



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201638046 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：105110584

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 01 日

(51)Int. Cl.：

C04B35/01 (2006.01)

C04B35/622 (2006.01)

H01L41/187 (2006.01)

H01L41/43 (2013.01)

H01L41/08 (2006.01)

H01L41/083 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/03

日本

2015-077213

(71)申請人：佳能股份有限公司 (日本) CANON KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：三浦薰 MIURA, KAORU (JP)；上田未紀 UEDA, MIKI (JP)；渡邊隆之

WATANABE, TAKAYUKI (JP)；村上俊介 MURAKAMI, SHUNSUKE (JP)；林潤

平 HAYASHI, JUMPEI (JP)；久保田純 KUBOTA, MAKOTO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：15 共 78 頁

(54)名稱

壓電性材料、產生壓電性材料之方法、壓電性元件及電子設備

PIEZOELECTRIC MATERIAL, METHOD OF PRODUCING PIEZOELECTRIC MATERIAL,
PIEZOELECTRIC ELEMENT, AND ELECTRONIC APPARATUS

(57)摘要

本發明之壓電性材料包括由以式(1)表示之鈣鈦礦型金屬氧化物所構成的主要組分、Mn 及 Ni 中至少一者及 Mg。Ni 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0 莫耳或更多且為 0.05 莫耳或更少，且 Mn 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0 莫耳或更多且為 0.005 莫耳或更少，條件係 Mn 之含量及 Ni 之含量不同時為 0 莫耳。Mg 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0.001 莫耳或更多且為 0.020 莫耳或更少。

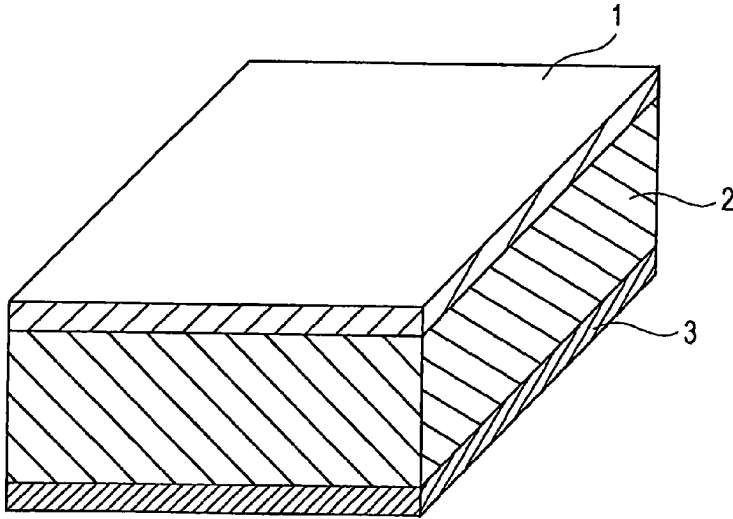
式(1)： $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (其中 x 為 0.83 或更大且為 0.95 或更小，y 為 0.85 或更大且為 0.95 或更小，且 x/y 為 0.95 或更大且為 1.05 或更小)。

The piezoelectric material of the present invention includes a main component composed of a perovskite-type metal oxide represented by Formula (1), at least one of Mn and Ni, and Mg. The content of Ni is 0 mol or more and 0.05 mol or less based on 1 mol of the perovskite-type metal oxide, and the content of Mn is 0 mol or more and 0.005 mol or less based on 1 mol of the perovskite-type metal oxide, provided that the content of Mn and the content of Ni are not simultaneously 0 mol. The content of Mg is 0.001 mol or more and 0.020 mol or less based on 1 mol of the perovskite-type metal oxide.

Formula (1): $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (where x is 0.83 or more and 0.95 or less, y is 0.85 or more and 0.95 or less, and x/y is 0.95 or more and 1.05 or less).

指定代表圖：

圖 1



符號簡單說明：

1 . . . 第一電極

2 . . . 壓電性材料構
件

3 . . . 第二電極

發明摘要

※申請案號：105110584

※申請日：105 年 04 月 01 日

【發明名稱】(中文/英文)

C04B 35/01 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

H01L 41/187 (2006.01)

※IPC 分類：H01L 41/43 (2013.01)

H01L 41/08 (2006.01)

H01L 41/083 (2006.01)

壓電性材料、產生壓電性材料之方法、壓電性元件及
電子設備

Piezoelectric material, method of producing piezoelectric material,
piezoelectric element, and electronic apparatus

【中文】

本發明之壓電性材料包括由以式(1)表示之鈣鈦礦型金屬氧化物所構成的主要組分、Mn 及 Ni 中至少一者及 Mg。Ni 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0 莫耳或更多且為 0.05 莫耳或更少，且 Mn 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0 莫耳或更多且為 0.005 莫耳或更少，條件係 Mn 之含量及 Ni 之含量不同時為 0 莫耳。Mg 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0.001 莫耳或更多且為 0.020 莫耳或更少。

式(1)： $(Na_xBa_{1-y})(Nb_yTi_{1-y})O_3$ (其中 x 為 0.83 或更大且為 0.95 或更小，y 為 0.85 或更大且為 0.95 或更小，且 x/y 為 0.95 或更大且為 1.05 或更小)。

【英文】

The piezoelectric material of the present invention includes a main component composed of a perovskite-type metal oxide represented by Formula (1), at least one of Mn and Ni, and Mg. The content of Ni is 0 mol or more and 0.05 mol or less based on 1 mol of the perovskite-type metal oxide, and the content of Mn is 0 mol or more and 0.005 mol or less based on 1 mol of the perovskite-type metal oxide, provided that the content of Mn and the content of Ni are not simultaneously 0 mol. The content of Mg is 0.001 mol or more and 0.020 mol or less based on 1 mol of the perovskite-type metal oxide.

Formula (1): $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (where x is 0.83 or more and 0.95 or less, y is 0.85 or more and 0.95 or less, and x/y is 0.95 or more and 1.05 or less).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：第一電極

2：壓電性材料構件

3：第二電極

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

壓電性材料、產生壓電性材料之方法、壓電性元件及
電子設備

Piezoelectric material, method of producing piezoelectric material,
piezoelectric element, and electronic apparatus

【技術領域】

[0001] 本發明關於壓電性材料，特別是，無鉛壓電性材料，以及產生該材料之方法。本發明亦關於包括該壓電性材料之壓電性元件、層狀壓電性元件、產生該層狀壓電性元件之方法、液體排出頭、液體排出裝置、超音波馬達、光學設備、振動裝置、除塵裝置、攝像裝置以及電子設備。

【先前技術】

[0002] 壓電性材料通常為稱之為鈣鈦礦型金屬氧化物 (ABO_3) 的具有鈣鈦礦型結構之金屬氧化物。含鉛之銦酸鈦酸鉛 (下文稱為「PZT」) 為包括鈣鈦礦型金屬氧化物之典型壓電性材料，且係用於各式壓電性裝置中，諸如致動器、振動器、感測器、及過濾器。然而，PZT 含有鉛，其對環境的影響被視為問題。因此，需要不含鉛之壓電性材料 (下文稱為「無鉛壓電性材料」)。

[0003] 鈮酸鈉 (NaNbO_3) 與鈦酸鋇 (BaTiO_3) 之固溶體 (下文稱為「NN-BT」) 已知為該無鉛壓電性材料的實例。該 NN-BT 陶瓷不鉛造成燒結抗性及低抗潮性的鉀，因此幾乎不會造成壓電性質隨著時間之變化。此外，當 NN-BT 分散液用於壓電性裝置時，在該裝置之操作溫度範圍 (例如 0°C 至 80°C) 中不會發生晶體結構的相轉變，因此性能不會因操作溫度而顯著變動。

[0004] 關於 NN-BT 陶瓷之技術係描述於例如 PTL 1 及 PTL 2。

[0005] PTL 1 揭示藉由將氧化鈷 (CoO) 添加至 NN-BT 陶瓷而獲致高壓電常數。

[0006] PTL 2 揭示藉由將至少一種選自 Mn 及 Ni 之元素添加至 NN-BT 陶瓷而獲致高壓電常數。

引用列表

專利文獻

[0007] [PTL 1] 日本專利早期公開案第 2009-227535 號

[PTL 2] 日本專利早期公開案第 2014-062032 號

【發明內容】

技術問題

[0008] 然而，該等已知技術在獲致高壓電常數與高機械品質因數 (Q_m) 之間的相容性有其困難。

[0009] PTL 1 揭示具有 54 至 56 pC/N 之絕對值的相對大壓電常數 d_{31} 的組成物 (鈦酸鋇濃度為 9% 至 11% 之

NN-BT 陶瓷樣本) 具有 250 至 430 之低機械品質因數 Q_m 值。PTL 1 亦揭示於 NN-BT 陶瓷中添加鈷使絕緣電阻值降至 $10^6 \Omega$ 或更低。

[0010] PTL 2 揭示具有 60 至 63 pC/N 之絕對值的大壓電常數 d_{31} 的壓電性材料組成物具有 300 至 350 之機械品質因數 Q_m 。

[0011] 基於上述，本發明提供不含鉛、鉀、及鈷且獲致高壓電性質與適當機械品質因數之間的相容性之壓電性材料。更明確地說，本發明提供粒子 500 或更高之機械品質因數 Q_m ，同時防止壓電性質降低的壓電性材料。本發明亦提供包括該壓電性材料之壓電性元件、層狀壓電性元件、產生該層狀壓電性元件之方法、液體排出頭、液體排出裝置、超音波馬達、光學設備、振動裝置、除塵裝置、攝像裝置以及電子設備。

問題之解決方案

[0012] 用於解決上述問題的根據本發明之態樣的壓電性材料包括含有以式 (1) 表示之鈣鈦礦型金屬氧化物的主要組分；選自 Ni 及 Mn 之至少一者；及 Mg。Ni 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0 莫耳或更多且為 0.05 莫耳或更少，且 Mn 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0 莫耳或更多且為 0.005 莫耳或更少，條件係 Mn 之含量及 Ni 之含量不同時為 0 莫耳。Mg 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0.001 莫耳或更多且為 0.020 莫耳

或更少。式 (1) : $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (其中 x 為 0.83 或更大且為 0.95 或更小, y 為 0.85 或更大且為 0.95 或更小, 且 x/y 為 0.95 或更大且為 1.05 或更小)。

[0013] 根據本發明之態樣的產生壓電性材料之方法包括燒製至少含有 Na、Nb、Ba、Ti、Mn、Ni、及 Mg 之原材料粉末的步驟, 其中該原材料粉末中之 Na 對 Nb 的 x/y 莫耳比為 0.95 或更大且為 1.05 或更小。

[0014] 根據本發明之態樣的壓電性元件至少包括第一電極、壓電性材料構件、及第二電極, 其中該壓電性材料構件係由本發明的壓電性材料製成。

[0015] 根據本發明之態樣的層狀壓電性元件係由交替堆疊之壓電性材料層及包括至少一個內部電極層的電極層所構成, 其中該壓電性材料層係由本發明之壓電性材料製成。

[0016] 根據本發明之態樣的液體排出頭至少包括含有本發明之壓電性元件或層狀壓電性元件的振動單元的液體室以及與該液體室連通之排出口。

[0017] 根據本發明之態樣的液體排出裝置包括記錄介質輸送單元及本發明之液體排出頭。

[0018] 根據本發明之態樣的超音波馬達至少包括含有本發明之壓電性元件或層狀壓電性元件的振動組件, 及與該振動組件接觸之可移動組件。

[0019] 根據本發明之態樣的光學設備包括本發明之超音波馬達。

[0020] 根據本發明之態樣的振動裝置包括含有本發明之壓電性元件或層狀壓電性元件的振動組件。

[0021] 根據本發明之態樣的除塵裝置包括配備有本發明之振動裝置的振動單元。

[0022] 根據本發明之態樣的攝像裝置至少包括本發明之除塵裝置及攝像元件單元，其中該除塵裝置之振動構件係配置在該攝像元件單元之光接收表面側上。

[0023] 根據本發明之態樣的電子設備包括含有本發明之壓電性元件或層狀壓電性元件的壓電性聲學組件。

[0024] 從以下範例實施態樣並參考附圖將明瞭本發明之其他特徵。

本發明之有利效果

[0025] 本發明可提供不含鉛、鉀、及鈷且具有良好機械品質因數以及壓電性質之壓電性材料，及產生該壓電性材料之方法。本發明亦可提供包括該壓電性材料之壓電性元件、層狀壓電性元件、液體排出頭、液體排出裝置、超音波馬達、光學設備、振動裝置、除塵裝置、攝像裝置以及電子設備。

[0026] 由於本發明之壓電性材料不含鉛，故環境負荷低。該壓電性材料亦不含有鉀，因此具有優異之燒結性及抗潮性。

【圖式簡單說明】

[0027]

〔圖 1〕圖 1 為圖示本發明之壓電性元件的構造之實施態樣的示意圖。

〔圖 2A〕圖 2A 為圖示本發明之層狀壓電性元件的構造之實施態樣的橫斷面示意圖。

〔圖 2B〕圖 2B 為圖示本發明之層狀壓電性元件的構造之另一實施態樣的橫斷面示意圖。

〔圖 3A〕圖 3A 為圖示本發明之液體排出頭的構造之實施態樣的示意圖。

〔圖 3B〕圖 3B 為圖示本發明之液體排出頭的構造之實施態樣的另一示意圖。

〔圖 4〕圖 4 為圖示本發明之液體排出裝置的實施態樣之示意圖。

〔圖 5〕圖 5 為圖示本發明之液體排出裝置的實施態樣之示意圖。

〔圖 6A〕圖 6A 為圖示本發明之超音波馬達的構造之實施態樣的示意圖。

〔圖 6B〕圖 6B 為圖示本發明之超音波馬達的構造之實施態樣的另一示意圖。

〔圖 7A〕圖 7A 為圖示本發明之光學設備的實施態樣之示意圖。

〔圖 7B〕圖 7B 為圖示本發明之光學設備的實施態樣之另一示意圖。

〔圖 8〕圖 8 為圖示本發明之光學設備的實施態樣之

示意圖。

〔圖 9A〕圖 9A 為圖示用作除塵裝置的本發明之振動裝置的實施態樣之示意圖。

〔圖 9B〕圖 9B 為圖示用作除塵裝置的本發明之振動裝置的實施態樣之另一示意圖。

〔圖 10A〕圖 10A 為圖示本發明之除塵裝置中的壓電性元件之構造的示意圖。

〔圖 10B〕圖 10B 為圖示本發明之除塵裝置中的壓電性元件之構造的示意圖。

〔圖 10C〕圖 10C 為圖示本發明之除塵裝置中的壓電性元件之構造的示意圖。

〔圖 11〕圖 11 包括圖示本發明之除塵裝置的振動原理之示意圖。

〔圖 12〕圖 12 為圖示本發明之攝像裝置的實施態樣之示意圖。

〔圖 13〕圖 13 為圖示本發明之攝像裝置的實施態樣之示意圖。

〔圖 14〕圖 14 為圖示本發明之電子設備的實施態樣之示意圖。

〔圖 15〕圖 15 為圖示本發明之包括壓電性元件的電子設備之實施態樣的示意圖。

【實施方式】

[0028] 茲將描述本發明之實施態樣。

[0029] 本發明提供具有 NN-BT 基礎組成且具有良好機械品質因數及壓電性之無鉛壓電性材料。本發明之壓電性材料藉由使用該等特徵作為介電質可應用於各種用途，諸如電容器、記憶體及感測器。

[0030] 本發明之壓電性材料包括含有以式 (1) 表示之鈣鈦礦型金屬氧化物的主要組分；選自 Ni 組分及 Mn 組分之至少一者；及 Mg 組分。Ni 組分之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0 莫耳或更多且為 0.05 莫耳或更少，且 Mn 組分之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0 莫耳或更多且為 0.005 莫耳或更少，條件係 Mn 及 Ni 之含量不同時為 0 莫耳。Mg 組分之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0.001 莫耳或更多且為 0.020 莫耳或更少。

式 (1)： $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (其中 x 為 0.83 或更大且為 0.95 或更小， y 為 0.85 或更大且為 0.95 或更小，且 x/y 為 0.95 或更大且為 1.05 或更小)。

[0031] 壓電性材料之「主要組分」用語係指在構成該壓電性材料之各種組分當中用於表現壓電性質的主要組分。在該壓電性材料中主要組分之莫耳比為 51% 或更高。

[0032] 用語「不含鉛、鉀、及鈷（無鉛、無鉀、及無鈷）之壓電性材料」意指該等組分之含量根據 1 莫耳該壓電性材料計各為 0 ppm 或更多且少於 1000 ppm。

