

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-29671  
(P2019-29671A)

(43) 公開日 平成31年2月21日(2019.2.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 41/187 (2006.01)	HO 1 L 41/187	2HO44
HO 1 L 41/083 (2006.01)	HO 1 L 41/083	
HO 1 L 41/047 (2006.01)	HO 1 L 41/047	
HO 1 L 41/09 (2006.01)	HO 1 L 41/09	
HO 1 L 41/29 (2013.01)	HO 1 L 41/29	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-142935 (P2018-142935)  
 (22) 出願日 平成30年7月30日 (2018.7.30)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-149962 (P2017-149962)  
 (32) 優先日 平成29年8月2日 (2017.8.2)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100125254  
 弁理士 別役 重尚  
 (72) 発明者 上林 彰  
 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 渡邊 智大  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 久保田 純  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

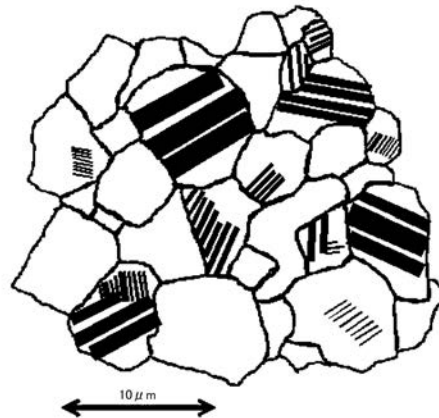
(54) 【発明の名称】 圧電材料、圧電素子、振動波モータ、光学機器及び電子機器

(57) 【要約】

【課題】 環境に対する負荷が小さく、且つ大きい圧電定数と大きい機械的品質係数を両立する圧電材料を提供する。

【解決手段】 圧電材料は、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Oを含有する複数の結晶粒を含み、複数の結晶粒の平均円相当径が1.0 μm以上且つ10 μm以下であり、複数の結晶粒は、幅が300 nm以上且つ800 nm以下の第1のドメインを有する結晶粒Aと、幅が20 nm以上且つ50 nm以下の第2のドメインを有する結晶粒Bとを含む。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

B a、C a、T i、Z r、M n、Oを含有する複数の結晶粒を含む圧電材料であって、前記複数の結晶粒の平均円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上且つ $10\mu\text{m}$ 以下であり、前記複数の結晶粒には、その幅が $300\text{nm}$ 以上且つ $800\text{nm}$ 以下の第1のドメインを有する結晶粒Aと、その幅が $20\text{nm}$ 以上且つ $50\text{nm}$ 以下の第2のドメインを有する結晶粒Bと、が含まれていることを特徴とする圧電材料。

## 【請求項 2】

前記複数の結晶粒において、前記第1のドメインを有する結晶粒Aが5個数%以上存在し、且つ、前記第2のドメインを有する結晶粒Bが5個数%以上存在することを特徴とする請求項1に記載の圧電材料。

10

## 【請求項 3】

前記結晶粒Aは、前記第1のドメイン及び前記第2のドメインのいずれも有する結晶粒Aを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の圧電材料。

## 【請求項 4】

前記結晶粒Bは、前記第1のドメイン及び前記第2のドメインのいずれも有する結晶粒Bを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の圧電材料。

## 【請求項 5】

前記第1のドメインは、隣接する結晶粒の粒界を越えて延在することを特徴とすることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の圧電材料。

20

## 【請求項 6】

含有されるP b成分が $1000\text{ppm}$ 未満であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の圧電材料。

## 【請求項 7】

前記含有されるB aとC aのモル数の和に対する、前記含有されるC aのモル数の比である $x$ が $0.02 < x < 0.30$ であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の圧電材料。

## 【請求項 8】

前記含有されるT i、Z rとM nのモル数の和に対する、前記含有されるZ rのモル数の比である $y$ が $0.01 < y < 0.095$ であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の圧電材料。

30

## 【請求項 9】

電極及び圧電材料部を備え、前記圧電材料部を構成する圧電材料が請求項1乃至8のいずれか1項に記載の圧電材料であることを特徴とする圧電素子。

## 【請求項 10】

前記圧電材料部と電極とが交互に積層されていることを特徴とする請求項9に記載の圧電素子。

## 【請求項 11】

請求項9又は10に記載の圧電素子が配された振動体と、移動体とを備えることを特徴とする振動波モータ。

40

## 【請求項 12】

駆動部を備え、前記駆動部が請求項11に記載の振動波モータを有することを特徴とする光学機器。

## 【請求項 13】

請求項9又は10に記載の圧電素子を備えることを特徴とする電子機器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、鉛を含有しない圧電材料、並びに当該圧電材料を用いる圧電素子、振動波モ

