



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104276822 B

(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201410333817.0

(22)申请日 2014.07.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104276822 A

(43)申请公布日 2015.01.14

(30)优先权数据

2013-146307 2013.07.12 JP

(73)专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)发明人 村上俊介 松田坚义

大志万香菜子 林润平 渡边隆之
田中秀典 斋藤宏

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

代理人 魏启学

(51)Int.Cl.

G04B 35/49(2006.01)

H01L 41/187(2006.01)

(56)对比文件

WO 2013/005701 A1,2013.01.10,

CN 1635592 A,2005.07.06,

T. Karaki et al..Modified BaTiO₃

Piezoelectric Ceramics with Bi₂O₃-Li₂O
Additive.《Ferroelectrics》.2012,第439卷第
83-87页.

审查员 吴紫平

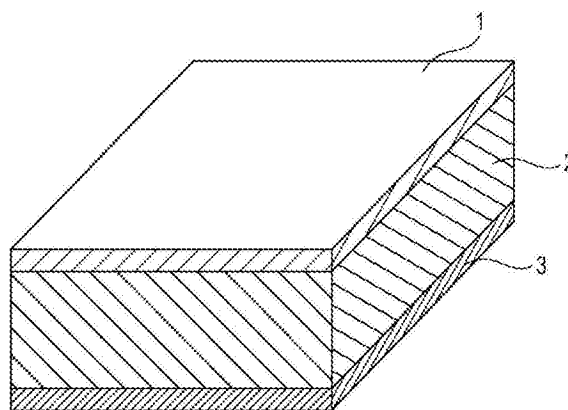
权利要求书2页 说明书24页 附图13页

(54)发明名称

压电材料、压电元件和电子设备

(57)摘要

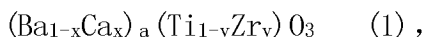
本发明涉及压电材料、压电元件和电子设备。提供一种在装置驱动温度范围(-30℃至50℃)内具有令人满意的压电常数和机械品质因数的无铅压电材料。所述压电材料包括含有式1所示钙钛矿型金属氧化物的主成分,由Mn组成的第一副成分,和由Bi或Bi和Li组成的第二副成分。基于100重量份金属氧化物,以金属计,Mn的含量为0.040重量份至0.500重量份。基于100重量份金属氧化物,以金属计,Bi的含量为0.042重量份至0.850重量份,和Li的含量为0.028重量份以下(包括0重量份), $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ (1),其中, $0.030 \leq x < 0.090$, $0.030 \leq y \leq 0.080$,和 $0.9860 \leq a \leq 1.0200$ 。



1. 一种压电材料,其特征在于,所述压电材料包括含有式1所示钙钛矿型金属氧化物的主成分,由Mn组成的第一副成分,由Bi或Bi和Li组成的第二副成分,和由Si和B组成的第四副成分,

其中基于100重量份所述金属氧化物,以金属计,Mn的含量为0.040重量份至0.500重量份;和基于100重量份所述金属氧化物,以金属计,Bi的含量为0.042重量份至0.850重量份,Li的含量为0.028重量份以下,包括0重量份,和

其中,基于100重量份所述式1所示的钙钛矿型金属氧化物,以金属计,所述第四副成分的含量为0.001重量份至4.000重量份,



其中, $0.030 \leq x < 0.090$, $0.030 \leq y \leq 0.080$, 和 $0.9860 \leq a \leq 1.0200$ 。

2. 根据权利要求1所述的压电材料,其进一步包括由Mg组成的第三副成分,其中

基于100重量份所述式1所示的钙钛矿型金属氧化物,以金属计,所述第三副成分的含量为0.10重量份以下,排除0重量份。

3. 根据权利要求1或2所述的压电材料,其中构成所述压电材料的晶粒具有500nm至10 μ m的平均圆当量直径。

4. 根据权利要求1或2所述的压电材料,其具有93%至100%的相对密度。

5. 根据权利要求1或2所述的压电材料,其具有在1kHz频率下的介电损耗为0.006以下。

6. 一种压电元件,其至少包括:第一电极,压电材料部,和第二电极,其特征在于,构成所述压电材料部的压电材料为根据权利要求1至5任一项所述的压电材料。

7. 一种多层压电元件,其包括交替层压的压电材料层和各自包含内部电极的电极层,其特征在于,所述压电材料层由根据权利要求1至5任一项所述的压电材料制成。

8. 根据权利要求7所述的多层压电元件,其中所述内部电极包含Ag和Pd,使得Ag的含量M1与Pd的含量M2的重量比M1/M2为 $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 。

9. 根据权利要求7所述的多层压电元件,其中所述内部电极包含Ni和Cu中的至少一种。

10. 一种液体排出头,其特征在于,所述液体排出头至少包括设置有包含根据权利要求6所述的压电元件或根据权利要求7所述的多层压电元件的振动部的液室,和与所述液室连通的排出口。

11. 一种液体排出装置,其特征在于,所述液体排出装置包括用于输送记录介质的输送部和根据权利要求10所述的液体排出头。

12. 一种超声波马达,其特征在于,所述超声波马达至少包括包含根据权利要求6所述的压电元件或根据权利要求7所述的多层压电元件的振动体,和与所述振动体接触的移动体。

13. 一种光学设备,其特征在于,所述光学设备包括在驱动部内的根据权利要求12所述的超声波马达。

14. 一种振动装置,其特征在于,所述振动装置包括包含设置有根据权利要求6所述的压电元件或根据权利要求7所述的多层压电元件的振动板的振动体。

15. 一种除尘装置,其特征在于,所述除尘装置包括设置有根据权利要求14所述的振动装置的振动部。

16. 一种摄像装置,其特征在于,所述摄像装置至少包括根据权利要求15所述的除尘装

置和摄像元件单元,其中所述除尘装置的振动板设置在所述摄像元件单元的光接收面侧。

17.一种电子设备,其特征在于,所述电子设备包括包含根据权利要求6所述的压电元件或根据权利要求7所述的多层压电元件的压电声学组件。

压电材料、压电元件和电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种压电材料,特别是无铅压电材料。本发明还涉及包含该压电材料的压电元件、多层压电元件、液体排出头、液体排出装置、超声波马达、光学设备、振动装置、除尘装置、摄像装置和电子设备。

背景技术

[0002] 压电材料通常为 ABO_3 钙钛矿型金属氧化物,如锆钛酸铅(以下称作“PZT”)。然而,由于PZT包含铅作为A位点元素,其对环境的影响是有争议的。因此,存在对无铅钙钛矿型金属氧化物的压电材料的需求。

[0003] 已知钛酸钡为无铅钙钛矿型金属氧化物的压电材料。另外,为了改进特性,开发了基本组成为钛酸钡的材料。

[0004] 日本专利特开2009-215111公开了通过用Ca替换钛酸钡的部分A位点和用Zr替换部分B位点而具有改进的钛酸钡的在室温下的压电常数的压电材料。日本专利特开2010-120835公开了通过将Mn、Fe或Cu添加至通过用Ca替换钛酸钡的部分A位点得到的材料而具有改进的钛酸钡的在室温下的机械品质因数的压电材料。

[0005] 然而,已知技术的压电材料存在在装置驱动温度范围(-30°C 至 50°C)的高温区域压电常数低,而在低温区域机械品质因数低的问题。为了解决上述问题,进行了本发明,并提供一种在装置驱动温度范围内具有令人满意的压电常数和机械品质因数的无铅压电材料。

[0006] 本发明还提供包含该压电材料的压电元件、多层压电元件、液体排出头、液体排出装置、超声波马达、光学设备、振动装置、除尘装置、摄像装置和电子设备。

发明内容

[0007] 根据本发明的压电材料包括含有式1所示钙钛矿型金属氧化物的主成分,由Mn组成的第一副成分,和由Bi或Bi和Li组成的第二副成分,其中基于100重量份金属氧化物,以金属计,Mn的含量为0.040重量份至0.500重量份;和基于100重量份金属氧化物,以金属计,Bi的含量为0.042重量份至0.850重量份,Li的含量为0.028重量份以下(包括0重量份)。

[0008] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ (1), (其中, $0.030 \leq x < 0.090$, $0.030 \leq y \leq 0.080$, 和 $0.9860 \leq a \leq 1.0200$)。

[0009] 根据本发明的压电元件至少包括第一电极、压电材料部和第二电极。构成所述压电材料部的压电材料是本发明的压电材料。

[0010] 根据本发明的多层压电元件由交替层压的压电材料层和各自包括内部电极的电极层组成。压电材料层由本发明的压电材料制成。

[0011] 根据本发明的液体排出头至少包括包含含有本发明的压电元件或多层压电元件的振动部的液室,和与液室连通的排出口。

[0012] 根据本发明的液体排出装置包括用于输送记录介质的输送部和本发明的液体排

出头。

[0013] 根据本发明的超声波马达至少包括含有本发明的压电元件或多层压电元件的振动体,和与振动体接触的移动体。

[0014] 根据本发明的光学设备包括在驱动部中的本发明的超声波马达。

[0015] 根据本发明的振动装置包括包含设置有本发明的压电元件或多层压电元件的振动板的振动体。

[0016] 根据本发明的除尘装置包括设置有本发明的振动装置的振动部。

[0017] 根据本发明的摄像装置至少包括本发明的除尘装置和摄像元件单元。除尘装置的振动板设置在摄像元件单元的光接收面侧。

[0018] 本发明的电子设备包括含有本发明的压电元件或多层压电元件的压电声学组件。

[0019] 本发明的进一步特征将从以下参考附图的示例性实施方案的描述变得显而易见。

[0020] 本发明可提供在装置驱动温度范围(-30℃至50℃)内具有令人满意的压电常数和机械品质因数的无铅压电材料。本发明可提供具有特别优异的机械品质因数的压电材料。

[0021] 本发明还可提供包含该压电材料的压电元件、多层压电元件、液体排出头、液体排出装置、超声波马达、光学设备、振动装置、除尘装置、摄像装置和电子设备。

附图说明

[0022] 图1是说明本发明压电元件的构造的实施方案的示意图。

[0023] 图2A和2B是说明本发明多层压电元件的构造的实施方案的截面示意图。

[0024] 图3A和3B是说明本发明液体排出头的构造的实施方案的示意图。

[0025] 图4是说明本发明液体排出装置的实施方案的示意图。

[0026] 图5是说明本发明液体排出装置的实施方案的示意图。

[0027] 图6A和6B是说明本发明超声波马达的构造的实施方案的示意图。

[0028] 图7A和7B是说明本发明光学设备的实施方案的示意图。

[0029] 图8是说明本发明光学设备的实施方案的示意图。

[0030] 图9A和9B是说明当使用本发明的振动装置作为除尘装置时的实施方案的示意图。

[0031] 图10A至10C是说明在本发明除尘装置中的压电元件的构造的示意图。

[0032] 图11A和11B是说明本发明除尘装置的振动原理的示意图。

[0033] 图12是说明本发明摄像装置的实施方案的示意图。

[0034] 图13是说明本发明摄像装置的实施方案的示意图。

[0035] 图14是说明本发明电子设备的实施方案的示意图。

[0036] 图15是显示本发明实施例7中压电元件的相对介电常数的温度依赖性的图。

具体实施方式

[0037] 现在将描述本发明的实施方案。

[0038] 根据本发明的压电材料包括含有式1所示钙钛矿型金属氧化物的主成分,由Mn组成的第一副成分,和由Bi或Bi和Li组成的第二副成分,其中基于100重量份金属氧化物,以金属计,Mn的含量为0.040重量份至0.500重量份;和基于100重量份金属氧化物,以金属计,Bi的含量为0.042重量份至0.850重量份,Li的含量为0.028重量份以下(包括0重量份)。

[0039] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ (1), (其中, $0.030 \leq x < 0.090$, $0.030 \leq y \leq 0.080$, 和 $0.9860 \leq a \leq 1.0200$)。

[0040] (钙钛矿型金属氧化物)

[0041] 在本发明中, 钙钛矿型金属氧化物是指如在 Iwanami Dictionary of Physics and Chemistry 第5版 (Iwanami Shoten, 1998年2月20日出版) 中描述的, 具有为理想的立方晶体结构的钙钛矿结构的金属氧化物。具有钙钛矿结构的金属氧化物通常用化学式: ABO_3 表示。在钙钛矿型金属氧化物中, 元素A和B分别以离子形式占据称作A位点和B位点的特定的单位晶格的位置。例如, 在立方晶系的单位晶格中, 元素A位于立方体的顶点, 元素B位于立方体的体心位置。元素O作为氧的阴离子占据面心位置。

[0042] 在式1所示的金属氧化物中, 位于A位点的金属元素为Ba和Ca, 位于B位点的金属元素为Ti和Zr。然而, 部分Ba和Ca原子可位于B位点。类似地, 部分Ti和Zr原子可位于A位点。

[0043] 式1中B位点上的元素与元素O的摩尔比基本上为1:3, 但该摩尔比可轻微偏移, 只要钙钛矿结构为金属氧化物的主相即可。这种情况包含在本发明的范围内。

[0044] 金属氧化物的钙钛矿结构可通过结构分析如X射线衍射或电子束衍射来确认。

[0045] (压电材料的主成分)

[0046] 在本发明的压电材料中, “a”表示式1中A位点处Ba和Ca的摩尔量与B位点处Ti和Zr的摩尔量之比, 在 $0.9860 \leq a \leq 1.0200$ 范围内。如果“a”值小于0.9860, 则构成压电材料的晶粒趋于异常生长, 从而降低材料的机械强度。相反, 如果“a”值大于1.0200, 则晶粒生长所需的温度过高, 使得在常规的烧成炉中不可能烧结。这里, “不可能烧结”是指得不到足够的密度, 或在压电材料中形成大量孔隙或缺陷。

[0047] 在式1中, 表示B位点处Zr的摩尔比的“y”在 $0.030 \leq y \leq 0.080$ 范围内。“y”值大于0.080会降低居里温度, 从而得不到充分的高温耐久性, “y”值小于0.030在装置驱动温度范围内提供不充分的压电性质。

[0048] 在式1中, 表示A位点处Ca的摩尔比的“x”在 $0.030 \leq x < 0.090$ 的范围内。“x”值不小于0.090在装置驱动温度范围内提供不充分的压电性质, 和“x”值小于0.030在装置驱动温度范围内提供不充分的机械品质因数。

[0049] 在说明书全文中, 术语“居里温度 (T_c)”是指材料的铁电性消失的温度。通常, 压电材料的压电性质也在 T_c 或更高的温度下消失。 T_c 可通过直接测量在改变温度的同时铁电性消失的温度来测定, 或者可从通过在改变温度的同时采用小的AC电场测量相对介电常数确定的显示最大相对介电常数的温度来测定。

[0050] 根据本发明的压电材料的组成可通过任意方法来测量。该方法的例子包括X射线荧光分析、ICP发射光谱分析和原子吸收光谱法。任意这些方法均可计算压电材料中包含的各元素的重量比和组成比。

[0051] (压电材料的第一副成分)

[0052] 第一副成分由Mn组成。基于100重量份钙钛矿型金属氧化物, 以金属计, Mn的含量为0.040重量份至0.500重量份。

[0053] 这里, 副成分的“以金属计”的含量由副成分的重量与假定为100的金属氧化物的总重量之比表示, 所述金属氧化物的总重量通过采用例如X射线荧光分析 (XRF)、ICP发射光谱分析或原子吸收光谱法测量压电材料, 并将构成式1所示金属氧化物的各元素由测量的

各金属的含量换算为元素的氧化物而求得。

[0054] 包含上述范围内的Mn的本发明压电材料可在全部装置驱动温度范围内具有改进的机械品质因数,而不损害压电常数。这里,机械品质因数表示由作为振动器评价压电材料时的振动导致的弹性损失。观察到机械品质因数的值作为阻抗测量中共振曲线的锐度。即,机械品质因数表示振动器共振的锐度。机械品质因数越高意味着振动导致的能量损失越小。高绝缘性和高机械品质因数保证了当通过施加电压驱动包含压电材料的压电元件时,压电元件的长期可靠性。

