

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6122328号  
(P6122328)

(45) 発行日 平成29年4月26日 (2017. 4. 26)

(24) 登録日 平成29年4月7日 (2017. 4. 7)

|                                  |                |   |
|----------------------------------|----------------|---|
| (51) Int. Cl.                    | F I            |   |
| <b>C O 4 B 35/465 (2006. 01)</b> | C O 4 B 35/465 |   |
| <b>H O 1 L 41/187 (2006. 01)</b> | H O 1 L 41/187 |   |
| <b>H O 1 L 41/083 (2006. 01)</b> | H O 1 L 41/083 |   |
| <b>H O 1 L 41/09 (2006. 01)</b>  | H O 1 L 41/09  |   |
| <b>H O 3 H 9/17 (2006. 01)</b>   | H O 3 H 9/17   | B |
| 請求項の数 19 (全 31 頁) 最終頁に続く         |                |   |

|              |                               |           |  |
|--------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2013-73796 (P2013-73796)    | (73) 特許権者 | 000001007<br>キヤノン株式会社<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22) 出願日     | 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)      | (74) 代理人  | 100094112<br>弁理士 岡部 譲                      |
| (65) 公開番号    | 特開2013-227212 (P2013-227212A) | (74) 代理人  | 100096943<br>弁理士 臼井 伸一                     |
| (43) 公開日     | 平成25年11月7日 (2013. 11. 7)      | (74) 代理人  | 100101498<br>弁理士 越智 隆夫                     |
| 審査請求日        | 平成28年3月15日 (2016. 3. 15)      | (74) 代理人  | 100107401<br>弁理士 高橋 誠一郎                    |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2012-81216 (P2012-81216)    | (74) 代理人  | 100106183<br>弁理士 吉澤 弘司                     |
| (32) 優先日     | 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)      | (74) 代理人  | 100128668<br>弁理士 齋藤 正巳                     |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                      |           |  |
| 最終頁に続く       |                               |           |  |

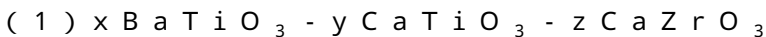
(54) 【発明の名称】 圧電セラミックス、圧電素子、液体吐出ヘッド、超音波モータおよび塵埃除去装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも第一の結晶粒と第二の結晶粒から構成される圧電セラミックスであって、前記第一の結晶粒の平均円相当径は2 μm以上30 μm以下であり、かつ前記第一の結晶粒は下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分としており、前記第二の結晶粒は下記一般式(2)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分とし

、  
前記圧電セラミックスの表面または断面で観測した際の前記第二の結晶粒の占める割合が0.4面積%以上5.5面積%以下の範囲内であることを特徴とする圧電セラミックス：



(2)  $x' \text{BaTiO}_3 - y' \text{CaTiO}_3 - z' \text{CaZrO}_3$  (ただし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$ は、 $x + y + z = 1$ 、 $x' + y' + z' = 1$ 、 $0 < x < 0.15$ 、 $0.834 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ 、 $x > x'$ 、 $0 < y < y'$ 、 $z > 0$ の関係にある)。

【請求項2】

前記第一の結晶粒の組成が、 $0.80 < x < 0.90$ 、 $0.04 < y < 0.12$ 、 $0.04 < z < 0.10$ の範囲で表わされることを特徴とする請求項1に記載の圧電セラミックス。

【請求項3】

前記圧電セラミックスの表面または断面で観測した際の前記一般式(2)で表わされる

金属酸化物の占める割合が0.5面積%以上5面積%以下の範囲内である請求項1または2に記載の圧電セラミックス。

【請求項4】

前記第一の結晶粒の平均円相当径が前記第二の結晶粒の平均円相当径よりも大きいことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の圧電セラミックス。

【請求項5】

前記第二の結晶粒の平均円相当径が、200nm以上2μm以下である請求項4に記載の圧電セラミックス。

【請求項6】

前記第一の結晶粒が、0.05重量%以上0.40重量%以下のMnを含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の圧電セラミックス。

10

【請求項7】

第一の電極、圧電セラミックスおよび第二の電極を有する圧電素子であって、前記圧電セラミックスが請求項1～6のいずれか一項に記載の圧電セラミックスであることを特徴とする圧電素子。

【請求項8】

圧電セラミックス層と、内部電極を含む電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電セラミックス層が請求項1～6のいずれか一項に記載の圧電セラミックスよりなることを特徴とする積層圧電素子。

【請求項9】

20

前記内部電極がAgとPdを含み、前記Agの含有重量M1と前記Pdの含有重量M2との重量比M1/M2が0.25～4.0であることを特徴とする請求項8に記載の積層圧電素子。

【請求項10】

前記内部電極がNiおよびCuの少なくともいずれか1種を含むことを特徴とする請求項8に記載の積層圧電素子。

【請求項11】

請求項7に記載の圧電素子または請求項8～10のいずれか一項に記載の積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を有することを特徴とする液体吐出ヘッド。

30

【請求項12】

記録媒体の搬送部と請求項11に記載の液体吐出ヘッドを備えたことを特徴とする液体吐出装置。

【請求項13】

請求項7に記載の圧電素子または請求項8～10のいずれか一項に記載の積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体を有することを特徴とする超音波モータ。

【請求項14】

駆動部に請求項13に記載の超音波モータを備えたことを特徴とする光学機器。

【請求項15】

40

請求項7に記載の圧電素子または請求項8～10のいずれか一項に記載の積層圧電素子を配した振動体を有することを特徴とする振動装置。

【請求項16】

請求項15に記載の振動装置を備えたことを特徴とする塵埃除去装置。

【請求項17】

請求項16に記載の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動部材を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする撮像装置。

【請求項18】

請求項7に記載の圧電素子または請求項8～10のいずれか一項に記載の積層圧電素子

50

を備えた圧電音響部品。

【請求項 19】

請求項 7 に記載の圧電素子または請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の積層圧電素子を備えた電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は圧電セラミックスに関する。また本発明は前記圧電セラミックスを用いた圧電素子、積層圧電素子、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器に関する。特に第二の結晶粒を共存させることによって、機械的品質係数 ( $Q_m$ ) と機械強度を向上させた非鉛系圧電セラミックスに関する。

10

【背景技術】

【0002】

圧電材料としては、ペロブスカイト構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛 (以下「PZT」という) のような鉛系のセラミックスが一般的である。

【0003】

しかしながら、PZTはペロブスカイト構造のAサイトに鉛を含有する。そのために、鉛成分の環境に対する影響が問題視されている。この問題に対応するために、鉛を含有しないペロブスカイト型酸化物を用いた圧電材料の提案がなされている。

20

代表的な非鉛ペロブスカイト型圧電材料として、一般式  $BaTiO_3$  (以下「BTO」という) で表されるチタン酸バリウムがある。

【0004】

しかし、BTOの相転移温度 (斜方晶と正方晶との相転移温度) は  $0 \sim 10$  付近であるため、使用温度によって圧電特性が大きく変動してしまうという欠点があった。これを改善するために種々の試みがなされている。

【0005】

例えば、特許文献 1 には、BTOにCaを添加することで相転移温度を低温側にずらし、相転移の影響を改善したBTOセラミックスが開示されている。しかしながら、BTOより圧電特性が悪くなり、機械的品質係数 ( $Q_m$ ) も低くなる。

30

【0006】

また、特許文献 2 には、BTOにCaとZrを添加することで、圧電性を向上させたBTOセラミックスが開示されている。しかしながら、キュリー温度が  $80$  以下のため、高温環境下において脱分極しやすいという課題があった。また、機械的品質係数 ( $Q_m$ ) も低い。

【0007】

また、一般的にBTOセラミックスはポアが形成されやすく、機械強度が充分ではないという課題があった。

【0008】

以上のように、BTOセラミックスには、 $Q_m$  と機械強度が充分ではないという課題があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】特許登録第 04039029 号公報

【特許文献 2】特開 2009 - 215111 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、このような課題に対処するためになされたものであって、第二の結晶粒を共

50

存させることによって、 $Q_m$ と機械強度を向上させた非鉛系圧電セラミックスを提供するものである。また、本発明は、前記圧電セラミックスを用いた圧電素子および積層圧電素子を提供するものである。さらに、本発明は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を用いた液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の課題を解決する圧電セラミックスは、少なくとも第一の結晶粒と第二の結晶粒から構成される圧電セラミックスであって、前記第一の結晶粒の平均円相当径は $2\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、かつ前記第一の結晶粒は下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分としており、前記第二の結晶粒は下記一般式(2)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分とすることを特徴とする：

【0012】

【数1】



【0013】

【数2】



(ただし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$ は、 $x+y+z=1$ 、 $x'+y'+z'=1$ 、 $0 \leq x' \leq 0.15$ 、 $0.85 \leq y' \leq 1$ 、 $0 \leq z' \leq 0.05$ 、 $x > x'$ 、 $0 < y < y'$ 、 $z > 0$ の関係にある)。

【0014】

上記の課題を解決するための圧電素子は、第一の電極、圧電セラミックスおよび第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、圧電セラミックスが前記の圧電セラミックスであることを特徴とする圧電素子である。

上記の課題を解決するための積層圧電素子は、圧電セラミックス層と、内部電極を含む電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、圧電セラミックス層が前記の圧電セラミックスよりなることを特徴とする積層圧電素子である。

上記の課題を解決するための液体吐出ヘッドは、前記の圧電素子または前記の積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を少なくとも有することを特徴とする液体吐出ヘッドである。

上記の課題を解決するための液体吐出装置は、記録媒体の搬送部と前記の液体吐出ヘッドを備えたことを特徴とする液体吐出装置である。

上記の課題を解決するための超音波モータは、前記の圧電素子または前記の積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有することを特徴とする超音波モータである。

上記の課題を解決するための光学機器は、駆動部に前記の超音波モータを備えたことを特徴とする光学機器である。

上記の課題を解決するための振動装置は、前記の圧電素子または前記の積層圧電素子を配した振動体を有することを特徴とする振動装置である。

上記の課題を解決するための塵埃除去装置は、前記の振動装置を備えたことを特徴とする塵埃除去装置である。

上記の課題を解決するための電子機器は、前記の圧電素子または前記の積層圧電素子を備えた圧電音響部品を配したことを特徴とする電子機器である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、気孔(ポア)に第二の結晶粒を共存させることにより、 $Q_m$ と機械強度を向上させた非鉛系圧電セラミックスを提供することができる。

10

20

30

40

50

## 【0016】

さらに、本発明は、前記圧電セラミックスを用いた圧電素子および積層圧電素子を提供することができる。

## 【0017】

また、本発明は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を用いた液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0018】

【図1】本発明の圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。

10

【図2】本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。

【図3】本発明の液体吐出ヘッドの構成の一実施態様を示す概略図である。

【図4】本発明の液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。

【図5】本発明の液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。

【図6】本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。

【図7】本発明の光学機器の一実施態様を示す概略図である。

【図8】本発明の光学機器の一実施態様を示す概略図である。

【図9】本発明の振動装置を塵埃除去装置とした場合の一実施態様を示す概略図である。

【図10】本発明の塵埃除去装置における圧電素子の構成を示す概略図である。

【図11】本発明の塵埃除去装置の振動原理を示す模式図である。

20

【図12】本発明の撮像装置の一実施態様を示す概略図である。

【図13】本発明の撮像装置の一実施態様を示す概略図である。

【図14】本発明の電子機器の一実施態様を示す概略図である。

【図15】実施例1の圧電セラミックスの走査型電子顕微鏡像である。

【図16】比較例1の圧電セラミックスの走査型電子顕微鏡像である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

