



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104955642 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201380057027. 8

代理人 李英

(22) 申请日 2013. 10. 23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B32B 18/00(2006. 01)

2012-242895 2012. 11. 02 JP

C04B 35/468(2006. 01)

C04B 35/49(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C04B 35/634(2006. 01)

2015. 04. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/079335 2013. 10. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/069493 EN 2014. 05. 08

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 大志万香菜子 斋藤宏 古田达雄

松田坚义 村上俊介

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

权利要求书2页 说明书52页 附图12页

(54) 发明名称

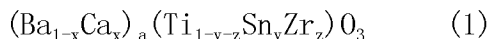
压电材料、压电元件和电子设备

(57) 摘要

本发明提供在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数的无铅压电材料。该压电材料含有具有通式 (1) 的钙钛矿型金属氧化物、Mn、Mg, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ (1) 其中 x 在 $0.050 \leq x \leq 0.200$ 的范围内, y 在 $0.010 \leq y \leq 0.040$ 的范围内, z 在 $0 \leq z \leq 0.040$ 的范围内, 条件是 $x \geq 0.375(y+z)+0.050$, a 在 $0.9925+b \leq a \leq 1.0025+b$ 的范围内, 其中基于金属、每摩尔该金属氧化物 Mn 的量 b (摩尔) 在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 的范围内, 并且基于金属、每 100 重量份的该金属氧化物 Mg 含量为 0.100 重量份以下。

1. 压电材料,包括:具有下述通式(1)的钙钛矿型金属氧化物;第一辅助成分 Mn;和第二辅助成分 Mg,

其中基于金属、每摩尔该钙钛矿型金属氧化物 Mn 的量 b(摩尔)在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 的范围内,并且基于金属、每 100 重量份的该钙钛矿型金属氧化物 Mg 含量为 0.100 重量份以下,不包括 0 重量份,



其中 x 在 $0.050 \leq x \leq 0.200$ 的范围内, y 在 $0.010 \leq y \leq 0.040$ 的范围内, z 在 $0 \leq z \leq 0.040$ 的范围内,条件是 $x \geq 0.375(y+z)+0.050$, a 在 $0.9925+b \leq a \leq 1.0025+b$ 的范围内,条件是 b 在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 的范围内。

2. 根据权利要求 1 的压电材料,其中该钙钛矿型金属氧化物具有下述通式(2),其对应于其中 z = 0 的通式(1),



其中 x 在 $0.050 \leq x \leq 0.200$ 的范围内, y 在 $0.010 \leq y \leq 0.040$ 的范围内,条件是 $x \geq 0.375y+0.050$, a 在 $0.9925+b \leq a \leq 1.0025+b$ 的范围内,条件是 b 在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 的范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 的压电材料,还包括第三辅助成分,该第三辅助成分含有选自 Cu、B 和 Si 中的至少一种,其中基于金属,该第三辅助成分含量为 0.001 重量份-4.000 重量份每 100 重量份的该钙钛矿型金属氧化物。

4. 根据权利要求 1-3 的任一项的压电材料,其中该压电材料含有具有 $1\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 的平均当量圆直径的晶粒,并且具有 $25\mu\text{m}$ 以下的当量圆直径的晶粒占全部晶粒的 99 个数%以上。

5. 根据权利要求 1-4 的任一项的压电材料,其中该压电材料具有 90%-100%的相对密度。

6. 压电元件,包括:第一电极;压电材料;和第二电极,其中该压电材料是根据权利要求 1-5 的任一项的压电材料。

7. 多层压电元件,包括:彼此在其上交替地层叠的压电材料层和电极层,该电极层包括内部电极,其中该压电材料层由根据权利要求 1-5 的任一项的压电材料制成。

8. 根据权利要求 7 的多层压电元件,其中该内部电极含有 Ag 和 Pd,并且 Ag 的重量 M1 与 Pd 的重量 M2 的重量比 M1/M2 在 $1.5 \leq M1/M2 \leq 9.0$ 的范围内。

9. 排液头,包括:液室;和与该液室连通的排出口,其中该液室具有振动单元,该振动单元包括根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7 或 8 的多层压电元件。

10. 排液装置,包括:记录介质传送单元;和根据权利要求 9 的排液头。

11. 超声波马达,包括:振动部件,该振动部件包括根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7 或 8 的多层压电元件;和与该振动部件接触的移动体。

12. 光学装置,包括驱动单元,该驱动单元包括根据权利要求 11 的超声波马达。

13. 振动装置,包括振动部件,该振动部件包括根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7 或 8 的多层压电元件。

14. 除尘器件,包括振动单元,该振动单元包括在隔膜上设置的根据权利要求 13 的振动装置。

15. 摄像装置,包括:根据权利要求 14 的除尘器件;和摄像元件单元,其中将该除尘器件的隔膜和该摄像元件单元的受光表面设置在同一轴上,并且该除尘器件与该摄像元件单元的受光表面相对。

16. 电子设备,包括压电声部件,该压电声部件包括根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7 或 8 的多层压电元件。

压电材料、压电元件和电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及压电材料,更具体地,涉及无铅压电材料和该无铅压电材料的制造方法。本发明还涉及各自包括该压电材料的压电元件、多层压电元件、排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘器件、摄像装置和电子设备。

背景技术

[0002] 通常,压电材料为 ABO_3 钙钛矿型金属氧化物,例如锆酸钛酸铅(以下称为“PZT”)。但是,PZT含有铅作为A位点元素,并且其对环境的影响视为问题。因此,需要无铅钙钛矿型金属氧化物的压电材料。

[0003] 一种已知的无铅钙钛矿型金属氧化物的压电材料是钛酸钡。为了改善钛酸钡的特性,正在开发基于钛酸钡的材料。

[0004] PTL 1公开了含有钛酸钡的压电材料,其中钛酸钡的A位点部分地被Ca置换。PTL 2公开了含有压电材料以及Mn、Fe或Cu的材料,其中钛酸钡的A位点部分地被Ca置换。这些材料具有比钛酸钡高的机械品质因数,但不利地具有差的压电性。

[0005] 引用列表

[0006] 专利文献

[0007] PTL 1:日本专利 No. 4039029

[0008] PTL 2:日本专利公开 No. 2010-120835

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明解决这些问题并且提供无铅压电材料,其在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数和高的机械品质因数。

[0011] 本发明还提供各自包括该压电材料的压电元件、多层压电元件、排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘器件、摄像装置和电子设备。

[0012] 根据本发明的一个方面的压电材料含有具有下述通式(1)的钙钛矿型金属氧化物、第一辅助成分Mn和第二辅助成分Mg,

[0013] 其中基于金属、每摩尔该钙钛矿型金属氧化物,Mn的量b(摩尔)在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 的范围内,并且基于金属、每100重量份的该钙钛矿型金属氧化物,Mg含量为0.100重量份以下(不包括0重量份)。

[0014] $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3$ (1)

[0015] (其中x在 $0.050 \leq x \leq 0.200$ 的范围内,y在 $0.010 \leq y \leq 0.040$ 的范围内,并且z在 $0 \leq z \leq 0.040$ 的范围内,条件是 $x \geq 0.375(y+z)+0.050$,并且a在 $0.9925+b \leq a \leq 1.0025+b$ 的范围内,条件是b在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 的范围内)

[0016] 根据本发明的一个方面的压电元件包括第一电极、压电材料和第二电极,其中该压电材料是上述的压电材料。

[0017] 根据本发明的一个方面的多层压电元件包括彼此在其上交替地层叠的压电材料层和电极层。该电极层包括内部电极。该压电材料层由上述的压电材料形成。

[0018] 根据本发明的一个方面的排液头包括液室和与该液室连通的排出口。该液室具有包括上述的压电元件或多层压电元件的振动单元。

[0019] 根据本发明的一个方面的排液装置包括记录介质传送单元和上述的排液头。

[0020] 根据本发明的实施方案的超声波马达包括振动部件和与该振动部件接触的移动体。该振动部件包括根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件。

[0021] 根据本发明的一个方面的光学装置包括驱动单元,该驱动单元包括上述的超声波马达。

[0022] 根据本发明的一个方面的振动装置包括振动部件,该振动部件包括上述的压电元件或多层压电元件。

[0023] 根据本发明的一个方面的除尘器件包括振动单元,该振动单元包括在隔膜上设置的上述的振动装置。

[0024] 根据本发明的一个方面的摄像装置包括上述的除尘器件和摄像元件单元,其中将该除尘器件的隔膜和该摄像元件单元的受光表面设置在同一轴上,并且该除尘器件面对该摄像元件单元的受光表面。

[0025] 根据本发明的一个方面的电子设备包括压电声部件,该压电声部件包括上述的压电元件或多层压电元件。

附图说明

[0026] 图 1 是根据本发明的实施方案的压电元件的示意图。

[0027] 图 2A 是根据本发明的实施方案的多层压电元件的横截面示意图。图 2B 是根据本发明的另一实施方案的多层压电元件的横截面示意图。

[0028] 图 3A 是根据本发明的实施方案的排液头的示意图。图 3B 是图 3A 中所示的排液头的透视示意图。

[0029] 图 4 是根据本发明的实施方案的排液装置的示意图。

[0030] 图 5 是根据本发明的实施方案的排液装置的示意图。

[0031] 图 6A 是根据本发明的实施方案的超声波马达的示意图。图 6B 是根据本发明的另一实施方案的超声波马达的示意图。

[0032] 图 7A 和 7B 是根据本发明的实施方案的光学装置的示意图。

[0033] 图 8 是根据本发明的实施方案的光学装置的示意图。

[0034] 图 9A 和 9B 是包括根据本发明的实施方案的振动装置的除尘器件的示意图。

[0035] 图 10A 是根据本发明的实施方案的除尘器件的压电元件的透视示意图。图 10B 是图 10A 中所示的压电元件的侧视图。图 10C 是图 10A 中所示的压电元件的透视示意图。

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

[0037] 图 12 是根据本发明的实施方案的摄像装置的示意图。

[0038] 图 13 是根据本发明的实施方案的摄像装置的示意图。

[0039] 图 14 是根据本发明的实施方案的电子设备的示意图。

[0040] 图 15A-15C 是表示根据本发明的实施例的压电材料和根据本发明的比较例的金

属氧化物材料的 x- 值、y- 值和 z- 值之间的关系的关系的相图。

具体实施方式

[0041] 以下对本发明的实施方案进行说明。

[0042] 根据本发明的一个方面的压电材料含有具有下述通式 (1) 的钙钛矿型金属氧化物、第一辅助成分 Mn 和第二辅助成分 Mg,

[0043] 其中基于金属、每摩尔该钙钛矿型金属氧化物, Mn 的量 b (摩尔) 在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 的范围内, 并且基于金属、每 100 重量份的该钙钛矿型金属氧化物, Mg 含量为 0.100 重量份以下 (不包括 0 重量份)。

[0044] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ (1)

[0045] (其中 x 在 $0.050 \leq x \leq 0.200$ 的范围内, y 在 $0.010 \leq y \leq 0.040$ 的范围内, 并且 z 在 $0 \leq z \leq 0.040$ 的范围内, 条件是 $x \geq 0.375(y+z)+0.050$, 并且 a 在 $0.9925+b \leq a \leq 1.0025+b$ 的范围内, 条件是 b 在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 的范围内)

[0046] (钙钛矿型金属氧化物)

[0047] 本文中使用的术语“钙钛矿型金属氧化物”是指具有钙钛矿结构的金属氧化物, 其理想地为立方结构, 如 Iwanami Rikagaku Jiten, 第 5 版 (Iwanami Shoten, 于 1998 年 2 月 20 日出版) 中所述。具有钙钛矿结构的金属氧化物通常由化学式 ABO_3 表示。钙钛矿型金属氧化物中, 离子形式的元素 A 和 B 分别占据称为 A 位点和 B 位点的晶胞的特定位置。对于立方晶胞, 元素 A 占据立方体的顶点, 元素 B 占据立方体的体心位置。作为氧阴离子的元素 O 占据立方体的面心位置。

[0048] 具有通式 (1) 的金属氧化物中, A 位点处的金属元素为 Ba 和 Ca, B 位点处的金属元素为 Ti、Zr 和 Sn。Ba 和 Ca 的一部分可占据 B 位点。同样, Ti 和 Zr 的一部分可占据 A 位点。但是, Sn 不应占据 A 位点, 原因在于这损害压电性。

[0049] 通式 (1) 中, 尽管 B 位点元素与元素 O 的摩尔比为 1:3, 但摩尔比的小的变动 (例如, 1.00:2.94 至 1.00:3.06) 在本发明的范围内, 条件是该金属氧化物具有钙钛矿结构作为主相。

[0050] 能够通过使用 X- 射线衍射或电子衍射的结构分析来确定金属氧化物的钙钛矿结构。

[0051] (压电材料的主要成分)

[0052] 根据本发明的实施方案的压电材料中, 表示 A 位点处的 Ba 和 Ca 的摩尔数与 B 位点处的 Ti、Zr 和 Sn 的摩尔数之比的通式 (1) 的值 a, 在 $0.9925+b \leq a \leq 1.0025+b$ 的范围内。b 表示基于金属、每摩尔该钙钛矿型金属氧化物的第一辅助成分 Mn 的摩尔数。b 在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 的范围内。值 a 小于 $0.9925+b$ 时, 这倾向于导致压电材料中异常的晶粒生长和材料的机械强度的降低。值 a 大于 $1.0025+b$ 时, 这导致过高的晶粒生长温度, 使得不能在普通炉内进行材料的烧结。术语“使得不能进行材料的烧结”意味着该压电材料具有低密度或者含有许多孔隙和缺陷。第一辅助成分 Mn 的大多数占据 B 位点。表示 Mn 含量的值 b 的增大导致 B 位点处的金属元素 (一种或多种) 的总量的增加, 这要求对应的值 a 的增大。

[0053] 表示 B 位点处的 Sn 的摩尔比的通式 (1) 的值 y 在 $0.010 \leq y \leq 0.040$ 的范围内。

小于 0.010 的值 y 导致降低的压电性。大于 0.040 的值 y 导致小于 100℃ 的低居里温度 (T_c) 和高温下降低的压电性。更优选为 $0.015 \leq y \leq 0.035$ 。

[0054] 表示 B 位点处的 Zr 的摩尔比的通式 (1) 的值 z 在 $0 \leq z \leq 0.040$ 的范围内。大于 0.040 的值 z 不希望地导致高的烧结温度。

[0055] 表示 B 位点处的 Zr 的摩尔比的通式 (1) 的值 z 可以是 0。下述通式 (2) 表示具有其中 $z = 0$, 即不含 Zr 的通式 (1) 的钙钛矿型金属氧化物。

[0056] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$ (2)

[0057] (其中 x 在 $0.050 \leq x \leq 0.200$ 的范围内, y 在 $0.010 \leq y \leq 0.040$ 的范围内, 条件是 $x \geq 0.375y + 0.050$, a 在 $0.9925 + b \leq a \leq 1.0025 + b$ 的范围内, 条件是 b 在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 的范围内)

[0058] 0 的值 z 导致烧结过程中高的晶粒生长速率。这能够有利地降低烧结温度。根据本发明的实施方案的压电材料可含有在 Ti 的可商购原料中不可避免地含有的 Zr。

[0059] 表示 A 位点处的 Ca 的摩尔比的通式 (1) 的值 x 在 $0.050 \leq x \leq 0.200$ 的范围内。小于 0.050 的值 x 导致运转温度下的结构相变, 由此不利地影响运转中的压电材料的耐久性。大于 0.200 的值 x 导致降低的压电性。更优选 $0.080 \leq x \leq 0.170$ 。

[0060] 表示 A 位点处的 Ca 的摩尔比的通式 (1) 的值 x 满足 $x \geq 0.375(y+z) + 0.050$ 。B 位点处的 Sn 摩尔比 y 和 Zr 摩尔比 z 的总和的增大导致运转温度下结构相变的高发生。因此, x 必须随 $(y+z)$ 的增大而增大。小于 $0.375(y+z) + 0.050$ 的值 x 导致运转温度下的结构相变, 由此不利地影响运转中的压电材料的耐久性。

[0061] 表示 A 位点处的 Ca 的摩尔比的通式 (2) 的值 x 满足 $x \geq 0.375y + 0.050$ 。B 位点处较高的 Sn 摩尔比 y 导致运转温度下结构相变的较高的发生。因此, x 必须随 y 的增大而增大。小于 $0.375y + 0.050$ 的值 x 导致运转温度下的结构相变, 由此不利地影响运转中的压电材料的耐久性。

[0062] 根据本发明的实施方案的压电材料的组成可采用任何方法, 例如 X-射线荧光光谱法、ICP 光谱法或原子吸收光谱法确定。通过使用这些方法的任一种能够确定压电材料的元素的组成比和重量比。

[0063] (压电材料的第一辅助成分)

[0064] 第一辅助成分是 Mn。基于金属、每摩尔的该钙钛矿型金属氧化物 Mn 的量 b (摩尔) 在 $0.0048 \leq b \leq 0.0400$ 、优选地 $0.01 \leq b \leq 0.03$ 的范围内。在该范围内含有 Mn 的根据本发明的实施方案的压电材料具有改善的机械品质因数而不会使压电常数减小。本文中使用的术语“机械品质因数”是指表示作为振子的压电材料的评价中由振动导致的弹性损耗的系数。作为阻抗测定中共振曲线的锐度观察机械品质因数。因此, 机械品质因数是表示振子的共振的锐度的系数。绝缘性或机械品质因数的改善确保通过施加电压作为压电元件驱动压电材料时压电材料的长期可靠性。

[0065] 小于 0.0048 的值 b 导致小于 400 的低的机械品质因数。低的机械品质因数不利地导致包括由该压电材料组成的压电元件和一对电极的共振器件的功率消耗的增加。机械品质因数优选为 400 以上, 更优选为 600 以上。在该范围内, 在实际运转中不会发生功率消耗的过度增加。大于 0.0400 的值 b 可能不利地导致降低的压电性或六方晶体的产生, 这无助于压电性。

[0066] Mn 能够只占据 B 位点。Mn 能够具有 4+ 价。通常, Mn 能够具有 4+、2+ 或 3+ 价。晶体中传导电子的存在下(例如, 晶体中氧空位的存在下或者占据 A 位点的给体元素的存在下), 具有 4+ 价的 Mn 能够捕集传导电子并且通过将其化合价还原到 3+ 或 2+ 来改善绝缘电阻。在离子半径方面, 具有 4+ 价的 Mn 能够容易地置换 B 位点的主要成分 Ti。

[0067] 具有小于 4+ 价, 例如 2+ 价的 Mn 用作受体。钙钛矿晶体中作为受体的 Mn 的存在导致晶体中空穴或氧空位的形成。

[0068] 压电材料中大多数 Mn 具有 2+ 或 3+ 价时, 单独用氧空位不能补偿空穴, 并且绝缘电阻降低。因此, Mn 能够主要具有 4+ 价。小比例的 Mn 可具有小于 4+ 的化合价并且占据钙钛矿结构的 B 位点作为受体或者形成氧空位。具有 2+ 或 3+ 价的 Mn 和氧空位能够形成缺陷偶极并由此改善压电材料的机械品质因数。

