

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101355134 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200810135194. 0

H01L 41/047(2006. 01)

(22) 申请日 2003. 06. 17

H01L 41/22(2006. 01)

(30) 优先权数据

B41J 2/14(2006. 01)

2002-180292 2002. 06. 20 JP

B41J 2/16(2006. 01)

2002-180273 2002. 06. 20 JP

G01C 19/56(2006. 01)

(62) 分案原申请数据

(56) 对比文件

03149264. 9 2003. 06. 17

US 5998236 A, 1999. 12. 07, 全文.

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

US 6294860 B1, 2001. 09. 25, 全文.

地址 日本大阪府

JP 平 11-348285 A, 1999. 12. 21, 全文.

(72) 发明人 鸟井秀雄 藤井映志 友泽淳

US 5691593 A, 1997. 11. 25, 全文.

村田晶子 高山良一 平泽拓

EP 1168465 A1, 全文.

审查员 吴黎

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

H01L 41/09(2006. 01)

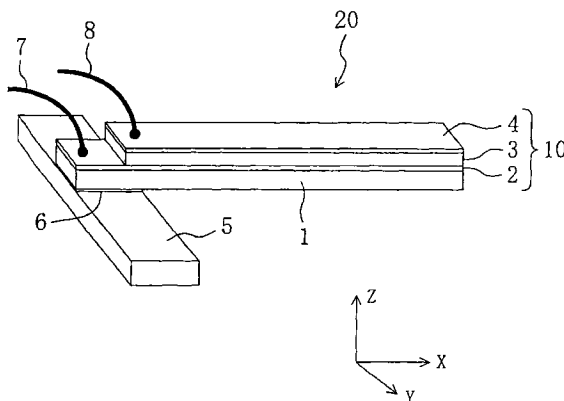
权利要求书 5 页 说明书 39 页 附图 24 页

(54) 发明名称

压电元件、喷墨头、角速度传感器及其制法、  
喷墨式记录装置

(57) 摘要

本发明涉及压电元件、喷墨头、角速度传感器及其制法和喷墨式记录装置,压电元件具备第一电极层、压电层和第二电极层,第一电极层由选自钴、镍、铁、锰及铜的至少一种金属与贵金属构成,压电层由钙钛矿型氧化物构成,在第一电极层与压电层间设有由优先取向于立方或正方晶系的(100)或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层,该控制层的第一电极层侧的部分为:(100)或(001)面取向的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,且与层厚方向垂直的截面中的所述(100)或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电层侧变大,所述至少一种金属,在第一电极层以控制取向控制层的成长方向的方式形成图案。



CN 101355134 B

1. 一种压电元件,具备:第一电极层、设置在该第一电极层上的压电体层、和设置在该压电体层上的第二电极层,其特征在于:

所述第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成,

所述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成,

在所述第一电极层与压电体层之间设置有由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层,

所述取向控制层中的第一电极层侧的部分具有如下的结构:(100)面或(001)面取向的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,而且与层厚方向垂直的截面中的所述(100)面或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电体层侧变大,

所述至少一种金属,在所述第一电极层,按照控制所述取向控制层的成长方向的方式形成图案。

2. 根据权利要求1所述的压电元件,其特征在于:

取向控制层由钛酸镧铅或向钛酸镧铅中添加镁和锰至少之一来构成。

3. 根据权利要求1所述的压电元件,其特征在于:

取向控制层由含有锶的钙钛矿型氧化物构成。

4. 根据权利要求3所述的压电元件,其特征在于:

取向控制层含有钛酸锶。

5. 一种喷墨头,具备:依次层叠第一电极层、压电体层和第二电极层而得的压电元件;在该压电元件的第二电极层侧的面处设置的振动层;和压力室部件,该压力室部件接合在该振动层的与压电元件相反侧的面上,并具有容纳墨水的压力室,通过所述压电元件的压电体层的压电效应来使所述振动层沿层厚方向位移,喷出所述压力室内的墨水,其特征在于:

所述压电元件的第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成,

所述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成,

在所述压电元件的第一电极层与压电体层之间设置有由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层,

所述取向控制层中的第一电极层侧的部分具有如下的结构:(100)面或(001)面取向的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,而且与层厚方向垂直的截面中的所述(100)面或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电体层侧变大,

所述至少一种金属,在所述第一电极层,按照控制所述取向控制层的成长方向的方式形成图案。

6. 一种喷墨头,具备:依次层叠第一电极层、压电体层和第二电极层而得的压电元件;在该压电元件的第一电极层侧的面处设置的振动层;和压力室部件,该压力室部件接合在

该振动层的与压电元件相反侧的面上,并具有容纳墨水的压力室,通过所述压电元件的压电体层的压电效应来使所述振动层沿层厚方向位移,喷出所述压力室内的墨水,其特征在于:

所述压电元件的第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成,

所述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成,

在所述压电元件的第一电极层与压电体层之间设置有由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层,

所述取向控制层中的第一电极层侧的部分具有如下的结构:(100)面或(001)面取向的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,而且与层厚方向垂直的截面中的所述

(100)面或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电体层侧变大,

所述至少一种金属,在所述第一电极层,按照控制所述取向控制层的成长方向的方式形成图案。

7. 一种角速度传感器,具备基板,该基板具有固定部、和从该固定部沿规定方向延伸的至少一对振动部,在该基板的至少各振动部上依次层叠有第一电极层、压电体层和第二电极层,该各振动部上的第二电极层被布图形成用以使该振动部沿振动部宽度方向振动的至少一个驱动电极、和用以检测该振动部厚度方向变形的至少一个检测电极,其特征在于:

所述第一电极层由含有从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属的合金化的贵金属构成,

所述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成,

在所述第一电极层与压电体层之间设置有由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层,

所述取向控制层中的第一电极层侧的部分具有如下的结构:(100)面或(001)面取向的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,而且与层厚方向垂直的截面中的所述(100)面或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电体层侧变大,

所述至少一种金属,在所述第一电极层,按照控制所述取向控制层的成长方向的方式形成图案。

8. 一种压电元件的制造方法,其特征在于:包含如下工序:

通过溅射法在基板上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;

通过溅射法在所述第一电极层上形成取向控制层的工序,该取向控制层由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成;

通过溅射法在所述取向控制层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;和

在所述压电体层上形成第二电极层的工序,

所述取向控制层中的第一电极层侧的部分具有如下的结构:(100)面或(001)面取向的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,而且与层厚方向垂直的截面中的所述(100)面或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电体层侧变大,

所述至少一种金属,在所述第一电极层,按照控制所述取向控制层的成长方向的方式形成图案。

9. 一种喷墨头的制造方法,该喷墨头具备依次层叠第一电极层、取向控制层、压电体层和第二电极层而得的压电元件,通过该压电元件的压电体层的压电效应来使振动层沿层厚方向位移,喷出压力室内的墨水,其特征在于,包含如下工序:

通过溅射法在基板上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;

通过溅射法在所述第一电极层上形成取向控制层的工序,该取向控制层由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成;

通过溅射法在所述取向控制层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;

在所述压电体层上形成第二电极层的工序;

在所述第二电极层上形成振动层的工序;

在所述振动层的与第二电极层相反侧的面上接合用于形成压力室的压力室部件的工序;和

在所述接合工序后,去除所述基板的工序,

所述取向控制层中的第一电极层侧的部分具有如下的结构:(100)面或(001)面取向的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,而且与层厚方向垂直的截面中的所述(100)面或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电体层侧变大,

所述至少一种金属,在所述第一电极层,按照控制所述取向控制层的成长方向的方式形成图案。

10. 一种喷墨头的制造方法,该喷墨头具备依次层叠第一电极层、取向控制层、压电体层和第二电极层而得的压电元件,通过该压电元件的压电体层的压电效应来使振动层沿层厚方向位移,喷出压力室内的墨水,其特征在于,包含如下工序:

在形成压力室用的压力室基板上形成振动层的工序;

通过溅射法在所述振动层上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;

通过溅射法在所述第一电极层上形成取向控制层的工序,该取向控制层由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成;

通过溅射法在所述取向控制层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;

在所述压电体层上形成第二电极层的工序;和

在所述压力室基板中形成压力室的工序,

所述取向控制层中的第一电极层侧的部分具有如下的结构:(100)面或(001)面取向

的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,而且与层厚方向垂直的截面中的所述(100)面或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电体层侧变大,

所述至少一种金属,在所述第一电极层,按照控制所述取向控制层的成长方向的方式形成图案。

11. 一种角速度传感器的制造方法,该角速度传感器具备基板,该基板具有固定部、和从该固定部沿规定方向延伸的至少一对振动部,在该基板的至少各振动部上依次层叠有第一电极层、取向控制层、压电体层和第二电极层,该各振动部上的第二电极层被布图形成用以使该振动部沿振动部宽度方向振动的至少一个驱动电极、和检测该振动部厚度方向变形的至少一个检测电极,其特征在于,包含如下工序:

通过溅射法在基板上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;

通过溅射法在所述第一电极层上形成取向控制层的工序,该取向控制层由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成;

通过溅射法在所述取向控制层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;

在所述压电体层上形成第二电极层的工序;

布图所述第二电极层,形成所述驱动电极和检测电极的工序;

布图所述压电体层、取向控制层及第一电极层的工序;和

布图所述基板,形成所述固定部和振动部的工序,

所述取向控制层中的第一电极层侧的部分具有如下的结构:(100)面或(001)面取向的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,而且与层厚方向垂直的截面中的所述(100)面或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电体层侧变大,

所述至少一种金属,在所述第一电极层,按照控制所述取向控制层的成长方向的方式形成图案。

12. 一种喷墨式记录装置,其结构为,具备喷墨头,该喷墨头具有:依次层叠第一电极层、压电体层和第二电极层而得的压电元件;在该压电元件的第二电极层侧的面处设置的振动层;和压力室部件,该压力室部件接合在该振动层的与压电元件相反侧的面上,并具有容纳墨水的压力室,且该喷墨头可相对记录媒体移动,当该喷墨头相对记录媒体移动时,通过该喷墨头中压电元件的压电体层的压电效应,使所述振动层沿层厚方向位移,从连通于该压力室的喷嘴孔向所述记录媒体喷出所述压力室内的墨水,进行记录,其特征在于:

所述喷墨头中压电元件的第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成,

所述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成,

在所述喷墨头中压电元件的第一电极层与压电体层之间设置有由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层,

所述取向控制层中的第一电极层侧的部分具有如下的结构:(100)面或(001)面取向

的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,而且与层厚方向垂直的截面中的所述(100)面或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电体层侧变大,

所述至少一种金属,在所述第一电极层,按照控制所述取向控制层的成长方向的方式形成图案。

13. 一种喷墨式记录装置,其结构为,具备喷墨头,该喷墨头具有:依次层叠第一电极层、压电体层和第二电极层而得的压电元件;在该压电元件的第一电极层侧的面处设置的振动层;和压力室部件,该压力室部件接合在该振动层的与压电元件相反侧的面上,并具有容纳墨水的压力室,且该喷墨头可相对记录媒体移动,当该喷墨头相对记录媒体移动时,通过该喷墨头中压电元件的压电体层的压电效应,使所述振动层沿层厚方向位移,从连通于该压力室的喷嘴孔向所述记录媒体喷出所述压力室内的墨水,进行记录,其特征在于:

所述喷墨头中压电元件的第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成,

所述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成,

在所述喷墨头中压电元件的第一电极层与压电体层之间设置有由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层,

所述取向控制层中的第一电极层侧的部分具有如下的结构:(100)面或(001)面取向的区域存在于位于第一电极层中取向控制层侧的表面部的所述至少一种金属上,而且与层厚方向垂直的截面中的所述(100)面或(001)面取向区域的面积从第一电极层侧向着压电体层侧变大,

所述至少一种金属,在所述第一电极层,按照控制所述取向控制层的成长方向的方式形成图案。

## 压电元件、喷墨头、角速度传感器及其制法、喷墨式记录装置

[0001] 本申请是申请日为 2003 年 6 月 17 日、申请号为 03149264.9、发明名称为“压电元件、喷墨头、角速度传感器及其制法、喷墨式记录装置”的专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种呈现机电变换功能的压电元件、使用该压电元件的喷墨头、角速度传感器及它们的制造方法、以及配备上述喷墨头来作为打印单元的喷墨式记录装置。

### 背景技术

[0003] 通常,压电材料是将机械能变换为电能、或将电能变换为机械能的材料。作为该压电材料的代表,有钙钛矿型结晶构造的钛酸锆酸铅 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) (下面称为 PZT)。在该 PZT 中,得到最大压电位移的方向在正方晶系的情况下是  $\langle 001 \rangle$  方向 (c 轴方向),在菱面体晶系的情况下是  $\langle 111 \rangle$  方向。但是,因为多数压电材料是由结晶粒子的集合体构成的多晶体,所以各结晶粒子的结晶轴朝向任意方向。因此,自发极化  $P_s$  也任意排列。

[0004] 但是,随着近年来电子设备的小型化,也强烈要求使用压电材料的压电元件小型化。另外,为了满足该要求,与目前用于多种用途的烧结体相比,趋于以可显著减小体积的薄膜形态来使用压电元件,对这种压电元件的薄膜化研究开发盛行。例如,在正方晶系 PZT 的情况下,自发极化  $P_s$  朝向 c 轴方向,所以为了即使薄膜化也可实现高的压电特性,必需沿垂直于基板表面的方向对齐构成 PZT 薄膜的结晶的 c 轴。为了实现这种对齐,目前使用由按照使结晶方位 (100) 面在表面露出的方式切割的 NaCl 型结晶构造的氧化镁 (MgO) 构成的单晶基板,在该基板上,通过溅射法,形成取向于 (100) 面的 Pt 电极薄膜,作为下部电极,并在该 Pt 电极上,以 600-700°C 的温度下,沿垂直于该表面的方向形成 c 轴取向的结晶性好的 PZT 薄膜 (例如参照 Journal of Applied Physics vol. 65No. 4 (1989 年 2 月 15 日,美国物理学会发行) pp1666-1670、特开平 10-209517 号公报)。

[0005] 上述方法的特征在于使用 MgO 单晶基板,由此,实现优先沿着具有高压电特性的结晶方向而结晶取向的压电薄膜,但因为该 MgO 单晶是价格非常高的材料,所以在批量生产利用具有由该方法形成的压电薄膜的压电元件的工业制品中,存在成本问题。

[0006] 因此,作为在硅等廉价基板上形成压电材料的结晶取向膜的方法,进行各种研究。例如,作为控制 PZT 等的压电体层的结晶的优先取向面的方法,在特开 2001-88294 号公报中公开了如下制造方法 (溶胶·凝胶法):在基板表面形成以氧化锆为主要成分的底层,在该底层上形成含有铌的下部电极,在该下部电极上层叠极薄的钛层,在该钛层上形成构成发现压电特性的强电介质的、包含金属元素及氧元素的非晶压电体前驱体薄膜,通过高温下热处理该非晶薄膜的方法使之结晶,变化为具有压电性的压电体薄膜,示出此时通过控制钛层的膜厚,可控制压电体薄膜的结晶取向性。

[0007] 但是,在上述特开 2001-88294 号公报中公开的方法由于是利用作为不使用高价 MgO 单晶基板的方法而优越的溶胶·凝胶法来形成压电体薄膜,所以,难以像在 MgO 单晶基

板上形成压电体薄膜的情况那样得到成膜时结晶取向的结晶性好的膜。因此,暂时形成非结晶的压电体前驱体薄膜,并最后对每个基板热处理包含该膜的层叠膜,则结晶轴可在对应的方向上优先取向。

[0008] 因此,在溶胶·凝胶法中,一旦工业上批量生产压电元件,则在去除有机物的脱脂工序中,由于体积变化而容易在非结晶的压电体前驱体薄膜中产生裂纹,另外,在高温加热非结晶压电体前驱体薄膜而使之结晶化的工序中,也由于结晶变化而容易产生裂纹或与下部电极的膜剥离,并且,因为有成膜后的后热处理工序,所以工序数变多,往往存在生产率变低的问题。

[0009] 另一方面,在上述特开 2001-88294 号公报中,通过作为暂时形成非结晶薄膜、利用由结晶化热处理等形成的后处理而变化成结晶薄膜并进行合成的方法的溶胶·凝胶法(也包含 MOD 法)以外的方法、即不是利用热处理的结晶化工序而直接形成结晶薄膜的成膜法、例如溅射法、激光打磨法、CVD 法,尝试取向控制代表强电介质薄膜的 PZT 膜,但除溶胶·凝胶法外不能进行取向控制。理由在于在溶胶·凝胶法中从下部电极侧向上部电极侧缓慢进行 PZT 膜的结晶,相反,在 CVD 法或溅射法等中,随机进行 PZT 膜的结晶,结晶无规律,难以取向控制。

## 发明内容

[0010] 鉴于此作出本发明,目的在于以低成本得到压电特性好、可靠性高的压电元件。

[0011] 为了实现上述目的,在本发明中,由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成电极层,在该电极层上形成由菱面体晶系或正方晶系的钙钛矿型氧化物构成的压电体层,使该压电体层优先取向于(001)面。

[0012] 具体而言,本发明的压电元件具备第一电极层、设置在该第一电极层上的压电体层、和设置在该压电体层上的第二电极层,其中,上述第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成,上述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成。

[0013] 通过上述结构,若在第一电极层上通过溅射法等形成压电体层,则即使第一电极层是(111)面取向等,第一电极层也用作结晶取向控制层,压电体层也容易取向于(001)面(在菱面体晶系的情况下,因为(100)面与(001)面相同,所以包含该菱面体晶系的(100)面取向)中。即,变为压电体层直接底层的第一电极层由钴、镍、铁、锰及铜等所谓比较容易化学吸收氧的金属原子与难以氧化的贵金属原子(例如铂原子)的合金材料构成,所以推测该第一电极层的表面变为在贵金属原子中点状散布着上述金属原子的平滑面。在该第一电极层上例如通过溅射法形成由 PZT 等钙钛矿型结晶构造氧化物(优选铅元素相比化学量理论组成而过剩)构成的压电体层时,为了使该氧化物的氧量稳定,将氧混合在惰性氩气中,作为溅射气体,但该氧气原子首先吸附在点状散布在上述第一电极层的平滑表面上的钴等金属原子上。该吸附在 NaCl 型结晶构造中引起稳定的配位构造,并在其上延续结晶生长具有相同配位的金属原子(例如铅)与氧原子关系的钙钛矿型结晶构造的氧化物。此时,因为成膜时的氧分压较低,成膜气氛气中氧少,所以难以出现仅氧原子排列成层状的现象(此时(111)面生长),从而,认为金属原子与氧原子交互排列成层状的(001)面容易生长。但是,虽然压电膜在贵金属原子上也生长,但这里结晶面随机的粒子的集体压电膜生



长（其中也存在（001）面取向的结晶粒子）。另外，在使用硅等基板的情况下，通常第一电极层为（111）面取向，所以对于压电体层，在第一电极层的表面部中不存在上述钴等金属原子的部分的上侧区域中，变为（001）面以外的面取向（例如（111）面取向），并变为非结晶。但是，如上所述，在包含氧的成膜气氛下，（001）面容易生长，所以能在上述金属原子上的压电膜的（001）面的结晶生长速度快，以逆圆锥形状横向扩展，同时，在抑制取向于该（001）面以外的结晶生长速度慢的面中结晶粒子（例如（111）取向的粒子等）生长的状态下产生膜生成，所以认为最终整体变为（001）面取向的压电膜。即，上述（001）面取向区域在与压电体层层厚方向垂直的截面中的面积从第一电极层侧向其相反侧（第二电极层侧）变大，在压电体层厚度为 20nm 左右的阶段中，基本上表面整体变为（001）面取向的区域。结果，若设压电体层为例如 0.5 微米以上的膜厚，则压电体层大部分变为（001）面取向的区域，足以得到 90% 以上的（001）面取向度。

[0014] 可如此控制压电体层的结晶取向在于，压电材料是钙钛矿型结晶构造的物质，铅等金属原子与氧原子的排列及晶格间隔与钴、镍、铁、锰及铜所谓易氧化金属氧化后的作为稳定物质的食盐（NaCl）构造的氧化物基本一致，所以使用溅射法等在下层上沉积并进行膜生长类型的薄膜形成方法，可进行压电体层的结晶取向控制。

[0015] 因此，因为第一电极层除作为电极外，还用来控制压电体层的结晶取向，所以即使是在廉价的硅等基板上通过溶胶·凝胶法以外的、不是依赖于热处理的结晶化工序而直接形成结晶薄膜的成膜法（溅射法或 CVD 法等），也可得到取向性好的压电体层，由此，无需作为溶胶·凝胶法中必需工序的成膜压电体层后进行热处理并结晶化的工序，结果，可减少裂纹的发生及特性差异，即使工业上批量生产，也可得到压电特性的再现性、差异及可靠性好的压电元件。因为该压电元件被用于沿垂直于其压电体层的膜表面方向施加电场，所以尤其是对正方晶系钙钛矿型 PZT 膜而言，通过（001）面取向，电场方向变为与〈001〉极化轴方向平行，可得到大的压电特性。另外，因为施加电场不会引起极化旋转，所以可将压电特性差异抑制得低，同时，可提高可靠性。另一方面，就菱面体晶系钙钛矿型 PZT 膜而言，因为极化轴为〈111〉方向，所以通过（100）面取向，在电场方向与极化轴方向之间产生约 54° 的角度，从而提高（100）面取向性，由此，相对电场施加而极化可始终保持一定的角度，所以该情况下施加电场也不会引起极化旋转，从而可将压电特性差异抑制得低，同时，可提高可靠性（例如在无取向的 PZT 膜的情况下，因为极化朝向各种方向，所以若施加电场，则极化轴变为朝向与电场平行的方向，所以压电特性具有电压依赖性，差异变大，产生经时变化，可靠性成问题）。

[0016] 另外，即使不使用价格高的 MgO 单晶基板，也由于容易得到具有良好结晶取向性的压电体层，所以通过使用廉价的玻璃基板、金属基板、陶瓷基板、Si 基板等，可降低制造成本。

[0017] 并且，即使压电体层的膜厚在 1 微米以上，也不必象一次涂布工序不能形成厚膜的溶胶·凝胶法那样为了形成厚膜而必需重复几次相同工序，可通过溅射法等容易形成压电体层，可抑制生产率的降低。

[0018] 在上述压电元件中，期望在上述第一电极层与压电体层之间设置由优先取向于立方晶系或正方晶系的（100）面或（001）面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层。

[0019] 由此，若通过溅射法等在第一电极层上形成取向控制层，则即使第一电极层为

(111) 面取向等,也与上述压电元件的压电体层一样,取向控制层容易取向于(100)面或(001)面(在立方晶系的情况下,(100)面与(001)面相同)。若在如此形成的取向控制层上形成结晶构造与该取向控制层一样的压电体层,则压电体层通过该取向控制层变为(001)面取向。通过设置这种取向控制层,可在压电体层中使用压电特性好的压电材料,并且可在取向控制层中使用进一步提高结晶性和取向性的材料,结果,容易得到结晶取向性高且稳定的压电体层。另外,取向控制层中未取向于(100)面或(001)面的区域不仅存在于第一电极层的表面附近,也可存在于压电体层侧的表面中。即使在这种情况下,若取向控制层的层厚为0.01微米以上,则压电体层侧的表面大部分变为(100)面或(001)面取向的区域,压电体层的(001)面取向度在90%以上。

[0020] 另外,通过设置这种取向控制层,即使是在廉价的硅等基板上利用溶胶·凝胶法以外的、不是利用热处理的结晶化工序、在未达到600°C的温度下直接形成结晶性薄膜的成膜法(溅射法或CVD法等),也可得到取向性好的压电体层,从而,可去除溶胶·凝胶法那样在成膜压电体层后热处理而进行结晶化的工序,同时,与不设置取向控制层的情况相比,可在较低温度下成膜,可得到压电特性的再现性、差异及可靠性更好的压电元件。

[0021] 所述取向控制层优选由钛酸镧铅或向钛酸镧铅中添加镁及锰至少之一来构成。

[0022] 即,在例如溅射法中,因为与压电特性特别好的PZT相比,钛酸镧铅稳定,容易形成结晶膜,所以通过将材料用于取向控制层,可在较低温度下容易形成(100)面或(001)面取向膜。另外,在压电体层中使用PZT的情况下,因为该钛酸镧铅与PZT的结晶构造完全相同,所以若在取向控制层上形成压电体层,则离子排列类似的PZT在钛酸镧铅的表面原样进行膜生长,从而,即使在低温下也可容易结晶取向于(001)面。

[0023] 另外,上述取向控制层也可由包含锆的钙钛矿型氧化物构成,此时,优选含有钛酸锆。

[0024] 由此,包含锆的钙钛矿型氧化物也与钛酸镧铅一样,与PZT等相比,可低温形成,容易得到取向性及结晶性好的薄膜,尤其是若含有钛酸锆,则可确实提高取向控制层的(100)面或(001)面取向性及结晶性,从而可提高压电元件的取向性。

[0025] 在上述压电元件中,第一电极层中的贵金属优选是从铂、铱、钯及钌组中选择的至少一种贵金属。

[0026] 由此,足以忍耐通过溅射法等形成压电元件各膜时的温度,同时可得到适于作为电极的材料。

[0027] 另外,在上述压电元件中,从第一电极层中的钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属的含量优选0以上26摩尔%以下。

[0028] 即,若金属的含量超过26摩尔%,则压电体层(取向控制层)的结晶性及取向性下降,所以优选设为26摩尔%以下。

[0029] 另外,在上述压电元件中,在基板上设置第一电极层,优选在上述基板与第一电极层之间设置提高该基板与第一电极层附着性的附着层。

[0030] 从而,可提高基板与第一电极层的附着性,可防止制造压电元件时的膜剥离,同时,即使在向第一及第二电极层间施加电压进行动作时,也难以产生膜剥离。

[0031] 上述附着层优选由从钛、钽及钼的组中选择的一种构成。

[0032] 从而,得到适于使基板与第一电极层的附着性提高的材料。

[0033] 本发明的第一喷墨头具备：依次层叠第一电极层、压电体和第二电极层而得的压电元件；在该压电元件的第二电极层侧的面处设置的振动层；和压力室部件，该压力室部件接合在该振动层的与压电元件相反侧的面上，并具有容纳墨水的压力室，通过上述压电元件的压电体的压电效应来使上述振动层沿层厚方向位移，喷出上述压力室内的墨水，其中，上述压电元件的第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成，上述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成。

