

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6362087号
(P6362087)

(45) 発行日 平成30年7月25日(2018.7.25)

(24) 登録日 平成30年7月6日(2018.7.6)

(51) Int.Cl.

F 1

HO1L 41/187	(2006.01)	HO1L 41/187
HO1L 41/083	(2006.01)	HO1L 41/083
HO1L 41/047	(2006.01)	HO1L 41/047
HO1L 41/09	(2006.01)	HO1L 41/09

請求項の数 24 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2014-109342 (P2014-109342)
(22) 出願日	平成26年5月27日 (2014.5.27)
(65) 公開番号	特開2015-35587 (P2015-35587A)
(43) 公開日	平成27年2月19日 (2015.2.19)
審査請求日	平成29年5月23日 (2017.5.23)
(31) 優先権主張番号	特願2013-146304 (P2013-146304)
(32) 優先日	平成25年7月12日 (2013.7.12)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(72) 発明者	田中 秀典 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】圧電材料、圧電素子、および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物と、

M_nと、L_iと、B_iを有する圧電材料であって、

前記金属酸化物100重量部に対して、

前記M_nの含有量が金属換算で0.04重量部以上0.36重量部以下、前記L_iの含有量が金属換算で0.0020重量部以上0.0280重量部以下、前記B_iの含有量が金属換算で0.084重量部以上0.850重量部以下であることを特徴とする圧電材料。 10(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Zr_ySn_z)O₃ (1) (式中、0.09
x 0.30、0.074 < y 0.085、0 z 0.02、0.986 a 1
.02)

【請求項2】

前記とが0.5 (·MB) / (·ML) 1 (MLはL_iの原子量、MBはB_iの原子量)の関係を有することを特徴とする請求項1に記載の圧電材料。

【請求項3】

前記一般式(1)において、y 0.075であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電材料。

【請求項 4】

前記圧電材料が M g を有しており、前記 M g の含有量が前記一般式 (1) で表されるペロブスカイト型金属酸化物 100 重量部に対して金属換算で 0.10 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 5】

前記圧電材料が S i または B の少なくとも一方を含み、前記 S i または B の含有量の総和が前記一般式 (1) で表されるペロブスカイト型金属酸化物 100 重量部に対して金属換算で 0.001 重量部以上 4.000 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 6】

前記一般式 (1) において $0.19 < 2.15 + 1.11 < 1$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 7】

前記一般式 (1) において $0.19 < 2.15 + 1.11 < 0.333$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 8】

前記一般式 (1) において、 $y + z (11x / 14) - 0.037$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 9】

前記一般式 (1) において、 $x 0.17$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 10】

前記圧電材料のキュリー温度が 102 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 11】

前記圧電材料の周波数 1 kHz における誘電正接が 0.006 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 12】

第一の電極、圧電材料部および第二の電極を有する圧電素子であって、前記圧電材料部を構成する圧電材料が請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の圧電材料であることを特徴とする圧電素子。

【請求項 13】

複数の圧電材料層と、電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料が請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の圧電材料よりなることを特徴とする積層圧電素子。

【請求項 14】

前記電極層が A g と P d を含み、前記 A g の含有重量 M 1 と前記 P d の含有重量 M 2 の重量比 M 1 / M 2 が 0.25 M 1 / M 2 4.0 であることを特徴とする請求項 13 に記載の積層圧電素子。

【請求項 15】

前記電極層が N i および C u 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 13 に記載の積層圧電素子。

【請求項 16】

請求項 12 に記載の圧電素子または請求項 13 乃至 15 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を有することを特徴とする液体吐出ヘッド。

【請求項 17】

被転写体の載置部と請求項 16 に記載の液体吐出ヘッドを備えたことを特徴とする液体吐出装置。

【請求項 18】

10

20

30

40

50

請求項 1 2 に記載の圧電素子または請求項 1 3 乃至 1 5 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有することを特徴とする超音波モータ。

【請求項 1 9】

駆動部に請求項 1 8 に記載の超音波モータを備えたことを特徴とする光学機器。

【請求項 2 0】

請求項 1 2 に記載の圧電素子または請求項 1 3 乃至 1 5 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 2 1】

請求項 2 0 に記載の振動装置を振動部に備えたことを特徴とする塵埃除去装置。 10

【請求項 2 2】

請求項 2 1 に記載の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを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 2 3】

請求項 1 2 に記載の圧電素子または請求項 1 3 乃至 1 5 のいずれか 1 項に記載の積層圧電素子を備えた圧電音響部品。

【請求項 2 4】

請求項 1 2 に記載の圧電素子または請求項 1 3 乃至 1 5 のいずれか 1 項に記載の積層圧電素子を備えた電子機器。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

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、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置、および電子機器に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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、廃棄された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ある。よって、圧電デバイスの非鉛化のために、非鉛圧電材料の研究開発が盛んに行われている。 30

【0 0 0 3】

圧電素子を家電などの製品で用いる場合、製品の動作温度範囲内で圧電性能が大きく変動しないことが求められる。圧電性能に関係するパラメータ、例えば電気機械結合係数、誘電率、ヤング率、圧電定数、機械的品質係数、共振周波数等が温度によって大きく変動（例えば 30 % 以上変動）すると、動作温度範囲内で安定した素子性能を得ることが困難となる。圧電材料が相転移する際、相転移温度で圧電性は極大となる。そのため相転移は圧電特性を変動させる最も大きな要因である。そのため、製品の動作温度範囲での圧電性能変化を小さくしたい場合、動作温度範囲内に相転移温度のない圧電材料が求められる。 40

。

【0 0 0 4】

圧電組成を超音波モータなどの共振デバイスで用いる場合、共振の鋭さを表す機械的品質係数が大きいことが求められる。機械的品質係数が低いと動作に必要な電力が高くなったり、圧電素子が発熱して駆動制御が困難になったりする。そのため機械的品質係数の高い圧電材料が求められる。

【0 0 0 5】

特許文献 1 では、 $\{ [(B a_{1-x_1} M 1_{x_1}) (T i_{1-x_2} Z r_{x_2})_{1-y_1} N 1_{y_1} O_3] \% [(B a_{1-y_2} C a_{y_2})_{1-x_2} M 2_{x_2}) (T i_{1-y_2} N 2_{y_2} O_3] \}$ ($M 1, N 1, M 2, N 2$ は添加元素) の擬二元系固溶体で表わされる非鉛圧

電材料を開示している。 $(Ba_{1-x_1}M_{1-x_1})(Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y_1}N_{1-y_1}O_3$ は菱面体晶であり、 $(Ba_{1-y}Ca_y)_{1-x_2}M_{2-x_2}(Ti_{1-y_2}N_{2-y_2})O_3$ は正方晶である。結晶系の異なる二成分を固溶させることで、菱面体晶と正方晶との間の相転移温度を室温付近に調整している。例えば $BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$ 50% $Ba_0.7Ca_0.3TiO_3$ の相転移温度は室温付近であり、20°での圧電定数 d_{33} は 584 pC/N であったことを開示している。一方で同材料の 70° での圧電定数 d_{33} は 368 pC/N であることを開示している。つまり、20° での d_{33} と比較し、温度が 40° 増加すると圧電定数 d_{33} が 37% も減少している。該発明の圧電材料は、圧電性が極大となる相転移が室温付近で起こるため、室温付近では優れた圧電性能を示すものの、温度によって圧電性能が著しく変動するという課題があった。上記材料では、端成分である $(Ba_{1-x_1}M_{1-x_1})(Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y_1}N_{1-y_1}O_3$ を菱面体晶とするために Zr 量 (x) が 0.1 よりも大きい。

【0006】

非特許文献 1 は、0.03 重量部の MnO と 0 から 0.3 重量部の $LiBiO_2$ を添加した $BaTiO_3$ を二段階焼結法で焼成して得られる非鉛圧電セラミックスを開示している。 $LiBiO_2$ を添加することで 0.03 重量部の MnO を添加した $BaTiO_3$ の抗電界は、 $LiBiO_2$ の添加量に対してほぼ線形に増加し、同様に d_{33} 、誘電率および誘電正接は低下する。 $LiBiO_2$ を 0.17 重量部添加した場合の圧電定数 d_{33} は 243 pC/N であり、抗電界は 0.3 kV/mm である。 $LiBiO_2$ を 0.3 重量部添加した場合の抗電界は 0.5 kV/mm である。しかし、発明者が鋭意検討を重ねた結果、該発明の圧電材料は 5° から -20° の範囲内に正方晶と斜方晶間の相転移温度が存在した。さらに室温での機械的品質係数が 500 未満と低いという課題があることがわかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2009-215111 号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献 1】Karaki, 15th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics Extended Abstract p. 40~41

30

【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、非鉛圧電セラミックスの圧電性能が圧電素子の動作温度範囲内で大きく変動し、さらに機械的品質係数が小さいという課題があった。

【0010】

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、鉛を含まず、動作温度範囲内での圧電定数の温度依存性が小さく、密度が高く、高機械的品質係数であって圧電定数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。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するための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と、 Mn と、 Li と、 Bi を有する圧電材料である。そして、前記金属酸化物 100 重量部に対して前記 Mn の含有量が金属換算で 0.04 重量部以上 0.36 重量部以下、前記 Li の含有量が金属換算で 0.0020 重量部より大きく 0.0280 重量部以下、前記 Bi の含有量が金属換算で 0.084 重量部以上 0.850 重量

50

部以下であることを特徴とする。

(B a₁ . x C a_x)_a (T i₁ . y - z Z r_y S n_z) O₃ (1) (式中、 0 . 0 9 x 0 . 3 0 、 0 . 0 7 4 < y 0 . 0 8 5 、 0 z 0 . 0 2 、 0 . 9 8 6 a 1 . 0 2) である。

【 0 0 1 2 】

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

【 0 0 1 3 】

本発明の積層圧電素子は、複数の圧電材料層と、内部電極を含む複数の電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層が上記の圧電材料よりなることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