上記の課題を解決する圧電セラミックスは、少なくとも第一の結晶粒と第二の結晶粒から構成される圧電セラミックスであって、前記第一の結晶粒の平均円相当径は $2\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、かつ前記第一の結晶粒は下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分としており、前記第二の結晶粒は下記一般式(2)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分とすることを特徴とする。

30

## 【0020】

## 【数3】



## 【0021】

## 【数4】

40



(ただし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$ は、 $x+y+z=1$ 、 $x'+y'+z'=1$ 、 $0 \leq x' \leq 0.15$ 、 $0.834 \leq y' \leq 1$ 、 $0 \leq z' \leq 0.05$ 、 $x > x'$ 、 $0 < y < y'$ 、 $z > 0$ の関係にある)。

## 【0022】

本発明における「セラミックス」とは、基本成分が金属酸化物であり、熱処理によって焼き固められた結晶粒の凝集体(バルク体とも言う)、いわゆる多結晶を表す。焼結後に加工されたものも含まれる。ただし、粉末や粉末を分散させたスラリーおよび熱処理前の成形体は、この用語に含まない。

## 【0023】

50

主成分以外の成分として、例えばマンガンのような特性調整成分や、製造上含まれてしまう不純成分が結晶粒にわずかに含まれていても良い。

【0024】

具体的には、結晶粒に含有される主成分の含有量は、95質量%以上、好ましくは97質量%以上、さらに好ましくは99質量%以上99.96質量%以下である。結晶粒に含有される主成分以外の成分は5質量%未満に留めることが望ましい。圧電特性に寄与しない成分が5質量%を超えると、圧電セラミックス全体の圧電性が不十分となるおそれがある。

【0025】

一般式(1)において、金属元素と酸素のモル比は、2:3の定比組成で表わされているが、不定比組成であって酸素欠損を含んでいてもよい。すなわち、一般式(1)における酸素の表記 $O_3$ を、 $O_{3-x}$ と置き換えたときに、 $x$ が0.5未満であればよい。好ましくは $x$ が0.2未満であり、より好ましくは $x$ が0.1未満である。

【0026】

同様に、一般式(2)において、金属元素と酸素のモル比は、2:3の定比組成で表わされているが、不定比組成であって酸素欠損を含んでいてもよい。すなわち、一般式(2)における酸素の表記 $O_3$ を、 $O_{3-x}$ と置き換えたときに、 $x$ が0.5未満であればよい。好ましくは $x$ が0.2未満であり、より好ましくは $x$ が0.1未満である。

【0027】

本発明における「円相当径」とは、顕微鏡観察法において一般に使用される「投影面積円相当径」を表し、結晶粒の投影面積と同面積を有する真円の直径を意味している。本発明において、この円相当径の測定方法は特に制限されない。例えば、圧電セラミックスの表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で撮影して得られる写真画像を、画像処理して求めることができる。第一の結晶粒と第二の結晶粒とでは、組成が異なっている。したがって、二次電子や反射電子の強度が異なるために、第一の結晶粒と第二の結晶粒とを識別することができる。また、セラミックスの表面ではなく研磨面や断面の画像から円相当径を求めても良い。

【0028】

第一の結晶粒の平均円相当径が2 $\mu$ m未満であると、圧電特性が充分でなくなる恐れがある。一方で、30 $\mu$ mより大きくなると機械強度が低下する恐れがある。

仮に圧電セラミックスが第一の結晶粒のみで構成されるとすると、粒内、粒界および三重点にポアが多く形成されてしまう。このため、機械強度が充分でない。第二の結晶粒が共存すると、第二の結晶粒によってポアが埋められる。これにより、機械強度が向上する。一般的に、セラミックスの破壊現象には、内在するき裂に応力が集中することが強く影響していると考えられている。

【0029】

材料の内部にき裂が存在すると、き裂の周辺部において局所的に応力が集中する。応力が集中した箇所では破壊が生じ、き裂が進展する。その進展した亀裂の周辺部でも、同様に局所的に応力が集中するため、更に亀裂が進展する。このよういき裂の伸展が進行し、最終的に材料全体が破壊される。

【0030】

ポアは亀裂と同様に局所的に応力が集中する箇所となるため、ポアを有するセラミックスは機械強度が充分ではない。したがって、ポアのないセラミックスを作製することにより、局所的な応力の集中が起らなくなり、機械強度が向上する。ポアは大きな結晶粒同士の間形成されやすい。すなわち、同一組成の結晶粒のみが存在する場合、個々の結晶粒の結晶成長速度が均一になるため、ポアが形成されやすい。結晶成長速度の異なる結晶粒を共存させることによりポアを埋められることが分かり、本発明を完成するに至った。また、セラミックスにおいて、粒界に沿ってき裂が進展する場合もある(粒界破壊)。粒界に第二の結晶粒が存在すると、き裂の伸展を妨げて粒界破壊を抑制するため、機械強度が向上すると考えられる。

10

20

30

40

50

## 【0031】

以上のように、第二の結晶粒によってポアが埋められることにより、機械強度が向上すると考えられる。

## 【0032】

本発明の圧電セラミックスにおいて、第二の結晶粒の組成は、 $0 < x < 0.15$ 、 $0.834 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ で表わされる範囲である。前記組成の範囲内、すなわちCaTiO<sub>3</sub>リッチである場合、第一の結晶粒のみでは生じてしまうポア部に第二の結晶粒が共存しやすくなる。これによりセラミックス体の密度が向上し、圧電セラミックスのQmおよび機械強度が向上する。

## 【0033】

また、第一の結晶粒と第二の結晶粒の組成は、 $x > x'$ 、 $0 < y < y'$ 、 $z > 0$ で表わされる関係にある。この関係から外れると、第一の結晶粒の圧電特性が低下する。それに伴って、圧電セラミックスは、十分な圧電特性を示さなくなる。より望ましい第一の結晶粒の組成は、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ が、 $0.80 < x < 0.90$ 、 $0.04 < y < 0.12$ 、 $0.04 < z < 0.10$ の範囲である。

## 【0034】

第一の結晶粒と第二の結晶粒の組成を計測する手法は、特に制限されない。例えば電子線マイクロアナライザ(EPM A)を用いて計測することができる。

本発明の圧電セラミックスは、表面または断面で観測した際の、第二の結晶粒の占める割合が、0.5面積%以上5面積%以下の範囲内であることが望ましい。

## 【0035】

0.5面積%よりも小さいと、第二の結晶粒がポアを十分に埋めることができないため、機械強度が十分に向上しない。前記組成の範囲内では、第二の結晶粒よりも第一の結晶粒の方が圧電特性に優れている。5面積%よりも大きいと、圧電性に優れた第一の結晶粒が減少しすぎるため、圧電セラミックスは十分な圧電特性を示さなくなる。

## 【0036】

本発明の圧電セラミックスにおいて、前記第一の結晶粒の平均円相当径は、前記第二の結晶粒の平均円相当径よりも大きいことが望ましい。ポアは、結晶粒と結晶粒の間の隙間(粒界や三重点)に形成されることが多い。当然、周りの結晶粒よりもポアは小さいことが多い。したがって、このようなポアを埋めるためには、第二の結晶粒は小さい結晶粒となる。

## 【0037】

本発明の圧電セラミックスにおいて、前記第二の結晶粒の平均円相当径は、200nm以上2μm以下であることが望ましい。200nmよりも小さいと、第二の結晶粒がポアを十分に埋めることができないため、機械強度が向上しない。2μmよりも大きいと、第二の結晶粒が平均的なポアよりも大きくなり、周辺部にひずみをもたらす可能性が出てくるため好ましくない。

## 【0038】

本発明の圧電セラミックスにおいて、前記第一の結晶粒が、0.05重量%以上0.40重量%以下のMnを含有することが望ましい。

## 【0039】

第一の結晶粒が、前記範囲内のMnを含有すると、絶縁性が向上する。また、脱分極による劣化も発生しにくくなる。Mnの含有量が0.05質量%未満ではマンガンの添加による効果が小さく、0.40質量%をこえると圧電性に劣る六方晶のチタン酸バリウムが共存し、圧電セラミックス全体の圧電性が不十分となるおそれがある。

MnはBサイトを占有することが好ましい。Bサイトに固溶された場合、AサイトにおけるBaとCaのモル量とBサイトにおけるTi、ZrおよびMnのモル量の比をA/Bとすると、好ましいA/Bの範囲は0.993 < A/B < 0.998である。A/Bがこの範囲の圧電セラミックスは、圧電定数と機械的品質係数は特に優れるため、本発明の圧電セラミックスを用いて耐久性に優れたデバイスを作製できる。

10

20

30

40

50

また、Mnの価数は4+であることが好ましい。Mnの価数は一般に4+、2+、3+を取ることができる。結晶中に伝導電子が存在する場合(例えば結晶中に酸素欠陥が存在する場合や、Aサイトをドナー元素が占有した場合等)、Mnの価数が4+から3+または2+などへと低くなることで伝導電子をトラップし、絶縁抵抗を向上させることができるからである。イオン半径の観点からも、Mnの価数が4+であるとBサイトの主成分であるTiを容易に置換できるので好ましい。

一方でMnの価数が2+など、4+よりも低い場合、Mnはアクセプタとなる。アクセプタとしてMnがペロブスカイト構造結晶中に存在すると、結晶中にホールが生成されるか、結晶中に酸素空孔が形成される。

加えた多数のMnの価数が2+や3+であると、酸素空孔の導入だけではホールが補償しきれなくなり、絶縁抵抗が低下する。よってMnの大部分は4+であることが好ましい。ただし、ごくわずかのMnは4+よりも低い価数となり、アクセプタとしてペロブスカイト構造のBサイトを占有し、酸素空孔を形成してもかまわない。価数が2+あるいは3+であるMnと酸素空孔が欠陥双極子を形成し、圧電材料の機械的品質係数を向上させることができるからである。

【0040】

本発明の圧電セラミックスの製造方法は特に限定されない。

【0041】

本発明の圧電セラミックスを製造する場合は、構成元素を含んだ酸化物、炭酸塩、硝酸塩、蓚酸塩などの固体粉末を常圧下で焼結する一般的な手法を採用することができる。原料としては、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物およびMn化合物といった金属化合物が挙げられる。

【0042】

使用可能なBa化合物としては、酸化バリウム、炭酸バリウム、蓚酸バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウムなどが挙げられる。

【0043】

使用可能なCa化合物としては、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、蓚酸カルシウム、酢酸カルシウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられる。

【0044】

使用可能なTi化合物としては、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸カルシウムなどが挙げられる。

