



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117426156 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 19

(21) 申请号 202280039712.7

(22) 申请日 2022.05.19

(30) 优先权数据

2021-093593 2021.06.03 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/020869 2022.05.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/255121 JA 2022.12.08

(71) 申请人 柯尼卡美能达株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 松下裕司 原慎太郎 真嶋秀树

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 舒艳君

(51) Int.Cl.

H10N 30/853 (2023.01)

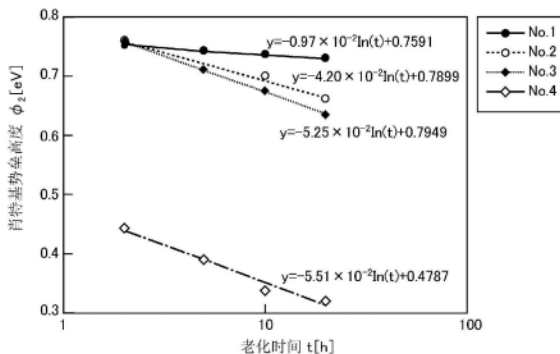
权利要求书2页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

压电元件、液滴排出头、铁电存储器以及压电致动器

(57) 摘要

本发明的压电元件是具备第一电极、第二电极、以及位于上述第一电极与上述第二电极之间的压电体膜的压电元件,其特征在于,上述第一电极是在驱动时被施加相对正电压的电极,上述第二电极是在驱动时被施加相对负电压的电极,并且,在气氛温度80℃下施加电场10V/μm的老化试验中根据下述对数近似式得到的系数A为-4.200×10<sup>-2</sup>以上,Φ<sub>2</sub>=A×ln(t)+B,其中,Φ<sub>2</sub>:对第一电极施加正电场12.68V/μm时的第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度[eV],t:老化时间[h],A:系数,B:系数。



1. 一种压电元件,具备第一电极、第二电极、以及位于所述第一电极与所述第二电极之间的压电体膜,其特征在于,

所述第一电极是在驱动时被施加相对正电压的电极,

所述第二电极是在驱动时被施加相对负电压的电极,并且,

在气氛温度80℃下施加电场10V/μm的老化试验中根据下述对数近似式得到的系数A为 $-4.200 \times 10^{-2}$ 以上,

$$\Phi_2 = A \times \ln(t) + B$$

其中,

$\Phi_2$ :对第一电极施加正电场12.68V/μm时的第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度[eV]

t:老化时间[h]

A:系数

B:系数。

2. 根据权利要求1所述的压电元件,其特征在于,

所述系数A为 $-1.000 \times 10^{-2}$ 以上。

3. 根据权利要求1或2所述的压电元件,其特征在于,

所述压电体膜的材料晶体结构是钙钛矿型结构,并且,

所述压电体膜的厚度在0.1~5μm的范围内。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的压电元件,其特征在于,

所述压电体膜的材料是锆钛酸铅。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的压电元件,其特征在于,

所述压电体膜的材料是在所述压电体膜整体中由 $\text{Pb}_X(\text{Zr}_Y, \text{Ti}_{1-Y})\text{O}_3$ 表示的锆钛酸铅,其中, $0.5 \leq X \leq 1.5$ , $0.1 \leq Y \leq 0.9$ ,并且,

在将所述压电体膜在厚度方向上分成两半时的所述第一电极侧的铅的原子组成比X设为X1,将所述第二电极侧的铅的原子组成比X设为X2时,比X1/X2的值为1.04以上。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的压电元件,其特征在于,

在所述第二电极与所述压电体膜之间具备第二电极侧的电介质膜,并且,

所述第二电极侧的电介质膜的材料晶格体积比所述压电体膜的材料晶格体积小。

7. 根据权利要求6所述的压电元件,其特征在于,

所述第二电极侧的电介质膜的材料晶体结构是钙钛矿型结构,并且,

所述压电体膜与所述第二电极侧的电介质膜的厚度的合计在0.1~5μm的范围内。

8. 根据权利要求6或7所述的压电元件,其特征在于,

在所述第一电极与所述压电体膜之间具备第一电极侧的电介质膜,并且,

所述第二电极侧的电介质膜与所述第一电极侧的电介质膜的合计的厚度在所述第二电极侧的电介质膜与所述第一电极侧的电介质膜与所述压电体膜的合计的厚度的5~15%的范围内。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的压电元件,其特征在于,

所述第二电极侧的电介质膜的材料是钛酸镧铅。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的压电元件,其特征在于,

老化试验前的对所述第一电极施加正电场 $12.68\text{V}/\mu\text{m}$ 时的所述第二电极与所述压电薄膜之间的肖特基势垒高度 $\Phi_2$ 为 $0.5\text{eV}$ 以上。

11. 一种液滴排出头, 具备压电元件, 其特征在于, 所述压电元件是权利要求1至10中任一项所述的压电元件。
12. 一种铁电存储器, 具备压电元件, 其特征在于, 所述压电元件是权利要求1至10中任一项所述的压电元件。
13. 一种压电致动器, 具备压电元件, 其特征在于, 所述压电元件是权利要求1至10中任一项所述的压电元件。

## 压电元件、液滴排出头、铁电存储器以及压电致动器

### 技术领域

- [0001] 本发明涉及压电元件、液滴排出头、铁电存储器以及压电致动器。  
[0002] 更详细地说,涉及伴随着使用的压电特性的劣化较小的压电元件等。

### 背景技术

- [0003] 已知压电元件的压电特性由于在施加电压时稍微流动的漏电流而降低。施加时的电压、温度越高,则成为压电特性的降低的原因的漏电流示出越大的趋势。
- [0004] 另外,即使电压以及温度相同,由于持续或者断续地施加电压,因而该漏电流也容易流动,而随时间经过地增大。该漏电流的随时间经过的增大成为伴随着使用的压电特性的劣化的一个原因。
- [0005] 作为抑制压电特性的劣化的技术,例如公开了如下的技术:通过缓和在电压施加时在压电体膜上局部且微细地产生的高应力以抑制应力集中,从而在高湿度、高温环境下提高耐久性(参照专利文献1)。
- [0006] 另外,作为其他的技术,公开如下的技术:使用以比在压电元件中开始产生隧道电流或者普尔弗朗克电流的电压低的最大电压驱动上述压电元件的驱动系统,来抑制压电元件的驱动时的隧道电流或者普尔弗朗克电流的产生(参照专利文献2)。
- [0007] 像上述那样,公开了几个抑制压电特性的劣化的技术。然而,为了压电元件的长寿命化,期望进一步抑制劣化,要求不同视点下的解决手段。
- [0008] 专利文献1:日本特开2010-70394号公报  
[0009] 专利文献2:日本特开2017-71082号公报

### 发明内容

- [0010] 本发明是鉴于上述问题、状况而完成的,其解决课题是提供伴随着使用的压电特性的劣化较小的压电元件、以及具备该压电元件的液滴排出头、铁电存储器以及压电致动器。
- [0011] 本发明者为了解决上述课题,对上述课题的原因等进行研究后的结果是发现了如下内容而实现了本发明:在具备第一电极、第二电极、以及位于上述第一电极与上述第二电极之间的压电体膜的压电元件中,减小第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度的特定条件下的老化所导致的降低的程度,从而能够提供伴随着使用的压电特性的劣化较小的压电元件等。
- [0012] 即,本发明的上述课题通过以下的手段来解决。
- [0013] 1.一种压电元件,具备第一电极、第二电极、以及位于上述第一电极与上述第二电极之间的压电体膜,其特征在于,
- [0014] 上述第一电极是在驱动时被施加相对正电压的电极,
- [0015] 上述第二电极是在驱动时被施加相对负电压的电极,并且,
- [0016] 在气氛温度80℃下施加电场10V/ $\mu\text{m}$ 的老化试验中根据下述对数近似式得到的系

数A为 $-4.200 \times 10^{-2}$ 以上,

[0017]  $\Phi_2 = A \times \ln(t) + B$

[0018] 其中,

[0019]  $\Phi_2$ :对第一电极施加正电场 $12.68\text{V}/\mu\text{m}$ 时的第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度[eV]

[0020] t:老化时间[h]