[0055] 如果Mn的含量小于0.040重量份,则在装置驱动温度范围内的温度下,机械品质因数降至低于400。低机械品质因数提高了用于驱动作为共振装置的包含压电材料和一对电极的压电元件的电力消耗。机械品质因数优选为400以上,更优选500以上,最优选600以上。在该范围内,在装置的实际驱动中未发生明显的电力消耗的増加。相反,大于0.500重量份的Mn含量降低压电材料的绝缘性。例如,压电材料在1kHz频率下的介电损耗可为大于0.006或电阻率可小于 $1\text{G}\Omega\cdot\text{cm}$ 。介电损耗可采用阻抗分析仪测量。0.006以下的介电损耗即使在采用压电材料作为元件并向该元件施加高电压的情况下,也能稳定运行。具有至少 $1\text{G}\Omega\cdot\text{cm}$ 电阻率的压电材料可极化并可作为压电元件被驱动。电阻率更优选为 $50\text{G}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。

[0056] 可仅在B位点存在Mn。Mn的价数可以是4+。通常,Mn的价数可以为4+、2+或3+。当晶体包含传导电子(如晶体具有氧缺陷的情况,或A位点被供体元素占据的情况)时,Mn的价数从4+降低至3+或2+捕获传导电子,以增强绝缘电阻。另外,基于离子半径的观点,具有4+价数的Mn可容易地代替作为B位点主成分的Ti。

[0057] 相反,当Mn的价数低于4+,例如为2+时,Mn充当受体。如果Mn在钙钛矿结构晶体中作为受体存在,则在晶体中产生空穴,或在晶体中形成氧空位。

[0058] 如果大部分Mn原子具有2+或3+的价数,那么空穴不能仅通过引入氧空位完全补偿,导致绝缘电阻下降。从而,大部分Mn原子应具有4+价。然而,极少量的具有低于4+的价数的Mn原子可在钙钛矿结构的B位点作为受体存在,并可形成氧空位。具有2+或3+价的Mn和氧空位形成缺陷偶极(defect dipole),可增强压电材料的机械品质因数。

[0059] (压电材料的第二副成分)

[0060] 第二副成分由Bi或Bi和Li组成。基于100重量份金属氧化物,以金属计,Bi的含量为0.042重量份至0.850重量份,Li的含量为0.028重量份以下(包括0重量份)。

[0061] 包含上述范围内的Bi或Bi和Li的本发明的压电材料可具有极大地改进的机械品质因数,而不损害特别是在低温下的压电常数。认为大部分三价Bi原子位于A位点,部分Bi原子位于B位点或晶粒边界处。即使晶体具有斜方晶的晶体结构,位于A位点的Bi也可提供足够的机械品质因数。当晶体具有正方晶的晶体结构时,位于B位点的Bi具有不同于Ti或Zr的价数(主要为四价)的价数。因此,缺陷偶极被引入以使得产生内部电场。从而,在斜方晶的和正方晶的晶体结构的二者中,均可得到足够的机械品质因数。即,本发明的压电材料包含适宜量的Bi,从而可在装置驱动温度范围内,具有足够的机械品质因数。小于0.042重量份的Bi含量在低温(如 -30°C)下提供小于400的机械品质因数,从而是不期望的。

[0062] 相反,高于0.850重量份的Bi含量提供不足的压电性质,从而是不期望的。基于在装置驱动温度范围(-30°C 至 50°C)内实现更高的机械品质因数和压电常数的观点,Bi含量更优选为0.100重量份至0.850重量份,最优选0.100重量份至0.480重量份。高于0.028重量

份的Li含量提供不足的压电性质,从而是不期望的。当Li含量为0.028重量份以下时,压电性质不会劣化,并可在比不含Li的情况更低的温度下进行烧结。

[0063] Bi不限于金属Bi,Bi的形式可以是任意的形式,只要Bi组分包含在压电材料中即可。例如,Bi可以是在A位点或B位点中固溶的,或可以包含在晶粒边界中(以下,称作晶界)。Bi组分可以例如金属、离子、氧化物、金属盐或配合物的形式包含在压电材料中。

[0064] Li不限于金属Li,Li的形式可以是任意的形式,只要Li组分包含在压电材料中即可。例如,Li可以是在A位点或B位点中固溶的,或可以包含在晶界中。Li组分可以例如金属、离子、氧化物、金属盐或配合物的形式包含在压电材料中。

[0065] (压电材料的第三副成分)

[0066] 根据本发明的压电材料可包含由Mg组成的第三副成分,基于100重量份式1所示钙钛矿型金属氧化物,以金属计,第三副成分的含量优选为0.10重量份以下(不包括0重量份)。包含上述范围内的Mg的压电材料可改进机械品质因数。

[0067] 如果Mg含量大于0.10重量份,则在装置驱动温度范围内的某些温度下,机械品质因数降至小于400。低的机械品质因数提高了用于驱动作为共振装置的包含压电材料 and 一对电极的压电元件的电力消耗。机械品质因数更优选为500以上,最优选600以上。基于获得更高的机械品质因数的观点,Mg的含量优选为0.05重量份以下。

[0068] Mg的形式不限于金属Mg,只要Mg组分包含在压电材料中即可。例如,Mg可以为在A位点或B位点中固溶的,或可包含在晶界中。Mg组分可以例如金属、离子、氧化物、金属盐或配合物的形式包含在压电材料中。

[0069] (压电材料的第四副成分)

[0070] 根据本发明的压电材料可包含含有Si和B中至少一种的第四副成分,基于100重量份式1所示钙钛矿型金属氧化物,以金属计,第四副成分的含量优选为0.001重量份至4.000重量份,更优选0.003重量份至2.000重量份。

[0071] 第四副成分包含Si和B中的至少一种。B和Si在压电材料的晶界处偏析。从而,降低晶界中流动的泄漏电流以提高电阻率。以0.001重量份以上的含量包含第四副成分的压电材料具有高的电阻率以改进绝缘性。以高于4.000重量份的含量包含第四副成分的压电材料降低介电常数,导致压电性质下降,从而是不期望的。基于100重量份钙钛矿型金属氧化物,Si的含量更优选为0.003重量份至1.000重量份。B含量更优选为0.001重量份至1.000重量份。

[0072] 在多层压电元件中,设置在电极之间的压电材料薄,从而需要对高电场具有耐久性。根据本发明的压电材料具有特别优异的绝缘性,从而,可适当地施加至该多层压电元件中。

[0073] 根据本发明的压电材料可以与在商购可得的Ti原料中作为不可避免组分包含的相当的量包含Nb,以与商购可得的Zr原料中作为不可避免组分包含的相当的量包含Hf。

[0074] 根据本发明的压电材料可包含式1所示的钙钛矿型金属氧化物、第一副成分、第二副成分、第三副成分和第四副成分,以使得其总和为98.5mol%以上。压电材料可包含90mol%以上,更优选95mol%以上的量的式1所示钙钛矿型金属氧化物作为主成分。

[0075] (晶粒的粒径和圆当量直径)

[0076] 在根据本发明的压电材料中,构成压电材料的晶粒具有0.5 μ m至10 μ m的平均圆当

量直径。平均圆当量直径是指大量晶粒的圆当量直径的平均值。当晶粒的平均圆当量直径在该范围内时,本发明的压电材料可具有令人满意的压电性质和机械强度。小于 $0.5\mu\text{m}$ 的平均圆当量直径可能会提供不足的压电性质,而大于 $10\mu\text{m}$ 的平均圆当量直径可能会降低机械强度。平均圆当量直径可在 $0.5\mu\text{m}$ 至 $4.5\mu\text{m}$ 的范围内。

[0077] 在本发明中,术语“圆当量直径”表示通常在显微镜观察中使用的“圆当量面积直径”,并表示具有与晶粒的投影面积相同面积的理想圆的直径。在本发明中,圆当量直径可通过任意方法测量。例如,圆当量直径可通过采用偏光显微镜或扫描电子显微镜拍摄的压电材料表面的拍摄图像的图像处理来确定。由于最佳放大率依赖于对象的粒径而变化,因此可根据直径适当地采用光学显微镜或电子显微镜。圆当量直径可由研磨面或截面代替材料的表面来确定。

[0078] (相对密度)

[0079] 本发明的压电材料可具有93%至100%的相对密度。

[0080] 相对密度是实际测量的密度与由压电材料的晶格常数以及压电材料构成元素的原子量计算的理论密度之比。晶格常数可通过例如X射线衍射分析来测量。所述密度可通过例如阿基米德法来测量。

[0081] 小于93%的相对密度可能会提供不足的压电性质和机械品质因数,或者可能会降低机械强度。

[0082] 本发明的压电材料可具有95%至100%,更优选97%至100%的相对密度。(生产压电材料的方法)

[0083] 根据本发明的压电材料可通过任意方法来生产。现在将描述典型的方法。

[0084] (压电材料的原料)

[0085] 压电材料可采用常规方法通过由例如包含组成元素的氧化物、碳酸盐、硝酸盐或草酸盐的固体粉末形成生坯,并在常压下烧结生坯而生产。原料由金属化合物如Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物、Mn化合物、Bi化合物、Li化合物、Mg化合物、B化合物以及Si化合物构成。

[0086] 可使用的Ba化合物的例子包括氧化钡、碳酸钡、草酸钡、乙酸钡、硝酸钡、钛酸钡、锆酸钡、锆钛酸钡和钛锆酸钡。作为这些Ba化合物,可使用商购可得的高纯度化合物(如99.99%以上的纯度)。

[0087] 可使用的Ca化合物的例子包括氧化钙、碳酸钙、草酸钙、乙酸钙、钛酸钙、锆酸钙和钛酸钙。作为这些Ca化合物,可使用商购可得的高纯度化合物(如纯度为99.99%以上)。

[0088] 可使用的Ti化合物的例子包括氧化钛、钛酸钡、锆钛酸钡和钛酸钙。当这些Ti化合物包含碱土金属如钡和钙时,可使用商购可得的高纯度化合物(如99.99%以上的纯度)。

[0089] 可使用的Zr化合物的例子包括氧化锆、锆酸钡、锆钛酸钡和锆酸钙。当这些Zr化合物包含碱土金属如钡和钙时,可使用商购可得的高纯度化合物(如99.99%以上的纯度)。

[0090] 可使用的Mn化合物的例子包括碳酸锰、氧化锰、二氧化锰、乙酸锰和四氧化三锰。

[0091] 可使用的Bi化合物的例子包括氧化铋和铋酸锂。

[0092] 可使用的Li化合物的例子包括碳酸锂和铋酸锂。

[0093] 可使用的Mg化合物的例子包括碳酸镁、氧化镁、氢氧化镁、过氧化镁和氯化镁。

[0094] 可使用的Si化合物的例子包括二氧化硅。

[0095] 可使用的B化合物的例子包括氧化硼。

[0096] 在根据本发明的压电材料中,可采用任意原料来调节显示在A位点处Ba和Ca的摩尔量与在B位点处Ti和Zr的摩尔量之比的“a”。可通过采用任意Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物和Zr化合物调节“a”来获得相同的效果。

[0097] (造粒粉和生坯)

[0098] 生坯是通过使固体粉末成型而制备的固体。成型方法的例子包括单轴加压、冷静压加压、热静压加压、浇铸和挤出。生坯可由造粒粉生产。由造粒粉形成的生坯的烧结具有烧结体晶粒的尺寸分布易于均匀化的优点。基于增强烧结体的绝缘性的观点,生坯可包含含有Si和B中至少一种的第四副成分。

[0099] 压电材料的原料粉可通过任意方法造粒。基于提供具有更均匀粒径的造粒粉的观点,可采用喷雾干燥。

[0100] 可在造粒中使用的粘结剂的例子包括聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和丙烯酸类树脂。从提高生坯密度的观点,基于100重量份压电材料的原料粉,可用于造粒的粘结剂的量优选为1至10重量份,更优选2至5重量份。

[0101] (烧结)

[0102] 生坯可通过任意方法烧结。

[0103] 烧结的例子包括在电炉中烧结、在煤气炉中烧结、通电加热法、微波烧结法、毫米波烧结法和热等静压(HIP)。电炉和煤气炉可以是连续炉或间歇炉。

[0104] 烧结可在任意温度下进行,和可采用使各化合物反应并足以进行晶体生长的温度。基于将粒径控制在0.5至10 μm 范围内的观点,烧结温度优选为1100 $^{\circ}\text{C}$ 至1400 $^{\circ}\text{C}$,更优选1100 $^{\circ}\text{C}$ 至1350 $^{\circ}\text{C}$ 。在该温度范围内烧结的压电材料表现出令人满意的压电性能。为了稳定再现通过烧结制备的压电材料的性质,烧结在上述范围内的恒定温度下进行2至48小时。尽管可采用例如两阶段烧结等烧结,但考虑到生产率,可采用不涉及快速温度变化的方法。

[0105] 将通过烧结制备的压电材料研磨,然后可在1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下热处理。尽管机械研磨在压电材料内部产生残余应力,但在1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上的热处理缓和了残余应力,从而进一步增强压电材料的压电性质。热处理还具有消除在晶界处析出的原料粉如碳酸钡的作用。热处理可进行任意时长,例如1小时以上。

[0106] (压电元件)

[0107] 图1是说明本发明压电元件的构造的实施方案的示意图。根据本发明的压电元件至少包括第一电极1、压电材料部2和第二电极3。构成压电材料部2的压电材料是本发明的压电材料。

[0108] 根据本发明的压电材料可通过制成至少具有第一电极和第二电极的压电元件来评价其压电性质。第一和第二电极各自为厚度约5nm至10 μm 的导电层。各电极可由通常用于压电元件的任意材料制成。材料的例子包括金属如Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag和Cu及其化合物。

[0109] 第一和第二电极可各自由任意这些材料制成,或可以各自为由两种或更多种这些材料制成的多层。第一和第二电极可由不同材料制成。

[0110] 第一和第二电极可由任意方法生产,并可通过例如焙烧金属糊、溅射或气相沉积来形成。可将第一和第二电极各自图案化成期望的形状。

[0111] (极化处理)

[0112] 在压电元件中,可沿相同方向对准 (align) 各极化轴。沿相同方向对准的极化轴提高压电元件的压电常数。

[0113] 压电元件可采用任意方法极化。极化处理可在大气中或在硅油内进行。极化温度可以是60℃至150℃。极化的最佳条件依赖于构成元件的压电材料的组成而轻微变化。极化处理施加的电场可以是800V/mm至2.0kV/mm。

[0114] (压电常数和机械品质因数的测量)

[0115] 压电元件的压电常数和机械品质因数可通过由采用商购可得的阻抗分析仪测量的共振频率和反共振频率,基于电子信息技术产业协会标准 (Electronic Materials Manufacturers Association Standard) (JEITA EM-4501) 计算而确定。该方法以下称作共振-反共振法。

[0116] (多层压电元件)

[0117] 现在将描述本发明的多层压电元件。

[0118] 根据本发明的多层压电元件由交替层压的压电材料层和各自包含内部电极的电极层组成。压电材料层由本发明的压电材料制成。

[0119] 图2A和2B是说明本发明多层压电元件的构造的实施方案的截面示意图。根据本发明的多层压电元件由交替层压的压电材料层54和包含内部电极55的电极层构成。压电材料层54由本发明的压电材料制成。除内部电极55外,电极还可包括外部电极,如第一电极51和第二电极53。

[0120] 图2A显示了本发明的多层压电元件的构造,其中由交替堆叠的两层压电材料层54和一层内部电极55组成的层压结构设置在第一电极51和第二电极53之间。压电材料层和内部电极的数量没有限制,可如图2B所示而增加。图2B所示的多层压电元件包括如下的层压结构,该层压结构由设置在第一电极501和第二电极503之间的交替层压的9层压电材料层504和8层内部电极505 (505a或505b) 组成。多层压电元件包括用于使交替设置的内部电极短路的外部电极506a和外部电极506b。

