



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101490316 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200780026986. 8

(22) 申请日 2007. 07. 13

(30) 优先权数据

196114/2006 2006. 07. 18 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 01. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/064384 2007. 07. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02008/010583 EN 2008. 01. 24

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 伊福俊博 武田宪一 福井哲朗

舟窪浩

(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 康建忠

(51) Int. Cl.

B41J 2/16(2006. 01)

H01L 41/09(2006. 01)

H01L 41/187(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1745486 A, 2006. 03. 08, 说明书第 8 页第 15 行—第 16 页第 22 行、第 17 页第 13-23 行, 图 1-3.

US 2003/0038275 A1, 2003. 02. 27, 全文.

CN 1590102 A, 2005. 03. 09, 全文.

JP 特开 2001-80995 A, 2001. 03. 27, 说明书第 2-5 段, 摘要.

CN 1745486 A, 2006. 03. 08, 说明书第 8 页第 15 行—第 16 页第 22 行、第 17 页第 13-23 行, 图 1-3.

CN 1274954 A, 2000. 11. 29, 全文.

审查员 游雪兰

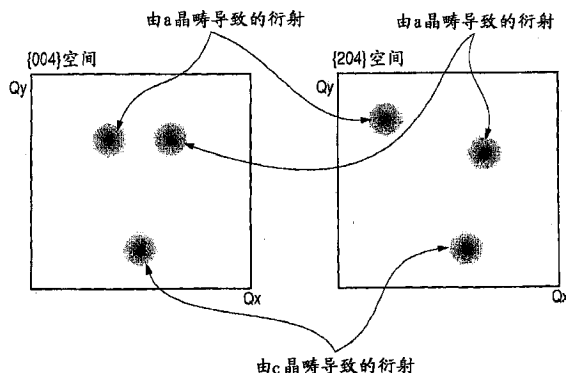
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 13 页

(54) 发明名称

压电物质、压电元件及使用压电元件的液体排出头和液体排出设备

(57) 摘要

一种压电物质, 其由  $ABO_3$  制成的钙钛矿型结构的氧化物制成, 其中 A 的主要组分是 Pb, B 的主要组分含有 Nb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In 以及 Fe 中的至少两种元素以及 Ti, 其特征在于是具有四方晶的 a 晶畴和 c 晶畴的单轴取向晶体或单晶体。



CN 101490316 B

1. 一种压电物质,其由  $ABO_3$  制成的钙钛矿型结构的氧化物制成,其中 A 的主要组分是 Pb, B 的主要组分含有 Nb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In 以及 Fe 中的至少两种元素以及 Ti,其特征在于所述压电物质是具有四方晶的 a 晶畴和 c 晶畴的单轴取向晶体或单晶体,

其中,晶体相具有赝立方晶、菱面体晶以及单斜晶中的任一个以及四方晶;以及

其中,所述氧化物由  $(Pb_k, \alpha_l)_x(Mg_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_yO_3$  表示,其中满足  $1 \leq x/y < 1.5$ ,  $k+l = 1$ ,  $0.7 \leq k \leq 1$ ,  $0 \leq l \leq 0.3$ ,  $m+n+o+p = 1$ ,  $0.1 < m < 0.3$ ,  $0.3 < n < 0.5$ ,  $0.2 < o < 0.4$  以及  $0 \leq p < 0.3$ ,  $\alpha$  含有从 La、Ca、Ba、Sr、Bi 以及 Sb 中选择的任何一种元素,  $\beta$  含有从 Pb、Sc、In、Yb、Ni、Ta、Co、W、Fe 以及 Sn 中选择的任何一种元素。

2. 一种压电物质,其由  $ABO_3$  制成的钙钛矿型结构的氧化物制成,其中 A 的主要组分是 Pb, B 的主要组分含有 Nb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In 以及 Fe 中的至少两种元素以及 Ti,其特征在于所述压电物质是具有四方晶的 a 晶畴和 c 晶畴的单轴取向晶体或单晶体,

其中,晶体相具有赝立方晶、菱面体晶以及单斜晶中的任一个以及四方晶;以及

其中,所述氧化物由  $(Pb_k, \alpha_l)_x(Sc_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_yO_3$  表示,其中,满足  $1 \leq x/y < 1.5$ ,  $k+l = 1$ ,  $0.7 \leq k \leq 1$ ,  $0 \leq l \leq 0.3$ ,  $m+n+o+p = 1$ ,  $0.1 < m < 0.4$ ,  $0.1 < n < 0.4$ ,  $0.3 < o < 0.5$  以及  $0 \leq p < 0.3$ ,  $\alpha$  含有从 La、Ca、Ba、Sr、Bi 以及 Sb 中选择的任何一种元素,  $\beta$  含有从 Pb、Ta、In、Yb、Mg、Ni、Co、W、Fe 以及 Sn 中选择的任何一种元素。

3. 一种压电物质,其由  $ABO_3$  制成的钙钛矿型结构的氧化物制成,其中 A 的主要组分是 Pb, B 的主要组分含有 Nb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In 以及 Fe 中的至少两种元素以及 Ti,其特征在于所述压电物质是具有四方晶的 a 晶畴和 c 晶畴的单轴取向晶体或单晶体,

其中,晶体相具有赝立方晶、菱面体晶以及单斜晶中的任一个以及四方晶;以及

其中,所述氧化物由  $(Pb_k, \alpha_l)_x(Zn_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_yO_3$  表示,其中,满足  $1 \leq x/y < 1.5$ ,  $k+l = 1$ ,  $0.7 \leq k \leq 1$ ,  $0 \leq l \leq 0.3$ ,  $m+n+o+p = 1$ ,  $0.2 < m < 0.4$ ,  $0.5 < n < 0.7$ ,  $0.05 < o < 0.2$ , 以及  $0 \leq p < 0.3$ ,  $\alpha$  含有从 La、Ca、Ba、Sr、Bi 以及 Sb 中选择的任何一种元素,  $\beta$  含有从 Pb、Sc、In、Yb、Ni、Ta、Co、W、Fe、Sn 以及 Mg 中选择的任何一种元素。

4. 一种压电物质,其由  $ABO_3$  制成的钙钛矿型结构的氧化物制成,其中 A 的主要组分是 Pb, B 的主要组分含有 Nb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In 以及 Fe 中的至少两种元素以及 Ti,其特征在于所述压电物质是具有四方晶的 a 晶畴和 c 晶畴的单轴取向晶体或单晶体,

其中,晶体相具有赝立方晶、菱面体晶以及单斜晶中的任一个以及四方晶;以及

其中,所述 a 晶畴和 c 晶畴的至少一部分具有孪晶的镜像关系,该孪晶的 NON 面被构成双面,其中 N 是整数。

5. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述的压电物质,其被形成为具有  $1 \mu m$  到  $10 \mu m$  的范围内的厚度的膜,其中所述范围包含  $1 \mu m$  和  $10 \mu m$ 。

6. 一种压电元件,其具有在基板上的第一电极膜、压电膜以及第二电极膜,其特征在于该压电膜包括根据权利要求 5 所述的压电物质,并且能够由所述第一电极膜和所述第二电极膜沿所述压电膜的厚度方向施加电场。

7. 根据权利要求 6 所述的压电元件,其中所述压电膜处于  $\langle 100 \rangle$  取向。

8. 根据权利要求 6 所述的压电元件,其中所述第一电极膜包括具有  $\langle 100 \rangle$  取向的钙钛矿型结构的氧化物。

9. 根据权利要求 6 所述的压电元件,包括含有其表面是面 (100) 的 Si 的部分作为所述

基板,并且使用在所述含有 Si 的部分上具有缓冲层的基板。

10. 一种液体排出头,其包括排出液体的排出口和用于从所述排出口排出液体的压电元件,其特征在于所述压电元件是根据权利要求 6 所述的压电元件。

11. 一种液体排出设备,其具有液体排出头和该液体排出头被安装在其上的安装部,其特征在于该液体排出头是根据权利要求 10 所述的液体排出头。

## 压电物质、压电元件及使用压电元件的液体排出头和液体排出设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及压电物质、压电元件以及使用压电元件的液体排出头和液体排出设备。

### 背景技术

[0002] 近年来,在便携式信息装置领域、化学和医疗领域中,压电致动器作为取代电磁电动机的新电动机引起了关注,这是因为其使得电动机的小型化和高致密性(densification)成为可能。压电致动器在其驱动时不会产生电磁噪声,并且不受噪声影响。此外,作为制造以微机械为代表的亚毫米级尺寸的设备的零件,压电致动器引起了关注,并且要求小型压电薄膜元件作为其驱动源。

[0003] 对于用于压电元件的压电材料,通常,普遍采用以下方式来获得:利用诸如机械加工和抛光的技术来以期望的尺寸和厚度精细地形成烧结块(compact)或单晶部件,作为施加了热处理以获得作为压电物质的特性的体材料(bulk material)。此外,当形成小型压电薄膜元件时,通常采用以下方法:通过使用诸如印刷方法的方法,在诸如金属或硅的基板上的预定位置处涂敷并煅烧绿色片状压电物质,来直接形成压电薄膜元件。来自绿色片的这种块(compact)的厚度是几十到几百微米,在压电物质的上侧和下侧设置电极,并通过电极施加电压。

[0004] 迄今为止,通过使用诸如如上所述的机械加工或抛光的技术精细地形成压电物质作为体材料,或者使用绿色片状压电物质,制成了用作液体排出头的小压电元件。作为使用这种压电薄膜元件的装置,例如,存在具有单压电晶片(unimorph)型压电薄膜元件结构的液体排出头。液体排出头配备有与馈墨室相连通的压力室,和与压力室相连通的墨排出孔,在压力室中设置并且构造有接合有压电元件或者其中直接形成有压电元件的振动板(diaphragm)。在这种结构中,通过产生弯曲振动来压缩压力室中的墨,从墨排出口排出墨滴,所述弯曲振动是通过压电元件施加预定电压使压电元件扩张和收缩而产生的。

[0005] 尽管通过使用上述压电物质的这种操作,彩色喷墨打印机目前已经普及,但是还需要在它们的打印性能、尤其是更高分辨率、高速打印方面进行增强。因此,已经尝试利用其中液体排出头已经被小型化的多喷嘴头结构来实现高分辨率和高速打印。为了对液体排出头进行小型化,必须对用于排出墨的压电元件进行进一步小型化。此外,最近,将液体排出头应用于诸如布线的直写(straight writing)的工业应用的尝试也已经很活跃。此时,需要以更高分辨率在处理表面上对具有更多种特性的液体进行构图,因此,需要更高性能的液体排出头。

[0006] 近年来,由于微机械技术的发展,已经进行如下研究:通过将压电物质形成为薄膜,并且使用已经在半导体中使用的精细处理技术,来开发高度精确的微压电元件。具体来说,在应用于压电致动器的情况下,通过诸如溅射方法、化学气相淀积方法、溶胶凝胶方法、气体淀积方法以及脉冲激光淀积方法之类的膜方法形成的压电膜的厚度通常为几百纳米

到几十微米。为该压电膜设置电极,并通过这些电极施加电压。

[0007] 另一方面,对结合压电元件的小型化、具有更大压电性质的高性能压电材料的研究也很活跃。通常,当沿单晶压电物质的固有极化方向施加电场时,认为获得了高压电特性,但是最近已经进行了执行称为晶畴(domain)工程的晶畴控制作为一种增强压电物质的压电性的方法的研究。例如,作为一种松弛剂单晶压电物质,已知 $\{Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3\}_{1-x}-(PbTiO_3)_x$ (铋酸铅-钛酸铅:PZN-PT)。在该松弛剂单晶压电物质中,报道了通过执行晶畴控制实现的压电常数的极大提高。即,在Ceramics Vol. 40, (8), 2005, P. 600(参考文件1:非专利文献1)中,报道了在该材料中获得了沿自发极化方向的压电常数 $d_{33}$ 的30倍或更大(2500-2800pC/N)的压电常数。

[0008] 此外,以例如 $\{Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3\}_{1-x}-(PbTiO_3)_x$ (镁酸铅-钛酸铅:PMN-PT)为代表的基于松弛剂的单晶压电物质尤其表现出极好的压电性。在美国专利第5804907号的说明书(专利文献1)中,描述了当沿PMN-PT单晶压电物质的<001>方向施加电场时获得了大压电性。该压电性是通过PMN-PT(通常说PMN-PT的压电性很好)的四方晶(tetragonal)与赝立方晶(pseudo cubic)之间的准同型相界(morphotropic phase boundary, MPB)附近的赝立方晶侧调节组分,并且对<100>方向施加电压来实现的。这在该专利的图2b的相图中被示出。

[0009] 认为:在通过通常称为工程晶畴结构的晶畴工程施加电场之后,通过利用可逆晶体的相变换(菱面体晶、赝立方晶->四方晶),松弛剂单晶材料表现出大的压电性。

[0010] 然而,通常,如日本专利第3,397,538号的说明书(专利文献2)中描述的,这种单晶压电物质是通过PMN-PT的熔剂熔融(flux melting)来合成的。如上所述,需要通过诸如机械加工和抛光的技术对这种体状态的压电物质进行精细的成形,因此,难以应用于高精度的微压电元件。

[0011] 然后,已经研究了使用诸如溅射方法、化学气相淀积方法、溶胶凝胶方法、气体淀积方法以及脉冲激光淀积方法之类的膜方法将这种压电物质形成为膜。在以下文献中,已经报道了通过PLD方法将PMN-PT薄膜形成为膜。-Applications of Ferroelectrics, 2002, ISAF2002, proceedings of the 13th IEEE International Symposium P133-136(非专利文献2)。然而,即使它是上述压电性高的压电材料,当利用它通过薄膜形成方法来形成压电膜时,仍未实现原本期望的这种高压电性。

[0012] 另一方面,以 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (锆钛酸铅:PZT)为代表,日本特开申请第H08-116103号(专利文献3)描述了一种在通过薄膜形成方法形成表现出极好的铁电性、热电性以及压电性的材料时将晶体取向控制到单晶(001)的方法。日本特开申请第2000-332569号(专利文献4)和美国专利第6,198,208号说明书(专利文献5)提出了一种使用其中四方晶结构的取向(100)与取向(001)相混合的90度晶畴的方法。然而,由于在上述方法中不能使用具有良好特性的MPB区域,因此尚未实现原本期望的这种高压电性。

## 发明内容

[0013] 如上所述,在执行压电物质的有效应用时确认作为压电物质膜的最优材料、晶体结构、取向等是个大的课题。那么,本发明的一个目的是提供一种解决上述问题并且具有大的压电性的压电物质和压电元件。本发明的另一目的是提供一种压电物质,其适合于展现

出均匀并且高的排出性能并且可以按更高的分辨率在经处理的表面上执行具有更多不同特性的液体的构图的液体排出头。本发明的还一目的是提供一种使用该压电物质的液体排出头和液体排出设备。

[0014] 本发明的一种压电物质是由  $ABO_3$  制成的钙钛矿型结构的氧化物制成的压电物质，其中 A 的主要组分是 Pb, B 的主要组分含有 Nb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In 以及 Fe 中的至少两种元素以及 Ti, 其特征在于是具有四方晶的 a 晶畴和 c 晶畴的单轴取向晶体或单晶体。

[0015] 本发明的压电元件是具有基板上的第一电极膜、压电膜以及第二电极膜的压电元件，其特征在于上述压电膜由上述压电物质被形成为具有在  $1\ \mu\text{m}$  或更厚和  $10\ \mu\text{m}$  或更薄的范围内的厚度的膜，并且可以由上述第一电极膜和上述第二电极膜沿上述压电膜的厚度方向施加电场。

