



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105272231 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201510287878. 2

(22) 申请日 2015. 05. 29

(30) 优先权数据

2014-113125 2014. 05. 30 JP

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 村上俊介 渡边隆之 松田坚义

藪田久人 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 石宝忠

(51) Int. Cl.

C04B 35/49(2006. 01)

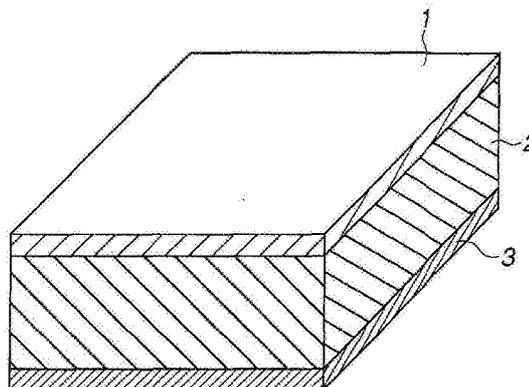
权利要求书2页 说明书29页 附图12页

(54) 发明名称

压电材料、压电元件、压电元件的制造方法和电子器件

(57) 摘要

本发明提供不含铅并且在器件运转温度范围内具有优异且稳定的压电性能的压电材料。为了该目的的本发明是压电材料,其包括:含有由下述通式(1)表示的钙钛矿金属氧化物的主要成分、含有Mn的第一辅助成分、和含有电荷歧化为三价和五价的Bi的第二辅助成分,其中含有的Mn的量为0.0020摩尔-0.0150摩尔,相对于1摩尔的该金属氧化物,并且含有的Bi的量为0.0004摩尔-0.0085摩尔,相对于1摩尔的该金属氧化物。 $Ba_2(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  (1) (其中  $0.020 \leq x \leq 0.130$  和  $0.996 \leq a \leq 1.030$ )。



1. 压电材料,包括:  
含有由下述通式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物的主要成分;  
含有 Mn 的第一辅助成分;和  
含有电荷歧化为三价和五价的 Bi 的第二辅助成分,  
其中含有的 Mn 的量为 0.0020 摩尔 -0.0150 摩尔,相对于 1 摩尔的该金属氧化物,并且含有的 Bi 的量为 0.0004 摩尔 -0.0085 摩尔,相对于 1 摩尔的该金属氧化物,  
$$\text{Ba}_a(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3 \quad (1)$$
  
其中  $0.020 \leq x \leq 0.130$  和  $0.996 \leq a \leq 1.030$ 。
2. 根据权利要求 1 的压电材料,还包括含有 Si 和 B 中的至少一种的第三辅助成分,  
其中含有的第三辅助成分的量 0.0010 重量份 -4.000 重量份,以金属计,相对于 100 重量份的由通式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物。
3. 根据权利要求 1 或 2 的压电材料,其中形成该压电材料的晶粒的平均当量圆直径为 500nm-10  $\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求 1 或 2 的压电材料,其中该压电材料的相对密度为 93% -100%。
5. 根据权利要求 1 或 2 的压电材料,其中该钙钛矿型金属氧化物的晶系在 -25°C 至 50°C 的范围内为斜方晶系。
6. 根据权利要求 1 或 2 的压电材料,其中该压电材料的 1kHz 频率下的介电损耗正切在 -25°C 至 50°C 的范围内为 0.006 以下。
7. 根据权利要求 1 的压电材料的制造方法,该方法包括烧结至少含有 Ba、Ti、Zr、Mn 和 Bi 成分的原料粉末,其中该原料粉末包括 BaBiO<sub>3</sub>固溶体。
8. 压电元件,至少包括:  
第一电极;  
压电材料部;和  
第二电极,  
其中形成该压电材料部的压电材料是根据权利要求 1 的压电材料。
9. 压电元件的制造方法,该方法包括:  
对根据权利要求 1 的压电材料设置第一电极和第二电极;  
在该压电材料变为四方系的温度下施加电压;和  
在保持该电压的同时将该压电材料冷却到该压电材料变为斜方系的温度。
10. 多层压电元件,包括:多个压电材料层和包括内部电极的多个电极层,将该压电材料层和该电极层交替地层叠,其中形成该压电材料层的压电材料是根据权利要求 1 的压电材料。
11. 根据权利要求 10 的多层压电元件,其中该内部电极含有 Ag 和 Pd,并且其中 M1/M2 的重量比为  $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$ ,其中含有的 Ag 的重量为 M1 和含有的 Pd 的重量为 M2。
12. 根据权利要求 10 的多层压电元件,其中该内部电极含有 Ni 和 Cu 的至少一种。
13. 排液头,至少包括:  
液室,该液室包括设置有根据权利要求 8 的压电元件或根据权利要求 10 的多层压电元件的振动单元;和  
与该液室连通的排出口。

14. 排液装置,包括:  
用于物体的载物台 ;和  
根据权利要求 13 的排液头。
15. 超声波马达,至少包括:  
设置有根据权利要求 8 的压电元件或根据权利要求 10 的多层压电元件的振动部件 ;和  
与该振动部件接触的移动部件。
16. 光学器件,包括设置有根据权利要求 15 的超声波马达的驱动单元。
17. 振动器件,包括振动部件,该振动部件包括设置有根据权利要求 8 的压电元件或根据权利要求 10 的多层压电元件的隔膜。
18. 除尘器件,包括设置有根据权利要求 17 的振动器件的振动单元。
19. 成像装置,至少包括:  
根据权利要求 18 的除尘器件 ;和  
图像传感器单元,  
其中将该除尘器件的隔膜设置在该图像传感器单元的受光表面侧。
20. 电子器件,包括设置有根据权利要求 8 的压电元件或根据权利要求 10 的多层压电元件的压电声部件。

## 压电材料、压电元件、压电元件的制造方法和电子器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及压电材料,具体地,涉及不含铅的压电材料。本发明还涉及使用该压电材料的压电元件、多层压电元件、排液头、排液装置、超声波马达、光学器件、振动器件、除尘器件、成像装置和电子器件以及该压电元件的制造方法。

### 背景技术

[0002] 通常,压电材料是  $ABO_3$  型钙钛矿金属氧化物例如钛酸铅锆(以下称为“PZT”)。但是,PZT 含有铅作为 A 位点元素,因此,将 PZT 的环境影响视为问题。因此,需要使用不含铅的钙钛矿金属氧化物的压电材料。

[0003] 作为使用不含铅的钙钛矿金属氧化物的压电材料,已知钛酸钡。进而,为了改善压电材料的性能,基于钛酸钡的组成开发了材料。

[0004] 日本专利申请公开 No. 11-060334 讨论了通过用 Zr 置换钛酸钡的一部分 B 位点以使斜方相与四方相之间的相变点  $T_{ot}$  迁移到室温附近并且利用起因于相变的介电常数的局部最大值来改善压电性能(压电常数)的材料。

[0005] 但是,日本专利申请公开 No. 11-060334 中,为了改善室温附近的压电性能,使相变点  $T_{ot}$  迁移到室温附近,并且利用介电常数的局部最大值。这使得在器件运转温度范围(-25°C 至 50°C)内介电常数的变化大。即,该材料具有下述问题:在器件运转温度范围内压电性能大幅地变化。

### 发明内容

[0006] 本发明涉及不含铅并且在器件运转温度范围内具有优异且稳定的压电性能的压电材料。

[0007] 进而,本发明涉及使用该压电材料的压电元件、多层压电元件、排液装置、超声波马达、光学器件、振动器件、除尘器件、成像装置和电子器件以及该压电元件的制造方法。

[0008] 根据本发明的方面,压电材料包括:含有由下述通式(1)表示的钙钛矿金属氧化物的主要成分、含有 Mn 的第一辅助成分、和含有电荷歧化为三价和五价的 Bi 的第二辅助成分,其中含有的 Mn 的量为 0.0020 摩尔-0.0150 摩尔,相对于 1 摩尔的该金属氧化物,并且含有的 Bi 的量为 0.0004 摩尔-0.0085 摩尔,相对于 1 摩尔的该金属氧化物。

[0009]  $Ba_a(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  (1)

[0010] (其中  $0.020 \leq x \leq 0.130$  和  $0.996 \leq a \leq 1.030$ )

[0011] 根据本发明的另一方面,压电元件至少包括第一电极、压电材料部和第二电极,其中形成该压电材料部的压电材料是上述压电材料。

[0012] 根据本发明的另一方面,压电材料的制造方法包括烧结至少含有 Ba、Ti、Zr、Mn 和 Bi 成分的原料粉末,其中该原料粉末包括  $BaBiO_3$  固溶体。

[0013] 根据本发明的另一方面,压电元件的制造方法包括:对该压电材料设置第一电极和第二电极,在该压电材料变为四方系的温度下施加电压,和在保持该电压的同时将该压

电材料冷却到该压电材料变为斜方系的温度。

[0014] 根据本发明的另一方面,多层压电元件包括:多个压电材料层和包括内部电极的多个电极层,将该压电材料层和该电极层交替地层叠,其中压电材料是上述压电材料。

[0015] 根据本发明的另一方面,排液头至少包括液室和与该液室连通的排出口,该液室包括设置有上述压电元件或上述多层压电元件的振动单元。

[0016] 根据本发明的另一方面,排液装置包括用于对象的载物台(stage)和上述排液头。

[0017] 根据本发明的另一方面,超声波马达至少包括:设置有上述压电元件或上述多层压电元件的振动部件,和与该振动部件接触的移动部件。

[0018] 根据本发明的另一方面,光学器件包括设置有上述超声波马达的驱动单元。

[0019] 根据本发明的另一方面,振动器件包括振动部件,该振动部件包括设置有上述压电元件或上述多层压电元件的隔膜。

[0020] 根据本发明的另一方面,除尘器件包括设置有上述振动器件的振动单元。

[0021] 根据本发明的另一方面,成像装置至少包括上述除尘器件和图像传感器单元,其中将该除尘器件的隔膜设置在该图像传感器单元的受光表面侧。

[0022] 根据本发明的另一方面,电子器件包括设置有上述压电元件或上述多层压电元件的压电声部件。

[0023] 根据本发明的例示实施方案,能够提供不含铅并且在器件运转温度范围内具有优异且稳定的压电性能的压电材料。

[0024] 进而,本发明能够提供使用该压电材料的压电元件、多层压电元件、排液头、排液装置、超声波马达、光学器件、振动器件、除尘器件、成像装置和电子器件。

[0025] 由以下参照附图对例示实施方案的说明,本发明进一步的特征将变得清楚。

## 附图说明

[0026] 图 1 是表示根据本发明的例示实施方案的压电元件的构成的示意图。

[0027] 图 2A 和 2B 是各自表示根据本发明的例示实施方案的多层压电元件的构成的截面示意图。

[0028] 图 3A 和 3B 是表示根据本发明的例示实施方案的排液头的构成的示意图。

[0029] 图 4 是表示根据本发明的例示实施方案的排液装置的示意图。

[0030] 图 5 是表示根据本发明的例示实施方案的排液装置的示意图。

[0031] 图 6A 和 6B 是表示根据本发明的例示实施方案的超声波马达的构成的示意图。

[0032] 图 7A 和 7B 是表示根据本发明的例示实施方案的光学器件的示意图。

[0033] 图 8 是表示根据本发明的例示实施方案的光学器件的示意图。

[0034] 图 9A 和 9B 是表示根据本发明的例示实施方案的振动器件用作除尘器件的情形的示意图。

[0035] 图 10A-10C 是表示根据本发明的例示实施方案的除尘器件中的压电元件的构成的示意图。

[0036] 图 11A 和 11B 是表示根据本发明的例示实施方案的除尘器件的振动原理的示意图。

[0037] 图 12 是表示根据本发明的例示实施方案的成像装置的示意图。

[0038] 图 13 是表示根据本发明的例示实施方案的成像装置的示意图。

[0039] 图 14 是表示根据本发明的例示实施方案的电子器件的示意图。

## 具体实施方式

[0040] 以下对用于进行本发明的例示实施方案进行说明。

[0041] 根据本发明的压电材料是如下的压电材料,其包括:含有由下述通式(1)表示的钙钛矿金属氧化物的主要成分、含有 Mn 的第一辅助成分、和含有电荷歧化为三价和五价的 Bi 的第二辅助成分。于是,含有的 Mn 的量为 0.0020 摩尔-0.0150 摩尔,相对于 1 摩尔的该金属氧化物,并且含有的 Bi 的量为 0.0004 摩尔-0.0085 摩尔,相对于 1 摩尔的该金属氧化物。

[0042]  $Ba_a(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  (1)

[0043] (其中  $0.020 \leq x \leq 0.130$  和  $0.996 \leq a \leq 1.030$ )

[0044] (钙钛矿金属氧化物)

[0045] 本发明中,“钙钛矿金属氧化物”是指具有钙钛矿结构(理想地,为立方结构)的金属氧化物,如 Iwanami Rikagaku Jiten(于 1998 年 2 月 20 日由 Iwanami Shoten, Publishers 发行)的第 5 版中讨论那样。通常,具有钙钛矿结构的金属氧化物由化学式  $ABO_3$  表示。钙钛矿金属氧化物中,离子形式的元素 A 和 B 分别占据称为 A 位点和 B 位点的特定的晶胞位置。例如,立方结构晶胞中,元素 A 占据立方体的顶点,元素 B 占据立方体的体心位置。元素 O 作为氧的阴离子占据立方体的面心位置。

[0046] 由通式(1)表示的金属氧化物中,位于 A 位点的金属元素为 Ba,并且位于 B 位点的金属元素为 Ti 和 Zr。但是,Ba 的一部分可位于 B 位点。同样地,Ti 和 Zr 的一部分可位于 A 位点。

[0047] 通式(1)中,B 位点元素与元素 O 的摩尔比为 1:3。但是,即使元素的量之比轻微地偏离上述摩尔比,这样的偏离的比例也包括在本发明的范围内,只要金属氧化物的主相为钙钛矿结构。

[0048] 例如,通过采用 X 射线衍射或电子衍射的结构分析,能够确定金属氧化物具有钙钛矿结构。

[0049] (压电材料的主要成分)

[0050] 根据本发明的压电材料中,通式(1)中,表示 A 位点处 Ba 的摩尔量与 B 位点处 Ti 和 Zr 的摩尔量之比的“a”在  $0.9960 \leq a \leq 1.0300$  的范围内。如果“a”小于 0.9960,在形成压电材料的晶粒中容易发生异常晶粒生长,并且材料的机械强度降低。另一方面,如果“a”大于 1.0300,则晶粒生长所需的温度太高。因此,不能在通常的烧成炉中将压电材料烧结。在此,“不能将压电材料烧结”是指密度没有达到足够的值,或者在压电材料中存在许多孔隙和缺陷。

[0051] 通式(1)中,表示 B 位点处 Zr 的摩尔比的“x”在  $0.020 \leq x \leq 0.130$  的范围内。如果“x”大于 0.130,则烧结所需的温度太高。因此,晶粒生长不充分,并且介电损耗正切大。如果“x”小于 0.02,则在器件驱动温度范围内无法获得充分的压电性能。

[0052] 对根据本发明的压电材料的组成的测定方法并无特别限制。该方法的实例包括 X

射线荧光分析 (XRF)、电感耦合等离子体 (ICP) 发射光谱分析和原子吸收光谱法。这些方法的任一个能够计算压电材料中含有的元素的组成比和重量比。

[0053] 压电材料的“主要成分”是指在压电材料中包括的各种成分中用于显现压电性能的作用成分。

[0054] (相变温度  $T_{or}$  和  $T_{ot}$  的测定)

[0055] 通过在改变样品的温度的同时使用阻抗分析仪 (4194A, 由 Agilent Technologies, Inc. 制造) 测定样品的电容, 能够得到相变温度  $T_{or}$  和  $T_{ot}$ 。同时, 使用阻抗分析仪也能够测定并得到介电损耗正切的温度依赖性。相变温度  $T_{or}$  是晶系从斜方系变为菱形系的温度。通过将样品从 25°C 冷却到 -60°C 的同时测定介电常数, 由此得到通过将测定的介电常数用样品的温度微分所得到的值为最大时的温度, 能够确定相变温度  $T_{or}$ 。相变温度  $T_{ot}$  是晶系从斜方系变为四方系的温度。通过将样品从 -60°C 加热到 150°C 的同时测定介电常数, 由此得到通过将测定的介电常数用样品的温度微分所得到的值为最大时的温度, 能够确定相变温度  $T_{ot}$ 。

