

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6265656号  
(P6265656)

(45) 発行日 平成30年1月24日(2018.1.24)

(24) 登録日 平成30年1月5日(2018.1.5)

(51) Int.Cl.

F 1

HO1L 41/187	(2006.01)	HO1L 41/187
HO1L 41/43	(2013.01)	HO1L 41/43
HO1L 41/047	(2006.01)	HO1L 41/047
HO1L 41/09	(2006.01)	HO1L 41/09

請求項の数 16 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2013-174677 (P2013-174677)
(22) 出願日	平成25年8月26日 (2013.8.26)
(65) 公開番号	特開2014-63994 (P2014-63994A)
(43) 公開日	平成26年4月10日 (2014.4.10)
審査請求日	平成28年8月5日 (2016.8.5)
(31) 優先権主張番号	特願2012-186595 (P2012-186595)
(32) 優先日	平成24年8月27日 (2012.8.27)
(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	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

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)で表わされるペロブスカイト型の金属酸化物と、前記金属酸化物1molに対して、Cuを0.30mol以上2.00mol以下含むことを特徴とする圧電材料。

一般式(1) ((Na<sub>1-z</sub>Li<sub>z</sub>)<sub>x</sub>Ba<sub>1-y</sub>)(Nb<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub> (式中、0.70 < x < 0.99, 0.75 < y < 0.99, 0 < z < 0.15, x < y)

## 【請求項2】

前記一般式(1)において、0.75 < y < 0.89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】

第一の電極、圧電材料部および第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、

前記圧電材料部を構成する圧電材料が請求項1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】

圧電材料層と、内部電極を含む電極とが交互に積層された積層圧電素子であって、

前記圧電材料層を構成する圧電材料が請求項1または2に記載の圧電材料からなることを特徴とする積層圧電素子。

## 【請求項5】

前記内部電極が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

20

との重量比  $M_1 / M_2$  が  $1.5 \leq M_1 / M_2 \leq 9.0$  であることを特徴とする請求項 4 に記載の積層圧電素子。

【請求項 6】

前記内部電極が  $Ni$  および  $Cu$  の少なくともいずれか 1 種を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の積層圧電素子。

【請求項 7】

請求項 4 乃至 6 のいずれかに記載の積層圧電素子の製造方法であって、

少なくとも  $Na$ 、 $Li$ 、 $Ba$ 、 $Nb$ 、 $Ti$  および  $Cu$  を含んだ金属化合物を分散させてスラリーを得る工程 (A) と、前記スラリーから成形体を得る工程 (B) と、前記成形体に電極を形成する工程 (C) と、前記金属化合物を含む成形体と前記電極とが交互に積層された形成された成形体を焼結して、積層圧電素子を得る工程 (D) とを有し、前記工程 (D) における焼結温度が  $1200$  以下であることを特徴とする積層圧電素子の製造方法。10

【請求項 8】

請求項 3 に記載の圧電素子または請求項 4 乃至 6 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少なくとも有する液体吐出ヘッド。

【請求項 9】

記録媒体の搬送部と請求項 8 に記載の液体吐出ヘッドを備えた液体吐出装置。

【請求項 10】

請求項 3 に記載の圧電素子または請求項 4 乃至 6 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少なくとも有する超音波モータ。20

【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光学機器。

【請求項 12】

請求項 3 に記載の圧電素子または請求項 4 乃至 6 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少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けた事を特徴とする撮像装置。30

【請求項 15】

請求項 3 に記載の圧電素子または請求項 4 乃至 6 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 3 に記載の圧電素子または請求項 4 乃至 6 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、積層圧電素子の製造方法、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。40

【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、廃棄された

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ある。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】

現在、広く研究されている代表的な非鉛圧電材料は、ニオブ酸カリウムを含む圧電材料である。ところが、カリウムを含む圧電材料を合成する際、原料（例えば炭酸カリウム）粉末の吸湿性が高く、目的のモル比で正確に原料粉末を秤量することが困難であった。また、ニオブ酸カリウム（ $\text{KNbO}_3$ ）含有の圧電材料には潮解性があり、ニオブ酸カリウム含有の圧電セラミックスの圧電性が経時に劣化することがあった。さらに、ニオブ酸カリウムを含有する圧電材料では、相対密度の高いセラミックスが容易には得られにくいという問題があった。

10

#### 【0004】

非特許文献1では、 $(1-x)(0.1\text{BaTiO}_3 - 0.9\text{NaNbO}_3) - x\text{LiNbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.125$ ) で表わされる材料を開示している。 $0.1\text{BaTiO}_3 - 0.9\text{NaNbO}_3$  に対し、 $\text{LiNbO}_3$  を固溶させることでキュリー温度が増加する。キュリー温度は、 $x = 0.01, 0.02$ において、それぞれ  $526\text{K}$  ( $253^\circ\text{C}$ )、 $531\text{K}$  ( $258^\circ\text{C}$ ) である。ところが、 $\text{LiNbO}_3$  量が 1% 以上の場合、高密度な試料が得られないという課題があった。また、 $\text{LiNbO}_3$  量が増加すると、自発分極の大きさと圧電定数  $d_{31}$  の大きさが揃って低下するという課題があった。

#### 【0005】

非特許文献2では、 $0.9\text{NaNbO}_3 - 0.1\text{BaTiO}_3$  に対して  $0.3\text{mol\%}$  まで  $\text{CuO}$  を添加すると、焼結体の相対密度が増加すること、ポアが減少すること、圧電定数 ( $d_{33}$ )、電気機械結合係数 ( $k_p$ )、機械的品質係数 ( $Qm$ ) が増加すること、誘電正接 ( $\tan\delta$ ) が低下することが開示されている。ところが、 $\text{CuO}$  の添加量が  $0.4\text{mol\%}$  以上では、不純物相が発生するために焼結体の相対密度、 $d_{33}$ 、 $k_p$  および  $Qm$  が低下するという課題があった。

20

#### 【先行技術文献】

#### 【非特許文献】

#### 【0006】

【非特許文献1】 "F. Ben Abdallahら、Solid State Sciences" 2012年、14巻、1333ページから1337ページ

30

【非特許文献2】 "K. Zhuら、Journal of the Chinese Ceramic Society" 2010年、38巻、1031ページから1035ページ

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

従来の技術では、 $\text{NaNbO}_3$  と  $\text{BaTiO}_3$  と  $\text{LiNbO}_3$  の固溶体は、不純物相が容易に発生し、密度が低く、圧電定数と機械的品質係数が低いという課題があった。

#### 【0008】

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、鉛とカリウムを含まず、密度が高く、高キュリー温度、高機械的品質係数であって圧電性が良好な圧電材料を提供するものである。また、本発明は前記圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、積層圧電素子の製造方法、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。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

上記課題を解決するための手段は、

下記一般式 (1) で表わされるペロブスカイト型の金属酸化物と、前記金属酸化物  $1\text{mol\%}$  に対して、 $\text{Cu}$  を  $0.30\text{mol\%}$  以上  $2.00\text{mol\%}$  以下含むことを特徴とする圧電材料である。

50

## 【0010】

一般式(1)  $((Na_{1-z}Li_z)_xBa_{1-y})(Nb_yTi_{1-y})O_3$  (式中  
 、 $0.70 \times 0.99, 0.75 y 0.99, 0 < z < 0.15, x < y$ )

また上記課題を解決するための更なる手段は、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。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、鉛とカリウムを含まず、密度が高く、高キュリー温度、高機械的品質係数であって圧電性が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】

## 【0012】

【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形態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形態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形態を示す概略図である。

【図6】本発明の超音波モータの構成の一実施形態を示す概略図である。

【図7】本発明の光学機器の一実施形態を示す概略図である。

【図8】本発明の光学機器の一実施形態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形態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形態を示す概略図である。