[0021] A:系数

[0022] B:系数。

[0023] 2.根据第一项中记载的压电元件,其特征在于,

[0024] 上述系数A为 $-1.000 \times 10^{-2}$ 以上。

[0025] 3.根据第一项或者第二项中记载的压电元件,其特征在于,

[0026] 上述压电体膜的材料晶体结构是钙钛矿型结构,并且,

[0027] 上述压电体膜的厚度在 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内。

[0028] 4.根据第一项至第三项中任一项所记载的压电元件,其特征在于,上述压电体膜的材料是锆钛酸铅。

[0029] 5.根据第一项至第四项中任一项所记载的压电元件,其特征在于,

[0030] 上述压电体膜的材料是在该压电体膜整体中由 $\text{Pb}_x(\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 表示的锆钛酸铅,其中, $0.5 \leq x \leq 1.5, 0.1 \leq y \leq 0.9$ ,并且,

[0031] 在将上述压电体膜在厚度方向上分成两半时的上述第一电极侧的铅的原子组成比X设为X1,将上述第二电极侧的铅的原子组成比X设为X2时,比X1/X2的值为1.04以上。

[0032] 6.根据第一项至第五项中任一项所记载的压电元件,其特征在于,

[0033] 在上述第二电极与上述压电体膜之间具备第二电极侧的电介质膜,并且,

[0034] 上述第二电极侧的电介质膜的材料晶格体积比上述压电体膜的材料晶格体积小。

[0035] 7.根据第六项中记载的压电元件,其特征在于,

[0036] 上述第二电极侧的电介质膜的材料晶体结构是钙钛矿型结构,并且,

[0037] 上述压电体膜与上述第二电极侧的电介质膜的厚度的合计在 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内。

[0038] 8.根据第六项或者第七项中记载的压电元件,其特征在于,

[0039] 在上述第一电极与上述压电体膜之间具备第一电极侧的电介质膜,并且,

[0040] 上述第二电极侧的电介质膜与上述第一电极侧的电介质膜的合计的厚度在上述第二电极侧的电介质膜与上述第一电极侧的电介质膜与上述压电体膜的合计的厚度的5~15%的范围内。

[0041] 9.根据第六项至第八项中任一项所记载的压电元件,其特征在于,上述第二电极侧的电介质膜的材料是钛酸镧铅。

[0042] 10.根据第一项至第九项中任一项所记载的压电元件,其特征在于,

[0043] 老化试验前的对上述第一电极施加正电场 $12.68\text{V}/\mu\text{m}$ 时的上述第二电极与上述压电体膜之间的肖特基势垒高度 $\Phi_2$ 为0.5eV以上。

[0044] 11.一种液滴排出头,具备压电元件,其特征在于,

[0045] 上述压电元件为第一项至第十项中任一项所记载的压电元件。

- [0046] 12.一种铁电存储器,具备压电元件,其特征在于,
- [0047] 上述压电元件为第一项至第十项中任一项所记载的压电元件。
- [0048] 13.一种压电致动器,具备压电元件,其特征在于,
- [0049] 上述压电元件为第一项至第十项中任一项所记载的压电元件。
- [0050] 通过本发明的上述手段,能够提供伴随着使用的压电特性的劣化较小的压电元件、以及具备该压电元件的液滴排出头、铁电存储器以及压电致动器。
- [0051] 关于本发明的效果的发现机制或者作用机制,如以下那样推测。
- [0052] 如上所述,漏电流的随时间经过的增大引起压电特性的劣化。该漏电流的随时间经过的增大是由于持续或者断续地施加电压而引起的,作为其原因之一,考虑肖特基势垒高度的降低。
- [0053] 在本发明中,着眼于因向压电元件的持续或者断续的电压施加而第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度降低的情况、以及由此漏电流增大的情况,而发现通过将肖特基势垒高度的老化所引起的降低的程度抑制在特定的范围中,能够抑制漏电流的增大以及由此引起的压电特性的劣化。
- [0054] 具体而言,发现通过将在上述条件的老化试验中得到的上述对数近似式中的系数A设为 $-4.200 \times 10^{-2}$ 以上,能够抑制漏电流的增大以及由此引起的压电特性的劣化。
- [0055] 这里,系数A为肖特基势垒高度的降低抑制的程度的指标。系数A为0以下的值,值越大、即值越接近0,则表示肖特基势垒高度的降低的程度越小。
- [0056] 通过这些发现机制或者作用机制,能够提供伴随着使用的压电特性的劣化较小的压电元件。

## 附图说明

- [0057] 图1是压电元件的结构例的概略剖视图。
- [0058] 图2是表示基于铅扩散和电荷注入的能带排列 (band alignment) 的变化的示意图。
- [0059] 图3是描绘了实施例中的老化时间t和肖特基势垒高度 $\Phi_2$ 的图表。
- [0060] 图4是描绘了实施例(液滴排出头No.1)中的 $\ln(E)$ 和 $\ln(J/T^2)$ 的图表。
- [0061] 图5是表示实施例(液滴排出头No.1)中的伴随着老化的P-E环路的变化的图表。
- [0062] 图6是表示实施例(液滴排出头No.2)中的伴随着老化的P-E环路的变化的图表。
- [0063] 图7是表示实施例(液滴排出头No.1)中的伴随着老化的矫顽电场的变化的图表。
- [0064] 图8是表示实施例(液滴排出头No.2)中的伴随着老化的矫顽电场的变化的图表。
- [0065] 图9是表示实施例(液滴排出头No.1)中的伴随着老化的残余极化的变化的图表。
- [0066] 图10是表示实施例(液滴排出头No.2)中的伴随着老化的残余极化的变化的图表。

## 具体实施方式

- [0067] 本发明的压电元件具备第一电极、第二电极、以及位于上述第一电极与上述第二电极之间的压电体膜,其特征在于,上述第一电极是在驱动时被施加相对正电压的电极,上述第二电极是在驱动时被施加相对负电压的电极,并且,在气氛温度 $80^\circ\text{C}$ 下施加电场 $10\text{V}/\mu\text{m}$ 的老化试验中根据下述对数近似式得到的系数A为 $-4.200 \times 10^{-2}$ 以上。

[0068] 该特征是在下述实施方式中共用的或者对应的技术特征。

[0069] 作为本发明的压电元件的实施方式,优选上述系数A为 $-1.000 \times 10^{-2}$ 以上。由此,能够减小伴随着使用的压电特性的劣化。

[0070] 作为本发明的压电元件的实施方式,优选上述压电体膜的材料晶体结构是钙钛矿型结构,并且,上述压电体膜的厚度在 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内。由此,得到压电元件所要求的位移产生力。

[0071] 作为本发明的压电元件的实施方式,优选上述压电体膜的材料是锆钛酸铅。由此,能够形成具有良好的性能的压电元件。

[0072] 作为本发明的压电元件的实施方式,优选上述压电体膜的材料是由 $\text{Pb}_x(\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  [ $0.5 \leq x \leq 1.5, 0.1 \leq y \leq 0.9$ ]表示的锆钛酸铅,并且,在将上述压电体膜在厚度方向上分成两半时的上述第一电极侧的铅的原子组成比X设为X1,将上述第二电极侧的铅的原子组成比X设为X2时,比X1/X2的值为1.04以上。由此,能够进一步抑制伴随着使用的肖特基势垒高度的降低。

[0073] 作为本发明的压电元件的实施方式,优选在上述第二电极与上述压电体膜之间具备第二电极侧的电介质膜,并且,上述第二电极侧的电介质膜的材料晶格体积比上述压电体膜的材料晶格体积小。由此,带隙增大,因此能够增大界面的肖特基势垒高度。

[0074] 作为本发明的压电元件的实施方式,优选上述第二电极侧的电介质膜的材料晶体结构是钙钛矿型结构,并且,上述压电体膜与上述第二电极侧的电介质膜的厚度的合计在 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内。由此,得到压电元件所要求的位移产生力。

[0075] 作为本发明的压电元件的实施方式,优选在上述第一电极与上述压电体膜之间具备第一电极侧的电介质膜,并且,上述第二电极侧的电介质膜与上述第一电极侧的电介质膜的合计的厚度在上述第二电极侧的电介质膜与上述第一电极侧的电介质膜与上述压电体膜的合计的厚度的5~15%的范围内。由此,能够将由电介质的插入引起的压电元件的有效压电常数的减少抑制得小,并且能够形成肖特基结。

[0076] 作为本发明的压电元件的实施方式,优选上述第二电极侧的电介质膜的材料是钛酸镧铅。由此,能够通过肖特基结的形成而抑制漏电流。

[0077] 作为本发明的压电元件的实施方式,优选对上述第一电极施加正电场 $12.68\text{V}/\mu\text{m}$ 时的上述第二电极与上述压电体膜之间的肖特基势垒高度 $\Phi_2$ 为 $0.5\text{eV}$ 以上。由此,能够进一步抑制漏电流。

