

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-195577

(P2012-195577A)

(43) 公開日 平成24年10月11日(2012.10.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 41/187 (2006.01)	HO 1 L 41/18 1 O 1 B	2 C O 5 7
CO 4 B 35/00 (2006.01)	CO 4 B 35/00 J	4 G O 3 0
HO 1 L 41/18 (2006.01)	HO 1 L 41/18 1 O 1 A	
HO 1 L 41/09 (2006.01)	HO 1 L 41/18 1 O 1 Z	
HO 1 L 41/24 (2006.01)	HO 1 L 41/08 C	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-40154 (P2012-40154)	(71) 出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日 平成24年2月27日 (2012.2.27)	
(31) 優先権主張番号 特願2011-41881 (P2011-41881)	(71) 出願人 304023994 国立大学法人山梨大学 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
(32) 優先日 平成23年2月28日 (2011.2.28)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	
(出願人による申告) 平成19年度文部科学省元素戦略プロジェクトの委託研究の平成22年度の成果で、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	(74) 代理人 100094112 弁理士 岡部 譲
	(74) 代理人 100096943 弁理士 臼井 伸一
	(74) 代理人 100101498 弁理士 越智 隆夫
	(74) 代理人 100096688 弁理士 本宮 照久

最終頁に続く

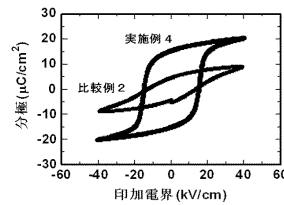
(54) 【発明の名称】 圧電材料、圧電素子、液体吐出ヘッド、超音波モータおよび塵埃除去装置

(57) 【要約】

【課題】 絶縁性と圧電性が良好で、鉛とカリウムを含まない圧電材料を提供する。

【解決手段】 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1molに対して、銅をy×0.05mol%以上y×2mol%以下含むことを特徴とする圧電材料である。一般式(1) $(Na_x Ba_{1-y})(Nb_y Ti_{1-y})O_3$ (式中、 $0.80 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.85 \leq y \leq 0.95$)

【選択図】 図6



【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 1 mol に対して、銅を $y \times 0.05 \text{ mol} \%$ 以上 $y \times 2 \text{ mol} \%$ 以下含むことを特徴とする圧電材料。

一般式(1) $(\text{Na}_x \text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (式中、 $0.80 < x < 0.95$ 、 $0.85 < y < 0.95$)

【請求項 2】

前記一般式(1)において、 $x < y$ 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】

圧電材料と、該圧電材料に接して設けられた一对の電極とを少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料が請求項 1 または 2 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 4】

請求項 3 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液体吐出ヘッド。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体を少なくとも有する超音波モータ。

【請求項 6】

振動体に請求項 3 に記載の圧電素子を配した塵埃除去装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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、液体吐出ヘッド、超音波モータおよび塵埃除去装置に関する。

【背景技術】

【0002】

鉛を含有するチタン酸ジルコン酸鉛は代表的な圧電材料であり、アクチュエータ、発振子、センサやフィルターなど多様な圧電デバイスで使用されている。しかし、鉛含有圧電デバイスが一旦廃棄され酸性雨を浴びると、圧電材料中の鉛成分が土壌に溶け出し、生態系に害を及ぼす可能性が指摘されている。よって、圧電デバイスの非鉛化のために、非鉛圧電材料の研究開発が盛んに行われている。

【0003】

非特許文献 1 では、反強誘電体であるニオブ酸ナトリウムに少量のチタン酸バリウムを固溶させると強誘電体となることが見出されている。チタン酸バリウムの濃度が 5% から 20% の組成での、残留分極、抗電界、圧電定数、電気機械結合係数が開示されている。本材料は、鉛を含まないことに加えて、難焼結性や低耐湿性の原因となるカリウムを含まない。さらに本材料のキュリー温度は、代表的な非鉛強誘電体材料であるチタン酸バリウムのキュリー温度(120)よりも高くなることを併せて開示している。最大の圧電定数 $d_{33} = 143 \text{ pC/N}$ が得られる組成 $(\text{Na}_{0.9} \text{Ba}_{0.1})(\text{Nb}_{0.9} \text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ のキュリー温度は 230 である。

【0004】

特許文献 1 では、ニオブ酸ナトリウムとチタン酸バリウムの固溶体にコバルトを加えると、電気機械結合係数が向上することと、高い耐熱性が得られることが開示されている。一方で、本特許文献 1 は絶縁性が 10^6 以下と低いために分極が困難な試料が含まれていたことも開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

【 特 許 文 献 1 】 特 開 2 0 0 9 - 2 2 7 5 3 5 号 公 報

【 非 特 許 文 献 】

【 0 0 0 6 】

【 非 特 許 文 献 1 】 " J . T . Z e n g r a , J o u r n a l o f t h e A m e r i c a n C e r a m i c S o c i e t y " 2 0 0 6 年、 8 9 卷、 2 8 2 8 ページから 2 8 3 2 ページ

【 発 明 の 概 要 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 7 】

従来技術では、ニオブ酸ナトリウムにチタン酸バリウムを固溶させて得られる圧電材料（以後 NN - BT）の電気機械結合係数の向上のためには、高価で有害性が指摘されているコバルトを使用しなくてはならなかった。さらにコバルトを加えた NN - BT の絶縁抵抗が常には高くないという課題があった。

