

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6137888号
(P6137888)

(45) 発行日 平成29年5月31日(2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int.Cl.		F I
C O 4 B 35/462 (2006.01)		C O 4 B 35/462
H O 1 L 41/187 (2006.01)		H O 1 L 41/187
H O 1 L 41/083 (2006.01)		H O 1 L 41/083
H O 1 L 41/09 (2006.01)		H O 1 L 41/09
H O 2 N 2/00 (2006.01)		H O 2 N 2/00

請求項の数 18 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-51618 (P2013-51618)
 (22) 出願日 平成25年3月14日 (2013.3.14)
 (65) 公開番号 特開2013-216565 (P2013-216565A)
 (43) 公開日 平成25年10月24日 (2013.10.24)
 審査請求日 平成28年3月11日 (2016.3.11)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-60237 (P2012-60237)
 (32) 優先日 平成24年3月16日 (2012.3.16)
 (33) 優先権主張国 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 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 松田 堅義
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 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

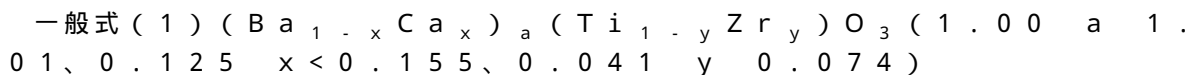
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電材料、圧電素子、および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)：



で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分とした圧電材料であって、
 前記圧電材料にMnが含有されており、前記Mnの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.12重量部以上0.40重量部以下であり、
 前記圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径が0.9μm以上10μm以下であり、
 前記圧電材料に含まれるMn以外の副成分が前記型金属酸化物100重量部に対して0.0重量部以上であり1.2重量部より小さく、
 前記圧電材料は分極されていることを特徴とする圧電材料。

【請求項2】

前記圧電材料のキュリー温度が100℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の圧電材料。

【請求項3】

前記一般式(1)において、yの範囲が0.051 ≤ y ≤ 0.074であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれかに記載の圧電材料。

【請求項4】

前記圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径が1μm以上10μm以下であることを

特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の圧電材料。

【請求項 5】

前記圧電材料の相対密度が 97.0% 以上 100% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の圧電材料。

【請求項 6】

第一の電極、圧電材料および第二の電極を有する圧電素子であって、前記圧電材料が請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の圧電材料であることを特徴とする、圧電素子。

【請求項 7】

圧電材料層と、内部電極を含む電極とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層を構成する圧電材料が請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の圧電材料からなることを特徴とする積層圧電素子。

10

【請求項 8】

前記内部電極が Ag と Pd を含み、前記 Ag の含有重量 M1 と前記 Pd の含有重量 M2 との重量比 M1 / M2 が 0.25 ≤ M1 / M2 ≤ 4.0 であることを特徴とする請求項 7 に記載の積層圧電素子。

【請求項 9】

前記内部電極が Ni および Cu の少なくともいずれか 1 種を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の積層圧電素子。

【請求項 10】

請求項 6 に記載の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とを有する、液体吐出ヘッド。

20

【請求項 11】

記録媒体の搬送部と請求項 10 に記載の液体吐出ヘッドを備えた液体吐出装置。

【請求項 12】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを有する、超音波モータ。

【請求項 13】

駆動部に請求項 12 に記載の超音波モータを備えた光学機器。

【請求項 14】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を配した振動体を有する振動装置。

30

【請求項 15】

請求項 6 に記載の圧電素子を配した振動体を有する、塵埃除去装置。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動部材を前記撮像ユニットの受光面側に設けた事を特徴とする撮像装置。

【請求項 17】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた圧電音響部品。

40

【請求項 18】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は圧電材料に関するものであり、特に鉛を含有しない圧電材料に関する。また、本発明は前記圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、積層圧電素子の製造方法、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器に関する。

50

【背景技術】

【0002】

圧電材料は、チタン酸ジルコン酸鉛（以下「PZT」という）のような ABO_3 型ペロブスカイト型金属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金属酸化物を用いた圧電材料が求められている。

【0003】

鉛を含有しないペロブスカイト型金属酸化物の圧電材料として、チタン酸バリウムが知られている。また、その特性を改良する目的で、チタン酸バリウムの組成をベースとした材料開発が行われている。特許文献1と非特許文献1にはチタン酸バリウムのAサイトの一部をCaに、Bサイトの一部をZrで置換することで圧電特性が向上した材料が開示されている。しかし、これらの材料はキュリー温度が80以下と低く、夏季の車中など高温環境下において、脱分極を起こし、圧電特性が小さくなるという課題があった。また、機械的品質係数が小さいため、交流電圧を印加した際に脱分極を起こしやすいという課題があった。

10

【0004】

また、特許文献2と非特許文献2にはチタン酸バリウムのAサイトを一部、Caに置換し、さらにMn、Fe、またはCuを添加する材料が開示されている。これらの材料は、チタン酸バリウムに比べて機械的品質係수에優れるものの、圧電特性が小さいという課題があった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-215111号公報

【特許文献2】特開2010-120835号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】“Journal of Applied Physics” 2011年 109巻 054110-1から054110-6

【非特許文献2】“Japanese Journal of Applied Physics” 2010年 49巻 09MD03-1から09MD03-4

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上述の課題に対処するためになされたもので、広い実用温度領域で高い圧電定数と機械的品質係数を有する非鉛圧電材料を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る圧電材料は、下記一般式(1)：

一般式(1) $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ (1.00 a 1.01、0.125 x < 0.155、0.041 y 0.074)

40

で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分とした圧電材料であって、

前記圧電材料にMnが含有されており、前記Mnの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.12重量部以上0.40重量部以下であり、

前記圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径が0.9 μ m以上10 μ m以下であり、

前記圧電材料に含まれるMn以外の副成分が前記型金属酸化物100重量部に対して0.0重量部以上であり1.2重量部より小さく、

前記圧電材料は分極されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

50

本発明によれば、広い実用温度領域で高い圧電定数と機械的品質係数を有する非鉛圧電材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の実施例1から22および比較例1から9の圧電材料のx値とy値の関係を示す図である。点線の内部は本発明のx値とy値の範囲を示している。

【図2】圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。

【図3】積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。

【図4】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5】液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。

10

【図6】液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。

【図7】超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。

【図8】光学機器の一実施態様を示す概略図である。

【図9】光学機器の一実施態様を示す概略図である。

【図10】振動装置を塵埃除去装置とした場合の一実施態様を示す概略図である。

【図11】塵埃除去装置における圧電素子の構成を示す概略図である。

【図12】塵埃除去装置の振動原理を示す模式図である。

【図13】撮像装置の一実施態様を示す概略図である。

【図14】撮像装置の一実施態様を示す概略図である。

【図15】電子機器の一実施態様を示す概略図である。

20

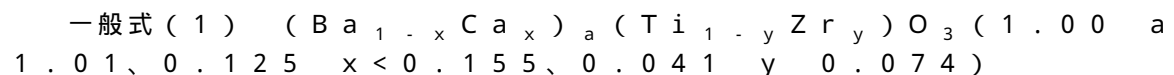
【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0012】

本発明に係る圧電材料は、下記一般式(1)：



で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分とした圧電材料であって、前記金属酸化物にMnが含有されており、前記Mnの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.12重量部以上0.40重量部以下であることを特徴とする。

30

【0013】

上記の「主成分」とは、圧電特性を発現するための主体成分が一般式(1)で表されるペロブスカイト型金属酸化物であるという意味である。例えば、前記マンガンのような特性調整成分や製造上含まれてしまう不純成分が圧電材料に含まれていても良い。

【0014】

本発明において、ペロブスカイト型金属酸化物とは、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)を持つ金属酸化物を指す。ペロブスカイト構造を持つ金属酸化物は一般に ABO_3 の化学式で表現される。ペロブスカイト型金属酸化物において、元素A、Bは各タイオンの形で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。

40

【0015】

前記一般式(1)で表わされる金属酸化物は、Aサイトに位置する金属元素がBaとCa、Bサイトに位置する金属元素がTiとZrであることを意味する。ただし、一部のBaとCaがBサイトに位置してもよい。同様に、一部のTiとZrがAサイトに位置してもよい。

【0016】

前記一般式(1)における、Bサイトの元素とO元素のモル比は1対3であるが、元素

50

量の比が若干ずれた場合（例えば、1.00対2.94～1.00対3.06）でも、前記金属酸化物がペロブスカイト構造を主相としていれば、本発明の範囲に含まれる。

【0017】

「主相」とは、圧電材料の粉末X線回折を行った場合に、最も回折強度の強いピークがペロブスカイト構造に起因したものである場合である。より好ましくは、ペロブスカイト構造の結晶がほぼ全てを占める「単相」である。

【0018】

前記金属酸化物がペロブスカイト構造であることは、例えば、X線回折や電子線回折による構造解析から判断することができる。

【0019】

本発明に係る圧電材料の形態は限定されず、セラミックス、粉末、単結晶、膜、スラリーなどのいずれの形態でも構わないが、セラミックスであることが好ましい。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）、いわゆる多結晶を表す。焼結後に加工されたものも含まれる。

【0020】

前記一般式(1)において、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は、1.00 a 1.01の範囲である。aが1.00より小さいと異常粒成長が生じ易くなり、材料の機械的強度が低下してしまう。一方で、aが1.01より大きくなると粒成長に必要な温度が高くなり過ぎ、一般的な焼成炉で焼結ができなくなる。ここで、「焼結ができない」とは密度が十分な値にならないことや、前記圧電セラミックス内にポアや欠陥が多数存在している状態を指す。