[0056] 包括含有由通式 (1) 表示的钙钛矿金属氧化物的主要成分的压电材料中, 钙钛矿金属氧化物主导地促进晶系的形成。因此, 基于测定结果确定的晶系可作为钙钛矿金属氧化物的晶系对待。

[0057] (压电材料的第一辅助成分)

[0058] 第一辅助成分含有 Mn。含有的 Mn 的量为 0.0020 摩尔 -0.0150 摩尔, 相对于 1 摩尔的该钙钛矿金属氧化物。

[0059] 此时, 如下得到含有的辅助成分的量。首先, 采用 XRF、ICP 发射光谱分析或原子吸收光谱法测定压电材料中含有的金属的量。然后, 基于含有的金属的量, 将形成由通式 (1) 表示的金属氧化物的元素换算为摩尔并且用辅助成分的摩尔与元素的总摩尔之比表示, 将元素的总摩尔设为 1。

[0060] 如果根据本发明的压电材料在上述范围内含有 Mn, 则在室温范围内压电材料的机械品质因数改善。“机械品质因数”是指作为振子对压电材料进行评价时表示由振动引起的弹性损耗的因数, 并且机械品质因数的值作为阻抗测定中共振曲线的锐度而观察。即, 机械品质因数是表示振子的共振的锐度的常数。机械品质因数越高, 由振动损耗的能量越少。通过施加电压将包括压电材料的压电元件驱动时, 高绝缘性能和高机械品质因数确保压电元件的长期可靠性。

[0061] 如果含有的 Mn 的量小于 0.0020 摩尔, 则在器件驱动温度范围内机械品质因数小, 即小于 200。如果机械品质因数小, 作为共振器件驱动包括压电材料和一对电极的压电元件时, 功率消耗增加。机械品质因数优选为 200 以上, 更优选为 400 以上。机械品质因数进一步优选为 800 以上。如果机械品质因数  $Q_m$  为 200 以上, 驱动器件时功率消耗不会极度增加。另一方面, 如果含有的 Mn 的量大于 0.015 摩尔, 压电材料的绝缘性能降低。例如, 压电材料的频率 1kHz 下的介电损耗正切可能超过 0.006, 或者压电材料的电阻率可能降低到低于  $1G \Omega \text{ cm}$ 。能够使用阻抗分析仪测定介电损耗正切。如果介电损耗正切为 0.006 以下, 即使将高电压施加于作为元件使用的压电材料时也能够获得元件的稳定运转。如果压电材料的电阻率为至少  $1G \Omega \text{ cm}$ , 能够作为压电元件将压电材料极化和驱动。电阻率更优选为  $50G \Omega \text{ cm}$  以上。

[0062] Mn 并不限于金属 Mn, 并且只需在压电材料中作为 Mn 成分而含有。含有 Mn 的形式并不重要。例如, Mn 可溶解于 B 位点中, 或者可包含在晶界处。或者, 在压电材料中可含有金属、离子、氧化物、金属盐或络合物形式的 Mn 成分。通常, Mn 的价态能够为 4+、2+ 和 3+。如果晶体中存在传导电子 (例如, 如果晶体中存在氧缺陷, 或者如果给体元素占据 A 位点), 则 Mn 的价态降低, 例如, 从 4+ 到 3+ 或 2+, 由此捕集传导电子。这能够改善绝缘电阻。

[0063] 另一方面, 如果 Mn 的价态低于 4+, 例如 2+, 则 Mn 用作受体。如果 Mn 作为受体存在于钙钛矿结构晶体中, 则晶体中产生空穴, 或者在晶体中形成氧空位。

[0064] 如果大量的添加的 Mn 的价态为 2+ 或 3+, 则单独的氧空位的引入不能完全补偿空穴, 并且绝缘电阻降低。因此, 优选大多数 Mn 的价态应为 4+。但是, 极少量的 Mn 可具有低于 4+ 的价态, 作为受体占据钙钛矿结构的 B 位点, 并且形成氧空位。这是因为, 具有 2+ 或 3+ 的价态的 Mn 与氧空位形成缺陷偶极, 由此能够改善压电材料的机械品质因数。如果三价 Bi 占据 A 位点, 则 Mn 容易呈低于 4+ 的价态以实现电荷平衡。

[0065] (压电材料的第二辅助成分)

[0066] 第二辅助成分含有电荷歧化 (不均化) 为三价和五价的 Bi。通常, 同种的金属离子呈单一价态。但是, 电荷歧化状态的 Bi 具有电子密度的变化并且在  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Bi}^{5+}$  彼此独立地共存的状态下稳定。含有的 Bi 的量为 0.0004 摩尔 -0.0085 摩尔, 相对于 1 摩尔的该金属氧化物。

[0067] 通式 (1) 的压电材料中, 如果使 Zr 的量增加, 则相变温度  $T_{ot}$  和  $T_{or}$  向较高温侧迁移, 并且根据 Zr 的量, 相变温度  $T_{ot}$  或  $T_{or}$  进入器件运转温度范围 (-25°C 至 50°C) 内。

[0068] 根据本发明的压电材料在通式 (1) 中含有电荷歧化为三价和五价的 Bi。这使斜方相与四方相之间的相变点  $T_{ot}$  和斜方相与菱面体相之间的相变温度  $T_{or}$  之间的温度范围变宽。这导致器件运转温度范围内压电性能的变化小。三价 Bi 和五价 Bi 形成平均为四价的 Bi 离子, 并且 Bi 离子位于钙钛矿晶胞的 B 位点。平均为四价的 Bi 离子的离子半径大于  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  的离子半径。因此, 晶胞的变形大, 并且与四方系晶体结构相比, 斜方系晶体结构更稳定。这使器件运转温度范围内斜方系晶体结构的稳定区域变宽, 因此使器件运转温度范围内压电性能的变化小。

[0069] 如果含有的 Bi 的量小于 0.0004 摩尔, 相变温度  $T_{ot}$  或  $T_{or}$  进入器件运转温度范围, 并且在该温度范围内压电性能的变化变大。

[0070] 另一方面, 如果含有的 Bi 的量大于 0.0085 摩尔, 超过 Bi 的溶解度极限。因此, 由于残留的 Bi, 压电性能不足, 这是不希望的。在器件运转温度范围内获得更优选的机械品质因数和压电常数方面, 含有的 Bi 的量更优选为 0.0020 摩尔 -0.0075 摩尔。

[0071] 作为第二辅助成分的 Bi 并不限于金属 Bi, 并且只需在压电材料中作为 Bi 成分而含有。含有 Bi 的形式并不重要。能够通过使用放射光的 X 射线吸收微细结构 (XAFS) 测定来识别 Bi 的平均价态。能够将参考样品例如  $\text{BaBiO}_3$  用于 XAFS 测定以确认 Bi 电荷歧化为三价 Bi 和五价 Bi。理想地, 在根据本发明的压电材料的绝缘性能方面, 三价 Bi 和五价 Bi 的丰度相等。但是, 如果三价 Bi 与五价 Bi 的丰度比为  $0.1 \leq \text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+} \leq 10$ , 能够获得对于实际使用充分的绝缘性能。三价 Bi 和五价 Bi 作为  $\text{Ba}^{2+}\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{O}_3$  稳定地存在, 实现与根据本发明的压电材料中过剩含有的 Ba 的电荷平衡。压电材料中三价 Bi 和五价 Bi 不作为  $\text{BaBiO}_3$  存在, 并且 Ba 离子和 Bi 离子作为  $\text{BaBiO}_3$  固溶体溶于钙钛矿金属氧化物中。

[0072] (压电材料的第三辅助成分)

[0073] 根据本发明的压电材料包括第三辅助成分,该第三辅助成分含有 Si 和 B 中的至少一种。含有的第三辅助成分的量优选为 0.0010 重量份 -4.000 重量份,更优选为 0.003 重量份 -2.000 重量份,以金属计,相对于 100 重量份的由通式 (1) 表示的钙钛矿金属氧化物。

[0074] 该第三辅助成分含有 Si 和 B 中的至少一种。B 和 Si 在压电材料的晶界处离析。这使流过晶界的漏电流减小,因此使电阻率增大。如果压电材料含有 0.0010 重量份以上的第三辅助成分,则电阻率变高,并且绝缘性能改善,这是希望的。如果压电材料含有大于 4.0000 重量份的第三辅助成分,则介电常数减小,结果压电性能降低,这是不希望的。含有的 Si 的量更优选地为 0.0030 重量份 -1.0000 重量份,相对于 100 重量份的该钙钛矿金属氧化物。含有的 B 的量更优选为 0.0010 重量份 -1.0000 重量份,相对于 100 重量份的该钙钛矿金属氧化物。

[0075] 多层压电元件在电极之间包括薄的压电材料,因此需要具有对于高电场的耐久性。因此,根据本发明的压电材料在其绝缘性能上尤其优异,因此能够适合用于多层压电元件。

[0076] 根据本发明的压电材料可含有一定量的作为 Ti 的商业原料中不可避免的成分而含有的 Nb 和一定量的作为 Zr 的商业原料中不可避免的成分而含有的 Hf。

[0077] 根据本发明的压电材料,优选地以合计 98.5 摩尔%以上含有由通式 (1) 表示的钙钛矿金属氧化物、第一辅助成分和第二辅助成分。进而,该压电材料优选地以 90 摩尔%以上、更优选地以 95 摩尔%以上含有由通式 (1) 表示的钙钛矿金属氧化物作为主要成分。

[0078] (关于晶粒的晶粒直径和当量圆直径)

[0079] 形成根据本发明的压电材料的晶粒的平均当量圆直径优选为 500nm-10  $\mu$ m。“平均当量圆直径”是指多个晶粒的当量圆直径的平均值。晶粒的平均当量圆直径在该范围内,由此根据本发明的压电材料能够具有优异的压电性能和机械强度。如果平均当量圆直径小于 500nm,压电性能可能不足。另一方面,如果平均当量圆直径大于 10  $\mu$ m,机械强度可能降低。平均当量圆直径的范围更优选为 500nm-4.5  $\mu$ m。

[0080] 本发明中的“当量圆直径”表示在显微镜观察法中通常称作的“投影面积当量圆直径”并且表示具有与晶粒的投影面积相同的面积的真圆的直径。本发明中,对测定当量圆直径的方法并无特别限制。通过例如对通过使用偏光显微镜或扫描电子显微镜 (SEM) 对压电材料的表面拍照而得到的摄影图像进行图像处理,能够得到当量圆直径。最佳放大倍数取决于目标晶粒直径而改变。因此,可适当地使用光学显微镜或电子显微镜。可不由材料的表面的图像而由材料的横截面或磨光表面的图像得到当量圆直径。

[0081] (关于相对密度)

[0082] 根据本发明的压电材料的相对密度优选为 93% -100%。

[0083] 相对密度是由压电材料的晶格常数和压电材料的构成元素的原子量计算的理论与实测密度的比率。晶格常数能够通过例如 X 射线衍射分析测定。密度能够采用例如阿基米德原理测定。

[0084] 如果相对密度小于 93%,压电性能或机械品质因数可能不足,或者机械强度可能降低。

[0085] 根据本发明的压电材料的相对密度更优选在 95% -100% 的范围内,进一步优选

在 97% -100% 的范围内。

[0086] (压电材料的形式)

[0087] 对根据本发明的压电材料的形式并无限制。形式可以是陶瓷、粉末、单晶和浆料的任一种,但优选为陶瓷。本说明书中,术语“陶瓷”表示通过热处理进行烘焙而制备并且含有金属氧化物作为基本成分的晶粒的聚集体(也称为“块体”),即,表示所谓的多晶。陶瓷包括烧结后加工过的产物。

[0088] (压电材料的制造方法)

[0089] 对根据本发明的压电材料的制造方法并无特别限制。典型的制造方法如下所述。

[0090] (压电材料的原料)

[0091] 制造压电材料时,能够采用由含有构成元素的氧化物、碳酸盐、硝酸盐、草酸盐或醋酸盐的固体粉末制备压实体(compact)并且在常压下烧结该压实体的通常的技术。压电材料的原料包括金属化合物例如 Ba 化合物、Ti 化合物、Zr 化合物、Mn 化合物、Bi 化合物、B 化合物和 Si 化合物。

[0092] 能够使用的 Ba 化合物的实例包括氧化钡、碳酸钡、草酸钡、醋酸钡、硝酸钡、钛酸钡、和锆酸钡。优选使用可商购的高纯度型(例如,99.99%以上的纯度)的各种 Ba 化合物。

[0093] 能够使用的 Ti 化合物的实例包括氧化钛、钛酸钡和锆酸钛酸钡。如果各种 Ti 化合物中含有碱土金属例如钡,则优选使用可商购的高纯度型(例如,99.99%以上的纯度)的 Ti 化合物。

[0094] 能够使用的 Zr 化合物的实例包括氧化锆、锆酸钡和锆酸钛酸钡。如果各种 Zr 化合物中含有碱土金属例如钡,则优选使用可商购的高纯度型(例如,99.99%以上的纯度)的 Zr 化合物。

[0095] 能够使用的 Mn 化合物的实例包括碳酸锰、氧化锰、二氧化锰、醋酸锰和四氧化三锰。

[0096] 能够使用的 Bi 化合物的实例包括氧化铋。

[0097] 能够使用的 Si 化合物的实例包括二氧化硅。

[0098] 能够使用的 B 化合物的实例包括氧化硼。

[0099] 进而,根据本发明的压电材料中,对用于调节表示 A 位点处 Ba 的丰度与 B 位点处 Ti 和 Zr 的摩尔量之比的“a”的原料并无特别限制。Ba 化合物、Ti 化合物和 Zr 化合物都具有相同的效果。

[0100] (造粒的粉末和压实体)

[0101] 压实体是通过将原料粉末成形而得到的固体。成形方法的实例包括单轴加压、冷等静压、热等静压、浇铸和挤出成型。制备压实体时,优选使用造粒的粉末。使用造粒的粉末的压实体的烧结具有如下优点:烧结体的晶粒的尺寸分布容易变得均匀。进而,在提高烧结体的绝缘性能方面,优选压实体应包括含有 Si 和 B 中的至少一种的第三辅助成分。

[0102] 对压电材料的原料粉末的造粒方法并无特别限制。在能够使造粒的粉末的颗粒直径更均匀的方面,最优选使用喷雾干燥作为造粒方法。

[0103] 能够用于将原料粉末造粒的粘结剂的实例包括聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和丙烯酸系树脂。添加的粘结剂的量优选为 1 重量份-10 重量份,相对于 100 重量份的压电材料的原料粉末,在增加压实体的密度的方面,更优选为 2 重量份-5 重量份。

#### [0104] (烧结)

[0105] 对压实体的烧结方法并无特别限制。

[0106] 烧结方法的实例包括电炉中烧结、气炉中烧结、电加热、微波烧结、毫米波烧结和热等静压 (HIP)。电炉或气炉中烧结可使用连续炉或间歇炉。

[0107] 对烧结方法中的烧结温度并无特别限制。优选烧结温度应为使各个化合物反应并且使晶体充分生长的温度。在将晶粒直径限制在 500nm-10  $\mu$ m 的范围内方面, 烧结温度优选为 1100°C -1400°C, 更优选为 1150°C -1350°C。在上述温度范围内烧结的压电材料显示优异的压电性能。为了使通过烧结工序得到的压电材料的特性稳定地再现, 可在上述范围内使烧结温度保持恒定下将烧结工序进行 2 小时 -48 小时。进而, 也可使用烧结法例如两阶段烧结。但是, 考虑生产率, 优选使用不包括快速的温度变化的方法。

[0108] 优选将通过烧结工序得到的压电材料磨光, 然后在 1000°C 以上的温度下对该压电材料进行热处理。如果将压电材料机械地磨光, 则在该压电材料内产生残余应力。但是, 通过在 1000°C 以上对压电材料进行热处理, 使残余应力减轻。这使压电材料的压电性能更优异。进而, 热处理还具有将在晶界部中沉淀的碳酸钡的原料粉末等除去的效果。对热处理的时间并无特别限制, 但优选为 1 小时以上。

