



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104584248 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201380045336. 3

B06B 1/06(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 08. 21

B41J 2/14(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 41/083(2006. 01)

2012-186595 2012. 08. 27 JP

H01L 41/273(2013. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H02N 2/00(2006. 01)

2015. 02. 27

H04N 5/217(2011. 01)

G02B 27/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/072928 2013. 08. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/034693 EN 2014. 03. 06

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 渡边隆之 村上俊介 上田未纪

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李英

(51) Int. Cl.

H01L 41/187(2006. 01)

C04B 35/495(2006. 01)

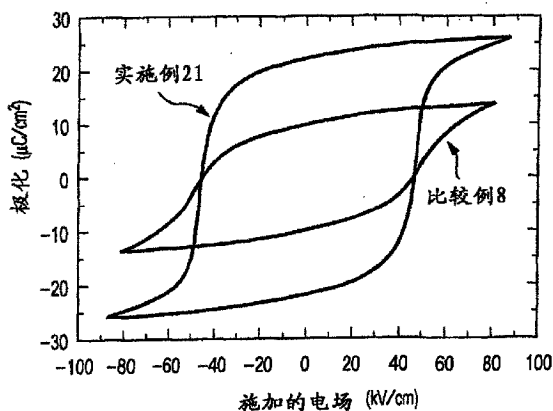
权利要求书2页 说明书24页 附图10页

(54) 发明名称

压电材料、压电元件和电子装置

(57) 摘要

本发明提供压电材料,其不含铅和钾,具有高相对密度、高居里温度和高机械品质因数,并且显示良好的压电性。该压电材料含有0.04摩尔% -2.00摩尔%的Cu,相对于1摩尔的由下述通式(1)表示的金属氧化物。通式(1) $((\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (式中, $0.70 \leq x \leq 0.99$, $0.75 \leq y \leq 0.99$, 和 $0 < z < 0.15$)。



1. 压电材料,包括 0.04 摩尔% -2.00 摩尔%的 Cu,相对于 1 摩尔的由下述通式 (1) 表示的金属氧化物,

通式 (1) $((\text{Na}_{1-z}\text{Li}_z)_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$

式中, $0.70 \leq x \leq 0.99$, $0.75 \leq y \leq 0.99$, 和 $0 < z < 0.15$ 。

2. 根据权利要求 1 的压电材料,其中在通式 (1) 中, $0.75 \leq y \leq 0.89$ 成立。

3. 根据权利要求 1 或 2 的压电材料,其中在通式 (1) 中, $x < y$ 成立。

4. 压电元件,包括:

第一电极;

压电材料部;和

第二电极,

其中构成该压电材料部的压电材料是根据权利要求 1-3 的任一项的压电材料。

5. 层叠压电元件,其中将压电材料层和包括内部电极的电极交替地层叠,其中构成该压电材料层的压电材料是根据权利要求 1-3 的任一项的压电材料。

6. 根据权利要求 5 的层叠压电元件,其中该内部电极含有 Ag 和 Pd,并且含有的 Ag 的重量 (M1) 与含有的 Pd 的重量 (M2) 的重量比 $M1/M2$ 满足 $1.5 \leq M1/M2 \leq 9.0$ 。

7. 根据权利要求 5 的层叠压电元件,其中该内部电极含有 Ni 和 Cu 的至少一种。

8. 根据权利要求 5-7 的任一项的层叠压电元件的制造方法,包括下述步骤:

在步骤 (A) 中通过将至少含有 Na、Li、Ba、Nb、Ti 和 Cu 的金属化合物分散而制备浆料;

在步骤 (B) 中由该浆料制备压实体;

在步骤 (C) 中在该压实体上形成电极;和

在步骤 (D) 中通过将通过使该含有金属化合物的压实体与电极交替地层叠而形成的压实体烧结从而制备层叠压电元件,

其中步骤 (D) 中的烧结温度为 1,200°C 以下。

9. 排液头,包括:

设置有振动部的液室,该振动部设置有根据权利要求 4 的压电元件或根据权利要求 5-7 的任一项的层叠压电元件;和

与该液室连通的排出孔。

10. 排液装置,包括:

记录介质传送部;和

根据权利要求 9 的排液头。

11. 超声波马达,包括:

振动部件,其设置有根据权利要求 4 的压电元件或根据权利要求 5-7 的任一项的层叠压电元件;和

与该振动部件接触的移动部件。

12. 光学装置,其在驱动部中包括根据权利要求 11 的超声波马达。

13. 振动装置,其包括振动部件,该振动部件在膜片上设置有根据权利要求 4 的压电元件或根据权利要求 5-7 的任一项的层叠压电元件。

14. 除尘装置,其在振动部中包括根据权利要求 13 的振动装置。

15. 摄像装置,包括:

根据权利要求 14 的除尘装置 ;和

摄像元件单元,

其中将该除尘装置的膜片设置在该摄像元件单元的受光表面侧。

16. 电子装置,包括压电声部件,该压电声部件设置有根据权利要求 4 的压电元件或根据权利要求 5-7 的任一项的层叠压电元件。

压电材料、压电元件和电子装置

技术领域

[0001] 本发明涉及压电材料。具体地,本发明涉及不含铅的压电材料。而且本发明还涉及使用上述压电材料的压电元件、层叠压电元件、层叠压电元件的制造方法、排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘装置、摄像装置和电子装置。

背景技术

[0002] 含有铅的锆酸钛酸铅是典型的压电材料,并且已用于各种压电器件,例如,致动器、振荡器、传感器和滤波器。但是,废弃的压电材料中的铅成分可能洗脱到土壤中并且可能对生态系统具有有害的影响。因此,为了制备不含铅的压电器件,已深入地进行了不含铅的压电材料的研究和开发。

[0003] 目前广泛研究的典型的不含铅的压电材料是含有铌酸钾的压电材料。但是,合成含有钾的压电材料时,原料(例如,碳酸钾)粉末的吸湿性高,以致难以以预定的摩尔比精确地称量原料粉末。含有铌酸钾(KNbO_3)的压电材料具有潮解性,并且含有铌酸钾的压电陶瓷的压电性可能随时间经过而降低。此外,存在如下问题:由含有铌酸钾的压电材料无法容易地得到具有高的相对密度的陶瓷。

[0004] NPL 1 公开了由 $(1-x)(0.1\text{BaTiO}_3-0.9\text{NaNbO}_3)-x\text{LiNbO}_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.125$) 表示的材料。通过将 $0.1\text{BaTiO}_3-0.9\text{NaNbO}_3$ 制成与 LiNbO_3 的固溶体而使居里温度增加。 $x = 0.01$ 和 0.02 时居里温度分别为 526K (253°C) 和 531K (258°C)。但是,存在如下问题: LiNbO_3 的量为 1% 以上的情况下,无法得到高密度样品。还存在如下问题:如果 LiNbO_3 的量增加,自发极化的大小和压电常数 d_{31} 的大小都减小。

[0005] NPL 2 公开了以至多 0.3 摩尔%将 CuO 添加到 $0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BaTiO}_3$ 中时,烧结体的相对密度增加,孔隙减少,压电常数 (d_{33})、机电耦合系数 (k_p) 和机械品质因数 (Q_m) 增加,并且介电损耗正切 ($\tan \delta$) 减小。但是,存在如下问题:如果 CuO 的添加量为 0.4 摩尔%以上,由于产生杂质相,因此烧结体的相对密度、 d_{33} 、 k_p 和 Q_m 减小。

[0006] 引用列表

[0007] 非专利文献

[0008] NPL 1:F.Benabdallah 等,“Solid State Sciences”,第 14 卷,第 1333-1337 页 (2012)

[0009] NPL 2:K.Zhu 等,“Journal of the Chinese Ceramic Society”,第 38 卷,第 1031-1035 页 (2010)

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 根据现有技术中的技术, NaNbO_3 、 BaTiO_3 和 LiNbO_3 的固溶体具有如下问题:容易产生杂质相,密度低,并且压电常数和机械品质因数低。

[0012] 本发明提供压电材料,其不含铅和钾,具有高密度、高居里温度和高机械品质因

数,并且显示良好的压电性。而且,本发明提供使用上述压电材料的压电元件、层叠压电元件、层叠压电元件的制造方法、排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘装置、摄像装置和电子装置。

[0013] 问题的解决方案

[0014] 根据本发明方面的压电材料含有 0.04 摩尔% -2.00 摩尔%的 Cu,相对于 1 摩尔的由下述通式 (1) 表示的金属氧化物。

[0015] 通式 (1) $((\text{Na}_{1-z}\text{Li}_z)_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (式中, $0.70 \leq x \leq 0.99$, $0.75 \leq y \leq 0.99$, 和 $0 < z < 0.15$)

[0016] 根据本发明方面的压电元件包括第一电极、压电材料和第二电极,其中上述的压电材料是根据本发明方面的压电材料。

[0017] 由以下参照附图对例示实施方案的说明,本发明的进一步特征将变得清楚。

[0018] 本发明的有利效果

[0019] 根据本发明的方面,提供压电材料,其不含铅和钾,具有高相对密度、高居里温度和高机械品质因数,并且显示良好的压电性。根据本发明方面的压电材料不使用铅,因此对环境的负荷小。而且,不使用钾,因此显示优异的烧结性和耐湿性。

附图说明

[0020] 图 1 是表示根据本发明的实施方案的压电元件的构成的示意图。

[0021] 图 2A 和 2B 是表示根据本发明的实施方案的层叠压电元件的构成的截面示意图。

[0022] 图 3A 和 3B 是表示根据本发明的实施方案的排液头的构成的示意图。

[0023] 图 4 是表示根据本发明的实施方案的排液装置的示意图。

[0024] 图 5 是表示根据本发明的实施方案的排液装置的示意图。

[0025] 图 6A 和 6B 是表示根据本发明的实施方案的超声波马达的构成的示意图。

[0026] 图 7A 和 7B 是表示根据本发明的实施方案的光学装置的示意图。

[0027] 图 8 是表示根据本发明的实施方案的光学装置的示意图。

[0028] 图 9A 和 9B 是表示将振动装置应用于根据本发明的实施方案的除尘装置的情形的示意图。

[0029] 图 10A-10C 是表示根据本发明的实施方案的除尘装置中的压电元件的构成的示意图。

[0030] 图 11A 和 11B 是表示根据本发明的实施方案的除尘装置的振动原理的示意图。

[0031] 图 12 是表示根据本发明的实施方案的摄像装置的示意图。

[0032] 图 13 是表示根据本发明的实施方案的摄像装置的示意图。

[0033] 图 14 是表示根据本发明的实施方案的电子装置的示意图。

[0034] 图 15 表示根据本发明的实施方案的比较例 8 和实施例 21 中烧结体的极化 - 电场滞后回线。

具体实施方式

[0035] 以下对根据本发明的实施方案进行说明。

[0036] 根据本发明的方面,提供含有 NaNbO_3 、 BaTiO_3 和 LiNbO_3 作为主要成分的不含铅的

压电材料,其具有高密度、高居里温度和高机械品质因数,并且显示良好的压电性和绝缘性。利用作为介电体的特性,根据本发明方面的压电材料可用于各种用途,例如,电容器、存储器和传感器。

[0037] 根据本发明方面的压电材料含有 0.04 摩尔% -2.00 摩尔%的 Cu,相对于 1 摩尔的由下述通式 (1) 表示的金属氧化物。

[0038] 通式 (1) $((\text{Na}_{1-z}\text{Li}_z)_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (式中, $0.70 \leq x \leq 0.99$, $0.75 \leq y \leq 0.99$, 和 $0 < z < 0.15$)

[0039] 从绝缘性的观点出发,根据本发明方面的压电材料能够含有钙钛矿金属氧化物作为主相。上述组成式对应于由 ABO_3 表示的钙钛矿结构。但是,取决于特定元素的组合和合成条件,除了钙钛矿金属氧化物以外,可附带地产生由例如 $\text{Li}_4\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Ba}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$ 表示的钨青铜型金属氧化物。由于使压电材料的电阻率降低一个数量级以上,因此尽可能多地避免这样的杂质相。能够基于例如在 X-射线衍射中归因于钙钛矿金属氧化物的最大衍射强度是否大于或等于归因于杂质相的最大衍射强度的 100 倍来确定是否主相为钙钛矿金属氧化物。由于使绝缘性最大化,因此钙钛矿金属氧化物能够为单独的组成。

[0040] 本发明中,钙钛矿金属氧化物是指具有钙钛矿结构的金属氧化物,如“*Iwanami Rikagaku Jiten* (*Iwanami Dictionary of Physics and Chemistry*), 第 5 版 (*Iwanami Shoten, Publishers*, 1998 年 2 月 20 日发行) 中所述。通常,具有钙钛矿结构的金属氧化物由化学式 ABO_3 表示。钙钛矿金属氧化物中, A 和 B 元素各自为离子形式并且分别占据晶胞的称为 A 位点和 B 位点的特定位置。例如,立方晶胞中, A 元素位于立方体的顶点, B 元素位于体心。O 元素以氧的阴离子的形式占据立方体的面心位置。

[0041] 由上述通式 (1) 表示的金属氧化物中,位于 A 位点的金属元素是 Na、Li 和 Ba,位于 B 位点的金属元素为 Nb 和 Ti。但是, Na、Li 和 Ba 的一部分可位于 B 位点。同样地, Nb 和 Ti 的一部分可位于 A 位点。

[0042] 上述通式 (1) 中, B 位点处的元素与 O 元素的摩尔比为 1 : 3。但是,该元素量之比在某种程度上偏离的情形 (例如, 1.00 : 2.94 至 1.00 : 3.06) 甚至也包括在本发明的范围内,只要上述的金属氧化物具有钙钛矿结构作为主相。

[0043] 对根据本发明方面的压电材料的形式并无特别限制并且可以是陶瓷、粉末、单晶、膜、浆料等形式的任一种,尽管能够采用陶瓷。本说明书中,术语“陶瓷”是指含有金属氧化物作为基本成分并且是晶粒的聚集体的所谓的多晶。也包括烧结后加工的产物。

[0044] 通式 (1) 中,如果表示 A 位点处的 Na 和 Li 的丰度的 x 小于 0.7,相对于 Nb, Na 和 Li 不足,由此产生杂质相 (具有与 $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$ 等相似的 X-射线衍射图案的相)。含有大量杂质相的金属氧化物样品的电阻率为低的 10^7 - $10^8 \Omega \text{ cm}$ 并且极化处理困难。

