

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6312424号
(P6312424)

(45) 発行日 平成30年4月18日(2018.4.18)

(24) 登録日 平成30年3月30日(2018.3.30)

(51) Int.Cl.	F 1
C O 4 B 35/462	(2006.01) C O 4 B 35/462
H O 1 L 41/187	(2006.01) H O 1 L 41/187
B 4 1 J 2/045	(2006.01) B 4 1 J 2/045
H O 2 N 2/00	(2006.01) H O 2 N 2/00

請求項の数 17 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2013-269670 (P2013-269670)	(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
(22) 出願日	平成25年12月26日(2013.12.26)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2014-141401 (P2014-141401A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成26年8月7日(2014.8.7)	(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
審査請求日	平成28年12月19日(2016.12.19)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2012-287242 (P2012-287242)		
(32) 優先日	平成24年12月28日(2012.12.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】圧電材料、圧電素子、および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

$$(B a_{1-x} C a_x)_a (T i_{1-y-z} S n_y Z r_z)_O_3 (1) (1.00 \text{ a } 1.01, 0.125 \text{ x } 0.300, 0 \text{ y } 0.020, 0.041 \text{ z } 0.074)$$

で表わされるペロブスカイト型金属酸化物と、

C u および M n を含み、

前記 C u 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 0.20 重量部以上 0.60 重量部以下であり、前記 M n の含有量が前期金属酸化物 100 重量部に対して金属換算で 0.12 重量部以上 0.40 重量部以下であることを特徴とする圧電材料。 10

【請求項2】

前記一般式(1)において、 $y + z = (11x / 14) - 0.037$ 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】

前記一般式(1)において $z = 2y + 0.100$ であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれかに記載の圧電材料。

【請求項4】

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3のいずれかに記載の圧電材料。

【請求項 5】

第一の電極、圧電材料部および第二の電極を有する圧電素子であって、前記圧電材料部を構成する圧電材料が請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の圧電材料であることを特徴とする圧電素子。

【請求項 6】

圧電材料層と、電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層が請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の圧電材料よりなることを特徴とする積層圧電素子。

【請求項 7】

前記電極層が A_g と P_d を含み、前記 A_g の含有重量 M_1 と前記 P_d の含有重量 M_2 との重量比 M_1 / M_2 が $0.25 \leq M_1 / M_2 \leq 4.0$ であることを特徴とする請求項 6 に記載の積層圧電素子。 10

【請求項 8】

前記電極層が N_i および C_u の少なくともいずれか 1 種を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の積層圧電素子。

【請求項 9】

請求項 5 に記載の圧電素子または請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を有する液体吐出ヘッド。

【請求項 10】

被転写体の載置部と請求項 9 に記載の液体吐出ヘッドを備えた液体吐出装置。

【請求項 11】

請求項 5 に記載の圧電素子または請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを有する振動波モータ。 20

【請求項 12】

駆動部に請求項 11 に記載の振動波モータを備えた光学機器。

【請求項 13】

請求項 5 に記載の圧電素子または請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の積層圧電素子を振動板に配した振動体を有する振動装置。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の振動装置を振動部に備えた塵埃除去装置。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする撮像装置。 30

【請求項 16】

請求項 5 に記載の圧電素子または請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた圧電音響部品。

【請求項 17】

請求項 5 に記載の圧電素子または請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた電子機器。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は圧電材料に関するものであり、特に鉛を含有しない圧電材料に関する。また、本発明は前記圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器に関する。

【背景技術】**【0002】**

圧電材料は、チタン酸ジルコン酸鉛（以下「PZT」という）のような ABO_3 型ペロブスカイト型金属酸化物が一般的である。しかしながら、PZT は A サイト元素として鉛

を含有するために、環境に対する影響が問題視されている。このため、鉛を含有しないペロブスカイト型金属酸化物を用いた圧電材料が求められている。

【0003】

鉛を含有しないペロブスカイト型金属酸化物の圧電材料として、チタン酸バリウムが知られている。また、その特性を改良する目的で、チタン酸バリウムの組成をベースとした材料開発が行われている。特許文献1には、チタン酸バリウムにCaとZrを添加することで圧電定数が向上した材料が開示されている。しかし、これらの材料は、室温付近に相転移温度が存在するため、環境温度により特性が大きく変動し、広い温度領域での使用が困難であるという課題があった。また、機械的品質係数が小さいため、交番電圧を印加した際に脱分極を起こすという課題があった。

10

また、特許文献2にはチタン酸バリウムにCa、Cuを添加する材料が開示されている。しかし、これらの材料は、チタン酸バリウムに比べて機械的品質係数に優れるものの、圧電特性が低いという課題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-215111号公報

【特許文献2】特開2010-120835号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

本発明は上述の課題に対処するためになされたもので、広い温度領域で良好かつ安定な圧電定数と機械的品質係数を有する非鉛圧電材料を提供するものである。

【0006】

また、本発明は前記圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係る圧電材料は、一般式(1)

30

$$(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3 \quad (1) \quad (1.00 \text{ a} \\ 1.01, 0.125 \text{ x } 0.300, 0 \text{ y } 0.020, 0.041 \text{ z } 0.0 \\ 74)$$

で表わされるペロブスカイト型金属酸化物と、

CuおよびMnを含み、

前記Cu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0.20重量部以上0.60重量部以下であり、前記Mnの含有量が前期金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.12重量部以上0.40重量部以下であることを特徴とする。

【0008】

本発明に係る圧電素子は、第一の電極、圧電材料部および第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料が上記の圧電材料であることを特徴とする。

40

【0009】

本発明に係る積層圧電素子は、圧電材料層と、電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層が上記の圧電材料であることを特徴とする。

【0010】

本発明に係る液体吐出ヘッドは、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を少なくとも有することを特徴とする。

【0011】

本発明に係る液体吐出装置は、被転写体の載置部と上記の液体吐出ヘッドを備えることを特徴とする。

50

【0012】

本発明に係る振動波モータは、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を振動板に配した振動体と、前記振動体と接触する移動体と、を有することを特徴とする。本発明に係る光学機器は、駆動部に上記の振動波モータを備えることを特徴とする。本発明に係る振動装置は、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を配した振動体を有することを特徴とする。

【0013】

本発明に係る塵埃除去装置は、上記の振動装置を振動部に備えることを特徴とする。本発明に係る撮像装置は、上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、上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。10

【0014】

本発明に係る圧電音響部品は、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を備えたことを特徴とする。

本発明に係る電子機器は、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、広い実用温度領域で良好かつ安定な圧電定数と機械的品質係数を有する非鉛圧電材料を提供することができる。また、本発明は前記非鉛圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器を提供することができる。20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。

【図2】本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。

【図3】本発明の液体吐出ヘッドの構成の一実施形態を示す概略図である。

【図4】本発明の液体吐出装置の一実施形態を示す概略図である。

【図5】本発明の液体吐出装置の一実施形態を示す概略図である。

【図6】本発明の超音波モータの構成の一実施形態を示す概略図である。30

【図7】本発明の光学機器の一実施形態を示す概略図である。

【図8】本発明の光学機器の一実施形態を示す概略図である。

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

【図10】本発明の塵埃除去装置における圧電素子の構成を示す概略図である。

【図11】本発明の塵埃除去装置の振動原理を示す模式図である。

【図12】本発明の撮像装置の一実施形態を示す概略図である。

【図13】本発明の撮像装置の一実施形態を示す概略図である。

【図14】本発明の電子機器の一実施形態を示す概略図である。

【図15】本発明の実施例1から34および比較例1から10の圧電材料の $y = 0, 0.01, 0.02$ の時の x 値と z 値の関係を示す相図である。点線の内部は請求項1の x 値と z 値の範囲を示している。40

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。本発明に係る圧電材料は、下記一般式(1)

$$(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3 \quad (1) \quad (1.00 \\ a \quad 1.01, 0.125 \quad x \quad 0.300, 0 \quad y \quad 0.020, 0.041 \quad z \quad 0 \\ .074)$$

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た圧電材料であって、前記金属酸化物にCuおよびMnが含有されており、前記Cuの含有量が前記金属酸化物100重量50

部に対して金属換算で 0 . 0 2 重量部以上 0 . 6 0 重量部以下であり、前記 M n の含有量が前期金属酸化物 1 0 0 重量部に対して金属換算で 0 . 1 2 重量部以上 0 . 4 0 重量部以下であることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

(ペロブスカイト型金属酸化物)

本発明において、ペロブスカイト型金属酸化物とは、岩波理化学辞典 第5版(岩波書店 1998年2月20日発行)に記載されているような、理想的には立方晶構造であるペロブスカイト構造(ペロフスカイト構造とも言う)を持つ金属酸化物を指す。ペロブスカイト構造を持つ金属酸化物は一般に $A B O_3$ 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。

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 と Ca、B サイトに位置する金属元素が Ti、Sn および Zr であることを意味する。ただし、一部の Ba と Ca 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。しかし、圧電特性が低下するという観点で、Sn が A サイトに位置することは好ましくない。

【 0 0 1 9 】

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構造を主相としていれば、本発明の範囲に含まれる。

前記金属酸化物がペロブスカイト構造であることは、例えば、X 線回折や電子線回折による構造解析から判断することができる。

【 0 0 2 0 】

本発明に係る圧電材料の形態は限定されず、セラミックス、粉末、単結晶、膜、スラリーなどのいずれの形態でも構わないが、セラミックスであることが好ましい。本明細書中において「セラミックス」とは、基本成分が金属酸化物であり、熱処理によって焼き固められた結晶粒子の凝集体(バルク体とも言う)、いわゆる多結晶を表す。焼結後に加工されたものも含まれる。