[0069] (压电材料的第二辅助成分)

[0070] 第二辅助成分为 Mg。基于金属, Mg 含量为 0.100 重量份以下(不包括 0 重量份)每 100 重量份的该金属氧化物。

[0071] 在该范围内含有 Mg 的根据本发明的实施方案的压电材料具有显著改善的机械品质因数而无压电常数的减小。基于金属, Mg 含量大于 0.100 重量份每 100 重量份的该金属氧化物时, 这不利地导致机械品质因数低达小于 400。不含 Mg 的压电材料也不利地具有差的压电性。为了改善机械品质因数和压电常数, Mg 含量优选为 0.050 重量份以下(不包括 0 重量份), 更优选为 0.010 重量份以下。

[0072] Mg 不限于金属 Mg 并且可作为任何形式的 Mg 成分包含在压电材料中。例如, Mg 可溶解于 A 或 B 位点或者可包含在晶界中。压电材料可以以金属、离子、氧化物、金属盐或络合物的形式含有 Mg 成分。

[0073] (压电材料的第三辅助成分)

[0074] 根据本发明的实施方案的压电材料含有第三辅助成分, 该第三辅助成分含有选自 Cu、B 和 Si 中的至少一种。第三辅助成分含量优选为 0.001 重量份-4.000 重量份, 更优选为 0.003 重量份-2.000 重量份, 基于金属, 每 100 重量份的该钙钛矿型金属氧化物。

[0075] 第三辅助成分含量是由例如采用 X-射线荧光光谱法(XRF)、ICP 光谱法或原子吸收光谱法测定的压电材料的 Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn、Mg 和第三辅助成分的金属的量计算的、第三辅助成分与基于氧化物的 100 重量份的具有通式(1)的金属氧化物的构成元素的重量比。

[0076] 第三辅助成分是从 Cu、B 和 Si 中选择的至少一种。B 和 Si 在压电材料的晶粒之间的界面处偏析。这使流过晶粒之间的界面的漏电流减小并且增大绝缘电阻。Cu 能够溶解在晶粒中并且增大绝缘电阻。含有 0.001 重量份以上的第三辅助成分的压电材料有利地具有高绝缘电阻。小于 0.001 重量份的第三辅助成分含量不利地导致低的绝缘电阻。压电材料中大于 4.000 重量份的第三辅助成分不利地导致减小的介电常数和减小的压电性。

[0077] Si 的重量 G1 与 B 的重量 G2 的重量比 $G1/G2$ 可在 $2.0 \leq G1/G2 \leq 3.8$ 的范围内。该范围导致特别适合的绝缘电阻。Si 含量可以是 0.003 重量份-1.000 重量份每 100 重量份的该金属氧化物。Cu 含量可以是 0.100 重量份-2.000 重量份。B 含量可以是 0.001 重量份-1.000 重量份。

[0078] 多层压电元件在电极之间具有薄的压电材料层, 因此需要高电场中的耐久性。由

于其特别高的绝缘电阻,因此根据本发明的实施方案的压电材料适合多层压电元件。

[0079] (压电材料的第四辅助成分)

[0080] 根据本发明的实施方案的压电材料可含有具有通式(1)的金属氧化物和第四辅助成分而没有使特性改变,该第四辅助成分不同于第一辅助成分、第二辅助成分和第三辅助成分。第四辅助成分可以是元素例如 Li、Na、Al、Zn、Sr、K、Y 或 V。

[0081] 第四辅助成分的量可以是 1.2 重量份以下每 100 重量份的具有通式(1)的金属氧化物。大于 1.2 重量份的第四辅助成分可能导致压电材料的降低的压电性或绝缘性。Ba、Ca、Ti、Zr、Sn、Mn、Mg、Cu、B 和 Si 以外的第四辅助成分的金属元素的量可以是 1.0 重量份以下,基于氧化物,或者 0.9 重量份以下,基于金属,每 100 重量份的该压电材料。本文中使用的术语“金属元素”包括准金属元素例如 Ge 和 Sb。Ba、Ca、Ti、Zr、Sn、Mn、Mg、Cu、B 和 Si 以外的第四辅助成分的金属元素的量大于 1.0 重量份,基于氧化物,或大于 0.9 重量份,基于金属,每 100 重量份的该压电材料时,这可能导致压电材料的显著降低的压电性或绝缘性。

[0082] 第四辅助成分的 Li、Na、Al、Zn、Sr 和 K 的总量可以是 0.5 重量份以下,基于金属,每 100 重量份的该压电材料。第四辅助成分的 Li、Na、Al、Zn、Sr 和 K 的总量大于 0.5 重量份,基于金属,每 100 重量份的该压电材料时,这可能导致不充分的烧结。第四辅助成分的 Y 和 V 元素的总量可以是 0.2 重量份以下,基于金属,每 100 重量份的该压电材料。第四辅助成分的 Y 和 V 的总量大于 0.2 重量份,基于金属,每 100 重量份的该压电材料时,这可能导致极化处理困难。

[0083] 根据本发明的实施方案的压电材料可含有在 Ti 的可商购原料中不可避免地含有的 Nb 和在 Zr 的可商购原料中不可避免地含有的 Hf。

[0084] 具有通式(1)的钙钛矿型金属氧化物、第一辅助成分、第二辅助成分和第三辅助成分能够占根据本发明的实施方案的压电材料的 98.5 摩尔%以上。具有通式(1)的钙钛矿型金属氧化物优选占该压电材料的 90 摩尔%以上,更优选地 95 摩尔%以上。

[0085] (相变温度)

[0086] 根据本发明的实施方案的压电材料在 0℃至 90℃的范围内可不具有结构相变温度。

[0087] 通常已知的钛酸钡具有约 17℃的斜方-到-四方转变温度(以下称为 $T_{o \rightarrow t}$)和约 5℃的四方-到-斜方转变温度($T_{t \rightarrow o}$)。晶体结构的转变温度称为结构相变温度。由于环境温度变化而反复地通过这些晶体结构的转变温度时,由于晶胞体积和极化轴方向的反复变化,该压电材料可能逐渐地变得去极化,导致压电性降低。因此,钛酸钡难以在宽的温度范围内使用。根据本发明的实施方案的压电材料具有小于 0℃的 $T_{o \rightarrow t}$ 并且不具有上述问题。根据本发明的实施方案的压电材料具有比 90℃高的四方-到-立方转变的居里温度(T_c)并且在夏季的汽车中那样的 80℃的过高温下也能够保持压电性。而且,在 0℃至 90℃的范围内的温度下具有四方结构,该压电材料能够避免使用其具有低的机械品质因数的斜方晶体区域。因此,该压电材料能够在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数和机械品质因数。

[0088] (居里温度)

[0089] 本文中使用的术语“居里温度(T_c)”是指使材料的铁电性失去的温度。通常,在 T_c

以上,也使压电材料的压电性失去。可通过直接测定使铁电性失去的温度或者测定在非常小的交流电场中相对介电常数达到其最大值的温度来确定 T_c 。

[0090] (晶粒大小和当量圆直径)

[0091] 根据本发明的实施方案的压电材料的晶粒的平均当量圆直径优选为 $1\ \mu\text{m}$ – $10\ \mu\text{m}$ 。平均当量圆直径是指晶粒的当量圆直径的平均值。如果其具有该范围内的晶粒的平均当量圆直径,根据本发明的实施方案的压电材料能够具有令人满意的压电性和机械强度。小于 $1\ \mu\text{m}$ 的平均当量圆直径可能导致降低的压电性。大于 $10\ \mu\text{m}$ 的平均当量圆直径可能导致降低的机械强度。平均当量圆直径更优选为 $1\ \mu\text{m}$ – $4.5\ \mu\text{m}$ 。

[0092] 根据本发明的实施方案的压电材料中,具有 $25\ \mu\text{m}$ 以下的当量圆直径的晶粒可占压电材料的晶粒的 99 个数%以上。具有 $25\ \mu\text{m}$ 以下的当量圆直径的晶粒的个数百分比在该范围内时,压电材料能够具有令人满意的机械强度。机械强度与具有大的当量圆直径的晶粒的百分比具有高的负相关性。具有 $25\ \mu\text{m}$ 以下的当量圆直径的晶粒的个数百分比小于 99 个数%时,这导致具有大于 $25\ \mu\text{m}$ 的当量圆直径的晶粒的个数的增加,可能导致降低的机械强度。

[0093] 本文中使用的术语“当量圆直径”是指在显微术中通常称作的“投影面积当量圆直径”并且是指具有与晶粒的投影面积相同的面积的真圆的直径。本发明中,可采用任何方法确定当量圆直径。例如,可通过用偏光显微镜或扫描电子显微镜拍摄的压电材料的表面的图像的图像处理而确定当量圆直径。由于最佳放大倍数取决于测定的粒径,可根据粒径选择光学显微镜或电子显微镜。可由磨光表面或横截面的图像而不是材料表面的图像来确定当量圆直径。

[0094] (相对密度)

[0095] 根据本发明的实施方案的压电材料可具有 90%–100% 的相对密度。

[0096] 相对密度是测定密度与理论密度之比,其由压电材料的晶格常数和压电材料的构成元素的原子量计算。晶格常数能够通过 X-射线衍射分析测定。根据阿基米德原理能够确定密度。

[0097] 小于 90% 的相对密度可能导致降低的压电性、机械品质因数或机械强度。

[0098] 根据本发明的实施方案的压电材料优选具有 92%–95% 的相对密度。

[0099] (压电材料的制备方法)

[0100] 对根据本发明的实施方案的压电材料的制备方法并无特别限制。以下对典型的制备方法进行说明。

[0101] (压电材料的原料)

[0102] 能够采用在大气压下由含有压电材料的构成元素的氧化物、碳酸盐、硝酸盐或草酸盐固体粉末形成压实体(compact)并且将该压实体烧结的常用方法来制备压电材料。原料包括金属化合物,例如 Ba 化合物、Ca 化合物、Ti 化合物、Sn 化合物、Zr 化合物、Mn 化合物、Mg 化合物、Cu 化合物、B 化合物、和 / 或 Si 化合物。

[0103] Ba 化合物的实例包括氧化钡、碳酸钡、草酸钡、醋酸钡、硝酸钡、钛酸钡、锆酸钡和锆酸钛酸钡。Ba 化合物可以是可商购的高纯度型(例如,99.99% 以上的纯度)。低纯度 Ba 化合物含有大量的 Mg,有时不能制备根据本发明的实施方案的压电材料。

[0104] Ca 化合物的实例包括氧化钙、碳酸钙、草酸钙、醋酸钙、钛酸钙和锆酸钙。Ca 化合

物可以是可商购的高纯度型（例如，99.99%以上的纯度）。低纯度 Ca 化合物含有大量的 Mg，有时不能制备根据本发明的实施方案的压电材料。

[0105] Ti 化合物的实例包括氧化钛、钛酸钡、锆酸钛酸钡和钛酸钙。Ti 化合物含有碱土金属例如钡或钙的情况下，可使用可商购的高纯度型（例如，99.99%以上的纯度）的化合物。低纯度 Ti 化合物含有大量的 Mg，有时不能制备根据本发明的实施方案的压电材料。

[0106] Zr 化合物的实例包括氧化锆、锆酸钡、锆酸钛酸钡和锆酸钙。Zr 化合物含有碱土金属例如钡或钙的情况下，可使用可商购的高纯度型（例如，99.99%以上的纯度）的化合物。低纯度 Zr 化合物含有大量的 Mg，有时不能制备根据本发明的实施方案的压电材料。

[0107] Sn 化合物的实例包括氧化锡、锡酸钡、锡酸钛酸钡和锡酸钙。Sn 化合物含有碱土金属例如钡或钙的情况下，可使用可商购的高纯度型（例如，99.99%以上的纯度）的化合物。低纯度 Sn 化合物含有大量的 Mg，有时不能制备根据本发明的实施方案的压电材料。

[0108] Mn 化合物的实例包括碳酸锰、氧化锰、二氧化锰、醋酸锰和四氧化三锰。

[0109] Mg 化合物的实例包括碳酸镁、氧化镁、过氧化镁和醋酸镁。

[0110] Cu 化合物的实例包括氧化铜 (I)、氧化铜 (II)、碳酸铜、醋酸铜 (II) 和草酸铜。

[0111] B 化合物的实例包括氧化硼。

[0112] Si 化合物的实例包括氧化硅。

[0113] 对用于控制根据本发明的实施方案的压电材料的 A 位点处的 Ba 和 Ca 的摩尔数与 B 位点处的 Ti、Sn 和 Zr 的摩尔数之比的原料并无特别限制。Ba 化合物、Ca 化合物、Ti 化合物、Sn 化合物和 Zr 化合物具有相同的效果。

[0114] （造粒的粉末和压实体）

[0115] 本文中使用的术语“压实体”是指由固体粉末形成的固体。能够通过单轴加压、冷静水压、热静水压、浇铸或挤出成型形成该压实体。压实体可由造粒的粉末形成。由造粒的粉末形成的压实体的烧结具有烧结体的晶粒尺寸分布倾向于变得均匀的优点。为了增大烧结体的绝缘电阻，该压实体可含有第三辅助成分，该第三辅助成分含有选自 Cu、B 和 Si 中的至少一种。

[0116] 可采用任何方法将根据本发明的实施方案的压电材料的原料粉末造粒。喷雾干燥能够使造粒的粉末的粒径更均匀。

[0117] 用于造粒的粘结剂可以是聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 或丙烯酸系树脂。粘结剂的量优选在 1-10 重量份的范围内，每 100 重量份的压电材料的原料粉末，更优选为 2-5 重量份以增加压实体密度。

[0118] （烧结）

[0119] 可采用任何方法将该压实体烧结。

[0120] 烧结方法的实例包括在电炉中烧结、在气炉中烧结、电加热、微波烧结、毫米波烧结和热等静压 (HIP)。电炉或气炉中烧结可在连续炉或间歇炉中进行。

[0121] 对烧结方法中压电材料的烧结温度并无特别限制并且可以是化合物能够反应以使晶体充分生长的温度。烧结温度优选为 1100℃ -1400℃，更优选为 1100℃ -1350℃，以致压电材料的粒径在 1-10 μm 的范围内。在上述温度范围内烧结的压电材料具有令人满意的压电性能。为了确保通过烧结制备的压电材料的特性的稳定性和再现性，可在上述范围内的恒定温度下将烧结进行 2 小时 -48 小时。尽管也可进行两步烧结，但没有急剧的温度变

化的烧结方法能够改善生产率。

[0122] 可将通过烧结制备的压电材料磨光,然后在 1000℃ 以上的温度下热处理。在 1000℃ 以上的温度下压电材料的热处理能够消除由机械磨光产生的压电材料的残留应力并由此改善压电材料的压电性。压电材料的热处理也能够除去在晶界处析出的原料粉末例如碳酸钡。热处理时间可以是,但并不限于,1 小时以上。

[0123] (压电元件)

[0124] 图 1 是根据本发明的实施方案的压电元件的示意图。该压电元件包括第一电极 1、压电材料 2 和第二电极 3。压电材料 2 是根据本发明的实施方案的压电材料。

[0125] 能够通过至少使第一电极和第二电极与压电材料接合以形成压电元件来评价该压电材料的压电性。第一电极和第二电极的每一个是具有约 5nm-10 μm 的范围的厚度的导电层。对第一电极 1 和第二电极 3 的材料并无特别限制并且可以是通常用于压电元件的任何材料。这样的材料的实例包括金属,例如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu,以及其化合物。

[0126] 第一电极和第二电极的每一个可由这些材料中的一种制成或者可以由这些材料的两种以上制成的多层。第一电极的材料(一种或多种)可不同于第二电极的材料(一种或多种)。

[0127] 可采用任何方法,例如,通过金属糊的烘焙、溅射或气相沉积来制造第一电极和第二电极。第一电极和第二电极可具有所需的图案。

[0128] (极化处理)

[0129] 该压电元件可具有单向的自发极化轴。具有单向的自发极化轴能够使压电元件的压电常数增大。

[0130] 对压电元件的极化方法并无特别限制。可在环境气氛中或者在硅油中进行极化处理。极化温度可以在 60℃ -150℃ 的范围内。极化的最佳条件可随压电元件的压电材料的组成变化。极化处理中施加的电场可以在 800V/mm-2.0kV/mm 的范围内。

[0131] (压电常数和机械品质因数的测定)

[0132] 由根据 Japan Electronics and Information Technology Industries Association 的标准(JEITA EM-4501)用可商购的阻抗分析仪测定的共振频率和反共振频率,能够计算压电元件的压电常数和机械品质因数。以下将该方法称为共振-反共振法。

[0133] (多层压电元件)

[0134] 以下对使用根据本发明的实施方案的压电材料制造的多层压电元件进行说明。

[0135] 该多层压电元件包括多层体,该多层体包括彼此在其上交替地层叠的压电材料层和内部电极、第一电极和第二电极,其中压电材料层由根据本发明的实施方案的压电材料形成。

[0136] 图 2A 是根据本发明的实施方案的多层压电元件的横截面示意图。图 2B 是根据本发明的另一实施方案的多层压电元件的横截面示意图。根据本发明的实施方案的多层压电元件包括彼此在其上交替地层叠的压电材料层 54 和电极层。电极层包括内部电极 55。压电材料层 54 由上述的压电材料形成。除了内部电极 55 以外,电极层可包括外部电极,例如第一电极 51 和第二电极 53。

[0137] 图 2A 表示根据本发明的实施方案的多层压电元件,其在第一电极 51 与第二电极

53 之间包括多层体,其中该多层体包括其间插入一个内部电极 55 的两个压电材料层 54。如图 2B 中所示,可没有限制地使根据本发明的实施方案的多层压电元件的压电材料层的数目和内部电极的数目增加。图 2B 中所示的多层压电元件在第一电极 501 与第二电极 503 之间包括多层体。该多层体包括彼此在其上交替地层叠的 9 个压电材料层 504 和 8 个内部电极 505 (505a 和 505b)。该多层压电元件还包括用于将内部电极彼此连接的外部电极 506a 和外部电极 506b。

[0138] 内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 的大小和形状可不同于压电材料层 54 和 504 的大小和形状。内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 的每一个可由多个部分组成。

[0139] 内部电极 55 和 505、外部电极 506a 和 506b、第一电极 51 和 501 以及第二电极 53 和 503 的每一个是具有约 5nm-10 μ m 的范围内的厚度的导电层。对每个电极的材料并无特别限制并且可以是通常用于压电元件的任何材料。这样的材料的实例包括金属,例如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu,及其化合物。内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 的每一个可由这些材料的一种或者其混合物或合金制成或者可以由两种以上材料制成的多层。这些电极可由不同的材料制成。内部电极 55 和 505 可主要由 Ni 组成,Ni 是便宜的电极材料。