【 0 0 0 8 】

また、発明者らは NN - BT を鋭意研究した結果、次の様な課題を見出した。 NN - BT セラミックスを焼成する際、ナトリウムが試料から揮発する。そのため、焼結後の NN - BT セラミックスではナトリウムが欠損し易い。ナトリウムが欠損した試料は絶縁性が低く、分極がピニングされ、電気機械結合係数が低く、試料間での圧電性能のばらつきが大きかった。

【 0 0 0 9 】

本発明は、この様な課題を解決するためになされたものであり、鉛とカリウム、コバルトを含まず、チタン酸バリウムよりもキュリー温度が高く、絶縁性と圧電性が良好な圧電材料を提供するものである。また本発明は、前記非鉛圧電材料を用いた圧電素子、及び前記圧電素子を用いた液体吐出ヘッド、超音波モータおよび塵埃除去装置を提供するものである。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 1 0 】

上記課題を解決するための第一の圧電材料は、下記一般式（1）で表わされるペロブスカイト型金属酸化物 1 mol に対して、銅を $y \times 0.05 \text{ mol} \%$ 以上 $y \times 2 \text{ mol} \%$ 以下含むことを特徴とする圧電材料である。

一般式（1） $(\text{Na}_x \text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ （式中、 0.80×0.95 、 $0.85 \leq y \leq 0.95$ ）

【 0 0 1 1 】

本発明の第二の様態は、第一の電極、圧電材料及び第二の電極を有する圧電素子であって、前記圧電材料が本発明の圧電材料であることを特徴とする圧電素子である。

本発明の第三の様態は、前記圧電素子を用いた液体吐出ヘッドである。

本発明の第四の様態は、前記圧電素子を用いた超音波モータである。

本発明の第五の様態は、前記圧電素子を用いた塵埃除去装置である。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、鉛、カリウム、そしてコバルトを含まず、キュリー温度がチタン酸バリウムよりも高く、さらに絶縁性、圧電性の良好な圧電材料を提供することができる。本発明の圧電材料は、鉛を使用していないために環境に対する負荷が小さい。また、カリウムを使用していないために、焼結性や耐湿性の面でも優れている。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 0 0 1 3 】

【 図 1 】 本 発 明 の 液 体 吐 出 ヘ ッ ド の 構 成 の 一 実 施 様 態 を 示 す 概 略 図 で あ る 。

【 図 2 】 本 発 明 の 超 音 波 モ ー タ の 構 成 の 一 実 施 様 態 を 示 す 概 略 図 で あ る 。

【 図 3 】 本 発 明 の 塵 埃 除 去 装 置 の 構 成 の 一 実 施 様 態 を 示 す 概 略 図 で あ る 。

10

20

30

40

50

【図4】本発明の塵埃除去装置の電極の一実施様態を示す概略図である。

【図5】本発明の塵埃除去装置の振動原理を示す概略図である。

【図6】本発明の実施例4の圧電材料及び比較例2の焼結体の分極 - 電界ヒステリシスループである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0015】

本発明は、NN-BTをベースとし、圧電性と絶縁性の良好な非鉛圧電材料を提供するものである。なお、本発明の圧電材料は、誘電体としての特性を利用してコンデンサ、メモリ、およびセンサ等のさまざまな用途に利用することができる。

10

【0016】

本発明の圧電材料は、下記一般式(1)で表されるペロブスカイト型金属酸化物1molに対して、銅を $y \times 0.05 \text{ mol} \%$ 以上 $y \times 2 \text{ mol} \%$ 以下含むことを特徴とする。

一般式(1) $(\text{Na}_x \text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (式中、 $0.80 < x < 0.95$ 、 $0.85 < y < 0.95$)

【0017】

副成分として加えられる銅の量が $y \times 0.05 \text{ mol} \%$ 未満の時、絶縁抵抗と圧電性を十分に改善できない。また、銅を $y \times 2 \text{ mol} \%$ よりも多量に加えた場合は、不純物相が発生して圧電性が低下してしまう。

20

【0018】

一般式(1)の x 、 y の範囲は、 $0.80 < x < 0.95$ 、 $0.85 < y < 0.95$ である。

【0019】

ニオブ量 y が 0.85 よりも小さくなるとキュリー温度が 160 よりも低くなる。一方で、ニオブ量 y が 0.95 を超えると圧電性が低下する。よって、ニオブ量 y が $0.85 < y < 0.95$ の範囲にあるとき、キュリー温度が 160 以上であり、良好な圧電性が得られる。さらに、ニオブ量 y が $0.85 < y < 0.90$ の範囲にあるとき、キュリー温度が概ね $160 \sim 240$ の範囲にあり、分極処理が容易であるのでより好ましい。ニオブ量 y が $0.88 < y < 0.90$ の範囲にある時、キュリー温度は概ね $190 \sim 240$ の範囲にあり、分極処理が容易である上に、デバイス作製工程での熱劣化が低減されるのでより一層好ましい。

