



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104276820 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 01

(21) 申请号 201410328462. 6

H02N 2/00(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 07. 11

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2013-146310 2013. 07. 12 JP

W0 2012093646 A1, 2012. 07. 12,

CN 102531578 A, 2012. 07. 04,

(73) 专利权人 佳能株式会社

审查员 林丹丹

地址 日本东京

(72) 发明人 大志万香菜子 渡边隆之

村上俊介 田中秀典 林润平

斋藤宏 松田坚义

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 魏小微

(51) Int. Cl.

C04B 35/49(2006. 01)

C04B 35/622(2006. 01)

H01L 41/187(2006. 01)

G02B 7/04(2006. 01)

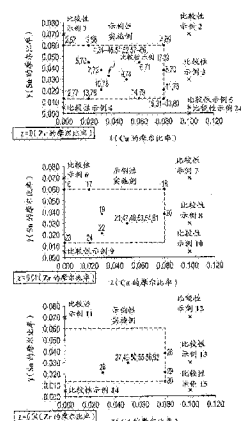
权利要求书2页 说明书33页 附图14页

(54) 发明名称

压电材料、压电元件和电子装备

(57) 摘要

一种压电材料、压电元件和电子装备。该压电材料含有：主成分，主成分包含具有公式 (1) 的钙钛矿类型金属氧化物；第一辅助成分，由 Mn 组成；以及第二辅助成分，由 Bi 或者 Bi 和 Li 组成，其中，Mn 含量是金属氧化物的每 100 重量份的以金属换算的 0.04 重量份或更大并且 0.400 重量份或更小，Bi 含量是金属氧化物的每 100 重量份的以金属换算的 0.042 重量份或更大并且 0.850 重量份或更小，以及 Li 含量是金属氧化物的每 100 重量份的以金属换算的 0.028 重量份或更小，包括 0 重量份。 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ (1)，其中， $0 \leq x \leq 0.080$ ， $0.013 \leq y \leq 0.060$ ， $0 \leq z \leq 0.040$ ，以及 $0.986 \leq a \leq 1.020$ 。



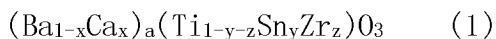
1. 一种压电材料,包括:

主成分,包含由以下通式(1)表示的钙钛矿类型金属氧化物;

第一辅助成分,由Mn组成;以及

第二辅助成分,由Bi或者Bi和Li组成,

其中,所述Mn含量是所述金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.04重量份或更大并且0.400重量份或更小,所述Bi含量是所述金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.042重量份或更大并且0.850重量份或更小,以及所述Li含量是所述金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.028重量份或更小,其中包括0重量份:



其中,x处于 $0 \leq x \leq 0.080$ 的范围中,y处于 $0.013 \leq y \leq 0.060$ 的范围中,z处于 $0 \leq z \leq 0.040$ 的范围中,以及a处于 $0.986 \leq a \leq 1.020$ 的范围中。

2. 如权利要求1所述的压电材料,还包括第三辅助成分,第三辅助成分含有Si和B中的至少一种,其中,所述第三辅助成分含量是由所述通式(1)表示的所述钙钛矿类型金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.001重量份或更大并且4.000重量份或更小。

3. 如权利要求1或2所述的压电材料,其中,所述通式(1)中的x处于 $0.02 \leq x \leq 0.08$ 的范围中。

4. 如权利要求1或2所述的压电材料,其中,所述通式(1)中的x处于 $0.03 \leq x \leq 0.08$ 的范围中,并且z处于 $0.021 \leq z \leq 0.038$ 的范围中。

5. 如权利要求1或2所述的压电材料,其中,所述压电材料含有具有 $0.5\mu\text{m}$ 或更大并且 $10\mu\text{m}$ 或更小的平均等效圆直径的晶体颗粒。

6. 如权利要求1或2所述的压电材料,其中,所述压电材料具有93%或更大并且100%或更小的相对密度。

7. 一种压电元件,包括:

第一电极;

压电材料部分;以及

第二电极,

其中,所述压电材料部分包括如权利要求1所述的压电材料。

8. 一种多层化压电元件,包括:

压电材料层和电极层,交替地堆叠在彼此顶部,所述电极层包括内部电极,

其中,所述压电材料层含有如权利要求1所述的压电材料。

9. 如权利要求8所述的多层化压电元件,其中,所述内部电极含有Ag和Pd,Ag的重量M1相对于Pd的重量M2的重量比率 $M1/M2$ 处于 $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 的范围中。

10. 如权利要求8所述的多层化压电元件,其中,所述内部电极含有Ni和Cu中的至少一种。

11. 一种液体排出头,包括:

液体腔室,具有振动部分,振动部分包括如权利要求7所述的压电元件或如权利要求8所述的多层化压电元件;以及

用于排出的孔,与所述液体腔室连通。

12. 一种液体排出装置,包括:

台架,被配置为接纳物体;以及
如权利要求11所述的液体排出头。

13.一种超声马达,包括:

振动构件,包括如权利要求7所述的压电元件或者如权利要求8所述的多层化压电元件;以及

移动体,与所述振动构件接触。

14.一种光学装置,包括驱动单元,驱动单元包括如权利要求13所述的超声马达。

15.一种振动装置,包括振动构件,振动构件在振动板上包括如权利要求7所述的压电元件或者如权利要求8所述的多层化压电元件。

16.一种灰尘移除设备,在振动部分中包括如权利要求15所述的振动装置。

17.一种图像拾取装置,包括:

如权利要求16所述的灰尘移除设备;以及

图像拾取元件单元,其中所述灰尘移除设备的振动板被设置在所述图像拾取元件单元的光接收表面侧上。

18.一种电子装备,包括压电声学组件,压电声学组件包括如权利要求7所述的压电元件或者如权利要求8所述的多层化压电元件。

压电材料、压电元件和电子装备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种压电材料,更特别地,涉及一种无铅压电材料。本发明还涉及各自包括所述压电材料的一种压电元件、一种多层化压电元件、一种液体排出头、一种液体排出装置、一种超声马达、一种光学装置、一种振动装置、一种灰尘移除设备、一种图像拾取装置以及一种电子装备。

背景技术

[0002] 通常,压电材料是 ABO_3 钙钛矿类型金属氧化物,例如锆钛酸铅(下文中被称为“PZT”)。然而,PZT含有铅作为A位点元素,并且其对环境的影响被认为是个问题。因此,需要无铅钙钛矿类型金属氧化物的压电材料。

[0003] 一种已知的无铅钙钛矿类型金属氧化物的压电材料是钛酸钡。为了改进钛酸钡的特性,正开发基于钛酸钡的材料。

[0004] 日本专利No.4039029公开了一种压电材料,其中,钛酸钡的A位点的部分由Ca代替,以便减少钛酸钡的压电性质的温度依赖性。日本专利公开No.2010-120835公开了一种压电材料,其中,Mn、Fe或Cu添加到通过以Ca代替钛酸钡的A位点的部分所制备的材料,以便改进钛酸钡的机械品质因数。

[0005] 然而,这些已知的压电材料在器件操作温度范围(-30°C 至 50°C)中在高温区域具有低压电常数并且在低温区域中具有低机械品质因数。本发明处理这些问题,并且提供一种在器件操作温度范围中具有高压电常数和高机械品质因数的无铅压电材料。根据本发明的压电材料含有Sn和Bi,并由此特别是在低温具有高机械品质因数。

[0006] 本发明还提供各自包括所述压电材料的一种压电元件、一种多层化压电元件、一种液体排出头、一种液体排出装置、一种超声马达、一种光学装置、一种振动装置、一种灰尘移除设备、一种图像拾取装置以及一种电子装备。

发明内容

[0007] 根据本发明一方面的压电材料含有:主成分,包含由以下通式(1)表示的钙钛矿类型金属氧化物;第一辅助成分,由Mn组成;第二辅助成分,由Bi或者Bi和Li组成,其中,Mn含量是金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.040重量份或更大并且0.400重量份或更小,Bi含量是所述金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.042重量份或更大并且0.850重量份或更小,以及Li含量是金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.028重量份或更小,包括0重量份。

[0008] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ (1)

[0009] 其中,x处于 $0 \leq x \leq 0.080$ 的范围中,y处于 $0.013 \leq y \leq 0.060$ 的范围中,z处于 $0 \leq z \leq 0.040$ 的范围中,a处于 $0.986 \leq a \leq 1.020$ 的范围中。

[0010] 根据本发明一方面的压电元件包括第一电极、压电材料部分和第二电极,其中,所述压电材料部分包括压电材料。

[0011] 根据本发明一方面的多层化压电元件包括交替堆叠在彼此顶部的压电材料层和电极层。电极层包括内部电极。压电材料层是由压电材料形成的。

[0012] 根据本发明一方面的液体排出头包括：液体腔室；以及用于排出的孔，与液体腔室连通。液体腔室具有振动部分，振动部分包括压电元件或多层化压电元件。

[0013] 根据本发明一方面的液体排出装置包括：台架，被配置为接纳物体；以及液体排出头。

[0014] 根据本发明一方面的超声马达包括：振动构件；移动体，与所述振动构件接触。振动构件包括压电元件或多层化压电元件。

[0015] 根据本发明一方面的光学装置包括驱动单元，驱动单元包括所述超声马达。

[0016] 根据本发明一方面的振动装置包括振动构件，振动构件在振动板上包括压电元件或多层化压电元件。

[0017] 根据本发明一方面的灰尘移除设备在振动部分中包括振动装置。

[0018] 根据本发明一方面的图像拾取装置包括灰尘移除设备和图像拾取元件单元，其中，所述灰尘移除设备包括图像拾取元件单元的光接收表面侧上的振动板。

[0019] 根据本发明一方面的电子装备包括压电声学组件，压电声学组件包括压电元件或多层化压电元件。

[0020] 根据参照附图对示例性实施例的以下描述，本发明的其它特征将变得清楚。

[0021] 本发明提供一种在器件操作温度范围(-30℃至50℃)中具有高压电常数和高机械品质因数的无铅压电材料。特别地，本发明提供一种在低温具有高机械品质因数的压电材料。

[0022] 本发明还提供分别包括所述压电材料的压电元件、多层化压电元件、液体排出头、液体排出装置、超声马达、光学装置、振动装置、灰尘移除设备、图像拾取装置、以及电子装备。

附图说明

[0023] 图1是根据本发明实施例的压电元件的示意图。

[0024] 图2A和图2B是根据本发明实施例的多层化压电元件的示意性截面图。

[0025] 图3A和图3B是根据本发明实施例的液体排出头的示意图。

[0026] 图4是根据本发明实施例的液体排出装置的示意图。

[0027] 图5是根据本发明实施例的液体排出装置的示意图。

[0028] 图6A和图6B是根据本发明实施例的超声马达的示意图。

[0029] 图7A和图7B是根据本发明实施例的光学装置的示意图。

[0030] 图8是根据本发明实施例的光学装置的示意图。

[0031] 图9A和图9B是根据本发明实施例的包括振动装置的灰尘移除设备的示意图。

[0032] 图10A至图10C是根据本发明实施例的灰尘移除设备的压电元件的示意图。

[0033] 图11A和图11B是示出根据本发明实施例的灰尘移除设备的振动原理的示意图。

[0034] 图12是根据本发明实施例的图像拾取装置的示意图。

[0035] 图13是根据本发明实施例的图像拾取装置的示意图。

[0036] 图14是根据本发明实施例的电子装备的示意图。

[0037] 图15A至图15C是示出根据示例性实施例的压电材料与根据本发明比较性示例的金属氧化物材料的x值、y值和z值之间的关系的相关图。

[0038] 图16是根据本发明示例性实施例9的压电元件的相对介电常数的温度依赖性的图。

具体实施方式

[0039] 以下将描述本发明实施例。

[0040] 根据本发明实施例的压电材料含有：主成分，包含以下通式(1)所表示的钙钛矿类型金属氧化物；第一辅助成分，以Mn组成；第二辅助成分，以Bi或者Bi和Li组成，其中，Mn含量是金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.040重量份或更大并且0.400重量份或更小，Bi含量是金属氧化物的每100重量份以金属换算的0.042重量份或更大并且0.850重量份或更小，以及Li含量是金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.028重量份或更小(包括0重量份)。

[0041] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ (1)

[0042] (其中，x处于 $0 \leq x \leq 0.080$ 的范围中，y处于 $0.013 \leq y \leq 0.060$ 的范围中，z处于 $0 \leq z \leq 0.040$ 的范围中，以及a处于 $0.986 \leq a \leq 1.020$ 的范围中)。

[0043] 如以下描述那样定义“以金属换算”的辅助成分含量(如Mn含量、Bi含量或Li含量)。例如，Mn含量指代以氧化物换算的由通式(1)所表示的金属氧化物的构成元素的每100重量份的Mn的重量。根据例如使用X射线荧光(XRF)光谱法、ICP光谱法或原子吸收分光计测量的压电材料的Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn、Bi和Li含量来计算以氧化物换算的金属氧化物的每种构成元素的重量。

[0044] 钙钛矿类型金属氧化物

[0045] 如在此使用的那样，术语“钙钛矿类型金属氧化物”指代具有钙钛矿类型结构(其理想地是立方体结构)的金属氧化物，如Iwanami Rikagaku Jiten，第五版(Iwanami Shoten，公开于1998年2月20日)中所描述的那样。具有钙钛矿类型结构的金属氧化物通常由化学式 ABO_3 表示。在钙钛矿类型金属氧化物中，离子形式的元素A和B分别占据被称为A位点和B位点的单胞的特定位置。在立方体单胞中，元素A占据立方体的顶点，元素B占据立方体的主体中心位置。负氧离子形式的元素O占据立方体的面中心位置。

[0046] 在通式(1)所表示的金属氧化物中，在A位点处的金属元素是Ba和Ca，在B位点处的金属元素是Ti、Zr和Sn。Ba和Ca可以部分地占据B位点。类似地，Ti和Zr可以部分地占据A位点。然而，Sn不应占据A位点，因为这有损于压电性质。

[0047] 虽然在通式(1)中B位点元素对于元素O的摩尔比率是1:3，但倘若金属氧化物具有钙钛矿类型结构作为主相，那么很小的摩尔比率的变化是在本发明的范围内的。

[0048] 可以使用X射线衍射或电子衍射通过结构分析来确定金属氧化物的钙钛矿类型结构。

[0049] 压电材料的主成分

[0050] 在根据本发明实施例的压电材料中，表示在A位点处的Ba和Ca的摩尔数相对于在B位点处的Ti、Zr和Sn的摩尔数的比率的通式(1)的值a处于 $0.986 \leq a \leq 1.020$ 的范围中。小于0.986的值a趋于产生压电材料中的异常颗粒生长以及压电材料的机械强度的降低。大于

1.020的值产生过度高的颗粒生长温度,使得金属氧化物的烧结在普通炉中不可行。短语“使得金属氧化物的烧结不可行”表示压电材料具有低密度或含有很多空隙和晶格缺陷。

[0051] 表示在B位点处的Sn的摩尔比率的通式(1)的值 y 处于 $0.013 \leq y \leq 0.060$ 的范围中。因为具有比Ti更小的离子半径的Sn被布置在B位点处,所以根据本发明实施例的压电材料具有降低的四方结晶性。这产生小的接近1的 c/a 和令人满意的压电性质。小于0.013的值 y 产生低劣压电性质。大于0.060的值 y 产生低居里温度和不足的高温耐受性。为了改进器件操作温度范围(-30°C 至 50°C)中的压电性质,值 y 可以处于 $0.021 \leq y \leq 0.038$ 的范围中。

[0052] 如在此使用的那样,术语“居里温度(T_c)”指代材料的铁电性消失的温度。通常,压电材料的压电性质在居里温度(T_c)或更高也消失。可以通过直接测量铁电性消失的温度或测量相对介电常数在十分小的交变电场中达到其最大值的温度来确定居里温度(T_c)。

[0053] 表示在B位点处的Zr的摩尔比率的通式(1)的值 z 处于 $0 \leq z \leq 0.040$ 的范围中。大于0.040的值 z 产生低机械品质因数。

[0054] 表示在B位点处的Zr的摩尔比率的通式(1)的值 z 可以是零。零值 z 可以在器件操作温度范围中产生较高机械品质因数。

[0055] 表示在A位点处的Ca的摩尔比率的通式(1)的值 x 处于 $0 \leq x \leq 0.080$ 的范围中。大于0.080的值 x 在器件操作温度范围中产生低劣压电性质。为了改进机械品质因数,值 x 可以是 $0.020 \leq x \leq 0.080$ 。为了进一步改进压电性质和机械品质因数,值 x 可以是 $0.030 \leq x \leq 0.080$ 。

[0056] 压电材料的第一辅助成分

[0057] 第一辅助成分是Mn。Mn含量是钙钛矿类型金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.040重量份或更大并且0.400重量份或更小。具有在该范围中的Mn含量的根据本发明实施例的压电材料具有改进的机械品质因数,而不减少压电常数。术语“机械品质因数”指代表示在作为振荡器的压电材料的评价中的源自振动的弹性损耗的系数。机械品质因数被看作阻抗测量中的谐振曲线的锐度。因此,机械品质因数是表示振荡器的谐振的锐度的系数。由于振动导致的能量损耗随着增加机械品质因数而减少。当通过施加电压将压电材料驱动为压电元件时,绝缘性质或机械品质因数方面的改进确保压电元件的长期可靠性。

[0058] 小于0.040重量份的Mn含量产生与小于400的同样低的机械品质因数。由具有低机械品质因数的压电材料以及一对电极构成的压电元件当被驱动为谐振器件时消耗更多功率。机械品质因数优选地是400或更大,更优选地是500或更大,再优选地是600或更大。在该范围中,在器件操作中,功耗并不明显增加。大于0.400的重量份的Mn含量不利地产生低劣压电性质。

[0059] Mn不限于金属Mn,而可以作为任何形式的Mn成分而被包含于压电材料中。例如,Mn可以在B位点中溶解,或可以被包含于各晶体颗粒之间的边界(下文中被称为颗粒边界)中。Mn成分可以通过金属、离子、氧化物、金属盐或复合体的形式被包含于压电材料中。