【 0 0 2 1 】

(圧電材料の主成分)

本発明の圧電材料は、前記一般式(1)において、A サイトにおける Ba と Ca のモル量と B サイトにおける Ti、Zr および Sn のモル量の比を示す a は、 $1.00 \leq a \leq 1.01$ の範囲である。a が 1.00 より小さいと異常粒成長が生じ易くなり、材料の機械的強度が低下してしまう。一方で、a が 1.01 より大きくなると粒成長に必要な温度が高くなり過ぎ、一般的な焼成炉で焼結ができなくなる。ここで、「焼結ができない」とは密度が充分な値にならないことや、前記圧電材料内にポアや欠陥が多数存在している状態を指す。

【 0 0 2 2 】

前記一般式(1)において、A サイトにおける Ca のモル比を示す x は、 0.125×0.300 の範囲である。x が 0.125 より小さいと構造相転移が実用温度で発生して、耐久性に悪影響を及ぼす。一方で、x が 0.300 より大きいと圧電特性が充分でなくなる。より好ましくは $0.125 \leq x \leq 0.220$ である。

【 0 0 2 3 】

前記一般式(1)において、B サイトにおける Sn のモル比を示す y は、 $0.020 \leq y \leq 0.20$ の範囲である。y が 0.020 より大きいとキュリー温度(T_c)が 100 未満と低くなり、高温において圧電特性が消失する。より好ましくは $0.005 \leq y \leq 0.020$ である。

【 0 0 2 4 】

10

20

30

40

50

前記一般式(1)において、BサイトにおけるZrのモル比を示すzは、0.041
z 0.074の範囲である。zが0.041より小さいと、圧電特性が充分でなくなる。
一方で、zが0.074より大きいとキュリー温度(T_c)が100未満と低くなり
、高温において圧電特性が消失する。高温での耐久性という観点において、より好ましく
は0.041 z 0.054である。

【0025】

本明細書においてキュリー温度(T_c)とは、材料の強誘電性が消失する温度をいう。
通常 T_c 以上で圧電材料の圧電特性も消失する。 T_c の特定方法は、測定温度を変えながら
強誘電性が消失する温度を直接測定する方法に加えて、微小交流電界を用いて測定温度
を変えながら比誘電率を測定し比誘電率が極大を示す温度から求める方法がある。

10

【0026】

本発明に係る圧電材料の組成を測定する手段は特に限定されない。手段としては、X線
蛍光分析、ICP発光分光分析、原子吸光分析などが挙げられる。いずれの手段において
も、前記圧電材料に含まれる各元素の重量比および組成比を算出できる。

【0027】

本発明の圧電材料は、Cu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
0.02重量部以上0.60重量部以下である。本発明の圧電材料は、前記範囲のCuを
含有すると、絶縁性や圧電特性が向上する。

【0028】

ここで、Cuの含有量を示す「金属換算」とは、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、Ti、Zr、
SnおよびCuの各金属の含有量のうち、前記一般式(1)で表わされる金属酸化物に
含まれ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Cu金属の重量との
比によって求められた値を表す。Cuの含有量が0.02重量部未満であると、絶縁性
が悪化する。一方、Cuの含有量が0.60重量部より大きくなると、圧電特性が低下す
る。より好ましいCuの含有量は一般式(1)で表される金属酸化物100重量部に対し
て金属換算で0.10重量部以上0.40重量部以下である。CuはCu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Cuに限らない。例えば、ペロブスカ
イト構造の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Cu成分が圧電材料に含まれていて
も良い。

20

【0029】

本発明の圧電材料は、前記金属酸化物にMnが含有されており、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0.12重量部以上0.40重量部以下で
ある。本発明の圧電材料は、前記範囲のMnを含有すると、絶縁性や機械的品質係数が
向上する。ここで、機械的品質係数とは圧電材料を振動子として評価した際に振動による
弾性損失を表す係数であり、機械的品質係数の大きさはインピーダンス測定における共振曲
線の鋭さとして観察される。つまり振動子の共振の鋭さを表す定数である。絶縁性や機械
的品質係数が向上すると、前記圧電材料を圧電素子として電圧を印加し駆動させた際に、
圧電素子の長期信頼性が確保できる。本発明の圧電材料は、CuおよびMnの含有量が前
記範囲を満たす事で、相乗効果が得られる。具体的には、絶縁性、圧電特性、機械的品質
係数が向上する。

30

【0030】

Mnの含有量が0.12重量部未満であると、機械的品質係数が400未満と小さくなる。
機械的品質係数が小さいと、前記圧電材料を用いた圧電素子を共振デバイスとして駆
動した際に、消費電力が大幅に増大してしまう。共振素子に用いる圧電材料として好まし
い機械的品質係数は、800以上であり、より好ましくは1000以上である。この範囲
であれば、実用的な駆動において、消費電力の大幅な増大は発生しない。一方、Mnの含有
量が0.40重量部より大きくなると、圧電特性に寄与しない六方晶構造の結晶の発現
等の要因で圧電特性が大幅に低下する。より好ましいMnの含有量は一般式(1)で表さ

40

50

れる金属酸化物 100 重量部に対して金属換算で 0.18 重量部以上 0.30 重量部以下である。Mn は B サイトを占有することが好ましい。B サイトに固溶された場合、A サイトにおける Ba と Ca のモル量と B サイトにおける Ti、Zr、Sn および Mn のモル量の比を A / B とすると、好ましい A / B の範囲は 0.993 A / B 0.998 である。A / B がこの範囲の圧電材料は、圧電定数と機械的品質係数は特に優れるため、本発明の圧電材料を用いて耐久性に優れたデバイスを作製できる。

【0031】

また、Mn の価数は 4+ であることが好ましい。Mn の価数は一般に 4+、2+、3+ を取ることができる。結晶中に伝導電子が存在する場合（例えば結晶中に酸素欠陥が存在する場合や、A サイトをドナー元素が占有した場合等）、Mn の価数が 4+ から 3+ または 2+ などへと低くなることで伝導電子をトラップし、絶縁抵抗を向上させることができるのである。イオン半径の観点からも、Mn の価数が 4+ であると B サイトの主成分である Ti を容易に置換できるので好ましい。10

【0032】

一方で Mn の価数が 2+ など、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、結晶中にホールが生成されるか、結晶中に酸素空孔が形成される。

【0033】

加えた多数の Mn の価数が 2+ や 3+ であると、酸素空孔の導入だけではホールが補償しきれなくなり、絶縁抵抗が低下する。よって Mn の大部分は 4+ であることが好ましい。ただし、ごくわずかの Mn は 4+ よりも低い価数となり、アクセプタとしてペロブスカイト構造の B サイトを占有し、酸素空孔を形成してもかまわない。価数が 2+ あるいは 3+ である Mn と酸素空孔が欠陥双極子を形成し、圧電材料の機械的品質係数を向上させることができるからである。20

【0034】

本発明の圧電材料は、前記一般式(1)において、 $y + z = (11x / 14) - 0.037$ であることが好ましい。本発明の圧電材料は $y + z = (11x / 14) - 0.037$ を満たす範囲において、温度変化に対する特性の変化幅が小さくなるという点で優れる。一方で、 $y + z > (11x / 14) - 0.037$ の範囲では、-25 から 100 までの間に相転移温度を有する可能性があるため、デバイス動作温度範囲における圧電特性の安定性が損なわれる恐れがある。30

【0035】

一般的に知られているチタン酸バリウムは、結晶構造が斜方晶から正方晶へ転移する温度（以下、 $T_{t\circ}$ という）が 17 付近に、正方晶から斜方晶へと転移する温度（ $T_{t\circ}$ ）が 5 付近に存在する。これらの結晶構造の転移温度を構造相転移温度と称する。圧電材料が周囲の温度変化によって、これらの構造相転移温度を往き来すると、単位格子の体積と分極軸方向が繰り返し変化するために、次第に脱分極が起こり、圧電特性が劣化する恐れがある。この理由によりチタン酸バリウムは広い温度域での使用が困難であった。一方、本発明の圧電材料のより好ましい形態は、 $T_{t\circ}$ が -25 より低いため、上述の課題を有さない。また、正方晶から立方晶に転移するキュリー温度（ T_c ）が 100 より高い温度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、圧電性を維持することができる。さらに、-25 から 100 において正方晶構造を維持するため、機械的品質係数を高く維持することができる。また、相対的に機械的品質係数の小さい斜方晶領域を使用することを避けるため、広い実用温度領域で良好かつ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。40

【0036】

本発明の圧電材料は、前記一般式(1)において、B サイトにおける Zr のモル比 z と Sn のモル比 y は、関係式 $z = 2y + 0.100$ を満たすことがより好ましい。 $z > 2y + 0.100$ の領域ではキュリー温度（ T_c ）が 105 未満と低くなり、高温において圧電特性が低下する恐れがある。50

【0037】

(密度)

