

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6757139号
(P6757139)

(45) 発行日 令和2年9月16日(2020.9.16)

(24) 登録日 令和2年9月1日(2020.9.1)

(51) Int.Cl.

F 1

C04B 35/46	(2006.01)	C04B 35/46
H01L 41/187	(2006.01)	H01L 41/187
H01L 41/083	(2006.01)	H01L 41/083
H01L 41/047	(2006.01)	H01L 41/047
H01L 41/297	(2013.01)	H01L 41/297

請求項の数 28 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-2607(P2016-2607)
(22) 出願日	平成28年1月8日(2016.1.8)
(65) 公開番号	特開2016-153359(P2016-153359A)
(43) 公開日	平成28年8月25日(2016.8.25)
審査請求日	平成31年1月4日(2019.1.4)
(31) 優先権主張番号	特願2015-3198(P2015-3198)
(32) 優先日	平成27年1月9日(2015.1.9)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)

(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人	100094112 弁理士 岡部 譲
(74) 代理人	100101498 弁理士 越智 隆夫
(74) 代理人	100106183 弁理士 吉澤 弘司
(74) 代理人	100128668 弁理士 斎藤 正巳
(72) 発明者	清水 康志 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】圧電セラミックス、圧電素子、それらを用いた装置および機器、ならびに圧電セラミックスの製造方法

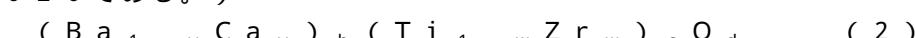
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で表わされる酸化物と、該一般式(1)で表わされる酸化物100重量部に対して金属換算で0.04重量部以上0.36重量部以下のMnと、ペロブスカイト型構造とは異なる結晶構造を有する一般式(2)で表わされる酸化物を含むことを特徴とする圧電セラミックス。



(式中、0.09 ≤ x ≤ 0.30、0.025 ≤ y ≤ 0.085、0.986 ≤ a ≤ 1.020である。)

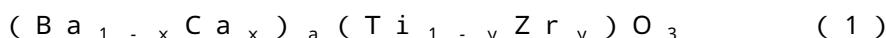


(式中、0 ≤ v ≤ 1、0 ≤ w ≤ 1、1 ≤ b ≤ 6、2 ≤ c ≤ 19、b + 2c - 1 ≤ d ≤ b + 2c、b < cかつb/c ≤ 1/2である。)

10

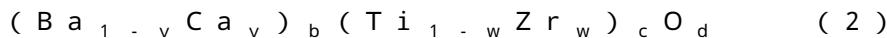
【請求項 2】

一般式(1)で表わされる酸化物と、該一般式(1)で表わされる酸化物100重量部に対して金属換算で0.04重量部以上0.36重量部以下のMnと、ペロブスカイト型構造とは異なる結晶構造を有する一般式(2)で表わされる酸化物と、該一般式(1)で表わされる酸化物および該一般式(2)で表わされる酸化物100重量部に対して金属換算で0.042重量部以上0.850重量部以下のBiを含有していることを特徴とする圧電セラミックス。



20

(式中、 $0.09 \times 0.30, 0.025 y, 0.085, 0.986 a, 1.020$ である。)



(式中、 $0 v 1, 0 w 1, 1 b 6, 2 c 19, b + 2c - 1 d b + 2c, b < c$ である。)

【請求項3】

前記一般式(1)で表わされる酸化物の一部を構成する複数の第一の結晶粒子と、前記一般式(2)で表わされる酸化物を主成分とする複数の第二の結晶粒子を有し、該第一の結晶粒子の間に該第二の結晶粒子が存在することを特徴とする請求項1または2に記載の圧電セラミックス。

10

【請求項4】

前記第二の結晶粒子と接する前記第一の結晶粒子のBaおよびCaを合わせたモル数A1とTiおよびZrを合わせたモル数B1の比A1/B1と、前記第二の結晶粒子と接しない前記第一の結晶粒子のBaおよびCaを合わせたモル数A2とTiおよびZrを合わせたモル数B2の比A2/B2とが、 $A_1/B_1 > A_2/B_2$ の関係を満たすことを特徴とする請求項3に記載の圧電セラミックス。

【請求項5】

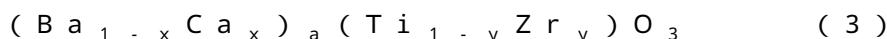
前記一般式(2)で表わされる酸化物が、 $BaTi_2O_5, BaTi_4O_9, BaTi_5O_{11}, BaTi_6O_{13}, BaTi_7O_{14}, BaTi_8O_{16}, Ba_2Ti_5O_1_2, Ba_2Ti_6O_{13}, Ba_2Ti_9O_{20}, Ba_4Ti_{11}O_{26}, Ba_4Ti_{13}O_{30}, CaTi_2O_4, CaTi_2O_5, CaTi_4O_9, Ca_2Ti_5O_{12}, CaZr_4O_9, Ca_2Zr_7O_{16}, Ca_6Zr_{19}O_{44}, CaZrTi_2O_7$ および $Ca_2Zr_5Ti_2O_{16}$ から選ばれる少なくとも一つの酸化物であることを特徴とする請求項2に記載の圧電セラミックス。

20

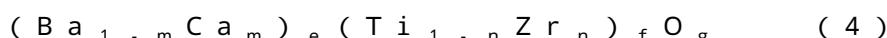
【請求項6】

一般式(3)で表わされる酸化物と、該一般式(3)で表わされる酸化物100重量部に対して金属換算で0.04重量部以上0.36重量部以下のMnと、ペロブスカイト型構造とは異なる結晶構造を有する一般式(4)で表わされる酸化物を含むことを特徴とする圧電セラミックス。

30



(式中、 $0.09 \times 0.30, 0.025 y, 0.085, 0.986 a, 1.020$ である。)



(式中、 $0 m 1, 0 n 1, 2 e 5, 1 f 3, g = e + 2 f, e > f$ である。)

【請求項7】

前記一般式(3)および一般式(4)で表わされる酸化物100重量部に対して金属換算で0.042重量部以上0.850重量部以下のBiを含有していることを特徴とする請求項6に記載の圧電セラミックス。

【請求項8】

40

前記一般式(3)で表わされる酸化物の一部を構成する複数の第一の結晶粒子と、前記一般式(4)で表わされる酸化物を主成分とする複数の第二の結晶粒子を有し、該第一の結晶粒子の間に該第二の結晶粒子が存在することを特徴とする請求項6または7に記載の圧電セラミックス。

【請求項9】

前記第二の結晶粒子と接する前記第一の結晶粒子のBaおよびCaを合わせたモル数A3とTiおよびZrを合わせたモル数B3の比A3/B3と、前記第二の結晶粒子と接しない前記第一の結晶粒子のBaおよびCaを合わせたモル数A4とTiおよびZrを合わせたモル数B4の比A4/B4とが、 $A_3/B_3 < A_4/B_4$ の関係を満たすことを特徴とする請求項8に記載の圧電セラミックス。

50

【請求項 10】

前記一般式(4)で表わされる酸化物が、 Ba_2TiO_4 、 Ca_2TiO_4 、 $Ca_3Ti_2O_7$ 、 Ba_2ZrO_4 、 $Ba_3Zr_2O_7$ 、 $BaCaTiO_4$ 、 $Ba_3Ca_2Ti_2O_9$ 、 $Ca_4Ti_3O_{10}$ から選ばれる少なくとも一つの酸化物であることを特徴とする請求項6乃至9のいずれか一項に記載の圧電セラミックス。

【請求項 11】

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子が占める割合が、該圧電セラミックスの表面または断面の全面積に対して0.05面積%以上1.00面積%以下であることを特徴とする請求項3、4、8および9のいずれか一項に記載の圧電セラミックス。 10

【請求項 12】

前記圧電セラミックスを構成する前記第一の結晶粒子の平均円相当径が500nm以上10μm以下であることを特徴とする請求項3、4、8、9および11のいずれか一項に記載の圧電セラミックス。

【請求項 13】

前記圧電セラミックスの相対密度が93%以上100%以下であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか一項に記載の圧電セラミックス。

【請求項 14】

電極と、圧電セラミックス部とを有する圧電素子であって、該圧電セラミックス部が請求項1乃至13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。 20

【請求項 15】

前記圧電セラミックス部と前記電極とが交互に積層されたことを特徴とする請求項14に記載の圧電素子。

【請求項 16】

前記電極がAgおよびPdを含み、該Agの含有重量M1と該Pdの含有重量M2の重量比M1/M2が0.25 M1/M2 4.0であることを特徴とする請求項15に記載の圧電素子。

【請求項 17】

前記電極が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15に記載の圧電素子。 30

【請求項 18】

請求項14乃至17のいずれか一項に記載の圧電素子を配した振動部を備えた液室と、該液室に連通する吐出口とを有することを特徴とする液体吐出ヘッド。

【請求項 19】

被転写体の載置部と、請求項18に記載の液体吐出ヘッドとを備えたことを特徴とする液体吐出装置。

【請求項 20】

請求項14乃至17のいずれか一項に記載の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有し、該振動体が振動することにより該移動体が駆動されるように構成されたことを特徴とする超音波モータ。 40

【請求項 21】

請求項20に記載の超音波モータを備えた駆動部を有することを特徴とする光学機器。

【請求項 22】

請求項14乃至17のいずれか一項に記載の圧電素子を配した振動板からなる振動体を有することを特徴とする振動装置。

【請求項 23】

請求項22に記載の振動装置を備えた振動部を有することを特徴とする塵埃除去装置。

【請求項 24】

撮像素子ユニットと、請求項23に記載の塵埃除去装置とを有する撮像装置であって、

50

前記塵埃除去装置の振動部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 25】

請求項14乃至17のいずれか一項に記載の圧電素子を備えた圧電音響部品。

【請求項 26】

請求項14乃至17のいずれか一項に記載の圧電素子を備えた電子機器。

【請求項 27】

請求項14乃至17のいずれか一項に記載の圧電素子を備え、かつ、前記圧電素子への電圧印加手段および前記圧電素子からの電力取出手段の少なくとも一方を有することを特徴とする圧電装置。

10

【請求項 28】

請求項1乃至13のいずれか一項に記載の圧電セラミックスの製造方法であって、

Ba、Ca、TiおよびZrを含み、ペロブスカイト型構造を有する酸化物よりなる第一の粉体と、BaおよびTiを含み、前記第一の粉体とは異なる結晶構造を有する酸化物よりなる第二の粉体とを、前記第一の粉体の混合比が95質量%以上99.9質量%以下となるように混合して混合粉を得る工程と、

造粒工程と、

成形工程と、

1100 以上1380 以下の焼結工程とを、

順に実施することを特徴とする圧電セラミックスの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛およびアルカリ金属を含まない圧電セラミックスに関し、特に低温において、良好な圧電定数と機械的品質係数を両立した圧電セラミックスに関する。また、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、電子機器、圧電装置、圧電セラミックスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電セラミックスとしては、チタン酸ジルコン酸鉛（以下「PZT」という）のような $A_2B_2O_5$ の組成を有するペロブスカイト型酸化物が一般的である。しかしながら、PZTはAサイト元素として鉛を含有するために、環境に対する影響が問題視されている。このため、鉛を含有しないペロブスカイト型酸化物を用いた圧電セラミックスが提案されている。

30

【0003】

鉛を含有しないペロブスカイト型酸化物からなる圧電セラミックスとして、チタン酸バリウムが知られている。特許文献1には、チタン酸バリウムの室温付近における圧電特性を改善するために、チタン酸バリウムのバリウムサイトの一部をカルシウムに置換し、チタンサイトの一部をジルコニウムに置換した圧電セラミックスが開示されている。しかしながら、特許文献1に記載された圧電セラミックスは機械的品質係数が低く、さらに高温での耐久性が低いため、共振デバイスへの使用には適していない。

40

【0004】

また特許文献2には、チタン酸バリウムのバリウムサイトの一部をカルシウムに置換し、さらにマンガン、鉄または銅を添加した圧電セラミックスが開示されている。このセラミックスは室温付近において優れた機械的品質係数を有することが記載されている。しかしながら、特許文献2に記載された圧電セラミックスは低温（0度以下）においては機械的品質係数が低下するため、共振デバイスへの使用には適していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0005】

【特許文献1】特許第5344456号公報

【特許文献2】特許第5217997号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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、結晶粒界の組成及び結晶構造を制御することで、特に低温において、良好な圧電定数と機械的品質係数を両立した圧電セラミックスを提供するものである。

