

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6562713号
(P6562713)

(45) 発行日 令和1年8月21日 (2019.8.21)

(24) 登録日 令和1年8月2日 (2019.8.2)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 41/187 (2006.01)	H O 1 L 41/187
C O 4 B 35/468 (2006.01)	C O 4 B 35/468 2 O O
H O 1 L 41/047 (2006.01)	H O 1 L 41/047
H O 1 L 41/083 (2006.01)	H O 1 L 41/083
H O 1 L 41/09 (2006.01)	H O 1 L 41/09

請求項の数 27 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-102131 (P2015-102131)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成27年5月19日 (2015.5.19)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2016-6860 (P2016-6860A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成28年1月14日 (2016.1.14)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成30年5月8日 (2018.5.8)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2014-113125 (P2014-113125)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成26年5月30日 (2014.5.30)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	村上 俊介
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	渡邊 隆之
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電材料、圧電素子、圧電素子の製造方法、および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表わされるペロブスカイト型金属酸化物と、Mnと、3価と5価に電荷不均化したBiとを有する圧電材料であって、

前記金属酸化物1モルに対して、

前記Mnの含有量が0.0020モル以上0.0150モル以下、

前記Biの含有量が0.0004モル以上0.0085モル以下であることを特徴とする圧電材料。

$$B a_a (T i_{1-x} Z r_x) O_3 \quad (1)$$

(式中、0.020 \leq x \leq 0.130、0.996 \leq a \leq 1.030)

10

【請求項 2】

前記圧電材料がSiまたはBの少なくとも一方を含み、前記SiおよびBの含有量の総和が前記一般式 (1) で表されるペロブスカイト型金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.0010重量部以上4.000重量部以下であることを特徴とする請求項1に記載の圧電材料。

【請求項 3】

前記圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径が500nm以上10 μ m以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電材料。

【請求項 4】

前記圧電材料の相対密度が93%以上100%以下であることを特徴とする請求項1乃至

20

至 3 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 5】

前記圧電材料の相対密度が 93% 以上 98.9% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 6】

前記ペロブスカイト型金属酸化物の結晶系が - 25 から 50 の範囲において斜方晶系であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

【請求項 7】

前記圧電材料の周波数 1 kHz における誘電正接が - 25 から 50 の範囲において 0.006 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の圧電材料。

10

【請求項 8】

少なくとも、Ba、Ti、Zr、Mn、Bi 成分を含有する原料粉末を焼成する工程を有し、前記原料粉末が BaBiO₃ 固溶体を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の圧電材料の製造方法。

【請求項 9】

電極および圧電材料部を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料部に含まれる圧電材料が請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の圧電材料であることを特徴とする圧電素子。

【請求項 10】

20

圧電材料部と、前記電極とが交互に積層された請求項 9 に記載の圧電素子。

【請求項 11】

前記電極が Ag と Pd を含み、前記 Ag の含有重量 M1 と前記 Pd の含有重量 M2 との重量比 M1 / M2 が 0.25 M1 / M2 4.0 であることを特徴とする請求項 10 に記載の圧電素子。

【請求項 12】

前記電極が Ni および Cu の少なくともいずれか 1 種を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の圧電素子。

【請求項 13】

請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を少なくとも有することを特徴とする液体吐出ヘッド。

30

【請求項 14】

被転写体の載置部と請求項 13 に記載の液体吐出ヘッドを有することを特徴とする液体吐出装置。

【請求項 15】

請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触している移動体とを少なくとも有することを特徴とする超音波モータ。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の超音波モータを備えた駆動部を有することを特徴とする光学機器。

【請求項 17】

40

請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の圧電素子を備えた振動板を含む振動体を有することを特徴とする振動装置。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の振動装置を備えた振動部を有することを特徴とする塵埃除去装置。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする撮像装置。

【請求項 20】

請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の圧電素子を備えたことを特徴とする電子機器

50

。

【請求項 2 1】

請求項 9 乃至 1 2 のいずれか 1 項に記載の圧電素子を備えたことを特徴とする圧電音響部品。

【請求項 2 2】

圧電素子の製造方法であって、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の圧電材料と電極を設け、前記圧電材料が正方晶となる温度で電圧を印加し、電圧を保持した状態で前記圧電材料が斜方晶となる温度まで冷却することを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項 2 3】

圧電素子の製造方法であって、第一の電極と第二の電極を有する、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の圧電材料と、前記圧電材料が正方晶となる温度で電圧を印加し、電圧を保持した状態で、前記圧電材料が斜方晶となる温度まで冷却することを特徴とする圧電素子の製造方法。

10

【請求項 2 4】

第一の電極、圧電材料部および第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料部を構成する圧電材料が請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の圧電材料であることを特徴とする圧電素子。

【請求項 2 5】

複数の圧電材料層と、内部電極を含む複数の電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層を構成する圧電材料が請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の圧電材料であることを特徴とする積層圧電素子。

20

【請求項 2 6】

前記内部電極が A g と P d を含み、前記 A g の含有重量 M 1 と前記 P d の含有重量 M 2 との重量比 $M 1 / M 2$ が $0.25 \leq M 1 / M 2 \leq 4.0$ であることを特徴とする請求項 2 5 に記載の積層圧電素子。

【請求項 2 7】

前記内部電極が N i および C u の少なくともいずれか 1 種を含むことを特徴とする請求項 2 5 に記載の積層圧電素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0 0 0 1】

本発明は圧電材料に関し、特に鉛を含有しない圧電材料に関する。また、本発明は前記圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

圧電材料は、チタン酸ジルコン酸鉛（以下「P Z T」という）のような A B O₃ 型のペロブスカイト型金属酸化物が一般的である。しかしながら、P Z T は A サイト元素として鉛を含有するために、環境に対する影響が問題視されている。このため、鉛を含有しないペロブスカイト型金属酸化物を用いた圧電材料が求められている。

40

【0 0 0 3】

鉛を含有しないペロブスカイト型金属酸化物の圧電材料として、チタン酸バリウムが知られている。また、その特性を改良する目的で、チタン酸バリウムの組成をベースとした材料開発が行われている。

【0 0 0 4】

特許文献 1 では、チタン酸バリウムの B サイトの一部を Z r で置換することで斜方晶と正方晶との相転移点である T_c を室温付近に移動させ、相転移による誘電率の極大を利用し、圧電特性（圧電定数）を向上させた材料が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 0 6 0 3 3 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかし、特許文献 1 は、室温付近での圧電特性を向上させるために T_c を室温付近に移動し誘電率の極大を利用しているために、デバイスの実用温度範囲（- 2 5 から 5 0）において誘電率の変動が大きくなる。つまりこの材料には、デバイスの実用温度範囲において圧電特性が大きく変動するという課題があった。

【 0 0 0 7 】

本発明は上述の課題に対処するためになされたものであり、デバイスの実用温度範囲において良好で安定した圧電特性を有する鉛を含有しない圧電材料を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

また、本発明は前記圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置、電子機器、および前記圧電素子の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明に係る圧電材料は、下記一般式（ 1 ）で表わされるペロブスカイト型金属酸化物と、Mnと、3 価と 5 価に電荷不均化した Bi とを有する圧電材料であって、

前記金属酸化物 1 モルに対して、

前記 Mn の含有量が 0 . 0 0 2 0 モル以上 0 . 0 1 5 0 モル以下、

前記 Bi の含有量が 0 . 0 0 0 4 モル以上 0 . 0 0 8 5 モル以下であることを特徴とする圧電材料である。

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

（式中、0 . 0 2 0 \leq x \leq 0 . 1 3 0、0 . 9 9 6 \leq a \leq 1 . 0 3 0）

【 0 0 1 0 】

本発明に係る圧電材料の製造方法は、少なくとも、Ba、Ti、Zr、Mn、Bi 成分を含有する原料粉末を焼成する工程を有し、前記原料粉末が $BaBiO_3$ 固溶体を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

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

【 0 0 1 2 】

本発明に係る圧電素子の製造方法は、圧電材料部に第一の電極および第二の電極を設け、圧電材料が正方晶となる温度で電圧を印加し、電圧を保持した状態で圧電材料が斜方晶となる温度まで冷却することを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

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

【 0 0 1 4 】

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

【 0 0 1 5 】

本発明に係る液体吐出装置は、被転写体の載置部と上記の液体吐出ヘッドを備えたことを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る超音波モータは、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を配した振動

10

20

30

40

50

体と、前記振動体と接触している移動体とを少なくとも有することを特徴とする。

【0017】

本発明に係る光学機器は、駆動部に上記の超音波モータを備えたことを特徴とする。

【0018】

本発明に係る振動装置は、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を振動板に配した振動体を有することを特徴とする。

【0019】

本発明に係る塵埃除去装置は、上記の振動装置を振動部に備えたことを特徴とする。

【0020】

本発明に係る撮像装置は、上記の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、上記の塵埃除去装置の振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする。

10

【0021】

本発明に係る電子機器は、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を備えた圧電音響部品を配したことを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

本発明の一実施形態によれば、デバイスの実用温度範囲において良好で安定した圧電特性を有する鉛を含有しない圧電材料を提供することができる。

【0023】

20

また、本発明は前記圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置、電子機器、および前記圧電素子の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の一実施形態に係る圧電素子の構成を示す概略図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る積層圧電素子の構成を示す断面概略図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る液体吐出ヘッドの構成を示す概略図である。

【図4】本発明の一実施形態に係る液体吐出装置を示す概略図である。

【図5】本発明の一実施形態に係る液体吐出装置を示す概略図である。

30

【図6】本発明の一実施形態に係る超音波モータの構成を示す概略図である。

【図7】本発明の一実施形態に係る光学機器を示す概略図である。

【図8】本発明の一実施形態に係る光学機器を示す概略図である。

【図9】本発明の一実施形態に係る振動装置を塵埃除去装置とした場合を示す概略図である。

【図10】本発明の一実施形態に係る塵埃除去装置における圧電素子の構成を示す概略図である。

【図11】本発明の一実施形態に係る塵埃除去装置の振動原理を示す模式図である。

【図12】本発明の一実施形態に係る撮像装置を示す概略図である。

【図13】本発明の一実施形態に係る撮像装置を示す概略図である。

40

【図14】本発明の一実施形態に係る電子機器を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0026】

本発明に係る圧電材料は、下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を含む主成分と、Mnよりなる第1副成分と、3価と5価に電荷不均化したBiよりなる第2副成分とを有する圧電材料である。そして、前記Mnの含有量が前記金属酸化物1モルに対して0.0020モル以上0.0150モル以下、前記Biの含有量が前記金属酸化物1モルに対して0.0004モル以上0.0085モル以下である。

50

$Ba_a(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ (1)
(式中、 $0.020 \leq x \leq 0.130$ 、 $0.996 \leq a \leq 1.030$)

【0027】

(ペロブスカイト型金属酸化物)

本発明において、ペロブスカイト型金属酸化物とは、岩波理化学辞典 第5版(岩波書店 1998年2月20日発行)に記載されているような、理想的には立方晶構造であるペロブスカイト構造(ペロフスカイト構造とも言う)を持つ金属酸化物を指す。ペロブスカイト構造を持つ金属酸化物は一般に ABO_3 の化学式で表現される。ペロブスカイト型金属酸化物において、元素A、Bは各タイオンの形でAサイト、Bサイトと呼ばれる単位格子の特定の位置を占める。例えば、立方晶系の単位格子であれば、A元素は立方体の頂点、B元素は体心に位置する。O元素は酸素の陰イオンとして立方体の面心位置を占める。

10

【0028】

前記一般式(1)で表わされる金属酸化物は、Aサイトに位置する金属元素がBa、Bサイトに位置する金属元素がTiとZrであることを意味する。ただし、一部のBaがBサイトに位置してもよい。同様に、一部のTiとZrがAサイトに位置してもよい。

【0029】

前記一般式(1)における、Bサイトの元素とO元素のモル比は1対3であるが、元素量の比が若干ずれた場合でも、前記金属酸化物がペロブスカイト構造を主相としていれば、本発明の範囲に含まれる。

20

【0030】

前記金属酸化物がペロブスカイト構造であることは、例えば、X線回折や電子線回折による構造解析から判断することができる。

【0031】

(圧電材料の主成分)