#### [0109] (压电元件)

[0110] 图 1 是表示根据本发明的例示实施方案的压电元件的构成的示意图。根据本发明的压电元件是至少包括第一电极 1、压电材料部 2 和第二电极 3 的压电元件。形成压电材料部 2 的压电材料是根据本发明的压电材料。

[0111] 通过将根据本发明的压电材料应用于至少包括第一电极和第二电极的压电元件, 能够评价该压电材料的压电性能。第一电极和第二电极各自具有约 5nm-10  $\mu$ m 的厚度的导电层形成。对电极的材料并无特别限制, 并且可以是通常用于压电元件的材料。该材料的实例包括金属例如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu, 以及这些的化合物。

[0112] 第一电极和第二电极各自可含有这些中的一种或者可以通过将这些中的两种以上层叠而形成。进而, 第一电极和第二电极的材料可以彼此不同。

[0113] 对第一电极和第二电极的制造方法并无限制。各个电极可通过金属糊的烘焙而形成或者可通过溅射或气相沉积而形成。进而, 可将第一电极和第二电极两者图案化为用途所需的形状。

#### [0114] (极化处理)

[0115] 更优选压电元件的自发极化轴应在某方向上取向。如果使自发极化轴在某方向上取向, 则压电元件的压电常数变大。

[0116] 对压电元件的极化方法并无特别限制。可在大气中或者在硅油中进行极化处理。极化的温度优选为压电材料变为四方系的温度。例如, 极化的温度优选为 70°C -150°C, 但最佳条件取决于形成元件的压电材料的组成而略有不同。进行极化处理所施加的电场优选为 8kV/cm-20kV/cm。此外, 优选将环境温度降低到压电材料变为斜方系的温度后结束电场的施加, 以获得优异的压电常数。

#### [0117] (压电常数和机械品质因数的测定)

[0118] 由通过使用商业阻抗分析仪得到的共振频率和反共振频率的测定结果, 通过基于

Japan Electronics and Information Technology Industries Association (JEITA) 标准 (EM-4501) 的计算, 能够得到压电元件的压电常数和机械品质因数。以下, 将该方法称为“共振-反共振法”。

[0119] (多层压电元件)

[0120] 接下来, 对根据本发明的多层压电元件进行说明。

[0121] 根据本发明的多层压电元件是下述的多层压电元件, 其中将多个压电材料层和包括内部电极的电极层交替地层叠。该压电材料层由根据本发明的压电材料形成。

[0122] 图 2A 和 2B 是各自表示根据本发明的例示实施方案的多层压电元件的构成的横截面示意图。根据本发明的多层压电元件包括压电材料层 54 和包括内部电极 55 的电极层, 并且是其中将压电材料层 54 与电极层交替地层叠的多层压电元件。压电材料层 54 各自由上述压电材料形成。除了内部电极 55 以外, 电极层可包括外部电极例如第一电极 51 和第二电极 53。

[0123] 图 2A 表示根据本发明的多层压电元件的构成, 其中将两个压电材料层 54 和一个内部电极 55 交替地层叠, 并且将该多层结构夹持在第一电极 51 与第二电极 53 之间。如图 2B 中所示, 可使压电材料层和内部电极的数目增加, 并且对层的数目没有限制。图 2B 中的多层压电元件中, 将 9 个压电材料层 504 和 8 个内部电极 505 (505a 或 505b) 交替地层叠。通过将该多层结构夹持在第一电极 501 与第二电极 503 之间而形成多层压电元件。该多层压电元件还包括用于使交替形成的内部电极短路的外部电极 506a 和外部电极 506b。

[0124] 内部电极 55 和 505、外部电极 506a 和 506b、第一电极 51 和 501 以及第二电极 53 和 503 的大小和形状可未必与压电材料层 54 和 504 相同。进而, 可将内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 的每个分为多个部分。

[0125] 内部电极 55 和 505、外部电极 506a 和 506b、第一电极 51 和 501 以及第二电极 53 和 503 的每个由具有约 5nm-10 μm 的厚度的导电层形成。对电极的材料并无特别限制, 并且可以是通常用于压电元件的材料。该材料的实例包括金属例如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu, 以及这些的化合物。内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 的每个可由这些中的一种形成或者由这些中的两种以上的混合物或合金形成, 或者可通过将这些中的两种以上层叠而形成。进而, 多个电极的材料可彼此不同。

[0126] 内部电极 55 和 505 的每个含有 Ag 和 Pd, 并且 M1/M2 的重量比优选为  $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$ , 更优选为  $2.3 \leq M1/M2 \leq 4.0$ , 其中含有的 Ag 的重量为 M1 并且含有的 Pd 的重量为 M2。如果 M1/M2 的重量比小于 0.25, 内部电极的烧结温度高, 这是不希望的。另一方面, 如果 M1/M2 的重量比大于 4.0, 则以岛状形成内部电极, 因此在表面中不均匀, 这是不希望的。

[0127] 在电极材料的低成本方面, 优选内部电极 55 和 505 的每个应含有 Ni 和 Cu 中的至少一种。如果将 Ni 和 Cu 的至少一种用于内部电极 55 和 505 的每个, 优选在还原气氛中烧结根据本发明的多层压电元件。

[0128] 如图 2B 中所示, 可使包括内部电极 505 的多个电极彼此短路以致驱动电压同相。例如, 可用外部电极 506a 使内部电极 505a 和第一电极 501 彼此短路。可用外部电极 506b 使内部电极 505b 和第二电极 503 彼此短路。可将内部电极 505a 和内部电极 505b 交替地配置。进而, 对使电极短路的形式并无限制。可在多层压电元件的侧表面上设置用于短路

的配线或电极。或者,可穿过压电材料层 504 设置通孔,并且可将导电材料设置在通孔内,由此使电极彼此短路。

#### [0129] (排液头)

[0130] 接下来,对根据本发明的排液头进行说明。

[0131] 根据本发明的排液头至少包括液室和与该液室连通的排出口,该液室包括设置有该压电元件或该多层压电元件的振动单元。

[0132] 图 3A 和 3B 是表示根据本发明的例示实施方案的排液头的构成的示意图。如图 3A 和 3B 中所示,根据本发明的排液头是包括根据本发明的压电元件 101 的排液头。压电元件 101 是至少包括第一电极 1011、压电材料 1012 和第二电极 1013 的压电元件。根据需要,将压电材料 1012 图案化,如图 3B 中所示。

[0133] 图 3B 是表示该排液头的示意图。该排液头包括排出口 105、独立液室 102、将独立液室 102 与排出口 105 连接的连通孔 106、液室隔壁 104、共同液室 107、隔膜 103 和压电元件 101。图 3B 中,压电元件 101 为矩形。或者,压电元件 101 的形状可以是矩形以外的形状,例如椭圆形、圆形或平行四边形。通常,压电材料 1012 的形状与独立液室 102 的形状相符。

[0134] 图 3A 表示根据本发明的排液头中包括的压电元件 101 的附近的详细情况。图 3A 是图 3B 中所示的压电元件 101 的宽度方向的横截面图。将压电元件 101 的横截面形状表示为矩形,但可以是梯形或倒梯形。

[0135] 图 3A 中,将第一电极 1011 用作下部电极,并且将第二电极 1013 用作上部电极。但是,第一电极 1011 和第二电极 1013 的配置并不限于此。例如,第一电极 1011 可用作下部电极,或者可用作上部电极。同样地,第二电极 1013 可用作上部电极,或者可用作下部电极。进而,在隔膜 103 与下部电极之间可存在缓冲层 108。这些电极的名称取决于器件的制造方法而不同,在任何情形下都能获得本发明的效果。

[0136] 排液头中,由于压电材料 1012 的膨胀和收缩,隔膜 103 上下振动,由此将压力施加于独立液室 102 中的液体。结果,将该液体从排出口 105 排出。根据本发明的排液头能够用于打印机或者用于电子器件的制造。

[0137] 隔膜 103 的厚度为  $1.0\ \mu\text{m}$ – $15\ \mu\text{m}$ ,优选为  $1.5\ \mu\text{m}$ – $8\ \mu\text{m}$ 。对隔膜 103 的材料并无限制,但优选为 Si。可将硼或磷掺杂到隔膜 103 的 Si 中。进而,隔膜 103 上的缓冲层 108 或电极可构成隔膜 103 的一部分。缓冲层 108 的厚度为  $5\text{nm}$ – $300\text{nm}$ ,优选为  $10\text{nm}$ – $200\text{nm}$ 。由喷嘴板(未示出)中设置的开口形成排出口 105。喷嘴板的厚度优选为  $30\ \mu\text{m}$ – $150\ \mu\text{m}$ 。排出口 105 的大小为  $5\ \mu\text{m}$ – $40\ \mu\text{m}$  的当量圆直径。排出口 105 优选在喷嘴板中具有锥形。排出口 105 的形状可以是圆形、星形、正方形或三角形。

#### [0138] (排液装置)

[0139] 接下来,对根据本发明的排液装置进行说明。根据本发明的排液装置包括用于对象的载物台和该排液头。

[0140] 作为根据本发明的排液装置的实例,给出图 4 和 5 中所示的喷墨记录装置。图 5 表示将部件 885 和 887 从图 4 中所示的喷墨记录装置(排液装置)881 的外壳 882 去除的状态。喷墨记录装置 881 包括将作为对象的记录纸张自动给送到装置主体 896 的自动给送单元 897。进而,喷墨记录装置 881 包括用于将从自动给送单元 897 给送的记录纸张导向预

定的记录位置并且将该记录纸张从该记录位置导向排出口 898 的三个单元。即,喷墨记录装置 881 包括传送单元 899,其为用于对象的载物台。此外,喷墨记录装置 881 包括在传送到该记录位置的记录纸张上进行记录的记录单元 891 和对记录单元 891 进行回复处理的回复单元 890。记录单元 891 包括托架 892,其容纳根据本发明的排液头并且在轨道上往复地移动。

[0141] 这样的喷墨记录装置中,如果根据从计算机发送的电信号使托架 892 在轨道上移动并且将驱动电压施加于夹持压电材料的电极,则使压电材料产生移位。通过图 3B 中所示的隔膜 103,压电材料的移位将压力施加到独立液室 102 上,并且将墨从排出口 105 排出,由此进行打印。

[0142] 根据本发明的排液装置能够以高速度均匀地排出液体,并且能够小型化。

[0143] 上述实例中,已例示了打印机。或者,根据本发明的排液装置能够用于打印装置例如传真机、多功能外围设备或复印机的喷墨记录装置、工业排液装置、或者用于在目标对象上绘图的绘图装置。

[0144] 此外,用户能够根据用途选择所需的对象。构成可以是如下构成:排液头相对于在载物台上放置的对象移动。

[0145] (超声波马达)

[0146] 接下来,对根据本发明的超声波马达进行说明。根据本发明的超声波马达至少包括设置有该压电元件或该多层压电元件的振动部件、和与该振动部件接触的移动部件。

[0147] 图 6A 和 6B 是表示根据本发明的超声波马达的构成的示意图。图 6A 表示超声波马达,其包括由单板组成的根据本发明的压电元件。该超声波马达包括振子 201、通过加压弹簧(未示出)的加压力与振子 201 的滑动表面接触的转子 202 和与转子 202 一体地形成的输出轴 203。振子 201 包括金属弹性环 2011、根据本发明的压电元件 2012 和将压电元件 2012 与弹性环 2011 粘合的有机粘合剂 2013(环氧粘合剂或氰基丙烯酸酯粘合剂)。根据本发明的压电元件 2012 包括在第一电极(未示出)与第二电极(未示出)之间夹持的压电材料。

[0148] 如果将相位相差  $\pi/2$  的奇数倍的两个交流电压施加于根据本发明的压电元件 2012,则在振子 201 中产生弯曲行波,并且振子 201 的滑动表面上的每个点进行椭圆运动。如果转子 202 与振子 201 的滑动表面压接,则转子 202 受到振子 201 的摩擦力,并且在该弯曲行波的相反方向上旋转。将从动部件(未示出)与输出轴 203 连接并且通过转子 202 的旋转力将其驱动。如果将电压施加于压电材料,则压电材料由于横向压电效应而膨胀和收缩。如果将由金属制成的弹性部件与压电元件 2012 连接,则通过压电材料的膨胀和收缩而使该弹性部件弯曲。本文中所述的类型的超声波马达利用该原理。

[0149] 接下来,图 6B 例示包括具有多层结构的压电元件的超声波马达。振子 204 包括夹持在圆筒状金属弹性部件 2041 之间的多层压电元件 2042。多层压电元件 2042 是包括多个层叠的压电材料(未示出)的元件,并且包括在层叠的层的外表面上的第一电极和第二电极以及层叠的层的内表面之间的内部电极。用螺钉将金属弹性部件 2041 彼此紧固以将压电元件 2042 以夹持的方式固定,由此形成振子 204。

[0150] 将具有不同相位的交流电压施加于多层压电元件 2042,由此使振子 204 激发两个彼此正交的振动。将这两个振动合成在一起以形成用于驱动振子 204 的前缘部的圆形振

动。在振子 204 的上部,以收缩的方式形成环形槽以增大用于驱动的振动的位移。通过加压弹簧 206 使转子 205 与振子 204 压接,由此获得用于驱动的摩擦力。用轴承可旋转地支撑转子 205。

[0151] (光学器件)

[0152] 接下来,对根据本发明的光学器件进行说明。根据本发明的光学器件包括设置有超声波马达的驱动单元。

[0153] 图 7A 和 7B 是根据本发明的优选的例示实施方案的光学器件的实例,即单镜头反射式照相机的可互换透镜镜筒的主要横截面图。进而,图 8 是根据本发明的优选的例示实施方案的光学器件的实例,即单镜头反射式照相机的可互换透镜镜筒的分解透视图。将固定镜筒 712、直进导向镜筒 713 和前透镜组镜筒 714 固定于底座 711,底座 711 可拆卸地与照相机连接。这些部件是可互换透镜镜筒的固定部件。

[0154] 直进导向镜筒 713 中,在光轴方向上形成用于引导聚焦透镜 702 的直进导向槽 713a。用轴螺钉 718 将在径向向外突出的凸轮辊 717a 和 717b 固定于保持聚焦透镜 702 的后透镜组镜筒 716。凸轮辊 717a 嵌入直进导向槽 713a。

[0155] 凸轮环 715 可转动地嵌入直进导向镜筒 713 的内圆周。固定于凸轮环 715 的辊 719 嵌入直进导向镜筒 713 的环形槽 713b 中,由此约束直进导向镜筒 713 与凸轮环 715 在光轴方向上的相对移动。凸轮环 715 中,形成用于聚焦透镜 702 的凸轮槽 715a,并且凸轮辊 717b 也嵌入凸轮槽 715a 中。

[0156] 在固定镜筒 712 的外圆周侧,配置旋转传动环 720。在相对于固定镜筒 712 的固定位置用滚珠轴承底座 727 可旋转地保持旋转传动环 720。旋转传动环 720 中,将从动辊 722 可旋转地保持在从旋转传动环 720 径向延伸的轴 720f 上。从动辊 722 的大直径部 722a 与手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 接触。进而,从动辊 722 的小直径部 722b 与连接部件 729 接触。实际上,在旋转传动环 720 的外圆周上以等间隔配置 6 个从动辊 722 并且各自基于上述关系形成。

[0157] 在手动聚焦环 724 的内圆周部中,配置低摩擦片(垫圈部件)733 并且夹持在固定镜筒 712 的底座侧端面 712a 与手动聚焦环 724 的前侧端面 724a 之间。进而,低摩擦片 733 的外圆周表面为环状并且沿圆周与手动聚焦环 724 的内圆周 724c 嵌合。进而,手动聚焦环 724 的内圆周 724c 沿圆周与固定镜筒 712 的外圆周部 712b 嵌合。低摩擦片 733 用于使具有如下构成的旋转环机构中的摩擦减小,其中手动聚焦环 724 相对于固定镜筒 712 围绕光轴旋转。

[0158] 通过波形垫圈 726 在透镜 702 的向前方向上挤压超声波马达 725 的力,将加压力施加于大直径部 722a 和底座侧端面 724b 的状态下,从动辊 722 的大直径部 722a 与手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 彼此接触。进而,同样地,通过波形垫圈 726 在透镜 702 的向前方向上挤压超声波马达 725 的力,将适度的加压力施加于小直径部 722b 和连接部件 729 的状态下,从动辊 722 的小直径部 722b 也与连接部件 729 彼此接触。通过与固定镜筒 712 卡口联接的垫圈 732 约束波形垫圈 726 在底座 711 的方向上的移动。将由波形垫圈 726 产生的弹簧力(推进力)传送到超声波马达 725,进而到从动辊 722,也产生手动聚焦环 724 挤压固定镜筒 712 的底座侧端面 712a 的力。即,经由低摩擦片 733 压靠固定镜筒 712 的底座侧端面 712a 的状态下引入手动聚焦环 724。

