



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101258620 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200680032356.7

(22) 申请日 2006.09.05

(30) 优先权数据

257133/2005 2005.09.05 JP

076667/2006 2006.03.20 JP

231238/2006 2006.08.28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.03.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/317944 2006.09.05

(87) PCT申请的公布数据

W02007/029850 JA 2007.03.15

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

专利权人 国立大学法人东京工业大学

(72) 发明人 伊福俊博 青木活水 松田坚义

舟窪浩 横山信太郎 金容宽

中木宽 碓山理究

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 魏小微

(51) Int. Cl.

H01L 41/187(2006.01)

B41J 2/045(2006.01)

B41J 2/055(2006.01)

B41J 2/16(2006.01)

H01L 41/09(2006.01)

H01L 41/18(2006.01)

H01L 41/22(2006.01)

H02N 2/00(2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 10-45470 A, 1998.02.17, 全文.

US 2004/0232803 A1, 2004.11.25, 全文.

CN 1200331 A, 1998.12.02, 全文.

审查员 王晓峰

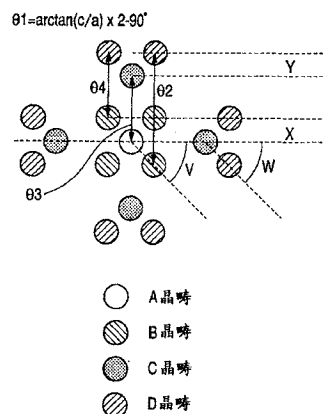
权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 24 页

(54) 发明名称

外延氧化物膜、压电膜、压电膜元件、使用压电膜元件的液体排出头、以及液体排出装置

(57) 摘要

本发明提供了一种压电膜、一种压电膜元件、一种使用该压电膜元件的液体排出头和一种液体排出装置。通过使用由根据通式 ABO_3 构成的钙钛矿复合氧化物所组成的外延氧化物膜作为压电膜而得到压电膜元件,该压电膜元件可适用于液体排出头的排出压力生成元件。该外延氧化物膜至少具有相对于彼此具有晶向偏离的 A 晶畴和 B 晶畴。A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 2° 。



1. 一种外延氧化物膜,由用通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成,所述外延氧化物膜至少包括相对于彼此具有晶向偏离的 A 晶畴和 B 晶畴,

其中,所述 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 5° 。

2. 如权利要求 1 所述的外延氧化物膜,除了 A 晶畴和 B 晶畴之外还包括 C 晶畴和 D 晶畴,其中:

所述 C 晶畴和 D 晶畴相对于彼此具有晶向偏离;以及

所述 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离小于 5° 。

3. 如权利要求 1 所述的外延氧化物膜,其中,所述 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 2° 。

4. 如权利要求 3 所述的外延氧化物膜,除了 A 晶畴和 B 晶畴之外还包括 C 晶畴和 D 晶畴,其中:

所述 C 晶畴和 D 晶畴相对于彼此具有晶向偏离;以及

所述 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离小于 2° 。

5. 如权利要求 3 所述的外延氧化物膜,其中,所述外延氧化物膜主要由钛酸铅和锆钛酸铅之一构成。

6. 一种具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的外延氧化物膜,其至少具有四方晶相,该外延氧化物膜由以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成,该外延氧化物膜至少包括 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴,它们相对于彼此具有晶向偏离,其中:

A 晶畴和 B 晶畴中的每一个具有 $[001]$ 取向,并且 C 晶畴和 D 晶畴中的每一个具有 $[100]$ 取向;

所述 A 晶畴和 C 晶畴至少具有孪晶的镜像关系,并且该孪晶的孪晶面是 $\{110\}$;以及

所述 B 晶畴和 D 晶畴至少具有孪晶的镜像关系,并且该孪晶的孪晶面是 $\{110\}$ 。

7. 如权利要求 6 所述的外延氧化物膜,其中,所述 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 5° ,并且所述 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离小于 5° 。

8. 如权利要求 6 所述的外延氧化物膜,其中,所述 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 2° ,并且所述 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离小于 2° 。

9. 如权利要求 8 所述的外延氧化物膜,其中,所述外延氧化物膜主要由钛酸铅和锆钛酸铅之一构成。

10. 如权利要求 6 所述的外延氧化物膜,其中,当所述 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离由 X° 表示,并且所述 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离由 Y° 表示时,满足关系 $X = Y$ 。

11. 如权利要求 6 所述的外延氧化物膜,所述外延氧化物膜具有 $\langle 100 \rangle$ 取向并且至少具有四方晶相,其中,当 A 晶畴的 $[100]$ 取向的膜面内方向的矢量分量和 B 晶畴的 $[001]$ 取向的膜面内方向的矢量分量之间的膜面内方向上的旋转偏离由 V° 表示,并且 C 晶畴的 $[001]$ 取向的膜面内方向的矢量分量和 D 晶畴的 $[100]$ 取向的膜面内方向的矢量分量之间的膜面内方向上的旋转偏离由 W° 表示时,满足关系 $0 < V = W \leq 45$ 。

12. 如权利要求 6 所述的外延氧化物膜,其中,所述外延氧化物膜的膜厚度为 $0.6 \mu m$ 或以上。

13. 一种由外延氧化物膜构成的压电膜,所述外延氧化物膜由以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成,该外延氧化物膜至少包括相对于彼此具有晶向偏离的 A 晶畴和 B 晶畴,

其中所述 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 5° 。

14. 如权利要求 13 所述的压电膜, 在外延氧化物膜中除了 A 晶畴和 B 晶畴之外还包括 C 晶畴和 D 晶畴, 其中:

所述 C 晶畴和 D 晶畴相对于彼此具有晶向偏离; 以及

所述 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离小于 5° 。

15. 如权利要求 13 所述的压电膜, 其中, 所述 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 2° 。

16. 如权利要求 15 所述的压电膜, 在外延氧化物膜中除了 A 晶畴和 B 晶畴之外还包括 C 晶畴和 D 晶畴, 其中:

所述 C 晶畴和 D 晶畴相对于彼此具有晶向偏离; 以及

所述 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离小于 2° 。

17. 如权利要求 15 所述的压电膜, 其中, 所述外延氧化物膜主要由钛酸铅和锆钛酸铅之一构成。

18. 如权利要求 13 所述的压电膜, 还包括 90° 晶畴结构。

19. 一种由外延氧化物膜构成的压电膜, 所述外延氧化物膜具有 $\langle 100 \rangle$ 取向, 并且至少具有四方晶相和以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物, 该外延氧化物膜至少包括 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴, 它们相对于彼此具有晶向偏离, 其中:

A 晶畴和 B 晶畴中的每一个具有 $[001]$ 取向, 并且 C 晶畴和 D 晶畴中的每一个具有 $[100]$ 取向;

所述 A 晶畴和 C 晶畴至少具有孪晶的镜像关系, 并且该孪晶的孪晶面是 $\{110\}$; 以及

所述 B 晶畴和 D 晶畴至少具有孪晶的镜像关系, 并且该孪晶的孪晶面是 $\{110\}$ 。

20. 如权利要求 19 所述的压电膜, 其中, 所述 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 5° , 并且所述 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离小于 5° 。

21. 如权利要求 19 所述的压电膜, 其中, 所述 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 2° , 并且所述 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离小于 2° 。

22. 如权利要求 21 所述的压电膜, 其中, 所述外延氧化物膜主要由钛酸铅和锆钛酸铅之一构成。

23. 如权利要求 19 所述的压电膜, 其中, 当所述 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离由 X° 表示, 并且所述 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离由 Y° 表示时, 满足关系 $X = Y$ 。

24. 如权利要求 19 所述的压电膜, 所述压电膜由具有 $\langle 100 \rangle$ 取向并且至少具有四方晶相的外延氧化物膜构成, 其中, 当 A 晶畴的 $[100]$ 取向的膜面内方向的矢量分量和 B 晶畴的 $[001]$ 取向的膜面内方向的矢量分量之间的膜面内方向上的旋转偏离由 V° 表示, 并且 C 晶畴的 $[001]$ 取向的面内方向的矢量分量和 D 晶畴的 $[100]$ 取向的膜面内方向的矢量分量之间的膜面内方向上的旋转偏离由 W° 表示时, 满足关系 $0 < V = W \leq 45$ 。

25. 如权利要求 19 所述的压电膜, 其中膜厚度是 $0.6 \mu m$ 或以上。

26. 一种压电膜元件, 包括:

由具有 $\langle 100 \rangle$ 取向并且至少具有四方晶相的外延氧化物膜构成的压电膜; 以及

与所述压电膜接触的一对电极, 其中:

所述压电膜由以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成, 并且至少具有相对于彼此具有晶向偏离的 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴;

A 晶畴和 B 晶畴中的每一个具有 [001] 取向, 并且 C 晶畴和 D 晶畴中的每一个具有 [100] 取向;

所述 A 晶畴和 C 晶畴至少具有孪晶的镜像关系, 并且该孪晶的孪晶面是 {110}; 以及所述 B 晶畴和 D 晶畴至少具有孪晶的镜像关系, 并且该孪晶的孪晶面是 {110}。

27. 一种液体排出头, 包括:

排出口;

与所述排出口连通的单独液腔;

对应于所述单独液腔而设置的压电基片元件; 以及

在所述单独液腔和压电基片元件之间设置的振动板,

由于振动板引起的单独液腔中容量的改变, 所述液体排出头从排出口排出单独液腔中的液体, 其中:

所述压电基片元件具有由具有 $\langle 100 \rangle$ 取向并至少具有四方晶相的外延氧化物膜构成的压电膜和与所述压电膜接触的一对电极;

所述压电膜由以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成, 并且至少具有相对于彼此具有晶向偏离的 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴;

A 晶畴和 B 晶畴中的每一个具有 [001] 取向, 并且 C 晶畴和 D 晶畴中的每一个具有 [100] 取向;

所述 A 晶畴和 C 晶畴至少具有孪晶的镜像关系, 并且该孪晶的孪晶面是 {110}; 以及所述 B 晶畴和 D 晶畴至少具有孪晶的镜像关系, 并且该孪晶的孪晶面是 {110}。

28. 一种包括液体排出头的液体排出装置, 所述液体排出头包括:

排出口;

与所述排出口连通的单独液腔;

对应于所述单独液腔而设置的压电基片元件; 以及

在所述单独液腔和压电基片元件之间设置的振动板,

由于振动板引起的单独液腔中容量的改变, 所述液体排出头从排出口排出单独液腔中的液体, 其中:

所述压电基片元件具有由外延氧化物膜构成的压电膜和与所述压电膜接触的一对电极, 所述外延氧化物膜具有 $\langle 100 \rangle$ 取向并且至少具有四方晶相;

所述压电膜由以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成, 并且至少具有相对于彼此具有晶向偏离的 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴;

A 晶畴和 B 晶畴中的每一个具有 [001] 取向, 并且 C 晶畴和 D 晶畴中的每一个具有 [100] 取向;

所述 A 晶畴和 C 晶畴至少具有孪晶的镜像关系, 并且该孪晶的孪晶面是 {110}; 以及所述 B 晶畴和 D 晶畴至少具有孪晶的镜像关系, 并且该孪晶的孪晶面是 {110}。

外延氧化物膜、压电膜、压电膜元件、使用压电膜元件的液体排出头、以及液体排出装置

技术领域

[0001] 本发明涉及外延氧化物膜、压电膜、压电膜元件、使用压电膜元件的液体排出头，以及特别用于液体排出装置中的液体排出头。

背景技术

[0002] 压电致动装置可以减小发动机结构的尺寸并且可以增大该结构的密度。因此，由于其作为取代电磁发动机的新型发动机的潜力，压电致动装置最近已经在便携式信息设备领域及化学和医疗领域受到关注。在驱动压电致动装置时，压电致动装置不产生电磁噪声，并且不受来自其它设备的噪声影响。此外，由于其作为用于生产以微机械为代表的亚毫米级设备的技术的潜力，压电致动装置也已经受到关注。因此，需要一种精细的压电基片元件作为用于压电致动装置的驱动源。

[0003] 压电基片元件通常以这种方式构成：一对电极连接到压电物质。通常通过借助比如切割或研磨之类的处理技术，将具有压电性质的材料（比如经过了热处理的块状材料的烧结体或单晶体）模塑成具有所需尺寸和所需厚度的细片，而产生这种压电物质。另外，在形成精细的压电基片元件时通常采取的方法包括：通过比如印刷方法之类的方法将印刷电路板（green sheet）形状的压电物质施加于由金属、硅等制成的基片上的预定位置；并且烧结所得到的产物以直接形成压电基片元件。上述从印刷电路板模制的制品厚度大约为数十微米到数百微米，并且压电物质的上部和下部被设置电极，使得可以通过这些电极施加电压。

[0004] 常规上也通过以下步骤生产液体排出头中所使用的小压电基片元件中所用的压电物质：通过如上所述的切割或研磨的处理技术将以上提及的材料模塑为细片；或使用印刷电路板形状的压电物质。使用这种压电基片元件的设备的实例是具有单态（unimorph）型压电基片元件结构的液体排出头。该液体排出头包括与墨供给腔连通的压力腔和与压力腔连通的墨排出口。以这样的方式构造液体排出头，即为压力腔设置振动板，其中压电基片元件接合到该振动板上或者直接形成在该振动板上。对具有此构造的压电基片元件施加预定的电压，以伸缩该压电基片元件，借此产生弯曲振荡以压缩压力腔中的墨。结果，从墨排出口中排出墨滴。

[0005] 利用压电物质的上述功能的彩色喷墨打印机如今已变得很普遍。但是，已需要改进根据压电模式的这种打印机的打印性能，特别是改进分辨率或打印速度。为了应对此需求，已经作出了尝试，通过使用减小液体排出头的尺寸而得到的多喷嘴头结构，来实现分辨率和打印速度方面的改进。液体排出头尺寸的减小需要额外减小用于排出墨的压电基片元件的尺寸。此外，最近，也积极地进行了尝试，以将液体排出头应用于工业应用，比如布线的直接绘图。在应用的同时，要求额外地减小具有其它多种性质的液体排出头的排出压力生成元件结构图案的尺寸，并且额外地改进该头的性能。

[0006] 由于近来微机械技术的发展，在作为薄膜形成压电物质之后通过充分利用用于半

导体的微处理技术,已经对具有格外高精确度的超小型压电基片元件的发展进行了研究。特别地,当压电膜应用于压电致动装置时,通过比如溅射法、化学汽相合成法、溶胶-凝胶法、气相沉积法、或脉冲激光沉积法之类的薄膜方法形成的压电膜通常厚度为大约数百纳米到数十微米。电极被连接到压电膜使得可以通过该电极施加电压。

[0007] 同时,对于显示出格外大的压电特性的高性能压电材料的研究也已经结合压电基片元件尺寸的降低而积极地进行。近年来受到关注的压电材料是具有由通式 ABO_3 表示的钙钛矿类型结构的复合氧化物材料。由例如 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (锆钛酸铅:PZT) 代表的材料显示出卓越的铁电性、热电性和压电性。PZT 材料的实例包括比如“CeramicDielectric Substance Engineering”第四版,1992年6月1日出版,作者 Gakkensha,第333页中所述的那些材料。

[0008] 另外,由例如 $\{Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3\}_{1-x}-(PbTiO_3)_x$ (镁铌酸铅-钛酸铅:PMN-PT) 所代表的弛豫单晶材料显示出特别卓越的压电性。例如,JP3397538B 描述了通过助熔剂法合成 PMN-PT 的方法。它报告了这种合成方法提供单晶体的块状状态,并且获得了具有超过1%的大形变量的材料。但是,压电物质的这种块状状态必须通过如上所述的比如切割或研磨之类的技术被模塑成细片,因此它难以将压电物质应用于具有格外高的精确度的超小型压电基片元件。

[0009] 考虑到前述,已经对于通过采用比如溅射法、化学汽相合成法、溶胶-凝胶法、气相沉积法、或脉冲激光沉积法之类的薄膜方法而作为膜形成这种压电物质进行了研究。然而目前,通过薄膜形成方法从如上所述的这种具有高压电性的材料形成压电物质(压电膜)未实现如本来所期望的那样高的压电性,并且作为所述形成的结果而获得的压电性和本来期望的压电性之间的差非常之大。进而,尚未建立例如能够避免主要由压电性的改善产生的大的压电形变所引起的电极脱落、或者在压电膜元件直接形成在基片上时的膜脱落的合适的压电膜元件。

[0010] 应注意,已经着手研究通过采用比如溅射法、化学汽相合成法、溶胶-凝胶法、气相沉积法、或脉冲激光沉积法之类的薄膜方法从弛豫材料形成压电膜。例如,Applications of the Ferroelectrics,2002. ISAF2002.Proceedings of the 13th IEEE International Symposium 第133-136页报告了通过脉冲激光沉积(PLD)法形成 PMN-PT 薄膜。

[0011] 附带提及,本发明的发明人已在日本专利申请 No. 2004-249729 中示出了,当压电膜具有孪晶时,压电性得以改善并且压电膜和下电极或上电极之间的粘接性得以改善。原因之一在于:当压电膜具有孪晶时,在通过各种制造方法制造材料时产生的内部应力可以由孪晶结构缓解。考虑缓解的结果是,显示出的压电性接近于使用块状材料获得的压电物质的压电性,并且可以获得在压电膜和下电极或上电极之间具有良好粘接性的压电基片元件。

发明内容

[0012] 本发明的一个目的是解决上述问题并且提供具有大的压电性的压电膜和使用该压电膜的压电膜元件。此外,本发明的另一个目的是提供具有新颖结构并且可以在比如光学仪器领域等各种领域中的任何一个领域中用作功能膜的氧化物膜。此外,本发明的另一个目的是提供适当的压电膜元件,其能够避免例如主要由大的压电形变造成的电极脱落或

者压电膜元件直接在基片上形成时造成的膜脱落。本发明的另一个目的是提供一种液体排出头,其能够:稳定地提供高排出性能;并且减小包括压电膜元件的排出压力生成元件结构图案的尺寸,并且提供具有该液体排出头的液体排出装置。

[0013] 根据本发明的一个方面,提供了一种外延氧化物膜,其由以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成,包括晶向相互偏离的至少一个 A 晶畴和 B 晶畴,其中 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 5° 。

[0014] 根据本发明的另一方面,提供了一种具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的外延氧化物膜,其至少具有四方晶相,该外延氧化物膜由以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成,该外延氧化物膜至少包括 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴,它们的晶向相互偏离,其中:A 晶畴和 B 晶畴中的每一个具有 $[001]$ 取向,并且 C 晶畴和 D 晶畴中的每一个具有 $[100]$ 取向;A 晶畴和 C 晶畴至少具有孪晶的镜像关系,并且该孪晶的孪晶面是 $\{110\}$;并且 B 晶畴和 D 晶畴至少具有孪晶的镜像关系,并且该孪晶的孪晶面是 $\{110\}$ 。

[0015] 根据本发明的又一方面,提供了一种由外延氧化物膜构成的压电膜,所述外延氧化物膜由以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成,该外延氧化物膜至少包括晶向相互偏离的 A 晶畴和 B 晶畴,其中 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 5° 。

[0016] 根据本发明的再一方面,提供了一种由具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的外延氧化物膜构成的压电膜,其至少具有四方晶相和以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物,该外延氧化物膜至少包括 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴,它们的晶向相互偏离,其中:A 晶畴和 B 晶畴中的每一个具有 $[001]$ 取向,并且 C 晶畴和 D 晶畴中的每一个具有 $[100]$ 取向;A 晶畴和 C 晶畴至少具有孪晶的镜像关系,并且该孪晶的孪晶面是 $\{110\}$;并且 B 晶畴和 D 晶畴至少具有孪晶的镜像关系,并且该孪晶的孪晶面是 $\{110\}$ 。

[0017] 本发明的压电膜元件特征在于包括具有以上构造的压电膜和与该压电膜接触的一对电极。

[0018] 一种液体排出头包括:排出口、与所述排出口连通的单独液腔、对应于该单独液腔而设置的压电基片元件、以及在该单独液腔和压电基片元件之间设置的振动板,由于振动板引起的单独液腔中容量的改变,该液体排出头从排出口排出单独液腔中的液体,其中,该压电基片元件包括具有以上构造的压电膜元件。

[0019] 本发明的液体排出装置特征在于包括具有以上构造的液体排出头。

[0020] 根据本发明,提供了一种压电膜元件,其具有大的压电性,并且能够避免例如主要由大的压电形变造成的压电膜元件中的电极脱落或者压电膜元件直接在基片上形成时的膜脱落,并提供了一种用于该压电膜元件的压电膜。此外,使用压电膜元件可以提供表现出高度均匀排出性能并且能够额外减小排出压力生成元件结构图案的尺寸的液体排出头,以及具有这种液体排出头的液体排出装置。另外,根据本发明,也可以提供一种外延氧化物膜,其具有新颖的结构并且可以在比如光学仪器领域等各种领域中的任何一个领域中使用。

