

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6366283号
(P6366283)

(45) 発行日 平成30年8月1日(2018.8.1)

(24) 登録日 平成30年7月13日(2018.7.13)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 41/187	(2006.01)	H01L 41/187
H01L 41/43	(2013.01)	H01L 41/43
H01L 41/083	(2006.01)	H01L 41/083
H01L 41/09	(2006.01)	H01L 41/09
H01L 41/047	(2006.01)	H01L 41/047

請求項の数 16 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-13645 (P2014-13645)
(22) 出願日	平成26年1月28日 (2014.1.28)
(65) 公開番号	特開2014-168054 (P2014-168054A)
(43) 公開日	平成26年9月11日 (2014.9.11)
審査請求日	平成29年1月25日 (2017.1.25)
(31) 優先権主張番号	特願2013-14615 (P2013-14615)
(32) 優先日	平成25年1月29日 (2013.1.29)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	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
(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(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、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)

$$Na_xBa_{1-y}Nb_yZr_{1-y}O_3 \quad (1) \quad (\text{式中、 } x \text{ は } 0.85 \leq x \leq 0.96, \\ y \text{ は } 0.90 \leq y \leq 0.96 \text{ を示す。})$$

で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を含有し、

前記一般式 (1) において、 $x < y$ であることを特徴とする圧電材料。

【請求項 2】

前記圧電材料は、前記ペロブスカイト型金属酸化物と、Cuを含有し、前記Cuの含有量が前記ペロブスカイト型金属酸化物 1 mol に対して 2.00 mol % 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。

10

【請求項 3】

前記圧電材料のキュリー温度が 140 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の圧電材料。

【請求項 4】

第一の電極、圧電材料部および第二の電極を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 3 のいずれか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 5】

複数の圧電材料層と、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

20

料層が請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の圧電材料よりなることを特徴とする積層圧電素子。

【請求項 6】

前記電極層が 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 1 . 5 M 1 / M 2 9 . 0 であることを特徴とする請求項 5 に記載の積層圧電素子。

【請求項 7】

前記電極層が 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 5 に記載の積層圧電素子。

【請求項 8】

請求項 4 に記載の圧電素子または請求項 5 乃至 7 のいずれかに記載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有することを特徴とする液体吐出ヘッド。

【請求項 9】

被転写体の載置部と請求項 8 に記載の液体吐出ヘッドを備えたことを特徴とする液体吐出装置。

【請求項 10】

請求項 4 に記載の圧電素子または請求項 5 乃至 7 のいずれかに記載の積層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とを有することを特徴とする超音波モータ。

【請求項 11】

駆動部に請求項 10 に記載の超音波モータを備えたことを特徴とする光学機器。

【請求項 12】

請求項 4 に記載の圧電素子または請求項 5 乃至 7 のいずれかに記載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振動装置。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の振動装置を振動部に備えたことを特徴とする塵埃除去装置。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを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 15】

請求項 4 に記載の圧電素子または請求項 5 乃至 7 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた圧電音響部品。

【請求項 16】

請求項 4 に記載の圧電素子または請求項 5 乃至 7 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた電子機器。

【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、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】

【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壤に溶け出し、生態系に害を及ぼす可能性が指摘されている。そこで圧電デバイスの非鉛化を目的として、非鉛圧電材料の研究開発が盛んに行われている。

【0003】

10

20

30

40

50

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ニオブ酸ナトリウムが強誘電体となることが見出されている。非特許文献 1 のニオブ酸ナトリウム系材料は、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。非特許文献 1 の材料のチタン酸バリウム濃度は 5 % から 20 % で 1200 から 1280 で焼結されている。非特許文献 1 のニオブ酸ナトリウム系材料のキュリー温度は、代表的な非鉛圧電材料であるチタン酸バリウムのキュリー温度(120 から 130)よりも高い。例えば、 $(Na_{0.9}Ba_{0.1})(Nb_{0.9}Ti_{0.1})O_3$ でのキュリー温度は 230 であることが開示されている。しかし、同組成での機械的品質係数は 140 と低かった。

【先行技術文献】

10

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】“J. T. Zeng ら、Journal of the American Ceramic Society”2006 年、89巻、2828 ページから 2832 ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来のニオブ酸ナトリウム系圧電材料は共振駆動に必要とされる機械的品質係数が小さく、また長期間駆動における安定性が低いという課題があった。

20

【0006】

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、鉛とカリウムを使用しない、キュリー温度が高く、機械的品質係数が良好で長期間駆動における安定性の高い圧電材料を提供するものである。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、および電子機器を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決する本発明の圧電材料は、下記一般式(1)

$Na_xBa_{1-y}Nb_yZr_{1-y}O_3$ (1) (式中、x は 0.85 ~ 0.96、y は 0.90 ~ 0.96 を示す。)

30

で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を含有し、前記一般式(1)において、 $x < y$ であることを特徴とする。

【0008】

本発明の圧電素子は、第一の電極、圧電材料部及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上記の圧電材料であることを特徴とする。

【0009】

本発明の積層圧電素子は、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、前記圧電材料層が上記の圧電材料よりなることを特徴とする。

40

【0010】

本発明の液体吐出ヘッドは、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。

【0011】

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ることを特徴とする。

【0012】

本発明の超音波モータは、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、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有することを特徴とする。

50

【0013】

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。

【0014】

本発明の振動装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動体を有することを特徴とする。

【0015】

本発明の塵埃除去装置は、前記振動装置を振動部に備えたことを特徴とする。

【0016】

本発明の撮像装置は、前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、前記塵埃除去装置の振動部材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

【0017】

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の特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、鉛とカリウムを使用しない、キュリー温度が高く、機械的品質係数が良好で長期間駆動における安定性の高い圧電材料を提供することができる。また本発明によれば、前記非鉛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、および電子機器を提供することができる。 20

【0019】

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。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】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。

【図2】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。

【図3】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4】本発明の液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。