50

ータ、光学機器及び電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

鉛を含有するチタン酸ジルコン酸鉛は代表的な圧電材料であり、アクチュエータ、発振子、センサやフィルター等の多様な圧電デバイスで用いられる。しかしながら、廃棄された圧電材料に含有される鉛成分が土壤に溶け出すと、生態系に悪影響を与える可能性があることから、圧電デバイスの非鉛化のために、非鉛圧電材料の開発が盛んに行われている。

【0003】

ところで、振動速度が大きい圧電デバイスを作製するためには、大きい圧電定数 ( $d_{31}$  や  $d_{33}$ ) と大きい機械的品質係数 (以下、単に「 $Q_m$ 」という。) を両立する圧電材料が必要となる。

【0004】

チタン酸ジルコン酸鉛に代わる有望な非鉛圧電材料の1つとして、チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム (以下、「BC TZ」という。) 系非鉛圧電材料が挙げられる。また、特許文献1は、優れた圧電定数を有する非鉛圧電材料としてチタン酸バリウム系材料を開示する。このチタン酸バリウム系材料は  $\{ [(Ba_{1-x_1}M_{x_1})(Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y_1}N_{y_1})O_3] \% [(Ba_{1-y}Ca_y)_{1-x_2}M_{x_2})(Ti_{1-y_2}N_{y_2})O_3] \}$  組成を有する。ここで、 $M_1$ 、 $N_1$ 、 $M_2$ 、 $N_2$  は添加元素を示す。このチタン酸バリウム系材料において、第1端成分の  $(Ba_{1-x_1}M_{x_1})(Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y_1}N_{y_1})O_3$  は菱面体晶構造を有し、第2端成分  $(Ba_{1-y}Ca_y)_{1-x_2}M_{x_2})(Ti_{1-y_2}N_{y_2})O_3$  は正方晶構造を有する。特許文献1のチタン酸バリウム系材料では、結晶系の異なる二成分を擬二元系固溶体とし、結晶相境界 (morphotropic phase boundary、以下、「MPB」という。

) 付近の組成で分極方向の自由度が増大することを利用して圧電定数  $d_{33}$  を向上させている。例えば、特許文献1では、 $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$  50%  $(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$  の20における圧電定数  $d_{33}$  は584 pC/Nであることが開示されている。さらに、特許文献2は、圧電材料としてのチタン酸バリウムの室温における  $Q_m$  を向上させるために、チタン酸バリウムのAサイトの一部をCaに置換し、Bサイトの一部をアクセプタであるMn、Fe又はCuで置換することを開示する。具体的には、Bサイトの一部をアクセプタで置換して酸素空孔を形成させ、さらに、強誘電体ドメイン壁の移動度を低下 (ピニング) させることにより、 $Q_m$  を向上する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【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】

【0006】

ところで、特許文献1に示すような、MPB付近の組成の分極方向の自由度の増大は、脱分極し易いことを意味し、例えば、特許文献1のBC TZ系非鉛圧電材料は、キュリー温度 (以下、「 $T_c$ 」という。) が110未満のソフト材である。これは、当該BC TZ系非鉛圧電材料の共振駆動時における弾性損失が大きくなることを意味するため、特許文献1のBC TZ系非鉛圧電材料では、大きい  $Q_m$  を実現することができない。また、特許文献2における、アクセプタによるBサイトの一部の置換による酸素空孔の形成及び強誘電体ドメイン壁の移動度の低下は、 $Q_m$  を向上させるものの、圧電定数を向上させることが無い。すなわち、特許文献2のチタン酸バリウムでは、大きい圧電定数を実現することができない。したがって、従来非鉛圧電材料として、大きい圧電定数と大きい  $Q_m$  を両立するものが存在していない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、環境に対する負荷が小さく、且つ大きい圧電定数と大きい機械的品質係数を両立する圧電材料を提供することにある。また、本発明の他の目的は、駆動特性に優れた圧電素子、振動波モータ、光学機器及び電子機器を提供することにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

上記目的を達成するために、本発明の圧電材料は、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Oを含有する複数の結晶粒を含む圧電材料であって、前記複数の結晶粒の平均円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上且つ $10\mu\text{m}$ 以下であり、幅が $300\text{nm}$ 以上且つ $800\text{nm}$ 以下の第1のドメインを有する結晶粒Aと、幅が $20\text{nm}$ 以上且つ $50\text{nm}$ 以下の第2のドメインを有する結晶粒Bと、を含むことを特徴とする。

10

## 【 0 0 0 9 】

上記目的を達成するために、本発明の圧電素子は、第一の電極、圧電材料部及び第二の電極を備え、前記圧電材料部を構成する圧電材料が本発明の圧電材料であることを特徴とする。