本発明の液体吐出ヘッドは、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。

【 0 0 1 5 】

本発明の液体吐出装置は、被転写体の載置部と前記液体吐出ヘッドを備えることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

本発明の超音波モータは、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。

【 0 0 1 7 】

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。

【 0 0 1 8 】

本発明の振動装置は、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。

【 0 0 1 9 】

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。

【 0 0 2 0 】

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。

【 0 0 2 1 】

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の特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、鉛を含まず、圧電素子の動作温度範囲内での圧電性能の温度依存性が小さく、密度が高く、高機械的品質係数であって圧電性が良好な圧電材料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小さい。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 3 】

【 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。

【 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。

10

20

30

40

50

【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。

【図15】本発明の実施例1から54、70および比較例1から12、14から22の圧電材料の $z = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ の時の x 値と y 値の関係を示す相図である。点線の内部は請求項1の x 値と y 値の組成範囲を示している。

【発明を実施するための形態】

10

【0024】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0025】

本発明は、(Ba, Ca)(Ti, Zr, Sn)O₃を主成分とし、高密度、高機械的品質係数であって、動作温度範囲、例えば-20から45、での圧電定数の温度依存性が小さく、圧電性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、強誘電体としての特性を利用してメモリ、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。

【0026】

20

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を含む主成分と、Mnよりなる第1副成分と、Liよりなる第2副成分と、Biよりなる第3副成分とを有する圧電材料であって、前記Mnの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.04重量部以上0.36重量部以下、前記Liの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.0013重量部より大きく0.0280重量部以下、前記Biの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.042重量部以上0.850重量部以下である。

一般式(1) (Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Zr_ySn_z)O₃ (1)
(式中、0.09 < x < 0.30、0.074 < y < 0.085、0 < z < 0.02、
0.986 < a < 1.02)

【0027】

30

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、ペロブスカイト型構造(ペロブスカイト構造とも言う)を有する金属酸化物を指す。ペロブスカイト型構造を有する金属酸化物は一般にABO₃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。

【0028】

40

ここで、Mn、BiまたはLi等の副成分の「金属換算」による含有量とは、以下のものを示す。例えばMnを挙げるとまず、前記圧電材料から蛍光X線分析(XRF)、ICP発光分光分析、原子吸光分析などによりBa、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn、Bi、Liの各金属の含有量を測定する。その含有量から、前記一般式(1)で表わされる金属酸化物を構成する元素を酸化物換算し、その総重量を100としたときに対するMn重量との比によって求められた値を表す。

【0029】

本発明の圧電材料は、絶縁性の観点からペロブスカイト型金属酸化物を主相とする。ペロブスカイト型金属酸化物が主相であるかどうかは、例えば、エックス線回折において、ペロブスカイト型金属酸化物に由来する最大の回折強度が、不純物相に由来する最大の回折強度の100倍以上であるか否かで判断できる。ペロブスカイト型金属酸化物のみから構成されていると、絶縁性が最も高くなるため好ましい。「主相」とは、圧電材料の粉末

50

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

【0030】

前記一般式(1)で表わされる金属酸化物は、Aサイトに位置する金属元素がBa、Caであり、Bサイトに位置する金属元素がTi、ZrおよびSnであることを意味する。ただし、一部のBa、CaがBサイトに位置してもよい。同様に、一部のTiとZrがAサイトに位置してもよい。しかし、圧電特性が低下するという観点および合成条件が限定されるという観点で、SnがAサイトに位置することは好ましくない。

【0031】

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。

【0032】

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。

【0033】

前記一般式(1)において、Ca量xの範囲が0.09～0.30であり、Zr量yの範囲が0.074 < y < 0.085であり、Sn量zの範囲が0.02～0.02である。加えて、AサイトとBサイトのモル比aの範囲が0.986～1.02であることで、動作温度範囲で良好な圧電定数を得ることができる。

【0034】

一般式(1)において、Ca量xの範囲は0.09～0.30である。Ca量xが0.09未満の場合、正方晶から斜方晶への相転移温度(以後T_t)が-10よりも高くなり、その結果、動作温度範囲内での圧電定数の温度依存性が大きくなる。

【0035】

一方、xが0.30よりも大きくなると、1400以下での焼成温度ではCaの固溶が不十分となり、不純物相であるCaTiO₃が発生して圧電定数が低下する。また、より好ましい圧電定数を得るという観点においては、x=0.26が好ましく、更にx=0.17であるとより好ましい。

【0036】

Zr量yは0.074 < y < 0.085である。Zr量yが0.074より大きいと、良好な圧電定数が得られる。yが0.085よりも大きいと、キュリー温度(以後T_c)が100未満となる場合がある。良好な圧電特性を得て、T_cを100以上に設定するため、yの範囲は0.074 < y < 0.085である。

【0037】

Zr量が0.075以上であると、室温での誘電率を増加させて圧電特性を一層向上させることができる。よってZr量yの範囲はy=0.075であることが好ましい。さらに好ましい圧電性を得るという観点においてはy=0.076である。

【0038】

Sn量zは0.02～0.02であることが好ましい。SnによるTiの置換もZrによる置換と同様に室温での誘電率を増加させて圧電定数を増加させることができる。ZrとSnは圧電材料の誘電性を高める目的で加えている。しかし、TiをZrもしくはSnで置換すると圧電材料のT_tが高温化する。T_tが動作温度範囲内にあると、圧電定数の温度依存性が大きくなってしまい好ましくない。そのためZrやSnを加えてT_tが増加した分は、T_tを低温化する効果のあるCaを加えて相殺しなければならない。ところが、SnでTiを置換した方が、ZrでTiを置換するよりもT_tの増加が少ない

10

20

30

40

50

。 $BaTiO_3$ の Ti の 1 % を Zr で置換すると、 T_{tr} は約 12 % 増加する。一方で Ti を Sn で 1 % 置換すると T_{tr} は約 5 % 増加する。そのため、 Sn で Ti を置換した方が Ca 量を低減することができる。 $z > 0.02$ であると Zr 量によっては T_c が 100 °C 未満となるため好ましくない。

【0039】

Ba と Ca のモル数の和に対する Zr 、 Ti および Sn のモル数の和 $\{a = (Ba + Ca) / (Zr + Ti + Sn)\}$ との比である a の範囲は 0.986 $\leq a \leq 1.02$ である。 a が 0.986 未満の場合、焼成時に異常粒成長が発生する。さらに、平均粒径が 50 μm より大きくなり、材料の機械的強度が低下する。 a が 1.02 よりも大きい場合、高密度な圧電材料が得られない。圧電材料の密度が低いと、圧電性が低下する。本発明では、焼成が不十分な試料の密度は、焼成が十分な高密度試料よりも密度が 5 % 以上小さい。高密度で機械的強度の高い圧電材料を得るために、 a の範囲は 0.986 $\leq a \leq 1.02$ である。

【0040】

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 100 重量部に対して以下の副成分が含まれる。すなわち、第一の副成分として金属換算で 0.04 重量部以上 0.36 重量部以下の Mn が含まれる。前記範囲の Mn が含まれると機械的品質係数が増加する。しかし、 Mn の含有量が 0.04 重量部よりも小さいと、機械的品質係数を増加させる効果が得られない。一方で Mn の含有量が 0.36 重量部よりも大きいと圧電材料の絶縁抵抗が低下する。絶縁抵抗が低い時、インピーダンスアナライザを用いて、周波数が 1 kHz、電界強度が 10 V/cm の交流電界を印加して測定される室温での誘電正接が 0.01 を超える。もしくは抵抗率が 1 GΩ/cm 以下となる。

【0041】

本発明の圧電材料の周波数 1 kHz における誘電正接は 0.006 以下であることが好ましい。誘電正接が 0.006 以下であると、圧電材料を素子の駆動条件下で最大 500 V/cm の電界を印加した際でも、安定した動作を得ることが出来る。

【0042】

Mn は金属 Mn に限らず、 Mn 成分として圧電材料に含まれていれば良く、その含有の形態は問わない。例えば、B サイトに固溶していても良いし、粒界に含まれていてもかまわない。または、金属、イオン、酸化物、金属塩、錯体などの形態で Mn 成分が圧電材料に含まれていても良い。より好ましくは、絶縁性や焼結容易性という観点から Mn は存在することが好ましい。 Mn の価数は一般に 4+、2+、3+ を取ることができる。結晶中に伝導電子が存在する場合（例えば結晶中に酸素欠陥が存在する場合や、A サイトをドナー元素が占有した場合等）、 Mn の価数が 4+ から 3+ または 2+ などへと低くなることで伝導電子をトラップし、絶縁抵抗を向上させることができるからである。

【0043】

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

【0044】

加えた多数の Mn の価数が 2+ や 3+ であると、酸素空孔の導入だけではホールが補償しきれなくなり、絶縁抵抗が低下する。よって Mn の大部分は 4+ であることが好ましい。ただし、ごくわずかの Mn は 4+ よりも低い価数となり、アクセプタとしてペロブスカイト構造の B サイトを占有し、酸素空孔を形成してもかまわない。価数が 2+ あるいは 3+ である Mn と酸素空孔が欠陥双極子を形成し、圧電材料の機械的品質係数を向上させることができるからである。仮に 3 価の Bi が A サイトを占有すると、チャージバランスをとるために Mn は 4+ よりも低い価数を取り易くなる。

【0045】

非磁性（反磁性）材料中に微量に添加された Mn の価数は、磁化率の温度依存性の測定によって評価できる。磁化率は超伝導量子干渉素子（SQUID）や振動試料磁束計（V

10

20

30

40

50

S M) や磁気天秤により測定できる。測定で得られた磁化率 χ は一般的に式 2 で表わされるキュリーワイス則に従う。

(式 2) $\chi = C / (T - T_0)$ (C : キュリー定数、 T_0 : 常磁性キュリー温度)

