



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102205720 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201110061743. 6

(22) 申请日 2011. 03. 11

(30) 优先权数据

2010-056807 2010. 03. 12 JP

2010-114761 2010. 05. 18 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 王小兴

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗堃 赵曦

(51) Int. Cl.

B41J 2/045(2006. 01)

B41J 2/135(2006. 01)

H01L 41/083(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 2104155 A2, 2009. 09. 23, 说明书第 12-17、表 2 和 4.

CN 1911663 A, 2007. 02. 14, 说明书第 4 页第 15 行 - 第 6 页第 2 行, 附图 1-2、4.

CN 1226541 A, 1999. 08. 25, 说明书第 2 页第 17 行 - 第 3 页第 1 行.

EP 2058288 A2, 2009. 05. 13, 全文.

EP 2104155 A2, 2009. 09. 23, 说明书第 12-17、表 2 和 4.

JP 2008-50206 A, 2008. 03. 06, 全文.

WO 2008143160 A1, 2008. 11. 27, 全文.

US 7323764 B2, 2008. 01. 29, 全文.

JP 4051654 B2, 2008. 02. 27, 全文.

审查员 金华

权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

液体喷射头及使用其的液体喷射装置以及压电元件

(57) 摘要

本发明提供液体喷射头及使用其的液体喷射装置以及压电元件, 该液体喷射头是具有耐久性优异且对环境的负荷小的压电元件的液体喷射头。一种液体喷射头, 其具备: 与喷射液滴的喷嘴开口连通的压力产生室、和具有压电体层及向所述压电体层施加电压的电极的压电元件, 所述压电体层由包含含有钠、钾、锂、铌及钽的钙钛矿型氧化物和锰酸铋的固溶体构成。

1. 一种液体喷射头,其特征在于,具备:
与喷射液滴的喷嘴开口连通的压力产生室、和
具有压电体层及向所述压电体层施加电压的电极的压电元件,
所述压电体层由包含含有钠、钾、锂、铌及钽的钙钛矿型氧化物和锰酸铋的固溶体构成,
所述压电体层还含有锆酸钙。
2. 如权利要求 1 所述的液体喷射头,其特征在于,
相对于含有所述钠、钾、锂、铌及钽的钙钛矿型氧化物,含有 0.25mol% 以上 1mol% 以下的所述锰酸铋。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的液体喷射头,其特征在于,相对于含有所述钠、钾、锂、铌及钽的钙钛矿型氧化物,含有 1mol% 以上 4mol% 以下的所述锆酸钙。
4. 一种液体喷射装置,其特征在于,具备权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的液体喷射头。
5. 一种压电元件,其特征在于,具有压电体层及向所述压电体层施加电压的电极,所述压电体层由包含含有钠、钾、锂、铌及钽的钙钛矿型氧化物和锰酸铋的固溶体构成,
所述压电体层还含有锆酸钙。

液体喷射头及使用其的液体喷射装置以及压电元件

技术领域

[0001] 本发明涉及液体喷射头及使用该液体喷射头的液体喷射装置以及压电元件。

背景技术

[0002] 作为液体喷射头的代表例,例如,有喷墨式记录头,其用振动板构成与喷出墨滴的喷嘴开口连通的压力产生室的一部分,通过压电元件使该振动板变形而将压力产生室的墨水加压,使之作为墨滴从喷嘴开口喷出。作为用于喷墨式记录头的压电元件,有用两个电极夹持由呈现机电转换功能的压电材料、例如压电陶瓷构成的压电体层而构成的元件。这种压电元件作为弯曲振动模式的驱动器装置搭载于液体喷射头上。

[0003] 作为压电陶瓷,公知的有使用了具有高的位移性能的锆钛酸铅(PZT)的液体喷射头(参照专利文献1)。但是,从环境污染的观点考虑,要求使用抑制了有害物质即铅的含量的压电陶瓷的液体喷射头。在此,从目前来看,作为不含铅的压电陶瓷,公知的有例如用 ABO_3 表示的具有钙钛矿型结构的(K, Na) NbO_3 (铌酸钾钠)等具有钾、钠及铌的所谓的KNN系材料(例如,参照专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2001-223404号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2008-50206号公报

发明内容

[0008] 但是,KNN系材料存在介电损耗($\tan \delta$)比较高、耐久性不充分的问题。另外,这种问题不仅限于以喷墨式记录头为代表的液体喷射头,在搭载于其它装置的压电元件等中也同样存在。

[0009] 本发明是鉴于这种情况而开发的,其目的在于提供具有耐久性优异且对环境的负荷小的压电元件的液体喷射头及使用该液体喷射头的液体喷射装置以及压电元件。

[0010] 为解决上述课题,本发明的方式提供一种液体喷射头,其具备与喷射液滴的喷嘴开口连通的压力产生室和具有压电体层及向所述压电体层施加电压的电极的压电元件,所述压电体层由包含含有钠、钾、锂、铌及钽的钙钛矿型氧化物和锰酸铌的固溶体构成。

[0011] 在该方式中,成为具有 $\tan \delta$ 小、耐久性优异且对环境的负荷小的压电元件的液体喷射头。另外,成为具有耐水性也优异的压电元件的液体喷射头。

[0012] 另外,优选相对于所述含有钠、钾、锂、铌及钽的钙钛矿型氧化物,含有0.25mol%以上1mol%以下的所述锰酸铌。根据此构成,成为具有耐久性更优异的压电元件的液体喷射头。

[0013] 而且,优选所述压电体层还含有锆酸钙。根据此构成,耐久性优异,并且成为具有介电常数高且温度稳定性优异的压电元件的液体喷射头。

[0014] 另外,优选相对于所述含有钠、钾、锂、铌及钽的钙钛矿型氧化物,含有1mol%以上

4mol%以下的所述锆酸钙。根据此构成,成为具有耐久性更优异、介电常数高且温度稳定性优异的压电元件的液体喷射头。

[0015] 本发明的其它方式的液体喷射装置,其特征为,具备上述方式的液体喷射头。在这种方式中,成为耐久性优异且对环境的负荷小的液体喷射装置。另外,成为具有耐水性也优异的压电元件的液体喷射装置。

[0016] 本发明的压电元件其特征为,具有压电体层及向所述压电体层施加电压的电极,所述压电体层由包含含有钠、钾、锂、铌及钽的钙钛矿型氧化物及锰酸铋的固溶体构成。根据此构成,成为耐久性优异且对环境的负荷小的压电元件。另外,成为耐水性也优异的压电元件。

[0017] 而且,在所述压电元件中,优选所述压电体层还含有锆酸钙。根据此构成,成为耐久性优异、同时介电常数高且温度稳定性优异的压电元件。

附图说明

[0018] 图1是实施方式1的记录头的分解立体图;

[0019] 图2是实施方式1的记录头的截面图;

[0020] 图3是表示实施方式1的压电材料的制造方法例的流程图;

[0021] 图4是表示试样3及试样7的X射线衍射图的图;

[0022] 图5是表示试样15的d33的温度变化的图;

[0023] 图6是试样3的SEM观察照片;

[0024] 图7是试样7的SEM观察照片;

[0025] 图8是试样15的SEM观察照片;

[0026] 图9是其它实施方式的液体喷射装置的立体图。

[0027] 符号说明

[0028] 10、喷墨式记录头(液体喷射头)

[0029] 21、压力产生室

[0030] 22、流路形成基板

[0031] 23、振动板

[0032] 24、压力产生室底板

[0033] 30、流路单元

[0034] 31、墨水供给口形成基板

[0035] 32、贮存器

[0036] 33、贮存器形成基板

[0037] 34、喷嘴开口

[0038] 35、喷嘴板

[0039] 36、喷嘴连通孔

[0040] 40、压电元件

[0041] 43、第一电极(电极层)

[0042] 44、压电体层

[0043] 45、第二电极(电极层)

- [0044] 50、配线基板
- [0045] 51、配线层
- [0046] 52、基底薄膜
- [0047] 53、绝缘材料

具体实施方式

[0048] (实施方式 1)