[0121] 内部电极55、505和外部电极506a、506b的尺寸和形状不必需与压电材料层54、504相同,并可分割成两个或更多个片。

[0122] 内部电极55、505和外部电极506a、506b、第一电极51、501和第二电极53、503各自为具有约5nm至10μm厚度的导电层,并可由通常用于压电元件的任意材料制成。材料的例子包括金属如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、505和外部电极506a、506b可各自由这些材料中的任意一种或由这些材料的两种或更多种的混合物或合金制成,或者可以各自是这些材料的两种或更多种制成的多层。这些电极可由彼此不同的材料制成。

[0123] 内部电极55和505各自包含Ag和Pd,以使得Ag的含量M1与Pd的含量M2的重量比M1/M2优选为 $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$,更优选 $0.3 \leq M1/M2 \leq 3.0$ 。小于0.25的重量比M1/M2不利地提高内部电极的烧结温度,而高于4.0的重量比M1/M2不期望地形成岛状内部电极,使得表面不均匀。

[0124] 基于廉价的电极材料的观点,内部电极55、505可包含Ni和Cu的至少一种。在包含Ni和Cu的至少一种的内部电极55、505的情况下,可将本发明的多层压电元件在还原性气氛

中烧制。

[0125] 如图2B所示,可将包括内部电极505的多个电极相互短路以调节驱动电压的相位。例如,可采用外部电极506a使内部电极505a和第一电极501短路。可采用外部电极506b使内部电极505b和第二电极503短路。可交替设置内部电极505a和内部电极505b。对电极之间短路的形式没有特别限制。可将用于短路的电极或配线设置在多层压电元件的侧面上。可选择地,可采用在为了贯通压电材料层504而形成的通孔的内侧设置的导电材料而使电极短路。

[0126] (液体排出头)

[0127] 现在描述本发明的液体排出头。

[0128] 根据本发明的液体排出头至少包括设置有包含压电元件或多层压电元件的振动部的液室和与液室连通的排出口。

[0129] 图3A和3B是说明本发明液体排出头的构造的实施方案的示意图。如图3A和3B所示,本发明的液体排出头包括本发明的压电元件101。压电元件101至少包括第一电极1011、压电材料1012和第二电极1013。如图3B所示使压电材料1012任选地图案化。

[0130] 图3B是液体排出头的示意图。液体排出头包括排出口105、独立液室102、将独立液室102与对应的排出口105连接的连通孔106、液室隔壁104、共通液室107、振动板103和压电元件101。图3B所示的压电元件101各自具有矩形形状,但也可具有例如椭圆型、圆形或平行四边形等任意形状。通常,压电材料1012具有沿着独立液室102形状的形状。

[0131] 现在将参考图3A详细描述本发明液体排出头中压电元件101的附近。图3A是沿图3B所示压电元件的宽度方向的截面视图。压电元件101的截面是矩形,但也可以是梯形或反梯形。

[0132] 在图中,使用第一电极1011作为下部电极,和使用第二电极1013作为上部电极。第一电极1011和第二电极1013的布置不限于此。例如,可使用第一电极1011作为下部电极或上部电极。同样,可使用第二电极1013作为上部电极或下部电极。另外,在振动板103和下部电极之间可设置缓冲层108。这些名称上的差异是由于生产所述装置的方法差异导致的,并且在任意这些情况下,均可获得本发明的效果。

[0133] 在液体排出头中,振动板103通过压电材料1012的伸缩而上下振动,并向独立液室102中的液体施加压力。结果,液体从排出口105排出。本发明的液体排出头可用在打印机中,或可应用于电子装置的生产。

[0134] 振动板103可具有 $1.0\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$,优选 $1.5\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 的厚度。振动板可由任意材料制成。例如,振动板可由Si制成,和振动板的Si可掺杂有硼或磷。另外,振动板上的缓冲层或电极层可以是振动板的一部分。缓冲层108可具有 5nm 至 300nm ,优选 10nm 至 200nm 的厚度。排出口105具有 $5\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 的作为圆当量直径的尺寸。排出口105的形状可以是圆形或星型、正方形或三角形。

[0135] (液体排出装置)

[0136] 现在将描述本发明的液体排出装置。本发明的液体排出装置包括被转印物载置部(object-holding portion)和液体排出头。

[0137] 图4和5所示的喷墨记录设备是本发明液体排出装置的一个例子。图5显示了除去外壳882-885和887状态下的图4所示液体排出装置(喷墨记录设备)881。喷墨记录设备881

包括用于将作为被转印物的记录纸自动供给至装置主体896的自动供给部897。喷墨记录设备881进一步包括：作为被转印物载置部的输送部899，其用于将从自动供给部897供给的记录纸输送至预定的记录位置，然后将记录纸从记录位置输送至排出口(ejection port)898；记录部891，其用于在输送至记录位置的记录纸上进行记录；和恢复部890，其用于对记录部891进行恢复处理。记录部891设置有容纳本发明的液体排出头并以往复运动在滑轨上移动的滑架892。

[0138] 在此喷墨记录设备中，滑架892根据计算机发出的电信号在滑轨上滑动，并通过向夹持压电材料的电极施加驱动电压而使压电材料位移。压电材料的位移经图3B所示的振动板103向独立液室102施加压力，从而从排出口(discharge port)105排出墨以实施打印。

[0139] 在本发明的液体排出装置中，可在高速下均匀排出液体并降低装置尺寸。

[0140] 上述例子是打印机，但本发明的液体排出装置不仅可用作包括喷墨记录设备的打印设备如传真机、多功能机或复印机中，还可用作工业应用的液体排出装置和对象物的绘图设备。

[0141] 另外，使用者可根据用途选择期望的被转印物。也可以采用使得液体排出头相对于放置在作为载置部的台上的被转印物移动的构造。

[0142] (超声波马达)

[0143] 现在将描述本发明的超声波马达。根据本发明的超声波马达至少包括包含压电元件或多层压电元件的振动体，以及与振动体接触的移动体。

[0144] 图6A和6B是本发明超声波马达的构造的实施方案的示意图。图6A显示了本发明的压电元件为单板的超声波马达。该超声波马达包括振动器201，借助于由弹簧(未显示)施加的压力与振动器201的滑动表面接触的转子202，和与转子202一体设置的输出轴203。振动器201由金属弹性体环2011、本发明的压电元件2012和用于将压电元件2012粘接至弹性体环2011的有机粘合剂(如环氧或氰基丙烯酸酯粘合剂)2013组成。本发明的压电元件2012由第一电极、第二电极(二者均未显示)和设置在第一电极和第二电极之间的压电材料构成。

[0145] 当向本发明的压电元件施加相位差为 $\pi/2$ 的奇数倍的交变电压时，在振动器201中产生弯曲行波(bending travelling wave)，并且在振动器201的滑动面上的各点在椭圆运动下移动。压向振动器201的滑动面的转子202受到来自振动器201的摩擦力，以沿与弯曲行波相反的方向转动。被驱动的物体(未显示)与输出轴203连接，并通过转子202的转动力驱动。被施加电压的压电材料通过横向压电作用而伸缩。当弹性材料如金属与压电元件接触时，弹性材料通过压电材料的伸缩而弯曲。这里描述的超声波马达利用了该原理。

[0146] 图6B显示了包含具有层压结构的压电元件的超声波马达的例子。振动器204由管状金属弹性体2041和设置在弹性体之间的多层压电元件2042组成。多层压电元件2042由多个层压的(多层)压电材料(未显示)构成，并包括在层压的压电材料外面的第一和第二电极以及层压的压电材料之间的内部电极。金属弹性体2041用螺栓相互连接以固定弹性体之间的压电元件2042，形成振动器204。

[0147] 当将相位不同的交变电压施加至多层压电元件2042上时，振动器204产生两个相互垂直的振动。两个振动合成以产生用于驱动振动器204的端部的圆形振动。振动器204在上部设置有圆周沟槽以增大用于驱动的振动的位移。转子205借助于加压弹簧206与振动器204压接以产生驱动用摩擦力。转子205通过轴承旋转支承。

[0148] (光学设备)

[0149] 现在将描述本发明的光学设备。本发明的光学设备在其驱动部中包含超声波马达。

[0150] 图7A和7B是作为本发明光学设备的实施方案的单镜头反光照相机的可交换透镜镜筒的主截面视图。图8是作为本发明光学设备的实施方案的单镜头反光照相机的可交换透镜镜筒的分解透视图。固定筒712、直进引导筒713和前透镜组镜筒714与照相机一起固定在可拆卸的底座711上。这些筒是可交换透镜镜筒的固定构件。

[0151] 直进引导筒713设置有用於聚焦透镜702的沿光轴方向的向前引导槽713a。采用轴螺钉718将沿直径方向向外突出的凸轮滚柱(cam roller) 717a和717b固定至保持聚焦透镜702的后透镜组镜筒716。凸轮滚柱717a安装在向前引导槽713a中。

[0152] 凸轮环715可转动地安装在直进引导筒713的内周中。直进引导筒713与凸轮环715之间的相对位移通过将固定至凸轮环715的辊719安装在直进引导筒713的圆周沟槽713b内沿光轴方向来限定。凸轮环715设置有用於聚焦透镜702的凸轮槽715a,和凸轮滚柱717b也安装在凸轮槽715a内。

[0153] 旋转传递环720设置在固定筒712的外周侧,并通过滚珠座圈727保持以相对于固定筒712在固定的位置处可转动。旋转传递环720具有由旋转传递环720径向延伸的轴720f,和被驱动辊722通过轴720f可转动地保持。被驱动辊722的大直径部分722a与手动聚焦环724的底座侧端面724b接触。被驱动辊722的小直径部分722b与接合构件729接触。将6个被驱动辊722等间隔设置在旋转传递环720的外周上,每个被驱动辊如上所述设置。

[0154] 将低摩擦片(垫圈构件) 733设置在手动聚焦环724的内径部处以夹持在固定筒712的底座侧端面712a和手动聚焦环724的前侧端面724a之间。低摩擦片733的外径面为环状,并安装在手动聚焦环724的内径部724c中,和手动聚焦环724的内径部724c进一步安装在固定筒712的外径部712b中。低摩擦片733降低了用于使手动聚焦环724相对于固定筒712围绕光轴相对转动的转动环机构中的摩擦。

[0155] 被驱动辊722的大直径部722a和手动聚焦环的底座侧端面724a使用通过用于将超声波马达725压向镜头前方的波纹垫圈726的力施加的压力相互接触。类似地,将被驱动辊722的小直径部722b和接合构件729通过用于将超声波马达725压向镜头前方的波纹垫圈726的力而相互接触。波纹垫圈726通过与固定筒712卡口式连接的垫圈732在向底座方向的移动受到限制。通过波纹垫圈726产生的弹力(偏压力)传递至超声波马达725,并进一步传递至被驱动辊722,从而还通过手动聚焦环724充当对固定筒712的底座侧端面712a的加压力。即,组装手动聚焦环724以使之经低摩擦片733压向固定筒712的底座侧端面712a。

[0156] 从而,当通过控制器(未显示)驱动超声波马达725以使之相对于固定筒712转动时,由于接合构件729与被驱动辊722的小直径部722b摩擦接触,被驱动辊722围绕轴720f转动。被驱动辊722围绕轴720f的转动导致了旋转传递环720围绕光轴转动(自动聚焦操作)。

[0157] 当将围绕光轴的转动从手动操作输入部(未显示)施加至手动聚焦环724时,手动聚焦环724的底座侧端面724b与被驱动辊722的大直径部722a压接。结果,被驱动辊722通过摩擦力围绕轴720f转动。被驱动辊722的大直径部722a围绕轴720f的转动使得旋转传递环720围绕光轴转动。此时,转子725c和定子725b的摩擦保持力阻止了超声波马达725转动(手动聚焦操作)。

[0158] 旋转传递环720设置有在彼此相对的位置的两个聚焦钮728。聚焦钮728安装在在凸轮环715的端部形成的缺口部715b中。从而,旋转传递环720通过自动聚焦操作或手动聚焦操作围绕光轴的转动经聚焦钮728传递至凸轮环715,以使得凸轮环围绕光轴转动。结果,通过凸轮滚柱717a和向前引导槽713a限制转动的后透镜组镜筒716通过凸轮滚柱717b沿凸轮环715的凸轮槽715a移动。由此,驱动聚焦透镜702进行聚焦操作。

[0159] 这里,已描述作为本发明光学设备的例子的单镜头反光照相机的可交换透镜镜筒。本发明可应用于任何在驱动部中具有超声波马达的光学设备,例如袖珍相机、电子静态照相机或具有照相机的便携式终端,而不管照相机的种类。

[0160] (振动装置和除尘装置)

[0161] 用于例如输送或除去颗粒、粉末或液滴的振动装置广泛用于电子设备中。

[0162] 现在将描述包括本发明的压电元件的除尘装置作为本发明振动装置的例子。根据本发明的振动装置至少包括具有设置有压电元件或多层压电元件的振动板的振动体。

[0163] 图9A和9B是说明本发明除尘装置的实施方案的示意图。除尘装置310由板状压电元件330和振动板320构成。压电元件330可以是本发明的多层压电元件。振动板320可由任意材料制成。当将除尘装置310用于光学装置中时,可使用透明材料或光反射性材料作为振动板320。

[0164] 图10A至10C是说明图9A和9B所示压电元件330的构造的示意图。图10A和10C说明压电元件330正面和反面的结构,图10B说明侧面的结构。如图9A和9B(图10A至10C)所示,压电元件330由压电材料331、第一电极332和第二电极333组成,和第一电极332与第二电极333分别设置在板状压电材料331的表面上,以彼此相对。如在图9A和9B中所示的压电元件中,压电元件330可以是本发明的多层压电元件。在此情况下,压电材料331具有设有交替设置的压电材料层和内部电极的结构,和内部电极与第一电极332或第二电极333交替短路,以向压电材料的各层提供具有不同相位的驱动波形。图10C所示压电元件330的第一电极332的面为第一电极面336,和图10A所示压电元件330的第二电极333的面为第二电极面337。

[0165] 这里,本发明中的电极面是指在其上设置电极的压电元件的面。例如,如图10A至10C所示,第一电极332可围绕第二电极面337。

[0166] 如图9A和9B所示,压电元件330的第一电极面336固定至振动板320的板面。通过驱动压电元件330在压电元件330和振动板320之间产生应力以在振动板上产生面外振动。本发明的除尘装置310是用于通过振动板320的面外振动除去附着至振动板320表面的异物如灰尘的装置。术语“面外振动”是指沿光轴方向,即振动板的厚度方向,使振动板位移的弹性振动。

[0167] 图11A和11B是说明本发明除尘装置310的振动原理的示意图。图11A显示了通过向一对压电元件330施加同相位交变电压在振动板320中产生面外振动的状态。构成该对压电元件330的压电材料的极化方向与压电元件330的厚度方向相同。除尘装置310通过七次振动模式驱动。图11B显示了通过向一对压电元件330施加具有180°相反相位的反相交变电压,在振动板320中产生面外振动的状态。除尘装置310通过六次振动模式驱动。本发明的除尘装置310可通过适宜地采用至少两种振动模式,有效除去附着至振动板表面的灰尘。

[0168] (摄像装置)

[0169] 现在描述本发明的摄像装置。本发明的摄像装置至少包括除尘装置和摄像元件单元,并在摄像元件单元的光接收面侧上具有除尘装置的振动板。图12和13是说明作为本发明摄像装置的实施方案的数码单镜头反光照相机的图。

[0170] 图12是在除去摄像镜头单元的状态下从被拍摄物体侧观察的照相机本体601的正面透视图。图13是示意性地说明用于描述本发明除尘装置和摄像单元400的周围结构的照相机内部的结构分解透视图。

