



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102414144 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080018424. 0

(22) 申请日 2010. 04. 27

(30) 优先权数据

2009-111123 2009. 04. 30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/057842 2010. 04. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/126158 EN 2010. 11. 04

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 渡边隆之 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 李帆

(51) Int. Cl.

H01L 41/187(2006. 01)

C01G 35/00(2006. 01)

C04B 35/495(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特開 2000-281443 A, 2000. 10. 10, 第 2 页第 2 栏第 7-8 段.

JP 特開 2006-182643 A, 2006. 07. 13, 第 3 页第 9 段.

JP 特開平 11-278932 A, 1999. 10. 12, 第 1, 7-15, 24-27 段.

方亮等. 铌酸盐 $\text{Ba}_3\text{NaNbNb}_{10030}$ 的结构与介电特性. 《物理化学学报》. 2001, 第 17 卷 (第 5 期), 第 457 页左栏第 2 段 - 右栏第 1 段, 第 459 页左栏第 2 段.

审查员 李璐

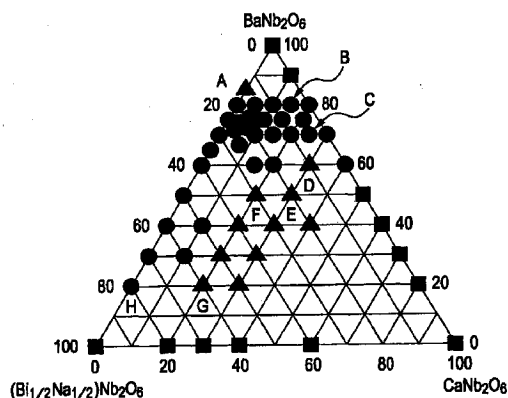
权利要求书1页 说明书14页 附图7页

(54) 发明名称

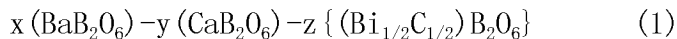
具有压电性的化合物、压电器件、使用该压电器件的液体排出头和使用该压电器件的超声马达

(57) 摘要

本发明提供具有钨青铜结构的化合物, 其显示高居里温度、良好的抗绝缘性和机械品质系数以及优异的压电性。该化合物含有通式 (1) 所示的钨青铜结构氧化物: $x(\text{BaB}_2\text{O}_6) - y(\text{CaB}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{C}_{1/2})\text{B}_2\text{O}_6\}$ (1) 其中 B 表示 Nb 和 Ta 的至少一种; C 表示 Na 和 K 的至少一种; $x+y+z=1$; x 满足 $0.2 \leq x \leq 0.85$; y 满足 $0 \leq y \leq 0.5$; 和 z 满足 $0 < z \leq 0.8$ 。



1. 化合物,其包含通式 (1) 所示的不含铅的钨青铜结构氧化物:



其中 B 表示 Nb 和 Ta 的至少一种;C 表示 Na; $x+y+z=1$;其中通式 (1) 中的 (x, y, z) 在由下述点包围的组成范围内:

(x y z)

(0.8, 0.05, 0.15)

(0.8, 0.15, 0.05)

(0.7, 0.25, 0.05)

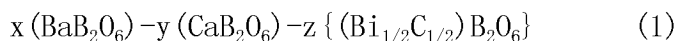
(0.6, 0.2, 0.2)

(0.4, 0.1, 0.5)

(0.60, 0.15, 0.25)。

2. 根据权利要求 1 的化合物,其中通式 (1) 中的 B 表示 Nb 并且 C 表示 Na。

3. 化合物,其包含通式 (1) 所示的不含铅的钨青铜结构氧化物:



其中 B 表示 Nb 和 Ta 的至少一种;C 表示 K; $x+y+z=1$;其中通式 (1) 中的 (x, y, z) 在由下述点包围的组成范围内:

(x y z)

(0.7, 0.1, 0.2)

(0.7, 0.2, 0.1)

(0.6, 0.2, 0.2)

(0.6, 0.1, 0.3)。

4. 根据权利要求 1 或 3 的化合物,其中由 X-射线衍射分析确定的 Lotgering 因子计的 (001) 取向度为 0.07-1.00。

5. 根据权利要求 1 或 3 的化合物,其中居里温度为 100℃ 以上。

6. 压电材料,其包含根据权利要求 1 或 3 的化合物。

7. 压电器件,其包括第一电极、压电材料和第二电极,其中该压电材料是根据权利要求 6 的压电材料。

8. 液体排出头,其包括根据权利要求 7 的压电器件。

9. 超声马达,其包括根据权利要求 7 的压电器件。

具有压电性的化合物、压电器件、使用该压电器件的液体排出头和使用该压电器件的超声马达

技术领域

[0001] 本发明涉及能够用作压电材料的化合物。特别地,本发明涉及包括无铅金属氧化物的新型压电材料。

背景技术

[0002] 为了本说明书,术语“钨青铜结构”不是指因它们的电致变色现象而已知的 H_xWO_3 (钨青铜)或六方钨青铜结构(HTB),而是指通常称为四方钨青铜结构(TTB)。应指出的是,术语“四方钨青铜结构”是给予特定的晶体结构的名称并且并不直接地意味着所指的晶体总是四方。也存在斜方材料。

[0003] 关于钨青铜结构氧化物,晶胞的设定在四方系和斜方系之间不同。本说明书中,四方系的设定用于表示晶面、晶体取向和衍射。

[0004] 本说明书中,术语“变晶相界”不仅是指作为通常定义的晶系根据组成而变化的边界,而且是指空间群根据组成而变化的边界或区域。

[0005] 本说明书中,术语“居里温度”不仅是指作为通常定义的超过其则材料失去其铁电性的温度,而且是指使用特定频率的微型(minute)交流电场通过改变测定温度测定时观察到最大介电常数的温度。

[0006] 本说明书中,术语“摩尔%”是指相对于占据指定位点的物质的总量,指定元素的量的百分率。

[0007] 在各种压电器件中使用的压电材料的多数为由锆钛酸铅表示的含铅的钙钛矿压电材料。但是,已努力用不含铅的压电材料替代含铅的压电材料。这是因为已指出将含铅的压电器件废弃并且暴露于酸雨时,压电材料中的铅组分流到泥土中,可能影响生态系统。因此已有关于不含铅的压电材料的提案。

[0008] 关于钙钛矿压电材料,已研究了利用变晶相界(以下简称为“MPB”)以改善压电性。例如,由Fu领导的小组在非专利文献1中报道,晶体之间的自由能之差小并且该自由能根据MPB,即不同晶系的间界处的施加电场而变化。结果,由该电场能够产生场感应相转变。追随该相转变,使作为晶体的应变方向的自发极化轴的取向旋转时,发生大的位移。认为自发极化的旋转是在MPB处赋予钙钛矿压电材料高压电性的机理之一。

[0009] 关于具有钙钛矿结构的那些以外的压电材料,已知钨青铜结构压电材料具有MPB。例如,由Oliver领导的小组在非专利文献2中报道它们发现了 $BaNb_2O_6$ 和 $PbNb_2O_6$ 之间的MPB。一些含铅的钨青铜结构压电材料在与c轴正交(倾斜 90°)的a-b面中具有自发极化轴。将含铅并且在a-b面中具有自发极化轴的钨青铜结构压电材料溶解于在c轴方向上具有自发极化的钨青铜结构压电材料中时,能够形成自发极化轴方向变化的MPB。实际上,已确认在MPB处压电性的改善。但是,关于不含铅的钨青铜结构压电材料,与晶系无关,只已知具有在c轴方向上延伸的自发极化轴的那些。因此,即使形成MPB,由自发极化轴的旋转引起的巨大的位移能够很少地被利用。因此,具有在c轴方向以外的方向(以下也称为

“非 -c 轴”) 上取向的自发极化轴的不含铅的钨青铜结构压电材料的发现对于使用自发极化轴的旋转以改善压电性是希望的。

[0010] 由 Muehlberg 领导的小组在非专利文献 3 中公开了 BaNb_2O_6 和 CaNb_2O_6 的固溶体系作为不含铅的钨青铜结构压电材料。但是, 该材料的压电性显著地低。

[0011] 专利文献公开了压电陶瓷组合物, 其含有钨青铜结构复合氧化物作为主要组分, 该复合氧化物含有金属元素 Na、Ba、Bi 和 Nb, 其中 Bi 与总重量之比为 3-6 重量%, 基于金属, 并且 Na 含量显著地大于 Bi 含量。该压电陶瓷组合物基于 $x(\text{NaNbO}_3) - y(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - z(\text{BiNb}_3\text{O}_9)$ 所示的固溶体系。该固溶体系的问题是显著影响压电振子、谐振器和换能器的驱动性能的机械品质系数 (Q_m) 低达约 100。此外, 不含有有关自发极化的方向的记载。