[0060] Mn可以大多数被布置在B位点处。Mn可以具有4+的化合价。通常,Mn可以具有4+、2+、或3+的化合价。在晶体中存在传导电子时(例如,在晶体中存在氧空缺时,或在存在占据A位点的施主元素时),具有4+的化合价的Mn可以捕获传导电子,并且通过将其化合价减少为3+或2+来改进绝缘电阻。关于离子半径,具有4+的化合价的Mn可以容易地取代B位点的主成分Ti。

[0061] 具有小于4+(如2+)的化合价的Mn充当受主。钙钛矿晶体中存在作为受主的Mn导致在晶体中形成空穴或氧空缺。

[0062] 在存在大量具有2+或3+的化合价的Mn时,空穴并不能单独以氧空缺来补偿,并且绝缘电阻减小。因此,Mn可以大多数具有4+的化合价。少部分的Mn可以具有小于4+的化合价,并且作为受主占据钙钛矿结构的B位点,并且形成氧空缺。具有2+或3+化合价的Mn以及氧空缺可以形成缺陷偶极并由此改进压电材料的机械品质因数。

[0063] 压电材料的第二辅助成分

[0064] 第二辅助成分以Bi或者Bi和Li组成。Bi含量是金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.042重量份或更大并且0.850重量份或更小。Li含量是金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.028重量份或更小(包括0重量份)。

[0065] 含有该范围中的Bi或者Bi和Li的根据本发明实施例的压电材料具有明显改进的机械品质因数,而没有在低温度的压电常数的减少。人们认为,三价Bi大多数被布置在A位点处,并且部分地被布置在B位点或晶体颗粒边界处。甚至当压电材料具有斜方晶体结构时,在A位点处含有Bi的压电材料可以具有高机械品质因数。当压电材料在B位点处含有Bi并且具有四角晶体结构时,Bi具有与Ti、Zr或Sn(多数四价)不同的化合价,并且可以包括缺陷偶极子和内部电场。因此,具有斜方晶体结构或四角晶体结构的压电材料可以具有高机械品质因数。含有适当量的Bi的根据本发明实施例的压电材料可以在器件操作温度范围中具有高机械品质因数。小于0.042重量份的Bi含量不利地在低温度(例如-30℃)产生小于400的机械品质因数。大于0.850重量份的Bi含量不利地产生低劣压电性质。为了改进器件操作温度范围(-30℃至50℃)中的机械品质因数和压电常数,Bi含量优选地是0.100重量份或更大并且0.850重量份或更小,更优选地是0.100重量份或更大并且0.480重量份或更小。大于0.028重量份的Li含量不利地产生低劣压电性质。可以在比不含Li的压电材料更低的温度烧结具有0.028重量份或更小的Li含量的压电材料,而无损压电性质。

[0066] Bi不限于金属Bi并且可以作为任何形式的Bi成分而被包含于压电材料中。例如,Bi可以在A位点或B位点中溶解,或可以被包含于颗粒边界中。Bi成分可以通过金属、离子、氧化物、金属盐或复合体的形式含有于压电材料中。

[0067] 为了改进在低温度的机械品质因数,Bi可以在A位点溶解作为三价Bi。可以使用同步辐射在X射线吸收精细结构(XAFS)测量中确定Bi的化合价。

[0068] Li不限于金属Li,而可以作为任何形式的Li成分而包含于压电材料中。例如,Li可以在A位点或B位点中溶解,或可以包含于颗粒边界中。Li成分可以通过金属、离子、氧化物、金属盐或复合体的形式包含于压电材料中。

[0069] 压电材料的第三辅助成分

[0070] 根据本发明实施例的压电材料还包含含有Si和B中的至少一个的第三辅助成分,其中,第三辅助成分含量优选地是由通式(1)表示的钙钛矿类型金属氧化物的每100重量份的以金属换算的0.001重量份或更大并且4.000重量份或更小,更优选地是0.003重量份或更大并且2.000重量份或更小。

[0071] 第三辅助成分含量指代以氧化物换算的由通式(1)表示的金属氧化物的构成元素的每100重量份的第三辅助成分的重量。根据例如使用X射线荧光(XRF)光谱法、ICP光谱法或原子吸收分光计所测量的压电材料的金属含量来计算以氧化物换算的金属氧化物的每

种构成元素的重量。

[0072] 第三辅助成分含有Si和B中的至少一个。B和Si在压电材料的颗粒边界处分离。这减少了流过颗粒边界的泄漏电流,并且增加了电阻系数。含有第三辅助成分的0.001重量份或更大的压电材料有利地具有高电阻系数以及改进的绝缘性质。含有大于4.000重量份的第三辅助成分的压电材料不利地具有低介电常数和低劣压电性质。Si含量可以是钙钛矿类型金属氧化物的每100重量份的0.003重量份或更大并且1.000重量份或更小。B含量可以是0.001重量份或更大并且1.000重量份或更小。

[0073] 可以使用任何方法(如X射线荧光分析、ICP光谱法或原子吸收分光计)来确定根据本发明实施例的压电材料的组分。可以使用ICP光谱法来精确地测量Li。

[0074] 多层化压电元件包括各电极之间的薄压电材料,并因此要求在高电场中的耐受性。因为其优异的绝缘性质,所以根据本发明实施例的压电材料适于多层化压电元件。

[0075] 根据本发明实施例的压电材料可以含有用于Ti的市场上可获得原材料中必然含有的Nb和用于Zr的市场上可获得原材料中必然含有的Hf。

[0076] 通式(1)所表示的钙钛矿类型金属氧化物、第一辅助成分、第二辅助成分和第三辅助成分可以构成根据本发明实施例的压电材料的98.5mol%或更大。通式(1)所表示的钙钛矿类型金属氧化物优选地构成压电材料的90mol%或更大,更优选地95mol%或更大。

[0077] 晶体颗粒大小和等效圆直径

[0078] 根据本发明实施例的压电材料的晶体颗粒的平均等效圆直径优选地是0.5 μ m或更大并且10 μ m或更小。平均等效圆直径指代晶体颗粒的等效圆直径的平均值。在具有该范围内的晶体颗粒的平均等效圆直径的情况下,根据本发明实施例的压电材料可以具有令人满意的压电性质以及令人满意的机械强度。小于0.5 μ m的平均等效圆直径可能产生低劣压电性质。大于10 μ m的平均等效圆直径可能产生减少的机械强度。平均等效圆直径更优选地是0.5 μ m或更大并且4.5 μ m或更小。

[0079] 如在此使用的那样,术语“等效圆直径”指代通常在显微镜中指代的“投影面积等效圆直径”,并且指代具有与晶体颗粒的投影面积相同面积的理想圆形的直径。在本发明中,可以使用任何方法来确定等效圆直径。例如,可以通过处理用偏振显微镜或扫描电子显微镜所拍摄的压电材料的表面的图像来确定颗粒大小。因为最佳放大率取决于待测量的颗粒大小,所以可以根据颗粒大小来选择光学显微镜或电子显微镜。可以根据材料的抛光后的表面或截面而不是材料的表面来确定等效圆直径。

[0080] 相对密度

[0081] 根据本发明实施例的压电材料优选地具有93%或更大并且100%或更小的相对密度。

[0082] 如在此使用的那样,术语“相对密度”指代所测量的密度相对于理论密度的比率。理论密度是根据压电材料的晶格常数以及压电材料的构成元素的原子量而计算出的。可以通过X射线衍射分析来测量晶格常数。可以根据阿基米德原理来测量密度。

[0083] 小于93%的相对密度可能产生低劣压电性质、低机械品质因数或低机械强度。

[0084] 根据本发明实施例的压电材料更优选地具有95%或更大并且100%或更小,再更优选地97%或更大并且100%或更小的相对密度。

[0085] 用于制造压电材料的方法

[0086] 用于制造根据本发明实施例的压电材料的方法并非特别地受限。以下将描述典型制造方法。

[0087] 压电材料的原材料

[0088] 可以通过以含有压电材料的构成元素的氧化物、碳酸盐、硝酸盐或草酸盐固体粉末来形成致密物并且在大气压下烧结该致密物而使用普通方法来制造压电材料。原材料包括金属化合物(如Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Sn化合物、Zr化合物、Mn化合物、Bi化合物、Li化合物、B化合物和/或Si化合物)。

[0089] Ba化合物的示例包括氧化钡、碳酸钡、草酸钡、醋酸钡、硝酸钡、钛酸钡、锆酸钡、锡酸钡以及锆钛酸钡,但不限于此。Ba化合物可以是市场上可获得的高纯度类型(例如99.99%或更大的纯度)。

[0090] Ca化合物的示例包括氧化钙、碳酸钙、草酸钙、醋酸钙、钛酸钙、锆酸钙和锡酸钙,但不限于此。Ca化合物可以是市场上可获得的高纯度类型(例如99.99%或更大的纯度)。

[0091] Ti化合物的示例包括氧化钛、钛酸钡、锆钛酸钡和钛酸钙,但不限于此。在Ti化合物含有碱土金属(如钡或钙)的情况下,可以使用高纯度类型(例如99.99%或更大的纯度)的市场上可获得的化合物。

[0092] Zr化合物的示例包括氧化锆、锆酸钡、锆钛酸钡和锆酸钙,但不限于此。在Zr化合物含有碱土金属(如钡或钙)的情况下,可以使用高纯度类型(例如99.99%或更大的纯度)的市场上可获得的化合物。

[0093] Sn化合物的示例包括氧化锡、锡酸钡、锡钛酸钡和锡酸钙,但不限于此。在Sn化合物含有碱土金属(如钡或钙)的情况下,可以使用高纯度类型(例如99.99%或更大的纯度)的市场上可获得的化合物。

[0094] Mn化合物的示例包括碳酸锰、氧化锰、二氧化锰、醋酸锰以及四氧化三锰,但不限于此。

[0095] Bi化合物的示例包括氧化铋和铋酸锂,但不限于此。

[0096] Li化合物的示例包括碳酸锂和铋酸锂,但不限于此。

[0097] Si化合物的示例包括氧化硅,但不限于此。

[0098] B化合物的示例包括氧化硼,但不限于此。

[0099] 用于控制根据本发明实施例的压电材料的在A位点处的Ba和Ca的摩尔数相对于在B位点处的Ti、Sn和Zr的摩尔数的比率的原材料并非特定地受限。Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Sn化合物和Zr化合物具有同样的效果。

[0100] 颗粒化粉末和致密物

[0101] 如在此使用的那样,术语“致密物”指代以固体粉末形成的固体主体。可以通过单轴压制、冷态流体静压、热态流体静压、铸造或挤压成型来形成致密物。可以通过颗粒化粉末来形成致密物。以颗粒化粉末形成的致密物的烧结具有这样的优点:烧结后的主体的颗粒大小分布倾向于变得均匀。为了改进烧结后的主体的绝缘性质,致密物可以含有包含Si和B中的至少一个的第三辅助成分。

[0102] 可以使用任何方法来对压电材料的原材料粉末进行颗粒化。喷雾干燥可以使得颗粒化粉末的颗粒大小更均匀。

[0103] 用于在颗粒化中使用的粘接剂可以是聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)或丙

烯酸树脂。粘接剂的量优选地在压电材料的原材料粉末的每100重量份的1至10重量份、更优选地2至5重量份的范围中,以便增加致密物密度。

[0104] 烧结

[0105] 可以使用任何方法来烧结致密物。

[0106] 烧结方法的示例包括电炉中的烧结、气炉中的烧结、电加热、微波烧结、毫米波烧结以及热等静压(HIP),但不限于此。可以在连续式炉或分层式炉中执行电炉或气炉中的烧结。

[0107] 烧结方法中的烧结温度并不特定地受限,而可以是化合物可以反应以充分地生长晶体的温度。烧结温度优选地是1100°C或更大并且1400°C或更小,更优选地是1100°C或更大并且1350°C或更小,以使得压电材料的颗粒大小处于0.5至10 μ m的范围中。该温度范围中所烧结的压电材料具有令人满意的压电性能。为了确保通过烧结所制造的压电材料的特性的再现性和稳定性,可以在上述范围内的恒定温度执行烧结达到2小时或更大并且48小时或更小。虽然也可以执行两步烧结,但没有陡峭温度改变的烧结方法可以提高生产率。

[0108] 通过烧结所制造的压电材料可以被抛光,并然后在1000°C或更大的温度受热处理。压电材料在1000°C或更大的温度的热处理可以消除源自机械抛光的压电材料的残余应力,并且由此改进压电材料的压电性质。压电材料的热处理也可以移除在颗粒边界处所沉淀的原材料粉末(如碳酸钡)。热处理时间可以是一小时或更长,但不限于此。

[0109] 压电元件

[0110] 图1是根据本发明实施例的压电元件的示意图。压电元件包括第一电极1、压电材料部分2和第二电极3。压电材料部分2的压电材料是根据本发明实施例的压电材料。

[0111] 可以通过至少将第一电极1和第二电极3附接到压电材料部分2以形成压电元件来评价压电材料的压电性质。以具有在近似5nm至10 μ m的范围中的厚度的导电层来形成第一电极1和第二电极3中的每一个。第一电极1和第二电极3中的每一个的材料并非特定地受限,而可以是任何对于压电元件普通地使用的材料。该材料的示例包括金属,如Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag和Cu及其化合物,但不限于此。

[0112] 第一电极1和第二电极3中的每一个可以通过这些材料之一而得以制成,并且可以是以材料中的两种或更多种所制成的多层。第一电极1的材料可以与第二电极3的材料不同。

[0113] 可以使用任何方法(例如通过烘培金属膏剂或使用溅射工艺或蒸镀沉积方法)来制造第一电极1和第二电极3。第一电极1和第二电极3可以具有期望的图案。

[0114] 极化处理

[0115] 压电元件可以具有单一方向的极化轴。具有单一方向的极化轴可以增加压电元件的压电常数。

[0116] 可以使用任何方法来使压电元件极化。可以在环境大气中或在硅油中极化压电元件。极化温度可以处于60°C至150°C的范围中。用于极化的最佳条件可以随着压电元件的压电材料的组分而变化。在极化处理中所施加的电场可以处于600V/mm至2.0kV/mm的范围中。

[0117] 压电常数和机械品质因数的测量

[0118] 可以根据日本电子信息技术工业协会(JEITA EM-4501)的标准使用市场上可获得的阻抗分析器测得的谐振频率和反谐振频率来计算压电元件的压电常数和机械品质因数。

该方法下文被称为谐振-反谐振方法。

[0119] 多层化压电元件

[0120] 以下将描述根据本发明实施例的多层化压电元件。

[0121] 根据本发明实施例的多层化压电元件包括压电材料层和电极层,交替堆叠在彼此顶部。电极层包括内部电极。以根据本发明实施例的压电材料来形成压电材料层。

[0122] 图2A和图2B是根据本发明实施例的多层化压电元件的示意性截面图。根据本发明实施例的多层化压电元件包括压电材料层54和电极层,交替堆叠在彼此顶部。所述电极层包括内部电极55。压电材料层54是以上述压电材料形成的。除了内部电极55之外,电极层可以还包括外部电极(如第一电极51和第二电极53)。

[0123] 图2A中所示的多层化压电元件包括两个压电材料层54以及一个在其之间所插入的内部电极55,并且分层的主体被布置在第一电极51与第二电极53之间。压电材料层的数量和内部电极的数量并非特定地受限,并且可以增加,如图2B所示。图2B所示的多层化压电元件包括交替堆叠在彼此顶部的九个压电材料层504和八个内部电极505(505a和505b),并且分层的主体被布置在第一电极501与第二电极503之间。多层化压电元件还包括外部电极506a和外部电极506b,用于将内部电极505彼此连接。

[0124] 内部电极55和505以及外部电极506a和506b的大小和形状可以与压电材料层54和504的大小和形状不同。内部电极55和505以及外部电极506a和506b中的每一个可以包括多个部分。

[0125] 以具有近似5nm至10 μ m的范围中的厚度的导电层形成内部电极55和505、外部电极506a和506b、第一电极51和501以及第二电极53和503中的每一个。这些电极中的每一个的材料并非特定地受限,而可以是任何对于压电元件普遍地使用的材料。该材料的示例包括金属,例如Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag和Cu及其化合物,但不限于此。内部电极55和505以及外部电极506a和506b中的每一个可以通过这些材料或混合物之一或其合金而得以制成,或可以是以各材料中的两个或更多个所制成的多层膜。可以通过不同的材料来制成这些电极。

[0126] 内部电极55和505可以含有Ag和Pd。Ag的重量M1相对于Pd的重量M2的重量比率M1/M2优选地在 $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 、更优选地 $2.3 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 的范围中。因为内部电极的高烧结温度,所以小于0.25的重量比率M1/M2是不期望的。因为内部电极具有岛状结构以及异构表面,所以大于4.0的重量比率M1/M2也是不期望的。

[0127] 内部电极55和505可以含有Ni和Cu中的至少一个,其为廉价电极材料。当内部电极55和505含有Ni和Cu中的至少一个时,可以在还原空气中烘培多层化压电元件。

[0128] 如图2B所示,包括内部电极505的多个电极可以彼此连接,以对驱动电压相位进行同步。例如,内部电极505a可以通过外部电极506a连接到第一电极501。内部电极505b可以通过外部电极506b连接到第二电极503。可以交替地布置内部电极505a和内部电极505b。可以使用任何方法来连接电极。例如,用于连接的电极或导线可以被设置在多层化压电元件的侧表面上。替代地,可以形成通过压电材料层504的通孔,并且可以通过导电材料来涂敷通孔的内部,以连接电极。

[0129] 液体排出头

[0130] 以下将描述根据本发明实施例的液体排出头。

[0131] 根据本发明实施例的液体排出头包括：液体腔室；用于排出的孔，与所述液体腔室连通。液体腔室包括振动部分，其包括根据本发明实施例的压电元件或多层化压电元件。