【0046】

一般的に非磁性材料中に微量に添加された Mn は、価数が 2+ ではスピン $S = 5/2$ 、 3+ では $S = 2$ 、 4+ では $S = 3/2$ を示す。よって単位 Mn 量あたりに換算したキュリー定数 C が、各 Mn の価数でのスピン S 値に対応した値となる。よって、磁化率 χ の温度依存性からキュリー定数 C を導出することで試料中の Mn の平均的な価数を評価することができる。

【0047】

キュリー定数 C を評価するためにはできるだけ低温からの磁化率の温度依存性を測定することが望ましい。なぜなら、Mn 量が微量であるため、室温近傍などの比較的高温では磁化率の値も非常に小さくなり、測定が難しくなるからである。キュリー定数 C は、磁化率の逆数 $1/\chi$ を温度 T に対してプロットし直線近似した時の直線の傾きから導出することができる。

【0048】

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 100 重量部に対して、第二の副成分として金属換算で 0.0013 重量部より 0.0280 重量部以下の Li と、第三の副成分として金属換算で 0.042 重量部以上 0.850 重量部以下の Bi を含む。Li の含有量は 0.0280 重量部より多くなると、電気機械結合係数が低下する。Li の含有量は、0.0280 重量部以下であれば、圧電特性を損なうことなく、Li を含有しないときよりも低温で焼結を行うことが出来る。

【0049】

また、Bi の含有量が 0.042 重量部よりも少ないと、相転移温度を低温化し、機械的品質係数を向上させる効果が得られない。Bi の含有量が 0.850 重量部よりも多くなると、Bi を含まない場合と比較して電気機械結合係数が 3 割より多く低下する。さらに、前記 Li の含有量 x_{Li} が、前記 Bi の含有量 x_{Bi} が式 (1) の関係を有することが好ましい。

【0050】

式 (1) $0.5 (M_B / M_L) / (M_B / M_L) - 1$ (M_L は Li の原子量、 M_B は Bi の原子量) Li と Bi のモル比 $[(M_B / M_L) / (M_B / M_L)]$ が 0.5 未満であるとき、キュリー温度が低下する恐れがある。Li と Bi のモル比 $[(M_B / M_L) / (M_B / M_L)]$ が 1 よりも大きいとき、誘電正接が増加する恐れがある。Li と Bi が式 (1) の割合で共存すると、キュリー温度を低下させず、絶縁抵抗を低下させずに、 T_{t0} および T_{t1} を低下させ、機械的品質係数を向上させることができる。

【0051】

本発明の圧電材料において、Li と Bi は粒界にあってもかまわないし、(Ba, Ca) (Ti, Zr, Sn) O₃ のペロブスカイト型構造中に固溶していてもかまわない。

【0052】

Li と Bi が粒界に存在すると、粒子間の摩擦が低減され機械的品質係数が増加する。Li と Bi がペロブスカイト構造の (Ba, Ca) (Ti, Zr, Sn) O₃ に固溶すると、 T_{t0} 及び T_{t1} が低温化するので動作温度範囲内での圧電定数の温度依存性が小さくなり、さらに機械的品質係数を向上させることができる。

【0053】

Li と Bi が存在する場所は、例えば、エックス線回折、電子線回折、電子顕微鏡、ICP-MS 等で評価することができる。

【0054】

Li と Bi が B サイトに存在すると、Li と Bi のイオン半径が Ti や Zr よりも大きいため、ペロブスカイト構造の格子定数は増加する。

【0055】

10

20

30

40

50

L_iとB_iがAサイトに存在すると、高密度なセラミックスを焼成するのに最適なa値は低くなる。BaOとTiO₂の相図において、BaOとTiO₂がモル比で1:1になる組成からTiO₂リッチ側には高温で液相が存在する。そのためBaTiO₃セラミックスを焼成する際、TiO₂成分が化学量論比よりも多いと液相焼結により異常粒成長が起こる。一方でBaO成分が多いと焼結が進みにくく、セラミックスの密度が低下する。L_iとB_i成分がAサイトに存在することでAサイト成分が過剰となり、むしろセラミックスの焼結が進みにくくなることがある。その結果セラミックスの密度が低下する。このような場合、a値を下げる工夫をすることで焼成が進み、高密度試料が得られる。

【0056】

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、BaとCaの1mol%以下を2価の金属元素、例えばSrで置換しても構わない。同様にTi、ZrやSnの1mol%以下を4価の金属元素、例えばHfで置換しても構わない。

【0057】

焼結体の密度は例えばアルキメデス法で測定することができる。本発明では、焼結体の組成と格子定数から求められる理論密度(_{calc.})に対する測定密度(_{meas.})の割合、つまり相対密度(_{calc.}/_{meas.})が95%以上であると圧電材料として十分に高いと言える。

【0058】

キュリー温度T_cとは、その温度以上で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(正方晶相)と常誘電相(立方晶相)の相転移温度近傍で誘電率が極大となる温度をT_cとする。誘電率は、例えばインピーダンスアナライザを用いて周波数が1kHz、電界強度が10V/cmの交流電界を印加して測定される。

【0059】

本発明の圧電材料は低温から温度が上昇するにつれて、菱面体晶、斜方晶、正方晶、立方晶へと逐次相転移を起こす。本明細書で言及する相転移とは、専ら斜方晶から正方晶、もしくは正方晶から斜方晶への相転移を指す。相転移温度はキュリー温度同様の測定方法で評価でき、誘電率を試料温度で微分した値が最大となる温度を相転移温度とする。結晶系はエックス線回折、電子線回折、またはラマン散乱などで評価することができる。

【0060】

機械的品質係数を低下させる要因の一つはドメイン壁の振動である。一般にドメイン構造が複雑になるほどドメイン壁の密度が増加し、機械的品質係数が低下する。斜方晶もしくは正方晶ペロブスカイト構造の自発分極の結晶方位は、擬立方晶表記でそれぞれ<110>もしくは<100>である。つまり、自発分極の空間的自由度は、斜方晶構造よりも正方晶構造の方が低い。そのため正方晶構造の方が、ドメイン構造が単純になり、同一の組成であっても機械的品質係数が高くなる。よって本発明の圧電材料は動作温度範囲において、斜方晶構造よりも正方晶構造であることが好ましい。

【0061】

相転移温度付近では誘電率、電気機械結合係数が極大となり、ヤング率が極小となる。圧電定数はこれら三つのパラメータの関数であり、相転移温度付近で極大値もしくは変曲点を示す。そのため、仮に相転移がデバイスの動作温度範囲に存在すると、デバイスの性能が温度によって極端に変動したり、共振周波数が温度によって変動してデバイスの制御が困難になったりする。したがって、圧電性能の変動の最大の要因である相転移は動作温度範囲にはないことが望ましい。相転移温度が動作温度範囲から遠ざかるほど、動作温度範囲での圧電性能の温度依存性は低下し、好ましい。

【0062】

本発明の圧電材料は、Mgよりなる第4副成分を有しており、前記第4副成分の含有量が前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.10重量部以下(ただし0重量部を除く)であることが好ましい。

【0063】

10

20

30

40

50

Mgを0.10重量部より多く含有すると、機械的品質係数が600未満と小さくなる。機械的品質係数が小さいと、前記圧電材料を圧電素子にして共振デバイスとして駆動した際に、消費電力が増大してしまう。好ましい機械的品質係数は、800以上であり、より好ましくは1000以上である。より好ましい機械的品質係数を得るという観点において、Mgの含有量は0.05重量部以下であることが好ましい。

【0064】

MgはMg成分として圧電材料に含まれていれば良く、その含有の形態は金属Mgに限らない。例えば、ペロブスカイト構造のAサイトまたはBサイトに固溶していても良いし、粒界に含まれていてもかまわない。または、金属、イオン、酸化物、金属塩、錯体などの形態でMg成分が圧電材料に含まれていても良い。

10

【0065】

本発明の圧電材料は、SiまたはBの少なくとも一方を含む第5副成分を有することが好ましい。第5副成分の含有量は、前記一般式(1)で表される金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.001重量部以上4.000重量部以下であることが好ましい。第5副成分は本発明の圧電材料の焼成温度を低温化させる働きがある。圧電材料を積層圧電素子に用いる際、その製造工程において圧電材料は電極材料とともに焼結される。一般に電極材料の耐熱温度は圧電材料よりも低い。そのため圧電材料の焼成温度を低下できると、焼結に必要なエネルギーを低減し、さらに電極材料の選択肢が増えるという観点で好ましい。

【0066】

また、SiおよびBは前記圧電材料の粒界に偏析する。そのため、粒界を流れる漏れ電流が低減するので、抵抗率が高くなる。

20

【0067】

第5副成分の含有量が0.001重量部未満の場合、焼成温度を低下させる効果が得られない。第5副成分の含有量が4.000重量部よりも多く含有すると、誘電率が低下し、その結果、圧電性が低下する。第5副成分の含有量が0.001重量部以上で4.000重量部以下であるとき、圧電性の低下を30%未満に抑制し、かつ焼成温度を低下できる。特に0.05重量部以上であるときは、1250よりも低い焼成温度で高密度なセラミックスの焼成が可能となるので一層好ましい。さらに0.09重量部以上0.15重量部以下の時は、1200以下の焼成が可能となり、圧電性の低下も20%以下に抑制できるためさらに好ましい。

30

【0068】

本発明の圧電材料は、前記一般式(1)において $0.19 < 2.15 + 1.11 < 1$ の関係を満足することが好ましい。とがこの関係を満たさない場合と比較して、とがこの関係を満たす場合、圧電材料の機械的品質係数がより高くなる。

【0069】

また、より好ましい機械的品質係数を得るという観点においては、 $0.19 < 2.15 + 1.11 < 0.333$ であることが好ましい。

【0070】

本発明の圧電材料は、前記一般式(1)において、 $y + z (11x / 14) - 0.037$ の関係を満足することが好ましい。 x 、 y 及び z がこの関係を満たす場合、 T_t が-20よりも低くなり、動作温度範囲内での圧電定数の温度依存性が小さくなる。

