

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4266474号
(P4266474)

(45) 発行日 平成21年5月20日 (2009. 5. 20)

(24) 登録日 平成21年2月27日 (2009. 2. 27)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 35/49 (2006. 01)	C O 4 B 35/49 B
H O 1 L 41/187 (2006. 01)	H O 1 L 41/18 1 O 1 D
H O 1 L 41/24 (2006. 01)	H O 1 L 41/22 A
H O 1 L 41/22 (2006. 01)	H O 1 L 41/22 Z

請求項の数 8 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2000-13240 (P2000-13240)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成12年1月21日 (2000. 1. 21)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2001-206769 (P2001-206769A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成13年7月31日 (2001. 7. 31)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成19年1月16日 (2007. 1. 16)		弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100106297
			弁理士 伊藤 克博
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(72) 発明者	福井 俊巳
			京都市南区久世中久世町3丁目45番
		(72) 発明者	片山 淳子
			京都府宇治市木幡正中54-7-301
		審査官	相田 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電体磁器組成物の製造方法及び圧電体素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式 $Pb (Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物を主成分とし、 0.01 重量%～ 10 重量%の GeO_2 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Bi_2O_3 と、を含む圧電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記複合酸化物からなり平均粒径が $0.05 \mu m \sim 0.5 \mu m$ である粒子と、 Ge 成分及び Bi 成分としてそれぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液と、を混合して混合物を形成する工程と、

前記混合物を成形して成形体を形成する工程と、

前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、

を含むことを特徴とする、圧電体磁器組成物の製造方法。

【請求項2】

化学式 $Pb (Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - yLa_2O_3$ ($0.2 < x \leq 1$)、 $Pb (Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - yNb_2O_5$ ($0.2 < x \leq 1$) または $Pb (Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - yLa_2O_3 - zNb_2O_5$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物を主成分とし、 0.01 重量%～ 10 重量%の GeO_2 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Bi_2O_3 と、を含む圧電体磁器組成物を製造する方法において、

前記複合酸化物からなり平均粒径が $0.05 \mu m \sim 0.5 \mu m$ である粒子と、 Ge 成分及び Bi 成分としてそれぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液と、を混合して混合物を形成する工程と、

10

20

前記混合物を成形して成形体を形成する工程と、
 前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、
 を含むことを特徴とする、圧電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 3】

化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3-yLa_2O_3$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物を主成分とし、 0.01 重量%～ 10 重量%の GeO_2 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Bi_2O_3 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の La_2O_3 と、を含む圧電体磁器組成物を製造する方法において、

化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物からなり平均粒径が $0.05 \mu m \sim 0.5 \mu m$ である粒子と、 Ge 成分、 Bi 成分及び La 成分としてそれぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液と、を混合して混合物を形成する工程と、

前記混合物を成形して成形体を形成する工程と、
 前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、
 を含むことを特徴とする、圧電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 4】

化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3-yNb_2O_5$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物を主成分とし、 0.01 重量%～ 10 重量%の GeO_2 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Bi_2O_3 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Nb_2O_5 と、を含む圧電体磁器組成物を製造する方法において、

化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物からなり平均粒径が $0.05 \mu m \sim 0.5 \mu m$ である粒子と、 Ge 成分、 Bi 成分及び Nb 成分としてそれぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液と、を混合して混合物を形成する工程と、

前記混合物を成形して成形体を形成する工程と、
 前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、
 を含むことを特徴とする、圧電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 5】

化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3-yLa_2O_3-zNb_2O_5$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物を主成分とし、 0.01 重量%～ 10 重量%の GeO_2 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Bi_2O_3 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の、 La_2O_3 および Nb_2O_5 と、を含む圧電体磁器組成物を製造する方法において、

化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物からなり平均粒径が $0.05 \mu m \sim 0.5 \mu m$ である粒子と、 Ge 成分、 Bi 成分、 La 成分及び Nb 成分としてそれぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液と、を混合して混合物を形成する工程と、

前記混合物を成形して成形体を形成する工程と、
 前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、
 を含むことを特徴とする、圧電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記粒子が、ペロブスカイト型構造を有する複合酸化物からなる請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の、圧電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 7】

圧電体の膜と該膜をはさむ様に設けられた下部電極及び上部電極とを有する圧電体素子の製造方法であって、

基板の表面に前記下部電極を形成する工程と、
 前記下部電極上に、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の前記成形体の膜を形成する工程と、

前記成形体の膜を焼成して焼成体の膜を形成する工程と、
 前記焼成体の膜上に前記上部電極を形成する工程と、

10

20

30

40

50

前記焼成体の膜を分極処理して前記圧電体の膜を形成する工程と、
を含むことを特徴とする、圧電体素子の製造方法。

【請求項 8】

前記焼成が 600℃～950℃の温度で行われる請求項 7 に記載の、圧電体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、インクジェット式プリンタヘッド、マイクロポンプ、超音波モータ、超音波振動子、圧電トランス、周波数フィルタ、圧電センサ、圧電スピーカ、圧電リレー、マイクロマシン、マイクロミラーデバイスなどに使用される圧電体磁器組成物およびその製造方法、圧電体磁器組成物で形成された圧電体部材を備えた圧電体素子およびその製造方法、ならびに、圧電体素子を用いて構成されるインクジェット式プリンタヘッドおよび超音波モータに関する。

【0002】

【従来の技術】

チタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$) ($0.2 < x \leq 1$ 、好ましくは $0.3 < x \leq 1$) ; $x = 1$ であるとき、すなわち PbTiO_3 を含めて、以下、「PZT」という) または PZT を主成分とする圧電体磁器組成物 (以下、「PZT 系磁器組成物」という) は、優れた圧電特性を有していることから、種々の技術分野における多様な圧電体素子に用いられている。例えばインクジェット式プリンタヘッドでは、インク室に満たされたインクをインクノズルから噴射させるためにインク室の容積を変化させるアクチュエータとして、PZT 系磁器組成物からなる圧電体膜を有する圧電体素子が用いられている。

【0003】

インクジェット式プリンタヘッドには、図 1 に示したような構成のプリンタヘッドのほか、種々の方式および構成のプリンタヘッドがある (特公昭 53-12138 号公報、特開平 4-1052 号公報、特公平 4-52213 号公報、特公平 7-33089 号公報、USP 4584590 号明細書、特公平 6-6375 号公報、特公平 6-61936 号公報、特開平 10-86369 号公報等参照)。図 1 は、それら各種方式のインクジェット式プリンタヘッドのうちの 1 つであるプリンタヘッドの構成を、一部を拡大して模式的に示しており、このインクジェット式プリンタヘッドは、ヘッド基台 1 と振動板 3 およびアクチュエータ 4 とから構成されている。ヘッド基台 1 には、インクを噴射する多数のインクノズル、それぞれのインクノズルに個別に連通する多数のインク経路、および、それぞれのインク経路に個別に連通する多数のインク室 2 が形成されている (図 1 では、1 つのインク室 2 のみを示し、インク経路やインクノズルの図示を省略している)。このヘッド基台 1 の上面全体を覆うように振動板 3 が取り付けられ、この振動板 3 によってヘッド基台 1 の全てのインク室 2 の上面開口が閉塞されている。振動板 3 上には、それぞれのインク室 2 と個別に対応した位置に、振動板 3 に振動駆動力を与えるための圧電体素子 5 が被着形成されている。そして、多数の圧電体素子 5 を備えたアクチュエータ 4 の電源 9 を制御して、所望の選択された圧電体素子 5 に電圧を印加することにより、圧電体素子 5 を振動板 3 に対して平行な方向に伸縮変位させる。ところが、圧電体素子 5 は、下部電極 6 側の面で振動板 3 により拘束されているので、結果的に、振動板 3 および圧電体素子 5 は、振動板 3 面に垂直な方向に撓み変位することになる。この振動板 3 の撓み変位によりインク室 2 の容積が変化して、インク経路を介して連通する噴射ノズルからインクが噴射される。

【0004】

圧電体素子 5 は、下部電極 6 上に圧電体膜 7 を形成し、その圧電体膜 7 上に上部電極 8 を形成して、下部電極 6 と上部電極 8 とで圧電体膜 7 を挟んで構成されている。圧電体膜 7 は、一般的に、PZT 系磁器組成物で形成されている。この圧電体膜 7 は、スクリーン印