[0033] 在本發明中，該鈣鈦礦型金屬氧化物係指具有鈣鈦礦型結構之金屬氧化物，其理想上為立方晶體結

構，如 Iwanami Dictionary of Physics and Chemistry（第 5 版，Iwanami Shoten，1998 年 2 月 20 日出版）中所述。具有鈣鈦礦型結構之金屬氧化物通常以化學式 ABO_3 表示。在鈣鈦礦型金屬氧化物中，元素 A 及 B 以離子形式佔據特定單位晶胞位置，其分別被稱為 A 位點及 B 位點。例如，在立方單位晶胞中，元素 A 係置於該立方體的頂點，而元素 B 係置於該立方體的體心位置。元素 O 作為氧之陰離子佔據該立方晶的面心位置。A 位點元素為 12 倍配位，且 B 位點元素為 6 倍配位。A 元素、B 元素、及 O 元素與個別單位晶胞的稍微配位偏移將該鈣鈦礦型結構扭曲成例如正方晶系、菱形晶系、或斜方晶系。

[0034] 在該以式（1）表示之金屬氧化物中，位於 A 位點之金屬元素為 Na 及 Ba，而位於 B 位點之金屬元素為 Ti 及 Nb。然而，一部分 Na 及 Ba 可位於該 B 位點。同樣地，一部分 Ti 及 Nb 可位於該 A 位點。

[0035] 在 B 位點之元素對式（1）中之元素 O 的莫耳比基本上為 1:3，但只要鈣鈦礦型結構為金屬氧化物的主要相，該等元素的莫耳比可稍微偏移（例如，從 1.00:2.94 至 1.00:3.06）。此種情況亦包括在本發明範圍內。金屬氧化物之鈣鈦礦型結構可藉由結構分析（諸如 X 射線繞射或電子束繞射）加以確認。

[0036] 以式（1）表示之化合物亦可表示為含有「y」莫耳之 $Na_x/yNbO_3$ 及「1-y」莫耳之 $BaTiO_3$ 的鈣鈦礦型金屬氧化物。此外，當 x 之值及 y 之值幾乎相等，即，

x/y 之值幾乎為 1 時，該以式 (1) 表示之鈣鈦礦型金屬氧化物可視為鈮酸鈉 (NaNbO_3) 與鈦酸鋇 (BaTiO_3) 之固溶體，

[0037] 在此種固溶體中，該固溶體中的 Na 對 Nb 之莫耳比 (Na/Nb) 可視該原材料粉末之組成或該原材料粉末之秤重而變得大於 1。該莫耳比 (Na/Nb) 之可接受上限為 1.05。

[0038] 反之，Na 可在預燒製或主要燒製步驟期間揮發。結果， Na/Nb 比會小於 1。在本發明之壓電性材料中，根據 Na 對 Nb 過量或不足的情況，Na 之莫耳比係以下標「x」表示以與以下標「y」表示之 Nb 的莫耳比區分。因此，該壓電性材料係以式 (1) 表示： $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 。下文之說明係根據此表達式。

[0039] 壓電性材料具有某一溫度（居里 (Curie) 溫度），該壓電性材料之壓電性在該溫度或更高之溫度下喪失。遍及本說明書中，居里溫度係指在該壓電性材料中的鐵電相與順電相之間的相轉變溫度附近顯示最大介電常數之溫度。居里溫度可藉由任何已知程序測量。

[0040] 該以式 (1) 表示之化合物中的鈉 (Na) 之莫耳比 x 為 0.83 或更大且為 0.95 或更小。低於 0.83 之 Na 的莫耳比 x 使居里溫度降至低於 120°C ，然而高於 0.95 之 Na 的莫耳比 x 使壓電性降低。

[0041] 在式 (1) 中，小於 0.83 之 Na 的莫耳比 x 造成 Na 對 Nb 不足，導致發生雜質相（具有類似例如

$\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ 、或 $\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$ 之 X 射線繞射圖案的相)。含有大雜質相之金屬氧化物樣本具有 10^7 至 $10^8 \Omega\text{cm}$ 之低電阻率且極化處理有困難。

[0042] 該以式 (1) 表示之化合物中的鈮 (Nb) 之莫耳比 y 為 0.85 或更大且為 0.95 或更小。在 B 位點上低於 0.85 之 Nb 的莫耳比 y 會使居里溫度降至低於 120°C ，然而高於 0.95 之莫耳比 y 降低壓電性。因此，在 0.85 或更大且為 0.95 或更小之範圍的莫耳比 y 中，居里溫度係在 120°C 至 310°C 之範圍以提供高壓電性。此外，在 0.88 或更大且為 0.90 或更小之範圍的莫耳比 y 中，居里溫度係在約 190°C 至 230°C 之範圍以降低因裝置製造步驟中所導致的壓電性質降低之風險。

[0043] 式 (1) 中鈉之莫耳比 x 對鈮之莫耳比 y 的比 x/y 係在 0.95 或更大且為 1.05 或更小之範圍。鈉對鈮不足超過 5% 之組成物造成雜質相 (具有類似例如 $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ 、或 $\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$ 之 X 射線繞射圖案的相) 而降低壓電常數。鈉對鈮過量大於 5% 之組成物降低機械品質因數或降低絕緣性質。鈉之莫耳比 x 對鈮之莫耳比 y 的比 x/y 在 0.95 或更大且為 1.05 或更小之範圍可防止發生雜質相，因此提供高絕緣性質，及特別是高壓電性。 x/y 比另外可為 0.97 或更大且為 1.00 或更小。

[0044] 該以式 (1) 表示之鈣鈦礦型金屬氧化物含有選自 Ni 組分及 Mn 組分之至少一者；及 Mg 組分。因此，

本發明之壓電性材料亦可以式（2）表示：



[0045] 式（2）中之參數值如下：參數 x 為 0.83 或更大且為 0.95 或更小；參數 y 為 0.85 或更大且為 0.95 或更小；參數 x/y 為 0.95 或更大且為 1.05 或更小；參數 z 為 0 或更大且為 0.05 或更小；參數 w 為 0 或更大且為 0.005 或更小；參數 α 為 0.001 或更大且為 0.02 或更小；且 $z+w$ 之值大於 0。

[0046] 在式（2）中，Ni 組分之莫耳比 z 為 0 或更大且為 0.05 或更小；Mn 組分之莫耳比 w 為 0 或更大且為 0.005 或更小；且 $z+w$ 之值大於 0。雖然在式（2）中為求方便起見，Ni 及 Mn 顯示出分別呈 NiO 及 MnO₂ 之形式，但本發明之壓電性材料中的 Ni 組分及 Mn 組分各可呈任何存在狀態。

[0047] 含有 0.5 莫耳%或更少之 Mn（莫耳比 w 為 0.005 或更小）的本發明壓電性材料相較於完全不含 Mn 之壓電性材料可具有增強的電阻率、壓電常數、及密度。然而，含有多於 0.5 莫耳%之 Mn 的壓電性材料（莫耳比 w 大於 0.005）會具有降低之電阻率。

[0048] 含有 5 莫耳%或更少之 Ni（莫耳比 z 為 0.05 或更小）的本發明壓電性材料相較於完全不含 Ni 之壓電性材料可具有增強的電阻率、壓電常數、及密度。然而，含有多於 5 莫耳%之 Ni 的壓電性材料（莫耳比 z 大於 0.005）會導致發生雜質相而降低壓電性。含有 5 莫耳%或

更少之 Ni (莫耳比 z 為 0.05 或更小) 的本發明壓電性材料可降低燒結溫度。燒結溫度係製備具有 95% 或更高之相對密度的經燒結壓胚必需之最低燒製溫度。

[0049] 在式 (2) 中, Mg 之莫耳比 α 為 0.001 或更大且為 0.02 或更小。

[0050] 雖然為求便利起見, Mg 係以 MgO 形式表示, 但本發明之壓電性材料中的 Mg 可呈任何存在狀態。

[0051] 含有 0.1 莫耳% 或更多且為 2.0 莫耳% 或更少之 Mg (莫耳比 α 為 0.001 或更大且為 0.02 或更低) 的本發明之壓電性材料可提高機械品質因數而不會降低壓電常數。然而, 含有 2.0 莫耳% 之 Mg 的壓電性材料 (莫耳比 α 大於 0.02) 具有降低之壓電性, 然而少於 0.1 莫耳% 之 Mg 的量 (莫耳比 α 小於 0.001) 無法提供提高機械品質因數的效果。

[0052] Ni、Mn 及 Mg 可存在鈣鈦礦結構之 A 位點 (12 倍配位)、B 位點 (6 倍配位) 或此二者, 或可存在於該陶瓷的晶界。Ni、Mn 及 Mg 之分布及晶體中之佔據位點可藉由例如電子顯微鏡觀察、能量色散 X 射線光譜術、X 射線繞射、拉曼散射 (Raman scattering) 或穿透式電子顯微觀察評估。

[0053] 一部分 Mg 原子會佔據 B 位點。以 Mg 置換 B 位點在極化之後於陶瓷中產生內部電場, 防止晶域壁因外部電場而振動, 且提高機械品質因數。

[0054] 該內部電場可藉由測量極化-電場之磁滯迴線

來評估。所測量之磁滯迴線揭露當自發性極化從負逆轉成正時之矯頑電場（ $+E_c$ ）以及當自發性極化從正逆轉成負時之矯頑電場（ $-E_c$ ）。於不存在內部電場時 $+E_c$ 及 $-E_c$ 之強度係相同的。於存在內部電場時，磁滯迴線中心沿 x 軸（電場軸）方向偏移。該內部電場之強度為 $+E_c$ 及 $-E_c$ 之值的平均。磁滯迴線可使用市售鐵電評估設備測量。通常，在磁滯迴線之測量中，將正及負三角波或正弦波之 AC 電源施加至樣本。該磁滯迴線係藉由用於中心化之軟體修改並顯示，以使當施加正及負最大電場時之極化量的平均值定位在 y 軸的零點。

[0055] Mg 可存在於晶界。一部分 Mg 原子在晶界局部化防止形成孔，導致機械品質因數提高。此外，一部分 Mg 原子存在於晶界降低晶界摩擦且使材料硬化。

[0056] 應防止本發明之壓電性材料因裝置生產步驟中的熱或該裝置驅動期間產生的熱而去極化。為此，本發明之壓電性材料可具有居里溫度為 120°C 或更高，較佳為 125°C 或更高，且更佳為 130°C 或更高之組成。本發明之壓電性材料的居里溫度可藉由組成參數 x 及 y ；Ni、Mn、及 Mg 之含量；及該壓電性材料之微尺度組成均勻度予以控制。

[0057] 在含有鈮酸鈉作為組分之晶體中，在燒結期間 Na 會蒸發或擴散，導致燒結後之樣本的組成中 Na 相對於 Nb 不足。即，A 位點發生缺陷。然而，若原材料粉末含有過量 Na 原材料，經燒結壓胚具有降低之絕緣性

質。因此，原材料可刻意秤重以使 Na 相對於 Nb 之不足在 5%或更低之範圍內。

[0058] 為了容易製造本發明壓電性材料或調整本發明壓電性材料之物理性質，一部分 Ba 原子可經二價金屬元素（諸如 Sr 或 Ca）置換。同樣地，一部分 Nb 原子可經五價金屬元素（諸如 Ta）置換，在 20 莫耳%或更少之範圍內。同樣地，一部分 Ti 原子可經 20 莫耳%或更少之範圍內的 Zr 或 Sn 置換，且一部分 Na 原子可經 15 莫耳%或更少之範圍內的 Li 置換。此外，只要置換量根據式（1）或（2）中之 Ba 或 Nb 的量計為 0.1 莫耳%或更少，以其他元素置換亦不會使本發明之壓電性材料的特性惡化。

[0059] 為了製備是為本發明壓電性材料之實施態樣的壓電性陶瓷，產生燒製前之生壓胚。此處，用語「陶瓷」係指具有金屬氧化物之基本組分並藉由熱處理燒製之晶粒的聚集體（亦稱為主體）（所謂多晶體），且包括該等於燒結後經處理者。生壓胚為藉由模製原材料粉末，特別是具有高純度之原材料粉末，所製備的固體。該模製方法之實例包括單軸壓製、冷液均壓、熱液均壓、澆鑄及擠出。生壓胚可從粒化粉末製造。燒結該從粒化粉末製造的生壓胚具有可使該經燒結壓胚之晶粒的大小分布容易均勻的優點。

[0060] 壓電性材料之原材料粉末可藉由任何方法粒化。特別是，從提供具有更均勻晶粒直徑之觀點來看，可

使用噴霧乾燥。

[0061] 可用於粒化之黏合劑實例包括聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯丁醛 (PVB) 及丙烯酸系樹脂。用於粒化之黏合劑的量可為根據該壓電性材料的原材料粉末之重量計為 1 至 10 重量份，且從提高生壓胚之密度的觀點來看，可為 2 至 5 重量份。

[0062] 生壓胚可藉由任何方法燒結。

[0063] 燒結之實例包括於電爐中燒結、於燃氣爐中燒結、電加熱、微波燒結、毫米波燒結及熱等靜壓 (HIP)。用於燒結之電爐燃氣爐可為連續爐或批式爐。

[0064] 燒結可在任何溫度下進行，特別可使用容許每一化合物反應且足以令晶體生長的溫度。從將該壓電性材料之晶粒直徑控制在 0.3 至 100 μm 之範圍的觀點來看，燒結溫度可為 1050°C 或更高且為 1300°C 或更低，特別是 1100°C 或更高且為 1200°C 或更低。在此種溫度範圍內燒結之壓電性材料顯示令人滿意之壓電性能。為了安定重現藉由燒結所製備之壓電性材料的性質，該燒結係在上述範圍內之恆定溫度下進行 2 至 48 小時。雖然可使用諸如兩階段燒結之燒結，但鑑於生產力之故，可使用不涉及迅速溫度變化的方法。

[0065] 藉由燒結所製備之壓電性材料係經拋光，然後可在居里溫度或更高之溫度下加熱。雖然機械拋光在壓電性材料內部產生殘留應力，但在居里溫度或更高之溫度下熱處理釋放該殘留應力，而進一步加強壓電性材料之壓

電性質。該熱處理可進行任何時間期間，例如 1 小時或更久。

[0066] 若本發明之壓電性材料具有大於 100 μm 之晶粒直徑，壓電性材料之強度不足以承經裁切處理及拋光處理。反之，小於 0.3 μm 之晶粒直徑降低壓電性。因此，關於晶粒直徑範圍，平均晶粒直徑可為 0.3 μm 或更大且為 100 μm 或更小，特別是，0.5 μm 或更大且為 70 μm 或更小。

[0067] 本發明關於壓電性材料，其可為任何形式，諸如除陶瓷以外之粉末、單晶、膜、或漿體。

[0068] 當本發明壓電性材料作為在基板上形成之薄膜形式使用時，該壓電性材料可具有 200 nm 或更大且為 10 μm 或更小，特別是 300 nm 或更大且為 3 μm 或更小之厚度。具有 200 nm 或更大且為 10 μm 或更小之厚度的壓電性材料可提供足以作為壓電性元件之電機轉換功能。

[0069] 該膜可藉由任何方法堆疊。例如，可使用化學溶液沉積（CSD）、溶膠-凝膠法、金屬有機化學氣相沉積（MOCVD）、濺鍍、脈衝雷射沉積（PLD）、熱液合成、或氣溶膠沉積（AD）。特別是，可使用化學溶液沉積或濺鍍。化學溶液沉積或混合可容易形成具有大面積之膜。用於在其上形成本發明壓電性材料之基板可為沿著（001）平面或（110）平面裁切且拋光之單晶基板。使用沿著特定晶面裁切且拋光之單晶基板可使在該基板表面上形成的壓電性材料膜沿相同方向強力定向。

（壓電性元件）

[0070] 茲將描述本發明之壓電性元件。

[0071] 圖 1 為圖示本發明之壓電性元件的構造之實施態樣的示意圖。本發明之壓電性元件至少包括第一電極 1、壓電性材料構件 2 及第二電極 3。構成該壓電性材料構件 2 之壓電性材料為本發明之壓電性材料。

[0072] 本發明之壓電性材料的壓電性質可藉由製成至少具有第一電極及第二電極之壓電性元件來評估。該第一及第二電極為具有約 5 nm 至 10 μm 之厚度的傳導層。各電極可由壓電性元件中常用的任何材料製成。材料實例包括金屬，諸如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 及 Cu；及其化合物。

