

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B41J 2/045 (2006.01)

H01L 41/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410068616.9

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100376395C

[22] 申请日 2004.9.3

[21] 申请号 200410068616.9

[30] 优先权

[32] 2003.9.3 [33] JP [31] 311305/2003

[73] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 富士化学株式会社

[72] 发明人 久保田纯 小林本和 襟立信二
铃木久男 内田文生 清水千惠美
前田宪二

[56] 参考文献

US6402303B1 2002.6.11

US2003/132991A 2003.7.17

US6392265B2 2002.5.21

JP10-139594A 1998.5.26

JP9-92897A 1997.4.4

审查员 李 璟

[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

代理人 岳耀锋

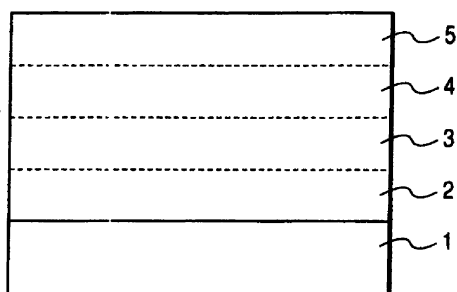
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54] 发明名称

压电体元件、喷墨记录头和压电体元件的制造方法

[57] 摘要

提供一种压电体元件、喷墨记录头和压电体元件的制造方法。该压电体元件，由振动板、下部电极、压电体膜和上部电极依次层叠而成，其特征在于：上述下部电极、上述上部电极和上述压电体膜由钙钛矿型氧化物构成，上述振动板由金属氧化物构成，在上述振动板和上述下部电极之间、上述下部电极和上述压电体膜之间、及上述压电体膜和上述上部电极之间实质上不存在接合界面。



1.一种压电体元件，由振动板、下部电极、压电体膜和上部电极依次层叠而成，其特征在于：

上述下部电极、上述上部电极和上述压电体膜由钙钛矿型氧化物构成，其中，上述下部电极和上述上部电极分别独立地由 $M1RuO_3$ 或 $Sr_{(1-x)}M2_xCoO_3$ 构成，其中，M1表示从由Sr、Ba和Ca构成的组中选出的至少一种，M2表示从由La、Pr、Sm和Nd构成的组中选出的至少一种，且 $0 \leq x < 1$ ；上述压电体膜由 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ 构成，其中， $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ；

上述振动板由钙钛矿型氧化物构成；

上述压电体元件，在上述振动板和上述下部电极之间具有构成上述振动板的物质和构成上述下部电极的物质相混合的区域，在上述下部电极和上述压电体膜之间具有构成上述下部电极的物质和构成上述压电体膜的物质相混合的区域，在上述压电体膜和上述上部电极之间具有构成上述压电体膜的物质和构成上述上部电极的物质相混合的区域，上述区域的任一个都具有钙钛矿型晶体结构。

2.如权利要求1所述的压电体元件，其特征在于：上述下部电极、上述上部电极、上述压电体膜和上述振动板是由溶胶凝胶法制造的。

3.一种喷墨记录头，具有连通墨的吐出口的压力室、和为了从上述吐出口吐出墨而使上述压力室的容积变化的压电体元件，其特征在于：

上述压电体元件是如权利要求1所述的压电体元件，且上述压电体元件以其振动板与上述压力室对应的方式而被配置。

4.如权利要求3所述的喷墨记录头，其特征在于：在共同的基板上配置多个由上述压力室、上述吐出口和上述压电体元件构成的单位。

5.一种压电体元件的制造方法，是如权利要求1的压电体元件的制造方法，其特征在于：

从构成上述压电体元件的振动板、下部电极、压电体膜和上部电

极的各单位中的相邻两个单位中的一个单位到另一个单位的过渡部，通过把包含构成一个单位的金属氧化物的前体的层和包含构成另一个单位的金属氧化物的前体的层相层叠并烧制这些层来形成，或通过形成包含这些前体中的双方的层并烧制这些层来形成。

6.如权利要求 5 所述的压电体元件的制造方法，其特征在于：上述各单位通过反复多次涂敷和干燥包含构成所述单位的金属氧化物的前体的涂敷液来形成包含上述前体的层，并使其最上层的烧制和在上述最上层上层叠的构成下一单位的金属氧化物的前体的烧制同时进行来形成。

压电体元件、喷墨记录头和 压电体元件的制造方法

技术领域

本发明涉及具有金属氧化物系铁电体薄膜的压电体元件、使用它的喷墨记录头和压电体元件的制造方法，上述金属氧化物系铁电体薄膜可望用在利用电气和/或光学性质的各种介电体器件中。

