



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104276819 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201410328412.8

(22)申请日 2014.07.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104276819 A

(43)申请公布日 2015.01.14

(30)优先权数据

2013-146304 2013.07.12 JP

2014-109342 2014.05.27 JP

(73)专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 渡边隆之 田中秀典 村上俊介

古田达雄 藪田久人

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 魏小微

(51)Int.Cl.

H01L 41/187(2006.01)

C04B 35/49(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

(56)对比文件

WO 2012/093646 A1,2012.07.12,

CN 102531593 A,2012.07.04,

WO 2012/093646 A1,2012.07.12,

CN 101026035 A,2007.08.29,

审查员 吴倩

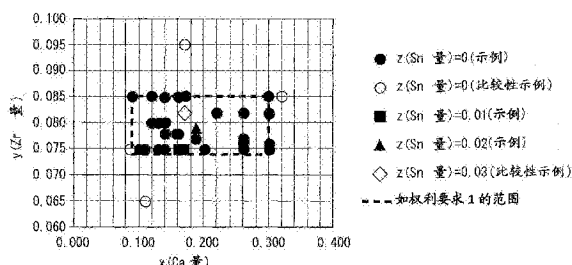
权利要求书2页 说明书26页 附图14页

(54)发明名称

压电材料、压电元件和电子设备

(57)摘要

提供一种压电材料、压电元件和电子设备。该压电材料不含任何铅成分,具有在操作温度范围中的稳定压电特性、高机械品质因数以及令人满意的压电特性。该压电材料包括:主成分,含有可以使用以下通式(1)表示的钙钛矿类型金属氧化物;子成分,含有Mn、Li和Bi。当金属氧化物是100重量份时,以金属换算的Mn的含量不小于0.04重量份并且不大于0.36重量份,以金属换算的Li的含量 α 不小于0.0013重量份并且不大于0.0280重量份,以及以金属换算的Bi的含量 β 不小于0.042重量份并且不大于0.850重量份: $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Sn}_z)\text{O}_3$ (1)。在式(1)中, $0.09 \leq x \leq 0.30$, $0.074 < y \leq 0.085$, $0 \leq z \leq 0.02$,以及 $0.986 \leq a \leq 1.02$ 。



1. 一种压电材料,包括:

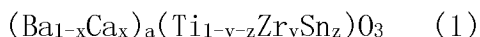
主成分,含有由以下通式(1)代表的钙钛矿类型金属氧化物;

第一子成分,含有Mn;

第二子成分,含有Li;以及

第三子成分,含有Bi;

其中,当所述金属氧化物是100重量份时,以金属换算的Mn的含量不小于0.04重量份并且不大于0.36重量份,当所述金属氧化物是100重量份时,以金属换算的Li的含量 α 不小于0.0026重量份并且不大于0.0280重量份,以及当金属氧化物是100重量份时,以金属换算的Bi的含量 β 不小于0.170重量份并且不大于0.850重量份:



在通式(1)中, $0.09 \leq x \leq 0.30$, $0.074 < y \leq 0.085$, $0 \leq z \leq 0.02$, 以及 $0.986 \leq a \leq 1.02$,

其中,所述含量 α 和含量 β 满足关系 $0.5 \leq (\alpha \cdot \text{MB}) / (\beta \cdot \text{ML}) \leq 1$, 其中ML表示Li的原子量并且MB表示Bi的原子量,

其中,在通式(1)中满足关系 $0.19 < 2.15\alpha + 1.11\beta < 1$,

其中,在通式(1)中满足关系 $y + z \leq (11x/14) - 0.037$ 。

2. 如权利要求1所述的压电材料,其中,对于通式(1)中的“y”满足关系 $0.075 \leq y$ 。

3. 如权利要求1所述的压电材料,其中,所述压电材料包括含有Mg的第四子成分,当用通式(1)代表的所述钙钛矿类型金属氧化物是100重量份时,以金属换算的所述第四子成分的含量等于或小于0.10重量份并且不包括0重量份。

4. 如权利要求1所述的压电材料,其中,所述压电材料包括第五子成分,第五子成分含有Si和B中的至少一种,并且当用通式(1)代表的所述钙钛矿类型金属氧化物是100重量份时,以金属换算的所述第五子成分的含量不小于0.001重量份并且不大于4.000重量份。

5. 如权利要求1所述的压电材料,其中,在通式(1)中满足关系 $0.111 < 2.15\alpha + 1.11\beta < 0.333$ 。

6. 如权利要求1所述的压电材料,其中,在通式(1)中满足关系 $x \leq 0.17$ 。

7. 如权利要求1所述的压电材料,其中,所述压电材料的居里温度等于或大于100℃。

8. 如权利要求1所述的压电材料,其中,在1kHz频率处的所述压电材料的介质正切等于或小于0.006。

9. 一种压电元件,包括第一电极、压电材料部分以及第二电极,其中,

构成所述压电材料部分的压电材料是如权利要求1所述的压电材料。

10. 一种多层化压电元件,包括被交替多层化的多个压电材料层和多个电极层,所述多个电极层包括至少一个内部电极,其中,以如权利要求1所述的压电材料制成所述压电材料层。

11. 如权利要求10所述的多层化压电元件,其中,所述内部电极包括Ag和Pd,对于重量比率M1/M2满足关系 $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$, 其中,M1表示Ag的含量并且M2表示Pd的含量。

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

13. 一种液体排出头,包括:

液体腔室,其配有振动单元,在振动单元中设置有如权利要求9所述的压电元件或者如

权利要求10所述的多层化压电元件,以及
排出口,其与所述液体腔室连通。

14.一种液体排出装置,包括:
上面放置有图像转印介质的部分,以及
如权利要求13所述的液体排出头。

15.一种超声马达,包括:
振动体,其中设置有如权利要求9所述的压电元件或如权利要求10所述的多层化压电元件,以及
移动体,其接触所述振动体。

16.一种光学器件,包括:
驱动单元,包括如权利要求15所述的超声马达。

17.一种振动装置,包括:
振动体,其中,在振动板上设置有如权利要求9所述的压电元件或如权利要求10所述的多层化压电元件。

18.一种灰尘移除装置,包括:
振动单元,其中提供如权利要求17所述的振动装置。

19.一种成像装置,包括:如权利要求18所述的灰尘移除装置和图像传感器单元,其中,
靠近所述图像传感器单元的光接收表面地提供所述灰尘移除装置的振动板。

20.一种电子设备,其中设置有包括如权利要求9所述的压电元件或如权利要求10所述的多层化压电元件的压电声学器件。

压电材料、压电元件和电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种压电材料,更具体地说,涉及一种不含任何铅成分的压电材料。此外,本发明涉及采用所述压电材料的一种压电元件、一种多层化压电元件、一种液体排出头、一种液体排出装置、一种超声马达、一种光学器件、一种振动装置、一种灰尘移除装置、一种成像装置以及一种电子设备。

背景技术

[0002] 锆钛酸铅是代表性的含铅压电材料,其可以用在各种压电设备(如致动器、振荡器、传感器和滤波器)中。然而,因为存在废弃的压电材料的铅成分可能溶解到土壤中的可能性,所以铅成分对于生态系统是有害的。相应地,近来所热烈进行的研究和开发针对可以实现无铅压电设备的无铅压电材料。

[0003] 当在家用电器或相似产品中采用压电元件时,要求压电性能在产品的操作温度范围中并不极大地改变。如果与压电性能有关的参数(例如机电耦合系数、介电常数、杨氏模量、压电常数、机械品质因数或谐振频率)取决于温度而极大地改变(例如改变等于30%或更大的量),则变得难以在操作温度范围中获得稳定的元件性能。在压电材料的相变中,压电性在相变(phase transition)温度得以最大化。因此,相变是产生大的压电特性改变的一个因素。因此,关键的是,获得压电性能在压电材料的相变温度并不处于操作温度范围中的操作温度范围中并不极大地改变的产品。

[0004] 当谐振设备(如超声马达)包括压电组成时,要求表示谐振的锐度的机械品质因数很大。如果机械品质因数很低,则操作压电元件所需的电力的量变得较高,并且压电元件的驱动控制由于热量产生而变得困难。这是需要拥有较高机械品质因数的压电材料的原因。

[0005] 在日本专利申请公开No.2009-215111中讨论了 $\{[(Ba_{1-x}M_{1x})((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y}N_{1y})O_3] - \delta\%[(Ba_{1-y}Ca_y)_{1-x}M_{2x})(Ti_{1-y}N_{2y})O_3]\}$ 的准二元系统固溶体所表示的无铅压电材料,其中, M_1 、 N_1 、 M_2 和 N_2 是添加元素。 $(Ba_{1-x}M_{1x})((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y}N_{1y})O_3$ 是斜方六面体, $(Ba_{1-y}Ca_y)_{1-x}M_{2x})(Ti_{1-y}N_{2y})O_3$ 是四面体。溶解两种在晶体系统方面不同的成分使得能够在室温附近调整在斜方六面体与四面体之间产生相变的温度。例如,根据所讨论的内容,在室温附近产生 $BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3 - 50\%Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ 的相变,并且在20℃的压电常数 d_{33} 是584pC/N。另一方面,同一材料在70℃的压电常数 d_{33} 是368pC/N。更具体地说,如果温度的增加量是50℃,则压电常数 d_{33} 的减少量是37%。上述压电材料特征在于,压电性得以最大化的相变产生在室温附近。因此,虽然上述压电材料在室温附近展现出优异的压电性能,但并不期望压电性能取决于温度而显著地可变。在上述材料中,Zr量(x)被设置为大于0.1,以获得边缘成分为 $(Ba_{1-x}M_{1x})((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y}N_{1y})O_3$ 的斜方六面体。

[0006] Karaki,15th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics Extended Abstract,p.40to41中所讨论的材料是可以根据两步烧结方法通过烧结包括MnO(0.03重量份)和LiBiO₂(0至0.3重量份)的添加剂的BaTiO₃而获得的无铅压电陶瓷。添加LiBiO₂基本上与LiBiO₂的添加量成比例地线性地增加包括MnO(0.03重量份)的添加剂的

BaTiO₃的矫顽电场。此外,添加LiBiO₂基本上减少压电常数 d_{33} 、介电常数和介质正切。当LiBiO₂的添加量是0.17重量份时,压电常数 d_{33} 是243pC/N,矫顽电场是0.3kV/mm。当LiBiO₂的添加量是0.3重量份时,矫顽电场是0.5kV/mm。然而,根据评价结果,上述压电材料并不是期望的,因为在四面体与斜方体之间产生相变的温度处于从5℃到-20℃的范围中。此外,上述压电材料并不是期望的,因为在室温的机械品质因数很低(小于500)。

[0007] 上述传统无铅压电陶瓷并不是期望的,因为压电性能在压电元件的操作温度范围中极大地变化,并且机械品质因数很小。

[0008] 为了解决上述问题,本发明针对一种压电材料,其不含铅成分并且特征在于压电常数的温度依赖性在操作温度范围中很小,密度很高,机械品质因数很高,并且压电常数是令人满意的。此外,本发明针对采用所述压电材料的压电元件、多层化压电元件、液体排出头、液体排出装置、超声马达、光学设备、振动装置、灰尘移除装置、成像装置以及电子设备。

发明内容

[0009] 为了解决上述问题,根据本发明的压电材料包括:主成分,含有可以使用以下通式(1)表示的钙钛矿类型金属氧化物;第一子成分,含有Mn;第二子成分,含有Li;以及第三子成分,含有Bi;其中,当金属氧化物是100重量份时,以金属换算的Mn的含量不小于0.04重量份并且不大于0.36重量份,当金属氧化物是100重量份时,以金属换算的Li的含量 α 大于0.0013重量份并且不大于0.0280重量份,以及当金属氧化物是100重量份时,以金属换算的Bi的含量 β 不小于0.042重量份并且不大于0.850重量份:

[0010] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Sn}_z)\text{O}_3$ (1)

[0011] 在式(1)中, $0.09 \leq x \leq 0.30$, $0.074 < y \leq 0.085$, $0 \leq z \leq 0.02$, 以及 $0.986 \leq a \leq 1.02$ 。

[0012] 根据本发明的压电元件包括第一电极、压电材料部分和第二电极,其中,构成压电材料部分的压电材料是上述压电材料。

[0013] 根据本发明的多层化压电元件包括:交替堆叠的多个压电材料层以及多个电极层,所述多个电极层包括至少一个内部电极,其中,由上述压电材料制成所述压电材料层。

[0014] 根据本发明的液体排出头包括:液体腔室,其配有振动单元,振动单元中设置有上述压电元件或上述多层化压电元件;排出口,与所述液体腔室连通。

[0015] 根据本发明的液体排出装置包括:上面放置图像转印介质的部分;以及上述液体排出头。

[0016] 根据本发明的超声马达包括:振动体,其中设置有上述压电元件或上述多层化压电元件;移动体,其接触所述振动体。

[0017] 根据本发明的光学设备包括驱动单元,驱动单元包括上述超声马达。

[0018] 根据本发明的振动装置包括振动体,在振动体中在振动板上设置上述压电元件或上述多层化压电元件。

[0019] 根据本发明的灰尘移除装置包括振动单元,在振动单元中提供上述振动装置。

[0020] 根据本发明的成像装置包括:上述灰尘移除装置和图像传感器单元,其中,靠近所述图像传感器单元的光接收表面而提供灰尘移除装置的振动板。

[0021] 根据本发明的电子设备包括压电声学器件,在压电声学器件中设置有上述压电元件或上述多层化压电元件。

[0022] 根据本发明,提供一种压电材料,其不含任何铅成分并且其特征在于:压电常数的温度依赖性在压电元件的操作温度范围中很小,密度很高,机械品质因数很高,并且压电常数是令人满意的。此外,根据本发明的压电材料不含任何铅成分并且因此可以减少环境负担。

[0023] 根据参照附图对示例的以下描述,本发明的其它特征将变得清楚。

附图说明

[0024] 图1示意性示出根据本发明实施例的压电元件的配置。

[0025] 图2A和图2B是示意性示出根据本发明实施例的多层化压电元件的示例配置的截面图。

[0026] 图3A和图3B示意性示出根据本发明实施例的液体排出头的配置。

[0027] 图4示意性示出根据本发明实施例的液体排出装置。

[0028] 图5示意性示出根据本发明实施例的液体排出装置。

[0029] 图6A和图6B示意性示出根据本发明实施例的超声马达的配置。

[0030] 图7A和图7B示意性示出根据本发明实施例的光学器件。

[0031] 图8示意性示出根据本发明实施例的光学器件。

[0032] 图9A和图9B示意性示出作为根据本发明实施例的振动装置的示例的灰尘移除装置。

[0033] 图10A、图10B和图10C示意性示出可以被包括在根据本发明实施例的灰尘移除装置中的压电元件的配置。

[0034] 图11A和图11B是示出根据本发明实施例的灰尘移除装置中产生振动的原理的示意图。

[0035] 图12示意性示出根据本发明实施例的成像装置。

[0036] 图13示意性示出根据本发明实施例的成像装置。

[0037] 图14示意性示出根据本发明实施例的电子设备。

[0038] 图15是示出在本发明的示例1至54以及70中的压电材料与在比较性示例1至12以及14至22的x值与y值($z=0, 0.01, 0.02$ 以及 0.03)之间的关系的相图,其中,虚线指示如权利要求1所述的x值和y值的组分范围。

具体实施方式

[0039] 下文中,以下将参照附图详细描述本发明的各个实施例、特征和方面。

[0040] 本发明提供一种无铅压电材料,其含有 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ 作为主成分并且具有令人满意的压电性和绝缘性质。此外,根据本发明的无铅压电材料在密度和机械品质因数方面较高。压电常数的温度依赖性在操作温度范围(例如从 20°C 到 45°C)中很小。根据本发明的压电材料具有铁电物质特征并且被用于各种设备,如存储器或传感器。

[0041] 根据本发明的压电材料包括:主成分,含有可以使用以下通式(1)表示的钙钛矿型金属氧化物;第一子成分,含有Mn;第二子成分,含有Li;以及第三子成分,含有Bi。当金属氧化物是100重量份时,以金属换算的Mn的含量不小于0.04重量份并且不大于0.36重量份。当金属氧化物是100重量份时,以金属换算的Li的含量 α 大于0.0013 重量份并且不大于

0.0280重量份。当金属氧化物是100重量份时,以金属换算的Bi的含量 β 不小于0.042重量份并且不大于0.850重量份。

[0042] 通式(1) $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Sn}_z)\text{O}_3$ (1)

[0043] (在该式中, $0.09 \leq x \leq 0.30$, $0.074 < y \leq 0.085$, $0 \leq z \leq 0.02$, 以及 $0.986 \leq a \leq 1.02$)。

[0044] 在本发明中,钙钛矿类型金属氧化物是具有钙钛矿类型结构(其可以被称为钙钛矿结构)的金属氧化物,这是例如在Iwanami Dictionary of Physics and Chemistry第五版(Iwanami Shoten, 公布于1998年2月20日)中所描述的。通常,可以使用化学式 ABO_3 来表示包括钙钛矿类型结构的金属氧化物。钙钛矿类型金属氧化物中所含有的两种化学元素A和B分别以离子的形式位于“A位点”和“B位点”处。“A位点”和“B位点”中的每一个是单胞的特定位置。例如,在立方体系统的单胞中,化学元素“A”位于立方体的顶点处。化学元素B位于立方体的中心处。元素“O”以负氧离子的形式位于立方体的面的中心处。

[0045] “以金属换算”的每个子成分(例如Mn、Bi或Li)的含量指示以下值。例如,用于获得Mn的含量的方法包括:通过X射线荧光分析(XRF)、ICP发射分光光度分析或原子吸收分析来测量压电材料中所含有的各种金属Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn、Bi和Li的含量。此外,所述方法包括:计算构成使用通式(1)所表示的金属氧化物的化学元素作为可与氧化物比较的值。所述方法还包括:当各个元素的总重量是100时,获得Mn重量的比率。