[0073] 第一及第二電極可各由該等材料中之任一者製成，或可各為由該等材料之二或多者製成之多層。該第一及第二電極可由不同材料製成。

[0074] 該第一及第二電極可藉由任何方法製造且可藉由例如烘烤金屬糊、濺鍍或氣相沉積而形成。該第一及第二電極可各圖案化成所希望形狀。

（極化）

[0075] 在壓電性元件中，極化軸可沿相同方向對準。具有沿相同方向對準之極化軸的壓電性元件具有增強之壓電常數。

[0076] 壓電性元件可藉由任何方法極化。極化處理可在大氣或聚矽氧油中進行。用於極化之溫度可為 60°C 至 150°C 。極化之最佳條件可視構成元件之壓電性材料的組成而稍微變化。用於極化處理所施加之電場可為 800 V/mm 至 2.0 kV/mm 。

（共振-反共振法）

[0077] 壓電性元件之壓電常數及機械品質因數可根據電子材料製造商協會標準（Electronic Materials Manufacturers Association Standard，JEITA EM-4501）從使用市售阻抗分析儀測量之共振頻率及反共振頻率計算來測定。下文將該方法稱為共振-反共振法。

（層狀壓電性元件）

[0078] 茲將描述本發明之層狀壓電性元件。

[0079] 本發明之層狀壓電性元件係由交替堆疊之壓電性材料層及包括至少一個內部電極層的電極層所構成。該壓電性材料層係由本發明之壓電性材料所製成。

[0080] 圖 2A 及 2B 係圖示本發明層狀壓電性元件之構造的實施態樣之示意橫斷面圖。本發明之層狀壓電性元件係由壓電性材料層 54 及包括內部電極層 55 之電極層所構成，該壓電性材料層及該層狀電極係交替堆疊。該壓電性材料層 54 係由本發明之壓電性材料所製成。該電極層除了內部電極層 55 之外尚可包括外部電極，諸如第一電

極 51 及第二電極 53。

[0081] 圖 2A 顯示具有由兩個壓電性材料層 54 與一個內部電極層 55 所構成之層狀結構的本發明之層狀壓電性元件的構造，該壓電性材料層 54 與一個內部電極層 55 係在第一電極 51 與第二電極 53 之間交替堆疊。壓電性材料層及內部電極層之數目無限制，且可如圖 2B 中所示般增加。圖 2B 中所示之層狀壓電性元件具有由九個壓電性材料層 504 及 8 個內部電極層 505 (505a 或 505b) 所構成的層狀結構，該等壓電性材料層 504 及內部電極層 505 係在第一電極 501 與第二電極 503 之間交替堆疊。該層狀壓電性元件包括用於使該等交替配置之內部電極層短路的外部電極 506a 及外部電極 506b。

[0082] 內部電極層 55，505、外部電極 506a，506b、第一電極 51，501 及第二電極 53，503 之大小及形狀不一定與壓電性材料層 54，504 相同，且可分成二或多件。

[0083] 內部電極層 55，505、外部電極 506a，506b、第一電極 51，501 及第二電極 53，503 為具有約 5 nm 至 10 μ m 之厚度的傳導層，且可由壓電性元件中常用的任何材料製成。材料實例包括金屬，諸如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 及 Cu；及其化合物。內部電極層 55，505 及外部電極 506a，506b 可各由該等材料中任一者或該等材料中之二或多者的混合物或合金製成，或可各為由該等材料中之二或多者

製成的多層。該等電極可由彼此不同之材料製成。

[0084] 內部電極層 55，505 含有 Ag 及 Pd，且 Ag 之含量 M1 對 Pd 之含量 M2 的重量比 M1/M2 可為 1.5 或更高且為 9.0 或更低。小於 1.5 之重量比 M1/M2 對該內部電極層提供高耐熱性，但因 Pd 組分之量增加而提高電極成本。反之，高於 9.0 之重量比 M1/M2 造成該內部電極層之低耐熱溫度而形成島狀內部電極層及使該表面不均勻。因此，從耐熱性及成本觀點來看，重量比 M1/M2 可為 2.0 或更高且為 5.0 或更低。

[0085] 從便宜電極材料之觀點來看，內部電極層 55，505 可含有 Ni 及 Cu 中之至少一者。在內部電極層 55，505 含有 Ni 及 Cu 中之至少一者的情況下，本發明之層狀壓電性元件可在還原氣氛下燒製。

[0086] 如圖 2B 所示，包括內部電極層 505 之複數個電極可彼此短路以調整驅動電壓之相位。例如，內部電極層 505a 及第一電極 501 可以外部電極 506a 短路。內部電極層 505b 及第二電極 503 可以外部電極 506b 短路。內部電極層 505a 及內部電極層 505b 可交替配置。電極間之短路可藉由任何形式進行。用於短路之電極或線路可配置在層狀壓電性元件之側面上。或者，電極可藉由配置在形成以通過壓電性材料層 504 之穿孔內部的傳導材料而短路。

（層狀壓電性元件之製造）

[0087] 本發明之層狀壓電性元件可以任何方法產

生。茲說明產生該層狀壓電性元件之方法的實例。該方法涉及步驟（A）將至少含有 Ba、Ca、Ti、Zr、及 Mn 之金屬化合物粉末分散以製備漿體；步驟（B）將該漿體配置在基底材料上以製備生壓胚；步驟（C）在該生壓胚上形成電極；及步驟（D）燒結該具備電極的生壓胚以形成層狀壓電性元件。

[0088] 在本說明書全文中，術語「粉末」欲意指固體晶粒之集合體，且可為含有 Ba、Ca、Ti、Zr、及 Mn 之晶粒的集合體，或可為含有任意元素之不同種類晶粒的集合體。

[0089] 步驟（A）中之金屬化合物粉末的實例包括 Ba 化合物、Ca 化合物、Ti 化合物、Zr 化合物及 Mn 化合物。Ba 化合物之可用實例包括氧化鋇、碳酸鋇、草酸鋇、乙酸鋇、硝酸鋇、鈦酸鋇、鋳酸鋇、及鈦酸鋳酸鋇。

[0090] Ca 化合物之可使用實例包括氧化鈣、碳酸鈣、草酸鈣、乙酸鈣、鈦酸鈣、鋳酸鈣、及鈦酸鋳酸鈣。

[0091] Ti 化合物之可使用實例包括氧化鈦、鈦酸鋇、鈦酸鋳酸鋇、及鈦酸鈣。

[0092] Zr 化合物之可使用實例包括氧化鋳、鋳酸鋇、鈦酸鋳酸鋇、及鋳酸鈣。

[0093] Mn 化合物之可使用實例包括碳酸錳、氧化錳、二氧化錳、乙酸錳及四氧化三錳。

[0094] 茲描述步驟（A）中製造漿體的範例方法。將金屬化合物粉末與 1.6 至 1.7 倍重量之溶劑混合。該溶劑

可為例如甲苯、乙醇、甲苯與乙醇之溶劑混合物、乙酸正丁酯或水。該混合物係在球磨機中混合 24 小時，然後於其中添加黏合劑及塑化劑。黏合劑之實例包括聚乙烯醇（PVA）、聚乙烯丁醛（PVB）及丙烯酸系樹脂。在使用 PVB 作為黏合劑之情況下，秤重使溶劑對 PVB 之重量比為例如 88：12 的 PVB。塑化劑之實例包括癸二酸二辛酯、酞酸二辛酯及酞酸二丁酯。在使用酞酸二丁酯作為塑化劑之情況下，該塑化劑之量與黏合劑之量相同。該混合物係再次使用球磨機混合隔夜，且調整溶劑與黏合劑之量以使漿體的黏度為 300 至 500 毫帕-秒。

[0095] 步驟（B）中之生壓胚為金屬化合物粉末、黏合劑及塑化劑的片形混合物。步驟（B）中之生壓胚可藉由例如片狀模製來製備。片狀模製可藉由例如刮刀法來進行。在刮刀法中，使用刮刀將漿體施加至基底材料上，並乾燥以形成片形生壓胚。作為基底材料，可使用例如 PET 膜。施加該漿體之 PET 膜的表面可經氟塗覆以使該生壓胚容易從該 PET 膜卸除。乾燥可為自然乾燥或熱風乾燥。該生壓胚可具有任何厚度，且可視層狀壓電性元件之厚度來調整。該生壓胚之厚度可藉由例如提高漿體的黏度而增加。

[0096] 在步驟（C）中，電極（即，內部電極層 505 及外部電極 506a，506b）可藉由任何方法製造，及可例如藉由烘烤金屬糊或藉由混合、氣相沉積、或印刷形成。為了降低驅動電壓，可製造壓電性材料層 504 以具有包含

小間距之小厚度。此種情況選擇形成包括壓電性材料層 504 之前驅物及內部電極層 505a, 505b 的層狀產物，然後燒製該層狀產物以同時燒製該壓電性材料層及該內部電極層。在此情況下，需要內部電極層之材料在燒結壓電性材料層 504 必要的溫度下不會導致形狀改變及傳導性降低。諸如 Ag、Pd、Au、Cu 或 Ni 等具有較低方式且比 Pt 便宜之金屬或其合金可用於內部電極層 505a, 505b 及外部電極 506a, 506b。外部電極 506a, 506b 可在層狀產物燒製之後提供。在此情況下，除了 Ag、Pd、Cu、及 Ni 之外，可使用 Al 或碳系電極材料。

[0097] 電極可藉由網版印刷形成。在網版印刷中，網版印刷板係放置於配置在基底材料上之生壓胚上，並使用抹刀通過該網版印刷板將金屬糊施加至該生壓胚上。該網版印刷板至少部分配備有網眼。因此，該金屬糊通過該網眼且施加至該生壓胚上。若該網版印刷板之網眼係具備圖案，可藉由使用該金屬糊將該圖案轉移至該生壓胚而將電極圖案化在該生壓胚上。

[0098] 在步驟 (C) 中形成電極之後，從該基底材料卸除該生壓胚。將一或複數個堆疊之生壓胚壓黏。壓黏之實例包括單軸壓製、冷液均壓及熱液均壓。熱液均壓可施加同向均勻壓力。較佳黏合可藉由在壓黏期間將溫度提高至黏合劑之玻璃轉化溫度附近的溫度而獲致。藉由堆疊複數個生壓胚並壓黏彼等可獲得所希望之厚度。例如，生壓胚可經由藉由堆疊 10 至 100 個生壓胚並在 50°C 至 80°C 下

以堆疊方向施加 10 至 60 MPa 之壓力 10 秒至 10 分鐘以供熱壓黏合而成層。複數個生壓胚可藉由將對準標記放置於電極而精確地堆疊。或者，生壓胚亦可藉由提供用於定位至該等生壓胚之穿孔而精確地堆疊。

[0099] 在步驟 (D) 中，生壓胚之燒結可在任何溫度下進行，及可在各化合物可反應且晶體充分生長的溫度下進行。例如，從將陶瓷晶粒直徑控制在 1 至 10 μm 之範圍的觀點來看，燒結溫度為 1200°C 或更高且為 1550°C 或更低，特別是 1300°C 或更高且為 1480°C 或更低。在此種溫度範圍內燒結之層狀壓電性元件顯示良好壓電性能。

[0100] 當主要由 Ni 構成的原材料係用於步驟 (C) 之電極時，步驟 (D) 應在容許大氣燒製的爐中進行。黏合劑係藉由在大氣中於 200°C 至 600°C 下的溫度燃燒予以移除，然後在還原氣氛中於 1200°C 至 1550°C 之溫度下燒結。此處，「還原氣氛」係指主要由氫 (H_2) 及氮 (N_2) 構成的氣體混合物。氫及氮之體積分率 ($\text{H}_2:\text{N}_2$) 可在 1:99 至 10:90 之範圍。該氣體混合物可含有氧。氧濃度為 10^{-12} Pa 或更高且為 10^{-4} Pa 或更低，特別是 10^{-8} Pa 或更高且為 10^{-5} Pa 或更低。氧濃度可以氧化銦型氧分析儀測量。使用 Ni 電極容許以便宜方式製造本發明之層狀壓電性元件。在例如還原氣氛中燒製之後，將溫度降至 600°C，且可在該氣氛（氧化氣氛）中進行氧化。然後從該燒製爐取出經燒結之壓胚，且將傳導性糊劑施加至內部電極層末端係露出的該元件裝配件側，然後乾燥以形成外部電

極。

（液體排出頭）

[0101] 茲將描述本發明之液體排出頭。

[0102] 本發明之液體排出頭至少包括具備壓電性元件或層狀壓電性元件之振動單元的液體室及與該液體室連通之排出口。

[0103] 圖 3A 及 3B 係圖示本發明液體排出頭之構造之實施態樣之示意圖。如圖 3A 及 3B 所示，本發明液體排出頭包括本發明之壓電性元件 101。壓電性元件 101 至少包括第一電極 1011、壓電性材料 1012 及第二電極 1013。壓電性材料 1012 係隨意地圖案化，如圖 3B 所示。

[0104] 圖 3B 為液體排出頭之示意圖。液體排出頭包括排出口 105、個別液體室 102、將該等個別液體室 102 連接至對應排出口 105 之連通孔 106、液體室隔間 104、共用液體室 107、膜片 103 及壓電性元件 101。圖 3B 中所示之壓電性元件 101 各具有矩形，但亦可具有諸如橢圓形、圓形或平行四邊形之任何形狀。通常，壓電性材料 1012 具有順著個別液體室 102 之形狀的形狀。

[0105] 茲參考圖 3A 詳細描述本發明液體排出頭中之壓電性元件 101 附近。圖 3A 係圖 3B 中所示之壓電性元件的寬度方向之橫斷面圖。壓電性元件 101 之橫斷面為矩形，但可為梯形或反梯形。

[0106] 於該圖式中，第一電極 1011 係用作下方電

極，以及第二電極 1013 係用作上方電極。該第一電極 1011 及第二電極 1013 之配置不限於此。例如，第一電極 1011 可用作下方電極或可用作上方電極。同樣的，第二電極 1013 可用作上方電極或可用作下方電極。此外，緩衝層 108 可配置在膜片 103 與下方電極之間。該等名稱差異係因製造裝置之方法差異所致，且該等情況任一者均可獲致本發明效果。

[0107] 在液體排出頭中，膜片 103 藉由壓電性材料 1012 之擴張及收縮而上下振動，並對個別液體室 102 中之液體施加壓力。結果，液體從排出口 105 排出。本發明之液體排出頭可用於列印機或可應用於電子裝置之製造。

[0108] 膜片 103 可具有 $1.0\ \mu\text{m}$ 或更大且為 $15\ \mu\text{m}$ 或更小，特別是 $1.5\ \mu\text{m}$ 或更大且為 $8\ \mu\text{m}$ 或更小之厚度。膜片可由任何材料製成。例如，該膜片可由 Si 製成。Si 可經硼或磷摻雜。此外，在該膜片上之緩衝層或電極層可為該膜片的一部分。緩衝層 108 可具有 $5\ \text{nm}$ 或更大且為 $300\ \text{nm}$ 或更小，特別是 $10\ \text{nm}$ 或更大且為 $200\ \text{nm}$ 或更小之厚度。排出口 105 具有 $5\ \mu\text{m}$ 或更大且為 $40\ \mu\text{m}$ 或更小（如同等圓形直徑）之尺寸。排出口 105 可為圓形或可具有星形、方形或三角形。

（液體排出裝置）

[0109] 茲將描述本發明之液體排出裝置。本發明之液體排出裝置包括轉移物體固持單元及液體排出頭。

[0110] 圖 4 及 5 中所示之噴墨記錄設備為本發明液體排出裝置的實例。圖 5 顯示圖 4 中所示之液體排出裝置（噴墨記錄設備）881 移除外部 882 至 885 及 887 的狀態。該噴墨記錄設備 881 包括用於自動饋送作為裝置主體 896 之轉移物體的記錄紙之自動饋送器 897。該噴墨記錄設備 881 另外包括三個用於將記錄紙從自動饋送器 897 輸送至預定記錄位置，然後將該記錄紙從該記錄位置輸送至噴出口 898 之部分。

[0111] 即，該噴墨記錄設備 881 是為轉移物體固持單元之輸送單元 899；用於進行記錄在被輸送至該記錄位置之記錄紙上的記錄位置之記錄單元 891 以及用於進行復位至記錄單元 891 之復位處理的復位單元 890。記錄單元 891 係配備容納本發明之液體排出頭且以往復運動在軌道上移動之運載器 892。

[0112] 在此種噴墨記錄設備中，運載器 892 在根據從電腦所發送之電子信號的軌道上滑動，且將驅動電壓施加電極以使配置在該等電極之間的壓電性材料位移。該壓電性材料之位移經由圖 3B 所示之膜片 103 而對個別液體室 102 施加壓力，從而使油墨從出口 105 排出以進行印刷。