【0045】

使用可能なZr化合物としては、酸化ジルコニウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられる。

【0046】

使用可能なMn化合物としては、炭酸マンガン、酸化マンガン、二酸化マンガン、三酸化マンガン、四三酸化マンガン、酢酸マンガンなどが挙げられる。

【0047】

例えば、チタン酸バリウム原料粒子、チタン酸カルシウム原料粒子およびジルコン酸カルシウム原料粒子を焼結処理することで本発明の圧電セラミックスが得られる。

【0048】

原料粒子には、マンガン以外の特性調整成分や合成上の不純成分を含んでいても良い。不純成分としては、アルミニウム、ニオブ、鉄、鉛などの金属由来成分、ガラス成分および炭化水素系の有機成分などが挙げられる。不純成分の含有量は5質量%以下であることが好ましい。より好ましい不純成分の含有量は、1質量%以下である。

【0049】

原料粒子の一次粒子としての粒径は、特に制限されない。

【0050】

ただし、ポアを効率的に埋める第二の結晶粒を形成するために、Zr成分を含む原料粒

10

20

30

40

50

子は、Ca成分を含む原料粒子よりも小さいことが望ましい。ここで、一次粒子とは粉体を構成している粒子のうち、他と明確に分離できる最小単位の個体を表す。例えば、チタン酸バリウム原料粒子、チタン酸カルシウム原料粒子およびジルコン酸カルシウム原料粒子を使用する場合は、ジルコン酸カルシウム原料粒子の一次粒子の平均粒径はチタン酸カルシウム原料粒子の一次粒子の平均粒径より小さいことが望ましい。

推奨されるチタン酸バリウム原料粒子の一次粒子の平均粒径は70nm以上200nm以下である。さらに、推奨されるチタン酸カルシウム原料粒子の一次粒子の平均粒径は90nm以上350nm以下である。また、推奨されるジルコン酸カルシウム原料粒子の一次粒子の平均粒径は20nm以上150nm以下である。

【0051】

ジルコン酸カルシウムは、原料粒子の一次粒子の平均粒径が小さいことにより、焼結反応が先行して進み、原料粒子に含まれている量のCa成分およびZr成分が固溶する。ここで、チタン酸バリウムに対するZr成分およびCa成分の固溶限界は、互いの固溶量に影響される。すなわち、Zr成分の固溶量が増えると、Ca成分の固溶限界が下がる傾向がある。

【0052】

一方、チタン酸カルシウムは、原料粒子の一次粒子の平均粒径が大きいため、焼結反応が進みにくい。Zr成分が固溶してCa成分の固溶限界が下がっているため、固溶しきれなかったチタン酸カルシウムを多く含む第二の結晶粒が形成されやすくなる。

【0053】

本発明において、原料として用いられる粒子の製造方法は限定されない。

【0054】

ゾルゲル法、固相法、共沈法、水熱合成法、アルコキシド法、蓂酸塩法などによる製造方法によって得ることができる。また、工業用として市販されているチタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸カルシウム等を用いて原料粒子を製造してもよい。

【0055】

本発明において、圧電セラミックスの原料粉を造粒する方法は特に限定されない。

【0056】

Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物およびMn化合物を機械的に混合した混合粉を造粒してもよいし、これらの化合物を800~1300程度で仮焼した後に造粒してもよいし、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物およびZr化合物を仮焼したのちにマンガン化合物をバインダーと同時に添加してもよい。造粒粉の粒径をより均一にできるという観点からは、最も好ましい造粒方法はスプレードライ法である。

【0057】

造粒する際に使用可能なバインダーの例としては、PVA(ポリビニルアルコール)、PVB(ポリビニルブチラール)、アクリル系樹脂等が挙げられる。添加するバインダーの量は1質量%から10質量%が好ましく、成形体の密度が上がるという観点において2質量%から5質量%がより好ましい。

【0058】

本発明において、圧電セラミックスの焼結方法は特に限定されない。焼結方法の例としては、電気炉による焼結、通電加熱法、マイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、熱間等方圧プレス(HIP)等が挙げられる。

【0059】

本発明において、圧電セラミックスの焼結温度は特に限定されないが、十分に結晶成長しかつ十分にCa成分が固溶する温度T1で焼結し、その後析出を促進させる温度T2で焼結することが望ましい。好ましい焼結温度は、T1は1200以上1340以下、T2は1000以上(T1-100)以下である。

【0060】

焼結温度T1が1340を超えて液相焼結が始まると、結晶粒が粗大化してしまうた

10

20

30

40

50

め好ましくない。

【0061】

焼結処理により得られる圧電材料の特性を再現性良く安定させるため、また、十分に析出物を生成させるためには、焼結温度を上記範囲内で一定にして1時間以上12時間以下程度の焼結処理を行なうと良い。

【0062】

温度T1に保つことで、十分に結晶粒が成長し、また充分な量のCa成分が結晶粒に固溶する。その後、温度を下げて温度T2に保つことで、Ca成分の固溶限界が下がり、余ったCa成分が析出して第二の結晶粒が生成される。

【0063】

以下に本発明の圧電セラミックスを用いた圧電素子について説明する。

【0064】

図1は本発明の圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。本発明に係る圧電素子は、第一の電極1、圧電セラミックス2および第二の電極3を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電セラミックス2が本発明の圧電セラミックスであることを特徴とする。

【0065】

本発明に係る圧電セラミックスは、少なくとも第一の電極と第二の電極を有する圧電素子にすることにより、その圧電特性を評価できる。前記第一の電極および第二の電極は、厚み5nmから2000nm程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、Cuなどの金属およびこれらの化合物を挙げることができる。

【0066】

前記第一の電極および第二の電極は、これらのうちの1種からなるものであっても、あるいはこれらの2種以上を積層してなるものであってもよい。また、第一の電極と第二の電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。

【0067】

前記第一の電極と第二の電極の製造方法は限定されず、金属ペーストの焼き付けにより形成しても良いし、スパッタ、蒸着法などにより形成してもよい。また第一の電極と第二の電極とも所望の形状にパターニングして用いてもよい。

【0068】

前記圧電素子は一定方向に分極軸が揃っているものであると、より好ましい。分極軸が一定方向に揃っていることで前記圧電素子の圧電定数は大きくなる。

【0069】

前記圧電素子の分極方法は特に限定されない。分極処理は大気中で行ってもよいし、シリコンオイル中で行ってもよい。分極をする際の温度は60 から150 の温度が好ましいが、素子を構成する圧電材料の組成によって最適な条件は多少異なる。分極処理をするために印加する電界は800V/mmから2.0kV/mmが好ましい。

【0070】

前記圧電素子の圧電定数および機械的品質係数は、市販のインピーダンスアナライザーを用いて得られる共振周波数及び反共振周波数の測定結果から、電子情報技術産業協会規格(JEITA E M - 4501)に基づいて、計算により求めることができる。以下、この方法を共振-反共振法と呼ぶ。

次に、本発明の積層圧電素子について説明する。

【0071】

本発明に係る積層圧電素子は、圧電セラミックス層と、内部電極を含む電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電セラミックス層が本発明の圧電セラミックスよりなることを特徴とする。

【0072】

10

20

30

40

50

図2は本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。本発明に係る積層圧電素子は、圧電セラミックス層54と、内部電極55を含む電極層とで構成されており、これらが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電セラミックス層54が上記の圧電セラミックスよりなることを特徴とする。電極層は、内部電極55以外に第一の電極51や第二の電極53といった外部電極を含んでいても良い。

【0073】

図2(a)は2層の圧電セラミックス層54と1層の内部電極55が交互に積層され、その積層構造体を第一の電極51と第二の電極53で挟持した本発明の積層圧電素子の構成を示しているが、図2(b)のように圧電セラミックス層と内部電極の数を増やしてもよく、その層数に限定はない。図2(b)の積層圧電素子は、9層の圧電セラミックス層504と8層の内部電極505が交互に積層され、その積層構造体を第一の電極501と第二の電極503で挟持した構成であり、交互に形成された内部電極を短絡するための外部電極506aおよび外部電極506bを有する。

10

【0074】

内部電極55、505および外部電極506a、506bの大きさや形状は必ずしも圧電セラミックス層504と同一である必要はなく、また複数に分割されていてもよい。内部電極55、505および外部電極506a、506bは、厚み5nmから2000nm程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、Cuなどの金属およびこれらの化合物を挙げることができる。内部電極55、505および外部電極506a、506bは、これらのうちの1種からなるものであっても2種以上の混合物あるいは合金であってもよく、あるいはこれらの2種以上を積層してなるものであってもよい。また複数の電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。

20

【0075】

内部電極55、505はAgとPdを含み、前記Agの含有重量M1と前記Pdの含有重量M2との重量比M1/M2が0.25 M1/M2 4.0であることが好ましい。前記重量比M1/M2が0.25未満であると内部電極の焼結温度が高くなるので望ましくない。一方で、前記重量比M1/M2が4.0よりも大きくなると、内部電極が島状になるために面内で不均一になるので望ましくない。より好ましくは0.3 M1/M2 3.0である。

30

【0076】

電極材料が安価という観点において、内部電極55、505はNiおよびCuの少なくともいずれか1種を含むことが好ましい。内部電極55、505にNiおよびCuの少なくともいずれか1種を用いる場合、本発明の積層圧電素子は還元雰囲気中で焼成することが好ましい。

【0077】

図2(b)に示すように、内部電極505を含む複数の電極は、駆動電圧の位相をそろえる目的で互いに短絡させても良い。例えば内部電極505、第一の電極501、第二の電極503を交互に短絡させる構成が挙げられる。また電極どうしの短絡の形態は限定されない。積層圧電素子の側面に短絡のための電極や配線を設けてもよいし、圧電セラミックス層504を貫通するスルーホールを設け、その内側に導電材料を設けて電極どうしを短絡させてもよい。

40

【0078】

以下に本発明の圧電素子を用いた液体吐出ヘッドについて説明する。本発明に係る液体吐出ヘッドは、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を少なくとも有することを特徴とする。

【0079】

図3は、本発明の液体吐出ヘッドの構成の一実施態様を示す概略図である。図3(a)(b)に示すように、本発明の液体吐出ヘッドは、本発明の圧電素子101を有する液体

50

吐出ヘッドである。圧電素子 101 は、第一の電極 1011、圧電セラミックス 1012、第二の電極 1013 を少なくとも有する圧電素子である。圧電セラミックス 1012 は、図 3 (b) の如く、必要に応じてパターンニングされている。

【0080】

図 3 (b) は液体吐出ヘッドの模式図である。液体吐出ヘッドは、吐出口 105、個別液室 102、個別液室 102 と吐出口 105 をつなぐ連通孔 106、液室隔壁 104、共通液室 107、振動板 103、圧電素子 101 を有する。図において圧電素子 101 は矩形形状だが、その形状は、楕円形、円形、平行四辺形等の矩形以外でも良い。一般に、圧電セラミックス 1012 は個別液室 102 の形状に沿った形状となる。

【0081】

本発明の液体吐出ヘッドに含まれる圧電素子 101 の近傍を図 3 (a) で詳細に説明する。図 3 (a) は、図 3 (b) に示された圧電素子の幅方向での断面図である。圧電素子 101 の断面形状は矩形で表示されているが、台形や逆台形でもよい。

【0082】

図中では、第一の電極 1011 が下部電極、第二の電極 1013 が上部電極として使用されている。しかし、第一の電極 1011 と、第二の電極 1013 の配置はこの限りではない。例えば、第一の電極 1011 を下部電極として使用しても良いし、上部電極として使用しても良い。同じく、第二の電極 1013 を上部電極として使用しても良いし、下部電極として使用しても良い。また、振動板 103 と下部電極の間にバッファ層 108 が存在しても良い。なお、これらの名称の違いはデバイスの製造方法によるものであり、い

