



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102024902 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201010282918. 1

(22) 申请日 2010. 09. 14

(30) 优先权数据

211434/2009 2009. 09. 14 JP

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 两角浩一 原寿树 加藤治郎

傅田聪

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 陈海红 刘瑞东

(51) Int. Cl.

H01L 41/187(2006. 01)

H01L 41/083(2006. 01)

B41J 2/045(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6705708 B2, 2004. 03. 16,

US 6328433 B1, 2001. 12. 11,

JP 特开 2008-74109 A, 2008. 04. 03,

WO 92/09111 A1, 1992. 05. 29,

JP 特开 2000-82786 A, 2000. 03. 21,

审查员 黎欣

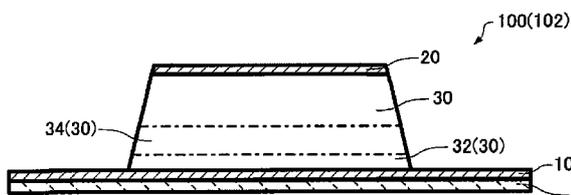
权利要求书1页 说明书12页 附图10页

(54) 发明名称

压电元件、压电执行器、液体喷射头及液体喷射装置

(57) 摘要

本发明提供压电体层的结晶质量好且压电特性良好的压电元件、压电执行器、液体喷射头及液体喷射装置。本发明的压电元件 100 包括：第 1 导电层 10；与第 1 导电层 10 相对向配置的第 2 导电层 20；在第 1 导电层 10 和第 2 导电层 20 之间配置，由至少包含铅、锆、钛和氧的复合氧化物形成的压电体层 30。压电体层 30 包括在压电体层 30 的第 1 导电层 10 侧的端配置的第 1 晶体层 32 和与第 1 晶体层 32 连续、与第 1 晶体层 32 相比靠第 2 导电层 20 侧配置的第 2 晶体层 34。压电体层 30 的铅的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧比在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧低，压电体层 30 的氧的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧比在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧高。



1. 一种压电元件,其特征在于,包括:

第 1 导电层;

第 2 导电层,其与上述第 1 导电层相对向配置;以及

压电体层,其在上述第 1 导电层和上述第 2 导电层之间配置,由至少包含铅、锆、钛和氧的复合氧化物形成;

上述压电体层包括在上述压电体层的上述第 1 导电层侧的端配置的第 1 晶体层和与上述第 1 晶体层连续、与上述第 1 晶体层相比靠上述第 2 导电层侧配置的第 2 晶体层,

上述压电体层的铅的浓度在上述第 1 晶体层的上述第 1 导电层侧比在上述第 2 晶体层的上述第 2 导电层侧低,

上述压电体层的氧的浓度在上述第 1 晶体层的上述第 1 导电层侧比在上述第 2 晶体层的上述第 2 导电层侧高,

上述第 1 晶体层的上述第 1 导电层侧的氧的浓度比上述第 2 晶体层的上述第 2 导电层侧的氧的浓度高 4.7 原子%以上 8.7 原子%以下的范围。

2. 根据权利要求 1 的压电元件,其特征在于,

上述压电体层的各元素的浓度利用相对敏感度因子测定,该相对敏感度因子使用卢瑟福背散射法和俄歇电子光谱法确定。

3. 根据权利要求 1 或 2 的压电元件,其特征在于,

上述第 1 晶体层和上述第 2 晶体层的合计厚度为上述压电体层的厚度的 20 分之一以上 3 分之一以下。

4. 一种压电执行器,其特征在于,包括:

根据权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的压电元件;和

振动板,其与上述第 1 导电层或上述第 2 导电层连接设置,具有可挠性。

5. 一种液体喷射头,其特征在于,包括:

根据权利要求 4 所述的压电执行器;和

压力室,其与喷嘴孔连通,由上述压电执行器的动作改变容积。

6. 一种液体喷射装置,其特征在于,包括:

根据权利要求 5 所述的液体喷射头。

## 压电元件、压电执行器、液体喷射头及液体喷射装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及压电元件、压电执行器、液体喷射头及液体喷射装置。

### 背景技术

[0002] 压电元件包括将晶化的压电陶瓷等组成的压电材料由 2 个电极夹持的构造。因此，压电元件可以通过对压电材料施加电场而产生伸缩等的变形。压电元件用作液体喷射头等的压电执行器。作为液体喷射头所利用的压电执行器的典型例，有由弯曲振动模式驱动的情况。

[0003] 作为液体喷射头，例如有将与排出墨滴的喷嘴孔连通的压力发生室的一部分用振动板构成，由压电元件使该振动板变形，对导入压力发生室内的墨加压而从喷嘴孔排出墨滴的喷墨式记录头等。作为在喷墨式记录头搭载的压电执行器，例如有在振动板的表面整体形成均一压电材料层，通过光刻法将该压电材料层切分为与压力发生室对应的形状，以能够独立驱动每个压力发生室的方式形成的压电执行器。

[0004] 但是，这样的压电元件的压电体层通过液相工艺将锆钛酸铅 (PZT) 等的压电材料的薄膜成膜而形成。例如，专利文献 1 公开了在压电体层形成时多次涂布压电材料而成膜的方法。该公报中，记载了可以稳定地获得这样成膜后使晶体的 100 面在基板面的法线方向优先地取向的压电体层（工程化畴 (engineered domain)）等。

[0005] 专利文献 1：日本特开 2002-314163 号公报。

[0006] 但是，对压电元件要求的性能变得更严格，压电体层形成时，仅仅通过多次进行压电材料的涂布难以必定获得充分的性能。因此，进行了例如电极材料与压电体层的材料的晶格整合以及进一步层叠其他材料（例如钛）层等的研究。

[0007] 发明人发现为了形成更良好的工程化畴构造，抑制与压电体层相接的电极的界面附近中的压电材料的结晶的变质是重要的。这样的压电体层及其夹持的电极的界面附近中的压电材料的结晶的控制被发现对该压电材料的组成产生显著的影响。

### 发明内容

[0008] 本发明的几个方式的目的之一是提供压电体层的结晶质量良好且压电特性良好的压电元件。

[0009] 本发明为解决上述的问题的至少一部分而提出，可以以下的方式或适用例实现。

[0010] [适用例 1]

[0011] 本发明的压电元件的一个方式，包括：

[0012] 第 1 导电层；

[0013] 第 2 导电层，其与上述第 1 导电层相对向配置；以及

[0014] 压电体层，其在上述第 1 导电层和上述第 2 导电层之间配置，由至少包含铅、锆、钛和氧的复合氧化物形成；

[0015] 上述压电体层包括在上述压电体层的上述第 1 导电层侧的端配置的第 1 晶体层和

与上述第 1 晶体层连续、与上述第 1 晶体层相比靠上述第 2 导电层侧配置的第 2 晶体层，

[0016] 上述压电体层的铅的浓度在上述第 1 晶体层的上述第 1 导电层侧比在上述第 2 晶体层的上述第 2 导电层侧低，

[0017] 上述压电体层的氧的浓度在上述第 1 晶体层的上述第 1 导电层侧比在上述第 2 晶体层的上述第 2 导电层侧高。

[0018] 这样的压电元件的压电体层具有在压电体层的第 1 导电层侧的端配置的第 1 晶体层及第 2 晶体层，压电体层的组成中，铅的浓度在第 1 晶体层的第 1 导电层侧比在第 2 晶体层的第 2 导电层侧低，且，氧的浓度在第 1 晶体层的第 1 导电层侧比在第 2 晶体层的第 2 导电层侧高。因此，压电体层的整体中复合氧化物的晶质提高。从而，本适用例的压电元件的至少与变位置量相关的耐久特性更好。

[0019] [适用例 2]

[0020] 适用例 1 中，

[0021] 上述第 1 晶体层的上述第 1 导电层侧的氧的浓度比上述第 2 晶体层的上述第 2 导电层侧的氧的浓度高 4.7 原子%以上 8.7 原子%以下的范围。

[0022] 这样的压电元件，压电体层整体中复合氧化物的晶质进一步提高。从而，本适用例的压电元件的与变位置量相关的耐久特性更好。

[0023] [适用例 3]

[0024] 适用例 1 或适用例 2 中，

[0025] 上述压电体层的各元素的浓度利用相对敏感度因子测定，该相对敏感度因子使用卢瑟福背散射法和俄歇电子光谱法确定。

[0026] 这样的压电元件的耐久特性良好。

[0027] [适用例 4]

[0028] 适用例 1 至适用例 3 的任一例中，

[0029] 上述第 1 晶体层和上述第 2 晶体层的合计厚度为上述压电体层的厚度的 20 分之一以上 3 分之一以下。

[0030] 这样的压电元件，结晶控制区域在压电体层所占比例良好，耐久特性提高，且可以进一步增大变位置量。

[0031] [适用例 5]

[0032] 本发明的压电执行器的一个方式，包括：

[0033] 适用例 1 至适用例 4 的任一例所述的压电元件；和

[0034] 与上述第 1 导电层或上述第 2 导电层连接设置的具有可挠性的振动板。

[0035] 这样的压电执行器具有上述适用例的压电元件之一，因此耐久性优异。

[0036] [适用例 6]

[0037] 本发明的液体喷射头的一个方式，包括：

[0038] 适用例 5 所述的压电执行器；和

[0039] 与喷嘴孔连通、由上述压电执行器的动作改变容积的压力室。

[0040] 这样的液体喷射头具有上述适用例的压电执行器，因此耐久性优异。

[0041] [适用例 7]