【0007】

10

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、電子機器、圧電装置および圧電セラミックスの製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するための圧電セラミックスの第一の態様は、下記一般式(1)：



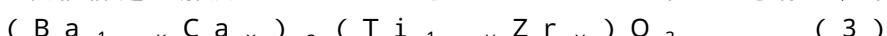
(式中、 $0.09 \leq x \leq 0.30$ 、 $0.025 \leq y \leq 0.085$ 、 $0.986 \geq a \geq 1.020$ である。)で表わされる金属酸化物と該金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.04重量部以上0.36重量部以下のMnとを含有する圧電セラミックスであって、前記圧電セラミックスは、ペロブスカイト型構造を有する複数の第一の結晶粒子と該第一の結晶粒子間の粒界に存在し該第一の結晶粒子とは異なる結晶構造を有する複数の第二の結晶粒子とからなり、該第二の結晶粒子が下記一般式(2)：



(式中、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $1 \leq b \leq 6$ 、 $2 \leq c \leq 19$ 、 $b+2c-1 \leq d \leq b+2c$ 、 $b < c$ である。ただし、b、cおよびdは整数である。)で表わされる少なくとも一種の金属酸化物を主成分とすることを特徴とする。

【0009】

前記課題を解決するための圧電セラミックスの第二の態様は、下記一般式(3)：



30

(式中、 $0.09 \leq x \leq 0.30$ 、 $0.025 \leq y \leq 0.085$ 、 $0.986 \geq a \geq 1.020$ である。)で表わされる金属酸化物と該金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.04重量部以上0.36重量部以下のMnとを含有する圧電セラミックスであって、前記圧電セラミックスは、ペロブスカイト型構造を有する複数の第一の結晶粒子と該第一の結晶粒子間の粒界に存在し該第一の結晶粒子とは異なる結晶構造を有する複数の第二の結晶粒子とからなり、該第二の結晶粒子が下記一般式(4)：



(式中、 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 1$ 、 $2 \leq e \leq 5$ 、 $1 \leq f \leq 3$ 、 $g = e + 2f$ 、 $e > f$ である。ただし、e、fおよびgは整数である。)で表わされる少なくとも一種の金属酸化物を主成分とすることを特徴とする。

40

【0010】

前記課題を解決するための圧電素子は、圧電セラミックス部と該圧電セラミックス部に電圧を印加するための第一および第二の電極とを少なくとも有する圧電素子であって、該圧電セラミックス部が前記圧電セラミックスで構成されたことを特徴とする。

【0011】

前記課題を解決するための積層圧電素子は、複数の圧電セラミックス層と複数の電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、該複数の圧電セラミックス層が前記圧電セラミックスで構成されたことを特徴とする。

【0012】

前記課題を解決するための液体吐出ヘッドは、前記圧電素子または前記積層圧電素子を

50

配した振動部を備えた液室と、該液室に連通する吐出口とを少なくとも有することを特徴とする。

【0013】

前記課題を解決するための液体吐出装置は、被転写体の載置部と前記液体吐出ヘッドとを備え、該液体吐出ヘッドから吐出された液体が該載置部に載置された被転写体に付着するように構成されたことを特徴とする。

【0014】

前記課題を解決するための超音波モータは、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、該振動体と接触する移動体とを少なくとも有し、該振動体が振動することにより該移動体が駆動されるように構成されたことを特徴とする。

10

【0015】

前記課題を解決するための光学機器は、前記超音波モータを備えた駆動部を有することを特徴とする。

【0016】

前記課題を解決するための振動装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動板を有することを特徴とする。

【0017】

前記課題を解決するための塵埃除去装置は、前記振動装置を備えた振動部を有することを特徴とする。

【0018】

前記課題を解決するための撮像装置は、撮像素子ユニットと前記塵埃除去装置とを少なくとも有する撮像装置であって、該塵埃除去装置の振動板を該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。

20

【0019】

前記課題を解決するための電子機器は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を備えた圧電音響部品を有することを特徴とする。

【0020】

前記課題を解決するための圧電装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を備えており、かつ、前記圧電素子または積層圧電素子への電圧印加手段および前記圧電素子または積層圧電素子からの電力取出手段の少なくとも一方を有することを特徴とする。

30

【0021】

前記課題を解決するための圧電セラミックスの製造方法は、Ba、Ca、Ti、Zrを含み、ペロブスカイト型構造を有する金属酸化物よりなる第一の粉体と、Ba、Tiを含み、前記第一の粉体とは異なる結晶構造を有する金属酸化物よりなる第二の粉体とを、前記第一の粉体の混合比が95質量%以上99.9質量%以下となるように混合して混合粉を得る工程と、造粒工程と、成形工程と、1100以上1380以下の焼結工程とを順に実施することを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、結晶粒界の組成及び結晶構造を制御することで、特に低温において、良好な圧電定数と機械的品質係数を両立した圧電セラミックスを提供することができる。

40

【0023】

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を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の圧電素子の構成の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の積層圧電素子の構成の2つの例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例を示す概略図である。

50

【図4】本発明の液体吐出装置の一例を示す概略図である。

【図5】本発明の液体吐出装置の一例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2つの例を示す概略図である。

【図7】本発明の光学機器の一例を示す概略図である。

【図8】本発明の光学機器の一例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例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の一例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。

【図12】本発明の撮像装置の一例を示す概略図である。

【図13】本発明の撮像装置の一例を示す概略図である。

【図14】本発明の電子機器の一例を示す概略図である。

【図15】本発明の圧電セラミックスを構成する第一の結晶粒子と第二の結晶粒子及び粒界の関係の一例を模式的に示す図である。

【図16】本発明の圧電装置の一実施態様を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

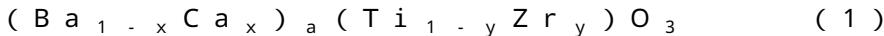
【0025】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0026】

(圧電セラミックスの第一の態様)

本発明に係る圧電セラミックスの第一の態様は、下記一般式(1)：



(式中、 $0.09 \leq x \leq 0.30$ 、 $0.025 \leq y \leq 0.085$ 、 $0.986 \leq a \leq 1.020$ である。)で表わされる金属酸化物と該金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.04重量部以上0.36重量部以下のMnとを含有する圧電セラミックスであって、前記圧電セラミックスはペロブスカイト型構造を有する複数の第一の結晶粒子と該第一の結晶粒子間の粒界に存在し該第一の結晶粒子とは異なる結晶構造を有する複数の第二の結晶粒子よりなり、該第二の結晶粒子が下記一般式(2)：



(式中、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $1 \leq b \leq 6$ 、 $2 \leq c \leq 19$ 、 $b+2 \leq d \leq 1$ 、 $b+2 \leq c \leq 1$ である。ただし、b、cおよびdは整数である。)で表わされる少なくとも一つの金属酸化物を主成分とする特徴とする。

【0027】

本発明の圧電セラミックスは、上記条件を満たすことにより、特に低温において、良好な圧電定数と機械的品質係数を両立することが可能となる。

【0028】

本明細書において、「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子の凝集体(バルク体とも言う)、いわゆる多結晶からなるものをいう。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は、この用語に含まない。

【0029】

一般式(1)は、本発明の圧電セラミックス中のMn以外の金属酸化物に着目した平均的な組成を示すものである。微視的には、本発明の圧電セラミックスはペロブスカイト型構造の第一の結晶粒子と非ペロブスカイト型構造の第二の結晶粒子の集合体であるので、箇所によって金属組成比が異なる。

【0030】

前記一般式(1)において、AサイトにおけるCaのモル比を示すxは、 $0.09 \leq x \leq 0.30$ の範囲である。本発明の圧電セラミックスは、環境温度の変化によって圧電特性(機械的品質係数や圧電定数)が変化する特徴を有するが、xが0.09未満であると環境温度による圧電特性の変化が大きくなり過ぎるため、駆動周波数や駆動電圧の制御が難しくなる。一方、xが0.30より大きいと圧電特性が低くなり、圧電デバイスに利用

10

20

30

40

50

した際の駆動電圧が大きくなってしまう。好ましくは、0.10 × 0.20である。より好ましくは、0.12 × 0.18である。

【0031】

前記一般式(1)において、BサイトにおけるZrのモル比を示すyは、0.025y 0.085の範囲である。yが0.085より大きいとキュリー温度が低下するため、経時変化が大きくなり、結果として圧電特性は小さくなる。一方、yが0.025より小さいと室温および、それ以下の低温で圧電定数が小さくなり過ぎる。好ましくは、0.040 y 0.083である。より好ましくは、0.050 y 0.080である。

【0032】

前記一般式(1)において、BaとCaのモル量と、TiとZrのモル量との比を示すaは、0.986 a 1.020の範囲である。aが0.986より小さいと異常粒成長した第一の結晶粒子が増えるため、圧電セラミックスの強度が下がる。一方で、aが1.020より大きくなると焼結温度が不足することが原因で、十分な密度の圧電セラミックスが得られないことがある。好ましくは、0.990 a 1.000である。より好ましくは、0.993 a 0.999である。

【0033】

本発明の圧電セラミックスにおいて、上記x、y、aの数値を特定する手法は限定されないが、セラミックス全体の平均的な組成であるので、全体を溶解して分析する手段、例えばICP発光分光分析、を用いると良い。

【0034】

本発明の圧電セラミックスは、一般式(1)で表わされる金属酸化物と該金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.04重量部以上0.36重量部以下のMnを含有する。

【0035】

金属酸化物を基準としたMn(マンガン)の含有量を特定するには、蛍光X線分析(XRF)、ICP発光分光分析、原子吸光分析、SEM-EDX(走査電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法)、STEM-EDX(走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法)などにより前記圧電セラミックスを測定した際の各金属の含有量をまず算出する。そして各金属の含有量から、前記一般式(1)で表わされる金属酸化物を構成する元素を酸化物換算し、その総重量を100としたときに、その総重量に対するMnの重量で表される。セラミックス全体に含まれるMn含有量を知るために適した分析手段は、ICP発光分光分析である。セラミックス中のMnの存在位置や含有量の濃淡を知る目的であれば、SEM-EDXやSTEM-EDXが適している。

【0036】

本発明の圧電セラミックスは、前記範囲のMnを含有することで、第二の結晶粒子を含有する効果と相乗して、室温およびそれ以下の低温領域において機械的品質係数(Q_m)が向上する。機械的品質係数とは圧電セラミックスを振動子として評価した際の振動による弾性損失を表す係数であり、機械的品質係数の大きさはインピーダンス測定における共振曲線の鋭さとして観察される。機械的品質係数が向上すると、前記圧電セラミックスを圧電素子として電圧を印加し駆動させた際の、圧電素子の長期信頼性が確保できる。

【0037】

Mnの含有量が0.04重量部未満であるときは、経時変化により圧電定数(例えば d_{31})や機械的品質係数が経過時間に応じて著しく低下するため、長期間の使用に耐えられない。一方で、Mnの含有量が0.36重量部より大きくなると、誘電正接が大きくなるため、圧電セラミックスを駆動する際の消費電力が増大する問題があり、使用に適さなくなる。

【0038】

Mnは金属Mnに限らず、Mn成分として圧電セラミックスに含まれていれば良く、その含有の形態は問わない。Mnは、4+、2+、3+といった価数を取ることができるが、Mnの価数が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

10

20

30

40

50

ペロブスカイト構造結晶中に存在すると、結晶中に酸素空孔が形成される。酸素空孔が欠陥双極子を形成すると、当該圧電セラミックスの機械的品質係数を向上させることができる。Mnが4+よりも低い価数で存在するためには、Aサイトに3価の元素が存在することが好ましい。好ましい3価の元素はBiである。他方、Mnの価数は、磁化率の温度依存性の測定によって評価できる。

【0039】

本発明の圧電セラミックスはペロブスカイト型構造を有する複数の第一の結晶粒子と該第一の結晶粒子間の粒界に存在し該第一の結晶粒子とは異なる結晶構造を有する複数の第二の結晶粒子よりなる。

【0040】

本発明において、ペロブスカイト型構造を有する結晶粒子とは、岩波理化学辞典 第5版（岩波書店 1998年2月20日発行）に記載されているような、理想的には立方晶構造であるペロブスカイト構造（ペロフスカイト構造とも言う）を持つ金属酸化物よりなる粒子を指す。層状ペロブスカイト構造は含まない。ペロブスカイト構造を持つ金属酸化物は一般に $A_2B_3O_6$ の化学式で表現される。ペロブスカイト構造を持つ金属酸化物において、元素A、Bは各々イオンの形でAサイト、Bサイトと呼ばれる単位格子の特定の位置を占める。例えば、立方晶系の単位格子であれば、A元素は立方体の頂点、B元素は体心に位置する。O元素は酸素の陰イオンとして立方体の面心位置を占める。A元素、B元素、O元素がそれぞれ単位格子の対象位置から僅かに座標シフトすると、ペロブスカイト構造の単位格子が歪み、正方晶、菱面体晶、斜方晶といった結晶系となる。本発明の第一の結晶粒子は、前記一般式(1)で表される金属酸化物の一部を構成するので、A元素はBaおよびCa、B元素はTiおよびZrよりなる。