[0171] 向其中引导通过摄影透镜的摄影光束的镜盒605设置在照相机本体601内部。主镜(快速返回镜)606设置在镜盒605内部。主镜606可采取以下状态,其中以相对于摄影光轴为 45° 的角度保持主镜606以将摄影光束引导至五面镜(penta roof mirror)(未显示)方向的状态,和其中主镜606保持在撤离摄影光束的位置以将摄影光束引导至摄影元件(未显示)方向的状态。

[0172] 在充当照相机本体框架的本体底座300的被拍摄物体侧,镜盒605和快门单元200从被拍摄物体侧依次设置。此外,摄像单元400设置在本体底座300的摄影者侧。摄像单元400设置至充当安装摄像透镜单元的基准的底座部602的安装面(clamp face),以使得摄像元件的摄像面与安装面以预定间距平行。

[0173] 摄像单元400由除尘装置的振动构件和摄像元件单元构成。除尘装置的振动构件和摄像元件单元的光接收面设置在同一轴上。

[0174] 这里,已经描述了数码单镜头反光照相机作为本发明摄像装置的例子。摄像装置可以是例如摄影镜头可交换式照相机,如不具有镜盒605的无反光数码单镜头照相机。本发明还可应用于需要除去附着于如摄影单元可交换式摄像机、复印机、传真机和扫描仪等各种摄像装置或具有摄像装置的电子电气设备的特别是光学部件表面上的灰尘的任意设备。

[0175] (电子设备)

[0176] 现在描述本发明的电子设备。本发明的电子设备包括具有压电元件或多层压电元件的压电声学组件。压电声学组件的例子包括扬声器、蜂鸣器、麦克风和表面声波(SAW)元件。

[0177] 图14是从前方看的作为本发明电子设备的实施方案的数码照相机本体931的透视总图。在本体931的前面,设置光学装置901、麦克风914、频闪灯发光部909和辅助光部916。麦克风914组装在本体内部,从而用虚线表示。在麦克风914前面的本体上设置孔以从外部拾取声音。

[0178] 在本体931的上面,设置电源按钮933、扬声器912、变焦杆(zoom lever)932和用于进行聚焦操作的释放按钮908。扬声器912组装在本体931内部,从而用虚线表示。在扬声器912前面的本体中设置孔以向外部传输声音。

[0179] 本发明的压电声学组件用于麦克风914、扬声器912和表面声波元件中的至少一种。

[0180] 这里,作为本发明的电子设备已经描述了数码照相机。本发明还可应用于具有各种压电声学组件的电子设备,如放音机、录音机、便携式电话和信息终端。

[0181] 如上所述,本发明的压电元件或多层压电元件可适宜地应用于液体排出头、液体排出装置、超声波马达、光学设备、振动装置、除尘装置、摄像装置和电子设备。它们特别适用于低温下操作。

[0182] 本发明的压电元件或多层压电元件的应用可提供具有与采用含铅压电元件情况相同或更高的喷嘴密度和排出速率的液体排出头。

[0183] 本发明的液体排出头的应用可提供具有与采用含铅压电元件情况的相同或更高的排出速率和排出精度的液体排出装置。

[0184] 本发明压电元件或多层压电元件的应用可提供具有与采用含铅压电元件的情况相同或更高的驱动力和耐久性的超声波马达。

[0185] 本发明的超声波马达的应用可提供具有与采用含铅压电元件的情况相同或更高的耐久性和操作精度的光学设备。

[0186] 本发明压电元件或多层压电元件的应用可提供具有与采用含铅压电元件的情况相同或更高的振动能力和耐久性的振动装置。

[0187] 本发明振动装置的应用可提供具有与采用含铅压电元件的情况相同或更高的除尘效率和耐久性的除尘装置。

[0188] 本发明除尘装置的应用可提供具有与采用含铅压电元件的情况相同或更高的除尘功能的摄像装置。

[0189] 本发明的包含压电元件或多层压电元件的压电声学组件的应用可提供具有与采用含铅压电元件的情况相同或更高的发声性能的电子设备。

[0190] 本发明的压电材料不仅可用于液体排出头和马达,还可用于例如超声波振动器、压电致动器、压电传感器和铁电体存储器等装置。

[0191] 实施例

[0192] 现在将通过实施例更加具体地描述本发明,但本发明不限于以下实施例。

[0193] 如下生产本发明的压电材料。

[0194] (压电材料)

[0195] (实施例1的压电材料)

[0196] 如下称重对应于式1所示组成的原料: $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$, 其中 $x=0.080$, $y=0.070$, 和 $a=1.0022$, 即 $(\text{Ba}_{0.920}\text{Ca}_{0.080})_{1.0022}(\text{Ti}_{0.930}\text{Zr}_{0.070})\text{O}_3$ 。

[0197] 通过固相法生产平均粒径100nm和纯度99.99%以上的钛酸钡原料粉末,平均粒径300nm和纯度99.99%以上的钛酸钙原料粉末,和平均粒径300nm和纯度99.99%以上的锆酸钙原料粉末,并以提供组成为 $(\text{Ba}_{0.920}\text{Ca}_{0.080})_{1.0022}(\text{Ti}_{0.930}\text{Zr}_{0.070})\text{O}_3$ 的Ba、Ca、Ti和Zr的比例称重。为了调节显示A位点的Ba和Ca的摩尔量与B位点的Ti和Zr的摩尔量之比的“a”,使用碳酸钡和碳酸钙。

[0198] 称重二氧化锰,以使得基于100重量份组成 $(\text{Ba}_{0.920}\text{Ca}_{0.080})_{1.0022}(\text{Ti}_{0.930}\text{Zr}_{0.070})\text{O}_3$, 以金属计,第一副成分的Mn含量为0.150重量份。称重氧化铋,以使得基于100重量份作为主成分的金属氧化物,以金属计,第二副成分的Bi含量为0.260重量份。称重作为第四副成分的二氧化硅和氧化硼,以使得基于100重量份作为主成分的金属氧化物,以金属计,Si和B的含量分别为0.033重量份和0.017重量份。

[0199] 将这些称重的粉末通过球磨机干混混合24小时。向得到的混合粉末中,采用喷雾干燥器喷雾3重量份的PVA粘结剂,以附着至混合粉末表面上用于造粒。

[0200] 随后,采用得到的造粒粉填充模具,并通过采用加压成型机向模具施加200MPa的成型压力将造粒粉形成圆盘状生坯。采用冷等静压加压成型机进一步加压生坯。同样在此

情况下,得到类似的结果。

[0201] 将得到的生坯放入电炉中,在1200℃的最高温度 $T_{\max}$ 下保持4小时,并在环境气氛下烧结总计24小时以得到该实施例的压电陶瓷。

[0202] 评价构成压电陶瓷的晶粒的平均圆当量直径和相对密度,分别为1.05 μm 和98.1%。主要采用偏光显微镜观察晶粒,但采用扫描电子显微镜(SEM)观察具有小粒径的晶粒。通过采用偏光显微镜或扫描电子显微镜拍摄的图像的图像处理,计算平均圆当量直径。通过阿基米德法评价相对密度。

[0203] 随后,将陶瓷研磨至0.5mm厚度,并通过X射线衍射分析晶体结构。仅观察对应于钙钛矿结构的峰。

[0204] 通过ICP发射光谱分析评价得到的陶瓷的组成。结果证明,压电陶瓷的主成分为由化学式 $(\text{Ba}_{0.920}\text{Ca}_{0.080})_{1.0022}(\text{Ti}_{0.930}\text{Zr}_{0.070})\text{O}_3$ 表示的金属氧化物,和在100重量份的作为主成分的金属氧化物中,以金属计,各自包含0.150重量份Mn、0.260重量份Bi、0.0001重量份Mg、0.033重量份Si和0.017重量份B。

[0205] 再次进行晶粒观察,并证明在研磨前后不存在明显的平均圆当量直径的差异。

[0206] (实施例2至24的压电材料)

[0207] 除了除实施例1使用的原料外还任选地使用碳酸锂粉末以外,如实施例1制备实施例2至24的压电材料。首先,称重各原料粉末,以使得Ba、Ca、Ti和Zr的比例如表1所示。为了调节显示A位点处Ba和Ca摩尔量与B位点处Ti和Zr摩尔量的比例的“a”,使用碳酸钡和碳酸钙。随后,称重二氧化锰、氧化铋、碳酸锂、二氧化硅和氧化硼,以使得基于100重量份的根据化学式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ 的钛酸钡、钛酸钙、锆酸钙、碳酸钡和碳酸钙的称量量(总量)之和,以金属计,第一副成分的Mn含量、第二副成分的Bi和Li含量和第四副成分的Si和B含量的比例如表1所示。

[0208] 将这些称重的粉末通过用球磨机干混混合24小时。向得到的混合粉末中,采用喷雾干燥器喷雾3重量份PVA粘结剂,以附着至混合粉末表面用于造粒。在实施例17至20中,以金属计,分别以0.0049、0.0099、0.0499和0.0999重量份的量混合氧化镁。

[0209] 随后,采用得到的造粒粉填充模具,并通过采用加压成型机向模具施加200MPa的成型压力将造粒粉形成圆盘状生坯。

[0210] 将得到的生坯放入电炉中,并在表1所示的最高温度 $T_{\max}$ 下保持4小时,在环境气氛下烧结总计24小时以得到该发明的压电陶瓷。

[0211] 如实施例1评价平均圆当量直径和相对密度。结果示于表2。

[0212] 如实施例1分析各压电材料的组成。结果证明,在所有压电材料中,烧结后的Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Bi、Li、Si和B的组成与称重的组成相同。这证明在实施例2至16中,基于100重量份以化学式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ 换算,Mg含量各自为0.0001重量份,而在实施例17至20中,Mg含量为0.0050、0.0100、0.0500和0.1000重量份。

[0213]

表 1

	主成分				A/B	第一副成分		第二副成分		第四副成分			最高温度 Tmax [°C]
	Ba	Ca	Ti	Zr		Mn	Bi	Li	Si	B	合计		
	1-x	x	1-y	y									
实施例 1	0.920	0.080	0.930	0.070	1.0022	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 2	0.920	0.080	0.930	0.070	1.0017	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 3	0.920	0.080	0.950	0.050	1.0032	0.180	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 4	0.920	0.080	0.950	0.050	1.0060	0.240	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 5	0.920	0.080	0.950	0.050	1.0085	0.300	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 6	0.920	0.080	0.970	0.030	1.0105	0.300	0.170	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 7	0.930	0.070	0.970	0.030	1.0012	0.100	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 8	0.970	0.030	0.920	0.080	1.0077	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 9	0.970	0.030	0.970	0.030	1.0077	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 10	0.912	0.088	0.970	0.030	1.0062	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 11	0.912	0.088	0.920	0.080	1.0057	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 12	0.920	0.080	0.930	0.070	1.0022	0.150	0.260	0	0	0	0	1340	
实施例 13	0.912	0.088	0.970	0.030	1.0022	0.150	0.260	0	0	0	0	1340	
实施例 14	0.970	0.030	0.970	0.030	1.0022	0.100	0.260	0	0	0	0	1340	
实施例 15	0.920	0.080	0.930	0.070	0.9900	0.150	0.260	0.005	0.033	0.005	0.038	1200	
实施例 16	0.912	0.088	0.970	0.030	1.0022	0.150	0.260	0.014	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 17	0.970	0.030	0.970	0.030	1.0180	0.150	0.260	0.028	0.033	0.024	0.057	1200	
实施例 18	0.920	0.080	0.930	0.070	1.0022	0.150	0.260	0	4.000	0	4.000	1180	
实施例 19	0.920	0.080	0.930	0.070	1.0022	0.150	0.260	0	0	4.000	4.000	1180	
实施例 20	0.920	0.080	0.930	0.070	1.0022	0.050	0.260	0	2.000	2.000	4.000	1180	
实施例 21	0.920	0.080	0.930	0.070	1.0022	0.040	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 22	0.920	0.080	0.930	0.070	1.0022	0.480	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 23	0.920	0.080	0.930	0.070	1.0022	0.150	0.050	0	0.033	0.017	0.050	1200	
实施例 24	0.920	0.080	0.930	0.070	1.0022	0.150	0.810	0	0.033	0.017	0.050	1200	
比较例 1	1.000	0	0.950	0.050	1.0042	0.150	0.082	0	0.033	0.017	0.050	1200	
比较例 2	0.700	0.300	0.950	0.050	1.0042	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1250	
比较例 3	0.920	0.080	1.000	0	1.0032	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1220	
比较例 4	0.920	0.080	0.800	0.200	1.0032	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1220	
比较例 5	0.920	0.080	0.950	0.050	0.9638	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1250	
比较例 6	0.920	0.080	0.950	0.050	1.0462	0.150	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1250	
比较例 7	0.920	0.080	0.950	0.050	0.9990	0	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
比较例 8	0.920	0.080	0.950	0.050	1.0406	1.000	0.260	0	0.033	0.017	0.050	1200	
比较例 9	0.920	0.080	0.970	0.030	1.1237	0.300	0.015	0	0.033	0.017	0.050	1200	
比较例 10	0.920	0.080	0.950	0.050	1.0022	0.150	1.700	0	0.033	0.017	0.050	1250	
比较例 11	0.920	0.080	0.950	0.050	1.0062	0.150	0.260	0.3	0.033	0.017	0.050	1250	
比较例 12	0.900	0.100	1.000	0	1.0050	0.144	0	0	0	0	0	1300	
比较例 13	0.850	0.150	0.900	0.100	1.0022	0	0	0	0	0	0	1300	

[0214] 表 2

[0215]

	平均圆当量直径	相对密度
	[μm]	[%]
实施例 1	1.05	98.1
实施例 2	3.10	97.1
实施例 3	0.87	97.4
实施例 4	2.56	96.8
实施例 5	2.83	97.6
实施例 6	3.50	97.5
实施例 7	2.42	97.0
实施例 8	3.58	98.0
实施例 9	3.28	97.8
实施例 10	0.95	96.1
实施例 11	0.90	95.9
实施例 12	6.72	99.1
实施例 13	6.54	98.5
实施例 14	6.02	98.9
实施例 15	1.03	95.0
实施例 16	0.98	96.0
实施例 17	3.30	97.3
实施例 18	0.91	96.5
实施例 19	0.83	96.9
实施例 20	0.95	96.3
实施例 21	1.01	94.5
实施例 22	1.45	97.7
实施例 23	0.97	95.3
实施例 24	1.12	96.4
比较例 1	1.20	93.4
比较例 2	1.40	93.6
比较例 3	0.93	93.4
比较例 4	1.30	94.0
比较例 5	40.02	95.3
比较例 6	0.32	88.6
比较例 7	0.76	94.0
比较例 8	6.40	93.5
比较例 9	0.88	94.0
比较例 10	5.10	92.2
比较例 11	3.20	91.6
比较例 12	5.30	91.0
比较例 13	3.60	90.2

[0216] (比较例1至13的金属氧化物材料)

[0217] 根据表1所示的主成分、第一副成分、第二副成分、第四副成分、A位点与B位点的摩

尔比“a”和烧结期间的最高温度 $T_{\max}$ 的条件,如实施例1制备比较用金属氧化物材料。在比较例12中,混合氧化镁,以使得以金属计,Mg重量为0.4999重量份。

[0218] 如实施例1评价平均圆当量直径和相对密度。结果示于表2。

[0219] 如实施例1分析各金属氧化物材料的组成。结果证明,在所有金属氧化物材料中,烧结后的Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Bi、Li、Si和B的组成与称重的组成相同。在比较例1至13中,基于100重量份以化学式: $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ 换算,Mg含量各自为0.0001重量份。

[0220] (压电元件的制造)

[0221] 制造本发明的压电元件。

[0222] (实施例1至24的压电元件)

[0223] 采用实施例1至24的压电材料制造压电元件。

[0224] 通过DC溅射在各圆盘形陶瓷的表面上形成厚度为400nm的金电极。此外,在各电极与陶瓷之间形成厚度为30nm的钛粘合层。将得到的设置有电极的陶瓷切成 $10 \times 2.5 \times 0.5\text{mm}$ 的条状压电元件。