[0021] 本发明的其它特征将从以下参考附图对示例性实施例的描述中变得清楚。

附图说明

[0022] 图 1A 和 1B 分别是本发明的外延氧化物膜的晶畴结构的示意视图,以及作为该外

延氧化物膜的 X 射线衍射结果而得到的示意性极点图。

[0023] 图 2 是作为本发明的外延氧化物膜的 X 射线衍射结果而得到的示意性极点图。

[0024] 图 3 是本发明的外延氧化物膜的示意图以及作为该外延氧化物膜的 X 射线衍射结果而得到的示意性极点图。

[0025] 图 4A 和 4B 各自是用于说明本发明的外延氧化物膜的晶畴结构的视图。

[0026] 图 5A 和 5B 各自是用于说明本发明的外延氧化物膜的晶畴结构的视图。

[0027] 图 6 是用于说明本发明的外延氧化物膜的晶畴结构的视图。

[0028] 图 7 是作为本发明的外延氧化物膜的 X 射线衍射结果而得到的倒易映射的示意图。

[0029] 图 8 是作为本发明的外延氧化物膜的 X 射线衍射结果而得到的示意性极点图。

[0030] 图 9 示出用于制造外延氧化物膜的装置的构造的实例的视图。

[0031] 图 10 是压电膜元件的一个实施例的一个实例的示意性截面图。

[0032] 图 11 是示出通过具有 PZT 钙钛矿结构的外延膜的 X 射线衍射得到的极点测量的结果的视图。

[0033] 图 12 是示出通过具有 PTO 钙钛矿结构的外延膜的 X 射线衍射得到的极点测量的结果的视图。

[0034] 图 13 是液体排出头的一部分构造的示意性透视图。

[0035] 图 14 是图 13 中所示的液体排出头的宽度方向的示意性截面图。

[0036] 图 15 是从上表面侧（排出口侧）看图 13 中所示的液体排出头的示意图。

[0037] 图 16 是从上表面侧（排出口侧）看图 13 中所示的液体排出头的示意图。

[0038] 图 17 是示出本发明的液体排出头的制造步骤实例的示意图。

[0039] 图 18 是示出本发明的液体排出头的制造步骤实例的示意图。

[0040] 图 19 是示出本发明的液体排出头的制造步骤实例的示意图。

[0041] 图 20A、20B、20C、20D、20E 和 20F 各自是示出本发明的液体排出头的制造步骤实例的示意图。

[0042] 图 21 是示出用于评估压电特性的方法的示意图。

[0043] 图 22 是示出用于评估压电特性的方法的示意图。

[0044] 图 23 是示出用于评估压电特性的方法的示意图。

[0045] 图 24 是示出液体排出装置的实例的透视图。

[0046] 图 25 是示出该液体排出装置的实例的透视图。

[0047] 图 26 是 PTO 的 (200) 和 (002) 的极点图的叠加的示意图。

[0048] 图 27 是示出 PTO 膜的晶格的每个 a 轴长度和 c 轴长度对膜厚度的依赖性的图。

[0049] 图 28 是示出本发明的压电膜 (PTO 膜) 的 A、B、C 和 D 晶畴中的每一个晶畴的偏离角度和压电膜的膜厚度之间的关系关系的图。

[0050] 图 29 是考虑从膜截面方向来看的本发明的压电膜的晶畴结构、A、B、C 和 D 晶畴中的每一个晶畴、以及每个晶畴的偏离角度之间的关系关系的示意图。

[0051] 图 30 是示出在 Si 和 KTO 中的每一个都用于基片中的情况下，PTO 的 (002) 和 (200) 的极点测量的结果的图。

[0052] 图 31 是示出在 Si 和 KTO 中的每一个都用于基片中的情况下，PTO 的 (002) 和

(200) 的极点测量的结果的图。

[0053] 图 32 是示出 PTO 膜的 A、B、C 和 D 晶畴中的每一个晶畴的偏离角度和 A 和 B 晶畴占整个 A、B、C 和 D 晶畴的比例之间的关系的曲线图。

具体实施方式

[0054] 本发明的压电膜元件具有优异特性的可能原因之一是在具有晶向的外延膜中存在复杂的结构。大体上,在由块体单晶制成的压电物质的自发极化方向上施加电场可以提供较高的压电特性。近些年来,已经对称作晶畴工程的晶畴控制的性能进行了研究,以作为改进压电材料的压电性的一种方法。驰豫单晶材料的一个已知实例是 $\{\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\}_{1-x}-(\text{PbTiO}_3)_x$ (铋酸铅 - 钛酸铅 :PZN-PT)。已经报告了,通过在驰豫单晶材料中进行称为工程晶畴结构的晶畴控制而显著改善了压电常数。即, Ceramics, Vol 40(8), 2005, P. 600 (参考文献 1) 报告了可以在该材料中得到自发极化方向上的压电常数 d_{33} 的 30 倍或以上 (2500-2800pC/N) 的压电常数。

[0055] 对比文件 1 报告了,减小晶畴尺寸是通过进行晶畴控制改善压电性的一种有效方式。晶畴工程的使用可以在以下基础上提供比材料固有的极化位移更大的压电位移:与电场的施加相关的晶体的相变;或不与电场水平的晶畴的旋转(比如在基本上垂直于电场的方向上具有极化的晶畴)。但是,这种压电位移的表达需要极高的能量。因此,可以引起压电材料中晶体的相变或晶畴的旋转的晶畴结构对于减小晶畴工程所应用于的压电材料中的压电位移的能量是很重要的。

[0056] 晶畴尺寸的减小允许晶畴具有微小的波动,从而由于晶畴工程引起的压电位移的能量降低。对于通过尤其是在膜应力大或者晶格缺陷数目多的薄膜中应用晶畴工程而获得大的压电位移来说,使晶畴进入晶畴具有上述微小波动的状态中的这种控制尤其重要。

[0057] 换言之,本发明的压电膜元件具有高的压电性,可能是因为具有如上所述的这种小晶畴尺寸的结构可以在作为外延氧化物膜的压电膜中实现,其中在该外延氧化物膜中,该压电膜具有复杂的结构。本发明的压电膜所拥有的复杂结构是这样的结构,其中存在相对于特定的晶畴来说具有极小晶向偏离的晶畴。该晶畴的存在会引发晶体的相变或者压电物质中晶畴的旋转,因此由于晶畴工程导致的压电位移的能量减小。结果,压电膜元件可以具有高压电性。另外,同时,由要在基片上形成的作为压电膜的外延氧化物膜所承受的膜应力可以被本发明的复杂结构所缓解。因此,可以得到能够避免例如主要由大的压电形变造成的电极脱落或者压电膜元件直接在基片上形成时的膜脱落的压电膜元件。

[0058] 此外,本发明的压电膜可具有这样的复杂结构,即至少具有 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴。在此情况下,由要在基片上形成的作为压电膜的外延氧化物膜所承受的膜应力可以被该复杂结构自身所缓解。这是本发明的压电膜元件不仅能够避免例如主要由大的压电形变造成的电极脱落或者压电膜元件直接在基片上形成时的膜脱落,而且还能够具有大的压电性的可能原因。

[0059] 本发明的外延氧化物膜由以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成,并且具有以上提及的复杂结构。如上所述,该外延氧化物膜可以适当地用作要被包含在压电膜元件中的压电膜。

[0060] 除了以上提及的压电应用以外,本发明的外延氧化物膜还可以用于包括光学元件

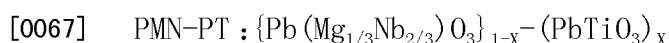
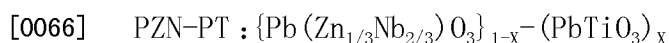
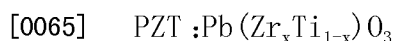
比如光学开关元件的应用中。具有良好压电特性的膜由于其折射率变化大而通常可以用于光学元件中。另外,本发明的作为外延膜的氧化物膜,可以提供具有良好透明度的膜,这取决于材料组分的选择。当氧化物膜用于光学元件中时,优选的膜厚度是 $0.6\mu\text{m}$ 或以上到 $20\mu\text{m}$ 或以下;并且当该氧化物膜用作压电膜时优选的膜厚度是 $0.6\mu\text{m}$ 或以上到 $10\mu\text{m}$ 或以下。

[0061] (压电膜元件)

[0062] 以下,将描述使用外延氧化物膜作为压电膜的压电膜元件的构造。图 10 示出本发明的压电膜元件的一个实施例的一个实例的示意性截面图。压电膜元件 10 至少具有第一电极膜 6、根据本发明的压电膜 7、和第二电极膜 8。在图 10 中所示的实施例的压电基片元件中,压电膜元件 10 的所示截面形状是矩形,但是截面形状也可以是梯形或者倒梯形。压电膜元件 10 形成在基片 5 上。构成压电膜元件 10 的第一电极膜 6 和第二电极膜 8 各自可以是下电极或者上电极。以上的原因归于在将压电膜元件变为器件时的制造方法,并且不管电极膜是下电极还是上电极都可以获得本发明的效果。另外,在基片 5 和第一电极膜 6 之间可存在缓冲层 9。压电膜元件 10 可以通过以下步骤制造:在基片 5 和形成在基片 5 之上的缓冲层 9 中的至少一个上形成第一电极膜 6;在第一电极膜 6 上形成压电膜 7;并且在压电膜 7 上形成第二电极膜 8。

[0063] (压电膜)

[0064] 本发明中的压电膜是由以通式 ABO_3 表示的钙钛矿复合氧化物构成的外延膜。可以使用任何材料,只要能构造作为本发明的目标的压电膜。这种材料的实例包括各自显示出铁电性、热电性和压电性并且以 PbTiO_3 (钛酸铅:PTO) 为代表的铁电材料。这些实例还包括各自显示出优异的压电性并且以 $\text{Pb}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ (铟酸铅:PZN) 为代表的弛豫状态的电致伸缩材料。特别地,这些材料中的某些可具有各被称为 MPB 的晶相边界。广泛公知 MPB 区域的压电性特别好。这种材料的实例包括铁电材料和弛豫状态的电致伸缩材料,比如锆钛酸铅 (PZT)、铟酸铅 - 钛酸铅 (PZN-PT) 和铟酸铅 - 钛酸铅 (PMN-PT),由以下化学式表示:



[0068] 在此,例如,钛酸铅表示为 PbTiO_3 。然而,每个元件的组分在膜形成时具有微小的组分偏差。具有比如 $\text{Pb}_{1.2}\text{TiO}_{2.7}$ 的组分偏差的钛酸铅是允许的,只要压电膜是根据通式 ABO_3 构造的钙钛矿复合氧化物构成的外延膜。另外,X 代表 0 或以上且 1 或以下的数。例如,在 PZT 的情况下,MPB 区域通常存在于 X 为 0.4 到 0.7 的范围中。在 PZN-PT 的情况下,MPB 区域通常存在于 X 为 0.05 到 0.3 的范围中。在 PMN-PT 的情况下,MPB 区域通常存在于 X 为 0.2 到 0.4 的范围中。此外,本发明中的压电膜可以由除了以上提及的铅基材料以外的材料制成。除了铅基材料以外的材料的实例包括 BaTiO_3 (钛酸钡: BTO) 和 LiNbO_3 (铌酸锂: LNO)。这些实例还包括近些年来受到关注的非铅材料,比如 BiFeO_3 (铁酸铋) 和 BiCoO_3 (铋钴氧化物)。也可以使用通过以 Ti 替代 PMN-PT 中的 Zr 而得到的 PMN-PZT,或通过以微量元素掺杂以上所述的材料中的任何一种而得到的材料,比如 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PLZT)。

[0069] (晶畴及其观察方法)

[0070] 另外,本发明中的压电膜就其本性而言至少具有晶向相互偏离的 A 晶畴和 B 晶畴,并且 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离小于 2° 。在此使用的术语“晶畴”指晶格常数和晶向彼此相同并且出现在压电膜中的微小结晶区。可通过采用 X 射线衍射而容易地识别本发明中的 A 晶畴和 B 晶畴。例如,让我们考虑带有 [001] 取向的四方晶相 PZT 膜具有如图 1A 中所示的 A 晶畴(在各幅图中由 A 代表)和 B 晶畴(在各幅图中由 B 代表)的情况。应该注意到,晶畴的符号“A”和“B”用于区分两种晶畴,而并不意味着示出钙钛矿类型的复合氧化物的构成的通式 ABO_3 中的“A”组分和“B”组分。

[0071] 在作为膜厚度方向上的截面图的图 1A 所示的结构中,例如,按照 X 射线衍射(当使用 Cu 的 $K\alpha$ 射线作为 X 射线源时)中的 2θ , 大约在 96° 附近获得 PZT 的 (004) 的衍射角。在此情况下,当 2θ 固定在约 96° 的 (004) 的衍射角处,在从压电膜的膜厚度方向(PZT 的 (004) 方向)倾斜达 2° 处进行极点测量时,获得如图 1B 中所示的衍射点。在此,相对于 A 晶畴各具有小于 2° 的晶向偏离的 B 晶畴的数目可以是 2 个或更多个。另外,当晶畴的半值宽度(晶向的波动)大时,或者当 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离极小时, A 晶畴和 B 晶畴的衍射点可能互相叠加。即使如上所述当衍射点互相叠加时,在可以观察到各个衍射点的峰顶的范围(即峰可以被相互分开的范围)内,也可以将这些衍射点当作分开的晶畴。另外,除了图 1B 中所示的,通过本发明的 A 晶畴和 B 晶畴的极点测量获得的衍射点的实例还包括图 2 中所示的那些。

[0072] (具有多个晶畴对的结构)

[0073] 除了 A 晶畴和 B 晶畴的组合(对)以外,根据本发明的压电膜(外延氧化物膜)还可具有 C 晶畴(在各幅图中由 C 代表)和 D 晶畴(在各幅图中由 D 代表)的组合(对)。可以通过如以上所述的相同方法相互区分 C 晶畴和 D 晶畴。应该注意,由于本发明的晶畴之间的晶向偏离小于 2° , 因此通过 X 射线衍射观察晶畴需要具有高角度分辨率的测量。考虑到以上因素,优选地采用 X 射线衍射相互区分本发明中的 A 晶畴和 B 晶畴,或者 C 晶畴和 D 晶畴,尽管也可以利用 TEM 等判断它们。优选地:具有多轴测角计的 X 射线衍射仪用作对于 X 射线衍射的测量设备;并且在衍射的 X 射线的检测器前插入具有 0.01 弧度(Rad.) 或以下的纵向发散和 0.01 弧度或以下的横向发散的狭缝(slit)。可适合用作具有多轴测角计的 X 射线衍射仪的设备的实例包括由 PANalytical 制造的 X 射线衍射仪 X'Pert MRD(商品名)和由 Rigaku 公司制造的 X 射线衍射仪 ATX-E(商品名)。此外,在多轴测角计中,要在极点测量时扫描的旋转角(通常是 ϕ 轴)的扫描精确度在许多情况下通常低于 $2\theta/\theta$ 测量的扫描精确度(通常是 2θ 轴)。考虑到以上因素,当大约几度的范围接受如本发明的极点测量时,可以通过扫描倾角(通常是 ω 轴和 ψ 轴)执行具有高角度分辨率的极点测量。

[0074] 以上描述了本发明的 A 晶畴和 B 晶畴的组合以及 C 晶畴和 D 晶畴的组合。但是,例如, A 晶畴和除 B 晶畴之外的任何其它晶畴可建立这样的关系:它们之间的晶向偏离小于 2° 。另外,以相同的方式, C 晶畴和除 D 晶畴之外的任何其它晶畴可建立这样的关系:它们之间的晶向偏离小于 2° 。

[0075] 另外,当 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离由 X° 表示,并且 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离由 Y° 表示时,本发明中的压电膜优选地满足关系 $X = Y$ 。此关系示出 B 晶畴和 D 晶畴相对于 A 晶畴和 C 晶畴具有由相同原因引起的晶向偏离。在例如 PZT 的情况下,前述

状态可发生在当菱方或单斜的 B 晶畴和 D 晶畴存在于四方晶相的 A 晶畴和 C 晶畴的近旁时。或者,前述状态可发生在当具有孪晶的相同镜像关系的 B 晶畴和 D 晶畴存在于 A 晶畴和 C 晶畴的近旁时,如下所述。这种压电膜具有更优选的晶畴结构,因为通过控制膜形成的条件来进行膜的晶畴控制可以比晶畴杂乱存在的情况下进行晶畴控制更容易进行。

[0076] (外延膜)

[0077] 此外,本发明的压电膜优选地是具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的外延膜,该外延膜至少具有四方晶相。前述的原因可能是:四方晶相钙钛矿类型的复合氧化物具有极化方向 $[001]$,并且如果该膜是四方晶相的并且具有 $\langle 100 \rangle$ 取向,则本发明的压电膜将是适合于称作物畴工程的用于提高压电性的手段的结构。换言之,前述的原因可能是当对压电膜元件施加电场时,构成压电膜的晶畴的多数极化方向可在该膜的膜厚度方向排列。

[0078] 在此所使用的术语“外延膜”指的是通过利用基片或下层膜(比如下电极膜)的结晶在其膜厚度方向和其膜面内方向上具有单个晶向的膜。换言之,当面内方向不是随机取向时得到本发明的复杂晶体结构。例如,具有钙钛矿结构的钆酸锶(SRO)和PZT具有相近的晶格常数,各是大约 $4 \text{ \AA}$ 。考虑到以上因素,当PZT或PTO在形成为下电极膜的具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的SRO上形成为压电膜时,能够依据膜形成的条件而形成具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的PZT或PTO。如上所述,通过利用下层膜(比如下电极膜)的结晶在其膜厚度方向和其膜面内方向具有单个晶向的膜是外延膜。本发明的外延氧化物膜也具有上述单个晶向。

[0079] (观察晶向的方法)

[0080] 本发明中的 $\langle 100 \rangle$ 取向可以容易地通过采用X射线衍射来识别。在例如具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的四方晶相PZT的情况下,在X射线衍射的 $2\theta/\theta$ 测量中由压电膜引起的要检测的峰被限制为 $\{L00\}$ 表面($L = 1, 2, 3, \dots, n$; n 表示整数)比如 $\{100\}$ 和 $\{200\}$ 的峰。另外,在进行 $\{110\}$ 不对称表面的极点测量时,每个晶体的 $\{110\}$ 不对称表面的极点被测量为四重对称点状图案,它们在如图3中所示的箭头所指示的对应于从压电膜的膜厚度方向倾斜大约 45° 的圆周上间隔 90° 的位置上。该情形中的“膜厚度方向”是压电膜的晶体的 $\{L00\}$ 表面的法线方向。

[0081] (晶向的定义)

[0082] 在此, $\langle 100 \rangle$ 是通常例如由 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$ 表示的总共六个取向的一般表示。在例如立方体的情况下, $[100]$ 和 $[001]$ 含义相同。另一方面,在四方晶相或菱方的情况下, $[100]$ 和 $[001]$ 必须相互区别开。但是,钙钛矿复合氧化物的晶体的晶格常数接近于立方体的晶格常数,即使该晶体是四方晶相或菱方。因此,在本发明中,四方晶相的 $[100]$ 和 $[001]$ 以及菱方的 $[111]$ 和

[0083] [式1]

[0084]

$\overline{111}$

[0085] 由 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 概括表示。应该注意,

[0086] [式2]

[0087]

$\overline{1}$

[0088] 在下文中被称为“1杠”。

[0089] 在本发明中,例如,即使当作为极化方向的 [001] 和作为非极化方向的 [100] 或 [010] 同时存在时,四方晶相 PZT 的 $\langle 100 \rangle$ 取向也具有单个 $\langle 100 \rangle$ 晶向。另外,在本发明中,即使当比如四方晶相、菱方和单斜的多个晶相混合(多相)时,即使当孪晶等导致的晶体被混合时,或者即使当存在位错、缺陷等时,本发明中的取向也被认为是广义的 $\langle 100 \rangle$ 取向。前述的原因是:即使在这种相或孪晶混合的情况下, $\langle 100 \rangle$ 轴从膜厚度方向仅倾斜大约 5° , 因此将该取向作为 $\langle 100 \rangle$ 取向对于晶畴工程的表达来说就足够了。换言之,在此使用的术语“ $\langle 100 \rangle$ 取向”是指压电膜在其膜厚度方向上具有单个 $\langle 100 \rangle$ 晶向的事实。但是,倾斜达到若干度的轴,比如从膜厚度方向倾斜大约 5° 的 $\langle 100 \rangle$ 晶轴,也被称为 $\langle 100 \rangle$ 取向。此外,在本发明中, {110} 是通常由例如 (110)、(101) 和 (011) 表示的总共六个表面的一般表示,关于该一般表示的细节与以上提及的关于取向的处理的细节相同。

[0090] (晶相的测量)

[0091] 应注意,压电膜的晶相可以通过 X 射线衍射的倒易晶格空间映射来识别。例如,当 PZT 的具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的压电膜是四方晶相时,通过倒易晶格空间映射测量 (004) 和 (204)。结果,获得这样的倒易晶格点:在 y 轴方向上的 (004) 倒易晶格点的大小 $Q_y(004)$ 和在 y 轴方向上的 (204) 倒易晶格点的大小 $Q_y(204)$ 满足关系 $Q_y(004) = Q_y(204)$ 。例如,当压电膜是菱方的时,通过倒易晶格空间映射来测量 (004) 和 (204)。结果,在 y 轴方向上的 (004) 倒易晶格点的大小 $Q_y(004)$ 和在 y 轴方向上的 (204) 倒易晶格点的大小 $Q_y(204)$ 满足关系 $Q_y(004) > Q_y(204)$ 或 $Q_y(004) < Q_y(204)$ 。即,获得这样的倒易晶格点:在 y 轴方向上的 (004) 倒易晶格点的大小 $Q_y(004)$ 和在 x 轴方向上的 (204) 倒易晶格点的大小 $Q_x(204)$ 满足关系 $Q_y(004) \square 2Q_x(204)$ 。在这种情况下,会出现满足关系 $Q_y(004) > Q_y(204)$ 和关系 $Q_y(004) < Q_y(204)$ 的两个 (204) 倒易晶格点。这两个倒易晶格可能具有孪晶的关系。在此,倒易晶格空间的 y 轴是压电膜的膜厚度方向,并且该空间的 x 轴是压电膜的膜面内方向中的一个特定方向。

[0092] (孪晶)

[0093] 在本发明的压电膜中,优选是:A 晶畴和 C 晶畴至少具有孪晶的镜像关系;并且孪晶的孪晶面是 {110}。另外,更优选的是:B 晶畴和 D 晶畴至少具有孪晶的镜像关系;并且孪晶的孪晶面是 {110}。前述的原因可能如下:当压电膜的极化通过例如晶畴切换而排列在 [001] 方向上时,C 晶畴或 D 晶畴的贡献会产生大的压电变化,如以下将要描述的图 4A 的模型所示。换言之,前述的原因可能如下:当压电膜具有这种孪晶时,由于在基本上垂直于该膜的方向上具有极化的晶畴的旋转,会表现出这样的晶畴工程,其能够提供比材料固有的极化位移大的压电位移。此外,本发明的压电膜可能是由于其复杂的结构而额外减小了晶畴尺寸,并且这种晶畴切换似乎在该膜中比在普通孪晶结构中更容易发生。与上述原因共同做出贡献的另一个原因在于:由于孪晶的孪晶面是 {110}, 因此建立了这样的结构,使得在制造压电膜元件时产生的内部应力可以被格外容易地缓解。

[0094] 可以在本发明中使用的孪晶是这样的晶体,其通过使用具有构成压电膜的晶体的表面作为孪晶面而建立镜像关系。可在本发明中使用的孪晶的一个代表性实例是如图 4A 中所示的具有镜像关系的晶体。图 4A 是四方晶相的晶体的结构的示意图,该结构具有 A 晶畴和 C 晶畴。A 晶畴在垂直于其膜厚度方向的方向上具有 (100)。即,该晶畴在其膜厚度方向上具有 [001] 晶轴。此外, C 晶畴在稍微偏离其膜厚度方向的方向上具有 (100)。即,该