【0083】

前記液体吐出ヘッドにおいては、振動板 103 が圧電セラミックス 1012 の伸縮によって上下に変動し、個別液室 102 の液体に圧力を加える。その結果、吐出口 105 より液体が吐出される。本発明の液体吐出ヘッドは、プリンタ用途や電子デバイスの製造に用いる事が出来る。

【0084】

振動板 103 の厚みは、 $1.0 \mu\text{m}$  以上  $15 \mu\text{m}$  以下であり、好ましくは  $1.5 \mu\text{m}$  以上  $8 \mu\text{m}$  以下である。振動板の材料は限定されないが、好ましくは Si である。振動板の Si にホウ素やリンがドーブされていても良い。また、振動板上のバッファ層、電極層が振動板の一部となっても良い。バッファ層 108 の厚みは、 $5 \text{nm}$  以上  $300 \text{nm}$  以下であり、好ましくは  $10 \text{nm}$  以上  $200 \text{nm}$  以下である。吐出口 105 の大きさは、円相当径で  $5 \mu\text{m}$  以上  $40 \mu\text{m}$  以下である。吐出口 105 の形状は、円形であっても良いし、星型や角形状、三角形状でも良い。

【0085】

次に、本発明の液体吐出装置について説明する。本発明の液体吐出装置は、記録媒体の搬送部と前記液体吐出ヘッドを備えたことを特徴とする。

【0086】

本発明の液体吐出装置の一例として、図 4 および図 5 に示すインクジェット記録装置を挙げることができる。図 4 に示す液体吐出装置 (インクジェット記録装置) 881 の外装 882 ~ 885 及び 887 を外した状態を図 5 に示す。インクジェット記録装置 881 は、記録媒体としての記録紙を装置本体 896 内へ自動給送する自動給送部 897 を有する。更に、自動給送部 897 から送られる記録紙を所定の記録位置へ導き、記録位置から排出口 898 へ導く搬送部 899 と、記録位置に搬送された記録紙に記録を行う記録部 891 と、記録部 891 に対する回復処理を行う回復部 890 とを有する。記録部 891 には、本発明の液体吐出ヘッドを収納し、ルール上を往復移送されるキャリッジ 892 が備えられる。

【0087】

このようなインクジェット記録装置において、コンピューターから送出される電気信号によりキャリッジ 892 がルール上を移送され、圧電セラミックスを挟持する電極に駆動

10

20

30

40

50

電圧が印加されると圧電セラミックスが変位する。この圧電セラミックスの変位により、図3(b)に示す振動板103を介して個別液室102を加圧し、インクを吐出口105から吐出させて、印字を行う。

【0088】

本発明の液体吐出装置においては、均一に高速度で液体を吐出させることができ、装置の小型化を図ることができる。

【0089】

上記例は、プリンタとして例示したが、本発明の液体吐出装置は、ファクシミリや複合機、複写機などのインクジェット記録装置の他、産業用液体吐出装置として使用することができる。

10

【0090】

次に、本発明の圧電素子を用いた超音波モータについて説明する。本発明に係る超音波モータは、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有することを特徴とする。

【0091】

図6は、本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。本発明の圧電素子が単板からなる超音波モータを、図6(a)に示す。超音波モータは、振動子201、振動子201の摺動面に不図示の加圧バネによる加圧力で接触しているロータ202、ロータ202と一体的に設けられた出力軸203を有する。前記振動子201は、金属の弾性体リング2011、本発明の圧電素子2012、圧電素子2012を弾性体リング2011に接着する有機系接着剤2013(エポキシ系、シアノアクリレート系など)で構成される。本発明の圧電素子2012は、不図示の第一の電極と第二の電極によって挟まれた圧電セラミックスで構成される。

20

【0092】

本発明の圧電素子に位相が $\pi/4$ の奇数倍異なる二相の交番電圧を印加すると、振動子201に屈曲進行波が発生し、振動子201の摺動面上の各点は楕円運動をする。この振動子201の摺動面にロータ202が圧接されていると、ロータ202は振動子201から摩擦力を受け、屈曲進行波とは逆の方向へ回転する。不図示の被駆動体は、出力軸203と接合されており、ロータ202の回転力で駆動される。

【0093】

圧電セラミックスに電圧を印加すると、圧電横効果によって圧電セラミックスは伸縮する。金属などの弾性体が圧電素子に接合している場合、弾性体は圧電セラミックスの伸縮によって曲げられる。ここで説明された種類の超音波モータは、この原理を利用したものである。

30

【0094】

次に、積層構造を有した圧電素子を含む超音波モータを図6(b)に例示する。振動子204は、筒状の金属弾性体2041に挟まれた積層圧電素子2042よりなる。積層圧電素子2042は、不図示の複数の積層された圧電材料により構成される素子であり、積層外面に第一の電極と第二の電極、積層内面に内部電極を有する。金属弾性体2041はボルトによって締結され、積層圧電素子2042を挟持固定し、振動子204となる。

40

【0095】

積層圧電素子2042に位相の異なる交番電圧を印加することにより、振動子204は互いに直交する2つの振動を励起する。この2つの振動は合成され、振動子204の先端部を駆動するための円振動を形成する。なお、振動子204の上部にはくびれた周溝が形成され、駆動のための振動の変位を大きくしている。

【0096】

ロータ205は、加圧用のバネ206により振動子204と加圧接触し、駆動のための摩擦力を得る。ロータ205はベアリングによって回転可能に支持されている。

【0097】

次に、本発明の光学機器について説明する。本発明の光学機器は、駆動部に前記超音波

50

モータを備えたことを特徴とする。

【0098】

図7は、本発明の撮像装置の好適な実施形態の一例である一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の主要断面図である。また、図8は本発明の撮像装置の好適な実施形態の一例である一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の分解斜視図である。カメラとの着脱マウント711には、固定筒712と、直進案内筒713、前群鏡筒714が固定されている。これらは交換レンズ鏡筒の固定部材である。

【0099】

直進案内筒713には、フォーカスレンズ702用の光軸方向の直進案内溝713aが形成されている。フォーカスレンズ702を保持した後群鏡筒716には、径方向外方に突出するカムローラ717a、717bが軸ビス718により固定されており、このカムローラ717aがこの直進案内溝713aに嵌まっている。

10

【0100】

直進案内筒713の内周には、カム環715が回転自在に嵌まっている。直進案内筒713とカム環715とは、カム環715に固定されたローラ719が、直進案内筒713の周溝713bに嵌まることで、光軸方向への相対移動が規制されている。このカム環715には、フォーカスレンズ702用のカム溝715aが形成されていて、カム溝715aには、前述のカムローラ717bが同時に嵌まっている。

【0101】

固定筒712の外周側にはボールレース727により固定筒712に対して定位置回転可能に保持された回転伝達環720が配置されている。回転伝達環720には、回転伝達環720から放射状に伸びた軸720fにコロ722が回転自由に保持されており、このコロ722の径大部722aがマニュアルフォーカス環724のマウント側端面724bと接触している。またコロ722の径小部722bは接合部材729と接触している。コロ722は回転伝達環720の外周に等間隔に6つ配置されており、それぞれのコロが上記の関係で構成されている。

20

【0102】

マニュアルフォーカス環724の内径部には低摩擦シート(ワッシャ部材)733が配置され、この低摩擦シートが固定筒712のマウント側端面712aとマニュアルフォーカス環724の前側端面724aとの間に挟持されている。また、低摩擦シート733の外径面はリング状とされマニュアルフォーカス環724の内径724cと径嵌合しており、更にマニュアルフォーカス環724の内径724cは固定筒712の外径部712bと径嵌合している。低摩擦シート733は、マニュアルフォーカス環724が固定筒712に対して光軸周りに相対回転する構成の回転環機構における摩擦を軽減する役割を果たす。

30

【0103】

なお、コロ722の径大部722aとマニュアルフォーカス環のマウント側端面724aとは、波ワッシャ726が超音波モータ725をレンズ前方に押圧する力により、加圧力が付与された状態で接触している。また同じく、波ワッシャ726が超音波モータ725をレンズ前方に押圧する力により、コロ722の径小部722bと接合部材729の間も適度な加圧力が付与された状態で接触している。波ワッシャ726は、固定筒712に対してパヨネット結合したワッシャ732によりマウント方向への移動を規制されており、波ワッシャ726が発生するバネ力(付勢力)は、超音波モータ725、更にはコロ722に伝わり、マニュアルフォーカス環724が固定筒712のマウント側端面712aを押し付け力ともなる。つまり、マニュアルフォーカス環724は、低摩擦シート733を介して固定筒712のマウント側端面712aに押し付けられた状態で組み込まれている。

40

【0104】

従って、不図示の制御部により超音波モータ725が固定筒712に対して回転駆動されると、接合部材729がコロ722の径小部722bと摩擦接触しているため、コロ7

50

22が軸720f中心周りに回転する。コロ722が軸720f回りに回転すると、結果として回転伝達環720が光軸周りに回転する(オートフォーカス動作)。

【0105】

また、不図示のマニュアル操作入力部からマニュアルフォーカス環724に光軸周りの回転力が与えられると、マニュアルフォーカス環724のマウント側端面724bがコロ722の径大部722aと加圧接触しているため、摩擦力によりコロ722が軸720f周りに回転する。コロ722の径大部722aが軸720f周りに回転すると、回転伝達環720が光軸周りに回転する。このとき超音波モータ725は、ロータ725cとステータ725bの摩擦保持力により回転しないようになっている(マニュアルフォーカス動作)。

10

【0106】

回転伝達環720には、フォーカスキー728が2つ互いに対向する位置に取り付けられており、フォーカスキー728がカム環715の先端に設けられた切り欠き部715bと嵌合している。従って、オートフォーカス動作或いはマニュアルフォーカス動作が行われて、回転伝達環720が光軸周りに回転させられると、その回転力がフォーカスキー728を介してカム環715に伝達される。カム環が光軸周りに回転させられると、カムローラ717aと直進案内溝713aにより回転規制された後群鏡筒716が、カムローラ717bによってカム環715のカム溝715aに沿って進退する。これにより、フォーカスレンズ702が駆動され、フォーカス動作が行われる。

【0107】

ここで本発明の光学機器として、一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒について説明したが、コンパクトカメラ、電子スチルカメラ等、カメラの種類を問わず、駆動部に超音波モータを有する光学機器に適用することができる。

20

【0108】

粒子、粉体、液体の搬送、除去等で利用される振動装置は、電子機器等で広く使用されている。以下、本発明の振動装置の一つの例として、本発明の圧電素子を用いた塵埃除去装置について説明する。

【0109】

本発明に係る塵埃除去装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動体を少なくとも有することを特徴とする。

30

【0110】

図9(a)および図9(b)は本発明の塵埃除去装置の一実施態様を示す概略図である。塵埃除去装置310は板状の圧電素子330と振動板320より構成される。圧電素子330は、本発明の積層圧電素子であっても良い。振動板320の材質は限定されないが、塵埃除去装置310を光学デバイスに用いる場合には透光性材料や光反射性材料を振動板320として用いることができる。

