电流的可靠性都是良好的。还看出,如试样 No. 3 那样,即使靶子的 PbO 过剩量为 0,根据成膜条件也是能够在 B 点导入 Pb 原子的。

[0082] 在试样 No. 4 中,Pb 不过剩,因此在 B 点没有导入 Pb 原子,同时在结晶晶界也没有 Pb 存在。因此,压电特性不怎么好,而对漏电电流的可靠性还是良好的。

[0083] 而在试样 No. 5 中,在 B 点中没有导入 Pb 原子,过剩的 Pb 原子以非晶体 PbO_x 等的形式存在于结晶晶界中。可以认为,这是由于在溅镀时氧气分压过大,Pb 原子的活性降低,没有能够导入到 B 点中。

[0084] 因此,可以认为,如在试样 No. 1 ~ No. 3 中所示,由于 Pb 过剩,在提高了压电特性的同时,将此过剩的 Pb 原子导入到 B 点,没有进入至结晶晶界等中,这样就提高了对漏电电流的可靠性。

[0085] 实施方式 2

[0086] 图 5 和图 6 表示本发明实施方式的喷墨头,此喷墨头包括多个与在上述实施方式 1 中说明同样的压电体 13、在此压电体 13 的厚度方向上两面分别设置的一对第一和第二电极 12、14(与在上述实施方式 1 中说明的第一和第二电极 2、4 一样)、在此一边的电极(第一电极 12)的与上述压电体 13 相反侧的一面(下面)上设置的振动板 15、此振动板 15 的与上述第一电极 12 相反侧的面(下面)相接合的构成容纳墨水的压力室 20 用的压力室部件 16。在此实施方式中,上述多个压电体 13,每英寸设置 200 个。

[0087] 上述振动板 15 由厚度为 $3.5\mu\text{m}$ 的氧化硅 (SiO) 构成。而上述压力室部件 16 由:与振动板 15 接合而且由硅构成的第一部件 17;与此第一部件 17 的与振动板 15 相反侧的面(下面)接合而且由不锈钢等制造的第二部件 18;与此第二部件 18 的与第一部件 17 相反侧的面(下面)接合而且由多个不锈钢等板材重叠构成的第三部件 19;构成。

[0088] 在上述第一和第二部件 17、18 中,在与各压电体 13 相对应的部位,分别形成在厚度方向上连续贯通该两个部件 17、18 的贯通孔 17a、18a,该贯通孔 17a、18a 分别由上述振动板 15 和第三部件 19 来封闭,该贯通孔 17a、18a 就形成了压力室 20。

[0089] 在上述第三部件 19 上形成:在图上没有显示的连接着墨水罐而且与上述压力室 20 连通并向该压力室 20 内灌入墨水用的墨水流入通道 21;连接着压力室 20 并使该压力室

20 内的墨水喷出用的墨水喷出通道 22 ;此墨水喷出通道 22 的与压力室 20 相反侧(下侧)的开口连接的喷嘴孔 23。

[0090] 如此,当在与上述喷墨头的各压电体 13 相对应的第一和第二电极 12、14 之间施加电压时,各压电体 13 由于压电效应使振动板 15 的与各压力室 20 相对应的部分在压电体 13 的厚度方向上发生位移,各压力室 20 中的墨水就由通过墨水喷出通道 22 连接着压力室 20 的喷嘴孔 23 喷出。

[0091] 在制造上述喷墨头时,首先制造与上述实施方式 1 同样的压电元件(在此实施方式 2 中,追加有振动板 15)。这就是说,使用压力室部件 16 的第一部件 17(还没有形成贯通孔 17a)作为与上述实施方式 1 同样的基板,在此基板(第一部件 17)上,用溅镀法将振动板 15、第一电极 12、压电体 13 和第二电极 14 依次成膜。此压电体 13 的成膜条件与上述实施方式 1 相同,过剩的 Pb 原子被活化为 Pb^{4+} ,导入到 B 点中。

[0092] 接着,在上述第二电极 14 上通过旋涂法涂布抗蚀膜,在需要形成压力室 20 的位置上进行合并操作的曝光、显影绘制出图形。由此通过干刻蚀使第二电极 14、压电体 13 和第一电极 12 做到单个化。将振动板 15 精加工为规定的形状。

