



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103283051 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201180064223. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 12. 22

H01L 41/187(2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-001669 2011. 01. 07 JP

2011-275097 2011. 12. 15 JP

(56) 对比文件

US 2002158224 A1, 2002. 10. 31,

JP 特开 2008-150247 A, 2008. 07. 03,

EP 1039559 A1, 2000. 09. 27,

EP 0932210 A2, 1999. 07. 28,

EP 1063208 A1, 2000. 12. 27,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 07. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/080550 2011. 12. 22

审查员 吴昊

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/093646 EN 2012. 07. 12

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 岛田干夫 饗场利明 伊福俊博

松田坚义 渡边隆之

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨小明

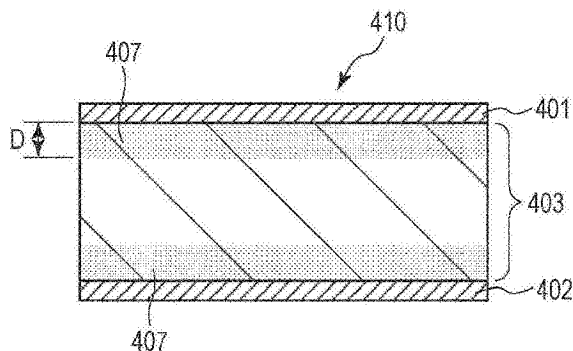
权利要求书1页 说明书13页 附图6页

(54) 发明名称

压电元件、液体排出头、超声马达和灰尘去除装置

(57) 摘要

提供具有更高的压电常数的压电元件, 并且还提供分别使用以上的压电元件的液体排出头、超声马达和灰尘去除装置。压电元件至少包含一对电极和被设置为与所述一对电极接触的压电材料, 压电材料由以钛酸钡为主要成分的晶粒的集合体形成, 并且, 在集合体的晶粒之中, 至少与电极接触的晶粒在粒内具有位错层。液体排出头、超声马达和灰尘去除装置分别使用以上的压电元件。



1. 一种压电元件,包括:
一对电极 ;和
被设置为与所述一对电极接触的压电材料,
其中,所述压电材料包括包含钛酸钡的晶粒的集合体,
至少与所述电极接触的一部分所述晶粒具有位错层,并且
所述位错层的一部分与所述电极接触。
2. 根据权利要求 1 所述的压电元件,
其中,在具有位错层的晶粒之中的沿与电极垂直的方向分别具有 $2\ \mu\text{m}$ 或更大的粒径 R 的晶粒中,所述位错层分别具有等于或小于 R 的厚度 D 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的压电元件,
其中,所述位错层在所述一部分晶粒中沿相同的方向被极化。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的压电元件,
其中,与电极中的每一个接触的压电材料的表面部分的杨氏模量比整个压电材料的杨氏模量低。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的压电元件,
其中,压电材料包含铋成分、钙成分、锆成分和锰成分。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的压电元件,
其中,压电材料具有 $50\ \mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ 的范围中的厚度。
7. 一种液体排出头,使用根据权利要求 1 或 2 所述的压电元件。
8. 一种超声马达,使用根据权利要求 1 或 2 所述的压电元件。
9. 一种灰尘去除装置,使用根据权利要求 1 或 2 所述的压电元件。

压电元件、液体排出头、超声马达和灰尘去除装置

技术领域

[0001] 本发明涉及压电元件、液体排出头、超声马达和灰尘去除装置。特别地,本发明涉及通过局部引入位错层来提高压电常数的非铅压电元件。

背景技术

[0002] 作为压电材料,具有钙钛矿结构的诸如锆钛酸铅(以下,称为“PZT”)的基于铅的陶瓷是常见的。

[0003] 但是,PZT 在钙钛矿结构的 A 位置包含铅。因此,铅成分对于环境的影响被视为问题。为了克服该问题,提出了使用不含铅的钙钛矿型氧化物的压电材料。

[0004] 作为典型的非铅钙钛矿型的压电材料,例如,可以举出由通式 $BaTiO_3$ 表示的钛酸钡(以下,称为“BTO”)。

[0005] 例如,PTL1 公开了有高的压电常数的 BTO 陶瓷,在该 BTO 陶瓷中,通过在不同的温度执行二段烧结,平均粒子直径被控制在 $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ 的范围中,并且,最大粒子直径被控制在 $5\ \mu\text{m}$ 。但是,通过使用 BTO 陶瓷形成的压电元件的应变量还不足。

[0006] 引文列表

[0007] 专利文献

[0008] PTL1 日本专利公开 No. 2008-150247

发明内容

[0009] 为了克服上述的问题并提供具有更高的压电常数的压电元件,作出了本发明。另外,本发明还提供分别使用以上的压电元件的液体排出头、超声马达和灰尘去除装置。

[0010] 问题的解决方案

[0011] 解决以上问题的压电元件是至少具有一对电极和被设置为与所述一对电极接触的压电材料的压电元件。压电材料由以钛酸钡为主要成分的晶粒的集合体形成,并且,在集合体的晶粒之中,至少与电极接触的晶粒在粒内具有位错层。用于解决以上问题的液体排出头是使用以上的压电元件的液体排出头。用于解决以上问题的超声马达是使用以上的压电元件的超声马达。用于解决以上问题的灰尘去除装置是使用以上的压电元件的灰尘去除装置。

[0012] 本发明的有利效果

[0013] 根据本发明,可以提供具有更高的压电常数的压电元件。另外,本发明还可提供分别使用以上的压电元件的液体排出头、超声马达和灰尘去除装置。

附图说明

[0014] 图 1A 是示出本发明的压电元件的结构的一个实施例的示意截面图。

[0015] 图 1B 是示出本发明的压电元件的结构的实施例的放大示意截面图。

[0016] 图 2A 是示出本发明的液体排出头的结构的一个实施例的示意截面图。

- [0017] 图 2B 是示出本发明的液体排出头的结构的实施例的示意图。
- [0018] 图 3A 和图 3B 是示出本发明的超声马达的结构的一个实施例的示意截面图。
- [0019] 图 4 是通过 STEM 观察的电极附近的根据本发明的例子 1 的压电元件的截面的图像。
- [0020] 图 5 是示出图 4 的深度方向的图像强度分布的示图。
- [0021] 图 6 是通过 STEM 观察的电极附近的根据比较例 1 的压电元件的截面的图像。
- [0022] 图 7A 和图 7B 是示出本发明的灰尘去除装置的一个实施例的示意图。
- [0023] 图 8 是示出图 7A 和图 7B 所示的本发明的压电元件的结构示意图。
- [0024] 图 9 是示出本发明的灰尘去除装置的振动原理的示意图。

具体实施方式

- [0025] 以下将详细描述本发明的实施例。
- [0026] 本发明的压电元件至少具有一对电极和被设置为与所述一对电极接触的压电材料。在本发明中,压电材料由以钛酸钡为主要成分的晶粒的集合体形成,并且,在集合体的晶粒之中,至少与电极接触的晶粒在粒内具有位错层。另外,与电极接触的所有晶粒可以不总是在粒内具有位错层。当与电极接触的晶粒中的一些在粒内具有位错层时,可以获得效果。
- [0027] 图 1A 和图 1B 分别是示出本发明的压电元件的结构的一个实施例的示意截面图。
- [0028] 如图 1A 所示,本发明的压电元件 410 至少具有一对电极 401 和 402 和被设置为与所述一对电极接触的压电材料 403。压电材料 403 在与电极 401 的界面的一部分的附近具有位错层 407。特别地,压电材料 403 由以钛酸钡为主要成分的晶粒的集合体 405 形成。在集合体 405 的晶粒之中,与电极接触的晶粒 404 在粒内具有与上述电极 401 和 402 接触的位错层 407。
- [0029] 所述一对电极 401 和 402 由具有约 5nm ~ 2000nm 的厚度的导电层形成。不特别限制电极的材料,并且,可以使用一般用于压电元件的任何材料。例如,可以举出诸如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu 的金属和它们的氧化物。所述一对电极 401 和 402 可由上述的材料中的一种形成,或者,可具有由上述的材料中的至少两种形成的叠层结构。电极 401 和 402 可由相互不同的材料形成。
- [0030] 用于制造电极的方法不被限制,并且,可通过烘焙金属糊剂形成电极,或者可通过使用溅射方法或沉积方法等形成这些电极。另外,电极可分别被构图以具有希望的使用形状。
- [0031] 压电材料 403 由晶粒的集合体 405 形成。晶粒的集合体与多晶相同。图 1B 是电极附近的图 1A 所示的压电元件 410 的放大示意截面图。图 1A 中的压电材料 403 与图 1B 所示的晶粒的集合体 405 对应。本实施例的晶粒包含与电极 401 接触的晶粒 404 和不与电极 401 接触的晶粒 409。
- [0032] 形成压电材料 403 的各晶粒包含作为主要成分的钛酸钡。即,压电材料 403 自身还包含钛酸钡作为主要成分。钛酸钡优选是由通式 $BaTiO_3$ 表示的 ABO_3 型钙钛矿晶体。
- [0033] 所述主要成分意味着负责表现压电特性的主要成分是钛酸钡。例如,在压电材料或者晶粒中可能包含诸如锰的特性调整成分和 / 或在制造中不可避免地并入的杂质成分。