30

【0020】

ナトリウム量 x が 0.8 よりも少ないと、ナトリウムがニオブの 95% よりも少なくなる。ナトリウムが 5% よりも多く欠損した組成では不純物相($\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$ など類似のエクス線回折パターンを持つ相)が発生し試料の絶縁性が低下する。また、ナトリウム量 x が 0.95 を超えると圧電性が低下する。ナトリウム量 x が $0.80 < x < 0.95$ の範囲にあるとき、不純物相の発生を抑制できて、良好な圧電性が得られる。

x が y 未満であると、銅が結晶格子中に取り込まれ本発明の効果を発揮し易いため、 x は y 未満であることが好ましい。

40

【0021】

本明細書において、キュリー温度とは、キュリーワイス則から見積もられるキュリー温度に加えて、強誘電相と常誘電相の相転移温度近傍で誘電率が極大となる温度もキュリー温度として取り扱う。

【0022】

本明細書において、ペロブスカイト構造とは、一般に ABO_3 の化学式で表現される結晶構造の名称である。元素A、Bは各々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。立方晶のペロブスカイト構造の場合、Aサイト元素は単位格子の8つのコーナーを、Bサイト元素が1つの体心位置を、酸素は6つの面心位置を占有する。Aサイ

50

ト元素は12配位であり、Bサイト元素は6配位である。

【0023】

銅はペロブスカイト構造のAサイト、Bサイトもしくはその両方に存在してもかまわないし、セラミックスの粒界に存在してもかまわない。

ニオブ酸ナトリウムもしくはニオブ酸ナトリウムを成分として含む結晶を焼結する際、ナトリウムが蒸発もしくは拡散して、焼結後の試料組成はニオブに対してナトリウム不足となることがある。つまりAサイトに欠陥が発生する。よって、加えられた銅の一部がAサイトを占有して欠陥を補うことが好ましい。

【0024】

銅がAサイトを占有して結晶欠陥を低下させる場合、以下の効果の少なくとも一つが期待できる。

10

- (1) 抵抗率が増加。
- (2) 分極処理した圧電材料の共振周波数でのインピーダンスの位相反転角が増加。
- (3) 分極 - 電界ヒステリシス曲線測定で評価される残留分極値が増加。
- (4) 電気機械結合係数もしくは圧電定数が増加。
- (5) 機械品質係数が低下。
- (6) ヤング率が低下。
- (7) 誘電正接 ($\tan \delta$) が低下。

【0025】

また、銅がBサイトを占有すると、酸素欠陥とともに欠陥双極子を形成し、内部電界を形成する。よって、加えられた銅の一部がBサイトを占有することが好ましい。

20

【0026】

銅がBサイトを占有する場合、以下の効果の少なくとも一つが期待できる。

- (1) 電気機械結合係数もしくは圧電定数が減少。
- (2) 機械品質係数が増加。
- (3) ヤング率が増加。
- (4) 内部電界を有する。内部電界の大きさは、分極 - 電界のヒステリシスループ測定から得られる正負の抗電界の大きさの差分の半分となる。分極処理によって欠陥分極の方向も印加電界方向に揃うため、内部電界強度の見積もりには、分極処理を施した試料を用いることができる。

30

【0027】

銅がAサイトとBサイトの両方に含まれる場合、上記の効果が重畳して現れる。その重畳された添加効果は、銅の添加量で制御可能であるので、銅はAサイトとBサイトの両方に含まれていることがより好ましい。

【0028】

銅がAサイトを占有する場合、銅イオンはナトリウムイオンよりも小さいので、単位格子の体積が減少する。

【0029】

銅がBサイトを占有する場合、銅イオンはニオブイオンよりも大きいので、単位格子の体積が増加する。単位格子の体積はエックス線回折で評価できる。

40

【0030】

たとえば、銅がAサイトから占有し、続けてBサイトを占有するような場合は、単位格子体積は一旦減少したのちに増加する。

【0031】

もちろん、添加されたすべての銅がA、Bサイトのどちらかにある必要はなく、分極が可能である限り、A、Bサイト以外の場所にも含まれていてかまわない。銅が粒界に存在すると、焼結が促進されるので好ましい。銅が占有しているサイトは、精密なエックス線回折やラマン散乱、透過型電子顕微鏡でも評価することができる。

【0032】

本発明の圧電材料の製造を容易にしたり、本発明の圧電材料の物性を調整したりする目

50

的で、バリウムの一部を20%を超えない範囲で2価の金属元素、例えばストロンチウムやカルシウムで置換してもかまわない。同様に、ニオブの一部を20%を超えない範囲で5価の金属元素、例えばタンタルやバナジウムで置換してもかまわない。

【0033】

本発明の圧電材料の形状は、単結晶、焼結体でも構わないし、基板上に作成された膜であっても構わない。

【0034】

本発明の圧電材料の焼結体製造には、圧電材料を構成する金属酸化物、金属塩の粉末や液体を原料として用いることができる。ただし、ナトリウムは前述の通り焼成の過程で欠損することがある。よって、原料粉末を秤量する際にいくらかナトリウムを過剰にしてもかまわない。

10

【0035】

また、原料にはチタン酸バリウム粉末やニオブ酸ナトリウム粉末を用いてもよい。焼成の前段階である成形体は、金型成形、鑄込み成型、シート成形などのいずれの手法でも構わない。

【0036】

成型体は空気中でも還元雰囲気中でも焼結することができる。焼成方法には、通常の焼成炉以外に、放電プラズマ焼結法やマイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、熱間等方圧プレスといった手法も必要に応じて採用することが出来る。

【0037】

本発明の圧電材料の結晶粒径が100 μm を超える場合、切断加工及び研磨加工時に強度に劣る可能性がある。また粒径が0.3 μm 未満であると圧電性が低下する。よって、好ましい粒径範囲は、平均粒径が0.3 μm 以上100 μm 以下である。