[0159] 因此,如果通过控制单元(未示出)驱动超声波马达 725 以相对于固定镜筒 712 旋转,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 旋转。如果从动辊 722 围绕轴 720f 旋转,结果,旋转传动环 720 围绕光轴旋转(自动聚焦操作)。

[0160] 进而,如果通过手动操作输入单元(未示出)将光轴周围的旋转力施加于手动聚焦环 724,则手动聚焦环 724 如下工作。即,由于手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 与从动辊 722 的大直径部 722a 压接,因此由于摩擦力,从动辊 722 围绕轴 720f 旋转。如果从动辊 722 的大直径部 722a 围绕轴 720f 旋转,则旋转传动环 720 围绕光轴旋转。此时,转子 725c 和定子 725b 的摩擦保持力防止超声波马达 725 旋转(手动聚焦操作)。

[0161] 在彼此相对的位置将两个聚焦键 728 安装于旋转传动环 720,并且各自与在凸轮环 715 的前缘设置的缺口部 715b 嵌合。因此,如果进行自动聚焦操作或手动聚焦操作以使旋转传动环 720 围绕光轴旋转,则将旋转传动环 720 的旋转力经由聚焦键 728 传送到凸轮环 715。如果使凸轮环 715 围绕光轴旋转,则其旋转受到凸轮辊 717a 和直进导向槽 713a 约束的后透镜组镜筒 716 通过凸轮辊 717b 沿凸轮环 715 的凸轮槽 715a 前进或后退。因此,驱动聚焦透镜 702,进行聚焦操作。

[0162] 尽管作为根据本发明的光学器件的实例,对单镜头反射式照相机的可互换透镜镜筒进行了说明,但本发明可应用于包括设置有超声波马达的驱动单元的光学器件,例如小型照相机、电子照相机或装备有照相机的个人数字助理,无论照相机的类型如何。

[0163] (振动器件和除尘器件)

[0164] 用于输送或除去颗粒、粉末或液滴的振动器件广泛地用于电子器件。

[0165] 作为根据本发明的振动器件的实例,以下对使用根据本发明的压电元件的除尘器件进行说明。根据本发明的振动器件包括振动部件,该振动部件包括设置有上述压电元件或上述多层压电元件的隔膜。根据本发明的除尘器件包括设置有振动器件的振动单元,并且具有将粘附于隔膜 320 的表面的灰尘除去的功能。

[0166] 图 9A 和 9B 是表示根据本发明的例示实施方案的除尘器件的示意图。除尘器件 310 包括板状的压电元件 330 和隔膜 320。压电元件 330 可以是根据本发明的多层压电元件。对隔膜 320 的材料并无限制。但是,将除尘器件 310 用于光学器件时,能够将半透明材料或光反射材料用于隔膜 320,并且对隔膜 320 的光透射部和光反射部进行除尘。

[0167] 图 10A-10C 是表示图 9A 和 9B 中的压电元件 330 的构成的示意图。图 10A 和 10C 表示压电元件 330 的前后表面的构成。图 10B 表示压电元件 330 的侧表面的构成。如图 9A 和 9B 中所示,压电元件 330 包括压电材料 331、第一电极 332 和第二电极 333。将第一电极 332 与第二电极 333 彼此相对地放置在压电材料 331 的板表面上。与图 9A 和 9B 同样地,压电元件 330 可以是根据本发明的多层压电元件。这种情况下,压电材料 331 具有包括压电材料层和内部电极的交替结构,并且使内部电极交替地与第一电极 332 或第二电极 333 短路。因此,能够对压电材料层提供相位不同的驱动波形。图 10C 中,将压电元件 330 的在前侧出现并且其上设置第一电极 332 的表面定义为第一电极表面 336。图 10A 中,将压电元件 330 的在前侧出现并且在其上设置第二电极 333 的表面定义为第二电极表面 337。

[0168] “电极表面”是指压电元件的其上设置电极的表面。例如,如图 10B 中所示,第一电极 332 可翻越压电材料 331 到达第二电极表面 337。

[0169] 如图 9A 和 9B 中所示,在压电元件 330 的第一电极表面 336 上,将压电元件 330 和隔膜 320 固定地与隔膜 320 的板表面接合。然后,压电元件 330 的驱动在压电元件 330 与隔膜 320 之间产生应力,由此使隔膜 320 产生面外振动。根据本发明的除尘器件 310 是通过隔膜 320 的面外振动将粘附于隔膜 320 的表面的异物例如灰尘除去的装置。“面外振动”意味着使隔膜 320 在光轴方向,即隔膜 320 的厚度方向上移位的弹性振动。

[0170] 图 11A 和 11B 是表示根据本发明的除尘器件 310 的振动原理的示意图。图 11A 表示将同相交流电压施加于一对左右压电元件 330 以使隔膜 320 产生面外振动的状态。形成该对左右压电元件 330 的压电材料的极化方向与每个压电元件 330 的厚度方向相同。以第七振动模式驱动除尘器件 310。图 11B 表示将相位相差  $180^\circ$  的反相交流电压分别施加于该对左右压电元件 330 以使隔膜 320 产生面外振动的状态。以第六振动模式驱动除尘器件 310。根据本发明的除尘器件 310 是通过适当地采用至少两种振动模式的任一种能够将粘附于隔膜的表面的灰尘有效地除去的装置。

[0171] (成像装置)

[0172] 接下来,对根据本发明的成像装置进行说明。根据本发明的成像装置是至少包括除尘器件和图像传感器单元的成像装置。将除尘器件的隔膜设置在图像传感器单元的受光表面侧。图 12 和 13 是表示根据本发明的优选例示实施方案的成像装置的实例,即数码单镜头反射式照相机的图。

[0173] 图 12 是从物体侧观看的照相机主体 601 的正面透视图,并且表示将成像透镜单元除去的状态。图 13 是用于表示根据本发明的除尘器件和成像单元 400 的周边结构的照相机内部的概略构成的分解透视图。

[0174] 图 12 中所示的照相机主体 601 中,设置将已通过成像透镜的成像光束向其导入的反射镜箱 605。反射镜箱 605 中,设置主反射镜(速回反射镜)606。主反射镜 606 能够成为相对于成像光轴以  $45^\circ$  的角度保持以在五屋脊镜(未示出)的方向上引导成像光束的状态,或者保持在使主反射镜 606 从成像光束回撤的位置以在图像传感器(未示出)的方向上引导成像光束的状态。

[0175] 参照图 13,在作为照相机主体 601 的框架的主体底架 300 的物体侧,从物体侧依次设置反射镜箱 605 和快门单元 200。进而,在主体底架 300 的摄像者侧,设置成像单元 400。将成像单元 400 设置在用作成像透镜单元的安装基准的底座单元 602 的安装表面上(图 12),并且经调节以致与成像透镜单元平行地并且与其以预定的距离配置图像传感器单元的成像表面。

[0176] 成像单元 40 包括除尘器件的振动部件和图像传感器单元。进而,依次地同轴设置除尘器件的振动部件和图像传感器单元的受光表面。

[0177] 尽管作为根据本发明的成像装置的实例,对数码单镜头反射式照相机进行了说明,但可使用可互换成像透镜单元照相机,例如无反射镜数码单镜头照相机,其不包括反射镜箱 605。进而,在各种成像装置或者包括成像装置的电子器件和电气器件,例如可互换成像透镜单元摄像机、复印机、传真机和扫描仪中,本发明也可应用于尤其是需要将粘附于光学部件的表面的灰尘除去的器件。

[0178] (电子器件)

[0179] 接下来,对根据本发明的电子器件进行说明。根据本发明的电子器件包括设置有

该压电元件或该多层压电元件的压电声部件。压电声部件的实例包括扬声器、蜂鸣器、麦克风和表面声波 (SAW) 器件。

[0180] 图 14 是表示根据本发明的优选例示实施方案的电子器件的实例,即数码相机的从数码相机的主体 931 的前方观看的全体透视图。在主体 931 的前表面上,配置光学装置 901、麦克风 914、闪光发射单元 909 和辅助光单元 916。将麦克风 914 嵌入主体 931 中,因此用虚线表示。在麦克风 914 的前方,设置用于从外部拾取声音的孔形状。

[0181] 在主体 931 的上表面上,配置电源按钮 933、扬声器 912、变焦杆 932 和用于进行聚焦操作的快门按钮 908。将扬声器 912 嵌入主体 931 内,因此用虚线表示。在扬声器 912 的前方,设置用于将声音传送到外部的孔形状。

[0182] 根据本发明的压电声部件用于麦克风 914、扬声器 912 和表面声波器件中的至少一个。

[0183] 尽管作为根据本发明的电子器件的实例,对数码相机进行了说明,但根据本发明的电子器件也能够应用于包括压电声部件的各种电子器件,例如还音器件、录音器件、移动电话和信息终端。

[0184] 如上所述,根据本发明的压电元件和多层压电元件适合用于排液头、排液装置、超声波马达、光学器件、振动器件、除尘器件、成像装置和电子器件。根据本发明的压电元件和多层压电元件特别适合用于驱动在  $-25^{\circ}\text{C}$  至  $50^{\circ}\text{C}$  的温度范围内使用的器件。

[0185] 通过使用根据本发明的压电元件和多层压电元件,能够提供具有与使用含铅的压电元件时相当或比其大的喷嘴密度和排出速度的排液头。

[0186] 通过使用根据本发明的排液头,能够提供具有与使用含铅的压电元件时相当或比其大的排出速度和排出精度的排液装置。

[0187] 通过使用根据本发明的压电元件和多层压电元件,能够提供具有与使用含铅的压电元件时相当或比其大的驱动力和耐久性的超声波马达。

[0188] 通过使用根据本发明的超声波马达,能够提供具有与使用含铅的压电元件时相当或比其大的耐久性和运转精度的光学器件。

[0189] 通过使用根据本发明的压电元件和多层压电元件,能够提供具有与使用含铅的压电元件时相当或比其大的振动性能和耐久性的振动器件。

[0190] 通过使用根据本发明的振动器件,能够提供具有与使用含铅的压电元件时相当或比其大的除尘效率和耐久性的除尘器件。

[0191] 通过使用根据本发明的除尘器件,能够提供具有与使用含铅的压电元件时相当或比其好的除尘功能的成像装置。

[0192] 通过使用包括根据本发明的压电元件或多层压电元件的压电声部件,能够提供具有与使用含铅的压电元件时相当或比其好的发声性能的电子器件。

[0193] 除了排液头和马达以外,根据本发明的压电材料能够用于器件例如超声波振荡器、压电致动器、压电传感器和铁电存储器。

[0194] [ 实施例 ]

[0195] 以下用实施例对本发明更具体地说明。但是,本发明并不限于下述实施例。

[0196] 通过下述程序制备根据本发明的压电材料。

[0197] ( 压电材料 )

[0198] (实施例 1 的压电材料)

[0199] 以下述方式将原料和 0.0020 摩尔的作为第二辅助成分的 Bi 元素称重,该原料对应于组成  $Ba_{1.004}(Ti_{0.960}Zr_{0.040})O_3$ , 其由  $Ba_a(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  的通式 (1) 中  $x = 0.040$  且  $a = 1.004$  表示。

[0200] 采用固相法制备具有 100nm 的平均颗粒直径和 99.99% 以上的纯度的钛酸钡、具有 300nm 的平均颗粒直径和 99.99% 以上的纯度的锆酸钡和具有 500nm 的平均颗粒直径和 99.9% 以上的纯度的  $BaBiO_3$  的原料粉末。将原料粉末称重以致 Ba、Ti 和 Zr 的比例产生组成  $Ba_{1.004}(Ti_{0.960}Zr_{0.040})O_3$ , 并且作为第二辅助成分含有的 Bi 元素的量为 0.0020 摩尔, 相对于 1 摩尔的组成  $Ba_{1.004}(Ti_{0.960}Zr_{0.040})O_3$  的金属氧化物。进而, 将碳酸钡和氧化钛用于调节表示 A 位点处 Ba 的摩尔量与 B 位点处 Ti 和 Zr 的摩尔量之比的“a”。

[0201] 将二氧化锰称重以致作为第一辅助成分含有的 Mn 元素的量为 0.0050 摩尔, 相对于 1 摩尔的组成  $Ba_{1.004}(Ti_{0.960}Zr_{0.040})O_3$ 。

[0202] 通过使用球磨机干混 24 小时, 从而将这些称重的粉末混合在一起。然后, 使用喷雾干燥装置使 3 重量份的 PVA 粘结剂粘附于该混合粉末的表面, 由此将该混合粉末造粒。

[0203] 接下来, 用得到的造粒的粉末填充金属模具, 并且使用模压成型机将 200MPa 的成型压力施加于该造粒的粉末, 由此制备圆盘状压实体。使用冷等静压机对该压实体进一步加压, 但得到的结构相似。

[0204] 将得到的压实体放入电炉中, 在最大温度  $T_{max}$  为 1350°C 的条件下保持 4 小时, 并且在大气中烧结合计 24 小时, 由此得到陶瓷, 即根据本发明的压电材料。

[0205] 然后, 对形成得到的陶瓷的晶粒的平均当量圆直径和相对密度进行评价。结果, 平均当量圆直径为 3.2  $\mu m$ , 相对密度为 98.5%。主要使用偏光显微镜观察晶粒。为了确定小晶粒的晶粒直径, 使用 SEM。对通过使用偏光显微镜和 SEM 对晶粒拍照而得到的拍摄图像进行图像处理, 计算平均当量圆直径。进而, 采用阿基米德原理评价相对密度。

[0206] 接下来, 将得到的陶瓷磨光以具有 0.5mm 的厚度, 并且通过 X 射线衍射分析该陶瓷的晶体结构。结果, 只观察到对应于钙钛矿结构的峰。

[0207] 进而, 通过 ICP 发射光谱分析对得到的陶瓷的组成进行评价。结果可知, 该压电材料包括能够由化学式  $Ba_{1.004}(Ti_{0.960}Zr_{0.040})O_3$  表示的金属氧化物作为主要成分。此外可知, 含有 0.0050 摩尔的 Mn 元素, 相对于 1 摩尔的作为主要成分的金属氧化物, 并且含有 0.0020 摩尔的 Bi 元素, 相对于 1 摩尔的作为主要成分的金属氧化物。结果可知, 称重的组成与烧结后的组成一致。进而, 再次观察晶粒, 但在磨光前后平均当量圆直径没有显著地不同。

[0208] 基于 XAFS 对压电材料的 Bi 的价态进行评价。作为标准样品, 准备其中 Bi 的价态为 3 的  $BiFeO_3$ 、其中 Bi 的价态为 5 的  $Ba_2CaBiO_{5.5}$  和其中 Bi 的价态平均为 4 的  $BaBiO_3$ 。对标准样品和该压电材料的 XAFS 的 X 射线吸收近边缘结构 (XANES) 光谱的峰位置进行比较, 由此能够评价该压电材料的 Bi 的价态。已知由于  $BaBiO_3$  的峰位置位于其中 Bi 的价态为 3 的  $BiFeO_3$  与其中 Bi 的价态为 5 的  $Ba_2CaBiO_{5.5}$  之间, 并且  $BaBiO_3$  的 Bi 的价态不为 4, 因此  $BaBiO_3$  的 Bi 的价态平均为 4 以致存在几乎相同量的三价 Bi 和五价 Bi。该压电材料的 XANES 光谱的峰位置与  $BaBiO_3$  几乎相同。因此认为, 关于压电材料的 Bi 的价态, 存在几乎相同量的三价 Bi 和五价 Bi。

[0209] (实施例 2-30 的压电材料)