【0021】

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、0.125 x < 0.155の範囲である。xが0.125より小さいと結晶構造相転移が例えば-10から50の実用温度内で発生して、耐久性に悪影響を及ぼす。一方で、xが0.155以上だと圧電特性が充分でなくなる。圧電特性がより良好となる点で、より好ましくは0.125 x 0.145である。

【0022】

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、0.041 y 0.074の範囲である。yが0.041より小さいと、圧電特性が充分でなくなる。一方で、yが0.074より大きいとキュリー温度(T_c)が100未満と低くなり、高温において圧電特性が消失する。圧電特性がより良好となる点で、より好ましくは0.051 y 0.074である。

【0023】

本明細書において、キュリー温度とは、材料の強誘電性が消失する温度をいう。通常、キュリー温度以上で圧電材料の圧電特性も消失する。キュリー温度の特定方法は、測定温度を変えながら強誘電性が消失する温度を直接測定する方法に加えて、微小交流電界を用いて測定温度を変えながら比誘電率が極大を示す温度から求める方法がある。

【0024】

本発明に係る圧電素子における前記圧電材料の組成を測定する手段は特に限定されない。手段としては、X線蛍光分析、ICP発光分光分析、原子吸光分析などが挙げられる。いずれの手段においても、前記圧電材料に含まれる各元素の重量比および組成比を算出できる。

【0025】

本発明の圧電材料は、Mnの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.12重量部以上0.40重量部以下である。本発明の圧電材料は、前記範囲のMnを含有すると、絶縁性や機械的品質係数が向上する。ここで、機械的品質係数とは圧電材料を振動子として評価した際に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。つまり振動子の共

10

20

30

40

50

振の鋭さを表す定数である。絶縁性や機械的品質係数が向上すると、前記圧電材料を圧電素子として電圧を印加し駆動させた際に、圧電素子の長期信頼性が確保できる。

【0026】

ここで、Mnの含有量を示す「金属換算」とは、前記圧電材料から蛍光X線分析(XRF)、ICP発光分光分析、原子吸光分析などにより測定されたBa、Ca、Ti、ZrおよびMnの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としたときに対するMn重量との比によって求められた値を表す。Mnの含有量が0.12重量部未満であると、機械的品質係数が25

の時、300未満と小さくなる。機械的品質係数が小さいと、前記圧電材料に一对の電極を付けて、圧電素子にして共振デバイスとして駆動した際に、消費電力が増大してしまう。好ましい機械的品質係数は25の時、700以上であり、より好ましくは800以上である。この範囲であれば、実用的な駆動において、消費電力の極端な増大は発生しない。一方、Mnの含有量が0.40重量部より大きくなると、圧電特性が充分でなくなることや、圧電特性に寄与しない六方晶構造の結晶が発現することがあるので好ましくない。

10

【0027】

MnはBサイトのみに存在することが好ましい。Bサイトに固溶された場合、AサイトにおけるBaとCaのモル量AとBサイトにおけるTiとZrとMnのモル量Bの比をA/Bとすると、好ましいA/Bの範囲は0.992 A/B 0.999である。A/Bがこの範囲の圧電材料は、圧電定数と機械的品質係数は特に優れるため、本発明の圧電材料を用いて耐久性に優れたデバイスを作製できる。

20

【0028】

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

【0029】

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

30

【0030】

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

【0031】

本発明に係る圧電材料は、前記一般式(1)およびMn以外の成分(以下、副成分)を特性が変動しない範囲で含んでいてもよい。前記副成分は、前記一般式(1)で表現される金属酸化物100重量部に対してその合計が1.2重量部以下であることが好ましい。前記副成分が1.2重量部を超えると、前記圧電材料の圧電特性や絶縁特性が低下する恐れがある。また、前記副成分のうち前記Ba、Ca、Ti、Zr、Mn以外の金属元素の含有量は、前記圧電材料に対して酸化物換算で1.0重量部以下、または金属換算で0.9重量部以下であることが好ましい。本明細書中において「金属元素」とはSi、Ge、Sbのような半金属元素も含む。前記副成分のうち前記Ba、Ca、Ti、Zr、Mn以外の金属元素の含有量が、前記圧電材料に対して酸化物換算で1.0重量部、または金属換算で0.9重量部を超えると、前記圧電材料の圧電特性や絶縁特性が著しく低下する恐

40

50

れがある。前記副成分のうち、Li、Na、Al元素の合計は、前記圧電材料に対して金属換算で0.5重量部以下であることが好ましい。前記副成分のうち、Li、Na、Al元素の合計が、前記圧電材料に対して金属換算で0.5重量部を超えると、焼結が不十分となる恐れがある。圧電材料に含まれる前記副成分として、Y元素が含有される場合は、前記圧電材料に対して金属換算で0.5重量部以下であることが好ましい。Y元素が前記圧電材料に対して金属換算で0.5重量部を超えると、分極処理が困難になる恐れがある。

【0032】

前記副成分の例として、SiやCuといった焼結助剤が挙げられる。また、BaおよびCaの市販原料に不可避成分として含まれる程度のSrは、本発明の圧電材料に含まれていてもよい。同じく、Tiの市販原料に不可避成分として含まれる程度のNbと、Zrの市販原料に不可避成分として含まれる程度のHfは、本発明の圧電材料に含まれていてもよい。

10

【0033】

前記副成分の重量部を測定する手段は特に限定されない。手段としては、X線蛍光分析、ICP発光分光分析、原子吸光分析などが挙げられる。

【0034】

本発明に係る圧電材料は、キュリー温度が100以上存在することにより、夏季の車中で想定される80という過酷な状況下においても、圧電性を損失することなく、維持することができ、安定な圧電定数と機械的品質係数を有することが可能となる。

20

【0035】

本発明に係る圧電材料は、前記圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径が1 μ m以上10 μ m以下であることが好ましい。平均円相当径をこの範囲にすることで、本発明の圧電材料は、良好な圧電特性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1 μ m未満であると、圧電特性が充分でなくなる恐れがある。一方で、10 μ mより大きくなると機械的強度が低下する恐れがある。より好ましい範囲としては2 μ m以上8 μ m以下である。

【0036】

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。例えば圧電材料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。対象となる粒子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。材料の表面ではなく研磨面や断面の画像から円相当径を求めても良い。

30

【0037】

本発明の圧電材料は、前記圧電材料の相対密度が97.0%以上100%以下であることが好ましい。

【0038】

相対密度が97.0%小さくなると、圧電特性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恐れがある。

40

【0039】

相対密度とは、前記圧電材料の格子定数と前記圧電材料の構成元素の原子量から算出した理論密度に対する実測した密度の割合である。ここで格子定数は、例えば、X線回折分析により測定することが出来る。また密度の実測は、例えば、アルキメデス法で測定することが出来る。本発明に係る圧電材料の製造方法は特に限定されない。

【0040】

圧電材料を製造する場合は、構成元素を含んだ酸化物、炭酸塩、硝酸塩、蓚酸塩などの固体粉末を常圧下で焼結する一般的な手法を採用することができる。原料としては、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物およびMn化合物といった金属化合物から構成される。

50

【0041】

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

【0042】

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

【0043】

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

10

【0044】

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

【0045】

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、四三酸化マンガン、酢酸マンガンなどが挙げられる。

【0046】

また、本発明に係る前記圧電材料のAサイトにおけるBaとCaの存在量と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。

20

【0047】

本発明に係る圧電材料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。

【0048】

造粒する際に使用可能なバインダーの例としては、PVA（ポリビニルアルコール）、PVB（ポリビニルブチラル）、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。

【0049】

本発明に係る圧電材料の焼結方法は特に限定されない。

30

【0050】

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。

【0051】

前記焼結方法における圧電材料の焼結温度は特に限定されないが、各化合物が反応し、十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、圧電材料の粒径を1 μ mから10 μ mの範囲にするという観点で、1200 以上1550 以下であり、より好ましくは1300 以上1480 以下である。上記温度範囲において焼結した圧電材料は良好な圧電性能を示す。

40

【0052】

焼結処理により得られる圧電材料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24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。

【0053】

前記圧電材料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、圧電材料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、圧電材料の圧電特性がさらに良好になる

50

。また、粒界部分に析出した炭酸バリウムなどの原料粉を排除する効果もある。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。

【0054】

図2は圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。本発明に係る圧電材料2は、少なくとも第一の電極1と第二の電極3を有する圧電素子にすることにより、その圧電特性を評価できる。前記第一の電極および第二の電極は、厚み5nmから2000nm程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、Cuなどの金属およびこれらの化合物を挙げることができる。

【0055】

前記第一の電極および第二の電極は、これらのうちの1種からなるものであっても、あるいはこれらの2種以上を積層してなるものであってもよい。また、第一の電極と第二の電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。前記第一の電極と第二の電極の製造方法は限定されず、金属ペーストの焼き付けにより形成してもよいし、スパッタ、蒸着法などにより形成してもよい。また第一の電極と第二の電極とも所望の形状にパターンニングして用いてもよい。前記圧電素子は一定方向に分極軸が揃っているものであると、より好ましい。分極軸が一定方向に揃っていることで前記圧電素子の圧電定数は大きくなる。前記圧電素子の分極方法は特に限定されない。分極処理は大気中で行ってもよいし、シリコンオイル中で行ってもよい。分極をする際の温度は60 から100 の温度が好ましいが、素子を構成する圧電材料の組成によって最適な条件は多少異なる。分極処理をするために印加する電界は800V/mmから2.0kV/mmが好ましい。