晶畴在稍微偏离其膜面内方向的方向上具有 [001] 晶轴。A 晶畴和 C 晶畴通过使用 (101) 作为孪晶面而具有孪晶的镜像关系。在本情况中,该稍微偏离的幅度与在四方晶相晶格的 a 轴长度和 c 轴长度之间建立正切关系的角度的两倍的角度减去 90° 获得的值相当。一般地,根据通式 ABO_3 构成的钙钛矿复合氧化物的晶胞相对比较接近于立方体,因此上述由孪晶导致的稍微偏离大约是若干度。另外,图 4A 示出 A 晶畴和 C 晶畴彼此之间具有晶向偏离。

[0095] 图 4B 是图 4A 中所示的具有 A 晶畴和 C 晶畴的压电膜 7 的示意性的膜截面结构的实例。另外,图 5A 是四方晶相的晶体的结构的示意图,该结构具有 A 晶畴和 C' 晶畴。A 晶畴在垂直于其膜厚度方向的方向具有 (100)。即,该晶畴在其膜厚度方向具有 [001] 晶轴。C' 晶畴在稍微偏离其膜厚度方向的方向具有 (100)。即,该晶畴在稍微偏离其膜面内方向的方向具有 [001] 晶轴。另外,图 5B 是在图 5A 中所示的具有 A 晶畴和 C' 晶畴的压电膜的示意性的膜截面结构的实例。A 晶畴和 C' 晶畴通过使用 (1 10) 作为孪晶面而具有孪晶的镜像关系。在此,图 4A 的 C 晶畴和图 5A 的 C' 晶畴具有不同的晶向,而不管它们中的每一个关于相同的 A 晶畴都具有孪晶的镜像关系的事实。前述的原因如下:A 晶畴是在其膜厚度方向具有 [001] 晶轴的四方晶相,所以在该晶畴中存在 {110} 的四个孪晶面,即, (101)、(1 10)、(011) 和 (01 1) 朝向互不相同的方向。因此,有四个晶畴各自使用 {110} 作为关于 A 晶畴的孪晶面,即,C 晶畴、C' 晶畴、C'' 晶畴和 C''' 晶畴。在此所使用的术语“C 晶畴”是对于例如如上所述的 C 晶畴、C' 晶畴、C'' 晶畴和 C''' 晶畴的通用术语。至少两种 C 晶畴可以混合在如图 6 所示的压电膜 7 中。另外,图 6 中所示的压电膜 7 的示意性的膜截面结构例如包括 C'' 晶畴和部分 A 晶畴不具有孪晶的任何镜像关系的部分。但是,图 6 中至少 C'' 晶畴通过使用 (011) 作为孪晶面而具有关于 A 晶畴的孪晶的镜像关系。因此,A 晶畴和 C 晶畴是至少满足关于彼此的孪晶的镜像关系的晶畴。

[0096] 以上参考附图描述了本发明中的孪晶。但是,孪晶晶畴不需要仅在膜面内方向中变化,如图 4B 中所示;例如,晶畴可以在膜厚度方向变化或者可以随机存在于膜中。对于 A、B、C 和 D 晶畴中的每一个也同样适用。在此,图 4A 和 5A 的每个箭头指示 [001] 轴的方向。另外,图 4A、4B、5A 和 5B 各自示出具有 A 晶畴和 C 晶畴的结晶结构,但是具有 B 晶畴和 D 晶畴的结晶结构也以相同的方式处理。

[0097] (观察孪晶的方法)

[0098] 应注意,压电膜的孪晶可以容易地通过 X 射线衍射的倒易晶格空间映射和极点测量来识别。例如,当具有 [001] 取向的 PZT 压电膜是四方晶相并且具有图 4A 和 4B 的每一个中所示的孪晶时,通过倒易晶格空间映射测量 {004} 空间和 {204} 空间导致出现衍射,如图 7 中所示。即,如图 7 中所示,由孪晶的 C 晶畴导致的 (402) 衍射出现在由 A 晶畴导致的 (204) 衍射附近。此时,由孪晶导致的轻微的取向偏离的幅度(从 {004} 空间中 A 晶畴和 C 晶畴中的每一个晶畴的倒易晶格空间的原点的角偏离)与在四方晶相的晶格的 a 轴长度和 c 轴长度之间建立正切关系的角度的两倍的角度减去 90° 获得的值相当。另外,当在 2θ 轴以相同方式固定在 (004) 和 (400) 的各自的衍射角处的条件下在从压电膜的膜厚度方向(PZT 的 [004] 方向)倾斜达到约 5° 处执行极点测量时,获得如图 8 中所示的衍射点。

[0099] 以上已经作为本发明的孪晶的代表性实例而描述了 A 晶畴和 C 晶畴至少具有孪晶的镜像关系并且孪晶的孪晶面是 {110} 的膜。也以相同的方式处理 B 晶畴和 D 晶畴至少具有孪晶的镜像关系并且孪晶的孪晶面是 {110} 的膜。

[0100] 但是,例如,当 A 晶畴和 B 晶畴,或者 C 晶畴和 D 晶畴具有孪晶的镜像关系时,本发明不限于以上构造。例如,具有 {111} 孪晶面的四方晶相的 [001] 取向的膜是允许的,并且例如其中这些膜复杂地共存的膜也是允许的。或者,例如,作为例如具有 {110} 孪晶面的四方晶相的 [100] 取向的膜或者具有 {110} 孪晶面的四方晶相的 [001] 取向的膜的复杂共存的结果而出现的孪晶的镜像关系也是允许的;但是,前提是在此情况下 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离以及 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离中的每一个都优选地在 2° 以内。

[0101] (B 晶畴和 D 晶畴之间的取向偏离)

[0102] 本发明中的压电膜在 A 晶畴的 [100] 取向的膜面内方向上的矢量分量与 B 晶畴的 [001] 取向的膜面内方向上的矢量分量之间的膜面内方向上具有旋转偏离。以相同的方式,该压电膜在 C 晶畴的 [001] 取向的膜面内方向上的矢量分量和 D 晶畴的 [100] 取向的膜面内方向上的矢量分量之间的膜面内方向上具有旋转偏离。例如,在图 11 和图 12 中的每一个的情况下,每个旋转偏离在面内方向都是 45° 。

[0103] 图 26 是图 12 中所示的 PTO(200) 和 (002) 的极点图的叠加的示意图。在此,X 表示 A 晶畴和 B 晶畴之间的 [002] 取向的偏离,并且 Y 表示 C 晶畴和 D 晶畴之间的 [200] 取向的偏离。另外,V 表示 A 晶畴的 [100] 取向的膜面内方向上的矢量分量和 B 晶畴的 [001] 取向的膜面内方向上的矢量分量之间的膜面内方向上的旋转偏离。另外,W 表示 C 晶畴的 [001] 取向的膜面内方向上的矢量分量和 D 晶畴的 [100] 取向的膜面内方向上的矢量分量之间的膜面内方向上的旋转偏离。

[0104] $\theta 1 = \arctan(c/a) \times 2 - 90$ 表示在作为四方晶相的压电膜的晶格的 a 轴长度和 c 轴长度之间建立正切关系的角度的两倍的角度减去 90° 获得的值。 $\theta 3$ 表示 A 晶畴的 [002] 和 C 晶畴的 [200] 之间的取向偏离。 $\theta 2$ 和 $\theta 4$ 各自表示 B 晶畴的 [002] 和 D 晶畴的 [200] 之间的取向偏离。尽管出现图 26 中所示的复杂极点结构这一事实的细节在图 12 中还未被理解,但本发明的发明人认为其原因是例如以下所述。

[0105] A 晶畴是经过在 SRO 膜上外延生长的 PTO 膜,并且被定义为在其膜厚度方向和膜面内方向的每一个方向上都具有与作为基膜的 SRO 膜相同的单个晶向的晶畴。然后,C 晶畴被定义为通过利用 {110} 作为孪晶面而关于 A 晶畴具有孪晶的镜像关系的晶畴。由于孪晶的镜像关系而具有轻微的取向偏离 $\theta 3$ 的 C 晶畴应该具有与 A 晶畴和 SRO 膜相同的单个晶向。如上所述,存在并观察到多个 C 晶畴。在此,从 A 晶畴的晶格的 a 轴长度和 c 轴长度确定的 $\theta 1$ 应该等于 $\theta 3$ 。然后,D 晶畴被定义为通过利用 {110} 作为孪晶面而关于 B 晶畴具有孪晶的镜像关系的晶畴。由于关于 B 晶畴的孪晶的镜像关系而具有轻微的取向偏离 $\theta 2$ 或 $\theta 4$ 的 D 晶畴应该具有与 A 晶畴和 SRO 膜相同的单个晶向。如在 C 晶畴的情况中一样,存在并观察到多个 B 晶畴和多个 D 晶畴。

[0106] 在此,图 27 示出图 12 的 PTO 膜的晶格的 a 轴长度和 c 轴长度中的每一个对膜厚度的依赖性。在本发明中,图 12 的 B 晶畴和 D 晶畴出现在 600nm 或更大的膜厚度处,因此在图 27 的晶格的 600nm 或以下的膜厚度的点处,从 X 射线衍射中的 C 晶畴的 2θ 角确定 a 轴长度,并且从 X 射线衍射中的 A 晶畴的 2θ 角确定 c 轴长度。同时,在 1000nm 或更高的膜厚度的点处,从 X 射线衍射中的 D 晶畴的 2θ 角确定 a 轴长度,并且从 X 射线衍射中的 B 晶畴的 2θ 角确定 c 轴长度。

[0107] 从图中可以看出,c 轴长度在 500nm 或更小的膜厚度处表现出局部最小值。在约

500nm的膜厚度处从a轴长度和c轴长度确定的 θ_1 基本上等于 θ_3 和 θ_4 。另外,在1000nm或更大的膜厚度处从a轴长度和c轴长度确定的 θ_1 基本上等于 θ_2 。

[0108] 换言之,A晶畴和C晶畴的组合以及B晶畴和D晶畴的组合中的每一个都通过利用{110}作为孪晶面而具有孪晶的镜像关系。但是,由于压电膜对膜厚度的依赖性不同,所以A晶畴和C晶畴之间的轻微取向偏离和B晶畴和D晶畴之间的轻微取向偏离似乎互不相同。

[0109] 在此,图28示出本发明的压电膜(PTO膜)的A、B、C和D晶畴中的每一个晶畴的偏离角度与压电膜的膜厚度之间的关系。发现 θ_2 以及X和Y在500nm或以下的膜厚度处不存在,这是因为在1000nm的膜厚度处观察到的B晶畴和D晶畴不出现在500nm或以下的膜厚度处,但是 θ_2 以及X和Y在1000nm或以上的膜厚度处满足关系 $\theta_2 = X + Y + \theta_3$ 。 θ_2 的值基本上与从PTO块体的a轴长度和c轴长度确定的 θ_1 一致。换言之,发现B晶畴和D晶畴各自具有基本上等于块体的晶格常数的晶格常数。同时,在500nm或以下的膜厚度处, θ_1 与如图27所示的 θ_3 基本上一致,因此发现晶畴各自具有相对于块体扭曲的晶格常数。其原因基于结构模型可以被认为是如下所述。

[0110] 图29是考虑从膜截面方向看的在该膜满足以下条件的假设下本发明的压电膜的晶畴结构、A、B、C和D晶畴中的每一个晶畴、以及每个晶畴的偏离角度之间的关系的示意图。

[0111] (1) 压电膜具有A、B、C和D晶畴,A晶畴和B晶畴中的每一个具有[001]取向,并且C晶畴和D晶畴中的每一个具有[100]取向。

[0112] (2) A晶畴和C晶畴至少具有孪晶的镜像关系。

[0113] (3) 孪晶的孪晶面是{110}。

[0114] (4) B晶畴和D晶畴至少具有孪晶的镜像关系。

[0115] (5) 孪晶的孪晶面是{110}。

[0116] 在膜厚度为从基片开始600nm或以下的薄膜部分处,由于以上提及的孪晶的镜像关系,所以A晶畴和C晶畴存在 θ_3 的偏离。此外,在膜厚度为从基片开始600nm或以上的厚膜部分处,由于以上提及的孪晶的镜像关系,B晶畴和D晶畴存在 θ_2 的偏离。在此,C晶畴关于基片水平表面具有 θ_3 的偏离。另一方面,D晶畴关于基片水平表面具有 $\theta_3 + Y$ 的偏离。发生这种偏离的差别可能是由于以下原因:A晶畴和C晶畴存在于膜厚度为从基片开始600nm或以下的薄膜部分处,因此难以去除由于来自基片的限制而产生的对应于Y的晶格偏离。换言之,由于A晶畴和C晶畴具有孪晶的镜像关系而导致的 θ_1 的偏离角由于晶格形变而减小,并且可能吸收来自基片的限制。另一方面,B晶畴和D晶畴存在于膜厚度为600nm或以上的厚膜部分处,因此它们各自的晶格常数基本上等于块体的晶格常数,而不承受来自基片的任何限制。结果,由于A晶畴和C晶畴具有孪晶的镜像关系而导致的 θ_1 的偏离角等于通过将 θ_3 加上X和Y而获得的角度 θ_2 。即,B晶畴和D晶畴可以存在于膜厚度为600nm或以上的厚膜部分处,这是因为B晶畴关于A晶畴具有对应于角度X的均匀偏离,而D晶畴关于C晶畴具有对应于角度Y的均匀偏离。另外,从图28以及前述讨论的结果也可以预料到关系 $X = Y$ 。

[0117] 本发明的压电膜的A晶畴和B晶畴之间的晶向偏离小于 2° ,并且压电膜的C晶畴和D晶畴之间的晶向偏离小于 2° ,这可能是由于以下原因。由通式 ABO_3 表示的钙钛矿复

合氧化物,特别是铅基钙钛矿复合氧化物的四方晶相的 c 轴长度与四方晶相的 a 轴长度通常较小。c 轴长度与 a 轴长度的比相对较大的已知材料是 PTO;PTO 的四方晶相的 c 轴长度与四方晶相的 a 轴长度的比 c/a 大约是 1.06。从该值确定的上述 θ_1 大约是 3.5° 。顺带提及,A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离角度是 X。基于图 28, θ_2 等于 X、Y 和 θ_3 的和,基本上建立起关系 $X = Y$,并且 θ_2 大约是 3.5° 。结果,在特别是铅基钙钛矿复合氧化物的情况下,本发明的压电膜的 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离预计可小于 2° ,并且压电膜的 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离预计可小于 2° 。

[0118] 另一方面,当即使考虑非铅基压电材料时,例如, BiCoO_3 (钴酸铋)的四方晶相的 c 轴长度与四方晶相的 a 轴长度的比 c/a 大约和 1.25 一样大。结果,值 θ_2 预计超过 10° 。因此,取决于材料,本发明的压电膜的 A 晶畴和 B 晶畴之间的晶向偏离可小于 5° ,并且压电膜的 C 晶畴和 D 晶畴之间的晶向偏离可小于 5° 。

[0119] 如上所述,本发明的压电膜的复杂晶畴结构的形成可能是受以下因素影响:由 A 晶畴和 C 晶畴组成的孪晶结构;由 B 晶畴和 D 晶畴组成的孪晶结构;和来自基片的应力。因此,在压电膜中使用诸如热膨胀系数和硬度之类的物理性质不同于原始基片的基片在例如膜的偏离角度方面显示出的轻微的改变。例如,图 30 和 31 各自示出在该基片中使用 Si 或 KTO 的情况下 PTO 的 (002) 和 (200) 的极点测量的结果。从那些结果以及在图 12 的基片中使用 STO 的情况下 PTO 的 (002) 和 (200) 的极点测量结果中可以理解下面的内容。

[0120] 即, θ_3 的幅度在各个基片间不同,但是一个基片中 θ_2 的幅度基本上等于另一个基片中 θ_2 的幅度,并且 θ_2 大约是 3.5° ,这基本上与块体的 θ_1 一致。如上所述,向膜施加应力的方式在各个基片间不同,所以从 A 晶畴和 C 晶畴所组成的孪晶结构获得的 θ_3 在各个基片间不同,但是从 B 晶畴和 D 晶畴所组成的孪晶结构获得的 θ_2 与基片无关。

[0121] 图 32 示出支持上述内容的结果。图 32 示出 PTO 膜的 A、B、C 和 D 晶畴中的每一个晶畴的偏离角度与 A 和 B 晶畴占整个 A、B、C 和 D 晶畴的比之间的关系。在此,从 X 射线衍射中每个晶畴的衍射强度得出晶畴比。如从图 32 所见,随着 A 和 B 晶畴占整个 A、B、C 和 D 晶畴的比增大, θ_3 增大,并且 X 和 Y 都减小。另外,随着 A 和 B 晶畴占整个 A、B、C 和 D 晶畴的比接近 1, θ_3 接近 θ_2 和 θ_1 中的每一个的值。相反,随着 A 和 B 晶畴占整个 A、B、C 和 D 晶畴的比接近 0,X 和 Y 都接近 0。换言之,可以通过 A 和 B 晶畴占整个 A、B、C 和 D 晶畴的比的线性函数确定 X、Y 和 θ_3 各自的幅度。

[0122] 换言之,当 A 和 B 晶畴占整个 A、B、C 和 D 晶畴的比由 V_c 表示时,X 和 Y 各自的幅度满足关系 $X = Y = \theta_1 \times (1 - V_c) / 2$ 。

[0123] 此外,A 和 B 晶畴占整个 A、B、C 和 D 晶畴的比由基片的热膨胀系数 α_{sub} 、外延氧化物膜的热膨胀系数 α_{film} 、膜形成温度 T_s 和外延氧化物膜的居里温度 T_c 确定。对于 $\sigma = (T_s - T_c) \times (\alpha_{\text{film}} - \alpha_{\text{sub}})$,已经确认 V_c 表示为 σ 的线性函数。基于以上内容,可以发现 V_c 可受外延氧化物膜承受的热应力控制,并且可以控制 A、B、C 和 D 晶畴中的每一个晶畴的偏离角度等。

[0124] 最后将讨论 V 和 W。假设 A、B、C 和 D 晶畴可共存于压电膜中,同时对膜厚度的依赖性取决于上述关系。如上所述,可存在 C 晶畴、C' 晶畴、C'' 晶畴和 C''' 晶畴,因此 D 晶畴必须在关于 B 晶畴实现 θ_2 和 θ_4 之间的兼容性的同时存在。在此情况下,A 晶畴的 [100] 取向的膜面内方向的矢量分量和 B 晶畴的 [001] 取向的膜面内方向的矢量分量必须在膜面

内方向上具有旋转偏离。以相同的方式，C 晶畴的 [001] 取向的面内方向的矢量分量和 D 晶畴的 [100] 取向的膜面内方向的矢量分量必须在膜面内方向上具有旋转偏离。上述内容可能是可以获得图 11 或 12 中所获得的复杂晶体结构的机制。另外，在图 11 或 12 的情况下，上述旋转偏离必须是 45° 。换言之，W 和 V 优选地满足关系 $0 < V = W \leq 45$ ，或更优选地满足关系 $V = W = 45$ 。此外，也可以发现，建立了关系 $(\theta_2 - \theta_4)/2 = X = Y$ 。

[0125] (90° 晶畴结构)

[0126] 此外，本发明的压电膜优选地具有 90° 晶畴结构。在此使用的术语“90° 晶畴结构”指这样的结构，其中，在垂直于其膜厚度方向的方向上具有 (100) (即在其膜厚度方向具有 [001] 晶轴) 的晶畴与在垂直于其膜厚度方向的方向具有 (001) (即在其膜厚度方向具有 [100] 晶轴) 的晶畴共存。在此情况下，上述两个晶畴不具有孪晶的镜像关系，因此它们不是孪晶晶畴。当压电膜具有 90° 晶畴结构时，晶向相互偏离的晶畴和具有本发明的孪晶结构的晶畴可以存在于在其膜厚度方向具有 [001] 晶轴的晶畴和在其膜厚度方向具有 [100] 晶轴的晶畴的每一个晶畴中。结果，可以获得具有格外复杂的结构的压电膜。

[0127] (构成外延氧化物膜的材料)

[0128] 作为压电膜的外延氧化物膜优选地主要由钛酸铅或锆钛酸铅组成。这是因为，在根据通式 ABO_3 构成的钙钛矿复合氧化物中，比如 PTO 或 PZT 的铁电材料通常具有四方晶相或菱方的晶格形变，其大于比如 PZN-PT 的弛豫态的电致伸缩材料的晶格形变 (此处，术语“晶格形变”在四方晶相的情况下指晶格的 c 轴长度与晶格的 a 轴长度的比 c/a ，而在菱方的情况下指由 a、b 和 c 轴形成的角度 α 从 90° 的偏离)。结果，可以容易地产生大的压电变化，并且有助于缓解在生产压电膜元件时产生的内部应力。例如，PTO 具有的四方晶相的 c 轴长度与四方晶相的 a 轴长度的比 c/a 大约是 1.06。称为 MPB 的晶相边界附近的 PZT 具有的四方晶相的 c 轴长度与四方晶相的 a 轴长度的比 c/a 大约是 1.03。BaTiO₃ (钛酸钡) 具有的四方晶相的 c 轴长度与四方晶相的 a 轴长度的比 c/a 大约是 1.01。此外，例如，BiCoO₃ (钴酸铋) 充当极好的压电膜，这是因为它具有的四方晶相的 c 轴长度与四方晶相的 a 轴长度的比 c/a 大到大约 1.25。

[0129] (膜厚度)

[0130] 压电膜的膜厚度优选为 $0.6 \mu m$ 或以上。当膜厚度为 $0.6 \mu m$ 或更厚时，可以更容易地获得本发明的复杂孪晶结构。在特别是膜厚度为 60nm 或以下的情况下，变得难以得到用于形成本发明的复杂孪晶结构的上述 B 晶畴和 D 晶畴，尽管该难度取决于材料和基片的种类。

[0131] (测量方法)

[0132] 如上所述，压电膜的晶体结构可以通过 X 射线衍射而容易地观察到。除了上述 X 射线衍射，还可以通过例如以透射电子显微镜 (TEM) 观察横截面而类似地观察该结构。

[0133] (形成外延氧化物膜的方法)

[0134] 形成可用作本发明中压电膜的外延氧化物膜的方法不受具体限制。比如溶胶凝胶法、热液合成法、气相淀积法或电泳法之类的薄膜形成方法可以在对于膜厚度为 $10 \mu m$ 或以下的薄膜的普通情况下使用。此外，也可以使用比如溅射法、化学汽相淀积法 (CVD 法)、金属有机化学汽相淀积法 (MOCVD)、离子束淀积法、分子束外延法或激光消融法之类的薄膜形成方法。这些薄膜形成方法中的每种方法都允许通过外延生长而从基片或从下电极形成