【図5】本発明の液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。 30

【図6】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。

【図7】本発明の光学機器の一実施態様を示す概略図である。

【図8】本発明の光学機器の一実施態様を示す概略図である。

【図9】本発明の振動装置を塵埃除去装置とした場合の一実施態様を示す概略図である。

【図10】本発明の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】本発明の撮像装置の一実施態様を示す概略図である。

【図13】本発明の撮像装置の一実施態様を示す概略図である。

【図14】本発明の電子機器の一実施態様を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】 40

【0021】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0022】

本発明は、 NaNbO_3 と BaZrO_3 をベースとし、機械的品質係数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、誘電材料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。

【0023】

本発明の圧電材料は、下記一般式(1)

$$\text{Na}_x \text{Ba}_{1-y} \text{Nb}_y \text{Zr}_{1-y} \text{O}_3 \quad (1)$$

(式中、 x は0.85～0.96、 y は0.90～0.96を示す。) 50

で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を含有することを特徴とする。

【0024】

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型構造（ペロフスカイト構造とも言う）を持つ金属酸化物を指す。ペロブスカイト型構造を持つ金属酸化物は一般に $A_2B_3O_6$ 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 は各タイオノンの形で 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

【0025】

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 N_{a} と B_{a} 、B サイトに位置する金属元素が N_{b} と Z_{r} であることを意味する。ただし、一部の N_{a} と B_{a} が B サイトに位置してもよい。同様に、一部の N_{b} と Z_{r} が A サイトに位置してもよい。

【0026】

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（例えば、1.00 対 2.94 から 1.00 対 3.06）でも、前記金属酸化物がペロブスカイト型構造を主相としていれば、本発明の範囲に含まれる。前記金属酸化物がペロブスカイト型構造であることは、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。

20

【0027】

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、膜、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。

【0028】

一般式（1）において、A サイトにおける N_{a} の存在量を示す x は 0.85×0.96 が好ましい。 x が 0.85 よりも少ないと、 N_{b} と Z_{r} の和に対して N_{a} が欠損するので、不純物相 ($B_{a}N_{b}O_9$ など) が発生する。不純物相を多く含む金属酸化物試料の抵抗率は 10^7 から 10^8 Ω と低く、分極処理が困難である。また、 x が 0.96 を超えると圧電性が低下する。 x が 0.85×0.96 の範囲にあるとき、不純物相の発生を抑制できて、良好な機械的品質係数が得られる。更に好ましい x の範囲は 0.90×0.95 である。

30

【0029】

一般式（1）において、B サイトにおける N_{b} の量を示す y は $0.90 \leq y \leq 0.96$ が好ましい。 y が 0.90 よりも小さくなるとキュリー温度が $140^\circ C$ よりも低くなる。一方で、 y が 0.96 を超えると常誘電体になり、圧電性能が発現しない。よって、 y が $0.90 \leq y \leq 0.96$ の範囲にあるとき、 $170^\circ C$ 以上のキュリー温度と良好な機械的品質係数が得られる。

40

【0030】

y が $0.90 \leq y \leq 0.96$ の範囲にあるとき、キュリー温度が概ね $170^\circ C$ から $300^\circ C$ の範囲にあり、機械的品質係数が 400 より大きく好ましい。さらに y が $0.94 \leq y \leq 0.96$ の範囲にある時、キュリー温度は概ね $230^\circ C$ から $300^\circ C$ の範囲にあり、機械的品質係数が 600 より大きく、抗電界が $30 kV/cm$ より大きくなり、そのため長期間駆動の安定性という観点においてさらに好ましい。

【0031】

キュリー温度とは、圧電材料の圧電性が消失する温度である。本明細書においては、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をキュリー温度とする。

50

【0032】

本発明の圧電材料は、抵抗率、機械的品質係数、ヤング率、密度を増加させることを目的として、前記ペロブスカイト型金属酸化物に、Cuを含有することが好ましい。前記Cuの含有量は、前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対して2.00mol%以下が望ましい。Cuがペロブスカイト型金属酸化物1molに対して、2.00mol%よりも多く含まれると、不純物相が発生して圧電性が低下する恐れがある。Cuの含有量のmol%とは、Cu金属換算の量比を表す。Cuはペロブスカイト構造のAサイト(12配位)、Bサイト(6配位)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。

【0033】

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、Naが蒸発もしくは拡散して、焼結後の試料組成はNbに対してNa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。しかし、原料粉末秤量時に過剰のNa原料を秤量すると、焼結体の絶縁性が低下することがある。よって、加えられたCu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。焼成後の組成で、Nbに対してNaが5%を超えない範囲で不足となるように原料を秤量し、Cuを添加することが好ましい場合がある。

【0034】

また、CuはA、Bサイトのどちらかにある必要はなく、粒界に存在してもかまわない。Cuは融点が低いため、液相焼結を促進させる。その結果、Cuが粒界に偏析することがある。液相焼結が促進されると、焼結体中のポアが減少し、焼結体の密度が高くなる。また、ポアが抑制された結果、機械的品質係数が増加したり、ヤング率が増加したりする。試料内でのCuの分布や、結晶中の占有サイトは、電子顕微鏡、エネルギー分散型エックス線分光、エックス線回折、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。

【0035】

本発明の圧電材料は前記一般式(1)において、 $x < y$ であることが好ましい。 x がy未満であると、Cuが結晶格子中に取り込まれ、抵抗率、機械的品質係数、ヤング率、密度を増加することができるため、 x はy未満であることが好ましい。また、 x がy未満となるように出発原料の組成を調整することが好ましい。 x がy以上であると、試料の絶縁性が低下する恐れがある。

【0036】

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的で、バリウムの一部を2価の金属元素、例えばストロンチウムやカルシウムでバリウムの20mol%以下を置換しても構わない。同様に、ニオブの一部を5価の金属元素、例えばタンタルやバナジウムでニオブの20mol%以下を置換しても構わない。