【0056】

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、日本電子材料工業会標準規格(JEITA EM-4501)に基づいて、計算により求めることができる。以下、この方法を共振-反共振法と呼ぶ。

【0057】

次に、積層圧電素子の製造例について説明する。

【0058】

図3は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。積層圧電素子は、圧電材料層54と、内部電極55を含む電極層とで構成されており、これらが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層54が上記の圧電材料よりなる。電極層は、内部電極55以外に第一の電極51や第二の電極53といった外部電極を含んでいてもよい。

【0059】

図3(a)は2層の圧電材料層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で挟持した積層圧電素子の構成を示している。ただし、図3(b)のように圧電材料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3(b)の積層圧電素子は、9層の圧電材料層504と8層の内部電極505が交互に積層され、その積層構造体を第一の電極501と第二の電極503で挟持した構成である。積層圧電素子は、交互に形成された内部電極を短絡するための外部電極506aおよび外部電極506bを有する。

【0060】

内部電極55、505および外部電極506a、506bの大きさや形状は必ずしも圧電材料層504と同一である必要はなく、また複数に分割されていてもよい。

【0061】

内部電極55、505および外部電極506a、506bは、厚み5nmから2000nm程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、Cuなどの金属およびこれらの化合物を挙げることがで

10

20

30

40

50

きる。内部電極 5 5、5 0 5 および外部電極 5 0 6 a、5 0 6 b は、これらのうちの 1 種からなるものであっても 2 種以上の混合物あるいは合金であってもよく、あるいはこれらの 2 種以上を積層してなるものであってもよい。また複数の電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。

【 0 0 6 2 】

内部電極 5 5、5 0 5 は A g と P d を含み、前記 A g の含有重量 M 1 と前記 P d の含有重量 M 2 との重量比 $M 1 / M 2$ が 0 . 2 5 $M 1 / M 2$ 4 . 0 であることが好ましい。前記重量比 $M 1 / M 2$ が 0 . 2 5 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 $M 1 / M 2$ 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 $M 1 / M 2$ 3 . 0 である。

10

【 0 0 6 3 】

電極材料が安価という観点において、内部電極 5 5、5 0 5 は N i および C u 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 5 5、5 0 5 に N i および C u の少なくともいずれか 1 種を用いる場合、製造例の積層圧電素子は還元雰囲気焼成することが好ましい。

【 0 0 6 4 】

図 3 (b) に示すように、内部電極 5 0 5 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 5 0 5、第一の電極 5 0 1、第二の電極 5 0 3 を交互に短絡させる構成が挙げられる。また電極どうしの短絡の形態は限定されない。積層圧電素子の側面に短絡のための電極や配線を設けてもよいし、圧電材料層 5 0 4 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。

20

【 0 0 6 5 】

以下に本発明の圧電材料を用いた液体吐出ヘッドの製造例について説明する。

【 0 0 6 6 】

図 4 は、液体吐出ヘッドの構成の一実施態様を示す概略図である。図 4 (a) (b) に示すように、製造例の液体吐出ヘッドは、本発明の圧電材料を用いた圧電素子 1 0 1 を有する液体吐出ヘッドである。圧電素子 1 0 1 は、第一の電極 1 0 1 1、圧電材料 1 0 1 2、第二の電極 1 0 1 3 を少なくとも有する圧電素子である。圧電材料 1 0 1 2 は、図 4 (b) の如く、必要に応じてパターンニングされている。

30

【 0 0 6 7 】

図 4 (b) は液体吐出ヘッドの模式図である。液体吐出ヘッドは、吐出口 1 0 5、個別液室 1 0 2、個別液室 1 0 2 と吐出口 1 0 5 をつなぐ連通孔 1 0 6、液室隔壁 1 0 4、共通液室 1 0 7、振動板 1 0 3、圧電素子 1 0 1 を有する。図において圧電素子 1 0 1 は矩形形状だが、その形状は、楕円形、円形、平行四辺形等の矩形以外でも良い。一般に、圧電材料 1 0 1 2 は個別液室 1 0 2 の形状に沿った形状となる。

【 0 0 6 8 】

製造例の液体吐出ヘッドに含まれる本発明の圧電材料を用いた圧電素子 1 0 1 の近傍を図 4 (a) で詳細に説明する。図 4 (a) は、図 4 (b) に示された液体吐出ヘッドの幅方向での圧電素子の断面図である。圧電素子 1 0 1 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。

40

【 0 0 6 9 】

また、振動板 1 0 3 と下部電極の間にバッファ層 1 0 8 が存在しても良い。

【 0 0 7 0 】

前記液体吐出ヘッドにおいては、振動板 1 0 3 が圧電材料 1 0 1 2 の伸縮によって上下に変動し、個別液室 1 0 2 の液体に圧力を加える。その結果、吐出口 1 0 5 より液体が吐出される。製造例の液体吐出ヘッドは、プリンタ用途や電子デバイスに用いる事が出来る。

【 0 0 7 1 】

50

振動板 103 の厚みは、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1.5\ \mu\text{m}$ 以上 $8\ \mu\text{m}$ 以下である。振動板の材料は限定されないが、好ましくは Si である。振動板の Si に B や P がドーピングされていても良い。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。

【0072】

バッファ層 108 の厚みは、 $5\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下であり、好ましくは $10\ \text{nm}$ 以上 $200\ \text{nm}$ 以下である。

【0073】

吐出口 105 の大きさは、円相当径で $5\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下である。吐出口 105 の形状は、円形であっても良いし、星型や角形状、三角形状でも良い。

10

【0074】

次に、本発明の圧電材料を用いた液体吐出装置の製造例について説明する。

【0075】

図 5 および図 6 に示すように、製造例の液体吐出装置は、インクジェット記録装置である。図 5 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 6 に示す。インクジェット記録装置 881 は、記録媒体としての記録紙を装置本体 896 内へ自動給送する自動給送部 897 を有する。更に、自動給送部 897 から送られる記録紙を所定の記録位置へ導き、記録位置から排出口 898 へ導く搬送部 899 と、記録位置に搬送された記録紙に記録を行う記録部 891 と、記録部 891 に対する回復処理を行う回復部 890 とを有する。記録部 891 には、本発明の圧電材料を用いた液体吐出ヘッドを収納し、ルール上を往復移送されるキャリッジ 892 が備えられる。

20

【0076】

このようなインクジェット記録装置において、コンピューターから送出される電気信号によりキャリッジ 892 がルール上を移送され、圧電材料を挟持する電極に駆動電圧が印加されると圧電材料が変位する。この圧電材料の変位により、図 4 (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。

【0077】

本発明の圧電材料を用いた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。

30

【0078】

上記例は、プリンタとして例示したが、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。

【0079】

次に、本発明の圧電材料を用いた超音波モータの製造例について説明する。

【0080】

図 7 は、超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。図 7 (a) に圧電素子が単板からなる超音波モータを示す。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パネによる加圧力で接触している移動体であるロータ 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、本発明の圧電材料を用いた圧電素子 2012、圧電素子 2012 を弾性体リング 2011 に接着する有機系接着剤 2013（エポキシ系、シアノアクリレート系など）で構成される。本発明の圧電材料を用いた圧電素子 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材料で構成される。

40

【0081】

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

50

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。

【0082】

圧電材料に電圧を印加すると、圧電横効果によって圧電材料は伸縮する。金属などの弾性体が圧電素子に接合している場合、弾性体は圧電材料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。

【0083】

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

10

【0084】

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

【0085】

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。

【0086】

20

次に、本発明の圧電材料を用いた光学機器の製造例について説明する。製造例の光学機器は、駆動部に前記超音波モータを備える。

【0087】

図8は、撮像装置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9は撮像装置の一例である一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の分解斜視図である。カメラとの着脱マウント711には、固定筒712と、直進案内筒713、前群鏡筒714が固定されている。これらは交換レンズ鏡筒の固定部材である。

【0088】

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。

30

【0089】

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715aには、前述のカムローラ717bが同時に嵌まっている。

【0090】

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

40

【0091】

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

50

外径面はリング状とされマニュアルフォーカス環 7 2 4 の内径 7 2 4 c と径嵌合しており、更にマニュアルフォーカス環 7 2 4 の内径 7 2 4 c は固定筒 7 1 2 の外径部 7 1 2 b と径嵌合している。低摩擦シート 7 3 3 は、マニュアルフォーカス環 7 2 4 が固定筒 7 1 2 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。

【 0 0 9 2 】

なお、コロ 7 2 2 の径大部 7 2 2 a とマニュアルフォーカス環のマウント側端面 7 2 4 a とは、波ワッシャ 7 2 6 が超音波モータ 7 2 5 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 7 2 6 が超音波モータ 7 2 5 をレンズ前方に押圧する力により、コロ 7 2 2 の径小部 7 2 2 b と接合部材 7 2 9 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 7 2 6 は、固定筒 7 1 2 に対してバヨネット結合したワッシャ 7 3 2 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 7 2 6 が発生するバネ力（付勢力）は、超音波モータ 7 2 5、更にはコロ 7 2 2 に伝わり、マニュアルフォーカス環 7 2 4 が固定筒 7 1 2 のマウント側端面 7 1 2 a を押し付け力ともなる。つまり、マニュアルフォーカス環 7 2 4 は、低摩擦シート 7 3 3 を介して固定筒 7 1 2 のマウント側端面 7 1 2 a に押し付けられた状態で組み込まれている。