【図13】本発明の撮像装置の一実施形態を示す概略図である。

【図14】本発明の電子機器の一実施形態を示す概略図である。

【図15】本発明の比較例8、実施例21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】

## 【0013】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

## 【0014】

本発明は、 $NaNbO_3$ 、 $BaTiO_3$ 及び $LiNbO_3$ を主成分とし、高密度、高キュリー温度、高機械的品質係数であって、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。

## 【0015】

本発明の圧電材料は、下記一般式(1)で表わされる金属酸化物1molに対して、Cuを0.04mol%以上2.00mol%以下含むことを特徴とする。

## 【0016】

一般式(1)  $((Na_{1-z}Li_z)_xBa_{1-y})(Nb_yTi_{1-y})O_3$  (式中  
 、 $0.70 \times 0.99, 0.75 y 0.99, 0 < z < 0.15$ )

本発明の圧電材料は、絶縁性の観点からペロブスカイト型金属酸化物を主相とすることが好ましい。上記組成式は、 $ABO_3$ で表わされるペロブスカイト型構造に対応するものである。しかし、特定の元素の組み合わせや合成条件の下では、ペロブスカイト型金属酸化物の他に、例えば、 $Li_4Na_2Ti_4Ba_4Nb_6O_{30}$ で表わされるようなタンゲステンブロンズ型金属酸化物が不可避に生成される可能性がある。このような不純物相は、圧電材料の抵抗率を一桁以上低下させるため、可能な限り避けられるべきものではある

10

20

30

40

50

。ペロブスカイト型金属酸化物が主相であるかどうかは、例えば、エックス線回折において、ペロブスカイト型金属酸化物に由来する最大の回折強度が、不純物相に由来する最大の回折強度の100倍以上であるか否かで判断できる。ペロブスカイト型金属酸化物のみから構成されていると、絶縁性が最も高くなるため好ましい。

#### 【0017】

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、ペロブスカイト型構造（ペロブスカイト構造とも言う）を有する金属酸化物を指す。ペロブスカイト型構造を有する金属酸化物は一般に  $ABO_3$  の化学式で表現される。ペロブスカイト型金属酸化物において、元素A、Bは各々イオンの形でAサイト、Bサイトと呼ばれる単位格子の特定の位置を占める。例えば、立方晶系の単位格子であれば、A元素は立方体の頂点、B元素は体心に位置する。O元素は酸素の陰イオンとして立方体の面心位置を占める。

#### 【0018】

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Na、Li、Baであり、Bサイトに位置する金属元素がNbとTiであることを意味する。ただし、一部のNa、Li、BaがBサイトに位置してもよい。同様に、一部のNbとTiがAサイトに位置してもよい。

#### 【0019】

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2.94～1.00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。

#### 【0020】

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）、いわゆる多結晶体を表す。焼結後に加工されたものも含まれる。

#### 【0021】

一般式（1）において、AサイトにおけるNaとLiの存在量を示すxが0.7よりも少ないと、Nbに対してNaとLiが欠損するので、不純物相（ $Ba_4Nb_2O_9$ 、 $Ba_6Ti_7Nb_9O_{42}$ 、 $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ 、 $Ba_3Nb_3.2Ti_5O_{21}$ などと類似のエックス線回折パターンを持つ相）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 $10^8$  cmと低く、分極処理が困難である。

#### 【0022】

また、xが0.99を超えると、Aサイト元素のモル数の和がBサイト元素のモル数の和である1を越えて圧電性が低下する。よって、xが0.70～0.99の範囲にあるとき、絶縁性と圧電性が良好な圧電体が得られる。

#### 【0023】

一般式（1）において、BサイトにおけるNb量を示すyが0.75よりも小さくなると、zの値によってはキュリー温度が室温よりも低くなる。一方で、yが0.99を超えると圧電性が低下する。よって、yが0.75～0.99の範囲にあるとき、キュリー温度が室温よりも高く、良好な圧電性が得られる。

#### 【0024】

yが0.75～0.89の範囲にあるとき、キュリー温度が概ね90～230の範囲にあり、分極処理が容易である。また、良好な圧電性が得られるため好ましい。

#### 【0025】

キュリー温度とは、その温度以上で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。また、本発明の圧電材料は、キュリー温度よりも低い温度領域に、正方晶強誘電相から斜方晶強誘電相への逐次相転移が発生する逐次相転移温度を有する。逐次相転

10

20

30

40

50

移温度では、比誘電率が極大もしくは変極点を示すため、キュリー温度と同様に、逐次相転移温度も比誘電率の温度依存性を評価することで決定できる。例えば、 $0.9\text{NaNbO}_3 - 0.1\text{BaTiO}_3$  で表わされる固溶体は、温度が上昇するにつれて、斜方晶から正方晶、そして立方晶への相転移を起こす。

【0026】

逐次相転移温度付近では圧電性能が極大となる。そのため、デバイスの駆動温度範囲（例えば -30 ~ 60）で、温度に依存しない一定の圧電性能が必要である場合は、逐次相転移は駆動温度範囲にないことが望ましい。一方で、圧電性能が温度に依存しないことよりも、ある特定の温度で圧電性能が高くなることを重視する場合は、デバイスの駆動温度範囲内に逐次相転移を設定することができる。逐次相転移温度をデバイスの仕様に合わせて調整できる材料は汎用性が高く優れている。10

【0027】

本発明の圧電材料は、Naの15%未満をLiで置換していることで、キュリー温度を高めている。一般式（1）においてNaサイトにおけるLiの存在量を示すzが0.15以上となると圧電性が低下する。また本発明の圧電材料は、LiとCuを同時に含んでいることでサイト欠陥を低減する事ができるので、LiとCuの一方のみを含んでいる金属酸化物よりも相対密度、抵抗率、電気機械結合定数、機械的品質係数、圧電定数において優れる。

【0028】

本発明の圧電材料は、前記一般式（1）で表わされる金属酸化物1molに対して、Cuを0.04mol%以上、2mol%以下含むことを特徴とする。本発明の圧電材料にCuが0.04mol%以上2mol%以下の範囲で含まれていると、抵抗率、電気機械結合係数、機械的品質係数、ヤング率、相対密度を増加させることができる。また、焼結温度を低下させることができる。20

【0029】

焼結温度とは、相対密度90%以上の焼結体を得るために必要な最低の焼成温度である。焼結温度は仮焼成温度よりも200 高く設定されることが多い。

【0030】

さらに、本発明の圧電材料では、CuがドナーとしてNaもしくはLiサイト（以後Na/Liサイト）の一部を占有し、自発分極のピニングが低減されている。同じAサイトであっても、Baサイトを占有する場合は、CuとBaでは同じ2価のため効果は得られないと考えられる。30

【0031】

CuはNa/Liサイトのみを占有するのではない。仮にNa/Liサイトのみを占有し続けるならば、一定量を越えると、Cuはドナーであるために抵抗率が低下する可能性がある。しかし、本発明の圧電材料では、Cuは最適値までNa/Liサイトを占有し、その後は粒界に現れる。そのため、Na/LiサイトをドナーであるCuが一部占有した効果と、CuO、もしくはCuを含む酸化物が粒界に現れる効果の両方が得られる。

