(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6700793号
(P6700793)
(45)発行日　令和2年5月27日(2020.5.27)　(24)登録日　令和2年5月8日(2020.5.8)

(51)Int.Cl.　F I
H01L 41/187 (2006.01)　H01L 41/187
H01L 41/09 (2006.01)　H01L 41/09
H01L 41/083 (2006.01)　H01L 41/083
H01L 41/047 (2006.01)　H01L 41/047
H01L 41/43 (2013.01)　H01L 41/43

請求項の数 24　(全 39 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-2594(P2016-2594)
(22)出願日　平成28年1月8日(2016.1.8)
(65)公開番号　特開2016-131240(P2016-131240A)
(43)公開日　平成28年7月21日(2016.7.21)
審査請求日　平成30年12月27日(2018.12.27)
(31)優先権主張番号　特願2015-3275(P2015-3275)
(32)優先日　平成27年1月9日(2015.1.9)
(33)優先権主張国・地域又は機関
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　100094112
弁理士　岡部　讓
(74)代理人　100101498
弁理士　越智　隆夫
(74)代理人　100106183
弁理士　吉澤　弘司
(74)代理人　100128668
弁理士　齋藤　正巳
(72)発明者　古田　達雄
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、およびこれを用いた装置

(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金属酸化物である主成分と、Ｍｎを含有する圧電材料であって、
前記Ｍｎの含有量が前記金属酸化物１００重量部に対して金属換算で０．０４重量部以上０．３６重量部以下であることを特徴とする圧電材料。
$(Ba_{1-x-y-y'}Ca_xBi_yM1_{y'})_\alpha(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$　（１）（式中、０．０３０≦ｘ≦０．２５０、０．０１５≦ｙ≦０．０５５、０．０１０≦ｙ’≦０．０５０、０．０４５≦ｚ≦０．０９０、１．０３≦ｙ／ｙ’≦１．５０、０．９８６≦α≦１．０２０、Ｍ１はＬｉ、Ｋ、Ｎａより選択される一種または複数種の金属でＫ、Ｎａのいずれかを含む）
【請求項２】
前記ｙ／ｙ’が、１．２２≦ｙ／ｙ’≦１．５０であることを特徴とする、請求項１に記載の圧電材料。
【請求項３】
前記ｙ／ｙ’が、１．２５≦ｙ／ｙ’≦１．５０であることを特徴とする、請求項１に記載の圧電材料。
【請求項４】
前記ペロブスカイト型金属酸化物の０℃における結晶系が正方晶系であり、その単位格子のｃ／ａ比が１．００３≦ｃ／ａ≦１．００８であることを特徴とする、請求項１乃至

３のいずれか一項に記載の圧電材料。
【請求項５】
前記圧電材料がＭｇをさらに含有しており、前記Ｍｇの含有量が、前記一般式（１）で表されるペロブスカイト型金属酸化物１００重量部に対して金属換算で０．１０重量部以下であることを特徴とする、請求項１乃至４のいずれか一項に記載の圧電材料。
【請求項６】
前記圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径が５００ｎｍ以上１０μｍ以下であることを特徴とする、請求項１乃至５のいずれか一項に記載の圧電材料。
【請求項７】
前記圧電材料の相対密度が９３％以上１００％以下であることを特徴とする、請求項１乃至６のいずれか一項に記載の圧電材料。
【請求項８】
前記圧電材料の相対密度が、９３％以上９９％以下であることを特徴とする請求項１乃至７のいずれか一項に記載の圧電材料。
【請求項９】
前記圧電材料の周波数１ｋＨｚにおける誘電正接が０．００６以下であることを特徴とする、請求項１乃至８のいずれか一項に記載の圧電材料。
【請求項１０】
前記圧電材料が、厚さ１０μｍ以下の膜であることを特徴とする、請求項１乃至９のいずれか一項に記載の圧電材料。
【請求項１１】
電極と、圧電材料部と、有する圧電素子であって、前記圧電材料部を構成する圧電材料が、請求項１乃至１０のいずれか一項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１２】
前記圧電材料部と前記電極とが交互に積層された請求項１１に記載の圧電素子。
【請求項１３】
前記電極がＡｇとＰｄを含み、前記Ａｇの含有重量Ｎ１と前記Ｐｄの含有重量Ｎ２との重量比Ｎ１／Ｎ２が０．２５≦Ｎ１／Ｎ２≦４．０であることを特徴とする、請求項１２に記載の圧電素子。
【請求項１４】
前記電極が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１２に記載の圧電素子。
【請求項１５】
請求項１１乃至１４のいずれか一項に記載の圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口と、
を有することを特徴とする液体吐出ヘッド。
【請求項１６】
被転写体の載置部と請求項１５に記載の液体吐出ヘッドを備えたことを特徴とする液体吐出装置。
【請求項１７】
請求項１１乃至１４のいずれか一項に記載の圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体と、
を少なくとも有することを特徴とする超音波モータ。
【請求項１８】
駆動部に請求項１７に記載の超音波モータを備えたことを特徴とする光学機器。
【請求項１９】
請求項１１乃至１４のいずれか一項に記載の圧電素子を振動板に配した振動体を有することを特徴とする振動装置。
【請求項２０】

請求項１９に記載の振動装置を振動部に備えたことを特徴とする塵埃除去装置。
【請求項２１】
請求項２０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ことを特徴とする撮像装置。
【請求項２２】
請求項１１乃至１４のいずれか一項に記載の圧電素子を備えた圧電音響部品。
【請求項２３】
請求項１１乃至１４のいずれか一項に記載の圧電素子を備えることを特徴とする電子機器。
【請求項２４】
請求項１１乃至１４のいずれか一項に記載の圧電素子を備え、かつ、前記圧電素子への電圧印加手段および前記圧電素子からの電力取出手段の少なくとも一方を有することを特徴とする、圧電装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は圧電材料に関し、特に鉛を含有しない圧電材料に関する。また、本発明は前記圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置、電子機器および圧電装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
鉛を含有するチタン酸ジルコン酸鉛は代表的な圧電材料であり、アクチュエータ、発振子、センサやフィルターなど多様な圧電デバイスで使用されている。しかし、廃棄された圧電材料中の鉛成分が土壌に溶け出し、生態系に害を及ぼす可能性がある。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】
圧電素子を家電などの製品で用いる場合、製品の動作温度範囲内で圧電性能が大きく変動しないことが求められる。圧電性能に関係するパラメータ、例えば電気機械結合係数、誘電率、ヤング率、圧電定数、機械的品質係数、共振周波数等が温度によって大きく変動（例えば３０％以上変動）すると、動作温度範囲内で安定した素子性能を得ることが困難となる。
【０００４】
圧電材料が相転移する際、相転移温度で圧電性は極大となる。そのため相転移は圧電特性を変動させる最も大きな要因である。そのため、製品の動作温度範囲内での圧電性能変化を小さくしたい場合、動作温度範囲内に相転移温度のない圧電材料が求められる。
【０００５】
圧電材料を超音波モータなどの共振デバイスで用いる場合、共振の鋭さを表す機械的品質係数が大きいことが求められる。機械的品質係数が低いと動作に必要な電力が高くなったり、圧電素子が発熱して駆動制御が困難になったりする。そのため機械的品質係数の高い圧電材料が求められる。
【０００６】
特許文献１では、$\{[(Ba_{1-x1}M1_{x1})((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y1}N1_{y1})O_3]-\sigma\%[(Ba_{1-y}Ca_y)_{1-x2}M2_{x2})(Ti_{1-y2}N2_{y2})O_3]\}$（Ｍ１，Ｎ１，Ｍ２，Ｎ２は添加元素）の擬二元系固溶体で表わされる非鉛圧電材料を開示している。$(Ba_{1-x1}M1_{x1})((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y1}N1_{y1})O_3$は菱面体晶であり、$(Ba_{1-y}Ca_y)_{1-x2}M2_{x2})(Ti_{1-y2}N2_{y2})O_3$は正方晶である。結晶系の異なる二成分を固溶させることで、菱面体晶と正方晶との間の相転移温度を室温付近に調整している。

【０００７】
例えば$BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$－５０％$Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$の相転移温度は室温付近であり、２０℃での圧電定数d_{33}は５８４ｐｍ／Ｖであったことを開示している。一方で同材料の７０℃での圧電定数d_{33}は３６８ｐｍ／Ｖであることを開示している。つまり、２０℃でのd_{33}と比較し、温度が５０℃増加すると圧電定数d_{33}が３７％も減少している。特許文献１に開示された圧電材料は、圧電性が極大となる相転移が室温付近で起こるため、室温付近では優れた圧電性能を示すものの、温度によって圧電性能が著しく変動するという課題があった。上記材料では、端成分である$(Ba_{1-x1}M1_{x1})((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y1}N1_{y1})O_3$を菱面体晶とするためにＺｒ量（ｘ）が０．１よりも大きい。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開２００９－２１５１１１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
従来の技術では、非鉛圧電セラミックスの圧電性能が圧電素子の動作温度範囲内で大きく変動するという課題があった。
【００１０】
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、鉛を含まず、動作温度範囲内での圧電定数の温度依存性が小さく、密度が高く、高機械的品質係数であって圧電定数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、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、電子機器および圧電装置を提供するものである。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
上記課題を解決するための本発明の圧電材料は、下記一般式（１）で表わされるペロブスカイト型金属酸化物からなる主成分と、Ｍｎからなる第１副成分とを有する圧電材料であって、前記Ｍｎの含有量が前記金属酸化物１００重量部に対して金属換算で０．０４重量部以上０．３６重量部以下であることを特徴とする。
$(Ba_{1-x-y-y'}Ca_xBi_yM1_{y'})_\alpha(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$　（１）
（式中、０．０３０≦ｘ≦０．２５０、０．０１５≦ｙ≦０．０５５、０．０１０≦ｙ’≦０．０５０、０．０４５≦ｚ≦０．０９０、１．００≦ｙ／ｙ’≦１．５０、０．９８６≦α≦１．０２０、Ｍ１はＬｉ、Ｋ、Ｎａより選択される一種または複数種の金属でＫ、Ｎａのいずれかを含む）
【００１２】
本発明の圧電素子は、第一の電極、圧電材料部及び第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料部を構成する圧電材料が上記の圧電材料であることを特徴とする。
【００１３】
本発明の積層圧電素子は、複数の圧電材料層と、内部電極を含む複数の電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層が上記の圧電材料よりなることを特徴とする。
【００１４】
本発明の液体吐出ヘッドは、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を少なくとも有することを特徴とする。
【００１５】
本発明の液体吐出装置は、被転写体の載置部と前記液体吐出ヘッドを備えることを特徴とする。

【００１６】
本発明の超音波モータは、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有することを特徴とする。
【００１７】
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。
【００１８】
本発明の振動装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を振動板に配した振動体を有することを特徴とする。
【００１９】
本発明の塵埃除去装置は、前記振動装置を振動部に備えたことを特徴とする。
【００２０】
本発明の撮像装置は、前記の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする。
【００２１】
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。
【００２２】
本発明の圧電装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を備えており、かつ、前記圧電素子または積層圧電素子への電圧印加手段および前記圧電素子または積層圧電素子からの電力取出手段の少なくとも一方を有することを特徴とする。
【発明の効果】
【００２３】
本発明によれば、鉛を含まず、圧電素子の動作温度範囲内での圧電性の温度依存性が小さく、密度が高く、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。
【図面の簡単な説明】
【００２４】
【図１】本発明の圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。
【図２】本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。
【図３】本発明の液体吐出ヘッドの構成の一実施態様を示す概略図である。
【図４】本発明の液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。
【図５】本発明の液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。
【図６】本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。
【図７】本発明の光学機器の一実施態様を示す概略図である。
【図８】本発明の光学機器の一実施態様を示す概略図である。
【図９】本発明の振動装置を塵埃除去装置とした場合の一実施態様を示す概略図である。
【図１０】本発明の塵埃除去装置における圧電素子の構成を示す概略図である。
【図１１】本発明の塵埃除去装置の振動原理を示す模式図である。
【図１２】本発明の撮像装置の一実施態様を示す概略図である。
【図１３】本発明の撮像装置の一実施態様を示す概略図である。
【図１４】本発明の電子機器の一実施態様を示す概略図である。
【図１５】実施例１の圧電材料の圧電定数d_{31}の温度依存性を示した図である。
【図１６】本発明の圧電装置の一実施態様を示す概念図である。
【発明を実施するための形態】
【００２５】
以下、本発明を実施するための形態について説明する。「圧電材料」という用語を用いて説明を行う場合、分極処理を行って圧電特性を発揮する材料と、分極処理をまだ施してはいないが分極処理を行えば圧電特性を発揮しうる材料とを共に含む。
【００２６】