【0111】

図10は図9における圧電素子330の構成を示す概略図である。図10(a)と(c)は圧電素子330の表裏面の構成、図10(b)は側面の構成を示している。圧電素子330は図9に示すように圧電セラミックス331と第1の電極332と第2の電極333より構成され、第1の電極332と第2の電極333は圧電セラミックス331の板面に対向して配置されている。図9と同様に圧電素子330は、本発明の積層圧電素子であっても良い。その場合、圧電セラミックス331は圧電材料層と内部電極の交互構造をとり、内部電極を交互に第1の電極332または第2の電極333と短絡させることにより、圧電材料の層ごとに位相の異なる駆動波形を与える事が出来る。図10(c)において圧電素子330の手前に出ている第1の電極332が設置された面を第1の電極面336、図10(a)において圧電素子330の手前に出ている第2の電極332が設置された面を第2の電極面337とする。

40

【0112】

ここで、本発明における電極面とは電極が設置されている圧電素子の面を指しており、

50

例えば図10に示すように第1の電極332が第2の電極面337に回りこんでいても良い。

【0113】

圧電素子330と振動板320は、図9(a)(b)に示すように圧電素子330の第1の電極面336で振動板320の板面に固着される。そして圧電素子330の駆動により圧電素子330と振動板320との間に応力が発生し、振動板に面外振動を発生させる。本発明の塵埃除去装置310は、この振動板320の面外振動により振動板320の表面に付着した塵埃等の異物を除去する装置である。面外振動とは、振動板を光軸方向つまり振動板の厚さ方向に変位させる弾性振動を意味する。

【0114】

図11は本発明の塵埃除去装置310の振動原理を示す模式図である。図11(a)は左右一对の圧電素子330に同位相の交番電界を印加して、振動板320に面外振動を発生させた状態を表している。左右一对の圧電素子330を構成する圧電材料の分極方向は圧電素子330の厚さ方向と同一であり、塵埃除去装置310は7次の振動モードで駆動している。図11(b)は左右一对の圧電素子330に位相が180°反対である逆位相の交番電圧を印加して、振動板320に面外振動を発生させた状態を表している。塵埃除去装置310は6次の振動モードで駆動している。本発明の塵埃除去装置310は少なくとも2つの振動モードを使い分けることで振動板の表面に付着した塵埃を効果的に除去できる装置である。

【0115】

次に、本発明の撮像装置について説明する。本発明の撮像装置は、前記塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動部材を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けた事を特徴とする。図12および図13は本発明の撮像装置の好適な実施形態の一例であるデジタル一眼レフカメラを示す図である。

【0116】

図12は、カメラ本体601を被写体側より見た正面側斜視図であって、撮影レンズユニットを外した状態を示す。図13は、本発明の塵埃除去装置と撮像ユニット400の周辺構造について説明するためのカメラ内部の概略構成を示す分解斜視図である。

【0117】

カメラ本体601内には、撮影レンズを通過した撮影光束が導かれるミラーボックス605が設けられており、ミラーボックス605内にメインミラー(クイックリターンミラー)606が配設されている。メインミラー606は、撮影光束をペンタダハミラー(不図示)の方向へ導くために撮影光軸に対して45°の角度に保持される状態と、撮像素子(不図示)の方向へ導くために撮影光束から退避した位置に保持される状態とを取り得る。

【0118】

カメラ本体の骨格となる本体シャーシ300の被写体側には、被写体側から順にミラーボックス605、シャッターユニット200が配設される。また、本体シャーシ300の撮影者側には、撮像ユニット400が配設される。撮像ユニット400は、撮影レンズユニットが取り付けられる基準となるマウント部602の取付面に撮像素子の撮像面が所定の距離を空けて、且つ平行になるように調整されて設置される。

【0119】

ここで、本発明の撮像装置として、デジタル一眼レフカメラについて説明したが、例えばミラーボックス605を備えていないミラーレス型のデジタル一眼カメラのような撮影レンズユニット交換式カメラであってもよい。また、撮影レンズユニット交換式のビデオカメラや、複写機、ファクシミリ、スキャナ等の各種の撮像装置もしくは撮像装置を備える電子電気機器のうち、特に光学部品の表面に付着する塵埃の除去が必要な機器にも適用することができる。

【0120】

次に、本発明の電子機器について説明する。本発明の電子機器は、前記圧電素子または

10

20

30

40

50

前記積層圧電素子を備えた圧電音響部品を配することを特徴とする。圧電音響部品にはスピーカ、ブザー、マイク、表面弾性波（SAW）素子が含まれる。

【0121】

図14は本発明の電子機器の好適な実施形態の一例であるデジタルカメラの本体931の前方から見た全体斜視図である。本体931の前面には光学装置901、マイク914、ストロボ発光部909、補助光部916が配置されている。マイク914は本体内部に組み込まれているため、破線で示している。マイク914の前方には外部からの音を拾うための穴形状が設けられている。

【0122】

本体931上面には電源ボタン933、スピーカ912、ズームレバー932、合焦動作を実行するためのリリースボタン908が配置される。スピーカ912は本体931内部に組み込まれており、破線で示してある。スピーカ912の前方には音声を外部へ伝えるための穴形状が設けられている。

10

【0123】

本発明の圧電音響部品は、マイク914、スピーカ912、また表面弾性波素子、の少なくとも一つに用いられる。

【0124】

ここで、本発明の電子機器としてデジタルカメラについて説明したが、本発明の電子機器は、音声再生機器、音声録音機器、携帯電話、情報端末等各種の圧電音響部品を有する電子機器にも適用することができる。

20

【0125】

上述したように本発明の圧電素子および積層圧電素子は、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器に好適に用いられる。

【0126】

本発明の第二の結晶粒を含む非鉛系の圧電セラミックスを用いることで、鉛を含む圧電セラミックスを用いた場合と同等以上のノズル密度、および吐出速度を有する液体吐出ヘッドを提供することができる。

【0127】

本発明の第二の結晶粒を含む非鉛系の圧電セラミックスを用いることで、鉛を含む圧電セラミックスを用いた場合と同等以上の吐出速度および吐出精度を有する液体吐出装置を提供することができる。

30

【0128】

さらに、本発明の第二の結晶粒を含む非鉛系の圧電セラミックスを用いることで、鉛を含む圧電セラミックスを用いた場合と同等以上の駆動力、および耐久性を有する超音波モータを提供することができる。

【0129】

本発明の第二の結晶粒を含む非鉛系の圧電セラミックスを用いることで、鉛を含む圧電セラミックスを用いた場合と同等以上の耐久性および動作精度を有する光学機器を提供することができる。

40

【0130】

本発明の第二の結晶粒を含む非鉛系の圧電セラミックスを用いることで、鉛を含む圧電セラミックスを用いた場合と同等以上の振動能力、および耐久性を有する振動装置を提供することができる。

【0131】

また、本発明の第二の結晶粒を含む非鉛系の圧電セラミックスを用いることで、鉛を含む圧電セラミックスを用いた場合と同等以上の塵埃除去効率および耐久性を有する塵埃除去装置を提供することができる。

【0132】

本発明の第二の結晶粒を含む非鉛系の圧電セラミックスを用いることで、鉛を含む圧電

50

セラミックスを用いた場合と同等以上の塵埃除去機能を有する撮像装置を提供することができる。

【0133】

本発明の第二の結晶粒を含む非鉛系の圧電セラミックスを用いた圧電音響部品を用いることで、鉛を含む圧電セラミックスを用いた場合と同等以上の発音性を有する電子機器を提供することができる。

【0134】

本発明の圧電セラミックスは、液体吐出ヘッド、モータなどに加え、超音波振動子、圧電アクチュエータ、圧電センサ、強誘電メモリ等のデバイスに用いることができる。

【0135】

以下に、実施例と比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0136】

(実施例1)

第一の結晶粒と第二の結晶粒から構成される圧電セラミックスの例を示す。平均粒径100nmであるチタン酸バリウム粒子(堺化学工業社製、商品名BT-01)、平均粒径が1000nmであるチタン酸カルシウム粒子、平均粒径が100nmであるジルコン酸カルシウム粒子をモル比81.5:12.5:6で混合した。チタン酸カルシウム粒子は固相法により作製したものをを用いた。ジルコン酸カルシウムは水熱合成法により作製したものをを用いた。

【0137】

この混合粒子の表面にスプレードライヤー装置を用いて酢酸マンガンを(II)を付着させて、造粒粉を得た。ICP質量分析によると、この粉体におけるマンガンの含有量は0.18質量%であった。

【0138】

マンガンの含有量は、スプレードライヤー装置への原料仕込み比により制御可能であった。造粒粉を金型内に充填し、圧縮することで成形体を作成した。

【0139】

得られた成形体を焼結して、圧電セラミックスを得た。焼成雰囲気は空気中とした。まず、600℃で3時間保持し、脱脂を行った。さらに、1340℃で2時間保持し焼成した。その後、1240℃で6時間保持し焼成した。昇温レートは10℃/分とし、焼結温度より10℃以上のオーバーシュートが起こらないように電気炉の熱電対を調整した。実施例1の圧電セラミックスの表面を研磨し、SEM観察を行った。

【0140】

研磨には、粒度800番、粒度2000番の研磨紙を順に用い、冷却用に蒸留水を使用した。仕上げ工程には、コロイダルシリカ(粒径60nm)を用いたバフ研磨を行った。図15は、実施例1の圧電セラミックスのSEM像である。圧電セラミックスは、ポア601と第二の結晶粒602と、第一の結晶粒から構成されている。図15において、ポア601と第二の結晶粒602とを除いた部分が、第一の結晶粒である。

【0141】

第一の結晶粒の平均円相当径は、7.4μmであった。第二の結晶粒の平均円相当径は、1.6μmであった。また、観察した面内に占める第二の結晶粒の割合は、3.0面積%であった。

【0142】

EPMAにより第一の結晶粒の組成を計測したところ、 $x = 0.837$ 、 $y = 0.102$ 、 $z = 0.061$ であった。第二の結晶粒の組成は、 $x' = 0.099$ 、 $y' = 0.881$ 、 $z' = 0.020$ であった。また、セラミックスとしてのマンガンの含有量は0.18質量%であった。第一の結晶粒と第二の結晶粒の組成および平均円相当径、第二の結晶粒の面積%および全体のマンガ組成を表1に示す。