【0032】

CuがNa/Li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。40

【0033】

(1) 抵抗率が増加。

(2) 非共振時、共振時でのインピーダンスの位相差が増加。

(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。もしくは抗電界が減少。

(4) 電気機械結合係数が増加。

(5) 機械的品質係数が低下。

(6) ヤング率が低下。

(7) 誘電正接 (tan) が低下。

【0034】

10

20

30

40

50

Cuが粒界に存在する場合、以下の効果の少なくとも一つが期待できる。

【0035】

- (1) 密度が向上する。
- (2) 粒子間の空隙(ポア)が減少する。
- (3) ヤング率が増加する。
- (4) 機械的品質係数が増加する。

【0036】

Cuが存在する場所に応じて、これらの効果は重畠して現れる。

【0037】

添加したCuの一部は、Bサイト(NbやTiのサイト)を部分的に占有してもかまわないが、CuはAサイトか粒界に主に存在していることが好ましい。CuがアクセプタとしてBサイトを部分的に占有する場合、チャージバランスをとるために単位格子内に酸素欠陥が発生する。BサイトのCuと酸素欠陥は欠陥双極子となり、圧電セラミックス内に内部電界を生じる。内部電界を生じている試料の分極-電界ヒステリシスループ測定を分極処理前に行うと、自発分極と内部電界の相互作用によって、反強誘電体で見られるような、プロペラ型のダブルヒステリシスループが観察される。つまり、巨視的な残留分極値が著しく小さくなる。このような材料は、情報を保存・読み込むために大きな残留分極値を要求される強誘電体メモリとして用いることが困難である。内部電界が生じている試料に分極処理を施すと、内部電界の方向も一方向に揃う。その結果、分極処理を行った試料の分極-電界ヒステリシスループ測定を行うと、ヒステリシス曲線がx軸(電界軸)方向にシフトする。多くのアクセプタ元素がBサイトを占有し、シフト量が抗電界よりも大きくなると、無電界状態での分極状態が1つになり、強誘電体メモリとして利用できなくなる。よって、Cuの一部はBサイトを占有してもかまわないと、Aサイトや粒界、またはその両方に主に存在することが好ましい。

【0038】

Cuが存在する場所は、電子顕微鏡で観察したり、上記のような効果から遡って推測したりすることもできる。また、以下のような測定によっても存在場所を同定することができる。

【0039】

CuがNa/Liサイトを占有する場合、CuイオンはNaイオンやLiイオンよりも小さいので、単位格子の体積が減少する。CuがBサイトを占有する場合、CuイオンはNbイオンやTi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。たとえば、Cu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。

【0040】

試料内のCuの分布や、結晶中の占有サイトは、エネルギー分散型エックス線分光、波長分散型エックス線分光、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。

【0041】

Cuが前記金属酸化物1molに対して、2mol%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が前記金属酸化物1molに対して、0.04mol%よりも少ないと、CuによるNa/Liサイトの占有、もしくは粒界に析出するCu含有酸化物の量が不十分で、Cu添加の効果が得られない。

【0042】

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。Tiに対してBaを欠損させると、異常粒成長が促進されるため好ましくない。また、BaサイトをCuが占有しても、両者の価数が等しいため、前述の効果は得られないと考えられる。 $x$ が $y$ 未満であると、ドナーであるCu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。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、試料の絶縁性が著しく低下する。

10

20

30

40

50

## 【0043】

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、Baの一部を2価の金属元素、例えばSrやCaで置換しても構わない。同様にNbの一部を20mol%を超えない範囲で5価の金属元素、例えばTaやVで置換しても構わない。Nbの一部をVで置換すると、圧電材料の焼成温度を低下させることができる。Nbの一部をTaで置換すると、圧電材料の逐次相転移温度を低下させることができる。同様にTiの一部を20mol%を超えない範囲で4価の金属元素、例えばSnやZrで置換しても構わない。Tiの一部をSnで置換すると、圧電材料の逐次相転移温度を増加させることができる。Tiの一部をZrで置換すると、圧電材料の圧電定数を増加させることができる。また本発明の圧電材料1molに対してNiを0mol%を越え5mol%以下添加しても構わない。Niを添加することで、圧電材料の圧電定数、抵抗率を増加させたり、焼成温度を低下させたりすることができる。

## 【0044】

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成する必要がある。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。

## 【0045】

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。

## 【0046】

造粒する際に使用可能なバインダーの例としては、PVA(ポリビニルアルコール)、PVB(ポリビニルブチラール)、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。

## 【0047】

前記成形体の焼結方法は特に限定されない。

## 【0048】

焼結方法の例としては、電気炉による焼結、ガス炉による焼結、通電加熱法、マイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、HIP(熱間等方圧プレス)などが挙げられる。電気炉またはガス炉は、連続式であってもバッチ式であっても構わない。

## 【0049】

前記焼結方法における焼結温度は特に限定されないが、各化合物が反応し、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、粒径を1μmから10μmの範囲にするという観点で、1050以上1300以下であり、より好ましくは1100以上1200以下である。上記温度範囲において焼結した圧電材料は良好な圧電性能を示す。焼結により得られる圧電材料の特性を再現よく安定させるためには、焼結温度を上記範囲内で一定にして2時間以上48時間以下の焼結処理を行うとよい。また、二段階焼結法などの焼結方法を用いてもよいが、生産性を考慮すると急激な温度変化のない方法が好ましい。

## 【0050】

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。

## 【0051】

本発明の圧電材料の結晶粒径が100μm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0.3μm未満であると圧電性が低下する。よって、好

10

20

30

40

50

ましい粒径範囲は、平均粒径が  $0.3 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下である。より好ましくは  $3 \mu\text{m}$  以上  $30 \mu\text{m}$  以下である。

【0052】

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。

【0053】

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

【0054】

前記膜の成膜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。

【0055】

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。

【0056】

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。

【0057】

本発明に係る圧電材料は、少なくとも第一の電極と第二の電極を有する圧電素子にすることにより、その圧電特性を評価できる。前記第一の電極および第二の電極は、厚み  $5 \text{ nm}$  から  $2000 \text{ nm}$  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。

【0058】

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

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

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、才

10

20

30

40

50

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 5 kV / mm である。

【 0 0 6 2 】

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

【 0 0 6 3 】

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。

【 0 0 6 4 】

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

【 0 0 6 5 】

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。

【 0 0 6 6 】

図 2 (a) は 2 層の圧電材料層 54 と 1 層の内部電極 55 が交互に積層され、その積層構造体を第一の電極 51 と第二の電極 53 で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 が交互に積層され、その積層構造体を第一の電極 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 506a および外部電極 506b を有する。

【 0 0 6 7 】

内部電極 55、505 および外部電極 506a、506b 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。

【 0 0 6 8 】

内部電極 55、505 および外部電極 506a、506b は、厚み 5 nm から 2000 nm 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ができる。内部電極 55、505 および外部電極 506a、506b は、これらのうちの 1 種からなるものであっても 2 種以上の混合物あるいは合金であってもよく、あるいはこれらの 2 種以上を積層してなるものであってもよい。また複数の電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。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。

【 0 0 6 9 】

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

10

20

30

40

50

なるので望ましくない。

【0070】

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、第一の電極501、第二の電極503を交互に短絡させる構成が挙げられる。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。

【0071】

次に、本発明の圧電材料を用いた積層圧電素子の製造方法について説明する。

10

【0072】

本発明に係る積層圧電素子の製造方法は、少なくともNa、Ba、Li、Nb、TiおよびCuを含んだ金属化合物粉体を分散させてスラリーを得る工程(A)と、前記スラリーから成形体を得る工程(B)と、前記成形体に電極を形成する工程(C)と前記金属化合物を含む成形体と電極とが交互に積層された成形体を焼結して、積層圧電素子を得る工程(D)とを有し、前記工程(D)における焼結温度が1200以下であることを特徴とする。前記金属酸化物粉体は銅を含んでいてもよい。本明細書における粉体とは、固形粒子の集合体を意図している。Ba、Na、Li、Ti、Nb、Cuを同時に含んだ粒子の集合体であってもよいし、任意の元素を含んだ複数種類の粒子の集合体であってもよい。

20

【0073】

前記工程(A)における金属化合物粉体としては、Ba化合物、Na化合物、Li化合物、Ti化合物、Nb化合物、およびCu化合物を挙げることができる。

【0074】

使用可能なNa化合物としては、炭酸ナトリウムやニオブ酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0075】