[0034] 由此，若通过溅射法等依次在基板上形成第一电极层、压电体层、第二电极层及振动层，在该振动层上接合了压力室部件后，去除上述基板，则得到具备构成与上述本发明的压电元件一样的压电元件的喷墨头。结果，墨水的喷出能力变高，并且，即使在设置多个压力室及喷嘴孔并分别对应于各压力室（喷嘴孔）来设置压电元件的情况下，这些压电元件间的差异也变小，无论从哪个喷嘴孔中都可稳定喷出墨水。另外，因为墨水的喷出能力高，所以可增大电源电压的调整幅度的裕度，从而，可容易控制墨水的喷出差异。

[0035] 在上述第一喷墨头中，优选在上述压电元件的第一电极层与压电体层之间设置由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层。

[0036] 由此，若通过溅射法等依次在基板上形成第一电极层、取向控制层、压电体层、第二电极层及振动层，在该振动层上接合了压力室部件后，去除上述基板，则喷墨头的墨水喷出能力稳定提高，可容易控制墨水喷出差异。

[0037] 本发明的第二喷墨头具备：依次层叠第一电极层、压电体和第二电极层而得的压电元件；在该压电元件的第一电极层侧的面处设置的振动层；和压力室部件，该压力室部件接合在该振动层的与压电元件相反侧的面上，并具有容纳墨水的压力室，通过上述压电元件的压电体的压电效应来使上述振动层沿层厚方向位移，喷出上述压力室内的墨水，其中，上述压电元件的第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成，上述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成。

[0038] 由此，若将压力室部件作为基板，通过溅射法等依次在其上形成振动层、第一电极层、压电体层及第二电极层，则可得到具有与上述第一喷墨头一样的作用效果的喷墨头。

[0039] 在上述第二喷墨头中，优选在压电元件的第一电极层与压电体层之间设置由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层。

[0040] 由此，若将压力室部件作为基板，通过溅射法等依次在其上形成振动层、第一电极层、取向控制层、压电体层及第二电极层，则可得到具有与在压电元件中设置取向控制层的上述第一喷墨头一样的作用效果的喷墨头。

[0041] 本发明的角速度传感器具备基板，该基板具有固定部、和从该固定部沿规定方向延伸的至少一对振动部，在该基板的至少各振动部上依次层叠第一电极层、压电体层和第二电极层，该各振动部上的第二电极层被布图形成使该振动部沿振动部宽度方向振动的至少一个驱动电极、和检测该振动部厚度方向变形的至少一个检测电极，上述第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成，上述压电体层由优

先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成。

[0042] 由此,通过向第二电极层的驱动电极及第一电极层之间施加电压,使基板的各振动部沿振动部的宽度方向振动,若振动时振动部由于科里奥利力沿厚度方向变形,则在第二电极层的检测电极及第一电极层间发生电压,可根据该电压的大小(科里奥利力)来检测角速度。另外,因为如此检测角速度的部分(振动部)由与上述本发明的压电元件一样的压电元件构成,所以压电常数可比现有使用水晶的角速度传感器还大40倍左右,可非常小型化。另外,即使工业上批量生产,特性的再现性也好,可得到差异少、耐电压及可靠性好的角速度传感器。

[0043] 在上述角速度传感器中,优选在上述第一电极层与压电体层之间设置有由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层。

[0044] 作为本发明的压电元件的制造方法,包含如下工序:通过溅射法在基板上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;通过溅射法在上述第一电极层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;和在上述压电体层上形成第二电极层的工序。

[0045] 由此,可容易制造本发明的压电元件。

[0046] 另外,也可包含如下工序:通过溅射法在基板上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;通过溅射法在上述第一电极层上形成取向控制层的工序,该取向控制层由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成;通过溅射法在上述取向控制层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;和在上述压电体层上形成第二电极层的工序。

[0047] 由此,可容易制造在第一电极层与压电体层之间设置有取向控制层的压电元件。

[0048] 作为上述第一喷墨头的制造方法,包含如下工序:通过溅射法在基板上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;通过溅射法在上述第一电极层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;在上述压电体层上形成第二电极层的工序;在上述第二电极层上形成振动层的工序;在上述振动层的与第二电极层相反侧的面上接合用于形成压力室的压力室部件的工序;和在上述接合工序后,去除上述基板的工序。

[0049] 由此,可容易制造上述第一喷墨头。

[0050] 另外,也可包含如下工序:通过溅射法在基板上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;通过溅射法在上述第一电极层上形成取向控制层的工序,该取向控制层由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成;通过溅射法在上述取向控制层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;在上述压电体层上形成第二电极层的工序;在上述第二电极层上形成振动层的工序;在上述振动层的与第二电极层相反侧的面上接合用于形成压力室的压力室部件的工序;和在上述接合工序后,去除上述基板的工序。

[0051] 由此,可容易制造在压电元件中设置有取向控制层的第一喷墨头。

[0052] 作为上述第二喷墨头的制造方法,包含如下工序:在形成压力室用的压力室基板上形成振动层的工序;通过溅射法在上述振动层上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;通过溅射法在上述第一电极层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面中的钙钛矿型氧化物构成;在上述压电体层上形成第二电极层的工序;和在上述压力室基板中形成压力室的工序。

[0053] 由此,可容易制造第二喷墨头。

[0054] 另外,也可包含如下工序:在形成压力室用的压力室基板上形成振动层的工序;通过溅射法在上述振动层上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;通过溅射法在上述第一电极层上形成取向控制层的工序,该取向控制层由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成;通过溅射法在上述取向控制层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;在上述压电体层上形成第二电极层的工序;和在上述压力室基板中形成压力室的工序。

[0055] 由此,可容易制造在压电元件中设置有取向控制层的第二喷墨头。

[0056] 作为上述角速度传感器的制造方法,包含如下工序:通过溅射法在基板上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;通过溅射法在上述第一电极层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;在上述压电体层上形成第二电极层的工序;布图上述第二电极层,形成上述驱动电极和检测电极的工序;布图上述压电体层及第一电极层的工序;和布图上述基板,形成上述固定部和振动部的工序。

[0057] 由此,可容易制造上述角速度传感器。

[0058] 另外,也可包含如下工序:通过溅射法在基板上形成第一电极层的工序,该第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成;通过溅射法在上述第一电极层上形成取向控制层的工序,该取向控制层由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成;通过溅射法在上述取向控制层上形成压电体层的工序,该压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成;在上述压电体层上形成第二电极层的工序;布图上述第二电极层的工序,形成上述驱动电极和检测电极的工序;布图上述压电体层、取向控制层及第一电极层的工序;和布图上述基板,形成上述固定部和振动部的工序。

[0059] 由此,可容易制造在检测角速度的部分中设置取向控制层的角速度传感器。

[0060] 本发明的第一喷墨式记录装置,结构为,具备喷墨头,该喷墨头具有:依次层叠第一电极层、压电体层和第二电极层而得的压电元件;在该压电元件的第二电极层侧的面处设置的振动层;和压力室部件,该压力室部件接合在该振动层的与压电元件相反侧的面上,并具有容纳墨水的压力室,并且该喷墨头可相对记录媒体移动,当该喷墨头相对记录媒体移动时,通过该喷墨头中压电元件的压电体层的压电效应,使上述振动层沿层厚方向位移,从连通于该压力室的喷嘴孔向上述记录媒体喷出上述压力室内的墨水,进行记录,其中,上述喷墨头中压电元件的第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵

金属的合金构成,上述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成。

[0061] 另外,本发明的第二喷墨式记录装置,结构为,具备喷墨头,该喷墨头具有:依次层叠第一电极层、压电体层和第二电极层而得的压电元件;在该压电元件的第一电极层侧的面处设置的振动层;和压力室部件,该压力室部件接合在该振动层的与压电元件相反侧的面上,并具有容纳墨水的压力室,并且该喷墨头可相对记录媒体移动,当该喷墨头相对记录媒体移动时,通过该喷墨头中压电元件的压电体层的压电效应,使上述振动层沿层厚方向位移,从连通于该压力室的喷嘴孔向上述记录媒体喷出上述压力室内的墨水,进行记录,其中,上述喷墨头中压电元件的第一电极层由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成,上述压电体层由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的(001)面的钙钛矿型氧化物构成。

[0062] 在这些第一及第二喷墨式记录装置中,通过使用可容易控制墨水喷出差异的喷墨头来构成,所以可减小对记录媒体的记录差异,结果,可提高记录装置的可靠性。

[0063] 在上述第一及第二喷墨式记录装置中,优选在喷墨头中压电元件的第一电极层与压电体层之间设置由优先取向于立方晶系或正方晶系的(100)面或(001)面的钙钛矿型氧化物构成的取向控制层。

[0064] 由此,稳定且容易得到可靠性高的喷墨式记录装置。

#### 附图说明

[0065] 图1是表示本发明实施方式的压电元件的立体图。

[0066] 图2A—图2E是表示图1的压电元件制造方法的工序图。

[0067] 图3是表示向图1的压电元件中第一电极层与第二电极层之间施加三角波电压时压电元件前端的位移量的特性图。

[0068] 图4是比较例1的压电元件的相当于图3的图。

[0069] 图5是表示本发明实施方式的其它压电元件的立体图。

[0070] 图6A—图6E是表示图5的压电元件制造方法的工序图。

[0071] 图7是表示图5的压电元件变形例的立体图。

[0072] 图8A—图8E是表示图7的压电元件制造方法的工序图。

[0073] 图9是图5的压电元件的相当于图3的图。

[0074] 图10是表示本发明实施方式的喷墨头的示意图。

[0075] 图11是表示图10的喷墨头中墨水喷出元件的局部剖开的分解立体图。

[0076] 图12是图11的XII—XII线截面图。

[0077] 图13A—图13I是表示图10的喷墨头制造方法的工序图。

[0078] 图14是表示本发明实施方式的其它喷墨头主要部分(致动器部)的相当于图12的图。

[0079] 图15A—图15I是表示图14的喷墨头制造方法的工序图。

[0080] 图16是表示本发明实施方式的另一喷墨头主要部分(致动器部)的相当于图12的图。

[0081] 图17A—图17H是表示图16的喷墨头制造方法的工序图。

- [0082] 图 18 是表示本发明实施方式的又一喷墨头主要部分（致动器部）的相当于图 12 的图。
- [0083] 图 19A—图 19H 是表示图 18 的喷墨头制造方法的工序图。
- [0084] 图 20 是表示本发明实施方式的喷墨式记录装置的示意立体图。
- [0085] 图 21 是表示本发明实施方式的角速度传感器的示意立体图。
- [0086] 图 22 是图 21 的 XXII—XXII 线截面图。
- [0087] 图 23A—图 23F 是表示图 21 的角速度传感器制造方法的工序图。
- [0088] 图 24 是表示图 21 的角速度传感器制造方法中，布图第二电极层的状态的平面图。
- [0089] 图 25 是表示使用水晶的现有角速度传感器的示意立体图。
- [0090] 图 26 是图 25 的 XXVI—XXVI 线截面图。

### 具体实施方式

[0091] 下面，根据附图来说明本发明的实施方式。

[0092] （实施方式 1）

[0093] 图 1 是表示根据本发明实施方式的压电元件的立体图。如图 1 所示，本实施方式的压电元件 20 具备由长为 15.0mm、厚为 0.30mm、宽为 3.0mm 的短册平板形状的硅构成的基板 1 和配置在该硅基板 1 上的层叠体 10。该压电元件 20 在距其一端 3.0mm 的部分中，通过环氧类粘接剂 6，固定在沿与压电元件 20 垂直的方向（图 1 所示坐标轴的 Y 轴方向）延伸的宽为 3.0mm、长为 10.0mm、厚为 0.1mm 的不锈钢支持基板 5 上，从而构成单撑梁。另外，基板 1 不限于硅，也可以是玻璃基板、金属基板、陶瓷基板等。

[0094] 上述层叠体 10 由配置在硅基板 1 上的第一电极层 2、配置在该第一电极层 2 上的压电体层 3 和配置在该压电体层 3 上的第二电极层 4 构成，通过溅射法在基板 1 上依次成膜层叠第一电极层 2、压电体层 3 及第二电极层 4。另外，上述各膜的成膜法不限于溅射法，只要不是利用热处理的结晶化工序而直接形成结晶性薄膜的成膜法（例如 CVD 法等）即可，另外，第二电极层 4 的成膜法也可是溶胶·凝胶法等。也可在硅基板 1 与第一电极层 2 之间形成提高该硅基板 1 与第一电极层 2 的附着性的附着层（参照后述实施例 2 的变形例）。该附着层由从钛、钽及钼的组中选择的一种构成。

[0095] 上述第一电极层 2 由厚度为 0.10 微米、含有 6 摩尔%钴 (Co) 的铱 (Ir) 薄膜构成。即，第一电极层 2 由钴与作为贵金属的铱的合金构成，并构成除用作电极外、还用作如后所述控制压电体层 3 的结晶取向的电极兼结晶取向控制层。另外，第一电极层 2 可由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成，该贵金属可是从铂、铱、钽及钼的组中选择的至少一种。并且，第一电极层 2 除从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金外，也可是其组成中含有极少氧的合金。另外，从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属的含量在可很好控制结晶取向这一点上优选 0 以上而 26 摩尔%以下。另外，第一电极层 2 的膜厚在 0.05—2 微米的范围即可。

[0096] 上述压电体层 3 设置在上述第一电极层 2 上去除距连接于上述不锈钢支持基板 5 一侧（基端侧）的一端 3.0mm 的部分后的整个面（即宽 3.0mm、长 12.0mm 的部分）中，由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的 (001) 面上的（在菱面体晶系的情况下，因为 (100) 面与 (001) 面相同，所以包含菱面体晶系的 (100) 面取向）钙钛矿型氧化物构成。在本实施

方式中,压电体层 3 由厚度为 2.50 微米的 PZT 薄膜构成,PZT 的组成为  $Zr/Ti = 53/47$  (因此为菱面体晶系)。另外, $Zr/Ti$  的组成不限于  $Zr/Ti = 53/47$ ,也可以是  $Zr/Ti = 30/70$ — $70/30$ 。另外,压电体层 3 的构成材料可以是像 PZT 中含有 Sr、Nb、Al、Mg 等添加物等那样以 PZT 为主要成分的压电材料,也可以是含有 La 的 PZT (即 PLZT)。并且,压电体层 3 的厚度在 0.5—5.0 微米的范围即可。

[0097] 上述第二电极层 4 由厚度为 0.25 微米的铂 (Pt) 薄膜构成,在上述第一电极层 2 及第二电极层 4 上分别连接引线 7、8。另外,第二电极层 4 的构成材料不限于 Pt,导电性材料即可,膜厚在 0.1—0.4 微米的范围即可。

[0098] 另外,若经上述引线 7、8 向压电元件 20 的第一电极层 2 与第二电极层 4 之间施加电压,则压电体层 3 沿图 1 所示坐标轴的 X 轴方向 (压电体层 3 的长度方向) 延伸。此时,压电体层 3 的延伸变化量  $\Delta L$  (m) 在设施加电压为  $E$  (V)、压电体层 3 的厚度为  $t$  (m)、压电体层 3 的长度为  $L$  (m)、压电体层 3 的压电常数为  $d_{31}$  (pm/V) 时,为  $\Delta L = d_{31} \times L \times E / t$ 。

[0099] 这里,压电体层 3 中与膜厚薄的第二电极层 4 接合的上侧部分向 X 轴方向延伸,但经第一电极层 2 与硅基板 1 接合的下侧部分由于厚的硅基板 1 抑制了其延伸位移。结果,位于与固定在不锈钢支持基板 5 上的基端侧 (连接引线 7、8 的端子侧) 相反侧的压电元件 20 的前端侧位移到图 1 所示坐标轴的 Z 轴方向的负侧 (图 1 中为下侧)。从而,若按一定频率交互反复施加和去除电压,则压电元件 20 的前端在规定的位移幅度中上下运动。另外,通过测定施加电压与压电元件 20 的前端位移幅度的关系,可评价压电元件 20 的位移特性。

[0100] 下面,参照图 2A—2E 的工序图来说明上述压电元件 20 的制造方法。

[0101] 首先,如图 2A 所示,在研磨 (001) 面的 20mm 见方、厚度为 0.30mm 的硅基板 1 上,使用具有宽为 5.0mm、长为 18.0mm 的长方形开口部的厚 0.2mm 的不锈钢制掩膜 (未图示),通过 RF 溅射法,形成厚度为 0.1 微米的由包含 6 摩尔% 钴的铱膜构成的第一电极层 2。

[0102] 具体而言,通过三维 RF 磁控管溅射装置,将硅基板 1 事先加热保持在 400°C 的温度,并且使用氩与氧的混合气体 (气体体积比  $Ar:O_2 = 15:1$ ) 作为溅射气体,将总气压保持在 0.25Pa,使用钴靶作为三维溅射装置的第一靶,使用铱靶作为第二靶,分别施加 100W 及 200W 的高频功率,溅射 15 分钟形成该包含钴的铱膜 (不使用第 3 靶)。

[0103] 接着,使用具有宽为 5.0mm、长为 12.0mm 的长方形开口部的不锈钢制掩膜 (厚度为 0.2mm),通过 RF 磁控管溅射法,在上述第一电极层 2 的表面上正确形成由厚度为 2.50 微米 PZT 膜构成的压电体层 3。后面详细说明该 PZT 膜的压电体层 3 的形成方法。

[0104] 接着,使用与形成上述压电体层 3 时相同形状的不锈钢制掩膜,通过 RF 溅射法在压电体层 3 的表面上形成由铂构成的厚度为 0.25 微米的第二电极层 4。由此,得到在图 2B 所示硅基板 1 上设置了包含压电体层 3 的层叠体 10 的构造体 21。

[0105] 接着,如图 2C 所示,通过切割锯切断上述构造体 21,以形成宽为 3.0mm、长为 15.0mm 的短册形状,并且在其一端的宽为 3.0mm、长为 3.0mm 的正方形部分中,第一电极层 2 的一部分露出。从而,得到第二电极层 4 在第一电极层 2 的宽为 3.0mm、长为 12.0mm 的部分的上侧露出的压电元件构造体部件 22。

[0106] 接着,如图 2D 所示,使用环氧类粘接剂 6,将上述压电元件构造体部件 22 中的硅基板 1 的一端部接合在不锈钢支持基板 5 上。

[0107] 之后,如图 2E 所示,使用导电性粘接剂 (银膏),将 0.1mm 的金引线 7 连接于在上



述压电元件构造体部件 22 中露出的第一电极层 2 上,并通过引线接合,将同样的引线 8 连接于同一端侧的第二电极层 4 上,从而完成压电元件 20。

[0108] 这里,详细说明上述压电体层 3 的形成方法。即,使用 RF 磁控管溅射装置,在成膜室内,将形成有由包含钴的铌膜构成的第一电极层 2 的硅基板加热到 600℃ 并保持,使用向钛酸锆酸铅 ( $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ ) 中以摩尔比过剩 5 摩尔%加入氧化铅 (PbO) 后进行调合的烧结体靶,施加 600W 的高频功率,溅射 125 分钟,形成压电体层 3。成膜时,使用氩气与氧气的混合气体 (气体体积比  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 19:1$ ) 作为溅射气体,将总气压保持在 0.3Pa。

[0109] 该压电体层 3 以点状散布在第一电极层 2 中的压电体层 3 侧的表面部中的钴为核来结晶生长,从而,在钴上容易取向于 (001) 面。即,钴 (镍、铁、锰及铜也一样) 容易吸附形成压电体层 3 时的溅射气体中的氧,并且该吸附在 NaCl 型结晶构造中产生稳定的配位构造。结果,在其上延续结晶生长保持相同配位的金属原子 (铅) 与氧原子关系的 PZT。此时,因为成膜时的氧分压较低,成膜气氛中氧少,所以难以产生仅氧原子排列成层状的现象 (此时 (111) 面生长),从而,金属原子 (铅) 与氧原子交互排列成层状的 (001) 面容易生长。另一方面,通过使用硅基板 1,第一电极层 2 变为 (111) 面取向,在压电体层 3 中第一电极层 2 的表面部中不存在钴的部分的上侧区域中,变为 (001) 面以外的面取向 (例如 (111) 面取向),变为非结晶 (在铌膜的情况下,变为非结晶)。但是,在如上所述包含氧的成膜气氛下,因为 (001) 面容易生长,所以钴上的 PZT 膜在 (001) 面上的结晶生长速度比不存在钴的部分上侧区域中的取向于 (001) 面以外的结晶粒子的生长还快,从而, (001) 面的结晶生长以逆圆锥形状横向扩展,抑制取向于 (001) 面以外的结晶粒子的生长。结果,在压电体层 3 的厚度变为 20nm 左右的阶段中,大致整体表面都变为 (001) 面取向的区域。结果,若设压电体层 3 的厚度在 0.5 微米以上,则压电体层 3 的大部分变为 (001) 面取向的区域,其 (001) 面取向度 (菱面体晶系的 (100) 面取向度) 在 90% 以上。

[0110] 这里,说明具体实施的实施例。

[0111] 首先,作为实施例 1 的压电元件,通过与上述相同的制造方法来制作与上述实施方式相同的压电元件。另外,在制作过程中,由 X 射线微量分析仪对第一电极层及压电体层的各膜进行的组成分析,同时,通过 X 射线衍射法分析来调查压电体层的结晶取向率。

[0112] 上述第一电极层 (铌膜) 的组成分析结果,判明该膜的组成是包含 6 摩尔%钴的铌。另外,压电体层 (PZT 膜) 的组成分析结果,PZT 膜的阳离子的组成比为  $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti} = 1.00:0.53:0.47$ ,判明为可由  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  表述的化学的组成。

[0113] 并且,用 X 射线衍射法对压电体层进行分析的结果,判明为表示钙钛矿型结晶构造、且 (001) 面结晶取向率为 99% 的优先取向的薄膜 (<001> 轴朝向垂直于表面的方向的构造的薄膜)。这里,结晶取向率是 PZT 膜的 X 射线衍射图案的 (001) 面的峰值强度对 (001) 面、(100) 面、(010) 面、(110) 面、(011) 面、(101) 面、(111) 面的峰值强度和的比例 (百分比)。

[0114] 下面,经引线向上述制作的实施例 1 的压电元件中的第一电极层和第二电极层之间施加从 0V 到 -10V 的三角波电压,测定沿图 1 所示坐标轴的 Z 轴方向上下运动的压电元件前端的位移量。

[0115] 图 3 表示在施加频率为 100Hz 电压的情况下压电元件前端的位移量。如图 3 所示,在施加 0V ~ -10V 电压的情况下,该压电元件前端的最大位移量为 3.8 微米。

[0116] 这里,在与上述实施例 1 的压电元件相同的条件下,准备 3 个在硅基板上形成第一电极层的元件,使用这些元件来形成与上述实施例 1 的压电元件相同的 PZT 膜。但是,此时,3 个基板的溅射时间分别选择为 2 分钟、5 分钟及 20 分钟来进行成膜。如此形成的 PZT 膜的膜厚分别为 0.02 微米、0.09 微米和 0.40 微米。由 X 射线衍射法来调查这些 PZT 膜的 (001) 面结晶取向率。

[0117] 结果, PZT 膜的 (001) 面结晶取向率在 PZT 膜厚为 0.02 微米的情况下为 85%, 在 0.09 微米的情况下为 95%, 在 0.40 微米的情况下为 98%。从而可判明, PZT 膜的结晶取向性, 伴随从第 1 电极侧表面的膜生长, (001) 面取向逐渐占优。

[0118] 下面, 将三维 RF 磁控管溅射装置的各靶变换为不同材料, 控制溅射功率及溅射时间, 由此制作具有组成及膜厚分别不同的第一电极层的压电元件 (实施例 2- 实施例 39)。形成第一电极层时的各靶的组成、溅射功率及溅射时间如表 1 所示。

[0119] 表 1

[0120]

		第一电极层形成时的溅射条件			
		三维溅射装置的各靶的组成及溅射功率			成膜时间 (分)
		第一靶组成 (溅射功率)	第二靶组成 (溅射功率)	第三靶组成 (溅射功率)	
实 施 例	1	Co(100W)	Ir(200W)	——	15
	2	Co(60W)	Ir(200W)	——	35
	3	Co(120W)	Ir(200W)	——	14
	4	Co(120W)	Pt(180W)	——	20
	5	Co(120W)	Pd(180W)	——	15
	6	Co(140W)	Ru(200W)	——	25
	7	Co(150W)	Ir(200W)	——	25
	8	Co(155W)	Ir(200W)	——	12
	9	Co(165W)	Ir(200W)	——	11
	10	Co(180W)	Ir(200W)	——	10
	11	Ni(65W)	Ir(200W)	——	35
	12	Ni(95W)	Ir(200W)	——	15
	13	Ni(115W)	Pt(180W)	——	14
	14	Ni(130W)	Pd(180W)	——	20
	15	Ni(145W)	Ir(200W)	——	26
	16	Ni(165W)	Pt(180W)	——	24
	17	Ni(175W)	Ir(200W)	——	11
	18	Fe(60W)	Pt(180W)	——	35
	19	Fe(120W)	Pd(180W)	——	14
	20	Fe(135W)	Ir(200W)	——	12
	21	Fe(165W)	Ir(200W)	——	17
	22	Mn(60W)	Ir(200W)	——	35
	23	Mn(105W)	Pt(180W)	——	29
	24	Mn(135W)	Ir(200W)	——	14
	25	Mn(155W)	Ir(200W)	——	12
	26	Mn(165W)	Ir(200W)	——	22
	27	Cu(45W)	Pt(180W)	——	32
	28	Cu(65W)	Pt(180W)	——	15
	29	Cu(120W)	Ir(200W)	——	20
	30	Cu(135W)	Pt(180W)	——	10
	31	Cu(150W)	Ir(200W)	——	28
	32	Co(120W)	Ir(200W)	Pt(200W)	4
	33	Co(145W)	Ir(200W)	Ru(160W)	17
	34	Ni(120W)	Pt(180W)	Pd(100W)	40
	35	Cu(90W)	Ir(90W)	Pd(180W)	19
	36	Cu(125W)	Ir(100W)	Pt(180W)	20
	37	Co(100W)	Pt(180W)	Pd(90W)	19
	38	Co(90W)	Ir(200W)	Ru(80W)	28
	39	Fe(90W)	Pt(180W)	Ru(80W)	30