[0012] 本发明提供具有钨青铜结构的化合物, 其显示高居里温度、良好的抗绝缘性和机械品质系数以及优异的压电性。

[0013] 本发明还提供新型的化合物, 其具有不含铅的钨青铜结构, 其具有相对于晶体的 c 轴倾斜的自发极化轴。

[0014] 引用列表

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献: 日本专利公开 No. 2000-281443

[0017] 非专利文献

[0018] 非专利文献 1: Fu 等, Nature, 第 403 卷, 第 281 页 (2000)

[0019] 非专利文献 2: Oliver 等, Journal of American Ceramic Society, 第 72 卷, 第 202 页 (1989)

[0020] 非专利文献 3: Muehlberg 等, Journal of Crystal Growth, 第 310 卷, 第 2288 页 (2008)

发明内容

[0021] 本发明的第一方面提供化合物, 其含有通式 (1) 所示的不含铅的钨青铜结构氧化物:

[0022] $x(\text{BaB}_2\text{O}_6) - y(\text{CaB}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{C}_{1/2})\text{B}_2\text{O}_6\}$ (1)

[0023] 其中 B 表示 Nb 和 Ta 的至少一种; C 表示 Na 和 K 的至少一种; $x+y+z = 1$; $0.2 \leq x \leq 0.85$; $0 \leq y \leq 0.5$; 和 $0 < z \leq 0.8$ 。

[0024] 本发明的第二方面提供化合物, 其含有通式 (2) 所示的不含铅的钨青铜结构氧化物:

[0025] $x(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$

[0026] 其中 $x+y+z=1$, $0.2 \leq x \leq 0.85$, $0 \leq y \leq 0.5$, 和 $0 < z \leq 0.8$ 。

[0027] 本发明的第三方面提供压电材料, 其含有不含铅的钨青铜结构氧化物, 该氧化物具有相对于晶胞的 c 轴倾斜的自发极化轴。

[0028] 本发明的第四方面提供压电材料, 其含有具有变晶相界的不含铅的钨青铜结构氧化物, 其中自发极化轴相对于 c 轴的倾斜角在变晶相界变化。

[0029] 本发明提供不含铅的新型化合物, 其对生态系统具有小的影响。本发明还提供具

有不含铅的钨青铜结构的化合物,其具有相对于 c 轴倾斜的自发极化轴。

附图说明

[0030] 图 1A 和 1B 是表示液体排出头的结构的图以及图 1C 和 1D 是表示超声马达的结构图。

[0031] 图 2A、2B 和 2C 是钨青铜结构压电材料的 X-射线衍射图案。

[0032] 图 3 是表示压电材料的组成和构成相的图。

[0033] 图 4 是表示压电材料的组成和电阻率的图。

[0034] 图 5A、5B、5C、5D、5E 和 5F 是表示在 500Hz 的频率下测定的钨青铜结构压电材料的极化-电场滞后回线 (hysteresis loop) 的坐标图。

[0035] 图 6 是表示另一压电材料的组成和构成相的图。

具体实施方式

[0036] 现在对根据本发明方面的实施方案进行说明。尽管根据本发明方面的化合物具有各种用途,包括电容器材料和压电材料,将压电材料用作下述说明中的实例。自然地,该化合物的用途并不限于压电材料。

[0037] 根据一个实施方案的压电材料含有不含铅的钨青铜结构氧化物,该氧化物含有 Ba、Ca、Bi、Na 和 / 或 K 以及 Nb 和 / 或 Ta。

[0038] 钨青铜结构氧化物由下述通式 (1) 表示:

[0039] 通式 (1): $x(\text{BaB}_2\text{O}_6) - y(\text{CaB}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{C}_{1/2})\text{B}_2\text{O}_6\}$,

[0040] 其中 B 表示 Nb 和 Ta 的至少一种;C 表示 Na 和 K 的至少一种; $x+y+z = 1$; $0.2 \leq x \leq 0.85$; $0 \leq y \leq 0.5$; 和 $0 < z \leq 0.8$ 。

[0041] 上述物质的主相是具有钨青铜结构的晶体。为了本说明书,“主相”意指对该压电材料进行粉末 X-射线衍射分析时,具有最大衍射强度的峰来自于钨青铜结构。该物质可具有“单相”,其中全部或几乎全部晶体具有钨青铜结构。

[0042] $z > 0$ 时,即含有 $(\text{Bi}_{1/2}\text{C}_{1/2})\text{B}_2\text{O}_6$ 组分时,引入由 Bi 的 6s 轨道孤电子对产生的结晶应变并且使压电性改善。Bi 的引入也使自发极化方向相对于 c 轴方向倾斜。这推测是因为 Bi 的 6s 轨道孤电子对与周围离子产生排斥作用并且显著地使 NbO_6 或 TaO_6 氧八面体扭曲,由此使自发极化出现在 a-b 面内。Bi 以外的具有惰性电子对效应的元素的实例包括 Sn 和 Tl。这些中,从氧化状态的稳定性和毒性的观点出发,Bi 适合使用。

[0043] 如上所述,Bi 的引入使钨青铜结构氧化物的自发极化轴方向相对于 c 轴方向倾斜。

[0044] 但是,由于 Bi 为三价,能够将一价碱金属元素一起使用以中和化合价并且解决与电荷关联的问题。

[0045] 组成在上述范围内时,在居里温度、抗绝缘性和机械品质系数方面能够实现优异的特性。

[0046] 现在与对钨青铜结构和自发极化轴相对于 c 轴的倾斜的综述一起,对压电材料进行说明。

[0047] 通常,钨青铜结构氧化物由化学式 $\text{A}_4\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ 表示。钨青铜结构的晶胞中, Ba、Ca、

Bi 和元素 C 主要占据在氧八面体的附近存在的称为“A1 位点”(12- 配位, 在 c 轴方向上观看时矩形的位点) 和“A2 位点”(15- 配位, 在 c 轴方向上观看时五边形的位点) 的两种特定位置之一。元素 B 主要占据称为“B 位点”的特定位置并且存在于氧八面体内。

[0048] 通式 (1) 所示的化合物是两种以上的由 $A_5B_{10}O_{30}$ 表示的氧化物的固溶体并且也可表示为 $(Ba_xCa_yBi_{z/2}C_{z/2})_5B_{10}O_{30}$ 。

[0049] 通式 (1) 中, 占据 A1 位点和 A2 位点的元素的摩尔与占据 B 位点的元素的摩尔之比表示为理想的组成比, 即 1 : 2。占据 A1 和 A2 位点的元素的摩尔之和相对于占据 B 位点的元素的摩尔过量或不足时, 过量的组分可能沉淀在晶粒间界或者引起异常的晶粒生长, 或者不足的组分可能使烧结体的密度减小, 形成缺陷位点, 或者产生氧空位, 由此可能对例如绝缘性产生不利影响。A 位点元素与 B 位点元素的量的摩尔比的允许范围是, 例如, A 位点 / B 位点 = 0.45-0.6。A 位点元素的量在该范围外时, 不仅绝缘性而且压电性显著劣化。

[0050] 通式 (1) 中, Bi 的摩尔与元素 C 的摩尔之比表示为理想的组成比, 即 1 : 1。元素 C 相对于 Bi 过量或者不足时, 过量的组分可能沉淀在晶粒间界或者不足的组分可能形成缺陷并且产生氧空位, 由此可能对例如绝缘性产生不利影响。Bi 与元素 C 的摩尔比的允许范围是, 例如, Bi / 元素 C = 0.9-1.2。摩尔比在该范围外时, 不仅绝缘性而且压电性显著劣化。

[0051] 通式 (1) 中的 B 选自 Nb、Ta 以及 Nb 和 Ta 的组合。由于与 B 为 Ta 时相比烧结温度低并且由于 B 价格较低, 因此 B 可以是 Nb。通式 (1) 中的元素 C 选自 Na、K 以及 Na 和 K 的组合。由于能够实现钨青铜结构单相的组成范围较宽, 能够容易地获得高密度试样, 并且潮解的可能性低, 因此元素 C 可以是 Na。

[0052] 由 X- 射线衍射分析确定的以 Lotgering 因子计的 (001) 取向度可以为 0.07-1.00。这是因为, 使陶瓷在自发极化轴方向上取向时, 能够抑制极化处理所需的电压的大小。而 Lotgering 因子小于 0.07 时, 极化处理所需的条件与试样不具有取向 (零 Lotgering 因子) 时相同。由于能够使极化处理所需的电压进一步降低, Lotgering 因子可以为 0.20-1.00。

[0053] 在 1MHz 下测定的压电材料的介电常数最大的温度可为 100℃ 以上。1MHz 的测定频率提供高度可靠的评价, 原因在于只有少数漏电流成分能够追随该频率。该频率下介电常数最大的温度可以是 100℃ 以上, 原因在于这意味着该器件能够在低于 100℃ 的温度下使用。