刷法やゾルーゲル法などを利用して成膜した後加熱焼成して形成される。

【0005】

PZT系磁器組成物は、優れた圧電特性を有し、上記したインクジェット式プリンタヘッドのアクチュエータのほか、マイクロポンプ、超音波モータ、超音波振動子、圧電トランス、周波数フィルタ、圧電センサ、圧電スピーカ、圧電リレー、マイクロマシン、マイクロミラーデバイスなどの構成材料として、多方面で利用されているが、PZT系材料に微量成分を添加することによりさらに物性値の向上を図るための多くの試みが行われている。例えば、特許第2841911号公報には、PZT材料にビスマスナトリウムタリタネートを添加することにより、圧電特性を損なうことなくPZT系磁器組成物の機械的強度を向上させる発明が開示されている。特公平5-25831号公報には、PZT系材料に MnO_2 を添加することにより、機械的品質特性、圧電定数および温度特性のすべてが一定水準以上であるPZT系磁器組成物を得る技術が開示されている。特開平5-116947号公報には、PZT系材料に MnO 、 NiO 、および La_2O_3 を添加することにより、電気機械結合係数 K_p が大きく比誘電率 ϵ_r の温度変化率も小さく結晶粒径も小さく均一であるPZT系磁器組成物を得る技術が開示されている。PZT系材料にパラジウム金属粉末を添加して、誘電率や圧電歪定数が大きく機械的強度が大きいPZT系磁器組成物を得る技術が開示されている。また、特開平8-319159号公報には、PZT系材料にSbおよびMnを固溶させて、高い圧電歪定数および低い誘電損失を併せ持つPZT系磁器組成物、また高い圧電歪定数および大きな機械的品質係数を併せ持つPZT系磁器組成物を得る技術が開示されている。さらに、ジャーナル・オブ・ジ・ユーロピアン・セラミック・ソサイアティ(Journal of the European Ceramic Society)、19、999-1002(1999)には、PZT微粒子に $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ を添加することにより、PZT微粒子の焼成温度を低下させる方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、例えば、上述したインクジェット式プリンタヘッドの圧電体素子を、PZT系材料またはその前駆体組成物を含むペーストや塗布液などを用いて下部電極上に成膜した後焼成して圧電体膜を形成する、といった方法により作成する場合には、PZT系材料を焼成する過程で、下部電極や基板(振動板)も同時に高温で加熱されることになる。しかしながら、PZT系材料の焼成温度は非常に高く、例えばPZTでは1,150℃程度の焼成温度が必要である。Ptなどで形成された下部電極や、ジルコニア、アルミナなどのセラミックで形成された基板は、耐熱性に優れた材料として選択されたものであるが、それであっても焼成過程でダメージを受け、特性の劣化が避けられなかった。したがって、焼成過程での電極や基板のダメージを低減させるためには、また、電極や基板などの材料選択の幅を広げるためには、焼成温度を下げる必要がある。このことは、インクジェット式プリンタヘッドに限らず、あらゆる圧電体素子に対し共通して求められていることである。

【0007】

上記したように、PZT系材料に微量成分を添加することによりPZT系磁器組成物の物性値の向上を図る技術が数多く提案されているが、比較的低温での焼結が可能であるPZT系磁器組成物についての提案は、ほとんどなされていない。これは、従来の圧電体素子の作成が、圧電体磁器組成物を作製した後、それを切出し加工し、その加工物に電極付けする、といった工程で行われていたため、低温で焼成する必要性がそれほど高くなかったことにもよる。唯一、ジャーナル・オブ・ジ・ユーロピアン・セラミック・ソサイアティ、19、999-1002(1999)に、 Pb-Ge 系組成物を用いてPZT微粒子の焼成温度を低下させる方法についての報告がある。この方法は、750℃~800℃で焼成を行い、通常のPZT系磁器組成物と同程度の圧電特性を提供するものであるが、この方法で用いられる Pb-Ge 系組成物を被覆したPZT微粒子は、特殊なものであり、その製造に複雑な工程を必要とし、一般的な用途には適さないものであった。また、この特

殊な原料微粒子を安定して製造することは、非常に困難である。さらに、この方法においては、 950°C 以上の温度での焼成を行うと、その圧電特性の低下を招くという欠点を有している。なお、 SiO_2 や B_2O_3 などのガラス成分をPZT系材料に添加すると、焼結温度の低温化が可能であることは分かっているが、この場合には、PZT系磁器組成物の圧電特性が大幅に低下することになるため、圧電体としての利用を考えたときには好ましくない。

【0008】

この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、通常のPZTと同等以上の優れた圧電特性を有する新規な圧電体磁器組成物を提供することにある。併せて、この優れた圧電特性の低下を招くことなく、また、特殊な原料を用いたり、複雑な製造工程を要することなく、その焼成を低温で行うことが可能であるPZT系磁器組成物を提供すること、および、そのようなPZT系磁器組成物を好適に製造することができる方法を提供すること、前記のPZT系磁器組成物によって圧電体膜が形成された圧電体素子を提供すること、基板上に形成された下部電極上に圧電体膜を形成する方法で圧電体素子を好適に製造することができる方法を提供すること、ならびに、前記の圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット式プリンタヘッド、および、前記の圧電体素子が駆動部に用いられた超音波モータを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る圧電体磁器組成物の製造方法は、化学式 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物を主成分とし、 0.01 重量%～ 10 重量%の GeO_2 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Bi_2O_3 と、を含む圧電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記複合酸化物からなり平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ である粒子と、Ge成分及びBi成分としてそれぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液と、を混合して混合物を形成する工程と、

前記混合物を成形して成形体を形成する工程と、

前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、
を含むことを特徴とする。

また、本発明に係る圧電体磁器組成物の製造方法は、化学式 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 - y\text{La}_2\text{O}_3$ ($0.2 < x \leq 1$)、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 - y\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0.2 < x \leq 1$) または $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 - y\text{La}_2\text{O}_3 - z\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物を主成分とし、 0.01 重量%～ 10 重量%の GeO_2 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Bi_2O_3 と、を含む圧電体磁器組成物を製造する方法において、

前記複合酸化物からなり平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ である粒子と、Ge成分及びBi成分としてそれぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液と、を混合して混合物を形成する工程と、

前記混合物を成形して成形体を形成する工程と、

前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、
を含むことを特徴とする。

また、本発明に係る圧電体磁器組成物の製造方法は、化学式 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 - y\text{La}_2\text{O}_3$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物を主成分とし、 0.01 重量%～ 10 重量%の GeO_2 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Bi_2O_3 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の La_2O_3 と、を含む圧電体磁器組成物を製造する方法において、

化学式 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物からなり平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ である粒子と、Ge成分、Bi成分及びLa成分としてそれぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液と、を混合して混合物を形成する工程と、

前記混合物を成形して成形体を形成する工程と、

前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、

10

20

30

40

50

を含むことを特徴とする。

また、本発明に係る圧電体磁器組成物の製造方法は、化学式 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 - y\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物を主成分とし、 0.01 重量%～ 10 重量%の GeO_2 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Bi_2O_3 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Nb_2O_5 と、を含む圧電体磁器組成物を製造する方法において、

化学式 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物からなり平均粒径が $0.05 \mu\text{m}$ ～ $0.5 \mu\text{m}$ である粒子と、Ge成分、Bi成分及びNb成分としてそれぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液と、を混合して混合物を形成する工程と、

前記混合物を成形して成形体を形成する工程と、

前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、

を含むことを特徴とする。

10

また、本発明に係る圧電体磁器組成物の製造方法は、化学式 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 - y\text{La}_2\text{O}_3 - z\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物を主成分とし、 0.01 重量%～ 10 重量%の GeO_2 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の Bi_2O_3 と、 0.01 重量%～ 10 重量%の、 La_2O_3 および Nb_2O_5 と、を含む圧電体磁器組成物を製造する方法において、

化学式 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.2 < x \leq 1$) で表される複合酸化物からなり平均粒径が $0.05 \mu\text{m}$ ～ $0.5 \mu\text{m}$ である粒子と、Ge成分、Bi成分、La成分及びNb成分としてそれぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液と、を混合して混合物を形成する工程と、

20

前記混合物を成形して成形体を形成する工程と、

前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、

を含むことを特徴とする。

また、本発明に係る圧電体磁器組成物の製造方法は、前記粒子が、ペロブスカイト型構造を有する複合酸化物からなることを特徴とする。

本発明に係る圧電体素子の製造方法は、圧電体の膜と該膜をはさむ様に設けられた下部電極及び上部電極とを有する圧電体素子の製造方法であって、

基板の表面に前記下部電極を形成する工程と、

前記下部電極上に、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の前記成形体の膜を形成する工程と、

30

前記成形体の膜を焼成して焼成体の膜を形成する工程と、

前記焼成体の膜上に前記上部電極を形成する工程と、

前記焼成体の膜を分極処理して前記圧電体の膜を形成する工程と、

を含むことを特徴とする。

また、本発明に係る圧電体素子の製造方法は、前記焼成が 600°C ～ 950°C の温度で行われることを特徴とする。

【0049】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の好適な実施形態について説明する。

40

【0050】

この発明に係るPZT系磁器組成物は、 GeO_2 を 0.01 重量%～ 10 重量%、好ましくは 0.01 重量%～ 5 重量%、および、 Bi_2O_3 を 0.01 重量%～ 10 重量%、好ましくは 0.01 重量%～ 5 重量% 含んで構成されている。PZT系磁器組成物中の GeO_2 と Bi_2O_3 との含有比 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$ は、重量比で 0.05 ～ 2.5 、好ましくは 0.1 ～ 0.8 である。