[0078] 本发明的液滴排出头、铁电存储器以及压电致动器的特征在于,具备本发明的压电元件。

[0079] 以下,对本发明及其结构要素、以及用于实施本发明的形式、方式进行详细的说明。此外,在本申请中,“~”以包含在其前后记载的数值作为下限值以及上限值的含义来使用。

[0080] <1本发明的压电元件的概要>

[0081] 本发明的压电元件具备第一电极、第二电极、以及位于上述第一电极与上述第二电极之间的压电体膜,其特征在于,上述第一电极是在驱动时被施加相对正电压的电极,上述第二电极是在驱动时被施加相对负电压的电极,并且,在气氛温度 $80^\circ\text{C}$ 下施加电场 $10\text{V}/\mu\text{m}$ 的老化试验中根据下述对数近似式得到的系数A为 $-4.200 \times 10^{-2}$ 以上。

[0082]  $\Phi_2 = A \times \ln(t) + B$

[0083]  $\Phi_2$ : 对第一电极施加正电场  $12.68\text{V}/\mu\text{m}$  时的第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度 [eV]

[0084] t: 老化时间 [h]

[0085] A: 系数

[0086] B: 系数

[0087] <2 压电元件的结构>

[0088] 在图1中表示本发明的压电元件的结构例的概略剖视图。本发明的压电元件的特征在于, 具备第一电极10、第二电极50、以及位于第一电极10以及第二电极50之间的压电体膜30。另外, 优选在第二电极50与压电体膜30之间具备第二电极侧的电介质膜40, 更优选在第一电极10与压电体膜30之间具备第一电极侧的电介质膜20。

[0089] 以下, 对各结构的详细情况进行说明。

[0090] <2.1 电极>

[0091] 第一电极10是在驱动时被施加相对正电压的电极。第一电极10的材料没有特别限定, 能够使用Cr、Ni、Cu、Pt、Ir、Ti、Ir-Ti合金、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 等。优选第一电极10的厚度在  $0.1 \sim 1\mu\text{m}$  的范围内。

[0092] 第二电极50是在驱动时被施加相对负电压的电极。第二电极50的材料没有特别限定, 能够使用Cr、Ni、Cu、Pt、Ir、Ti、Ir-Ti合金、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 等。优选第二电极50的厚度在  $0.1 \sim 5\mu\text{m}$  的范围内。

[0093] <2.2 压电体膜>

[0094] “压电体膜”是指由压电体形成的膜。优选成为本发明的压电体膜30的材料的压电体的晶体结构是钙钛矿型结构。

[0095] “钙钛矿型结构”是指与钙钛矿(灰钛石  $\text{CaTiO}_3$ ) 相同的晶体结构。通常, 钙钛矿型晶体结构的组成由  $\text{ABX}_3$  表示, 在该钙钛矿型晶体结构中, 该A、B以及X作为A阳离子、B阳离子以及X阴离子的各构成离子而存在。另外, B阳离子缺陷型钙钛矿化合物、A阳离子缺陷型钙钛矿化合物、以及X阴离子缺陷型钙钛矿化合物也在本发明中定义为具有钙钛矿型晶体结构的化合物。

[0096] 作为晶体结构是钙钛矿型结构的压电体, 列举锆钛酸铅 ( $\text{PZT: Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )、钛酸铅 ( $\text{PbTiO}_3$ )、锆酸铅 ( $\text{PbZrO}_3$ )、钛酸镧铅 ( $\text{PLT: (Pb, La)TiO}_3$ )、钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 等。在它们中, 特别优选由  $\text{Pb}_x(\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  [ $0.5 \leq x \leq 1.5, 0.1 \leq y \leq 0.9$ ] 表示的锆钛酸铅。

[0097] 优选锆钛酸铅为非化学计量组成。具体而言, 在组成由  $\text{Pb}_x(\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  [ $0.5 \leq x \leq 1.5, 0.1 \leq y \leq 0.9$ ] 表示时, 优选为  $x > 1$ 。

[0098] 另外, 在组成由  $\text{Pb}_x(\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  [ $0.5 \leq x \leq 1.5, 0.1 \leq y \leq 0.9$ ] 表示, 将压电体膜30在厚度方向上分成两半时的第一电极侧的铅的原子组成比X设为X1, 将第二电极侧的铅的原子组成比X设为X2时, 比X1/X2的值优选为1.04以上, 更优选为1.11以上。由此, 能够进一步抑制伴随着使用的肖特基势垒高度的降低。另外, 从肖特基势垒高度的降低抑制的方面出发, X2优选为1.2以下, 比X1/X2的值优选为1.14以下。

[0099] 关于压电体膜30的组成, 通过使用俄歇电子分光法, 与离子溅射交替地进行, 来调查压电体膜的深度方向的组成, 由此能够进行分析。

[0100] 铅的原子组成比X的调整能够通过调整对压电体膜30进行制膜时的溅射气体的氧分压来进行。像以往已知的那样,如果将溅射气体的氧分压设定得高则能够增加铅的原子组成比X,如果将溅射气体的氧分压设定得低则能够减少铅的原子组成比X。另外,Y来自溅射靶,在压电体膜整体中不变化。

[0101] 在将压电体膜30在厚度方向上分成两半时的第一电极侧的压电体膜和第二电极侧的压电体膜中改变铅的原子组成比X的情况下,只要在进行一半制膜时变更溅射气体的氧分压即可。

[0102] 另外,从介电常数、压电常数的大小的方面出发,组成由 $Pb_X(Zr_Y, Ti_{1-Y})O_3$  [ $0.5 \leq X \leq 1.5, 0.1 \leq Y \leq 0.9$ ]表示时的Y优选在0.50~0.58的范围内,特别优选为0.52。

[0103] 对比 $X_1/X_2$ 的值与伴随着使用的肖特基势垒高度的降低之间的关系进行说明。

[0104] 在像PZT那样使用含有铅的材料对压电体膜进行制膜的情况下,由于铅的挥发性高,因此过剩地添加铅来进行制膜。与由此引起的化学计量组成相比过剩的铅在膜内具有正电荷而存在,称为铅缺陷。由于该铅缺陷具有正电荷,因此通过对第一电极施加正电压,而促进向第二电极侧扩散。朝向第二电极侧扩散的铅缺陷成为降低第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度的原因。

[0105] 因此,若调整铅的组成比 $X_1$ 以及 $X_2$ 以使得比 $X_1/X_2$ 的值为1.04以上、即第一电极侧变多,则在第一电极施加正电压时,直到铅缺陷向第二电极界面扩散为止的时间变长,因此抑制肖特基势垒高度的降低。

[0106] 图2是表示在压电体为PZT的情况下的、铅缺陷的扩散与基于电荷注入的能带排列的变化的示意图。来自过剩铅且在第一电极侧偏析的具有正电荷的铅缺陷通过电压的施加而向第二电极侧扩散,到达第二电极与压电体界面,使第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度降低。另一方面,由于向第一电极与压电体膜的界面的电荷注入,第一电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度也降低。

[0107] 另外,由于比 $X_1/X_2$ 的值的差异,伴随着使用的矫顽电场、残余极化的变化的情形也产生差异。若对第一电极施加正电压,则铅缺陷向第二电极侧的扩散推进,内部偏压变小。其结果是,矫顽电场向正侧偏移,通过钉扎(pinning)的缓和,残余极化变大。然后,迎来拐点,矫顽电场向负侧偏移,残余极化变小,钉扎推进。认为这是由于向第一电极与压电体膜的界面的电荷注入。比 $X_1/X_2$ 的值越大,即铅缺陷向第一电极侧的偏析程度越大,则越慢地迎来拐点。因此,比 $X_1/X_2$ 的值越大,则越能够抑制压电特性的劣化。

[0108] 压电体膜30的厚度优选在0.1~5 $\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在2.0~3.5 $\mu\text{m}$ 的范围内。由此,得到压电元件所要求的位移产生力。

[0109] <2.3第二电极侧的电介质膜>

[0110] “第二电极侧的电介质膜”是指在第二电极与压电体膜之间利用电介质形成的膜。在本发明中,优选第二电极侧的电介质膜40的材料的晶格体积比压电体膜的材料晶格体积小。由此,带隙增大,因此界面的肖特基势垒高度变大。

[0111] 晶格体积能够通过X射线衍射(XRD:X-ray diffraction)法来测定。通过面外 $2\theta-\omega$ 扫描(Out-of-plane)和面内 $2\theta-\omega$ 扫描(Inplane),能够将晶体的(001)面的面间隔与(100)面的面间隔分别作为c、a而求出,晶格体积能够利用 $a \times a \times c$ 来计算。