10

【0041】

本明細書において「結晶粒子」とは岩波理化学辞典 第5版（岩波書店 1998年2月20日発行）の「多結晶」の項に記載されているような多結晶を構成するグレインを意図しており、粒同士に流動性があるパーティクルは除く。

【0042】

本明細書において「粒界」とは結晶粒子同士の界面を指す（界面は線状に接している場合や点状に接している場合を含む）。第一の結晶粒子同士が接している場合は、その接触面を粒界とし、第一の結晶粒子同士がより小さい第二の結晶粒を介して隣接している場合は、第一の結晶粒子同士の近接空間を粒界と呼ぶ。また本明細書では「粒界」のうち、三つの結晶粒子から形成される近接空間を「三重点」と称することがある。

20

【0043】

第二の結晶粒子は、第一の結晶粒子と異なる結晶構造を有する。異なる結晶構造とは、ペロブスカイト型構造ではないことを意味している。

【0044】

本発明の圧電セラミックスに含まれる第二の結晶粒子は前記一般式(2)で表わされる金属酸化物を主成分とする。前記一般式(2)において、AサイトにおけるCaのモル比を示すv、BサイトにおけるZrのモル比を示すw、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とZrのモル量との比を示すbとcおよび酸素量を示すdの関係は、 $0 < v < 1$ 、 $0 < w < 1$ 、 $1 < b < 6$ 、 $2 < c < 19$ 、 $b + 2c - 1 < d < b + 2c$ 、 $b < c$ である。ただし、b、cおよびdは正の整数から選ばれる。一般式(2)の金属酸化物の構成金属は一般式(1)の金属酸化物の構成金属と同様なので、異種元素の混入によって第一の結晶粒子の圧電特性を損なうことなく本発明の効果を得ることができる。また、一般式(2)においては $b < c$ であるため、セラミックスの製造時または使用時に粒界への第一の結晶粒子成分の析出を抑制することができ、第一の結晶粒子成分の流出で圧電特性を低下させる現象を緩和することができる。

30

【0045】

容易に合成でき、且つ圧電セラミックスの圧電特性を阻害しないという観点において、第二の結晶粒子は、 $Ba_2Ti_2O_5$ 、 $Ba_2Ti_4O_9$ 、 $Ba_2Ti_5O_{11}$ 、 Ba_2Ti_6O

40

50

$Ba_1_{-x} Ca_x$ 、 $BaTi_7O_{14}$ 、 $BaTi_8O_{16}$ 、 $Ba_2Ti_5O_{12}$ 、 $Ba_2Ti_6O_{13}$ 、 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 、 $Ba_4Ti_{11}O_{26}$ 、 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 、 $CaTi_2O_4$ 、 $CaTi_2O_5$ 、 $CaTi_4O_9$ 、 $Ca_2Ti_5O_{12}$ 、 $CaZr_4O_9$ 、 $Ca_2Zr_7O_{16}$ 、 $Ca_6Zr_{19}O_{44}$ 、 $CaZrTi_2O_7$ および $Ca_2Zr_5Ti_2O_{16}$ から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物であることが好ましい。

【0046】

また、本発明の圧電セラミックスは、前記金属酸化物 100 重量部に対して金属換算で 0.042 重量部以上 0.850 重量部以下の Bi を含有していることが好ましい。前記範囲の Bi を含有することにより、0 以下における圧電定数および機械的品質係数がさらに向上する。

10

【0047】

Bi の含有量が 0.042 重量部より小さくなると、機械的品質係数を向上させる効果が少ない。一方で、Bi の含有量が 0.850 重量部より大きくなると、圧電定数が低下するおそれがある。より好ましい Bi の含有量は 0.1 重量部以上 0.4 重量部以下である。Bi は、金属 Bi に限らず、Bi 成分として圧電セラミックスに含まれていれば良く、その含有の形態は問わない。しかし、第 2 副成分である Bi は 3 倍の Bi として A サイトに固溶していることが好ましい。Bi の価数は、例えば、放射光を用いた X 線吸収微細構造測定 (XAFS) より特定することができる。

【0048】

本発明の圧電セラミックスは、前記第二の結晶粒子と接する前記第一の結晶粒子の Ba および Ca のモル数 A1 と Ti および Zr のモル数 B1 の比 A1 / B1 と、前記第二の結晶粒子と接しない前記第一の結晶粒子の Ba および Ca のモル数 A2 と Ti および Zr のモル数 B2 の比 A2 / B2 とが、A1 / B1 > A2 / B2 の関係を満たすことが好ましい。前記の関係にあることで、局所的な原子濃度のバラツキが軽減されて、圧電セラミックスの絶縁性が向上する。

20

【0049】

一般的に圧電セラミックスにマンガンを添加すると、添加した全てのマンガンが必ずしも結晶粒子内（本明細書で言う第一の結晶粒子）に存在するとは限らず、粒界に酸化マンガン (MnO_x) としてマンガンが存在する場合がある。

【0050】

30

マンガンの偏析は、結晶粒子中のマンガン濃度を下げ、圧電セラミックスの機械的品質係数を低下させる。さらに空隙はマンガンの偏析を誘発させる。偏析したマンガンが連なることで導電バスになるため絶縁性を悪化させる。

【0051】

本発明の圧電セラミックスにおいて、第一の結晶粒子間の粒界に第二の結晶粒子が存在すると、第一の結晶粒子間の空隙を第二の結晶粒子が埋めることで、漏れ電流の導電バスが遮断されるので圧電セラミックスの電気絶縁性が高くなる。また、一般式 (2) または後述の一般式 (4) で表される第二の結晶粒子は、誘電体であるため、第一の結晶粒子間が空隙である場合と比べて、圧電セラミックスの誘電性（比誘電率）が高まり、圧電定数が大きくなる。更に、第二の結晶粒子は、本発明の圧電セラミックスに含まれる Mn の粒界への析出を抑制するので、第一の結晶粒子に固溶される Mn 濃度を高める。その結果として圧電セラミックスの機械的品質係数が室温およびそれ以下の低温領域で高くなる。

40

【0052】

本発明の機械的品質係数を高める効果は、特に 0 以下で顕著に得られる。

【0053】

(圧電セラミックスの第二の態様)

本発明の圧電セラミックスの第二の態様は、下記一般式 (3) :

$$(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y}Zr_y)_bO_3 \quad (3)$$

(式中、 $0.09 \leq x \leq 0.30$ 、 $0.025 \leq y \leq 0.085$ 、 $0.986 \leq a \leq 1.020$ である。) で表わされる金属酸化物と該金属酸化物 100 重量部に対して金属換算

50

で 0 . 0 4 重量部以上 0 . 3 6 重量部以下の Mn を含有する圧電セラミックスであって、前記圧電セラミックスはペロブスカイト型構造を有する複数の第一の結晶粒子と該第一の結晶粒子間の粒界に存在し、該第一の結晶格子とは異なる結晶構造を有する複数の第二の結晶粒子よりなり、該第二の結晶粒子が下記一般式(4)：



(式中、 0 m 1、 0 n 1、 2 e 5、 1 f 3、 g = e + 2 f、 e > f である。ただし、 e、 f および g は整数である。) で表わされる少なくとも一つの金属酸化物を主成分とすることを特徴とする。

【0054】

本発明の圧電セラミックスは、上記条件を満たすことにより、特に低温において、良好な圧電定数と機械的品質係数を両立することが可能となる。 10

【0055】

一般式(3)は、前記一般式(1)と同様に、本発明の圧電セラミックス中の Mn 以外の金属酸化物に着目した平均的な組成を示すものである。

【0056】

前記一般式(3)において、 A サイトにおける Ca のモル比を示す x は、 0 . 0 9 x 0 . 3 0 の範囲である。本発明の圧電セラミックスは、環境温度の変化によって圧電特性(機械的品質係数や圧電定数)が変化する特徴を有するが、 x が 0 . 0 9 未満であると環境温度による圧電特性の変化が大きくなり過ぎるため、駆動周波数や駆動電圧の制御が難しくなる。一方、 x が 0 . 3 0 より大きいと圧電特性が低くなり、圧電デバイスに利用した際の駆動電圧が大きくなってしまう。好ましくは、 0 . 1 0 x 0 . 2 0 である。 20 より好ましくは、 0 . 1 2 x 0 . 1 8 である。

【0057】

前記一般式(3)において、 B サイトにおける Zr のモル比を示す y は、 0 . 0 2 5 y 0 . 0 8 5 の範囲である。 y が 0 . 0 8 5 より大きいとキュリー温度が低下するため、経時変化が大きくなり、結果として圧電特性は小さくなる。一方、 y が 0 . 0 2 5 より小さいと室温および、それ以下の低温で圧電特性が小さくなり過ぎる。好ましくは、 0 . 0 4 0 y 0 . 0 8 3 である。より好ましくは、 0 . 0 5 0 y 0 . 0 8 0 である。

【0058】

前記一般式(3)において、 Ba と Ca のモル量と、 Ti と Zr のモル量との比を示す a は、 0 . 9 8 6 a 1 . 0 2 0 の範囲である。 a が 0 . 9 8 6 より小さいと異常粒成長した第一の結晶粒子が増えるため、圧電セラミックスの強度が下がる。一方で、 a が 1 . 0 2 0 より大きくなると焼結温度が不足することが原因で、十分な密度の圧電セラミックスが得られないことがある。好ましくは、 0 . 9 9 0 a 1 . 0 0 0 である。より好ましくは、 0 . 9 9 3 a 0 . 9 9 9 である。 30

【0059】

本発明の圧電セラミックスにおいて、上記 x、 y、 a の数値を特定する手法は限定されないが、セラミックス全体の平均的な組成であるので、全体を溶解して分析する手段、例えば ICP 発光分光分析、を用いると良い。

【0060】

本発明の圧電セラミックスは、一般式(3)で表わされる金属酸化物と該金属酸化物 1 0 0 重量部に対して金属換算で 0 . 0 4 重量部以上 0 . 3 6 重量部以下の Mn を含有する。

【0061】

本発明の圧電セラミックスはペロブスカイト型構造を有する複数の第一の結晶粒子と該第一の結晶粒子間の粒界に存在し、該第一の結晶粒子とは異なる結晶構造を有する複数の第二の結晶粒子よりなる。

【0062】

本発明の第一の結晶粒子は、前記一般式(3)で表される金属酸化物の一部を構成するので、 A 元素は Ba および Ca、 B 元素は Ti および Zr よりなる。 50

【0063】

本発明の圧電セラミックスに含まれる第二の結晶粒子は前記一般式(4)で表わされる金属酸化物を主成分とする。前記一般式(4)において、AサイトにおけるCaのモル比を示すm、BサイトにおけるZrのモル比を示すn、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とZrのモル量との比を示すeとfおよび酸素量を示すgの関係は、 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 1$ 、 $2 \leq e \leq 5$ 、 $1 \leq f \leq 3$ 、 $g = e + 2f$ 、 $e > f$ である。ただし、e、f、およびgは正の整数より選択される。一般式(4)で表される第二の結晶粒子は、TiまたはZrサイトに更にMnを固溶させることができるので、粒界へのMnの偏析を抑制し、圧電セラミックスの絶縁性を向上させる。

【0064】

容易に合成でき、且つ圧電セラミックスの圧電特性を阻害しないという観点において、第二の結晶粒子は、 Ba_2TiO_4 、 Ca_2TiO_4 、 $Ca_3Ti_2O_7$ 、 Ba_2ZrO_4 、 $Ba_3Zr_2O_7$ 、 $BaCaTiO_4$ 、 $Ba_3Ca_2Ti_2O_9$ 、 $Ca_4Ti_3O_10$ から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物であることが好ましい。

【0065】

本発明の圧電セラミックスは、前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.042重量部以上0.850重量部以下のBiを含有していることが好ましい。前記範囲のBiを含有することにより、0以下における圧電定数および機械的品質係数がさらに向上する。