【0051】

このPZT系磁器組成物は、 GeO_2 および Bi_2O_3 が含まれていることにより、通常のPZT磁器組成物と比べて同等以上の圧電特性を保有している。また、それを製造する場合において焼成温度を、例えば 600°C ～ 950°C の領域まで低温化することができる

50

。前記 P Z T 系磁器組成物がその効果を発現する機構は明らかでないが、焼成時に、鉛成分、 GeO_2 および Bi_2O_3 が反応して何らかの低融点物質が生成して低温での焼結に寄与しているものと思われる。また、前記 P Z T 系磁器組成物の優れた圧電特性は、磁器組成物中の構成元素が特定の組成バランスにあることにより生じるものと思われる。一方、この P Z T 系磁器組成物は、 GeO_2 および Bi_2O_3 の共存によって圧電特性が低下する、といったことがない。そして、 GeO_2 および Bi_2O_3 の含有量が、それぞれ 0.01 重量%～10 重量%、好ましくは 0.01 重量%～5 重量%の範囲であるため、この P Z T 系磁器組成物は、緻密な構造を有し優れた圧電特性を保持する。 GeO_2 あるいは Bi_2O_3 の含有量が少なすぎると、低温焼成時に焼結が十分に進まず、緻密な P Z T 系磁器組成物が得られない。一方、 GeO_2 あるいは Bi_2O_3 の含有が多すぎると、P Z T 系磁器組成物の組成バランスが崩れて、その圧電特性が低下する。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$ の重量比は、0.05～2.5、好ましくは 0.1～0.8 であることにより、この P Z T 系磁器組成物は、緻密な構造を有し優れた圧電特性を保持する。

10

【0052】

この P Z T 系磁器組成物には、 La_2O_3 または Nb_2O_5 、あるいは La_2O_3 および Nb_2O_5 の両方を、0.01 重量%～10 重量%、好ましくは 0.01 重量%～5 重量%含ませることができる。これにより、P Z T 系磁器組成物の圧電特性が安定化し、耐リーク性が向上することになる。

【0053】

なお、 La_2O_3 および Nb_2O_5 の少なくとも一方以外でも、特性の低下を招くことがない限り、この P Z T 系磁器組成物に他の金属成分が含まれていても差し支えない。

20

【0054】

上記したような組成の P Z T 系磁器組成物は、例えば、上述したようなインクジェット式プリンタヘッド（図 1 参照）の構成要素の 1 つである圧電体素子を構成する圧電体膜の形成材料として使用される。上述したように、インクジェット式プリンタヘッドには、図 1 に示したような構成のプリンタヘッドのほか、種々の方式および構成のプリンタヘッドがあり、この発明に係る P Z T 系磁器組成物は、それら各種方式および構成のプリンタヘッドに用いられる圧電体素子について使用し得るものである。

【0055】

例えば図 1 に示したような構成のインクジェット式プリンタヘッドに用いられる圧電体素子は、上述したように、下部電極と上部電極とで圧電体膜を挟んだ構造を有する。下部電極の材料は、特に限定されず、圧電体素子において通常用いられているものであればよく、例えば白金 (Pt) や金 (Au) などが使用される。また、上部電極の材料も、特に限定されず、圧電体素子において通常用いられているものであればよく、例えば Au、Pt などが使用される。これらの電極の厚みも、特に限定されないが、例えば $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $15\ \mu\text{m}$ 程度とされる。また、下部電極と圧電体膜との間および／または圧電体膜と上部電極との間に、例えばチタン、クロム、酸化チタンなどから形成される密着層を設けるようにしてもよい。P Z T 系磁器組成物によって形成される圧電体膜の厚みは、例えば $1\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ 程度とされる。圧電体膜の厚みをこの程度とするのは、圧電体膜の駆動力の大きさは圧電体膜のバルク量によって左右され、圧電体膜が薄すぎると、駆動力不足となって圧電体素子としての有効な振動が得られず、反対に圧電体膜が厚すぎると、圧電体素子を変位させるのに大きな電圧が必要になるためである。さらに、撓み変位させる場合には、膜厚が $25\ \mu\text{m}$ を超えると、圧電体膜自体の強度が上がるため、素子の変位量が減少する。

30

40

【0056】

また、上記組成の P Z T 系磁器組成物は、超音波モータにおいてロータを周回移動させたり摺動体を往復移動させたりする進行性振動波を発生させるための駆動部に用いられる圧電体素子の形成材料として使用される。超音波モータには、各種の駆動方式および構成のものがあ、この発明に係る P Z T 系磁器組成物は、それら各種方式および構成の超音波モータに用いられる圧電体素子について使用し得るものである。

50

【0057】

図2は、それら各種方式の超音波モータのうちの1方式の超音波モータ（表面波モータ）の構成の1例を示す概略縦断面図である。この超音波モータは、圧電体素子11および弾性リング12からなるステータ10と、このステータ10の、弾性リング12側に配設されたスライダ13と、このスライダ13上に配設されたロータ14とから構成されている。

【0058】

圧電体素子11は、それを裏面側から見た平面図を図3に示すように、環状に形成された圧電体薄板15の表・裏両面にそれぞれ電極を形成して構成されており、圧電体薄板15がPZT系磁器組成物で形成されている。圧電体薄板15の表面側（弾性リング12との接合面側）の電極は、円周方向において $(1/2)\lambda$ （ λ ：振動波の波長）ごとにそれぞれ独立して一列に並ぶように形成された複数の分割電極16となっている。また、圧電体薄膜15の裏面側の電極は、円周方向に $(3/4)\lambda$ および $(1/4)\lambda$ だけそれぞれ互いに距離を設けて裏面全体を2つに分割するように、かつ、表面側の分割電極16の形成領域に対応するように形成された一対の一部分割電極17となっている。なお、図示しないが、棒状超音波モータの圧電体素子では、圧電体薄膜の表面側に、その表面全体を円周方向に2つに分割するように分割電極が形成され、裏面側に全面電極が形成される。圧電体薄膜15には、各分割電極16ごとにそれぞれ対応し、厚み方向における分極方向が交互に変わるように（隣り合った分割電極16の極性（+）、（-）が異なるように）、分極処理が施されている。

【0059】

PZT系磁器組成物で形成される圧電体薄膜15の厚みは、厚み方向における分極が可能であれば特に限定されないが、例えば0.5mm前後とされる。また、電極16、17の形成材料および方法も特に限定されず、例えば、銀等の金属のペーストの塗布・焼付け、ニッケル等の金属の蒸着やメッキなどにより電極形成される。

【0060】

このような構成の超音波モータは、互いに90°だけ位相が異なる2種類の交流駆動電圧 $V_0 \sin \omega t$ および $V_0 \cos \omega t$ をそれぞれの一部分割電極17に印加することにより、圧電体素子11が屈曲振動して、弾性リング12に、円周方向に進行する振動波を発生し、その進行性振動波により、スライダ13を介して弾性リング12に圧接されたロータ14が周回移動し、ロータ14の回転運動を生じる。

【0061】

さらに、上記組成のPZT系磁器組成物は、上記したインクジェット式プリンタヘッドのアクチュエータや超音波モータの駆動部のほかにも、マイクロポンプ、超音波振動子、圧電トランス、周波数フィルタ、圧電センサ、圧電スピーカ、圧電リレー、マイクロマシン、マイクロミラーデバイスなどの構成材料として、広く使用し得るものである。

【0062】

次に、上記したPZT系磁器組成物の製造方法について説明する。PZT系磁器組成物は、例えば、PZT粒子、Ge、Bi、La、Nbなどの微量成分の原料、および、有機バインダを溶剤中に添加して、スラリーまたはペーストを調製し、それらを混合し成形した後、得られた成形体を焼成することにより製造される。PZT粒子は、原料粒子の固相反応、金属アルコキシドや金属塩を出発原料とするゾルゲル法、共沈法、水熱法、噴霧分解法などの公知の方法により製造される。このベース材料となるPZT粒子としては、易焼結性のものを使用することが望ましく、平均粒径が0.5μm以下、より好ましくは0.3μm以下であるものが用いられる。また特に、PZT粒子、Ge、Bi等の微量成分の原料および有機バインダを溶剤中に添加し混合してペーストを調製し、そのペーストを用いて成膜する場合には、パッキング密度を向上させるためにも、粒径の小さい粒子を用いることが望ましい。但し、粒径が余り小さすぎると、原料合成や取扱いが難しくなるので、一般的には、平均粒径が0.05μm以上である粒子が用いられる。固相反応によってPZT粒子を製造する場合における原料粒子としては、化学式 $(Zr_{1-x}Ti_x)_2$

O_4 ($0.2 < x \leq 1$ 、好ましくは $0.3 < x \leq 1$) で表される組成の酸化物の微粒子と PbO とが使用される。このような固相反応によって PZT 粒子を製造する方法によると、低温でペロブスカイト型構造を有する PZT 粒子を得ることができ、また、粒径の小さい粒子が得られ、所望の粒径の粒子を得るための粉碎作業も簡易であり、粉碎時における汚染物質の侵入も低減されることになる。