[0112] 优选第二电极侧的电介质膜40的晶体结构是钙钛矿型结构。作为晶体结构是钙钛

矿型结构的压电体,列举钛酸铅( $\text{PbTiO}_3$ )、钛酸镧铅(PLT:  $(\text{Pb}, \text{La}) \text{TiO}_3$ )、钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )等。在它们中优选含有铅的物质,特别优选钛酸镧铅。由此,由于晶格电容的差,能够在与PZT的界面形成肖特基势垒。

[0113] 在本发明的压电元件中,优选压电体膜30的厚度与第二电极侧的电介质膜40的厚度的合计在 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内。由此,得到压电元件所要求的位移产生力。

[0114] <2.4第一电极侧的电介质膜>

[0115] “第一电极侧的电介质膜”是指在第一电极与压电体膜之间利用电介质形成的膜。在本发明中,第一电极侧的电介质膜20能够使用与上述的第二电极侧的电介质膜40同样的结构。

[0116] 优选第二电极侧的电介质膜与第一电极侧的电介质膜的合计的厚度在第二电极侧的电介质膜与第一电极侧的电介质膜与压电体膜的合计的厚度的 $5 \sim 15\%$ 的范围内。由此,将由电介质的插入引起的压电元件的有效压电常数的减少抑制得小,并且能够形成肖特基结。

[0117] <3系数A>

[0118] 本发明的压电元件的特征在于,在气氛温度 $80^\circ\text{C}$ 下施加电场 $10\text{V}/\mu\text{m}$ 的老化试验中根据下述对数近似式得到的系数A为 $-4.200 \times 10^{-2}$ 以上。

[0119]  $\Phi_2 = A \times \ln(t) + B$

[0120]  $\Phi_2$ :对第一电极施加正电场 $12.68\text{V}/\mu\text{m}$ 时的第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度[eV]

[0121] t:老化时间[h]

[0122] A:系数

[0123] B:系数

[0124] 若上述对数近似式由图表表示,则例如如图3所示。图3是后述的实施例的图表。由于老化初始的变化很重要,因此将老化时间t设为最长20h。

[0125] 系数A为肖特基势垒高度的降低抑制的程度的指标。系数A为0以下的值,值越大、即值越接近0,则表示伴随着老化的肖特基势垒高度的降低的程度越小。

[0126] 在本发明中,特征在于,系数A为 $-4.200 \times 10^{-2}$ 以上。另外,从本发明的效果的观点出发,优选为 $-1.000 \times 10^{-2}$ 以上。

[0127] 另外,在本发明的压电元件中,优选老化试验前的对第一电极施加正电场 $12.68\text{V}/\mu\text{m}$ 时的第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度 $\Phi_2$ 为 $0.5\text{eV}$ 以上。由此,能够进一步抑制漏电流。

[0128] <4肖特基势垒高度的测定方法>

[0129] 在本发明中,包含第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度 $\Phi_2$ 和第一电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度 $\Phi_1$ 来称为肖特基势垒高度 $\Phi_s$ 。

[0130] 以下,对本发明中的肖特基势垒高度 $\Phi_s$ 的测定方法进行说明。此外,无论是与老化试验无关地进行的测定,还是老化试验中的测定,测定方法均相同。

[0131] 在本发明中,在利用下述的方法测定规定温度T[K]下的漏电流密度J[A/cm<sup>2</sup>]之后,制成将横轴设为 $\ln(1000/T)$ 、将纵轴设为 $\ln(J/T^2)$ 的阿雷尼厄斯图(Arrhenius Plot),根据其斜率 $\alpha$ ,使用下述公式求出肖特基势垒高度 $\Phi_s$ [eV]。此外,为了制成阿雷尼厄斯图,

规定温度T[K]至少需要4点。

[0132]  $\alpha = q\Phi_s/k_B$

[0133]  $\alpha$ :阿雷尼厄斯图的斜率

[0134]  $\Phi_s$ :肖特基势垒高度[eV]

[0135]  $q$ :电荷[C]

[0136]  $k_B$ :波尔兹曼常数[J/K]

[0137] 以下,对漏电流密度J[A/cm<sup>2</sup>]的测定方法进行说明。

[0138] 将压电元件放入电炉中并密封,放入干燥空气。进行待机直到露点为-50℃以下为止。然后,将电炉升温,将气氛温度调整为规定温度T[K]。这里,为了避免温度的波动的影响,设置固定时间(直到温度稳定为止,例如45分钟左右)的待机时间。气氛温度设为利用设置于压电元件的附近的热电偶温度计测定出的温度。

[0139] 在将气氛温度调整为规定温度T[K]的状态下,在第一电极与第二电极之间以从0V/μm逐渐上升到12.86V/μm的方式施加电场,测定在电场12.86V/μm时流动的漏电流的电流密度。这里,为了得到去除了极化反转电流的影响后的实质的漏电流,施加是在相同的方向上扫描两次,将在第二次扫描时的电流密度作为漏电流密度J[A/cm<sup>2</sup>]来处理。

[0140] 关于电场的施加,第二电极接地,在测定第一电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度 $\Phi_1$ 的情况下,使第一电极侧成为正电位来进行,在测定第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度 $\Phi_2$ 的情况下,使第一电极侧成为负电位来进行。

[0141] 漏电流密度的测定例如在半导体参数分析仪(Agilent B1500A)中进行。

[0142] 在各温度下以电场12.86V/μm测定漏电流密度是为了在肖特基发射电流为支配性的电场中进行测定。图4是根据肖特基发射电流的理论式(下述式(1)),将横轴设为 $\ln(E)$ ,将纵轴设为 $\ln(J/T^2)$ ,而描绘将后述的实施例的液滴排出头No.1作为样本而得到的测定结果的图表。该图表是温度40℃、52℃、65℃以及80℃下的测定结果,符号E表示电场[V/μm]。在描绘 $\ln(E)$ 和 $\ln(J/T^2)$ 的图表中,连结所描绘的点的线为直线状的电场区域是视为肖特基发射电流支配性地流动的电场区域。在图4的情况下,在任意的温度下都视为肖特基发射电流支配性地流动的电场区域为7.714V/μm以上。另外,在其他的试料中同样地确认后的结果为,在电场12.68V/μm下得到直线状的描绘,因此在本发明中,在肖特基势垒高度的评价中使用的漏电流密度采用电场12.68V/μm时的漏电流密度。

[0143] [公式1]

[0144] 
$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_s - q^3/(4\pi\epsilon)\sqrt{E}}{k_B T}\right) \dots (1)$$

[0145] J:漏电流密度[A/cm<sup>2</sup>]

[0146] A:任意的常数

[0147] T:规定温度[K]

[0148]  $q$ :电荷[C]

[0149]  $\Phi_s$ :肖特基势垒高度[eV]

[0150]  $\epsilon$ :介电常数[F/m]

[0151] E:电场[V/μm]

[0152]  $k_B$ :波尔兹曼常数[J/K]

[0153] 在本申请中,温度[K]与温度[°C]能够通过以下的式子来换算。

[0154] 温度[K:开尔文]=温度[°C:摄氏度]+273.15

[0155] <5老化试验>

[0156] 在本发明中,一边进行加热以使气氛温度成为80°C,一边以规定时间持续施加电场10V/ $\mu\text{m}$ ,由此进行压电元件的老化试验。

[0157] 以下,对老化试验的详细情况进行说明。

[0158] 首先,将压电元件放入电炉中,进行密封。在该电炉中放入干燥空气,进行待机直到露点为-50°C以下为止。然后,将电炉升温,将气氛温度调整为80°C。这里,为了避免温度的波动的影响,设置固定时间(直到温度稳定为止,例如45分钟左右)的待机时间。气氛温度设为利用设置于压电元件的附近的热电偶温度计测定出的温度。

[0159] 在气氛温度为80°C之后,第二电极接地,开始对第一电极施加正电场10V/ $\mu\text{m}$ 。电场的施加例如使用直流稳定化电源(KX-100L)来进行。一边将气氛温度保持为80°C,一边持续施加电场10V/ $\mu\text{m}$ ,进行老化。

[0160] 将从施加开始起的经过时间即老化时间t设为最长20h。在老化的中途多次进行第二电极与压电体膜之间的肖特基势垒高度 $\Phi_2$ 的测定,以达到可知伴随着老化的变化趋势的程度。优选改变老化时间t进行至少4次该测定。例如,在老化时间t为2、5、10以及20h的时刻进行测定。