[0210] 采用与实施例 1 同样的方法制备实施例 2-30 的压电材料。首先,称量各个原料粉末以致 Ba、Ti、Zr 和 Bi 的比例如表 1 中所示。将碳酸钡和氧化钛用于调节表示 A 位点处 Ba 的摩尔量与 B 位点处 Ti 和 Zr 的摩尔量之比的“a”。接下来,称量二氧化锰以致作为第一辅助成分的 Mn 元素的比例如表 1 中所示,相对于通过将称量的钛酸钡、锆酸钡、碳酸钡和氧化钛之和(合计值)换算为化学式  $Ba_a(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  而得到的 1 摩尔的化合物。实施例 20-30 中,称量二氧化硅和氧化硼以致作为第三辅助成分含有的 Si 和 B 的量的比例如表 1 中所示,以金属计,相对于通过将称量的钛酸钡、锆酸钡、碳酸钡和氧化钛之和(合计值)换算为化学式  $Ba_a(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  而得到的 100 重量份的化合物。

[0211] 通过使用球磨机干混 24 小时,从而将这些称重的粉末混合在一起。然后,使用喷雾干燥装置使 3 重量份的 PVA 粘结剂粘附于该混合粉末的表面,由此将该混合粉末造粒。

[0212] 接下来,用得到的造粒的粉末填充金属模具,并且使用模压成型机将 200MPa 的成型压力施加于该造粒的粉末,由此制备圆盘状压实体。

[0213] 将得到的压实体放入电炉中,在最大温度  $T_{max}$  为表 1 中所示的温度的条件下保持 4 小时,并且在大气中烧结合计 24 小时,由此得到陶瓷,即根据本发明的压电材料。

[0214] 与实施例 1 同样地,对平均当量圆直径和相对密度进行了评价。将结果示于表 2 中。

[0215] 进而,与实施例 1 同样地,分析了组成。在全部压电材料中, Ba、Ti、Zr、Mn、Bi、Si 和 B 的称量的组成与烧结后的组成一致。

[0216] 基于 XAFS 对压电材料的 Bi 的价态进行评价。作为标准样品,准备其中 Bi 的价态为 3 的  $BiFeO_3$ 、其中 Bi 的价态为 5 的  $Ba_2CaBiO_{5.5}$  和其中 Bi 的价态平均为 4 的  $BaBiO_3$ 。对标准样品和该压电材料的 XAFS 的 XANES 光谱的峰位置进行比较,由此能够评价该压电材料的 Bi 的价态。已知由于  $BaBiO_3$  的峰位置位于其中 Bi 的价态为 3 的  $BiFeO_3$  与其中 Bi 的价态为 5 的  $Ba_2CaBiO_{5.5}$  之间,并且  $BaBiO_3$  的 Bi 的价态不为 4,因此  $BaBiO_3$  的 Bi 的价态平均为 4 以致存在几乎相同量的三价 Bi 和五价 Bi。该压电材料的 XANES 光谱的峰位置与  $BaBiO_3$  几乎相同。因此认为,关于压电材料的 Bi 的价态,存在几乎相同量的三价 Bi 和五价 Bi。

[0217] [表 1]

[0218]

	主要成分		A/B	第一辅	第二辅	第三辅助成分			最大
	$Ba_x(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$			助成分	助成分	Si	B	合计	温度
	Ti	Zr		Mn	Bi				$T_{max}$
	1-x	x	a	摩尔%	摩尔%	重量份	重量份	重量份	[°C]
实施例1	0.950	0.050	1.004	0.0050	0.0020	0	0	0	1350
实施例2	0.980	0.020	1.004	0.0050	0.0020	0	0	0	1350
实施例3	0.940	0.060	1.004	0.0050	0.0030	0	0	0	1350
实施例4	0.870	0.130	1.014	0.0148	0.0079	0	0	0	1400
实施例5	0.980	0.020	1.014	0.0148	0.0074	0	0	0	1350
实施例6	0.900	0.100	1.014	0.0148	0.0054	0	0	0	1350
实施例7	0.870	0.130	1.014	0.0148	0.0084	0	0	0	1400
实施例8	0.960	0.040	1.001	0.0020	0.0015	0	0	0	1350
实施例9	0.950	0.050	1.005	0.0060	0.0020	0	0	0	1350
实施例10	0.950	0.050	1.011	0.0119	0.0015	0	0	0	1350
实施例11	0.950	0.050	1.014	0.0148	0.0013	0	0	0	1350
实施例12	0.957	0.043	1.014	0.0148	0.0004	0	0	0	1350
实施例14	0.915	0.085	1.015	0.0049	0.0049	0	0	0	1350
实施例15	0.870	0.130	1.009	0.0099	0.0084	0	0	0	1350
实施例16	0.970	0.030	1.001	0.0020	0.0004	0	0	0	1350
实施例17	0.957	0.043	1.014	0.0148	0.0004	0	0	0	1350
实施例18	0.870	0.130	1.001	0.0020	0.0085	0	0	0	1350

[0219]

实施例19	0.870	0.130	1.014	0.0148	0.0084	0	0	0	1350
实施例20	0.950	0.050	1.004	0.0050	0.0020	0.0690	0.0310	0.1000	1220
实施例21	0.980	0.020	1.001	0.0020	0.0005	0.0690	0.0310	0.1000	1220
实施例22	0.940	0.060	0.995	0.0050	0.0030	0.0690	0.0310	0.1000	1220
实施例23	0.870	0.130	1.014	0.0148	0.0084	2.8000	1.2000	4.0000	1180
实施例24	0.950	0.050	1.008	0.0089	0.0020	0.0200	0.0066	0.0266	1240
实施例25	0.950	0.050	1.011	0.0119	0.0015	0.0007	0.0003	0.0010	1280
实施例26	0.960	0.040	1.001	0.0020	0.0015	0.0690	0.0310	0.1000	1220
实施例27	0.955	0.045	1.007	0.0075	0.0010	0.0690	0.0310	0.1000	1220
实施例28	0.910	0.090	1.001	0.0020	0.0060	0.0690	0.0310	0.1000	1200
实施例29	0.950	0.050	1.004	0.0050	0.0020	0.0005	0	0.0005	1350
实施例30	0.950	0.050	1.004	0.0050	0.0020	0.0690	0.0310	0.1000	1350
比较例1	0.990	0.010	1.001	0.0020	0.0004	0	0	0	1350
比较例2	0.860	0.140	1.014	0.0148	0.0084	0	0	0	1350
比较例3	0.980	0.020	1.004	0.0050	0.0003	0	0	0	1350
比较例4	0.950	0.050	1.014	0.0148	0.0003	0	0	0	1350
比较例5	0.930	0.070	1.014	0.0148	0.0003	0	0	0	1350
比较例6	0.870	0.130	1.014	0.0148	0.0089	0	0	0	1350
比较例7	0.940	0.060	0.988	0.0203	0.0015	0	0	0	1350
比较例8	0.940	0.060	1.060	0.0189	0.0014	0	0	0	1350
比较例9	0.960	0.040	1.000	0.0010	0.0010	0	0	0	1350
比较例10	0.945	0.055	1.021	0.0216	0.0010	0	0	0	1350
比较例11	0.950	0.050	1.014	0.0148	0.0002	0.0690	0.0310	0.1000	1250

[0220] [表2]

[0221]

	当量圆直径 [ $\mu\text{m}$ ]	相对密度 [%]
实施例 1	3.2	98.5
实施例 2	3.5	98.0
实施例 3	2.8	97.8

[0222]

实施例 4	1.0	94.5
实施例 5	4.2	98.1
实施例 6	2.2	98.3
实施例 7	1.8	94.2
实施例 8	1.3	96.5
实施例 9	3.5	98.5
实施例 10	4.0	98.6
实施例 11	4.4	97.3
实施例 12	3.7	98.3
实施例 14	3.0	98.4
实施例 15	2.0	97.5
实施例 16	4.8	98.3
实施例 17	5.0	97.6
实施例 18	4.0	97.2
实施例 19	1.3	96.2
实施例 20	2.4	97.3
实施例 21	2.2	97.2
实施例 22	2.1	97.1
实施例 23	0.9	94.0
实施例 24	2.2	97.2
实施例 25	1.9	96.8
实施例 26	1.1	97.8
实施例 27	2.0	98.0
实施例 28	3.0	96.5
实施例 29	3.3	98.4
实施例 30	3.4	98.9
比较例 1	3.8	97.5
比较例 2	0.5	91.3
比较例 3	3.8	98.1

[0223]

比较例 4	2.7	98.3
比较例 5	1.3	98.5
比较例 6	0.8	95.3
比较例 7	25.3	97.4
比较例 8	0.25	92.3
比较例 9	0.8	97.0
比较例 10	4.8	97.9
比较例 11	2.4	97.5

[0224] (比较例 1-11 的金属氧化物材料)

[0225] 根据表 1 中所示的条件,即主要成分、第一辅助成分、第二辅助成分和第三辅助成分的比例、A 位点与 B 位点的摩尔比“a”和最大烧结温度  $T_{\max}$ ,采用与实施例 1-30 同样的方法制备用于比较的金属氧化物材料。

[0226] 与实施例 1 同样地,对平均当量圆直径和相对密度进行了评价。将结果示于表 2 中。

[0227] 进而,与实施例 1 同样地,分析了组成。在全部金属氧化物材料中,Ba、Ti、Zr、Mn、Bi、Si 和 B 的称量的组成与烧结后的组成一致。

[0228] (压电元件的制备)

[0229] 接下来,制备根据本发明的压电元件。

[0230] (实施例 1-30 的压电元件)

[0231] 使用实施例 1-30 的压电材料制备压电元件。

[0232] 通过直流 (DC) 溅射在圆盘状陶瓷的前后表面上都形成各自具有 400nm 的厚度的金电极。在各个电极与陶瓷之间,形成具有 30nm 的厚度的钛膜作为粘合层。对该具有电极的陶瓷进行切割以制备具有  $10\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  的大小的矩形压电元件。

[0233] 将该压电元件放置在热板上,将该压电元件加热以致该压电元件表面的温度为  $100^{\circ}\text{C}$ ,将  $14\text{kV}/\text{cm}$  的电场施加于加热的压电元件 30 分钟。保持该电场的同时将该压电元件冷却到  $25^{\circ}\text{C}$  后,结束该电场的施加。通过这样的程序,对该压电元件进行了极化处理。

[0234] (比较例 1-11 的压电元件)

[0235] 接下来,使用比较例 1-11 的用于比较的金属氧化物材料,采用与实施例 1-30 同样的方法制备用于比较的元件并且进行极化处理。

[0236] (压电元件的性能的评价)

[0237] 关于使用实施例 1-30 的压电材料制备的压电元件和使用比较例 1-11 的金属氧化物材料制备的用于比较的元件,对进行了极化处理的各个压电元件的室温 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 下的压电常数  $d_{31}$  和机械品质因数  $Q_m$  进行了评价。使用商业阻抗分析仪,通过施加具有  $1\text{kHz}$  的频率和  $10\text{V}/\text{cm}$  的电场强度的交流电场,在各个温度下测定介电损耗正切。将结果示于表 3 中。表 3 中,“×”表示由于元件的电阻率低并且未能对元件充分地进行极化处理,因此关

于评价项目,没有获得有意义的结果。

[0238] 采用共振-反共振法得到了压电常数  $d_{31}$ 。将室温 (25°C) 下压电常数  $d_{31}$  的绝对值  $|d_{31}|$  示于表 3 中。如果压电常数  $|d_{31}|$  小,即,小于 80pm/V,则需要大电场以驱动器件。因此,这样的压电常数不适于驱动器件。压电常数  $|d_{31}|$  优选为 100pm/V 以上,更优选为 120pm/V 以上。

[0239] 进而,测定和计算下述用于评价器件运转温度范围 (-25°C 至 50°C) 内压电性能变化的指数。即, -25°C 至 50°C 下压电常数  $|d_{31}|$  的最大值为  $d_{31\max}$ , -25°C 至 50°C 下压电常数  $|d_{31}|$  的最小值为  $d_{31\min}$ , 计算  $((|d_{31\max}| - |d_{31\min}|) / |d_{31\max}|) \cdot 100$ 。将结果示于表 3 中。较小的值表示响应温度变化的压电性能变化较小。

[0240] 测定电阻率以评价绝缘性能。使用未极化的压电元件在室温 (25°C) 下测定电阻率。将 10V 的直流电压施加于压电元件的两个电极之间,并且在 20 秒后由漏电流值评价电阻率。将结果示于表 3 中。如果该电阻率为  $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$  以上,更优选地  $50 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  以上,则压电材料和压电元件具有足够实际使用的绝缘性能。表 3 中,电阻率的“G  $\Omega \text{ cm}$ ”表示“ $10^9 \Omega \text{ cm}$ ”。

[0241] (压电元件的相变温度  $T_{or}$  和  $T_{ot}$  的评价)

[0242] 接下来,关于实施例 1-30 的压电元件和比较例 1-11 的用于比较的元件,对相变温度  $T_{or}$  和  $T_{ot}$  进行了评价。通过在改变样品的温度的同时使用阻抗分析仪 (4194A, 由 Agilent Technologies, Inc. 制造) 测定样品的电容,从而计算相变温度  $T_{or}$  和  $T_{ot}$ 。相变温度  $T_{or}$  为使该样品的温度一度从室温 (25°C) 降低到 -60°C 然后升高到 150°C 时晶系从斜方系变为菱形系的温度。相变温度  $T_{or}$  定义为冷却该样品的同时测定介电常数,通过用测定的介电常数对样品的温度微分所得到的值为最大时的温度。相变温度  $T_{ot}$  是晶系从斜方系变为四方系的温度。相变温度  $T_{ot}$  定义为加热该样品的同时测定介电常数,通过将测定的介电常数对样品的温度微分所得到的值为最大时的温度。将相变温度  $T_{or}$  和  $T_{ot}$  的结果示于表 3 中。

[0243] [表 3]

[0244]

	$T_{or}$ [°C]	$T_{ot}$ [°C]	室温下的 $ d_{31} $ [pm/V]	$(( d_{31max}  -  d_{31min} ) /  d_{31max} ) \cdot 100$	介电损耗正切	$Q_m$	电阻率 [GΩcm]
实施例 1	-34	51	115	7.6	0.0045	1120	203
实施例 2	-30	50	101	7.8	0.0043	1044	185
实施例 3	-38	53	120	7.1	0.0041	1021	177
实施例 4	-34	55	138	7.0	0.0038	1362	194
实施例 5	-30	51	90	7.9	0.0037	1405	209
实施例 6	-32	57	112	5.6	0.0038	1453	213
实施例 7	-44	60	124	4.5	0.0035	1307	205
实施例 8	-37	52	109	5.4	0.0053	656	140
实施例 9	-35	54	113	5.2	0.0042	1153	181
实施例 10	-31	51	103	7.9	0.0040	1505	201
实施例 11	-29	50	97	8.3	0.0035	1653	208
实施例 12	-25	50	123	9.9	0.0034	1672	211
实施例 14	-38	58	125	5.0	0.0044	1053	190
实施例 15	-39	64	122	4.7	0.0041	902	92
实施例 16	-31	53	109	7.8	0.0058	703	186
实施例 17	-26	51	99	9.8	0.0036	1701	213
实施例 18	-33	69	90	5.0	0.0056	550	80

[0245]

实施例 19	-44	60	85	5.2	0.0037	1280	85
实施例 20	-34	55	112	5.2	0.0043	840	93
实施例 21	-30	50	108	8.2	0.0054	706	90
实施例 22	-38	56	115	5.1	0.0043	832	98
实施例 23	-44	63	123	4.9	0.0040	920	102
实施例 24	-38	51	106	5.3	0.0045	932	100
实施例 25	-31	51	100	8.0	0.0043	1025	105
实施例 26	-37	54	116	5.3	0.0055	650	83
实施例 27	-25	54	113	9.3	0.0049	886	88
实施例 28	-47	62	119	5.0	0.0053	540	75
实施例 29	-34	50	116	7.6	0.0048	1118	212
实施例 30	-34	52	113	7.4	0.0048	1156	244
比较例 1	-58	40	42	25	0.0059	602	2.2
比较例 2	-28	60	48	6.5	0.0083	256	1.3
比较例 3	-44	36	105	36	0.0053	604	56
比较例 4	-10	49	120	33	0.0049	550	50
比较例 5	21	60	131	41	0.0055	503	53
比较例 6	-53	54	x	x	X	x	0.54
比较例 7	-29	52	78	9.5	0.0120	340	1.2
比较例 8	-25	52	x	x	X	x	0.44
比较例 9	-31	58	85	9.8	0.0096	180	8.3
比较例 10	-27	50	60	9.9	0.0126	295	1.1
比较例 11	-8	50	83	42	0.0057	140	2.9

