



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104768747 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201380056974. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 23

B32B 18/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C04B 35/49(2006. 01)

2012-242782 2012. 11. 02 JP

C04B 35/634(2006. 01)

C04B 35/468(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/079475 2013. 10. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/069549 EN 2014. 05. 08

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 上林彰 斋藤宏 大志万香菜子

林润平

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李英

权利要求书1页 说明书30页 附图12页

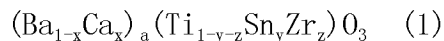
(54) 发明名称

压电材料、压电元件和电子设备

(57) 摘要

本发明提供无铅压电材料,其在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数和机械品质因数。该压电材料主要由具有通式(1)的钙钛矿型金属氧化物组成,其中将锰引入该金属氧化物中,并且Mn含量为0.12重量份-0.40重量份,基于金属,每100重量份的该金属氧化物。 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ (1) ($1.00 \leq a \leq 1.01$, $0.125 \leq x \leq 0.300$, $0 < y \leq 0.020$, 和 $0.041 \leq z \leq 0.069$)。

1. 压电材料,包括:具有通式(1)的钙钛矿型金属氧化物,其中将锰引入该金属氧化物中,并且Mn含量为0.12重量份-0.40重量份,基于金属,每100重量份的该金属氧化物,



$1.00 \leq a \leq 1.01$, $0.125 \leq x \leq 0.300$, $0 < y \leq 0.020$, 和 $0.041 \leq z \leq 0.069$ 。

2. 根据权利要求1的压电材料,其中通式(1)中的z等于或小于 $-2y+0.100$ 。

3. 根据权利要求1或2的压电材料,其中该压电材料在 -25°C 至 100°C 的范围内不具有结构相变温度。

4. 根据权利要求1-3的任一项的压电材料,其中该压电材料含有具有 $1\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 的平均当量圆直径的晶粒。

5. 根据权利要求1-4的任一项的压电材料,其中该压电材料具有93%-100%的相对密度。

6. 根据权利要求1-5的任一项的压电材料,其中100重量份的该压电材料含有基于金属、0.10重量份以下的Mg作为辅助成分。

7. 压电元件,包括:第一电极;压电材料;和第二电极,其中该压电材料是根据权利要求1-6的任一项的压电材料。

8. 多层压电元件,包括彼此在其上交替地层叠的压电材料层和电极层,该电极层包括内部电极,其中该压电材料层由根据权利要求1-6的任一项的压电材料形成。

9. 排液头,包括:液室;和与该液室连通的排出口,其中该液室具有振动单元,该振动单元包括根据权利要求7的压电元件或者根据权利要求8的多层压电元件。

10. 排液装置,包括:用于转移介质的安装部;和根据权利要求9的排液头。

11. 超声波马达,包括:振动部件,该振动部件包括根据权利要求7的压电元件或者根据权利要求8的多层压电元件;和与该振动部件接触的移动体。

12. 光学装置,包括驱动单元,该驱动单元包括根据权利要求11的超声波马达。

13. 振动装置,包括振动部件,该振动部件包括根据权利要求7的压电元件或者根据权利要求8的多层压电元件。

14. 除尘器件,包括振动单元,该振动单元包括在隔膜上设置的根据权利要求13的振动装置。

15. 摄像装置,包括:根据权利要求14的除尘器件;和摄像元件单元,其中该除尘器件在该摄像元件单元的受光表面上包括隔膜。

16. 电子设备,包括压电声部件,该压电声部件包括根据权利要求7的压电元件或者根据权利要求8的多层压电元件。

压电材料、压电元件和电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及压电材料,更具体地,涉及无铅压电材料。本发明还涉及各自包括该压电材料的压电元件、多层压电元件、排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘器件、摄像装置和电子设备。

背景技术

[0002] 通常,压电材料为 ABO_3 钙钛矿型金属氧化物,例如锆酸钛酸铅(以下称为“PZT”)。但是,PZT含有铅作为A位点元素,并且其对环境的影响视为问题。因此,需要无铅钙钛矿型金属氧化物的压电材料。

[0003] 一种已知的无铅钙钛矿型金属氧化物的压电材料是钛酸钡。为了改善钛酸钡的特性,开发了基于钛酸钡的材料。PTL 1和NPL 1公开了具有改善的压电性的材料,其中钛酸钡的A位点部分地被Ca置换并且B位点部分地被Zr置换。但是,这些材料不利地具有低达80℃以下的居里温度,因此在高温环境下例如夏季的汽车中引起去极化和压电性的劣化。而且,由于它们的低机械品质因数,在施加交流电压时这些材料不利地引起去极化。

[0004] PTL 2和NPL 2公开了如下材料,其中钛酸钡的A位点部分地被Ca置换并且向其中添加Mn、Fe或Cu。这些材料具有比钛酸钡高的机械品质因数,但不利地具有差的压电性。

[0005] 引用列表

[0006] 专利文献

[0007] PTL 1:日本专利公开 No. 2009-215111

[0008] PTL 2:日本专利公开 No. 2010-120835

[0009] 非专利文献

[0010] NPL 1:Journal of Applied Physics,2011,109,054110-1至054110-6

[0011] NPL 2:Japanese Journal of Applied Physics,2010,第49卷,09MD03-1至09MD03-4

发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 本发明解决这些问题并且提供无铅压电材料,其在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数和机械品质因数。

[0014] 本发明还提供各自包括该压电材料的压电元件、多层压电元件、排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘器件、摄像装置和电子设备。

[0015] 根据本发明的一个方面的压电材料主要由具有下述通式(1)的钙钛矿型金属氧化物组成,其中将锰引入该金属氧化物中,并且Mn含量为0.12重量份-0.40重量份,基于金属,每100重量份的该金属氧化物。

[0016] $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3$ (1)

[0017] $(1.00 \leq a \leq 1.01, 0.125 \leq x \leq 0.300, 0 < y \leq 0.020, \text{和 } 0.041 \leq z \leq 0.069)$

[0018] 根据本发明的一个方面的压电元件包括第一电极、压电材料和第二电极,其中该压电材料是上述的压电材料。

[0019] 根据本发明的一个方面的多层压电元件包括彼此在其上交替地层叠的压电材料层和电极层。该电极层包括内部电极。该压电材料层由上述的压电材料形成。

[0020] 根据本发明的一个方面的排液头包括液室和与该液室连通的排出口。该液室具有包括上述的压电元件或多层压电元件的振动单元。

[0021] 根据本发明的一个方面的排液装置包括用于转移介质 (transfer medium) 的安装部 (mounting portion) 和上述的排液头。

[0022] 根据本发明的一个方面的超声波马达包括振动部件和与该振动部件接触的移动体。该振动部件包括上述的压电元件或多层压电元件。

[0023] 根据本发明的一个方面的光学装置包括驱动单元,该驱动单元包括上述的超声波马达。

[0024] 根据本发明的一个方面的振动装置包括振动部件,该振动部件包括上述的压电元件或多层压电元件。

[0025] 根据本发明的一个方面的除尘器件包括振动部件,该振动部件包括上述的压电元件或多层压电元件。

[0026] 根据本发明的一个方面的摄像装置包括上述的除尘器件和摄像元件单元,其中该除尘器件在该摄像元件单元的受光表面上包括振动单元。

[0027] 根据本发明的一个方面的电子设备包括压电声部件,该压电声部件包括上述的压电元件或多层压电元件。

附图说明

[0028] 图 1 是根据本发明的实施方案的压电元件的示意图。

[0029] 图 2A 是根据本发明的实施方案的多层压电元件的横截面示意图。图 2B 是根据本发明的另一实施方案的多层压电元件的横截面示意图。

[0030] 图 3A 是根据本发明的实施方案的排液头的示意图。图 3B 是图 3A 中所示的排液头的透视示意图。

[0031] 图 4 是根据本发明的实施方案的排液装置的示意图。

[0032] 图 5 是根据本发明的实施方案的排液装置的示意图。

[0033] 图 6A 是根据本发明的实施方案的超声波马达的示意图。图 6B 是根据本发明的另一实施方案的超声波马达的示意图。

[0034] 图 7A 和 7B 是根据本发明的实施方案的光学装置的示意图。

[0035] 图 8 是根据本发明的实施方案的光学装置的示意图。

[0036] 图 9A 和 9B 是包括根据本发明的实施方案的振动装置的除尘器件的示意图。

[0037] 图 10A 是根据本发明的实施方案的除尘器件的压电元件的透视示意图。图 10B 是图 10A 中所示的压电元件的侧视图。图 10C 是图 10A 中所示的压电元件的透视示意图。

[0038] 图 11A 和 11B 是表示根据本发明的实施方案的除尘器件的振动原理的示意图。

[0039] 图 12 是根据本发明的实施方案的摄像装置的示意图。

[0040] 图 13 是根据本发明的实施方案的摄像装置的示意图。

[0041] 图 14 是根据本发明的实施方案的电子设备的示意图。

[0042] 图 15 是表示根据本发明的实施例 1-23 和比较例 1-7 的压电材料的 y - 值和 z - 值之间的关系的关系的相图。由虚线包围的 y - 值和 z - 值在权利要求 1 的范围内。

具体实施方式

[0043] 以下对本发明的实施方案进行说明。

[0044] 根据本发明的一个实施方案的压电材料主要由具有下述通式 (1) 的钙钛矿型金属氧化物组成, 其中在该金属氧化物中引入锰, 并且 Mn 含量为 0.12 重量份 -0.40 重量份, 基于金属, 每 100 重量份的该金属氧化物。

[0045] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ (1)

[0046] $(1.00 \leq a \leq 1.01, 0.125 \leq x \leq 0.300, 0 < y \leq 0.020, \text{和 } 0.041 \leq z \leq 0.069)$

[0047] (钙钛矿金属氧化物)

[0048] 本文中使用的术语“钙钛矿型金属氧化物”是指具有钙钛矿结构的金属氧化物, 其理想地为立方结构, 如 Iwanami Rikagaku Jiten, 第 5 版 (Iwanami Shoten, 于 1998 年 2 月 20 日出版) 中所述。具有钙钛矿结构的金属氧化物通常由化学式 ABO_3 表示。钙钛矿型金属氧化物中, 离子形式的元素 A 和 B 分别占据称为 A 位点和 B 位点的晶胞的特定位置。对于立方晶胞, 元素 A 占据立方体的顶点, 元素 B 占据立方体的体心位置。作为氧阴离子的元素 O 占据立方体的面心位置。

[0049] 具有通式 (1) 的金属氧化物中, A 位点处的金属元素为 Ba 和 Ca, B 位点处的金属元素为 Ti、Zr 和 Sn。Ba 和 Ca 的一部分可占据 B 位点。同样, Ti 和 Zr 的一部分可占据 A 位点。但是, Sn 不应占据 A 位点, 原因在于这损害压电性。

[0050] 通式 (1) 中, 尽管 B 位点元素与元素 O 的摩尔比为 1:3, 但摩尔比的小的变动 (例如, 1.00:2.94 至 1.00:3.06) 在本发明的范围内, 条件是该金属氧化物具有钙钛矿结构作为主相。

[0051] 能够通过使用 X- 射线衍射或电子衍射的结构分析来确定金属氧化物的钙钛矿结构。

[0052] 根据本发明的实施方案的压电材料可具有任何形式, 例如陶瓷、粉末、单晶、膜或浆料。本文中使用的术语“陶瓷”是指含有金属氧化物作为基本成分并且通过热处理而烧结的晶粒的聚集体 (也称为块体), 即, 多晶材料。术语“陶瓷”也包括烧结后加工过的陶瓷。

[0053] (压电材料的主要成分)

[0054] 根据本发明的实施方案的压电材料中, 通式 (1) 的值 a , 表示 A 位点处的 Ba 和 Ca 的摩尔数与 B 位点处的 Ti、Zr 和 Sn 的摩尔数之比, 在 $1.00 \leq a \leq 1.01$ 的范围内。小于 1.00 的值 a 倾向于导致异常晶粒生长和材料的机械强度的降低。大于 1.01 的值 a 导致过高的晶粒生长温度, 使得不能在普通炉内进行材料的烧结。术语“使得不能进行材料的烧结”意味着压电材料具有低密度或含有许多孔隙和缺陷。值 a 优选在 $1.004 \leq a \leq 1.009$ 的范围内。

[0055] 通式 (1) 的值 x , 表示 A 位点处的 Ca 的摩尔比, 在 $0.125 \leq x \leq 0.300$ 的范围内。小于 0.125 的值 x 导致运转温度下的结构相变, 由此不利地影响耐久性。大于 0.300 的值 x 导致降低的压电性。值 x 优选在 $0.155 \leq x \leq 0.240$ 的范围内。

[0056] 通式 (1) 的值 z , 表示 B 位点处的 Zr 的摩尔比, 在 $0.041 \leq z \leq 0.069$ 的范围内。小于 0.041 的值 z 导致降低的压电性。大于 0.069 的值 z 导致低于 100℃ 的低居里温度 (T_C) 和高温下降低的压电性。

[0057] 通式 (1) 的值 y , 表示 B 位点处的 Sn 的摩尔比, 在 $0 < y \leq 0.020$ 的范围内。大于 0.020 的值 y 导致低于 100℃ 的低居里温度 (T_C) 和高温下降低的压电性。值 y 优选在 $0.005 \leq y \leq 0.020$ 的范围内。

[0058] B 位点处的 Zr 的摩尔比 z 和 Sn 的摩尔比 y 可满足 $z \leq -2y + 0.100$ 的关系。 $z > -2y + 0.100$ 可能导致低于 105℃ 的低居里温度 (T_C) 和高温下降低的压电性。

[0059] 本文中使用的术语“居里温度 (T_C)”是指使材料的铁电性失去的温度。通常, 在居里温度以上, 也使压电材料的压电性失去。可通过直接测定使铁电性失去的温度或者测定在非常小的交流电场中相对介电常数达到其最大值的温度来确定居里温度。

[0060] 可采用任何方法例如 X- 射线荧光光谱法、ICP 光谱法或原子吸收光谱法来确定根据本发明的实施方案的压电材料的组成。能够通过采用这些方法的任一种来确定该压电材料的元素的组成比和重量比。

[0061] 根据本发明的实施方案的压电材料的 Mn 含量为 0.12 重量份 -0.40 重量份, 基于金属, 每 100 重量份的该金属氧化物。根据本发明的实施方案的压电材料的 Mn 含量在该范围内时, 该压电材料具有改善的绝缘性和机械品质因数。术语“机械品质因数”是指作为振子的压电材料的评价中表示由振动导致的弹性损耗的系数。作为阻抗测定中共振曲线的锐度观察机械品质因数。因此, 机械品质因数是表示振子的共振的锐度的系数。绝缘性或机械品质因数的改善确保通过施加电压作为压电元件驱动压电材料时压电材料的长期可靠性。