本発明は、（Ｂａ，Ｃａ，Ｂｉ，Ｍ１）と（Ｔｉ，Ｚｒ）Ｏ（Ｍ１は少なくともＬｉ、Ｋ、Ｎａより選択され、Ｋ、Ｎａのいずれかを含む）を主成分とし、高密度、高機械的品質係数であって、動作温度範囲（例えば、－５℃～４０℃）での圧電定数の温度依存性が小さく、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、強誘電体としての特性を利用してメモリ、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。

【００２７】

本発明の圧電材料は、下記一般式（１）で表わされるペロブスカイト型金属酸化物からなる主成分と、Ｍｎからなる第１副成分とを有する圧電材料であって、前記Ｍｎの含有量が前記金属酸化物１００重量部に対して金属換算で０．０４重量部以上０．３６重量部以下であることを特徴とする。

$(Ba_{1-x-y-y'}Ca_xBi_yM1_{y'})_\alpha(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$　（１）

（式中、０．０３０≦ｘ≦０．２５０、０．０１５≦ｙ≦０．０５５、０．０１０≦ｙ’≦０．０５０、０．０４５≦ｚ≦０．０９０、１．００≦ｙ／ｙ’≦１．５０、０．９８６≦α≦１．０２０、Ｍ１はＬｉ、Ｋ、Ｎａより選択される一種または複数種の金属でＫ、Ｎａのいずれかを含む）

【００２８】

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（ペロフスカイト構造とも言う）を有する金属酸化物を指す。

【００２９】

本発明において「主成分」とは、対象となる物質の５０重量％以上もしくは５０体積％以上を占める成分を指す。より好ましくは、本発明の圧電材料は、一般式（１）で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分として９０モル％以上含むことが好ましい。また、「副成分」とは圧電材料に含有され、機械的品質係数などの圧電材料のさまざまな特性に関する調整成分に相当する。圧電材料の特性に実質的に影響を与えない、ごく微量の元素成分などは不純物に相当し、副成分にはあたらない。

【００３０】

前記圧電材料は、一般式（１）で表わされるペロブスカイト型金属酸化物、第１副成分、第２副成分を総和で９８．５モル％以上含むことが好ましい。

【００３１】

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。

【００３２】

ここで、Ｍｎ等の副成分の「金属換算」による含有量とは、以下のものを示す。例えばＭｎを挙げると、前記圧電材料から蛍光Ｘ線分析（ＸＲＦ）、ＩＣＰ発光分光分析、原子吸光分析などにより測定されたＢａ、Ｃａ、Ｂｉ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎの各金属の含有量から、前記一般式（１）で表わされる金属酸化物を構成する元素を酸化物換算し、その総重量を１００としたときに対するＭｎ重量との比によって求められた値を表す。

【００３３】

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。「主相」とは、圧電材料の粉末Ｘ線回折を行った場合に、最も回折強度の強いピークがペロブスカイト型構造に起因したものである場合である。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、Ｘ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。

【００３４】
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。より好ましくは、ペロブスカイト型構造の結晶がほぼ全てを占める「単相」である。
【００３５】
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Ｂａ、Ｃａ、Ｂｉ、およびＭ１であり、Ｂサイトに位置する金属元素がＴｉ、またはＺｒであることを意味する。ただし、一部のＢａ、Ｃａ、Ｂｉ、Ｍ１がＢサイトに位置してもよい。同様に、一部のＴｉとＺｒがＡサイトに位置してもよい。ここで、Ｍ１はＬｉ、Ｋ、Ｎａより選択される一種または複数種の金属でＫ、Ｎａのいずれかを含む。
【００３６】
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。
【００３７】
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、セラミックスまたは膜であることが好ましい。本明細書中において「セラミックス」とは、基本成分が金属酸化物であり、熱処理によって焼き固められた結晶粒子の凝集体（バルク体とも言う）、いわゆる多結晶を表す。焼結後に加工されたものも含まれる。
【００３８】
本明細書において「膜」とは、平板上の基材（基板）のある面を覆うように密着して設けられた集合組織を表す。膜をその設置面に対して垂直方向に計測した厚さは１０μｍ以下であり、該垂直方向における結晶粒の積み上げ数が２０個以内であるものを本発明では膜とする。
【００３９】
前記一般式（１）において、Ｃａ量ｘの範囲が０．０３０≦ｘ≦０．２５０であり、Ｂｉ量ｙの範囲が０．０１５≦ｙ≦０．０５５、Ｍ１量ｙ’の範囲が０．０１０≦ｙ’≦０．０５０、Ｚｒ量ｚの範囲が０．０４５≦ｚ≦０．０９０であり、Ｂｉ量とＭ１量の比ｙ／ｙ’が１．００≦ｙ／ｙ’≦１．５０であり、ＡサイトとＢサイトのモル比αの範囲が０．９８６≦α≦１．０２０であることで、動作温度範囲で良好な圧電定数を得ることができる。
【００４０】
ここで、圧電定数の温度依存性とは、動作温度範囲（例えば、室温（２５℃）付近で、通常使用する温度としてある程度の変動幅を考慮すると、－５℃～４０℃）での圧電定数の変化率を表す。以後、「圧電定数の温度依存性」とは、－５℃～４０℃の範囲の圧電定数の変動幅を室温の圧電定数で除して、１００を掛けて％にしたものをいう。
【００４１】
圧電定数の温度依存性が大きいと、例えば圧電デバイスとして使用した場合に環境温度によって、デバイス特性が大きく変動してしまい、駆動する電圧や周波数だけでは、デバイス特性を一定に保てなくなる。圧電デバイスとして使用した場合に、容易に制御できる圧電定数の温度依存性の目安としては、３０％以下である。
【００４２】
また、圧電定数の温度依存性が小さいだけでは、圧電デバイスの特性としては十分ではない。圧電定数の絶対値が大きくなければ、駆動に必要な電圧が大きくなりすぎてしまう。圧電定数は、印加する電界の向きと、発生する歪の向きによって、d_{31}、d_{15}、d_{33}などと定義されている。例えば、圧電定数d_{31}を使用する圧電デバイスでは、少なくとも室温で７０ｐｍ／Ｖ以上が必要となる。
【００４３】
一般式（１）において、Ｃａ量ｘの範囲は０．０３０≦ｘ≦０．２５０である。Ｃａ量

ｘが０．０３０未満の場合、正方晶から斜方晶への相転移温度（以後T_{to}）が－５℃よりも高くなり、その結果、動作温度範囲内での圧電定数の温度依存性が大きくなる。

【００４４】

一方、ｘが０．２５０よりも大きくなると、１４００℃以下の焼成温度ではＣａが固溶しないので、不純物相である$CaTiO_3$が発生して圧電定数が低下する。この圧電定数の低下を防ぐために、１４００℃より高いで焼成すると、今度は、多量のＭ１が揮発してしまい、元素量の比が大きくずれてしまうおそれがある。また、より好ましい圧電定数を得るという観点においては、ｘ≦０．２０が好ましく、更にｘ≦０．１７であるとより好ましい。

【００４５】

一般式（１）において、Ｂｉ量ｙの範囲は０．０１５≦ｙ≦０．０５５である。圧電材料におけるＢｉの含有量は、例えばＩＣＰ－ＭＳ組成分析によって測定可能であり、測定限界である０．００００１重量部を下回った場合は０重量部とみなす。

【００４６】

また、Ｂｉ量ｙが０．０１５よりも少ないと、相転移温度を低温化し、機械的品質係数を向上させる効果が得られない。Ｂｉ量ｙが０．０５５よりも多くなると、Ｂｉを含まない場合と比較して電気機械結合係数が３割より多く低下する。

【００４７】

本発明の圧電材料において、Ｂｉは粒界にあってもかまわないし、チタン酸バリウム系ペロブスカイト型構造中に固溶していてもかまわない。

【００４８】

Ｂｉが粒界に存在すると、粒子間の摩擦が低減され機械的品質係数が増加する。Ｂｉがペロブスカイト構造の（Ｂａ，Ｃａ，Ｂｉ，Ｍ１）（Ｔｉ，Ｚｒ）O_3に固溶すると、相転移温度T_{ot}及びT_{to}が低温化するので、動作温度範囲内での圧電定数の温度依存性が小さくなり、さらに機械的品質係数を向上させることができる。Ｂｉが存在する場所は、例えば、Ｘ線回折、電子線回折、電子顕微鏡、ＩＣＰ－ＭＳ等で評価することができる。

【００４９】

ＢｉがＢサイトに存在すると、Ｂｉのイオン半径がＴｉやＺｒよりも大きいため、ペロブスカイト構造の格子定数は増加する。

【００５０】

ＢｉがＡサイトに存在すると、高密度なセラミックスを焼成するのに最適なα値は低くなる。ＢａＯとTiO_2の相図において、ＢａＯとTiO_2がモル比で１：１になる組成からTiO_2リッチ側には高温で液相が存在する。そのため$BaTiO_3$セラミックスを焼成する際、TiO_2成分が化学量論比よりも多いと液相焼結により異常粒成長が起こる。一方でＢａＯ成分が多いと焼結が進みにくく、セラミックスの密度が低下する。

【００５１】

Ｂｉ成分がＡサイトに存在することでＡサイト成分が過剰となり、むしろセラミックスの焼結が進みにくくなることがある。その結果セラミックスの密度が低下する。このような場合、α値を下げる工夫をすることで焼成が進み、高密度試料が得られる。

【００５２】

一般式（１）において、Ｍ１量ｙ’の範囲は０．０１０≦ｙ’≦０．０５０である。Ｍ１量ｙ’が０．０１０以上であると、圧電定数の温度依存性が小さくなる。Ｍ１の添加により、相転移温度付近での誘電率の極大値が小さくなるため、圧電定数の温度依存性が小さくなる。

【００５３】

特に、動作温度範囲、例えば－５℃から４０℃の範囲は相転移温度付近の温度領域であるため、その効果が顕著となる。

【００５４】

Ｍ１量ｙ’が０．０５０を超えると、相転移温度以外の誘電率も極端に小さくなるため

、圧電定数が低下する。

【００５５】

ここで、Ｍ１はＬｉ、Ｋ、Ｎａより選択される一種または複数種の金属でＫ、Ｎａのいずれかを含む。Ｋ、Ｎａのいずれかを含むことで、より高い圧電定数が得られる。Ｌｉは、ＫやＮａに比べて相転移温度を下げる効果が大きいため、室温付近の誘電率が低下し、圧電定数が低下するおそれがある。従って、Ｍ１量は、Ｋ、Ｎａ量＞Ｌｉ量が好ましく、より好ましくは、Ｋ、Ｎａ量はＬｉ量の２倍以上である。

【００５６】

Ｚｒ量ｚは０．０４５≦ｚ≦０．０９０である。Ｚｒ量ｚが０．０４５未満の場合、圧電性が低下する。前述のＭ１の効果として、温度特性が良好になる効果とは別に、キュリー温度（以後、T_C）が上がる傾向がある。キュリー温度T_C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。T_Cが上がり過ぎると、その影響で室温付近の誘電率が下がり、圧電定数が低下する。Ｚｒ量ｚが０．０４５以上であれば、T_Cを１３０℃以下に保つことが出来るため、高い圧電定数を維持できる。

【００５７】

Ｚｒ量ｚが０．０９０よりも大きいと、T_Cが９０℃未満となる場合がある。Ｔｃが８０℃未満の圧電材料は、使用環境によっては圧電定数の経時劣化が大きくなる。良好な圧電定数を得て、T_Cを９０℃以上、かつ１３０℃以下にするために、ｚの範囲は０．０４５≦ｚ≦０．０９０である。