使用可能なBa化合物としては、Baの酸化物、炭酸塩、磷酸塩、酢酸塩、硝酸塩、チタン酸塩などが挙げられる。

【0076】

30

使用可能なLi化合物としては、炭酸リチウムやニオブ酸リチウムなどが挙げられる。

【0077】

使用可能なTi化合物としては、酸化チタン、チタン酸バリウムなどが挙げられる。

【0078】

使用可能なNb化合物としては、酸化ニオブ、ニオブ酸ナトリウムなどが挙げられる。使用可能なCu化合物としては、酸化銅(I)、酸化銅(II)、炭酸銅、酢酸銅(II)、シュウ酸銅などが挙げられる。

【0079】

前記工程(A)におけるスラリーの作成方法を例示する。前記金属化合物粉の1.6~1.7倍の重量の溶媒を加え、混合する。溶媒には、例えば、トルエン、エタノール、または、トルエンとエタノールの混合溶媒、酢酸n-ブチル、水を用いることができる。ボールミルで24時間混合した後にバインダーと可塑剤を加える。バインダーとしてはPVA(ポリビニルアルコール)、PVB(ポリビニルブチラール)、アクリル系樹脂が挙げられる。バインダーにPVBを用いる場合、溶媒とPVBの重量比は例えば88:12となるように秤量する。可塑剤としてはジオクチルセバケート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートが挙げられる。可塑剤にジブチルフタレートを用いる場合、バインダーと等重量を秤量する。そして、再度ボールミルを一晩行う。スラリーの粘度が、300~500mPa·sとなるように溶媒やバインダーの量を調整する。

40

【0080】

前記工程(B)における成形体とは、前記金属化合物粉、バインダーと可塑剤のシート

50

形状の混合物である。前記工程 (B) における成形体を得る方法としては、例えば、シート成形がある。シート成形には、例えば、ドクターブレード法を用いることができる。ドクターブレード法とは、ドクターブレードを用いて、前記スラリーを前記基材上に塗布し、乾燥させることで、シート形状の成形体を形成する方法である。基材としては、例えば、ペットフィルムを用いることができる。ペットフィルムのスラリーを設置する面には例えばフッ素コートすると成形体を剥離するのが容易になるので望ましい。乾燥は自然乾燥でも熱風乾燥でもよい。前記成形体の厚みは特に制限されることはなく、積層圧電素子の厚みに合わせて調整することができる。成形体の厚みは例えばスラリーの粘度を高くすると厚くすることができる。

## 【0081】

10

前記工程 (C) における電極すなわち内部電極 505 および外部電極 506a、506b 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よいし、スパッタ、蒸着法、印刷法などにより形成してもよい。駆動電圧を小さくする目的で、圧電材料層 504 の層厚およびピッチ間隔を小さくすることがある。その際には圧電材料層 504 の前駆体と内部電極 505 を含む積層体を形成した後に、前記積層体を同時に焼成するプロセスが選択される。その場合には、圧電材料層 504 の焼結に必要な温度により形状変化や導電性劣化を起こさないような内部電極の素材が求められる。Ag、Pd、Au、Cu、Ni といった Pt と比べて低融点かつ安価である金属又はその合金を内部電極 505 および外部電極 506a、506b に用いることができる。ただし、外部電極 506a、506b は、前記積層体の焼成後に設けてもよく、その場合は Ag、Pd、Cu、Ni に加え、Al や炭素系電極材料を使用することができる。

## 【0082】

20

前記電極の形成方法としてはスクリーン印刷法が望ましい。スクリーン印刷法とは基材上に設置された成形体上に、スクリーン版を設置した上から、ヘラを用いて、金属ペーストを塗布する方法である。前記スクリーン版には少なくとも一部にスクリーンメッシュが形成されている。よって、前記スクリーンメッシュの形成されている部分の金属ペーストが成形体上に塗布される。前記スクリーン版中のスクリーンメッシュは、パターンが形成されていていることが望ましい。金属ペーストを用いて前記パターンを前記成形体に転写することで、前記成形体上に電極をパターニングすることができる。

## 【0083】

30

前記工程 (C) における電極を形成後、前記基材から剥離した後に、前記成形体を一枚または複数枚積み重ね圧着する。圧着方法としては、一軸加圧加工、冷間静水圧加工と温間静水圧加工が挙げられる。温間静水圧加工は等方的に均一に圧力をかけることができるの、望ましい。圧着中にバインダーのガラス転移点温度近傍まで加熱するとより良好に圧着できるので望ましい。前記成形体は所望の厚さになるまで複数枚積みかさねて圧着することができる。例えば、前記成形体を 10 ~ 100 層積み重ねた後に、50 ~ 80 で 10 ~ 60 MPa の圧力を積層方向に 10 秒から 10 分かけて熱圧着することで、前記成形体を積層することができる。また、電極にアライメントマークを付けることで、複数枚の成形体をアライメントして精度よく積み重ねることができる。もちろん、位置決め用のスルーホールを成形体に設けることでも精度よく積み重ねることができる。

## 【0084】

40

前記工程 (D) において、焼結温度が 1200 以下であると、Ag、Pd、Au、Cu、Ni といった Pt と比べて低融点で低コストである金属又はその合金を用いることができるので好適である。電極に Ni または Cu を用いた場合、工程 (D) の焼結は還元雰囲気で行なうことが好ましい。

## 【0085】

本発明に係る積層圧電素子の製造方法は、前記スラリーが少なくとも Ba、Na、Li、Ti、Nb、および Cu 含むペロブスカイト型金属酸化物を含むことが好ましい。前記ペロブスカイト型金属酸化物としては、例えば、ニオブ酸ナトリウム、チタン酸バリウムなどが挙げられる。前記スラリーは Cu を含んでいても良く、その場合は酸化銅 (I) も

50

しくは酸化銅（II）を用いる事ができる。

【0086】

前記スラリーが酸化銅を含むと焼結中に粒成長が促進され、焼結体の密度が増加するので好適である。

【0087】

（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。

10

【0088】

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。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。

20

【0089】

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

【0090】

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。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。

30

【0091】

（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、記録媒体の搬送部と前記液体吐出ヘッドを備えたものである。

【0092】

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882～885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

40

50

、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。

【 0093 】

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。

【 0094 】

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。

【 0095 】

( 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。図 6 は、本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。本発明の圧電素子が単板からなる超音波モータを、図 6 ( a ) に示す。超音波モータは、振動子 201 、振動子 201 の摺動面に不図示の加圧バネによる加圧力で接触しているロータ 202 、ロータ 202 と一体的に設けられた出力軸 203 を有する。前記振動子 201 は、金属の弾性体リング 2011 、本発明の圧電素子 2012 、圧電素子 2012 を弾性体リング 2011 に接着する有機系接着剤 2013 ( エポキシ系、シアノアクリレート系など ) で構成される。本発明の圧電素子 2012 は、不図示の第一の電極と第二の電極によって挟まれた圧電材料で構成される。本発明の圧電素子に位相が  $1/2$  異なる二相の交流電圧を印加すると、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。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。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。圧電素子 2042 に位相の異なる交流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。

【 0096 】

( 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。

10

20

30

40

50

## 【0097】

図7は、本発明の撮像装置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は本発明の撮像装置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。

## 【0098】

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

10

## 【0099】

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。

## 【0100】

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。

20

## 【0101】

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。

30

## 【0102】

なお、コロ722の径大部722aとマニュアルフォーカス環のマウント側端面724bとは、波ワッシャ726が超音波モータ725をレンズ前方に押圧する力により、加圧力が付与された状態で接触している。また同じく、波ワッシャ726が超音波モータ725をレンズ前方に押圧する力により、コロ722の径小部722bと接合部材729の間も適度な加圧力が付与された状態で接触している。波ワッシャ726は、固定筒712に対して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。