[0049] 图 1 是表示本发明的实施方式 1 的液体喷射头的一例即喷墨式记录头的概略构成的分解立体图,图 2 是喷墨式记录头的截面图。

[0050] 如图示,喷墨式记录头 10 由驱动器单元 20、固定有驱动器单元 20 的一个流路单元 30、和与驱动器单元 20 连接的配线基板 50 构成。

[0051] 驱动器单元 20 为具备压电元件 40 的驱动器装置,其具有形成了压力产生室 21 的流路形成基板 22、设置于流路形成基板 22 的一面侧的振动板 23、和设置于流路形成基板 22 的另一面侧的压力产生室底板 24。

[0052] 流路形成基板 22 例如由具有 $150\ \mu\text{m}$ 左右厚度的氧化铝 (Al_2O_3)、氧化锆 (ZrO_2) 等陶瓷板构成,在本实施方式中,多个压力产生室 21 形成两列沿着其宽度方向排列设置的列。而且,在该流路形成基板 22 的一面,例如固定有由厚度 $10\ \mu\text{m}$ 的氧化锆薄板构成的振动板 23,压力产生室 21 的一面利用该振动板 23 封闭。

[0053] 压力产生室底板 24 固定于流路形成基板 22 的另一面侧,且封闭压力产生室 21 的另一面,并且,具有设置于压力产生室 21 的长边方向一个端部附近且连通压力产生室 21 和后述的贮存器的供给连通孔 25、及设置于压力产生室 21 的长度方向另一端部附近且与后述的喷嘴开口 34 连通的喷嘴连通孔 26。

[0054] 而且,压电元件 40 分别设置于与振动板 23 上的各压力产生室 21 相对的区域,例如,在本实施方式中,压力产生室 21 的列设定为两列,因此,压电元件 40 的列也设定为两列。

[0055] 在此,各压电元件 40 由设置于振动板 23 上的第一电极(电极层)43、各压力产生室 21 每个都独立设置的压电体层(压电陶瓷层)44、和设置于各压电体层 44 上的第二电极(电极层)45 构成。另外,在本实施方式中,压电体层 44 一般情况下是膜厚厚(例如 $10\sim 1000\ \mu\text{m}$)的压电材料,例如,采用在将金属氧化物、金属碳酸盐的粉末进行物理性混合、粉碎、成形之后进行烧结等的固相等制作的所谓成块的压电体层 44。另外,第一电极 43 遍及排列设置的压电体层 44 而设置,成为各压电元件 40 的共通电极,作为振动板的一部分发挥功能。当然,也可以将第一电极 43 分别设置于各压电体层 44。

[0056] 另外,驱动器单元 20 的各层即流路形成基板 22、振动板 23 及压力产生室底板 24 是将粘土状的陶瓷材料、所谓的绿色薄板成形为规定的厚度,例如,穿设压力产生室 21 等后,层叠烧结,由此不需要粘接剂就可以一体化。而且,之后在振动板 23 上形成压电元件 40。

[0057] 而且,在本实施方式中,第一电极 43 上形成的压电体层 44 在本发明中,使用由包含钙钛矿型氧化物和锰酸铋(例如 BiMnO_3)的固溶体构成的压电材料,所述钙钛矿型氧化物含有钠(Na)、钾(K)、锂(Li)、铌(Nb)及钽(Ta)。另外,所谓钙钛矿型氧化物是具有钙钛

矿型结构的化合物。该钙钛矿型结构即 ABO_3 型结构的 A 位置,氧配位数为 12,另外,B 位置氧配位数为 6,制成八面体 (octahedron)。而且,Na、K、Li 及根据需要含有的 Ca 位于 A 位置,Nb、Ta 及根据需要含有的 Zr 位于 B 位置。而且,构成压电体层 44 的压电材料含有锰酸铋,但该锰酸铋中 Bi 位于上述钙钛矿型氧化物的 A 位置,Mn 位于 B 位置,从而也可以成为 A 位置为 Na、K、Li、Bi 及根据需要含有的 Ca、B 位置为 Nb、Ta、Mn 及根据需要含有的 Zr 的钙钛矿型氧化物。

[0058] 这样,将由包含含有 Na、K、Li、Nb 及 Ta 的钙钛矿型氧化物和锰酸铋的固溶体构成的压电材料设定为压电体层 44,由此,如后述的实施例所示,成为具有 $\tan \delta$ 小 (例如, $\tan \delta$ 为 2.0% 以下) 且耐久性优异的压电体层 44 的压电元件 40。另外,耐水性也优异。并且降低了铅、锑的含量或基本上不包含铅、锑,因此,能够降低对环境的恶劣影响。

[0059] 而且,压电体层 44 优选还含有锆酸钙 (例如 $CaZrO_3$)。通过还含有锆酸钙,介电常数变高,另外,温度稳定性优异。

[0060] 另外,含有 Na、K、Li、Nb 及 Ta 的钙钛矿型氧化物的各元素的摩尔比没有特别的限定,但是,例如,相对于 Na、K、Li 的总摩尔量,K 为 42 摩尔%以上 48 摩尔%以下,Na 为 47.5 摩尔%以上 52 摩尔%以下,另外,相对于 Nb、Ta 的总摩尔量,只要 Nb 设定为 80 摩尔%以上 85 摩尔%以下即可。

[0061] 另外,含有 Na、K、Li、Nb 及 Ta 的钙钛矿型氧化物、锰酸铋、根据需要含有的锆酸钙的比例也没有特别的限定,相对于含有 Na、K、Li、Nb 及 Ta 的钙钛矿型氧化物,锰酸铋、锆酸钙微量添加即可。例如,相对于含有 Na、K、Li、Nb 及 Ta 的钙钛矿型氧化物,只要锰酸铋设定为 0.25mol% 以上 1mol% 以下即可。另外,相对于含有 Na、K、Li、Nb 及 Ta 的钙钛矿型氧化物,只要锆酸钙设定为 1mol% 以上 4mol% 以下即可。这样的组成比的压电材料例如用下式 (1) 表示。当然,在不含有 $CaZrO_3$ 的情况下,在下式 (1) 中,n 为零。

[0062] $(K_x, Na_y, Li_{1-x-y})(Nb_z, Ta_{1-z})O_3-m[BiMnO_3]-n[CaZrO_3]$ (1)

[0063] $(0.420 \leq x \leq 0.480, 0.475 \leq y \leq 0.520, 0.80 \leq z \leq 0.85, 0.0025 \leq m \leq 0.01, 0.01 \leq n \leq 0.04)$

[0064] 在此,这种压电元件 40 的制造方法没有特别的限定,例如,可以通过如下工序进行制造:混合钠、钾、锂、铌及钽的金属氧化物或金属碳酸盐的粉末并进行临时烧结,由此,形成含有钠、钾、锂、铌及钽的复合氧化物的工序;以及在含有钠、钾、锂、铌及钽的复合氧化物中添加含有锰及铋的金属氧化物或金属碳酸盐并混合之后进行烧结的工序。对于制造方法的一例参照图 3 进行说明。图 3 是表示压电元件的制造方法的流程图。

[0065] 如图 3 所示,首先,作为用于获得压电体层 44 的主成分的起始原料,例如,准备 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 粉末,在使这些粉末干燥后的状态,以达到规定比率的方式称量之后,例如添加纯水、乙醇等并用球磨机进行混合、粉碎,制成原料混合物。另外,使该原料混合物干燥后,在 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 进行合成 (临时烧结),由此,形成含有 K、Na、Li、Nb 及 Ta 的复合氧化物的粉末。

[0066] 其次,在该粉末中添加 Bi_2O_3 粉末、 MnO_2 粉末、根据需要的 $CaZrO_3$ 粉末用球磨机等混合,在使混合物干燥后,在其中添加规定量的粘合剂进行造粒,通过模具挤压等以规定压力 (例如 $1000 \sim 2000\text{kg/cm}^2$) 成形。然后将成形的材料在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 左右的温度进行脱脂,在 $1000 \sim 1250^\circ\text{C}$ 左右的温度进行烧结,由此,形成用上式 (1) 表示的所谓的成块