40

【0071】

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

【0072】

本発明に係る圧電材料の製造方法は特に限定されない。

【0073】

50

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

【0074】

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、蔴酸バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウムなどが挙げられる。

【0075】

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

10

【0076】

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。

【0077】

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

11

【0078】

使用可能なSn化合物としては、酸化すず、すず酸バリウム、すず酸カルシウムなどが挙げられる。

20

【0079】

使用可能なMn化合物としては、炭酸マンガン、一酸化マンガン、二酸化マンガン、三酸化四マンガン、酢酸マンガンなどが挙げられる。

【0080】

使用可能なLi化合物としては、炭酸リチウム、ビスマス酸リチウムなどが挙げられる。

【0081】

使用可能なBi化合物としては、酸化ビスマス、ビスマス酸リチウムなどが挙げられる。

【0082】

30

また、本発明に係る前記圧電セラミックスのBaとCaのモル数の和に対するTi、Zr及びSnのモル数の和 $\{ a = (Ba + Ca) / (Zr + Ti + Sn) \}$ との比を示すaを調整するための原料は特に限定されない。Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物、Sn化合物のいずれでも効果は同じである。

【0083】

本発明に係る圧電セラミックスの原料粉を造粒する方法は特に限定されない。造粒する際に使用可能なバインダーの例としては、PVA(ポリビニルアルコール)、PVB(ポリビニルブチラール)、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。Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物、Sn化合物およびMn化合物を機械的に混合した混合粉を造粒してもよいし、これらの化合物を800～1300程度で仮焼した後に造粒してもよい。あるいは、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物、Sn化合物、Li化合物およびBi化合物を仮焼したのちにMn化合物をバインダーと同時に添加させてもよい。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。

40

【0084】

本発明に係る圧電セラミックスの成形体の作成方法は特に限定されない。成形体とは原料粉末、造粒粉、もしくはスラリーから作成される固形物である。成形体作成の手段としては、一軸加圧加工、冷間静水圧加工、温間静水圧加工、鋳込成形と押し出し成形などを用いることができる。

50

【0085】

本発明に係る圧電セラミックスの焼結方法は特に限定されない。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、H I P (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。

【0086】

前記焼結方法におけるセラミックスの焼結温度は特に限定されない。各化合物が反応し、充分に結晶成長する温度であることが好ましい。好ましい焼結温度としては、セラミックスの粒径を $3 \mu\text{m}$ から $30 \mu\text{m}$ の範囲にするという観点で、1100 以上 1550 以下であり、より好ましくは 1100 以上 1380 以下である。上記温度範囲において焼結した圧電セラミックスは良好な圧電性能を示す。
10

【0087】

焼結処理により得られる圧電セラミックスの特性を再現よく安定させるためには、焼結温度を上記範囲内で一定にして 2 時間以上 24 時間以下の焼結処理を行うとよい。

【0088】

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。

【0089】

前記圧電セラミックスを研磨加工した後に、1000 以上の温度で熱処理することが好ましい。機械的に研磨加工されると、圧電セラミックスの内部には残留応力が発生するが、1000 以上で熱処理することにより、残留応力が緩和し、圧電セラミックスの圧電特性がさらに良好になる。また、粒界部分に析出した炭酸バリウムなどの原料粉を除く効果もある。熱処理の時間は特に限定されないが、1 時間以上が好ましい。
20

【0090】

本発明の圧電材料の結晶粒径が $50 \mu\text{m}$ を越える場合、切断加工及び研磨加工時の材料強度が不十分である恐れがある。また粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 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、平均で $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である。より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下である。

【0091】

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。本発明においては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。
30

【0092】

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 200 nm 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは 300 nm 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。圧電材料の膜厚を 200 nm 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下とすることで圧電素子として十分な電気機械変換機能が得られるからである。
40

【0093】

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、最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。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・研磨された単結晶基板であることが好ましい。特定の結晶面で切断・研磨された単結晶基板を用いることと、その基板表面に設けられた圧電材料膜も同一方位に強く配向させることができる。

【0094】

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。

【0095】

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、圧電材料部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つて、前記圧電材料部2が本発明の圧電材料であることを特徴とする。

【0096】

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。

【0097】

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。

【0098】

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。

10

20

【0099】

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。

【0100】

前記圧電素子の分極方法は特に限定されない。分極処理は大気中で行ってもよいし、シリコーンオイル中で行ってもよい。分極をする際の温度は60から150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、600V/mmから2.0kV/mmが好ましい。

【0101】

前記圧電素子の圧電定数および電気機械品質係数は、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。

30

【0102】

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。

【0103】

(積層圧電素子)

本発明に係る積層圧電素子は、複数の圧電材料層と、内部電極を含む複数の電極とが交互に積層された積層圧電素子であつて、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。

40

【0104】

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つて、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。

【0105】

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

50

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が交互に積層され、その積層構造体を第一の電極501と第二の電極503で挟持した構成であり、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。

【0106】

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。

【0107】

内部電極55、505および外部電極506a、506b、第一の電極51、501および第二の電極53、503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。内部電極55、505および外部電極506a、506b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。

【0108】

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0.25 M1/M2 4.0であることが好ましい。前記重量比M1/M2が0.25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4.0よりも大きくなると、内部電極が島状になるために面内で不均一になるので望ましくない。より好ましくは0.3 M1/M2 3.0である。

【0109】

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もよい。

【0110】

(液体吐出ヘッド)

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。

【0111】

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。

【0112】

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

10

20

30

40

50

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。

【0113】

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。

【0114】

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。

10

【0115】

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し、星型や角型状、三角形状でもよい。

20

【0116】

(液体吐出装置)

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、被転写体の載置部と前記液体吐出ヘッドを備えたものである。

【0117】

30

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、被転写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。

【0118】

40

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。

【0119】

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。

50

【0120】

加えてユーザーは用途に応じて所望の被転写体を選択することができる。なお載置部としてのステージに載置された被転写体に対して液体吐出ヘッドが相対的に移動する構成をとっても良い。

【0121】

(超音波モータ)

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。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と一緒に設けられた出力軸203を有する。前記振動子201は、金属の弾性体リング2011、本発明の圧電素子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(エボキシ系、シアノアクリレート系など)で構成される。本発明の圧電素子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 $\pi/2$ の奇数倍異なる二相の交番電圧を印加すると、振動子201に屈曲進行波が発生し、振動子201の摺動面上の各点は橈円運動をする。この振動子201の摺動面にロータ202が圧接されると、ロータ202は振動子201から摩擦力を受け、屈曲進行波とは逆の方向へ回転する。不図示の被駆動体は、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。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。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はペアリングによって回転可能に支持されている。

【0122】

(光学機器)

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。

【0123】

図7は、本発明の光学機器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は本発明の光学機器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。

【0124】

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。

【0125】

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7

10

20

30

40

50

13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。

【0126】

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。10

【0127】

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。20

【0128】

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724b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。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。30

【0129】

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)。

【0130】

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周りに回転する。コロ722の径大部722aが軸720f周りに回転すると、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)。40

【0131】

回転伝達環720には、フォーカスキ-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-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50

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 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。

【0132】

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。

【0133】

(振動装置および塵埃除去装置)

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。

【0134】

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。

【0135】

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。

【0136】

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板 320 として用いることができる。

【0137】

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。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。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。

【0138】

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。

【0139】

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 の板面に固定される。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弹性振動を意味する。

【0140】

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。図11(a)は

10

20

30

40

50

左右一対の圧電素子 330 に同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。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。図 11 (b) 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。

【0141】

(撮像装置)

10

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。

【0142】

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。

【0143】

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（不図示）の方向へ導くために撮影光軸に対して 45° の角度に保持される状態と、撮像素子（不図示）の方向へ導くために撮影光束から退避した位置に保持される状態とを取り得る。

20

【0144】

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。

30

【0145】

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。

【0146】

(電子機器)

40

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。

【0147】

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。

【0148】

50

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。

【0149】

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

【0150】

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。

10

【0151】

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。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。

【0152】

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。

20

【0153】

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。

【0154】

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。

【0155】

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。

30

【0156】

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。

【0157】

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。

【0158】

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。

【0159】

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。

40

【実施例】

【0160】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例により限定されるものではない。

【0161】

以下に示す方法によって、セラミックス状の本発明の圧電材料を作製した。

【0162】

(実施例1から46、70及び比較例1から17)

原料粉末としては、平均粒径100nmのチタン酸バリウム(BaTiO₃、Ba/Ti)

50

$i = 0.9985$ ）、チタン酸カルシウム（ CaTiO_3 、 $\text{Ca}/\text{Ti} = 0.9978$ ）、ジルコン酸カルシウム（ CaZrO_3 、 $\text{Ca}/\text{Zr} = 0.999$ ）およびすず酸カルシウム（ CaSnO_3 、 $\text{Ca}/\text{Sn} = 1.0137$ ）と Ba と Ca のモル数の和に対する、 Ti 、 Zr 、及び Sn のモル数の和の比 a を調整するために薬酸バリウム等を用いた。これら主成分の原料粉末を、金属換算で表1に示すような比率になるよう秤量した。前記主成分の金属酸化物100重量部に対して、第1副成分の Mn 、第2副成分の Li および第3副成分の Bi の含有量が金属換算で表1に示すような比率となるように、三酸化四マンガン、炭酸リチウムおよび酸化ビスマスを秤量した。これらの秤量粉は、ポールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合した。得られた混合粉を造粒するために、混合粉の3重量部のPVAバインダーを、それぞれスプレードライヤー装置を用いて、混合粉表面に付着させた。なお、実施例31から34および実施例70には、 Mg 重量が金属換算でそれぞれ0.0049、0.0099、0.0499、0.0999および0.4999重量部になるよう酸化マグネシウムを混合した。
10

【0163】

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

【0164】

得られた成形体を電気炉に入れ、1320から1380の最高温度で5時間保持し、合計24時間かけて大気雰囲気で焼結し、本発明の圧電材料よりなるセラミックスを得た。
20