[0140] 根据本发明的实施方案的多层压电元件包括含有 Ag 和 Pd 的内部电极。Ag 的重量 M1 与 Pd 的重量 M2 的重量比 M1/M2 优选在 $1.5 \leq M1/M2 \leq 9.0$ 的范围内,更优选在 $2.3 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 的范围内。由于内部电极的高烧结温度,因此小于 1.5 的重量比 M1/M2 是不希望的。由于内部电极具有岛结构和异质表面,因此大于 9.0 的重量比 M1/M2 也是不希望的。

[0141] 如图 2B 中所示,为了使驱动电压相位同步,可将包括内部电极 505 的多个电极彼此连接。例如,可通过外部电极 506a 将内部电极 505a 与第一电极 501 连接。可通过外部电极 506b 将内部电极 505b 与第二电极 503 连接。可交替地设置内部电极 505a 和内部电极 505b。可采用任何方法将电极连接。例如,可在多层压电元件的侧表面上设置用于连接的电极或电线,或者可形成穿过压电材料层 504 的通孔并且用导电材料涂布以将电极连接。

[0142] (多层压电元件的制造方法)

[0143] 以下对使用根据本发明的实施方案的压电材料制造多层压电元件的方法进行说明。

[0144] 多层压电元件的制造方法包括 (A) 将至少含有 Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn 和 Mg 的金属化合物粉末分散以制备浆料,(B) 由该浆料形成压实体,(C) 在该压实体上形成电极,和 (D) 将包括彼此在其上交替地层叠的电极和含有金属化合物的压实体的压实体烧结以制造多层压电元件。(D) 中的烧结温度为 1200°C 以下。金属氧化物粉末可不含 Zr。本文中使用的术语“粉末”是指固体颗粒的聚集体。该聚集体可由含有 Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn 和 Mg 的颗粒或者各自含有某种元素的不同颗粒组成。

[0145] (A) 中的金属化合物粉末可以是 Ba 化合物、Ca 化合物、Ti 化合物、Sn 化合物、Zr 化合物、Mn 化合物、Mg 化合物、Cu 化合物、B 化合物和 Si 化合物的粉末。

[0146] 以下对 (A) 中浆料的例示制备方法进行说明。将金属化合物粉末与溶剂混合。溶剂的重量为金属化合物粉末的重量的 1.6-1.7 倍。溶剂可以是甲苯、乙醇、甲苯和乙醇的混合溶剂、醋酸正丁酯、或水。在球磨机中混合 24 小时后,将粘结剂和增塑剂添加到该混合物

中。粘结剂可以是聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 或丙烯酸系树脂。粘结剂为 PVB 时,溶剂与 PVB 的重量比可为 88:12。增塑剂可以是癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二丁酯。增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯时,邻苯二甲酸二丁酯的重量与粘结剂的重量相等。再次在球磨机中将该混合物混合一夜。控制溶剂或粘结剂的量以致该浆料粘度在 300-500mPa·s 的范围内。

[0147] (B) 中的压实体是金属化合物粉末、粘结剂和增塑剂的混合物的片材。可采用片材成形法形成 (B) 中的压实体。片材成形法可以是刮刀法。根据刮刀法,用刮刀将浆料施涂于基材并且干燥以形成压实体的片材。基材可以是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜。为了有助于压实体的去除,可用氟化合物涂布 PET 膜的其上将施涂浆料的表面。可通过自然干燥或热风干燥来干燥浆料。对压实体的厚度并无特别限制并且可调节为多层压电元件的厚度。压实体的厚度能够随着浆料的粘度增大而增大。

[0148] (C) 中的电极,更具体地,内部电极 505 以及外部电极 506a 和 506b 可采用任何方法,例如,金属糊的烘焙、溅射法、气相沉积法或印刷法制造。为了减小驱动电压,可减小压电材料层 504 的厚度和间距。这种情况下,将含有内部电极 505a 和 505b 和压电材料层 504 的前体的多层体烧成。内部电极的材料不应在压电材料层 504 的烧结温度下改变其形状或者引起导电性的劣化。与 Pt 相比具有较低熔点并且更便宜的金属例如 Ag、Pd、Au、Cu 或 Ni、或者其合金可用于内部电极 505a 和 505b 以及外部电极 506a 和 506b。可在将多层体烧成后形成外部电极 506a 和 506b。这种情形下,除了 Ag、Pd、Cu 或 Ni 以外,外部电极 506a 和 506b 可由 Al 或者碳质电极材料制成。

[0149] 可通过丝网印刷形成这些电极。根据丝网印刷,使用刮刀将金属糊通过丝网印刷版施涂于基材上设置的压实体。丝网印刷版具有筛眼。通过筛眼将该金属糊施涂于压实体。丝网印刷版的筛眼可具有图案。使用金属糊能够将该图案转印于压实体,由此在压实体上将电极图案化。

[0150] (C) 中形成电极后,将从基材移除的一个或多个压实体层叠并且例如通过单轴加压、冷静水压或热静水压将其压接。热静水压能够各向同性地施加均匀的压力。将压实体加热到大约粘结剂的玻璃化转变点能够促进压接。为了实现所需的厚度,能够将多个压实体压接。例如,能够在 50℃ -80℃ 的范围内的温度下、10-60MPa 的范围内的压力下将 10-100 层的压实体热压 10 秒 -10 分钟。为了精确地将压实体层叠,电极可具有对位标记。为了精确地将压实体层叠,压实体可具有定位通孔。

[0151] (D) 中 1200℃ 以下的烧结温度使得能够使用具有比 Pt 低的熔点且更便宜的金属,例如 Ag、Pd、Au、Cu、或 Ni,或者其合金。

[0152] 根据本发明的实施方案的多层压电元件的制造方法中,浆料可含有钙钛矿型金属氧化物,该钙钛矿型金属氧化物含有 Ba 和 Ca 中的至少一种以及 Ti 和 Sn 中的至少一种。钙钛矿型金属氧化物的实例包括钛酸钡、锡酸钡、锆酸钛酸钡、锡酸钛酸钡、钛酸钙、锡酸钙、锆酸钛酸钙和锡酸钛酸钙。该浆料可含有 Zr。这种情况下,该钙钛矿型金属氧化物可以是锆酸钡或锆酸钙。

[0153] 该浆料含有钙钛矿型金属氧化物时,这有利地促进晶粒生长并且使压实体的密度增大。

[0154] (排液头)

[0155] 以下对根据本发明的实施方案的排液头进行说明。

[0156] 排液头包括液室和与该液室连通的排出口。该液室具有振动单元,该振动单元包括根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件。

[0157] 图 3A 是根据本发明的实施方案的排液头的示意图。图 3B 是图 3A 中所示的排液头的透视示意图。如图 3A 和 3B 中所示,排液头包括根据本发明的实施方案的压电元件 101。压电元件 101 包括第一电极 1011、压电材料 1012 和第二电极 1013。如图 3B 中所示,可将压电材料 1012 图案化。

[0158] 图 3B 是排液头的示意图。排液头包括排出口 105、独立液室 102、将独立液室 102 与排出口 105 连接的连通孔 106、液室隔壁 104、共同液室 107、隔膜 103 和压电元件 101。尽管图 3B 中压电元件 101 为矩形,但压电元件 101 可以是其他形状,例如椭圆形、圆形或平行四边形。通常,压电材料 1012 具有与独立液室 102 的形状对应的形状。

[0159] 以下参照图 3A 对排液头的压电元件 101 详细说明。图 3A 是图 3B 的压电元件的宽度方向上的横截面图。尽管图 3A 中压电元件 101 具有矩形横截面,但压电元件 101 可具有梯形或倒梯形横截面。

[0160] 图 3A 中,第一电极 1011 为下部电极,第二电极 1013 为上部电极。可不同地配置第一电极 1011 和第二电极 1013。例如,第一电极 1011 可以是下部电极或上部电极。同样地,第二电极 1013 可以是上部电极或下部电极。可将缓冲层 108 设置在隔膜 103 与下部电极之间。这些不同的名称起因于器件的制造方法的改变,并且每种情形都具有本发明的优势。

[0161] 排液头中,随着压电材料 1012 的膨胀和收缩,隔膜 103 向上向下弯曲,由此将压力施加于独立液室 102 中的液体。这使得将液体从排出口 105 排出。根据本发明的实施方案的排液头能够用于打印机和电子设备的制造中。

[0162] 隔膜 103 的厚度为 $1.0\ \mu\text{m}$ – $15\ \mu\text{m}$,优选为 $1.5\ \mu\text{m}$ – $8\ \mu\text{m}$ 。对隔膜的材料并无特别限制并且可以是 Si。隔膜的 Si 可用硼或磷掺杂。隔膜上的缓冲层和电极可构成隔膜。缓冲层 108 具有 5nm – 300nm 、优选地 10nm – 200nm 的厚度。排出口 105 具有 $5\ \mu\text{m}$ – $40\ \mu\text{m}$ 的当量圆直径。排出口 105 可以是圆形、星形、正方形或三角形。

[0163] (排液装置)

[0164] 以下对根据本发明的实施方案的排液装置进行说明。该排液装置包括记录介质传送单元和上述的排液头。

[0165] 排液装置可以是喷墨记录装置,如图 4 和 5 中所示。图 5 表示没有外壳 882–885 和 887 的图 4 中所示的排液装置(喷墨记录装置)881。喷墨记录装置 881 包括用于将作为记录介质的记录纸张自动给送到装置的主体 896 的自动给送部 897。喷墨记录装置 881 还包括:用于将记录纸张从自动给送部 897 传送到预定的记录位置并且从该记录位置传送到出口 898 的传送单元 899;在该记录位置对记录纸进行记录的记录单元 891;和用于使记录单元 891 回复的回复单元 890。记录单元 891 包括用于容纳根据本发明的实施方案的排液头的托架 892。托架 892 沿轨道行进。

[0166] 这样的喷墨记录装置中,响应于从计算机发送的电信号,托架 892 沿轨道行进。对压电材料上设置的电极施加驱动电压时,使压电材料变形。变形时,压电材料经由图 3B 中所示的隔膜 103 挤压独立液室 102,由此将墨从排出口 105 排出以打印字符。

[0167] 根据本发明的实施方案的排液装置能够以高速度均匀地排出液体并且能够减小尺寸。

[0168] 除了上述的打印机以外,根据本发明的实施方案的排液装置能够用于打印装置,例如喷墨记录装置,例如传真机、多功能设备和复印机、工业排液装置和用于描绘物体的装置。

[0169] (超声波马达)

[0170] 以下对根据本发明的实施方案的超声波马达进行说明。该超声波马达包括振动部件和与该振动部件接触的移动体。该振动部件包括根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件。

[0171] 图 6A 是根据本发明的实施方案的超声波马达的示意图。图 6B 是根据本发明的另一实施方案的超声波马达的示意图。图 6A 中所示的超声波马达包括根据本发明的实施方案的压电元件的单板。该超声波马达包括振子 201、通过压力弹簧(未示出)的作用压靠振子 201 的滑动表面的转子 202 和与转子 202 一体地形成的输出轴 203。振子 201 包括金属弹性环 2011、根据本发明的实施方案的压电元件 2012 和将压电元件 2012 与弹性环 2011 接合的有机粘合剂 2013(环氧或氰基丙烯酸酯)。尽管图中没有示出,但压电元件 2012 在第一电极与第二电极之间包括压电材料。

[0172] 将相位相差 $\pi/2$ 的奇数倍的两相交流电压施加于根据本发明的实施方案的压电元件时,在振子 201 中产生弯曲行波,并且振子 201 的滑动表面上的点经历椭圆运动。压靠振子 201 的滑动表面的转子 202 受到来自振子 201 的摩擦力并且在与该弯曲行波的方向相反的方向上旋转。通过转子 202 的旋转力,驱动与输出轴 203 连接的被驱动体(未示出)。将电压施加于压电材料时,由于横向压电效应,该压电材料膨胀和收缩。随着该压电材料的膨胀和收缩,使与该压电元件连接的弹性体例如金属弯曲。本文中所述的超声波马达利用该原理。

[0173] 图 6B 表示包括多层压电元件的超声波马达。振子 204 在管式金属弹性体 2041 中包括多层压电元件 2042。多层压电元件 2042 包括多个层叠的压电材料(未示出)并且包括层叠的压电材料的外表面上的第一电极和第二电极以及层叠的压电材料内的内部电极。用螺栓将金属弹性体 2041 紧固以保持压电元件 2042,由此构成振子 204。

[0174] 将不同相位的交流电压施加于多层压电元件 2042 时,振子 204 产生两种彼此垂直的振动。将这两种振动合成以形成用于驱动振子 204 的顶端的圆形振动。振子 204 在其上部具有环形槽。该环形槽将用于驱动振动位移增大。通过压力弹簧 206 的作用,使转子 205 压靠振子 204 并且受到用于驱动的摩擦力。通过轴承可旋转地支撑转子 205。

[0175] (光学装置)

[0176] 以下对根据本发明的实施方案的光学装置进行说明。该光学装置包括驱动单元,该驱动单元包括上述的超声波马达。

[0177] 图 7A 和 7B 是作为根据本发明的实施方案的摄像装置的单镜头反射式照相机的互换式透镜镜筒的横截面图。图 8 是作为根据本发明的实施方案的摄像装置的单镜头反射式照相机的互换式透镜镜筒的分解透视图。将固定镜筒 712、直线导向镜筒 713 和前透镜组镜筒 714 固定于照相机的可拆卸底座 711。这些部件是互换式透镜镜筒的固定部件。

[0178] 直线导向镜筒 713 具有用于聚焦透镜 702 的在光轴方向上的直线导向槽 713a。聚

焦透镜 702 由后透镜组镜筒 716 支撑。用螺钉 718 将在径向上向外突出的凸轮辊 717a 和 717b 固定于后透镜组镜筒 716。凸轮辊 717a 嵌入直线导向槽 713a。

[0179] 凸轮环 715 可旋转地嵌入直线导向镜筒 713 的内圆周。将固定于凸轮环 715 的辊 719 嵌入直线导向镜筒 713 的圆周槽 713b, 由此在光轴方向上限制直线导向镜筒 713 与凸轮环 715 的相对位移。凸轮环 715 具有用于聚焦透镜 702 的凸轮槽 715a。凸轮辊 717b 也嵌入凸轮槽 715a。

[0180] 在固定镜筒 712 的外周上在固定的位置用滚珠轴承座圈 727 可旋转地保持旋转传动环 720。用从旋转传动环 720 径向延伸的轴 720f, 可旋转地保持从动辊 722。从动辊 722 的大直径部 722a 与手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 接触。从动辊 722 的小直径部 722b 与连接部件 729 接触。以相等的间隔将六个从动辊 722 设置在旋转传动环 720 的外周上。每个从动辊 722 满足上述的结构关系。

[0181] 将低摩擦片(垫圈部件)733 设置在手动聚焦环 724 的内侧。将低摩擦片 733 设置在固定镜筒 712 的底座侧端面 712a 与手动聚焦环 724 的前侧端面 724a 之间。低摩擦片 733 具有外圆表面, 该外圆表面具有嵌入手动聚焦环 724 的内直径 724c 的直径。手动聚焦环 724 的内直径 724c 嵌入固定镜筒 712 的外部 712b 的直径。低摩擦片 733 能够使手动聚焦环 724 相对于固定镜筒 712 围绕光轴旋转的旋转环机构中的摩擦减小。

[0182] 由于波形垫圈 726 向透镜的前面向前挤压超声波马达 725, 因此使从动辊 722 的大直径部 722a 压靠手动聚焦环的底座侧端面 724b。同样地, 由于波形垫圈 726 向透镜的前面向前挤压超声波马达 725, 因此使从动辊 722 的小直径部 722b 压靠连接部件 729。通过与固定镜筒 712 卡口连接的垫圈 732, 防止波形垫圈 726 向底座移动。将波形垫圈 726 的弹簧力(推进力)传送到超声波马达 725 和从动辊 722, 而且使手动聚焦环 724 压靠固定镜筒 712 的底座侧端面 712a。换言之, 经由低摩擦片 733 使手动聚焦环 724 压靠固定镜筒 712 的底座侧端面 712a。

[0183] 因此, 通过控制单元(未示出)使超声波马达 725 相对于固定镜筒 712 旋转时, 由于连接部件 729 与从动辊 722 的小直径部 722b 摩擦接触, 因此从动辊 722 围绕轴 720f 旋转。从动辊 722 围绕轴 720f 的旋转使旋转传动环 720 围绕光轴旋转(自动聚焦)。

[0184] 手动输入单元(未示出)对手动聚焦环 724 提供围绕光轴的旋转力时, 由于使手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 压靠从动辊 722 的大直径部 722a, 因此由于摩擦力而使从动辊 722 围绕轴 720f 旋转。从动辊 722 的大直径部 722a 围绕轴 720f 的旋转使得旋转传动环 720 围绕光轴旋转。但是, 由于转子 725c 与定子 725b 之间的摩擦力, 没有使超声波马达 725 旋转(手动聚焦)。

[0185] 旋转传动环 720 设置有两个彼此相对的聚焦键 728。这些聚焦键 728 嵌入凸轮环 715 的顶端处的缺口 715b 中。自动聚焦或手动聚焦时, 使旋转传动环 720 围绕光轴旋转, 并且经由聚焦键 728 将旋转力传送到凸轮环 715。使凸轮环 715 围绕光轴旋转时, 凸轮辊 717b 使受到直线导向槽 713a 限制的凸轮辊 717a 和后透镜组镜筒 716 沿凸轮环 715 的凸轮槽 715a 向前或向后移动。这驱动聚焦透镜 702 并且能够聚焦。

[0186] 尽管已参照单镜头反射式照相机的互换式透镜镜筒对根据本发明的实施方案的光学装置进行了说明, 但该光学装置也可以适用于在驱动单元中包括超声波马达的光学装置, 例如, 照相机, 例如小型照相机、电子照相机和包括照相机的个人数字助理。

[0187] （振动装置和除尘器件）

[0188] 用于传送或除去颗粒、粉末和液滴的振动装置广泛地用于电子设备。

[0189] 作为根据本发明的振动装置的实例，以下对包括根据本发明的实施方案的压电元件的除尘器件进行说明。根据本发明的实施方案的振动装置包括振动部件，该振动部件包括在隔膜上设置的上述压电元件或多层压电元件。除尘器件包括振动单元，该振动单元包括上述的振动装置。

[0190] 图 9A 和 9B 是根据本发明的实施方案的除尘器件 310 的示意图。除尘器件 310 包括压电元件 330 的板和隔膜 320。压电元件 330 可以是根据本发明的实施方案的多层压电元件。隔膜 320 可由任何材料制成。将除尘器件 310 用于光学器件时，隔膜 320 可由半透明或透明材料或者光反射材料制成。