[0062] 本文中 Mn 含量的上下文中使用的术语“基于金属”, 是指 Mn 金属与基于氧化物的 100 重量份的具有通式 (1) 的金属氧化物的构成元素的重量比, 其由例如采用 X- 射线荧光光谱法 (XRF)、ICP 光谱法或原子吸收光谱法测定的压电材料的 Ba、Ca、Ti、Zr、Mg 和 Mn 的量计算。小于 0.12 重量份的 Mn 含量导致机械品质因数低达小于 400。低的机械品质因数导致作为共振器件使由压电材料制成的压电元件运转时非常高的功率消耗。用于共振元件的压电材料的机械品质因数优选为 800 以上, 更优选为 1000 以上。该范围内, 在实际运转中不存在显著的功率消耗的增加。由于具有六方结构的晶体的存在, 其无助于压电性, 因此大于 0.40 重量份的 Mn 含量导致压电性的显著降低。Mn 含量优选为 0.18 重量份 -0.40 重量份, 基于金属, 每 100 重量份的具有通式 (1) 的金属氧化物。Mn 能够只占据 B 位点。Mn 能够具有 4+ 价。通常, Mn 能够具有 4+、2+ 或 3+ 价。晶体中传导电子的存在下 (例如, 晶体中氧空位的存在下或者占据 A 位点的给体元素的存在下), 具有 4+ 价的 Mn 能够捕集传导电子并且通过将其化合价还原到 3+ 或 2+ 来改善绝缘电阻。在离子半径方面, 具有 4+ 价的 Mn 能够容易地置换 B 位点的主要成分 Ti。

[0063] 具有小于 4+ 价, 例如 2+ 价的 Mn 用作受体。钙钛矿晶体中作为受体的 Mn 的存在导致晶体中空穴或氧空位的形成。

[0064] 压电材料中大多数 Mn 具有 2+ 或 3+ 价时, 单独用氧空位不能补偿空穴, 并且绝缘电阻降低。因此, Mn 能够主要具有 4+ 价。小比例的 Mn 可具有小于 4+ 的化合价并且占据钙钛矿结构的 B 位点作为受体或者形成氧空位。具有 2+ 或 3+ 价的 Mn 和氧空位能够形成缺陷偶极并由此改善压电材料的机械品质因数。

[0065] (Mg 含量)

[0066] 根据本发明的实施方案的压电材料能够含有 0.10 重量份以下的 Mg 作为辅助成分,基于金属,每 100 重量份的该压电材料。具有该范围内的 Mg 含量的压电材料具有改善的机械品质因数。

[0067] 本文中在 Mg 含量的上下文中使用的术语“基于金属”,是指 Mg 金属与基于氧化物的 100 重量份的具有通式 (1) 的金属氧化物的构成元素的重量比,其由例如采用 X-射线荧光光谱法 (XRF)、ICP 光谱法或原子吸收光谱法测定的压电材料的 Ba、Ca、Ti、Zr、Mn 和 Mg 的量计算。

[0068] 大于 0.10 重量份的 Mg 含量导致低达小于 600 的机械品质因数。低的机械品质因数导致作为共振器件使由压电材料制成的压电元件运转时高的功率消耗。机械品质因数优选为 800 以上,更优选为 1000 以上。为了改善机械品质因数, Mg 含量可以为 0.05 重量份以下。

[0069] 作为 Mg 成分,压电材料中可含有 Mg 并且不限于金属 Mg。例如, Mg 可溶解于钙钛矿结构的 A 位点或 B 位点或者可包含在晶界中。压电材料可以以金属、离子、氧化物、金属盐或络合物的形式含有 Mg 成分。

[0070] 在特性没有变化的情况下,根据本发明的实施方案的压电材料可含有具有通式 (1) 的金属氧化物、Mn 和 Mg 以外的成分(以下称为辅助成分)。辅助成分的量可以是 1.2 重量份以下,每 100 重量份的具有通式 (1) 的金属氧化物。大于 1.2 重量份的辅助成分可能导致压电材料的降低的压电性或绝缘性。Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn 和 Mg 以外的辅助成分的金属元素的量可以是 1.0 重量份以下(基于氧化物)或者 0.9 重量份以下(基于金属),每 100 重量份的压电材料。本文中使用的术语“金属元素”包括准金属元素例如 Si、Ge 和 Sb。Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn 和 Mg 以外的辅助成分的金属元素的量大于 1.0 重量份(基于氧化物)或者大于 0.9 重量份(基于金属),每 100 重量份的压电材料时,这可能导致压电材料的压电性或绝缘性的显著降低。辅助成分的 Li、Na 和 Al 元素的总量可以是 0.5 重量份以下,基于金属,每 100 重量份的压电材料。辅助成分的 Li、Na 和 Al 元素的总量大于 0.5 重量份,基于金属,每 100 重量份的压电材料时,这可能导致烧结不充分。辅助成分的 Y 和 V 元素的总量可以是 0.2 重量份以下,基于金属,每 100 重量份的压电材料。辅助成分的 Y 和 V 元素的总量大于 0.2 重量份,基于金属,每 100 重量份的压电材料时,这可能使极化处理困难。

[0071] 辅助成分可以是烧结助剂,例如 Si 或 Cu。根据本发明的实施方案的压电材料可含有在 Ba 和 Ca 的可商购的原料中不可避免地含有的 Sr。根据本发明的实施方案的压电材料也可含有在 Ti 的可商购的原料中不可避免地含有的 Nb 和在 Zr 的可商购的原料中不可避免地含有的 Hf。

[0072] 可采用任何方法,例如 X-射线荧光光谱法、ICP 光谱法或原子吸收光谱法测定辅助成分的重量份。

[0073] (相变温度)

[0074] 根据本发明的实施方案的压电材料在 -25°C 至 100°C 的范围内可不具有结构相变温度。

[0075] 通常已知的钛酸钡具有约 17°C 的斜方-到-四方转变温度(以下称为 $T_{o \rightarrow t}$)和约

5℃的四方-到-斜方转变温度 ($T_{t \rightarrow o}$)。晶体结构的转变温度称为结构相变温度。由于环境温度变化而反复地通过这些结构相变温度时,由于晶胞体积和极化轴方向的反复变化,该压电材料可能逐渐地变得去极化,导致压电性降低。因此,钛酸钡难以在宽的温度范围内使用。根据本发明的实施方案的压电材料具有小于-25℃的 $T_{o \rightarrow t}$ 并且不具有上述问题。根据本发明的实施方案的压电材料具有比 100℃高的四方-到-立方转变的居里温度 (T_c) 并且在夏季的汽车中那样的 80℃的过高温下也能够保持压电性。根据本发明的实施方案的压电材料能够在-25℃至 100℃的范围内的温度下保持四方结构并且保持高机械品质因数。而且,该压电材料能够避免使用具有较低的机械品质因数的斜方晶体区域。因此,该压电材料能够在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数和机械品质因数。

[0076] (晶粒大小)

[0077] 根据本发明的实施方案的压电材料的晶粒的平均当量圆直径可以是 1 μm -10 μm 。如果其具有该范围内的平均当量圆直径,根据本发明的实施方案的压电材料能够具有令人满意的压电性和机械强度。小于 1 μm 的平均当量圆直径可能导致降低的压电性。大于 10 μm 的平均当量圆直径可能导致降低的机械强度。本文中使用的术语“当量圆直径”是指在显微术中通常称作的“投影面积当量圆直径”并且是指具有与晶粒的投影面积相同的面积的真圆的直径。本发明中,可采用任何方法确定当量圆直径。例如,可通过用偏光显微镜或扫描电子显微镜拍摄的压电材料的表面的图像的图像处理而确定当量圆直径。由于最佳放大倍数取决于测定的粒径,可根据粒径选择光学显微镜或电子显微镜。可由磨光表面或横截面的图像而不是材料表面的图像来确定当量圆直径。

[0078] (密度)

[0079] 根据本发明的实施方案的压电材料可具有 93%-100%的相对密度。

[0080] 小于 93%的相对密度可能导致降低的压电性、机械品质因数或机械强度。

[0081] (制备方法)

[0082] 对根据本发明的实施方案的压电材料的制备方法并无特别限制。

[0083] (原料)

[0084] 压电材料的制备中可采用在大气压下将含有压电材料的构成元素的氧化物、碳酸盐、硝酸盐或草酸盐固体粉末烧结的常用方法。原料包括金属化合物,例如 Ba 化合物、Ca 化合物、Ti 化合物、Sn 化合物、Zr 化合物、Mg 化合物和 Mn 化合物。

[0085] Ba 化合物的实例包括氧化钡、碳酸钡、草酸钡、醋酸钡、硝酸钡、钛酸钡、锆酸钡和锆酸钛酸钡。Ba 化合物可以是可商购的高纯度型(例如,99.99%以上的纯度)。低纯度 Ba 化合物含有大量的 Mg,可能降低压电材料的机械品质因数。

[0086] Ca 化合物的实例包括氧化钙、碳酸钙、草酸钙、醋酸钙、钛酸钙、锆酸钙和锆酸钛酸钙。Ca 化合物可以是可商购的高纯度型(例如,99.99%以上的纯度)。低纯度 Ca 化合物含有大量的 Mg,可能降低压电材料的机械品质因数。

[0087] Ti 化合物的实例包括氧化钛、钛酸钡、锆酸钛酸钡和钛酸钙。

[0088] Sn 化合物的实例包括氧化锡、锡酸钡、锡酸钛酸钡和锡酸钙。

[0089] Zr 化合物的实例包括氧化锆、锆酸钡、锆酸钛酸钡和锆酸钙。

[0090] Mn 化合物的实例包括碳酸锰、氧化锰、二氧化锰、醋酸锰和四氧化三锰。

[0091] Mg 化合物的实例包括碳酸镁、氧化镁、氢氧化镁、过氧化镁和氯化镁。

[0092] 对用于控制根据本发明的实施方案的压电材料的 A 位点处的 Ba 和 Ca 的摩尔数与 B 位点处的 Ti、Sn 和 Zr 的摩尔数之比的原料并无特别限制。Ba 化合物、Ca 化合物、Ti 化合物、Sn 化合物和 Zr 化合物具有相同的效果。

[0093] (造粒的粉末)

[0094] 可采用任何方法将压电材料的原料粉末造粒。喷雾干燥能够使造粒的粉末的粒径更均匀。

[0095] 用于造粒的粘结剂可以是聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 或丙烯酸系树脂。粘结剂的量优选在 1-10 重量份的范围内,每 100 重量份的压电材料的原料粉末,更优选为 2-5 重量份以增加压实体密度。

[0096] (烧结)

[0097] 对根据本发明的实施方案的压电材料的烧结方法并无特别限制。

[0098] 烧结方法的实例包括在电炉中烧结、在气炉中烧结、电加热、微波烧结、毫米波烧结和热等静压 (HIP)。电炉或气炉中烧结可在连续炉或间歇炉中进行。

[0099] 对烧结方法中压电材料的烧结温度并无特别限制并且可以是化合物能够反应以使晶体充分生长的温度。烧结温度优选为 1200℃ -1550℃,更优选为 1300℃ -1480℃,以致压电陶瓷的粒径在 1-10 μm 的范围内。在上述温度范围内烧结的压电陶瓷具有令人满意的压电性能。

[0100] 为了确保通过烧结制备的压电材料的特性的稳定性和再现性,可在上述范围内的恒定温度下将烧结进行 2 小时 -24 小时。尽管也可进行两步烧结,但没有急剧的温度变化的烧结方法能够改善生产率。

[0101] 可将压电陶瓷磨光,然后在 1000℃ 以上的温度下热处理。在 1000℃ 以上的温度下压电材料的热处理能够消除由机械磨光产生的压电材料的残留应力并由此改善压电陶瓷的压电性。压电陶瓷的热处理也能够除去在晶界处析出的原料粉末例如碳酸钡。热处理时间可以是,但并不限于,1 小时以上。

[0102] (压电元件)

[0103] 以下对根据本发明的实施方案的压电元件进行说明。

[0104] 图 1 是根据本发明的实施方案的压电元件的示意图。该压电元件包括第一电极 1、压电材料 2 和第二电极 3。压电材料 2 是根据本发明的实施方案的压电材料。

[0105] 能够通过至少使第一电极和第二电极与压电材料接合以形成压电元件来评价根据本发明的实施方案的压电材料的压电性。第一电极和第二电极的每一个是具有约 5nm-10 μm 的范围内的厚度的导电层。对第一电极和第二电极的材料并无特别限制并且可以是通常用于压电元件的任何材料。这样的材料的实例包括金属,例如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu,以及其化合物。

[0106] 第一电极和第二电极的每一个可由这些材料中的一种制成或者可以由这些材料的两种以上制成的多层。第一电极的材料(一种或多种)可不同于第二电极的材料(一种或多种)。

[0107] 可采用任何方法,例如,通过金属糊的烘焙、溅射或气相沉积来制造第一电极和第二电极。第一电极和第二电极可具有所需的图案。

[0108] (极化)

[0109] 压电元件可具有单向的自发极化轴。具有单向的自发极化轴能够使压电元件的压电常数增大。

[0110] 对压电元件的极化方法并无特别限制。可在环境气氛中或者在硅油中进行极化处理。极化温度可以在 60°C – 150°C 的范围内。极化的最佳条件可随压电元件的压电材料的组成变化。极化处理中施加的电场可以在 800V/mm – 2.0kV/mm 的范围内。

[0111] (共振 – 反共振法)

[0112] 由根据 Japan Electronics and Information Technology Industries Association 的标准 (JEITA EM-4501) 用可商购的阻抗分析仪测定的共振频率和反共振频率,能够计算压电元件的压电常数和机械品质因数。以下将该方法称为共振 – 反共振法。

[0113] (多层压电元件)

[0114] 以下对根据本发明的实施方案的多层压电元件进行说明。

[0115] 多层压电元件包括彼此在其上交替地层叠的压电材料层和电极层。电极层包括内部电极。压电材料层由根据本发明的实施方案的压电材料形成。

[0116] 图 2A 是根据本发明的实施方案的多层压电元件的横截面示意图。图 2B 是根据本发明的另一实施方案的多层压电元件的横截面示意图。根据本发明的实施方案的多层压电元件包括压电材料层 54 和包括内部电极 55 的电极。多层压电元件包括彼此在其上交替地层叠的层状电极和压电材料层。压电材料层 54 由上述的压电材料制成。除了内部电极 55 以外,电极可包括外部电极,例如第一电极 51 和第二电极 53。

[0117] 图 2A 中所示的多层压电元件包括两个压电材料层 54 和在它们之间插入的一个内部电极 55,并且将该多层结构体设置在第一电极 51 与第二电极 53 之间。对压电材料层的数目和内部电极的数目并无特别限制并且可如图 2B 中所示那样增加。图 2B 中所示的多层压电元件包括彼此在其上交替地层叠的九个压电材料层 504 和八个内部电极 505 (505a 或 505b),并且将该多层结构体设置在第一电极 501 和第二电极 503 之间。该多层压电元件还包括用于将内部电极彼此连接的外部电极 506a 和外部电极 506b。