[0093] 然后,在上述第一部件 17 上形成贯通孔 17a。具体地说,在第一部件 17 的与形成上述各膜的面相反的面上不形成贯通孔 17a 的部分上形成刻蚀掩模,此后由各向异性干刻蚀形成贯通孔 17a。

[0094] 另外,通过粘接将预先形成贯通孔 18a 的第二部件 18、预先形成墨水流入通道 21、墨水喷出通道 22 和喷嘴孔 23 的第三部件 19 粘接在一起。

[0095] 由此就在上述第一部件 17 的与形成上述各膜的面相反的一面上,通过粘接粘上与上述第三部件 19 相粘接的第二部件 18,这样就完成了喷墨头。

[0096] 由于此喷墨头具有与上述实施方式 1 相同的压电元件,所以即使曝露在高温、高湿度的环境下其墨水喷出性能也可以是稳定而良好的。

[0097] 实施方式 3

[0098] 图 7 表示本发明实施方式的喷墨式记录装置,此喷墨式记录装置具有与上述实施方式 2 相同的喷墨头 28。其结构是,在此喷墨头 28 中,从以与压力室(上述实施方式 2 中的压力室 20)连通的方式设置的喷嘴孔(上述实施方式 2 中的喷嘴孔 23)中将该压力室内的墨水喷出到记录媒体 29(记录纸等)上,从而进行记录。

[0099] 上述喷墨头 28 搭载在顺着主扫描方向 X 的支架轴 30 上设置的支架 31 上,此支架 31 的结构是,随着沿支架轴 30 进行的往复运动在主扫描方向 X 上进行往复运动。由此,支架 31 构成使喷墨头 28 和记录媒体 29 沿着主扫描方向 X 进行相对移动的相对移动装置。

[0100] 此喷墨式记录装置,具有使上述记录媒体 29 在喷墨头 28 的主扫描方向 X(宽度方向)大致垂直的副扫描方向 Y 上移动的多个辊 32。由此,多个辊 32 就构成了使喷墨头 28 和记录媒体 29 在副扫描方向 Y 上相对移动的相对移动装置。

[0101] 由此,在喷墨头 28 由支架 31 带动在主扫描方向 X 上移动时,由喷墨头 28 的喷嘴孔向记录媒体 29 上喷出墨水,在此一次扫描的记录终止时,上述辊 32 把记录媒体 29 按规定的移动量移动,进行下一次扫描记录。

[0102] 由于此喷墨式记录装置具有与上述实施方式 2 相同的喷墨头 28,即使曝露在高温和高湿度的环境下,也能够使印字性能稳定而且良好。

[0103] 产业上的可利用性

[0104] 本发明的压电体和压电元件,在微型泵、微型扬声器、微型开关和喷墨头(喷墨式记录装置)等机器中是有用的,在得到压电常数大且即使暴露在高温和高湿度的环境中也不变质、可靠性高的压电体等方面上,在产业上的可利用性是很高的。