10

【 0 0 9 3 】

従って、不図示の制御部により超音波モータ 7 2 5 が固定筒 7 1 2 に対して回転駆動されると、接合部材 7 2 9 がコロ 7 2 2 の径小部 7 2 2 b と摩擦接触しているため、コロ 7 2 2 が軸 7 2 0 f 中心周りに回転する。コロ 7 2 2 が軸 7 2 0 f 回りに回転すると、結果として回転伝達環 7 2 0 が光軸周りに回転する（オートフォーカス動作）。

20

【 0 0 9 4 】

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 7 2 4 に光軸周りの回転力が与えられると、マニュアルフォーカス環 7 2 4 のマウント側端面 7 2 4 b がコロ 7 2 2 の径大部 7 2 2 a と加圧接触しているため、摩擦力によりコロ 7 2 2 が軸 7 2 0 f 周りに回転する。コロ 7 2 2 の径大部 7 2 2 a が軸 7 2 0 f 周りに回転すると、回転伝達環 7 2 0 が光軸周りに回転する。このとき超音波モータ 7 2 5 は、ロータ 7 2 5 c とステータ 7 2 5 b 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）。

30

【 0 0 9 5 】

回転伝達環 7 2 0 には、フォーカスキー 7 2 8 が 2 つ互いに対向する位置に取り付けられており、フォーカスキー 7 2 8 がカム環 7 1 5 の先端に設けられた切り欠き部 7 1 5 b 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 7 2 0 が光軸周りに回転させられると、その回転力がフォーカスキー 7 2 8 を介してカム環 7 1 5 に伝達される。カム環が光軸周りに回転させられると、カムローラ 7 1 7 a と直進案内溝 7 1 3 a により回転規制された後群鏡筒 7 1 6 が、カムローラ 7 1 7 b によってカム環 7 1 5 のカム溝 7 1 5 a に沿って進退する。これにより、フォーカスレンズ 7 0 2 が駆動され、フォーカス動作が行われる。

【 0 0 9 6 】

ここで光学機器の製造例として、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。

40

【 0 0 9 7 】

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、振動装置の製造例として、本発明の圧電材料を用いた塵埃除去装置について説明する。

【 0 0 9 8 】

製造例の塵埃除去装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動体を少なくとも有する。

50

【 0 0 9 9 】

図 1 0 (a) および図 1 0 (b) は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 3 1 0 は板状の圧電素子 3 3 0 と振動板 3 2 0 より構成される。圧電素子 3 3 0 は、積層圧電素子であっても良い。振動板 3 2 0 の材質は限定されないが、塵埃除去装置 3 1 0 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 3 2 0 として用いることができる。

【 0 1 0 0 】

図 1 1 は図 1 0 における圧電素子 3 3 0 の構成を示す概略図である。図 1 1 (a) と (c) は圧電素子 3 3 0 の表裏面の構成、図 1 1 (b) は側面の構成を示している。圧電素子 3 3 0 は図 1 0 に示すように圧電材料 3 3 1 と第 1 の電極 3 3 2 と第 2 の電極 3 3 3 より構成され、第 1 の電極 3 3 2 と第 2 の電極 3 3 3 は圧電材料 3 3 1 の板面に対向して配置されている。図 1 0 と同様に圧電素子 3 3 0 は、積層圧電素子であっても良い。その場合、圧電材料 3 3 1 は圧電材料層と内部電極の交互構造をとり、内部電極を交互に第一の電極 3 3 2 または第二の電極 3 3 3 と短絡させることにより、圧電材料の層ごとに位相の異なる駆動波形を与える事が出来る。図 1 1 (c) において圧電素子 3 3 0 の手前に出ている第 1 の電極 3 3 2 が設置された面を第 1 の電極面 3 3 6、図 1 1 (a) において圧電素子 3 3 0 の手前に出ている第 2 の電極 3 3 3 が設置された面を第 2 の電極面 3 3 7 とする。

10

【 0 1 0 1 】

ここで、製造例における電極面とは電極が設置されている圧電素子の面を指しており、例えば図 1 1 に示すように第 1 の電極 3 3 2 が第 2 の電極面 3 3 7 に回りこんでいても良い。

20

【 0 1 0 2 】

圧電素子 3 3 0 と振動板 3 2 0 は、図 1 0 (a) (b) に示すように圧電素子 3 3 0 の第 1 の電極面 3 3 6 で振動板 3 2 0 の板面に固着される。そして圧電素子 3 3 0 の駆動により圧電素子 3 3 0 と振動板 3 2 0 との間に応力が発生し、振動板に面外振動を発生させる。塵埃除去装置 3 1 0 は、この振動板 3 2 0 の面外振動により振動板 3 2 0 の表面に付着した塵埃等の異物を除去する装置である。面外振動とは、振動板を光軸方向つまり振動板の厚さ方向に変位させる弾性振動を意味する。

【 0 1 0 3 】

図 1 2 は製造例の塵埃除去装置 3 1 0 の振動原理を示す模式図である。図 1 2 (a) は左右一对の圧電素子 3 3 0 に同位相の交番電界を印加して、振動板 3 2 0 に面外振動を発生させた状態を表している。左右一对の圧電素子 3 3 0 を構成する圧電材料の分極方向は圧電素子 3 3 0 の厚さ方向と同一であり、塵埃除去装置 3 1 0 は 7 次の振動モードで駆動している。図 1 2 (b) は左右一对の圧電素子 3 3 0 に位相が 1 8 0 ° 反対である逆位相の交番電圧を印加して、振動板 3 2 0 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 3 1 0 は 6 次の振動モードで駆動している。製造例の塵埃除去装置 3 1 0 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。

30

【 0 1 0 4 】

次に、撮像装置の製造例について説明する。製造例の撮像装置は、前記塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動部材を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたものである。図 1 3 および図 1 4 は撮像装置の製造例であるデジタル一眼レフカメラを示す図である。

40

【 0 1 0 5 】

図 1 3 は、カメラ本体 6 0 1 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 1 4 は、製造例の塵埃除去装置と撮像ユニット 4 0 0 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。

【 0 1 0 6 】

カメラ本体 6 0 1 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 6

50

05が設けられており、ミラーボックス605内にメインミラー（クイックリターンミラー）606が配設されている。メインミラー606は、撮影光束をペンタダハミラー（不図示）の方向へ導くために撮影光軸に対して45°の角度に保持される状態と、撮像素子（不図示）の方向へ導くために撮影光束から退避した位置に保持される状態とを取り得る。

【0107】

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

10

【0108】

ここで、撮像装置の製造例として、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。

【0109】

次に、電子機器の製造例について説明する。製造例の電子機器は、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している。圧電音響部品にはスピーカ、ブザー、マイク、表面弾性波（SAW）素子が含まれる。

20

【0110】

図15は電子機器の製造例であるデジタルカメラの本体931の前方から見た全体斜視図である。本体931の前面には光学装置901、マイク914、ストロボ発光部909、補助光部916が配置されている。マイク914は本体内部に組み込まれているため、破線で示している。マイク914の前方には外部からの音を拾うための穴形状が設けられている。

【0111】

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

30

【0112】

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

【0113】

ここで、電子機器の製造例としてデジタルカメラについて説明したが、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。

40

【0114】

前述したように本発明の圧電材料を用いた圧電素子は、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。

【0115】

本発明の圧電材料を用いることで、鉛を含む圧電材料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出来る。

【0116】

本発明の圧電材料を用いることで、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。

50

【0117】

本発明の圧電材料を用いることで、鉛を含む圧電材料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出来る。

【0118】

本発明の圧電材料を用いることで、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。

【0119】

本発明の圧電材料を用いることで、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。

【0120】

本発明の圧電材料を用いることで、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。

【0121】

本発明の圧電材料を用いることで、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。

【0122】

本発明の圧電材料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。

【0123】

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

【実施例】

【0124】

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。本発明の圧電材料を以下の手順で作製した。

【0125】

図1は、以下順をおって説明される本発明の実施例1から22および比較例1から9の圧電材料のx値とy値の関係を示す図である。

【0126】

(実施例1)

平均粒径100nmのチタン酸バリウム(堺化学工業製:BT-01)、平均粒径300nmのチタン酸カルシウム(堺化学工業製:CT-03)、平均粒径300nmのジルコン酸カルシウム(堺化学工業製:CZ-03)をモル比で87.5対5.1対7.4になるように秤量した。また、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aを調整するために蓚酸バリウムBaC₂O₃を0.007mol添加した。これらの秤量粉は、ボールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合した。得られた混合粉を造粒するために、混合粉に対してMn重量が金属換算で0.18重量部となる酢酸マンガン(II)と混合粉に対して3重量部となるPVAバインダーを、それぞれスプレードライヤー装置を用いて、混合粉表面に付着させた。

【0127】

次に、得られた造粒粉を金型に充填し、プレス成型機を用いて200MPaの成形圧をかけて円板状の成形体を作製した。この成形体は冷間等方加圧成型機を用いて、更に加圧しても構わない。

【0128】

得られた成形体を電気炉に入れ、1380の最高温度で5時間保持し、合計24時間かけて大気雰囲気中で焼結した。

【0129】

そして、得られたセラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径と相対密度を評価した。結果、平均円相当径は2.3μm、相対密度は98.8%であった。なお、結晶粒の観察には、主に偏光顕微鏡を用いた。小さな結晶粒の粒径を特定する際には、走査型電子顕