## 【 0 0 1 0 】

上記目的を達成するために、本発明の振動波モータは、本発明の圧電素子が配された振動体と、前記振動体に接触する移動体とを備えることを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

上記目的を達成するために、本発明の光学機器は、駆動部を備え、前記駆動部が本発明の振動波モータを有することを特徴とする。

20

## 【 0 0 1 2 】

上記目的を達成するために、本発明の電子機器は、本発明の圧電素子を備えることを特徴とする。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 3 】

本発明によれば、環境に対する負荷が小さく、且つ大きい圧電定数と大きい機械的品質係数を両立する圧電材料を提供することができる。また、本発明によれば、駆動特性に優れた圧電素子、振動波モータ、光学機器及び電子機器を提供することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

30

## 【 0 0 1 4 】

【 図 1 】本発明に係る圧電材料の断面に表れる各結晶粒におけるドメインを概略的に示す図である。

【 図 2 】本発明に係る圧電素子の構成を概略的に示す部分斜視図である。

【 図 3 】本発明に係る圧電素子の構成を概略的に示す部分断面図である。

【 図 4 】本発明に係る振動波モータの構成を概略的に示す図である。

【 図 5 】本発明に係る光学機器としての一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の主要部の構成を示す部分拡大断面図である。

【 図 6 】本発明に係る光学機器としての一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒の構成を示す分解斜視図である。

40

【 図 7 】本発明に係る電子機器としてのデジタルカメラの全体斜視図である。

【 図 8 A 】本発明の実施の形態に係る超音波プローブを説明するために有用な概略図である。

【 図 8 B 】本発明の実施の形態に係る超音波検査装置を説明するために有用な概略図である。

【 図 9 】比較例 1, 2 及び実施例 1 ~ 5 の焼成時間を示す表 1 である。

【 図 1 0 】比較例 1, 2 及び実施例 1 ~ 5 の算出結果及び測定結果を示す表 2 である。

【 図 1 1 】実施例 6 ~ 1 0 の算出結果及び測定結果を示す表 3 である。

【 図 1 2 】実施例 1 1, 1 2 の算出結果及び測定結果を示す表 4 である。

【 図 1 3 】第 1 のドメインと第 2 のドメインをいずれも有する結晶粒を示す拡大断面図で

50

ある。

【図14】実施例13, 14の算出結果及び測定結果を示す表5である。

【図15】隣接する結晶粒の粒界を越えて延在する第1のドメインを示す拡大断面図である。

【図16】実施例15~20の算出結果及び測定結果を示す表6である。

【図17】実施例15~20の他の算出結果及び測定結果を示す表7である。

【図18】実施例21~25の算出結果及び測定結果を示す表8である。

【図19】実施例26~31の算出結果及び測定結果を示す表9である。

【図20】実施例32~37の算出結果及び測定結果を示す表10である。

【図21】実施例38~42の算出結果及び測定結果を示す表11である。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

【0016】

まず、本発明に係る圧電材料について説明する。本発明に係る圧電材料は、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Oを含有する複数の結晶粒を含む圧電材料である。本発明に係る圧電材料では、結晶粒の平均円相当径が1.0µm以上且つ10µm以下である。また、本発明に係る圧電材料は、幅が300nm以上且つ800nm以下の第1のドメインを有する結晶粒Aと、幅が20nm以上且つ50nm以下の第2のドメインを有する結晶粒Bを含む。圧電材料は結晶粒の集合体であり、個々の結晶粒には圧電材料を構成する元素が含有されている。本発明において、圧電材料の主成分は、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Oからなることが好ましい。圧電材料の主成分がBa、Ca、Ti、Zr、Mn、Oからなるとは、圧電材料の組成を分析した際に、モル量に関する存在比の上位の6元素がBa、Ca、Ti、Zr、Mn、Oによって占められることを意味する。具体的に、圧電材料は、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Oを総和で98.5モル%以上含むことが好ましい。また、圧電材料の結晶構造はペロブスカイト構造を有することが好ましい。ペロブスカイト構造を持つ金属酸化物（ペロブスカイト型金属酸化物）は一般に $ABO_3$ の化学式で表現される。ペロブスカイト型金属酸化物では、A元素、B元素が各々イオンとして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に位置し、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。単位格子が、立方晶単位格子の $[001]$ 、 $[011]$ 又は $[111]$ 方向に歪むことにより、それぞれ、正方晶、斜方晶又は菱面体晶のペロブスカイト構造を有する結晶格子となる。

20

30

【0017】

ここで、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Oを含有する複数の結晶粒を含む圧電材料をペロブスカイト型金属酸化物の化学式で表現すると、下記式(1)のように表記される。