[0042] 本发明的液体喷射装置的一个方式，包括：

[0043] 适用例 6 所述的液体喷射头。

[0044] 这样的液体喷射装置具有上述适用例的液体喷射头,因此耐久性优异。

## 附图说明

[0045] 图 1 是实施例的压电元件 100 的截面的示意图。

[0046] 图 2 是实验例 1 的 RBS/AES 深度分布。

[0047] 图 3 是实验例 2 的 RBS/AES 深度分布。

[0048] 图 4 是实验例及参考例的 STEM-EDS 截面组成图谱像。

[0049] 图 5 是实验例 1 的高分辨率 TEM 像。

[0050] 图 6 是实验例 2 的高分辨率 TEM 像。

[0051] 图 7 是参考例的高分辨率 TEM 像。

[0052] 图 8 是 Pb 过剩量和变位量的变化率的关系的曲线图。

[0053] 图 9 是 Pb 过剩量和分压的关系的曲线图。

[0054] 图 10 是 Pb 过剩量和各元素的浓度的变化的关系的曲线图。

[0055] 图 11 是实施例的液体喷射头 600 的要部的截面示意图。

[0056] 图 12 是实施例的液体喷射头 600 的示意分解立体图。

[0057] 图 13 是实施例的液体喷射装置 700 的示意立体图。

[0058] 符号说明:

[0059] 1... 基板,1a... 振动板,10... 第 1 导电层,20... 第 2 导电层,30... 压电体层,32... 第 1 晶体层,34... 第 2 晶体层,100... 压电元件,102... 压电执行器 (actuator),600... 液体喷射头,610... 喷嘴板,612... 喷嘴孔,620... 压力室基板,622... 压力室,624... 储存器,626... 供给口,628... 贯通孔,630... 筐体,700... 液体喷射装置,710... 驱动部,720... 装置本体 (主体),721... 托盘,722... 排出口,730... 头单元,731... 墨盒,732... 托架,741... 托架电动机,742... 往复移动机构,743... 同步带,744... 托架导轨,750... 给纸部,751... 给纸电动机,752... 给纸辊,752a... 从动辊,752b... 驱动辊,760... 控制部,770... 操作面板。

## 具体实施方式

[0060] 以下参照附图说明本发明的优选实施例。以下的实施例说明本发明的一例。另外,本发明不限于下记的实施例,也包含在不改变要旨的范围内实施的各种的变形例。

[0061] 1. 压电元件

[0062] 图 1 是本实施例的压电元件 100 的截面的示意图。

[0063] 本实施例的压电元件 100 包括第 1 导电层 10、第 2 导电层 20 和压电体层 30。

[0064] 1.1. 第 1 导电层

[0065] 第 1 导电层 10 例如在基板 1 的上方形成。基板 1 可以采用例如由导体、半导体、绝缘体形成的平板。基板 1 可以为单层,也可以为多个层层叠的构造。另外,基板 1 只要是上面为平面的形状即可,内部的构造没有限定,例如,也可以是在内部形成空间等的构造。另外,例如,像后述的液体喷射头那样在基板 1 的下方形成了压力室等的场合,也可以将基板 1 下方形成的多个构成汇总,看作一个基板 1。

[0066] 基板 1 具有可挠性,也可以是可通过压电体层 30 的动作而变形(弯曲)的振动板。该场合,压电元件 100 成为包括振动板、第 1 导电层 20、压电体层 30 和第 2 导电层 50 的压电执行器 102。这里,基板 1 具有可挠性是指基板 1 可弯曲。以基板 1 作为振动板的场合,基板 1 的弯曲,在将压电执行器 102 使用于液体喷射头的场合,只要是与排出的液体的体积同程度地改变压力室的容积的程度就足够。

[0067] 基板 1 是振动板的场合,基板 1 的材质可以采用例如氧化锆( $ZrO_2$ )、氮化硅、氧化硅等的无机氧化物、不锈钢等的合金。这些中,作为基板 1(振动板)的材质,从化学稳定性及刚性的观点看,优选氧化锆。该场合中,基板 1 也可以是例示物质的 2 种以上的层叠构造。

[0068] 本实施例中,以下例示了基板 1 是振动板并由氧化锆形成的情况。从而,压电元件 100 具有可挠性,与具有可根据压电体层 30 的动作而变形(弯曲)的振动板的压电执行器 102 实质上相同。因此,以下的说明中,压电元件 100 及压电执行器 102 可相互替代。

[0069] 第 1 导电层 10 的形状只要可与第 2 导电层 20 相对向,就没有限定,在压电元件 100 为薄膜状的场合,优选为层状或者薄膜状的形状。该场合的第 1 导电层 10 的厚度可以为例如 50nm 以上 300nm 以下。另外,对于第 1 导电层 10 的平面形状,只要是与第 2 导电层 20 相对向配置时可以在两者间配置压电体层 30 的形状即可,没有特别限定,例如,可以是矩形、圆形等。

[0070] 第 1 导电层 10 的功能之一是成为用于对压电体层 30 施加电压的一个电极(例如,压电体层 30 的下方形成的下部电极)。第 1 导电层 10 也可以具有控制使压电体层 30 结晶化时的结晶取向的功能。

[0071] 第 1 导电层 10 的材质可以采用例如镍、铈、铂等的各种金属及其导电性氧化物(例如氧化铈等)、锶和钌的复合氧化物( $SrRuO_x:SR0$ )、镧和镍的复合氧化物( $LaNiO_x:LNO$ )等。第 1 导电层 10 可以是例示材料的单层构造,也可以是多个材料层叠的构造。另外,在第 1 导电层 10 和基板 1 之间,例如,也可以形成密合(粘着)层等。该场合的密合层可以是例如钛层等。

[0072] 1.2. 第 2 导电层

[0073] 第 2 导电层 20 与第 1 导电层 10 相对向配置。可以是第 2 导电层 20 的整体与第 1 导电层 10 相对向,也可以部分与第 1 导电层 10 相对向。第 2 导电层 20 的形状只要可与第 1 导电层 10 相对向就没有限定,在压电元件 100 为薄膜状的场合,优选为层状或者薄膜状的形状。该场合的第 2 导电层 20 的厚度可以为例如 10nm 以上 300nm 以下。另外,对于第 2 导电层 20 的平面形状,只要与第 1 导电层 10 相对向配置时可在两者间配置压电体层 30 的形状,就没有特别限定,例如,可以是矩形、圆形等。

[0074] 第 2 导电层 20 的功能之一是成为用于对压电体层 30 施加电压的一个电极(例如,压电体层 30 上形成的上部电极)。第 2 导电层 20 的材质可以与上述的第 1 导电层 10 同样。

[0075] 图 1 表示了第 1 导电层 10 形成了比第 2 导电层 20 更大平面的例,但是,也可以将第 2 导电层 20 形成为比第 1 导电层 10 更大的平面。该场合,第 2 导电层 20 也可以在压电体层 30 的侧面形成,第 2 导电层 20 可以兼具保护压电体层 30 不受水分、氢等影响的功能。

[0076] 1.3. 压电体层

[0077] 压电体层 30 在第 1 导电层 10 及第 2 导电层 20 间配置。压电体层 30 也可以与第

1 导电层 10 及第 2 导电层 20 的至少一方相接。另外,在压电体层 30 与第 1 导电层 10 及第 2 导电层 20 的至少一方之间,也可以形成其他层。作为该场合的其他层,可以是用于例如控制压电体层 30 的结晶的取向的取向控制层(例如钛层)等。

[0078] 图示的例中,压电体层 30 设置为与第 1 导电层 10 及第 2 导电层 20 相接,压电体层 30 的厚度例如可以是 100nm 以上 2000nm 以下。压电体层 30 的厚度若超出该范围,则有无法获得充分变形(电气机械变换)的情况。

[0079] 另外,压电体层 30 包括至少包含铅、锆、钛及氧的复合氧化物。压电体层 30 所包含的复合氧化物可以是一般式  $ABO_3$  表示的氧化物(例如,A 包含 Pb, B 包含 Zr 及 Ti。)。更具体地,可以是锆钛酸铅 ( $Pb(Zr, Ti)O_3$ ) (以下也简称「PZT」、铌锆钛酸铅 ( $Pb(Zr, Ti, Nb)O_3$ ) (以下也简称「PZTN」。)等。这样的复合氧化物在任一式中,可以形成 A 位的氧化物和 B 位的氧化物的固溶体。这样的复合氧化物通过结晶,可以成为钙钛矿型的晶体构造。复合氧化物通过结晶化为钙钛矿型的晶体构造,可以呈现压电性。从而,压电体层 30 可以通过由第 1 导电层 10 及第 2 导电层 20 施加电场而变形(电气机械变换)。通过该变形,可以使例如基板 1 边弯曲边振动。

[0080] 压电体层 30 具有第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34。

[0081] 第 1 晶体层 32 在压电体层 30 的第 1 导电层 10 侧的端形成。第 1 晶体层 32 的厚度没有特别限定,优选在 5nm 以上 200nm 以下。

[0082] 第 1 晶体层 32 的功能例如有:提高压电体层 30 的结晶性;使压电体层 30 的下方的部件(本实施例中为第 1 导电层 10)的影响难以波及第 2 晶体层 34;以及减少压电体层 30 的结晶的缺陷等。

[0083] 第 2 晶体层 34 与第 1 晶体层 32 连续,与第 1 晶体层 32 相比靠第 2 导电层 20 侧配置。第 2 晶体层 34 的厚度没有特别限定,优选在 50nm 以上 2000nm 以下。第 2 晶体层 34 的功能例如有:进一步增强第 1 晶体层 32 的压电体层 30 的结晶性的提高作用;提高压电体层 30 整体的结晶性;以及减少压电体层 30 的结晶的缺陷等。

[0084] 另外,第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 的合计厚度也可以与压电体层 30 的厚度一致。另外,第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 的合计厚度优选为压电体层 30 的厚度的 20 分之一以上 3 分之一以下。第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 的合计厚度若在这样的范围,可以更加容易实现压电元件 100 的耐久性的提高及变位量的提高。

[0085] 第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 可以通过以下方法的至少一种形成:例如在压电体层 30 制造时多次反复原料的涂布及烧结(晶化)进行层叠;多次反复原料的涂布及烧结(晶化)进行层叠时在各层间追加 Ti 层、Zr 层、Pb 层等;以及在压电体层 30 制造时改变烧结时的氛围的氧分压、烧结温度。另外,在压电体层 30 在烧结前追加 Ti 层、Zr 层、Pb 层的场合,烧结后,压电体层 30 的材质可以成为 PZT,烧结前在这些层存在的部位形成的 PZT 的晶体的组成在化学计量组成附近波动。