本発明の圧電材料は、前記一般式(1)において、AサイトにおけるBaのモル量と、BサイトにおけるTiとZrのモル量との比を示すaは、 $0.9960 \leq a \leq 1.0300$ の範囲である。aが 0.9960 より小さいと圧電材料を構成する結晶粒に異常粒成長が生じ易くなり、材料の機械的強度が低下する。一方で、aが 1.0300 より大きくなると粒成長に必要な温度が高くなり過ぎるため、一般的な焼成炉で焼結ができなくなる。ここで、「焼結ができない」とは密度が十分な値にならないことや、前記圧電材料内にポアや欠陥が多数存在している状態を指す。

30

【0032】

前記一般式(1)において、BサイトにおけるZrのモル比を示すxは、 $0.020 \leq x \leq 0.130$ の範囲である。xが 0.130 より大きいと焼結に必要な温度が高くなり過ぎるため粒成長が不十分になり誘電正接が大きくなり、xが 0.02 より小さいとデバイス駆動温度範囲内において十分な圧電特性が得られない。

【0033】

本発明に係る圧電材料の組成を測定する手段は特に限定されない。手段としては、X線蛍光分析、ICP発光分光分析、原子吸光分析などが挙げられる。いずれの手段においても、前記圧電材料に含まれる各元素の重量比および組成比を算出できる。

40

【0034】

圧電材料の「主成分」とは、圧電材料を構成する様々な成分のうち、圧電特性を発現するための主体成分をいう。

【0035】

(相転移温度 T_{or} 、 T_{ot} の測定)

T_{or} および T_{ot} は試料の温度を変化させながらインピーダンスアナライザ(Agilent Technologies社製 4194A)で静電容量を測定して求めることができる。同時に誘電正接の温度依存性もインピーダンスアナライザで測定し求めることができる。 T_{or} とは、結晶系が斜方晶(orthorhombic)から菱面体晶

50

(rhombohedral)に変化する温度である。試料を25 から - 60 まで冷却しながら誘電率を測定し、誘電率を試料温度で微分した値が最大となる温度を求める事で T_{or} を決定することができる。 T_{ot} とは、結晶系が斜方晶(orthorhombic)から正方晶(tetragonal)に変化する温度である。試料を - 60 から 150 まで加熱しながら誘電率を測定し、誘電率を試料温度で微分した値が最大となる温度を求める事で T_{ot} を決定することができる。

【0036】

前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を含む主成分とする圧電材料に関し、その結晶系の構成はペロブスカイト型金属酸化物の寄与が支配的である。したがって、測定結果から決定される結晶系は、ペロブスカイト型金属酸化物の結晶系として扱ってよい。

10

【0037】

(圧電材料の第1副成分)

前記第1副成分はMnよりなる。前記Mnの含有量は前記ペロブスカイト型金属酸化物1モルに対して0.0020モル以上0.0150モル以下である。

【0038】

ここで、副成分の含有量はまず、蛍光X線分析(XRF)、ICP発光分光分析、原子吸光分析などにより前記圧電材料の各金属の含有量を測定する。その含有量から、前記一般式(1)で表わされる金属酸化物を構成する元素をモル換算し、その総モルを1としたときに、その総モルに対する前記副成分のモルの比で表す。

20

【0039】

本発明の圧電材料は、前記範囲のMnを含有すると、室温領域において機械的品質係数が向上する。ここで、機械的品質係数とは圧電材料を振動子として評価した際の振動による弾性損失を表す係数であり、機械的品質係数の大きさはインピーダンス測定における共振曲線の鋭さとして観察される。つまり振動子の共振の鋭さを表す定数である。機械的品質係数が高いほうが振動で失われるエネルギーは少ない。絶縁性や機械的品質係数が向上すると、前記圧電材料を圧電素子として電圧を印加し駆動させた際の、圧電素子の長期信頼性が確保できる。

【0040】

Mnの含有量が0.0020モル未満であると、デバイス駆動温度範囲において機械的品質係数が200未満と小さくなる。機械的品質係数が小さいと、前記圧電材料と一对の電極よりなる圧電素子を共振デバイスとして駆動した際に、消費電力が増大する。好ましい機械的品質係数は、200以上であり、より好ましくは400以上である。さらに好ましい機械的品質係数は、800以上である。Qmが200以上であれば、デバイス駆動時において、消費電力の極端な増大は発生しない。一方で、Mnの含有量が0.015モルより大きくなると、圧電材料の絶縁性が低下する。例えば、圧電材料の周波数1kHzにおける誘電正接が0.006を超えたり、抵抗率が1GΩcmを下回ったりすることがある。誘電正接は、インピーダンスアナライザを用いて測定することができる。誘電正接が0.006以下であると、圧電材料を素子として用いて高電圧を印加した際でも、安定した動作を得ることが出来る。圧電材料の抵抗率は、1GΩcmあれば分極することができ、圧電素子として駆動させることができる。より好ましい抵抗率は50GΩcm以上である。

30

40

【0041】

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

50

【0042】

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

【0043】

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

10

【0044】

(圧電材料の第2副成分)

前記第2副成分は3価および5価に電荷不均化したBiよりなる。同一種の金属イオンは単一の価数を取ることが一般的であるが、電荷不均化状態にあるBiは電子密度の濃淡があって、 Bi^{3+} と Bi^{5+} に分離して共存した状態を安定にとる。前記金属酸化物1モルに対する前記Biの含有量は、0.0004モル以上0.0085モル以下である。

【0045】

前記一般式(1)の圧電材料は、Zr量を増加させると T_c 、 T_r が高温側に移動し、Zr量に応じて T_r が T_c のいずれかがデバイスの実用温度範囲(-25 から 50)に入ってしまう。

20

【0046】

本発明の圧電材料は、前記一般式(1)に3価と5価に電荷不均化したBiを含有することで、斜方晶と正方晶との相転移点である T_c と斜方晶と菱面体晶との相転移温度である T_r との間の温度域が広がる。その結果、デバイスの実用温度範囲において圧電特性の変動が小さくなる。3価と5価のBiは平均4価のBiイオンを形成し、ペロブスカイト単位格子のBサイトに位置する。平均4価のBiのイオン半径は Ti^{4+} や Zr^{4+} より大きいので、単位格子の歪は大きくなり正方晶構造より斜方晶構造が安定となる。よって、デバイスの実用温度範囲において斜方晶構造の安定領域が広がるため、圧電特性の変動が小さくなる。

30

【0047】

Biの含有量が0.0004モルより小さくなると、 T_c と T_r のいずれかがデバイスの実用温度範囲内に入り、その温度範囲での圧電特性の変動が大きくなる。

【0048】

一方で、Biの含有量が0.0085モルより大きくなると、Biの固溶限界を超えるため残留したBiの影響により圧電特性が充分でなくなるので好ましくない。デバイスの実用温度範囲でより好ましい機械的品質係数と圧電定数を得るという観点において、Biの含有量は0.0020モル以上0.0075モル以下であることがより好ましい。

【0049】

40

第2副成分のBiは、金属Biに限らず、Bi成分として圧電材料に含まれていれば良く、その含有の形態は問わない。Biの平均価数は放射光を用いたX線吸収微細構造測定(XAFS)より特定することができる。3価のBiと5価のBiが電荷不均化していることは、 BaBiO_3 等の参照試料をXAFS測定に用いることで確認できる。3価のBiと5価のBiの存在量比は、本発明の圧電材料の絶縁性の面から等量であることが理想であるが、 $0.1 \leq \text{Bi}^{3+} / \text{Bi}^{5+} \leq 10$ であれば実用に問題ない絶縁性を得られる。3価のBiと5価のBiは、本発明の圧電材料に過剰に含まれるBaとの間で、 $\text{Ba}^{2+} \text{Bi}^{3+}_{0.5} \text{Bi}^{5+}_{0.5} \text{O}_3$ としてチャージバランスを取り、安定的に存在する。圧電材料中には BaBiO_3 として存在するわけではなく、BaイオンとBiイオンは前記ペロブスカイト型金属酸化物に BaBiO_3 固溶体として固溶している。

50

【0050】

(圧電材料の第3副成分)

本発明に係る圧電材料は、前記圧電材料がSiまたはBの少なくとも一方を含む第3副成分を有している。前記第3副成分の含有量が前記一般式(1)で表されるペロブスカイト型金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.0010重量部以上4.000重量部以下であることが好ましい。より好ましくは0.003重量部以上2.000重量部以下である。

【0051】

前記第3副成分は、SiまたはBの少なくとも一方を含む。BおよびSiは、前記圧電材料の粒界に偏析する。そのため、粒界を流れる漏れ電流が低減するので、抵抗率が増加する。圧電材料が第3副成分を0.0010重量部以上含有すると抵抗率が高くなり、絶縁性が向上するので好ましい。圧電材料が第3副成分を4.0000重量部よりも多く含有すると誘電率が低下した結果、圧電特性が低下するので好ましくない。前記ペロブスカイト型金属酸化物100重量部に対して、より好ましいSiの含有量は0.0030重量部以上1.0000重量部以下である。より好ましいBの含有量は0.0010重量部以上1.0000重量部以下である。

10

【0052】

積層圧電素子は電極間の圧電材料が薄いため、高い電界に対する耐久性が求められる。よって、本発明に係る圧電材料は特に絶縁性に優れるために、積層圧電素子に好適に用いることができる。

20

【0053】

本発明に係る圧電材料は、Tiの市販原料に不可避成分として含まれる程度のNbと、Zrの市販原料に不可避成分として含まれる程度のHfは含んでいてもよい。

【0054】

本発明に係る圧電材料は、前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物、前記第1副成分および前記第2副成分を総和で98.5モル%以上含むことが好ましい。また、前記圧電材料は、前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分として90モル%以上含むことが好ましい。より好ましくは95モル%以上である。

【0055】

(結晶粒の粒径と円相当径について)

本発明に係る圧電材料は、前記圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径が500nm以上10μm以下であることが好ましい。平均円相当径とは、複数の結晶粒の円相当径の平均値を示す。結晶粒の平均円相当径をこの範囲にすることで、本発明の圧電材料は、良好な圧電特性と機械的強度を有することが可能となる。平均円相当径が500nm未満であると、圧電特性が充分でなくなる恐れがある。一方で、10μmより大きくなると機械的強度が低下する恐れがある。より好ましい範囲は500nm以上4.5μm以下である。

30

【0056】

本発明における「円相当径」とは、顕微鏡観察法において一般に言われる「投影面積円相当径」を表し、結晶粒の投影面積と同面積を有する真円の直径を表す。本発明において、この円相当径の測定方法は特に制限されない。例えば圧電材料の表面を偏光顕微鏡や走査型電子顕微鏡で撮影して得られる写真画像を画像処理して求めることができる。対象となる粒径により最適倍率が異なるため、光学顕微鏡と電子顕微鏡を使い分けても構わない。材料の表面ではなく研磨面や断面の画像から円相当径を求めても良い。

40

【0057】

(相対密度について)

本発明の圧電材料は、相対密度が93%以上100%以下であることが好ましい。

【0058】

相対密度は、前記圧電材料の格子定数と前記圧電材料の構成元素の原子量から理論密度

50

を算出し、その理論密度と実測した密度との割合である。格子定数は、例えば、X線回折分析により測定することができる。密度は、例えば、アルキメデス法により測定することができる。

【0059】

相対密度が93%より小さくなると、圧電特性や機械的品質係数が充分でなかったり、機械的強度が低下したりする恐れがある。

【0060】

本発明の圧電材料のより好ましい相対密度は95%以上100%以下の範囲であり、さらに好ましい相対密度は97%以上100%以下の範囲である。

【0061】

(圧電材料の形態)

本発明に係る圧電材料の形態は限定されず、セラミックス、粉末、単結晶、スラリーなどのいずれの形態でも構わないが、セラミックスであることが好ましい。本明細書中において「セラミックス」とは、基本成分が金属酸化物であり、熱処理によって焼き固められた結晶粒子の凝集体（バルク体とも言う）、いわゆる多結晶を表す。焼結後に加工されたものも含まれる。

【0062】

(圧電材料の製造方法)

本発明に係る圧電材料の製造方法は特に限定されないが、以下に代表的な製造方法を説明する。

【0063】

(圧電材料の原料)

圧電材料を製造する場合は、構成元素を含んだ酸化物、炭酸塩、硝酸塩、蓚酸塩、酢酸塩などの固体粉末から成形体を作り、その成形体を常圧下で焼結する一般的な手法を採用することができる。原料としては、Ba化合物、Ti化合物、Zr化合物、Mn化合物、Bi化合物、B化合物とSi化合物等の金属化合物から構成される。