[0045] 如果 x 大于 0.99, A 位点元素的摩尔数之和变得大于 1, 1 为 B 位点元素的摩尔数之和,并且使压电性降低。因此, x 在 $0.70 \leq x \leq 0.99$ 的范围内时,得到显示良好的绝缘性和压电性的压电材料。

[0046] 通式 (1) 中,如果表示 B 位点处的 Nb 的量的 y 小于 0.75,取决于 z 的值,居里温度可能变得低于室温。另一方面,如果 y 大于 0.99,使压电性降低。因此, y 在 $0.75 \leq y \leq 0.99$ 的范围内时,居里温度高于室温并且获得良好的压电性。

[0047] y 在 $0.75 \leq y \leq 0.89$ 的范围内时,居里温度通常在 90°C - 230°C 的范围内,并且极化处理容易。此外,能够获得良好的压电性。

[0048] 居里温度是指下述温度,在该温度或高于其的温度下压电材料的压电性消失。本说明书中,将在铁电相与顺电相之间的相变温度的附近介电常数变为局部最大值的温度规定为居里温度。同时,在低于居里温度的温度区域中,根据本发明方面的压电材料具有连续相变温度,在该温度下从四方铁电相到斜方铁电相的连续相变发生。在连续相变温度下,相对介电常数显示局部最大值或拐点,以致可如居里温度那样通过评价相对介电常数的温度依赖性来确定连续相变温度。例如,由 0.9NaNbO_3 - 0.1BaTiO_3 表示的固溶体中,随着温度增加,发生从斜方系到四方系、再到立方系的相变。

[0049] 在连续相变温度的附近,压电性能变为局部最大值。因此,在器件的驱动温度范围(例如, -30°C 至 60°C) 中需要独立于温度的恒定的压电性能的情况下,希望在该驱动温度范围内不发生连续相变。另一方面,认为不是压电性能独立于温度而是在某特定温度下压电性能的提高重要的情况下,可将连续相变设定在器件的驱动温度范围内。由于高通用性,因此具有可根据器件的说明书调节的连续相变温度的材料优异。

[0050] 根据本发明方面的压电材料中,通过用 Li 将小于 15% 的 Na 置换,使居里温度增加。通式 (1) 中,如果表示 Na 位点处的 Li 的丰度的 z 为 15% 以上,使压电性降低。同时,根据本发明方面的压电材料含有 Li 和 Cu 两者,因此相对密度优异,由于能够减少位点缺陷,因此与只含有 Li 和 Cu 中的一种的金属氧化物相比,电阻率、机电耦合系数、机械品质因数和压电常数优异。

[0051] 根据本发明方面的压电材料含有 0.04 摩尔% - 2 摩尔% 的 Cu,相对于 1 摩尔的由上述通式 (1) 表示的金属氧化物。根据本发明方面的压电材料的 Cu 含量在 0.04 摩尔% - 2 摩尔% 的范围内的情况下,使电阻率、机电耦合系数、机械品质因数、杨氏模量和相对密度增加,并且使烧结温度降低。

[0052] 烧结温度是指得到具有 90% 以上的相对密度的烧结体所需的最低烧成温度。在许多情况下,将烧结温度设定在比煅烧温度高 200°C 的温度。

[0053] 根据本发明方面的压电材料中,用作给体的 Cu 占据一部分 Na 或 Li 位点(以下称为 Na/Li 位点),以致使自发极化的钉扎(pinning)减小。将相同的 A 位点中的 Ba 位点占据的情况下,认为无法获得效果,因为 Cu 和 Ba 同为二价。

[0054] 铜并不只占据 Na/Li 位点。如果假设 Cu 继续只占据 Na/Li 位点,超过一定量时,由于 Cu 为给体,因此电阻率可能减小。但是,根据本发明方面的压电材料中,Cu 占据 Na/Li 位点直至达到最佳值,然后, Cu 在晶界处出现。结果,获得了作为给体的 Cu 占据 Na/Li 位点的一部分的效果和 CuO 或含有 Cu 的氧化物在晶界处出现的效果这两者。

[0055] Cu 占据 Na/Li 位点的情况下,可预期下述效果中的至少一个。

[0056] (1) 电阻率增加

[0057] (2) 在非共振过程中和共振过程中阻抗的相位差增加

[0058] (3) 通过极化 - 电场滞后曲线测定评价的剩余极化值增加或者矫顽电场减小

[0059] (4) 机电耦合系数增加

[0060] (5) 机械品质因数减小

[0061] (6) 杨氏模量减小

[0062] (7) 介电损耗正切 ($\tan \delta$) 减小

[0063] Cu 存在于晶界处的情况下,可预期下述效果中的至少一个。

[0064] (1) 密度增加

[0065] (2) 晶粒之间的孔隙减少

[0066] (3) 杨氏模量增加

[0067] (4) 机械品质因数增加

[0068] 根据 Cu 存在的位置,这些效果以叠加的方式出现。

[0069] 添加的 Cu 的一部分可部分地占据 B 位点 (Nb 和 Ti 位点)。但是, Cu 能够主要存在于 A 位点或晶界处。作为受体的 Cu 部分地占据 B 位点的情况下,在晶胞中产生氧缺陷以保持电荷平衡。B 位点处的铜和氧缺陷形成缺陷偶极并且在压电陶瓷中产生内部电场。在极化处理前进行其中产生内部电场的样品的极化 - 电场滞后回线测定时,由于自发极化与内部电场之间的相互作用,观察到螺旋桨型双滞后回线,如对于反铁电体所观察到那样。即,宏观剩余极化值变得显著地小。难以将这样的材料用于要求具有用于存储和读取信息的大剩余极化值的铁电存储器。对其中产生内部电场的样品进行极化处理时,使内部电场的方向沿一个方向取向。结果,进行已进行了极化处理的样品的极化 - 电场滞后回线测定时,使滞后曲线在 x 轴 (电场轴) 方向上迁移。如果大量受体元素占据 B 位点并且迁移量变得大于矫顽电场,则非电场状态下的极化状态变为一个,由此不能作为铁电存储器利用。因此,尽管 Cu 能够主要存在于 A 位点、晶界或者这两者,但 Cu 的一部分可部分地占据 B 位点。

[0070] 可用电子显微镜观察 Cu 存在的位置或者可基于上述效果来估计 Cu 存在的位置。也可基于下述测定来辨别存在的位置。

[0071] Cu 占据 Na/Li 位点的情况下, Cu 离子小于 Na 离子和 Li 离子,以致晶胞的体积减小。Cu 占据 B 位点的情况下, Cu 离子大于 Nb 离子和 Ti 离子,以致晶胞的体积增大。可通过 X- 射线衍射来评价晶胞的体积。例如, Cu 接连占据 A 位点和 B 位点的情况下,晶格体积一度减小,然后增大。

[0072] 也可通过能量分散型 X- 射线光谱法、波长分散型 X- 射线光谱法、Raman 散射和透射电子显微镜来评价样品中 Cu 的分布和晶体中占据位点。

[0073] 如果含有大于 2 摩尔%的 Cu, 相对于 1 摩尔的上述金属氧化物,可能产生杂质相并且可能使压电性降低。如果 Cu 小于 0.04 摩尔%, 相对于 1 摩尔的上述金属氧化物, Cu 占据 Na/Li 位点或者沉积在晶界的含 Cu 氧化物的量可能不足,无法获得 Cu 的添加效果。

[0074] 上述通式 (1) 中,根据本发明方面的压电材料能够满足 $x < y$ 。如果 Ba 相对于 Ti 不足,不利地促进不规则晶粒生长。同时,认为如果 Ba 位点被 Cu 占据,由于两者具有相同的价数,因此无法获得上述的效果。如果 x 小于 y , 作为给体的 Cu 进入到晶格中并且容易地发挥本发明的效果。因此, x 能够小于 y 。能够以 x 变得小于 y 的方式调节起始原料的组成。如果 x 大于或等于 y , 使样品的绝缘性显著地降低。

[0075] 为了有助于根据本发明方面的压电材料的制备或者调节根据本发明方面的压电材料的性能,可用二价金属元素例如 Sr 或 Ca 置换 Ba 的一部分。同样地,在不超过 20 摩尔%的范围内,可用五价金属元素例如 Ta 或 V 置换 Nb 的一部分。通过用 V 置换 Nb 的一部分,从而使压电材料的烧成温度降低。通过用 Ta 置换 Nb 的一部分,从而使压电材料的连续相变温度降低。同样地,在不超过 20 摩尔%的范围内,可用四价金属元素例如 Sn 或 Zr 置

换 Ti 的一部分。通过用 Sn 置换 Ti 的一部分,从而使压电材料的连续相变温度降低。通过用 Zr 置换 Ti 的一部分,从而使压电材料的压电常数增大。同时,可添加大于 0 摩尔%且 5 摩尔%以下的 Ni,相对于 1 摩尔%的根据本发明方面的压电材料。Ni 的添加可使压电材料的压电常数和电阻率增大并且使烧成温度降低。

[0076] 根据本发明方面的压电材料为烧结体的形状的情况下,必须在烧成前制备压实体(compact)。上述的压实体是通过将原料粉末成型而制备的固体材料。原料粉末能够具有较高的纯度。成型方法的实例可包括单轴加压加工、冷静水压加工、温静水压加工、浇铸和挤出。压实体的制备中,能够使用造粒的粉末。通过使用造粒的粉末,压实体的烧结具有下述优点:烧结体的晶粒的大小的分布容易变得均匀。

[0077] 对将压电材料的原料粉末造粒的方法并无特别限制。从确保造粒的粉末的均匀颗粒直径的观点出发,最适合的造粒法是喷雾干燥法。

[0078] 造粒中可使用的粘结剂的实例包括聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和丙烯酸系树脂。粘结剂的添加量优选为 1 重量份-10 重量份,相对于上述的压电材料的原料粉末,从增加压实体密度的观点出发,更优选为 2 重量份-5 重量份。

[0079] 对烧结上述压实体的方法并无特别限制。

[0080] 烧结方法的实例包括使用电炉的烧结、使用气炉的烧结、欧姆加热法、微波烧结法、毫米波烧结法和热等静压(HIP)。使用电炉或气炉的烧结可以是连续型或间歇型。

[0081] 对上述烧结方法中的烧结温度并无特别限制,但能够使各个化合物反应并且晶体生长充分地发生的温度。从将颗粒直径规定在 $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 的范围内的观点出发,烧结温度优选为 $1,050^{\circ}\text{C}$ - $1,300^{\circ}\text{C}$,更优选为 $1,100^{\circ}\text{C}$ - $1,200^{\circ}\text{C}$ 。在上述温度范围内烧结的压电材料显示良好的压电性能。为了以高度的再现性使已通过烧结处理制备的压电材料的特性稳定,烧结处理能够进行 2 小时-48 小时,同时在上述范围内将烧结温度规定为恒定。可采用两步烧结法或其他烧结法,尽管考虑生产率能够采用其中没有剧烈的温度变化的方法。

[0082] 将通过烧结处理得到的压电材料研磨,然后,能够在高于或等于居里温度的温度下进行热处理。在进行了机械研磨的压电材料的内部产生残留应力。但是,通过居里温度以上的热处理,使残留应力松弛并且进一步改善压电材料的压电特性。对热处理时间并无特别限制并且优选为 1 小时以上。

[0083] 根据本发明方面的压电材料的晶粒大小大于 $100\ \mu\text{m}$ 的情况下,切割和研磨中强度可能低。同时,如果晶粒大小小于 $0.3\ \mu\text{m}$,使压电性降低。因此,晶粒大小范围优选为 $0.3\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$,基于平均晶粒大小,更优选为 $3\ \mu\text{m}$ - $30\ \mu\text{m}$ 。

[0084] 本发明方面中的术语“晶粒大小”是指在显微镜观察法中通常称为的“投影面积当量圆直径”并且是指具有与晶粒的投影面积相同的面积的真圆的直径。本发明的方面中,对测定晶粒大小的方法并无特别限制。例如,可通过对用偏光显微镜或扫描电子显微镜拍摄压电材料的表面而得到的照片进行图像处理来确定晶粒大小。取决于目标的晶粒大小,最佳的放大倍数不同,因此可将光学显微镜和电子显微镜切换。可由研磨表面或横截面的图像而不是材料的表面的图像确定当量圆直径。

[0085] 根据本发明方面的压电材料用作基材上设置的膜的情况下,希望上述压电材料的厚度为 200nm - $10\ \mu\text{m}$,更优选为 300nm - $3\ \mu\text{m}$ 。这是因为,通过将压电材料的膜厚度规定为 200nm - $10\ \mu\text{m}$,从而获得对于压电元件足够的机电转换功能。

[0086] 对形成上述膜的方法并无特别限制。实例包括化学溶液沉积法(CSD法)、溶胶-凝胶法、金属有机化学气相沉积法(MOCVD法)、溅射法、脉冲激光沉积法(PLD法)、水热合成法和气溶胶沉积法(AD法)。这些中,能够尤其采用化学溶液沉积法或溅射法作为层叠方法。化学溶液沉积法或溅射法可容易地实现大的膜形成面积。用于根据本发明方面的压电材料的基材能够为沿(001)面或(110)面切割和研磨的单晶基材。使用沿特定的晶面切割和研磨的单晶基材的情况下,使在基材表面上设置的压电材料膜强烈地在相同的方向上取向。

[0087] 接下来,对使用根据本发明方面的压电材料的压电元件进行说明。

[0088] 图1是表示根据本发明的实施方案的压电元件的构成的示意图。根据本发明方面的压电元件是至少包括第一电极1、压电材料部2和第二电极3的压电元件,其中构成上述压电材料部2的压电材料是根据本发明方面的压电材料。

[0089] 可通过制成至少包括第一电极和第二电极的压电元件来评价根据本发明方面的压电材料的压电特性。上述的第一电极和第二电极由具有约5nm-2,000nm的厚度的导电层形成。对于其材料并无特别限制并且可以是通常用于压电元件的材料。实例可包括金属,例如Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag和Cu,以及其化合物。