[0054] 对自发极化轴倾斜的方向并无特别限制, 但可以相对于 c 轴倾斜。这是因为与具有与 c 轴平行的自发极化轴方向的材料组合时, 能够在 MPB 下有效地获得高压电性。自发极化轴可以以 45° 以上的倾斜角相对于 c 轴倾斜。自发极化轴越相对于 c 轴倾斜, 在 MPB 处自发极化轴方向的变化越大, 由此提高压电性。

[0055] 可通过下述方法考察自发极化轴相对于 c 轴倾斜。通常, 在与铁电材料的自发极化轴正交的方向上施加外部电场下, 极化并不转换。这种情况下, 介电材料的极化对于施加的电场线性地变化并且不显示滞后回线, 如对于顺电体 (paraelectrics) 观察那样。没有观察到铁电材料的滞后特性并且介电材料的行为如同顺电体。

[0056] 通过研究极化转换的各向异性, 能够评价自发极化轴的取向。具体地, 在晶体的 [001] 方向和与 [001] 方向正交的 [hk0] 方向上施加电场并且测定极化如何相对于外部电

场变化。

[0057] 例如,使自发极化轴在 c 轴方向上取向时,通过在 [001] 方向上施加电场来测定极化和电场之间的关系,从而观察滞后。但是,在与自发极化轴正交的 [hk0] 方向上施加电场时在极化和电场之间的关系中没有观察到滞后。

[0058] 自发极化轴相对于 c 轴倾斜并且位于 [001] 方向和 [hk0] 方向之间时,在 [001] 方向和 [hk0] 方向上施加电场下,观察到的极化对于施加的电场非线性地变化并且显示出滞后。

[0059] 为了使该压电材料的制造简单并且调节该压电材料的物理性质,可使 B 中含有 Nb 和 Ta 以外的元素。B 中含有的该元素优选为三价或四价金属元素。其实例包括 Fe、Al、Co、Ti 和 Zr。B 中含有的该元素的含量优选为 B 位点元素的 20 摩尔%以下并且更优选地 5 摩尔%以下。通过增加 A 位点元素的量,B 位点元素的总化合价的减小可抵消。

[0060] 可添加元素例如 V、W 和 Co 以使该压电材料的制造简单并且调节该压电材料的物理性质。该添加剂元素的量可以是 10 摩尔%以下,相对于 1 摩尔钨青铜结构氧化物。该量大于 10 摩尔%时,可能产生杂质相并且可能使得到的性能劣化。

[0061] 该压电材料的居里温度优选为室温 (20℃)–500℃,更优选地 100℃–400℃。居里温度为 100℃ 以上时,使用该压电材料制造的器件显示出小的器件性能对于温度的变化。居里温度为 400℃ 以下时,能够容易地使材料极化以用于器件中。

[0062] 通式 (1) 所示的钨青铜结构氧化物的晶系可至少包括斜方结构。这是因为,这样的氧化物的居里温度比只具有四方结构的钨青铜结构氧化物的居里温度高。

[0063] 压电材料可具有单相,但可含有由其他晶系构成的压电材料。该压电材料的实例包括具有钙钛矿结构的 BaTiO_3 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ 、 KNbO_3 、 NaNbO_3 、 LiNbO_3 和 BiFeO_3 , 和铋层合铁电材料例如 $\text{Ba}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 。

[0064] 压电材料的希望优选的晶体取向为 (001) 或 (hk0), 其中 h 和 k 各自独立地是 0 以上的整数,但决不同时为 0。这是因为,钨青铜结构铁电材料的自发极化轴主要位于 [001] 或 [hk0] 方向。换言之,使压电材料在自发极化轴方向上取向时,极化变得最大并且通常能够获得最大的压电性。此外,促进极化处理。术语“优选的晶体取向”意指通过 X-射线衍射分析确定的 Lotgering 因子为 0.07–1.00。

[0065] 压电材料可呈单晶、烧结体、或基板上形成的膜的形式。

[0066] 希望压电材料的晶粒直径大以致能够使用各种晶粒取向技术。但是,晶粒直径超过 100 μm 时,对于切割或抛光,强度可能不足。因此,晶粒直径可以是约 0.3 μm –约 100 μm 。

[0067] 将压电材料用作基板上形成的膜时,压电材料的厚度优选为 200nm–10 μm 并且更优选地 300nm–3 μm 。压电材料的厚度为 200nm–10 μm 时,能够得到对于压电器件充分的机电转换功能并且能够增加压电器件的密度。

[0068] 对于形成该膜的方法并无特别限制。该方法的实例包括化学溶液沉积 (CSD) 技术、溶胶–凝胶技术、金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 技术、溅射技术、脉冲激光沉积 (PLD) 技术、水热合成技术和气溶胶沉积 (AD) 技术。由于能够容易地形成大面积膜,因此化学溶液沉积技术和溅射技术适合。

[0069] 其上形成压电材料的基板可以是在 (001) 或 (111) 面选择取向的单晶基板。

[0070] 使用在特定面取向的单晶基板时,在该基板表面上形成膜的压电材料可以是主要

在相同的方向上取向。压电材料在 (001) 或 (100)/(010) 面取向时,在与膜垂直的方向上极化矩定向,因此能够提高压电效应。

[0071] 接下来,对该使用压电材料的压电器件进行说明。

[0072] 参照图 1B,压电器件至少包括基板 15、第一电极膜 6、压电材料 7 和第二电极膜 8。如图 1A 中所示根据需要使压电材料 7 图案化。

[0073] 现在参照图 1A 和 1B 对根据本发明方面的液体排出头进行说明。液体排出头包括上述的压电器件。图 1A 是液体排出头的示意图。液体排出头包括排出口 11、将分立贮液室 13 与排出口 11 连接的连通孔 12、共同的贮液室 14、振动板 15 和压电器件 10。压电器件 10 具有如图中所示的矩形形状但可以具有任何其他形状,例如椭圆形、圆形、平行四边形等。通常,压电材料 7 具有与分立贮液室 13 的形状对应的形状。

[0074] 现在通过参照图 1B 对液体排出头中包括的压电器件 10 和附近的部件更详细地说明。图 1B 是在图 1A 中所示的液体排出头的宽度方向上所取的压电器件的横截面图。尽管本实施方案中压电器件 10 的横截面形状为矩形,但该形状可以是梯形或倒梯形。

[0075] 图中,将第一电极膜 6 用作下部电极膜 16 并且将第二电极膜 8 用作上部电极膜 18。但是,第一电极膜 6 和第二电极膜 8 的配置并不限于此。第一电极膜 6 可用作下部电极膜 16 或上部电极膜 18 并且第二电极膜 8 可用作上部电极膜 18 或下部电极膜 16。振动板 15 可以是压电器件 10 中包括的基板。这些命名上的不同来源于器件制造方法并且在任何情况下仍能获得本发明的效果。可将缓冲层 19 插入振动板 15 和下部电极膜 16 之间。

[0076] 根据该液体排出头,振动板 15 通过压电薄膜的膨胀和收缩而上下移动并且对分立贮液室 13 中含有的液体施加压力以致将液体从排出口 11 排出。该液体排出头可用于打印机中并且用于电子器件制造。

[0077] 振动板 15 的厚度为 $1.0\ \mu\text{m}$ – $15\ \mu\text{m}$ 并且优选地 $1.5\ \mu\text{m}$ – $8\ \mu\text{m}$ 。用于振动板 15 的材料是基板并且可以由硅组成。硅基板上的缓冲层和电极层可形成振动板的一部分。硅振动板可以用硼或磷掺杂。

[0078] 缓冲层 19 的厚度为 5nm – 300nm 并且更优选地 10nm – 200nm 。

[0079] 排出口 11 的尺寸为直径 $5\ \mu\text{m}$ – $40\ \mu\text{m}$ 。排出口 11 的形状为圆形但可以是星形、矩形或三角形。

[0080] 现在对该使用压电器件的超声马达进行说明。

[0081] 图 1C 表示超声马达,其包括由单板构成的压电材料。该超声马达包括振子 24、在来自图中未示的加压弹簧的压力下与振子 24 的滑动表面邻接的转子 25 和与转子 25 一体地形成的输出轴 26。振子 24 包括金属弹性环 21、与上述的压电器件相同的压电器件 22 和将压电器件 22 接合到弹性环 21 上的有机粘合剂 23(例如环氧-或氰基丙烯酸酯系粘合剂)。

[0082] 通过两相(相差 $\pi/2$ 的相)电源将交流电施加于压电材料时,在振子 24 中产生弯曲行波,并且振子 24 的滑动表面上的各个点经历椭圆运动。使转子 25 与振子 24 的滑动表面压接时,转子 25 受到来自振子 24 的摩擦力并且在振子 24 的滑动表面上在椭圆运动的方向上转动。通过联结等将图中未示出的要驱动的对象与输出轴 26 连接并且用转子 25 的旋转力驱动。这种马达利用如下原理:由于将电压施加于压电材料时产生的横向压电效应,通过压电材料的膨胀和收缩,与压电器件连接的弹性体例如金属变得弯曲。