[0246] 对表 3 的结果进行说明。

[0247] 比较例 1 中，“x”的值，其为含有的 Zr 的量，小于 0.020。结果如下所述。室温下的压电常数  $|d_{31}|$  小于 50pm/V，其比实施例 1-30 的那些小。

[0248] 另一方面，比较例 2 中，“x”的值大于 0.130。结果如下所述。室温下的压电常数  $|d_{31}|$  小于 50pm/V，其小于实施例 1-30 的那些，并且介电损耗正切大于 0.006，其大于实施例 1-30 的那些。

[0249] 比较例 3、4、5 和 11 中，含有的 Bi 的量小于 0.00042 摩尔。结果如下所述。相变温度  $T_{or}$  或  $T_{ot}$  在器件运转温度范围 (-25℃至 50℃) 内。即，上述比较例中，器件运转温度

范围内压电性能的变化大于实施例 1-30 中的那些。实施例 1-30 中,  $((|d_{31\max}| - |d_{31\min}|) / |d_{31\max}|) \cdot 100$  小于 10。而全部比较例 3、4、5 和 11 中,  $((|d_{31\max}| - |d_{31\min}|) / |d_{31\max}|) \cdot 100$  大, 即 20 以上。即, 为了使压电性能在器件运转温度范围内稳定, 重要的是元件的相变温度  $T_{or}$  和  $T_{ot}$  在运转温度范围外。

[0250] 比较例 6 中, 含有的 Bi 的量大于 0.00850。结果如下所述。元件的电阻率小于  $1G \Omega \text{ cm}$ , 其低于实施例 1-30 的那些, 并且未能对元件充分地进行极化处理。使用透射电子显微镜观察比较例 6 的样品的晶粒间界并且进行能量分散型 X 射线分析时, 可知大量的 Bi 在晶粒间界处析出。认为在晶粒间界处析出的 Bi 导致了低电阻率。

[0251] 比较例 7 中, “a” 的值小于 0.996。结果如下所述。平均当量圆直径为  $25.3 \mu\text{m}$ , 其大于实施例 1-30 的那些, 并且发生了异常晶粒生长。使用拉伸-压缩试验装置 (商品名: Tensilon RTC-1250A, 由 Orientec Co., Ltd. 制造), 通过三点弯曲试验对元件的机械强度进行了评价。结果, 比较例 7 的元件的机械强度为 13MPa, 显著地低于实施例 1-30 的压电元件的那些 (其为 40MPa 以上)。

[0252] 进而, 比较例 8 中, “a” 的值大于 1.030。结果如下所述。与实施例 1-30 相比, 过度地抑制了晶粒生长以致平均当量圆直径为  $0.25 \mu\text{m}$ 。因此, 相对密度低。结果, 比较例 8 的元件的电阻率低, 并且未能对该元件充分地进行极化处理。

[0253] 比较例 9 中, 含有的 Mn 的量小于 0.002 摩尔。结果如下所述。室温下的机械品质因数  $Q_m$  小于 200, 其小于实施例 1-30 的那些。结果, 作为共振器件将该元件驱动时, 功率消耗增加。

[0254] 进而, 比较例 10 中, 含有的 Mn 的量大于 0.015 摩尔。结果如下所述。介电损耗正切大于 0.006, 其大于实施例 1-30 的那些。

[0255] 实施例 29 中, 含有的 Si 和 B 的总量为 0.0005 重量份, 其小于 0.0010 重量份。结果如下所述。在  $1200^\circ\text{C}$  和  $1250^\circ\text{C}$  的最大烧结温度  $T_{\max}$  下烧结的状态不充分。因此, 最大烧结温度  $T_{\max}$  需要  $1350^\circ\text{C}$ 。实施例 29 的压电材料的相对密度高, 即 98.4%, 并且室温下的压电常数  $|d_{31}|$  大, 即  $116\text{pm/V}$ 。

[0256] 实施例 30 中, 含有的 Si 和 B 的总量为 0.1000 重量份, 并且最大烧结温度  $T_{\max}$  为  $1350^\circ\text{C}$ 。结果如下所述。相对密度高, 即 98.9%, 并且  $25^\circ\text{C}$  下的电阻率为  $244G \Omega \text{ cm}$ , 其在实施例 1-30 中最高。

[0257] (压电元件的耐久性的评价)

[0258] 接下来, 为了确认压电元件的耐久性, 将实施例 7、9 和 23 以及比较例 3、4、5 和 9 的每个压电元件放入恒温槽中, 并且进行循环试验, 其中将  $25^\circ\text{C} \rightarrow -20^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$  的一个温度循环反复 100 次。评价循环试验前后的压电常数  $d_{31}$  以得到压电常数  $d_{31}$  的变化率。将结果示于表 4 中。

[0259] [表 4]

[0260]

	$T_{or}$ [°C]	$T_{ot}$ [°C]	循环试验前的压 电常数 $ d_{31} $ [pm/V]	循环试验后的压 电常数 $ d_{31} $ [pm/V]	变化率
实施例 7	-44	60	124	120	-3.4%
实施例 9	-35	54	113	108	-4.5%
实施例 23	-44	63	123	119	-3.1%
比较例 3	-44	36	105	75	-29%
比较例 4	-10	49	120	82	-32%
比较例 5	21	60	131	76	-42%
比较例 11	-8	50	85	65	-24%

[0261] 在全部实施例 7、9 和 23 中,循环试验前后压电常数  $d_{31}$  的变化率为 5% 以下。而全部比较例 3、4、5 和 11 中,变化率为 20% 以上。实施例 7、9 和 23 中,在  $-25^{\circ}\text{C}$  与  $50^{\circ}\text{C}$  之间不存在相变温度  $T_{or}$  和  $T_{ot}$ 。因此,认为响应从  $-25^{\circ}\text{C}$  到  $50^{\circ}\text{C}$  的温度变化,极化劣化小。另一方面,比较例 3、4、5 和 11 中,在  $-25^{\circ}\text{C}$  至  $50^{\circ}\text{C}$  之间存在相变温度  $T_{or}$  或  $T_{ot}$ 。因此,认为在两个方向上都反复经过相变温度  $T_{or}$  或  $T_{ot}$ ,由此引起大的极化劣化并且降低压电性能。即,能够在  $-25^{\circ}\text{C}$  至  $50^{\circ}\text{C}$  之间具有相变温度  $T_{or}$  或  $T_{ot}$  的压电陶瓷对于作为元件的温度变化,不具有充分的耐久性。

[0262] 可知相反地,如果在  $-25^{\circ}\text{C}$  至  $50^{\circ}\text{C}$  的范围内作为压电材料的主要成分的钙钛矿金属氧化物的晶系为斜方晶系,则响应温度变化,不发生相变,因此,该压电材料对于温度变化具有充分的耐久性。

[0263] (多层压电元件的制备和评价)

[0264] 接下来,制备根据本发明的多层压电元件。

[0265] (实施例 31)

[0266] 以下述方式将原料称重,该原料对应于组成  $\text{Ba}_{1.004}(\text{Ti}_{0.950}\text{Zr}_{0.050})\text{O}_3$ , 其由  $\text{Ba}_a(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  的通式 (1) 中  $x = 0.050$  和  $a = 1.004$  表示。

[0267] 采用固相法制备具有 100nm 的平均颗粒直径和 99.99% 以上的纯度的钛酸钡和具有 300nm 的平均颗粒直径和 99.99% 以上的纯度的锆酸钡的原料粉末。此时,将 Ba、Bi、Ti 和 Zr 称重以致 Ba、Bi、Ti 和 Zr 的比例产生组成  $\text{Ba}_{1.004}(\text{Ti}_{0.950}\text{Zr}_{0.050})\text{O}_3$ 。进而,使用碳酸钡和氧化钛以调节表示 A 位点处 Ba 的摩尔量与 B 位点处 Ti 和 Zr 的摩尔量之比的“a”。

[0268] 将二氧化锰称重以致作为第一辅助成分含有的 Mn 元件的量为 0.0050 摩尔,相对于 1 摩尔的组成  $\text{Ba}_{1.004}(\text{Ti}_{0.950}\text{Zr}_{0.050})\text{O}_3$ 。将氧化铋称重以致作为第二辅助成分含有的 Bi 元件的量为 0.0020 摩尔,相对于 1 摩尔的作为主要成分的金属氧化物。然后,将具有与 Bi 相同的摩尔量的碳酸钡称重以制备  $\text{BaBiO}_3$  的原料粉末。

[0269] 将二氧化硅称重以致作为第二辅助成分, Si 为 0.0690 重量份,以金属计,相对于 100 重量份的组成  $\text{Ba}_{1.004}(\text{Ti}_{0.950}\text{Zr}_{0.050})\text{O}_3$ 。将氧化硼称重以致作为第二辅助成分, B 为 0.0310

重量份,以金属计,相对于 100 重量份的组成  $\text{Ba}_{1.004}(\text{Ti}_{0.950}\text{Zr}_{0.050})\text{O}_3$ 。

[0270] 添加 PVB 并且与这些称重的粉末混合。然后,采用刮刀法将该混合物形成为片材,由此得到具有  $50\ \mu\text{m}$  的厚度的生片。

[0271] 将用于内部电极的导电糊印刷到该生片上。作为该导电糊,使用了 70% Ag-30% Pd 合金 (Ag/Pd = 2.33) 糊。将施涂了该导电糊的 9 个生片层叠在一起,并且在  $1200^\circ\text{C}$  的条件下将得到的层叠体烧结 4 小时以得到烧结体。

[0272] 通过 ICP 发射光谱分析对这样得到的烧结体的压电材料部的组成进行了评价。结果,可知该压电材料包括能够用化学式  $\text{Ba}_{1.004}(\text{Ti}_{0.950}\text{Zr}_{0.050})\text{O}_3$  表示的金属氧化物作为主要成分。进而,可知该压电材料含有 :0.005 摩尔的 Mn,相对于 1 摩尔的该主要成分,0.0020 摩尔的 Bi,相对于 1 摩尔的该主要成分,和 0.0690 重量份的 Si 和 0.0310 重量份的 B,相对于 100 重量份的该主要成分。Ba、Ti、Zr、Mn、Bi、Si 和 B 的称重组成为与烧结后的组成一致。

[0273] 将该烧结体切割为  $10\text{mm}\times 2.5\text{mm}$  的大小,然后将切割的烧结体的侧表面磨光。通过 Au 溅射形成用于交替地使内部电极短路的一对外部电极(第一电极和第二电极),由此制备图 2B 中所示的多层压电元件。

[0274] 该多层压电元件包括 9 个压电材料层和 8 个内部电极层。观察得到的多层压电元件的内部电极时,与压电材料交替地形成含有 Ag-Pd 的电极材料。

[0275] 在压电性能的评价前对样品进行极化处理。具体地,在热板上将该样品加热到  $100^\circ\text{C}$ ,将  $14\text{kV}/\text{cm}$  的电场施加于第一电极与第二电极之间 30 分钟,在保持该电场的同时将该样品冷却到  $25^\circ\text{C}$  后,结束电场的施加。

[0276] 对得到的多层压电元件的压电性能进行评价时,可知即使具有多层结构,该多层压电元件也具有与实施例 1 的陶瓷相当的绝缘性能和压电性能。

[0277] 进而,关于除了将 Ni 和 Cu 用于内部电极并且在低氧气氛中将多层压电元件烧结以外同样地制备的多层压电元件,也获得了相当的压电性能。

[0278] (比较例 12)

[0279] 除了组成与比较例 11 相同,烧结温度为  $1300^\circ\text{C}$  并且内部电极含有 95% Ag-5% Pd 合金 (Ag/Pd = 19) 以外,采用与实施例 31 同样的方法制备多层压电元件。使用 SEM 观察内部电极。结果,使内部电极熔融并且以岛状的方式散布。因此,在内部电极之间不存在电连续性,因此,未能使该多层压电元件极化。因此,未能评价压电性能。

[0280] (比较例 13)

[0281] 除了内部电极含有 5% Ag-95% Pd 合金 (Ag/Pd = 0.05) 以外,与比较例 10 同样地制备多层压电元件。使用 SEM 观察内部电极。在含有 Ag-Pd 的电极材料与压电材料层之间的边界处发现了剥离。使该多层压电元件极化时,未能施加足够的电场,因此,未能使该多层压电元件极化。因此,未能评价压电性能。

[0282] 使用包括实施例 1-30 的压电材料的压电元件制备图 3A 和 3B 中所示的排液头。确认了根据输入的电信号的墨的排出。

[0283] 使用包括实施例 1-30 的压电材料的排液头制备图 4 中所示的排液装置。确认了根据输入的电信号将墨排出到对象上。

[0284] 使用包括实施例 1-30 的压电材料的压电元件制备图 6A 中所示的超声波马达。确认了各个马达根据交流电压的施加而旋转。

[0285] 使用包括实施例 1-30 的压电材料的超声波马达制备图 7A 和 7B 中所示的光学器件。确认了根据交流电压的施加的自动聚焦操作。

[0286] 使用包括实施例 1-30 的压电材料的压电元件制备图 9A 和 9B 中所示的除尘器件。将塑料珠散落并且施加交流电压时,确认了优异的除尘效率。

[0287] 使用包括实施例 1-30 的压电材料的除尘器件制备图 12 中所示的成像装置。使各个成像装置运转时,有效地将成像单元的表面上的灰尘除去,并且获得了无灰尘缺陷的图像。

[0288] 使用包括实施例 1-30 的压电材料的压电元件制备图 14 中所示的电子器件。确认了根据交流电压的施加的扬声器运转。

[0289] (实施例 32)

[0290] 使用实施例 31 的多层压电元件制备图 3A 和 3B 中所示的排液头。确认了根据输入的电信号而排出墨。

[0291] (实施例 33)

[0292] 使用实施例 32 的排液头制备图 4 中所示的排液装置。确认了根据输入的电信号将墨排出到对象上。

[0293] (实施例 34)

[0294] 使用实施例 31 的多层压电元件制备图 6B 中所示的超声波马达。确认了根据交流电压的施加,马达旋转。

[0295] (实施例 35)

[0296] 使用实施例 34 的超声波马达制备图 7A 和 7B 中所示的光学器件。确认了根据交流电压的施加的自动聚焦操作。

[0297] (实施例 36)

[0298] 使用实施例 31 的多层压电元件制备图 9A 和 9B 中所示的除尘器件。将塑料珠散落并且施加交流电压时,确认了优异的除尘效率。

[0299] (实施例 37)

[0300] 使用实施例 36 的除尘器件制备图 12 中所示的成像装置。使成像装置运转时,有效地将成像单元的表面上的灰尘除去,并且获得了无灰尘缺陷的图像。

[0301] (实施例 38)

[0302] 使用实施例 31 的多层压电元件制备图 14 中所示的电子器件。确认了根据交流电压的施加的扬声器运转。

[0303] 根据本发明的压电材料在器件运转温度范围(-25℃至 50℃)内具有优异且稳定的压电常数。进而,该压电材料不含铅,因此几乎不具有环境负荷。因此,根据本发明的压电材料能够没有任何问题地甚至用于使用大量压电材料的器件,例如排液头、超声波马达或除尘器件。

[0304] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于所公开的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