[0090] 上述的第一电极和第二电极可由其一种制成或者通过将其至少两种层叠而制成。第一电极和第二电极可由彼此不同的材料制成。

[0091] 对制造上述第一电极和第二电极的方法并无特别限制,可将金属糊的烘焙用于形成,并且可将溅射法、蒸镀法等用于形成。可在图案化为预定的形状后使用第一电极和第二电极。

[0092] 上述的压电元件中,能够使极化轴在给定的方向上取向。在给定方向上极化轴的取向使上述压电元件的压电常数增大。

[0093] 对使上述压电元件极化的方法并无特别限制。可在空气中或在油中进行极化处理。极化温度优选为60℃-160℃,尽管最佳条件取决于构成元件的压电材料的组成而稍有不同。为进行极化处理而施加的电场能够大于或等于材料的矫顽场,具体地,为1-5kV/mm。

[0094] 由基于Japanese Electronics and Information Technology Industries Association Standards(JEITA EM-4501),使用可商购的阻抗分析仪而得到的共振频率和反共振的测定结果,可通过计算确定压电常数和机械品质因数。以下将该方法称为共振-反共振法。

[0095] 接下来,对使用根据本发明方面的压电材料的层叠压电元件进行说明。

[0096] 层叠压电元件是其中将压电材料层和包括内部电极的电极交替地层叠的层叠压电元件,其中上述压电材料层由根据本发明方面的压电材料制成。

[0097] 图2A和2B是表示根据本发明的实施方案的层叠压电元件的构成的截面示意图。根据本发明的实施方案的层叠压电元件是由压电材料层54和包括内部电极55的电极形成的层叠压电元件,其中将压电材料层和层状电极交替地层叠,其中上述压电材料层54由上述压电材料制成。除了内部电极55以外,电极可包括外部电极,例如,第一电极51和第二电极53。

[0098] 图2A表示根据本发明方面的层叠压电元件的构成,其中将两层压电材料层54和一层内部电极55交替地层叠并且将该层叠结构保持在第一电极51和第二电极53之间。但

是,如图 2B 中所示,可增加压电材料层和内部电极的数目,并且层的数目并无限制。图 2B 中所示的层叠压电元件具有下述构成,其中将九层压电材料层 504 和八层内部电极 505 交替地层叠并且将该层叠结构保持在第一电极 501 和第二电极 503 之间,并且包括外部电极 506a 和外部电极 506b 以使交替设置的内部电极短路。

[0099] 内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 的尺寸和形状未必与压电材料层 54 和 504 相同,并且可分成多个电极。

[0100] 内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 由具有约 5nm-2,000nm 的厚度的导电层形成。对其材料并无特别限制并且可以是通常用于压电元件的材料。实例可包括金属例如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu、及其化合物。内部电极 55 和 505 以及外部电极 506a 和 506b 可由其一种、至少两种的混合物或合金制成,或者可通过将其至少两种层叠而制成。多个电极可由彼此不同的材料制成。从电极材料便宜的观点出发,内部电极 55 和 505 能够含有 Ni 和 Cu 中的至少一种。将 Ni 和 Cu 中的至少一种用于内部电极 55 和 505 的情况下,能够在还原性气氛中将根据本发明方面的层叠压电元件烧成。

[0101] 根据本发明方面的层叠压电元件中,内部电极能够含有 Ag 和 Pd 并且含有的 Ag 的重量 (M1) 与含有的 Pd 的重量 (M2) 的重量比 $M1/M2$ 能够满足 $1.5 \leq M1/M2 \leq 9.0$,更优选地 $2.3 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 。上述重量比 $M1/M2$ 小于 1.5 是不希望的,原因在于内部电极的烧结温度增加。另一方面,上述重量比 $M1/M2$ 大于 9.0 是不希望的,原因在于内部电极变为岛状并且变得面内不均匀。

[0102] 如图 2B 中所示,为了使驱动电压的相位均等,可使包括内部电极 505 的多个电极相互地短路。实例包括其中使内部电极 505、第一电极 501 和第二电极 503 交替地短路的构成。对电极之间短路的形式并无限制。可将用于短路的配线或电极设置在层叠压电元件的侧表面上。或者,可通过设置穿过压电材料层 504 的通孔并且在其内部设置导电性材料来使电极相互短路。

[0103] 接下来,对使用根据本发明方面的压电材料的层叠压电元件的制造方法进行说明。

[0104] 根据本发明方面的层叠压电元件的制造方法包括:将至少含有 Na、Ba、Li、Nb、Ti 和 Cu 的金属化合物粉末分散而制备浆料的步骤 (A);由上述浆料制备压实体的步骤 (B);在上述压实体上形成电极的步骤 (C);和将通过使含有上述金属化合物的压实体和电极交替地层叠而形成的压实体烧结从而得到层叠压电元件的步骤 (D),其中上述步骤 (D) 中的烧结温度为 1,200°C 以下。上述金属氧化物粉末可含有铜。本说明书中的粉末是指固体颗粒的集合。该集合可以是同时含有 Ba、Na、Li、Ti、Nb 和 Cu 的颗粒的集合或者多种含有它们各自元素的颗粒的集合。

[0105] 上述步骤 (A) 中金属化合物粉末的实例可包括 Ba 化合物、Na 化合物、Li 化合物、Ti 化合物、Nb 化合物和 Cu 化合物。

[0106] 可使用的 Na 化合物的实例包括碳酸钠和铈酸钠。

[0107] 可使用的 Ba 化合物的实例包括 Ba 的氧化物、碳酸盐、草酸盐、醋酸盐、硝酸盐、钛酸盐等。

[0108] 可使用的 Li 化合物的实例包括碳酸锂和铈酸锂。

[0109] 可使用的 Ti 化合物的实例包括氧化钛和钛酸钡。

[0110] 可使用的 Nb 化合物的实例包括氧化铌和铌酸钠。Cu 化合物的实例包括氧化铜 (I)、氧化铜 (II)、碳酸铜、醋酸铜 (II) 和草酸铜。

[0111] 示出上述步骤 (A) 中形成浆料的方法的实例。以上述金属化合物粉末的 1.6-1.7 倍的重量添加溶剂, 并且进行混合。关于溶剂, 例如, 可使用甲苯、乙醇、甲苯和乙醇的混合溶剂、醋酸正丁酯和水。在球磨机中进行混合 24 小时后, 添加粘结剂和增塑剂。粘结剂的实例包括聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和丙烯酸系树脂。将 PVB 用作粘结剂的情况下, 以溶剂与 PVB 的重量比变为例如 88 : 12 的方式进行称重。增塑剂的实例包括癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯。将邻苯二甲酸二丁酯用作增塑剂的情况下, 称量与粘结剂相等的重量。然后, 进行一夜在球磨机中的混合。调节溶剂和粘结剂的量以致该浆料的粘度变为 300-500mPa · s。

[0112] 上述步骤 (B) 中的压实体是指上述金属化合物粉末、粘结剂和增塑剂的片状混合物。关于上述步骤 (B) 中得到压实体的方法, 例如, 可提及片材成形。例如, 可将刮刀法用于片材成形。刮刀法是如下方法, 其中通过使用刮刀将上述浆料施涂于基材并且进行干燥以形成片状压实体。作为上述基材, 例如, 可使用 PET 膜。希望对 PET 膜的设置有浆料的表面进行氟涂布, 原因在于容易将压实体剥离。干燥可以是空气干燥或热风干燥。对上述压实体的厚度并无特别限制并且可根据层叠压电元件的厚度来调节。可通过例如增加浆料的粘度来增加压实体的厚度。

[0113] 对上述步骤 (C) 中电极, 即内部电极 505 以及外部电极 506a 和 506b 的制造方法并无限制。电极可通过将金属糊烘焙而形成, 或者可采用溅射法、蒸镀法、印刷法等形成。为了减小驱动电压, 可减小压电材料层 504 的层厚度和间距。此时, 选择下述方法: 形成包括内部电极 505 和压电材料层 504 的前体的层叠体, 然后将上述层叠体同时烧成。这种情况下, 要求由于烧结压电材料层 504 所必需的温度, 用于内部电极的材料不引起形状变化和导电性劣化。与 Pt 相比具有低熔点且价格便宜的金属例如 Ag、Pd、Au、Cu 和 Ni、或其合金可用于内部电极 505 和外部电极 506a 和 506b。但是, 可在将上述层叠体烧成后设置外部电极 506a 和 506b。这种情况下, 除了 Ag、Pd、Cu 和 Ni 以外, 可使用 Al 和碳系电极材料。

[0114] 关于形成上述电极的方法, 优选丝网印刷法。丝网印刷法是指从压实体上放置的丝网印刷板上方通过使用抹刀将金属糊施涂于在基材上设置的压实体的方法。上述丝网印刷板的至少一部分设置有筛孔。因此, 将设置有上述筛孔的部分的金属糊施涂于压实体。希望上述丝网印刷板中的筛孔设置有图案。通过使用金属糊将上述图案转印到上述压实体, 由此在上述压实体上将电极图案化。

[0115] 在上述步骤 (C) 中形成电极后, 进行从基材的剥离, 然后, 将至少一个上述压实体层叠并且接合。接合方法的实例包括单轴压力加工、冷静水压加工和温静水压加工。由于各向同性地、均匀地施加压力, 因此优选温静水压加工。由于更有利地进行接合, 优选在接合过程中将压实体加热到粘结剂的玻璃化转变温度附近。可将多个上述的压实体层叠并且接合直至达到预定的厚度。例如, 将 10-100 层的上述压实体层叠, 然后, 通过在 50℃ -80℃ 下在层叠方向上施加 10-60MPa 的压力 10 秒 -10 分钟, 从而进行热压缩接合, 以致将上述压实体层合。同时, 可通过在电极上标注对位标记, 从而将多个压实体精确地对位并层叠。当然, 也可通过在压实体中设置用于定位的通孔, 从而精确地进行层叠。

[0116] 上述步骤 (D) 中, 由于可使用与 Pt 相比具有低熔点和价格低的金属例如 Ag、Pd、

Au、Cu 和 Ni、或者其合金,因此烧结温度优选为 1,200℃ 以下。将 Ni 或 Cu 用于电极的情况下,能够在还原性气氛中进行步骤 (D) 中的烧结。

[0117] 根据本发明方面的层叠压电元件的制造方法中,上述浆料能够含有钙钛矿金属氧化物,该钙钛矿金属氧化物至少含有 Ba、Na、Li、Ti、Nb 和 Cu。上述钙钛矿金属氧化物的实例包括铈酸钠和钛酸钡。上述浆料可含有 Cu,这种情况下,可使用氧化铜 (I) 或氧化铜 (II)。

[0118] 由于在烧结过程中有助于晶粒生长并且烧结体的密度增加,因此上述浆料能够含有氧化铜。

[0119] 排液头

[0120] 根据本发明方面的排液头至少包括:设置有振动部的液室,在该振动部中引入上述压电元件或上述层叠压电元件;和与上述液室连通的排出孔。对由根据本发明方面的排液头排出的液体并无特别限制,只要该液体为流体。可排出水性液体和非水性液体,例如水、墨和燃料。

[0121] 图 3A 和 3B 是表示根据本发明的实施方案的排液头的构成的示意图。如图 3A 和 3B 中所示,根据本发明方面的排液头是包括根据本发明方面的压电元件 101 的排液头。压电元件 101 是至少包括第一电极 1011、压电材料 1012 和第二电极 1013 的压电元件。如图 3B 中所示,根据需要将压电材料 1012 图案化。图 3B 是排液头的示意图。该排液头包括排出孔 105、独立液室 102、将该独立液室 102 与排出孔 105 连接的连通孔 106、液室隔壁 104、共同液室 107、膜片 103 和压电元件 101。图中,压电元件 101 为矩形,尽管形状可以是矩形以外的椭圆形、圆形、平行四边形等。通常,压电材料 1012 呈现沿循独立液室 102 的形状的形状。

[0122] 参照图 3A 对根据本发明方面的排液头中包括的压电元件 101 的附近进行详细说明。图 3A 是图 3B 中所示的压电元件的宽度方向上的截面图。图中压电元件 101 的横截面形状为矩形,尽管可以是梯形或倒梯形。

[0123] 图中,将第一电极 1011 用作下部电极并且将第二电极 1013 用作上部电极。但是,第一电极 1011 和第二电极 1013 的配置并不限于此。例如,第一电极 1011 可用作下部电极或用作上部电极。同样地,第二电极 1013 可用作上部电极或用作下部电极。同时,在膜片 103 与下部电极之间可存在缓冲层 108。在这方面,这些名称取决于制造器件的方法而变化并且在任何情况下,获得根据本发明方面的效果。上述排液头中,由于压电材料 1012 的膨胀和收缩,使膜片 103 竖直地波动并且将压力施加于独立液室 102 中的液体。结果,将该液体从排出孔 105 排出。根据本发明方面的排液头可用于打印机用途或者电子器件的制备。膜片 103 的厚度为 1.0 μm –15 μm ,优选为 1.5 μm –8 μm 。对膜片的材料没有限制,但能够为 Si。该膜片的 Si 可用硼或磷掺杂。该膜片上的缓冲层和电极可作为该膜片的一部分。缓冲层 108 的厚度为 5nm–300nm,优选为 10nm–200nm。基于当量圆直径,排出口 105 的大小为 5 μm –40 μm 。排出口 105 的形状可以是圆形或星形、正方形、或三角形。

[0124] 排液装置

[0125] 接下来,对根据本发明方面的排液装置进行说明。根据本发明方面的排液装置包括记录介质传送部和上述的排液头。

[0126] 根据本发明方面的排液装置的实例可包括图 4 和图 5 中所示的喷墨记录装置。图 5 表示将图 4 中所示的排液装置(喷墨记录装置)881 的外壳 882–885 和 887 已脱去的状

态。喷墨记录装置 881 包括用于将作为记录介质的记录纸自动供给到装置主体 896 的自动给送部 897。此外,包括:用于将从自动给送部 897 供给的记录纸导向预定的记录位置并且从该记录位置导向排出口 898 的传送部 899;在传送到该记录位置的记录纸上进行记录的记录部 891;和对于记录部 891 进行回复处理的回复部 890。记录部 891 设置有托架 892,托架 892 贮存根据本发明方面的排液头并且在轨道上往复地移动。