背景技术

压电体元件由铁电性或顺电性的结晶化了的压电性陶瓷构成。压电性陶瓷的组成一般是由以钛酸锆酸铅（以下称为“PZT”）为主要成分的双成分系或向该双成分系的PZT中加了第三成分的三成分系构成。采用双成分系PZT的铁电体在Applied Physics Letters, 1991, Vol.158, No.11. pp 1161 ~ 1163 中有记载。

作为这样的金属氧化物型的铁电体薄膜的制造方法，可举出溅射法、MOCVD 法、溶胶凝胶法等。溶胶凝胶法，是在基板上涂敷含有作为原料的各金属成分的水解性化合物、其部分水解性化合物或其部分缩聚物的溶液，使该涂膜干燥后，在空气中加热，形成金属氧化物的膜，再在该金属氧化物的结晶化温度以上烧制而使膜结晶化，由此形成铁电体薄膜的方法。作为原料的水解性的金属化合物，一般使用金属醇盐、其部分水解物或部分缩聚物之类的有机化合物。利用溶胶凝胶法可以廉价且简便地形成铁电体薄膜。

作为与溶胶凝胶法类似的方法，有有机金属分解法(MOD 法)。MOD 法，是在基板上涂敷热分解性的有机金属化合物、例如金属的 β -二酮络合物和碳基酸盐的溶液，在例如空气中或氧中加热，使涂膜中的溶剂蒸气和金属化合物热分解，形成金属氧化物的膜，再在结晶化温度以上烧制，使膜结晶化的方法。在本发明中，把溶胶凝胶法、MOD 法和将它们

混合的方法流称为“溶胶凝胶法”。

另外，使用了通过溶胶凝胶法形成膜的压电体元件的喷墨记录头已公开。例如，在日本专利特开平 9-92897 号公报，特开平 10-139594 号公报、特开平 10-290053 号公报等中公开了，利用溶胶凝胶法，通过在下部电极上多次分开涂敷含压电体材料的溶胶并反复进行加热处理，形成在喷墨记录头中使用的压电体元件的压电体膜的方法。

如在日本专利特开平 9-92897 号公报，特开平 10-139594 号公报、特开平 10-290053 号公报等中公开的那样，已提出了为了提高用作致动器的压电体元件的特性和动作可靠性以实现喷墨记录头的高性能化和耐久性的提高的多种提案。

作为利用溶胶凝胶法的压电体材料的多晶结构，已知有柱状结构。柱状结构是晶界与膜厚大致垂直地形成的结构，其表面上有与晶粒大小对应的凹凸。有时这会导致在与上部电极的界面上产生粗糙，增大泄露电流和使压电特性恶化。

另外，在现有的压电体元件中，作为下部电极使用 Ru、Pt 等的贵金属及其氧化物，由于压电体膜和下部电极的界面的不匹配会导致电气特性下降，即泄露电流增大和介电破坏耐性降低等等问题。另外，在现有结构的压电体元件中，如果作为下部电极使用钛酸钡、钛酸锶和钛酸锆等的钙钛矿型氧化物，由于电极的电阻值比贵金属高，所以存在压电体膜的特性尤其是位移量下降的场合。而且，在现有的结构的压电体元件中在振动板和下部电极的接合界面处发生面内应力的集中，在制造时的热处理工序和元件驱动时有时成为剥落的主要原因。

发明内容

本发明的主要目的在于，提供一种通过提高上部电极、压电体膜、下部电极和振动板之间的匹配性和密合性而保持了良好的介电常数、电气特性的驱动寿命长的压电体元件、使用压电体元件的喷墨记录头以及压电体元件的制造方法。

本发明的另一目的是提供一种压电体元件，由振动板、下部电极、

压电体膜和上部电极依次层叠而成，其特征在于：上述下部电极、上述上部电极和上述压电体膜由钙钛矿型氧化物构成，上述振动板由金属氧化物构成，在上述振动板和上述下部电极之间、上述下部电极和上述压电体膜之间、及上述压电体膜和上述上部电极之间实质上不存在接合界面。

本发明的又一目的是提供一种压电体元件，由振动板、下部电极、压电体膜和上部电极依次层叠而成，其特征在于：上述下部电极、上述上部电极和上述压电体膜由钙钛矿型氧化物构成，上述振动板由金属氧化物构成，上述压电体元件，在上述振动板和上述下部电极之间具有构成上述振动板的物质和构成上述下部电极的物质相混合的区域，在上述下部电极和上述压电体膜之间具有构成上述下部电极的物质和构成压电体膜的物质相混合的区域，在上述压电体膜和上述上部电极之间具有构成上述压电体膜的物质和构成上述上部电极的物质相混合的区域。

本发明的再一目的是提供一种压电体元件的制造方法，该压电体元件由依次层叠振动板、下部电极、压电体膜和上部电极而成，该制造方法依次包括：在基板上设置用来形成上述振动板的振动板材料的工序；使上述振动板材料干燥的工序；在上述振动板材料上设置用来形成上述下部电极的电极材料的工序；使上述电极材料干燥的工序；在上述电极材料上设置用来形成上述压电体膜的压电体材料的工序；使上述压电体材料干燥的工序；以及烧制上述振动板材料、上述电极材料和上述压电体材料的工序。