[0121] 与上述实施例 1 一样,进行上述实施例 2- 实施例 39 的各压电元件中的第一电极层的膜厚测定及的组成分析,同时,调查压电体层的 (001) 面结晶取向率,并且,测定施加三角波电压时压电元件的前端位移量 (最大位移量)。结果汇总示于表 2 中。

[0122] 表 2

[0123]

	第一电极层		PZT膜的 (001)面 结晶取向率	压电元件的 测定结果		
	组成(分析值)	膜厚 (微米)		位移量 (微米)	好坏	
实 施 例	1	Co(6%)—Ir(94%)	0.10	99	3.8	○
	2	Co(1%)—Ir(99%)	0.22	99	3.5	○
	3	Co(14%)—Ir(86%)	0.10	98	3.8	○
	4	Co(14%)—Pt(84%)	0.15	97	3.6	○
	5	Co(16%)—Pd(84%)	0.10	99	3.8	○
	6	Co(20%)—Ru(80%)	0.20	99	3.5	○
	7	Co(24%)—Ir(76%)	0.20	99	3.5	○
	8	Co(26%)—Ir(74%)	0.10	97	3.7	○
	9	Co(30%)—Ir(70%)	0.10	65	2.7	△
	10	Co(40%)—Ir(60%)	0.10	60	2.6	△
	11	Ni(1%)—Ir(99%)	0.22	99	3.6	○
	12	Ni(5%)—Ir(95%)	0.10	99	3.8	○
	13	Ni(10%)—Pt(90%)	0.10	99	3.9	○
	14	Ni(15%)—Pd(85%)	0.15	99	3.9	○
	15	Ni(20%)—Ir(80%)	0.20	99	3.5	○
	16	Ni(25%)—Pt(75%)	0.20	99	3.8	○
	17	Ni(30%)—Ir(70%)	0.10	65	2.7	△
	18	Fe(1%)—Pt(99%)	0.22	99	3.9	○
	19	Fe(15%)—Pd(85%)	0.10	99	3.9	○
	20	Fe(25%)—Ir(75%)	0.10	99	3.8	○
	21	Fe(30%)—Ir(70%)	0.15	69	2.8	△
	22	Mn(1%)—Ir(99%)	0.20	99	3.5	○
	23	Mn(8%)—Pt(92%)	0.20	99	3.8	○
	24	Mn(20%)—Ir(80%)	0.10	98	3.7	○
	25	Mn(25%)—Ir(75%)	0.10	98	3.8	○
	26	Mn(30%)—Ir(70%)	0.20	68	2.6	○
	27	Cu(1%)—Pt(99%)	0.20	99	3.6	○
	28	Cu(4%)—Pt(96%)	0.10	99	3.8	○
	29	Cu(15%)—Ir(85%)	0.15	99	3.6	○
	30	Cu(25%)—Pt(75%)	0.08	99	3.8	○
	31	Cu(31%)—Ir(69%)	0.25	66	2.4	△
	32	Co(6%)—Ir(40%)—Pt(56%)	0.06	99	3.8	○
	33	Co(8%)—Ir(72%)—Ru(20%)	0.15	97	3.4	○
	34	Ni(10%)—Pt(88%)—Pd(10%)	0.30	98	3.5	○
	35	Cu(8%)—Ir(10%)—Pd(82%)	0.15	99	3.7	○
	36	Cu(15%)—Ir(20%)—Pt(65%)	0.20	98	3.4	○
	37	Co(5%)—Pt(80%)—Pd(15%)	0.15	99	3.6	○
	38	Co(4%)—Ir(91%)—Ru(5%)	0.20	98	3.4	○
	39	Fe(4%)—Pt(90%)—Ru(6%)	0.20	99	3.4	○
比 较 例	1	———	———	23	2.4	×
	2	Ir(100%)	0.10	22	2.3	×

[0124] 由此,各实施例中压电体层的(001)面结晶取向率与后述的比较例相比相当高,尤其是在第一电极层中,若从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少1种金属的含量在26摩尔%以下,则判明确实变为90%以上,同时,压电元件前端的最大位移量也变为高水平。

[0125] 另外,虽上述实施例1-实施例39的各压电元件的压电体层为一定的组成的PZT膜,但即使是Ti/Zr摩尔比不同的组成的PZT膜也可得到同样的结果。另外,作为压电体层,可是包含La的PZT膜(PLZT膜),或包含Nb或Mg等的离子的PZT膜,只要为钙钛矿型结晶构造的氧化物膜,则全部得到与上述实施例1-实施例39的各压电元件相同地(001)面取

向膜。

[0126] 下面,作为比较例,制作下示压电元件(比较例1及比较例2)。

[0127] 即,在比较例1的压电元件中,部分制作工序根据特开2001-88294号公报的记载,通过溅射法来形成压电薄膜。具体而言,首先,使用溅射装置,将与上述实施例1中使用的硅基板一样的硅基板放入1100℃的电炉内,流过干燥氧,氧化处理22小时,在表面层中形成约1微米的氧化硅膜。在该基板的表面上,以锆为靶,边导入氧,边通过反应溅射法来形成膜厚为0.4微米的氧化锆薄膜(溅射条件:溅射功率200W、真空度0.3Pa),在其表面使用将铌作为靶的RF磁控管溅射装置,形成由膜厚为0.1微米的铌薄膜构成的第一电极层,并且,在该表面中,使用与上述实施方式相同的不锈钢掩膜,并使用将钛作为靶的DC磁控管溅射装置,形成膜厚为0.06微米的钛薄膜。并且,在该钛膜的表面上,通过与实施例1一样的方法,形成组成与实施例1相同的PZT膜,还形成由与实施例1一样的膜厚为0.25微米的铂薄膜构成的第二电极层,之后,与实施例1一样加工,制作形状与实施例1(图1)相同的压电元件。

[0128] 调查上述比较例1的压电元件中的压电体层的PZT膜的(001)面结晶取向率为23%。另外,测定施加三角波电压时比较例1的压电元件前端的位移量,如图4所示结果,最大位移量为2.4微米(另外,上述结晶取向率及最大位移量的各值在表2中与上述实施例及后述比较例2一起记述)。

[0129] 在上述比较例1的压电元件构成中,若在压电体层的制作中使用溅射法,则如特开2001—88294号公报记载的那样,判明难以控制压电薄膜的结晶取向性,无法得到(001)面结晶取向性高的PZT膜。

[0130] 下面,制作比较例2的压电元件。比较例2与上述实施例的不同之处在于第一电极层的铌膜中不含有钴等金属。即,在形成第一电极层时,对第一靶的钴靶的溅射功率变为0W,对第二靶的铌靶的溅射功率变为200W,溅射16分钟。由此,形成认为不能用作结晶取向控制层的厚为0.10微米的第一电极层(铌膜),其它与实施例1完全相同,制作压电元件。

[0131] 若由X射线衍射法来分析上述实施例2的压电元件中的压电体层,则不变为实施例1那样(001)面取向的薄膜,显示除(001)面外,包含(111)面或(110)面的强度高的衍射峰值的X射线衍射图案,(001)面结晶取向率为22%。这是因为第一电极层不含有钴等金属,不能用作结晶取向控制层,由此认为其上的PZT膜的(001)面结晶取向率低。

[0132] 另外,测定施加三角波电压时比较例2的压电元件前端的位移量,最大位移量为2.3微米。

[0133] 下面,使用即使在700℃下也不变形的耐热性结晶化玻璃(厚度0.30mm:热膨胀系数 $87 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )构成的长度为15.0mm、宽度为3.0mm的短册平板形状的基板来作为基板,取代硅基板(长度为15.0mm、厚度为0.30mm、宽度为3.0mm的短册平板形状),用与实施例1相同的方法来制作与上述实施例1形状相同的压电元件(将该压电元件设为实施例40)。

[0134] 另外,使用与上述实施例40相同的基板,得到与上述实施例7一样制作的压电元件(实施例41)、与上述实施例13一样制作的压电元件(实施例42)、与上述实施例19一样制作的压电元件(实施例43)、与上述实施例32一样制作的压电元件(实施例44)、和与上述比较例2一样制作的、第一电极层仅由铌构成的压电元件(比较例3)。

[0135] 如上所述,进行使用玻璃基板制作的实施例40—实施例44及比较例3的各压电

元件中第一电极层的膜厚测定及的组成分析,同时,调查压电体层的(001)面结晶取向率,并且,测定施加三角波电压时压电元件的前端位移量(最大位移量)。结果如表3所示。

[0136] 表3

[0137]

		第一电极层		PZT膜的 (001)面 结晶取向率	压电元件的 测定结果	
		组成(分析值)	膜厚 (微米)		位移量 (微米)	好坏
实施 例	40	Co(6%)—Ir(94%)	0.10	99	4.3	○
	41	Co(24%)—Ir(76%)	0.20	99	4.2	○
	42	Ni(10%)—Pt(90%)	0.10	99	4.3	○
	43	Fe(15%)—Pd(85%)	0.10	99	4.2	○
	44	Co(6%)—Ir(40%)—Pt(56%)	0.06	99	4.2	○
比较 例	3	Ir(100%)	0.10	23	2.6	×

[0138] 由此,即使在基板是与硅不同的玻璃的情况下,判明本实施例构成的压电元件具有以高的取向率结晶取向于(001)面的压电体层,可有高的压电位移。另外,电压施加时的位移量因基板材料不同而不同,但判明显示稳定的位移特性。

[0139] (实施方式2)

[0140] 图5表示根据本发明实施例的其它压电元件(另外,向与图1相同的部分附加相同符号,并省略其详细说明),在上述实施例1中的压电元件的第一电极层2与压电体层3之间设置取向控制层11。

[0141] 即,本实施方式的压电元件20与上述实施方式1一样,具备硅基板1和配置在硅基板1上的层叠体10,在距其一端3.0mm的部分中,通过环氧类粘接剂6,固定在不锈钢支持基板5上,从而构成单撑梁。另外,在本实施例中,基板1也不限于硅,也可以是玻璃基板、金属基板、陶瓷基板等。

[0142] 上述层叠体10由配置在硅基板1上的第一电极层2、配置在该第一电极层2上的取向控制层11、配置在该取向控制层11上的压电体层3和配置在该压电体层3上的第二电极层4构成,通过溅射法在基板1上依次成膜层叠第一电极层2、取向控制层11、压电体层3及第二电极层4。另外,在本实施例中,上述各膜的成膜法也不限于溅射法,可是不利用热处理的结晶化工序而直接形成结晶性薄膜的成膜法(例如CVD法等)即可,另外,第二电极层4的成膜法也可是溶胶·凝胶法等。

[0143] 上述第一电极层2与上述实施方式1一样,由钴与铱的合金构成,并构成除用作电极外、还用作沿取向控制层11延伸并控制压电体层3的结晶取向的电极兼结晶取向控制层。但是,在本实施方式中,钴的含量为1摩尔%,厚度为0.2微米。另外,在本实施方式中,第一电极层2可由从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金构成,该贵金属可是从铂、铱、钨及钨的组中选择的至少一种。并且,第一电极层2除从钴、镍、

铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属与贵金属的合金外,也可是其组成中含有极少氧的合金。另外,从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少一种金属的含量在很好控制结晶取向这一点上优选 0 以上 26 摩尔%以下。另外,第一电极层 2 的膜厚在 0.05-2 微米的范围即可。

[0144] 上述取向控制层 11 由优先取向于立方晶系或正方晶系的 (100) 面或 (001) 面上的钙钛矿型氧化物构成。在本实施方式中,由钛酸镧铅 (组成比  $Pb : La : Ti = 1.12 : 0.08 : 1.00$ ) 构成,膜厚为 0.02 微米。该取向控制层 11 由上述第一电极层 2 来控制结晶取向,从而控制压电体层 3 的结晶取向。另外,构成取向控制层 11 的材料不限于钛酸镧铅,也可是在钛酸镧铅中添加镁及锰至少之一的材料,与钛酸镧铅一样,也可由与 PZT 等相比,可低温形成、包含锶的钙钛矿型氧化物构成。此时,优选含有钛酸锶 ( $SrTiO_3$ ),也可仅含有钛酸锶,除钛酸锶外,也可含有钛酸铅或钛酸镧铅、钛酸钡等。另外,取向控制层 11 的膜厚在 0.01-0.2 微米的范围即可。

[0145] 上述压电体层 3 与上述实施例 1 一样,由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的 (001) 面上的钙钛矿型氧化物构成,由厚度为 2.50 微米的 PZT 薄膜 ( $Zr/Ti = 53/47$ ) 构成。另外,在本实施例中, $Zr/Ti$  的组成也不限于  $Zr/Ti = 53/47$ ,也可以是  $Zr/Ti = 30/70$ — $70/30$ 。另外,压电体层 3 的构成材料可是 PZT 中含有 Sr、Nb、Al、Mg 等的添加物等那样以 PZT 为主要成分的压电材料,也可以是含有 La 的 PZT (即 PLZT)。并且,压电体层 3 的厚度优选是 0.5—5.0 微米的范围。

[0146] 上述第二电极层 4 与上述实施方式 1 一样,由厚度为 0.25 微米的铂薄膜构成,但可以是导电性材料即可,膜厚是 0.1—0.4 微米的范围即可。

[0147] 另外,与上述实施方式 1 一样,经分别连接于第 1 及第二电极层 2、4 的引线 7、8 向该第 1 及第二电极层 2、4 之间施加电压,通过测定施加电压与压电元件 20 的前端位移幅度的关系,可评价压电元件 20 的位移特性。

[0148] 下面,参照图 6A—6E 的工序图来说明上述压电元件 20 的制造方法。

[0149] 首先,与上述实施例 1 一样,在研磨 (001) 面的 20mm 见方的硅基板 1 上,使用具有宽为 5.0mm、长为 18.0mm 的长方形开口部的不锈钢制掩膜,通过 RF 溅射法 (详细条件参照后述表 4 中的实施例 45 一栏),形成由包含 1 摩尔%钴的铌膜构成的第一电极层 2 (参照图 6A)。

[0150] 接着,使用具有宽为 5.0mm、长为 12.0mm 的长方形开口部的不锈钢制掩膜,通过 RF 磁控管溅射法,在上述第一电极层 2 的表面上正确形成由厚度为 0.02 微米的钛酸镧铅膜构成的取向控制层 11,之后,通过 RF 磁控管溅射法,在取向控制层 11 的表面上正确形成由厚度为 2.50 微米的 PZT 膜构成的压电体层 3。后面详细说明取向控制层 11 及压电体层 3 的形成方法。

[0151] 接着,与上述实施方式 1 一样,通过 RF 溅射法在上述压电体层 3 的表面上形成第二电极层 4,得到在硅基板 1 上设置层叠体 10 的构造体 21 (参照图 6B)。

[0152] 接着,通过切割锯切断上述构造体 21,变为与上述实施方式 1 一样的形状,得到压电元件构造体部件 22 (参照图 6C)。

[0153] 接着,与上述实施方式 1 一样,使用环氧类粘接剂 6,将上述压电元件构造体部件 22 中的硅基板 1 的一端部接合在不锈钢支持基板 5 上 (参照图 6D),之后,将引线 7 连接于在上述压电元件构造体部件 22 中露出的第一电极层 2,同时,将引线 8 连接于第二电极层

4,从而完成压电元件 20(参照图 6E)。

[0154] 这里,详细说明上述取向控制层 11 及压电体层 3 的形成方法。即,使用具有两个相同构造的成膜室、且可不破坏真空地将应形成薄膜的基板从一侧成膜室移动到另一侧成膜室的 RF 磁控管溅射装置,在一侧的成膜室内,安装向化学量理论比的钛酸镧铅(摩尔比  $\text{Pb}:\text{La}:\text{Ti} = 0.92:0.08:1.00$ ) 中加入约过剩 20 摩尔%的  $\text{PbO}$  后进行调合的烧结体靶(组成摩尔比  $\text{Pb}:\text{La}:\text{Ti} = 1.12:0.08:1.00$ ),在另一侧成膜室内,安装向钛酸锆酸铅( $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ ) 中以摩尔比过剩 5 摩尔%加入氧化铅( $\text{PbO}$ ) 后进行调合的烧结体靶,通过该装置,通过向形成有上述第一电极层 2 的硅基板 1 进行溅射,形成取向控制层 11 及压电体层 3 的各膜。

[0155] 具体而言,最初,在安装有钛酸镧铅的靶的成膜室中,将形成有第一电极层 2 的硅基板 1 事先加热到  $550^\circ\text{C}$  的温度并保持,在其表面,形成由  $\langle 001 \rangle$  轴沿垂直于表面方向生长的钙钛矿型结晶构造中含有过剩铅的钛酸镧铅构成的膜厚为 0.02 微米的薄膜。此时,使用氩与氧的混合气体(气体体积比  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 19:1$ ) 作为溅射气体,将总气压保持在 0.3Pa,施加 300W 的高频功率,溅射 10 分钟。

[0156] 接着,不破坏真空地将形成上述取向控制层 11 的硅基板 1 搬运到安装有钛酸锆酸铅的靶的成膜室中,在其中,将基板 1 加热到温度  $500^\circ\text{C}$ ,在取向控制层 11 上形成膜厚 2.50 微米的可由  $\text{Pb}_{1.00}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  标记的压电体层 3。此时,使用氩与氧的混合气体(气体体积比  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 19:1$ ) 作为溅射气体,将总气压保持在 0.3Pa,施加 700W 的高频功率,溅射 50 分钟。

[0157] 上述取向控制层 11 与上述实施方式 1 中的压电体层 3 一样,以点状地散布在第一电极层 2 中的取向控制层 11 侧的表面部中的钴为核来结晶生长,从而,在钴上容易取向于(100)面或(001)面。并且,通过由钛酸镧铅构成取向控制层 11,可以在较低温度下容易且稳定地形成(100)面或(001)面取向膜。另外,若在如此形成的取向控制层 11 上形成由 PZT 构成的压电体层 3,则因为钛酸镧铅与 PZT 的结晶构造完全相同,所以在钛酸镧铅的表面上,离子排列类似的 PZT 原样进行膜生长,通过取向控制层 11,压电体层 3 变为(001)面取向(在菱面体晶系的情况下,(100)面与(001)面相同,所以包含该菱面体晶系的(100)面取向),压电体层 3 的(001)面取向率(菱面体晶系的(100)面取向度)在 90%以上。

[0158] 另外,在取向控制层 11 中未取向于(100)面或(001)面的区域不仅可存在于第一电极层 2 的表面附近部,也可存在于压电体层 3 侧的表面中。即使在这种情况下,只要取向控制层 11 的层厚在 0.01 微米以上,则压电体层 3 侧的表面大部分为(100)面或(001)面取向的区域,压电体层 3 的(001)面取向率在 90%以上。

[0159] 图 7 表示上述实施方式 2 的压电元件 20 的变形例(另外,对与图 5 相同的部分附加相同符号,并省略其详细说明),在硅基板 1 与第一电极层 2 之间配置附着层 14。

[0160] 即,该变形例的压电元件 20 除附着层 14 外,与上述实施方式 2 的结构相同。但是,第一电极层 2 的构成材料及厚度不同,第一电极层 2 由含有 14 摩尔%的钴的厚度为 0.15 微米的铂膜构成。

[0161] 上述附着层 14 可提高硅基板 1 与第一电极层 2 的附着性,由钛构成,其膜厚为 0.006 微米。另外,附着层 14 也可由从钛、钽或钼的组中选择的一种构成,膜厚为 0.005—1 微米的范围即可。



[0162] 参照图 8A—8E 的工序图来说明该压电元件的制造方法。

[0163] 即,在研磨 (001) 面的 20mm 见方的硅基板 1 上,使用具有宽为 5.0mm、长为 18.0mm 的长方形开口部的不锈钢制掩膜,通过 RF 溅射法,由厚度为 0.006 微米钛膜构成的附着层 14。通过将基板 1 的温度保持在 400℃,并使用氩气作为溅射气体,将气压保持在 1Pa,在溅射功率 100W 下溅射 2 分钟,形成该钛膜。另外,在该附着层 14 上,使用与上述相同的不锈钢制掩膜,与上述实施方式 2 一样,形成厚度为 0.15 微米的由包含 14 摩尔%钴的铂膜构成的第一电极层 2(参照图 8A)。

[0164] 接着,与上述实施方式 2 一样,在上述第一电极层 2 上形成取向控制层 11,在该取向控制层 11 上形成压电体层 3,在该压电体层 3 上形成第二电极层 4,从而得到在硅基板 1 上设置有层叠体 10 的构造体 21(参照图 8B)。

[0165] 接着,与上述实施方式 2 一样,通过切割锯正确切断上述构造体 21,得到压电元件构造体部件 22(参照图 8C),之后,将硅基板 1 的一端部接合在不锈钢支持基板 5 上(参照图 8D)。之后,通过分别将引线 7、8 连接于第一及第二电极层 2、4 上,完成压电元件 20(参照图 8E)。

[0166] 这样,通过在硅基板 1 与第一电极层 2 之间配置附着层 14,可提高硅基板 1 与第一电极层 2 的附着性,可防止制造压电元件 20 时膜剥离,同时,即使在向第一及第二电极层 2、4 之间施加电压进行动作时,也难以产生膜剥离。

[0167] 这里,说明具体实施的实施例。

[0168] 首先,作为实施例 45 的压电元件,通过与上述相同的制造方法来制作与上述图 5 的压电元件相同的压电元件。另外,在制作过程中,对第一电极层、取向控制层及压电体层的各膜进行组成分析,同时,通过 X 射线衍射法分析来调查压电体层的结晶取向率。

[0169] 用 X 射线微量分析仪对上述第一电极层(铱膜)进行的组成分析的结果,判明该膜的组成是包含 1 摩尔%钴的铱。另外,将取向控制层(钛酸镧铅膜)与靶进行比较,由 X 射线光电子光谱(XPS)装置进行的组成分析的结果,该薄膜的组成是与靶的组成相同的组成的摩尔比  $Pb:La:Ti = 1.12:0.08:1.00$ 。并且,由 X 射线微量分析仪对压电体层(PZT 膜)进行的组成分析的结果,表明 PZT 膜的阳离子的组成比为  $Pb:Zr:Ti = 1.00:0.53:0.47$ ,为可由  $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$  表述的化学组成。

[0170] 并且,用 X 射线衍射法对上述压电体层进行分析的结果,判明显示钙钛矿型结晶构造、且 (001) 面结晶取向率为 99.5% 地优先取向的薄膜 (<001> 轴朝向垂直于表面的方向的构造的薄膜)。

[0171] 下面,经引线向上述制作的实施例 45 的压电元件中的第一电极层和第二电极层之间施加从 0V 到 -25V 的三角波电压,测定沿图 5 所示坐标轴的 Z 轴方向上下运动的压电元件前端的位移量。

[0172] 图 9 表示在施加频率为 50Hz 电压的情况下压电元件前端的位移量。如图 9 所示,在施加 0V ~ -25V 电压的情况下,该压电元件前端的最大位移量为 10.8 微米。

[0173] 另外,分别在向该压电元件中的第一电极层和第二电极层之间施加 0V ~ -30V 的三角波电压的情况下、施加 0V ~ -40V 的三角波电压的情况下及施加 0V ~ -50V 的三角波电压的情况下(任一情况下,电压频率为 50Hz,驱动两小时),调查压电体层中是否有发生裂纹,根本未看见裂纹发生。

[0174] 这里,在与上述实施例 45 的压电元件相同的条件下,准备三个在硅基板上形成有第一电极层及取向控制层的元件,使用这些元件来形成与上述实施例 45 的压电元件相同的 PZT 膜。但是,此时,3 个基板的溅射时间分别选择为 2 分钟、5 分钟及 20 分钟来进行成膜。如此形成的 PZT 膜的膜厚分别为 0.02 微米、0.09 微米和 0.40 微米。由 X 射线衍射法来调查这些 PZT 膜的 (001) 面结晶取向率。

[0175] 结果, PZT 膜的 (001) 面结晶取向率在 PZT 膜厚为 0.02 微米的情况下为 93%, 在 0.09 微米的情况下为 98%, 在 0.40 微米的情况下为 99%。从而可判明, PZT 膜的结晶取向性, 伴随从取向控制层侧表面的膜生长, (001) 面取向逐渐占优。

[0176] 下面,将三维 RF 磁控管溅射装置的各靶变换为不同材料,控制溅射功率及溅射时间,同时,控制用于成膜取向控制层的溅射装置的靶的组成及溅射时间,由此制作具有组成及膜厚分别不同的第一电极层及取向控制层的压电元件(实施例 46- 实施例 56)。形成该第一电极层时的各靶的组成、溅射功率及溅射时间、和形成取向控制层时的靶的组成及溅射时间如表 4 所示。

[0177] 表 4

[0178]

	第一电极层				取向控制层		
	靶组成和溅射功率			成膜 时间 (分)	靶组成 溅射功率:300W	成膜 时间 (分)	
	第一靶组成 (溅射功率)	第二靶组成 (溅射功率)	第三靶组成 (溅射功率)				
实施 例	45	Co (60W)	Ir (200W)	——	35	钛酸镧铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	10
	46	Co (155W)	Ir (200W)	——	12	Mg置换钛酸镧铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	5
	47	Co (140W)	Ru (200W)	——	25	钛酸镧铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	30
	48	Co (120W)	Ir (200W)	Pt (200W)	4	钛酸镧铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	20
	49	Co (165W)	Ir (200W)	——	11	Mg置换钛酸镧铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	30
	50	Ni (65W)	Ir (200W)	——	35	Mn置换钛酸镧铅 Pb:Mn:La:Ti 0.92:0.03:0.12:1.00	10
	51	Ni (145W)	Ir (200W)	——	26	Mg置换钛酸镧铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	75
	52	Ni (175W)	Ir (200W)	——	11	钛酸镧铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	20
	53	Fe (135W)	Ir (200W)	——	12	Mg置换钛酸镧铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	20
	54	Mn (155W)	Ir (200W)	——	12	Mg置换钛酸镧铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	30
	55	Cu (120W)	Ir (200W)	——	20	Mn置换钛酸镧铅 Pb:Mn:La:Ti 0.92:0.03:0.12:1.00	10
	56	Cu (90W)	Ir (90W)	Pd (180W)	19	钛酸镧铅 Pb:La:Ti 1.08:0.12:1.00	10
比 较 例	4	Co (0W)	Ir (200W)	——	36	钛酸镧铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	10
	5	Co (60W)	Ir (200W)	——	35	——	—