的压电材料。

[0067] 之后,研磨该压电材料,在其两面分别形成第一电极 43 及第二电极 45,再进行极化及各种测定,由此,形成上述的压电元件 40。将所形成的压电元件 40 搭载在流路形成基板 22 上,作为本实施方式的喷墨式记录头。即,通过用这种方法形成压电元件 40,如上述那样能够实现环境优异且耐久性优异的喷墨式记录头。

[0068] 尤其是,在本实施方式中,在由 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 粉末形成的粉末中添加 Bi_2O_3 、 MnO_2 、 CaZrO_3 粉末。即,在压电材料的制造中途,添加 Bi_2O_3 、 MnO_2 、 CaZrO_3 粉末。由此,能够更精致地制造压电特性优异的压电体层 44。在此,由于 $(\text{K}_x, \text{Na}_y, \text{Li}_{1-x-y})(\text{Nb}_z, \text{Ta}_{1-z})\text{O}_3$ 等 KNN 系材料的晶粒的生长速度快,处在粒界上的气孔会进入晶粒中,由此,所制造的压电材料密度变得比较低。在本实施方式中,在制造中途即临时烧结 $(\text{K}_x, \text{Na}_y, \text{Li}_{1-x-y})(\text{Nb}_z, \text{Ta}_{1-z})\text{O}_3$ 等 KNN 系材料之后,通过同时添加 Bi_2O_3 和 MnO_2 等,能够制造致密且压电特性优异的压电体层 44。

[0069] 另一方面,流路单元 30 包括:与驱动器单元 20 的压力产生室底板 24 接合的墨水供给口形成基板 31、形成作为多个压力产生室 21 的共用墨水室的贮存器 32 的贮存器形成基板 33、和形成有喷嘴开口 34 的喷嘴板 35。

[0070] 墨水供给口形成基板 31 由厚度 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化锆的薄板构成,其穿设连接喷嘴开口 34 和压力产生室 21 的喷嘴连通孔 36、与前述的供给连通孔 25 一起连接贮存器 32 和压力产生室 21 的墨水供给口 37 而构成,另外,设置有与各贮存器 32 连通、供给来自外部的墨水盒的墨水的墨水导入口 38。

[0071] 贮存器形成基板 33 适于构成墨水流路,例如,在具备 $150\text{ }\mu\text{m}$ 不锈钢等耐蚀性的板材上,具有:接受自外部的墨水盒(未图示)的墨水供给且向压力产生室 21 供给墨水的贮存器 32、及连通压力产生室 21 和喷嘴开口 34 的喷嘴连通孔 39。

[0072] 喷嘴板 35 例如,在由不锈钢构成的薄板上,以与压力产生室 21 同样的配列间距穿设喷嘴开口 34 而形成。例如,在本实施方式中,在流路单元 30 中设置有两列压力产生室 21 的列,因此,在喷嘴板 35 上也形成两列喷嘴开口 34 的列。另外,该喷嘴板 35 与贮存器形成基板 33 的流路形成基板 22 的相反面接合且封闭贮存器 32 的一个面。

[0073] 这样的流路单元 30 通过利用粘接剂、热熔敷薄膜等固定这些墨水供给口形成基板 31、贮存器形成基板 33 及喷嘴板 35 来形成。另外,在本实施方式中,用不锈钢形成贮存器形成基板 33 及喷嘴板 35,但是,例如,也可以用陶瓷形成,与驱动器单元 20 同样也可以一体形成流路单元 30。

[0074] 而且,这种的流路单元 30 和驱动器单元 20 经由粘接剂、热熔敷薄膜接合来固定。

[0075] 另外,如图 2 所示,在与各压电元件 40 的长度方向一端部的压力产生室 21 的四壁相对的区域,设置有与压电元件 40 导通的端子部 46。端子部 46 在压电元件 40 的排列设置方向,排列设置有与设置于每个压电元件 40 并与压电元件 40 的第二电极 45 导通的端子部 46、和向压电元件的排列设置方向两端部侧引出的与第一电极 43 导通的端子部(未图示)。在本实施方式中,在排列设置的压电元件 40 的列和列之间设置有两列排列设置的端子部 46 的列。

[0076] 这种端子部 46 距流路形成基板 22(振动板 23)的高度即上端面形成为比压电元件 40 距流路形成基板 22(振动板 23)的高度更高。这是因为,在连接端子部 46 和配线基

板 50 的配线层 51 时,配线基板 50 与压电元件 40 抵接,防止压电元件 40 的位移降低。在本实施方式中,通过使端子部 46 距流路形成基板 22(振动板 23) 的高度为 $20\mu\text{m}$ 而形成。

[0077] 另外,这种端子部 46 可以使用例如银 (Ag) 等导电性高的金属材料,利用网版印刷形成。

[0078] 而且,在与压电元件 40 的各第二电极 45 及第一电极 43 导通的端子部电连接有设置于配线基板 50 的配线层 51,经由该配线基板 50 来自未图示的驱动电路的驱动信号供给各压电元件 40。另外,驱动电路没有特别图示,但是,也可以安装于配线基板 50 上,另外,也可以安装于配线基板 50 之外。

[0079] 配线基板 50 遍及两列压电元件 40 设置一个,例如,由挠性印刷线路板 (FPC)、带载封装 (TCP) 等构成。详细地说,配线基板 50 是例如在聚酰亚胺等基板薄膜 52 的表面,形成以铜铂为基底实施了锡镀敷等的规定图案的配线层 51,用抗蚀剂等绝缘材料 53 覆盖与配线层 51 的端子部 46 连接的端部之外的区域的部件。

[0080] 另外,在配线基板 50 上,在排列设置的压电元件 40 的列和列之间相对的区域设置有贯通孔 54,配线层 51 在贯通孔 54 侧的端部与端子部 46 连接。另外,配线基板 50 的贯通孔 54 通过如下方式形成:在未设置有贯通孔 54 的基底薄膜 52 的表面,连续形成与一列压电元件 40 连接的配线层 51 和与另一列压电元件 40 连接的配线层 51 后,以切断与两列压电元件 40 连接的导通的配线层 51 的方式,设置于基底薄膜 52 上来形成。

[0081] 而且,与配线基板 50 的配线层 51 和压电元件 40 导通的端子部经由用各向异性导电材料构成的粘接层 55 电连接及机械连接。

[0082] 在这种构成的喷墨式记录头 10 中,从墨盒(储存装置)经由墨水导入口 38 向贮存器 32 内取入墨水,用墨水充满从贮存器 32 直到喷嘴开口 34 的液体流路内之后,将来自未图示的驱动电路的记录信号经由配线基板 50 供给压电元件 40,由此,向与各压力产生室 21 对应的各压电元件 40 施加电压,使振动板 23 与压电元件 40 一起弯曲变形,各压力产生室 21 内的压力变高,从各喷嘴开口 34 喷射墨滴。

[0083] 用以下的实验例进一步详细地说明通过上述的制造方法获得的压电体层 44 的耐久性等特性。

[0084] (试样 1)

[0085] 将 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 粉末在 120°C 使之干燥的状态进行称量之后,添加乙醇等用球磨机进行混合、粉碎,制作原料混合物。另外,使该原料混合物干燥之后,在 800°C 进行临时烧结,由此,形成具有 K、Na、Li 及 Nb 的复合氧化物的粉末。

[0086] 接着,向该粉末中添加 7 重量%的聚乙烯醇 (PVA) 水溶液进行造粒,通过模具挤压以 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ 成形。然后,将成形的成形物在 1060°C 进行两小时烧结,制作了表 1 的试样 1 所示的 x、y、z、m 及 n 的上述式 (1) 表示的压电体层。

[0087] 研磨这样形成的压电体层的表面,通过印刷在其研磨面上涂敷银浆糊,在 700°C 烧结 20 分钟,由此,在压电体层的厚度方向的两侧形成一对电极层(第一电极 43 及第二电极 45),从而形成压电元件。