本发明的还有一目的是提供一种压电体元件，由振动板、下部电极、压电体膜和上部电极依次层叠而成，其特征在于：上述下部电极、上述上部电极和上述压电体膜由钙钛矿型氧化物构成，上述振动板由金属氧化物构成，在上述振动板和上述下部电极之间、上述下部电极和上述压电体膜之间、及上述压电体膜和上述上部电极之间实质上不存在接合界面。上述压电体元件，在上述振动板和上述下部电极之间具有构成上述振动板的物质和构成上述下部电极的物质相混合的区域，在上述下部电极和上述压电体膜之间具有构成上述下部电极的物质和构成压电体膜的

物质相混合的区域，在上述压电体膜和上述上部电极之间具有构成上述压电体膜的物质和构成上述上部电极的物质相混合的区域。

本发明的还有一目的是提供一种压电体元件，由振动板、下部电极、压电体膜和上部电极依次层叠而成，其特征在于：上述下部电极、上述上部电极和上述压电体膜由钙钛矿型氧化物构成，上述振动板由金属氧化物构成，在上述振动板和上述下部电极之间实质上不存在接合界面。

根据本发明，在利用溶胶凝胶法的压电体元件的制造中，由于没有上部电极/压电体膜/下部电极/振动板的各接合界面，所以可提供剩余极化大、位移大的压电体元件和喷墨记录头。

附图说明

图 1 是展示本发明的压电体元件的概略的剖面图。

图 2 是展示把本发明的压电体元件作为喷墨记录头的致动器用时的概略的剖面图。

图 3A 是展示在实施例 1、2 中制作的压电体元件的概略的剖面图，图 3B 是其背面图。

图 4 是展示在喷墨记录头的评价中用的头的概略的剖面图；

图 5 是展示在喷墨记录头的评价中用的头的概略的斜视图。

具体实施方式

下面，说明用来实施本发明的方式。压电体元件具有振动板、下部电极、压电体膜和上部电极的部件。

图 1 展示了本发明的压电体元件的一实施方式的结构。在该压电体元件中，1 是基板。虽然对基板的材质没有特别的限定，但优选为对于通常在 850℃以下进行的溶胶凝胶法中的热处理工序不变形、不熔融的材料。另外，在用本发明的压电体元件制造本发明的喷墨记录头时，基板也可以兼作用于形成压力室的压力室基板。例如，出于这样的目的优选采用由硅（Si）和钨（W）等构成的半导体基板和耐热不锈钢（SUS）基板，但即使用氧化锆、氧化铝、氧化硅等的陶瓷也没有关系。另外，也

可以把多种这样的材料组合,也可以用叠层的结构。也可以与铂、钨等的金属层组合,叠层使用。

图1中,2是振动板,在本发明中由用溶胶凝胶法制造的金属氧化物构成。在本发明中,对合适的振动板的膜厚没有特别的限定,根据压电体膜和周边部件的形状和物性、元件的使用目的等确定,但优选为 $1\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 左右。另外,本发明中的压电体元件由于在振动板2和邻接的下部电极3之间没有明确的接合界面,所以在把振动板2的最上层干燥后的阶段测定膜厚。

另外,本发明中的“干燥”指从涂敷涂敷液得到的膜中除去溶剂的工序。通过利用高温加热的“烧制”烧工序获得作为目标的金属氧化物的晶体。

对形成振动板的金属氧化物的种类没有特别的限定,但在喷墨记录头之类的需要大的压电位移量的压电体元件的场合中,具有比压电体膜的弹性模量的值大的弹性模量的材料是优选的。例如,优选地,使用具有 150GPa 以上的杨式模量的金属氧化物。例如,铝、钛、锆、硅的氧化物及它们的混合物可以用溶胶凝胶法容易地制造,可以适用于本发明。另外,出于控制晶体密度和弹性模量的目的也可以在这些振动板材料中掺有微量的金属。但是,金属氧化物的弹性模量不仅受其组成而且受溶胶凝胶法的制造条件的影响而变化。

另外,形成振动板2的金属氧化物采用用溶胶凝胶法形成的钙钛矿型氧化物,从与钙钛矿型氧化物即下部电极的匹配性和密合性更高的观点看,是更优选的。作为可在振动板中使用的钙钛矿型氧化物的具体例,举出钛酸锶(SrTiO_3)、钛酸钡(BaTiO_3)、钛酸钙(CaTiO_3)之类的钛酸盐类,和Nb、Ta、W、Mo、Fe、Co、Cr之类的其它金属酸盐。另外,也可以是钛酸钡锶之类的多种成分的固溶体。