[0132] 图3A和图3B是根据本发明实施例的液体排出头的示意图。如图3A和图3B所示，液体排出头包括根据本发明实施例的压电元件101。压电元件101包括第一电极1011、压电材料1012和第二电极1013。可以对压电材料1012进行图案化，如图3B所示。

[0133] 图3B是液体排出头的示意图。液体排出头包括用于排出的孔105、单独液体腔室102、将单独液体腔室102连接到用于排出的孔105的连通孔106、液体腔室分隔壁104、通用液体腔室107、振动板103以及压电元件101。虽然在图3B中压电元件101是矩形，但压电元件101可以是另一形状（如椭圆型、圆形或平行四边形）。一般，压电材料1012具有与单独液体腔室102的形状对应的形状。

[0134] 以下将参照图3A详细描述液体排出头的压电元件101。图3A是图3B在压电元件的宽度方向上的截面图。虽然在图3A中压电元件101具有矩形截面，但压电元件101可以具有梯形或倒梯形截面。

[0135] 在图3A中，第一电极1011是下电极，第二电极1013是上电极。可以不同地布置第一电极1011和第二电极1013。例如，第一电极1011可以是下电极或上电极。同样，第二电极1013可以是上电极或下电极。缓冲层108可以被布置在振动板103与下电极之间。这些不同的设计源自用于制造器件的方法的变化，并且每种情况都具有本发明的优点。

[0136] 在液体排出头中，振动板103通过压电材料1012的伸展和收缩而上下弯曲，由此将压力施加到单独液体腔室102中的液体。这允许液体从用于排出的孔105排出。根据本发明实施例的液体排出头可以用在打印机以及电子装备的制造中。

[0137] 振动板103具有 $1.0\mu\text{m}$ 或更大并且 $15\mu\text{m}$ 或更小、优选地 $1.5\mu\text{m}$ 或更大并且 $8\mu\text{m}$ 或更小的厚度。振动板的材料并不特定地受限，并且可以是Si。振动板的Si可以掺杂有硼或磷。缓冲层和振动板上的电极可以构成振动板。缓冲层108具有 5nm 或更大并且 300nm 或更小、优选地 10nm 或更大并且 200nm 或更小的厚度。用于排出的孔105具有 $5\mu\text{m}$ 或更大并且 $40\mu\text{m}$ 或更小的等效圆直径。用于排出的孔105可以是圆形、星形、方形或三角形。

[0138] 液体排出装置

[0139] 以下将描述根据本发明实施例的液体排出装置。液体排出装置包括台架，被配置为容纳物体和液体排出头。

[0140] 液体排出装置可以是喷墨记录装置，如图4和图5所示。图5示出图4所示的液体排出装置（喷墨记录装置）881，没有外面882至885以及887。喷墨记录装置881包括自动馈送器897，用于自动地将记录纸张片材作为转印介质馈送到装置的主体896。喷墨记录装置881还包括：传送单元899，充当被配置为接纳物体的台架，其将记录纸张片材从自动馈送器897传送到预定记录位置，并且从记录位置传送到出口898；记录部分891，用于对在记录位置处的记录纸张片材的记录；以及恢复单元890，用于恢复记录部分891。记录单元891包括：滑架892，用于封装根据本发明实施例的液体排出头。滑架892沿着导轨行进。

[0141] 在该喷墨记录装置中，滑架892响应于从计算机发送的电信号而沿着导轨行进。在将驱动电压施加到在压电材料上设置的电极时，压电材料变形。在变形时，压电材料经由图3B所示的振动板103而挤压单独液体腔室102，由此从用于排出的孔105排出墨水，以打印字符。

[0142] 根据本发明实施例的液体排出装置可以以高速度均匀地排出液体,并且可以减小尺寸。

[0143] 除了打印机之外,根据本发明实施例的液体排出装置还可以用在打印装置(如喷墨记录装置,诸如传真机、多功能设备、以及复印机等)、工业液体排出装置以及用于物体的绘图装置中。

[0144] 用户可以为每个应用选择期望的转印介质。液体排出头可以相对于被配置为容纳物体的台架上设置的转印介质而移动。

[0145] 超声马达

[0146] 以下将描述根据本发明实施例的超声马达。根据本发明实施例的超声马达包括:振动构件;移动体,与所述振动构件接触。振动构件包括根据本发明实施例的压电元件或多层化压电元件。

[0147] 图6A和图6B是根据本发明实施例的超声马达的示意图。图6A中所示的超声马达包括根据本发明实施例的压电元件的单个板。超声马达包括:振荡器201;转子202,通过压力弹簧(未示出)的动作而压靠振荡器201的滑动表面;以及输出轴203,与转子202一体地形成。振荡器201包括金属弹性环2011、根据本发明实施例的压电元件2012、以及将压电元件2012粘接到弹性环2011的有机粘合剂2013(如环氧或氰基丙烯酸粘合剂)。虽然图中未示出,但压电元件2012包括第一电极与第二电极之间的压电材料。

[0148] 在将在相位上相差 $\pi/2$ 奇数倍的两相交变电压施加到根据本发明实施例的压电元件时,弯曲的行波产生在振荡器201中,振荡器201的滑动表面上的各点经历椭圆运动。压靠振荡器201的滑动表面的转子202从振荡器201接收摩擦力,并且在与弯曲行波的方向相反的方向上旋转。接合到输出轴203的待驱动的主体(未示出)通过转子202的旋转力而得以驱动。在将电压施加到压电材料时,因为横向压电效应,所以压电材料伸展并且收缩。接合到压电元件的弹性主体(如金属主体)通过压电材料的伸展和收缩而弯曲。在此所描述的超声马达利用该原理。

[0149] 图6B示出包括多层化压电元件的超声马达。振荡器204包括管状金属弹性主体2041中的多层化压电元件2042。多层化压电元件2042包括多个分层压电材料(未示出),并且包括在分层压电材料的外表面上的第一电极和第二电极以及在分层压电材料内的内部电极。金属弹性主体2041通过螺栓得以紧固,以保持压电元件2042,由此构成振荡器204。

[0150] 在将不同相位的交变电压施加到多层化压电元件2042时,振荡器204产生两个彼此垂直的振荡。对这两个振荡进行合成以形成用于驱动振荡器204的前沿部分的圆形振荡。振荡器204在其上部分处具有环形槽。环形槽增加用于驱动的振荡位移。转子205通过压力弹簧206的动作来压靠振荡器204,并且接收用于驱动的摩擦力。转子205被承载体可旋转地支承。

[0151] 光学装置

[0152] 以下将描述根据本发明实施例的光学装置。根据本发明实施例的光学装置包括:驱动单元,其包括上述超声马达。

[0153] 图7A和图7B是作为根据本发明实施例的光学装置的单透镜反射相机的可互换透镜镜筒的截面图。图8是作为根据本发明实施例的光学装置的单透镜反射相机的可互换透镜镜筒的分解透视图。固定镜筒712、线性引导镜筒713和前透镜群组镜筒714固定到相机的

可移除装配架(mount)711。这些组件是可互换透镜镜筒的固定构件。

[0154] 线性引导镜筒713具有光轴方向上的用于聚焦透镜702的线性引导槽713a。聚焦透镜702受后透镜群组镜筒716支持。在径向方向上向外突出的凸轮辊717a和717b被用螺钉718固定到后透镜群组镜筒716。凸轮辊717a配合到线性引导槽713a中。

[0155] 凸轮环715在线性引导镜筒713的内圆周中可旋转地配合。固定到凸轮环715的辊719在线性引导镜筒713的环形槽713b中被捕获,由此限制线性引导镜筒713和凸轮环715在光轴方向上的相对位移。凸轮环715具有用于聚焦透镜702的凸轮槽715a。凸轮辊717b也被配合到凸轮槽715a中。

[0156] 旋转发送(transmitting)环720在固定镜筒712的外围上的固定位置处被球滚道727可旋转地支持。从动辊722可旋转地被从旋转发送环720径向延伸的轴720f保持。从动辊722的大直径部分722a与手动聚焦环724的装配架侧端面724b接触。从动辊722的小直径部分722b与接合构件729接触。六个从动辊722以规则间隔被设置在旋转发送环720的外围上。从动辊722中的每一个都满足上述结构关系。

[0157] 低摩擦片材(垫圈构件)733被设置在手动聚焦环724的内部。低摩擦片材733被设置在固定镜筒712的装配架侧端面712a与手动聚焦环724的前端面724a之间。低摩擦片材733具有圆形外表面,其具有配合到手动聚焦环724的内径724c的直径。手动聚焦环724的内径724c配合到固定镜筒712的外部712b的直径。低摩擦片材733可以减少手动聚焦环724相对于固定镜筒712而绕光轴旋转的旋转环机构中的摩擦。

[0158] 因为波形垫圈726向着透镜的前方压住超声马达725,所以从动辊722的大直径部分722a压靠手动聚焦环724的装配架侧端面724b。类似地,因为波形垫圈726向着透镜的前方压住超声马达725,所以从动辊722的小直径部分722b适当地压靠接合构件729。耦合到固定镜筒712的垫圈732卡口(bayonet)防止波形垫圈726朝向装配架运动。波形垫圈726的弹力(推动力)传送到超声马达725和从动辊722,并且还使得手动聚焦环724压靠固定镜筒712的装配架侧端面712a。换句话说,手动聚焦环724经由低摩擦片材733而压靠固定镜筒712的装配架侧端面712a。

[0159] 因此,当控制单元(未示出)相对于固定镜筒712旋转超声马达725时,因为接合构件729与从动辊722的小直径部分722b摩擦接触,所以从动辊722绕轴720f旋转。从动辊722绕轴720f的旋转产生旋转发送环720围绕光轴的旋转(自动聚焦)。

[0160] 当手动输入部分(未示出)为手动聚焦环724提供围绕光轴的旋转力时,由于手动聚焦环724的装配架侧端面724b压靠从动辊722的大直径部分722a,因此从动辊722由于摩擦力而围绕轴720f旋转。从动辊722的大直径部分722a围绕轴720f的旋转产生旋转发送环720围绕光轴的旋转。然而,因为在转子725c与定子725b之间的摩擦力,所以超声马达725不旋转(手动聚焦)。

[0161] 旋转发送环720配备有彼此面对的聚焦键728。这些聚焦键728配合到在凸轮环715的前沿处的凹槽715b中。在自动聚焦或手动聚焦时,旋转发送环720围绕光轴旋转,旋转力经由聚焦键728传送到凸轮环715。当凸轮环715围绕光轴旋转时,凸轮辊717b沿着凸轮环715的凸轮槽715a前后移动凸轮辊717a和由线性引导槽713a限制的后透镜群组镜筒716。这驱动聚焦透镜702并且允许聚焦。

[0162] 虽然已经参照单透镜反射相机的可互换透镜镜筒描述了根据本发明实施例的光

学装置,但光学装置也可以应用于包括驱动单元中的超声马达的光学装置,例如相机(如紧致相机、电子静态相机)以及包括相机的个人数字助理。

[0163] 振动装置和灰尘移除设备

[0164] 用于传送或移除颗粒、粉末和液滴的振动装置广泛地用在电子装备中。

[0165] 作为根据本发明实施例的振动装置的示例,以下将描述包括根据本发明实施例的压电元件的灰尘移除设备。根据本发明实施例的振动装置包括振动构件,其在振动板上包括根据本发明实施例的压电元件或多层化压电元件。根据本发明实施例的灰尘移除设备在振动部分中包括振动装置。

[0166] 图9A和图9B是根据本发明实施例的灰尘移除设备310的示意图。灰尘移除设备310包括压电元件板330和振动板320。压电元件330可以是根据本发明实施例的多层化压电元件。可以由任何材料来制成振动板320。当灰尘移除设备310用在光学设备中时,可以通过光透射材料或光反射材料来制成振动板320。

[0167] 图10A至图10C是图9A和图9B中所示的压电元件330的示意图。图10A和图10C示出压电元件330的前侧和后侧。图10B是压电元件330的侧视图。如图9A和图9B所示,压电元件330包括压电材料331、第一电极332和第二电极333。第一电极332和第二电极333被设置在压电材料331的相对侧上。如图9A和图9B,压电元件330可以是根据本发明实施例的多层化压电元件。在此情况下,压电材料331包括交替堆叠在彼此顶部的压电材料层和内部电极。内部电极交替连接到第一电极332和第二电极333,由此允许压电材料层交替具有不同相位的驱动波形。如图10C所示,上面设置有第一电极332的压电元件330的表面被称为第一电极表面336。如图10A所示,上面设置有第二电极333的压电元件330的表面被称为第二电极表面337。

[0168] 如在此使用的那样,术语“电极表面”指代上面设置有电极的压电元件的表面。例如,如图10B所示,第一电极332可以环绕转角并且延伸到第二电极表面337。

[0169] 如图9A和图9B所示,压电元件330的第一电极表面336粘合到振动板320。压电元件330的激励在压电元件330与振动板320之间产生应力,由此在振动板320上产生面外振荡。灰尘移除设备310通过面外振荡的动作来移除振动板320上的外来物质(如灰尘)。如在此使用的那样,术语“面外振荡”指代在光轴方向或振动板厚度方向上产生振动板的位移的弹性振荡。

[0170] 图11A和图11B是示出灰尘移除设备310的振动原理的示意图。在图11A中,同相交变电压施加到左右成对的压电元件330,以产生振动板320的面外振荡。构成左右成对的压电元件330的压电材料的极化方向与压电元件330的厚度方向相同。在第七振荡模式下驱动灰尘移除设备310。在图11B中,反相交变电压施加到左右成对的压电元件330,以产生振动板320的面外振荡。在第六振荡模式下驱动灰尘移除设备310。灰尘移除设备310可以采用至少两种振荡模式来有效地移除振动板的表面上的灰尘。

[0171] 图像拾取装置

[0172] 以下将描述根据本发明实施例的图像拾取装置。根据本发明实施例的图像拾取装置包括根据本发明实施例的灰尘移除设备和图像拾取元件单元。灰尘移除设备包括图像拾取元件单元的光接收表面上的振动板。图12和图13示出数字单透镜反射相机,其为根据本发明实施例的图像拾取装置。

[0173] 图12是从物体侧看去的相机的主体601的前透视图。已经移除拍摄透镜单元。图13是相机的内部的分解透视图,示出根据本发明实施例的灰尘移除设备和图像拾取单元400的周围结构。

[0174] 相机的主体601包括镜桶605,通过拍摄透镜的图像光束导向镜桶605。镜桶605包括主镜(快速返回镜)606。主镜606可以与光轴成45度的角,以将图像光束导向五角屋顶式(roof)镜(未示出),或可以避开图像光束,以将图像光束导向图像拾取元件(未示出)。

[0175] 镜桶605和快门单元200从物体侧依次被设置在相机的主体601的主体框架300的前面。图像拾取单元400被设置在主体框架300的摄影者侧上。图像拾取单元400被安装为使得图像拾取元件的成像平面被设置在距拍摄透镜单元附连到的装配架602的表面预定距离处并且与其平行。

[0176] 图像拾取单元400包括灰尘移除设备的振动组件和图像拾取元件单元。灰尘移除设备的振动组件被设置在与图像拾取元件单元的光接收表面相同的轴线上。

[0177] 虽然数字单透镜反射相机已经描述为根据本发明实施例的图像拾取装置,但图像拾取装置可以是可互换透镜相机(如没有镜桶605的无镜数字可互换透镜相机)。在各种图像拾取装置以及包括图像拾取装置的电气和电子装备(如可互换透镜摄影机、复印机、传真机以及扫描仪)当中,根据本发明实施例的图像拾取装置可以特定地应用于需要移除沉积在光学部分的表面上的灰尘的设备。

[0178] 电子装备

[0179] 以下将描述根据本发明实施例的电子装备。根据本发明实施例的电子装备包括压电声学组件,其包括根据本发明实施例的压电元件或多层化压电元件。压电声学组件可以是扬声器、蜂鸣器、麦克风或表面声学波(SAW)设备。

[0180] 图14是作为根据本发明实施例的电子装备的数字相机的主体931的前透视图。光学设备901、麦克风914、电子闪光灯单元909以及补光单元916被设置在主体931的前表面上。麦克风914被设置在主体931内,并且由虚线指示。用于捕获外部声音的开孔被设置在麦克风914的前面。

[0181] 电源开关933、扬声器912、变焦杠杆932和用于聚焦的释放按钮908被设置在主体931的顶表面上。扬声器912被设置在主体931内,并且由虚线指示。用于将声音发送到外部的开孔被设置在扬声器912的前面。

[0182] 压电声学组件可以用在麦克风914、扬声器912和表面声学波设备中的至少一个中。

[0183] 虽然数字相机已经描述为根据本发明实施例的电子装备,但电子装备也可以应用于包括压电声学组件的电子装备,如音频再现设备、音频记录设备、移动电话和信息终端。

[0184] 如上所述,根据本发明实施例的压电元件和多层化压电元件适合于液体排出头、液体排出装置、超声马达、光学装置、振动装置、灰尘移除设备、图像拾取装置和电子装备。根据本发明实施例的压电元件和多层化压电元件特别适合于低温度操作。

[0185] 通过使用由根据本发明实施例的压电元件或多层化压电元件所制造的液体排出头可以具有大于或等于通过使用含铅压电元件制造的液体排出头的喷嘴密度和排出速度。

[0186] 通过使用根据本发明实施例的液体排出头所制造的液体排出装置可以具有大于或等于通过使用含铅压电元件所制造的液体排出装置的排出速度和排出精度。

[0187] 通过使用根据本发明实施例的压电元件或多层化压电元件所制造的超声马达可以具有大于或等于通过使用含铅压电元件所制造的超声马达的驱动力和耐受性。

[0188] 通过使用根据本发明实施例的超声马达所制造的光学装置可以具有大于或等于通过使用含铅压电元件所制造的光学装置的耐受性和操作精度。

[0189] 通过使用根据本发明实施例的压电元件或多层化压电元件所制造的振动装置可以具有大于或等于通过使用含铅压电元件所制造的振动装置的振动能力和耐受性。

[0190] 通过使用根据本发明实施例的振动装置所制造的灰尘移除设备可以具有大于或等于通过使用含铅压电元件所制造的灰尘移除设备的灰尘移除效率和耐受性。

[0191] 通过使用根据本发明实施例的灰尘移除设备所制造的图像拾取装置可以具有大于或等于通过使用含铅压电元件所制造的图像拾取装置的灰尘移除功能。

[0192] 通过使用包括根据本发明实施例的压电元件或多层化压电元件的压电声学组件所制造的电子装备可以具有大于或等于通过使用含铅压电元件所制造的电子装备的声音产生能力。