[0046] 因为钙钛矿类型金属氧化物具有优异的绝缘性质,所以根据本发明的压电材料包括钙钛矿类型金属氧化物作为主相。作为确定钙钛矿类型金属氧化物是否为主相的方式,例如,有用的是在X射线衍射中检查从钙钛矿类型金属氧化物推导的最大衍射强度是否等于或大于从杂质相推导的最大衍射强度的100倍。期望压电材料完全由钙钛矿类型金属氧化物构成,这是因为绝缘性质可以被最大化。“主相”表示在压电材料的粉末X射线衍射中由钙钛矿类型结构导致的衍射强度的最强峰。更期望的相是“单相”,根据“单相”,压电材料完全由钙钛矿类型结构晶体占据。

[0047] 通式(1)指示使用该式所表示的金属氧化物含有位于A位点处的作为金属元素的Ba和Ca以及位于B位点处的作为金属元素的Ti、Zr和Sn。然而,Ba和Ca可以部分地位于B位点处。相似地,Ti和Zr可以部分地位于A位点处。然而,并不期望Sn位于A位点处,这是因为压电特性可能恶化,并且合成条件可能受限。

[0048] 在通式(1)中,位于B位点处的化学元素与O元素之间的摩尔比率是1:3。然而,当金属氧化物含有钙钛矿类型结构作为主相时,即使元素量比率稍微偏离(例如在从1.00:2.94到1.00:3.06的范围中),本发明也包含这种在元素量比率的范围中的偏离。

[0049] 虽然陶瓷是期望的,但根据本发明的压电材料不限于具有特定形式,并因此可以被配置为陶瓷、粉末、单晶、膜或浆体。在以下描述中,“陶瓷”表示含有金属氧化物作为基本成分并且被配置为通过热处理所烧结的晶体颗粒的聚集体(aggregate)(或块体(bulk body))的多晶。根据本发明的“陶瓷”可以是在烧结处理之后获得的加工产品。

[0050] 在通式(1)中,当表示Ca量的“x”处于 $0.09 \leq x \leq 0.30$ 的范围中,表示Zr量的“y”处于 $0.074 < y \leq 0.085$ 的范围中,表示Sn量的“z”处于 $0 \leq z \leq 0.02$ 的范围中,以及表示A位点与B位点之间的摩尔比率的“a”处于 $0.986 \leq a \leq 1.02$ 的范围中时,压电常数变为操作温度范围内的令人满意的值。

[0051] 在通式(1)中,Ca量“x”处于 $0.09 \leq x \leq 0.30$ 的范围中。如果Ca量“x”小于0.09,则产生从四面体到斜方体的相变的温度 T_{to} 变为高于 -10°C 。因此,压电常数的温度依赖性在操作温度范围中变得较大。

[0052] 另一方面,如果Ca量“x”大于0.30,则当烧结温度等于或小于 1400°C 时,因为Ca并非充分地可溶解,所以压电常数由于 CaTiO_3 (即杂质相)的生成而降低。此外,为了获得期望的压电常数,期望将Ca量“x”设置为等于或小于0.26(即 $x \leq 0.26$)。更期望Ca量“x”等于或小于0.17(即 $x \leq 0.17$)。

[0053] 在通式(1)中,Zr量“y”处于 $0.074 < y \leq 0.085$ 的范围中。如果Zr量“y”大于0.074,则可以获得令人满意的压电常数。如果Zr量“y”大于0.085,则居里温度(下文中被称为 T_c)可以变为低于 100°C 。为了获得令人满意的压电特性并且将居里温度 T_c 设置为不低于 100°C ,Zr量“y”处于 $0.074 \leq y \leq 0.085$ 的范围中。

[0054] 如果Zr量“y”等于或大于0.075,则在室温增加介电常数是可行的。相应地,可以进一步增加压电特性。鉴于前述情况,期望将Zr量“y”的范围设置为等于或大于0.075。此外,为了获得期望的压电性,期望Zr量“y”的范围等于或大于0.076。

[0055] 期望Sn量“z”处于 $0 \leq z \leq 0.02$ 的范围中。与由Zr进行替代相似,以Sn替代Ti带来增加在室温的介电常数并且增加压电常数的效果。添加Zr或Sn对于增强压电材料的介电特征的有效的。然而,当以Zr或Sn替代Ti时,压电材料的相变温度 T_{to} 增加。如果相变温度 T_{to} 处于操作温度范围中,则压电常数的温度依赖性不期望地变得更大。因此,因为Ca带来降低相变温度 T_{to} 的效果,所以如果因Zr或Sn的添加而增加相变温度 T_{to} ,则必须添加Ca以消除相变温度 T_{to} 的增加量。然而,鉴于抑制相变温度 T_{to} 的增加量,以Sn替代Ti优于以Zr替代Ti。例如,如果以Zr替代构成 BaTiO_3 的Ti的1%,则相变温度 T_{to} 增加近似 12°C 的量。另一方面,如果以Sn替代Ti的1%,则相变温度 T_{to} 增加近似 5°C 的量。因此,可以通过以Sn来替代Ti而有效地减少Ca量。然而,并不期望Sn量“z”小于0.02(即 $z > 0.02$),这是因为如果Zr量是不适当的则居里温度 T_c 变为低于 100°C 。

[0056] 表示Ba和Ca的总摩尔数相对于Zr、Ti和Sn的总摩尔数的比率的比率“a” $\{a = (\text{Ba} + \text{Ca}) / (\text{Zr} + \text{Ti} + \text{Sn})\}$ 处于 $0.986 \leq a \leq 1.02$ 的范围中。如果比率“a”小于0.986,则当烧结压电材料时,可能产生异常颗粒生长。此外,平均颗粒直径变为大于 $50\mu\text{m}$,并且材料的机械强度下降。如果比率“a”大于1.02,则所获得的压电材料的密度将并不足够高。如果压电材料的密度很低,则压电性降低。在本发明中,尚不充分地烧结的试样与充分地烧结的试样之间的密度差不小于5%。为了获得密度较高并且机械强度优异的压电材料,比率“a”处于 $0.986 \leq a \leq 1.02$ 的范围中。

[0057] 根据本发明的压电材料包括Mn作为第一子成分,当使用通式(1)所表示的钙钛矿类型金属氧化物是100重量份时,Mn以金属换算的含量不小于0.04重量份并且不大于0.36重量份。如果包括在上述范围中的Mn,则机械品质因数增加。然而,如果Mn的含量小于0.04重量份,则获得增加机械品质因数的效果是不可行的。另一方面,如果Mn的含量大于0.36重量份,则压电材料的绝缘电阻减少。当绝缘电阻很低时,在室温下的介质正切超过0.01,或电阻系数变为等于或小于 $1\text{G}\Omega\text{cm}$ 。在以1kHz的频率施加具有 $10\text{V}/\text{cm}$ 的场强的AC电场的状态下,阻抗分析器可用于测量在室温下的介质正切。

[0058] 期望在1kHz的频率处根据本发明的压电材料的介质正切等于或小于0.006。当介

质正切等于或小于0.006时,可行的是,即使当在元素驱动条件下把具有500V/cm的最大场强的电场施加到压电材料的状态下驱动压电材料时获得稳定的操作也是可行的。

[0059] Mn的形式不限于金属,并且可以是压电材料中所含有的Mn成分。例如,Mn可溶解在B位点处或可以位于颗粒边界处。此外,有用的是,压电材料中含有金属、离子、氧化物、金属盐或复合体(complex)的形式的Mn成分。期望压电材料含有Mn,以增强绝缘性质并且改进烧结容易性。通常,Mn的化合价是4+、2+或3+。如果导电电子出现在晶体中(例如,当氧缺陷出现在晶体中时,或当施主元素占据A位点时),则Mn的化合价从4+减少到3+或2+,以捕获导电电子。因此,可以改进绝缘电阻。

[0060] 另一方面,如果Mn的化合价小于4+(例如,当Mn的化合价是2+时),Mn充当受主。当Mn的受主出现在钙钛矿结构的晶体中时,空穴生成于晶体中或氧空缺形成于晶体中。

[0061] 如果所添加的Mn的化合价大多数是2+或3+,则因为通过引入氧空缺并不能充分地补偿空穴,所以绝缘电阻明显降低。相应地,期望大多数Mn是4+。然而,十分少量的Mn具有小于4+的化合价,并因此充当占据钙钛矿结构的B位点并且可以形成氧空缺的受主。具有2+或3+的化合价的Mn以及氧空缺形成缺陷偶极子,这可以增加压电材料的机械品质因数。如果三价Bi占据A位点,则Mn倾向于取得低于4+的化合价以保持电荷平衡。

[0062] 可以通过测量磁化率的温度依赖性来评价添加到非磁(反磁)材料的十分少量的Mn的化合价。可以通过超导量子干涉器件(SQUID)、振动采样磁力计(VSM)或磁平衡来测量磁化率。可以由以下通式2表示的Curie-Weiss定律可用于表示通过上述测量所获得的磁化率 x 。

[0063] (式2) $x = C/(T - \theta)$

[0064] 在式2中, C 表示居里常数,并且 θ 表示顺磁居里温度。

[0065] 通常,添加到非磁材料的十分少量的Mn当化合价为2+时取得自旋值 $S = 5/2$,当化合价为3+时取得自旋值 $S = 2$,以及当化合价为4+时取得自旋值 $S = 3/2$ 。相应地,每单位Mn量的居里常数 C 取得与在Mn的每个化合价的自旋值 S 相对应的值。换句话说,可以通过从磁化率 x 的温度依赖性推导居里常数 C 来评价试样中所含有的Mn的平均化合价。

[0066] 为了评价居里常数 C ,期望在磁化率的温度依赖性的测量中将起始温度设置得尽可能低。换句话说,因为磁化率在相对较高的温度(包括室温)取得十分小的值,所以如果Mn量是十分小的量,则测量变得困难。可以根据当在共线近似中与温度 T 有关而绘制磁化率的倒数 $1/x$ 时可获得的直线的斜率来推导居里常数 C 。

[0067] 当可以使用通式(1)表示的钙钛矿类型金属氧化物是100重量份时,根据本发明压电材料包括:Li,作为第二子成分,其以金属换算的含量不小于0.0013重量份并且不大于0.0280重量份;Bi,作为第三子成分,其以金属换算的含量不小于0.042重量份并且不大于0.850重量份。如果Li的含量大于0.0280重量份,则机电耦合系数降低。如果Li的含量等于或小于0.0280,则与不含有任何Li成分的基准材料相比,烧结在较低温度是可行的,而不使得压电特性恶化。

[0068] 此外,如果Bi的含量小于0.042重量份,则无法获得降低相变温度并且增加机械品质因数的效果。如果Bi的含量大于0.850重量份,则机电耦合系数极大地降低。在此情况下的减少量相当于要在不含有Bi时获得的值的30%。此外,期望Li的含量 α 和Bi的含量 β 满足下式(1)。

[0069] 式(1) $0.5 \leq (\alpha \cdot MB)/(\beta \cdot ML) \leq 1$

[0070] (在该式中,ML表示Li的原子量,并且MB表示Bi的原子量)

[0071] 如果Li与Bi之间的摩尔比率 $[(\alpha \cdot MB)/(\beta \cdot ML)]$ 小于0.5,则居里温度可能降低。如果Li与Bi之间的摩尔比率 $[(\alpha \cdot MB)/(\beta \cdot ML)]$ 大于1,则介质正切可能增加。当Li与Bi之间的摩尔比率处于式(1)所定义的范围中时,减少 T_{to} 和 T_{ot} 值并且改进机械品质因数而不降低居里温度和绝缘电阻可行的。

[0072] 在根据本发明的压电材料中,Li和Bi可以位于颗粒边界处,或可以溶解在(Ba,Ca)(Ti,Zr,Sn)O₃的钙钛矿类型结构中。

[0073] 当Li和Bi位于颗粒边界处时,各颗粒之间的摩擦减少并且机械品质因数增加。当Li和Bi溶解在具有钙钛矿结构的(Ba,Ca)(Ti,Zr,Sn)O₃中时, T_{ot} 和 T_{to} 值变得更低,并因此压电常数的温度依赖性在操作温度范围中变得更小。此外,机械品质因数可以增加。

[0074] 例如,X射线衍射、电子束衍射、电子显微镜和ICP-MS可用于评价Li和Bi出现的地方。

[0075] 当Li和Bi位于B位点处时,因为Li和Bi的离子半径大于Ti和Zr的离子半径,所以钙钛矿结构的晶格常数增大。

[0076] 当Li和Bi位于A位点处时,对于烧结高密度陶瓷最佳的“a”值变得较小。在BaO和TiO₂的相图中,液相在高温出现在BaO与TiO₂之间的摩尔比率为1:1的组分的富TiO₂侧上。因此,如果TiO₂成分超过化学计量比率,则由于液相中的烧结,在BaTiO₃陶瓷的烧结中产生异常颗粒生长。另一方面,如果BaO成分的比率较大,则因为烧结并不平滑地进行,所以陶瓷的密度降低。当Li成分和Bi成分都出现在A位点处时,因为位于A位点处的过剩成分,所以陶瓷的烧结可能无法平滑进行。因此,陶瓷的密度降低。在此情况下,有用的是降低“a”值以促进烧结并且获得高密度试样。

[0077] 为了容易地制造根据本发明的压电材料或调整根据本发明的压电材料的物理性质,有用的是,以二价金属元素(例如Sr)来替代Ba和Ca的1mol%或更少。相似地,有用的是以四价金属元素(例如Hf)来替代Ti、Zr和Sn的1mol%或更少。

[0078] 例如,阿基米德方法可用于测量烧结后的致密物的密度。在本发明中,如果表示理论密度($\rho_{calc.}$)相对于测量的密度($\rho_{meas.}$)的比率的相对密度($\rho_{calc.}/\rho_{meas.}$)等于或大于95%,则可以认为所测量的压电材料具有足够高的密度。可以参照烧结后的致密物的组分和晶格常数来获得理论密度($\rho_{calc.}$)。

[0079] 当温度等于或高于居里温度 T_c 时,压电材料的压电性消失。在以下描述中, T_c 表示可以使介电常数在铁电相(四方相)和顺电相(立方相)的相变温度附近最大化的温度。可以在施加具有10V/cm的场强的AC电场的状态下以1kHz的频率使用例如阻抗分析器来测量介电常数。

[0080] 当从较低级别开始温度升高时,根据本发明的压电材料引起到斜方六面体、斜方体、四面体和立方体晶体的依次相变。该示例中所指代的相变不限于从斜方体到四面体的相变或者从四面体到斜方体的相变。可以使用与对于居里温度所采用的相似测量方法来评价相变温度。相变温度指代可使得可通过以试样温度对介电常数进行微分获得的导数最大化的温度。例如,X射线衍射、电子束衍射和拉曼散射可用于评价晶体系统。

[0081] 当畴壁振动时,机械品质因数降低。通常,当畴结构的复杂度增加时,畴壁的密度

增大并且机械品质因数减小。斜方体或四面体钙钛矿结构的自发极化的晶体位向当根据准立方晶体标志法表示时是 $\langle 110 \rangle$ 或 $\langle 100 \rangle$ 。更具体地说,与斜方体结构相比,四面体结构在自发极化方面具有更低的空间灵活性。因此,四面体结构优于斜方体结构,因为即使当组成相同时,畴结构变得简单并且机械品质因数变得更高。相应地,在操作温度范围中,期望根据本发明的压电材料具有四面体结构,而非斜方体结构。

[0082] 介电常数和机电耦合系数在相变温度附近最大化。另一方面,杨氏模量最小化。压电常数可以表示为使用上述三个参数的函数。压电常数在相变温度附近取得极值或拐点。因此,如果在器件的操作温度范围中产生相变,则因为器件的性能取决于温度而极度变化,或谐振频率取决于温度而变化,所以变得难以控制器件。相应地,期望相变(即导致压电性能的变化最大因素)不处于操作温度范围中。如果相变温度从操作温度范围偏离,则在操作温度范围中压电性能的温度依赖性降低。

[0083] 根据本发明的压电材料包括含有Mg的第四子成分。期望当可以使用通式(1)表示的钙钛矿类型金属氧化物是100重量份时,以金属换算的第四子成分的含量等于或小于0.10重量份,不包括0重量份。

[0084] 当Mg的含量大于0.10重量份时,机械品质因数变得较小(例如小于600)。如果该压电材料用于制造压电元件并且所制造的元件被驱动为谐振器件,则当机械品质因数很小时功耗增加。期望机械品质因数等于或大于800。更期望机械品质因数等于或大于1000。为了获得更期望的机械品质因数,期望Mg的含量等于或小于0.05重量份。

[0085] Mg的形式可以是压电材料中所含有的Mg成分。Mg的形式不限于金属Mg。例如,Mg可溶解在钙钛矿结构的A位点或B位点处,或可以位于颗粒边界处。或者,有用的是,压电材料中含有金属、离子、氧化物、金属盐或复合体的形式的Mg成分。

[0086] 期望根据本发明的压电材料包括含有Si和B中的至少一个的第五子成分。期望当可以使用通式(1)表示的金属氧化物是100重量份时,以金属换算的第五子成分的含量不小于0.001重量份并且不大于4.000重量份。第五子成分具有降低根据本发明的压电材料的烧结温度的作用。当压电材料被包括在多层化压电元件中时,连同电极材料一起在其制造工艺中烧结压电材料。通常,电极材料的热阻温度低于压电材料的热阻温度。因此,如果可以减少压电材料的烧结温度,则烧结压电材料所需的能量可以减少并且可采用的电极材料的数量可以增大。

[0087] 此外,Si和B在压电材料的颗粒边界处得以分开。因此,沿着颗粒边界流动的泄漏电流减少并且电阻系数变得更高。

[0088] 当第五子成分的含量小于0.001重量份时,无法获得降低烧结温度的效果。当第五子成分的含量大于4.000重量份时,介电常数降低,并且因此,压电性降低。当第五子成分的含量不小于0.001重量份并且不大于4.000重量份时,压电性的减少可以被抑制为30%或更小,并且烧结温度可以降低。特别地,因为在低于1250℃的烧结温度烧结高密度陶瓷变得可行,所以更期望将第五子成分的含量设置为不小于0.05重量份。此外,更期望将第五子成分的含量设置为不小于0.09重量份并且不大于0.15重量份,这是因为可以在1200℃或更小执行烧结,并且压电性的减少可以被抑制为20%或更小。