[0179] 与上述实施例 45 一样,进行上述实施例 46- 实施例 56 的各压电元件中的第一电极层及取向控制层的膜厚测定及组成分析,同时,调查压电体层的(001)面结晶取向,并且,测定施加 0V ~ -25V 三角波电压时压电元件的前端位移量(最大位移量)。另外,分别对施加 0V ~ -30V 三角波电压的情况、施加 0V ~ -40V 三角波电压的情况、施加 0V ~ -50V

三角波电压的情况（任一情况下，电压频率为 50Hz，驱动两小时）调查压电体层有无裂纹发生。结果汇总示于表 5 中。

[0180] 表 5

[0181]

	第一电极层		取向控制层		PZT膜的 (001)面 结晶取向率 (%)	压电元件的评价结果				综合评价	
	材料	膜厚 (微米)	膜组成相对Ti的组成	膜厚 (微米)		施加-25V时的 位移量 (微米)	施加电压有无引起裂纹 发生(50Hz)(PZT膜2.5微 米时的施加电压)				综合 评价
							30V	40V	50V		
实施 例	45	Co-Ir 1% : 99%	0.22	Pb : La : Ti = 1.12 : 0.08 : 1.00	0.02	10.8	○	○	○	○	○
	46	Co-Ir 26% : 74%	0.10	Pb : Mg : La : Ti 0.92 : 0.06 : 0.12 : 1.00	0.01	11.0	○	○	○	○	○
	47	Co-Ru 20% : 80%	0.20	Pb : La : Ti 1.12 : 0.08 : 1.00	0.06	10.4	○	○	○	○	○
	48	Co-Ir-Pt 6% : 40% : 56%	0.06	Pb : La : Ti 1.12 : 0.08 : 1.00	0.04	11.4	○	○	○	○	○
	49	Co-Ir 30% : 70%	0.10	Pb : Mg : La : Ti 0.92 : 0.06 : 0.12 : 1.00	0.06	8.0	○	○	○	○	△
	50	Ni-Ir 1% : 99%	0.22	Pb : Mn : La : Ti 0.92 : 0.03 : 0.12 : 1.00	0.02	10.8	○	○	○	○	○
比较 例	51	Ni-Ir 20% : 80%	0.20	Pb : Mg : La : Ti 0.92 : 0.06 : 0.12 : 1.00	0.15	11.0	○	○	○	○	○
	52	Ni-Ir 30% : 70%	0.10	Pb : La : Ti 1.12 : 0.08 : 1.00	0.04	8.2	○	○	○	○	△
	53	Fe-Ir 25% : 75%	0.10	Pb : Mg : La : Ti 0.92 : 0.06 : 0.12 : 1.00	0.04	10.7	○	○	○	○	○
	54	Mn-Ir 25% : 75%	0.10	Pb : Mg : La : Ti 0.92 : 0.06 : 0.12 : 1.00	0.06	10.7	○	○	○	○	○
	55	Cu-Ir 15% : 85%	0.15	Pb : Mn : La : Ti 0.92 : 0.03 : 0.12 : 1.00	0.02	10.8	○	○	○	○	○
	56	Cu-Ir-Pd 8% : 10% : 82%	0.15	Pb : La : Ti 1.08 : 0.12 : 1.00	0.02	10.8	○	○	○	○	○
4	Ir 100%	0.22	Pb : La : Ti 1.12 : 0.08 : 1.00	0.02	7.7	○	○	○	○	○	x
5	Co-Ir 1% : 99%	0.22	—	—	12.5	○	x	x	○	x	x

[0182] 由此,各实施例中压电体层的(001)面结晶取向率与后述的比较例4相比高,尤其是在第一电极层中,若从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少1种金属的含量在26摩尔%以下,则判明确实变为90%以上,同时,压电元件前端的最大位移量也变为高水平。

[0183] 另外,判明即使在使用添加 Mn 的钛酸镧铅膜或添加 Mg 的钛酸镧铅膜来作为取向控制层的情况下,也可得到与使用钛酸镧铅膜的实施例 45 一样的压电元件。

[0184] 另外,虽上述实施例 45- 实施例 56 的各压电元件的压电层为一定组成的 PZT 膜,但即使是 Ti/Zr 摩尔比不同组成的 PZT 膜也可得到同样的结果。另外,作为压电层,可是包含 La 的 PZT 膜 (PLZT 膜),或包含 Nb 或 Mg 等的离子的 PZT 膜,只要为钙钛矿型结晶构造的氧化物膜,则全部与上述实施例 45- 实施例 56 的各压电元件相同地得到 (001) 面取向膜。并且,即使在使用钛酸镧膜作为取向控制层的情况下,也可得到 (001) 面取向膜。

[0185] 下面,作为比较例,制作下示压电元件 (比较例 4 及比较例 5)。

[0186] 即,比较例 4 的压电元件与上述实施例的不同之处在于第一电极层的铱膜中不含有钴等金属。具体而言,在形成第一电极层时,对第一靶的钴靶的溅射功率变为 0W,对第二靶的铱靶的溅射功率变为 200W,溅射 16 分钟。由此,形成为不能用作结晶取向控制层的厚为 0.10 微米的第一电极层 (铱膜),其它与实施例 45 完全相同,制作压电元件。

[0187] 若由 X 射线衍射法来分析上述比较例 4 的压电元件中的取向控制层,则不变为 (100) 面或 (001) 面取向的薄膜,显示包含 (100) 面或 (001) 面以外的 (111) 面或 (110) 面的强度高的衍射峰值的 X 射线衍射图案。另外,通过 X 射线衍射法来调查比较例 4 的压电元件中的压电层的 (001) 面结晶取向率,为 65%。认为这是因为取向控制层的结晶取向性差,在其影响下,其上的 PZT 膜的取向率也降低。

[0188] 另外,测定施加三角波电压时比较例 1 的压电元件前端的位移量,最大位移量为 7.7 微米。

[0189] 下面,制作相对上述实施例 45 无取向控制层的构成的压电元件。该压电元件与实施例 45 的不同之处仅在于没有取向控制层,其它与实施例 45 完全一样。即,压电层的膜形成中,将基板温度加热到 500°C,使用氩与氧的混合气体 (气体体积比 Ar:O<sub>2</sub> = 19:1) 作为溅射气体,将总气压保持在 0.3Pa,施加 700W 的高频功率,溅射 50 分钟,形成厚度为 2.50 微米的 PZT 膜。

[0190] 但是,压电层从 X 射线衍射分析来看不是显示所需压电特性的钙钛矿型结晶构造的 PZT 膜,而是组成为通常可在比其还低的温度下不显示压电特性的烧绿石型结晶相的铅、钛及锆的氧化物膜 (膜厚为 3.5 微米)。因此,判明若没有取向控制层,则在 500°C 温度下,不能形成由钙钛矿型结晶构造的 PZT 膜构成的压电层。

[0191] 因此,设压电层的形成温度为 600°C,制作没有取向控制层的结构的压电元件,将该压电元件作为比较例 5。

[0192] 该比较例 5 的 (001) 面结晶取向率为 100%,非常好,施加 0 ~ -25V 三角波电压时的压电元件前端的位移量 (最大位移量) 为 12.5 微米。但是,施加 0 ~ -40V 三角波电压进行驱动时,膜面中有微少裂纹,在从驱动开始后 40 分钟,压电元件的膜剥落,引起破坏。认为这是因为压电层的形成温度与有取向控制层的情况相比,为高出 100°C 的 600°C,所以在 PZT 成膜后冷却到室温的过程中,因为硅基板与 PZT 膜的热膨胀率不同,所以较大的位伸应力作用于 PZT 膜,并且,通过驱动,PZT 膜收缩地动作,引起膜破坏。

[0193] 下面,通过与上述相同的制造方法来制作与上述图 7 相同的压电元件 (将它作为实施例 57)。另外,将三维 RF 磁控管溅射装置的各靶变换为不同材料,控制溅射功率及溅射时间,同时,控制用于成膜取向控制层的溅射装置的靶的组成及溅射时间,由此制作具有

组成及膜厚分别不同的第一电极层、取向控制层及附着层的压电元件（实施例 58- 实施例 64）。形成该第一电极层时的各靶的组成、溅射功率及溅射时间、和形成取向控制层及附着层时的靶的组成及溅射时间与上述实施例 57 一起示于表 6 中。

[0194] 另外,将对上述实施例 57—实施例 64 的各压电元件进行与上述实施例 45—实施例 56 一样评价的结果示出于表 7 中。

[0195] 表 6

[0196]

	附着层		第一电极层				取向控制层	
	靶组成 溅射功率:100W	成膜 时间 (分)	第一靶组成 (溅射功率)	第二靶组成 (溅射功率)	第三靶组成 (溅射功率)	成膜 时间 (分)	靶组成 溅射功率:300W	成膜 时间 (分)
57	Ti	2	Co (120W)	Pt (180W)	—	20	钛酸铜铅 Pb : La : Ti 1.12 : 0.08 : 1.00	10
58	Ti	3	Ni (130W)	Pd (180W)	—	20	Mg置换钛酸铜铅 Pb : Mg : La : Ti 0.92 : 0.06 : 0.12 : 1.00	5
59	Ti	2	Cu (45W)	Pt (180W)	—	32	钛酸铜铅 Pb : La : Ti 1.12 : 0.08 : 1.00	30
60	Ti	2	Ni (120W)	Pt (180W)	Pd (100W)	40	钛酸铜铅 Pb : La : Ti 1.12 : 0.08 : 1.00	20
61	Ta	3	Ni (165W)	Pt (180W)	—	24	Mg置换钛酸铜铅 Pb : Mg : La : Ti 0.92 : 0.06 : 0.12 : 1.00	30
62	Ta	2	Mn (105W)	Pt (180W)	—	29	Mn置换钛酸铜铅 Pb : Mn : La : Ti 0.92 : 0.03 : 0.12 : 1.00	10
63	Ta	3	Co (120W)	Pd (180W)	—	15	Mg置换钛酸铜铅 Pb : Mg : La : Ti 0.92 : 0.06 : 0.12 : 1.00	75
64	Mo	3	Fe (60W)	Pt (180W)	—	35	钛酸铜铅 Pb : La : Ti 1.12 : 0.08 : 1.00	20

实施例

[0197] 表 7

[0198]



	附着层		第一电极层		取向控制层		PZT膜的(001)面结晶取向率 (%)	压电元件的评价结果				综合评价	
	材料	膜厚 (微米)	材料	膜厚 (微米)	膜组成相对Ti的组成	膜厚 (微米)		施加-25V时的位移量 (微米)	施加电压有无裂纹产生(50Hz)(PZT膜为2.5微米的施加电压)	30V	40V		50V
实 施 例	57	Ti	0.06	Co-Pt 14%:86%	0.15	钛酸镧铅 Pb:La:Ti = 1.12:0.08:1.00	99.5	10.5	○	○	○	○	
	58	Ti	0.09	Ni-Pd 15%:85%	0.15	Mg置换钛酸镧铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	99.5	10.3	○	○	○	○	○
	59	Ti	0.06	Cu-Pt 1%:99%	0.20	钛酸镧铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	99.5	10.5	○	○	○	○	○
	60	Ti	0.06	Ni-Pt-P 10%:88%:10%	0.30	钛酸镧铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	100	11.4	○	○	○	○	○
	61	Ta	0.09	Ni-Pt 25%:75%	0.20	Mg置换钛酸镧铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	100	11.2	○	○	○	○	○
	62	Ta	0.06	Mn-Pt 8%:92%	0.20	Mn置换钛酸镧铅 Pb:Mn:La:Ti 0.92:0.03:0.12:1.00	99.0	10.3	○	○	○	○	○
	63	Ta	0.09	Co-Pd 16%:84%	0.10	Mg置换钛酸镧铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	99.5	10.3	○	○	○	○	○
	64	Mo	0.07	Fe-Pt 1%:99%	0.22	钛酸镧铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	100	11.2	○	○	○	○	○

[0199] 由此,在基板与第一电极层之间设置附着层的情况下,在第一电极层中,通过也设从钴、镍、铁、锰及铜的组中选择的至少1种金属的含量在26摩尔%以下,判定(001)面结晶取向率可大于90%,同时,压电元件前端的最大位移量可维持在高水平。

[0200] 另外,判定即使在使用添加Mn的钛酸镧铅膜或添加Mg的钛酸镧铅膜来作为取向

控制层的情况下,也可得到与使用钛酸镧铅膜的实施例 57 一样的特性好的压电元件。

[0201] 并且,判明即使使用钽或钼取代钛来作为附着层材料的情况下,也可得到与实施例 57 一样的压电元件。

[0202] 另外,上述实施例 57—实施例 64 的各压电元件的压电体层为一定组成的 PZT 膜,但即使是 Ti/Zr 摩尔比不同组成的 PZT 膜,也可得到同样的结果。另外,作为压电体层,既可是包含 La 的 PZT 膜 (PLZT 膜),也可是包含 Nb 或 Mg 等的离子的 PZT 膜,只要是钙钛矿型结晶构造的氧化物膜,则全部与上述实施例 57—实施例 64 的各压电元件一样,得到 (001) 面取向膜。并且,即使在使用钛酸锶膜作为取向控制层的情况下,也可得到 (001) 面取向膜。

[0203] 下面,使用由厚度为 0.30mm 硼硅酸玻璃 (#7089、热膨胀系数  $45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) 构成的长度为 15.0mm、宽度为 3.0mm 的短册平板形状的基板来作为基板,取代硅基板 (长度为 15.0mm、厚度为 0.30mm、宽度为 3.0mm 的短册平板形状),用与实施例 45 相同的方法来制作与上述实施例 45 形状相同的压电元件 (将该压电元件设为实施例 65)。

[0204] 另外,使用与上述实施例 65 相同的基板,得到与上述实施例 46 一样制作的压电元件 (实施例 66)、与上述实施例 47 一样制作的压电元件 (实施例 67)、与上述实施例 48 一样制作的压电元件 (实施例 68)、与上述实施例 50 一样制作的压电元件 (实施例 69)、与上述实施例 51 一样制作的压电元件 (实施例 70)、与上述实施例 53 一样制作的压电元件 (实施例 71)、与上述实施例 54 一样制作的压电元件 (实施例 72)、与上述实施例 55 一样制作的压电元件 (实施例 73)、和与上述比较例 4 一样制作的、第一电极层仅由铌构成的压电元件 (比较例 6)。

[0205] 如上所述,对使用硼硅酸玻璃基板制作的实施例 65—实施例 73 及比较例 6 的各压电元件进行与上述实施例 45—实施例 56 一样的评价。结果示于表 8。

[0206] 表 8

[0207]

	第一电极层		取向控制层		PZT膜的 (001)面 结晶取向率 (%)	压电元件的评价结果	
	材料	膜厚 (微米)	膜组成相对Ti的组成	膜厚 (微米)		施加-25V时 的位移量 (微米)	
65	Co-Ir 1%:99%	0.22	钛酸锆铅 Pb:La:Ti =1.12:0.08:1.00	0.02	99.0	18.0	○
66	Co-Ir 26%:84%	0.10	Mg置换钛酸锆铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	0.01	100	20.3	○
67	Co-Ru 20%:80%	0.20	钛酸锆铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	0.06	99.5	19.7	○
68	Co-Ir-Pt 6%:40%:56%	0.06	钛酸锆铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	0.04	100	20.2	○
69	Ni-Ir 1%:99%	0.22	Mn置换钛酸锆铅 Pb:Mn:La:Ti 0.92:0.03:0.12:1.00	0.02	100	19.8	○
70	Ni-Ir 20%:80%	0.20	Mg置换钛酸锆铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	0.15	100	19.5	○
71	Fe-Ir 25%:75%	0.10	Mg置换钛酸锆铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	0.04	100	18.6	○
72	Mn-Ir 25%:75%	0.10	Mg置换钛酸锆铅 Pb:Mg:La:Ti 0.92:0.06:0.12:1.00	0.06	99.0	18.0	○
73	Cu-Ir 15%:85%	0.15	Mn置换钛酸锆铅 Pb:Mn:La:Ti 0.92:0.03:0.12:1.00	0.02	100	19.2	○
6	Ir 100%	0.22	钛酸锆铅 Pb:La:Ti 1.12:0.08:1.00	0.02	62.0	10.6	×
实施 例							
比 较 例							

[0208] 由此,即使在基板是与硅不同的玻璃的情况下,判明本实施例构成的压电元件具有以高的取向率结晶取向于(001)面的压电体层,可得到大的压电位移。另外,电压施加时的位移量因基板材料硬度不同而不同,但判明显示稳定的位移特性。

[0209] 另外,相对上述实施例65,制作无取向控制层构成的压电元件,但压电体层从X射线衍射分析来看不是显示所需压电特性的钙钛矿型结晶构造的PZT膜,而是组成为通常

可在比其还低的温度下不表示压电特性烧绿石型结晶相的铅、钛及锆的氧化物膜（膜厚为 3.5 微米）。因此，判明即使在基板为玻璃的情况下，若没有取向控制层，则在 500℃ 温度下，不能形成由钙钛矿型结晶构造的 PZT 膜构成的压电体层。

[0210] （实施方式 3）

[0211] 下面，说明使用本发明压电元件的层叠膜构成的喷墨头。

[0212] 图 10 是表示本发明实施方式的喷墨头的示意构成图。如图 10 所示，本实施方式的喷墨头 201 由多个（图 10 中为 10 个）以列状排列配置的同形状墨水喷出元件 202、和驱动这些墨水喷出元件 202 的 IC 芯片等的驱动电源元件 203 构成。

[0213] 图 11 是表示上述各墨水喷出元件 202 构成的局部剖开的分解立体图。在图 11 中，A 为玻璃制的压力室部件，在压力室部件 A 中形成有压力室用开口部 31。B 是配置成覆盖压力室用开口部 31 的上端开口面（大小：短轴为 200 微米、长轴为 400 微米的椭圆形状）的致动器部，C 是配置成覆盖压力室用开口部 31 的下端开口面的墨水流路部件。即，压力室部件 A 的压力室用开口部 31 由位于其上下的致动器部 B 及墨水流路部件 C 来划分，从而构成压力室 32（深度为 0.2mm）。

[0214] 上述致动器部 B 具有位于上述压力室 32 的大致正上方的第一电极层 33（分立电极）。另外，在墨水流路部件 C 中形成有沿墨水供给方向排列的多个墨水喷出元件 202 的各压力室 32 之间共用的共用液室 35；使该共用液室 35 连通于压力室 32、向压力室 32 提供共用液室 35 的墨水的供给口 36；和喷出压力室 32 内墨水的墨水流路 37。另外，D 是喷嘴板，在该喷嘴板 D 中穿过设置有连通于墨水流路 37 的喷嘴孔 38（直径为 30 微米）。另外，用粘接剂来粘接上述压力室部件 A、致动器部 B、墨水流路部件 C 及喷嘴板 D，构成墨水喷出元件 202。

[0215] 在本实施方式中，上述压力室部件 A、致动器部 B（去除第一电极层 33 及压电体层 41（参照图 12））、墨水流路部件 C 及喷嘴板 D 横宽所有墨水喷出元件 202 而形成一体，将包含一个压力室 32、对应于该压力室 32 设置的喷嘴孔 38、第一电极层 33 及压电体层 41 的部分作为墨水喷出元件 202。另外，也可分别形成各墨水喷出元件 202 后将它们排列结合。另外，喷墨头 201 不必由多个墨水喷出元件 202 构成，也可由一个墨水喷出元件 202 构成。

[0216] 上述驱动电源元件 203 经接合线分别连接于多个墨水喷出元件 202 的致动器部 B 的各第一电极层 33 上，从该驱动电源元件 203 向各第一电极层 33 提供电压。

[0217] 下面，参照图 12 来说明上述致动器部 B 的构成。图 12 是图 11 所示墨水喷出元件 202 的致动器部 B 的 XII-XII 线截面图。如图 12 所示，该致动器部 B 具有：如上所述分别位于各压力室 32 近似正上方的第一电极层 33；设置在该各第一电极层 33 上（图中下侧）的压电体层 41；设置在该压电体层 41 上（同下侧）、与所有压电体层 41（所有墨水喷出元件 202）共用的第二电极层 42（共用电极）；和设置在第二电极层 42 整体上（同下侧）、通过上述压电体层 41 的压电效应而在层厚方向位移振动的振动层 43。振动层 43 也与第二电极层 42 一样，在各墨水喷出元件 202 的各压力室 32 间共用（横跨所有墨水喷出元件 202 而一体形成）。

[0218] 上述第一电极层 33、压电体层 41 及第二电极层 42 构成按此顺序将其层叠形成的压电元件。另外，振动层 43 设置于该压电元件的第二电极层 42 侧的面。

[0219] 上述第一电极层 33 与上述实施方式 1 一样，由厚度为 0.10 微米、包含 6 摩尔% 钴

(Co) 的铱 (Ir) 膜构成, 构成除用作电极外、还用作控制上述压电体层 41 的结晶取向的电极兼结晶取向控制层。

[0220] 上述压电体层 41 与上述实施方式 1 一样, 由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的 (001) 面的钙钛矿型氧化物构成, 在本实施方式中, 也由厚度为 2.50 微米的由  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  表述的 PZT 膜构成。

[0221] 上述第二电极层 42 与上述实施方式 1 一样, 由铂薄膜 (但膜厚为 0.10 微米) 构成。

[0222] 上述振动层 43 由厚度为 3.5 微米的铬 (Cr) 膜构成。另外, 振动层 43 的材料不限于 Cr, 也可是镍、铝、钽、钨、硅或它们的氧化物或氮化物 (例如二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氮化硅) 等。另外, 振动层 43 的膜厚为 2—5 微米即可。

[0223] 在上述第二电极层 42 上的上述第一电极层 33 及压电体层 41 的层叠膜周围, 设置有上面与第一电极层 33 同高度的由聚酰亚胺树脂构成的电绝缘有机膜 44, 在该电绝缘有机膜 44 的上面形成从第一电极层 33 延伸的引线形状的金薄膜 (膜厚为 0.10 微米) 的引出电极膜 45。

[0224] 下面, 通过图 13A—图 13I 来说明上述喷墨头 201 的制造方法。

[0225] 即, 首先, 如图 13A 所示, 使用纵向 20mm、横向 20mm、厚度 0.3mm 的硅基板 51, 与上述实施方式 1 一样, 在硅基板 51 上依次层叠第一电极层 33、压电体层 41 和第二电极层 42, 得到构造体 54。另外, 在硅基板 51 与第一电极层 33 之间, 与上述实施方式 1 一样, 形成由从钛、钽及钼的组中选择的一种构成的附着层。

[0226] 接着, 如图 13B 所示, 在上述构造体 54 的第二电极层 42 上, 通过 RF 溅射法, 在室温下形成由铬 (Cr) 膜 (厚度为 3.5 微米) 构成的振动层 43。

[0227] 接着, 如图 13C 所示, 使用粘接剂 (丙烯酸类树脂) 55 将形成有上述振动层 43 的构造体 54 接合在压力室部件 A 上。此时, 在上述振动层 43 中与第二电极层 42 相反侧的面上, 接合事先形成有压力室用开口部 31 的压力室部件 A。

[0228] 之后, 如图 13D 所示, 使用等离子体反应蚀刻装置, 通过使用  $\text{SF}_6$  气体的干蚀刻来去除上述硅基板 51。另外, 在硅基板 51 与第一电极层 33 之间形成附着层的情况下, 还去除该附着层。

[0229] 接着, 如图 13E 所示, 为了将第一电极层 33 及压电体层 41 的层叠膜布图成椭圆形状图案 (大小: 短轴为 180 微米、长轴为 380 微米的椭圆形状), 在第一电极层 33 上的非蚀刻部分中涂布光致抗蚀剂树脂膜 57。

[0230] 另外, 如图 13F 所示, 使用弱氟酸, 进行蚀刻处理, 布图第一电极层 33 及压电体层 41, 并分立化, 之后, 如图 13G 所示, 由抗蚀剂剥离液进行处理, 去除光致抗蚀剂树脂膜 57。

[0231] 接着, 如图 13H 所示, 在通过上述布图化而露出第二电极层 42 上, 通过印刷法形成由聚酰亚胺树脂构成的电绝缘有机膜 44, 并且, 如图 13I 所示, 在电绝缘有机膜 44 的上面, 通过 DC 溅射法形成由金薄膜构成的引线形状的引出电极膜 45, 由此, 完成致动器部 B。

[0232] 另一方面, 虽省略图示, 但使用粘接剂来连接事先形成共用液室 35、供给口 36 及墨水流路 37 的墨水流路部件 C 和事先形成喷嘴孔 38 的喷嘴板 D。另外, 对齐调整与上述完成的致动器部 B 接合的压力室部件 A 和与喷嘴板 D 粘接的墨水流路部件 C, 由粘接剂来粘接两者。从而完成喷墨头 201。

[0233] 另外,上述第一电极层 33、压电体层 41 及第二电极层 42 若是上述实施方式 1 中所述的材料,无论使用哪个都可制作高特性的致动器部 B。另外,这些各层的厚度是上述实施方式 1 所述的范围即可。

[0234] 在上述构成的喷墨头 201 中,从驱动电源元件 203 经接合线向多个墨水喷出元件 202 的各第一电极层 33 提供电压,由于压电体层 41 的压电效应,与作为共用电极的第二电极层 42 接合的振动层 43 位移振动,从而,共用液室 35 内的墨水经提供口 36、压力室 32 及墨水流路 37 从喷嘴孔 38 喷出。此时,在喷墨头 201 中,构成墨水喷出元件 202 的致动器部 B 的压电体层 41 的结晶取向性聚齐于 (001) 面,压电位移特性也为大的值且一致,所以可得到大的压电位移 (位移量),并且,在多个墨水喷出元件 202 之间,压电位移特性的差异变小。另外,因为压电位移大,所以墨水喷出能力高,另外,可使电源电压的调整幅度裕量大,可容易控制成多个墨水喷出元件 202 的每个墨水喷出差异变小。

[0235] 这里,通过上述制造方法,实际制作具有 250 个相同形状墨水喷出元件 202 的喷墨头 201,向夹持压电体层 41 的两个电极层 33、42 施加 0V ~ -10V 的正弦波形电压 (200Hz),测定振动层 43 层厚方向的振动振幅差异,判明该差异  $\sigma$  为 1.5%,很少。