[0083] 图 1D 表示超声马达的实例,该超声马达包括具有多层结构的压电材料。图 1D 中,振子 61 由金属材料组成。将多个压电材料 63 插入圆柱状金属块之间并且用螺栓将金属块连接以将压电材料 63 固定在它们之间并且制造振子。将具有不同相的交流电压施加于压电器件的驱动压电材料时,振子 61 激发两个彼此正交的振动并且将这些振动结合以在振子的顶端形成用于驱动的圆形振动。应指出的是,在振子 61 的上部形成环形槽以致能够增加用于驱动的振动的位移。

[0084] 由于加压弹簧 S,转子 62 压接于振子 61 以致获得用于驱动的摩擦力。用轴承旋转地支撑转子 62。

[0085] 如上所述,压电器件可用于液体排出头或超声马达中。通过含有钨青铜结构氧化物的不含铅的压电材料,能够提供具有等于或优于使用铅基压电材料的那些的喷嘴密度和排出功率的液体排出头。此外,通过含有钨青铜结构氧化物的不含铅的压电材料,能够提供具有等于或优于使用铅基压电材料的那些的驱动力和耐久性的超声马达。该压电材料也能够用于液体排出头和马达以外的器件,例如超声振荡器、压电致动器、压电传感器和铁电存储器。

[0086] 实施例

[0087] 现在通过使用下述实施例对压电材料更详细地说明。本发明的范围并不受下述实施例限制。

[0088] [表 1]

[0089]

	X (*1)	y (*2)	z (*3)	标记	相	T _c (°C)	电阻率 (10 ³ Ωcm)	Piez. *4
比较例 1	0.9	0.1	0	C'	N	—	—	X
实施例 1	0.85	0	0.15	A	M	360	0.4	0
实施例 2	0.8	0.05	0.15		S	360	10	0
实施例 3	0.8	0.1	0.1		S	360	1.2	0
实施例 4	0.8	0.15	0.05	B	S	380	20	0
比较例 2	0.8	0.2	0		S	290	—	Δ
实施例 5	0.8	0	0.2		S	300	0.73	0
实施例 6	0.75	0	0.25		S	190	2	0
实施例 7	0.75	0.1	0.15		S	270	1.8	0
实施例 8	0.75	0.15	0.1		S	290	2.8	0
实施例 9	0.75	0.2	0.05		S	310	6.7	0
实施例 10	0.74	0.01	0.25		S	300	26	0
实施例 11	0.73	0.02	0.25		S	250	50	0
实施例 12	0.71	0.04	0.25		S	110	403	0
实施例 13	0.7	0	0.3		S	20	105	0
实施例 14	0.7	0.1	0.2		S	140	1.6	0
实施例 15	0.7	0.15	0.15		S	160	2.1	0
实施例 16	0.7	0.2	0.1		S	160	65	0
实施例 17	0.7	0.25	0.05	C	S	220	21	0
比较例 3	0.7	0.3	0		S	250	—	Δ
实施例 18	0.68	0.07	0.25		S	70	50	0
实施例 19	0.65	0	0.35		S	—	170	0
实施例 20	0.6	0	0.4		S	50	62	0

[0090]

实施例 21	0.6	0.15	0.25		S	40	400	0
实施例 22	0.6	0.2	0.2		S	60	—	0
实施例 23	0.6	0.3	0.1	D	M	130	430	0
比较例 4	0.6	0.4	0		S	210	—	Δ
实施例 24	0.5	0	0.5		S	100	1.7	0
实施例 25	0.5	0.2	0.3	F	M	80	820	0
实施例 26	0.5	0.3	0.2	G	M	50	4700	0
比较例 5	0.5	0.5	0	D'	N	—	—	X
实施例 27	0.4	0	0.6		S	200	0.2	0
实施例 28	0.4	0.1	0.5		S	140	1.1	0
实施例 29	0.3	0	0.7		S	100	0.06	Δ
实施例 30	0.3	0.1	0.6		S	100	4.6	Δ
实施例 31	0.2	0	0.8	H	S	100	—	Δ
实施例 32	0.2	0.2	0.6	G	M	110	—	Δ
比较例 6	0	0	1		N	—	—	X
比较例 7	0	0.2	0.8		N	—	—	X

[0091] *1 x : 如在 $x(\text{BaNb}_2\text{O}_6)$ 中那样

[0092] *2 y : 如在 $y(\text{CaNb}_2\text{O}_6)$ 中那样

[0093] *3 z : 如在 $z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 中那样

[0094] *4 Piez. : 压电性

[0095] [表 2]

[0096]

	x (*1)	y (*2)	z (*3)	100×Nb/(Nb+Ta) (%)	相	Tc (°C)	Piez.
实施例 47	0.75	0	0.25	5	S	170	0
实施例 48	0.75	0	0.25	10	S	150	0
实施例 49	0.75	0	0.25	20	S	120	0

[0097] *1 x : 如在 $x[\text{Ba}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6]$ 中那样

[0098] *2 y : 如在 $y[\text{Ca}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6]$ 中那样

[0099] *3 z : 如在 $z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6\}$ 中那样

[0100] *4 Piez. : 压电性

[0101] [表 3]

[0102]

	x (*1)	y (*2)	z (*3)	标记	相	T _c (°C)	电阻率 (10 ⁹ Ωcm)	Piez. *4
实施例 33	0.8	0	0.2	A'	M	180	0.85	Δ
实施例 34	0.8	0.1	0.1	B'	M	200	1.1	Δ
实施例 35	0.7	0	0.3		S	160	1.4	0
实施例 36	0.7	0.1	0.2		S	190	2.9	0
实施例 37	0.7	0.2	0.1		S	230	5.3	0
实施例 38	0.6	0	0.4		S	50	16	0
实施例 39	0.6	0.1	0.3		S	60	76	0
实施例 40	0.6	0.2	0.2		S	70	35	0
实施例 41	0.6	0.3	0.1	E'	M	70	—	Δ
实施例 42	0.5	0.1	0.4		S	60	170	0
实施例 43	0.5	0.2	0.3	G'	M	—	—	Δ
实施例 44	0.5	0.3	0.2	F'	M	—	—	Δ
实施例 45	0.4	0	0.6		S	—	—	Δ
实施例 46	0.2	0	0.8		S	—	—	Δ
比较例 8	0	0	1	I'	N	—	—	X
比较例 9	0	0.2	0.8	H'	N	—	—	X [~]

[0103] *1 x:如在 x(BaNb₂O₆) 中那样[0104] *2 y:如在 y(CaNb₂O₆) 中那样[0105] *3 z:如在 z{(Bi_{1/2}K_{1/2})Nb₂O₆} 中那样

[0106] *4 Piez.:压电性

[0107] 制备具有由 x(BaNb₂O₆)-y(CaNb₂O₆)-z{(Bi_{1/2}Na_{1/2})Nb₂O₆}、x[Ba(Nb, Ta)₂O₆]-y[Ca(Nb, Ta)₂O₆]-z{(Bi_{1/2}Na_{1/2})(Nb, Ta)₂O₆} 和 x(BaNb₂O₆)-y(CaNb₂O₆)-z{(Bi_{1/2}K_{1/2})Nb₂O₆} 表示的组成的烧结体。

[0108] 将碳酸钡、氧化铌、氧化钽、碳酸钙、氧化铋、碳酸钠和硝酸钾粉末用作原料。将这些粉末分别称重以实现目标组成并且混合。在空气中在 900℃-1100℃下将各粉末混合物煅烧 2-5 小时。将煅烧的粉末磨碎并且通过添加粘结剂而粒化。将得到的颗粒装入模具中并且压缩以形成压实体。在空气中在 1000℃-1400℃下将该压实体烘烤 2-6 小时。含有 (Bi_{1/2}Na_{1/2})Nb₂O₆时,观察到使获得高密度压电材料所需的烧结温度降低的效果。随着 (Bi_{1/2}Na_{1/2})Nb₂O₆含量增加,这种倾向变得越来越显著。将得到的烧结体表面抛光到约 1mm 的厚度。将抛光的烧结体或通过将该抛光的烧结体磨碎而得到的粉末用于进行 X-射线衍

射分析并且分析晶相。在空气中在 700℃ -1000℃ 下将该烧结体加热 1 小时以除去表面上的有机物。然后通过 DC 溅射在该烧结体的前侧和后侧形成金电极。然后将该烧结体加工为条状试样并且评价该试样的各种电特性。

[0109] 在 1-10T 磁场中通过浇铸制备具有优选的取向的试样。具体地,将煅烧的粉末、水和分散剂混合以制备前体。将该前体浇铸,同时在与该压实体的厚度方向垂直的方向上施加磁场以形成 (001) 优先取向的试样并且同时在与该压实体的厚度方向平行的方向上施加磁场以形成 (hk0) 优先取向的试样以控制晶体取向。将得到的压实体从模具中取出并且在空气中在 1000℃ -1400℃ 下烘烤 2-6 小时。将得到的烧结体表面抛光到约 1mm 的厚度。将抛光的烧结体或通过将该抛光的烧结体磨碎而得到的粉末用于进行 X- 射线衍射分析并且分析晶相。在空气中在 700℃ -1000℃ 下将该烧结体加热 1 小时以除去表面上的有机物。然后通过 DC 溅射在该烧结体的前侧和后侧形成金电极。然后将该烧结体加工为条状试样并且评价该试样的各种电特性。