【0165】

そして、得られたセラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径と相対密度を評価した。結果、平均円相当径は10から50 μm 、比較例7以外の試料では相対密度は95%以上であった。なお、結晶粒の観察には、主に偏光顕微鏡を用いた。小さな結晶粒の粒径を特定する際には、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた。この観察結果より平均円相当径を算出した。また、相対密度は、エックス線回折から求めた格子定数と秤量組成から計算される理論密度、アルキメデス法による実測密度を用いて評価した。

【0166】

実施例16及び17の試料中の Mn の値数を評価した。SQUIDを用いて2~60Kでの磁化率の温度依存性を測定した。実施例16及び実施例17の磁化率の温度依存性から Mn の平均的な値数を求めたところ、それぞれ+3.8および3.9であった。その他の実施例の資料の値数も+4.0未満であった。
30

【0167】

Mn に対する Bi のモル比が増加するにつれて Mn の値数は低下する傾向にあった。同様な手法で、 Bi を含まない比較例17の Mn の磁化率を評価したところ+4.0であった。すなわち、本発明の圧電材料は第3副成分の Bi を含有することで、第1副成分の Mn の値数を低下させているので、 Mn のアクセプタとしての働きが助長される。その結果として、本発明の圧電材料の機械的品質係数は高くなる。

【0168】

次に、得られたセラミックスを厚さ0.5mmになるように研磨し、X線回折により結晶構造を解析した。その結果、比較例1を除いてペロブスカイト構造に相当するピークのみが観察された。
40

【0169】

次に、ICP発光分光分析により得られたセラミックスの組成を評価した。全ての圧電材料において、 Ba 、 Ca 、 Ti 、 Zr 、 Sn 、 Mn 、 Li および Bi は、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。また実施例1から30, 35から46および比較例1から12, 15から17は、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Sn}_z)\text{O}_3$ の化学式に換算した100重量部に対して、 Mg が0.0001重量部含有されていることが分かった。一方、実施例31から34においては、 Mg がそれぞれ0.0050、0
50

. 0 1 0 0 、 0 . 0 5 0 0 、 0 . 1 0 0 0 重量部、実施例 7 0 においては M g が 0 . 5 0 0 0 重量部含有されていることが分かった。

【 0 1 7 0 】

前記円盤状のセラミックスの表裏両面に D C スパッタリング法により厚さ 4 0 0 n m の金電極を形成した。なお、電極とセラミックスの間には、密着層として 3 0 n m のチタンを成膜した。この電極付きのセラミックスを切断加工し、1 0 m m × 2 . 5 m m × 0 . 5 m m の短冊状の本発明の圧電素子を作製した。得られた圧電素子を、ホットプレートの表面を 6 0 から 1 0 0 になるように設定し、前記ホットプレート上で 1 k V / m m の電界を 3 0 分間印加し、分極処理した。

【 0 1 7 1 】

以下では、本発明の圧電材料及び比較例に対応する圧電材料を有する圧電素子の静特性として、分極処理した圧電素子の圧電定数 d_{31} 及び機械的品質係数 Q_m を共振反共振法により評価した。 T_{0t} 、 T_{t0} および T_c は試料の温度を変化させながらインピーダンスアナライザ (Agilent Technologies 社製 4194 A) で静電容量を測定して計算した。同時に誘電正接の温度依存性もインピーダンスアナライザで測定した。試料の温度は一旦室温から - 1 0 0 まで冷却した後に 1 5 0 まで加熱した。 T_{t0} は、結晶系が正方晶から斜方晶に変化する温度であり、試料を冷却しながら誘電率を測定し、誘電率を試料温度で微分した値が最大となる温度と定義した。 T_{0t} は、結晶系が斜方晶から正方晶に変化する温度であり、試料を加熱しながら誘電率を測定し、誘電率を試料温度で微分した値が最大となる温度と定義した。 T_c は、強誘電相 (正方晶相) と常誘電相 (立方体晶相) の相転移温度近傍で誘電率が極大となる温度であり、試料を加熱しながら誘電率を測定し、誘電率の値が極大となる温度と定義した。

【 0 1 7 2 】

10

20

【表1】

	主成分						Mn 重量部	Li 重量部	Bi 重量部	焼成温度 (°C)
	Ba	Ca	Ti	Zr	Sn	a				
	1-x	x	1-y-z	y	z					
比較例1	0.680	0.320	0.915	0.085	0.000	0.9990	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例1	0.700	0.300	0.915	0.085	0.000	0.9994	0.120	0.0053	0.170	1360
実施例2	0.700	0.300	0.915	0.085	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例3	0.700	0.300	0.918	0.082	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例4	0.700	0.300	0.924	0.076	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例5	0.700	0.300	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例6	0.720	0.280	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例7	0.740	0.260	0.923	0.077	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例8	0.740	0.260	0.918	0.082	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例9	0.740	0.260	0.924	0.076	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例10	0.780	0.220	0.918	0.082	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例11	0.800	0.200	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例12	0.813	0.187	0.923	0.077	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
実施例13	0.813	0.187	0.901	0.079	0.020	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
比較例2	0.830	0.170	0.915	0.085	0.000	1.0031	0.180	0.0013	0.025	1340
実施例14	0.830	0.170	0.915	0.075	0.010	0.9971	0.180	0.0053	0.170	1340
実施例15	0.830	0.170	0.905	0.075	0.020	0.9971	0.180	0.0048	0.170	1340
実施例16	0.830	0.170	0.915	0.085	0.000	0.9971	0.180	0.0026	0.170	1340
比較例3	0.830	0.170	0.925	0.075	0.000	1.0031	0.360	0.0013	0.025	1340
実施例17	0.830	0.170	0.925	0.075	0.000	1.0042	0.360	0.0053	0.170	1340
比較例4	0.840	0.160	0.915	0.085	0.000	1.0031	0.180	0.0013	0.025	1340
実施例18	0.840	0.160	0.915	0.075	0.010	0.9971	0.180	0.0046	0.170	1340
実施例19	0.840	0.160	0.915	0.085	0.000	0.9971	0.180	0.0046	0.170	1340
比較例5	0.840	0.160	0.922	0.078	0.000	1.0100	0.360	0.0013	0.025	1340
実施例20	0.840	0.160	0.922	0.078	0.000	1.0042	0.360	0.0046	0.170	1340
実施例21	0.845	0.155	0.922	0.078	0.000	0.9994	0.240	0.0046	0.170	1340
実施例22	0.860	0.140	0.922	0.078	0.000	0.9955	0.160	0.0050	0.181	1320
比較例6	0.870	0.130	0.925	0.075	0.000	1.0055	0.240	0.0013	0.025	1320
比較例7	0.870	0.130	0.925	0.075	0.000	1.0210	0.240	0.0039	0.170	1320
比較例8	0.870	0.130	0.925	0.075	0.000	0.9850	0.240	0.0039	0.170	1320
実施例23	0.870	0.130	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0049	0.170	1350
比較例9	0.880	0.120	0.920	0.080	0.000	1.0055	0.240	0.0013	0.025	1320
実施例24	0.880	0.120	0.920	0.080	0.000	0.9994	0.240	0.0050	0.170	1320
実施例25	0.880	0.120	0.920	0.080	0.000	0.9994	0.240	0.0083	0.340	1320
比較例10	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	1.0055	0.240	0.0013	0.025	1320
実施例26	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0039	0.170	1350
実施例27	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0043	0.170	1320
実施例28	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0098	0.340	1320
実施例29	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	0.9969	0.240	0.0058	0.510	1320
比較例12	0.915	0.085	0.925	0.075	0.000	0.9998	0.240	0.0050	0.170	1320
実施例30	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.040	0.0120	0.850	1320
実施例31	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0026	0.094	1340
実施例32	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0024	0.094	1340
実施例33	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0028	0.094	1340
実施例34	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0023	0.094	1340
実施例35	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0026	0.094	1340
実施例36	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0048	0.189	1340
実施例37	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0080	0.239	1340
実施例38	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0063	0.189	1320
実施例39	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0026	0.189	1340
実施例40	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0098	0.189	1380
実施例41	0.860	0.140	0.915	0.085	0.000	1.0004	0.160	0.0130	0.539	1380
実施例42	0.860	0.140	0.920	0.080	0.000	1.0004	0.140	0.0046	0.189	1340
実施例43	0.860	0.140	0.920	0.080	0.000	1.0004	0.140	0.0074	0.289	1340
実施例44	0.860	0.140	0.920	0.080	0.000	1.0004	0.140	0.0100	0.339	1340
実施例45	0.830	0.170	0.925	0.075	0.000	0.9998	0.140	0.0046	0.189	1380
実施例46	0.830	0.170	0.915	0.085	0.000	1.0010	0.120	0.0049	0.189	1300
比較例14	0.830	0.170	0.905	0.095	0.000	1.0010	0.120	0.0048	0.189	1300
比較例15	0.830	0.170	0.888	0.082	0.030	1.0010	0.120	0.0064	0.189	1300
比較例16	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000	1.0000	0.023	0.0048	0.188	1320
比較例17	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000	1.0000	0.023	0.0000	0.000	1320