[0236] (实施方式 4)

[0237] 图 14 表示根据本发明实施方式的另一喷墨头 201 中墨水喷出元件 202 的致动器部 B (另外,向与图 12 相同的部分附加相同符号,省略其详细说明),与图 12 所示 (实施方式 3) 相对,如上述实施方式 2 那样,在第一电极层 33 与压电体层 41 之间配置取向控制层 46,其它构成与图 12 所示一样。

[0238] 即,在本实施方式中,致动器部 B 具有:分别位于各压力室 32 的大致正上方的第一电极层 33、设置在该各第一电极层 33 上 (图 14 中下侧) 的取向控制层 46;设置在该取向控制层 46 上 (同下侧) 的压电体层 41;设置在该压电体层 41 上 (同下侧) 的第二电极层 42;和设置在第二电极层 42 整体上 (同下侧)、通过上述压电体层 41 的压电效应而在层厚方向位移振动的振动层 43。

[0239] 上述第一电极层 33、取向控制层 46、压电体层 41 及第二电极层 42 构成按此顺序将其层叠形成的压电元件。另外,振动层 43 设置于该压电元件的第二电极层 42 侧的面。

[0240] 上述第一电极层 33 与上述实施方式 2 一样,由厚度为 0.22 微米、包含 1 摩尔%钴 (Co) 的铱 (Ir) 膜构成,构成除用作电极外、还用作控制上述压电体层 41 的结晶取向的电极兼结晶取向控制层。

[0241] 上述取向控制层 46 与上述实施方式 2 一样,由优先取向于立方晶系或正方晶系的 (100) 面或 (001) 面的钙钛矿型氧化物构成,在本实施方式中,也由厚度为 0.02 微米的钛酸镧铅膜 (组成比  $Pb : La : Ti = 1.12 : 0.08 : 1.00$ ) 构成。

[0242] 上述压电体层 41 与上述实施方式 2 一样,由优先取向于菱面体晶系或正方晶系的 (001) 面上的钙钛矿型氧化物构成,在本实施方式中,也由厚度为 2.50 微米的由  $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$  表述的 PZT 膜构成。

[0243] 上述第二电极层 42 与上述实施方式 2 一样,由铂薄膜 (但膜厚为 0.10 微米) 构成。

[0244] 上述振动层 43 与上述实施方式 3 一样,由厚度为 3.5 微米的铬膜构成。

[0245] 在上述第二电极层 42 上的上述第一电极层 33 及压电体层 41 的层叠膜周围,设置

有上面与第一电极层 33 同高度的由聚酰亚胺树脂构成的电绝缘有机膜 44, 在该电绝缘有机膜 44 的上面形成从第一电极层 33 延伸的引线形状的金薄膜(膜厚为 0.10 微米)的引出电极膜 45。

[0246] 下面, 通过图 15A—图 15I 来说明上述喷墨头 201 的制造方法。

[0247] 即, 首先, 使用纵向 20mm、横向 20mm、厚度 0.3mm 的硅基板 51, 与上述实施方式 2(或 3)一样, 在硅基板 51 上依次层叠第一电极层 33、取向控制层 46、压电体层 41 和第二电极层 42, 得到构造体 54(参照图 15A)。另外, 在硅基板 51 与第一电极层 33 之间, 如上述实施方式 3 中所述, 形成由从钛、钽及钼的组中选择的一种构成的附着层。

[0248] 接着, 与上述实施方式 3 一样, 在上述构造体 54 的第二电极层 42 上, 通过 RF 溅射法, 在室温下形成由铬(Cr)膜(厚度为 3.5 微米)构成的振动层 43(参照图 15B), 接着, 使用粘接剂 55 将形成有该振动层 43 的构造体 54 接合于压力室部件 A(参照图 15C)。

[0249] 之后, 与上述实施方式 3 一样, 通过干蚀刻来去除上述硅基板 51(参照图 15D)。另外, 在硅基板 51 与第一电极层 33 之间形成附着层的情况下, 还去除该附着层。

[0250] 接着, 与上述实施方式 3 一样, 为了布图第一电极层 33、取向控制层 46 及压电体层 41 的层叠膜, 在第一电极层 33 上的非蚀刻部分中涂布光致抗蚀剂树脂膜 57(参照图 15E), 接着, 通过进行蚀刻处理, 布图第一电极层 33、取向控制层 46 及压电体层 41, 并分立化(参照图 15F), 之后, 由抗蚀剂剥离液进行处理, 去除光致抗蚀剂树脂膜 57(参照图 15G)。

[0251] 接着, 与上述实施方式 3 一样, 在通过上述布图化而露出的第二电极层 42 上, 形成电绝缘有机膜 44(参照图 15H), 并且, 在电绝缘有机膜 44 的上面, 形成引出电极膜 45(参照图 15I), 由此, 完成致动器部 B。

[0252] 另一方面, 与上述实施方式 3 一样, 使用粘接剂来连接事先形成有共用液室 35、供给口 36 及墨水流路 37 的墨水流路部件 C 和事先形成有喷嘴孔 38 的喷嘴板 D, 对齐调整与上述完成的致动器部 B 接合的压力室部件 A 和粘接着喷嘴板 D 的墨水流路部件 C, 由粘接剂来粘接两者。从而完成喷墨头 201。

[0253] 另外, 上述第一电极层 33、取向控制层 46、压电体层 41 及第二电极层 42 若是上述实施方式 2 中所述的材料, 则无论使用哪个都可以, 振动层 43 若是上述实施方式 3 中所述的材料, 则无论使用哪个都可以。另外, 这些各层的厚度是上述实施方式 2 及 3 中所述的范围即可。

[0254] 在上述构成的喷墨头 201 中, 与上述实施方式 3 一样, 构成致动器部 B 的压电体层 41 的结晶取向性聚齐于(001)面, 压电位移特性也为大的值且一致, 所以可得到大的压电位移(位移量), 并且, 在多个墨水喷出元件 202 之间, 压电位移特性的差异变小。另外, 因为压电位移大, 所以墨水喷出能力高, 另外, 可使电源电压的调整幅度裕量大, 可容易控制成多个墨水喷出元件 202 的每个墨水喷出差异小。

[0255] 这里, 通过上述制造方法, 实际制作具有 250 个相同形状墨水喷出元件 202 的喷墨头 201, 与上述实施方式 3 一样, 测定振动层 43 层厚方向的振动振幅差异, 判明该差异  $\sigma$  为 1.2%, 很少。

[0256] (实施方式 5)

[0257] 图 16 表示根据本发明实施方式的另一喷墨头 201 中的墨水喷出元件 202 的致动器部 B。在本实施方式中, 与上述实施方式 3 及 4 的不同之处在于: 蚀刻用于形成层叠膜的

基板（在本实施方式中，称为压力室基板 70（在下面实施方式 6 中也一样）），形成压力室用开口部 71，作为与上述实施方式 3 和 4 一样的压力室部件，从而，一体化压力室基板 70（压力室部件）和致动器部 B。

[0258] 在一体化上述压力室基板 70 和致动器部 B 中，通过粘接与上述实施方式 3 及 4 一样的墨水流动路部件和喷嘴板，得到形状类似于图 11 的墨水喷出元件 202。

[0259] 即，在本实施方式中，在形成有压力室用开口部 71 的压力室基板 70 上，设置由非结晶的氧化铝构成的膜厚为 2.50 微米的振动层 65，在振动层 65 上设置由含有钴的铱膜（膜厚为 0.10 微米）构成的第一电极层 61（共用电极），在该第一电极层 61 上设置由 PZT 薄膜（膜厚为 2.50 微米）构成的压电体层 62，在该压电体层 62 上，设置由铂薄膜（膜厚为 0.10 微米）、且分立化成与上述实施方式 3 及 4 中的第一电极层 33 一样的椭圆形状的第二电极层 63（分立电极）。上述第一电极层 61、压电体层 62 及第二电极层 63 构成按此顺序将其层叠形成的压电元件。另外，振动层 65 设置在该压电元件的第一电极层 61 侧的面。并可在上述振动层 65 与第一电极层 61 之间设置提高该振动层 65 与第一电极层 61 附着性的附着层。附着层也由从钛、钽及钼的组中选择的一种构成。

[0260] 按照经振动层 65 及第一电极层 61 而仅存在于压力室基板 70 中形成压力室用开口部 71 的部分（去除硅的空间）的上方位置的方式，分立化上述压电体层 62 及第二电极层 63，第一电极层 61 上的上述压电体层 62 及第二电极层 63 的周围部分与上述实施方式 3 及 4 一样，由聚酰亚胺树脂的电绝缘有机膜 64 覆盖。另外，在上述分立化的第二电极层 63 处设置金薄膜（膜厚为 0.10 微米）的引出电极膜 75。

[0261] 下面，通过图 17A—图 17H 来说明上述喷墨头的制造方法。

[0262] 即，如图 17A 所示，在由厚度为 0.3mm 的硅构成的压力室基板 70 的表面上，通过溅射法，依次成膜层叠振动层 65、第一电极层 61、压电体层 62 和第二电极层 63。

[0263] 使用 RF 磁控管溅射装置，在基板温度 400℃ 下，使用氧化铝的靶，溅射气体使用氩与氧为 14:1 的混合气体，在气压为 0.2Pa、溅射功率为 700W 下溅射 3 小时，得到上述振动层 65。另外，上述第一电极层 61、压电体层 62 及第二电极层 63 按照与上述实施方式 1 中说明的方法得到。

[0264] 接着，如图 17B 所示，在上述压力室基板 70 中与由上述各层构成的层叠膜的形成面相反侧的表面中，按照覆盖用于形成压力室开口部 71（大小：短轴为 20 微米、长轴为 400 微米的椭圆形状）以外的部分的方式，布图涂布光致抗蚀剂树脂膜 66。

[0265] 另外，如图 17C 所示，使用等离子体反应蚀刻装置，使用 SF<sub>6</sub> 气体，进行干蚀刻，在压力室基板 70 中形成压力室开口部 71。

[0266] 接着，如图 17D 所示，去除上述光致抗蚀剂树脂膜 66，之后，如图 17E 所示，在上述第二电极层 63 上（压力室开口部 71 的正上方部分），以椭圆形状图案（大小：短轴为 180 微米、长轴为 380 微米的椭圆形状）形成光致抗蚀剂树脂膜 67。

[0267] 接着，如图 17F 所示，使用平行平板型等离子体反应蚀刻装置，使用氩气与 CF<sub>4</sub> 气的混合气体，进行干蚀刻，得到分立化为与上述光致抗蚀剂树脂膜 67 形状相同的椭圆图案的压电体层 62 与第二电极层 63 的层叠膜。在干蚀刻时，第一电极层 61 因为与其它层不同，蚀刻速度慢，所以可用作蚀刻的终点。

[0268] 接着，如图 17G 所示，去除上述椭圆形状光致抗蚀剂树脂膜 67，同时，在上述分立



化层叠膜周围,通过印刷法形成聚酰亚胺树脂的涂膜,之后,在 180℃下硬化该涂膜,形成由聚酰亚胺树脂构成的电绝缘有机膜 64。

[0269] 接着,如图 17H 所示,在上述电绝缘有机膜 64 上,通过溅射法,与上述第二电极层 63 部分重合地形成由金薄膜(膜厚为 0.1 微米)构成的引出电极 75,由此,完成一体化有压力室基板 70 的致动器部 B。

[0270] 另外,在上述压力室基板 70(压力室部件)上,与上述实施方式 3 及 4 一样,粘接墨水流路部件和喷嘴板,从而完成喷墨头 201。

[0271] 在本实施方式中,也与上述实施方式 3 一样,压电体层 62 的结晶取向性聚齐于(001)面,所以可得到大的压电位移(位移量),并且,在多个墨水喷出元件 202 中,可将压电位移特性的差异抑制得小。

[0272] 另外,上述第一电极层 61、压电体层 62 及第二电极层 63 若是上述实施方式 1 中所述的材料,则无论使用哪个都可以,振动层 65 若是上述实施方式 3 中所述的材料,则无论使用哪个都可以。另外,这些各层的厚度是上述实施方式 1 及 3 中所述的范围即可。

[0273] 这里,通过上述制造方法,实际制作具有 150 个相同形状墨水喷出元件 202 的喷墨头 201,与上述实施方式 3 一样,测定振动层 65 的层厚方向的振动振幅差异,判明该差异  $\sigma$  为 2.0%,很少。

[0274] (实施方式 6)

[0275] 图 18 表示根据本发明实施方式的又一喷墨头 201 中墨水喷出元件 202 的致动器部 B(另外,向与图 16 相同的部分附加相同符号,省略其详细说明),与图 16 所示(实施方式 5)相对,如上述实施方式 2 及 4 那样,在第一电极层 61 与压电体层 62 之间配置取向控制层 69,其它构成与图 16 所示一样。

[0276] 即,在本实施方式中,在形成有压力室用开口部 71 的压力室基板 70 上设置振动层 65,在该振动层 65 上设置第一电极层 61,在该第一电极层 61 设置取向控制层 69,在该取向控制层 69 上设置压电体层 62,在该压电体层 62 上设置第二电极层 63。上述第一电极层 61、取向控制层 69、压电体层 62 及第二电极层 63 构成按此顺序将其层叠形成的压电元件。另外,振动层 65 设置在该压电元件的第一电极层 61 侧的面。并可在上述振动层 65 与第一电极层 61 之间设置提高该振动层 65 与第一电极层 61 附着性的附着层。附着层也由从钛、钽及钼的组中选择的一种构成。

[0277] 上述取向控制层 69 也与压电体层 62 及第二电极层 63 一样分立化,以便仅存在于压力室基板 70 中形成了压力室用开口部 71 的部分的上方位置。

[0278] 下面,通过图 19A—图 19H 来说明上述喷墨头的制造方法。

[0279] 即,与实施方式 2(或 5)一样,在由厚度为 0.3mm 的硅构成的压力室基板 70 的表面上,通过溅射法,依次成膜层叠振动层 65、第一电极层 61、取向控制层 69、压电体层 62 和第二电极层 63(参照图 19A)。

[0280] 与上述实施方式 5 说明的方法一样得到上述振动层 65。另外,与上述实施方式 2 说明的方法一样得到上述第一电极层 61、取向控制层 69、压电体层 62 和第二电极层 63。

[0281] 接着,与上述实施方式 5 一样,在上述压力室基板 70 中与由上述各层构成的层叠膜的形成面相反侧的表面中,按照覆盖用于形成压力室开口部 71 以外的部分的方式,布图涂布光致抗蚀剂树脂膜 66(参照图 19B),之后,进行干蚀刻,在压力室基板 70 中形成压力室

开口部 71(参照图 19C)。

[0282] 接着,与上述实施方式 5 一样,去除上述光致抗蚀剂树脂膜 66(参照图 19D),之后,在上述第二电极层 63 上(压力室开口部 71 的正上方部分),形成椭圆形状图案的光致抗蚀剂树脂膜 67(参照图 19E)。

[0283] 接着,与上述实施方式 5 一样,进行干蚀刻,得到分立化为与上述光致抗蚀剂树脂膜 67 形状相同的椭圆图案的取向控制层 69、压电体层 62 与第二电极层 63 的层叠膜(参照图 19F)。

[0284] 接着,与上述实施方式 5 一样,去除上述椭圆形状光致抗蚀剂树脂膜 67,同时,在上述分立化的层叠膜周围,形成聚酰亚胺树脂的涂膜,之后,在 180℃ 下硬化该涂膜,形成由聚酰亚胺树脂构成的电绝缘有机膜 64(参照图 19G)。接着,在电绝缘有机膜 64 形成引出电极 75(参照图 19H),由此,完成一体化有压力室基板 70 的致动器部 B。

[0285] 另外,在上述压力室基板 70(压力室部件)上,与上述实施方式 5 一样,粘接墨水回路部件和喷嘴板,从而完成喷墨头 201。

[0286] 在本实施方式中,也与上述实施方式 4 一样,压电体层 62 的结晶取向性聚齐于(001)面,所以可得到大的压电位移(位移量),并且,在多个墨水喷出元件 202 中,可将压电位移特性的差异抑制得小。

[0287] 另外,上述第一电极层 61、取向控制层 69、压电体层 62 及第二电极层 63 若是上述实施方式 2 中所述的材料,则无论使用哪个都可以,振动层 65 若是上述实施方式 3 中所述的材料,则无论使用哪个都可以。另外,这些各层的厚度是上述实施方式 2 及 3 中所述的范围即可。

[0288] 这里,通过上述制造方法,实际制作具有 150 个相同形状墨水喷出元件 202 的喷墨头 201,与上述实施方式 3 一样,测定振动层 65 层厚方向的振动振幅差异,判明该差异  $\sigma$  为 2.3%,很少。

[0289] (实施方式 7)

[0290] 图 20 表示根据本发明实施方式的喷墨式记录装置 81,该喷墨式记录装置 81 具备与上述实施方式 3-6 之一一样的喷墨头 201。该喷墨头 201 构成为从设置成连通于压力室(上述实施方式 3 中所述压力室 32)的喷嘴孔(上述实施方式 3 中所述喷嘴孔 38)向记录媒体 82(记录纸等)喷出滴落该压力室内的墨水,进行记录。

[0291] 将上述喷墨头 201 装载在设置于沿主扫描方向 x 延伸的运送轴 83 上的运送部 84 上,该运送部 84 构成为对应于沿运送轴 83 往复动作而沿主扫描方向 x 往复动作。由此,运送部 83 构成使喷墨头 201 和记录媒体 82 沿主扫描方向 x 相对移动的相对移动装置。

[0292] 另外,喷墨式记录装置 81 具备使上述记录媒体 82 沿与喷墨头 201 的主扫描方向 x(宽度方向)大致垂直方向的副扫描方向 y 移动的多个辊 85。由此,多个辊 85 构成使喷墨头 201 与记录媒体 82 沿副扫描方向 y 相对移动的相对移动装置。另外,图 20 中,z 为上下方向。

[0293] 当喷墨头 201 通过运送部 84 沿主扫描方向 x 移动时,使墨水从喷墨头 201 的喷嘴孔喷出到记录媒体 82,若结束 1 次扫描记录,则通过上述辊 85,使记录媒体 82 移动规定量,进行下一次扫描记录。

[0294] 因此,通过使用可容易控制多个墨水喷出元件 202 之间墨水喷出差异的上述实施

方式 3-6 之一的一个喷墨头 201 来构成喷墨式记录装置 81, 因为可减小对纸等记录媒体 82 的记录差异, 所以可提高可靠性。

[0295] (实施方式 8)

[0296] 图 21 及图 22 表示根据本发明实施方式的角速度传感器, 该角速度传感器是音叉型, 适用于装载在车辆中的导航装置等。

[0297] 上述角速度传感器具有由厚度为 0.3mm 的硅晶片构成的基板 500 (也可以是玻璃基板或金属基板、陶瓷基板)。该基板 500 具有固定部 500a、和从该固定部 500a 沿规定方向 (检测的角速度的旋转中心轴延伸的方向; 在本实施方式中, 为图 21 所示的 y 方向) 延伸的一对振动部 500b。这些固定部 500a 及一对振动部 500b 从基板 500 的厚度方向 (图 21 所示 z 方向) 看, 形成音叉状, 一对振动部 500b 相对于音叉的臂部, 以沿振动部 500b 的宽度方向排列的状态彼此平行延伸。

[0298] 在上述基板 500 的各振动部 500b 及固定部 500a 的振动部侧的部分上, 依次层叠第一电极层 503、取向控制层 504、压电体层 505 和第二电极层 506。另外, 该角速度传感器也与上述实施方式 2 的变形例中的压电元件一样, 优选在上述基板 500 与第一电极层 503 之间设置附着层。

[0299] 上述第一电极层 503、取向控制层 504、压电体层 505 和第二电极层 506 的各构成材料及厚度分别与上述实施方式 2 中说明的第一电极层 2、取向控制层 11、压电体层 3 和第二电极层 4 一样。另外, 取向控制层 504 及压电体层 505 的构造也分别与取向控制层 11 及压电体层 3 一样, 取向控制层 504 中的第一电极层 503 侧的表面附近部构造成 (100) 面或 (001) 面取向的区域存在于位于第一电极层 503 中的取向控制层 504 侧的表面部中的金属 (钴等) 上, 上述区域在垂直于层厚方向的截面中的面积从第一电极层 503 侧向压电体层 505 侧变大。

[0300] 上述第二电极层 506 在上述各振动部 500b 上, 布图形成使该振动部 500b 沿振动部 500b 的宽度方向 (图 21 所示 x 方向) 驱动的两个驱动电极 507、和检测该振动部 500b 在厚度方向 (z 方向) 变形 (弯曲) 的一个检测电极 508。

[0301] 在该振动部 500b 的宽度方向 (x 方向) 两端部上, 横贯振动部 500b 的长度方向整体 (y 方向) 设置上述两个驱动电极 507, 各驱动电极 507 在固定部 500a 侧的端部位于固定部 500a 上, 构成连接端子 507a。另外, 在各振动部 500b 的宽度方向一端部上也可仅设置一个驱动电极 507。

[0302] 另一方面, 在该振动部 500b 的宽度方向中央部上, 横贯振动部 500b 的长度方向整体设置上述检测电极 508, 与上述驱动电极 507 一样, 检测电极 508 在固定部 500a 侧的端部位于固定部 500a 上, 构成连接端子 508a。另外, 在各振动部 500b 上也可设置多个检测电极 508。

[0303] 另外, 上述第一电极层 503 在固定部 500 上的一对振动部 500b 之间的中央位置处, 具有向与振动部 500b 相反侧突出的连接端子 503a。

[0304] 在上述各振动部 500b 上的上述第一电极层 503 与两个驱动电极 507 之间, 施加与振动部 500b 的固有振动共振的频率的电压, 使该振动部 500b 沿其宽度方向振动。即, 向第一电极层 503 施加接地电压, 另一方面, 向两个驱动电极 507 施加正负彼此相反的电压, 由此, 当各振动部 500b 的宽度方向一端部侧伸长时, 另一端部侧收缩, 该振动部 500b 向该另

一端部侧变形。另一方面,当各振动部 500b 的宽度方向一端部侧收缩时,另一端部侧伸长,振动部 500b 向该一端部侧变形。通过交互重复该动作,振动部 500b 沿其宽度方向振动。另外,即使仅向各振动部 500b 上的两个驱动电极 507 之一施加电压,也可使该振动部 500b 沿其宽度方向振动。另外,一对振动部 500b 在各振动部 500b 的宽度方向上沿彼此相反方向变形,在一对振动部 500b 之间的中央处,相对沿该振动部 500b 长度方向延伸的中央线 L 对称振动。

[0305] 在上述构成的角速度传感器中,当使一对振动部 500b 沿其宽度方向(x 方向)相对上述中央线 L 对称振动时,若在中央线 L 轴施加角速度  $\omega$ ,则两个振动部 500b 通过科里奥利力沿厚度方向(z 方向)弯曲变形(一对振动部 500b 在彼此相反的方向上同量弯曲),由此,压电体层 505 中也发生弯曲,在第一电极层 503 与检测电极 508 之间,发生对应于科里奥利力大小的电压。可根据该电压的大小(科里奥利力)来检测角速度  $\omega$ 。

[0306] 即,科里奥利力  $F_c$  是若设各振动部 500b 的宽度方向的速度为  $v$ 、设各振动部 500b 的质量为  $m$ ,则  $F_c = 2mv\omega$ ,所以根据科里奥利力  $F_c$ ,可知道角速度  $\omega$  的值。

[0307] 下面,参照图 23A-图 23F 及图 24 来说明上述角速度传感器的制造方法。

[0308] 即,如图 23A 所示,准备由厚度为 0.3mm、 $\phi$  为 4 英寸的硅晶片(平面图参照图 24)构成的基板 500,如图 23B 所示,在该基板 500 上,以与上述实施方式 2 相同的条件,通过溅射法来形成第一电极层 503。

[0309] 接着,如图 23C 所示,在上述第一电极层 503 上,以与上述实施方式 2 相同的条件,通过溅射法来形成取向控制层 504。如上述实施方式 2 中所述,该取向控制层 504 中的第一电极层 503 侧的表面附近部中,(100)面或(001)面取向的区域存在于钛上,且上述区域在与层厚方向垂直的截面中的面积从第一电极层 503 侧向上侧变大。

[0310] 接着,如图 23D 所示,在上述取向控制层 504 上,以与上述实施方式 2 相同的条件,通过溅射法来形成压电体层 505。如上述实施方式 2 中所述,该压电体层 505 为菱面体晶系,(001)面取向度在 90%以上。

[0311] 接着,如图 23E 所示,在上述压电体层 505 上,以与上述实施方式 2 相同的条件,通过溅射法来形成第二电极层 506。之后,如图 23F 及图 24 所示,布图上述第二电极层 506,形成驱动电极 507 及检测电极 508。即,在第二电极层 506 上涂布感光树脂,曝光该感光树脂中驱动电极 507 及检测电极 508 的图案,之后,去除未曝光部分的感光树脂,通过蚀刻去除了感光树脂的部分中的第二电极层 506,之后,去除驱动电极 507 及检测电极 508 上的感光树脂。

[0312] 在布图上述第二电极层 506 后,通过同样的工序布图压电体层 505、取向控制层 504 及第一电极层 503,同时,布图上述基板 500,形成固定部 500a 及振动部 500b。从而完成上述角速度传感器。

[0313] 另外,上述各层的成膜法不限于溅射法,也可不是依赖于热处理结晶化工序而是直接形成结晶性薄膜的成膜法(例如 CVD 法等)。

[0314] 这里,参照图 25 及图 26 来说明现有的角速度传感器。

[0315] 该现有角速度传感器具有由厚度为 0.3mm 的水晶构成的压电体 600,该压电体 600 与根据本实施方式的角速度传感器的基板 500 一样,具有固定部 600a、和从该固定部 600a 向其一侧(图 25 所示 y 方向)彼此平行延伸的一对振动部 600b。另外,在沿着上述各振动

部 600b 的厚度方向（图 25 所示 z 方向）相对的两个面中分别各设置一种使该振动部 600b 沿其宽度方向（图 25 所示 x 方向）振动的驱动电极 603，在各振动部 600b 的两侧面分别各设置一种检测该振动部 600b 在厚度方向变形的检测电极 607。