【0066】

Biの含有量が0.042重量部より小さくなると、機械的品質係数を向上させる効果が少ない。一方で、Biの含有量が0.850重量部より大きくなると、圧電定数が低下するおそれがある。より好ましいBiの含有量は0.1重量部以上0.4重量部以下である。Biは、金属Biに限らず、Bi成分として圧電セラミックスに含まれていれば良く、その含有の形態は問わない。しかし、第2副成分であるBiは3価のBiとしてAサイトに固溶していることが好ましい。

【0067】

本発明の圧電セラミックスは、前記第二の結晶粒子と接する前記第一の結晶粒子のBaおよびCaのモル数A3とTiおよびZrのモル数B3の比A3/B3と、前記第二の結晶粒子と接しない前記第一の結晶粒子のBaおよびCaのモル数A4とTiおよびZrのモル数B4の比A4/B4とが、 $A_3/B_3 < A_4/B_4$ の関係を満たすことが好ましい。前記の関係にあることで、局所的な原子濃度のバラツキが軽減されて、圧電セラミックスの絶縁性が向上する。

【0068】

(圧電セラミックスの結晶構造)

図15は本発明の圧電セラミックスの一実施態様を示す概念図であり、第一の結晶粒子と第二の結晶粒子、及び粒界の関係を模式的に表わした図である。

1501は第一の結晶粒子であり、結晶粒子同士は粒界（三重点を含む）を介して接している。1502は結晶粒子間の粒界を示し、1503は三重点を示す。1504は第二の結晶粒子を示している。本発明の圧電セラミックスでは2つの第一の結晶粒子間の粒界1502または三重点1503の一部に、前記一般式(2)または前記一般式(4)で表される金属酸化物を主成分とする第二の結晶粒子1504が存在している。

【0069】

図中の1505は三重点に存在している第二の結晶粒子を表している。本発明において第二の結晶粒子の主成分は前記一般式(2)の金属酸化物または前記一般式(4)の金属酸化物のいずれか一方である。前記一般式(2)の金属酸化物と前記一般式(4)の金属酸化物が同一の圧電セラミックスに共存していると、炭酸バリウムの析出を抑制する効果とMnの析出を抑制する効果が互いに打ち消し合って、圧電定数と絶縁性が低下するので好ましくない。

【0070】

10

20

30

40

50

前記第一の結晶粒子と前記第二の結晶粒子を簡便に判別する手法として、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いる方法や、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察方法がある。これらの方で、前記圧電セラミックス表面を観察すると、前記第一の結晶粒子と、前記第二の結晶粒子（副粒子）が異なるコントラストで観察されることを利用したものである。

【0071】

前記第一の結晶粒子、及び第二の結晶粒子を構成する化合物は、たとえば、該化合物を透過型電子顕微鏡（TEM）による制限視野回折法を用いて取得した回折像と、既知の文献によるデータとを比較することによって特定することができる。

【0072】

制限視野回折法とは透過型電子顕微鏡（TEM）により観察された拡大像の特定の領域のみの回折パターンを観察する方法である。この方法を用いることで、前記化合物から生じる回折パターンのみを観察することが可能である。

10

【0073】

結晶粒子の組成はSTEM-EDX法によって分析可能である。STEM-EDXとは、走査透過型電子顕微鏡法（STEM）により観察された試料像の任意の場所における蛍光X線の強度をエネルギー分散型X線分光法（EDX）で測定する手法である。

【0074】

本発明の圧電セラミックスは、該圧電セラミックスを構成する第一の結晶粒子において、円相当径が $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下である結晶粒子が99個数パーセント以上であることが好ましい。円相当径が $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下である結晶粒子の個数パーセントをこの範囲にすることで、本発明の圧電セラミックスは、良好な機械的強度を有することが可能となる。機械的強度は円相当径の大きな結晶粒子の含有割合と強い負の相関関係がある。結晶粒子の個数パーセントが99個数パーセント未満であると、円相当径が $25\text{ }\mu\text{m}$ を超える粒子の含有割合が多くなるため、機械的強度が低下するおそれがある。

20

【0075】

本発明の圧電セラミックスは、長辺が $25\text{ }\mu\text{m}$ を超える針状結晶を含むこともあるが、この場合も円相当径に換算して、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが99個数パーセント以上であることが好ましい。

【0076】

圧電セラミックスに対する、第二の結晶粒子の割合は、たとえば、走査型電子顕微鏡や光学顕微鏡を用いる方法で算出できる。例えば走査型電子顕微鏡を使用する場合には、圧電セラミックスの表面または断面を走査型電子顕微鏡の反射電子像を用いて観察する。前記観察法では、第二の結晶粒子と第一の結晶粒子が異なるコントラストで観察されるため、其々を区別して面積比を求めることができる。本発明の圧電セラミックスは、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子が占める割合が、前記圧電セラミックスの表面または断面の全面積に対して0.05面積%以上1.00面積%以下であることが好ましい。

30

【0077】

前記粒界に含まれる第二の結晶粒子が圧電セラミックス全体に対して占める割合が0.05面積%未満の場合、本発明の効果である機械的品質係数、圧電定数、絶縁性の向上効果が充分に得られないおそれがある。また前記粒界に含まれる第二の結晶粒子が占める割合が、1.00面積%より大きい場合は、圧電性を有さない第二の結晶粒子が前記粒界に過剰に析出するため、第一の結晶粒子が有する高い圧電性能が充分に得られないおそれがある。

40

【0078】

本発明の圧電セラミックスは、圧電セラミックスを構成する第一の結晶粒子の平均円相当径が 500 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0079】

平均円相当径とは、複数の第一の結晶粒子の円相当径の平均値を示す。第一の結晶粒子の平均円相当径をこの範囲にすることで、本発明の圧電セラミックスは、良好な圧電定数

50

と機械的強度を有することが可能となる。平均円相当径が 500 nm 未満であると、圧電定数が充分でなくなるおそれがある。一方で、10 μm より大きくなると機械的強度が低下するおそれがある。より好ましい範囲は 500 nm 以上 4.5 μm 以下である。

【 0080 】

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言われる「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表す。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偏光顕微鏡や走査型電子顕微鏡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。対象となる粒径により最適倍率が異なるため、光学顕微鏡と電子顕微鏡を使い分けても構わない。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良い。

10

【 0081 】

前記第二の結晶粒子の平均円相当径は、前記第一の結晶粒子の平均円相当径より小さいことが好ましい。すなわち、第二の結晶粒子が相対的に小さく、第一の結晶粒子の平均円相当径 / 第二の結晶粒子の平均円相当径で表わす粒径比が 1 以上であれば結晶粒子どうしの充填性が高まり、圧電セラミックスの絶縁性が向上する。前記粒径比は 2 以上が好ましく、さらに好ましくは 5 以上である。

【 0082 】

本発明の圧電セラミックスは、相対密度（焼結体の嵩密度 / 理論密度 × 100）が 93 % 以上 100 % 以下であることが好ましい。相対密度は、前記圧電セラミックスの格子定数と前記圧電セラミックスの構成元素の原子量から理論密度を算出し、その理論密度に対する実測した密度の割合のことを示す。格子定数は、例えば、X 線回折測定により算出することができる。密度は、例えば、アルキメデス法により実測することができる。

20

相対密度が 93 % より小さくなると、圧電定数や機械的品質係数が充分でなかったり、機械的強度が低下したりするおそれがある。

本発明の圧電セラミックスのより好ましい相対密度は 95 % 以上 100 % 以下の範囲であり、さらに好ましい相対密度は 97 % 以上 100 % 以下の範囲である。

【 0083 】

(圧電セラミックスの製造方法)

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が、以下に代表的な製造方法を説明する。

30

【 0084 】

(圧電セラミックスの原料)

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、蔥酸塩、酢酸塩などの固体粉末から成形体を作り、その成形体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、Mn 化合物および Bi 化合物等の金属化合物から構成される。

【 0085 】

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、蔥酸バリウム、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などが挙げられる。これら Ba 化合物は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度 99.99 % 以上）の化合物を用いることが好ましい。

40

【 0086 】

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、チタン酸カルシウムなどが挙げられる。これら Ca 化合物は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度 99.99 % 以上）の化合物を用いることが好ましい。

【 0087 】

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などが挙げられる。これら Ti 化合物にバリウムなどのアルカリ土類金属が含まれる場合は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度 99.99 % 以上）の化

50

合物を用いることが好ましい。

【0088】

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などが挙げられる。これらZr化合物にバリウムなどのアルカリ土類金属が含まれる場合は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度99.99%以上）の化合物を用いることが好ましい。

【0089】

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、酢酸マンガン、四酸化三マンガンなどが挙げられる。

【0090】

使用可能なBi化合物としては、酸化ビスマスなどが挙げられる。

10

【0091】

また、本発明に係る前記圧電セラミックスの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とZrのモル量の比を示すaを調整するための原料は特に限定されない。Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物のいずれでも効果は同じである。

【0092】

(原料の仮焼)

本発明に係る圧電セラミックスの原料粉は必要に応じて、仮焼してから成形体に用いてもよい。仮焼処理は600から1050の温度で実施することが好ましい。仮焼処理によって得られた粉末を仮焼粉と呼ぶ。

20

【0093】

仮焼によると結晶成長をさほど進行させることなく、異なる金属元素の固溶を進めることができる。この仮焼処理を利用することで、第一の結晶粒子と第二の結晶粒子を作り分けることができる。例えば、ペロブスカイト型構造を有する第一の結晶粒子の前駆体となる仮焼粉（第一の粉体）を得るためにには、Aサイト元素とBサイト元素のモル量が同一または2モル%以内の差となるように原料を混合して仮焼処理を行う。Aサイト元素はBaおよびCaを含み、Bサイト元素はTiおよびZrを含む。その他の元素、例えばMnを第一の粉体が含んでいても良い。また、第一の粉体と異なる結晶構造（非ペロブスカイト型構造）を有する第二の結晶粒子の前駆体となる仮焼粉（第二の粉体）を得るために、目的とする第二の結晶粒子の金属組成比になるように原料を混合して仮焼処理を行う。前記金属組成比は、モル比で、TiがBaより過剰または不足である比であることが好ましい。これらの仮焼粉（第一の粉体および第二の粉体）を適切な比で混合して造粒、成形、焼結することで第一の結晶粒子間の粒界に第二の結晶粒子が備えられたセラミックスを製造することができる。第一の粉体と第二の粉体の混合比は、第一の粉体が95質量%以上99.9質量%以下となる比であることが好ましい。

30

【0094】

(造粒粉と成形体)

前記成形体とは、前記固体粉末を成形した固体物である。成形方法としては、一軸加圧加工、冷間静水圧加工、温間静水圧加工、鋳込成形および押し出し成形を挙げることができる。成形体を作製する際には、造粒粉を用いることが好ましい。造粒粉を用いた成形体を焼結すると、焼結体の結晶粒の大きさの分布が均一になり易いという利点がある。

40

【0095】

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が、造粒粉の粒径をより均一にできるという観点において、最も好ましい造粒方法はスプレードライ法である。

【0096】

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）、PV B（ポリビニルブチラール）、アクリル系樹脂が挙げられる。添加するバインダーの量は、前記圧電セラミックスの原料粉100重量部に対して1重量部から10重量部が好ましく、成形体の密度が上がるという観点において2重量部から5重量部がより好ましい。

50

【0097】

(焼結)

前記成形体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、ガス炉による焼結、通電加熱法、マイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、HIP(熱間等方圧プレス)などが挙げられる。電気炉およびガスによる焼結は、連続炉であってもバッチ炉であっても構わない。

【0098】

前記焼結方法における焼結温度は特に限定されないが、各化合物が反応し、充分に結晶成長する温度であることが好ましい。好ましい焼結温度としては、粒径を500nmから10μmの範囲にするという観点で、1100以上1380以下であり、より好ましくは1100以上1340以下である。上記温度範囲において焼結した圧電セラミックスは良好な圧電定数を示す。焼結処理により得られる圧電セラミックスの特性を再現よく安定させるためには、焼結温度を上記範囲内で一定にして2時間以上48時間以下の焼結処理を行うとよい。また、二段階焼結法などの焼結方法を用いてもよいが、生産性を考慮すると急激な温度変化のない方法が好ましい。

10

【0099】

焼結処理により得られた圧電セラミックスを研磨加工した後に、1000以上の温度で熱処理することが好ましい。機械的に研磨加工されると、圧電セラミックスの内部には残留応力が発生するが、1000以上で熱処理することにより、残留応力が緩和し、圧電セラミックスの圧電特性がさらに良好になる。また、粒界部分に析出した炭酸バリウムなどの原料粉を除く効果もある。熱処理の時間は特に限定されないが、1時間以上が好ましい。