[0110] 表 1 示出 $x(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 烧结体的组成的电阻率、通过使用频率 1MHz 的微型交流电场测定的居里温度 (T_c)、由 X- 射线衍射确定的构成相和压电性。标记 A-H 对应于图 3 中所示的组成。

[0111] 压电性随构成相而变化。一些试样不显示压电性 (表中用 X 标记),一些显示弱压电性 (表中用 Δ 标记),一些显示适合器件应用的压电性 (表中用 $\bigcirc$ 标记)。

[0112] 由 X- 射线衍射确定的构成相 (表中表示为“相”) 也已知。表中, S 表示试样具有钨青铜结构单相, M 表示试样具有钨青铜结构作为主结构, 和 N 表示试样具有非钨青铜结构作为主结构。

[0113] 表 1 表示材料的抗绝缘性倾向于随着 CaNb_2O_6 含量而改善。

[0114] 图 2A 是具有钨青铜结构单相的试样的 X- 射线衍射图案, 其为构成相的 X- 射线衍射分析的实例。该试样组成为 $0.80(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - 0.20\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 并且烧结温度为 1300℃。组成区域 $x \geq 0.7$ 中得到的钨青铜结构主要是斜方晶, 但在 CaNb_2O_6 含量高的区域中部分为四方晶。该结果暗示在该组成区域中变晶相界的存在。

[0115] 图 2B 是具有钨青铜结构作为主相的试样的 X- 射线衍射图案。该试样组成为 $0.40(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - 0.40(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - 0.20\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 并且烧结温度为 1300℃。尽管观察到来自于 CaNb_2O_6 的弱衍射峰, 但其他主要峰来自于钨青铜结构。作为跟随主相的杂质相, 常常观察到 CaNb_2O_6 和 BaNb_2O_6 , 它们不是钨青铜结构。

[0116] 图 2C 是其中基本上没有观察到钨青铜结构的试样的 X- 射线衍射图案。试样组成为 $0.60(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - 0.40\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 并且烧结温度为 1300℃。观察到的衍射峰的大多数归因于 CaNb_2O_6 结构 (非钨青铜结构)。

[0117] 发现该压电材料的居里温度为室温 (20℃) -500℃。具体地, 选择居里温度为 100℃ -400℃ 的组成并且用于压电器件中时, 直至到达非常高的温度也没有发生压电性的损失。图 3 是总结 $x(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 烧结体的构成相的三元相图。三元相图中的实心圆表示该烧结体的构成相的全部或几乎全部具有钨青铜结构。三元相图中实心三角形表示该烧结体包括两个以上的构成相, 但这些构成相中的主相具有钨青铜结构。实心正方形表示基本上没有观察到钨青铜结构作为该烧结体的构成相。

[0118] $0.2 \leq x \leq 0.85, 0 \leq y \leq 0.5$ 和 $0 < z \leq 0.8$ 时, 得到了包括具有钨青铜结构的

主相的烧结体。确认在满足 $0.2 \leq x \leq 0.85$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 和 $0 < z \leq 0.8$ 并且由下述 A、B、C、D、E、F、G 和 H 包围的组成范围中，观察到了钨青铜结构单相：

[0119]

	(	x	y	z	)
A	(	0.85	0.00	0.15	)
B	(	0.80	0.15	0.05	)
C	(	0.70	0.25	0.05	)
D	(	0.60	0.30	0.10	)
E	(	0.50	0.30	0.20	)
F	(	0.50	0.20	0.30	)
G	(	0.20	0.20	0.60	)
H	(	0.20	0.00	0.80	)

[0120] 即使调节 A 位点元素的量以在 0.45–0.6 的范围内改变 A 位点元素与 B 位点元素的摩尔比 (A 位点 / B 位点) 时，钨青铜结构仍保持作为主相。即使在 0.9–1.1 的范围内改变 Bi 与 Na 的摩尔比 (Bi/Na) 时，钨青铜结构仍保持作为主相。如表 2 中所示至多 20% 的占据 B 位点的 Nb 用 Ta 置换时，钨青铜结构仍保持作为主相。因此发现即使 A 位点元素与 B 位点元素的摩尔比稍微偏离时，也保持钨青铜结构并且没有失去压电性。

[0121] 关于上述组成，优选地 $x+y+z = 1$ 、 $0.6 \leq x \leq 0.85$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 和 $0 < z \leq 0.4$ 。这是因为，由于 CaNb_2O_6 ，材料的抗绝缘性改善。

[0122] 图 4 表示 $x(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - 0.25\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 烧结体的电阻率与组成之间的关系。横轴表示 y。该坐标图表示该材料的抗绝缘性随着 CaNb_2O_6 含量的增加而改善。

[0123] 对 $x(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 烧结体的机械品质系数 (Qm) 进行了评价。在实现了良好的压电性的区域中观察到了 300 以上的机械品质系数。

[0124] 为了使具有小于 0.07 的以 Lotgering 因子计的 c 轴方向上的取向度的试样极化，必须将该试样保持在 150°C–200°C 的油浴中并且必须将约 30kV/cm 以上的 DC 电压施加于该试样。使具有 0.07 以上且小于 0.2 的 Lotgering 因子的试样极化所需的 DC 电压的强度为约 25kV/cm 以上。使具有 0.2 以上的 Lotgering 因子的试样极化所需的 DC 电压的强度为 20kV/cm 以上。

[0125] 图 5A–5D 表示室温下测定的 $0.80(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - 0.00(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - 0.2\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 和 $0.75(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - 0.00(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - 0.25\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 烧结体的极化–电场滞后回线。(001) 优先取向的试样 (图 5A 和 5C) 显示出清晰的滞后回线。但是，(hk0) 优先取向的试样 (图 5B 和 5D) 显示出极化对于电场线性地变化。将具有与施加于 (001) 优先取向的试样大致相同的强度的电场施加于 (hk0) 优先取向的试样时没有观察到清晰的极化滞后。这种在 (001) 和 (hk0) 优先取向的试样之间观察到的极化特性的各向异性大大地取决于自发极化轴方向和施加的电场的方向之间的关系。对于 (001) 优先取向的试样，由于自发极化

轴方向平行于施加的电场,由于外部电场而产生自发极化的转换。而对于(hk0)优先取向的试样,推测由于自发极化轴方向垂直于施加的电场,外部电场不能使自发极化转换。这些结果表明图 5A-5D 中所示的试样具有与 c 轴平行的自发极化轴方向。

[0126] 在室温下测定 $0.75(\text{BaNb}_2\text{O}_6)-0.05(\text{CaNb}_2\text{O}_6)-0.2\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 烧结体的极化-电场滞后回线。(001) 优先取向的试样(图 5E)和(hk0)优先取向的试样(图 5F)两者都显示出如下的滞后回线,该滞后曲线显示自发极化轴相对于 c 轴方向倾斜。通过向(001)优先取向的试样(图 5E)的极化-电场滞后回线引切线而确定的饱和极化为 $5.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

[0127] (hk0) 优先取向的试样(图 5F)的饱和极化为 $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。(001) 优先取向的试样的饱和极化与(hk0)优先取向的试样的饱和极化之比为 4.2。这表示该组成的自发极化轴相对于 c 轴方向倾斜约 13 度。但是,该值可根据组成、用于测定滞后回线的频率、试样的绝缘性和估算饱和极化的方法而变化。

[0128] 由于上述原因,在 $0.7 \leq x \leq 0.85$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 和 $0 < z \leq 0.4$ 的组成范围内使自发极化轴方向偏离 c 轴的程度增加并且使压电性进一步改善。该组成范围内的钨青铜结构氧化物含有 1-12 重量%的 Bi。

[0129] 现在对压电材料的另一实例进行说明。该压电材料不同于上述压电材料在于用 $\text{K}_{1/2}$ 替代 $\text{Na}_{1/2}$ 。

[0130] 将 $x(\text{BaNb}_2\text{O}_6)-y(\text{CaNb}_2\text{O}_6)-z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 烧结体的构成相汇总于图 6 中。实心圆、三角形和正方形具有与图 3 中相同的定义。在 $0.2 \leq x \leq 0.85$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 和 $0 < z \leq 0.8$ 的范围内得到了具有钨青铜结构主相的烧结体。确认在满足 $0.2 \leq x \leq 0.85$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 和 $0 < z \leq 0.8$ 并且由下述 A'、B'、C'、D'、E'、F'、G'、H' 和 I' 包围的组成范围中,观察到钨青铜结构单相:

[0131]