压电膜。

[0135] 在上述各种方法中,使用图 9 中所示的设备的脉冲 MOCVD 法作为形成膜的薄膜形成方法是一种特别优选的方法。

[0136] 在脉冲 MOCVD 法中,优选地以这样的方式控制起始材料供应路径的温度:在管道中不进行禁止单晶形成为膜的氧化反应。此外,在脉冲 MOCVD 法中,优选地以间歇方式提供惰性载气和起始材料的混合气体。在这种情况下,以间歇方式提供混合气体的时间段的控制为混合气体提供了在基片上的充足反应时间,借此可以抑制对膜的破坏等。结果,压电膜中氧不足和铅不足、构成膜中晶格的每种成分的晶格内位置缺陷以及其他原因导致的缺陷等可以被抑制。优选地采用一种膜形成率高的生产方法作为特别容易获得本发明的晶体结构的方法。为此,优选地:增加要提供的原材料气体的量;并且增加氧分压使得可以获得没有任何缺陷的氧化物膜。

[0137] 可以在 MOCVD 方法中使用的原材料的实例包括烷基金属化合物、烷氧基金属化合物、 β -二酮化合物、环戊二烯基化合物、卤素化合物和有机酸化合物。

[0138] 当 PZT 形成压电膜时,以下材料中的任何一种优选地用作原材料 { 以 thd 表示 $((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_2\text{CH}$ 基团 }。

[0139] 首先, Pb 材料的实例可包括 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{thd})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-t})$ 、 $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和 PbCl_2 。Zr 材料的实例可包括 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-t})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 和 $\text{Zr}(\text{OC}_5\text{H}_{11}\text{-n})_4$ 。Ti 材料的实例可包括 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{thd})_2(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 。此外, PZT 中 Pb 的部分可由 La 等代替。代替材料的实例包括 $\text{La}(\text{thd})_3$ 、 $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ 和 LaCl_3 。PZT 成分中的 Pb 与比如 Zr 或 Ti 之类的 B 位置元素相比可以过量。

[0140] 从惰性气体中选择载气,并且优选是 Ar、 N_2 、He 等。也允许是那些气体的混合体系。载气的流速优选在 $10\text{cm}^3/\text{分钟}$ 到 $1000\text{cm}^3/\text{分钟}$ 的范围中。

[0141] (压电膜元件的结构)

[0142] 本发明的压电膜元件具有本发明的压电膜和与压电物质接触的一对电极。本发明的压电膜元件的第一电极(电极膜)或第二电极(电极膜)优选由与上述压电膜具有良好粘接性并且具有高传导性的材料制成。即,第一或第二电极优选由能够将上电极膜或下电极膜的电阻率设置为 10^{-7} 到 $10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$ 的材料制成。这种材料在许多情况中通常是金属;例如, Au、Ag 或 Cu, 或者属于 Pt 族的金属, 比如 Ru、Rh、Pd、Os、Ir 或 Pt 优选用作电极材料。也可优选地使用包含以上材料中的任何一种材料的合金材料, 比如银浆或焊料, 因为其具有高传导性。另外, 导电的氧化物材料, 比如 IrO (氧化铱)、 SRO (钪酸锶)、 ITO (导电的氧化锡), 或者 BPO (铅酸钡) 也是优选的电极材料。另外, 电极膜可以是单层结构的, 或者可以是多层结构的。例如, 可采用比如 Pt/Ti 之类的结构以改善与基片的粘接性。或者, 可以采用比如 SRO/LNO 之类的结构(镧镍氧化物)的结构以使得从基片或缓冲层进行外延生长。

[0143] 应注意, 至少第一电极优选是单晶体或外延膜, 因为本发明的压电膜由外延氧化物膜构成。本发明的压电膜的晶格常数大约为 4Å , 这是因为它由根据通式 ABO_3 构成的钙钛矿复合氧化物组成。考虑到以上因素, 能够确保晶格常数大约为 4Å 的材料是优选的电极材料。在以上材料中, 例如, 属于 Pt 族的金属、SRO、BPO 等是特别优选的。此外, 当第一电

极膜包含至少一个具有带有<100>取向的钙钛矿结构的氧化物电极膜时,可容易地产生具有带有<100>取向的单轴取向膜或单晶膜。特别地,SRO的晶格常数大约为 $4\text{\AA}$,接近于PZT的晶格常数,并且SRO的膜可容易地转化为单晶,所以可以更加容易地制造外延压电膜。

[0144] 另外,电极膜的膜厚度优选大约是100nm到1000nm,或更优选是500nm或以下。电极膜的膜厚度优选为100nm或以上,这是因为电极膜的电阻变得充分小。电极膜的厚度优选是1000nm或以下,这是因为可以排除削弱压电膜元件的压电性的可能性。

[0145] 不特别限制形成电极膜的方法。可以在普通情况下通过采用比如溶胶凝胶法、热液合成法、气相淀积法或电泳法之类的薄膜形成方法形成膜厚度为1000nm或以下的电极膜。此外,可以通过采用比如溅射法、CVD法、MOCVD法、离子束淀积法、分子束外延法或激光消融法之类的薄膜形成方法形成电极膜。这些薄膜形成方法中的每一种都有助于外延压电膜的形成,因为每种方法都允许通过外延生长从基片或缓冲层形成压电膜。

[0146] (液体排出头和液体排出装置)

[0147] 接下来将描述本发明的液体排出头。

[0148] 本发明的液体排出头具有:排出口;与排出口连通的单独液腔;构成单独液腔的一部分的振动板;和设置在单独液腔外部并且用于对振动板施加振动的压电基片元件。在液体排出头中,由于振动板使得单独液腔中的体积改变,单独液腔中的液体从排出口排出。然后,液体排出头的特征在于所采用的压电膜元件使用具有上述结构的外延氧化物膜作为压电基片元件。

[0149] 使用具有根据本发明的上述结构的外延氧化物膜的压电膜元件可容易地产生具有以下能力的液体排出头:显示出高度均匀的排出性能;并且减小包括压电膜元件的排出压力生成元件结构图案的尺寸。本发明的液体排出头可用于比如喷墨打印机、传真机、多功能机或复印机之类的图像形成设备,或者用于排出除墨以外的液体的工业排出装置。

[0150] 将参考图13描述本发明的液体排出头。图13是示出本发明的液体排出头的一个实施例的一个实例的示意图。图13中所示的实施例的液体排出头包括:排出口11;用于在每个排出口11和相应的单独液腔13之间建立连通的连通孔12;以及用于提供液体给每个单独液腔13的公共液腔14。沿排出口、相应的单独液腔和公共液腔互相连通的路径而将液体提供给每个排出口11。每个单独液腔13的一部分由振动板15构成。用于对振动板15施加振动的压电膜元件10设置在单独液腔13外部。一旦驱动压电膜元件10,压电膜元件10就把振动施加给振动板15,借此使每个单独液腔13中的体积改变。结果,每个单独液腔13中的液体从其排出口排出。在以下要描述的图14所示的实施例中为矩形的每个压电膜元件10可以是比如椭圆、圆或平行四边形的形状。

[0151] 图14示出图13中所示的液体排出头的宽度方向的示意性截面图。将参考图14更详细地描述构成本发明的液体排出头的压电膜元件10。压电膜元件10的所示截面形状是矩形,但是该截面形状可以是梯形或者倒梯形。另外,在图14中,第一电极膜6对应于下电极膜16并且第二电极膜8对应于上电极膜18。构成本发明的压电膜元件10的第一电极膜6和第二电极膜8中的每一个可以是下电极膜16或者上电极膜18。其原因在于压电膜元件变成器件时的生产方法,并且无论哪一个电极膜是下电极膜16,都可以获得本发明的效果。另外,振动板15可以由构成本发明的压电膜元件10的基片5形成。另外,在振动板15和下电极膜16之间可存在一个缓冲层19。

[0152] 图 15 和 16 各是从上表面侧（排出口 11 侧）看的图 13 中所示的液体排出头的示意图。虚线指示的区域 13 示出被施加压力的单独液腔 13。通过适当的图案化而在单独液腔 13 上形成压电膜元件 10。例如，在图 15 中，下电极膜 16 被拉到压电膜 7 不存在的部分，并且上电极膜 18（未示出）被拉到与下电极膜 16 相对的侧以便连接到驱动源。图 15 和 16 各自示出下电极膜 16 图案化的状态。或者，如图 14 中所示，每个下电极膜 16 可以存在于压电物质 7 不存在的部分中。可以根据目的而最优地对压电体 7、下电极膜 16 和上电极膜 18 进行图案化，只要在驱动压电膜元件 10 时在驱动电路和每个压电膜元件 10 之间不发生比如短路或断开之类的故障。另外，每个单独液腔 13 的所示形状是平行四边形，这是因为当通过使用 Si (110) 基片作为基片以碱执行湿刻蚀而生产每个单独液腔时得到这种形状。每个单独液腔 13 的形状可以是矩形或者方形而非上述形状。通常，以恒定的间距数在振动板 15 上生产多个单独液腔 13。或者，如图 16 中所示，可以以交错方式排列单独液腔 13，或者根据目的，单独液腔 13 的数目可以是一个。

[0153] 振动板 15 的厚度典型地是 0.5 到 10 μm ，或优选为 1.0 到 6.0 μm 。当存在缓冲层 19 时该厚度包括上述缓冲层的厚度。或者，可以形成多个层而非缓冲层。例如，该多个层可以包括刻蚀停止层，在振动板和每个单独液腔由相同基片形成的情况下需要该刻蚀停止层。每个单独液腔 13 的宽度 W_a （见图 15）典型为 30 到 180 μm 。每个液腔的长度 W_b （见图 15）典型为 0.3 到 6.0mm，尽管长度取决于要排出的液滴的量而变化。每个排出口 11 典型具有圆形形状或星形形状，并且在一般情况下直径优选为 7 到 30 μm 。每个排出口 11 的截面形状优选是向着相应连通孔 12 扩大的锥形形状。在一般情况下，每个连通孔 12 的长度优选是 0.05mm 到 0.5mm。当每个连通孔 12 的长度是 0.5mm 或以下时，排出液滴的速度充分增大。另外，该长度优选为 0.05mm 或以上，因为在任意排出口之间排出液滴的速度的差异变小。另外，形成本发明的液体排出头的振动板、单独液腔、公共液腔、连通孔等的部件可以由相同材料制成，也可以由互不相同的材料制成。例如，可以通过采用光刻法和刻蚀法而以良好的精度处理 Si 等。另外，要选择的不同部件优选地由彼此的热膨胀系数差别为 $1 \times 10^{-8}/^{\circ}\text{C}$ 到 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的材料制成。例如，优选地为 Si 基片选择 SUS 基片、Ni 基片等。

[0154] 本发明的压电膜优选是具有至少一个四方晶相的 $\langle 100 \rangle$ 取向的外延膜。本发明的液体排出头中压电膜的膜面内方向的晶向优选在压电膜元件的纵向上具有 $\langle 100 \rangle$ 取向。应注意，该纵向是图 15 的 W_b 的方向。

[0155] 然后将描述生产本发明的液体排出头的方法。生产本发明的液体排出头的方法至少包括以下步骤：

[0156] (1) 形成排出口；

[0157] (2) 形成用于在排出口和单独液腔之间建立连通的连通孔；

[0158] (3) 形成单独液腔；

[0159] (4) 形成与单独液腔连通的公共液腔；

[0160] (5) 形成用于将振动施加到单独液腔的振动板；以及

[0161] (6) 生产本发明的压电膜元件，其被设置于单独液腔的外面并且用于将振动施加到振动板。

[0162] 具体而言，可以例示以下方法作为生产本发明的液体排出头的第一方法。首先，通过对基片应用步骤 (3) 形成每个单独液腔的一部分和振动板，其中已经通过应用以上的步

骤 (6) 在该基片上形成了压电膜元件 10。独立地产生两个基体,在一个基体中,已通过应用步骤 (2) 和 (4) 形成了连通孔和公共液腔,另一个基体具有通过应用步骤 (1) 而形成的排出口。然后,上述基片和这些基体被层压并且相互结合,从而生产出液体排出头。

[0163] 另外,可以例示以下方法作为生产本发明的液体排出头的第二方法。首先,至少产生其中将通过应用步骤 (3) 形成单独液腔的基体,或者其中已经通过应用步骤 (3) 形成了单独液腔的基体。然后,压电膜元件,或振动板和压电膜元件从已通过应用步骤 (6) 而在其上形成了压电膜元件的基片或者从已通过应用步骤 (5) 和 (6) 在其上形成了振动板和压电膜元件的基片被转印到基体上。然后,通过应用步骤 (2) 处理在与压电膜元件、或振动板和压电膜元件已被转印到其上的基体的压电膜元件等相对的一侧上的至少一个基体部分,从而形成单独液腔。此外,以与第一方法相同的方式,生产其中形成了连通孔和公共液腔的基体以及其中形成了排出口的基体,并且这些基体被层压并且相互结合,从而生产出液体排出头。

[0164] 第一方法的实例是如图 17 所示的这种生产方法。首先,以与生产压电膜元件的方法相同的方式在基片 5 上设置压电膜元件 10。然后,至少在对压电膜元件 10 图案化的状态中去除基片 5 的一部分,从而形成每个单独液腔 13 的一部分,并且同时形成振动板 15。单独生产具有公共液腔 14 和连通孔 12 的基体。此外,生产其中形成了排出口 11 的基体。此外,基片和这些基体被层压并且彼此结合,从而形成液体排出头。去除基片 5 的一部分的方法的实例包括湿刻蚀法、干刻蚀法和砂磨法。通过这样的方法去除基片 5 的一部分使得形成振动板 15 和每个单独液腔 13 的至少一部分。

[0165] 第二方法的实例是如图 18 所示的这种生产方法。首先,以与生产压电膜元件的方法相同的方式在基片 5 上提供压电膜元件 10。然后,至少在没有对压电膜元件进行图案化的状态中生产其中已经在压电膜元件 10 上形成了振动板 15 的基片。此外,生产设有单独液腔 13 的基体、设有连通孔 12 和公共液腔 14 的基体、设有排出口 11 的基体等。在将那些基体层压之后,从上述基片转印振动板、压电膜元件等。

[0166] 另一个实例是如图 19 中所示的这种生产方法。首先在基片 5 上形成压电膜元件 10,并且对压电膜元件 10 进行图案化,从而形成压电膜元件。单独生产出其上设置有振动板 15 并且设置有每个单独液腔 13 的一部分的基体、设置有公共液腔 14 和连通孔 12 的基体、以及其中形成了排出口 11 的基体。然后,层压这些基体,并且从基片转印压电膜元件 10,从而形成液体排出头。

[0167] 转印时的接合方法可以是包括使用无机粘接剂或有机粘接剂的方法。但是,涉及使用无机材料进行金属接合的方法比前述方法更优选。在金属接合中要使用的材料的实例包括 In、Au、Cu、Ni、Pb、Ti、Cr 和 Pd。当使用它们中的任何一个时,可以在 300℃或更低的低温下进行接合,并且它们中的任何一个与基片之间的热膨胀系数的差很小。结果,可以避免例如由于当元件长度增加时压电膜元件的翘曲而产生的问题,并且减少对压电膜元件的损伤。

[0168] 可以通过处理例如一个形成部件(基体)来形成第一方法中的连通孔 12 和公共液腔 14,以及第二方法中的单独液腔 13、连通孔 12 和公共液腔 14。可以在处理中使用通过光刻法对形成部件(基体)进行图案化的步骤和通过刻蚀去除部件一部分的步骤。例如,在第二方法的情况下,通过如图 20A 到 20E 所示的步骤形成单独液腔 13、连通孔 12 和公共液

腔 14。图 20A 示出形成用于任何一个单独液腔 13 的掩模的步骤,并且图 20B 示出通过从上部刻蚀等来处理单独液腔 13 的步骤(斜线部分代表被处理的部分)。另外,图 20C 示出去除在形成单独液腔 13 时使用的掩模以及形成用于任何一个连通孔 12 和公共液腔 14 的掩模的步骤,并且图 20D 示出通过从下部刻蚀等来处理连通孔 12 和公共液腔 14 的步骤。此外,图 20E 示意性地示出去除形成连通孔 12 和公共液腔 14 时使用的掩模并且形成单独液腔 13、连通孔 12 和公共液腔 14 的状态。通过使基体 17 受到例如刻蚀、切削加工或激光处理形成排出口 11。图 20F 示出了这样的状态:在图 20E 所示的状态之后,其中已形成了排出口 11 的基体 17 与其中已形成了单独液腔 13、连通孔 12 和公共液腔 14 的基体接合。设置有排出口的基体 17 的表面优选受到防水处理。可以通过与转印时的接合方法相同的方法接合各个基体。或者,可以通过阳极氧化接合来接合这些基体。

[0169] 在第二方法中,进入图 20E 或图 20F 中所示状态的基体优选地用作基片 5 上的压电膜元件 10 所要转印到的另一个基体。在此,当在基片 5 上的压电膜元件上形成了振动板时,这些元件被直接转印到各自都处于图 20E 或 20F 中所示状态中的单独液腔 13 上。另外,在基片 5 上的压电膜元件上未形成振动板时,以树脂填充各自都处于图 20E 或图 20F 中所示状态中的单独液腔 13 的孔,使得形成振动板的膜,然后通过刻蚀去除该树脂以形成振动板,然后再转印元件。在这种情况下,优选地通过采用比如溅射法或 CVD 法之类的薄膜形成方法形成振动板。另外,形成压电膜元件 10 的图案的步骤可以在转印之前执行,或者可以在转印之后执行。

[0170] 接下来将描述本发明的液体排出装置。本发明的液体排出装置具有上述的本发明的液体排出头。

[0171] 可以例示图 24 和 25 的每一个中所示的喷墨记录装置作为本发明的液体排出装置。图 25 示出去除了图 24 中所示的液体排出装置(喷墨记录装置)81 的外壳 82-85 和 87 的状态。喷墨记录装置 81 具有自动馈送部分 97,用于将作为记录介质的记录纸自动馈送到装置主体 96 中。该装置还具有:传送部分 99,用于将从自动馈送部分 97 馈送来的记录纸引导至预定的记录位置并且用于将纸从记录位置引导至排出开口 98;记录部分 91,用于在传送到记录位置的记录纸上进行记录;和恢复部分 90,用于执行记录部分 91 的恢复处理。记录部分 91 设置有托架 92,托架 92 容纳本发明的液体排出头并且在导轨上往返运输。

[0172] 在这种喷墨记录装置中,当托架 92 根据从计算机传输来的电信号在导轨上运输并且驱动电压被施加到夹着压电物质的电极时,压电物质被移位。通过振动板 15 的媒介作用借助压电物质的移位而对每个压电腔施压,然后从排出口 11 排出墨,从而进行打印。

[0173] 本发明的液体排出装置使液体以高速度均匀排出,并且实现了尺寸的减小。

[0174] 以上已例示了一种打印机作为本发明的液体排出装置的应用,但是该液体排出装置可以应用于工业液体排出装置,以及比如传真机、多功能机或复印机之类的喷墨记录装置。

[0175] (对压电特性的评估)

[0176] 通过使用单态型悬臂模式的 d_{31} 测量方法评估本发明的压电膜元件的压电特性。图 21 到 23 示意性地示出了该测量方法和测量结构。

[0177] 具有在基片 5 上依次构成的下电极膜 16、压电膜 7 和上电极膜 18 的压电膜元件 10 的结构类似于单态型悬臂,其中用夹紧夹具 502 固定该元件的一侧。夹紧夹具 502 的上

部 502-a 由导电材料构成,与压电膜 7 的下电极膜 16 电接触,并且通过电缆 504-a 连接到交流电源 503 的输出端子之一(未示出)。交流电源 503 的另一个输出端子(未示出)通过电缆 504-b 连接到上电极膜 18,使得交流电压可以施加到压电膜 7。

[0178] 压电膜元件 10 由于从交流电源 503 施加的电场而膨胀和收缩。与该膨胀和收缩相关联,基片 5 形变,并且单态型悬臂通过使用以夹紧夹具 502 固定的末端部分作为支点而垂直振动。在这种情况下,以激光多普勒测速仪(LDV)505 监控压电膜元件 10 未被夹紧的末端部分的振动,使得可以测量该单态型悬臂相对于所输入的电场的位移量。

[0179] 在这种情况下,该单态型悬臂相对于输入电压 V 的位移量近似地满足以下等式 1(见非专利文件 2:J. G. Smith, W. Choi, The constituent equations of piezoelectric heterogeneous bimorph, IEEE Trans. Ultrason. Ferro. Freq. Control 38(1991)256-270)。

[0180] 等式 1 不包含例如下电极膜、上电极膜和任何其它缓冲层的物理性质值的项,但是当基片厚度 h^s 充分小于这些层中每层的厚度时可以忽略这些层的物理性质值和膜厚度。结果,等式 1 对实际应用来说是足够好的近似。

[0181] 等式 1

$$[0182] \quad \delta = -3d_{31}S_{11}^sS_{11}^ph^s(h^s+h^p)L^2V/K \quad \text{等式 1-1}$$

$$[0183] \quad K = (S_{11}^s)^2(h^p)^4 + 4S_{11}^sS_{11}^ph^s(h^p)^3 + 6S_{11}^sS_{11}^p(h^s)^2(h^p)^2$$

$$[0184] \quad \text{等式 1-2}$$

$$[0185] \quad +4S_{11}^sS_{11}^p(h^s)^3h^p + (S_{11}^p)^2(h^s)^4$$

[0186] δ : 悬臂末端的位移量

[0187] V : 输入电压

[0188] L : 悬臂长度

[0189] S_{11}^s : 基片柔量(11 方向的分量)

[0190] S_{11}^p : 压电物质柔量(11 方向的分量)

[0191] h^s : 基片厚度

[0192] h^p : 压电物质厚度

[0193] 压电膜元件的 d_{31} 可以通过测量单态型悬臂相对于输入电场的位移量而从等式 1 确定。

[0194] 实例

[0195] 此后,将通过实例的方式描述压电膜、压电膜元件和使用本发明的压电膜元件的液体排出头。

[0196] (实例 1)

[0197] 根据以下过程生产了实例 1 的氧化物膜和压电膜。

[0198] 通过溅射法在 600°C 的基片温度下在 $\text{SrTiO}_3\{100\}$ 基片上形成膜厚度为 200nm 的 SrRuO_3 (SRO) 膜,从而获得具有 SRO 下电极膜的基片。