$(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Zr_yMn_z)O_3 \dots (1)$

【0018】

上記式(1)中、xはBaとCaの含有量の和であるA(mol)に対するCaの含有量(mol)の比であり、yはTi、ZrとMnの含有量の和であるB(mol)に対するZrの含有量(mol)の比である。また、上記式(1)中、zはB(mol)に対するMnの含有量(mol)の比であり、aはA(mol)とB(mol)モルの比(A/B)である。上記式(1)は、Aサイトに位置する金属元素がBaとCaであり、Bサイトに位置する金属元素がTi、ZrとMnである金属酸化物を意味する。但し、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、ZrとMnがAサイトに位置してもよい。上記式(1)では、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(モル比)が多少、例えば、1%以内でずれた場合でも、金属酸化物がペロブスカイト構造を主相としていれば、当該圧電材料は本発明に係る圧電材料に含まれる。金属酸化物がペロブスカイト構造を有することは、例えば、圧電材料に施されるX線回折や電子線回折から判断することができる。ペロブスカイト構造が主たる結晶相(主相)であ

40

50

れば、圧電材料がその他の結晶相を副次的に含んでいても、当該圧電材料は本発明に係る圧電材料に含まれる。また、本発明において、圧電材料のBa、Ca、Ti、Zr、Mn、Oを含有する結晶粒の平均円相当径は $1.0\ \mu\text{m}$ 以上且つ $10\ \mu\text{m}$ 以下である。結晶粒の平均円相当径をこの範囲に設定することにより、本発明に係る圧電材料は、良好な $Q_m$ と機械的強度を有することができる。本発明において、結晶粒の円相当径とは、顕微鏡観察法において一般に言われる「投影面積円相当径」を意味し、圧電材料の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)等で観察する際に、観察された結晶粒の投影面積と等しい面積を有する真円の直径に該当する。なお、本発明において粒径の測定方法は特に制限されない。例えば、圧電材料を日本工業規格(以下、「JIS」という。)R 1633等の試料調製方法に基づいて圧電材料へ処理を施し、得られた圧電材料の断面を偏光顕微鏡やSEM等を用いてJIS R 1670等に基づいて観察する。その後、得られた写真画像を画像処理して粒径を求めてもよい。また、対象となる粒子径に応じて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よい。観察時に、観察視野からはみ出した結晶粒を除外した、観察視野内の全ての結晶粒について求めた円相当径を平均したものが、平均円相当径である。圧電材料内の全ての金属酸化物結晶粒の円相当径を算出するのは困難であるが、JIS Z 8827-1等に基づき、圧電材料内の粒径分布を正しく取得できるよう、観察視野のサイズや部位、数を適宜調整して平均円相当径の算出を行う。

10

20

30

40

50

#### 【0019】

ところで、平均円相当径が $1.0\ \mu\text{m}$ よりも大きくなると、圧電材料の結晶構造の正方歪が増大するため、誘電率が増大し、圧電定数が増大すると考えられる。また、平均円相当径が $1.0\ \mu\text{m}$ よりも大きくなると、結晶粒界やドメイン間の境界(ドメインウォール、ドメイン壁、又は分域壁と呼ばれる。)に起因する内部損失の割合が誘電損失 $\tan$ に比較して小さくなる。その結果、 $Q_m$ が圧電材料として好適な大きさになると考えられる。一般に、 $Q_m$ は圧電材料を振動子として評価した際の振動による弾性損失を表す係数であり、 $Q_m$ 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、 $Q_m$ は振動子の共振の鋭さを表す定数である。 $Q_m$ が高いと振動で失われるエネルギーは少ない。絶縁性や $Q_m$ が向上すると、圧電材料を圧電素子として電圧を印加し、駆動させた際の圧電素子の長期信頼性が確保できる。なお、 $Q_m$ は電子情報技術産業協会規格である、EM-4501Aに従って測定可能である。また、一般に、ドメインは、分域や磁区とも呼ばれ、SEM等によって結晶粒内に帯状(縞状)に観察される、自発分極の向きが揃った領域のことである。また、本明細書におけるドメインとは、ドメイン構造やドメイン集合体と呼ばれるものと同義である。一般に圧電材料において、 $Q_m$ の逆数( $Q_m^{-1}$ )は内部損失を表し、内部損失は誘電損失( $\tan$ )に比例するとされている。強誘電体材料の内部損失は、下記式(2)のように表記される。

$$Q_m^{-1} = C(Q_m(s_D))^{-1} + k^2 \tan(s_D) + Q_m(c_e)^{-1} \dots (2)$$

#### 【0020】

上記式(2)中、 $Q_m(s_D)^{-1}$ は1つのドメインの本質的な内部損失であり、 $Q_m(c_e)^{-1}$ は強誘電体材料の構造(粒界、ドメイン壁)に起因する内部損失である。また、 $\tan(s_D)$ は1つのドメインの本質的な誘電損失であり、 $k$ は1つのドメインの電気機械結合係数であり、 $C$ は定数である。