[0118] 内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 的尺寸和形状可不同于压电材料层 54 和 504 的尺寸和形状。内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 各自可由多个部分组成。

[0119] 内部电极 55 和 505、外部电极 506a 和 506b、第一电极 51 和 501 以及第二电极 53 和 503 的每一个为具有约 5nm – $10\text{ }\mu\text{m}$ 的范围内的厚度的导电层。对每个电极的材料并无特别限制并且可以是通常用于压电元件的任何材料。这样的材料的实例包括金属,例如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu,及其化合物。内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 的每一个可由这些材料中的一种或者其混合物或合金制成或者可以由这些材料的两种以上制成的多层。这些电极可由不同的材料制成。内部电极 55 和 505 可主要由作为价格便宜的电极材料的 Ni 组成。

[0120] 如图 2B 中所示,为了使驱动电压相位同步,可将包括内部电极 505 的多个电极彼此连接。例如,可通过外部电极 506a 将内部电极 505a 与第一电极 501 连接。可通过外部电极 506b 将内部电极 505b 与第二电极 503 连接。可交替地设置内部电极 505a 和内部电极 505b。可采用任何方法将电极连接。例如,可在多层压电元件的侧表面上设置用于连接的电极或电线,或者可形成穿过压电材料层 504 的通孔并且用导电材料涂布以将电极连接。

[0121] 对根据本发明的实施方案的多层压电元件的制造方法并无特别限制并且如下所述例示。例示方法包括 (A) 将至少含有 Ba、Ca、Ti、Zr、Sn 和 Mn 的金属化合物粉末分散以形成浆料, (B) 将该浆料涂布于基材以形成压实体, (C) 在该压实体上形成电极, 和 (D) 将其上已形成电极的压实体烧结以形成多层压电元件。本文中使用的术语“粉末”是指固体颗粒的聚集体。该聚集体可由各自含有 Ba、Ca、Ti、Sn、Zr 和 Mn 的颗粒或者各自含有某种元素的不同颗粒组成。

[0122] 本文中使用的术语“压实体”是指由该粉末形成的固体。能够通过单轴加压、冷却水压、热静水压、浇铸或挤出成型形成该压实体。

[0123] 该压实体可由造粒的粉末形成。由造粒的粉末形成的压实体的烧结具有烧结体的晶粒尺寸分布倾向于变得均匀的优点。

[0124] (A) 中使用的金属化合物粉末可以是 Ba 化合物、Ca 化合物、Ti 化合物、Sn 化合物、Zr 化合物、Mn 化合物和 Mg 化合物的粉末。Ba 化合物的实例包括氧化钡、碳酸钡、草酸钡、醋酸钡、硝酸钡、钛酸钡、锆酸钡和锆酸钛酸钡。Ba 化合物可以是可商购的高纯度型 (例如, 99.99% 以上的纯度)。低纯度 Ba 化合物含有大量的 Mg, 这可能使压电材料的机械品质因数降低。

[0125] Ca 化合物的实例包括氧化钙、碳酸钙、草酸钙、醋酸钙、钛酸钙、锆酸钙和锆酸钛酸钙。Ca 化合物可以是可商购的高纯度型 (例如, 99.99% 以上的纯度)。低纯度 Ca 化合物含有大量的 Mg, 这可能使压电材料的机械品质因数降低。

[0126] Ti 化合物的实例包括氧化钛、钛酸钡、锆酸钛酸钡和钛酸钙。

[0127] Sn 化合物的实例包括氧化锡、锡酸钡、锡酸钛酸钡和锡酸钙。

[0128] Zr 化合物的实例包括氧化锆、锆酸钡、锆酸钛酸钡和锆酸钙。

[0129] Mn 化合物的实例包括碳酸锰、氧化锰、二氧化锰、醋酸锰和四氧化三锰。

[0130] Mg 化合物的实例包括碳酸镁、氧化镁、氢氧化镁、过氧化镁和氯化镁。

[0131] 以下对 (A) 中浆料的例示制备方法进行说明。将金属化合物粉末与溶剂混合。溶剂的重量为金属化合物粉末的重量的 1.6–1.7 倍。溶剂可以是甲苯、乙醇、甲苯和乙醇的混合溶剂、醋酸正丁酯、或水。在球磨机中混合 24 小时后, 将粘结剂和增塑剂添加到该混合物中。粘结剂可以是聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 或丙烯酸系树脂。粘结剂为 PVB 时, 溶剂与 PVB 的重量比可为 88:12。增塑剂可以是癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二丁酯。增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯时, 邻苯二甲酸二丁酯的重量与粘结剂的重量相等。再次在球磨机中将该混合物混合一夜。控制溶剂或粘结剂的量以致该浆料粘度在 300–500mPa·s 的范围内。

[0132] (B) 中的压实体是金属化合物粉末、粘结剂和增塑剂的混合物的片材。可采用片材成形法形成 (B) 中的压实体。片材成形法可以是刮刀法。根据刮刀法, 用刮刀将浆料施涂于基材并且干燥以形成压实体的片材。基材可以是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜。为了有助于压实体的去除, 可用氟化合物涂布 PET 膜的其上将施涂浆料的表面。可通过自然干燥或热风干燥来干燥浆料。对压实体的厚度并无特别限制并且可调节为多层压电元件的厚度。压实体的厚度能够随着浆料的粘度增大而增大。

[0133] (C) 中的电极, 更具体地, 内部电极 505 以及外部电极 506a 和 506b 可采用任何方法, 例如, 金属糊的烘焙、溅射法、气相沉积法或印刷法制造。为了减小驱动电压, 可减小压

电材料层 504 的厚度和间距。这种情况下,将含有内部电极 505a 和 505b 和压电材料层 504 的前体的多层体烧成。内部电极的材料不应在压电材料层 504 的烧结温度下改变其形状或者引起导电性的劣化。与 Pt 相比具有较低熔点并且更便宜的金属例如 Ag、Pd、Au、Cu 或 Ni、或者其合金可用于内部电极 505a 和 505b 以及外部电极 506a 和 506b。可在将多层体烧成后形成外部电极 506a 和 506b。这种情形下,除了 Ag、Pd、Cu 或 Ni 以外,外部电极 506a 和 506b 可由 Al 或者碳质电极材料制成。

[0134] 可通过丝网印刷形成这些电极。根据丝网印刷,使用刮刀将金属糊通过丝网印刷版施涂于基材上设置的压实体。丝网印刷版具有筛眼。通过筛眼将该金属糊施涂于压实体。丝网印刷版的筛眼可具有图案。使用金属糊能够将该图案转印于压实体,由此在压实体上将电极图案化。

[0135] (C) 中形成电极后,将从基材移除的一个或多个压实体层叠并且例如通过单轴加压、冷静水压或热静水压将其压接。热静水压能够各向同性地施加均匀的压力。将压实体加热到大约粘结剂的玻璃化转变点能够促进压接。为了实现所需的厚度,能够将多个压实体压接。例如,能够在 50℃ -80℃ 的范围内的温度下、10-60MPa 的范围内的压力下将 10-100 层的压实体热压 10 秒 -10 分钟。为了精确地将压实体层叠,电极可具有对位标记。为了精确地将压实体层叠,压实体可具有定位通孔。

[0136] 对 (D) 方法中压实体的烧结温度并无特别限制并且可以是化合物能够反应以使晶体充分生长的温度。烧结温度优选为 1200℃ -1550℃,更优选为 1300℃ -1480℃,以致压电陶瓷的粒径在 1-10 μm 的范围内。在上述温度范围内烧结的多层压电元件具有令人满意的压电性能。

[0137] (C) 中的电极主要由 Ni 组成时,可在大气中在能够烧成的炉内进行 (D)。在 200℃ -600℃ 的范围内的温度下在环境气氛中通过燃烧将粘结剂除去后,在 1200℃ -1550℃ 的范围内的温度下在还原气氛中进行烧结。还原气氛主要由氢气 (H₂) 和氮气 (N₂) 的混合气体组成。氢气与氮气的体积比可以在 H₂:N₂ = 1:99 至 H₂:N₂ = 10:90 的范围内。混合气体可含有氧气。氧气浓度为 10⁻¹²Pa-10⁻⁴Pa,优选为 10⁻⁸Pa-10⁻⁵Pa。能够采用氧化锆型氧传感器测定氧浓度。根据本发明的实施方案的多层压电元件能够使用 Ni 电极以低成本制造。在还原气氛中烧成并且冷却到 600℃ 后,可将气氛变为环境气氛 (氧化气氛) 以进行氧化处理。从炉中将多层压电元件移除后,将导电糊施涂于多层压电元件的内部电极露出端的侧表面。然后将导电糊干燥以形成外部电极。

[0138] (排液头)

[0139] 以下对根据本发明的实施方案的排液头进行说明。

[0140] 排液头包括液室和与该液室连通的排出口。该液室具有振动单元,该振动单元包括根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件。

[0141] 图 3A 是根据本发明的实施方案的排液头的示意图。图 3B 是图 3A 中所示的排液头的透视示意图。如图 3A 和 3B 中所示,排液头包括根据本发明的实施方案的压电元件 101。压电元件 101 包括第一电极 1011、压电材料 1012 和第二电极 1013。如图 3B 中所示,可将压电材料 1012 图案化。

[0142] 图 3B 是排液头的示意图。排液头包括排出口 105、独立液室 102、将独立液室 102 与排出口 105 连接的连通孔 106、液室隔壁 104、共同液室 107、隔膜 103 和压电元件 101。尽

管图 3B 中压电元件 101 为矩形,但压电元件 101 可以是其他形状,例如椭圆形、圆形或平行四边形。通常,压电材料 1012 具有与独立液室 102 的形状对应的形状。

[0143] 以下参照图 3A 对排液头的压电元件 101 详细说明。图 3A 是图 3B 的压电元件的宽度方向上的横截面图。尽管图 3A 中压电元件 101 具有矩形横截面,但压电元件 101 可具有梯形或倒梯形横截面。

[0144] 图 3A 中,第一电极 1011 为下部电极,第二电极 1013 为上部电极。可不同地配置第一电极 1011 和第二电极 1013。例如,第一电极 1011 可以是下部电极或上部电极。同样地,第二电极 1013 可以是上部电极或下部电极。可将缓冲层 108 设置在隔膜 103 与下部电极之间。这些不同的名称起因于器件的制造方法的改变,并且每种情形都具有本发明的优势。

[0145] 排液头中,随着压电材料 1012 的膨胀和收缩,隔膜 103 向上向下弯曲,由此将压力施加于独立液室 102 中的液体。这使得将液体从排出口 105 排出。根据本发明的实施方案的排液头能够用于打印机和电子设备的制造中。

[0146] 隔膜 103 的厚度为 $1.0\ \mu\text{m}$ – $15\ \mu\text{m}$,优选为 $1.5\ \mu\text{m}$ – $8\ \mu\text{m}$ 。对隔膜的材料并无特别限制并且可以是 Si。隔膜的 Si 可用硼或磷掺杂。隔膜上的缓冲层和电极层可构成隔膜。缓冲层 108 具有 5nm – 300nm 、优选地 10nm – 200nm 的厚度。排出口 105 具有 $5\ \mu\text{m}$ – $40\ \mu\text{m}$ 的当量圆直径。排出口 105 可以是圆形、星形、正方形或三角形。

[0147] (排液装置)

[0148] 以下对根据本发明的实施方案的排液装置进行说明。该排液装置包括用于转印介质的安装部和上述的排液头。

[0149] 排液装置可以是喷墨记录装置,如图 4 和 5 中所示。图 5 表示没有外壳 882–885 和 887 的图 4 中所示的排液装置(喷墨记录装置)881。喷墨记录装置 881 包括用于将作为转印介质的记录纸张自动给送到装置的主体 896 的自动给送部 897。喷墨记录装置 881 还包括:用于将记录纸张从自动给送部 897 传送到预定的记录位置并且从该记录位置传送到出口 898 的作为转印介质的安装部的传送单元 899;在该记录位置对记录纸进行记录的记录单元 891;和用于使记录单元 891 回复的回复单元 890。记录单元 891 包括用于容纳根据本发明的实施方案的排液头的托架 892。托架 892 沿轨道行进。

[0150] 这样的喷墨记录装置中,响应于从计算机发送的电信号,托架 892 沿轨道行进。对压电材料上设置的电极施加驱动电压时,使压电材料变形。变形时,压电材料经由图 3B 中所示的隔膜 103 挤压独立液室 102,由此将墨从排出口 105 排出以打印字符。

[0151] 根据本发明的实施方案的排液装置能够以高速度均匀地排出液体并且能够减小尺寸。除了上述的打印机以外,根据本发明的实施方案的排液装置能够用于其他喷墨记录装置,例如传真机、多功能设备和复印机、以及工业排液装置。此外,用户能够选择对于每种用途所需的转印介质。而且,排液头可相对于安装于作为安装部的平台上的转移介质移动。

[0152] (超声波马达)

[0153] 以下对根据本发明的实施方案的超声波马达进行说明。该超声波马达包括振动部件和与该振动部件接触的移动体。该振动部件包括根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件。

[0154] 图 6A 是根据本发明的实施方案的超声波马达的示意图。图 6B 是根据本发明的另

一实施方案的超声波马达的示意图。图 6A 中所示的超声波马达包括根据本发明的实施方案的压电元件的单板。该超声波马达包括振子 201、通过压力弹簧（未示出）的作用压靠振子 201 的滑动表面的转子 202 和与转子 202 一体地形成的输出轴 203。振子 201 包括金属弹性环 2011、根据本发明的实施方案的压电元件 2012 和将压电元件 2012 与弹性环 2011 接合的有机粘合剂 2013（环氧或氰基丙烯酸酯）。尽管图中没有示出，但压电元件 2012 在第一电极与第二电极之间包括压电材料。

[0155] 将相位相差 $\pi/2$ 的奇数倍的两相交流电压施加于根据本发明的实施方案的压电元件时，在振子 201 中产生弯曲行波，并且振子 201 的滑动表面上的点经历椭圆运动。压靠振子 201 的滑动表面的转子 202 受到来自振子 201 的摩擦力并且在与该弯曲行波的方向相反的方向上旋转。通过转子 202 的旋转力，驱动与输出轴 203 连接的被驱动体（未示出）。

[0156] 将电压施加于压电材料时，由于横向压电效应，该压电材料膨胀和收缩。随着该压电材料的膨胀和收缩，使与该压电元件连接的弹性体例如金属弯曲。本文中所述的超声波马达利用该原理。

[0157] 图 6B 表示包括多层压电元件的超声波马达。振子 204 在管式金属弹性体 2041 中包括多层压电元件 2042。多层压电元件 2042 包括多个层叠的压电材料（未示出）并且包括层叠的压电材料的外表面上的第一电极和第二电极以及层叠的压电材料内的内部电极。用螺栓将金属弹性体 2041 紧固以保持多层压电元件 2042，由此构成振子 204。