10

20

30

40

50

微鏡 (SEM) を用いた。この観察結果より平均円相当径を算出した。また、密度はアルキメデス法を用いて評価した。

【0130】

次に、得られたセラミックスを厚さ 0.5 mm になるように研磨し、X線回折により結晶構造を解析した。その結果、ペロブスカイト構造に相当するピークのみが観察された。

【0131】

また、蛍光X線分析により組成を評価した。その結果、 $(Ba_{0.875}Ca_{0.125})_{1.005}(Ti_{0.926}Zr_{0.074})O_3$ の化学式で表わすことができる組成に Mn が 0.18 重量部含有されていることが分かった。これは秤量した組成と焼結後の組成が一致していることを意味する。また、Ba、Ca、Ti、Zr および Mn 以外の元素は検出限界以下の量であり、1 重量部以下であった。続いて、試料中の Mn の価数を評価した。超伝導量子干渉素子 (SQUID) を用いて 2 ~ 60 K での磁化率を測定した。磁化率の温度依存性から価数を求めたところ、大部分の価数は +4 であった。

【0132】

さらに、結晶粒の観察を再度行ったが、研磨前後で、平均円相当径に大きな違いは無かった。

【0133】

(実施例 2 から 25)

平均粒径 100 nm のチタン酸バリウム (堺化学工業製: BT-01)、平均粒径 300 nm のチタン酸カルシウム (堺化学工業製: CT-03)、平均粒径 300 nm のジルコン酸カルシウム (堺化学工業製: CZ-03) を表 1 に示すモル比になるように秤量した。また、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 a を調整するために蓚酸バリウム BaC_2O_3 を表 1 の値になるように添加した。これらの秤量粉は、ボールミルを用いて 24 時間の乾式混合によって混合した。なお、実施例 18 には Si と Cu を、実施例 21 には Y を、それぞれ金属換算で合計 1.0 重量部になるように混合した。得られた混合粉を造粒するために、混合粉に対して Mn 重量が金属換算で表 1 の重量部になるように酢酸マンガン (II) と、混合粉に対して 3 重量部となる PVA バインダーを、それぞれスプレードライヤー装置を用いて混合粉表面に付着させた。

【0134】

次に、得られた造粒粉を金型に充填し、プレス成型機を用いて 200 MPa の成形圧をかけて円板状の成形体を作製した。この成形体は冷間等方加圧成型機を用いて、更に加圧しても構わない。

【0135】

得られた成形体を電気炉に入れ、1300 から 1480 の最高温度で 5 時間保持し、合計 24 時間かけて大気雰囲気中で焼結した。最高温度は Ca の量が多くなるほど高くした。

【0136】

そして、得られたセラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径と密度を評価した。その結果を表 2 に示す。なお、結晶粒の観察には、主に偏光顕微鏡を用いた。小さな結晶粒の粒径を特定する際には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。この観察結果より平均円相当径を算出した。また、密度はアルキメデス法を用いて評価した。

【0137】

次に、得られたセラミックスを厚さ 0.5 mm になるように研磨し、X線回折により結晶構造を解析した。その結果、いずれのサンプルにおいてもペロブスカイト構造に相当するピークのみが観察された。

【0138】

また、蛍光X線分析により組成を評価した。その結果を表 3 に示す。表中の副成分とは、Ba、Ca、Ti、Zr および Mn 以外の元素のことであり、0 は検出限界以下を意味する。これより、いずれのサンプルにおいても秤量した組成と焼結後の組成は一致してい

10

20

30

40

50

ることが分かった。続いて、試料中のMnの価数を評価した。超伝導量子干渉素子(SQUID)を用いて2~60Kでの磁化率を測定した。磁化率の温度依存性から価数を求めたところ、各試料とも大部分の価数は+4であった。

【0139】

さらに、結晶粒の観察を再度行ったが、焼結後と研磨後において、結晶粒のサイズや状態に大きな違いは無かった。

【0140】

(比較例1から10)

実施例1から25と同様の原料粉を用いて、表1に示すモル比になるように秤量し、ボールミルを用いて乾式混合を24時間行った。なお、比較例5には副成分としてYを金属換算で1.2重量部になるように混合した。得られた混合粉を造粒するために、混合粉に対してMn重量が金属換算で表1の重量部となる酢酸マンガンの(I I)と、混合粉に対して3重量部となるPVAバインダーを、それぞれスプレードライヤー装置を用いて混合粉表面に付着させた。

10

【0141】

得られた造粒粉を用いて、実施例1から25と同様の条件でセラミックスを作製した。そして、得られたセラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径と相対密度を評価した。その結果を表2に示す。なお、結晶粒および相対密度の評価は実施例1から25と同様の手法で行った。

【0142】

20

次に、得られたセラミックスを厚さ0.5mmになるように研磨し、X線回折により結晶構造を解析した。その結果、比較例1から10までのサンプルにおいてはペロブスカイト構造に相当するピークのみが観察された。

【0143】

また、蛍光X線分析により組成を評価した。その結果を表3に示す。これより、いずれのサンプルにおいても秤量した組成と焼結後の組成は一致していることが分かった。

【0144】

【表 1】

	BaTiO ₃ [mol]	CaTiO ₃ [mol]	CaZrO ₃ [mol]	Mn重量 部 [重量部]	Mn以外 副成分 [重量部]	BaC ₂ O ₄ [mol]	a
実施例1	87.5	5.1	7.4	0.18	0.0	0.007	1.005
実施例2	84.6	8.0	7.4	0.18	0.0	0.008	1.006
実施例3	87.5	7.4	5.1	0.18	0.0	0.008	1.006
実施例4	84.6	10.3	5.1	0.18	0.0	0.008	1.005
実施例5	87.5	8.4	4.1	0.18	0.0	0.008	1.006
実施例6	84.6	11.3	4.1	0.18	0.0	0.010	1.007
実施例7	86.0	8.0	6.0	0.12	0.0	0.005	1.003
実施例8	86.0	8.0	6.0	0.18	0.0	0.008	1.006
実施例9	86.0	8.0	6.0	0.18	0.0	0.007	1.005
実施例10	86.0	8.0	6.0	0.24	0.0	0.010	1.008
実施例11	86.0	8.0	6.0	0.30	0.0	0.012	1.010
実施例12	86.0	9.5	4.5	0.12	0.0	0.006	1.003
実施例13	86.0	9.5	4.5	0.18	0.0	0.009	1.006
実施例14	86.0	9.5	4.5	0.18	0.0	0.008	1.005
実施例15	86.0	9.5	4.5	0.24	0.0	0.011	1.008
実施例16	86.0	9.5	4.5	0.30	0.0	0.013	1.010
実施例17	87.5	7.7	4.8	0.18	0.0	0.008	1.006
実施例18	84.6	10.6	4.8	0.18	1.0	0.009	1.006
実施例19	86.0	8.9	5.1	0.18	0.0	0.008	1.005
実施例20	86.0	9.2	4.8	0.18	0.0	0.003	1.000
実施例21	84.6	11.1	4.3	0.12	1.0	0.003	1.000
実施例22	86.0	8.0	6.0	0.40	0.0	0.011	1.009
実施例23	87.0	7.6	5.4	0.24	0.0	0.007	1.005
実施例25	84.6	9.4	6.0	0.24	0.0	0.009	1.006
比較例1	88.0	4.5	7.5	0.10	0.0	0.025	1.023
比較例2	88.0	8.0	4.0	0.18	0.0	0.005	1.003
比較例3	86.0	6.5	7.5	0.12	0.0	0.005	1.003
比較例4	86.0	10.0	4.0	0.12	1.2	0.009	1.006
比較例5	86.0	9.5	4.5	0.08	0.0	0.000	0.994
比較例6	86.0	8.0	6.0	0.45	0.0	0.011	1.009
比較例7	68.0	25.5	6.5	0.18	0.0	0.010	1.006
比較例8	90.0	4.0	6.0	0.18	0.0	0.014	1.012
比較例9	86.0	12.0	2.0	0.18	0.0	0.008	1.005
比較例10	85.0	15.0	0.0	0.18	0.0	0.003	1.000

10

20

【 0 1 4 5 】

【表 2】

	平均相当径 [μm]	相对密度 [%]
実施例1	23	98.8
実施例2	47	99.3
実施例3	13	98.1
実施例4	35	98.6
実施例5	64	98.1
実施例6	29	97.2
実施例7	43	98.4
実施例8	51	98.1
実施例9	62	98.3
実施例10	54	98.8
実施例11	61	98.6
実施例12	73	98.4
実施例13	68	98.4
実施例14	71	98.6
実施例15	71	98.8
実施例16	98	98.8
実施例17	56	97.9
実施例18	41	98.4
実施例19	47	98.3
実施例20	55	98.6
実施例21	09	98.3
実施例22	72	98.7
実施例23	14	98.4
実施例25	41	98.6
比較例1	18	96.9
比較例2	43	97.7
比較例3	79	99.7
比較例4	69	97.7
比較例5	135	97.0
比較例6	34	91.8
比較例7	07	96.5
比較例8	08	91.8
比較例9	41	98.4