[0225] 通过在 60°C 至 150°C 的表面温度的热板上施加 14kV/mm 的电场30分钟,使得到的压电元件极化。

[0226] (比较例1至13的压电元件)

[0227] 采用比较例1至13制备的比较用金属氧化物材料制造比较元件,并如实施例1至24进行极化处理。

[0228] (压电元件的特性评价)

[0229] 评价采用实施例1至24的压电材料制造的压电元件和采用比较例1至13的金属氧化物材料制造的比较元件,在驱动极化的压电元件的温度范围内(-30°C 至 50°C)的压电常数 d_{31} 和机械品质因数 Q_m 。独立地,通过采用商购可得的阻抗分析仪施加1kHz频率和 10V/cm 电场强度的AC电场,测量各温度下的介电损耗。结果示于表3。表中符号“×”表示比较元件电阻率过低,不能充分极化,评价项目未得到明显结果。

[0230] 采用恒温槽以 5°C 增量将环境温度从 30°C 提高至 50°C ,然后以 5°C 减量从 50°C 降至 -30°C ,并进一步地以 5°C 增量从 -30°C 提高至 30°C 。通过保持各温度10分钟以上使得恒温槽的温度保持恒定后,进行特性评价。通过共振-反共振法测定压电常数 d_{31} 和机械品质因数 Q_m 。在 -30°C 至 50°C 的温度范围内,机械品质因数 Q_m 的最小值和压电常数 d_{31} 的绝对值 $|d_{31}|$ 的最小值示于表3。小的压电常数需要大的用于驱动装置的电场,从而对于装置操作是不合适的。压电常数 $|d_{31}|$ 优选为 50 [pm/V] 以上,更优选 60 [pm/V] 以上。

[0231] 测量电阻率以评价绝缘性。采用未极化压电元件在室温(25°C)下测量电阻率。通过在各压电元件的两个电极之间施加10V的DC电压后20秒的泄漏电流值来评价电阻率。结果示于表3。 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更优选 $50 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上的电阻率意味着对于压电材料或压电元件的实际使用足够的绝缘性。表中电阻率栏的 $[\text{G} \Omega \cdot \text{cm}]$ 表示 $[10^9 \Omega \cdot \text{cm}]$ 。

[0232] 表3

[0233]

	在-30°C下的 Qm	在-30°C至50°C范围 内Qm的最小值	在-30°C至50°C范围 内 $ d_{31} $ 的最小值 [pm/V]	25°C下的电 阻率 [GΩ·cm]	在-30°C至50°C范围 内介电损耗的最大值
实施例1	560	560	96.0	236	0.0053
实施例2	555	552	97.1	242	0.0041
实施例3	836	830	73.2	310	0.0035
实施例4	807	807	67.5	152	0.0035
实施例5	505	505	68.4	263	0.0044
实施例6	506	500	60.9	15.0	0.0055
实施例7	874	865	57.3	16.3	0.0045
实施例8	703	700	63.0	18.0	0.0027
实施例9	510	503	114	17.0	0.0025
实施例10	487	485	104	207	0.0044
实施例11	780	780	50.7	213	0.0042
实施例12	980	978	126	98.0	0.0017
实施例13	920	920	137	95.0	0.0020
实施例14	890	890	133	87.0	0.0024
实施例15	586	580	91.2	220	0.0049
实施例16	501	500	101	205	0.0044
实施例17	520	520	115	15.2	0.0059
实施例18	480	478	58.1	22.5	0.0057
实施例19	451	441	53.6	20.3	0.0059
实施例20	463	459	54.5	21.0	0.0058
实施例21	510	510	100	207	0.0056
实施例22	620	612	85.0	245	0.0050
实施例23	705	705	88.0	223	0.0058
实施例24	497	497	102	183	0.0052
比较例1	156	150	71.0	4.30	0.0065
比较例2	250	250	32.5	6.30	0.0055
比较例3	347	344	22.7	6.00	0.0050
比较例4	182	180	68.0	3.00	0.0068
比较例5	562	560	72.8	12.0	0.0048
比较例6	×	×	×	0.21	×
比较例7	230	220	85.2	1.50	0.0055
比较例8	403	392	33.7	1.10	0.0100
比较例9	102	102	66.3	8.00	0.0065
比较例10	350	350	31.4	12.0	0.0061
比较例11	302	300	33.7	10.0	0.0067
比较例12	120	120	30.0	1.20	0.0065
比较例13	70	72	85.0	1.26	0.0069

[0234] (压电元件的高温耐久性的评价)

[0235] 将实施例2、3、7和8的压电元件以及比较例4和13的比较元件放置于在85°C下的用于高温耐久性试验的恒温槽中24小时。评价高温耐久性试验前后在-30°C至50°C温度范围

内的压电常数 d_{31} ,并确定绝对值 $|d_{31}|$ 的最小值。高温耐久性试验前后最小值 $|d_{31}|$ 的变化率示于表4。

[0236] (压电元件的居里温度的评价)

[0237] 评价实施例2、3、7和8的压电元件和比较例4和13的比较元件的居里温度 T_c 。 T_c 由显示采用小的AC电场在变化温度下测量的最大相对介电常数的温度来确定。采用恒温槽将环境温度以5℃增量从20℃提高至80℃,并进一步以2℃增量提高至140℃。通过保持各温度10分钟以上保持恒温槽的温度恒定后,进行评价。结果示于表4。作为例子,实施例7的压电元件的相对介电常数随环境温度的变化示于图15。

[0238] 表4

[0239]

	y	居里温度 T_c [°C]	在高温耐久性试验前 $ d_{31} $ 的最小值[pm/V]	在高温耐久性试验后 $ d_{31} $ 的最小值[pm/V]	变化率 [%]
实施例 2	0.070	108	97.1	93.9	-3.3
实施例 3	0.050	116	73.2	71.6	-2.2
实施例 7	0.030	118	57.3	56.1	-2.1
实施例 8	0.080	104	63.0	60.7	-3.6
比较例 4	0.200	82	68.0	13.3	-80.5
比较例 13	0.100	85	110.0	37.7	-65.7

[0240] 现在将描述表3和4所示的结果。

[0241] 在对应于Ca含量的x值小于0.030的比较例1中,与实施例1至24的那些相比, Q_m 值随温度下降而下降,在装置驱动温度范围内 Q_m 的最小值小,即小于400。

[0242] 在x值大于0.090的比较例2和12中,在装置驱动温度范围内 $|d_{31}|$ 的最小值各自小于40 [pm/V],小于实施例1至24中的那些。

[0243] 在y值小于0.030的比较例3中,在装置驱动温度范围内 $|d_{31}|$ 的最小值小于30 [pm/V],小于实施例1至24的那些。

[0244] 在对应于Zr含量的y值大于0.080的比较例4和13中,与实施例2、3、7和8的那些相比,高温耐久性试验前后的 $|d_{31}|$ 的变化率明显高于-10%,高温耐久性不足。这被认为是由y值大于0.080引起的低的居里温度导致的。在y值小于0.080的实施例2、3、7和8中,高温耐久性试验前后所有的 $|d_{31}|$ 的变化率均小于-5%。从而,高温耐久性优异。

[0245] 在x值为0.030以上且不足0.090,y值为0.030以上且不足0.080的实施例1至24中,在装置驱动温度范围内, Q_m 的最小值为400以上和 $|d_{31}|$ 的最小值为50 [pm/V]以上。从而,机械品质因数和压电常数在装置驱动温度范围内令人满意。

[0246] 在“a”值小于0.9860的比较例5中,平均圆当量直径为40.02 μm ,大于实施例1至24的那些,且晶粒异常生长。通过采用拉伸·压缩测试仪(Orientec Co.,Ltd.制,商品名:Tensilon RTC-1250A)的三点弯曲试验,评价元件的机械强度。结果是比较例5的元件的机械强度为15MPa,明显低于实施例1至24的压电元件的40MPa以上。

[0247] 在“a”值大于1.0200的比较例6中,与实施例1至24相比,晶粒生长被极度抑制,相对密度低。结果,比较例6的元件具有低电阻率,不能充分极化。

[0248] 在Mn含量不足0.040重量份的比较例7中, Q_m 的最小值低于300,低于实施例1至24

中的那些。结果,用于驱动作为共振装置的元件的电力消耗高。

[0249] 在Mn含量高于0.500重量份的比较例8中,介电损耗大于0.006,大于实施例1至24中的那些。

[0250] 在Bi含量小于0.042重量份的比较例9中,装置驱动温度范围内的 Q_m 的最小值明显低于400,低于实施例1至24中的那些。结果,在-30℃下用于驱动作为共振装置的元件的电力消耗高。

[0251] 在Bi含量大于0.850重量份的比较例10中, $|d_{31}|$ 的最小值小于50 [pm/V],低于实施例1至24中的那些。

[0252] 在Li含量大于0.028重量份的比较例11中, $|d_{31}|$ 的最小值小于50 [pm/V],低于实施例1至24中的那些。

[0253] (多层压电元件的制造和评价)

[0254] 制造本发明的多层压电元件。

[0255] (实施例25)

[0256] 如下称重对应于式1所示组成的原料: $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$,其中 $x=0.080$, $y=0.070$,和 $a=1.0022$,即 $(Ba_{0.920}Ca_{0.080})_{1.0022}(Ti_{0.930}Zr_{0.070})O_3$ 。

[0257] 以提供组成为 $(Ba_{0.920}Ca_{0.080})_{1.0022}(Ti_{0.930}Zr_{0.070})O_3$ 的Ba、Ca、Ti和Zr的比例称重纯度99.99%以上的钛酸钡原料粉末,纯度99.99%以上的钛酸钙原料粉末,和99.99%以上的锆酸钙原料粉末作为主组分原料。为了调节显示A位点的Ba和Ca的摩尔量与B位点的Ti和Zr的摩尔量之比的“a”,使用碳酸钡和碳酸钙。

[0258] 称重二氧化锰,以使得基于100重量份组成 $(Ba_{0.920}Ca_{0.080})_{1.0022}(Ti_{0.930}Zr_{0.070})O_3$,以金属计,第一副成分的Mn含量为0.150重量份。

[0259] 称重氧化铋,以使得基于100重量份组成 $(Ba_{0.920}Ca_{0.080})_{1.0022}(Ti_{0.930}Zr_{0.070})O_3$,以金属计,第二副成分的Bi含量为0.260重量份。

[0260] 称重作为第四副成分的二氧化硅和氧化硼,以使得基于100重量份组成 $(Ba_{0.920}Ca_{0.080})_{1.0022}(Ti_{0.930}Zr_{0.070})O_3$,以金属计,Si和B的含量分别为0.033重量份和0.017重量份。

[0261] 将这些称重的粉末与PVB混合。通过刮刀法将得到的混合物形成厚度50μm的生片。

[0262] 将内部电极用导电糊印刷在生片上。作为导电糊,使用Ag70%-Pd30%(Ag/Pd=2.33)的合金糊。层压各自设有导电糊的9个生片以形成层状产物。将层状产物在1200℃下烧制4小时,得到烧结体。

[0263] 通过ICP发射光谱法评价得到烧结体的压电材料部分的组成。结果证明,化学式: $(Ba_{0.920}Ca_{0.080})_{1.0022}(Ti_{0.930}Zr_{0.070})O_3$ 所示的金属氧化物为主成分,并包含基于100重量份主成分为0.150重量份的Mn和0.260重量份的Bi。烧结后Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Bi、Si和B的组成与称重组成相同。还证明基于100重量份化学式 $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$,Mg的含量为0.0001重量份。

[0264] 将烧结体切成10×2.5mm的尺寸。研磨侧面,并通过溅射Au形成用于使内部电极交替短路的一对外部电极(第一电极和第二电极),以制造图2B所示的多层压电元件。

[0265] 多层压电元件由九层压电材料层和八层内部电极层组成。观察得到的多层压电元件的内部电极,证实交替形成了作为电极材料的Ag-Pd和压电材料。

[0266] 评价压电性质前,对多层压电元件样品进行极化处理。具体地,将样品在热板上加热至100℃至150℃,在第一和第二电极之间施加14kV/cm的电场30分钟,并在施加电场的同时,降温至室温。

[0267] 得到的多层压电元件的压电性质的评价证明,即使在层压结构中也保持与实施例1的陶瓷的那些同等的绝缘性和压电性。

[0268] 除了使用Ni或Cu作为内部电极和在低氧气氛中进行烧结外,类似地制造的多层压电元件具有同等的压电性质。

[0269] (比较例14)

[0270] 除了组成与比较例11相同,烧制温度为1300℃,和内部电极由Ag95%-Pd5% (Ag/Pd=19) 合金制成以外,如实施例25制备多层压电元件。采用扫描电子显微镜观察内部电极。结果证明,内部电极熔化并以岛状构造分散。从而,由于内部电极未导通,因此不能进行极化。因此,不能评价压电性质。

[0271] (比较例15)

[0272] 除了内部电极由Ag5%-Pd95% (Ag/Pd=0.05) 合金制成以外,如比较例14制备多层压电元件。采用扫描电子显微镜观察内部电极。作为电极材料的Ag-Pd未充分烧结。从而,由于内部电极未导通,因此不能进行极化。因此,不能评价压电性质。

[0273] (实施例26)

[0274] 采用包含实施例1的压电材料的压电元件制造图3A和3B所示的液体排出头。证实根据输入电信号排出墨。尝试通过在0℃的恒温槽中驱动液体排出头来排出非水系墨,采用比室温下低的电压证实了以与室温下相同的效率排出墨。

[0275] (实施例27)

[0276] 采用实施例26的液体排出头制造图4所示的液体排出装置。证实根据输入的电信号排出墨。尝试通过在0℃的恒温槽中驱动液体排出装置来排出非水系墨,采用比室温下低的电压证实了以与室温下相同的效率排出墨至记录介质上。

[0277] (实施例28)

[0278] 采用包含实施例1的压电材料的压电元件制造图6A所示的超声波马达。证实了马达根据施加的交变电压旋转。

[0279] 当在-30℃的恒温槽中驱动超声波马达时,证实马达以比室温下高的效率旋转。

[0280] (比较例16)

[0281] 采用包含比较例11的金属氧化物材料的比较元件制造图6A所示的超声波马达。尽管在室温下证实马达根据施加的交变电压旋转,但即使通过提高施加的电压在-30℃的恒温槽中,也未证实马达的旋转。

[0282] (实施例29)

[0283] 采用实施例28的超声波马达制造图7A和7B所示的光学设备。证实根据施加交变电压的自动聚焦操作。当在-30℃的恒温槽中驱动光学设备时,证实与室温下同等的自动聚焦操作。

[0284] (实施例30)

[0285] 采用包含实施例1的压电材料的压电元件制造图9A和9B所示的除尘装置。通过施加交变电压证实对于分散塑料珠的令人满意的除尘效率。当在-30℃的恒温槽中驱动除尘

装置时,证实比室温下更高的除尘效率。

[0286] (实施例31)

[0287] 采用实施例30的除尘装置制造图12所示的摄像装置。在装置的操作中,令人满意地除去摄像单元表面上的灰尘以提供无灰尘缺陷的图像。当在-30℃的恒温槽中驱动摄像装置时,得到了与室温下同等的图像。

[0288] (实施例32)

[0289] 采用实施例1的压电元件制造图14所示的电子设备。证实根据施加的交变电压的扬声器操作。当在-30℃的恒温槽中驱动电子设备时,获得了与室温下同等的扬声器操作。

[0290] (实施例33)

[0291] 采用实施例25的压电元件制造图3A和3B的液体排出头。证实根据输入电信号的墨的排出。尝试通过在0℃的恒温槽中驱动液体排出头排出非水系墨,采用比室温下的低的电压证实了与室温下相同的效率的墨的排出。

[0292] (实施例34)

[0293] 采用实施例33的液体排出头制造图4所示的液体排出装置。证实根据输入电信号的墨的排出。尝试通过在0℃的恒温槽中驱动液体排出装置排出非水系墨,采用比室温下的低的电压证实以与室温下相同的效率排出墨至记录介质上。