20

【0038】

本発明の圧電材料を基板上に作成された膜として利用する際、前記圧電材料の厚みは200nm以上10 μm 以下、より好ましくは300nm以上3 μm 以下であることが望ましい。圧電材料の膜厚を200nm以上10 μm 以下とすることで圧電素子として十分な電気機械変換機能が得られるからである。

【0039】

前記膜の積層方法は特に制限されない。例えば、化学溶液堆積法(CSD法)、ゾルゲル法、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)、スパッタリング法、パルスレーザーデポジション法(PLD法)、水熱合成法、エアロゾルデポジション法(AD法)などが挙げられる。このうち、もっとも好ましい積層方法は化学溶液堆積法またはスパッタリング法である。化学溶液堆積法またはスパッタリング法は、容易に成膜面積を大面積化できる。

30

【0040】

本発明の圧電材料に用いる基板は(001)面または(110)面で切断・研磨された単結晶基板であることが好ましい。特定の結晶面で切断・研磨された単結晶基板を用いることで、その基板表面に設けられた圧電材料膜も同一方位に強く配向させることができる。

40

【0041】

以下に本発明の圧電材料を用いた圧電素子について説明する。

【0042】

本発明に係る圧電素子は、第一の電極、圧電材料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、前記圧電材料が上記の圧電材料であることを特徴とする。

【0043】

第一の電極および第二の電極は、厚み5nmから2000nm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酸化物を挙げることができる。第一の電極および第二

50

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。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良い。

【0044】

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

【0045】

図1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1(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1(b)の如く、必要に応じてパターニングされている。

10

【0046】

図1(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、振動部である振動板103、圧電素子101を有する。図において圧電素子101は矩形状だが、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。

【0047】

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1(a)で詳細に説明する。図1(a)は、図1(b)に示された液体吐出ヘッドの幅方向での圧電素子の断面図である。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。

20

【0048】

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良いし、上部電極として使用しても良い。同じく、第二の電極1013を上部電極として使用しても良いし、下部電極として使用しても良い。また、振動板103と下部電極の間にバッファ層108が存在しても良い。

30

【0049】

なお、これらの名称の違いはデバイスの製造方法によるものであり、いずれの場合でも本発明の効果は得られる。

【0050】

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

【0051】

振動板103の厚みは、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 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良い。また、振動板上のバッファ層、電極層が振動板の一部となっても良い。

40

【0052】

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。

【0053】

吐出口105の大きさは、円相当径で $5\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下である。吐出口105の形状は、円形であっても良いし、星型や角形状、三角形状でも良い。

50

【 0 0 5 4 】

次に、本発明の圧電素子を用いた超音波モータについて説明する。

【 0 0 5 5 】

図 2 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。

【 0 0 5 6 】

本発明の圧電素子が単板からなる超音波モータを、図 2 (a) に示す。超音波モータは、振動体である振動子 2 0 1、振動子 2 0 1 の摺動面に不図示の加圧バネによる加圧力で接触している移動体であるロータ 2 0 2、ロータ 2 0 2 と一体的に設けられた出力軸 2 0 3 を有する。前記振動子 2 0 1 は、金属の弾性体リング 2 0 1 1、本発明の圧電素子 2 0 1 2、圧電素子 2 0 1 2 を弾性体リング 2 0 1 1 に接着する有機系接着剤 2 0 1 3 (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 2 0 1 2 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。

10

【 0 0 5 7 】

本発明の圧電素子に位相が $\pi/2$ 異なる二相の交流電圧を印加すると、振動子 2 0 1 に屈曲進行波が発生し、振動子 2 0 1 の摺動面上の各点は楕円運動をする。この振動子 2 0 1 の摺動面にロータ 2 0 2 が圧接されていると、ロータ 2 0 2 は振動子 2 0 1 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 2 0 3 と接合されており、ロータ 2 0 2 の回転力で駆動される。

【 0 0 5 8 】

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。

20

【 0 0 5 9 】

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 2 (b) を用いて説明する。振動子 2 0 4 は、筒状の金属弾性体 2 0 4 1 に挟まれた積層圧電素子 2 0 4 2 よりなる。積層圧電素子 2 0 4 2 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 2 0 4 1 はボルトによって締結され、圧電素子 2 0 4 2 を挟持固定し、振動子 2 0 4 となる。

【 0 0 6 0 】

圧電素子 2 0 4 2 に位相の異なる交流電圧を印加することにより、振動子 2 0 4 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 2 0 4 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 2 0 4 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。

30

【 0 0 6 1 】

ロータ 2 0 5 は、加圧用のバネ 2 0 6 により振動子 2 0 4 と加圧接触し、駆動のための摩擦力を得る。ロータ 2 0 5 はベアリングによって回転可能に支持されている。

【 0 0 6 2 】

次に、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。

【 0 0 6 3 】

図 3 (a) および図 3 (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。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る。

40

【 0 0 6 4 】

図 4 は図 3 における圧電素子 3 3 0 の構成を示す概略図である。図 4 (a) と (c) は圧電素子 3 3 0 の表裏面の構成、図 4 (b) は側面の構成を示している。圧電素子 3 3 0 は図 4 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 4 (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 4 (a) において圧電素子 3 3 0 の手前に出ている第 2 の電