10

20

【 0 1 4 6 】

【表 3】

	x	y	a	Mn重量部 [重量%]	副成分 [重量%]
実施例1	0.125	0.074	1.005	0.18	0.00
実施例2	0.154	0.074	1.006	0.18	0.00
実施例3	0.125	0.051	1.006	0.18	0.00
実施例4	0.154	0.051	1.005	0.18	0.00
実施例5	0.125	0.041	1.006	0.18	0.00
実施例6	0.154	0.041	1.007	0.18	0.00
実施例7	0.140	0.060	1.003	0.12	0.00
実施例8	0.140	0.060	1.006	0.18	0.00
実施例9	0.140	0.060	1.005	0.18	0.00
実施例10	0.140	0.060	1.008	0.24	0.00
実施例11	0.140	0.060	1.010	0.30	0.00
実施例12	0.140	0.045	1.003	0.12	0.00
実施例13	0.140	0.045	1.006	0.18	0.00
実施例14	0.140	0.045	1.005	0.18	0.00
実施例15	0.140	0.045	1.008	0.24	0.00
実施例16	0.140	0.045	1.010	0.30	0.00
実施例17	0.125	0.048	1.006	0.18	0.00
実施例18	0.154	0.048	1.006	0.18	1.00
実施例19	0.140	0.051	1.005	0.18	0.00
実施例20	0.140	0.048	1.000	0.18	0.00
実施例21	0.154	0.043	1.000	0.12	1.00
実施例22	0.140	0.060	1.009	0.40	0.00
実施例23	0.130	0.054	1.005	0.24	0.00
実施例25	0.154	0.060	1.006	0.24	0.00
比較例1	0.120	0.075	1.023	0.10	0.00
比較例2	0.120	0.040	1.003	0.18	0.00
比較例3	0.140	0.075	1.003	0.12	0.00
比較例4	0.140	0.040	1.006	0.12	1.20
比較例5	0.140	0.045	0.994	0.08	0.00
比較例6	0.140	0.060	1.009	0.45	0.00
比較例7	0.320	0.065	1.006	0.18	0.00
比較例8	0.100	0.060	1.012	0.18	0.00
比較例9	0.140	0.020	1.005	0.18	0.00
比較例10	0.150	0.000	1.000	0.18	0.00

10

20

【0147】

(圧電素子の作製と静特性評価)

(実施例 1 から 25)

続いて、実施例 1 から 25 の圧電材料を用いて圧電素子を作製した。

30

【0148】

前記円板状のセラミックスの表裏両面に DC スパッタリング法により厚さ 400 nm の金電極を形成した。なお、電極とセラミックスの間には、密着層として 30 nm のチタンを成膜した。この電極付きのセラミックスを切断加工し、10 mm × 2.5 mm × 0.5 mm の短冊状圧電素子を作製した。

【0149】

得られた圧電素子を、ホットプレートの表面を 60 から 100 になるように設定し、前記ホットプレート上で 1 kV/mm の電界を 30 分間印加し、分極処理した。

【0150】

以下では、本発明の圧電材料及び比較例に対応する圧電材料を有する圧電素子の静特性として、分極処理した圧電素子のキュリー温度、圧電定数 d_{31} 及び機械的品質係数を評価した。その結果を表 4 に示す。表中のキュリー温度は、周波数 1 kHz の微小交流電界を用いて測定温度を変えながら誘電率を測定し誘電率が極大を示す温度から求めた。また、圧電定数 d_{31} は共振 - 反共振法によって求め、表中にはその絶対値を記載した。測定は室温 (25) 下で行った。

40

【0151】

表 4 には、Ba および Ca の存在量と Ti、Zr および Mn の存在量の比 (Ba + Ca) / (Ti + Zr + Mn) も記載した。

【0152】

【表 4】

	キュリー温度 [°C]	圧電定数 $ d_{31} $ [pm/V]	機械的品質係数	(Ba+Ca) / (Ti+Zr+Mn)
実施例1	100	131	860	0.9977
実施例2	102	112	910	0.9987
実施例3	106	108	1010	0.9987
実施例4	106	103	1040	0.9978
実施例5	108	93	970	0.9987
実施例6	108	90	870	0.9998
実施例7	107	115	960	0.9981
実施例8	108	111	1220	0.9987
実施例9	108	113	1250	0.9977
実施例10	108	106	1320	0.9983
実施例11	110	104	1370	0.9979
実施例12	112	99	880	0.9982
実施例13	112	95	910	0.9987
実施例14	112	97	1000	0.9977
実施例15	110	93	1120	0.9983
実施例16	112	92	1300	0.9979
実施例17	110	94	1270	0.9987
実施例18	112	91	1130	0.9988
実施例19	110	100	1280	0.9977
実施例20	112	92	1340	0.9927
実施例21	112	90	850	0.9952
実施例22	111	103	1420	0.9924
実施例23	105	109	1000	0.9953
実施例25	106	107	980	0.9964
比較例1	96	123	780	1.0189
比較例2	102	83	1200	0.9957
比較例3	95	130	120	0.9981
比較例4	114	81	1100	1.0012
比較例5	114	85	150	0.9942
比較例6	112	75	1300	0.9948
比較例7	106	21	710	0.9993
比較例8	126	40	280	1.0046
比較例9	128	71	1130	0.9978
比較例10	130	48	900	0.9928

10

20

【0153】

ここで、実施例 8 と 9 および実施例 13 と 14 を比較する。いずれの組み合わせも x、y および Mn 含有量が同じ組成であるが、a の値が小さい実施例 9、14 の方が圧電定数と機械的品質係数ともに優れていた。また、実施例 1 から 21 の Ba および Ca の存在量と Ti、Zr および Mn の存在量の比 $(Ba + Ca) / (Ti + Zr + Mn)$ は、0.992 以上 0.999 以下であった。

30

【0154】

また、全ての実施例において、電極を銀ペーストの焼き付けに変更しても、金電極の同等の特性であった。

【0155】

(比較例 1 から 10)

次に、比較例 1 から 9 のセラミックスを用いて圧電素子を作製した。

【0156】

素子の作製と評価は実施例 1 から 25 と同様の方法で行った。

40

【0157】

比較例 1 及び 3 は Zr が 7.5% ($y = 0.075$) と多量に含有するため、キュリー温度が 96 及び 95 と低くなり、圧電素子として使用できる温度が狭くなった。比較例 2 及び 4 は Zr が 4.0% ($y = 0.040$) と含有量が少ないため、圧電定数が小さくなった。比較例 5 は Mn 量が 0.08 重量部と少なく、更に a の値が 0.994 と、1 より小さいため、焼結時に異常粒成長が起こり、平均円相当径が 13.5 μm と大きくなった。このため、圧電定数が小さく、更に機械品質係数が 150 と小さくなった。比較例 6 は Mn 量が 0.45 重量部と多量に含有するために、機械品質係数は 1300 と大きいものの、圧電定数が小さくなった。比較例 7 は Ca が 32.0% ($x = 0.320$) と多

50

量に含有するため、焼結が十分に進まず粒成長が不十分であったため、圧電定数 d_{31} が 21 [pm/V] と小さくなった。比較例 8 は Ca が 10% ($x = 0.100$) と含有量が少なく、更に a の値が 1.014 と大きく、焼結が十分に進まず粒成長が不十分であったため、平均円相当径が $0.7 \mu\text{m}$ と小さくなった。そのため、圧電定数 d_{31} が 40 [pm/V]、機械品質係数が 280 と小さかった。比較例 9 は Zr が 2.0% ($x = 0.020$) と含有量が少ないため、圧電定数 d_{31} が 71 [pm/V] と値が小さかった。比較例 10 は Zr が 0% であるため、圧電定数 d_{31} が 48 [pm/V] と値が比較例 9 よりも小さかった。

【0158】

(比較例 11)

実施例 1 から 25 と同様のチタン酸バリウムおよびジルコン酸カルシウムに加え、平均粒径 300nm であるジルコン酸バリウム (日本化学工業製) を用いて、 $\text{BaTiO}_3 : \text{CaZrO}_3 : \text{BaZrO}_3 = 86.7 : 10.0 : 3.3$ に示すモル比になるように秤量し、ボールミルを用いて乾式混合を 24 時間行った。得られた混合粉を造粒するために、混合粉に対して Mn 重量が金属換算で 0.24 重量部となる酢酸マンガン (II) と、混合粉に対して 3 重量部となる PVA バインダーを、それぞれスプレードライヤー装置を用いて混合粉表面に付着させた。

【0159】

得られた造粒粉を用いて、実施例 1 から 25 と同様の条件でセラミックスを作製した。そして、得られたセラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径と相対密度を評価した。その結果、平均円相当径は $1.1 \mu\text{m}$ 、相対密度 97.9% であった。

【0160】

次に、得られたセラミックスを厚さ 0.5mm になるように研磨し、X線回折により結晶構造を解析した。その結果、ペロブスカイト構造に相当するピークのみが観察された。

【0161】

また、蛍光 X 線分析により組成を評価した。これより、いずれのサンプルにおいても秤量した組成と焼結後の組成は一致していることが分かった。

【0162】

次に、前記円板状のセラミックスの表裏両面に DC スパッタリング法により厚さ 400nm の金電極を形成した。なお、電極とセラミックスの間には、密着層として 30nm のチタンを成膜した。この電極付きのセラミックスを切断加工し、 $10 \text{mm} \times 2.5 \text{mm} \times 0.5 \text{mm}$ の短冊状圧電素子を作製した。

【0163】

得られた圧電素子を、ホットプレートの表面を 80 になるように設定し、前記ホットプレート上で 1kV/mm の電界を 30 分間印加し、分極処理した。

【0164】

(圧電素子の耐久性評価)