[0191] 图 10A-10C 是图 9A 和 9B 中所示的压电元件 330 的示意图。图 10A 和 10C 表示压电元件 330 的前侧和后侧。图 10B 是压电元件 330 的侧视图。如图 9A 和 9B 中所示，压电元件 330 包括压电材料 331、第一电极 332 和第二电极 333。将第一电极 332 和第二电极 333 设置在压电材料 331 的两侧。如图 9A 和 9B 中所示，压电元件 330 可以是根据本发明的实施方案的多层压电元件。这种情况下，压电材料 331 包括彼此在其上交替地层叠的压电材料层和内部电极。将内部电极交替地与第一电极 332 和第二电极 333 连接，由此使压电材料层交替地具有不同相位的驱动波形。如图 10C 中所示，将压电元件 330 的其上设置第一电极 332 的表面称为第一电极表面 336。如图 10A 中所示，将压电元件 330 的其上设置第二电极 333 的表面称为第二电极表面 337。

[0192] 本文中使用的术语“电极表面”是指压电元件的其上设置电极的表面。例如，如图 10B 中所示，第一电极 332 可翻越并延伸到第二电极表面 337。

[0193] 如图 9A 和 9B 中所示，将压电元件 330 的第一电极表面 336 与隔膜 320 接合。压电元件 330 的致动在压电元件 330 与隔膜 320 之间产生应力，从而在隔膜 320 上产生面外振动。通过面外振动的作用，除尘器件 310 将隔膜 320 上的异物例如灰尘除去。本文中使用的术语“面外振动”是指在光轴方向或者隔膜厚度方向上引起隔膜的移位的弹性振动。

[0194] 图 11A 和 11B 是表示根据本发明的实施方案的除尘器件 310 的振动原理的示意图。图 11A 中，将同相交流电压施加于左右一对压电元件 330 以引起隔膜 320 的面外振动。构成左右一对压电元件 330 的压电材料的极化方向与压电元件 330 的厚度方向相同。以第七振动模式驱动除尘器件 310。图 11B 中，将反相交流电压施加于左右一对压电元件 330 以引起隔膜 320 的面外振动。以第六振动模式驱动除尘器件 310。除尘器件 310 能够采用至少两种振动模式以有效地除去隔膜表面上的灰尘。

[0195] （摄像装置）

[0196] 以下对根据本发明的实施方案的摄像装置进行说明。摄像装置包括上述的除尘器件和摄像元件单元，其中将该除尘器件的隔膜和该摄像元件单元的受光表面设置在同一轴上，并且该除尘器件与该摄像元件单元的受光表面相对。图 12 和 13 表示数码单镜头反射式照相机，其为根据本发明的实施方案的摄像装置。

[0197] 图 12 是从物体侧观察到的照相机的主体 601 的正面透视图。已将成像透镜单元移除。图 13 是照相机的内部的分解透视图，表示根据本发明的实施方案的除尘器件和摄像单元 400 的周围结构。

[0198] 照相机的主体 601 包括将通过成像透镜的图像光束向其导入的反射镜箱 605。反射镜箱 605 包括主反射镜（速回反射镜）606。主反射镜 606 能够与光轴成 45 度的角度以将图像光束导入五屋脊镜（未示出）或者为了将图像光束导入摄像元件（未示出）可回避图像光束。

[0199] 从物体侧依次将反射镜箱 605 和快门单元 200 设置在照相机的主体 601 的主体底架 300 前。将摄像单元 400 设置在主体底架 300 的摄像者侧。安装摄像单元 400 使得得以与将连接成像透镜单元的底座 602 的表面以预定的距离并且与其平行地设置摄像元件的摄像表面。

[0200] 摄像单元 400 包括除尘器件的振动部件和摄像元件单元。将该除尘器件的振动部件设置在该摄像元件单元的受光表面的同一轴上。

[0201] 尽管作为根据本发明的实施方案的摄像装置，对数码单镜头反射式照相机进行了说明，但摄像装置可以是互换式镜头照相机例如不具有反射镜箱 605 的无反射镜数码互换式镜头照相机。在各种摄像装置以及包括摄像装置的电气设备和电子设备，例如互换式镜头摄像机、复印机、传真机和扫描仪中，根据本发明的实施方案的摄像装置能够尤其应用于需要将光学部件的表面上沉积的灰尘除去的器件。

[0202] （电子设备）

[0203] 以下对根据本发明的实施方案的电子设备进行说明。该电子设备包括压电声部件，该压电声部件包括根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件。该压电声部件可以是扬声器、蜂鸣器、麦克风、或表面声波（SAW）器件。

[0204] 图 14 是作为根据本发明的实施方案的电子设备的数码相机的主体 931 的透视图。将光学器件 901、麦克风 914、电子闪光单元 909 和补充光单元 916 设置在主体 931 的前表面上。将麦克风 914 设置在主体内并且用虚线表示。在麦克风 914 前设置用于捕获外部声音的开口。

[0205] 在主体 931 的上表面上设置电源开关 933、扬声器 912、变焦杆 932 和用于聚焦的释放按钮 908。将扬声器 912 设置在主体 931 内并且用虚线表示。在扬声器 912 前设置用于将声音传送到外部的开口。

[0206] 压电声部件可用于麦克风 914、扬声器 912 和表面声波器件中的至少一个。

[0207] 尽管作为根据本发明的实施方案的电子设备，已对数码相机进行了说明，但该电子设备也可应用于包括压电声部件的电子设备，例如还音器件、录音器件、移动电话和信息终端。

[0208] 如上所述，根据本发明的实施方案的压电元件和多层压电元件适合排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘器件、摄像装置和电子设备。通过使用根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件制造的排液头能够具有比通过使用含铅压电元件制造的排液头高或与其相等的喷嘴密度和排出速度。

[0209] 通过使用根据本发明的实施方案的排液头制造的排液装置能够具有比通过使用含铅压电元件制造的排液装置高或与其相等的排出速度和排出精度。

[0210] 通过使用根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件制造的超声波马达能够具有比通过使用含铅压电元件制造的超声波马达高或与其相等的驱动力和耐久性。

[0211] 通过使用根据本发明的实施方案的超声波马达制造的光学装置能够具有比通过

使用含铅压电元件制造的光学装置高或与其相等的耐久性和操作精度。

[0212] 通过使用根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件制造的振动装置能够具有比通过使用含铅压电元件制造的超声波马达高或与其相等的振动能力和耐久性。

[0213] 通过使用根据本发明的实施方案的振动装置制造的除尘器件能够具有比通过使用含铅压电元件制造的除尘器件高或与其相等的除尘效率和耐久性。

[0214] 通过使用根据本发明的实施方案的除尘器件制造的摄像装置能够具有比通过使用含铅压电元件制造的摄像装置高或与其相等的除尘功能。

[0215] 包括根据本发明的实施方案的压电元件或多层压电元件的压电声部件能够用于提供电子设备,该电子设备具有比通过使用含铅压电元件制造的电子设备高或与其相等的发声能力。

[0216] 根据本发明的实施方案的压电材料可用于超声波换能器、压电致动器、压电传感器和铁电存储器以及排液头和马达。

[0217] 实施例

[0218] 尽管在下述实施例中对本发明进一步说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0219] 如下所述制备根据本发明的实施例的压电材料。

[0220] (压电材料)

[0221] (根据实施例 1 的压电材料)

[0222] 如下所述对具有组成 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 的原料称重,其由通式 (1) $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 表示,其中 $x = 0.100$, $y = 0.030$, $z = 0$ 和 $a = 1.0111$ 。

[0223] 采用固相法制备具有 100nm 的平均粒径和 99.999% 以上的纯度的钛酸钡、具有 300nm 的平均粒径和 99.999% 以上的纯度的钛酸钙、和具有 300nm 的平均粒径和 99.999% 以上的纯度的锡酸钡的原料粉末。将这些原料粉末称重以致 Ba、Ca、Ti 和 Sn 满足组成 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 。这些原料粉末(钛酸钡、钛酸钙和锡酸钡)的每一个的 Mg 含量为 0.0001 重量份每 100 重量份的该原料粉末,采用 ICP 光谱法测定。用草酸钡和草酸钙控制表示 A 位点处的 Ba 和 Ca 的摩尔数与 B 位点处的 Ti 和 Sn 的摩尔数之比的值 a。

[0224] 将二氧化锰称重以致第一辅助成分 Mn 的量 b(摩尔)为 0.0121 摩尔每摩尔的组成 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 。

[0225] 将这些称重的粉末在球磨机中干混 24 小时。通过 ICP 光谱法测定该混合粉末的 Mg 含量。Mg 含量为 0.0001 重量份每 100 重量份的基于化学式 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 的其他原料。用喷雾干燥机使 3 重量份的 PVA 粘结剂沉积在 100 重量份的该混合粉末的表面上。

[0226] 将得到的造粒的粉末装入模具中并且用压机以 200MPa 加压以形成圆盘状压实体。可用冷等静压机对该压实体进一步加压。

[0227] 在 1300℃ 的最大温度 T_{max} 下将该压实体保持在电炉中 5 小时并且在环境气氛中烧结合计 24 小时。

[0228] 测定晶粒的平均当量圆直径、具有 25 μm 以下的当量圆直径的晶粒的个数百分比(以下称为 D25)和得到的烧结体的相对密度。平均当量圆直径为 1.27 μm , D25 为 99.7%, 相对密度为 98.3%。主要用偏光显微镜观察晶粒。用扫描电子显微镜(SEM)确定小的晶粒尺寸。对用偏光显微镜和扫描电子显微镜拍摄的影像进行处理以确定平均当量圆直径和

D25。根据阿基米德原理测定相对密度。

[0229] 将烧结体磨光为 0.5mm 的厚度,并且通过 X-射线衍射分析该烧结体的晶体结构。只观察到对应于钙钛矿结构的峰。

[0230] 通过 ICP 光谱法确定该压电材料的组成。该压电材料主要由具有化学式 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 的金属氧化物组成。1 摩尔该主要成分金属氧化物含有 0.0121 摩尔的 Mn。100 重量份的该主要成分含有 0.0001 重量份的 Mg。关于其他金属,称量的组成与烧结后的组成一致。Ba、Ca、Ti、Sn、Mn 和 Mg 以外的元素低于 ICP 光谱法的检测极限。

[0231] 再次观察晶粒。通过磨光没有显著地改变平均当量圆直径。

[0232] (根据实施例 2-58 的压电材料)

[0233] 以与实施例 1 中相同的方式制备根据实施例 2-58 的压电材料。除了实施例 1 中使用的原料以外,如果需要,使用具有 300nm 的平均粒径和 99.999% 以上的纯度的锆酸钡粉末。将这些原料粉末称重以致 Ba、Ca、Ti、Sn 和 Zr 具有表 1 中所列的比例。用草酸钡和草酸钙控制表示 A 位点处的 Ba 和 Ca 的摩尔数与 B 位点处的 Ti 和 Sn 的摩尔数之比的值 a。

[0234] 将这些原料粉末在球磨机中干混 24 小时。为了控制实施例 49-58 中的 Mg 含量,在球磨机中将基于化学式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 的合计 100 重量份的钛酸钡、钛酸钙、锡酸钡、锆酸钙和草酸钡与 0.0004 重量份(实施例 49)、0.0009 重量份(实施例 50)、0.0049 重量份(实施例 51)、0.0099 重量份(实施例 52)、0.0499 重量份(实施例 53、55 或 57)、或 0.0999 重量份(实施例 54、56 或 58)的氧化镁干混 24 小时。

[0235] 将这些称重的粉末在球磨机中干混 24 小时。用喷雾干燥机使 3 重量份的 PVA 粘结剂沉积在 100 重量份的该混合粉末的表面上。

[0236] 将得到的造粒的粉末装入模具中并且用压机以 200MPa 加压以形成圆盘状压实体。

[0237] 在表 1 中所列的最大温度 $T_{\max}$ 下将该压实体保持在电炉中 5 小时并且在环境气氛中烧结合计 24 小时。

[0238] [表 1-1]

[0239]

	主要成分					A/B	第一辅助成分	第二辅助成分	最大温度 $T_{\max}$ [°C]
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr		Mn	Mg	
	1-x	x	1-y-z	y	z		b	重量份	
实施例 1	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 2	0.935	0.065	0.960	0.040	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 3	0.870	0.130	0.960	0.040	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 4	0.800	0.200	0.960	0.040	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 5	0.920	0.080	0.965	0.035	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 6	0.830	0.170	0.965	0.035	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 7	0.920	0.080	0.970	0.030	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 8	0.870	0.130	0.970	0.030	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 9	0.920	0.080	0.980	0.020	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300

[0240]

实施例 10	0.870	0.130	0.980	0.020	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 11	0.920	0.080	0.985	0.015	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 12	0.830	0.170	0.985	0.015	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 13	0.946	0.054	0.990	0.010	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 14	0.800	0.200	0.990	0.010	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
实施例 15	0.924	0.076	0.930	0.040	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 16	0.800	0.200	0.930	0.040	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 17	0.920	0.080	0.935	0.035	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 18	0.830	0.170	0.935	0.035	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 19	0.920	0.080	0.940	0.030	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 20	0.900	0.100	0.940	0.030	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 21	0.870	0.130	0.940	0.030	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 22	0.920	0.080	0.950	0.020	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 23	0.870	0.130	0.950	0.020	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 24	0.920	0.080	0.955	0.015	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 25	0.830	0.170	0.955	0.015	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 26	0.935	0.065	0.960	0.010	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 27	0.800	0.200	0.960	0.010	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 28	0.920	0.080	0.920	0.040	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 29	0.800	0.200	0.920	0.040	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 30	0.920	0.080	0.925	0.035	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 31	0.830	0.170	0.925	0.035	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 32	0.920	0.080	0.930	0.030	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 33	0.900	0.100	0.930	0.030	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 34	0.870	0.130	0.930	0.030	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 35	0.920	0.080	0.940	0.020	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 36	0.870	0.130	0.940	0.020	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 37	0.920	0.080	0.945	0.015	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 38	0.830	0.170	0.945	0.015	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350

[0241]

实施例 39	0.931	0.069	0.950	0.010	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 40	0.800	0.200	0.950	0.010	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1350

[0242] [表 1-2]

[0243]

	主要成分					A/B	第一辅	第二辅	最大温度 $T_{\max}$ [°C]
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr		助成分	助成分	
	1-x	x	1-y-z	y	z		Mn	Mg	
						a	b	重量份	
实施例 41	0.800	0.200	0.990	0.010	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1450
实施例 42	0.800	0.200	0.990	0.010	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1400
实施例 43	0.800	0.200	0.990	0.010	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1350
实施例 44	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0046	0.0121	0.0001	1300
实施例 45	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0146	0.0121	0.0001	1300
实施例 46	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0038	0.0048	0.0001	1300
实施例 47	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0230	0.0240	0.0001	1300
实施例 48	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0390	0.0400	0.0001	1300
实施例 49	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0111	0.0121	0.0005	1300
实施例 50	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0111	0.0121	0.0010	1300
实施例 51	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0111	0.0121	0.0050	1300
实施例 52	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0111	0.0121	0.0100	1300
实施例 53	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0111	0.0121	0.0500	1300
实施例 54	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0111	0.0121	0.1000	1300
实施例 55	0.920	0.080	0.950	0.020	0.030	1.0111	0.0121	0.0500	1350
实施例 56	0.920	0.080	0.950	0.020	0.030	1.0111	0.0121	0.1000	1350
实施例 57	0.830	0.170	0.945	0.015	0.040	1.0111	0.0121	0.0500	1350
实施例 58	0.830	0.170	0.945	0.015	0.040	1.0111	0.0121	0.1000	1350
比较例 1	0.960	0.040	0.930	0.070	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 2	0.750	0.250	0.930	0.070	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 3	0.960	0.040	0.960	0.040	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300

[0244]

比较例 4	0.750	0.250	0.990	0.010	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 5	0.960	0.040	0.995	0.005	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 6	0.750	0.250	0.995	0.005	0.000	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 7	0.960	0.040	0.900	0.070	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 8	0.750	0.250	0.900	0.070	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 9	0.960	0.040	0.930	0.040	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 10	0.750	0.250	0.960	0.010	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 11	0.960	0.040	0.965	0.005	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 12	0.750	0.250	0.965	0.005	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 13	0.960	0.040	0.890	0.070	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 14	0.750	0.250	0.890	0.070	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 15	0.960	0.040	0.920	0.040	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 16	0.750	0.250	0.950	0.010	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 17	0.960	0.040	0.955	0.005	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 18	0.750	0.250	0.955	0.005	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 19	0.990	0.010	0.910	0.040	0.050	1.0111	0.0121	0.0001	1300
比较例 20	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0031	0.0121	0.0001	1300
比较例 21	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0161	0.0121	0.0001	1300
比较例 22	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0020	0.0030	0.0001	1300
比较例 23	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0440	0.0450	0.0001	1300
比较例 24	0.900	0.100	0.970	0.030	0.000	1.0111	0.0121	0.1200	1300

[0245] 以与实施例 1 中相同的方式确定平均当量圆直径、D25 和相对密度。表 2 示出结果。

[0246] [表 2-1]

[0247]

	平均当量圆直径 [μm]	D25 [%]	相对密度 [%]
实施例 1	1.27	99.7	98.3
实施例 2	1.25	99.9	92.8
实施例 3	1.78	99.7	92.5
实施例 4	2.79	99.9	92.1
实施例 5	1.25	99.5	94.5
实施例 6	2.33	99.6	93.8
实施例 7	1.29	100.0	98.1
实施例 8	1.62	99.8	97.7
实施例 9	1.96	99.7	98.5
实施例 10	1.89	99.8	96.1
实施例 11	2.21	99.5	94.6
实施例 12	2.56	99.5	94.5
实施例 13	2.34	99.5	92.9
实施例 14	2.60	99.6	91.5
实施例 15	2.15	99.7	92.7
实施例 16	3.66	99.4	91.3
实施例 17	2.20	99.6	93.4
实施例 18	3.31	99.5	94.2
实施例 19	2.22	99.8	96.2
实施例 20	2.39	99.9	98.0
实施例 21	2.62	99.6	96.7
实施例 22	2.88	99.8	97.4
实施例 23	3.05	99.5	95.9
实施例 24	2.94	99.7	94.9
实施例 25	3.68	99.3	93.5
实施例 26	3.11	99.5	92.3

[0248]

实施例 27	3.60	99.4	90.9
实施例 28	2.10	99.6	91.9
实施例 29	3.49	99.4	91.7
实施例 30	2.18	99.6	93.1
实施例 31	3.06	99.5	93.4
实施例 32	2.21	99.8	96.7
实施例 33	2.08	99.6	97.5
实施例 34	2.18	99.6	97.2
实施例 35	2.73	99.7	96.6
实施例 36	2.99	99.6	95.8
实施例 37	2.95	99.8	93.3
实施例 38	3.60	99.5	93.2
实施例 39	2.67	99.6	91.5
实施例 40	3.92	99.4	90.9

[0249] [表 2-2]

[0250]

	平均当量圆直径 [μm]	D25 [%]	相对密度 [%]
实施例 41	14.90	86.9	89.5
实施例 42	9.78	99.0	90.4
实施例 43	4.45	99.2	92.7
实施例 44	4.47	99.2	95.5
实施例 45	1.58	99.7	95.0
实施例 46	2.22	99.7	96.3
实施例 47	2.56	99.8	95.9
实施例 48	2.84	99.8	95.7
实施例 49	1.27	99.7	98.3
实施例 50	1.26	99.6	98.0
实施例 51	1.25	99.7	97.4