[0088] 然后,在将形成的压电元件浸渍于 $130\sim 160^\circ\text{C}$ 的硅油的状态,施加 $5\sim 15$ 分钟的 $3\sim 5\text{kV}/\text{mm}$ 的电场,进行压电元件的分极处理(极化),获得试样 1 的压电元件。

[0089] (试样 2~3)

[0090] 向 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 的粉末中再混合 Ta_2O_5 粉末,形成具有 K、Na、Li、Nb 及 Ta 的复合氧化物的粉末,并将烧结温度设定为 1120°C ,烧结两小时,除此之外,进行与试样 1 同样的操作,制作了表 1 的试样 2 及试样 3 所示的 x、y、z、m 及 n 的上述式 (1) 表示的压电体层,获得试样 2 及试样 3 的压电元件。

[0091] (试样 4 ~ 10)

[0092] 将 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 粉末在 120°C 使之干燥的状态进行称量之后,添加乙醇等并用球磨机混合、粉碎,制作原料混合物。另外,使该原料混合物干燥之后,在 850°C 进行临时烧结,由此,形成具有 K、Na、Li、Nb 及 Ta 的复合氧化物的粉末。

[0093] 接着,向该粉末中添加 Bi_2O_3 粉末及 MnO_2 粉末并用球磨机混合,在使混合物干燥之后,向其粉末中添加与试样 1 同样的 7 重量%的聚乙烯醇 (PVA) 水溶液进行造粒,通过模具挤压以 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ 成形。然后,将成形的成形物在 1160°C 进行两小时烧结,制作了表 1 的试样 4 ~ 10 所示的 x、y、z、m 及 n 的上述式 (1) 表示的压电体层。

[0094] 对这样形成的压电体层的表面进行研磨,通过印刷在其研磨面上涂敷银糊并在 700°C 烧结 20 分钟,由此,在压电体层的厚度方向的两侧形成一对电极层 (第一电极 43 及第二电极 45),从而形成压电元件。

[0095] 然后,在将形成的压电元件浸渍于 25°C 的硅油的状态,施加 5 ~ 15 分钟的 3 ~ 4kV/mm 的电场,由此,进行压电元件的分极处理 (极化),获得试样 4 ~ 10 的压电元件。

[0096] (试样 11 ~ 16)

[0097] 在添加 Bi_2O_3 粉末及 MnO_2 粉末时,还添加了 CaZrO_3 粉末,并且,对于试样 11 及试样 14,将烧结温度设定为 1130°C 烧结两小时,对于试样 12 及试样 13,将烧结温度设定为 1160°C 烧结两小时,对于试样 15 及试样 16,将烧结温度设定为 1150°C 烧结两小时,除此之外进行与试样 4 ~ 10 同样的操作,制作表 1 的试样 11 ~ 16 所示的 x、y、z、m 及 n 的上述式 (1) 表示的压电体层,获得试样 11 ~ 16 的压电元件。

[0098] (试样 17 ~ 18)

[0099] 在 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 粉末中再混合 Sb_2O_5 ,形成具有 K、Na、Li、Nb、Ta 及 Sb 的复合氧化物的粉末,除此之外,进行与试样 4 ~ 10 同样的操作,制作表 1 的试样 17 及试样 18 所示的用 x、y、z 及 m、w = 0.03 的下述式 (2) 表示的压电体层,获得试样 17 ~ 18 的压电元件。另外,在式 (2) 中,为 $(\text{K}_x, \text{Na}_y, \text{Li}_{1-x-y})(\text{Nb}_z, \text{Sb}_w\text{Ta}_{1-z-w})\text{O}_3$: $\text{BiMnO}_3 = 1 : m$ (摩尔比) 比例。

[0100] $(\text{K}_x, \text{Na}_y, \text{Li}_{1-x-y})(\text{Nb}_z, \text{Sb}_w\text{Ta}_{1-z-w})\text{O}_3-m[\text{BiMnO}_3]$ (2)

[0101] (试验例 1)

[0102] 测定这样形成的试样 1 ~ 18 的分极方向の压电常数 d_{33} (位移特性)、介电损耗 ($\tan \delta$)、密度、介电常数 ϵ_r 。表 1 表示结果。另外, d_{33} 用 UKPIEZOTEST 制压电 d_{33} 仪表测定, $\tan \delta$ 用惠普公司制 HP4294A 测定,密度用 ARCHIMIDES 法在 25°C 进行测定。另外,介电常数 ϵ_r 用惠普公司制 HP4294A 在 25°C 进行测定。另外,对于试样 1—10 而言,也测定在水中浸渍三天之后的 d_{33} ,求出浸渍后的 d_{33} 相对于浸渍前的 d_{33} 的减少率。表 2 表示其结果。

[0103] 该结果可以确认,对于在由 K、Na、Li、Nb、Ta 构成的钙钛矿型氧化物中添加锰酸铋,并且添加锆酸钙,在本发明的范围内的试样 4 ~ 16, $\tan \delta$ 小,耐久性优异。而且,绝缘性好,能够容易地进行极化处理。另一方面,未含有锰酸铋的试样 2 ~ 3 及作为由 K、Na、Li、

Nb 构成的钙钛矿型氧化物的试样 1 与试样 4 ~ 16 比较, $\tan \delta$ 大, 耐久性恶化。另外, 对于各试样, 在进行多次同样的操作, 测定各个 $\tan \delta$ 时, 试样 4 ~ 16 与试样 1 ~ 3 比较, 数值没有偏差, 再现性良好。

[0104] 另外, 对于在由 K、Na、Li、Nb、Ta 构成的钙钛矿型氧化物中添加锰酸铋, 并且添加锆酸钙, 在本发明的范围内的试样 4 ~ 7 及 9 ~ 16, 与未添加锰酸铋、锆酸钙的试样 1 ~ 3 相比, 压电常数 d_{33} 高, 为 180 以上。另外, $m = 0.01$ 的试样 8 可能其锰酸铋的含量稍多, 因此, 压电常数 d_{33} 和试样 1 ~ 3 为同一程度。

[0105] 对于在由 K、Na、Li、Nb、Ta 构成的钙钛矿型氧化物中添加锰酸铋、再添加锆酸钙, 在本发明的范围内的试样 4 ~ 16, 可以确认 $\tan \delta$ 小, 耐久性优异。

[0106] 而且, 向由 K、Na、Li、Nb、Ta 构成的钙钛矿型氧化物中添加了锰酸铋的试样 4 ~ 10 的介电常数高。而且, 对于进一步添加了锆酸钙的试样 11 ~ 16, 与试样 4 ~ 10 比较, 介电常数也显著提高。

[0107] 另外, 从试样 17 及试样 18 的结果还可知, 在本发明的添加了含有 Na、K、Li、Nb、Ta 的钙钛矿型氧化物及锰酸铋的体系中, 添加铋后 d_{33} 大幅减少。

[0108] 另外, 再使用 Bruker AXS 社制的“D8 Discover”, X 射线源使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 在室温求出试样 1 ~ 18 的粉末 X 射线衍射图。作为结果的一例, 图 4(试样 3 及试样 7) 是表示衍射强度 - 衍射角 2θ 的相关关系的图即 X 射线衍射图。结果, 在全部的试样 1 ~ 18 中, 形成 ABO_3 型构造, 未观测到其它的异相引起的峰值。

[0109] [表 1]