[0034] 特别地,包含于压电材料 403 或晶粒中的钛酸钡的含量为 95 质量 % 或更大、优选 97 质量 % 或更大、更优选处于 99 ~ 99.96 质量 % 的范围中。包含于压电材料 403 中的钛酸钡以外的成分的含量优选降低为低于 5 质量 %。当对于压电特性没有贡献的成分的含量大于 5 质量 % 时,压电材料 403 的总压电性在一些情况下可能变得不足。

[0035] 钛酸钡的钡(Ba)位置可部分地被不同的二价金属或伪二价金属置换。作为可置换 Ba 位置的二价金属的例子,例如,可以举出 Ca 或 Sr。作为可置换 Ba 位置的伪二价金属,例如,可以举出 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ 、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})$ 、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})$ 、 $(\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ 、 $(\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5})$ 和 $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})$ 。当 Ba 位置部分地被不同的二价金属或者伪二价金属置换时,置换率为 20 原子 % 或更少、优选为 10 原子 % 或更少。当置换率大于 20 原子 % 时,在一些情况下,可能不能充分地获得钛酸钡的高的内在压电特性。

[0036] 钛酸钡的钛(Ti)位置可部分地被不同的四价金属或伪四价金属置换。作为可置换 Ti 位置的四价金属的例子,例如,可以举出 Zr、Hf、Si、Sn 和 Ge。作为可置换 Ti 位置的伪四价金属的例子,例如,可以举出二价金属和五价金属的组合 $(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{M}^{5+}_{2/3})$ 、三价金属和五价金属的组合 $(\text{M}^{3+}_{1/2}\text{M}^{5+}_{1/2})$ 、以及三价金属和六价金属的组合 $(\text{M}^{3+}_{2/3}\text{M}^{6+}_{1/3})$ 。虽然任何四价金属可被布置于 Ti 位置,但是,Ti 元素是特别优选的。作为本发明的形成压电材料的晶粒和压电材料 403 的优选成分,例如,可以举出 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ($0.95 \leq a \leq 1.05$, $0.02 \leq x \leq 0.30$, $0.020 \leq y \leq 0.095$, $y \leq x$)。具有以上的成分的压电材料可稳定地在宽的温度范围内执行压电驱动。

[0037] 在本发明中,“位错”表示一种类型的线性晶体缺陷。当晶体沿原子面(滑移面)滑移时,出现晶体的塑性变形。在这种情况下,滑移面上的所有原子不同时滑动,并且,由于各个原子微量地滑动,因此,滑动局部地进行,使得整个区域最终滑动。

[0038] 原子布置在出现滑动的区域和不出现滑动的区域之间的边界处局部失序。该局部失序是位错。由于相互线性地和连续地连接,因此,位错在一些情况下被称为位错线。

[0039] 本发明中的“位错层”表示高密度地蓄积位错的区域。

[0040] 由于是原子布置的局部失序,因此,位错可被视为用作一维晶粒边界。位错层的内部由高密度的位错和由位错限定(虽然不由此完全包围)的区域形成。即,位错层可被视为粒径由于位错而表观地减小的区域。因此,压电常数通过局部位错层增大。

[0041] 在一些情况下,位错层可导致机械强度的降低。但是,由于位错层与电极接触,因此,因为位错层被电极覆盖而使得强度得以保持。

[0042] 作为用于观察位错和位错层的方法的一个例子,例如,可以举出透射电子显微镜(TEM)。在位错的周边,晶格局部畸变。即,没有位错的部分处相对于电子束的晶体取向与位错的周边部分处的稍微不同。因此,可容易地通过反映明场图像或暗场图像等的衍射对比度的观察方法确认位错。

[0043] 另外,也可通过使用扫描透射电子显微镜(STEM)观察位错。在 STEM 中,可通过改变照相机长度,改变馈送到检测器的电子的散射角度范围。当馈送以大的角度散射的电子时,可以获得反映样品的原子序号的图像(Z 对比度图像)。另一方面,当馈送以小的角度散射的电子时,可以获得反映衍射对比度的图像。其原因在于,高强度的低指数衍射波被直接馈送到检测器。因此,可容易地通过调整照相机长度进行观察来确认位错。

[0044] 与电极 401 接触的晶粒 404 优选具有例如通过抛光获得的与其直接接触的平滑表

面。在这种情况下,沿与电极 401 垂直的方向测量的晶粒 404 的深度比抛光之前的粒径小。在本实施例中,沿与电极垂直的方向测量的各晶粒的深度由垂直方向的粒径 R 表示。如图 1B 所示,位错层的厚度 D 由位错层 407 的从电极侧起的长度表示。

[0045] 在本发明中,在具有位错层的晶粒之中,在沿与电极垂直的方向具有 $2\ \mu\text{m}$ 或更大的粒径 R 的晶粒中,位错层的厚度 D 优选等于或小于粒径 R。如上所述,当粒径由于位错层而表观地减小时,获得本发明的效果。当粒径 R 小于 $2\ \mu\text{m}$ 时,由于粒径从开始就小,因此,不能获得根据本发明的位错层的显著的效果。另外,位错层的厚度 D 更优选处于 120nm 到粒径 R 的范围内。当厚度 D 小于 120nm 时,在一些情况下,不能充分地获得位错层的效果。

[0046] 即,本发明的压电元件是至少由一对电极和压电材料形成的压电元件,所述压电材料是以钛酸钡为主要成分的晶粒的集合体,并且,在与电极接触并且以钛酸钡为主要成分的晶粒之中,沿与电极中的每一个垂直的方向具有 $2\ \mu\text{m}$ 或更大的粒径 R 的晶粒在粒内具有位错层。

[0047] 另外,具有 $2\ \mu\text{m}$ 或更大的粒径 R 并且与电极接触的所有晶粒可能不总是在粒内具有位错层。当具有 $2\ \mu\text{m}$ 或更大的粒径 R 并且与电极接触的一些晶粒在粒内具有位错层时,可获得该效果。另外,还可存在具有小于 $2\ \mu\text{m}$ 的粒径 R 并且与电极接触的一些晶粒,并且,在这些相对小的晶粒中,也可存在位错层 407。

[0048] 另外,位错层可存在于与电极接触的所有晶粒中,并且,可连续扩展到位于电极中的每一个的相对侧的相邻的晶粒。但是,如果位错层扩展以贯穿压电材料,那么,由于压电材料的机械强度降低(变脆),因此,这不是优选的。

[0049] 当观察位错层的截面时,其与电极的接触部分的长度优选为 300nm 或更大。

[0050] 另外,各晶粒内的位错层优选沿相同的方向极化。如果极化方向在各晶粒内相互不同,那么这在压电特性的提高上不是优选的。

[0051] 另外,与电极接触的压电材料的表面部分的杨氏模量优选比整个压电材料的低。一般地,众所周知,随着粒径减小,压电物质的畴区(domain)的尺寸减小。另外,众所周知,随着畴区的尺寸减小,杨氏模量减小。

[0052] 压电常数 d_{31} 由下式 1 定义。

[0053] [式 1]

$$[0054] \quad d_{31} = k_{31} \sqrt{s_{11}^E \cdot \epsilon_{33}^T}$$

[0055] 在上式中, k_{31} 表示电气机械耦合系数, s_{11}^E 表示弹性柔度(elastic compliance), 以及 ϵ_{33}^T 表示介电常数。弹性柔度是杨氏模量的倒数。因此,如果杨氏模量减小,那么弹性柔度增大,并且,压电常数增大。

[0056] 另外,压电材料优选包含锰成分。锰成分与钛酸钡成分的比值优选处于 0.04 ~ 0.20 质量 % 的范围内。该比值更优选处于 0.05 ~ 0.17 质量 % 的范围内。当压电材料包含以上范围中的锰成分时,绝缘特性和机械质量因子(Qm)得到改善。另外,不太可能出现由去极化导致的劣化。当锰成分的含量小于 0.04 质量 % 时,不能获得通过添加锰获得的效果,并且,当所述含量大于 0.20 质量 % 时,由于可能不利地在压电材料中混入具有差的压电性的六方钛酸钡,因此,整个压电材料的压电性在一些情况下可能变得不足。

[0057] 另外,一对电极之间的距离即压电材料的厚度优选处于 $50\ \mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ 的范围中。