#### 【0021】

通常、上記式(2)において、 $Q_m(s_D)^{-1}$ と $Q_m(c_e)^{-1}$ は共に無視できるほど小さく、また、強誘電体材料の誘電損失( $\tan$ )が $\tan(s_D)$ に比例することから、 $Q_m^{-1}$ が $\tan$ に比例すると説明されている。しかしながら、結晶粒の平均円相当径が $1.0\ \mu\text{m}$ よりも小さい場合、 $Q_m(c_e)^{-1}$ は無視できないほど大きくなるため、 $Q_m$ が小さくなると考えられる。また、結晶粒の平均円相当径が $10\ \mu\text{m}$ よりも小さいと、結晶粒同士の結着が高まり、密度の向上とともに、圧電材料の機械的強度が高くなる。圧電材料の密度は、例えば、アルキメデス法で測定することができる。ここで、圧電材料の組成と格子定数から求められる理論密度( $\rho_{calc}$ )に対する測定

密度 (  $m_{e a s .}$  ) の比、つまり、相対密度 (  $c a l c . / m_{e a s .}$  ) が 95% 以上であれば、圧電材料として十分に緻密化していると考えられる。

【0022】

また、本発明に係る圧電材料は、幅が 300 nm 以上且つ 800 nm 以下の第 1 のドメインを有する結晶粒 A と、幅が 20 nm 以上且つ 50 nm 以下の第 2 のドメインを有する結晶粒 B とをいずれも含む。第 1 のドメインと第 2 のドメインは、圧電材料中の同一の結晶粒にいずれもが存在していてもよいし、若しくは、別々の結晶粒にそれぞれが存在していてもよい。

【0023】

図 1 は、本発明に係る圧電材料の断面に表れる各結晶粒におけるドメインを概略的に示す図である。図 1 において各ドメインは縞で表され、本発明に係る圧電材料に存在するドメイン ( 以下、単に「本発明のドメイン」という。 ) の幅は、これらの縞の短辺の長さに該当する。ドメインの幅は、JIS R 1633 等の試料調製方法に基づいて作製した圧電材料の断面を SEM によって観察し、得られた写真画像において計測することができる。なお、本発明のドメインを SEM で観察するためには、圧電材料の断面を鏡面状に研磨し、薄い導電性膜を当該断面に蒸着することが好ましい。本発明のドメイン観察に用いる SEM の検出器としては、二次電子検出器、若しくは反射電子検出器が用いられる。

10

【0024】

一般に、 $Q_m$  と圧電定数はトレードオフの関係にあり、 $Q_m$  が大きくなると圧電定数が小さくなり、逆に  $Q_m$  が小さくなると圧電定数が大きくなることが知られている。これに対して、本発明では、圧電材料に含まれる各結晶粒におけるドメインの幅を調整することにより、 $Q_m$  と圧電定数のトレードオフの関係を解消し、大きい圧電定数 ( 特に、大きい圧電定数  $d_{31}$  の絶対値 ) と大きい  $Q_m$  を両立する圧電材料を提供する。具体的に、本発明に係る圧電材料は、 $Q_m$  の増大に寄与する第 1 のドメインを有する結晶粒 A と、圧電定数  $d_{31}$  ( 以下、単に「 $d_{31}$ 」という。 ) の絶対値の増大に寄与する第 2 のドメインを有する結晶粒 B を同時に含む。第 2 のドメインではドメインの反転が比較的容易に起こるため、第 1 のドメインを有する結晶粒 A の間に、第 2 のドメインを有する結晶粒 B が入り込むことにより、結晶粒の間の応力や歪が低減されることが考えられる。これにより、本発明に係る圧電材料では、 $d_{31}$  の絶対値が増大する。