[0113] 本發明之液體排出裝置可以高速均勻地排出液體，以及可縮小尺寸。

[0114] 上述實例為列印機，但本發明之液體排出裝置不只可用作噴墨記錄設備（諸如傳真機、多功能事務機

或影印機)，亦可用作工業用途之液體排出裝置。

[0115] 此外，使用者可視用途來選擇所希望之轉移物體。可使用其中液體排出頭相對於放置在用作固持單元的台上之轉移物體移動的構造。

（超音波馬達）

[0116] 茲將描述本發明之超音波馬達。本發明之超音波馬達至少包括含有壓電性元件或層狀壓電性元件之振動組件，及與該振動組件接觸之可移動組件。

[0117] 圖 6A 及 6B 係圖示本發明超音波馬達之構造的實施態樣之示意圖。圖 6A 顯示包括本發明之單板壓電性元件的超音波馬達。該超音波馬達包括振盪器 201、藉由彈簧（未圖示）所施加之壓力而與該振盪器 201 的滑動表面接觸之轉子 202，及與該轉子 202 整體配置之輸出軸 203。振盪器 201 係由金屬彈性環 2011、本發明之壓電性元件 2012 及用於接合該壓電性元件 2012 與彈性環 2011 之有機黏著劑（例如環氧樹脂或氰基丙烯酸酯黏著劑）2013 所組成。本發明之壓電性元件 2012 係由第一電極、第二電極（二者均未圖示）及配置於該等電極之間的壓電性材料所構成。

[0118] 當將相位差奇數倍 $\pi/2$ 之兩相 AC 電壓施加至本發明之壓電性元件時，在振盪器 201 中產生撓曲行進之波，且該振盪器 201 之滑動表面上的各點係以橢圓運動移動。被壓至該振盪器 201 之滑動表面的轉子 202 接收來自

該振盪器 201 的摩擦力而以與該等撓曲行進之波相反的方向旋轉。待驅動之物體（未圖示）係連接至輸出軸 203 並由該轉子 202 之轉動力驅動。

[0119] 施加至壓電性材料之電壓因橫向壓電效應而擴張及收縮該壓電性材料。當諸如金屬之彈性材料與該壓電性元件接觸時，該彈性材料因該壓電性材料之擴張及收縮而彎曲。此處所述之超音波馬達利用此原理。

[0120] 圖 6B 顯示包括具有層狀結構之壓電性元件的超音波馬達。振盪器 204 係由管狀金屬彈性體 2041 及配置在該等彈性體之間的層狀壓電性元件 2042 所組成。層狀壓電性元件 2042 係由複數個堆疊之壓電性材料層（未圖示）所構成，且包括在該等堆疊之壓電性材料層的外表面上之第一及第二電極以及在該等堆疊之壓電性材料層之間的內部電極層。金屬彈性體 2041 係以螺栓彼此連接，以固定其間之壓電性元件 2042 而形成振盪器 204。

[0121] 將不同相之 AC 電壓施加至層狀壓電性元件 2042 在振盪器 204 中兩個彼此成矩形之振動。結合這兩個振動以產生用於驅動振盪器 204 末端部分之圓形振動。振盪器 204 之上部部分配備有周圍凹槽以放大該用於驅動之振動的位移。

[0122] 轉子 205 係利用加壓彈簧 206 與振盪器 204 加壓接觸，以產生用於驅動之摩擦力。轉子 205 係由軸承以可旋轉方式支撐。

（光學設備）

[0123] 茲描述本發明之光學設備。本發明之光學設備包括包含超音波馬達之驅動單元。

[0124] 圖 7A 及 7B 係作為本發明光學設備之實施態樣的單透鏡反射式相機之可互換透鏡鏡筒的主要橫斷面圖。圖 8 係作為本發明光學設備之實施態樣的單透鏡反射式相機之可互換透鏡鏡筒的放大透視圖。固定鏡筒 712、直線引導鏡筒 713 及前透鏡群鏡筒 714 係固定至可拆卸相機座 711。該等鏡筒係可互換透鏡鏡筒之固定構件。

[0125] 直線引導鏡筒 713 配備有用於對焦透鏡 702 之光軸方向的前向引導凹槽 713a。在直徑方向突出至外部之凸輪滾子 717a 及 717b 係以軸向螺絲 718 固定至固持該對焦透鏡 702 之後透鏡群鏡筒 716。凸輪滾子 717a 配接於前向引導凹槽 713a。

[0126] 凸輪環 715 以可轉動方式配接於該直線引導鏡筒 713 之內周。藉由將固定在凸輪環 715 之滾子 719 配接於直線引導鏡筒 713 之周圍凹槽 713b，而將直線引導鏡筒 713 與凸輪環 715 之間的相對位移限制在光軸方向。凸輪環 715 係配備對焦透鏡 702 之凸輪凹槽 715a，且凸輪滾子 717b 亦配接於凸輪凹槽 715a。

[0127] 旋轉傳遞環 720 係配置在固定鏡筒 712 之外周側，且藉由滾珠座圈 727 固持以使其可在固定位置相對於固定鏡筒 712 轉動。旋轉傳遞環 720 具有從該旋轉傳遞環 720 徑向延伸之軸 720f，且驅動滾子 722 係由該軸

720f 以可轉動方式固持。驅動滾子 722 之大直徑部分 722a 係與手動對焦環 724 之座側端面 724b 接觸。驅動滾子 722 之小直徑部分 722b 係與連接構件 729 接觸。六個驅動滾子 722 係以等間距配置在旋轉傳遞環 720 之外周，且各驅動滾子係如上述配置。

[0128] 低摩擦片（墊圈構件）733 係配置在手動對焦環 724 之內徑部分，以固持在固定鏡筒 712 之座側端面 712a 與手動對焦環 724 之前側端面 724a 之間。低摩擦片 733 之外徑表面係呈環形，且配接於手動對焦環 724 之內徑部分 724c，且該手動對焦環 724 之內徑部分 724c 另外配接於固定鏡筒 712 之外徑部分 712b。低摩擦片 733 減少用於將手動對焦環 724 繞光軸相對於固定鏡筒 712 相對轉動之轉動環構件的摩擦。

[0129] 驅動滾子 722 之大直徑部分 722a 及手動對焦環之座側端面 724b 係藉由用於將超音波馬達 725 壓向透鏡前方的波狀墊圈 726 之力所致的壓力而彼此接觸。類似地，驅動滾子 722 之小直徑部分 722b 與連接構件 729 係藉由將超音波馬達 725 壓向透鏡前方的波狀墊圈 726 之力所造成的適當壓力而彼此接觸。波狀墊圈 726 係藉由墊圈 732 卡口連接至固定鏡筒 712 而受限免於朝座方向之移動。由波狀墊圈 726 所產生的彈簧力（偏力）係傳遞至超音波馬達 725，並進一步傳遞至驅動滾子 722，從而亦作為手動對焦環 724 加壓固定鏡筒 712 之座側端面 712a 的力。即，該手動對焦環 724 係結合成經由低摩擦片 733 加

壓至固定鏡筒 712 之座側端面 712a 的狀態。

[0130] 因此，當驅動超音波馬達 725 以藉由控制器（未圖示）相對於固定鏡筒 712 轉動時，由於連接構件 729 與驅動滾子 722 之小直徑部分 722b 摩擦接觸，故該驅動滾子 722 繞軸 720f 轉動。驅動滾子 722 繞軸 720f 轉動導致旋轉傳遞環 720 繞光軸轉動（自動對焦操作）。

[0131] 繞光軸之轉動力從手動操控輸入單元（未圖示）施加至手動對焦環 724 係如下進行。

[0132] 即，由於該手動對焦環 724 之座側端面 724b 係與該驅動滾子 722 之大直徑部分 722a 加壓接觸，驅動滾子 722 藉由摩擦力而繞軸 720f 轉動。驅動滾子 722 之大直徑部分 722a 繞軸 720f 之轉動使該旋轉傳遞環 720 繞光軸轉動。在此種場合，轉子 725c 與定子 725b 之摩擦固持力防止超音波馬達 725 轉動（手動對焦操作）。

[0133] 旋轉傳遞環 720 係配備兩個位於彼此相對之位置的對焦鍵 728。對焦鍵 728 配接在凸輪環 715 之末端部分形成的凹口 715b。因此，旋轉傳遞環 720 藉由自動對焦操作或手動對焦操作之繞光軸轉動係經由對焦鍵 728 而將轉動力傳遞至凸輪環 715 以繞光軸轉動該凸輪環。結果，因凸輪滾子 717a 與前向引導凹槽 713a 而使轉動受限的後透鏡群鏡筒 716 藉由凸輪滾子 717b 而沿凸輪環 715 之凸輪凹槽 715a 移動。如此，驅動對焦透鏡 702 以進行對焦操作。

[0134] 此處，已描述單透鏡反射式相機之可互換透

鏡筒作為本發明光學設備的實例。本發明可應用於具有在驅動單元中之超音波馬達的任何光學設備，諸如小型相機及電子靜物相機，而不論相機種類為何。

（振動裝置及除塵裝置）

[0135] 用於例如輸送或移除粒子、粉末或液滴的振動裝置廣泛用於電子設備。茲描述包括本發明壓電性元件之除塵裝置作為本發明振動裝置的實例。

[0136] 根據本發明之除塵裝置至少包括配備有壓電性元件或層狀壓電性元件之具有膜片的振動組件且具有移除黏附至該膜片表面之粉塵的功能。

[0137] 圖 9A 及 9B 圖示本發明除塵裝置之實施態樣的示意圖。除塵裝置 310 係由壓電性元件 330 及膜片 320 所構成。壓電性元件 330 可為本發明之層狀壓電性元件。該膜片 320 可由任何材料製成。當除塵裝置 310 用於光學裝置時，可使用透明材料或光反射材料作為膜片 320，且該膜片之透明單元及光反射單元為粉塵移除之標的。

[0138] 圖 10A 至 10C 係圖示圖 9A 及 9B 所示之壓電性元件的構造之示意圖。圖 10A 及 10C 圖示壓電性元件 330 之前面及後面，而圖 10B 圖示側面結構。如圖 9A 及 9B（圖 10A 至 10C）所示，該壓電性元件 330 係由壓電性材料 331、第一電極 332 及第二電極 333 構成。該第一電極 332 及該第二電極 333 分別配置在該管狀壓電性材料 331 之表面上以彼此相對。如圖 9A 及 9B 中所示之壓電性

元件，壓電性元件 330 可為本發明之層狀壓電性元件。在此種情況下，壓電性材料 331 具有交替配置之壓電性材料層與內部電極層的結構，且該等內部電極層與第一電極 332 或第二電極 333 交替地短路以對壓電性材料各層提供具有不同相位之驅動波形。圖 10C 中所示之壓電性元件 330 的第一電極 332 之面為第一電極面 336，而圖 10A 中所示之壓電性元件 330 的第二電極 333 之面為第二電極面 337。

[0139] 電極面係電極配置於其上之壓電性元件的面。例如，如圖 10A 至 10C 所示，第一電極 332 可延伸至第二電極面 337 附近。

[0140] 如圖 9A 及 9B 所示，壓電性元件 330 之第一電極面 336 係固定至膜片 320 之板面。藉由驅動壓電性元件 330 而在壓電性元件 330 與膜片 320 之間產生應力，以在該膜片中產生面外振動。本發明之除塵裝置 310 係用於藉由膜片 320 之面外振動而移除外來物質（諸如黏附於膜片 320 表面之粉塵）的裝置。術語「面外振動」係指膜片在光軸方向（即，在膜片之厚度方向）位移的彈性振動。

[0141] 圖 11 包括圖示本發明之除塵裝置 310 的振動原理之示意圖。圖 11(a) 顯示藉由將同相 AC 電壓施加至一對壓電性元件 330 來使膜片 320 中產生面外振動的狀態。構成該對壓電性元件 330 之壓電性材料的極化方向與該等壓電性元件 330 之厚度方向相同。除塵裝置 310 係藉由第七振動模式驅動。圖 11(b) 顯示藉由施加與該整壓

電性元件對 330 呈 180° 相反之相位的反相 AC 電壓而在膜片 320 中產生面外振動的狀態。除塵裝置 310 係藉由第六振動模式驅動。本發明之除塵裝置 310 可藉由適當使用至少兩種振動模式而有效去除黏附在膜片表面上之粉塵。

（攝像裝置）

[0142] 茲將描述本發明之攝像裝置。本發明之攝像裝置至少包括除塵裝置及攝像元件單元，且具有配置在該影像擷取元件單元之光接收表面側上的除塵裝置之膜片。圖 12 及 13 係圖示數位單透鏡反射式相機作為本發明攝像裝置之實施態樣的圖。

[0143] 圖 12 係從物體側觀看之相機主體 601 的前透視圖，該相機主體 601 係呈攝像透鏡單元移除之狀態。圖 13 係示意圖示圖示該相機內部之結構的放大圖，其用以描述本發明除塵裝置及攝像單元 400 周圍結構。

[0144] 將反光鏡箱 605 配置在圖 12 中所示的相機主體 601 中，且將主要反光鏡（快速復位反光鏡）606 配置在反光鏡箱 605 中。通過攝像透鏡之攝像光束被導引至反光鏡箱 605 中。主要反光鏡 606 可採相對於攝像光軸呈 45° 角固定以將攝像光束導引至五稜頂反光鏡（penta roof mirror）（未圖示）之方向的狀態，及固定在從攝像光束後退以將攝像光束導引至攝像元件（未圖示）之方向的位置之狀態。

[0145] 在圖 13 中，在用作相機主體之骨架的主體框

架 300 之物體側，反光鏡箱 605 及快門單元 200 係依此順序從物體側配置。此外，攝像單元 400 係配置在主體框架 300 之攝影師側。該攝像單元 400 係由除塵裝置之膜片及攝像元件單元構成。除塵裝置之膜片及攝像元件單元之光接收表面係配置在同一軸上。攝像單元 400 係定位於用於定位攝像透鏡單元之基底的座部分 602（圖 12）之夾鉗面，以使攝像元件單元之攝像面以預定距離與該夾鉗面成平行。

[0146] 本文中，已描述數位單透鏡反射式相機作為本發明攝像裝置之實例。該攝像裝置可為例如攝像透鏡可互換之相機，諸如不具反光鏡箱 605 之無反光鏡數位單透鏡相機。本發明亦可應用於需要移除黏附在特別是各種攝像裝置（諸如攝像單元可互換錄影機、影印機、傳真機及掃描器）或具有攝像裝置之電子電器設備的光學零件表面上之粉塵的任何設備。

（壓電性聲學組件）

[0147] 茲將描述本發明之壓電性聲學組件。本發明之壓電性聲學組件包括該壓電性元件及該層狀壓電性元件。壓電性聲學組件之實例包括揚聲器、蜂鳴器、麥克風及表面聲波（SAW）元件。圖 14 係包括本發明之壓電性聲學組件的電子設備之實施態樣的數位相機從前方觀看之透視概視圖。

（電子設備）

[0148] 茲描述本發明之電子設備。本發明之電子設備包括該壓電性元件及該層狀壓電性元件。

[0149] 圖 14 係本發明電子設備之實施態樣的數位相機主體 931 從前方觀看之透視概視圖。在主體 931 之前方配置光學裝置 901、麥克風 914、頻閃儀發光單元 909 及輔助照明單元 916。麥克風 914 係結合於該主體內部，因此以虛線表示。在該主體之麥克風 914 前方提供孔以從外部收集聲音。

[0150] 於該主體 931 上面上配置電源鈕 933、揚聲器 912、縮放槓桿 932 及釋放鈕 908 以供進行對焦操作。揚聲器 912 係結合於該主體 931 內部，因此以虛線表示。在該主體之揚聲器 912 前方提供孔以使聲音傳遞至外部。

[0151] 本發明之壓電性聲學組件係用於麥克風 914、揚聲器 912 及表面聲波元件中之至少一者。

[0152] 本文中，已描述數位相機作為本發明電子設備。本發明之電子設備亦可應用於具有各種壓電性聲學組件之電子設備，諸如放音機、錄音機、行動電話及資訊終端。圖 15 為圖示本發明之包括壓電性元件或層狀壓電性元件的電子設備之構造的示意圖。示於圖 15 之本發明的電子設備實例包括本發明之壓電性元件或層狀壓電性元件，且包括將電力輸入該壓電性元件或層狀壓電性元件或從該壓電性元件或層狀壓電性元件提取電力的電路。將電力輸入該壓電性元件或層狀壓電性元件容許表示因逆壓電

效果所致的功能。反之，從該壓電性元件或層狀壓電性元件提取電力容許偵測電信號或提取由直接壓電效果所致的能量。

[0153] 如上述，本發明壓電性元件或層狀壓電性元件可適當地應用於液體排出頭、液體排出裝置、超音波馬達、光學設備、振動裝置、除塵裝置、攝像裝置、壓電性聲學組件及電子設備。