[0158] 将不同相位的交流电压施加于多层压电元件 2042 时，振子 204 产生两种彼此垂直的振动。将这两种振动合成以形成用于驱动振子 204 的顶端的圆形振动。振子 204 在其上部具有环形槽。该环形槽将用于驱动的振动位移增大。

[0159] 通过压力弹簧 206 的作用，使转子 205 压靠振子 204 并且受到用于驱动的摩擦力。通过轴承可旋转地支撑转子 205。

[0160] （光学装置）

[0161] 以下对根据本发明的实施方案的光学装置进行说明。该光学装置包括驱动单元，该驱动单元包括上述的超声波马达。

[0162] 图 7A 和 7B 是作为根据本发明的实施方案的摄像装置的单镜头反射式照相机的互换式透镜镜筒的横截面图。图 8 是作为根据本发明的实施方案的摄像装置的单镜头反射式照相机的互换式透镜镜筒的分解透视图。将固定镜筒 712、直线导向镜筒 713 和前透镜组镜筒 714 固定于照相机的可拆卸底座 711。这些部件是互换式透镜镜筒的固定部件。

[0163] 直线导向镜筒 713 具有用于聚焦透镜 702 的在光轴方向上的直线导向槽 713a。聚焦透镜 702 由后透镜组镜筒 716 支撑。用螺钉 718 将在径向上向外突出的凸轮辊 717a 和 717b 固定于后透镜组镜筒 716。凸轮辊 717a 嵌入直线导向槽 713a。

[0164] 凸轮环 715 可旋转地嵌入直线导向镜筒 713 的内圆周。将固定于凸轮环 715 的辊 719 嵌入直线导向镜筒 713 的圆周槽 713b，由此在光轴方向上限制直线导向镜筒 713 与凸轮环 715 的相对位移。凸轮环 715 具有用于聚焦透镜 702 的凸轮槽 715a。凸轮辊 717b 也嵌入凸轮槽 715a。

[0165] 在固定镜筒 712 的外周上在固定的位置用滚珠轴承座圈 727 可旋转地保持旋转传动环 720。用从旋转传动环 720 径向延伸的轴 720f，可旋转地保持从动辊 722。从动辊 722 的大直径部 722a 与手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 接触。从动辊 722 的小直径部 722b

与连接部件 729 接触。以相等的间隔将六个从动辊 722 设置在旋转传动环 720 的外周上。每个从动辊 722 满足上述的结构关系。

[0166] 将低摩擦片（垫圈部件）733 设置在手动聚焦环 724 的内侧。将低摩擦片 733 设置在固定镜筒 712 的底座侧端面 712a 与手动聚焦环 724 的前侧端面 724a 之间。低摩擦片 733 具有外圆表面，该外圆表面具有嵌入手动聚焦环 724 的内直径 724c 的直径。手动聚焦环 724 的内直径 724c 嵌入固定镜筒 712 的外部 712b 的直径。低摩擦片 733 能够使手动聚焦环 724 相对于固定镜筒 712 围绕光轴旋转的旋转环机构中的摩擦减小。

[0167] 由于波形垫圈 726 向透镜的前面向前挤压超声波马达 725，因此使从动辊 722 的大直径部 722a 压靠手动聚焦环的底座侧端面 724b。同样地，由于波形垫圈 726 向透镜的前面向前挤压超声波马达 725，因此使从动辊 722 的小直径部 722b 压靠连接部件 729。通过与固定镜筒 712 卡口连接的垫圈 732，防止波形垫圈 726 向底座移动。将波形垫圈 726 的弹簧力（推进力）传送到超声波马达 725 和从动辊 722，而且使手动聚焦环 724 压靠固定镜筒 712 的底座侧端面 712a。换言之，经由低摩擦片 733 使手动聚焦环 724 压靠固定镜筒 712 的底座侧端面 712a。

[0168] 因此，通过控制单元（未示出）使超声波马达 725 相对于固定镜筒 712 旋转时，由于连接部件 729 与从动辊 722 的小直径部 722b 摩擦接触，因此从动辊 722 围绕轴 720f 旋转。从动辊 722 围绕轴 720f 的旋转使旋转传动环 720 围绕光轴旋转（自动聚焦）。

[0169] 手动输入单元（未示出）对手动聚焦环 724 提供围绕光轴的旋转力时，由于使手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 压靠从动辊 722 的大直径部 722a，因此由于摩擦力而使从动辊 722 围绕轴 720f 旋转。从动辊 722 的大直径部 722a 围绕轴 720f 的旋转使得旋转传动环 720 围绕光轴旋转。但是，由于转子 725c 与定子 725b 之间的摩擦力，没有使超声波马达 725 旋转（手动聚焦）。

[0170] 旋转传动环 720 设置有两个彼此相对的聚焦键 728。这些聚焦键 728 嵌入凸轮环 715 的顶端处的缺口 715b 中。自动聚焦或手动聚焦时，使旋转传动环 720 围绕光轴旋转，并且经由聚焦键 728 将旋转力传送到凸轮环 715。使凸轮环 715 围绕光轴旋转时，凸轮辊 717b 使受到直线导向槽 713a 限制的凸轮辊 717a 和后透镜组镜筒 716 沿凸轮环 715 的凸轮槽 715a 向前或向后移动。这驱动聚焦透镜 702 并且能够聚焦。

[0171] 尽管已参照单镜头反射式照相机的互换式透镜镜筒对根据本发明的实施方案的光学装置进行了说明，但该光学装置也可以适用于在驱动单元中包括超声波马达的光学装置，例如，照相机，例如小型照相机和电子照相机。

[0172] （振动装置和除尘器件）

[0173] 用于传送或除去颗粒、粉末和液滴的振动装置广泛地用于电子设备。作为根据本发明的振动装置的实例，以下对包括根据本发明的实施方案的压电元件的除尘器件进行说明。

[0174] 除尘器件包括振动部件，该振动部件在隔膜上包括根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件。

[0175] 图 9A 和 9B 是根据本发明的实施方案的除尘器件 310 的示意图。除尘器件 310 包括压电元件 330 的板和隔膜 320。压电元件 330 可以是根据本发明的实施方案的多层压电元件。隔膜 320 可由任何材料制成。将除尘器件 310 用于光学器件时，隔膜 320 可由半透

明或透明材料或者光反射材料制成。

[0176] 图 10A-10C 是图 9A 和 9B 中所示的压电元件 330 的示意图。图 10A 和 10C 表示压电元件 330 的前侧和后侧。图 10B 是压电元件 330 的侧视图。如图 9A 和 9B 中所示,压电元件 330 包括压电材料 331、第一电极 332 和第二电极 333。将第一电极 332 和第二电极 333 设置在压电材料 331 的两侧。如图 9A 和 9B 中所示,压电元件 330 可以是根据本发明的实施方案的多层压电元件。这种情况下,压电材料 331 包括彼此在其上交替地层叠的压电材料层和内部电极。将内部电极交替地与第一电极 332 和第二电极 333 连接,由此使压电材料层交替地具有不同相位的驱动波形。如图 10C 中所示,将压电元件 330 的其上设置第一电极 332 的表面称为第一电极表面 336。如图 10A 中所示,将压电元件 330 的其上设置第二电极 333 的表面称为第二电极表面 337。

[0177] 本文中使用的术语“电极表面”是指压电元件的其上设置电极的表面。例如,如图 10B 中所示,第一电极 332 可翻越并延伸到第二电极表面 337。

[0178] 如图 9A 和 9B 中所示,将压电元件 330 的第一电极表面 336 与隔膜 320 接合。压电元件 330 的致动在压电元件 330 与隔膜 320 之间产生应力,从而在隔膜 320 上产生面外振动。通过面外振动的作用,除尘器件 310 将隔膜 320 上的异物例如灰尘除去。本文中使用的术语“面外振动”是指在光轴方向或者隔膜厚度方向上引起隔膜的移位的弹性振动。

[0179] 图 11A 和 11B 是表示根据本发明的实施方案的除尘器件 310 的振动原理的示意图。图 11A 中,将同相交流电压施加于左右一对压电元件 330 以引起隔膜 320 的面外振动。构成左右一对压电元件 330 的压电材料的极化方向与压电元件 330 的厚度方向相同。以第七振动模式驱动除尘器件 310。图 11B 中,将反相交流电压施加于左右一对压电元件 330 以引起隔膜 320 的面外振动。以第六振动模式驱动除尘器件 310。除尘器件 310 能够采用至少两种振动模式以有效地除去隔膜表面上的灰尘。

[0180] (摄像装置)

[0181] 以下对根据本发明的实施方案的摄像装置进行说明。摄像装置包括根据本发明的实施方案的除尘器件和摄像元件单元,其中该除尘器件在摄像元件单元的受光表面上包括隔膜。图 12 和 13 表示数码单镜头反射式照相机,其为根据本发明的实施方案的摄像装置。

[0182] 图 12 是从物体侧观察到的照相机的主体 601 的正面透视图。已将成像透镜单元移除。图 13 是照相机的内部的分解透视图,表示根据本发明的实施方案的除尘器件和摄像元件单元 400 的周围结构。

[0183] 照相机的主体 601 包括将通过成像透镜的图像光束向其导入的反射镜箱 605。反射镜箱 605 包括主反射镜(速回反射镜)606。主反射镜 606 能够与光轴成 45 度的角度以将图像光束导入五屋脊镜(未示出)或者为了将图像光束导入摄像元件(未示出)可回避图像光束。

[0184] 从物体侧依次将反射镜箱 605 和快门单元 200 设置在照相机的主体 601 的主体底架 300 前。将摄像元件单元 400 设置在主体底架 300 的摄像者侧。安装摄像元件单元 400 使得与将连接成像透镜单元的底座 602 的表面以预定的距离并且与其平行地设置摄像元件的摄像表面。

[0185] 尽管作为根据本发明的实施方案的摄像装置,对数码单镜头反射式照相机进行了说明,但摄像装置可以是互换式镜头照相机例如不具有反射镜箱 605 的无反射镜数码互换

式镜头照相机。在各种摄像装置以及包括摄像装置的电气设备和电子设备,例如互换式镜头摄像机、复印机、传真机和扫描仪中,根据本发明的实施方案的摄像装置能够尤其应用于需要将光学部件的表面上沉积的灰尘除去和设备。

[0186] (电子设备)

[0187] 以下对根据本发明的实施方案的电子设备进行说明。该电子设备包括压电声部件,该压电声部件包括根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件。

[0188] 图 14 是作为根据本发明的实施方案的电子设备的数码相机的主体 931 的透视图。将光学器件 901、麦克风 914、电子闪光单元 909 和补充光单元 916 设置在主体 931 的前表面上。将麦克风 914 设置在主体内并且用虚线表示。在麦克风 914 前设置用于捕获外部声音的开口。

[0189] 在主体 931 的上表面上设置电源开关 933、扬声器 912、变焦杆 932 和用于聚焦的释放按钮 908。将扬声器 912 设置在主体 931 内并且用虚线表示。在扬声器 912 前设置用于将声音传送到外部的开口。

[0190] 压电声部件可用于麦克风 914 和扬声器 912 中的至少一个。压电声部件也包括表面声波滤波器 (SAW filter)。

[0191] 尽管作为根据本发明的实施方案的电子设备,已对数码相机进行了说明,但该电子设备也可应用于包括压电声部件的电子设备,例如还音设备、录音设备、移动电话和信息终端。

[0192] 根据本发明的实施方案的压电材料在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数和机械品质因数。该压电材料不含铅并且能够减小对环境的负荷。因此,该压电材料能够没有问题地用于使用大量压电材料制造的装置,例如排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘器件、摄像装置和电子设备。

[0193] 实施例

[0194] 尽管在下述实施例中对本发明进一步说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0195] 制备根据本发明的实施方案的压电材料。

[0196] (压电材料)

[0197] (根据实施例 1 的压电材料)

[0198] 如下所述对具有组成 $(\text{Ba}_{0.845}\text{Ca}_{0.155})_{1.004}(\text{Ti}_{0.942}\text{Sn}_{0.008}\text{Zr}_{0.050})\text{O}_3$ 的原料称重,其由通式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 表示,其中 $x = 0.155$, $y = 0.008$, $z = 0.050$ 和 $a = 1.004$ 。

[0199] 采用固相法制备具有 100nm 的平均粒径和 99.999% 以上的纯度的钛酸钡、具有 300nm 的平均粒径和 99.999% 以上的纯度的钛酸钙、具有 300nm 的平均粒径和 99.999% 以上的纯度的锆酸钙、和具有 500nm 的平均粒径和 99.999% 以上的纯度的锡酸钡的原料粉末。将这些钛酸钡、钛酸钙、锆酸钙和锡酸钡以 81.7:10.5:5.0:0.8 的摩尔比称重。用草酸钡控制表示 A 位点处的 Ba 和 Ca 的摩尔数与 B 位点处的 Ti、Sn 和 Zr 的摩尔数之比的值 a。将这些称重的粉末在球磨机中干混 24 小时。为了将混合的粉末造粒,用喷雾干燥机使基于金属对应于 0.18 重量份 Mn 的醋酸锰 (II) 的量和 3 重量份的 PVA 粘结剂每 100 重量份的该混合粉末沉积在该混合粉末的表面上。

[0200] 将得到的造粒的粉末装入模具中并且用压机以 200MPa 加压以形成圆盘状压实体。已将非镁脱模剂施涂于模具的表面。能够用冷等静压机对该压实体进一步加压,并且

进一步加压的压实体具有相同的结果。

[0201] 在 1380℃ 的最大温度下将该压实体保持在电炉中 5 小时并且在环境气氛中烧结合计 24 小时,得到根据本发明的实施方案的陶瓷压电材料。

[0202] 测定该压电陶瓷的晶粒的平均当量圆直径和相对密度。平均当量圆直径为 2.2 μm, 相对密度为 98.3%。主要用偏光显微镜观察晶粒。用扫描电子显微镜 (SEM) 确定小的晶粒尺寸。由该观察确定平均当量圆直径。根据阿基米德原理测定相对密度。

[0203] 将压电陶瓷磨光为 0.5mm 的厚度,并且通过 X-射线衍射分析该压电材料的晶体结构。只观察到对应于钙钛矿型结构的峰。

[0204] 通过 X-射线荧光光谱法确定该材料的组成。结果显示该压电材料主要由具有化学式 $(\text{Ba}_{0.845}\text{Ca}_{0.155})_{1.004}(\text{Ti}_{0.942}\text{Sn}_{0.008}\text{Zr}_{0.050})\text{O}_3$ 的金属氧化物组成并且含有 0.18 重量份的 Mn 和 0.0001 重量份的 Mg 每 100 重量份的该主要成分。Mg 成分可能来源于高纯度原料。关于其他金属成分,称重的组成与烧结后的组成一致。Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn 和 Mg 以外的元素低于检测极限。烧结或磨光没有显著地改变平均当量圆直径。

[0205] (根据实施例 2-23 的压电材料)