20

【0100】

(圧電素子)

次に、本発明の圧電素子について説明する。

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、圧電セラミックス部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部2を構成する圧電セラミックスが本発明の圧電セラミックスであることを特徴とする。

【0101】

30

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および第二の電極を設けて圧電素子に形成することにより、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10μm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。

【0102】

前記第一の電極および第二の電極は、これらの材料のうちの1種からなるものであっても、あるいはこれらの材料の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良い。

40

【0103】

前記第一の電極および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、スパッタリング、蒸着法などにより形成してもよい。また第一の電極および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良い。

【0104】

(分極)

本発明の圧電素子は、圧電セラミックスの分極軸が一定方向に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。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、シリコー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

50

が好ましいが、素子を構成する圧電セラミックスの組成によって最適な条件は多少異なるため特に限定されない。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。

【0105】

(共振 - 反共振法による圧電定数および機械的品質係数の測定)

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-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(J E I T A E M - 4 5 0 1)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。

【0106】

(積層圧電素子)

次に、本発明の積層圧電素子について説明する。

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。

【0107】

図2の(a)および(b)は、それぞれ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と、内部電極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、内部電極以外に例えば積層構造体を外側から挟持するような外部電極を含んでいても良い。

【0108】

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。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(505aもしくは505b)が交互に積層されている。その積層構造体は第一の電極501と第二の電極503で圧電セラミックス層を挟持した構成であり、8層の内部電極を左右交互に短絡するための外部電極506aおよび外部電極506bを有する。

【0109】

内部電極55、505、外部電極506a、506b、第一の電極51、501および第二の電極53、503の大きさや形状は必ずしも圧電セラミックス層54、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。

【0110】

内部電極55、505、外部電極506a、506b、第一の電極51、501および第二の電極53、503は、厚み5nmから10μm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、これらの材料のうちの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、あるいはこれらの材料の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。

【0111】

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。

10

20

30

40

50

【0112】

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で焼成することが好ましい。

【0113】

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505aと内部電極505bが交互に配置されている場合に、内部電極505aと第一の電極501を外部電極506aで短絡させ、内部電極505bと第二の電極503を外部電極506bで短絡させても良い。10 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。

【0114】

(液体吐出ヘッド)

次に、本発明の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。

【0115】

図3の(a)および(b)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(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ニングされている。20

【0116】

図3(b)に示す液体吐出ヘッドは、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。30

【0117】

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。

【0118】

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、いずれの場合でも本発明の効果は得られる。40

【0119】

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位し、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ことが出来る。

【0120】

振動板103の厚みは、1.0μm以上15μm以下であり、好ましくは1.5μm以上8μm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50

S i にホウ素やリンがドープされていても良い。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 nm 以上 300 nm 以下であり、好ましくは 10 nm 以上 200 nm 以下である。吐出口 105 の大きさは、円相当径で 5 μm 以上 40 μm 以下である。吐出口 105 の形状は、円形であっても良いし、星型や角型状、三角形状でも良い。

【0121】

(液体吐出装置)

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、被転写体の載置部と前記液体吐出ヘッドを備えたことを特徴とする。

【0122】

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、被転写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 3 つの部位を備えている。

【0123】

すなわち、被転写体の載置部である搬送部 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 とをインクジェット記録装置 881 は有する。記録部 891 には、本発明の液体吐出ヘッドを収納し、レール上を往復移送されるキャリッジ 892 が備えられる。

【0124】

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 がレール上を移送され、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。

【0125】

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。

【0126】

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。

【0127】

加えてユーザーは用途に応じて所望の被転写体を選択することができる。なお載置部としてのステージに載置された被転写体に対して液体吐出ヘッドが相対的に移動する構成をとっても良い。

【0128】

(超音波モータ)

次に、本発明の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。

【0129】

図 6 の (a) および (b) は、それぞれ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

10

20

30

40

50

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。

【0130】

本発明の圧電素子に位相が $\pi/2$ 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橜円運動をする。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。

【0131】

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。

【0132】

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セラミックス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。

10

20

【0133】

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。この二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。

【0134】

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。

【0135】

(光学機器)

30

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モータを備えたことを特徴とする。

【0136】

図7の(a)および(b)は、本発明の光学機器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は本発明の光学機器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、前群レンズ701を保持する前群鏡筒714が嵌合する固定筒712と、後群レンズ(フォーカスレンズ)702を保持する後群鏡筒716の前後移動を案内する直進案内筒713とが固定されている。これらは交換レンズ鏡筒の固定部材である。

40

【0137】

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。

【0138】

直進案内筒713の内周には、カム環715が回動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715

50

aには、前述のカムローラ717bが同時に嵌まっている。

【0139】

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から放射状に延びた軸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。

【0140】

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。

【0141】

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724b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に対してバ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いる。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を固定筒712のマウント側端面712aに押し付ける力ともなる。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。

【0142】

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722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)。

【0143】

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以下のように作用する。

【0144】

すなわち、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)。

【0145】

回転伝達環720には、フォーカスキ-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-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-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、カム口

10

20

30

40

50

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。

【0146】

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。

【0147】

(振動装置および塵埃除去装置)

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。

【0148】

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振動板に配した振動体を少なくとも有することを特徴とし、振動板の表面に付着した塵埃を除去する機能を有する。

【0149】

図9の(a)および(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、振動板の透光部や光反射部が塵埃除去の対象となる。

【0150】

図10の(a)-(c)は図9の(a)および(b)に記載された圧電素子 330 の構成を示す概略図である。図10の(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(a)および図10の(a)-(c)に示すように圧電セラミックス 331 と第一の電極 332 と第二の電極 333 より構成され、第一の電極 332 と第二の電極 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。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 は圧電セラミックス層と内部電極の交互構造をとり、内部電極を交互に第一の電極 332 または第二の電極 333 と短絡させることにより、圧電セラミックスの層ごとに位相の異なる駆動波形を与えることが出来る。図10(c)において圧電素子 330 の手前に出ている第一の電極 332 が設置された面を第一の電極面 336、図10(a)において圧電素子 330 の手前に出ている第二の電極 333 が設置された面を第二の電極面 337 とする。

【0151】

電極面とは電極が設置されている圧電素子の面であり、例えば図10の(a)と(b)に示すように第一の電極 332 が第二の電極面 337 に回りこんでいても良い。

【0152】

圧電素子 330 と振動板 320 は、図9の(a)および(b)に示すように圧電素子 330 の第一の電極面 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 320 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弹性振動を意味する。

【0153】

図11の(a)および(b)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)は左右一対の圧電素子 330 に同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における塵埃除去装置 310 を振動板 320 の厚さ方向から観察した模式図である。このとき、振動板 320 は矢印で示す位置で動かないよう

10

20

30

40

50

に固定されている。左右一対の圧電素子 330 を構成する圧電セラミックス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) は左右一対の圧電素子 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。

【 0154 】

(撮像装置)

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板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。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。10

【 0155 】

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。

【 0156 】

図 12 に示すカメラ本体 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（クリ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。20

【 0157 】

図 13 において、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。前記撮像ユニット 400 は、塵埃除去装置の振動板と撮像素子ユニットで構成される。また、塵埃除去装置の振動板は前記撮像素子ユニットの受光面と同一軸上に順に設けてある。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（図 12）の取付面に設置され、撮像素子ユニットの撮像面が撮影レンズユニットと所定の距離を空けて、且つ平行になるように調整されている。30

【 0158 】

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。40

【 0159 】

(電子機器)

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、表面弹性波（ SAW ）素子が含まれる。

【 0160 】

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50

ための穴が設けられている。

【0161】

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レリーズボタン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が設けられている。

【0162】

本発明の圧電音響部品は、マイク914、スピーカ912、あるいは不図示の表面弾性波素子、の少なくとも一つに用いられる。

【0163】

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。

【0164】

前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。

【0165】

本発明の圧電素子および積層圧電素子を用いることで、鉛を含む圧電素子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。

【0166】

本発明の液体吐出ヘッドを用いることで、鉛を含む圧電素子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。

【0167】

本発明の圧電素子および積層圧電素子を用いることで、鉛を含む圧電素子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。

【0168】

本発明の超音波モータを用いることで、鉛を含む圧電素子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。

【0169】

本発明の圧電素子および積層圧電素子を用いることで、鉛を含む圧電素子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。

【0170】

本発明の振動装置を用いることで、鉛を含む圧電素子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。

【0171】

本発明の塵埃除去装置を用いることで、鉛を含む圧電素子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。

【0172】

本発明の圧電素子または積層圧電素子を備えた圧電音響部品を用いることで、鉛を含む圧電素子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。

【0173】

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、発電装置等の圧電装置に用いることができる。本発明の圧電装置は、図16に示すように、本発明の圧電素子または積層圧電素子を備えており、前記圧電素子または積層圧電素子への電圧印加手段および電力取出手段の少なくとも一方を有している。「電力取出」とは、電気エネルギーを採取する行為、および、電気信号を受信する行為のいずれであっても良い。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0174】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例により限定されるものではない。

【0175】

実施例 1

(圧電セラミックス原料の作製)

原料として、Ba 原料には炭酸バリウム ($BaCO_3$) 粉末 (純度 99.9% 以上)、Ca 原料には炭酸カルシウム ($CaCO_3$) 粉末 (純度 99.9% 以上)、Bi 原料には酸化ビスマス (Bi_2O_3) 粉末 (純度 99.9% 以上)、Ti 原料には酸化チタン (TiO_2) 粉末 (純度 99.9% 以上)、Zr 原料には酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粉末 (純度 99.5% 以上)、Mn 原料には四酸化三マンガン (Mn_3O_4) 粉末 (純度 99.5% 以上) を準備した。 10

【0176】

Ba と Ca の合計モル量と Ti と Zr の合計モル量が等しくなるように Ba 原料、Ca 原料、Ti 原料、Zr 原料を秤量し、電気炉にて 1000 で 5 時間加熱することで、第一の結晶粒子を形成するための仮焼粉を作製した。次に、表 1 に示す第二の結晶粒子の組成になるように Ba 原料と Ti 原料を秤量し、1000 で 5 時間加熱することで第二の結晶粒子を形成するための仮焼粉を作製した。これらの仮焼粉を表 1 の圧電セラミックスの組成になる混合比で混ぜ、更に Bi 原料と Mn 原料を加えて、一昼夜攪拌して混合仮焼粉を作製した。表 1 に示す x 値、y 値、a 値は一般式 ($Ba_{1-x}Ca_x(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$) における、Ca 量、Zr 量、Ba と Ca のモル量と Ti と Zr のモル量との比を意味する焼結後の分析値である。本実施例において、原料の仕込み比と焼結後の分析値は一致していた。 20

【0177】

次に、混合仮焼粉にバインダーとして PVA を該混合仮焼粉 1 重量部に対して 3 重量部加え、スプレードライヤー装置で噴霧して混合仮焼粉の表面にバインダーが付着した造粒粉を作製したものを圧電セラミックス原料として準備した。

【0178】

(圧電セラミックスの作製)

次に造粒粉を金型内に充填し、プレス成形機で加圧することで成形体を作製した。成形体を 1000 からゆるやかに昇温し、1300 で 5 時間キープする焼成条件により焼結体 (多結晶の圧電セラミックス) を作製した。 30

【0179】

(圧電セラミックスの分析方法)

表面を鏡面状に研磨した圧電セラミックスの表面に金属もしくはカーボンの膜を積層させ、集束イオンビームにて圧電セラミックス表面からおよそ厚さ $1 \mu m \times$ 幅 $10 \mu m \times$ 長さ $5 \mu m$ の大きさの分析試料を切り出した。これを透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用グリッドに貼り付け、試料の長さ方向に平行な集束イオンビームを照射し、幅 $5 \mu m$ 程度の長さの領域において試料厚さが約 $100 nm$ になるように加工した。 40

【0180】

分析試料の厚さ方向から電子線を照射し、制限視野電子回折法によって電子線回折像を取得した。電子線回折像から求めた格子面間隔を既知の文献データと比較することで、第二の結晶粒子の金属酸化物を同定した。

【0181】

STEM - EDS による組成分析を行った結果、粒界に高濃度のマンガンが偏析しておらず、圧電セラミックスのマンガンの含有量は、圧電セラミックス原料を作製する際に秤量したマンガンの含有量とほぼ同じであることがわかった。すなわち、マンガンが第一の結晶粒子に効率よく取り込まれたことが示唆される。