[0086] 第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 分别包含复合氧化物的晶体,这些晶体在第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 的界面中连续地形成。第 1 晶体层及第 2 晶体层的界面中,晶体的组成产生波动等,可以通过这样的波动划定第 1 晶体层及第 2 晶体层的边界。

[0087] 本实施例的压电元件 100 中,压电体层 30 的铅的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧比在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧低,且,压电体层 30 的氧的浓度在第 1 晶

体层 32 的第 1 导电层 10 侧比在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧高。另外,虽然未图示,第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 的厚度与压电体层 30 的厚度相同的场合,压电体层 30 的铅的浓度在压电体层 30 的第 1 导电层 10 侧的端比在压电体层 30 的第 2 导电层 20 侧的端低,且,压电体层 30 的氧的浓度在压电体层 30 的第 1 导电层 10 侧的端比在压电体层 30 的第 2 导电层 20 侧的端高。

[0088] 这里,压电体层 30 中的各元素的浓度通过厚度方向分析测定。厚度方向分析例如可以采用俄歇光谱 (spectroscopy) 分析法 (AES, 俄歇电子光谱法)、基于扫描型透射型电子显微镜的能量分散型 X 射线分析法 (STEM-EDS)、基于透射型电子显微镜的电子能量损失分析法 (STEM-EELS, TEM-EELS 等)、X 射线光电谱 (XPS) 及二次离子质量分析 (SIMS) 等进行。然后,表现为压电体层 30 的厚度方向的浓度的分布 (深度分布)。另外,为了提高厚度方向分析的定量性,根据需要可兼用卢瑟福背散射光谱法 (RBS) 等。

[0089] 另外,第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧的端中的氧的浓度及第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧的端中的氧的浓度的差优选在 4.7 原子%以上 8.7 原子%以下,因为这样可以使压电体层 30 的整体的品质更好。

[0090] 1.4. 作用效果等

[0091] 本实施例的压电元件 100 在压电体层 30 的第 1 导电层 10 侧的端形成第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34。压电体层 30 的铅的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧比在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧低,且,压电体层 30 的氧的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧比在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧高。因此,在压电体层 30 的整体,复合氧化物的结晶性良好。从而,可以增大压电元件 100 的变位量,提高动作特性。另外,本实施例的压电元件 100 的压电体层 30 的结晶性良好,因此反复驱动时的耐久性优异。

[0092] 2. 压电元件的制造方法

[0093] 本发明的压电元件例如可以如下制造。

[0094] 首先,准备基板 1,在基板 1 上形成第 1 导电层 10。第 1 导电层 10 可以采用例如溅射法、镀覆法、真空蒸镀法等形式。第 1 导电层 10 可以根据需要图案化。

[0095] 接着,在第 1 导电层 10 上形成压电体层 30。压电体层 30 可以采用例如溶胶凝胶法、CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学气相沉积) 法、MOD (Metal Organic Deposition, 金属有机沉积) 法、溅射法、激光熔蚀法等形式。这里,压电体层 30 的材质例如为 PZT 的场合,通过在氧氛围进行 650℃至 750℃程度的烧结,可以使压电体层 30 晶化。另外,晶化也可以在压电体层 30 图案化后进行。

[0096] 本实施例中,至少 2 次反复上述的操作形成压电体层 30。这样,可以形成第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34。从而,可以提高压电体层 30 整体的结晶性及品质。另外,第 1 晶体层 32 与第 1 导电层 10 相接形成,通过第 2 层的上述操作形成第 2 晶体层 34。另外,本实施例中,还进行上述操作,形成压电体层 30,但是第 2 晶体层 34 是指以与第 1 晶体层 32 连续的第 2 层形成的层。

[0097] 接着,在压电体层 30 上形成第 2 导电层 20。第 2 导电层 20 可以采用例如溅射法、镀覆法、真空蒸镀法等形式。然后,按期望形状使第 2 导电层 20 及压电体层 30 图案化,形成压电元件。第 2 导电层 20 及压电体层 30 可以根据需要同时图案化。通过以上例示的步骤,可以制造本发明的压电元件。

[0098] 3. 实验例及参考例

[0099] 以下通过实验例及参考例,更具体地说明本发明。另外,本发明不限于以下的实验例。

[0100] 3.1. 压电元件的作成

[0101] 各实验例及参考例的压电元件如下作成。首先,准备硅基板,通过溅射铱而成膜为第1导电层10并图案化。各实验例的压电体层30都由溶胶凝胶法作成。在第1导电层10上,通过旋涂法涂布PZT的原料溶液。该原料溶液按实验例具有不同的配合(组分)。另外,旋涂中,用主溶剂进行边缘冲洗,旋转速度设为1500rpm。

[0102] 涂布的原料溶液在大气中以100℃干燥3分钟及在大气中以160℃干燥3分钟,除去溶剂。然后,在大气中以400℃进行3分钟热处理,除去原料溶液中的有机成分(脱脂)。然后,在氧氛围中,以740℃烧结5分钟,获得包括PZT的压电体层的第1层(第1晶体层32)。此时刻的烧结后的第1晶体层32的厚度,在各实验例中都为约130nm。然后,在第1晶体层32上进行同样的方法,形成第2层的压电体层(第2晶体层34)。第3层以下也进行同样的操作。使第2层以下的压电体层的厚度成为约300nm。因此,第1晶体层32及第2晶体层34的合计的厚度成为约430nm。这样,合计层叠5层,形成结晶化的压电体层30。压电体层30的整体的厚度为约1330nm。

[0103] 然后,通过溅射铱成膜为第2导电层20,将第2导电层20及压电体层30图案化,形成实验例1及实验例2的压电元件。

[0104] 溶胶凝胶法中的原料溶液是醋酸铅、 $Zr(CH_3COCHCOCH_3)_4$ 、及  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  的混合溶液,作为溶剂,采用乙二醇单丁醚(butylcellosolve)。原料溶液的组成对于各实验例,以原料溶液所包含的元素的浓度记载于表1的「原料中的各元素的浓度(投入量)」的栏。

[0105] 【表1】

[0106]

		实验例 1	实验例 2	参考例
原料中的各元素的浓度 (投入量)	Pb	22.8	24.2	21.2
	Zr	10	9.8	10.2
	Ti	9.3	9.1	9.5
	O	57.9	56.8	59.1
压电体层的 Pb 过剩量 (以计量比标准化)		0.18	0.28	0.08
第 1 晶体层的第 1 电极侧的端 (A) 中的各元素的浓度	Pb	14.9	21.8	0
	Zr	2	3.3	0
	Ti	17.1	14	33.3
	O	66	60.9	66.6
第 2 晶体层的第 2 电极侧的端 (B) 中的各元素的浓度	Pb	24.7	26.8	0
	Zr	10.6	11.9	33.3
	Ti	7.3	5.1	0
	O	57.3	56.2	66.6
第 1 晶体层的第 1 导电层侧 (A) 及第 2 晶体层的第 2 导电层侧 (B) 的氧浓度差		8.7	4.7	0
备注		RBS/AES	RBS/AES	STEM-EDS

[0107] 实验例 1 的压电体层 30 的原料溶液中的铅原子的过剩量为 18%。这里,过剩量是指 PZT 采用理想的钙钛矿型构造的场合的化学计量组成,即,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  中的铅的分率(浓度)设为 1(100%) 时,超过 1 而配合的量。即,实验例 1 中,采用铅原子的数比 Zr 原子及 Ti 原子的数的合计多 18% 而配合的原料溶液作成。同样,实验例 2 的压电体层 30 的原料溶液中的铅原子的过剩量为 28%。另外,同样,参考例的压电体层 30 的原料溶液中的铅原子的过剩量为 8%。另外,以下,将原料溶液中的铅原子的过剩量仅表记为「Pb 过剩量」。

### [0108] 3.2. 压电体层的分析

[0109] 图 2 及图 3 分别是基于对实验例 1 及实验例 2 的压电元件的第 1 导电层 10 及压电体层 30 的界面附近由 RBS(卢瑟福背散射光谱法)/AES(俄歇电子光谱法)测定的结果的深度分布。虽然 RBS 法无需标准试料就可获得深度方向的定量组成分布,但是关于单独的厚膜测定(本电极构成的 PZT 限定膜厚为 100nm 程度)和与电极的界面附近的组成分布则难以判定。因而,各实验例中,通过兼用深度分辨率高的 AES 和定量精度高的 RBS 来确定相对敏感度因子,可以同时实现横轴(深度分辨率)和纵轴(定量精度)。相对敏感度因子是将 AES 的稳定区域(选择刻蚀的影响少)的平均峰值强度和从 RBS 求出的组成的比标准化的值。该方法不仅针对各元素单独求出组成分布,而且全部元素的峰值强度和相对敏感度因子是必要的,成为相对浓度分布。将从第 1 导电层 10 和压电体层 30 的界面附近的 PZT 求出的相对敏感度因子适用于 PZT 厚膜(500nm 程度),根据以下的式 1,求出厚膜的深度方向的浓度分布。

[0110] 元素 A 的浓度 = (元素 A 的峰值强度 / 相对敏感度因子) /  $\Sigma$  (各元素的峰值强度 / 相对敏感度因子)  $\times 100$  (1)

[0111] 从图 2 及图 3 的各元素的深度分布可以明白:压电体层 30 与第 1 导电层 10 的界面(第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧的端)(图中附上符号 A,以下也将该界面称为界面 A)、第 1 晶体层 32 与第 2 晶体层 34 的界面以及第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧与相邻压电体层 30 的界面(第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧的端)(图中附上符号 B,以下也将该区域称为界面 B)的各个界面中,产生各元素的浓度变动。

[0112] 根据获得的分布(图 2 及图 3),分别计测实验例 1 及实验例 2 的压电元件中的界面 A 及界面 B 的各元素的浓度。这些值与第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧的端及第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧的端的位置中的组成相当。