[0110]

	x	y	z	m	n	密度 (g/cm^3)	$\tan \delta$ (%)	介电常数 ϵ_r	d_{33} (pC/N)
试样1	0.475	0.475	1	0	0	4.19	6.4	342	157
试样2	0.475	0.475	0.85	0	0	4.68	4.1	843	158
试样3	0.475	0.475	0.80	0	0	4.80	5.4	1070	170
试样4	0.475	0.475	0.85	0.0025	0	4.79	1.3	812	183
试样5	0.475	0.475	0.85	0.0050	0	4.81	1.8	859	200
试样6	0.475	0.475	0.80	0.0025	0	4.94	2.7	849	222
试样7	0.475	0.475	0.80	0.0050	0	4.90	1.5	820	240
试样8	0.475	0.475	0.80	0.0100	0	4.67	2.1	939	158
试样9	0.480	0.480	0.80	0.0025	0	4.88	1.4	876	214
试样10	0.470	0.470	0.80	0.0025	0	4.83	1.7	912	201
试样11	0.475	0.475	0.80	0.0050	0.01	4.94	1.1	1299	257
试样12	0.475	0.475	0.80	0.0050	0.02	4.94	1.3	1391	254
试样13	0.475	0.475	0.80	0.0050	0.04	5.0	1.7	1579	200
试样14	0.420	0.520	0.84	0.0050	0.01	4.75	1.1	1321	255
试样15	0.420	0.520	0.84	0.0050	0.02	4.78	1.5	1343	274
试样16	0.420	0.520	0.84	0.0050	0.03	4.78	1.6	1387	273
试样17	0.475	0.475	0.92	0.0025	0	4.57	1.3	1115	46
试样18	0.475	0.475	0.92	0.0050	0	4.65	1.5	1136	69

[0111] [表 2]

[0112]

	x	y	z	m	n	耐水性评价
试样 1	0.475	0.475	1	0	0	降低 1/3-1/4
试样 2	0.475	0.475	0.85	0	0	降低 1/3-1/4
试样 3	0.475	0.475	0.80	0	0	降低 1/3-1/4
试样 4	0.475	0.475	0.85	0.0025	0	无变化
试样 5	0.475	0.475	0.85	0.0050	0	无变化
试样 6	0.475	0.475	0.80	0.0025	0	无变化
试样 7	0.475	0.475	0.80	0.0050	0	无变化
试样 8	0.475	0.475	0.80	0.0100	0	无变化
试样 9	0.480	0.480	0.80	0.0025	0	无变化
试样 10	0.470	0.470	0.80	0.0025	0	无变化

[0113] (试验例 2)

[0114] 对于试样 11 ~ 16, 还测定在 25℃、50℃、100℃、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、450℃的各温度加热 5 分钟后的 d_{33} , 研究 d_{33} 的温度变化。图 5(试样 15) 表示结果的一例。结果, 即使加热到 200℃, 试样 11 ~ 16 的 d_{33} 和加热前几乎没有变化, 确认试样 11 ~ 16 的温度稳定性优异。

[0115] (试验例 3)

[0116] 利用 5000 倍的扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样 1 ~ 18 的表面等。图 6(a) (试样 3 的表面)、图 6(b) (试样 3 的截面)、图 7(a) (试样 7 的表面)、图 7(b) (试样 7 的截面)、图 8(试样 15) 表示结果的一例。如图 6 ~ 8 所示, 添加了 BiMnO_3 的试样 7 的粒径比未添加 BiMnO_3 的试样 3 小, 气孔减少, 致密。

[0117] (其它实施方式)

[0118] 以上, 说明了本发明的实施方式的例, 但是, 本发明的基本的构成不仅限于上述的构成。例如, 在实施方式 1 中, 作为压电体层 44, 例示有用固相等制作的所谓成块的压电体层, 但是, 可以用化学溶液法、溅射法等气相法制作的, 例如厚度为 0.3 ~ 1.5 μm 左右的薄膜的压电体层, 所述化学溶液法是将涂敷溶胶-凝胶法、MOD 法等的压电体先驱体溶液等形成的压电体先驱体膜加热而进行结晶化。

[0119] 另外, 在上述的实施方式中, 作为流路形成基板 22, 例示有陶瓷板, 但是, 没有特别的限定, 例如, 也可以使用硅单晶基板、SOI 基板、玻璃等材料。

[0120] 另外, 在上述的实施方式中, 例示了在基板上依次层叠有第一电极、压电体层及第二电极的压电元件, 但是, 没有特别的限定, 例如, 在使压电材料和电极形成材料交互层叠

且使其在轴方向伸缩的纵振动型的压电元件中也可以使用本发明。

[0121] 另外,这些实施方式的喷墨式记录头构成具备与墨盒等连通的墨水流路的记录头单元的一部分,搭载于喷墨式记录装置。图9是表示其喷墨式记录装置的一例的概略图。

[0122] 在图9所示的喷墨式记录装置II中,具有喷墨式记录头10的记录头单元1A及1B可装卸地设置有构成墨水供给装置的盒2A及2B,搭载有该记录头单元1A及1B的滑架3轴方向自由移动地设置在安装于装置主体4的滑架轴5上。该记录头单元1A及1B例如分别喷出黑色墨水组合物及彩色墨水组合物。

[0123] 而且,驱动电动机6的驱动力经由未图示的多个齿轮及同步带7向滑架3传递,由此,搭载了记录头单元1A及1B的滑架3沿滑架轴5移动。另一方面,在装置主体4上沿滑架轴5设置有压纸卷轴8,通过未图示的送纸辊等进行送纸的纸等记录介质即记录片材S卷缠于压纸卷轴8上被输送。

[0124] 另外,在上述的各实施方式中,作为液体喷射头的一例列举喷墨式记录头进行了说明,但是,本发明广义上以全部液体喷射头为对象,当然也可以适用于喷射除了墨水之外的液体的液体喷射头。作为其它的液体喷射头,例如,可以列举:用于打印机等图案记录装置的各种记录头、用于液晶显示器等的滤色板的制造的色材喷射头、用于有机EL显示器、FED(电场放出显示器)等电极形成的电极材料喷射头、用于制造生物芯片的生物有机物喷射头等。

[0125] 另外,本发明不仅限于搭载于以喷墨式记录头为代表的液体喷射头的压电元件,也可以适用于搭载于超声波发射器等超声波装置、压力传感器、超声波电动机等其它装置的压电元件。