【0064】

使用可能なBa化合物としては、酸化バリウム、炭酸バリウム、蓚酸バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウムなどが挙げられる。これらBa化合物は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度99.99%以上）の化合物を用いることが好ましい。

【0065】

使用可能なTi化合物としては、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウムなどが挙げられる。これらTi化合物にバリウムなどのアルカリ土類金属が含まれる場合は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度99.99%以上）の化合物を用いることが好ましい。

【0066】

使用可能なZr化合物としては、酸化ジルコニウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウムなどが挙げられる。これらZr化合物にバリウムなどのアルカリ土類金属が含まれる場合は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度99.99%以上）の化合物を用いることが好ましい。

【0067】

使用可能なMn化合物としては、炭酸マンガン、酸化マンガン、二酸化マンガン、酢酸マンガン、四酸化三マンガンなどが挙げられる。

【0068】

使用可能なBi化合物としては、酸化ビスマスなどが挙げられる。

【0069】

使用可能なSi化合物としては、二酸化ケイ素などが挙げられる。

【0070】

使用可能なB化合物としては、酸化ホウ素などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0071】

また、本発明に係る前記圧電材料のAサイトにおけるBaの存在量とBサイトにおけるTiとZrのモル量の比を示すaを調整するための原料は特に限定されない。Ba化合物、Ti化合物、Zr化合物のいずれでも効果は同じである。

【0072】

(造粒粉と成形体)

前記成形体とは、前記原料粉末を成形した固形物である。成形方法としては、一軸加圧加工、冷間静水圧加工、温間静水圧加工、鋳込成形と押し出し成形を挙げることができる。成形体を作製する際には、造粒粉を用いることが好ましい。造粒粉を用いた成形体を焼結すると、焼結体の結晶粒の大きさの分布が均一になり易いという利点がある。また、焼結体の絶縁性を上げるという観点で、前記成形体にはSiまたはBの少なくとも一方を含む第3副成分を含むことが好ましい。

10

【0073】

圧電材料の原料粉末を造粒する方法は特に限定されないが、造粒粉の粒径をより均一にできるという観点において、最も好ましい造粒方法はスプレードライ法である。

【0074】

造粒する際に使用可能なバインダーの例としては、PVA(ポリビニルアルコール)、PVB(ポリビニルブチラル)、アクリル系樹脂が挙げられる。添加するバインダーの量は、前記圧電材料の原料粉100重量部に対して1重量部から10重量部が好ましく、成形体の密度が上がるという観点において2重量部から5重量部がより好ましい。

20

【0075】

(焼結)

前記成形体の焼結方法は特に限定されない。

【0076】

焼結方法の例としては、電気炉による焼結、ガス炉による焼結、通電加熱法、マイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、HIP(熱間等方圧プレス)などが挙げられる。電気炉およびガスによる焼結は、連続炉であってもバッチ炉であっても構わない。

【0077】

前記焼結方法における焼結温度は特に限定されないが、各化合物が反応し、十分に結晶成長する温度であることが好ましい。好ましい焼結温度としては、粒径を500nmから10μmの範囲にするという観点で、1100以上1400以下であり、より好ましくは1150以上1350以下である。上記温度範囲において焼結した圧電材料は良好な圧電性能を示す。焼結処理により得られる圧電材料の特性を再現よく安定させるためには、焼結温度を上記範囲内で一定にして2時間以上48時間以下の焼結処理を行うとよい。また、二段階焼結法などの焼結方法を用いてもよいが、生産性を考慮すると急激な温度変化のない方法が好ましい。

30

【0078】

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

40

【0079】

(圧電素子)

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

【0080】

本発明に係る圧電材料は、少なくとも第一の電極と第二の電極を有する圧電素子にする

50

ことにより、その圧電特性を評価できる。前記第一の電極および第二の電極は、厚み5 nmから10 μm程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、Cuなどの金属およびこれらの化合物を挙げることができる。

【0081】

前記第一の電極および第二の電極は、これらのうちの1種からなるものであっても、あるいはこれらの2種以上を積層してなるものであってもよい。また、第一の電極と第二の電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。

【0082】

前記第一の電極と第二の電極の製造方法は限定されず、金属ペーストの焼き付けにより形成しても良いし、スパッタ、蒸着法などにより形成してもよい。また第一の電極と第二の電極とも所望の形状にパターンニングして用いてもよい。

【0083】

(分極処理)

前記圧電素子は一定方向に分極軸が揃っているものであると、より好ましい。分極軸が一定方向に揃っていることで前記圧電素子の圧電定数は大きくなる。

【0084】

前記圧電素子の分極方法は特に限定されない。分極処理は大気中で行ってもよいし、シリコンオイル中で行ってもよい。分極をする際の温度は、圧電材料が正方晶となる温度が好ましい。例えば70 から150 の温度が好ましいが、素子を構成する圧電材料の組成によって最適な条件は多少異なる。分極処理をするために印加する電界は8 kV/cmから20 kV/cmが好ましく、圧電材料が斜方晶となる温度まで環境温度を低下させてから電界の印加を終了することが良好な圧電定数を得られるため好ましい。

【0085】

(圧電定数および機械的品質係数の測定)

前記圧電素子の圧電定数および機械的品質係数は、市販のインピーダンスアナライザを用いて得られる共振周波数及び反共振周波数の測定結果から、電子情報技術産業協会規格(JEITA E M - 4501)に基づいて、計算により求めることができる。以下、この方法を共振 - 反共振法と呼ぶ。

【0086】

(積層圧電素子)

次に、本発明の積層圧電素子について説明する。

【0087】

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

【0088】

図2は本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。本発明に係る積層圧電素子は、圧電材料層54と、内部電極55を含む電極層とで構成されており、これらが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層54が上記の圧電材料よりなることを特徴とする。電極層は、内部電極55以外に第一の電極51や第二の電極53といった外部電極を含んでいてもよい。

【0089】

図2(a)は2層の圧電材料層54と1層の内部電極55が交互に積層され、その積層構造体を第一の電極51と第二の電極53で挟持した本発明の積層圧電素子の構成を示している。なお図2(b)のように圧電材料層と内部電極の数を増やしてもよく、その層数に限定はない。図2(b)の積層圧電素子は、9層の圧電材料層504と8層の内部電極505(505aもしくは505b)が交互に積層されている。その積層構造体は、第一の電極501と第二の電極503で挟持した構成である。さらに交互に形成された内部電

10

20

30

40

50

極を短絡するための外部電極 506a および外部電極 506b を有する。

【0090】

内部電極 55、505 および外部電極 506a、506b、第一の電極 51、501 および第二の電極 53、503 の大きさや形状は必ずしも圧電材料層 54、504 と同一である必要はなく、また複数に分割されていてもよい。

【0091】

内部電極 55、505 外部電極 506a、506b、第一の電極 51、501 および第二の電極 53、503 は、厚み 5nm から 10 μ m 程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、Cu などの金属およびこれらの化合物を挙げることができる。内部電極 55、505 および外部電極 506a、506b は、これらのうちの 1 種からなるものであっても 2 種以上の混合物あるいは合金であってもよく、あるいはこれらの 2 種以上を積層してなるものであってもよい。また複数の電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。

10

【0092】

内部電極 55、505 は Ag と Pd を含み、前記 Ag の含有重量 M1 と前記 Pd の含有重量 M2 との重量比 M1/M2 が 0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0 であることが好ましい。より好ましくは 2.3 \leq M1/M2 \leq 4.0 である。前記重量比 M1/M2 が 0.25 未満であると内部電極の焼結温度が高くなるので望ましくない。一方で、前記重量比 M1/M2 が 4.0 よりも大きくなると、内部電極が島状になるために面内で不均一になるので望ましくない。

20

【0093】

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

【0094】

図 2 (b) に示すように、内部電極 505 を含む複数の電極は、駆動電圧の位相をそろえる目的で互いに短絡させても良い。例えば、内部電極 505a と第一の電極 501 を外部電極 506a で短絡させても良い。内部電極 505b と第二の電極 503 を外部電極 506b で短絡させても良い。内部電極 505a と内部電極 505b は交互に配置されていても良い。また電極どうしの短絡の形態は限定されない。積層圧電素子の側面に短絡のための電極や配線を設けてもよいし、圧電材料層 504 を貫通するスルーホールを設け、その内側に導電材料を設けて電極どうしを短絡させてもよい。

30

【0095】

(液体吐出ヘッド)

次に、本発明の液体吐出ヘッドについて説明する。

【0096】

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

40

【0097】

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

【0098】

図 3 (b) は液体吐出ヘッドの模式図である。液体吐出ヘッドは、吐出口 105、個別液室 102、個別液室 102 と吐出口 105 をつなぐ連通孔 106、液室隔壁 104、共通液室 107、振動板 103、圧電素子 101 を有する。図 3 (b) において圧電素子 1

50

01は矩形状だが、その形状は、楕円形、円形、平行四辺形等の矩形以外でも良い。一般に、圧電材料1012は個別液室102の形状に沿った形状となる。

【0099】

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

【0100】

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

【0101】

前記液体吐出ヘッドにおいては、振動板103が圧電材料1012の伸縮によって上下に振動し、個別液室102の液体に圧力を加える。その結果、吐出口105より液体が吐出される。本発明の液体吐出ヘッドは、プリンタ用途や電子デバイスの製造に用いることができる。

【0102】

振動板103の厚みは、1.0μm以上15μm以下であり、好ましくは1.5μm以上8μm以下である。振動板の材料は限定されないが、好ましくはSiである。振動板のSiにホウ素やリンがドーピングされていてもよい。また、振動板上のバッファ層、電極が振動板の一部となってもよい。バッファ層108の厚みは、5nm以上300nm以下であり、好ましくは10nm以上200nm以下である。吐出口105は、ノズルプレート(図番無し)に設けられた開口部によって形成される。ノズルプレートの厚みは、30μm以上150μm以下であることが好ましい。吐出口105の大きさは、円相当径で5μm以上40μm以下である。吐出口105はノズルプレート内でテーパ形状を有していることが好ましい。吐出口105の形状は、円形であってもよいし、星型や角形状、三角形形状でもよい。

【0103】

(液体吐出装置)

次に、本発明の液体吐出装置について説明する。本発明の液体吐出装置は、被転写体の載置部と前記液体吐出ヘッドを備えたものである。

【0104】

本発明の液体吐出装置の一例として、図4および図5に示すインクジェット記録装置を挙げることができる。図4に示すインクジェット記録装置(液体吐出装置)881の外装882から885及び887を外した状態を図5に示す。インクジェット記録装置881は、被転写体としての記録紙を装置本体896内へ自動給送する自動給送部897を有する。更に、自動給送部897から送られる記録紙を所定の記録位置へ導き、記録位置から排出口898へ導く3つの部位を備えている。すなわち、被転写体の載置部である搬送部899を備えている。加えて、記録位置に搬送された記録紙に記録を行う記録部891と、記録部891に対する回復処理を行う回復部890とをインクジェット記録装置881は有する。記録部891には、本発明の液体吐出ヘッドを収納し、レール上を往復移送されるキャリッジ892が備えられる。

【0105】

このようなインクジェット記録装置において、コンピューターから送出される電気信号によりキャリッジ892がレール上を移送され、圧電材料を挟持する電極に駆動電圧が印加されると圧電材料が変位する。この圧電材料の変位により、図3(b)に示す振動板103を介して個別液室102を加圧し、インクを吐出口105から吐出させて、印字を行

う。

【0106】

本発明の液体吐出装置においては、均一に高速度で液体を吐出させることができ、装置の小型化を図ることができる。

【0107】

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

【0108】

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

【0109】

(超音波モータ)

次に、本発明の超音波モータについて説明する。本発明に係る超音波モータは、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触している移動体とを少なくとも有することを特徴とする。

【0110】

図6は、本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。本発明の圧電素子が単板からなる超音波モータを、図6(a)に示す。超音波モータは、振動子201、振動子201の摺動面に不図示の加圧パネによる加圧力で接触しているロータ202、ロータ202と一体的に設けられた出力軸203を有する。前記振動子201は、金属の弾性体リング2011、本発明の圧電素子2012、圧電素子2012を弾性体リング2011に接着する有機系接着剤2013(エポキシ系、シアノアクリレート系など)で構成される。本発明の圧電素子2012は、不図示の第一の電極と第二の電極によって挟まれた圧電材料で構成される。