[0127] 这样的喷墨记录装置中,基于从计算机发送的电信号,使托架 892 在轨道上移动并且将驱动电压施加于夹持压电材料的电极时,该压电材料经历移位。经由图 3B 中所示的膜片 103 利用压电材料的移位对独立液室 102 加压,并且将墨从排出孔 105 排出,以致进行打印。根据本发明方面的排液装置中,以高速度均匀地排液并且能够减小装置的尺寸。

[0128] 上述实例中,作为实例示出打印机。但是,除了打印装置,例如,传真机、多功能机、复印机等喷墨记录装置以外,根据本发明方面的排液装置可用作工业排液装置和在物体上绘图的装置。

[0129] 超声波马达

[0130] 根据本发明方面的超声波马达至少包括:其中引入上述压电元件或上述层叠压电元件的振动部件;和与上述振动部件接触的可移动部件。图 6A 和 6B 是表示根据本发明的实施方案的超声波马达的构成的示意图。图 6A 表示超声波马达,其中根据本发明方面的压电元件由单板形成。超声波马达包括振子 201、利用起因于加压弹簧(在图中未示出)的加压力与振子 201 的滑动表面接触的转子 202、和与转子 202 一体地设置的输出轴 203。上述振子 201 由金属弹性环 2011、根据本发明方面的压电元件 2012 和用于将压电元件 2012 与弹性环 2011 接合的有机粘合剂 2013(环氧系、氰基丙烯酸酯系等)组成。根据本发明方面的压电元件 2012 由夹持在第一电极和第二电极(在图中没有示出)的压电材料组成。将相位相差 $\pi/2$ 的两相交流电压施加于根据本发明方面的压电元件时,在振子 201 中产生弯曲行波,并且振子 201 的滑动表面上的各个点进行椭圆运动。如果转子 202 与振子 201 的滑动表面压接,则转子 202 受到来自振子 201 的摩擦力并且使其在与该弯曲行波相反的方向上旋转。将要驱动的部件(图中未示出)与输出轴 203 连接并且通过转子 202 的转矩将其驱动。将电压施加于压电材料时,由于横向压电效应而使压电材料膨胀或收缩。将弹性体例如金属与该压电元件连接的情况下,由于压电材料的膨胀或收缩而使该弹性体弯曲。这里所述的类型的超声波马达利用该原理。接下来,图 6B 表示包括具有层叠结构的压电元件的超声波马达的实例。振子 204 由夹持在管式金属弹性体 2041 之间的层叠压电元件 2042 组成。层叠压电元件 2042 是由多个层叠的压电材料(在图中未示出)形成的元件并且包括层叠的压电材料的外表面上的第一电极和第二电极和层叠的压电材料的内表面上的内部电极。用螺栓将金属弹性体 2041 固定,将压电元件 2042 夹持固定并且用作振子 204。通过将具有不同相位的交流电压施加于压电元件 2042,振子 204 产生两个彼此正交的振动。将这两个振动合成并且形成圆形振动以驱动振子 204 的端部。在振子 204 的上部设置收缩圆周槽,由此用于驱动的振动的移位增大。通过用于加压的弹簧 206 使转子 205 与振子 204 压接以得到用于驱动的摩擦力。用轴承可旋转地支撑转子 205。

[0131] 光学装置

[0132] 接下来,对根据本发明方面的光学装置进行说明。根据本发明方面的光学装置在驱动部中包括上述超声波马达。

[0133] 图 7A 和 7B 是能够为根据本发明的实施方案的摄像装置的实例的单镜头反射式照相机的可互换透镜镜筒的主要截面图。图 8 是能够为根据本发明的实施方案的摄像装置的实例的单镜头反射式照相机的可互换透镜镜筒的分解透视图。将固定镜筒 712、直线导向镜筒 713 和前组镜筒 714 固定于照相机的安装拆卸底座 711。它们是可互换透镜镜筒的固定部件。

[0134] 直线导向镜筒 713 中设置有助于聚焦透镜 702 的光轴方向上的直线导向槽 713a。用轴螺钉 718 将在半径方向上向外突出的凸轮辊 717a 和 717b 固定于保持聚焦透镜 702 的后组镜筒 716, 并且该凸轮辊 717a 嵌入该直线导向槽 713a。

[0135] 凸轮环 715 可旋转地嵌入直线导向镜筒 713 的内圆周。通过将固定于凸轮环 715 的辊 719 嵌入直线导向镜筒 713 的圆周槽 713b, 在光轴方向上限制直线导向镜筒 713 与凸轮环 715 的相对位移。凸轮环 715 设置有助于聚焦透镜 702 的凸轮槽 715a, 并且上述凸轮辊 717b 一起嵌入凸轮槽 715a。

[0136] 将旋转传动环 720 设置在固定镜筒 712 的外圆周侧并且用滚珠轴承座圈 727 保持以相对于固定镜筒 712 在固定的位置能够旋转。旋转传动环 720 在从旋转传动环 720 径向延伸的轴 720f 上可旋转地保持辊轴承 722。辊轴承 722 的大直径部 722a 与手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 接触。辊轴承 722 的小直径部 722b 与连接部件 729 接触。以相等的间隔将六个辊轴承 722 设置在旋转传动环 720 的外圆周上并且每个辊轴承经构成以具有上述关系。

[0137] 将低摩擦片 (垫圈部件) 733 设置在手动聚焦环 724 的内直径部中并且将该低摩擦片保持在固定镜筒 712 的底座侧端面 712a 与手动聚焦环 724 的前侧端面 724a 之间。将低摩擦片 733 的外直径表面规定为环状并且直径嵌入手动聚焦环 724 的内直径 724c。而且, 固定镜筒 712 的外直径部 712b 直径嵌入手动聚焦环 724 的内直径 724c。低摩擦片 733 在使具有相对于固定镜筒 712 围绕光轴使手动聚焦环 724 旋转的构成的旋转环机构中的摩擦减小方面起作用。

[0138] 由波形垫圈 726 的将超声波马达 725 向透镜的前方挤压的力施加加压力, 辊轴承 722 的大直径部 722a 与手动聚焦环的底座侧端面 724a 接触。同样地, 由波形垫圈 726 的将超声波马达 725 向透镜的前方挤压的力施加适当的加压力, 辊轴承 722 的小直径部 722b 与连接部 729 接触。利用与固定镜筒 712 卡口连接的状态的垫圈 732, 限制波形垫圈 726 的底座方向的移动, 并且将由波形垫圈 726 产生的弹簧力 (激励力) 传送到超声波马达 725, 进而到辊轴承 722, 以用作手动聚焦环 724 的挤压固定镜筒 712 的底座侧端面 712a 的力。即, 在下述状态下组装手动聚焦环 724: 在其间存在低摩擦片 733 下压靠固定镜筒 712 的底座侧端面 712a。

[0139] 因此, 通过控制部 (图中未示出) 驱动超声波马达 725 以相对于固定镜筒 712 旋转时, 由于连接部件 729 与辊轴承 722 的小直径部 722b 摩擦接触, 因此辊轴承 722 围绕轴 720f 的中心旋转。使辊轴承 722 围绕轴 720f 旋转时, 结果, 使旋转传动环 720 围绕光轴旋转 (自动聚焦动作)。

[0140] 同时, 从手动操作输入部 (图中未示出) 将围绕光轴的转矩施加于手动聚焦环 724 时, 由于手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 与辊轴承 722 的大直径部 722a 压接, 因此利用摩擦力, 使辊轴承 722 围绕轴 720f 旋转。使辊轴承 722 的大直径部 722a 围绕轴 720f 旋转

时,使旋转传动环 720 围绕光轴旋转。此时,由于转子 725c 和定子 725b 的摩擦保持力,没有使超声波马达 725 旋转(手动聚焦动作)。

[0141] 在彼此相对的位置,将两个聚焦键 728 安装于旋转传动环 720。聚焦键 728 嵌入在凸轮环 715 的端部设置的缺口部 715b 中。因此,进行自动聚焦动作或手动聚焦动作并且使旋转传动环 720 围绕光轴旋转时,通过聚焦键 728 将其转矩传送到凸轮环 715。使凸轮环围绕光轴旋转时,通过凸轮辊 717a 和直线导向槽 713a 限制其旋转的后组镜筒 716,利用凸轮辊 717b 沿凸轮环 715 的凸轮槽 715a 前后移动。因此,驱动聚焦透镜 702 并且进行聚焦动作。

[0142] 在此,作为根据本发明方面的光学装置,已对单镜头反射式照相机的可互换透镜镜筒进行了说明。但是,能够应用于在驱动部中包括超声波马达的光学装置,例如小型照相机、电子照相机和具有照相机的个人数字助理,无论照相机的类型如何。

[0143] 振动装置和除尘装置

[0144] 用于颗粒、粉末和液滴的输送、除去等的振动装置已广泛地用于电子装置。

[0145] 作为根据本发明方面的振动装置的实例,以下对使用根据本发明方面的压电元件的除尘装置进行说明。

[0146] 根据本发明方面的除尘装置包括其中引入了上述压电元件或上述层叠压电元件的振动部件。

[0147] 图 9A 和 9B 是表示根据本发明的实施方案的除尘装置的示意图。除尘装置 310 由平板状的压电元件 330 和膜片 320 形成。压电元件 330 可以是根据本发明方面的层叠压电元件。对膜片 320 的材料并无限制。将除尘装置 310 用于光学器件的情况下,可将透光性材料或光反射性材料用作膜片 320。

[0148] 图 10A-10C 为表示图 9A 和 9B 中所示的压电元件 330 的构成的示意图。图 10A 和 10C 表示压电元件 330 的表面和背面的构成,和图 10B 表示侧表面的构成。如图 9A 中所示,压电元件 330 由压电材料 331、第一电极 332 和第二电极 333 组成,并且将第一电极 332 和第二电极 333 相对地设置在压电材料 331 的片材表面上。如图 9A 和 9B 所示,压电元件 330 可以是根据本发明方面的层叠压电元件。这种情况下,压电材料 331 具有压电材料层和内部电极的交替结构,并且通过交替地使内部电极与第一电极 332 或第二电极 333 短路来给予基于压电材料层具有不同相位的驱动波形。图 10C 中,将压电元件 330 的图中观察到并且设置有第一电极 332 的表面规定为第一电极表面 336。图 10A 中,将压电元件 330 的图中观察到并且设置有第二电极 333 的表面规定为第二电极表面 337。

[0149] 在此,本发明方面中的电极表面是指压电元件的其上设置电极的表面。例如,如图 10A-10C 中所示,第一电极 332 可翻越到第二电极表面 337。

[0150] 关于压电元件 330 和膜片 320,如图 9A 和 9B 中所示,压电元件 330 的第一电极表面 336 粘附于膜片 320 的片材表面。由于压电元件 330 的驱动而在压电元件 330 与膜片 320 之间产生应力,并且在膜片中产生面外振动。根据本发明方面的除尘装置 310 是通过膜片 320 的面外振动将附着于膜片 320 的表面的异物例如灰尘除去的装置。面外振动是指在光轴方向,即膜片的厚度方向上引起膜片的移位的弹性振动。

[0151] 图 11A 和 11B 表示根据本发明方面的除尘装置 310 的振动原理的示意图。图 11A 表示如下状态,其中将同相的交流电场施加于一对左右压电元件并由此在膜片 320 中产生

面外振动。构成该对右左压电元件 330 的压电材料的极化方向与压电元件 330 的厚度方向相同,并且以七次振动模式驱动除尘装置 310。图 11B 表示如下状态,其中将反相,即 180° 相反相位的交流电场施加于一对右左压电元件 330 并由此在膜片 320 中产生面外振动。以六次振动模式驱动除尘装置 310。根据本发明方面的除尘装置 310 是通过适宜地利用至少两种振动模式能够有效地将附着于膜片的表面的灰尘除去的装置。

[0152] 摄像装置

[0153] 接下来,对根据本发明方面的摄像装置进行说明。根据本发明方面的摄像装置是至少包括上述除尘装置和摄像元件单元的摄像装置,其中将上述除尘装置的振动部件和上述摄像元件单元的受光表面相继设置在相同轴上。图 12 和图 13 是表示作为根据本发明的优选实施方案的摄像装置的实例的数码单镜头反射式照相机的图。

[0154] 图 12 是从物体侧看到的照相机主体 601 的正面侧透视图并且表示将摄影透镜单元拆除的状态。图 13 是表示用于说明根据本发明方面的除尘装置和摄像元件单元 400 周边的结构的照相机内部的大致构成的分解透视图。

[0155] 照相机主体 601 中,设置反射镜箱 605,将通过摄像透镜的摄像光束导向反射镜箱 605,并且将主反射镜(速回反射镜)606 设置在反射镜箱 605 中。主反射镜 606 成为如下状态,其中相对于摄像光轴将角度保持在 45° 以将摄像光束导向 penta daha mirror(图中未示出)的方向;或者如下状态:保持在躲避摄像光束的位置以将摄像光束导向摄像元件(图中未示出)的方向。

[0156] 从物体侧依次将反射镜箱 605 和快门单元 200 设置在作为照相机主体的骨架的主体底架 300 的物体侧。将摄像元件单元 400 设置在主体底架 300 的摄像者侧。设置摄像元件单元 400,同时以如下方式调节:与作为安装摄像透镜单元的基准的底座部 602 的安装表面平行并且以预定的距离配置摄像元件的摄像表面。

[0157] 在此,作为根据本发明方面的摄像装置的实例,已对数码单镜头反射式照相机进行了说明。但是,例如,可采用摄像透镜单元互换型照相机,例如,没有设置反射镜箱 605 的无反射镜数码单镜头照相机。也可尤其应用于摄像透镜单元互换型摄像机,各种摄像装置,例如复印机、传真机和扫描仪,和具有摄像装置的电子电气装置中需要将附着于光学部件的表面的灰尘除去的装置。

[0158] 电子装置

[0159] 接下来,对根据本发明方面的电子装置进行说明。根据本发明方面的电子装置中引入有压电声部件,该压电声部件设置有上述压电元件或上述层叠压电元件。压电声部件包括扬声器、蜂鸣器、麦克风和表面声波(SAW)元件。