[0089] 期望根据本发明的压电材料满足通式(1)中的关系 $0.19 < 2.15\alpha + 1.11\beta < 1$ 。当含量 α 和 β 满足上述关系时,与当含量 α 和 β 不满足上述关系时所获得的值相比,压电材料的机械品

质因数变得更高。

[0090] 如果需要机械品质因数的进一步改进,则期望在通式(1)中满足关系 $0.111 < 2.15\alpha + 1.11\beta < 0.333$ 。

[0091] 期望根据本发明的压电材料满足通式(1)中的关系 $y+z \leq (11x/14) - 0.037$ 。当x、y和z满足上述关系时,相变温度 T_{to} 变为低于 -20°C ,并且在操作温度范围中压电常数的温度依赖性变得更小。

[0092] 期望根据本发明的压电材料的居里温度等于或高于 100°C 。当居里温度等于或高于 100°C 时,根据本发明的压电材料可以在甚至在与夏季车辆内部的温度(例如 80°C)相比的严酷温度条件下也令人满意地保持压电性的情况下拥有稳定的压电常数和足够的机械品质因数。

[0093] 用于制造根据本发明的压电材料的方法并非特定地受限。

[0094] 在制造压电陶瓷中,包括在正常压力下烧结含有构成元素的固体粉末(例如氧化物、碳酸盐、硝酸盐草酸)的通用方法是可采用的。适当的金属化合物(如Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物、Sn化合物、Mn化合物、Li化合物和Bi化合物)可用作用于根据本发明的压电材料的原材料。

[0095] 例如,氢氧化钡、碳酸钡、草酸钡、醋酸钡、硝酸钡、钛酸钡、锆酸钡和锆钛酸钡是可在本发明中使用的Ba化合物。

[0096] 例如,钙氧化物、碳酸钙、草酸钙、醋酸钙、钛酸钙和锆酸钙是可在本发明中使用的Ca化合物。

[0097] 例如,氧化钛、钛酸钡、锆钛酸钡和钛酸钙是可在本发明中使用的Ti化合物。

[0098] 例如,氧化锆、锆酸钡、锆钛酸钡和锆酸钙是可在本发明中使用的Zr化合物。

[0099] 例如,氧化锡、锡酸钡和锡酸钙是可在本发明中使用的Sn化合物。

[0100] 例如,碳酸锰、一氧化锰、二氧化锰、三氧化四锰和醋酸锰是可在本发明中使用的Mn化合物。

[0101] 例如,碳酸锂和锂铋酸是可在本发明中使用的Li化合物。

[0102] 例如,氧化铋和铋酸是可在本发明中使用的Bi化合物。

[0103] 此外,调整表示根据本发明的压电陶瓷的Ba和Ca的总摩尔数相对于Ti、Zr和Sn的总摩尔数的比率的“a” $\{a = (Ba+Ca)/(Zr+Ti+Sn)\}$ 所需的原材料并非特定地受限。上述Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物和Sn化合物中的每一个带来相似的效果。

[0104] 用于对用于根据本发明的压电陶瓷的原材料粉末进行颗粒化的方法并非特定地受限。可在颗粒化中使用的粘接剂是例如聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)或丙烯酸树脂。期望粘接剂的添加量处于从1重量份到10重量份的范围中。此外,因为可以增加成型密度,所以期望将粘接剂的添加量设置为处于从2重量份到5重量份的范围中。有用的是,对可以通过以机械方式混合上述Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物、Sn化合物和Mn化合物获得的混合粉末进行颗粒化。还有用的是,在对上述化合物进行颗粒化之前,在 800°C 至 1300°C 的温度范围中煅烧这些化合物。此外,有用的是,将Mn化合物和粘接剂同时添加到上述Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物、Sn化合物、Li化合物和Bi化合物的煅烧后的混合物。此外,如果需要获得具有均匀颗粒直径的颗粒化粉末,则最期望的颗粒化方法是喷雾干燥方法。

[0105] 用于制造根据本发明的压电陶瓷致密物的方法并非具体地受限。致密物是可以通过原材料粉末、颗粒化粉末或浆体制造的固体。可以例如通过单轴加压加工、冷态流体静压加工、热态流体静压加工、铸造成型或挤压成型来实现致密物的制造。

[0106] 用于烧结根据本发明的压电陶瓷的方法并非具体地受限。烧结方法是例如使用电炉的烧结方法、使用气炉的烧结方法、电加热方法、微波烧结方法、毫米波烧结方法或热等静压(HIP)。可以通过连续式炉或分批式炉来实现基于电炉的烧结和基于气炉的烧结。

[0107] 上述烧结方法并非具体地限制陶瓷的烧结温度。然而,期望烧结温度足以使得每个化合物反应并且使得晶体生长。如果要求陶瓷具有 $3\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的颗粒直径,则期望的烧结温度不低于 1100°C 并且不高于 1550°C 。更期望将烧结温度设置为不低于 1100°C 并且不高于 1380°C 。已经在上述温度范围中所烧结的压电陶瓷展现出令人满意的压电性能。

[0108] 如果需要恒定地稳定通过烧结处理所获得的压电陶瓷的特性,则期望在将烧结温度保持在上述范围内的条件下烧结时间不短于两小时并且不长于24小时。

[0109] 虽然传统上已知的烧结方法(例如两步烧结方法)是可采用的,但当考虑生产率时,有用的是选择不导致温度的任何陡峭改变的适当方法。

[0110] 当压电陶瓷经受抛光加工时,期望压电陶瓷随后经受在 1000°C 或更高的热处理。当以机械方式抛光压电陶瓷时,在压电陶瓷中生成明显的残余应力。然而,可以通过在 1000°C 或更高执行热处理来减少残余应力。压电陶瓷的压电特性可以被进一步改进。此外,执行上述热处理对于移除可以沿着颗粒边界部分沉积的原材料粉末(包括碳酸钡)是有效的。虽然完成热处理所需的时间并非具体地受限,但期望热处理时间等于或大于一小时。

[0111] 如果根据本发明的压电材料的晶体颗粒直径超过 $50\mu\text{m}$,则材料强度对于切割加工或抛光加工可能是不足够的。此外,如果颗粒直径小于 $0.3\mu\text{m}$,则压电性恶化。因此,期望平均颗粒直径范围不小于 $0.3\mu\text{m}$ 并且不大于 $50\mu\text{m}$ 。更期望颗粒直径范围不小于 $3\mu\text{m}$ 并且不大于 $30\mu\text{m}$ 。

[0112] 在本发明中,“颗粒直径”是在显微镜观测方法中通常指代的“投影面积直径”。更具体地说,“颗粒直径”表示具有可与晶体颗粒的投影面积相比的面积的理想圆形的直径。用于测量根据本发明的颗粒直径的方法并非具体地受限。例如,可以通过对可以通过偏振显微镜或扫描电子显微镜捕获的压电材料的表面的摄影图像执行图像处理来获得颗粒直径。因为最佳放大率可根据目标颗粒的直径而变化,所以可能有用的是选择性地使用光学显微镜或电子显微镜。还有用的是,基于材料的抛光后的表面或截面来获得等效圆直径。

[0113] 当根据本发明的压电材料被用于制造基板上的膜时,期望压电材料的厚度不小于 200nm 并且不大于 $10\mu\text{m}$ 。更期望压电材料的厚度不小于 300nm 并且不大于 $3\mu\text{m}$ 。当压电材料的膜厚度不小于 200nm 并且不大于 $10\mu\text{m}$ 时,压电元件可以拥有足够的机电换能功能。

[0114] 膜形成方法并非具体地受限。例如,化学溶液沉积(CSD)方法、溶胶-凝胶方法、金属有机化学蒸镀沉积(MOCVD)方法、溅射方法、脉冲激光沉积(PLD)方法、水热方法、气溶胶沉积(AD)方法可用于形成膜。当待形成的膜是多层化膜时,可选自上述方法的最期望的方法是化学溶液沉积方法或溅射方法。化学溶液沉积方法或溅射方法优选地用于形成具有大面积的膜。沿着(001)或(110)平面切割并且抛光的单晶基板优选地被用作根据本发明的压电材料的基板。使用沿着特定晶体平面切割并且抛光的单晶基板是有用的,因为待在基板表面上提供的压电材料膜可以强烈地定向在同一方向上。

[0115] 下文中,以下详细描述使用根据本发明的压电材料的压电元件。

[0116] 图1示意性示出根据本发明实施例的压电元件的配置。根据本发明的压电元件包括第一电极1、压电材料部分2和第二电极3。压电元件的特征在于压电材料部分2由根据本发明的压电材料构成。

[0117] 当根据本发明的压电材料被合并到至少包括第一电极和第二电极的压电元件中时,压电元件可以拥有可评价的压电特性。第一电极和第二电极中的每一个是具有5nm至10 μ m的厚度的导电层。第一电极和第二电极的材料并非具体地受限,并且可以是任何通常可用于压电元件的材料。例如,诸如Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag和Cu之类的金属以及它们的化合物是可用的。

[0118] 第一电极和第二电极中的每一个可以形成为仅由选自上述示例的一种材料制成的单层,或可以形成为包括至少两种材料的多层化电极。此外,第一电极的材料可以与第二电极的材料区分。

[0119] 用于制造第一电极和第二电极的方法并非具体地受限。例如,制造方法可以包括烧制金属膏剂。此外,溅射方法或蒸镀沉积方法是可用的。此外,将第一电极和第二电极进行图案化为期望的形状也是可用的。

[0120] 更期望压电元件的极化轴一致地定向在预定方向上。当极化轴一致地定向在预定方向上时,压电元件的压电常数变得更大。

[0121] 用于极化压电元件的方法并非具体地受限。可以在大气中或可以在硅油中执行极化处理。期望极化温度处于从60 $^{\circ}$ C到150 $^{\circ}$ C的范围中。然而,根据被采用以构成元件的压电材料的实际组分,最佳条件可略微地变化。此外,期望待在极化处理中施加的电场处于从600V/mm到2.0kV/mm的范围中。

[0122] 可以参照日本电子信息技术工业协会(JEITA EM-4501)的标准基于通过市场上可获得的阻抗分析器获得的谐振频率和反谐振频率的测量结果来计算压电元件的压电常数和机电品质因数。下文中,上述方法被称为谐振-反谐振方法。

[0123] 接下来,以下详细描述可以使用根据本发明的压电材料制造的多层化压电元件。

[0124] <多层化压电元件>

[0125] 根据本发明的多层化压电元件是包括被交替多层化的多个压电材料层以及多个电极的多层化压电元件,所述多个电极包括至少一个内部电极。构成多层化压电元件的压电材料层的特征在于由根据本发明的压电材料制成。

[0126] 图2A和图2B是示意性示出根据本发明实施例的多层化压电元件的示例配置的截面图。根据本发明的多层化压电元件包括压电材料层54和包括内部电极55的电极。换句话说,根据本发明的多层化压电元件的特征在于包括被交替多层化的压电材料层和至少一个分层电极并且压电材料层54以上述压电材料制成。除了内部电极55之外,多层化压电元件的电极可以还包括外部电极,如第一电极51和第二电极53。

[0127] 图2A示出根据本发明的多层化压电元件的示例,其包括以构成夹在第一电极51与第二电极53之间的多层化结构的方式交替多层化的两个压电材料层54和单个内部电极55。压电材料层和内部电极的数量可以增加,如图2B所示。构成层的数量不限于特定值。图2B所示的多层化压电元件包括以构成夹在第一电极501与第二电极503之间的多层化结构的方式而交替多层化的九个压电材料层504和八个内部电极505。图2B中所示的多层化压电元件

还包括电连接交替设置的内部电极的两个外部电极506a和506b。

[0128] 内部电极55和505以及外部电极506a和506b在大小和形状方面并非总是与压电材料层54和504相似。每个电极可以进一步划分为多个子电极。

[0129] 以具有5nm至10 μ m的厚度的导电层构成内部电极55和505、外部电极506a和506b、第一电极51和501以及第二电极53和503中的每一个。每个电极的材料并非具体地受限并且可以是用于压电元件的普通材料。例如,诸如Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag和Cu之类的金属以及它们的化合物可用作构成多层化压电元件的电极。一种材料或含有选自上述组的两种或更多种材料的混合物(或合金)可以用作内部电极55和505以及外部电极506a和506b。此外,选自上述组的两种或更多种材料可以是多 层化的。此外,可以通过相互不同的材料来制成多个电极。当考虑电极材料的廉价性时,期望内部电极55和505包括Ni成分和Cu成分中的至少一个。当内部电极55和505使用Ni成分和Cu成分中的至少一个时,期望在还原气氛中烧结根据本发明的多层化压电元件。

[0130] 在根据本发明的多层化压电元件中,期望内部电极包括Ag和Pd,对于重量比率M1/M2满足关系 $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$,其中,M1表示Ag的含量,M2表示Pd的含量。不期望将重量比率M1/M2设置为小于0.25,因为内部电极的烧结温度变得更高。此外,不期望将重量比率M1/M2设置为大于4.0,因为内部电极变为岛状形状。换句话说,内部电极表面变为不均匀的。更期望对于重量比率M1/M2满足关系 $0.3 \leq M1/M2 \leq 3.0$ 。

[0131] 如图2B所示,包括内部电极505的多个电极可以彼此电连接,以使驱动电压相位均衡化。例如,每个内部电极505a可以经由外部电极506a电连接到第一电极501。每个内部电极505b可以经由外部电极506b电连接到第二电极503。内部电极505a和内部电极505b可以被交替地设置。此外,电连接电极的方式不限于特定结构。例如,有用的是,在多层化压电元件的侧表面上提供专用电极或引线,以实现各电极之间的可比较的电连接。还有用的是,提供延伸穿过多个压电材料层并且以导电材料填充其内部空间的通孔,以实现各电极之间的可比较的电连接。

[0132] <液体排出头>

[0133] 根据本发明的液体排出头的特征在于:液体腔室,配有其中设置有上述压电元件或上述多层化压电元件的振动单元;排出口,其与所述液体腔室连通。待从根据本发明的液体排出头排出的液体不限于具体流体。例如,根据本发明的液体排出头可以排出水性液体(例如水、墨水或燃料)或非水性液体。

[0134] 图3A和图3B示意性示出根据本发明实施例的液体排出头的配置。如图3A和图3B所示,根据本发明的液体排出头包括根据本发明的压电元件101。压电元件101包括第一电极1011、压电构件1012 和第二电极1013。如果需要,则压电构件1012形成为图案,如图3B所示。

[0135] 图3B是示出液体排出头的示意图。液体排出头包括多个排出口105、各个液体腔室102、分别将各个液体腔室102连接到对应排出口105的连续孔106、液体腔室隔离壁104、普通液体腔室107、振动板103、和压电元件101。图3A和图3B所示的压电元件101具有矩形形状。然而,压电元件101可以被配置为具有椭圆、圆形或平行四边形形状。通常,压电构件1012具有与各个液体腔室102的形状相似的形状。

[0136] 以下参照图3A详细描述根据本发明的液体排出头中所包括的压电元件101的外围

结构。图3A是沿着宽度方向取得的图3B中所示的压电元件的截面图。压电元件101的截面形状不限于所示的矩形形状,而可以是梯形或倒梯形形状。

[0137] 在图3A和图3B中,第一电极1011充当下电极并且第二电极1013充当上电极。然而,第一电极1011和第二电极1013不限于上述布置。例如,第一电极1011可以用作上电极并且第二电极1013可以用作下电极。此外,有用的是,在振动板103与下电极之间提供缓冲层108。所指代的名称方面的上述差异取决于单个设备的制造方法。在任何情况下,可以获得本发明的效果。

[0138] 在液体排出头中,振动板103以对单个液体腔室102中的液体加压的方式响应于压电构件1012的伸展/收缩运动而在上下方向上运动。结果,液体可以从排出口105排出。根据本发明的液体排出头可以合并到打印机中,并且可以用在电子设备的制造中。振动板103的厚度不小于 $1.0\mu\text{m}$ 并且不大于 $15\mu\text{m}$ 。期望将振动板103的厚度设置为不小于 $1.5\mu\text{m}$ 并且不大于 $8\mu\text{m}$ 。虽然振动板的材料不限于特定材料,但期望振动板以Si制成。此外,如果振动板含有Si,则振动板可以被配置为硼(或磷)掺杂的振动板。此外,振动板上所提供的缓冲层和电极可以被配置为振动板的一部分。缓冲层108的厚度不小于 5nm 并且不大于 300nm 。期望将缓冲层108的厚度设置为不小于 10nm 并且不大于 200nm 。当作为等效圆直径而被测量时,排出口105的大小不小于 $5\mu\text{m}$ 并且不大于 $40\mu\text{m}$ 。排出口105可以被配置为具有圆形形状、星形形状、矩形形状或三角形形状。

[0139] <液体排出装置>

[0140] 接下来,以下详细描述根据本发明的液体排出装置。根据本发明的液体排出装置包括:上面放置有图像转印介质的部分;上述液体排出头。

[0141] 图4和图5示出作为根据本发明的液体排出装置的示例的喷墨记录装置。图5示出从图4所示的液体排出装置(即喷墨记录装置)881移除外面部分882至885和887的状态。喷墨记录装置881包括自动馈送单元897,其可以自动地将记录纸张(即图像转印介质)馈送到装置主体896中。此外,喷墨记录装置881包括:传送单元899,其可以将从自动馈送单元897馈送的记录纸张引导到预定记录位置,并且进一步将记录纸张从记录位置引导到排出口898。喷墨记录装置881还包括:记录单元891,其可以对传送到记录位置的记录纸张执行记录;恢复单元890,其可以执行用于记录单元891的恢复处理。记录单元891包括滑架892,在滑架892中以沿着滑轨移动的方式来放置根据本发明的液体排出头。