[0294] (实施例35)

[0295] 采用实施例21的压电元件制造图6B所示的超声波马达。证实根据施加交变电压的马达的旋转。当在-30℃的恒温槽中驱动超声波马达时,证实马达以比室温下的更高的效率旋转。

[0296] (实施例36)

[0297] 采用实施例28的超声波马达制造图7A和7B所示的光学设备。证实根据施加交变电压的自动聚焦操作。当在-30℃的恒温槽中驱动光学设备时,证实与室温下同等的自动聚焦操作。

[0298] (实施例37)

[0299] 采用实施例25的多层压电元件制造图9A和9B所示的除尘装置。通过施加交变电压证实对于分散塑料珠的令人满意的除尘效率。当在-30℃的恒温槽中驱动除尘装置时,证实比在室温下的更高的除尘效率。

[0300] (实施例38)

[0301] 采用实施例37的除尘装置制造图12所示的摄像装置。在装置操作中,令人满意地除去摄像单元表面上的灰尘,以提供无灰尘缺陷的图像。当在-30℃的恒温槽中驱动摄像装置时,获得了与室温下同等的图像。

[0302] (实施例39)

[0303] 采用实施例25的多层压电元件制造图14所示的电子设备。证实根据施加交变电场的扬声器操作。当在-30℃的恒温槽中驱动电子设备时,获得与室温下同等的扬声器操作。

[0304] 本发明的压电材料在装置驱动温度范围(-30℃至50℃)内具有令人满意的压电常数和机械品质因数。由于该压电材料不含铅,其环境负荷低。从而,本发明的压电材料可用于包括大量压电材料的各种设备中,例如液体排出头、超声波马达和除尘装置,而没有任何问题。

[0305] 尽管已经参考示例性实施方案描述了本发明,但应理解,本发明不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围应符合最宽泛的解释,以涵盖所有的改进以及等同的结构和功能。

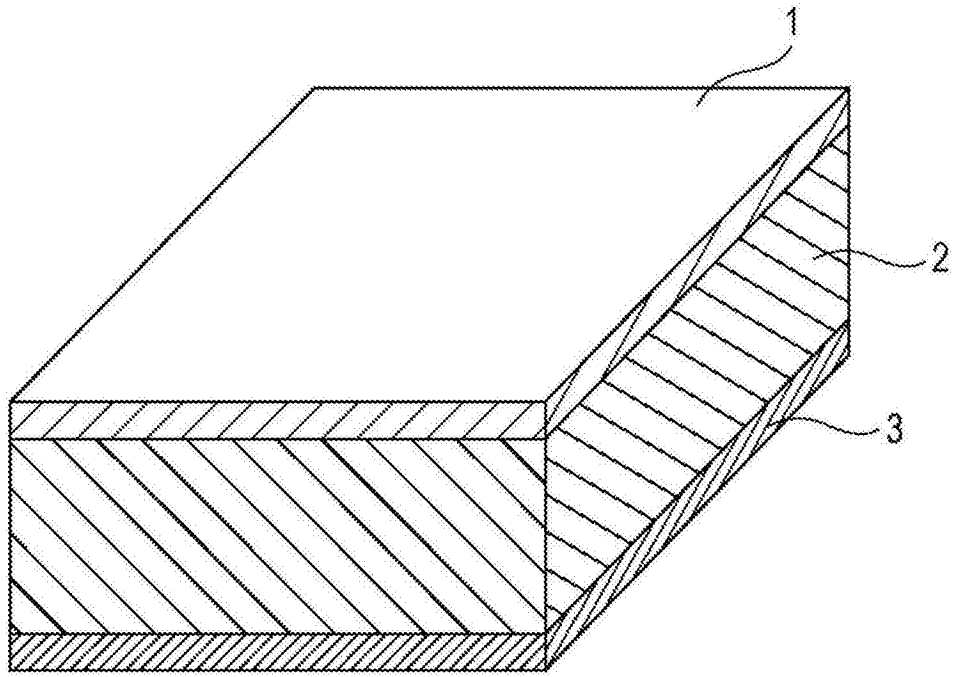


图1

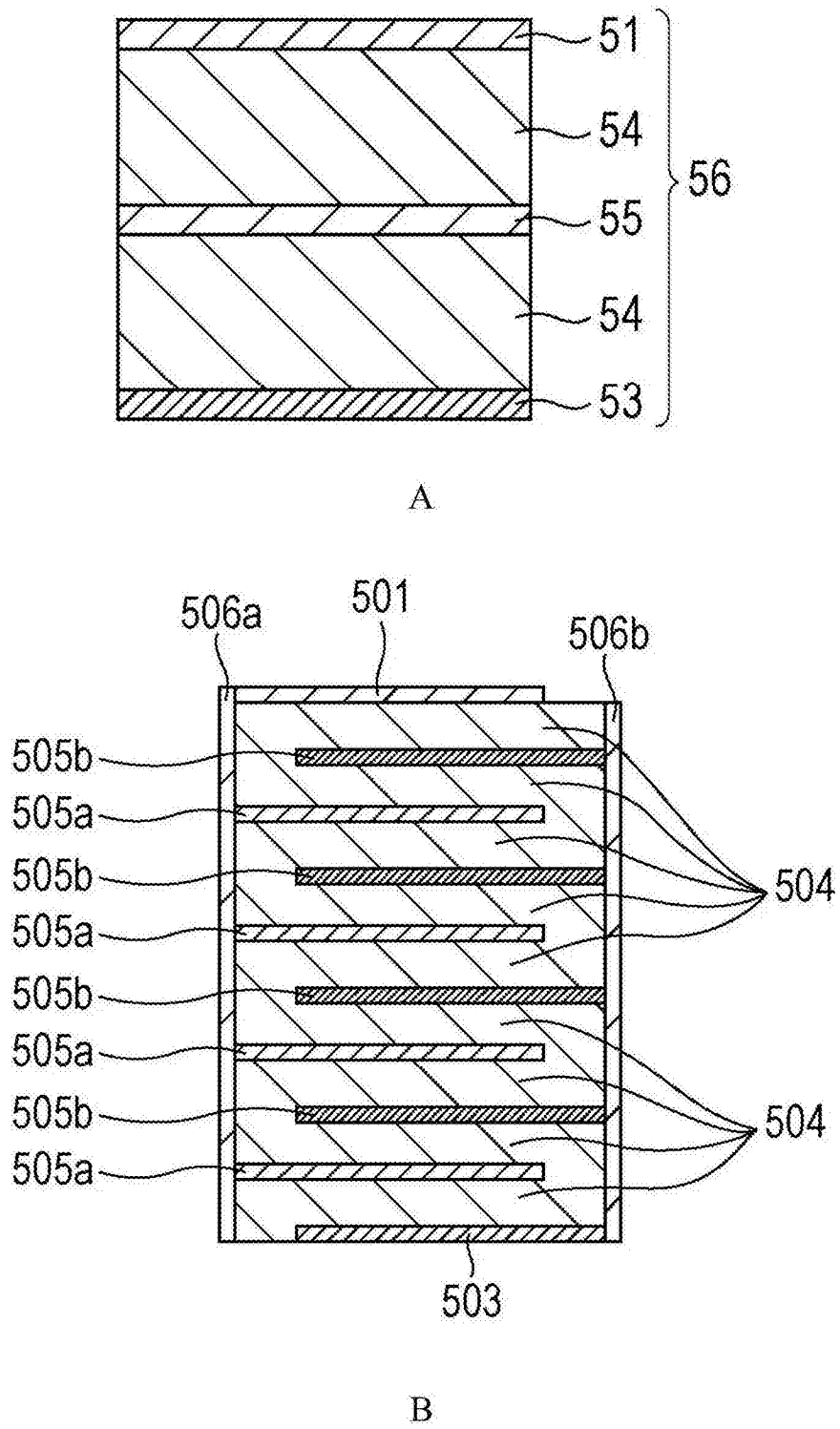
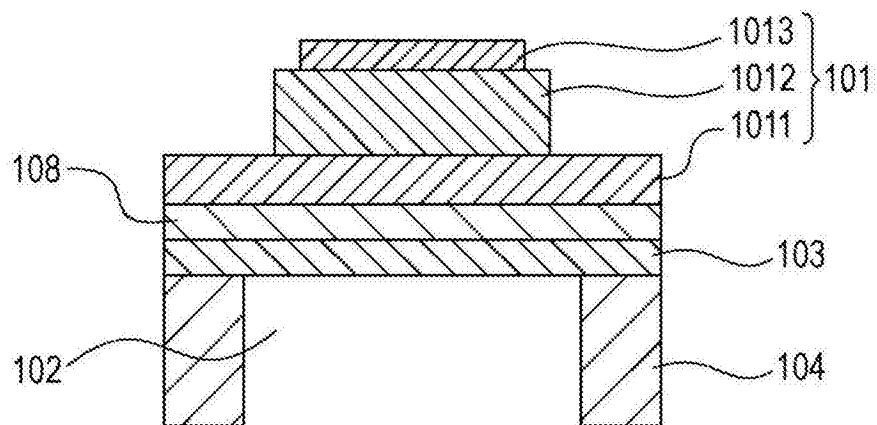
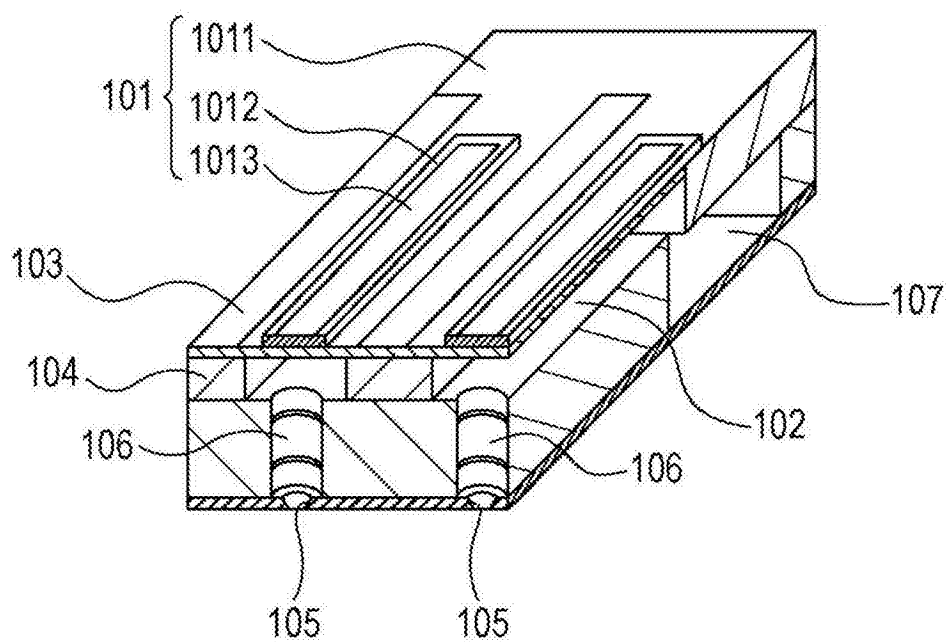