10

20

30

40

【0173】

表2には、表1記載の実施例、比較例の室温での圧電定数 d_{31} 、機械的品質係数、誘電正接、 T_c 、 T_{to} 、 T_{ot} をまとめた。

【0174】

【表2】

	圧電定数d31(pm/V)	機械的品質係数(—)	誘電正接(—)	Tc(°C)	Tto(°C)	Tot(°C)
比較例1	63	540	0.004	102	-37	-30
実施例1	112	810	0.003	102	-45	-37
実施例2	103	870	0.001	102	-33	-26
実施例3	102	880	0.002	103	-37	-32
実施例4	100	890	0.005	106	-44	-39
実施例5	99	890	0.006	106	-45	-39
実施例6	97	910	0.002	106	-37	-28
実施例7	96	910	0.003	105	-35	-29
実施例8	101	920	0.005	103	-29	-23
実施例9	95	920	0.002	106	-36	-30
実施例10	109	870	0.001	103	-21	-19
実施例11	106	870	0.003	106	-25	-20
実施例12	112	860	0.002	105	-23	-19
実施例13	114	840	0.005	104	-22	-18
比較例2	88	600	0.002	102	-28	-20
実施例14	93	810	0.001	106	-35	-28
実施例15	91	810	0.002	106	-33	-23
実施例16	90	800	0.004	102	-34	-24
比較例3	86	610	0.001	106	-22	-19
実施例17	93	990	0.002	106	-21	-18
比較例4	87	680	0.005	102	-26	-20
実施例18	97	830	0.006	106	-24	-18
実施例19	106	830	0.001	102	-23	-19
比較例5	88	620	0.003	105	-26	-21
実施例20	94	1010	0.005	105	-22	-18
実施例21	93	900	0.002	105	-23	-19
実施例22	89	860	0.004	105	-32	-23
比較例6	85	690	0.003	106	-25	-20
比較例7	72	950	0.001	106	-21	-18
比較例8	68	950	0.002	106	-21	-18
実施例23	85	970	0.005	106	-23	-18
比較例9	88	580	0.003	104	-18	-14
実施例24	98	970	0.001	104	-24	-20
実施例25	90	1130	0.002	104	-28	-22
比較例10	87	640	0.001	106	-16	-10
実施例26	96	990	0.005	106	-27	-21
実施例27	96	990	0.003	106	-27	-21
実施例28	90	1160	0.001	106	-30	-21
実施例29	85	1200	0.002	106	-33	-23
比較例12	84	1040	0.003	106	-10	0
実施例30	98	1240	0.004	106	-37	-30
実施例31	97	870	0.003	106	-30	-22
実施例32	98	860	0.001	106	-31	-23
実施例33	99	870	0.002	106	-30	-24
実施例34	100	840	0.005	106	-32	-26
実施例70	89	740	0.003	106	-29	-23
実施例35	97	850	0.001	106	-29	-22
実施例36	96	870	0.002	106	-32	-24
実施例37	95	920	0.001	106	-34	-28
実施例38	94	870	0.002	106	-32	-24
実施例39	93	850	0.002	102	-33	-25
実施例40	96	840	0.006	106	-33	-25
実施例41	90	1200	0.002	106	-40	-32
実施例42	104	850	0.004	104	-30	-20
実施例43	98	950	0.003	104	-34	-26
実施例44	96	1000	0.005	104	-36	-28
実施例45	92	1120	0.003	106	-39	-30
実施例46	110	970	0.001	104	-38	-32
比較例14	85	770	0.002	98	-10	-4
比較例15	83	760	0.004	97	-19	-13
比較例16	55	220	0.015	123	-16	0
比較例17	74	280	0.020	127	-4	16

【0175】

比較例1はCa量xが0.320と大きい。エックス線回折を測定したところCaTiO₃相が検出された。Ca量が0.300であり、Ti、Zr、Bi量が比較例1と同量である実施例3と比較して圧電定数d₃₁が39pm/V低かった。

【0176】

比較例12はCa量xが0.085と小さい。T_{to}は-10、T_{ot}は0と高かった。

【0177】

比較例14はZr量yが0.095と大きい。そのため、T_cは98と低く、T_{to}は-10、T_{ot}は-4と高かった。それに対して、同じCa量である実施例46(

10

20

30

40

50

$y = 0.085$) では、 T_c は 104 、 T_{t_0} は -38 、 $T_{0,t}$ は -32 であった。

【 0178 】

比較例 8 は a が 0.985 と小さいため粒径が 80 μm と粗大化した。

【 0179 】

実施例 14 は T_i の一部を Zr と Sn で置換している。同じ T_i 量である比較例 2 ($y = 0.075$ 、 $z = 0.000$) と比較して Qm は 210 高く、 T_{t_0} は 7 、 $T_{0,t}$ は 8 低かった。

【 0180 】

比較例 15 は Sn 量 z が 0.03 と大きい。 Sn 量 z が多すぎるため、 T_c が 97 と 10 低かった。

【 0181 】

Mg 量が 0.005 から 0.1000 重量部である実施例 31 から 34 は Mg 量が 0.1000 重量部を超える実施例 70 と比較して、機械的品質係数が 100 以上高かった。

【 0182 】

さらに、比較例 16 と 17 は機械品質係数が 300 未満と著しく低かった。

【 0183 】

比較例 2 と実施例 16 、比較例 3 と実施例 17 、比較例 4 と実施例 19 、比較例 5 と実施例 20 、比較例 6 と実施例 23 をそれぞれ比較すると Bi 量が増える事で圧電定数がわずかに減少し、機械的品質係数が大幅に増加する事がわかった。

20

【 0184 】

実施例 38 は Li 含有量 (0.0063) を Li の原子量 ML (6.94) で割ったモル数は、 Bi 成分の Bi 含有量 (0.189) を Bi の原子量 MB (208.98) で割ったモル数とほぼ同数であり、 Li 含有量 (0.0026) を Li の原子量 ML (6.94) で割ったモル数が、 Bi 成分の Bi 含有量 (0.189) を Bi の原子量 MB (208.98) で割ったモル数の半分未満である実施例 39 と比較してキュリー温度が 4 高かった。

【 0185 】

実施例 38 は Li 含有量 (0.0063) を Li の原子量 ML (6.94) で割ったモル数は、 Bi 成分の Bi 含有量 (0.189) を Bi の原子量 MB (208.98) で割ったモル数とほぼ同数であり、 Li 含有量 (0.0098) を Li の原子量 ML (6.94) で割ったモル数が、 Bi 成分の Bi 含有量 (0.189) を Bi の原子量 MB (208.98) で割ったモル数より大きい実施例 40 と比較して室温での誘電正接は低かった。

30

【 0186 】

また、比較例 6 、 9 、 10 及び実施例 23 、 24 、 25 、 26 、 28 、 29 の相転移温度に着目すると、 Bi 成分を加えることで、圧電材料の T_c を低下させずに T_{t_0} および $T_{0,t}$ が低下している事がわかった。

【 0187 】

次に圧電素子の耐久性を確認するため、表 1 記載の実施例及び比較例の試料を恒温槽に入れ温度サイクル試験を実施した。温度サイクルは 25 - 20 50 25 を 1 サイクルとし、 100 サイクル繰り返した。サイクル試験前後の圧電定数 $d_{3,1}$ を比較した。 T_{t_0} が -20 以下の試料 (実施例 23 、 24 、 25 、 26 、 28 、 29) では圧電定数 $d_{3,1}$ の変化率が 5 % 以下であったのに対し、 T_{t_0} が -20 よりも高い比較例 9 、 10 では圧電定数 $d_{3,1}$ が 5 % より多く低下した。比較例 6 は T_{t_0} が -20 以下であり、サイクル試験後の圧電定数 $d_{3,1}$ の変化率は 5 % 以内であったが、室温での機械的品質係数が実施例 23 よりも 310 低かった。

40

【 0188 】

また、その他の T_{t_0} が -20 以下の実施例の圧電素子においてもサイクル試験で圧電定数 $d_{3,1}$ の変化率は 5 % 以内であった。

50

【0189】

T_{t_0} が -20 よりも高い試料は、温度サイクル試験中に正方晶と斜方晶の相転移を繰り返している。自発分極方向の異なる結晶系の間を何度も相転移することで脱分極が促進され、 T_{t_0} が -20 よりも高い試料では圧電定数 d_{31} がより多く低下したと考えられる。すなわち、 T_{t_0} が -20 よりも高い圧電セラミックスは、素子としての耐久性が低いといえる。

【0190】

(実施例47から54、及び比較例18から22)

原料粉末として、平均粒径 100 nm のチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸カルシウム、炭酸リチウム、酸化ビスマス、及び三酸化四マンガン、SiとBを含むガラス助剤 (SiO₂を30～50重量%、B₂O₃を21.1重量%含む) を用いた。これらの原料粉末を表5に示した比率になるよう秤量した。その後、表1記載の試料と同様な手法で成形体を作成した。得られた成形体を電気炉に入れ、 1200 で5時間保持し、合計24時間かけて大気雰囲気で焼結した。その後、表1記載の試料と同様の加工と評価を行った。

【0191】

【表3】

	主成分						第1副成分	第2副成分	第3副成分	第5副成分	焼成温度 (°C)
	Ba	Ca	Ti	Zr	Sn						
	1-x	x	1-y-z	y	z	a	重量部	重量部	重量部	重量部	
比較例18	0.870	0.130	0.925	0.075	0	1.0079	0.300	0.0013	0.025	0.100	1200
実施例47	0.870	0.130	0.925	0.075	0	1.0019	0.300	0.0020	0.084	0.100	1200
実施例48	0.870	0.130	0.925	0.075	0	1.0019	0.300	0.0060	0.170	0.100	1200
比較例19	0.870	0.130	0.925	0.075	0	0.9900	0.000	0.0048	0.170	0.100	1200
比較例20	0.870	0.130	0.925	0.075	0	1.0060	0.400	0.0050	0.170	0.100	1200
実施例49	0.870	0.130	0.925	0.075	0	1.0019	0.300	0.0080	0.250	0.100	1200
実施例50	0.870	0.130	0.925	0.075	0	0.9968	0.300	0.0200	0.840	0.100	1200
比較例21	0.870	0.130	0.925	0.075	0	0.9968	0.300	0.0280	1.690	0.100	1200
実施例51	0.880	0.120	0.915	0.085	0	1.0019	0.300	0.0080	0.250	0.100	1200
実施例52	0.890	0.110	0.925	0.075	0	1.0019	0.300	0.0079	0.250	0.100	1200
実施例53	0.900	0.100	0.925	0.075	0	1.0019	0.300	0.0070	0.250	0.100	1200
実施例54	0.910	0.090	0.915	0.085	0	1.0019	0.300	0.0068	0.250	0.100	1200
比較例22	0.910	0.090	0.915	0.085	0	1.0019	0.300	0.0480	0.250	0.100	1200