20

【0025】

ここで、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、O を含有し、平均円相当径が 1.0  $\mu\text{m}$  以上且つ 10  $\mu\text{m}$  以下の結晶粒において、第 2 のドメインの幅が 50 nm 以下になる場合について考察する。この場合、電界応答性の高い 90° ドメインのドメイン壁の密度が大きくなる。その結果、圧電材料では、誘電率が増大して  $d_{31}$  の絶対値が大きくなると考えられる。次に、第 2 のドメインの幅が 20 nm 以上になる場合について考察する。この場合、各結晶粒の結晶構造が安定し、残留分極が大きくなると考えられる。その結果、 $d_{31}$  の絶対値が圧電材料に好適な値になると考えられる。そこで、本発明では、第 2 のドメインの幅が 20 nm 以上且つ 50 nm 以下となるように設定される。一般に、圧電材料の  $d_{31}$  は、 $Q_m$  と同様に、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 - 450 1 A ) に基づいて、計算によって求めることができる。以下、この  $d_{31}$  の計算方法を共振・反共振法と称する。なお、 $d_{31}$  の絶対値が 50  $\text{p m} / \text{V}$  よりも小さいと、圧電材料を含む圧電デバイスを駆動する際に大きい電力を圧電デバイスへ供給する必要がある。したがって、圧電材料として好ましい  $d_{31}$  の絶対値は 50  $\text{p m} / \text{V}$  以上であり、特に、 $d_{31}$  の絶対値が 80  $\text{p m} / \text{V}$  以上になると圧電デバイスの駆動時の消費電力が抑えられ、圧電材料は実用に適する。さらに、 $d_{31}$  の絶対値が 90  $\text{p m} / \text{V}$  以上になると、圧電デバイスとして、より優れた性能を有する。

30

40

【0026】

また、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、O を含有し、平均円相当径が 1.0  $\mu\text{m}$  以上且つ 10  $\mu\text{m}$  以下の結晶粒において、第 1 のドメインの幅が 800 nm 以下になる場合につ

50

いて考察する。この場合、非180度ドメインのドメインスイッチングによって結晶粒子間に発生する残留応力が小さくなるのに伴い、 $Q_m$ が大きくなると考えられる。次に、第1のドメインの幅が300nm以上になる場合について考察する。この場合、粒界やドメイン壁に起因する内部損失が小さくなるために、 $Q_m$ が大きくなると考えられる。そこで、本発明では、第1のドメインの幅が300nm以上且つ800nm以下となるように設定される。ところで、 $Q_m$ の値が600よりも小さいと、圧電材料を圧電素子にして共振デバイスとして駆動した際に消費電力が増大してしまう。したがって、本発明に係る圧電材料の $Q_m$ の値に関しては、 $Q_m$ の値は600以上であることが好ましい。特に、 $Q_m$ の値が800以上になると消費電力の極端な増大は発生しないことから、より好ましい。さらに、 $Q_m$ の値が1000以上になると、圧電素子として良好な性能を有することができる。

10

#### 【0027】

本実施の形態において、第1のドメインを有するとは、上述した顕微鏡観察において、幅が300nm以上且つ800nm以下のドメインが単一の結晶粒の中に1つ以上存在することを意味する。第2のドメインを有するとは、上述した顕微鏡観察において、幅が20nm以上且つ50nmのドメインが単一の結晶粒の中に1つ以上存在することを意味する。第1のドメインを有する結晶粒Aが5個数%以上存在するとは、上述した顕微鏡観察において、観察視野内の全ての結晶粒の個数を100とした時に、幅が300nm以上且つ800nm以下のドメインを有する結晶粒Aが5以上存在することを意味する。また、第2のドメインを有する結晶粒Bが5個数%以上存在するとは、上述した顕微鏡観察において、観察視野内の全ての結晶粒の個数を100とした時に、幅が20nm以上且つ50nm以下のドメインを有する結晶粒Bが5以上存在することを意味する。

20

#### 【0028】

上述したように、ドメインの幅が300nm以上且つ800nm以下であれば、 $Q_m$ が大きくなると考えられ、ドメインの幅が20nm以上且つ50nm以下であれば、 $d_{31}$ の絶対値が大きくなると考えられる。そこで、本発明では、圧電材料のBa、Ca、Ti、Zr、Mn、Oを含有する結晶粒において、第1のドメインを有する結晶粒Aが5個数%以上存在し、且つ第2のドメインを有する結晶粒Bが5個数%以上存在するように設定される。これにより、圧電材料において、 $Q_m$ の増大へ寄与する結晶粒を増やすと同時に、 $d_{31}$ の絶対値の増大に寄与する結晶粒を増やすことができ、 $Q_m$ が800以上であって、 $d_{31}$ の絶対値が80pm/V以上となる好適な圧電材料を得ることができる。特に、第2のドメインを有する結晶粒Bは、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Oを含有する結晶粒のうち、10個数%以上50個数%以下であると、本発明に係る圧電材料の $d_{31}$ の絶対値がより大きくなるのでより好ましい。また、第1のドメインを有する結晶粒Aは、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Oを含有する結晶粒のうち、10個数%以上50個数%以下であると、本発明に係る圧電材料の $Q_m$ がより大きくなるのでより好ましい。第1のドメインを有する結晶粒Aの個数や、第2のドメインを有する結晶粒Bの個数を計数するに当たっては、より多くの結晶粒を観察することによって計数の精度を上げることが望ましい。具体的には、少なくとも200個、特に、1000個以上の結晶粒においてドメインの幅を計測し、第1のドメインを有する結晶粒Aと、第2のドメインを有する結晶粒Bの個数を計数することが望ましい。