[0160] 图 14 是从正面看到的作为根据本发明的优选实施方案的电子装置的实例的数码照相机的主体 931 的整体透视图。将光学装置 901、麦克风 914、频闪光发射部 909 和补充光部 916 设置在主体 931 的前表面。将麦克风 914 引入主体的内部,因此用虚线表示。在麦克风 914 的前方设置从外部拾取声音的孔形状。

[0161] 将电源按钮 933、扬声器 912、变焦杆 932 和进行聚焦动作的释放按钮 908 设置在主体 931 的上表面上。将扬声器 912 引入主体 931 的内部并且用虚线表示。在扬声器 912 的前方设置将声音传送到外部的孔形状。

[0162] 根据本发明方面的压电声部件用于麦克风 914、扬声器 912、或表面声波元件中的

至少一个。

[0163] 在此,作为根据本发明方面的电子装置的实例,已对数码照相机进行了说明。但是,根据本发明方面的电子装置也可应用于包括各种压电声部件的电子装置,例如,还音装置、录音装置、移动电话和信息终端。

[0164] 如上所述,根据本发明方面的压电元件和层叠压电元件能够用于排液头、排液装置、超声波马达、光学装置、振动装置、除尘装置、摄像装置和电子装置。使用根据本发明方面的压电元件和层叠压电元件的情况下,提供具有比使用含铅的压电元件的情形中的那些高或与其同等的喷嘴密度和排出速度的排液头。

[0165] 使用根据本发明方面的排液头的情况下,提供具有比使用含铅的压电元件的情形中的那些高或与其同等的排出速度和排出精度的排液装置。使用根据本发明方面的压电元件和层叠压电元件的情况下,提供具有比使用含铅的压电元件的情形中的那些高或与其同等的驱动力和耐久性的超声波马达。

[0166] 使用根据本发明方面的超声波马达的情况下,提供具有比使用含铅的压电元件的情形中的那些高或与其同等的耐久性和动作精度的光学装置。

[0167] 使用根据本发明方面的压电元件和层叠压电元件的情况下,提供具有比使用含铅的压电元件的情形中的那些高或与其同等的振动性能和耐久性的振动装置。

[0168] 使用根据本发明方面的振动装置的情况下,提供具有比使用含铅的压电元件的情形中的那些高或与其同等的除尘效率和耐久性的除尘装置。

[0169] 使用根据本发明方面的除尘装置的情况下,提供具有比使用含铅的压电元件的情形中的那些高或与其同等的除尘功能的摄像装置。

[0170] 使用包括根据本发明方面的压电元件或层叠压电元件的压电声部件的情况下,提供具有比使用含铅的压电元件的情形中的那些高或与其同等的发声性能的电子装置。

[0171] 除了排液头、马达等,根据本发明方面的压电材料可用于器件,例如,超声波振荡器、压电致动器、压电传感器和铁电存储器。

[0172] 实施例

[0173] 以下参照实施例对根据本发明方面的压电材料更具体地说明,尽管本发明并不限于下述实施例。

[0174] 表 1 示出根据本发明方面的实施例 1-22 和比较例 1-10 中的烧结体的组成和性能。表 2 示出比较例 2 和实施例 1-4 中的烧结体的基于共振 - 反共振测定确定的电阻率和性能。

[0175] [表 1]

[0176]

	x	y	x/y	z	Cu (摩尔%)	居里温 度 (°C)	相对密度 (%)	压电常数 d_{33} (pC/N)	铌青铜结 构
比较例 1	0.92	0.91	1.01	0.01	0.50	250	91	—	未检测到
比较例 2	0.87-0.089	0.91	0.96-0.98	0.01	0.00	250	92	121	未检测到
比较例 3	0.87-0.089	0.91	0.96-0.98	0.01	0.03	250	92	119	未检测到
实施例 1	0.87-0.089	0.91	0.96-0.99	0.01	0.30	250	96	152	未检测到
实施例 2	0.87-0.089	0.91	0.96-0.99	0.01	0.50	250	95	156	未检测到
实施例 3	0.87-0.089	0.91	0.96-0.99	0.01	0.75	250	94	153	未检测到
实施例 4	0.87-0.089	0.91	0.96-0.99	0.01	2.00	250	96	150	未检测到
比较例 4	0.87-0.089	0.91	0.96-0.99	0.01	2.50	250	92	128	未检测到
比较例 5	0.85-0.88	0.89	0.96-0.99	0.01	0.00	230	89	114	未检测到
实施例 5	0.85-0.88	0.89	0.96-0.99	0.01	0.50	230	95	164	未检测到
实施例 6	0.83-0.85	0.86	0.96-0.99	0.01	0.50	190	96	161	未检测到

[0177]

实施例 7	0.81-0.83	0.84	0.96-0.99	0.01	0.50	150	96	115	未检测到
实施例 8	0.78-0.90	0.81	0.96-0.99	0.02	0.50	100	96	101	未检测到
比较例 6	0.88-0.92	0.93	0.95-0.99	0.03	0.00	290	91	81	未检测到
实施例 9	0.88-0.92	0.93	0.95-0.99	0.03	0.50	290	96	90	未检测到
实施例 10	0.86-0.90	0.91	0.95-0.99	0.03	0.50	270	96	87	未检测到
实施例 11	0.84-0.87	0.88	0.95-0.99	0.03	0.50	220	96	103	未检测到
实施例 12	0.81-0.85	0.85	0.95-0.99	0.03	0.50	170	96	128	未检测到
实施例 13	0.79-0.82	0.83	0.95-0.99	0.03	0.50	120	96	122	未检测到
实施例 14	0.76-0.79	0.80	0.95-0.99	0.03	0.50	90	96	120	未检测到
比较例 7	0.69-0.72	0.73	0.95-0.99	0.03	0.50	10	95	-	未检测到
实施例 15	0.88-0.93	0.95	0.93-0.98	0.05	0.50	350	96	54	未检测到
实施例 16	0.86-0.92	0.94	0.92-0.98	0.06	0.50	330	95	-	检测到
实施例 17	0.83-0.88	0.90	0.92-0.98	0.06	0.50	280	94	78	检测到
实施例 18	0.78-0.83	0.85	0.92-0.98	0.06	0.50	180	94	90	检测到
实施例 19	0.74-0.78	0.80	0.92-0.98	0.06	0.50	110	93	76	检测到
实施例 20	0.81-0.88	0.90	0.90-0.98	0.08	0.50	300	93	-	检测到
比较例 8	0.86-0.95	0.97	0.89-0.98	0.09	0.00	310	91	23	未检测到
实施例 21	0.86-0.95	0.97	0.89-0.98	0.09	0.50	310	96	48	未检测到
实施例 22	0.78-0.88	0.90	0.87-0.98	0.11	0.50	360	93	-	检测到
比较例 9	0.87-0.98	1.00	0.87-0.98	0.15	0.50	330	94	45	未检测到
比较例 10	0.85-0.96	0.98	0.87-0.98	0.15	0.50	320	93	46	未检测到

[0178] [表 2]

[0179]

	Cu 的添加量 (摩尔%)	电阻率 (GΩcm)	杨氏模量 Y_{11} (GPa)	机电耦合系数 k_{31} (-)	压电常数 $ d_{31} $ (pm/V)	机械品质因数 Q_m (-)
比较例 2	0.00	34	118	0.092	23.7	365
实施例 1	0.30	756	142	0.197	47.3	621
实施例 2	0.50	739	141	0.198	46.9	610
实施例 3	0.75	663	140	0.193	50.6	653
实施例 4	2.00	231	136	0.165	45.4	503

[0180] 关于原料,使用铌酸钠 (NaNbO_3)、钛酸钡 (BaTiO_3)、碳酸锂 (Li_2CO_3)、氧化铌 (Nb_2O_5) 和氧化铜 (Cu(II)O) 的粉末。在球磨机中将原料粉末混合 12 小时。

[0181] 在空气中在 900°C -1, 100°C 下将该混合的粉末煅烧 2-5 小时。将煅烧的粉末粉碎并且通过相对于煅烧的粉末的重量添加 3 重量份的 PVB 粘结剂而造粒。将该造粒的粉末填充到模具中并且用 200MPa 的压力压缩,以致制备具有 17mm 的直径和约 1mm 的厚度的压实体。在空气中在 $1,150^\circ\text{C}$ -1, 250°C 下将得到的压实体烧成 2-6 小时,由此得到了烧结体。

[0182] 不含 Cu 的情况下,必须在 $1,000^\circ\text{C}$ -1, 050°C 的温度下煅烧以通过原料粉末的反应而形成固溶体。关于包括 Cu 的样品,原料粉末的反应在 900°C -1, 000°C 下开始,并且形成了固溶体。

[0183] 采用阿基米德法测定烧结体的密度。

[0184] 以厚度变为约 0.5mm 的方式将烧结体研磨。使用研磨的烧结体或者通过将该研磨的烧结体粉碎而制备的粉末进行 X-射线衍射,由此评价构成相和晶格常数。

[0185] 根据通过电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP) 的烧结体的组成的评价,在不包括比较例 1 的全部样品中,Na 和 Li 的摩尔数与 Nb 的摩尔数之比 $(\text{Na}+\text{Li})/\text{Nb}$ 均小于 1。Cu 含量小,因此表 1 中所示的值包括 $\pm 50\%$ 的测定误差。基于用光学显微镜或电子显微镜的观察,对烧结体中的晶粒大小进行评价。

[0186] 为了评价电特性,例如压电特性和绝缘电阻,制备实施例 1-22 和比较例 1-10 的压电元件。为了消除研磨的烧结体中的应力和表面上的有机成分,在空气中在 400°C - 500°C 下进行热处理 30 分钟。通过 DC 溅射法在圆盘状陶瓷的表面和背面上形成了具有 400nm 的厚度的金电极。在电极和陶瓷之间形成了用作粘合层的 Ti 的 30nm 的膜。将得到的具有电极的陶瓷切割以制备 $10\text{mm}\times 2.5\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ 的条状压电元件。

[0187] 将半导体参数分析仪用于电阻率的评价。将几十伏至 100V 的直流电压施加于该样品,并且测定电压施加开始后 30 秒的电阻。基于测定的电阻和样品尺寸计算电阻率。

[0188] 对该样品进行极化处理以评价压电特性。具体地,在保持在 80°C - 150°C 的油浴中将 1.5-5kV/mm 的电压施加于该样品 30 分钟,并且在施加电压的同时进行冷却到室温。比较例 1 中,其中 $x > y$ 保持良好,绝缘电阻低并且不能进行极化处理。

[0189] 采用共振-反共振法测定条状 d_{31} 元件的杨氏模量 (Y_{11})、机电耦合系数 (k_{31})、压电常数 (d_{31}) 和机械品质因数 (Q_m)。通过使用相同的样品,使用基于 Berlin court 法的原理的 d_{33} 计评价压电常数 (d_{33})。通过测定相对介电常数的温度依赖性来确定居里温度和连续相变温度。相对介电常数的温度依赖性的测定中,记录相对介电常数的变化,其中一度将样品从室温冷却到 -100°C ,然后将温度升高到 400°C 。基于相对介电常数的局部最大部计算居里温度和连续相变温度。将阻抗分析仪用于相对介电常数的测定。测定频率为 1kHz 并且将施加的交流电场的大小规定为 500mV。

[0190] 在极化处理前后进行极化-电场滞后测定。具体地,将 10Hz 的交流电场(三角波)施加于根据本发明方面的压电元件时测定极化的量。在某温度区域中显示铁电性的材料在相同的温度区域中具有压电性并且基于作为作用原理的自发极化的转换,也可用作铁电存储器的材料。铁电性的存在或不存在、与压电常数有关的自发极化的大小(包括自发极化的钉扎的程度)和矫顽电场的大小可基于极化-电场滞后回线测定评价。

[0191] 实施例和比较例中的烧结体的相对密度为 89%-96%。在具有相同比例的 NaNbO_3 、

BaTiO₃和LiNbO₃成分的样品之间进行比较时,实施例中含有Li和Cu的样品的相对密度高于比较例中含有Li且不含Cu的样品的相对密度。即使含有LiNbO₃时,由于含有Cu,因此获得了93%以上的高的相对密度。含有Cu时,能够制备具有比不含Cu的样品最大高6%的相对密度的样品。该高密度是在NPL 1和2中没有记载的值。居里温度的值没有取决于Cu的存在或不存在而显著地变化。根据NPL2,相对密度、 d_{33} 和 Q_m 的值继续增大直至Cu的添加量达到0.3摩尔%,但0.3摩尔%为峰值,添加量大于其时,特性急剧地降低。因此,相对于添加量,特性显示峰形变化,以致从稳定地保持品质的工业生产率的观点出发,存在焦虑。

[0192] 同时,如上述的表1和2中所述,根据数据(比较例1-3和实施例1-4),其中将Li的量规定为恒定(1%)并且改变Cu的添加量,相对密度、 d_{33} 、 Q_m 和 d_{31} 保持高的值直至Cu的添加量达到2%。即,可理解由于同时含有Li和C,因此在Cu的添加量的宽范围中在高水平上使特性稳定化,由此从工业生产率的观点出发,本实施例中的压电材料是有利的。

[0193] 关于相对密度,根据NPL 2中的记载,图2中所示的NN-BT-Cu的相对密度在90%和91.5%之间。在这点上,根据表1,比较例1-3中只添加了Li的样品的相对密度为91%-92%并且与NPL 2相当。另一方面,可知本实施例中添加了适量的Li和Cu的压电材料的相对密度高,为94%-96%。

[0194] 基于用电子显微镜的观察,烧结体的晶粒大小在2-50 μm 的范围内。晶粒大小在2-30 μm 的范围内,在LiNbO₃成分小于5%的区域中。

[0195] 通过能量分散型X-射线光谱法考察烧结体中Cu的分布。结果,确认Cu的一部分存在于晶粒中。但是,Cu的大多数存在于各个晶粒之间的晶界处。通过X-射线衍射评价具有不同Cu含量的样品的晶格常数(比较例2、实施例1-4)。相对于Cu含量,晶格常数几乎不变。此外,Cu的存在或不存在没有使晶系改变。这些结果表明Cu的大多数存在于晶界处并且Cu没有大程度地进入晶格。