如果以上的距离的平均值小于 $50\ \mu\text{m}$, 那么, 当压电材料被用作压电元件时, 其机械强度在一些情况下可能会变得不足。另一方面, 当以上的平均值大于 10mm 时, 由于位错层与整个压电材料的比值过于减小, 因此, 没有完全获得提高压电常数的效果。

[0058] 以下将描述本发明的压电元件的制造方法。

[0059] 对于用于本发明的压电元件的压电材料, 可以使用用于在普通的压力下烧结至少包含钡和钛作为构成元素的诸如氧化物、碳酸盐、硝酸盐或草酸盐的固体粉末的一般方法。例如, 可通过执行钛酸钡的原材料粒子的烧结处理来获得压电材料。当钛酸钡粒子按金属换算包含 $0.04 \sim 0.20$ 质量% 的锰成分时, 烧结之后的压电材料的绝缘特性和 Q_m 得到提高。

[0060] 在本实施例中, 不特别限制存在于钛酸钡的原材料粒子中的锰的状态。例如, 锰可固溶于钛酸钡中。作为替代方案, 金属元素、离子、氧化物、金属盐或络合物等形式的锰可粘附于钛酸钡的原材料粒子上。

[0061] 除了钛酸钡和锰以外, 钛酸钡的原材料粒子还可包含特性调整成分和 / 或在合成过程中不可避免地并入的杂质成分。作为杂质成分, 例如, 可以举出: 包含铝、钙、铈、铁和铅等中的至少一种的含金属成分; 玻璃成分; 和基于烃的有机成分。杂质成分的含量优选为 1 质量% 或更少。杂质成分的含量更优选为 1 质量% 或更少。

[0062] 作为初次粒子的原材料粒子的粒径不被特别限制。但是, 为了获得高密度和均匀的压电材料, 初次粒子的平均粒径优选处于 $5\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 的范围中, 更优选处于 $50\text{nm} \sim 150\text{nm}$ 的范围中。在初次粒子的粒径过小和过大的情况下, 烧结之后的压电材料的密度在一些情况下均可能不够。在本实施例中, 在形成粉末物质的粒子中, 初次粒子表示可清楚地与其它粒子区分开的最小单位粒子。初次粒子可集合而形成更大的二次粒子。通过使用聚合物粘接剂的粒化处理, 可以有意地形成二次粒子。

[0063] 在本发明中, 用作原材料的粒子的制造方法不被特别限制。在粘附有锰的钛酸钡的情况下, 锰成分可在随后的步骤中被添加到商业上可得到的或者合成的钛酸钡粒子, 以粘附到钛酸钡粒子。虽然用于添加锰成分的方法不被特别限制, 但是, 锰成分优选均匀地粘接于钛酸钡的表面。从该观点, 最优的添加方法是喷雾干燥 (spray dry) 方法。

[0064] 在固溶锰的钛酸钡的情况下, 可通过事先结晶包含锰成分的钛酸钡前体, 制造原材料粒子。例如, 在钡化合物和钛化合物以等摩尔比混合在一起之后, 向混合物添加希望的量的锰成分, 并且在约 1000°C 执行煅烧, 使得可以获得包含固溶的锰成分的钛酸钡的原材料粒子。

[0065] 在本实施例中, 作为可用于制造原材料粒子的钡化合物, 例如, 可以举出碳化钡、草酸钡、氧化钡、铝酸钡和各种类型的烷醇钡 (barium alkoxide)。

[0066] 另外, 作为可用于制造原材料粒子的钛化合物, 例如, 可以举出氧化钛。

[0067] 作为可用于制造原材料粒子的锰成分, 例如, 可以举出诸如氧化锰、二氧化锰和醋酸锰的锰化合物。另外, 当在本发明的压电材料的原材料粒子中包含钙成分时, 作为可用的钙成分, 例如, 可以举出氧化钙、碳酸钙、草酸钙和醋酸钙。当在本发明的压电材料的原材料粒子中包含锆成分时, 作为可用的锆成分, 例如, 可以举出氧化锆。钙成分和锆成分可固溶于钛酸钡的原材料粒子中, 或者被添加到钛酸钡的原材料粒子以形成混合物。另外, 可通过使用对于工业用途分别可在市场上得到的钛酸钡、锆酸钡、钛酸钙和锆酸钙制造原材料粒子。

[0068] 钛酸钡的原材料粒子被模制为希望的形状,并然后通过烧结处理被加工,使得形成由晶粒的集合体形成的压电材料。

[0069] 在本发明中不限制压电材料的烧结方法。作为烧结方法,例如,可以举出使用电炉的烧结方法、电气加热方法、微波烧结方法、毫波烧结方法(milliwave sintering method)和热等静压(HIP)方法(hot isostatic press(HIP)method)。

[0070] 在本发明中,虽然不限制压电材料的烧结温度,但是,优选完全执行钛酸钡的晶体生长的温度。烧结温度优选处于 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1450^{\circ}\text{C}$ 的范围中,并且更优选处于 $1300^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 的范围中。

[0071] 为了可再现地使通过烧结处理获得的压电材料的特性稳定化,优选执行烧结处理约1小时 \sim 12小时,同时烧结温度在上述的范围中保持恒定。

[0072] 可通过抛光来处理烧结的压电材料以使其具有希望的厚度。虽然抛光条件不被限制,但是,优选通过使用硅胶的磨光来执行精加工处理。其原因是,为了在随后的极化处理中施加均匀的电场,具有少量的缺陷的平坦的表面是优选的。通过磨光,可以获得纳米量级的平滑表面和很少具有宏观晶体缺陷(包含位错)的表面。

[0073] 在由此抛光的陶瓷上,对于极化处理形成一对电极。用于形成电极的方法不被限制,并且,金属糊剂可被烘焙,或者,可以使用溅射或沉积方法。另外,考虑极化处理的条件,可分别将电极构图成希望的形状。

[0074] 在本发明中,虽然不限制极化处理的条件,但是,优选施加 $1\text{Kv}/\text{mm}$ 或更大的电场密度。另外,为了防止放电,可在绝缘硅酮油中执行极化处理。

[0075] 在本发明中,虽然必须剥离用于极化处理的电极以引入位错,但是,剥离方法不被特别限制。例如,可以使用抛光或蚀刻。在金电极的情况下,可以使用已知的蚀刻溶液,诸如 I_2+KI 水溶液。

[0076] 在本发明中,用于引入位错的方法不被特别限制。例如,可以举出抛光方法。如果通过使用粒子尺寸No. 800 \sim No. 2500的大致范围中的砂纸抛光表面,那么可以引入到表面的深度为约 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的位错层。

[0077] 通过在其中引入位错层的压电材料上重新形成一对电极,制造本发明的压电元件。在这种情况下形成的一对电极可与用于极化处理的一对电极类似。

[0078] 图2A和图2B是分别示出本发明的液体排出头的结构的一个实施例的示意图。如图2A和图2B所示,本发明的液体排出头是具有本发明的压电元件101的液体排出头。压电元件101是至少具有第一电极1011、其中局部地引入位错层的压电材料1012、以及第二电极1013的压电元件。如果需要的话,如图2B所示的那样将压电材料1012构图。

[0079] 图2B是液体排出头的示意图。液体排出头具有排出端口105、独立液体室102、连接于独立液体室102与排出端口105之间的连通孔106、液体室分割件104、共用液体室107、振动板103和压电元件101。虽然压电元件101如图所示的那样具有矩形形状,但是,除了矩形以外,可以使用任何形状,诸如椭圆、圆形和平行四边形。一般地,压电材料1012具有符合独立液体室102的的形状的形状。

[0080] 将参照图2A,详细描述包含于本发明的液体排出头中的压电元件101的附近。图2A是图2B所示的液体排出头的宽度方向的压电元件的截面图。虽然压电元件101的截面形状如图所示的那样具有矩形形状,但是,例如,也可使用梯形或倒梯形。

[0081] 图中,第一电极 1011 被用作下电极,第二电极 1013 被用作上电极。但是,第一电极 1011 和第二电极 1013 的布置不限于上述的情况。例如,第一电极 1011 可被用作下电极或上电极。与以上的情况同样,第二电极 1013 可被用作上电极或下电极。另外,还可在振动板 103 与下电极之间设置缓冲层 108。

[0082] 这些名称的不同由不同的器件的制造方法确定,并且,在两种情况下均可获得本发明的效果。

[0083] 在以上的液体排出头中,由于压电材料 1012 的膨胀和收缩,振动板 103 上下翘曲,由此,向独立液体室 102 中的液体施加压力。结果,从排出端口 105 排出液体。本发明的液体排出头可被用于打印机应用并用于制造电子器件。

[0084] 振动板 103 的厚度处于 $1.0\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 的范围内,并优选处于 $1.5\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ 的范围。虽然振动板的材料不被限制,但是,优选使用 Si。B 和 P 可掺杂到振动板的 Si 中。另外,振动板上的缓冲层和电极层可用作振动板的一部分。