[0161] <6压电元件的用途>

[0162] 本发明的液滴排出头、铁电存储器以及压电致动器的特征在于,具备本发明的压电元件。本发明的压电元件的伴随着使用的压电特性的劣化较小,因此具备该压电元件的液滴排出头、铁电存储器以及压电致动器能够长期稳定地使用。

[0163] 本发明的液滴排出头、铁电存储器以及压电致动器只要具备本发明的压电元件,其他的结构等就没有特别限定,使用通常使用的部件来构成。

[0164] 本发明的压电元件除了上述以外,例如也可以用于压电麦克风、振动传感器、位移传感器、超声波探知机、振荡电路、谐振器、陶瓷过滤器、压电变压器、压电蜂鸣器、超声波马达等。

[0165] 实施例

[0166] 以下,列举实施例来具体地说明本发明,但本发明不限于此。此外,在实施例中虽然使用“部”或者“%”的表示,但只要没有特别说明,则表示“质量部”或者“质量%”。

[0167] 在实施例中,制成具备本发明的压电元件的液滴排出头,使用该液滴排出头,对伴随着使用的压电特性的劣化进行评价。

[0168] <液滴排出头No.1的制成>

[0169] 在8英寸的Bare-Si晶片上,使用Ir-Ti合金靶,利用RF磁控溅射法形成第一电极。厚度以及溅射条件如下。

[0170] 厚度……0.12 $\mu\text{m}$

[0171] RF电源……0.75kW

[0172] 气体流量……Ar:O<sub>2</sub>=38:2sccm

[0173] 溅射压……0.2Pa

[0174] 基板设定温度……350°C

[0175] 接下来,在第一电极上,使用与Pb:La=0.9:0.1的化学计量组成相比Pb多25%的过剩铅组成的钛酸镧铅(PLT:  $(\text{Pb}_{1.125}, \text{La}_{0.1})\text{TiO}_3$ )陶瓷靶,利用RF磁控溅射法形成第一电极侧的电介质膜。厚度以及溅射条件如下。

[0176] 厚度……0.12 $\mu\text{m}$

[0177] RF电源……2.0kW

[0178] 气体流量……Ar:O<sub>2</sub>=39.5:0.5sccm

[0179] 溅射压……0.2Pa

[0180] 基板设定温度……560°C

[0181] 另外,第一电极侧的电介质膜的钛酸镧铅的、利用X射线衍射法测定出的面间隔以及晶格体积如下。

[0182] (100)面的面间隔a……3.95Å

[0183] (001)面的面间隔c……3.94Å

[0184] 晶格体积a×a×c……61.47Å<sup>3</sup>

[0185] 接下来,在第一电极侧的电介质膜上,使用与化学计量组成相比Pb多25%的过剩铅组成的锆钛酸铅(PZT:  $\text{Pb}_{1.25}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ )陶瓷靶,利用RF磁控溅射法形成压电体膜。厚度以及溅射条件如下。

[0186] 厚度……3.26 $\mu\text{m}$

[0187] RF电源……3.0kW

[0188] 气体流量……Ar:O<sub>2</sub>=39.5:0.5sccm

[0189] 溅射压……0.2Pa

[0190] 基板设定温度……550°C

[0191] 在成为第一电极侧的制膜初始层中,提高氧分压进行制膜,而进行铅量的调整。

[0192] 在将压电体膜在厚度方向上分成两半时的第一电极侧的压电体膜的组成在由 $\text{Pb}_{x1}(\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 表示时, X1为1.16, Y为0.52。

[0193] 另外,在将压电体膜在厚度方向上分成两半时的第二电极侧的压电体膜的组成在由 $\text{Pb}_{x2}(\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 表示时, X2为1.08, Y为0.52。

[0194] 此外,通过使用俄歇电子分光法,与离子溅射交替地进行,来调查压电体膜的深度方向的组成,由此对压电体膜的组成进行分析。

[0195] 另外,压电体膜的锆钛酸铅的、利用X射线衍射法测定出的面间隔以及晶格体积如下。

[0196] (100)面的面间隔a……4.09Å

[0197] (001)面的面间隔c……4.08Å

[0198] 晶格体积a×a×c……68.25Å<sup>3</sup>

[0199] 接下来,在压电体膜上,使用与Pb:La=0.9:0.1的化学计量组成相比Pb多25%的过剩铅组成的钛酸镧铅(PLT:  $(\text{Pb}_{1.125}, \text{La}_{0.1})\text{TiO}_3$ )陶瓷靶,利用RF磁控溅射法形成第二电极侧的电介质膜。厚度以及溅射条件如下。

[0200] 厚度……0.12 $\mu\text{m}$

[0201] RF电源……2.0kW

[0202] 气体流量……Ar:O<sub>2</sub>=39.5:0.5sccm

[0203] 溅射压……0.2Pa

[0204] 基板设定温度……560℃

[0205] 另外,第二电极侧的电介质膜的钛酸镧铅的、利用X射线衍射法测定出的面间隔以及晶格体积如下。

[0206] (100)面的面间隔a……3.95Å

[0207] (001)面的面间隔c……3.94Å

[0208] 晶格体积a×a×c……61.47Å<sup>3</sup>

[0209] 接下来,在第二电极侧的电介质膜上,使用Cu靶,利用溅射法形成第二电极。厚度以及溅射条件如下。此外,该第二电极在压电致动器中也兼作振动板。

[0210] 厚度……2.8μm

[0211] DC电源……1kW

[0212] 气体流量……Ar=50sccm

[0213] 溅射压……0.15Pa

[0214] 基板设定温度……室温

[0215] 接下来,在第二电极上,通过旋涂法涂覆感光性聚酰亚胺树脂,在230℃下烧制由此使其固化,对1μm的油墨遮挡膜进行制膜。

[0216] 接下来,在油墨遮挡膜上,使用Ni靶,利用溅射法形成0.5μm的晶种层。在高频电力500W、溅射时的气体压力1Pa的氩气中进行15分钟的溅射。

[0217] 接下来,在将东京应化公司制的ORDYL MP108的厚度为80μm的干膜抗蚀剂层叠两层而形成高度150μm的压力室之后,利用Ni电铸法使由Ni构成的压力室部件堆积而形成。接着,将干膜抗蚀剂层除去,进行清洗、干燥。

[0218] 接下来,利用日东电工公司制的两面的热剥离片将8英寸的玻璃制的支承基板粘贴在压力室上。

[0219] 接下来,将Si基板磨削到厚度为50μm左右为止,进一步进行使用了SF<sub>6</sub>的干式蚀刻,由此完全除去。

[0220] 接下来,在第一电极上涂覆东京应化公司制OMR抗蚀剂,通过曝光将掩模图案转印并显影,由此形成抗蚀剂掩模。接下来,使用氩、氧、CHF<sub>3</sub>的混合气体对未形成抗蚀剂掩模的区域的第一电极进行干式蚀刻除去。在清洗后,使用剥离液将抗蚀剂掩模剥离。

[0221] 接下来,涂覆东京应化公司制OMR抗蚀剂,通过曝光将掩模图案转印并显影,由此形成抗蚀剂掩模。接下来,使用氯与溴的混合气体对未形成抗蚀剂掩模区域的电介质膜以及压电体膜进行干式蚀刻除去。在清洗后,使用剥离液将抗蚀剂掩模剥离。

[0222] 接下来,通过旋涂法涂覆感光性聚酰亚胺树脂,进一步图案化,由此形成1μm的保护膜。图案化是通过曝光将掩模图案转印并显影而进行的。在图案化后,通过在210℃下烧制而使其固化。

[0223] 接下来,将支承基板加热到热剥离片发泡的温度以上,拆卸支承基板,得到压电致动器No.1。

[0224] 接下来,通过粘接剂将油墨流路部件以及喷嘴板粘接于压电致动器No.1,得到液

滴排出头No.1。

[0225] <液滴排出头No.2的制成>

[0226] 除了像表I那样调整压电体膜的X1以及X2以外,与液滴排出头No.1同样地制成液滴排出头No.2。

[0227] <液滴排出头No.3的制成>

[0228] 除了像表I那样调整压电体膜的X1以及X2以外,与液滴排出头No.1同样地制成液滴排出头No.3。

[0229] <液滴排出头No.4的制成>

[0230] 取代不对第二电极侧的电介质膜进行制膜,使压电体膜与第一电极侧的电介质膜的厚度为 $3.50\mu\text{m}$ (压电体膜: $3.38\mu\text{m}$ 、第一电极侧的电介质膜: $0.12\mu\text{m}$ ),进一步地除了像表I那样调整压电体膜的X1以及X2以外,与液滴排出头No.1同样地制成液滴排出头No.4。