[0193] 根据本发明实施例的压电材料可以用在超声换能器、压电致动器、压电传感器和铁电存储器以及液体排出头和马达中。

[0194] 示例性实施例

[0195] 虽然以下示例性实施例进一步描述本发明,但本发明不限于这些示例性实施例。

[0196] 如以下描述的那样制造根据本发明示例性实施例的压电材料。

[0197] 压电材料

[0198] 根据示例性实施例1的压电材料

[0199] 如以下所描述那样称重具有由通式(1) $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 表示的组分 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 的原材料,其中, $x=0.036$, $y=0.033$, $z=0$, 以及 $a=1.0020$ 。

[0200] 使用固相方法来制备具有100nm的平均值颗粒大小以及99.99%或更大的纯度的钛酸钡、具有300nm的平均值颗粒大小和99.99%或更大的纯度的钛酸钙、以及具有300nm的平均值颗粒大小和99.99%或更大的纯度的锡酸钙的原料粉末。这些原料粉末被称重,以使得Ba、Ca、Ti和Sn满足组分 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 。以碳酸钡和碳酸钙来控制表示在A位点处的Ba和Ca的摩尔数相对于在B位点处的Ti和Sn的摩尔数的比率的值。

[0201] 二氧化锰被称重以使得以金属换算的第一辅助成分Mn含量是组分 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 的每100重量份的0.150重量份。氧化铋被称重以使得以金属换算的第二辅助成分Bi含量是主成分金属氧化物的每100重量份的0.280重量份。二氧化硅和氧化硼被称重以使得以金属换算的第三辅助成分Si和B分别是主成分金属氧化物的每100重量份的0.033重量份和0.017重量份。

[0202] 这些称重的粉末在球磨机中干燥混合达到24小时。使用喷雾干燥器以混合粉末的每100重量份的PVA粘接剂的3重量份对混合粉末进行颗粒化。

[0203] 所得颗粒化粉末被填充到模具中并且以压力机器在200MPa受加压,以形成盘状致密物。可以通过冷等静压机器来进一步对致密物加压,并且进一步受加压的致密物具有相同结果。

[0204] 致密物在1200°C的最大温度 $T_{\max}$ 被保存在电炉中达到4小时,并且在环境大气中被

烧结总共达到18小时,产生以根据本发明实施例的压电材料形成的陶瓷。

[0205] 确定陶瓷的晶体颗粒的平均等效圆直径和相对密度。平均等效圆直径是 $0.96\mu\text{m}$,相对密度是99.1%。主要通过偏振显微镜来观测晶体颗粒。以扫描电子显微镜(SEM)来确定小的晶体颗粒大小。以偏振显微镜和扫描电子显微镜所拍摄的摄影图像受处理,以确定平均等效圆直径。根据阿基米德原理来测量相对密度。

[0206] 将陶瓷抛光为0.5mm的厚度,使用X射线衍射来分析陶瓷的晶体结构。仅观测与钙钛矿结构对应的峰。

[0207] 使用ICP光谱法来确定陶瓷的组分。结果显示:压电材料主要包括由化学式 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 表示的金属氧化物,并且金属氧化物包含以金属换算的主成分金属氧化物的每100重量份的0.150重量份的Mn、0.280重量份的Bi、0.033重量份的Si、和0.017重量份的B。

[0208] 再次观测晶体颗粒。平均等效圆直径并未通过抛光而得以明显改变。

[0209] 根据示例性实施例2至65的压电材料

[0210] 以与示例性实施例1中相同的方式来制造根据示例性实施例2至65的压电材料。除了示例性实施例1中所使用的原材料之外,如果需要,则还使用锆酸钡粉末(具有300nm的平均值颗粒大小和99.99%或更大的纯度)以及碳酸锂。首先,以表1中所列出的Ba、Ca、Ti、Sn和Zr比率来称重原料粉末。以碳酸钡和碳酸钙来控制表示在A位点处的Ba和Ca的摩尔数相对于在B位点处的Ti、Sn和Zr的摩尔数的比率的值。二氧化锰、氧化铋、碳酸锂、二氧化硅和氧化硼被称重以使得基于化学式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 的钛酸钡、钛酸钙、锡酸钙、锆酸钙、草酸钡和草酸钙的每100重量份的以金属换算的第一辅助成分Mn、第二辅助成分Bi和Li、以及第三辅助成分Si和B满足表1中所列出的比例。

[0211] 这些称重的粉末在球磨机中干燥混合达到24小时。使用喷雾干燥器以混合粉末的每100重量份的PVA粘接剂的3重量份对混合粉末进行颗粒化。

[0212] 所得颗粒化粉末被填充到模具中并且用压力机器在200MPa加压以形成盘状致密物。

[0213] 致密物在表1中所列出的最大温度 T_{max} 被保存在电炉中达到4小时,并且在环境大气中被烧结总共达到18小时,从而产生以根据本发明实施例的压电材料形成的陶瓷。

[0214] 以与示例性实施例1相同的方式来确定平均等效圆直径和相对密度。表2示出结果。

[0215] 以与示例性实施例1相同的方式来执行组分分析。在所有压电材料中,所称重的Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn、Bi、Li、Si和B的组分与在烧结之后的组分相同。

[0216] 根据比较性示例1至24的金属氧化物材料

[0217] 以与示例性实施例1相同的方式来制造比较性金属氧化物材料。表1列出主成分、第一辅助成分、第二辅助成分、第三辅助成分、A位点与B位点之间的摩尔比率、以及在烧结中的最大温度 T_{max} 。

[0218] 以与示例性实施例1相同的方式来确定平均等效圆直径和相对密度。表2示出结果。

[0219] 以与示例性实施例1相同的方式来执行组分分析。在所有金属氧化物材料中,所称重的Ba、Ca、Ti、Zr、Sn、Mn、Bi、Li、Si和B的组分与在烧结之后的组分相同。

[0220] 无第三成分的示例性实施例

[0221] 示例性实施例66

[0222] 示例性实施例1至65中所使用的钛酸钡、钛酸钙、锡酸钡、锆酸钡和草酸钡原料粉末未被称重以使得由通式(1) $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 表示的金属氧化物的主成分Ba、Ca、Ti、Zr和Sn具有表1中所列出的比率。二氧化锰和氧化铋被称重以使得主成分金属氧化物的每100重量份的以金属换算的第一辅助成分Mn含量和第二辅助成分Bi含量被调整为表1中所列出的值。

[0223] 以与示例性实施例1相同的方式来对这些称重的粉末进行混合并且颗粒化。以与示例性实施例1相同的方式在表1中所列出的最大温度 $T_{\max}$ 烘培粉末。

[0224] 以与示例性实施例1相同的方式来确定平均等效圆直径和相对密度。表2示出结果。

[0225] 以与示例性实施例1相同的方式来确定组分。所称重的Ba、Ca、Ti、Sn、Mn和Bi的组分与在烧结之后的组分相同。

[0226] 根据示例性实施例67至82的压电材料

[0227] 以与示例性实施例66中相同的方式以表1中所列出的成分比例并且在最大温度 $T_{\max}$ 来制造压电材料。确定压电材料的平均等效圆直径和相对密度。表2示出结果。

[0228] 以与示例性实施例1相同的方式来确定组分。所称重的Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn和Bi的组分与在烧结之后的组分相同。

[0229] 图15A至图15C是示出根据示例性实施例1至82的压电材料与根据比较性示例1至24的金属氧化物材料的x值、y值和z值之间的关系的关系的相图。虚线所环绕的区域处于通式(1)的x值和y值的范围内。x值表示Ca的摩尔比率,并且处于 $0 \leq x \leq 0.080$ 的范围中。y值表示Sn的摩尔比率,并且处于 $0.013 \leq y \leq 0.060$ 的范围中。图15A与 $z=0$ 对应。图15B与 $z=0.010$ 对应。图15C与 $z=0.040$ 对应。

[0230] [表-1]

[0231]

	主成分					A/B a	第一辅助成分	第二辅助成分		第三辅助成分			最大温度 T _{max} [°C]
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr		Mn	Bi	Li	Si	B	总计	
	1-x	x	1-y-z	y	z		重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	
示例性实施例 1	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 2	1.000	0	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 3	0.980	0.020	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 4	0.920	0.080	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 5	0.980	0.020	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 6	0.940	0.060	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 7	0.970	0.030	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 8	0.920	0.080	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 9	0.950	0.050	0.970	0.030	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 10	0.970	0.030	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 11	0.920	0.080	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 12	1.000	0	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 13	0.980	0.020	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 14	0.940	0.060	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 15	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 16	1.000	0	0.930	0.060	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 17	0.980	0.020	0.930	0.060	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 18	0.920	0.080	0.930	0.060	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 19	0.970	0.030	0.952	0.038	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 20	0.920	0.080	0.952	0.038	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 21	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 22	0.970	0.030	0.969	0.021	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 23	1.000	0	0.977	0.013	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 24	0.980	0.020	0.977	0.013	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 25	0.950	0.050	0.940	0.030	0.030	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
示例性实施例 26	0.920	0.080	0.922	0.038	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
示例性实施例 27	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
示例性实施例 28	0.970	0.030	0.939	0.021	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
示例性实施例	0.920	0.080	0.939	0.021	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250

[0232]

29													
示例性实施例 30	0.920	0.080	0.947	0.013	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
示例性实施例 31	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1150
示例性实施例 32	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
示例性实施例 33	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1300
示例性实施例 34	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9860	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 35	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0200	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1300
示例性实施例 36	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9950	0.040	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 37	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0050	0.280	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 38	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0100	0.400	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 39	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.042	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 40	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.100	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 41	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.160	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 42	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.220	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 43	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.360	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 44	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.480	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 45	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.640	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 46	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.850	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 47	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.042	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 48	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.850	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
示例性实施例 49	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.042	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
示例性实施例 50	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.850	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
示例性实施例 51	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0.014	0.0330	0.0170	0.0500	1180
示例性实施例 52	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0.028	0.0330	0.0170	0.0500	1180
示例性实施例 53	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0.014	0.0330	0.0170	0.0500	1180
示例性实施例 54	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0.028	0.0330	0.0170	0.0500	1180
示例性实施例 55	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0.014	0.0330	0.0170	0.0500	1230
示例性实施例 56	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0.028	0.0330	0.0170	0.0500	1230

[0233] [表-2]

[0234]

	主成分					A/B a	第一辅助成分	第二辅助成分		第三辅助成分			最大温度 T _{max} [°C]
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr		Mn	Bi	Li	Si	B	总计	
	1-x	x	1-y-z	y	z		重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	
示例性实施例 57	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0010	0	0.0010	1200
示例性实施例 58	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	4.0000	0	4.0000	1200
示例性实施例 59	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0.0010	0.0010	1200
示例性实施例 60	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	4.0000	4.0000	1200
示例性实施例 61	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0005	0.0005	0.0010	1200
示例性实施例 62	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0015	0.0015	0.0030	1200
示例性实施例 63	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0250	0.0066	0.0316	1200
示例性实施例 64	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	1.0000	1.0000	2.0000	1200
示例性实施例 65	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	2.0000	2.0000	4.0000	1200
示例性实施例 66	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 67	1.000	0	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 68	0.980	0.020	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 69	0.920	0.080	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 70	0.980	0.020	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 71	0.940	0.060	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 72	0.970	0.030	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 73	0.920	0.080	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 74	0.950	0.050	0.970	0.030	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 75	0.970	0.030	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 76	0.920	0.080	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 77	1.000	0	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 78	0.980	0.020	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 79	0.940	0.060	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 80	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
示例性实施例 81	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1320
示例性实施例 82	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1380
比较性示例 1	1.000	0	0.930	0.070	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 2	0.900	0.100	0.930	0.070	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 3	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 4	1.000	0	0.995	0.005	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200

[0235]

比较性示例 5	0.900	0.100	0.995	0.005	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 6	1.000	0	0.920	0.070	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 7	0.900	0.100	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 8	0.900	0.100	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 9	1.000	0	0.985	0.005	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 10	0.900	0.100	0.985	0.005	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 11	1.000	0	0.890	0.070	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比较性示例 12	0.900	0.100	0.890	0.070	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比较性示例 13	0.900	0.100	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比较性示例 14	1.000	0	0.955	0.005	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比较性示例 15	0.900	0.100	0.955	0.005	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比较性示例 16	0.950	0.050	0.920	0.030	0.050	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比较性示例 17	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9850	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 18	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0210	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1300
比较性示例 19	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9930	0.030	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 20	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0110	0.420	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 21	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.022	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 22	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.960	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 23	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0.036	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比较性示例 24	0.900	0.100	1.000	0	0	1.0000	0.144	0	0	0	0	0	1300

[0236] [表2-1]

[0237]

	平均等效圆直径[μm]	相对密度[%]
示例性实施例1	0.96	99.1
示例性实施例2	1.25	93.9
示例性实施例3	1.08	95.9
示例性实施例4	1.34	95.5
示例性实施例5	1.43	96.8
示例性实施例6	1.03	96.8
示例性实施例7	1.01	98.7
示例性实施例8	1.31	97.6
示例性实施例9	1.02	98.5
示例性实施例10	0.98	98.0
示例性实施例11	1.10	97.2
示例性实施例12	1.24	94.1
示例性实施例13	1.18	96.6
示例性实施例14	1.22	96.7
示例性实施例15	1.29	95.8
示例性实施例16	1.03	93.2
示例性实施例17	1.04	95.3
示例性实施例18	1.20	95.9
示例性实施例19	0.90	98.5
示例性实施例20	0.96	98.1
示例性实施例21	0.97	98.8
示例性实施例22	1.04	97.4
示例性实施例23	1.03	94.9

示例性实施例24	1.12	96.5
示例性实施例25	0.93	97.9
示例性实施例26	0.99	97.1
示例性实施例27	1.02	97.8
示例性实施例28	1.02	97.3
示例性实施例29	0.95	97.3
示例性实施例30	1.04	93.7
示例性实施例31	0.52	91.7
示例性实施例32	1.82	96.0
示例性实施例33	4.46	98.0
示例性实施例34	9.68	97.4
示例性实施例35	0.69	94.9
示例性实施例36	1.19	97.3
示例性实施例37	1.12	98.3
示例性实施例38	2.20	97.0
示例性实施例39	0.99	97.1
示例性实施例40	1.20	98.0
示例性实施例41	1.08	98.0
示例性实施例42	1.34	98.4
示例性实施例43	1.39	98.5
示例性实施例44	1.14	98.3
示例性实施例45	1.01	97.5
示例性实施例46	1.06	96.9
示例性实施例47	1.02	98.1
示例性实施例48	1.08	96.9
示例性实施例49	1.03	97.8
示例性实施例50	1.01	96.8
示例性实施例51	0.97	97.0
示例性实施例52	0.97	96.0
示例性实施例53	1.02	97.1
示例性实施例54	1.04	96.1
示例性实施例55	0.98	97.2
示例性实施例56	1.17	96.3

[0238] [表2-2]

[0239]

	平均等效圆直径[μm]	相对密度[%]
示例性实施例57	0.89	96.7
示例性实施例58	1.09	97.3
示例性实施例59	0.88	96.6

示例性实施例60	1.01	96.9
示例性实施例61	0.85	96.9
示例性实施例62	0.86	98.1
示例性实施例63	1.04	98.3
示例性实施例64	1.20	98.2
示例性实施例65	1.12	97.3
示例性实施例66	2.01	99.0
示例性实施例67	1.92	93.6
示例性实施例68	1.87	95.4
示例性实施例69	2.01	95.4
示例性实施例70	2.22	96.7
示例性实施例71	2.03	96.5
示例性实施例72	1.76	98.6
示例性实施例73	1.88	97.3
示例性实施例74	1.67	98.0
示例性实施例75	1.65	98.0
示例性实施例76	1.66	97.2
示例性实施例77	1.91	94.0
示例性实施例78	1.82	96.6
示例性实施例79	2.03	96.7
示例性实施例80	2.10	95.6
示例性实施例81	2.69	96.2
示例性实施例82	3.64	95.8
比较性示例1	0.99	93.6
比较性示例2	1.02	95.6
比较性示例3	1.06	95.3
比较性示例4	1.20	93.7
比较性示例5	1.03	95.1
比较性示例6	0.98	93.7
比较性示例7	0.94	95.6
比较性示例8	1.12	95.5
比较性示例9	1.19	93.9
比较性示例10	1.20	94.0
比较性示例11	1.01	94.0
比较性示例12	1.02	95.8
比较性示例13	1.17	95.3
比较性示例14	1.18	93.6
比较性示例15	1.06	93.6
比较性示例16	0.82	93.8

比较性示例17	16.35	94.6
比较性示例18	0.43	89.3
比较性示例19	1.05	95.8
比较性示例20	1.15	97.8
比较性示例21	1.07	98.2
比较性示例22	0.92	96.4
比较性示例23	0.86	94.7
比较性示例24	3.93	97.0

[0240] 压电元件的制造

[0241] 然后制造根据本发明示例性实施例的压电元件。

[0242] 根据示例性实施例1至82的压电元件

[0243] 使用根据示例性实施例1至82的压电材料来制造压电元件。

[0244] 通过DC溅射在盘状陶瓷的前侧和后侧上形成具有400nm的厚度的金电极。具有30nm的厚度的钛膜被形成为电极与陶瓷之间的粘合层。将具有电极的陶瓷切割为10mm×2.5mm×0.5mm板状压电元件。