[0206] 以表 1 中所列的摩尔比将实施例 1 中使用的钛酸钡、钛酸钙、锆酸钙和锡酸钡称重。为了控制表示 A 位点处的 Ba 和 Ca 的摩尔数与 B 位点处的 Ti、Sn 和 Zr 的摩尔数之比的值 a,如表 1 中所列将草酸钡称重。将这些称重的粉末在球磨机中干混 24 小时。为了将混合的粉末造粒,用喷雾干燥机使基于金属对应于表 1 中所列的 Mn 重量的醋酸锰 (II) 的量和 3 重量份的 PVA 粘结剂每 100 重量份的该混合粉末沉积在该混合粉末的表面上。实施例 20-23 中,分别混合基于金属对应于 0.0049、0.0099、0.0499 和 0.0999 重量份的 Mg 的氧化镁的量。

[0207] 将以与实施例 1 中相同的方式制备的造粒的粉末装入模具中并且用压机以 200MPa 加压以形成圆盘状压实体。已将非镁脱模剂施涂于模具的表面。能够用冷等静压机对该压实体进一步加压,并且进一步加压的压实体具有相同的结果。

[0208] 在 1380℃ 的最大温度下将该压实体保持在电炉中 5 小时并且在环境气氛中烧结合计 24 小时,得到根据本发明的实施方案的陶瓷压电材料。

[0209] 以与实施例 1 中相同的方式测定该压电陶瓷的晶粒的平均当量圆直径和相对密度。表 2 示出结果。

[0210] 以与实施例 1 中相同的方式,将压电陶瓷磨光为 0.5mm 的厚度,并且通过 X-射线衍射分析该压电材料的晶体结构。在任何样品中都只观察到对应于钙钛矿型结构的峰。

[0211] 以与实施例 1 中相同的方式通过 X-射线荧光光谱法确定该压电材料的组成。表 3 示出结果。Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn 和 Mg 以外的辅助成分元素低于检测极限。实施例 2-19 含有 0.0001 重量份的 Mg,实施例 20-23 分别含有 0.0050、0.0100、0.0500 和 0.1000 重量份的 Mg。在任何样品中,称重的组成与烧结后的组成一致。

[0212] 再次观察晶粒时,通过烧结或磨光,基本上没有改变晶粒的尺寸和状态。

[0213] (根据比较例 1-7 的压电材料)

[0214] 以与实施例 1-23 中相同的方式,以表 1 中所列的摩尔比将主要成分称重并且在球磨机中干混 24 小时。为了将混合的粉末造粒,用喷雾干燥机使基于金属对应于表 1 中所列的 Mn 重量的醋酸锰 (II) 的量和 3 重量份的 PVA 粘结剂每 100 重量份的该混合粉末沉积在

该混合粉末的表面上。比较例 9 中,混合基于金属对应于 0.4999 重量份的 Mg 的氧化镁的量作为辅助成分。

[0215] 将造粒的粉末用于在与实施例 1-23 中相同的条件下制备陶瓷压电材料。测定陶瓷的晶粒的平均当量圆直径和相对密度。表 2 示出结果。以与实施例 1-23 中相同的方式评价晶粒和相对密度。

[0216] 将该压电陶瓷磨光到 0.5mm 的厚度,并且通过 X-射线衍射分析该压电材料的晶体结构。在任何样品中都只观察到对应于钙钛矿结构的峰。

[0217] 通过 X-射线荧光光谱法确定该材料的组成。表 3 示出结果。Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn 和 Mg 以外的辅助成分元素低于检测极限。比较例 1-6 含有 0.0001 重量份的 Mg,比较例 7 含有 0.5000 重量份的 Mg。在任何样品中,称重的组成与烧结后的组成一致。

[0218] 图 15 表示根据实施例 1-23 和比较例 1-7 的压电材料的 y 值和 z 值之间的关系。由虚线包围的区域表示通式 (1) 中 y 和 z 的范围,其表示钙钛矿型金属氧化物。

[0219] [表 1]

[0220]

	BaTiO ₃ [mol]	CaTiO ₃ [mol]	CaZrO ₃ [mol]	BaSnO ₃ [mol]	BaC ₂ O ₄ [mol]	添加的 Mn [重量份]
实施例 1	83.7	10.5	5.0	0.8	0.014	0.18
实施例 2	84.0	11.4	4.1	0.5	0.018	0.18
实施例 3	83.5	11.4	4.1	1.0	0.015	0.18
实施例 4	82.5	11.4	4.1	2.0	0.019	0.18
实施例 5	84.0	10.0	5.5	0.5	0.017	0.18
实施例 6	82.5	9.5	6.0	2.0	0.017	0.18
实施例 7	84.0	8.6	6.9	0.5	0.018	0.18
实施例 8	83.0	8.6	6.9	1.5	0.019	0.18
实施例 9	82.5	8.6	6.9	2.0	0.015	0.18
实施例 10	86.0	5.6	6.9	1.5	0.014	0.18
实施例 11	81.2	13.0	5.0	0.8	0.014	0.18
实施例 12	80.5	11.1	6.9	1.5	0.019	0.18
实施例 13	74.5	17.1	6.9	1.5	0.019	0.18
实施例 14	68.5	23.1	6.9	1.5	0.020	0.18
实施例 15	81.2	13.0	5.0	0.8	0.011	0.12
实施例 16	81.2	13.0	5.0	0.8	0.018	0.24
实施例 17	81.2	13.0	5.0	0.8	0.020	0.30
实施例 18	81.2	13.0	5.0	0.8	0.025	0.36
实施例 19	81.2	13.0	5.0	0.8	0.023	0.40
实施例 20	81.2	13.0	5.0	0.8	0.015	0.18
实施例 21	81.2	13.0	5.0	0.8	0.019	0.18
实施例 22	81.2	13.0	5.0	0.8	0.015	0.18
实施例 23	81.2	13.0	5.0	0.8	0.014	0.18
比较例 1	84.5	15.5	0.0	0.0	0.003	0.18
比较例 2	84.5	14.5	1.0	0.0	0.015	0.18

[0221]

比较例 3	82.5	8.0	7.5	2.0	0.013	0.18
比较例 4	80.5	9.5	6.0	4.0	0.013	0.18
比较例 5	81.2	13.0	5.0	0.8	0.014	0.06
比较例 6	81.2	13.0	5.0	0.8	0.025	0.42
比较例 7	81.2	13.0	5.0	0.8	0.010	0.18

[0222] [表 2]

[0223]

	平均当量圆直径 [μm]	相对密度 [%]
实施例 1	2.2	98.3
实施例 2	3.5	94.2
实施例 3	3.0	93.5
实施例 4	2.0	95.9
实施例 5	3.6	93.8
实施例 6	2.9	96.3
实施例 7	4.0	96.0
实施例 8	6.9	93.8
实施例 9	6.8	94.5
实施例 10	6.2	96.9
实施例 11	6.2	97.1
实施例 12	3.1	96.6
实施例 13	5.4	95.2
实施例 14	4.8	94.2
实施例 15	4.8	96.5
实施例 16	9.0	98.6
实施例 17	2.3	99.0
实施例 18	8.3	96.3
实施例 19	7.6	96.7

[0224]

实施例 20	6.6	98.0
实施例 21	5.7	98.3
实施例 22	4.9	98.5
实施例 23	3.6	98.2
比较例 1	133.0	95.3
比较例 2	4.3	98.1
比较例 3	8.5	94.1
比较例 4	5.6	95.6
比较例 5	5.2	98.3
比较例 6	9.5	94.2
比较例 7	9.0	93.5

[0225] [表 3]

[0226]

	x	y	z	a	Mn 含量 [重量份]
实施例 1	0.155	0.008	0.050	1.004	0.18
实施例 2	0.155	0.005	0.041	1.008	0.18
实施例 3	0.155	0.010	0.041	1.005	0.18
实施例 4	0.155	0.020	0.041	1.009	0.18
实施例 5	0.155	0.005	0.055	1.007	0.18
实施例 6	0.155	0.020	0.060	1.007	0.18
实施例 7	0.155	0.005	0.069	1.008	0.18
实施例 8	0.155	0.015	0.069	1.009	0.18
实施例 9	0.155	0.020	0.069	1.005	0.18
实施例 10	0.125	0.015	0.069	1.004	0.18
实施例 11	0.180	0.008	0.050	1.004	0.18
实施例 12	0.180	0.015	0.069	1.009	0.18
实施例 13	0.240	0.015	0.069	1.009	0.18

[0227]

实施例 14	0.300	0.015	0.069	1.009	0.18
实施例 15	0.180	0.008	0.050	1.003	0.12
实施例 16	0.180	0.008	0.050	1.006	0.24
实施例 17	0.180	0.008	0.050	1.005	0.30
实施例 18	0.180	0.008	0.050	1.008	0.36
实施例 19	0.180	0.008	0.050	1.004	0.40
实施例 20	0.180	0.008	0.050	1.005	0.18
实施例 21	0.180	0.008	0.050	1.009	0.18
实施例 22	0.180	0.008	0.050	1.005	0.18
实施例 23	0.180	0.008	0.050	1.004	0.18
比较例 1	0.155	0.000	0.000	0.993	0.18
比较例 2	0.155	0.000	0.010	1.005	0.18
比较例 3	0.155	0.020	0.075	1.003	0.18
比较例 4	0.155	0.040	0.060	1.003	0.18
比较例 5	0.180	0.008	0.050	1.009	0.06
比较例 6	0.180	0.008	0.050	1.005	0.42
比较例 7	0.180	0.008	0.050	1.000	0.18

[0228] 然后制造根据本发明的实施例的压电元件。

[0229] (压电元件的制造和表征)

[0230] (根据实施例 1-23 的压电元件)

[0231] 将根据实施例 1-23 的压电材料用于制造压电元件。

[0232] 通过 DC 溅射在圆盘状压电陶瓷的前侧和后侧形成具有 400nm 的厚度的金电极。在该电极和压电陶瓷之间形成具有 30nm 的厚度的钛膜作为作为粘合层。将具有电极的压电陶瓷切割为 10mmx2.5mmx0.5mm 板状压电元件。

[0233] 在 60℃-150℃的范围内的温度下在热板上将 1.4kV/mm 电场施加于该压电元件 30 分钟以进行极化处理。

[0234] 极化处理后测定使用根据本发明的实施例和比较例的压电材料制造的每个压电元件的居里温度、压电常数 d_{31} 和机械品质因数 (Qm)。表 4 示出结果。表中的“相变温度”表示在 -25℃至 100℃的范围内存在相变温度。“有”意味着在 -25℃至 100℃的测定温度下在 1kHz 的频率下在非常小的交流电场中存在最大介电常数。“无”意味着不存在最大介电常数。居里温度是在 1kHz 的频率下在非常小的交流电介质介电常数达到其最大值的温度。采用共振-反共振法测定压电常数 d_{31} 。表 4 示出其绝对值。采用共振-反共振法测定机

械品质因数 Q_m 。

[0235] [表 4]

[0236]

	相变温度	居里温度 [°C]	压电常数 $ d_{31} $ [pC/N]	机械品质因数 Q_m
实施例 1	无	112	88	1070
实施例 2	无	115	84	1000
实施例 3	无	112	87	1050
实施例 4	无	108	91	1110
实施例 5	无	113	90	1100
实施例 6	无	106	105	1200
实施例 7	无	111	98	1130
实施例 8	无	105	103	1170
实施例 9	无	102	105	1220
实施例 10	有	106	108	1420
实施例 11	无	113	85	1000
实施例 12	无	106	100	1100
实施例 13	无	104	98	1020
实施例 14	无	105	93	990
实施例 15	无	114	90	850
实施例 16	无	115	79	1080
实施例 17	无	115	72	1140

[0237]

实施例 18	无	114	66	1220
实施例 19	无	114	61	1310
实施例 20	无	113	88	1110
实施例 21	无	114	86	1150
实施例 22	无	114	83	1020
实施例 23	无	113	78	930
比较例 1	无	130	35	894
比较例 2	无	127	43	985
比较例 3	有	96	115	1612
比较例 4	有	75	141	1823
比较例 5	无	112	95	393
比较例 6	无	113	48	1420
比较例 7	无	108	45	530

[0238] 对实施例 11 与实施例 20-23 进行比较。尽管实施例 11 与实施例 20-23 具有相同的 x、y 和 z 以及 Mn 含量,但含有辅助成分 Mg 的实施例 20-22 具有高于实施例 11 的 Q_m 。

[0239] 全部实施例中,即使电极由烘焙的银糊制成时,也获得了与金电极的情形相同的特性。

[0240] 实施例 10 具有 -20°C 的相变温度。这对应于 -25°C 至 100°C 的温度范围的低温端,因此对压电元件的稳定运转不具有显著的影响。

[0241] (根据比较例 1-7 的压电元件)

[0242] 将根据比较例 1-7 的压电材料用于以与实施例 1-23 中相同的方式制造压电元件。

[0243] 以与实施例 1-23 中相同的方式对压电元件进行了评价。表 4 示出结果。

[0244] 表示 Zr 的量的 z 小于 0.041 的根据比较例 1 和 2 的不含 Sn 的压电元件具有比根据实施例 1-23 的压电元件低的 $|d_{31}|$ ($50[\text{pm/V}]$ 以下)。

[0245] 由于在 -25°C 至 100°C 的范围内存在相变温度,因此具有大于 0.069 的 z 的根据比较例 3 的压电元件具有比根据实施例 1-23 的压电元件低的耐久性。

[0246] 由于在 -25°C 至 100°C 的范围内存在相变温度,因此具有大于 0.020 的 y 的根据比较例 4 的压电元件具有比根据实施例 1-23 的压电元件低的耐久性。

[0247] 由于其小于 800 的低 Q_m ,因此含有小于 0.12 重量份的 Mn 的根据比较例 5 的压电元件具有比根据实施例 1-23 的压电元件低得多的运转效率。

[0248] 含有大于 0.40 重量份的 Mn 的根据比较例 6 的压电元件具有比根据实施例 1-23 的压电元件低的 $|d_{31}|$ ($50[\text{pm/V}]$ 以下)。

[0249] 由于其小于 800 的低 Q_m ,因此含有大于 0.100 重量份的 Mg 的根据比较例 7 的压电元件具有比根据实施例 1-23 的压电元件低的 $|d_{31}|$ ($50[\text{pm/V}]$ 以下)并且具有比根据实施

例 1-23 的压电元件低得多的运转效率。

[0250] (压电元件的耐久性的评价)

[0251] 为了考察根据实施例 1-9 以及比较例 3 和 4 的压电元件的耐久性,在恒温器中对它们进行一百次 $25^{\circ}\text{C} \rightarrow -25^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C} \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ 的温度循环。表 5 示出在该循环测试中压电常数 d_{31} 的变化率。

[0252] [表 5]

[0253]