本発明の圧電材料は、前記圧電材料の相対密度が93%以上100%以下であることが好ましい。

【0038】

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恐れがある。

相対密度とは、前記圧電材料の格子定数と前記圧電材料の構成元素の原子量から算出した理論密度に対する実測した密度の割合である。ここで、格子定数は、例えば、X線回折分析により測定することができる。また、密度は、例えば、アルキメデス法で測定することができる。

10

【0039】

(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。

【0040】

(原料)

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、蔴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、Ti化合物、Sn化合物、Zr化合物、Cu化合物及びMn化合物といった金属化合物から構成される。

20

【0041】

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、蔴酸バリウム、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。

【0042】

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、蔴酸カルシウム、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、チタン酸ジルコン酸カルシウムなどが挙げられる。

【0043】

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。

30

【0044】

使用可能なSn化合物としては、酸化スズ、スズ酸バリウム、チタン酸スズ酸バリウム、スズ酸カルシウムなどが挙げられる。

【0045】

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。

【0046】

使用可能なCu化合物としては、酸化銅(I)、酸化銅(II)、炭酸銅、酢酸銅(I)、シウ酸銅などが挙げられる。

40

【0047】

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

【0048】

また、本発明に係る前記圧電材料のAサイトにおけるBaとCaのモル量とBサイトにおけるTiとSn、Zrのモル量の比を示すa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、Ti化合物、Sn化合物、Zr化合物のいずれでも効果は同じである。

【0049】

(造粒粉)

50

圧電材料の原料粉を造粒する方法は特に限定されないが、造粒粉の粒径をより均一に出来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。

【0050】

造粒する際に使用可能なバインダーの例としては、PVA(ポリビニルアルコール)、PVB(ポリビニルブチラール)、アクリル系樹脂が挙げられる。添加するバインダーの量は、前記圧電材料の原料粉に対して1重量部から10重量部が好ましく、成形体の密度が上がるという観点において2重量部から5重量部がより好ましい。

【0051】

(焼結)

本発明の一実施形態に係る圧電材料の焼結方法は特に限定されない。

10

【0052】

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。

【0053】

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が、各化合物が反応し、充分に結晶成長する温度であることが好ましい。好ましい焼結温度としては、圧電材料の粒径を $1.5\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にするという観点で、1200以上1550以下であり、より好ましくは1300以上1480以下である。上記温度範囲において焼結した圧電材料は良好な圧電特性を示す。

20

【0054】

本発明における「粒径」とは、顕微鏡観察法において一般に言われる「投影面積円相当径」を表し、結晶粒の投影面積と同面積を有する真円の直径を表す。本発明において、この粒径の測定方法は特に制限されない。例えば圧電材料の表面を偏光顕微鏡や走査型電子顕微鏡で撮影して得られる写真画像を画像処理して求めることができる。対象となる粒子径により最適倍率が異なるため、光学顕微鏡と電子顕微鏡を使い分けても構わない。材料の表面ではなく研磨面や断面の画像から円相当径を求めて良い。

【0055】

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。また、二段階焼結法などの焼結方法を用いてもよいが、生産性を考慮すると急激な温度変化のない方法が好ましい。

30

【0056】

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排除する効果もある。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。

【0057】

(圧電素子)

40

次に、本発明の圧電素子について説明する。

【0058】

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つて、前記圧電材料2が本発明の圧電材料であることを特徴とする。

【0059】

本発明に係る圧電材料は、少なくとも第一の電極と第二の電極を有する圧電素子にすることにより、その圧電特性を評価できる。前記第一の電極および第二の電極は、厚み5nmから2000nm程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn

50

、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。

【0060】

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良い。

【0061】

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良い。

10

【0062】

(分極)

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。

【0063】

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。

【0064】

(共振 - 反共振法)

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

20

【0065】

(積層圧電素子)

次に、本発明の積層圧電素子について説明する。

【0066】

本発明に係る積層圧電素子は、圧電材料層と、内部電極を含む電極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。

30

【0067】

図2は本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。本発明に係る積層圧電素子は、圧電材料層54と、内部電極55を含む電極層とで構成されており、これら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良い。

【0068】

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で挟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で挟持した構成であり、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。

40

【0069】

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。

内部電極55、505および外部電極506a、506bは、厚み5nmから2000n

50

m程度の導電層よりなる。

【0070】

内部電極55、505はAgとPdを含み、前記Agの含有重量M1と前記Pdの含有重量M2との重量比M1/M2が0.25 M1/M2 4.0であることが好ましい。より好ましくは0.3 M1/M2 3.0である。前記重量比M1/M2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好ましくない。一方で、前記重量比M1/M2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 M1/M2 3.0である。

【0071】

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。

【0072】

外部電極506a、506bの材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、Cuなどの金属およびこれらの化合物を挙げができる。外部電極は、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良い。

【0073】

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。

【0074】

(液体吐出ヘッド)

次に、本発明の液体吐出ヘッドについて説明する。

【0075】

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。

【0076】

図3は、本発明の液体吐出ヘッドの構成の一実施形態を示す概略図である。図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。

【0077】

図3(b)は液体吐出ヘッドの模式図である。液体吐出ヘッドは、吐出口105、個別液室102、個別液室102と吐出口105をつなぐ連通孔106、液室隔壁104、共通液室107、振動板103、圧電素子101を有する。図において圧電素子101は矩形状だが、その形状は、橢円形、円形、平行四辺形等の矩形以外でも良い。一般に、圧電材料1012は個別液室102の形状に沿った形状となる。

【0078】

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

10

20

30

40

50

【0079】

図中では、第一の電極 1011 が下部電極、第二の電極 1013 が上部電極として使用されている。しかし、第一の電極 1011 と、第二の電極 1013 の配置はこの限りではない。例えば、第一の電極 1011 を下部電極として使用しても良いし、上部電極として使用しても良い。同じく、第二の電極 1013 を上部電極として使用しても良いし、下部電極として使用しても良い。また、振動板 103 と下部電極の間にバッファ層 108 が存在しても良い。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。

【0080】

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

10

【0081】

振動板 103 の厚みは、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 以下である。振動板の材料は限定されないが、好ましくは Si である。振動板の Si にホウ素やリンがドープされていても良い。また、振動板上のバッファ層、電極層が振動板の一部となっても良い。バッファ層 108 の厚みは、 5 nm 以上 300 nm 以下であり、好ましくは 10 nm 以上 200 nm 以下である。吐出口 105 の大きさは、円相当径で $5 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下である。吐出口 105 の形状は、円形であっても良いし、星型や角型状、三角形状でも良い。

20

【0082】

(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ことを特徴とする。

【0083】

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、被転写体の載置部である搬送部 899 と、記録位置に搬送された記録紙に記録を行う記録部 891 と、記録部 891 に対する回復処理を行う回復部 890 とを有する。記録部 891 には、本発明の液体吐出ヘッドを収納し、レール上を往復移送されるキャリッジ 892 が備えられる。

30

【0084】

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。

40

【0085】

このようなインクジェット記録装置において、コンピューターから送出される電気信号によりキャリッジ 892 がレール上を移送され、圧電材料を挟持する電極に駆動電圧が印加されると圧電材料が変位する。この圧電材料の変位により、図 3 (b) に示す振動板 103 を介して個別液室 102 を加圧し、インクを吐出口 105 から吐出させて、印字を行う。

【0086】

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。

【0087】

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

50

機、複写機などのインクジェット記録装置の他、産業用液体吐出装置として使用することができる。

【0088】

(超音波モータ)

次に、本発明の超音波モータについて説明する。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、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。

【0089】

図6は、本発明の超音波モータの構成の一実施形態を示す概略図である。本発明の圧電素子が单板からなる超音波モータを、図6(a)に示す。超音波モータは、振動子201、振動子201の摺動面に不図示の加圧バネによる加圧力で接触しているロータ202、ロータ202と一緒に設けられた出力軸203を有する。前記振動子201は、金属の弾性体リング2011、本発明の圧電素子2012、圧電素子2012を弾性体リング2011に接着する有機系接着剤2013(エポキシ系、シアノアクリレート系など)で構成される。本発明の圧電素子2012は、不図示の第一の電極と第二の電極によって挟まれた圧電材料で構成される。

10

【0090】

本発明の圧電素子に位相が $\pi/2$ の奇数倍異なる二相の交番電圧を印加すると、振動子201に屈曲進行波が発生し、振動子201の摺動面上の各点は橈円運動をする。この振動子201の摺動面にロータ202が圧接されていると、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。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。

20

【0091】

圧電材料に電圧を印加すると、圧電横効果によって圧電材料は伸縮する。金属などの弾性体が圧電素子に接合している場合、弾性体は圧電材料の伸縮によって曲げられる。ここで説明された種類の超音波モータは、この原理を利用したものである。

20

【0092】

次に、積層構造を有した圧電素子を含む超音波モータを図6(b)に例示する。振動子204は、筒状の金属弾性体2041に挟まれた積層圧電素子2042よりなる。積層圧電素子2042は、不図示の複数の積層された圧電材料により構成される素子であり、積層外面に第一の電極と第二の電極、積層内面に内部電極を有する。金属弾性体2041はボルトによって締結され、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。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。