另外,作为本发明的钙钛矿型氧化物,如《理化学辞典》(岩波书店发行)中记载的那样,是具有理想的立方晶体结构即钙钛矿型结构的氧化物。形成振动板2的这些氧化物用溶胶凝胶法制造。

本发明的特征在于,用溶胶凝胶法制造压电体元件时,在下部电极

用涂敷液、上部电极用涂敷液、压电体膜用涂敷液和振动板用涂敷液中，先涂敷一种涂敷液，再涂敷其它涂敷液，然后同时进行烧制。但是，上部电极和上下和压电体膜用同一物质构成的场合除外。另外，构成下部电极的物质和构成振动板的物质也可以是相同的。即，也可以通过选择导电性物质作为构成振动板的物质，使振动板成为兼作下部电极的结构。

通过同时烧制，可获得全部的邻接部件之间的接合界面（振动板和下部电极的接合界面、下部电极和压电体膜的接合界面、及压电体膜和上部电极的接合界面）实质上不存在的压电体元件。在此，“接合界面实质上不存在”指用扫描电子显微镜（SEM）和透射电子显微镜（TEM）观察时，只由构成压电体膜的物质构成的层和只由构成电极（上部电极和下部电极）的物质构成的层直接接触的面（接合界面），以及只由构成下部电极的物质构成的层和只由构成振动板的晶体的层直接接触的面（接合界面）不能明确辨认的状态。在此，所谓振动板、下部电极、压电体膜和上部电极的各部件的“构成物质”指将各部件的原料即涂敷液单独涂敷、干燥、烧制后时得到的各部件中存在的物质。

另外，通过同时烧制在压电体元件中可以具有：构成下部电极的物质和构成压电体膜的物质相混合的层；构成上部电极的物质和构成压电体膜的物质相混合的层；构成上部电极的物质和构成振动板的物质相混合的层。另外，可以通过扫描电子显微镜（SEM）和透射电子显微镜（TEM）的观察来确认构成不同部件的物质相混合的层。

这样，通过使压电体膜和电极（上部电极和下部电极）的接合界面、及下部电极和振动板的接合界面实质上不存在，可以获得提高了压电体膜和电极、及下部电极和振动板的接触的匹配性和密合性、保持了良好的介电常数和电气特性的压电体元件。

使用的振动板用涂敷液、电极用涂敷液、压电体膜用涂敷液的调制方法和涂敷液的涂敷方法等也可以用公知的方法。

例如，作为溶胶中用的溶剂，可举出甲醇，乙醇、n-丁醇、异丙醇等的醇系溶剂；四氢呋喃、1,4-二氧杂环乙烷等的酯系溶剂；甲基纤维素、乙基纤维素等的纤维素系；N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N-

甲基吡咯烷酮等的酰胺系溶剂；乙腈等的腈系溶剂。这些中优选的是醇系溶剂。

另外，在含金属醇盐和/或金属盐的溶液的水解中，使用例如金属醇盐和/或金属盐的 0.05 摩尔倍~2 摩尔倍的水，更优选地，使用 0.5~1.5 摩尔倍的水。在该水解中也可以使用酸催化剂和/或碱催化剂，优选地，使用盐酸等的无机酸和乙酸等的有机酸。

利用溶胶凝胶法的涂敷液的涂敷方法可以用旋涂、浸涂、棒涂、喷涂等公知的涂敷方法。可以一次涂敷、干燥一种涂敷液，为了得到所期望的膜厚也可以多次涂敷、干燥。即，通过在溶剂中溶解金属醇盐和/或金属氢氧化物后，加水，在基板 1 上涂敷水解后的涂敷液后干燥，然后通过热处理工序进行烧制，可以获得构成振动板 2 的氧化物膜。

图 1 中，3、5 分别是下部电极、上部电极，在本发明中由 10~500nm 左右的用溶胶凝胶法制造的钙钛矿型氧化物构成。作为钙钛矿型氧化物，优选地，可举出由 $M1RuO_3$ （M1 是从由 Sr、Ba 和 Ca 构成的组中选出的至少一种）或 $Sr_{(1-x)}M2_xCoO_3$ （M2 是从由 La、Pr、Sm 和 Nd 构成的组中选出的至少一种， x 为 $0 \leq x < 1$ ）构成的氧化物。优选地，这些氧化物与振动板 2 同样地，用溶胶凝胶法制造。

例如，在钙钛矿型氧化物，优选地，可举出由 $M1RuO_3$ （M1 是从由 Sr、Ba 和 Ca 构成的组中选出的至少一种）的场合，采用从钌醇盐或氢氧化钌和 M1 金属的醇盐调制该电极用涂敷液得到的产物。