40

## 【0103】

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

50

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）。

【0104】

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作）。

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

（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。

【0108】

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。

【0109】

本発明に係る塵埃除去装置は、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。

【0110】

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。

【0111】

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。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よい。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。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。

10

20

30

40

50

## 【0112】

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。

## 【0113】

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

10

## 【0114】

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に同位相の交番電界を印加して、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。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。

20

## 【0115】

## (撮像装置)

次に、本発明の撮像装置について説明する。本発明の撮像装置は、前記塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動部材と前記撮像素子ユニットの受光面を同一軸上に順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。

## 【0116】

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素子ユニット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。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。

30

## 【0117】

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、撮像素子ユニット400が配設される。撮像素子ユニット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。

40

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することができる。

## 【0118】

## (電子機器)

50

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。

【0119】

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。

【0120】

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。

【0121】

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。

【0122】

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。

【0123】

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。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。

【0124】

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。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。

【0125】

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。

【0126】

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。

【0127】

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。

【0128】

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。

【0129】

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。

【0130】

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。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0131】

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。

## 【0132】

表1には、本発明の実施例1～22と比較例1～10の焼結体の組成と物性を示す。表2には、比較例2と実施例1～4の焼結体の抵抗率及び共振反共振測定から求めた物性を示す。

## 【0133】

## 【表1】

10

	x	y	x/y	z	Cu (mol%)	キュリー 温度(°C)	相対密度(%)	圧電定数 $d_{33}$ (pC/N)	タンゲステン ブロンズ構造
比較例1	0.92	0.91	1.01	0.01	0.50	250	91	-	不検出
比較例2	0.87-0.89	0.91	0.96-0.98	0.01	0.00	250	92	121	不検出
比較例3	0.87-0.89	0.91	0.96-0.98	0.01	0.03	250	92	119	不検出
実施例1	0.87-0.89	0.91	0.96-0.99	0.01	0.30	250	96	152	不検出
実施例2	0.87-0.89	0.91	0.96-0.99	0.01	0.50	250	95	156	不検出
実施例3	0.87-0.89	0.91	0.96-0.99	0.01	0.75	250	94	153	不検出
実施例4	0.87-0.89	0.91	0.96-0.99	0.01	2.00	250	96	150	不検出
比較例4	0.87-0.89	0.91	0.96-0.99	0.01	2.50	250	92	128	不検出
比較例5	0.85-0.88	0.89	0.96-0.99	0.01	0.00	230	89	114	不検出
実施例5	0.85-0.88	0.89	0.96-0.99	0.01	0.50	230	95	164	不検出
実施例6	0.83-0.85	0.86	0.96-0.99	0.01	0.50	190	96	161	不検出
実施例7	0.81-0.83	0.84	0.96-0.99	0.01	0.50	150	96	115	不検出
実施例8	0.78-0.90	0.81	0.96-0.99	0.02	0.50	100	96	101	不検出
比較例6	0.88-0.92	0.93	0.95-0.99	0.03	0.00	290	91	81	不検出
実施例9	0.88-0.92	0.93	0.95-0.99	0.03	0.50	290	96	90	不検出
実施例10	0.86-0.90	0.91	0.95-0.99	0.03	0.50	270	96	87	不検出
実施例11	0.84-0.87	0.88	0.95-0.99	0.03	0.50	220	96	103	不検出
実施例12	0.81-0.85	0.85	0.95-0.99	0.03	0.50	170	96	128	不検出
実施例13	0.79-0.82	0.83	0.95-0.99	0.03	0.50	120	96	122	不検出
実施例14	0.76-0.79	0.80	0.95-0.99	0.03	0.50	90	96	120	不検出
比較例7	0.69-0.72	0.73	0.95-0.99	0.03	0.50	10	95	-	不検出
実施例15	0.88-0.93	0.95	0.93-0.98	0.05	0.50	350	96	54	不検出
実施例16	0.86-0.92	0.94	0.92-0.98	0.06	0.50	330	95	-	検出
実施例17	0.83-0.88	0.90	0.92-0.98	0.06	0.50	280	94	78	検出
実施例18	0.78-0.83	0.85	0.92-0.98	0.06	0.50	180	94	90	検出
実施例19	0.74-0.78	0.80	0.92-0.98	0.06	0.50	110	93	76	検出
実施例20	0.81-0.88	0.90	0.90-0.98	0.08	0.50	300	93	-	検出
比較例8	0.86-0.95	0.97	0.89-0.98	0.09	0.00	310	91	23	不検出
実施例21	0.86-0.95	0.97	0.89-0.98	0.09	0.50	310	96	48	不検出
実施例22	0.78-0.88	0.90	0.87-0.98	0.11	0.50	360	93	-	検出
比較例9	0.87-0.98	1.00	0.87-0.98	0.15	0.50	330	94	45	不検出
比較例10	0.85-0.96	0.98	0.87-0.98	0.15	0.50	320	93	46	不検出

20

30

## 【0134】

## 【表2】

	Cu添加量 (mol%)	抵抗率 (GΩ cm)	ヤング率 $Y_{11}$ (GPa)	電気機械結合係数 $k_{31}$ (-)	圧電定数 $ d_{31} $ (pm/V)	機械的品質係数 $Qm$ (-)
比較例2	0.00	34	118	0.092	23.7	365
実施例1	0.30	756	142	0.197	47.3	621
実施例2	0.50	739	141	0.198	46.9	610
実施例3	0.75	663	140	0.193	50.6	653
実施例4	2.00	231	136	0.165	45.4	503

40

## 【0135】

原料には、ニオブ酸ナトリウム (NaNbO<sub>3</sub>)、チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>)、炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、酸化ニオブ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、そして酸化銅 (CuO (II)) の粉末を用いた。原料粉末はボールミルを12時間行って混合した。

## 【0136】

混合した粉末を900～1100で空气中、2から5時間かけて仮焼成した。仮焼成粉を粉碎し、仮焼成粉の重量に対して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、200MPaの圧力で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1150～1250で空气中、2～6時間

50

焼成することにより焼結体を得た。

【0137】

Cuを含まない場合は、原料粉末が反応して固溶体を形成するためには、1000～1050の温度で仮焼成する必要があった。Cuを含んだ試料では900～1000で原料粉末の反応が始まり、固溶体が作成された。

【0138】

アルキメデス法により焼結体の密度を測定した。

【0139】

焼結体を厚みが約0.5mmになるように研磨した。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。

10

【0140】

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、比較例1を除く全ての試料において、Nbに対するNaとLiのモル数（Na+Li）/Nbはいずれも1よりも小さかった。Cuは含有量が少ないため、表1記載の値には±50%の測定誤差を含む。焼結体内の粒径は、光学顕微鏡もしくは電子顕微鏡で観察して評価した。

【0141】

圧電特性や絶縁抵抗などの電気特性の評価には、実施例1～22と比較例1～10の圧電素子を作成した。まず研磨した焼結体内の応力と表面の有機物成分を除去するために、400～500で空気中30分間熱処理した。前記円盤状のセラミックスの表裏両面にDCスパッタリング法により厚さ400nmの金電極を形成した。なお、電極とセラミックスの間には、密着層として30nmのTiを成膜した。この電極付きのセラミックスを切断加工し、10mm×2.5mm×0.5mmの短冊状圧電素子を作製した。

20

【0142】

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。

【0143】

圧電特性の評価のために試料に分極処理を施した。具体的には、80～150に保持されたオイルバス中で、試料に1.5～5kV/mm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。x>yである比較例1は絶縁抵抗が低く、分極処理ができなかった。