【００５８】

Ｚｒ量ｚが０．０５０以上であると、室温での誘電率を増加させて、さらに圧電定数を増加させることができる。よってＺｒ量ｚの範囲は０．０５０≦ｚ≦０．０９０であることがより好ましい。さらに好ましい圧電性を得るという観点においては０．０５５≦ｚ≦０．０９０である。

【００５９】

Ｂａ、Ｃａ、Ｂｉ、Ｍ１のモル数の和に対するＺｒとＴｉのモル数の和との比であるα（α＝（Ｂａ＋Ｃａ＋Ｂｉ＋Ｍ１）／（Ｚｒ＋Ｔｉ））の範囲は０．９８６≦α≦１．０２０である。αが０．９８６未満の場合、焼成時に異常粒成長が発生する。さらに、平均粒径が５０μｍより大きくなり、材料の機械的強度が低下する。αが１．０２０よりも大きい場合、高密度な圧電材料が得られない。圧電材料の密度が低いと、圧電性が低下する。本発明では、焼成が不十分な試料の密度は、焼成が十分な高密度試料よりも密度が５％以上小さい。高密度で機械的強度の高い圧電材料を得るために、αの範囲は０．９８６≦α≦１．０２０である。

【００６０】

本発明の圧電材料は、一般式（１）で表わされるペロブスカイト型金属酸化物１００重量部に対して、第一の副成分として金属換算で０．０４重量部以上０．３６重量部以下のＭｎが含まれる。前記範囲のＭｎが含まれると機械的品質係数が増加する。しかし、Ｍｎの含有量が０．０４重量部よりも小さいと、機械的品質係数を増加させる効果が得られない。

【００６１】

一方でＭｎの含有量が０．３６重量部よりも大きいと圧電材料の絶縁抵抗が低下する。絶縁抵抗が低い時、インピーダンスアナライザを用いて、周波数が１ｋＨｚ、電界強度が１０Ｖ／ｃｍの交流電界を印加して測定される室温での誘電正接が０．０１を超える。もしくは電気抵抗率が１ＧΩｃｍ以下となる。

【００６２】

本発明の圧電材料の周波数１ｋＨｚにおける誘電正接は０．００６以下であることが好ましい。誘電正接が０．００６以下であると、圧電材料を素子の駆動条件下で最大５００Ｖ／ｃｍの電界を印加した際でも、安定した動作を得ることが出来る。

【００６３】

Ｍｎは金属Ｍｎに限らず、Ｍｎ成分として圧電材料に含まれていれば良く、その含有の

形態は問わない。例えば、Ｂサイトに固溶していても良いし、粒界に含まれていてもかまわない。または、金属、イオン、酸化物、金属塩、錯体などの形態でＭｎ成分が圧電材料に含まれていても良い。絶縁性や焼結容易性という観点からＭｎは存在することが好ましい。

【００６４】

Ｍｎは、４＋、２＋、３＋といった価数を取ることができるが、Ｍｎの価数が４＋よりも低い場合、Ｍｎはアクセプタとなる。アクセプタとしてＭｎがペロブスカイト構造結晶中に存在すると、結晶中に酸素空孔が形成される。酸素空孔は欠陥双極子を形成すると、圧電セラミックスの機械的品質係数を向上させることができる。

【００６５】

Ｍｎが４＋よりも低い価数で存在するためには、Ａサイトに３価の元素が存在することが好ましい。好ましい３価の元素はＢｉである。他方、Ｍｎの価数は、磁化率の温度依存性の測定によって評価できる。

【００６６】

一般に、Ｂｉの価数は３＋で、Ｍ１の価数は１＋であるため、Ｂｉ量ｙとＭ１量ｙ’の比ｙ／ｙ’が、１．００未満であると、Ａサイト全体の価数が２価よりも小さくなり、上記したＭｎによる機械的品質係数の向上効果が得られなくなる。また、ｙ／ｙ’が１．５０より大きくなると、圧電材料全体の電荷均衡が崩れて、絶縁抵抗が低下する。

【００６７】

非磁性（反磁性）材料中に微量に添加されたＭｎの価数は、磁化率の温度依存性の測定によって評価できる。磁化率は超伝導量子干渉素子（ＳＱＵＩＤ）や振動試料磁束計（ＶＳＭ）や磁気天秤により測定できる。

【００６８】

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とＣａの１ｍｏｌ％以下を２価の金属元素、例えばＳｒで置換しても構わない。同様にＴｉとＺｒの１ｍｏｌ％以下を４価の金属元素、例えばＳｎやＨｆで置換しても構わない。

【００６９】

また、焼成温度を低温化させる目的で、前記圧電材料にＳｉやＢを添加しても構わない。圧電材料を積層圧電素子に用いる際、その製造工程において圧電材料は電極材料とともに焼結される。一般に電極材料の耐熱温度は圧電材料よりも低い。そのため圧電材料の焼成温度を低下できると、焼結に必要なエネルギーを低減し、さらに電極材料の選択肢が増えるという観点で好ましい。例えば、ペロブスカイト型金属酸化物１００重量部に対してＳｉやＢを金属換算で０．００１重量部以上４．０００重量部以下添加することが好ましい。

【００７０】

焼結体の密度は例えばアルキメデス法で測定することができる。本発明では、焼結体の組成と格子定数から求められる理論密度（$\rho_{calc.}$）に対する測定密度（$\rho_{meas.}$）の割合、つまり相対密度（$\rho_{calc.}/\rho_{meas.}$）が９５％以上であると圧電材料として十分に高いと言える。

【００７１】

キュリー温度T_C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（正方晶相）と常誘電相（立方晶相）の相転移温度近傍で誘電率が極大となる温度をT_Cとする。誘電率は、例えばインピーダンスアナライザを用いて周波数が１ｋＨｚ、電界強度が１０Ｖ／ｃｍの交流電界を印加して測定される。

【００７２】

本発明の圧電材料はキュリー温度が９０℃以上であることが好ましい。本発明に係る圧電材料は、キュリー温度が９０℃以上に存在することにより、夏季の車中で想定される８０℃という過酷な状況下においても、圧電性を損失することなく、維持することができ、安定な圧電定数と機械的品質係数を有することが可能となる。

【００７３】
本発明の圧電材料は低温から温度が上昇するにつれて、菱面体晶、斜方晶、正方晶、立方晶へと逐次相転移を起こす。本明細書で言及する相転移とは、専ら斜方晶から正方晶、もしくは正方晶から斜方晶への相転移を指す。相転移温度はキュリー温度同様の測定方法で評価でき、誘電率が試料温度で極大となる温度を相転移温度とする。結晶系はＸ線回折、電子線回折、またはラマン散乱などで評価することができる。
【００７４】
また、本発明の圧電材料は、前記ペロブスカイト型金属酸化物の０℃における結晶系が正方晶系であり、その単位格子のｃ軸長をｃとし、ａ軸長をａとしたとき（ただしｃ≧ａ）、ｃ／ａ比が１．００３≦ｃ／ａ≦１．００８であることが好ましい。
【００７５】
機械的品質係数を低下させる要因の一つはドメイン壁の振動である。一般にドメイン構造が複雑になるほどドメイン壁の密度が増加し、機械的品質係数が低下する。斜方晶もしくは正方晶ペロブスカイト構造の自発分極の結晶方位は、擬立方晶表記でそれぞれ＜１１０＞もしくは＜１００＞である。つまり、自発分極の空間的自由度は、斜方晶構造よりも正方晶構造の方が低い。そのため正方晶構造の方が、ドメイン構造が単純になり、同一の組成であっても機械的品質係数が高くなる。
【００７６】
また、室温で正方晶構造であっても、斜方晶構造への相転移温度が近いと、機械的品質係数は相転移温度に近づくとともに、連続的に減少していくため、その影響で室温における機械的品質係数も低下する。
【００７７】
従って、よって本発明の圧電材料は斜方晶構造よりも正方晶構造であることが好ましく、少なくとも０℃における結晶系が正方晶構造であることが好ましい。
【００７８】
より好ましくは、動作温度範囲（－５℃～４０℃）において、前記ペロブスカイト型金属酸化物の結晶系が正方晶構造である。
【００７９】
ｃ／ａが前記範囲にある時、本発明の圧電材料は優れた電気機械結合定数k_{31}を有する。そのため、本発明の圧電材料を用いた圧電素子は、駆動電力を低減できる。ｃ／ａが１．００３未満であると圧電材料の結晶構造が立方晶に近づくため、電気機械結合定数k_{31}が低下し、素子の駆動に必要な入力電力が増し、駆動電力が大きくなるおそれがある。また、ｃ／ａが１．００８より大きいと、分極処理に必要な電圧が高くなってしまうおそれがあるため好ましくない。
【００８０】
圧電材料の格子定数ａおよびｃは、２θ－θ法によって得られる回折ピークから得られる面間隔より、求めることが出来る。Ｘ線の波長をλ、２００面の面間隔を$d_{(200)}$、２００面の回折ピークの最大強度を取る角度をθ_{200}、００２面の面間隔を$d_{(002)}$、００２面の回折ピークの最大強度を取る角度をθ_{002}とすると、格子定数ａおよびｃは以下の式で表わすことが出来る。
【００８１】
２００面と００２面の回折ピーク位置が近くてピーク分離が困難である場合は、より高角側に検出される４００面と００４面の回折ピークを使用しても、同様に格子定数ａおよびｃを求めることができる。

【数１】

$$d_{(200)} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{200}}$$

$$d_{(002)} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}}$$

$$a = 2 \cdot d_{(200)}$$

$$c = 2 \cdot d_{(002)}$$

【００８２】

相転移温度付近では誘電率、電気機械結合係数が極大となり、ヤング率が極小となる。圧電定数はこれら三つのパラメータの関数であり、相転移温度付近で極大値もしくは変曲点を示す。そのため、仮に相転移がデバイスの動作温度範囲に存在すると、デバイスの性能が温度によって極端に変動したり、共振周波数が温度によって変動してデバイスの制御が困難になったりする。したがって、圧電性能の変動の最大の要因である相転移は動作温度範囲にはないことが望ましい。相転移温度が動作温度範囲から遠ざかるほど、動作温度範囲での圧電性能の温度依存性は低下し、好ましい。

【００８３】

本発明の圧電材料は、Ｍｇよりなる第２副成分をさらに有しており、前記第２副成分の含有量が前記一般式（１）で表わされるペロブスカイト型金属酸化物１００重量部に対して金属換算で０．１０重量部以下（ただし０重量部を除く）であることが好ましい。

【００８４】

ここで、本発明に係る圧電材料は、前記一般式（１）で表わされるペロブスカイト型金属酸化物、前記第１副成分および前記第２副成分を総和で９８．５モル％以上含むことが好ましい。また、前記圧電材料は、前記一般式（１）で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分として９０モル％以上含むことが好ましい。より好ましくは９５モル％以上である。

【００８５】

Ｍｇを０．１０重量部より多く含有すると、機械的品質係数が９００未満と小さくなるおそれがある。機械的品質係数が小さいと、前記圧電材料を圧電素子にして共振デバイスとして駆動した際に、消費電力が増大してしまうおそれがある。好ましい機械的品質係数は、９００以上であり、より好ましくは１１００以上である。より好ましい機械的品質係数を得るという観点において、Ｍｇの含有量は０．０５重量部以下であることが好ましい。

【００８６】

ＭｇはＭｇ成分として圧電材料に含まれていれば良く、その含有の形態は金属Ｍｇに限らない。例えば、ペロブスカイト構造のＡサイトまたはＢサイトに固溶していても良いし、粒界に含まれていてもかまわない。または、金属、イオン、酸化物、金属塩、錯体などの形態でＭｇ成分が圧電材料に含まれていても良い。

【００８７】

本発明に係る圧電素子における前記圧電材料は、前記圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径が５００ｎｍ以上１０μｍ以下であることが好ましい。平均円相当径をこの範囲にすることによって、本発明の前記圧電材料は、良好な圧電特性と機械的強度を有することが可能となる。