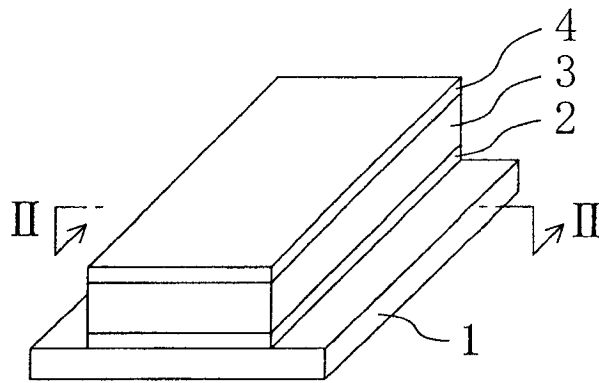


图 1

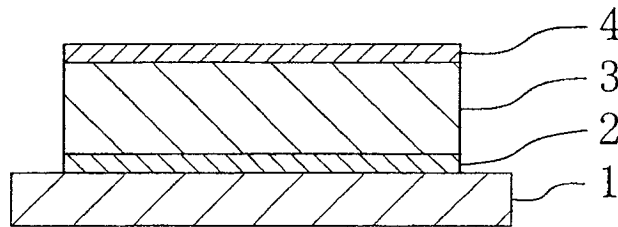


图 2

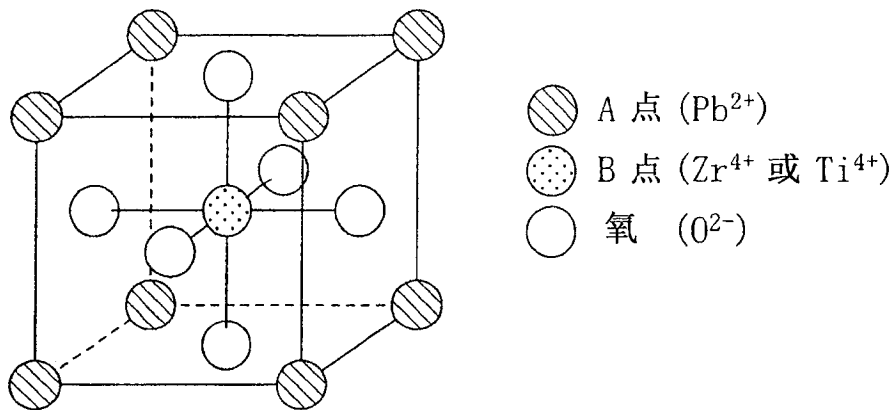


图 3

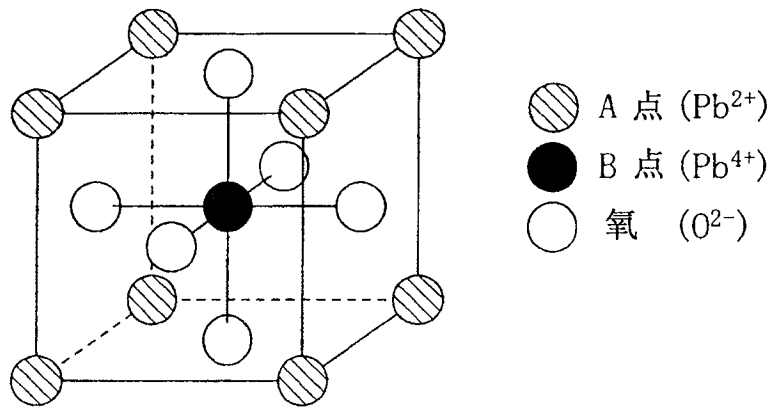


图4