[0113] 从表 1 的结果可以明白,实验例 1 及实验例 2 的铅的浓度都在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧(界面 A)比在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧(界面 B)低,且,压电体层 30 的氧的浓度都在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧(界面 A)比在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧(界面 B)高。具体地,实验例 1 中,铅的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧为 14.9 原子%,在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧为 24.7 原子%,且,压电体层 30 的氧的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧为 66 原子%,在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧为 57.3 原子%。另外,实验例 2 中,铅的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧为 21.8 原子%,在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧为 26.8 原子%,且,压电体层 30 的氧的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧为 60.9 原子%,在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧为 56.2 原子%。

[0114] 另外,参考例中,铅的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧为 0 原子%,在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧为 0 原子%,且,压电体层 30 的氧的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧为 66.6 原子%,在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧为 66.6 原子%。因此,参考例的压电元件不具有铅的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧比在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧低且压电体层 30 的氧的浓度在第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧比在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧高的关系。另外,以实验例中的 RBS/AES 的定量值为基础进行补正后求出基于参考例的复合氧化物的 EDS 定量性。

[0115] 另外,从表 1 可以明白,实验例 1 及实验例 2 中 PZT 的各元素的相对比率都根据投入时的 Pb 过剩量变化。即,Pb 过剩量若从 18%增加到 28%,则第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧的端(界面 B)中锆相对于钛的比(Zr/Ti)从 1.5 增加到 2.3(+53%),对 Pb 以外的组成也产生影响。另外,投入时的 Pb 过剩量对氧的浓度也产生影响,实验例 1 及实验例 2 中,第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧(界面 A)与第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧(界面 B)中的氧的浓度差分别为 8.7 原子%及 4.7 原子%。

[0116] 图 4 表示通过 Pb 过剩量为 8%(参考例)、18%(实验例 1)及 28%(实验例 2)的 STEM(扫描透射电子显微镜)-EDS(能量分散型 X 射线光谱)分析获得的截面组成图谱像。从图 4 可以明白,在烧结压电体层时的每层,各元素产生周期的浓度分布。特别地,在 Pb 过剩量为 8%(参考例)时,未见 Pb 扩散到第 1 导电层 10,在第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧的端(界面 B)中,确认了没有 Pb 的固溶而产生  $ZrO_2$ (相对介电常数 50 左右)的偏析。而且,在压电体层 30 与第 1 导电层 10 的界面(第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧的端)(界面 A)中,确认了没有 Pb 的固溶而产生金红石型  $TiO_2$ (相对介电常数 100 左右)的偏析。从 STEM-EDS 求出的参考例的 PZT 组成配合表 1 进行了记载。另外,参考例的 STEM-EDS

的各元素的截面组成图谱像配合图 4 进行了记载。

[0117] 图 5 至图 7 表示了高分辨率 TEM 观察实验例 1、实验例 2 及参考例的压电元件的第 1 导电层 10 及压电体层 30 (第 1 晶体层 32) 的界面附近的截面的结果。从图 5 及图 6 可明白, Pb 过剩量为 18% (实验例 1) 及 28% (实验例 2) 时, 第 1 导电层 10 及压电体层 30 (第 1 晶体层 32) 的界面 (界面 A) 附近被充分供给 Pb, 可以在该界面附近构筑未形成异层的良好钙钛矿构造。另一个面, 如图 7 所示, 铅过剩量为 8% (参考例) 时, Pb 对第 1 导电层 10 及压电体层 30 (第 1 晶体层 32) 的界面附近的供给不充分, 确认了金红石型  $\text{TiO}_2$  (相对介电常数 100 左右) 的偏析。

[0118] 3.3. 压电元件的评价

[0119] 图 8 表示 Pb 过剩量和变位量的变化率的关系。该评价是求出对压电元件的刚刚作成后的变位量施加 1 亿次脉冲 (第 1 导电层 10 设为 - 电位, 第 2 导电层 20 设为 + 电位, 从 -2V 到 +30V 的矩形波) 后的变位量的变化率, 相对于 Pb 过剩量进行绘制而成的。另外, 变化率越小, 压电元件则具有越良好的耐久性。

[0120] 从图 8 可以明白, 至少在 Pb 过剩量比 18% (图中, 记载为实验例 1) 大的范围中, 变化率抑制为比 4% 小。另外, 可以明白, 在实验例 2 的 Pb 过剩量为 28% 时, 变化率抑制为比 3% 小。例如, 作为规格值将变化率设为 5% 的场合, 可以明白只要在 Pb 过剩量比 18% 大的范围, 就可以充分满足规格。另外, 从图 8 可以明白, 取最佳值的 Pb 过剩量为 22% 的压电元件中, 变化率抑制为 0.2%。

[0121] 图 9 是绘制了外部的施加电压达到压电体层 30 的比例 (分压) 相对于 Pb 过剩量的曲线图。图 9 绘制了压电元件刚刚作成后的分压 (曲线图中用黑○符号表示) 和 1 亿次脉冲 (第 1 导电层 10 设为 - 电位, 第 2 导电层 20 设为 + 电位, 从 -2V 到 +30V 的矩形波) 施加后的分压 (曲线图中用 × 符号表示)。Pb 过剩量为 18% 的场合 (实验例 1), 在耐久试验前后确认有 5.5% 的分压降低, 而在 Pb 过剩量为 8% 的场合 (参考例), 分压的降低显著, 产生 16.8% 程度的分压降低。参考例的结果认为是, 由于 PZT 中的 Pb 浓度相对于化学计量组成 (20 原子%) 少, 因此在低介电常数层化的部位电场集中, 分压降低。根据图 7 所示的高分辨率 TEM 观察结果, 可以认为该低介电常数层是金红石型  $\text{TiO}_2$  的层。

[0122] 图 10 是对于实验例 1、实验例 2 及参考例, 将压电体层 30 和第 1 导电层 10 的界面 (第 1 晶体层 32 的第 1 导电层 10 侧的端) (界面 A) 及第 2 晶体层 34 的第 2 导电层 20 侧的端 (界面 B) 中的各元素的浓度相对于 Pb 过剩量而绘制的曲线图。Pb 过剩量 8% (参考例) 中, 在界面 A 偏析  $\text{TiO}_2$ , 在界面 B 偏析  $\text{ZrO}_2$ , 形成低介电常数层。该情况认为是参考例的压电元件的上述变位量的变化率 (参照图 8) 大及上述分压小 (参照图 9) 的一个原因。另外, Pb 过剩量为 18% (实验例 1) 和 28% (实验例 2) 时, 在界面未形成异层 (参照图 5 及图 6)。

[0123] 以上的实验例及参考例是通过使 Pb 过剩量变化而使第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 中的铅的浓度及氧的浓度变化, 来验证耐久性的例, 但是, 第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 也可以例如因烧结温度、钛层等的其他层的介入及第 1 导电层 10 和第 2 导电层 20 的材质等的不同而使其形态变化。而且, 上述的实验例及参考例中, 第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 在分析结果中具有明确边界, 但是两者也可以不必具有明确边界。

[0124] 本发明的压电元件不依赖于形成第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 的方式。即, 本

发明的压电元件不管通过任何方法形成压电体层 30,只要压电体层 30 具有第 1 晶体层 32 及第 2 晶体层 34 且具有上述浓度的关系,就可以获得上述的作用效果。

#### [0125] 4. 液体喷射头

[0126] 接着,参照附图说明以本发明的压电元件作为压电执行器的液体喷射头 600。图 11 是液体喷射头 600 的要部的示意分布图。图 12 是液体喷射头 600 的分解立体图,表示了与通常使用状态上下颠倒的情形。

[0127] 液体喷射头 600 可以具有上述的压电元件(压电执行器)。以下的例中,说明在基板 1(上部成为振动板 1a 的构造体)上形成压电元件 100 的具有压电执行器 102 的液体喷射头 600。

[0128] 液体喷射头 600 如图 11 及图 12 所示,包括:具有喷嘴孔 612 的喷嘴板 610;用于形成压力室 622 的压力室基板 620;压电元件 100。而且,液体喷射头 600 如图 12 所示,具有筐体 630。另外,图 12 中,简化图示了压电元件 100。

[0129] 喷嘴板 610 如图 11 及图 12 所示,具有喷嘴孔 612。可从喷嘴孔 612 排出墨。在喷嘴板 610 上,例如大量的喷嘴孔 612 设置了一列。喷嘴板 620 的材质可以采用例如硅、不锈钢(SUS)等。

[0130] 压力室基板 620 设置在喷嘴板 610 上(图 12 的例中为下)。压力室基板 620 的材质例如可以采用硅等。压力室基板 620 通过划分喷嘴板 610 和振动板 1a 之间的空间,如图 12 所示,设置了储存器(液体贮留部)624、与储存器 624 连通的供给口 626 以及与供给口 626 连通的压力室 622。即,储存器 624、供给口 626 及压力室 622 由喷嘴板 610、压力室基板 620 和振动板 1a 划分。储存器 624 可以暂时贮留从外部(例如墨盒)通过在振动板 1a 设置的贯通孔 628 供给的墨。储存器 624 内的墨可以经由供给口 626 供给压力室 622。压力室 622 通过振动板 1a 的变形改变容积。压力室 622 与喷嘴孔 612 连通,通过使压力室 622 的容积变化,从喷嘴孔 612 排出墨等。

[0131] 压电元件 100 设置在压力室基板 620 上(图 12 的例为下)。压电元件 100 的层叠构造与压电元件驱动电路(未图示)电气连接,可以根据压电元件驱动电路的信号而动作(振动、变形)。振动板 1a 根据层叠构造(压电体层 30)的动作而变形,可适宜改变压力室 622 的内部压力。

[0132] 筐体 630 如图 12 所示,可以收纳喷嘴板 610、压力室基板 620 及压电元件 100。筐体 630 的材质可以采用例如树脂、金属等。

[0133] 液体喷射头 600 包含具有上述结晶性良好的压电体层 30 的压电元件 100。从而,液体喷射头 600 的耐久性高。

[0134] 另外,这里,说明了液体喷射头 600 为喷墨式记录头的情况。但是,本发明的液体喷射头也可以用作例如液晶显示器等的滤色器(color filter)的制造中采用的色材喷射头、有机 EL 显示器、FED(面发光显示器)等的电极形成中采用的电极材料喷射头、生物芯片制造中采用的生体有机物喷射头等。

