

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810214850.6

[51] Int. Cl.

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

B41J 2/14 (2006.01)

H01L 41/22 (2006.01)

H01L 41/09 (2006.01)

H01L 41/18 (2006.01)

[43] 公开日 2010年3月10日

[11] 公开号 CN 101665908A

[51] Int. Cl. (续)

H01L 21/316 (2006.01)

[22] 申请日 2008.9.3

[21] 申请号 200810214850.6

[30] 优先权

[32] 2007.9.5 [33] JP [31] 2007-229790

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 新川高见 藤井隆满

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈 平

权利要求书 2 页 说明书 28 页 附图 10 页

[54] 发明名称

形成铁电体膜的方法、铁电体膜、铁电体器件和液体排出装置

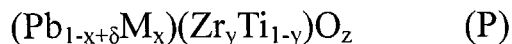
[57] 摘要

本发明涉及形成铁电体膜的方法、铁电体膜、铁电体器件和液体排出装置。为了能够在 A 位掺杂至少 5 摩尔%的给体离子，在满足式(1)和(2)，或式(3)和(4)的条件下，通过溅射技术在面对具有预定组成的靶(T)的基板(20，B)上形成含有式(P)： $(\text{Pb}_{1-x+\delta}\text{M}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_z$ 的钙钛矿型氧化物的铁电体膜(40)，式(P)中M表示选自Bi和镧系元素中的至少一种元素， $0.05 \leq x \leq 0.4$ ，并且 $0 < y \leq 0.7$ ，标准组成是使得 $\delta = 0$ 和 $z = 3$ 的组成，式(1)至(4)中的 $T_s(^{\circ}\text{C})$ 表示成膜温度， $D(\text{mm})$ 表示所述基板和所述靶之间的间隔距离。 $400 \leq T_s(^{\circ}\text{C}) \leq 500$ (1)； $30 \leq D(\text{mm}) \leq 80$ (2)； $500 \leq T_s(^{\circ}\text{C}) \leq 600$ (3)； $30 \leq D(\text{mm}) \leq 100$ (4)。

1. 一种用于在基板上形成铁电体膜的方法,所述铁电体膜含有由下面显示的式(P)表示的钙钛矿型氧化物,

其中设置靶和所述基板,使得所述靶和所述基板可以保持相互面对,其中所述的靶具有根据要形成的铁电体膜的膜组成的组成,并且

在满足下面显示的式(1)和(2)的成膜条件下通过溅射技术形成所述铁电体膜:



其中 M 表示选自 Bi 和镧系元素中的至少一种元素,

x 表示满足 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 的条件的数值,并且

y 表示满足 $0 < y \leq 0.7$ 的条件的数值,

标准组成是使得 $\delta=0$ 和 $z=3$ 的组成,条件是在能够获得所述钙钛矿结构的范围内, δ 值和 z 值分别可以偏离 0 和 3 的标准值,

$$400 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 500 \quad (1)$$

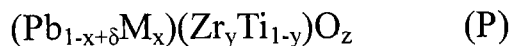
$$30 \leq D (\text{mm}) \leq 80 \quad (2),$$

其中 $T_s (^{\circ}\text{C})$ 表示成膜温度,并且 $D(\text{mm})$ 表示所述基板和所述靶之间的间隔距离。

2. 一种用于在基板上形成铁电体膜的方法,所述铁电体膜含有由下面显示的式(P)表示的钙钛矿型氧化物,

其中设置靶和所述基板,使得所述靶和所述基板可以保持相互面对,其中所述的靶具有根据要形成的铁电体膜的膜组成的组成,并且

在满足下面显示的式(3)和(4)的成膜条件下通过溅射技术形成所述铁电体膜:



其中 M 表示选自 Bi 和镧系元素中的至少一种元素,

x 表示满足 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 的条件的数值,并且

y 表示满足 $0 < y \leq 0.7$ 的条件的数值,

标准组成是使得 $\delta=0$ 和 $z=3$ 的组成,条件是在能够获得钙钛矿结构的范围内, δ 值和 z 值分别可以偏离 0 和 3 的标准值,

$$500 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 600 \quad (3)$$

$$30 \leq D (\text{mm}) \leq 100 \quad (4),$$

其中 $T_s (^{\circ}\text{C})$ 表示成膜温度, 并且 $D(\text{mm})$ 表示所述基板和所述靶之间的间隔距离。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的用于形成铁电体膜的方法, 其中式(P)中的 M 表示 Bi。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的用于形成铁电体膜的方法, 其中式(P)中的 x 表示满足 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 的条件的数值。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的用于形成铁电体膜的方法, 其中式(P)中的 δ 表示满足 $0 < \delta \leq 0.2$ 的条件的数值。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的用于形成铁电体膜的方法, 其中所述钙钛矿型氧化物基本上没有 Si, Ge 和 V。

7. 一种铁电体膜, 所述铁电体膜是可通过如权利要求 1 或 2 所述的用于形成铁电体膜的方法获得的。

8. 如权利要求 7 所述的铁电体膜, 其中所述铁电体膜具有使得 $(Ec1+Ec2)/(Ec1-Ec2) \times 100 (\%)$ 的值至多等于 25% 的特性, 其中 $Ec1$ 表示双极性极化-电场曲线中的正电场侧上的矫顽磁场, 并且 $Ec2$ 表示双极性极化-电场曲线中的负电场侧上的矫顽磁场。

9. 如权利要求 7 所述的铁电体膜, 其中所述铁电体膜具有包含多个柱状晶体的膜结构。

10. 如权利要求 7 所述的铁电体膜, 其中所述铁电体膜具有至少 $3.0\mu\text{m}$ 的膜厚度。

11. 一种铁电体器件, 其包括:

- i) 如权利要求 7 所述的铁电体膜; 和
- ii) 用于跨过所述铁电体膜施加电场的电极。

12. 一种液体排出装置, 其包括:

- i) 由如权利要求 11 所述的铁电体器件组成的压电器件; 和
- ii) 液体储存和排出构件, 其配置有:

a) 液体储存室, 在所述液体储存室中将储存液体, 和

b) 液体排出口, 通过所述液体排出口, 将所述液体从所述液体储存室排出到所述液体储存室的外面。

形成铁电体膜的方法、铁电体膜、铁电体器件和液体排出装置

技术领域

本发明涉及一种用于形成铁电体膜的方法，所述铁电体膜含有 PZT 类钙钛矿型氧化物。本发明还涉及通过所述用于形成铁电体膜的方法获得的铁电体膜。本发明还涉及包含该铁电体膜的铁电体器件，以及使用该铁电体器件的液体排出装置。

背景技术

迄今为止，压电器件已经用于诸如安装在喷墨式记录头上的致动器的用途，所述压电器件配置有压电体和用于跨过压电体施加电场的电极，所述压电体具有压电特性，使得压电体根据跨过压电体施加电场的增强和降低而膨胀和收缩。作为压电体材料，迄今为止已经广泛采用钙钛矿型氧化物，如锆钛酸铅(PZT)。上述材料是在不施加电场时表现出自发极化的铁电体物质。

从二十世纪 60 年代已经知道掺杂有价数高于被置换离子的价数的给体离子的 PZT 表现出比真正 PZT 的特性高的特性，如铁电性。作为能够在 A 位置换 Pb^{2+} 离子的给体离子，已知的是 Bi^{3+} 离子和各种镧系元素阳离子，如 La^{3+} 离子。作为能够在 B 位置换 Zr^{4+} 离子和/或 Ti^{4+} 离子的给体离子，已知的是 V^{5+} 离子， Nb^{5+} 离子， Ta^{5+} 离子， Sb^{5+} 离子， Mo^{6+} 离子， W^{6+} 离子等。

迄今为止，铁电体物质是使用例如下列技术制备的：其中将含有所需组成的组成元素的多种氧化物粒子混合在一起，并且其中将这样获得的混合粒子进行成型处理和焙烧处理的技术；或者其中将含有所需组成的组成元素的多种氧化物粒子分散在有机粘结剂中，并且其中将这样获得的分散体涂布在基板上并且焙烧的技术。使用上述用于制备铁电体物质的技术，通过在至少 600°C 的温度，通常在至少 $1,000^{\circ}\text{C}$ 的温度下焙烧处理，制备了铁电体物质。使用上述用于制备铁电体物质的技术，因为在高温热平衡

状态下进行生产加工，因此具有不匹配的价数的掺杂剂不能以高浓度掺杂。

在例如 S. Takahashi, *Ferroelectrics* (1981), 第 41 卷, 143 页中描述了关于各种给体离子对 PZT 块体陶瓷材料掺杂的研究。图 15 是说明上述文献的图 14 的图。具体地, 图 15 是显示给体离子掺杂浓度和介电常数之间的关系的图。在图 15 中, 说明了在约 1.0 摩尔% (在图 15 的情况下对应约 0.5 重量%) 的给体离子掺杂浓度, 特性变得最佳, 而在给体离子掺杂浓度高于约 1.0 摩尔% 的情况下, 特性变差。据推测, 在给体离子掺杂浓度高于约 1.0 摩尔% 的情况下, 由于价数不匹配而不能形成固溶体的一部分给体离子在粒子边界经历偏析等, 因此导致特性变差。

近来, 在例如日本未审查专利出版物 2006-96647, 2001-206769, 2001-253774 和 2006-188414 中公开了其中给体离子在 A 位以比在 S. Takahashi, *Ferroelectrics* (1981), 第 41 卷, 143 页的文献中的掺杂浓度更高的掺杂浓度掺杂的铁电体物质。

在日本未审查专利出版物 2006-96647 (其权利要求 1) 中公开了一种 PZT 类铁电体膜, 其中 Bi 在 A 位以落入大于 0 摩尔% 至小于 100 摩尔% 的范围内的掺杂浓度掺杂, 并且其中 Nb 或 Ta 在 B 位以落入 5 摩尔% 至 40 摩尔% 的范围内的掺杂浓度掺杂。所公开的铁电体膜是使用溶胶-凝胶技术形成的。溶胶-凝胶技术是热平衡处理。在日本未审查专利出版物 2006-96647 中公开的铁电体膜的情况下, 为了可以促进烧结, 并且为了可以获得热平衡状态, 掺杂作为烧结助剂的 Si 是必要的。(可以参考例如, 日本未审查专利出版物 2006-96647 的[0108]段)。

在日本未审查专利出版物 2006-96647 中, 描述了在 A 位的 Bi 掺杂的情况下, 能够抑制氧不足, 并且能够抑制电流泄漏。(可以参考例如, 日本未审查专利出版物 2006-96647 的段[0040])。而且, 在日本未审查专利出版物 2006-96647 中描述了, 因为 Bi 的掺杂浓度和 Nb 或 Ta 的掺杂浓度被设定得高, 因此极化-电场滞后的矩形性(rectangularity)能够得到提高, 并且极化-电场滞后能够变得适当。(可以参考例如, 日本未审查专利出版物 2006-96647 的[0114]段)。

在日本未审查专利出版物 2001-206769 中公开了一种 PZT 类块状烧结

体,所述 PZT 类块状烧结体含有 0.01 重量%至 10 重量%的 Bi_2O_3 以及 0.01 重量%至 10 重量%的 GeO_2 。而且,在日本未审查专利出版物 2001-253774 中公开了一种 PZT 类块状烧结体,所述 PZT 类块状烧结体含有 0.01 重量%至 10 重量%的 Bi_2O_3 以及 0.01 重量%至 10 重量%的 V_2O_5 。在日本未审查专利出版物 2001-206769 和 2001-253774 中,描述了通过掺杂作为烧结助剂的 Ge 或 V,烧结处理能够在较低的温度进行。

此外,在日本未审查专利出版物 2006-188414 中公开了一种 PZT 类块状烧结体,其中为了价数匹配,共掺杂了作为具有高价数的给体离子的 Bi 以及作为具有低价数的受体离子的 Sc 或 In。

在日本未审查专利出版物 2006-96647, 2001-206769 和 2001-253774 中公开的铁电体物质的情况下,为了可以促进烧结,并且为了可以获得热平衡状态,掺杂作为烧结助剂的 Si, Ge 或 V 是必要的。然而,在掺杂上述烧结助剂的情况下,铁电特性变差。因此,使用在日本未审查专利出版物 2006-96647, 2001-206769 和 2001-253774 中公开的技术,未必能够充分得到在 A 位的给体离子掺杂的效果。

而且,在日本未审查专利出版物 2001-253774 中使用的 V 作为在 B 位的给体离子。V 的离子半径小于 Nb 和 Ta 中的每一个的离子半径,并且据认为作为给体离子的 V 的作用小于 Nb 和 Ta 中的每一个的作用。此外,优选不使用具有高毒性的 V_2O_5 。

在日本未审查专利出版物 2006-188414 中描述的铁电体物质的情况下,为了价数匹配,共掺杂了具有高价数的给体离子以及具有低价数的受体离子。然而,已知的是具有低价数的受体离子起着降低铁电特性的作用。使用其中共掺杂受体离子的体系,未必能够充分得到给体离子掺杂的效果。

而且,随着近年来在电子设备中所进行的尺寸降低和重量降低,以及在电子设备中所进行的功能的提高,出现了朝着降低压电器件的尺寸和重量以及提高压电器件的功能的趋势。例如,在用于喷墨式记录头的压电器件的情况下,为了可以获得具有良好质量的图像,近来已经研究提高压电器件的排列密度。此外,为了提高压电器件的排列密度,近来已经研究降低压电器件的厚度。铁电体物质应当优选采取薄膜的形式。