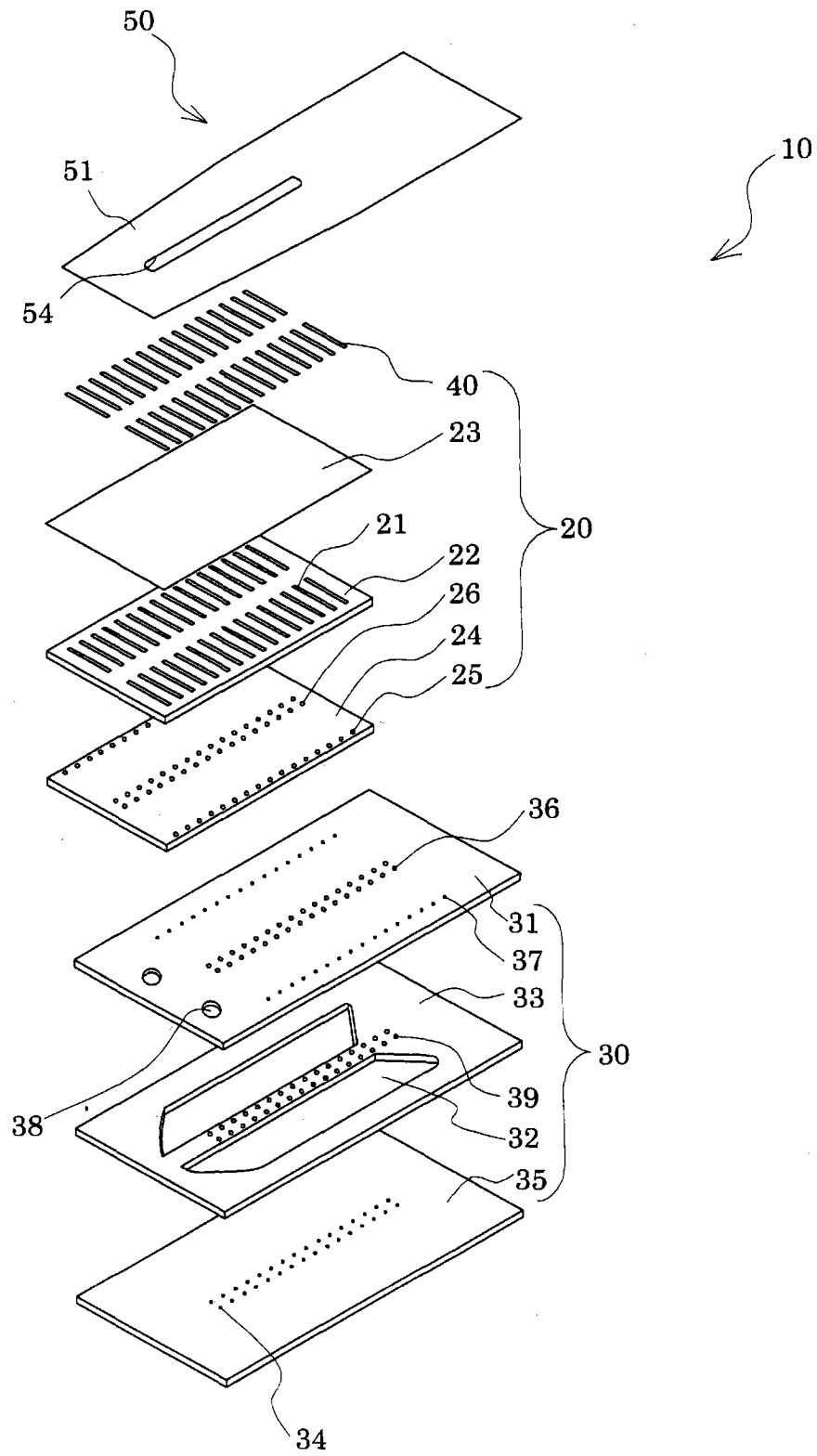


图 1

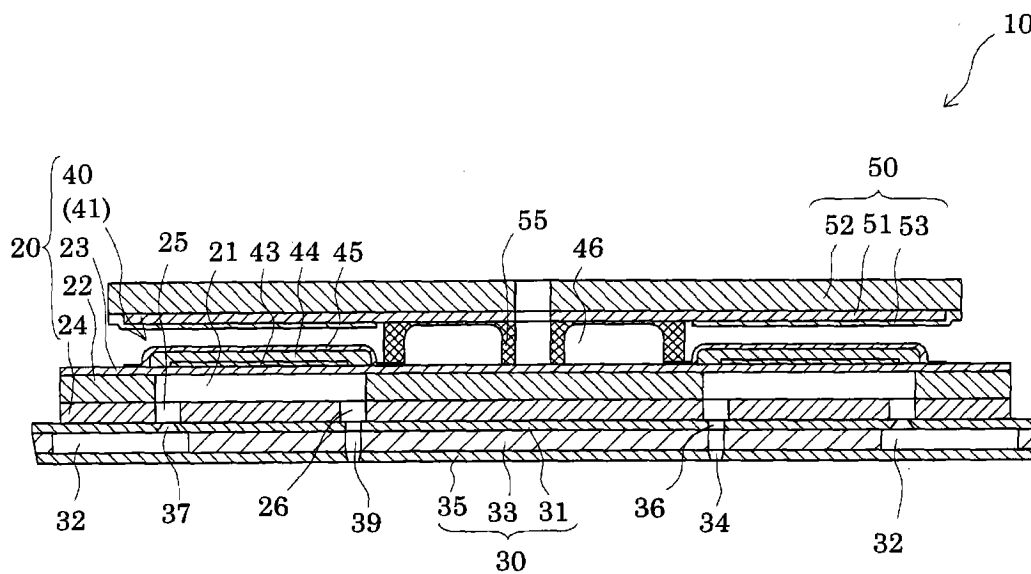


图 2

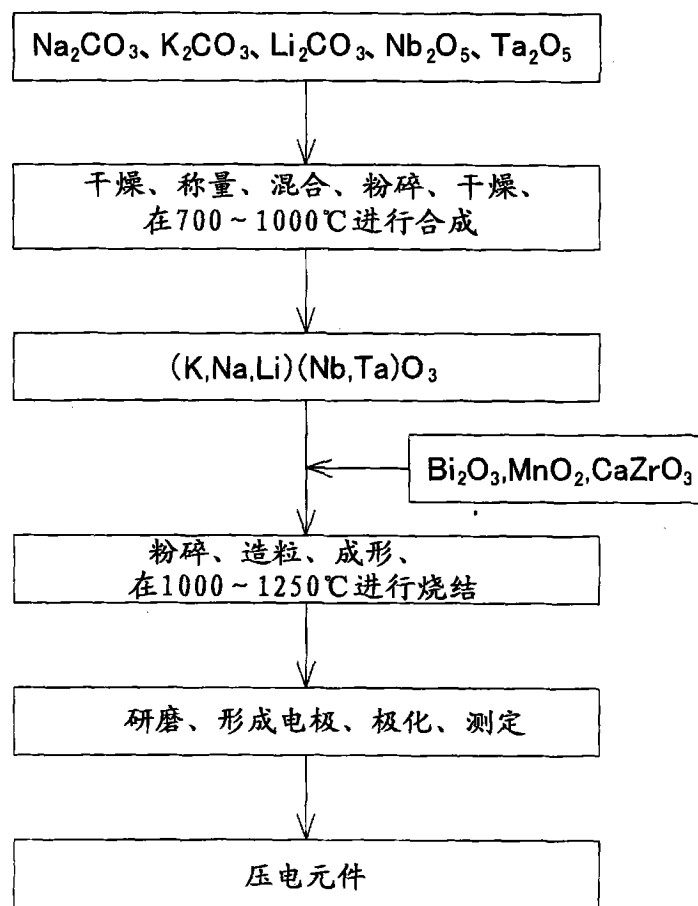


图 3