【００８８】

平均円相当径が５００ｎｍ未満であると、圧電特性が充分でなくなるおそれがある。一方で、１０μｍより大きくなると機械的強度が低下するおそれがある。より好ましい範囲としては３μｍ以上８μｍ以下である。

【００８９】

本発明における「円相当径」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、この円相当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。

【００９０】

前記圧電材料は、前記圧電材料を構成する結晶粒において、円相当径が２５μｍ以下である結晶粒が９９個数パーセント以上であることが好ましい。円相当径が２５μｍ以下である結晶粒の個数パーセントをこの範囲にすることで、本発明の圧電材料は、良好な機械的強度を有することが可能となる。機械的強度は円相当径の大きな結晶粒の含有割合と強い負の相関関係がある。結晶粒の個数パーセントが９９個数パーセント未満であると、円相当径が２５μｍを超える粒子の含有割合が多くなるため、機械的強度が低下するおそれがある。

【００９１】

前記圧電材料は、長辺が２５μｍを超える針状結晶を含むこともあるが、この場合も円相当径に換算して、２５μｍ以下のものが９９個数パーセント以上であることが好ましい。

【００９２】

本発明の圧電材料は、相対密度が９３％以上１００％以下であることが好ましい。相対密度が９３％より小さくなると、圧電特性や機械的品質係数が充分でなかったり、機械的強度が低下したりするおそれがある。

【００９３】

（圧電材料の製法）

本発明に係る圧電材料の製造方法は特に限定されない。

セラミックス状の圧電材料を製造する場合は、構成元素を含んだ酸化物、炭酸塩、硝酸塩、蓚酸塩などの固体粉末を常圧下で焼結する一般的な手法を採用することができる。原料としては、Ｂａ化合物、Ｃａ化合物、Ｂｉ化合物、Ｌｉ化合物、Ｋ化合物、Ｎａ化合物、Ｔｉ化合物、Ｚｒ化合物、Ｍｎ化合物といった金属化合物から構成される。Ｌｉ化合物、Ｋ化合物、Ｎａ化合物は仕込み量に対して焼結後の含有量が減少することがあるので、焼結後の組成が所望の値になるように過剰に原料粉に含ませて良い。例えばＫ化合物、Ｎａ化合物の場合、目的組成の１～５モル％程度過剰に原料粉に含ませることがある。例えば、Ｌｉ化合物の場合、目的組成の１～５０モル％程度過剰に原料粉に含ませることがある。

【００９４】

使用可能なＢａ化合物としては、酸化バリウム、炭酸バリウム、蓚酸バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウムなどが挙げられる。

【００９５】

使用可能なＣａ化合物としては、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、蓚酸カルシウム、酢酸カルシウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられる。

【００９６】

使用可能なＢｉ化合物としては、酸化ビスマス、塩化ビスマス、ビスマス酸リチウムなどが挙げられる。

【００９７】

使用可能なＬｉ化合物としては、炭酸リチウム、塩化リチウムなどが挙げられる。

【００９８】

使用可能なＫ化合物としては、炭酸カリウム、塩化カリウムなどが挙げられる。

【００９９】

使用可能なＮａ化合物としては、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどが挙げられる。

【０１００】

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、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸カルシウムなどが挙げられる。

【０１０１】

使用可能なＺｒ化合物としては、酸化ジルコニウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられる。

【０１０２】

使用可能なＭｎ化合物としては、炭酸マンガン、一酸化マンガン、二酸化マンガン、四酸化三マンガン、酢酸マンガンなどが挙げられる。

【０１０３】

使用可能なＭｇ化合物としては、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、過酸化マグネシウム、塩化マグネシウムなどが挙げられる。

【０１０４】

また、本発明に係る前記圧電材料のＢａとＣａとＢｉとＭ１とのモル数の和に対するＴｉおよびＺｒのモル数の和との比を示すα（α＝（Ｂａ＋Ｃａ＋Ｂｉ＋Ｍ１）／（Ｚｒ＋Ｔｉ））を調整するための原料は特に限定されない。Ｂａ化合物、Ｃａ化合物、Ｂｉ化合物、Ｌｉ化合物、Ｋ化合物、Ｎａ化合物、Ｔｉ化合物、Ｚｒ化合物、Ｍｎ化合物のいずれでも効果は同じである。

【０１０５】

本発明に係る圧電材料の原料粉を造粒する方法は特に限定されない。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。

【０１０６】

Ｂａ化合物、Ｃａ化合物、Ｂｉ化合物、Ｌｉ化合物、Ｋ化合物、Ｎａ化合物、Ｔｉ化合物、Ｚｒ化合物およびＭｎ化合物を機械的に混合した混合粉を造粒してもよい。また、これらの化合物を８００～１３００℃程度で仮焼した後に造粒してもよいし、Ｂａ化合物、Ｃａ化合物、Ｂｉ化合物、Ｌｉ化合物、Ｋ化合物、Ｎａ化合物、Ｔｉ化合物、およびＺｒ化合物を仮焼したのちに、Ｍｎ化合物をバインダーと同時に添加させてもよい。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。

【０１０７】

本発明に係る圧電材料の成形体の作成方法は特に限定されない。成形体とは原料粉末、造粒粉、もしくはスラリーから作成される固形物である。成形体作成の手段としては、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などを用いることができる。

【０１０８】

本発明に係る圧電材料の焼結方法は特に限定されない。焼結方法の例としては、電気炉による焼結、ガス炉による焼結、通電加熱法、マイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、ＨＩＰ（熱間等方圧プレス）などが挙げられる。電気炉およびガスによる焼結は、連続炉であってもバッチ炉であっても構わない。

【０１０９】

前記焼結方法における圧電材料の焼結温度は特に限定されない。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、圧電材料の結晶粒の平均円相当径を５００ｎｍ以上１０μｍ以下の範囲にするという観点で、１１００℃以上１４００℃未満であり、より好ましくは１１００℃以上１３８０℃以下である。上記温度範囲おいて焼結した圧電材料は良好な圧電性能を示す。

【０１１０】

焼結処理により得られる圧電材料の特性を再現よく安定させるためには、焼結温度を上記範囲内で一定にして２時間以上２４時間以下の焼結処理を行うとよい。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。

【０１１１】

前記圧電材料を研磨加工した後に、１０００℃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、１０００℃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。また、粒界部分に析出した炭酸バリウムなどの原料粉を除去する効果もある。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。

【０１１２】

本発明の圧電材料を基板上に作成された膜として得る際、前記圧電材料の厚さは２００ｎｍ以上１０μｍ以下、より好ましくは３００ｎｍ以上３μｍ以下であることが望ましい。圧電材料の膜厚を２００ｎｍ以上１０μｍ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。

【０１１３】

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、最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。

【０１１４】

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。

【０１１５】

（圧電素子）

以下に本発明の圧電材料を用いた圧電素子について説明する。

【０１１６】

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が本発明の圧電材料であることを特徴とする。

【０１１７】

本発明に係る圧電材料は、前記圧電材料からなる圧電材料部と、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、厚さ５ｎｍから１０μｍ程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ｔｉ、Ｐｔ、Ｔａ、Ｉｒ、Ｓｒ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ａｕ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｕなどの金属およびこれらの化合物を挙げることができる。

【０１１８】

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。

【０１１９】

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。

【０１２０】

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。

【０１２１】

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、シリコーンオイル中で行ってもよい。分極をする際の温度は６０℃から１５０℃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、６００Ｖ／ｍｍから２．０ｋＶ／ｍｍが好ましい。

【０１２２】

前記圧電素子の圧電定数および電気機械品質係数は、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。

【０１２３】

（積層圧電素子）

次に、本発明の圧電材料を用いた積層圧電素子について説明する。

【０１２４】

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

【０１２５】

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を含む複数の電極層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。電極層は、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。

【０１２６】

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。

【０１２７】

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。

【０１２８】

内部電極５５、５０５および外部電極５０６ａ、５０６ｂ、第一の電極５１、５０１および第二の電極５３、５０３は、厚さ５ｎｍから１０μｍ程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ｔｉ、Ｐｔ、Ｔａ、Ｉｒ、Ｓｒ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ａｕ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｕなどの金属およびこれらの化合物を挙げることができる。

【０１２９】

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。

【０１３０】

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。

【０１３１】

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Ｎ１と前記Ｐｄの含有重量Ｎ２との重量比Ｎ１／Ｎ２が０．２５≦Ｎ１／Ｎ２≦４．０であることが好ましい。前記重量比Ｎ１／Ｎ２が０．２５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Ｎ１／Ｎ２が４．０よりも大きくなると、内部電極が島状になるために面内で不均一になるので望ましくない。より好ましくは０．３≦Ｎ１／Ｎ２≦３．０である。

【０１３２】

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５０５ａと第一の電極５０１を外部電極５０６ａで短絡させても良い。内部電極５０５ｂと第二の電極５０３を外部電極５０６ｂで短絡させても良い。内部電極５０５ａと内部電極５０５ｂは交互に配置されていても良い。また電極どうしの短絡の形態は限定されない。積層圧電素子の側面に短絡のための電極や配線を設けてもよいし、圧電材料層５０４を貫通するスルーホールを設け、その内側に導電材料を設けて電極どうしを短絡させてもよい。

【０１３３】

（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。

【０１３４】

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。

【０１３５】

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、楕円形、円形、平行四辺形等の矩形以外でも良い。一般に、圧電材料１０１２は個別液室１０２の形状に沿った形状となる。

【０１３６】

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）に示された一点鎖線Ａ－Ａ位置の部分断面図である。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。なお、図３（ａ）において、図３（ｂ）の液室隔壁１０４より下の部材については省略している。

【０１３７】

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。

【０１３８】

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。

【０１３９】
振動板１０３の厚さは、１．０μｍ以上１５μｍ以下であり、好ましくは１．５μｍ以上８μｍ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。
【０１４０】
バッファ層１０８の厚さは、５ｎｍ以上３００ｎｍ以下であり、好ましくは１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下である。吐出口１０５の大きさは、円相当径で５μｍ以上４０μｍ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。
【０１４１】
（液体吐出装置）
次に、本発明の液体吐出装置について説明する。本発明の液体吐出装置は、被転写体の載置部と前記液体吐出ヘッドを備えたものである。
【０１４２】
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、被転写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。
【０１４３】
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）に示すように、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。
【０１４４】
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。
【０１４５】
加えてユーザーは用途に応じて所望の被転写体を選択することができる。なお載置部としてのステージに載置された被転写体に対して液体吐出ヘッドが相対的に移動する構成をとっても良い。
【０１４６】
（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。
【０１４７】

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π／２の奇数倍異なる二相の交番電圧を印加すると、振動子２０１に屈曲進行波が発生し、振動子２０１の摺動面上の各点は楕円運動をする。この振動子２０１の摺動面にロータ２０２が圧接されていると、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。

【０１４８】

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。

【０１４９】

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。

【０１５０】

金属弾性体２０４１はボルトによって締結され、積層圧電素子２０４２を挟持固定し、振動子２０４となる。積層圧電素子２０４２に位相の異なる交番電圧を印加することにより、振動子２０４は互いに直交する２つの振動を励起する。この二つの振動は合成され、振動子２０４の先端部を駆動するための円振動を形成する。

【０１５１】

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。

【０１５２】

（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。

【０１５３】

図７は、本発明の光学機器の好適な実施形態の一例である一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の主要断面図である。また、図８は本発明の光学機器の好適な実施形態の一例である一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の分解斜視図である。カメラとの着脱マウント７１１には、固定筒７１２と、直進案内筒７１３、前群鏡筒７１４が固定されている。これらは交換レンズ鏡筒の固定部材である。

【０１５４】

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。

【０１５５】

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。

【０１５６】

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。

【０１５７】

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。

【０１５８】

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。

【０１５９】

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。

【０１６０】

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を押し付ける力ともなる。

【０１６１】

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。

【０１６２】

従って、不図示の制御部により超音波モータ７２５が固定筒７１２に対して回転駆動されると、接合部材７２９がコロ７２２の径小部７２２ｂと摩擦接触しているため、コロ７２２が軸７２０ｆ中心周りに回転する。コロ７２２が軸７２０ｆ回りに回転すると、結果として回転伝達環７２０が光軸周りに回転する（オートフォーカス動作）。