30

【0144】

短冊形状d<sub>31</sub>素子のヤング率（Y<sub>11</sub>）、電気機械結合係数（k<sub>31</sub>）、圧電定数（d<sub>31</sub>）、機械的品質係数（Qm）を共振反共振法で測定した。圧電定数（d<sub>33</sub>）は、同試料を用いてベルリンコート法を原理とするd<sub>33</sub>メータによって評価した。キュリー温度及び逐次相転移温度は、比誘電率の温度依存性を測定することで決定した。比誘電率の温度依存性を測定する際、試料を室温から一旦-100まで冷却し、その後400まで増加させた時の比誘電率の変化を記録し、比誘電率の極大部からキュリー温度および逐次相転移温度を算出した。比誘電率の測定にはインピーダンスアナライザを用いた。測定周波数は1kHzであり、印加した交流電圧の大きさは500mVとした。

40

【0145】

分極処理前後に分極-電界ヒステリシス測定を行った。具体的には、本発明の圧電素子に対し、10Hzの交流電界（三角波）を印加したときの分極量を測定した。一定の温度領域で強誘電性を示す材料は、同じ温度領域で圧電性を有し、自発分極の反転を動作原理とする強誘電体メモリ用材料としても使用可能である。分極-電界ヒステリシスループの測定からは、強誘電性の有無、圧電定数と関連している自発分極の大きさ（自発分極のピニングの程度を含む）、抗電界の大きさを評価することができる。

【0146】

実施例および比較例の焼結体の相対密度は89～96%であった。NaNbO<sub>3</sub>、Ba

50

TiO<sub>3</sub>、LiNbO<sub>3</sub>成分の比率が等しい試料で比較すると、実施例のLiとCuを含んだ試料の相対密度は、比較例のLiは含むがCuを含まない試料よりも高かった。Cuを含むことによって、たとえLiNbO<sub>3</sub>が含有されていても93%以上の高い相対密度が得られた。Cuを含むことにより、Cuを含まない試料よりも相対密度が最大で6%高い試料を作成できた。この高い密度はCuの有無によって大きく変化することはなかった。

#### 【0147】

非特許文献2によると相対密度、d<sub>33</sub>、及びQ<sub>m</sub>の値は、Cu添加量0.3mol%まで増加し続けるが、0.3mol%をピークとして、それ以上の添加量では特性が急激に低下していた。したがって添加量に対し特性がピークに変化するため、品質を安定的に保つという工業生産性の観点から不安があった。

10

#### 【0148】

一方、上述の表1、2に記載のように、Li量を一定(1%)としてCu添加量を変えた時のデータ(比較例1-3、実施例1-4)によると、Cu添加量2%まで相対密度、d<sub>33</sub>、Q<sub>m</sub>、d<sub>31</sub>は高い値を維持している。つまり、本実施例の圧電材料はLiとCuとを共に含有することで、広いCu添加量範囲で特性が高いまま安定し、工業生産性の観点から有利であることがわかる。

#### 【0149】

また、相対密度に関して、非特許文献2中では、NN-BT-Cuの相対密度は図2より90-91.5%の間であることが記載されている。また、表1によると、比較例1-3のLiしか加えていない試料の相対密度は非特許文献2と同等の91-92%である。一方、LiとCuを適量加えた本実施例の圧電材料は相対密度が94-96%と高いことがわかる。

20

#### 【0150】

焼結体の粒径を電子顕微鏡で観察したところ2~50μmの範囲であった。LiNbO<sub>3</sub>成分が5%よりも少ない領域では、粒径は2~30μmの範囲内であった。

#### 【0151】

焼結体内でのCuの分布をエネルギー分散型X線分光法で調査したところ、Cuの一部は粒内に確認されたが、ほとんどのCuは、粒子と粒子の間の粒界に存在していた。X線回折によりCu含有量の異なる試料の格子定数を評価した(比較例2、実施例1~4)。Cu含有量に対して格子定数はほぼ一定であった。また、Cuの有無によって試料の結晶系が変化することはなかった。これらの結果は、Cuの大部分は粒界に存在し、結晶格子にはあまり取り込まれていないことを示す。

30

#### 【0152】

表2に示されるように、NaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub>の3成分系に0.3mol%以上のCuを含有させると、抵抗率及び機械的品質係数が改善された。抵抗率及び機械的品質係数は、特定のCu含有量で尖鋭な極大値をとることはなく、Cu含有量2mol%まで高い値を維持した。このことから安定的な工業生産性の観点からも有利であることがわかる。

#### 【0153】

40

機械的品質係数Q<sub>m</sub>の値に関して、上述の表2から分かるようにCuを添加していない比較例2のQ<sub>m</sub>の値は365である。さらにCuを加えることで、Q<sub>m</sub>の値は503-653まで増加している(実施例1~4)。

#### 【0154】

Cu含有量が0.03mol%の試料では、Cuの効果が確認できなかった(比較例3)。Cu含有量が2.5mol%である試料では、密度と圧電性が低下した(比較例4)。yが0.75よりも小さい比較例7では、キュリー温度が室温よりも低くなかった。yが1である比較例9、及びzが0.15以上である比較例10の圧電定数d<sub>33</sub>は、本発明の実施例よりも低かった。

#### 【0155】

50

$\text{LiNbO}_3$  成分量が概ね 5 % を越える領域の一部では、 $\text{Cu}$  の有無に関わらずタンゲステンプロンズ構造の不純物相が X 線回折測定によって検出された。タンゲステンプロンズ構造の不純物相が検出された試料でも、分極処理を行い圧電性を測定することができた。

【 0 1 5 6 】

図 15 は、分極後に測定された実施例 21 と比較例 8 の分極 - 電界ヒステリシス曲線を示す。 $\text{Cu}$  を含んだ試料は、 $\text{Cu}$  を含んでいない試料よりも大きな残留分極値を示した。この結果は、 $\text{Cu}$  が  $\text{Na} / \text{Li}$  サイトの一部を占有し、自発分極のピニングを抑制したことを示す。本発明の試料では、 $\text{LiNbO}_3$  の量によって抗電界と残留分極の大きさが変化した。 $\text{LiNbO}_3$  が増えるにつれて、抗電界は  $1 \text{ kV/mm}$  から最大で  $5 \text{ kV/mm}$  まで増加した。残留分極は  $15 \mu\text{C/cm}^2$  から  $25 \mu\text{C/cm}^2$  まで増加した。

【 0 1 5 7 】

分極前に測定したヒステリシス曲線は、プロペラ型のダブルループではなくシングルループであった。分極後に測定したヒステリシスループの x 軸方向へのシフトは顕著には確認できなかった。したがって、 $\text{Cu}$  による B サイトの占有は積極的には支持されなかった。

【 0 1 5 8 】

( 実施例 23 )

ニオブ酸ナトリウム ( $\text{NaNbO}_3$ )、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ )、ニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ )、酸化銅 (II) 粉末を、 $\text{Na}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}$  比が表 1 の実施例 5 記載の組成になるよう秤量した。秤量した原料粉末を混合し、ボールミルで一晩混合した。混合粉をアルミナ坩堝の中で 950 5 h 仮焼成した。仮焼成粉は再度、ボールミルで一晩粉碎・混合した。

【 0 1 5 9 】

得られた仮焼成粉に PVB を加えて混合した後、ドクターブレード法によりシート形成して厚み  $50 \mu\text{m}$  のグリーンシートを得た。

【 0 1 6 0 】

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、 $\text{Ag}$  70 % -  $\text{Pd}$  30 % 合金 ( $\text{Ag} / \text{Pd} = 2.33$ ) ペーストを用いた。導電ペーストを塗布したグリーンシートを 9 枚積層して、その積層体を 1150 の条件で 5 時間焼成して焼結体を得た。前記焼結体を  $10 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$  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  $\text{Au}$  スパッタにより形成し、図 2 (b) のような積層圧電素子を作製した。

【 0 1 6 1 】

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  $\text{Ag} - \text{Pd}$  が圧電材料と交互に形成されていた。

【 0 1 6 2 】

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、試料をオイルバス中で 150 に加熱し、第一の電極と第二の電極間に  $3 \text{ kV/mm}$  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。