【0037】

本発明の圧電材料を焼結体形状とする場合、焼成前の成形体を作製する必要がある。前記成形体とは原料粉末を成形した固形物である。原料粉末は純度の高いものの方が好ましい。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。

【0038】

圧電材料の原料粉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。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)、PVBC(ポリビニルブチラール)、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。

【0039】

10

20

30

40

50

前記成形体の焼結方法は特に限定されない。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、H I P（熱間等方圧プレス）などが挙げられる。電気炉およびガス炉による焼結は、連続炉であってもバッチ炉であっても構わない。

【0040】

焼結温度には特に制限はないが、各化合物が反応し、充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、平均粒径を $10\text{ }\mu\text{m}$ から $50\text{ }\mu\text{m}$ 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 1300 以下である。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、焼結温度を目的の温度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。10

【0041】

焼結処理により得られた圧電材料を研磨加工した後に、キュリー温度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、キュリー温度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。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。

【0042】

本発明の圧電材料の結晶粒径が $100\text{ }\mu\text{m}$ を越える場合、切断加工及び研磨加工時に強度に劣る恐れがある。また粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 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 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。さらにより好ましい粒径範囲は、平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。20

【0043】

本発明における「粒径」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、この粒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。対象となる粒子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。

【0044】

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 200 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは 300 nm 以上 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。圧電材料の膜厚を 200 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 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。30

【0045】

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。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

【0046】

（圧電素子）

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。

【0047】

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50

。

【0048】

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することにより、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5nmから10μm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。

【0049】

前記第一の電極および第二の電極は、これらの材料の1種からなるものであっても、あるいはこれらの2種以上の材料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。

【0050】

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ニングして用いてもよい。

【0051】

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。

【0052】

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、オイル中で行ってもよい。分極をする際の温度は60から160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、その材料の抗電界以上であることが好ましく、具体的には1から5kV/mmである。

【0053】

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(J E I T A E M - 4 5 0 1)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。

【0054】

(積層圧電素子)

次に、本発明の圧電材料を用いた積層圧電素子について説明する。

【0055】

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、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。

【0056】

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を含む電極とで構成されており、圧電材料層と層状の電極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54が上記の圧電材料よりなることを特徴とする。電極は、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。

【0057】

図2(a)は2層の圧電材料層54と1層の内部電極55が交互に積層された積層体56を第一の電極51と第二の電極53で狭持した本発明の積層圧電素子の構成を示しているが、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)が交互に積層された積層体を第一の電極501と第二の電極503で狭持した構成であり、交互に形成された内部電極を短絡するための外部電極50

10

20

30

40

50

6 a および外部電極 506 b を有する。

【0058】

内部電極 55、505 および外部電極 506 a、506 b 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。

【0059】

内部電極 55、505 および外部電極 506 a、506 b、第一の電極 51、501 および第二の電極 53、503 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。10 内部電極 55、505 および外部電極 506 a、506 b 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。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で焼成することが好ましい。

【0060】

本発明の積層圧電素子は、内部電極が 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 1.5 M1 / M2 9.0 であること²⁰ が好ましい。より好ましくは 2.3 M1 / M2 4.0 である。前記重量比 M1 / M2 が 1.5 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 9.0 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。

【0061】

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 505 a と第一の電極 501 を外部電極 506 a で短絡させても良い。内部電極 505 b と第二の電極 503 を外部電極 506 b で短絡させても良い。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

【0062】

(液体吐出ヘッド)

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。本発明の液体吐出ヘッドによって吐出する液体は流動体であれば特に限定されず、水、インク、燃料などの水系液体や非水系液体を吐出することができる。

【0063】

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ニングされている。40

【0064】

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。図において圧電素子 101 は矩形状だが、その形状は、橢円形、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。

【0065】

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50

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。

【0066】

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。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。

10

【0067】

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ことができる。振動板103の厚みは、1.0 μm以上15 μm以下であり、好ましくは1.5 μm以上8 μm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プされていてもよい。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、5 nm以上300 nm以下であり、好ましくは10 nm以上200 nm以下である。吐出口105の大きさは、円相当径で5 μm以上40 μm以下である。吐出口105の形状は、円形であってもよいし、星型や角型状、三角形状でもよい。

20

【0068】

(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。

【0069】

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に示す液体吐出装置(インクジェット記録装置)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、記録媒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、被転写体の載置部である搬送部899と、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。

30

【0070】

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。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。

40

【0071】

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。

【0072】

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。

50

【0073】

(超音波モータ)

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、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有することを特徴とする。

【0074】

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单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バネによる加圧力で接触しているロータ202、ロータ202と一緒に設けられた出力軸203を有する。

【0075】

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。

【0076】

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。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橈円運動をする。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。

【0077】

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。

【0078】

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。

【0079】

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、加圧用のバネ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。

【0080】

(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。

【0081】

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。

【0082】

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

10

20

30

40

50

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。

【0083】

直進案内筒 713 の内周には、カム環 715 が回動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。

【0084】

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。

【0085】

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。

【0086】

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。

【0087】

波ワッシャ 726 は、固定筒 712 に対してバ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おり、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。

【0088】

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れると、接合部材 729 がコロ 722 の径小部 722b と摩擦接触しているため、コロ 722 が軸 720f 中心周りに回転する。コロ 722 が軸 720f 回りに回転すると、結果として回転伝達環 720 が光軸周りに回転する（オートフォーカス動作）。

【0089】

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 724 に光軸周りの回転力が与えられると、マニュアルフォーカス環 724 のマウント側端面 724b がコロ 722 の径大部 722a と加圧接触しているため、摩擦力によりコロ 722 が軸 720f 周りに回転する。コロ 722 の径大部 722a が軸 720f 周りに回転すると、回転伝達環 720 が光軸周りに回転する。このとき超音波モータ 725 は、ロータ 725c とステータ 725b 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