[0316] 另外，在上述现有角速度传感器中，在上述各振动部 600b 中的两个驱动电极 603 之间，施加与该振动部 600b 的固有振动共振的频率的电压，与根据本实施方式的角速度传感器一样，使一对振动部 600b 沿其宽度方向（x 方向）相对位于该一对振动部 600b 间中央的中央线 L 对称振动。此时，若在该中央线 L 轴施加角速度  $\omega$ ，则一对振动部 600b 通过科里奥利力沿厚度方向（z 方向）弯曲变形，在各振动部 600b 中的两个检测电极 607 之间发生对应于科里奥利力大小的电压，根据该电压的大小（科里奥利力）来检测角速度  $\omega$ 。

[0317] 在上述现有角速度传感器中，因为使用由水晶构成的压电体 600，所以压电常数低至  $-3\text{pC/N}$ ，并且，因为通过机械加工来形成固定部 600a 及振动部 600b，所以存在难以小型化、尺寸精度低的问题。

[0318] 相反，在根据本实施方式的角速度传感器中，因为检测角速度的部分（振动部 500b）由与上述实施方式 2 一样构成的压电元件构成，所以压电常数可相对上述现有角速度传感器增大 40 倍左右，并可实现非常小型化。另外，可使用薄膜形成技术来进行细微加工，使尺寸精度额外提高。并且，即使工业上批量生产，特性的再现性良好，差异小，耐压及可靠性好。

[0319] 另外，本实施方式的角速度传感器中，第一电极层 503、取向控制层 504、压电体层 505 及第二电极层 506 的材料若是上述实施方式 2 中所述的材料，则使用哪个都行。另外，如上述实施方式 1 所示，即使没有取向控制层 54，也可得到高性能的角速度传感器。

[0320] 并且，在本实施方式的角速度传感器中，虽在基板 500 中仅设置一组一对振动部 500b，但也可设置多组，检测绕沿各种方向延伸的多轴的角速度。

[0321] 另外，在本实施方式的角速度传感器中，在基板 500 的各振动部 500b 及固定部 500a 的振动部侧部分上，依次层叠第一电极层 503、取向控制层 504、压电体层 505 和第二电极层 506，但层叠这些层的部位也可仅是各振动部 500b 上。

[0322] 此外，在上述实施方式中，虽适用于喷墨头（喷墨式记录装置）及角速度传感器，但此外也可适用于薄膜电容器、非易失性存储器元件的电荷贮存电容器、各种致动器、红外线传感器、超声波传感器、压力传感器、加速度传感器、流量传感器、冲击传感器、压电变换器、压电点火元件、压电扬声器、压电麦克风、压电滤波器、压电拾波器、音叉振子、延迟线等。尤其是适用于盘装置用薄膜压电体致动器（例如参照特开 2001-332041 号公报）中，其中，在对于在基板上设置的对盘装置（用于计算机的存储装置等）中旋转驱动的盘记录或再现信息的头的头支持机构中，通过设置在该基板上的薄膜压电体元件，使基板变形，使该头变位。即，上述薄膜压电体元件依次层叠与上述实施方式说明的一样构成的第一电极层、取向控制层、压电体层和第二电极层，第二电极层接合在上述基板上。