[0085] 缓冲层 108 的厚度处于 $5\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 的范围内,并且优选处于 $10\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 的范围内。

[0086] 排出端口 105 的尺寸就相当的圆直径而言处于 $5\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ 的范围内。排出端口 105 的形状可以为圆形形状、星形形状、正方形形状和三角形状中的任一个。

[0087] 下面,将描述使用本发明的压电元件的超声马达。

[0088] 图 3A 和图 3B 分别是示出本发明的超声马达的结构的一个实施例的示意图。

[0089] 图 3A 示出使用由单个板形成的本发明的压电元件的超声马达。超声马达包含振动体 201、通过由弹簧(未示出)施加的压力与其滑动表面接触的转子 202、以及与转子 202 一体化设置的输出轴 203。振动体 201 由金属弹性环 2011、本发明的压电元件 2012、以及将压电元件 2012 粘接到弹性环 2011 的有机粘接剂 2013(环氧树脂或氰基丙烯酸盐粘合剂(cyanoacrylate)等)。本发明的压电元件 2012 由设置在图中皆没有示出的第一电极与第二电极之间的压电材料形成。在压电材料中局部引入位错层。

[0090] 如果向本发明的压电元件施加具有 $\pi/2$ 的相位差的二相交流电压,那么在振动体 201 中产生弯曲的行波,并且,振动体 201 的滑动表面上的各点执行椭圆移动。如果转子 202 与该振动体 201 的滑动表面压力接触,那么转子 202 从振动体 201 接收摩擦力并且将沿与弯曲的行波相反的方向旋转。图中未示出的从动体与输出轴 203 接合,并且通过转子 202 的旋转力被驱动。

[0091] 当向压电材料施加电压时,压电材料通过压电横向效果膨胀和收缩。当诸如金属的弹性体与压电元件接合时,弹性体通过压电材料的膨胀和收缩翘曲。上述的该类型的超声马达是利用该原理的超声马达。

[0092] 下面,将参照图 3B 作为例子描述包含叠层结构的压电元件的超声马达。振动体 204 由设置在筒状的金属弹性体 2041 之间的叠层压电元件 2042 形成。叠层压电元件 2042 是由相互层叠的压电材料(未示出)形成的元件,并具有叠层外表面上的第一电极和第二电极以及叠层内表面上的内电极。金属弹性体 2041 通过螺栓相互接合,以将压电元件 2042 保持于其间,由此形成振动体 204。

[0093] 通过向压电元件 2042 施加具有不同的相位的交变电压,振动体 204 激励相互正交的两个振动。这两个振动合成为圆形振动以驱动振动体 204 的前部。另外,在振动体 204

的上部形成周边沟槽以增大用于驱动的振动的位移。

[0094] 转子 205 通过弹簧 206 与振动体 204 压力接触,以获得用于驱动的摩擦力。转子 205 被轴承旋转支撑。

[0095] 下面将描述使用本发明的压电元件的灰尘去除装置。

[0096] 图 7A 和图 7B 是示出本发明的灰尘去除装置的一个实施例的示意图。灰尘去除装置 310 由板形压电元件 330 和振动板 320 形成。虽然振动板 320 的材料不被限制,但是,当灰尘去除装置 310 被用于光学装置时,可对于振动板 320 使用透光性材料或者光反射性材料。

[0097] 图 8 是示出图 7A 和图 7B 所示的压电元件 330 的结构示意图。图 8 的部分(a)和(c)分别示出压电元件 330 的前表面和后表面,并且,图 8 的部分(a)示出侧面。如图 7A 和图 7B 所示,压电元件 330 由压电材料 331、第一电极 332 和第二电极 333 形成,并且,第一电极 332 和第二电极 333 被设置为面向压电材料 331 的各表面。虽然图中没有示出,但是,位错层局部引入压电材料 331 中。设置第一电极 332 的图 8 的部分(c)所示的压电元件 330 的前表面由第一电极表面 336 表示,并且,设置第二电极 333 的图 8 的部分(a)所示的压电元件 330 的前表面由第二电极表面 337 表示。

[0098] 在这种情况下,本发明的电极表面表示设置电极处的压电元件的表面,并且,例如,如图 8 所示,第一电极 332 可扩展到第二电极表面 337。

[0099] 通过将压电元件 330 的第一电极表面 336 固定于振动板 320 的板表面上,如图 7A 和图 7B 所示,压电元件 330 被固定于振动板 320 上。另外,通过压电元件 330 的驱动,在压电元件 330 与振动板 320 之间产生应力,使得在振动板中产生面外振动。本发明的灰尘去除装置 310 是用于通过振动板 320 的面外振动去除附着于振动板 320 的表面上的诸如灰尘的异物的装置。面外振动表示沿光轴方向即沿振动板的厚度方向使振动板位移的弹性振动。

[0100] 图 9 是示出本发明的灰尘去除装置 310 的振动原理的示意图。图 9 的部分(a)示出具有相同的相位的交变电场被施加到按从右到左方向定位的一对压电元件 330 以在振动板 320 中产生面外振动的状态。形成以上的一对压电元件 330 的压电材料的极化方向与压电元件 330 的厚度方向相同,并且,通过第七振动模式驱动灰尘去除装置 310。图 9 的部分(b)示出具有相反相位(差 180)的交变电场被施加到以上的按从右到左方向定位的一对压电元件 330 以在振动板 320 中产生面外振动的状态。通过第六振动模式驱动灰尘去除装置 310。本发明的灰尘去除装置 310 是能够通过选择性地使用至少两个振动模式有效地去除附着到振动板的表面的灰尘的装置。

[0101] 如上所述,本发明的压电元件被适当地用于液体排出头、超声马达或灰尘去除装置。

[0102] 通过使用本发明的包含位错层的非铅压电材料,可以提供喷嘴密度和排出力分别等于或大于使用含铅的压电材料的情况的液体排出头。

[0103] 通过使用本发明的包含位错层的非铅压电材料,可以提供驱动力和耐久性分别等于或大于使用含铅的压电材料的情况的超声马达。

[0104] 另外,通过使用本发明的包含位错层的非铅压电材料,可以提供灰尘去除效率等于或大于使用含铅的压电材料的情况的灰尘去除装置。

[0105] 除了液体排出头和马达以外,本发明的压电材料还可被用于诸如超声振动器、压

电致动器、压电传感器和铁电存储器的装置。

[0106] 例子

[0107] 以下,将参照比较例和例子,更详细地描述本发明。

[0108] (例子 1)

[0109] 将通过例子描述具有位错层并且添加有锰的压电元件。

[0110] 醋酸锰(II)通过喷雾干燥器装置粘附到具有 100nm 的平均粒径的钛酸钡粒子(商标名称:BT-01,由 Sakai Chemical Industry Co.,Ltd 制造)的表面,由此形成粒状粉末。根据 ICP 质量分析,该粉末的锰含量为 0.12 质量%。可通过要馈送到喷雾干燥器装置的原材料之间的比来控制锰的含量。粒状粉末被填充到模子中并然后被压缩,使得形成压块。

[0111] 烧结获得的压块以获得陶瓷压电材料。在空气中执行锻烧。首先,为了脱脂,使压块在 600° C 保持 3 小时。并且,在 1350° C 执行锻烧 5 小时。温度上升速度被设为 10° C/分钟,并且,电炉的热电偶被调整,以防止加热到比所述烧结温度高 10° C 或更多。

[0112] 对于如上面描述的那样获得的压电材料执行 X 射线衍射测量(XRD)、荧光 X 射线分析(XRF)和 Archimedes 方法的密度测量。结果,发现压电材料是主要由钛酸钡形成的钙钛矿单相晶体。整个压电材料的锰含量就金属换算而言为 0.12 质量%。压电材料具有钛酸钡的理论密度的 95% 或更大的优选的密度值。

[0113] 由此形成的压电材料的前表面和后表面被抛光,直到获得其希望的厚度。依次使用粒子尺寸 No. 800 的砂纸和粒子尺寸 No. 2000 的砂纸,并且对于冷却使用蒸馏水。对于抛光处理执行使用硅胶(粒径:60nm)的磨光。抛光之后的压电材料的厚度为 120 μm 。

[0114] 通过 DC 溅射方法,在抛光之后的压电材料的前表面和后表面上形成金电极。由此形成的 Au 的电极具有 150nm 的厚度。

[0115] 在具有电极的压电材料上执行极化处理。对于极化条件,温度被设为 100° C, DC 极化电场密度被设为 1kV/mm,并且,电压施加时间被设为 30 分钟。

[0116] 在执行极化处理之后,将压电材料浸入蚀刻溶液(商标名称:AURUM-100,由 KANTO CHEMICAL CO., INC 制造)中以去除金电极。然后,去除了电极的压电材料的两个表面均通过粒子尺寸 No. 2000 的砂纸被抛光。因此,位错层被引入压电材料的表面的附近。