是下部电极 3 时，在振动板 2 上涂敷干燥电极用涂敷液，而在是上部电极 5 时，在后述的压电体膜 4 上涂敷干燥电极用涂敷液。虽然对干燥后的电极（下部电极和上部电极）的膜厚没有特别要求，但优选为 $0.01\mu m \sim 5\mu m$ 。构成上部电极和下部电极的物质和厚度可以相同，也可以不同。

图 1 中 4 是压电体膜，优选地，在本发明中用溶胶凝胶法制造使用一般式 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ （式中， $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ）表示的膜。该压电体膜，可以通过在溶剂中溶解 Pb、La、Zr、Ti 的醇盐和/或氢氧化物后，加水，把水解后的涂敷液在基板上涂敷干燥，然后利用热处理

工序进行烧制来获得。

作为 Pb 的醇盐化合物,可举出铅 2-乙氧基乙醇盐、铅甲醇盐、铅乙醇盐、铅 n-丙醇盐、铅 i-丙醇盐、铅 n-丁醇盐、铅 i-丁醇盐、铅 t-丁醇盐、氢氧化铅等的各种醇盐和及其烷基取代化合物等。

另外,也可以用把铅的无机盐化合物,具体地,如氯化物、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐等,或有机盐化合物,具体地,如甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐,草酸盐、柠檬酸盐、马来酸盐等的各种羧酸盐、氢氧羧酸盐,或乙酸乙酮络合物等与溶剂混合,原位合成醇盐得到的产物。La、Zr、Ti 也可使用同样的醇盐化合物或无机盐。通过在上述溶剂中溶解这些 Pb、La、Zr、Ti 的醇盐溶液或无机盐,水解而高分子化,获得压电体膜用的涂敷液。

制造 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$) 时,上述各金属的原子比可以是化学计量比,但由于形成膜时的烧制过程中 Pb 的消失,优选地,在制作涂敷液时预先增加 Pb 的量。具体地,相对于 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (式中, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$) 的化学计量比, Pb 的摩尔比的过剩范围是 5~50%。

本发明的压电体元件的制造中,在下部电极 3 上涂敷、干燥上述压电体膜涂敷液。涂敷、干燥的次数可以是一次,但为了得到所期望的膜厚也可以是多次。对干燥后的每次涂敷的膜厚没有特别的要求,但优选地为 $0.01\mu m \sim 5\mu m$ 。另外,作为压电体膜的总膜厚,优选地为 $1\mu m \sim 30\mu m$ 左右。下面,描述本发明的压电体元件的制造方法。

(振动板)

在基板上涂敷、干燥由溶胶凝胶法制造的振动板用涂敷液,获得振动板前体。然后,通过把该振动板前体、和后面的由涂敷干燥得到的下部电极前体同时烧制,成为振动板。涂敷后的干燥温度随所含的溶剂的种类不同而不同,但优选地,大致为 $\geq 100^\circ C$ 且 $< 300^\circ C$ 。为了得到所期望的振动板的厚度,也可以多次涂敷、反复干燥。

另外,烧制可以在不活泼气氛、含氧气氛(空气)、水蒸气气氛等任意的气氛下进行,可以常压下或减压下进行。通常,在空气中,从室温

加热到 $300^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 左右, 在几分钟 ~ 24 小时内进行烧制。在烧制时也可以分阶段地升温。通过这样的烧制, 有机成分几乎消失, 得到致密的结构振动板。

(下部电极)

在至少在振动板最上部涂敷干燥而得到的振动板前体上, 涂敷干燥下部电极用涂敷液, 得到下部电极前体。形成从该振动板到下部电极的过渡部时, 也可以把振动板用涂敷液和电极用涂敷液混合, 同时涂敷。通过同时涂敷可以使制造简便化, 且有效地进行不同种类的涂敷液间的浸透。此时的振动板用涂敷液和电极用涂敷液的混合比, 优选地, 按固形成分的重量基准, 为 $1:50 \sim 50:1$, 更优选地, 为 $1:9 \sim 9:1$ 。

然后, 同时进行振动板前体和下部电极前体的烧制。优选地, 下部电极用涂敷液的涂敷、干燥、烧制的条件与构成振动板的氧化物相同。如果涂敷下部电极用涂敷液, 则浸透到振动板前体的表面附近。然后, 使下部电极用涂敷液干燥, 通过至少与振动板最上部的前体同时烧制, 在振动板和下部电极的接触面上双方的晶体混合生长, 该接合界面实质上不存在(图1中的2和3之间的虚线部分)。也可以把多次涂敷干燥后得到的振动板前体和下部电极前体同时烧制。

(压电体膜)