[0245] 1.0kV/mm电场在60℃至150℃的范围中的温度被施加到热板上的压电元件达到30分钟,以执行极化处理。

[0246] 根据比较性示例1至24的压电元件

[0247] 以与示例性实施例1至82相同的方式,比较性元件是使用根据比较性示例1至24的比较性金属氧化物材料制造的,并且经受极化处理。

[0248] 压电元件的表征

[0249] 在极化处理之后在使用根据示例性实施例1至82的压电材料所制造的压电元件以及使用根据比较性示例1至24的金属氧化物材料所制造的比较性元件中测量器件操作温度范围(-30℃至50℃)中的压电常数 d_{31} 和机械品质因数 Q_m 。表3示出结果。表中的X表示比较性元件具有太低电阻系数而无法执行充分的极化处理,并且不可获得对应的评价数据。

[0250] 环境温度通过恒温器以5℃的步长从30℃增加到50℃,以5℃的步长下降到-30℃,并且以5℃的步长增加到30℃。在测量之前,恒温器温度保持在各温度中的每一个处到达10分钟或更长。使用谐振-反谐振方法来确定压电常数 d_{31} 和机械品质因数 Q_m 。表3示出在-30℃的机械品质因数 Q_m 以及在-30℃至50℃的范围中的温度的机械品质因数 Q_m 的最小值以及压电常数 d_{31} 的绝对值 $|d_{31}|$ 的最小值。

[0251] 低压电常数对于器件操作产生高电场,并且不适合于器件操作。压电常数 $|d_{31}|$ 优选地是50[pC/V]或更大,更优选地是60[pC/V]或更大,再更优选地是70[pC/V]或更大。

[0252] 测量电阻系数作为绝缘性质的度量。在室温(25℃)测量非极化压电元件的电阻系数。在把10V的直流电压施加在压电元件的两个电极之间二十秒之后,根据泄漏电流来确定压电元件的电阻系数。表3示出结果。当电阻系数是 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 或更大,优选地 $50 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 或更大时,压电材料和压电元件具有实际上足够的绝缘性质。表中的电阻系数[G $\Omega \cdot \text{cm}$]表示 $[10^9 \Omega \cdot \text{cm}]$ 。

[0253] 压电元件的高温耐受性的评价

[0254] 根据示例性实施例2、5、7、9、21和27的压电元件以及根据比较性示例1、2、6、7、11

和12的比较性元件经受在85℃在恒温器中的高温耐受性测试达到24小时。在高温耐受性测试之前以及之后确定在-30℃至50℃的范围中的温度的压电常数 d_{31} 的绝对值 $|d_{31}|$ 的最小值。表4示出由于高温耐受性测试导致的 $|d_{31}|$ 的最小值的变化比率。

[0255] 压电元件的居里温度的测量

[0256] 根据示例性实施例2、5、7、9、21和27的压电元件以及根据比较性示例1、2、6、7、11和12的比较性元件经受居里温度 T_c 的测量。根据在十分小的交变电场中相对介电常数达到其最大值的温度来确定居里温度 T_c 。使用恒温器,环境温度以5℃的步长从20℃增加到80℃并且以2℃的步长增加到140℃。在测量之前,恒温器温度保持在各温度中的每一个处到达10分钟或更长。表4示出结果。图16示出根据示例性实施例9的压电元件的相对介电常数随着环境温度的改变。

[0257] [表3-1]

[0258]

	在-30°C 的 Qm	在-30°C 至 50°C 的最小 Qm	在-30°C 至 50°C 的最小 d ₃₁ [pm/V]	在 25°C 的电阻系数 [GΩ·cm]
示例性实施例 1	756	743	69.4	60
示例性实施例 2	468	460	60.5	51
示例性实施例 3	511	508	79.2	54
示例性实施例 4	505	505	62.1	149
示例性实施例 5	587	581	74.1	55
示例性实施例 6	612	612	63.3	131
示例性实施例 7	708	699	73.5	59
示例性实施例 8	710	710	60.5	137
示例性实施例 9	775	775	65.1	76
示例性实施例 10	765	752	62.0	58
示例性实施例 11	754	754	60.1	133
示例性实施例 12	480	472	59.3	52
示例性实施例 13	552	550	58.2	54
示例性实施例 14	817	817	54.6	132
示例性实施例 15	775	775	50.5	140
示例性实施例 16	466	457	60.2	52
示例性实施例 17	521	516	70.8	53
示例性实施例 18	509	504	64.9	147
示例性实施例 19	703	695	74.6	59
示例性实施例 20	705	705	66.5	130
示例性实施例 21	770	752	60.1	76
示例性实施例 22	766	760	63.8	59
示例性实施例 23	489	479	59.4	51
示例性实施例 24	549	538	58.9	55
示例性实施例 25	696	686	71.1	76
示例性实施例 26	606	605	64.9	136
示例性实施例 27	675	672	72.9	76
示例性实施例 28	685	667	71.1	54
示例性实施例 29	679	675	66.8	129
示例性实施例 30	622	622	59.7	132
示例性实施例 31	419	419	50.5	19
示例性实施例 32	776	776	57.7	139
示例性实施例 33	787	787	59.0	124
示例性实施例 34	788	788	56.7	86
示例性实施例 35	582	574	73.0	52
示例性实施例 36	411	411	75.5	50
示例性实施例 37	750	749	67.0	63
示例性实施例 38	636	630	51.8	70
示例性实施例 39	494	488	73.2	66
示例性实施例 40	567	563	71.9	66
示例性实施例 41	679	672	71.5	62
示例性实施例 42	765	761	70.6	63
示例性实施例 43	752	752	65.3	63
示例性实施例 44	730	730	62.0	61
示例性实施例 45	683	683	57.6	62
示例性实施例 46	672	672	53.1	57
示例性实施例 47	483	476	69.5	72
示例性实施例 48	630	630	58.3	70
示例性实施例 49	490	476	62.6	73
示例性实施例 50	578	578	58.2	70
示例性实施例 51	744	724	68.8	59
示例性实施例 52	676	658	68.1	54
示例性实施例 53	724	722	65.9	65
示例性实施例 54	636	636	63.8	62
示例性实施例 55	721	717	73.6	66
示例性实施例 56	618	617	70.9	58

[0259] [表3-2]

[0260]

	在-30°C 的 Qm	在-30°C 至 50°C 的最小 Qm	在-30°C 至 50°C 的最小 d ₃₁ [pm/V]	在 25°C 的电阻[GΩ·cm]
示例性实施例 57	707	705	67.5	50
示例性实施例 58	598	587	56.4	71
示例性实施例 59	713	713	66.7	51
示例性实施例 60	565	552	50.5	74
示例性实施例 61	739	729	67.3	51
示例性实施例 62	728	727	66.8	54
示例性实施例 63	763	764	68.1	77
示例性实施例 64	758	748	61.4	73
示例性实施例 65	513	513	53.0	76
示例性实施例 66	790	788	70.3	30
示例性实施例 67	496	487	61.6	21
示例性实施例 68	521	514	82.4	22
示例性实施例 69	527	527	65.3	49
示例性实施例 70	589	579	75.1	25
示例性实施例 71	627	627	64.0	48
示例性实施例 72	738	730	73.9	29
示例性实施例 73	734	734	60.6	44
示例性实施例 74	791	791	66.3	48
示例性实施例 75	797	787	61.9	29
示例性实施例 76	799	799	60.1	43
示例性实施例 77	492	485	59.6	26
示例性实施例 78	578	571	58.6	26
示例性实施例 79	847	847	55.7	44
示例性实施例 80	819	819	52.0	39
示例性实施例 81	793	793	67.9	27
示例性实施例 82	764	755	80.6	23
比较性示例 1	409	400	57.6	55
比较性示例 2	432	432	39.2	132
比较性示例 3	515	515	37.0	121
比较性示例 4	442	432	29.6	53
比较性示例 5	640	640	24.4	120
比较性示例 6	321	319	58.4	54
比较性示例 7	430	430	38.6	130
比较性示例 8	499	499	37.3	121
比较性示例 9	442	439	31.7	52
比较性示例 10	612	612	23.5	119
比较性示例 11	393	371	32.3	56
比较性示例 12	430	427	39.2	138
比较性示例 13	493	493	40.4	133
比较性示例 14	432	424	39.2	52
比较性示例 15	615	615	40.1	129
比较性示例 16	245	236	72.3	119
比较性示例 17	722	716	36.6	61
比较性示例 18	X	X	X	0.6
比较性示例 19	228	228	71.3	7
比较性示例 20	699	672	33.8	59
比较性示例 21	229	213	72.6	57
比较性示例 22	818	818	20.2	31
比较性示例 23	635	629	31.2	26
比较性示例 24	234	234	29.6	26

[0261] [表4]

[0262]

	居里温度 T _c [°C]	在高温耐受性测试之前的最小 d ₃₁ [pm/V]	在高温耐受性测试之后的最小 d ₃₁ [pm/V]	变化比率 [%]
示例性实施例 2	102	60.5	56.9	-6.0
示例性实施例 5	106	74.1	70.1	-5.4
示例性实施例 7	112	73.5	71.1	-3.2
示例性实施例 9	116	65.1	63.7	-2.2
示例性实施例 21	114	60.1	58.5	-2.6
示例性实施例 27	106	72.9	71.0	-2.6
比较性示例 1	90	57.6	51.6	-10.5
比较性示例 2	88	39.2	35.0	-10.6
比较性示例 6	88	58.4	52.0	-11.0
比较性示例 7	88	38.6	34.5	-10.7
比较性示例 11	80	32.3	27.5	-14.8
比较性示例 12	82	39.2	33.3	-15.1

[0263] 以下将描述表3和表4中的结果。

[0264] 在具有大于0.080的x的比较性示例2、3、5、7、8、10、12、13、15和24中,器件操作温度范围中的|d₃₁|的最小值小于50[pm/V],其小于示例性实施例1至82的器件操作温度范围中的|d₃₁|的最小值。在具有0.020或更大并且0.080或更小的x的示例性实施例1、3至11、13至15、17至22以及24至30中,器件操作温度范围中的Q_m的最小值是500或更大,其大于示例性实施例2、12、16和23中的器件操作温度范围中的Q_m的最小值。因此,示例性实施例1、3至11、13至15、17至22以及24至30更适合于压电元件。

[0265] 在具有大于0.060的y的比较性示例1、2、6、7、11和12中,由于高温耐受性测试导致的|d₃₁|的变化比率远大于-10%。因此,比较性示例1、2、6、7、11和12具有比示例性实施例2、5、7、9、21和27更低的高温耐受性。这可能是因为大于0.060的y产生低居里温度。在具有0.038或更小的y的示例性实施例7、9、19、21和27中,由于高温耐受性测试导致的|d₃₁|的变化比率小于-5%。因此,示例性实施例7、9、19、21和27具有比示例性实施例2和5更高的高温耐受性。因此,示例性实施例7、9、19、21和27更适合于压电元件。

[0266] 在具有大于0.013的y的比较性示例4、5、9、10、14、15和24中,器件操作温度范围中的|d₃₁|的最小值小于50[pm/V],其小于示例性实施例1至82中的器件操作温度范围中的|d₃₁|的最小值。

[0267] 在具有0.03或更大并且0.08或更小的x以及具有0.021或更大并且0.038或更小的y的示例性实施例1、7至11、19至22以及26至29中,Q_m的最小值是600或更大,|d₃₁|的最小值是60[pm/V]或更大。因此,示例性实施例1、7至11、19至22以及26至29具有器件操作温度范围中的尤其高的机械品质因数和压电常数。

[0268] 具有大于0.040的z的比较性示例16具有小于400的Q_m,其小于示例性实施例1至82中的Q_m。因此,用作谐振器件的根据比较性示例16的压电元件消耗很多功率。

[0269] 具有小于0.9860的a的比较性示例17具有16.35μm的平均等效圆直径,其大于示例性实施例1至82中的平均等效圆直径,其指示异常颗粒的生长。通过拉压测试器(商标名称Tensilon RTC-1250A,由Orientec有限公司制造)在三点弯曲测试中测量压电元件的机械强度。根据比较性示例17的压电元件具有20MPa的机械强度,这远低于根据示例性实施例1至82的压电元件的机械强度(40MPa或更大)。

[0270] 具有大于1.0200的a的比较性示例18具有比示例性实施例1至82过度低的颗粒生长和更低的相对密度。因此,根据比较性示例18的压电元件具有低电阻系数,并且并不经受充分的极化处理。

[0271] 具有小于0.040的Mn含量的比较性示例19具有小于400的最小值 Q_m ,其小于示例性实施例1至82中的最小值 Q_m 。因此,用作谐振器件的根据比较性示例19的压电元件消耗很多功率。

[0272] 在具有大于0.400重量份的Mn含量的比较性示例20中, $|d_{31}|$ 的最小值小于50[p μ m/V],其小于示例性实施例1至82中的 $|d_{31}|$ 的最小值。

[0273] 在具有小于0.042重量份的Bi含量的比较性示例21和24(不含Bi的比较性示例24)中,在-30℃的 Q_m 远小于400,其小于示例性实施例1至82中的在-30℃的 Q_m 。因此,在-30℃用作谐振器件的根据比较性示例21和24的压电元件消耗很多功率。

[0274] 在具有大于0.850重量份的Bi含量的比较性示例22中, $|d_{31}|$ 的最小值小于50[p μ m/V],其小于示例性实施例1至82中的 $|d_{31}|$ 的最小值。在具有0.48重量份或更小的Bi含量的示例性实施例39至44中, $|d_{31}|$ 的最小值是60[p μ m/V]或更大,其大于具有大于0.48重量份的Bi含量的示例性实施例45和46中的 $|d_{31}|$ 的最小值。因此,示例性实施例39至44更适合于压电元件。

[0275] 在具有大于0.028重量份的Li含量的比较性示例23中, $|d_{31}|$ 的最小值小于50[p μ m/V],其小于示例性实施例1至82中的 $|d_{31}|$ 的最小值。

[0276] 含有第三辅助成分的示例性实施例1至30以及32至65具有 $50 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 或更大的电阻系数,其大于不含有第三辅助成分的示例66至82中的电阻系数。因此,示例性实施例1至30以及32至65更适合于压电元件。

[0277] 具有0的z的示例性实施例14、79和80具有800或更大的 Q_m ,其大于具有大于0的z的示例性实施例16至30、47至50、53至56、81和82中的 Q_m 。因此,在操作中的功率节省方面,示例性实施例14、79和80更适合于压电元件。

[0278] 这些结果显示:根据本发明实施例的含有Sn和Bi的压电材料在器件操作温度范围(-30℃至50℃)中具有在高温区域中的高压电常数以及在低温区域中的高机械品质因数。

[0279] 多层化压电元件的制造和评价

[0280] 制造了根据本发明实施例的多层化压电元件。

[0281] 示例性实施例83

[0282] 如以下所描述的那样称重具有由通式(1)($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_a$ ($\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z$) O_3 表示的组分($\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036}$) $_{1.0020}$ ($\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033}$) O_3 的原材料,其中, $x=0.036$, $y=0.033$, $z=0$, $a=1.0020$ 。

[0283] 具有99.99%或更大的纯度的碳酸钡、具有99.99%或更大的纯度的碳酸钙、具有99.99%或更大的纯度的氧化钛、以及具有99.99%或更大的纯度的氧化锡被称重作为主成分的材料,以使得Ba、Ca、Ti和Sn满足组成($\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036}$) $_{1.0020}$ ($\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033}$) O_3 。

[0284] 氧化铋被称重以使得以金属换算的第二辅助成分Bi含量是组成($\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036}$) $_{1.0020}$ ($\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033}$) O_3 的每100重量份的0.280重量份。

[0285] 二氧化锰被称重以使得以金属称重的第一辅助成分Mn含量是组成

(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O₃的每100重量份的0.150重量份。

[0286] 二氧化硅被称重以使得以金属称重的第三辅助成分Si的量是组成(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O₃的每100重量份的0.033重量份。氧化硼被称重以使得以金属称重的第三辅助成分B的量是组成(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O₃的每100重量份的0.017重量份。

[0287] 称重的粉末与PVB混合,并且使用刮片(doctor blade)方法形成为具有50μm厚度的印刷电路板基板(green sheet)。

[0288] 用于内部电极的导电膏剂被施加于基板。导电膏剂是70%Ag-30%Pd合金(Ag/Pd=2.33)膏剂。已经施加导电膏剂的基板中的九个被堆叠并且在1200℃受烘培达到4小时,以形成烧结体。

[0289] 使用ICP光谱法来分析如此制造的烧结体的压电材料的组分。结果显示:主成分是由化学式(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O₃表示的金属氧化物,Mn含量是主成分的每100重量份的0.150重量份,Bi含量是主成分的每100重量份的0.280重量份。所称重的Ba、Ca、Ti、Sn、Mn、Bi、Si和B组分与在烧结之后的组分相同。

[0290] 将烧结体切割为10mm×2.5mm小片。将小片的侧表面抛光。通过Au溅射工艺来形成用于交替连接内部电极的一对外部电极(第一电极和第二电极)。因此,制造图2B所示的多层化压电元件。

[0291] 多层化压电元件包括九个压电材料层和八个内部电极。多层化压电元件的内部电极的观测显示:电极材料Ag-Pd层和压电材料层交替堆叠在彼此顶部。

[0292] 在评价压电性质之前,样本经受极化处理。更具体地说,样本在热板上被加热到100℃至150℃的范围中的温度。1.4kV/mm的电压被施加在第一电极与第二电极之间达到30分钟,在保持电压的同时样本冷却到室温。

[0293] 多层化压电元件具有基本上与根据示例性实施例1的陶瓷相同的绝缘性质和压电性质。

[0294] 除了在内部电极中使用Ni或Cu并且在低氧气大气中执行烧结之外,以相同的方式制造的多层化压电元件也具有基本上相同的压电性质。

[0295] 示例性实施例84

[0296] 除了具有99.99%或更大的纯度的钛酸钡、具有99.99%或更大的纯度的钛酸钙、以及具有99.99%或更大的纯度的锡酸钙被用作主成分的原材料之外,以与示例性实施例83相同的方式制造多层化压电元件。用草酸钡和草酸钙来调整表示在A位点处的Ba和Ca的摩尔数相对于在B位点处的Ti和Sn的摩尔数的比率的值。