【 0 1 6 3 】

得られた積層圧電素子の圧電性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、実施例 5 の圧電材料と同等の良好な圧電特性を得ることができた。

【 0 1 6 4 】

( 実施例 24 )

実施例 23 と同様の手法で厚み  $50 \mu\text{m}$  のグリーンシートを得た。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、 $\text{Ni}$  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。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 ( $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 2 : 98$ 、酸素濃度  $2 \times 10^{-6} \text{ P}$ )

10

20

30

40

50

a) に切り替え、1150 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 30 Pa に切り替えて室温まで冷却した。

#### 【0165】

このようにして得られた焼結体を 10 mm × 2.5 mm の大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極（第一の電極と第二の電極）を Au スパッタにより形成し、図 3 (b) のような積層圧電素子を作製した。

#### 【0166】

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 2 kV/mm 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、十分な絶縁性を有し、実施例 5 の圧電素子と同等の良好な圧電特性を得ることができた。

#### 【0167】

（実施例 25）  
実施例 5 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。

#### 【0168】

（実施例 26）  
実施例 25 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。

#### 【0169】

（実施例 27）  
実施例 5 の圧電素子を用いて、図 6 (b) に示される超音波モータを作製した。交流電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

#### 【0170】

（実施例 28）  
実施例 27 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。

#### 【0171】

（実施例 29）  
実施例 5 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。

#### 【0172】

（実施例 30）  
実施例 29 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、撮像素子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。

#### 【0173】

（実施例 31）  
実施例 23 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。

#### 【0174】

（実施例 32）  
実施例 31 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。

#### 【0175】

（実施例 33）  
実施例 23 の積層圧電素子を用いて、図 6 (b) に示される超音波モータを作製した。交流電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

#### 【0176】

（実施例 34）  
（実施例 34）

10

20

30

40

50

実施例33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。

【0177】

(実施例35)

実施例23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。

【0178】

(実施例36)

実施例35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、撮像素子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。

10

【0179】

(実施例37)

実施例23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。交流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】

【0180】

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。また、鉛を含まないために、環境に対する負荷が少ない。よって、本発明の圧電材料は、液体吐出ヘッド、超音波モータ、塵埃除去装置などの圧電材料を多く用いる機器にも問題なく利用することができる。

【符号の説明】

【0181】

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 バッファ層

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 弹性体リング

2012 圧電素子

2013 有機系接着剤

2041 金属弹性体

2042 積層圧電素子

310 嘴埃除去装置

330 圧電素子

320 振動板

30

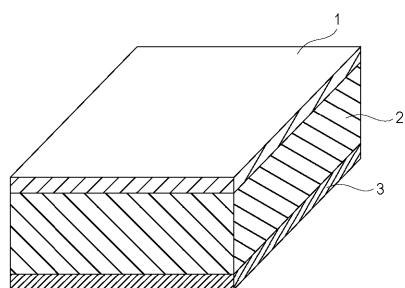
40

50

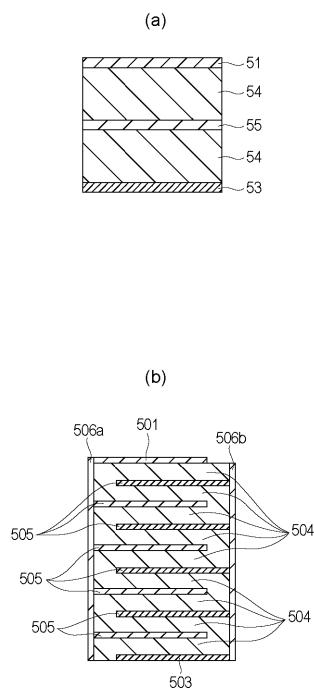
3 3 0	圧電素子	
3 3 1	圧電材料	
3 3 2	第1の電極	
3 3 3	第2の電極	
3 3 6	第1の電極面	
3 3 7	第2の電極面	
5 1	第一の電極	10
5 3	第二の電極	
5 4	圧電材料層	
5 5	内部電極	
5 0 1	第一の電極	
5 0 3	第二の電極	
5 0 4	圧電材料層	
5 0 5	内部電極	
5 0 6 a	外部電極	
5 0 6 b	外部電極	
6 0 1	カメラ本体	
6 0 2	マウント部	
6 0 5	ミラー ボックス	
6 0 6	メインミラー	20
2 0 0	シャッタユニット	
3 0 0	本体シャーシ	
4 0 0	撮像素子ユニット	
7 0 1	前群レンズ	
7 0 2	後群レンズ(フォーカスレンズ)	
7 1 1	着脱マウント	
7 1 2	固定筒	
7 1 3	直进案内筒	
7 1 4	前群鏡筒	
7 1 5	カム環	30
7 1 6	後群鏡筒	
7 1 7	カムローラ	
7 1 8	軸ビス	
7 1 9	ローラ	
7 2 0	回転伝達環	
7 2 2	コロ	
7 2 4	マニュアルフォーカス環	
7 2 5	超音波モータ	
7 2 6	波ワッシャ	
7 2 7	ボールレース	40
7 2 8	フォーカスキュー	
7 2 9	接合部材	
7 3 2	ワッシャ	
7 3 3	低摩擦シート	
8 8 1	液体吐出装置	
8 8 2	外装	
8 8 3	外装	
8 8 4	外装	
8 8 5	外装	
8 8 7	外装	50

8 9 0	回復部	
8 9 1	記録部	
8 9 2	キャリッジ	
8 9 6	装置本体	
8 9 7	自動給送部	
8 9 8	排出口	
8 9 9	搬送部	
9 0 1	光学装置	
9 0 8	レリーズボタン	
9 0 9	ストロボ発光部	10
9 1 2	スピーカ	
9 1 4	マイク	
9 1 6	補助光部	
9 3 1	本体	
9 3 2	ズームレバー	
9 3 3	電源ボタン	

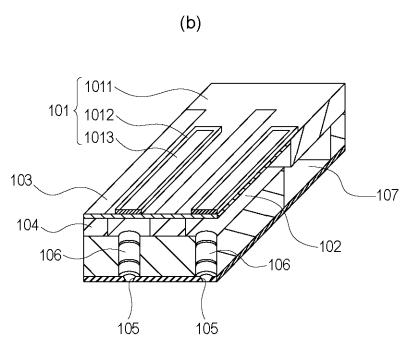
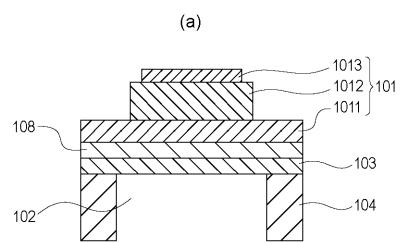
【図1】



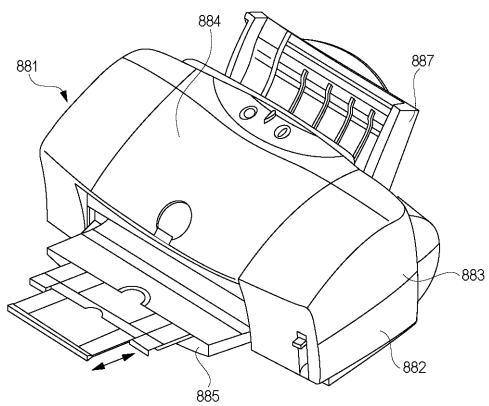
【図2】



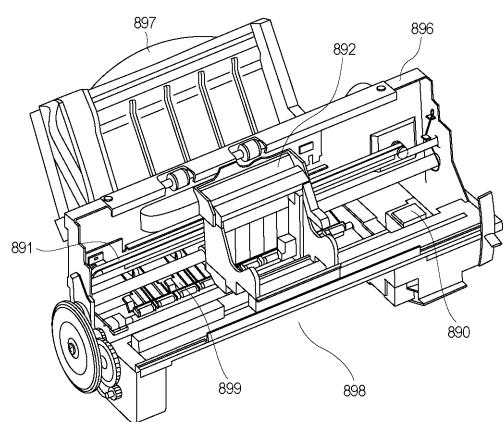
【図3】



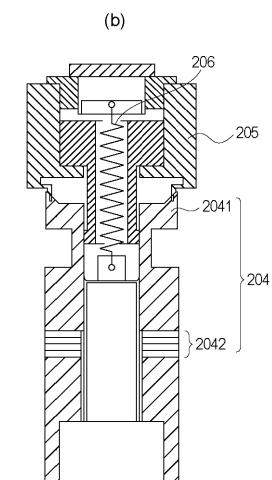
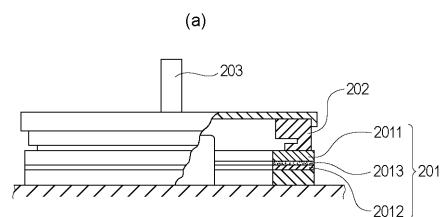
【図4】