【0182】

前記制限視野電子回折法、前記 STEM - EDS 法によって求めた圧電セラミックスの

組成を表1に示す。ここで表1に示すMn量(マンガン量)、Bi量(ビスマス量)は、分析によって同定した前記一般式(1)で示される金属酸化物に含まれるMn量、Bi量を、金属酸化物100重量部に対して、金属重量に換算した値であるMn重量部、Bi重量部を表1に示す。

【0183】

同時に第二の結晶粒子と接する第一の結晶粒子のBaとCaのモル数A1とTiおよびZrのモル数B1の比A1/B1と、前記第二の結晶粒子と接しない前記第一の結晶粒子のBaとCaのモル数A2とTiおよびZrのモル数B2の比A2/B2も評価した。その結果、A1/B1は1.000、A2/B2は1.000であり、A1/B1とA2/B2は等しい関係であった。

10

【0184】

結晶粒子の平均円相当径は、偏光顕微鏡または走査型電子顕微鏡(SEM)で得た観察像を画像処理ソフトで解析することによって求めた。相対密度は、アルキメデス法によって計測した密度を基に計算で求めた。

【0185】

表面または断面の全面積に対する第二の結晶粒子が占める割合(面積%)は、圧電セラミックスの表面、あるいは断面のSEM観察によって求めた。具体的には、第一の結晶粒子と第二の結晶粒子のSEM像のコントラストの違いを用いて、二値化画像処理によって観察視野内の第二の結晶粒子の合計面積を求め、観察視野の面積に対する第二の結晶粒子が占める割合(面積%)を求めた。

20

【0186】

第一の結晶粒子の平均円相当径、相対密度の測定結果を表1に示す。

【0187】

(圧電素子の作製)

得られた圧電セラミックスを厚さ0.5mmになるように研磨した後、圧電セラミックスの表裏両面にDCスパッタリング法により電極を形成した。具体的には、密着層として厚さ30nmのチタンを成膜してから厚さ400nmの金を成膜した。この電極付きの圧電セラミックスを切断加工し、図1に示すような10mm×2.5mm×0.5mmの圧電素子を作製した。

【0188】

30

この素子を、表面温度が110から140のホットプレート上に設置し、圧電素子の両面に形成した電極へ電界強度が1.0kV/mmになるような直流電圧を30分間印加した後、電圧を印加しながら室温まで放冷する分極処理を行った。電極に狭持された部分の圧電セラミックスは電極面と垂直に残留分極を有していた。

【0189】

(機械的品質係数、及び圧電定数の評価)

本発明の機械的品質係数、及び圧電定数(d₃₁)は、雰囲気を0に調整した恒温槽内に圧電素子を設置し、市販のインピーダンスアナライザーを用いて得られる圧電素子の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 EM-4501)に基づいて計算により求めた。

40

【0190】

0における機械的品質係数、0における圧電定数(d₃₁)の測定結果を表1に示す。

【0191】

実施例2から実施例60

実施例1と同様の原料を秤量し、同様の作製方法によって、表1に示す第二の結晶粒子を有す圧電セラミックスを作製した。実施例1と同様の分析手法によってA1/B1とA2/B2を測定したところ、実施例2、実施例7及び実施例8では、A1/B1とA2/B2が等しく、実施例3から実施例6と実施例9から実施例60はA1/B1>A2/B2の関係であった。その後、実施例1と同様の手順で圧電素子を作製した。第一の結晶粒

50

子の平均円相当径、相対密度、0₀における機械的品質係数、0₀における圧電定数(d₃₁)の測定結果を表1に示す。

【0192】

実施例61から実施例102

実施例1と同様の原料を秤量し、同様の作製方法によって、表2に示す第二の結晶粒子を有す圧電セラミックス、及びそれによる圧電素子を作製した。

実施例1と同様の方法で分析によって、第二の結晶粒子と接する第一の結晶粒子のBaとCaのモル数A₃とTiおよびZrのモル数B₃の比A₃/B₃と、前記第二の結晶粒子と接しない前記第一の結晶粒子のBaとCaのモル数A₄とTiおよびZrのモル数B₄の比A₄/B₄を求めた。測定したところ、実施例61、実施例62、実施例67、及び実施例68はA₃/B₃とA₄/B₄が等しく、実施例63から実施例66、実施例69から実施例102はA₃/B₃<A₄/B₄の関係であった。第一の結晶粒子の平均円相当径、相対密度、0₀における機械的品質係数、0₀における圧電定数(d₃₁)の測定結果を表2に示す。
10

【0193】

実施例103

(実施例1の圧電セラミックスによる積層圧電素子)

炭酸バリウム(BaCO₃)粉末(純度99.9%以上)、炭酸カルシウム(CaCO₃)粉末(純度99.9%以上)、酸化ビスマス(Bi₂O₃)粉末(純度99.9%以上)、酸化チタン(TiO₂)粉末(純度99.9%以上)、酸化ジルコニア(ZrO₂)粉末(純度99.9%以上)、四酸化三マンガン(Mn₃O₄)粉末(純度99.5%以上)を、表1の実施例1記載の圧電セラミックスになるような第一の結晶粒子を形成するための仮焼粉と、第二の結晶粒子を形成するための仮焼粉を作製した。
20

【0194】

これらの仮焼粉を秤量して混合し、ボールミルで一晩混合して圧電セラミックスを作製するための混合粉を得た。

【0195】

ただし、本実施例においては、SiとBを含むガラス助剤(SiO₂を30~50重量%、B₂O₃を21.1重量%含む)を上記混合粉に対して0.1重量部添加した。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。
30

【0196】

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、その積層体を1200の条件で5時間焼成して焼結体を得た。前記焼結体を10mm×2.5mm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)をAuスパッタにより形成し、図2(b)に示すような積層圧電素子を作製した。

【0197】

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が圧電セラミックスと交互に形成されていた。
40

【0198】

圧電性の評価に先立って試料に分極処理を施した。具体的には、試料をオイルバス中で100に加熱し、第一の電極と第二の電極間に1kV/mmの電圧を30分間印加し、電圧を印加したままで室温まで冷却した。

【0199】

得られた積層圧電素子の圧電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。

【0200】

実施例104

(実施例1の圧電セラミックスによるA g、P dの重量比が0.25以上4.00以下の内部電極を備えた積層圧電素子)

A g の含有重量M 1 と P d の含有重量M 2 が M 1 / M 2 が 0.25 で調合した導電ペーストを用いて、前記の積層圧電素子を作製した。得られた圧電素子は、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。

【0201】

実施例105

(実施例1の圧電セラミックスによるN i またはC u を内部電極として備えた積層圧電素子)

実施例103と同様の手法で混合粉を作成した。得られた混合粉をロータリーキルンで回転させながら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碎した。得られた解碎粉に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。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、N i 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。

【0202】

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、脱バインダーを行った後、雰囲気を還元性雰囲気(H₂:N₂=2:98、酸素濃度2×10⁻⁶Pa)に切り替え、1200℃で5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た。

【0203】

このようにして得られた焼結体を10mm×2.5mm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)をAuスパッタにより形成し、図2(b)に示すような積層圧電素子を作製した。

【0204】

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N i が圧電セラミックス層と交互に形成されていた。得られた積層圧電素子を、100℃に保持したオイルバス中で1kV/mmの電界を30分間印加し、分極処理した。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の圧電素子と同等の良好な圧電特性を得ることができた。

【0205】

実施例106

(実施例1の圧電セラミックスによる液体吐出ヘッド)

実施例1と同じ圧電セラミックスを用いて、図3の(a)および(b)に示すような液体吐出ヘッドを作製した。入力した電気信号に追随したインクの吐出が確認された。

【0206】

実施例107

(実施例1の圧電セラミックスによる液体吐出ヘッドを有す吐出装置)

実施例106の液体吐出ヘッドを用いて、図4に示すような液体吐出装置881を作製した。入力した電気信号に追随したインクの吐出が被転写体上に確認された。

【0207】

実施例108

(実施例1の圧電セラミックスによる超音波モータ)

実施例1と同じ圧電セラミックスを用いて、図6(a)に示すような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。

【0208】

実施例109

実施例1と同じ圧電セラミックスを用いて、図6(b)に示すような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。

【0209】

10

20

30

40

50

実施例 110

(実施例 1 の圧電セラミックスによる超音波モータを備えた光学機器)

実施例 108 の超音波モータを用いて、図 7 の (a) および (b) に示すような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。

【0210】**実施例 111**

(実施例 1 の圧電セラミックスによる塵埃除去装置)

実施例 1 と同じ圧電セラミックスを用いて、図 9 の (a) および (b) に示すような塵埃除去装置 310 を作製した。プラスチック製ビーズを振動板 320 の表面に散布し、圧電素子 330 に交番電圧を印加したところ、前記ビーズが振動板 320 の表面から良好に除去されることが確認された。

【0211】**実施例 112**

(実施例 1 の圧電セラミックスによる塵埃除去装置を有す撮像装置)

塵埃除去装置 310 を撮像センサ (不図示) の表面に備えた図 12 に示すような撮像装置を作製した。振動板 320 表面の塵埃は撮像センサに写り込んで撮影した画像を悪化させるが、塵埃除去装置を稼働させることにより、塵埃が良好に除去され、欠陥の無い撮影画像が得られた。

【0212】**実施例 113**

(実施例 1 の圧電セラミックスによる電子機器)

実施例 103 の積層圧電素子を用いて、図 14 に示すような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。

【0213】**比較例 1 ~ 比較例 29**

表 3 の第一の結晶粒子の組成になるように秤量を行い、実施例 1 と同様の工程で比較例 1 から 29 の圧電セラミックス、及び圧電素子を作製した。

【0214】

実施例 1 と同様の分析方法によって圧電セラミックスを分析し、Ba と Ca のモル数 A と Ti および Zr のモル数 B の比 A / B を求めた。第一の結晶粒子の平均円相当径、相対密度、O₂ における機械的品質係数、O₂ における圧電定数 (d₃₁) を表 3 に示す。

【0215】

また、実施例 1 と同様の分析方法で評価した結果、粒界にマンガンが析出するため、秤量した Mn 量に比べて結晶粒子中に含まれる Mn 量 (マンガン量) が少ないことが分かった。

【0216】

結晶粒子中のマンガン濃度が低く、表 1 と表 2 の実施例と比較して、機械的品質係数が低下することが確認できた。つまり、第二の結晶粒子を有す圧電セラミックスの構造にすることで、第一の結晶粒子の外へのマンガンの析出をより効果的に抑制することができ、機械的品質係数が向上することを確認できた。