50

極 3 3 2 が設置された面を第 2 の電極面 3 3 7 とする。

【 0 0 6 5 】

ここで、本発明における電極面とは電極が設置されている圧電素子の面を指しており、例えば図 4 に示すように第 1 の電極 3 3 2 が第 2 の電極面 3 3 7 に回りこんでいても良い。

【 0 0 6 6 】

圧電素子 3 3 0 と振動板 3 2 0 は、図 3 (a) (b) に示すように圧電素子 3 3 0 の第 1 の電極面 3 3 6 で振動板 3 2 0 の板面に固着される。そして圧電素子 3 3 0 の駆動により圧電素子 3 3 0 と振動板 3 2 0 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 3 1 0 は、この振動板 3 2 0 の面外振動により振動板 3 2 0 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

【 0 0 6 7 】

図 5 は本発明の塵埃除去装置 3 1 0 の振動原理を示す模式図である。上図は左右一対の圧電素子 3 3 0 に同位相の交番電界を印加して、振動板 3 2 0 に面外振動を発生させた状態を表している。左右一対の圧電素子 3 3 0 を構成する圧電材料の分極方向は圧電素子 3 3 0 の厚さ方向と同一であり、塵埃除去装置 3 1 0 は 7 次の振動モードで駆動している。下図は左右一対の圧電素子 3 3 0 に位相が 1 8 0 ° 反対である逆位相の交番電圧を印加して、振動板 3 2 0 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 3 1 0 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 3 1 0 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

【 0 0 6 8 】

前述したように本発明の圧電素子は、液体吐出ヘッド、超音波モータや塵埃除去装置に好適に用いられる。

【 0 0 6 9 】

本発明の一般式 (1) で表わされる非鉛圧電材料を用いることで、鉛を含む圧電材料を用いた場合と同等以上のノズル密度、および吐出力を有する液体吐出ヘッドを提供出来る。

【 0 0 7 0 】

本発明の一般式 (1) で表わされる非鉛圧電材料を用いることで、鉛を含む圧電材料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出来る。

30

【 0 0 7 1 】

本発明の一般式 (1) で表わされる非鉛圧電材料を用いることで、鉛を含む圧電材料を用いた場合と同等以上の塵埃除去効率を有する塵埃除去装置を提供出来る。

【 0 0 7 2 】

本発明の圧電材料は、液体吐出ヘッド、モータに加え、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】

【 0 0 7 3 】

以下に実施例を挙げて本発明の圧電材料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。

40

【 0 0 7 4 】

各手順で得られた焼結体の評価は共通して下記のような手順で行っている。

【 0 0 7 5 】

焼結体の密度はアルキメデス法で評価した。焼結体の構成相と格子定数はエックス線回折で評価した。エックス線回折測定の前に、厚みが約 0 . 5 mm になるように焼結体を研磨した。研磨した焼結体、もしくは研磨した焼結体を粉碎した粉末を用いてエックス線回折を行い、構成相と格子定数を評価した。

【 0 0 7 6 】

また、表面の有機物成分を除去するために、焼結体は研磨の後に 4 0 0 から 1 0 0 0 で空气中 1 時間熱処理された。そして、DC スパッタリング法で金電極を表裏に作製した

50

その後、短冊状に試料を加工した後に各種電気特性の評価を行った。抵抗率の評価には半導体パラメータアナライザを用いた。試料に数十ボルトから100ボルトの直流電圧を印加し、電圧印加開始から30秒後の抵抗を測定した。抵抗率は、測定された抵抗と試料寸法から算出した。

【0077】

圧電性の評価のために、試料に分極処理を施した。具体的には、試料を温度150℃までオイルバス中で加熱し、試料に20～30kV/cmの電圧を30分間印加し、電圧を印加したまま室温まで冷却した。

【0078】

圧電材料のヤング率 (Y_{11})、電気機械結合係数 (k_{31})、圧電定数 (d_{31})、機械品質係数 (Q_m) は、短冊形状の d_{31} 素子を作成して共振反共振法で評価した。圧電定数 (d_{33}) はベルリンコート法によって評価した。

10

【0079】

(比較例1、2、4)

原料には、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$) の粉末を用いた。チタン酸バリウム粉末は粒径100nmの市販品(堺化学工業株式会社製、商品名BT01)である。NN-BTを合成する際、ナトリウムとニオブのモル比が1:1となるように原料を秤量すると、焼結後の試料から $Ba_4Nb_2O_9$ (ICDD35-1154)、 $Ba_6Ti_7Nb_9O_{42}$ (ICDD47-0522)、 $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ (ICDD70-1150)、 $Ba_3Nb_3Ti_5O_{21}$ (ICDD33-0170) の少なくとも一つと回折パターンが類似の不純物相が検出されることがあった。そのため、比較例1、2、4を作成する際には、目的組成に対して3%過剰のナトリウムを秤量している。これにより不純物相の発生が顕著に抑制された。比較例1, 2, 4のキュリー温度は、それぞれ160、190、240℃であった。

20

【0080】

目的組成 $Na_{1-x}Ba_xNb_{1-x}Ti_xO_3$ ($x=0.1, 0.12, 0.15$) になるように原料を秤量して混合した。混合した粉末を大気中1000℃から1100℃で空气中、2から5時間かけて仮焼した。仮焼粉を粉砕し、粉末の重量に対して3重量%のPVBバインダーを加えて造粒した。造粒粉を金型内に充填し、圧縮することで直径17mm、厚みが約1mmの成形体を作製した。得られた成形体を1200℃から1300℃で空气中、2～6時間焼成することにより焼結体を得た。