30

【0093】

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。

【0094】

40

(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。

【0095】

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。

【0096】

50

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。

【0097】

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。

10

【0098】

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。

【0099】

マニュアルフォーカス環 724 の内径部には低摩擦シート（ワッシャ部材）733 が配置され、この低摩擦シートが固定筒 712 のマウント側端面 712a とマニュアルフォーカス環 724 の前側端面 724aとの間に挟持されている。また、低摩擦シート 733 の外径面はリング状とされマニュアルフォーカス環 724 の内径 724c と径嵌合しており、更にマニュアルフォーカス環 724 の内径 724c は固定筒 712 の外径部 712b と径嵌合している。低摩擦シート 733 は、マニュアルフォーカス環 724 が固定筒 712 に対して光軸周りに相対回転する構成の回転環機構における摩擦を軽減する役割を果たす。

20

【0100】

なお、コロ 722 の径大部 722a とマニュアルフォーカス環のマウント側端面 724b とは、波ワッシャ 726 が超音波モータ 725 をレンズ前方に押圧する力により、加圧力が付与された状態で接触している。また同じく、波ワッシャ 726 が超音波モータ 725 をレンズ前方に押圧する力により、コロ 722 の径小部 722b と接合部材 729 の間も適度な加圧力が付与された状態で接触している。波ワッシャ 726 は、固定筒 712 に対してバヨネット結合したワッシャ 732 によりマウント方向への移動を規制されており、波ワッシャ 726 が発生するバネ力（付勢力）は、超音波モータ 725、更にはコロ 722 に伝わり、マニュアルフォーカス環 724 が固定筒 712 のマウント側端面 712a を押し付け力ともなる。つまり、マニュアルフォーカス環 724 は、低摩擦シート 733 を介して固定筒 712 のマウント側端面 712a に押し付けられた状態で組み込まれている。

30

【0101】

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）。

40

【0102】

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

50

ータ 725 b 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）。

【0103】

回転伝達環 720 には、フォーカスキュー 728 が 2 つ互いに対向する位置に取り付けられており、フォーカスキュー 728 がカム環 715 の先端に設けられた切り欠き部 715 b 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ュー 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 717 a と直進案内溝 713 a により回転規制された後群鏡筒 716 が、カムローラ 717 b によってカム環 715 のカム溝 715 a に沿って進退する。これにより、フォーカスレンズ 702 が駆動され、フォーカス動作が行われる。10

【0104】

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。

【0105】

（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。以下、本発明の振動装置の一つの例として、本発明の圧電素子を用いた塵埃除去装置について説明する。20

【0106】

本発明に係る塵埃除去装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を振動板に配した振動体を少なくとも有することを特徴とする。

【0107】

図 9 (a) および図 9 (b) は本発明の塵埃除去装置の一実施形態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良い。振動板 320 の材質は限定されないが、塵埃除去装置 310 を光学デバイスに用いる場合には透光性材料や光反射性材料を振動板 320 として用いることができる。

【0108】

図 10 は図 9 における圧電素子 330 の構成を示す概略図である。図 10 (a) と (c) は圧電素子 330 の表裏面の構成、図 10 (b) は側面の構成を示している。圧電素子 330 は図 9 に示すように圧電材料 331 と第 1 の電極 332 と第 2 の電極 333 より構成され、第 1 の電極 332 と第 2 の電極 333 は圧電材料 331 の板面に對向して配置されている。図 9 と同様に圧電素子 330 は、本発明の積層圧電素子であっても良い。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事が出来る。図 10 (c) において圧電素子 330 の手前に出ている第 1 の電極 332 が設置された面を第 1 の電極面 336 、図 10 (a) において圧電素子 330 の手前に出ている第 2 の電極 333 が設置された面を第 2 の電極面 337 とする。3040

【0109】

ここで、本発明における電極面とは電極が設置されている圧電素子の面を指しており、例えば図 10 に示すように第 1 の電極 332 が第 2 の電極面 337 に回りこんでいても良い。

【0110】

圧電素子 330 と振動板 320 は、図 9 (a) (b) に示すように圧電素子 330 の第 1 の電極面 336 で振動板 320 の板面に固着される。そして圧電素子 330 の駆動により圧電素子 330 と振動板 320 との間に応力が発生し、振動板に面外振動を発生させる。本発明の塵埃除去装置 310 は、この振動板 320 の面外振動により振動板 320 の表50

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。

【0111】

図11は本発明の塵埃除去装置310の振動原理を示す模式図である。上図は左右一対の圧電素子330に同位相の交番電圧を印加して、振動板320に面外振動を発生させた状態を表している。左右一対の圧電素子330を構成する圧電材料の分極方向は圧電素子330の厚さ方向と同一であり、塵埃除去装置310は7次の振動モードで駆動している。下図は左右一対の圧電素子330に位相が180°反対である逆位相の交番電圧を印加して、振動板320に面外振動を発生させた状態を表している。塵埃除去装置310は6次の振動モードで駆動している。本発明の塵埃除去装置310は少なくとも2つの振動モードを使い分けることで振動板の表面に付着した塵埃を効果的に除去できる装置である。10

【0112】

(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、前記本発明の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けた事を特徴とする。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。

【0113】

図12は、カメラ本体601を被写体側より見た正面側斜視図であって、撮影レンズユニットを外した状態を示す。図13は、本発明の塵埃除去装置と撮像素子ユニット400の周辺構造について説明するためのカメラ内部の概略構成を示す分解斜視図である。20

【0114】

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を取り得る。

【0115】

カメラ本体の骨格となる本体シャーシ300の被写体側には、被写体側から順にミラーボックス605、シャッタユニット200が配設される。また、本体シャーシ300の撮影者側には、撮像ユニット400が配設される。撮像ユニット400は、撮影レンズユニットが取り付けられる基準となるマウント部602の取付面に撮像素子の撮像面が所定の距離を空けて、且つ平行になるように調整されて設置される。30

【0116】

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。40

【0117】

(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することを特徴とする。

【0118】

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50

組み込まれているため、破線で示している。マイク 914 の前方には外部からの音を拾うための穴形状が設けられている。

【0119】

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リリーズボタン 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あり、破線で示してある。スピーカ 912 の前方には音声を外部へ伝えるための穴形状が設けられている。

【0120】

本発明の圧電音響部品は、マイク 914 とスピーカ 912 の少なくとも一方に用いることができる。また本発明の圧電音響部品には、表面弹性波フィルタ (SAW フィルタ) も含まれる。

10

【0121】

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。

【0122】

本発明の圧電材料は、広い実用温度領域で良好かつ安定な圧電定数と機械的品質係数を有する。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、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器などの圧電材料を多く用いる機器にも問題なく利用することができる。

20

【実施例】

【0123】

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。

【0124】

本発明の圧電材料を作製した。

【0125】

(圧電材料)

(実施例 1 の圧電材料)

30

$(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3$ の一般式において、 $x = 0.140$ 、 $y = 0.010$ 、 $z = 0.054$ 、 $a = 1.006$ で表わすことができる組成 $((Ba_{0.860}Ca_{0.140})_{1.006}(Ti_{0.936}Sn_{0.010}Zr_{0.054})O_3$) に相当する原料を以下で述べる要領で混合した。

【0126】

平均粒径 100 nm のチタン酸バリウム ($BaTiO_3$)、チタン酸カルシウム ($CaTiO_3$)、ジルコン酸カルシウム ($CaZrO_3$)、すず酸カルシウム ($CaSnO_3$) をモル比で 86.0 対 7.6 対 5.4 対 1.0 になるように秤量した。また、A サイトにおける Ba と Ca のモル量と B サイトにおける Ti と Sn と Zr のモル量との比を示す a を 1.006 に調整するために稼酸バリウムを秤量し混合した。前記混合粉に対して、酸化銅 (CuO) を Cu 重量が金属換算で 0.10 重量部、四酸化三マンガン (Mn_3O_4) を Mn 重量が金属換算で 0.24 重量部になるよう秤量し、混合した。混合は、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。

40

【0127】

得られた混合粉を造粒するために、混合粉の 3 重量部の PVA バインダーを、それぞれスプレードライヤー装置を用いて、混合粉表面に付着させた。

【0128】

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 200 MPa の成形圧をかけて円盤状の成形体を作製した。この成形体は冷間等方加圧成型機を用いて、更に加圧しても良く、同様の結果が得られた。

50

【0129】

得られた成形体を電気炉に入れ、1380の最高温度で5時間保持し、合計24時間かけて大気雰囲気で焼結して、セラミックス状の本発明の圧電材料を得た。

【0130】

そして、得られたセラミックス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7.1μm、相対密度は95.8%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。この観察結果より平均円相当径を算出した。また、相対密度は、エックス線回折から求めた格子定数と秤量組成から計算される理論密度、アルキメデス法による実測密度を用いて評価した。

10

【0131】

次に、得られた圧電材料を厚さ0.5mmになるように研磨し、X線回折により結晶構造を解析した。その結果、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。

【0132】

また、蛍光X線分析により組成を評価した。その結果、前記本発明の圧電材料は($Ba_{0.860}Ca_{0.140})_{1.006}(Ti_{0.936}Sn_{0.010}Zr_{0.054})O_3$)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Cuが0.10重量部、Mnが0.24重量部含有されていることが分かった。その他の金属成分については、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。また、Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、CuおよびMn以外の元素は検出限界以下であった。

20

【0133】

(実施例2から34の圧電材料)

