

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6180234号  
(P6180234)

(45) 発行日 平成29年8月16日(2017.8.16)

(24) 登録日 平成29年7月28日(2017.7.28)

(51) Int.Cl.	F 1
C04B 35/499 (2006.01)	C04B 35/499
H01L 41/187 (2006.01)	H01L 41/187
H01L 41/083 (2006.01)	H01L 41/083
H01L 41/43 (2013.01)	H01L 41/43
H01L 41/09 (2006.01)	H01L 41/09

請求項の数 16 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-172828 (P2013-172828)
(22) 出願日	平成25年8月23日(2013.8.23)
(65) 公開番号	特開2014-62034 (P2014-62034A)
(43) 公開日	平成26年4月10日(2014.4.10)
審査請求日	平成28年8月9日(2016.8.9)
(31) 優先権主張番号	特願2012-186643 (P2012-186643)
(32) 優先日	平成24年8月27日(2012.8.27)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(出願人による申告) 平成23年度文部科学省元素戦略  
プロジェクトの委託研究の成果で、産業技術力強化法第  
19条の適用を受ける特許出願

(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
(73) 特許権者	304023994 国立大学法人山梨大学 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
(74) 代理人	100094112 弁理士 岡部 譲
(74) 代理人	100096943 弁理士 白井 伸一
(74) 代理人	100101498 弁理士 越智 隆夫
(74) 代理人	100107401 弁理士 高橋 誠一郎

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) :

$$(K_v B_i w B_a_{1-v-w})_{1-y} Na_x (Nb_y Ti_{1-y})O_3$$

(式中、 $0 < v < 0.39$ 、 $0 < w < 0.39$ 、 $0.9 < w/v < 1.1$ 、 $0 < x < 0.95$ 、 $0 < y < 0.95$ 、かつ、 $x < y$ )

で表わされるペロブスカイト型金属酸化物1molに対して、Cuを0.04mol%以上2.00mol%以下含むことを特徴とする圧電材料。

## 【請求項2】

前記一般式(1)において、 $0 < v < 0.05$ 、 $0 < w < 0.05$ であることを特徴とする、請求項1に記載の圧電材料。 10

## 【請求項3】

第一の電極、圧電材料および第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料が請求項1又は2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4】

圧電材料層と、内部電極を含む電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層が請求項1又は2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。

## 【請求項5】

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

20

との重量比 M<sub>1</sub> / M<sub>2</sub> が 1 . 5 ~ M<sub>1</sub> / M<sub>2</sub> ~ 9 . 0 であることを特徴とする、請求項 4 に記載の積層圧電素子。

**【請求項 6】**

前記内部電極が N<sub>i</sub> および C<sub>u</sub> 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 4 に記載の積層圧電素子。

**【請求項 7】**

請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の積層圧電素子の製造方法であって、

K、B<sub>i</sub>、B<sub>a</sub>、N<sub>a</sub>、N<sub>b</sub>、T<sub>i</sub> および C<sub>u</sub> の少なくとも 1 種を含む金属化合物を分散させてスラリーを得る工程 (A)、

前記スラリーから成形体を得る工程 (B)、

前記成形体に電極を形成する工程 (C)、及び

前記金属化合物を含む成形体と前記電極とが交互に積層された成形体を焼結して、積層圧電素子を得る工程 (D)、

を有し、

前記工程 (D) における焼結温度が 1150 以下であることを特徴とする、積層圧電素子の製造方法。

**【請求項 8】**

請求項 3 に記載の圧電素子または請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口とを少なくとも有することを特徴とする、液体吐出ヘッド。

**【請求項 9】**

記録媒体の搬送部と請求項 8 に記載の液体吐出ヘッドとを備えることを特徴とする、液体吐出装置。

**【請求項 10】**

請求項 3 に記載の圧電素子または請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項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少なくとも有することを特徴とする、超音波モータ。

**【請求項 11】**

駆動部に請求項 10 に記載の超音波モータを備えることを特徴とする、光学機器。

**【請求項 12】**

請求項 3 に記載の圧電素子または請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の積層圧電素子を振動板に配した振動体を有することを特徴とする、振動装置。

**【請求項 13】**

請求項 12 に記載の振動装置を振動部に備えることを特徴とする、塵埃除去装置。

**【請求項 14】**

請求項 13 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板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする、撮像装置。

**【請求項 15】**

請求項 3 に記載の圧電素子または請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の積層圧電素子を備えることを特徴とする、圧電音響部品。

**【請求項 16】**

請求項 3 に記載の圧電素子または請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の積層圧電素子を備えることを特徴とする、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し、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

10

20

30

40

50

子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

鉛を含有するチタン酸ジルコン酸鉛は代表的な圧電材料であり、アクチュエータ、発振子、センサやフィルターなど多様な圧電デバイスで使用されている。しかし、鉛含有圧電デバイスが一旦廃棄され酸性雨を浴びると、圧電材料中の鉛成分が土壤に溶け出し、生態系に害を及ぼす可能性が指摘されている。そこで圧電デバイスの非鉛化を目的として、非鉛圧電材料の研究開発が盛んに行われている。

【0003】

非特許文献1では、反強誘電体であるニオブ酸ナトリウムに少量のチタン酸バリウムを固溶させるとニオブ酸ナトリウムが強誘電体となることが見出されている。更に、非特許文献1にはチタン酸バリウムの濃度が5%から20%の組成で1200から1280で焼結させたときの、残留分極、抗電界、圧電定数、電気機械結合係数、機械的品質係数が開示されている。

【0004】

さらに非特許文献1の材料のキュリー温度は、代表的な非鉛圧電材料であるチタン酸バリウムのキュリー温度(110から120)よりも高い。最大の圧電定数 $d_{33} = 143 \text{ pC/N}$ が得られる組成( $\text{Na}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ )でのキュリー温度は230であることが開示されている。

【0005】

一方で、非特許文献1の最大の圧電定数 $d_{33} = 143 \text{ pC/N}$ が得られる組成( $\text{Na}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ )での機械的品質係数は140であり、その他の組成のものよりも低いという課題がある。

【0006】

また、特許文献1では、ニオブ酸ナトリウムとチタン酸バリウムの固溶体である圧電セラミックスにコバルトを加えることで、圧電定数が向上することが開示されている。一方で、特許文献1の圧電材料には $10^6$ 以下と低い絶縁性のために分極が困難な試料が含まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-227535号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】"J. T. Zengら、Journal of the American Ceramic Society" 2006年、89巻、2828ページから2832ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従来の技術では、ニオブ酸ナトリウムにチタン酸バリウムを固溶させて得られる圧電材料(以後、NN-BTと記す。)のキュリー温度の向上のためには、ニオブ酸ナトリウムの割合を増やすなければならず、かつ1200から1280という高温で焼結しなければならなかった。また機械的品質係数を向上させるためには、NN-BTの組成を( $\text{Na}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ )から変化させなければならないが、そうすると圧電定数が下がってしまうという課題があった。また圧電定数を向上させるためには、高価で有害性が指摘されているコバルトを使用しなくてはならなかつたが、コバルトを加えたNN-BTの絶縁抵抗が必ずしも高くないという課題があった。

本発明は、この様な課題を解決するためになされたものであり、鉛、コバルトを含まず、キュリー温度が200以上であり、1150以下の温度で焼結できる、機械的品質

10

20

30

40

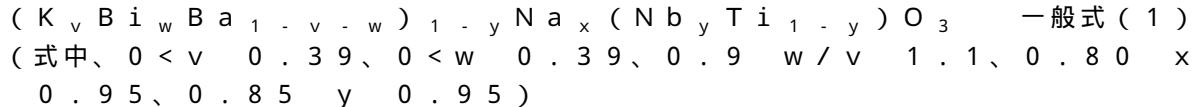
50

係数と絶縁性が良好な圧電材料を提供するものである。また本発明は、前記非鉛圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置、および電子機器を提供するものである。

**【課題を解決するための手段】**

**【0010】**

上記課題を解決する本発明の圧電材料は、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 $1\text{mol}$ に対して、Cuを $0.04\text{mol}\%$ 以上 $2.00\text{mol}\%$ 以下含むことを特徴とする。10

**【0011】**

本発明の圧電素子は、第一の電極、圧電材料及び第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料が本発明の圧電材料であることを特徴とする。

**【0012】**

本発明の積層圧電素子は、圧電材料層と、内部電極を含む電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層が本発明の圧電材料であることを特徴とする。

本発明の積層圧電素子の製造方法は、K、Bi、Ba、Na、Nb、TiおよびCuの少なくとも1種を含む金属化合物を分散させてスラリーを得る工程(A)と、前記スラリーから成形体を得る工程(B)と、前記成形体に電極を形成する工程(C)と、前記金属化合物を含む成形体と前記電極とが交互に積層された形成された成形体を焼結して、積層圧電素子を得る工程(D)とを有し、前記工程(D)における焼結温度が $1150$ 以下であることを特徴とする。20

**【0013】**

本発明の液体吐出ヘッドは、前記圧電素子または積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を少なくとも有することを特徴とする。

**【0014】**

本発明の液体吐出装置は、記録媒体の搬送部と前記液体吐出ヘッドとを備えることを特徴とする。

本発明の超音波モータは、前記圧電素子または積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有することを特徴とする。30

**【0015】**

本発明の光学機器は、駆動部に前記超音波モータを備えたことを特徴とする。

本発明の振動装置は、前記圧電素子または積層圧電素子を配した振動体を有することを特徴とする。

**【0016】**

本発明の塵埃除去装置は、前記振動装置を振動部に備えたことを特徴とする。

**【0017】**

本発明の撮像装置は、前記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と前記撮像ユニットの受光面とを同一軸上に順に設けた事を特徴とする。40

**【0018】**

本発明の電子機器は、前記圧電素子または積層圧電素子を備えた圧電音響部品を配したことの特徴とする。

**【発明の効果】**

**【0019】**

本発明によれば、鉛とコバルトを含まず、キュリー温度が $200$ 以上であり、 $1150$ 以下の温度で焼結できる、機械的品質係数と絶縁性が良好な圧電材料を提供することができる。

**【0020】**

また本発明によれば、前記非鉛圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置、および電子機器を提供することができる。