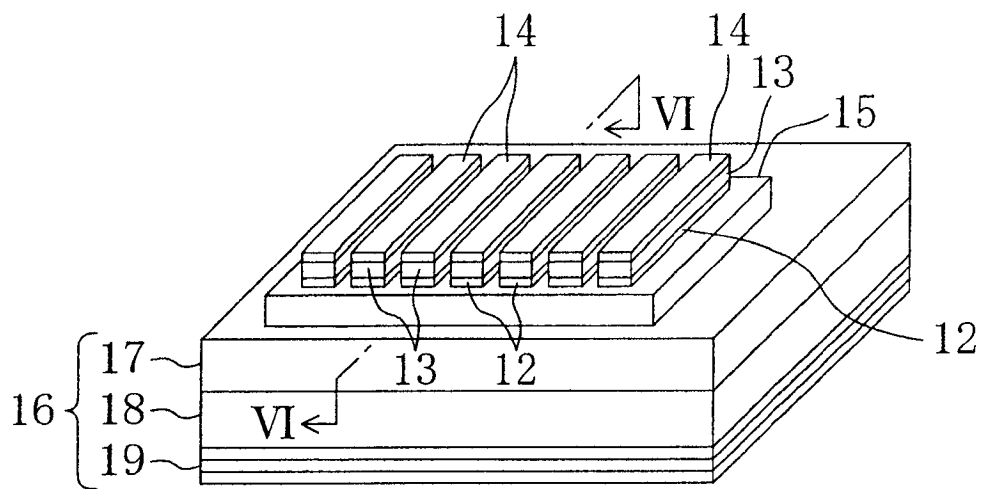


图5

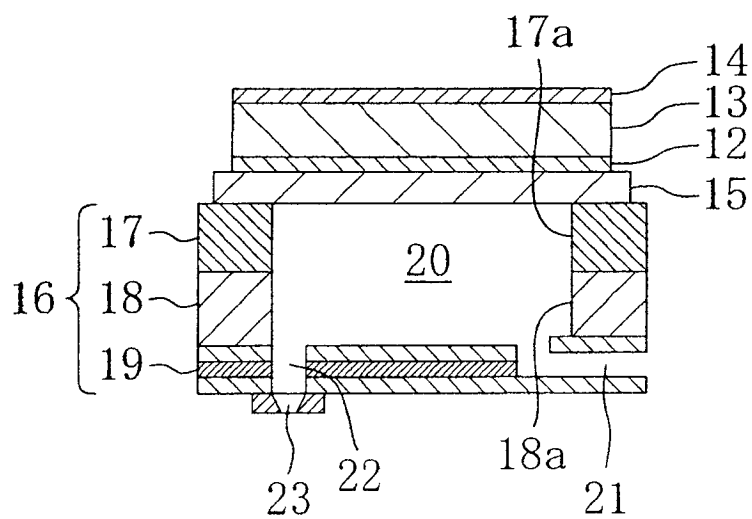


图6

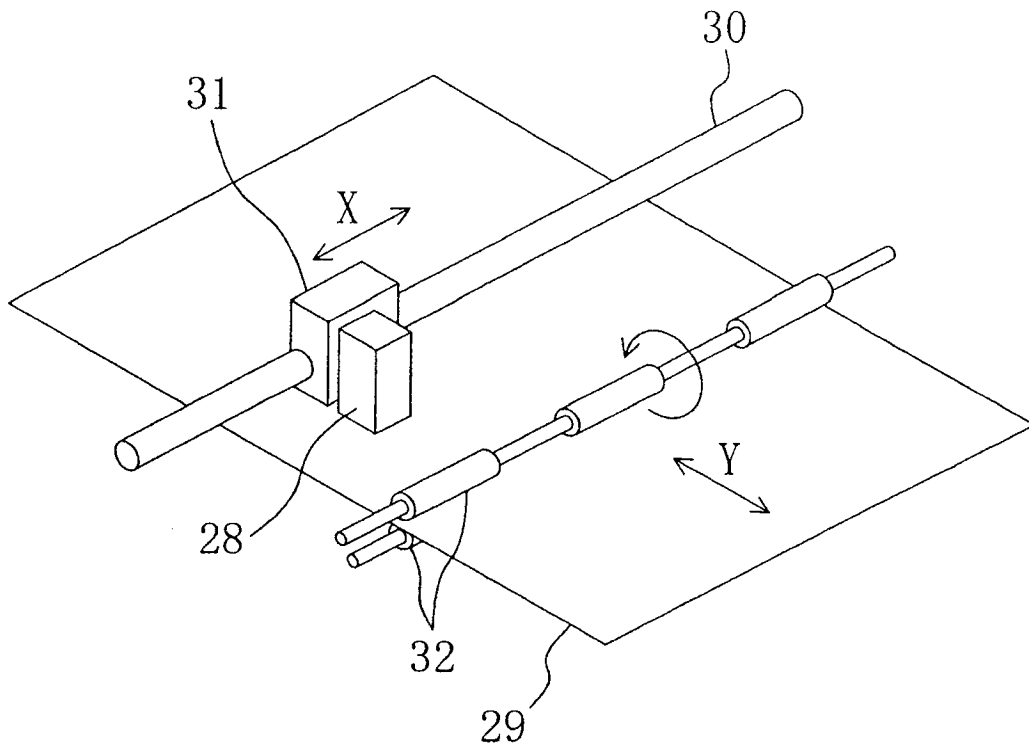


图 7

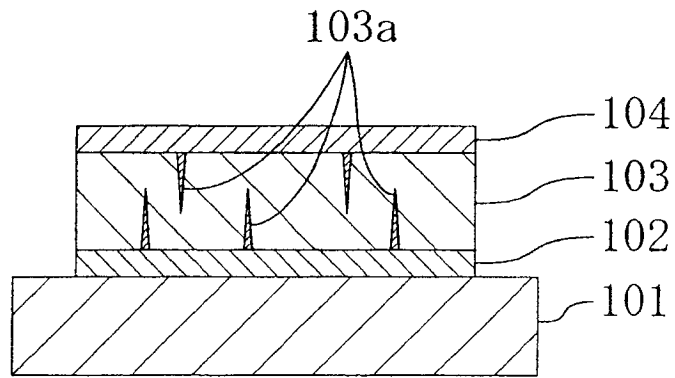


图 8