【０１６３】

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）。

【０１６４】

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。

【０１６５】
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。
【０１６６】
（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。
【０１６７】
以下、本発明の振動装置と、その一つの例として、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。
【０１６８】
本発明に係る振動装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を振動板に配した振動体を有することを特徴とする。また、本発明の塵埃除去装置は、前記振動装置を振動部に備え、振動板の表面に付着した塵埃を除去する機能を有する。
【０１６９】
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、振動板の透光部や光反射部が塵埃除去の対象となる。
【０１７０】
図１０は図９（ａ）、（ｂ）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（ａ）に示すように圧電材料３３１と第一の電極３３２と第二の電極３３３より構成され、第一の電極３３２と第二の電極３３３は圧電材料３３１の板面に対向して配置されている。
【０１７１】
図９（ａ）、（ｂ）と同様に圧電素子３３０は、本発明の積層圧電素子であっても良い。その場合、圧電材料３３１は圧電材料層と内部電極の交互構造をとり、内部電極を交互に第一の電極３３２または第二の電極３３３と短絡させることにより、圧電材料の層ごとに位相の異なる駆動波形を与えることができる。図１０（ｃ）において圧電素子３３０の手前に出ている第一の電極３３２が設置された面を第一の電極面３３６、図１０（ａ）において圧電素子３３０の手前に出ている第二の電極３３３が設置された面を第二の電極面３３７とする。電極面とは電極が設置されている圧電素子の面であり、例えば図１０に示すように第一の電極３３２が第二の電極面３３７に回りこんでいても良い。
【０１７２】
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の第一の電極面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。
【０１７３】
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。図１１（ａ）は左右一対の圧電素子３３０に同位相の交番電圧を印加して、振動板３２０に面外振動を発生させた状態を表している。左右一対の圧電素子３３０を構成する圧電材料の分極方向は圧電素子３３０の厚さ方向と同一であり、塵埃除去装置３１０は７次の振動モードで駆動している。
【０１７４】

図１１（ｂ）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。

【０１７５】

（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板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする。

【０１７６】

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。

【０１７７】

図１２は、カメラ本体６０１を被写体側より見た正面側斜視図であって、撮影レンズユニットを外した状態を示す。図１３は、本発明の塵埃除去装置と撮像ユニット４００の周辺構造について説明するためのカメラ内部の概略構成を示す分解斜視図である。

【０１７８】

図１２に示すカメラ本体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。

【０１７９】

図１３において、カメラ本体の骨格となる本体シャーシ３００の被写体側には、被写体側から順にミラーボックス６０５、シャッタユニット２００が配設される。また、本体シャーシ３００の撮影者側には、撮像ユニット４００が配設される。前記撮像ユニット４００は、塵埃除去装置の振動板と撮像素子ユニットで構成される。また、塵埃除去装置の振動板は前記撮像素子ユニットの受光面と同一軸上に順に設けてある。撮像ユニット４００は、撮影レンズユニットが取り付けられる基準となるマウント部６０２（図１２）の取り付け面に設置され、撮像素子ユニットの撮像面が撮像レンズユニットと所定の距離を空けて、且つ平行になるように調整されている。

【０１８０】

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。

【０１８１】

（電子機器）

次に、本発明の電子機器について説明する。本発明の電子機器は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を備えた圧電音響部品を配したことを特徴とする。圧電音響部品にはスピーカ、ブザー、マイク、表面弾性波（ＳＡＷ）素子が含まれる。

【０１８２】

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

ための穴が設けられている。
【０１８３】
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が設けられている。
【０１８４】
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は、マイク９１４、スピーカ９１２、また表面弾性波素子（不図示）、の少なくとも一つに用いられる。
【０１８５】
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。
【０１８６】
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。
【０１８７】
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。
【０１８８】
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。
【０１８９】
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。
【０１９０】
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。
【０１９１】
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。
【０１９２】
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。
【０１９３】
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。
【０１９４】
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。
【０１９５】
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、発電装置等の圧電装置に用いることができる。
【０１９６】
本発明の圧電装置は、図１６に示すように、本発明の圧電素子または積層圧電素子を備えており、前記圧電素子または前記積層圧電素子への電圧印加手段および電力取出手段の少なくとも一方を有している。「電力取出」とは、電気エネルギーを採取する行為、および、電気信号を受信する行為のいずれであっても良い。
【実施例】

【０１９７】
以下に、実施例を挙げて本発明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。
【０１９８】
以下のように本発明の圧電素子を作製した。
【０１９９】
（本発明の圧電材料）
（実施例１）
（$Ba_{1-x-y-y'}Ca_xBi_yM1_{y'}$）$_\alpha$（$Ti_{1-z}Zr_z$）$O_3$の一般式において、ｘ＝０．１４０、ｙ＝０．０２５、ｙ’＝０．０２０、ｚ＝０．０７０、α＝０．９９６の組成である（$Ba_{0.815}Ca_{0.140}Bi_{0.025}Li_{0.002}Na_{0.014}K_{0.004}$）$_{0.996}$（$Ti_{0.93}Zr_{0.07}$）$O_3$に相当する原料を以下に示す手順で秤量した。ただし、Ｍ１はＬｉ、ＮａおよびＫからなり、それぞれの含有量のモル数の比をＬｉ：Ｎａ：Ｋ＝１：７：２とした。
【０２００】
Ｂａ原料には炭酸バリウム（$BaCO_3$）粉末（純度９９．９％以上）、Ｃａ原料には炭酸カルシウム（$CaCO_3$）粉末（純度９９．９％以上）、Ｂｉ原料には酸化ビスマス（Bi_2O_3）粉末（純度９９．９％以上）、Ｌｉ原料には炭酸リチウム（Li_2CO_3）粉末（純度９９．９％以上）、Ｎａ原料には炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）粉末（純度９９．９％以上）、Ｋ原料には炭酸カリウム（K_2CO_3）粉末（純度９９．９％以上）、Ｔｉ原料には酸化チタン（TiO_2）粉末（純度９９．９％以上）、Ｚｒ原料には酸化ジルコニウム（ZrO_2）粉末（純度９９．９％以上）を準備し、Ｂａ、Ｃａ、Ｂｉ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｔｉ、Ｚｒが組成（$Ba_{0.815}Ca_{0.140}Bi_{0.025}Li_{0.002}Na_{0.014}K_{0.004}$）$_{0.996}$（$Ti_{0.93}Zr_{0.07}$）$O_3$の比率になるように秤量した。
【０２０１】
前記主成分の金属酸化物１００重量部に対して、第１副成分のＭｎの含有量が金属換算で表１に示すような比率となるように、四酸化三マンガン（Mn_3O_4）粉末（純度９９．５％以上）を秤量した。
【０２０２】
これらの粉末を、ボールミルを用いて２４時間の乾式混合によって混合した。
なお、実施例２４と実施例２７には、Ｍｇ重量が金属換算でそれぞれ０．０９、０．１１重量部になるよう酸化マグネシウムを混合した。
【０２０３】
ただし、Ｂａ、Ｃａ、Ｂｉ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋのモル数の和に対するＺｒとＴｉのモル数の和との比α（α＝（Ｂａ＋Ｃａ＋Ｂｉ＋Ｌｉ＋Ｎａ＋Ｋ）／（Ｚｒ＋Ｔｉ））を調整するために上記炭酸バリウムや酸化チタン等の粉末を用いた。
【０２０４】
（焼成）
得られた混合粉を白金るつぼの中に入れ、電気炉中で室温から５時間で１０００℃まで昇温し、１０００℃で１０時間保持し、圧電材料を得た。
【０２０５】
（圧電材料の結晶粒）
次に、得られた圧電材料を造粒するために、圧電材料に対して３重量部となるＰＶＡバインダーを、スプレードライヤー装置を用いて、圧電材料の表面に付着させた。次に、得られた造粒粉を金型に充填し、プレス成型機を用いて２００ＭＰａの成形圧をかけて円盤状の成形体を作製した。金型の表面には非マグネシウム系の離型剤を塗布しておいた。
【０２０６】
得られた成形体を雰囲気可変型の電気炉に入れ、まず大気雰囲気で６００℃の加熱を行い、次に同じ電気炉中で１２５０℃の最高温度で５時間保持した。降温は放冷により行っ

た。以上の工程により、円盤状の焼結体（多結晶のセラミックス）を得た。この焼結体を本発明の圧電素子の圧電材料として使用した。

【０２０７】

次に、圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径と相対密度を評価した。結果、平均円相当径は８．２μｍ、相対密度は９９％であった。なお、結晶粒の観察には、主に偏光顕微鏡を用いた。小さな結晶粒の粒径を特定する際には、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いた。この観察像を画像処理して平均円相当径を算出した。また、相対密度はアルキメデス法を用いて評価した。

【０２０８】

（圧電材料の結晶構造）

次に、得られた圧電材料を厚さ０．５ｍｍになるように研磨し、研磨面に対するＸ線回折により結晶構造を雰囲気温度０℃で解析した。その結果、正方晶系のペロブスカイト型構造に相当するピークのみが観察され、ｃ／ａは１．００５であった。さらに、雰囲気温度を－５℃～４０℃の範囲（動作温度範囲）を５℃間隔で変化させて測定したところ、いずれの温度でも正方晶系のペロブスカイト型構造に相当するピークのみが観察された。

【０２０９】

（圧電材料の組成分析）

また、ＩＣＰ発光分光分析法（ＩＣＰ－ＡＥＳ）により圧電材料の組成を評価した。その結果、本実施例の圧電材料は（$Ba_{0.815}Ca_{0.140}Bi_{0.025}Li_{0.002}Na_{0.014}K_{0.004})_{0.996}(Ti_{0.93}Zr_{0.07})O_3$の化学式で表わすことができる金属酸化物を主成分としており、前記主成分１００重量部に対してＭｎ、Ｍｇがそれぞれ０．１６０、０．０００５重量部含有されていることが分かった。

【０２１０】

（電極付け）

前記円盤状の圧電材料の表裏両面に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、電極と圧電材料の間には、密着層として厚さ３０ｎｍのチタンを成膜した。この電極付きの圧電材料を切断加工し、１０ｍｍ×２．５ｍｍ×０．５ｍｍの短冊状の素子を作製した。

【０２１１】

（分極処理）

この素子を、表面温度が１１０℃から１４０℃のホットプレート上に設置し、両電極間に１．０ｋＶ／ｍｍの電界を３０分間印加して、分極処理した。こうして、電極に狭持された部分の圧電材料が電極面と垂直に残留分極を有する本発明の圧電素子を得た。

【０２１２】

（実施例２～２９）

実施例１と同様の工程で、実施例２～実施例２９の圧電素子を作製した。ただし、圧電材料の原料となる各成分の秤量比率を表１に示す比率にした。また、得られた圧電材料中のＭｇ含有量を調整するために、原料の秤量和（合算値）を$(Ba_{1-x-y-y'}Ca_xBi_yM1_{y'})_\alpha(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$の化学式に換算した１００重量部に対して、酸化マグネシウムを原料混合粉に添加し、ボールミルを用いて２４時間の乾式混合を実施した。

【０２１３】

実施例２～２９の圧電素子における圧電材料についても実施例１と同様にｃ／ａ、平均円相当径、相対密度を評価した。その結果を表２に示す。ただし、ｃ／ａの測定は０℃雰囲気で行った。また、実施例１と同様に組成分析を行った結果、Ｍｇ成分は０．０００１重量部のばらつきを持っていたが、これは原料および製造装置に含まれていたものに由来すると考えられる。Ｍｇ成分以外の金属元素については、秤量した組成と焼結後の組成が表記した有効桁数において一致していた。

【０２１４】

実施例２～２８の雰囲気温度０℃でのＸ線回折図形においては、実施例１と同様に結晶系が正方晶系のペロブスカイト型構造に相当するピークのみが観察された。一方、実施例２９のＸ線回折図形においては、結晶系が斜方晶系のペロブスカイト型構造に相当するピークのみが観察された。