	相变温度	循环测试前的压电常数 $ d_{31} $ [pC/N]	循环测试后的压电常数 $ d_{31} $ [pC/N]	变化率 [%]
实施例 1	无	88	86	-2.8
实施例 2	无	84	80	-4.6
实施例 3	无	87	85	-2.4
实施例 4	无	91	87	-4.7
实施例 5	无	90	86	-4.5
实施例 6	无	105	101	-3.9
实施例 7	无	98	95	-3.3

[0254]

实施例 8	无	103	99	-4.3
实施例 9	无	105	102	-2.9
比较例 3	有	115	86	-25.3
比较例 4	有	141	112	-20.5

[0255] 根据比较例 3 和 4 的压电元件的压电常数显著降低比 10% 大得多。因此,这些压电元件具有低的耐久性。根据比较例 3 和 4 的压电元件分别具有 4°C 和 40°C 的相变温度,其位于运转温度范围的中部。因此,这些压电元件的压电性在循环测试过程中显著劣化。

[0256] (多层压电元件的制造和评价)

[0257] 制造根据本发明的实施例的多层压电元件。

[0258] (实施例 24)

[0259] 如下所述称量具有组成 $(\text{Ba}_{0.845}\text{Ca}_{0.155})_{1.004}(\text{Ti}_{0.942}\text{Sn}_{0.008}\text{Zr}_{0.050})\text{O}_3$ 的原料,其由通式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 表示,其中 $x = 0.155$, $y = 0.0075$, $z = 0.05$, 和 $a = 1.004$ 。

[0260] 作为主要成分的原料,称量各自具有 99.99% 以上的纯度的碳酸钡、碳酸钙、氧化钛、氧化锡和氧化锆,以致 Ba、Ca、Ti、Sn 和 Zr 满足组成 $(\text{Ba}_{0.845}\text{Ca}_{0.155})_{1.004}(\text{Ti}_{0.942}\text{Sn}_{0.008}\text{Zr}_{0.050})\text{O}_3$ 。

[0261] 将这些称量的粉末与基于金属对应于 0.18 重量份的 Mn 的氧化锰 (IV) 的量和 3 重量份的 PVB 粘结剂每 100 重量份的称量的粉末混合。采用刮刀法将该混合的粉末形成为具有 50 μm 的厚度的生片。

[0262] 将用于内部电极的导电糊施涂于该生片。导电糊为 Ni 糊。将已施涂了导电糊的九个生片层叠并且热压。

[0263] 在管式炉中将经热压的多层体烧成。在环境气氛中将经热压的多层体烧成到至多 300℃ 的温度以将粘结剂除去,然后在还原气氛 ($\text{H}_2:\text{N}_2 = 2:98, 2 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 的氧浓度) 中在 1380℃ 下保持 5 小时。冷却到室温的过程中,在 1000℃ 以下的温度下将氧浓度增加到 30Pa。

[0264] 将烧结体切割为 10mmx2.5mm 片材。将该片材的侧表面磨光。通过 Au 溅射形成用于交替地将内部电极连接的一对外部电极 (第一电极和第二电极)。于是,制造得到图 3B 中所示的多层压电元件。

[0265] 多层压电元件的内部电极的观察显示:使电极材料 Ni 和压电材料层彼此在其上交替地层叠。在 60℃ -100℃ 的范围内的温度下在热板上将 1kV/mm 电场施加于该多层压电元件 30 分钟以进行极化处理。

[0266] 多层压电元件的压电性的评价显示:与根据实施例 1 的压电元件同样地,该多层压电元件具有令人满意的绝缘性并且具有令人满意的压电性。

[0267] (比较例 8)

[0268] 除了采用根据比较例 1 的组成以外,以与实施例 24 中相同的方式制造多层压电元件。

[0269] 多层压电元件的压电材料层的观察显示:存在多个具有 30-40 μm 的范围内的晶粒大小的晶粒。因此,该多层压电元件具有非常低的强度并且不能对压电性进行评价。

[0270] (器件的制造和评价)

[0271] (根据实施例 1 的排液头)

[0272] 使用根据实施例 1 的压电元件制造图 3A 和 3B 中所示的排液头。响应电信号的输入,将墨排出。

[0273] (包括根据实施例 1 的排液头的排液装置)

[0274] 使用图 3A 和 3B 中所示的排液头制造图 4 中所示的排液装置。该排液头包括根据实施例 1 的压电元件。响应电信号的输入,将墨排出到转印介质上。

[0275] (根据实施例 24 的排液头)

[0276] 使用根据实施例 24 的多层压电元件制造图 3A 和 3B 中所示的排液头。响应电信号的输入,将墨排出。

[0277] (包括根据实施例 24 的排液头的排液装置)

[0278] 使用图 3A 和 3B 中所示的排液头制造图 4 中所示的排液装置。该排液头包括根据实施例 24 的多层压电元件。响应电信号的输入,将墨排出到转印介质上。

[0279] (根据实施例 11 的超声波马达)

[0280] 使用根据实施例 11 的压电元件制造图 6A 中所示的超声波马达。施加交流电压时,马达旋转。

[0281] (包括根据实施例 11 的超声波马达的透镜镜筒)

[0282] 使用包括根据实施例 11 的压电元件的超声波马达制造图 8 中所示的光学装置。施

加交流电压时,观察到自由聚焦。

[0283] (根据实施例 24 的超声波马达)

[0284] 使用根据实施例 24 的多层压电元件制造图 6B 中所示的超声波马达。施加交流电压时,马达旋转。

[0285] (根据实施例 11 的作为振动装置的实例的除尘器件)

[0286] 使用根据实施例 11 的压电元件制造图 9A 和 9B 中所示的除尘器件。将塑料珠散落后施加交流电压时,观察到令人满意的除尘。

[0287] (根据实施例 24 的作为振动装置的实例的除尘器件)

[0288] 使用根据实施例 24 的多层压电元件制造图 9A 和 9B 中所示的除尘器件。将塑料珠散落后施加交流电压时,观察到令人满意的除尘。

[0289] (包括根据实施例 11 的除尘器件的摄像装置)

[0290] 使用包括根据实施例 11 的压电元件的除尘器件和摄像元件单元制造图 13 中所示的摄像装置。将摄像元件单元的表面上的灰尘令人满意地除去,得到无灰尘缺陷的图像。

[0291] (包括根据实施例 11 的压电声部件的电子设备)

[0292] 使用包括根据实施例 11 的压电元件的压电声部件制造图 14 中所示的电子设备。施加交流电压时,扬声器运转。

[0293] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于所公开的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等的结构和功能。

[0294] 本申请要求于 2012 年 11 月 2 日提交的日本专利申请 No. 2012-242782 的权益,由此通过引用将其全文并入本文。

[0295] 工业实用性

[0296] 根据本发明的实施方案的压电材料在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数 and 机械品质因数。该压电材料不含铅并且能够减小对环境的负荷。因此,该压电材料能够没有问题地用于使用大量压电材料制造的装置,例如排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘器件、摄像装置和电子设备。

[0297] 附图标记列表

[0298] 1 第一电极

[0299] 2 压电材料

[0300] 3 第二电极

[0301] 101 压电元件

[0302] 102 独立液室

[0303] 103 隔膜

[0304] 104 液室隔壁

[0305] 105 排出口

[0306] 106 连通孔

[0307] 107 共同液室

[0308] 108 缓冲层

[0309] 1011 第一电极

- [0310] 1012 压电材料
- [0311] 1013 第二电极
- [0312] 201 振子
- [0313] 202 转子
- [0314] 203 输出轴
- [0315] 204 振子
- [0316] 205 转子
- [0317] 206 弹簧
- [0318] 2011 弹性环
- [0319] 2012 压电元件
- [0320] 2013 有机粘合剂
- [0321] 2041 金属弹性体
- [0322] 2042 多层压电元件
- [0323] 310 除尘器件
- [0324] 330 压电元件
- [0325] 320 隔膜
- [0326] 331 压电材料
- [0327] 332 第一电极
- [0328] 333 第二电极
- [0329] 336 第一电极表面
- [0330] 337 第二电极表面
- [0331] 51 第一电极
- [0332] 53 第二电极
- [0333] 54 压电材料层
- [0334] 55 内部电极
- [0335] 501 第一电极
- [0336] 503 第二电极
- [0337] 504 压电材料层
- [0338] 505a 内部电极
- [0339] 505b 内部电极
- [0340] 506a 外部电极
- [0341] 506b 外部电极
- [0342] 601 照相机主体
- [0343] 602 底座
- [0344] 605 反射镜箱
- [0345] 606 主反射镜
- [0346] 200 快门单元
- [0347] 300 主体底架
- [0348] 400 摄像元件单元

- [0349] 701 前透镜组透镜
- [0350] 702 后透镜组透镜（聚焦透镜）
- [0351] 711 可拆卸底座
- [0352] 712 固定镜筒
- [0353] 713 直线导向镜筒
- [0354] 714 前透镜组镜筒
- [0355] 715 凸轮环
- [0356] 716 后透镜组镜筒
- [0357] 717 凸轮辊
- [0358] 718 螺钉
- [0359] 719 辊
- [0360] 720 旋转传动环
- [0361] 722 从动辊
- [0362] 724 手动聚焦环
- [0363] 725 超声波马达
- [0364] 726 波形垫圈
- [0365] 727 滚珠轴承座圈
- [0366] 728 聚焦键
- [0367] 729 连接部件
- [0368] 732 垫圈
- [0369] 733 低摩擦片
- [0370] 881 排液装置
- [0371] 882 外壳
- [0372] 883 外壳
- [0373] 884 外壳
- [0374] 885 外壳
- [0375] 887 外壳
- [0376] 890 回复部
- [0377] 891 记录部
- [0378] 892 托架
- [0379] 896 装置的主体
- [0380] 897 自动给送部
- [0381] 898 出口
- [0382] 899 传送单元
- [0383] 901 光学器件
- [0384] 908 释放按钮
- [0385] 909 电子闪光单元
- [0386] 912 扬声器
- [0387] 914 麦克风

[0388] 916 补充光单元

[0389] 931 主体

[0390] 932 变焦杆

[0391] 933 电源开关

[0392] 本发明的有利效果

[0393] 本发明能够提供无铅压电材料,其在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数和机械品质因数。本发明也能够提供各自包括该无铅压电材料的压电元件、多层压电元件、排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘器件、摄像装置和电子设备。