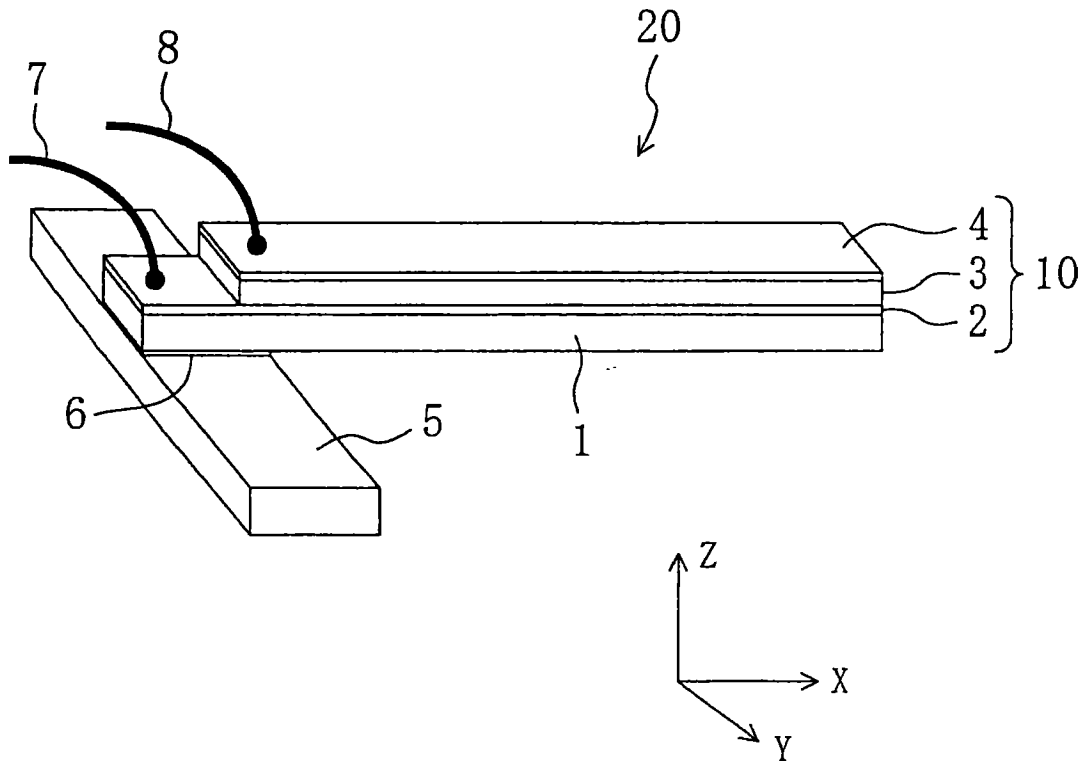


图 1

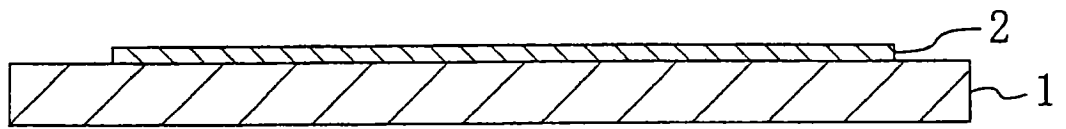


图2A

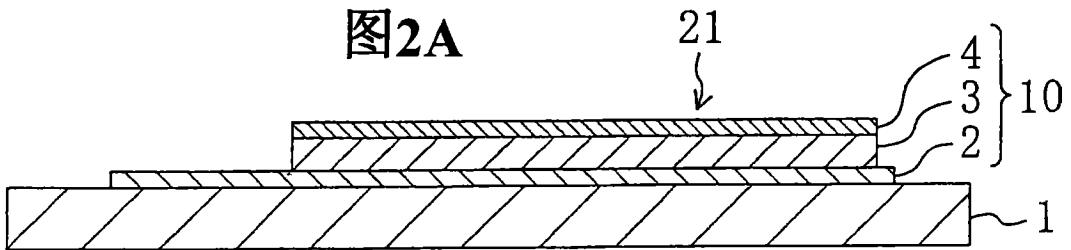


图2B

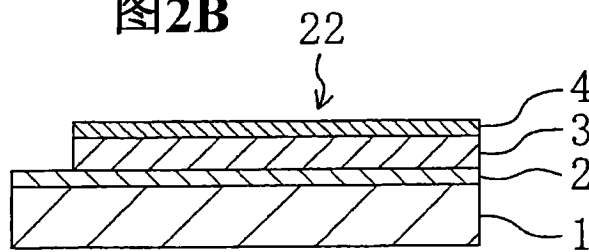


图2C

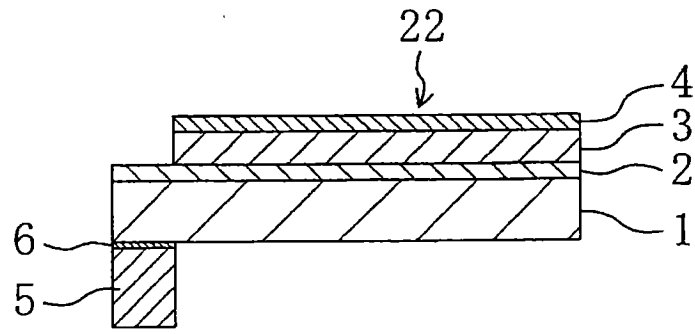


图 2D

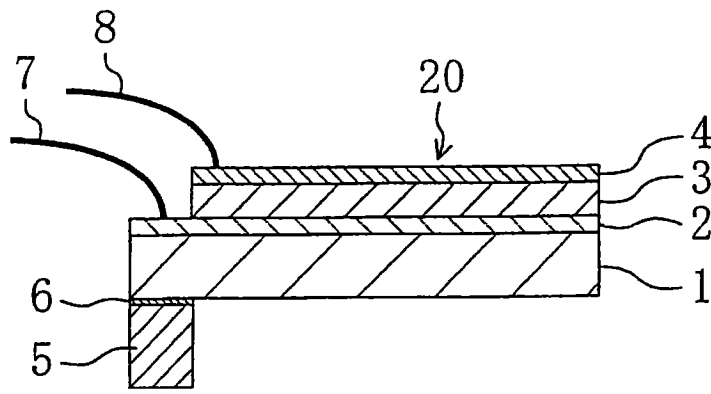


图 2E

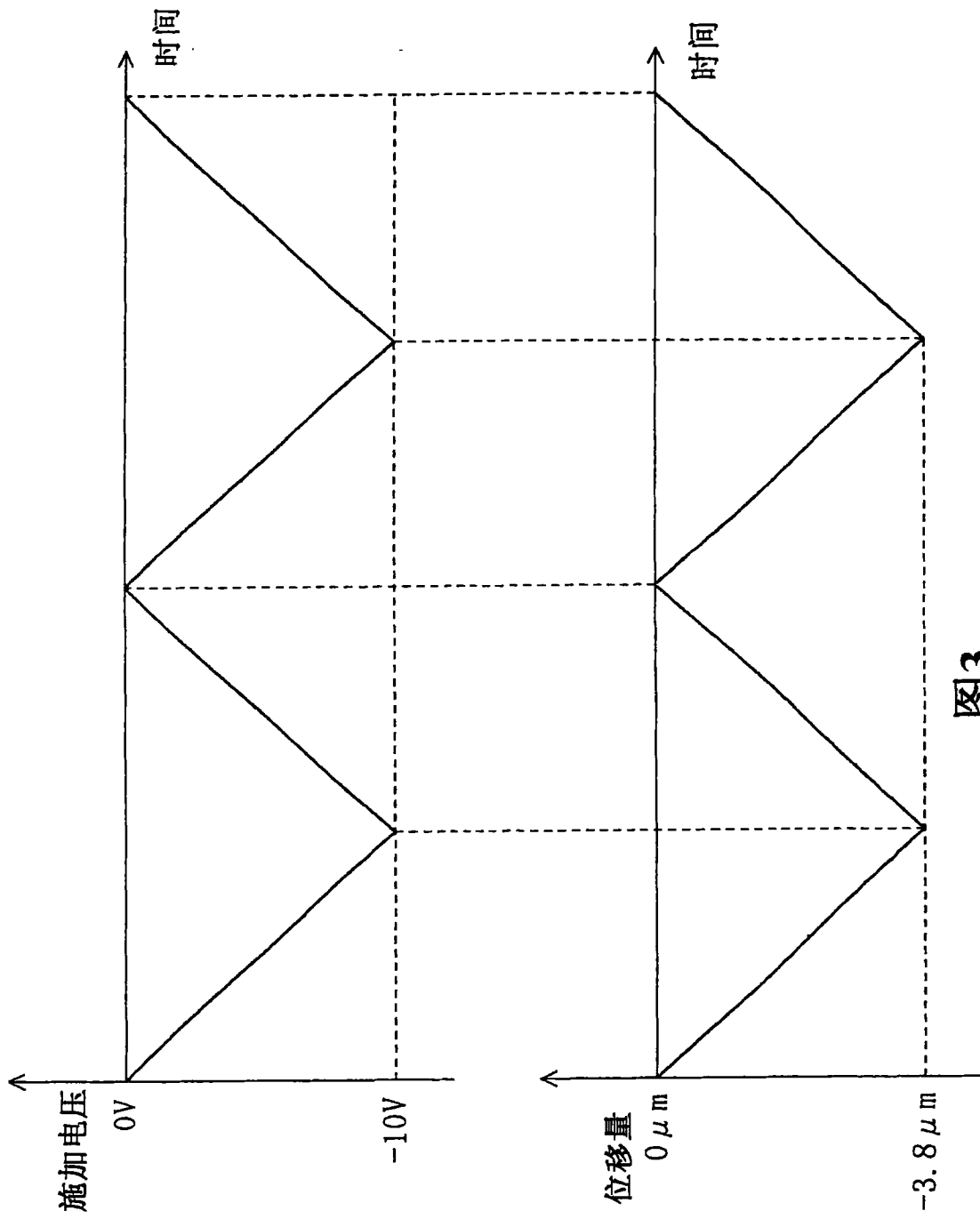


图3



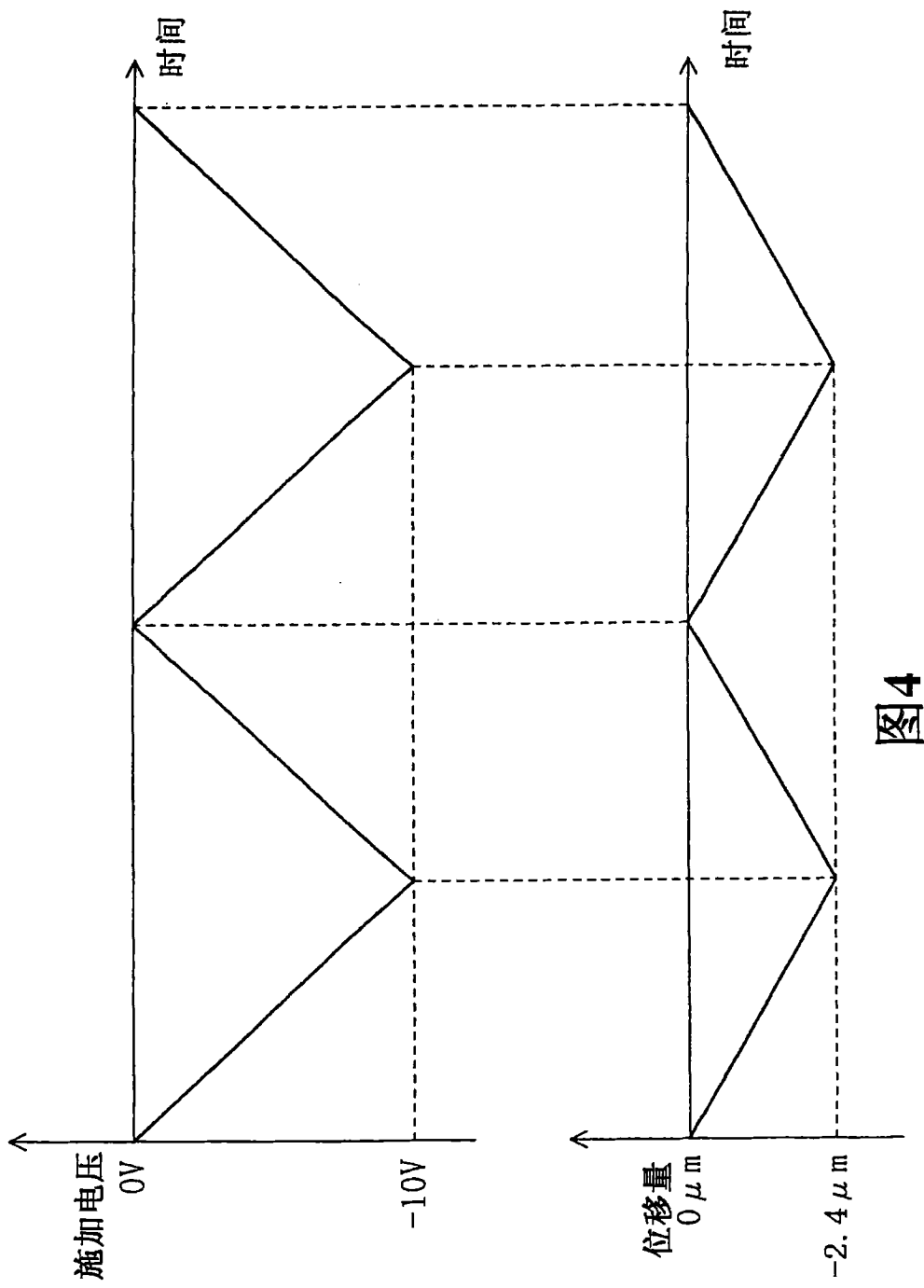


图4

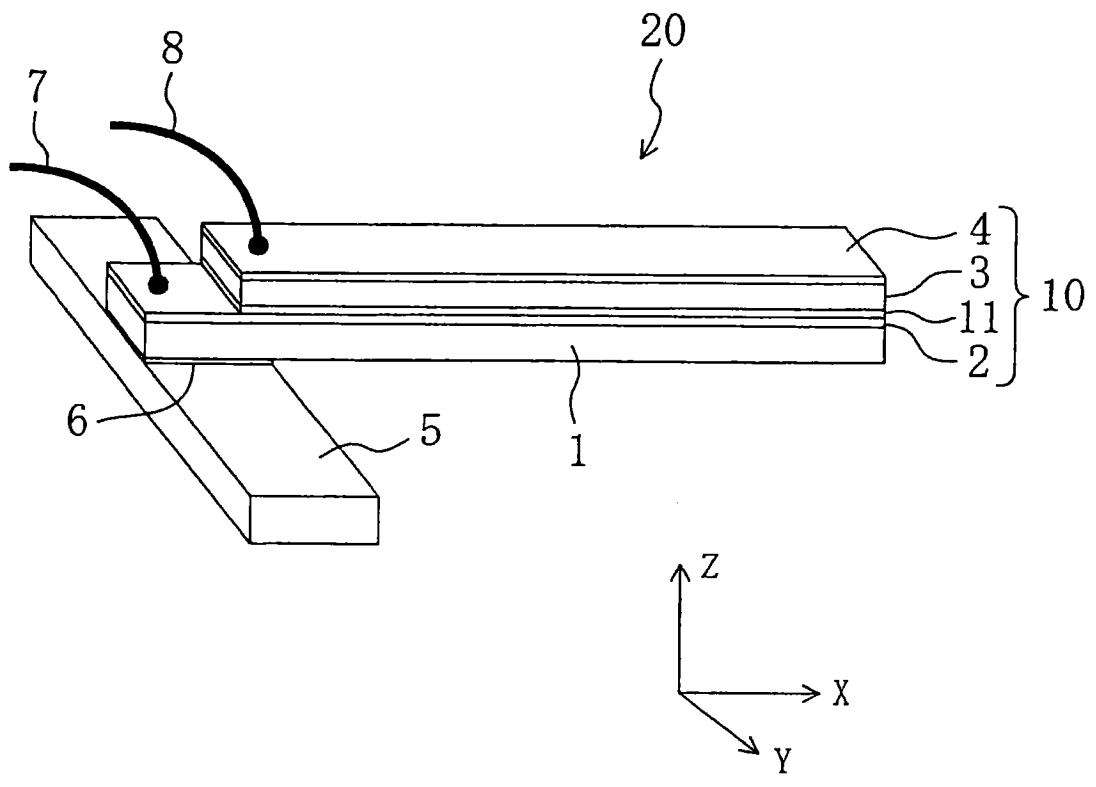


图 5

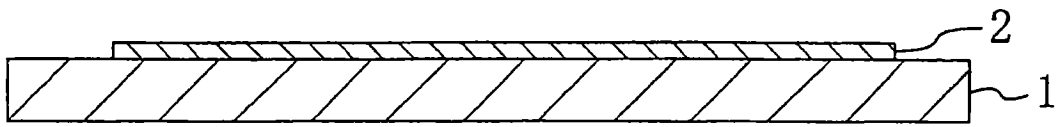


图6A

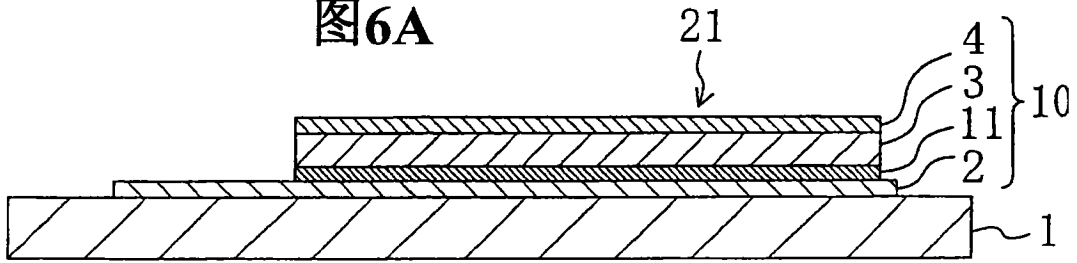


图6B

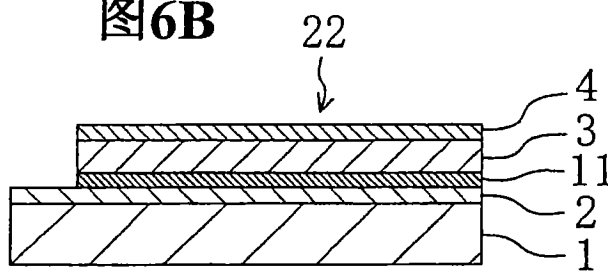


图6C

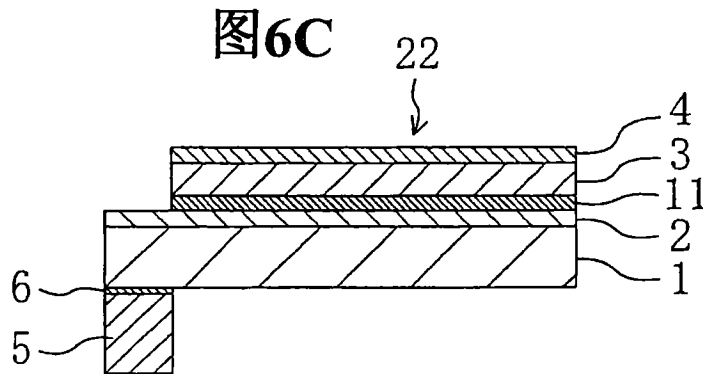


图6D

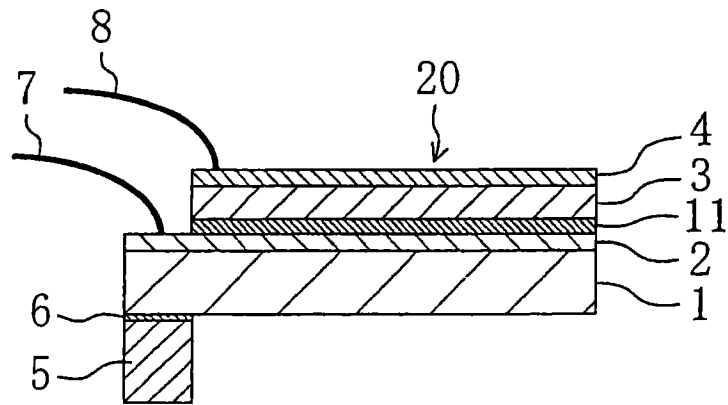


图 6E

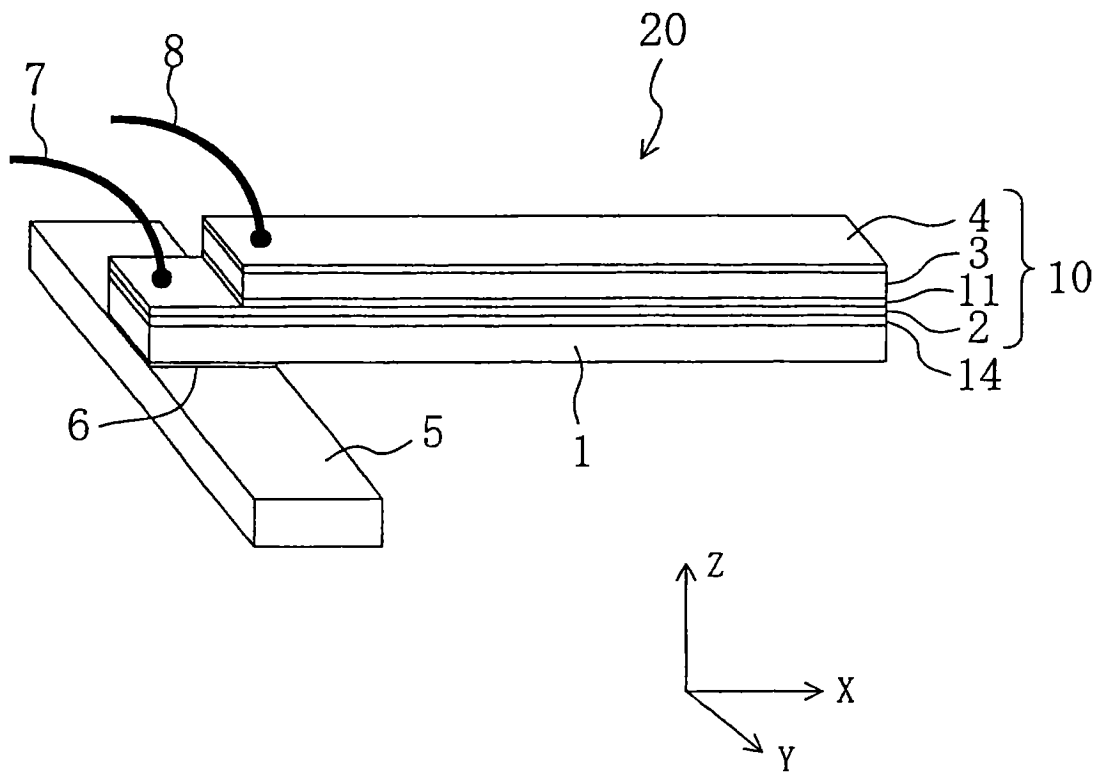


图 7

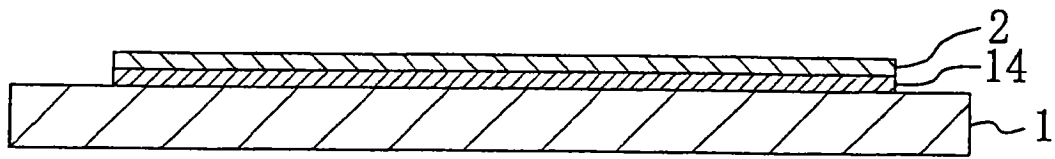


图8A

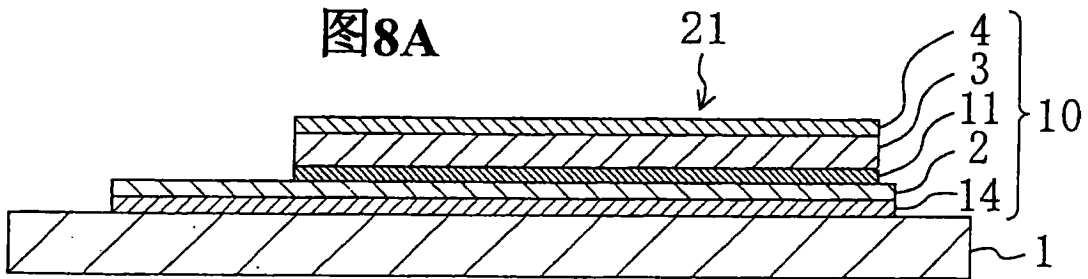


图8B

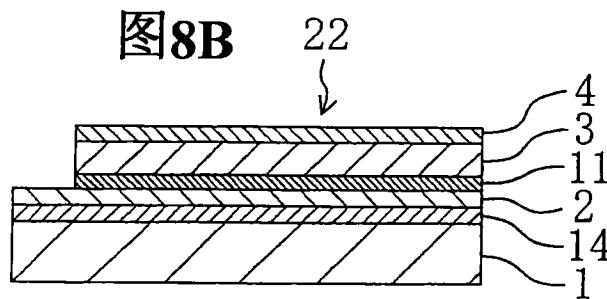


图8C

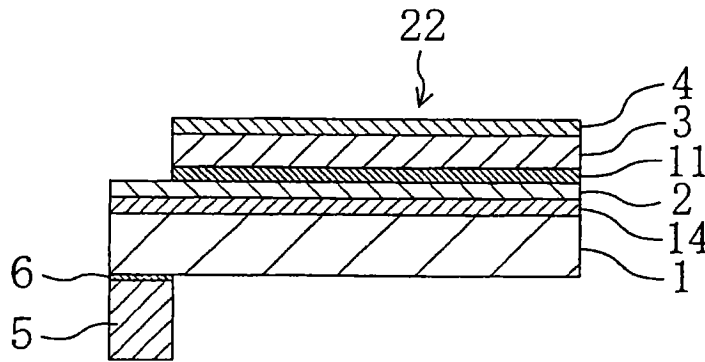


图 8D

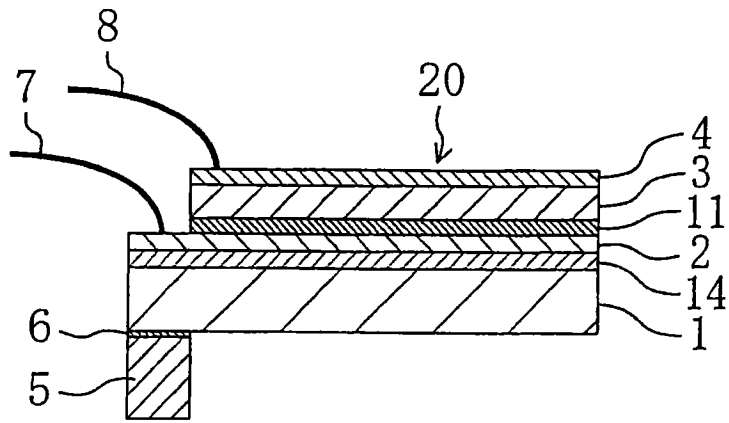


图 8E

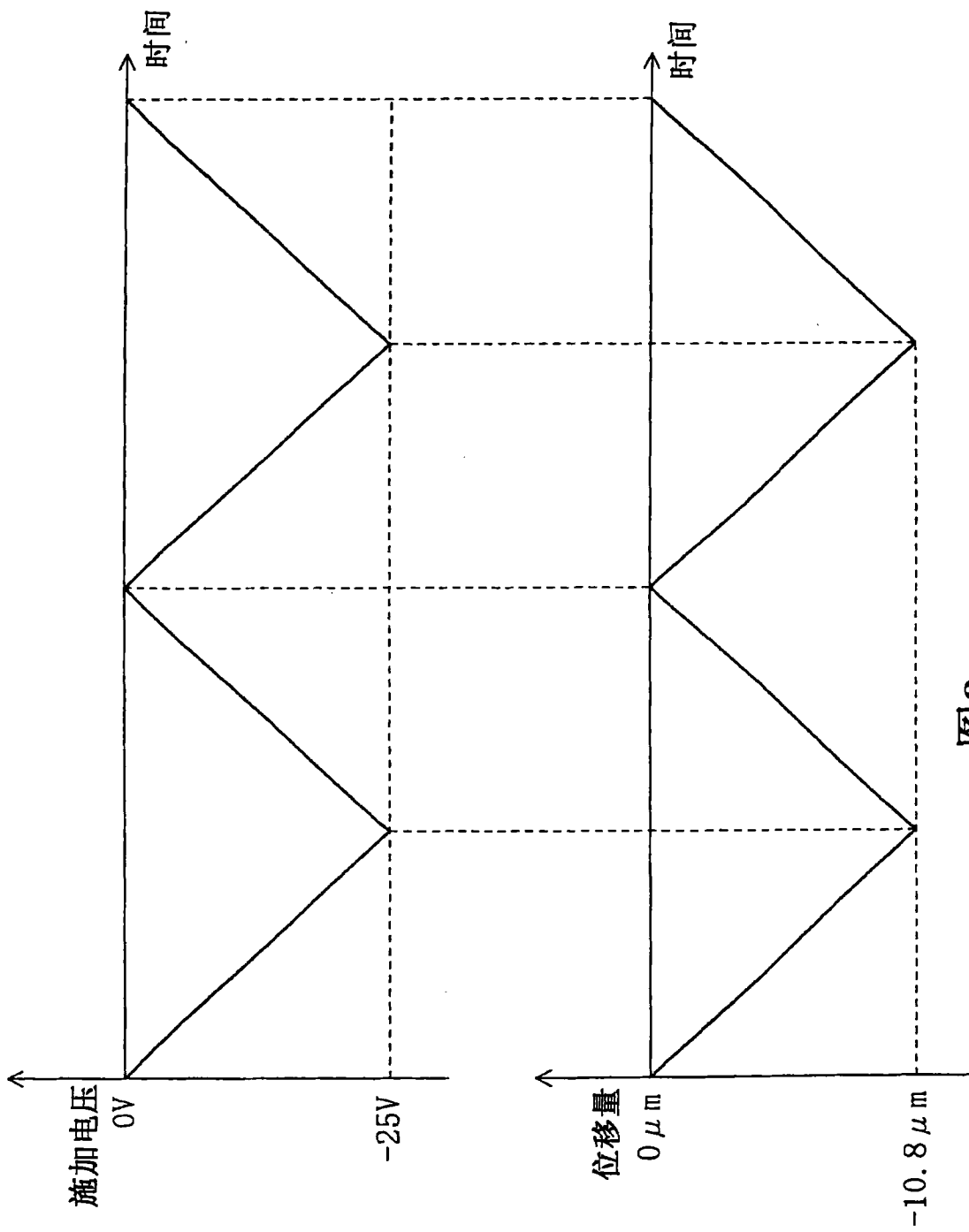


图9

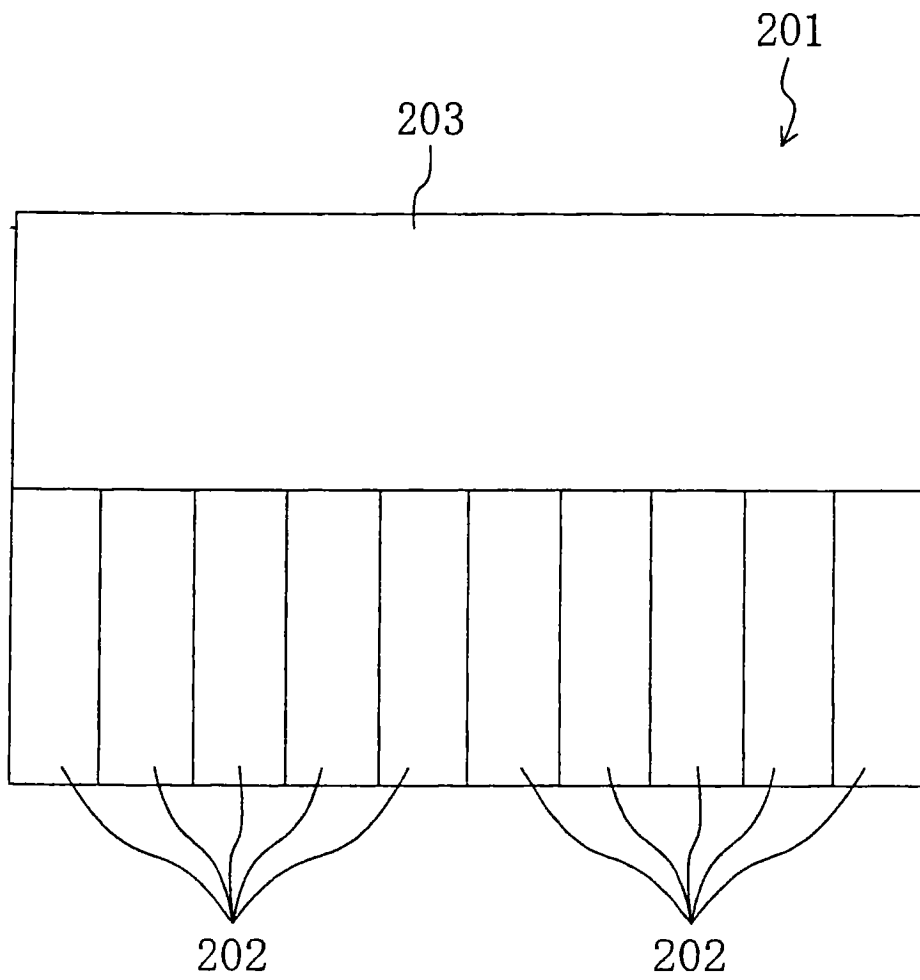


图 10



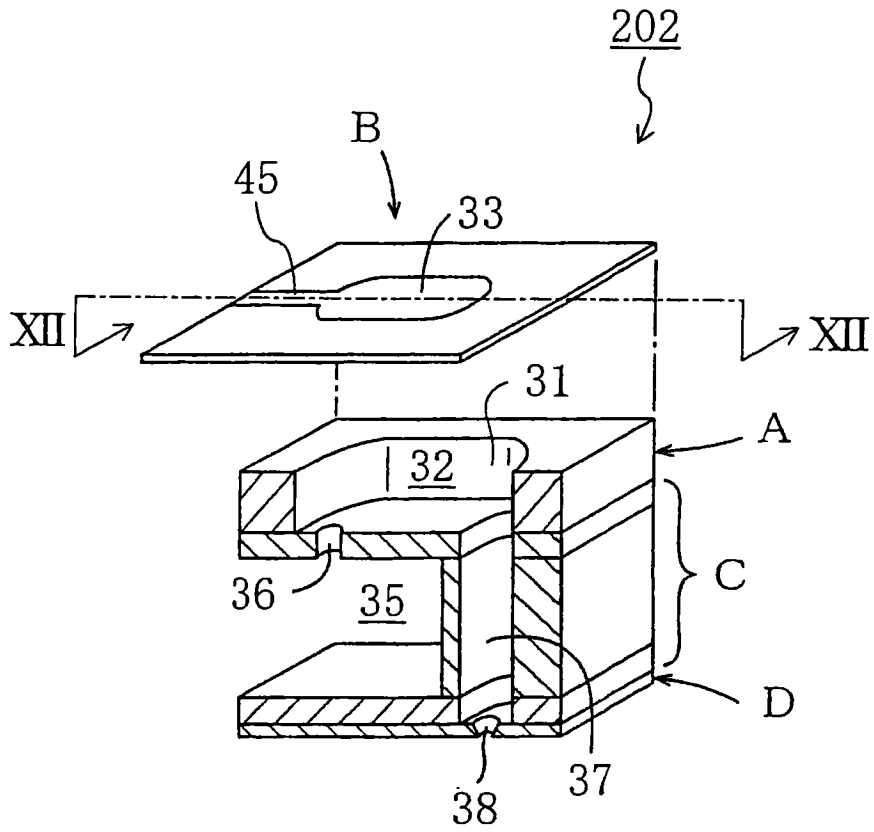


图 11

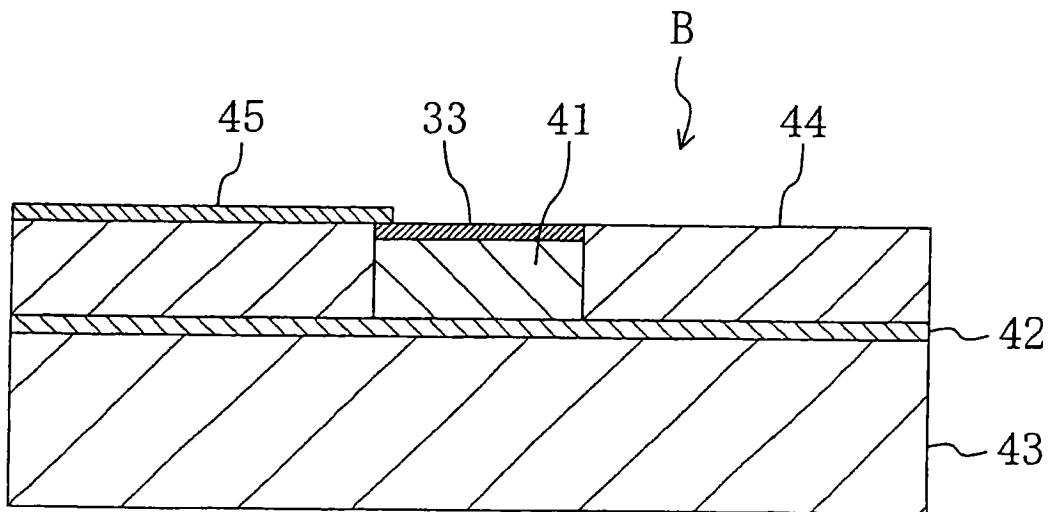


图 12

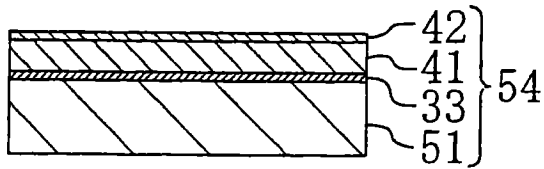


图 13A

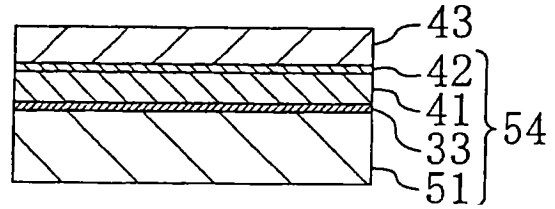


图 13B

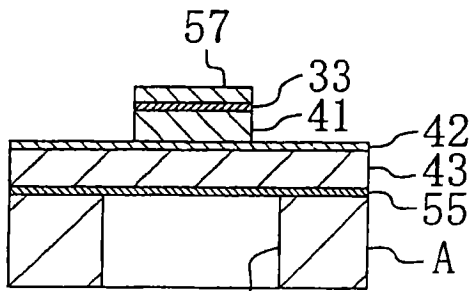


图13F 31

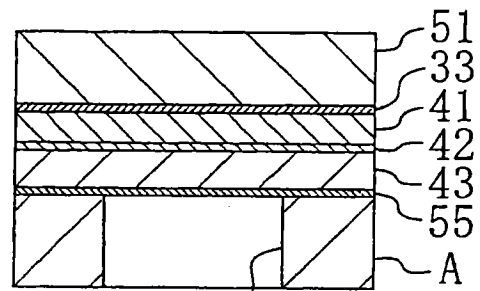


图13C 31

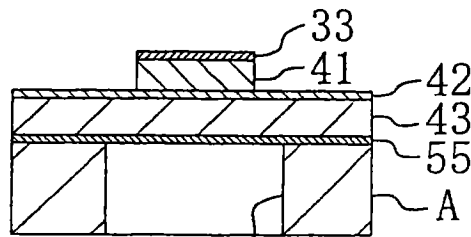


图13G 31

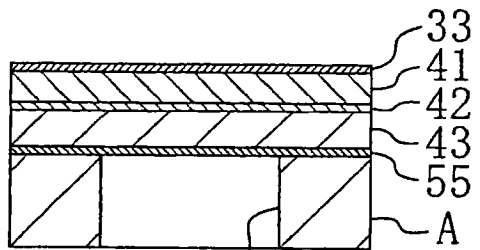


图13D 31

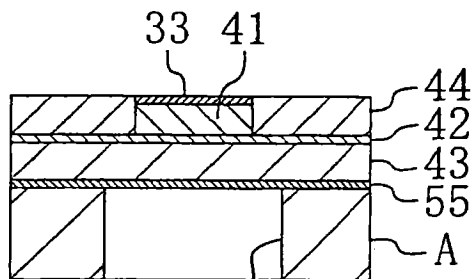


图13H 31

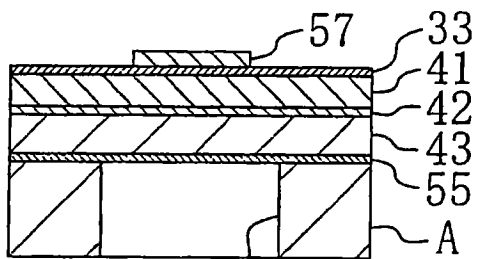


图13E 31

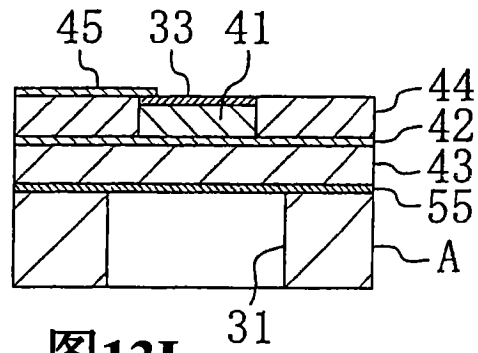


图13I

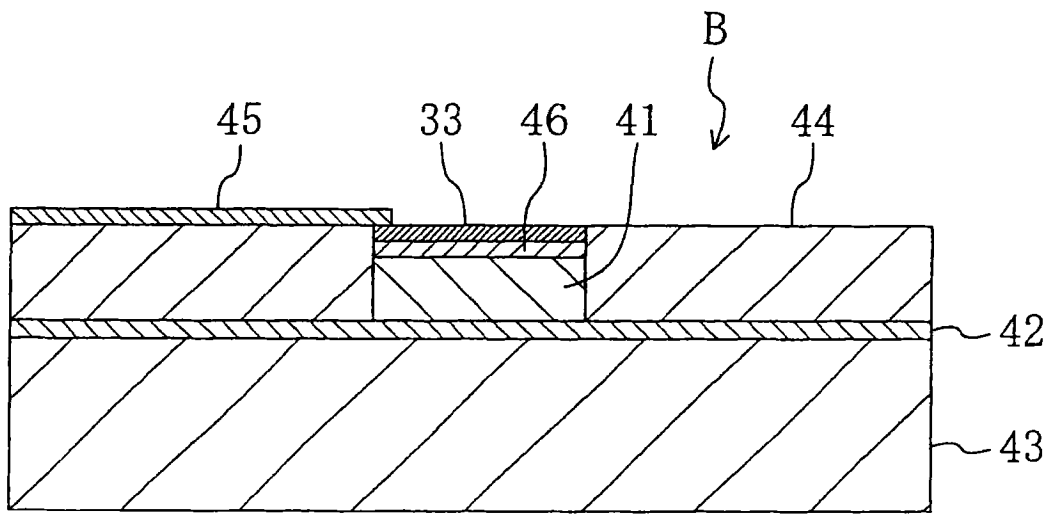


图 14

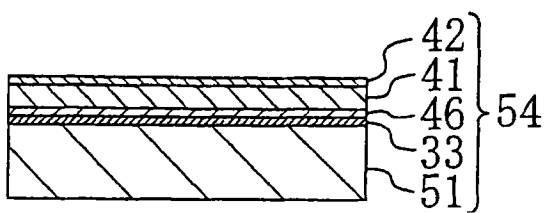


图 15A

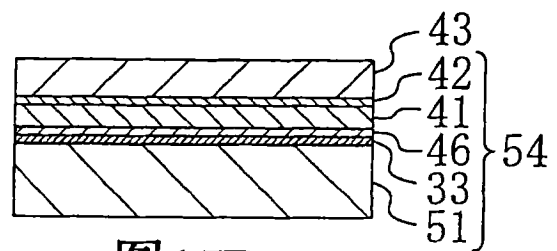


图15B

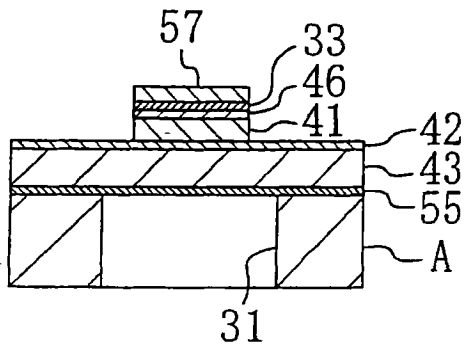