[0016] 本发明的一种液体排出头是配备有排出口和用于从所述排出口排出液体的压电元件的液体排出头，其特征在于上述压电元件是具有上述结构的压电元件。

[0017] 本发明的一种液体排出设备的特征在于具有具有上述结构的液体排出头。

[0018] 本发明的压电物质是由  $ABO_3$  制成的氧化物制成的压电物质，其中 A 的主要组分是 Pb, B 的主要组分含有 Nb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In 以及 Fe 中的至少两种元素以及 Ti, 并且被形成为具有四方晶的 a 晶畴和 c 晶畴的单轴取向晶体或单晶体。通过使用该压电物质，可以获得采用具有大压电性的压电物质（压电膜）的压电元件。此外，通过使用该压电物质，可以获得这样的液体排出头，即，其展现出均匀并且高排出性能，并且可以按进一步更高的分辨率在经处理的表面上执行具有更多种不同特性的液体的构图。

## 附图说明

[0019] 图 1 是用于描述本发明的压电膜的双晶结构的图。

[0020] 图 2 是通过本发明的压电膜的 X 射线衍射进行的倒易晶格 (reciprocal lattice) 映射的示意图。

[0021] 图 3 是本发明的单轴晶体的示意图和通过 X 射线衍射的正电极的点图。

[0022] 图 4 是本发明的单晶体的示意图和通过 X 射线衍射的正电极的点图。

[0023] 图 5 是例示了本发明中的脉冲 MOCVD 方法的示例的示意图。

[0024] 图 6 是例示了本发明中的磁控管溅射 (magnetron sputtering) 方法的示例的示意图。

[0025] 图 7 是本发明的压电薄膜元件的截面示意图。

[0026] 图 8 是液体排出头的结构的部分示意立体图。

[0027] 图 9 是沿图 8 例示的液体排出头的宽度方向的截面示意图。

[0028] 图 10 是从上面侧（排出口侧）观察到的图 8 所例示的液体排出头的示意图。

[0029] 图 11 是从上面侧（排出口侧）观察到的图 8 所例示的液体排出头的示意图。

[0030] 图 12 是例示了本发明的液体排出头的制造工艺示例的示意图。

[0031] 图 13 是例示了本发明的液体排出头的制造工艺示例的示意图。

[0032] 图 14 是例示了本发明的液体排出头的制造工艺示例的示意图。

[0033] 图 15A、15B、15C、15D、15E 以及 15F 是例示了本发明的液体排出头的制造工艺示例

的示意图。

[0034] 图 16 是例示了一种液体排出设备的示例的立体图。

[0035] 图 17 是例示了液体排出设备的示例的立体图。

[0036] 图 18 是例示了压电特性的一种评估方法的示意图。

[0037] 图 19 是例示了压电特性的一种评估方法的示意图。

[0038] 图 20 是例示了压电特性的一种评估方法的示意图。

[0039] 图 21 是例示了在本发明的脉冲 MOCVD 膜形成中材料馈送时间序列的示意图。

## 具体实施方式

[0040] 根据本发明的压电物质由  $ABO_3$  制成的钙钛矿型结构的氧化物制成,其中 A 的主要组分是 Pb, B 的主要组分含有 Nb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In 以及 Fe 中的至少两种元素以及 Ti, 并且以具有四方晶的 a 晶畴和 c 晶畴的单轴取向晶体或单晶体为特征。该压电物质具有作为 1 微米或更大并且 10 微米或更小的膜厚度的薄膜的可成形性, 并且所获得的压电膜可适用于液体排出头等。

[0041] 本发明的压电元件是一种包括基板上的第一电极膜、压电膜以及第二电极膜的压电薄膜元件, 并且使用具有上述结构的压电物质膜作为压电膜。通过从第一和第二电极膜沿压电膜的厚度方向施加电场, 该压电元件可以获得压电性质。使用该压电元件可以制造液体排出头和液体排出设备。

[0042] 作为本发明的压电物质为何具有大压电性的原因之一, 可以考虑由于施加的电场而产生的晶体相变的可能性。此外, 作为另一原因, 认为发生了从 a 晶畴到 c 晶畴的晶畴变换。此外, 由于本发明的压电物质是具有 a 晶畴和 c 晶畴的膜, 可以考虑很容易发生由于施加的电场而导致晶体相变的可能性。通过利用晶畴工程, 基于在上述施加的电场之后晶体的相变以及与该电场不水平的晶畴 (例如, 具有沿大致垂直方向的极化的晶畴) 的旋转 (变换), 可以获得比材料原本具有的极化位移要大的压电位移。然而, 需要非常高的能量来表现出这种压电位移。非专利文献 1 报道了减小晶畴大小作为通过执行晶畴控制来增强压电性的一个方向是有效的。为此, 为了减小被施加晶畴工程的压电物质的压电位移的能量, 重要的是在该压电物质中诱发了晶体相变和晶畴的旋转的这种晶畴结构。

[0043] 当晶畴大小变小时, 晶畴会具有“微小波动”, 因此, 减小了晶畴工程的压电位移的能量。具体来说, 为了在具有许多薄膜应力和晶格缺陷的膜中应用晶畴工程以获得大压电位移, 尤其重要的是在具有这种微小波动的状态下对晶畴进行控制。这样, 认为本发明的压电物质具有高压电性的原因是因为发生了在施加的电场之后晶体的相变, 和与该电场不水平的晶畴 (例如, 具有沿大致垂直方向的极化的晶畴) 的旋转 (变换)。此外, 尽管本发明的压电物质具有复杂的晶畴结构, 但是认为由于存在这些晶畴, 在该压电物质中会诱发晶体相变和晶畴变换, 并且减小了晶畴工程的压电位移的能量, 以使得能够具有高的压电性。

[0044] 以下将基于附图对本发明实施例进行描述。

[0045] (压电薄膜元件)

[0046] 本发明的压电元件 10 (其中将压电薄膜制成为薄膜) 是一种包括第一电极膜、压电膜以及第二电极膜的压电薄膜元件, 图 7 例示了详情。图 7 是该压电薄膜元件的截面图。在该图中, 标号 6 表示第一电极, 标号 7 表示压电膜, 标号 8 表示第二电极。尽管将压电薄

膜元件 10 的截面形状示出为矩形,但是梯形或倒梯形也是足够的。所例示的压电薄膜元件 10 形成在基板 5 上,第一电极膜 6 成为下电极,第二电极膜 8 成为上电极。电极的上下关系并不限于此,而是也可以采用第一电极膜 6 成为上电极的结构。其原因在于在器件制造时的制造方法,并且任一个均可获得本发明的效果。此外,在基板 5 与下电极膜 16 之间可以存在缓冲层 9。

[0047] 本发明的压电薄膜元件 10 可以如下制成:在基板 5 或形成在基板 5 上的缓冲层 9 上形成第一电极膜 6,接着在其上形成压电膜 7,进而形成第二电极膜 8。

[0048] (压电膜)

[0049] 本发明的压电膜 7 由通式  $ABO_3$  制成的具有钙钛矿型结构的氧化物制成,其中 A 的主要组分是 Pb, B 的主要组分含有 Nb、Mg、Zn、Sc、Cd、Ni、Mn、Co、Yb、In 以及 Fe 中的至少两种元素以及 Ti。可以列举以下各氧化物材料作为合适的具体示例。

[0050] (1) 使用以  $(Pb_k, \alpha_1)_x (Mg_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_y O_3$  (其中,满足  $1 \leq x/y < 1.5, k+1 = 1, 0.7 \leq k \leq 1, 0 \leq l \leq 0.3, m+n+o+p = 1, 0.1 < m < 0.3, 0.3 < n < 0.5, 0.2 < o < 0.4$ , 并且  $0 \leq p < 0.3$ ,  $\alpha$  含有从 La、Ca、Ba、Sr、Bi 以及 Sb 中选择的任何一种元素,  $\beta$  含有从 Pb、Sc、In、Yb、Ni、Ta、Co、W、Fe 以及 Sn 中选择的任何一种元素) 表示的镁酸铌酸钛酸作为主要组分的氧化物材料。

[0051] (2) 使用以  $(Pb_k, \alpha_1)_x (Sc_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_y O_3$  (其中,满足  $1 \leq x/y < 1.5, k+1 = 1, 0.7 \leq k \leq 1, 0 \leq l \leq 0.3, m+n+o+p = 1, 0.1 < m < 0.4, 0.1 < n < 0.4, 0.3 < o < 0.5$  并且  $0 \leq p < 0.3$ ,  $\alpha$  含有从 La、Ca、Ba、Sr、Bi 以及 Sb 中选择的任何一种元素,  $\beta$  含有从 Pb、Ta、In、Yb、Mg、Ni、Co、W、Fe 以及 Sn 中选择的任何一种元素) 表示的铌酸铌酸钛酸作为主要组分的氧化物材料。

[0052] (3) 使用以  $(Pb_k, \alpha_1)_x (Zn_m, Nb_n, Ti_o, \beta_p)_y O_3$  (其中,满足  $1 \leq x/y < 1.5, k+1 = 1, 0.7 \leq k \leq 1, 0 \leq l \leq 0.3, m+n+o+p = 1, 0.2 < m < 0.4, 0.5 < n < 0.7, 0.05 < o < 0.2$  以及  $0 \leq p < 0.3$ ,  $\alpha$  含有从 La、Ca、Ba、Sr、Bi 以及 Sb 中选择的任何一种元素,  $\beta$  含有从 Pb、Sc、In、Yb、Ni、Ta、Co、W、Fe、Sn 以及 Mg 中选择的任何一种元素) 表示的锌酸铌酸钛酸作为主要组分的氧化物材料。

[0053] 此外,在本发明的压电膜中,上述压电物质是具有四方晶的 a 晶畴和 c 晶畴的单轴取向晶体或单晶体。对于在此情况下的单轴取向或单晶体,尤其合适的是  $\langle 100 \rangle$  取向。此外,对于本发明的压电膜,合适的是压电物质的晶体相具有四方晶,以及立方晶、菱面体晶 (rhombohedral) 和单斜晶 (monoclinic) 中的任何一个。

[0054] 作为本发明的压电膜具有大压电性的原因之一,可以考虑立方晶、菱面体晶以及单斜晶体的晶体由于沿膜厚度方向施加的电场而相变成四方晶晶体的可能性。此外,发生从 a 晶畴到 c 晶畴的晶畴变换被认为是另一原因。再者,由于本发明的压电膜是具有 a 晶畴和 c 晶畴的膜,可以考虑容易发生因施加的电场的晶体相变的可能性。

[0055] 再者,在本发明的压电膜中,合适的是, a 晶畴和 c 晶畴的至少一部分具有孪晶 (其  $(N0N)$  ( $N$  是整数) 面成为双面) 的镜像关系。这是因为当压电膜具有这种孪晶时上述晶畴变换变得更容易进行。此外,同时,这是因为它会成为这样的结构,即,由于孪晶的双面是  $\{110\}$ , 更容易释放在制造压电薄膜元件时产生的内应力。

[0056] 本发明中可以使用的孪晶是指这样的晶体,即,在该晶体中,通过将其上存在构成

压电膜的晶体的面形成成为双面,镜像关系保持为真。作为一个代表性示例,具有如图 1 所示的镜像关系的晶体是可以由本发明使用的孪晶。图 1 是其晶体为四方晶并且具有 a 晶畴和 c 晶畴的晶体结构的示意图。该 c 晶畴具有沿与厚度方向相垂直的方向 (100) (即,厚度方向的 [001]) 的晶轴。此外,a 晶畴具有沿与厚度方向存在一定偏移的方向的 (100) (即,沿与膜内方向存在一定偏移的方向的 [001]) 的晶轴。通过使 (101) 成为双面,a 晶畴与 c 晶畴存在孪晶的镜像关系。在此情况下的所述一定偏移的量值是从与四方晶的晶格的 a 轴长度和 c 轴长度存在正切关系的角度的两倍减去  $90^\circ$  的程度。这随膜应力 (membrane stress) 等的变化很小。通常,由孪晶产生的上述一定偏移约为几度,因为由通式  $ABO_3$  制成的钙钛矿复合氧化物 (perovskite multiple oxide) 的单位晶格 (unit lattice) 相对来说接近立方晶。在此,图 1 中的箭头示出了 [001] 轴的方向。

[0057] 如上所述,将具有如图 1 所示的镜像关系的孪晶例示为本发明的孪晶的代表性示例。然而,在本发明的压电膜中,合适的是, a 晶畴和 c 晶畴的至少一部分具有孪晶 (其 (NON) (N 是整数) 面成为双面) 的镜像关系,即使它是除图 1 的孪晶以外的孪晶,必要的是 (NON) 面 (N 是整数) 是双面。例如,即使 c 晶畴具有沿与从厚度方向倾斜约  $5^\circ$  的方向相垂直的方向的 (100), a 晶畴与 c 晶畴之间的所述一定偏移的量值可以不是从与四方晶的晶格的 a 轴长度和 c 轴长度存在正切关系的角度的两倍减去  $90^\circ$  的程度。再者, a 晶畴和 c 晶畴可以由还在多个结构上存在显著差别的多个晶畴形成。

[0058] 此外,对于本发明的压电膜的膜厚度,合适的是 1 微米到 10 微米 (包括这两个值)。这是因为在小于 1 微米的情况下可能难以将具有上述 a 晶畴和 c 晶畴的四方晶的晶体相与立方晶、菱面体晶以及单斜晶中的任一个的晶体相混合起来。此外,在大于 10 微米的情况下,可能难以通过诸如溅射的薄膜方法来形成压电膜。

[0059] 在此,本发明的单轴取向或单晶体的 a 晶畴 (其取  $\langle 100 \rangle$  取向) 是具有相对于基板表面在  $\pm 10^\circ$  范围内的面 (100) (即,相对于厚度方向在  $\pm 10^\circ$  的范围内的取向 [100] 的晶轴) 的晶畴的通称。此外,本发明的单轴取向或单晶体的 c 晶畴 (其取  $\langle 100 \rangle$  取向) 是具有相对于压电膜中的基板表面在  $\pm 10^\circ$  范围内的面 (001) (即,相对于厚度方向在  $\pm 10^\circ$  的范围内的取向 [001] 的晶轴) 的晶畴的通称。

[0060] 在此,本发明中的取向是指具有沿膜厚度方向的单晶体取向。例如, $\langle 100 \rangle$  取向是沿压电膜的厚度方向的晶轴沿  $\langle 100 \rangle$  方向对准。

[0061] 可以通过 X 射线分析的倒易晶格映射方法来确认 a 晶畴和 c 晶畴、晶体相以及孪晶结构。可以通过在施加的电场下执行上述 X 射线衍射来确认施加的电场时的晶畴变换以及晶体相变。可以采用 X 射线分析  $\theta - 2\theta$  方法、摇摆曲线 (rocking curve) 方法或非对称表面的极点测量方法来确认单晶体膜和单轴取向膜。尽管通过 X 射线衍射可以容易地确认压电膜的晶体结构,但是除上述 X 射线衍射以外,例如,还可以利用透射电子显微镜 (TEM) 等通过截面观察来确认它。此外,可以利用感应耦合等离子体原子发射光谱设备、X 射线荧光等通过组分分析 (ICP 组分分析) 来确认组分的比  $Zr/(Zr+Ti)$ 。

[0062] 在此,可以使用 X 射线衍射来确认压电膜是否具有取向。例如,在  $\langle 100 \rangle$  取向的情况下,对于在 X 射线衍射的  $2\theta/\theta$  测量中由压电膜产生的峰,仅检测到  $\{L00\}$  面 ( $L = 1, 2, 3, \dots, n; n$  是整数) (如  $\{100\}$  和  $\{200\}$ ) 的峰。此外,本发明中的  $\{100\}$  是对通常以 (100)、(010)、(001) 等表示的总共 6 个面的通称表达式,类似的是,本发明中的  $\langle 100 \rangle$  是对

通常以 [100]、[010]、[001] 等表示的总共 6 个取向的通称表达式。例如,当晶系是立方晶时,[100] 与 [001] 相同,但是在四方晶或菱面体晶的情况下应当区分它们。然而,即使是四方晶或菱面体晶,具有钙钛矿型结构的晶体也具有接近立方晶的晶格常数的晶格常数。因此,在本发明中,以  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  对四方晶的 [100] 和 [001] 和菱面体晶的 [111] 进行通用命名:

[0063] (公式 1)

[0064]  $\overline{[111]}$

[0065] 此外,将以下公式写成“1 横”:

[0066] (公式 2)

[0067]  $\overline{1}$

[0068] 在本发明中,例如,在四方晶中,即使同时存在作为极化方向的 [001] 和作为非极化方向的 [100] 和 [010],其也是具有  $\langle 100 \rangle$  单晶体取向的  $\langle 100 \rangle$  取向。此外,在本发明中,例如,当诸如四方晶、菱面体晶以及单斜晶之类的多个晶体相混合时(混合相),当由孪晶等产生的晶体混合时,以及当存在位错(dislocation)、缺陷等时,在广义上将它们视为  $\langle 100 \rangle$  取向。这是因为,在晶畴工程表达方面不缺乏,因为当这种相和孪晶相混合时  $\langle 100 \rangle$  轴也会从厚度方向倾斜约  $5^\circ$ 。此外,尽管本发明中的  $\langle 100 \rangle$  取向是指压电物质具有沿厚度方向的  $\langle 100 \rangle$  单晶体取向,但是,即使晶轴具有几度的倾斜(例如,  $\langle 100 \rangle$  晶轴从厚度方向倾斜约  $5^\circ$ ),也将其称为  $\langle 100 \rangle$  取向。此外,本发明中的 {110} 是对通常以 (110)、(101)、(011) 等表示的总共 6 个面的通称表达式,其详情与关于取向的上述处理的详情相同。

[0069] 通常,例如,当晶系是立方晶时,[100] 与 [001] 相同,但是在单斜晶、四方晶或菱面体晶的情况下应当区分它们。然而,即使是单斜晶、四方晶或菱面体晶,具有由 PMN-PT 表示的钙钛矿型结构的晶体也具有接近立方晶的晶格常数的晶格常数。因此,以  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  通称四方晶的 [100] 和 [001] 和菱面体晶的 [111] 和 [1 横 1 横 1 横]。此外,尽管本发明中的  $\langle 100 \rangle$  取向是指压电膜具有沿厚度方向的  $\langle 100 \rangle$  单晶体取向,但是它具有约几度的倾斜范围。例如,即使  $\langle 100 \rangle$  晶轴从厚度方向倾斜约  $5^\circ$ ,也将其称为  $\langle 100 \rangle$  取向。

[0070] 此外,尽管本发明中的单轴晶体是指具有沿厚度方向单晶体取向的晶体,但是晶体的膜内取向并不是特别要紧。例如,  $\langle 100 \rangle$  单轴晶体是沿其厚度方向形成有仅具有  $\langle 100 \rangle$  取向的晶体的膜。可以使用 X 射线衍射来确认压电膜是否为单轴晶体。例如,在  $\langle 100 \rangle$  单轴取向晶体的情况下,对于在 X 射线衍射的  $2\theta/\theta$  测量中由压电膜产生的峰,仅检测到 {L00} 面 ( $L = 1, 2, 3, \dots, n; n$  是整数)(如 {100} 和 {200}) 的峰。此外,当执行 {110} 非对称表面的极点测量时,如图 3 所示,在示出从中心倾斜约  $45^\circ$  的相同半径位置上获得了环状图案。

[0071] 此外,本发明中的单晶体是指具有沿膜厚度方向和膜内方向单晶体取向的晶体。例如,  $\langle 100 \rangle$  单晶体是由如下晶体制成的膜:该晶体的膜厚度方向只是  $\langle 100 \rangle$  取向,并且其中沿膜内方向的某个方向只是  $\langle 110 \rangle$  取向。可以使用 X 射线衍射来确认压电膜是否为单轴晶体。例如,在  $\langle 100 \rangle$  单晶体的情况下,对于在 X 射线衍射的  $2\theta/\theta$  测量中由压电膜产生的峰,仅检测到 {L00} 面 ( $L = 1, 2, 3, \dots, n; n$  是整数)(如 {100} 和 {200}) 的峰。此外,当执行 {110} 非对称表面的极点测量时,如图 4 所示,在示出从中心倾斜约  $45^\circ$  的相同半径位置上获得了四重对称(quarter-symmetrical)斑点图案。

[0072] 此外,在本发明中,由于以下晶体也是具有单晶体与单轴晶体之间的中间对称的晶体,因此在广义上将其视为单晶体和单轴晶体。(1)例如,当执行{110}非对称表面的极点测量时,在示出从中心倾斜约 $45^\circ$ 的相同半径位置上获得八重或十二重对称图案的晶体。(2)例如,当执行{110}非对称表面的极点测量时,其图案不是斑点而是椭圆的晶体。类似的是,在本发明中,例如,当多个晶体相(如单斜晶与四方晶、单斜晶与菱面体晶、四方晶与菱面体晶,以及所有这些晶体相)相混合时(混合相),当由孪晶等产生的晶体混合时,以及当存在位错、缺陷等时,在广义上将它们视为单晶体和单轴取向晶体。

[0073] 尽管如上所述可以很容易通过X射线衍射来确认压电膜的晶体取向,但是除上述X射线衍射以外,例如,还可以使用TEM等通过截面观察来确认它。在此情况下,同样在沿厚度方向柱状地存在晶体位错或者可以确认孪晶的情况下,在广义上将其视为单晶体。

[0074] 可以通过X射线衍射的倒易空间映射来指定压电膜的晶体相。例如,当具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的压电膜是立方晶时,获得了以下倒易晶格点。即,当在倒易空间映射中测量该立方晶的倒易晶格点(004)和(204)时,(004)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(004)$ 与(204)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(204)$ 之间的关系变成 $Q_y(004) = Q_y(204)$ 。因此,可以获得(004)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(004)$ 与(204)倒易晶格点的x轴方向上的量值 $Q_x(204)$ 之间的关系可能变成 $Q_y(004) = 2Q_x(204)$ 的这种倒易晶格点。

[0075] 此外,例如,当具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的压电膜是立方晶时,获得以下倒易晶格点。即,当在倒易空间映射中测量该立方晶的倒易晶格点(004)和(204)时,(004)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(004)$ 与(204)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(204)$ 之间的关系变成 $Q_y(004) = Q_y(204)$ 。即,可以获得(004)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(004)$ 与(204)倒易晶格点的x轴方向上的量值 $Q_x(204)$ 之间的关系可能变成 $Q_y(004) < 2Q_x(204)$ 的这种倒易晶格点。

[0076] 此外,例如,当具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的压电膜是单斜晶时,获得了以下倒易晶格点。即,当在倒易空间映射中测量该单斜晶的倒易晶格点(004)和(204)时,(004)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(004)$ 与(204)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(204)$ 之间的关系变成以下。 $Q_y(004) > Q_y(204)$ 或 $Q_y(004) < Q_y(204)$ 。即,可以获得(004)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(004)$ 与(204)倒易晶格点的x轴方向上的量值 $Q_x(204)$ 之间的关系可能变成 $Q_y(004) < 2Q_x(204)$ 的这种倒易晶格点。同时,即使出现变成 $Q_y(004) > Q_y(204)$ 和 $Q_y(004) < Q_y(204)$ 的两个(204)倒易晶格点也没有关系。看起来这两个倒易晶格具有孪晶的关系。

[0077] 此外,例如,当具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的压电膜是菱面体晶时,获得了以下倒易晶格点。即,当在倒易空间映射中测量该菱面体晶的(004)和(204)时,(004)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(004)$ 与(204)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(204)$ 之间的关系变成以下: $Q_y(004) > Q_y(204)$ 或 $Q_y(004) < Q_y(204)$ 。即,可以获得(004)倒易晶格点的y轴方向上的量值 $Q_y(004)$ 与(204)倒易晶格点的x轴方向上的量值 $Q_x(204)$ 之间的关系可能变成 $Q_y(004) \approx 2Q_x(204)$ 的这种倒易晶格点。此时,即使出现变成 $Q_y(004) > Q_y(204)$ 和 $Q_y(004) < Q_y(204)$ 的两个(204)倒易晶格点也没有关系。看起来这两个倒易晶格具有孪晶的关系。

[0078] 类似的是,同样,在另一取向或另一晶体相中,可以简单地通过X射线衍射的倒易

空间映射来指定压电膜的晶体相。除了上述方法以外,例如,还可以通过 TEM 等通过截面观察执行确认。这里,倒易空间的 y 轴是压电膜的厚度方向,x 轴是压电膜的膜内方向上的某个方向。

[0079] 可以简单地通过 X 射线衍射的倒易空间映射和极点测量来指定压电膜的孪晶。例如,在具有 <001> 取向的压电膜是四方晶并且具有图 1 所例示的孪晶的情况下,当通过倒易空间映射测量 {004} 空间和 {204} 空间时,会出现如图 2 所示的衍射。即,如图 2 所例示,在由 c 晶畴产生的衍射 (204) 附近出现了由孪晶的 a 晶畴产生的衍射 (402)。此时,由孪晶产生的取向的一些偏移 (从 {004} 空间中 c 晶畴和 a 晶畴的倒易空间原点起的角度偏移) 的量值会变成从与四方晶的晶格的 a 轴长度和 c 轴长度具有正切关系的角度的两倍减去 90° 的程度。

[0080] 尽管可以容易地通过如上所述的 X 射线衍射来确认压电膜的孪晶,但是除上述 X 射线衍射以外,例如,还可以通过 TEM 等通过截面观察来确认它。

[0081] (压电膜的形成方法)

[0082] 尽管本发明的压电膜的形成方法并不受到具体限制,但是对于 10 μ m 或更薄的薄膜,通常,可以使用诸如溶胶凝胶方法、水热结晶方法、气相淀积方法以及电泳法之类的薄膜形成方法。此外,可以使用诸如溅射方法、化学气相淀积方法 (CVD 方法)、金属有机化学气相淀积 (MOCVD 方法)、离子束淀积方法、分子束外延方法以及激光消融 (laser ablation) 方法之类的薄膜形成方法。在这些薄膜形成方法中,可以执行通过利用从基板或底电极起的外延生长的压电膜形成。

[0083] 同样,在上述各种方法中,合适的是,通过作为膜形成方法,尤其是通过采用图 5 所例示的设备的脉冲 MOCVD 方法,形成膜来获得它。

[0084] 在脉冲 MOCVD 方法中,合适的是,执行起始材料供应路线的温度控制,使得阻碍管道中的单晶体膜形成的氧化反应不会进行。此外,在脉冲 MOCVD 方法中,合适的是,间歇地供应不活泼载气与起始材料的混合气体。此时,通过控制该混合气体的间歇时间,获得混合气体在基板上的足够的反应时间,因此,可以抑制膜等的损坏。结果,可以抑制由于压电膜中的氧缺乏、铅缺陷 (lead defect)、构成晶格的各组成元素的晶格点 (lattice site) 缺陷等而产生的缺陷。合适的是,使用具有高膜形成率的生产方法作为容易获得特别是本发明的晶体结构的方法。为此,合适的是,使得材料气体的供应量大并且使得 O<sub>2</sub> 的分压高,以便可以没有缺陷地制成氧化膜。

[0085] 此外,使用如图 6 所例示的设备的磁控管溅射方法尤其适合作为膜形成方法。图 6 所例示的设备具有如下的结构,即,其使得能够布置靶对,以及在被设置成面对由这些靶构成的空间的位置处的用于形成膜的基板。将靶对布置在这样的位置,即,该位置不包括其中投射沿垂直于靶的溅射面的方向的靶区的区域,更合适的是,被布置为有间隙地平行相对设置。此外,在各靶背面布置有其极性互不相同的相应磁场生成单元,以接触相应的靶背面。在被设置成面对由靶形成的空间的位置上布置有其上在 400°C 到 800°C (包括这两个值) 下加热的表面上形成有薄膜的基板。根据使用具有这种结构的设备的膜形成,可以形成如下压电薄膜元件,即,在该压电薄膜元件中压电膜的单位晶格的体积小于体材料在与压电膜的温度和组分相同的温度和组分下的单位晶格体积,并且该压电薄膜元件具有高压电性。具体来说,在膜方法中的溅射方法中,在许多情况下,等离子体和 γ 电子对膜的损

坏、从溅射气体产生并且由磁控管磁场沿基板方向加速的负离子对膜的损坏等会严重。结果,似乎存在由于晶体的氧缺乏、铅缺陷、构成晶格的各组成元素的晶格点缺陷等而产生的许多缺陷。然而,当使用上述溅射方法时,可以抑制等离子体、 $\gamma$  电子以及溅射气体对膜的损坏等。由此,可以抑制由于压电膜中的氧缺乏、铅缺陷、构成晶格的各组成元素的晶格点缺陷等而产生的缺陷,从而可以容易地形成比体材料的单位晶格体积小并且具有高压电性的压电薄膜元件。

[0086] (电极、基板以及缓冲层)

[0087] 合适的是,本发明的压电元件的第一电极(电极膜)或第二电极(电极膜)与上述压电物质具有良好的粘合,并且由高导电材料制成。即,合适的是,其由使得上电极膜或下电极膜的比电阻为  $10^{-7}$  到  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  的材料制成。尽管在许多情况下这种材料通常是金属,但是合适的是使用 Pt 族的金属(如 Au、Ag、Cu、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 或 Pt)作为电极材料。此外,由于包括上述材料的合金材料(如银膏(silver paste)或焊料(solder))也具有高电导率,因此使用它也可能是合适的。此外,导电氧化物材料,如 IrO(氧化铱)、SRO(钶酸锶(strontium ruthenate))ITO(导电氧化锡)以及 BPO(铅酸钡),也适合用作电极材料。此外,单层结构或多层结构足以用作电极膜。例如,为了增强与基板的粘合,可以采用诸如 Pt/Ti 的结构,或者为了从基板或缓冲层起执行外延生长,可以采用诸如 SRO/LNO(镍酸镧)的结构。

[0088] 此外,当从外延氧化膜起形成本发明的压电膜时,更合适的是,第一电极也是单晶体或外延膜。由于本发明的压电膜包括由通式  $\text{ABO}_3$  制成的钙钛矿复合氧化物,其晶格常数为约  $4 \text{ \AA}$ 。那么,具有约  $4 \text{ \AA}$  的晶格常数的材料适合用作电极材料。例如,具体来说,在上述材料中,Pt 族金属,如 SRO 或 BPO,是合适的。此外,当第一电极膜含有具有被赋予  $\langle 100 \rangle$  取向的钙钛矿型结构的氧化物电极膜时,可以容易地制造被赋予  $\langle 100 \rangle$  取向的单轴膜或单晶体膜。具体来说,由于 SRO 具有接近 PZT 的晶格常数的约  $4 \text{ \AA}$  的晶格常数,并且膜的单结晶也很容易,因此更容易制造外延压电膜。

[0089] 此外,合适的是,电极膜的膜厚度约为 100 到 1000nm,更合适的是为 500nm 或更薄。当使电极膜的膜厚度为 100nm 或更厚,电极膜的电阻变得足够小,当为 1000nm 或更薄时,不可能阻碍压电膜元件的压电性,因此这是合适的。

[0090] 作为形成压电膜的基板,在玻璃基板或 Si 基板上具有缓冲层的基板是合适的。在本发明中,尽管除 Si 基板和玻璃基板以外还可以使用 STO(钛酸锶)基板、蓝宝石基板、KTO(钽酸钾)基板等,但是在装置制造时,玻璃基板和 Si 基板是合适的。具体来说,如下基板尤其是合适的,即,该基板具有其一部分(全部由这种 Si 制成的是足够的)由 Si 制成的(100)的表面,并且在其上形成有缓冲层。当例如使用 MgO(氧化镁)(100)单晶基板作为基板时,它变成具有许多 c 晶畴的膜或多晶膜。