在至少在下部电极最上部涂敷干燥而得到的下部电极前体上, 涂敷干燥压电体膜用涂敷液, 形成从该下部电极到压电体膜的过渡部时, 也可以把下部电极用涂敷液和压电体膜用涂敷液混合, 同时涂敷。通过同时涂敷可以使制造简便化, 且有效地进行不同种类的涂敷液间的浸透。此时的下部电极用涂敷液和压电体膜用涂敷液的混合比, 优选地, 按固形成分的重量基准, 为 $1:50 \sim 50:1$, 更优选地, 为 $1:9 \sim 9:1$ 。把这样涂敷的压电体膜用涂敷液干燥后作为压电体膜前体。

然后, 同时进行下部电极前体和压电体膜前体的烧制。如果涂敷压电体膜用涂敷液, 则该涂敷液浸透到下部电极前体的表面附近。然后, 使压电体膜用涂敷液干燥, 通过至少与下部电极最上部的前体同时烧制, 在压电体膜和下部电极的接触面上双方的晶体混合生长, 该接合界面实

质上不存在(图1中的3和4之间的虚线部分)。另外,烧制可以在不活泼气氛、含氧气氛(空气)、水蒸气气氛等任意的气氛下进行,可以常压下或减压下进行。优选地,涂敷、干燥、烧制的条件与构成振动板的氧化物相同。也可以把多次涂敷干燥后得到的下部电极前体和压电体膜前体同时烧制。

(上部电极)

在压电体膜上与下部电极同样地形成上部电极。即,在至少在压电体膜最上部涂敷干燥而得到的压电体膜前体上,涂敷干燥上部电极用涂敷液,得到上部电极前体。然后,把该上部电极前体与压电体膜前体同时烧制,作为上部电极。另外,形成其过渡部时,也可以把上部电极用涂敷液和压电体膜用涂敷液混合,同时涂敷。通过同时涂敷可以使制造简便化,且有效地进行不同种类的涂敷液间的浸透。

如果涂敷上部电极用涂敷液,则该涂敷液浸透到压电体膜前体的表面附近。然后,使上部电极用涂敷液干燥,通过至少与最上部的压电体膜前体同时烧制,在上部电极和压电体膜的接触面上双方的晶体混合生长,该接合界面实质上不存在。

图2示出本发明的实施方式的一例,是在致动器中使用压电体元件的喷墨记录头的一部分的放大示意图。喷墨记录头的基本结构,与现有一样,由头基台6、压电体元件8(振动板2、压电体膜4和电极3、5)构成。在头基台6的底面上设有喷嘴部,喷嘴部具有喷射墨的多个墨喷嘴(未图示)、与各墨喷嘴个别连通的多个墨通路(未图示)。

形成多个由振动板2、头基台6和喷嘴室包围而成的墨室7,各墨室7与各墨通路个别连通。振动板2以覆盖头基台6的整个上表面的方式安装,由该振动板2堵塞头基台6的全部墨室7的上面开口。各压电体元件8中的振动板2覆盖着与各墨室7个别对应的位置而形成。然后,通过用电源9控制多个压电体元件8,向所期望的被选择的压电体元件8施加电压,使该元件的振动板振动。由此,与振动板2的振动对应的部分的墨室7的容积发生变化,通过墨通路从墨喷嘴挤出墨,进行印刷。

下面,说明本发明的更具体的实施例。作为振动板用涂敷液制作

Al_2O_3 和 SrTiO_3 的组成的涂敷液。

(Al_2O_3 涂敷液的制作) —A 液

在 2-丙醇中加热溶解铝-2-丁醇盐和作为稳定剂的乙酰乙酸酯。用稀盐酸水解它, 获得了 20 重量% (换算成氧化物) 的振动板用涂敷液。

(SrTiO_3 涂敷液的制作) —B 液

在乙二醇一甲醚中加热溶解相当于 SrTiO_3 的组成的锶乙醇盐和钛异丙醇盐。通过 24 小时回流该溶液, 获得了 15 重量% (换算成氧化物的浓度) 的振动板用涂敷液。

作为电极用涂敷液制作了 SrRuO_3 和 $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ 的组成的涂敷液。

(SrRuO_3 涂敷液的制作) —C 液

在甲氧基乙醇中加热溶解相当于 SrRuO_3 的组成的锶 2, 4-乙二醇盐和钌 2, 4-乙二醇盐。用稀盐酸水解它, 获得了 SrRuO_3 的 10 重量% (换算成氧化物的浓度) 的电极用涂敷液。

($\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ 涂敷液的制作) —D 液

在 2-丙醇中加热溶解相当于 $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ 的组成的锶 2, 4-乙二醇盐、镧异丙醇盐和钴 2, 4-乙二醇盐。用稀盐酸水解它, 获得了 $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ 的 10 重量% (换算成氧化物的浓度) 的电极用涂敷液。

作为压电体膜用涂敷液制作了 $\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 的组成的涂敷液。

($\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 涂敷液的制作) —E 液

在甲氧基乙醇中加热溶解相当于 $\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 的组成乙酸铅、镧异丙醇盐、锆丁醇盐、和钛异丙醇盐。用稀盐酸水解它, 获得了 $\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 的 10 重量% (换算成氧化物) 的压电体膜涂敷液。