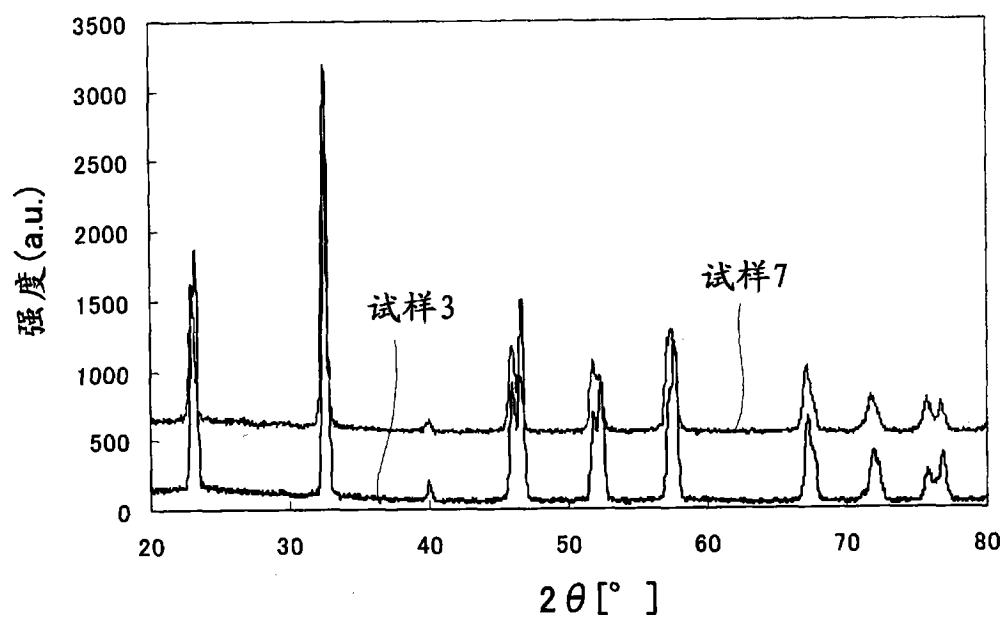


图 4

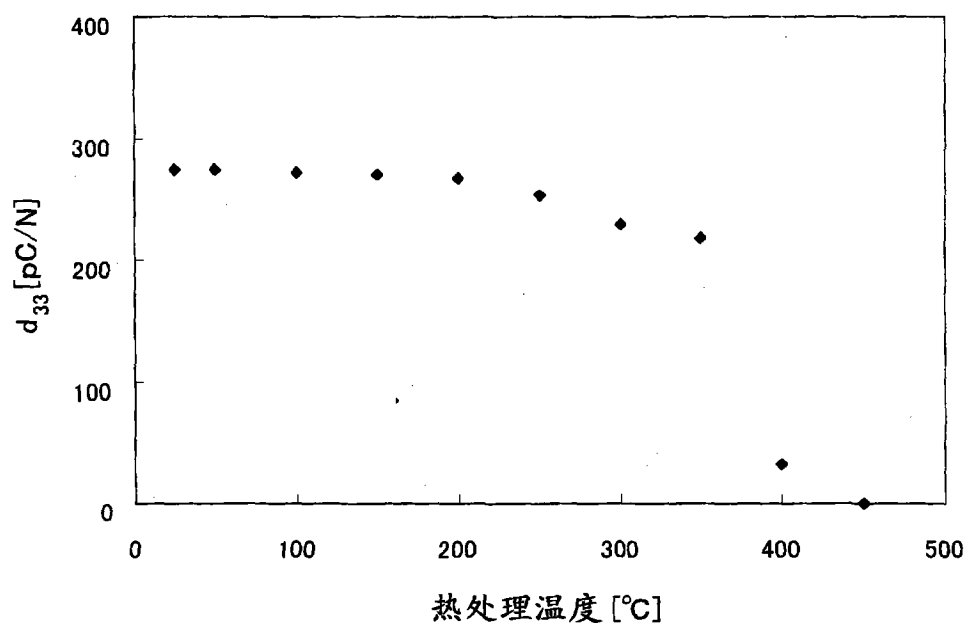


图 5

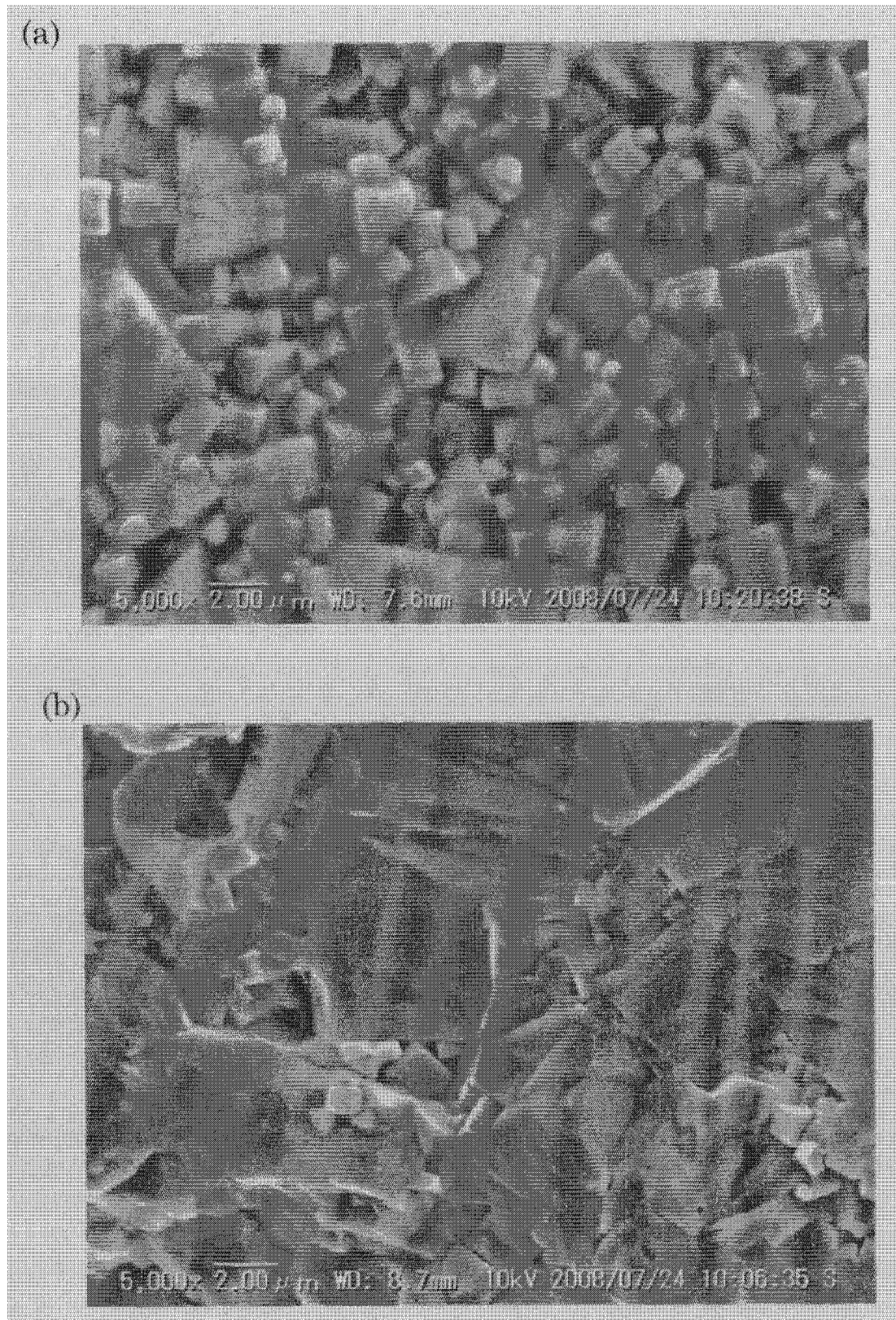


图 6