30

【0081】

エックス線回折により、試料はほぼペロブスカイト構造単相であることが確認できた。焼結体の組成をICP(誘導結合プラズマ発光分光分析法)で評価したところ、ナトリウムは目的組成からいずれも不足しており、最大で約3%不足していた。

【0082】

(実施例1～8)

比較例1、2、4と同様の方法で試料を作成した。ただし、原料を秤量、混合する際に、ニオブ1molに対して0.1、0.25、0.5、0.75、1、2mol%の酸化銅(CuO)粉末を加えた。エックス線回折により、焼結体はペロブスカイト構造単相であることが確認できた。

40

【0083】

得られた焼結体の組成をICPで分析したところ、ナトリウムは目的組成からいずれも不足しており、最大で5%不足していた。

【0084】

表1に、原料に炭酸ナトリウム、酸化ニオブ、チタン酸バリウム、酸化銅粉末を用いて作成された実施例1～8及び比較例1、2、4について、目的組成と、焼結体の各種の特性をまとめた。

【0085】

50

【表 1】

	目的組成	密度 (g/cm ³)	抵抗率 (GΩ cm)	ヤング率 Y11 (GPa)	電気機械結合係数 k31 (-)	圧電定数 d31 (pm/V)	機械品質係数 Qm (-)	圧電定数 d33 (pm/V)
比較例 1	0.85NaNbO ₃ +0.15BaTiO ₃	4.57	45	132	0.158	41.6	288	122
実施例 1	0.85(NaNbO ₃ +0.0075CuO)+0.15BaTiO ₃	4.53	54	129	0.169	42.7	368	136
比較例 2	0.88NaNbO ₃ +0.12BaTiO ₃	4.52	5	127	0.157	43.2	277	120
実施例 2	0.88(NaNbO ₃ +0.001CuO)+0.12BaTiO ₃	4.5	1077	125	0.187	49.7	281	145
実施例 3	0.88(NaNbO ₃ +0.0025CuO)+0.12BaTiO ₃	4.53	187	126	0.193	52.7	250	151
実施例 4	0.88(NaNbO ₃ +0.005CuO)+0.12BaTiO ₃	4.49	25	129	0.185	48.5	386	147
実施例 5	0.88(NaNbO ₃ +0.0075CuO)+0.12BaTiO ₃	4.59	19	132	0.191	50.8	330	142
実施例 6	0.88(NaNbO ₃ +0.01CuO)+0.12BaTiO ₃	4.58	27	132	0.181	47.7	415	136
実施例 7	0.88(NaNbO ₃ +0.02CuO)+0.12BaTiO ₃	4.59	22	132	0.178	46.2	443	130
比較例 3	0.88(NaNbO ₃ +0.005MnO ₂)+0.12BaTiO ₃	4.42	16	118	0.154	42.7	278	112
比較例 4	0.9NaNbO ₃ +0.1BaTiO ₃	4.45	113	121	0.179	49.1	176	145
実施例 8	0.9(NaNbO ₃ +0.0075CuO)+0.1BaTiO ₃	4.44	32	121	0.192	53.0	237	159

10

【0086】

表 1 には、試料の密度、抵抗率、ヤング率 (Y₁₁)、電気機械結合係数 (k₃₁)、圧電定数 (d₃₁)、機械品質係数 (Q_m)、圧電定数 (d₃₃) を示す。

【0087】

表 1 から、NN-BT に銅を添加すると、電気機械結合係数、圧電定数、機械品質係数が増加していることがわかる。比較例 1 と実施例 1、比較例 2 と実施例 2 から 7 を比べると、銅を添加することで、抵抗率も改善することがわかる。

【0088】

銅を添加することで、分極の度合いの指標となる共振状態でのインピーダンスの位相角は、最大で約 20 度増加した。

20

【0089】

図 6 に分極 - 電界ヒステリシスループを示す。銅を添加していない試料と比較して、銅を添加した試料は大きな残留分極値を示し、分極ピニングが解消されたことを示す。

【0090】

位相角度の増加、残留分極の増加は、銅を添加することによって結晶中の欠陥が低減し、自発分極の反転が容易になったことを示している。

【0091】

銅を加えることで試料ごとの圧電性のばらつきが著しく低下し、圧電定数の標準偏差が 88% 減少した。

銅の添加による 20 以上のキュリー温度の変化は観察されなかった。

30

【0092】

銅を添加した NN-BT の格子定数は、銅の添加量がニオブの 0 から 2 mol% まで変化した際、大きくなったり小さくなったりした。つまり銅は NN-BT の A サイトと B サイトのいずれか、もしくは A サイトと B サイトの両方を少なくとも占有している。

【0093】

(比較例 3)

実施例 4 と同様の方法で試料を作成した。ただし、酸化銅粉末の代わりに二酸化マンガン (MnO₂) 粉末を用いた。エックス線回折により、焼結体はペロブスカイト構造単相であることが確認できた。マンガンを加えた NN-BT の分極反転特性は、実施例 4 の分極反転特性 (図 6) と同様であった。つまり、マンガンも銅と同様に NN-BT の分極ピニングを解消する効果があることがわかった。さらには、マンガンは抵抗率を向上させる効果も確認された (表 1)。ところが、マンガンを加えた試料は、本発明の銅を加えた試料と比較して、密度が低く、また機械的品質係数も低かった。