実施例1で用いたものと同じチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸カルシウム、スズ酸カルシウムを表1に示すモル比になるように秤量した。また、AサイトにおけるBaとCaのモル量とBサイトにおけるTiとSnとZrのモル量との比を示すaを調整するために硝酸バリウムを秤量し混合した。前記混合粉に対して、酸化銅(CuO)と四酸化三マンガン(Mn₃O₄)をそれぞれ各金属元素が金属換算で表1に示す重量部になるよう秤量し、混合した。混合は、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。

【0134】

30

得られた混合粉を造粒するために、混合粉の3重量部のPVAバインダーを、それぞれスプレードライヤー装置を用いて、混合粉表面に付着させた。

【0135】

実施例1と同様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。

【0136】

得られた成形体を電気炉に入れ、1380の最高温度で5時間保持し、合計24時間かけて大気雰囲気で焼結して、セラミックス状の本発明の圧電材料を得た。

【0137】

そして実施例1と同様に、得られた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。平均円相当径は2.3μmから9.4μmの範囲であった。また、相対密度の結果を表2に示す。

40

【0138】

次に実施例1と同様に、得られた圧電材料を厚さ0.5mmになるように研磨し、X線回折により結晶構造を解析した。その結果、いずれのサンプルにおいても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。

【0139】

また実施例1と同様に、蛍光X線分析により組成を評価した。その結果を表3に示す。Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、CuおよびMn以外の元素である副成分は検出限界以下であった。いずれのサンプルにおいても秤量した組成と焼結後の組成は一致していた。

50

【 0 1 4 0 】

(比較例 1 から 1 0 の圧電材料)

実施例 1 から 3 4 と同様の工程で、表 1 に示す組成比になるように秤量し、ボールミルを用いて乾式混合を 2 4 時間行った後に造粒した。

【 0 1 4 1 】

得られた造粒粉を用いて、実施例 1 から 3 4 と同様の条件でセラミックスを作製した。

【 0 1 4 2 】

そして、得られたセラミックス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。平均円相当径は比較例 1 から 3 および 5 から 1 0 の試料は、 $3.5 \mu m$ から $9.1 \mu m$ の範囲であった。一方、比較例 4 は $50 \mu m$ 以上であった。また、相対密度の結果を表 2 に示す。なお、相対密度の評価も実施例 1 から 3 4 と同様の手法で行った。10

【 0 1 4 3 】

次に、得られた圧電材料を厚さ $0.5 mm$ になるように研磨し、X 線回折により結晶構造を解析した。その結果、いずれのサンプルにおいてもペロブスカイト構造に相当するピークのみが観察された。

【 0 1 4 4 】

また、蛍光 X 線分析により組成を評価した。その結果を表 3 に示す。これより、いずれのサンプルにおいても秤量した組成と焼結後の組成は一致していることが分かった。

【 0 1 4 5 】

【表1】

	BaTiO ₃ [mol]	CaTiO ₃ [mol]	CaZrO ₃ [mol]	CaSnO ₃ [mol]	BaZrO ₃ [mol]	BaC ₂ O ₄ [mol]	Cu添加量 [重量部]	Mn添加量 [重量部]
実施例1	0.860	0.076	0.054	0.010	0.000	0.021	0.10	0.24
実施例2	0.860	0.076	0.054	0.010	0.000	0.021	0.05	0.26
実施例3	0.860	0.076	0.054	0.010	0.000	0.019	0.40	0.12
実施例4	0.875	0.074	0.041	0.010	0.000	0.021	0.20	0.20
実施例5	0.875	0.041	0.074	0.010	0.000	0.016	0.20	0.15
実施例7	0.700	0.216	0.074	0.010	0.000	0.036	0.30	0.40
実施例8	0.840	0.096	0.054	0.010	0.000	0.023	0.10	0.26
実施例9	0.817	0.119	0.054	0.010	0.000	0.019	0.10	0.22
実施例10	0.780	0.148	0.062	0.010	0.000	0.033	0.40	0.30
実施例11	0.740	0.182	0.068	0.010	0.000	0.039	0.60	0.32
実施例12	0.860	0.066	0.054	0.020	0.000	0.021	0.10	0.24
実施例13	0.860	0.066	0.054	0.020	0.000	0.021	0.05	0.26
実施例14	0.860	0.066	0.054	0.020	0.000	0.019	0.40	0.12
実施例15	0.875	0.064	0.041	0.020	0.000	0.021	0.20	0.20
実施例16	0.875	0.031	0.074	0.020	0.000	0.016	0.20	0.15
実施例18	0.700	0.206	0.074	0.020	0.000	0.036	0.30	0.40
実施例19	0.840	0.086	0.054	0.020	0.000	0.023	0.10	0.26
実施例20	0.817	0.109	0.054	0.020	0.000	0.019	0.10	0.22
実施例21	0.780	0.138	0.062	0.020	0.000	0.033	0.40	0.30
実施例22	0.740	0.172	0.068	0.020	0.000	0.039	0.60	0.32
実施例23	0.860	0.086	0.054	0.000	0.000	0.021	0.10	0.24
実施例24	0.860	0.086	0.054	0.000	0.000	0.021	0.05	0.26
実施例25	0.860	0.086	0.054	0.000	0.000	0.019	0.40	0.12
実施例26	0.875	0.084	0.041	0.000	0.000	0.021	0.20	0.20
実施例27	0.875	0.051	0.074	0.000	0.000	0.016	0.20	0.15
実施例29	0.700	0.226	0.074	0.000	0.000	0.036	0.30	0.40
実施例30	0.840	0.106	0.054	0.000	0.000	0.023	0.10	0.26
実施例31	0.817	0.129	0.054	0.000	0.000	0.019	0.10	0.22
実施例32	0.780	0.158	0.062	0.000	0.000	0.033	0.40	0.30
実施例33	0.740	0.192	0.068	0.000	0.000	0.039	0.60	0.32
実施例34	0.740	0.182	0.068	0.010	0.000	0.039	0.02	0.32
比較例1	0.900	0.100	0.000	0.000	0.000	0.009	0.24	0.00
比較例2	0.925	0.075	0.000	0.000	0.150	0.002	0.00	0.00
比較例3	0.860	0.049	0.041	0.050	0.000	0.011	0.15	0.00
比較例4	0.850	0.105	0.045	0.000	0.000	0.008	0.20	0.12
比較例5	0.860	0.076	0.054	0.010	0.000	0.071	2.00	0.22
比較例6	0.860	0.076	0.054	0.010	0.000	0.061	0.00	1.20
比較例7	0.860	0.076	0.054	0.010	0.000	0.072	0.50	0.40
比較例8	0.700	0.249	0.041	0.010	0.000	0.017	0.50	0.00
比較例9	0.700	0.239	0.041	0.020	0.000	0.017	0.50	0.00
比較例10	0.700	0.259	0.041	0.000	0.000	0.017	0.50	0.00

【0 1 4 6】

10

20

30

【表2】

	相対密度 [%]	
実施例1	95.8	
実施例2	94.5	
実施例3	97.1	
実施例4	96.2	
実施例5	97.0	
実施例7	90.1	
実施例8	94.6	
実施例9	94.2	10
実施例10	93.2	
実施例11	92.5	
実施例12	95.6	
実施例13	94.3	
実施例14	96.9	
実施例15	95.8	
実施例16	96.6	
実施例18	90.2	
実施例19	94.3	
実施例20	94.4	
実施例21	93.1	20
実施例22	92.4	
実施例23	96.2	
実施例24	95.1	
実施例25	94.6	
実施例26	96.3	
実施例27	97.0	
実施例29	90.4	
実施例30	93.9	
実施例31	93.5	
実施例32	93.1	
実施例33	92.2	30
実施例34	91.5	
比較例1	96.1	
比較例2	96.2	
比較例3	95.4	
比較例4	97.4	
比較例5	96.5	
比較例6	90.3	
比較例7	86.1	
比較例8	92.1	
比較例9	92.2	
比較例10	92.8	40