10

20

30

40

50

作)。

【0090】

回転伝達環720には、フォーカスキー728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728がカム環715の先端に設けられた切り欠き部715b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720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728を介してカム環715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717aと直進案内溝713aにより回転規制された後群鏡筒716が、カムローラ717bによってカム環715のカム溝715aに沿って進退する。これにより、フォーカスレンズ702が駆動され、フォーカス動作が行われる。10

【0091】

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。

【0092】

(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。

【0093】

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。20

【0094】

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310は板状の圧電素子330と振動板320より構成される。圧電素子330は、本発明の積層圧電素子であってもよい。振動板320の材質は限定されないが、塵埃除去装置310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320として用いることができる。

【0095】

図10は図9における圧電素子330の構成を示す概略図である。図10(a)と(c)は圧電素子330の表裏面の構成、図10(b)は側面の構成を示している。圧電素子330は図9に示すように圧電材料331と第1の電極332と第2の電極333より構成され、第1の電極332と第2の電極333は圧電材料331の板面に対向して配置されている。30

【0096】

図9と同様に圧電素子330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331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332または第二の電極333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。40

【0097】

図10(c)において圧電素子330の手前に出ている第1の電極332が設置された面を第1の電極面336、図10(a)において圧電素子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。

【0098】

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。

【0099】

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

50

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。

【0100】

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。上図は左右一対の圧電素子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。左右一対の圧電素子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。

10

【0101】

下図は左右一対の圧電素子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。

【0102】

(撮像装置)

次に、本発明の撮像装置について説明する。

【0103】

20

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と前記撮像素子ユニットの受光面側に設け、かつ前記塵埃除去装置を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けた事を特徴とする。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。

【0104】

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。

【0105】

30

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。

【0106】

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。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の取り付け面に撮像素子の撮像面が所定の距離を空けて、且つ平行になるように調整されて設置される。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。また、塵埃除去装置の振動部材は、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

【0107】

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605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

50

することができる。

【0108】

(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、表面弹性波(SAW)素子が含まれる。

【0109】

図14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931の前方から見た全体斜視図である。本体931の前面には光学装置901、マイク914、ストロボ発光部909、補助光部916が配置されている。マイク914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914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。

【0110】

本体931上面には電源ボタン933、スピーカ912、ズームレバー932、合焦動作を実行するためのレリーズボタン908が配置される。スピーカ912は本体931内部に組み込まれており、破線で示してある。スピーカ912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。

【0111】

本発明の圧電音響部品は、マイク914、スピーカ912、また表面弹性波素子、の少なくとも一つに用いられる。

【0112】

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。

【0113】

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。

【0114】

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。

【0115】

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。

【0116】

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。

【0117】

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。

【0118】

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。

【0119】

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。

【0120】

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。

【0121】

10

20

30

40

50

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。

【0122】

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】

【0123】

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。

【0124】

実施例および比較例で得られた圧電材料およびその中間体の加工と評価は下記のような手順で行った。

【0125】

評価のための圧電材料は厚みが約0.5mmとなるように研磨処理をした。アルキメデス法により圧電材料の密度を評価し、理論密度の95%以上であれば十分に結晶化が進んでいると判断した。圧電材料の結晶相と格子定数はエックス線回折測定により評価した。

【0126】

(比較例1)

ニオブ酸ナトリウム主成分とチタン酸バリウムの固溶体(NN-BT)よりなる比較用の金属酸化物材料を作製した。原料には、ニオブ酸ナトリウム(NaNbO₃)、チタン酸バリウム(BaTiO₃)の粉末を用いた。ニオブ酸ナトリウム粉末純度99%以上のニオブ酸ナトリウム(NaNbO₃)、チタン酸バリウム粉末は純度99%以上のチタン酸バリウム(BaTiO₃)を用いた。

【0127】

目的組成Na_xBa_{1-z}Nb_zTi_{1-z}O₃(z=x'=0.88)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で空気中、2から5時間かけて仮焼した。仮焼粉を粉碎し、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17mm、厚みが約1mmの成形体を作製した。得られた成形体を最大温度1280で空気中、2から6時間焼成することにより焼結体を得た。得られた焼結体の表面を光学顕微鏡で観察し粒径を評価した所、平均粒径は、0.5μmから60μmであった。

【0128】

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。焼結体の密度は理論密度の95%以上であった。焼結体の組成を誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP)で評価したところ、ナトリウムは目的組成から約5%少なかった。一方で、バリウム、ニオブおよびチタンは目的組成と同じであった。

【0129】

(実施例1から4)

目的組成Na_xBa_{1-y}Nb_yZr_{1-y}O₃(x'=y=0.96(実施例1)、0.95(実施例2)、0.92(実施例3)、0.90(実施例4))になるようにニオブ酸ナトリウム(NaNbO₃)、ジルコン酸バリウム(BaZrO₃)の粉末を秤量して混合した。

【0130】

原料には、ニオブ酸ナトリウム(NaNbO₃)、ジルコン酸バリウム(BaZrO₃)の粉末を用いた。ニオブ酸ナトリウム粉末純度99%以上のニオブ酸ナトリウム(NaNbO₃)、ジルコン酸バリウム粉末は純度99%以上のジルコン酸バリウム(BaZrO₃)を用いた。

【0131】

混合した粉末に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

10

20

30

40

50

1300で空気中、2から6時間焼成することにより焼結体を得た。得られた焼結体の表面を光学顕微鏡で観察し粒径を評価した所、平均粒径は、0.5 μmから50 μmであった。

【0132】

焼結後の圧電材料についてエックス線回折を測定すると、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。圧電材料の密度は理論密度の95%以上であった。圧電材料の組成をICPで分析したところ、ナトリウムは目的組成から約1%から5%少なかった。一方で、バリウム、ニオブ、ジルコニアは目的組成と同じであった。

【0133】

(実施例5から8)