【0111】

本発明の圧電素子に位相が $\pi/2$ の奇数倍異なる二相の交番電圧を印加すると、振動子201に屈曲進行波が発生し、振動子201の摺動面上の各点は楕円運動をする。この振動子201の摺動面にロータ202が圧接されていると、ロータ202は振動子201から摩擦力を受け、屈曲進行波とは逆の方向へ回転する。不図示の被駆動体は、出力軸203と接合されており、ロータ202の回転力で駆動される。圧電材料に電圧を印加すると、圧電横効果によって圧電材料は伸縮する。金属などの弾性体が圧電素子に接合している場合、弾性体は圧電材料の伸縮によって曲げられる。ここで説明された種類の超音波モータは、この原理を利用したものである。

【0112】

次に、積層構造を有した圧電素子を含む超音波モータを図6(b)に例示する。振動子204は、筒状の金属弾性体2041に挟まれた積層圧電素子2042よりなる。積層圧電素子2042は、不図示の複数の積層された圧電材料により構成される素子であり、積層外面に第一の電極と第二の電極、積層内面に内部電極を有する。金属弾性体2041はボルトによって締結され、圧電素子2042を挟持固定し、振動子204となる。

【0113】

積層圧電素子2042に位相の異なる交番電圧を印加することにより、振動子204は互いに直交する2つの振動を励起する。この二つの振動は合成され、振動子204の先端部を駆動するための円振動を形成する。なお、振動子204の上部にはくびれた周溝が形成され、駆動のための振動の変位を大きくしている。ロータ205は、加圧用のパネ206により振動子204と加圧接触し、駆動のための摩擦力を得る。ロータ205はベアリングによって回転可能に支持されている。

【0114】

(光学機器)

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

【0115】

図7は、本発明の光学機器の好適な実施形態の一例である一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の主要断面図である。また、図8は本発明の光学機器の好適な実施形態の一例である一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の分解斜視図である。カメラとの着脱マウント711には、固定筒712と、直進案内筒713、前群鏡筒714が固定されている。これらは交換レンズ鏡筒の固定部材である。

【0116】

直進案内筒713には、フォーカスレンズ702用の光軸方向の直進案内溝713aが形成されている。フォーカスレンズ702を保持した後群鏡筒716には、径方向外方に突出するカムローラ717a、717bが軸ビス718により固定されており、このカムローラ717aがこの直進案内溝713aに嵌まっている。

【0117】

直進案内筒713の内周には、カム環715が回転自在に嵌まっている。直進案内筒713とカム環715とは、カム環715に固定されたローラ719が、直進案内筒713の周溝713bに嵌まることで、光軸方向への相対移動が規制されている。このカム環715には、フォーカスレンズ702用のカム溝715aが形成されていて、カム溝715aには、前述のカムローラ717bが同時に嵌まっている。

【0118】

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

【0119】

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

【0120】

なお、コロ722の径大部722aとマニュアルフォーカス環のマウント側端面724bとは、波ワッシャ726が超音波モータ725をレンズ前方に押圧する力により、加圧力が付与された状態で接触している。また同じく、波ワッシャ726が超音波モータ725をレンズ前方に押圧する力により、コロ722の径小部722bと接合部材729の間も適度な加圧力が付与された状態で接触している。波ワッシャ726は、固定筒712に対してパヨネット結合したワッシャ732によりマウント方向への移動を規制されている。波ワッシャ726が発生するバネ力（付勢力）は、超音波モータ725、更にはコロ722に伝わり、マニュアルフォーカス環724が固定筒712のマウント側端面712aを押し付け力ともなる。つまり、マニュアルフォーカス環724は、低摩擦シート733を介して固定筒712のマウント側端面712aに押し付けられた状態で組み込まれている。

【0121】

従って、不図示の制御部により超音波モータ725が固定筒712に対して回転駆動さ

10

20

30

40

50

れると、接合部材 7 2 9 がコロ 7 2 2 の径小部 7 2 2 b と摩擦接触しているため、コロ 7 2 2 が軸 7 2 0 f 中心周りに回転する。コロ 7 2 2 が軸 7 2 0 f 回りに回転すると、結果として回転伝達環 7 2 0 が光軸周りに回転する（オートフォーカス動作）。

【 0 1 2 2 】

また、不図示のマニュアル操作入力部からマニュアルフォーカス環 7 2 4 に光軸周りの回転力が与えられると以下の作用が生じる。すなわち、マニュアルフォーカス環 7 2 4 のマウント側端面 7 2 4 b がコロ 7 2 2 の径大部 7 2 2 a と加圧接触しているため、摩擦力によりコロ 7 2 2 が軸 7 2 0 f 周りに回転する。コロ 7 2 2 の径大部 7 2 2 a が軸 7 2 0 f 周りに回転すると、回転伝達環 7 2 0 が光軸周りに回転する。このとき超音波モータ 7 2 5 は、ロータ 7 2 5 c とステータ 7 2 5 b の摩擦保持力により回転しないようになっている（マニュアルフォーカス動作）。

10

【 0 1 2 3 】

回転伝達環 7 2 0 には、フォーカスキー 7 2 8 が 2 つ互いに対向する位置に取り付けられており、フォーカスキー 7 2 8 がカム環 7 1 5 の先端に設けられた切り欠き部 7 1 5 b と嵌合している。従って、オートフォーカス動作或いはマニュアルフォーカス動作が行われて、回転伝達環 7 2 0 が光軸周りに回転させられると、その回転力がフォーカスキー 7 2 8 を介してカム環 7 1 5 に伝達される。カム環が光軸周りに回転させられると、カムローラ 7 1 7 a と直進案内溝 7 1 3 a により回転規制された後群鏡筒 7 1 6 が、カムローラ 7 1 7 b によってカム環 7 1 5 のカム溝 7 1 5 a に沿って進退する。これにより、フォーカスレンズ 7 0 2 が駆動され、フォーカス動作が行われる。

20

【 0 1 2 4 】

ここで本発明の光学機器として、一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒について説明したが、コンパクトカメラ、電子スチルカメラ、カメラ付き携帯情報端末等、カメラの種類を問わず、駆動部に超音波モータを有する光学機器に適用することができる。

【 0 1 2 5 】

（振動装置および塵埃除去装置）

粒子、粉体、液滴の搬送、除去等で利用される振動装置は、電子機器等で広く使用されている。

【 0 1 2 6 】

以下、本発明の振動装置の一つの例として、本発明の圧電素子を用いた塵埃除去装置について説明する。本発明に係る振動装置は、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を振動板に配した振動体を有することを特徴とし、振動板の表面に付着した塵埃を除去する機能を有する。本発明に係る塵埃除去装置は、前記振動装置を振動部に備えたことを特徴とする。

30

【 0 1 2 7 】

図 9 (a) および図 9 (b) は本発明の塵埃除去装置の一実施態様を示す概略図である。塵埃除去装置 3 1 0 は板状の圧電素子 3 3 0 と振動板 3 2 0 より構成される。圧電素子 3 3 0 は、本発明の積層圧電素子であってもよい。振動板 3 2 0 の材質は限定されないが、塵埃除去装置 3 1 0 を光学デバイスに用いる場合には透光性材料や光反射性材料を振動板 3 2 0 として用いることができ、振動板の透光部や光反射部が塵埃除去の対象となる。

40

【 0 1 2 8 】

図 1 0 は図 9 における圧電素子 3 3 0 の構成を示す概略図である。図 1 0 (a) と (c) は圧電素子 3 3 0 の表裏面の構成、図 1 0 (b) は側面の構成を示している。圧電素子 3 3 0 は図 9 に示すように圧電材料 3 3 1 と第 1 の電極 3 3 2 と第 2 の電極 3 3 3 より構成され、第 1 の電極 3 3 2 と第 2 の電極 3 3 3 は圧電材料 3 3 1 の板面に対向して配置されている。図 9 と同様に圧電素子 3 3 0 は、本発明の積層圧電素子であっても良い。その場合、圧電材料 3 3 1 は圧電材料層と内部電極の交互構造をとり、内部電極を交互に第一の電極 3 3 2 または第二の電極 3 3 3 と短絡させることにより、圧電材料の層ごとに位相の異なる駆動波形を与えることができる。図 1 0 (c) において圧電素子 3 3 0 の手前に出ている第 1 の電極 3 3 2 が設置された面を第 1 の電極面 3 3 6、図 1 0 (a) において

50

圧電素子 330 の手前に出ている第 2 の電極 333 が設置された面を第 2 の電極面 337 とする。

【0129】

電極面とは電極が設置されている圧電素子の面を指しており、例えば図 10 に示すように第 1 の電極 332 が第 2 の電極面 337 に回りこんでいても良い。

【0130】

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

10

【0131】

図 11 は本発明の塵埃除去装置 310 の振動原理を示す模式図である。上図は左右一對の圧電素子 330 に同位相の交番電圧を印加して、振動板 320 に面外振動を発生させた状態を表している。左右一對の圧電素子 330 を構成する圧電材料の分極方向は圧電素子 330 の厚さ方向と同一であり、塵埃除去装置 310 は 7 次の振動モードで駆動している。下図は左右一對の圧電素子 330 に位相が 180° 反対である逆位相の交番電圧を印加して、振動板 320 に面外振動を発生させた状態を表している。塵埃除去装置 310 は 6 次の振動モードで駆動している。本発明の塵埃除去装置 310 は少なくとも 2 つの振動モードを使い分けることで振動板の表面に付着した塵埃を効果的に除去できる装置である。

20

【0132】

(撮像装置)

次に、本発明の撮像装置について説明する。本発明の撮像装置は、前記塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする。図 12 および図 13 は本発明の撮像装置の好適な実施形態の一例であるデジタル一眼レフカメラを示す図である。

【0133】

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

30

【0134】

図 12 に示すカメラ本体 601 内には、撮影レンズを通過した撮影光束が導かれるミラーボックス 605 が設けられており、ミラーボックス 605 内にメインミラー (クイックリターンミラー) 606 が配設されている。メインミラー 606 は、撮影光束をペンタダハミラー (不図示) の方向へ導くために撮影光軸に対して 45° の角度に保持される状態と、撮像素子 (不図示) の方向へ導くために撮影光束から退避した位置に保持される状態とを取り得る。

【0135】

図 13 において、カメラ本体の骨格となる本体シャーシ 300 の被写体側には、被写体側から順にミラーボックス 605、シャッターユニット 200 が配設される。また、本体シャーシ 300 の撮影者側には、撮像ユニット 400 が配設される。前記撮像ユニット 400 は、塵埃除去装置の振動板と撮像素子ユニットで構成される。また、塵埃除去装置の振動板は前記撮像素子ユニットの受光面と同一軸上に順に設けてある。

40

【0136】

撮像ユニット 400 は、撮影レンズユニットが取り付けられる基準となるマウント部 602 (図 12) の取付面に設置され、撮像素子ユニットの撮像面が撮像レンズユニットと所定の距離を空けて、且つ平行になるように調整されている。

【0137】

前記撮像ユニット 400 は、塵埃除去装置の振動部材と撮像素子ユニットで構成される

50

。また、塵埃除去装置の振動部材は前記撮像素子ユニットの受光面と同一軸上に順に設けてある。

【 0 1 3 8 】

ここで、本発明の撮像装置として、デジタル一眼レフカメラについて説明したが、例えばミラーボックス 6 0 5 を備えていないミラーレス型のデジタル一眼カメラのような撮影レンズユニット交換式カメラであってもよい。また、撮影レンズユニット交換式のビデオカメラや、複写機、ファクシミリ、スキャナ等の各種の撮像装置もしくは撮像装置を備える電子電気機器のうち、特に光学部品の表面に付着する塵埃の除去が必要な機器にも適用することができる。

【 0 1 3 9 】

10

(電子機器)

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

【 0 1 4 0 】

図 1 4 は本発明の電子機器の好適な実施形態の一例であるデジタルカメラの本体 9 3 1 の前方から見た全体斜視図である。本体 9 3 1 の前面には光学装置 9 0 1、マイク 9 1 4、ストロボ発光部 9 0 9、補助光部 9 1 6 が配置されている。マイク 9 1 4 は本体内部に組み込まれているため、破線で示している。マイク 9 1 4 の前方には外部からの音を拾うための穴形状が設けられている。