在日本未审查专利出版物 2001-206769, 2001-253774 和 2006-188414 中, 将块状烧结体作为目标。在日本未审查专利出版物 2006-96647 中, 描述了使用溶胶-凝胶技术形成铁电体膜。使用溶胶-凝胶技术, 在设定大的膜厚度的情况下, 容易出现裂纹。因此, 使用溶胶-凝胶技术, 未必可以形成厚度大于 $1\mu\text{m}$ 的薄膜。在用于铁电体存储器等的用途中, 铁电体膜可以是厚度为至多 $1\mu\text{m}$ 的薄膜。然而, 在用于压电器件的用途中, 使用厚度为至多 $1\mu\text{m}$ 的铁电体膜, 不能获得足够的位移。因此, 在用于压电器件的用途中, 铁电体膜的膜厚度应当优选为至少 $3\mu\text{m}$ 。可以使用其中重复薄膜的层压的技术设定大的膜厚度。然而, 用于重复薄膜的层压的技术不实用。而且, 使用溶胶-凝胶技术, 容易发生 Pb 的不足。在发生 Pb 不足的情况下, 存在铁电性变差的趋势。

发明内容

本发明的主要目的是提供一种用于形成铁电体膜的方法, 所述铁电体膜含有 PZT 类钙钛矿型氧化物, 其中无需掺杂烧结助剂或受体离子, 并且其中给体离子能够在 A 位以至少 5 摩尔%的掺杂浓度掺杂。

本发明的另一个目的是提供一种含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜, 所述钙钛矿型氧化物是 PZT 类钙钛矿型氧化物, 在 A 位掺杂有掺杂浓度为至少 5 摩尔%的给体离子, 并且具有良好的铁电性。

本发明的又一个目的是提供一种含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜, 所述钙钛矿型氧化物是 PZT 类钙钛矿型氧化物, 没有 A 位不足, 在 A 位掺杂有掺杂浓度为至少 5 摩尔%的给体离子, 并且具有良好的铁电性。

本发明的又一个目的是提供一种含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜, 所述钙钛矿型氧化物是 PZT 类钙钛矿型氧化物, 在 A 位掺杂有掺杂浓度为至少 5 摩尔%的给体离子, 并且具有良好的铁电性, 所述铁电体膜能够具有至少 $3.0\mu\text{m}$ 的膜厚度。

本发明的另一个目的是提供包含该铁电体膜的铁电体器件。

本发明的又一个目的是提供使用该铁电体器件的液体排出装置。

本发明提供第一种用于在基板上形成铁电体膜的方法, 所述铁电体膜含有由下面显示的式(P)表示的钙钛矿型氧化物,

其中设置靶和基板，使得所述靶和所述基板可以保持相互面对，其中所述的靶具有根据要形成的铁电体膜的膜组成的组成，并且

所述铁电体膜在满足下面显示的式(1)和(2)的成膜条件下通过溅射技术形成：



其中 M 表示选自 Bi 和镧系元素(即，元素序数 57 至 71 的元素(La 至 Lu))中的至少一种元素，

x 表示满足 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 的条件的数值，并且

y 表示满足 $0 < y \leq 0.7$ 的条件的数值，

标准组成是使得 $\delta=0$ 和 $z=3$ 的组成，条件是在使得能够获得钙钛矿结构的范围内， δ 值和 z 值分别可以偏离 0 和 3 的标准值，

$$400 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 500 \quad (1)$$

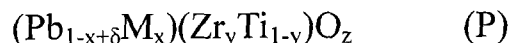
$$30 \leq D (\text{mm}) \leq 80 \quad (2),$$

其中 $T_s (^{\circ}\text{C})$ 表示成膜温度，并且 $D(\text{mm})$ 表示基板和靶之间的间隔距离。

本发明还提供第二种用于在基板上形成铁电体膜的方法，所述铁电体膜含有由下面显示的式(P)表示的钙钛矿型氧化物，

其中设置靶和基板，使得所述靶和所述基板可以保持相互面对，其中所述的靶具有根据要形成的铁电体膜的膜组成的组成，并且

所述铁电体膜在满足下面显示的式(3)和(4)的成膜条件下通过溅射技术形成：



其中 M 表示选自 Bi 和镧系元素中的至少一种元素，

x 表示满足 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 的条件的数值，并且

y 表示满足 $0 < y \leq 0.7$ 的条件的数值，

标准组成是使得 $\delta=0$ 和 $z=3$ 的组成，条件是在使得能够获得钙钛矿结构的范围内， δ 值和 z 值分别可以偏离 0 和 3 的标准值，

$$500 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 600 \quad (3)$$

$$30 \leq D (\text{mm}) \leq 100 \quad (4),$$

其中 $T_s (^{\circ}\text{C})$ 表示成膜温度，并且 $D(\text{mm})$ 表示基板和靶之间的间隔距离。

如这里所用的术语“成膜温度 $T_s(^{\circ}\text{C})$ ”指在其上形成膜的基板的中心温

度。

而且，如这里所用的术语“基板和靶之间的间隔距离”指沿着将保持面对靶的基板表面的中心点和靶相互连接，使得线可以垂直于靶的线测出的距离。在多个靶同时用于成膜的情况下，如这里所用的术语“基板和靶之间的间隔距离”指基板和多个靶之间的间隔距离的平均值。

根据本发明的第一种和第二种用于形成铁电体膜的方法的每一种应当优选被改变，使得式(P)中的 M 表示 Bi。在这样的情况下，根据本发明的第一种和第二种用于形成铁电体膜的方法的每一种应当更优选被改变，使得 x 表示满足 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 的条件的数值。

根据本发明的第一种和第二种用于形成铁电体膜的方法的每一种能够提供含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜，该钙钛矿型氧化物具有其中 δ 表示满足 $0 < \delta \leq 0.2$ 的条件的数值，并且富含 A 位元素的组成。

根据本发明的第一种和第二种用于形成铁电体膜的方法的每一种能够提供含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜，该钙钛矿型氧化物基本上没有 Si, Ge 和 V。如这里所用的术语“基本上没有 Si, Ge 和 V”指每一种元素的浓度是在 Si 的情况下小于 0.1 重量%，并且在 Ge 和 V 的每一种的情况下小于 0.01%，所述浓度是采用 X-射线荧光分析从钙钛矿型氧化物的表面(例如，在钙钛矿型氧化物膜的情况下，该膜的表面)上检测的。

本发明还提供通过根据本发明的第一种和第二种用于形成铁电体膜的方法的每一种获得的铁电体膜。

根据本发明的铁电体膜能够以下列铁电体膜的形式提供，该铁电体膜具有使得 $(Ec1+Ec2)/(Ec1-Ec2) \times 100$ (%) 的值至多等于 25% 这样的特性，其中 Ec1 表示双极性极化-电场曲线中的正电场侧上的矫顽磁场，并且 Ec2 表示双极性极化-电场曲线中的负电场侧上的矫顽磁场。

而且，根据本发明的铁电体膜能够以具有包含多个柱状晶体的膜结构的铁电体膜的形式提供。

此外，根据本发明的铁电体膜能够以膜厚度为至少 $3.0\mu\text{m}$ 的铁电体膜的形式提供。

本发明还提供一种铁电体器件，其包括：

i) 根据本发明的铁电体膜；和

ii)用于跨过所述铁电体膜施加电场的电极。

本发明还提供一种液体排出装置，其包括：

i)由根据本发明的铁电体器件组成的压电器件；和

ii)液体储存和排出构件，其配置有：

a)其中储存液体的液体储存室，和

b)液体排出口，通过所述液体排出口，将所述液体从所述液体储存室排出到所述液体储存室的外面。

使用根据本发明的第一种和第二种用于形成含有 PZT 类钙钛矿型氧化物的铁电体膜的方法的每一种，无需掺杂烧结助剂或受体离子，并且给体离子能够在 A 位以落入 5 摩尔%至 40 摩尔%的范围内的掺杂浓度掺杂。使用根据本发明的第一种和第二种用于形成含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜的方法的每一种，可以获得含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜，该钙钛矿型氧化物在 A 位以落入 5 摩尔%至 40 摩尔%的范围内的掺杂浓度掺杂有给体离子，并且具有良好的铁电性(良好的压电性)。使用根据本发明的第一种和第二种用于形成含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜的方法的每一种，其中无需掺杂烧结助剂或受体离子，并且其中给体离子能够在 A 位以所述高掺杂浓度掺杂，能够抑制由烧结助剂或受体离子所致的铁电性的降低，能够充分得到通过用给体离子掺杂所致的铁电性的提高。

在下文中将参考附图进一步详细描述本发明。

附图说明

图 1A 是显示溅射装置的示意性截面图，

图 1B 是显示如何形成膜的说明图，

图 2 是显示在基板-靶间隔距离和成膜速率之间的关系的图，所述关系是在实施例 1 中获得的，

图 3 是显示根据本发明的压电器件(作为铁电体器件)的实施方案和配置有该压电器件的实施方案的喷墨式记录头(作为液体排出装置)的截面图，

图 4 是显示其中使用图 3 的喷墨式记录头的喷墨式记录系统的一个实例的示意图，

图 5 是显示图 4 的喷墨式记录系统的一部分的平面图,

图 6 是显示在 Bi 掺杂浓度和残余极化强度 P_r , 最大极化强度 $P_{\text{最大}}$, 和介电常数 ϵ 中的每一个之间的关系的图, 所述关系是对在实施例 1 中形成的 Bi-PZT 膜的每一个所获得的,

图 7A 是显示在实施例 1 中形成的各种 PZT 类膜的极化-电场滞后曲线 (PE 滞后曲线) 的图,

图 7B 是显示在实施例 1 中形成的各种 PZT 类膜的极化-电场滞后曲线 (PE 滞后曲线) 的图,

图 8 是显示在给体离子的种类, 给体离子掺杂浓度和 $(Ec1+Ec2)/(Ec1-Ec2) \times 100(\%)$ 的值之间的关系的图, 所述关系是对在实施例 1 中形成的各种 PZT 类膜所获得的,

图 9 是显示在实施例 2 中获得的主要铁电体膜的 XRD 图的图,

图 10 是显示在实施例 2 中获得的主要铁电体膜的 XRD 图的图,

图 11 是显示在实施例 2 中获得的主要铁电体膜的 XRD 图的图,

图 12 是显示在实施例 2 中获得的主要铁电体膜的 XRD 图的图,

图 13 是显示在实施例 3 中获得的主要铁电体膜的 XRD 图的图,

图 14 是显示对实施例 2 和 3 中的所有样品进行的 XRD 测量的结果的图, 其中成膜温度 T_s 被绘制在水平轴上, 并且其中基板-靶间隔距离 D 被绘制在垂直轴上, 以及

图 15 是说明 S. Takahashi, *Ferroelectrics* (1981), 第 41 卷, 143 页的文献的图 14 的图。

具体实施方式

[钙钛矿型氧化物, 铁电体膜]

本发明人已经发现, 在通过作为非热平衡处理的溅射技术进行成膜的情况下, 无需掺杂烧结助剂或受体离子, 并且给体离子能够在锆钛酸铅 (PZT) 的 A 位以至少 5 摩尔%的掺杂浓度掺杂。具体地, 本发明人已经发现给体离子能够在 PZT 的 A 位以落入 5 摩尔%至 40 摩尔%的范围内的掺杂浓度掺杂。

更具体地, 在根据本发明的铁电体膜中含有的钙钛矿型氧化物由下面

显示的式(P)表示:



其中 M 表示选自 Bi 和镧系元素中的至少一种元素,

x 表示满足 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 的条件的数值, 并且

y 表示满足 $0 < y \leq 0.7$ 的条件的数值,

标准组成是使得 $\delta=0$ 和 $z=3$ 的组成, 条件是在使得能够获得所述钙钛矿结构的范围内, δ 值和 z 值分别可以偏离 0 和 3 的标准值。

根据本发明的铁电体膜的特征在于含有上述根据本发明的钙钛矿型氧化物。

本发明能够提供含有上述根据本发明的钙钛矿型氧化物作为主要组分的铁电体膜。如这里所用的术语“主要组分”指该组分的比例至少等于 80 质量%。

在日本未审查专利出版物 2006-96647, 2001-206769 和 2001-253774 中描述的铁电体物质的情况下, 掺杂作为烧结助剂的 Si, Ge 或 V 是必要的。根据本发明, 可以提供含有基本上没有 Si, Ge 和 V 的钙钛矿型氧化物的铁电体膜。作为烧结助剂, 还已知的是 Sn。根据本发明, 还可以提供含有基本上没有 Sn 的钙钛矿型氧化物的铁电体膜。

使用日本未审查专利出版物 2006-188414 中公开的技术, 为了可以以高浓度掺杂给体离子, 共掺杂作为受体离子的 Sc 离子或 In 离子。根据本发明, 可以提供含有基本上没有上述受体离子的钙钛矿型氧化物的铁电体膜。

已知的是烧结助剂或受体离子的掺杂导致铁电性变低。使用根据本发明的含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜, 其中无需掺杂烧结助剂或受体离子, 能够抑制由烧结助剂或受体离子所致的铁电性的降低, 并且能够充分得到通过用给体离子掺杂所致的铁电性的提高。如上所述, 使用根据本发明的含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜, 无需掺杂烧结助剂或受体离子。然而, 可以在使得不可能显著发生对特性的负面影响这样的范围内掺杂烧结助剂或受体离子。

在根据本发明的铁电体膜中含有的在 A 位掺杂有掺杂浓度落入 5 摩尔%至 40 摩尔%的范围内的给体离子的钙钛矿型氧化物相对于真正 PZT 或

在 PZT 的 B 位掺杂有给体离子的 PZT 是有利的,原因是可以保持低的 Pb 浓度,并且可以保持轻的环境负荷。

本发明人已经发现其中在 PZT 的 B 位掺杂作为给体离子的 Nb, Ta 或 W 的 PZT 膜表现出不对称滞后,其中双极性极化-电场曲线(PE 曲线)偏向正电场侧,而根据本发明的含有其中给体离子在 A 位掺杂的钙钛矿型氧化物的铁电体膜表现出,PE 曲线的不对称滞后减小为接近对称滞后的滞后。PE 滞后的不对称性可以由其中正电场侧上的矫顽磁场 E_{c1} 和负电场侧上的矫顽磁场 E_{c2} 的绝对值彼此不同的状态(即, $E_{c1} \neq |E_{c2}|$)来定义。