#### [0135] 5. 液体喷射装置

[0136] 接着,参照附图说明本实施例的液体喷射装置。图 13 是本实施例的液体喷射装置 700 的示意立体图。液体喷射装置 700 具有本发明的液体喷射头。以下,说明液体喷射装置 700 是具有上述的液体喷射头 600 的喷墨打印机的情况。

[0137] 液体喷射装置 700 如图 13 所示,包含头单元 730、驱动部 710 和控制部 760。而且,液体喷射装置 700 可包含:装置本体 720;给纸部 750;放置记录用纸 P 的托盘 721;排出记录用纸 P 的排出口 722 和在装置本体 720 的上面配置的操作面板 770。

[0138] 头单元 730 具有由上述液体喷射头 600 构成的喷墨式记录头(以下也简称为头)。头单元 730 还具有向头供给墨的墨盒 731 和搭载头及墨盒 731 的传送部(托架)732。

[0139] 驱动部 710 可以使头单元 730 往复移动。驱动部 710 具有:成为头单元 730 的驱动源的托架电动机 741;接受托架电动机 741 的旋转,使头单元 730 往复移动的往复移动机构 742。

[0140] 往复移动机构 742 具备:其两端由框(未图示)支持的托架导轴 744;与托架导轴 744 平行延伸的同步带 743。托架导轴 744 以可使托架 732 自由往复移动的方式支持托架 732。而且,托架 732 固定在同步带 743 的一部分。若通过托架电动机 741 的动作使同步带 743 运行,则由托架导轴 744 引导,头单元 730 进行往复移动。该往复移动时,从头排出适宜墨,进行记录用纸 P 的印刷。

[0141] 控制部 760 可以控制头单元 730、驱动部 710 及给纸部 750。

[0142] 给纸部 750 可将记录用纸 P 从托盘 721 送入头单元 730 侧。给纸部 750 具有:成为其驱动源的给纸电动机 751;通过给纸电动机 751 的动作而旋转的给纸辊 752。给纸辊 752 具有夹持记录用纸 P 的传送通路并上下相对的从动辊 752a 及驱动辊 752b。驱动辊 752b 与给纸电动机 751 连结。若由控制部 760 驱动给纸部 750,则记录用纸 P 通过头单元 730 的下方传送。

[0143] 头单元 730、驱动部 710、控制部 760 及给纸部 750 设置在装置本体 720 的内部。

[0144] 液体喷射装置 700 具有耐久性高的液体喷射头 600。从而,液体喷射装置 700 的可靠性高。

[0145] 以上,作为本发明的液体喷射装置的一例,说明了作为喷墨打印机的喷墨记录装置 700,但是本发明的液体喷射装置也可以在工业上利用。该场合,作为排出的液体(液状材料),可以采用将各种的功能性材料通过溶剂、分散媒调节到适当粘度后的液体等。本发明的液体喷射装置除了例示的打印机等的图像记录装置以外,也可适于液晶显示器等的滤色器的制造中采用的色材喷射装置、有机 EL 显示器、FED(面发光显示器)、电气泳动显示器等的电极和滤色器的形成中采用的液体材料喷射装置、生物芯片制造中采用的生体有机材料喷射装置。

[0146] 另外,上述实施例及变形分别是一例,本发明不限于这些。例如各实施例及各变形等可以适宜地进行多个组合。

[0147] 本发明不限于上述实施例,还可有各种变形。例如,本发明包含与实施例说明的构成实质同一的构成(例如,功能、方法及结果同一的构成,或者目的及效果同一的构成)。另外,本发明包含将实施例说明的构成的非本质部分进行置换的构成。另外,本发明包含达到与实施例说明的构成同一作用效果的构成或同一目的的构成。另外,本发明包含在实施例说明的构成上附加了公知技术的构成。