本発明の圧電材料は、鉛を使用していないために環境に対する負荷が極めて小さい。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0021】

【図1】本発明の圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。

【図2】本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。

【図3】本発明の液体吐出ヘッドの構成の一実施態様を示す概略図である。

【図4】本発明の液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。 10

【図5】本発明の液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。

【図6】本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。

【図7】本発明の光学機器の一実施態様を示す概略図である。

【図8】本発明の光学機器の一実施態様を示す概略図である。

【図9】本発明の振動装置を塵埃除去装置とした場合の一実施態様を示す概略図である。

【図10】本発明の塵埃除去装置における圧電素子の構成を示す概略図である。

【図11】本発明の塵埃除去装置の振動原理を示す模式図である。

【図12】本発明の撮像装置の一実施態様を示す概略図である。

【図13】本発明の撮像装置の一実施態様を示す概略図である。

【図14】本発明の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】

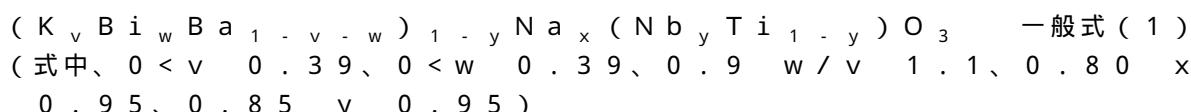
##### 【0022】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明は、NN-BTをベースとし、高キュリー温度かつ機械的品質係数と絶縁性の良好な非鉛圧電材料を提供するものである。なお、本発明の圧電材料は、誘電材料としての特性を利用してコンデンサ、メモリ、およびセンサ等のさまざまな用途に利用することができる。

##### 【0023】

本発明の圧電材料は、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 $1\text{ mol}$ に対して、Cuを $0.04\text{ mol}\%$ 以上 $2.00\text{ mol}\%$ 以下含むことを特徴とする。

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型構造(ペロフスカイト構造とも言う)を持つ金属酸化物を指す。ペロブスカイト型構造を持つ金属酸化物は一般に $A BO_3$ 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は各々イオンの形でAサイト、Bサイトと呼ばれる単位格子の特定の位置を占める。例えば、立方晶系の単位格子であれば、A元素は立方体の頂点、B元素は体心に位置する。O元素は酸素の陰イオンとして立方体の面心位置を占める。 40

##### 【0024】

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NaとKとBiとBa、Bサイトに位置する金属元素がTiとNbであることを意味する。ただし、一部のNaとKとBiとBaがBサイトに位置してもよい。同様に、一部のTiとNbがAサイトに位置してもよい。

##### 【0025】

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型構造を主相としていれば、本発明の範囲に含まれる。前記金属酸化物がペロブスカイト型構造であることは、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。

#### 【0026】

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。本明細書中において「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。

#### 【0027】

10

一般式(1)において、AサイトにおけるNaの存在量を示すxが0.80よりも少ないと、TiとNbの和に対してNaが欠損するので、不純物相( $Ba_4Nb_2O_9$ 、 $Ba_6Ti_7Nb_9O_{42}$ 、 $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ 、 $Ba_3Nb_3.2Ti_5O_{21}$ などと類似のエックス線回折パターンを持つ相)が発生する。不純物相を多く含む金属酸化物試料の抵抗率は $10^7$ から $10^8\text{ cm}$ と低く、分極処理が困難である。

#### 【0028】

また、xが0.95を超えると圧電性が低下する。xが0.80～0.95の範囲にあるとき、不純物相の発生を抑制できて、良好な圧電性が得られる。

#### 【0029】

20

一般式(1)において、BサイトにおけるNbの量を示すyが0.85よりも小さくなるとキュリー温度が140よりも低くなる。一方で、yが0.95を超えると圧電性が低下する。よって、yが0.85～0.95の範囲にあるとき、140以上のキュリー温度と良好な圧電性が得られる。

#### 【0030】

yが0.85～0.90の範囲にあるとき、キュリー温度が概ね140～230の範囲にあり、分極処理が容易であるのでより好ましい。さらにyが0.88～0.90の範囲にある時、キュリー温度は概ね190～230の範囲にあり、分極処理が容易である上に、デバイス作製工程での熱によって圧電性能が低下する可能性が低く、より好ましい。

#### 【0031】

30

キュリー温度とは、圧電材料の圧電性が消失する温度である。本明細書においては、強誘電相と常誘電相の相転移温度近傍で誘電率が極大となる温度をキュリー温度とする。

( $Bi_{0.5}K_{0.5}$ ) $TiO_3$ は正方晶構造を有するペロブスカイト型金属酸化物であり、a軸長とc軸長の比を示すc/aが1.024と大きな値をもつ。この正方晶歪みの大きさのため、( $Bi_{0.5}K_{0.5}$ ) $TiO_3$ 単体のキュリー温度は約300と高い。この性質を利用して、NN-BTのBT(c/a=1.01)の一部に( $Bi_{0.5}K_{0.5}$ ) $TiO_3$ を固溶させることで、キュリー温度を高めることができる。

#### 【0032】

また( $Bi_{0.5}K_{0.5}$ ) $TiO_3$ に含まれるBiは、6s孤立電子対を有しており、Bi-O間で強固な共有結合を形成することが知られている。この( $Bi_{0.5}K_{0.5}$ ) $TiO_3$ をNN-BTに固溶させることで金属元素と酸素元素の結合力が高まり、相転移温度であるキュリー温度が高くなる。しかし( $Bi_{0.5}K_{0.5}$ ) $TiO_3$ を過剰に固溶させると、Kの一部がNbと反応することによりNN-BTのNNの構造が変化する。そのために圧電定数が低下したり、キュリー温度が低下したりしてしまう。

#### 【0033】

一般式(1)において、K、Biの存在量を示すv、wが0.39よりも大きいとキュリー温度が低くなり、デバイス作製工程における加熱やデバイス駆動における発熱によって脱分極する恐れがある。よって、v、wが0<v<0.39、0<w<0.39の範囲にあるとき、高いキュリー温度が得られる。

#### 【0034】

50

さらに  $v$ 、 $w$  が  $0 < v \leq 0.05$ 、 $0 < w \leq 0.05$  の範囲にあるとき機械的品質係数とヤング率が  $v$ 、 $w = 0$  の時よりも向上するので、より好ましい。

#### 【0035】

本発明の効果は、NN-BTのBTの一部を  $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$  で置換して得られるものなので、K、Biの存在量を示す  $v$ 、 $w$  の値は理想的には同一であることが好ましい。ただし、 $v$  と  $w$  の値が多少異なっていても  $0.9 \leq w/v \leq 1.1$  であることで、圧電材料としての特性に変化はない。

#### 【0036】

一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物  $1\text{mol}$  に対して、Cuを  $0.04\text{mol}\%$  以上  $2.00\text{mol}\%$  以下含ませていることで、抵抗率、機械的品質係数、ヤング率、密度が増加する。<sup>10</sup> また、焼成温度を低下させることができ。焼結温度とは、相対密度  $95\%$  以上の焼結体を得るために必要な最低の焼成温度である。

#### 【0037】

Cuはペロブスカイト構造のAサイト(12配位)、Bサイト(6配位)もしくはその両方に存在してもかまないし、セラミックスの粒界に存在してもかまわない。

#### 【0038】

ニオブ酸ナトリウムを成分として含む結晶を焼結する際、Naが蒸発もしくは拡散して、焼結後の試料組成はNbに対してNa不足となることがある。つまりAサイトに欠陥が発生する。しかし、原料粉末秤量時に過剰のNa原料を秤量すると、焼結体の絶縁性が低下することがある。よって、加えられたCuの一部がAサイトを占有して欠陥を補うことが好ましい。焼成後の組成で、Nbに対してNaが5%を超えない範囲で不足となるように原料を秤量し、Cuを添加することが好ましい場合がある。<sup>20</sup>

#### 【0039】

また、CuはA、Bサイトのどちらかにある必要はなく、粒界に存在してもかまわない。Cuは融点が低いため、液相焼結を促進させる。その結果、Cuが粒界に偏析することがある。液相焼結が促進されると、焼結体中のポアが減少し、焼結体の密度が高くなる。また、ポアが抑制された結果、機械的品質係数が増加したり、ヤング率が増加したりする。試料内でのCuの分布や、結晶中の占有サイトは、電子顕微鏡、エネルギー分散型エックス線分光、エックス線回折、ラマン散乱、透過型電子顕微鏡でも評価することができる。<sup>30</sup>

#### 【0040】

Cuがペロブスカイト型金属酸化物  $1\text{mol}$  に対して、 $2.00\text{mol}\%$  より多く含まれると、不純物相が発生して圧電性が低下する。一方で、 $0.04\text{mol}\%$  より少ないと絶縁抵抗が低下し、分極処理を行うことができない。

#### 【0041】

本発明の圧電材料は前記一般式(1)において、 $x < y$  であることが好ましい。 $x$  が  $y$  未満であると、Cuが結晶格子中に取り込まれ、抵抗率、機械的品質係数、ヤング率、密度を増加させることができるために、 $x$  は  $y$  未満であることが好ましい。また、 $x$  が  $y$  未満となるように出発原料の組成を調整することが好ましい。 $x$  が  $y$  以上であると、試料の絶縁性が低下する恐れがある。<sup>40</sup>

#### 【0042】

本発明の圧電材料の製造を容易にしたり、本発明の圧電材料の物性を調整したりする目的で、バリウムの一部を2価の金属元素、例えばストロンチウムやカルシウムで置換しても構わない。同様に、ニオブの一部を5価の金属元素、例えばタンタルやバナジウムで置換しても構わない。

#### 【0043】

本発明の圧電材料を焼結体形状とする場合、焼成前の成形体を作製する必要がある。前記成形体とは原料粉末を成形した固形物である。原料粉末は純度の高いものの方が好ましい。Mgが混入すると試料の圧電性能への影響が大きいため、特に Mg の含有量の少ない原料を用いることが好ましい。成形方法としては、一軸加圧加工、冷間静水圧加工、温間