【0063】

Ge 、 Bi 等の微量成分の原料としては、それぞれのアルコキシドもしくは金属塩またはそれらの溶液が使用される。特に Ge 成分および Bi 成分については、 PZT 系磁器組成物中で効率よく有効に機能するように存在させるために、 PZT 粒子とは別原料として添加し、液相を良好に生成させるようにすることが望ましい。有機バインダとしては、例えばヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ナイロン、(メタ)アクリル酸の単独重合体や共重合体などが使用される。溶剤としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコールが使用される。成形体の焼成温度は、例えば $600^\circ C \sim 950^\circ C$ 程度とされる。

【0064】

また、 La 成分および Nb 成分については、上記したように、アルコキシドや金属塩として後から PZT 粒子と共に溶剤中に添加するようにしてもよいが、予め PZT を主成分とする複合酸化物のペロブスカイト結晶中に存在させておいて、化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_{3-y}La_2O_3$ 、 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_{3-y}Nb_2O_5$ または $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_{3-y}La_2O_3-zNb_2O_5$ (各式中、 $0.2 < x \leq 1$ 、好ましくは $0.3 < x \leq 1$) で表される組成の複合酸化物からなり La および／または Nb が固溶された粒子(以下、「 PZT 系粒子」という)を使用し、その PZT 系粒子と Ge および Bi の各アルコキシドもしくは金属塩と有機バインダとを溶剤に添加してスラリーまたはペーストを調製する、といった過程を経て、 PZT 系磁器組成物を製造するようにしてもよい。上記した各化学式中の y 、 z は、 PZT 系磁器組成物における La_2O_3 または Nb_2O_5 の含有割合 (0.01 重量% ~ 10 重量%、好ましくは 0.01 重量% ~ 5 重量%) に対応した値 (PZT に対するモル比) である。 PZT 系粒子も、平均粒径が $0.05 \mu m \sim 0.5 \mu m$ 、より好ましくは $0.05 \mu m \sim 0.3 \mu m$ であるものが用いられる。また、固相反応によって PZT 系粒子を製造する場合には、化学式 $(Zr_{1-x}Ti_x)_2O_4$ ($0.2 < x \leq 1$ 、好ましくは $0.3 < x \leq 1$) で表される組成の酸化物の微粒子と PbO と La_2O_3 および／または Nb_2O_5 とが出発原料として使用される。

【0065】

次に、圧電体素子を製造する方法について説明する。本発明の製造方法によると、前記圧電体素子が従来と比較してより簡易な製造工程で得られる。そして、前記圧電体素子のように、厚みが $1 \mu m \sim 25 \mu m$ と薄い圧電体膜を有利に形成することができる。なお、以下の説明は、圧電体素子の製造方法の1例をそれぞれ示したものであり、インクジェット式プリンタヘッドのアクチュエータとして用いられる圧電体素子や超音波モータの駆動部に用いられる圧電体素子は、下記の製造方法以外でも、種々の方法によって製造し得るものである。

【0066】

前記圧電体素子は、上記したように優れた圧電特性を保持しつつ低温での焼成が可能であるような PZT 系磁器組成物によって圧電体が形成されている。その優れた圧電特性は、様々な圧電体素子において有益であるが、特に、圧電体部材を成膜あるいは成形した後に他の構成部材と共に焼成することにより圧電体素子を製造する場合においては、焼成温度を低温化することが可能であるため、より好適である。本発明の圧電体素子は、図1に示されたようなインクジェット式プリンタヘッドのアクチュエータとして使用される場合、例えば、下部電極上に圧電体膜を形成し、その圧電体膜上に上部電極を形成して製造される。前記圧電体素子では、下部電極上に成膜した後に焼成して圧電体膜を形成する、といった方法により圧電体素子を作成する場合に、焼成温度を低温化することができ、焼成過程で受ける下部電極や基板(振動板)のダメージを低減させることが可能であり

10

20

30

40

50

、また、電極や基板などの材料選択の幅を広げることが可能になる。下部電極は、例えば振動板などの基板上にスクリーン印刷法、スパッタ法、蒸着法などの常法により形成されることが好ましい。また、下部電極が振動板などの基板の機能を兼ねてもよい。さらには、圧電体素子を形成してから、その圧電体素子を振動板などの基板上に固定してもよい。下部電極の材料は、特に限定されず、例えば白金、金、パラジウムなどが使用される。また、振動板の材料は、特に限定されないが、例えばセラミック、ガラス、金属などから選ばれる。具体的には、振動板の材料として、ジルコニア、アルミナ、マグネシア、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、酸化ケイ素、ケイ素などが挙げられる。圧電体膜は、上記したようにして調製されたPZT粒子またはPZT系粒子（以下、「PZT粒子」で代表して説明する）を含む組成物を用いて、下部電極上に成膜することにより形成される。組成物を調製する際の溶剤は、組成物の塗布性などの作業性を良好にするために用いられるものであり、各種溶剤の中から適宜選択して使用すればよいが、例えばエチルセロソルブなどが溶剤として使用される。なお、PZT粒子は、組成物中に高濃度に配合されても、分散性は良好である。

10

【0067】

PZT粒子を含む組成物が得られると、その組成物を、前記振動板上に形成された前記下部電極上に塗布し、必要により塗布の都度乾燥させて溶剤を除去し、所望の膜厚となるまで塗り重ねる。組成物の塗布方法は、特に限定されず、慣用のコーティング方法、例えばスクリーン印刷法、スピンコーティング法、ディッピング法、キャスト法、ドクターブレード法などが用いられる。塗布工程が終了すると、組成膜を焼成する。焼成は、適当な温度で行えばよく、本発明では600℃～950℃といった低温での焼成が可能である。また、焼成は、不活性ガス雰囲気、酸素含有雰囲気（空気中）、PbO雰囲気など、任意の雰囲気下で行えばよく、常圧下または減圧下で行うことができる。通常は、空気中で、室温から600℃～950℃程度まで昇温させて、数分間～24時間をかけて焼成を行う。また、焼成の際に、段階的な昇温を行うようにしてもよい。このような焼成により、有機成分がほぼ消失し、さらに焼結が進行して、緻密な構造の圧電体膜が得られる。下部電極上に圧電体膜が形成されると、圧電体膜上に、常法により、例えばスクリーン印刷法、スパッタ法、蒸着法などにより上部電極を形成して、圧電体素子とされる。上部電極の材料は、特に限定されず、例えば白金、金、パラジウムなどが使用される。

20

【0068】

また、超音波モータの駆動部に用いられる圧電体素子は、圧電体薄膜を形成し、その圧電体薄膜の両面にそれぞれ電極を形成し、圧電体薄膜を分極処理して製造される。圧電体薄膜は、上記したPZT粒子を含む組成物を用いて成形し、得られた成形体を、上記と同様の焼成条件で焼成した後、焼成体を環状薄板に加工することにより作成される。圧電体薄膜が得られると、常法により、例えば銀ペースト等の導電材料を塗布・焼付けするなどして、圧電体薄膜の両面に、図3に示したような所定のパターンでそれぞれ電極を形成する。また、公知の方法により、圧電体薄膜の両面の電極間に直流電圧を印加して電界を付与し、圧電体薄膜に所定のパターンで分極処理を施して、圧電体素子とされる。

30

【0069】

次に、PZT粒子を含む組成物に感光性を付与してパターンニングされた圧電体膜を製造する方法について説明する。この製造方法においては、PZT粒子の表面の少なくとも一部に光反応性基、例えばネガ作用型の光反応性基を導入し、その光反応性基を有するPZT粒子、ならびに、GeおよびBiの各成分原料のほか、ネガ型感光性有機ポリマーと、必要に応じて感光剤および／または光重合性モノマーとを含む感光性組成物が用いられる。なお、PZT粒子自体およびGe、Bi等の微量成分については上述したので、以下では、それらの説明を省略する。

40

【0070】

まず、表面の少なくとも一部に光反応性基を有するPZT粒子について説明する。PZT粒子は上述したような方法によって製造されるが、このPZT粒子の表面には、水酸基などの官能性基が存在するので、その官能性基と光反応性基を有する化合物とを反応させる

50

ことにより、P Z T 粒子の表面に光反応性基を導入する。P Z T 粒子が適切な感光性を有するためには、粒子の全面に均一に光反応性基が導入されることが望ましい。導入される光反応性基の種類は、特に限定されないが、例えば（メタ）アクリロイル基やビニル基から選ばれる。

【0071】

P Z T 粒子と反応させるべき光反応性基を有する化合物としては、例えば、光反応性基を有するシランカップリング剤やチタンカップリング剤が挙げられる。このようなシランカップリング剤としては、例えばジビニルジメトキシシラン、ジビニルジ-β-メトキシエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-β-メトキシエトキシシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらのうち、γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシランやγ-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどが入手容易である。また、チタンカップリング剤としては、例えば、味の素（株）から市販されているプレナクト KR-55（商品名）などが使用される。

10

【0072】

光反応性基を有するシランカップリング剤またはチタンカップリング剤と P Z T 粒子との反応は、通常、それらをメタノール等のアルコール中で混合させ室温で攪拌することにより行われる。この反応により、シランカップリング剤またはチタンカップリング剤のアルコキシ基が加水分解し、P Z T 粒子表面の水酸残基と Si または Ti との結合が形成される。