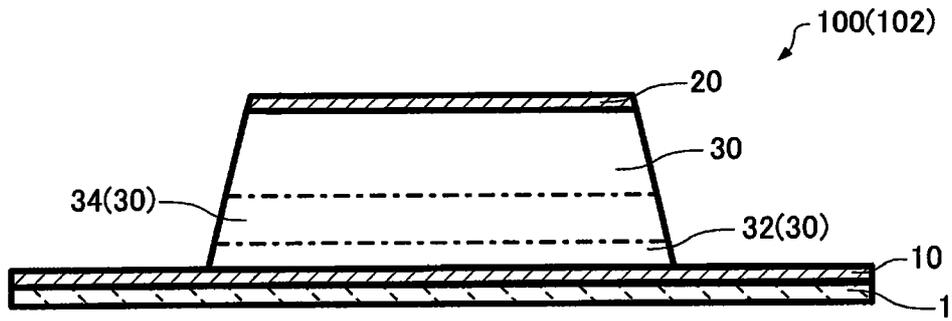


图 1

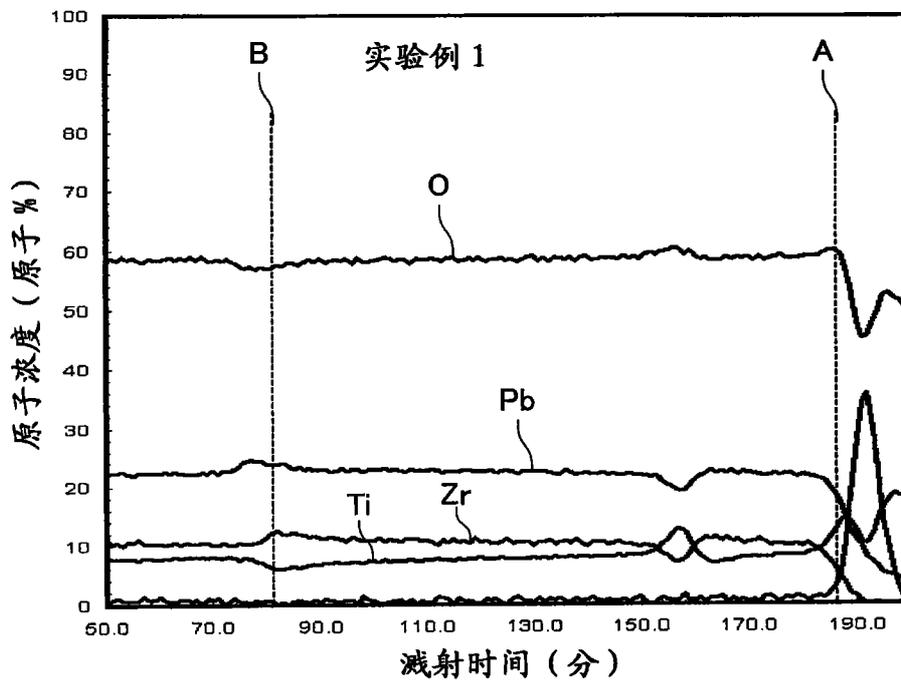


图 2

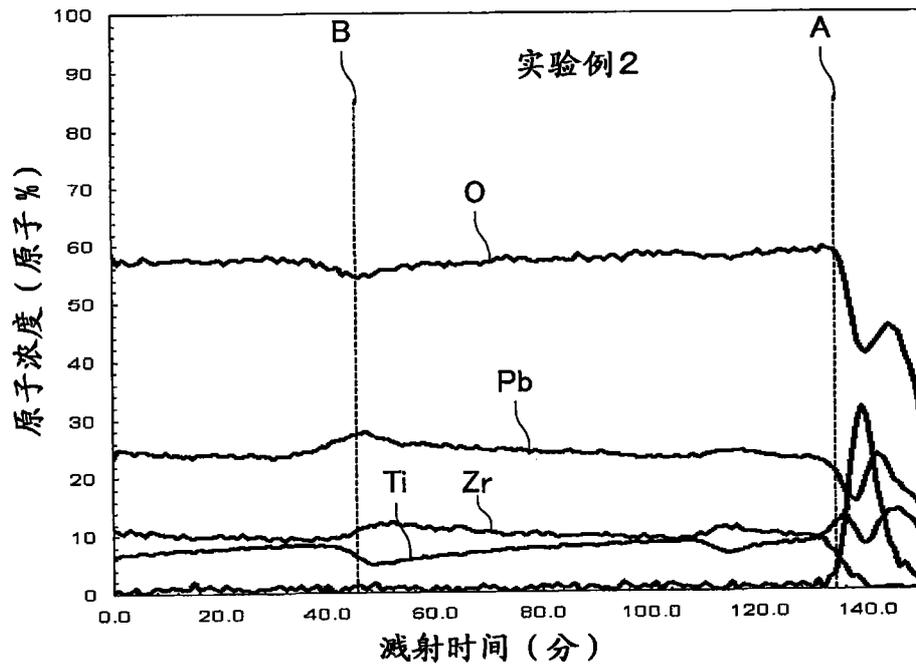


图 3

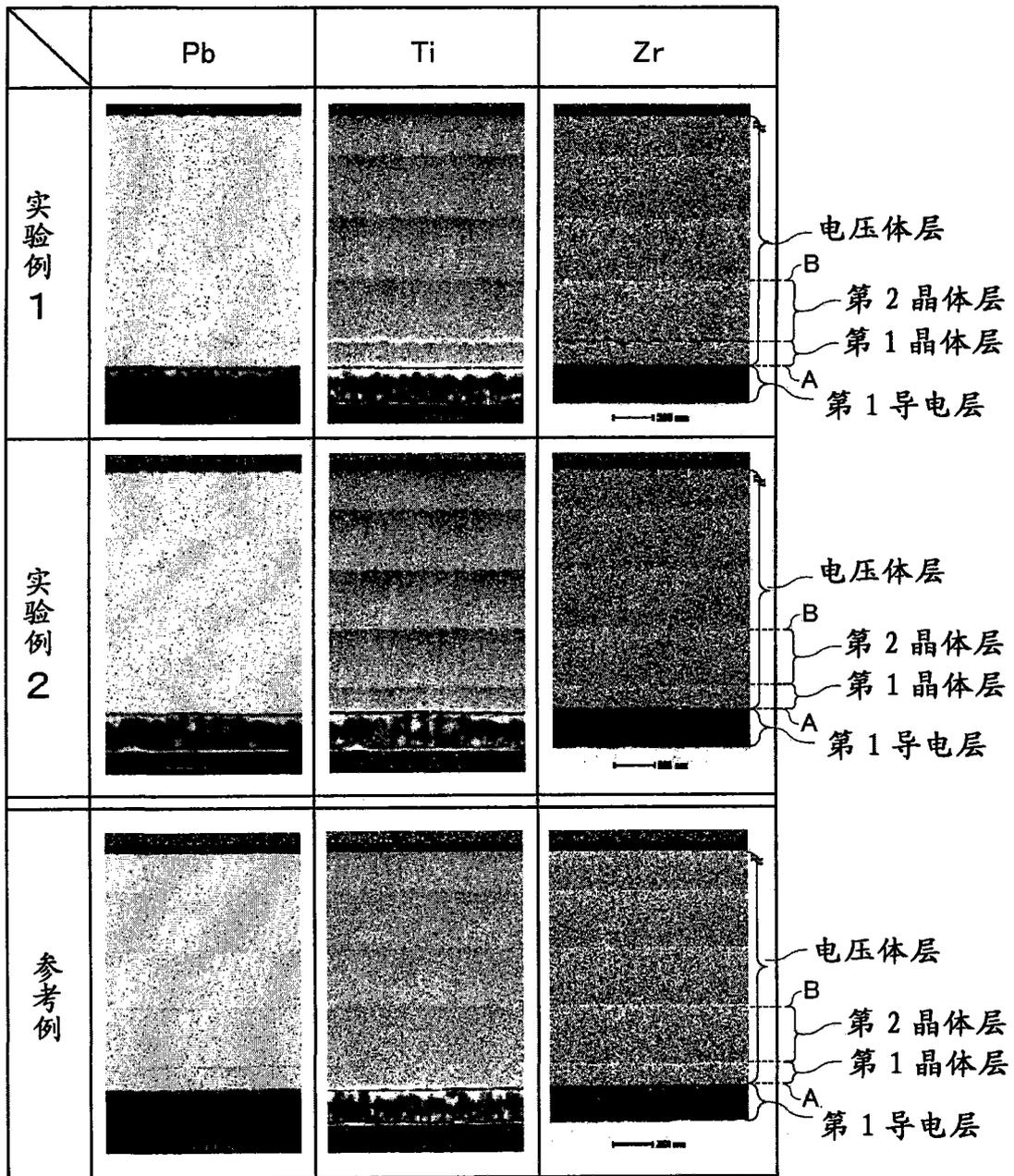


图 4

实验例 1