静水圧加工、鑄込成形と押し出し成形を挙げることができる。

【0044】

成形体を作製する際には、造粒粉を用いることが好ましい。造粒粉を用いた成形体を焼結すると、焼結体の結晶粒の大きさの分布が均一になり易いという利点がある。

【0045】

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。

【0046】

造粒する際に使用可能なバインダーの例としては、PVA（ポリビニルアルコール）、PV B（ポリビニルブチラール）、アクリル系樹脂が挙げられる。添加するバインダーの量は、前記圧電材料の原料粉に対して1重量部から10重量部が好ましく、成形体の密度が上がるという観点において2重量部から5重量部がより好ましい。10

【0047】

前記成形体の焼結方法は特に限定されない。

【0048】

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。

【0049】

焼結温度に特に制限は無いが、本発明の圧電材料は一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物に対してCuを加えることにより、低温プロセスで十分な圧電性を得ることができる。例えば、従来のNN-BTよりなるセラミックス状の圧電材料は、1280以上の焼結温度でないと十分な密度および圧電性能を得られないが、本発明の圧電材料は1050から1150程度の焼結温度で十分な密度および圧電性能を有する圧電セラミックスとなる。20

【0050】

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48時間以下の焼結処理を行うとよい。また、二段階焼結法などの焼結方法を用いてもよいが、生産性を考慮すると急激な温度変化のない方法が好ましい。30

【0051】

焼結処理により得られた圧電材料を研磨加工した後に、キュリー温度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、キュリー温度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。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。本発明の圧電材料の結晶粒径が100μmを越える場合、切断加工及び研磨加工時の強度が劣る恐れがある。また粒径が0.3μm未満であると圧電性が低下する。よって、好ましい粒径範囲は、平均粒径が0.3μm以上100μm以下である。さらにより好ましい粒径範囲は、平均粒径が0.5μm以上60μm以下である。

【0052】

本発明における「粒径」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、この粒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良い。

【0053】

本発明の圧電材料を基板上に作成された膜として利用する際、前記圧電材料の厚みは200nm以上10μm以下、より好ましくは300nm以上3μm以下であることが望ましい。圧電材料の膜厚を200nm以上10μm以下とすることで圧電素子として十分な40

電気機械変換機能が得られるからである。

**【0054】**

前記膜の成膜方法は特に制限されない。例えば、化学溶液堆積法（CSD法）、ゾルゲル法、有機金属化学気相成長法（MOCVD法）、スパッタリング法、パルスレーザデポジション法（PLD法）、水熱合成法、エアロゾルデポジション法（AD法）などが挙げられる。このうち、もっとも好ましい積層方法は化学溶液堆積法またはスパッタリング法である。化学溶液堆積法またはスパッタリング法は、容易に成膜面積を大面積化できる。

**【0055】**

本発明の圧電材料に用いる基板は（001）面または（110）面で切断・研磨された单結晶基板であることが好ましい。特定の結晶面で切断・研磨された单結晶基板を用いることで、その基板表面に設けられた圧電材料の膜も同一方位に強く配向させることができる。

10

**【0056】**

以下に本発明の圧電材料を用いた圧電素子について説明する。

**【0057】**

図1は本発明の圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。本発明に係る圧電素子は、第一の電極1、圧電材料2および第二の電極3を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料2が本発明の圧電材料であることを特徴とする。

**【0058】**

本発明に係る圧電材料は、少なくとも第一の電極と第二の電極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10μm程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、Cuなどの金属およびこれらの化合物を挙げることができる。

20

**【0059】**

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。

**【0060】**

30

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良いし、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ニングして用いてもよい。

**【0061】**

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。

**【0062】**

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、オイル中で行ってもよい。分極をする際の温度は60から160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、その材料の抗電界以上であることが好ましく、具体的には1から5kV/mmである。

40

**【0063】**

前記圧電素子の圧電定数および機械的品質係数は、市販のインピーダンスアナライザを用いて得られる共振周波数及び反共振周波数の測定結果から、電子情報技術産業協会規格（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。

**【0064】**

次に、本発明の圧電材料を用いた積層圧電素子について説明する。

**【0065】**

50

本発明に係る積層圧電素子は、圧電材料層と、内部電極を含む電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層が本発明の圧電材料よりなることを特徴とする。

#### 【0066】

図2は本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。本発明に係る積層圧電素子は、圧電材料層54と、内部電極55を含む電極とで構成されており、圧電材料層と層状の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54が上記の圧電材料よりなることを特徴とする。電極は、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。

#### 【0067】

図2(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で狭持した本発明の積層圧電素子の構成を示しているが、図2(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2(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(505aもしくは505b)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で狭持した構成であり、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。

#### 【0068】

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54、504と同一である必要はなく、また複数に分割されていてもよい。

#### 【0069】

内部電極55、505および外部電極506a、506bは、厚み5nmから10μm程度の導電層となる。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。

#### 【0070】

内部電極55、505、外部電極506a、506b、第一の電極51、501および第二の電極53、503は、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。電極材料が安価という観点において、内部電極55、505はNiおよびCuの少なくともいずれか1種を含むことが好ましい。内部電極55、505にNiおよびCuの少なくともいずれか1種を用いる場合、本発明の積層圧電素子は還元雰囲気で焼成することが好ましい。

#### 【0071】

本発明の積層圧電素子は、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1.5 M1/M2 9.0であることが好ましい。より好ましくは2.3 M1/M2 4.0である。前記重量比M1/M2が1.5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M1/M2が9.0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。

#### 【0072】

図2(b)に示すように、内部電極505を含む複数の電極は、駆動電圧の位相をそろえる目的で互いに短絡させても良い。例えば、内部電極505aと第一の電極501を外部電極506aで短絡させても良い。内部電極505bと第二の電極503を外部電極506bで短絡させても良い。内部電極505aと内部電極505bは交互に配置されていても良い。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504を貫通するスルーホールを設け、その内側に導電材料を設けて電極どうしを短絡させてよい。

#### 【0073】

10

20

30

40

50

次に、本発明の圧電材料を用いた積層圧電素子の製造方法について説明する。

#### 【0074】

本発明に係る積層圧電素子の製造方法は、少なくともK、Bi、Ba、Na、Nb、TiおよびCuを含んだ金属化合物粉体を分散させてスラリーを得る工程(A)と、前記スラリーから成形体を得る工程(B)と、前記成形体に電極を形成する工程(C)と、前記金属化合物を含む成形体と電極とが交互に積層された成形体を焼結して、積層圧電素子を得る工程(D)とを有し、前記工程(D)における焼結温度が1150以下であることを特徴とする。前記金属酸化物粉体は銅を含んでいてもよい。

#### 【0075】

本明細書における粉体とは、固体粒子の集合体を意図している。K、Bi、Ba、Na、Nb、TiおよびCuを同時に含んだ粒子の集合体であってもよいし、任意の元素を含んだ複数種類の粒子の集合体であってもよい。

前記工程(A)における金属化合物粉体としては、K化合物、Bi化合物、Ba化合物、Na化合物、Nb化合物、Ti化合物およびCu化合物を挙げることができる。

使用可能なK化合物としては、炭酸カリウム、硝酸カリウム、チタン酸ビスマスカリウムなどが挙げられる。

#### 【0076】

使用可能なBi化合物としては、酸化ビスマス、チタン酸ビスマスカリウム、塩化ビスマス、臭化ビスマス、硝酸ビスマス、オキシ塩化ビスマス、水酸化ビスマスなどが挙げられる。

#### 【0077】

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

#### 【0078】

使用可能なNa化合物としては、炭酸ナトリウム、ニオブ酸ナトリウム、タンタル酸ナトリウムなどが挙げられる。

#### 【0079】

使用可能なNb化合物としては、酸化ニオブ、ニオブ酸ナトリウムなどが挙げられる。

#### 【0080】

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。

#### 【0081】

使用可能なCu化合物としては、酸化銅(I)、酸化銅(II)、炭酸銅、酢酸銅(I)、シュウ酸銅などが挙げられる。

#### 【0082】

前記工程(A)におけるスラリーの作成方法を例示する。前記金属化合物粉の1.6~1.7倍の重量の溶媒を加え、混合する。溶媒には、例えば、トルエン、エタノール、または、トルエンとエタノールの混合溶媒、酢酸n-ブチル、水を用いることができる。ボーラミルで24時間混合した後にバインダーと可塑剤を加える。

#### 【0083】

バインダーとしてはPVA(ポリビニルアルコール)、PV B(ポリビニルブチラール)、アクリル系樹脂が挙げられる。バインダーにPV Bを用いる場合、溶媒とPV Bの重量比は例えば88:12となるように秤量する。

#### 【0084】

可塑剤としてはジオクチルセバケート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートが挙げられる。可塑剤にジブチルフタレートを用いる場合、バインダーと等重量を秤量する。そして、再度ボーラミルを一晩行う。スラリーの粘度が、300~500mPa·sとなるように溶媒やバインダーの量を調整する。

#### 【0085】

前記工程(B)における成形体とは、前記金属化合物粉、バインダーと可塑剤のシート

10

20

30

40

50

形状の混合物である。前記工程（B）における成形体を得る方法としては、例えば、シート成形がある。シート成形には、例えば、ドクターブレード法を用いることができる。ドクターブレード法とは、ドクターブレードを用いて、前記スラリーを前記基材上に塗布し、乾燥させることで、シート形状の成形体を形成する方法である。

#### 【0086】

基材としては、例えば、ペットフィルムを用いることができる。ペットフィルムのスラリーを設置する面には例えばフッ素コートすると成形体を剥離するのが容易になるので望ましい。

#### 【0087】

乾燥は自然乾燥でも熱風乾燥でもよい。前記成形体の厚みは特に制限されることはなく、積層圧電素子の厚みに合わせて調整することができる。成形体の厚みは例えばスラリーの粘度を高くすると厚くすることができる。

#### 【0088】

前記工程（C）における電極すなわち内部電極505a、505bおよび外部電極506a、506b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、印刷法などにより形成してもよい。駆動電圧を小さくする目的で、圧電材料層504の層厚およびピッチ間隔を小さくすることがある。その際には圧電材料層504の前駆体と内部電極505a、505bを含む積層体を形成した後に、前記積層体を同時に焼成するプロセスが選択される。その場合には、圧電材料層504の焼結に必要な温度により形状変化や導電性劣化を起こさないような内部電極の素材が求められる。