20

【 0 1 4 1 】

本体 9 3 1 上面には電源ボタン 9 3 3、スピーカ 9 1 2、ズームレバー 9 3 2、合焦動作を実行するためのリリースボタン 9 0 8 が配置される。スピーカ 9 1 2 は本体 9 3 1 内部に組み込まれており、破線で示してある。スピーカ 9 1 2 の前方には音声を外部へ伝えるための穴形状が設けられている。

【 0 1 4 2 】

本発明の圧電音響部品は、マイク 9 1 4、スピーカ 9 1 2、また表面弾性波素子、の少なくとも一つに用いられる。

【 0 1 4 3 】

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

30

【 0 1 4 4 】

前述したように本発明の圧電素子および積層圧電素子は、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器に好適に用いられる。圧電素子および積層圧電素子は、特に - 2 5 から 5 0 の温度域で用いられるデバイスの駆動に関しては、特に好適に用いられる。

【 0 1 4 5 】

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

40

【 0 1 4 6 】

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

【 0 1 4 7 】

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

【 0 1 4 8 】

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

【 0 1 4 9 】

50

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

【0150】

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

【0151】

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

【0152】

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

10

【0153】

本発明の圧電材料は、液体吐出ヘッド、モータなどに加え、超音波振動子、圧電アクチュエータ、圧電センサ、強誘電メモリ等のデバイスに用いることができる。

【実施例】

【0154】

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

【0155】

以下のように本発明の圧電材料を作製した。

20

【0156】

(圧電材料)

(実施例1の圧電材料)

$Ba_a(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ の一般式(1)において、 $x = 0.040$ 、 $a = 1.004$ で表わされる組成 $Ba_{1.004}(Ti_{0.960}Zr_{0.040})O_3$ に相当する原料と第2副成分であるBi元素0.0020モルを以下で述べる要領で秤量した。

【0157】

固相法により平均粒径100nm、純度99.99%以上のチタン酸バリウム、平均粒径300nm、純度99.99%以上のジルコン酸バリウム、平均粒径500nm、純度99.9%以上の $BaBiO_3$ の原料粉末を作製した。Ba、Ti、Zrが組成 $Ba_{1.004}(Ti_{0.960}Zr_{0.040})O_3$ の比率になり、かつ前記組成 $Ba_{1.004}(Ti_{0.960}Zr_{0.040})O_3$ の金属酸化物1モルに対して第2副成分のBi元素の含有量が0.0020モルとなるように原料粉末を秤量した。また、AサイトにおけるBaのモル量とBサイトにおけるTiとZrのモル量との比を示すaを調整するために炭酸バリウム及び酸化チタンを用いた。

30

【0158】

上記組成 $Ba_{1.004}(Ti_{0.960}Zr_{0.040})O_3$ の1モルに対して、第1副成分のMn元素の含有量が0.0050モルとなるように二酸化マンガン进行秤量した。

【0159】

これらの秤量粉は、ボールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合した。混合粉に対して3重量部となるPVAバインダーを、スプレードライヤー装置を用いて、混合粉表面に付着させ、造粒した。

40

【0160】

次に、得られた造粒粉を金型に充填し、プレス成型機を用いて200MPaの成形圧をかけて円盤状の成形体を作製した。この成形体は冷間等方加圧成型機を用いて、更に加圧しても得られる結果は同様であった。

【0161】

得られた成形体を電気炉に入れ、最高温度 T_{max} が1350 の条件で4時間保持し、合計24時間かけて大気雰囲気焼結し、本発明の圧電材料であるセラミックスを得た。

50

。

【0162】

そして、得られたセラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径と、相対密度を評価した。その結果、平均円相当径は $3.2\ \mu\text{m}$ 、相対密度は 98.5% であった。なお、結晶粒の観察には、主に偏光顕微鏡を用いた。小さな結晶粒の粒径を特定する際には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。偏光顕微鏡や走査型電子顕微鏡で撮影して得られた写真画像を画像処理して、平均円相当径を算出した。また、相対密度はアルキメデス法を用いて評価した。

【0163】

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

【0164】

また、ICP発光分光分析により得られたセラミックスの組成を評価した。その結果、前記圧電材料は $\text{Ba}_{1.004}(\text{Ti}_{0.960}\text{Zr}_{0.040})\text{O}_3$ の化学式で表わすことができる金属酸化物を主成分としていることが分かった。加えて、前記主成分の金属酸化物1モルに対してMn元素がモル換算で 0.0050 モル、前記主成分の金属酸化物1モルに対してBi元素がモル換算で 0.0020 モル含まれていることが分かった。この結果、秤量した組成と焼結後の組成が一致していることが分かった。さらに、結晶粒の観察を再度行ったが、研磨前後で、平均円相当径に大きな違いはなかった。

【0165】

Biの価数をXAFSにより評価した。標準試料としてBiの価数が3価である BiFeO_3 とBiの価数が5価である $\text{Ba}_2\text{CaBiO}_5$ とBiの価数が平均4価である BaBiO_3 を用意した。これらの標準試料と前記圧電材料のXAFSのXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルのピーク位置を比較することでBiの価数を評価することができる。 BaBiO_3 のピーク位置は、Biの価数が3価である BiFeO_3 とBiの価数が5価である $\text{Ba}_2\text{CaBiO}_5$ との間に位置し、 BaBiO_3 のBiの価数は4価にならないことから、3価と5価がほぼ同量存在する平均4価となることが知られている。前記圧電材料のXANES スペクトルのピーク位置は BaBiO_3 のそれとほぼ同じ位置であった。よって前記圧電材料のBiの価数は、3価と5価がほぼ同量存在していると考えられる。

【0166】

(実施例2から30の圧電材料)

実施例1と同様の工程で、実施例2から実施例30の圧電材料を作製した。はじめにBa、Ti、Zr、Biが表1に示すような比率になるように各原料粉末を秤量した。AサイトにおけるBaのモル量とBサイトにおけるTiとZrのモル量との比を示すaを調整するために炭酸バリウムおよび酸化チタンを用いた。次に、チタン酸バリウム、ジルコニウム酸バリウム、炭酸バリウムおよび酸化チタンの秤量和(合算値)を $\text{Ba}_a(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ の化学式に換算した1モルに対して、以下に示すように秤量した。すなわち、当該1モルに対し、第1副成分のMnが金属換算で表1に示すような比率となるように二酸化マンガン秤量した。なお実施例20から30では、チタン酸バリウム、ジルコニウム酸バリウム、炭酸バリウムおよび酸化チタンの秤量和(合算値)を $\text{Ba}_a(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ の化学式に換算した100重量部に対しても、以下に示すように秤量した。すなわち、当該100重量部に対し、第3副成分のSiとBが金属換算で表1に示すような比率となるように、二酸化ケイ素、酸化ホウ素を秤量した。

【0167】

これらの秤量粉を、ボールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合した。混合粉に対して3重量部となるPVAバインダーを、スプレードライヤー装置を用いて、混合粉表面に付着させ、造粒した。

【0168】

次に、得られた造粒粉を金型に充填し、プレス成型機を用いて $200\ \text{MPa}$ の成形圧を

かけて円盤状の成形体を作製した。

【0169】

得られた成形体を電気炉に入れ、最高温度 T_{max} が表1に示す温度となる条件で4時間保持し、合計24時間かけて大気雰囲気で焼結し、本発明の圧電材料であるセラミックスを得た。

【0170】

実施例1と同様に平均円相当径、相対密度を評価した。その結果を表2に示す。

【0171】

また、実施例1と同様に組成分析を行った。全ての圧電材料において、Ba、Ti、Zr、Mn、Bi、SiおよびBは、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。

【0172】

Biの価数をXAFSにより評価した。標準試料としてBiの価数が3価であるBiFeO₃とBiの価数が5価であるBa₂CaBiO_{5.5}とBiの価数が平均4価であるBaBiO₃を用意した。これらの標準試料と前記圧電材料のXAFSのXANESスペクトルのピーク位置を比較することでBiの価数を評価することができる。BaBiO₃のピーク位置は、Biの価数が3価であるBiFeO₃とBiの価数が5価であるBa₂CaBiO_{5.5}との間に位置し、BaBiO₃のBiの価数は4価にならないことから、3価と5価がほぼ同量存在する平均4価となることが知られている。前記圧電材料のXANESスペクトルのピーク位置はBaBiO₃のそれとほぼ同じ位置であった。よって前記圧電材料のBiの価数は、3価と5価がほぼ同量存在していると考えられる。

【0173】

【表1】

	主成分Ba _{1-x} (Ti _{1-x} Zr _x)O ₃		A/B	第1副成分	第2副成分	第3副成分			最高温度 Tmax [°C]
	Ti	Zr		Mn	Bi	Si	B	合計	
	1-x	x		mol	mol	重量部	重量部	重量部	
実施例1	0.950	0.050	1.004	0.0050	0.0020	0	0	0	1350
実施例2	0.980	0.020	1.004	0.0050	0.0020	0	0	0	1350
実施例3	0.940	0.060	1.004	0.0050	0.0030	0	0	0	1350
実施例4	0.870	0.130	1.014	0.0148	0.0079	0	0	0	1400
実施例5	0.980	0.020	1.014	0.0148	0.0074	0	0	0	1350
実施例6	0.900	0.100	1.014	0.0148	0.0054	0	0	0	1350
実施例7	0.870	0.130	1.014	0.0148	0.0084	0	0	0	1400
実施例8	0.960	0.040	1.001	0.0020	0.0015	0	0	0	1350
実施例9	0.950	0.050	1.005	0.0060	0.0020	0	0	0	1350
実施例10	0.950	0.050	1.011	0.0119	0.0015	0	0	0	1350
実施例11	0.950	0.050	1.014	0.0148	0.0013	0	0	0	1350
実施例12	0.957	0.043	1.014	0.0148	0.0004	0	0	0	1350
実施例14	0.915	0.085	1.015	0.0049	0.0049	0	0	0	1350
実施例15	0.870	0.130	1.009	0.0099	0.0084	0	0	0	1350
実施例16	0.970	0.030	1.001	0.0020	0.0004	0	0	0	1350
実施例17	0.957	0.043	1.014	0.0148	0.0004	0	0	0	1350
実施例18	0.870	0.130	1.001	0.0020	0.0085	0	0	0	1350
実施例19	0.870	0.130	1.014	0.0148	0.0084	0	0	0	1350
実施例20	0.950	0.050	1.004	0.0050	0.0020	0.0690	0.0310	0.1000	1220
実施例21	0.980	0.020	1.001	0.0020	0.0005	0.0690	0.0310	0.1000	1220
実施例22	0.940	0.060	0.995	0.0050	0.0030	0.0690	0.0310	0.1000	1220
実施例23	0.870	0.130	1.014	0.0148	0.0084	2.8000	1.2000	4.0000	1180
実施例24	0.950	0.050	1.008	0.0089	0.0020	0.0200	0.0066	0.0266	1240
実施例25	0.950	0.050	1.011	0.0119	0.0015	0.0007	0.0003	0.0010	1280
実施例26	0.960	0.040	1.001	0.0020	0.0015	0.0690	0.0310	0.1000	1220
実施例27	0.955	0.045	1.007	0.0075	0.0010	0.0690	0.0310	0.1000	1220
実施例28	0.910	0.090	1.001	0.0020	0.0060	0.0690	0.0310	0.1000	1200
実施例29	0.950	0.050	1.004	0.0050	0.0020	0.0005	0	0.0005	1350
実施例30	0.950	0.050	1.004	0.0050	0.0020	0.0690	0.0310	0.1000	1350
比較例1	0.990	0.010	1.001	0.0020	0.0004	0	0	0	1350
比較例2	0.860	0.140	1.014	0.0148	0.0084	0	0	0	1350
比較例3	0.980	0.020	1.004	0.0050	0.0003	0	0	0	1350
比較例4	0.950	0.050	1.014	0.0148	0.0003	0	0	0	1350
比較例5	0.930	0.070	1.014	0.0148	0.0003	0	0	0	1350
比較例6	0.870	0.130	1.014	0.0148	0.0089	0	0	0	1350
比較例7	0.940	0.060	0.988	0.0203	0.0015	0	0	0	1350
比較例8	0.940	0.060	1.060	0.0189	0.0014	0	0	0	1350
比較例9	0.960	0.040	1.000	0.0010	0.0010	0	0	0	1350
比較例10	0.945	0.055	1.021	0.0216	0.0010	0	0	0	1350
比較例11	0.950	0.050	1.014	0.0148	0.0002	0.0690	0.0310	0.1000	1250