[0251]

实施例 52	1.21	99.7	97.0
实施例 53	1.19	99.8	95.9
实施例 54	1.12	99.8	95.1
实施例 55	2.20	99.7	96.6
实施例 56	2.06	99.7	95.2
实施例 57	3.30	99.6	93.2
实施例 58	3.08	99.5	93.1
比较例 1	1.30	99.1	94.3
比较例 2	1.22	99.2	93.7
比较例 3	1.54	99.3	91.5
比较例 4	1.42	99.2	92.0
比较例 5	1.25	99.4	93.4
比较例 6	1.19	99.3	92.3
比较例 7	1.39	99.4	91.0
比较例 8	1.34	99.3	90.5
比较例 9	1.29	99.2	93.2
比较例 10	1.30	99.3	91.2
比较例 11	1.20	99.1	90.1
比较例 12	1.36	99.2	90.8
比较例 13	1.27	99.2	91.3
比较例 14	1.28	99.2	90.3
比较例 15	1.15	99.0	92.0
比较例 16	0.92	99.4	90.6
比较例 17	0.94	99.4	92.3
比较例 18	1.04	99.1	91.9
比较例 19	0.86	99.4	78.6
比较例 20	17.70	76.8	91.2
比较例 21	0.86	99.1	78.9
比较例 22	1.24	99.4	93.5

[0252]

比较例 23	5.56	99.0	91.6
比较例 24	1.11	99.7	91.9

[0253] 以与实施例 1 中相同的方式进行组成分析。表 3 示出结果。表中的第四辅助成分是 Ba、Ca、Ti、Zr、Sn、Mn 和 Mg 以外的元素。下表中的 0 意味着对应的成分低于 ICP 光谱法的检测极限。0.0001 重量份的 Mg 成分来源于高纯度原料。关于其他金属,称重的组成与烧结后的组成一致。

[0254] (根据比较例 1-24 的金属氧化物材料)

[0255] 以与实施例 1 中相同的方式制备比较金属氧化物材料。表 1 列出了主要成分、第一辅助成分和第二辅助成分、A/B 位点比和烧结中的最大温度 $T_{\max}$ 。

[0256] 以与实施例 1 中相同的方式确定平均当量圆直径和相对密度。表 2 示出结果。

[0257] 以与实施例 1 中相同的方式进行组成分析。表 3 示出结果。表中的第四辅助成分是 Ba、Ca、Ti、Zr、Sn、Mn 和 Mg 以外的元素。0 意味着对应的成分低于 ICP 光谱法的检测极限。0.0001 重量份的 Mg 成分可能来源于高纯度原料。关于其他金属,称量的组成与烧结后的组成一致。为了控制比较例 24 中的 Mg 含量,在球磨机中将基于化学式 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 的合计 100 重量份的钛酸钡、钛酸钙、锡酸钡和草酸钡与 0.1199 重量份的氧化镁干混 24 小时。

[0258] [表 3-1]

[0259]

	主要成分					A/B	第一辅	第二辅	第四辅	
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr		助成分	助成分		助成分
	1-x	x	1-y-z	y	z		a	b		
实施例 1	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	
实施例 2	0.935	0.065	0.960	0.040	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	
实施例 3	0.870	0.130	0.960	0.040	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	

[0260]

实施例 4	0.800	0.200	0.960	0.040	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 5	0.920	0.080	0.965	0.035	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 6	0.830	0.170	0.965	0.035	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 7	0.920	0.080	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 8	0.870	0.130	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 9	0.920	0.080	0.980	0.020	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 10	0.870	0.130	0.980	0.020	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 11	0.920	0.080	0.985	0.015	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 12	0.830	0.170	0.985	0.015	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 13	0.946	0.054	0.990	0.010	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 14	0.800	0.200	0.990	0.010	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 15	0.924	0.076	0.930	0.040	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 16	0.800	0.200	0.930	0.040	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 17	0.920	0.080	0.935	0.035	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 18	0.830	0.170	0.935	0.035	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 19	0.920	0.080	0.940	0.030	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 20	0.900	0.100	0.940	0.030	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 21	0.870	0.130	0.940	0.030	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 22	0.920	0.080	0.950	0.020	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 23	0.870	0.130	0.950	0.020	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 24	0.920	0.080	0.955	0.015	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 25	0.830	0.170	0.955	0.015	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 26	0.935	0.065	0.960	0.010	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 27	0.800	0.200	0.960	0.010	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 28	0.920	0.080	0.920	0.040	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 29	0.800	0.200	0.920	0.040	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 30	0.920	0.080	0.925	0.035	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 31	0.830	0.170	0.925	0.035	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 32	0.920	0.080	0.930	0.030	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0

[0261]

实施例 33	0.900	0.100	0.930	0.030	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 34	0.870	0.130	0.930	0.030	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 35	0.920	0.080	0.940	0.020	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 36	0.870	0.130	0.940	0.020	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 37	0.920	0.080	0.945	0.015	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 38	0.830	0.170	0.945	0.015	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 39	0.931	0.069	0.950	0.010	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 40	0.800	0.200	0.950	0.010	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0

[0262] [表 3-2]

[0263]

	主要成分					A/B	第一辅助成分	第二辅助成分	第四辅助成分
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr		Mn	Mg	
	1-x	x	1-y-z	y	z	a	b	重量份	
实施例 41	0.800	0.200	0.990	0.010	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 42	0.800	0.200	0.990	0.010	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 43	0.800	0.200	0.990	0.010	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
实施例 44	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0046	0.0121	0.0001	0
实施例 45	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0146	0.0121	0.0001	0
实施例 46	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0038	0.0048	0.0001	0
实施例 47	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0230	0.0240	0.0001	0
实施例 48	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0390	0.0400	0.0001	0
实施例 49	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0005	0
实施例 50	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0010	0
实施例 51	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0050	0
实施例 52	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0100	0
实施例 53	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0500	0
实施例 54	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.1000	0
实施例 55	0.920	0.080	0.950	0.020	0.030	1.0111	0.0121	0.0500	0

[0264]

实施例 56	0.920	0.080	0.950	0.020	0.030	1.0111	0.0121	0.1000	0
实施例 57	0.830	0.170	0.945	0.015	0.040	1.0111	0.0121	0.0500	0
实施例 58	0.830	0.170	0.945	0.015	0.040	1.0111	0.0121	0.1000	0
比较例 1	0.960	0.040	0.930	0.070	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 2	0.750	0.250	0.930	0.070	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 3	0.960	0.040	0.960	0.040	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 4	0.750	0.250	0.990	0.010	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 5	0.960	0.040	0.995	0.005	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 6	0.750	0.250	0.995	0.005	0	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 7	0.960	0.040	0.900	0.070	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 8	0.750	0.250	0.900	0.070	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 9	0.960	0.040	0.930	0.040	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 10	0.750	0.250	0.960	0.010	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 11	0.960	0.040	0.965	0.005	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 12	0.750	0.250	0.965	0.005	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 13	0.960	0.040	0.890	0.070	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 14	0.750	0.250	0.890	0.070	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 15	0.960	0.040	0.920	0.040	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 16	0.750	0.250	0.950	0.010	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 17	0.960	0.040	0.955	0.005	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 18	0.750	0.250	0.955	0.005	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 19	0.990	0.010	0.910	0.040	0.050	1.0111	0.0121	0.0001	0
比较例 20	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0031	0.0121	0.0001	0
比较例 21	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0161	0.0121	0.0001	0
比较例 22	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0020	0.0030	0.0001	0
比较例 23	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0440	0.0450	0.0001	0
比较例 24	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.1200	0

[0265] (实施例 59)

[0266] 将实施例 1-58 中使用的钛酸钡、钛酸钙、锡酸钡、锆酸钡和草酸钡原料粉末称重

以致具有通式 (1) $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 的金属氧化物的主要成分 Ba、Ca、Ti、Zr 和 Sn 具有表 4 中所列的比例。将二氧化锰称重以致第一辅助成分 Mn 与 1 摩尔的主要成分金属氧化物之比满足表 4 中所列的比例。将二氧化硅和氧化硼称重以致基于金属的第三辅助成分 Si 和 B 与 100 重量份的主要成分金属氧化物之比满足表 4 中所列的比例。以与实施例 1 中相同的方式将这些称重的粉末混合并且造粒。以与实施例 1 中相同的方式在表 4 中所列的最大温度 $T_{\max}$ 下将这些粉末烧成。以与实施例 1 中相同的方式确定平均当量圆直径、D25 和相对密度。表 5 示出结果。以与实施例 1 中相同的方式确定组成。表 6 示出结果。

[0267] (根据实施例 60-91 的压电材料)

[0268] 以与实施例 59 中相同的方式制备压电材料。表 4 列出了比例和最大温度 $T_{\max}$ 。Cu 的原料为氧化铜 (II)。确定平均当量圆直径、D25 和相对密度。表 5 示出结果。以与实施例 1 中相同的方式确定组成。表 6 示出结果。表 6 中的第四辅助成分是 Ba、Ca、Ti、Zr、Sn、Mn、Mg、Cu、Si 和 B 以外的元素。0 意味着对应的成分低于 ICP 光谱法的检测极限。关于其他金属,称重的组成与烧结后的组成一致。

[0269] 图 15A-15C 是表示根据实施例 1-91 的压电材料和根据比较例 1-24 的金属氧化物材料的 x- 值、y- 值和 z- 值之间的关系的关系的相图。由虚线包围的区域表示通式 (1) 中 x 和 y 值的范围。x 表示 Ca 的摩尔比并且在 $0.050 \leq x \leq 0.200$ 的范围内。y 表示 Sn 的摩尔比并且在 $0.010 \leq y \leq 0.040$ 的范围内。图 15A 对应于 $z = 0$ 。图 15B 对应于 $z = 0.030$ 。图 15C 对应于 $z = 0.040$ 。

[0270] [表 4]

[0271]

	主要成分					A/B	第一辅助	第二辅助	第三辅助成分				最大温度 $T_{\max}$ [°C]
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr		成分	成分	Cu	Si	B	合计	
	1-x	x	1-y-z	y	z		Mn	Mg	重量份	重量份	重量份	重量份	
实施例 59	0.935	0.065	0.960	0.040	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 60	0.870	0.130	0.960	0.040	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 61	0.800	0.200	0.960	0.040	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 62	0.920	0.080	0.965	0.035	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 63	0.830	0.170	0.965	0.035	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 64	0.920	0.080	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 65	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 66	0.870	0.130	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 67	0.920	0.080	0.980	0.020	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 68	0.870	0.130	0.980	0.020	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 69	0.920	0.080	0.985	0.015	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 70	0.830	0.170	0.985	0.015	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 71	0.946	0.054	0.990	0.010	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 72	0.800	0.200	0.990	0.010	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 73	0.900	0.100	0.940	0.030	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 74	0.900	0.100	0.930	0.030	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	1200
实施例 75	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0.0010	0	0	0.0010	1200
实施例 76	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	4.0000	0	0	4.0000	1200
实施例 77	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0010	0	0.0010	1200
实施例 78	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	4.0000	0	4.0000	1200
实施例 79	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0000	0.0010	0.0010	1200
实施例 80	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0000	4.0000	4.0000	1200
实施例 81	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0005	0.0005	0.0010	1200
实施例 82	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0100	0.0066	0.0166	1200

[0272]

实施例 83	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0250	0.0066	0.0316	1200
实施例 84	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0300	0.0066	0.0366	1200
实施例 85	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	2.0000	2.0000	4.0000	1200
实施例 86	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0.0005	0.0005	0	0.0010	1200
实施例 87	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	2.0000	2.0000	0	4.0000	1200
实施例 88	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0.0005	0	0.0005	0.0010	1200
实施例 89	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	2.0000	0	2.0000	4.0000	1200
实施例 90	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0.0034	0.0034	0.0034	0.0102	1200
实施例 91	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	1.3000	1.3000	1.3000	3.9000	1200

[0273] [表 5]

[0274]

	平均当量圆直径 [μm]	D25 [%]	相对密度 [%]
实施例 59	1.18	99.9	92.9
实施例 60	1.69	99.8	92.5
实施例 61	1.99	99.8	91.6
实施例 62	1.23	99.9	93.9
实施例 63	1.27	100.0	94.3
实施例 64	1.30	99.9	96.5
实施例 65	1.22	100.0	97.5
实施例 66	1.44	99.9	96.3
实施例 67	1.89	99.8	96.1
实施例 68	1.75	99.8	95.5
实施例 69	1.86	99.8	94.0
实施例 70	1.86	99.7	94.3
实施例 71	1.58	99.9	92.0
实施例 72	2.00	99.7	91.4
实施例 73	2.01	99.7	97.6
实施例 74	1.95	99.8	96.9

[0275]

实施例 75	1.45	99.9	96.5
实施例 76	1.52	99.9	95.2
实施例 77	1.47	100.0	96.2
实施例 78	1.50	99.6	95.9
实施例 79	1.48	99.8	95.6
实施例 80	1.47	99.9	95.7
实施例 81	1.55	99.8	96.4
实施例 82	1.39	99.9	95.7
实施例 83	1.51	99.8	97.0
实施例 84	1.53	99.9	95.8
实施例 85	1.46	99.9	95.2
实施例 86	1.55	99.8	95.8
实施例 87	1.57	99.6	96.2
实施例 88	1.47	99.9	96.2
实施例 89	1.48	100.0	95.6
实施例 90	1.54	99.8	96.6
实施例 91	1.49	99.9	96.0

[0276] [表 6]

[0277]

	主要成分					A/B	第一辅助成分	第二辅助成分	第三辅助成分				第四辅助成分
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr		Mn	Mg	Cu	Si	B	合计	
	1-x	x	1-y-z	y	z		b	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	
实施例59	0.935	0.065	0.960	0.040	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例60	0.870	0.130	0.960	0.040	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例61	0.800	0.200	0.960	0.040	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例62	0.920	0.080	0.965	0.035	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例63	0.830	0.170	0.965	0.035	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例64	0.920	0.080	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0

[0278]

实施例65	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例66	0.870	0.130	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例67	0.920	0.080	0.980	0.020	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例68	0.870	0.130	0.980	0.020	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例69	0.920	0.080	0.985	0.015	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例70	0.830	0.170	0.985	0.015	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例71	0.946	0.054	0.990	0.010	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例72	0.800	0.200	0.990	0.010	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例73	0.900	0.100	0.940	0.030	0.030	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例74	0.900	0.100	0.930	0.030	0.040	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0140	0.0066	0.0206	0
实施例75	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0.0010	0	0	0.0010	0
实施例76	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	4.0000	0	0	4.0000	0
实施例77	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0010	0	0.0010	0
实施例78	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	4.0000	0	4.0000	0
实施例79	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0	0.0010	0.0010	0
实施例80	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0	4.0000	4.0000	0
实施例81	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0005	0.0005	0.0010	0
实施例82	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0100	0.0066	0.0166	0
实施例83	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0250	0.0066	0.0316	0
实施例84	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	0.0300	0.0066	0.0366	0
实施例85	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0	2.0000	2.0000	4.0000	0
实施例86	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0.0005	0.0005	0	0.0010	0
实施例87	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	2.0000	2.0000	0	4.0000	0
实施例88	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0.0005	0	0.0005	0.0010	0
实施例89	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	2.0000	0	2.0000	4.0000	0
实施例90	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	0.0034	0.0034	0.0034	0.0102	0
实施例91	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0111	0.0121	0.0001	1.3000	1.3000	1.3000	3.9000	0

[0279] 然后制造根据本发明的实施例的压电元件。

[0280] (压电元件的制造和表征)

[0281] (根据实施例 1-91 的压电元件)

[0282] 将根据实施例 1-91 的压电材料用于制造压电元件。

[0283] 通过 DC 溅射在圆盘状陶瓷(压电材料)的前侧和后侧形成具有 400nm 的厚度的金电极。在该电极和该陶瓷之间形成具有 30nm 的厚度的钛膜作为作为粘合层。将具有电极的陶瓷切割为 10mm x 2.5mm x 0.5mm 板状压电元件。

[0284] 在 60℃-150℃的范围内的温度下在热板上将 1.0kV/mm 电场施加于该压电元件 30 分钟以进行极化处理。

[0285] 极化处理后测定使用根据本发明的实施例和比较例的压电材料制造的每个压电元件的居里温度、压电常数 d_{31} 和机械品质因数 (Q_m)。表 7 示出结果。

[0286] 表中的“相变温度”表示在 0℃至 90℃的范围内存在相变温度。“有”意味着在 0℃至 90℃的测定温度下在 1kHz 的频率下在非常小的交流电场中存在最大介电常数。“无”意味着不存在最大介电常数。

[0287] 居里温度是在 1kHz 的频率下在非常小的交流电场中相对介电常数达到其最大值的温度。

[0288] 采用共振-反共振法测定压电常数 d_{31} 。表 4 示出其绝对值。

[0289] 采用共振-反共振法测定机械品质因数 Q_m 。

[0290] 作为绝缘性的量度测定电阻率。使用非极化压电元件测定电阻率。在压电元件的两个电极之间施加 10V 直流偏压后 20 秒,由漏电流测定压电元件的电阻率。表 7 示出结果。

[0291] 电阻率为 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,优选地 $100 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上时,该压电材料和该压电元件具有令人满意的实用绝缘性。表中的电阻率 [$G \Omega \cdot \text{cm}$] 表示 [$10^9 \Omega \cdot \text{cm}$]。

[0292] 所有的实施例中,即使电极由烘焙的银糊制成时,也获得了与金电极的情形相同的特性。

[0293] (比较例 1-24)

[0294] 以与实施例 1-91 中相同的方式将根据比较例 1-24 的比较金属氧化物材料用于制造比较元件。

[0295] 以与实施例 1-91 中相同的方式对这些元件测试。表 7 示出结果。表中的 X 意味着比较元件具有太低的电阻率以致无法评价对应项。

[0296] [表 7-1]

[0297]

	$ d_{31} $ [pm/V]	Q_m	居里温度 [℃]	相变温度	电阻率 [GΩ·cm]
实施例 1	71.9	1362	108	无	77
实施例 2	82.9	1385	102	无	73
实施例 3	73.1	1364	103	无	72
实施例 4	68.0	1379	103	无	72
实施例 5	81.2	1407	105	无	75
实施例 6	74.6	1398	105	无	76
实施例 7	80.5	1369	109	无	75
实施例 8	69.5	1498	108	无	77
实施例 9	72.4	1377	114	无	74
实施例 10	68.6	1402	113	无	75
实施例 11	71.2	1485	116	无	74
实施例 12	60.3	1418	116	无	75
实施例 13	68.7	1350	119	无	73
实施例 14	60.1	1359	120	无	73
实施例 15	79.1	1387	100	无	72
实施例 16	70.0	1356	100	无	72
实施例 17	80.9	1452	102	无	76
实施例 18	70.5	1390	102	无	75
实施例 19	79.9	1413	104	无	78
实施例 20	69.0	1411	104	无	75
实施例 21	64.0	1469	104	无	75
实施例 22	76.1	1351	109	无	79
实施例 23	62.3	1621	110	无	79