30

40

#### 【0029】

また、第1のドメインと第2のドメインが同じ結晶粒に含まれる場合について考察する。この場合、 $Q_m$ の増大と $d_{31}$ の絶対値の増大がより相乗して効果的に発生する。そこで、本発明では、圧電材料が、第1のドメイン及び第2のドメインのいずれも有する結晶粒を含むことがより好ましい。特に、圧電材料が、第1のドメイン及び第2のドメインのいずれも有する結晶粒を5個数%以上含む場合、 $Q_m$ が900以上、 $d_{31}$ の絶対値が85pm/V以上となるため、圧電材料としてより好ましい。結晶粒が第1のドメイン及び第2のドメインのいずれも有するとは、300nm以上且つ800nm以下の幅のドメインと、20nm以上且つ50nm以下の幅のドメインとが、同じ1つの結晶粒にそれぞれ

50



1つ以上存在することを意味する。なお、第1のドメインを有する結晶粒Aが第2のドメインも有してもよいし、第2のドメインを有する結晶粒Bが第1のドメインも有してもよい。さらに、圧電材料が、隣接する結晶粒の粒界を越えて第1のドメインが延在している場合について考察する。この場合、非180度ドメインのドメインスイッチングによって結晶粒子間に発生する残留応力がより小さくなり、粒界に起因する内部損失がより小さくなる。これにより、 $Q_m$ を増大させる効果がより大きくなる。そこで、本発明では、圧電材料が、隣接する結晶粒の粒界を越えて第1のドメインが延在していることがより好ましい。結晶粒の粒界を越えて第1のドメインが延在しているとは、300nm以上且つ800nm以下の幅のドメインが、同程度のドメインの幅を保持したまま、結晶粒界を越えて2つ以上の結晶粒に延在するものが、観察視野内に存在することを意味する。このとき、ドメインは同じ誘電分極の向きで2つ以上の結晶粒に存在する。また、圧電材料に含まれるPb成分が1000ppm未満である場合について考察する。この場合、例えば圧電材料や圧電材料を用いる素子や装置が廃却され酸性雨を浴びたり、過酷な環境に放置されたりしても、圧電材料中の鉛成分が環境へ悪影響を与える可能性を低減することができる。そこで、本発明に係る圧電材料では、含まれるPb成分が1000ppm未満が好ましい。

10

20

30

40

50

#### 【0030】

次に、本発明に係る圧電材料の組成比について説明する。まず、Caを含有する場合について考察する。この場合、温度下降時の正方晶から斜方晶への相転移温度( $T_{t.}$ )や、温度上昇時の斜方晶から正方晶への相転移温度( $T_{.t}$ )が低下する。特に、BaとCaの含有量の和であるA(mol)に対するCaの含有量(mol)の比であるxの値が0.02以上、0.10以下である場合、 $T_{t.}$ と $T_{.t}$ が室温に近くなる。また、室温付近(例えば、0~40)で大きい $d_{31}$ の絶対値(例えば、150pm/V以上)を呈する。xの値が0.10よりも大きくなると、 $T_{t.}$ と $T_{.t}$ が0未満に下がり、圧電定数の温度依存性が小さくなる。一方、xが0.30よりも小さいと、Caの固溶が促進され、焼成温度を下げるができる。そこで、本発明では、上記式(1)において、xの値が0.02 < x < 0.30であることがより好ましい。

#### 【0031】

ところで、本発明に係る圧電材料は低温から温度が上昇するにつれて、菱面体晶、斜方晶、正方晶、立方晶へと逐次相転移を起こす。本実施の形態における相転移とは、専ら斜方晶から正方晶、若しくは正方晶から斜方晶への相転移を指す。相転移温度は、後述する $T_c$ と同様の測定方法で評価でき、本実施の形態では、誘電率を試料温度で微分した値が最大となる温度を相転移温度とする。結晶系はエックス線回折、電子線回折又はラマン散乱等で評価することができる。相転移温度付近では誘電率や電気機械結合係数kが極大となり、ヤング率が極小となる。圧電定数はこれら三つのパラメータの関数であり、相転移温度付近で極大値、若しくは変曲点を示す。ここで、相転移温度に関しては、圧電デバイスの動作温度範囲から遠ざかり、例えば、相転移温度が-50以上且つ-10以下であると、動作温度範囲における圧電性能の温度依存性が小さくなるため、デバイスを制御するという観点からはより好ましい。しかしながら、上述したように圧電定数は相転移温度付近で極大値を示すので、相転移温度と動作温度範囲との関係を圧電材料の組成によって制御することによってデバイスの制御性と大きい圧電定数を両立することが望ましい。この観点からは、xが0.20以下であれば、圧電定数が高く、且つ、圧電性能の温度依存性が抑えられるため、より好ましい。