通常,铁电体膜以铁电体器件的形式使用,在所述铁电体器件中,将下电极,铁电体膜和上电极以这种顺序相互重叠。下电极和上电极的任一作为接地电极,在接地电极处施加电极被固定在 0V,并且另一个电极作为地址电极,在地址电极处改变施加的电压。通常,为了易于致动,下电极作为接地电极,而上电极作为地址电极。如这里所用的术语“其中将负电场施加到铁电体膜上的状态”指将负电压施加到地址电极上。而且,如这里所用的术语“其中将正电场施加到铁电体膜上的状态”指将正电压施加到地址电极上。

对于具有偏向正电场侧的 PE 不对称滞后的铁电体膜,极化不易于在施加正电场的情况下发生,而易于在施加负电场的情况下发生。在这样的情况下,压电特性不易于在施加正电场的情况下发生,而易于在施加负电场的情况下发生。为了施加负电场,必需设定用于上电极的致动驱动器 IC 的负电压。然而,负电压的 IC 使用不广泛,需要高 IC 的研发成本。在将下电极进行图案化处理并且作为地址电极,并且将上电极作为接地电极的情况下,能够使用广泛地使用的正电极用致动驱动器 IC。然而,在这样的情况下,不能保持简单的生产工艺。

在根据本发明的铁电体膜的情况下,PE 曲线变得接近对称滞后。因此,出于容易致动的观点,根据本发明的铁电体膜是有利的。

PE 曲线的不对称滞后的水平能够采用 $(E_{c1}+E_{c2})/(E_{c1}-E_{c2}) \times 100$ (%) 的值来评价,其中 E_{c1} 表示 PE 曲线中的正电场侧上的矫顽磁场,并且 E_{c2} 表示 PE 曲线中的负电场侧上的矫顽磁场。大的 $(E_{c1}+E_{c2})/(E_{c1}-E_{c2}) \times 100$ (%) 值表示 PE 滞后的不对称性高。本发明能够提供具有使得

$(Ec1+Ec2)/(Ec1-Ec2) \times 100$ (%)值至多等于 25%这样的特性的铁电体膜。(可以参考稍后描述的实施例 1, 以及图 8)。

在根据本发明的铁电体膜中含有的钙钛矿型氧化物应当优选被改变, 使得式(P)中的 M 表示 Bi。本发明人已经发现, 在(P)中的 M 表示 Bi 的情况下, 可以获得具有接近对称滞后的 PE 曲线, 同时具有良好的铁电性的铁电体膜。如上面在“背景技术”中所述, 在日本未审查专利出版物 2006-96647 中, 描述了在共掺杂 Bi, 以及 Nb 和 Ta 中的任一种的情况下, 能够提高 PE 滞后的矩形性, 并且 PE 滞后能够变得适当。然而, 本发明人已经发现根据本发明的其中仅掺杂 A 位给体离子的体系具有比日本未审查专利出版物 2006-96647 中描述的体系更好的 PE 滞后对称性, 在后一种体系中, 共掺杂了作为 A 位给体离子的 Bi 以及作为 B 位给体离子的 Nb 和 Ta 中的任一种。(可以参考稍后描述的实施例 1, 以及图 7A 和 7B)。

在使得不可能显著发生对特性的负面影响这样的范围内, 根据本发明的铁电体膜中含有的钙钛矿型氧化物可以含有非均相。然而, 本发明人已经用 X 射线衍射(XRD)测量证实, 在式(P)中的 M 表示 Bi 的情况下, 具有单相结构的钙钛矿型氧化物能够至少在式(P)中的 x 为 $0.05 \leq x \leq 0.30$ 的范围内获得。

而且, 本发明人已经发现, 在式(P)中的 M 表示 Bi, 并且式(P)中的 x 表示落入 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 的范围内的数值的情况下, 能够获得钙钛矿型氧化物, 该钙钛矿型氧化物表现出特别高的介电常数 ϵ , 特别高的最大极化强度 $P_{\text{最大}}$ 等, 并且具有良好的铁电性。(可以参考稍后描述的实施例 1, 以及图 6)。因此, 出于铁电性的观点, 在式(P)中的 M 表示 Bi 的情况下, 式(P)中的 x 应当优选表示落入 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 的范围内的数值。出于通过降低 Pb 浓度而降低环境负荷的观点, 式(P)中的 x 应当优选表示落入 $0.25 \leq x \leq 0.40$ 的范围内的数值, 使得 Bi 掺杂浓度可以高于上述范围。

此外, 式(P)中的 y 值, 该值与 Ti 和 Zr 的组成相关, 应当优选落入 $0 < y \leq 0.7$ 的范围内。为了获得更进一步提高的铁电性, 式(P)中的 y 值应当优选被设定, 使得可以获得在表示正方晶相和菱形晶相之间的相变点的变晶相界(MPB)的组合附近的组成。具体地, 式(P)中的 y 值应当优选落入 $0.45 < y \leq 0.7$ 的范围内, 并且应当更优选落入 $0.47 < y < 0.57$ 的范围内。

使用在日本未审查专利出版物 2006-96647 中描述的溶胶-凝胶技术，易于发生 Pb 不足。在发生 Pb 不足的情况下，存在铁电性变差的趋势。然而，根据本发明，可以提供含有这样的钙钛矿型氧化物的铁电体膜，该钙钛矿型氧化物具有其中式(P)中的 δ 值落入 $\delta \geq 0$ 的范围内，并且没有 A 位元素的不足的组成。根据本发明，还可以提供含有这样的钙钛矿型氧化物的铁电体膜，该钙钛矿型氧化物具有其中式(P)中的 δ 值落入 $\delta > 0$ 的范围内，并且富含 A 位元素的组成。具体地，本发明人已经发现，根据本发明，可以提供含有这样的钙钛矿型氧化物的铁电体膜，该钙钛矿型氧化物具有其中式(P)中的 δ 值落入 $0 < \delta \leq 0.2$ 的范围内，并且富含 A 位元素的组成。如上所述，根据本发明，可以提供含有这样的钙钛矿型氧化物的铁电体膜，该钙钛矿型氧化物具有其中式(P)中的 δ 值落入 $\delta \geq 0$ 的范围内，并且没有 A 位元素的不足的组成。然而，在根据本发明的含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜中，在使得不可能显著发生对特性的负面影响这样的范围内，可以存在 A 位不足。

根据本发明，可以提供具有包含多个柱状晶体的膜结构的铁电体膜。使用在日本未审查专利出版物 2006-96647 中描述的溶胶-凝胶技术，不能获得含有多个柱状晶体的膜结构。使用含有各自在相对于基板表面不平行的方向上延伸的多个柱状晶体的膜结构，可以获得其中晶体取向是均匀的取向膜。使用含有各自在相对于基板表面不平行的方向上延伸的多个柱状晶体的膜结构，可以获得高的压电性。

压电应变的实例包括下列：

(1)铁电体物质的普通的电场诱导压电应变，所述应变是在自发极化轴的矢量分量和电场施加方向彼此重合的情况下，由施加的电场增强和降低以致经历在电场施加方向上的膨胀和收缩所导致的，

(2)由于施加的电场的增强和降低，在极化轴可逆地旋转不同于 180° 的角度时而导致发生的压电应变，

(3)在所施加的电场的增强和降低致使晶体经历相变，并且利用由于晶体的相变而发生的体积变化的情况下导致发生的压电应变，以及

(4)因利用设计畴域效应而导致发生的压电应变，其中在利用具有通过施加电场导致该材料经历相变这样的特性的材料的情况下，以及在设定

晶体取向结构以包含在与自发极化轴的方向不同的方向上具有晶体取向特性的铁电体相的情况下(在利用设计畴域效应的情况下,致动可以在能够发生相变的条件下,或者在使得相变可以不发生这样的条件下进行),能够获得大的应变。

在单独利用上述压电应变(1), (2), (3)和(4)的每一种或者组合利用上述压电应变(1), (2), (3)和(4)的两种以上的情况下,能够获得所需的压电应变水平。而且,对于上述压电应变(1), (2), (3)和(4)的每一种,在利用根据对应压电应变的应变发生原理的晶体取向结构的情况下,能够获得提高的压电应变水平。因此,为了获得高的压电性,铁电体膜应当优选具有晶体取向特性。例如,在具有 MPB 组成的 PZT 类铁电体膜的情况下,能够获得具有(100)取向的柱状晶体膜。

对于柱状晶体的生长方向,相对于基板表面不平行是足够的。例如,柱状晶体的生长方向可以近似垂直于基板表面。作为选择,柱状晶体的生长方相对于基板表面可以是倾斜的。

组成铁电体膜的多个柱状晶体的平均柱直径不受限制,并且应当优选落入 30nm 至 1 μ m 的范围内。如果柱状晶体的平均柱直径显著小,则存在的风险是不出现铁电体物质的充分的晶体生长,以及不能获得所需的铁电性(压电性)。如果柱状晶体的平均柱直径显著大,存在的风险是在进行图案化处理之后的形状精度将变低。

根据本发明,可以提供铁电体膜,该铁电体膜含有由式(P)表示的钙钛矿型氧化物,并且具有至少 3.0 μ m 的膜厚度。

如上所述,本发明提供含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜,所述钙钛矿型氧化物是 PZT 类钙钛矿型氧化物,并且在 A 位掺杂有掺杂浓度落入 5 摩尔%至 40 摩尔%的范围内的给体离子,所述含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜能够使用其中无需掺杂烧结助剂或受体离子的方法制备。根据本发明的含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜具有良好的铁电性(良好的压电性),该钙钛矿型氧化物在 A 位掺杂有掺杂浓度落入 5 摩尔%至 40 摩尔%的范围内的给体离子。使用根据本发明的含有钙钛矿型氧化物的铁电体膜,其中无需掺杂烧结助剂或受体离子,并且其中给体离子能够在 A 位以上述高掺杂浓度掺杂,能够抑制由烧结助剂或受体离子所致的铁电性的降低,能够

充分得到通过用给体离子掺杂所致的铁电性的提高。

[用于形成铁电体膜的方法]

根据本发明的铁电体膜能够通过作为非热平衡处理的溅射技术形成，该铁电体膜含有由式(P)表示的钙钛矿型氧化物，所述钙钛矿型氧化物在 A 位掺杂有掺杂浓度落入 5 摩尔%至 40 摩尔%的范围内的给体离子 M。适于根据本发明的铁电体膜的成膜技术的实例包括溅射技术，等离子体增强化学气相沉积技术(等离子体增强 CVD 技术)，焙烧淬火技术，退火淬火技术，和火焰喷射淬火技术。作为适于根据本发明的铁电体膜的成膜技术，特别优选溅射技术。

使用热平衡处理，如溶胶-凝胶技术，未必可以以高的掺杂浓度掺杂主要具有不匹配价数的掺杂剂，并且必需设计以利用例如烧结助剂或受体离子。然而，使用非热平衡处理，如上所述的设计不是必需的，并且给体离子能够以高的掺杂浓度掺杂。

下面将参考图 1A 和 1B 描述溅射装置的一个实例以及如何形成膜。在此将使用 RF 电源的 RF 溅射装置作为实例。然而，还可以使用采用 DC 电源的 DC 溅射装置。图 1A 为显示溅射装置的示意性截面图。图 1B 为显示如何形成膜的说明图。

如在图 1A 中说明，溅射装置 1 大致由真空室 10 组成，在真空室 10 中，安置基板支架 11，如静电卡盘，以及等离子体电极(阴极电极) 12。基板支架 11 能够支撑成膜基板 B，并且将成膜基板 B 加热至预定温度。等离子体电极 12 起着产生等离子体的作用。

将基板支架 11 和等离子体电极 12 彼此相隔地设置，以保持相互面对。而且，靶 T 被设置在等离子体电极 12 上。等离子体电极 12 与 RF 电源 13 连接。在基板 B 和靶 T 之间的间隔距离(即，基板-靶间隔距离)由参考符号 D(mm)表示。

真空室 10 配置有气体引入管 14，通过该气体引入管 14，将成膜必需的气体 G 引入真空室 10 中。真空室 10 还配置有气体排出管 15，通过该气体排出管 15，将废气 V 从真空室 10 排出。作为气体 G，使用 Ar 气，Ar/O₂ 混合气等。

如图 1B 中说明, 通过等离子体电极 12 的放电, 将引入真空室 10 中的气体 G 转变成等离子体, 从而产生正离子 I_p , 如 Ar 离子。这样产生的正离子 I_p 溅射靶 T。被正离子 I_p 这样溅射的靶 T 的组成元素 T_p 从靶 T 释放, 并且以中性状态或者以离子化状态沉积在基板 B。沉积处理进行预定的时间, 从而形成具有预定的厚度的膜。在图 1B 中, 参考字母 P 表示等离子体空间。

在通过溅射技术形成根据本发明的铁电体膜的情况下, 在衬底上的成膜应当优选在满足下面显示的式(1)和(2)的成膜条件下, 或者在满足下面显示的(3)和(4)的成膜条件下进行:

$$400 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 500 \quad (1)$$

$$30 \leq D (\text{mm}) \leq 80 \quad (2)$$

$$500 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 600 \quad (3)$$

$$30 \leq D (\text{mm}) \leq 100 \quad (4),$$

其中 $T_s (^{\circ}\text{C})$ 表示成膜温度, 并且 $D(\text{mm})$ 表示所述基板和所述靶之间的间隔距离。(可以参考日本专利申请 2006-263979, 该日本专利申请是先前由本发明人提交的, 并且在提交本申请时还没有公布)。