[0154] 使用本發明壓電性元件或層狀壓電性元件可提供具有與使用含鉛之壓電性元件的情況相等或更高噴嘴密度及排出速率的液體排出頭。

[0155] 使用本發明液體排出頭可提供具有與使用含鉛之壓電性元件的情況相等或更高排出速率及排出精確度的液體排出裝置。

[0156] 使用本發明壓電性元件或層狀壓電性元件可提供具有與使用含鉛之壓電性元件的情況相等或更高驅動功率及耐久性的超音波馬達。

[0157] 使用本發明超音波馬達可提供具有與使用含鉛之壓電性元件的情況相等或更高耐久性及操作精確度之光學設備。

[0158] 使用本發明壓電性元件或層狀壓電性元件可提供具有與使用含鉛之壓電性元件的情況相等或更高振動能力及耐久性的振動裝置。

[0159] 使用本發明振動裝置可提供具有與使用含鉛之壓電性元件的情況相等或更高除塵效率及耐久性之除塵

裝置。

[0160] 使用本發明除塵裝置可提供具有與使用含鉛之壓電性元件的情況相等或更高除塵功能之攝像裝置。

[0161] 使用包括本發明壓電性元件或層狀壓電性元件之壓電性聲學組件可提供具有與使用含鉛之壓電性元件的情況相等或更高發音能力的電子設備。

[0162] 本發明壓電性材料不僅可用於液體排出頭及馬達，亦可用於諸如超音波振動器、壓電致動器、壓電感測器及鐵電記憶體。

[實施例]

[0163] 茲藉由實施例更明確描述本發明壓電性材料及壓電性元件，但本發明不限於以下實施例。

[實施例 1]

[0164] 如下秤重對應於以下式 (1) 表示之組成的原材料： $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ，其中 x 為 0.87， y 為 0.88，且 x/y 為 0.99，即， $(\text{Na}_{0.87}\text{Ba}_{0.12})(\text{Nb}_{0.88}\text{Ti}_{0.12})\text{O}_3$ 。

[0165] 原材料碳酸鈉 (Na_2CO_3 ，純度：99.9%或更高)、氧化鈮 (Nb_2O_5 ，純度：99%，平均晶粒直徑：1000 nm)、及鈦酸鋇 (BaTiO_3 ，純度：99.9%或更高，平均晶粒直徑：100 nm) 係以產生組成 $(\text{Na}_{0.87}\text{Ba}_{0.12})(\text{Nb}_{0.88}\text{Ti}_{0.12})\text{O}_3$ 之 Na、Ba、Nb、及 Ti 的比秤重。秤重氧化鎳 ($\text{Ni}(\text{II})\text{O}$ ，純度：99.9%，平均晶粒直徑：7000 nm) 以使 Ni 之

含量根據 1 莫耳該組成 $(\text{Na}_{0.87}\text{Ba}_{0.12})(\text{Nb}_{0.88}\text{Ti}_{0.12})\text{O}_3$ 計為 0.005 莫耳。同樣地，秤重氧化錳 $(\text{Mn}(\text{IV})\text{O}_2)$ ，純度：99.9%) 以使 Mn 之含量為 0.005 莫耳，且秤重氧化鎂 (MgO) ，純度：99.99%或更高) 以使 Mg 之含量為 0.001 莫耳。該等經秤重之粉末及乙醇係使用球磨機濕式混合 24 小時。從該球磨機取出混合物漿體，並在 80°C 下加熱以移除乙醇而製備混合之原材料粉末。然後在大氣中於 900°C 下加熱該混合之原材料粉末 3 小時以提供經煅燒粉末。將該經煅燒粉末粉碎，並將相對於該經煅燒粉末之重量為 3 重量%的量之聚乙烯丁醛 (PVB) 黏合劑添加至該經煅燒粉末以供粒化。以該經粒化粉末填充模具，並在 200 MPa 之壓力下將該經粒化粉末壓製成具直徑為 17 mm 且厚度為約 1 mm 之生壓胚。所得之生壓胚係在大氣中於 1200°C 下加熱 6 小時作為燒製程序，以提供作為陶瓷樣本的本發明之壓電性材料。

[0166] 該壓電性材料之組成係藉由感應耦合電漿 (ICP) 原子發射光譜法評估。結果展示此實施例之壓電性材料主要由以 $(\text{Na}_{0.84}\text{Ba}_{0.12})(\text{Nb}_{0.88}\text{Ti}_{0.12})\text{O}_3$ 表示之金屬氧化物構成，且根據 1 莫耳之該主要組分計含有 0.005 莫耳之 Ni、0.005 莫耳之 Mn、及 0.001 莫耳之 Mg。Pb、K、及 Co 之含量根據 1 莫耳之該壓電性材料計各少於 1000 ppm。在該實施例中，燒結後之組成物實質上與藉由在 1200°C 進行燒製之秤重組成物相同。即使 Na 之量因熱處理而減少，可藉由根據該程序中之減量來增加

鈉化合物的量而獲得具有目標組成的陶瓷樣本。

[0167] 構成該壓電性材料之晶粒的平均等效圓直徑及相對密度經評估且分別為 $2.5\ \mu\text{m}$ 及 97%。該等晶粒主要係以偏光顯微鏡觀察，但小晶粒之晶粒直徑係以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 指定。平均等效圓直徑係藉由該等觀察影像之影像處理計算。相對密度係藉由阿基米德法 (Archimedes's method) 評估。

[0168] 隨後，將壓電性材料拋光至約 $0.5\ \text{mm}$ 之厚度。該樣本之經拋光表面於室溫 (27°C) 下的 X 射線繞射證實該陶瓷樣本之主要相為鈣鈦礦型結構，且未偵測到其他相的繞射。

[0169] 隨後，製造本發明之壓電性元件。為了移除該經拋光壓電性材料內部的應力及在該材料表面上之有機組分，於大氣中在 400°C 下加熱該壓電性材料 30 分鐘。藉由 DC 濺鍍在該經熱處理壓電性材料各表面上形成具有 $400\ \text{nm}$ 厚度的金屬電極。在各電極及陶瓷之間形成具有 $30\ \text{nm}$ 之厚度的鈦黏著層。將所得之具備電極的陶瓷裁成 $10\times 2.5\times 0.5\ \text{mm}$ 之條狀本發明壓電性元件。

(實施例 2 至 10)

[0170] 實施例 2 至 10 之壓電性材料及壓電性元件係如實施例 1 般製造，惟目標組成係如表 1 中所示者。如實施例 1 般評估該等壓電性材料之組成，並確認與表 1 中所示之組成相同。在表 1 中，x 表示 Na 之莫耳比，y 表示

Nb 之莫耳比，z 表示 Ni 之莫耳比，w 表示 Mn 之莫耳比，且 α 表示 Mg 之莫耳比。Pb、K、及 Co 之含量未示於該表，但在根據各實施例中 1 莫耳之該壓電性元件計係低於 1000 ppm。

[0171] 實施例 2 至 10 之壓電性材料的平均等效圓直徑及相對密度亦如實施例 1 般評估。每一平均等效圓直徑係在 0.5 μm 或更大且為 20 μm 或更小之範圍，最小平均等效圓直徑為實施例 9 之壓電性材料的平均等效圓直徑，且最大平均等效圓直徑為實施例 10 之壓電性材料的平均等效圓直徑。每一相對密度係在 93%至 99%之範圍，最小相對密度為實施例 10 之壓電性材料的相對密度，且最大相對密度為實施例 3 之相對密度。

[0172] 實施例 2 至 10 之壓電性材料係如實施例 1 般拋光，且在室溫下對經拋光之表面進行 X 射線繞射測量。每一壓電性材料之主要相均為鈣鈦礦型結構，且未偵測到其他相的繞射。

（燒製溫度之影響）

[0173] 當實施例 1 至 10 之壓電性材料的燒製溫度改變成 1160 $^{\circ}\text{C}$ 時，獲得實質上相同的壓電性材料，然而 1100 $^{\circ}\text{C}$ 之燒製溫度提供在一些組成中具有低於 93%相對密度的壓電性材料。1250 $^{\circ}\text{C}$ 之燒製溫度提供在一些組成中具有大於 30 μm 的平均等效圓直徑之壓電性材料。

(對照例 1 至 7)

[0174] 對照例 1 至 7 之陶瓷及元件係如實施例 1 般製造。目標組成係示於表 1。如實施例 1 之陶瓷的評估證實該等陶瓷具有表 1 所示之組成。

[0175] 對照例 1 至 7 之陶瓷的平均等效圓直徑及相對密度亦如實施例 1 般評估。每一陶瓷具有在 0.5 至 20 μm 之範圍的平均等效圓直徑以及在 93%至 99%之範圍的相對密度。

[0176] 對照例 1 至 7 之陶瓷係如實施例 1 般拋光，且在室溫下對經拋光之表面進行 X 射線繞射測量。在對照例 1 至 3、6、及 7 之陶瓷中，主要相為鈣鈦礦型結構，且未偵測到其他相。然而，在對照例 4 及 5 之陶瓷中，雖然觀察到鈣鈦礦型結構之繞射峰，但亦觀察到繞射峰未識別之具有約九分之一的強度之任何結構。

[0177]

[表 1]

樣本	(Na _x Ba _{1-y})(Nb _y Ti _{1-y})O ₃ (1莫耳)			Ni(莫耳)	Mn(莫耳)	Mg(莫耳)
	x	y	x/y	z	w	a
實施例 1	0.87	0.88	0.99	0.005	0.005	0.001
實施例 2	0.85	0.88	0.97	0.005	0.005	0.005
實施例 3	0.84	0.88	0.95	0.005	0.002	0.010
實施例 4	0.87	0.88	0.99	0.005	0.002	0.020
實施例 5	0.83	0.85	0.98	0.002	0.004	0.010
實施例 6	0.83	0.85	0.98	0.010	0.004	0.010
實施例 7	0.85	0.85	1.00	0.020	0.002	0.010
實施例 8	0.83	0.85	0.98	0.050	0.001	0.010
實施例 9	0.89	0.90	0.99	0.005	0	0.010
實施例 10	0.95	0.95	1.00	0	0.005	0.010
對照例 1	0.82	0.88	0.93	0.005	0	0
對照例 2	0.87	0.88	0.99	0	0.005	0.050
對照例 3	0.88	0.88	1.00	0	0	0.020
對照例 4	0.93	0.95	0.98	0.060	0.005	0.010
對照例 5	0.83	0.85	0.98	0.005	0.010	0.010
對照例 6	0.85	0.80	1.06	0.010	0	0.005
對照例 7	0.97	0.97	1.00	0.010	0	0.005

(壓電性材料之特性評估(電阻率、居里溫度、鐵電性、及壓電性))

[0178] 以半導體參數分析儀評估實施例 1 至 10 中所製備之壓電性元件以及對照例 1 至 7 中所製備之元件的電阻率。於室溫 (27°C) 下藉由在經配置以彼此面對面之元件的兩個電極之間施加 10 V 的 DC 電壓並在從該施加起 20 秒之後的漏電流來測定電阻率。1.0×10⁹ ohm-cm 或更高，特別是 3.0×10¹⁰ ohm-cm 或更高之電阻率意謂著該壓電性元件供實際使用的充足絕緣性質。實施例 1 至 10 之壓電性元件具有在 9.0×10¹⁰ 至 2.0×10¹² ohm-cm 之範圍的

電阻率。對照例 1 至 3、6、及 7 之元件具有在 4.0×10^9 至 1.0×10^{11} ohm-cm 之範圍的電阻率。對照例 4 及 5 之元件具有大漏電流且具有低於 1×10^5 ohm-cm 之電阻率。

[0179] 以改變實施例 1 至 10 中所製備之壓電性元件以及對照例 1 至 7 中所製備之元件之溫度來測量相對介電常數變化，而各元件之居里溫度測定為顯示歸因於四方結構至立方結構之相轉變所致的最大相對介電常數之溫度。實施例 1 至 10 之壓電性元件以及對照例 1 至 3 及 7 的元件均具有適於元件實際使用之 160°C 或更高的居里溫度，然而對照例 4 及 5 之元件具有大漏電流而不符合該等居里溫度。對照例 6 之元件具有 60°C 之低居里溫度。

[0180] 在評估鐵電性質及壓電性質之前，將實施例 1 至 10 中所製備之壓電性元件以及對照例 1 至 7 中所製備之元件極化。更明確地說，在維持於 150°C 之油浴中將 5 kV/mm 之電壓施加至樣本為時 30 分鐘，並在施加該電壓的同時將該樣本冷卻至室溫。對照例 4 至 6 之元件在 150°C 下具有大洩電流，從而防止極化，因此未進行隨後的鐵電性及壓電性質評估。

[0181] 為了判斷實施例 1 至 10 中所製備之壓電性元件以及對照例 1 至 3 及 7 中所製備之元件在實際電場中是否具有鐵電性，在室溫 (27°C) 下測量極化電場磁滯。在特定溫度區中顯示鐵電性的材料亦可用於記憶體元件。關於判斷為具有鐵電性之元件，計算矯頑電場及內部電場，並比較該等場的大小。更明確地說，極化量係於將 AC 電

場（三角波）施加至本發明之壓電性元件時測量。該 AC 電場具有 10 至 100 Hz 之頻率，且該電場的最大強度為 ± 45 kV/cm。矯頑電場可從極化電場曲線中自發性極化從負逆轉為正時之電場強度（ $+E_c$ ）以及自發性極化從正逆轉為負時之電場強度（ $-E_c$ ）計算。內部電場係計算為 $+E_c$ 與 $-E_c$ 之平均值（從原點起沿電場軸偏移的量，且當 $-E_c$ 之絕對值大時為負值）。實施例 1 至 10 之壓電性元件以及對照例 1 至 3 及 7 之元件具有顯示根據外部電場的自發性極化之逆轉的鐵電性。矯頑電場之強度（ $(+E_c \text{ 之絕對值}) + (-E_c \text{ 之絕對值}) / 2$ ）具有隨 Mg 含量而提高的傾向。內部電場具有隨 Mg 含量之負方向提高的傾向。特別是，實施例 3 至 10 之壓電性元件具有 16.0 kV 或更高之矯頑電場以及 -2.0 kV/cm 或更低之內部電場。

（壓電常數及機械品質因數之比較）

[0182] 實施例 1 至 10 中所製備之壓電性元件以及對照例 1 至 3 及 7 中所製備之元件的壓電常數（ d_{31} ）及機械品質因數（ Q_m ）係藉由共振-反共振法測量。測量結果係示於表 2。

[0183] 各樣本之壓電常數（ d_{33} ）係使用 Berlincourt 法原理以 d_{33} 計測量。

[0184]

[表 2]

樣本	壓電常數 $ d_{31} $ (pm/V)	機械品質因數 Q_m
實施例 1	55	500
實施例 2	56	570
實施例 3	60	560
實施例 4	60	550
實施例 5	55	570
實施例 6	54	570
實施例 7	57	530
實施例 8	59	530
實施例 9	54	520
實施例 10	51	560
對照例 1	36	230
對照例 2	27	480
對照例 3	10	380
對照例 7	20	440

[0185] 每一實施例 1 至 10 之壓電性元件具有令人滿意的壓電常數 (d_{31}) 及機械品質因數 (Q_m)，且具有使用 Berlincourt 法原理以 d_{33} 計測量為 150 pC/N 或更高之壓電常數 (d_{33})。

[0186] 根據 1 莫耳作為主要組分的金屬氧化物計為 0.001 莫耳或更大且為 0.020 莫耳或更少之量的含 Ni 及含 Mg 之實施例 1 至 9 的壓電性元件各具有 54 pm/V 或更高之壓電常數 (d_{31})。

[0187] 根據 1 莫耳作為主要組分的金屬氧化物計為

0.005 莫耳或更大且為 0.020 莫耳或更少之量的各含 Mn 及含 Mg 之實施例 2 至 8 及 10 的壓電性元件各具有 530 或更高之機械品質因數。

[0188] 對照例 1 之元件的壓電性材料不含 Mg，從而具有低機械品質因數，且只含少量 Na，從而具有小壓電常數 (d_{31})。

[0189] 上述結果證實壓電性材料中存在 Mn 及 Ni 之至少一者及存在 Mg 促成高壓電性質與高機械品質因數 (Q_m) 之間的相容性。

[0190] 反之，對照例 2 之元件的壓電性材料含有過量 Mg 且具有低壓電常數 (d_{31})。

[0191] 即，對照例 2 指出，即使壓電性材料主要由以與實施例 1 中 ($\text{Na}_{0.87}\text{Ba}_{0.12}$) ($\text{Nb}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}$) O_3 相同組成式所表示的組分構成且含有適當量之 Mn 組分，過量 Mg 仍會降低壓電常數。