10

目的組成 $\text{Na}_x \text{Ba}_{1-y} \text{Nb}_y \text{Zr}_{1-y} \text{O}_3$ ($x' = y = 0.96$ (実施例5)、 0.95 (実施例6)、 0.93 (実施例7)、 0.90 (実施例8)) になるようにニオブ酸ナトリウム (NaNbO_3)、ジルコン酸バリウム (BaZrO_3) の粉末と、目的組成 $\text{Na}_x \text{Ba}_{1-y} \text{Nb}_y \text{Zr}_{1-y} \text{O}_3$ のペロブスカイト型金属酸化物 1 mol に対して 0.4 mol % の Cu 成分を秤量して混合した。なお、実施例5から8のCu含有量の 0.4 mol % は、一般式(1)のペロブスカイト型金属酸化物 1 mol (168 g) に対して CuO を 0.318 g (Cu として 0.254 g) 含むことを表す。

【0134】

原料には、ニオブ酸ナトリウム (NaNbO_3)、ジルコン酸バリウム (BaZrO_3) の粉末を用いた。ニオブ酸ナトリウム粉末純度 99% 以上のニオブ酸ナトリウム (NaNbO_3)、ジルコン酸バリウム粉末は純度 99% 以上のジルコン酸バリウム (BaZrO_3)、Cu は純度 99.9% の酸化銅 (Cu(II)O) を用いた。

20

【0135】

混合した粉末に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 1200 から 1300 で空気中、2から6時間焼成することにより焼結体を得た。得られた焼結体の表面を光学顕微鏡で観察し粒径を評価した所、粒径は、0.5 μm から 50 μm であった。

【0136】

焼結後の圧電材料についてエックス線回折を測定すると、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。圧電材料の密度は理論密度の95%以上であった。圧電材料の組成をICPで分析したところ、ナトリウムは目的組成から約1%から5%少なかった。一方で、バリウム、ニオブ、ジルコニアおよび銅は目的組成と同じであった。

30

【0137】

(比較例2から3)

実施例5から8と同様の方法で比較用の金属酸化物材料を作製した。ただし $x = y = 1.00$ (比較例2)、 0.97 (比較例3) になるように原料の粉末を秤量して混合した。焼結体は、成形体を 1200 から 1300 、空気中で 1 から 6 時間焼成することにより得た。得られた焼結体の表面を光学顕微鏡で観察し粒径を評価した所、粒径は、0.5 μm から 500 μm であった。得られた焼結体の分極 - 電界ヒステリシスループを測定すると、比較例2および3の焼結体は反強誘電体であることが分かった。比較例2および3の焼結体に対して分極処理を行っても圧電性を得ることができず、機械的品質係数の値も得られなかった。なお、分極 - 電界ヒステリシスループの測定条件は、交流電界(三角波)の周波数を 10 から 100 Hz、印加電界の最大強度は ± 50 kV/cm とした。

40

【0138】

(比較例4)

実施例5から8と同様の方法で比較用の金属酸化物材料を作製した。ただし $x = y = 0.88$ になるように原料の粉末を秤量して混合した。焼結体は、成形体を 1200 から 1300 、空気中で 1 から 6 時間焼成することにより得た。得られた焼結体の表面を光学顕微鏡で観察し粒径を評価した所、粒径は、0.1 μm から 20 μm であった。得られ

50

た焼結体のキュリー温度を測定すると 60 ℃ と低く実用に適していなかった。

【0139】

(評価)

実施例 1 から 8 の圧電材料の表面を研磨し、該表面の有機物成分を除去するために 400 から 1000 ℃ で空気中 1 時間熱処理をした。その表面および裏面に DC スパッタリング法で金電極を形成して本発明の圧電素子とした。この圧電素子を 10 mm × 2.5 mm × 0.5 mm の短冊状に加工して、各種特性の評価を行った。

【0140】

比較例 1 の金属酸化物材料についても、実施例 1 から 8 と同様の加工を行って比較用の素子とした。この比較用の素子を用いて、各種特性の評価を行った。

10

【0141】

抵抗率の測定には、未分極の素子を用いた。素子の 2 つの電極間に直流 10 V のバイアスを印加し、20 秒後のリーク電流値より抵抗率を求めた。この抵抗率が 1 GΩ · cm 以上、より好ましくは 100 GΩ · 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。

【0142】

圧電性の評価に先立っては、試料に分極処理を施した。具体的には、試料をオイルバス中で 100 ℃ から 150 ℃ に加熱し、該試料に 20 kV / cm から 30 kV / cm の電圧を 30 分間印加し、電圧を印加したままで室温まで冷却した。

【0143】

圧電素子のヤング率 (Y₁₁)、機械的品質係数 (Qm) は、前記短冊形状の圧電素子を用いて共振反共振法により評価した。

20

【0144】

圧電定数 (d₃₃) は、同試料を用いてベルリンコート法を原理とする d₃₃ メータによって評価した。実施例 1 から 8 の圧電素子の圧電定数 (d₃₃) は 40 pC / N から 70 pC / N であった。

【0145】

キュリー温度の測定にはインピーダンスアナライザを用いた。インピーダンスアナライザを用いて、比誘電率を測定周波数 1 kHz、印加交番電圧 500 mV の条件で測定した。測定は分極処理前に行った。比誘電率の温度依存性を評価する際、室温から比誘電率の測定を開始した。試料を室温から一旦 -100 ℃ まで冷却し、その後 350 ℃ まで昇温させた時の比誘電率の変化を記録した。比誘電率の極大部からキュリー温度 Tc を算出した。

30

【0146】

また表 1 に、比較例 1 の金属酸化物材料の仕込み時および焼成後の組成比率、比較例 1 の素子の抵抗率、キュリー温度、機械的品質係数 (Qm)、ヤング率 (Y₁₁) を示す。

【0147】

表 2 に、実施例 1 から 8 の圧電材料の仕込み時および焼成後の組成比率、実施例 1 から 8 の圧電素子の抵抗率、キュリー温度、機械的品質係数 (Qm)、ヤング率 (Y₁₁) を示す。