[0298]

实施例 24	72.0	1364	113	无	77
实施例 25	69.9	1444	113	无	75
实施例 26	71.1	1388	115	无	72
实施例 27	60.9	1372	116	无	71
实施例 28	77.0	1409	96	无	72
实施例 29	69.2	1365	97	无	73
实施例 30	81.6	1399	100	无	74
实施例 31	74.8	1413	101	无	76
实施例 32	80.7	1566	102	无	73
实施例 33	69.0	1397	102	无	77
实施例 34	65.0	1380	103	无	75
实施例 35	72.8	1408	107	无	79
实施例 36	61.3	1408	108	无	79
实施例 37	73.3	1485	110	无	77
实施例 38	61.2	1369	111	无	76
实施例 39	68.1	1337	115	无	74
实施例 40	60.5	1511	115	无	76
实施例 41	60.2	1466	120	无	70
实施例 42	60.2	1403	120	无	70
实施例 43	60.1	1386	121	无	71
实施例 44	60.5	1389	107	无	75
实施例 45	72.6	1470	108	无	71
实施例 46	68.8	1002	108	无	77
实施例 47	67.5	1571	108	无	77
实施例 48	61.1	1822	108	无	78
实施例 49	71.9	1530	108	无	79
实施例 50	72.1	1311	108	无	78
实施例 51	72.5	1244	109	无	78
实施例 52	72.9	1201	109	无	78

[0299]

实施例 53	75.0	989	109	无	77
实施例 54	77.1	976	109	无	77
实施例 55	78.2	1351	109	无	79

[0300] [表 7-2]

[0301]

	$ d_{31} $ [pm/V]	Q_m	居里温度 [℃]	相变温度	电阻率 [GΩ·cm]
实施例 56	79.3	1003	109	无	78
实施例 57	62.4	1117	111	无	76
实施例 58	66.1	998	111	无	75
实施例 59	73.4	1215	102	无	102
实施例 60	70.0	1155	102	无	104
实施例 61	73.7	1190	103	无	107
实施例 62	78.0	1200	105	无	115
实施例 63	73.6	1222	105	无	120
实施例 64	74.3	1225	108	无	103
实施例 65	71.5	1211	108	无	106
实施例 66	69.9	1139	108	无	102
实施例 67	69.0	1160	114	无	107
实施例 68	67.9	1149	113	无	105
实施例 69	68.0	1184	116	无	108
实施例 70	63.1	1129	117	无	110
实施例 71	61.8	1172	120	无	106
实施例 72	60.8	1126	120	无	104
实施例 73	68.4	1109	106	无	107
实施例 74	67.7	1226	104	无	109
实施例 75	66.8	1167	108	无	81
实施例 76	60.1	1143	108	无	89
实施例 77	68.1	1128	108	无	82
实施例 78	61.0	1152	108	无	89

[0302]

实施例 79	67.4	1113	108	无	81
实施例 80	61.7	1101	108	无	87
实施例 81	66.9	1109	108	无	81
实施例 82	67.4	1139	108	无	82
实施例 83	64.4	1111	108	无	121
实施例 84	62.4	1132	108	无	82
实施例 85	62.4	1146	108	无	82
实施例 86	69.0	1120	108	无	82
实施例 87	62.0	1116	108	无	86
实施例 88	67.4	1139	108	无	81
实施例 89	62.1	1170	108	无	85
实施例 90	66.9	1162	108	无	84
实施例 91	62.2	1147	108	无	86
比较例 1	73.1	651	78	有	69
比较例 2	73.1	679	77	有	61
比较例 3	63.0	717	100	有	55
比较例 4	30.2	844	118	无	64
比较例 5	34.4	860	124	无	62
比较例 6	27.0	857	124	无	68
比较例 7	73.9	809	69	有	66
比较例 8	74.9	698	70	有	59
比较例 9	67.3	732	91	有	68
比较例 10	33.5	642	111	无	62
比较例 11	37.7	801	113	有	67
比较例 12	29.0	716	114	无	60
比较例 13	77.0	621	62	有	62
比较例 14	77.1	599	65	有	55
比较例 15	67.8	683	88	有	68
比较例 16	34.3	755	104	无	69

[0303]

比较例 17	39.0	868	110	无	65
比较例 18	29.7	792	110	无	61
比较例 19	X	X	X	X	0.9
比较例 20	59.1	819	107	无	43
比较例 21	X	X	X	X	0.8
比较例 22	70.6	294	108	无	66
比较例 23	X	X	X	X	0.9
比较例 24	78.2	256	108	无	71

[0304] 以下对表 7 中的结果进行说明。

[0305] 根据比较例 1、2、7、8、13 和 14 的压电元件,其具有大于 0.04 的 y 和 80℃ 以下的居里温度,具有比根据实施例 1-91 的压电元件低的耐久性。

[0306] 根据比较例 3、9 和 15 的压电元件,其具有小于 0.05 的 x 和 0℃ -90℃ 的范围内的相变温度,具有比根据实施例 1-91 的压电元件低的耐久性。

[0307] 根据比较例 4、10 和 16 的压电元件,其具有大于 0.20 的 x ,具有小于 50[pm/V] 的 d_{31} ,其低于实施例 1-91 中的 d_{31} 。

[0308] 根据比较例 5、6、11、12、17 和 18 的压电元件,其具有小于 0.01 的 y ,具有小于 50[pm/V] 的 d_{31} ,其低于实施例 1-91 中的 d_{31} 。

[0309] 根据比较例 19 的压电元件,其具有大于 0.04 的 z ,具有比根据实施例 1-91 的压电元件高的烧结温度和比其低的相对密度。因此,根据比较例 19 的压电元件具有减小的电阻率并且不能进行极化处理。

[0310] 根据比较例 20 的压电元件,其具有低于 0.9925+b 的 a ,具有 17.70 μm 的平均当量圆直径,其大于实施例 1-91 中的平均当量圆直径,表示晶粒的异常生长。因此,根据比较例 20 的压电元件具有非常低的机械强度。

[0311] 根据比较例 21 的压电元件,其具有高于 1.0025+b 的 a ,具有过低的晶粒生长和比根据实施例 1-91 的压电元件低的相对密度。因此,根据比较例 21 的压电元件具有低电阻率并且不能进行极化处理。

[0312] 根据比较例 22 的压电元件,其具有小于 0.0048 的 b ,具有远小于 400 的 Q_m ,其比实施例 1-91 中的 Q_m 低。因此,根据比较例 22 的压电元件具有非常低的运转效率。

[0313] 根据比较例 23 的压电元件,其具有大于 0.0400 的 b ,具有比根据实施例 1-91 的压电元件低得多的电阻率。因此,根据比较例 23 的压电元件不能进行极化处理。这是因为无助于压电性的杂相的产生。

[0314] 根据比较例 24 的压电元件,其具有比 0.1000 重量份大得多的 Mg 含量,具有比 400 小得多的 Q_m ,其比实施例 1-91 中的 Q_m 低。因此,根据比较例 24 的压电元件具有非常低的运转效率。

[0315] 根据实施例 59-91 的压电元件,其含有第三辅助成分,具有 $80 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上的

电阻率,其高于不含第三辅助成分的根据实施例 1-58 的压电元件的电阻率。因此,根据实施例 59-91 的压电元件是所需的压电元件。

[0316] 根据实施例 59-74 和 83 的压电元件,其具有 $2.0 \leq G1/G2 \leq 3.8$ 的范围内的 Si 的重量 G1 与第三辅助成分的 B 的重量 G2 的重量比 G1/G2,具有 $100 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上的电阻率,其高于根据实施例 75-82 和 84-91 的压电元件的电阻率。因此,根据实施例 59-74 和 83 的压电元件是适合的压电元件。

[0317] 实施例 1-14 和 44-54,其具有 1300°C 的较低的最大烧结温度,能够提供令人满意的压电材料和压电元件。这可能是因为 $z = 0$ 导致高的晶粒生长速率。

[0318] (压电元件的耐久性的评价)

[0319] 为了考察压电元件的耐久性,在恒温器中对根据实施例 1-14、20、33、65、73 和 74 以及比较例 1、3、7、9、11、13 和 15 的压电元件进行循环试验。进行百次的 $25^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$ 的温度循环。表 8 示出循环试验中压电常数 d_{31} 的变化率。

[0320] 变化率由 $\{[(\text{循环试验后的压电常数}) - (\text{循环试验前的压电常数})] / (\text{循环试验前的压电常数})\} \times 100$ 计算。

[0321] [表 8]

[0322]

	相变温度	循环试验前的压 电常数 $ d_{31} $ [pC/N]	循环试验后的压 电常数 $ d_{31} $ [pC/N]	变化率 [%]
实施例 1	无	71.9	69.9	-2.8
实施例 2	无	82.9	80.0	-3.5
实施例 3	无	73.1	71.3	-2.4
实施例 4	无	68.0	65.6	-3.5
实施例 5	无	81.2	78.6	-3.2
实施例 6	无	74.6	71.5	-4.1
实施例 7	无	80.5	76.9	-4.5
实施例 8	无	69.5	66.8	-3.8
实施例 9	无	72.4	69.6	-3.8
实施例 10	无	68.6	65.9	-4.0
实施例 11	无	71.2	68.6	-3.6
实施例 12	无	60.3	58.4	-3.1
实施例 13	无	68.7	65.8	-4.2
实施例 14	无	60.1	57.8	-3.9
实施例 20	无	69.0	66.4	-3.7
实施例 33	无	69.0	65.8	-4.6
实施例 65	无	71.5	68.1	-4.8
实施例 73	无	68.4	66.1	-3.3
实施例 74	无	67.7	65.5	-3.2
比较例 1	有	73.1	54.5	-25.5
比较例 3	有	63.0	46.9	-25.6
比较例 7	有	73.9	56.6	-23.4
比较例 9	有	67.3	50.9	-24.4
比较例 11	有	37.7	29.6	-21.6
比较例 13	有	77.0	61.4	-20.3

[0323]

比较例 15	有	67.8	52.5	-22.5
--------	---	------	------	-------

[0324] 根据比较例 1、3、7、9、11、13 和 15 的各个压电元件的压电常数的变化率比 -10% 大得多,其比根据实施例 1-14、20、33、65、73 和 74 的压电元件的压电常数的变化率大得多。因此,根据比较例 1、3、7、9、11、13 和 15 的压电元件具有不充分的耐久性。

[0325] (多层压电元件的制造和评价)

[0326] 制造根据本发明的实施例的多层压电元件。

[0327] (实施例 92)

[0328] 如下所述将具有组成 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 的原料称重,其由通式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 表示,其中 $x = 0.100$, $y = 0.030$, $z = 0$, 和 $a = 1.0111$ 。

[0329] 称量具有 99.999% 以上的纯度的碳酸钡、具有 99.999% 以上的纯度的碳酸钙、具有 99.999% 以上的纯度的氧化钛和具有 99.999% 以上的纯度的氧化锡作为主要成分的原料以致 Ba、Ca、Ti 和 Sn 满足组成 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 。

[0330] 称量二氧化锰以致基于金属的第一辅助成分 Mn 的量 b (摩尔) 为 0.0121 摩尔每摩尔的组成 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 。

[0331] 称量二氧化硅作为第三辅助成分以致基于金属的 Si 的量为 0.0140 重量份每 100 重量份的组成 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 。称量氧化硼作为第三辅助成分以致基于金属的 B 的量为 0.0066 重量份每 100 重量份的组成 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 。

[0332] 将称量的粉末与 PVB 混合并且采用刮刀法形成为具有 50 μm 的厚度的生片。

[0333] 将用于内部电极的导电糊施涂于该生片。该导电糊为 70% Ag-30% Pd 合金 (Ag/Pd = 2.33) 糊。将已施涂了导电糊的 9 个生片层叠并且在 1200°C 下烧成 5 小时以得到烧结体。

[0334] 通过 ICP 光谱法分析这样制备的烧结体的压电材料的组成。该压电材料主要由具有化学式 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 的金属氧化物组成。1 摩尔的该主要成分含有 0.0121 摩尔的 Mn。100 重量份的该主要成分含有 0.0001 重量份的 Mg。

[0335] 关于其他金属,称量的组成与烧结后的组成一致。Ba、Ca、Ti、Sn、Mn、Mg、Si 和 B 以外的元素低于 ICP 光谱法的检测极限。

[0336] 将该烧结体切割为 10mm x 2.5mm 片材。将该片材的侧表面磨光。通过 Au 溅射形成用于交替地连接内部电极的一对外部电极 (第一电极和第二电极)。于是,制造得到图 2B 中所示的多层压电元件。该多层压电元件包括 9 个压电材料层和 8 个内部电极。

[0337] 多层压电元件的内部电极的观察显示彼此在其上交替地层叠电极材料 Ag-Pd 和压电材料。

[0338] 压电性的评价前,对样品进行极化处理。更具体地,在热板上将该样品加热到 100°C -150°C 的范围内的温度。在第一电极和第二电极之间施加 1.4kV/mm 的电压 30 分钟的同时,将该样品冷却到室温。

[0339] 多层压电元件的压电性的评价显示该多层压电元件具有与根据实施例 1 的压电材料相似的令人满意的绝缘性和令人满意的压电性。

[0340] (实施例 93)

[0341] 除了主要成分的原料为具有 99.999% 以上的纯度的钛酸钡、具有 99.999% 以上

的纯度的钛酸钙和具有 99.999% 以上的纯度的锡酸钡以外, 以与实施例 92 中相同的方式制造多层压电元件。用草酸钡和草酸钙控制表示 A 位点处的 Ba 和 Ca 的摩尔数与 B 位点处的 Ti 和 Sn 的摩尔数之比的值 a。

[0342] 通过 ICP 光谱法分析多层压电元件的制造过程中制备的烧结体的压电材料的组成。该压电材料主要由具有化学式 $(\text{Ba}_{0.900}\text{Ca}_{0.100})_{1.0111}(\text{Ti}_{0.970}\text{Sn}_{0.030})\text{O}_3$ 的金属氧化物组成。1 摩尔的该主要成分含有 0.0121 摩尔的 Mn。100 重量份的该主要成分含有 0.0001 重量份的 Mg。关于其他金属, 称量的组成与烧结后的组成一致。Ba、Ca、Ti、Sn、Mn 和 Mg 以外的元素低于 ICP 光谱法的检测极限。

[0343] 该多层压电元件包括 9 个压电材料层和 8 个内部电极。多层压电元件的压电性的评价显示该多层压电元件具有令人满意的绝缘性和比实施例 92 好 5% 以上的压电性。这可能是因为原料为钙钛矿型金属氧化物, 其促进晶粒生长, 导致高密度多层压电元件。

[0344] (比较例 25)

[0345] 除了组成与比较例 19 中相同, 烧成温度为 1300°C, 并且内部电极由 95% Ag-5% Pd 合金 (Ag/Pd = 19) 制成以外, 以与实施例 92 中相同的方式制造多层压电元件。

[0346] 用扫描电子显微镜观察内部电极。观察显示使内部电极熔融并且作为岛散布。因此, 内部电极没有导通, 并且该多层压电元件没有极化。因此, 未能测定压电常数。

[0347] (比较例 26)

[0348] 除了内部电极由 5% Ag-95% Pd 合金 (Ag/Pd = 0.05) 制成以外, 以与比较例 25 中相同的方式制造多层压电元件。

[0349] 用扫描电子显微镜观察内部电极。观察显示电极材料 Ag-Pd 的烧结不充分。因此, 内部电极没有导通, 并且多层压电元件没有极化。因此, 未能测定压电常数。

[0350] (比较例 27)

[0351] 除了内部电极由 70% Ag-30% Pd 合金 (Ag/Pd = 2.33) 制成以外, 以与比较例 25 中相同的方式制造多层压电元件。

[0352] 用扫描电子显微镜观察内部电极。尽管电极材料 Ag-Pd 和压电材料彼此在其上交替地层叠, 但由于压电材料的烧结不充分, 多层压电元件的一对外部电极之间的电阻率低于 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。因此, 多层压电元件没有极化, 未能测定压电常数。

[0353] (实施例 94)

[0354] 使用根据实施例 1 的压电材料制造的压电元件, 制造图 3A 和 3B 中所示的排液头。响应电信号的输入, 将墨排出。

[0355] (实施例 95)

[0356] 使用根据实施例 94 的排液头制造图 4 中所示的排液装置。响应电信号的输入, 将墨排出到记录介质上。

[0357] (实施例 96)

[0358] 使用根据实施例 1 的压电材料制造的压电元件, 制造图 6A 中所示的超声波马达。施加交流电压时, 马达旋转。

[0359] (实施例 97)

[0360] 使用根据实施例 96 的超声波马达制造图 7A 和 7B 中所示的光学装置。施加交流电压时, 观察到自动聚焦。

[0361] (实施例 98)

[0362] 使用根据实施例 1 的压电材料制造的压电元件,制造图 9A 和 9B 中所示的除尘器件。将塑料珠散落后施加交流电压时,观察到令人满意的除尘效率。

[0363] (实施例 99)

[0364] 使用根据实施例 98 的除尘器件制造图 12 中所示的摄像装置。将摄像元件单元的表面上的灰尘令人满意地除去,得到了无灰尘缺陷的图像。

[0365] (实施例 100)

[0366] 使用根据实施例 92 的多层压电元件制造图 3A 和 3B 中所示的排液头。响应电信号的输入,将墨排出。

[0367] (实施例 101)

[0368] 使用根据实施例 100 的排液头制造图 4 中所示的排液装置。响应电信号的输入,将墨排出到记录介质上。

[0369] (实施例 102)

[0370] 使用根据实施例 92 的多层压电元件,制造图 6B 中所示的超声波马达。施加交流电压时,马达旋转。

[0371] (实施例 103)

[0372] 使用根据实施例 102 的超声波马达制造图 7A 和 7B 中所示的光学装置。施加交流电压时,观察到自动聚焦。

[0373] (实施例 104)

[0374] 使用根据实施例 92 的多层压电元件,制造图 9A 和 9B 中所示的除尘器件。将塑料珠散落后施加交流电压时,观察到令人满意的除尘效率。

[0375] (实施例 105)

[0376] 使用根据实施例 104 的除尘器件制造图 12 中所示的摄像装置。将摄像元件单元的表面上的灰尘令人满意地除去,得到了无灰尘缺陷的图像。

[0377] (实施例 106)

[0378] 使用根据实施例 92 的多层压电元件制造图 14 中所示的电子器件。施加交流电压时,扬声器运转。

[0379] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于所公开的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

[0380] 本申请要求于 2012 年 11 月 2 日提交的日本专利申请 No. 2012-242895 的权益,由此通过引用将其全文并入本文。

[0381] 工业实用性

[0382] 根据本发明的实施方案的压电材料在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数和高的机械品质因数。该压电陶瓷不含铅并且能够减小对环境的负荷。因此,该压电材料能够无问题地用于使用大量压电材料制造的装置,例如排液头、超声波马达和除尘器件。