[0196] 如表2中所示,NaNbO₃-BaTiO₃-LiNbO₃的三元系中含有0.3摩尔%以上的Cu时,使电阻率和机械品质因数改善。在特定的Cu含量,电阻率和机械品质因数没有呈现明显的局部最大值并且保持高值直至Cu含量达到2摩尔%。因此,可知从稳定的工业生产率的观点出发也存在优势。

[0197] 关于机械品质因数 Q_m 的值,如从上述表2中所知那样,不含Cu的比较例2的 Q_m 的值为365。添加了Cu时, Q_m 的值增加到503-653(实施例1-4)。

[0198] 关于具有0.03摩尔%的Cu含量的样品(比较例3),没有确认Cu的效果。关于具有2.5摩尔%的Cu含量的样品,使密度和压电性降低(比较例4)。y小于0.75的比较例7中,居里温度低于室温。y为1的比较例9和z为0.15以上的比较例10中,压电常数 d_{33} 低于根据本发明的实施例中的那些。

[0199] 在LiNbO₃含量大于约5%的区域的一部分中,无论Cu的存在或不存在,通过X-射线衍射测定检测到具有钨青铜结构的杂质相。即使是从中检测到具有钨青铜结构的杂质相的样品,也能够进行极化处理和压电性的测定。

[0200] 图15表示极化后测定的实施例21和比较例8的极化-电场滞后曲线。含有Cu的样品显示出比不含Cu的样品高的剩余极化值。该结果表明Cu占据Na/Li位点的一部分并且限制了自发极化的钉扎。关于根据本发明的样品,取决于LiNbO₃的量,使矫顽电场和

剩余极化的大小变化。随着 LiNbO_3 增加, 矫顽电场从 1 kV/mm 增加到最大的 5 kV/mm 。剩余极化从 $15\text{ }\mu\text{ C/cm}^2$ 增加到 $25\text{ }\mu\text{ C/cm}^2$ 。

[0201] 极化前测定的滞后曲线不是螺旋桨型双回线, 而是单回线。没有明显地确认极化后测定的滞后回线的 X 轴方向上的迁移。因此, 没有明确地支持 B 位点被 Cu 占据。

[0202] 实施例 23

[0203] 以 Na、Ba、Li、Nb、Ti 和 Cu 比例构成实施例 5 中所述的组成的方式称量铌酸钠 (NaNbO_3)、钛酸钡 (BaTiO_3)、铌酸锂 (LiNbO_3) 和氧化铜 (II) 的粉末。将称量的原料粉末共混并且在球磨机中进行混合一夜。在氧化铝坩埚中在 950°C 下将该混合的粉末煅烧 5 小时。将该煅烧的粉末粉碎并且再次在球磨机中混合一夜。

[0204] 通过将 PVB 添加到得到的煅烧的粉末中, 进行混合, 并且采用刮刀法形成片材而得到具有 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 的厚度的生片。

[0205] 将用于内部电极的导电糊印刷到上述生片上。将 70% Ag-30% Pd 合金 ($\text{Ag/Pd} = 2.33$) 糊用作该导电糊。将涂布有该导电糊的 9 个生片层叠并且将得到的层叠体在 $1, 150^\circ\text{C}$ 的条件下烧成 5 小时以得到烧结体。将上述的烧结体切成 $10\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 的大小, 将其侧表面研磨, 并且通过 Au 溅射形成交替地使内部电极短路的一对外部电极 (第一电极和第二电极), 以致制备图 2B 中所示的层叠压电元件。

[0206] 观察得到的层叠压电元件的内部电极。结果, 交替地形成了作为电极材料的 Ag-Pd 和压电材料。

[0207] 在压电性的评价前对该样品进行极化处理。具体地, 在油浴中将该样品加热到 150°C , 在第一电极和第二电极之间施加 3 kV/mm 的电压 30 分钟, 并且在施加电压的同时进行冷却到室温。

[0208] 对得到的层叠压电元件的压电性进行了评价。结果, 显示出充分的绝缘性并且获得了与实施例 5 中的压电材料同等的良好的压电特性。

[0209] 实施例 24

[0210] 以与实施例 23 相同的方式得到了具有 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 的厚度的生片。将用于内部电极的导电糊印刷到上述生片上。将 Ni 糊用作该导电糊。将涂布有导电糊的 9 个生片层叠并且对得到的层叠体进行热压缩接合。

[0211] 在管式炉中将热压缩接合的层叠体烧成。在空气烧成直至 300°C 以将粘结剂除去, 将气氛切换为还原性气氛 ($\text{H}_2 : \text{N}_2 = 2 : 98$, 氧浓度 $2 \times 10^{-6}\text{ pa}$), 并且将 $1, 150^\circ\text{C}$ 保持 5 小时。在温度降低步骤中, 在 $1, 000^\circ\text{C}$ 以下将氧浓度切换为 30 Pa 并且进行冷却到室温。

[0212] 将这样得到的烧结体切为 $10\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 的大小, 将其侧表面研磨, 并且通过 Au 溅射形成了交替地使内部电极短路的一对外部电极 (第一电极和第二电极), 以致制备图 3B 中所示的层叠压电元件。

[0213] 观察得到的层叠压电元件的内部电极。结果, 交替地形成作为电极材料的 Ni 和压电材料层。通过在保持在 150°C 的油浴中施加 2 kV/mm 的电场 30 分钟, 从而对得到的层叠压电元件进行极化处理。对得到的层叠压电元件的压电特性进行了评价。结果, 显示出充分的绝缘性并且获得了与实施例 5 中的压电元件同等的良好的压电特性。

[0214] 实施例 25

[0215] 通过使用实施例 5 中的压电元件而制备图 3A 和 3B 中所示的排液头。确认按照输入的电信号而排出墨。

[0216] 实施例 26

[0217] 通过使用实施例 25 中的排液头而制备图 4 中所示的排液装置。确认按照输入的电信号而将墨排出到记录介质上。

[0218] 实施例 27

[0219] 通过使用实施例 5 中的压电元件而制备图 6B 中所示的超声波马达。确认根据交流电压的施加, 马达旋转。

[0220] 实施例 28

[0221] 通过使用实施例 27 中的超声波马达而制备图 7A 和 7B 中所示的光学装置。确认根据交流电压的施加, 进行自动聚焦动作。

[0222] 实施例 29

[0223] 通过使用实施例 5 中的压电元件而制备图 9A 和 9B 中所示的除尘装置。使塑料珠散布并且施加交流电压。结果, 确认良好的除尘效率。

[0224] 实施例 30

[0225] 通过使用实施例 29 中的除尘装置而制备图 12 中所示的摄像装置。作为动作的结果, 将摄像元件单元表面上的灰尘有利地除去, 并且得到没有灰尘缺陷的图像。

[0226] 实施例 31

[0227] 通过使用实施例 23 中的层叠压电元件而制备图 3A 和 3B 中所示的排液头。确认按照输入的电信号而排出墨。

[0228] 实施例 32

[0229] 通过使用实施例 31 中的排液头而制备图 4 中所示的排液装置。确认按照输入的电信号而将墨排出到记录介质上。

[0230] 实施例 33

[0231] 通过使用实施例 23 中的层叠压电元件而制备图 6B 中所示的超声波马达。确认根据交流电压的施加, 马达旋转。

[0232] 实施例 34

[0233] 通过使用实施例 33 中的超声波马达而制备图 7A 和 7B 中所示的光学装置。确认根据交流电压的施加, 进行自动聚焦动作。

[0234] 实施例 35

[0235] 通过使用实施例 23 中的层叠压电元件而制备图 9A 和 9B 中所示的除尘装置。使塑料珠散布并且施加交流电压。结果, 确认良好的除尘效率。

[0236] 实施例 36

[0237] 通过使用实施例 35 中的除尘装置而制备图 12 中所示的摄像装置。作为动作的结果, 将摄像元件单元表面上的灰尘有利地除去, 并且得到没有灰尘缺陷的图像。

[0238] 实施例 37

[0239] 通过使用实施例 23 中的层叠压电元件而制备图 14 中所示的电子装置。确认根据交流电压的施加, 扬声器动作。

[0240] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明, 但应理解本发明并不限于所公开

的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

[0241] 本申请要求于 2012 年 8 月 27 日提交的日本专利申请 No. 2012-186595 的权益，由此通过引用将其全文并入本文。

[0242] 工业实用性

[0243] 根据本发明方面的压电材料在高环境温度下也显示良好的压电性。此外，不包括铅，因此对环境的负荷小。因此，根据本发明方面的压电材料无问题地用于大幅度地包括压电材料的装置，例如排液头、超声波马达和除尘装置。

[0244] 附图标记列表

[0245] 1 第一电极

[0246] 2 压电材料

[0247] 3 第二电极

[0248] 101 压电元件

[0249] 102 独立液室

[0250] 103 膜片

[0251] 104 液室隔壁

[0252] 105 排出孔

[0253] 106 连通孔

[0254] 107 共同液室

[0255] 108 缓冲层

[0256] 1011 第一电极

[0257] 1012 压电材料

[0258] 1013 第二电极

[0259] 201 振子

[0260] 202 转子

[0261] 203 输出轴

[0262] 204 振子

[0263] 205 转子

[0264] 206 弹簧

[0265] 2011 弹性环

[0266] 2012 压电元件

[0267] 2013 有机粘合剂

[0268] 2041 金属弹性体

[0269] 2042 层叠压电元件

[0270] 310 除尘装置

[0271] 320 膜片

[0272] 330 压电元件

[0273] 331 压电材料

[0274] 332 第一电极

[0275]	333 第二电极
[0276]	336 第一电极表面
[0277]	337 第二电极表面
[0278]	51 第一电极
[0279]	53 第二电极
[0280]	54 压电材料层
[0281]	55 内部电极
[0282]	501 第一电极
[0283]	503 第二电极
[0284]	504 压电材料层
[0285]	505 内部电极
[0286]	506a 外部电极
[0287]	506b 外部电极
[0288]	601 照相机主体
[0289]	602 底座部
[0290]	605 反射镜箱
[0291]	606 主反射镜
[0292]	200 快门单元
[0293]	300 主体底架
[0294]	400 摄像元件单元
[0295]	701 前组透镜
[0296]	702 后组透镜（聚焦透镜）
[0297]	711 安装拆卸底座
[0298]	712 固定镜筒
[0299]	713 直线导向镜筒
[0300]	714 前组镜筒
[0301]	715 凸轮环
[0302]	716 后组镜筒
[0303]	717 凸轮辊
[0304]	718 轴螺钉
[0305]	719 辊
[0306]	720 旋转传动环
[0307]	722 辊轴承
[0308]	724 手动聚焦环
[0309]	725 超声波马达
[0310]	726 波形垫圈
[0311]	727 滚珠轴承座圈
[0312]	728 聚焦键
[0313]	729 连接部件

- [0314] 732 垫圈
- [0315] 733 低摩擦片
- [0316] 881 排液装置
- [0317] 882 外壳
- [0318] 883 外壳
- [0319] 884 外壳
- [0320] 885 外壳
- [0321] 887 外壳
- [0322] 890 回复部
- [0323] 891 记录部
- [0324] 892 托架
- [0325] 896 装置主体
- [0326] 897 自动给送部
- [0327] 898 排出口
- [0328] 899 传送部
- [0329] 901 光学装置
- [0330] 908 释放按钮
- [0331] 909 频闪光发射部
- [0332] 912 扬声器
- [0333] 914 麦克风
- [0334] 916 补充光部
- [0335] 931 主体
- [0336] 932 变焦杆
- [0337] 933 电源按钮