#### 【0089】

Ag、Pd、Au、Cu、NiといったPtと比べて低融点かつ安価である金属又はその合金を内部電極5および外部電極506a、506bに用いることができる。ただし、外部電極506a、506bは、前記積層体の焼成後に設けてもよく、その場合はAg、Pd、Cu、Niに加え、Alや炭素系電極材料を使用することができる。

#### 【0090】

前記電極の形成方法としてはスクリーン印刷法が望ましい。スクリーン印刷法とは基材上に設置された成形体上に、スクリーン版を設置した上から、ヘラを用いて、金属ペーストを塗布する方法である。前記スクリーン版には少なくとも一部にスクリーンメッシュが形成されている。よって、前記スクリーンメッシュの形成されている部分の金属ペーストが成形体上に塗布される。前記スクリーン版中のスクリーンメッシュは、パターンが形成されていていることが望ましい。金属ペーストを用いて前記パターンを前記成形体に転写することで、前記成形体上に電極をパターニングすることができる。

#### 【0091】

前記工程（C）における電極を形成後、前記基材から剥離した後に、前記成形体を一枚または複数枚積み重ね圧着する。圧着方法としては、一軸加圧加工、冷間静水圧加工と温間静水圧加工が挙げられる。温間静水圧加工は等方的に均一に圧力をかけることができるの、望ましい。圧着中にバインダーのガラス転移点温度近傍まで加熱するとより良好に圧着できるので望ましい。

#### 【0092】

前記成形体は所望の厚さになるまで複数枚積みかさねて圧着することができる。例えば、前記成形体を10～100層積み重ねた後に、50～80で10～60MPaの圧力を積層方向に10秒から10分かけて熱圧着することで、前記成形体を積層することができる。また、電極にアライメントマークを付けることで、複数枚の成形体をアライメントして精度よく積み重ねることができる。もちろん、位置決め用のスルーホールを成形体に設けることでも精度よく積み重ねることができる。

#### 【0093】

前記工程（D）において、焼結温度が1150以下であると、Ag、Pd、Au、Cu、NiといったPtと比べて低融点で低コストである金属又はその合金を用いることが

10

20

30

40

50

できるので好適である。電極に Ni または Cu を用いた場合、工程 (D) の焼結は還元雰囲気で行なうことが好ましい。

#### 【0094】

本発明に係る積層圧電素子の製造方法は、前記スラリーがペロブスカイト型金属酸化物を含むことが好ましい。前記ペロブスカイト型金属酸化物としては、例えば、ニオブ酸ナトリウム、チタン酸バリウム、チタン酸ビスマスカリウムなどが挙げられる。前記スラリーは Cu を含んでいても良く、その場合は酸化銅 (I) もしくは酸化銅 (II) を用いる事ができる。

#### 【0095】

前記スラリーが酸化銅を含むと焼結中に粒成長が促進され、焼結体の密度が増加するの 10 で好適である。

#### 【0096】

本発明に係る液体吐出ヘッドは、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を少なくとも有することを特徴とする。本発明の液体吐出ヘッドによって吐出する液体は流動体であれば特に限定されず、水、インク、燃料などの水系液体や非水系液体を吐出することができる。

#### 【0097】

図3は、本発明の液体吐出ヘッドの構成の一実施態様を示す概略図である。図3(a) (b) に示すように、本発明の液体吐出ヘッドは、本発明の圧電素子101を有する液体吐出ヘッドである。圧電素子101は、第一の電極1011、圧電材料1012、第二の電極1013を少なくとも有する圧電素子である。圧電材料1012は、図3(b)の如く、必要に応じてパターニングされている。 20

#### 【0098】

図3(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105、個別液室102、個別液室102と吐出口105をつなぐ連通孔106、液室隔壁104、共通液室107、振動板103、圧電素子101を有する。図において圧電素子101は矩形状だが、その形状は、橢円形、円形、平行四辺形等の矩形以外でも良い。一般に、圧電材料1012は個別液室102の形状に沿った形状となる。

#### 【0099】

本発明の液体吐出ヘッドに含まれる圧電素子101の近傍を図3(a)で詳細に説明する。図3(a)は、図3(b)に示された圧電素子の幅方向での断面図である。圧電素子101の断面形状は矩形で表示されているが、台形や逆台形でもよい。 30

#### 【0100】

図中では、第一の電極1011が下部電極、第二の電極1013が上部電極として使用されている。しかし、第一の電極1011と、第二の電極1013の配置はこの限りではない。例えば、第一の電極1011を下部電極として使用してもよいし、上部電極として使用してもよい。同じく、第二の電極1013を上部電極として使用しても良いし、下部電極として使用しても良い。また、振動板103と下部電極の間にバッファ層108が存在しても良い。なお、これらの名称の違いはデバイスの製造方法によるものであり、いずれの場合でも本発明の効果は得られる。 40

#### 【0101】

前記液体吐出ヘッドにおいては、振動板103が圧電材料1012の伸縮によって上下に変動し、個別液室102の液体に圧力を加える。その結果、吐出口105より液体が吐出される。本発明の液体吐出ヘッドは、プリンタ用途や電子デバイスの製造に用いることができる。振動板103の厚みは、1.0 μm以上15 μm以下であり、好ましくは1.5 μm以上8 μm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にホウ素やリンがドープされていてもよい。また、振動板上のバッファ層、電極が振動板の一部となってもよい。バッファ層108の厚みは、5 nm以上300 nm以下であり、好ましくは10 nm以上200 nm以下である。吐出口105の大きさは、円相当径で5 μm以上40 μm以下である。吐出口105の形状は、円形であってもよい 50

し、星型や角型状、三角形状でもよい。

**【0102】**

次に、本発明の液体吐出装置について説明する。本発明の液体吐出装置は、記録媒体の搬送部と前記液体吐出ヘッドを備えたものである。

**【0103】**

本発明の液体吐出装置の一例として、図4および図5に示すインクジェット記録装置を挙げることができる。図4に示す液体吐出装置（インクジェット記録装置）881の外装882～885及び887を外した状態を図5に示す。インクジェット記録装置881は、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、本発明の液体吐出ヘッドを収納し、レール上を往復移送されるキャリッジ892が備えられる。  
10

**【0104】**

このようなインクジェット記録装置において、コンピューターから送出される電気信号によりキャリッジ892がレール上を移送され、圧電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3（b）に示す振動板103を介して個別液室102を加圧し、インクを吐出口105から吐出させて、印字を行う。本発明の液体吐出装置においては、均一に高速度で液体を吐出させることができ、装置の小型化を図ることができる。  
20

**【0105】**

上記例は、プリンタとして例示したが、本発明の液体吐出装置は、ファクシミリや複合機、複写機などのインクジェット記録装置等のプリンティング装置の他、産業用液体吐出装置、対象物に対する描画装置として使用することができる。

**【0106】**

本発明に係る超音波モータは、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有することを特徴とする。

**【0107】**

図6は、本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。本発明の圧電素子が単板からなる超音波モータを、図6（a）に示す。超音波モータは、振動子201、振動子201の摺動面に不図示の加圧バネによる加圧力で接触しているロータ202、ロータ202と一体的に設けられた出力軸203を有する。  
30

**【0108】**

前記振動子201は、金属の弾性体リング2011、本発明の圧電素子2012、圧電素子2012を弾性体リング2011に接着する有機系接着剤2013（エポキシ系、シアノアクリレート系など）で構成される。

**【0109】**

本発明の圧電素子2012は、不図示の第一の電極と第二の電極によって挟まれた圧電材料で構成される。本発明の圧電素子に位相が $\pi/2$ 異なる二相の交番電圧を印加すると、振動子201に屈曲進行波が発生し、振動子201の摺動面上の各点は橜円運動をする。この振動子201の摺動面にロータ202が圧接されていると、ロータ202は振動子201から摩擦力を受け、屈曲進行波とは逆の方向へ回転する。  
40

**【0110】**

不図示の被駆動体は、出力軸203と接合されており、ロータ202の回転力で駆動される。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。

**【0111】**

次に、積層構造を有した圧電素子を含む超音波モータを図6（b）に例示する。振動子  
50

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、圧電素子2042を挟持固定し、振動子204となる。

#### 【0112】

圧電素子2042に位相の異なる交番電圧を印加することにより、振動子204は互いに直交する2つの振動を励起する。この二つの振動は合成され、振動子204の先端部を駆動するための円振動を形成する。なお、振動子204の上部にはくびれた周溝が形成され、駆動のための振動の変位を大きくしている。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。10

#### 【0113】

次に、本発明の光学機器について説明する。本発明の光学機器は、駆動部に前記超音波モータを備えたことを特徴とする。

#### 【0114】

図7は、本発明の撮像装置の好適な実施形態の一例である一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の主要断面図である。また、図8は本発明の撮像装置の好適な実施形態の一例である一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の分解斜視図である。カメラとの着脱マウント711には、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。20

#### 【0115】

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。

#### 【0116】

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。30

#### 【0117】

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

#### 【0118】

マニュアルフォーカス環724の内径部には低摩擦シート(ワッシャ部材)733が配置され、この低摩擦シートが固定筒712のマウント側端面712aとマニュアルフォーカス環724の前側端面724aとの間に挟持されている。また、低摩擦シート733の外径面はリング状とされマニュアルフォーカス環724の内径724cと径嵌合しており、更にマニュアルフォーカス環724の内径724cは固定筒712の外径部712bと径嵌合している。低摩擦シート733は、マニュアルフォーカス環724が固定筒712に対して光軸周りに相対回転する構成の回転環機構における摩擦を軽減する役割を果たす。

#### 【0119】

なお、コロ722の径大部722aとマニュアルフォーカス環のマウント側端面72450

bとは、波ワッシャ726が超音波モータ725をレンズ前方に押圧する力により、加圧力が付与された状態で接触している。また同じく、波ワッシャ726が超音波モータ725をレンズ前方に押圧する力により、コロ722の径小部722bと接合部材729の間も適度な加圧力が付与された状態で接触している。