[0297] 使用ICP光谱法来分析在制造多层化压电元件期间所制造的烧结体的压电材料的组分。结果显示:主成分是由化学式(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O₃表示的金属氧化物,Mn含量是主成分的每100重量份的0.15重量份,Bi含量是主成分的每100重量份的0.28重量份。所称重的Ba、Ca、Ti、Sn、Mn、Bi、Si和B的组分与在烧结之后的组分相同。

[0298] 多层化压电元件包括九个压电材料层和八个内部电极。多层化压电元件的压电性质的评价显示:多层化压电元件具有令人满意的绝缘性质以及比示例性实施例83好5%或更大的压电性质。这可能是因为将钙钛矿类型金属氧化物用作原材料提升颗粒生长并且增加压电材料层的密度。

[0299] 比较性示例25

[0300] 以与示例性实施例83相同的方式来制造多层化压电元件。多层化压电元件具有与比较性示例16相同的组分。烘培温度是1300℃。以95%Ag-5%Pd合金(Ag/Pd=19)来形成内部电极。通过扫描电子显微镜来观测内部电极。观测示出,内部电极熔化并且散开为岛状。因此,内部电极并不导电,并且多层化压电元件未得以极化。因此,无法评价压电性质。

[0301] 比较性示例26

[0302] 除了以5%Ag-95%Pd合金(Ag/Pd=0.05)来形成内部电极之外,以与比较性示例25中相同的方式来制造多层化压电元件。通过扫描电子显微镜来观测内部电极。观测示出,电极材料Ag-Pd的烧结并不充分。因此,内部电极并不导电,并且多层化压电元件未得以极化。因此,无法评价压电性质。

[0303] 示例性实施例85

[0304] 使用采用根据示例性实施例1的压电材料所制造的压电元件来制造图3A和图3B中所示的液体排出头。墨水响应于电信号的输入而排出。当在0℃在恒温器中使用非水墨水来操作液体排出头时,在比室温下的排出更低的电压并且基本上与在室温下的排出相同的效率而排出墨水。

[0305] 示例性实施例86

[0306] 使用根据示例性实施例85的液体排出头来制造图4中所示的液体排出装置。在转印介质上观测响应于电信号的输入而排出的墨水。当在0℃在恒温器中使用非水墨水来操作液体排出装置时,在比室温下的排出更低的电压并且基本上与在室温下的排出相同的效率而把墨水排出到转印介质上。

[0307] 示例性实施例87

[0308] 使用采用根据示例性实施例1的压电材料所制造的压电元件来制造图6A所示的超声马达。在施加交变电压时,超声马达旋转。

[0309] 超声马达以比在室温的操作更高的效率在-30℃在恒温器中旋转。比较性示例27

[0310] 使用采用根据比较性示例24的压电材料所制造的压电元件来制造图6A中所示的超声马达。在施加交变电压时,超声马达在室温旋转。然而,即使当增大所施加的电压时,超声马达在-30℃在恒温器中也并不旋转,并且仅功耗增加。

[0311] 示例性实施例88

[0312] 使用根据示例性实施例87的超声马达来制造图7A和图7B所示的光学装置。在施加交变电压时,光学装置执行自动聚焦。光学装置以与室温下相同的方式在-30℃在恒温器中执行自动聚焦。

[0313] 示例性实施例89

[0314] 使用采用根据示例性实施例1的压电材料所制造的压电元件来制造图9A和图9B中所示的灰尘移除设备。在塑料珠(plastic bead)散开之后,在施加交变电压时,灰尘移除设备高效地移除塑料珠。在-30℃在恒温器中的灰尘移除设备的灰尘移除效率高于在室温下的灰尘移除效率。

[0315] 示例性实施例90

[0316] 使用根据示例性实施例89的灰尘移除设备来制造图12中所示的图像拾取装置。图像拾取单元的表面上的灰尘得以令人满意地移除,并且获得无灰尘缺陷的图像。在-30℃在

恒温器中以图像拾取装置所拍摄的图像基本上与在室温下所拍摄的图像相同。

[0317] 示例性实施例91

[0318] 使用根据示例性实施例1的压电元件来制造图14中所示的电子装备。在施加交变电压时,电子装备的扬声器操作。在-30°C在恒温器中电子装备的扬声器以与在室温下相同的方式操作。

[0319] 示例性实施例92

[0320] 使用根据示例性实施例83的多层化压电元件来制造图3A和图3B中所示的液体排出头。墨水响应于电信号的输入而排出。当在0°C在恒温器中使用非水墨水来操作液体排出头时,在比室温下的排出更低的电压并且基本上与在室温下的排出相同的效率而排出墨水。

[0321] 示例性实施例93

[0322] 使用根据示例性实施例92的液体排出头来制造图4中所示的液体排出装置。在转印介质上观测响应于电信号的输入而排出的墨水。当在0°C在恒温器中使用非水墨水来操作液体排出装置时,在比室温下的排出更低的电压并且基本上与在室温下的排出相同的效率而把墨水排出到转印介质上。

[0323] 示例性实施例94

[0324] 使用根据示例性实施例83的多层化压电元件来制造图6B所示的超声马达。在施加交变电压时,马达旋转。超声马达以比在室温下的操作更高的效率在-30°C在恒温器中旋转。

[0325] 示例性实施例95

[0326] 使用根据示例性实施例94的超声马达来制造图7A和图7B所示的光学装置。在施加交变电压时,光学装置执行自动聚焦。光学装置以与室温下相同的方式在-30°C在恒温器中执行自动聚焦。

[0327] 示例性实施例96

[0328] 使用根据示例性实施例83的多层化压电元件来制造图9A和图9B所示的灰尘移除设备。在塑料珠散开之后,在施加交变电压时,灰尘移除设备高效地移除塑料珠。在-30°C在恒温器中的灰尘移除设备的灰尘移除效率高于在室温下的灰尘移除效率。

[0329] 示例性实施例97

[0330] 使用根据示例性实施例96的灰尘移除设备来制造图12中所示的图像拾取装置。图像拾取单元的表面上的灰尘得以令人满意地移除,并且获得无灰尘缺陷的图像。在-30°C在恒温器中用图像拾取装置所拍摄的图像基本上与在室温下所拍摄的图像相同。

[0331] 示例性实施例98

[0332] 使用根据示例性实施例83的多层化压电元件来制造图14中所示的电子装备。在施加交变电压时,电子装备的扬声器操作。在-30°C在恒温器中电子装备的扬声器以与在室温下相同的方式而操作。

[0333] 根据本发明实施例的压电材料具有在器件操作温度范围(-30°C至50°C)中的高压电常数和高机械品质因数。压电材料不含铅,并且可以减少对环境的负担。因此,根据本发明实施例的压电材料可以用于没有问题地使用大量压电材料制造的装置,如液体排出头、超声马达和灰尘移除设备。

[0334] 虽然已经参照示例性实施例描述了本发明,但应理解,本发明不限于所公开的示例性实施例。所附权利要求的范围将要被赋予最宽泛的解释,以便包括所有这样的修改以及等效的结构和功能。