据认为, 在成膜过程中, 因具有与在等离子体空间 P 的电位和基板 B 的电位之间的电位差的加速电压对应的动能, 位于靶 T 和基板 B 之间的靶 T 的组成元素 T_p 与基板 B 碰撞。

对通过溅射技术形成的膜的特性具有影响的因素的实例可以包括成膜温度, 基板的种类, 在基板上预先形成膜的情况下的底涂层组成, 基板的表面能, 成膜压力, 在环境气体中的氧量, 装载的电极, 基板-靶间隔距离, 等离子体中的电子温度和电子密度, 等离子体中的活性部分密度, 以及活性部分的有效寿命。

本发明人已经发现, 在各种成膜因素中, 形成的膜的特性显著地取决于两个因素, 即成膜温度 T_s 和基板-靶间隔距离 $D(\text{mm})$, 并且上述两个因素的最佳化能够使得形成具有良好质量的铁电体膜。具体地, 本发明人已经发现, 在将铁电体膜特性作图, 其中水平轴表示成膜温度 T_s , 并且垂直轴表示基板-靶间隔距离 D 的情况下, 能够在一定范围内形成具有良好的质量的铁电体膜。(可以参考图 14)。

对于 PZT 类铁电体膜的成膜, 本发明人已经发现, 在 $T_s (^{\circ}\text{C}) < 400$ 的成膜条件下, 该成膜条件不满足上面所示的式(1), 因为成膜温度显著低, 因此钙钛矿晶体不能够适当生长, 并且形成主要含有烧绿石相的膜。

而且, 对于 PZT 类铁电体膜的成膜, 本发明人已经发现, 在满足上面所示的式(1)的 $400 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 500$ 的成膜条件下, 在将成膜条件调节在使得基板-靶间隔距离 $D(\text{mm})$ 满足上面所示的式(2)这样的范围内的情况下, 能够使几乎不含烧绿石相的钙钛矿晶体可靠地生长, 能够可靠地抑制 Pb 不足的发生, 并且能够可靠地形成具有良好的晶体结构和良好的膜组成的优质铁电体膜。(可以参考图 14)。此外, 对于 PZT 类铁电体膜的成膜, 本发明人已经发现, 在满足上面所示的式(3)的 $500 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 600$ 的成膜条件下, 在将成膜条件调节在使得基板-靶间隔距离 $D(\text{mm})$ 满足上面所示的式(4)这样的范围内的情况下, 能够使几乎不含烧绿石相的钙钛矿晶体可靠地生长, 并且能够可靠地抑制 Pb 不足, 并且能够可靠地形成具有良好的晶体结构和良好的膜组成的优质铁电体膜。(可以参考图 14)。

对于通过溅射技术的 PZT 类铁电体膜的成膜, 已知的是, 在高温下进行成膜的情况下, 易于发生 Pb 不足。本发明人已经发现, 除成膜温度以外, Pb 不足的发生还取决于基板-靶间隔距离。在作为 PZT 的组成元素的 Pb, Zr 和 Ti 中, Pb 表现出最高的溅射率, 并且易于溅射。例如, 在由 ULVAC, Inc. 编辑, Ohmsha, Ltd. 出版的“真空手册(Vacuum Handbook)”的表 8.1.7 中, 描述了在 Ar 离子 300ev 的条件下的溅射率是使得 $Pb=0.75$, $Zr=0.48$ 和 $Ti=0.65$ 这样的溅射率。使得元素易于溅射这样的特性表示在原子沉积在基板表面上之后, 该原子易于重新溅射。据认为, 随着基板-靶间隔距离变短, 重新溅射率变高, 并且 Pb 不足变得易于发生。

在使得成膜温度 T_s 取显著小的值, 并且使得基板-靶间隔距离 D 取显著大的值这样的条件下, 存在的趋势是不能使钙钛矿晶体适当地生长。而且, 在使得成膜温度 T_s 取显著大的值, 并且使得基板-靶间隔距离 D 取显著小的值这样的条件下, 存在 Pb 不足容易发生的趋势。

具体地, 在满足上面所示的式(1)的 $400 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 500$ 的成膜条件下, 在成膜温度 T_s 较低的情况下, 必需将基板-靶间隔距离 D 设定为较小的值, 使得可以使钙钛矿晶体适当地生长。而且, 在满足上面所示的式(1)的 400

$\leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 500$ 的成膜条件下, 在成膜温度 T_s 较高的情况下, 必需将基板-靶间隔距离 D 设定为较大的值, 使得可以抑制 Pb 不足的发生。上述要求由上面所示的式(2)表示。在满足上面所示的式(3)的 $500 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 600$ 的成膜条件下, 因为成膜温度 T_s 较高, 因此基板-靶间隔距离 D 的范围的上限值变大。然而, 趋势与上述趋势相同。

出于生产效率的观点, 成膜速率应当优选尽可能高。成膜速率应当优选为至少 $0.5\mu\text{m/h}$, 并且应当更优选为至少 $1.0\mu\text{m/h}$ 。如图2中说明, 在基板-靶间隔距离 D 短的情况下, 成膜速率变高。图2是显示在基板-靶间隔距离 D 和成膜速率之间的关系的图, 所述关系是在通过使用 RF 溅射装置1形成PZT膜的情况下得到的。在图2中, 成膜温度 T_s 被设定为 $T_s=525^{\circ}\text{C}$, 并且靶施加电功率(RF 功率)被设定为 $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ 。如稍后将参考实施例1描述, 根据本发明, 可以在使得成膜速率等于至少 $1.0\mu\text{m/h}$ 的高速成膜条件下形成优质膜。

根据基板-靶间隔距离 D , 可能发生的是成膜速率低于 $0.5\mu\text{m/h}$ 。在这样的情况下, 应当优选调节靶施加电功率等, 使得成膜速率可以至少等于 $0.5\mu\text{m/h}$ 。

为了获得高的成膜速率, 基板-靶间隔距离 D 应当优选是短的。在成膜温度 T_s 落入 $400 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 500$ 的范围内的情况下, 基板-靶间隔距离 D 应当优选为至多 80mm 。而且, 在成膜温度 T_s 落入 $500 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 600$ 的范围内的情况下, 基板-靶间隔距离 D 应当优选为至多 100mm 。如果基板-靶间隔距离 D 短于 30mm , 则等离子体状态变得不稳定, 因此存在的风险是不能形成具有良好的膜质量的膜。为了可靠地形成具有更好的膜质量的铁电体膜, 在其中成膜温度 T_s 落入 $400 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 500$ 的范围内的情况下并且在其中成膜温度 T_s 落入 $500 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 600$ 的范围内的情况下, 基板-靶间隔距离 D 应当优选落入 $50 \leq D (\text{mm}) \leq 70$ 的范围内。

本发明人已经发现, 在将成膜条件调节在使得满足上面所示的式(1)和(2)这样的范围内, 或者在使得满足上面所示的式(3)和(4)这样的范围内的情况下, 能够以高的生产效率, 即高的成膜速率, 并且可靠地形成优质铁电体膜。

[铁电体器件(压电器件)和喷墨式记录头]

下面将参考图 3 描述根据本发明的压电器件(铁电体器件)的一个实施方案, 以及喷墨式记录头(作为根据本发明的液体排出装置), 所述喷墨式记录头配置有根据本发明的压电器件的该实施方案。图 3 是显示配置有根据本发明的压电器件的实施方案的喷墨式记录头(作为液体排出装置)的主要部分的截面图。在图 3 中, 为清楚起见, 喷墨式记录头的组成单元的缩小比例不同于实际的缩小比例。

参考图 3, 压电器件(铁电体器件)2 包括基板 20。压电器件 2 还包括下电极 30, 铁电体膜(压电膜) 40, 以及上电极 50, 50, ..., 它们是以这种顺序重叠在基板 20 的表面上。可以通过下电极 30 和各个上电极 50, 50, ...在铁电体膜 40 的厚度方向上施加电场。铁电体膜 40 由根据本发明的铁电体膜组成, 所述铁电体膜含有根据本发明的上面所示的由式(P)表示的钙钛矿型氧化物。

下电极 30 是在基板 20 的大致整个表面上形成的。而且, 铁电体膜 40 是在底板 30 上形成的。铁电体膜 40 具有包含线状凸出区域 41, 41, ...的图案, 所述凸出区域沿着垂直于图 3 的纸平面的线延伸, 并且以条纹状图案的形式排列。上电极 50, 50, ...的每一个是在凸出区域 41, 41, ...的一个上形成的。

铁电体膜 40 的图案不限于在图 3 中说明的图案, 并且可以被任意设计。而且, 铁电体膜 40 可以是以连续膜的形式形成的。然而, 在铁电体膜 40 不以连续膜的形式形成, 而以包括相互分开的多个凸出区域 41, 41, ...的图案形式形成的情况下, 凸出区域 41, 41, ...的每一个的膨胀和收缩能够平稳地产生, 因此能够获得大的位移量。因此, 铁电体膜 40 应当优选以包括相互分开的多个凸出区域 41, 41, ...的图案形式形成。

对基板 20 的材料不强加限制。基板 20 的材料的实例包括硅、玻璃、不锈钢(SUS), 钇稳定氧化锆(YSZ), 氧化铝, 蓝宝石以及碳化硅。基板 20 还可以由层压基板如 SOI 基板组成, 所述 SOI 基板含有在硅基板的表面上形成的 SiO_2 氧化物膜。

对下电极 30 的主要组分不强加限制。下电极 30 的主要组分的实例包括金属, 如 Au, Pt 和 Ir; 金属氧化物, 如 IrO_2 , RuO_2 , LaNiO_3 和 SrRuO_3 ;

以及上面列举的金属和/或上面列举的金属氧化物的组合。

而且,对上电极 50, 50, ...的主要组分不强加限制。上电极 50, 50, ...的主要组分的实例包括在上面对下电极 30 所列举的材料; 在半导体工艺中常用的电极材料, 如 Al, Ta, Cr 以及 Cu; 以及在上面对下电极 30 所列举的材料和/或上面列举的电极材料的组合。

对下电极 30 的厚度和上电极 50, 50, ...的每一个的厚度不强加限制, 例如下电极 30 的厚度以及上电极 50, 50, ...的每一个的厚度可以是约 200nm。而且, 对铁电体膜 40 的厚度不强加限制。铁电体膜 40 的厚度通常可以为至少 1 μ m, 并且可以落入例如, 1 μ m 至 5 μ m 的范围内。铁电体膜 40 的厚度应当优选为至少 3 μ m。

喷墨式记录头(作为根据本发明的液体排出装置)3 大致具有这样的构造, 其中将振动片 60 固定到具有上述构造的压电器件 2 的基板 20 的底表面上, 并且其中将墨水喷嘴(作为液体储存和排出构件) 70 固定到振动片 60 的底表面上。墨水喷嘴 70 包括多个其中储存墨水的墨水室(作为液体储存室)71, 71, ...。墨水喷嘴 70 还包括多个墨水排出口(作为液体排出口) 72, 72..., 通过所述墨水排出口, 墨水从墨水室 71, 71...排出到墨水室 71, 71...的外部。多个墨水室 71, 71...是根据铁电体膜 40 的凸出区域 41, 41...的数量和图案设置的。

构造喷墨式记录头 3, 以使压电器件 2 的凸出区域 41, 41...的每一个通过跨过压电器件 2 的凸出区域 41, 41...的每一个施加的电场的变化膨胀或收缩, 并且使得控制墨水从墨水室 71, 71...的每一个排出, 从而控制从墨水室 71, 71...的每一个排出的墨水的量。

代替作为独立的构件被固定到基板 20 上的振动片 60 和墨水喷嘴 70 的是, 可以加工基板 20 的一部分以形成振动片 60 和墨水喷嘴 70。例如, 在基板 20 由层压基板如 SOI 基板组成的情况下, 可以在基板 20 上从基板 20 的后表面侧进行蚀刻处理, 以形成墨水室 71, 并且振动片 60 和墨水喷嘴 70 可以在加工基板 20 的情况下形成。

压电器件 2 和喷墨式记录头 3 的实施方案是以上述方式构成的。

[喷墨式记录系统]

下面将参考图 4 和图 5 描述喷墨式记录系统的一个实例，其中使用图 3 的喷墨式记录头 3 的上述实施方案。图 4 是显示喷墨式记录系统的一个实例的示意图，在该实例中，使用图 3 的喷墨式记录头的上述实施方案。图 5 是显示图 4 的喷墨式记录系统的一部分的平面图。

参考图 4 和图 5，喷墨式记录系统 100 包括印刷部 102，该印刷部 102 配置有多个喷墨式记录头(以下简称为记录头)3K，3C，3M 和 3Y。记录头 3K，3C，3M 和 3Y 的每一个用于不同墨水颜色的一种。喷墨式记录系统 100 还包括用于储存墨水组合物的墨水储存和装填部 114，所述墨水组合物的每一种被供应到记录头 3K，3C，3M 以及 3Y 的一个中。喷墨式记录系统 100 还包括用于供给记录纸 116 的纸张供给部 118。喷墨式记录系统 100 还包括消除卷曲处理部 120，该消除卷曲处理部 120 用于消除从纸张供给部 118 接收的记录纸 116 的卷筒纸边缘卷曲。喷墨式记录系统 100 还包括抽吸带输送机部 122，该抽吸带输送机部 122 被设置成保持面对印刷部 102 的喷嘴的底表面(即，墨水排出表面)。抽吸带输送机部 122 输送记录纸 116，同时保持记录纸 116 的平坦度。喷墨式记录系统 100 还包括用于读取用印刷部 102 进行印刷的结果的印刷检测部 124。喷墨式记录系统 100 还包括纸张排出部 126，该纸张排出部 126 用于将印刷的记录纸(即，印刷的纸张)排出到喷墨式记录系统 100 外面。