[0199] 然后,通过使用脉冲 MOCVD 法在基片上将 PZT 形成为压电膜。以下将描述膜形成方法。

[0200] 上述基片的温度被加热到 600°C,同时基片以 8.3rpm 的速度在如图 9 中所示的装置的基片支架上旋转。此外,以这样的方式按 5.8cm³/分钟的速度提供 Pb 原料气体:其中 Zr 原料的量与 Pb 的量之比是 0.14 到 0.15,并且 Ti 原料的量与 Pb 的量之比是 0.85 到 0.86。

在持续提供上述原料气体 12 秒之后,持续不提供原料 8 秒。重复此 20 秒周期的操作,从而形成膜厚度为 $2.0\ \mu\text{m}$ 的钙钛矿 PZT 外延膜。在提供原料气体之前令原料起泡 70 分钟。

[0201] 通过电感耦合等离子光发射光谱仪进行 PZT 的成分分析(ICP 成分分析)表明 PZT 的元素比 $\text{Zr}/(\text{Zr}/\text{Ti})$ 是 0.14。另外,X 射线衍射的 $2\theta/\theta$ 测量表明仅检测到由 PZT 的钙钛矿结构的 $\{00L\}$ 表面 ($L = 1, 2, 3, \dots, n$; n 表示整数)导致的反射峰。不对称表面 $\{202\}$ 的极点测量导致出现四重对称反射峰。此结果确认了该压电膜是具有取向为 $\langle 100 \rangle$ 的 PZT 钙钛矿结构的外延膜。另外,由 X 射线衍射类似地执行 PZT 的 (002) 和 (200) 的极点测量(图 11)。作为测量结果,如图所示,观察到 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴。在此发现:B 晶畴相对于 A 晶畴具有 0.6° 的晶向偏离;D 晶畴相对于 C 晶畴具有 0.6° 的晶向偏离;A 晶畴和 C 晶畴通过利用 $\{110\}$ 作为孪晶面具有孪晶的镜像关系。另外,如图所示,在 PZT 的 (200) 的极点图的 ω 轴和 ψ 轴各自 0° 的位置观察到衍射点。但是,不能清楚理解该衍射点是由 SrTiO_3 基片、SRO 电极还是 PZT 的 90° 晶畴结构导致。另外,在 300K 的温度下由 X 射线衍射类似地进行对应于 A 晶畴的 PZT 的 (004) 和 (204) 的倒易映射。测量的结果确认了 PZT 是四方晶相。

[0202] 此外,通过溅射法将 Ti 形成膜厚度为 4nm 的膜,作为压电膜上的电极膜。然后通过溅射法将 Pt 形成膜厚度为 150nm 的膜,作为压电膜上的电极膜,从而产生实例 1 中的压电膜元件。

[0203] (实例 2)

[0204] 根据以下过程生产实例 2 的氧化物膜和压电膜。

[0205] 使用与实例 1 中所使用的基片相同的 SrTiO_3 基片,其具有 SRO 下电极。

[0206] 仅 Pb 原料和 Ti 原料用作原料气体,并且基片的温度以与实例 1 相同的方式被加热到 600°C 。要提供的 Ti 原料的量与要提供的 Pb 原料气体的量之比被设为 0.94,从而提供 Ti 原料。基片的转数被设为与实例 1 中的相等,但是以 $6.1\text{cm}^3/\text{分钟}$ 的速度提供 Pb 原料气体。提供原料的时间段被设为 12 秒并且不提供原料的时间段被设为 6 秒来执行膜的形成。重复该 18 秒周期的操作,从而得到膜厚度为 $2.0\ \mu\text{m}$ 并且具有 PbTiO_3 (PTO) 的钙钛矿结构的外延膜。

[0207] X 射线衍射的 $2\theta/\theta$ 测量表明仅检测到由 PTO 的钙钛矿结构的 $\{00L\}$ 表面 ($L = 1, 2, 3, \dots, n$; n 表示整数)导致的反射峰。不对称表面 $\{202\}$ 的极点测量导致出现四重对称反射峰。此结果确认了该压电膜是具有取向为 $\langle 100 \rangle$ 的 PTO 钙钛矿结构的外延膜。由 X 射线衍射(图 12)类似地执行 PTO 的 (002) 和 (200) 的极点测量。作为测量结果,如图所示,观察到 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴。在此发现:B 晶畴相对于 A 晶畴具有 0.7° 的晶向偏离;D 晶畴相对于 C 晶畴具有 0.7° 的晶向偏离;A 晶畴和 C 晶畴通过利用 $\{110\}$ 作为孪晶面具有孪晶的镜像关系。另外,如图所示,在 PTO 的 (200) 的极点图的 ω 轴和 ψ 轴各自 0° 的位置观察到衍射点。但是,不能清楚理解该衍射点是由 SrTiO_3 基片、SRO 电极还是 PTO 的 90° 晶畴结构导致。另外,在 300K 的温度下由 X 射线衍射类似地进行对应于 A 晶畴的 PTO 的 (004) 和 (204) 的倒易映射。测量的结果确认了 PTO 是四方晶相。

[0208] 此外,通过溅射法将 Ti 形成膜厚度为 4nm 的膜,作为压电膜上的电极膜。然后通过溅射法将 Pt 形成膜厚度为 150nm 的膜,作为压电膜上的电极膜,从而产生实例 2 中的压电膜元件。

[0209] (对比实例 1)

[0210] 根据以下过程生产对比实例 1 的氧化物膜和压电膜。

[0211] 在与实例 1 相同的基片上使用醋酸铅作为 Pb 原料、四叔丁氧基锆 (tetra-t-butoxy Zr) 作为 Zr 原料,和四异丙氧基钛 (tetraisopropoxyTi) 作为 Ti 原料。以这样的方式将这些原料装入异丙醇:铅的量是 1.2 倍当量并且 Zr/Ti 比是 40/60。以这样的方式添加甲基二苄胺作为稳定剂:甲基二苄胺与所装入原料的总量之比是 1mol%。将混合物在 50℃ 下进行 2 小时热处理,然后通过旋涂来涂覆该产物,从而形成膜厚度为 2.0 μm 的 PZT 膜。涂覆步骤执行 10 次,因为每次旋涂的膜厚度是 0.2 μm。涂覆之后,将产物在 410℃ 下进行初步热处理,然后在 600℃ 下进行结晶化处理。重复该结晶化处理。作为最后的处理,在 650℃ 下执行热处理代替 600℃ 下的结晶化处理,从而得到对比实例 1 的膜。

[0212] 通过电感耦合等离子光发射光谱仪进行 PZT 的成分分析(ICP 成分分析)表明 PZT 的元素比 Zr/(Zr/Ti) 是 0.40。另外,X 射线衍射的 $2\theta/\theta$ 测量表明仅检测到由 PZT 的钙钛矿结构的 {00L} 表面 (L = 1, 2, 3, ..., n; n 表示整数) 导致的反射峰。不对称表面 {202} 的极点测量导致出现四重对称反射峰。此结果确认了该压电膜是具有取向为 <100> 的 PZT 钙钛矿结构的外延膜。另外,由 X 射线衍射类似地执行 PTO 的 (002) 和 (200) 的极点测量。作为测量结果,在 (200) 和 (002) 的极点图的 ω 轴和 ψ 轴各自 0° 的位置观察到衍射点。即,仅观察到 A 晶畴和图 11 中所示的 90° 晶畴结构导致的衍射点。另外,在 300K 的温度下由 X 射线衍射类似地进行对应于 A 晶畴的 PZT 的 (004) 和 (204) 的倒易映射。测量的结果确认了 PZT 是四方晶相。此外,通过溅射法将 Ti 形成膜厚度为 4nm 的膜,作为压电膜上的电极膜。然后通过溅射法将 Pt 形成膜厚度为 150nm 的膜,作为压电膜上的电极膜,从而产生对比实例 1 中的压电膜元件。

[0213] 表 1 示出实例 1 和 2 以及对比实例 1 的每个压电膜元件的压电常数测量结果。通过使用单态型悬臂模式的 d_{31} 测量方法测量压电常数。通过以下步骤产生用于 d_{31} 测量的样本:将每个压电膜元件的上电极 18 处理为尺寸 12mm 乘 3mm 的矩形图案;并且用切片机将处理后的电极切为如图 23 中所示的形状。在这种情况下,以这样的方式排列上电极 18:在 $\text{SrTiO}_3\{100\}$ 基片上的压电膜元件中,电极的矩形的每边平行于实例 1 和 2 以及对比实例 1 中的每一个实例的 $\text{SrTiO}_3\{100\}$ 基片的 <100> 方向。

[0214] 在以下条件下确定此实例的 d_{31} 。

[0215] 以这样的方式对压电膜元件 10 施加 500HZ 正弦波:对样本施加 0 到 150[kV/cm] 的电场 [对膜厚度为 3 μm 的压电膜施加 0 到 45V 的电压] 作为输入信号电压。然后通过测量对于输入信号电压所得到的悬臂末端的位移量 δ 来确定 d_{31} 。

[0216] 该电压的所选极性使得位移在某一电场中最大。采用正弦波作为输入信号电压的原因在于意图使悬臂末端的位移 δ 消除振动运动的惯性项,因为悬臂的质量很大。

[0217] 在表 1 中使用以下物理特性值。

[0218] $S_{11}^S = 3.8 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{N}]$

[0219] $S_{11}^P = 10.0 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{N}]$

[0220] 表 1

[0221]		实例 1	实例 2	对比实例 1
	压电常数 (pC/N)	-169	-158	-70

[0222] 如表 1 所示,实例 1 和 2 的每个压电膜元件都能够实现高压电性。

[0223] (实例 3)

[0224] 接下来,根据以下过程产生实例 3 的液体排出头。

[0225] 使用其中已形成了厚度为 500nm 的外延 Si 膜和厚度为 500nm 的 SiO₂ 层的 SOI 基片作为基片。在以氢氟酸处理过 Si {100} 基片的表面之后,在 800℃ 的基片温度下通过溅射法形成掺杂有 Y 并且厚度为 100nm 的 ZrO₂ 膜。随后,在 600℃ 的基片温度下形成厚度为 60nm 的 CeO₂ 膜。每个膜都是具有 <100> 取向的单晶膜。此外,在 300℃ 的基片温度下通过溅射法在该产物上形成厚度为 100nm 的 LaNiO₃ (LNO) 膜作为下电极膜。此外,在 600℃ 的基片温度下在 LNO 膜上形成厚度为 200nm 的 SrRuO₃ (SRO) 膜,从而得到具有下电极膜等的基片。每个电极膜和 SRO 膜也都是具有 <100> 取向的单晶膜。

[0226] 然后,除了使用上述具有下电极膜等的基片,以与实例 1 相同的方式生产压电膜元件。在对致动装置部分进行了图案化之后,通过电感耦合等离子法 (ICP 法) 干刻蚀基板层的 Si 基片,从而形成振动板和单独液腔。然后,将其中形成了公共液腔和连通孔的另一个 Si 基片粘到该产物上,此外,将其中形成了排出口的基片粘到其中形成了公共液腔和连通孔的所述 Si 基片上。这样,生产出由作为振动板的 SiO₂ 层、Si 膜、掺杂有 Y 的 ZrO₂ 膜和 CeO₂ 膜组成的液体排出头。对液体排出头施加驱动信号以驱动该液体排出头。然后,以 **20μmφ** 的激光从上电极侧照射液体排出头的每个单独液腔的中央部分,并且通过使用激光多普勒位移系统评估液体排出头的位移量。结果,此实例中得到的液体排出头的位移量高达 0.18 μm。另外,该液体排出头显示出即使在施加驱动信号 10⁸ 次以后,位移仍具有良好的可跟随性。

[0227] (实例 4)

[0228] 根据以下过程产生实例 4 的氧化物膜和压电膜。

[0229] 使用其中已形成了厚度为 500nm 的外延 Si 膜和厚度为 500nm 的 SiO₂ 层的 SOI 基片作为基片。在以氢氟酸处理过 Si {100} 基片的表面之后,在 800℃ 的基片温度下通过溅射法形成掺杂有 Y 并且厚度为 100nm 的 ZrO₂ 膜。随后,在 600℃ 的基片温度下形成厚度为 60nm 的 CeO₂ 膜。每个膜都是具有 <100> 取向的单晶膜。此外,在 300℃ 的基片温度下通过溅射法在该产物上形成厚度为 100nm 的 LaNiO₃ (LNO) 膜作为下电极膜。此外,在 600℃ 的基片温度下在 LNO 膜上形成厚度为 200nm 的 SrRuO₃ (SRO) 膜,从而得到具有下电极膜等的基片。每个电极膜和 SRO 膜也都是具有 <100> 取向的单晶膜。然后,在与实例 2 相同的条件下得到膜厚度为 1.0 μm 并且具有钙钛矿结构为 PbTiO₃ (PTO) 的外延膜。

[0230] X 射线衍射的 2θ / θ 测量表明仅检测到由 PTO 的钙钛矿结构的 {00L} 表面 (L = 1, 2, 3, ..., n : n 表示整数) 导致的反射峰。不对称表面 {202} 的极点测量导致出现四重对称反射峰。此结果确认了该压电膜是具有取向为 <100> 的 PTO 钙钛矿结构的外延膜。另外,由 X 射线衍射 (图 31) 类似地执行 PTO 的 (002) 和 (200) 的极点测量。作为测量结果,如图所示,观察到 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴。在此发现 :B 晶畴相对于 A 晶畴具有 1.0°

的晶向偏离 ;D 晶畴相对于 C 晶畴具有 1.0° 的晶向偏离 ;A 晶畴和 C 晶畴通过利用 {110} 作为孪晶面而具有孪晶的镜像关系。另外,如图所示,在 PTO 的 (200) 的极点图的 ω 轴和 ψ 轴各自 0° 的位置观察到衍射点。但是,不能清楚理解该衍射点是由 SRO 电极还是 PTO 的 90° 晶畴结构导致。另外,在 300K 的温度下通过 X 射线衍射类似地进行对应于 A 晶畴的 PTO 的 (004) 和 (204) 的倒易映射。测量的结果确认了 PTO 是四方晶相。

[0231] (实例 5)

[0232] 根据以下过程产生实例 5 的氧化物膜和压电膜。

[0233] 在 600°C 的基片温度下通过溅射法在 KTaO_3 (钽酸钾 :KTO) {100} 基片上形成膜厚度为 200nm 的 SrRuO_3 (SRO) 膜,从而得到具有 SRO 下电极膜的基片。然后,在与实例 2 相同的条件下得到膜厚度为 $1.0\mu\text{m}$ 并且钙钛矿结构为 PbTiO_3 (PTO) 的外延膜。

[0234] X 射线衍射的 $2\theta/\theta$ 测量表明仅检测到由 PTO 的钙钛矿结构的 {00L} 表面 ($L = 1, 2, 3, \dots, n$; n 表示整数) 导致的反射峰。不对称表面 {202} 的极点测量导致出现四重对称反射峰。此结果确认了该压电膜是具有取向为 $\langle 100 \rangle$ 的 PTO 钙钛矿结构的外延膜。另外,由 X 射线衍射 (图 31) 类似地执行 PTO 的 (002) 和 (200) 的极点测量。作为测量结果,如图所示,观察到 A 晶畴、B 晶畴、C 晶畴和 D 晶畴。在此发现 :B 晶畴相对于 A 晶畴具有 1.0° 的晶向偏离 ;D 晶畴相对于 C 晶畴具有 1.0° 的晶向偏离 ;A 晶畴和 C 晶畴通过利用 {110} 作为孪晶面而具有孪晶的镜像关系。另外,如可从图中看到的,在 PTO 的 (200) 的极点图的 ω 轴和 ψ 轴各自 0° 的位置观察到衍射点。但是,不能清楚理解该衍射点是由 SRO 电极还是 PTO 的 90° 晶畴结构导致。另外,在 300K 的温度下由 X 射线衍射类似地进行对应于 A 晶畴的 PTO 的 (004) 和 (204) 的倒易映射。测量的结果确认了 PTO 是四方晶相。

[0235] 虽然参考示例性实施例描述了本发明,应该理解,本发明不限于所公开的示例性实施例。应对随后权利要求的范围做最宽的解释以包含所有这种修改和等同结构及功能。

[0236] 本申请要求以下日本专利申请的优先权 :2005 年 9 月 5 日提交的 No. 2005-257133、2006 年 3 月 20 日提交的 No. 2006-076667 和 2006 年 8 月 28 日提交的 No. 2006-231238,将它们全文包括在此作为参考。