次に圧電素子の耐久性を確認するため、実施例 23 および比較例 11 で作製した圧電素子を恒温槽に入れ、 $25 - 20 - 50 - 25$ を 1 サイクルとした温度サイクルを 100 サイクル繰り返す、サイクル試験を行った。サイクル試験前後の圧電定数 d_{31} を評価した。実施例 23 は圧電定数の変化率 ($= (\text{試験後の圧電定数 } d_{31} / \text{試験前の圧電定数 } d_{31}) - 1$) が -3% だったのに対し、比較例 11 は -20% 以上の変化が生じた。実施例のサンプルはいずれも結晶構造相転移温度を -25 から 100 の間に有さない。そのため、 -25 から 50 の温度変化に対して、分極劣化が少なかったと考えられる。一方、比較例 11 は結晶構造相転移温度が -25 から 50 の間に存在する。そのため、結晶構造相転移温度を何度も往復することにより、分極劣化が大きく生じ、圧電定数が低下したと考えられる。すなわち、結晶構造相転移温度を -25 から 100 の間にもつ圧電セラミックスは、素子として十分な耐久性がない。

【0165】

(実施例 1 による積層圧電素子)

平均粒径100nmであるチタン酸バリウム粒子(堺化学工業社製、商品名BT-01)、平均粒径が300nmであるチタン酸カルシウム粒子(堺化学工業社製、商品名CT-03)、平均粒径が300nmであるジルコン酸カルシウム粒子(堺化学工業社製、商品名CZ-03)、稼酸バリウムおよび四酸化三マンガ(Mn_3O_4)を、表1の実施例1記載の組成になるよう秤量した。秤量した原料粉末を混合し、ボールミルで一晩混合して混合粉を得た。

【0166】

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50 μ mのグリーンシートを得た。

【0167】

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、Ag30%-Pd70%合金ペーストを用いた。導電ペーストを塗布したグリーンシートを9枚積層して、積層体を得た。その積層体を、電気炉に入れ、1380 で5時間保持し、合計24時間かけて大気雰囲気中で焼成した。

【0168】

続いて、得られた積層体を10mm \times 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、金電極)をDCスパッタリング法により形成し、図3(b)のような積層圧電素子を作製した。なお、電極と積層体の間には、密着層として30nmのチタンを成膜した。

【0169】

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

【0170】

圧電定数の評価のために試料を分極処理した。具体的には、ホットプレートの表面を100 に設定し、前記ホットプレート上で1kV/mmの電界を30分間印加した。

【0171】

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

【0172】

(実施例1による液体吐出ヘッド)

実施例1と同じ圧電素子を用いて、図4に示される液体吐出ヘッドを作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が確認された。

【0173】

(実施例2による液体吐出装置)

実施例2と同じ圧電素子を用いて、図5に示される液体吐出装置を作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が記録媒体上に確認された。

【0174】

(実施例3による超音波モータ)

実施例3と同じ圧電素子を用いて、図7(a)に示される超音波モータを作製した。交番電圧の印加に応じたモータの回転挙動が確認された。

【0175】

(実施例4による光学機器)

実施例4と同じ圧電素子を用いて、図8に示される光学機器を作製した。交番電圧の印加に応じたオートフォーカス動作が確認された。

【0176】

(実施例5による塵埃除去装置)

実施例5と同じ圧電素子を用いて、図10に示される塵埃除去装置を作製した。プラスチック製ビーズを散布し、交番電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

【0177】

(実施例6による撮像装置)

10

20

30

40

50

実施例 6 と同じ圧電素子を用いて、図 1 3 に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。

【 0 1 7 8 】

(実施例 7 による液体吐出ヘッド)

実施例 7 と同じ積層圧電素子を用いて、図 4 に示される液体吐出ヘッドを作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が確認された。

【 0 1 7 9 】

(実施例 8 による液体吐出装置)

実施例 8 と同じ積層圧電素子を用いて、図 5 に示される液体吐出装置を作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が記録媒体上に確認された。

10

【 0 1 8 0 】

(実施例 9 による超音波モータ)

実施例 9 と同じ積層圧電素子を用いて、図 7 (b) に示される超音波モータを作製した。交番電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【 0 1 8 1 】

(実施例 1 0 による光学機器)

実施例 1 0 と同じ積層圧電素子を用いて、図 8 に示される光学機器を作製した。交番電圧の印加に応じたオートフォーカス動作が確認された。

【 0 1 8 2 】

(実施例 1 1 による塵埃除去装置)

実施例 1 1 と同じ積層圧電素子を用いて、図 1 0 に示される塵埃除去装置を作製した。プラスチック製ビーズを散布し、交番電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

20

【 0 1 8 3 】

(実施例 1 2 による撮像装置)

実施例 1 2 と同じ積層圧電素子を用いて、図 1 3 に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。

【 0 1 8 4 】

(実施例 1 3 による電子機器)

実施例 1 3 と同じ積層圧電素子を用いて、図 1 5 に示される電子機器を作製した。交番電圧の印加に応じたスピーカ動作が確認された。

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 8 5 】

本発明の圧電材料は、高い圧電定数と機械的品質係数を有し、環境に対しても負荷がなく、超音波モータなど多くの圧電素子等の圧電材料を多く用いる機器にも問題なく利用することができる。

【 符号の説明 】

【 0 1 8 6 】

1 第一の電極

2 圧電材料

3 第二の電極

1 0 1 圧電素子

1 0 2 個別液室

1 0 3 振動板

1 0 4 液室隔壁

1 0 5 吐出口

1 0 6 連通孔

1 0 7 共通液室

1 0 8 バッファ層

1 0 1 1 第一の電極

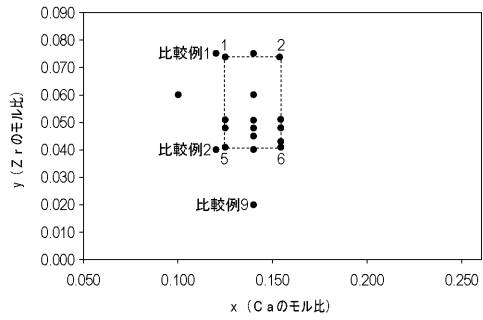
40

50

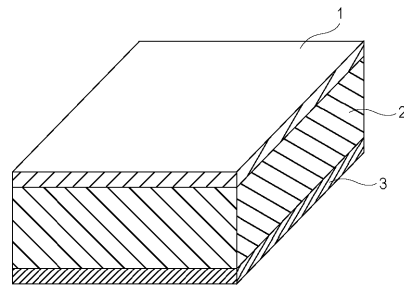
1 0 1 2	圧電材料	
1 0 1 3	第 2 の電極	
2 0 1	振動子	
2 0 2	ロータ	
2 0 3	出力軸	
2 0 1 1	弾性体リング	
2 0 1 2	圧電素子	
2 0 4	振動子	
2 0 5	ロータ	
2 0 6	バネ	10
2 0 4 1	金属弾性体	
2 0 4 2	積層圧電素子	
3 1 0	塵埃除去装置	
3 3 0	圧電素子	
3 2 0	振動板	
3 3 0	圧電素子	
3 3 1	圧電材料	
3 3 2	第 1 の電極	
3 3 3	第 2 の電極	
3 3 6	第 1 の電極面	20
3 3 7	第 2 の電極面	
3 1 0	塵埃除去装置	
3 2 0	振動板	
3 3 0	圧電素子	
5 1	第一の電極	
5 3	第二の電極	
5 4	圧電材料層	
5 5	内部電極	
5 0 1	第一の電極	
5 0 3	第二の電極	30
5 0 4	圧電材料層	
5 0 5	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	
2 0 0	シャッタユニット	
3 0 0	本体シャーシ	40
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	
7 1 6	後群鏡筒	
7 1 7	カムローラ	50

7 1 8	軸ビス	
7 1 9	ローラ	
7 2 0	回転伝達環	
7 2 2	コ口	
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	
7 2 8	フォーカスキー	
7 2 9	接合部材	10
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	
8 9 0	回復部	
8 9 1	記録部	20
8 9 2	キャリッジ	
8 9 6	装置本体	
8 9 7	自動給送部	
8 9 8	排出口	
8 9 9	搬送部	
9 0 1	光学装置	
9 0 8	レリーズボタン	
9 0 9	ストロボ発光部	
9 1 2	スピーカ	
9 1 4	マイク	30
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	