20

【0073】

また、上記した以外に、P Z T 粒子と反応させるべき光反応性基を有する化合物としては、例えば、二重結合を有する化合物、例えば（メタ）アクリル酸やそのエステル化合物が使用される。より具体的には、例えば（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどが使用される。このような（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリレートと P Z T 粒子との反応は、通常、それらをメタノール等のアルコール中で混合させ室温で攪拌することにより行われる。この反応により、P Z T 粒子表面の水酸残基に（メタ）アクリロイル基が導入される。

30

【0074】

P Z T 粒子に光反応性基を導入する反応においては、P Z T 粒子の種類や平均粒径（単位重量当りの表面積）、光反応性基含有化合物の種類などによっても異なるが、光反応性基含有化合物を P Z T 粒子に対して、通常 1 重量%～10 重量%、好ましくは 2 重量%～7 重量%程度の割合で混合する。光反応性基含有化合物の混合割合が 1 重量%未満であると、光反応性基の導入効果が少ない傾向にあり、一方、光反応性基含有化合物を 10 重量%も用いれば、十分な量の光反応性基が導入される。例えば、BET 法による平均粒径 0.5 μm の P Z T 粒子には、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリレートなどの化合物を、2 重量%～7 重量%程度の割合で混合して反応させるとよい。

40

【0075】

また、表面グラフト重合を用いる方法や CVD による方法によっても、P Z T 粒子の表面に光反応性基を導入することができる。

【0076】

このように表面に光反応性基を有する P Z T 粒子は、感光性組成物中に高濃度で分散可能であり、粒子自らも感光性を有することから、粒子フィルターを用いたことによる感度低下や解像度低下という問題は無い。

【0077】

次に、ネガ型感光性有機ポリマーについて説明する。ネガ型感光性有機ポリマーでは、露光部が難溶化または疎水化する。

50

【0078】

感光性有機ポリマーは、有機ポリマー自体が十分な感光性を有するものであってもよいし、また感光剤との組合せによって十分な感光性を有する有機ポリマーであってもよい。通常は、後者の感光剤との組合せによって十分な感光性を有する有機ポリマーが用いられる。なお、本明細書において、「有機ポリマー」の語は、有機ポリマーおよび有機オリゴマーの双方を含む意味で用いる。

【0079】

有機ポリマー自体が十分な感光性を有するものとしては、アジド基含有重合体、ポリケイ皮酸ビニルエステルなどのシンナモイル基やシンナミリデン基などの光二量化型官能基を有する重合体などが挙げられる。

10

【0080】

感光剤との組合せによって十分な感光性を有する有機ポリマーとしては、極性基または非極性基を有する種々のポリマーが使用され得る。好ましい感光性有機ポリマーは、極性基、例えばヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミド基もしくはN-置換アミド基（ $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $>\text{N}-\text{C}(\text{O})-$ など）、ニトリル基、グリシジル基またはハロゲン原子を含有している。感光性有機ポリマーは、（メタ）アクリロイル基、アリル基、ビニル基などの重合性基を有する重合性オリゴマーまたはポリマーであってもよい。

【0081】

ヒドロキシル基含有ポリマーおよびその誘導体としては、例えばポリビニルアルコール系重合体、ポリビニルアセタール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチレンービニルアルコール共重合体、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、メチロールメラミンおよびそれらの誘導体（例えばアセタール化物やヘキサメトキシメチルメラミン）が挙げられる。カルボキシル基含有ポリマーおよびその誘導体としては、例えば（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸などの重合性不飽和カルボン酸を含む単独重合体または共重合体およびこれらのエステル、カルボキシル基含有セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロースまたはその塩）などが挙げられる。エステル基含有ポリマーとしては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル、メタクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸エステルなどのモノマーを含む単独または共重合体（例えばポリ酢酸ビニル、エチレンー酢酸ビニル共重合体、（メタ）アクリル系樹脂など）、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、セルロースエステルなどが挙げられる。エーテル基を有するポリマーには、例えばポリアルキレンオキシド、ポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ケイ素樹脂などが含まれ、カーボネート基含有ポリマーとしては、ビスフェノールA型ポリカーボネートなどが挙げられる。

20

30

【0082】

また、アミド基または置換アミド基を有するポリマーとしては、ポリオキサゾリン、ポリアルキレンイミンのN-アシル化物（前記ポリオキサゾリンに対応するポリマー、例えばN-アセチルアミノ基、N-ポリプロピオニルアミノ基などのN-アシルアミノ基を有するポリマー）、ポリビニルピロリドンおよびその誘導体、ポリウレタン系重合体、ポリ尿素、ナイロンまたはポリアミド系重合体、ビュレット結合を有するポリマー、アロハネート結合を有するポリマー、ゼラチン等の蛋白類などが挙げられる。

40

【0083】

前記ポリオキサゾリンの単量体としては、2-オキサゾリン、オキサゾリン環の2-位に置換基を有する2-置換-2-オキサゾリン（例えばアルキル基、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ペンタフルオロエチル基などのハロアルキル基、フェニル基、4-メチルフェニル、4-クロロフェニルなどの置換基を有するフェニル基、または、アルコキシカルボニル基などの置換基を有するオキサゾリン類）などを挙げることができる。ポリオキサゾリンは、単独重合体であっても共重合体であってもよく、ポリオキサゾリンは、1種または2種以上を混合して使用することができる。さらに、ポリオキサゾリンは、他のポ

50

リマーにオキサゾリンがグラフト重合した共重合体であってもよい。

【0084】

前記ポリウレタン系重合体には、例えばポリイソシアネート（例えばトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジシソシアネートなど）と、ポリオール（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなど）との反応により生成するポリウレタンが含まれる。また、前記ポリ尿素には、ポリイソシアネートとポリアミン（例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど）との反応により生成するポリマーなどが含まれる。

10

【0085】

前記ナイロンまたはポリアミド系重合体には、ラクタム成分、ジカルボン酸成分やジアミン成分を用いたポリアミド（ナイロン66、ナイロン6、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612やこれらの変性ナイロンなど）、ポリ（メタ）アクリルアミド系重合体、ポリアミノ酸などが含まれる。

【0086】

前記ビュレット結合を有するポリマーには、前記ポリイソシアネートとウレタン結合を有する化合物との反応により生成するポリマー、アロハネート結合を有するポリマーには、前記ポリイソシアネートと尿素結合を有する化合物との反応により生成するポリマーが含まれる。

20

【0087】

ニトリル基を有するポリマーには、アクリロニトリル系重合体が含まれ、グリシジル基を有するポリマーとしては、例えばエキポシ樹脂、グリシジル（メタ）アクリレートの単体重合体または共重合体などが挙げられる。ハロゲン含有ポリマーには、例えばポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン系ポリマー、塩素化ポリプロピレンなどが含まれる。

【0088】

他の有機ポリマーとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、カルボキシル変性ポリオレフィンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルーブタジエーンスチレンブロック共重合体などのスチレン系樹脂などを挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を併用してもよい。

30

【0089】

重合性基を有する重合性オリゴマーには、ポリビニルフェノール誘導体、エポキシ（メタ）アクリレート（例えばエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応などにより生成する樹脂）、ポリエステル（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン（メタ）アクリレート〔例えば、ジオール成分（ポリアルキレングリコールやポリエステルジオールなど）とジイソシアネート（2，4-トリレンジイソシアネートなど）とヒドロキシル基含有重合性単量体（2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミドなど）との反応生成物、ヒドロキシル基および重合性不飽和基を有する化合物（ヒドロキシエチルフタリル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテルなど）とジイソシアネート（キシリレンジイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネートなど）とのウレタン反応生成物など〕、重合性ポリビニルアルコール系ポリマー（例えば、ポリビニルアルコールとN-メチロールアクリルアミドとの反応生成物など）、ポリアミド系ポリマー〔例えば、多価カルボン酸またはその酸無水物（ピロメリット酸二無水物など）およびヒドロキシル基含有重合性単量体（アリルアルコールなど）の反応により生成するカルボキシル基含有エステルと、必要によりカルボキシル基を酸ハライド基に変換するためのハロゲン化剤（塩化チオニルなど）と、ジアミン（p，p'-ジアミノジフェニルエーテルなど）との反応により生成するプレポリマー、カルボキシル基含有重合体（ポリ（メタ）アクリル酸またはマレイン酸の共重合体、エチレンー無水マレイン酸共重合体など）とアミノ基含有重合性単量体（アリルアミンなど）との反応生成物な

40

50

ど〕、シリコン樹脂型ポリマーなどが例示される。

【0090】

以上のような感光性有機ポリマーあるいはオリゴマーは、1種または2種以上を用いることができるが、好ましくは、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ナイロン、(メタ)アクリル酸の単独重合体や共重合体などが使用される。