	(	x	y	z	)
A'	(	0.80	0.00	0.20	)
B'	(	0.80	0.10	0.10	)
C'	(	0.90	0.10	0.00	)
D'	(	0.50	0.50	0.00	)
E'	(	0.60	0.30	0.10	)
F'	(	0.50	0.30	0.20	)
G'	(	0.50	0.20	0.30	)
H'	(	0.30	0.20	0.50	)
I'	(	0.20	0.00	0.80	)

[0132] 表 3 表示 $x(\text{BaNb}_2\text{O}_6)-y(\text{CaNb}_2\text{O}_6)-z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 的组成和评价结果。评价的项目与表 1 中所示的那些相同。标记 A' -I' 对应于图 6 中所示的组成。

[0133] 表 3 表示该材料的抗绝缘性倾向于随着 CaNb_2O_6 含量改善。

[0134] 此外,一些试样没有显示压电性(表 3 中标记为 X),一些显示弱压电性(表 3 中标

记为 Δ),并且一些显示适合器件应用的压电性(表3中标记为O)。

[0135] 使用用于试验的由 $0.8(\text{BaNb}_2\text{O}_6)-0.05(\text{CaNb}_2\text{O}_6)-0.15\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 、 $0.75(\text{BaNb}_2\text{O}_6)-0.00(\text{CaNb}_2\text{O}_6)-0.25\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 和 $0.7(\text{BaNb}_2\text{O}_6)-0.2(\text{CaNb}_2\text{O}_6)-0.1\{(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 所示的压电材料制造的图1A-1D中所示的液体排出头和超声马达显示出良好的特性。

[0136] 尽管已参照示例性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示例性实施方案。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同的结构和功能。

[0137] 本申请要求2009年4月30日提交的日本专利申请No. 2009-111123的权益,由此通过引用将其全文并入本文。

[0138] 工业应用性

[0139] 根据本发明方面的压电材料在高环境温度下显示良好的压电性并且环境友好。因此,该压电材料能够用于使用许多压电材料的器具,例如液体排出头、超声马达和压电器件。