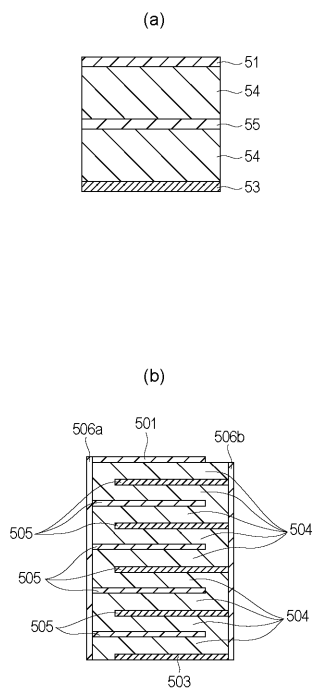
【 図 1 】



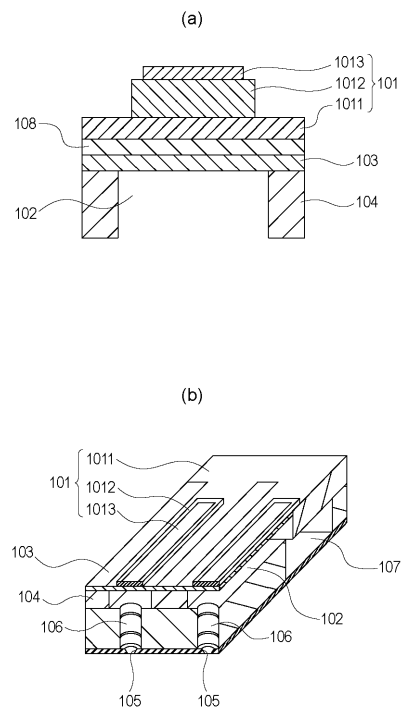
【 図 2 】



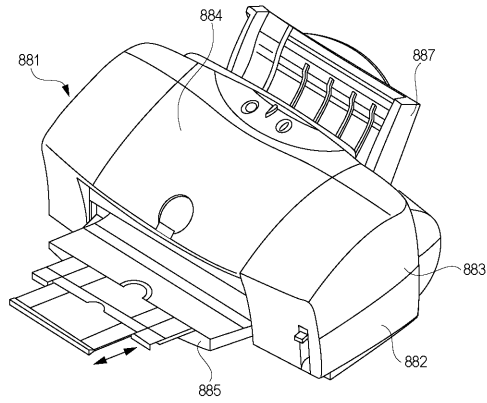
【 図 3 】



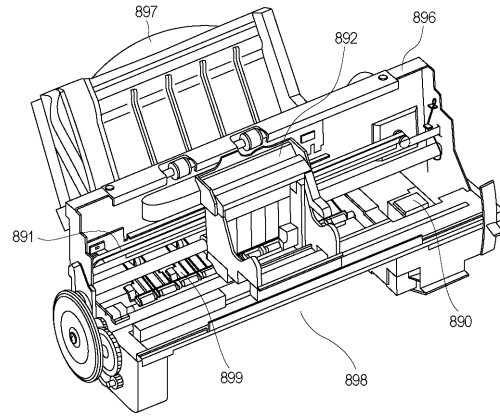
【 図 4 】



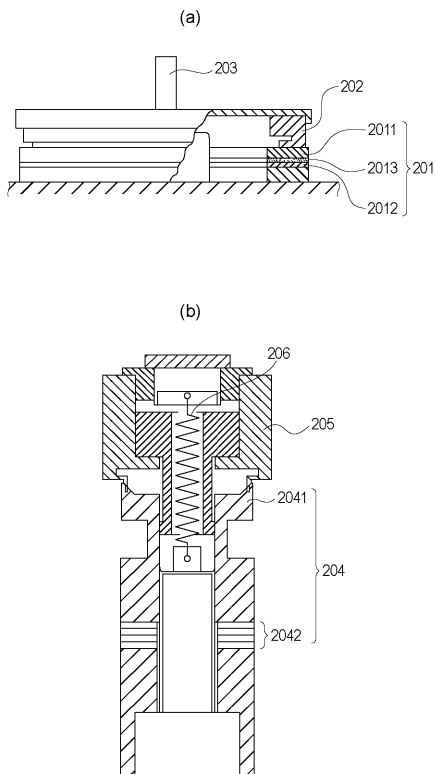
【 図 5 】



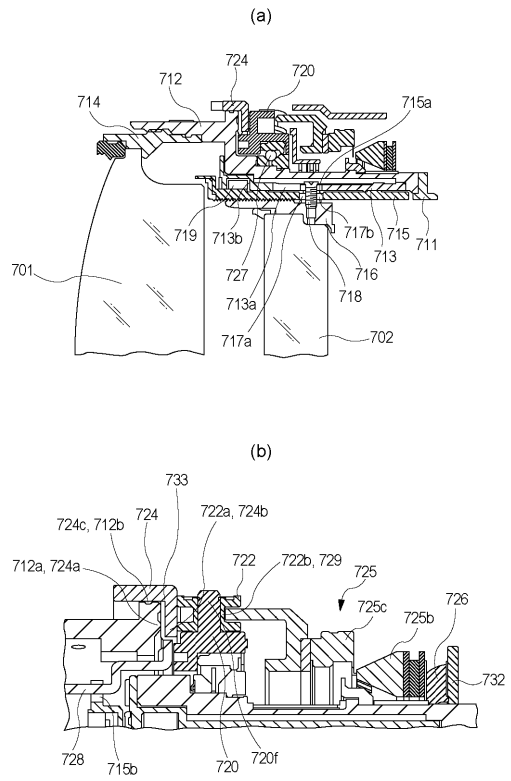
【 図 6 】



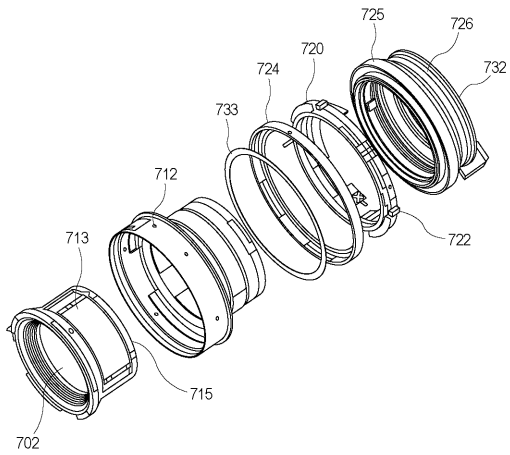
【 図 7 】



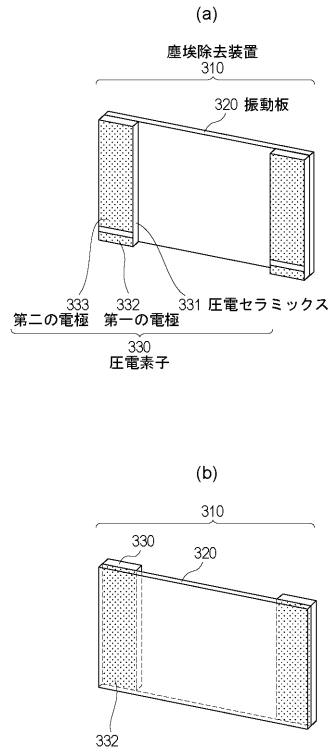
【 図 8 】



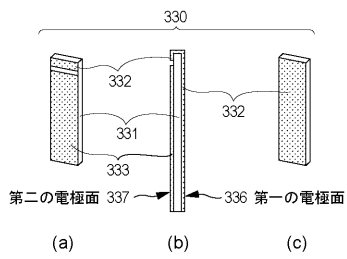
【図 9】



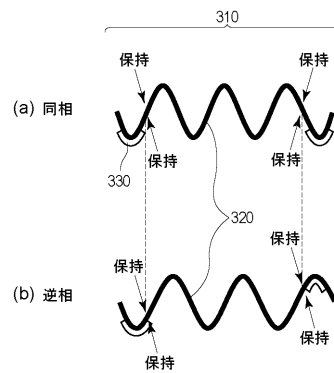
【図 10】



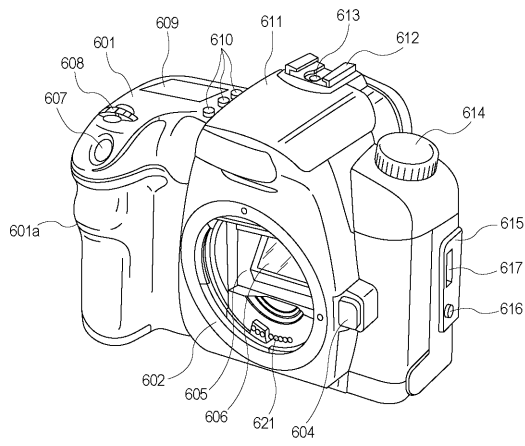
【図 11】



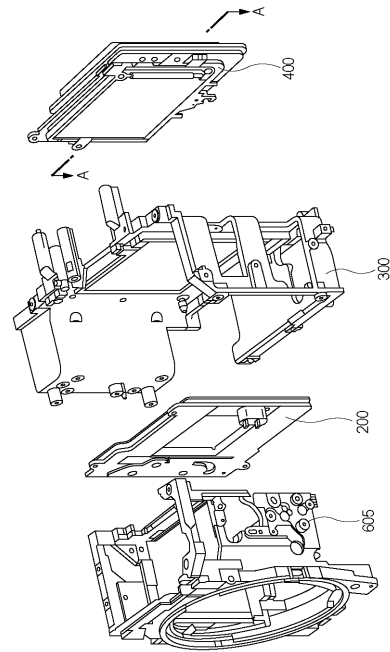
【図 12】



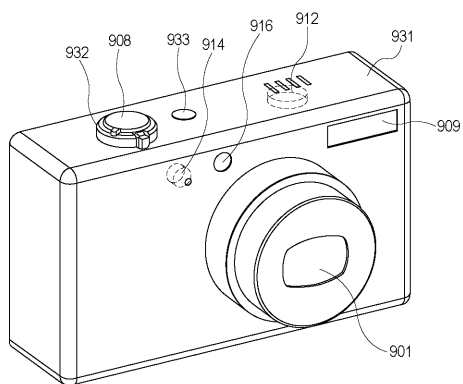
【図 13】



【図 14】



【図 15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 0 6 B	1/06	(2006.01)	B 0 6 B	1/06	Z
G 0 2 B	7/04	(2006.01)	G 0 2 B	7/04	E
G 0 3 B	17/02	(2006.01)	G 0 3 B	17/02	

- (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
- (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 上林 彰
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 齋藤 宏
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 明石 健一
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
- (72)発明者 藪田 久人
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 末松 佳記

- (56)参考文献 特開2010-120835(JP,A)
特開2001-172077(JP,A)
特開2011-132121(JP,A)
国際公開第2009/113535(WO,A1)
特開2004-006722(JP,A)
特開2009-189219(JP,A)
特開2011-199206(JP,A)
特開平08-336196(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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