40

【0148】

表 1、表 2 のいずれにおいても、Na 量に関する x' は仕込み時の組成比、x は焼成後の組成比を表している。Nb、Zr、Ba の組成比率をあらわす、y、1 - y および Cu の添加量は仕込み時と焼成後で実質的な変化が無かった。

【0149】

【表 1】

	Na _x Ba _{1-x} Nb _z Ti _{1-z} O ₃			Cu mol[%]	抵抗率 [GΩ · cm]	キュリー温度 [°C]	機械的品質係数 [-]	ヤング率 [GPa]
比較例 1	0.88	0.84	0.88	0	5	195	277	127

【0150】

50

【表2】

	Na _x Ba _{1-y} Nb _y Zr _{1-y} O ₃			Cu	抵抗率	キュリー温度	機械的品質係数	ヤング率
	x'	x	y	mol[%]	[GΩ·cm]	[°C]	[-]	[GPa]
実施例1	0.96	0.95	0.96	0	38	295	760	131
実施例2	0.95	0.94	0.95	0	40	225	785	134
実施例3	0.92	0.90	0.92	0	55	220	412	120
実施例4	0.90	0.88	0.90	0	6	165	325	113
実施例5	0.96	0.95	0.96	0.40	402	300	871	144
実施例6	0.95	0.94	0.95	0.40	414	230	910	147
実施例7	0.93	0.92	0.93	0.40	625	225	466	131
実施例8	0.90	0.88	0.90	0.40	91	170	361	123

【0151】

表1と表2より、ニオブ酸ナトリウムにチタン酸バリウムを固溶させた比較例1のNNTよりも本発明のニオブ酸ナトリウムにジルコン酸バリウムを固溶させた圧電材料の方が、抵抗率、キュリー温度、機械的品質係数及びヤング率が大きいことが分かる。

【0152】

長期間駆動の安定性を評価するために実施例1から8の圧電素子および比較例1の素子の動特性評価を行った。短冊状の素子に共振周波数から充分に離れた周波数110kHzの交流電圧100Vを100時間印加したとの、圧電定数d₃₃を評価した。印加する前と印加した後の圧電定数の変化率を求めたところ、比較例1の素子は、10%以上の低下がみられたのに対して実施例1から8の圧電素子は、いずれも1%以下であり、長期間駆動の安定性が高いことを確認することができた。

【0153】

(実施例9)

実施例2と同様に原料の粉末を湿式混合して脱水乾燥し、900から1000で仮焼して仮焼物を得た。この原料に有機バインダー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50μmのグリーンシートを得た。

【0154】

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、Ag70%-Pd30%合金を用いた。このように作製し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1140で焼成して焼結体を得た。このようにして得られた焼結体を10mm×2.5mm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Auspacktにより形成し、図2(b)のような積層圧電素子を作製した。

【0155】

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が圧電材料層と交互に形成されていた。

【0156】

圧電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から150に加熱し、第一の電極と第二の電極間に30kV/cmの電圧を30分間印加し、電圧を印加したままで室温まで冷却した。

【0157】

得られた積層圧電素子の圧電特性を評価したところ、十分な機械的品質係数を有し、実施例2の圧電素子と同等の良好な圧電特性と長期間駆動の安定性を得ることができた。

【0158】

(実施例10)

ニオブ酸ナトリウム、ジルコン酸バリウム粉末を、Na、Nb、Ba、Zrが表2の実施例2記載の組成になるよう秤量した。秤量した原料粉末をボールミルで12時間混合し、900から1000で仮焼して仮焼物を得た。この仮焼粉に対して、3重量部となるPVBAバインダーを加えて混合した。この混合粉を用いて、ドクターブレード法によりシート形成して厚み50μmのグリーンシートを得た。

【0159】

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、Ni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、その積層体を熱圧着した。

【0160】

熱圧着した積層体を管状炉中で焼成した。焼成は300℃まで大気中で行い、脱バインダーを行った後、雰囲気を還元性雰囲気($H_2 : N_2 = 2 : 98$ 、酸素濃度 2×10^{-6} Pa)に切り替え、1200℃で5時間保持した。降温過程においては、1000℃以下から酸素濃度を30Paに切り替えて室温まで冷却した。

【0161】

このようにして得られた焼結体を $10\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 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Auu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。

【0162】

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Niが圧電材料層と交互に形成されていた。得られた積層圧電素子を、150℃に保持したオイルバス中で30kV/cmの電界を30分間印加し、分極処理した。得られた積層圧電素子の圧電特性を評価したところ、十分な機械的品質係数を有し、実施例2の圧電素子と同等の良好な圧電特性と長期間駆動の安定性を得ることができた。

【0163】**(実施例11)**

実施例2の圧電素子を用いて、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随したインクの吐出が確認された。

【0164】**(実施例12)**

実施例11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随したインクの吐出が記録媒体上に確認された。

【0165】**(実施例13)**

実施例2の圧電素子を用いて、図6(a)に示される超音波モータを作製した。交流電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【0166】**(実施例14)**

実施例13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。交流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。

【0167】**(実施例15)**

実施例2の圧電素子を用いて、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。

【0168】**(実施例16)**

実施例15の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。

【0169】**(実施例17)**

実施例9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随したインクの吐出が確認された。

【0170】**(実施例18)**

実施例17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

10

20

30

40

50

した電気信号に追随したインクの吐出が記録媒体上に確認された。

【0171】

(実施例19)

実施例9の積層圧電素子を用いて、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。

【0172】

(実施例20)

実施例19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。

【0173】

10

(実施例21)

実施例9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。

【0174】

(実施例22)

実施例21の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。

【0175】

(実施例23)

実施例9の積層圧電素子を用いて、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。

20

【産業上の利用可能性】

【0176】

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、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】