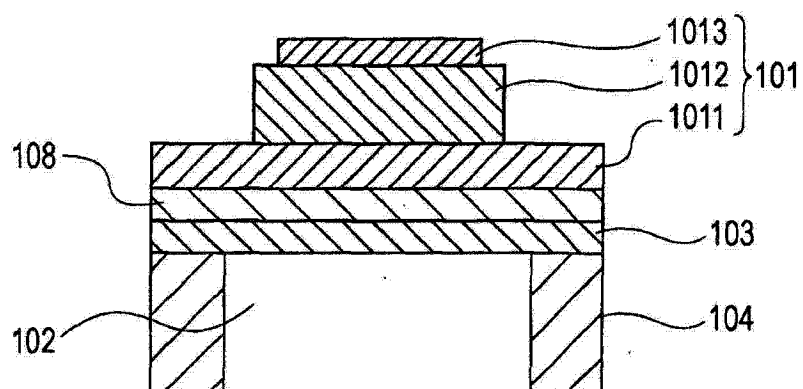


图 3A

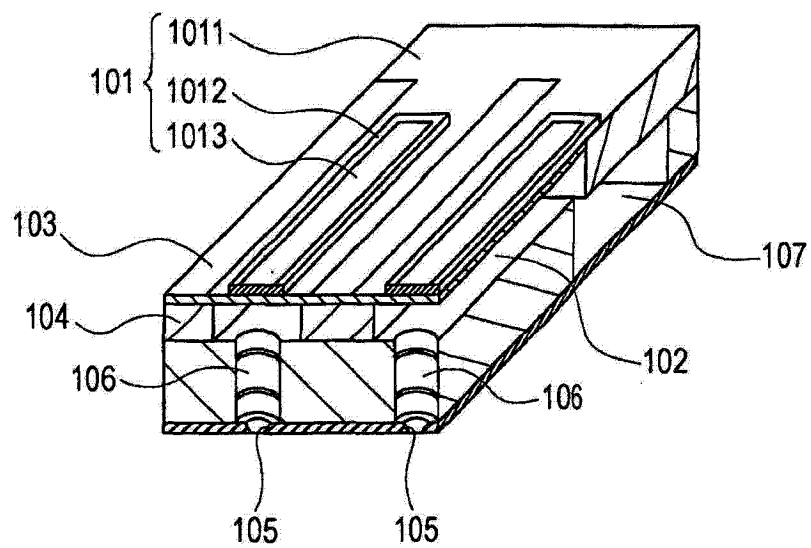


图 3B

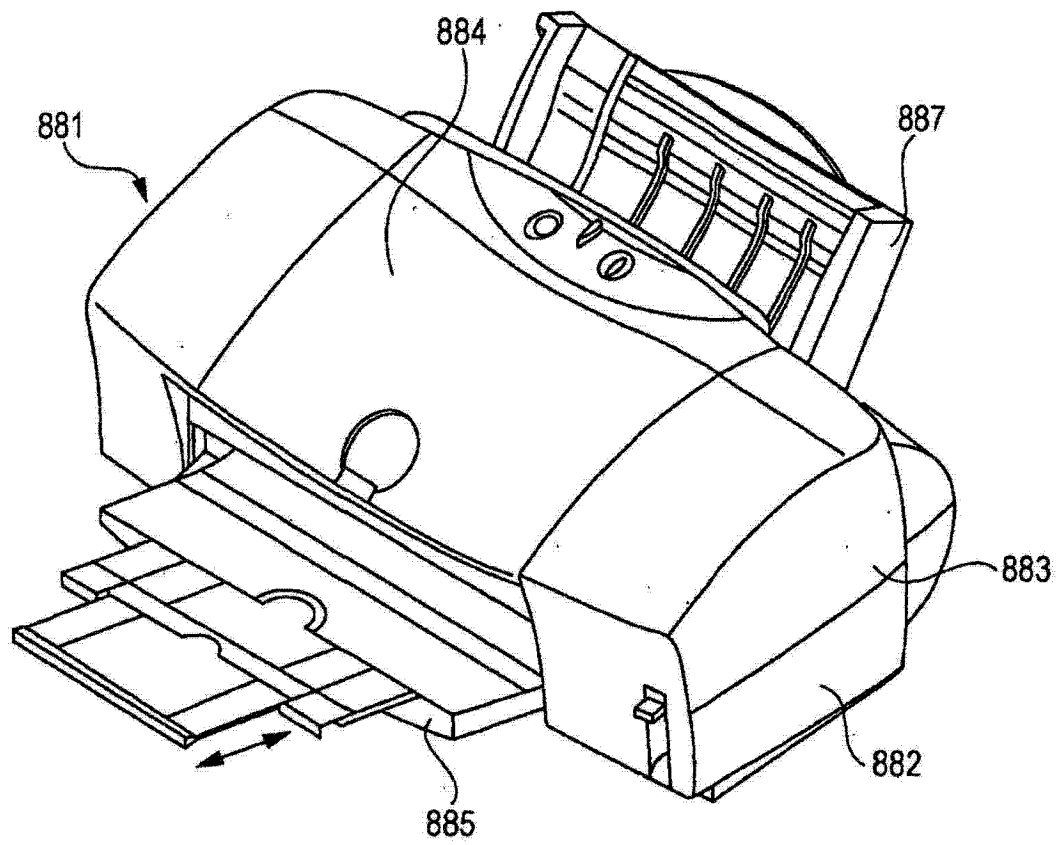


图 4

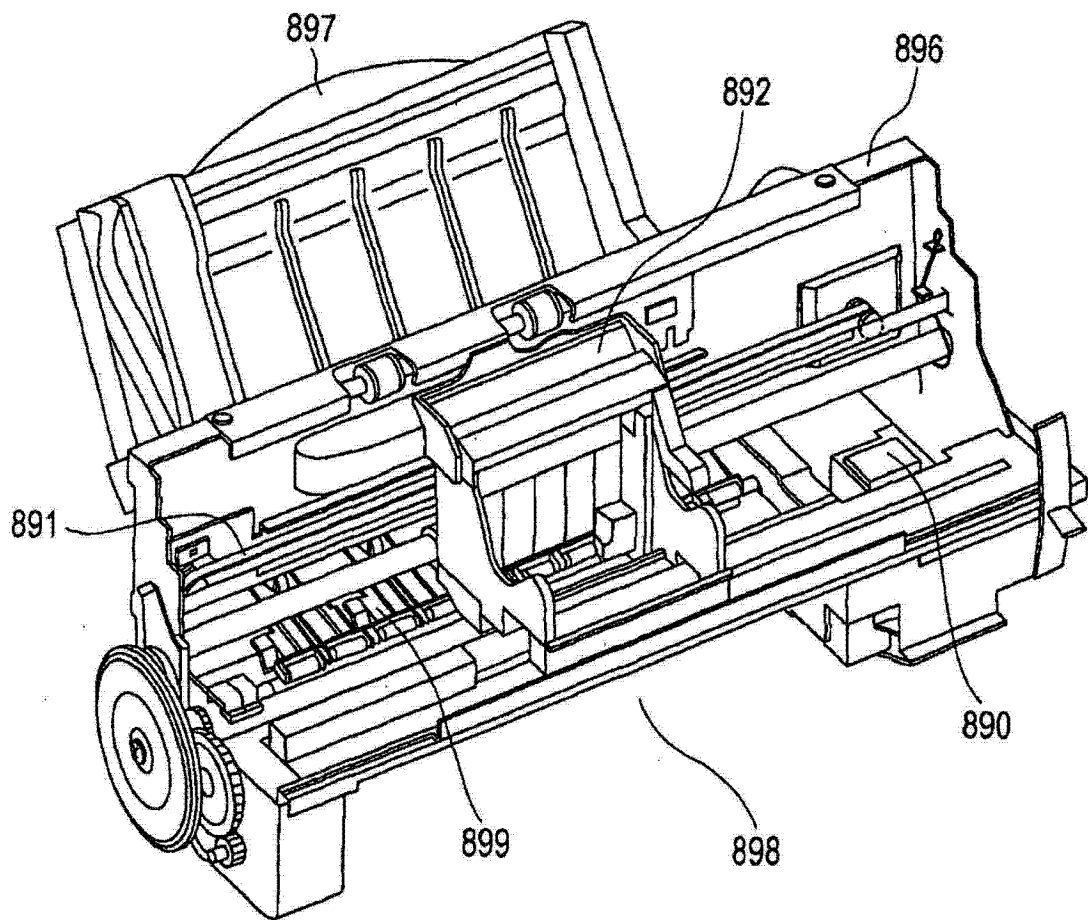


图 5

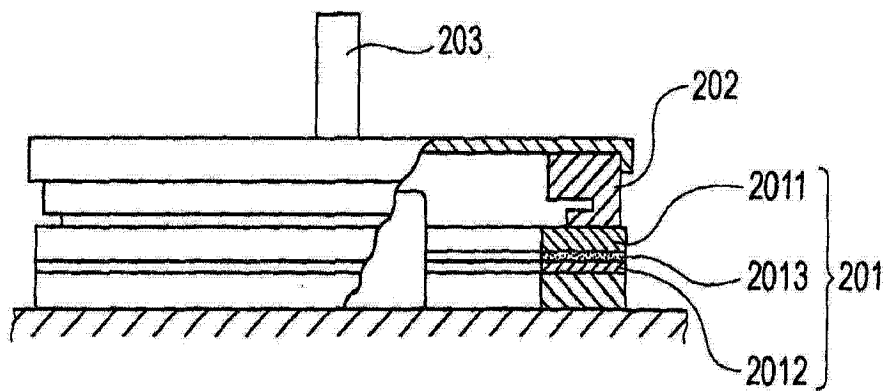


图 6A

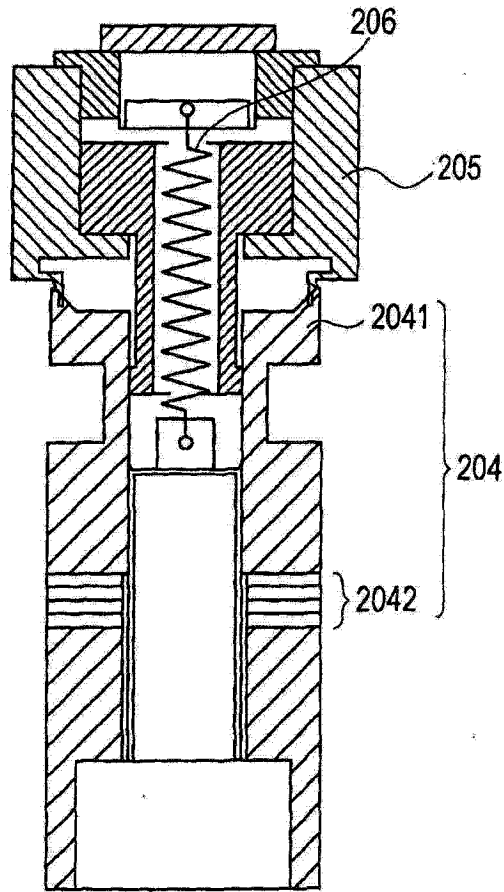


图 6B

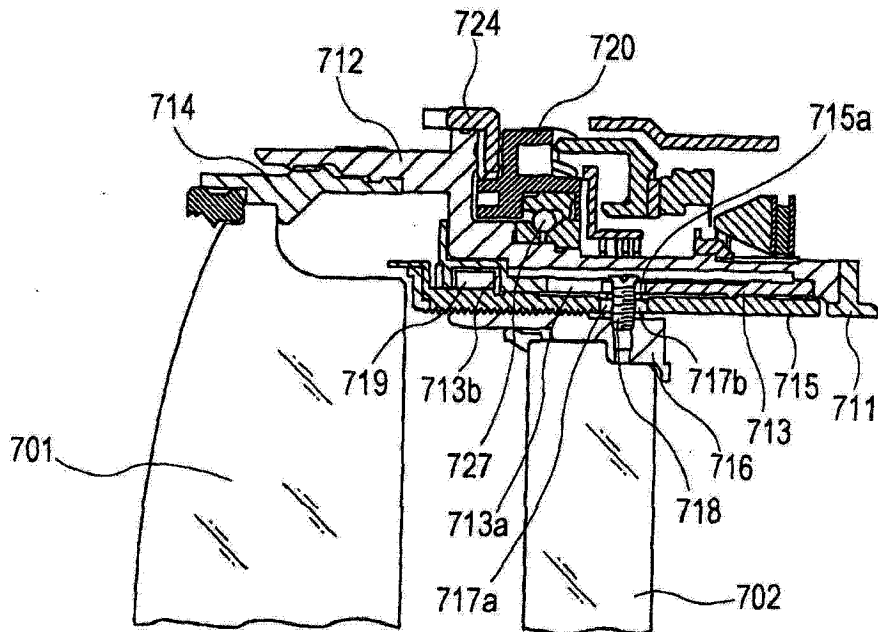


图 7A

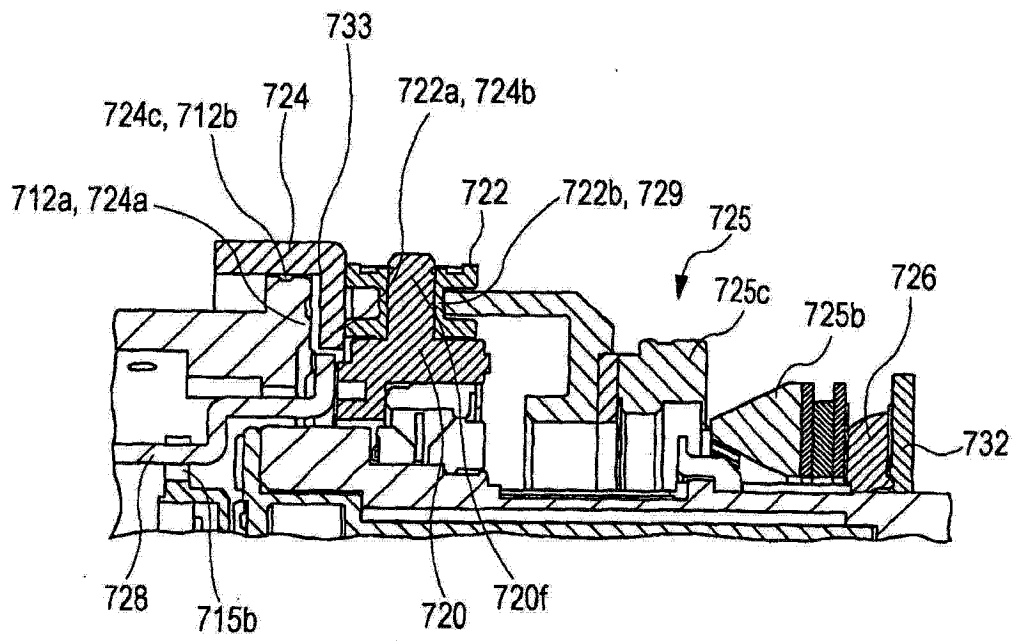


图 7B

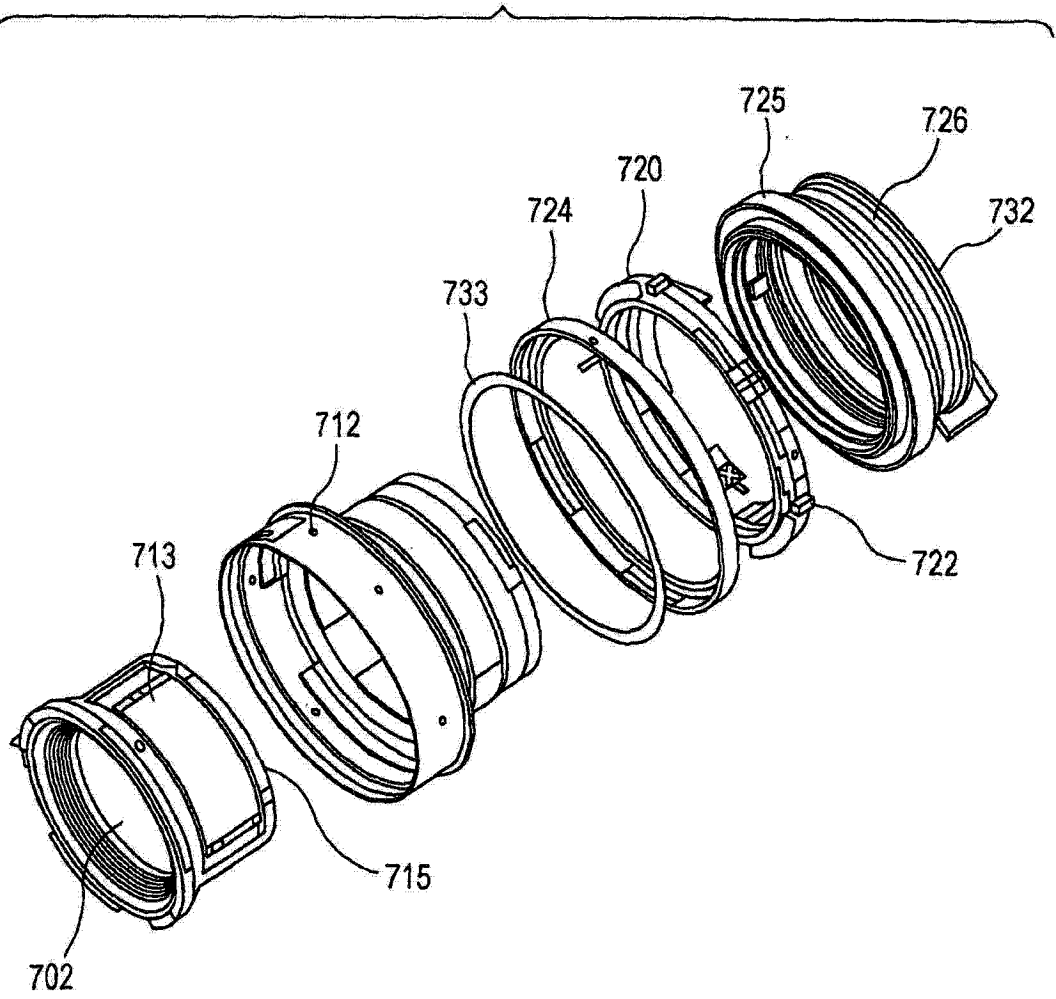


图 8

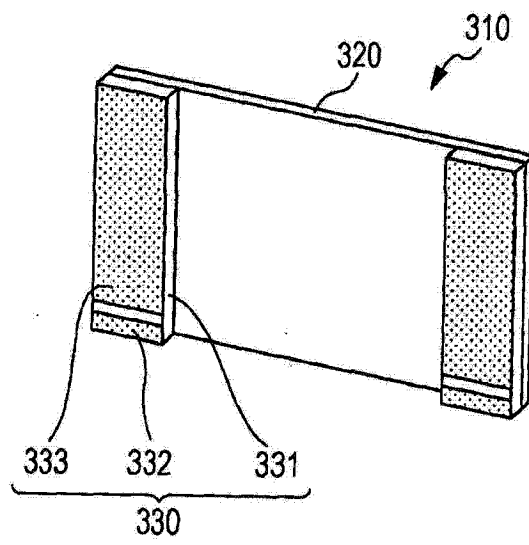


图 9A