[0091] 作为合适的缓冲层,可以列举具有萤石型结构(fluorite structure)的氧化物层(如被赋予  $\langle 100 \rangle$  取向的 YSZ(稳定氧化锆)膜),或具有镁氧尖晶石(magnesia spinel)型结构的氧化物层(如被赋予  $\langle 100 \rangle$  取向的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (镁氧尖晶石)膜)。此外,可以使用金属氧化物(如 STO、MgO 以及  $\text{CeO}_2$ (氧化铈))来形成它。作为缓冲层,如下的缓冲层是合适的,即,在该缓冲层上可以形成包括钙钛矿型氧化物的膜(例如,被赋予  $\langle 100 \rangle$  取向的 SRO 单晶体膜),该钙钛矿型氧化物可以合适地用作电极层。例如,具有本发明的最合适的缓冲

层的基板具有<100>取向的单晶体结构,如 LNO(100)/CeO<sub>2</sub>(100)/YSZ(100)/Si(100) 基板。可以从 10nm 到 800nm(包括这两个值)的范围选择缓冲层的膜厚度。

[0092] 尽管电极膜和缓冲层的形成方法不受特别的限制,但是通常可以使用诸如溶胶凝胶方法、水热(hydrothermal)结晶方法、气态淀积方法以及电泳法之类的薄膜形成方法来形成 1000nm 或更薄的薄膜。此外,可以使用诸如溅射方法、CVD 方法、MOCVD 方法、离子束淀积方法、分子束外延方法以及激光消融方法之类的薄膜形成方法来形成它。由于这些薄膜形成方法使得能够利用从基板或缓冲层起的外延生长来形成压电膜,因此变得容易形成外延压电膜。

[0093] (液体排出头)

[0094] 接下来,将对本发明的液体排出头进行描述。

[0095] 本发明的液体排出头包括排出口和用于从该排出口排出液体的压电元件,并且包括具有上述结构的压电元件(压电薄膜元件)作为这种压电元件。此外,可以通过以下处理实现将压电元件集成到液体排出头:设置与排出口相连通的分立液体室,使该分立液体室的一部分包括振动板,然后将压电薄膜元件布置在对设置在所述分立液体室的外部的振动板施加振动的位置。

[0096] 在该液体排出头中,通过由振动板产生的所述分立液体室的容积变化,从排出口排出所述分立液体室中的液体。然后,该液体排出头的特征在于以使用具有上述结构的压电膜的压电薄膜元件作为上述压电薄膜元件。通过使用具有与本发明有关的上述结构的压电薄膜元件,很容易获得如下液体排出头,即,其展现出均匀并且高的排出性能,并且能够使包括压电薄膜元件的排出压力生成元件的结构模式小型化。本发明的液体排出头可以用于图像形成设备,如喷墨打印机、传真机、复合机、复印机或排出除墨以外的液体的工业排出设备。

[0097] 以下将参照图 8 对本发明的液体排出头进行描述。图 8 是示出本发明的液体排出头的实施例示例的示意图。图 8 所示的该实施例的液体排出头包括排出口 11、使排出口 11 和分立液体室 13 相互连通的连通孔 12、以及向分立液体室 13 供应液体的共用液体室 14,液体被沿着该连通路被供应给排出口 11。分立液体室 13 的一部分包括振动板 15。用于对振动板 15 施加振动的压电薄膜元件 10 设置在分立液体室 13 的外部。当驱动压电薄膜元件 10 时,由压电薄膜元件 10 对振动板 15 施加振动,并且振动板 15 引起分立液体室 13 的容积变化,从而将分立液体室 13 中的液体从排出口排出。尽管压电薄膜元件 10 在后述图 9 所示的实施例中是矩形的,但是该形状也可以是椭圆形、圆形以及平行四边形的。

[0098] 图 9 例示了沿图 8 例示的液体排出头的宽度方向的截面示意图。将参照图 9 对构成本发明的液体排出头的压电薄膜元件 10 进行更详细的描述。尽管压电薄膜元件 10 的截面形状被示出为矩形的,但是梯形或倒梯形也是可以的。此外,尽管在图 9 中第一电极膜 6 等同于下电极膜 16,并且第二电极膜 8 等同于上电极膜 18,但是构成本发明的压电薄膜元件 10 的第一电极膜 6 和第二电极膜 8 可以分别构成下电极膜 16 和上电极膜 18,反之亦然。这取决于在装置制造时的制造方法,并且任一情况都可以获得本发明的效果。此外,振动板 15 可以由构成本发明的压电薄膜元件 10 的基板 5 来形成。此外,在振动板 15 与下电极膜 16 之间可以具有缓冲层 19。

[0099] 图 10 和 11 是从上面侧(排出口 11 侧)观察到的图 8 所例示的液体排出头的示

意图。由虚线示出的区域 13 表示被施加压力的分立液体室 13。压电薄膜元件 10 被合适地构图并形成在分立液体室 13 上。例如,在图 10 中,下电极膜 16 被引出到压电物质 7 不存在的部分,上电极膜 18(未示出)被引出到下电极膜 16 的相反侧并且连接到驱动源。尽管图 10 和 11 例示了下电极膜 16 被构图的情况,但是如图 9 所例示它可能位于其中不存在压电物质 7 的部分中。当在驱动压电薄膜元件 10 时在驱动电路与压电薄膜元件 10 之间没有例如短路或断路麻烦的时,可以根据目的对压电物质 7、下电极膜 16 以及上电极膜 18 进行最优构图。此外,分立液体室 13 的形状被示出为平行四边形的原因是因为当使用 Si(110)基板作为基板采用碱通过湿法蚀刻来制造分立液体室时它成为这种形状。除此以外,分立液体室 13 的形状可以是矩形或正方形。通常,尽管在振动板 15 上按固定间隔制造两个或更多个分立液体室 13,如图 11 所例示,但是可以按交错布置来设置分立液体室 13,或者根据目的它们的数量可以是一个。

[0100] 振动板 15 的厚度通常是 0.5 到 10  $\mu\text{m}$ ,合适的是 1.0 到 6.0  $\mu\text{m}$ 。当存在上述缓冲层 19 时,缓冲层的厚度也包括在该厚度中。此外,可以形成除缓冲层以外的多个层。例如,当从同一基板起形成振动板和分立液体室时,可以包括所需蚀刻停止层等。分立液体室 13 的宽度  $W_a$ (参见图 10)通常合适地是 30 到 180  $\mu\text{m}$ 。尽管长度  $W_b$ (参见图 10)也是取决于排出液滴的量,但是其通常为 0.3 到 6.0mm。排出口 11 的形状通常为圆形或星形,直径通常为 7 到 30  $\mu\text{m}$ 。合适的是,排出口 11 的截面形状是沿连通孔 12 的方向扩展的锥形。连通孔 12 的长度通常合适的是 0.05 到 0.5mm。当连通孔 12 的长度是 0.5mm 或更短时,液滴的排出速度变得足够快。此外,当它是 0.05mm 或更长时,从各排出口排出的液滴的排出速度的分散度会合适地变小。此外,形成振动板、分立液体室、共用液体室、连通孔等(它们构成本发明的液体排出头)的部件可以是相同的材料或者是分别不同的材料。例如,当它是 Si 等时,通过使用光刻法和蚀刻方法,可以按足够精度对它进行处理。此外,作为在不同情况时选择的部件,热膨胀系数的差异是  $1 \times 10^{-8}/^{\circ}\text{C}$  到  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  的材料是合适的。例如,合适的是,对于 Si 基板选择 SUS 基板、Ni 基板等。

[0101] 尽管合适的是本发明的压电膜是具有  $\langle 100 \rangle$  取向的外延膜,但是合适的是本发明的液体排出头中的压电膜的膜内方向上的晶体取向具有沿压电薄膜元件的纵向方向的  $\langle 100 \rangle$  取向。此外,该纵向方向是图 10 中的  $W_b$  的方向。

[0102] (液体排出头的制造方法)

[0103] 接下来,将描述本发明的液体排出头的制造方法。本发明的液体排出头的制造方法的代表性示例至少具有以下步骤:

[0104] (1) 形成排出口的步骤。

[0105] (2) 形成使得排出口与分立液体室连通的连通孔的步骤。

[0106] (3) 形成分立液体室的步骤。

[0107] (4) 形成与分立液体室相连通的共用液体室的步骤。

[0108] (5) 形成对分立液体室施加振动的振动板的步骤。

[0109] (6) 制造本发明的用于对设置在分立液体室的外部的振动板施加振动的压电薄膜元件的步骤。

[0110] 具体来说,例如,作为制造本发明的液体排出头的第一方法,可以提到以下描述的方法。首先,通过应用步骤 (3),在基板上形成分立液体室和振动板的一部分,通过应用上述

步骤 (6) 在该基板上形成压电薄膜元件 10。制造其上通过分开地应用步骤 (2) 和 (4) 形成了连通孔和共用液体室的基板, 以及通过应用步骤 (1) 具有排出口的基板。接着, 将上述基板和这些基板层叠并且形成为一体, 从而制成了液体排出头。

[0111] 此外, 作为制造本发明的液体排出头的第二方法, 可以提到以下描述的方法。首先, 分开地制造通过应用步骤 (3) 在其上形成了分立液体室的基板, 或其上形成了分立液体室的基板。接着, 将压电薄膜元件, 或振动板和压电薄膜元件从其上通过应用步骤 (6) 形成了压电薄膜元件的基板或其上在步骤 (5) 和 (6) 中形成了振动板和压电薄膜元件的基板转移到所述基板上。接着, 通过应用步骤 (2), 通过对基板 (压电薄膜元件, 或振动板和压电薄膜元件被转移到其上) 的面对压电薄膜元件等的一侧的基板部分进行处理来形成分立液体室。进而, 类似于上述第一方法, 制成了其上形成了连通孔和共用液体室的基板和其上形成了排出口的基板, 然后将这些基板层叠并且形成为一体, 以制成液体排出头。

[0112] 作为第一方法, 如图 12 所例示, 首先, 类似于压电薄膜元件的制造方法, 在基板 5 上设置压电薄膜元件 10。接着, 在对压电薄膜元件 10 进行构图的状态下在去除基板 5 的一部分的同时, 形成了振动板 15, 以形成分立液体室 13 的一部分。分开地, 制成了具有共用液体室 14 和连通孔 12 的基板, 进而, 制成了其上形成有排出口 11 的基板。此外, 可以提到将它们层叠并形成一体以形成液体排出头的制造方法。作为去除基板 5 的一部分的方法, 可以提到诸如湿法蚀刻方法、干法蚀刻方法或砂磨法之类的方法。通过以这种方法去除基板 5 的一部分, 可以执行该方法以形成振动板 15 和分立液体室 13 的一部分。

[0113] 作为第二方法, 例如, 如图 13 所例示, 首先, 类似于压电薄膜元件的制造方法, 在基板 5 上设置压电薄膜元件 10。接着, 制成如下的基板, 即, 在该基板上, 在不对压电薄膜元件 10 进行构图的状态下形成振动板 15 作为压电薄膜元件上的膜。可以执行以下制造方法: 进一步制造提供分立液体室 13 的基板、提供连通孔 12 和共用液体室 14 的基板、提供排出口 11 的基板等, 然后将这些基板层叠起来, 将振动板、压电薄膜元件等从上述基板转移。

[0114] 此外, 如图 14 所例示, 首先, 在基板 5 上形成压电薄膜元件 10, 并对其进行构图以形成压电薄膜元件。分开地, 制造在基板上提供振动板 15 并且还提供分立液体室 13 的一部分的基板、提供共用液体室 14 和连通孔 12 的基板、以及形成排出口 11 的基板。可以执行如下制造方法: 将这些基板进一步层叠起来, 将其上的压电薄膜元件 10 从上述基板转移以形成液体排出头。

[0115] 作为在转移时的接合方法, 尽管可以采用利用无机粘合剂或有机粘合剂的方法, 但是利用无机材料的金属接合是更合适的。作为用于金属接合的材料, 可以有 In、Au、Cu、Ni、Pb、Ti、Cr、Pd 等。由于当利用这些材料时可以在 300°C 或更低的低温下执行接合, 并且其热膨胀系数与基板的热膨胀系数之差变得很小, 因此对压电薄膜元件的损坏也很小, 同时可以执行该接合以防止在被拉长时压电薄膜元件等的翘曲产生的问题。

[0116] 通过处理和形成例如, 形成部件 (基板), 可以形成第一方法中的连通孔 12 和共用液体室 14, 以及第二方法的分立液体室 13、连通孔 12 以及共用液体室 14。对于该处理, 可以采用具有如下步骤的方法: 通过光刻法对形成部件 (基板) 进行构图, 和通过蚀刻来去除该部件的一部分。例如, 在第二方法的情况下, 通过图 15A 到 15F 所例示的步骤 a) 到 e) 来形成分立液体室 13、连通孔 12 以及共用液体室 14。步骤 a) 例示了用于分立液体室 13 的掩模的形成步骤, 步骤 b) 例示了通过从上部起的蚀刻等对分立液体室 13 (阴影部分表示已

处理部分) 进行处理的步骤。此外, 步骤 c) 例示了去除用于形成分立液体室 13 的掩模、以及形成用于连通孔 12 和共用液体室 14 的掩模的步骤, 步骤 d) 例示了通过从下部起的蚀刻等对连通孔 12 和共用液体室 14 进行处理的步骤。此外, 步骤 e) 示意性地例示了去除用于形成连通孔 12 和共用液体室 14 的掩模以形成分立液体室 13、连通孔 12 以及共用液体室 14 的状态。通过对基板 17 施加蚀刻处理、机械加工、激光处理等来形成排出口 11。步骤 f) 例示了如下状态: 在步骤 e) 之后, 将形成有排出口 11 的基板 17 接合到其中形成有分立液体室 13、连通孔 12 以及共用液体室 14 的基板。合适的是, 其中设置有排出口的基板 17 的表面是防水的。尽管各基板的接合方法与在转移时的接合方法相同, 但是也可以使用阳极氧化接合。

[0117] 在第二方法中, 合适的是, 在图 15A 到 15F 的步骤 e) 或 f) 的状态下使用基板 5 上的压电薄膜元件 10 被转移到的另一基板。在此, 当在基板 5 上的压电薄膜元件上形成振动板时, 在图 15A 到 15F 的步骤 e) 或 f) 的状态下将其直接转移到分立液体室 13 上。此外, 当在基板 5 上的压电薄膜元件上不形成振动板时, 利用树脂来填充图 15A 到 15F 的步骤 e) 或 f) 的状态下的分立液体室 13 的孔, 使振动板形成为膜, 并在通过蚀刻来去除该树脂并且形成振动板之后对其进行转移。此时, 合适的是, 使用诸如溅射方法或 CVD 方法的薄膜形成方法来形成振动板。此外, 压电薄膜元件 10 的图案形成步骤可以在转移之前或之后。

[0118] 接下来, 将描述本发明的液体排出设备。本发明的液体排出设备具有本发明的上述液体排出头。

[0119] 作为本发明的液体排出设备的示例, 可以有图 16 和 17 所例示的喷墨记录设备。图 17 例示了去除了图 16 所例示的液体排出设备(喷墨记录设备)81 的外部组件 82 到 85 以及 87 的状态。喷墨记录设备 81 具有自动馈送部 97, 自动馈送部 97 将记录纸作为记录介质自动馈送到设备主体 96 中。此外, 它具有: 传送部 99, 其将从自动馈送部 97 发送的记录纸引导到预定记录位置, 并将记录纸从记录位置引导到片材排出口 98; 记录部 91, 其在传送到记录位置的记录纸上执行记录; 以及恢复部 90, 其对记录部 91 执行恢复处理。记录部 91 包括托架 92, 该托架 92 含有本发明的液体排出头, 并且在轨道上被往复传送。

[0120] 在这种喷墨记录设备中, 由从计算机发出的电信号在轨道上传送托架 92, 当对将压电物质夹在中间的电极施加驱动电压时, 压电物质被移位。通过压电物质的这种移位, 通过振动板 15 对各压电室施加压力, 并且从排出口 11 排出墨以执行打印。