【０２１５】

また、雰囲気温度を－５℃～４０℃の範囲（動作温度範囲）を５℃間隔で変化させて測定したところ、実施例３～実施例２８の圧電材料は、いずれの温度でも正方晶系のペロブスカイト型構造に相当するピークのみが観察された。実施例２の圧電材料は－５℃で斜方晶系のペロブスカイト型構造に相当するピークのみが観察された。

【０２１６】

（比較例１～１３）

実施例１と同様の工程で、圧電材料の原料となる各成分の秤量比率を表１に示す比率として、比較例１～１３の素子を作製した。各々の比較用の圧電材料について、実施例１と同様に組成分析を行った結果、いずれのサンプルにおいても表１に示した秤量組成と焼結後の組成は表記した有効桁数において一致していることが分かった。

【０２１７】

比較例１と比較例１１で作製した圧電材料には、$CaTiO_3$の非常に大きなＸ線回折ピークが観測され、比較例１及び比較例１１で作製した圧電材料は、単一のペロブスカイト型結晶相になっていなかった。

【０２１８】

次に、実施例１と同様に、比較例１～１３の粉末を成型後、電気炉で焼成し、圧電材料を作製した。各々の比較用の圧電材料について、実施例１と同様にｃ／ａ、平均円相当径、相対密度を評価した。その結果を表２に示す。

【０２１９】

（圧電定数の測定）

実施例１～２９で得られた圧電素子および比較例１から１３で得られた素子の室温（２５℃）における誘電正接ｔａｎδ、圧電定数d_{31}、室温における機械的品質係数Q_mを評価した。これらの結果を表３に示す。機械的品質係数Q_mは共振－反共振法によって圧電定数と同時に求めた値を記載した。

【０２２０】

実施例１～１８、２０～２３および実施例２５～２７の圧電素子の機械的品質係数Q_mは、いずれも１１００以上と共振型の圧電デバイスに対する実用に適していた。また、実施例２４と２８、２９の圧電素子の機械的品質係数Q_mはいずれも８００以上であり、圧電デバイスとして十分な値であった。Ｂｉ量とＭｎ量、Ｍｇ量、ｙ／ｙ’がいずれも適量であったためと考えられる。

【０２２１】

圧電定数d_{31}は各温度（－５℃～４０℃）で共振－反共振法によって求め、表中には室温（２５℃）のときの測定値を絶対値で記載した。実施例１～２９の圧電素子の圧電定数d_{31}は、いずれも７０ｐｍ／Ｖ以上と大きく圧電デバイスに対する実用に適していた。適度なＺｒ量によってＴｃを制御した効果と、適度なｃ／ａ比による効果の相乗効果と考えられる。

【０２２２】

圧電定数の温度依存性を評価するために、－５℃～４０℃の範囲で圧電定数の最大値と最小値の差の絶対値（Δd_{31}）を求め、室温（２５℃）における圧電定数d_{31}に対する割合を記載した。図１５は、実施例１の圧電素子を測定した結果であり、１００×（Δd_{31}）／(室温２５℃のd_{31})は、２５％であった。また、その他の実施例２～２９においても、３０％以下であった。適度なＣａ量とＢｉ量による相転移温度の制御の効果と、適度なＭ１量によって相転移温度における誘電率の極大値が小さくなった効果の相乗効果と考えられる。

【０２２３】

（機械的強度の測定）
機械的強度の評価はＪＩＳ規格（ＪＩＳＲ１６０１、ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法）に準じて実施した。実施例１から２９および比較例１から１３で得られた圧電セラミックスを切断加工して、３６ｍｍ×３ｍｍ×４ｍｍの試験片を作製した。試験片に対して四点曲げ試験を行って破壊荷重を測定し、破壊荷重から曲げ強度を算出した。結果は表３に記載の通りである。

【０２２４】
実施例１～２９の圧電セラミックスの機械的強度は、いずれも１００ＭＰａ以上であり、圧電素子を作製する過程において、加工による割れなどは発生しなかった。ＡサイトとＢサイトのモル比αを適度に制御し、十分な焼成によって、適度な大きさの結晶粒を有する高密度な圧電セラミックスが得られたためと考えられる。

【０２２５】
（比較例の結果）
比較例１で作製したセラミックスはＣａ量ｘが０．００５と小さく、圧電定数d_{31}の温度依存性が５１％と大きかった。

【０２２６】
比較例２で作製したセラミックスはＣａ量ｘが０．３００と大きく、Ｘ線回折を測定したところ$CaTiO_3$相が検出された。圧電定数d_{31}は、実施例１に比べて４８％低下した。

【０２２７】
比較例３で作製したセラミックスはＺｒ量ｚが０．０１０と小さく、圧電定数d_{31}は、実施例１に比べて３６％低下した。比較例２と比較例３の圧電定数d_{31}は、実施例２～２９と比べて非常に小さかった。また、比較例４で作製したセラミックスは、Ｚｒ量ｚが０．１５０と大きく、圧電定数d_{31}の温度依存性が５２％となり、実施例１～２９と比べて非常に大きかった。

【０２２８】
比較例５で作製したセラミックスは、Ｍｎを添加しておらず、機械的品質係数Q_mが１０５となり、実施例１～２９に比べて非常に小さかった。

【０２２９】
比較例６で作製したセラミックスは、Ｍｎ量が０．５０重量部と多く、誘電正接が０．０３０となり、実施例１～２９に比べて非常に大きかった。

【０２３０】
比較例７で作製したセラミックスはＢｉ量ｙが０．０１０と小さく、比較例８で作製したセラミックスはＢｉ量ｙが０．０８０と大きく、機械的品質係数Q_mはそれぞれ３９０、１２０となり、実施例１～２９に比べて大きく低下した。

【０２３１】
比較例９で作製したセラミックスは、Ｍ１量ｙ’が０．００５と小さく、圧電定数d_{31}の温度依存性が５５％となり、実施例１～２９と比べて非常に大きかった。

【０２３２】
比較例１０で作製したセラミックスは、Ｍ１量ｙ’が０．１００と大きく、圧電定数d_{31}は実施例１に比べて５５％低下した。

【０２３３】
比較例１１で作製したセラミックスは、ＬｉのみＮａとＫは添加しておらず、圧電定数d_{31}は実施例１に比べて５２％低下した。

【０２３４】
比較例１２で作製したセラミックスは、ＡサイトとＢサイトのモル比αが０．９８０と小さく、異常粒成長をしていた。機械的強度は、５４ＭＰａとなり、実施例１～２９に比べて小さかった。

【０２３５】
比較例１３で作製したセラミックスはＡサイトとＢサイトのモル比αが１．０４０と大

きく、焼結が不十分であった。焼成温度を上げて１４００℃で焼結も行ったが、比較例１３と同様の結果であった。

【０２３６】

（電極材料の影響）

電極を銀ペーストの焼き付けに変更した他は実施例１～２９と同じ工程で本発明の圧電素子を作成しても、金電極を有する本発明の圧電素子の場合と同等の特性であった。

【０２３７】

（実施例３０）

次に、本発明の積層圧電素子を作製した。

炭酸バリウム（$BaCO_3$）粉末（純度９９．９％以上）、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）粉末（純度９９．９％以上）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）粉末（純度９９．９％以上）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）粉末（純度９９．９％以上）、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）粉末（純度９９．９％以上）、炭酸カリウム（K_2CO_3）粉末（純度９９．９％以上）、酸化チタン（TiO_2）粉末（純度９９．９％以上）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）粉末（純度９９．９％以上）、四酸化三マンガン（Mn_3O_4）粉末（純度９９．５％以上）を、表１の実施例１記載の組成になるよう秤量した。

【０２３８】

秤量した原料粉末を混合し、ボールミルで一晩混合して混合粉を得た。ただし、本実施例においては、ＳｉとＢを含むガラス助剤（SiO_2を３０～５０重量％、B_2O_3を２１．１重量％含む）を上記混合粉に対して０．１重量部添加した。

【０２３９】

得られた混合粉に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さ５０μｍ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、Ａｇ６０％－Ｐｄ４０％合金ペーストを用いた。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１２００℃の条件で５時間焼成して焼結体を得た。前記焼結体を１０ｍｍ×２．５ｍｍの大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極（第一の電極と第二の電極）を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。

【０２４０】

得られた積層圧電素子の内部電極を観察したところ、電極材であるＡｇ－Ｐｄが圧電材料と交互に形成されていた。

【０２４１】

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１００℃に加熱し、第一の電極と第二の電極間に１ｋＶ／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。

【０２４２】

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１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。

【０２４３】

（実施例３１）

実施例３０と同様の手法で混合粉を作成した。得られた混合粉をロータリーキルンで回転させながら１０００℃で大気中３時間仮焼を行い、仮焼粉を得た。ボールミルを用いて、得られた仮焼粉を解砕した。得られた解砕粉に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さ５０μｍ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、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。

【０２４４】

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

から酸素濃度を３０Ｐａに切り替えて室温まで冷却した。

【０２４５】

このようにして得られた焼結体を１０ｍｍ×２．５ｍｍの大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極（第一の電極と第二の電極）を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。

【０２４６】

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、１００℃に保持したオイルバス中で１ｋＶ／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１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。

【０２４７】

（実施例３２）

実施例１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。

【０２４８】

（実施例３３）

実施例３２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。

【０２４９】

（実施例３４）

実施例１の圧電素子を用いて、図６（ａ）に示される超音波モータを作製した。交番電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【０２５０】

（実施例３５）

実施例３４の超音波モータを用いて、図７に示される光学機器を作製した。交番電圧の印加に応じたオートフォーカス動作が確認された。

【０２５１】

（実施例３６）

実施例１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、交番電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

【０２５２】

（実施例３７）

実施例３６の塵埃除去装置を用いて、図１２に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。

【０２５３】

（実施例３８）

実施例３０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。

【０２５４】

（実施例３９）

実施例３８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。

【０２５５】

（実施例４０）

実施例３０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。交番電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【０２５６】

（実施例４１）

実施例４０の超音波モータを用いて、図７に示される光学機器を作製した。交番電圧の

印加に応じたオートフォーカス動作が確認された。

【０２５７】

（実施例４２）

実施例３０の積層圧電素子を用いて、図９に示される塵埃除去装置を作製した。プラスチック製ビーズを散布し交番電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