[0142] 在上述喷墨记录装置中,滑架892响应于从计算机提供的电信号沿着滑轨运动,并且当驱动电压被施加到夹住压电材料的电极时压电材料产生位移。压电材料的位移经由图3B所示的振动板103压住单个液体腔室102,以从排出口105排出墨水,以执行打印。根据本发明的液体排出装置可以按较高的速度均匀地排出液体并且可以缩小装置主体。

[0143] 根据本发明的液体排出装置不限于上述打印机,并且可以被配置为传真机、多功能外设、复印机或任何其他打印装置。此外,根据本发明的液体排出装置可以被配置为工业液体排出装置或目标绘制装置。

[0144] 此外,用户可以根据意图来选择期望的图像转印介质。液体排出头可以相对于在充当图像转印介质放置部分的台架上所放置的图像转印介质而运动。

[0145] <超声马达>

[0146] 根据本发明的超声马达的特征在于:其中设置有上述压电元件或上述多层化压电

元件的振动体；移动体，其接触所述振动体。图6A和图6B示意性示出根据本发明实施例的超声马达的配置示例。图6A示出包括根据本发明的单板类型压电元件的超声马达的示例。图6A中所示的超声马达包括：振荡器201；转子202，在压缩弹簧（未示出）所施加的压力下接触振荡器201的滑动表面；以及输出轴203，与转子202一体地形成。振荡器201包括弹性金属环2011、压电元件2012（即根据本发明的压电元件）、以及将压电元件2012连接到弹性环2011的有机粘合剂2013（例如环氧类型或氰基丙烯酸酯类型）。根据本发明的压电元件2012由被第一电极（未示出）和第二电极（未示出）夹住的压电材料构成。当具有相当于 $\pi/2$ 的奇数倍的相位差的两相交变电压被施加到根据本发明的压电元件时，弯曲的行波出现在振荡器201上并且振荡器201的滑动表面上的每个点产生椭圆运动。如果转子202压靠振荡器201的滑动表面，则转子202从振荡器201接收摩擦力并且在与弯曲的行波相反的方向上旋转。从动构件（未示出）连接到输出轴203并且受转子202的旋转力驱动。当把电压施加到压电材料时可获得的压电横向效应使得压电材料伸展。在弹性体（例如金属构件）被连接到压电元件的情况下，弹性体根据压电材料的伸展和收缩运动而弯曲。图6A中所示的超声马达可基于上述原理而操作。图6B示出包括具有多层化结构的压电元件的超声马达的另一示例。振荡器204包括被夹在各柱体弹性金属体2041之间的多层化压电元件2042。多层化压电元件2042由多个多层化压电材料（未示出）构成。多层化压电元件2042包括在多层化主体的外表面上所形成的第一电极和第二电极以及在多层化主体中所提供的内部电极。弹性金属体2041以构成振荡器204的方式通过螺栓得以紧固，以牢固地保持它们之间的压电元件2042。如果其间具有相位差的交变电压被施加到压电元件2042，则振荡器204生成相互垂直的两种类型的振动。上述振动 当组合在一起时可以驱动振荡器204的前端部分，并且因此可以形成圆形振动。圆形槽形成在振荡器204的上部分处，以使得可以增加振动位移。压力弹簧206把转子205压靠到振荡器204，以获得驱动摩擦力。转子205可旋转并且被承载体支承。

[0147] <光学设备>

[0148] 接下来，以下详细描述根据本发明的光学设备。根据本发明的光学设备的特征在于：驱动单元，其包括超声马达。

[0149] 图7是示出作为根据本发明实施例的光学设备的示例的单透镜反射相机的可互换透镜镜筒的主要截面图。图8是示出作为根据本发明优选实施例的光学设备的示例的单透镜反射相机的可互换透镜镜筒的分解透视图。固定镜筒712、直线引导镜筒713和前组透镜镜筒714（即可互换透镜镜筒的固定构件）被固定到相机拆卸装配架711。

[0150] 在直线引导镜筒713上形成在聚焦透镜702的光轴方向上延伸的直线引导槽713a。轴向螺钉718将凸轮辊717a和717b固定到保持聚焦透镜702的后分组透镜镜筒716。凸轮辊717a和717b中的每一个在径向方向上向外突出。凸轮辊717a与直线引导槽713a耦合。

[0151] 凸轮环715是可旋转的，并且与直线引导镜筒713的内表面耦合。当固定到凸轮环715的辊719与直线引导镜筒713的圆形槽713b耦合时，调节光轴方向上在直线引导镜筒713与凸轮环715之间的相对运动。专用于聚焦透镜702的凸轮槽715a被形成在凸轮环715上。上述凸轮辊717b同时与凸轮槽715a耦合。

[0152] 旋转发送环720被设置在固定镜筒712的外表面上。球滚道727以在预定位置相对于固定镜筒712可旋转的方式保持旋转发送环720。可自由旋转的辊722被从旋转发送环720径向延伸的轴720f保持。辊722的大直径部分722a与手动聚焦环724的装配架侧表面724b接

触。此外，辊722的小直径部分722b与接合构件729接触。分别具有上述配置的六个辊722以相等的间隔被设置在旋转发送环720的外表面周围。

[0153] 低摩擦片材(例如垫圈构件)733被设置在手动聚焦环724的内部筒状部分处。低摩擦片材夹在固定镜筒712的装配架端面712a与手动聚焦环724的前端面724a之间。此外，低摩擦片材733的外部筒状表面具有环形状，并且径向地与手动聚焦环724的内径部分724c耦合。此外，手动聚焦环724的内径部分724c径向地与固定镜筒712的外径部分712b耦合。低摩擦片材733具有这样的作用：减少手动聚焦环724被配置为相对于固定镜筒712绕着光轴旋转的旋转环机构中的摩擦。

[0154] 波形垫圈726朝向透镜的前侧压住超声马达725。波形垫圈726的压力可以把辊722的大直径部分722a和手动聚焦环724的装配架侧表面724b保持在接触状态下。相似地，波形垫圈726朝向透镜的前侧压住超声马达725的力可以适当地把辊722的小直径部分722b压靠接合构件729，以便保持接触状态。当波形垫圈726在装配架方向上移动时，通过卡口耦合而连接到固定镜筒712的垫圈732调节波形垫圈726。波形垫圈726所生成的弹簧力(即偏置力)可以发送到超声马达725，并且进一步发送到辊722。所发送的力使得手动聚焦环724压住固定镜筒712的装配架端表面712a。更具体地说，在合并状态下，手动聚焦环724经由低摩擦片材733压靠固定镜筒712的装配架端表面712a。

[0155] 相应地，当控制单元(未示出)驱动超声马达725以产生相对于固定镜筒712的旋转时，因为接合构件729以摩擦方式接触辊722的小直径部分722b，所以辊722绕着轴720f的中央轴线旋转。当辊722绕着轴720f旋转时，旋转发送环720绕着光轴旋转(这被称为自动聚焦操作)。

[0156] 此外，如果从手动操作输入单元(未示出)对手动聚焦环724给出绕着光轴的旋转力，则因为手动聚焦环724的装配架侧表面724b压靠辊722的大直径部分722a，所以辊722由于摩擦力而绕着轴720f旋转。当辊722的大直径部分722a绕着轴720f旋转时，旋转发送环720绕着光轴旋转。在此情况下，在转子725c与定子725b之间起作用的摩擦保持力防止超声马达725旋转(这被称为手动聚焦操作)。

[0157] 以相对的关系而定位的两个聚焦键728附连到旋转发送环720。聚焦键728与凸轮环715的前端处所提供的切断(cutout)部分715b耦合。相应地，如果当执行自动聚焦操作或手动聚焦操作时旋转发送环720绕着光轴旋转，则其旋转力经由聚焦键728发送到凸轮环715。当凸轮环715绕着光轴旋转时，在后分组透镜镜筒716的旋转受凸轮辊717a和直线引导槽713a调节的状态下，凸轮辊717b沿着凸轮环715的凸轮槽715a前后移动后分组透镜镜筒716。因此，聚焦透镜702被驱动并且聚焦操作得以执行。

[0158] 根据本发明的光学设备不限于上述可应用于单透镜反射相机的可互换透镜镜筒，并且可以被配置为紧凑型相机、电子静态照相机、配备相机的便携式信息终端或任何其它类型的包括充当上述驱动单元的超声马达的光学设备。

[0159] <振动装置和灰尘移除装置>

[0160] 被配置为传送并且移除颗粒、粉末和液滴的振动装置可以广泛地用在电子设备中。

[0161] 下文中，以下详细描述使用作为根据本发明的振动装置的示例的根据本发明的压电元件的灰尘移除装置。

[0162] 根据本发明的灰尘移除装置的特征在于:振动体,其包括在振动板上设置的压电元件或多层化压电元件。

[0163] 图9A和图9B示意性示出根据本发明实施例的灰尘移除装置310。灰尘移除装置310包括一对平坦压电元件330和振动板320。每个压电元件330可以被配置为根据本发明的多层化压电元件。振动板320的材料无需具有特定品质。然而,当在光学设备中使用灰尘移除装置310时,光透射材料或光反射材料可用于振动板320。

[0164] 图10A、图10B和图10C示意性示出图9A和图9B所示的压电元件330的配置。图10A和图10C示出压电元件330的前表面和后表面。图10B示出压电元件330的侧表面。每个压电元件330包括压电构件331、第一电极332和第二电极333,如图9A所示。处于相对的关系的第一电极332和第二电极333被设置在压电构件331的板表面上。如参照图9A和图9B所描述的那样,每个压电元件330可以被配置为根据本发明的多层化压电元件。在此情况下,可行的是,当压电构件331被配置为具有包括被交替设置的压电材料层和内部电极的结构时,并且当各内部电极交替连接到第一电极332或第二电极333时,对于每个压电材料层给出在相位方面不同的驱动波形。在图10C中,上面提供有第一电极332并且第一电极332位于压电元件330的前侧上的表面被称为第一电极表面336。在图10A中,上面提供有第二电极333并且第二电极333位于压电元件330的前侧上的表面被称为第二电极表面337。

[0165] 根据本发明的电极表面是上面提供有电极的压电元件的表面。例如,第一电极332可以被配置为具有环绕形状,以使得在第二电极表面337上提供第一电极332的一部分,如图10B所示。

[0166] 振动板320的板表面被固定到压电元件330的第一电极表面336,如图9A和图9B所示。当压电元件330受驱动时,在压电元件330与振动板320之间生成的应力包括振动板320的面外振动。根据本发明的灰尘移除装置310是可以通过使用振动板320的面外振动来移除外来物质(如粘附到振动板320的表面的灰尘颗粒)的装置。面外振动是弹性振动,其在光轴方向(即振动板的厚度方向)上产生振动板的位移。

[0167] 图11A和图11B是示出根据本发明的灰尘移除装置310中产生振动的原理的示意图。图11A示出当具有相同相位的交变电压施加到一对左右压电元件330时所生成的振动板320的面外振动。构成左右压电元件330中的每一个的压电材料的极化方向与压电元件330的厚度方向相同。灰尘移除装置310在第七振动模式下驱动。图11B示出当具有相互相反相位(180° 不同)的交变电压被施加到一对左右压电元件330时所生成的振动板320的面外振动。在此情况下,灰尘移除装置310在第六振动模式下驱动。根据本发明的灰尘移除装置310可以通过有选择地在至少两种振动模型下操作而有效地移除粘附到振动板的表面的灰尘颗粒。

[0168] <成像装置>

[0169] 接下来,以下详细描述根据本发明的成像装置。根据本发明的成像装置包括上述灰尘移除装置和图像传感器单元,其特征在于,在所述图像传感器单元的光接收表面上提供所述灰尘移除装置的振动板。图12和图13示出作为根据本发明实施例的成像装置的示例的数字单透镜反射相机。

[0170] 图12是示出在移除成像透镜单元的状态下可以从成像目标侧看去的相机主体601的前侧的透视图。图13是示出相机内部的示意性配置的分解透视图,其中,详细描述根据本

发明的灰尘移除装置以及成像单元400的外围结构。

[0171] 在已经通过成像透镜单元之后,成像光通量可以被引导到相机主体601中所提供的镜桶605中。主镜(例如快速返回镜)606被设置在镜桶605中。主镜606可以相对于成像光轴以某倾斜角(例如45°)被保持,以朝向五面镜(penta-Dach mirror,未示出)引导成像光通量,或可以在回退位置处受保持,以朝向图像传感器(未示出)引导成像光通量。

[0172] 镜桶605和快门单元200依次被设置在主体框架300(即相机主体的框架)的成像目标侧上。此外,成像单元400被设置在主体框架300的摄影者侧上。成像单元400被调整并且被放置为使得图像传感器的成像表面与成像透镜单元附连到的装配架602的定位平面间隔开预定距离并且与其平行定位。

[0173] 根据本发明的成像装置不限于上述数字单透镜反射相机,并且可以被配置为不包括镜桶605的无镜数字单透镜反射相机或任何其它成像透镜单元可互换相机。此外,根据本发明的成像装置可以被配置为成像透镜单元可互换摄像机或另一成像装置,如复印机、传真机或扫描仪。根据本发明的成像装置可以应用于需要移除粘附到光学组件的表面的灰尘颗粒的任何其它电气和电子设备。

[0174] <电子设备>

[0175] 接下来,以下详细描述根据本发明的电子设备。根据本发明的电子设备的特征在于:压电声学设备,其包括压电元件或多层化压电元件。压电声学设备是例如扬声器、蜂鸣器、麦克风、表面声学波(SAW)元件。

[0176] 图14是示出作为根据本发明实施例的电子设备的示例的从其前侧看去的数字相机的主体931的总体透视图。光学装置901、麦克风914、闪光灯单元909以及补光单元916被设置在主体931的前表面上。麦克风914多数合并并在主体931中。因此,麦克风914由虚线表示。为了拾取周围声音,麦克风914的前部被配置为具有通孔形状。

[0177] 可操作为执行对焦操作的电源按钮933、扬声器912、变焦杠杆932和释放按钮908被设置在主体931的上表面上。扬声器912合并并在主体931中,并且因此由虚线指示。在扬声器912的前侧上提供孔,以输出声音。

[0178] 可以在麦克风914、扬声器912和表面声学波元件中的至少一个中提供根据本发明的压电声学设备。

[0179] 根据本发明的电子设备不限于上述数字相机。例如,根据本发明的电子设备可以被配置为声音再现设备、语音记录设备、移动电话、信息终端或任何其它包括压电声学设备的电子设备。

[0180] 如上所述,根据本发明的压电元件和多层化压电元件可以优选地合并并在液体排出头、液体排出装置、超声马达、光学设备、振动装置、灰尘移除装置、成像装置和电子设备中。使用根据本发明的压电元件和多层化压电元件使得能够提供在喷嘴密度和排出速度方面相当于或优于使用含铅压电元件的基准液体排出头的液体排出头。

[0181] 使用根据本发明的液体排出头使得能够提供在排出速度和排出精度方面相当于或优于使用含铅压电元件的基准液体排出装置的液体排出装置。

[0182] 使用根据本发明的压电元件和多层化压电元件使得能够提供在驱动力和耐久性方面相当于或优于使用含铅压电元件的基准超声马达的超声马达。

[0183] 使用根据本发明的超声马达使得能够提供在耐久性和操作精度 方面相当于或优

于使用含铅压电元件的基准光学设备的光学设备。

[0184] 使用根据本发明的压电元件和多层化压电元件使得能够提供在振动能力和耐久性方面相当于或优于使用含铅压电元件的基准振动装置的振动装置。

[0185] 使用根据本发明的振动装置使得能够提供在灰尘移除效率和耐久性方面相当于或优于使用含铅压电元件的基准灰尘移除装置的灰尘移除装置。

[0186] 使用根据本发明的灰尘移除装置使得能够提供在灰尘移除功能方面相当于或优于使用含铅压电元件的基准成像装置的成像装置。

[0187] 使用包括根据本发明的压电元件或多层化压电元件的压电声学设备使得能够提供在声音生成方面相当于或优于使用含铅压电元件的基准电子设备的电子设备。

[0188] 除了上述设备(例如液体排出头和马达)之外,根据本发明的压电材料还可以合并并在超声振荡器、压电致动器、压电传感器和铁电存储器中。

[0189] 下文中,参照各个示例描述本发明。然而,本发明不限于以下示例的描述。

[0190] 以下是根据本发明的压电陶瓷的实际制造示例的描述。

[0191] <示例1至46和70以及比较性示例1至17>

[0192] 用于制造压电陶瓷的原材料粉末具有100nm的平均颗粒直径,并且作为主成分包括钛酸钡(BaTiO_3 , $\text{Ba}/\text{Ti}=0.9985$), 钛酸钙(CaTiO_3 , $\text{Ca}/\text{Ti}=0.9978$)、锆酸钙(CaZrO_3 , $\text{Ca}/\text{Zr}=0.999$)以及锡酸钙(CaSnO_3 , $\text{Ca}/\text{Sn}=1.0137$)。此外,原材料粉末包括草酸钡,以调整指示Ba和Ca的总摩尔数相对于Ti、Zr和Sn的总摩尔数的比率的值“a”。已经以当以金属换算时实现表1中所示的比率的方式对于每个试样执行对上述主成分的原材料粉末的称重。已经以当主成分金属氧化物是100重量份时以金属换算的Mn(即第一子成分)、Li(即第二子成分)和Bi(第三子成分)的含量实现表1中所示的比率的方式对于每个试样执行三氧化四锰、碳酸锂和氧化铋的称重。已经通过干燥混合在球磨机中混合上述称重的粉末达到24小时。为了对所获得的混合粉末进行颗粒化,喷雾干燥器已经用于使得PVA粘合剂(其为混合粉末的3重量份)粘接到混合粉末的表面。参考示例31至34以及参考示例70的试样已经与氧化镁混合,以使得以金属换算的Mg重量分别变为0.0049、0.0099、0.0499、0.0999和0.4999重量份。

[0193] 接下来,已经通过使用将200MPa的压制压力施加到以上述颗粒化粉末填充的模具的压力形成机器来制造盘形致密物。有用的是,例如通过使用冷等静压机器来进一步压制所制造的致密物。