#### 【0120】

波ワッシャ726は、固定筒712に対してバヨネット結合したワッシャ732によりマウント方向への移動を規制されており、波ワッシャ726が発生するバネ力（付勢力）は、超音波モータ725、更にはコロ722に伝わり、マニュアルフォーカス環724が固定筒712のマウント側端面712aを押し付け力ともなる。つまり、マニュアルフォーカス環724は、低摩擦シート733を介して固定筒712のマウント側端面712aに押し付けられた状態で組み込まれている。10

#### 【0121】

従って、不図示の制御部により超音波モータ725が固定筒712に対して回転駆動されると、接合部材729がコロ722の径小部722bと摩擦接触しているため、コロ722が軸720f中心周りに回転する。コロ722が軸720f回りに回転すると、結果として回転伝達環720が光軸周りに回転する（オートフォーカス動作）。

#### 【0122】

また、不図示のマニュアル操作入力部からマニュアルフォーカス環724に光軸周りの回転力が与えられると、マニュアルフォーカス環724のマウント側端面724bがコロ722の径大部722aと加圧接触しているため、摩擦力によりコロ722が軸720f周囲に回転する。コロ722の径大部722aが軸720f周囲に回転すると、回転伝達環720が光軸周りに回転する。このとき超音波モータ725は、ロータ725cとステータ725bの摩擦保持力により回転しないようになっている（マニュアルフォーカス動作）。20

#### 【0123】

回転伝達環720には、フォーカスキーディスク728が2つ互いに対向する位置に取り付けられており、フォーカスキーディスク728がカム環715の先端に設けられた切り欠き部715bと嵌合している。従って、オートフォーカス動作或いはマニュアルフォーカス動作が行われて、回転伝達環720が光軸周りに回転させられると、その回転力がフォーカスキーディスク728を介してカム環715に伝達される。カム環が光軸周りに回転させられると、カムローラ717aと直進案内溝713aにより回転規制された後群鏡筒716が、カムローラ717bによってカム環715のカム溝715aに沿って進退する。これにより、フォーカスレンズ702が駆動され、フォーカス動作が行われる。30

#### 【0124】

ここで本発明の光学機器として、一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒について説明したが、コンパクトカメラ、電子スチルカメラ、カメラ付き携帯情報端末等、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。

粒子、粉体、液滴の搬送、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。

#### 【0125】

以下、本発明の振動装置の一つの例として、本発明の圧電素子を用いた塵埃除去装置について説明する。40

#### 【0126】

本発明に係る塵埃除去装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を振動板に配した振動体を有することを特徴とする。

#### 【0127】

図9(a)および図9(b)は本発明の塵埃除去装置の一実施態様を示す概略図である。塵埃除去装置310は板状の圧電素子330と振動板320より構成される。圧電素子330は、本発明の積層圧電素子であってもよい。振動板320の材質は限定されないが、塵埃除去装置310を光学デバイスに用いる場合には透光性材料や光反射性材料を振動50

板320として用いることができる。

**【0128】**

図10は図9における圧電素子330の構成を示す概略図である。図10(a)と(c)は圧電素子330の表裏面の構成、図10(b)は側面の構成を示している。圧電素子330は図9に示すように圧電材料331と第1の電極332と第2の電極333より構成され、第1の電極332と第2の電極333は圧電材料331の板面に対向して配置されている。

**【0129】**

図9と同様に圧電素子330は、本発明の積層圧電素子であっても良い。その場合、圧電材料331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332または第二の電極333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ことができる。

**【0130】**

図10(c)において圧電素子330の手前に出ている第1の電極332が設置された面を第1の電極面336、図10(a)において圧電素子330の手前に出ている第2の電極333が設置された面を第2の電極面337とする。

**【0131】**

ここで、本発明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10に示すように第1の電極332が第2の電極面337に回りこんでいても良い。

**【0132】**

圧電素子330と振動板320は、図9(a)(b)に示すように圧電素子330の第1の電極面336で振動板320の板面に固着される。そして圧電素子330の駆動により圧電素子330と振動板320との間に応力が発生し、振動板に面外振動を発生させる。本発明の塵埃除去装置310は、この振動板320の面外振動により振動板320の表面に付着した塵埃等の異物を除去する装置である。面外振動とは、振動板を光軸方向つまり振動板の厚さ方向に変位させる弾性振動を意味する。

**【0133】**

図11は本発明の塵埃除去装置310の振動原理を示す模式図である。上図は左右一対の圧電素子330に同位相の交番電界を印加して、振動板320に面外振動を発生させた状態を表している。左右一対の圧電素子330を構成する圧電材料の分極方向は圧電素子330の厚さ方向と同一であり、塵埃除去装置310は7次の振動モードで駆動している。

**【0134】**

下図は左右一対の圧電素子330に位相が180°反対である逆位相の交番電圧を印加して、振動板320に面外振動を発生させた状態を表している。塵埃除去装置310は6次の振動モードで駆動している。本発明の塵埃除去装置310は少なくとも2つの振動モードを使い分けることで振動板の表面に付着した塵埃を効果的に除去できる装置である。次に、本発明の撮像装置について説明する。本発明の撮像装置は、前記塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする。図12および図13は本発明の撮像装置の好適な実施形態の一例であるデジタル一眼レフカメラを示す図である。

**【0135】**

図12は、カメラ本体601を被写体側より見た正面側斜視図であって、撮影レンズユニットを外した状態を示す。図13は、本発明の塵埃除去装置と撮像ユニット400の周辺構造について説明するためのカメラ内部の概略構成を示す分解斜視図である。

**【0136】**

カメラ本体601内には、撮影レンズを通過した撮影光束が導かれるミラーボックス605が設けられており、ミラーボックス605内にメインミラー(ク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

10

20

30

40

50

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を取り得る。

### 【0137】

カメラ本体の骨格となる本体シャーシ300の被写体側には、被写体側から順にミラーボックス605、シャッタユニット200が配設される。また、本体シャーシ300の撮影者側には、撮像ユニット400が配設される。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の取り付け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。

### 【0138】

ここで、本発明の撮像装置として、デジタル一眼レフカメラについて説明したが、例えばミラーボックス605を備えていないミラーレス型のデジタル一眼カメラのような撮影レンズユニット交換式カメラであってもよい。また、撮影レンズユニット交換式のビデオカメラや、複写機、ファクシミリ、スキャナ等の各種の撮像装置もしくは撮像装置を備える電子電気機器のうち、特に光学部品の表面に付着する塵埃の除去が必要な機器にも適用することができる。

### 【0139】

次に、本発明の電子機器について説明する。本発明の電子機器は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を備えた圧電音響部品を配したことを特徴とする。圧電音響部品にはスピーカ、ブザー、マイク、表面弹性波(SAW)素子が含まれる。

### 【0140】

図14は本発明の電子機器の好適な実施形態の一例であるデジタルカメラの本体931の前方から見た全体斜視図である。本体931の前面には光学装置901、マイク914、ストロボ発光部909、補助光部916が配置されている。マイク914は本体内部に組み込まれているため、破線で示している。マイク914の前方には外部からの音を拾うための穴形状が設けられている。

### 【0141】

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

### 【0142】

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

### 【0143】

ここで、本発明の電子機器としてデジタルカメラについて説明したが、本発明の電子機器は、音声再生機器、音声録音機器、携帯電話、情報端末等各種の圧電音響部品を有する電子機器にも適用することができる。

前述したように本発明の圧電素子および積層圧電素子は、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器に好適に用いられる。

### 【0144】

本発明の圧電素子および積層圧電素子を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上のノズル密度、および吐出速度を有する液体吐出ヘッドを提供できる。

本発明の液体吐出ヘッドを用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の吐出速度および吐出精度を有する液体吐出装置を提供できる。

### 【0145】

本発明の圧電素子および積層圧電素子を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の駆動力、および耐久性を有する超音波モータを提供できる。

### 【0146】

10

20

30

40

50

本発明の超音波モータを用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の耐久性および動作精度を有する光学機器を提供できる。

#### 【0147】

本発明の圧電素子および積層圧電素子を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の振動能力、および耐久性を有する振動装置を提供できる。

#### 【0148】

本発明の振動装置を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の塵埃除去効率、および耐久性を有する塵埃除去装置を提供できる。

#### 【0149】

本発明の塵埃除去装置を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の塵埃除去機能を有する撮像装置を提供できる。 10

#### 【0150】

本発明の圧電素子または積層圧電素子を備えた圧電音響部品を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の発音性を有する電子機器を提供できる。

#### 【0151】

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】

#### 【0152】

以下に実施例を挙げて本発明の圧電材料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。 20

実施例および比較例で得られた圧電材料およびその中間体の加工と評価は下記のような手順で行った。

評価のための圧電材料は厚みが約 0.5 mm となるように研磨処理をした。アルキメデス法により圧電材料の密度を評価し、理論密度の 95 % 以上であれば十分に結晶化が進んでいると判断した。圧電材料の結晶相と格子定数はエックス線回折測定により評価した。

#### 【0153】

##### (比較例 1 ~ 3 )

Bi、K、Cu を含まない NN - BT よりなる比較用の金属酸化物材料を作製した。原料には、ニオブ酸ナトリウム (NaNbO<sub>3</sub>)、チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) の粉末を用いた。ニオブ酸ナトリウム粉末純度 99 % 以上のニオブ酸ナトリウム (NaNbO<sub>3</sub>)、チタン酸バリウム粉末は純度 99 % 以上のチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) を用いた。 30

目的組成 Na<sub>z</sub> Ba<sub>1-y</sub> Nb<sub>y</sub> Ti<sub>1-y</sub> O<sub>3</sub> (y = 0.85 (比較例 2)、0.88 (比較例 1)、0.90 (比較例 3)) になるように原料を秤量して混合した。混合した粉末を大気中 1000 から 1100 で空気中、2 から 5 時間かけて仮焼した。仮焼粉を粉碎し、バインダーを加えて造粒した。造粒粉を金型内に充填し、圧縮することで直径 17 mm、厚みが約 1 mm の成形体を作製した。得られた成形体を最大温度 1200 で空気中、2 から 6 時間焼成することにより焼結体を得た。得られた焼結体の表面を光学顕微鏡で観察し粒径を評価した所、粒径は、0.5 μm から 60 μm であった。 40

エックス線回折により、試料はほぼペロブスカイト構造単相であることが確認できた。焼結体の密度は理論密度の 95 % 以上であった。焼結体の組成を誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP) で評価したところ、ナトリウムは目的組成から約 1 % から 5 % 少なかつた。一方で、バリウム、ニオブおよびチタンは目的組成と同じであった。

