



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104302598 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201380020215. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 03. 07

C04B 35/468 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C04B 35/49 (2006. 01)

2012-060237 2012. 03. 16 JP

H01L 41/187 (2006. 01)

H02N 2/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 10. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/057116 2013. 03. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/137369 EN 2013. 09. 19

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 松田坚义 古田达雄 清水康志

小山信也 上林彰 斋藤宏

久保田纯 明石健一 林润平

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 林振波

权利要求书1页 说明书26页 附图9页

(54) 发明名称

压电材料、压电元件和电子装置

(57) 摘要

本发明提供了一种在宽的操作温度范围中具有高压电常数和高机械品质因数的无铅压电材料。该压电材料包括由通式 (1) 表达的钙钛矿型金属氧化物作为主要成分： $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ($1.00 \leq a \leq 1.01$ 、 $0.125 \leq x < 0.155$ 以及 $0.041 \leq y \leq 0.074$)。金属氧化物含有的 Mn 的含量为相对 100 重量份金属氧化物换算成金属计为 0.12 重量份以上、0.40 重量份以下。

1. 一种压电材料,包括由通式(1)表达的钙钛矿型金属氧化物作为主要成分:
 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ($1.00 \leq a \leq 1.01$ 、 $0.125 \leq x < 0.155$ 以及 $0.041 \leq y \leq 0.074$),
其中,金属氧化物含有的 Mn 的含量为相对 100 重量份金属氧化物换算成金属计为 0.12 重量份以上、0.40 重量份以下。
2. 根据权利要求 1 所述的压电材料,其中,压电材料具有 100℃ 以上的居里温度。
3. 根据权利要求 1 或 2 的压电材料,其中,在通式(1)中 y 的值介于 $0.051 \leq y \leq 0.074$ 的范围。
4. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的压电材料,由平均等效圆直径为 1 μm 以上、10 μm 以下的晶粒构成。
5. 根据权利要求 1 至 4 任一项所述的压电材料,其相对密度为 97.0% 以上、100% 以下。
6. 一种压电元件,包括第一电极、压电材料和第二电极,其中,压电材料是根据权利要求 1 至 5 任一项所述的压电材料。
7. 一种多层压电元件,包括交替堆叠的压电材料层和电极,电极包括内部电极,其中,压电材料层由根据权利要求 1 至 5 任一项所述的压电材料构成。
8. 根据权利要求 7 所述的多层压电元件,其中,内部电极含有 Ag 和 Pd;Ag 的含量 M1 与 Pd 的含量 M2 的重量比 M1/M2 满足 $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 的关系。
9. 根据权利要求 7 所述的多层压电元件,其中,内部电极含有 Ni 和 Cu 中的至少一种。
10. 一种液体排出头,其包括:液体室,该液体室包括振动单元,振动单元具有根据权利要求 6 所述的压电元件;和与该液体室连通的排出口。
11. 一种液体排出装置,包括记录介质输送部和根据权利要求 10 所述的液体排出头。
12. 一种超声波马达,包括:振动部件,其包括根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7 至 9 任一项的多层压电元件;和与该振动部件接触的转子。
13. 一种光学装置,包括驱动单元,驱动单元包括根据权利要求 12 的超声波马达。
14. 一种振动装置,包括振动部件,该振动部件包括根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7 至 9 任一项的多层压电元件。
15. 一种除尘装置,包括振动部件,该振动部件包括根据权利要求 6 的压电元件。
16. 一种图像拾取装置,至少包括根据权利要求 15 的除尘装置以及图像拾取元件单元,其中,除尘装置包括布置在图像拾取元件单元的受光面侧的振动部件。
17. 一种电子装置,包括压电声构件,该压电声构件包括根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7 至 9 任一项的多层压电元件。

压电材料、压电元件和电子装置

技术领域

[0001] 本发明涉及压电材料,尤其是涉及无铅压电材料。本发明还涉及压电元件和包括压电材料的多层压电元件、多层压电元件的制造方法、液体排出头、液体排出装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘装置、图像拾取装置以及电子装置。

背景技术

[0002] 一般地,压电材料是 ABO_3 钙钛矿型金属氧化物,如锆钛酸铅(下文中被称为“PZT”)。然而,由于PZT包含作为A位元素的铅,其对环境的影响具有争议。因此,存在对无铅钙钛矿型金属氧化物的压电元件的需要。

[0003] 已知钛酸钡是无铅钙钛矿型金属氧化物的压电材料。此外,为了改进压电材料的特性,已经开发了基础组成为钛酸钡的材料。专利文献1和非专利文献1公开了具有改进的压电特性的材料,其用Ca代替一部分钛酸钡的A位以及用Zr代替一部分B位。然而,这些材料具有低的居里温度,例如 80°C 以下,因此在高温环境下例如在夏天的车内导致退极化,从而减小了压电特性。此外,由于其机械品质因数低,因此在向其施加交流电压时容易出现退极化。

[0004] 专利文献2和非专利文献2公开的材料中用Ca代替一部分钛酸钡的A位,并添加Mn、Fe或Cu。与钛酸钡相比,尽管这些材料具有优异的机械品质因数,但是遗憾地是它们的压电特性低。

[0005] 引用列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1 日本专利特开第2009-215111号公报

[0008] 专利文献2 日本专利特开第2010-120835号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1 应用物理杂志,2011年,第109卷,从054110-1到054110-6

[0011] 非专利文献2 日本应用物理杂志,2010年,第49卷,从09MD03-1到09MD03-4

发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 本发明提供了一种在宽的操作温度范围中具有高压电常数和高机械品质因数的无铅压电材料。

[0014] 解决问题的方案

[0015] 根据本发明的压电材料包括由通式(1)表达的钙钛矿型金属氧化物作为主要成分:

[0016] $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ ($1.00 \leq a \leq 1.01$ 、 $0.125 \leq x < 0.155$ 以及 $0.041 \leq y \leq 0.074$),其中,金属氧化物含有的Mn的含量为相对100重量份金属氧化物换算成金属计为0.12重量份以上、0.40重量份以下。

[0017] 发明的有益效果

[0018] 本发明能够提供一种在宽的操作温度范围中具有高压电常数和高机械品质因数的无铅压电材料。

[0019] 通过下面参考附图对示例性实施例的描述,本发明的其他特征将变得明显。

附图说明

[0020] 图 1 是示出了本发明的示例 1 至 22 和比较例 1 至 9 的压电材料的 x 值和 y 值之间的关系的曲线图,其中,虚线围成的区域是本发明的 x 值和 y 值的范围。

[0021] 图 2 是示出了压电元件的结构的一个实施例的示意图。

[0022] 图 3A 和 3B 是示出了多层压电元件的结构的一个实施例的示意性剖视图。

[0023] 图 4A 和 4B 是示出了液体排出头的结构的一个实施例的示意图。

[0024] 图 5 是示出了液体排出装置的一个实施例的示意图。

[0025] 图 6 是示出了液体排出装置的一个实施例的示意图。

[0026] 图 7A 和 7B 是示出了超声波马达的结构的一个实施例的示意图。

[0027] 图 8A 和 8B 是示出了光学装置的一个实施例的示意图。

[0028] 图 9 是示出了光学装置的一个实施例的示意图。

[0029] 图 10A 和 10B 是示出了在除尘装置中使用振动装置时的一个实施例的示意图。

[0030] 图 11A 至 11C 是示出了除尘装置中的压电元件的结构的一个实施例的示意图。

[0031] 图 12A 和 12B 是示出了除尘装置的振动原理的示意图。

[0032] 图 13 是示出了图像拾取装置的一个实施例的示意图。

[0033] 图 14 是示出了图像拾取装置的一个实施例的示意图。

[0034] 图 15 是示出了电子装置的一个实施例的示意图。

具体实施方式

[0035] 现在将描述本发明的实施例。

[0036] 根据本发明的压电材料包括的主要成分为由通式 (1) 表达的钙钛矿型金属氧化物:

[0037] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ($1.00 \leq a \leq 1.01$ 、 $0.125 \leq x < 0.155$ 以及 $0.041 \leq y \leq 0.074$), 其中, 金属氧化物含有的 Mn 含量为相对 100 重量份金属氧化物换算成金属计为 0.12 重量份以上、0.40 重量份以下。

[0038] 在上面的描述中,以通式 (1) 表示的“钙钛矿型金属氧化物包括的主要成分”是指:用于表达压电特性的主要成分是由通式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物。例如,压电材料可以含有用于调节其性质的成分(例如上述的锰)或在制造过程中引入的杂质。

[0039] 正如岩波第 5 版物理化学辞典(岩波书店,1998 年 2 月 20 日出版)描述地那样,本发明中的钙钛矿型金属氧化物是指具有钙钛矿结构的金属氧化物,它是理想的四方晶体结构。具有钙钛矿结构的金属氧化物一般由化学式 ABO_3 表达。在钙钛矿型金属氧化物中,元素 A 和 B 分别以离子形式占据被称为 A 位和 B 位的特定晶胞位置。例如,在立方晶胞中,元素 A 位于立方体的顶点,而元素 B 位于立方体的体心位置。元素 O 作为氧阴离子占据面心位置。

[0040] 在通式 (1) 表示的金属氧化物中,位于 A 位的金属元素是 Ba 和 Ca,位于 B 位的金属元素是 Ti 和 Zr。然而,一部分 Ba 和 Ca 原子可位于 B 位。同样地,一部分 Ti 和 Zr 原子可以位于 A 位。

[0041] 在通式 (1) 中 B 位的元素与元素 O 的摩尔比基本上是 1:3,但该摩尔比可以稍微偏移(例如,在 1.00:2.94 至 1.00:3.06 的范围),只要钙钛矿结构是金属氧化物的主相即可。这种情况包括在本发明的范围内。

[0042] “钙钛矿结构是主相”是指:在压电材料粉末的 X 射线衍射中表现出最大衍射强度的峰来自于钙钛矿型结构。此外,主相可以是“单相”,其中,具有钙钛矿结构的晶体大体上占据整个相。

[0043] 金属氧化物的钙钛矿结构可以通过结构分析来证实,例如 X 射线衍射或电子束衍射。

[0044] 根据本发明的压电材料可以是任何形式,如陶瓷、粉末、单晶体、薄膜或浆料,特别地可以是陶瓷。在整个说明书中,术语“陶瓷”指的是晶粒的凝集体(也称为块体),其基础成分是通过热处理烧制的金属氧化物,即所谓的多晶体;并且也包括在烧结后进行处理晶体。

[0045] 在通式 (1) 中,“a”表示在 A 位的 Ba 和 Ca 的摩尔量与在 B 位的 Ti 和 Zr 的摩尔量的比率,其范围是 $1.00 \leq a \leq 1.01$ 。如果 a 的值小于 1.00,则晶粒趋向于不正常生长,从而降低材料的机械强度。相反地,如果 a 的值大于 1.01 时,则晶粒生长需要的温度过高,这使得在普通的烧结炉中烧结是不可能的。这里,“不可能烧结”是指不能获得足够的密度或者在压电陶瓷中形成大量的孔或缺陷。

[0046] 在通式 (1) 中,“x”表示在 A 位的 Ca 的摩尔比,其范围是 $0.125 \leq x < 0.155$ 。如果 x 的值小于 0.125,则例如在 -10°C 至 50°C 的操作温度下出现晶体结构的相变,进而不利地影响耐久性。相反地,如果 x 的值为 0.155 以上,则压电特性不足。从提供更好的压电特性的角度来看,x 值的范围可为 $0.125 \leq x \leq 0.145$ 。

[0047] 在通式 (1) 中,“y”表示在 B 位的 Zr 的摩尔比,其范围是 $0.041 \leq y \leq 0.074$ 。如果 y 的值小于 0.041,则压电性能不足。相反地,如果 y 的值大于 0.074,则居里温度 (T_c) 低至小于 100°C ,从而在高温下失去压电特性。从提供更好的压电性能的角度来看,y 值的范围可为 $0.051 \leq y \leq 0.074$ 。

[0048] 在整个说明书中,术语“居里温度”是指材料的铁电性丧失时的温度。一般地,压电材料的压电特性在不低于居里温度的温度下也会丧失。可通过改变测量温度以确定铁电性丧失时的温度来直接地测量居里温度,或者可从表现出最大相对介电常数(这是随着改变测量温度而使用小的交流电场来确定的)的温度来确定居里温度。

[0049] 根据本发明的压电元件的压电材料的组成可以用任何方法测定,如 X 射线荧光分析法、ICP 发射光谱分析法或原子吸收光谱法。每种方法都能够计算出压电材料中包含的各元素的重量比和组成比。

[0050] 本发明的压电材料中包含的 Mn 含量为相对 100 重量份金属氧化物换算成金属计为 0.12 重量份以上、0.40 重量份以下。本发明的压电材料含有上述范围的 Mn,由此改进绝缘性和机械品质因数。这里,机械品质因数是表示当作为振动子评价压电材料时由振动引起的弹性损失的因数,机械品质因数的值在阻抗测量中作为共振曲线的锐度被观察到。也

就是说,机械品质因数表示振动子的共振锐度。随着电压的施加,当压电材料作为压电元件被驱动时,改进的绝缘性能和机械品质因数可确保长期可靠性。

[0051] 在此,“换算成金属”表示通过以下方式确定的值:例如通过X射线荧光分析法(XRF)、ICP发射光谱分析法或原子吸收光谱法测量压电材料中的金属如Ba、Ca、Ti、Zr以及Mn的含量,将通式(1)表示的金属氧化物的构成元素的含量变换成氧化物的含量,并在假定总重量为100时计算Mn的重量与总重量的比率。如果Mn的含量小于0.12重量份,则在25℃时的机械品质因数低至小于300。低的机械品质因数会增大使用压电材料构成的压电元件驱动共振装置的电力消耗,所述压电元件是通过将一对电极附连到压电材料上而形成的。机械品质因数在25℃时可以是700以上,例如800以上。在此范围内,在实际驱动时不会出现电力消耗的显著增加。相反地,如果Mn的含量高于0.40重量份,则压电特性不足,并且可能会出现对压电特性无用的六方晶体。