【0 1 4 7】

【表3】

	主成分					A/B	Cu含有量 [重量部]	Mn含有量 [重量部]
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr			
	1-x	x	1-y-z	y	z	a		
実施例1	0.860	0.140	0.936	0.010	0.054	1.006	0.10	0.24
実施例2	0.860	0.140	0.936	0.010	0.054	1.007	0.05	0.26
実施例3	0.860	0.140	0.936	0.010	0.054	1.001	0.40	0.12
実施例4	0.875	0.125	0.949	0.010	0.041	1.005	0.20	0.20
実施例5	0.875	0.125	0.916	0.010	0.074	1.002	0.20	0.15
実施例7	0.700	0.300	0.916	0.010	0.074	1.010	0.30	0.40
実施例8	0.840	0.160	0.936	0.010	0.054	1.007	0.10	0.26
実施例9	0.817	0.183	0.936	0.010	0.054	1.005	0.10	0.22
実施例10	0.780	0.220	0.928	0.010	0.062	1.008	0.40	0.30
実施例11	0.740	0.260	0.922	0.010	0.068	1.008	0.60	0.32
実施例12	0.860	0.140	0.926	0.020	0.054	1.006	0.10	0.24
実施例13	0.860	0.140	0.926	0.020	0.054	1.007	0.05	0.26
実施例14	0.860	0.140	0.926	0.020	0.054	1.001	0.40	0.12
実施例15	0.875	0.125	0.939	0.020	0.041	1.005	0.20	0.20
実施例16	0.875	0.125	0.906	0.020	0.074	1.002	0.20	0.15
実施例18	0.700	0.300	0.906	0.020	0.074	1.010	0.30	0.40
実施例19	0.840	0.160	0.926	0.020	0.054	1.007	0.10	0.26
実施例20	0.817	0.183	0.926	0.020	0.054	1.005	0.10	0.22
実施例21	0.780	0.220	0.918	0.020	0.062	1.008	0.40	0.30
実施例22	0.740	0.260	0.912	0.020	0.068	1.008	0.60	0.32
実施例23	0.860	0.140	0.946	0.000	0.054	1.006	0.10	0.24
実施例24	0.860	0.140	0.946	0.000	0.054	1.007	0.05	0.26
実施例25	0.860	0.140	0.946	0.000	0.054	1.001	0.40	0.12
実施例26	0.875	0.125	0.959	0.000	0.041	1.005	0.20	0.20
実施例27	0.875	0.125	0.926	0.000	0.074	1.002	0.20	0.15
実施例29	0.700	0.300	0.926	0.000	0.074	1.010	0.30	0.40
実施例30	0.840	0.160	0.946	0.000	0.054	1.007	0.10	0.26
実施例31	0.817	0.183	0.946	0.000	0.054	1.005	0.10	0.22
実施例32	0.780	0.220	0.938	0.000	0.062	1.008	0.40	0.30
実施例33	0.740	0.260	0.932	0.000	0.068	1.008	0.60	0.32
実施例34	0.740	0.260	0.922	0.010	0.068	1.008	0.02	0.32
比較例1	0.900	0.100	1.000	0.000	0.000	1.000	0.24	0.00
比較例2	0.925	0.075	0.850	0.000	0.150	1.000	0.00	0.00
比較例3	0.860	0.140	0.908	0.050	0.041	1.005	0.15	0.00
比較例4	0.850	0.150	0.955	0.000	0.045	0.995	0.20	0.12
比較例5	0.860	0.140	0.936	0.010	0.054	1.005	2.00	0.22
比較例6	0.860	0.140	0.936	0.010	0.054	1.010	0.00	1.20
比較例7	0.860	0.140	0.936	0.010	0.054	1.040	0.50	0.40
比較例8	0.700	0.300	0.949	0.010	0.041	1.000	0.50	0.00
比較例9	0.700	0.300	0.939	0.020	0.041	1.000	0.50	0.00
比較例10	0.700	0.300	0.959	0.000	0.041	1.000	0.50	0.00

【0148】

次に本発明の圧電素子を作製した。

【0149】

(圧電素子の作製と特性評価)

(実施例1から34の圧電素子)

続いて、実施例1から34の圧電材料を用いて圧電素子を作製した。

【0150】

前記円盤状のセラミックスの表裏両面にDCスパッタリング法により厚さ400nmの金電極を形成した。なお、電極とセラミックスの間には、密着層として30nmのチタンを成膜した。この電極付きのセラミックスを切断加工し、10mm×2.5mm×0.5mmの短冊状圧電素子を作製した。

【0151】

得られた圧電素子を、ホットプレートの表面を60から150になるように設定し、前記ホットプレート上で1.4kV/mmの電界を30分間印加し、分極処理した。

以下では、本発明の圧電材料及び比較例に対応する圧電材料を有する圧電素子の特性とし

10

20

30

40

50

て、分極処理した圧電素子の $T_{t\circ}$ 、キュリー温度、圧電定数 d_{31} 、機械的品質係数 (Qm) および抵抗率 R を評価した。その結果を表 4 に示す。

表中の $T_{t\circ}$ およびキュリー温度は、周波数 1 kHz の電圧 0.5 V の微小交流電界を用いて測定温度を -60 から 140 まで変えながら誘電率を測定し、誘電率が極大を示す温度から求めた。また、圧電定数 d_{31} と機械的品質係数 Qm は共振・反共振法によって求め、表中にはその絶対値を記載した。抵抗率 R は、直流電圧を 10 V 印加した時の抵抗率を測定した。

【0152】

【表 4】

	$T_{t\circ}$ [°C]	キュリー温度 [°C]	圧電定数 $ d_{31} $ [pm/V]	機械的品質係数 Qm	直流抵抗 R [GΩ·cm]
実施例1	-26	111	82	1100	340
実施例2	-28	111	80	1130	300
実施例3	-26	111	84	960	1050
実施例4	-30	113	81	1150	520
実施例5	-24	105	90	1020	530
実施例7	-46	105	68	1210	740
実施例8	-30	109	79	1160	360
実施例9	-34	109	77	1140	340
実施例10	-38	105	74	1180	980
実施例11	-42	105	71	1190	1150
実施例12	-20	108	85	1120	320
実施例13	-18	108	83	1150	280
実施例14	-22	108	87	980	1030
実施例15	-25	110	84	1170	530
実施例16	-20	102	93	1040	510
実施例18	-40	102	71	1230	710
実施例19	-26	106	82	1180	350
実施例20	-30	106	80	1160	330
実施例21	-32	102	77	1200	960
実施例22	-36	102	74	1210	1140
実施例23	-32	114	79	1080	330
実施例24	-36	114	77	1110	271
実施例25	-34	114	81	940	1050
実施例26	-34	116	78	1130	550
実施例27	-24	108	87	1000	530
実施例29	-50	108	65	1190	690
実施例30	-34	112	76	1140	360
実施例31	-38	112	74	1120	340
実施例32	-42	108	71	1160	960
実施例33	-44	108	68	1170	1110
実施例34	-42	105	68	1020	350
比較例1	-50	128	35	1090	980
比較例2	20	80	141	80	50
比較例3	-40	90	110	770	100
比較例4	-44	116	評価できず	評価できず	評価できず
比較例5	-30	111	41	1150	1200
比較例6	-28	111	40	1400	70
比較例7	-30	111	43	1210	800
比較例8	-60	113	64	760	1100
比較例9	-54	110	67	780	1120
比較例10	-64	116	61	740	1140

【0153】

実施例の試料は全て $T_{t\circ}$ が -18 より低いが、圧電定数、機械的品質係数および直流抵抗とも良好であった。

【0154】

10

20

30

40

50

また、全ての実施例において、電極を銀ペーストの焼き付けに変更しても、金電極と同等の特性であった。

【0155】

(比較例1から10の圧電素子)

次に、比較例1から10のセラミックスを用いて圧電特性を実施例1から34と同様の方法で評価した。その結果を表4に示す。

【0156】

比較例1はZrを含まないため、機械的品質係数Qmが優れるものの、圧電定数d₃₁が低かった。この組成は特許文献2に開示されている組成である。

【0157】

比較例2は圧電定数d₃₁が優れるものの抵抗率が低かった。この組成は特許文献1に開示されている組成である。

【0158】

比較例3はSnを5モル%含有するためキュリー温度が90と低かった。

【0159】

比較例4は結晶粒が大きく加工の段階で割れてしまい、電気特性を評価出来なかった。

【0160】

比較例5はCuが2.00重量部と多いため、圧電定数d₃₁が低かった。

【0161】

比較例6はCuを含有しないため、抵抗率が低かった。

【0162】

比較例7はaの値が大きいため、密度が低く、圧電定数d₃₁が低かった。

【0163】

比較例8から10はMnを含有しないため、機械的品質係数Qmが800未満と低かった。

【0164】

(圧電素子の動特性評価)

続いて、本発明の圧電材料及び比較例に対応する圧電材料の圧電素子の動特性を評価した。具体的には、交番電圧を下記条件で行った際の消費電力を計測した。

【0165】

短冊状の素子に共振周波数近傍(190kHz～250kHz)の周波数の交番電圧(10V_{p-p})を印加し、振動速度と素子の消費電力の関係を評価した。振動速度はレーザドップラー振動計で、消費電力は電力計でそれぞれ測定をおこなった。そして、周波数を変化させ、振動速度が0.40m/sになるようにしたときの消費電力の値を表5にまとめた。

【0166】

【表5】

	機械的品質係数 Qm	(Ba+Ca) / (Ti+Zr+Mn)	消費電力 [mW]
実施例1	1100	0.997	8
実施例2	1130	0.997	7
実施例3	960	0.996	9
実施例4	1150	0.997	8
実施例5	1020	0.996	9
実施例7	1210	0.995	7
実施例8	1160	0.997	8
実施例9	1140	0.996	9
実施例10	1180	0.997	8
実施例11	1190	0.996	8
比較例2	80	1.000	評価できず

10

20

30

40

50

【0167】

実施例の素子はいずれも消費電力が20[mW]以下であり、十分な特性が得られた。一方、比較例2は機械的品質係数の値が小さいため振動速度が0.4m/sに達しなかつたため、評価出来なかった。

【0168】

また、実施例の素子の(Ba + Ca) / (Ti + Zr + Sn + Mn)のモル比に着目すると、この値が0.995から0.997の範囲にあると、消費電力が10mW未満となり、より優れた動特性を有していることが分かった。

【0169】

(圧電素子の耐久性評価)

次に圧電素子の耐久性を確認するため、-25 -20 50 25 を1サイクルとした温度サイクルを100サイクル繰り返す、サイクル試験を行った。サイクル試験前後の圧電定数d₃₁を評価し、圧電定数の変化率を表6にまとめた。