【0091】

また、この感光性組成物において、感光性有機ポリマーに、必要により光重合性モノマーまたはオリゴマーを併用するようにしてもよい。光重合性モノマーまたはオリゴマーには、単官能性または多官能性の光重合性化合物が含まれる。光重合性基としては、例えば(メタ)アクリロイル基、アクリルアミド基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、ビニルアミノ基、グリジシル基、アセチレン性不飽和基などが例示される。

10

【0092】

単官能性光重合性化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)メタクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリジシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。

20

【0093】

多官能性光重合性化合物としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。さらに、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、2, 2, 5, 5-テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンの(メタ)アクリル酸エステル、ジグリジシルフタレートの(メタ)アクリル酸エステル、N, N, N', N'-テトラキス(β-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンの(メタ)アクリル酸エステル、トリグリセリンとメチルアクリレートとのエステル交換反応生成物、ウレタン型(メタ)アクリレート、多価カルボン酸の不飽和エステル、不飽和酸アミド、無機酸とのエステルおよび金属塩、アセチレン性不飽和基を有するモノマー、グリジシル基を有するモノマーなどを使用することもできる。

30

【0094】

ウレタン型アクリレートとしては、例えば、ポリイソシアネート(2, 4-トリレンジイソシアネートなど)とヒドロキシ基含有単量体(2-ヒドロキシエチルメタクリレートなど)との反応生成物、ポリイソシアネート(2, 4-トリレンジイソシアネートなど)の一部のイソシアネート基とヒドロキシ基含有単量体(2-ヒドロキシエチルメタクリレートなど)とを反応させた後、さらに残余のイソシアネート基をアルカノールアミン(トリエタノールアミンなど)と反応させた反応生成物、ベンゾインにポリイソシアネート(2, 4-トリレンジイソシアネートなど)とヒドロキシ基含有単量体(2-ヒドロキシエチルメタクリレートなど)とを反応させた反応生成物などが挙げられる。

40

【0095】

多価カルボン酸の不飽和エステルとしては、例えば、多価カルボン酸(フタル酸、トリメット酸、ピロメリット酸など)をヒドロキシ基含有単量体(アリルアルコール、2-ヒ

50

ドロキシエチルメタクリレートなど)でエステル化した多官能性単量体、例えばジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルクロレンダート、ジアリルアジベート、ジアリルジグリコレート、トリアリルシアヌレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのフタル酸エステル、アリルアルコールのトリメリット酸エステル、p-ヒドロキシ安息香酸を(メタ)アクリロイルクロライドでエステル化し、さらにエポキシ含有単量体(グリシジルメタクリレート)を付加させた化合物などが挙げられる。

【0096】

不飽和酸アミドとしては、例えば、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミドなどのアルキレンビスアクリルアミドのほか、ポリアミンと不飽和酸との縮合物、水酸基を有する不飽和酸アミド(例えばN-メチロールアクリルアミド)と多価カルボン酸、多価エポキシなどとの反応生成物などが例示される。さらに、N-メチロールアクリルアミドの酸性化合物の存在下での反応生成物、1, 3, 3-トリメチルー1-アクリロイルアミノメチルー5-アクリロイルアミノシクロヘキサン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアクリルー5-トリアジン、N-アクリロイルヒドロキシエチルマレイミド、ε-カプロラクタムとテトラメチレンジアミンとの反応で得られたオリゴマーにアクリル酸クロライドを反応させたビスアクリルアミド、N, N'-ビス(ε-アクリロイルヒドロキシエチル)アニリン、N-メチロールアクリルアミドとジエチレングリコールジグリシジルエーテルとの反応生成物なども含まれる。

【0097】

無機酸とのエステルや金属塩としては、例えば、アクリル酸亜鉛とアルコール溶性ポリアミド樹脂、リン酸のビス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)エステルなどが例示される。

【0098】

アセチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、アントラキノンと1-メトキシブテン-3-インから合成される9-(ω-メトキシブテニル)アントラキノール、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールとヘキシルイソシアネートとの反応で得られるウレタンなどが挙げられる。また、グリシジル基を有するモノマーとしては、例えばビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルが挙げられる。

【0099】

光重合性モノマーまたはオリゴマーの使用量は、例えば、前記感光性有機ポリマー100重量部に対して5重量部~500重量部、好ましくは、10重量部~300重量部程度の範囲から選択される。

【0100】

この感光性組成物において、感光性有機ポリマーの種類に応じて、さらに感光剤として、種々の光増感剤や光重合開始剤などを用いることができる。感光剤は、感光性有機ポリマーの種類に応じて、慣用の感光剤や増感剤、例えばアジド化合物、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、光二量化増感剤、光重合開始剤〔例えばケトン類(アセトフェノン、プロピオフェノン、アントラキノン、チオキサントン、ベンゾフェノンまたはそれらの誘導体)、ベンゾインエーテルまたはその誘導体(例えばベンゾインメチルエーテル)、アシルホスフィンオキシドなど〕などから選択される。

【0101】

感光剤の使用量は、例えば、感光性有機ポリマー100重量部に対して0.1重量部~20重量部、好ましくは1重量部~10重量部程度の範囲から選択される。

【0102】

この感光性組成物において、感光性有機ポリマー(A1)と、必要に応じて用いられる感光剤(A2)および/または光重合性モノマー(A3)と、PZT粒子(B)との配合割合は、感光性組成物の用途や要求される性能などからみて決定すればよいが、焼成後のパターン形状や下部電極との密着性を良好にする観点から、固形分重量比で、 $0.5 < [B / (A1 + A2 + A3 + B)] < 0.99$ であることが好ましく、 $0.8 < [B / (A1$

10

20

30

40

50

+A 2 + A 3 + B)] < 0.95であることがより好ましい。この配合比が0.5以下になると、焼結性や下部電極との密着性が低下する傾向があり、一方、配合比が0.99以上になると、感光特性が低下し解像度が悪くなる傾向がある。感光性組成物中にP Z T粒子をこのような高濃度で配合しても、分散性は良好である。

【0103】

この感光性組成物には、必要によりさらに、重合促進剤、溶解促進剤、酸化防止剤、染料、顔料などの公知の各種添加剤を適宜配合することもできる。また、感光性組成物には、塗布性などの作業性を良好にするために、通常、溶剤が含まれている。溶剤は、公知の各種溶剤の中から適宜選択される。

【0104】

感光性組成物は、慣用の方法、例えば、組成物を構成する各成分を、通常は適当な溶剤（アルコール類などの親水性溶剤など）と共に混合させることにより調製することができる。感光性有機ポリマーと、必要に応じて用いられる感光剤および／または光重合性モノマーならびに／または各種添加剤と、P Z T粒子とを同時に混合させてもよく、また適当な順序で混合させるようにしてもよい。

【0105】

このようにして得られた感光性組成物を下部電極上に塗布し、感光性組成膜を形成する。下部電極は、振動板上にスクリーン印刷、スパッタ法、蒸着法などの常法により形成されており、下部電極および振動板の材料は、前述したように特に限定されない。振動板は、予め適当な表面処理が施されていてもよく、例えば、シランカップリング剤などにより表面処理が施されていてもよい。

【0106】

塗布方法は、特に限定されないが、慣用のコーティング方法、例えばスピンコーティング法、ディッピング法、キャスト法、スクリーン印刷法、ドクターブレード法などにより行われる。塗布処理後に、必要により、乾燥処理して溶剤を除去することにより、感光性組成膜を形成するようにしてもよい。

【0107】

形成された感光性組成膜に所定のマスクを介して光線を照射または露光して、パターン露光を行う。光線としては、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、UVランプ、エキシマレーザー、電子線、X線等の放射光などを利用するが、波長が100～500nm程度である光線、特に紫外線が有効である。露光時間は任意であるが、感光性組成物の感光特性や光線の種類にもより、通常、0.1秒～20分程度の範囲から選択するとよい。露光後、必要により、例えば80℃～120℃程度の温度で加熱処理するようにしてもよい。このような露光により、露光部では光硬化が起こり、感光性組成膜が難溶化（耐水化）される。

【0108】

パターン露光の後、公知の方法で感光性組成膜を現像することにより、高解像度ネガ型パターンが形成される。現像には、感光性組成物の種類に応じて、水、アルカリ水溶液、有機溶剤、あるいはこれらの混合液等の種々の現像液を使用することができる。また、現像法も特に制限されず、例えばパドル（メニスカス）法、ディップ法、スプレー法などを採用すればよい。

【0109】

現像により形成されたパターンを加熱・焼成する。焼成は、P Z T粒子の種類や配合量、圧電体膜の用途などにもよるが、適当な温度で行えばよく、本発明では600℃～950℃といった低温での焼成が可能である。また、焼成は、不活性ガス雰囲気、酸素含有雰囲気（空気中等）、PbO雰囲気など、任意の雰囲気下で行えばよく、常圧または減圧下で行うことができる。通常は、空気中で、室温から600℃～950℃程度まで、2時間～24時間かけて昇温させることにより焼成するとよい。また、段階的な昇温を行ってもよい。このような焼成により、有機成分がほぼ消失して、緻密な圧電体膜が得られる。