#### 【0154】

##### (実施例 1 ~ 4 )

目的組成 (K<sub>v</sub> Bi<sub>w</sub> Ba<sub>1-v-w</sub>)<sub>1-y</sub> Na<sub>x</sub> (Nb<sub>y</sub> Ti<sub>1-y</sub>) O<sub>3</sub> (v = w = 0.05 (実施例 1)、0.10 (実施例 2)、0.20 (実施例 3)、0.30 (実施例 4)、x = 0.88、y = 0.88) になるようにニオブ酸ナトリウム (NaNbO<sub>3</sub>)、チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>)、チタン酸ビスマスカリウム ((Bi<sub>0.5</sub> 50

$(K_{0.5}TiO_3)$  の粉末と、目的組成  $(K_vBi_wBa_{1-v-w})_{1-y}Na_x(Nb_yTi_{1-y})O_3$  のペロブスカイト型金属酸化物 1 mol に対して 0.4 mol の Cu を秤量して混合した。

#### 【0155】

原料には、ニオブ酸ナトリウム ( $NaNbO_3$ )、チタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ )、チタン酸ビスマスカリウム ( $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ ) の粉末を用いた。ニオブ酸ナトリウム粉末純度 99% 以上のニオブ酸ナトリウム ( $NaNbO_3$ )、チタン酸バリウム粉末は純度 99% 以上のチタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ )、チタン酸ビスマスカリウム粉末は、純度 99% 以上のチタン酸ビスマスカリウム ( $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ )、Cu は純度 99.9% の酸化銅 ( $CuO(II)$ ) のを用いた。10

混合した粉末を大気中 900 から 1000 度空気中、2 から 5 時間かけて仮焼した。

仮焼粉を粉碎し、バインダーを加えて造粒した。造粒粉を金型内に充填し、圧縮することで直径 17 mm、厚みが約 1 mm の成形体を作製した。得られた成形体を最大温度 1100 度空気中、2 から 6 時間焼成することにより焼結体を得た。得られた焼結体の表面を光学顕微鏡で観察し粒径を評価した所、粒径は、0.5 μm から 50 μm であった。

焼結後の圧電材料についてエックス線回折を測定すると、試料はほぼペロブスカイト構造単相であることが確認できた。圧電材料の密度は理論密度の 95% 以上であった。圧電材料の組成を ICP で分析したところ、ナトリウムは目的組成から約 3% から 4% 少なかつた。一方で、カリウム、ビスマス、バリウム、ニオブ、チタンおよび銅は目的組成と同じであった。20

#### 【0156】

##### (実施例 5 ~ 8)

実施例 1 から 4 と同様の方法で試料を作製し、本発明の圧電材料とした。ただし  $v = w = 0.05$  (実施例 5)、 $0.10$  (実施例 6)、 $0.20$  (実施例 7)、 $0.30$  (実施例 8)、 $y = 0.85$ 、 $z = 0.85$  になるようにニオブ酸ナトリウム ( $NaNbO_3$ )、チタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ )、チタン酸ビスマスカリウム ( $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ )、酸化銅 ( $CuO(II)$ ) の粉末を秤量して混合した。焼結体は、成形体を最大温度 1100 度、空気中で 1 から 6 時間焼成することにより得た。得られた焼結体の表面を光学顕微鏡で観察し粒径を評価した所、粒径は、0.5 μm から 60 μm であった。30

焼結後の圧電材料についてエックス線回折を測定すると、試料はほぼペロブスカイト構造単相であることが確認できた。圧電材料の密度は理論密度の 95% 以上であった。圧電材料の組成を ICP で分析したところ、ナトリウムは目的組成から約 4% から 5% 少なかつた。一方で、カリウム、ビスマス、バリウム、ニオブ、チタンおよび銅は目的組成と同じであった。

#### 【0157】

##### (実施例 9 ~ 12)

実施例 1 から 8 と同様の方法で試料を作製し、本発明の圧電材料とした。ただし  $v = w = 0.05$  (実施例 9)、 $0.10$  (実施例 10)、 $0.20$  (実施例 11)、 $0.30$  (実施例 12)、 $y = 0.90$ 、 $z = 0.90$  になるようにニオブ酸ナトリウム ( $NaNbO_3$ )、チタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ )、チタン酸ビスマスカリウム ( $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ )、酸化銅 ( $CuO(II)$ ) の粉末を秤量して混合した。焼結体は、成形体を最大温度 1100 度、空気中で 1 から 6 時間焼成することにより得た。得られた焼結体の表面を光学顕微鏡で観察し粒径を評価した所、粒径は、0.5 μm から 50 μm であった。40

焼結後の圧電材料についてエックス線回折を測定すると、試料はほぼペロブスカイト構造単相であることが確認できた。圧電材料の密度は理論密度の 95% 以上であった。圧電材料の組成を ICP で分析したところ、ナトリウムは目的組成から約 1% から 2% 少なかつた。一方で、カリウム、ビスマス、バリウム、ニオブ、チタンおよび銅は目的組成と同じであった。50

## 【0158】

(比較例4～6)

実施例1から12と同様の方法で比較用の金属酸化物材料を作製した。ただし $v = w = 0.40$ 、 $y = z = 0.88$ （比較例4）、 $0.85$ （比較例5）、 $0.90$ （比較例6）になるように原料の粉末を秤量して混合した。焼結体は、成形体を最大温度1100℃、空气中で1から6時間焼成することにより得た。得られた焼結体の表面を光学顕微鏡で観察し粒径を評価した所、粒径は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から $5.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

## 【0159】

(比較例7)

実施例1から12と同様の方法で比較用の金属酸化物材料を作製した。ただし $v = w = 0.40$ 、 $y = z = 0.88$ 、になるように原料の粉末を秤量し、さらに目的組成( $K_v Bi_w Ba_{1-v-w})_{1-y} Na_x (Nb_y Ti_{1-y})O_3$ のペロブスカイト型金属酸化物1molに対して5molのCuを秤量して混合した。焼結体は、成形体を最大温度1150℃、空气中で1から6時間焼成することにより得た。得られた焼結体の密度は理論密度の93%より小さく、焼結が不十分なため絶縁抵抗も低く、分極処理を行えなかった。

## 【0160】

焼結後の圧電材料についてエックス線回折を測定すると、試料はほぼペロブスカイト構造単相であることが確認できた。圧電材料の密度は理論密度の93%以上であった。圧電材料の組成をICPで分析したところ、ナトリウムは目的組成から約1%から5%少なかった。一方で、カリウム、ビスマス、バリウム、ニオブ、チタンおよび銅は目的組成と同じであった。

## 【0161】

実施例1から12の圧電材料の表面を研磨し、該表面の有機物成分を除去するために400から1000℃で空气中1時間熱処理をした。その表面および裏面にDCスパッタリング法で金電極を形成して本発明の圧電素子とした。この圧電素子を $1.0\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ の短冊状に加工して、各種特性の評価を行った。

## 【0162】

比較例1から6の金属酸化物材料についても、実施例1から12と同様の加工を行って比較用の素子とした。この比較用の素子を用いて、各種特性の評価を行った。

抵抗率の測定には、未分極の素子を用いた。素子の2つの電極間に直流10Vのバイアスを印加し、20秒後のリーク電流値より抵抗率を求めた。この抵抗率が $1\text{ G}\cdot\text{cm}$ 以上、より好ましくは $100\text{ G}\cdot\text{cm}$ 以上であれば、圧電材料及び圧電素子の実用において十分な絶縁性を有している。

圧電性の評価に先立っては、試料に分極処理を施した。具体的には、試料をオイルバス中で100℃から150℃に加熱し、該試料に20kV/cmの電圧を30分間印加し、電圧を印加したままで室温まで冷却した。

## 【0163】

圧電材料の圧電定数( $d_{31}$ )、機械的品質係数( $Qm$ )は、前記短冊形状の圧電素子を用いて共振反共振法により評価した。キュリー温度は、比誘電率が極大となる温度を測定し、その温度をキュリー温度とした。

## 【0164】

表1に、実施例1から12の圧電材料より得た圧電素子および比較例1から6の金属酸化物材料より得た素子の仕込み時および焼成後の組成比率、抵抗率、キュリー温度、機械的品質係数( $Qm$ )、ヤング率( $Y_{11}$ )、圧電定数( $d_{31}$ )を示す。 $Ba$ 量については $x'$ が仕込み時の組成比、 $x$ が焼成後の組成比を表している。 $Nb$ 、 $K$ 、 $Bi$ の組成比率をあらわす、 $y$ 、 $v$ 、 $w$ および $Cu$ の添加量は仕込み時と焼成後で実質的な変化が無かった。

## 【0165】

【表1】

	$(K_xBi_wBa_{1-v-w})_{1-y}Na_x(Nb_yTi_{1-y})O_3$					Cu [mol%]	抵抗率 [GΩ·cm]	キュリー温度 [°C]	機械的品質係数 [-]	ヤング率 [GPa]	圧電定数[d31] [pC/N]
	x'	x	y	v	w						
比較例1	0.88	0.84	0.88	0	0	0	0.23	190	391	133	53.2
実施例1	0.88	0.85	0.88	0.05	0.05	0.40	7.1	195	584	138	47.5
実施例2	0.88	0.85	0.88	0.10	0.10	0.40	7.4	200	592	139	44.8
実施例3	0.88	0.84	0.88	0.20	0.20	0.40	5.1	205	523	137	40.1
実施例4	0.88	0.84	0.88	0.30	0.30	0.40	8.9	210	315	137	34.7
比較例4	0.88	0.85	0.88	0.40	0.40	0.40	10	165	211	135	24.2
比較例2	0.85	0.81	0.85	0	0	0	5.1	140	403	125	51.4
実施例5	0.85	0.81	0.85	0.05	0.05	0.40	5.3	145	606	131	46.3
実施例6	0.85	0.82	0.85	0.10	0.10	0.40	5.8	150	615	134	44.2
実施例7	0.85	0.82	0.85	0.20	0.20	0.40	6.5	155	550	133	39.6
実施例8	0.85	0.81	0.85	0.30	0.30	0.40	7.0	160	341	132	35.0
比較例5	0.85	0.81	0.85	0.40	0.40	0.40	8.2	120	243	130	23.1
比較例3	0.90	0.88	0.90	0	0	0	10	230	285	119	60.1
実施例9	0.90	0.88	0.90	0.05	0.05	0.40	160	235	465	125	54.7
実施例10	0.90	0.89	0.90	0.10	0.10	0.40	160	240	473	127	50.9
実施例11	0.90	0.88	0.90	0.20	0.20	0.40	160	245	408	125	44.9
実施例12	0.90	0.88	0.90	0.30	0.30	0.40	160	250	205	124	39.8
比較例6	0.90	0.89	0.90	0.40	0.40	0.40	170	200	113	122	25.8