【0170】

【表6】

	T _{to} [°C]	試験前の圧電定数 d ₃₁ [pm/V]	試験後の圧電定数 d ₃₁ [pm/V]	変化率
実施例1	-26	82	78	-4.9%
実施例2	-28	80	77	-3.8%
実施例3	-26	84	80	-4.8%
実施例4	-30	81	78	-3.7%
実施例5	-24	90	84	-6.7%
実施例7	-46	68	66	-2.9%
実施例8	-30	79	76	-3.8%
実施例9	-34	77	74	-3.9%
実施例10	-38	74	72	-2.7%
実施例11	-42	71	70	-1.4%
比較例2	20	141	91	-35.5%

【0171】

実施例の試料はいずれも圧電特性の変化率が-7%以上であったのに対し、比較例2は-35.5%と大きな変化が生じた。実施例のサンプルは-25から50の温度変化に対して、分極劣化が少なかったと考えられる。一方、比較例2は、相転移温度が20に存在するため、相転移温度を何度も往復することにより、分極劣化が大きく生じ、圧電特性が低下したと考えられる。すなわち、比較例2のセラミックスは、素子としての耐久性が不足している。

【0172】

(積層圧電素子の作製と評価)

本発明の積層圧電素子を作製した。

【0173】

(実施例35)

(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O₃の一般式において、x=0.125、y=0.02、z=0.054、a=1.000で表わすことができる組成((Ba_{0.875}Ca_{0.125})_{1.000}(Ti_{0.926}Sn_{0.02}Zr_{0.054})O₃)に相当する原料を以下で述べる要領で秤量した。

【0174】

主成分の原料として炭酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニアをBa、Ca、Ti、Sn、Zrが上記の組成((Ba_{0.875}Ca_{0.125})_{1.000}(Ti_{0.926}Sn_{0.02}Zr_{0.054})O₃)の比率になるよう秤量した。

10

20

30

40

50

【0175】

これらの秤量粉に対して、Cu重量が金属換算で0.16重量部となる酸化銅(CuO)、Mn重量が金属換算で0.18重量部となる四酸化三マンガン(Mn₃O₄)と3重量部となるPVBバインダーを加えて混合した。この混合液を用いて、ドクターブレード法によりシート形成して厚み50μmのグリーンシートを得た。

【0176】

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。

【0177】

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(H₂:N₂=2:98、酸素濃度2×10⁻⁶Pa)に切り替え、1380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。

【0178】

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。

【0179】

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、ホットプレートの表面を60から100になるように設定し、前記ホットプレート上で1kV/mmの電界を30分間印加し、分極処理した。

【0180】

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。

【0181】

(デバイスの作製と評価)

(実施例1による液体吐出ヘッド)

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。

【0182】

(実施例1による液体吐出ヘッドを用いた液体吐出装置)

実施例1と同じ圧電素子を用いた図3に示される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。

【0183】

(実施例35による液体吐出ヘッド)

実施例35と同じ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。

【0184】

(実施例35による液体吐出ヘッドを用いた液体吐出装置)

実施例35と同じ積層圧電素子を用いた図3に示される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被転写媒体上に確認された。

【0185】

(実施例11による超音波モータ)

実施例11と同じ圧電素子を用いて、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挙動が確認された。

【0186】

10

20

30

40

50

(実施例 11 による超音波モータを用いたレンズ鏡筒)

実施例 11 と同じ圧電素子を用いた超音波モータを用いて、図 8 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。

【0187】

(実施例 35 による超音波モータ)

実施例 35 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。

【0188】

(実施例 11 による振動装置の一例である塵埃除去装置)

実施例 11 と同じ圧電素子を用いて、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、良好な塵埃除去が確認された。 10

【0189】

(実施例 35 による振動装置の一例である塵埃除去装置)

実施例 35 と同じ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、良好な塵埃除去が確認された。
。

【0190】

(実施例 11 による塵埃除去装置を備えた撮像装置)

実施例 11 と同じ圧電素子を用いた塵埃除去装置と撮像素子ユニットを用いて、図 13 に示される撮像装置を作製した。動作させたところ撮像素子ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。 20

【0191】

(実施例 11 による圧電音響部品を用いた電子機器)

実施例 11 と同じ圧電素子を用いた圧電音響部品を用いて、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。

【産業上の利用可能性】

【0192】

本発明の圧電材料は、広い実用温度領域で良好かつ安定な圧電定数と機械的品質係数を有する。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、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器などの圧電材料を多く用いる機器にも問題なく利用することができる。 30

【符号の説明】

【0193】

1 第一の電極

2 圧電材料

3 第二の電極

101 圧電素子

102 個別液室

103 振動板

104 液室隔壁

105 吐出口

106 連通孔

107 共通液室

108 パッファ層

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

30

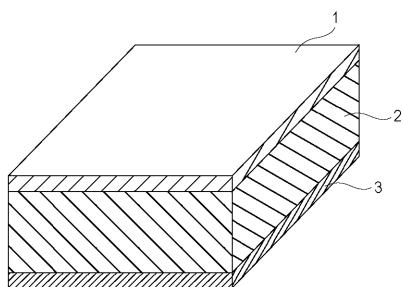
40

50

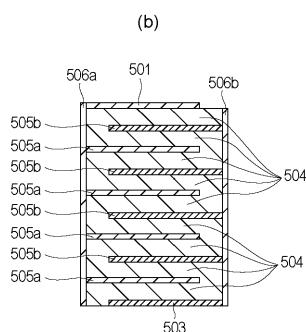
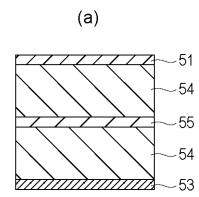
2 0 3	出力軸	
2 0 4	振動子	
2 0 5	ロータ	
2 0 6	バネ	
2 0 1 1	弾性体リング	
2 0 1 2	圧電素子	
2 0 1 3	有機系接着剤	
2 0 4 1	金属弾性体	
2 0 4 2	積層圧電素子	
3 1 0	塵埃除去装置	10
3 3 0	圧電素子	
3 2 0	振動板	
3 3 0	圧電素子	
3 3 1	圧電材料	
3 3 2	第1の電極	
3 3 3	第2の電極	
3 3 6	第1の電極面	
3 3 7	第2の電極面	
3 1 0	塵埃除去装置	
3 2 0	振動板	20
3 3 0	圧電素子	
5 1	第一の電極	
5 3	第二の電極	
5 4	圧電材料層	
5 5	内部電極	
5 0 1	第一の電極	
5 0 3	第二の電極	
5 0 4	圧電材料層	
5 0 5 a	内部電極	
5 0 5 b	内部電極	30
5 0 6 a	外部電極	
5 0 6 b	外部電極	
6 0 1	カメラ本体	
6 0 2	マウント部	
6 0 5	ミラーボックス	
6 0 6	メインミラー	
2 0 0	シャッタユニット	
3 0 0	本体シャーシ	
4 0 0	撮像ユニット	
7 0 1	前群レンズ	40
7 0 2	後群レンズ(フォーカスレンズ)	
7 1 1	着脱マウント	
7 1 2	固定筒	
7 1 3	直進案内筒	
7 1 4	前群鏡筒	
7 1 5	カム環	
7 1 6	後群鏡筒	
7 1 7	カムローラ	
7 1 8	軸ビス	
7 1 9	ローラ	50

7 2 0	回転伝達環	
7 2 2	コロ	
7 2 4	マニュアルフォーカス環	
7 2 5	超音波モータ	
7 2 6	波紋シャ	
7 2 7	ボールレース	
7 2 8	フォーカスキュー	
7 2 9	接合部材	
7 3 2	ワッシャ	10
7 3 3	低摩擦シート	
8 8 1	液体吐出装置	
8 8 2	外装	
8 8 3	外装	
8 8 4	外装	
8 8 5	外装	
8 8 7	外装	
8 9 0	回復部	
8 9 1	記録部	
8 9 2	キャリッジ	
8 9 6	装置本体	20
8 9 7	自動給送部	
8 9 8	排出口	
8 9 9	搬送部	
9 0 1	光学装置	
9 0 8	レリーズボタン	
9 0 9	ストロボ発光部	
9 1 2	スピーカ	
9 1 4	マイク	
9 1 6	補助光部	
9 3 1	本体	30
9 3 2	ズームレバー	
9 3 3	電源ボタン	

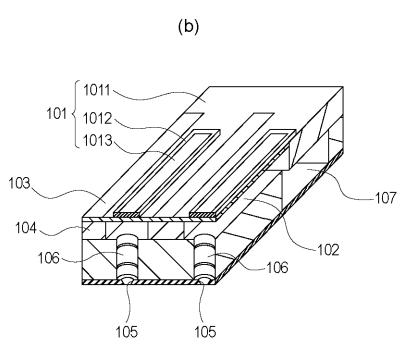
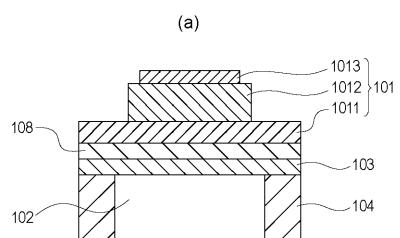
【図1】