【0192】

表4には表3記載の実施例及び比較例の室温で測定された電気機械結合係数 k_{31} 、ヤング率 Y_{11} 、圧電定数 d_{31} 、機械的品質係数 Q_m 、比誘電率 ϵ_r 、誘電正接、 T_{t_0} 、 $T_{o,t}$ 、 T_c をまとめた。

【0193】

【表4】

	Li	Bi	電気機械結合係数 $k_{31} (-)$	ヤング率 Y_{11} (GPa)	圧電定数 d_{31} (pm/V)	機械的品質係数 $Q_m (-)$	比誘電率 $\epsilon_r (-)$	誘電正接 $(-)$	T_{t_0} (°C)	$T_{o,t}$ (°C)	T_c (°C)
	重量部	重量部									
比較例18	0.0036	0.025	0.238	121	81	569	1347	0.004	-30	-26	106
実施例47	0.0046	0.084	0.241	118	88	646	1295	0.004	-34	-30	104
実施例48	0.0023	0.170	0.238	122	86	320	1270	0.005	-38	-33	106
比較例19	0.0026	0.170	0.236	123	82	620	1264	0.003	-38	-34	102
比較例20	0.0058	0.170	0.233	121	80	703	1250	0.014	-38	-36	104
実施例49	0.0100	0.250	0.237	122	88	800	1230	0.003	-41	-34	106
実施例50	0.0130	0.240	0.238	118	83	1010	1150	0.004	-43	-39	108
比較例21	0.0079	1.690	0.173	123	63	1000	1080	0.002	<-100	<-100	104
実施例51	0.0086	0.250	0.235	126	92	809	1198	0.001	-45	-35	102
実施例52	0.0095	0.250	0.217	131	76	853	1101	0.004	-50	-40	102
実施例53	0.0160	0.250	0.221	134	72	944	1037	0.005	-60	-50	103
実施例54	0.0086	0.250	0.231	144	77	870	876	0.003	-55	-45	106
比較例22	0.0480	0.250	0.152	132	43	760	300	0.001	-56	-48	104

10

20

30

40

50

【0194】

比較例19はMnを含まず、実施例48と比較して機械的品質係数Qmが200低かった。

【0195】

比較例20はMnを0.36重量部よりも多く含み誘電正接が0.01を越え、実施例48の誘電正接0.005よりも高かった。

【0196】

比較例18はBi成分の添加量が0.042重量部未満であり機械的品質係数が569と低かった。

【0197】

比較例21のBi成分の添加量は0.850重量部より大きく、実施例50と比較して圧電定数d₃₁が20pm/V低かった。

【0198】

比較例22のLi成分の添加量は0.0280重量部より大きく、電気機械結合係数k₃₁が実施例54の66%未満と低かった。

【0199】

(実施例55)

チタン酸バリウム(BaTiO₃)、チタン酸カルシウム(CaTiO₃)、ジルコン酸カルシウム(CaZrO₃)、炭酸リチウム(Li₂CO₃)、酸化ビスマス(Bi₂O₃)、三酸化四マンガン(Mn₃O₄)、SiとBを含むガラス助剤(SiO₂を30~50重量%、B₂O₃を21.1重量%含む)を、表3の実施例48記載の組成になるよう秤量した。秤量した原料粉末を混合し、ボールミルで一晩混合して混合粉を得た。

【0200】

得られた混合粉にPVbを加えて混合した後、ドクターブレード法によりシート形成して厚み50μmのグリーンシートを得た。

【0201】

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 60% - Pd 40%合金ペーストを用いた。導電ペーストを塗布したグリーンシートを9枚積層して、その積層体を1200の条件で5時間焼成して焼結体を得た。前記焼結体を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。

【0202】

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

【0203】

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、試料をオイルバス中で100に加熱し、第一の電極と第二の電極間に1kV/mm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。

【0204】

得られた積層圧電素子の圧電性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、実施例48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。

【0205】

(実施例56)

実施例55と同様の手法で混合粉を作成した。得られた混合粉をロータリーキルンで回転させながら1000で大気中3時間仮焼を行い、仮焼粉を得た。ボールミルを用いて、得られた仮焼粉を解碎した。得られた解碎粉にPVbを加えて混合した後、ドクターブレード法によりシート形成して厚み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。

10

20

30

40

50

【0206】

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 2×10^{-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 30 Pa に切り替えて室温まで冷却した。

【0207】

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 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。

【0208】

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、100 に保持したオイルバス中で 1 kV/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 48 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。

【0209】

(実施例 57)

実施例 20 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。

【0210】

(実施例 58)

実施例 57 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。

【0211】

(実施例 59)

実施例 20 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。

【0212】

(実施例 60)

実施例 59 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。

【0213】

(実施例 61)

実施例 20 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。

【0214】

(実施例 62)

実施例 61 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。

【0215】

(実施例 63)

実施例 55 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。

【0216】

(実施例 64)

実施例 63 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。

【0217】

(実施例 65)

実施例 55 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。

10

20

30

40

50

交番電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【0218】

(実施例66)

実施例65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。

【0219】

(実施例67)

実施例55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。

【0220】

(実施例68)

実施例67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。

【0221】

(実施例69)

実施例55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。交番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】

【0222】

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。また、鉛を含まないために、環境に対する負荷が少ない。よって、本発明の圧電材料は、液体吐出ヘッド、超音波モータ、塵埃除去装置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】

【0223】

1 第一の電極

2 圧電材料部

3 第二の電極

101 圧電素子

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 パッファ層

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

203 出力軸

204 振動子

205 ロータ

206 バネ

2011 弹性体リング

2012 圧電素子

2013 有機系接着剤

2041 金属弹性体

2042 積層圧電素子

10

20

30

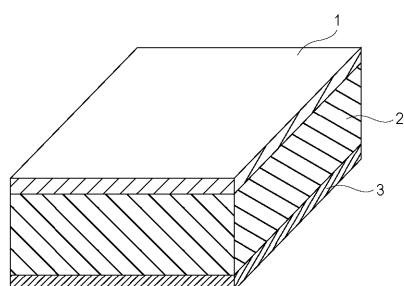
40

50

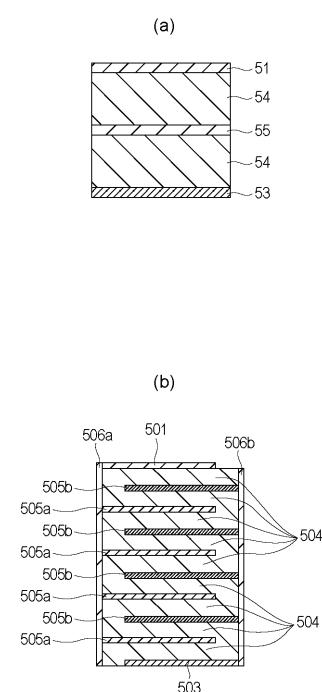
3 1 0	塵埃除去装置	
3 2 0	振動板	
3 3 0	圧電素子	
3 3 1	圧電材料	
3 3 2	第1の電極	
3 3 3	第2の電極	
3 3 6	第1の電極面	
3 3 7	第2の電極面	
5 1	第一の電極	
5 3	第二の電極	10
5 4	圧電材料層	
5 5	内部電極	
5 0 1	第一の電極	
5 0 3	第二の電極	
5 0 4	圧電材料層	
5 0 5 a	内部電極	
5 0 5 b	内部電極	
5 0 6 a	外部電極	
5 0 6 b	外部電極	
6 0 1	カメラ本体	20
6 0 2	マウント部	
6 0 5	ミラー ボックス	
6 0 6	メインミラー	
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)	
7 1 1	着脱マウント	
7 1 2	固定筒	30
7 1 3	直进案内筒	
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	
7 2 2	コロ	
7 2 4	マニュアルフォーカス環	40
7 2 5	超音波モータ	
7 2 6	波ワッシャ	
7 2 7	ボールレース	
7 2 8	フォーカスキュー	
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	
8 8 2	外装	
8 8 3	外装	50

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	
8 9 8	排出口	
8 9 9	搬送部	10
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	
9 3 3	電源ボタン	

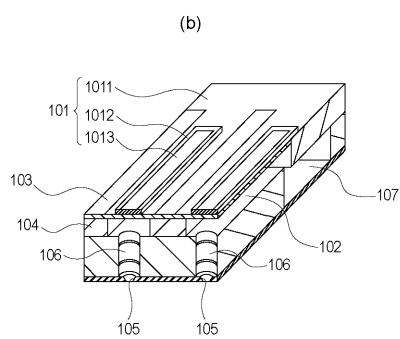
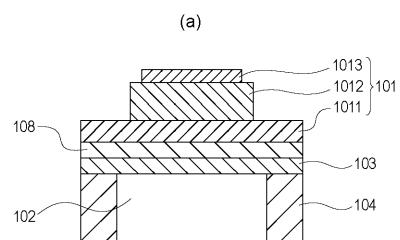
【図1】