[0383] 附图标记列表

[0384] 1 第一电极

[0385] 2 压电材料

- [0386] 3 第二电极
- [0387] 101 压电元件
- [0388] 102 独立液室
- [0389] 103 隔膜
- [0390] 104 液室隔壁
- [0391] 105 排出口
- [0392] 106 连通孔
- [0393] 107 共同液室
- [0394] 108 缓冲层
- [0395] 1011 第一电极
- [0396] 1012 压电材料
- [0397] 1013 第二电极
- [0398] 201 振子
- [0399] 202 转子
- [0400] 203 输出轴
- [0401] 204 振子
- [0402] 205 转子
- [0403] 206 弹簧
- [0404] 2011 弹性环
- [0405] 2012 压电元件
- [0406] 2013 有机粘合剂
- [0407] 2041 金属弹性体
- [0408] 2042 多层压电元件
- [0409] 310 除尘器件
- [0410] 320 隔膜
- [0411] 330 压电元件
- [0412] 331 压电材料
- [0413] 332 第一电极
- [0414] 333 第二电极
- [0415] 336 第一电极表面
- [0416] 337 第二电极表面
- [0417] 51 第一电极
- [0418] 53 第二电极
- [0419] 54 压电材料层
- [0420] 55 内部电极
- [0421] 56 多层体
- [0422] 501 第一电极
- [0423] 503 第二电极
- [0424] 504 压电材料层

- [0425] 505a 内部电极
- [0426] 505b 内部电极
- [0427] 506a 外部电极
- [0428] 506b 外部电极
- [0429] 601 照相机主体
- [0430] 602 底座
- [0431] 605 反射镜箱
- [0432] 606 主反射镜
- [0433] 200 快门单元
- [0434] 300 主体底架
- [0435] 400 摄像元件单元
- [0436] 701 前透镜组透镜
- [0437] 702 后透镜组透镜（聚焦透镜）
- [0438] 711 可拆卸底座
- [0439] 712 固定镜筒
- [0440] 713 直线导向镜筒
- [0441] 714 前透镜组镜筒
- [0442] 715 凸轮环
- [0443] 716 后透镜组镜筒
- [0444] 717 凸轮辊
- [0445] 718 螺钉
- [0446] 719 辊
- [0447] 720 旋转传动环
- [0448] 722 从动辊
- [0449] 724 手动聚焦环
- [0450] 725 超声波马达
- [0451] 726 波形垫圈
- [0452] 727 滚珠轴承座圈
- [0453] 728 聚焦键
- [0454] 729 连接部件
- [0455] 732 垫圈
- [0456] 733 低摩擦片
- [0457] 881 排液装置
- [0458] 882 外壳
- [0459] 883 外壳
- [0460] 884 外壳
- [0461] 885 外壳
- [0462] 887 外壳
- [0463] 890 回复部

- [0464] 891 记录部
- [0465] 892 托架
- [0466] 896 装置的主体
- [0467] 897 自动给送部
- [0468] 898 出口
- [0469] 899 传送单元
- [0470] 901 光学器件
- [0471] 908 释放按钮
- [0472] 909 电子闪光单元
- [0473] 912 扬声器
- [0474] 914 麦克风
- [0475] 916 补充光单元
- [0476] 931 主体
- [0477] 932 变焦杆
- [0478] 933 电源开关
- [0479] 本发明的有利效果

[0480] 本发明能够提供无铅压电材料,其在宽的运转温度范围内具有高且稳定的压电常数和高的机械品质因数。

[0481] 本发明还能够提供各自包括该压电材料的压电元件、多层压电元件、排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘器件、摄像装置和电子设备。