40

【0094】

(比較例 5)

粒径が概ね 100 ~ 200 nm であるニオブ酸ナトリウム粉末とチタン酸バリウム粉末を、目的組成 Na_{1-x}Ba_xNb_{1-x}Ti_xO₃ (x = 0.12) になるように秤量して混合した。混合した粉末を大気中 900 から 1100 で空气中、2 から 5 時間かけて仮焼した。仮焼粉を粉砕し、バインダーを加えて造粒した。造粒粉を金型内に充填し、圧縮することで直径 17 mm、厚みが約 1 mm の成形体を作製した。得られた成形体を 1

50

100から1300で空气中、2～6時間焼成することにより、焼結体を得た。得られた焼結体中のナトリウムとニオブのモル比をICPで分析したところ、ナトリウムは目的組成からいずれも不足しており、最大で2%不足していた。バリウムとチタンの比率は概ね1:1であった。

【0095】

(実施例9～12)

比較例5と同様の方法で試料を作成した。ただし、原料を秤量、混合する際に、ニオブの0.5、0.75、1、1.5mol%の酸化銅粉末を加えた。エックス線回折により、試料はペロブスカイト構造単相であることが確認できた。

【0096】

得られた焼結体中のナトリウムとニオブのモル比をICPで分析したところ、ナトリウムは目的組成からいずれも不足しており、最大で4%不足していた。

【0097】

【表2】

	目的組成	密度 (g/cm ³)	抵抗率 (GΩcm)	ヤング率 Y11 (GPa)	電気機械結合係数 k31 (-)	圧電定数 d31 (pm/V)	機械品質係数 Qm (-)	圧電定数 d33 (pm/V)
比較例 5	0.88NaNbO ₃ +0.12BaTiO ₃	4.47	37	94	0.087	22.3	375	114
実施例 9	0.88(NaNbO ₃ +0.005CuO)+0.12BaTiO ₃	4.60	821	142	0.185	44.5	657	143
実施例 10	0.88(NaNbO ₃ +0.0075CuO)+0.12BaTiO ₃	4.57	739	141	0.170	40.2	662	134
実施例 11	0.88(NaNbO ₃ +0.01CuO)+0.12BaTiO ₃	4.56	507	135	0.162	42.3	418	128
実施例 12	0.88(NaNbO ₃ +0.015CuO)+0.12BaTiO ₃	4.34	118	113	0.146	40.2	384	133

【0098】

表2には、試料の密度、抵抗率、ヤング率 (Y₁₁)、電気機械結合係数 (k₃₁)、圧電定数 (d₃₁)、機械品質係数 (Q_m)、圧電定数 (d₃₃)を示す。

【0099】

表2から、NN-BTに銅を添加することで、抵抗率、電気機械結合係数、圧電定数、機械品質係数が増加していることがわかる。密度は、添加した銅がニオブに対して1mol%以下の場合には増加し、1.5%加えた場合(実施例12)は低下していた。測定周波数1kHzでの誘電正接は、銅を加えない比較例5では約1.4%であった。一方で、銅を加えた実施例9、10の誘電正接は0.5%以上1%以下へと低下していた。実施例12の誘電正接は約1.8%であった。比較例5と実施例9の分極処理済み試料の分極-電界ヒステリシス曲線測定を行った。ヒステリシス曲線から見積もられる内部電界は、それぞれ約0.3kV/cmと1.7kV/cmであった。銅を添加することで、試料内の内部電界が増加し、その結果機械品質係数が増加した。

【0100】

(実施例13)

実施例4と同じ圧電材料を用いて、図1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。

【0101】

(実施例14)

実施例4と同じ圧電材料を用いて、図2に示される超音波モータ作製した。交流電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【0102】

(実施例15)

実施例4と同じ圧電材料を用いて、図3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、交流電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明の圧電材料は、高い環境温度においても良好な圧電性を発現する。鉛を含まないために、環境に対する負荷が少ない。よって、本発明の非鉛圧電材料は、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。