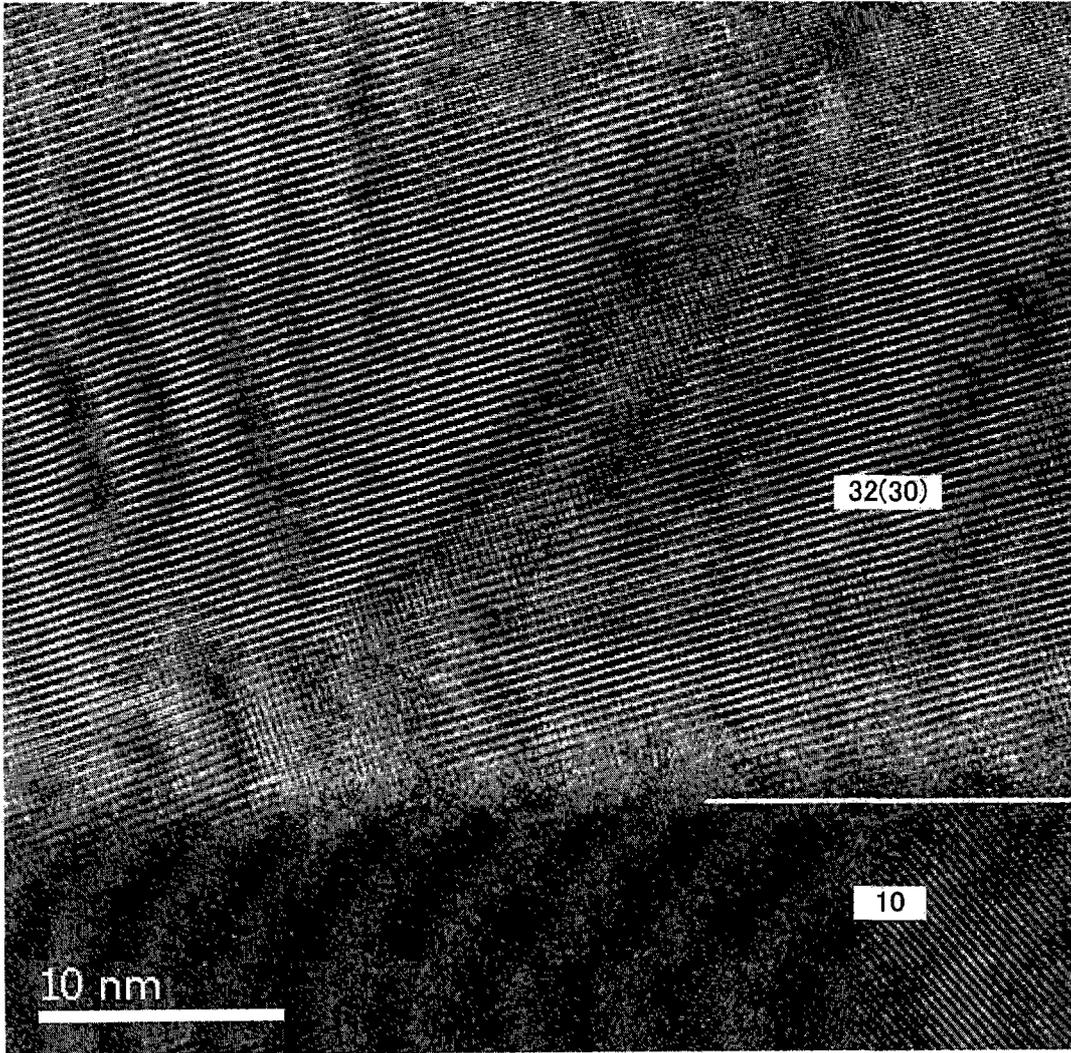


图 5

实验例 2

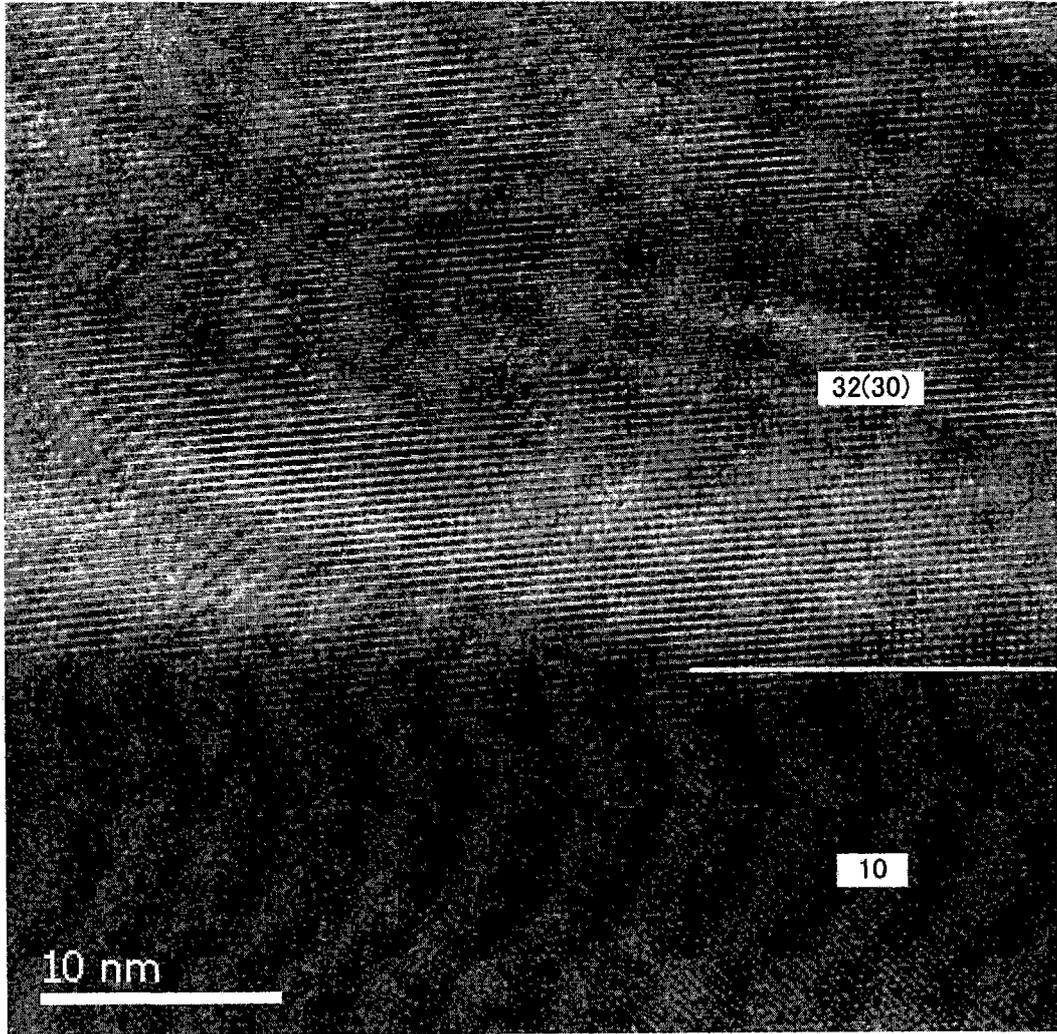


图 6

参考例

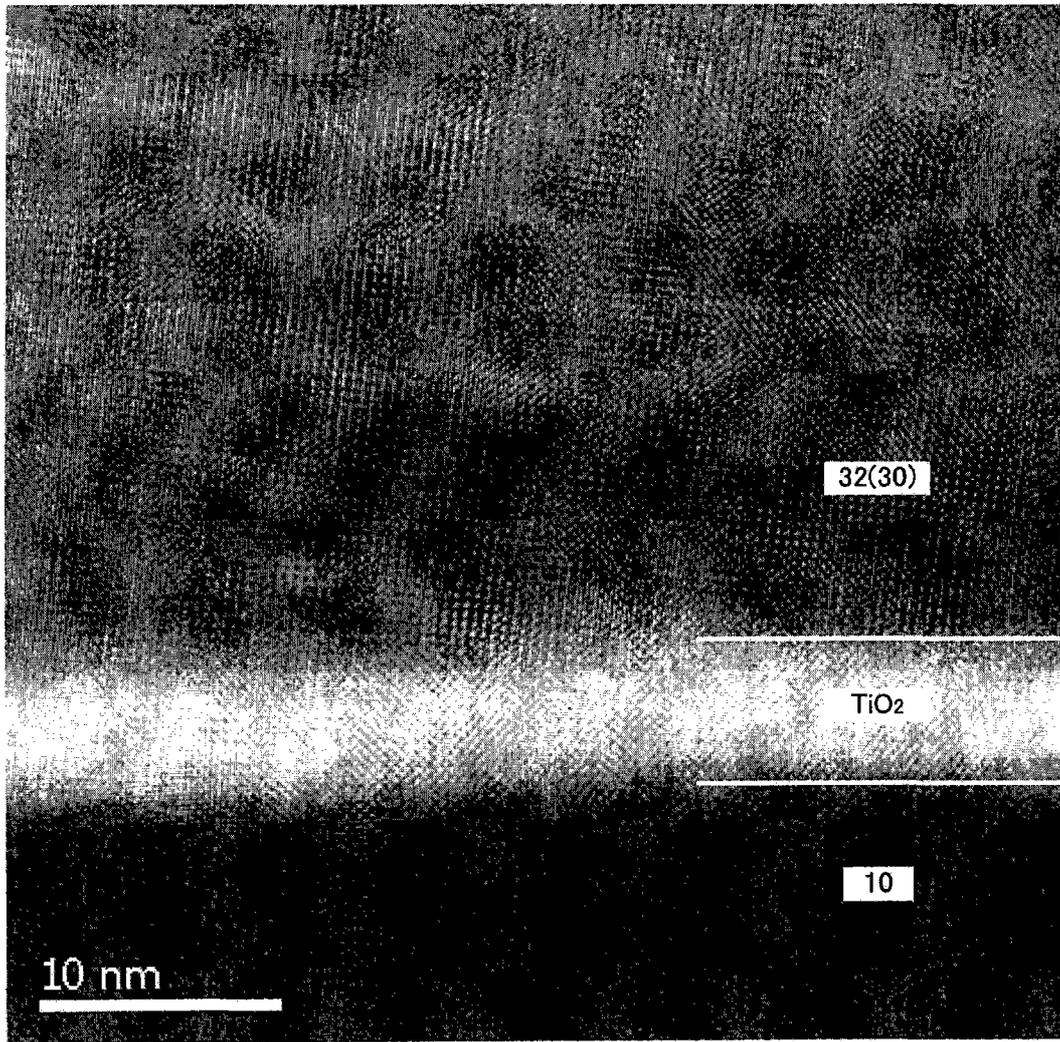


图 7

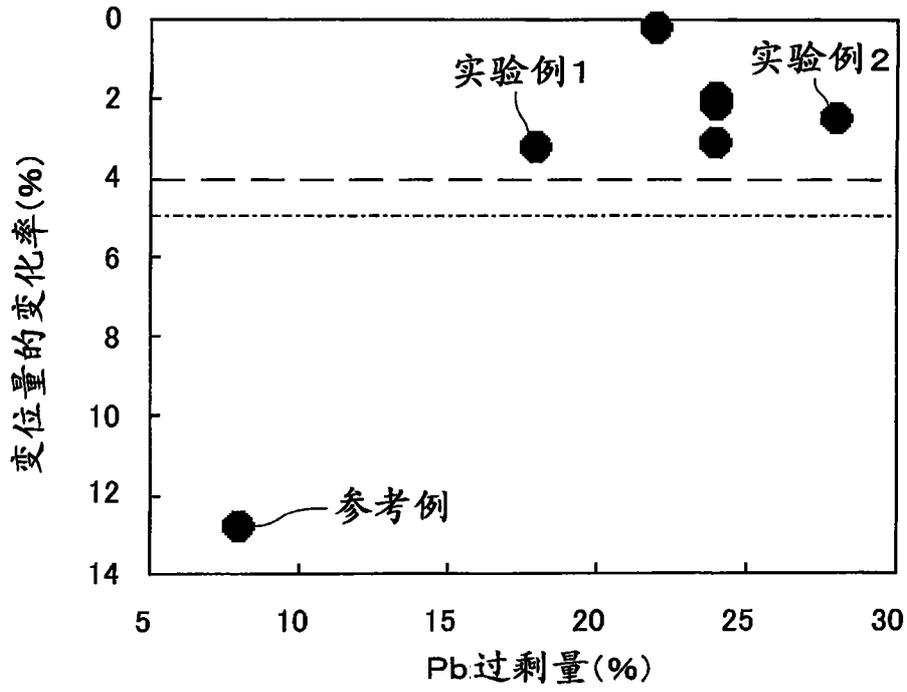


图 8

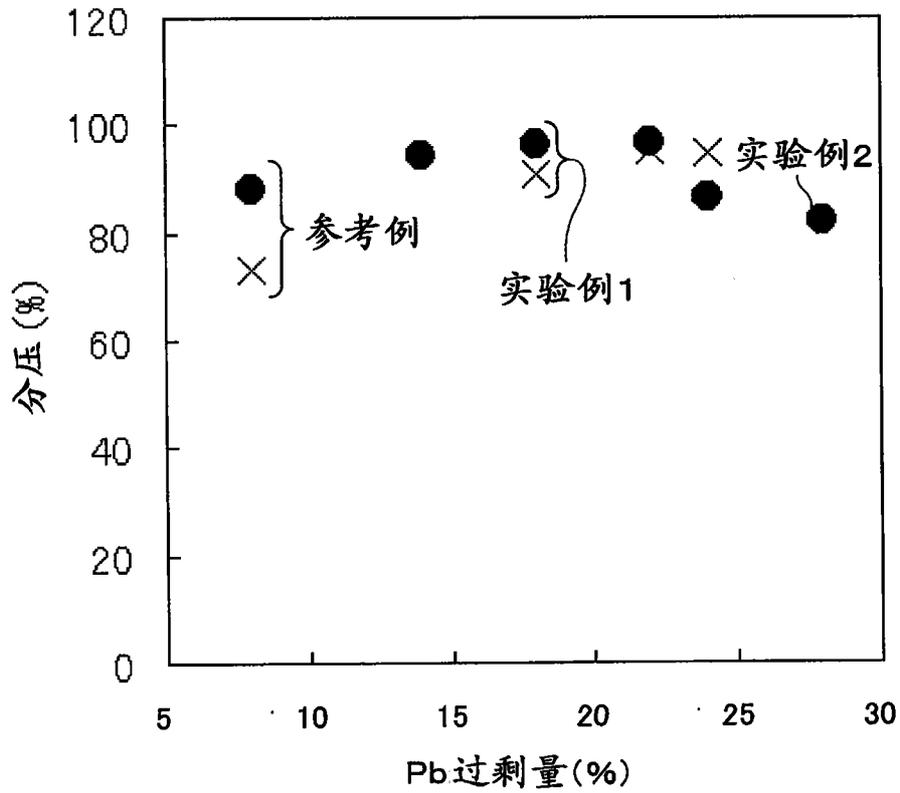