[0052] 锰可以仅位于B位。在Mn溶于B位的情况下,则在A位的Ba和Ca的总摩尔量(A)与在B位的Ti、Zr和Mn的总摩尔量(B)的比率(A/B)的范围是 $0.992 \leq A/B \leq 0.999$ 。当比率A/B在该范围内时,压电材料可具有特别优异的压电常数和机械品质因数。因此,能够使用本发明的压电材料制作具有优良耐久性的装置。

[0053] 锰的化合价可以是4+。一般地,Mn的化合价可以是4+、2+、3+。当晶体包含导电电子(例如在具有氧缺陷的晶体的情况下或者在A位包括施主元素的情况下)时,通过使Mn的化合价从4+降低到3+或2+来捕获导电电子,从而提高绝缘电阻。此外,从离子半径的角度来看,具有4+化合价的Mn能够容易地替代Ti,Ti是B位的主要成分。

[0054] 相反地,在Mn的化合价低于4+(如2+)时,锰用作受体。如果锰作为受体存在于钙钛矿结构的晶体中,则在晶体中产生孔,或者在晶体中形成氧空位。

[0055] 如果压电材料中包含的大多数Mn原子具有2+或3+的化合价,则不能通过仅仅引入氧空位来完全地补偿孔,从而减小了绝缘电阻。因此,大多数的Mn原子具有4+的化合价。然而,具有低于4+化合价的相当少量的Mn原子可以在钙钛矿结构的B位作为受体存在,以形成氧空位。显然,具有2+或3+化合价的Mn和氧空位形成缺陷偶极子,以提高压电材料的机械品质因数。

[0056] 除了通式(1)表示的成分和Mn以外,根据本发明的压电材料可以包含在不改变材料性质的范围内的任何成分(下文中称为辅助成分)。相对于通式(1)表示的100重量份的金属氧化物,辅助成分的总量为1.2重量份以下。如果辅助成分的含量超过1.2重量份,则压电材料的压电特性和绝缘特性会降低。此外,除Ba、Ca、Ti、Zr以及Mn之外作为辅助成分的金属元素的含量相对于压电材料换算成氧化物可以是1.0重量份以下或换算成金属可以是0.9重量份以下。在整个说明书中,术语“金属元素”包括半金属元素如Si、Ge和Sb。如果除了Ba、Ca、Ti、Zr以及Mn之外作为辅助成分的金属元素的含量相对于压电材料换算成氧化物超过1.0重量份或者换算成金属超过0.9重量份,则压电材料的压电特性和绝缘特性会降低。作为辅助成分的Li、Na和Al元素的总含量相对于压电材料换算成金属可以是0.5重量份以下。作为辅助成分的Li、Na和Al元素的总含量相对于压电材料换算成金属超过0.5重量份会使烧结不充分。如果压电材料包含作为辅助成分的Y元素,则Y元素的含量相对于压电材料换算成金属可以是0.5重量份以下。Y元素的含量相对于压电材料换算成金属超过0.5重量份会使极化处理困难。

[0057] 辅助成分的示例包括烧结助剂,例如 Si 和 Cu。此外,本发明的压电材料含有的 Sr 的量可与 Ba 和 Ca 的市售原料中作为不可避免成分含有的量相当。同样地,本发明的压电材料含有的 Nb 的量可与 Ti 的市售原料中作为不可避免成分含有的量相当,以及含有的 Hf 的量可与作为不可避免成分的 Zr 的市售原料中含有的量相当。

[0058] 辅助成分的含量(重量份)可以用任何方法测定,方法的示例包括:X 射线荧光分析法、ICP 发射光谱分析法以及原子吸收光谱法。

[0059] 根据本发明的压电材料具有 100℃ 以上的居里温度,由此能够保持压电性能,即使在 80℃ 温度(夏天在车中的假定温度)严苛条件下也不会损失压电性能,并且能够具有稳定的压电常数和机械品质因数。

[0060] 在根据本发明的压电材料中,构成压电材料的晶粒的平均等效圆直径为 1 μm 以上、10 μm 以下。当平均等效圆直径在该范围内时,本发明的压电材料具有令人满意的压电特性和机械强度。平均等效圆直径小于 1 μm 会使压电特性不足。相反地,平均等效圆直径大于 10 μm 会降低机械强度。平均等效圆直径的范围可以是 2 μm 以上、8 μm 以下。

[0061] 在整个说明书中,术语“等效圆直径”表示在显微镜观察中通常使用的“投影面积圆等效直径”,表示具有与晶粒投影面积相同面积的理想圆的直径。在本发明中,等效圆直径可以用任何方法测定。例如,通过对用偏光显微镜或扫描电子显微镜拍摄的压电材料表面图像进行图像处理,能够确定等效圆直径。由于最佳放大倍数取决于对象的晶粒直径,因此可以根据直径使用光学显微镜或电子显微镜。代替材料的表面,从抛光表面或断面的图像可以确定等效圆直径。

[0062] 本发明的压电材料可以具有 97.0% 以上、100% 以下的相对密度。

[0063] 相对密度小于 97.0% 会使压电特性和机械品质因数不足,或者减小机械强度。

[0064] 术语“相对密度”表示测量密度与根据压电材料的晶格常数与压电材料构成元素的原子量算出的理论密度之比。这里,晶格常数例如可通过 X 射线衍射分析进行测定。密度例如可以通过阿基米德法进行测定。

[0065] 根据本发明的压电材料可以用任何方法制作。

[0066] 压电材料可以通过在常压下烧结例如含有构成元素的氧化物、碳酸盐、硝酸盐或草酸盐的固体粉末的普通方法来制备。原料由金属化合物例如 Ba 化合物、Ca 化合物、Ti 化合物、Zr 化合物和 Mn 化合物构成。

[0067] Ba 化合物的可用示例包括氧化钡、碳酸钡、草酸钡、乙酸钡、硝酸钡、钛酸钡、锆酸钡和锆钛酸钡。

[0068] Ca 化合物的可用示例包括氧化钙、碳酸钙、草酸钙、乙酸钙、钛酸钙和锆酸钙。

[0069] Ti 化合物的可用示例包括氧化钛、钛酸钡、锆钛酸钡和钛酸钙。

[0070] Zr 化合物的可用示例包括氧化锆、锆酸钡、锆钛酸钡和锆酸钙。

[0071] Mn 化合物的可用示例包括碳酸锰、氧化锰、二氧化锰、四氧化三锰和乙酸锰。

[0072] 在本发明的压电材料中,在 A 位的 Ba 和 Ca 的摩尔量与在 B 位的 Ti 和 Zr 的摩尔量的比率“a”可以用任何原料进行调整。Ba 化合物、Ca 化合物、Ti 化合物和 Zr 化合物中的任何一个具有相同的效果。

[0073] 根据本发明的压电材料的原料粉末可以通过任何方法进行造粒。从得到具有均匀粒径的造粒粉末的角度来看,可以使用喷雾干燥。

[0074] 在造粒中使用的粘结剂的可用示例包括聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和丙烯酸树脂。粘合剂的使用量为 1 重量份至 10 重量份,特别地,从得到具有更高密度的成形体的角度来看使用量为 2 重量份到 5 重量份。

[0075] 根据本发明的压电材料可以通过任何方法进行烧结。

[0076] 烧结的示例包括在电炉中烧结、在煤气炉中烧结、电加热、微波烧结、毫米波烧结和热等静压 (HIP)。电炉和煤气炉可以是连续式炉或间歇式炉。

[0077] 压电材料的烧结可在任何温度下进行,并且可以在允许每种化合物反应和允许晶体充分生长的温度下进行。从得到粒径范围在 1-10 μm 的压电材料晶粒的角度来看,烧结温度可以是 1200°C 以上、1550°C 以下,例如 1300°C 以上、1480°C 以下。在这样的温度范围下烧结的压电材料表现出令人满意的压电性能。

[0078] 为了稳定地再现通过烧结制备的压电材料的特性,在上述范围内的恒定温度下烧结 2-24 小时。虽然可以采用诸如两阶段烧结法的烧结,但是考虑到生产率应该避免温度的快速下降。

[0079] 研磨处理后的压电材料可在 1000°C 以上的温度下被热处理。机械研磨在压电材料内部产生残余应力。在 1000°C 以上的热处理可消除残余应力,以进一步提高压电材料的压电特性。热处理也具有消除沉淀在晶界处的原料粉末如碳酸钡的效果。热处理可以执行任意时间段,如 1 小时以上。

[0080] 图 2 是示出了压电元件的结构的一个实施例的示意图。根据本发明的压电材料 2 的压电特性可以通过被制作成至少具有第一电极 1 和第二电极 3 的压电元件来进行评价。第一和第二电极都是厚度为大约 5 至 2000nm 的导电层。电极可由压电元件中通常使用的任何材料构成。材料的示例包括金属,如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu;以及它们的化合物。

[0081] 第一和第二电极可以均由这些材料中的任何一种构成,或者可以均是由这些材料中的两种或更多种构成的多层。第一和第二电极可以由不同材料构成。

[0082] 第一和第二电极可以通过任何方法来制作,例如可以通过烘焙金属膏、溅射或汽相淀积来形成。第一和第二电极可以均被图案化成期望的形状。

[0083] 在压电元件中,自发极化轴可以单向地排列。单向排列的自发极化轴增大了压电元件的压电常数。压电元件可通过任何方法进行极化。极化处理可以在大气气氛中或在硅油中进行。极化可以在 60°C -100°C 的温度下进行。极化的最佳条件略微依赖于构成压电元件的压电材料的组成。在极化处理中施加的电场可以是 800V/mm 至 2.0kV/mm。

[0084] 压电元件的压电常数和机械品质因数可以从用市售的阻抗分析仪测量的共振频率和反共振频率基于电子材料制造协会标准 (JEITAEM-4501) 通过计算来确定。这个方法在下文中被称为共振-反共振法。

[0085] 现在将描述制作多层压电元件的示例。

[0086] 图 3A 和 3B 是示出了多层压电元件的结构的一个实施例的示意性剖视图。多层压电元件由压电材料层 54 和包括内部电极 55 的电极层构成,这些层交替地堆叠。压电材料层 54 由上述的压电材料构成。除了内部电极 55 以外,电极层还可以包括第一电极 51 和第二电极 53。

[0087] 图 3A 示出了多层压电元件的结构,其中,两个压电材料层 54 和一个内部电极 55

交替地堆叠,且层状结构布置在第一电极 51 和第二电极 53 之间。如图 3B 所示,压电材料层和内部电极的数量可以增加,且该数量不受限制。在图 3B 示出的多层压电元件中,九个压电材料层 504 和八个内部电极 505 交替地堆叠,且该层状结构布置在第一电极 501 和第二电极 503 之间。多层压电元件包括用于使交替布置的内部电极短接的外部电极 506a 和外部电极 506b。

[0088] 内部电极 55、505 和外部电极 506a、506b 可以具有与压电材料层 504 不同的尺寸和形状,并且可以分割成两个以上的电极。

[0089] 内部电极 55、505 和外部电极 506a、506b 每一个都是厚度为大约 5 至 2000nm 的导电层,并且可由在压电元件中通常使用的任何材料构成。材料的示例包括金属,如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu;以及它们的化合物。内部电极 55、505 和外部电极 506a、506b 每一个都可以由这些材料中的任一种或这些材料中两种以上的材料的混合物或合金构成,或者可以都是由这些材料中两种以上的材料构成的多层。这些电极中两个以上的电极可以由不同的材料构成。

[0090] 内部电极 55 和 505 都包含 Ag 和 Pd, Ag 的含量 M1 与 Pd 的含量 M2 的重量比 $M1/M2$ 可以是 $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$,例如 $0.3 \leq M1/M2 \leq 3.0$ 。重量比 $M1/M2$ 小于 0.25 会不利地提高内部电极的烧结温度。相反地,重量比 $M1/M2$ 大于 4.0 会形成岛状内部电极,使表面凹凸不平。

[0091] 从便宜的电极材料的角度来看,内部电极 55 和 505 可以含有 Ni 和 Cu 中的至少一种。作为一个制造示例,具有含有 Ni 和 Cu 中的至少一种的内部电极 55 和 505 的多层压电元件可以在还原气氛中进行烧结。

[0092] 如图 3B 所示,包括内部电极 505 的多个电极可以彼此短接,以便调节驱动电压的相位。例如,内部电极 505、第一电极 501 以及第二电极 503 交替地短接。电极之间的短接形式不作特别的限制。用于短接的电极或接线可布置在多层压电元件的侧面上。可替换地,电极可以通过布置在形成贯通压电材料层 504 的通孔内的导电材料进行短接。

[0093] 现在将描述包括本发明压电材料的液体排出头的制造示例。

[0094] 图 4A 和图 4B 是示出了液体排出头结构的一个实施例的示意图。如图 4A 和 4B 所示,作为制造示例的液体排出头具有包括本发明压电材料的压电元件 101。压电元件 101 至少包括第一电极 1011、压电材料 1012 和第二电极 1013。如图 4B 所示,压电材料 1012 可选择性地进行图案化。

[0095] 图 4B 是液体排出头的示意图。该液体排出头包括排出口 105、各个液体室 102、连接各个液体室 102 到相应排出口 105 的连通孔 106、液体室分隔壁 104、公共液体室 107、振动板 103 以及压电元件 101。图中示出的压电元件 101 具有矩形形状,但是其形状例如可以是椭圆形、圆形或平行四边形。一般地,压电材料 1012 具有沿着各个液体室 102 的形状。