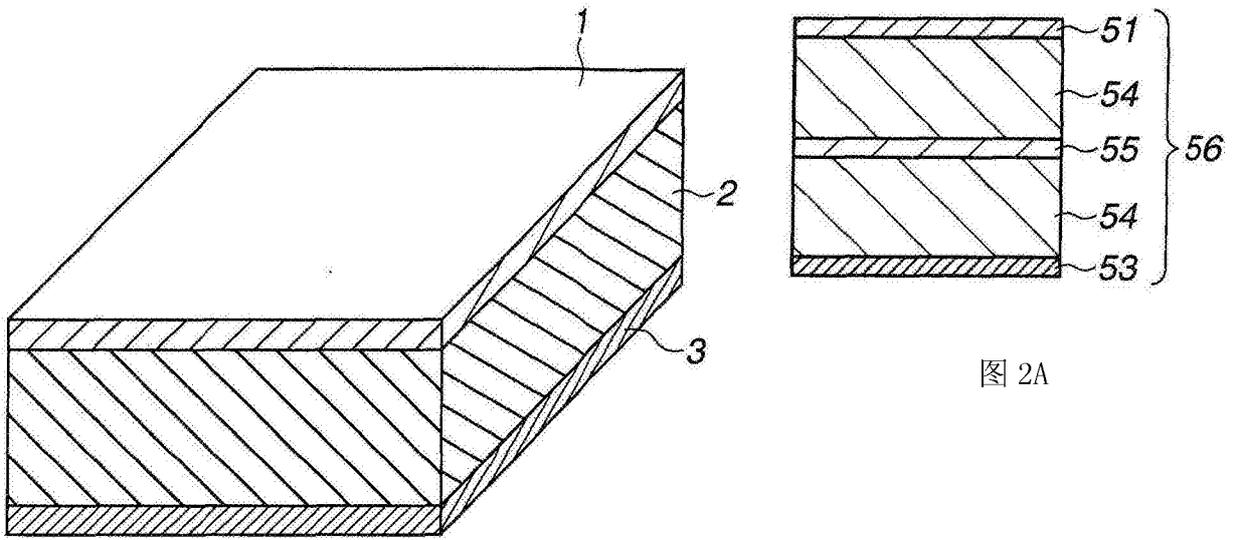


图 1

图 2A

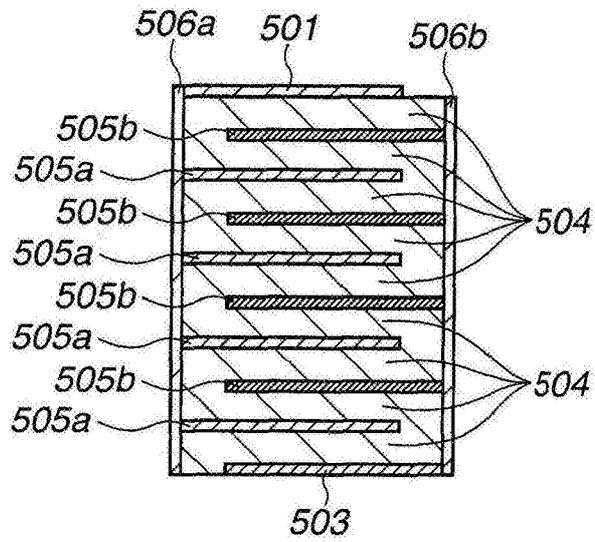


图 2B

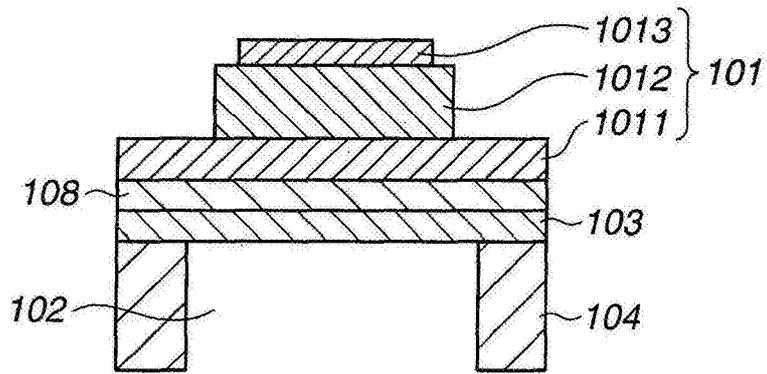


图 3A

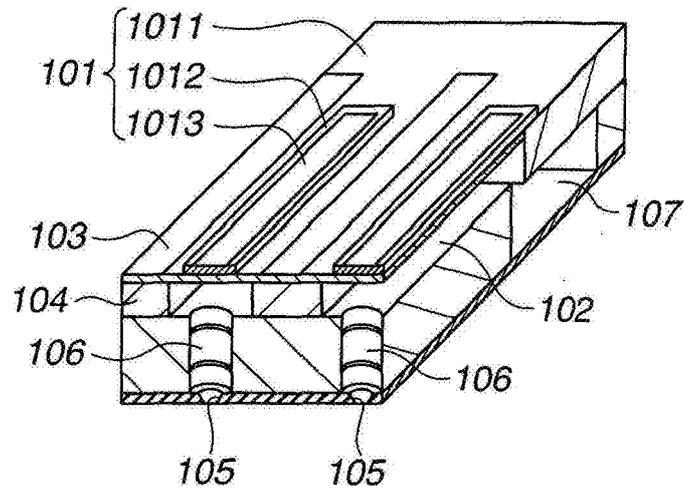


图 3B

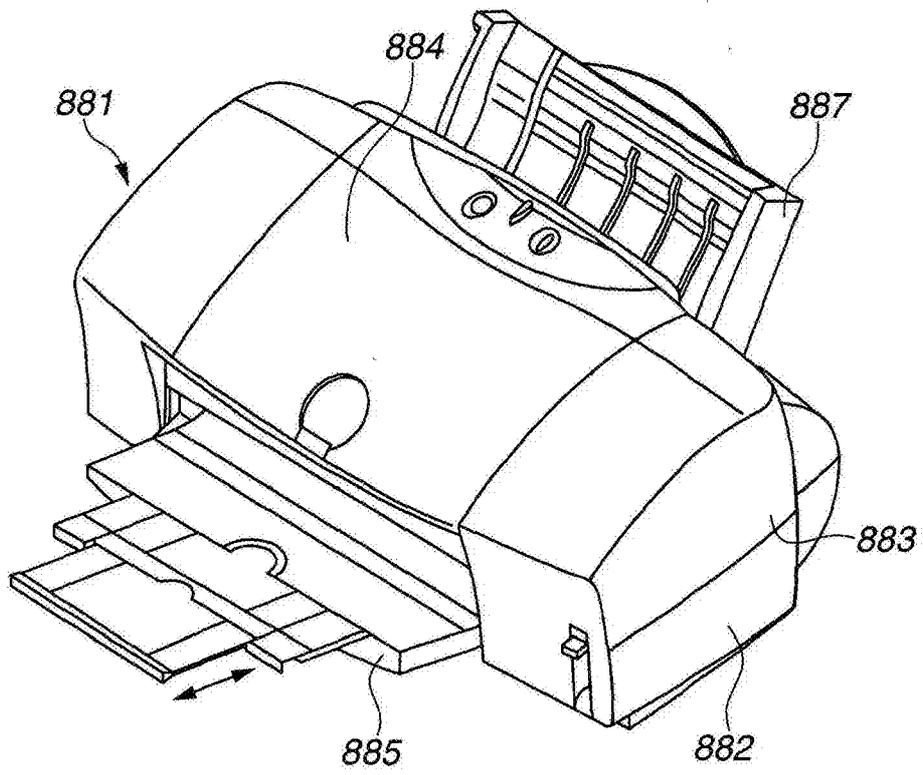


图 4

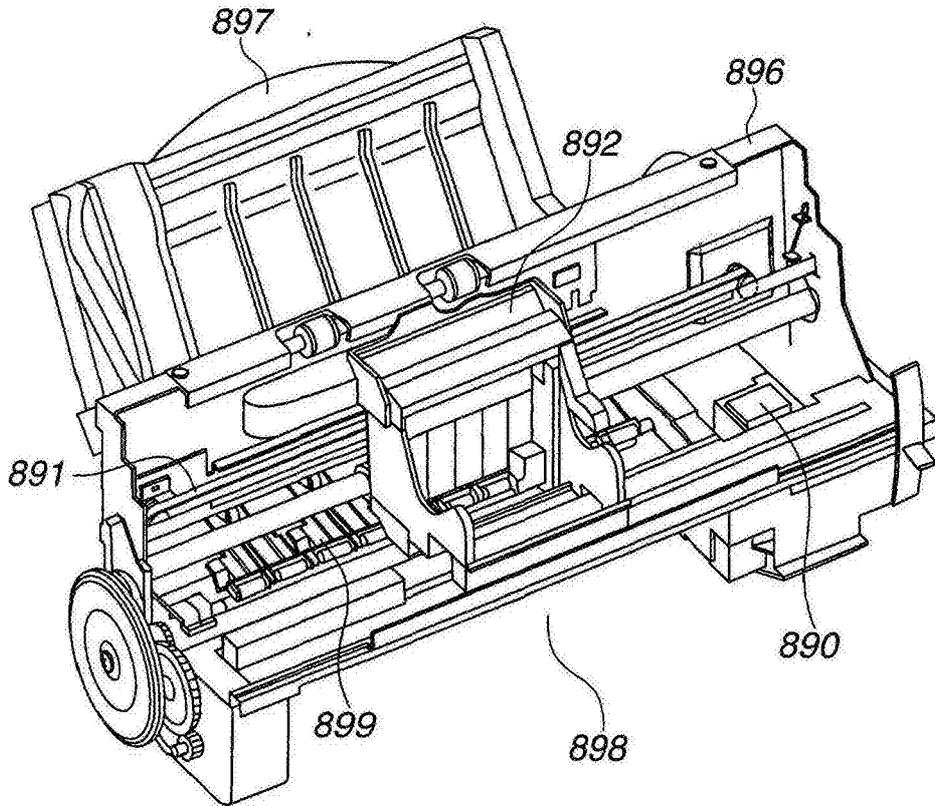


图 5

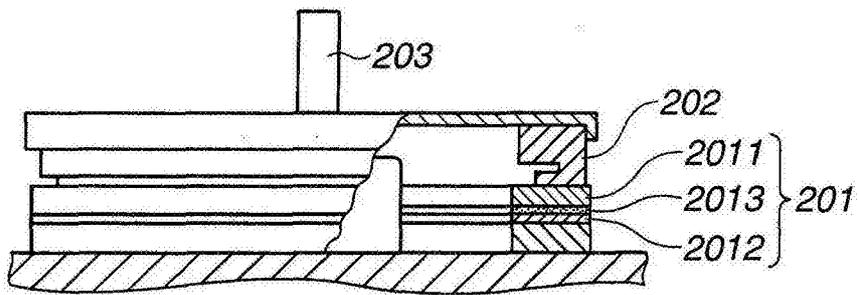


图 6A

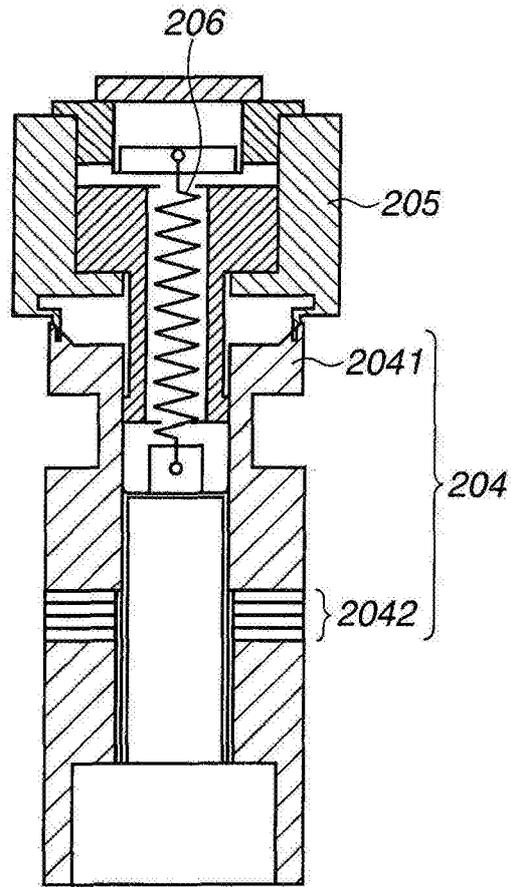


图 6B

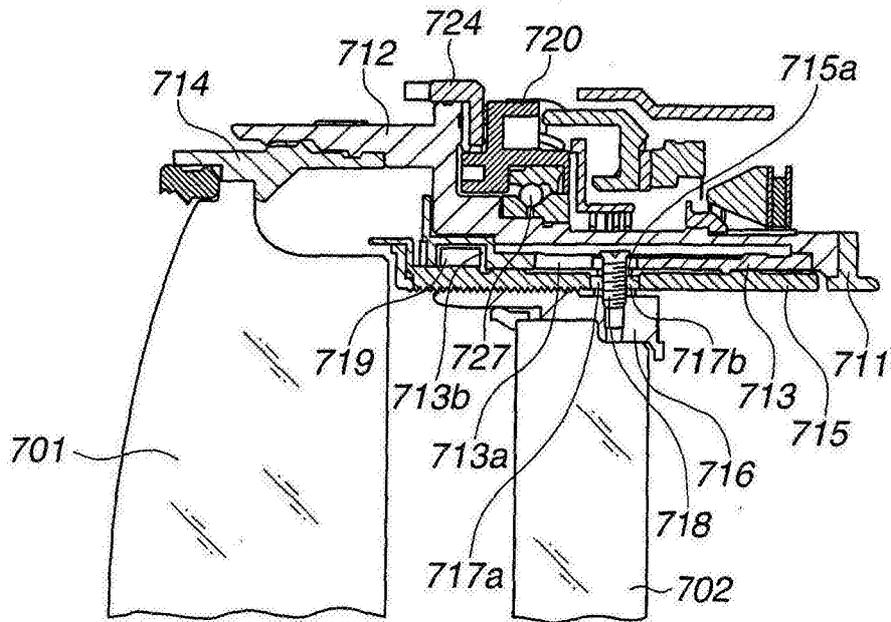


图 7A