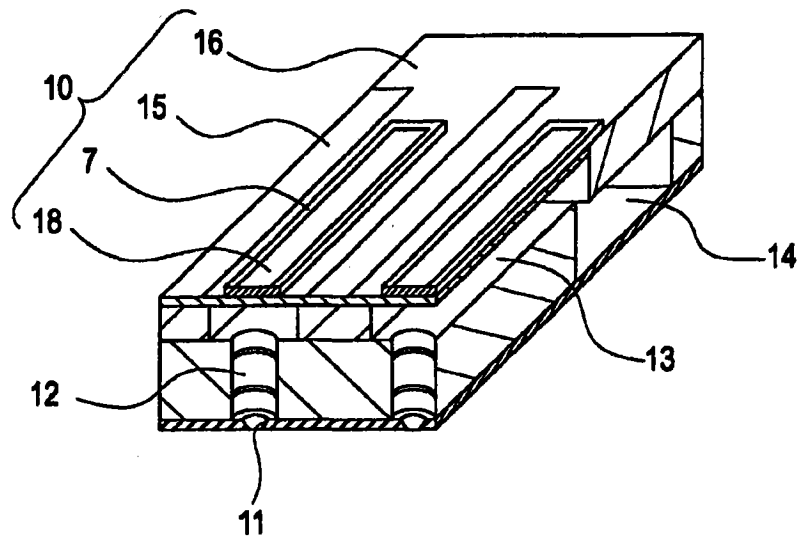


图 1A

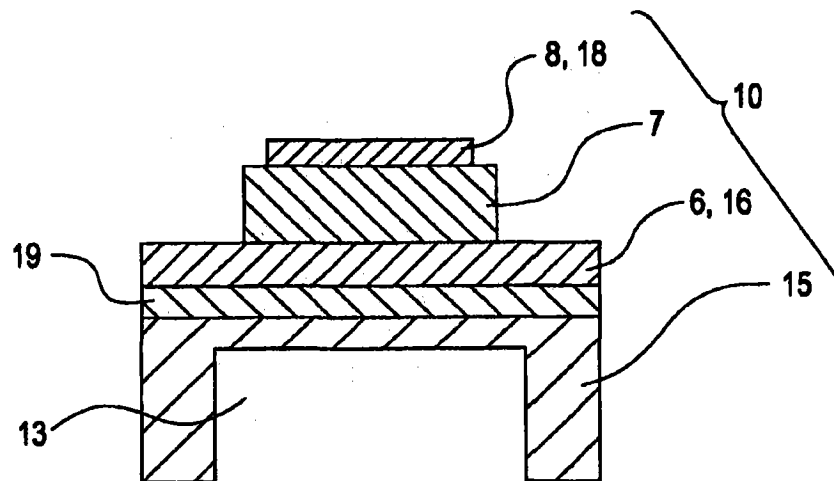


图 1B

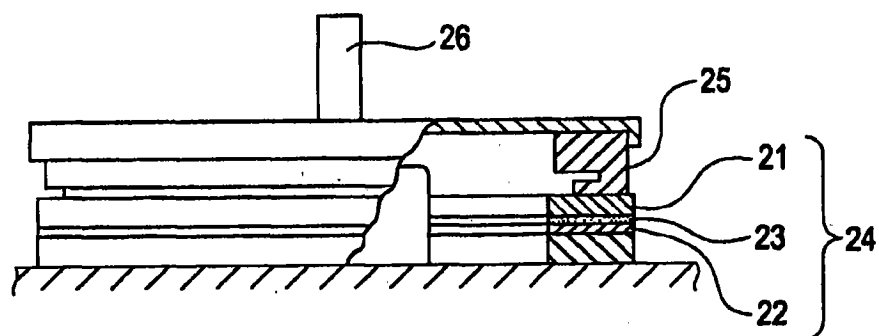


图 1C

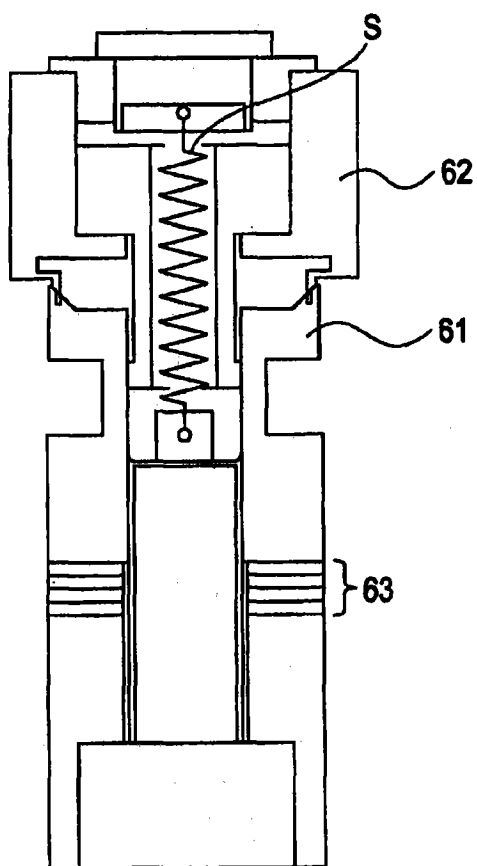


图 1D

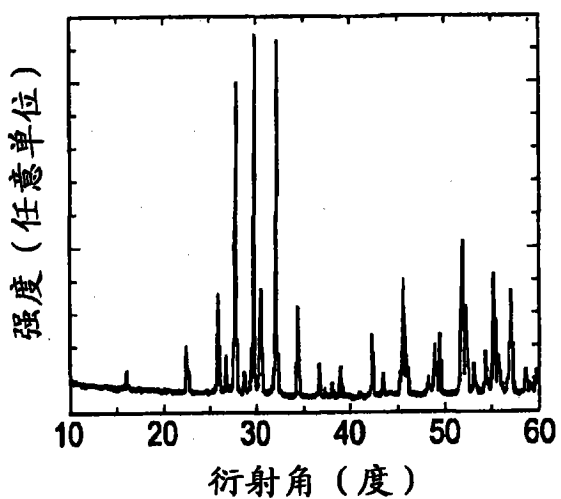


图 2A

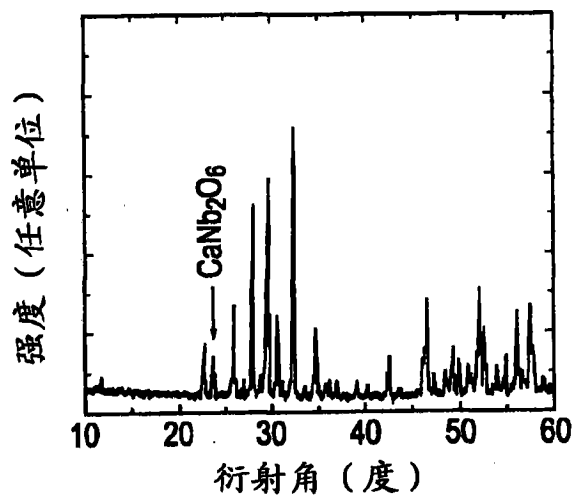


图 2B

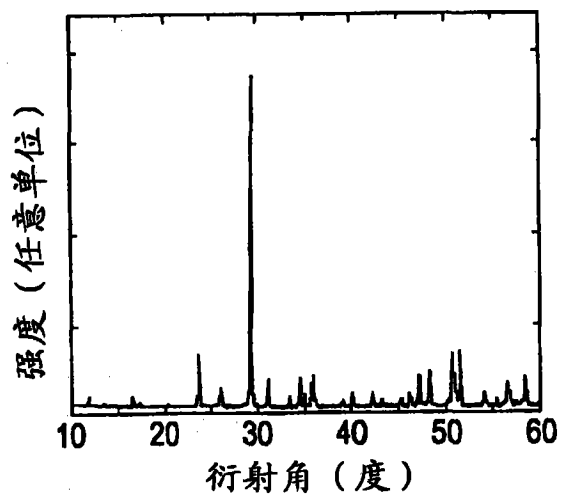


图 2C

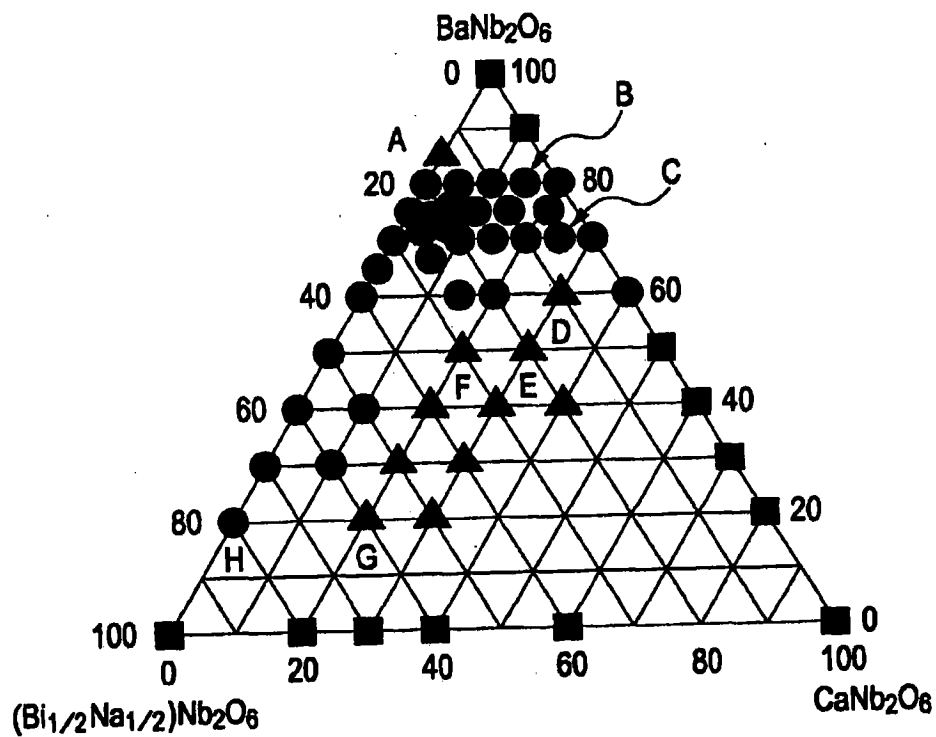


图 3