【0110】

この圧電体膜上に、常法により、例えばスクリーン印刷法、スパッタ法、蒸着法などによ

10

20

30

40

50

り上部電極を形成して、圧電体素子とする。上部電極の材料は、前述したように特に限定されない。

【0111】

【実施例】

〈PZT粒子の合成〉

ZrTiO₄ 微粒子（堺化学製）とPbOとをそれぞれ所定量ずつ秤取し、それらを10時間ボールミル混合した後、乾燥させて、混合粉末を得た。得られた混合粉末を650℃の温度で2時間仮焼した後、仮焼粉末を16時間ボールミル粉碎することにより、平均粒径が0.2μmであるPZT粒子（PZT-0.2）を得た。

【0112】

10

また、前記仮焼粉末を24時間ボールミル粉碎することにより、平均粒径が0.15μmであるPZT粒子（PZT-0.15）を得た。

【0113】

所定量のZrTiO₄ 微粒子（堺化学製）と所定量のPbOと、PZTに対して0.5重量%となるようにLa₂O₃とをそれぞれ秤取し、それらを10時間ボールミル混合した後、乾燥させて、混合粉末を得た。得られた混合粉末を650℃の温度で2時間仮焼した後、仮焼粉末を16時間ボールミル粉碎することにより、平均粒径が0.2μmであるLa含有PZT粒子（PZT-La）を得た。

【0114】

また、所定量のZrTiO₄ 微粒子（堺化学製）と所定量のPbOと、PZTに対して0.5重量%となるようにNb₂O₅とをそれぞれ秤取し、それらを10時間ボールミル混合した後、乾燥させて、混合粉末を得た。得られた混合粉末を650℃の温度で2時間仮焼した後、仮焼粉末を16時間ボールミル粉碎することにより、平均粒径0.2μmであるNb含有PZT粒子（PZT-Nb）を得た。

20

【0115】

比較として、市販のPZT粒子（堺化学製、PZT-LQ：平均粒径0.5μm）を用いた。

【0116】

〈PZT系磁器組成物の製造〉

〔実施例1～21〕

30

エタノールにPZT粒子、それぞれ所定量のGe(OEt)₄（テトラエトキシゲルマニウム）およびBi(OBu)₃（トリブトキシビスマス）ならびに有機バインダー（ヒドロキシプロピルセルロース）を添加した後、それらを16時間ボールミル混合した後、造粒した。続いて、直径15mmの金型を使用して、造粒物を1次成形した後、1.4t/mm²でのCIP（冷間等方プレス）処理を行い、厚み3mmの成形体を作成した。得られた成形体を400℃の温度で1時間脱バインダー処理した後、所定の温度で2時間焼成した。

【0117】

得られた焼成体を0.5mmの寸法に切り出した後、表面に銀電極を焼き付けた。得られたサンプルを3kV/mmの電圧、120℃の温度で15分間分極処理した後、ネットワークアナライザーを用いて電気機械結合係数（Kp）を室温で測定した。サンプルの作成条件および評価結果を表1にまとめて示す。

40

【0118】

【表1】

	使用粉末	Bi ₂ O ₃ 量	GeO ₂ 量	Bi ₂ O ₃ /GeO ₂ 比率	焼成温度	焼成時間	密度(g/cm ³)	K p (%)	$\epsilon_{33}^+ / \epsilon_0$
実施例 1	PZT-0.15	0.33	0.67	0.5	800	2	7.41	57	1130
実施例 2	PZT-0.15	0.33	0.67	0.5	850	2	7.65	61	1180
実施例 3	PZT-0.15	0.33	0.67	0.5	900	2	7.71	63	1190
実施例 4	PZT-0.15	0.33	0.67	0.5	800	10	7.63	59	1180
実施例 5	PZT-0.2	0.33	0.67	0.5	850	2	7.45	60	1150
実施例 6	PZT-0.2	0.33	0.67	0.5	900	2	7.66	62	1180
実施例 7	PZT-0.2	6	2	3	900	2	7.75	50	1210
実施例 8	PZT-0.2	0.2	7	0.03	900	2	7.74	51	1200
実施例 9	PZT-0.2	4	1	4	900	2	7.67	53	1170
実施例 10	PZT-0.2	0.1	3	0.03	900	2	7.66	54	1190
実施例 11	PZT-0.2	0.67	0.33	2	900	2	7.63	55	1230
実施例 12	PZT-0.2	0.5	0.5	1	900	2	7.64	57	1210
実施例 13	PZT-0.2	1	1	1	900	2	7.71	56	1220
実施例 14	PZT-0.2	0.07	0.93	0.075	900	2	7.69	55	1190
実施例 15	PZT-0.2	0.15	0.85	0.18	900	2	7.72	57	1200
実施例 16	PZT-0.2	0.1	0.2	0.5	925	2	7.68	60	1090
実施例 17	PZT-0.2	1	2	0.5	850	2	7.76	58	1250
実施例 18	PZT-LQ	0.33	0.67	0.5	925	2	7.63	62	1180
実施例 19	PZT-La	0.33	0.67	0.5	900	2	7.55	65	1190
実施例 20	PZT-Nb	0.33	0.67	0.5	900	2	7.54	65	1190
実施例 21	PZT-0.15	1.6	4	0.8	900	2	7.36	57	1290
比較例 8	PZT-0.2	1	—	—	980	2	7.58	47	1280
比較例 9	PZT-0.2	—	1	—	980	2	7.61	46	1250
比較例 10	PZT-0.2	15	15	1	900	2	7.71	39	790

【0119】

〔比較例1～5〕

PZT-0.15、PZT-0.2、PZT-LQ、PZT-LaおよびPZT-Nbの各PZT粒子を用いて、上記した実施例と同様の方法により、GeおよびBiを含有しない成形体を作成し、得られた成形体を脱バインダー処理した後、900℃の温度で2時間焼成した。しかしながら、得られた焼成体はいずれも、相対密度が85%以下であり、十分に焼結が進まず、圧電体材料としては不適當であった。

【0120】

〔比較例6、7〕

上記した実施例と同様の方法により、PZT-0.2粉末にGe(OEt)₄またはBi(OBu)₃の一方のみを1重量%加えて成形体を作成し、得られた成形体を脱バインダー処理した後、900℃の温度で2時間焼成した。しかしながら、得られた焼成体はいず

10

20

30

40

50

れも、相対密度が85%以下であり、十分に焼結が進まず、圧電体材料としては不適當であった。

【0121】

〔比較例8～10〕

上記した比較例6、7で得られた各成形体を、980℃の温度で2時間焼成し、上記実施例と同様にしてサンプルを作成した（比較例8、9）。また、上記した実施例と同様の方法により、PZT-0.2粉末にGe(OEt)₄およびBi(OBu)₃をそれぞれ15重量%ずつ加えて成形体を作成し、得られた成形体を脱バインダー処理した後、900℃の温度で2時間焼成し、上記実施例と同様にしてサンプルを作成した（比較例10）。得られたサンプルについて、実施例と同様の方法により電気機械結合係数(K_p)を測定した。このときのサンプルの作成条件および評価結果を表1に示す。各サンプルの電気機械結合係数(K_p)は、それぞれ47%、46%および39%であり、本発明の実施例に係るサンプルに比べて小さいものであった。

10

【0122】

〔比較例11〕

上記した実施例と同じ条件により、PZT-0.2粉末に焼結助剤としてSiO₂を2重量%添加して、焼成体を作成し、サンプルを作成した。実施例と同レベルの900℃の温度での焼成では、得られた焼成体の密度が7.63g/cm³となったが、サンプルの電気機械結合係数(K_p)は32%であり、圧電体磁器としての特性が大幅に劣るものであった。

20

【0123】

表1から、この発明の実施例によると、PZTにBiとGeを添加した新規な磁器組成物が、通常のPZT磁器組成物と同等以上の圧電特性を示すことが分かる。さらに、本発明によると、950℃以下の焼成温度で、K_pが60%前後である圧電体磁器組成物を作成することが可能である。特に、PZT-0.15粉末を使用すると、効果的であった。

【0124】

また、Bi₂O₃/GeO₂比率が0.5であるときに、合成条件および物性面でバランスの良い材料となった。

【0125】

PZT粒子にBi₂O₃またはGeO₂を単独で添加した比較例8、9では、実施例に比べて高い温度で焼成したのにもかかわらず、得られたサンプルのK_p値は、実施例と比較してかなり小さいものであった。

30

【0126】

今回は、2つの粒径のPZT粉末を用いた結果を例示したが、より微細で焼結性に優れるPZT粉末を使用すれば、より低温での圧電体の焼成が可能であることは言うまでもない。

【0127】

〈感光性ペーストの調製〉

(1) 有機成分の調製

ヒドロキシプロピルセルロース2g、ペンタエリスリトールトリアクリレート8g、光重合開始剤（チバガイキー製、イルガキュア18000）0.5gおよびエチルセルソルブ8gを混合し、混合溶液を均質で透明になるまで攪拌した。