图 9

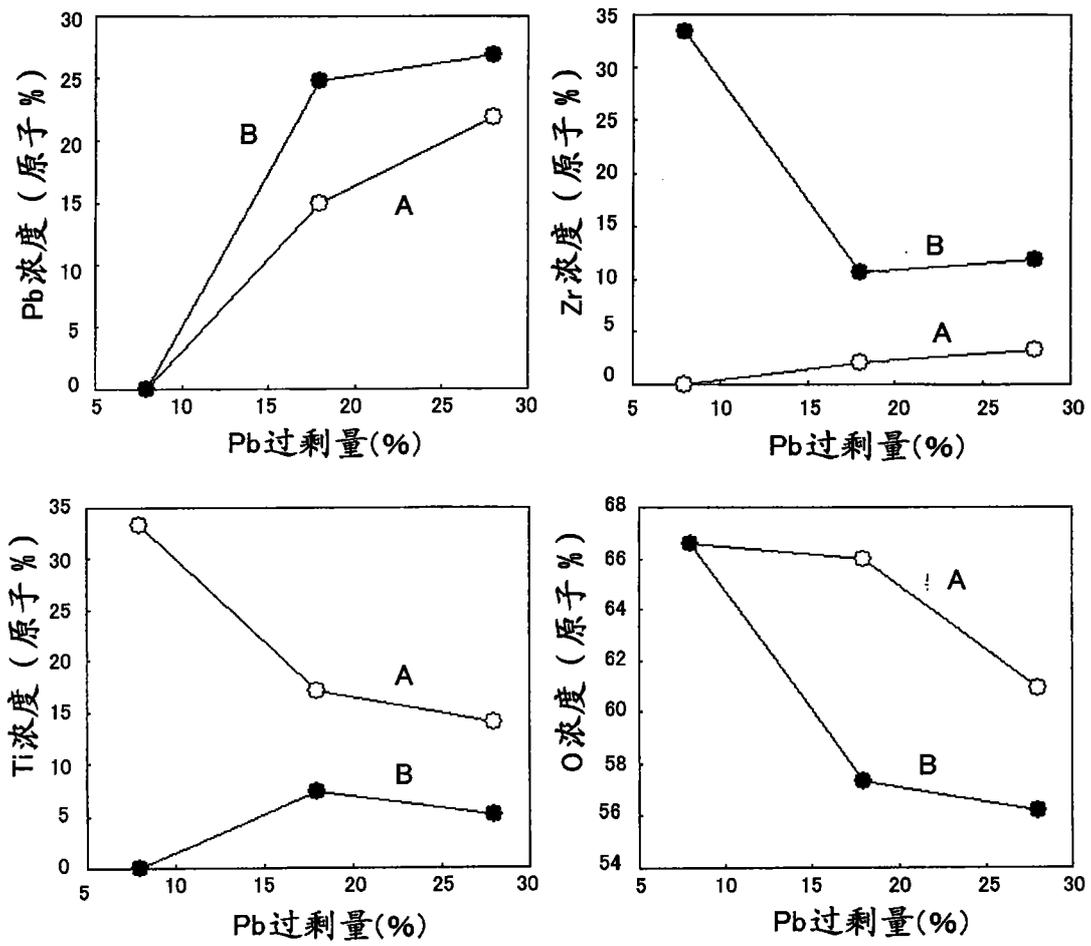


图 10

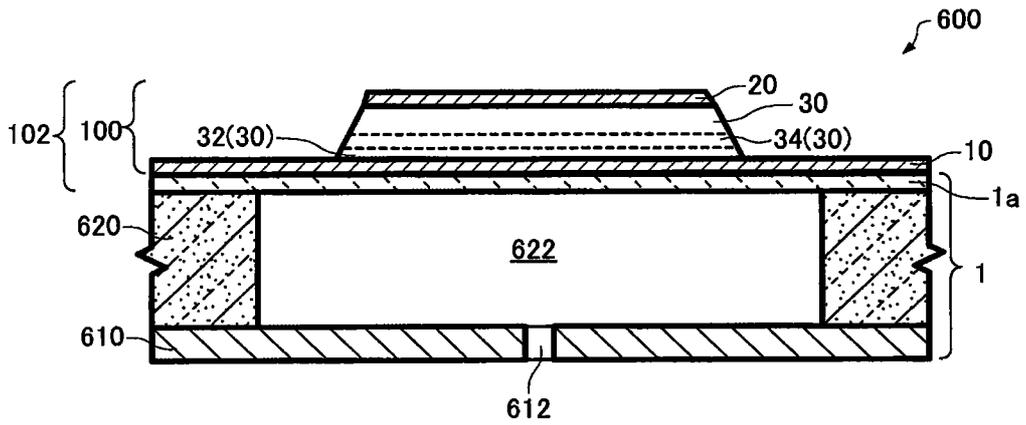


图 11

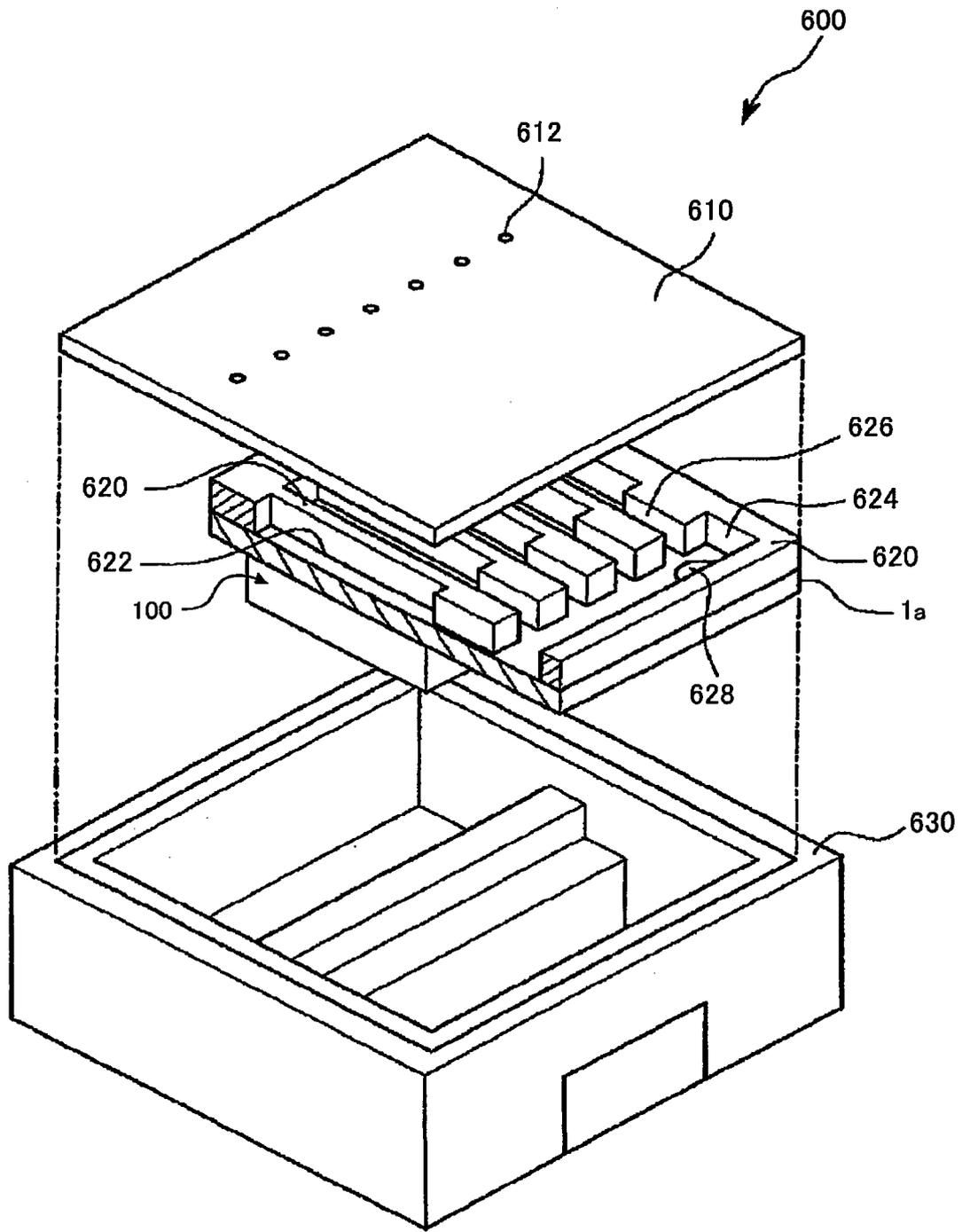


图 12

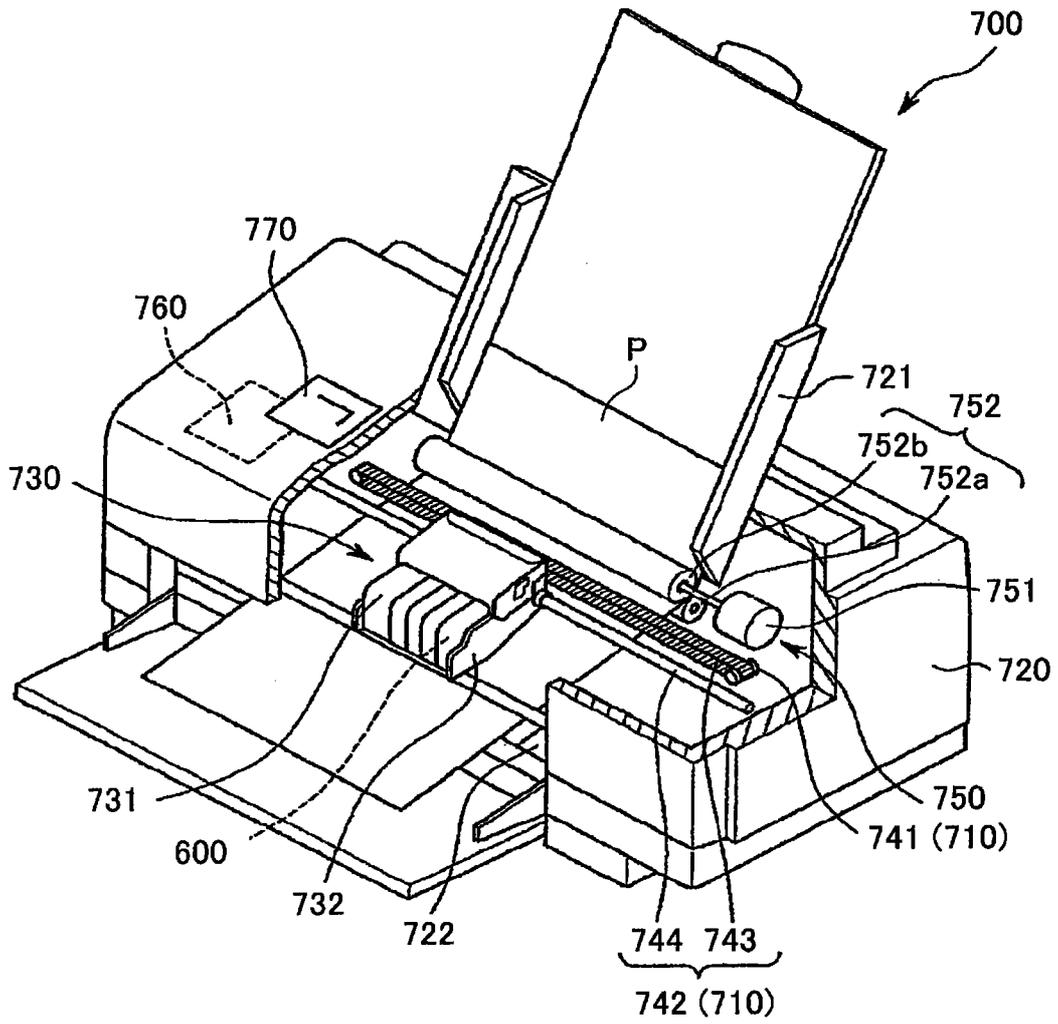


图 13