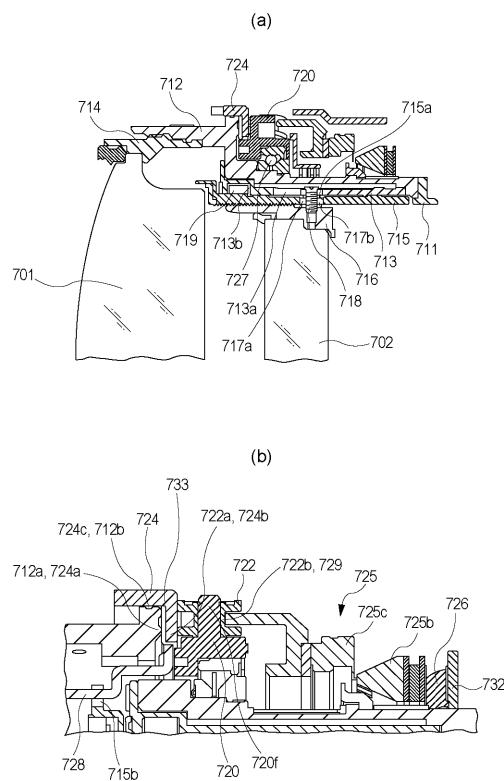
【図5】



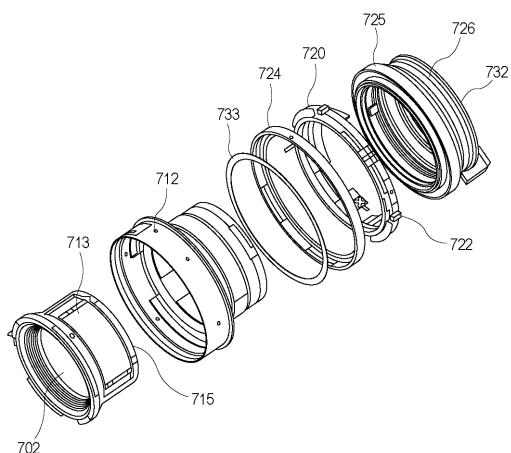
【図6】



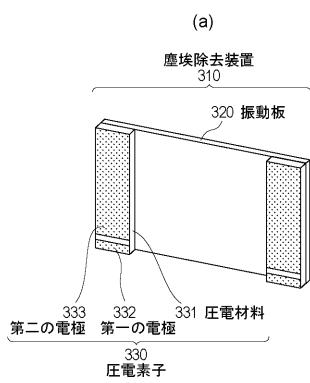
【図7】



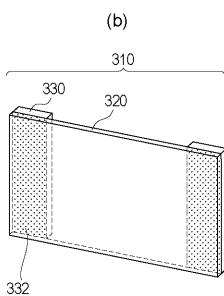
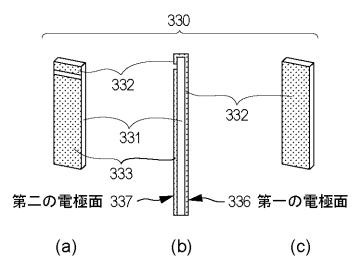
【図8】



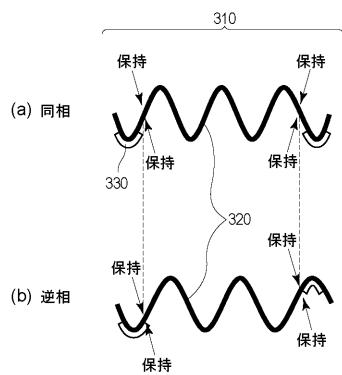
【図9】



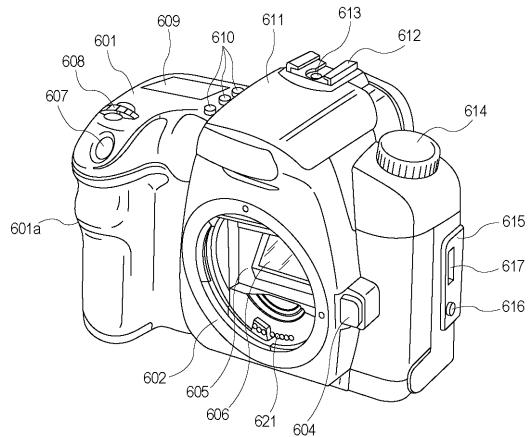
【図10】



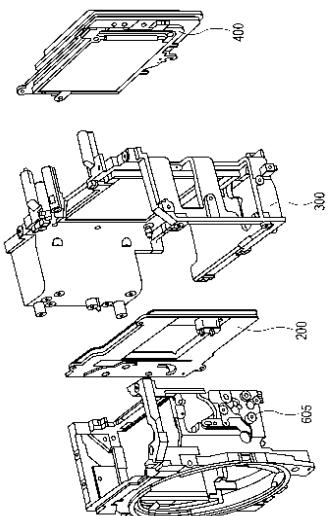
【図11】



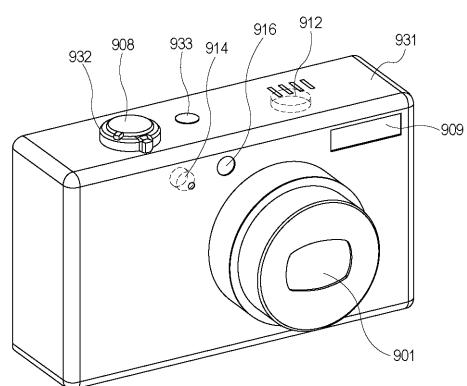
【図12】



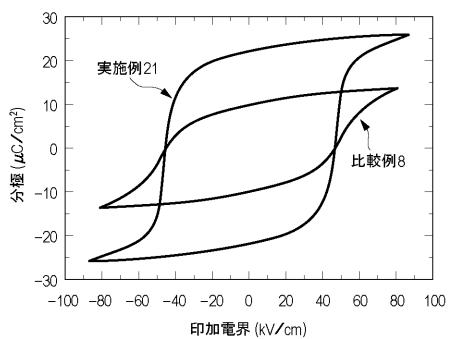
【図13】



【図14】



【図15】



---

フロントページの続き

(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 上田 智志

(56)参考文献 特開2004-002051(JP, A)  
特開2004-244300(JP, A)  
国際公開第2006/117990(WO, A1)  
特開2012-017248(JP, A)  
特開2011-176114(JP, A)  
特開2010-141979(JP, A)  
特開2003-348401(JP, A)  
特開2004-244301(JP, A)  
特開2005-008516(JP, A)  
特開2001-316182(JP, A)  
特開2008-207999(JP, A)  
特開2012-171835(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 41/047, 41/09, 41/187, 41/43  
C04B 35/00