【０２５８】

（実施例４３）

実施例４２の塵埃除去装置を用いて、図１２に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。

【０２５９】

（実施例４４）

実施例３０の積層圧電素子を用いて、図１４に示される電子機器を作製した。交番電圧の印加に応じたスピーカ動作が確認された。

【０２６０】

（実施例４５）

実施例１の圧電素子を用いて、図１４に示される電子機器を作製した。交番電圧の印加に応じたスピーカ動作が確認された。

【０２６１】

【表１】

表1

	Ba	Ca	Bi	M1	Li	Na	K	Bi/M1	Ti	Zr	Mn	α	Mg
	1−x−y−y'	x	y	y'				y/y'	1−z	z	[重量部]	[−]	[重量部]
実施例1	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	0.996	0.0003
実施例2	0.925	0.030	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0004
実施例3	0.705	0.250	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	0.996	0.0004
実施例4	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.955	0.045	0.16	0.996	0.0005
実施例5	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.910	0.090	0.16	0.996	0.0005
実施例6	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.04	0.995	0.0005
実施例7	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.36	0.995	0.0005
実施例8	0.835	0.140	0.015	0.010	0.001	0.007	0.002	1.50	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0003
実施例9	0.760	0.140	0.055	0.045	0.005	0.032	0.009	1.22	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0003
実施例10	0.815	0.140	0.025	0.020	0.010	0.000	0.010	1.25	0.930	0.070	0.16	0.996	0.0004
実施例11	0.815	0.140	0.025	0.020	0.000	0.020	0.000	1.25	0.930	0.070	0.16	0.996	0.0005
実施例12	0.815	0.140	0.025	0.020	0.010	0.010	0.000	1.25	0.930	0.070	0.16	0.996	0.0005
実施例13	0.815	0.140	0.025	0.020	0.000	0.000	0.020	1.25	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0005
実施例14	0.815	0.140	0.025	0.020	0.016	0.002	0.002	1.25	0.930	0.070	0.16	0.996	0.0003
実施例15	0.815	0.140	0.025	0.020	0.000	0.014	0.006	1.25	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0005
実施例16	0.835	0.140	0.015	0.010	0.002	0.006	0.002	1.50	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0004
実施例17	0.760	0.140	0.050	0.050	0.005	0.035	0.010	1.00	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0004
実施例18	0.820	0.140	0.020	0.020	0.002	0.014	0.004	1.00	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0003
実施例19	0.810	0.140	0.030	0.020	0.002	0.014	0.004	1.50	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0003
実施例20	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	0.986	0.0003
実施例21	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	1.020	0.0008
実施例22	0.817	0.140	0.025	0.018	0.002	0.013	0.004	1.39	0.920	0.080	0.16	0.996	0.0003
実施例23	0.799	0.140	0.031	0.030	0.003	0.021	0.006	1.03	0.952	0.048	0.16	0.994	0.0003
実施例24	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0900
実施例25	0.799	0.140	0.035	0.026	0.003	0.018	0.005	1.35	0.930	0.070	0.16	0.997	0.0003
実施例26	0.820	0.140	0.020	0.020	0.002	0.014	0.004	1.00	0.930	0.070	0.16	0.993	0.0003
実施例27	0.820	0.140	0.020	0.020	0.002	0.014	0.004	1.00	0.930	0.070	0.16	0.993	0.0004
実施例28	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	0.996	0.1100
実施例29	0.945	0.030	0.015	0.010	0.001	0.007	0.002	1.50	0.910	0.090	0.16	0.996	0.0004
比較例1	0.950	0.005	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	0.996	0.0004
比較例2	0.655	0.300	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	0.996	0.0005
比較例3	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.990	0.010	0.16	0.995	0.0005
比較例4	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.850	0.150	0.16	0.995	0.0003
比較例5	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.00	0.995	0.0003
比較例6	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.50	0.995	0.0003
比較例7	0.830	0.140	0.010	0.020	0.002	0.014	0.004	0.50	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0005
比較例8	0.760	0.140	0.080	0.020	0.002	0.014	0.004	4.00	0.930	0.070	0.16	0.996	0.0004
比較例9	0.830	0.140	0.025	0.005	0.001	0.004	0.001	5.00	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0004
比較例10	0.735	0.140	0.025	0.100	0.010	0.070	0.020	0.25	0.930	0.070	0.16	0.995	0.0005
比較例11	0.815	0.140	0.025	0.020	0.020	0.000	0.000	1.25	0.930	0.070	0.16	0.996	0.0005
比較例12	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	0.980	0.0003
比較例13	0.815	0.140	0.025	0.020	0.002	0.014	0.004	1.25	0.930	0.070	0.16	1.040	0.0005

【０２６２】

【表２】

表2

	c／a@0℃	結晶粒の平均円相当径	相対密度
	[－]	[μm]	[%]
実施例1	1.005	8.2	99
実施例2	1.007	8.3	97
実施例3	1.004	8.1	98
実施例4	1.005	8.0	98
実施例5	1.004	8.5	97
実施例6	1.005	7.2	98
実施例7	1.005	9.5	99
実施例8	1.004	8.0	99
実施例9	1.007	8.2	99
実施例10	1.005	8.3	99
実施例11	1.005	8.3	99
実施例12	1.005	8.5	99
実施例13	1.005	8.1	98
実施例14	1.004	7.8	97
実施例15	1.004	6.5	97
実施例16	1.004	6.4	98
実施例17	1.004	8.2	98
実施例18	1.005	8.3	98
実施例19	1.007	7.9	97
実施例20	1.005	10	97
実施例21	1.005	0.5	93
実施例22	1.003	5.5	98
実施例23	1.008	9.0	97
実施例24	1.004	8.5	98
実施例25	1.004	0.5	99
実施例26	1.007	10	99
実施例27	1.004	16	97
実施例28	1.004	7.5	97
実施例29	斜方晶	4.6	97
比較例1	1.005	8.6	97
比較例2	1.006	8.4	98
比較例3	1.007	8.2	98
比較例4	1.006	8.2	96
比較例5	1.004	8.5	98
比較例6	1.005	8.9	96
比較例7	1.007	9.5	98
比較例8	1.005	9.2	97
比較例9	1.004	8.5	98
比較例10	1.006	8.4	97
比較例11	1.006	8.1	97
比較例12	1.005	54	97
比較例13	1.007	0.1	90

【０２６３】

【表３】

表3

	tanδ	圧電定数 $\lvert d_{31} \rvert$	$100 \times \Delta d_{31}$ ／(室温25℃のd_{31})	機械的品質係数Q_m	機械的強度
	[−]	[pm／V]	[%]	[−]	[MPa]
実施例1	0.002	85	25	1345	120
実施例2	0.002	85	29	1101	118
実施例3	0.002	79	20	1251	112
実施例4	0.002	79	22	1321	115
実施例5	0.002	89	29	1245	116
実施例6	0.001	88	27	1135	121
実施例7	0.006	86	28	1361	121
実施例8	0.002	84	29	1124	118
実施例9	0.002	86	15	1115	117
実施例10	0.001	86	29	1198	116
実施例11	0.001	79	22	1180	119
実施例12	0.003	86	29	1303	109
実施例13	0.002	79	20	1320	121
実施例14	0.002	83	29	1289	124
実施例15	0.003	79	21	1240	124
実施例16	0.002	83	29	1243	121
実施例17	0.002	79	24	1201	119
実施例18	0.002	86	25	1113	120
実施例19	0.006	85	21	1085	121
実施例20	0.001	85	26	1205	101
実施例21	0.002	76	21	1256	104
実施例22	0.002	79	25	1225	121
実施例23	0.002	79	28	1239	123
実施例24	0.005	84	26	900	119
実施例25	0.002	76	23	1240	117
実施例26	0.002	85	29	1261	102
実施例27	0.002	85	29	1280	100
実施例28	0.004	81	23	850	123
実施例29	0.004	82	23	801	111
比較例1	0.002	84	51	1170	118
比較例2	0.003	44	21	1094	117
比較例3	0.003	54	31	1099	121
比較例4	0.003	84	52	1105	121
比較例5	0.002	84	31	105	129
比較例6	0.030	84	44	1099	114
比較例7	0.002	84	36	390	114
比較例8	0.003	34	37	120	115
比較例9	0.002	84	55	1120	119
比較例10	0.003	38	32	1111	120
比較例11	0.003	40	28	1161	112
比較例12	0.002	84	44	1165	54
比較例13	0.017	32	20	820	78

【産業上の利用可能性】

【０２６４】

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】

【０２６５】

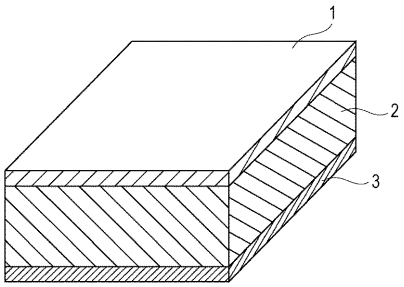
１　第一の電極

２　圧電材料部
３　第二の電極
５１　第一の電極
５３　第二の電極
５４　圧電材料層
５５　内部電極
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　弾性体リング
２０１２　圧電素子
２０１３　有機系接着剤
２０４１　金属弾性体
２０４２　積層圧電素子
３１０　塵埃除去装置
３２０　振動板
３３０　圧電素子
３３１　圧電材料
３３２　第一の電極
３３３　第二の電極
３３６　第一の電極面
３３７　第二の電極面
５０１　第一の電極
５０３　第二の電極
５０４　圧電材料層
５０５ａ　内部電極
５０５ｂ　内部電極
５０６ａ　外部電極
５０６ｂ　外部電極
６０１　カメラ本体
６０２　マウント部
６０５　ミラーボックス
６０６　メインミラー
２００　シャッタユニット
３００　本体シャーシ
４００　撮像ユニット

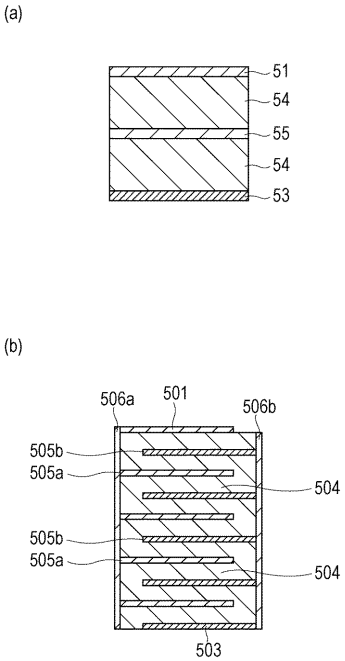
７０２　後群レンズ（フォーカスレンズ）
７１１　着脱マウント
７１２　固定筒
７１２ａ　マウント側端面
７１２ｂ　外径部
７１３　直進案内筒
７１３ａ　直進案内筒
７１３ｂ　周溝
７１４　前群鏡筒
７１５　カム環
７１５ａ　カム溝
７１５ｂ　切り欠き部
７１６　後群鏡筒
７１７ａ　カムローラ
７１７ｂ　カムローラ
７１８　軸ビス
７１９　ローラ
７２０　回転伝達環
７２０ｆ　軸
７２２　コロ
７２２ａ　径大部
７２２ｂ　径小部
７２４　マニュアルフォーカス環
７２４ａ　前側端面
７２４ｂ　マウント側端面
７２４ｃ　内径
７２５　超音波モータ
７２５ｂ　ステータ
７２５ｃ　ロータ
７２６　波ワッシャ
７２７　ボールレース
７２８　フォーカスキー
７２９　接合部材
７３２　ワッシャ
７３３　低摩擦シート
８８１　液体吐出装置
８８２　外装
８８３　外装
８８４　外装
８８５　外装
８８７　外装
８９０　回復部
８９１　記録部
８９２　キャリッジ
８９６　装置本体
８９７　自動給送部
８９８　排出口
８９９　搬送部
９０１　光学装置
９０８　レリーズボタン

９０９　ストロボ発光部
９１２　スピーカ
９１４　マイク
９１６　補助光部
９３１　本体
９３２　ズームレバー
９３３　電源ボタン

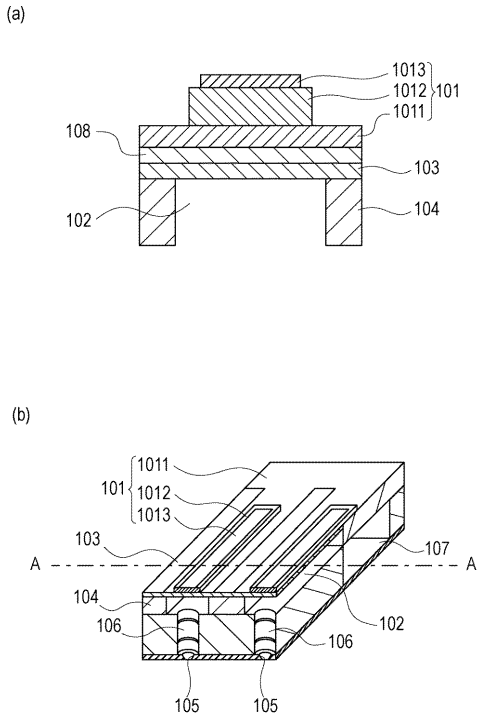
【図１】



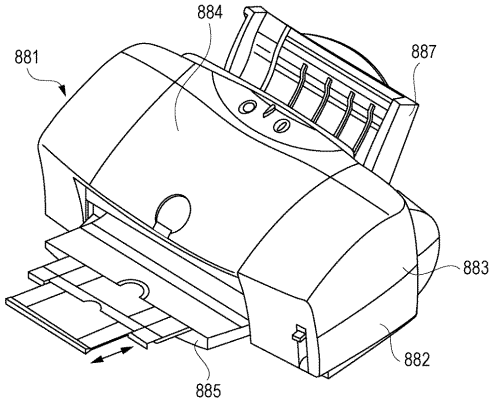
【図２】



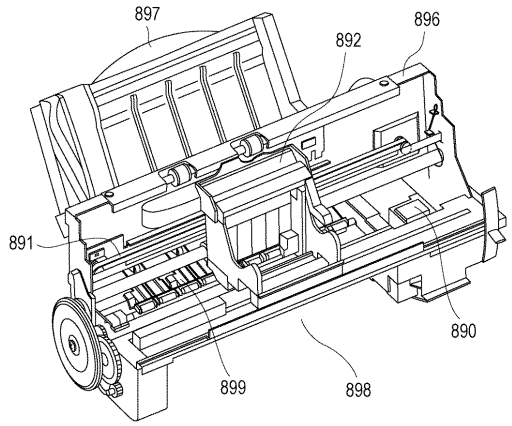
【図３】


(a)
1013
1012
101
1011
108
103
102
104
(b)
1011
101
1012
1013
103
107
A
A
104
106
102
106
105
105