[0192] 對照例 3 之元件的壓電性材料不含 Ni 與 Mn 二者，從而具有小壓電常數 (d_{31})。

[0193] 對照例 4 之元件的壓電性材料含有過量 Ni 且具有大漏電流，其防止壓電性質之評估。

[0194] 對照例 5 之元件含有過量 Mn 且具有大漏電流，其防止壓電性質之評估。

[0195] 對照例 6 之元件的壓電性材料具有過小 y 值 (Nb 組分比) 且具有低居里溫度，此防止壓電性質之評估。

[0196] 實施例 7 之元件具有過大 y 值 (Nb 組分比) 且具有小壓電常數 (d_{31})。

[實施例 11]

[0197] 對應於實施例 3 之原材料係如下秤重。

[0198] 如實施例 3 般製備原材料粉末，且係使用球磨機濕式混合 24 小時以脫水。於該混合之原材料粉末添加 PVB 黏合劑，然後混合之。以刮刀法將該混合物形成具有 50 μm 厚度之生片材。

[0199] 將用於內部電極層之傳導性糊劑印刷於該生片材上。作為傳導性糊劑，使用 Ag70%-Pd30% (Ag/Pd = 2.33) 合金糊劑。堆疊九個各具備該傳導性糊劑之生片材以提供層狀產物。該層狀產物係在 1160°C 下燒製 5 小時以獲得經燒結壓胚。將該經燒結壓胚裁切成 10×2.5 mm 之尺寸。然後拋光側面，並藉由濺鍍 Au 來形成一對用於交替地短路該等內部電極層的外部電極 (第一電極及第二電極)，而產生如圖 2B 所示之層狀壓電性元件。

[0200] 該層狀壓電性元件之內部電極層的觀察揭露出作為電極材料之 Ag-Pd 及壓電性材料係交替形成。

[0201] 在評估壓電性之前，將該層狀壓電性元件極化。更明確地說，在油浴中將該樣本加熱至 150°C，在第一及第二電極之間施加 2 kV/mm 之電壓為時 30 分鐘，並在施加該電壓的同時將該樣本冷卻至室溫。

[0202] 所得之層狀壓電性元件之壓電性評估證實該

元件具有與實施例 3 之壓電性材料相等的充足絕緣性質及令人滿意的壓電性質。

〔實施例 12〕

[0203] 圖 3A 及 3B 所顯示之液體排出頭係使用實施例 3 之壓電性元件製造。確認油墨根據輸入電信號排出。

〔實施例 13〕

[0204] 圖 4 中所顯示之液體排出裝置係使用實施例 12 之液體排出頭製造。確認油墨根據輸入電信號排出。

〔實施例 14〕

[0205] 圖 6A 中顯示之超音波馬達係使用實施例 3 之壓電性元件製造。確認該馬達根據 AC 電壓之施加而旋轉。

〔實施例 15〕

[0206] 圖 7A 及 7B 中所顯示之光學設備係使用實施例 14 之超音波馬達製造。確認根據 AC 電壓之施加的自動對焦操作。

〔實施例 16〕

[0207] 圖 9A 及 9B 所顯示之除塵裝置係使用實施例 3 之壓電性元件製造。藉由施加 AC 電壓確認對於分散塑

膠珠之令人滿意的除塵效率。

〔實施例 17〕

[0208] 圖 12 所顯示之攝像裝置係使用實施例 16 之除塵裝置製造。在該裝置之操作當中，令人滿意地移除攝像單元之表面上的粉塵，以提供無粉塵瑕疵之影像。

〔實施例 18〕

[0209] 圖 3A 及 3B 所顯示之液體排出頭係使用實施例 11 之層狀壓電性元件製造。確認油墨根據輸入電信號排出。

〔實施例 19〕

[0210] 圖 4 中所顯示之液體排出裝置係使用實施例 18 之液體排出頭製造。確認油墨根據輸入電信號排出。

〔實施例 20〕

[0211] 圖 6B 中顯示之超音波馬達係使用實施例 11 之層狀壓電性元件製造。確認該馬達根據 AC 電壓之施加而旋轉。

〔實施例 21〕

[0212] 圖 7A 及 7B 中所顯示之光學設備係使用實施例 20 之超音波馬達製造。確認根據 AC 電壓之施加的自

動對焦操作。

〔實施例 22〕

[0213] 圖 9A 及 9B 所顯示之除塵裝置係使用實施例 11 之層狀壓電性元件製造。藉由施加 AC 電壓確認對於分散塑膠珠之令人滿意的除塵效率。

〔實施例 23〕

[0214] 圖 12 所顯示之攝像裝置係使用實施例 22 之除塵裝置製造。在該裝置之操作當中，令人滿意地移除攝像單元之表面上的粉塵，以提供無粉塵瑕疵之影像。

〔實施例 24〕

[0215] 圖 14 中所示之壓電性聲學組件及電子設備係使用實施例 11 之層狀壓電性元件製造。確認根據 AC 電壓之施加的揚聲器操作。

〔實施例 25〕

[0216] 圖 14 中所示之壓電性聲學組件及電子設備係使用實施例 3 之壓電性元件製造。確認根據 AC 電壓之施加的揚聲器操作。

[0217] 雖然已參考範例實施態樣描述本發明，但應瞭解本發明不限於所揭示之範例實施態樣。以下申請專利範圍應符合最廣義解釋以包括所有此等修改及等效結構及

功能。

〔產業利用性〕

[0218] 本發明之壓電性材料即使在高環境溫度下亦表現令人滿意的壓電性。此外，由於該壓電性材料不含鉛，故環境負荷低。因此，本發明壓電性材料可用於各種包括大量壓電性材料之設備，諸如液體排出頭、超音波馬達及除塵裝置而不會造成任何問題。

【符號說明】

[0219]

1、1011、332、51、501：第一電極

2：壓電性材料構件

3、1013、333、53、503：第二電極

101、330、2012：壓電性元件

102：個別液體室

103、320：膜片

104：液體室隔間

105：排出口

106：連通孔

107：共用液體室

108：緩衝層

1012、331：壓電性材料

201、204：振盪器

202、205：轉子
203：輸出軸
206：彈簧
2011：彈性環
2013：有機黏著劑
2041：金屬彈性體
2042：層狀壓電性元件
310：除塵裝置
336：第一電極面
337：第二電極面
54、504：壓電性材料層
55、505a、505b：內部電極層
56：層狀產物
506a、506b：外部電極
601：相機主體
602：座部分
605：反光鏡箱
606：主要反光鏡
200：快門單元
300：主體框架
400：攝像單元
702：對焦透鏡
711：可拆卸相機座
712：固定鏡筒

- 713：直線引導鏡筒
- 713a：前向引導凹槽
- 713b：周圍凹槽
- 714：前透鏡群鏡筒
- 715：凸輪環
- 715a：凸輪凹槽
- 715b：凹口
- 716：後透鏡群鏡筒
- 717a、717b：凸輪滾子
- 718：軸向螺絲
- 719：滾子
- 720：旋轉傳遞環
- 720f：軸
- 722：驅動滾子
- 722a：大直徑部分
- 722b：小直徑部分
- 724：手動對焦環
- 724a：前側端面
- 724b：座側端面
- 724c：內徑部分
- 725：超音波馬達
- 726：波狀墊圈
- 727：滾珠座圈
- 728：對焦鍵

- 729：連接構件
- 732：墊圈
- 733：低摩擦片
- 881：液體排出裝置
- 882-885、887：外部
- 890：復位單元
- 891：記錄單元
- 892：運載器
- 896：裝置主體
- 897：自動饋送器
- 898：噴出口
- 899：輸送單元
- 901：光學裝置
- 908：釋放鈕
- 909：頻閃儀發光單元
- 912：揚聲器
- 914：麥克風
- 916：輔助照明單元
- 931：主體
- 932：縮放槓桿
- 933：電源鈕

申請專利範圍

1. 一種壓電性材料，其包含：

以式（1）所表示之鈣鈦礦型金屬氧化物：

$(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 作為主要組分，

其中 x 為 0.83 或更大且為 0.95 或更小， y 為 0.85 或更大且為 0.95 或更小，且 x/y 為 0.95 或更大且為 1.05 或更小；

Mn 組分及 Ni 組分中至少一者；及

Mg 組分，

其中

Ni 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0 莫耳或更多且為 0.050 莫耳或更少，且 Mn 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0 莫耳或更多且為 0.005 莫耳或更少，條件係 Mn 之含量及 Ni 之含量不同時為 0 莫耳；且

Mg 之含量根據 1 莫耳之該鈣鈦礦型金屬氧化物計為 0.001 莫耳或更多且為 0.020 莫耳或更少。

2. 如申請專利範圍第 1 項之壓電性材料，其中該壓電性材料具有含平均等效圓直徑為 $0.5\ \mu\text{m}$ 或更大且為 $20\ \mu\text{m}$ 或更小之晶粒。

3. 一種產生如申請專利範圍第 1 項之壓電性材料的方法，該方法包括：

燒製至少含有 Na、Nb、Ba、Ti、及 Mg 且含有 Mn 及 Ni 中至少一者的原材料粉末之步驟，其中

該原材料粉末中所含的 Na 對 Nb 之莫耳比為 0.95 或更大且為 1.10 或更小。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該燒製溫度為 1200°C 或更低。