[0096] 将参考图 4A 详细地描述在作为制造示例的液体排出头中包括本发明压电材料的压电元件 101 的附近。图 4A 是图 4B 示出的压电元件在液体排出头宽度方向的剖视图。图 4A 示出的压电元件 101 的剖面为矩形,但是可以是梯形或倒梯形。

[0097] 此外,缓冲层 108 可以布置在振动板 103 和下部电极之间。

[0098] 在液体排出头中,振动板 103 因压电材料 1012 的伸缩而上下振动,并向各个液体室 102 中的液体施加压力。结果,液体从排出口 105 排出。作为制造示例的液体排出头可

以在打印中使用或者应用于电子装置。

[0099] 振动板 103 的厚度可以是 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下,例如 $1.5\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以下。振动板可以由任何材料制成。例如,振动板可以由 Si 制成,振动板的硅可掺杂 B 或 P。此外,振动板上的缓冲层或电极层可以是振动板的一部分。

[0100] 缓冲层 108 的厚度可以是 5nm 以上、 300nm 以下,例如 10nm 以上、 200nm 以下。

[0101] 排出口 105 的等效圆直径的大小为 $5\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下。排出口 105 的形状可以是圆形或星形、正方形或三角形。

[0102] 现在将描述包括本发明压电材料的液体排出装置的制造示例。

[0103] 如图 5 和 6 所示,作为制造示例的液体排出装置是喷墨记录装置。图 6 示出了图 5 示出的液体排出装置(喷墨记录装置)881,处于去除了外部 882 至 885 和 887 的状态。喷墨记录装置 881 包括自动给送部 897,用于将作为记录介质的记录纸自动给送到装置本体 896。此外,喷墨记录装置 881 包括:输送部 899,用于将从自动给送部 897 给送的记录纸输送到预定的记录位置,然后将记录纸从记录位置输送到输出口 898;记录部 891,用于在输送到记录位置的记录纸上执行记录;和恢复部 890,用于对记录部 891 进行恢复处理。记录部 891 设置有托架 892,其接纳包括本发明压电材料的液体排出头,并在导轨上往复运动。

[0104] 在这种喷墨记录装置中,托架 892 根据从计算机发送的电信号在导轨上滑动;并且,通过向其间布置有压电材料的电极施加驱动电压而使压电材料移位。压电材料的移位通过图 4B 示出的振动板 103 向各个液体室 102 施加压力,由此将墨从排出口 105 排出以执行打印。

[0105] 在包括本发明压电材料的液体排出装置中,能够高速均匀地排出液体,并能减小装置的尺寸。

[0106] 上述液体排出装置的示例是打印机,但是液体排出装置不仅可以用作喷墨记录装置,如传真机、多功能机或复印机,而且可以用作工业用的液体排出装置。

[0107] 现在将描述包括本发明压电材料的超声波马达的制造示例。

[0108] 图 7A 和 7B 是示出了超声波马达结构的一个实施例的示意图。图 7A 示出了具有单板构成的压电元件的超声波马达。超声波马达包括:振动子 201;转子 202,该转子通过弹簧(未示出)施加的压力而与振动子 201 的滑动表面接触;和与转子 202 一体布置的输出轴 203。振动子 201 由金属弹性环 2011、包括本发明压电材料的压电元件 2012 以及有机粘合剂(例如环氧树脂或氰基丙烯酸酯粘合剂)2013 组成,该有机粘合剂用于粘接压电元件 2012 和弹性环 2011。包括本发明压电材料的压电元件 2012 由第一电极、第二电极(均未示出)和布置在其间的压电材料构成。

[0109] 当向包括本发明压电材料的压电元件施加相位差为 $\pi/4$ 奇数倍的交流电压时,在振动子 201 中产生弯曲的行波,并且振动子 201 的滑动表面上的每个点以椭圆运动的方式移动。转子 202 被压到振动子 201 的滑动面上,由此从振动子 201 接收摩擦力,以沿与弯曲行波相反的方向旋转。被驱动的对象(未示出)连接到输出轴 203,并被转子 202 的旋转力驱动。

[0110] 施加有电压的压电材料因横向压电效应而伸缩。当弹性材料如金属与压电元件接触时,弹性材料因压电材料的伸缩而弯曲。这里描述的超声波马达利用了该原理。

[0111] 图 7B 示出了包括压电元件的超声波马达的示例,该压电元件具有层状结构。振动

子 204 由管状金属弹性体 2041 和布置在各弹性体之间的多层压电元件 2042 组成。多层压电元件 2042 由多个堆叠的压电材料（未示出）构成，并包括位于堆叠的压电材料的外表面上的第一和第二电极以及位于堆叠的压电材料之间的内部电极。金属弹性体 2041 用螺栓彼此连接，以将多层压电元件 2042 固定在其间，从而形成振动子 204。

[0112] 当将相位不同的交流电压施加给多层压电元件 2042 时，振动子 204 产生两个彼此垂直的振动。这两个振动相组合，以形成用于驱动振动子 204 的端部的圆振动。振动子 204 在上部设置有周向槽，以放大用于驱动的振动。

[0113] 转子 205 通过加压弹簧 206 而与振动子 204 压接触，以产生用于驱动的摩擦力。转子 205 由轴承可旋转地支撑。

[0114] 现在将描述包括本发明压电材料的光学装置的制造示例。作为制造示例的光学装置在驱动单元中包括超声波马达。

[0115] 图 8A 和 8B 是作为图像拾取装置示例的单镜头反光照相机的可更换镜筒的主剖视图。图 9 是作为图像拾取装置示例的单镜头反光照相机的可更换镜筒的分解透视图。固定筒 712、直线引导筒 713 以及前透镜组镜筒 714 固定在照相机的快速拆卸安装部 711 上。这些筒是可更换镜筒的固定部件。

[0116] 直线引导筒 713 具有在光轴方向的前进引导槽 713a，用于引导对焦透镜 702。在直径方向朝外突出的凸轮辊 717a 和 717b 通过轴向螺钉 718 固定到保持对焦透镜 702 的后透镜组镜筒 716 上。凸轮辊 717a 装配在前进引导槽 713a 中。

[0117] 凸轮环 715 可转动地装配在直线引导筒 713 的内周。通过将固定在凸轮环 715 上的辊 719 装配在直线引导筒 713 的周向槽 713b 中，在光轴方向限制了直线引导筒 713 和凸轮环 715 之间的相对位移。凸轮环 715 具有用于对焦透镜 702 的凸轮槽 715a，凸轮辊 717b 也装配在凸轮槽 715a 中。

[0118] 旋转传递环 720 设置在固定筒 712 的外周侧，并由滚珠座圈 727 保持，从而可在相对固定筒 712 的固定位置转动。旋转传递环 720 具有从旋转传递环 720 径向延伸的轴 720f，从动辊 722 由轴 720f 可转动地保持。从动辊 722 的大直径部分 722a 与手动对焦环 724 的安装部侧端面 724b 接触。从动辊 722 的小直径部分 722b 与连接部件 729 接触。六个从动辊 722 以相等的间隔布置在旋转传递环 720 的外周，并且每个从动辊如上所述地布置。

[0119] 低摩擦片（垫片部件）733 布置在手动对焦环 724 的内径部处，从而保持在固定筒 712 的安装部侧端面 712a 和手动对焦环 724 的前侧端面 724a 之间。低摩擦片 733 的外径面为环状，并装配在手动对焦环 724 的内径部 724c 中，手动对焦环 724 的内径部 724c 还装配在固定筒 712 的外径部 712b 中。低摩擦片 733 减小转动环机构中的摩擦，以便相对固定筒 712 围绕光轴相对地转动手动对焦环 724。

[0120] 从动辊 722 的大直径部 722a 和手动对焦环的安装部侧端面 724a 通过波形垫片 726 的力施加的压力而彼此接触，以便朝透镜前面挤压超声波马达 725。类似地，从动辊 722 的小直径部 722b 和连接部件 729 通过波形垫片 726 的力而彼此接触，以朝透镜前方挤压超声波马达 725。波形垫片 726 由垫片 732 限制朝安装部方向的移动，该垫片 732 与固定筒 712 卡口连接。由波形垫片 726 产生的弹簧力（偏压力）传递给超声波马达 725，进一步传递给从动辊 722，由此也用作通过手动对焦环 724 抵靠固定筒 712 的安装部侧端面 712a 的加压力。也就是说，手动对焦环 724 被组装成经由低摩擦片 733 被压向固定筒 712 的安装

部侧端面 712a。

[0121] 因此,当通过控制器(未示出)驱动超声波马达 725 以使其相对固定筒 712 转动时,由于连接部件 729 与从动辊 722 的小直径部 722b 摩擦接触,因此从动辊 722 围绕轴 720f 转动。从动辊 722 围绕 720f 的转动导致旋转传递环 720 围绕光轴转动(自动对焦操作)。

[0122] 当围绕光轴的转动从手动操作输入单元(未示出)施加给手动对焦环 724 时,手动对焦环 724 的安装部侧端面 724b 与从动辊 722 的大径部 722a 压接触。结果,从动辊 722 因摩擦力而围绕轴 720f 转动。从动辊 722 的大直径部 722a 围绕轴 720f 的转动使旋转传递环 720 围绕光轴转动。此情况下,转子 725c 和定子 725b 的摩擦保持力防止超声波马达 725 转动(手动对焦操作)。

[0123] 旋转传递环 720 具有两个在彼此对向位置的对焦键 728。对焦键 728 装配在形成于凸轮环 715 端部的凹口 715b 中。因此,旋转传递环 720 因自动对焦操作或手动对焦操作而围绕光轴的转动通过对焦键 728 传递给凸轮环 715,从而围绕光轴转动凸轮环。结果,被凸轮辊 717a 和前进引导槽 713a 限制转动的后透镜组镜筒 716 通过凸轮辊 717b 沿凸轮环 715 的凸轮槽 715a 移动。这样,对焦透镜 702 被驱动而执行对焦操作。

[0124] 这里,作为光学装置的制造示例已经描述了单镜头反光照相机的可更换镜筒。本发明可应用于在驱动单元中具有超声波马达的任何光学装置,诸如小型照相机或电子静态照相机,而不管照相机的类型。

[0125] 例如用于输送或去除颗粒、粉末或液体的振动装置被广泛应用于电子装置中。作为振动装置的制造示例,现在将描述包括本发明压电材料的除尘装置。

[0126] 作为制造示例的除尘装置至少包括具有压电元件或多层压电元件的振动部件。

[0127] 图 10A 和 10B 是示出了除尘装置的一个实施例的示意图。除尘装置 310 由板状压电元件 330 和振动板 320 构成。压电元件 330 可以是多层压电元件。振动板 320 可以由任何材料制成。当除尘装置 310 用在光学装置中时,能够使用透明材料或反光材料作为振动板 320。

[0128] 图 11A 至 11C 是示出了图 10A 和 10B 所示压电元件 330 的结构的示意图。图 11A 和 11C 示出了压电元件 330 的正面和背面的结构,图 11B 示出了侧面的结构。如图 10A 和 10B 所示,压电元件 330 由压电材料 331、第一电极 332、第二电极 333 组成,第一电极 332 和第二电极 333 分别布置在板状压电材料 331 的两个表面上。如图 10A 和 10B 所示的压电元件那样,压电元件 330 可以是多层压电元件。在这种情况下,压电材料 331 具有这样的结构:压电材料层和内部电极交替布置,内部电极与第一电极 332 或第二电极 333 交替地短接,从而给予每个压电材料层不同相位的驱动波形。图 11C 示出的压电元件 330 的第一电极 332 的表面是第一电极面 336,图 11A 示出的压电元件 330 的第二电极 333 的表面是第二电极面 337。

[0129] 这里,制造示例中的电极面表示其上布置有电极的压电元件的一面。例如,如图 11A-11C 所示,第一电极 332 可以绕回到第二电极面 337。

[0130] 如图 10A 和 10B 所示,压电元件 330 的第一电极面 336 固定在振动板 320 的板表面上。通过驱动压电元件 330,在压电元件 330 和振动板 320 之间产生应力,以在振动板中产生面外振动。除尘装置 310 是用于通过振动板 320 的面外振动去除异物(例如附着在振动板 320 的表面的灰尘)的装置。术语“面外振动”是指在光轴方向(即在振动板的厚度

方向)使振动板移位的弹性振动。

[0131] 图 12A 和 12B 是示出了除尘装置 310 的振动原理的示意图。图 12A 示出了通过向一对压电元件 330 施加同相的交流电场而在振动板 320 中产生面外振动的状态。构成这对压电元件 330 的压电材料的极化方向是压电元件 330 的厚度方向。除尘装置 310 在七阶振动模式下被驱动。图 12B 示出了通过向一对压电元件 330 施加相位差为 180° 的反相交流电压而在振动板 320 中产生面外振动的状态。除尘装置 310 在六阶振动模式下被驱动。作为制造示例的除尘装置 310 能够通过适当地使用至少两种振动模式而有效地去除附着在振动板表面上的灰尘。

[0132] 现在将描述图像拾取装置的制造示例。图像拾取装置至少包括除尘装置和图像拾取元件单元。除尘装置的振动部件布置在图像拾取元件单元的受光面侧。图 13 和 14 是示出了作为图像拾取装置制造示例的数字单镜头反光照相机的视图。

[0133] 图 13 是在去除了图像拾取透镜单元的状态下从物体侧观察照相机本体 601 的正面透视图。图 14 是示出了照相机内部示意性结构的分解透视图,用于描述作为制造示例的除尘装置和拾取单元 400 的周围结构。

[0134] 反光镜箱 605 布置在照相机本体 601 的内部,穿过图像拾取透镜的图像拾取光束被引导到该反光镜箱中。主反光镜(快速返回反射镜)606 布置在反光镜箱 605 的内部。主反光镜 606 可以采取相对图像拾取光轴以 45° 的角度被保持以便将图像拾取光束引导到五角屋顶镜(未示出)的方向的状态,以及可以采取在从避开图像拾取光束的位置被保持以便将图像拾取光束引导到图像拾取元件(未示出)的方向的状态。