10

20

30

40

50

【 0 1 7 4 】

【 表 2 】

	平均円相当径 [μm]	相対密度 [%]
実施例1	3.2	98.5
実施例2	3.5	98.0
実施例3	2.8	97.8
実施例4	1.0	94.5
実施例5	4.2	98.1
実施例6	2.2	98.3
実施例7	1.8	94.2
実施例8	1.3	96.5
実施例9	3.5	98.5
実施例10	4.0	98.6
実施例11	4.4	97.3
実施例12	3.7	98.3
実施例14	3.0	98.4
実施例15	2.0	97.5
実施例16	4.8	98.3
実施例17	5.0	97.6
実施例18	4.0	97.2
実施例19	1.3	96.2
実施例20	2.4	97.3
実施例21	2.2	97.2
実施例22	2.1	97.1
実施例23	0.9	94.0
実施例24	2.2	97.2
実施例25	1.9	96.8
実施例26	1.1	97.8
実施例27	2.0	98.0
実施例28	3.0	96.5
実施例29	3.3	98.4
実施例30	3.4	98.9
比較例1	3.8	97.5
比較例2	0.5	91.3
比較例3	3.8	98.1
比較例4	2.7	98.3
比較例5	1.3	98.5
比較例6	0.8	95.3
比較例7	25.3	97.4
比較例8	0.25	92.3
比較例9	0.8	97.0
比較例10	4.8	97.9
比較例11	2.4	97.5

10

20

30

40

【 0 1 7 5 】

(比較例 1 から 1 1 の金属酸化物材料)

表 1 に示す主成分、第 1 副成分、第 2 副成分および第 3 副成分、A サイトと B サイトとのモル比 a の各比率及び焼結時の最高温度 T_{max} の条件に従って実施例 1 から 3 0 と同様の工程で比較用の金属酸化物材料を作製した。

【 0 1 7 6 】

実施例 1 と同様に平均円相当径と相対密度を評価した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 7 】

50

また、実施例 1 と同様に組成分析を行った。全ての金属酸化物材料において Ba、Ti、Zr、Mn、Bi、Si および B は、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。

【0178】

(圧電素子の作製)

次に、本発明の圧電素子を作製した。

【0179】

(実施例 1 から 30 の圧電素子)

実施例 1 から 30 の圧電材料を用いて圧電素子を作製した。

【0180】

前記円盤状のセラミックスの表裏両面に DC スパッタリング法により厚さ 400 nm の金電極を形成した。なお、電極とセラミックスの間には、密着層として厚さ 30 nm のチタンを成膜した。この電極付きのセラミックスを切断加工し、10 mm × 2.5 mm × 0.5 mm の短冊状圧電素子を作製した。

【0181】

ホットプレート上に圧電素子を設置し、圧電素子表面の温度が 100 になるように加熱した状態で 14 kV/cm の電界を 30 分間印加し、電界を保持した状態で 25 まで冷却してから、電界の印加を終了させることで分極処理をした。

【0182】

(比較例 1 から 11 の圧電素子)

次に、比較例 1 から比較例 11 の比較用の金属酸化物材料を用いて比較用の素子を実施例 1 から実施例 30 と同様の方法で圧電素子の作製および分極処理を行った。

【0183】

(圧電素子の特性評価)

実施例 1 から 30 の圧電材料を用いて作製した圧電素子と、比較例 1 から比較例 11 の金属酸化物材料を用いて作製した比較用の素子について、分極処理した圧電素子の室温 (25) における圧電定数 d_{31} 及び機械的品質係数 Q_m を評価した。市販のインピーダンスアナライザを用い、周波数 1 kHz、電界強度が 10 V/cm の交流電界を印加して誘電正接を各温度で測定した。その結果を表 3 に示す。表中の \times は比較用の素子の抵抗率が低く十分な分極処理を施すことが出来なかったために、その評価項目に対して有意な結果を得られなかったことを示す。

【0184】

圧電定数 d_{31} は共振 - 反共振法によって求めた。室温 (25) における圧電定数 d_{31} の絶対値 $|d_{31}|$ を表中に記載した。圧電定数が 80 [pm/V] 未満と小さいと、デバイス駆動させるために多大な電界を必要とするため、デバイス駆動に適さない。好ましい圧電定数 $|d_{31}|$ は、100 [pm/V] 以上であり、より好ましい圧電定数 $|d_{31}|$ は、120 [pm/V] 以上である。

【0185】

また、デバイスの実用温度範囲 (-25 から 50) における圧電特性の変動を評価する以下の指標を計測・算出した。すなわち、-25 から 50 における $|d_{31}|$ の最大値を $d_{31\max}$ とし、-25 から 50 における $|d_{31}|$ の最小値を $d_{31\min}$ として、 $((|d_{31\max}| - |d_{31\min}|) / |d_{31\max}|) \cdot 100$ を計算した結果を表 3 に示す。この値が小さいほど温度変化に対する圧電特性の変動が小さいことを示している。

【0186】

絶縁性の評価として、抵抗率の測定を行った。抵抗率の測定は、未分極の圧電素子を用いて室温 (25) で行った。圧電素子の 2 つの電極間に 10 V の直流電圧を印加し、20 秒後のリーク電流値より抵抗率を評価した。その結果を表 3 に示す。この抵抗率が 1×10^9 cm 以上、より好ましくは 50×10^9 cm 以上であれば、圧電材料及び圧電素子の実用において十分な絶縁性を有している。なお、表中の抵抗率の [G cm] は、[10^9 cm] を表す。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 7 】

(圧電素子の相転移温度 T_{or} 、 T_{ot} の評価)

次に実施例 1 から 30 の圧電素子と、比較例 1 から 11 の比較用の素子について、相転移温度 T_{or} と T_{ot} を評価した。 T_{or} と T_{ot} は試料の温度を変化させながらインピーダンスアナライザ (Agilent Technologies 社製 4194A) で静電容量を測定し算出した。試料の温度を一旦室温 (25) から - 60 まで冷却した後、150 まで加熱をした時、 T_{or} は、結晶系が斜方晶から菱面体晶に変化する温度であり、試料を冷却しながら誘電率を測定し、誘電率を試料温度で微分した値が最大となる温度と定義した。 T_{ot} は、結晶系が斜方晶から正方晶に変化する温度であり、試料を加熱しながら誘電率を測定し、誘電率を試料温度で微分した値が最大となる温度と定義した。 T_{or} と T_{ot} の結果を表 3 に示す。

【 0 1 8 8 】

【 表 3 】

	Tor [°C]	Tot [°C]	室温における d31 [pm/V]	$((d31_{max}-d31_{min})/d31_{max}) \cdot 100$	誘電正接	Qm	抵抗率 [GΩcm]
実施例1	-34	51	115	7.6	0.0045	1120	203
実施例2	-30	50	101	7.8	0.0043	1044	185
実施例3	-38	53	120	7.1	0.0041	1021	177
実施例4	-34	55	138	7.0	0.0038	1362	194
実施例5	-30	51	90	7.9	0.0037	1405	209
実施例6	-32	57	112	5.6	0.0038	1453	213
実施例7	-44	60	124	4.5	0.0035	1307	205
実施例8	-37	52	109	5.4	0.0053	656	140
実施例9	-35	54	113	5.2	0.0042	1153	181
実施例10	-31	51	103	7.9	0.0040	1505	201
実施例11	-29	50	97	8.3	0.0035	1653	208
実施例12	-25	50	123	9.9	0.0034	1672	211
実施例14	-38	58	125	5.0	0.0044	1053	190
実施例15	-39	64	122	4.7	0.0041	902	92
実施例16	-31	53	109	7.8	0.0058	703	186
実施例17	-26	51	99	9.8	0.0036	1701	213
実施例18	-33	69	90	5.0	0.0056	550	80
実施例19	-44	60	85	5.2	0.0037	1280	85
実施例20	-34	55	112	5.2	0.0043	840	93
実施例21	-30	50	108	8.2	0.0054	706	90
実施例22	-38	56	115	5.1	0.0043	832	98
実施例23	-44	63	123	4.9	0.0040	920	102
実施例24	-38	51	106	5.3	0.0045	932	100
実施例25	-31	51	100	8.0	0.0043	1025	105
実施例26	-37	54	116	5.3	0.0055	650	83
実施例27	-25	54	113	9.3	0.0049	886	88
実施例28	-47	62	119	5.0	0.0053	540	75
実施例29	-34	50	116	7.6	0.0048	1118	212
実施例30	-34	52	113	7.4	0.0048	1156	244
比較例1	-58	40	42	25	0.0059	602	2.2
比較例2	-28	60	48	6.5	0.0083	256	1.3
比較例3	-44	36	105	36	0.0053	604	56
比較例4	-10	49	120	33	0.0049	550	50
比較例5	21	60	131	41	0.0055	503	53
比較例6	-53	54	×	×	×	×	0.54
比較例7	-29	52	78	9.5	0.0120	340	1.2
比較例8	-25	52	×	×	×	×	0.44
比較例9	-31	58	85	9.8	0.0096	180	8.3
比較例10	-27	50	60	9.9	0.0126	295	1.1
比較例11	-8	50	83	42	0.0057	140	2.9

【0189】

ここで表3の結果について説明する。

【0190】

Zrの含有量であるxの値が0.020よりも小さい比較例1は、実施例1から30と比較して、室温における $|d_{31}|$ が50 pm/V未満と小さかった。

【0191】

一方、xの値が0.130よりも大きい比較例2は、実施例1から30と比較して、室温における $|d_{31}|$ が50 pm/V未満と小さく、誘電正接が0.006よりも大きかった。

【0192】

Biの含有量が0.00042モルよりも小さい比較例3、4、5および11は、 T_r か T_o のいずれかがデバイスの実用温度範囲(-25 から50)の内にあった。すなわち、実施例1から30と比較して、上記比較例はデバイスの実用温度範囲における圧電特性の変動が大きかった。実施例1から30の $((|d_{31max}| - |d_{31min}|) / |d_{31max}|) \cdot 100$ は、10未満であった。それに対して比較例3、4、5および11の $((|d_{31max}| - |d_{31min}|) / |d_{31max}|) \cdot 100$ は、いずれも20以上と大きかった。すなわちデバイスの実用温度範囲で圧電特性を安定させるためには、素子の相転移温度が実用温度範囲外にあることが重要である。

【0193】

Biの含有量が0.00850よりも大きい比較例6は、実施例1から30と比較して素子の抵抗率が1 G cm未満と小さく、分極処理を十分に施すことができなかった。比較例6の試料について粒界を透過型電子顕微鏡で観察し、エネルギー分散型X線分析を行ったところ、粒界にBiが多く偏析していることが分かった。この粒界に偏析したBiが抵抗率が低くなった原因と考えられる。

【0194】

aの値が0.996より小さい比較例7は、実施例1から30と比較して平均円相当径が25.3 μmと大きく、異常粒成長が発生していた。素子の機械的強度を、引張・圧縮試験装置(オリエンテック社製、商品名テンシロンRTC-1250A)を用いて3点曲げ試験により評価した。その結果、比較例7の素子の機械的強度は13 MPaであり、実施例1から30の圧電素子が40 MPa以上であったことと比較して、大幅に低かった。

【0195】

またaの値が1.030より大きい比較例8は平均円相当径が0.25 μmと、実施例1から30と比較して粒成長が過度に抑制され、相対密度が小さかった。その結果、比較例8の素子の抵抗率は低く、分極処理を十分に施すことができなかった。

【0196】

Mnの含有量が0.002モルよりも小さい比較例9は、実施例1から30と比較して室温における機械的品質係数が200未満と小さかった。その結果、素子を共振デバイスとして駆動した際に消費電力が増大した。

【0197】

またMnの含有量が0.015モルより大きい比較例10は、実施例1から30と比較して誘電正接が0.006よりも大きかった。

【0198】

SiとBの含有量の合計が0.0010重量部より小さい0.0005重量部である実施例29は、焼結温度の最高温度 T_{max} が1200 および1250 では焼結状態が不十分であったため、焼結温度の最高温度 T_{max} として1350 が必要であった。実施例29の圧電材料の相対密度は、98.4%と大きく、室温における $|d_{31}|$ は116 pm/Vと大きかった。