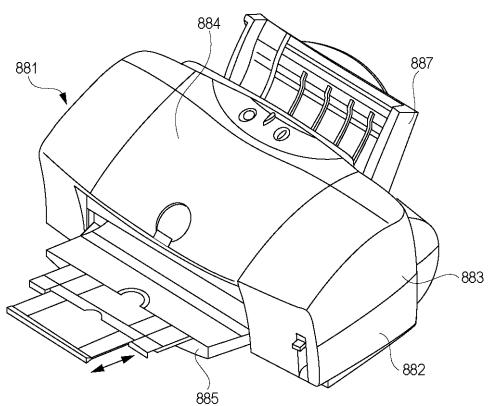
【図2】



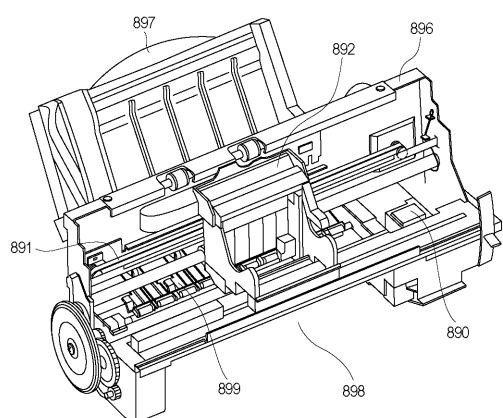
【図3】



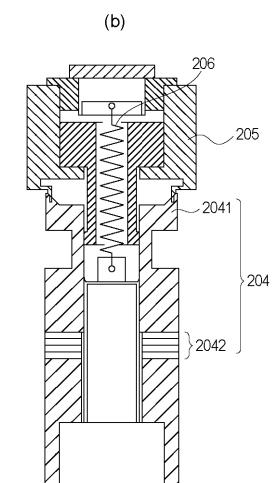
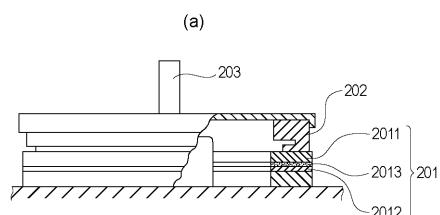
【図4】



【図5】

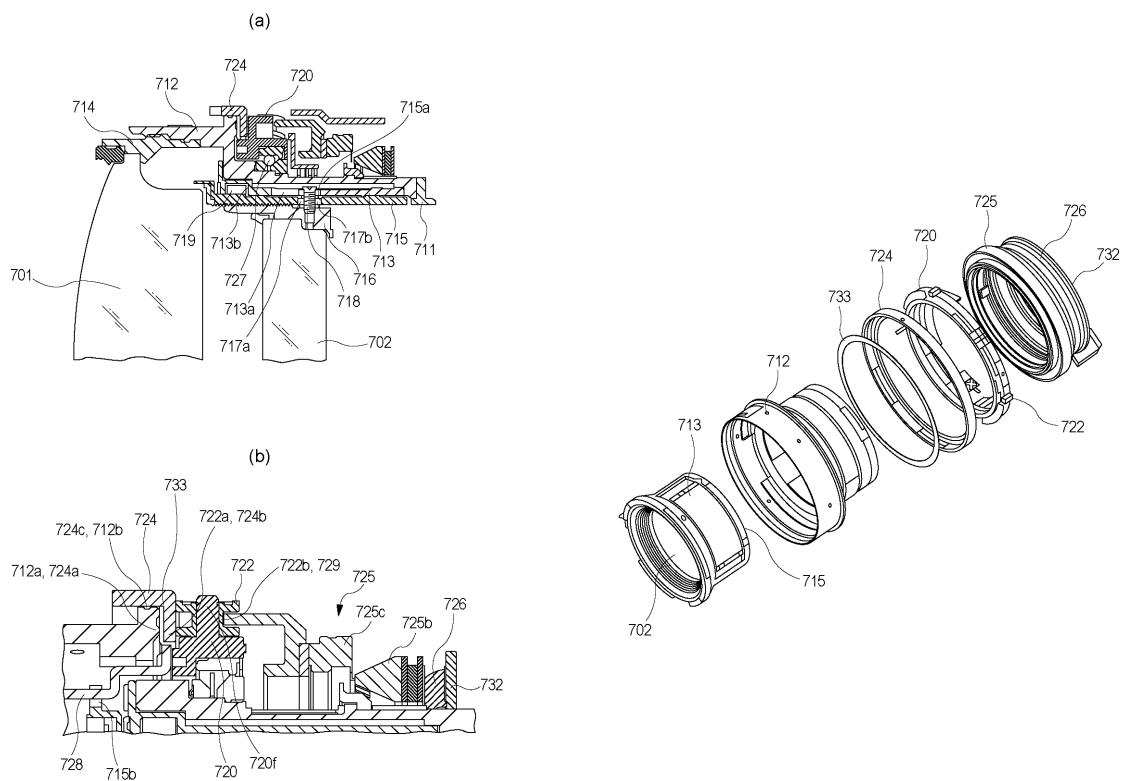


【図6】



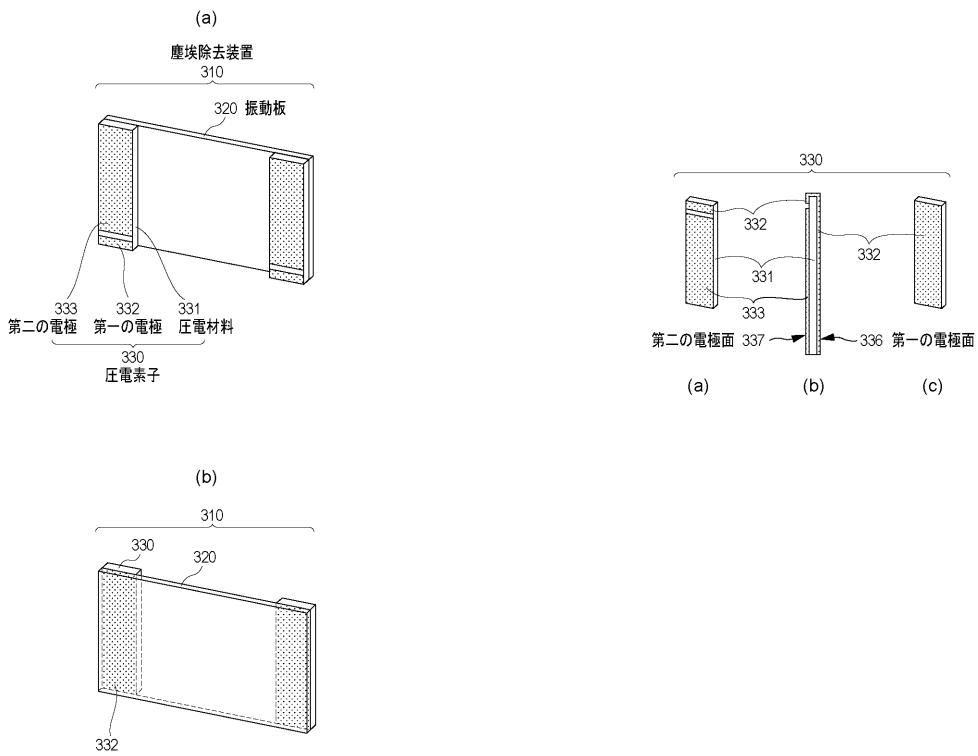
【図7】

【 図 8 】

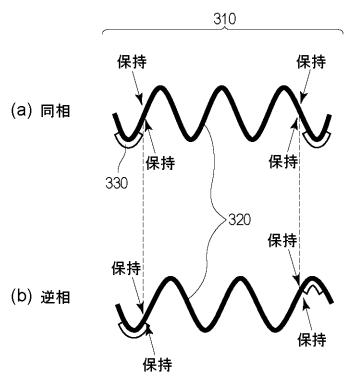


【図9】

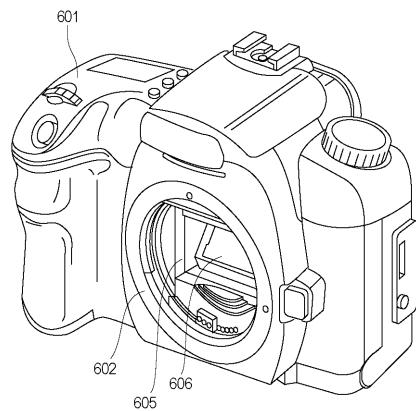
【図10】



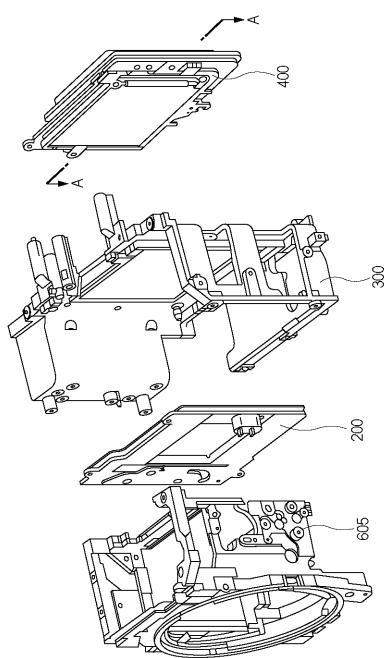
【図11】



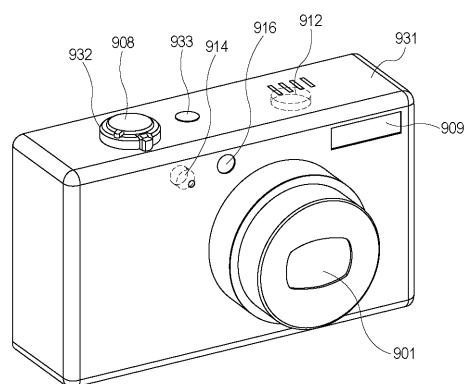
【図12】



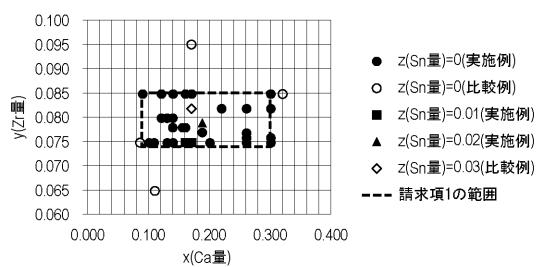
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(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 古田 達雄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 菅田 久人
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 上田 智志

(56)参考文献 特開2009-215111(JP, A)
特開2013-034366(JP, A)
特開2012-156493(JP, A)
特開平09-012363(JP, A)
特開2013-107813(JP, A)
特開2014-172799(JP, A)
特開2014-129215(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 41/047, 41/083, 41/09, 41/187
C04B 35/46