【0177】

30

1 第一の電極

2 圧電材料

3 第二の電極

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 パッファ層

40

1011 第一の電極

1012 圧電材料

1013 第二の電極

201 振動子

2012 圧電素子

2042 積層圧電素子

310 嘴頭除去装置

330 圧電素子

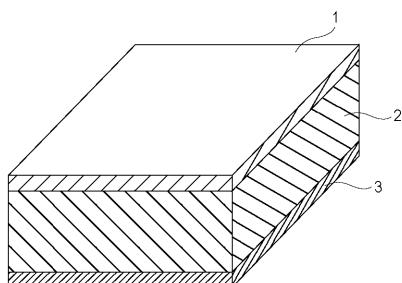
320 振動板

332 第1の電極

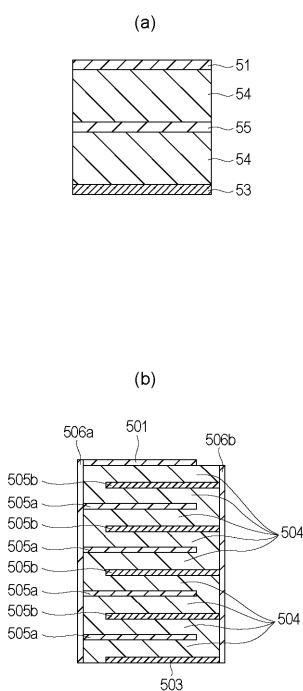
50

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	
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	10
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	
7 0 1	前群レンズ	
8 8 1	液体吐出装置	
9 0 1	光学装置	

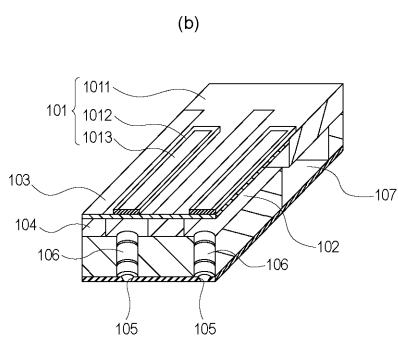
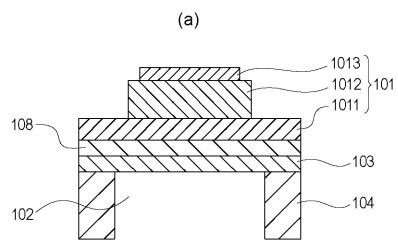
【図 1】



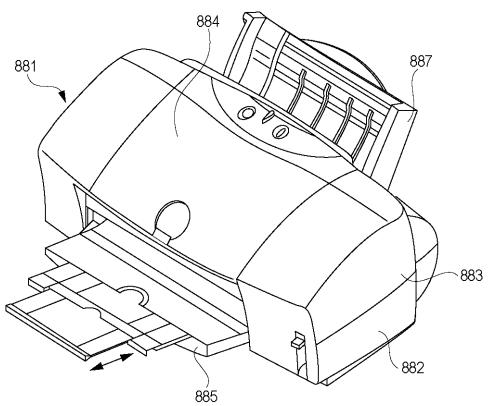
【図 2】



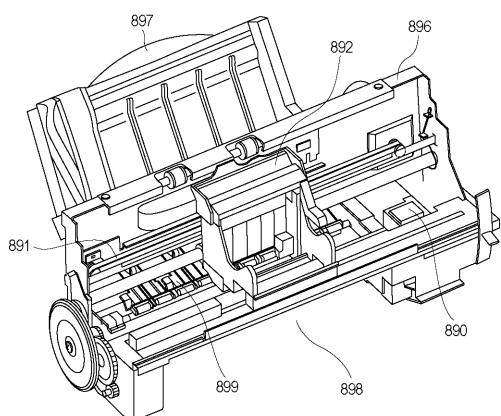
【図3】



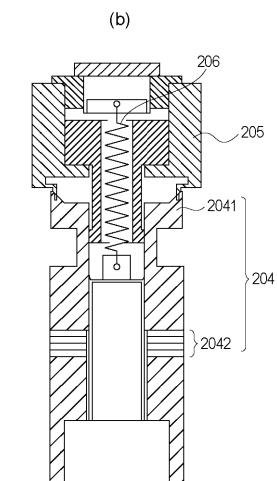
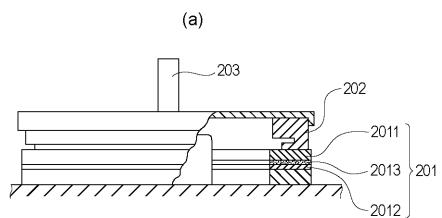
【図4】