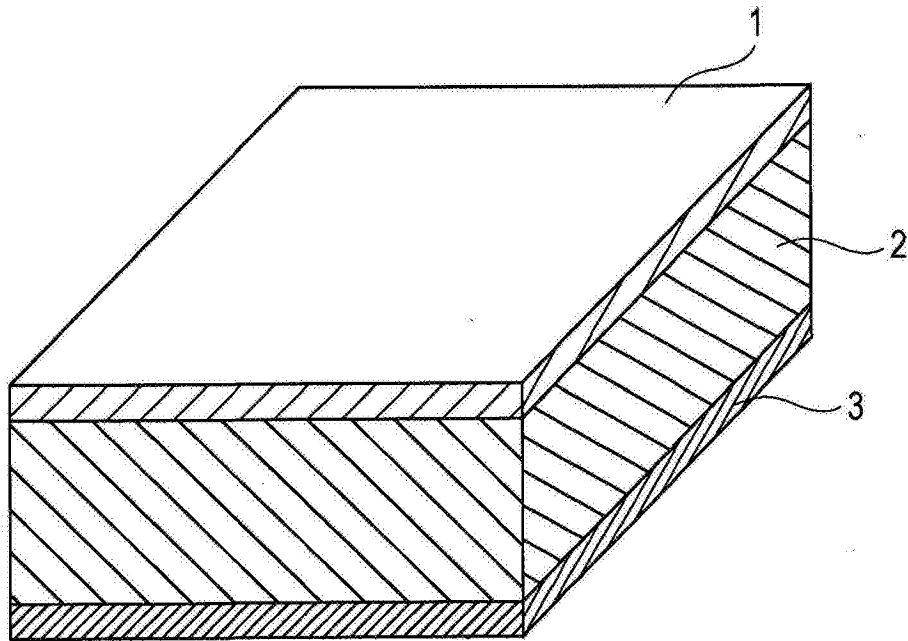


图1

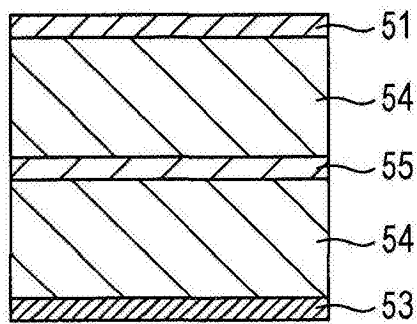


图2A

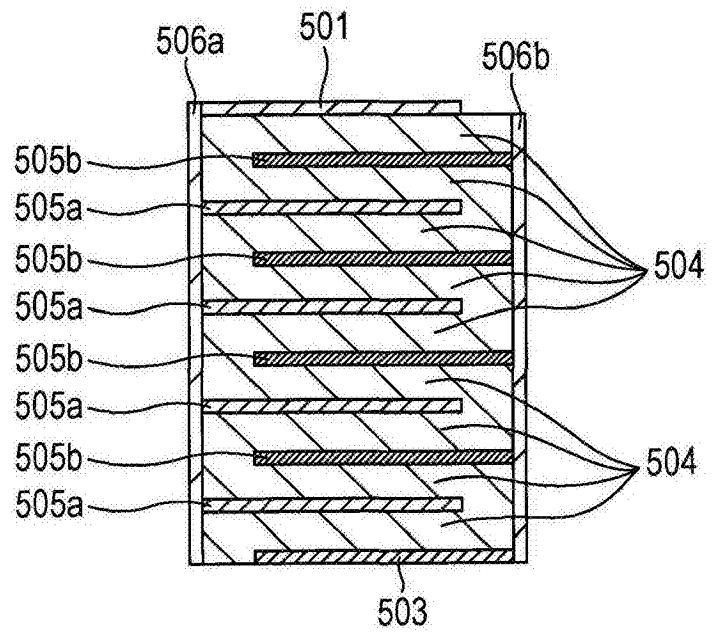


图2B

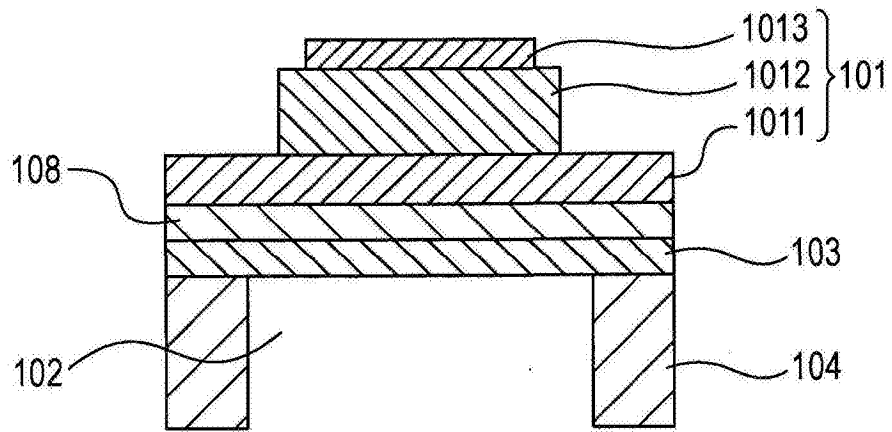


图3A

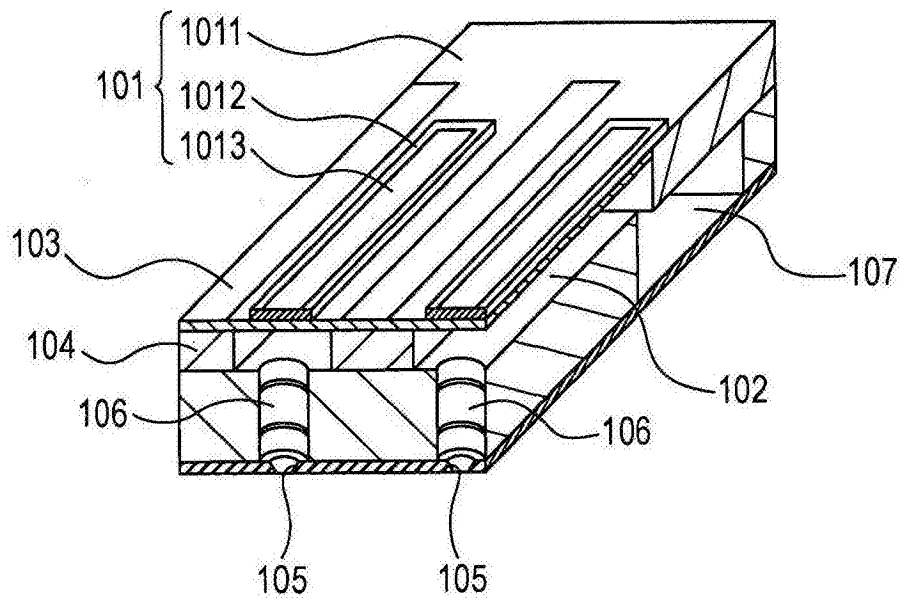


图3B

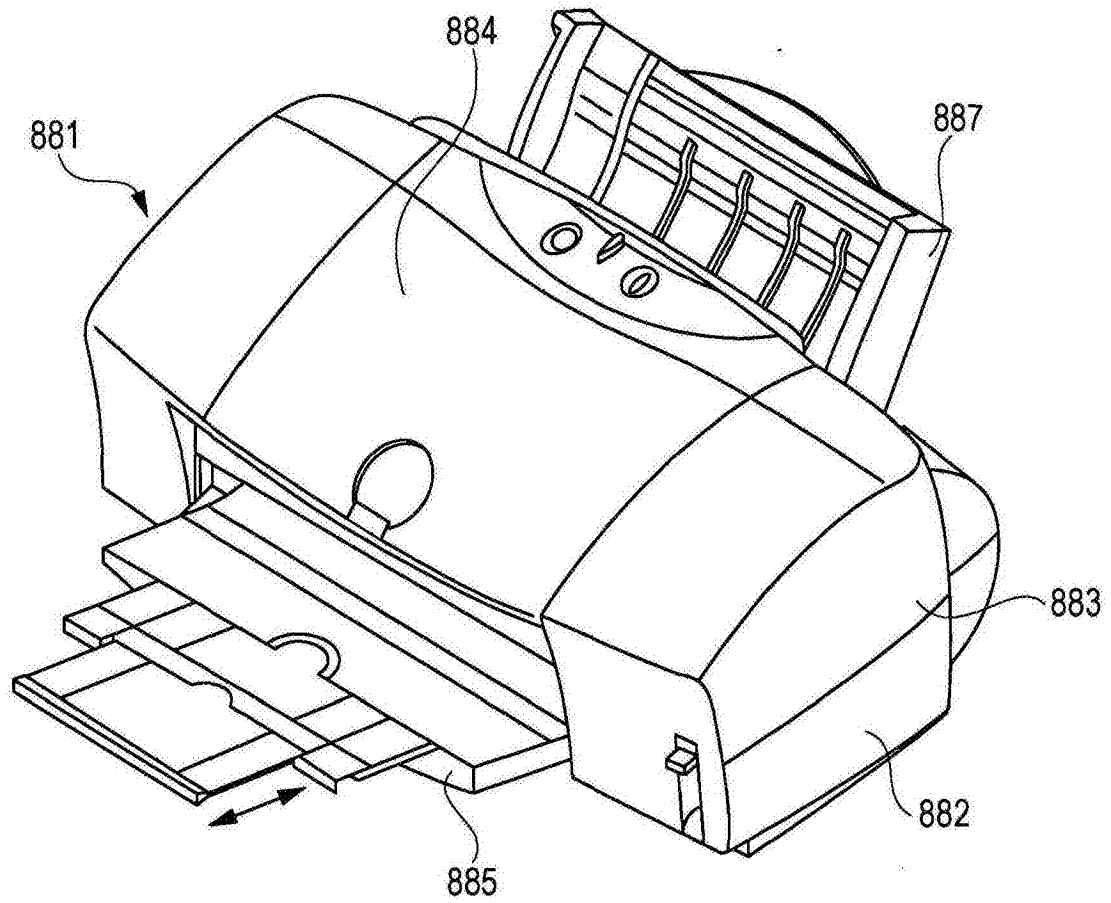


图4

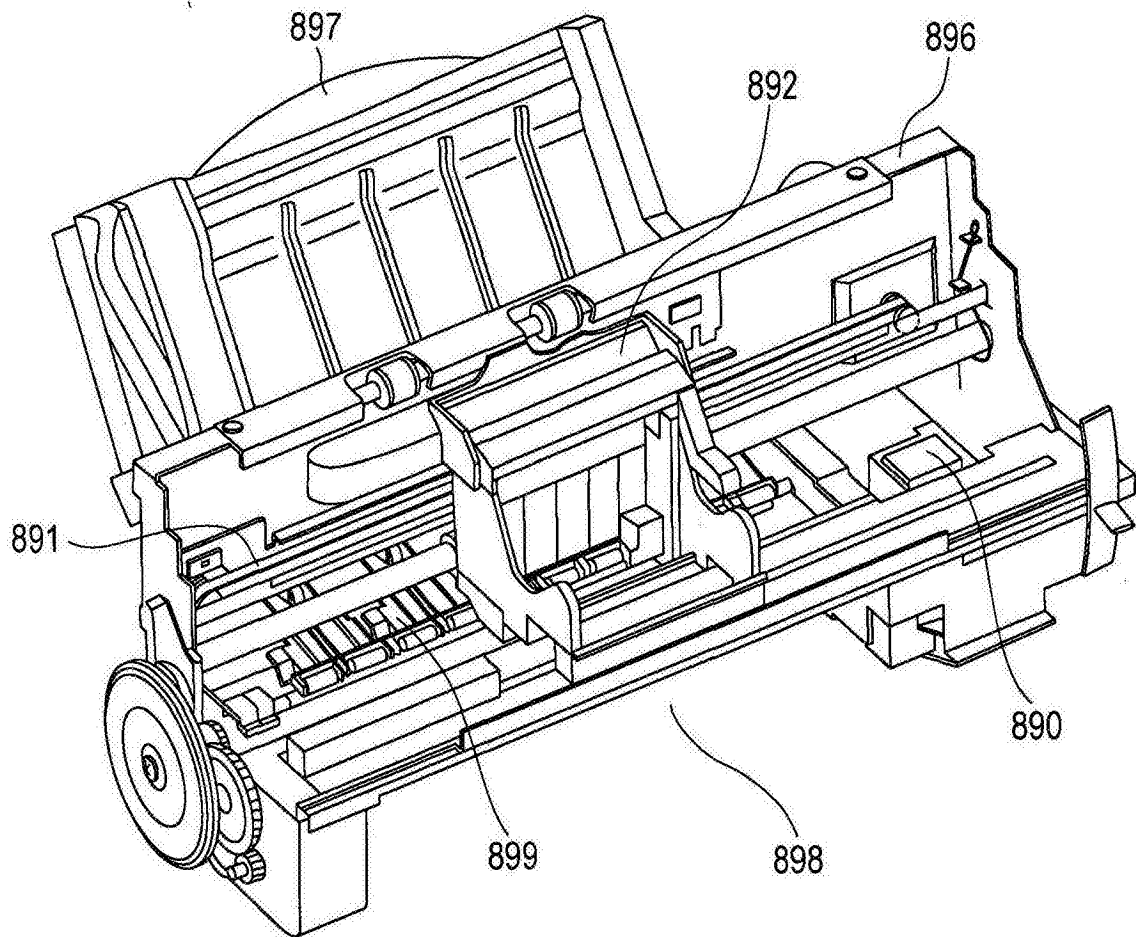


图5

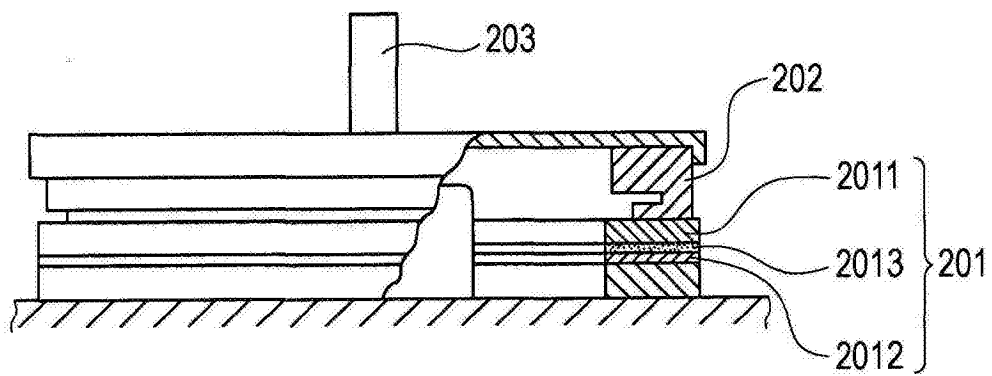


图6A

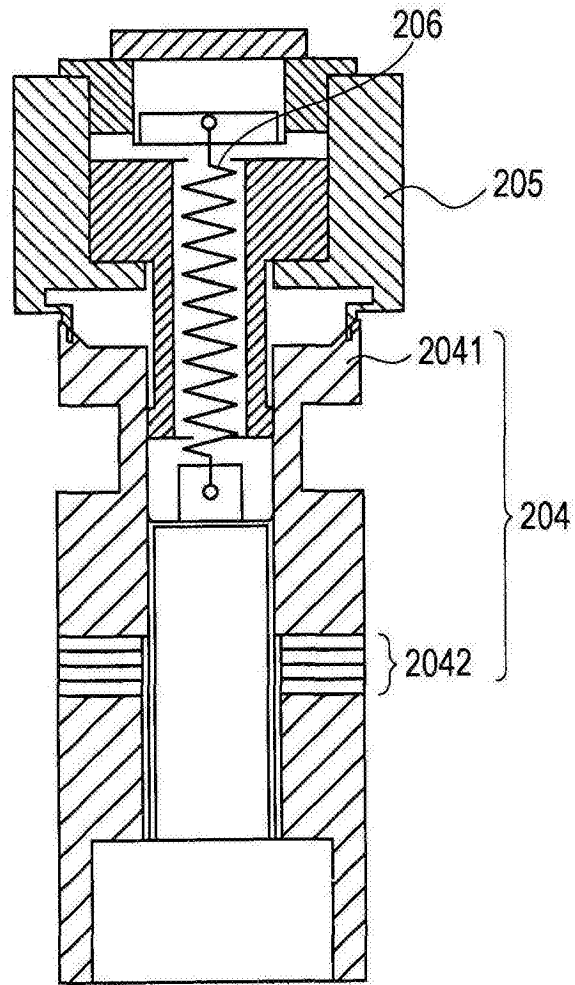


图6B

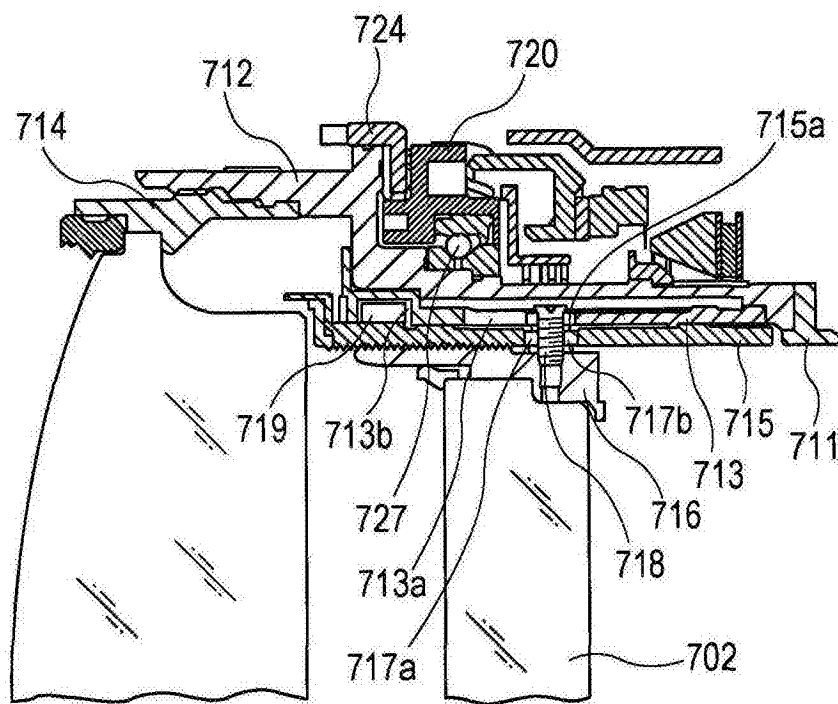


图7A

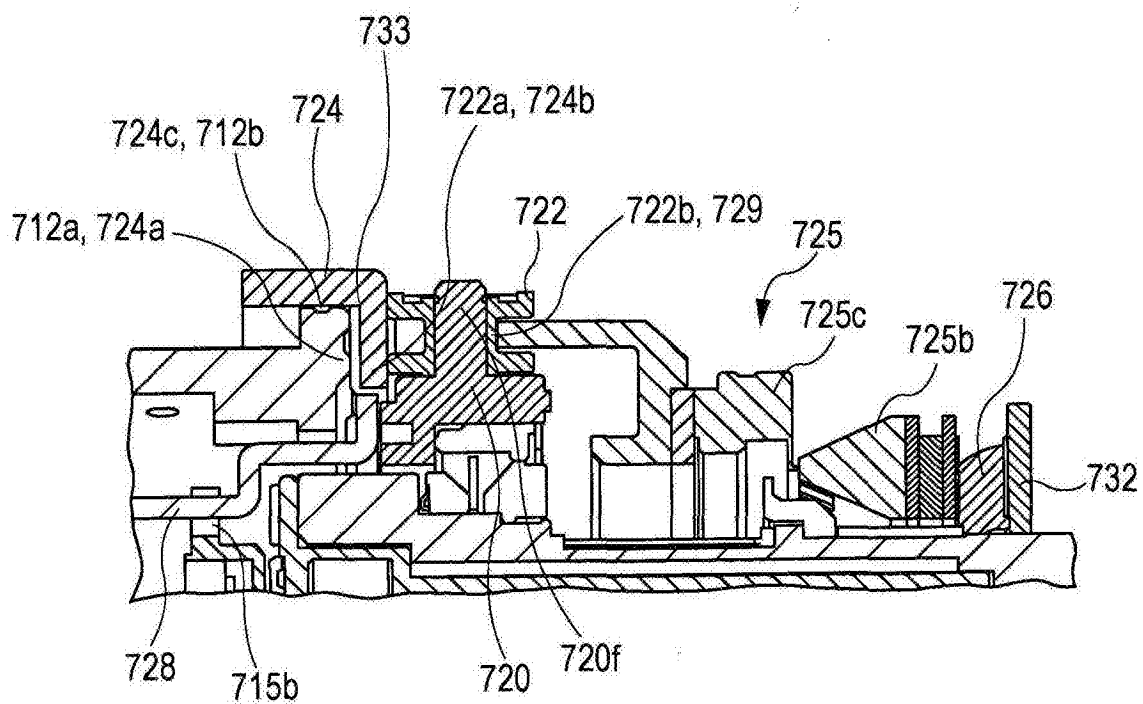


图7B

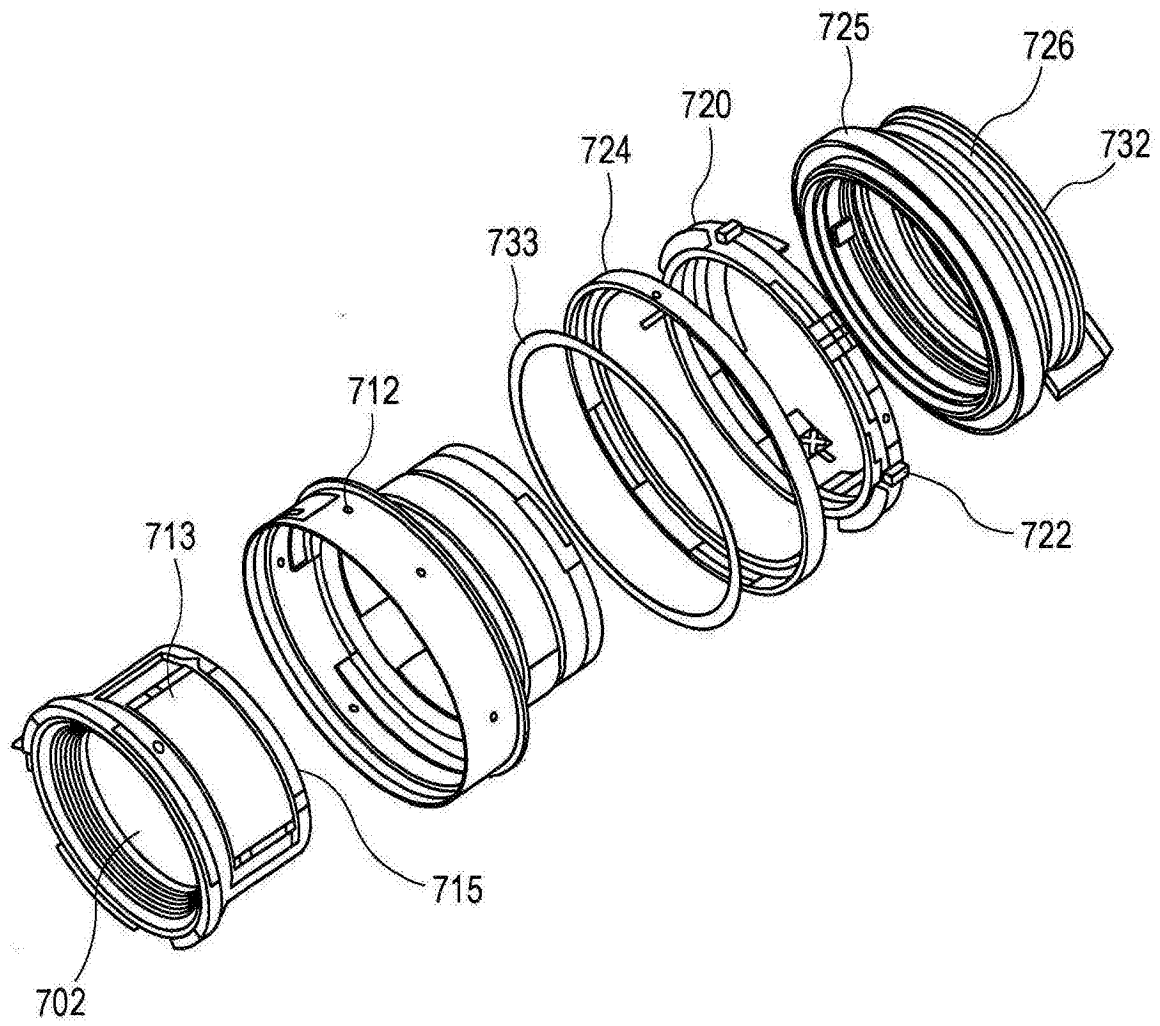


图8

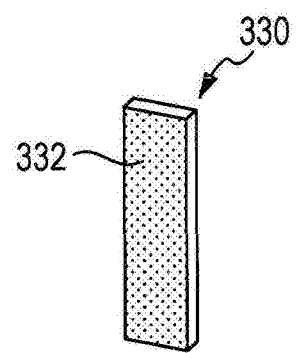
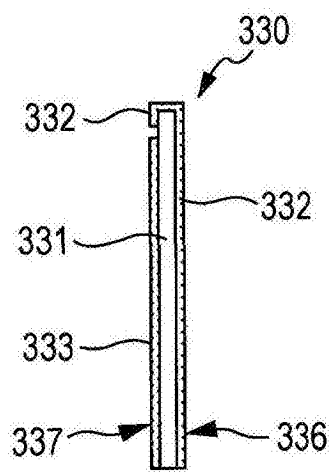
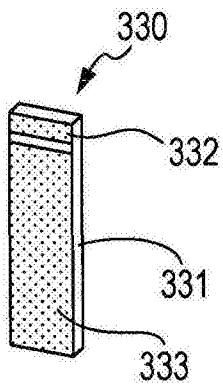
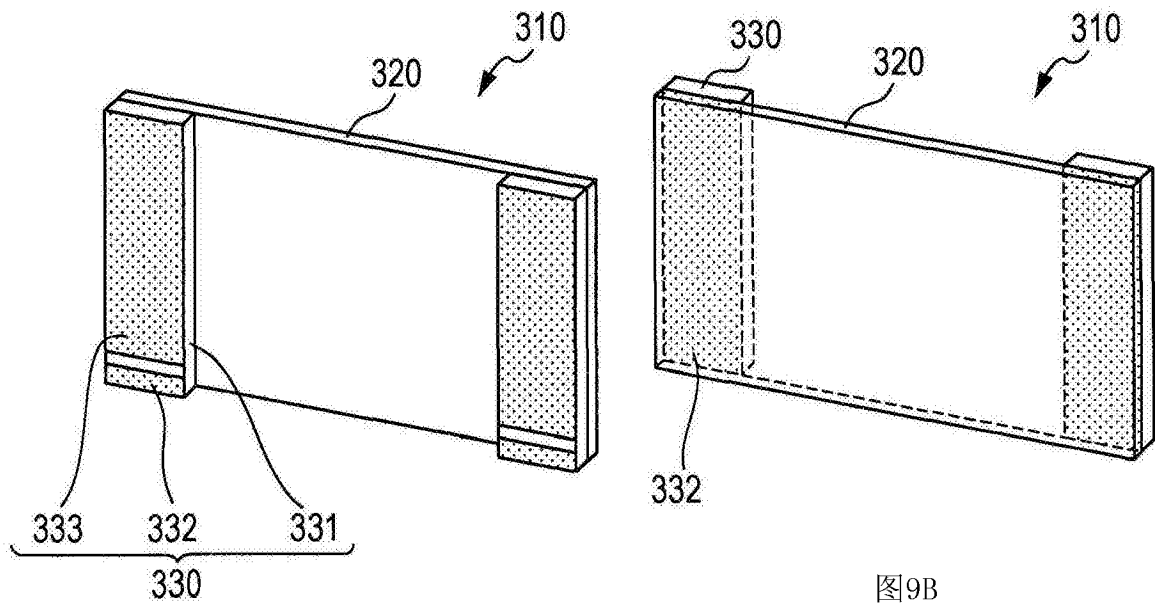