[0121] 本发明的液体排出设备可以按高速均匀地排出液体, 并且可以实现设备的小型化。

[0122] 尽管在上述示例中被例示为打印机, 但是本发明的液体排出设备可以被使用作为除喷墨记录设备以外的用于传真机、复合机器、复印机等工业液体排出设备。

[0123] (压电性质的评估)

[0124] 通过使用单压电晶片悬臂系统的  $d_{31}$  测量方法来执行本发明的压电膜元件的压电性质的评估。图 18、19 以及 20 例示了该测量方法和结构概要。按照下电极膜 16、压电膜 7 以及上电极膜 18 的顺序被包括在基板 5 上的压电膜元件 10 具有单压电晶片悬臂的构造, 该悬臂的一侧由夹具 502 固定。夹具 502 的上部 502-a 由导电材料制成, 并且与压电膜 7 的下电极膜 16 电接触, 以通过电缆 504-a 与 AC 电源 503 的输出端子之一(未示出)相连接。AC 电源 503 的输出端子的另一侧(未示出)通过电缆 504-b 连接到上电极膜 18, 其为

使得可以对压电膜 7 施加 AC 电压的结构。

[0125] 压电膜元件 10 由于 AC 电源 503 提供的电场而扩展和收缩。其后,基板 5 弯曲,并且单压电晶片悬臂以由夹具 502 固定的一端的一部分为支点而垂直地振动。其具有如下结构:此时使用激光多普勒速度计 (LDV) 505 对压电膜元件 10 的不被夹住的端部的振动进行监测,并且能够测量单压电晶片悬臂相对于输入的电场的位移量。此时单压电晶片悬臂相对于输入的电压  $V$  的位移量近似具有公式 1 的关系。(J. G. Smith, W. Choi, " The constituent equations of piezoelectric heterogeneous bimorph", IEEE trans., Ultrason. Ferro. Freq. Control 38(1991), 256-270.) 尽管在公式 1 中不包括下电极膜、上电极膜以及其他缓冲层的物理性质值项,但是当基板厚度  $h^s$  对于这些层的膜厚度来说足够薄时,可以不考虑这些层的物理性质值,即,膜厚度,因此,公式 1 在实用上是足够近似的表达式。

[0126] 公式 1

$$[0127] \quad \delta = 3d_{31}S_{11}^sS_{11}^ph^s(h^s+h^p)L^2V/K \quad \text{公式 1-1}$$

$$[0128] \quad K = (S_{11}^s)^2(h^p)^4 + 4S_{11}^sS_{11}^ph^s(h^p)^3 + 6S_{11}^sS_{11}^p(h^s)^2(h^p)^2$$

$$[0129] \quad + 4S_{11}^sS_{11}^p(h^s)^3h^p + (S_{11}^p)^2(h^s)^4 \quad \text{公式 1-2}$$

[0130]  $\delta$ : 悬臂尖端的位移量

[0131]  $V$ : 输入电压

[0132]  $L$ : 悬臂长度

[0133]  $S_{11}^s$ : 基板柔度 (compliance) (11 个分量)

[0134]  $S_{11}^p$ : 压电物质柔度 (11 个分量)

[0135]  $h^s$ : 基板厚度

[0136]  $h^p$ : 压电物质厚度

[0137] 根据该公式 1, 可以通过测量单压电晶片悬臂相对于输入的电场的位移量来确定压电膜元件的  $d_{31}$ 。

[0138] 实施例

[0139] 以下, 将利用列举示例来描述本发明的压电元件和使用它的液体排出头, 及其制造方法。

[0140] < 示例 1 >

[0141] 第一示例的压电薄膜元件的制造序列如下。

[0142] 在对 Si {100} 基板表面执行氢氟酸处理之后, 通过溅射方法在 800°C 的基板温度下形成 100nm 厚掺 Y 的  $ZrO_2$  膜, 然后, 在 800°C 的基板温度下形成 60nm 厚  $CeO_2$  膜。这两者均为 <100> 取向的单晶体膜。进一步, 在其上通过溅射方法在 850°C 的基板温度下形成 100nm 厚  $LaNiO_3$  (LNO) 膜作为下电极膜。进而, 在该 LNO 膜上在 600°C 的基板温度下形成 200nm 厚  $SrRuO_3$  (SRO) 膜, 并且获得了具有下电极膜等的基板。该电极膜和 SRO 膜是 <100> 取向的单晶体膜。

[0143] 在保持 650°C 的基板温度下, 通过如图 6 所例示的系统的 RF 溅射方法, 形成膜厚度为 3.3  $\mu m$  的 PMN-PT 膜, 作为上述下电极 / 缓冲层 / 基板上的压电膜。使靶的 Mg、Nb 以及 Ti 的元素比  $\{Mg/(Mg+Nb)\}_{Target}$  是 0.33, 并且使  $\{Ti/(Mg+Nb+Ti)\}_{Target}$  是 0.42。在溅射气体  $Ar/O_2 = 20/1$ 、溅射功率 9.2W/cm<sup>2</sup> 以及溅射气体压力 1.8Pa 的条件下执行溅射。

[0144] 在通过感应耦合等离子体原子发射分析设备进行的组分分析 (ICP 组分分析) 的结果中,对于压电膜的 PMN-PT 的元素比,  $\{Mg/(Mg+Nb)\}$  是 0.33,  $\{Ti/(Mg+Nb+Ti)\}$  是 0.40。此外,根据 X 射线衍射的  $2\theta/\theta$  测量,仅检测到由 PMN-PT 的钙钛矿结构的  $\{00L\}$  面 ( $L = 1, 2, 3, \dots, n$ ;  $n$  是整数) 产生的反射峰。此外,当执行非对称面  $\{202\}$  的正极点测量时,出现了四重对称的反射峰。因此,确认了该压电膜是具有  $\langle 100 \rangle$  取向的 PMN-PT 钙钛矿型结构的单晶体膜。类似的是,通过在 300K 的温度下利用 X 射线衍射进行的  $\{004\}$  和  $\{204\}$  倒易晶格映射,确认了该 PMN-PT 处于四方晶与赝立方晶的混合相,并且,对于四方晶,存在 a 晶畴和 c 晶畴。此外,结果表明 a 晶畴与 c 晶畴具有孪晶的镜像关系,该孪晶的双面是  $\{110\}$ 。此外,在压电膜上通过溅射方法按所列出的顺序形成了 4nm 厚 Ti 膜和 150nm 厚 Pt 膜作为电极膜,以制造第一示例的压电薄膜元件。

[0145] < 示例 2 >

[0146] 第二示例的压电薄膜元件的制造序列如下。

[0147] 在对 Si  $\{100\}$  基板表面执行氢氟酸处理之后,通过溅射方法在 800°C 的基板温度下形成 100nm 厚掺 Y ZrO<sub>2</sub> 膜,然后,在 800°C 的基板温度下形成 60nm 厚 CeO<sub>2</sub> 膜。这两者均为  $\langle 100 \rangle$  取向的单晶体膜。进一步,在其上通过溅射方法在 850°C 的基板温度下形成 100nm 厚 LaNiO<sub>3</sub> (LNO) 膜作为下电极膜。进而,在该 LNO 膜上在 600°C 的基板温度下形成 200nm 厚 SrRuO<sub>3</sub> (SRO) 膜,并且获得了具有下电极膜等的基板。该电极膜和 SRO 膜是  $\langle 100 \rangle$  取向的单晶体膜。

[0148] 在保持 650°C 的基板温度下,通过如图 6 所例示的系统的 RF 溅射方法,形成膜厚度为 4.2 μm 的铈铌酸铅-钛酸铅 (lead scandiumniobate-lead titanate) 膜,作为上述下电极/缓冲层/基板上的压电膜。使靶的 Sc、Nb 以及 Ti 的元素比  $\{Sc/(Mg+Nb)\}_{\text{Target}}$  是 0.33,并且使  $\{Ti/(Sc+Nb+Ti)\}_{\text{Target}}$  是 0.39。在溅射气体 Ar/O<sub>2</sub> = 20/1、溅射功率 9.2W/cm<sup>2</sup> 以及溅射气体压力 1.8Pa 的条件下执行溅射。

[0149] 在通过感应耦合等离子体原子发射分析设备进行的组分分析 (ICP 组分分析) 的结果中,对于压电膜的铈铌酸铅-钛酸铅的元素比,  $\{Sc/(Sc+Nb)\}$  是 0.50,  $\{Ti/(Sc+Nb+Ti)\}$  是 0.46。此外,根据 X 射线衍射的  $2\theta/\theta$  测量,仅检测到由 PMN-PT 的钙钛矿结构的  $\{00L\}$  面 ( $L = 1, 2, 3, \dots, n$ ;  $n$  是整数) 产生的反射峰。此外,当执行非对称面  $\{202\}$  的正极点测量时,以四重对称出现了反射峰。因此,确认了该压电膜是具有  $\langle 100 \rangle$  取向的铈铌酸铅-钛酸铅钙钛矿型结构的单晶体膜。类似的是,通过在 300K 的温度下利用 X 射线衍射进行的  $\{004\}$  和  $\{204\}$  的倒易晶格映射,确认了该铈铌酸铅-钛酸铅处于四方晶与菱面体晶的混合相,并且,对于四方晶,存在 a 晶畴和 c 晶畴。此外,结果表明 a 晶畴与 c 晶畴具有孪晶的镜像关系,该孪晶的双面是  $\{110\}$ 。此外,在压电膜上通过溅射方法按所列出的顺序形成了 4nm 厚 Ti 膜和 150nm 厚 Pt 膜作为电极膜,以制造第二示例的压电薄膜元件。

[0150] < 示例 3 >

[0151] 在对 Si  $\{100\}$  基板表面执行氢氟酸处理之后,通过溅射方法在 800°C 的基板温度下形成 100nm 厚掺 Y ZrO<sub>2</sub> 膜,然后,在 800°C 的基板温度下形成 60nm 厚 CeO<sub>2</sub> 膜。这两者均为  $\langle 100 \rangle$  取向的单晶体膜。进一步,在其上通过溅射方法在 850°C 的基板温度下形成 100nm 厚 LaNiO<sub>3</sub> (LNO) 膜作为下电极膜。进而,在该 LNO 膜上在 600°C 的基板温度下形成 200nm 厚

SrRuO<sub>3</sub> (SRO) 膜, 并且获得了具有下电极膜等的基板。该电极膜和 SRO 膜是 <100> 取向的单晶体膜。

[0152] 通过使用用于间歇执行材料馈送的脉冲 MOCVD 方法, 形成钛酸锌铌酸铅 (Lead zinc niobate-lead titanate) 的压电膜, 作为上述下电极 / 缓冲层 / 基板上的膜。以下详细例示了膜形成方法。

[0153] 使用以下各材料作为起始材料。Pb(thd)<sub>2</sub>: 双 (Bis) (六甲基乙酰乙酰丙酮) Pb、Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 双 (乙酰基乙酰丙酮) Zn、NbC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>: 丙烷基四乙铌、Ti(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub>: 四异丙氧钛。

[0154] 对这些材料进行加热, 并且相应地形成了以氮气作为不活泼载气的混合气体。对于该不活泼载气和起始材料的混合气体的供应路线中的各材料气体的摩尔比, 其被调节成使得这些材料气体的 Zn、Nb 以及 Ti 的元素比 {Zn/(Zn+Nb)} 可以变成 0.33, 并且 {Ti/(Mg+Nb+Ti)} 可以变成 0.12。在膜形成之后, 将氧原材料过量地供应到膜组分。

[0155] 通过轮流设定如下时间来执行采用脉冲 MOCVD 方法的合成和膜形成: 通过从喷嘴向用于膜形成的基板喷射不活泼载气和起始材料的混合气体与氧气的混合气体而进行膜形成的时间 t<sub>1</sub>; 停止供应不活泼载气与起始材料的混合气体的时间 t<sub>2</sub>。在该实施例中, 对于通过从喷嘴向用于膜形成的基板喷射不活泼载气和起始材料的混合气体与氧气的混合气体进行的膜形成的时间 t<sub>1</sub> 和 t<sub>2</sub>, 分别设定两个级别 t<sub>11</sub>、t<sub>12</sub>, 以及 t<sub>21</sub>、t<sub>22</sub>, 并采用图 21 所例示的时间序列。将各时间设定为 t<sub>11</sub> = 12[sec]、t<sub>12</sub> = 25[sec]、t<sub>21</sub> = 13[sec] 以及 t<sub>22</sub> = 18[sec]。在时间 t<sub>11</sub> 和 t<sub>12</sub> 中, 当执行材料馈送时, 反应室压力是 12.0[torr], 将此时的 O<sub>2</sub> 分压设定为 8.0[torr], 在保持基板温度处于 670°C 下调节膜形成时间, 并且执行膜形成, 使得膜厚度变成 2.5 μm。

[0156] 在通过感应耦合等离子体原子发射分析设备进行的组分分析 (ICP 组分分析) 的结果中, 对于压电膜的铌酸铅 - 钛酸铅的元素比, {Zn/(Mg+Nb)} 是 0.33, {Ti/(Zn+Nb+Ti)} 是 0.13。此外, 根据 X 射线衍射的 2θ/θ 测量, 仅检测到从铌酸铅 - 钛酸铅的钙钛矿结构的 {00L} 面 (L = 1, 2, 3, ..., n: n 是整数) 产生的反射峰。此外, 当执行非对称面 {202} 的正极点测量时, 以四重对称出现了反射峰。因此, 确认了该压电膜是具有 <100> 取向的铌酸铅 - 钛酸铅钙钛矿型结构的单晶体膜。类似的是, 通过在 300K 的温度下利用 X 射线衍射进行的 {004} 和 {204} 的倒易晶格映射, 确认了该铌酸铅 - 钛酸铅处于四方晶与菱面体晶的混合相, 并且, 对于四方晶, 存在 a 晶畴和 c 晶畴。此外, 结果表明 a 晶畴与 c 晶畴具有孪晶的镜像关系, 该孪晶的双面是 {110}。此外, 在压电膜上通过溅射方法按所列出的顺序形成了 4nm 厚 Ti 膜和 150nm 厚 Pt 膜作为电极膜, 以制造第三示例的压电薄膜元件。

[0157] <对比示例 1>

[0158] 第一对比示例的压电薄膜元件的制造序列如下。

[0159] 在对 Si {100} 基板表面执行氢氟酸处理之后, 通过溅射方法在 800°C 的基板温度下形成 100nm 厚掺 Y ZrO<sub>2</sub> 膜, 然后, 在 800°C 的基板温度下形成 60nm 厚 CeO<sub>2</sub> 膜。这两者均为 <100> 取向的单晶体膜。进一步, 在其上通过溅射方法在 850°C 的基板温度下形成 100nm 厚 LaNiO<sub>3</sub> (LNO) 膜作为下电极膜。进而, 在该 LNO 膜上在 600°C 的基板温度下形成 200nm 厚 SrRuO<sub>3</sub> (SRO) 膜, 并且获得了具有下电极膜等的基板。该电极膜和 SRO 膜是 <100> 取向的单

晶体膜。

[0160] 在保持 600°C 的基板温度下,通过普通 RF 溅射方法,将膜厚度为 3.0 μm 的 PMN-PT 形成膜,作为上述下电极 / 缓冲层 / 基板上的压电膜。使靶的 Mg、Nb 以及 Ti 的元素比  $\{Mg/(Mg+Nb)\}_{Target}$  是 0.33, 并且使  $\{Ti/(Mg+Nb+Ti)\}_{Target}$  是 0.25。在溅射气体 Ar/O<sub>2</sub> = 20/1、溅射功率 8.5W/cm<sup>2</sup> 以及溅射气体压力 1.0Pa 的条件下执行溅射。