[0135] 反光镜箱 605 和快门单元 200 从物体侧按此顺序布置在本体机架 300 的物体侧,该本体机架用作照相机本体的骨架。此外,图像拾取单元 400 布置在本体机架 300 的拍摄者侧。图像拾取单元 400 设置在安装部 602 的夹紧面,该安装部用作设置图像拾取透镜单元的基准,使得图像拾取元件的图像拾取面平行于夹紧面,其间相隔预定的距离。

[0136] 这里,作为图像拾取装置的制造示例已经描述了数字单镜头反光照相机。图像拾取装置例如可以是图像拾取透镜可更换的照相机,例如不具有反光镜箱 605 的无反光镜数字单镜头照相机。本发明还可以应用于需要去除灰尘的任何装置,尤其是附着在各种图像拾取装置如图像拾取单元可更换的摄影/摄像机、复印机、传真机和扫描仪以及具有图像拾取装置的电子装置中的光学部件的表面上。

[0137] 现在将描述电子装置的制造示例。作为制造示例的电子装置包括具有压电元件或多层压电元件的压电声构件。压电声构件的示例包括扬声器、蜂鸣器、麦克风和表面声波(SAW)元件。

[0138] 图 15 是从正面看作为电子装置制造示例的数字照相机本体 931 的总体透视图。光学装置 901、麦克风 914、频闪发光单元 909 以及辅助光单元 916 布置在本体 931 的正面上。麦克风 914 被结合在本体的内部,因此用虚线表示。在本体中在麦克风 914 的前面设有孔,用于拾取来自外部的声音。

[0139] 在本体 931 的上表面布置有电源按钮 933、扬声器 912、变焦杆 932 以及用于执行对焦操作的释放按钮 908。扬声器 912 被结合在本体 931 的内部,因此用虚线表示。在本体中在扬声器 912 的前面设有孔,用于向外部传递声音。

[0140] 压电声构件可用于麦克风 914、扬声器 912 和表面声波元件中的至少一个。

[0141] 这里,作为电子装置的制造示例已经描述了数字照相机。本发明也可以应用于具有各种压电声构件的电子装置,例如声音再现装置、录音机、移动电话和信息终端。

[0142] 如上所述地,包括本发明压电材料的压电元件可适用于液体排出头、液体排出装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘装置、图像拾取装置以及电子装置。

[0143] 使用本发明的压电材料能够提供一种液体排出头,其喷嘴密度和排出速度等于或高于使用含铅压电材料的情况下的喷嘴密度和排出速度。

[0144] 使用本发明的压电材料能够提供一种液体排出装置,其排出速率和排出精度等于或高于使用含铅压电元件的情况下的排出速率和排出精度。

[0145] 使用本发明的压电材料能够提供一种超声波马达,其驱动力和耐久性等于或高于使用含铅压电材料的情况下的驱动力和耐久性。

[0146] 使用本发明的压电材料能够提供一种光学装置,其耐久性和操作精度等于或高于使用含铅压电元件的情况下的耐久性和操作精度。

[0147] 使用本发明的压电材料能够提供一种振动装置,其振动性和耐久性等于或高于使用含铅压电元件的情况下的振动性和耐久性。

[0148] 使用本发明的压电材料能够提供一种除尘装置,其除尘效率和耐久性等于或高于使用含铅压电元件的情况下的除尘效率和耐久性。

[0149] 使用本发明的压电材料能够提供一种图像拾取装置,其除尘功能等于或高于使用含铅压电元件的情况下的除尘功能。

[0150] 使用包括本发明压电材料的压电声构件能够提供一种电子装置,其发声能力等于或高于使用含铅压电元件的情况下的发声能力。

[0151] 本发明的压电材料不仅能够用于液体排出头和马达,而且能够用于诸如超声波振动器、压电致动器、压电传感器和铁电存储器的装置中。

[0152] 示例

[0153] 现在将用示例更加具体地描述本发明,但是本发明不限于以下示例。本发明的压电材料是通过以下步骤制备的。

[0154] 图 1 是示出了本发明的示例 1-22 和后述的比较例 1 至 9 中压电材料的 x 值和 y 值之间的关系的曲线图。

[0155] 示例 1

[0156] 以 87.5:5.1:7.4 的摩尔比称量平均粒径为 100nm 的钛酸钡 (BT-01,由 Sakai 化学工业株式会社制造)、平均粒径为 300nm 的钛酸钙 (CT-03,由 Sakai 化学工业株式会社制造)、平均粒径为 300nm 的锆酸钙 (CZ-03,由 Sakai 化学工业株式会社制造)。为了调整在 A 位的 Ba 和 Ca 的摩尔量与在 B 位的 Ti 和 Zr 的摩尔量的比率“a”,将 0.007 摩尔的草酸钡 BaC_2O_3 加入到该混合物中。用球磨机利用干式混合将这些粉末的混合物混合 24 小时。使用喷雾干燥器喷洒相对混合粉末换算成金属计 Mn 量为 0.18 重量份的乙酸锰 (II) 以及相对混合粉末计为 3 重量份的 PVA 粘合剂,使得乙酸锰 (II) 和 PVA 粘合剂附着在混合粉末的表面上,从而对得到的混合粉末造粒。

[0157] 模具填充得到的造粒粉末,通过用压力成型机向模具施加 200MPa 的成型压力使造粒粉末形成为圆盘状成形体。成形体可以用冷等静压成型机进一步加压。

[0158] 将所得的成形体放置在电炉中,在 1380℃ 的最高温度下保持 5 小时,然后在大气

气氛中累计烧结 24 小时。

[0159] 评价构成陶瓷的所得晶粒的平均等效圆直径和相对密度,分别为 $2.3\mu\text{m}$ 和 98.8%。主要用偏光显微镜观察晶粒,但是用扫描电子显微镜 (SEM) 观察具有小粒径的晶粒。从观察结果计算出平均等效圆直径。通过阿基米德法评价密度。

[0160] 把得到的陶瓷研磨成具有 0.5 毫米的厚度,然后通过 X 射线衍射法分析晶体结构。仅观察到对应于钙钛矿型结构的峰。

[0161] 用 X 射线荧光分析法评价组成。结果表明,在以化学式 $(\text{Ba}_{0.875}\text{Ca}_{0.125})_{1.005}(\text{Ti}_{0.926}\text{Zr}_{0.074})\text{O}_3$ 表示的组成中结合了 0.18 重量份的 Mn。这意味着烧结后的组成与称量的组成一致。除了 Ba、Ca、Ti、Zr 和 Mn 之外的元素量都低于检测下限,即小于 1 重量份。接着,评价样品中 Mn 的化合价。使用超导量子干涉仪 (SQUID) 测量在 2 到 60K 的磁化率,从磁化率的温度依存性确定化合价。大多数 Mn 原子的化合价为 4+。

[0162] 此外,再次观察晶粒。研磨前和研磨后的平均等效圆直径没有显著差异。

[0163] 示例 2-25

[0164] 以表 1 示出的摩尔比称量平均粒径为 100nm 的钛酸钡 (BT-01,由 Sakai 化学工业株式会社制造)、平均粒径为 300nm 的钛酸钙 (CT-03,由 Sakai 化学工业株式会社制造)、平均粒径为 300nm 的锆酸钙 (CZ-03,由 Sakai 化学工业株式会社制造)。为了调整在 A 位的 Ba 和 Ca 的摩尔量与在 B 位的 Ti 和 Zr 的摩尔量的比率“a”,将草酸钡 BaC_2O_4 按表 1 示出的量加入到该混合物中。用球磨机利用干式混合将这些粉末的混合物混合 24 小时。顺便提一句,在示例 18 中,在混合粉末中进一步加入换算成金属计总量为 1.0 重量份的 Si 和 Cu,在示例 21 中,在混合粉末中进一步加入换算成金属计为 1.0 重量份的 Y。使用喷雾干燥器喷洒相对混合粉末换算成金属计为表 1 示出的 Mn 量的乙酸锰 (II) 以及相对混合粉末计为 3 重量份的 PVA 粘合剂,使得乙酸锰 (II) 和 PVA 粘合剂附着在混合粉末的表面上,从而对得到的混合粉末造粒。

[0165] 模具填充得到的造粒粉末,通过用压力成型机施加 200MPa 的成型压力使造粒粉末形成圆盘状成形体。成形体可以用冷等静压成型机进一步加压。

[0166] 将所得的成形体放置在电炉中,在 1300°C - 1480°C 的最高温度下保持 5 小时,然后在大气气氛中累计烧结 24 小时。最高温度随着 Ca 量的增加而升高。

[0167] 评价得到的构成每种陶瓷的晶粒的平均等效圆直径和相对密度。结果如表 2 所示。主要用偏光显微镜观察晶粒。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察具有小粒径的晶粒。从观察结果计算出平均等效圆直径。通过阿基米德法评价密度。

[0168] 得到的陶瓷研磨成具有 0.5 毫米的厚度,然后通过 X 射线衍射分析晶体结构。在每个样品中仅观察到对应于钙钛矿型结构的峰值。

[0169] 用 X 射线荧光分析评价组成。结果如表 3 所示。表中的“辅助成分”表示除了 Ba、Ca、Ti、Zr 和 Mn 之外的元素,“0.00”意味着量低于检测下限。结果表明,烧结后的组成与称量的组成一致。随后,评价每个样品中 Mn 的化合价。使用超导量子干涉仪 (SQUID) 测量在 2 到 60K 的磁化率,从磁化率的温度依存性确定化合价。每个样品中的大多数 Mn 原子的化合价为 4+。

[0170] 此外,再次观察晶粒。烧结前和烧结后的晶粒的尺寸和状态没有显著差异。

[0171] 比较例 1-10

[0172] 以表 1 示出的摩尔比称量与示例 1 至 25 中所用相同的原料粉末,然后用球磨机干混混合 24 小时。在比较例 5 中,换算成金属计为 1.2 重量份的 Y 作为辅助成分被混合到混合粉末中。使用喷雾干燥器喷洒相对混合粉末换算成金属计为表 1 示出的 Mn 量的乙酸锰(II)以及相对混合粉末计为 3 重量份的 PVA 粘合剂,使得乙酸锰(II)和 PVA 粘合剂附着在混合粉末的表面上,从而对得到的混合粉末造粒。

[0173] 在与示例 1 至 25 相同的条件下使用得到的造粒粉末制造陶瓷。评价构成每种陶瓷的晶粒的平均等效圆直径和相对密度。结果如表 2 所示。如示例 1 至 25 那样地评价晶粒和相对密度。

[0174] 将每种得到的陶瓷研磨成具有 0.5 毫米的厚度,然后通过 X 射线衍射分析晶体结构。在比较例 1-10 的每个样品中仅观察到对应于钙钛矿型结构的峰值。

[0175] 用 X 射线荧光分析评价组成。结果如表 3 所示。结果表明,每个样品中烧结后的组成与称量的组成一致。

[0176] [表 1]

[0177]

	BaTiO ₃ [mol]	CaTiO ₃ [mol]	CaZrO ₃ [mol]	Mn [重量份]	除 Mn 外的辅助成分 [重量份]	BaC ₂ O ₄ [mol]	a
示例 1	87.5	5.1	7.4	0.18	0.0	0.007	1.005
示例 2	84.6	8.0	7.4	0.18	0.0	0.008	1.006
示例 3	87.5	7.4	5.1	0.18	0.0	0.008	1.006
示例 4	84.6	10.3	5.1	0.18	0.0	0.008	1.005
示例 5	87.5	8.4	4.1	0.18	0.0	0.008	1.006
示例 6	84.6	11.3	4.1	0.18	0.0	0.010	1.007
示例 7	86.0	8.0	6.0	0.12	0.0	0.005	1.003
示例 8	86.0	8.0	6.0	0.18	0.0	0.008	1.006
示例 9	86.0	8.0	6.0	0.18	0.0	0.007	1.005
示例 10	86.0	8.0	6.0	0.24	0.0	0.010	1.008
示例 11	86.0	8.0	6.0	0.30	0.0	0.012	1.010
示例 12	86.0	9.5	4.5	0.12	0.0	0.006	1.003
示例 13	86.0	9.5	4.5	0.18	0.0	0.009	1.006
示例 14	86.0	9.5	4.5	0.18	0.0	0.008	1.005
示例 15	86.0	9.5	4.5	0.24	0.0	0.011	1.008
示例 16	86.0	9.5	4.5	0.30	0.0	0.013	1.010
示例 17	87.5	7.7	4.8	0.18	0.0	0.008	1.006
示例 18	84.6	10.6	4.8	0.18	1.0	0.009	1.006
示例 19	86.0	8.9	5.1	0.18	0.0	0.008	1.005
示例 20	86.0	9.2	4.8	0.18	0.0	0.003	1.000
示例 21	84.6	11.1	4.3	0.12	1.0	0.003	1.000
示例 22	86.0	8.0	6.0	0.40	0.0	0.011	1.009

[0178]

示例 23	87.0	7.6	5.4	0.24	0.0	0.007	1.005
示例 24	84.0	10.6	5.4	0.24	0.0	0.008	1.005
示例 25	84.6	9.4	6.0	0.24	0.0	0.009	1.006
比较例 1	88.0	4.5	7.5	0.10	0.0	0.025	1.023
比较例 2	88.0	8.0	4.0	0.18	0.0	0.005	1.003
比较例 3	86.0	6.5	7.5	0.12	0.0	0.005	1.003
比较例 4	86.0	10.0	4.0	0.12	1.2	0.009	1.006
比较例 5	86.0	9.5	4.5	0.08	0.0	0.000	0.994
比较例 6	86.0	8.0	6.0	0.35	0.0	0.011	1.009
比较例 7	68.0	25.5	6.5	0.18	0.0	0.010	1.006
比较例 8	90.0	4.0	6.0	0.18	0.0	0.014	1.012
比较例 9	86.0	12.0	2.0	0.18	0.0	0.008	1.005
比较例 10	85.0	15.0	0.0	0.18	0.0	0.003	1.000