5. 一種壓電性元件，其至少包含：

第一電極；

壓電性材料構件；及

第二電極，其中

該壓電性材料構件係由如申請專利範圍第 1 項之壓電性材料所製成。

6. 一種層狀壓電性元件，其包含：

複數個壓電性材料層；及

複數個電極層，其包括至少一個內部電極層，其中

該壓電性材料層及該電極層係交替堆疊；及

該壓電性材料層係由如申請專利範圍第 1 項之壓電性材料製成。

7. 如申請專利範圍第 6 項之層狀壓電性元件，其中該內部電極層含有 Ag 對 Pd 之重量比為 1.5 或更大且為 9.0 或更小的 Ag 及 Pd。

8. 如申請專利範圍第 6 項之層狀壓電性元件，其中該內部電極層含有 Ni 及 Cu 中至少一者。

9. 一種液體排出頭，其至少包含：

液體室，其包括包含如申請專利範圍第 5 項之壓電性元件或如申請專利範圍第 6 項之層狀壓電性元件的振動單

元；及

排出口，其與該液體室連通。

10. 一種液體排出裝置，其包含：

轉移物體固持單元；及

如申請專利範圍第 9 項之液體排出頭。

11. 一種超音波馬達，其至少包含：

振動組件，其包括如申請專利範圍第 5 項之壓電性元件或如申請專利範圍第 6 項之層狀壓電性元件；及

與該振動組件接觸之可移動組件。

12. 一種光學設備，其包含：

驅動單元，其包括如申請專利範圍第 11 項之超音波馬達。

13. 一種振動裝置，其包含：

振動組件，其包括具備如申請專利範圍第 5 項之壓電性元件或如申請專利範圍第 6 項之層狀壓電性元件的膜片。

14. 一種除塵裝置，其包含：

包括如申請專利範圍第 13 項之振動裝置的振動單元。

15. 一種攝像裝置，其至少包含：

如申請專利範圍第 14 項之除塵裝置；及

攝像元件單元，其中

該除塵裝置具有在該攝像元件單元之光接收表面側的膜片。

16. 一種壓電性聲學組件，其包含：

如申請專利範圍第 5 項之壓電性元件或如申請專利範圍第 6 項之層狀壓電性元件；及
電路。

17. 一種電子設備，其包含：

如申請專利範圍第 5 項之壓電性元件或如申請專利範圍第 6 項之層狀壓電性元件。

圖 式

圖 1

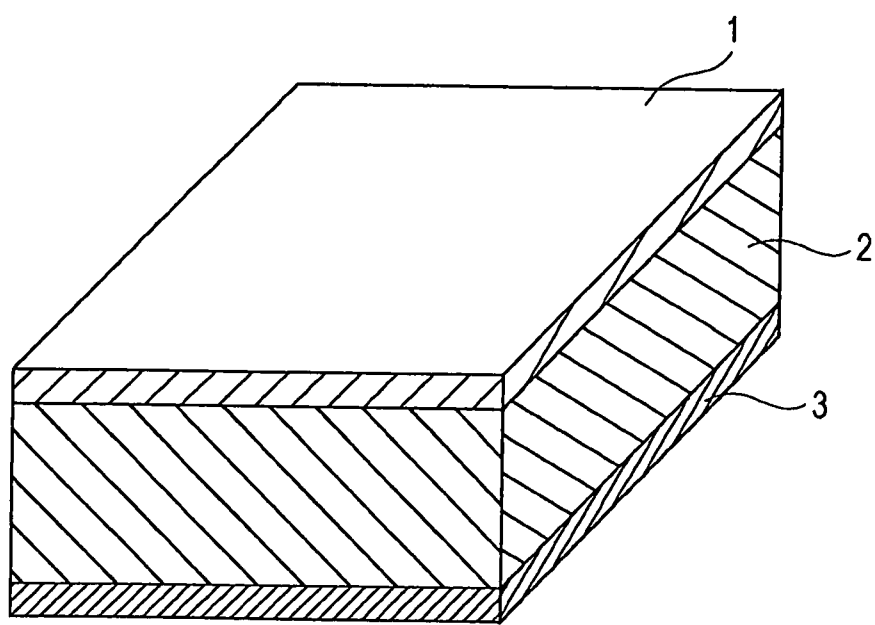


圖 2A