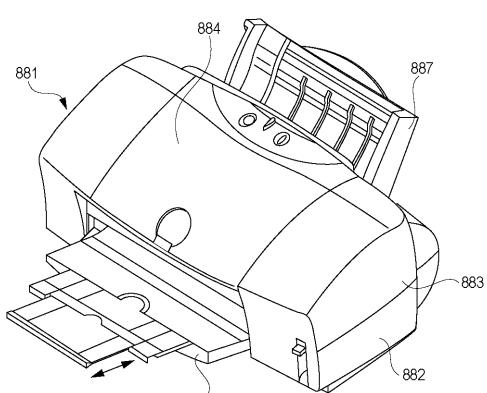
【図2】



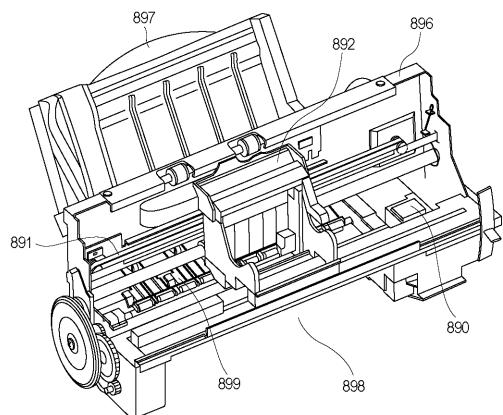
【図3】



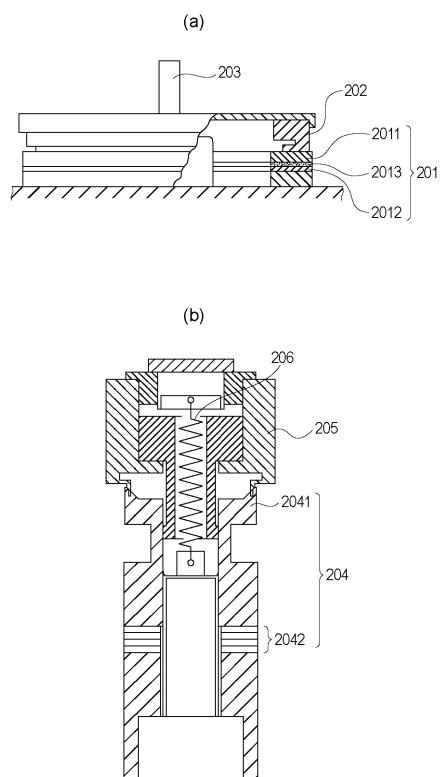
【図4】



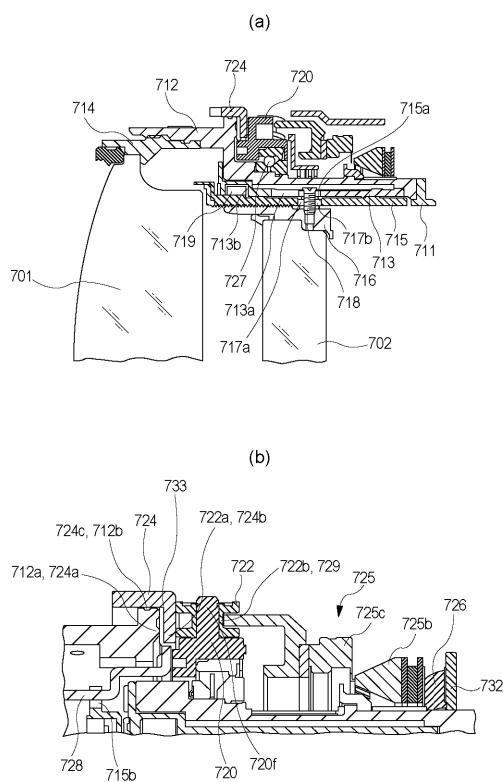
【図5】



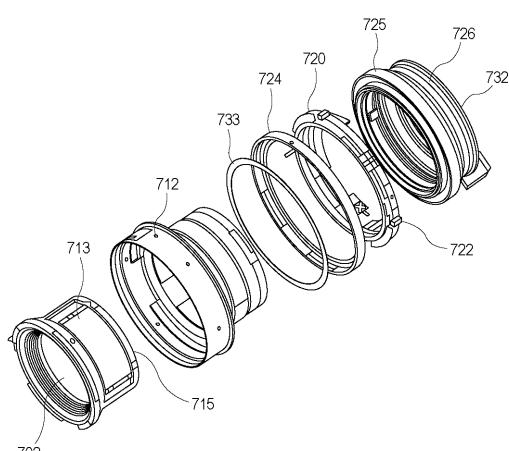
【 义 6 】



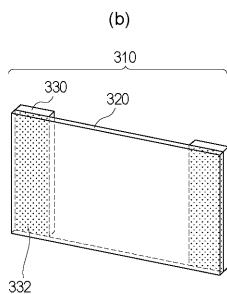
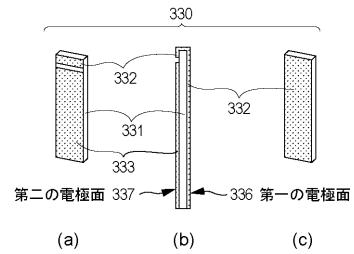
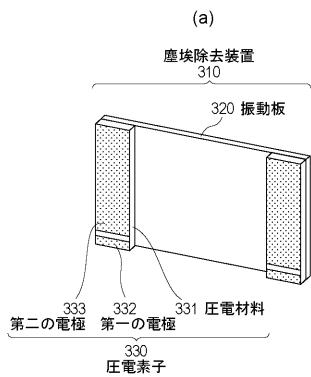
【図7】



【 四 8 】

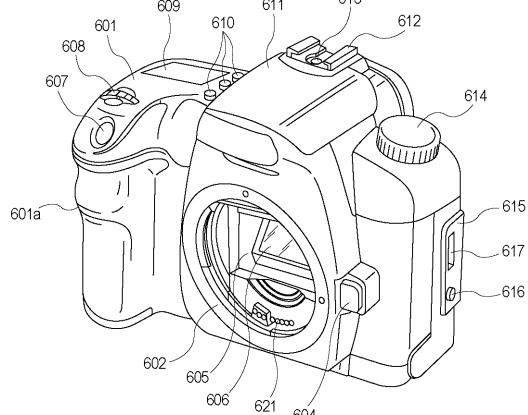
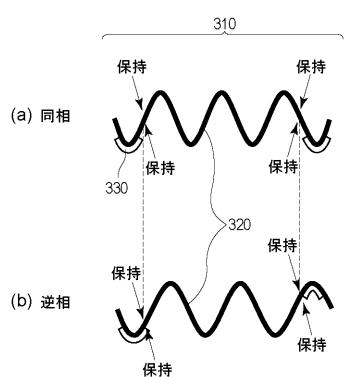


【図9】

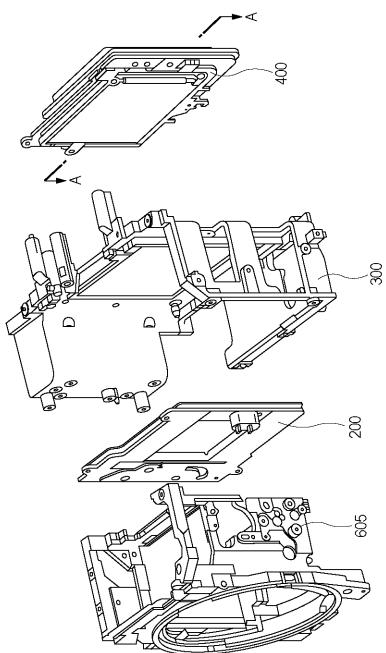


【図11】

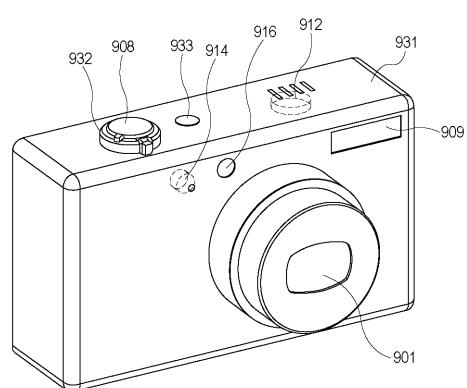
【図12】



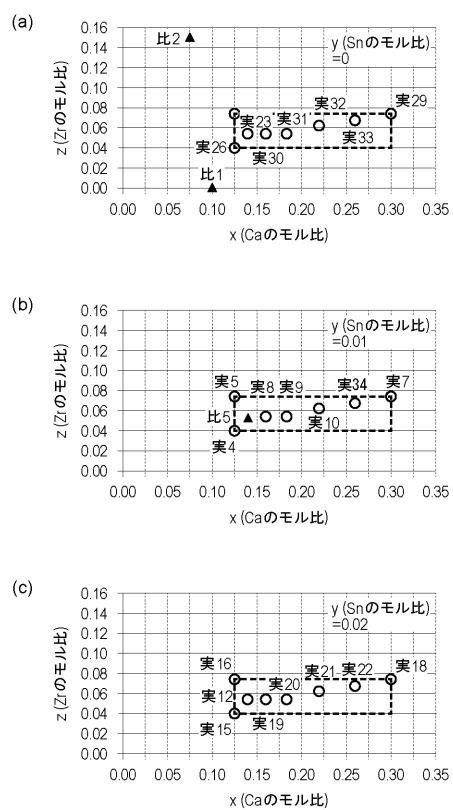
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(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 斎藤 宏
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 小川 武

(56)参考文献 特開2012-126636(JP,A)
特開2010-120835(JP,A)
特開2013-241326(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00 - 35/84
H01L 41/187