[0179] [表 2]

[0180]

	平均等效圆直径 [μm]	相对密度 [%]
示例 1	2.3	98.8
示例 2	4.7	99.3
示例 3	1.3	98.1
示例 4	3.5	98.6
示例 5	6.4	98.1
示例 6	2.9	97.2
示例 7	4.3	98.4
示例 8	5.1	98.1
示例 9	6.2	98.3
示例 10	5.4	98.8
示例 11	6.1	98.6

[0181]

示例 12	7.3	98.4
示例 13	6.8	98.4
示例 14	7.1	98.6
示例 15	7.1	98.8
示例 16	9.8	98.8
示例 17	5.6	97.9
示例 18	4.1	98.4
示例 19	4.7	98.3
示例 20	5.5	98.6
示例 21	0.9	98.3
示例 22	7.2	98.7
示例 23	1.4	98.4
示例 24	3.4	98.7
示例 25	4.1	98.6
比较例 1	1.8	96.9
比较例 2	4.3	97.7
比较例 3	7.9	99.7
比较例 4	6.9	97.7
比较例 5	13.5	97.0
比较例 6	3.4	91.8
比较例 7	0.7	96.5
比较例 8	0.8	91.8
比较例 9	4.1	98.4
比较例 10	5.1	99.1

[0182] [表 3]

[0183]

	x	y	a	Mn [重量%]	辅助成分 [重量%]
示例 1	0.125	0.074	1.005	0.18	0.00
示例 2	0.154	0.074	1.006	0.18	0.00
示例 3	0.125	0.051	1.006	0.18	0.00
示例 4	0.154	0.051	1.005	0.18	0.00
示例 5	0.125	0.041	1.006	0.18	0.00
示例 6	0.154	0.041	1.007	0.18	0.00
示例 7	0.140	0.060	1.003	0.12	0.00
示例 8	0.140	0.060	1.006	0.18	0.00
示例 9	0.140	0.060	1.005	0.18	0.00
示例 10	0.140	0.060	1.008	0.24	0.00
示例 11	0.140	0.060	1.010	0.30	0.00
示例 12	0.140	0.045	1.003	0.12	0.00
示例 13	0.140	0.045	1.006	0.18	0.00
示例 14	0.140	0.045	1.005	0.18	0.00
示例 15	0.140	0.045	1.008	0.24	0.00
示例 16	0.140	0.045	1.010	0.30	0.00
示例 17	0.125	0.048	1.006	0.18	0.00
示例 18	0.154	0.048	1.006	0.18	1.00
示例 19	0.140	0.051	1.005	0.18	0.00
示例 20	0.140	0.048	1.000	0.18	0.00
示例 21	0.154	0.043	1.000	0.12	1.00
示例 22	0.140	0.060	1.009	0.40	0.00
示例 23	0.130	0.054	1.005	0.24	0.00
示例 24	0.160	0.054	1.005	0.24	0.00
示例 25	0.154	0.060	1.006	0.24	0.00

[0184]

比较例 1	0.120	0.075	1.023	0.10	0.00
比较例 2	0.120	0.040	1.003	0.18	0.00
比较例 3	0.140	0.075	1.003	0.12	0.00
比较例 4	0.140	0.040	1.006	0.12	1.20
比较例 5	0.140	0.045	0.994	0.08	0.00
比较例 6	0.140	0.060	1.009	0.35	0.00
比较例 7	0.320	0.065	1.006	0.18	0.00
比较例 8	0.100	0.060	1.012	0.18	0.00
比较例 9	0.140	0.020	1.005	0.18	0.00
比较例 10	0.150	0.000	1.000	0.18	0.00

[0185] 压电元件的制造和静特性评价

[0186] 示例 1-25

[0187] 使用示例 1-25 中的压电材料制造压电元件。

[0188] 通过直流溅射在圆盘状陶瓷的每个表面上形成厚度为 400nm 的金电极。顺便提一句,在电极和陶瓷之间形成厚度为 30nm 的钛粘合层。将得到的具有电极的陶瓷切割成 $10 \times 2.5 \times 0.5$ mm 的条状压电元件。

[0189] 通过向表面温度设定为 60℃至 100℃的热平板上的压电元件施加 1kV/mm 的电场 30 分钟使得到的压电元件极化。

[0190] 评价包括本发明压电材料的压电元件和包括比较例压电材料的压电元件在极化处理后的静特性,即居里温度、压电常数 d_{31} 以及机械品质因数。结果如表 4 所示。通过使用频率为 1kHz 的小交流电场随着改变测量温度来测量介电常数,可从显示最大介电常数的温度确定表中示出的居里温度。压电常数 d_{31} 可通过共振-反共振法确定,其绝对值示出于表中。在室温 (25℃) 下进行测量。

[0191] 表 4 还示出了 Ba 和 Ca 的丰度与 Ti、Zr 和 Mn 的丰度的比率 $(Ba+Ca)/(Ti+Zr+Mn)$ 。

[0192] [表 4]

[0193]

	居里温度 [°C]	压电常数 $ d_{31} $ [pm/V]	机械品质因数	(Ba+Ca) / (Ti+Zr+Mn)
示例 1	100	131	860	0.9977
示例 2	102	112	910	0.9987
示例 3	106	108	1010	0.9987
示例 4	106	103	1040	0.9978
示例 5	108	93	970	0.9987
示例 6	108	90	870	0.9998
示例 7	107	115	960	0.9981
示例 8	108	111	1220	0.9987
示例 9	108	113	1250	0.9977
示例 10	108	106	1320	0.9983
示例 11	110	104	1370	0.9979
示例 12	112	99	880	0.9982
示例 13	112	95	910	0.9987
示例 14	112	97	1000	0.9977
示例 15	110	93	1120	0.9983
示例 16	112	92	1300	0.9979
示例 17	110	94	1270	0.9987
示例 18	112	91	1130	0.9988
示例 19	110	100	1280	0.9977
示例 20	112	92	1340	0.9927
示例 21	112	90	850	0.9952
示例 22	111	103	1420	0.9924
示例 23	105	109	1000	0.9953
示例 24	104	101	1080	0.9954
示例 25	106	107	980	0.9964

[0194]

比较例 1	96	123	780	1.0189
比较例 2	102	83	1200	0.9957
比较例 3	95	130	120	0.9981
比较例 4	114	81	1100	1.0012
比较例 5	114	85	150	0.9942
比较例 6	112	75	1300	0.9948
比较例 7	106	21	710	0.9993
比较例 8	126	40	280	1.0046
比较例 9	128	71	1130	0.9978
比较例 10	130	48	900	0.9928

[0195] 这里,将示例 8 和 9 中具有相同的 x 和 y 值以及相同的 Mn 含量但具有不同 a 值的压电元件彼此进行比较。类似地,将示例 13 和 14 中具有相同的 x 和 y 值以及相同的 Mn 含量但具有不同 a 值的压电元件彼此进行比较。具有较小的 a 值的压电元件即示例 9 和 14 中的压电元件的压电常数和机械品质因数优良。在示例 1 至 21 中, Ba 和 Ca 的丰度与 Ti、Zr 和 Mn 的丰度的比率 $(Ba+Ca)/(Ti+Zr+Mn)$ 的比率为 0.992 以上、0.999 以下。

[0196] 在所有示例中,通过烘焙银膏制造的压电元件显示出与烘焙金膏制造的压电元件相同的特性。

[0197] 比较例 1-10

[0198] 使用比较例 1-9 中的陶瓷制造压电元件。

[0199] 如示例 1 至 25 那样进行元件的制造和评价。

[0200] 比较例 1 和 3 中的陶瓷含有的 Zr 量大,为 7.5% ($y = 0.075$),由此分别具有低的居里温度 96°C 和 95°C,从而得到能够使用压电元件的狭窄温度范围。比较例 2 和 4 中的陶瓷含有的 Zr 量小,为 4.0% ($y = 0.040$),由此具有低的压电常数。比较例 5 中的陶瓷含有的 Mn 量小,为 0.08 重量份,并具有小的 a 值 0.994,即小于 1,由此导致烧结过程中异常的晶粒生长,得到的平均等效圆直径大到 13.5 μm ,从而导致小的压电常数以及机械品质因数小到 150。由于比较例 6 中的陶瓷含有的 Mn 量大,为 0.35 重量份,尽管机械品质因数大到 1300,但是压电常数小。由于比较例 7 中的陶瓷含有的 Ca 量大,为 32.0% ($x = 0.320$),因此烧结不会充分地进行,进而晶粒生长不充分,导致压电常数 d_{31} 小到 21 [pm/V]。比较例 8 中的陶瓷含有的 Ca 量小,为 10% ($x = 0.100$),并具有大的 a 值 1.014,烧结不会充分地进行,进而得到的平均等效圆直径小到 0.7 μm ,导致压电常数 d_{31} 小到 40 [pm/V] 以及机械品质因数小到 280。比较例 9 中的陶瓷含有的 Zr 量小,为 2.0% ($x = 0.020$),由此压电常数 d_{31} 小到 71 [pm/V]。比较例 10 中的陶瓷含有 0% 的 Zr,由此其压电常数 d_{31} 比较例 9 更小,为 48 [pm/V]。

[0201] 比较例 11

[0202] 如示例 1-25 那样,以 $BaTiO_3:CaZrO_3:BaZrO_3 = 86.7:10.0:3.3$ 的摩尔比称量平均

粒径为 300nm 的钛酸钡、锆酸钙和锆酸钡（由 Nippon 化学工业株式会社制造），然后通过干混用球磨机混合 24 小时。使用喷雾干燥器，喷洒相对混合粉末换算成金属计为 0.24 重量份 Mn 的乙酸锰（II）以及相对混合粉末计为 3 重量份的 PVA 粘合剂，使得乙酸锰（II）和 PVA 粘合剂附着在混合粉末的表面上，从而对得到的混合粉末造粒。

[0203] 在与示例 1 至 25 相同的条件下使用得到的造粒粉末制造陶瓷。评价构成每种陶瓷的晶粒的平均等效圆直径和相对密度。结果，平均等效圆直径为 $1.1\mu\text{m}$ ，相对密度为 97.9%。

[0204] 将每种得到的陶瓷研磨成具有 0.5 毫米的厚度，然后通过 X 射线衍射分析晶体结构。仅观察到对应于钙钛矿型结构的峰值。

[0205] 用 X 射线荧光分析评价组成。结果表明，每个样品中烧结后的组成与称量的组成一致。

[0206] 通过直流溅射在圆盘状陶瓷的每个表面上形成厚度为 400nm 的金电极。顺便提一句，在电极和陶瓷之间形成厚度为 30nm 的钛粘合层。将得到的具有电极的陶瓷切割成 $10\times 2.5\times 0.5\text{mm}$ 的条状压电元件。

[0207] 通过向表面温度设定为 80°C 的热平板上的压电元件施加 1kV/mm 的电场 30 分钟，使得到的压电元件极化。

[0208] 压电元件的耐久性评价

[0209] 为了确认压电元件的耐久性，将示例 23 和比较例 11 制造的压电元件放置在恒温室中，进行的热循环试验，该热循环试验是重复由 $25^{\circ}\text{C}\rightarrow -20^{\circ}\text{C}\rightarrow 50^{\circ}\text{C}\rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ 构成的热循环 100 次。评价热循环试验之前和之后的压电常数 d_{31} 。示例 23 中的压电元件显示出压电常数变化（ $= (\text{试验后的压电常数 } d_{31}/\text{试验前的压电常数 } d_{31})-1$ ）为 -3%，而比较例 11 中的压电元件显示出 -20% 以上的压电常数变化。示例中的每个试样不具有范围在 -25°C 至 100°C 的晶相转变温度。因此，相信 -25°C 至 50°C 的温度变化不会导致极化退化。相反地，比较例 11 中的压电元件具有范围在 -25°C 至 50°C 的晶相转变温度。因此，相信由于多次重复了在包括晶相转变温度的范围内的温度变化，导致大的极化退化，进而减小了压电常数。也就是说，具有范围在 -25°C 至 100°C 的晶相转变温度的压电陶瓷作为元件不具有充分的耐久性。

[0210] 根据示例 1 的多层压电元件

[0211] 称量平均粒径为 100nm 的钛酸钡颗粒（BT-01，由 Sakai 化学工业株式会社制造）、平均粒径为 300nm 的钛酸钙颗粒（CT-03，由 Sakai 化学工业株式会社制造）、平均粒径为 300nm 的锆酸钙颗粒（CZ-03，由 Sakai 化学工业株式会社制造）、乙酸钡和四氧化三锰（ Mn_3O_4 ），从而得到表 1 示出的示例 1 的组成。用球磨机将称量的原料粉末混合一整夜，得到混合粉末。

[0212] 把得到的混合粉末与 PVB 混合，通过刮刀成膜法使混合物形成为片状，得到厚度为 $50\mu\text{m}$ 的生片材。

[0213] 将用于内部电极的导电膏印刷在生片材上。使用 Ag30% -Pd70% 的合金膏作为导电膏。将九个都具有导电膏的生片材堆叠，得到层状产品。将该层状产品放置在电炉中，在 1380°C 保持 5 小时，然后在大气氛围下累积烧结超过 24 小时。

[0214] 随后，将得到的层状产品切割成 $10\times 2.5\text{mm}$ 的尺寸。研磨侧面，通过直流溅射形

成用于交替地短接内部电极的一对外部电极（第一金电极和第二金电极），从而制造出如图 3B 所示的多层压电元件。在该多层压电元件中，在每个电极和层状产品之间形成厚度为 30nm 的钛粘合层。