[0161] 在通过感应耦合等离子体原子发射分析设备进行的组分分析 (ICP 组分分析) 的结果中,对于压电膜的 PMN-PT 的元素比,  $\{Mg/(Mg+Nb)\}$  是 0.33,  $\{Ti/(Mg+Nb+Ti)\}$  是 0.23。此外,根据 X 射线衍射的 2θ / θ 测量,仅检测到由 PMN-PT 的钙钛矿结构的 {00L} 面 (L = 1, 2, 3, ..., n : n 是整数) 产生的反射峰。此外,当执行非对称面 {202} 的正极点测量时,以四重对称出现了反射峰。因此,确认了该压电膜是具有 <100> 取向的 PMN-PT 钙钛矿型结构的单晶体膜。类似的是,通过在 300K 的温度下利用 X 射线衍射进行的 {004} 和 {204} 倒易晶格映射,确认了该 PMN-PT 是菱面体晶的。此外,在压电膜上通过溅射方法按所列出的顺序形成了 4nm 厚 Ti 膜和 150nm 厚 Pt 膜作为电极膜,以制造第一对比示例的压电薄膜元件。

[0162] <对比示例 2>

[0163] 第二对比示例的压电薄膜元件的制造序列如下。

[0164] 在保持 600°C 的基板温度下,通过普通 RF 溅射方法,将膜厚度为 3.0 μm 的 PMN-PT 形成膜,作为充当下电极的掺 La SrTiO<sub>3</sub>{100} 基板上的压电膜。使靶的 Mg、Nb 以及 Ti 的元素比  $\{Mg/(Mg+Nb)\}_{Target}$  是 0.33, 并且使  $\{Ti/(Mg+Nb+Ti)\}_{Target}$  是 0.36。在溅射气体 Ar/O<sub>2</sub> = 20/1、溅射功率 8.5W/cm<sup>2</sup> 以及溅射气体压力 1.0Pa 的条件下执行溅射。

[0165] 在通过感应耦合等离子体原子发射分析设备进行的组分分析 (ICP 组分分析) 的结果中,对于压电膜的 PMN-PT 的元素比,  $\{Mg/(Mg+Nb)\}$  是 0.33,  $\{Ti/(Mg+Nb+Ti)\}$  是 0.35。此外,根据 X 射线衍射的 2θ / θ 测量,仅检测到从 PMN-PT 的钙钛矿结构的 {00L} 面 (L = 1, 2, 3, ..., n : n 是整数) 产生的反射峰。此外,当执行非对称面 {202} 的正极点测量时,以四重对称出现了反射峰。因此,确认了该压电膜是具有 <100> 取向的 PMN-PT 钙钛矿型结构的单晶体膜。类似的是,通过在 300K 的温度下利用 X 射线衍射进行的 {004} 和 {204} 倒易晶格映射,确认了该 PMN-PT 是四方晶的。然而,尽管确认了四方晶的 c 晶畴,但是未确认 a 晶畴。此外,在压电膜上通过溅射方法按所列出的顺序形成了 4nm 厚 Ti 膜和 150nm 厚 Pt 膜作为电极膜,以制造第二对比示例的压电薄膜元件。

[0166] 表 1 示出了第一、第二以及第三示例、第一和第二对比示例的压电薄膜元件的压电常数的测量结果。通过使用单压电晶片悬臂系统的 d<sub>31</sub> 测量方法来执行压电常数的评估。d<sub>31</sub> 测量的样品是如下制成的 :在将它们加工成 12mm × 3mm 矩形图案之后,由切片将压电薄膜元件的上电极 8 切割成图 15-3 所例示的形状。此时,对于上电极 8,在第一、第二以及第三示例和第一比较示例的 Si {100} 基板上的压电薄膜元件中,采用矩形的各边可能变得平行于 Si {100} 基板的 <100> 方向的这种布置。此外,在第二比较示例的掺 La SrTiO<sub>3</sub>{100} 基板上的压电薄膜元件中,采用矩形的各边可能变得平行于 SrTiO<sub>3</sub>{100} 基板的 <100> 方向的这种布置。

[0167] 在该示例的 d<sub>31</sub> 确定中,对样品施加 500Hz 正弦波作为输入信号电压,使得可以对压电薄膜元件 10 施加 0 到 150 [kV/cm] 的电场 (每 3 μm 的压电物质膜厚度施加 0 到 45V 的电压)。通过在此条件下测量悬臂尖端处的对应于输入信号电压的位移量增量,确定 d<sub>31</sub>。

对于电压的极性,选择使得位移在同一电场中最大的极性。采用正弦波作为输入信号电压的原因是因为悬臂尖端处的位移增量消除了振动运动的惯性项,因为悬臂质量大。

[0168] 公式 1 中使用的物理性质值如下。

[0169] 在第一、第二、第三示例以及第一对比示例中使用  $S_{11}^S = 7.7 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{N}]$  和  $S_{11}^P = 59.5 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{N}]$ , 在第二对比示例中使用  $S_{11}^S = 3.8 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{N}]$  和  $S_{11}^P = 59.5 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{N}]$ 。

[0170] 表 1

[0171]

	示例 1	示例 2	示例 3	对比示例 1	对比示例 2
压电常数 (pC/N)	-820	-920	-840	-350	-490

[0172] 如表 1 所示,第一到第五示例中的压电薄膜元件也在薄膜中实现了高压电性。

[0173] < 示例 4 >

[0174] 接下来,按以下过程制造第一示例和第一比较示例中的液体排出头。

[0175] 除了使用其上形成有 500nm 厚外延 Si 膜和 500nm 厚  $\text{SiO}_2$  层的 SOI 基板以外,类似于第一示例,制造压电薄膜元件。在对该压电薄膜元件的致动器部进行构图之后,通过感应耦合等离子体方法 (ICP 方法),对处理层 (handle layer) 的 Si 基板进行干法蚀刻,形成振动板和分立液体室。接着,将其上形成有共用液体室和连通孔的另一 Si 基板接合到其,并且将其上进一步形成了排出口的基板接合到其上形成了共用液体室和连通孔的上述 Si 基板。按此方式,制成了液体排出头,在其中振动板包括  $\text{SiO}_2$  层、Si 膜、其中掺杂有 Y 的  $\text{ZrO}_2$  膜、以及  $\text{CeO}_2$  膜。进而,以类似于第四示例地制造其压电薄膜元件的液体排出头被制作为第六示例的液体排出头,以类似于第二对比示例地制造其压电薄膜元件的液体排出头被制作为第四比较示例的液体排出头。驱动信号被施加给并且驱动这些液体排出头,从上电极侧将  $\phi 20 \mu\text{m}$  激光束照射在液体排出头的分立液体室的中央部分上,并通过激光多普勒位移系统来评估液体排出头的位移量。结果,第四示例中的液体排出头的位移是  $0.32 \mu\text{m}$ ,即,是大的。

[0176] 本申请要求 2006 年 7 月 18 日提交的日本专利申请 No. 2006-196114 的优先权,通过引用将其全部内容并入于此。

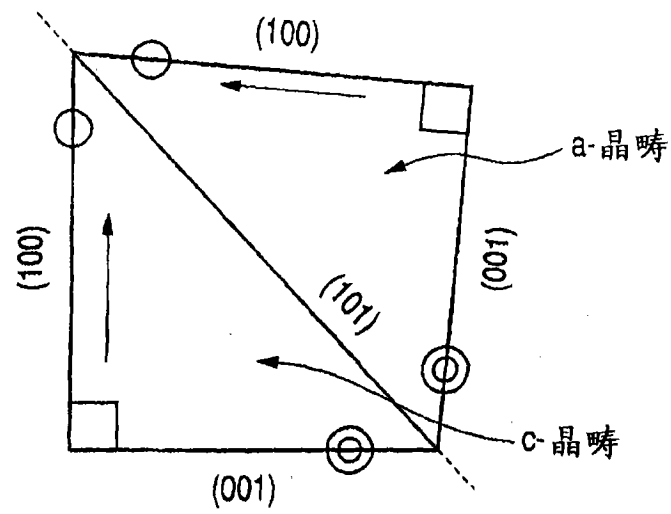


图 1

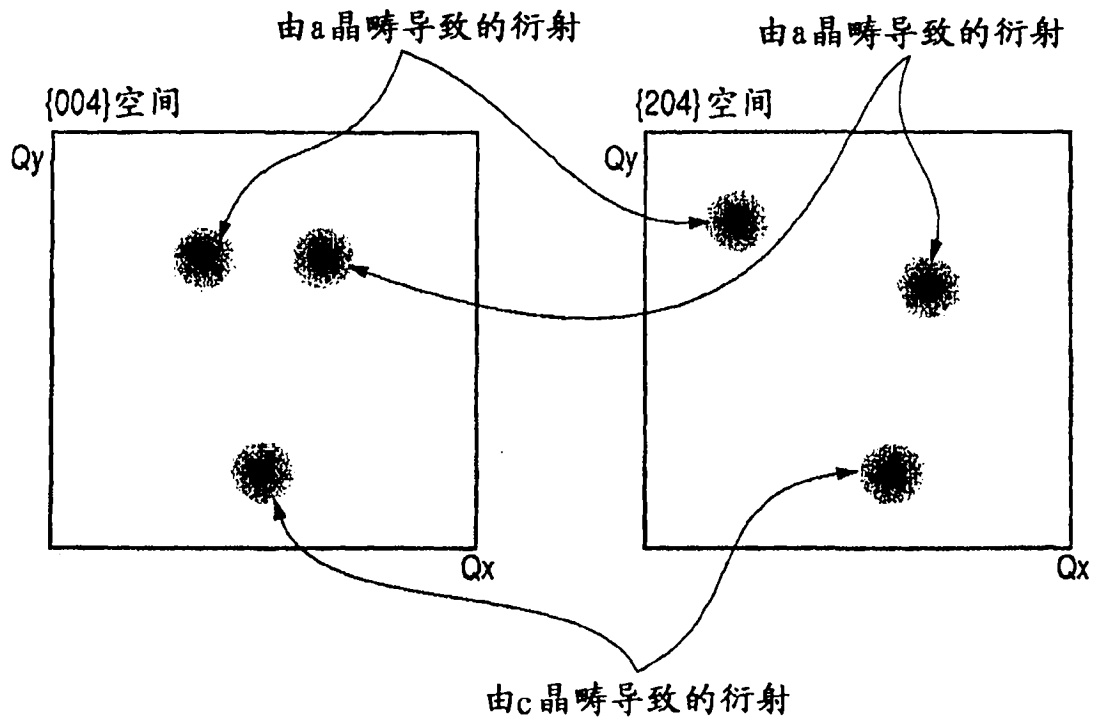


图 2

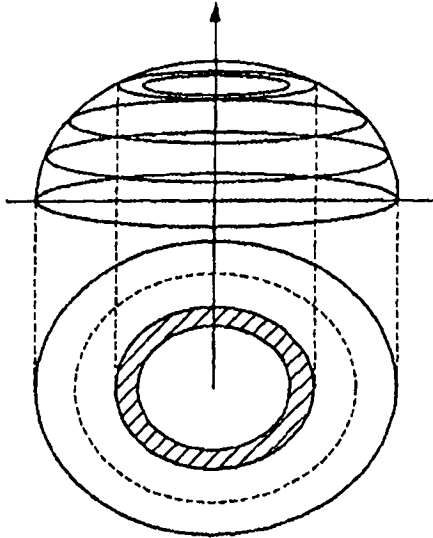
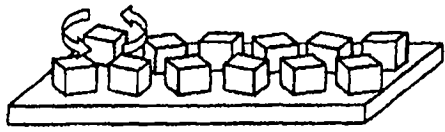


图 3

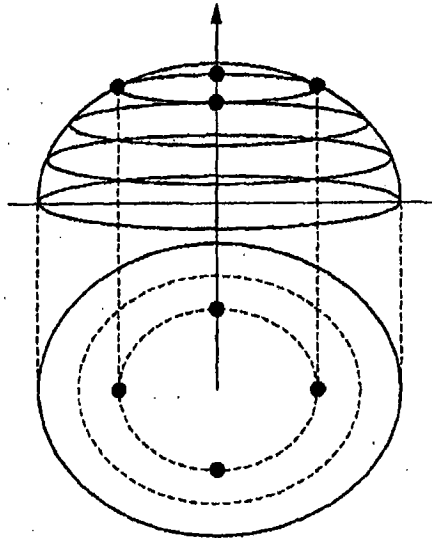
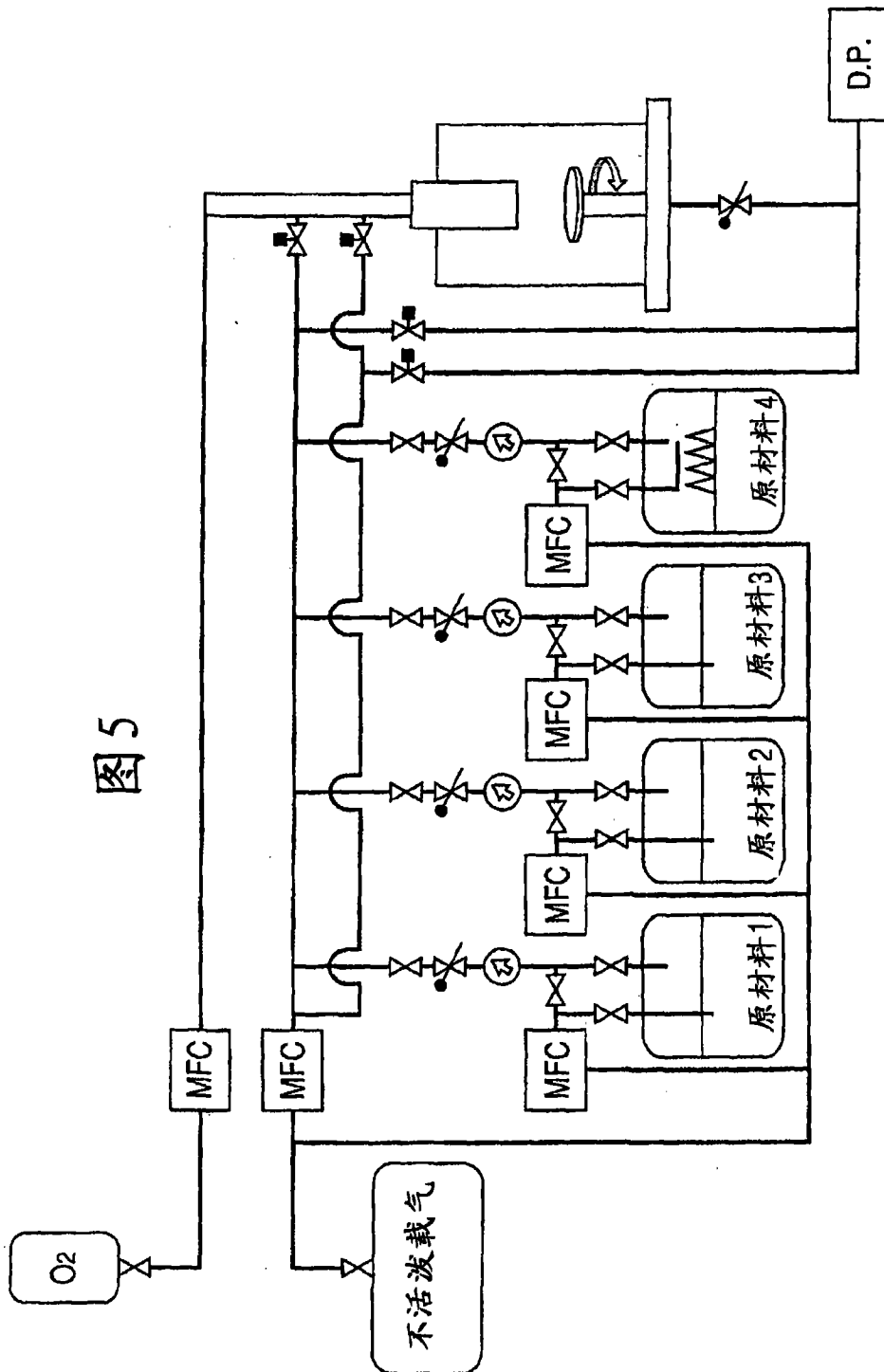