[0194] 然后,上述致密物已经被放置在电炉中并且在最大温度为1320°C至1380°C的范围内保存达到五小时。已经在大气中烧结致密物达到24小时。通过上述工艺,已经获得以根据本发明的压电材料制成的陶瓷。

[0195] 然后,已经参照平均等效圆直径和相对密度评价了构成所获得的陶瓷的晶体颗粒。作为评价的结果,已经确认平均等效圆直径处于从10到50 μm 的范围中,(除了比较性示例7之外)每个试样的相对密度等于或大于95%。偏振显微镜已经主要被用于观测晶体颗粒。此外,当晶体颗粒很小时,扫描电子显微镜(SEM)已经用于指定颗粒直径。观测结果已经用于计算平均等效圆直径。此外,已经通过使用由X射线衍射获得的晶格常数、基于所称重的组分所计算的理论密度、以及根据阿基米德方法测量的实际密度来评价了相对密度。

[0196] 已经参照Mn的化合价评价了示例16和17的试样。已经在从2到60K的范围中通过

SQUID测量磁化率的温度依赖性。已经确认：基于磁化率的温度依赖性所获得的Mn的平均化合价在示例16和17中分别是+3.8和3.9。此外，已经确认在其它示例中，Mn的平均化合价小于+4.0。

[0197] 已经确认了Mn的化合价随着增加Bi相对于Mn的摩尔比率而降低的趋势。此外，已经确认了：在比较性示例17(即不含Bi的试样)中，当根据相似的方法评价时，Mn的磁化率是+4.0。更具体地说，因为根据本发明的压电材料以减少Mn(即第一子成分)的化合价的方式包括Bi(即第三子成分)，所以可以提升充当Mn的受主的压电材料的能力。结果，根据本发明的压电材料的机械品质因数变得更高。

[0198] 接下来，所获得的陶瓷已经被抛光以具有0.5mm的厚度，并且已经基于X射线衍射分析了晶体结构。结果，除了比较性示例1之外，已经在所有试样中观测到仅与钙钛矿结构对应的峰。

[0199] 接下来，已经基于ICP发射分光光度分析评价了所获得的陶瓷的组分。已经确认：在所有压电材料中，在烧结之后的组分与在对于Ba、Ca、Ti、Zr、Sn、Mn、Li和Bi称重之后的组分一致。此外，在示例1至30和35至46以及比较性示例1至12和15至17中，已经确认，当使用化学式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Sn}_z)\text{O}_3$ 表示的金属氧化物是100重量份时，Mg的含量是0.0001重量份。另一方面，在参考示例31至34中，已经确认Mg的含量分别是0.0050、0.0100、0.0500和0.1000重量份。在参考示例70中，已经确认Mg的含量是0.5000重量份。

[0200] 然后，分别具有400nm的厚度的金电极已经根据DC溅射方法形成在盘形陶瓷的前表面和后表面上。此外，已经形成具有30nm的厚度的钛膜，以在每个电极与陶瓷之间提供粘接层。然后，配有陶瓷的电极已经被切割为具有 $10\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的大小的带形压电元件。所制造的压电元件已经被放置在热板上，热板的表面温度从60℃升高到100℃。放置在热板上的压电元件已经在施加1kV/mm的电场下经受极化处理达到30分钟。

[0201] 作为包括根据本发明的压电材料或根据比较性示例的压电材料的压电元件的静态特性，已经根据谐振-反谐振方法评价了经受极化处理的压电元件的压电常数 d_{31} 和机械品质因数 Q_m 。在计算 T_{ot} 、 T_{to} 和 T_c 时，阻抗分析器(例如Agilent Technologies公司所制造的4194A)已经用于在改变各个试样的温度的同时测量静电电容。同时，阻抗分析器已经用于测量介质正切的温度依赖性。试样已经冷却，直到温度从-100℃降低到室温并然后受加热直到温度达到150℃。相变温度 T_{to} 表示晶体系统从四角体改变为斜方体的温度。相变温度 T_{to} 已经被定义为使得可通过以试样温度对在试样的冷却处理中所测量的介电常数进行微分来获得的导数最大化的温度。 T_{ot} 表示晶体系统从斜方体改变为四角体的温度，并且已经定义为使得可通过在试样温度对试样的加热处理中测量的介电常数进行微分来获得的导数可最大化的温度。居里温度 T_c 表示可以使介电常数在铁电相(四方相)和顺电相(立方相)的相变温度附近最大化的温度。居里温度 T_c 已经被定义为在试样的加热处理中测量的介电常数值变为最大值的温度。

[0202] [表1]

[0203]

	主成分						第一子成分	第二子成分	第三子成分	烧结温度 (°C)
	Ba	Ca	Ti	Zr	Sn		Mn	Li	B	
	1-x	x	1-y-z	y	z	a	重量份	重量份	重量份	
比较性示例1	0.680	0.320	0.915	0.085	0.000	0.9990	0.240	0.0053	0.170	1360
示例1	0.700	0.300	0.915	0.085	0.000	0.9994	0.120	0.0053	0.170	1360
示例2	0.700	0.300	0.915	0.085	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例3	0.700	0.300	0.918	0.082	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例4	0.700	0.300	0.924	0.076	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例5	0.700	0.300	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例6	0.720	0.280	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例7	0.740	0.260	0.923	0.077	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例8	0.740	0.260	0.918	0.082	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例9	0.740	0.260	0.924	0.076	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例10	0.780	0.220	0.918	0.082	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例11	0.800	0.200	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例12	0.813	0.187	0.923	0.077	0.000	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
示例13	0.813	0.187	0.901	0.079	0.020	0.9994	0.240	0.0053	0.170	1360
比较性示例2	0.830	0.170	0.915	0.085	0.000	1.0031	0.180	0.0013	0.025	1340
示例14	0.830	0.170	0.915	0.075	0.010	0.9971	0.180	0.0053	0.170	1340
示例15	0.830	0.170	0.905	0.075	0.020	0.9971	0.180	0.0048	0.170	1340
示例16	0.830	0.170	0.915	0.085	0.000	0.9971	0.180	0.0026	0.170	1340
比较性示例3	0.830	0.170	0.925	0.075	0.000	1.0031	0.360	0.0013	0.025	1340
示例17	0.830	0.170	0.925	0.075	0.000	1.0042	0.360	0.0053	0.170	1340
比较性示例4	0.840	0.160	0.915	0.085	0.000	1.0031	0.180	0.0013	0.025	1340
示例18	0.840	0.160	0.915	0.075	0.010	0.9971	0.180	0.0046	0.170	1340
示例19	0.840	0.160	0.915	0.085	0.000	0.9971	0.180	0.0046	0.170	1340
比较性示例5	0.840	0.160	0.922	0.078	0.000	1.0100	0.360	0.0013	0.025	1340
示例20	0.840	0.160	0.922	0.078	0.000	1.0042	0.360	0.0046	0.170	1340
示例21	0.845	0.155	0.922	0.078	0.000	0.9994	0.240	0.0046	0.170	1340
示例22	0.860	0.140	0.922	0.078	0.000	0.9955	0.160	0.0050	0.181	1320
比较性示例6	0.870	0.130	0.925	0.075	0.000	1.0055	0.240	0.0013	0.025	1320
比较性示例7	0.870	0.130	0.925	0.075	0.000	1.0210	0.240	0.0039	0.170	1320
比较性示例8	0.870	0.130	0.925	0.075	0.000	0.9850	0.240	0.0039	0.170	1320
示例23	0.870	0.130	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0049	0.170	1350
比较性示例9	0.880	0.120	0.920	0.080	0.000	1.0055	0.240	0.0013	0.025	1320
示例24	0.880	0.120	0.920	0.080	0.000	0.9994	0.240	0.0050	0.170	1320
示例25	0.880	0.120	0.920	0.080	0.000	0.9994	0.240	0.0083	0.340	1320
比较性示例10	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	1.0055	0.240	0.0013	0.025	1320
示例26	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0039	0.170	1350
示例27	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0043	0.170	1320
示例28	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.240	0.0098	0.340	1320
示例29	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	0.9969	0.240	0.0058	0.510	1320
比较性示例11	0.915	0.085	0.925	0.075	0.000	0.9998	0.240	0.0050	0.170	1320
示例30	0.890	0.110	0.925	0.075	0.000	0.9994	0.040	0.0120	0.850	1320
参考示例31	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0026	0.094	1340
参考示例32	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0024	0.094	1340
参考示例33	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0028	0.094	1340
参考示例34	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0023	0.094	1340
参考示例35	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0026	0.094	1340
示例36	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0048	0.189	1340
示例37	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0080	0.239	1340
示例38	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0063	0.189	1320
示例39	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0026	0.189	1340
示例40	0.860	0.140	0.925	0.075	0.000	1.0004	0.160	0.0098	0.189	1380
示例41	0.860	0.140	0.915	0.085	0.000	1.0004	0.160	0.0130	0.539	1380
示例42	0.860	0.140	0.920	0.080	0.000	1.0004	0.140	0.0046	0.189	1340
示例43	0.860	0.140	0.920	0.080	0.000	1.0004	0.140	0.0074	0.239	1340
示例44	0.860	0.140	0.920	0.080	0.000	1.0004	0.140	0.0100	0.339	1340
示例45	0.830	0.170	0.925	0.075	0.000	0.9998	0.140	0.0046	0.189	1380
示例46	0.830	0.170	0.915	0.085	0.000	1.0010	0.120	0.0049	0.189	1300
比较性示例14	0.830	0.170	0.905	0.095	0.000	1.0010	0.120	0.0048	0.189	1300
比较性示例15	0.830	0.170	0.888	0.082	0.030	1.0010	0.120	0.0064	0.189	1300
比较性示例16	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000	1.0000	0.023	0.0048	0.188	1320
比较性示例17	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000	1.0000	0.023	0.0000	0.000	1320

[0204] 表2总结了根据表1中的示例和比较性示例的试样相对于在室温的压电常数 d_{31} 、机械品质因数、介质正切、 T_c 、 T_{to} 和 T_{ot} 的性质。

[0205] [表2]

[0206]

	压电常数 d ₃₁ (pm/V)	机械品质因数 (—)	介质正切 (—)	T _c (°C)	T _{to} (°C)	T _{ot} (°C)
比较性示例1	63	540	0.004	102	-37	-30
示例1	112	810	0.003	102	-45	-37
示例2	103	870	0.001	102	-33	-26
示例3	102	880	0.002	103	-37	-32
示例4	100	890	0.005	106	-44	-39
示例5	99	890	0.006	106	-45	-39
示例6	97	910	0.002	106	-37	-28
示例7	96	910	0.003	105	-35	-29
示例8	101	920	0.005	103	-29	-23
示例9	95	920	0.002	106	-36	-30
示例10	109	870	0.001	103	-21	-19
示例11	106	870	0.003	106	-25	-20
示例12	112	860	0.002	105	-23	-19
示例13	114	840	0.005	104	-22	-18
比较性示例2	88	600	0.002	102	-28	-20
示例14	93	810	0.001	106	-35	-28
示例15	91	810	0.002	106	-33	-23
示例16	90	800	0.004	102	-34	-24
比较性示例3	86	610	0.001	106	-22	-19
示例17	93	990	0.002	106	-21	-18
比较性示例4	87	680	0.005	102	-26	-20
示例18	97	830	0.006	106	-24	-18
示例19	106	830	0.001	102	-23	-19
比较性示例5	88	620	0.003	105	-26	-21
示例20	94	1010	0.005	105	-22	-18
示例21	93	900	0.002	105	-23	-19
示例22	89	860	0.004	105	-32	-23
比较性示例6	85	690	0.003	106	-25	-20
比较性示例7	72	950	0.001	106	-21	-18
比较性示例8	68	950	0.002	106	-21	-18
示例23	85	970	0.005	106	-23	-18
比较性示例9	88	580	0.003	104	-18	-14
示例24	98	970	0.001	104	-24	-20
示例25	90	1130	0.002	104	-28	-22
比较性示例10	87	640	0.001	106	-16	-10
示例26	96	990	0.005	106	-27	-21
示例27	96	990	0.003	106	-27	-21
示例28	90	1160	0.001	106	-30	-21
示例29	85	1200	0.002	106	-33	-23
比较性示例12	84	1040	0.003	106	-10	0
示例30	98	1240	0.004	106	-37	-30
参考示例31	97	870	0.003	106	-30	-22
参考示例32	98	860	0.001	106	-31	-23
参考示例33	99	870	0.002	106	-30	-24
参考示例34	100	840	0.005	106	-32	-26
参考示例70	89	740	0.003	106	-29	-23
参考示例35	97	850	0.001	106	-29	-22
示例36	96	870	0.002	106	-32	-24
示例37	95	920	0.001	106	-34	-28
示例38	94	870	0.002	106	-32	-24
示例39	93	850	0.002	102	-33	-25
示例40	96	840	0.006	106	-33	-25
示例41	90	1200	0.002	106	-40	-32
示例42	104	850	0.004	104	-30	-20
示例43	98	950	0.003	104	-34	-26
示例44	96	1000	0.005	104	-36	-28
示例45	92	1120	0.003	106	-39	-30
示例46	110	970	0.001	104	-38	-32
比较性示例14	85	770	0.002	98	-10	-4
比较性示例15	83	760	0.004	97	-19	-13
比较性示例16	55	220	0.015	123	-16	0
比较性示例17	74	280	0.020	127	-4	16

[0207] 比较性示例1的试样具有较大Ca量“x”值(即0.320)。在X射线衍射的测量中,已经检测到CaTiO₃相。已经确认,试样的压电常数d₃₁与示例3的试样相比低39pm/V,虽然Ca量“x”

是0.300但在Ti、Zr和Bi的量方面示例3和比较性示例1相同。

[0208] 比较性示例12的试样具有较小Ca量“x”值(即0.085)。因此,比较性示例12的试样具有较高 T_{to} 值(即 -10°C)和较高 T_{ot} 值(即 0°C)。

[0209] 比较性示例14的试样具有较大Zr量“y”值(即0.095)。因此, T_c 值较低(即 98°C), T_{to} 值较高(-10°C),并且 T_{ot} 值较高(-4°C)。反之,在Ca量方面与比较性示例14的试样相同的示例46的试样($y=0.085$)中,已经确认了: T_c 值是 104°C , T_{to} 值是 -38°C ,以及 T_{ot} 值是 -32°C 。

[0210] 因为“a”值很小(即0.985),所以比较性示例8的试样具有较大颗粒直径(即 $80\mu\text{m}$)。

[0211] 示例14的试样含有一部分被Zr和Sn替代的Ti,并且与比较性示例2($y=0.075$ 和 $z=0.000$)相比已经展现出更高(高的量为210)的 Q_m 值、更低(低的量为 7°C)的 T_{to} 值、以及更低(低的量为 8°C)的 T_{ot} 值,比较性示例2在Ti量方面与示例14相同。

[0212] 比较性示例15的试样具有较大的Sn量“z”(即0.03),并且具有较低的 T_c 值(即 97°C)。

[0213] Mg量处于0.005至0.1000重量份的范围中的参考示例31至34的试样与Mg量超过0.1000重量份的参考示例70的试样相比已经展现出更高(高的量等于或大于100)的机械品质因数。

[0214] 此外,比较性示例16和17的试样具有低于300的极低机械品质因数。

[0215] 已经确认:从比较性示例2与示例16之间、比较性示例3与示例17之间、比较性示例4与示例19之间、比较性示例5与示例20之间、以及比较性示例6与示例23之间的各个比较可见,增加Bi量略微降低压电常数并且极大地增加机械品质因数。

[0216] 示例38的试样已经说明,通过把Li含量 α (0.0063)除以Li原子量ML(6.94)可获得的摩尔数基本上与通过把Bi含量 β (0.189)除以Bi原子量MB(208.98)可获得的摩尔数相同。示例38的居里温度与示例39相比高 4°C 的量,在示例39中,通过把Li含量 α (0.0026)除以Li原子量ML(6.94)可获得的摩尔数小于通过把Bi含量 β (0.189)除以Bi原子量MB(208.98)可获得的摩尔数的一半。

[0217] 其中通过把Li含量 α (0.0063)除以Li原子量ML(6.94)可获得的摩尔数基本上与通过把Bi含量 β (0.189)除以Bi原子量MB(208.98)可获得的摩尔数相同的示例38的试样已经表明,在室温的介质正切与示例40相比更低,在示例40中,通过把Li含量 α (0.0098)除以Li原子量ML(6.94)可获得的摩尔数大于通过把Bi含量 β (0.189)除以Bi原子量MB(208.98)可获得的摩尔数。

[0218] 此外,已经确认了:从比较性示例6、9和10以及示例23、24、25、26、28和29可见,增加Bi成分降低 T_{to} 和 T_{ot} 值,而不降低压电材料的 T_c 值。

[0219] 接下来,为了确认压电元件的耐久性,表1中所列出的示例和比较性示例的试样已经被放置在恒温腔室中并且经受温度周期测试。温度周期测试包括重复执行的100个周期,在其中的每个周期中,温度以 $25^{\circ}\text{C} \rightarrow -20^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C} \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ 的顺序改变。在周期测试之前和之后已经比较压电常数 d_{31} 值。其中相变温度 T_{to} 是 -20 或更低的示例23、24、25、26、28和29的试样已经表明,压电常数 d_{31} 的改变率是5%或更小。另一方面,相变温度 T_{to} 高于 -20°C 的比较性示例9和10的试样已经表明压电常数 d_{31} 的减少量大于5%。在比较性示例6中,试样的相变温度 T_{to} 等于或小于 -20°C 。在周期测试之后的压电常数 d_{31} 的改变率等于或小于5%。然而,在室温的机械品质因数与示例23相比更低(低的量为310)。

[0220] 此外,其中相变温度 T_{to} 是-20或更低的示例的试样已经表明,压电特性的改变率是5%或更小。

[0221] 其中相变温度 T_{to} 高于-20℃的试样在温度周期测试期间在四角体与斜方体之间产生重复相变。在自发极化方向上不同的各晶体系统 之间产生重复相变可以促进去极化。认为压电常数 d_{31} 的减少量在相变温度 T_{to} 高于-20℃的试样中较大。更具体地说,如果相变温度 T_{to} 高于-20℃,则压电陶瓷可以被评价为在元件耐久性方面是不令人满意的。