[0215] 通过观察多层压电元件已经确认，作为电极材料的 Ag-Pd 和压电材料被交替地形成。

[0216] 对试样进行极化处理，以便评价其压电常数。具体地，向表面温度设定为 100℃ 的热平板上的试样施加 1kV/mm 的电场 30 分钟。

[0217] 评价得到的多层压电元件的压电特性。多层压电元件具有充分的绝缘性和令人满意的压电特性，其与示例 1 的压电陶瓷相当。

[0218] 根据示例 1 的液体排出头

[0219] 使用与示例 1 相同的压电元件制造图 4A 和 4B 示出的液体排出头。确认对应于输入电信号的墨排出。

[0220] 根据示例 2 的液体排出头

[0221] 使用与示例 2 相同的压电元件制造图 5 示出的液体排出头。确认对应于输入电信号在记录介质上的墨排出。

[0222] 根据示例 3 的超声波马达

[0223] 使用与示例 3 相同的压电元件制造图 7A 示出的超声波马达。确认马达对应于施加交流电压的旋转行为。

[0224] 根据示例 4 的光学装置

[0225] 使用与示例 4 相同的压电元件制造图 8A 和 8B 示出的光学装置。确认对应于施加交流电压的自动对焦操作。

[0226] 根据示例 5 的除尘装置

[0227] 使用与示例 5 相同的压电元件制造图 10A 和 10B 示出的除尘装置。在分散塑料珠并向其施加交流电压时确认令人满意的除尘效率。

[0228] 根据示例 6 的图像拾取装置

[0229] 使用与示例 6 相同的压电元件制造图 13 示出的图像拾取装置。在操作装置时，可令人满意地去除图像拾取单元的表面上的灰尘，提供无灰尘缺陷的图像。

[0230] 根据示例 7 的液体排出头

[0231] 使用与示例 7 相同的的多层压电元件制造图 4A 和 4B 示出的液体排出头。确认对应于输入电信号的墨排出。

[0232] 根据示例 8 的液体排出装置

[0233] 使用与示例 8 相同的的多层压电元件制造图 5 示出的液体排出装置。确认对应于输入电信号在记录介质上的墨排出。

[0234] 根据示例 9 的超声波马达

[0235] 使用与示例 9 相同的的多层压电元件制造图 7B 示出的超声波马达。确认对应于施加交流电压的马达旋转行为。

[0236] 根据示例 10 的光学装置

[0237] 使用与示例 10 相同的的多层压电元件制造图 8A 和 8B 示出的光学装置。确认对应于施加交流电压的自动对焦操作。

[0238] 根据示例 11 的除尘装置

[0239] 使用与示例 11 相同的多层压电元件制造图 10A 和 10B 示出的除尘装置。在分散塑料珠并向其施加交流电压时确认令人满意的除尘效率。

[0240] 根据示例 12 的图像拾取装置

[0241] 使用与示例 12 相同的多层压电元件制造图 13 示出的图像拾取装置。在操作装置时,可令人满意地去除图像拾取单元的表面上的灰尘,提供无灰尘缺陷的图像。

[0242] 根据示例 13 的电子装置

[0243] 使用与示例 13 相同的多层压电元件制造图 15 示出的电子装置。确认对应于施加交流电压的扬声器操作。

[0244] 尽管已经参考示例性实施例描述了本发明,但是应该理解,本发明不限于所公开的示例性实施例。随附权利要求的范围应给予最宽泛的解释,以涵盖所有变型以及等同的结构和功能。

[0245] 本申请要求 2012 年 3 月 16 日提交的日本专利申请 No. 2012-060237 的权益,在此通过引用将该申请全文并入。

[0246] 工业实用性

[0247] 本发明的压电材料具有高的压电常数和机械品质因数,不会对环境产生负担,并且能够在包括多个压电材料(例如大量压电元件)的装置(如超声波马达)中使用,而不会有任何问题。

[0248] 附图标记列表

[0249] 1 第一电极

[0250] 2 压电材料

[0251] 3 第二电极

[0252] 101 压电元件

[0253] 102 各个液体室

[0254] 103 振动板

[0255] 104 液体室分隔壁

[0256] 105 排出口

[0257] 106 连通孔

[0258] 107 公共液体室

[0259] 108 缓冲层

[0260] 1011 第一电极

[0261] 1012 压电材料

[0262] 1013 第二电极

[0263] 201 振动子

[0264] 202 转子

[0265] 203 输出轴

[0266] 2011 弹性环

[0267] 2012 压电元件

[0268] 204 振动子

[0269]	205	转子
[0270]	206	弹簧
[0271]	2041	金属弹性体
[0272]	2042	多层压电元件
[0273]	310	除尘装置
[0274]	330	压电元件
[0275]	320	振动板
[0276]	330	压电元件
[0277]	331	压电材料
[0278]	332	第一电极
[0279]	333	第二电极
[0280]	336	第一电极面
[0281]	337	第二电极面
[0282]	310	除尘装置
[0283]	320	振动板
[0284]	330	压电元件
[0285]	51	第一电极
[0286]	53	第二电极
[0287]	54	压电材料层
[0288]	55	内部电极
[0289]	501	第一电极
[0290]	503	第二电极
[0291]	504	压电材料层
[0292]	505	内部电极
[0293]	506a	外部电极
[0294]	506b	外部电极
[0295]	601	照相机本体
[0296]	602	安装部
[0297]	605	反光镜箱
[0298]	606	主反光镜
[0299]	200	快门单元
[0300]	300	本体机架
[0301]	400	图像拾取单元
[0302]	701	前透镜组
[0303]	702	后透镜组（对焦透镜）
[0304]	711	快速拆卸安装部
[0305]	712	固定筒
[0306]	713	直线引导筒
[0307]	714	前透镜组镜筒

[0308]	715	凸轮环
[0309]	716	后透镜组镜筒
[0310]	717	凸轮辊
[0311]	718	轴向螺钉
[0312]	719	辊
[0313]	720	旋转传递环
[0314]	722	从动辊
[0315]	724	手动对焦环
[0316]	725	超声波马达
[0317]	726	波形垫片
[0318]	727	滚珠座圈
[0319]	728	对焦键
[0320]	729	连接部件
[0321]	732	垫片
[0322]	733	低摩擦片
[0323]	881	液体排出装置
[0324]	882	外部
[0325]	883	外部
[0326]	884	外部
[0327]	885	外部
[0328]	887	外部
[0329]	890	恢复部
[0330]	891	记录部
[0331]	892	托架
[0332]	896	装置本体
[0333]	897	自动给送部
[0334]	898	输出口
[0335]	899	输送部
[0336]	901	光学装置
[0337]	908	释放按钮
[0338]	909	频闪发光单元
[0339]	912	扬声器
[0340]	914	麦克风
[0341]	916	辅助光单元
[0342]	931	本体
[0343]	932	变焦杆
[0344]	933	电源按钮