[0117] 通过 DC 溅射方法在两个抛光表面上形成金/钛电极。钛被设置在压电材料侧以用作粘接层。由此形成的电极分别具有厚度为 20nm 的 Ti 和厚度为 150nm 的 Au。

[0118] 通过上述的步骤,获得具有位错层的压电元件。

[0119] 为了测量压电特性,通过切割获得具有电极的盘状陶瓷,使得形成 12mm \times 3mm \times 120 μm 的矩形形状。

[0120] 测量由此获得的压电元件的压电常数和杨氏模量。特别地,通过使用阻抗分析器(商标名称:4294A,由 Agilent Technologies 制造)测量阻抗的频率依赖性。另外,从观察的共振频率和抗共振频率获得杨氏模量(GPa)和压电常数 d_{31} (pm/V)。压电常数 d_{31} 是具有负值的常数,并且,当所述常数的绝对值增大时,压电性能较高。

[0121] 获得的压电元件的杨氏模量 Y11 为 113GPa,并且,其压电常数 d_{31} 为 71pm/V。

[0122] 图 4 示出当通过使用 STEM 观察电极附近的获得的压电元件的截面时获得的图像。在该图中,最上层结构是电极。晶粒存在于电极下面。存在于电极附近的晶粒中的又细又弯的线状纹理是位错(位错线)。相互杂乱缠绕位错的区域是位错层。横向的周期纹理(分

别具有几百纳米的宽度的带)是畴区。

[0123] 另外,在图中沿与电极垂直的方向与电极接触的晶粒的粒径 R 具有约 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 的分布,并且,晶粒的大多数具有 $2\ \mu\text{m}$ 或更大的粒径 R。

[0124] 图 5 示出图 4 所示的图像的图像深度方向的图像强度分布。在位错层中,可以确认,图像强度增大(更亮)。这种情况下的位错层的厚度为 $2.7\ \mu\text{m}$ 。当通过能量分散 X 射线质谱仪(EDX)执行成分分析时,观察不到具有位错层的区域与不具有位错层的区域之间的成分差异。

[0125] (比较例 1)

[0126] 将作为例子描述没有位错层并且被添加有锰的压电元件。

[0127] 在以与例子 1 类似的方式执行包括极化处理和前面的步骤的处理之后,在不执行抛光的情况下获得没有位错层的压电元件。压电材料被加工为具有 $12\text{mm} \times 3\text{mm} \times 120\ \mu\text{m}$ 的矩形形状。

[0128] 图 6 示出当通过使用 STEM 观察电极附近的获得的压电元件的截面时获得的图像。可以确认,不存在位错层。

[0129] 获得的压电元件的杨氏模量为 125GPa ,并且,压电常数 d_{31} 为 61pm/V 。

[0130] 从例子 1 和比较例 1 可以发现,由于例子 1 的位错层的存在,杨氏模量减小并且压电常数提高约 16%。通过该测量获得的杨氏模量是整个样品的值。当通过纳米压痕方法测量表面附近的局部杨氏模量时,可以确认,在存在位错层的区域中,与其它的区域相比,杨氏模量局部减小。

[0131] 如上所述,确认通过引入位错层提高了压电元件的压电常数。

[0132] (例子 2)

[0133] 将作为例子描述具有位错层并且没有添加锰的压电元件。

[0134] 通过使用具有 100nm 的平均粒径的钛酸钡粒子(商标名称:BT-01,由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd 制造)作为原材料粒子,通过喷雾干燥器装置获得粒状粉末。在本例子中,不添加锰,并且,这是与例子 1 不同的点。

[0135] 以与例子 1 类似的方式执行随后的引入位错层和形成电极的步骤,并且获得本发明的压电元件。压电材料被加工为具有 $12\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的矩形形状。与例子 1 的情况同样,通过 STEM 观察截面,并且,执行 XRD 测量、XRF 测量和密度测量。

[0136] 结果,包含于例子 2 的压电元件中的压电材料是以钛酸钡为主要成分的钙钛矿单相晶体。与电极垂直的方向的晶粒的粒径 R 具有约 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 的分布,并且,晶粒的大多数具有 $2\ \mu\text{m}$ 或更大的粒径 R。在晶粒具有 $2\ \mu\text{m}$ 或更大的粒径 R 的情况下,存在具有 $150\text{nm} \sim$ 粒径 R 的范围中的厚度的位错层。另外,压电材料具有钛酸钡的理论密度的 95% 或更大的优选的密度值。

[0137] (比较例 2)

[0138] 将作为例子描述没有位错层并且没有添加锰的压电元件。

[0139] 以与例子 2 类似的方式执行包括极化处理和前面的步骤的处理,使得获得不具有位错层的压电元件。压电材料被加工为具有 $12\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的矩形形状。

[0140] 与例子 1 的情况同样,测量例子 2 和比较例 2 的压电元件中的每一个的阻抗的频率依赖性。由于各元件的极化切换不令人满意,因此,没有精确地获得压电常数和杨氏模

量;但是,暗示着与比较例 2 相比例子 2 的压电常数相对增大大约 3%。

[0141] (例子 3)

[0142] 将作为例子描述由小直径粒子形成、具有位错层并且添加有锰的压电元件。

[0143] 除了使用以下的烧结条件以外,以与例子 1 类似的方式获得本发明的压电元件。关于烧结条件,首先,在 600° C 执行脱脂 3 小时。随后,温度以 10° C/ 分钟的速度升高到 1010° C 并在 1010° C 保持 3 小时。

[0144] 随后,在温度以 20° C/ 分钟的速度升高到 1420° C 并然后保持 1 分钟之后,温度以 20° C/ 分钟的速度降低到 1010° C 并然后保持 3 小时。重复执行从 1010° C 升高到 1420° C 的步骤和从 1420° C 降低到 1010° C 的步骤。随后,在 1010° C 保持 10 小时之后,温度自发降低到室温。

[0145] 由于短时间段保持最高获得温度,因此,获得的压电元件由相对小的晶粒形成。

[0146] 以与例子 1 类似的方式执行随后的引入位错和形成电极的步骤,从而获得本发明的压电元件。压电材料被加工为具有直径为 10mm 且厚度为 10mm 的圆筒形状。与例子 1 的情况同样,通过 STEM 观察截面,并且,执行 XRD 测量、XRF 测量和密度测量。

[0147] 结果,包含于例子 3 的压电元件中的压电材料是以钛酸钡为主要成分的钙钛矿单相晶体。与电极垂直的方向的与电极接触的晶粒的粒径 R 具有约 2 μm ~ 5 μm 的分布,并且,几乎所有的与电极接触的晶粒都具有 2 μm 或更大的粒径 R。在具有 2 μm 或更大的粒径 R 的晶粒中,存在具有 120nm ~ 粒径 R 的范围中的厚度的位错层。另外,压电材料具有钛酸钡的理论密度的 97% 或更大的优选的密度值。

[0148] (比较例 3)

[0149] 将作为例子描述由小直径粒子形成、没有位错层并且添加有锰的压电元件。

[0150] 以与例子 3 类似的方式执行包括极化处理和前面的步骤的处理,使得获得没有位错层的压电元件。压电材料被加工为具有直径为 10mm 且厚度为 10mm 的圆筒形状。

[0151] 通过使用 d33 计(Piezo Meter System,由 PIEZOTEST 制造)评价例子 3 和比较例 3 的压电元件的压电特性。结果,由于例子 3 和比较例 3 的压电常数 d33 分别为 500pm/V 和 485pm/V,因此,可以确认,由于位错层的存在,压电常数趋于提高。

[0152] (例子 4)

[0153] 将作为例子描述由包含钙成分和锆成分的钛酸钡形成、具有位错层并且添加有锰的压电元件。

[0154] 具有 100nm 的平均粒径的钛酸钡粒子(商标名称:BT-01,由 Sakai Chemical Industry Co.,Ltd 制造)、具有 300nm 的平均粒径的钛酸钙粒子(商标名称:CT-03,由 Sakai Chemical Industry Co.,Ltd. 制造)和具有 300nm 的平均粒径的锆酸钙粒子(商标名称:CZ-03,由 Sakai Chemical Industry Co.,Ltd. 制造)分别以 85:10:5 的摩尔比被混合在一起。通过使用喷雾干燥器装置,醋酸锰(II)被粘附于混合粒子的表面上,由此形成粒状粉末。根据 ICP 质量分析,该粉末的锰含量为 0.18 质量%。随后,以与例子 1 类似的方式执行位错层的引入和电极的形成,由此形成本发明的压电元件。根据 XRF 测量,发现包含于该压电元件中的压电材料的成分按金属换算为包含 0.18 质量% 的锰的 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ 。