[0222] <示例47至54以及比较性示例18至22>

[0223] 用于制造压电陶瓷的原材料粉末具有100nm的平均颗粒直径,并且除了含有Si和B(包括30至50wt.%的 SiO_2 和21.1wt.%的 B_2O_3)的玻璃助剂之外,还包括钛酸钡、钛酸钙、锆酸钙、碳酸锂、氧化铋和三氧化四锰。已经通过实现表3中所指示的比率的方式对于每个试样执行上述原材料粉末的称重。随后,使用了与用于表1中所描述的试样的方法相似的方法来制造致密物。所获得的致密物已经被保存在电炉中被保持在1200℃达到五小时,并且在大气中被烧结达到24小时。随后,每个试样历经了与应用于表1中所描述的试样相似的加工和评价。

[0224] [表3]

[0225]

	主成分						第一子成分	第二子成分	第三子成分	第四子成分	烧结温度(℃)
	Ba	Ca	Ti	Zr	Sn		Mn	Li	B	玻璃助剂	
	1. x	x	1. y. z	y	z	a	重量份	重量份	重量份	重量份	
比较性示例18	0.870	0.130	0.925	0.075	0	1.0079	0.300	0.0013	0.025	0.100	1200
示例47	0.870	0.130	0.925	0.075	0	1.0019	0.300	0.0020	0.084	0.100	1200
示例48	0.870	0.130	0.925	0.075	0	1.0019	0.300	0.0060	0.170	0.100	1200
比较性示例19	0.870	0.130	0.925	0.075	0	0.9900	0.000	0.0048	0.170	0.100	1200
比较性示例20	0.870	0.130	0.925	0.075	0	1.0060	0.400	0.0050	0.170	0.100	1200
示例49	0.870	0.130	0.925	0.075	0	1.0019	0.300	0.0080	0.250	0.100	1200
示例50	0.870	0.130	0.925	0.075	0	0.9968	0.300	0.0200	0.840	0.100	1200
比较性示例21	0.870	0.130	0.925	0.075	0	0.9968	0.300	0.0280	1.690	0.100	1200
示例51	0.880	0.120	0.915	0.085	0	1.0019	0.300	0.0080	0.250	0.100	1200
示例52	0.890	0.110	0.925	0.075	0	1.0019	0.300	0.0079	0.250	0.100	1200
示例53	0.900	0.100	0.925	0.075	0	1.0019	0.300	0.0070	0.250	0.100	1200
示例54	0.910	0.090	0.915	0.085	0	1.0019	0.300	0.0068	0.250	0.100	1200
比较性示例22	0.910	0.090	0.915	0.085	0	1.0019	0.300	0.0480	0.250	0.100	1200

[0226] 以下表4总结对于机电耦合系数 k_{31} 、杨氏模量 Y_{11} 、压电常数 d_{31} 、机械品质因数 Q_m 、相对介电常数 ϵ_r 、介质正切、 T_{to} 、 T_{ot} 和 T_c 在室温在表3中所描述的示例和比较性示例的测量结果。

[0227] [表4]

[0228]

	Li	Bi	机电耦合系数 k_{31} (%)	杨氏模量 Y_{11} (GPa)	压电常数 d_{31} (pm/V)	机械品质因数 Q_m (-)	相对介电常数 ϵ_r (-)	介质正切 (-)	T ₁₀ (°C)	T ₀₁ (°C)	T _c (°C)
	重量份	重量份									
比较性示例18	0.0036	0.025	0.238	121	81	569	1347	0.004	-30	-26	106
示例47	0.0046	0.084	0.241	118	88	646	1295	0.004	-34	-30	104
示例48	0.0023	0.170	0.238	122	86	820	1270	0.005	-38	-33	106
比较性示例19	0.0026	0.170	0.236	123	82	620	1264	0.003	-38	-34	102
比较性示例20	0.0058	0.170	0.233	121	80	703	1250	0.014	-38	-36	104
示例49	0.0100	0.250	0.237	122	88	800	1230	0.003	-41	-34	106
示例50	0.0130	0.840	0.238	118	83	1010	1150	0.004	-43	-39	108
比较性示例21	0.0079	1.690	0.173	123	63	1000	1080	0.002	<-100	<-100	104
示例51	0.0086	0.250	0.235	126	92	809	1198	0.001	-45	-35	102
示例52	0.0095	0.250	0.217	131	76	853	1101	0.004	-50	-40	102
示例53	0.0160	0.250	0.221	134	72	944	1037	0.005	-60	-50	103
示例54	0.0086	0.250	0.231	144	77	870	876	0.003	-55	-45	106
比较性示例22	0.0480	0.250	0.152	132	43	760	800	0.001	-56	-48	104

[0229] 比较性示例19的试样不含任何Mn成分。已经确认了比较性示例19的试样的机械品质因数 Q_m 比示例48的试样低(低的量为200)。

[0230] 已经确认在包括0.36重量份或更大的Mn的比较性示例20的样本中,介质正切超过0.01,并且变得比示例48的介质正切(即0.005)更高。

[0231] 因为Bi成分的添加量小于0.042重量份,所以比较性示例18已经展现出更低的机械品质因数(即569)。

[0232] 因为Bi成分的添加量大于0.858重量份,所以比较性示例21已经展现出与示例50相比关于压电常数 d_{31} 更低的值(近似低20pm/V)。

[0233] 因为Li成分的添加量大于0.0280重量份,所以比较性示例22已经展现出关于机电耦合系数 k_{31} 更低的值(即小于示例54的66%)。

[0234] <示例55>

[0235] 已经通过实现在表3中所描述的示例48的组分的方式对于试样执行钛酸钡(BaTiO_3)、钛酸钙(CaTiO_3)、锆酸钙(CaZrO_3)、碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化铋(Bi_2O_3)、三氧化四锰(Mn_3O_4)和含有Si和B(包括30至50wt.%的 SiO_2 和21.1wt.%的 B_2O_3)的玻璃助剂的称重。所称重的原材料粉末已经在球磨机中混合达到一夜,以获得混合粉末。

[0236] 然后,所获得的混合粉末已经与PVB的添加剂混合,并且根据刮片(doctor blade)方法形成为具有50 μm 的厚度的印刷电路板基板(green sheet)。

[0237] 然后,为了形成内部电极,已经在上述印刷电路板基板上印刷导电膏剂。在此情况下所使用的导电膏剂是含有Ag60%-Pd40%的合金膏剂。然后,已经通过连续堆叠其上施加有导电膏剂的九个印刷电路板基板来获得多层化主体。然后,已经通过在1200°C烧结上述多层化主体达到五小时来获得烧结后的致密物。烧结后的致密物已经切割为具有10mm×2.5mm的大小的部分。随后,烧结后的致密物的侧表面已经抛光,并且已经通过Au溅射形成分别交替电连接内部电极的一对外部电极(即第一电极和第二电极)。通过上述处理,已经制造图2B中所示的多层化压电元件。

[0238] 对所获得的多层化压电元件的内部电极的观测已经表明,交替形成Ag-Pd(即电极材料)层和压电材料层。

[0239] 在评价压电性之前,试样已经历极化处理。更具体地说,试样已经在100°C在油浴中受加热。已经在第一电极与第二电极之间施加1kV/mm的电压达到30分钟。然后,在电压的连续施加的情况下,冷却试样直到温度达到室温。

[0240] 根据压电性的评价,已经确认:与示例48的压电材料相比,所获得的多层化压电元件拥有足够的绝缘性质并且还拥有令人满意的压电特性。

[0241] <示例56>

[0242] 已经通过使用与示例55相似的方法制造混合粉末。然后,已经通过在旋转窑中旋转所获得的混合粉末的同时在1000℃在大气中执行煅烧达到三小时来获得煅烧粉末。然后,所获得的煅烧粉末已经在球磨机中裂化。然后,所获得的裂化粉末已经与PVB的添加剂混合,并且根据刮片(doctor blade)方法形成为具有50μm的厚度的印刷电路板基板。然后,为了形成内部电极,在上述印刷电路板基板上印刷了导电膏剂。在此情况下所使用的导电膏剂是Ni膏剂。然后,通过连续堆叠其上施加有导电膏剂的九个印刷电路板基板来获得多层化主体。然后,所获得的多层化主体经历了热压接合。

[0243] 此外,在管式炉中烧结了热压接合的多层化主体。在大气中执行了烧结,直到温度升到300℃。然后,在经受去接合之后,烧结的多层化主体放置到还原气氛($H_2:N_2=2:98$,氧浓度 $2 \times 10^{-6} Pa$)中并且被保持在1200℃达到五小时。在达到室温的温度回落工艺中,氧浓度在1000℃或更低切换到了30Pa。

[0244] 然后,以上述方式所获得的烧结后的致密物被切割成了具有10mm×2.5mm的大小的部分。随后,烧结后的致密物的侧表面被抛光了并且通过Au溅射形成了分别交替电连接内部电极的一对外部电极(即第一电极和第二电极)。通过上述处理,制造了图2B中所示的多层化压电元件。

[0245] 对所获得的多层化压电元件的内部电极的观测已经表明,Ni(即电极材料)层和压电材料层被交替形成。所获得的多层化压电元件在施加1kV/mm的电场的情况下在100℃在油浴中经受极化处理达到30分钟。根据关于所获得的多层化压电元件的压电特性的评价,已经确认了与示例48的压电元件相比,所获得的多层化压电元件拥有足够的绝缘性质,并且还拥有令人满意的压电特性。

[0246] <示例57>

[0247] 示例20的压电元件已经用于制造图3中所示的液体排出头。已经确认所制造的液体排出头可以根据输入的电信号而排出墨水。

[0248] <示例58>

[0249] 示例57的液体排出头已经用于制造图4中所示的液体排出装置。已经确认所制造的液体排出装置可以根据输入的电信号将墨水排出到记录介质。

[0250] <示例59>

[0251] 示例20的压电元件已经用于制造图6A中所示的超声马达。已经确认所制造的超声马达可以根据所施加的交变电压而旋转。

[0252] <示例60>

[0253] 示例59的超声马达已经用于制造图7中所示的光学设备。已经确认所制造的光学设备可以根据所施加的交变电压而执行自动聚焦操作。

[0254] <示例61>

[0255] 示例20的压电元件已经用于制造图9中所示的灰尘移除装置。已经确认如果在施加交变电压的情况下喷雾塑料珠,则所制造的灰尘移除装置可以实现令人满意的灰尘移除效率。

[0256] <示例62>

[0257] 示例61的灰尘移除装置已经用于制造图12中所示的成像装置。已经确认了所制造的成像装置当成像单元处于操作模式下时可以从其表面充分地移除灰尘颗粒并且可以获得无灰尘缺陷的图像。

[0258] <示例63>

[0259] 示例55的多层化压电元件已经用于制造图3中所示的液体排出头。已经确认了所制造的液体排出头可以根据输入的电信号而排出墨水。

[0260] <示例64>

[0261] 示例63的液体排出头已经用于制造图4中所示的液体排出装置。已经确认了所制造的液体排出装置可以根据输入的电信号将墨水排出到记录介质。

[0262] <示例65>

[0263] 示例55的多层化压电元件已经用于制造图6B中所示的超声马达。已经确认了所制造的超声马达可以根据所施加的交变电压而旋转。

[0264] <示例66>

[0265] 示例65的超声马达已经用于制造图7中所示的光学设备。已经确认了所制造的光学设备可以根据所施加的交变电压而执行自动聚焦操作。

[0266] <示例67>

[0267] 示例55的多层化压电元件已经用于制造图9中所示的灰尘移除装置。已经确认了如果在施加交变电压的情况下喷雾塑料珠,则所制造的灰尘移除装置可以实现令人满意的灰尘移除效率。

[0268] <示例68>

[0269] 示例67的灰尘移除装置已经用于制造图12中所示的成像装置。已经确认了所制造的成像装置当成像单元在操作模式时可以从其表面充分地移除灰尘颗粒并且可以获得无灰尘缺陷的图像。

[0270] <示例69>

[0271] 示例55的多层化压电元件已经用于制造图14中所示的电子设备。已经确认了所制造的电子设备可以根据所施加的交变电压而执行扬声器操作。

[0272] 根据本发明的压电材料甚至在高温度环境中也拥有令人满意的压电性。此外,根据本发明的压电材料不含任何铅成分,并因此可以减少环境负担。根据本发明的压电材料可以优选地用于各种其中可使用很多压电材料的设备,如液体排出头、超声马达和灰尘移除装置。

[0273] 虽然已经参照示例描述了本发明,但应理解,本发明不限于公开的示例。所附权利要求的范围将要被赋予最宽泛的解释,以使得包括所有这些修改以及等效结构和功能。