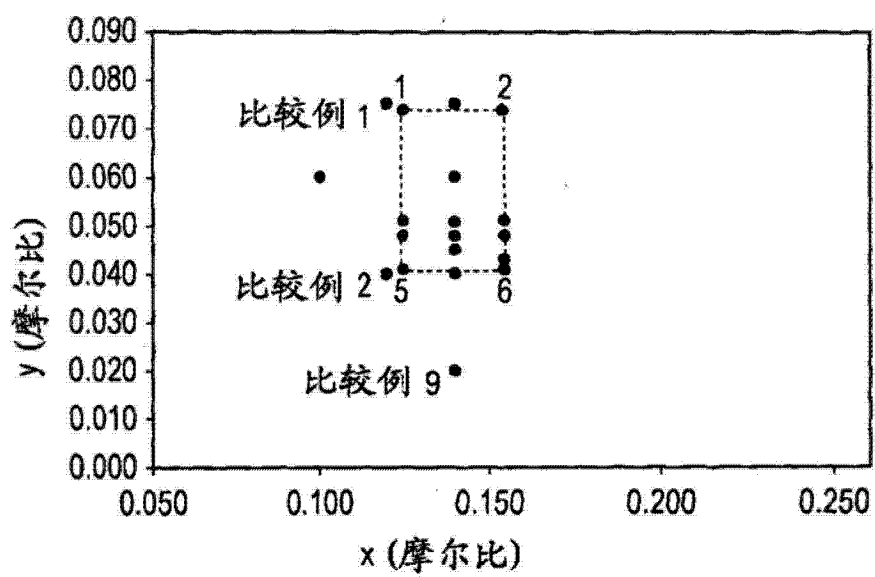


图 1

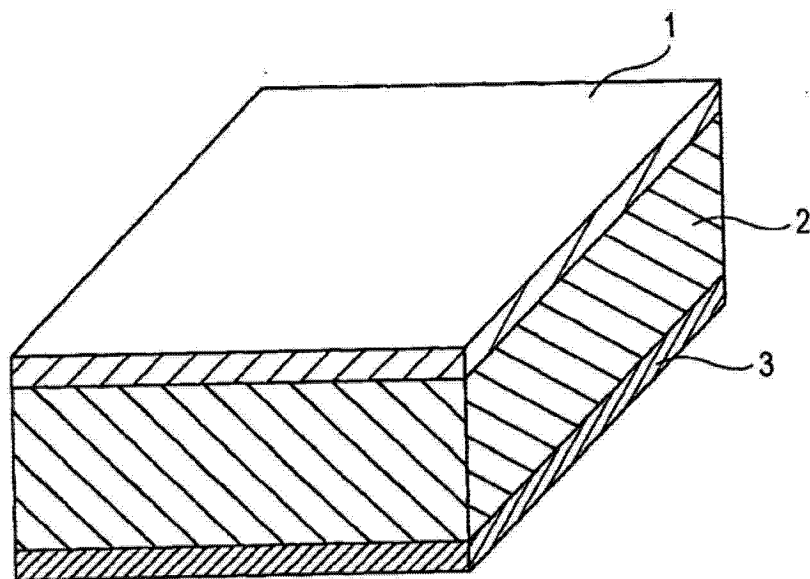


图 2

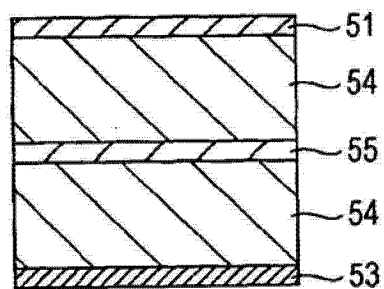


图 3A

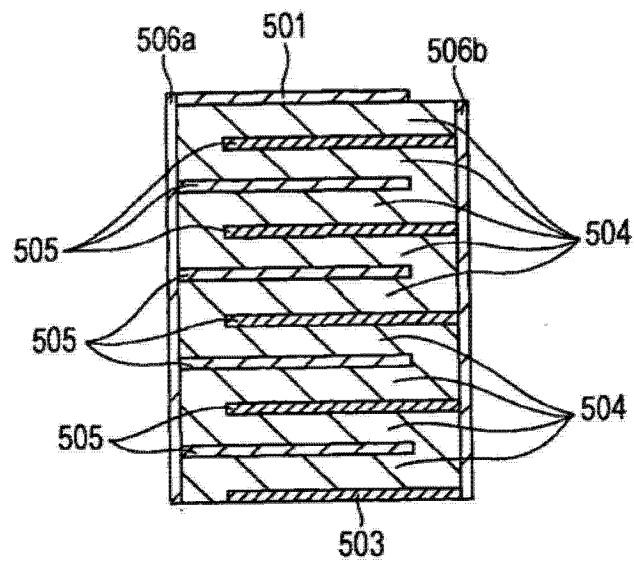


图 3B

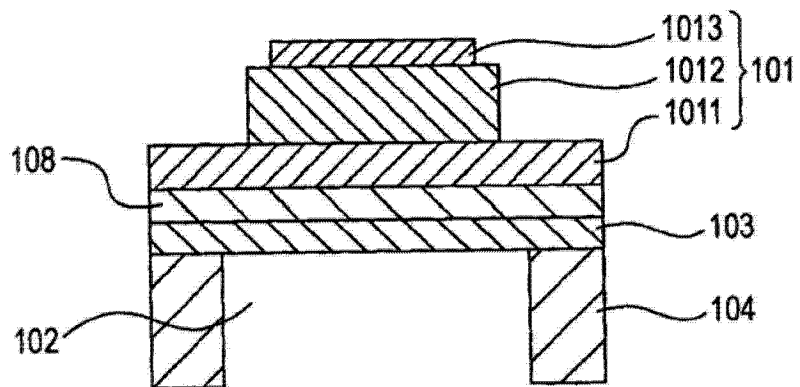


图 4A

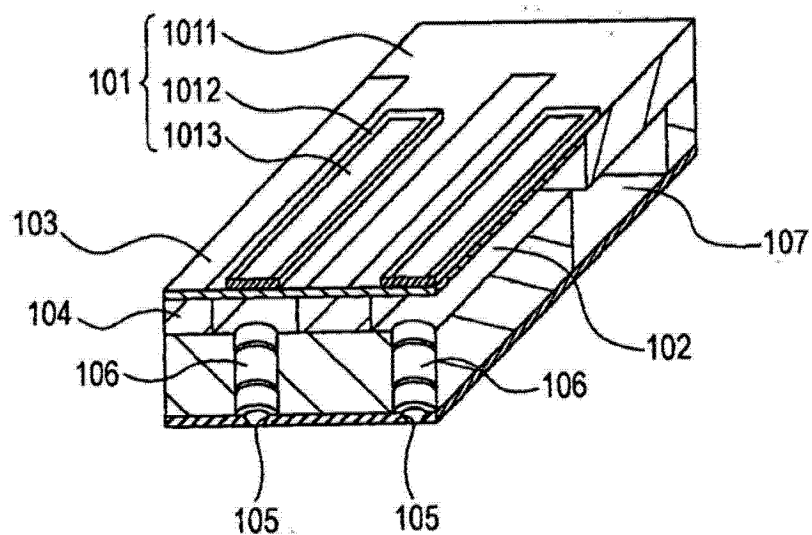


图 4B

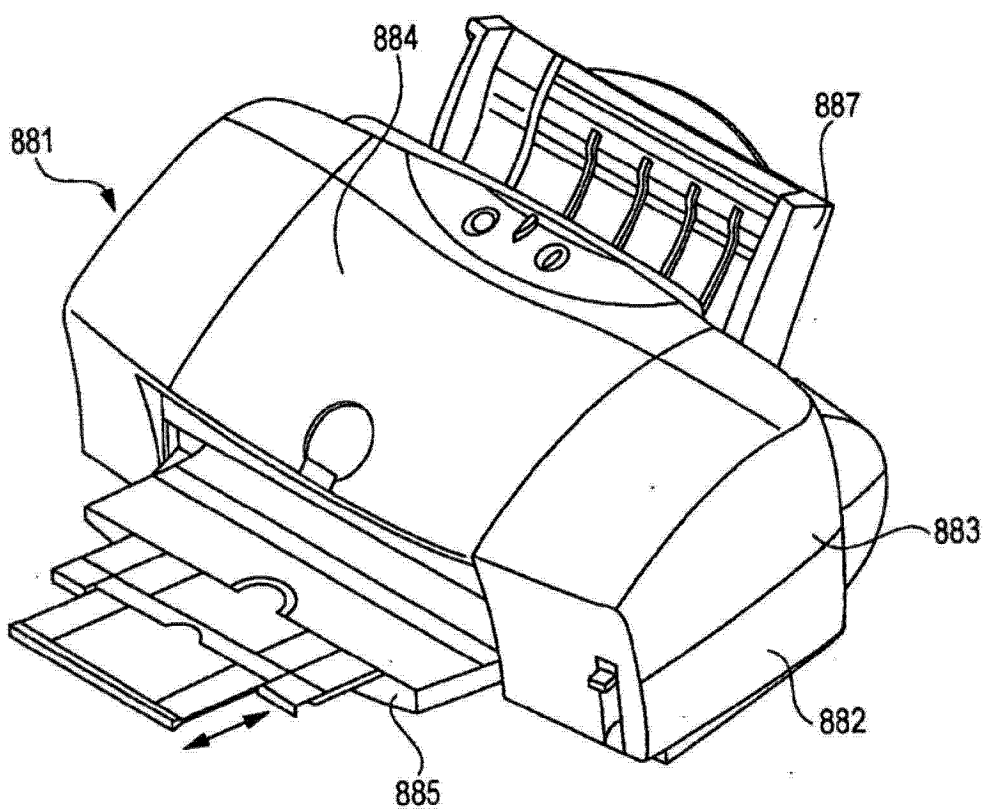


图 5

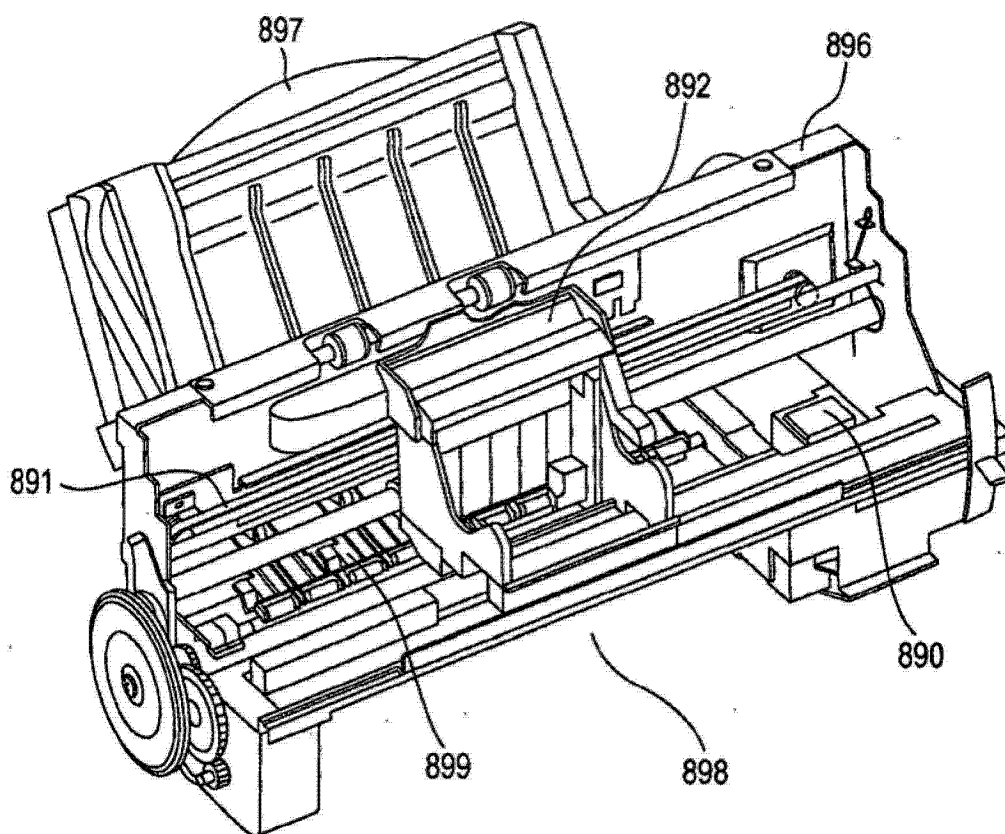


图 6

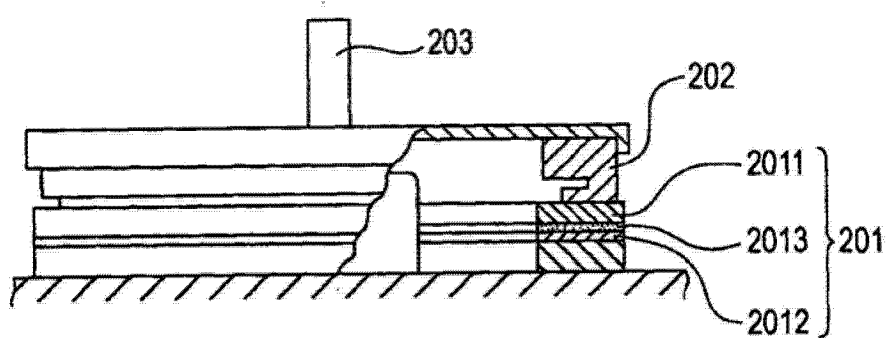


图 7A

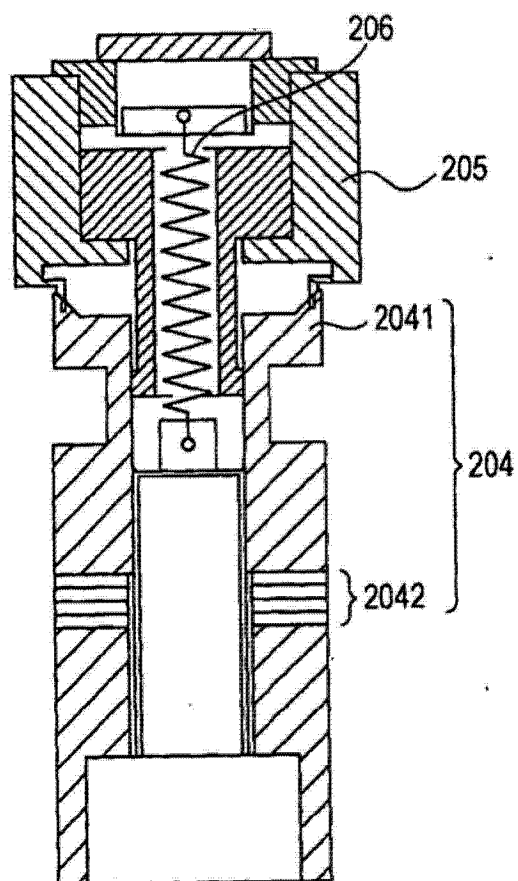


图 7B

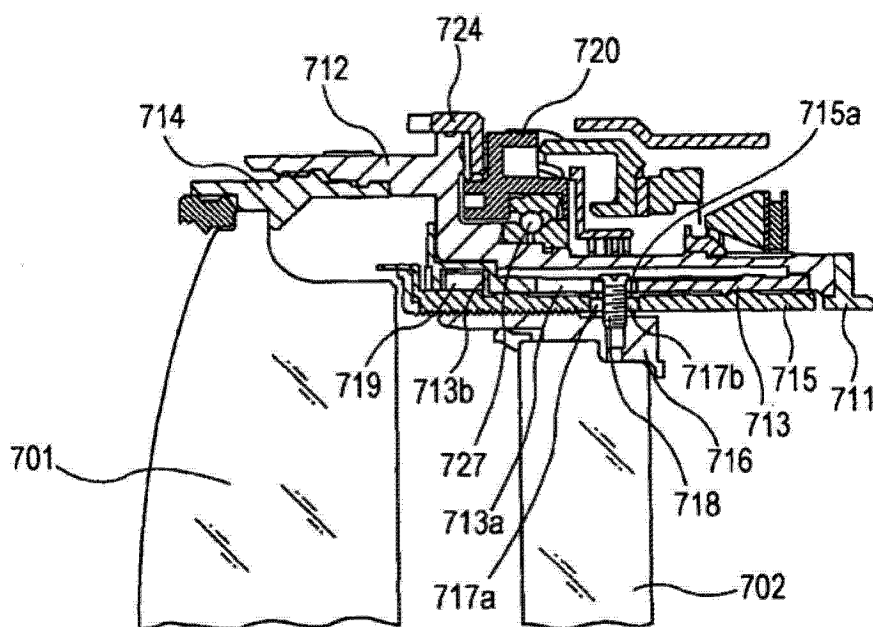


图 8A

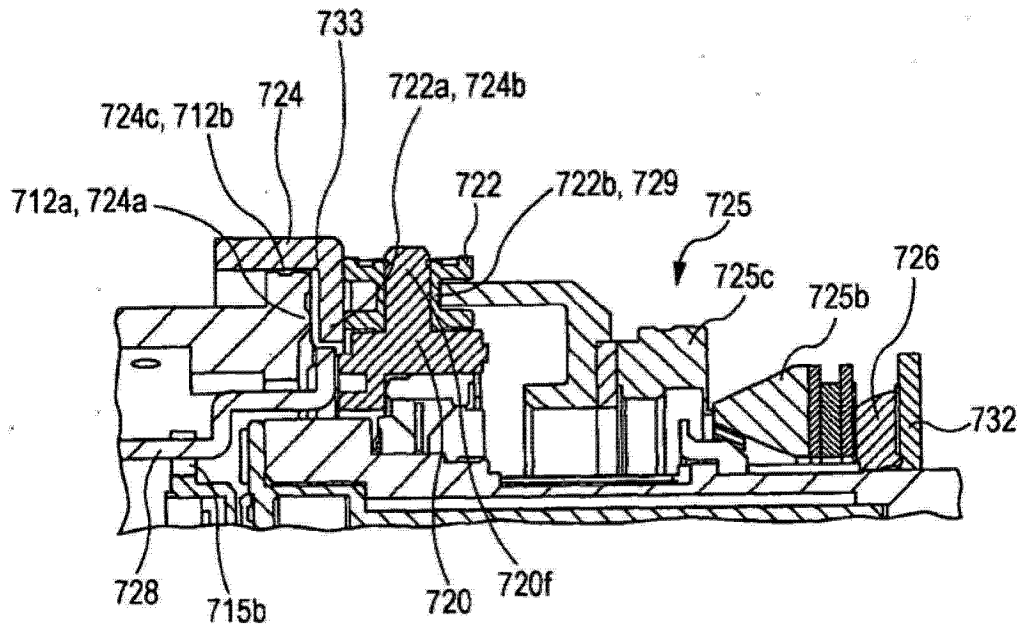