[0155] 压电材料被加工为具有 12mm×3mm×1mm 的矩形形状。与例子 1 的情况同样,通过

STEM 观察截面,并且,执行 XRD 测量、XRF 测量和密度测量。

[0156] 结果,包含于例子 4 的压电元件中的压电材料是以钙钡锆酸盐钛酸盐为主要成分的钙钛矿单相晶体。与电极垂直的方向的晶粒的粒径 R 具有约 $2\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 的分布,并且,几乎所有的与电极接触的晶粒具有 $2\mu\text{m}$ 或更大的粒径 R。在具有 $2\mu\text{m}$ 或更大的粒径 R 的晶粒中,存在具有 $180\text{nm} \sim$ 粒径 R 的范围中的厚度的位错层。另外,压电材料具有 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ 的理论密度的 97% 或更大的优选的密度值。

[0157] (比较例 4)

[0158] 将作为例子描述由包含钙成分和锆成分的钛酸钡形成、没有位错层并且添加有锰的压电元件。以与例子 4 类似的方式执行包括极化处理和前面的步骤的处理,使得获得没有位错层的压电元件。压电材料被加工为具有 $12\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的矩形形状。以与例子 1 类似的方式测量例子 4 和比较例 4 的压电元件的阻抗的频率依赖性。结果,发现例子 4 的压电元件的压电常数超过比较例 4 的元件的压电常数约 4%。

[0159] (例子 5)

[0160] 通过使用与例子 1 相同的压电材料,形成图 2A 和图 2B 所示的液体排出头。确认了在输入电信号后墨水排出。

[0161] (例子 6)

[0162] 通过使用与例子 1 相同的压电材料,形成图 3A 和图 3B 中的一个所示的超声马达。确认了根据交变电压的施加的马达的旋转行为。

[0163] (例子 7)

[0164] 通过使用与例子 1 相同的压电材料,形成图 7A 和图 7B 所示的灰尘去除装置。当散布塑料珠并施加交变电压时,确认了良好的灰尘去除率。

[0165] 虽然已参照示例性实施例说明了本发明,但应理解,本发明不限于公开的示例性实施例。所附权利要求的范围应被赋予最宽的解释以包含所有这样的修改以及等同的结构和功能。

[0166] 本申请要求在 2011 年 1 月 7 日提交的日本专利申请 No. 2011-001669 的和在 2011 年 12 月 15 日提交的日本专利申请 No. 2011-275097 的权益,在此通过引用并入其全部内容。

[0167] 工业适用性

[0168] 根据本发明,可以提供具有更高的压电常数的压电元件。由于是环保的,因此,本发明的压电元件可被用于使用压电元件的诸如液体排出头和超声马达的装置。

[0169] 附图标记列表

- [0170] 101 压电元件
- [0171] 102 独立液体室
- [0172] 103 振动板
- [0173] 105 排出端口
- [0174] 106 连通孔
- [0175] 107 共用液体室
- [0176] 108 缓冲层
- [0177] 202 转子

[0178]	205	转子
[0179]	201、204	振动体
[0180]	2012	压电元件
[0181]	2042	压电元件
[0182]	401、402	电极
[0183]	403	压电材料
[0184]	404	晶粒
[0185]	405	集合体
[0186]	407	位错层
[0187]	409	晶粒
[0188]	410	压电元件