【0217】

10

20

30

40

【表1】

表1

	x	y	a	Mn重量部	Bi重量部	A1/B1	A2/B2	第二の結晶粒子の化学式	第一の結晶粒子の平均円相当径 [μm]	第二の結晶粒子が占める割合 [面積%]	相対密度 [%]	0°Cの機械的品質係数	0°Cの圧電定数d ₃₁ [pm/V]	第一の結晶粒子に含まれるMn量 [wt%]
実施例1	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1300	130	0.15
実施例2	0.15	0.065	1.000	0.250	0.250	1.000	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1560	124	0.25
実施例3	0.15	0.065	1.000	0.160	0.240	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1300	130	0.16
実施例4	0.15	0.065	1.000	0.240	0.240	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1250	130	0.24
実施例5	0.15	0.065	0.999	0.150	0.000	1.020	0.999	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1430	117	0.15
実施例6	0.15	0.065	0.999	0.250	0.000	1.020	0.999	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1085	115	0.25
実施例7	0.15	0.065	0.999	0.160	0.000	0.999	0.999	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1430	117	0.16
実施例8	0.15	0.065	0.999	0.240	0.000	0.999	0.999	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1085	115	0.24
実施例9	0.19	0.083	0.995	0.150	0.100	1.020	0.995	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1078	104	0.15
実施例10	0.09	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1068	143	0.15
実施例11	0.30	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1068	104	0.15
実施例12	0.15	0.025	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1033	101	0.15
実施例13	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1051	143	0.15
実施例14	0.15	0.065	0.986	0.150	0.250	1.006	0.986	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1177	111	0.15
実施例15	0.15	0.065	1.020	0.150	0.250	1.040	1.020	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1089	137	0.15
実施例16	0.15	0.065	1.000	0.360	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1181	124	0.36
実施例17	0.15	0.065	1.000	0.040	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1187	130	0.04
実施例18	0.15	0.065	1.000	0.150	0.850	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1079	129	0.15
実施例19	0.15	0.065	1.000	0.150	0.042	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1065	122	0.15
実施例20	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	05	0.07	97	1164	120	0.15
実施例21	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	100	0.07	97	1148	126	0.15
実施例22	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.05	97	1138	129	0.15
実施例23	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	1.00	97	1155	130	0.15
実施例24	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	93	1134	127	0.15
実施例25	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	100	1124	130	0.15
実施例26	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1051	131	0.15
実施例27	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₁₁	30	0.07	97	1024	129	0.15
実施例28	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₁₃	30	0.07	97	1053	131	0.15
実施例29	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₁₄	30	0.07	97	1006	127	0.15
実施例30	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₁₅	30	0.07	97	1100	129	0.15
実施例31	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ba ₂ Ti ₅ O ₁₂	30	0.07	97	1049	128	0.15
実施例32	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ba ₂ Ti ₅ O ₁₃	30	0.07	97	1022	128	0.15
実施例33	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ba ₂ Ti ₅ O ₂₀	30	0.07	97	1086	133	0.15
実施例34	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ba ₂ Ti ₁₁ O ₂₆	30	0.07	97	1008	130	0.15
実施例35	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ba ₄ Ti ₁₂ O ₂₇	30	0.07	97	1135	132	0.15
実施例36	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ba ₆ Ti ₁₂ O ₃₀	30	0.07	97	1114	127	0.15
実施例37	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ba ₈ Ti ₁₂ O ₄₀	30	0.07	97	1011	127	0.15
実施例38	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	CaTi ₂ O ₄	30	0.07	97	1009	129	0.15
実施例39	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	CaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1036	135	0.15
実施例40	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	CaTi ₂ O ₈	30	0.07	97	1135	134	0.15
実施例41	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ca ₂ Ti ₅ O ₁₂	30	0.07	97	1115	126	0.15
実施例42	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	CaZr ₄ O ₉	30	0.07	97	1059	129	0.15
実施例43	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ca ₂ Zr ₇ O ₁₆	30	0.07	97	1055	133	0.15
実施例44	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ca ₂ Zr ₁₃ O ₄₄	30	0.07	97	1091	131	0.15
実施例45	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ca ₂ Zr ₁₉ O ₇₂	30	0.07	97	1171	134	0.15
実施例46	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	Ca ₂ Zr ₅ Ti ₂ O ₁₆	30	0.07	97	1132	126	0.15
実施例47	0.10	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1019	128	0.15
実施例48	0.20	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1090	127	0.15
実施例49	0.12	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1139	135	0.15
実施例50	0.18	0.065	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1021	130	0.15
実施例51	0.15	0.040	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1059	133	0.15
実施例52	0.15	0.063	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1161	132	0.15
実施例53	0.15	0.050	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1149	129	0.15
実施例54	0.15	0.090	1.000	0.150	0.250	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1141	135	0.15
実施例55	0.15	0.065	0.993	0.150	0.250	1.020	0.993	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1023	134	0.15
実施例56	0.15	0.065	1.003	0.150	0.250	1.020	1.003	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1038	126	0.15
実施例57	0.15	0.065	0.996	0.150	0.250	1.020	0.996	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1017	131	0.15
実施例58	0.15	0.065	1.002	0.150	0.250	1.020	1.002	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1191	132	0.15
実施例59	0.15	0.065	1.000	0.150	0.100	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1122	126	0.15
実施例60	0.15	0.065	1.000	0.150	0.400	1.020	1.000	BaTi ₂ O ₅	30	0.07	97	1097	133	0.15

10

20

30

40

【0218】

【表2】

表2

	x	y	a	Mn重量部	Bi重量部	A3/B3	A4/B4	第二の結晶粒子の化学式	第一の結晶粒子の平均円相当径 [μm]	第二の結晶粒子が占める割合 [面積%]	相対密度 [%]	0°Cの機械的品質係数	0°Cの圧電定数d ₃₁ [pm/V]	第一の結晶粒子に含まれるMn量 [wt%]
実施例61	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1261	126	0.15
実施例62	0.09	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1046	140	0.15
実施例63	0.15	0.065	1.000	0.160	0.246	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1261	126	0.16
実施例64	0.09	0.065	1.000	0.160	0.246	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1013	99	0.16
実施例65	0.15	0.065	1.000	0.150	0.000	0.999	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1387	113	0.15
実施例66	0.15	0.065	1.000	0.250	0.000	0.999	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1154	108	0.25
実施例67	0.15	0.065	1.000	0.160	0.000	1.000	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1387	113	0.16
実施例68	0.15	0.065	1.000	0.240	0.000	1.000	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1158	121	0.24
実施例69	0.30	0.065	1.000	0.150	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1047	102	0.15
実施例70	0.15	0.025	1.000	0.150	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1013	99	0.15
実施例71	0.15	0.085	1.000	0.150	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1030	140	0.15
実施例72	0.15	0.065	0.986	0.150	0.250	0.981	0.986	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1154	108	0.15
実施例73	0.15	0.065	1.020	0.150	0.250	1.015	1.020	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1067	134	0.15
実施例74	0.15	0.065	1.000	0.360	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1158	121	0.36
実施例75	0.15	0.065	1.000	0.040	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1164	127	0.04
実施例76	0.15	0.065	1.000	0.150	0.950	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1057	126	0.15
実施例77	0.15	0.065	1.000	0.150	0.042	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1044	120	0.15
実施例78	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	0.5	0.07	97	1041	122	0.15
実施例79	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	100	0.07	97	1156	128	0.15
実施例80	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.05	97	1010	125	0.15
実施例81	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	1.00	97	1066	127	0.15
実施例82	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	93	1114	125	0.15
実施例83	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.995	1.000	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	100	1130	127	0.15
実施例84	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1084	129	0.15
実施例85	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	$\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	3.0	0.07	97	1067	127	0.15
実施例86	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2ZrO_4	3.0	0.07	97	1143	126	0.15
実施例87	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	$\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	3.0	0.07	97	1146	122	0.15
実施例88	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	BaCaTiO_4	3.0	0.07	97	1155	121	0.15
実施例89	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	$\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$	3.0	0.07	97	1036	128	0.15
実施例90	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	$\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$	3.0	0.07	97	1103	125	0.15
実施例91	0.10	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1185	127	0.15
実施例92	0.20	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1039	121	0.15
実施例93	0.12	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1113	128	0.15
実施例94	0.18	0.065	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1170	127	0.15
実施例95	0.15	0.040	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1052	129	0.15
実施例96	0.15	0.083	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1053	125	0.15
実施例97	0.15	0.050	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1186	125	0.15
実施例98	0.15	0.080	1.000	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1098	123	0.15
実施例99	0.15	0.065	0.993	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1148	125	0.15
実施例100	0.15	0.065	1.003	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1001	122	0.15
実施例101	0.15	0.065	0.996	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1135	125	0.15
実施例102	0.15	0.065	1.002	0.150	0.250	0.990	0.995	Ba_2TiO_4	3.0	0.07	97	1106	123	0.15

20

30

【0219】

【表3】

表3

	x	y	a	Mn重量部	Bi重量部	A/B	第一の結晶粒子の平均円相当径 [μm]	相対密度 [%]	0°Cの機械的品質係数	0°Cの圧電定数d ₃₁ [pm/V]	結晶粒子に含まれるMn量 [wt%]
比較例1	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	97	792	122	0.13
比較例2	0.15	0.065	1.000	0.250	0.250	1.000	3.0	97	817	114	0.13
比較例3	0.15	0.065	0.999	0.150	0.000	0.999	3.0	97	802	114	0.13
比較例4	0.15	0.065	0.999	0.250	0.000	0.999	3.0	97	758	105	0.13
比較例5	0.19	0.083	0.995	0.150	0.100	0.995	3.0	97	639	96	0.16
比較例6	0.09	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	97	846	137	0.08
比較例7	0.30	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	97	758	91	0.26
比較例8	0.15	0.025	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	97	742	90	0.13
比較例9	0.15	0.085	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	97	859	147	0.13
比較例10	0.15	0.065	0.986	0.150	0.250	0.986	3.0	97	759	102	0.13
比較例11	0.15	0.065	1.020	0.150	0.250	1.020	3.0	97	885	130	0.13
比較例12	0.15	0.065	1.000	0.360	0.250	1.000	3.0	97	735	120	0.13
比較例13	0.15	0.065	1.000	0.040	0.250	1.000	3.0	97	847	128	0.13
比較例14	0.15	0.065	1.000	0.150	0.850	1.000	3.0	97	755	124	0.13
比較例15	0.15	0.065	1.000	0.150	0.042	1.000	3.0	97	745	117	0.13
比較例16	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	0.5	97	842	135	0.12
比較例17	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	10.0	97	796	123	0.14
比較例18	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	93	876	120	0.12
比較例19	0.15	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	100	776	123	0.13
比較例20	0.08	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	97	795	83	0.07
比較例21	0.31	0.065	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	97	620	77	0.27
比較例22	0.15	0.024	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	97	890	86	0.13
比較例23	0.15	0.086	1.000	0.150	0.250	1.000	3.0	97	704	86	0.13
比較例24	0.15	0.065	0.988	0.150	0.250	0.988	3.0	97	617	84	0.13
比較例25	0.15	0.065	1.033	0.150	0.250	1.033	3.0	97	630	80	0.13
比較例26	0.15	0.065	1.000	0.030	0.250	1.000	3.0	97	747	76	0.13
比較例27	0.15	0.065	1.000	0.037	0.250	1.000	3.0	97	853	84	0.13
比較例28	0.15	0.065	1.000	0.150	0.0410	1.000	3.0	97	846	74	0.13
比較例29	0.15	0.065	1.000	0.150	0.0851	1.000	3.0	97	830	84	0.13

【産業上の利用可能性】

【0220】

本発明の圧電セラミックスは、良好な圧電定数と機械的品質係数を両立しており、鉛やアルカリ金属を含まないため環境に対しても無害である。よって、液体吐出ヘッド、超音波モータ、塵埃除去装置といった圧電デバイスに利用することができる。さらに、前記圧電デバイスを用いた光学機器、撮像装置および電子機器に利用することができる。

30

【符号の説明】

【0221】

- 1 第一の電極
- 2 圧電セラミックス部
- 3 第二の電極
- 101 圧電素子
- 102 個別液室
- 103 振動板
- 104 液室隔壁
- 105 吐出口
- 106 連通孔
- 107 共通液室
- 108 バッファ層
- 1011 第一の電極
- 1012 圧電セラミックス
- 1013 第二の電極
- 201 振動子
- 202 ポータ
- 203 出力軸
- 204 振動子

40

50

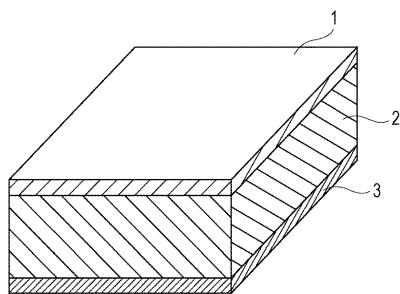
10

20

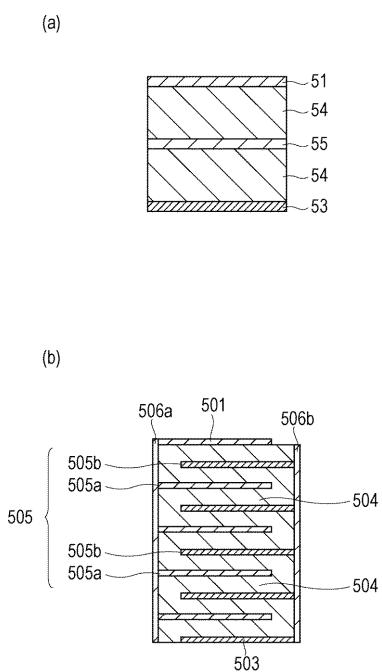
2 0 5	ロータ	
2 0 6	バネ	
2 0 1 1	弾性体リング	
2 0 1 2	圧電素子	
2 0 1 3	有機系接着剤	
2 0 4 1	金属弹性体	
2 0 4 2	積層圧電素子	
3 1 0	塵埃除去装置	
3 2 0	振動板	
3 3 0	圧電素子	10
3 3 1	圧電セラミックス	
3 3 2	第一の電極	
3 3 3	第二の電極	
3 3 6	第一の電極面	
3 3 7	第二の電極面	
5 1	第一の電極	
5 3	第二の電極	
5 4	圧電セラミックス層	
5 5	内部電極	
5 0 1	第一の電極	20
5 0 3	第二の電極	
5 0 4	圧電セラミックス層	
5 0 5 a	内部電極	
5 0 5 b	内部電極	
5 0 6 a	外部電極	
5 0 6 b	外部電極	
6 0 1	カメラ本体	
6 0 2	マウント部	
6 0 5	ミラー ボックス	
6 0 6	メインミラー	30
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	40
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	50