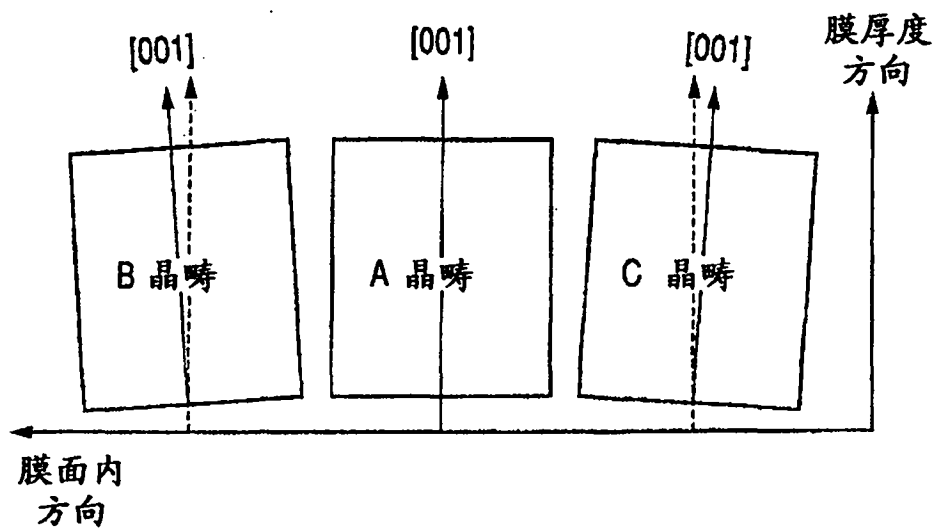


图 1A

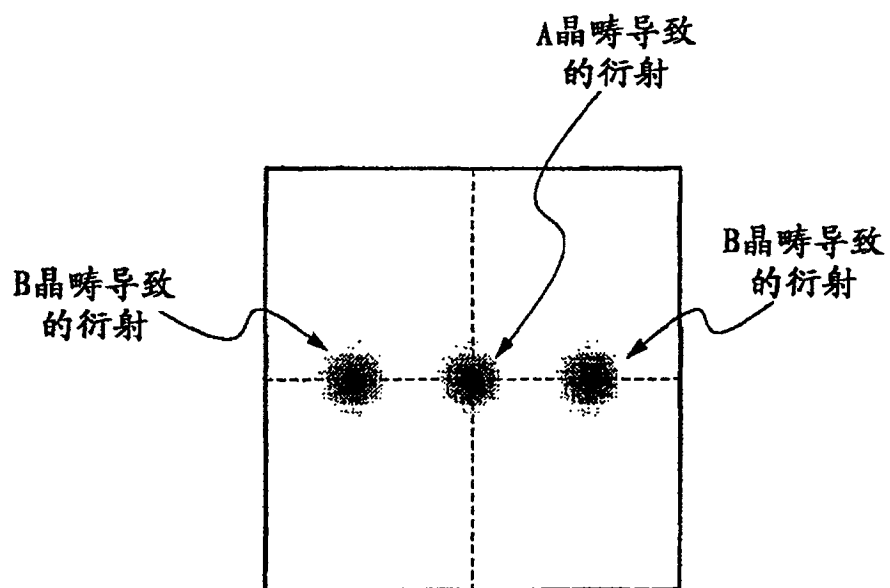


图 1B

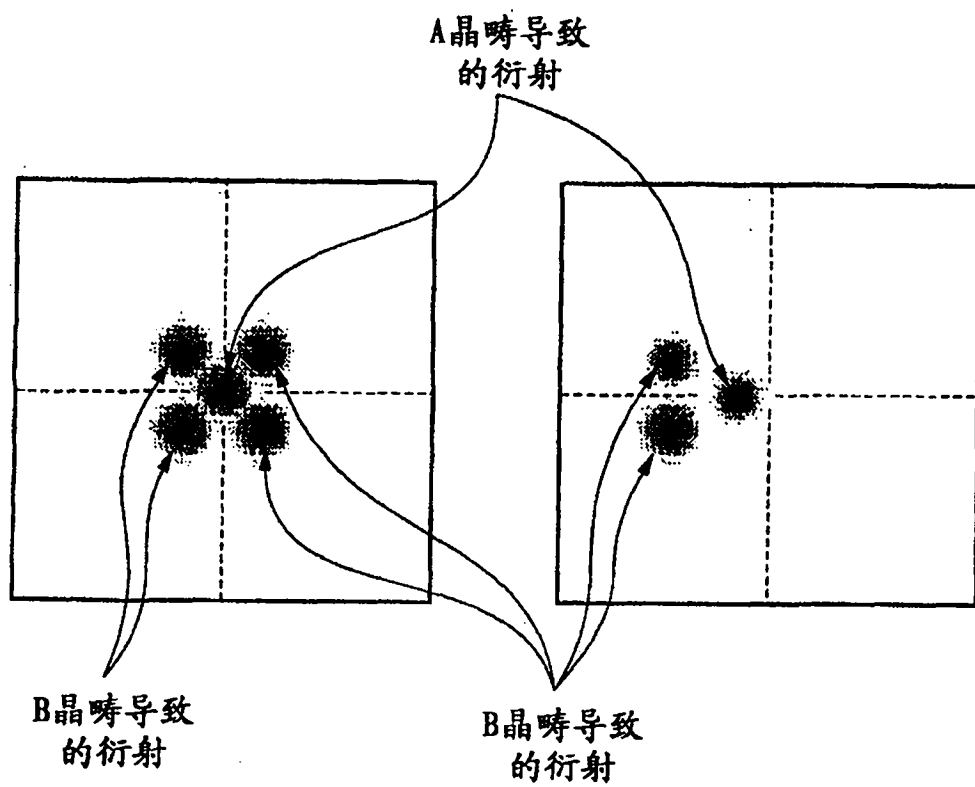


图 2

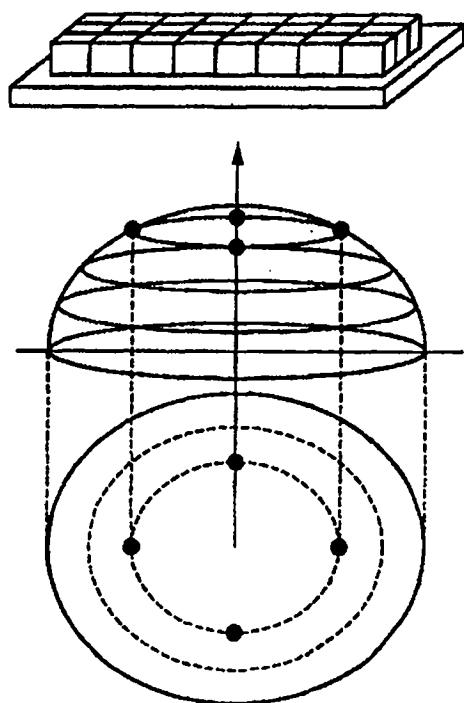


图 3

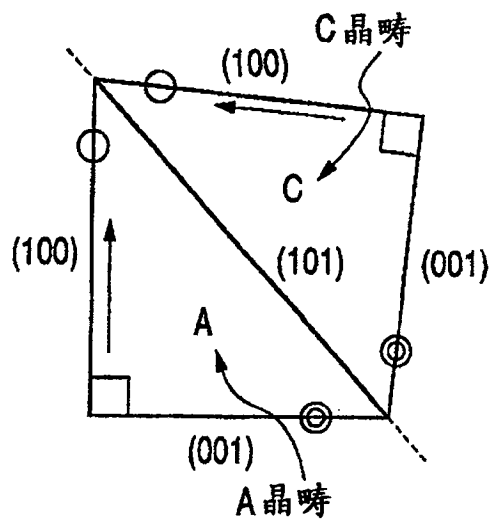


图 4A

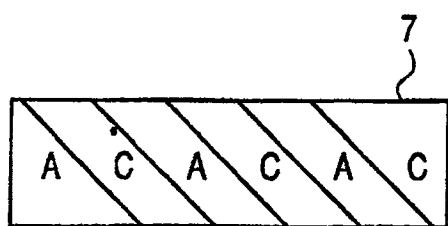


图 4B

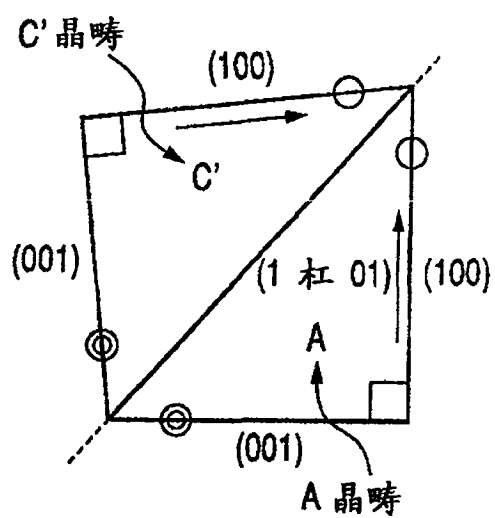


图 5A

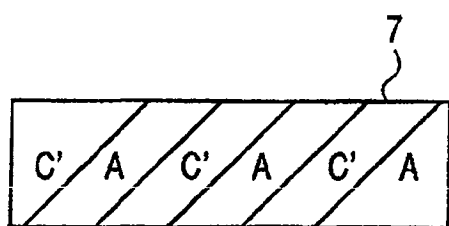


图 5B

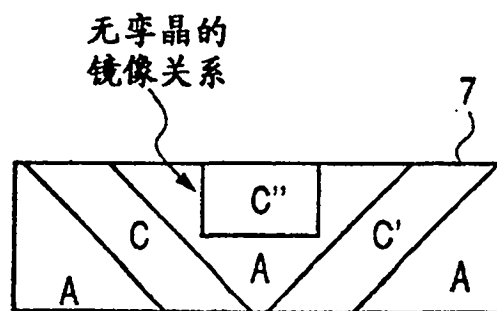


图 6

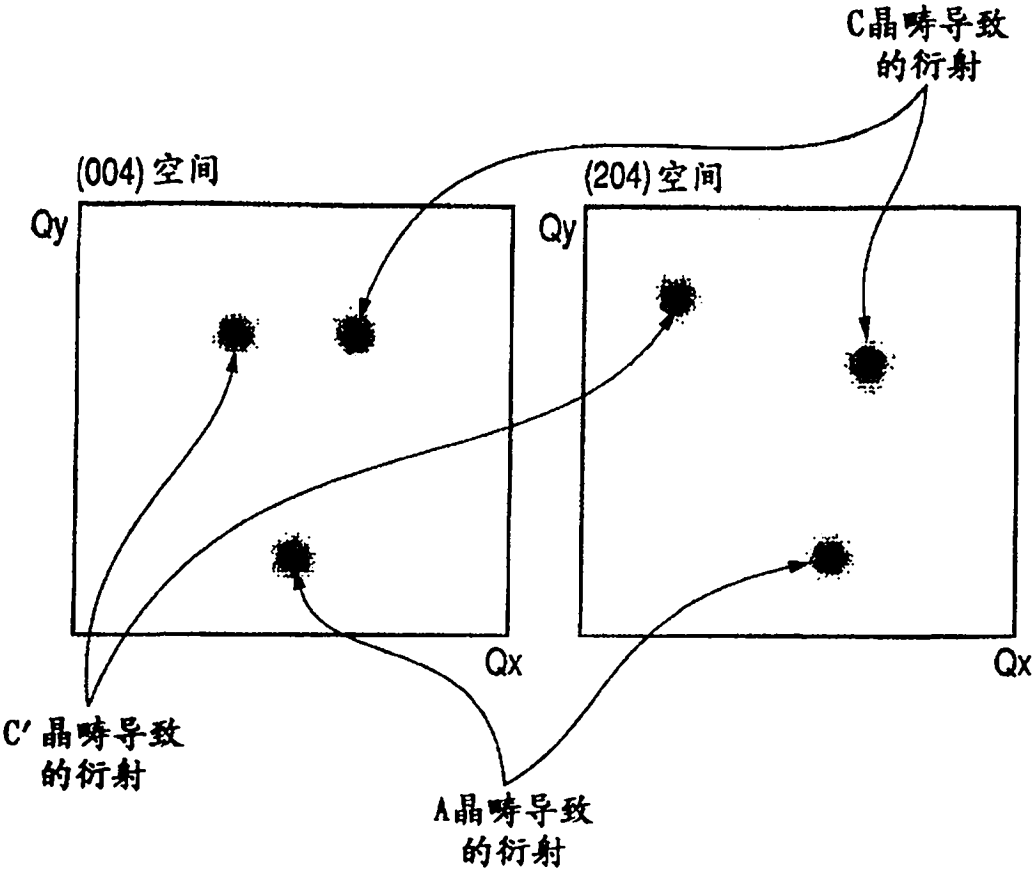


图 7

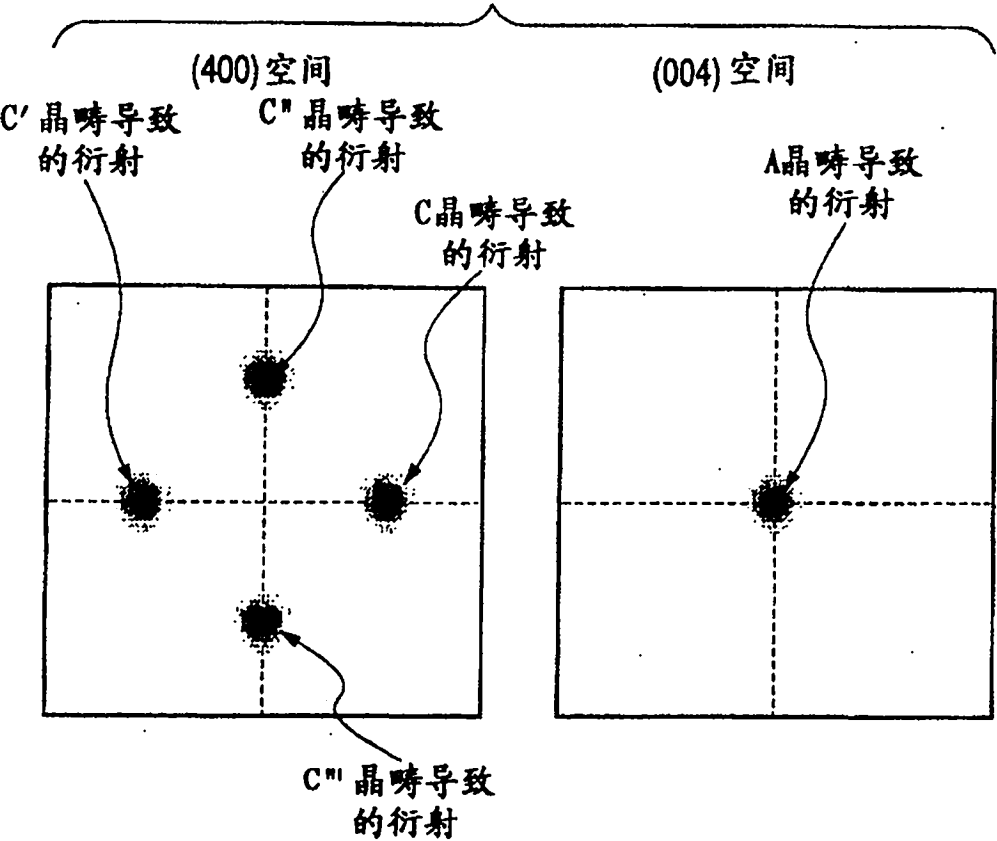


图 8

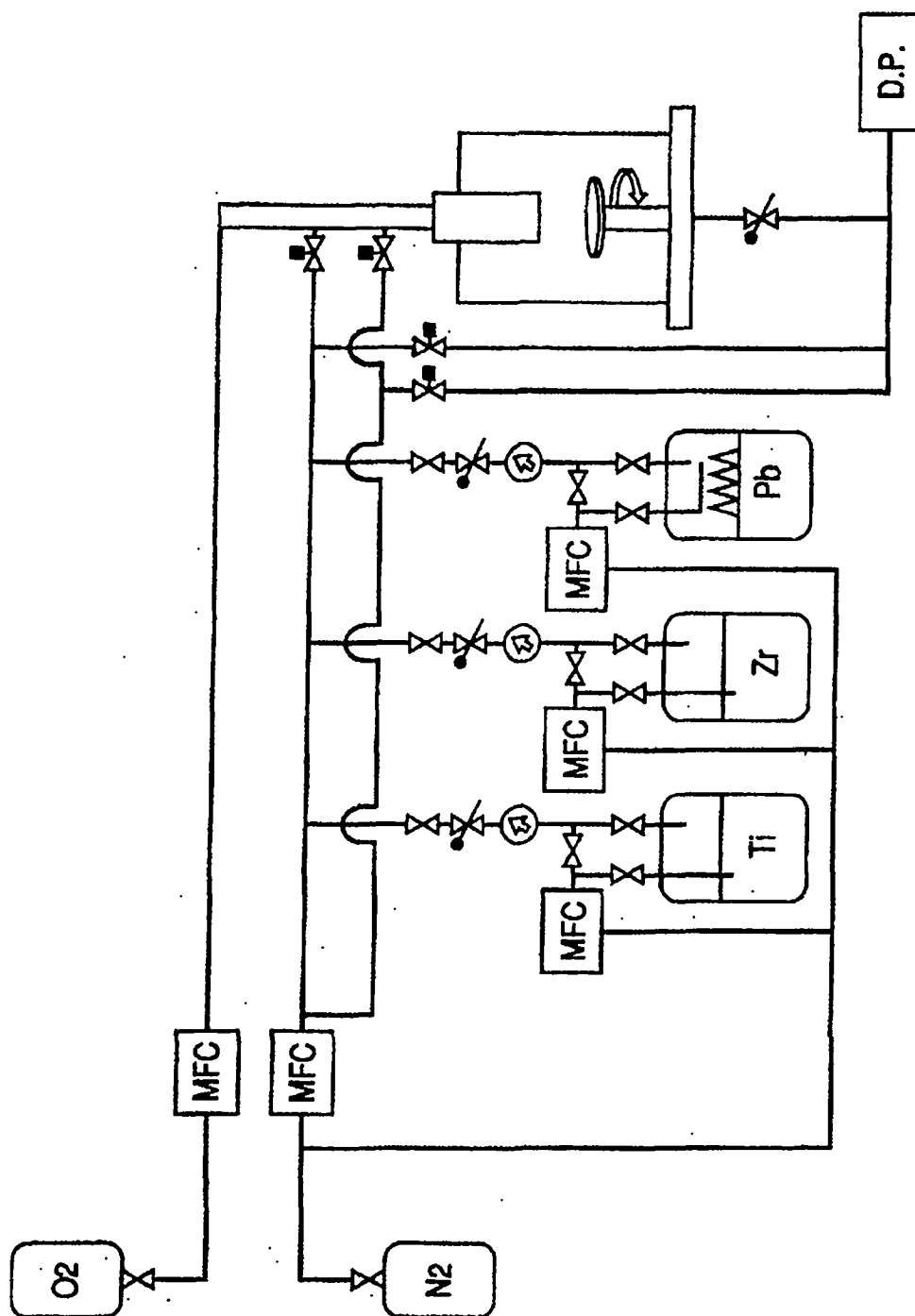


图 9

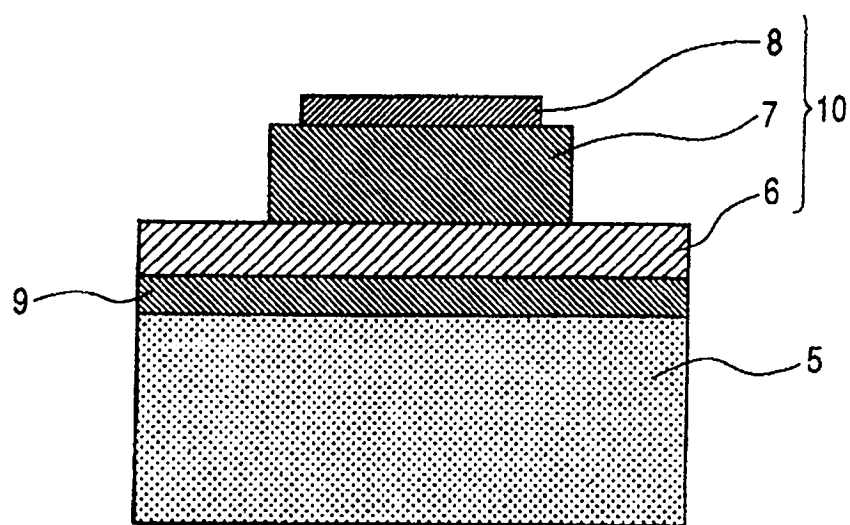


图 10

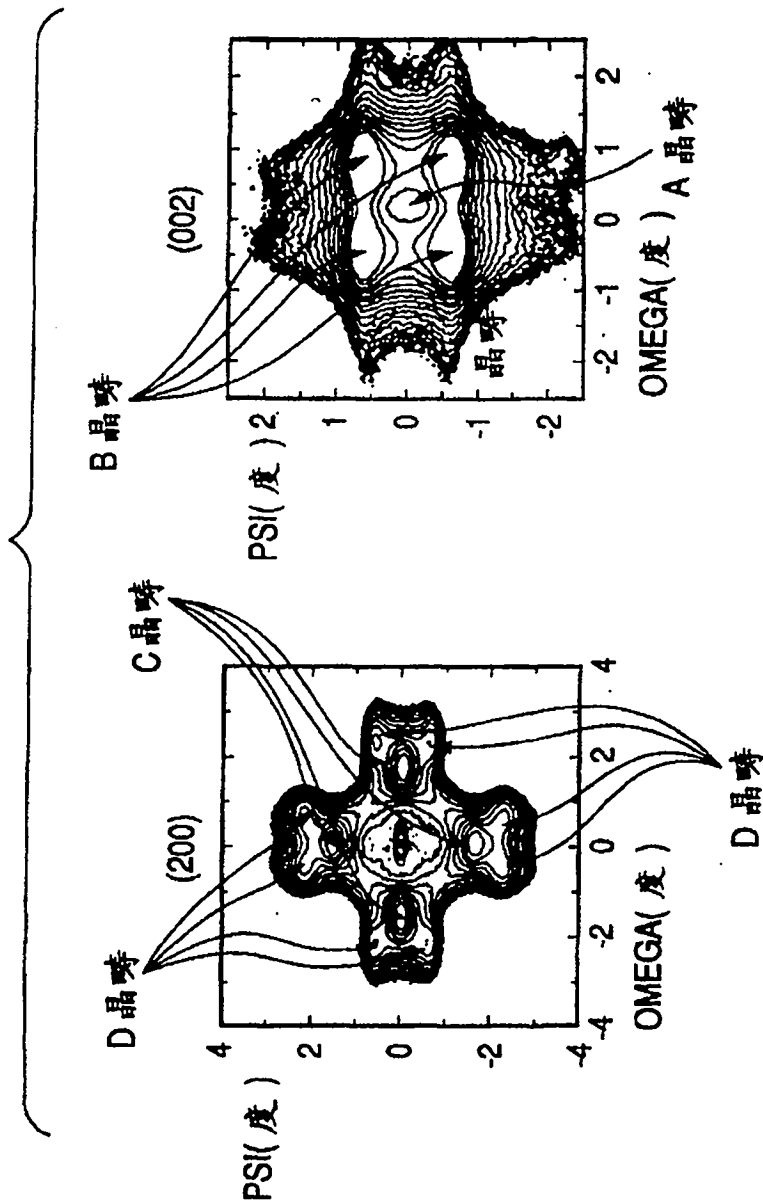