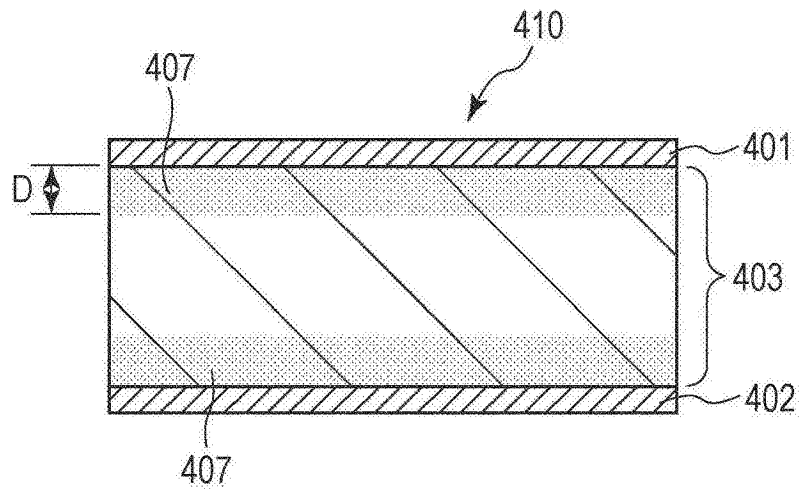


图 1A

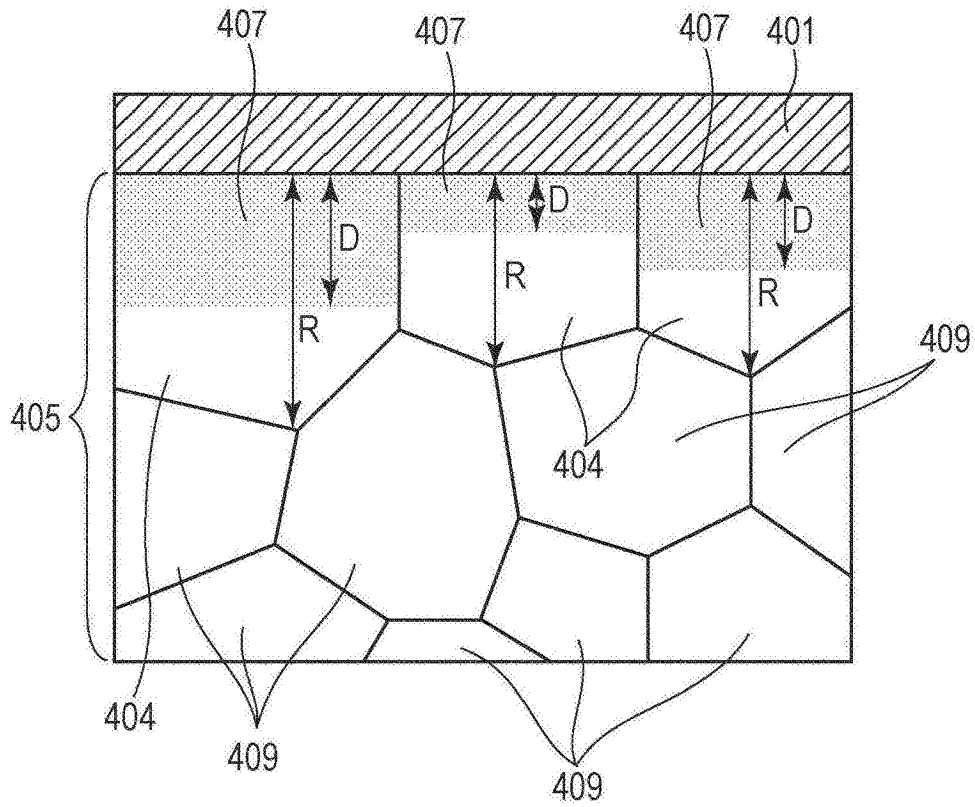


图 1B

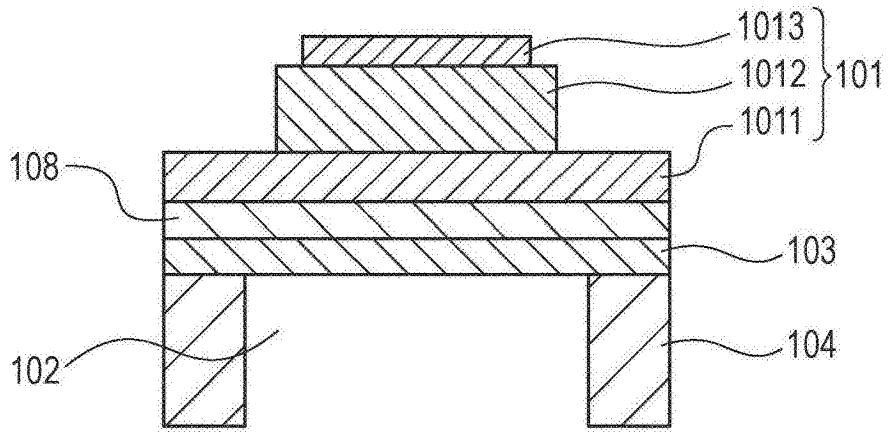


图 2A

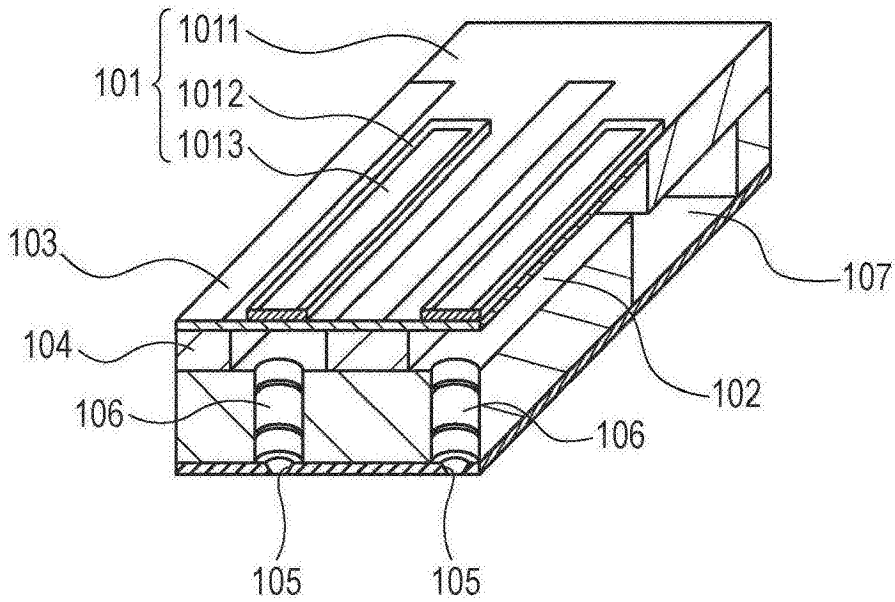


图 2B

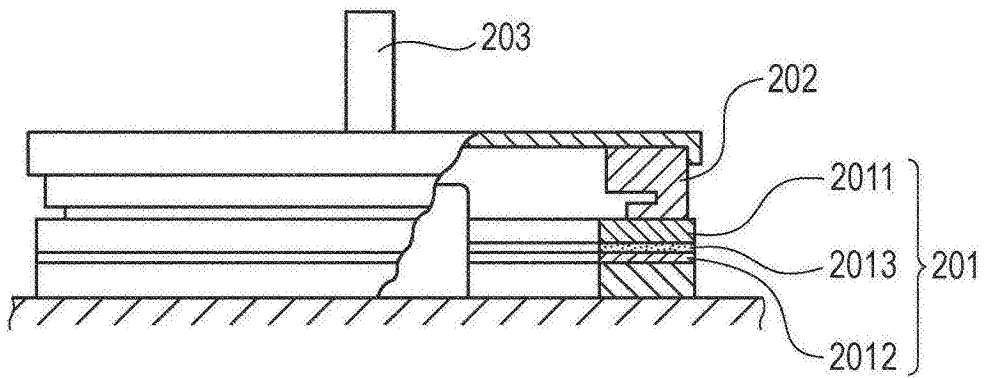


图 3A

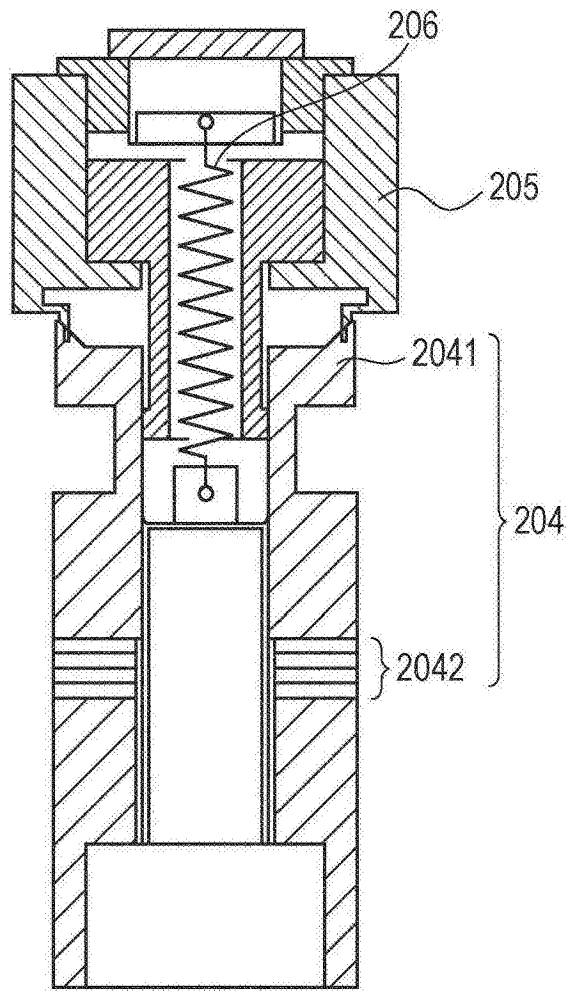


图 3B