## 【0166】

表1から、NN-BTにCuとチタン酸ビスマスカリウムを加えることで、キュリー温度、機械的品質係数及びヤング率が増加していることが分かる。ただし、比較例4から6のようにv = w = 0.40となると、キュリー温度と機械的品質係数が低くなりすぎて実用には適さない。また、比較例1と実施例1から4、比較例2と実施例5から8、比較例3と実施例9から12を比べると、NN-BTにCuとチタン酸ビスマスカリウムを加えることで、抵抗率も改善することが分かる。

また、比較例1から3の組成は、Cuを含まないため1200よりも低い温度で焼成しても充分な絶縁抵抗が得られず、分極処理が行えなかった。

## 【0167】

## (実施例13)

実施例2と同様に原料の粉末を湿式混合して脱水乾燥し、900から1000で仮焼して仮焼物を得た。この原料に有機バインダーを加えて混合した後、ドクターブレード法によりシート形成して厚み50μmのグリーンシートを得た。

上記グリーンシートに内部電極用の導電ペーストを印刷した。導電ペーストには、Ag 70% - Pd 30%合金を用いた。このように作製した導電ペーストを塗布したグリーンシートを9枚積層して、その積層体を1140で焼成して焼結体を得た。このようにして得られた焼結体を10mm×2.5mmの大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極（第一の電極と第二の電極）をAuスパッタにより形成し、図2(b)のような積層圧電素子を作製した。

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が圧電材料層と交互に形成されていた。

圧電性の評価に先立って試料に分極処理を施した。具体的には、試料をホットプレート上で100から150に加熱し、第一の電極と第二の電極間に20kV/cmの電圧を30分間印加し、電圧を印加したままで室温まで冷却した。

圧電性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、実施例4の圧電材料と同等の良好な圧電特性を得ることができた。

## 【0168】

## (比較例8)

比較例1と同様に原料の粉末を湿式混合して脱水乾燥し、1000から1100で仮焼して仮焼物を得た。この原料に有機バインダーを加えて混合した後、ドクターブレード法によりシート形成して厚み50μmのグリーンシートを得た。

上記グリーンシートに内部電極用の導電ペーストを印刷した。導電ペーストには、Ag 70% - Pd 30%合金を用いた。このように作製した導電ペーストを塗布したグリーン

シートを9枚積層して、その積層体を1280で焼成して焼結体を得た。このようにして得られた焼結体を実施例13と同様に加工して、図2(b)のような積層圧電素子を作製した。

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が高い焼結温度の影響で溶けており、圧電材料層にAg、Pdが拡散していた。また、素子の一対の外部電極間の抵抗率が $10^6 \cdot \text{cm}$ 以下と低かったために、圧電定数を測定できなかった。

#### 【0169】

##### (比較例9)

比較例8と同様にして厚み50μmのグリーンシートを得た。

10

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、Ag 95% - Pd 5%合金を用いた。このように作製した導電ペーストを塗布したグリーンシートを9枚積層して、その積層体を1300で焼成して焼結体を得た。このようにして得られた焼結体を実施例13と同様に加工して、図2(b)のような積層圧電素子を作製した。

得られた積層圧電素子の内部電極を観察したところ、内部電極は溶解し、島状に点在していた。よって、内部電極が導通していないので分極処理が行えなかった。そのため、圧電定数は測定できなかった。

#### 【0170】

##### (実施例14)

20

ニオブ酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム粉末を、Na、Nb、Ba、Zrが表1の実施例2記載の組成になるよう秤量した。秤量した原料粉末をポールミルで一晩混合した。これらの秤量粉に対して、3重量部となるPVBバインダーを加えて混合した。この混合粉を用いて、ドクターブレード法によりシート形成して厚み50μmのグリーンシートを得た。

上記グリーンシートに内部電極用の導電ペーストを印刷した。導電ペーストには、Niペーストを用いた。導電ペーストを塗布したグリーンシートを9枚積層して、その積層体を熱圧着した。

#### 【0171】

熱圧着した積層体を管状炉中で焼成した。焼成は300まで大気中で行い、脱バインダーを行った後、雰囲気を還元性雰囲気( $H_2 : N_2 = 2 : 98$ 、酸素濃度 $2 \times 10^{-6} Pa$ )に切り替え、1200で5時間保持した。降温過程においては、1000以下から酸素濃度を30Paに切り替えて室温まで冷却した。

30

#### 【0172】

このようにして得られた焼結体を $10\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ の大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極(第一の電極と第二の電極)をAuspattaにより形成し、図3(b)のような積層圧電素子を作製した。

#### 【0173】

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Niが圧電材料層と交互に形成されていた。得られた積層圧電素子を、150に保持したオイルバス中で2kV/mmの電界を30分間印加し、分極処理した。得られた積層圧電素子の圧電特性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、実施例2の圧電素子と同等の良好な圧電特性を得ることができた。

40

#### 【0174】

##### (実施例15)

実施例2の圧電素子を用いて、図3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随したインクの吐出が確認された。

#### 【0175】

##### (実施例16)

実施例15の液体吐出ヘッドを用いて、図4に示される液体吐出装置を作製した。入力

50

した電気信号に追随したインクの吐出が記録媒体上に確認された。

【0176】

(実施例17)

実施例2の圧電素子を用いて、図6(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が確認された。

【0177】

(実施例18)

実施例17の超音波モータを用いて、図7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。

【0178】

10

(実施例19)

実施例2の圧電素子を用いて、図9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。

【0179】

(実施例20)

実施例19の塵埃除去装置を用いて、図12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。

【0180】

(実施例21)

実施例13の積層圧電素子を用いて、図3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随したインクの吐出が確認された。

20

【0181】

(実施例22)

実施例21の液体吐出ヘッドを用いて、図4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随したインクの吐出が記録媒体上に確認された。

【0182】

(実施例23)

実施例13の積層圧電素子を用いて、図6(b)に示される超音波モータを作製した。交流電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【0183】

30

(実施例24)

実施例23の超音波モータを用いて、図7に示される光学機器を作製した。交流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。

【0184】

(実施例25)

実施例13の積層圧電素子を用いて、図9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、交流電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

【0185】

(実施例26)

実施例25の塵埃除去装置を用いて、図12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。

40

【0186】

(実施例27)

実施例13の積層圧電素子を用いて、図14に示される電子機器を作製した。交流電圧の印加に応じたスピーカ動作が確認された。

【産業上の利用可能性】

【0187】

本発明の圧電材料は、高い環境温度においても良好な圧電性を発現する。鉛を含まないために、環境に対する負荷が少ない。よって、本発明の非鉛圧電材料は、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

50

電子機器など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】

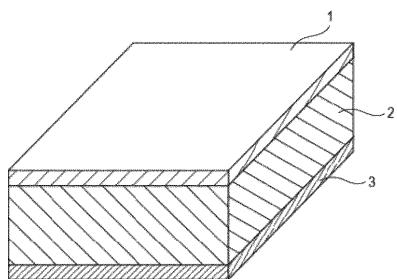
【0188】

1	第一の電極	
2	圧電材料部	
3	第二の電極	
101	圧電素子	10
102	個別液室	
103	振動板	
104	液室隔壁	
105	吐出口	
106	連通孔	
107	共通液室	
108	バッファ層	
1011	第一の電極	
1012	圧電材料	
1013	第二の電極	
201	振動子	
202	ロータ	20
203	出力軸	
204	振動子	
205	ロータ	
206	バネ	
2011	弾性体リング	
2012	圧電素子	
2013	有機系接着剤	
2041	金属弾性体	
2042	積層圧電素子	
310	塵埃除去装置	
330	圧電素子	30
320	振動板	
330	圧電素子	
331	圧電材料	
332	第1の電極	
333	第2の電極	
336	第1の電極面	
337	第2の電極面	
310	塵埃除去装置	
320	振動板	
330	圧電素子	40
51	第一の電極	
53	第二の電極	
54	圧電材料層	
55	内部電極	
501	第一の電極	
503	第二の電極	
504	圧電材料層	
505a	内部電極	
505b	内部電極	
506a	外部電極	50

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	
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)	10
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	
7 1 8	軸ビス	
7 1 9	ローラ	
7 2 0	回転伝達環	20
7 2 2	コロ	
7 2 4	マニュアルフォーカス環	
7 2 5	超音波モータ	
7 2 6	波ワッシャ	
7 2 7	ポールレース	
7 2 8	フォーカスキュー	
7 2 9	接合部材	
7 3 2	ワッシャ	
7 3 3	低摩擦シート	
8 8 1	液体吐出装置	30
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	
8 9 2	キャリッジ	
8 9 6	装置本体	
8 9 7	自動給送部	40
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	
9 1 6	補助光部	
9 3 1	本体	
9 3 2	ズームレバー	50

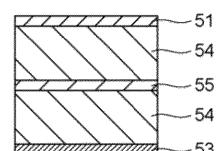
9 3 3 電源ボタン

【図1】

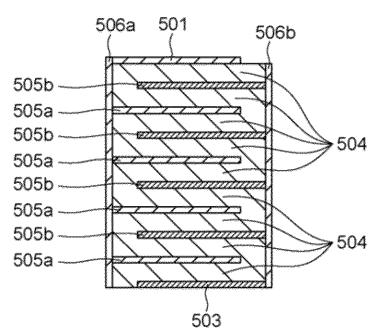


【図2】

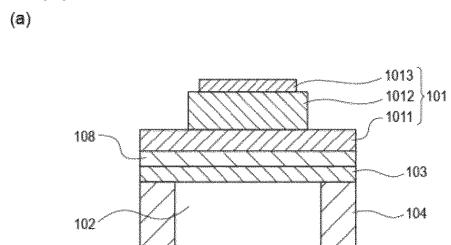
(a)