[0231] <肖特基势垒高度以及系数A的测定>

[0232] 对液滴排出头No.1~4的、老化试验前以及各老化时间 $t$ 处的肖特基势垒高度 $\Phi_1$ 以及 $\Phi_2$ 进行测定。测定结果如表I所示。

[0233] 老化试验方法以及肖特基势垒高度测定方法如上所述。此外,液滴排出头No.1~4中的电极间距离为 $3.50\mu\text{m}$ ,因此在老化试验中,通过使施加电压的绝对值为35V,从而使施加电场为 $10.00\text{V}/\mu\text{m}$ 。另外,在肖特基势垒高度测定中,通过使施加电压的绝对值为45V,而使施加电场为 $12.86\text{V}/\mu\text{m}$ 。

[0234] 老化时间 $t$ 设为2h、5h、10h以及20h这4点。另外,关于各老化时间 $t$ 处的肖特基势垒高度 $\Phi_2$ 的测定中的规定温度 $T$ ,将电炉的设定温度分别设定为 $24^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $52^\circ\text{C}$ 、 $65^\circ\text{C}$ 以及 $80^\circ\text{C}$ 这5点,采用利用热电偶取得的温度作为气氛温度,用于评价。

[0235] 在图3中表示描绘了各老化时间 $t$ 与此时的肖特基势垒高度 $\Phi_2$ 的图表。

[0236] 使用各老化时间 $t$ 处的肖特基势垒高度 $\Phi_2$ ,从上述的对数近似式导出液滴排出头No.1~4的系数A。所导出的系数A的值如表I所示。

[0237] <射出速度降低率的测定>

[0238] 利用通过下述的方法求出的射出速度降低率来评价液滴排出头No.1~4的耐久性。

[0239] 使用滴涂机测定液滴排出头No.1~4的长期间射出前后的射出速度 $[\text{m}/\text{s}]$ ,由下述式求出射出速度降低率 $[\%]$ 。所求出的射出速度降低率 $[\%]$ 的值如表I所示。

[0240] 射出速度降低率 $[\%] = [(S_1 - S_2) / S_1] \times 100$

[0241]  $S_1$ :长期间射出前的射出速度 $[\text{m}/\text{s}]$

[0242]  $S_2$ :长期间射出后的射出速度 $[\text{m}/\text{s}]$

[0243] 长期间射出的期间设为1500小时。表I中的“常温下”是指在室温下进行长期间射出的情况下的试验,“高温下”是指在 $50^\circ\text{C}$ 的状态下进行长期间射出的情况下的试验。射出时的波形采用方波,将第二电极接地,对第一电极施加正电压30V来进行。

[0244] [表1]

[0245]

表 I

液滴 排出头 No.	压电薄膜的铅含量			肖特基势垒高度 [eV]					系数 A		射出速度降低率 [%]		备注
	X1	X2	比 X1/X2	Φ <sub>1</sub> 老化前	Φ <sub>2</sub>				常温下	高温下	本發明	比較例	
					老化前	t=2h	t=5h	t=10h					
1	1.16	1.08	1.07	0.80	0.768	0.753	0.743	0.737	0.731	-0.97 × 10 <sup>-2</sup>	13	21	本發明
2	1.16	1.15	1.01	0.76	0.803	0.763	0.715	0.700	0.662	-4.20 × 10 <sup>-2</sup>	26	35	本發明
3	1.16	1.16	1.00	0.78	0.780	0.755	0.715	0.677	0.634	-5.25 × 10 <sup>-2</sup>	不可測定	不可測定	比較例
4	1.16	1.08	1.07	0.66	0.450	0.445	0.390	0.337	0.324	-5.51 × 10 <sup>-2</sup>	35	46	比較例

[0246] 液滴排出头No.3在经过1500小时之前不能排出,因此无法测定射出速度降低率 [%]。

[0247] 根据表I所示的评价结果,可知具备本发明的压电元件的液滴排出头的长期使用的耐久性较高。另外,根据该结果可知,本发明的压电元件的伴随着使用的压电特性的劣化较小。

[0248] <矫顽电场和残余极化>

[0249] 在老化前和老化20小时后的液滴排出头No.1以及No.2中,以频率1kHz扫描电场E [V/μm]而测定极化P [μC/cm<sup>2</sup>],由此测定P-E特性。在图5中表示液滴排出头No.1的P-E特性,

在图6中表示液滴排出头No.2的P-E特性。在横轴的电场中,将对第一电极侧施加正电压的情况设为正,在纵轴的极化中将在第一电极积蓄正电荷的情况设为正。可知液滴排出头No.1以及No.2均由于老化,表示P-E特性的P-E环路向横轴负方向偏移。另外,老化后的P-E环路的矩形性良好。若比较两个液滴排出头,则与液滴排出头No.1相比,液滴排出头No.2的向负侧的偏移量较大。

[0250] 在图7中表示在液滴排出头No.1中测定出的伴随着老化的矫顽电场的变化,在图8中表示在液滴排出头No.2中测定出的伴随着老化的矫顽电场的变化。矫顽电场分别利用3个不同的试料来测定,描绘点表示平均,误差条表示值的偏差范围。在由于施加方向的差异而得的两个矫顽电场中, $V_{c+}$ 是指较大一方的矫顽电场, $V_{c-}$ 是指较小一方的矫顽电场。液滴排出头No.1以及液滴排出头No.2均为矫顽电场暂时向正侧偏移,然后向负侧偏移。相对于液滴排出头No.1的拐点位于5小时附近,液滴排出头No.2的拐点位于2小时附近。

[0251] 在图9中表示在液滴排出头No.1中测定出的伴随着老化的残余极化的变化,在图10中表示在液滴排出头No.2中测定出的伴随着老化的残余极化的变化。残余极化分别利用3个不同的试料来测定,描绘点表示平均,误差条表示值的偏差范围。在由于施加方向的差异而得的两个残余极化中, $Pr+$ 是指较大一方的残余极化, $Pr-$ 是指较小一方的残余极化。 $Pr$ 是将 $Pr+$ 与 $Pr-$ 的差除以2而得的值,该值作为试料的残余极化而被采用。若比较 $Pr$ ,则与矫顽电场同样,液滴排出头No.1以及No.2均为伴随着老化时间, $Pr$ 暂时上升,然后转为减少。拐点也与矫顽电场同样,在液滴排出头No.1以及液滴排出头No.2中分别为5小时附近以及2小时附近。

[0252] 若比较老化前的矫顽电场,则可知液滴排出头No.1与液滴排出头No.2相比,向负方向的偏移量较大。与液滴排出头No.1相比,液滴排出头No.2被制成为整体上铅量变多,因此关于内部的铅缺陷的偏析程度,液滴排出头No.1在相对比较中较大。因此,根据铅缺陷的偏析程度与内部偏压的相关性,可知过剩铅具有正电荷,存在于膜内。

[0253] 若老化推进,则通过老化中的从第一电极向第二电极的电场,具有正电荷的铅缺陷的扩散推进,内部偏压变小。因此,矫顽电场向正侧偏移,通过钉扎的缓和而残余极化增加。液滴排出头No.1与液滴排出头No.2相比迎来拐点较慢是因为液滴排出头No.1的比 $X1/X2$ 的值较大,即向第一电极侧的铅缺陷的偏析程度较大。