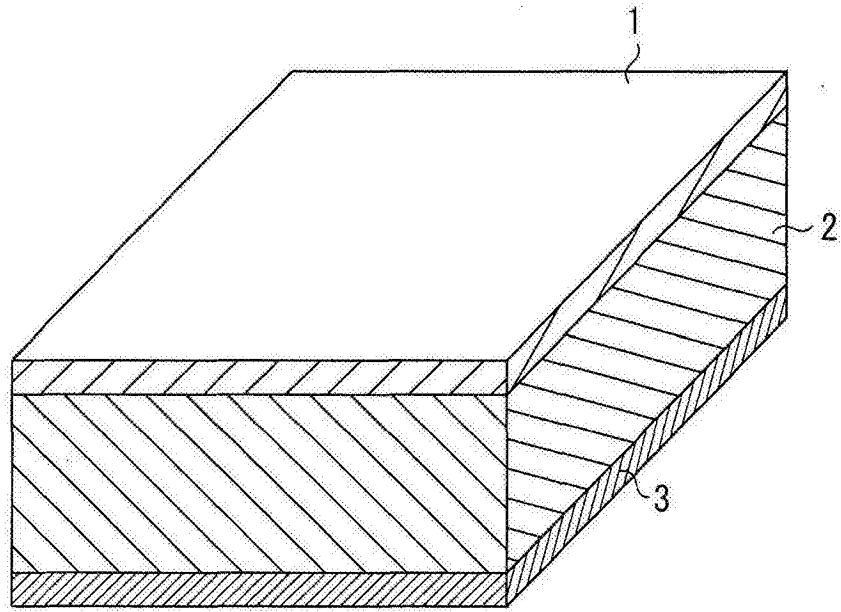


图1

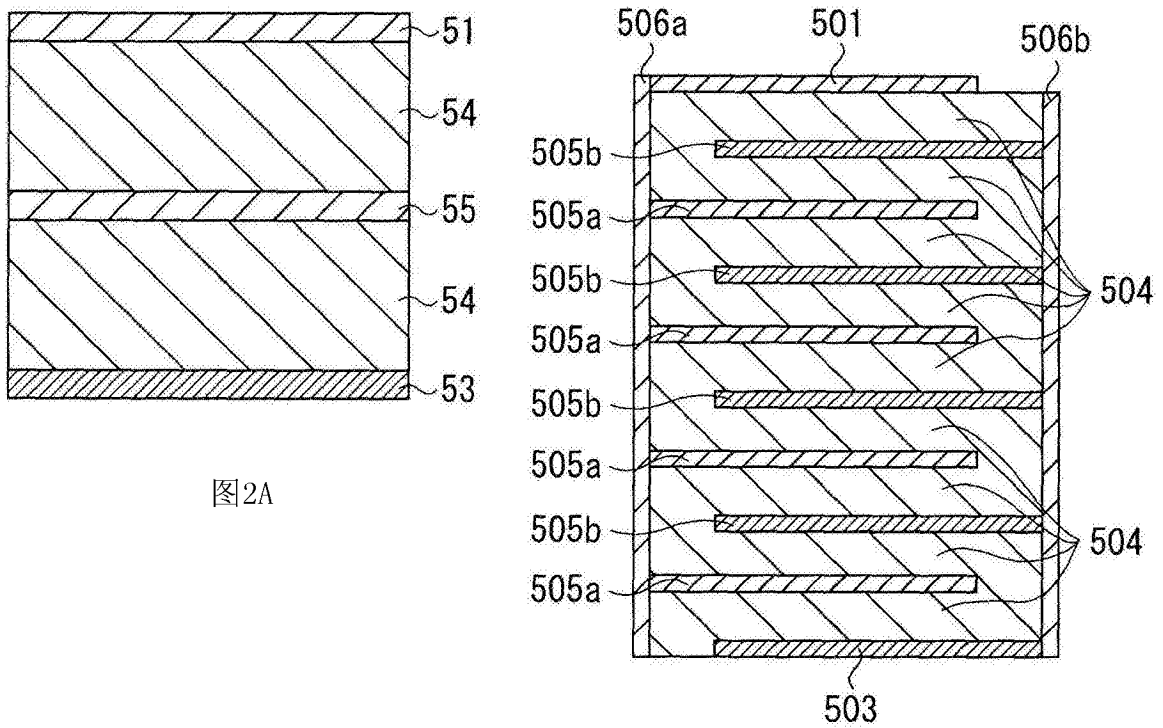


图2A

图2B

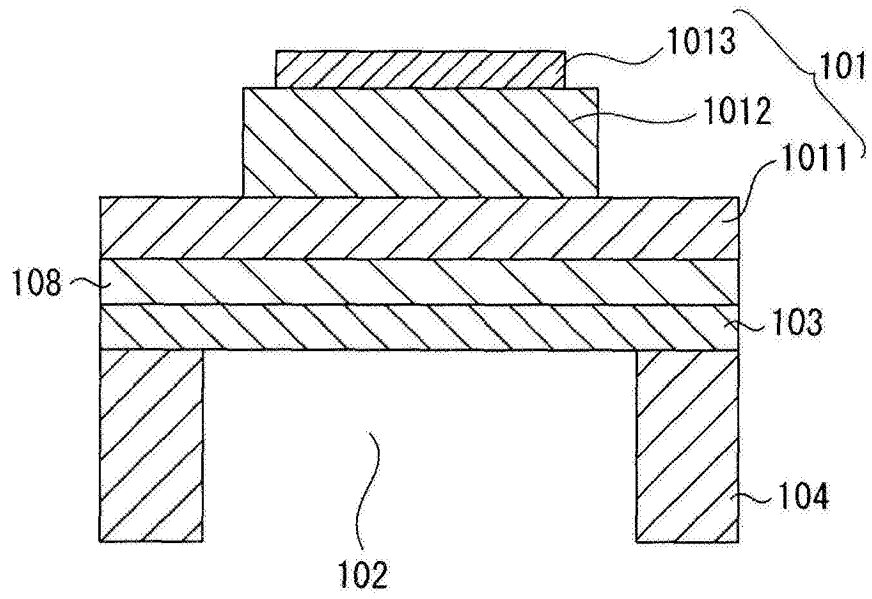


图3A

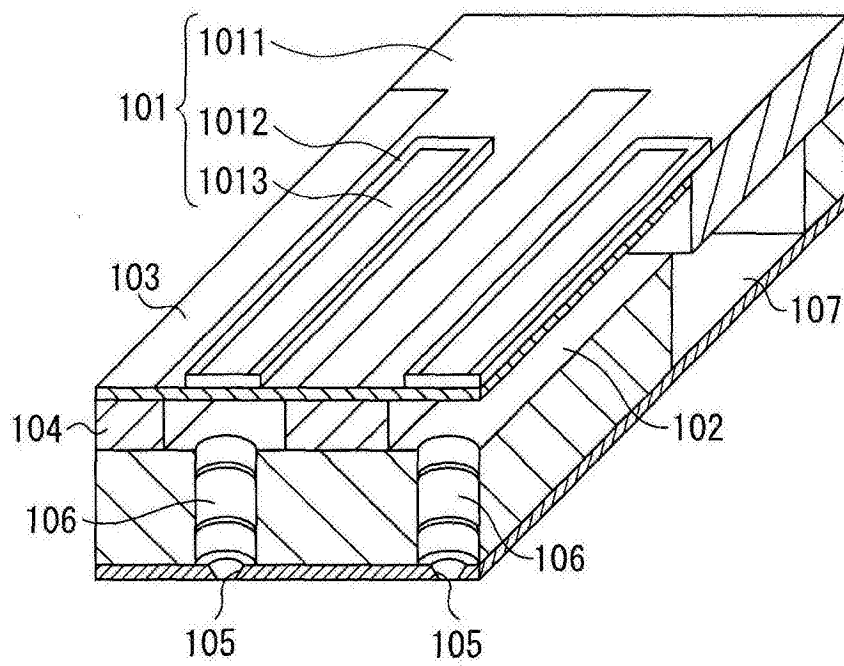


图3B

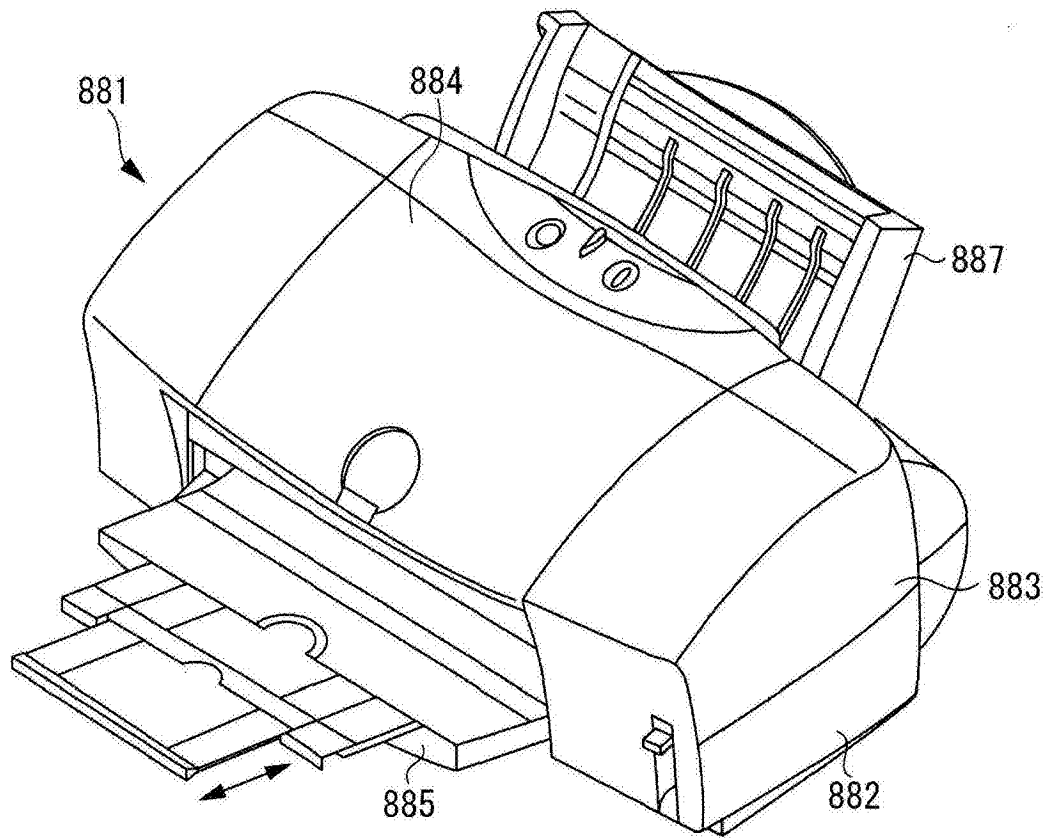


图4

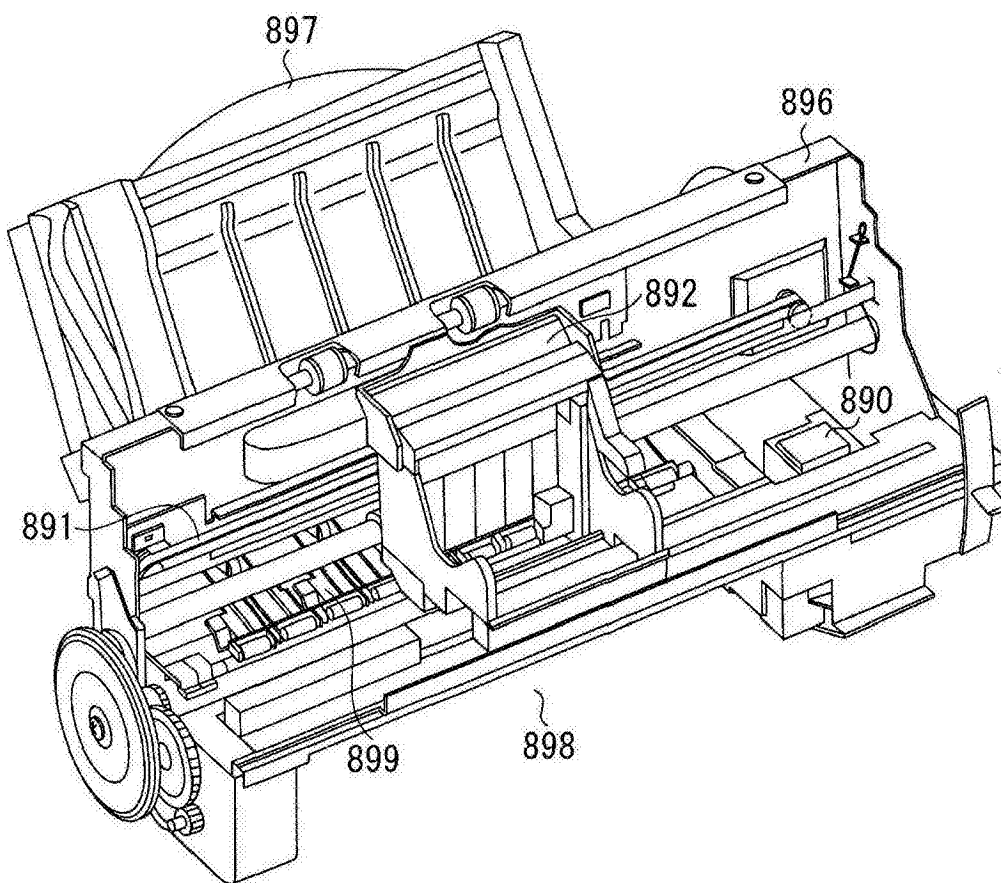


图5

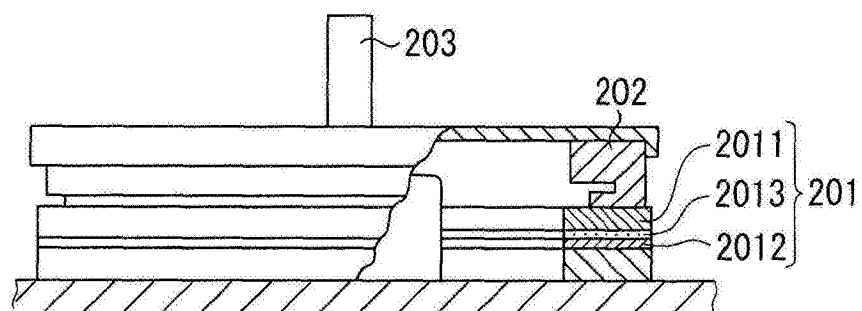


图6A

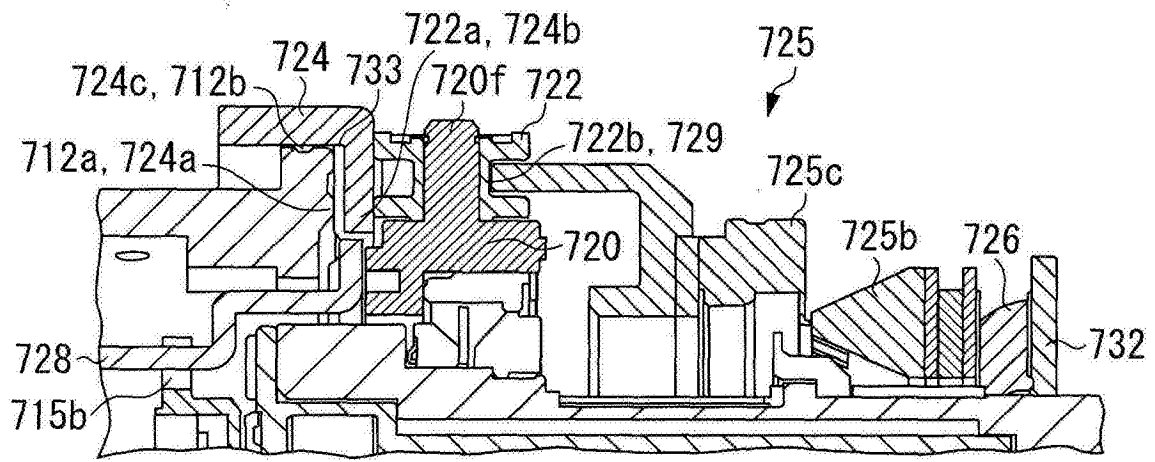


图7B