图 11

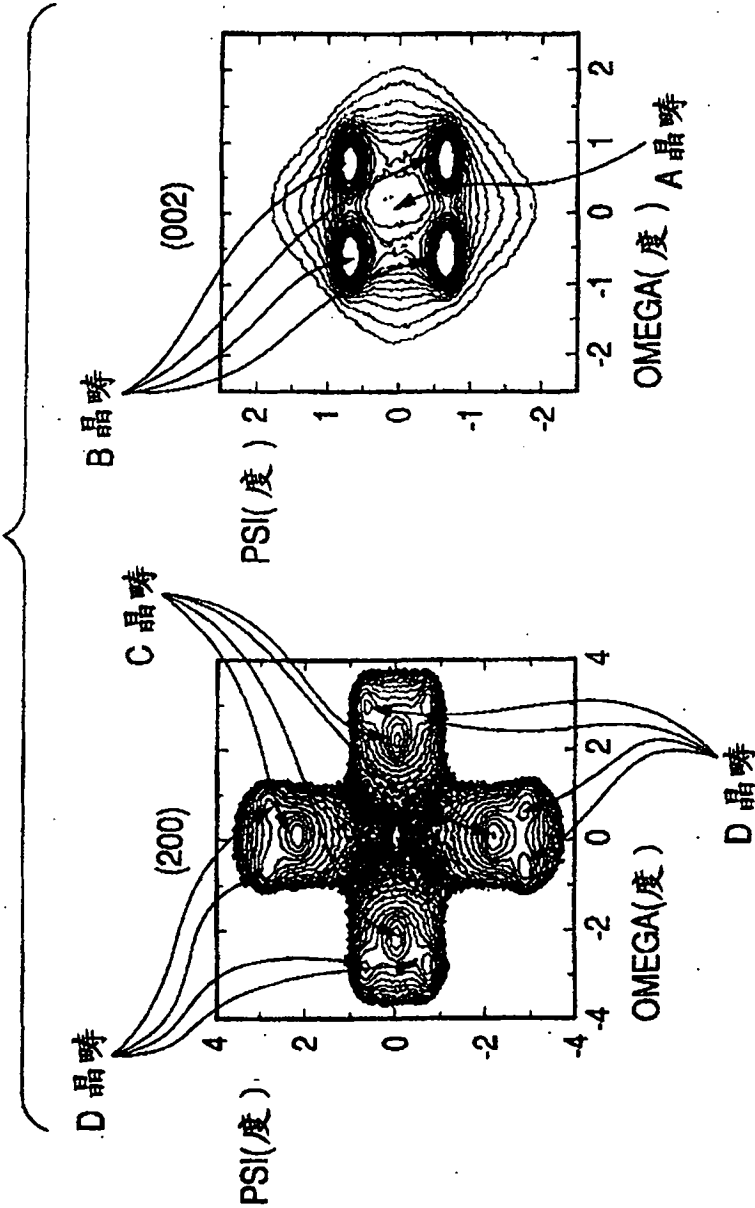


图 12

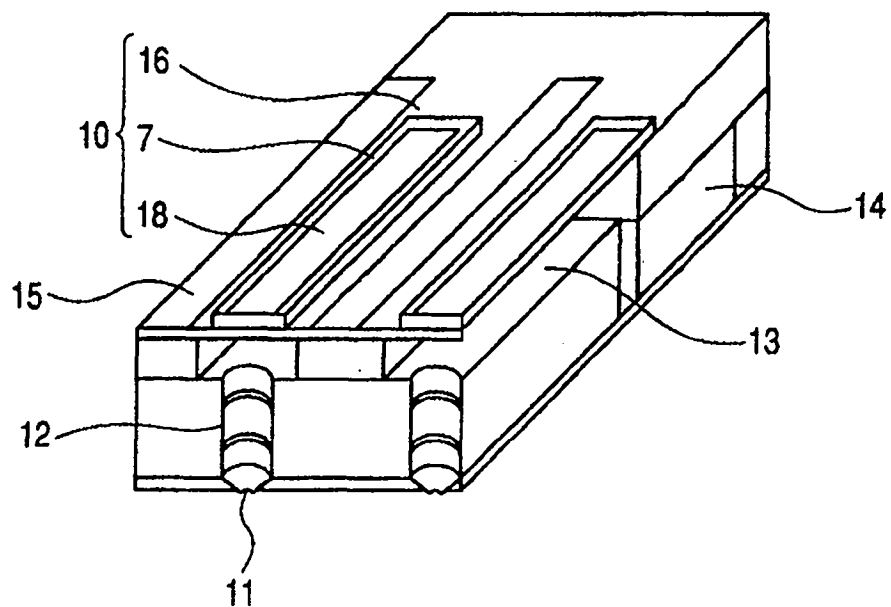


图 13

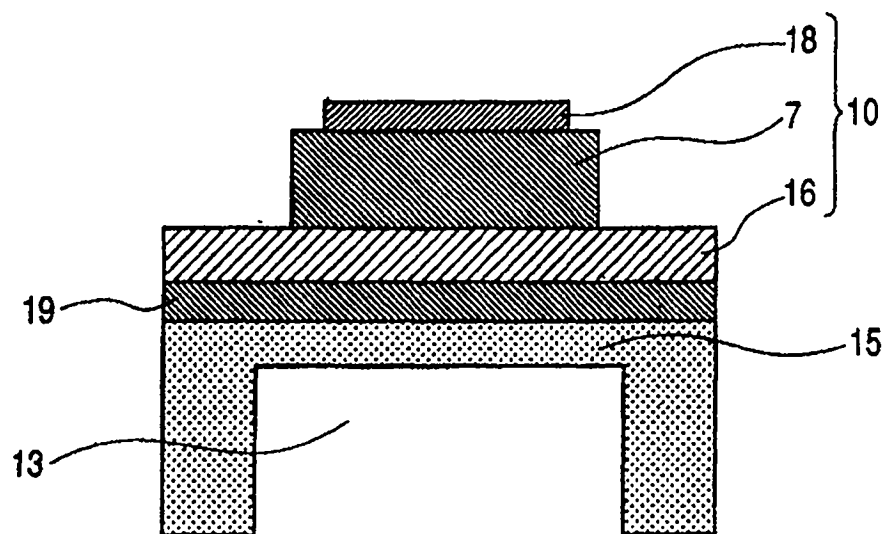


图 14

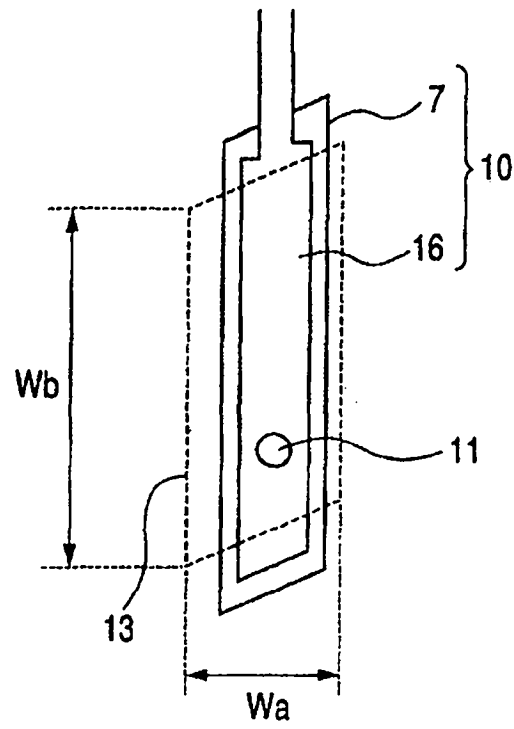


图 15

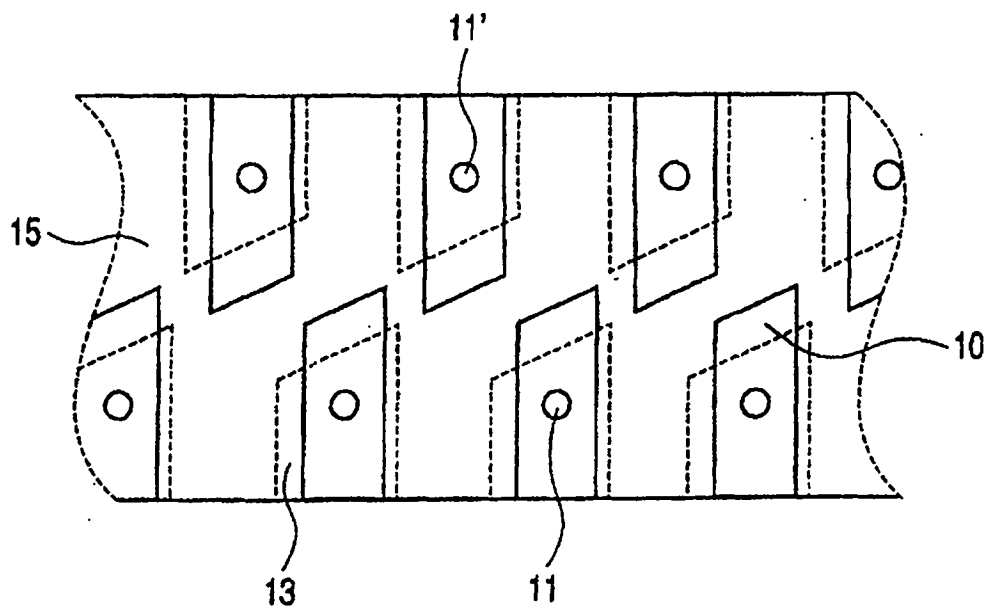


图 16

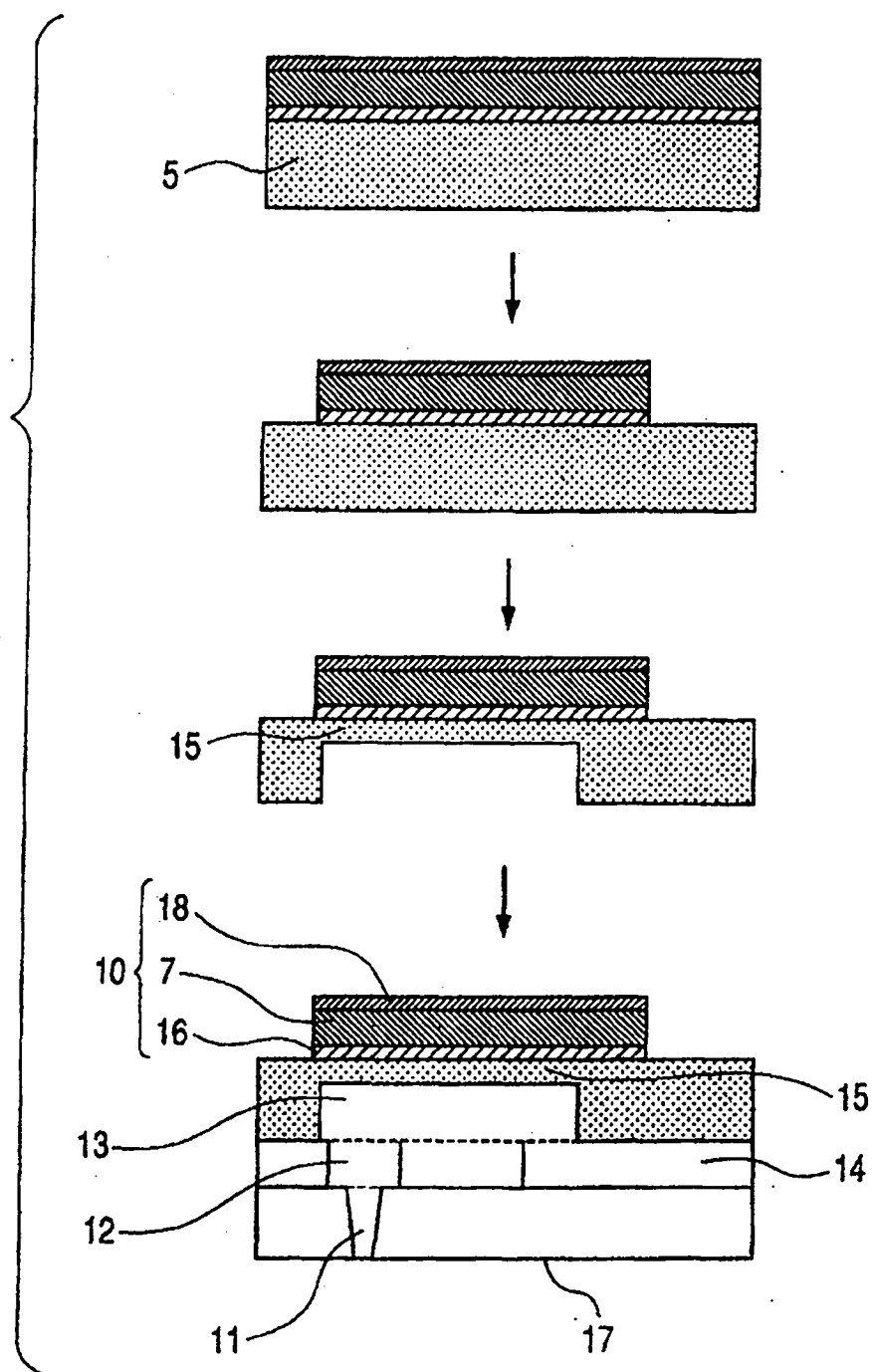


图 17

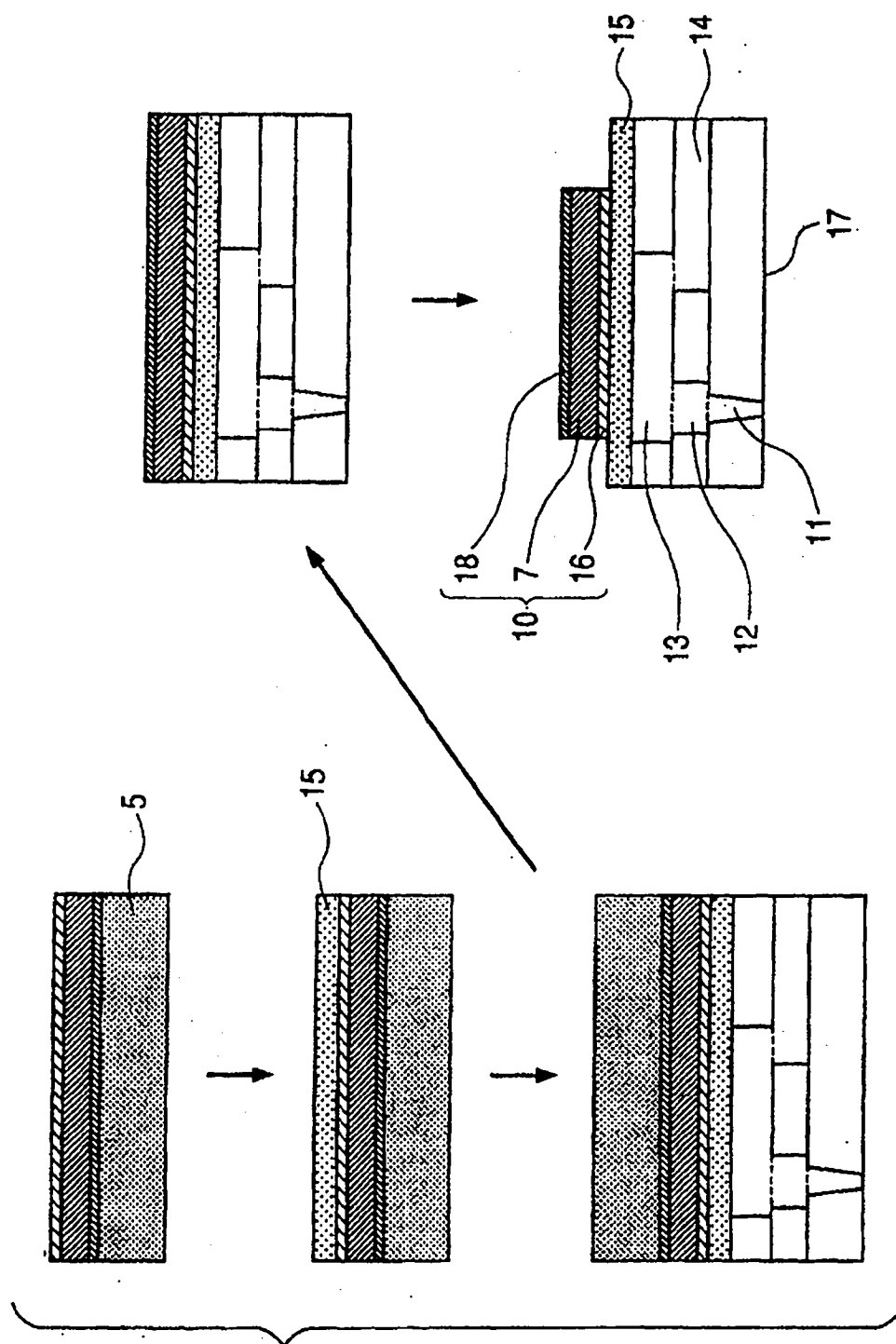


图 18

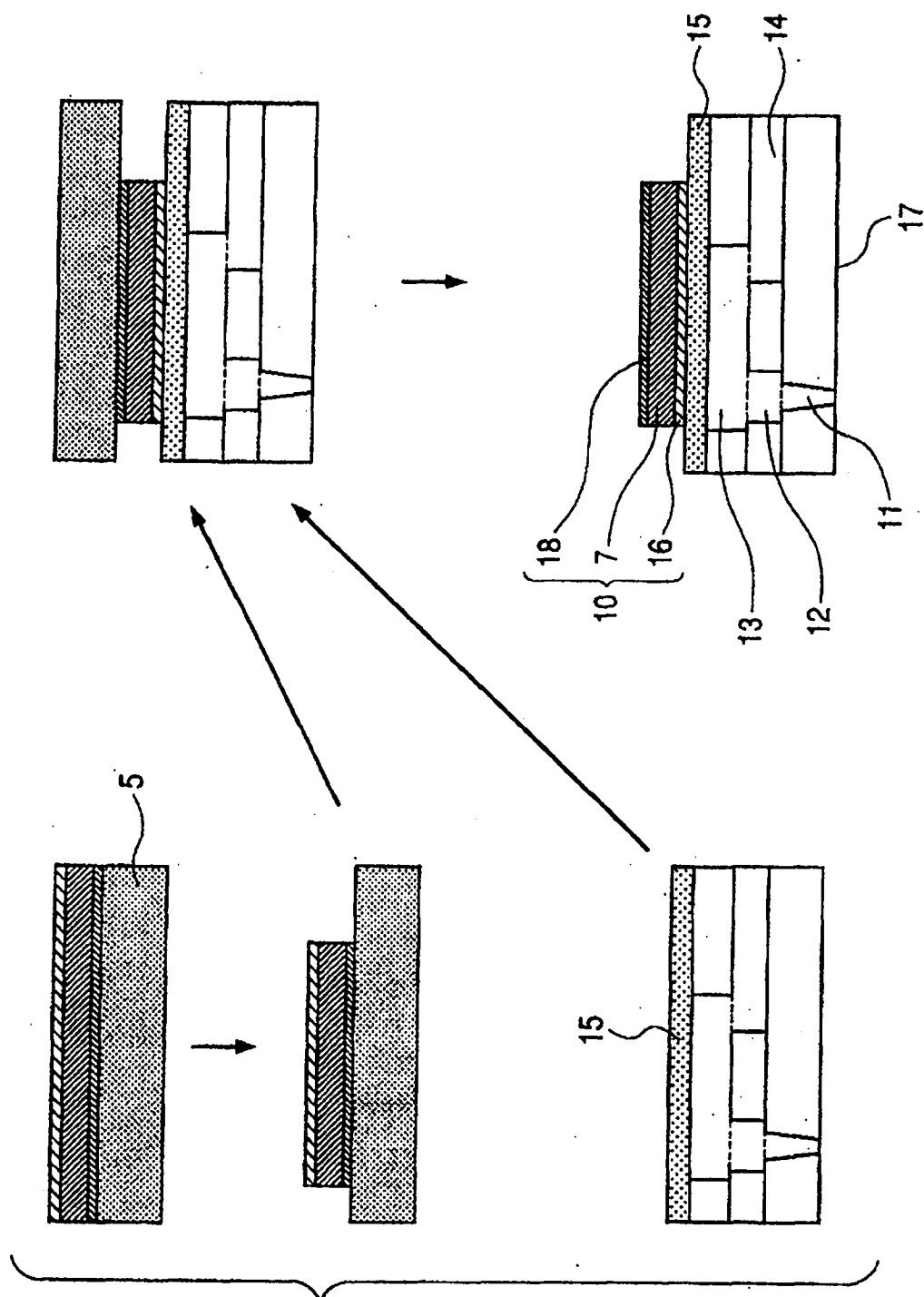


图 19

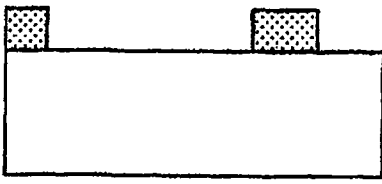


图 20A

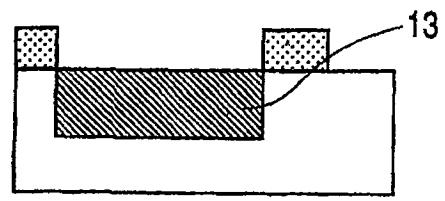


图 20B

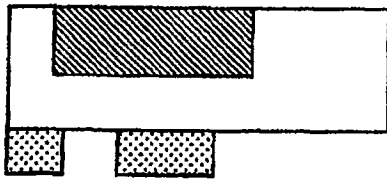


图 20C

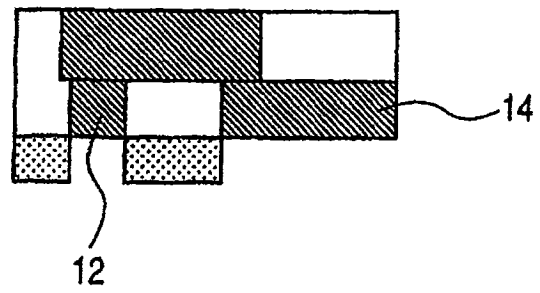


图 20D

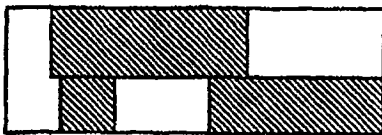


图 20E