40

【0128】

(2) PZT粒子への感光性の付与

上記した各PZT粒子20gにヒドロキシエチルメタクリレート0.6gおよびメタノール40gを加え、混合溶液を室温で2時間攪拌した。その後、溶液を40℃の温度で減圧乾燥させてメタノールを除去し、PZT粒子の表面に光反応性基を導入した。

【0129】

(3) 有機成分/PZT粒子混合物（感光性ペースト）の調製

上記(1)で得られた有機成分の溶液1.5gに、上記(2)で得られたPZT粒子9g

50

および微量成分のそれぞれ所定量を室温で混合し、感光性ペーストを調製した。

【0130】

〈圧電体素子の作成〉

〔実施例22～30〕

図1に示したような構成のインクジェット式プリンタヘッド用の圧電体素子を作成するために、振動板となる厚さ10 μm のジルコニア基板上に、下部電極として厚さ0.5 μm のPt膜をスパッタ法で形成し、その下部電極上に、上記した感光性ペーストをスクリーン印刷法により塗布した。このとき、焼成後の圧電体膜の厚さが5 μm となるようにペースト膜厚を調整した。そして、ペースト膜を70℃の温度で30分乾燥させた。このPZT粒子を含有した感光性ペースト膜を、250Wの超高圧水銀灯を有するマスクアライナー露光装置（ミカサ製、M-2L）を用いて20秒間露光した。露光後のペースト膜を15秒間メタノールでスプレー現像し、200 μm ×3mmのパターンを作成した。

10

【0131】

得られたPZT粒子含有ペースト膜を所定の焼成条件で加熱することにより、緻密な構造の圧電体膜を得た。得られた圧電体膜上に、上部電極としてメタルマスクを通しAuをスパッタ法により成膜し、圧電体素子を作成した。

【0132】

得られた圧電体素子の評価は、30Vの電圧印加時における素子の振動幅を、Tencor段差計を用いて測定することにより行った。圧電体素子作成に使用したPZT粒子の種類、微量成分の種類および量、焼成条件ならびに評価結果を表2にまとめて示す。

20

【0133】

【表2】

	使用粉末	Bi ₂ O ₃ 量	GeO ₂ 量	Bi ₂ O ₃ 量/GeO ₂ 比率	焼成温度	焼成時間	振幅幅(μm)
実施例 22	PZT-0.15	0.33	0.67	0.5	850	2	0.28
実施例 23	PZT-0.15	0.33	0.67	0.5	900	2	0.31
実施例 24	PZT-0.2	0.33	0.67	0.5	900	2	0.30
実施例 25	PZT-0.2	0.1	0.2	0.5	950	2	0.32
実施例 26	PZT-0.2	1	2	0.5	850	2	0.29
実施例 27	PZT-LQ	0.33	0.67	0.5	925	2	0.31
実施例 28	PZT-La	0.33	0.67	0.5	900	2	0.32
実施例 29	PZT-Nb	0.33	0.67	0.5	900	2	0.32
実施例 30	PZT-0.15	2	4	0.5	750	2	0.27

【0134】

〔比較例 12～16〕

PZT-0.15、PZT-0.2、PZT-LQ、PZT-LaおよびPZT-Nbの各PZT微粒子を用いて、上記した実施例と同様の方法により、GeおよびBiを含有しない圧電体膜を備えた圧電体素子の作成を試みた。しかしながら、実施例と同様の950℃以下の温度での焼成では、振動可能な圧電体素子を作成することはできなかった。圧電体膜の緻密化を進行させるために、焼成温度をさらに高くして、圧電体素子の作成を試みたが、目的とする変位可能な圧電体素子を得ることはできなかった。これは、焼成過程においてジルコニア基板（振動板）や下部電極材料がPZTとの反応により劣化して圧電体素子の破損を招いたことによるものと考えられる。

【0135】

表 2 から分かるように、この発明の実施例によると、 950°C 以下の焼成温度で、十分大きな振幅幅を有する圧電体素子を得ることが可能である。

【0136】

上記した実施例 2 4 と同じ条件で圧電体素子をジルコニア基板（振動板）上に 50 個並列させて形成したものをを用いて、50 個のノズルを有するインクジェット式プリンタヘッドを作成した。そのプリンタヘッドの概略構成を、図 4 に縦断面図で示す。図 4 において、符号 18 は、ノズル 19 が形成されたノズル板を、符号 20 は、ノズル 19 に連通するインク室 21 およびインク室 21 に連通するインク供給路 22 が形成された流路板を、符号 23 は、ジルコニア基板を、符号 24 は、下部電極 25、圧電体膜 26 および上部電極 27 で形成されてアクチュエータを構成する圧電体素子をそれぞれ示す。ノズル板 18 の材料にはステンレス鋼を用い、流路板 20 の材料にはシリコンを用いた。インク室 21 には、インク供給路 22 を通してインクタンク（図示せず）からインクの供給が行われるようになっている。このインクジェット式プリンタヘッドを用いてインクの吐出試験を行ったところ、 30V 、 3kHz の駆動条件において平均吐出速度 8.2m/sec のインク吐出が確認された。これにより、本発明の圧電体素子がインクジェット式プリンタヘッドとして有用であることが分かった。

【0137】

〈超音波モータ用圧電体素子の作成〉

〔実施例 3 1〕

上記した実施例 3 で得られた焼成体を、外径 80mm 、内径 60mm 、厚み 0.5mm のリング板状に加工した後、図 3 に示したパターンで分極処理した。そして、素子の片面のみに、図 3 に示したように A 電極および B 電極（E 電極はアース電極）を形成した。得られた圧電体素子の A 電極に $V_0 \sin \omega t$ 、B 電極に位相が 90° 遅れた $V_0 \cos \omega t$ の各交流電圧をそれぞれ印加した。この結果、素子に弾性波が発生することが確認された。これにより、本発明の圧電体素子が超音波モータ用駆動部として有用であることが分かった。

【0138】

【発明の効果】

本発明の圧電体磁器組成物の製造方法によれば、上記した特性を有する P Z T 系磁器組成物を好適に製造することができる。また、前記磁器組成物の焼成が容易になり、特に、ペーストを調製し成膜する場合には、パッキング密度が向上する。さらに、前記製造方法によると、Ge 成分および Bi 成分を、それが効率良く有効に機能するように P Z T 系磁器組成物中に存在させることができる。

本発明の圧電体素子の製造方法によれば、上記した特性を有する圧電体素子を、従来と比較してより簡易な製造工程により製造することができ、前記圧電体素子のように、厚みが $1\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ と薄い圧電体膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット式プリンタヘッドの構成の 1 例を示し、一部を拡大して模式的に示す縦断面図である。

【図 2】 圧電体素子が駆動部に用いられた超音波モータの 1 構成例を示す概略縦断面図である。

【図 3】 図 2 に示した超音波モータの圧電体素子を裏面側から見た平面図である。

【図 4】 この発明の実施例で作成したインクジェット式プリンタヘッドの概略構成を示す縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 ヘッド基台
- 2、21 インク室
- 3、23 振動板
- 4 アクチュエータ
- 5、24 圧電体素子

10

20

30

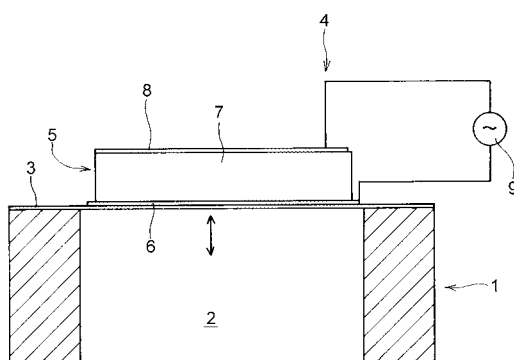
40

50

- 6、25 下部電極
- 7、26 圧電体膜
- 8、27 上部電極
- 9 電源
- 10 ステータ
- 11 圧電体素子
- 12 弾性リング
- 13 スライダ
- 14 ロータ
- 15 圧電体薄板
- 16 分割電極
- 17 一部分割電極
- 18 ノズル板
- 19 ノズル
- 20 流路板
- 22 インク供給路

10

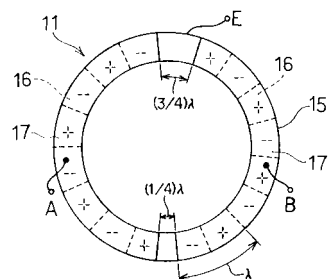
【図 1】



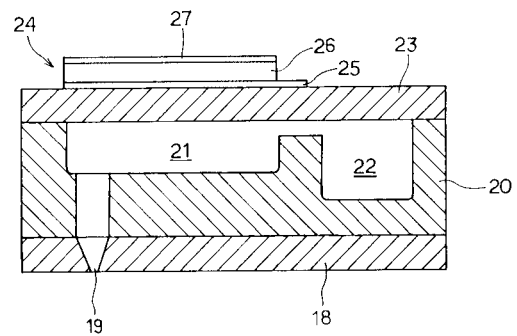
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-191941(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/42-35/51

H01L 41/00-41/22

REGISTRY(STN)

CAplus(STN)