[0254] 在迎来拐点之后,矫顽电场向负侧偏移。认为这是由于向第一电极与压电体膜的界面的电荷注入,残余极化也减少,钉扎推进。

[0255] 产业上的可利用性

[0256] 本发明能够用于伴随着使用的压电特性的劣化较小的压电元件、以及具备该压电元件的液滴排出头、铁电存储器以及压电致动器。

[0257] 附图标记说明:10...第一电极;20...第一电极侧的电介质膜;30...压电体膜;40...第二电极侧的电介质膜;50...第二电极。

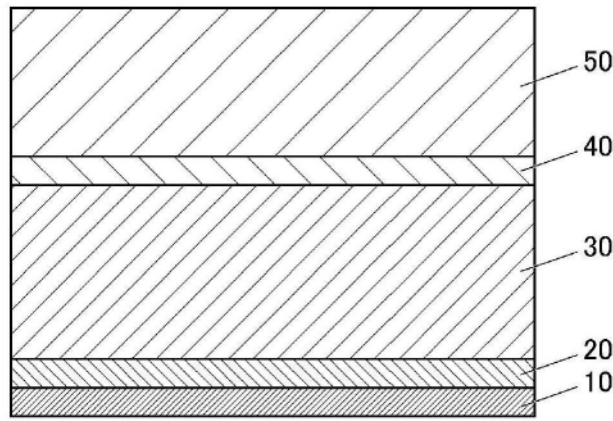


图1

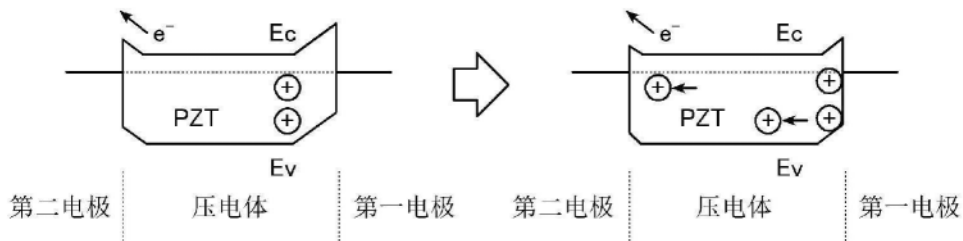


图2

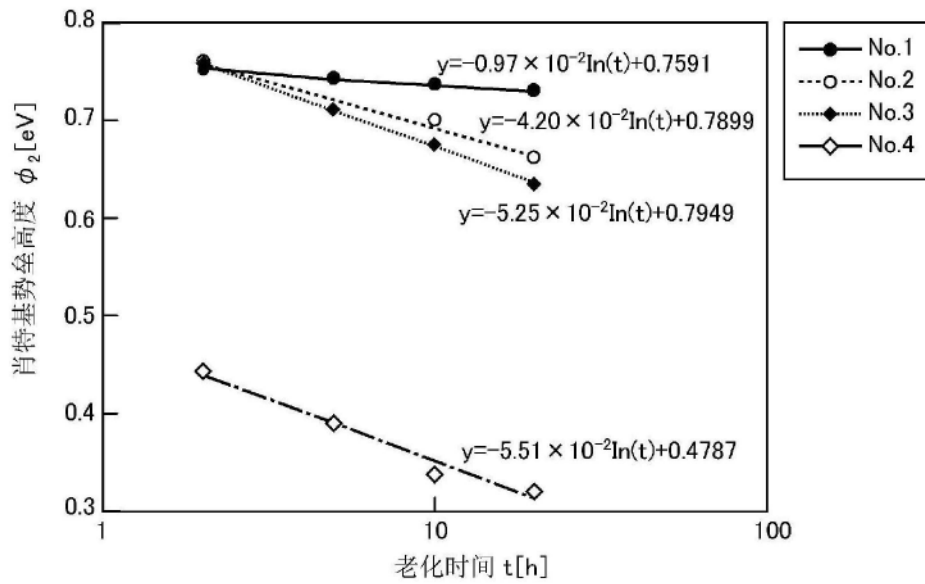