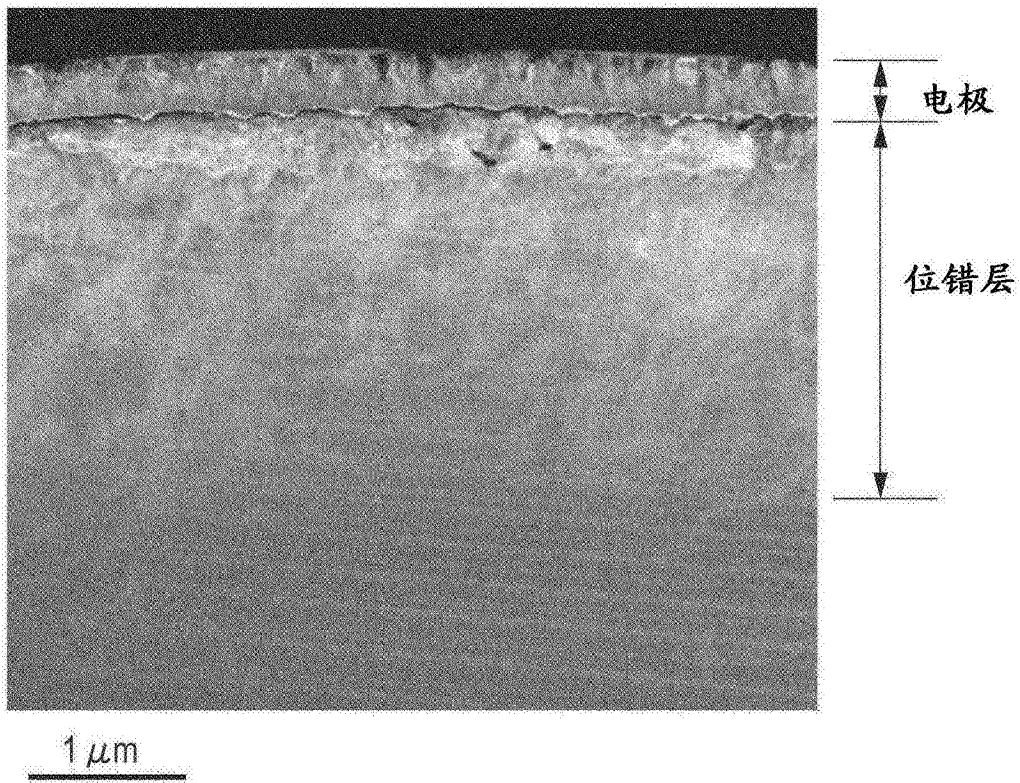


图 4

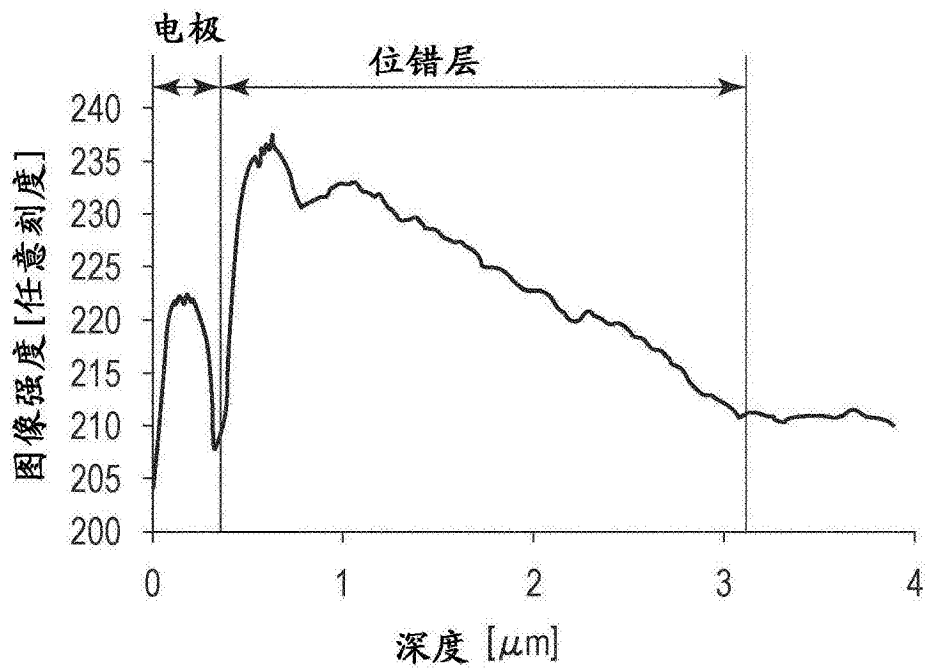


图 5

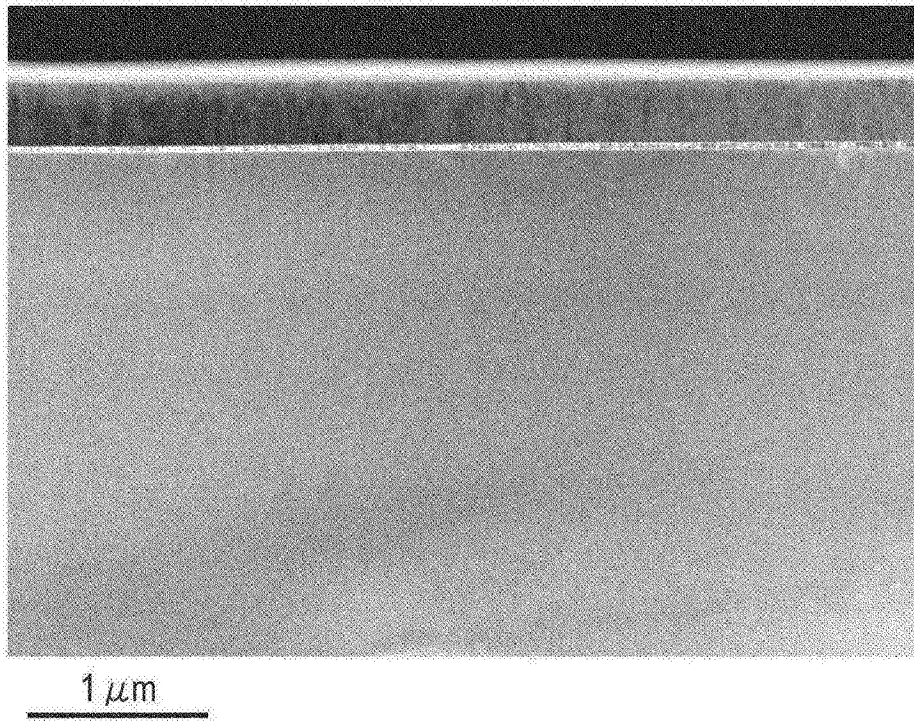


图 6

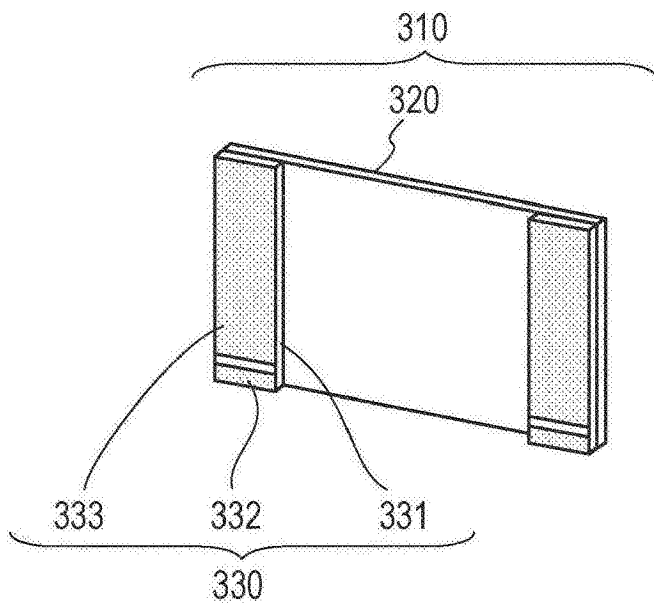


图 7A

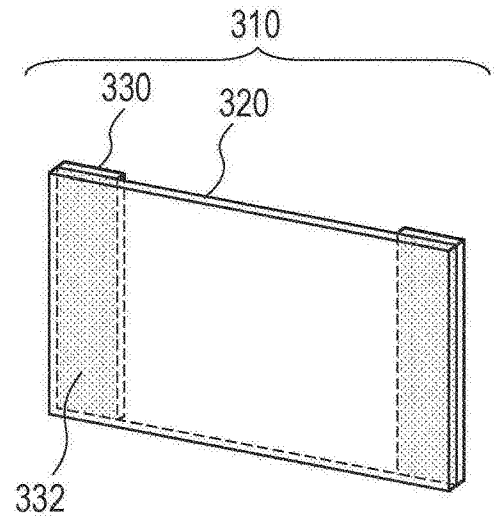


图 7B

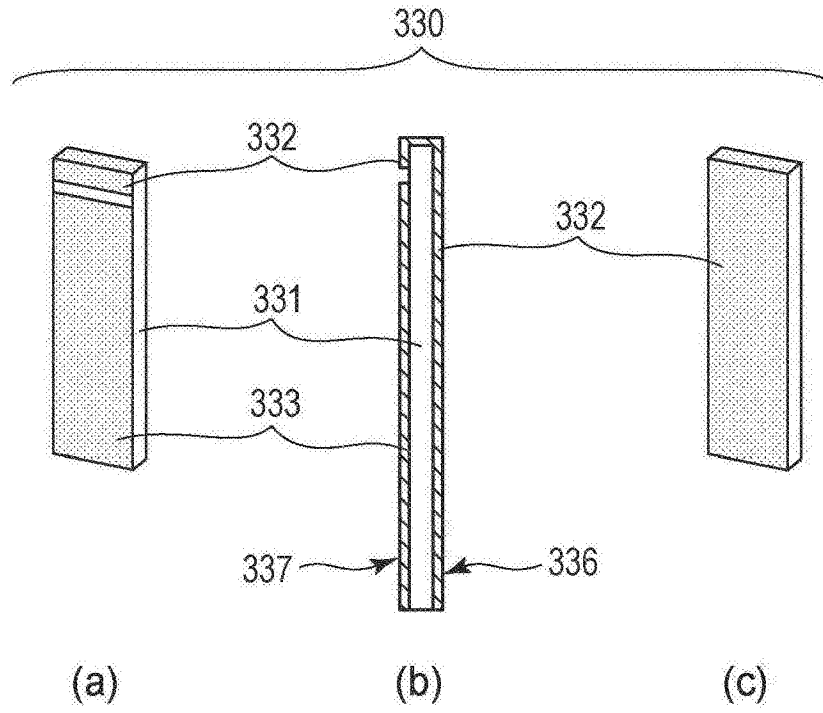


图 8

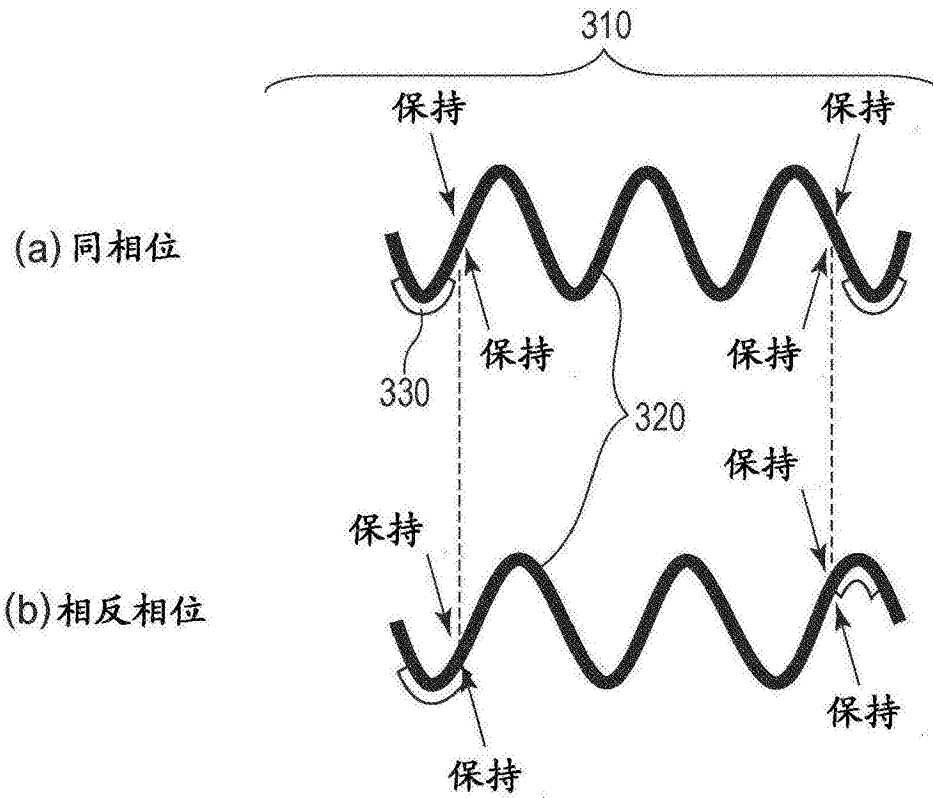


图 9