【0143】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

|        | 第一の結晶粒 |       |       |                                 | 第二の結晶粒 |       |       |                                 |     | 全体             |
|--------|--------|-------|-------|---------------------------------|--------|-------|-------|---------------------------------|-----|----------------|
|        | x      | y     | z     | 平均<br>円相当径<br>( $\mu\text{m}$ ) | x'     | y'    | z'    | 平均<br>円相当径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 面積% | Mn含有量<br>(wt%) |
| 実施例 1  | 0.837  | 0.102 | 0.061 | 7.4                             | 0.099  | 0.881 | 0.020 | 1.6                             | 3.0 | 0.18           |
| 実施例 2  | 0.900  | 0.040 | 0.060 | 5.3                             | 0.000  | 1.000 | 0.000 | 1.8                             | 4.2 | 0.18           |
| 実施例 3  | 0.846  | 0.055 | 0.099 | 3.8                             | 0.033  | 0.917 | 0.050 | 1.1                             | 2.1 | 0.25           |
| 実施例 4  | 0.872  | 0.051 | 0.077 | 12.4                            | 0.150  | 0.834 | 0.016 | 1.8                             | 3.9 | 0.12           |
| 実施例 5  | 0.883  | 0.062 | 0.055 | 30.0                            | 0.105  | 0.882 | 0.013 | 2.0                             | 1.6 | 0.4            |
| 実施例 6  | 0.800  | 0.120 | 0.080 | 2.0                             | 0.026  | 0.944 | 0.030 | 0.2                             | 4.8 | 0.06           |
| 実施例 7  | 0.826  | 0.122 | 0.052 | 14.3                            | 0.009  | 0.980 | 0.011 | 1.5                             | 0.5 | 0.18           |
| 実施例 8  | 0.940  | 0.030 | 0.030 | 20.5                            | 0.144  | 0.850 | 0.006 | 1.7                             | 1.8 | 0.18           |
| 実施例 9  | 0.760  | 0.130 | 0.110 | 3.2                             | 0.083  | 0.876 | 0.041 | 0.3                             | 0.6 | 0.18           |
| 実施例 10 | 0.843  | 0.116 | 0.041 | 4.6                             | 0.000  | 1.000 | 0.000 | 1.5                             | 5.5 | 0.18           |
| 実施例 11 | 0.885  | 0.042 | 0.073 | 7.7                             | 0.008  | 0.943 | 0.049 | 0.4                             | 0.4 | 0.18           |
| 実施例 12 | 0.811  | 0.118 | 0.071 | 2.2                             | 0.003  | 0.971 | 0.026 | 2.5                             | 4.7 | 0.18           |
| 実施例 13 | 0.867  | 0.073 | 0.060 | 28.6                            | 0.096  | 0.889 | 0.015 | 1.8                             | 1.7 | 0.41           |
| 実施例 14 | 0.806  | 0.115 | 0.079 | 4.1                             | 0.029  | 0.936 | 0.035 | 0.5                             | 4.5 | 0.03           |
| 比較例 1  | 0.839  | 0.101 | 0.060 | 9.6                             | —      | —     | —     | —                               | 0.0 | 0.18           |

10

20

## 【0144】

(比較例1)

第一の結晶粒のみから構成される圧電セラミックスの例を示す。

## 【0145】

平均粒径100nmであるチタン酸バリウム粒子(堺化学工業社製、商品名BT-01)、平均粒径が300nmであるチタン酸カルシウム粒子(堺化学工業社製、商品名CT-03)、平均粒径が300nmであるジルコン酸カルシウム粒子(堺化学工業社製、商品名CZ-03)をモル比84:10:6で混合した。この混合粒子の表面にスプレードライヤー装置を用いて酢酸マンガンを(II)を付着させて、造粒粉を得た。ICP質量分析によると、この粉体におけるマンガンの含有量は0.18質量%であった。

30

## 【0146】

マンガンの含有量は、スプレードライヤー装置への原料仕込み比により制御可能であった。造粒粉を金型内に充填し、圧縮することで成形体を作成した。

## 【0147】

得られた成形体を焼結して、圧電セラミックスを得た。焼成雰囲気は空気中とした。まず、600℃で3時間保持し、脱脂を行った。さらに、1340℃で2時間保持し焼成した。その後、1240℃で6時間保持し焼成した。昇温レートは10℃/分とし、焼結温度より10℃以上のオーバーシュートが起こらないように電気炉の熱電対を調整した。

40

## 【0148】

比較例1の圧電セラミックスの表面を研磨し、SEM観察を行った。

## 【0149】

研磨には、粒度800番、粒度2000番の研磨紙を順に使い、冷却用に蒸留水を使用した。仕上げ工程には、コロイダルシリカ(粒径60nm)を用いたバフ研磨を行った。図16は、比較例1の圧電セラミックスのSEM像である。圧電セラミックスは、ポア601と、第一の結晶粒から構成されている。図16において、ポア601を除いた部分が、第一の結晶粒である。実施例1で確認されたような第二の結晶粒は存在しなかった。第一の結晶粒の平均円相当径は、9.6 $\mu\text{m}$ であった。実施例1と同様に第一の結晶粒の組成を計測したところ、 $x = 0.839$ 、 $y = 0.101$ 、 $z = 0.060$ であった。また、セラミックスとしてのマンガンの含有量は0.18質量%であった。

50

## 【 0 1 5 0 】

組成分析の結果、および第一の結晶粒の平均円相当径を表 1 に示す。

## 【 0 1 5 1 】

( 実施例 2 ~ 実施例 1 4 )

原料粒子 ( チタン酸バリウム粒子、チタン酸カルシウム粒子、ジルコン酸カルシウム粒子 ) のモル比とマンガン添加量を変えて、それ以外は実施例 1 と同様にして圧電セラミックスを作製した。

## 【 0 1 5 2 】

実施例 1 と同様にして得られた、組成、平均円相当径および面積 % を表 1 に示す。

## 【 0 1 5 3 】

( Q m の計測 )

実施例 1 ~ 実施例 1 4 および比較例 1 で得られた圧電セラミックスの表裏面に DC スパッタリング法で金電極を形成して電極とした。この電極付きの圧電セラミックスを切断加工して、12 mm × 3 mm × 1 mm の短冊状セラミックスを作製した。

短冊状セラミックスをシリコンオイル中で分極処理した。オイル温度は 100 、分極電圧は直流 1 kV、電圧印加時間は 30 分間とした。

## 【 0 1 5 4 】

分極処理済の短冊状セラミックスを用いて、圧電定数測定を行なった。具体的には、インピーダンスアナライザ装置 ( アジレント社、商品名 4294A ) を用いて、セラミックス試料のインピーダンスの周波数依存性を測定した。そして、観測された共振周波数と反共振周波数より圧電定数  $d_{31}$  ( p m / V ) を求めた。圧電定数  $d_{31}$  は、負の値をとる定数で絶対値が大きいほど圧電性能が高いことを意味する。また同時に、機械品質係数 Q m が算出できる。結果は表 2 に記載の通りである。

## 【 0 1 5 5 】

( 機械強度の測定 )

強度試験は J I S 規格 ( J I S R 1 6 0 1、ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法 ) に準じて実施した。実施例 1 ~ 実施例 1 4 および比較例 1 で得られた圧電セラミックスを切断加工して、36 mm × 3 mm × 4 mm の試験片を作製した。試験片に対して四点曲げ試験を行って破壊荷重を測定し、破壊荷重から曲げ強度を算出した。結果は表 2 に記載の通りである。

## 【 0 1 5 6 】

10

20

30

【表 2】

|       | 圧電d31定数<br>(pm/V) | Qm   | 曲げ強度<br>(MPa) |
|-------|-------------------|------|---------------|
| 実施例1  | -80               | 1200 | 140           |
| 実施例2  | -79               | 1300 | 152           |
| 実施例3  | -82               | 1500 | 125           |
| 実施例4  | -78               | 1100 | 136           |
| 実施例5  | -78               | 1200 | 130           |
| 実施例6  | -81               | 1100 | 139           |
| 実施例7  | -79               | 1200 | 123           |
| 実施例8  | -73               | 1200 | 135           |
| 実施例9  | -74               | 1200 | 122           |
| 実施例10 | -76               | 1300 | 161           |
| 実施例11 | -77               | 1200 | 121           |
| 実施例12 | -75               | 1200 | 139           |
| 実施例13 | -76               | 1500 | 134           |
| 実施例14 | -72               | 1000 | 138           |
| 比較例1  | -69               | 800  | 106           |

10

20

## 【0157】

以上のように、第二の結晶粒が共存することによって、圧電セラミックスのQmと機械強度が向上することを確認した。

## 【0158】

(積層圧電素子の作製と評価)

本発明の積層圧電素子を作製した。

## 【0159】

(実施例15)

平均粒径100nmであるチタン酸バリウム粒子(堺化学工業社製、商品名BT-01)、平均粒径が1000nmであるチタン酸カルシウム粒子、平均粒径が100nmであるジルコン酸カルシウム粒子および三酸化四マンガン(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を、表1の実施例1記載の組成になるよう秤量した。秤量した原料粉末を混合し、ボールミルで一晩混合して混合粉を得た。

30

## 【0160】

得られた混合粉にPVBを加えて混合した後、ドクターブレード法によりシート形成して厚み50μmのグリーンシートを得た。

## 【0161】

上記グリーンシートに内部電極用の導電ペーストを印刷した。導電ペーストには、Ag60%-Pd40%合金ペーストを用いた。導電ペーストを塗布したグリーンシートを9枚積層して、積層体を得た。その積層体を、まず、600℃で3時間保持し、脱脂を行った。さらに、1320℃で2時間保持し焼成した。その後、1220℃で6時間保持し圧電セラミックスを得た。

40

## 【0162】

続いて、この圧電セラミックスの表面を研磨し、SEM観察を行った。研磨には、粒度800番、粒度2000番の研磨紙を順に使い、冷却用に蒸留水を使用した。仕上げ工程には、コロイダルシリカ(粒径60nm)を用いたバフ研磨を行った。圧電セラミックスは、ポア、第一の結晶粒および第二の結晶粒で構成されていた。

## 【0163】

50

第一の結晶粒の平均円相当径は、 $6.1 \mu\text{m}$ であった。第二の結晶粒の平均円相当径は、 $1.1 \mu\text{m}$ であった。また、観察した面内における第二の結晶粒の割合は4.4面積%であった。

【0164】

E P M Aにより第一の結晶粒の組成を計測したところ、 $x = 0.837$ 、 $y = 0.102$ 、 $z = 0.061$ であった。第二の結晶粒の組成は、 $x' = 0.099$ 、 $y' = 0.881$ 、 $z' = 0.020$ であった。また、セラミックスとしてのマンガンの含有量は0.18質量%であった。

【0165】

前記圧電セラミックスを $12\text{mm} \times 3\text{mm}$ の大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極（第一の電極と第二の電極、金電極）をDCスパッタリングにより形成し、図2（b）のような積層圧電素子を作製した。

【0166】

得られた積層圧電素子の内部電極を観察したところ、電極材であるAg - Pdが圧電材料と交互に形成されていた。

【0167】

圧電定数の評価のために試料を分極処理した。具体的には、試料をシリコンオイル中で100に加熱し、分極電圧は直流 $1\text{kV}/\text{mm}$ の電圧を30分間印加した。得られた積層圧電素子の圧電特性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、実施例1の圧電セラミックスと同等の良好な圧電特性を得ることができた。

【0168】

（実施例16）

実施例15と同様の手法で混合粉を作成した。得られた混合粉は回転させながら1000で大気中3時間仮焼を行い、仮焼粉を得た。ボールミルを用いて得られた仮焼粉を解砕した。得られた仮焼粉にPVBを加えて混合した後、ドクターブレード法によりシート形成して厚み $50\mu\text{m}$ のグリーンシートを得た。上記グリーンシートに内部電極用の導電ペーストを印刷した。導電ペーストには、Niペーストを用いた。導電ペーストを塗布したグリーンシートを9枚積層して、その積層体を熱圧着した。