【0199】

SiとBの含有量の合計が0.1000重量部で、焼結温度の最高温度 T_{max} が1350 である実施例30は、相対密度が98.9%と大きく、25 の抵抗率が244 G

10

20

30

40

50

c mと実施例 1 から 3 0 の中で最も大きかった。

【 0 2 0 0 】

(圧電素子の耐久性評価)

次に圧電素子の耐久性を確認するため、実施例 7、9 および 2 3、比較例 3、4、5 および 9 を恒温槽に入れ、2 5 - 2 0 5 0 2 5 を 1 サイクルとした温度サイクルを 1 0 0 サイクル繰り返す、サイクル試験を行った。サイクル試験前後の圧電定数 d 3 1 を評価し、圧電定数の変化率を表 4 にまとめた。

【 0 2 0 1 】

【表 4】

	T _{cr} [°C]	T _{ot} [°C]	サイクル試験前の圧 電定数[d31] [pm/V]	サイクル試験後の圧 電定数[d31] [pm/V]	変化率
実施例7	-44	60	124	120	-3.4%
実施例9	-35	54	113	108	-4.5%
実施例23	-44	63	123	119	-3.1%
比較例3	-44	36	105	75	-29%
比較例4	-10	49	120	82	-32%
比較例5	21	60	131	76	-42%
比較例11	-8	50	85	65	-24%

【 0 2 0 2 】

実施例 7、9 および 2 3 は、いずれもサイクル試験前後の圧電定数の変化率が 5 % 以下であったのに対して、比較例 3、4、5 および 1 1 は、いずれも 2 0 % 以上の変化が生じた。実施例 7、9 および 2 3 は、- 2 5 から 5 0 の間に相転移温度を有さない。そのため - 2 5 から 5 0 の温度変化に対して、分極劣化が少なかったと考えられる。一方、比較例 3、4、5 および 1 1 は、- 2 5 から 5 0 の間に相転移温度が存在する。そのため相転移温度の往復を繰り返すことにより、分極劣化が大きく生じ、圧電特性が低下したと考えられる。すなわち、相転移温度を - 2 5 から 5 0 の間に持つ圧電セラミックスは、素子として温度変化に対する十分な耐久性が乏しいと言える。

【 0 2 0 3 】

逆に、圧電材料の主成分であるペロブスカイト型金属酸化物の結晶系が - 2 5 から 5 0 の範囲において斜方晶系であると、温度変化に対して相転移が生じないため、温度変化に対する十分な耐久性を有していることがわかった。

【 0 2 0 4 】

(積層圧電素子の作製と評価)

次に、本発明の積層圧電素子を作製した。

【 0 2 0 5 】

(実施例 3 1)

$Ba_a(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ の一般式 (1) において、 $x = 0.050$ 、 $a = 1.004$ で表わされる組成 $Ba_{1.004}(Ti_{0.950}Zr_{0.050})O_3$ に相当する原料を以下で述べる要領で秤量した。

【 0 2 0 6 】

固相法により平均粒径 1 0 0 nm、純度 9 9 . 9 9 % 以上のチタン酸バリウム、平均粒径 3 0 0 nm、純度 9 9 . 9 9 % 以上のジルコン酸バリウムの原料粉末を作製した。ここでは、Ba、Bi、Ti、Zr が組成 $Ba_{1.004}(Ti_{0.950}Zr_{0.050})O_3$ の比率になるように秤量した。また、A サイトにおける Ba のモル量と B サイトにおける Ti と Zr のモル量との比を示す a を調整するために炭酸バリウム及び酸化チタンを用いた。

【 0 2 0 7 】

上記組成 $Ba_{1.004}(Ti_{0.950}Zr_{0.050})O_3$ の 1 モルに対して、第

10

20

30

40

50

1 副成分の Mn 元素の含有量が 0.0050 モルとなるように二酸化マンガンを秤量した。前記主成分の金属酸化物 1 モルに対して第 2 副成分の Bi 元素の含有量が 0.0020 モルとなるように酸化ビスマスを秤量し、Bi と同じモル量の炭酸バリウムを秤量して BaBiO₃ の原料粉末を作製した。

【0208】

上記組成 Ba_{1.004}(Ti_{0.950}Zr_{0.050})O₃ の 100 重量部に対して、第 2 副成分として金属換算で Si が 0.0690 重量部となるように二酸化ケイ素を、B が 0.0310 重量部となるように酸化ホウ素を秤量した。

【0209】

この秤量粉に PVB を加えて混合した後、ドクターブレード法によりシート形成して厚み 50 μm のグリーンシートを得た。

【0210】

上記グリーンシートに内部電極用の導電ペーストを印刷した。導電ペーストには、Ag 70% - Pd 30% 合金 (Ag / Pd = 2.33) ペーストを用いた。導電ペーストを塗布したグリーンシートを 9 枚積層して、その積層体を 1200 の条件で 4 時間焼成して焼結体を得た。

【0211】

このようにして得られた焼結体の圧電材料部分の組成を ICP 発光分光分析により評価した。その結果、Ba_{1.004}(Ti_{0.950}Zr_{0.050})O₃ の化学式で表わすことができる金属酸化物を主成分としていることが分かった。さらに、前記主成分 1 モルに対して Mn が 0.0050 モル含有され、前記主成分 1 モルに対して Bi が 0.0020 モル含有され、前記主成分 100 重量部に対して Si が 0.0690 重量部、B が 0.0310 重量部含有されていることが分かった。Ba、Ti、Zr、Mn、Bi、Si および B は、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。

【0212】

前記焼結体を 10 mm × 2.5 mm の大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極（第一の電極と第二の電極）を Au スパッタにより形成し、図 2 (b) のような積層圧電素子を作製した。

【0213】

積層圧電素子は、圧電材料層は 9 層、内部電極は 8 層から構成されている。得られた積層圧電素子の内部電極を観察したところ、電極材である Ag - Pd が圧電材料と交互に形成されていた。

【0214】

圧電特性の評価に先立って試料に分極処理を施した。具体的には、試料をホットプレート上で 100 に加熱し、第一の電極と第二の電極間に 14 kV / cm の電界を 30 分間印加し、電界を保持した状態で 25 まで冷却してから、電界の印加を終了した。

【0215】

得られた積層圧電素子の圧電特性を評価したところ、積層構造にしても実施例 1 のセラミックスと同等の絶縁性と圧電特性を有していたことが分かった。

【0216】

また、内部電極に Ni や Cu を用いて低酸素雰囲気中で焼結した他は同様に作製した積層圧電素子についても同等の圧電特性を得ることができた。

【0217】

(比較例 12)

実施例 31 と同様の工程で積層圧電素子を作製した。ただし、組成は比較例 11 と同様で、焼成温度は 1300 で、内部電極は Ag 95% - Pd 5% 合金 (Ag / Pd = 19) である。内部電極を走査型電子顕微鏡で観察した。その結果、内部電極は溶解し、島状に点在していた。よって、内部電極が導通していないので分極ができなかった。そのため、圧電特性を評価できなかった。

【0218】

10

20

30

40

50

(比較例 13)

比較例 10 と同様に積層圧電素子を作製した。ただし、内部電極は Ag 5 % - Pd 95 % 合金 (Ag / Pd = 0 . 05) である。内部電極を走査型電子顕微鏡で観察した。電極材である Ag - Pd と圧電体層との境界に剥離が観られた。分極時に十分な電界が印加できなかったため、分極することができなかった。そのため、圧電特性を評価できなかった。

【0219】

実施例 1 から 30 の圧電材料からなる圧電素子を用いて、図 3 に示される液体吐出ヘッドを作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が確認された。

【0220】

実施例 1 から 30 の圧電材料からなる液体吐出ヘッドを用いて、図 4 に示される液体吐出装置を作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が被転写体上に確認された。

【0221】

実施例 1 から 30 の圧電材料からなる圧電素子を用いて、図 6 (a) に示される超音波モータを作製した。交番電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【0222】

実施例 1 から 30 の圧電材料からなる超音波モータを用いて、図 7 に示される光学機器を作製した。交番電圧の印加に応じたオートフォーカス動作が確認された。

【0223】

実施例 1 から 30 の圧電材料からなる圧電素子を用いて、図 9 に示される塵埃除去装置を作製した。プラスチック製ビーズを散布し、交番電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

【0224】

実施例 1 から 30 の圧電材料からなる塵埃除去装置を用いて、図 12 に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。

【0225】

実施例 1 から 30 の圧電材料からなる圧電素子を用いて、図 14 に示される電子機器を作製した。交番電圧の印加に応じたスピーカ動作が確認された。

【0226】

(実施例 32)

実施例 31 の積層圧電素子を用いて、図 3 に示される液体吐出ヘッドを作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が確認された。

【0227】

(実施例 33)

実施例 32 の液体吐出ヘッドを用いて、図 4 に示される液体吐出装置を作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が被転写体上に確認された。

【0228】

(実施例 34)

実施例 31 の積層圧電素子を用いて、図 6 (b) に示される超音波モータを作製した。交番電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【0229】

(実施例 35)

実施例 34 の超音波モータを用いて、図 7 に示される光学機器を作製した。交番電圧の印加に応じたオートフォーカス動作が確認された。

【0230】

(実施例 36)

実施例 31 の積層圧電素子を用いて、図 9 に示される塵埃除去装置を作製した。プラスチック製ビーズを散布し、交番電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

10

20

30

40

50

【 0 2 3 1 】

(実施例 3 7)

実施例 3 6 の塵埃除去装置を用いて、図 1 2 に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。

【 0 2 3 2 】

(実施例 3 8)

実施例 3 1 の積層圧電素子を用いて、図 1 4 に示される電子機器を作製した。交番電圧の印加に応じたスピーカ動作が確認された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 3 3 】

10

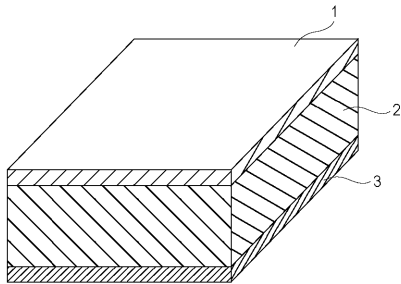
本発明の圧電材料は、デバイスの実用温度範囲内 (- 2 5 から 5 0) において、良好で安定した圧電定数を有する。また、鉛を含まないために、環境に対する負荷が少ない。よって、本発明の圧電材料は、液体吐出ヘッド、超音波モータ、塵埃除去装置などの圧電材料を多く用いる機器にも問題なく利用することができる。

【 符号の説明 】

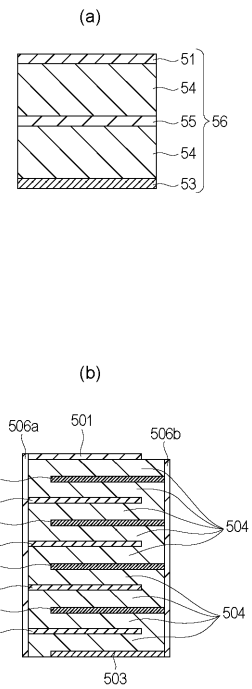
【 0 2 3 4 】

1	第一の電極	2	圧電材料部	3	第二の電極	1 0 1	圧電素子	
1 0 2	個別液室	1 0 3	振動板	1 0 4	液室隔壁	1 0 5	吐出口	
1 0 6	連通孔	1 0 7	共通液室	1 0 8	バッファ層	1 0 1 1	第一の電極	
1 0 1 2	圧電材料	1 0 1 3	第二の電極	2 0 1	振動子	2 0 2	ロータ	20
2 0 3	出力軸	2 0 4	振動子	2 0 5	ロータ	2 0 6	バネ	
2 0 1 1	弾性体リング	2 0 1 2	圧電素子	2 0 1 3	有機系接着剤			
2 0 4 1	金属弾性体	2 0 4 2	積層圧電素子	3 1 0	塵埃除去装置			
3 3 0	圧電素子	3 2 0	振動板	3 3 0	圧電素子	3 3 1	圧電材料	
3 3 2	第 1 の電極	3 3 3	第 2 の電極	3 3 6	第 1 の電極面			
3 3 7	第 2 の電極面	3 1 0	塵埃除去装置	3 2 0	振動板	3 3 0	圧電素子	
5 1	第一の電極	5 3	第二の電極	5 4	圧電材料層	5 5	内部電極	
5 6	積層体	5 0 1	第一の電極	5 0 3	第二の電極	5 0 4	圧電材料層	
5 0 5 a	内部電極	5 0 5 b	内部電極	5 0 6 a	外部電極			
5 0 6 b	外部電極	6 0 1	カメラ本体	6 0 2	マウント部			30
6 0 5	ミラーボックス	6 0 6	メインミラー	2 0 0	シャッタユニット			
3 0 0	本体シャーシ	4 0 0	撮像ユニット	7 0 1	前群レンズ			
7 0 2	後群レンズ (フォーカスレンズ)	7 1 1	着脱マウント					
7 1 2	固定筒	7 1 3	直進案内筒	7 1 4	前群鏡筒	7 1 5	カム環	
7 1 6	後群鏡筒	7 1 7	カムローラ	7 1 8	軸ピス	7 1 9	ローラ	
7 2 0	回転伝達環	7 2 2	コロ	7 2 4	マニュアルフォーカス環			
7 2 5	超音波モータ	7 2 6	波ワッシャ	7 2 7	ボールレース			
7 2 8	フォーカスキー	7 2 9	接合部材	7 3 2	ワッシャ			
7 3 3	低摩擦シート	8 8 1	液体吐出装置	8 8 2	外装	8 8 3	外装	
8 8 4	外装	8 8 5	外装	8 8 7	外装	8 9 0	回復部	40
8 9 2	キャリッジ	8 9 6	装置本体	8 9 7	自動給送部	8 9 8	排出口	
8 9 9	搬送部	9 0 1	光学装置	9 0 8	リリースボタン			
9 0 9	ストロボ発光部	9 1 2	スピーカ	9 1 4	マイク	9 1 6	補助光部	
9 3 1	本体	9 3 2	ズームレバー	9 3 3	電源ボタン			