图 4



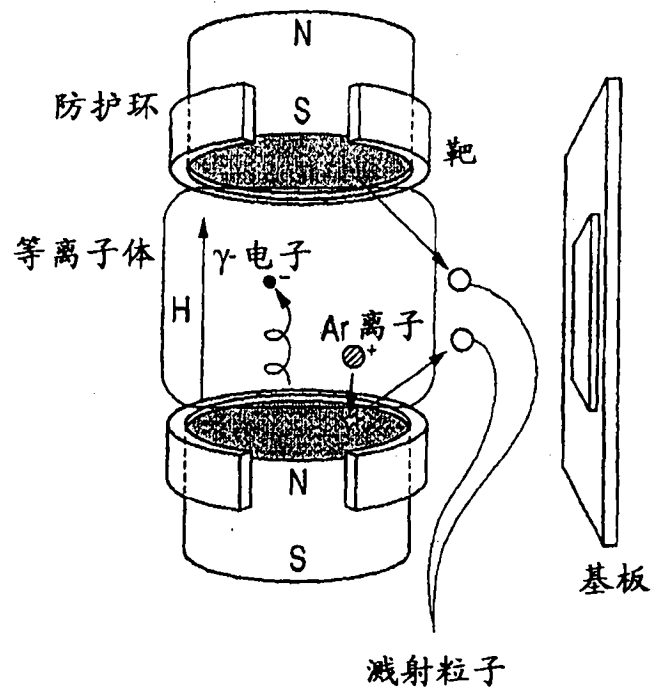


图 6

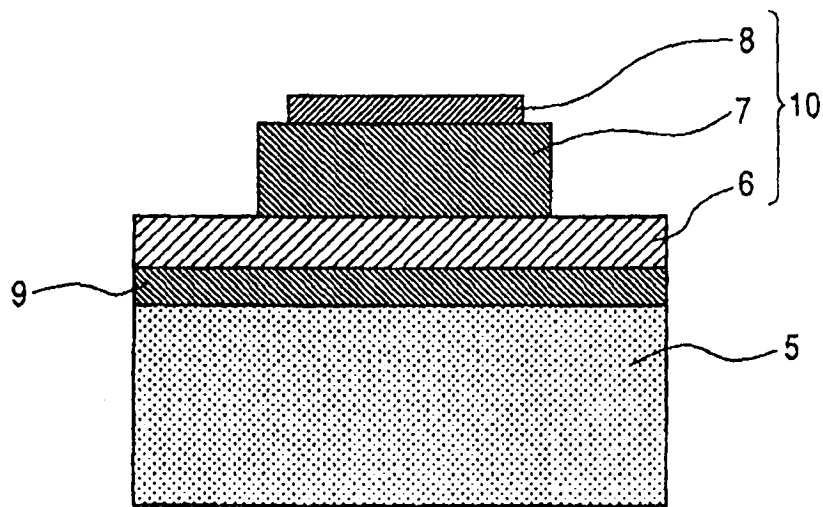


图 7

图8

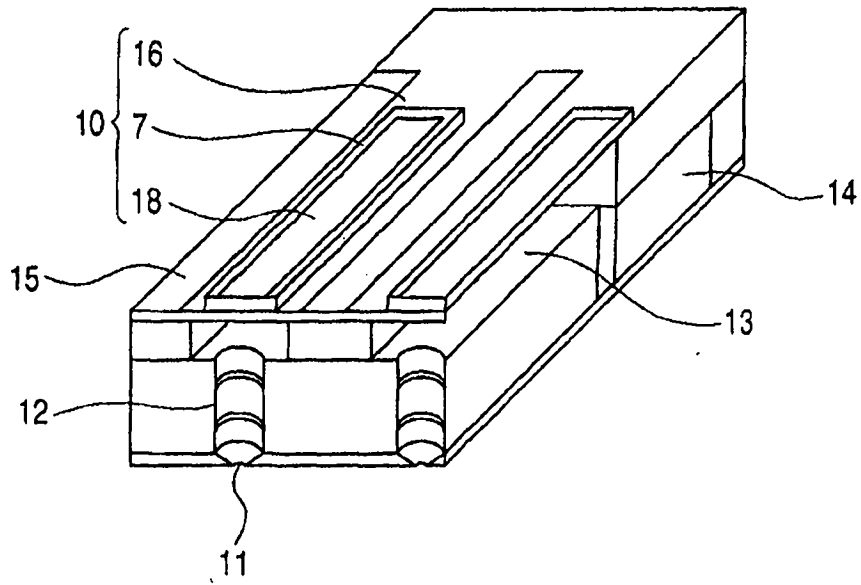
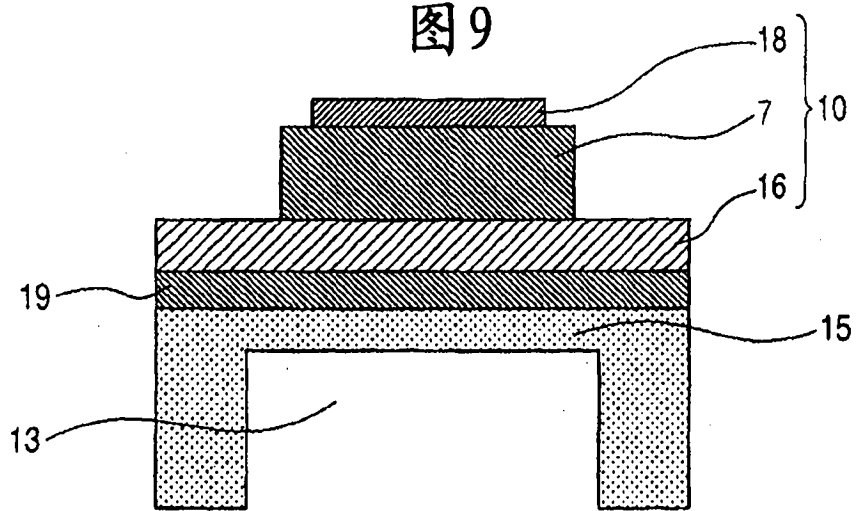


图9



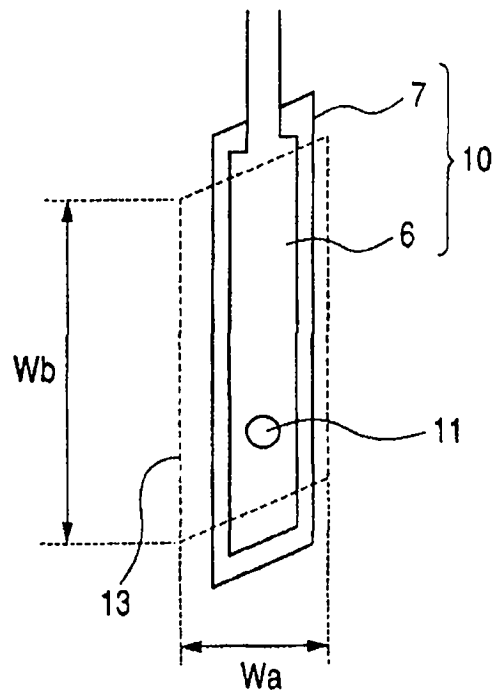


图 10

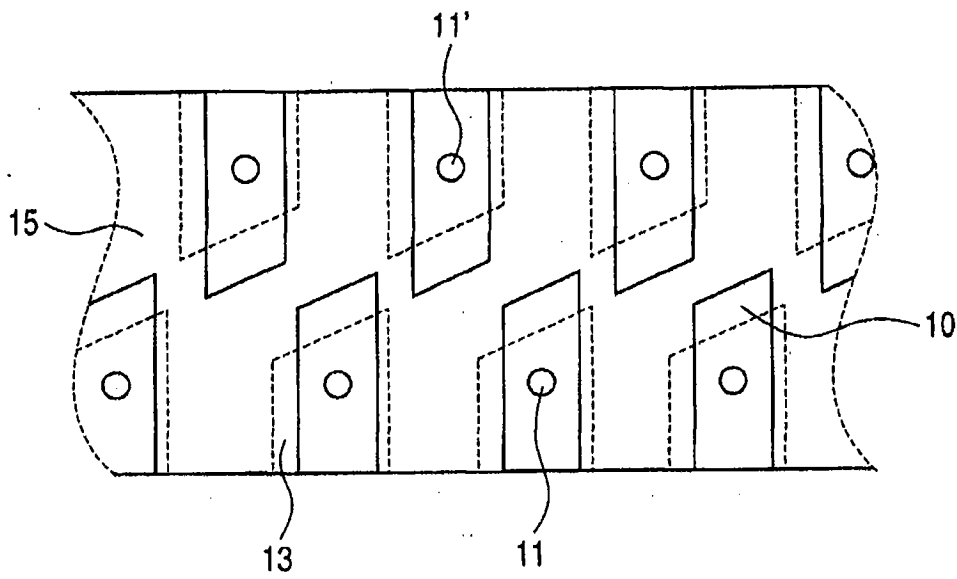


图 11

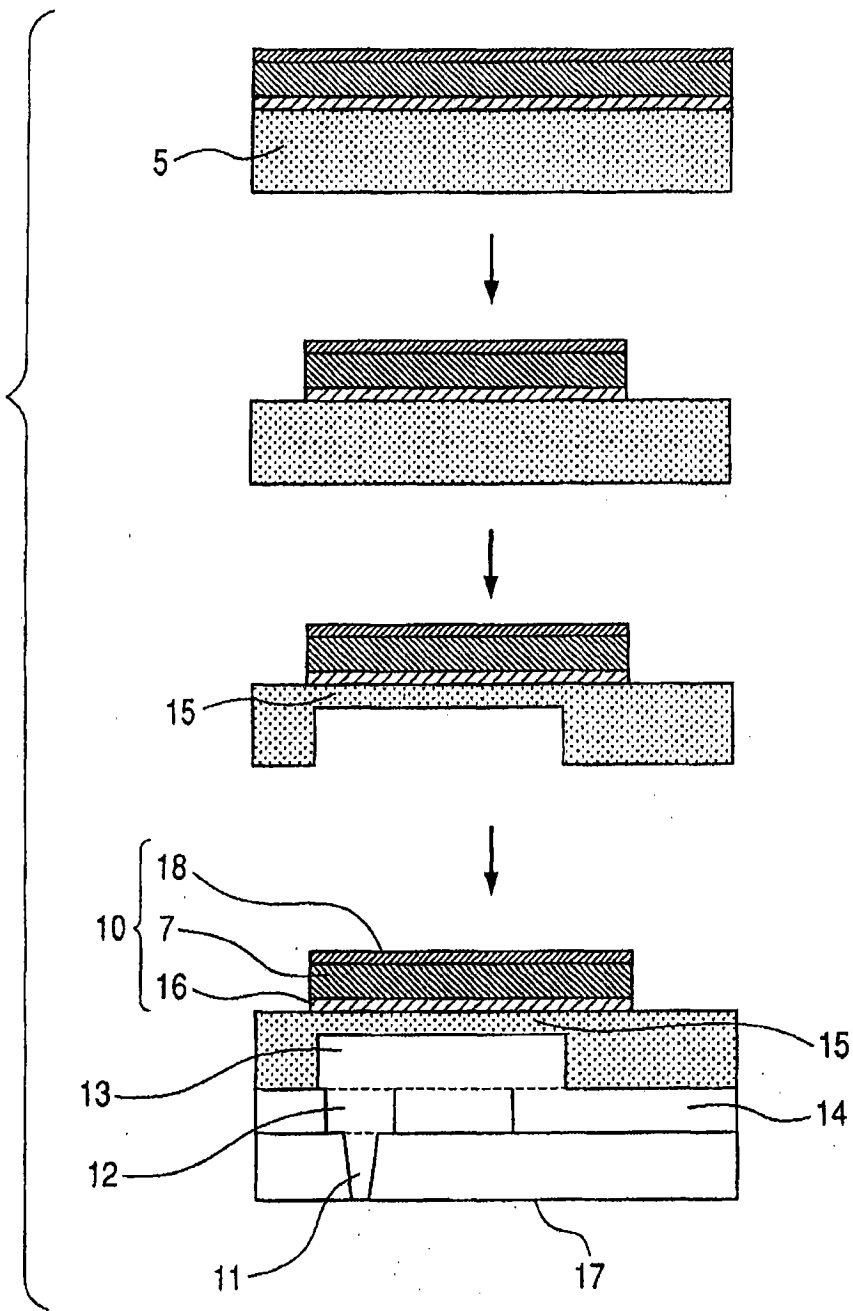
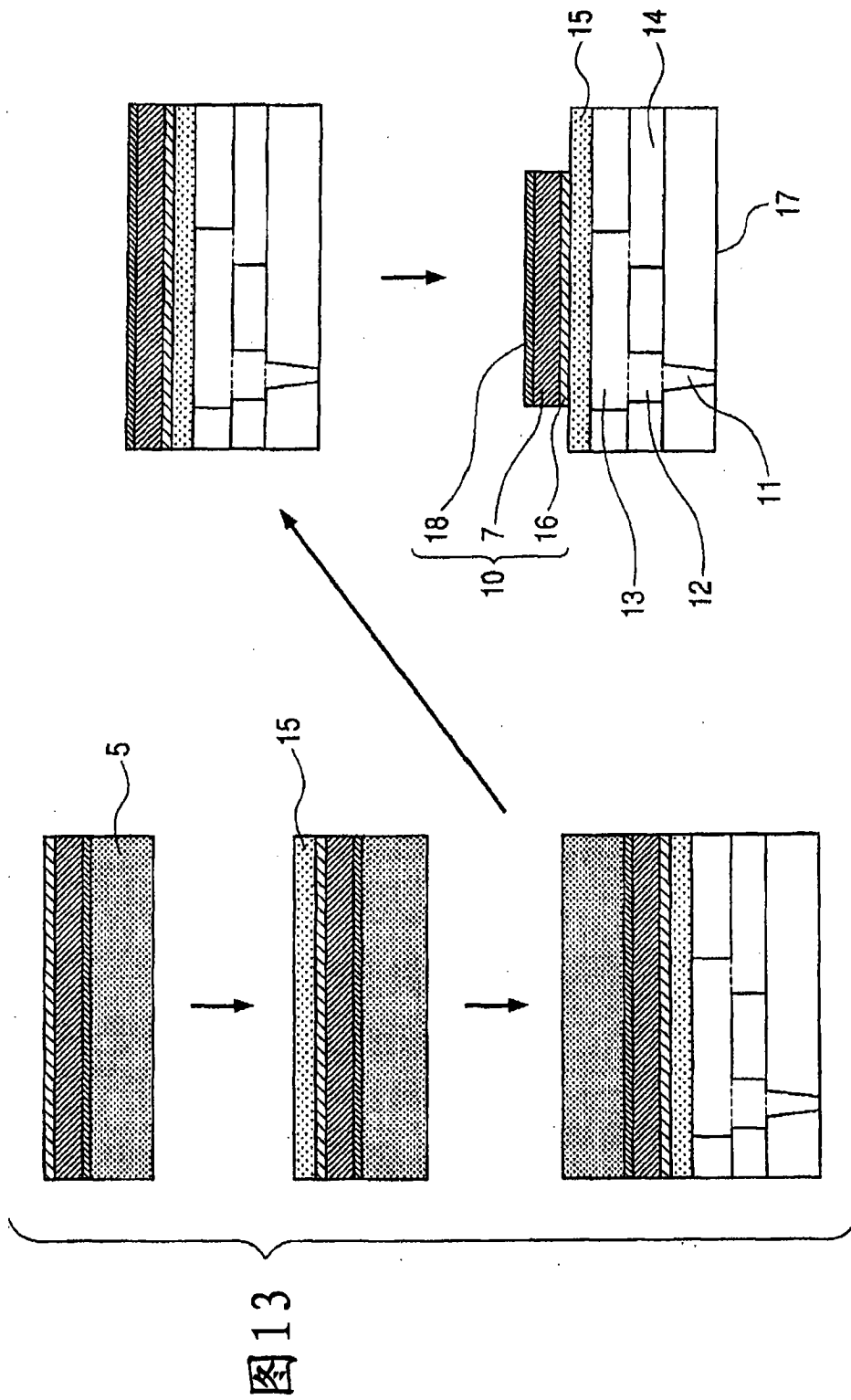
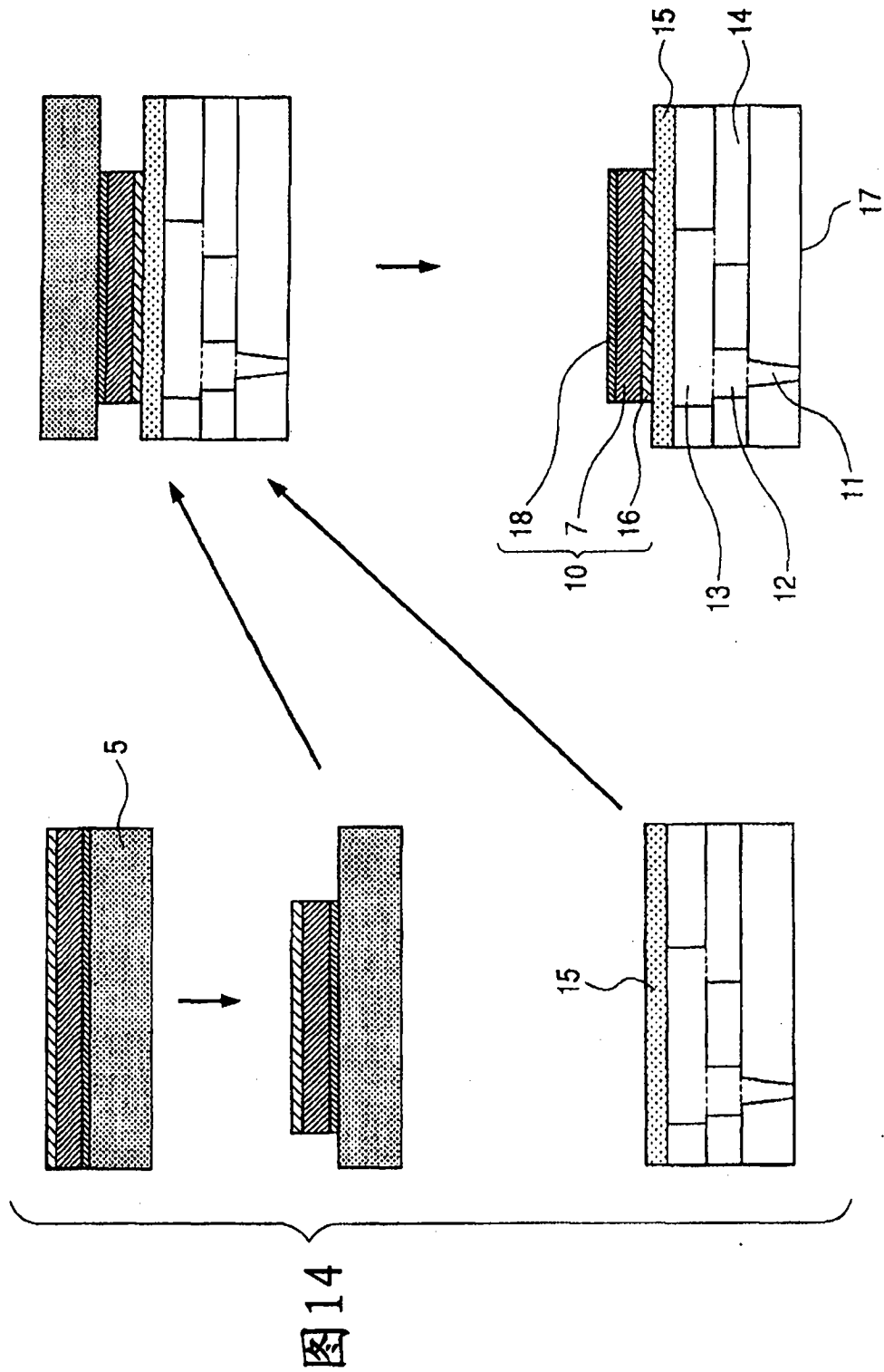