【0169】

熱圧着した積層体を管状炉中で焼成した。焼成は300まで大気中で行い、脱脂を行った後、雰囲気還元性雰囲気（ $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 2 : 98$ 、酸素濃度 $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$ ）に切り替え、1320で5時間保持した。その後、1220で6時間保持した。降温過程においては、1000以下から酸素濃度を30Paに切り替えて室温まで冷却し、圧電セラミックスを得た。

【0170】

続いて、この圧電セラミックスの表面を研磨し、SEM観察を行った。研磨には、粒度800番、粒度2000番の研磨紙を順に使い、冷却用に蒸留水を使用した。仕上げ工程には、コロイダルシリカ（粒径 $60\text{nm}$ ）を用いたバフ研磨を行った。圧電セラミックスは、ポア、第一の結晶粒および第二の結晶粒で構成されていた。

第一の結晶粒の平均円相当径は、 $5.9 \mu\text{m}$ であった。第二の結晶粒の平均円相当径は、 $1.6 \mu\text{m}$ であった。また、観察した面内における第二の結晶粒の割合は3.9面積%であった。

【0171】

E P M Aにより第一の結晶粒の組成を計測したところ、 $x = 0.837$ 、 $y = 0.102$ 、 $z = 0.061$ であった。第二の結晶粒の組成は、 $x' = 0.099$ 、 $y' = 0.881$ 、 $z' = 0.020$ であった。また、セラミックスとしてのマンガンの含有量は0.18質量%であった。

【0172】

前記圧電セラミックスを $12\text{mm} \times 3\text{mm}$ の大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極（第一の電極と第二の電極、金電極）をDC

10

20

30

40

50

スパッタリングにより形成し、図 2 ( b ) のような積層圧電素子を作製した。

得られた積層圧電素子の内部電極を観察したところ、電極材である Ag - Pd が圧電材料と交互に形成されていた。

【 0 1 7 3 】

圧電定数の評価のために試料を分極処理した。具体的には、試料をシリコンオイル中で 1 0 0 に加熱し、分極電圧は直流 1 k V / m m の電圧を 3 0 分間印加した。

得られた積層圧電素子の圧電特性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、実施例 1 の圧電セラミックスと同等の良好な圧電特性を得ることができた。

【 0 1 7 4 】

( 実施例 1 7 )

実施例 1 と同じ圧電素子を用いて、図 3 に示される液体吐出ヘッドを作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が確認された。

【 0 1 7 5 】

( 実施例 1 8 )

実施例 1 7 と同じ液体吐出ヘッドを用いて、図 4 に示される液体吐出装置を作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が記録媒体上に確認された。

【 0 1 7 6 】

( 実施例 1 9 )

実施例 1 と同じ圧電素子を用いて、図 6 ( a ) に示される超音波モータを作製した。交番電圧の印加に応じたモータの回転挙動が確認された。

【 0 1 7 7 】

( 実施例 2 0 )

実施例 1 9 と同じ超音波モータを用いて、図 7 に示される光学機器を作製した。交番電圧の印加に応じたオートフォーカス動作が確認された。

【 0 1 7 8 】

( 実施例 2 1 )

実施例 1 と同じ圧電素子を用いて、図 9 に示される塵埃除去装置を作製した。プラスチック製ビーズを散布し、交番電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

【 0 1 7 9 】

( 実施例 2 2 )

実施例 2 1 と同じ塵埃除去装置を用いて、図 1 2 に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。

【 0 1 8 0 】

( 実施例 2 3 )

実施例 1 5 と同じ積層圧電素子を用いて、図 3 に示される液体吐出ヘッドを作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が確認された。

【 0 1 8 1 】

( 実施例 2 4 )

実施例 2 3 と同じ液体吐出ヘッドを用いて、図 4 に示される液体吐出装置を作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が記録媒体上に確認された。

【 0 1 8 2 】

( 実施例 2 5 )

実施例 1 5 と同じ積層圧電素子を用いて、図 6 ( b ) に示される超音波モータを作製した。交番電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【 0 1 8 3 】

( 実施例 2 6 )

実施例 2 5 と同じ超音波モータを用いて、図 7 に示される光学機器を作製した。交番電圧の印加に応じたオートフォーカス動作が確認された。

【 0 1 8 4 】

( 実施例 2 7 )

10

20

30

40

50

実施例 15 と同じ積層圧電素子を用いて、図 9 に示される塵埃除去装置を作製した。プラスチック製ビーズを散布し、交番電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

【 0 1 8 5 】

( 実施例 2 8 )

実施例 27 と同じ塵埃除去装置を用いて、図 12 に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。

【 0 1 8 6 】

( 実施例 2 9 )

実施例 15 と同じ積層圧電素子を用いて、図 14 に示される電子機器を作製した。交番電圧の印加に応じたスピーカ動作が確認された。

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 8 7 】

本発明によれば、Qm と機械強度を向上させた非鉛系圧電セラミックスを提供することができる。本発明の非鉛系圧電セラミックスは、環境に対してもクリーンなので、液体吐出ヘッド、超音波モータや塵埃除去装置等の圧電セラミックスを用いる機器にも問題なく利用することができる。

【 符号の説明 】

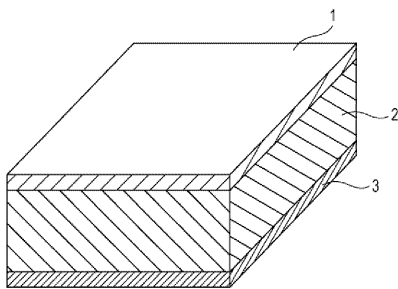
【 0 1 8 8 】

- |         |          |    |
|---------|----------|----|
| 1       | 第一の電極    | 20 |
| 2       | 圧電セラミックス |    |
| 3       | 第二の電極    |    |
| 1 0 1   | 圧電素子     |    |
| 1 0 2   | 個別液室     |    |
| 1 0 3   | 振動板      |    |
| 1 0 4   | 液室隔壁     |    |
| 1 0 5   | 吐出口      |    |
| 1 0 6   | 連通孔      |    |
| 1 0 7   | 共通液室     |    |
| 1 0 8   | バッファ層    | 30 |
| 1 0 1 1 | 第一の電極    |    |
| 1 0 1 2 | 圧電セラミックス |    |
| 1 0 1 3 | 第二の電極    |    |
| 2 0 1   | 振動子      |    |
| 2 0 2   | ロータ      |    |
| 2 0 3   | 出力軸      |    |
| 2 0 4   | 振動子      |    |
| 2 0 5   | ロータ      |    |
| 2 0 6   | バネ       |    |
| 2 0 1 1 | 弾性体リング   | 40 |
| 2 0 1 2 | 圧電素子     |    |
| 2 0 1 3 | 有機系接着剤   |    |
| 2 0 4 1 | 金属弾性体    |    |
| 2 0 4 2 | 積層圧電素子   |    |
| 3 1 0   | 塵埃除去装置   |    |
| 3 3 0   | 圧電素子     |    |
| 3 2 0   | 振動板      |    |
| 3 3 0   | 圧電素子     |    |
| 3 3 1   | 圧電セラミックス |    |
| 3 3 2   | 第 1 の電極  | 50 |

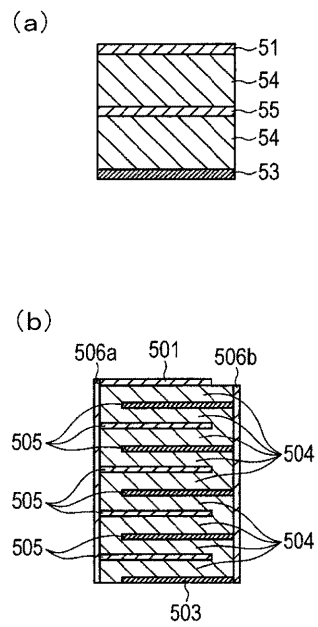
|         |                 |    |
|---------|-----------------|----|
| 3 3 3   | 第 2 の電極         |    |
| 3 3 6   | 第 1 の電極面        |    |
| 3 3 7   | 第 2 の電極面        |    |
| 3 1 0   | 塵埃除去装置          |    |
| 3 2 0   | 振動板             |    |
| 3 3 0   | 圧電素子            |    |
| 5 1     | 第一の電極           |    |
| 5 3     | 第二の電極           |    |
| 5 4     | 圧電セラミックス層       |    |
| 5 5     | 内部電極            | 10 |
| 5 0 1   | 第一の電極           |    |
| 5 0 3   | 第二の電極           |    |
| 5 0 4   | 圧電セラミックス層       |    |
| 5 0 5   | 内部電極            |    |
| 5 0 6 a | 外部電極            |    |
| 5 0 6 b | 外部電極            |    |
| 1 6 0 1 | カメラ本体           |    |
| 1 6 0 2 | マウント部           |    |
| 1 6 0 5 | ミラーボックス         |    |
| 1 6 0 6 | メインミラー          | 20 |
| 2 0 0   | シャッタユニット        |    |
| 3 0 0   | 本体シャーシ          |    |
| 4 0 0   | 撮像ユニット          |    |
| 7 0 1   | 前群レンズ           |    |
| 7 0 2   | 後群レンズ(フォーカスレンズ) |    |
| 7 1 1   | 着脱マウント          |    |
| 7 1 2   | 固定筒             |    |
| 7 1 3   | 直進案内筒           |    |
| 7 1 4   | 前群鏡筒            |    |
| 7 1 5   | カム環             | 30 |
| 7 1 6   | 後群鏡筒            |    |
| 7 1 7   | カムローラ           |    |
| 7 1 8   | 軸ビス             |    |
| 7 1 9   | ローラ             |    |
| 7 2 0   | 回転伝達環           |    |
| 7 2 2   | コロ              |    |
| 7 2 4   | マニュアルフォーカス環     |    |
| 7 2 5   | 超音波モータ          |    |
| 7 2 6   | 波ワッシャ           |    |
| 7 2 7   | ボールレース          | 40 |
| 7 2 8   | フォーカスキー         |    |
| 7 2 9   | 接合部材            |    |
| 7 3 2   | ワッシャ            |    |
| 7 3 3   | 低摩擦シート          |    |
| 8 8 1   | 液体吐出装置          |    |
| 8 8 2   | 外装              |    |
| 8 8 3   | 外装              |    |
| 8 8 4   | 外装              |    |
| 8 8 5   | 外装              |    |
| 8 8 7   | 外装              | 50 |

- 8 9 0 回復部
- 8 9 1 記録部
- 8 9 2 キャリッジ
- 8 9 6 装置本体
- 8 9 7 自動給送部
- 8 9 8 排出口
- 8 9 9 搬送部
- 9 0 1 光学装置
- 9 0 8 レリーズボタン
- 9 0 9 ストロボ発光部
- 9 1 2 スピーカ
- 9 1 4 マイク
- 9 1 6 補助光部
- 9 3 1 本体
- 9 3 2 ズームレバー
- 9 3 3 電源ボタン
- 6 0 1 ポア
- 6 0 2 第二の結晶粒