图 8B

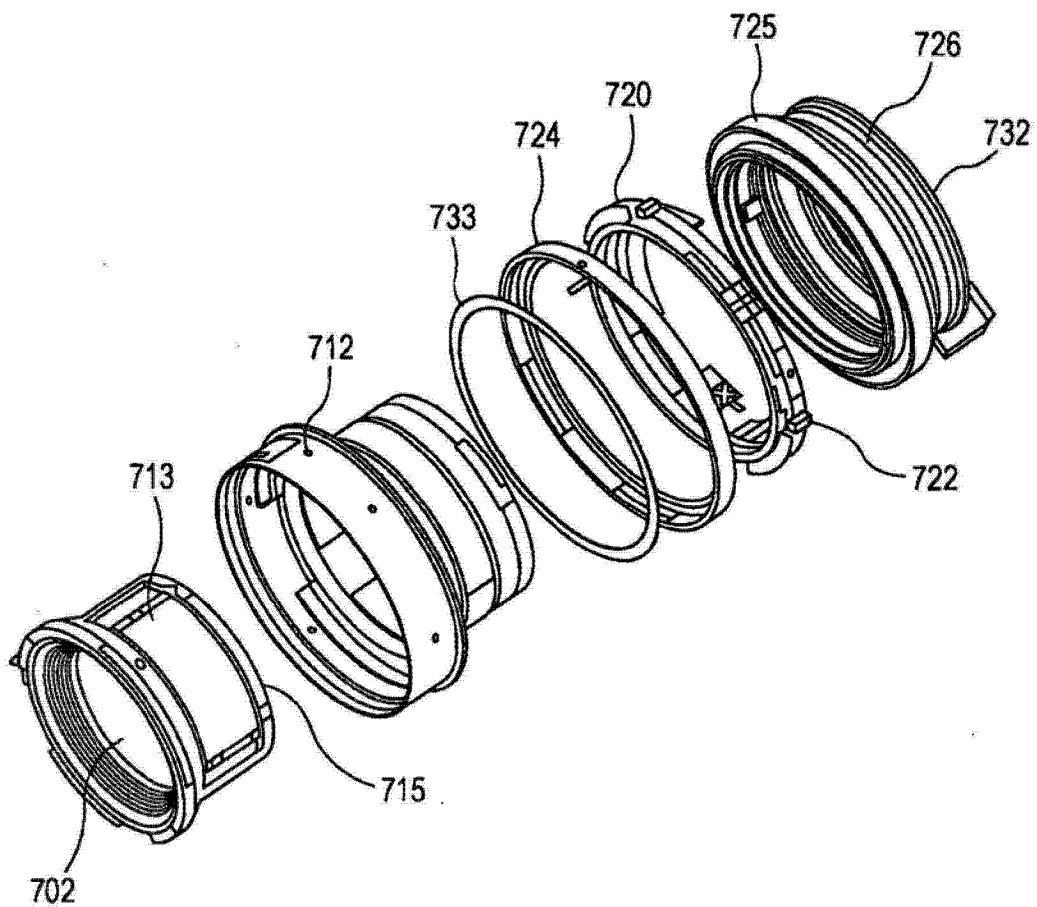


图 9

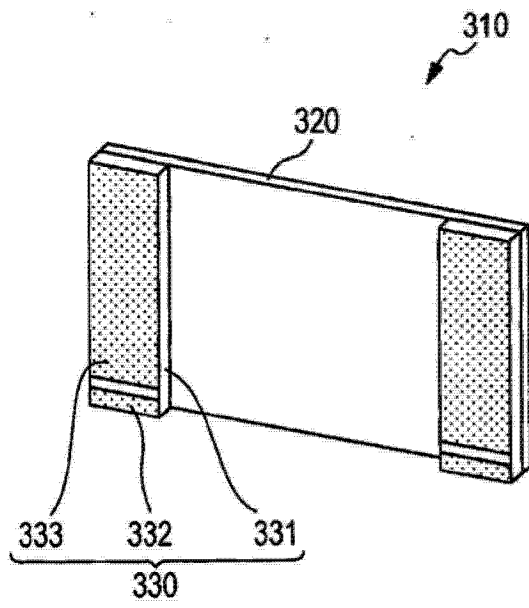


图 10A

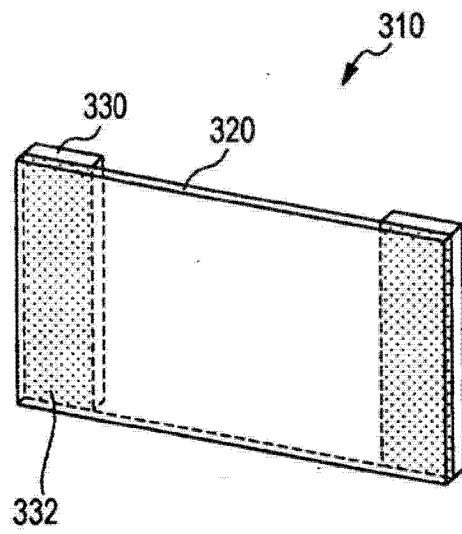


图 10B

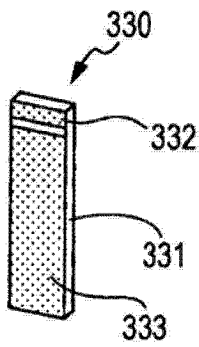


图 11A

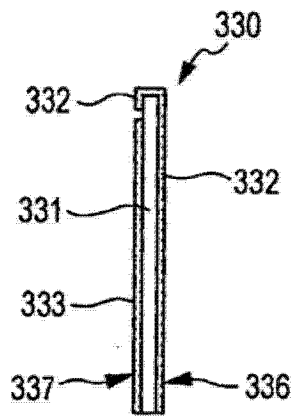


图 11B

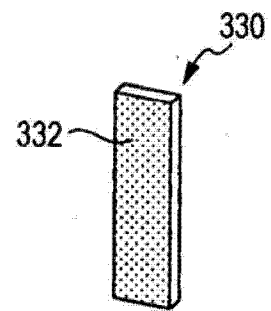


图 11C

图 12A

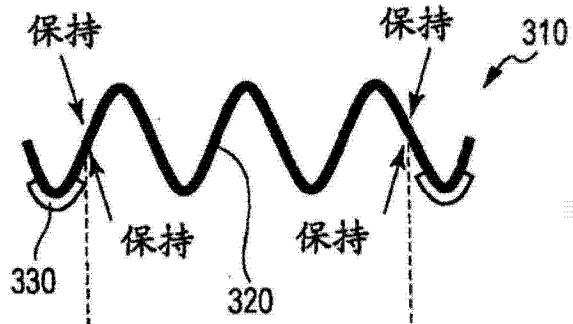


图 12B

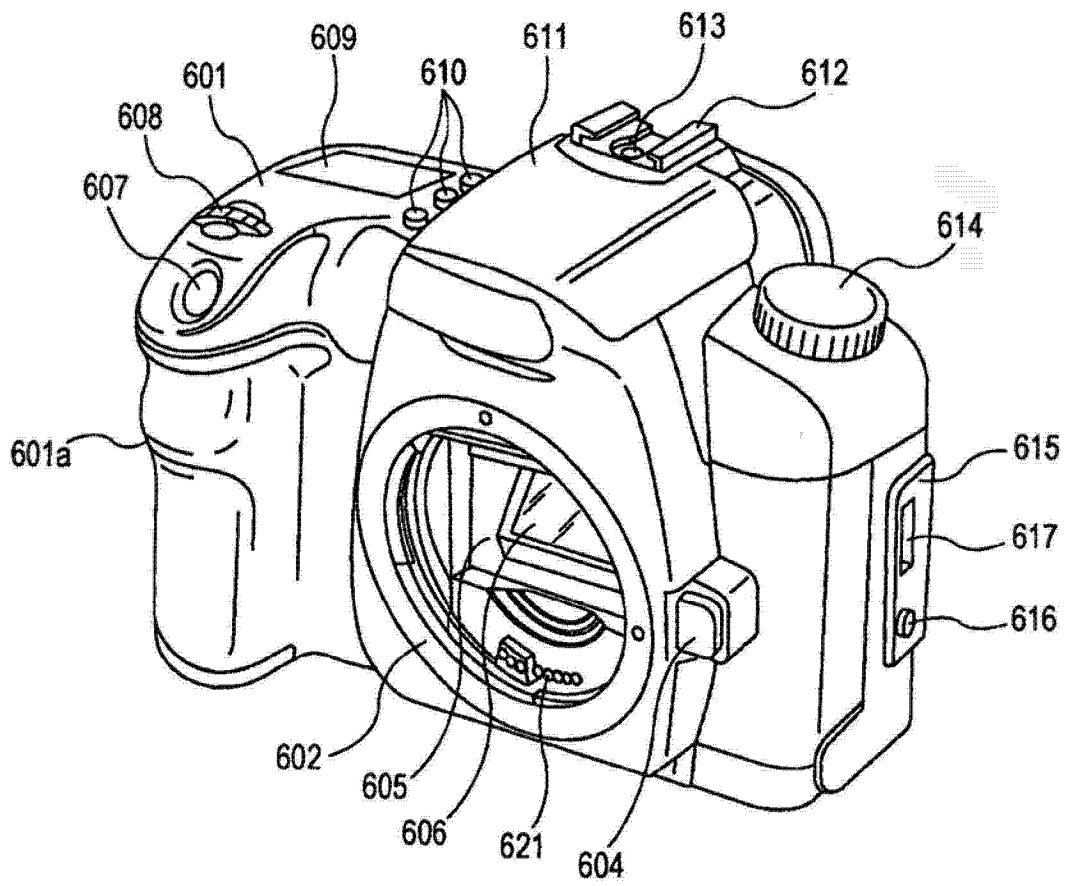
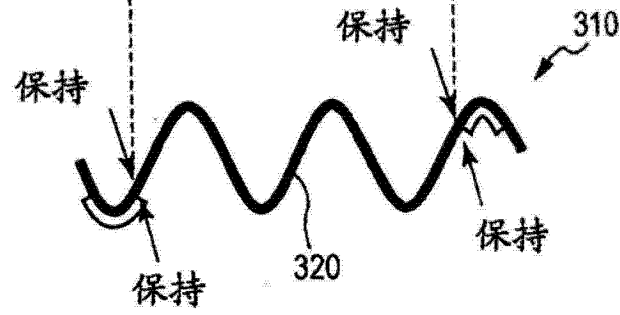


图 13

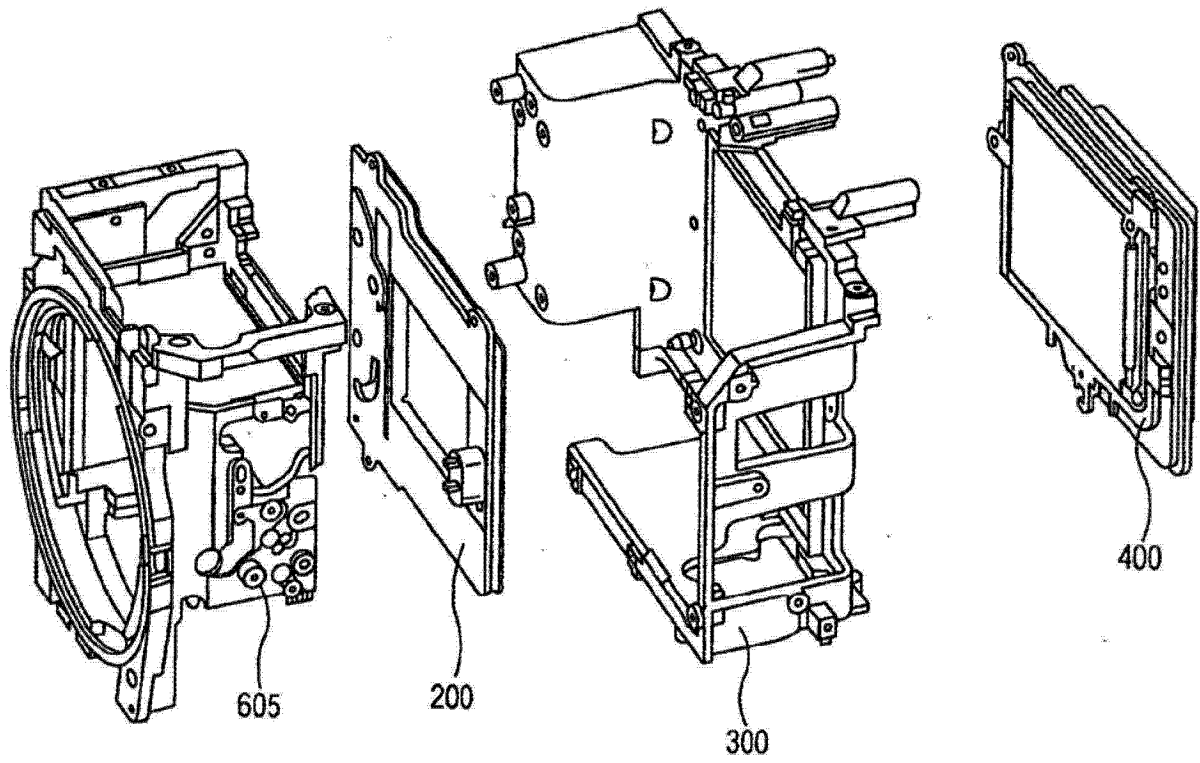


图 14

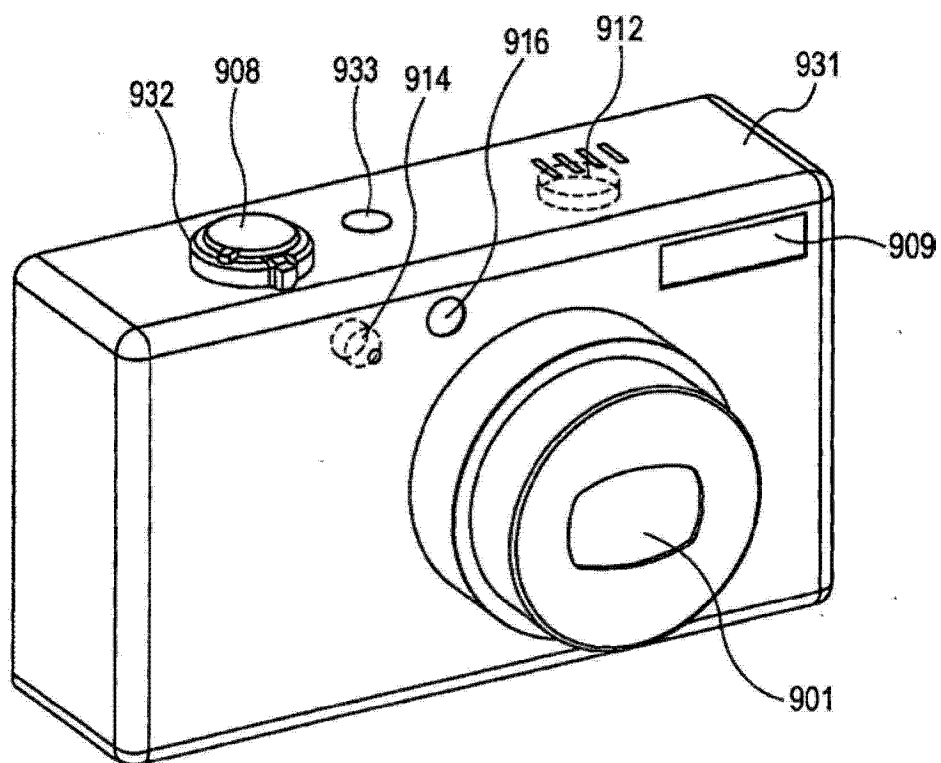


图 15