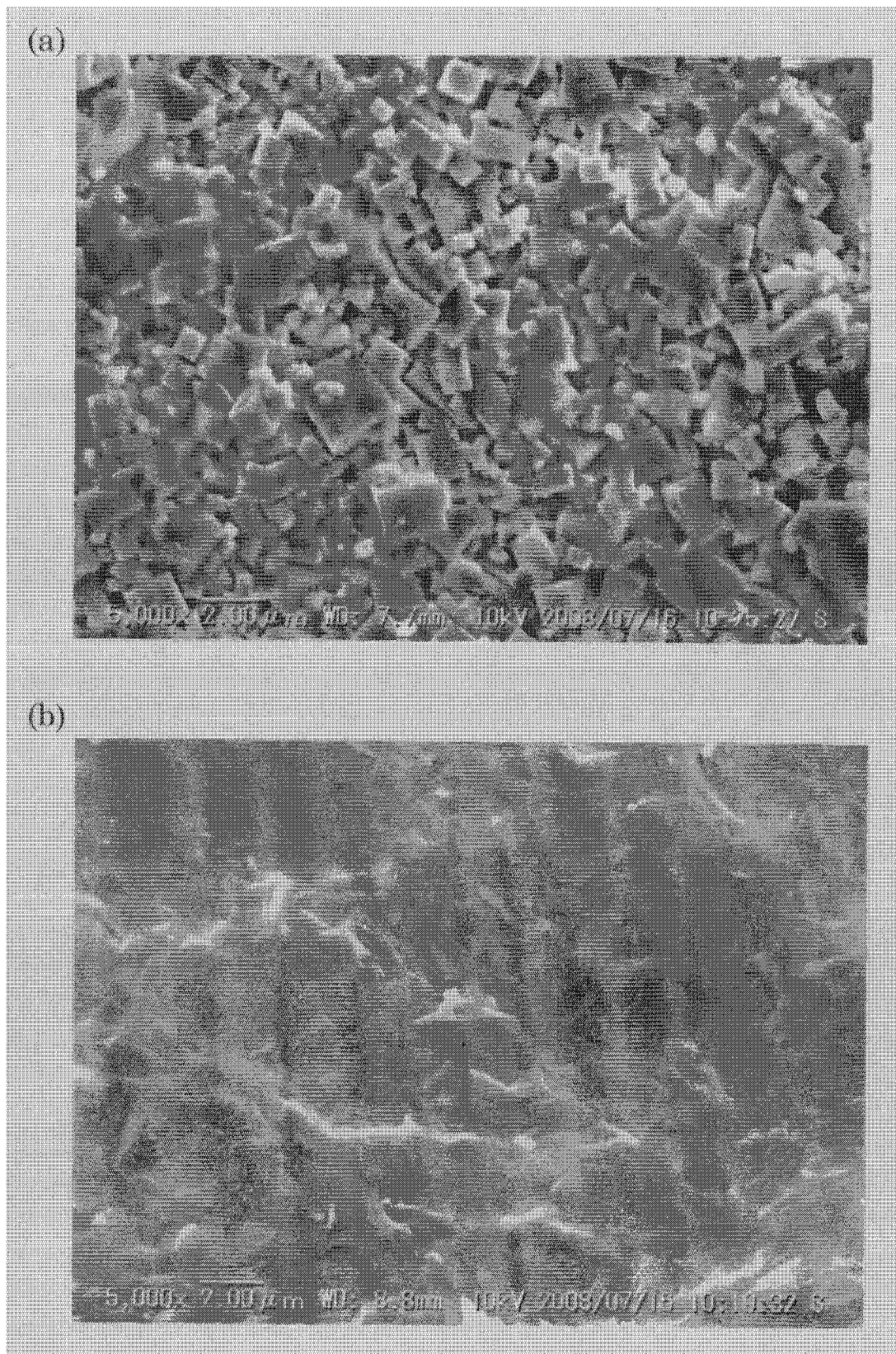


图 7

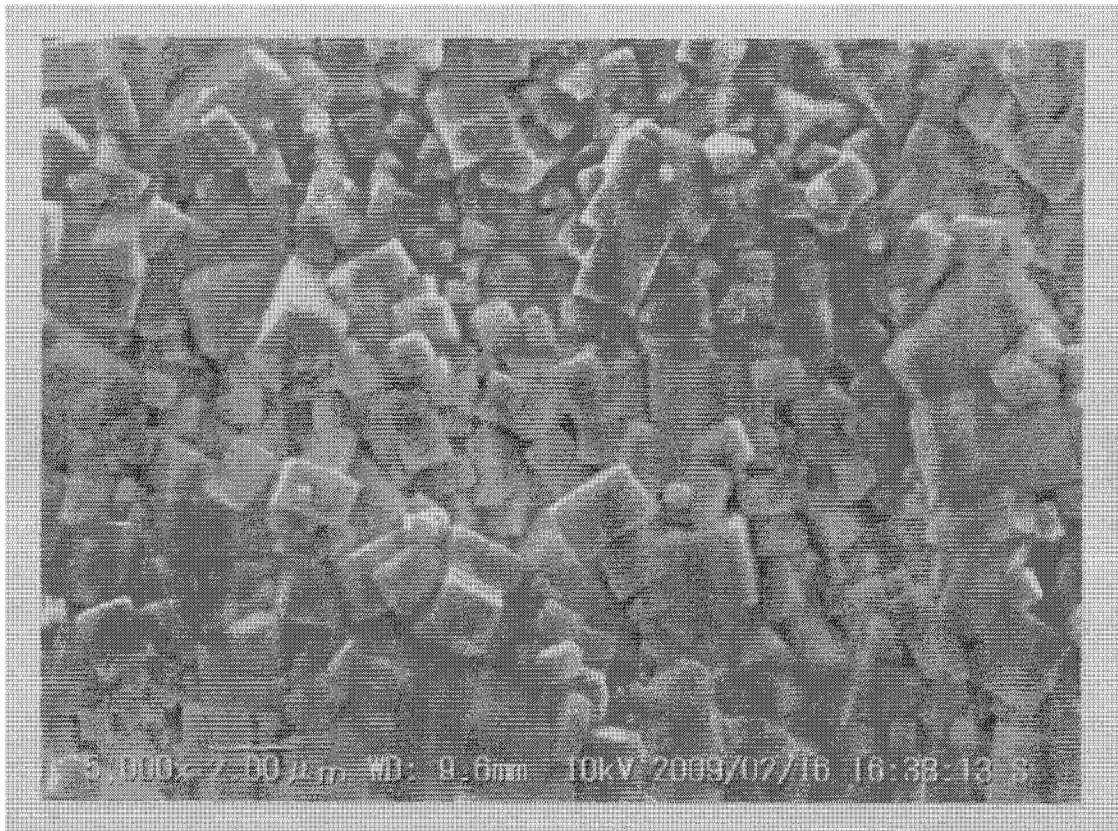


图 8

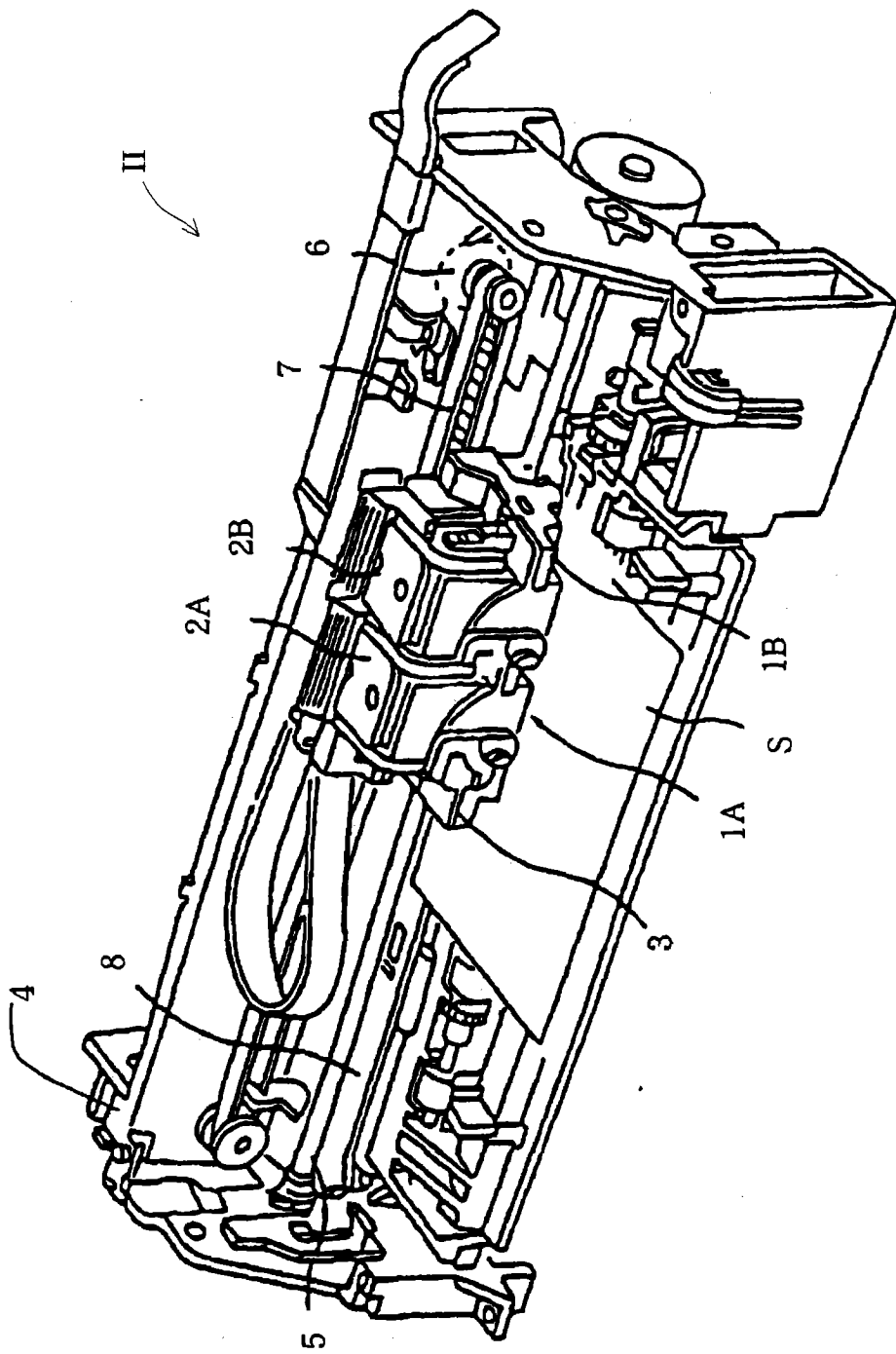


图 9