图2



A



B

图3

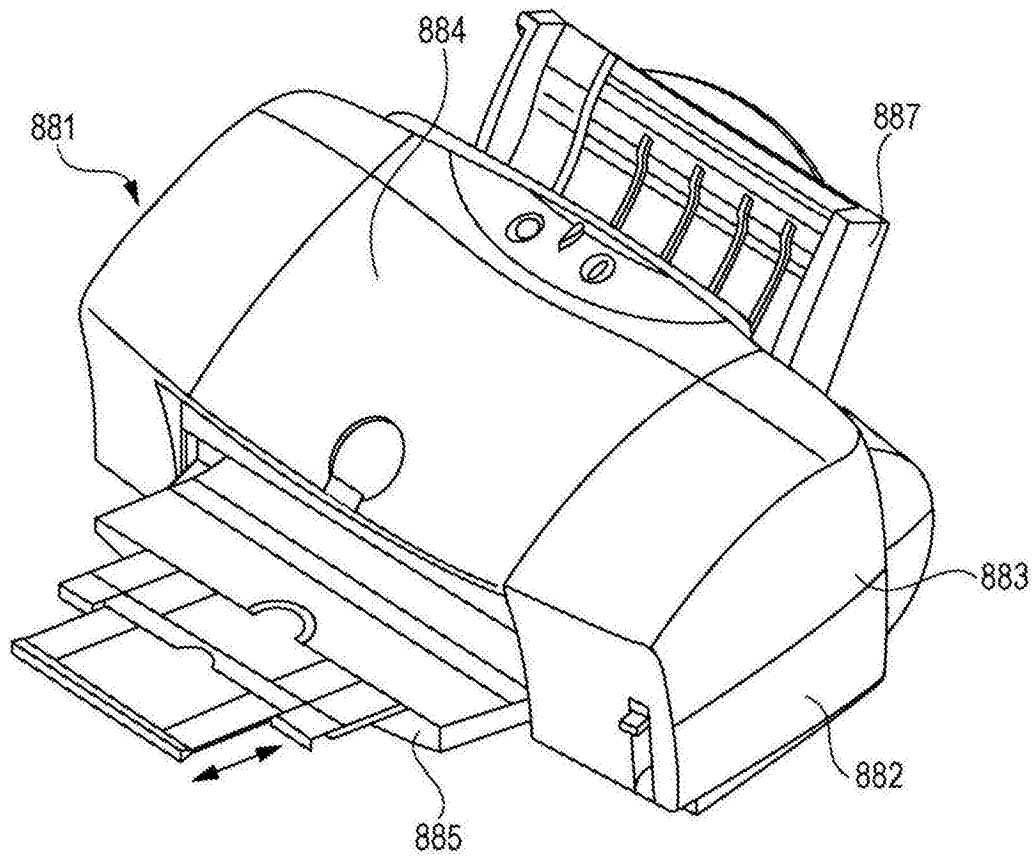


图4

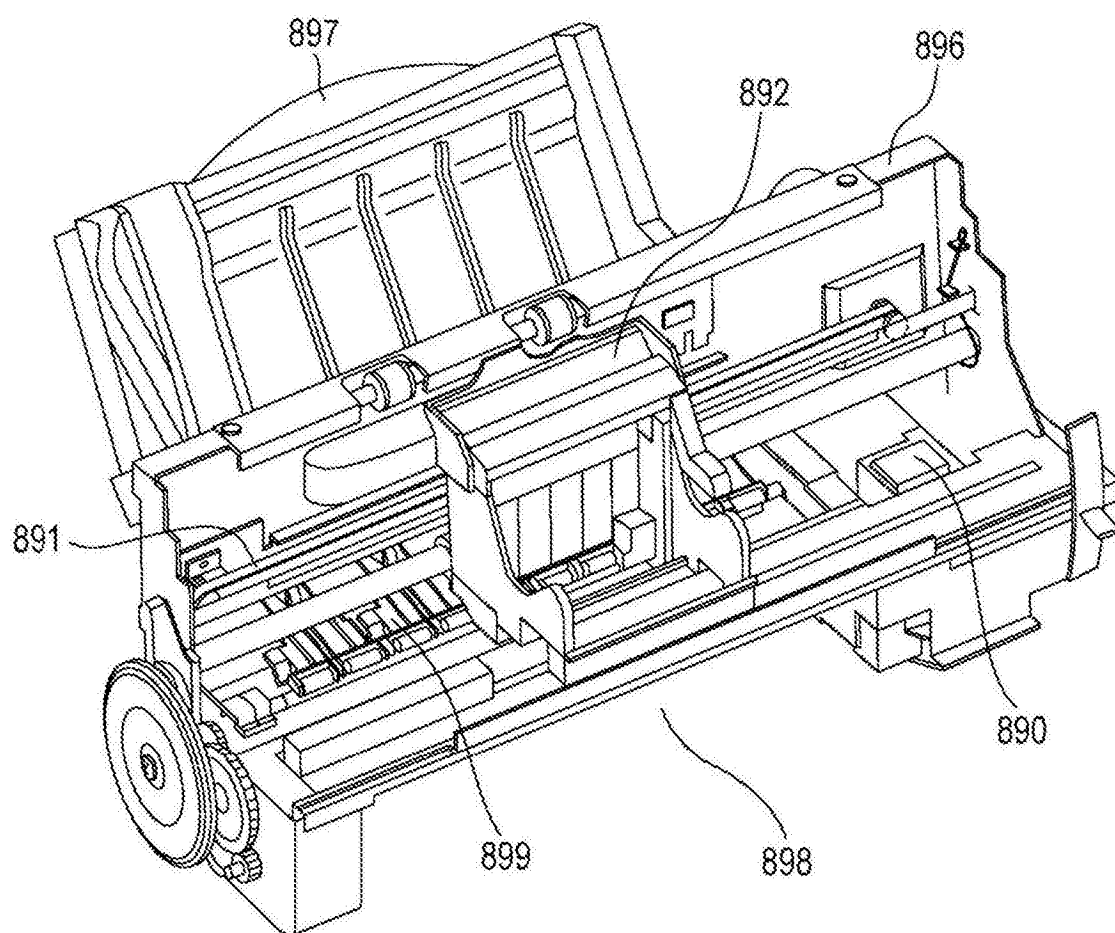
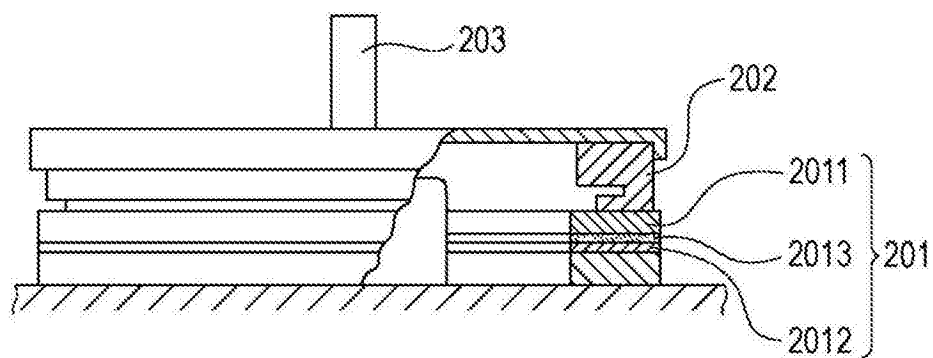
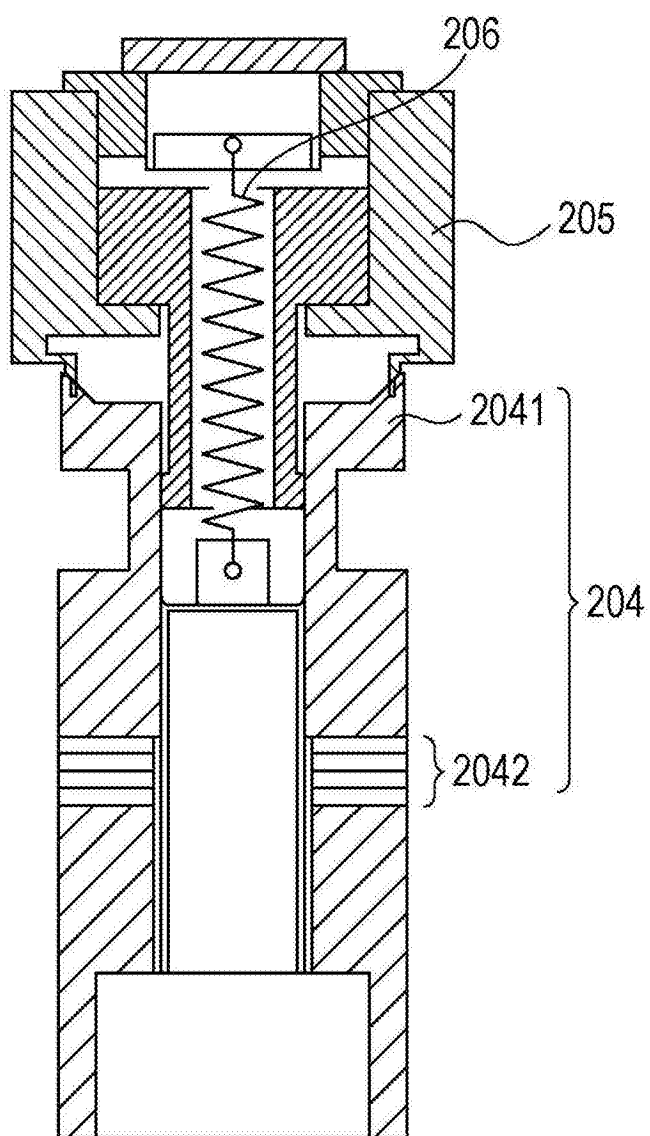


图5

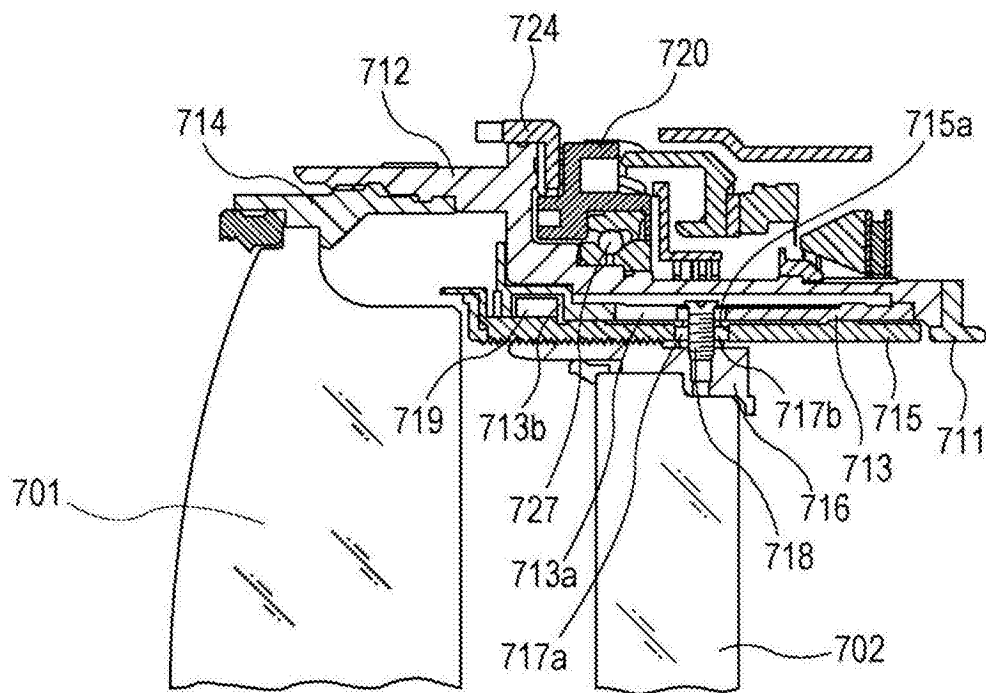


A

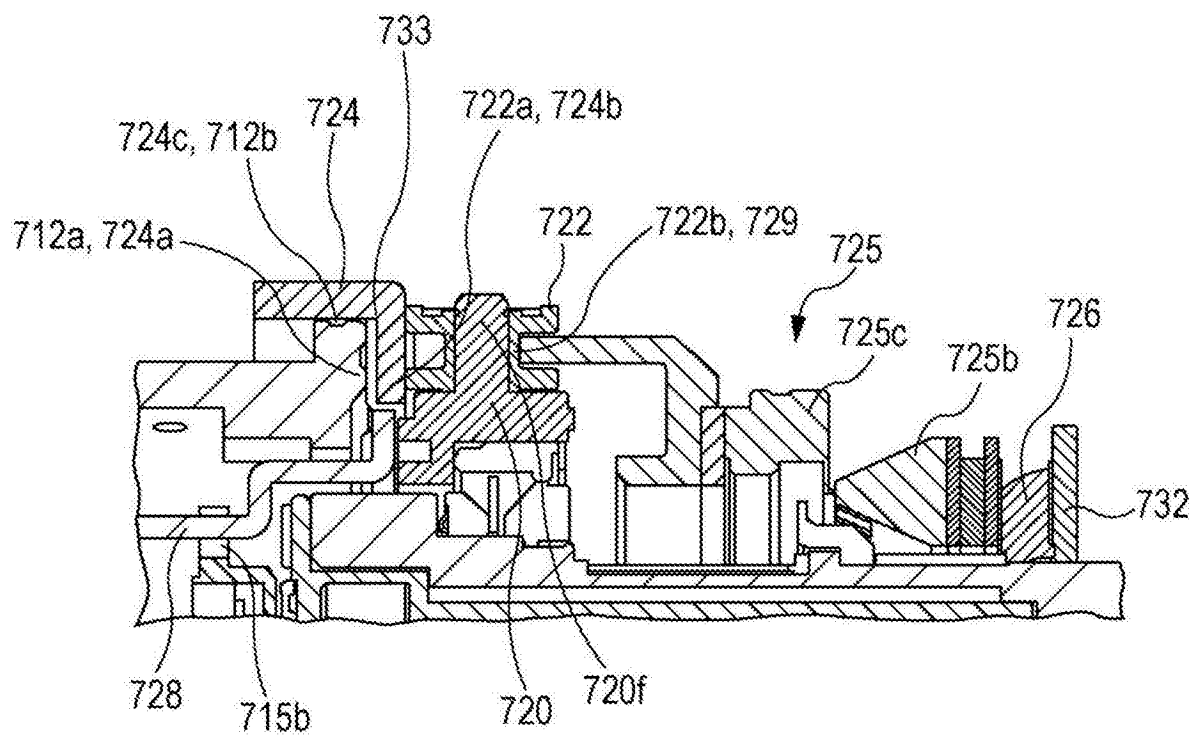


B

图6



A



B

图7

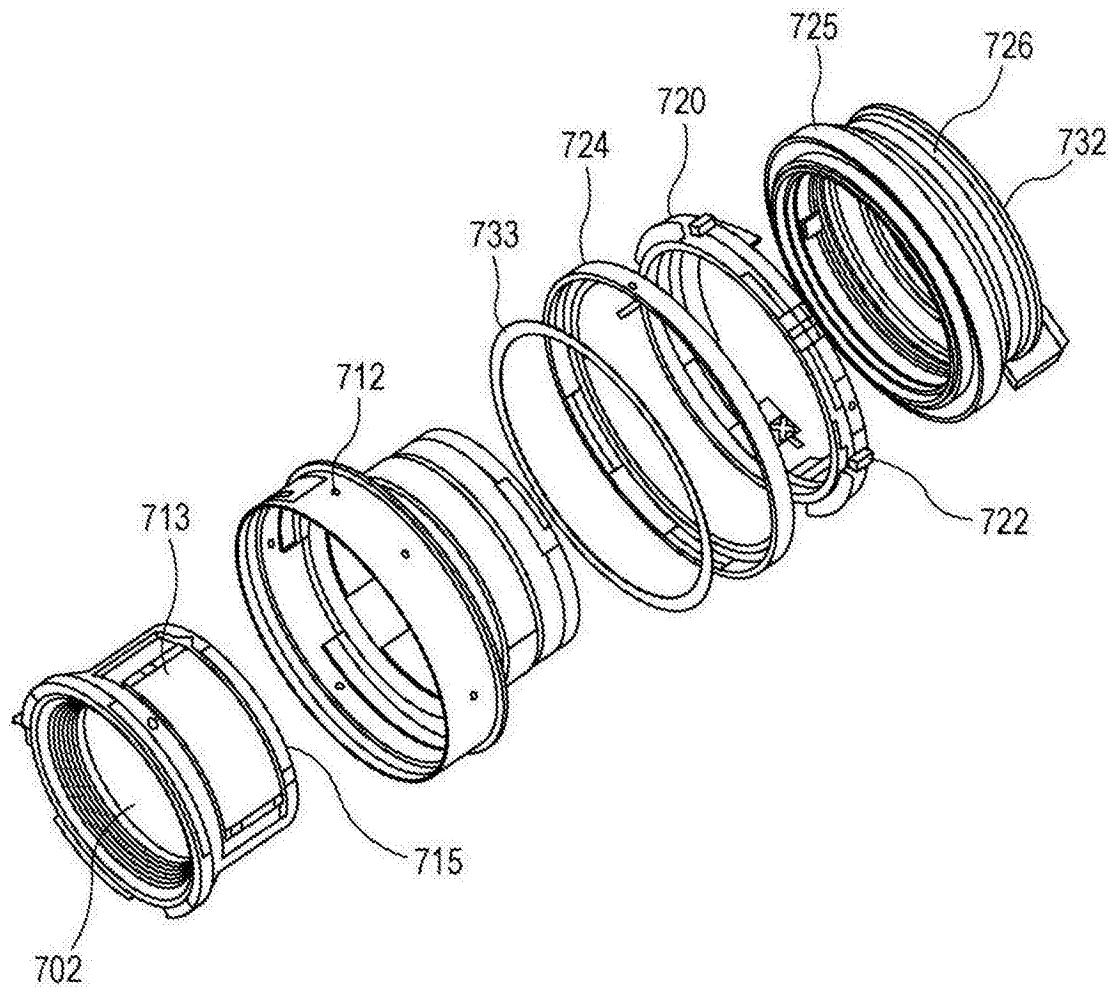
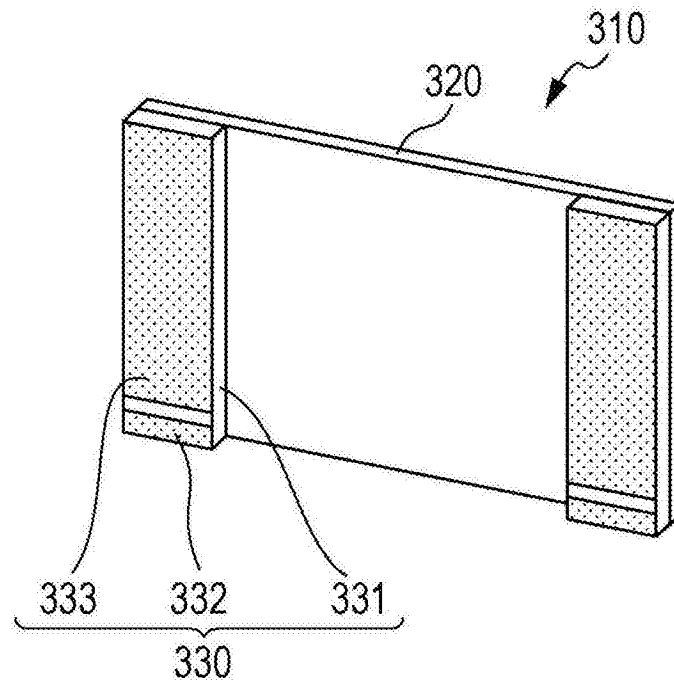
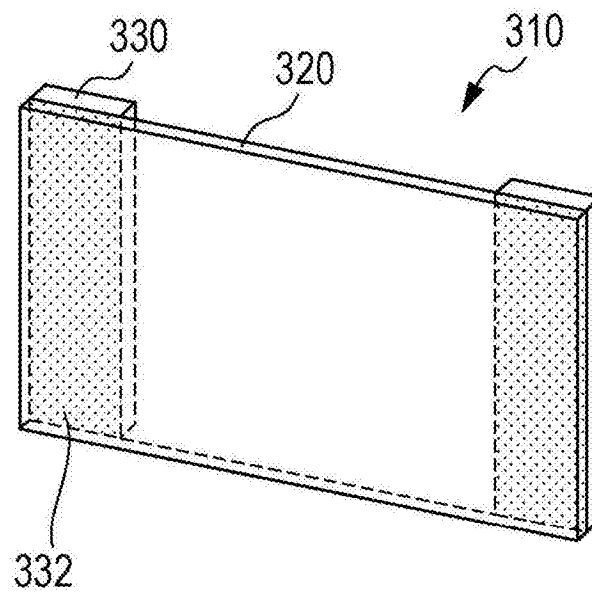