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	10
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	20
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	
1 5 0 1	第一の結晶粒子	
1 5 0 2	結晶粒子間の粒界	
1 5 0 3	三重点	
1 5 0 4	第二の結晶粒子	30
1 5 0 5	三重点に存在する第二の結晶粒子	

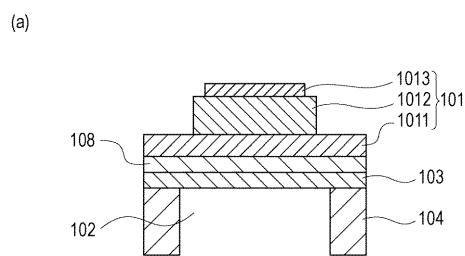
【図1】



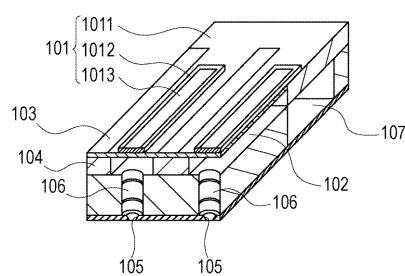
【図2】



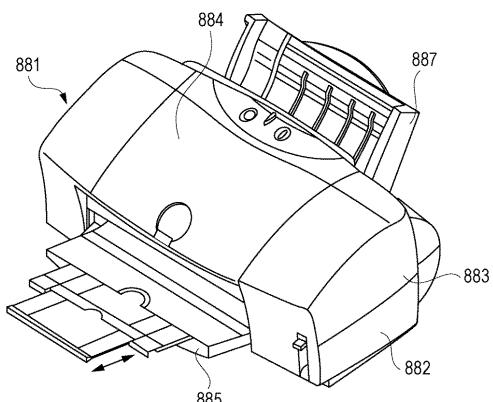
【図3】



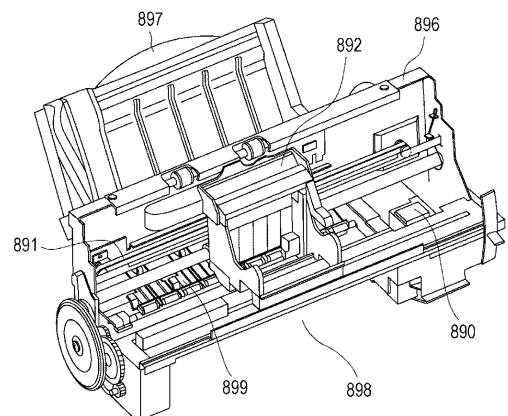
(b)



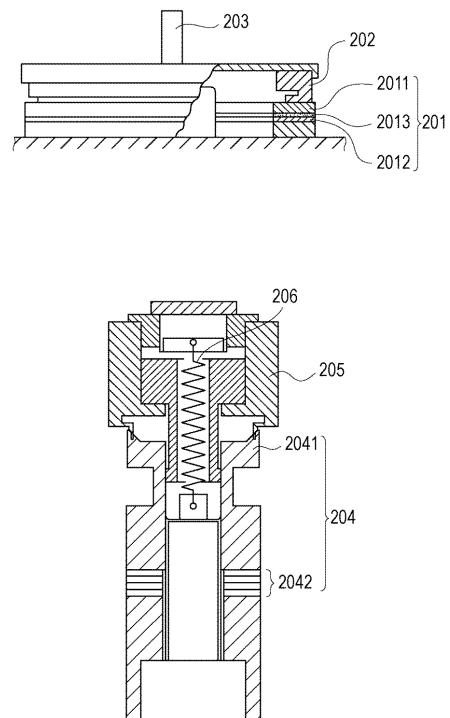
【図4】



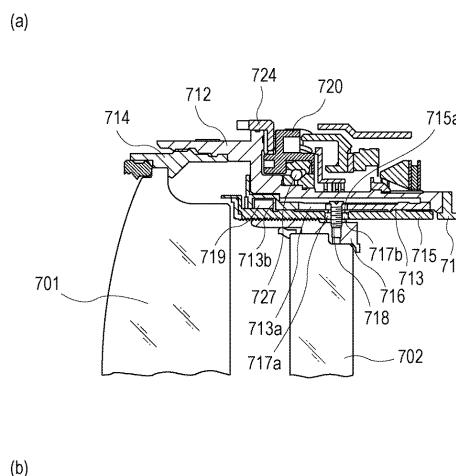
【図5】



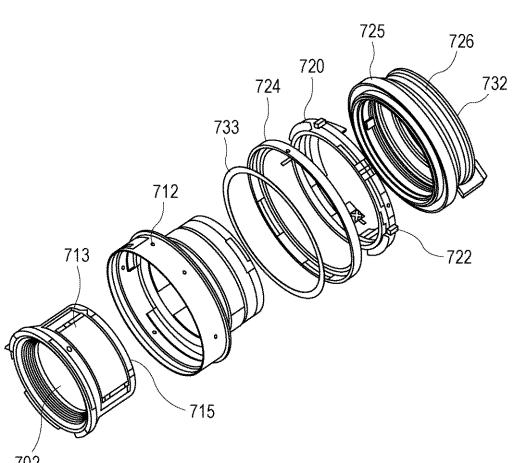
【 四 6 】



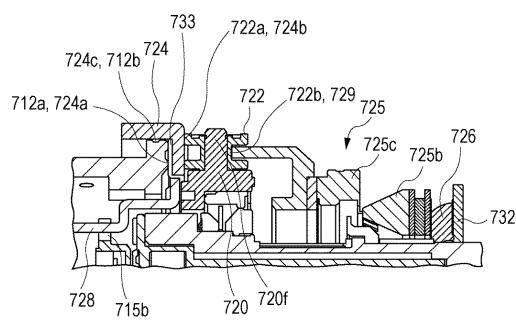
【図7】



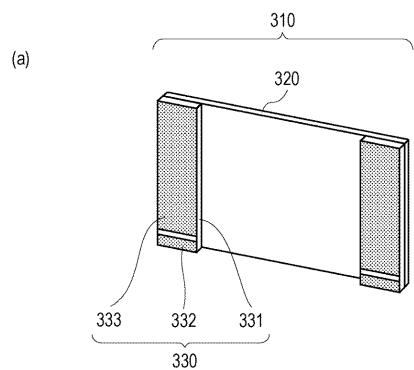
【図8】



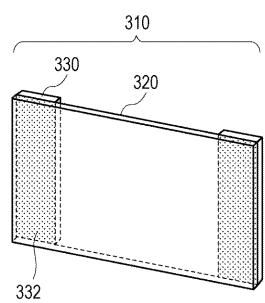
(b)



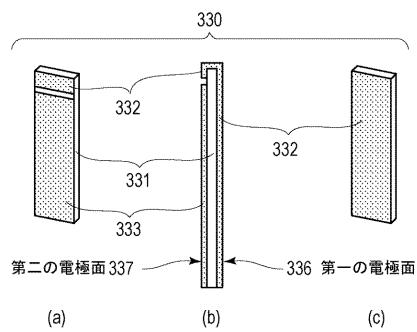
【図9】



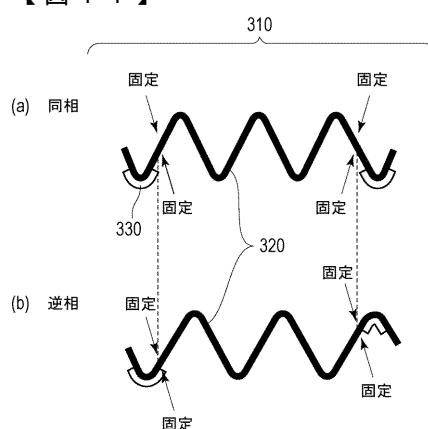
(b)



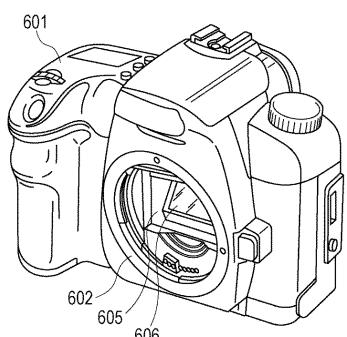
【図10】



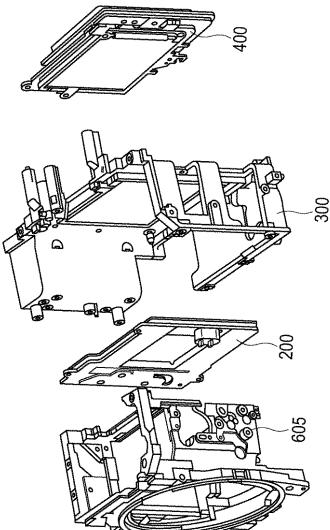
【図11】



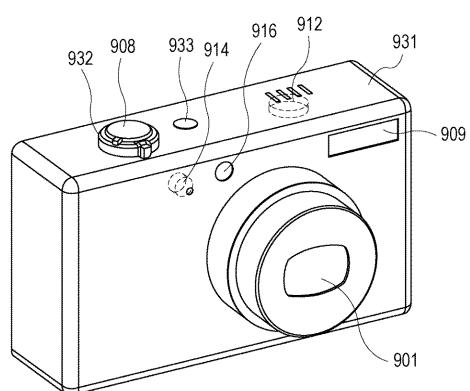
【図12】



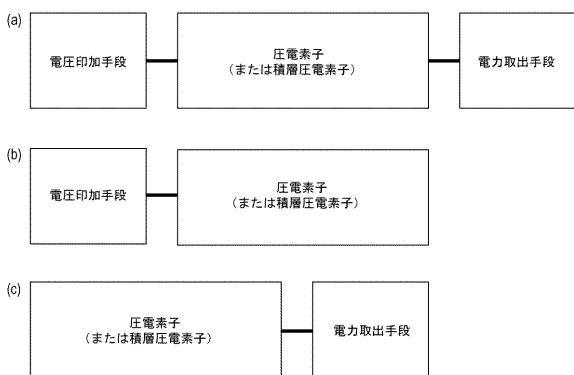
【図13】



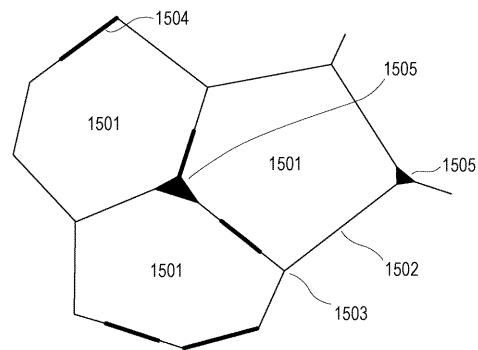
【図14】



【図16】



【図15】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 1 L	41/09	(2006.01)	H 0 1 L	41/09	
H 0 1 L	41/107	(2006.01)	H 0 1 L	41/107	
H 0 1 L	41/43	(2013.01)	H 0 1 L	41/43	
B 0 6 B	1/06	(2006.01)	B 0 6 B	1/06	Z
H 0 2 N	2/00	(2006.01)	H 0 2 N	2/00	
G 0 2 B	7/04	(2006.01)	G 0 2 B	7/04	E
G 0 2 B	7/08	(2006.01)	G 0 2 B	7/08	B
G 0 3 B	17/02	(2006.01)	G 0 3 B	17/02	
B 4 1 J	2/14	(2006.01)	B 4 1 J	2/14	3 0 5
B 4 1 J	2/16	(2006.01)	B 4 1 J	2/14	6 1 3
			B 4 1 J	2/16	5 1 1
			B 4 1 J	2/16	3 0 5

(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 小山 信也
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 田中 秀典
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 大志万 香菜子
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 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 神 崎 賢一

(56)参考文献 特開2013-219316(JP,A)
特開2014-172799(JP,A)
特開2013-216565(JP,A)
特開2012-131669(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B	3 5 / 4 6
B 0 6 B	1 / 0 6
G 0 2 B	7 / 0 4
G 0 2 B	7 / 0 8
G 0 3 B	1 7 / 0 2
H 0 1 L	4 1 / 0 4 7
H 0 1 L	4 1 / 0 8 3
H 0 1 L	4 1 / 0 9
H 0 1 L	4 1 / 1 0 7
H 0 1 L	4 1 / 1 8 7
H 0 1 L	4 1 / 2 9 7
H 0 1 L	4 1 / 4 3
H 0 2 N	2 / 0 0

B 4 1 J 2 / 1 4
B 4 1 J 2 / 1 6