另外, 用下述的市售的 PZT 涂敷液。

三菱材料(株)制 PZT 薄膜形成剂 (A6) -F 液。

压电体元件及其制造方法的实施例示于实施例 1~4。

(实施例 1)

在硅单晶基板上, 为了形成振动板, 用旋涂涂敷上述 A 液, 用 150°C

的热板干燥5分钟。将其反复进行6次得到约 $5\mu\text{m}$ 厚的振动板前体。在该表面上同样地用旋涂涂敷作为下部电极的上述C液,用 150°C 的热板干燥5分钟,得到下部电极前体。再在该表面上同样地用旋涂涂敷作为压电体膜的F液后,在 250°C 下干燥5分钟得到压电体膜前体。把这样得到的振动板前体、下部电极前体和压电体膜前体在 700°C 的电炉中同时烧制10分钟。然后,反复进行10次F液的涂敷、干燥和烧制。然后再进行F液的涂敷、干燥,得到压电体膜前体。在其上涂敷C液,在 150°C 下进行5分钟的干燥,得到上部电极前体。然后,把该压电体膜前体和上部电极前体在 700°C 的电炉中同时进行10分钟的烧制。最后,通过用湿法蚀刻去除基板的背面的一部分,得到图3A和3B所示的本发明的压电体元件。

(实施例2)

与实施例1同样地,在硅单晶基板上,为了形成振动板用旋涂涂敷上述B液,用 300°C 的热板干燥5分钟。将其反复进行10次得到约 $4\mu\text{m}$ 厚的振动板前体。在该表面上同样地用旋涂涂敷作为下部电极的上述D液,用 150°C 的热板干燥5分钟,得到下部电极前体。而且,把振动板前体和下部电极前体同时在 70°C 下烧制10分钟。再涂敷D液,在 100°C 下干燥5分钟,得到下部电极前体。在该表面上用旋涂涂敷作为压电体膜的E液后,在 100°C 下干燥5分钟得到压电体膜前体。再把该下部电极前体和压电体膜前体在 700°C 的电炉中同时烧制10分钟。然后,反复进行15次E液的涂敷、干燥和烧制。然后再进行E液的涂敷、干燥,得到压电体膜前体。在其上再涂敷D液,在 150°C 下进行5分钟的干燥,得到上部电极前体。然后,把该压电体膜前体和上部电极前体在 700°C 的电炉中同时进行10分钟的烧制。再进行一次D液的涂敷、干燥、烧制,成为上部电极。最后,通过用湿法蚀刻开孔去除基板的背面的一部分,得到本发明的压电体元件。

(比较例1)

在把一部分开孔的氧化锆基板上贴附 $10\mu\text{m}$ 厚的氧化锆箔作为带振动板的基板。在该基板的表面上溅射约 200nm 厚的铂作为下部电极。再

同样涂敷作为压电体膜的 F 液，在 250℃ 下干燥 5 分钟后，在 700℃ 的电炉中烧制 10 分钟。同样地，反复进行 11 次 F 液的涂敷、干燥和烧制。在其上用离子涂敷法形成约 50nm 厚的金膜作为上部电极，得到比较用的压电体元件。

[评价方法]

对实施例 1、2 和比较例 1 进行了如下的评价。用透射电子显微镜观察了从上部电极到振动板的断面，确认了上部电极、压电体膜、下部电极和振动板的各接合界面的有无。根据试样，有以下几种情况：可确认鲜明的接合界面（有界面）、看到了象接合界面的分界线（几乎无界面）、以及完全不能判断接合界面（无界面）。而且，在上部电极和下部电极之间施加 10kHz、10V 的交流电压，同时用激光多普勒仪法测定了由压电振动引起的位移量，评价了作为压电体的特性。结果示于表 1。从表 1 可看出，看不到接合界面的试样的位移量大，且在 720 小时的耐久试验后也良好地工作。

表 1

	TEM 观察	初始位移量 (μm)	720 小时工作后的位移量
实施例 1	无界面	2.3	2.0
实施例 2	无界面	2.8	2.5
比较例 1	有界面	1.1	0.1

(喷墨记录头的制作)

在用实施例 1、2 和比较例 1 制作的元件上，安装图 4、5 所示的设置了喷嘴的喷嘴板 10，再设置用来导入墨的导入管路 11，成为喷墨记录头。

(喷墨记录头的评价)