图 12





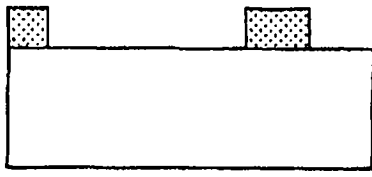


图 15A

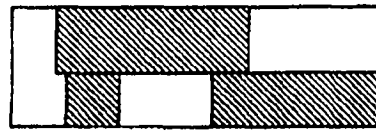


图 15E

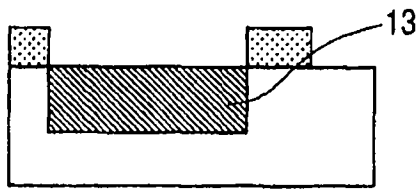


图 15B

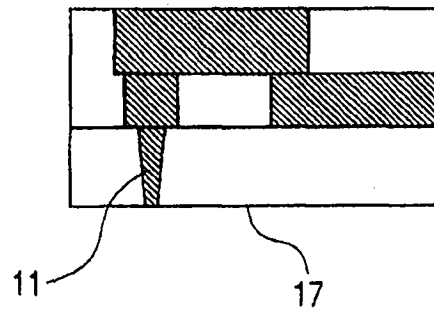


图 15F

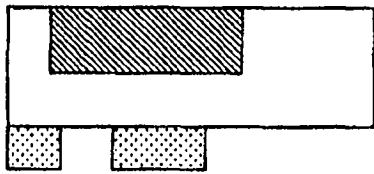


图 15C

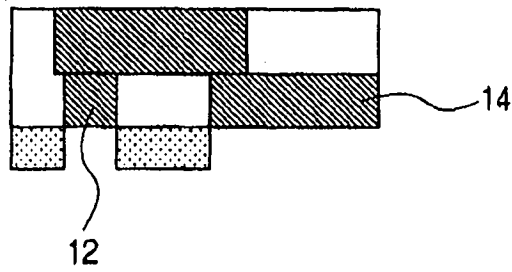


图 15D

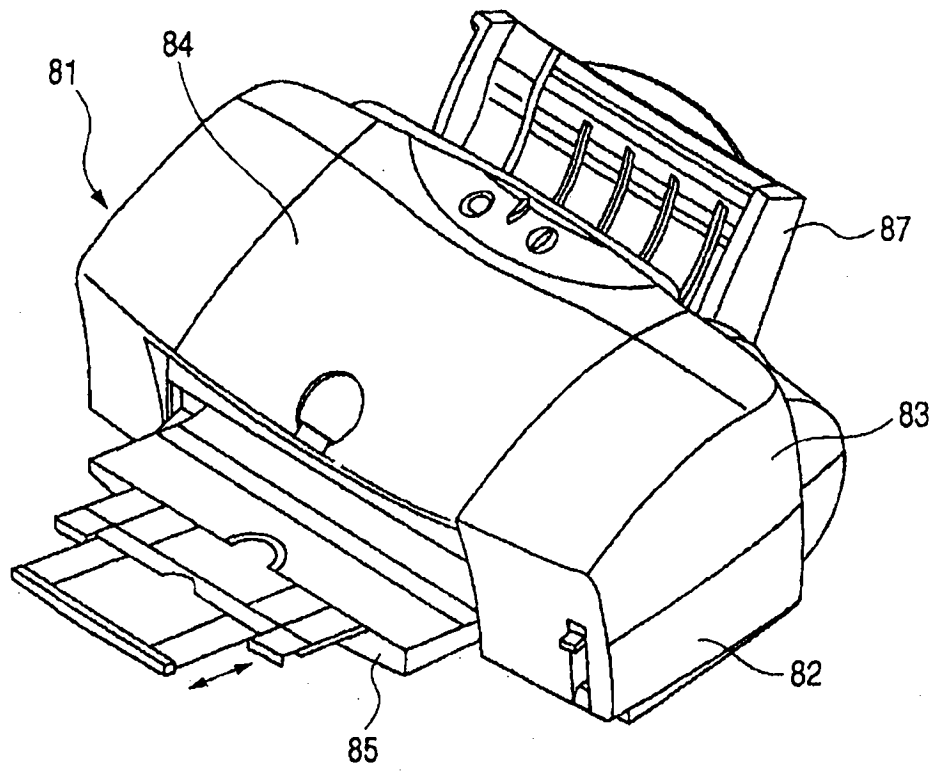


图 16

图 17

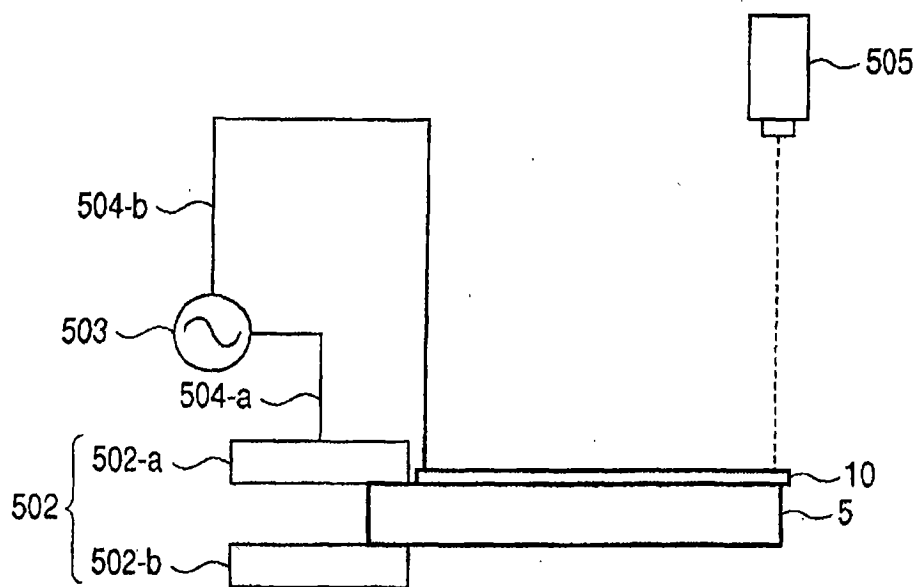
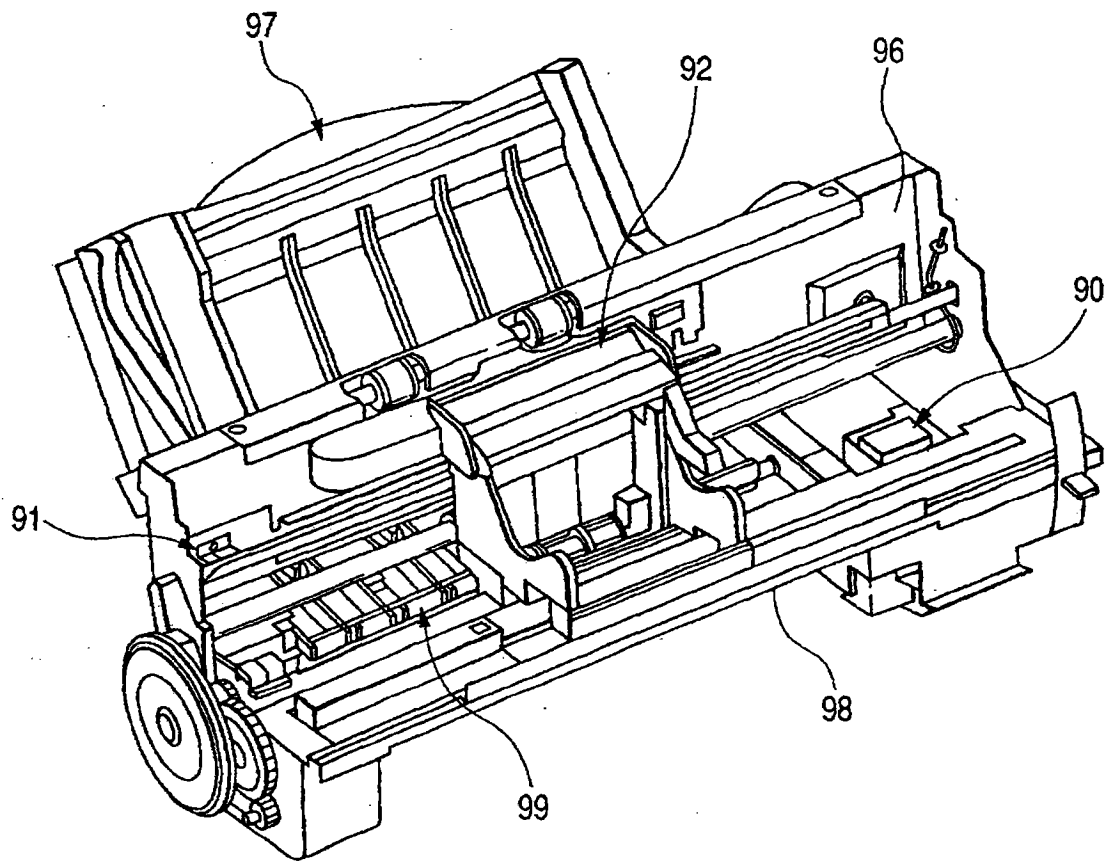


图 18

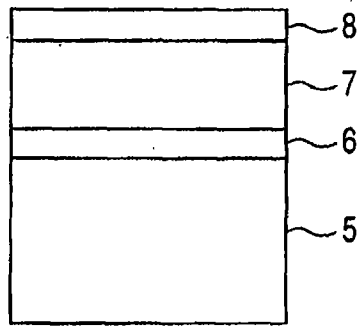


图 19

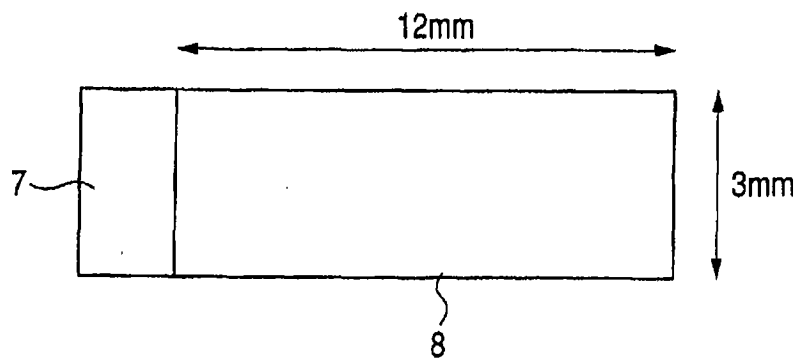


图 20

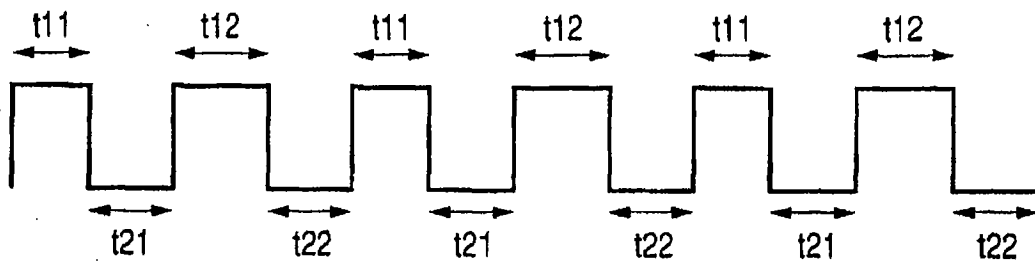


图 21