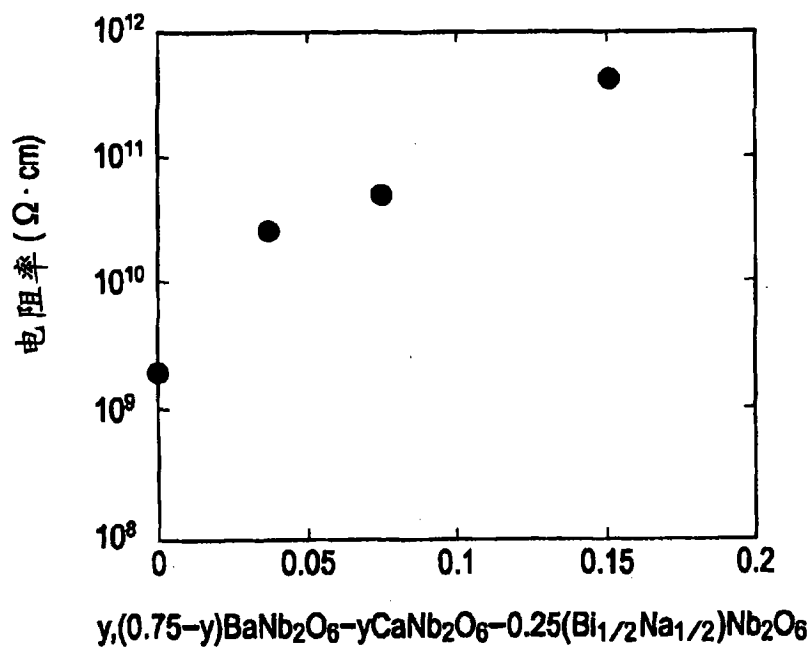


图 4

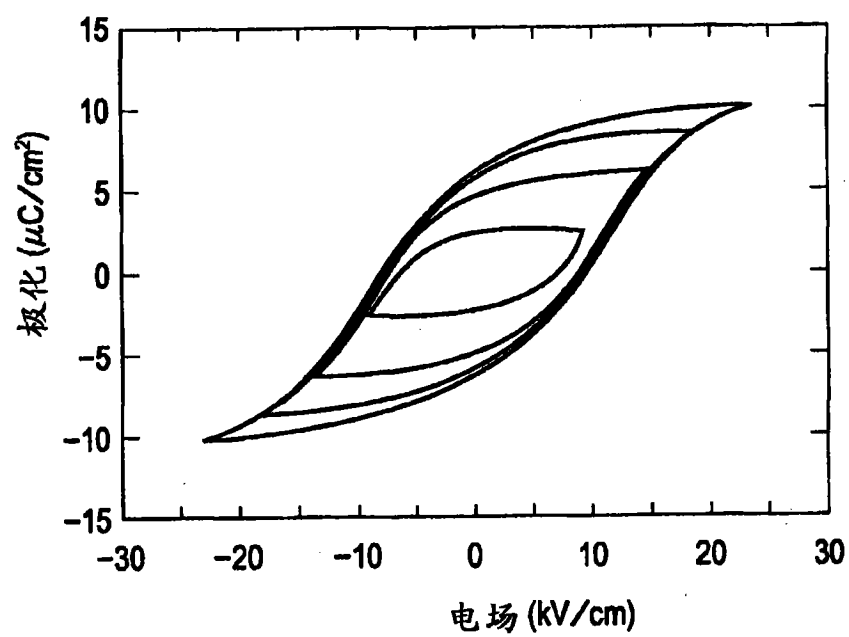


图 5A

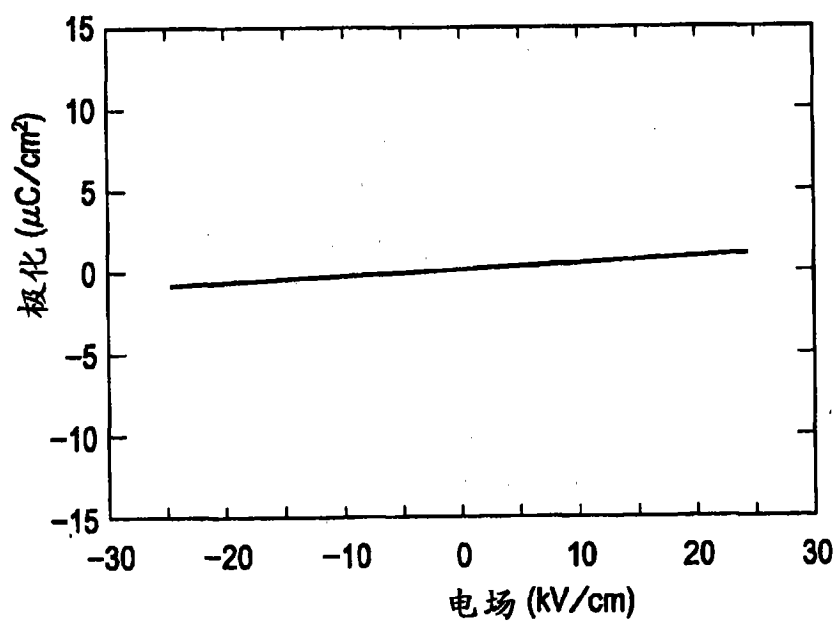


图 5B

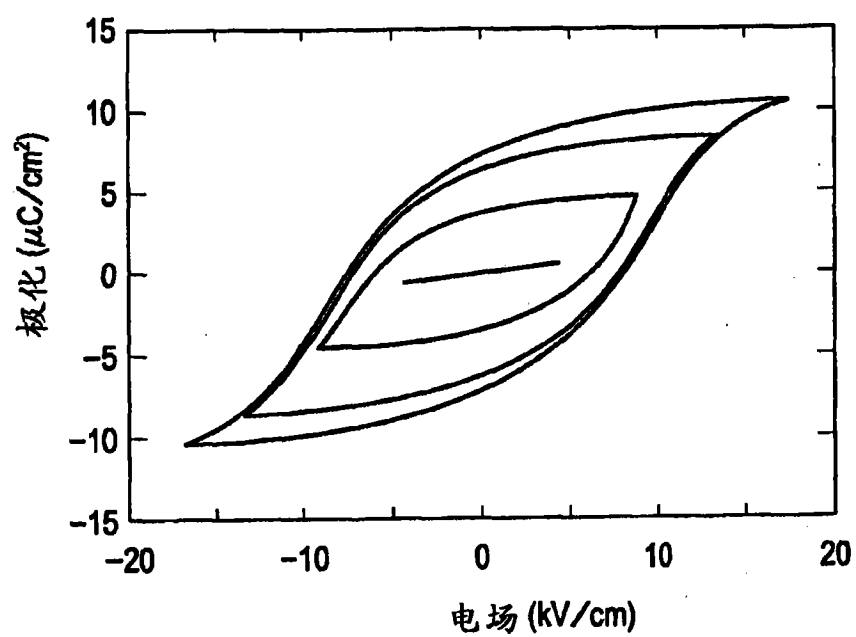


图 5C

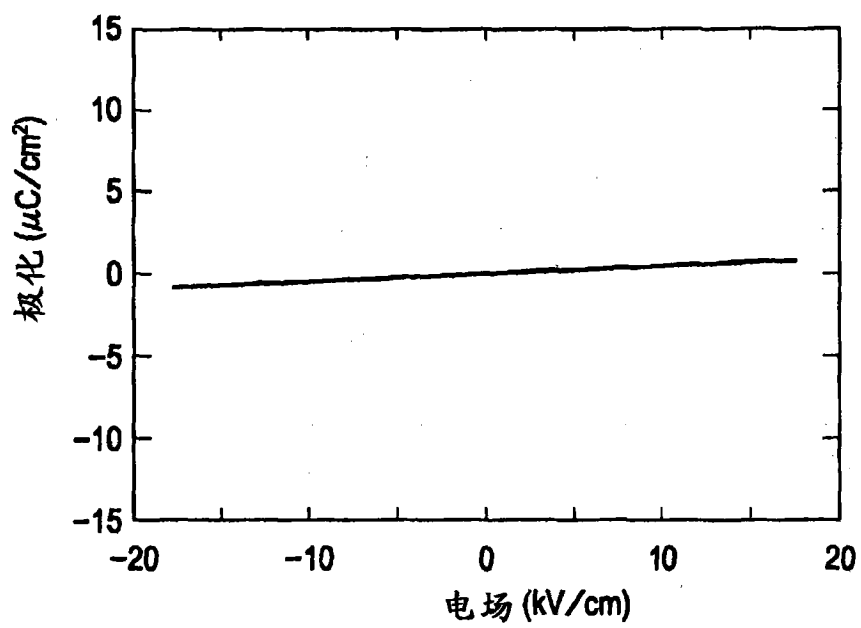


图 5D

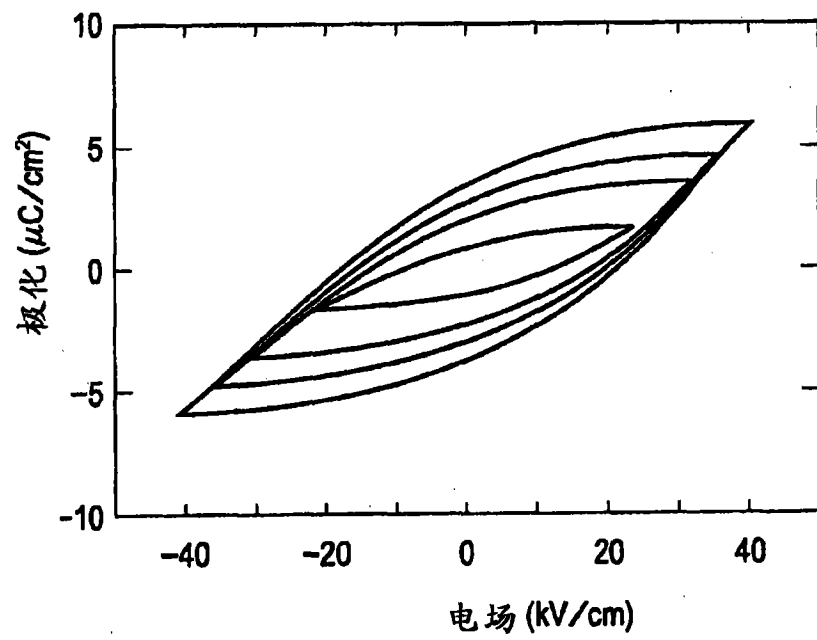


图 5E

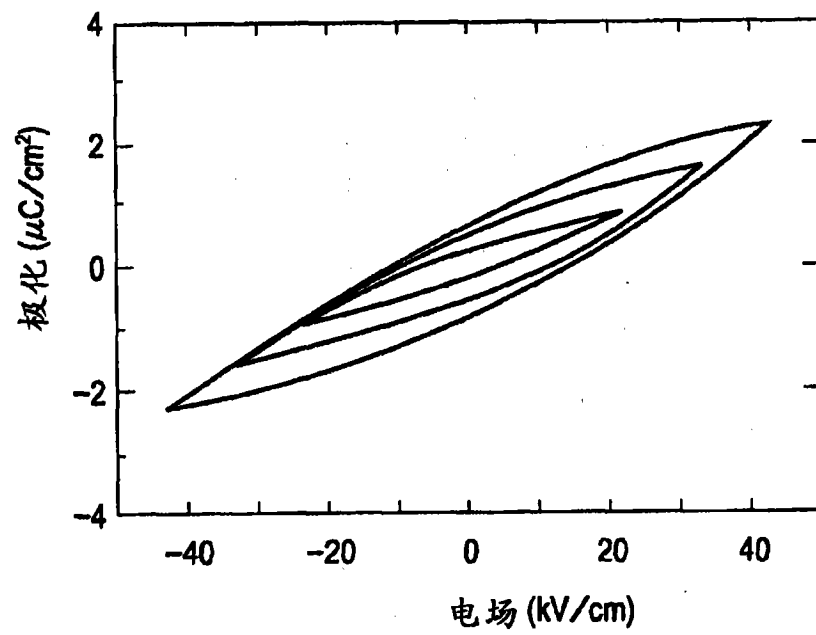


图 5F

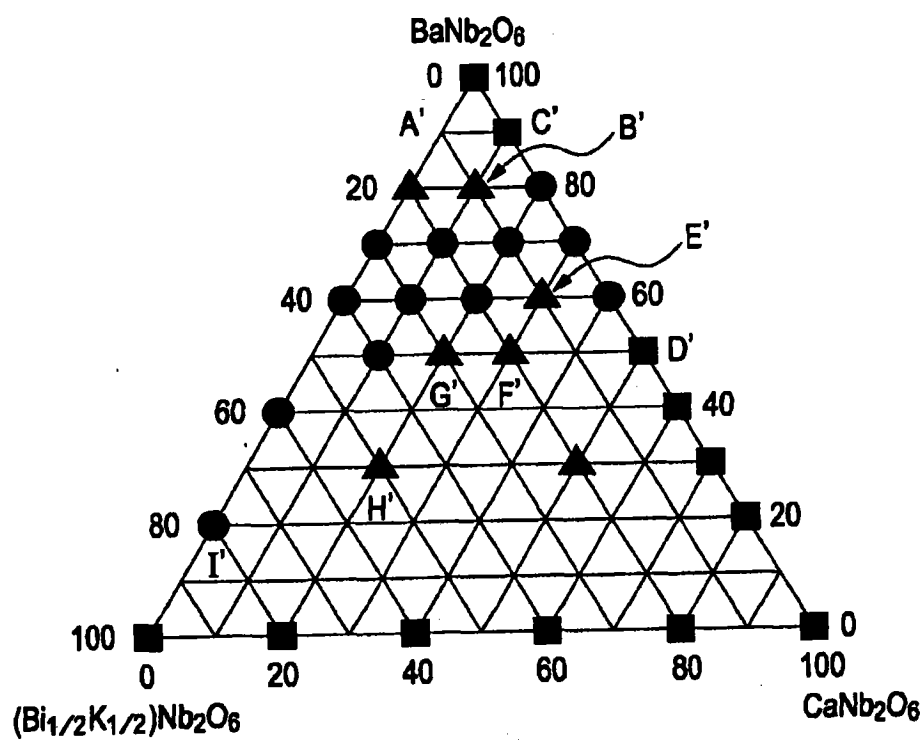


图 6