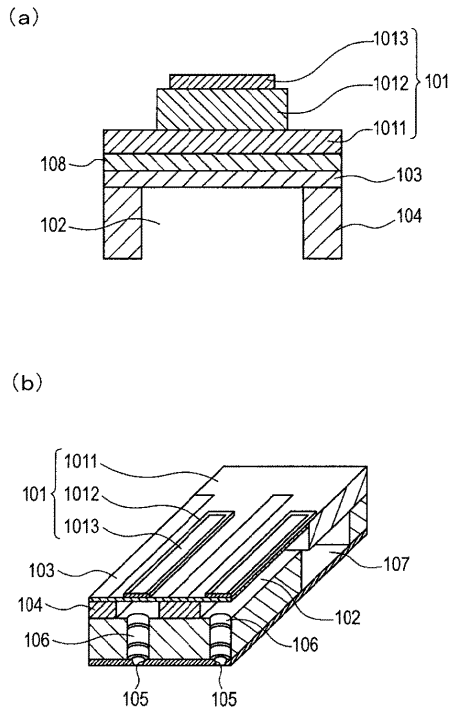
【図1】



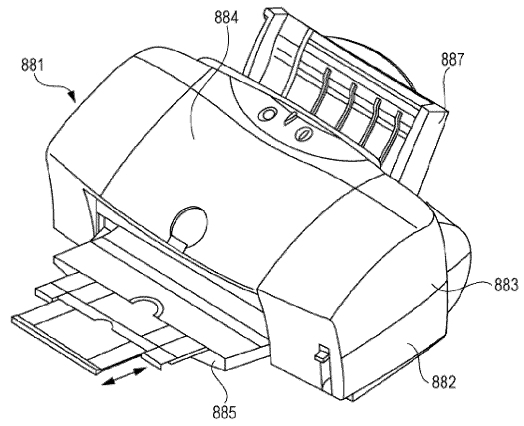
【図2】



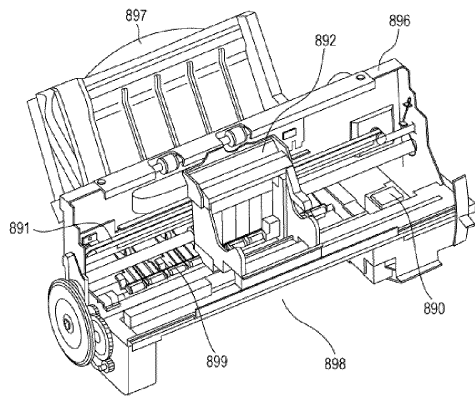
【 図 3 】



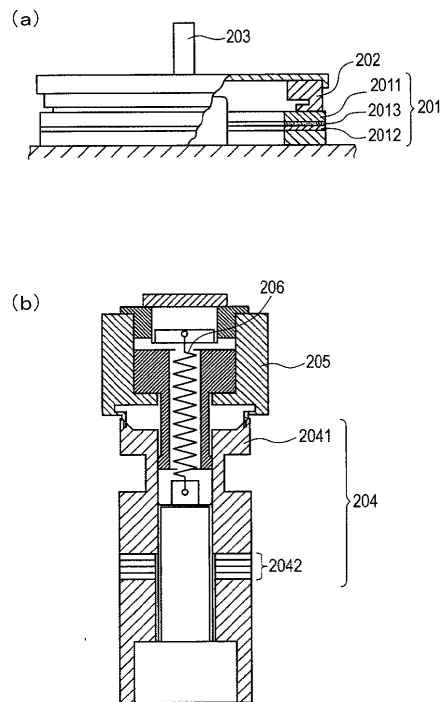
【 図 4 】



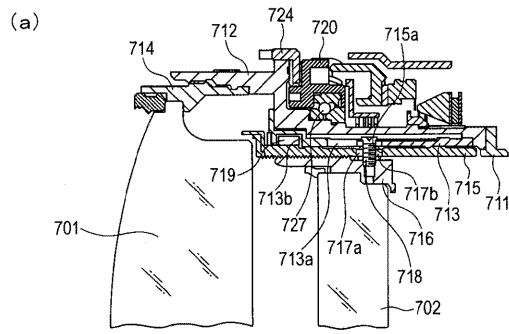
【 図 5 】



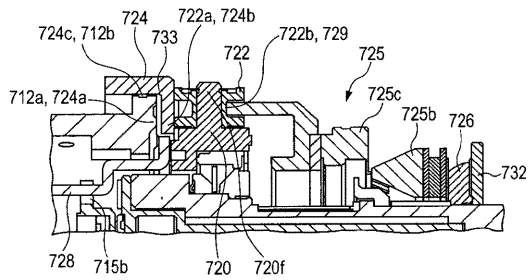
【 図 6 】



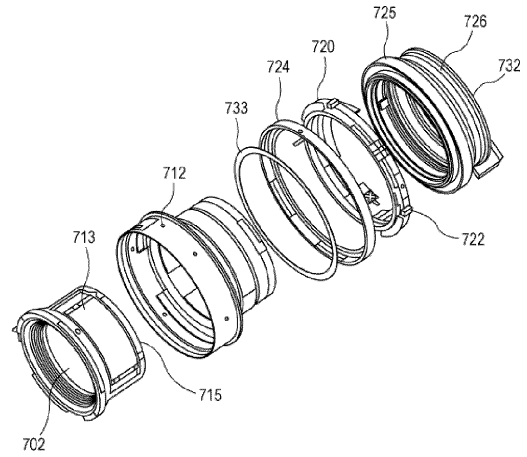
【図7】



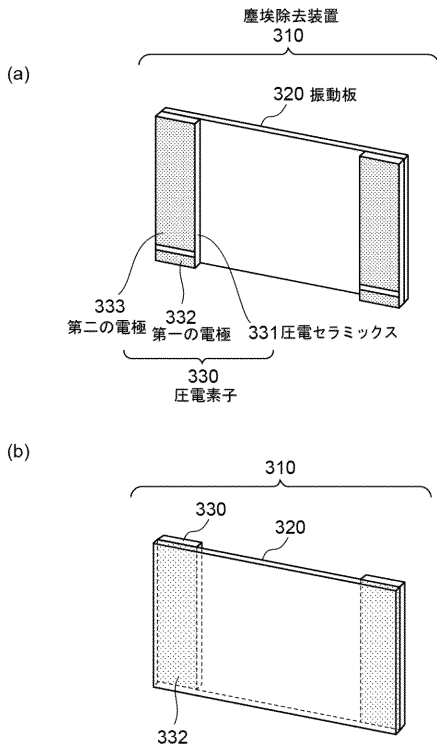
(b)



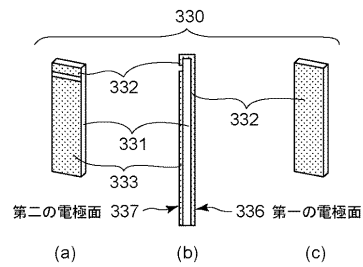
【図8】



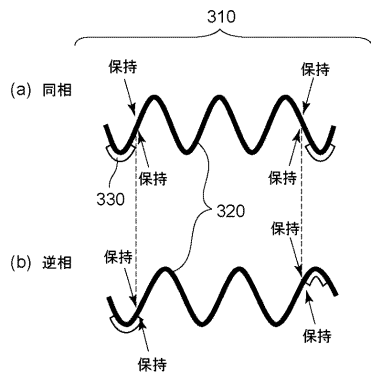
【図9】



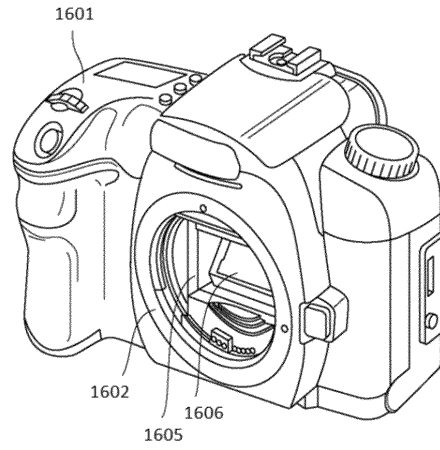
【図10】



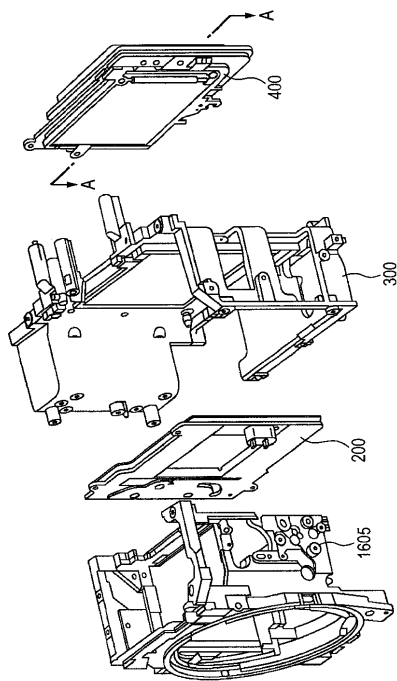
【図 1 1】



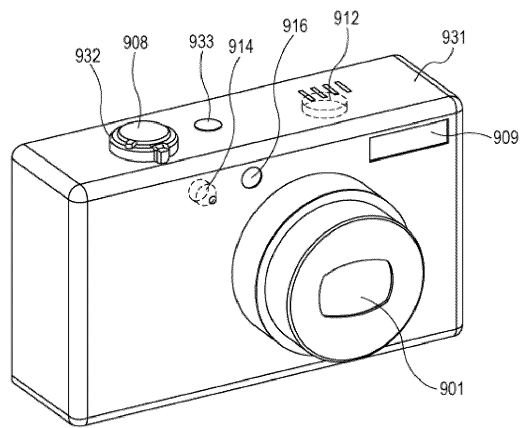
【図 1 2】



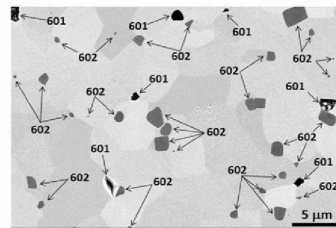
【図 1 3】




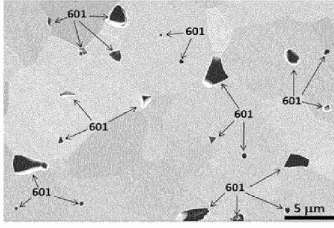
【図 1 4】



【図 1 5】



【 16】



## フロントページの続き

|                |              |                  |                |              |          |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|----------|
| (51)Int.Cl.    |              | F I              |                |              |          |
| <b>B 0 6 B</b> | <b>1/06</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>B 0 6 B</b> | <b>1/06</b>  | <b>Z</b> |
| <b>G 0 3 B</b> | <b>17/02</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>G 0 3 B</b> | <b>17/02</b> |          |

- (74)代理人 100134393  
弁理士 木村 克彦
- (74)代理人 100174230  
弁理士 田中 尚文
- (72)発明者 島田 幹夫  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 饗場 利明  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 伊福 俊博  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 松田 堅義  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 久保田 純  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 古田 達雄  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 林 潤平  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特開2011-132121(JP,A)  
特開2003-128460(JP,A)  
特開昭63-170807(JP,A)  
特開2005-089293(JP,A)  
SIMON Annie, New lead-free non-stoichiometric perovskite relaxor ceramics derived from BaTiO<sub>3</sub>, Solid State Sciences, 2003年, Vol.5, P.1459-1464

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 4 B 3 5 / 0 0 - 3 5 / 8 4