印刷部 102 的记录头 3K，3C，3M 和 3Y 的每一个由喷墨式记录头 3 的上述实施方案构成。

在消除卷曲处理部 120 中，通过加热转鼓 130 在与卷筒纸边缘卷曲的方向相反的方向上将热量提供给记录纸 116，从而进行消除卷曲处理。

如在图 4 中说明，在使用卷制纸的喷墨式记录系统 100 的情况下，切割器 128 被设置在消除卷曲处理部 120 后面的段，并且通过切割器 128 将卷制纸切割成为所需的尺寸。切割器 128 由固定刀片 128A 和旋转刀片 128B 组成，所述固定刀片 128A 具有至少等于记录纸 116 的输送路径的宽度的长度，而所述旋转刀片 128B 能够沿着固定刀片 128A 移动。固定刀片 128A 被设置在记录纸 116 的后表面侧，所述后表面与记录纸 116 的印刷表面相反。而且，旋转刀片 128B 被设置记录纸 116 的印刷表面侧上，而输送路径介于固定刀片 128A 和旋转刀片 128B 之间。在使用切割纸张

的系统的情况下,该系统无需配置有切割器 128。

将经过消除卷曲处理,然后被切割成所需的尺寸的记录纸 116 送到抽吸带输送机部 122 中。抽吸带输送机部 122 具有其中环形传动带 133 装两根辊 131 和 132 上的结构。抽吸带输送机部 122 被构造,使得保持面对印刷部 102 喷嘴底表面和印刷检测部 124 传感器表面的抽吸带输送机部 122 的至少一部分可以构成水平表面(平坦的表面)。

传动带 133 具有比记录纸 116 的宽度更大的宽度。传动带 133 具有多个在传动带表面开口的抽吸孔(未显示)。而且,抽吸室 134 被设置在由装两根辊 131 和 132 上的传动带 133 所限定的空间内部。具体地,抽吸室 134 被设置保持面对印刷部 102 喷嘴底表面和印刷检测部 124 传感器表面的位置。通过使用通风机 135,将抽吸室 134 内部的区域抽真空至负压,从而通过在传动带 133 上的抽吸支撑设置在传动带 133 上的记录纸 116。

将电动机(未显示)的旋转力至少传递到传动带 133 装在其上的辊 131 和 132 的任何一个上。在图 4 中,传动带 133 这样顺时针旋转,从而朝图 4 的右侧输送支撑在传动带 133 上的记录纸 116。

在无边缘印刷(brimless printing)等的情况下,将发生墨水组合物在记录纸 116 的区域以外粘附到传动带 133 上。因此,传动带清洁部 136 被设置在从传动带 133 所限定的空间朝外侧的预定位置(具体地,在不同于印刷区域的适当位置)。

相对于由抽吸带输送机部 122 所形成的输送路径,加热通风机 140 被设置在印刷部 102 的上游侧。加热通风机 140 将干燥空气吹送到在进行印刷之前的记录纸 116 上,从而加热记录纸 116。在记录纸即将进行印刷前这样加热记录纸 116 的情况下,能够容易地干燥喷出到记录纸 116 上的墨水组合物。

如在图 5 中说明,印刷部 102 由整行(full-line)型记录头组成。具体地,在印刷部 102 中,长度与最大纸张宽度对应的线型记录头被设置成在垂直于纸张供给方向的方向(即,主扫描方向)延伸。记录头 3K, 3C, 3M 以及 3Y 的每一个由配置有多个(喷嘴的)墨水排出口的线型记录头构成,所述多个墨水排出口排列在至少长于由喷墨式记录系统 100 处理的最大尺寸的记录纸 116 的一侧的长度上。

相对于记录纸 116 的供给方向,从上游侧以黑色(K),青色(C),品红色(M)和黄色(Y)的顺序设置对应墨水颜色的记录头 3K, 3C, 3M 和 3Y。在输送记录纸 116 的同时,将彩色墨水组合物分别从记录头 3K, 3C, 3M 以及 3Y 中排出。从而在记录纸 116 上记录彩色图像。

印刷检测部 124 可以由例如线传感器组成,所述线传感器用于将通过印刷部 102 进行的液滴喷出操作的结果成像。因此,印刷检测部 124 根据通过线传感器读取的液滴喷出图像检测排出故障,如喷嘴堵塞。

后干燥部 142 被设置在印刷检测部 124 后面的段。后干燥部 142 可以由例如,用于干燥印刷的图像表面的加热通风机组成。在干燥已经喷出到记录纸 116 上的墨水组合物前面的段,印刷表面应当优选不与干燥构件等接触。因此,后干燥部 142 应当优选使用用于将热空气吹送到印刷表面上的干燥技术。

为了控制图像表面的表面光泽度,将加热和压力施加部 144 设置在后干燥部 142 后面的段。在加热和压力施加部 144 中,通过具有预定的表面凹凸图案的压辊 145 将压力施加到图像表面上,同时加热图像表面。从而将凹凸图案从压辊 145 转印到图像表面上。

然后,通过纸张排出部 126 排出这样获得的印刷纸张。通常,应当优选将在其上已经印刷记录的规则图像(目标图像)的印刷纸张和在其上已经印刷测试印刷图像的印刷纸张排出到不同的目的地。喷墨式记录系统 100 配置有分选装置(未显示),该分选装置用于分选出在其上已经印刷记录的规则图像的印刷纸张和在其上已经印刷测试印刷图像的印刷纸张,并且彼此变换纸张排出路径,以将在其上已经印刷记录的规则图像的印刷纸张和在其上已经印刷测试印刷图像的印刷纸张分别送到排出部 126A 和排出部 126B。

在印刷部 102 于单张大号纸张上平行印刷记录的规则图像以及测试印刷图像的情况下,可以设置切割器 148,以将在其上已经印刷测试印刷图像的纸张区域与在其上已经印刷记录的规则图像的纸张区域分开。

喷墨式记录系统 100 是以上述方式构成的。

(设计变型)

本发明不限于上述实施方案，并且可以以各种其它方式具体化。

实施例

将通过下列非限制性实施例进一步说明本发明。

实施例 1

作为用于成膜的基板，制备装配电极的基板，其中将 30nm 厚的 Ti 紧密接触层和 300nm 厚的 Ir 下电极以这种顺序重叠在 25mm 正方形 Si 基板上。

对于这样制备的装配电极的基板，通过使用 RF 溅射装置在 0.5Pa 的真空度以及在 Ar/O₂ 混合气氛(O₂ 体积分数：2.5%)中的条件下进行成膜。将靶组成设定为各种不同组成，从而形成多种具有不同 Bi 掺杂浓度的 Bi-掺杂 PZT 铁电体膜的每一种。在每一种靶组成中，将 Zr:Ti 摩尔比设定为 Zr:Ti=52:48。

将基板-靶间隔距离设定为 60mm。将成膜温度 Ts 设定在 525°C。在将 2.5W/cm² 的 RF 电功率施加到靶上的情况下进行成膜。将铁电体膜的膜厚度设定为 4μm。下面将 Bi-掺杂 PZT 称为 Bi-PZT。

即使将相同的电功率水平施加到靶上，在基板-靶间隔距离 D 短的情况下，成膜速率也变高。图 2 是显示在基板-靶间隔距离和成膜速率之间的关系的图，所述关系是在将成膜温度 Ts 设定为 Ts = 525°C，并且将施加到靶上的电功率(RF 功率)设定为 2.5W/cm² 的情况下获得的。根据图 2，例如，在将基板-靶间隔距离 D 设定为 D (mm) = 60 的情况下，成膜速率等于 1.0μm/h。

通过使用溅射技术在上述铁电体膜的每一个上形成厚度为 100nm 的 Pt 上电极。以这种方式，获得根据本发明的铁电体器件的每一种。

除改变靶组成以外，以与上述方法相同的方法多次进行具有相同的 La 掺杂浓度的 La-掺杂 PZT 铁电体膜的成膜。对于具有相同的 La 掺杂浓度的 La 掺杂的 PZT 铁电体膜的每一种，获得铁电体器件。下面将 La-掺杂 PZT 称为 La-PZT。

除改变靶组成以外，以与上述方法相同的方法进行多种具有不同的

Nb 掺杂浓度的 Nb-掺杂 PZT 铁电体膜的每一种的成膜。对于这样形成的 Nb-掺杂 PZT 铁电体膜的每一种，获得铁电体器件。下面将 Nb-掺杂 PZT 称为 Nb-PZT。

除改变靶组成以外，以与上述方法相同的方法进行多种具有不同的 Bi 掺杂浓度和不同的 Nb 掺杂浓度的 Bi,Nb 共掺杂 PZT 铁电体膜的每一种的成膜。对于这样形成的 Bi,Nb 共掺杂 PZT 铁电体膜的每一种，获得铁电体器件。下面将 Bi,Nb 共掺杂的 PZT 称为 Bi,Nb-PZT。

除改变靶组成以外，以与上述方法相同的方法进行多种具有不同的 Ta 掺杂浓度的 Ta-掺杂 PZT 铁电体膜的每一种的成膜。对于这样形成的 Ta-掺杂 PZT 铁电体膜的每一种，获得铁电体器件。下面将 Ta-掺杂 PZT 称为 Ta-PZT。

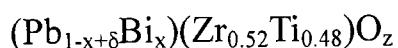
除改变靶组成以外，以与上述方法相同的方法进行多种具有不同的 W 掺杂浓度的 W-掺杂 PZT 铁电体膜的每一种的成膜。对于这样形成的 W-掺杂 PZT 铁电体膜的每一种，获得铁电体器件。下面将 W-掺杂 PZT 称为 W-PZT。

在每一种靶组成中，将 Zr:Ti 摩尔比设定为 Zr:Ti=52:48。

<EDX 测量>

对于多种具有不同的 Bi 掺杂浓度的 Bi-PZT 铁电体膜的每一种，使用 EDX 进行组成分析。

发现多种具有不同的 Bi 掺杂浓度的 Bi-PZT 铁电体膜的每一种具有可以由下面显示的式表示的组成：



可以获得其中 $x=0.06, 0.10, 0.11, 0.14, 0.16, 0.21$ 以及 0.30 的膜。每一种膜具有其中 $1+\delta=1.02$ 至 1.10 并且富含 A 位元素的组成。因为氧的 K 线强度低，因此发现 z 取落入约 $2 < z \leq 3$ 的范围内的值，但是氧量 z 不能精确确定。

对于上述其它类型的铁电体膜，使用 EDX 以与上述方法相同的方法进行组成分析。

<SEM 横截面观察>

对于多种具有不同 Bi 掺杂浓度的 Bi-PZT 铁电体膜的每一种, 进行 SEM 横截面观察。发现多种具有不同 Bi 掺杂浓度的 Bi-PZT 铁电体膜的每一种是含有多个在大致垂直于基板表面的方向上生长的柱状晶体(平均柱直径: 约 150nm)的柱状晶体结构膜。

<XRD 测量>

对于多种具有不同 Bi 掺杂浓度的 Bi-PZT 铁电体膜的每一种, 进行 XRD 测量。

Bi 掺杂浓度落入 6 摩尔%至 30 摩尔%的范围内的 Bi-PZT 膜的每一种为具有(100)取向的钙钛矿单相结构的膜。

<PE 滞后测量>

对于多种具有不同 Bi 掺杂浓度($0.06 \leq x \leq 0.21$)的 Bi-PZT 铁电体膜的每一种, 进行极化-电场滞后测量(PE 滞后测量)。进行计算以得到残余极化强度 P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), 最大极化强度 $P_{\text{最大}}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), 以及介电常数 ϵ 。将在极化强度大致达到饱和的 $E=100\text{kV}/\text{cm}$ 下的极化强度作为最大极化强度 $P_{\text{最大}}$ 。

图 6 是显示在 Bi 掺杂浓度(在 A 位的摩尔浓度)与残余极化强度 P_r , 最大极化强度 $P_{\text{最大}}$, 以及介电常数 ϵ 中的每一种之间的关系的图, 所述关系是对在实施例 1 中形成的每一个 Bi-PZT 膜得到的。如在图 6 中说明, 表明在通过溅射技术进行成膜的情况下, 无需掺杂烧结助剂或受体离子, 并且给体离子能够在 PZT 的 A 位以至少 5 摩尔%的掺杂浓度掺杂, 并且能够以落入 5 摩尔%至 25 摩尔%的范围内的掺杂浓度获得高的铁电性。

图 7A 和 7B 是显示各种在实施例 1 中形成的 PZT 类膜的 PE 滞后曲线的图。具体地, 图 7A 是显示 Bi 掺杂浓度为 14 摩尔%的 Bi-PZT 铁电体膜的 PE 滞后曲线、La 掺杂浓度为 1 摩尔%的 La-PZT 铁电体膜的 PE 滞后曲线以及 Nb 掺杂浓度为 12 摩尔%的 Nb-PZT 铁电体膜的 PE 滞后曲线的图。图 7B 为显示 Nb 掺杂浓度为 12 摩尔%的 Nb-PZT 铁电体膜的 PE 滞后曲线、Bi 掺杂浓度为 6 摩尔%并且 Nb 掺杂浓度为 14 摩尔%的 Bi,Nb-PZT

铁电体膜的 PE 滞后曲线以及 Bi 掺杂浓度为 9 摩尔%并且 Nb 掺杂浓度为 16 摩尔%的 Bi,Nb-PZT 铁电体膜的 PE 滞后曲线的图。

而且,图 8 是显示给体离子的种类,给体离子掺杂浓度和 $(Ec1+Ec2)/(Ec1-Ec2) \times 100(\%)$ 的值之间的关系的图,所述关系是对在实施例 1 中形成的各种 PZT 类膜所获得的。