10

20

30

40

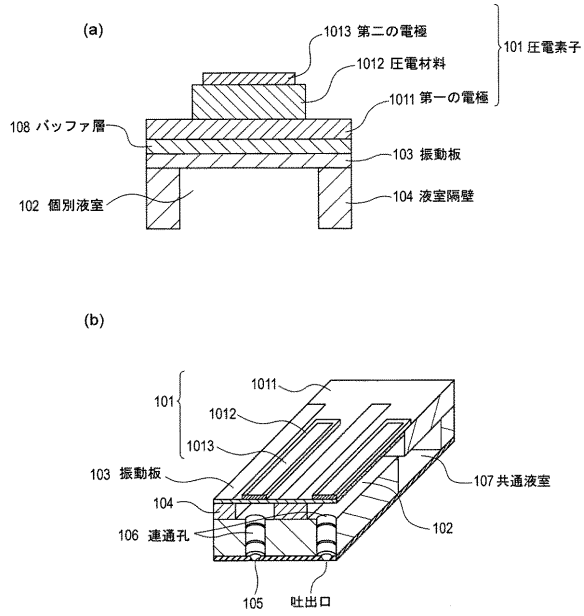
50

【符号の説明】

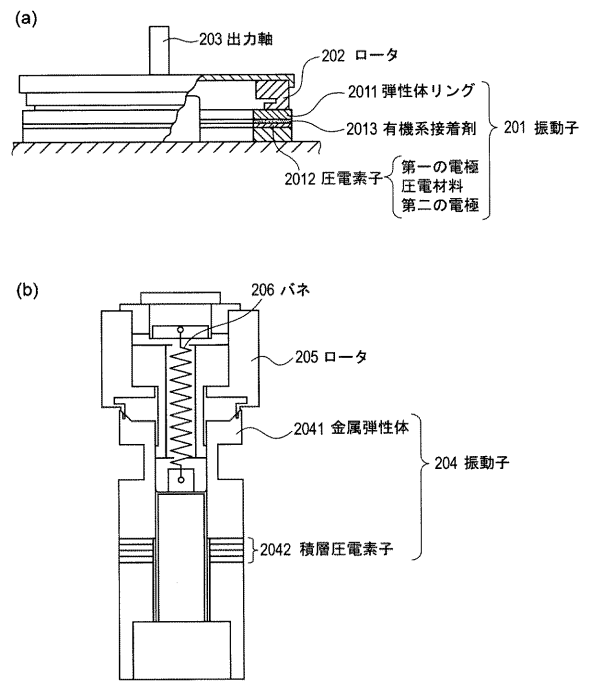
【0104】

101	圧電素子	
102	個別液室	
103	振動板	
104	液室隔壁	
105	吐出口	
106	連通孔	
107	共通液室	
108	バッファ層	10
1011	第一の電極	
1012	圧電材料	
1013	第二の電極	
201	振動子	
202	ロータ	
203	出力軸	
204	振動子	
205	ロータ	
206	バネ	
2011	弾性体リング	20
2012	圧電素子	
2013	有機系接着剤	
2041	金属弾性体	
2042	積層圧電素子	
310	塵埃除去装置	
330	圧電素子	
320	振動板	
330	圧電素子	
331	圧電材料	
332	第1の電極	30
333	第2の電極	
336	第1の電極面	
337	第2の電極面	

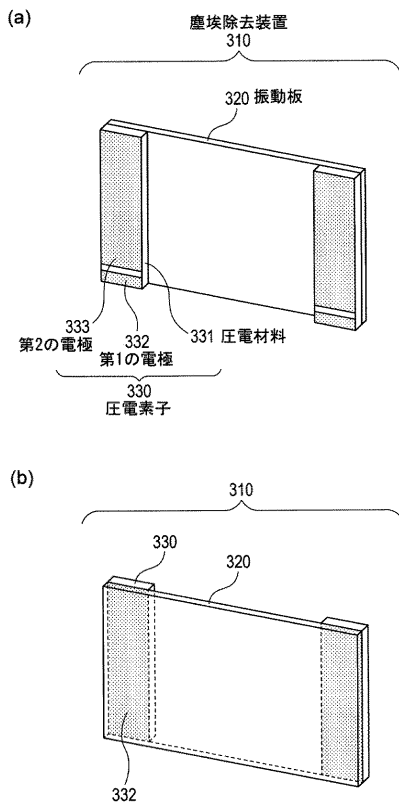
【 図 1 】



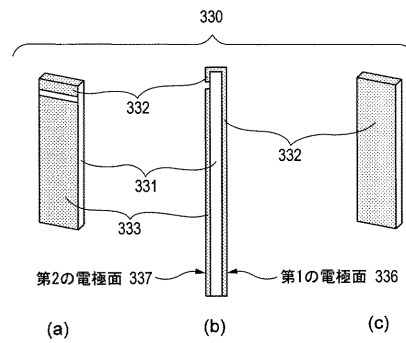
【 図 2 】



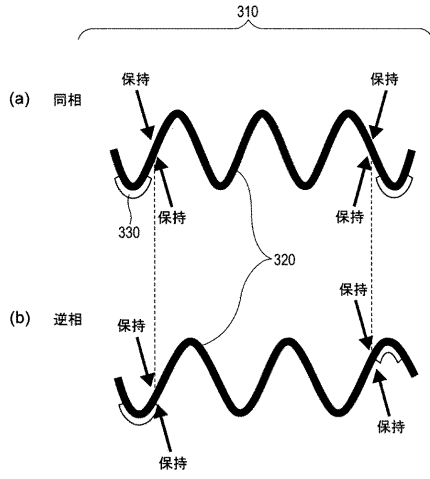
【 図 3 】



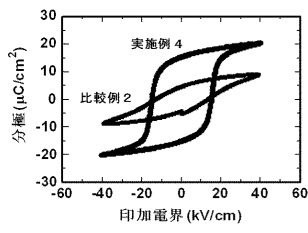
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 J 2/045 (2006.01)	H 0 1 L 41/22 A	
B 4 1 J 2/055 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 0 3 A	

(74)代理人 100107401

弁理士 高橋 誠一郎

(74)代理人 100106183

弁理士 吉澤 弘司

(74)代理人 100128668

弁理士 齋藤 正巳

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(74)代理人 100160967

弁理士 濱 口 岳久

(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

(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 熊田 伸弘

山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内

Fターム(参考) 2C057 AG42 AG44 BA04 BA14

4G030 AA03 AA10 AA16 AA20 AA31 BA09 BA10