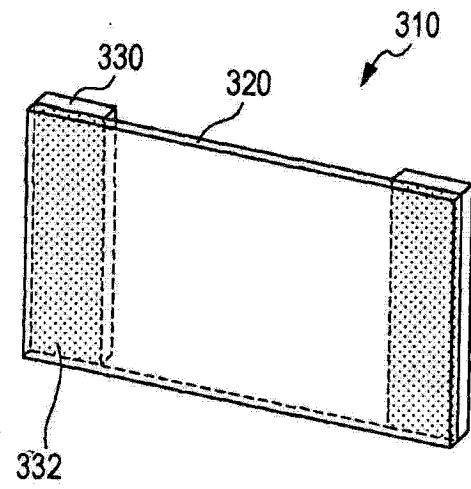


图 9B

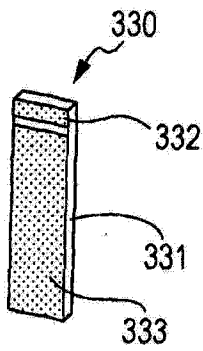


图 10A

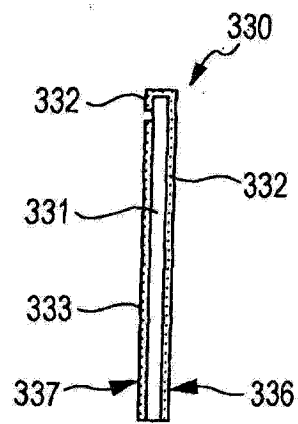


图 10B

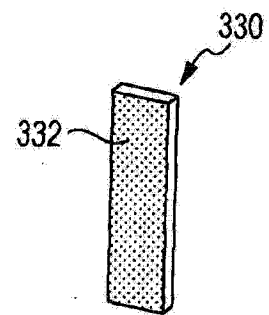


图 10C

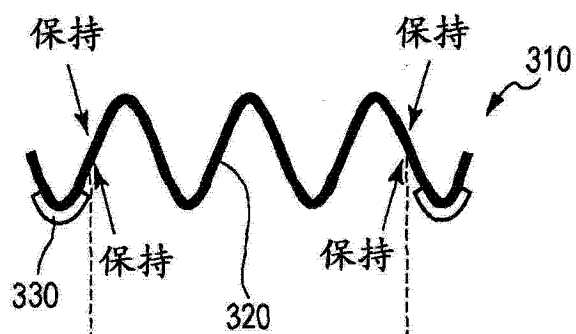


图 11A

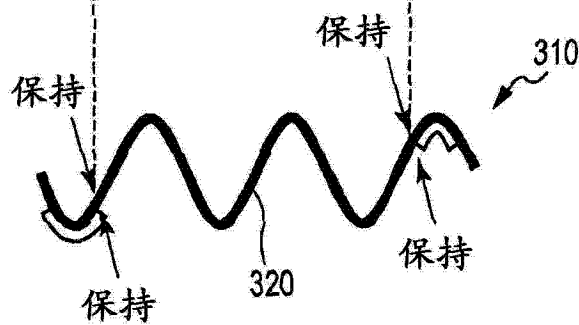


图 11B

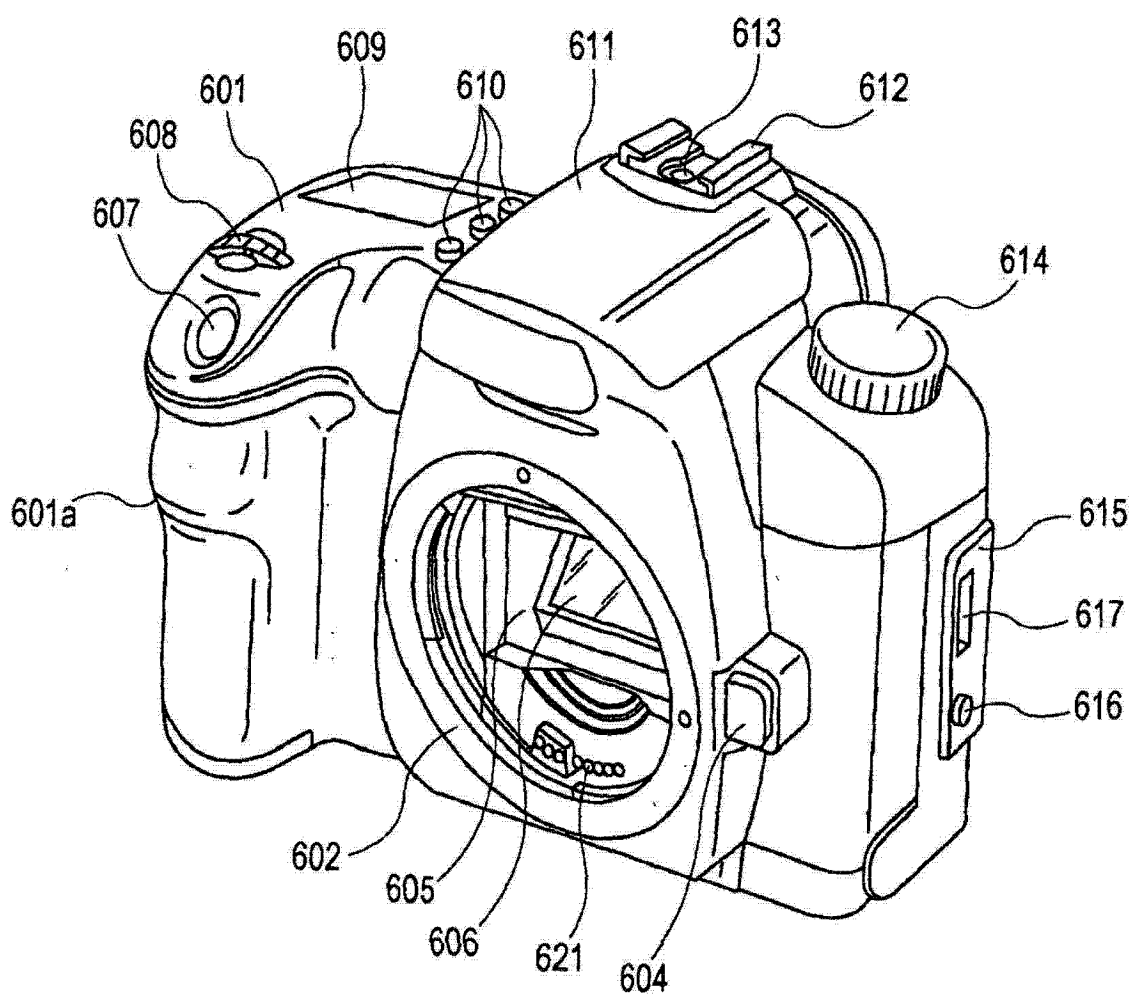


图 12

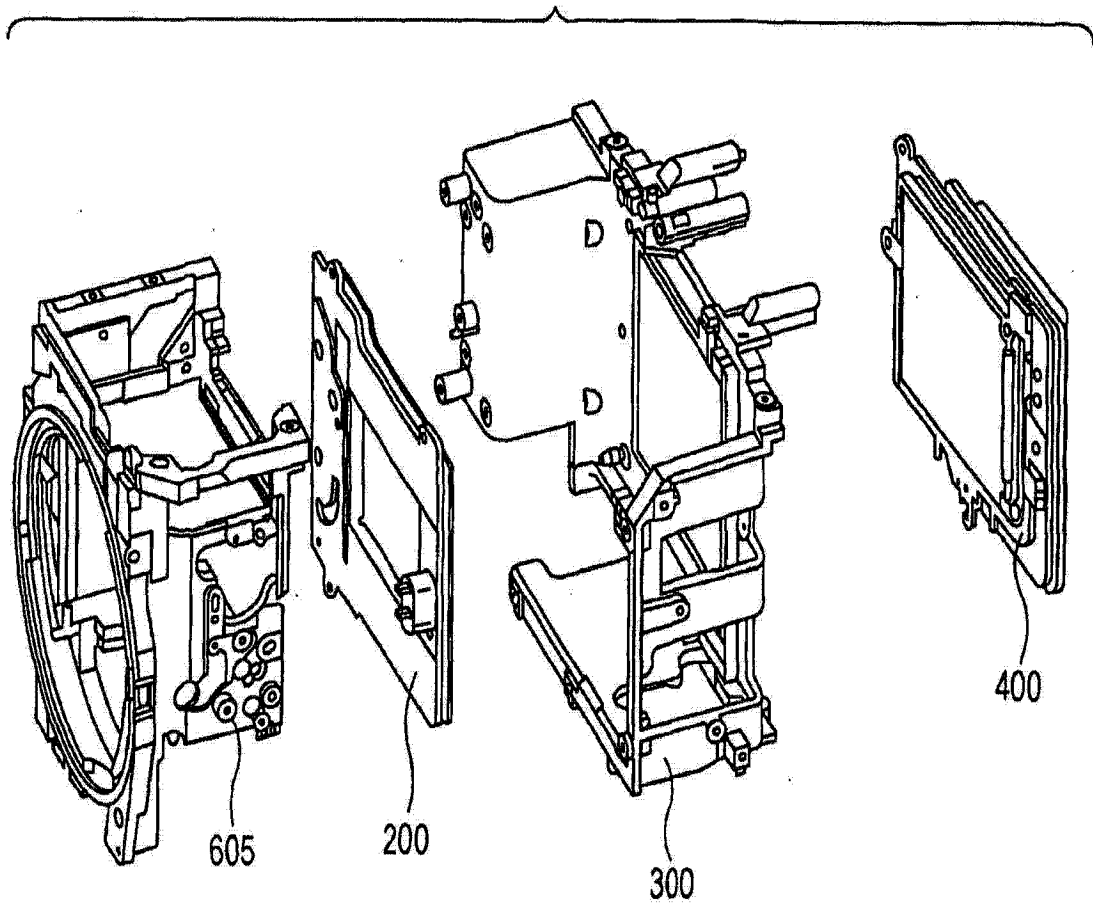


图 13

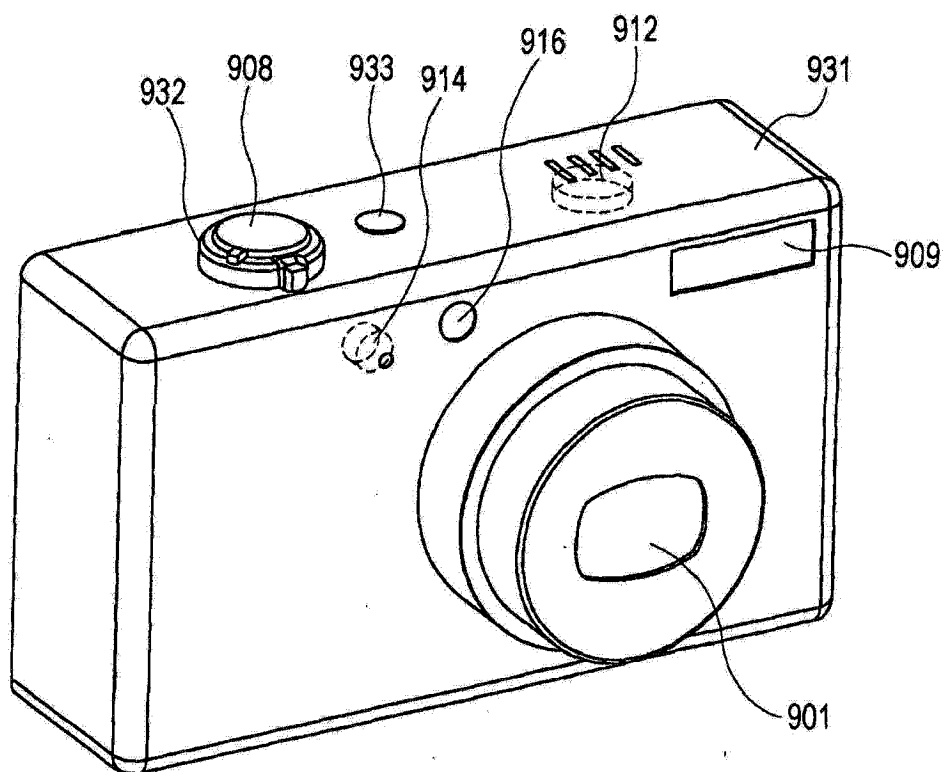


图 14

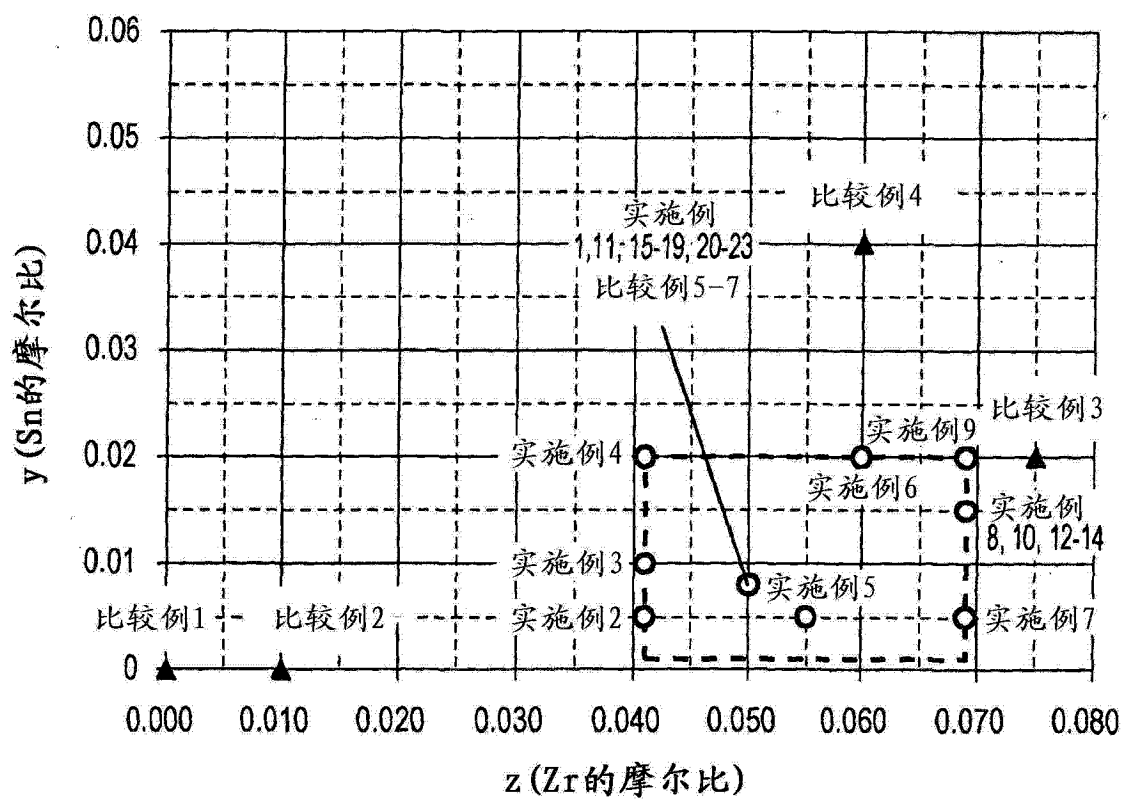


图 15