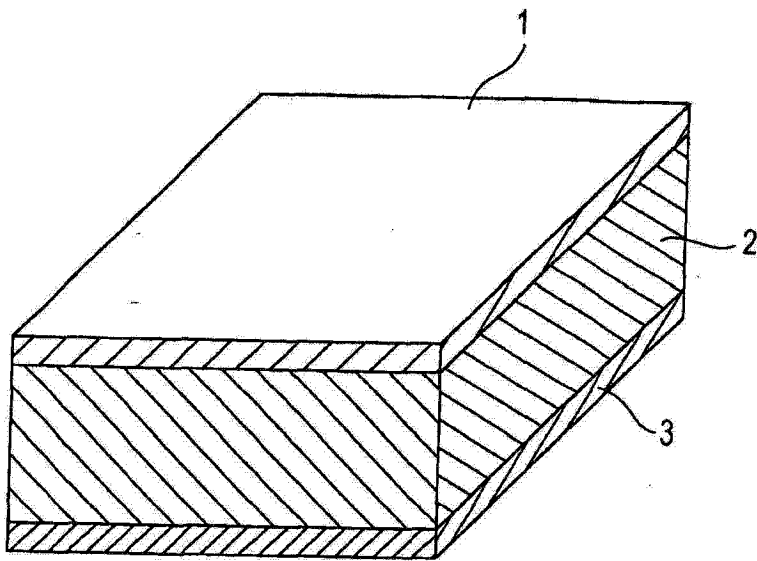


图 1

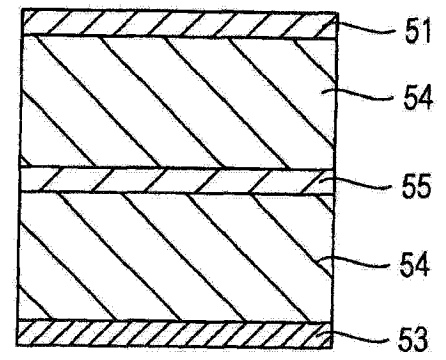


图 2A

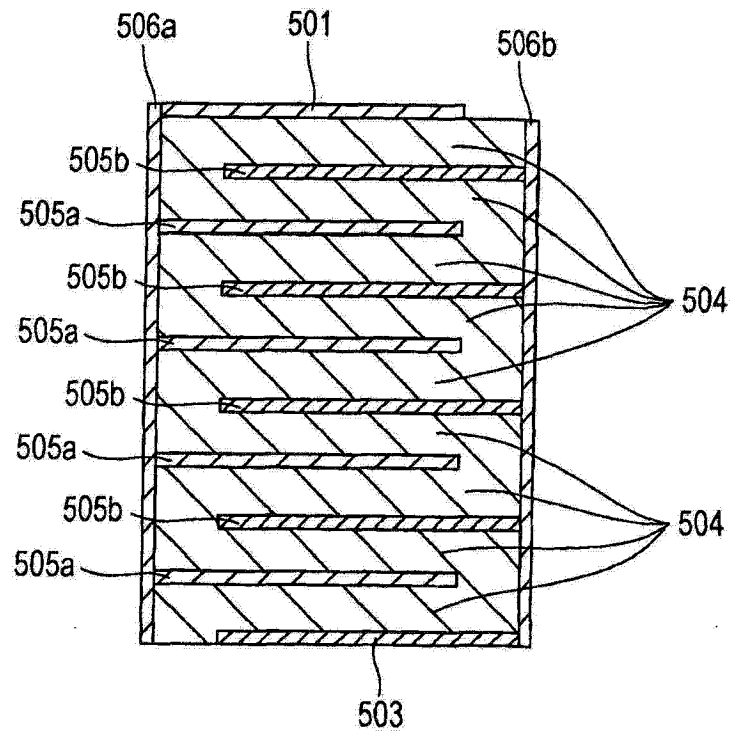


图 2B

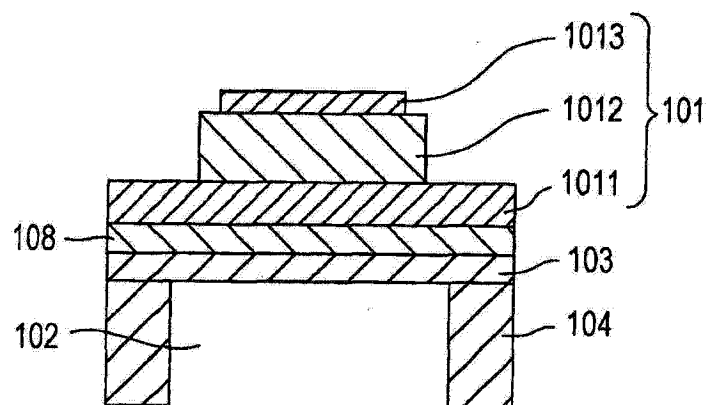


图 3A

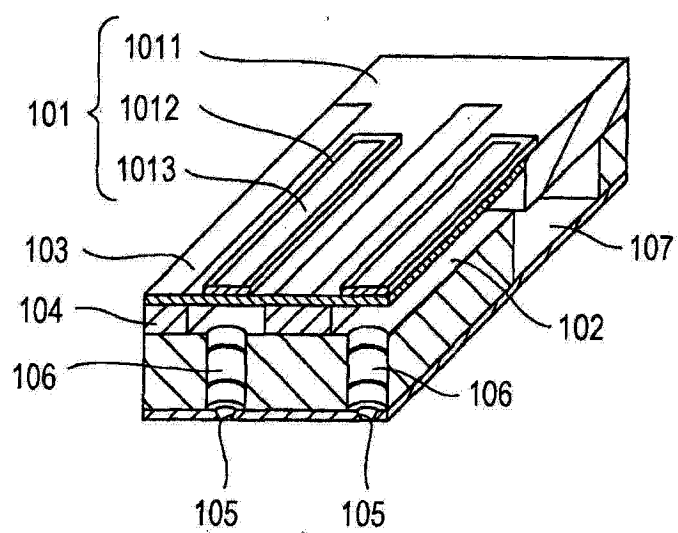


图 3B

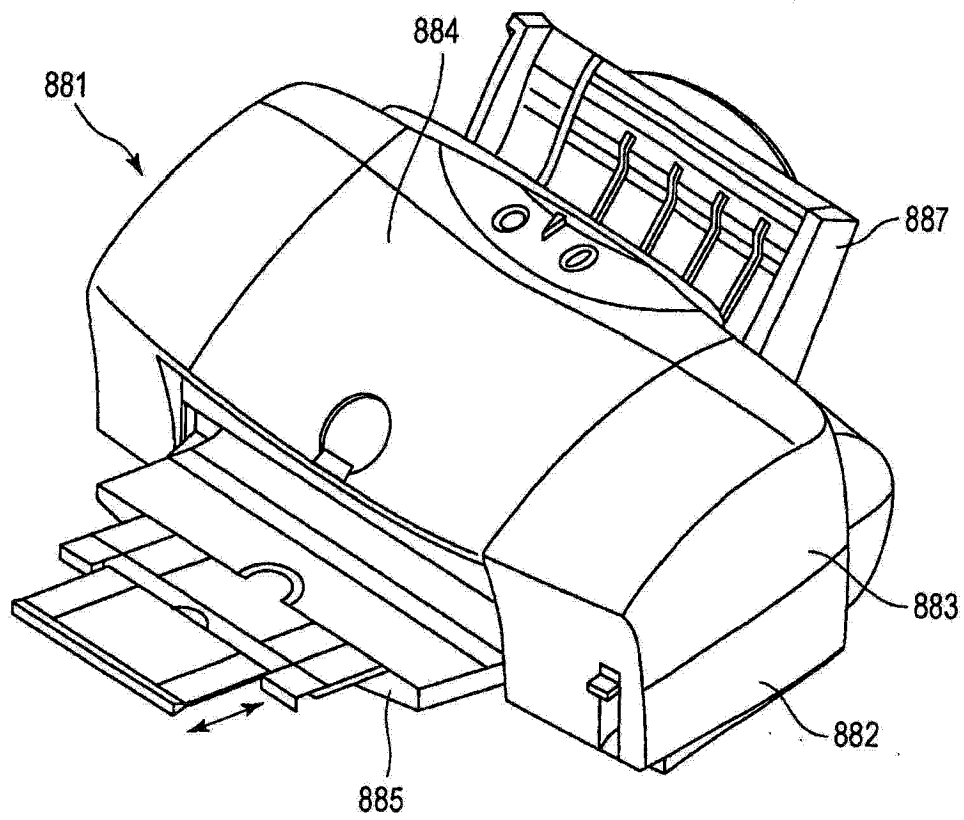


图 4

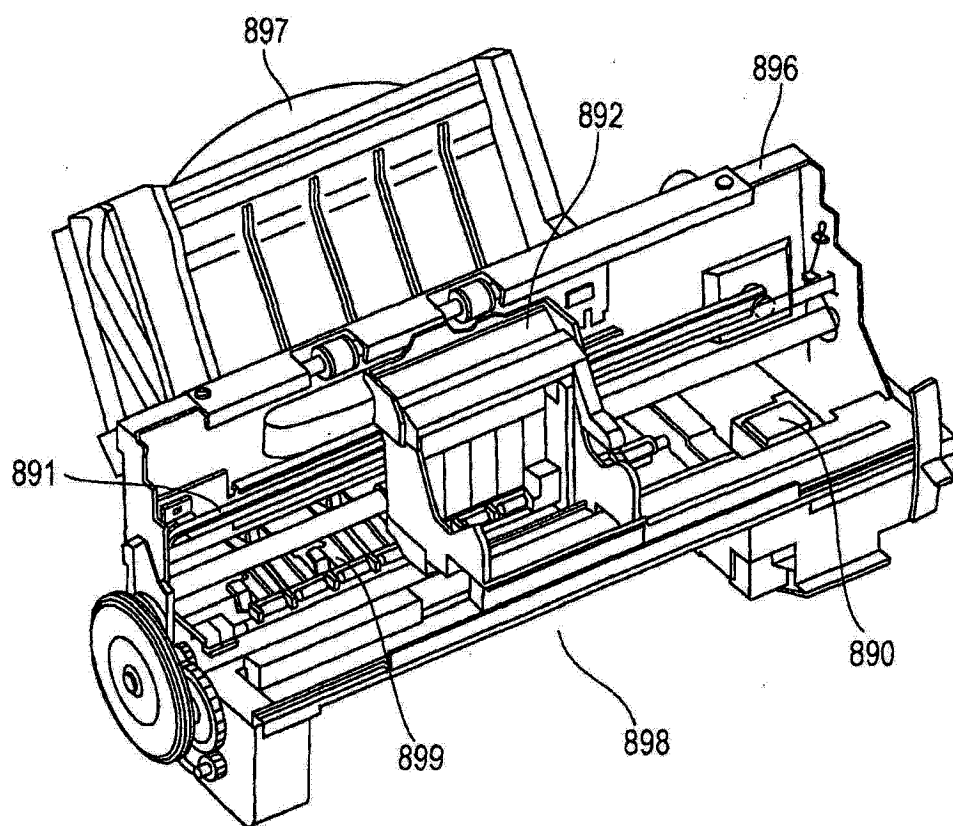


图 5

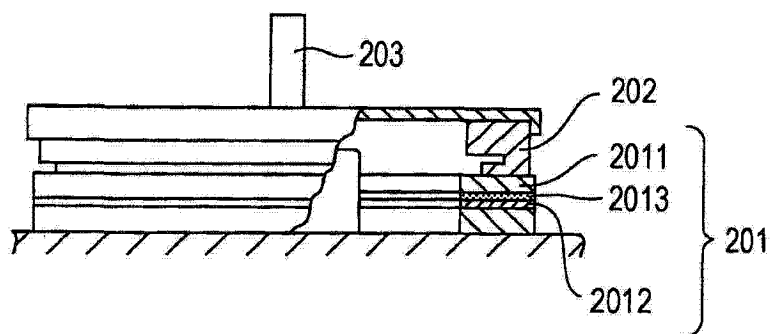


图 6A

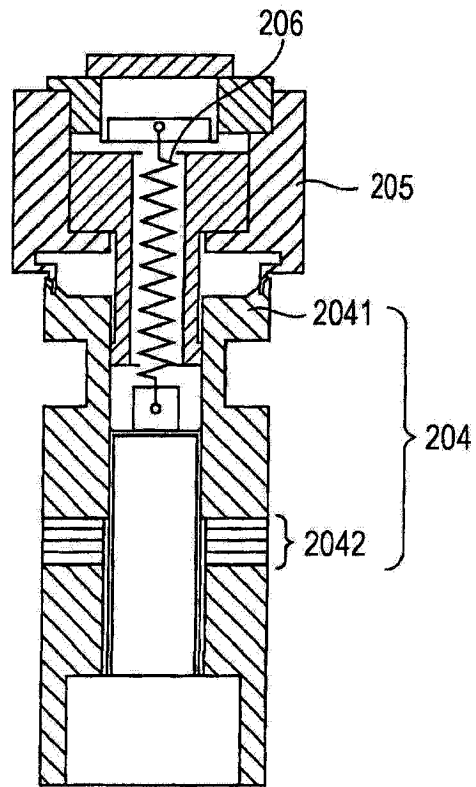


图 6B

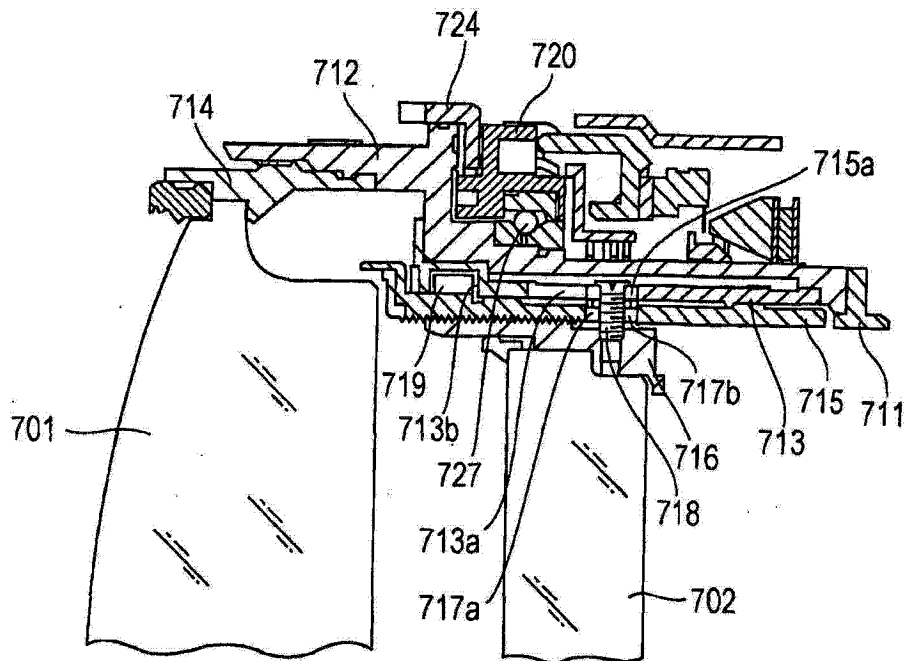


图 7A

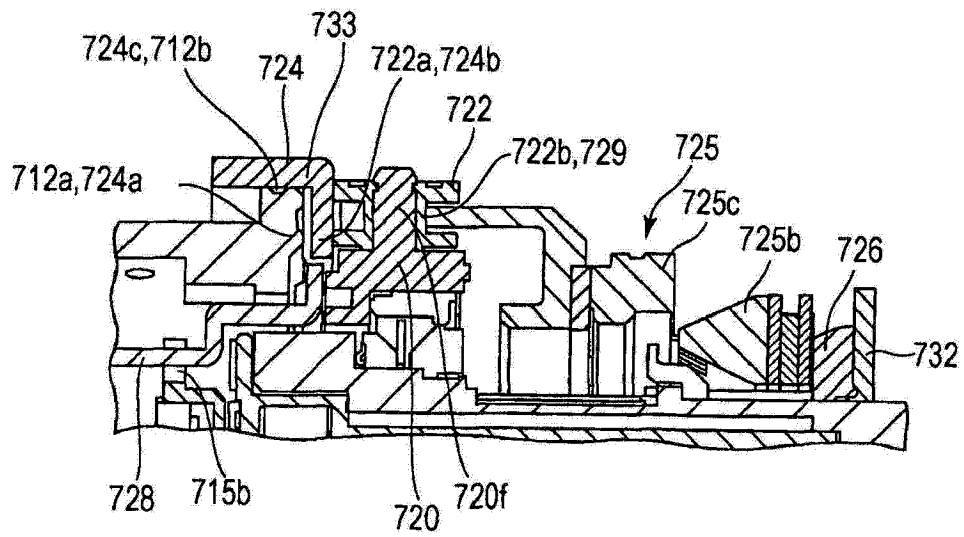


图 7B

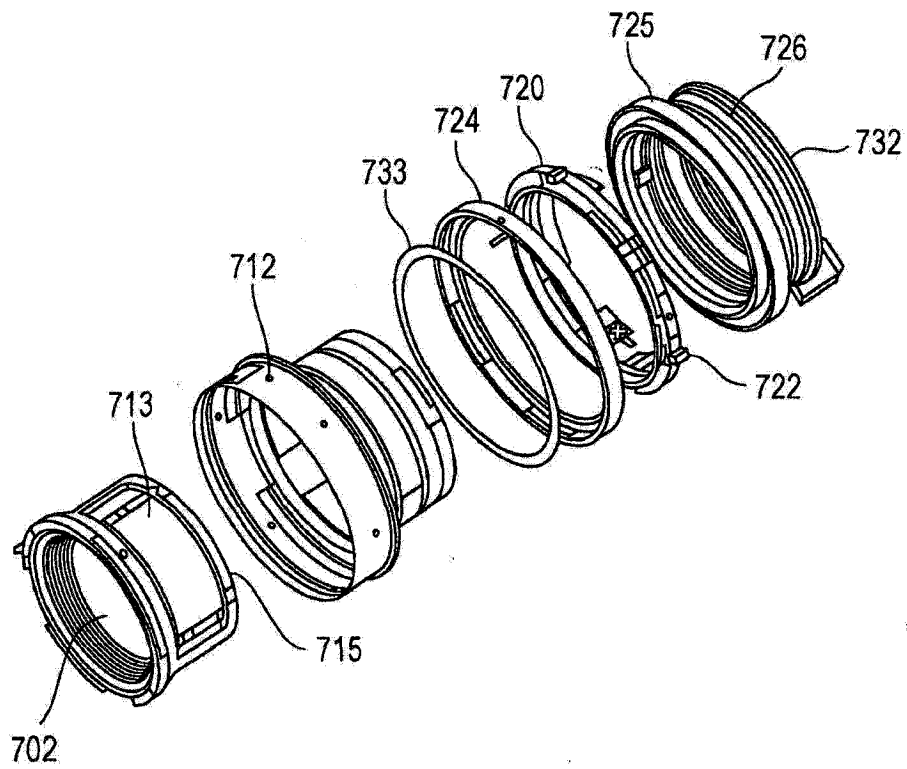


图 8

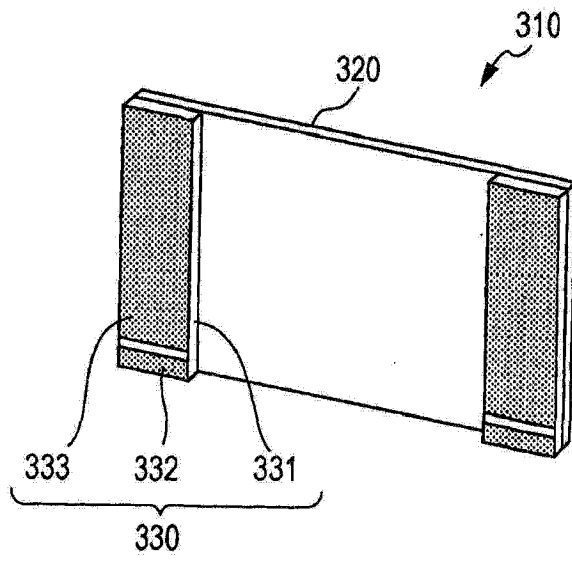


图 9A

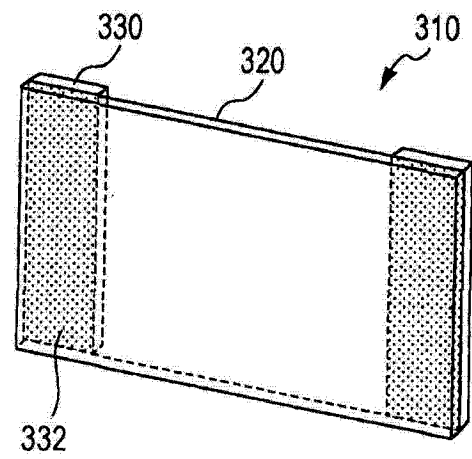


图 9B

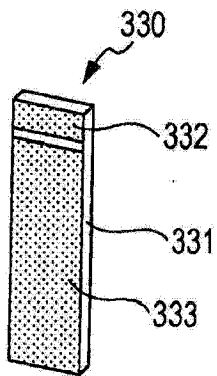


图 10A

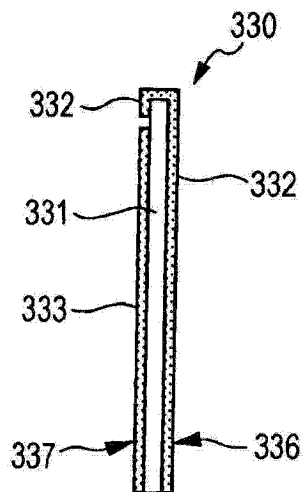


图 10B

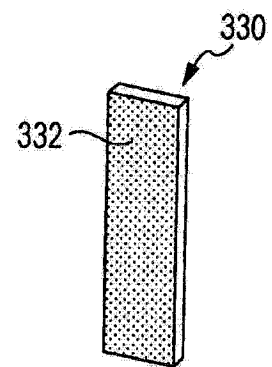


图 10C

图 11A

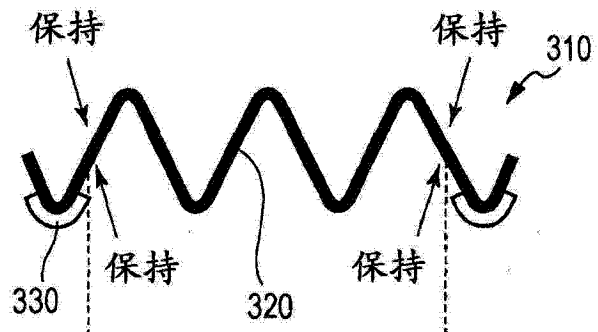
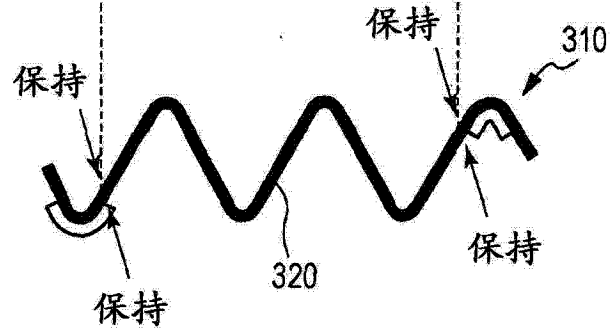


图 11B



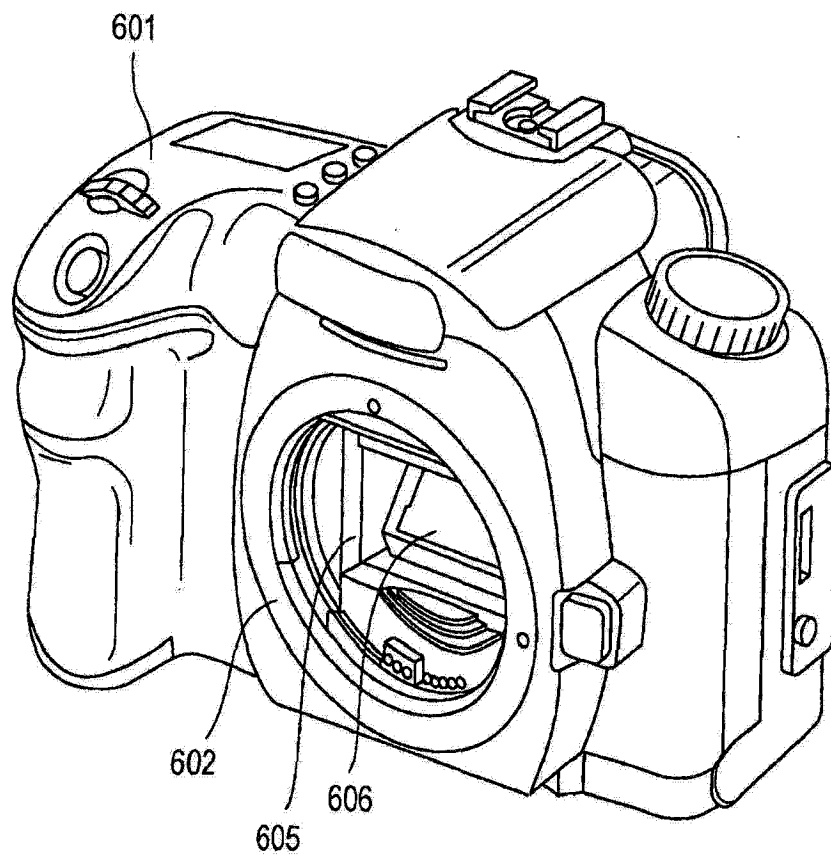


图 12

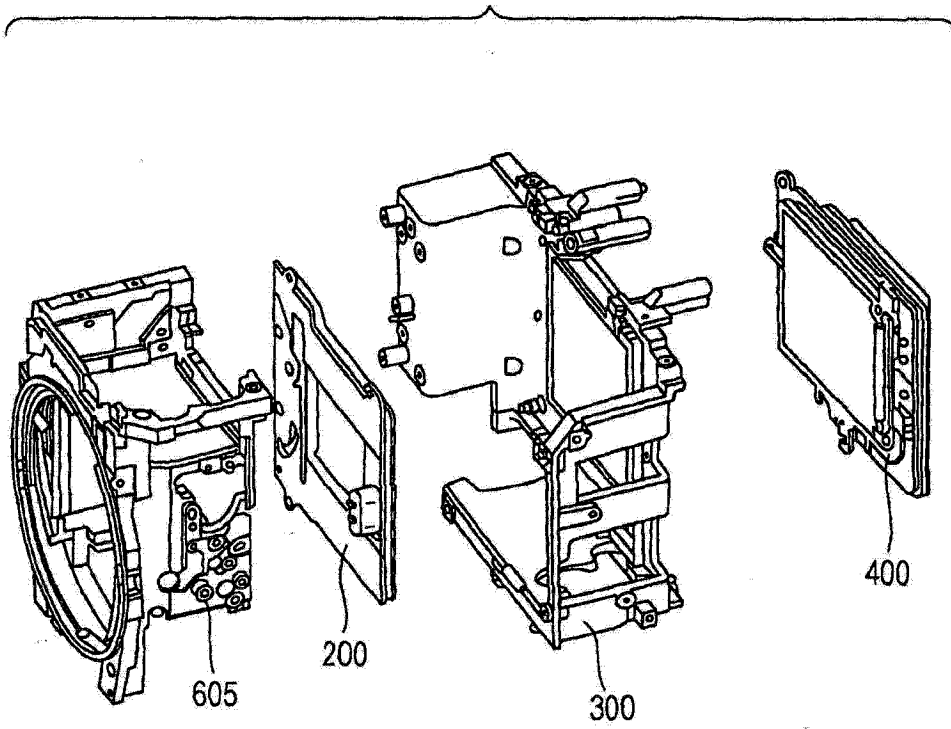


图 13

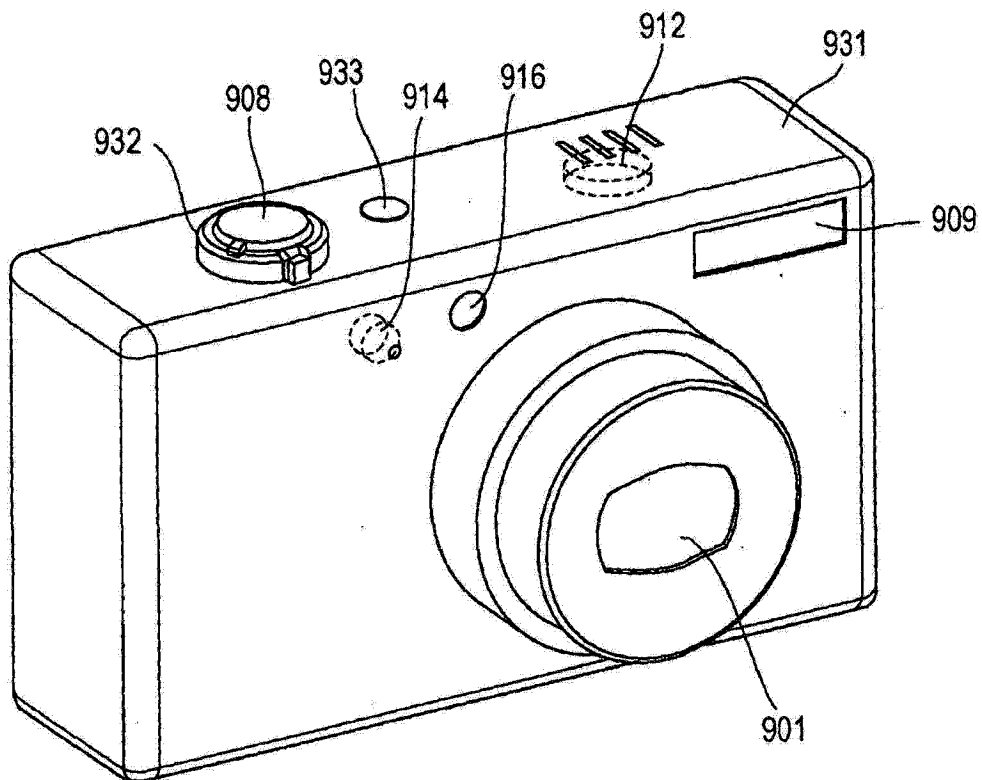


图 14

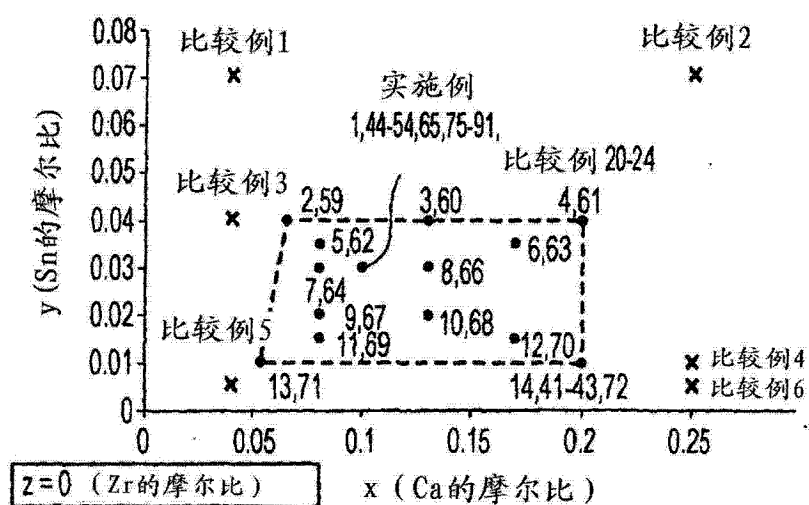


图 15A

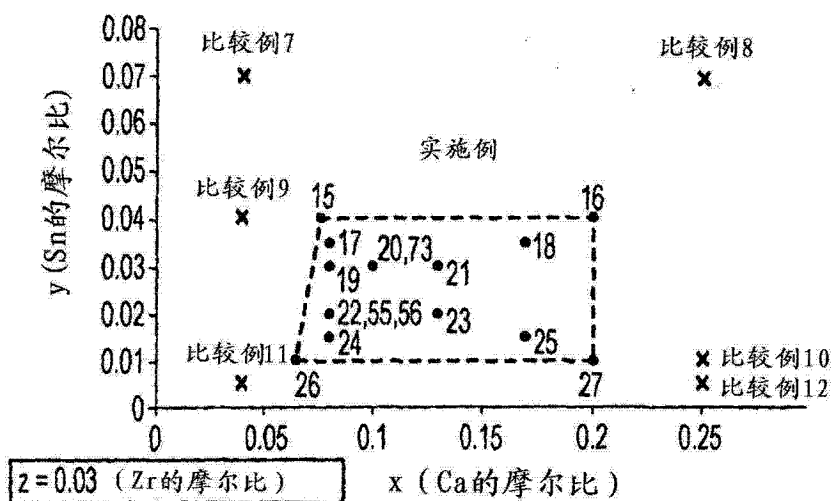


图 15B

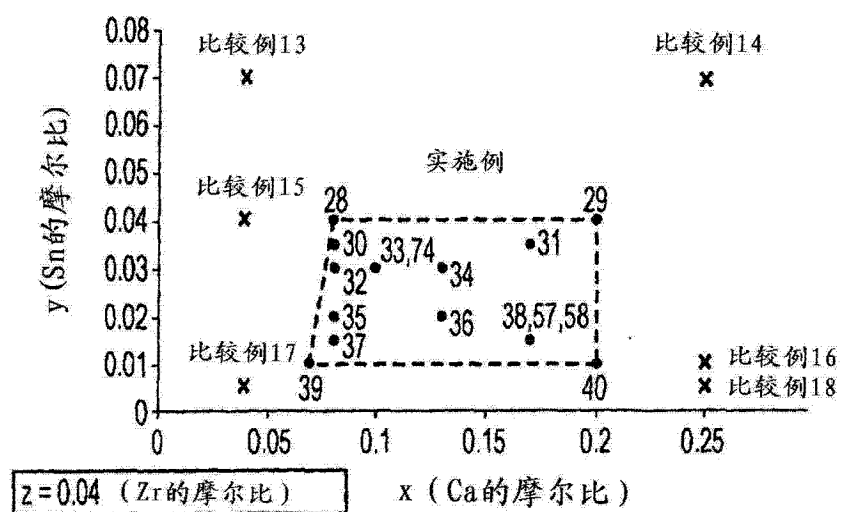


图 15C