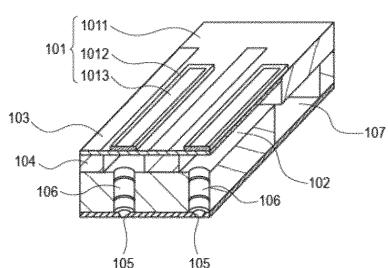
(b)



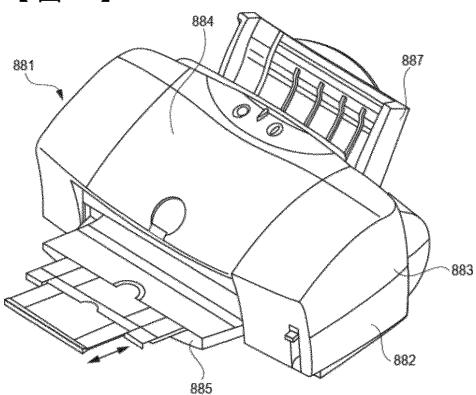
【 四 3 】



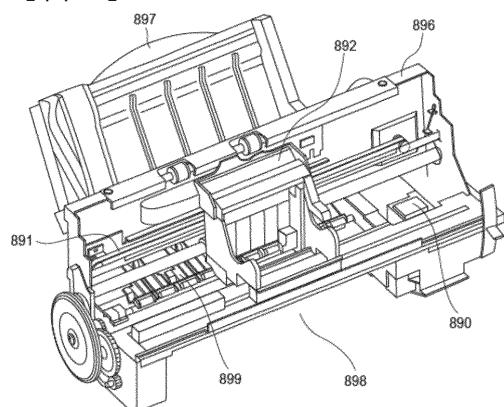
(b)



【 図 4 】

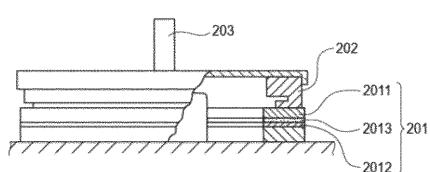


【図5】

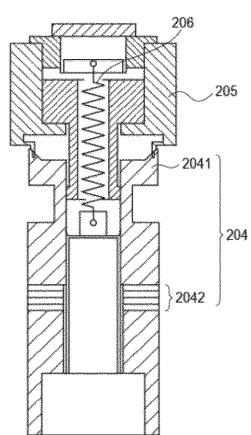


【 四 6 】

(a)

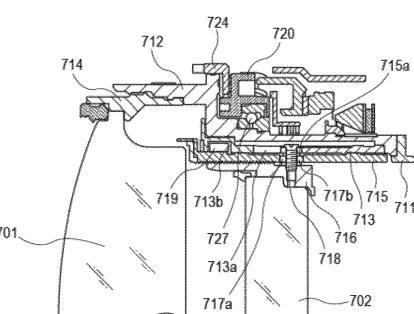


(b)

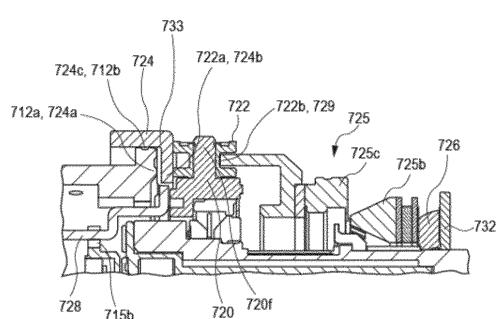


【 四 7 】

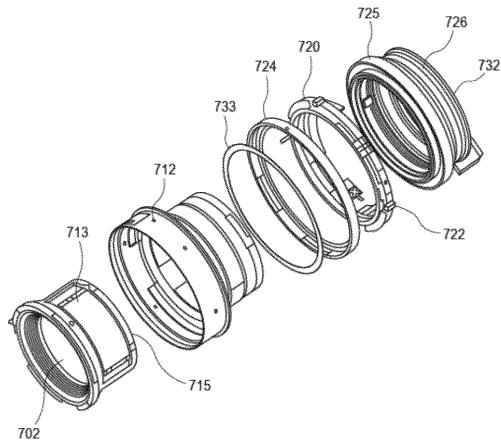
(a)



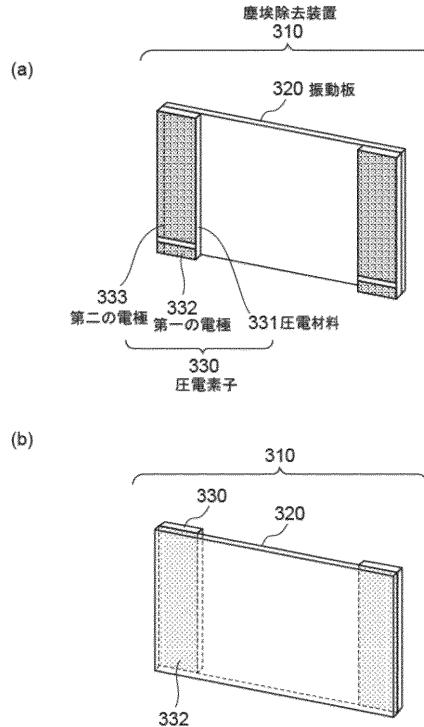
(b)



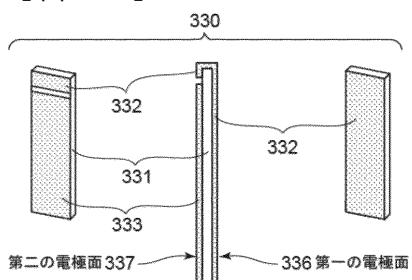
【図 8】



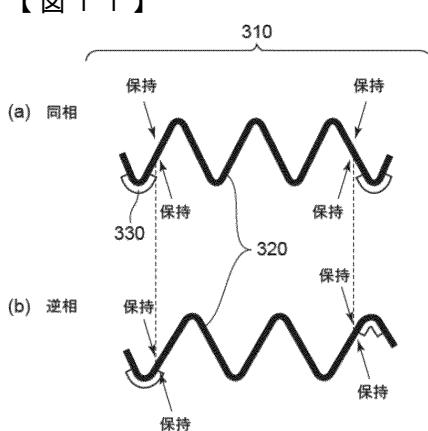
【図 9】



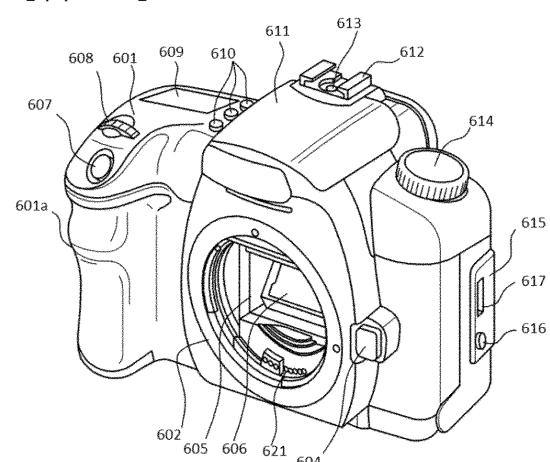
【図 10】



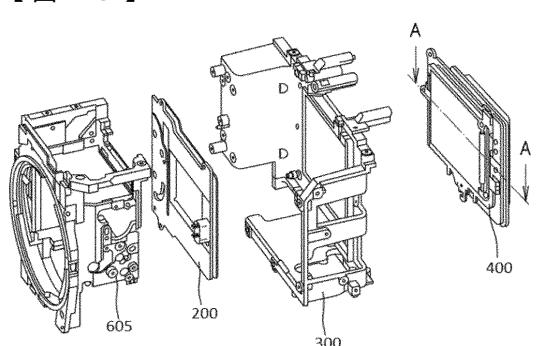
【図 11】



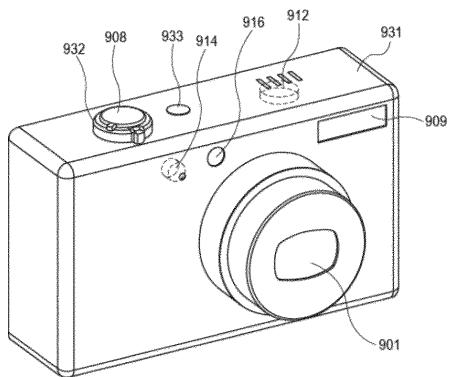
【図 12】



【図 13】



【図14】



---

 フロントページの続き

			F I
C 0 4 B	35/462	(2006.01)	C 0 4 B    35/462
B 4 1 J	2/14	(2006.01)	B 4 1 J    2/14    3 0 7
H 0 2 N	2/10	(2006.01)	H 0 2 N    2/10
H 0 2 N	2/16	(2006.01)	H 0 2 N    2/16
G 0 3 B	17/02	(2006.01)	G 0 3 B    17/02
G 0 2 B	7/04	(2006.01)	G 0 2 B    7/04              E
H 0 4 R	17/00	(2006.01)	H 0 4 R    17/00

(74)代理人 100106183

弁理士 吉澤 弘司

(74)代理人 100128668

弁理士 斎藤 正巳

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(74)代理人 100174230

弁理士 田中 尚文

(72)発明者 村上 俊介

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 渡邊 隆之

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 上田 未紀

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 熊田 伸弘

山梨県甲府市武田4丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内

審査官 今井 淳一

(56)参考文献 中国特許出願公開第102515762(CN,A)

特開2005-008516(JP,A)

特開2011-184289(JP,A)

特開2001-036990(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B    3 5 / 4 9 9

B 4 1 J    2 / 1 4

C 0 4 B    3 5 / 4 6 2

G 0 2 B    7 / 0 4

G 0 3 B    1 7 / 0 2

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

H 0 1 L    4 1 / 4 3

H 0 2 N    2 / 1 0

H 0 2 N    2 / 1 6

H 0 4 R    1 7 / 0 0