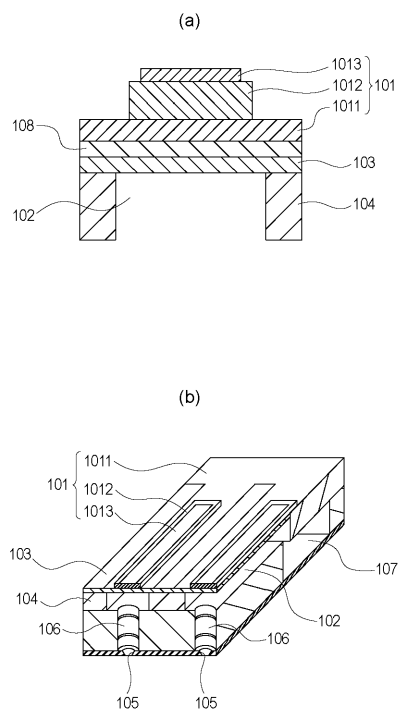
【図 1】



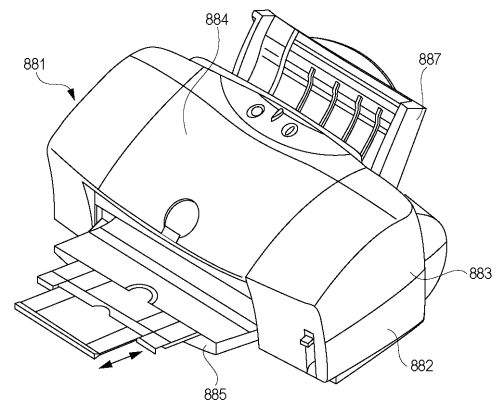
【図 2】



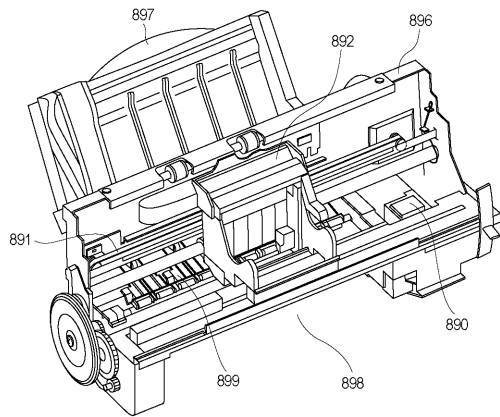
【図 3】



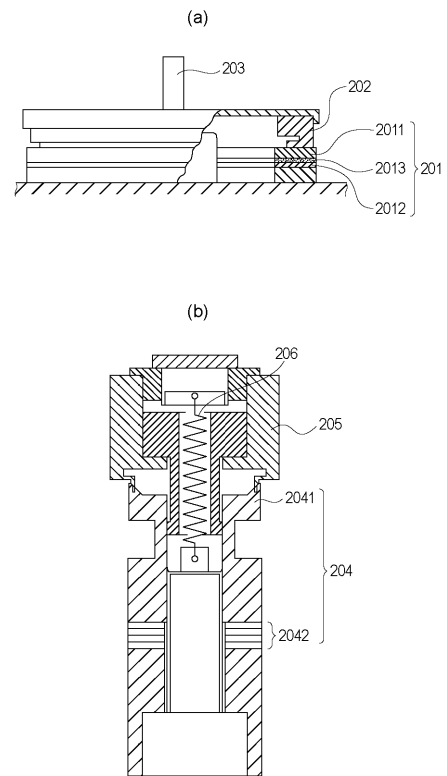
【図 4】



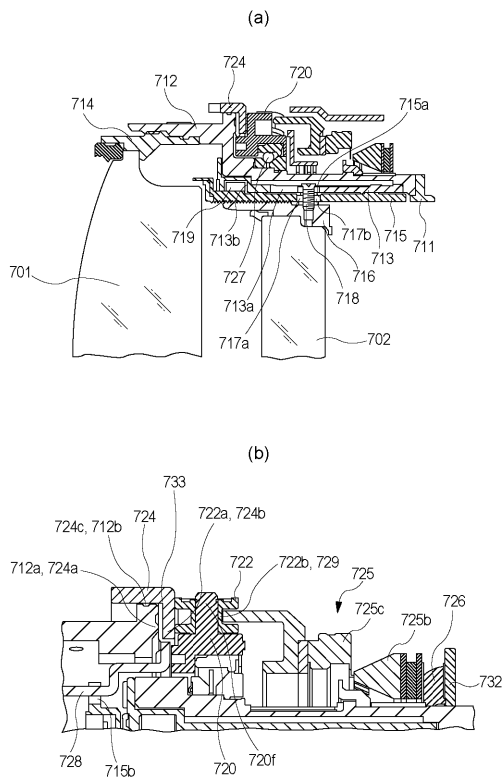
【図 5】



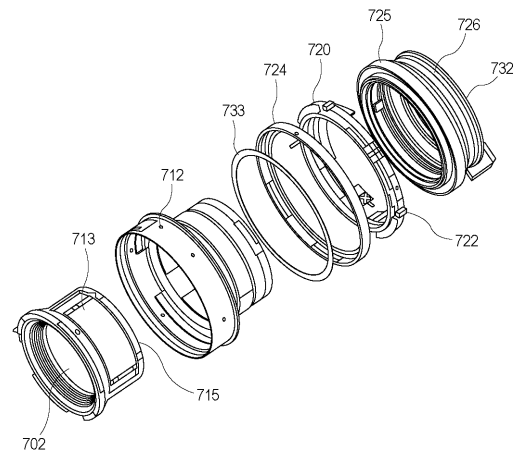
【図 6】



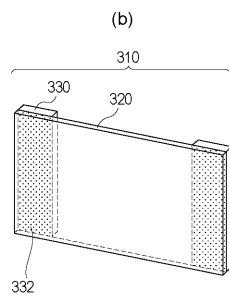
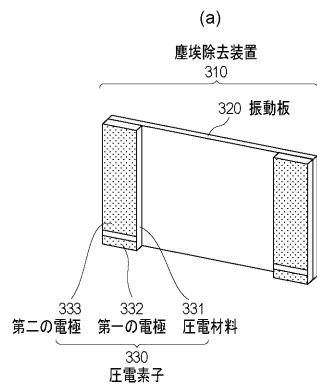
【図 7】



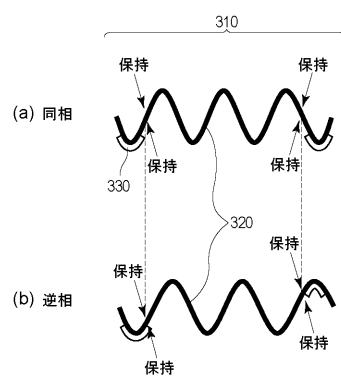
【図 8】



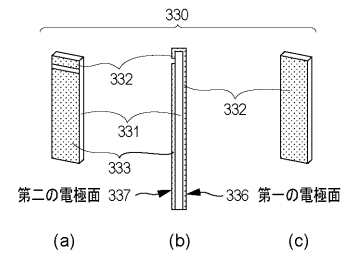
【図 9】



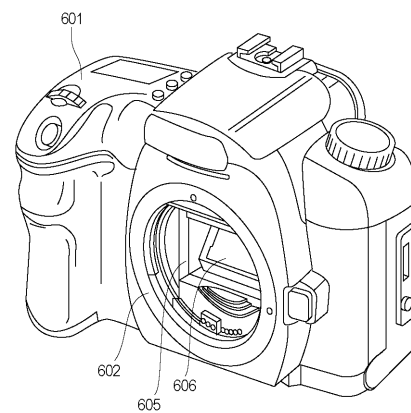
【図 1 1】



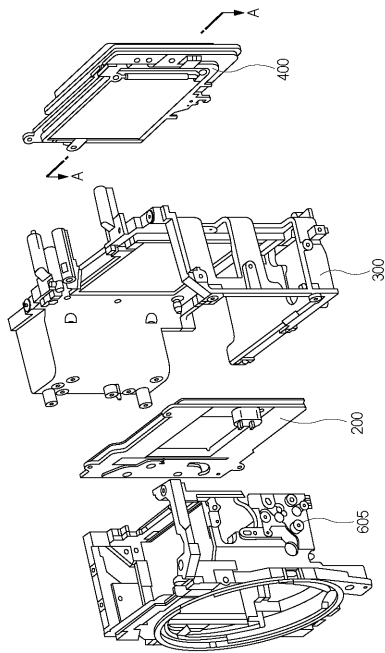
【図 1 0】



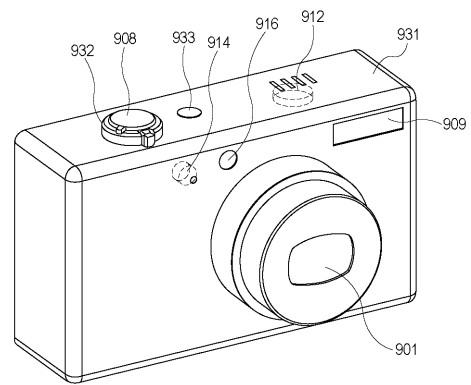
【図 1 2】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 L	41/43	(2013.01)	H 0 1 L	41/43	
H 0 2 N	2/02	(2006.01)	H 0 2 N	2/02	
H 0 2 N	2/10	(2006.01)	H 0 2 N	2/10	
B 4 1 J	2/14	(2006.01)	B 4 1 J	2/14	3 0 5
G 0 2 B	7/04	(2006.01)	G 0 2 B	7/04	E
G 0 2 B	7/08	(2006.01)	G 0 2 B	7/04	D
G 0 3 B	17/02	(2006.01)	G 0 2 B	7/08	B
H 0 1 L	41/253	(2013.01)	G 0 3 B	17/02	
			H 0 1 L	41/253	

- (72)発明者 松田 堅義
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 薮田 久人
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 林 潤平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 加藤 俊哉

- (56)参考文献 特公昭49-024737(JP,B1)
特開2013-227199(JP,A)
特開2005-228865(JP,A)
特開2008-098627(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-------------|
| H 0 1 L | 4 1 / 1 8 7 |
| B 4 1 J | 2 / 1 4 |
| C 0 4 B | 3 5 / 4 6 8 |
| G 0 2 B | 7 / 0 4 |
| G 0 2 B | 7 / 0 8 |
| G 0 3 B | 1 7 / 0 2 |
| H 0 1 L | 4 1 / 0 4 7 |
| H 0 1 L | 4 1 / 0 8 3 |
| H 0 1 L | 4 1 / 0 9 |
| H 0 1 L | 4 1 / 2 5 3 |
| H 0 1 L | 4 1 / 4 3 |
| H 0 2 N | 2 / 0 2 |
| H 0 2 N | 2 / 1 0 |