对于其中在 B 位以至少 5 摩尔%的掺杂浓度掺杂给体离子的 Nb-PZT 膜、Ta-PZT 膜以及 W-PZT 膜的每一种,表示 PE 滞后的不对称性水平的 $(Ec1+Ec2)/(Ec1-Ec2) \times 100(\%)$ 的参数值大并且超过 25%。对于其中在 A 位掺杂给体离子的 Bi-PZT 膜和 La-PZT 膜的每一个,上述参数值小,并且能够获得良好的 PE 滞后的对称性。对于其中 Bi 掺杂浓度落入 6 摩尔%至 21 摩尔%的范围内的 Bi-PZT 膜和其中 La 掺杂浓度等于 1 摩尔%的 La-PZT 膜的每一个,该参数值落入 $(Ec1+Ec2)/(Ec1-Ec2) \times 100(\%) \leq 25$ 的范围内。

而且,已经表明对于在 A 位和 B 位掺杂给体离子的 Bi,Nb-PZT 膜,与其中仅在 B 位掺杂给体离子的 Nb-PZT 膜的 PE 滞后相比,PE 滞后的不对称性减小。进一步表明对于单独掺杂 Bi 的 PZT 膜,与被 Bi 和 Nb 共掺杂的 PZT 膜的 PE 滞后相比,PE 滞后的对称性明显更佳。

实施例 2

以与实施例 1 中的方法相同的方法进行真正 PZT 膜和 Nb-PZT 膜的成膜,不同之处在于改变具体成膜条件。对于形成的真正 PZT 膜和 Nb-PZT 膜的每一种,获得铁电体器件。对于真正 PZT 膜的成膜,使用组成由 $Pb_{1.3}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ 表示的靶。对于 Nb-PZT 膜的成膜,使用组成由 $Pb_{1.3}Zr_{0.43}Ti_{0.44}Nb_{0.13}O_3$ 表示的靶。

将成膜温度 T_s 设定为 525°C 。将 $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ 的 RF 电功率施加到靶上。在 $D(\text{mm}) = 40\text{mm}, 60\text{mm}, 75\text{mm}, 100\text{mm}$ 和 120mm 的基板-靶间隔距离 D 的条件下进行成膜。在 $D(\text{mm}) = 60\text{mm}$ 的基板-靶间隔距离 D 的条件下形成 Nb-PZT 膜,而在基板-靶间隔距离 D 的其它值的条件下形成 PZT 膜。图 9 至图 13 说明了获得的主要膜的 XRD 图。

如在图 9 至图 13 中说明,在 $T_s = 525^\circ\text{C}$ 的成膜温度 T_s 的条件下,在 $D(\text{mm}) = 40\text{mm}$ 至 100mm 的基板-靶间隔距离 D 的范围内获得具有晶体取

向特性的钙钛矿晶体。根据图 2, 成膜速率落入 $0.5\mu\text{m/h}$ 至 $1.2\mu\text{m/h}$ 的范围内。从而发现钙钛矿晶体是以良好的生产效率获得的。

在 $D = 120\text{mm}$ 的基板-靶间隔距离 D 的条件下, 获得了主要含有烧绿石相的膜。因此, 将 $D = 120\text{mm}$ 的基板-靶间隔距离 D 判定为“×”。(可以参考图 13)。据认为, 在这样的情况下, 因为基板-靶间隔距离 D 显著长, 因此成膜速率变低, 并且不能充分地进行钙钛矿生长。在 $D = 100\text{mm}$ 的基板-靶间隔距离 D 的条件下, 在相同的条件下制备的其它样品中发现烧绿石相。因此, 将 $D = 100\text{mm}$ 的基板-靶间隔距离 D 判定为“▲”。(可以参考图 12)。在 $D = 40\text{mm}$ 的基板-靶间隔距离 D 的条件下, 如在上述情况下发现了烧绿石相。因此, 将 $D = 40\text{mm}$ 的基板-靶间隔距离 D 判定为“▲”。(可以参考图 9)。在 $D = 60\text{mm}$ 和 75mm 的基板-靶间隔距离 D 的条件下, 可靠地获得了具有良好的晶体取向特性的钙钛矿晶体。因此, 将 $D = 60\text{mm}$ 和 75mm 的基板-靶间隔距离 D 的条件判定为“●”。(可以参考图 10 和图 11)。

对于在图 10 中说明的压电膜($D=60\text{mm}$, Nb-PZT 膜), 使用 XRF 进行组成分析。作为结果, 发现在图 10 中说明的压电膜具有等于 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}+\text{Nb}) = 1.02$ 的 Pb 摩尔量与 B 位元素($\text{Zr}+\text{Ti}+\text{Nb}$)的总摩尔量的比率。从而发现在图 10 中说明的压电膜为没有 Pb 不足的 Nb-PZT 膜。

对于上述 Nb-PZT, 通过使用溅射技术在压电膜上形成厚度为 100nm 的 Pt 上电极。使用悬臂技术测量铁电体膜的压电常数 d_{31} 。对于在 $D = 60\text{mm}$ 的基板-靶间隔距离 D 的条件下形成的 Nb-PZT 膜((100)取向), 压电常数 d_{31} 高达 250pm/V , 因此具有适合的值。

对于如在图 12($D = 100\text{mm}$)中说明的含有少量烧绿石相的 PZT 膜, 以相同的方式测量压电常数 d_{31} , 并且发现 $d_{31} = 110\text{pm/V}$ 。

实施例 3

将成膜温度 T_s 设定为 $T_s = 420^\circ\text{C}$, 将基板-靶间隔距离 D 设定为 $D(\text{mm}) = 60\text{mm}$, 并且将其它条件下设定为与实施例 2 中的条件相同。以这种方式形成 PZT 膜。

在上述条件下, 获得了具有(100)取向并且具有良好的晶体取向特性的

钙钛矿晶体。(钙钛矿晶体含有少量烧绿石相)。

(实施例 2 和 3 的结果的概述)

图 14 为显示对实施例 2 和 3 的所有样品以及在不同条件下形成的其它样品进行的 XRD 测量的结果的图,其中将成膜温度 T_s 绘制在水平轴上,并且其中将基板-靶间隔距离 D 绘制在垂直轴上。

图 14 说明,对于 PZT 膜或 Nb-PZT 膜,在将成膜条件调节在使得满足下面显示的式(1)和(2)这样的范围内,或者使得满足下面显示的式(3)和(4)这样的范围内的情况下,能够使几乎不含烧绿石相的钙钛矿晶体可靠地生长,能够抑制 Pb 不足的发生,并且能够可靠地形成具有良好的晶体结构和良好的膜组成的优质压电膜。在图 14 中,一起显示了真正 PZT 膜的数据以及 Nb-PZT 膜的数据。对于真正 PZT 膜和 Nb-PZT 膜,适合的成膜条件是相同的。

$$400 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 500 \quad (1)$$

$$30 \leq D (\text{mm}) \leq 80 \quad (2)$$

$$500 \leq T_s (^{\circ}\text{C}) \leq 600 \quad (3)$$

$$30 \leq D (\text{mm}) \leq 100 \quad (4)$$

工业适用性

根据本发明的铁电体膜能够适用于在喷墨式记录头、磁记录和再现头、微机电系统(MEMS)器件、微型泵、超声波探针等中使用的压电致动器的铁电体器件。根据本发明的铁电体膜还能够适用于铁电体存储器等的铁电体器件。