图 15F

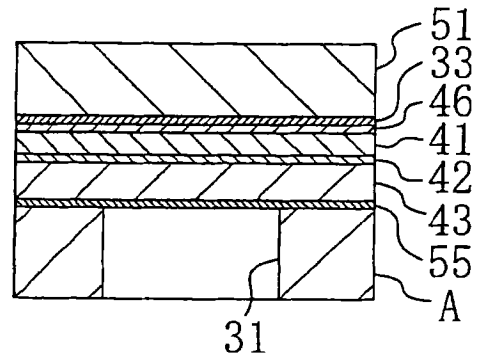


图 15C

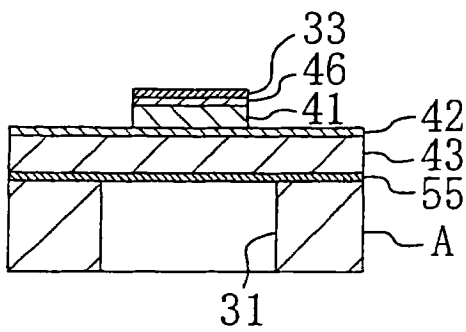


图 15G

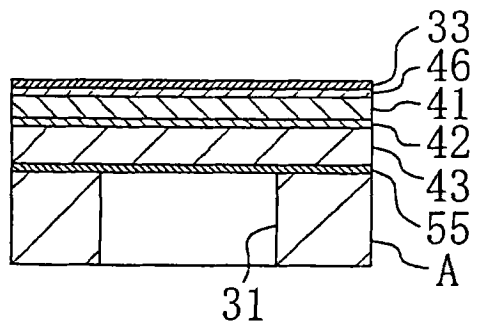


图 15D

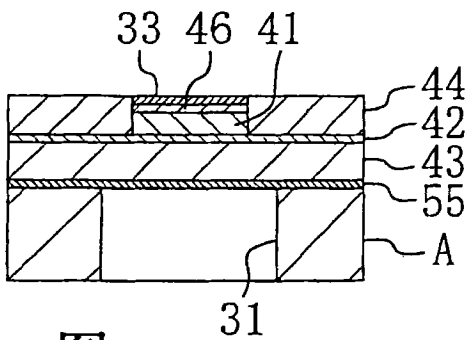


图15H

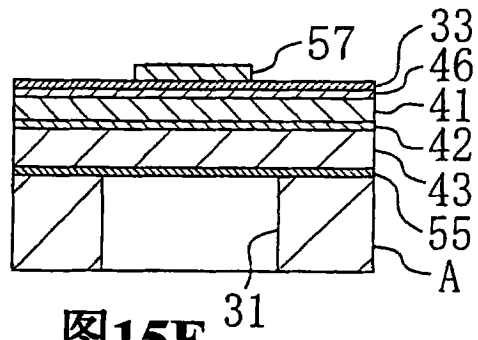


图15E

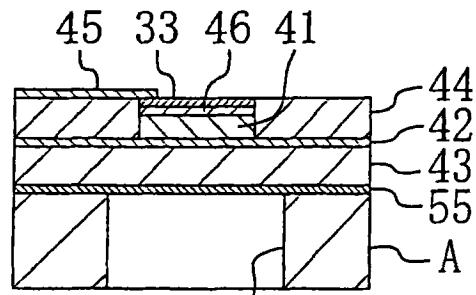


图15I

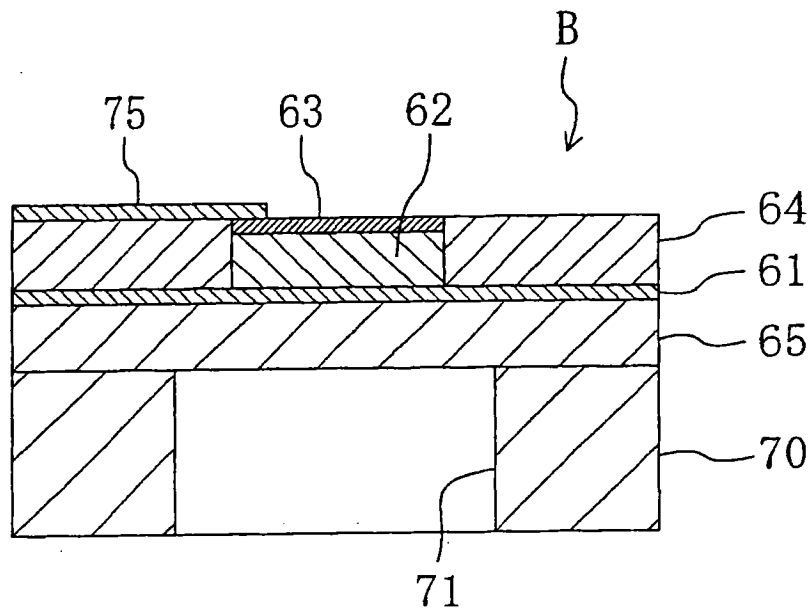


图 16

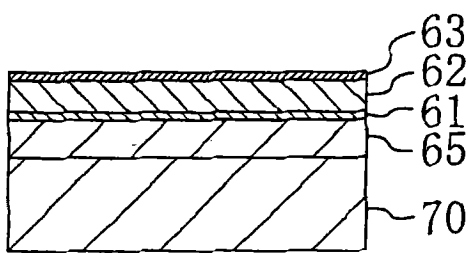


图 17A

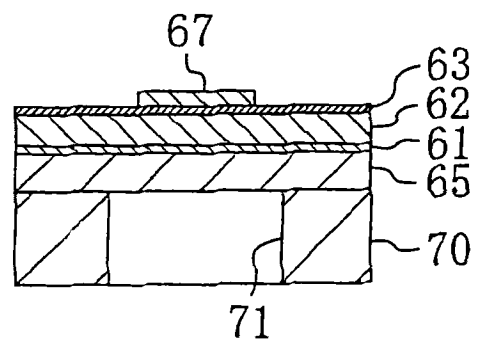


图 17E

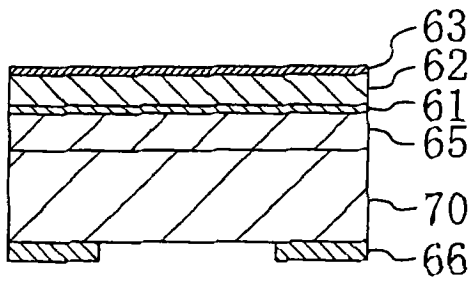


图 17B

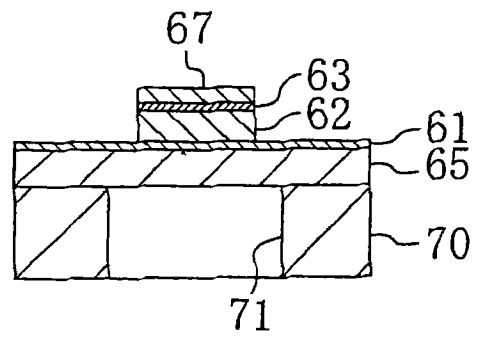


图 17F

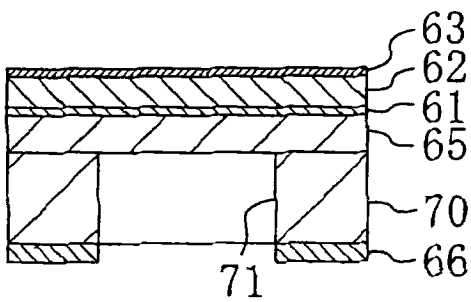


图 17C

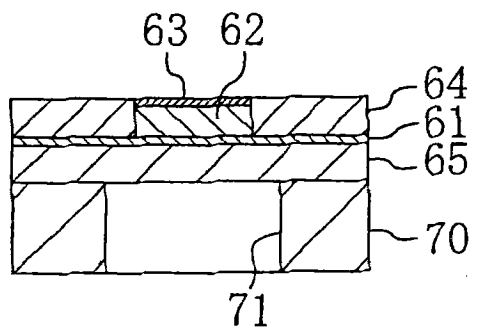


图 17G

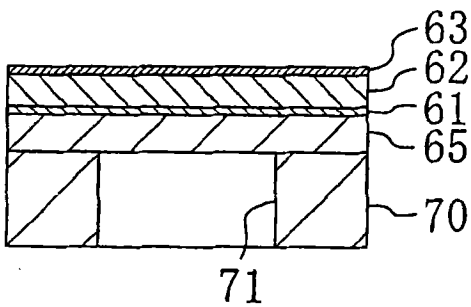


图 17D

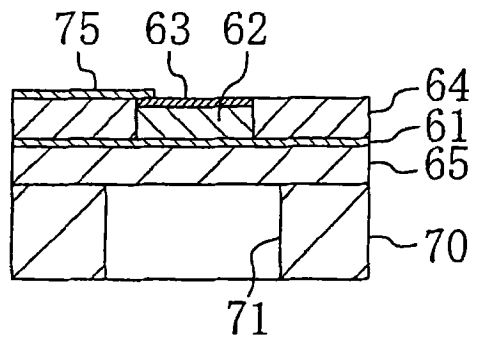


图 17H

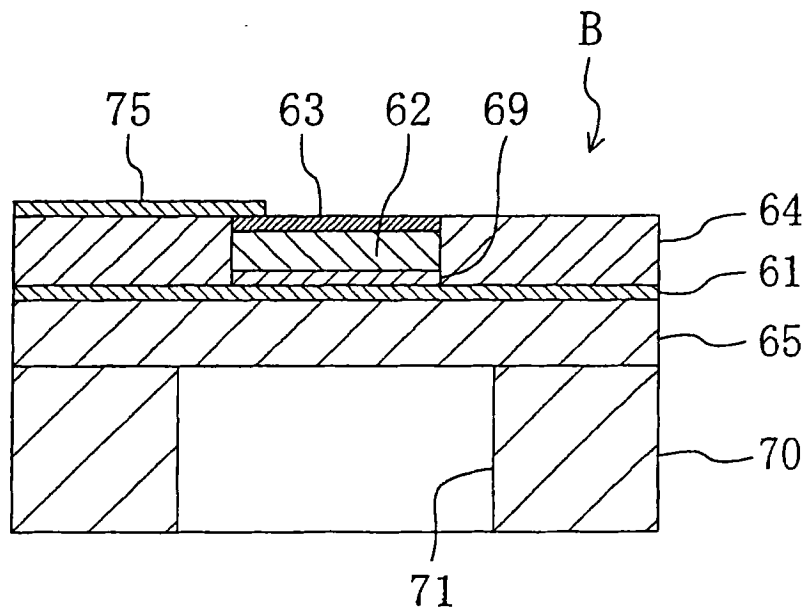


图 18

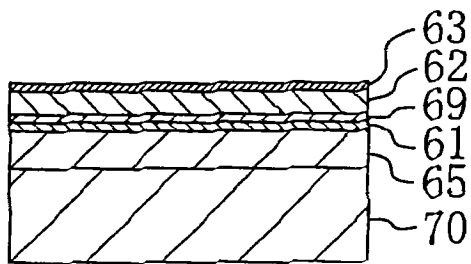


图 19A

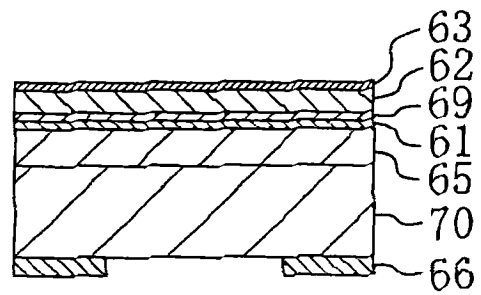


图 19B

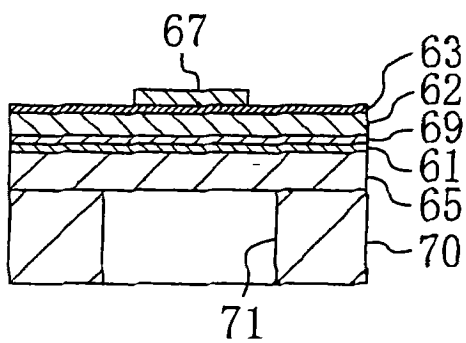


图 19E

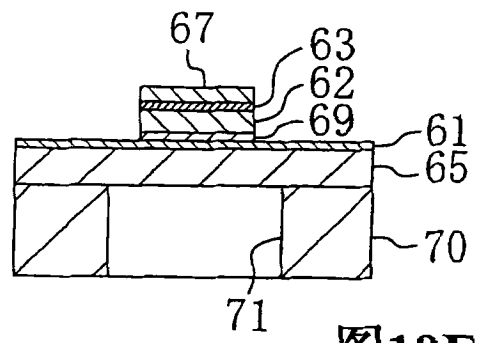


图 19F

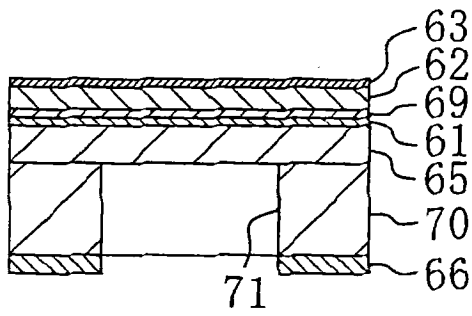


图 19C

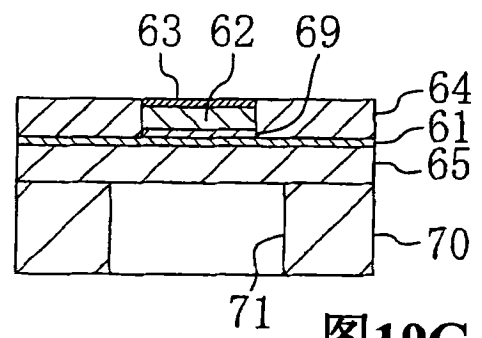


图 19G

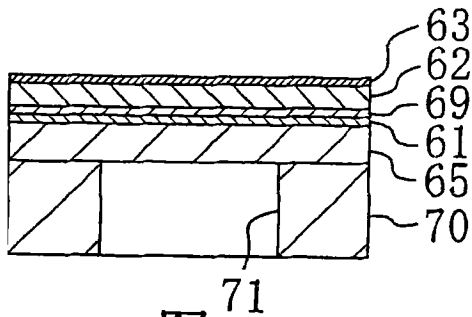


图 19D

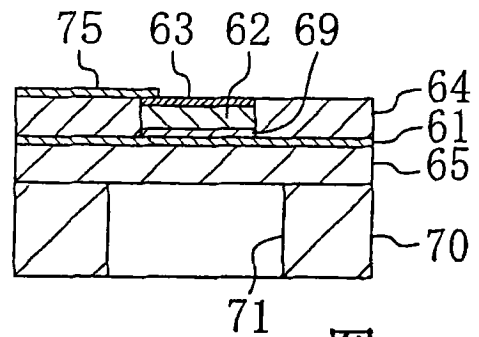


图 19H



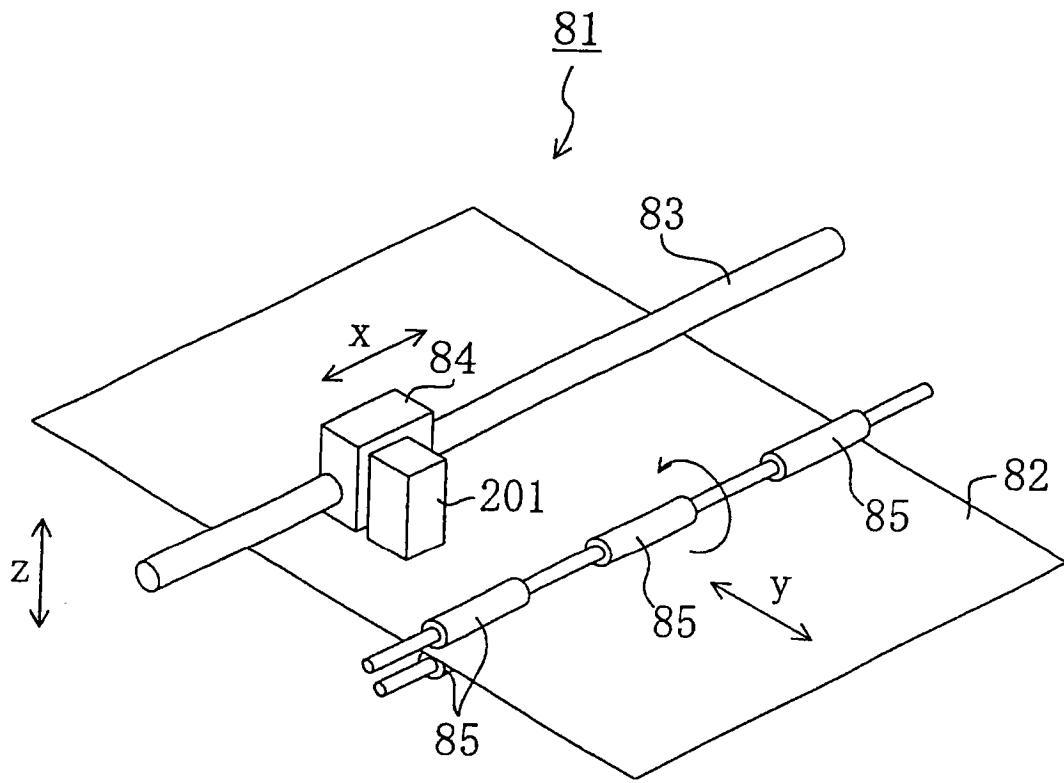


图 20

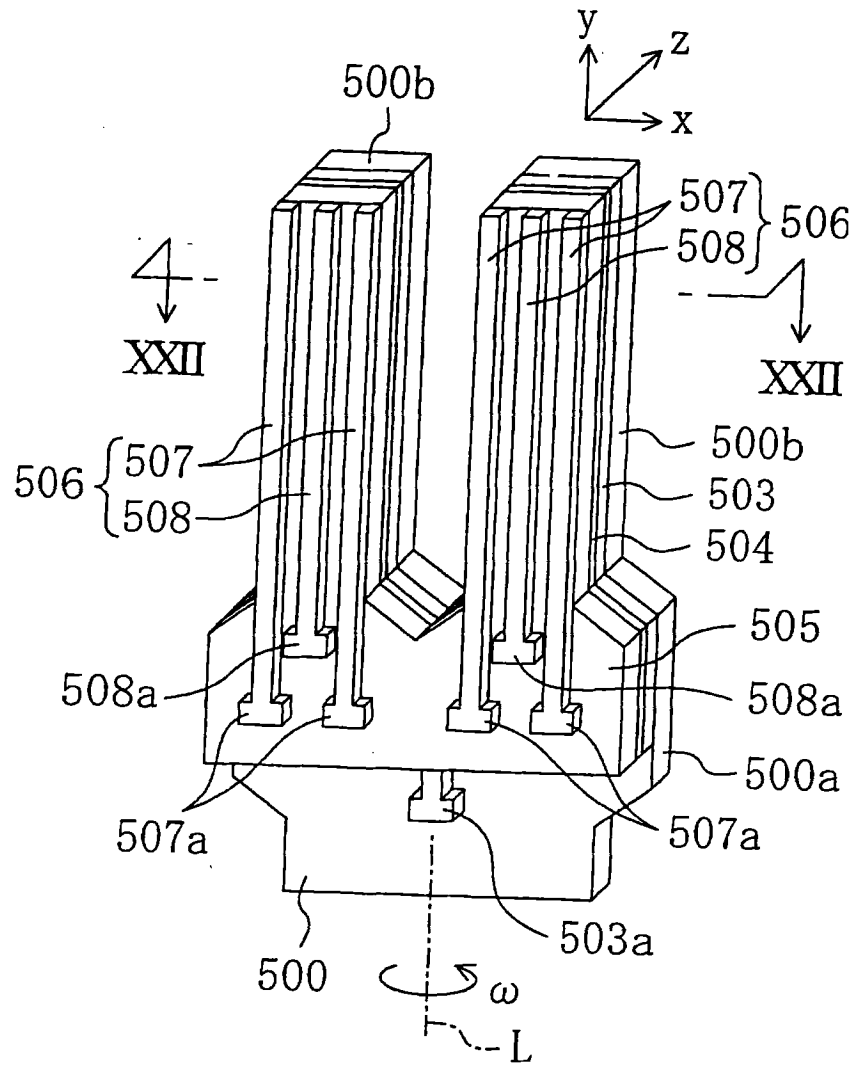


图 21

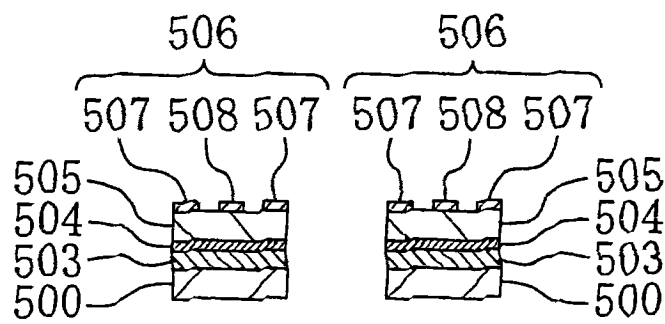


图 22

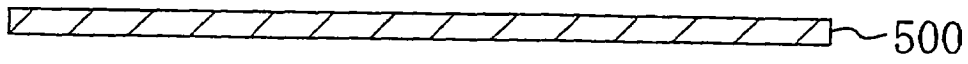


图 23A

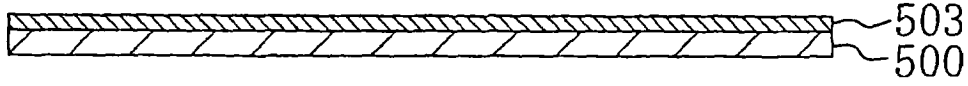


图 23B

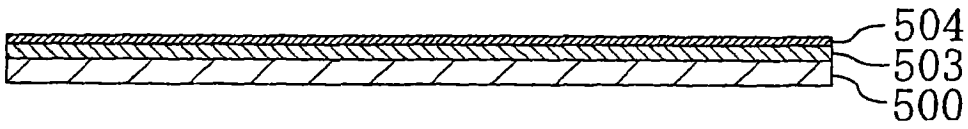
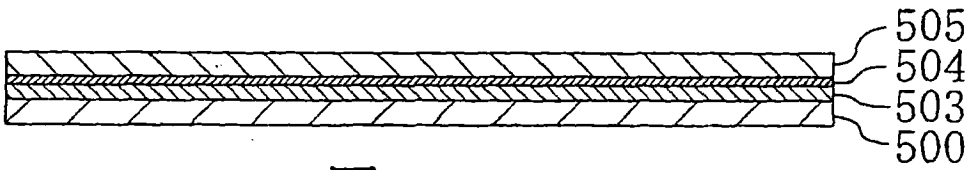


图 23C



**图23D**

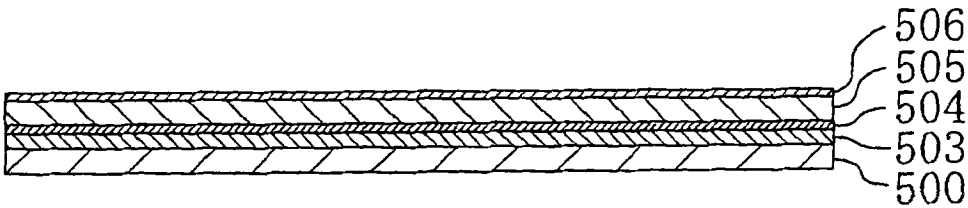


图 23E

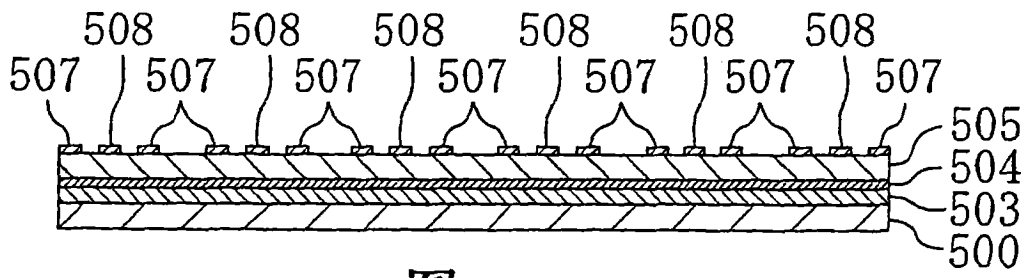


图23F

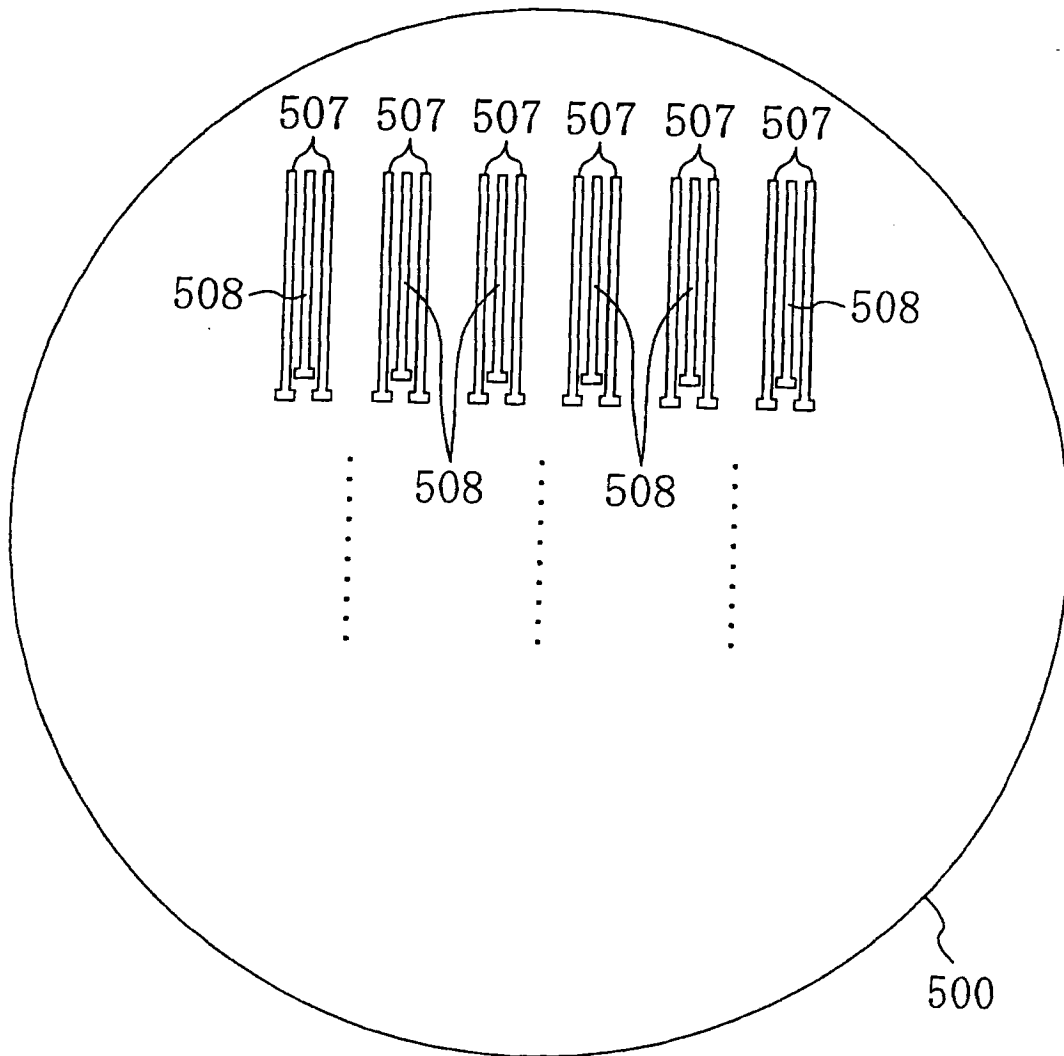


图 24

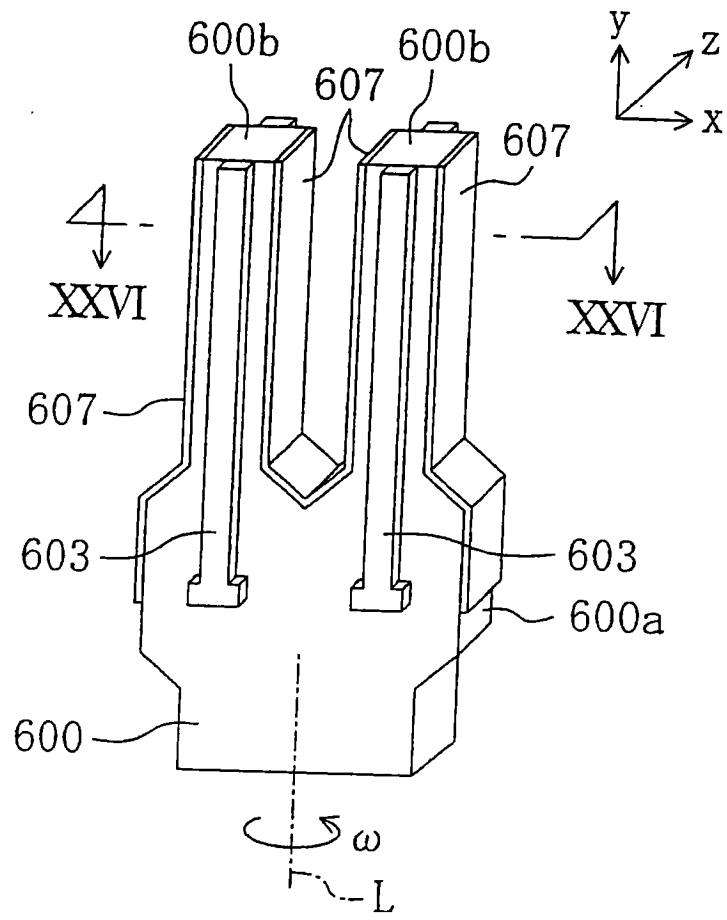


图 25

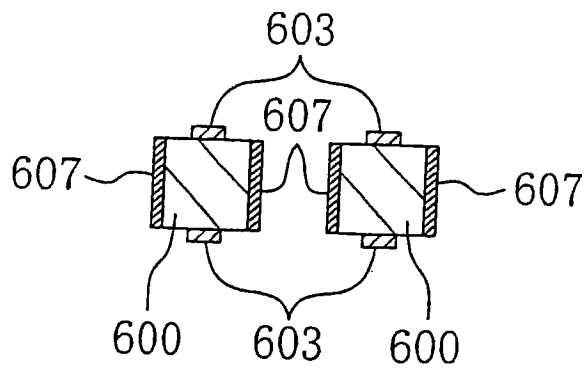


图 26