图3

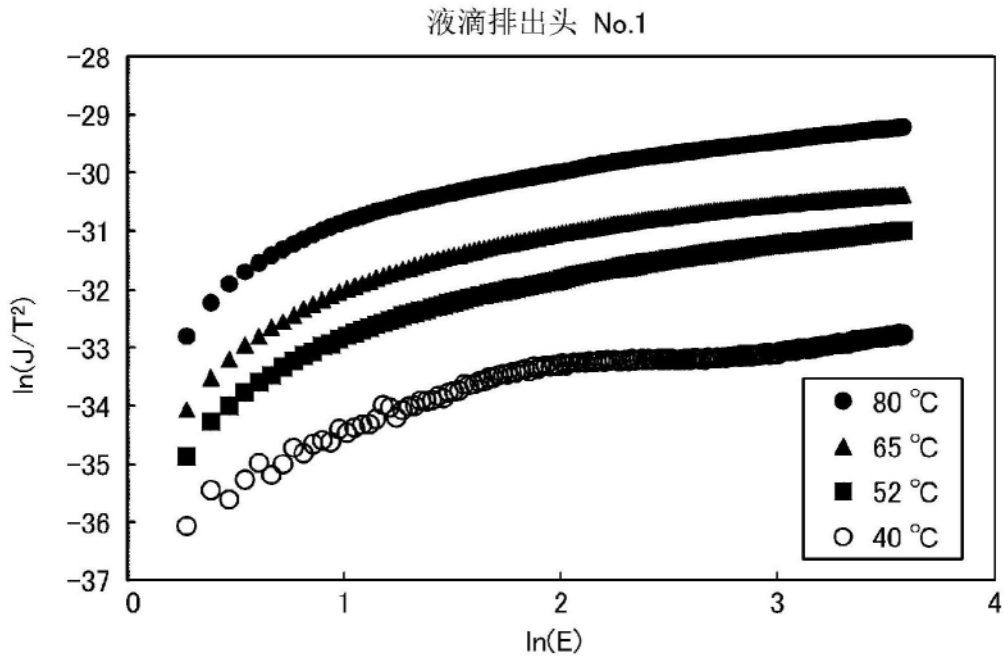


图4

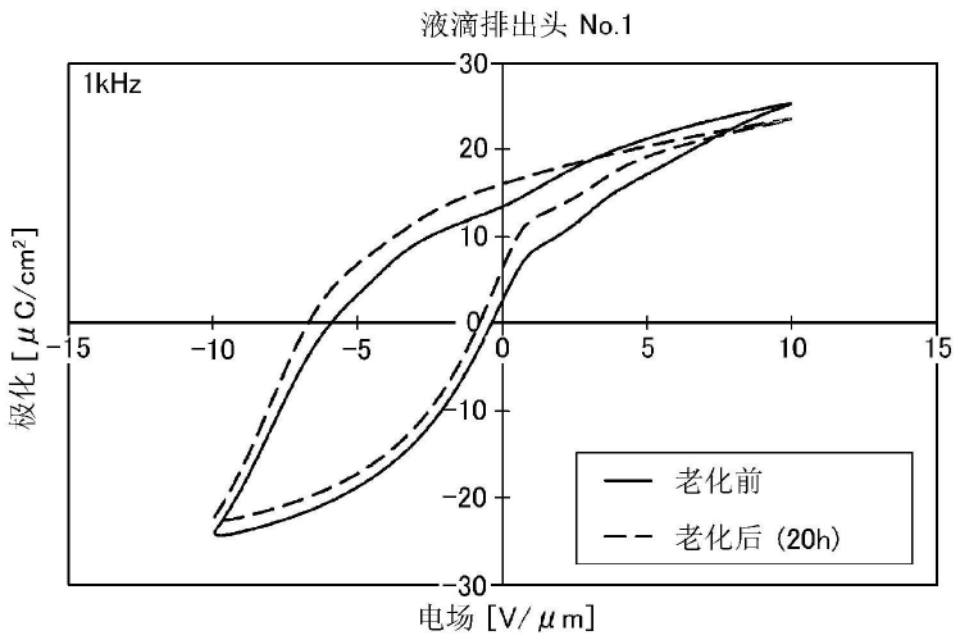


图5

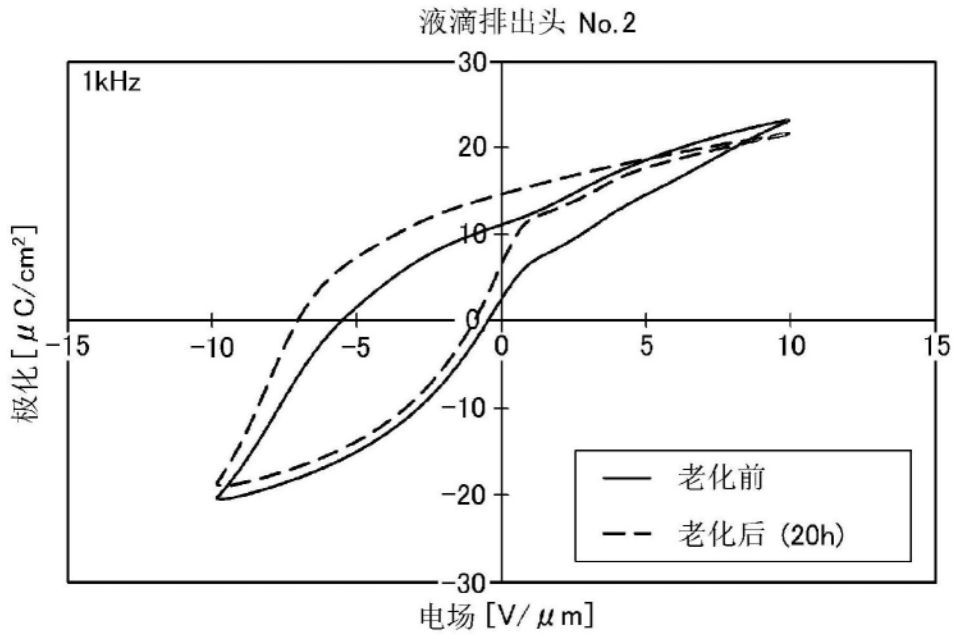


图6

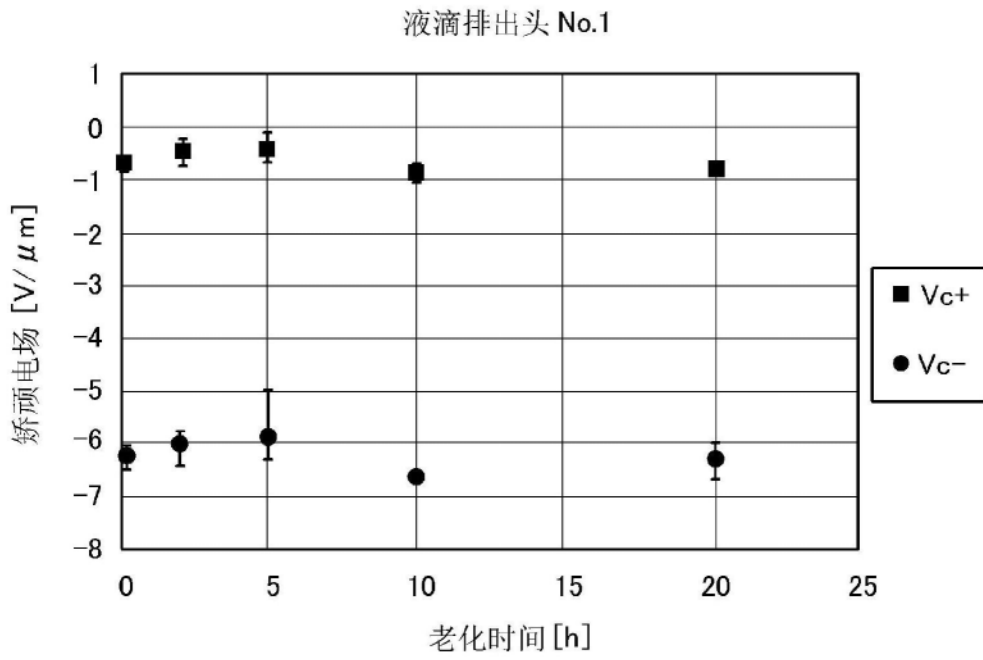


图7

液滴排出头 No.2

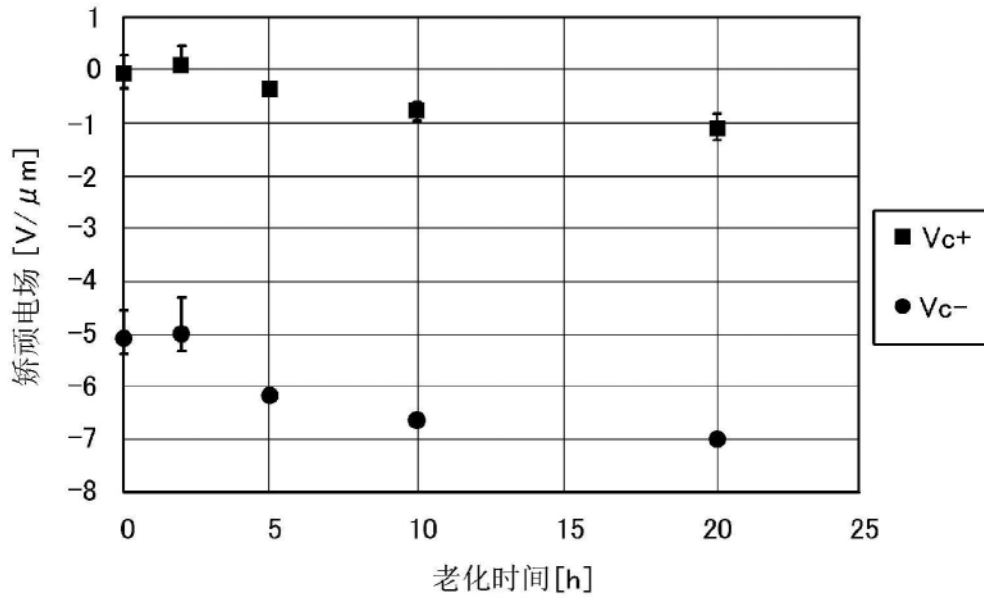


图8

液滴排出头 No.1

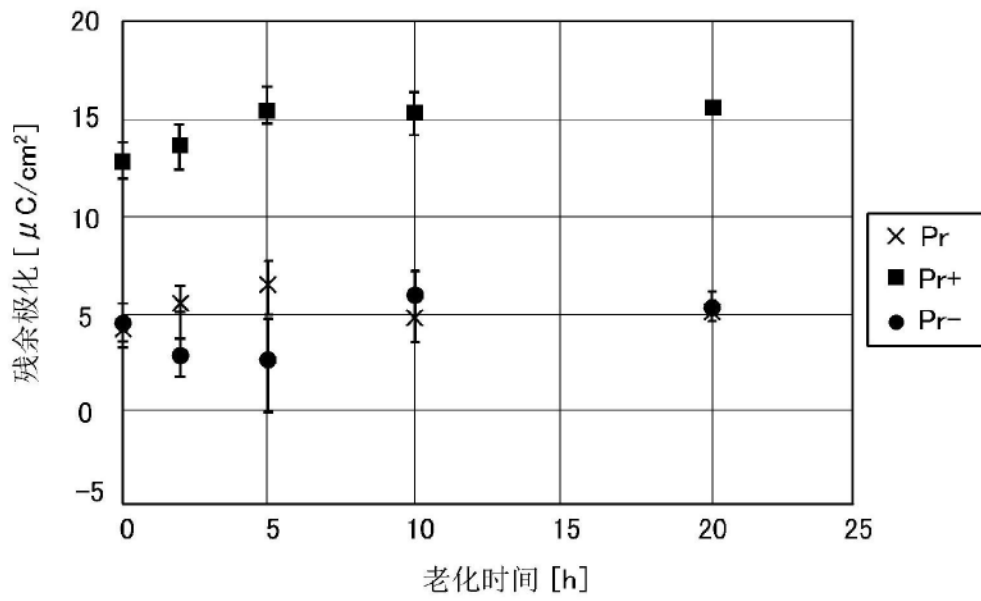


图9

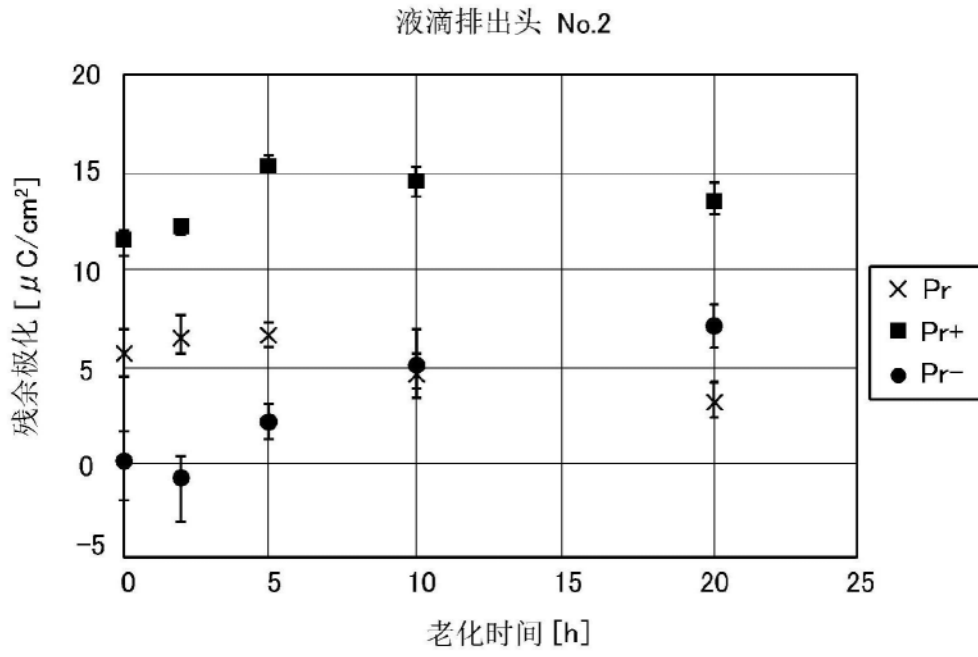


图10