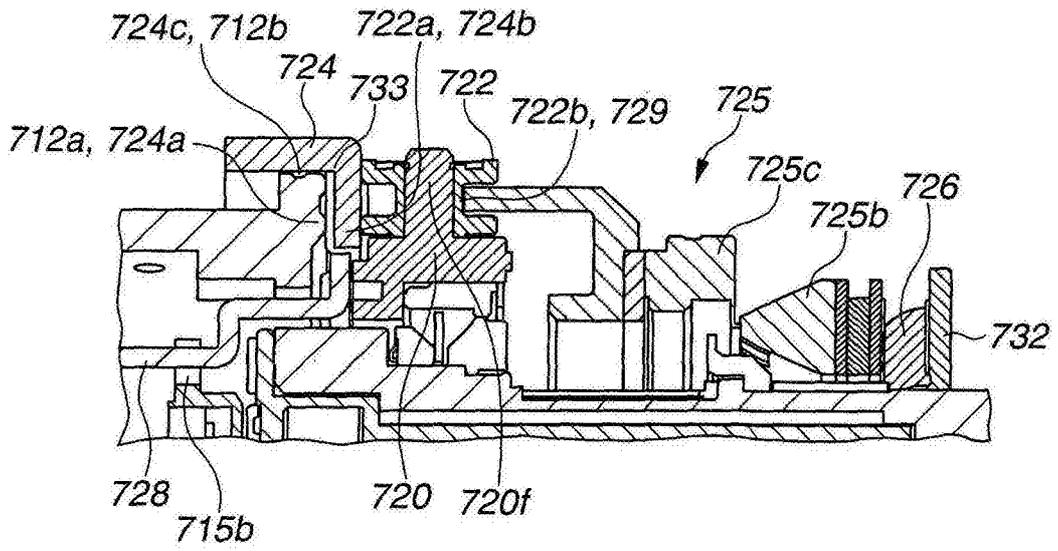


图 7B

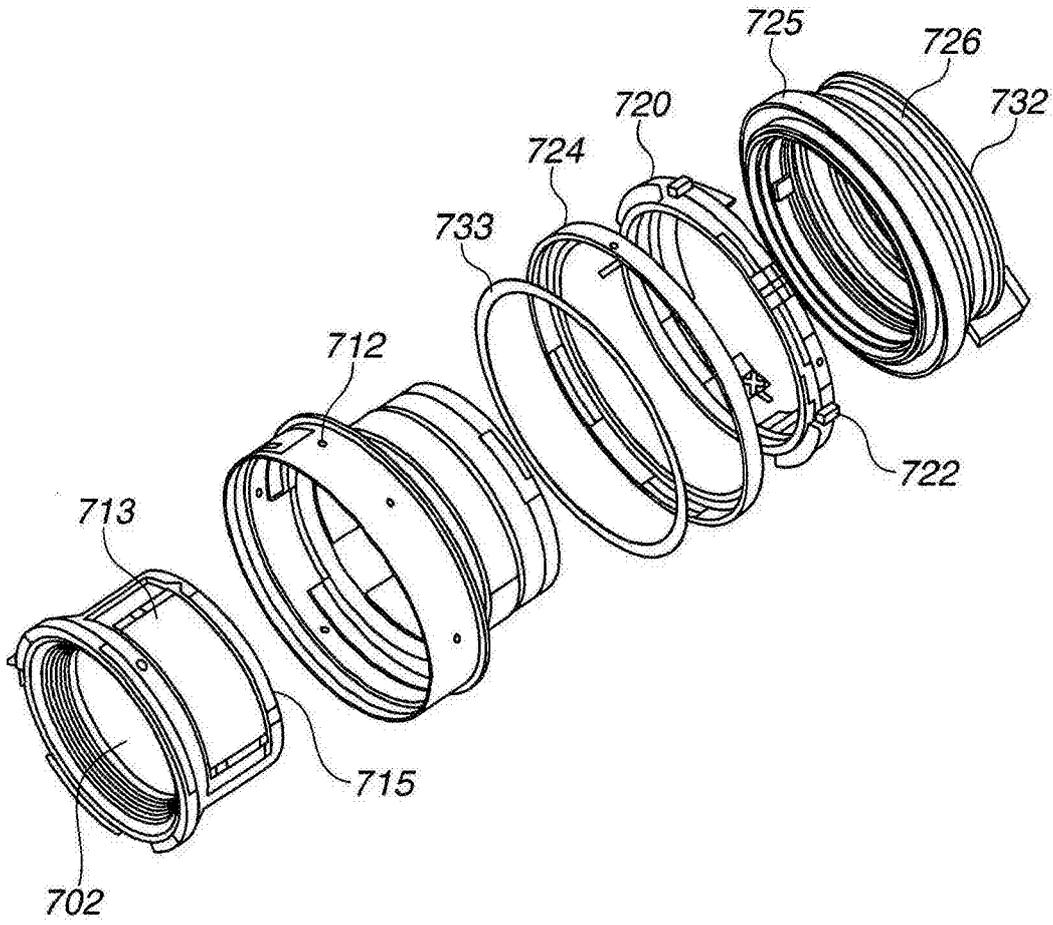


图 8

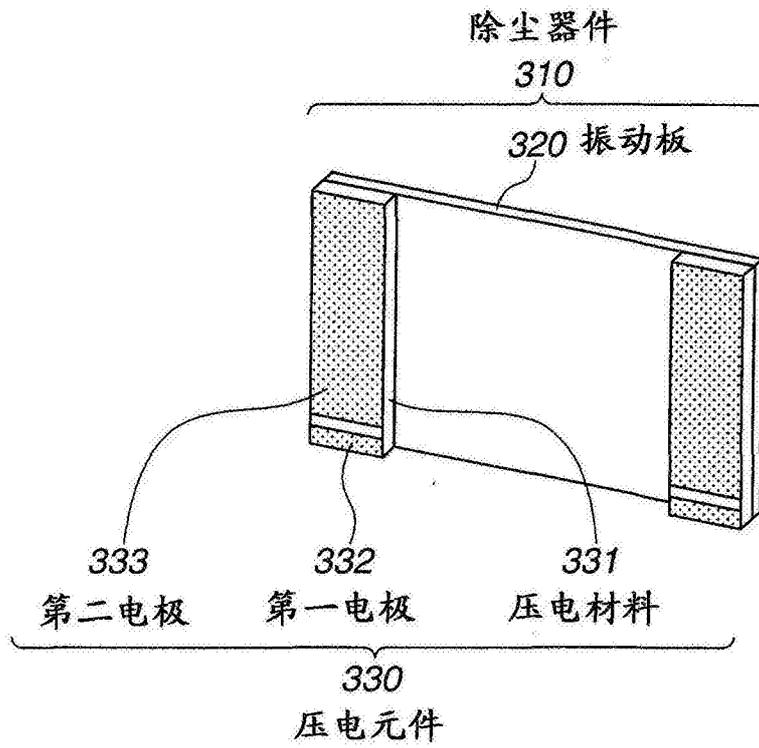


图 9A

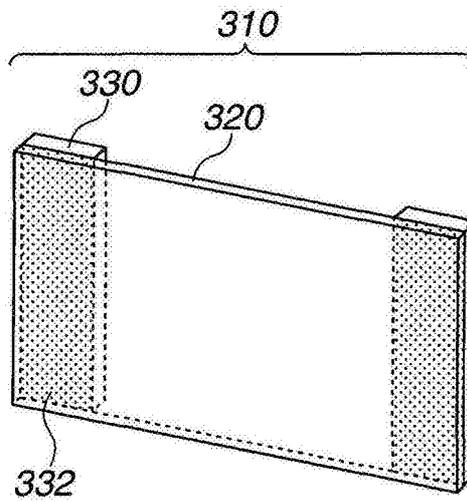


图 9B

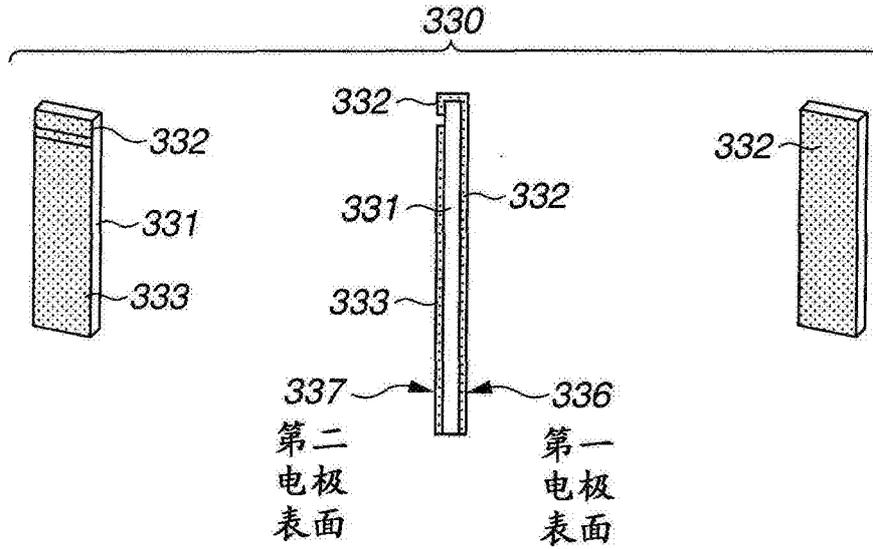


图10A

图10B

图10C

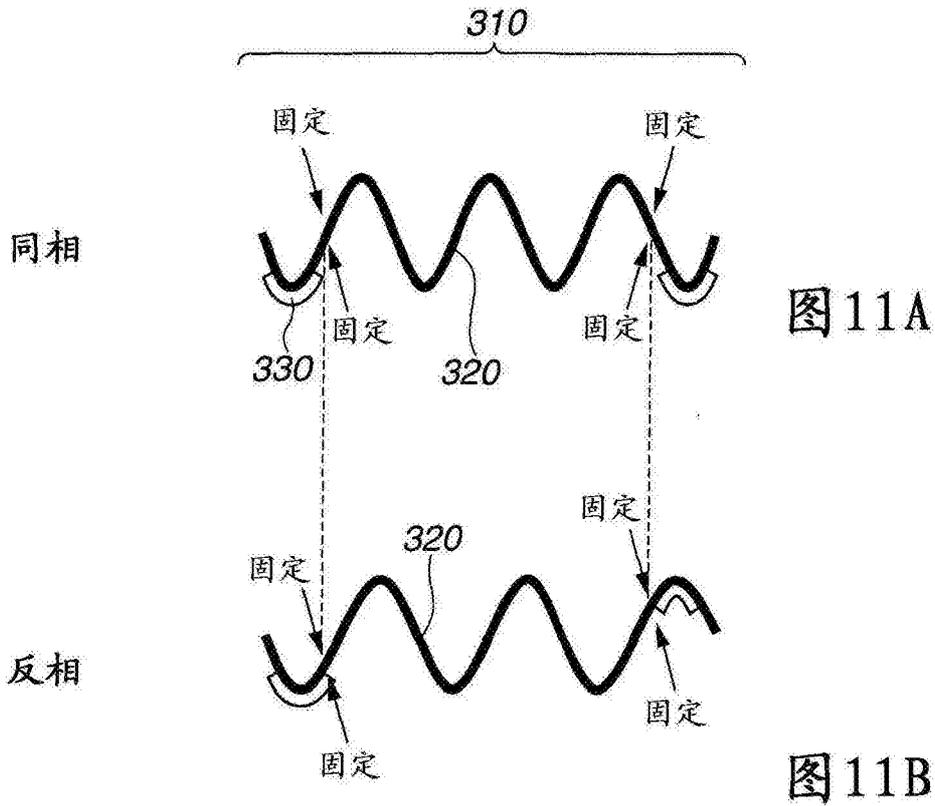


图11A

图11B

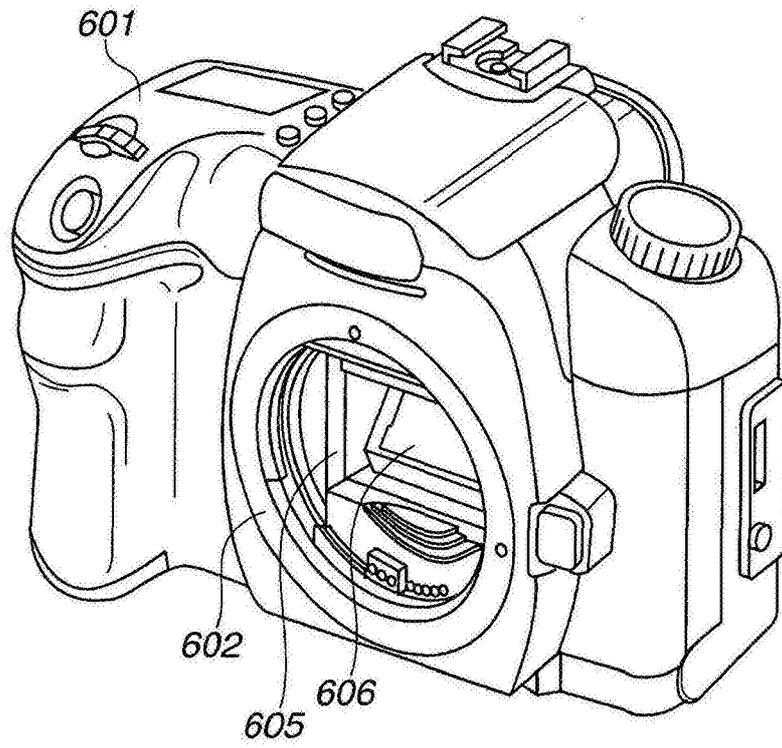


图 12

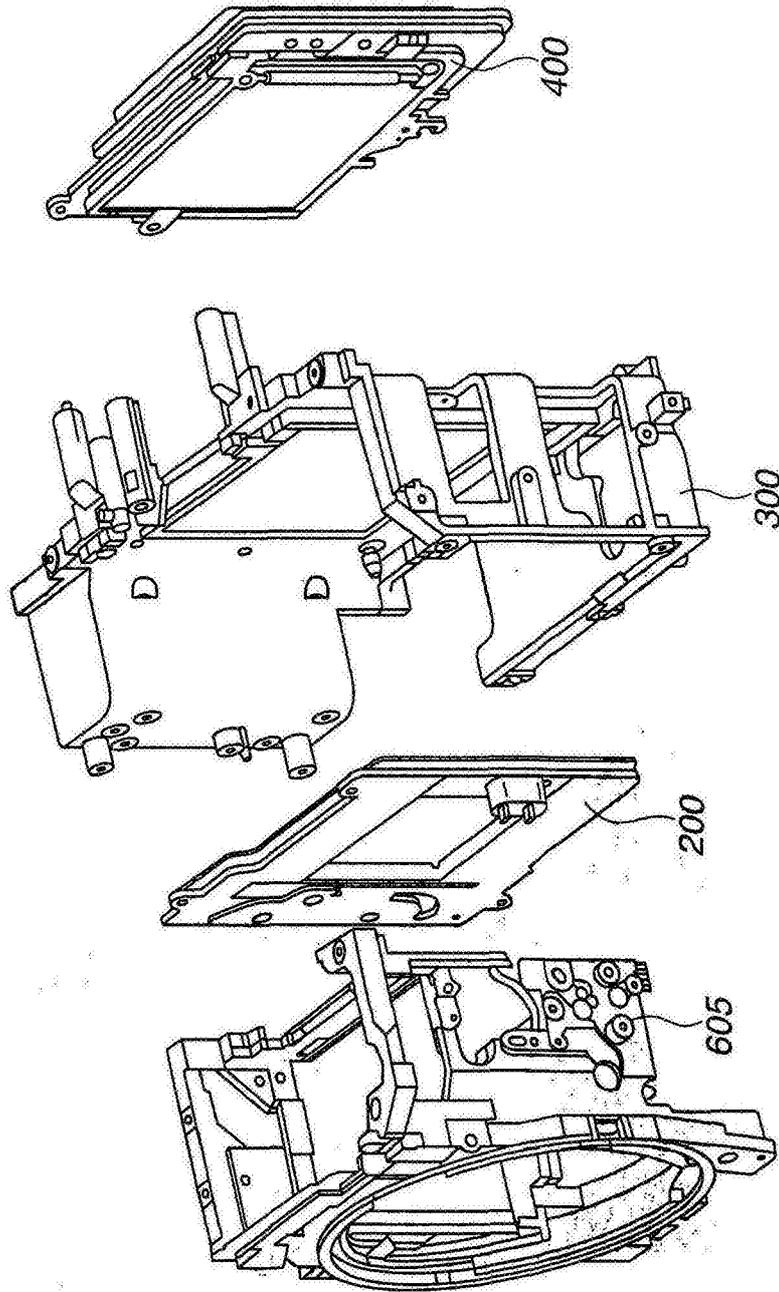


图 13

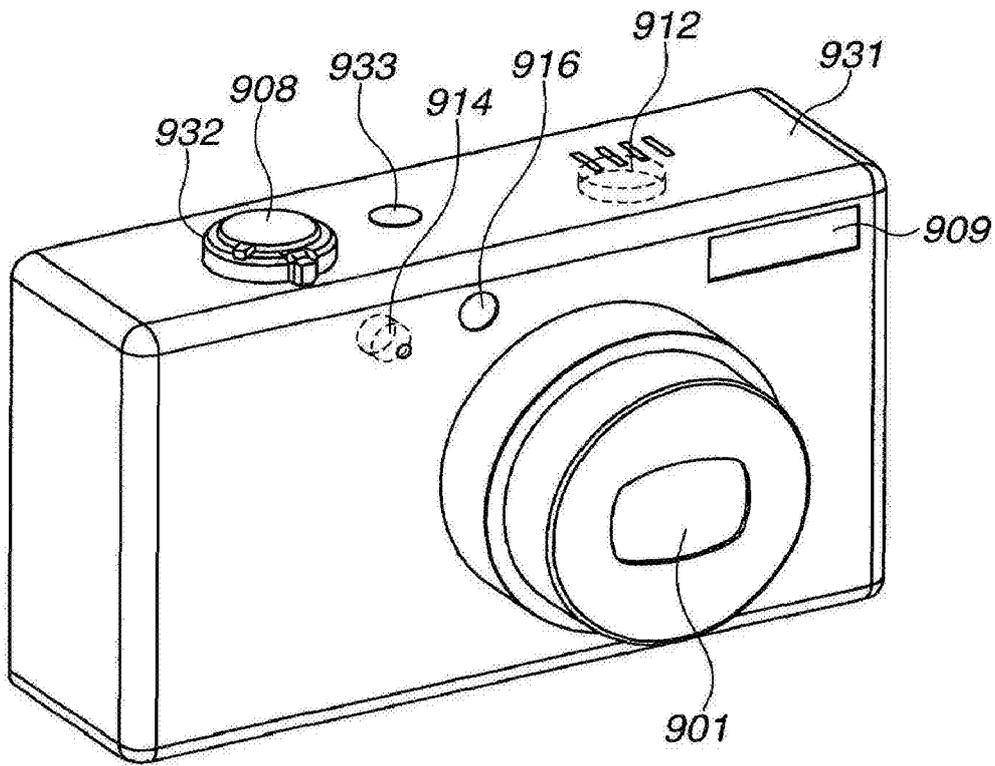


图 14