图11A

同相

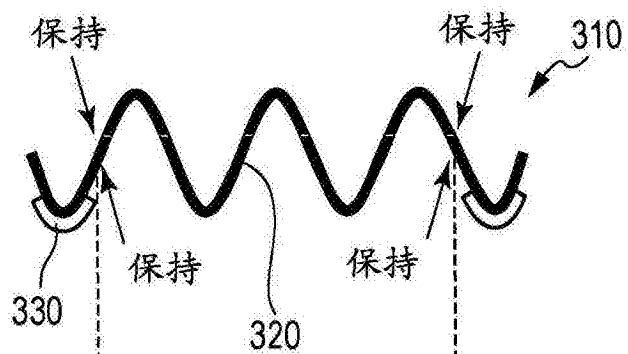
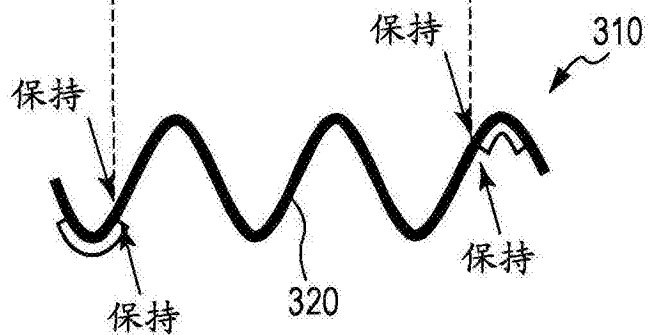


图11B

反相



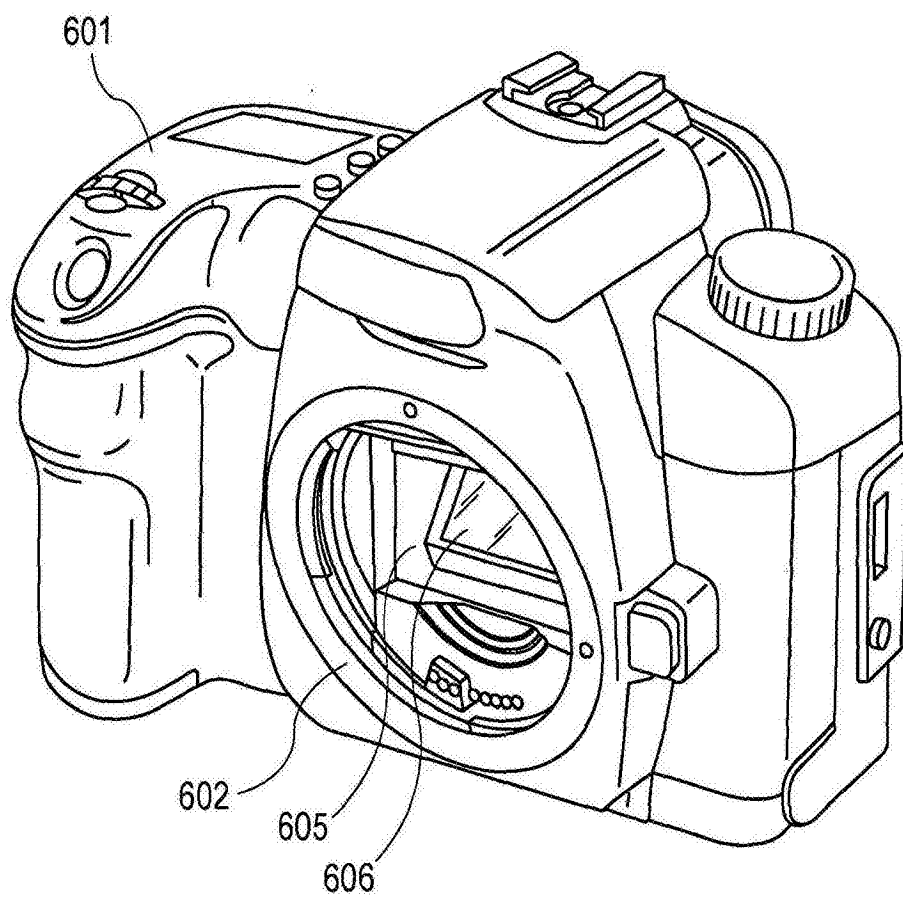


图12

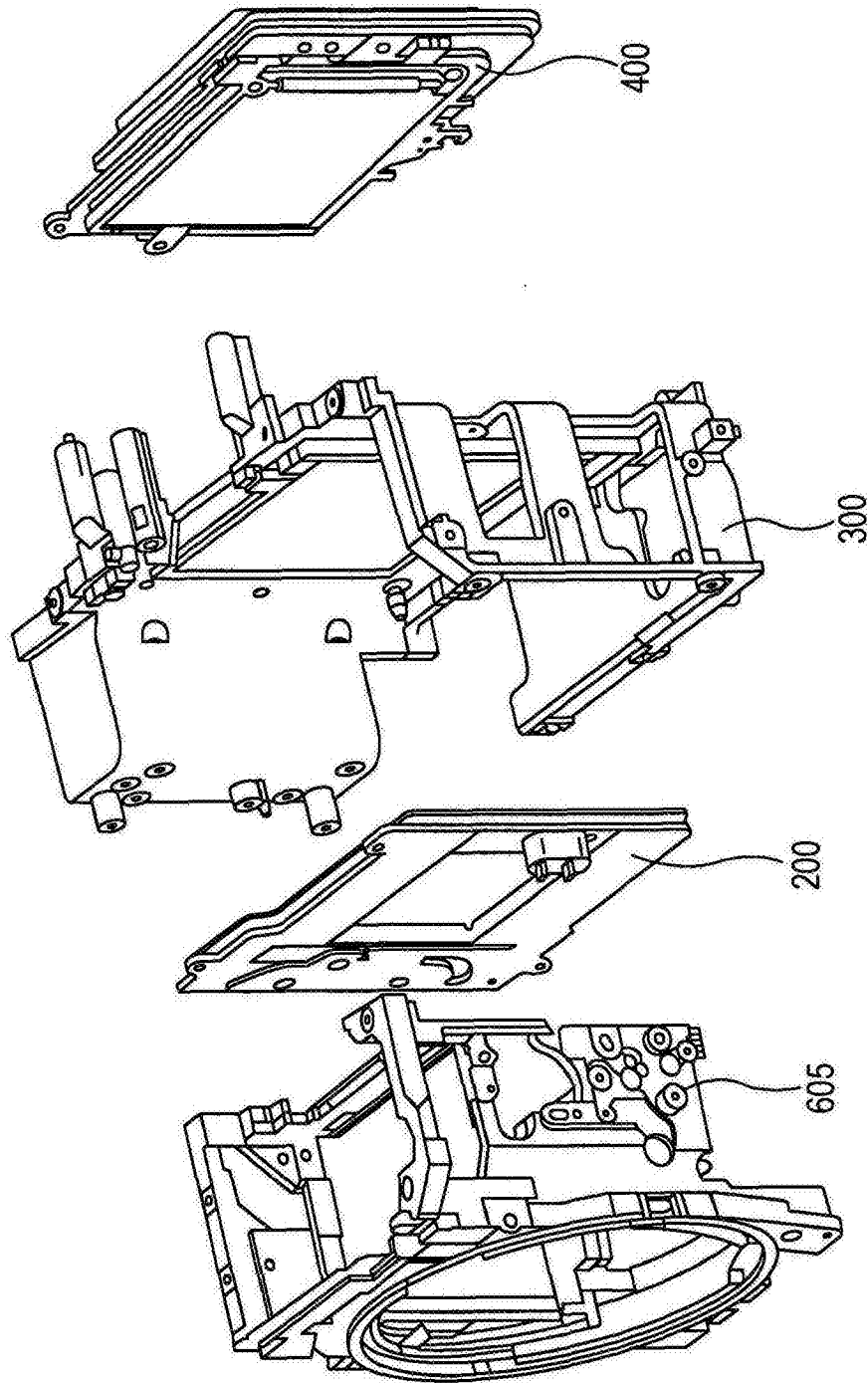


图13

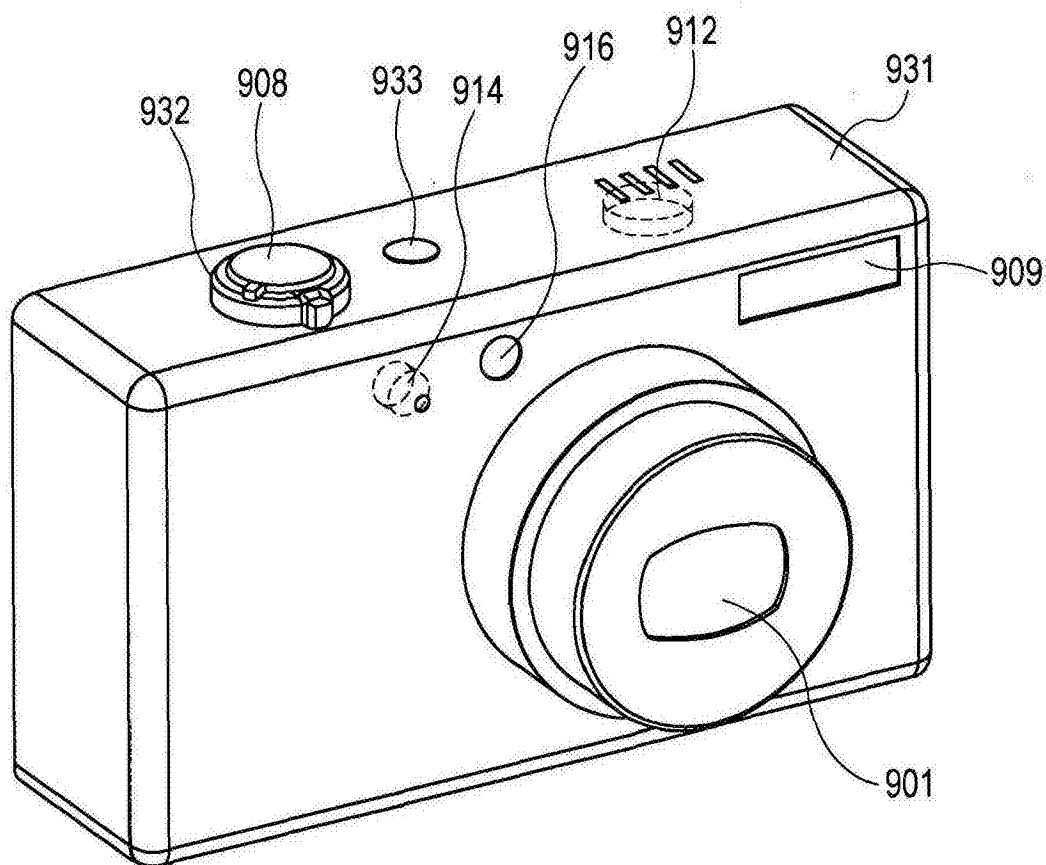


图14

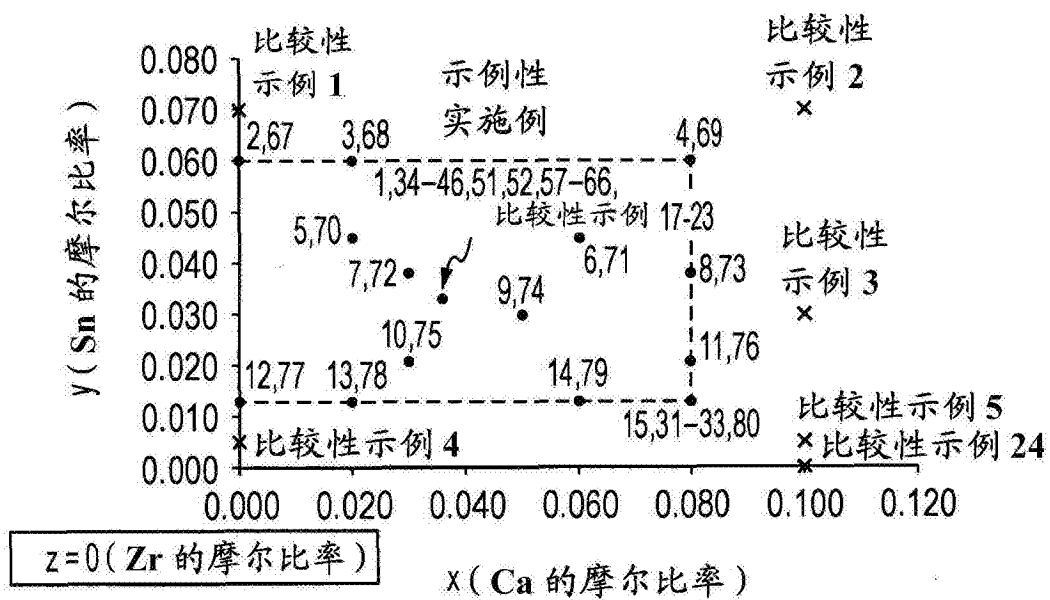


图15A

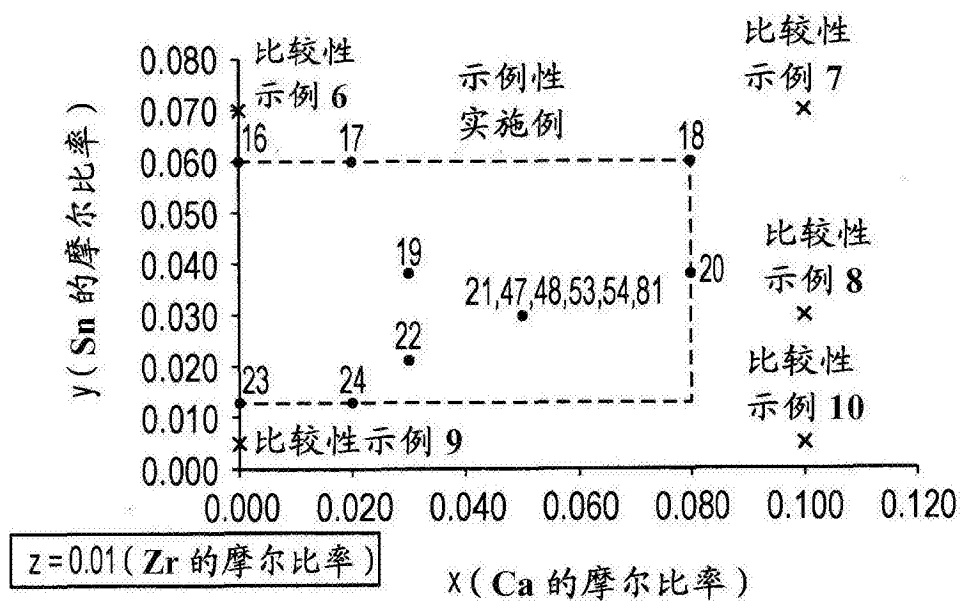


图15B

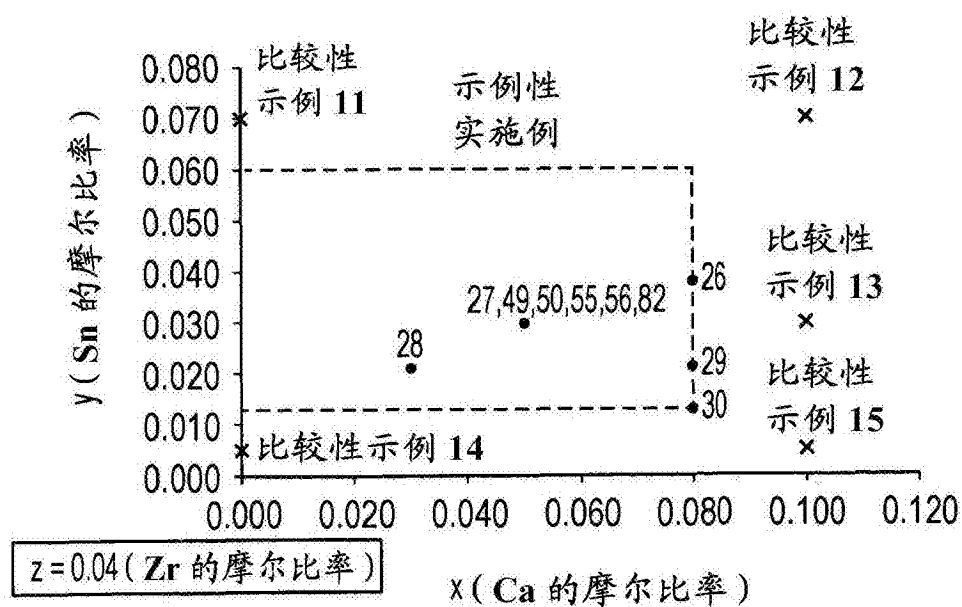


图15C

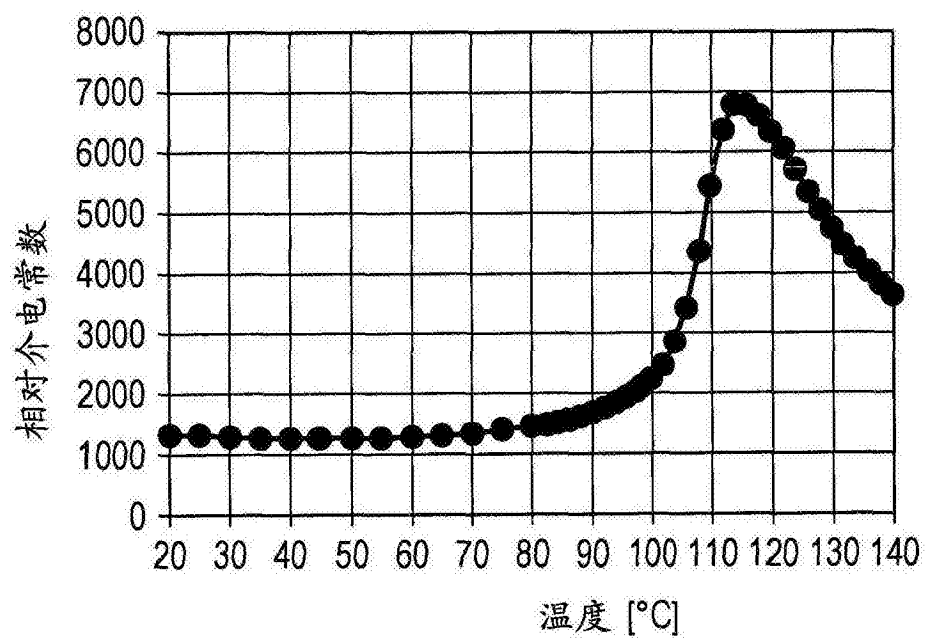


图16