图8



A



B

图9

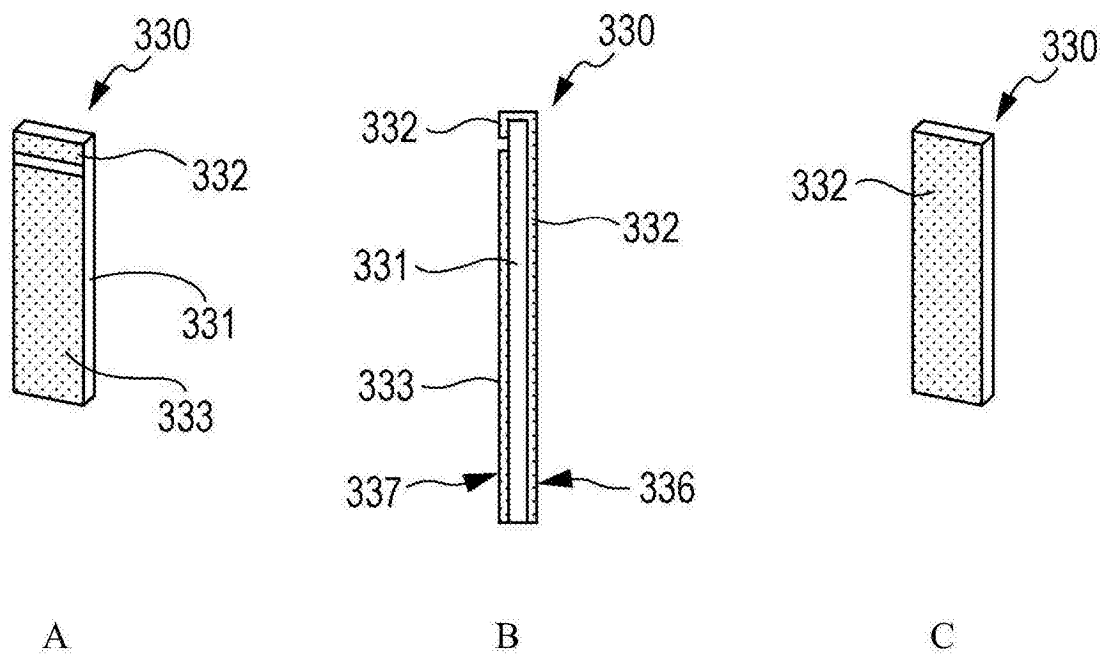


图10

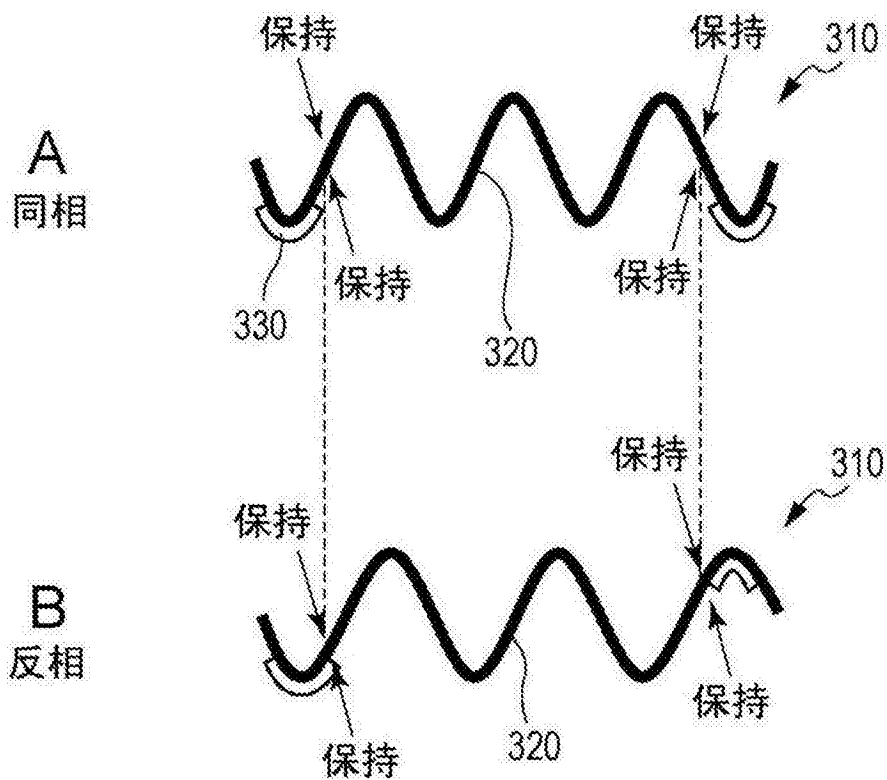


图11

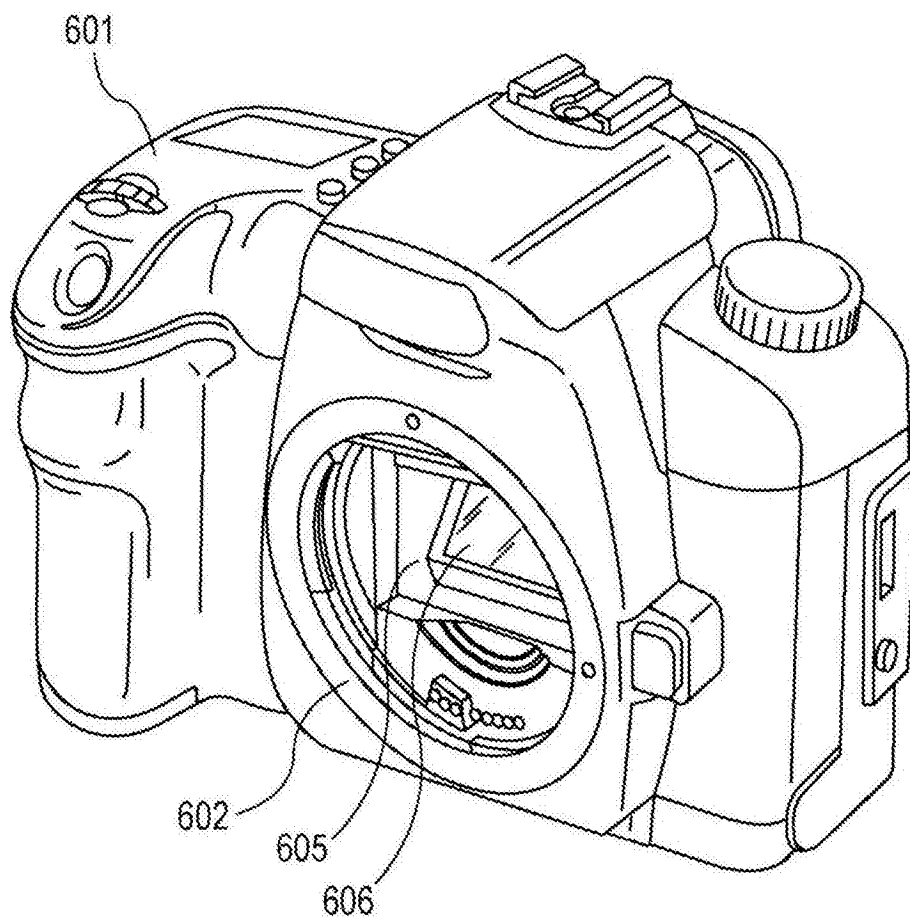


图12

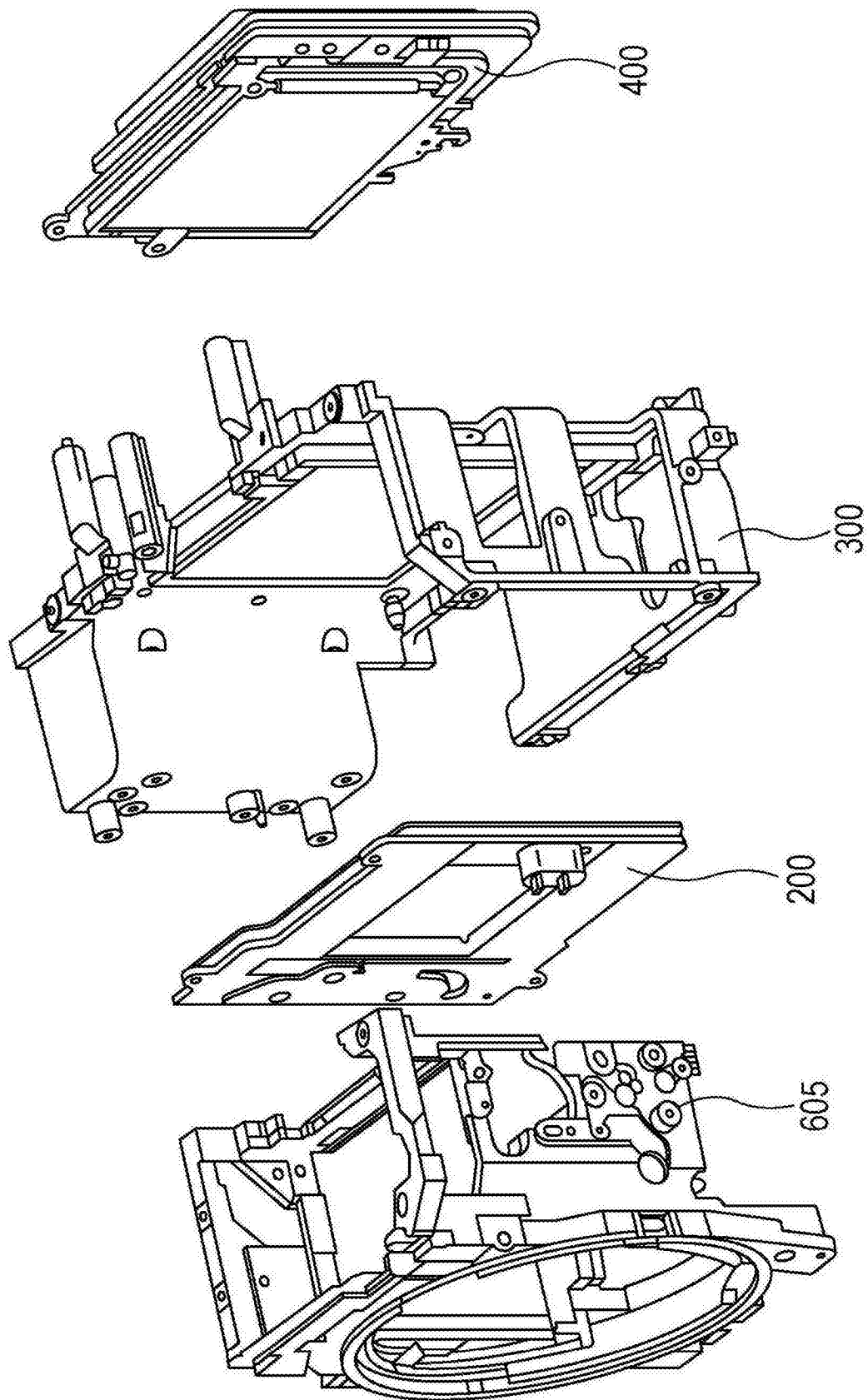


图13

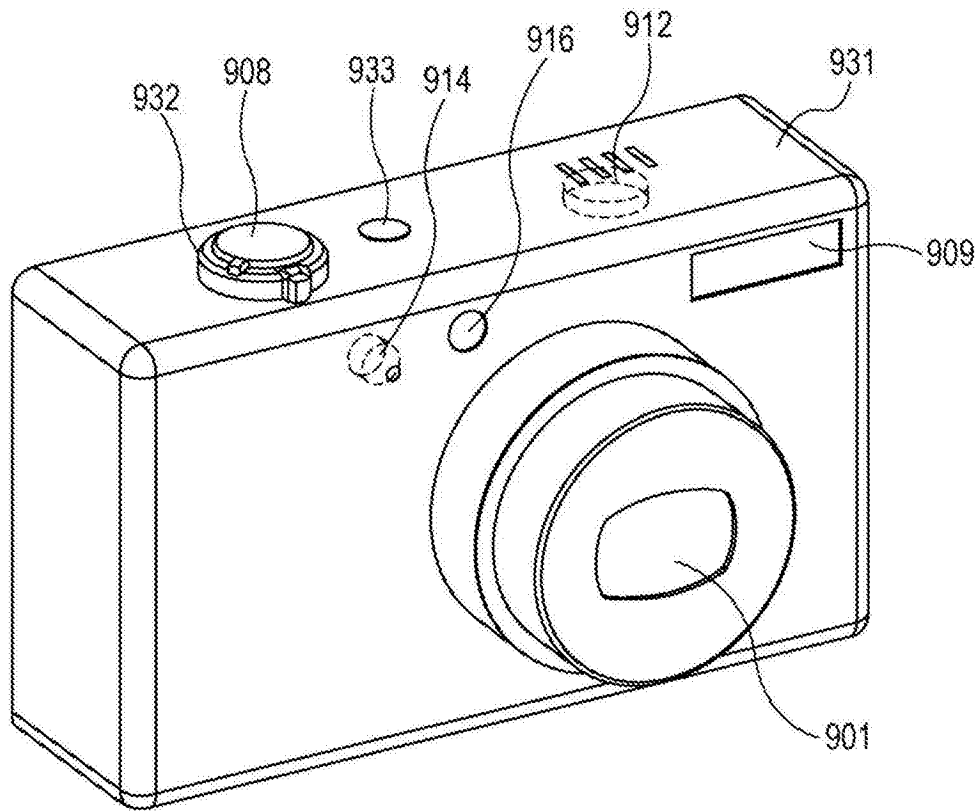


图14

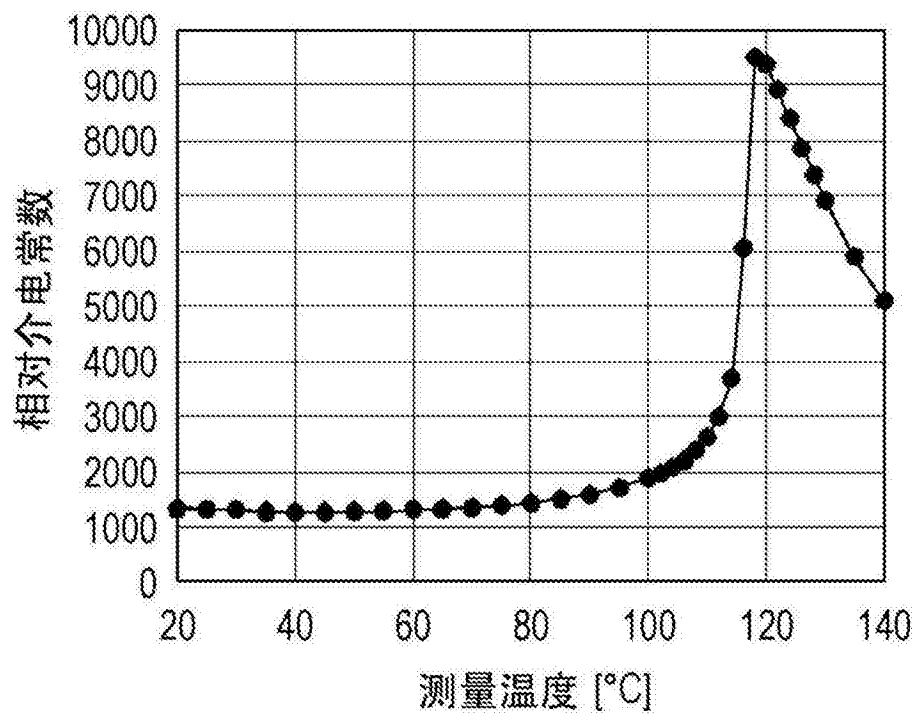


图15