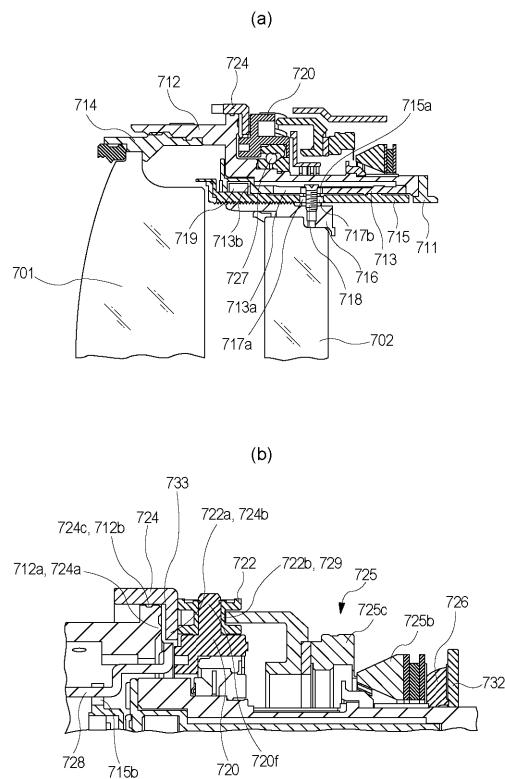
【図5】



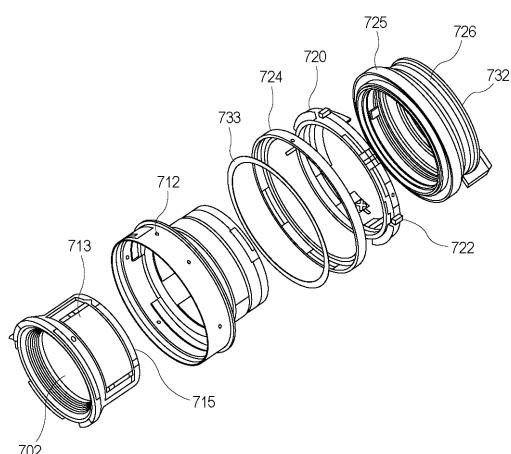
【図6】



【図7】

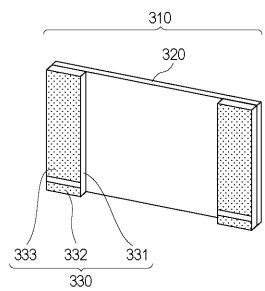


【図8】

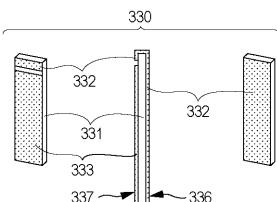


【図9】

(a)



【図10】

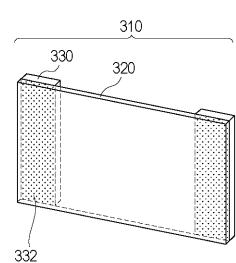


(a)

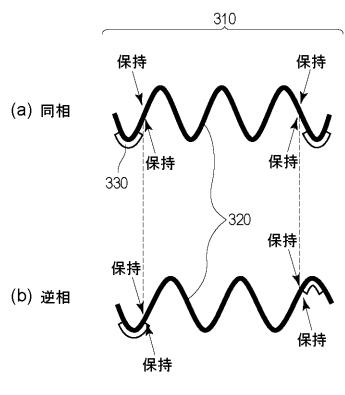
(b)

(c)

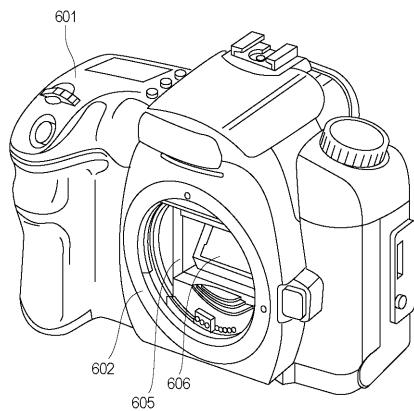
(b)



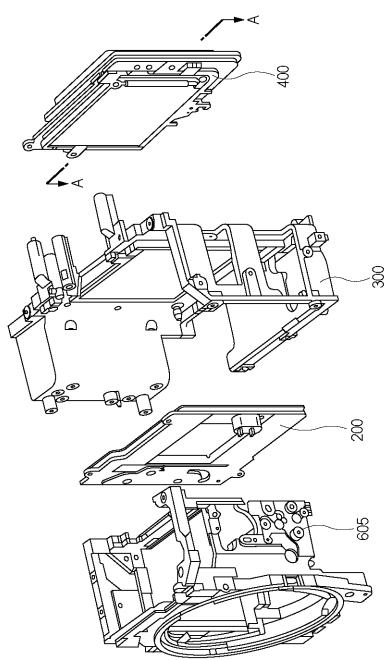
【図11】



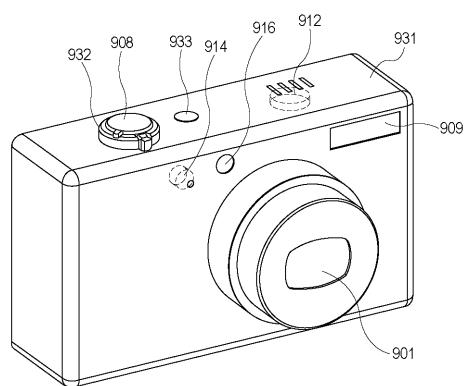
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 L	41/257 (2013.01)	H 0 1 L 41/257
H 0 1 L	41/273 (2013.01)	H 0 1 L 41/273
H 0 1 L	27/11507 (2017.01)	H 0 1 L 27/11507
C 0 4 B	35/495 (2006.01)	C 0 4 B 35/495
B 4 1 J	2/045 (2006.01)	B 4 1 J 2/045
B 4 1 J	2/135 (2006.01)	B 4 1 J 2/135
B 4 1 J	2/14 (2006.01)	B 4 1 J 2/14
B 0 6 B	1/06 (2006.01)	B 4 1 J 2/14 3 0 1
H 0 2 N	2/12 (2006.01)	B 4 1 J 2/14 3 0 5
H 0 2 N	2/16 (2006.01)	B 0 6 B 1/06 Z
G 0 2 B	7/04 (2006.01)	H 0 2 N 2/12
		H 0 2 N 2/16
		G 0 2 B 7/04 E

(72)発明者 上田 未紀
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 宮本 博司

(56)参考文献 国際公開第2012/141105 (WO, A1)
 特開2011-213580 (JP, A)
 特開2012-195577 (JP, A)
 特開2002-047064 (JP, A)
 特開2009-242166 (JP, A)
 国際公開第2013/005701 (WO, A1)
 特開2011-199206 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L	4 1 / 1 8 7
B 0 6 B	1 / 0 6
B 4 1 J	2 / 0 4 5
B 4 1 J	2 / 1 3 5
B 4 1 J	2 / 1 4
C 0 4 B	3 5 / 4 9 5
G 0 2 B	7 / 0 4
H 0 1 L	2 7 / 1 1 5 0 7
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 7
H 0 1 L	4 1 / 2 7 3
H 0 1 L	4 1 / 4 3
H 0 2 N	2 / 1 2
H 0 2 N	2 / 1 6