在上述制作的喷墨记录头中，从导入管路导入喷墨用墨，充满墨室 7。然后，在上部电极和下部电极之间施加 1~20kHz、10V 的交流电压，用

显微镜观察了墨吐出的样子。结果，在实施例 1、2 中，在各频率下都能吐出墨滴。而在比较例 1 只在 15~20kHz 之间能均匀性良好地吐出墨滴。

图1

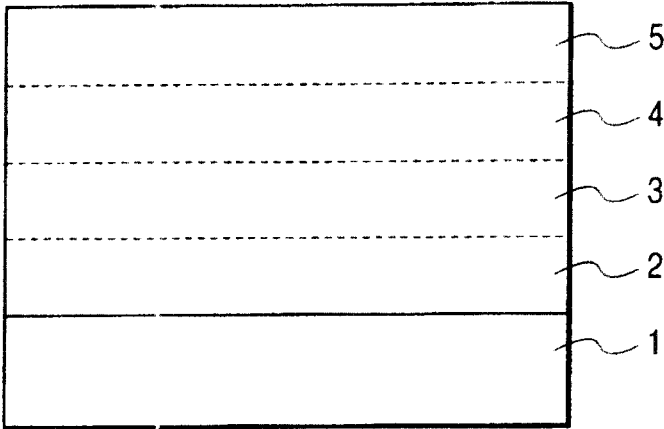


图2

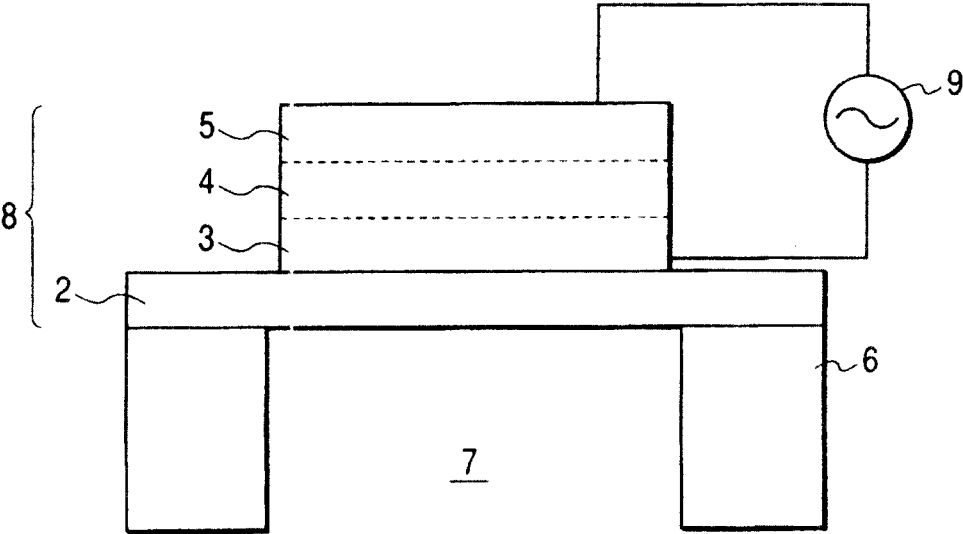


图 3A

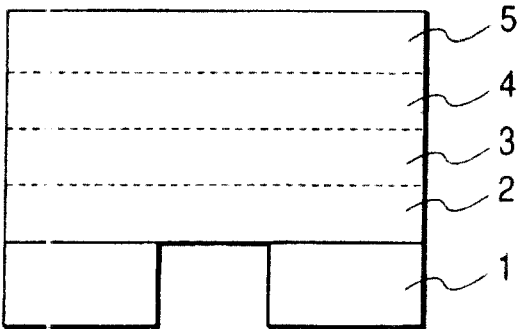


图 3B

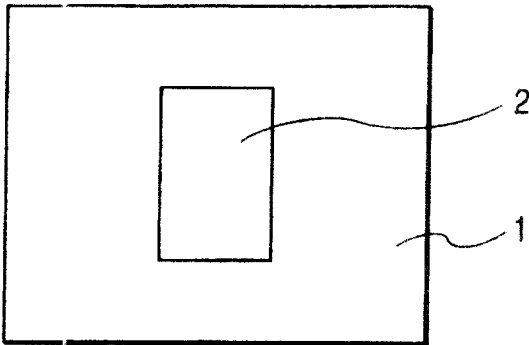


图 4

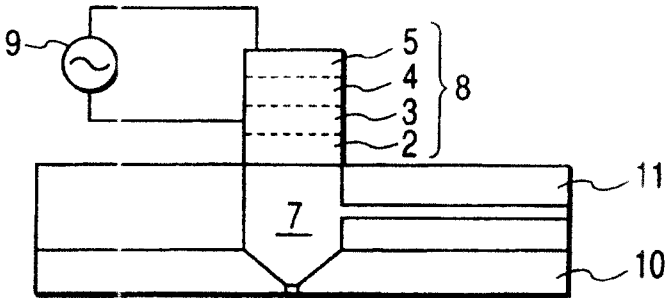


图5