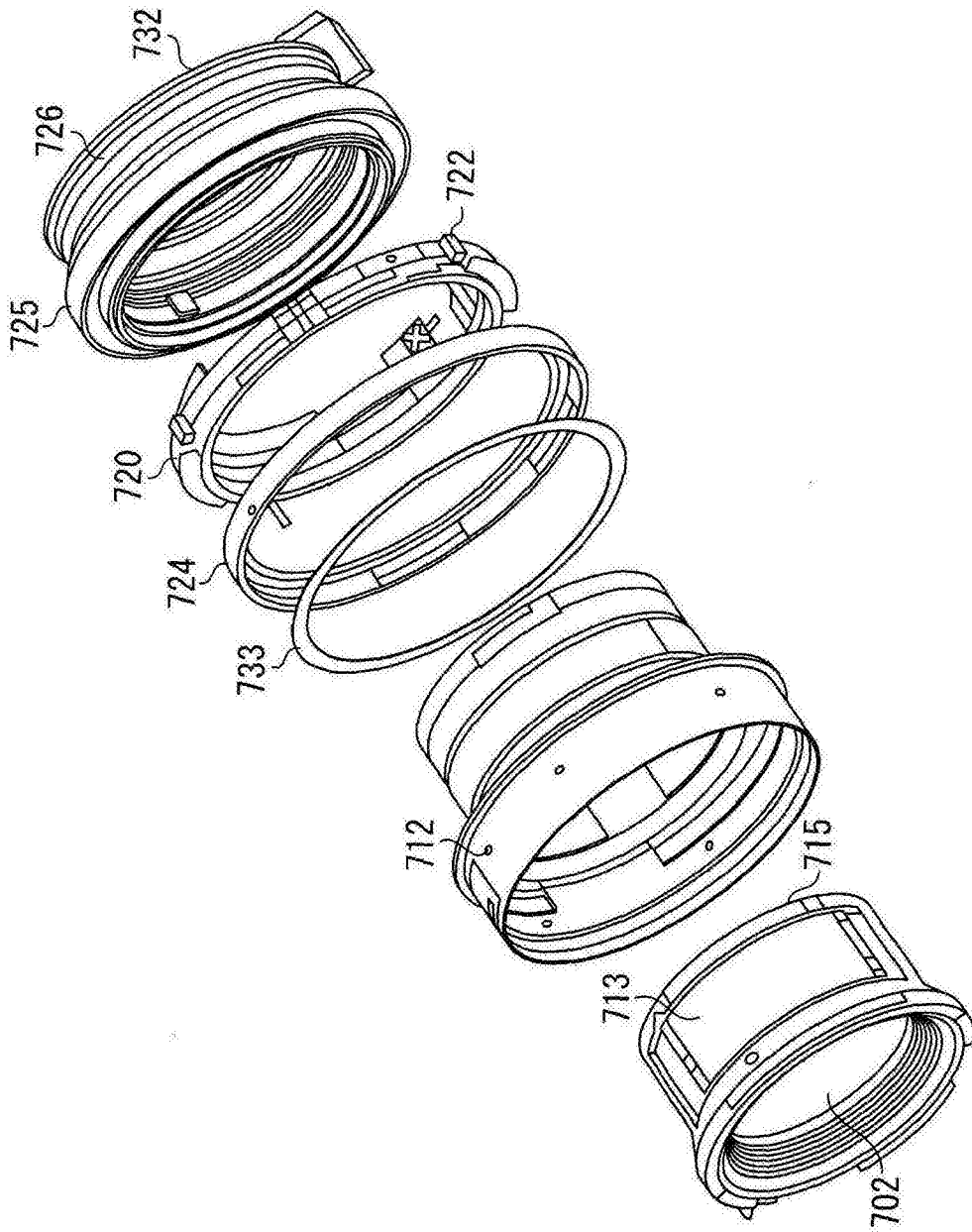


图8

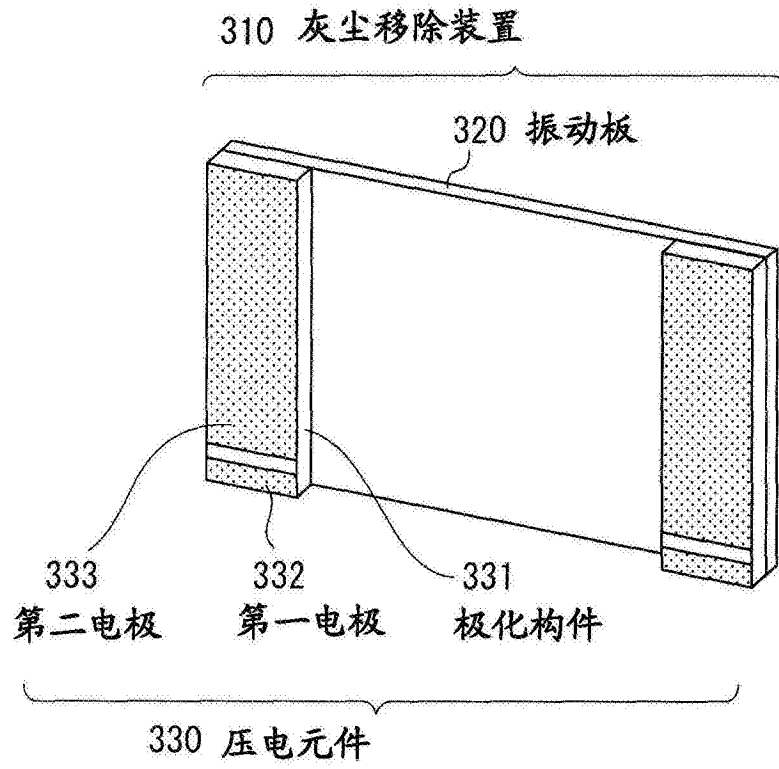


图9A

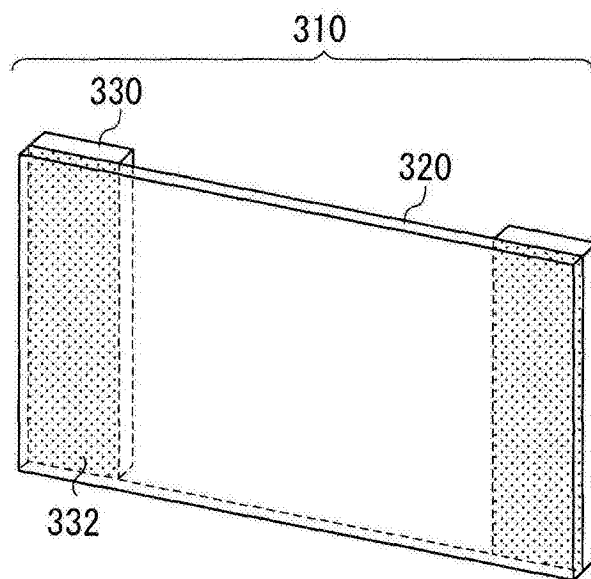
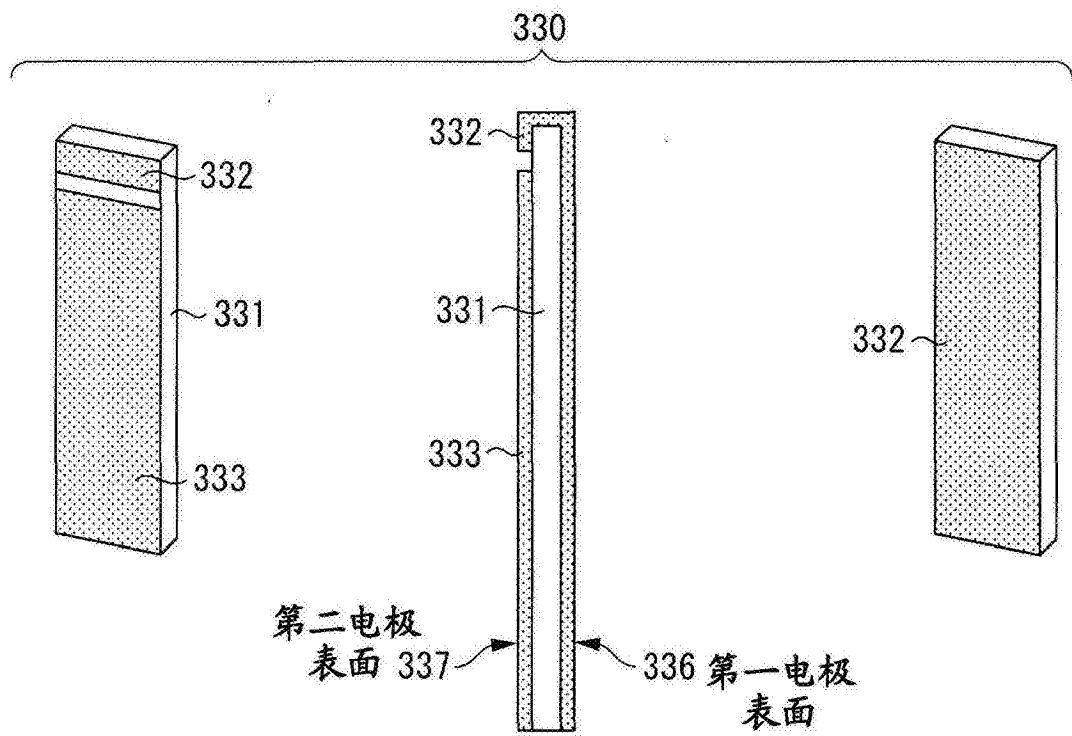
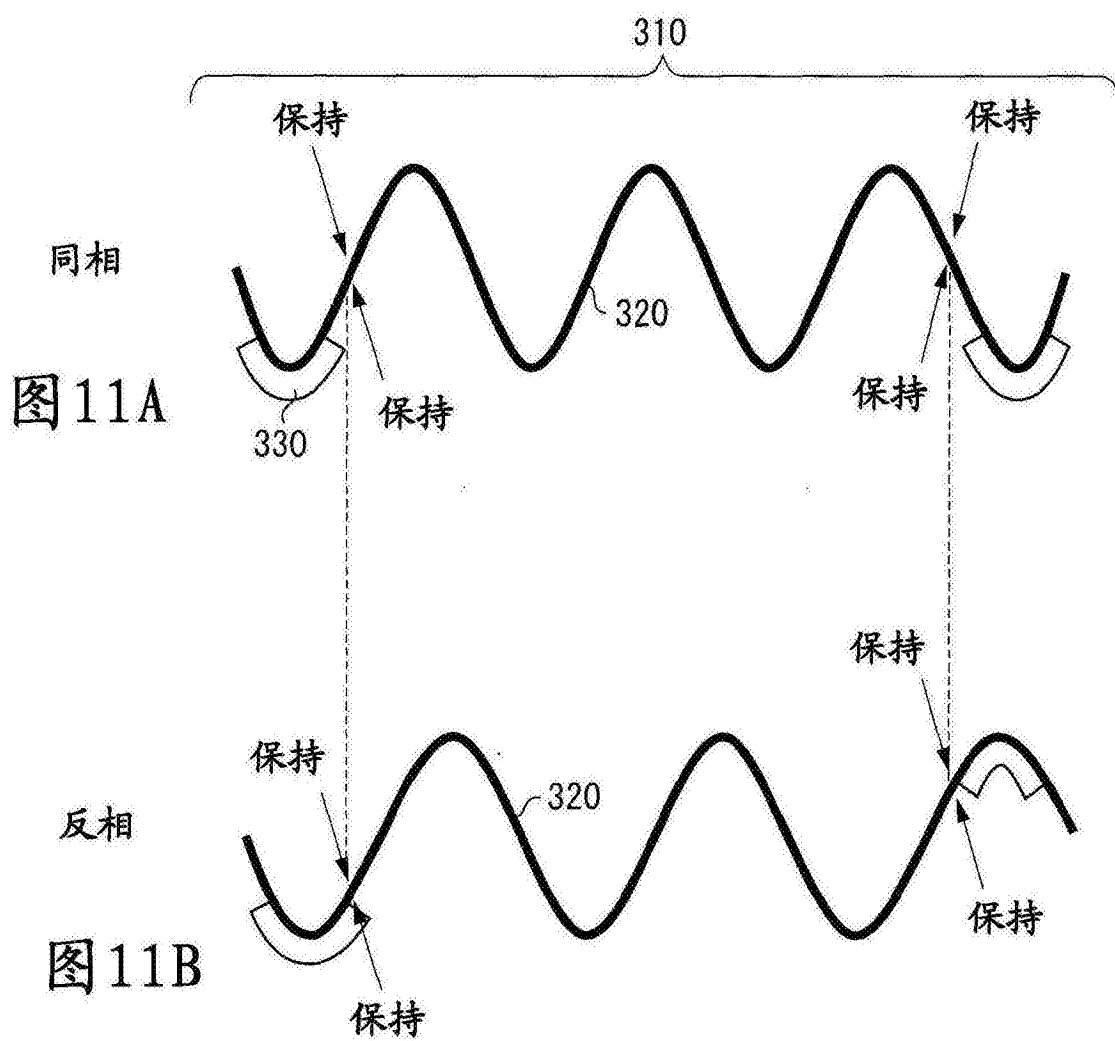


图9B





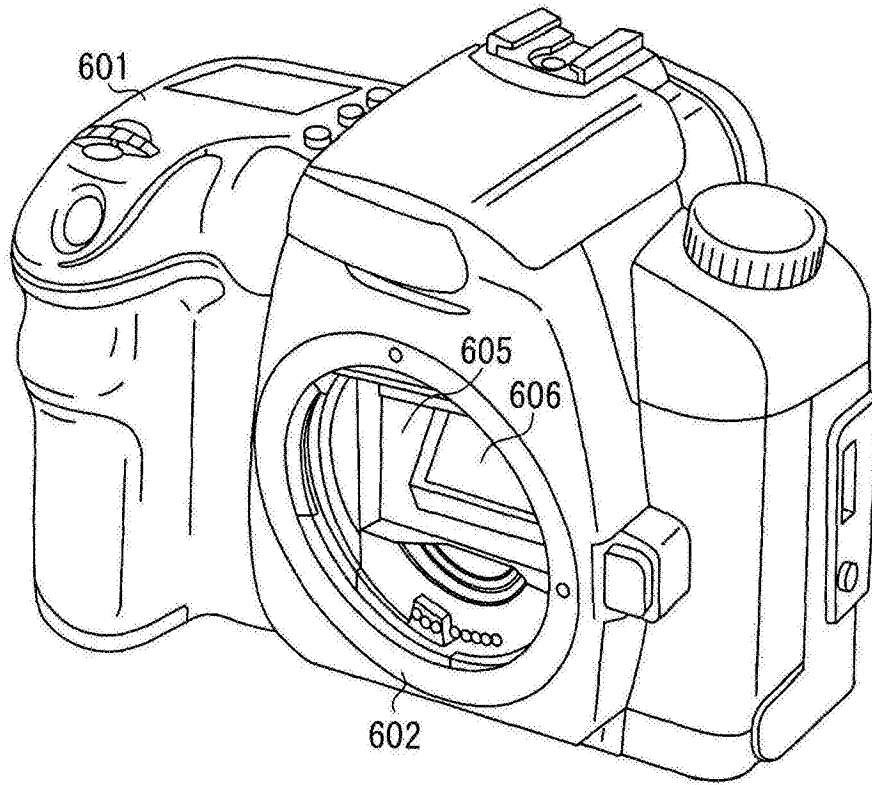


图12

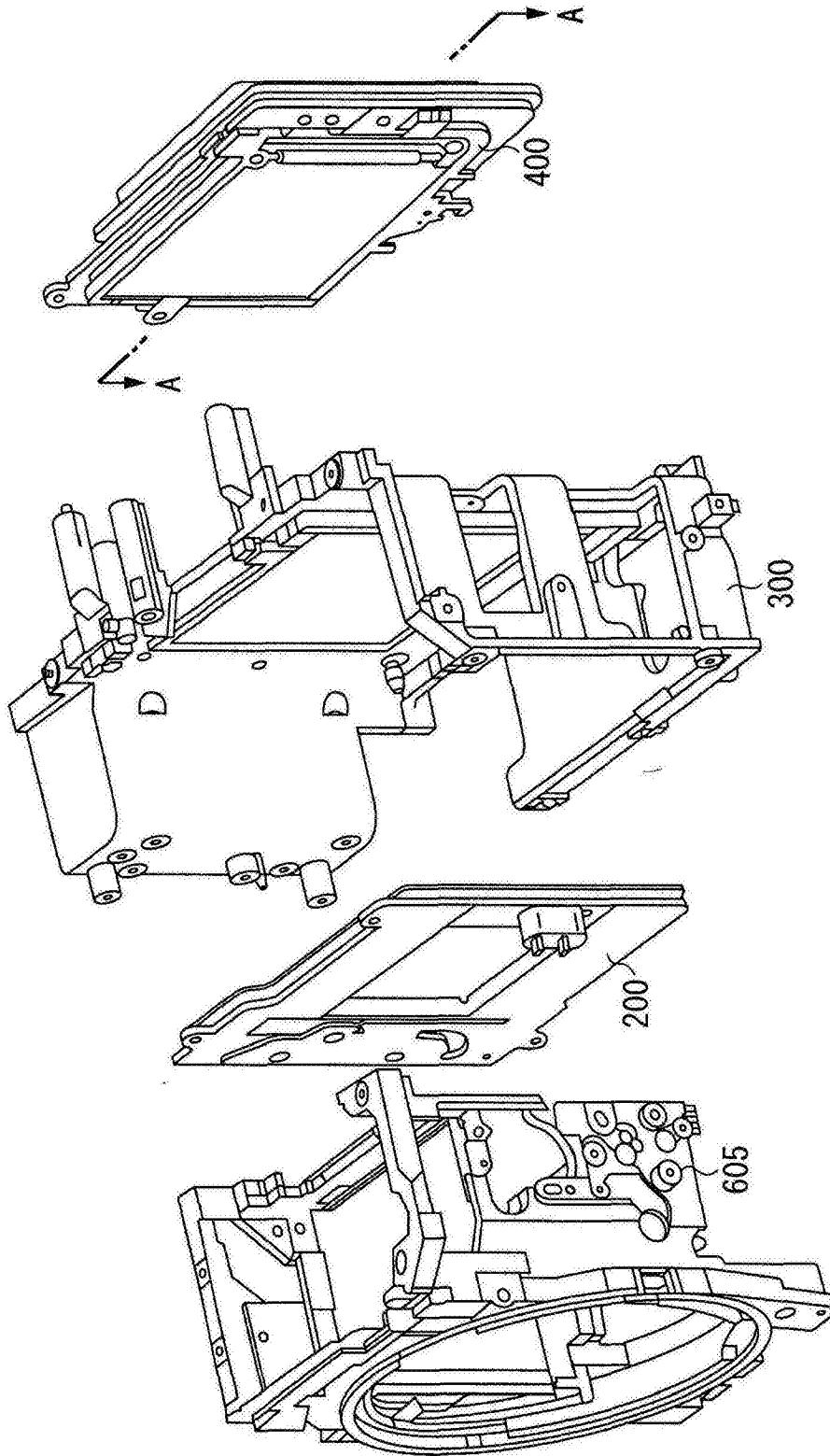


图13

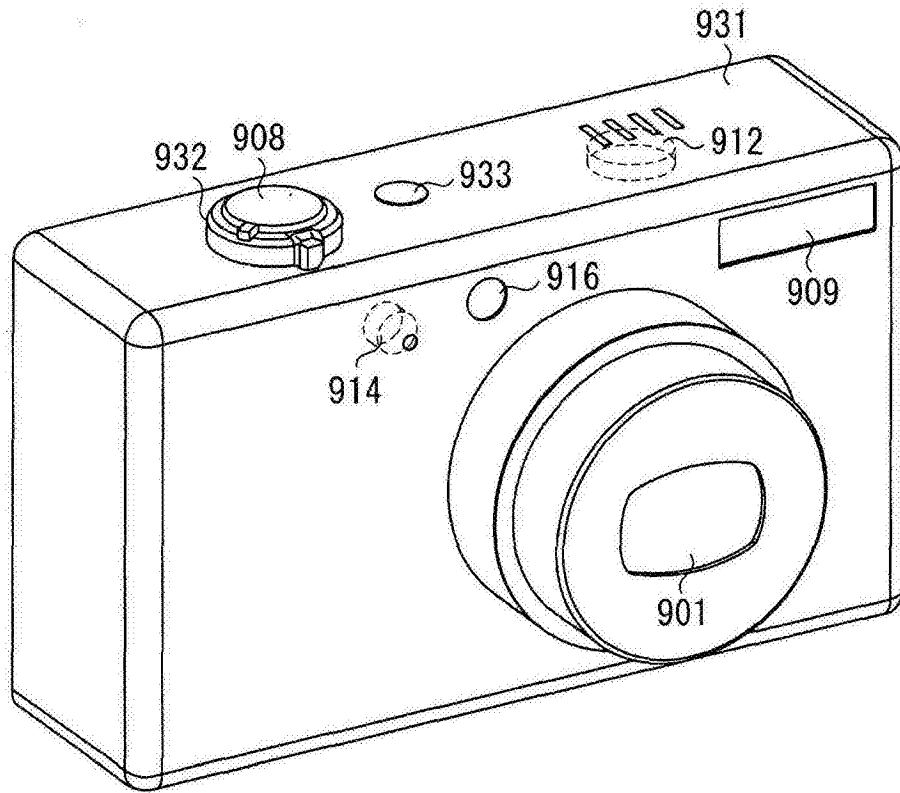


图14

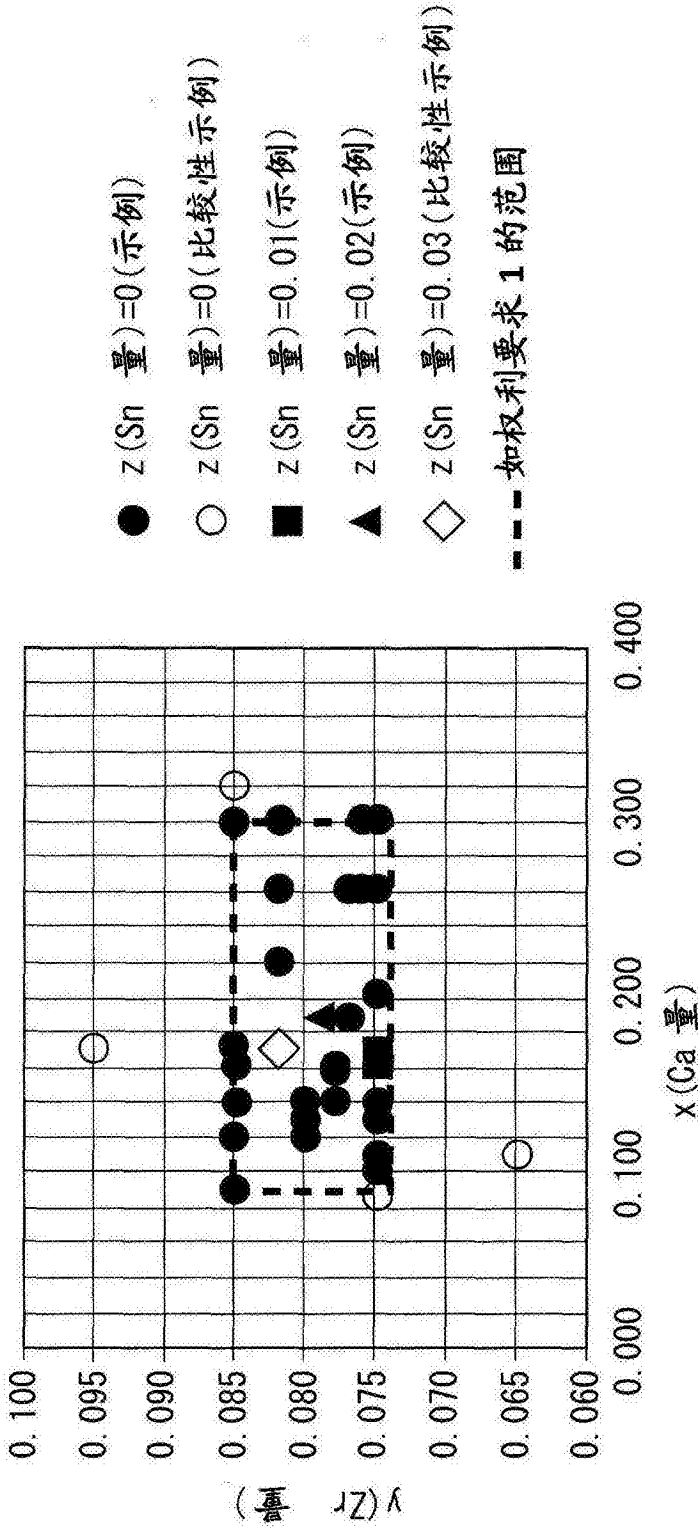


图15