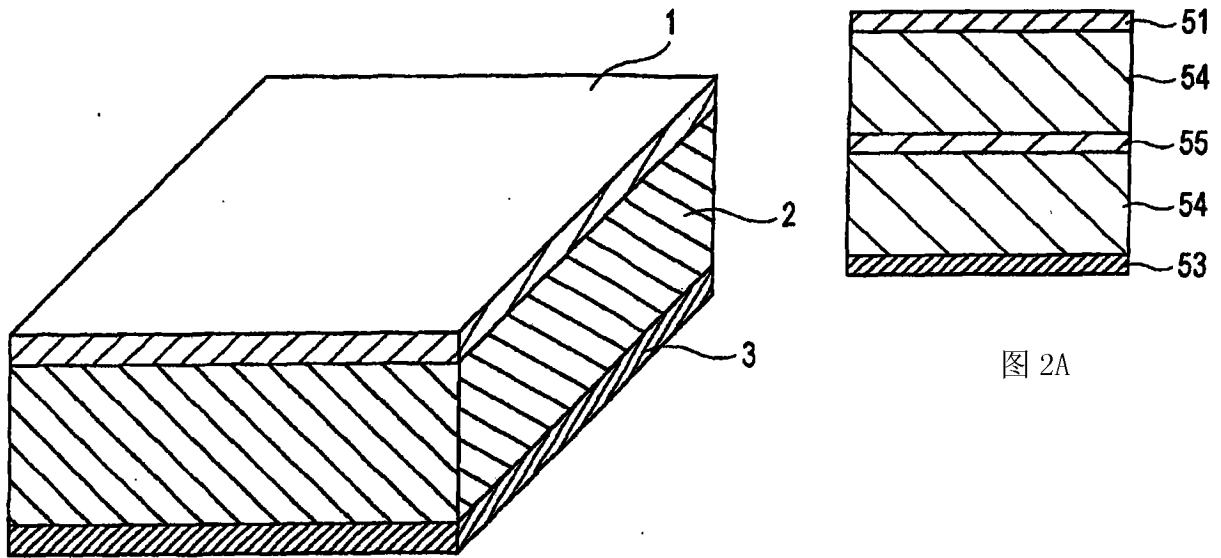


图 2A

图 1

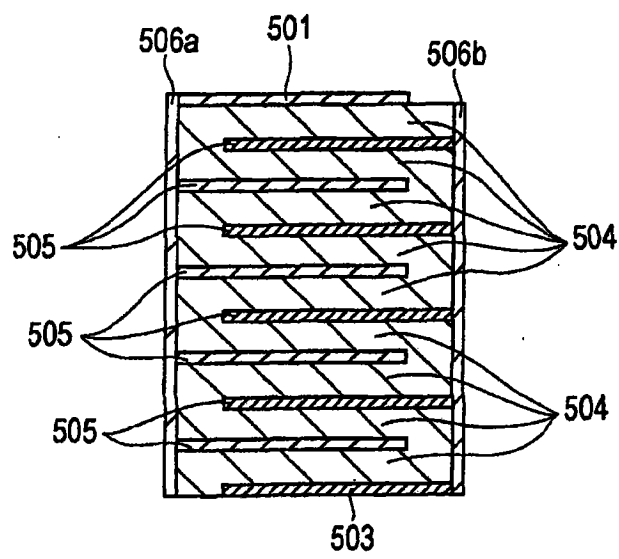


图 2B

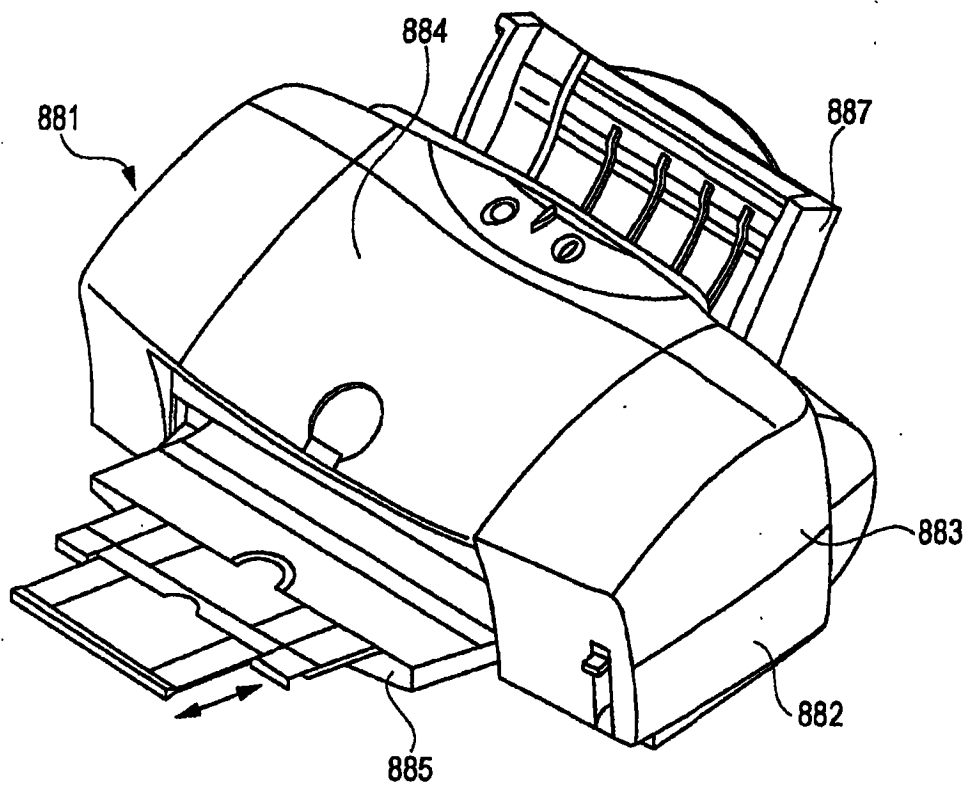


图 4

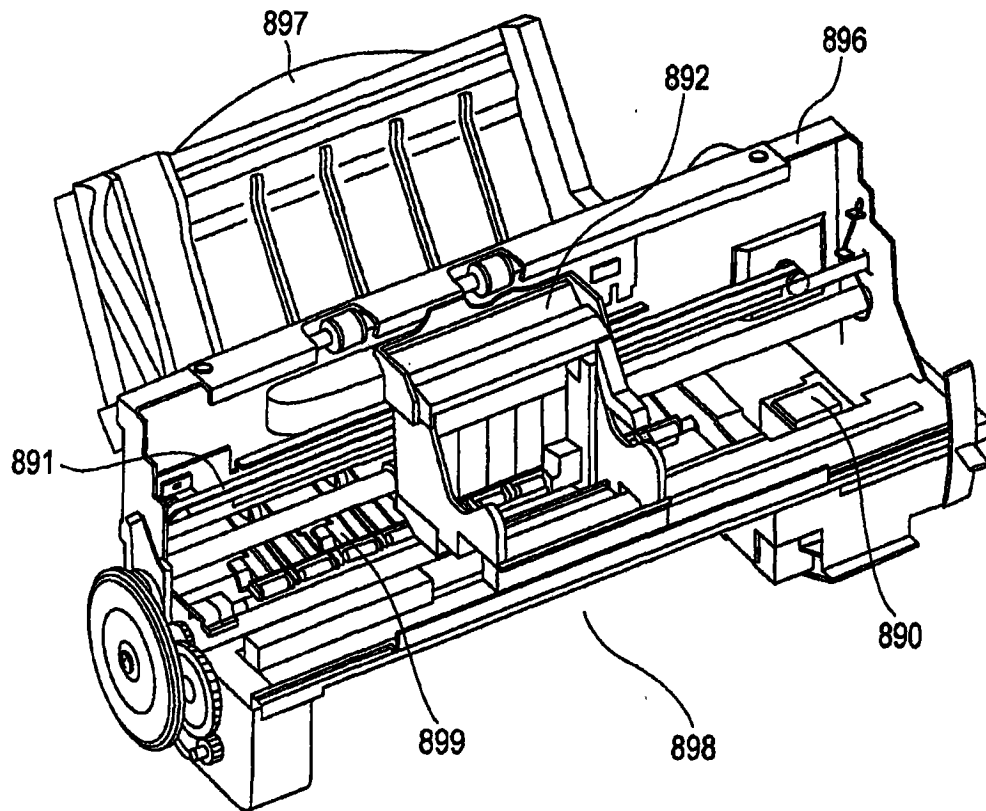


图 5

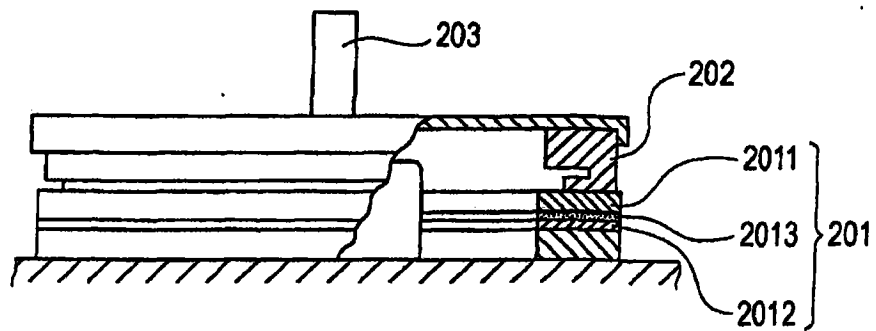


图 6A

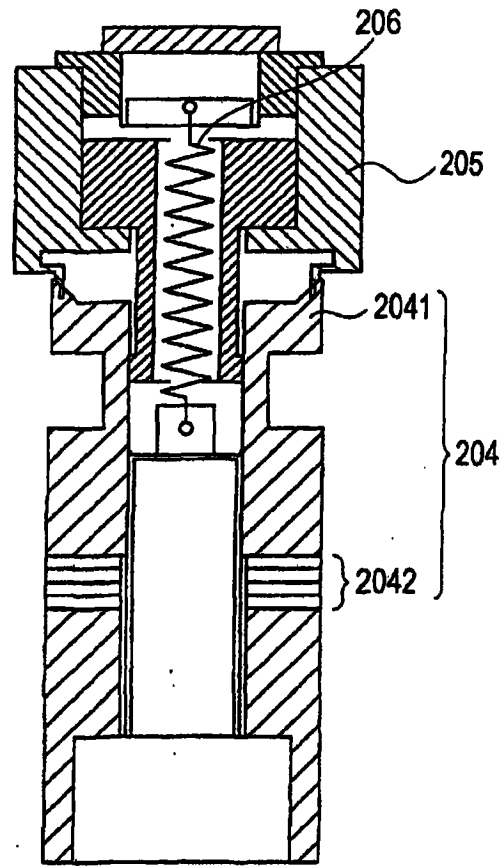


图 6B

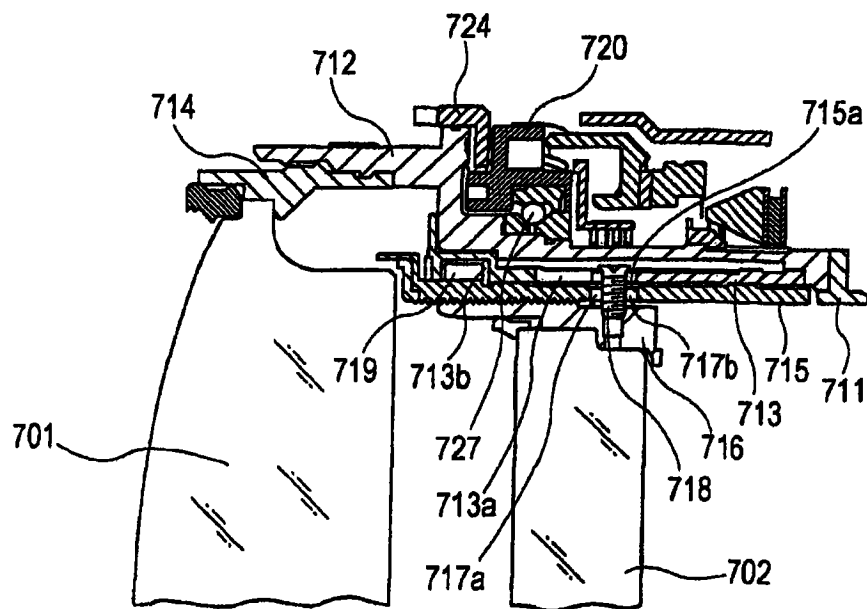


图 7A

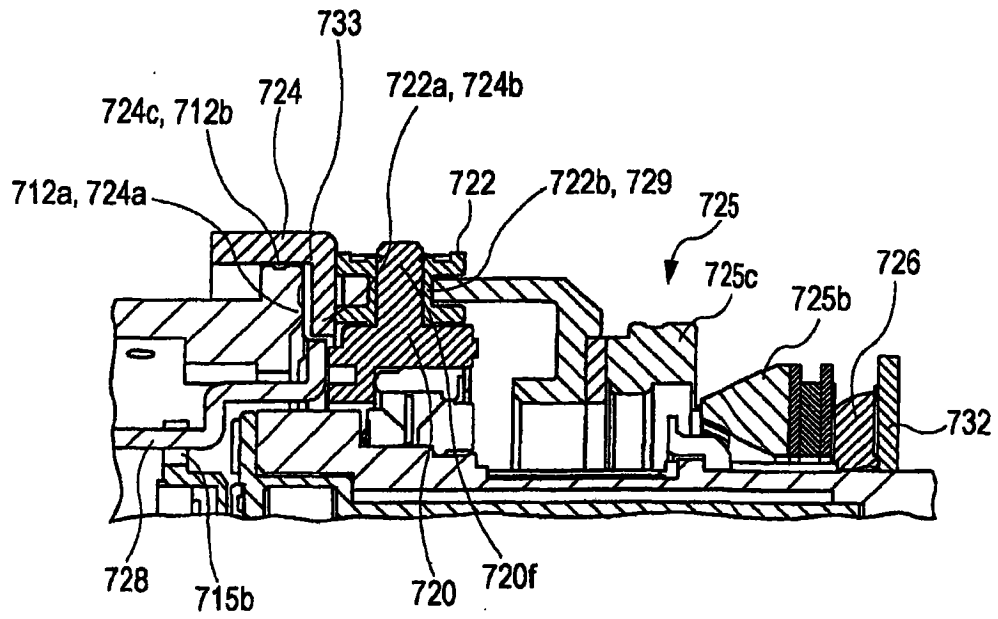


图 7B

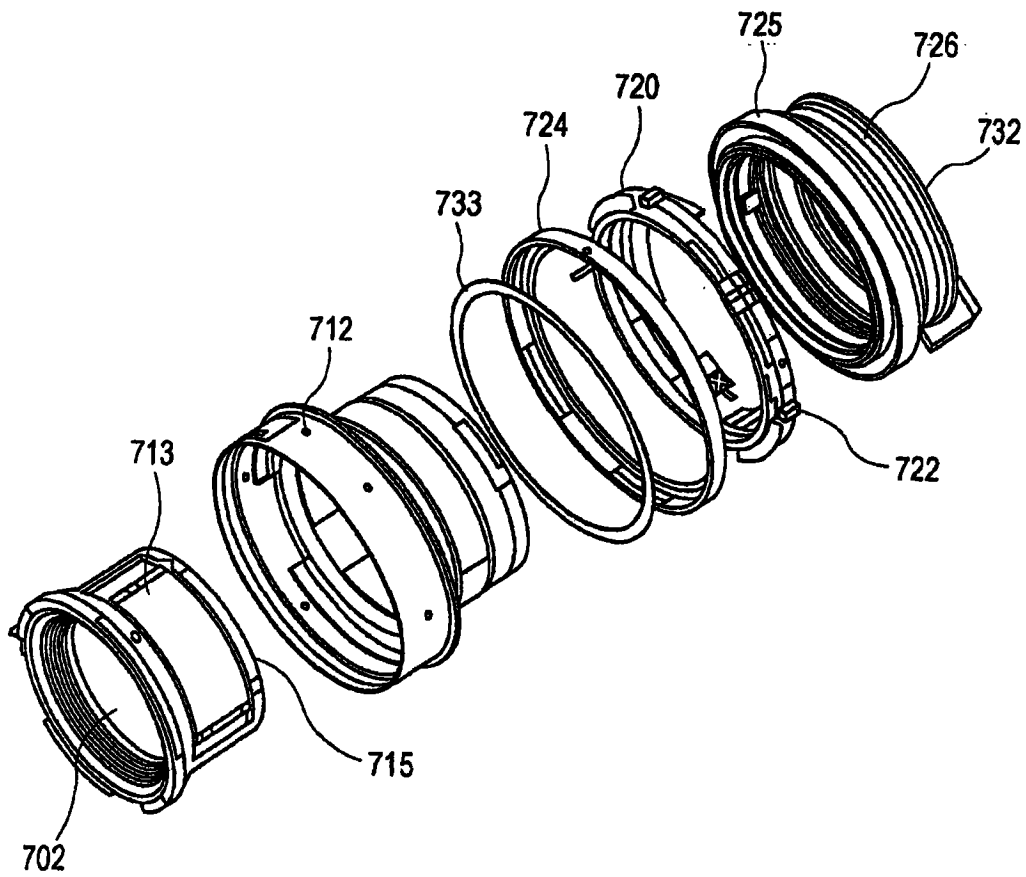


图 8

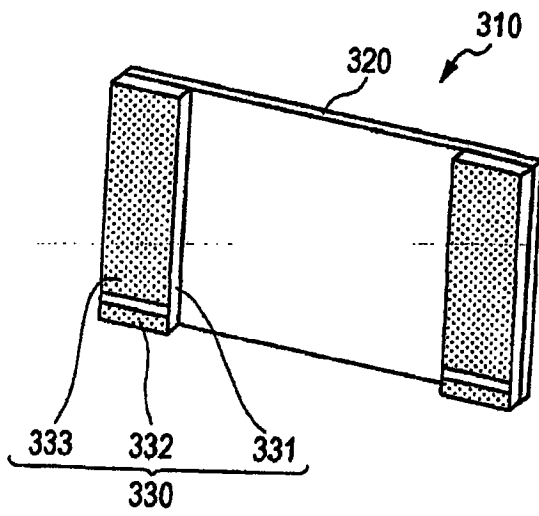


图 9A