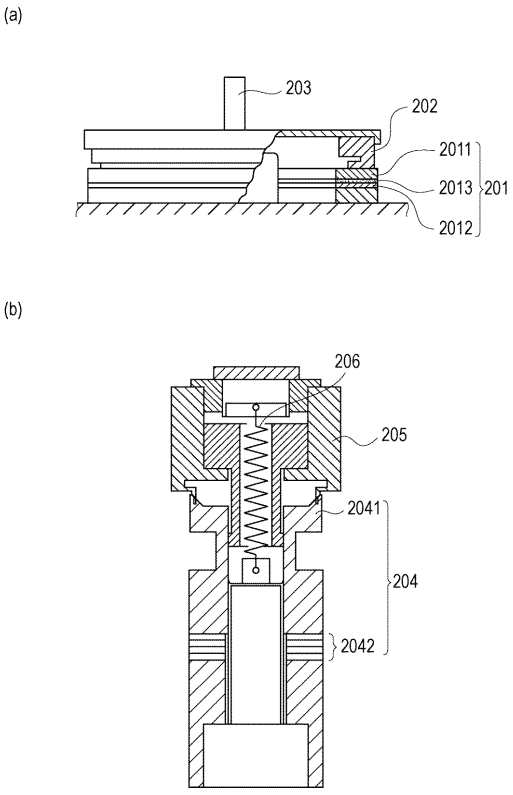
【図４】


884
881
887
883
882
885

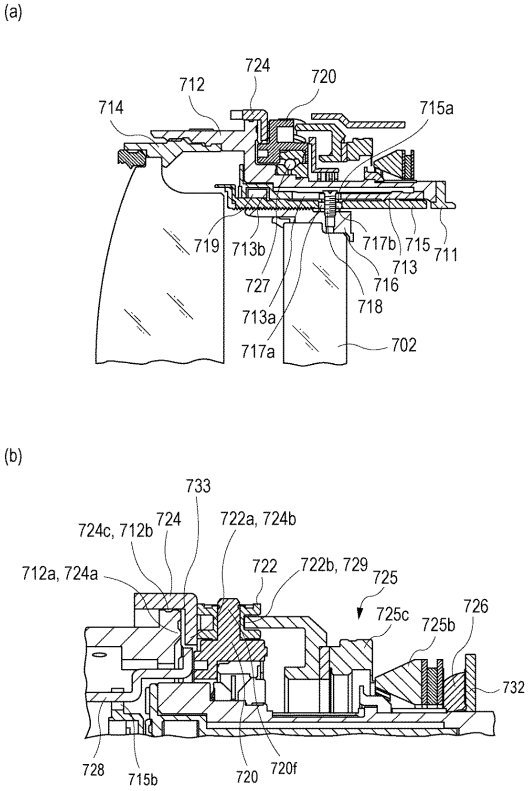
【図５】


897
892
896
891
890
899
898

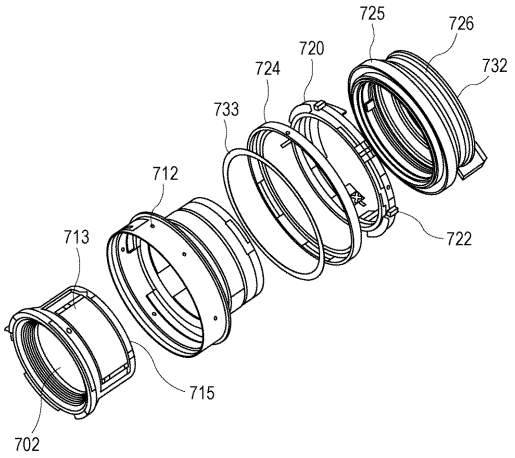
【図６】


(a)
203
202
2011
2013
201
2012
(b)
206
205
2041
204
2042

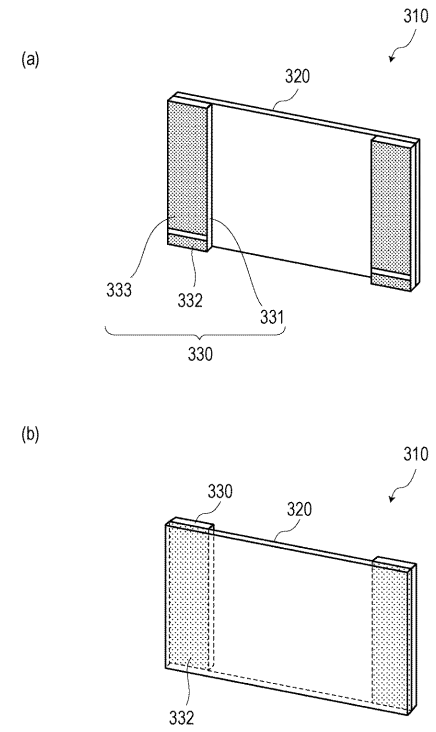
【図７】


(a)
714
712
724
720
715a
719
713b
727
713a
717a
717b
715
711
713
716
718
702
(b)
733
724c, 712b
724
722a, 724b
712a, 724a
722
722b, 729
725
725c
725b
726
732
728
715b
720
720f

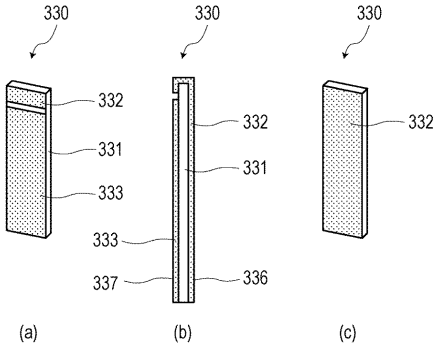
【図８】


725
726
720
724
732
733
712
713
722
715
702

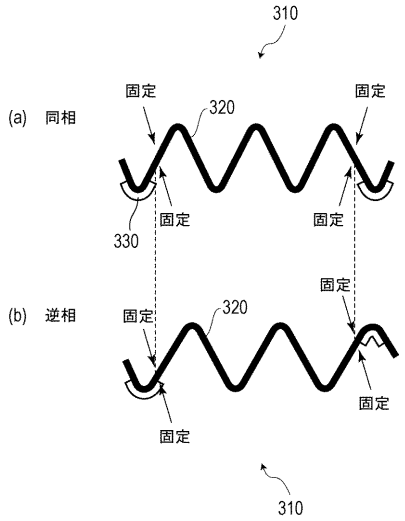
【図９】


(a)
310
320
333
332
331
330
(b)
310
330
320
332

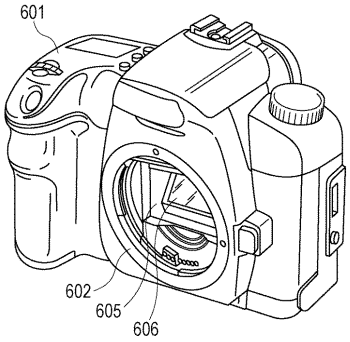
【図１０】


330
330
330
332
331
333
332
331
333
337
336
332
(a)
(b)
(c)

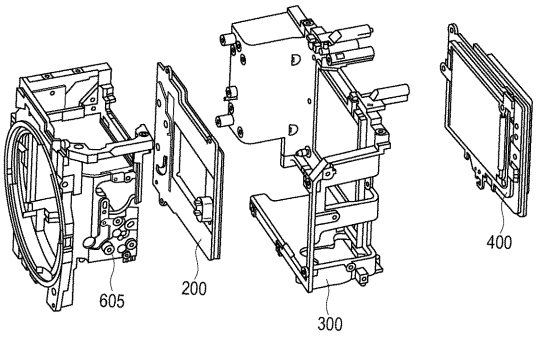
【図１１】



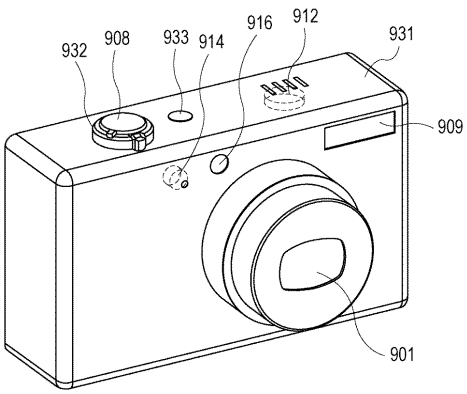
【図１２】



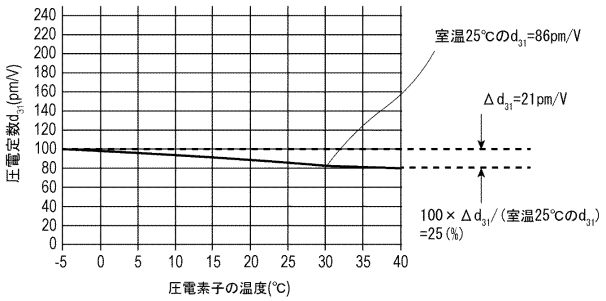
【図１３】



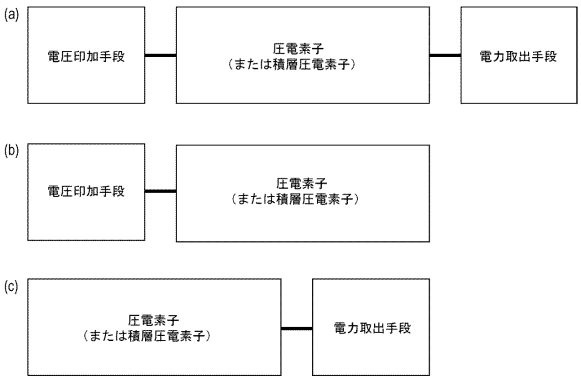
【図１４】



【図１５】



【図１６】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
H01L	*41/297*	*(2013.01)*	H01L	41/297	
H01L	*41/107*	*(2006.01)*	H01L	41/107	
C04B	*35/468*	*(2006.01)*	C04B	35/468	200
B41J	*2/14*	*(2006.01)*	B41J	2/14	613
B06B	*1/06*	*(2006.01)*	B41J	2/14	307
H02N	*2/02*	*(2006.01)*	B06B	1/06	Z
H02N	*2/10*	*(2006.01)*	H02N	2/02	
G02B	*7/04*	*(2006.01)*	H02N	2/10	
G03B	*17/02*	*(2006.01)*	G02B	7/04	E
			G03B	17/02	

(72)発明者　清水　康志
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　小山　信也
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　田中　秀典
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　大志万　香菜子
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　林　潤平
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　久保田　純
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　加藤　俊哉

(56)参考文献　特開２０１２－１５６４９３（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２３４７７１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－１１１５２２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２１６５６５（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２１５１１１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　４１／１８７
Ｂ０６Ｂ　１／０６
Ｂ４１Ｊ　２／１４
Ｃ０４Ｂ　３５／４６８
Ｇ０２Ｂ　７／０４
Ｇ０３Ｂ　１７／０２
Ｈ０１Ｌ　４１／０４７
Ｈ０１Ｌ　４１／０８３
Ｈ０１Ｌ　４１／０９
Ｈ０１Ｌ　４１／１０７
Ｈ０１Ｌ　４１／２９７
Ｈ０１Ｌ　４１／４３
Ｈ０２Ｎ　２／０２
Ｈ０２Ｎ　２／１０