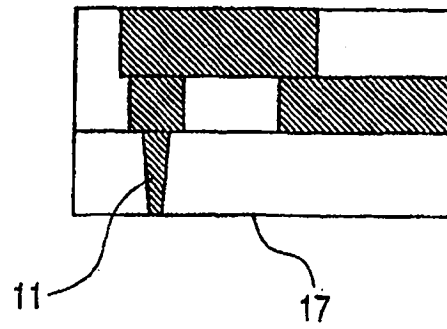


图 20F

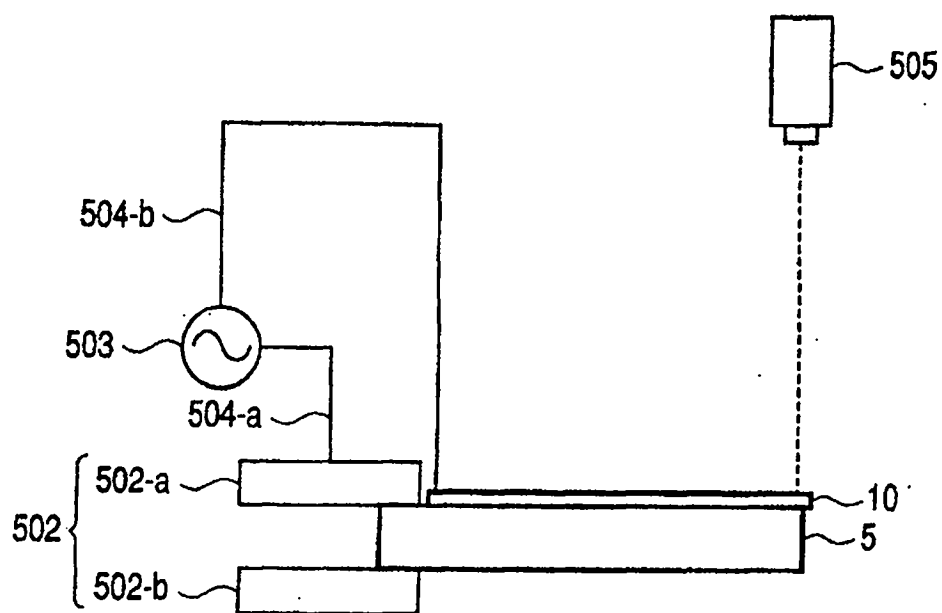


图 21

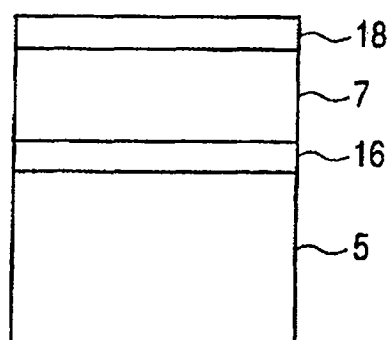


图 22

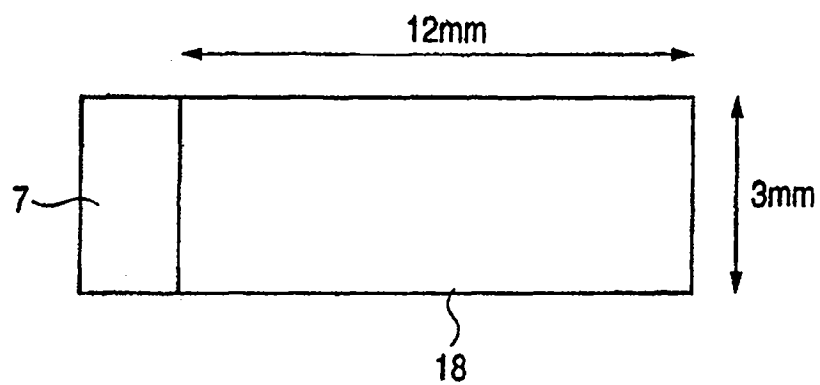


图 23

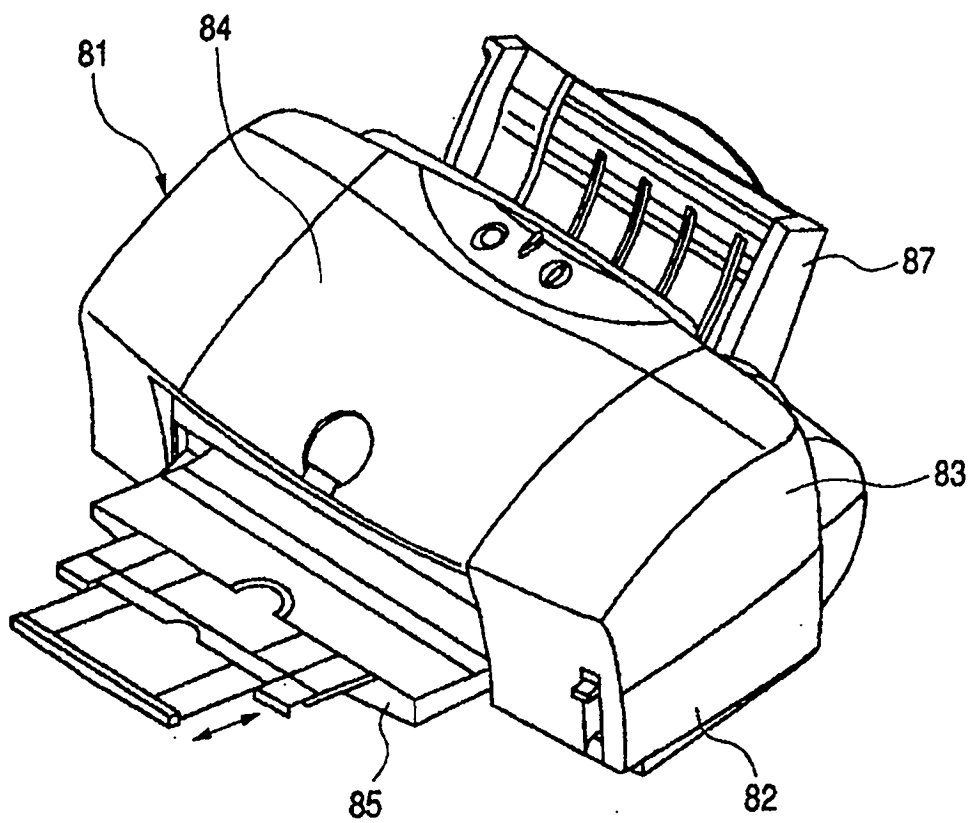


图 24

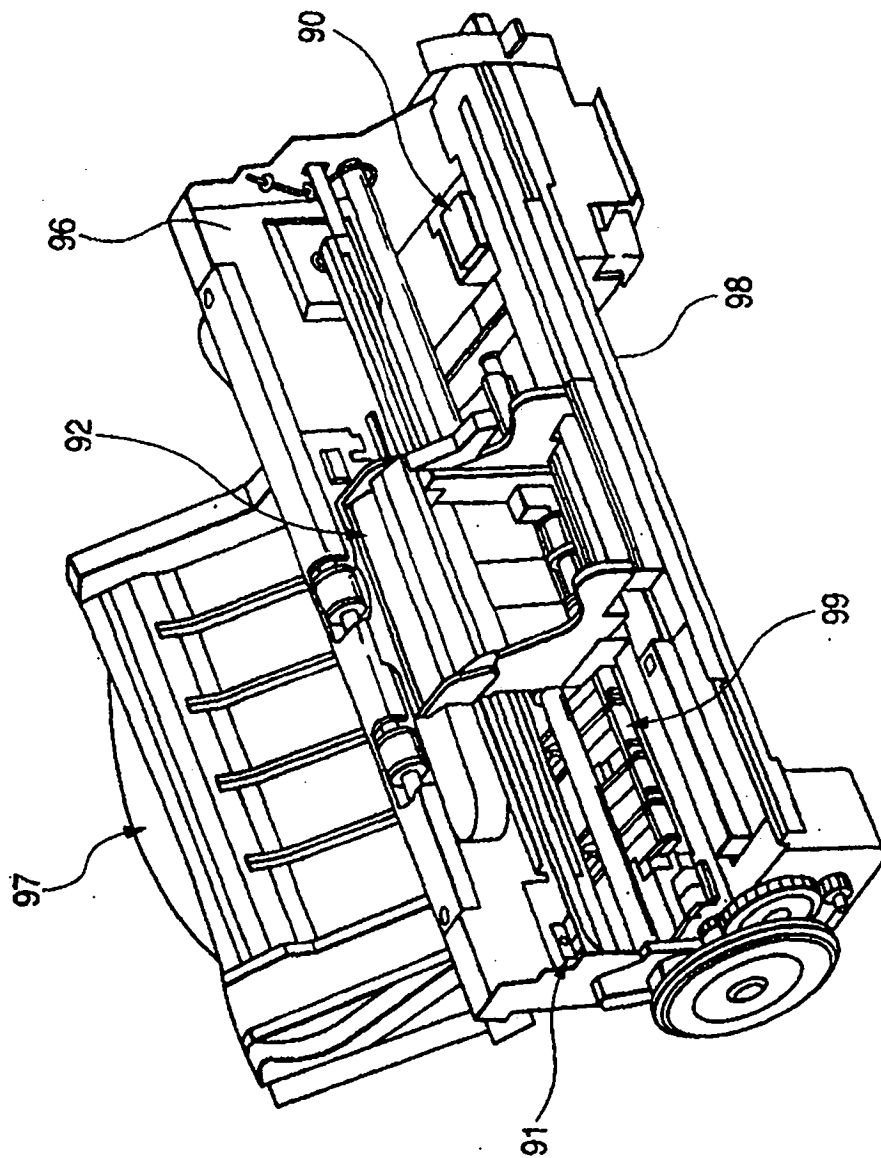


图 25

$$\theta_1 = \arctan(c/a) \times 2 - 90^\circ$$

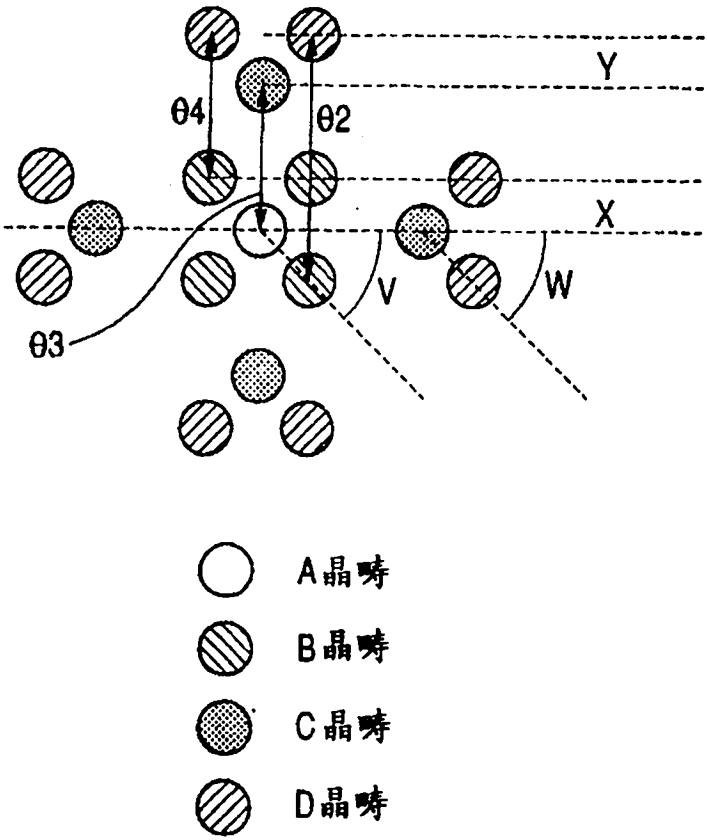


图 26

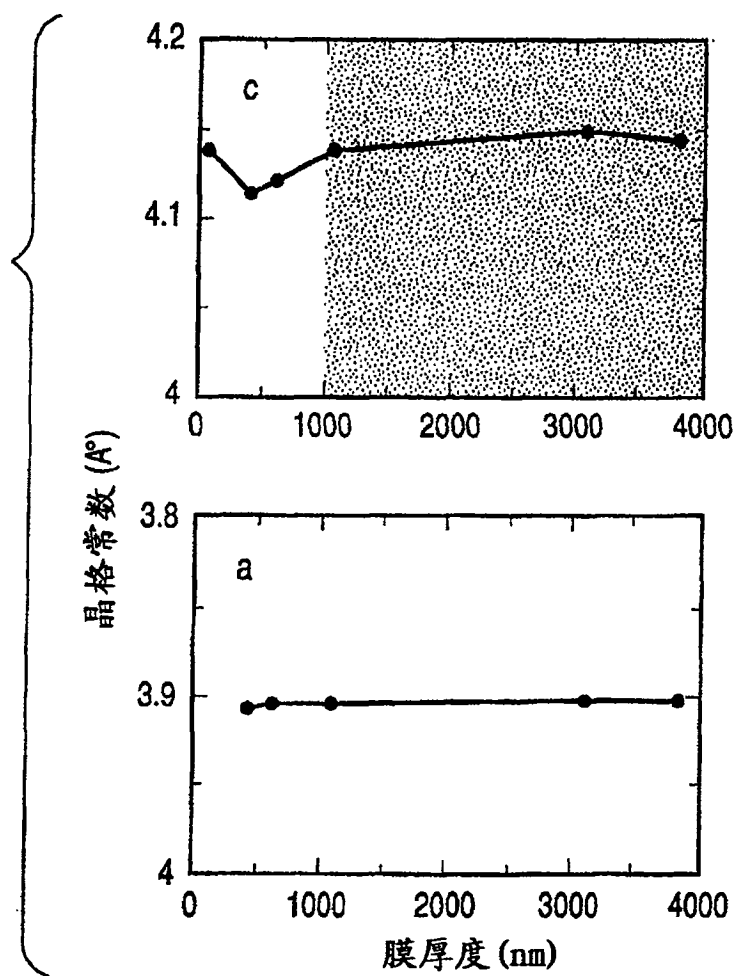


图 27

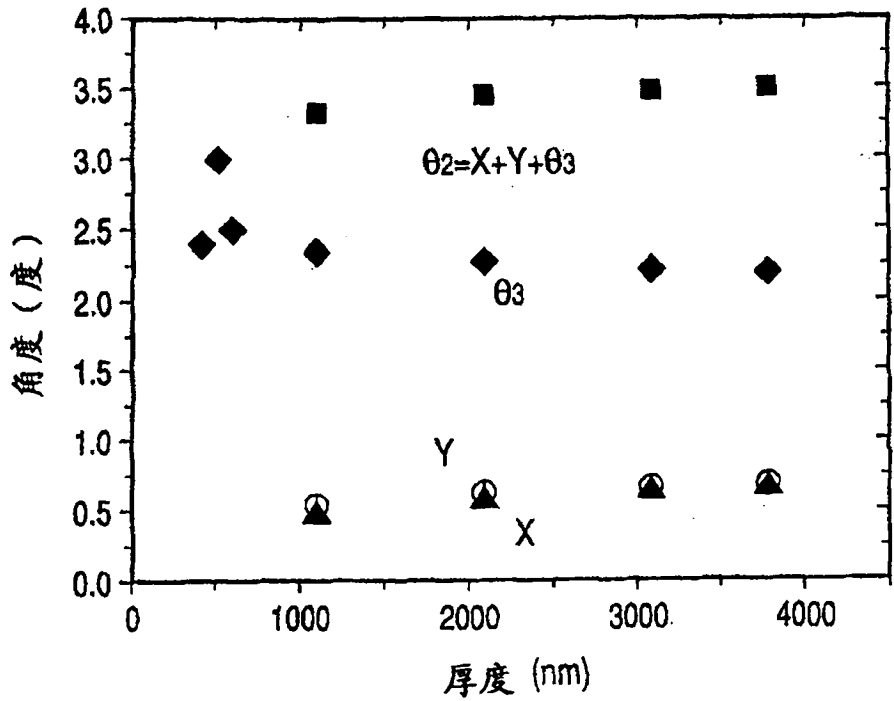


图 28

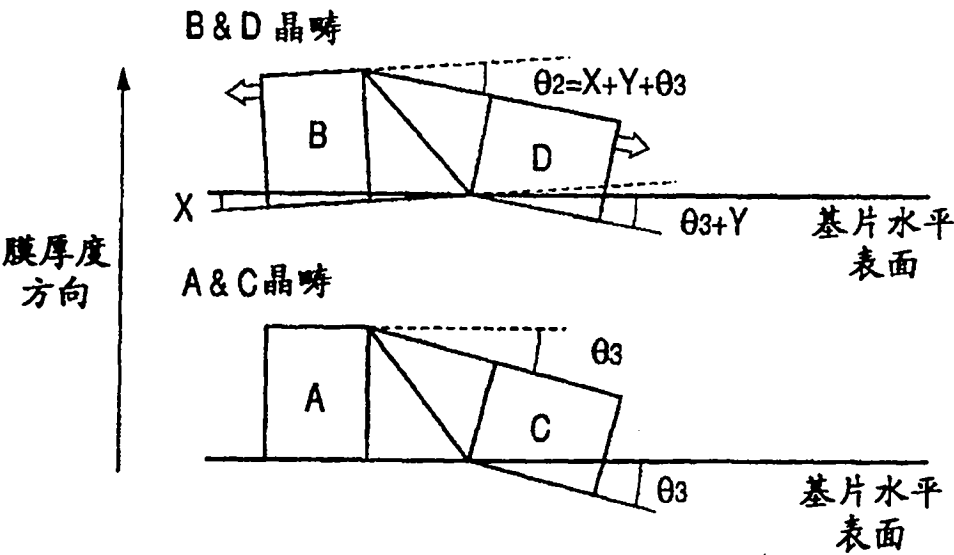


图 29

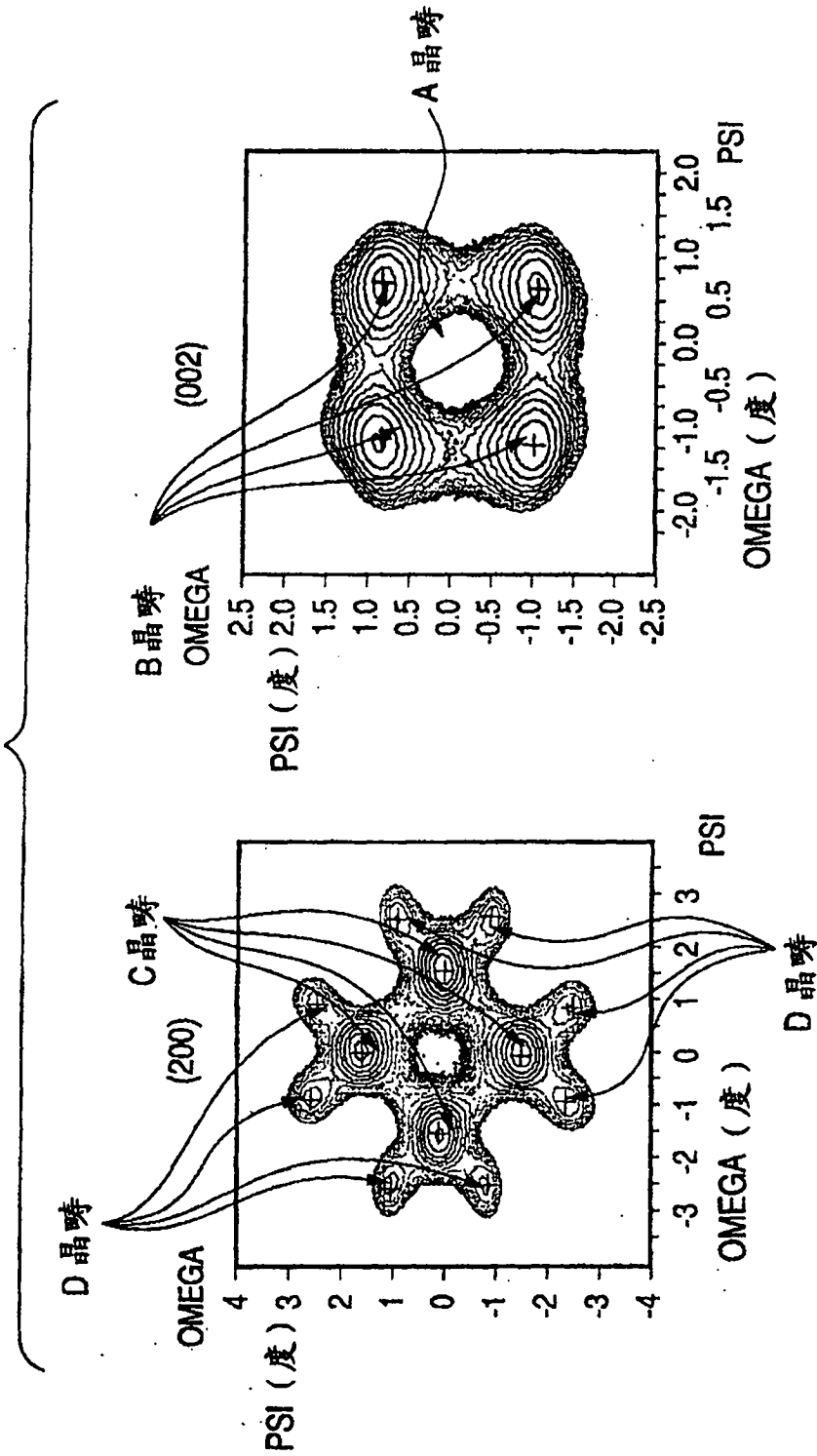


图 30

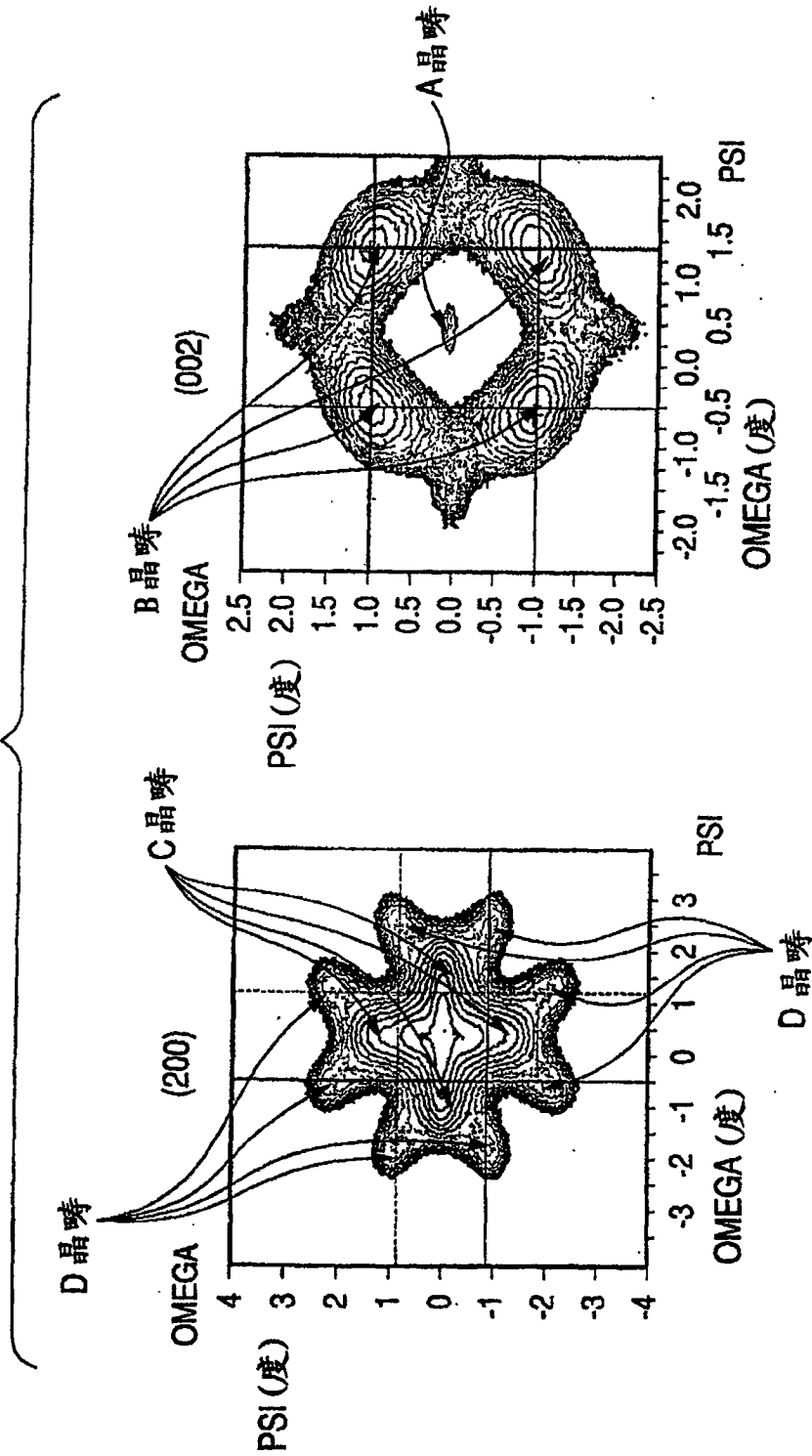


图 31

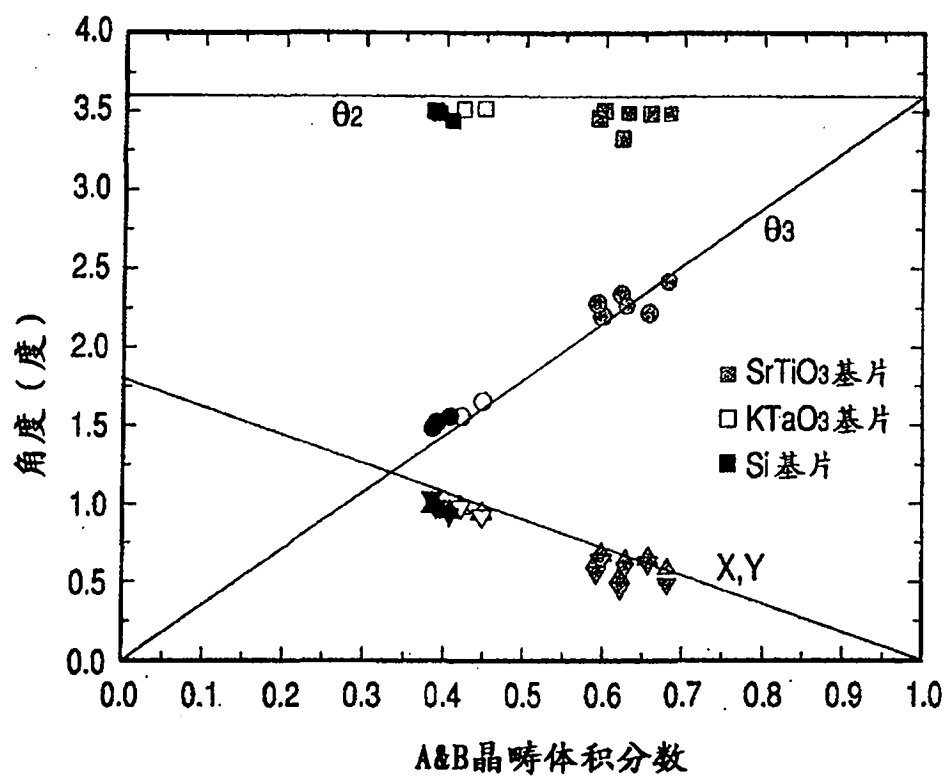


图 32