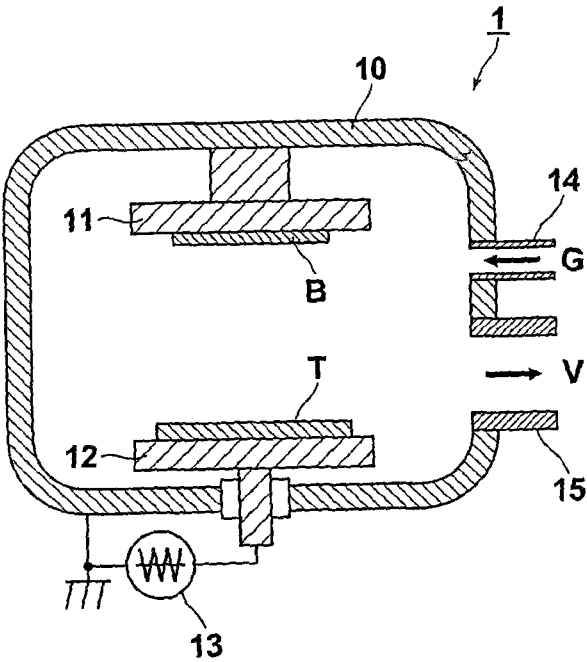


图 1A

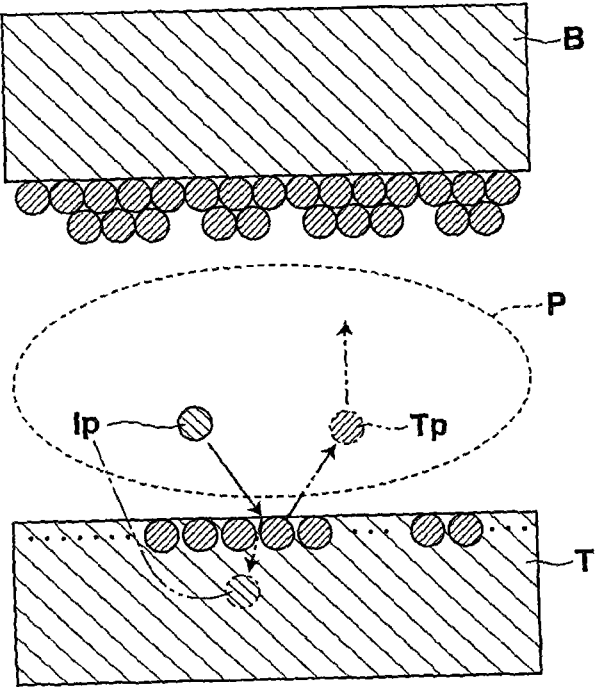


图 1B

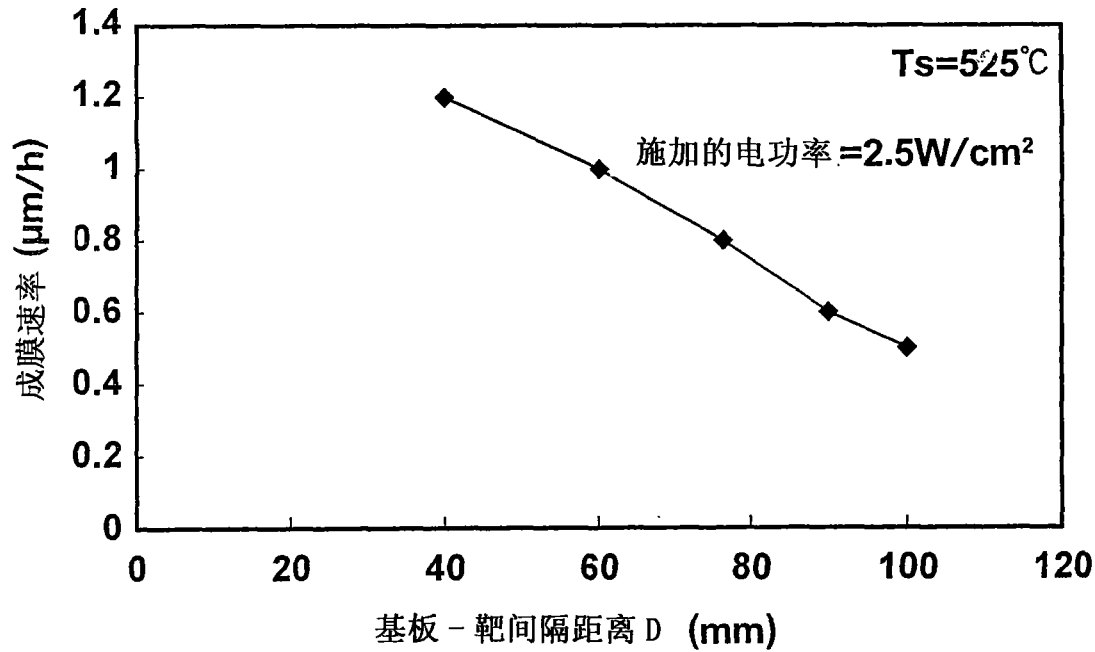


图 2

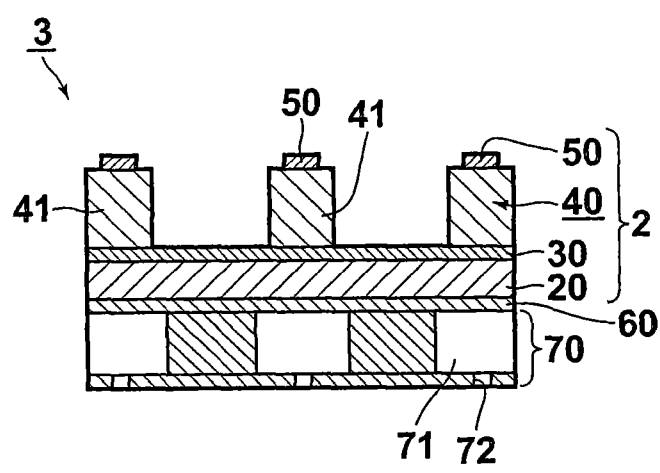


图 3

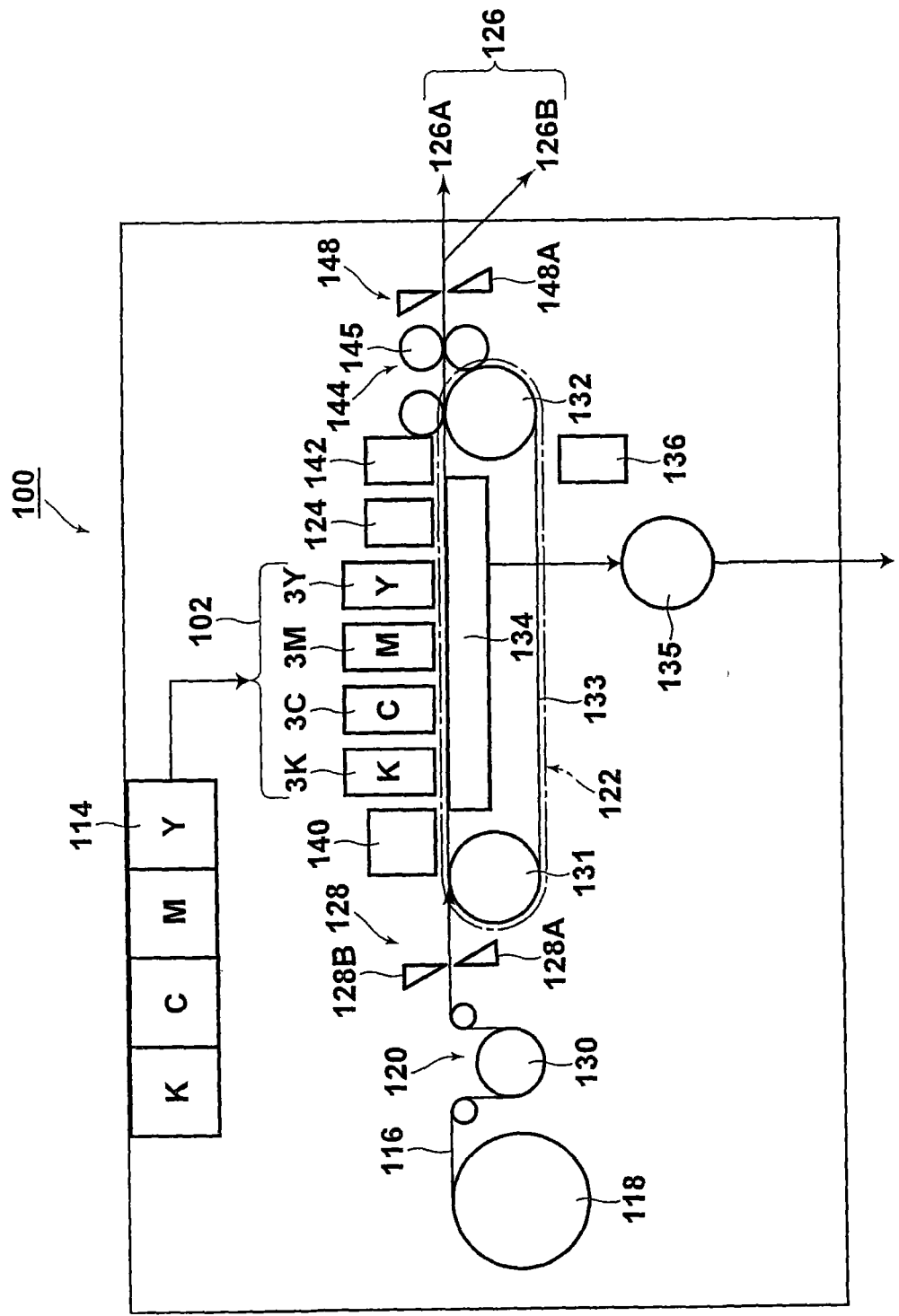


图 4

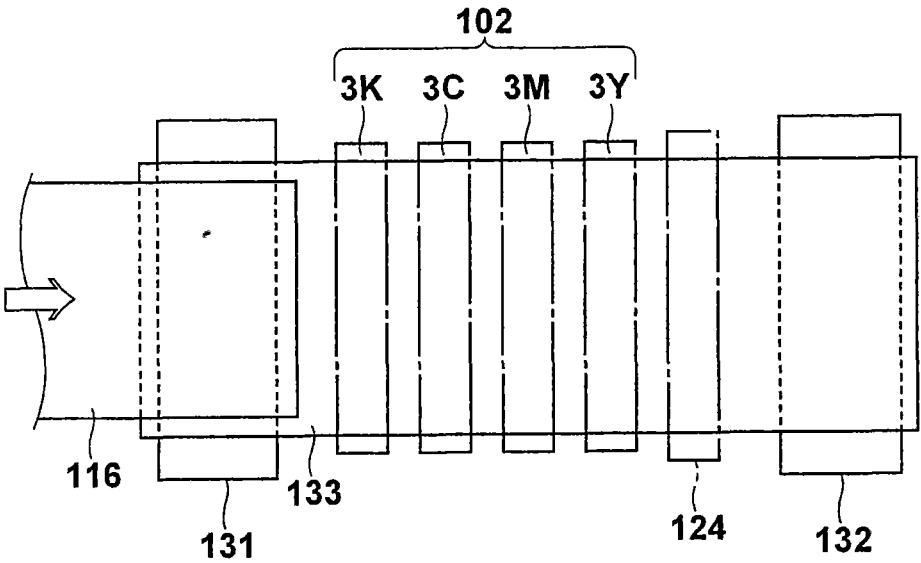


图 5

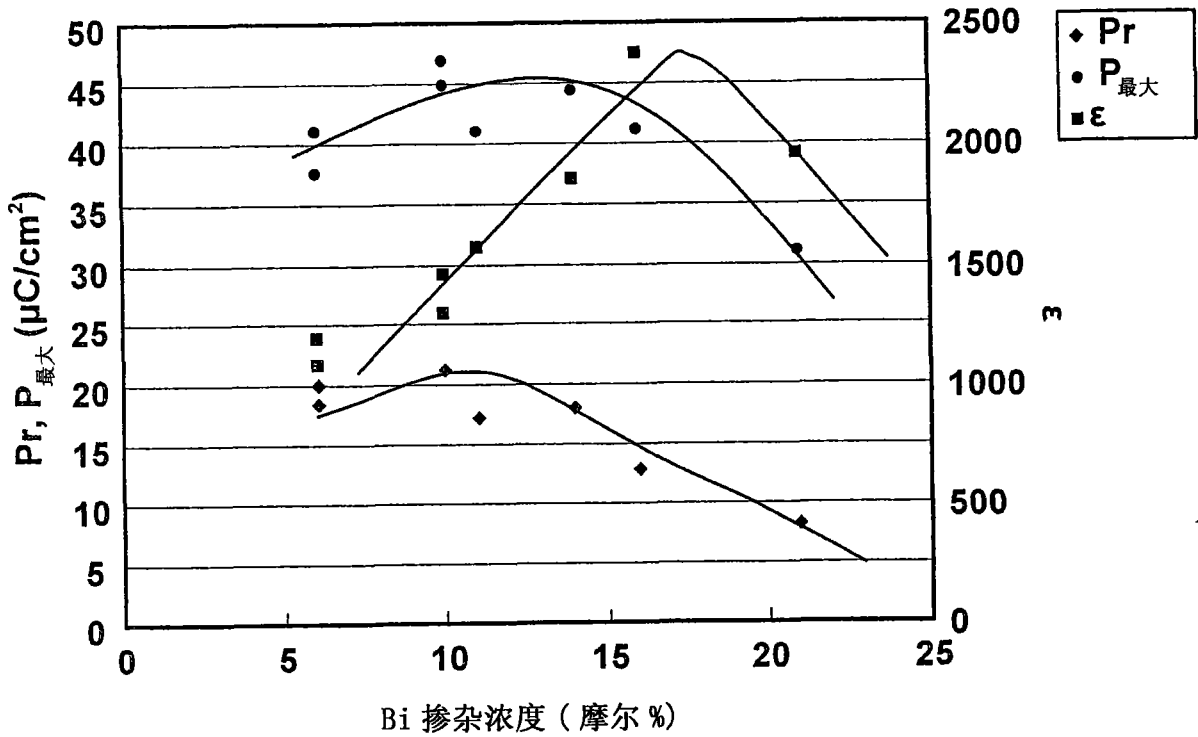


图 6

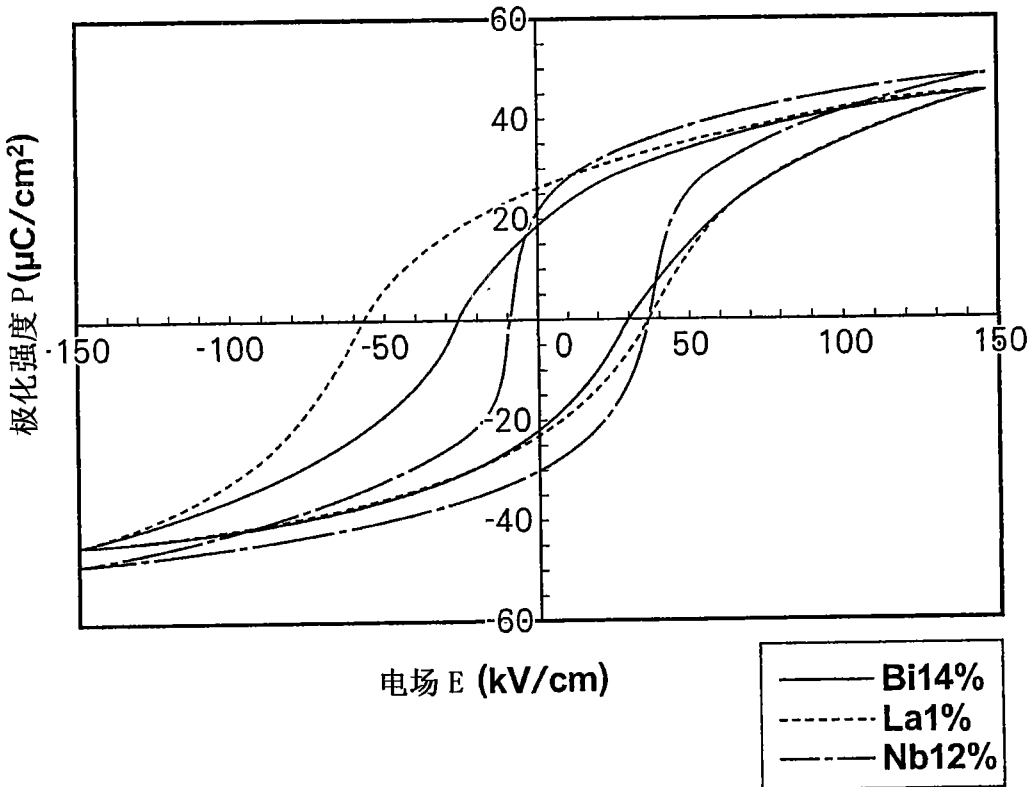


图 7A

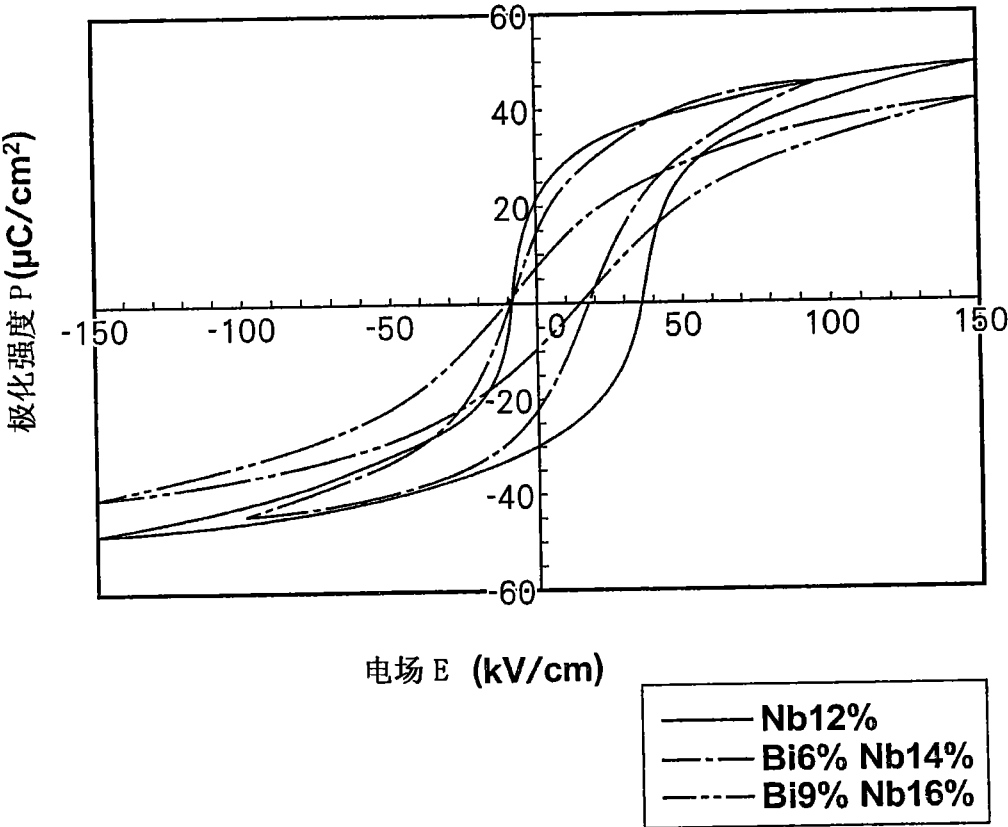