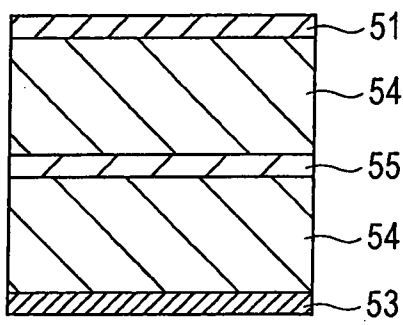


圖 2B

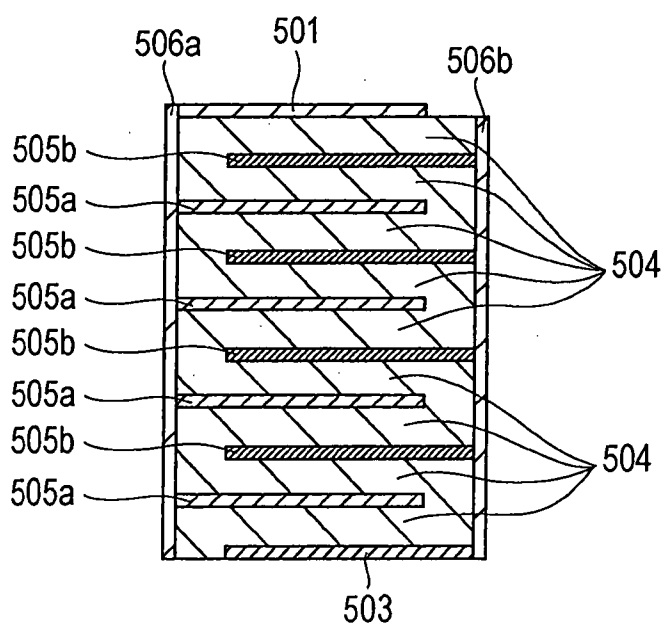


圖 3A

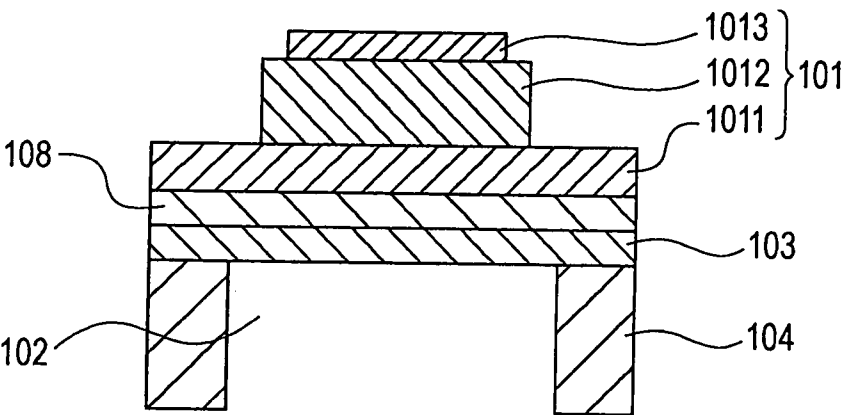


圖 3B

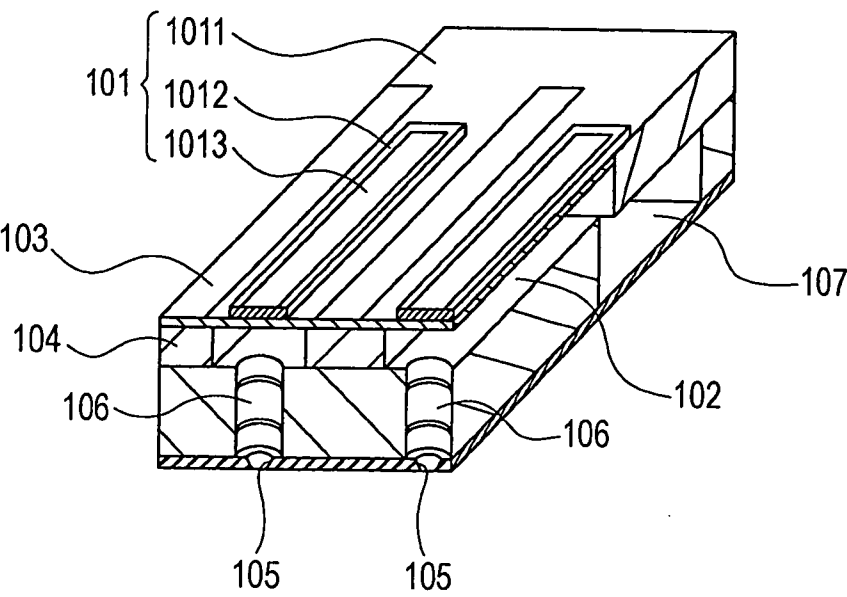


圖 4

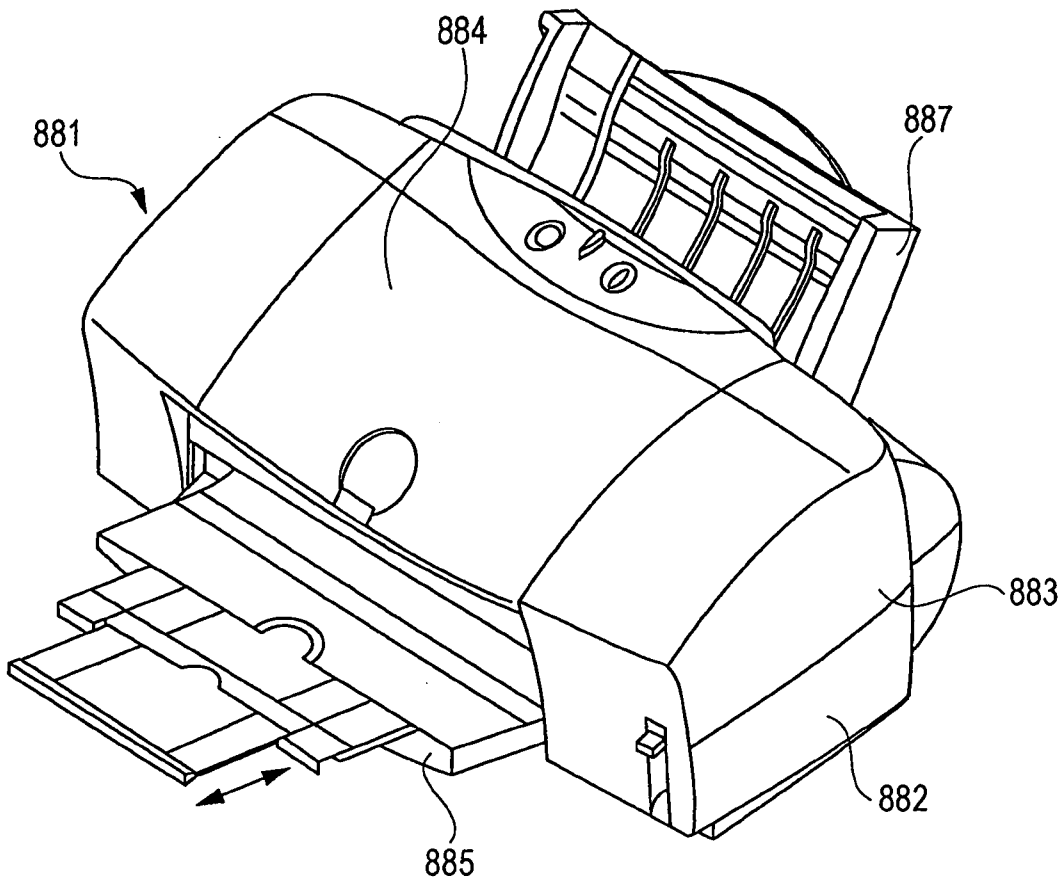


圖 5

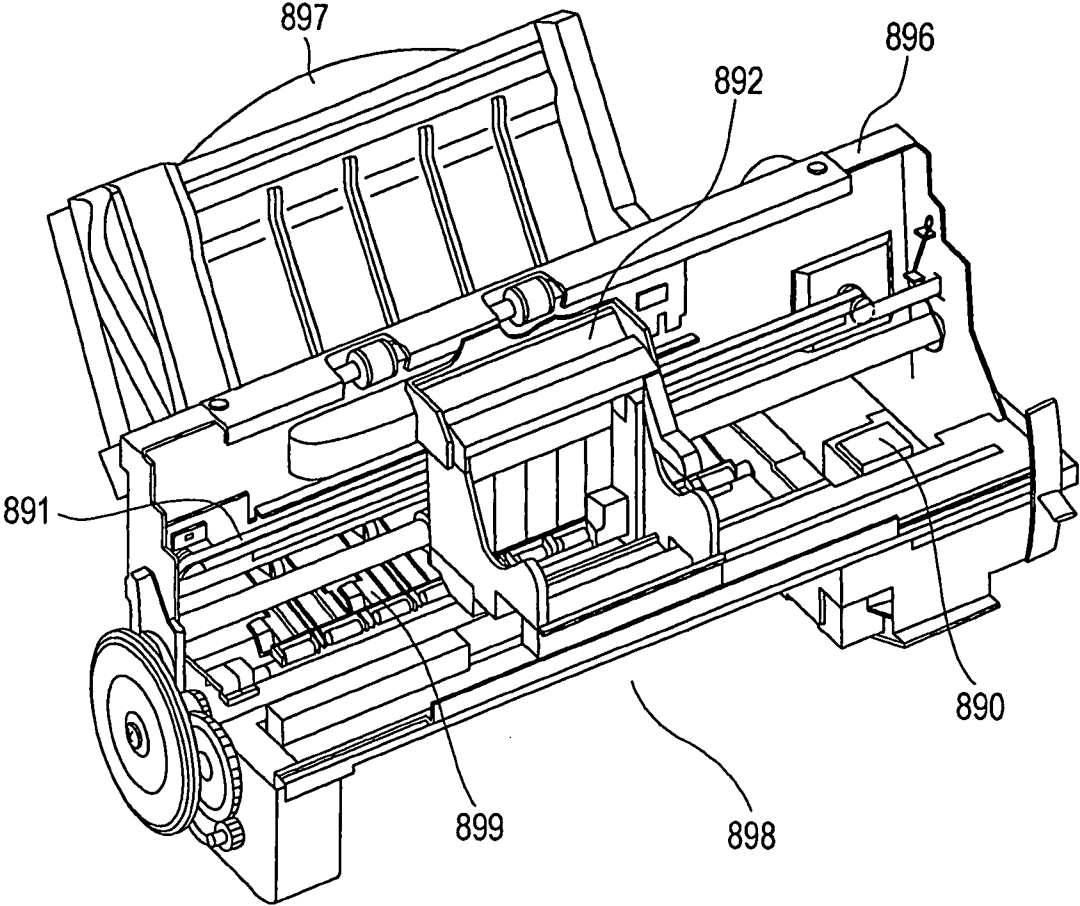


圖 6A

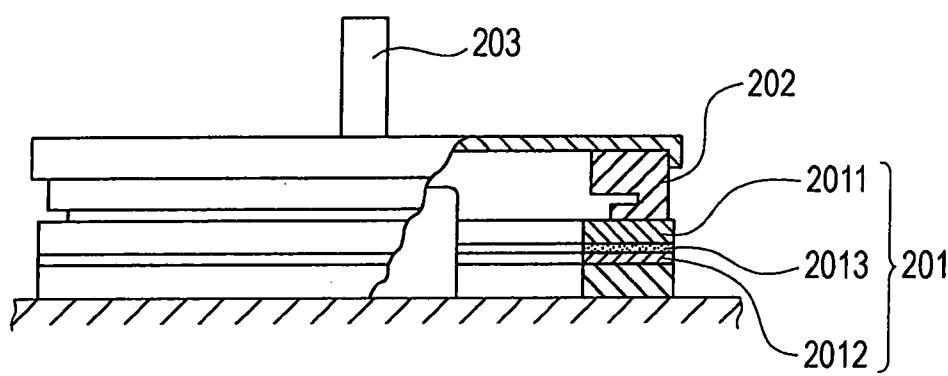


圖 6B

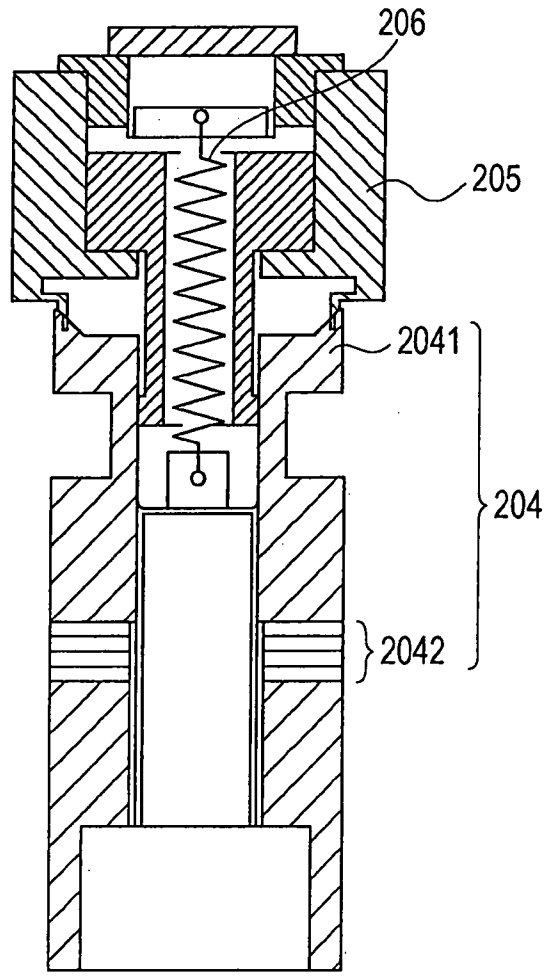


圖 7A

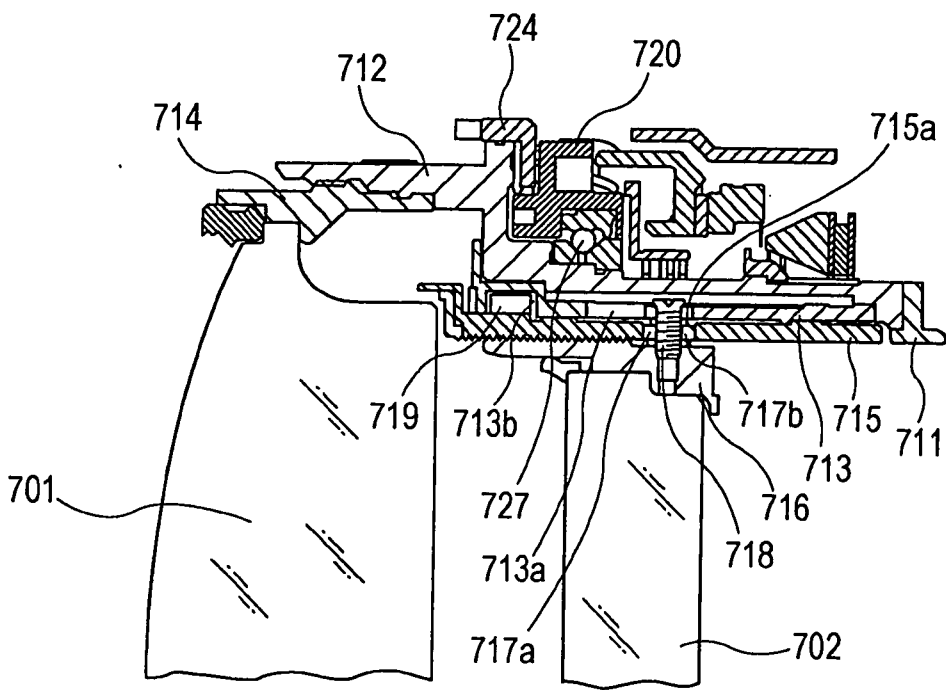


圖 7B

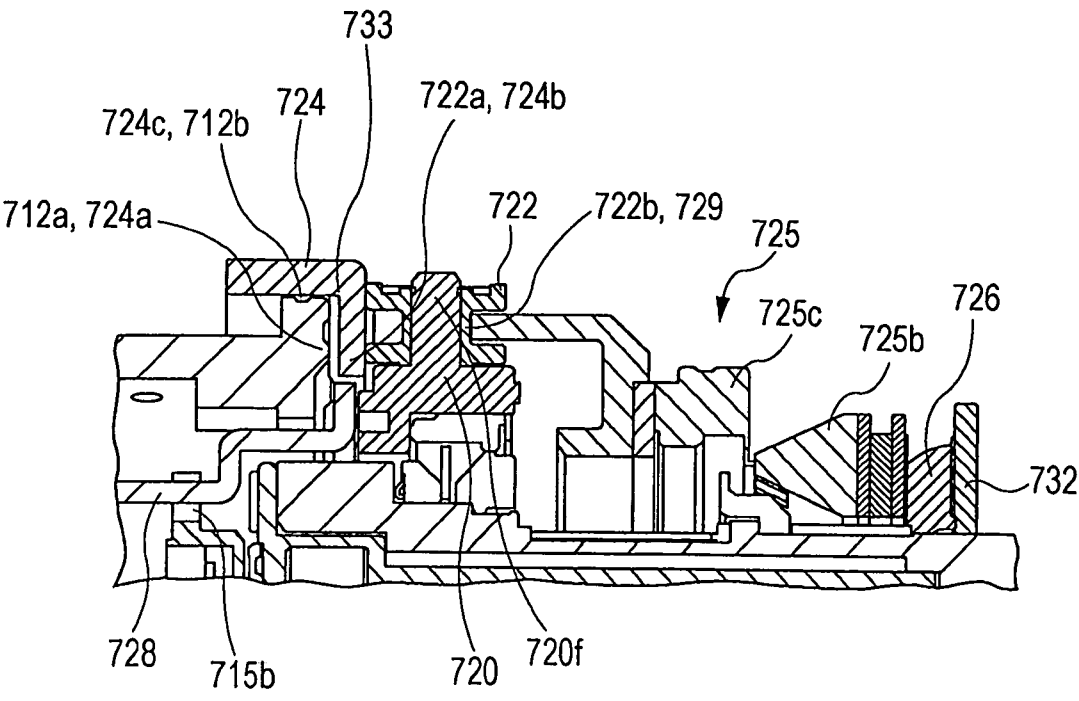


圖 8

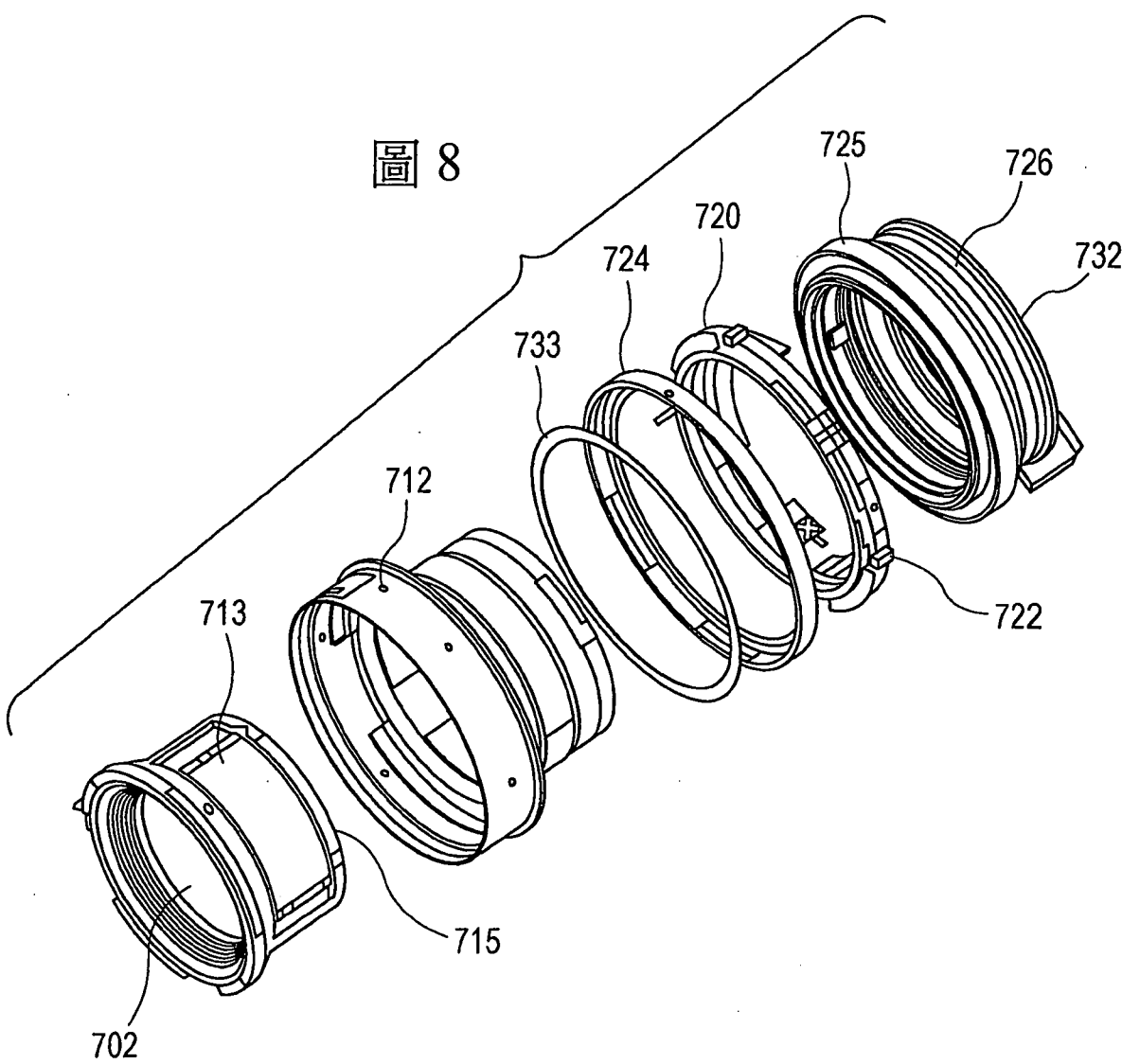


圖 9A

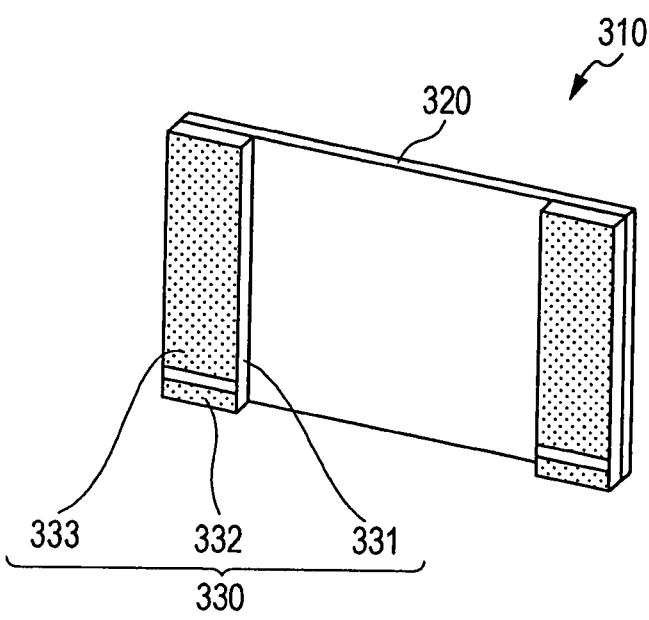


圖 9B

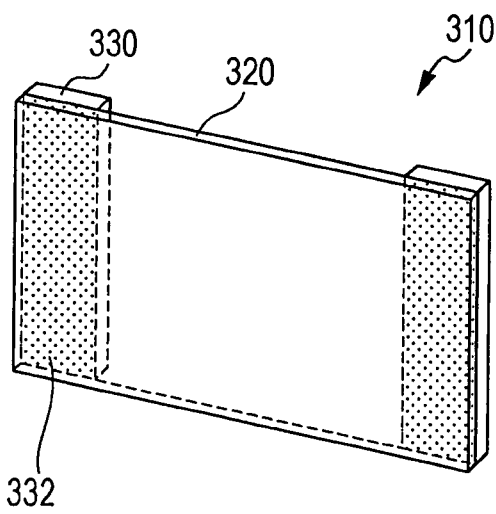


圖 10A

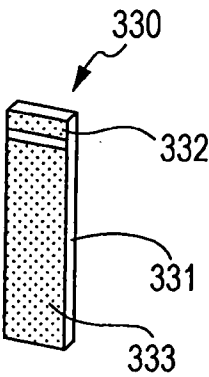


圖 10B

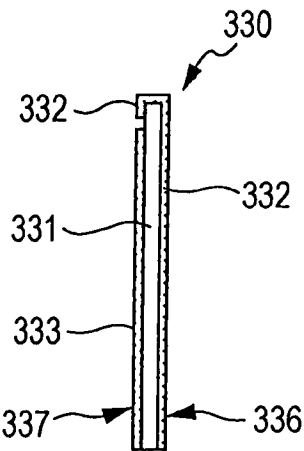


圖 10C

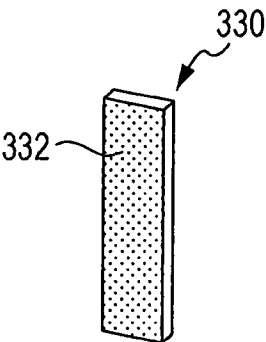


圖 11

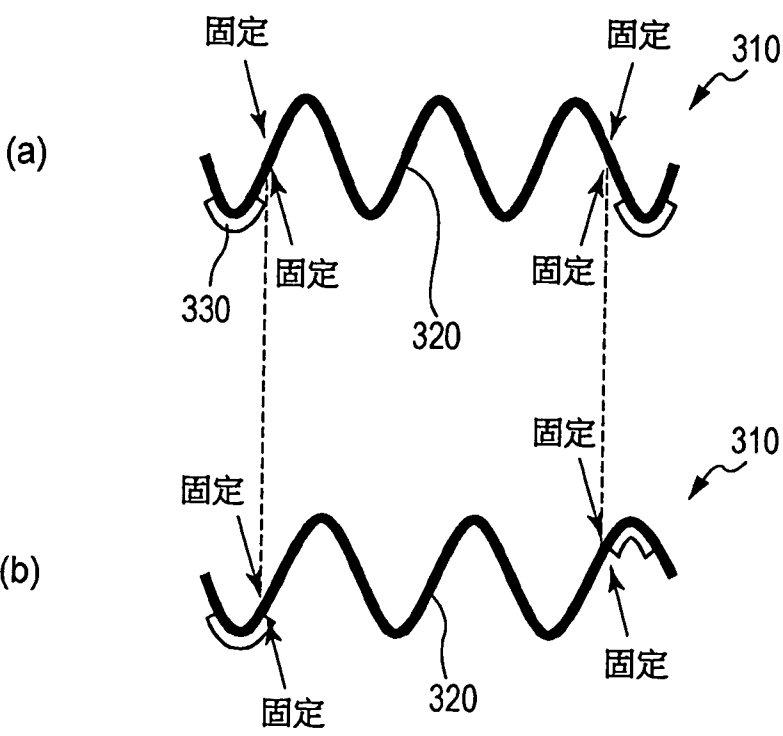


圖 12

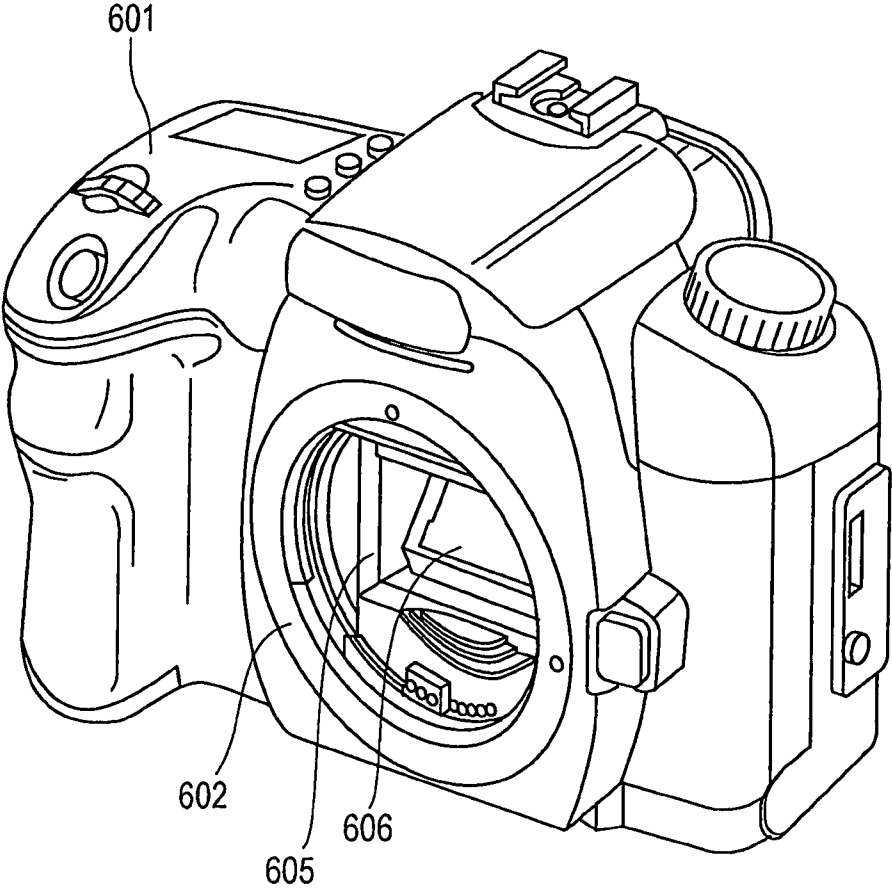


圖 13

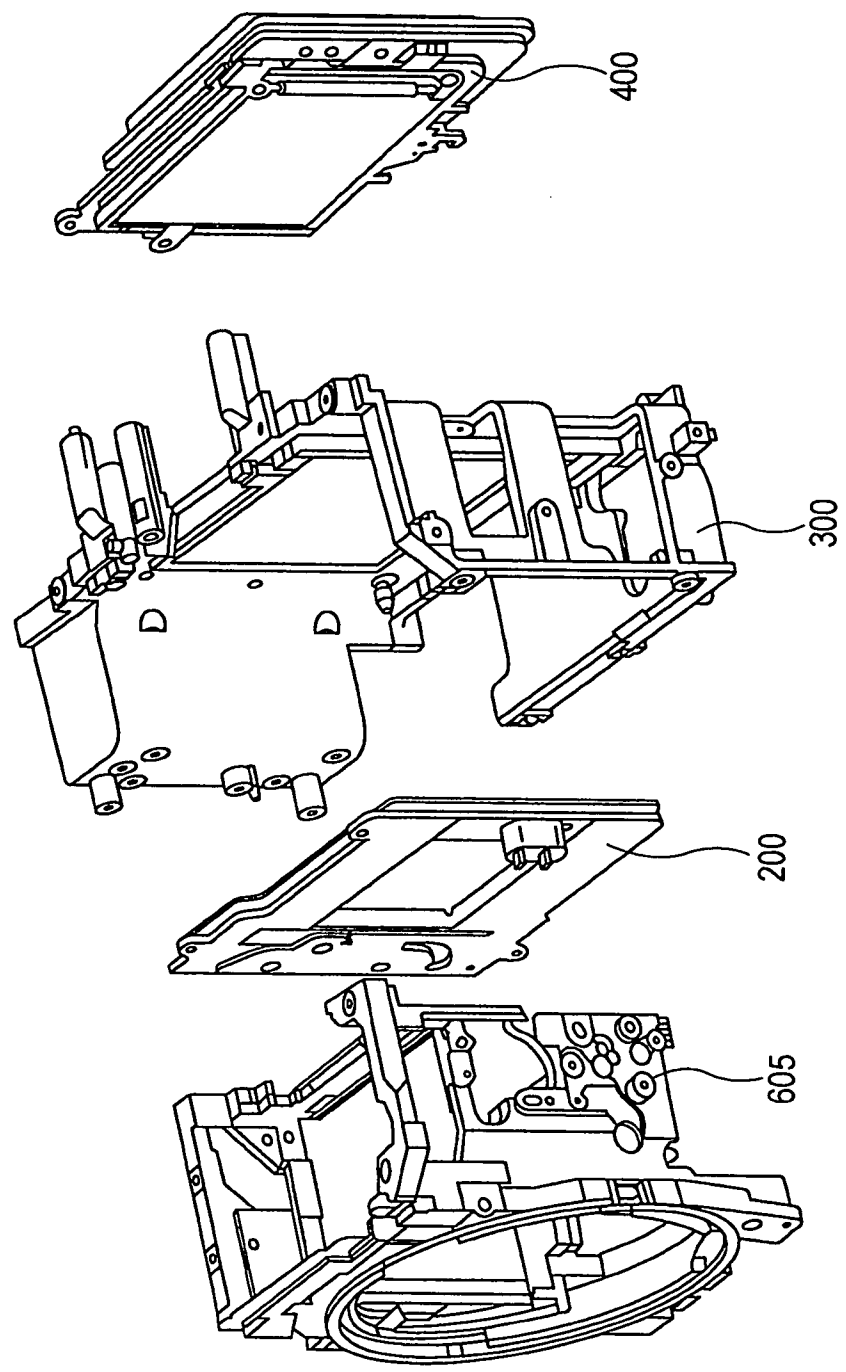


圖 14

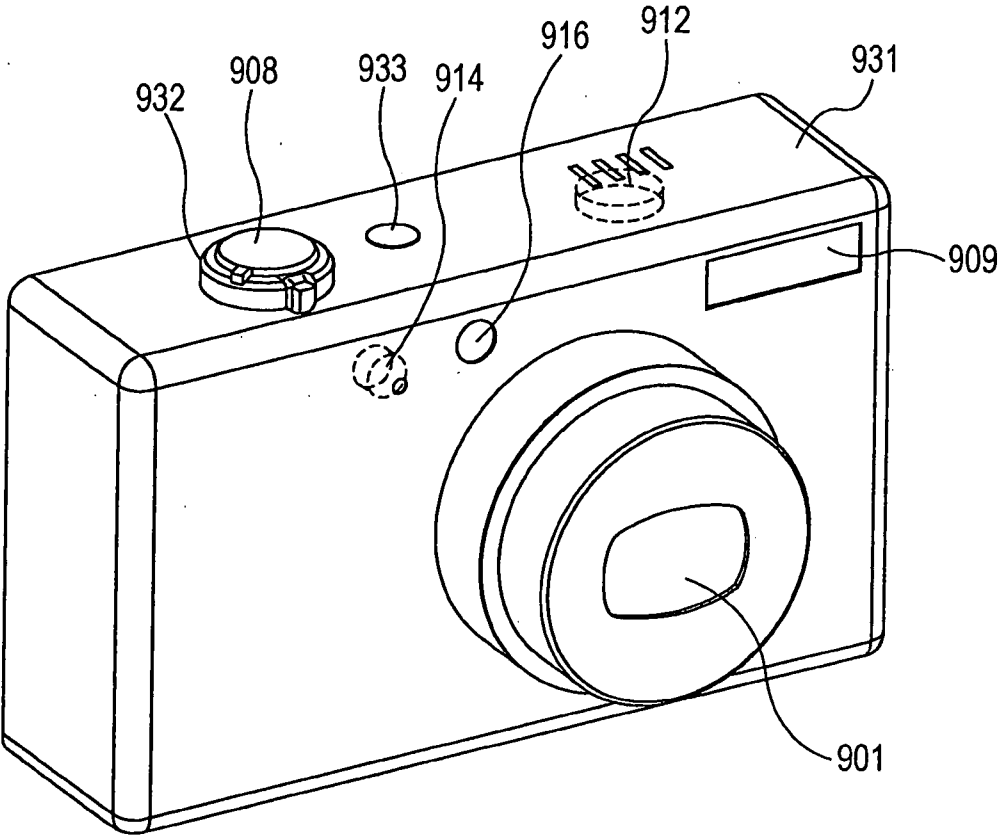


圖 15