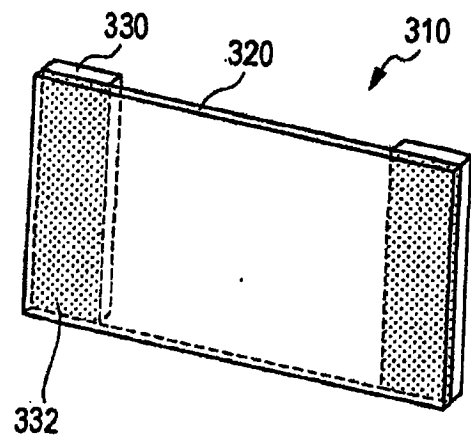


图 9B

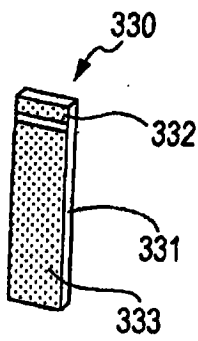


图 10A

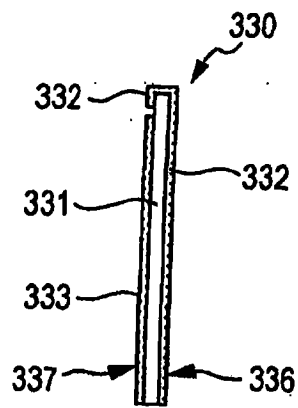


图 10B

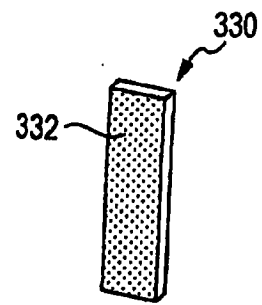


图 10C

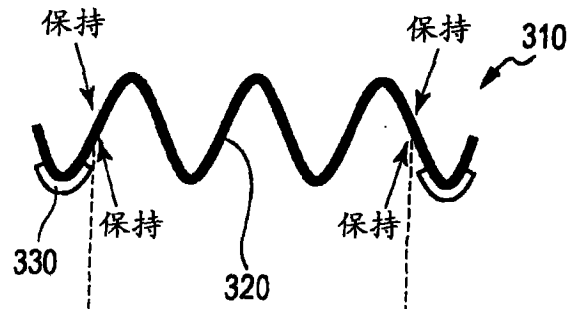


图 11A

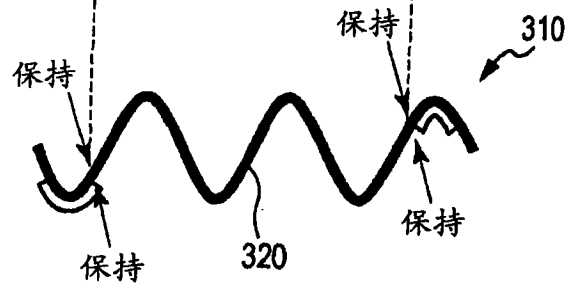


图 11B

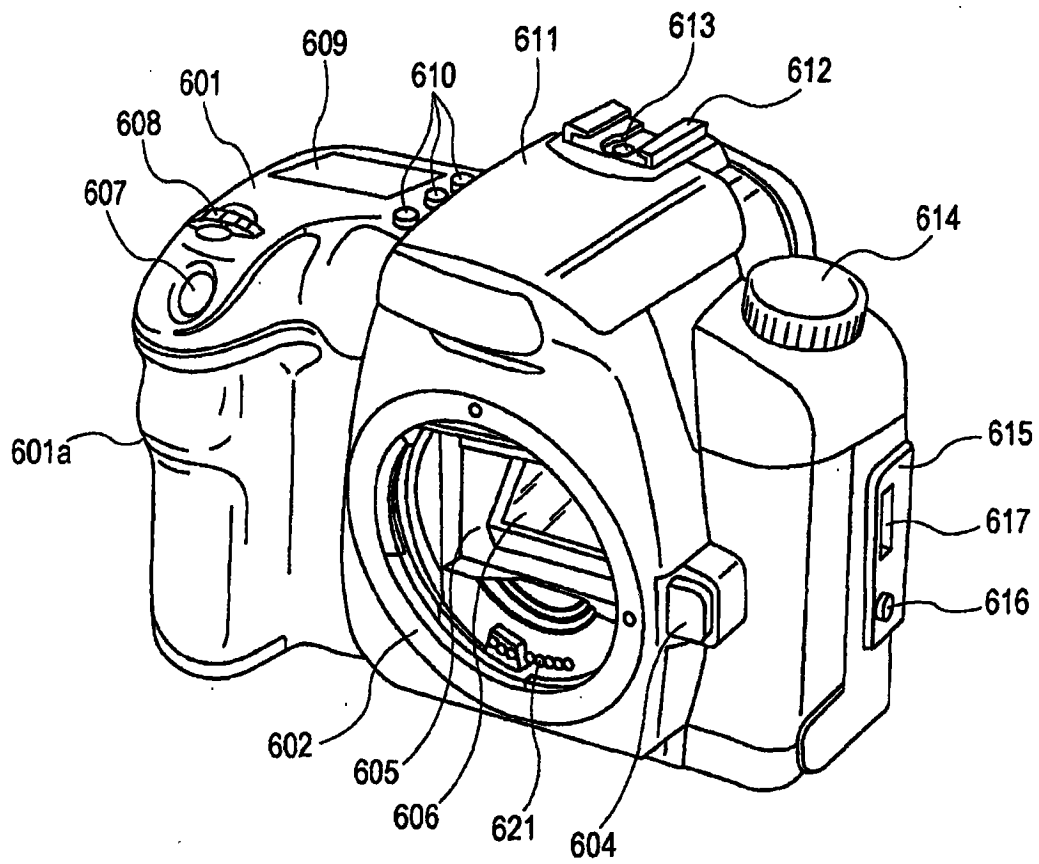


图 12

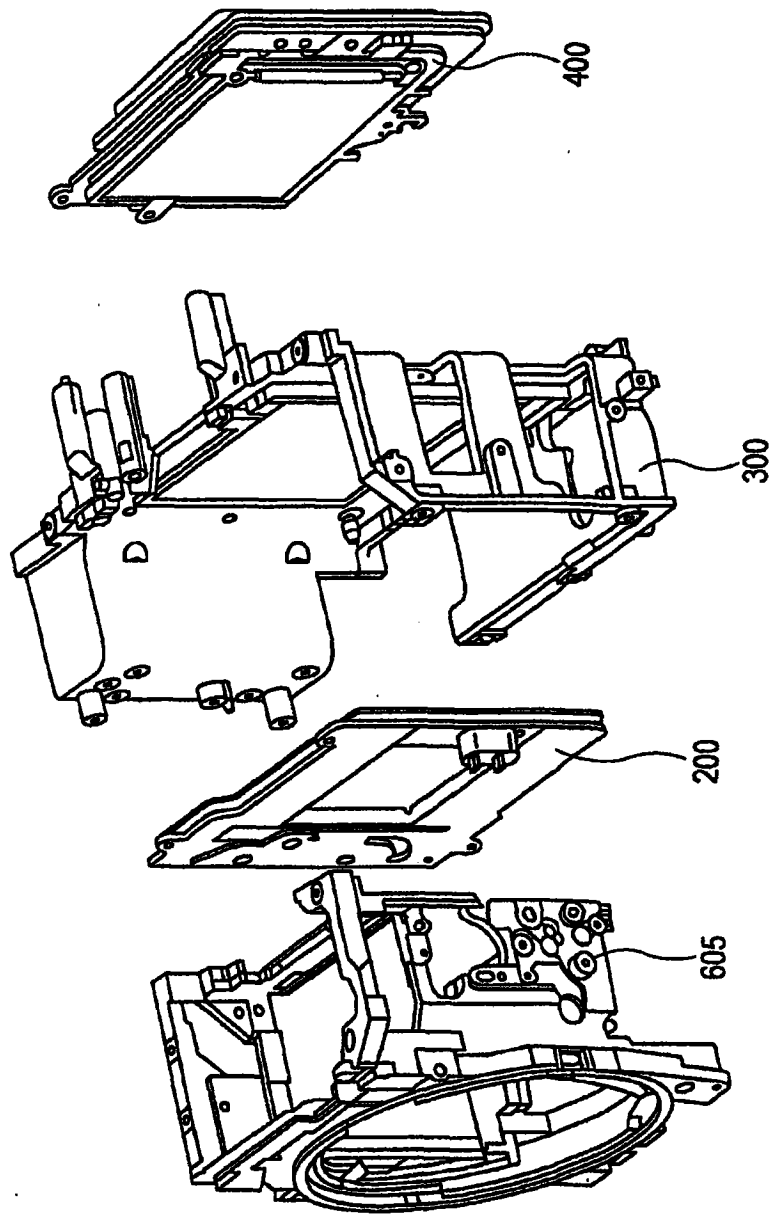


图 13

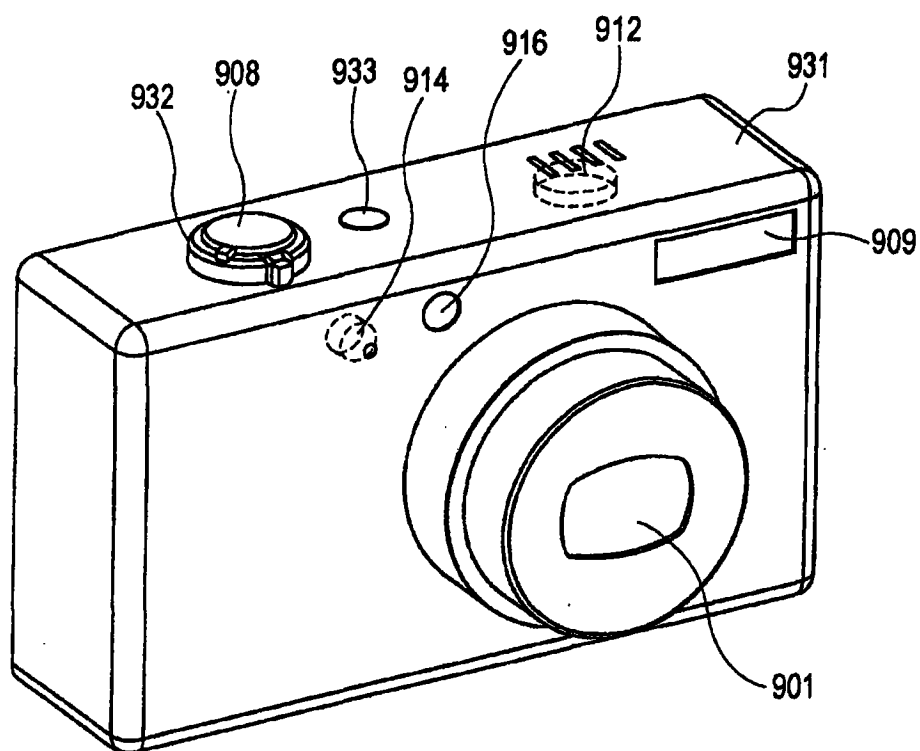


图 14

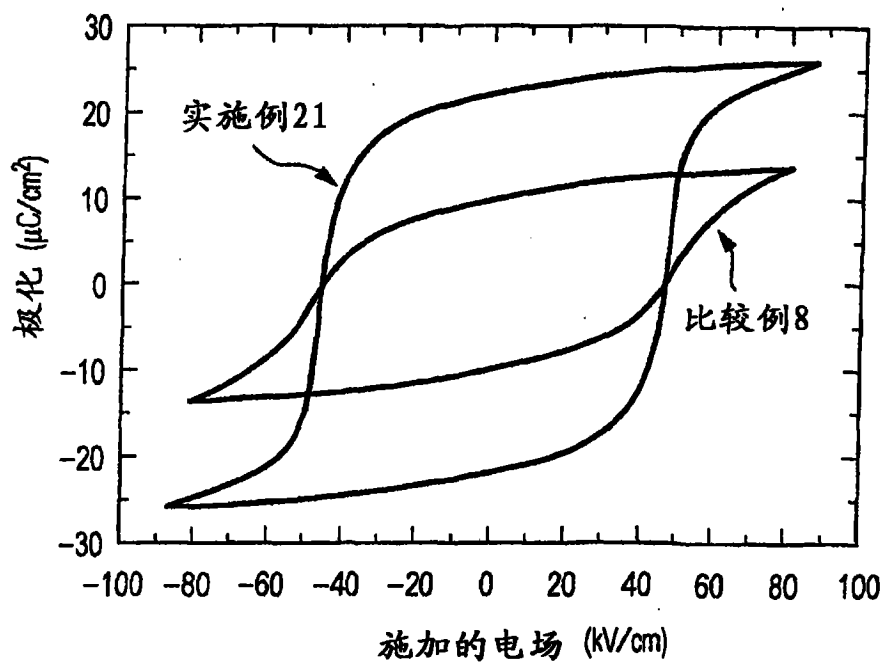


图 15