图 7B

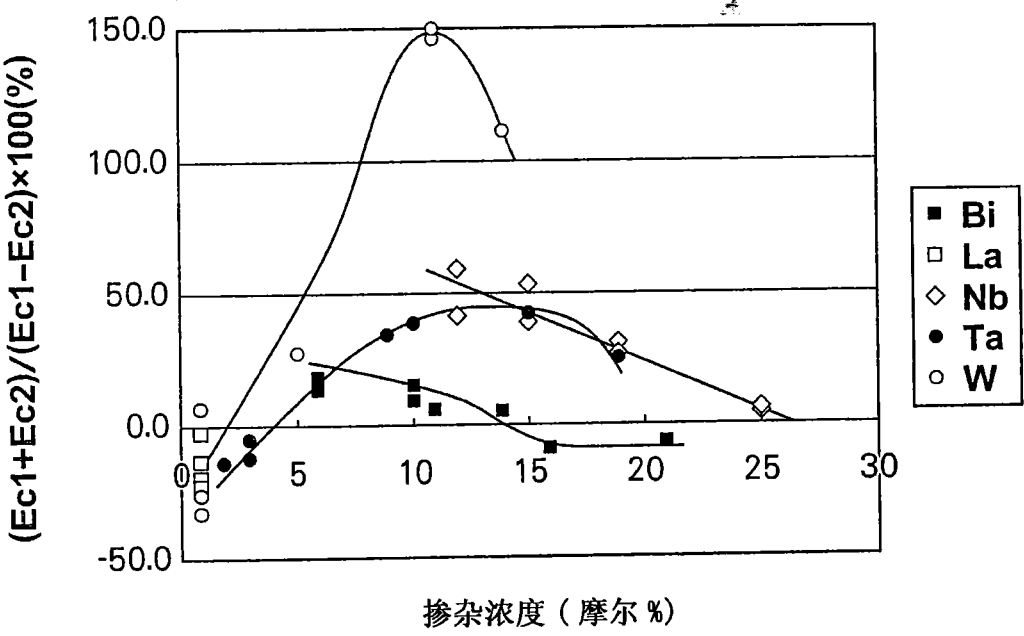


图 8

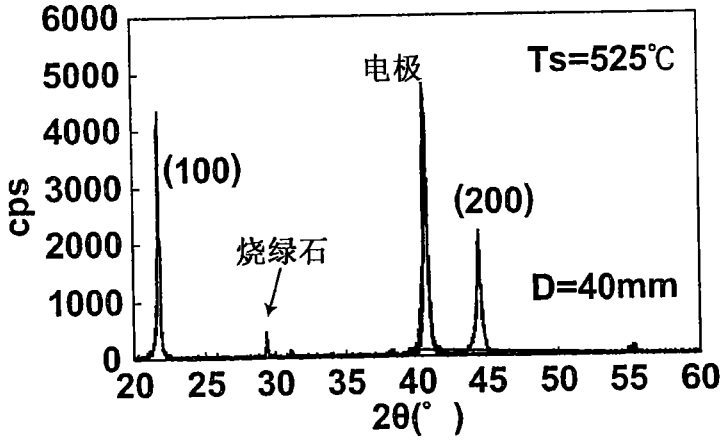


图 9

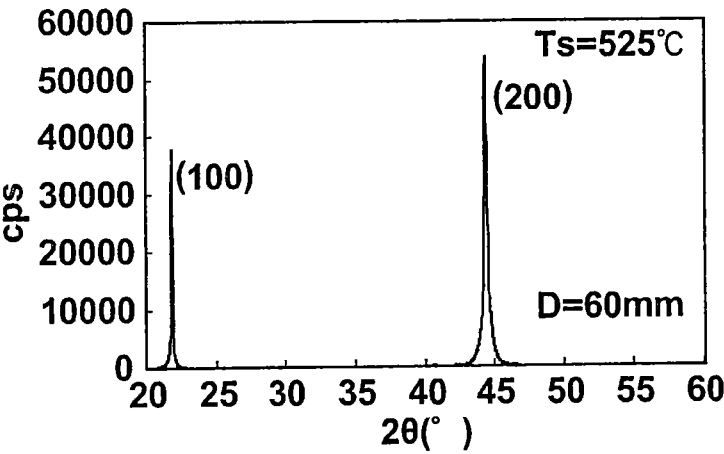


图 10

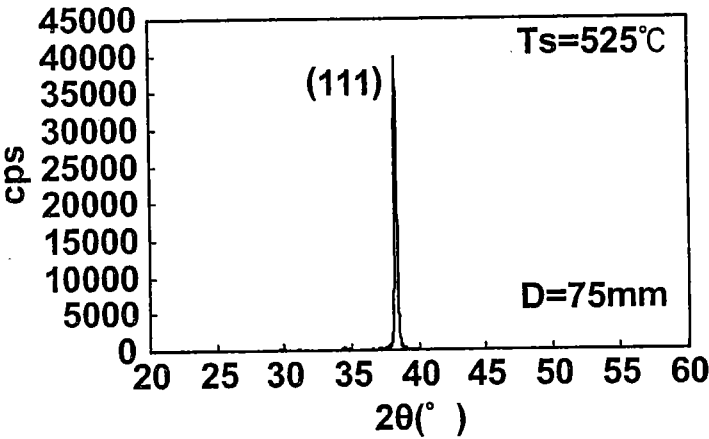


图 11

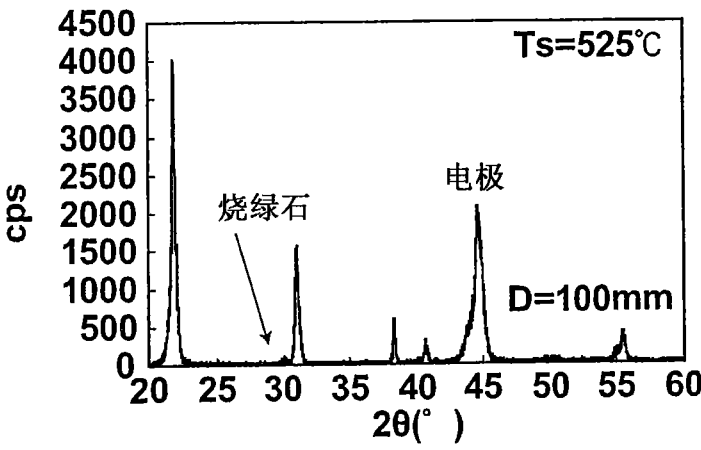


图 12

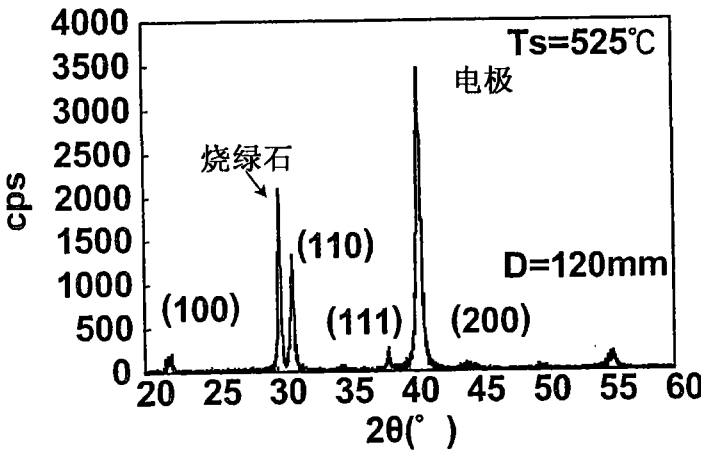


图 13

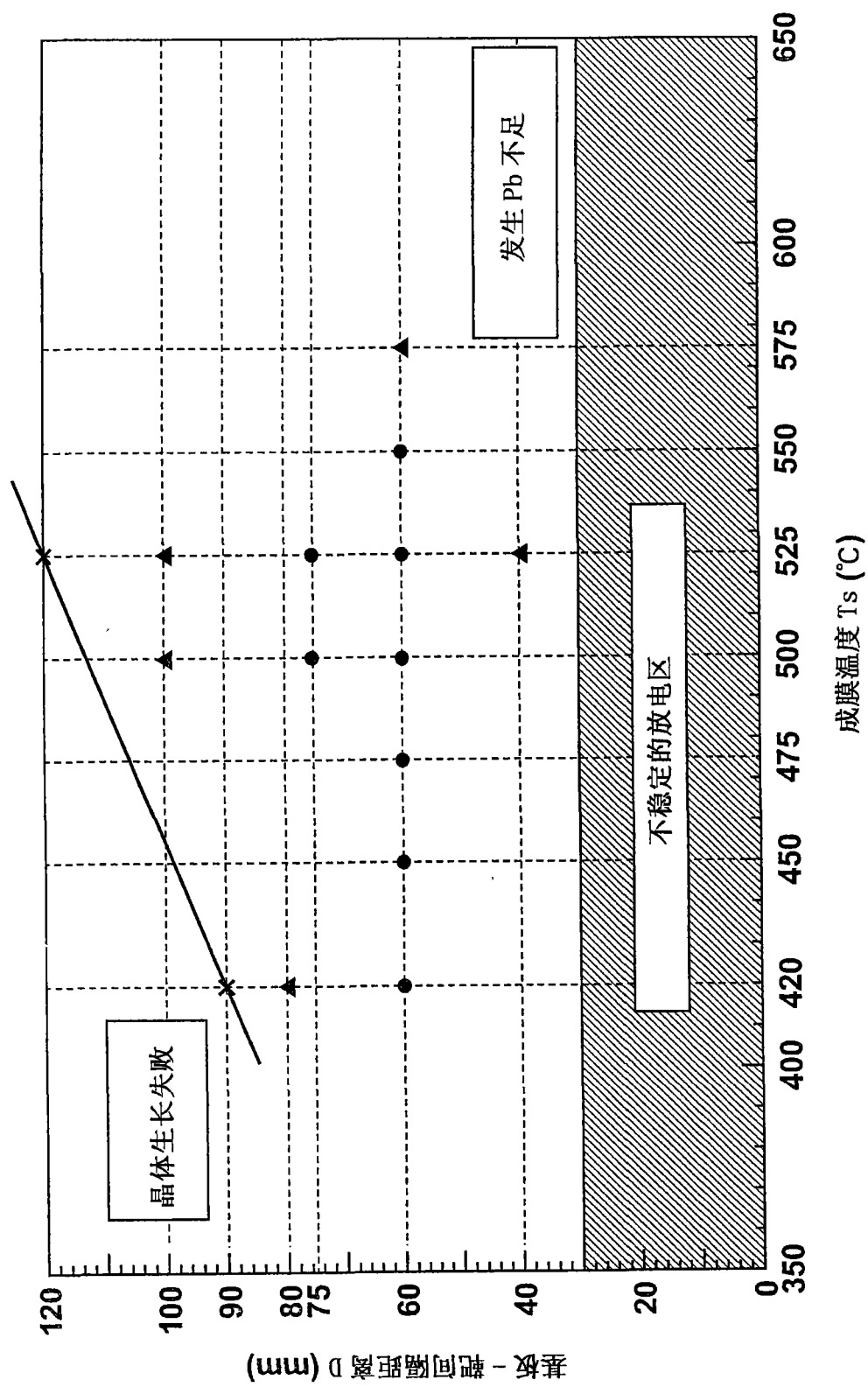


图 14

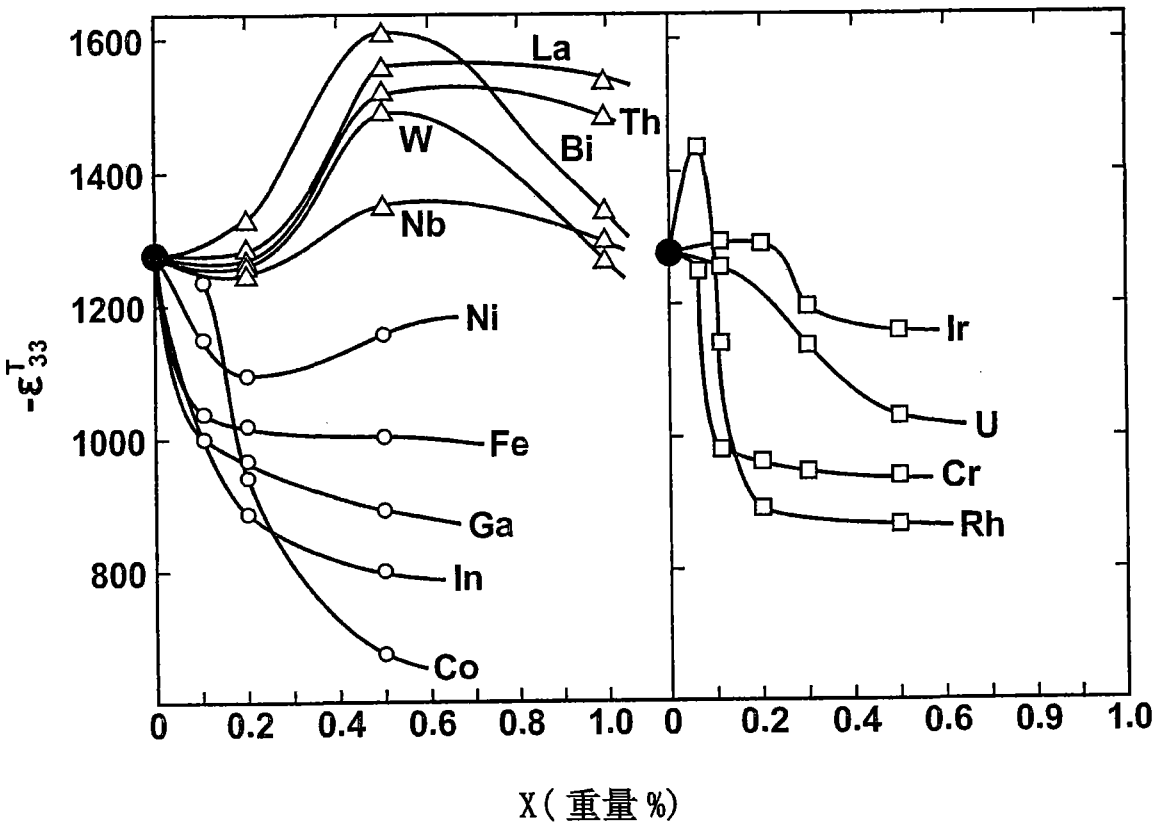


图 15