#### 【0032】

本実施の形態において、共振・反共振法を用いて測定した圧電素子の $d_{31}$ と $Q_m$ の温度依存性は以下のように測定してもよい。具体的には、恒温槽に圧電素子を入れ、雰囲気温度を変化させながら、共振・反共振法で $d_{31}$ と $Q_m$ を測定する。温度の変化速度は特に限定されることはないが、1~10/分で変化させてもよい。温度を変化させた後に、圧電素子の温度が雰囲気温度に追従するまで温度を一定に保持してから圧電定数と電気機械品質係数を共振・反共振法を用いて測定すると測定結果の再現性が高くなるので、

このように測定するのが望ましい。温度を一定に保持する時間は、特に限定されることはないが、1～10分であることが望ましい。

【0033】

また、 $Z_r$ を含有する場合について考察する。この場合、 $T_{t_0}$ や $T_{t_1}$ の温度が上昇する。特に、上記式(1)の $T_i$ 、 $Z_r$ と $M_n$ のモル数の和に対する $Z_r$ のモル比である $y$ の値を0.01以上とすることにより、 $T_{t_0}$ と $T_{t_1}$ が室温に近くなり、動作温度範囲(例えば、-30～60)の圧電定数が大きくなる。その結果、圧電材料を用いる圧電素子、積層構造を有する圧電素子、振動波モータ、光学機器、及び電子機器等の駆動に必要な電力を抑えることができる。一方、 $y$ を0.095以下とすることにより、 $T_c$ が、例えば、100以上の高温となり、高温下で使用する際の脱分極がより抑制されることから、圧電デバイスの動作保証温度範囲がより広くなるとともに、圧電定数の経時劣化が小さくなる。そこで、本発明では、上記式(1)において、 $y$ の値が0.01 $<y$ <0.095であることがより好ましい。 $T_c$ は、その温度以上で圧電材料の圧電性が消失する温度である。本実施の形態では、強誘電相(正方晶相)と常誘電相(立方晶相)の相転移温度近傍で誘電率が極大となる温度を $T_c$ とする。誘電率は、例えばインピーダンスアナライザを用いて、平行板コンデンサ法により、周波数が1kHz、電界強度が10V/cmの交流電界を印加して測定される。

10

【0034】

次に、本発明に係る圧電材料において、 $T_c$ が100以上である場合について考察する。この場合、夏季の車中で想定される80という過酷な状況下においても、圧電性を損失することなく、維持することができ、安定な圧電定数と $Q_m$ を有することができる。そこで、本発明では、 $T_c$ が100以上である事がより好ましい。また、上記式(1)の $T_i$ 、 $Z_r$ と $M_n$ のモル数の和に対する $M_n$ のモル比である $z$ について考察する。 $M_n$ は2価から4価の間で価数変動する性質があり、圧電材料中の電荷バランスの欠陥を補償する役割を果たす。 $z$ の値が0.003以上である場合、圧電材料の結晶格子中の酸素空孔濃度が増大し、非180度ドメインのドメインスイッチングによって結晶粒子間に発生する残留応力が小さくなるため、 $Q_m$ の値がより増大すると考えられる。一方で、 $z$ の値が0.012以下である場合、 $M_n$ の固溶を促進し、絶縁抵抗をより高くすることができる。特に、 $z$ の値が、0.003 $<z$ <0.012の範囲にある場合、 $Q_m$ の値が1200以上になり、より好ましい。そこで、本発明では、上記式(1)の $z$ の値は0.003 $<z$ <0.012であることがより好ましい。ここで、 $M_n$ は金属 $M_n$ に限らず、 $M_n$ 成分として圧電材料に含まれていれば良く、その含有の形態は問わない。例えば、Bサイトに固溶していてもよいし、粒界に含まれていてもかまわない。又は、金属、イオン、酸化物、金属塩、錯体等の形態で $M_n$ 成分が圧電材料に含まれていてもよい。また、絶縁性や焼結容易性という観点においても、 $M_n$ が存在することが好ましい。 $M_n$ の価数は一般に4+、2+、3+を取ることができるが、 $M_n$ の価数が4+よりも低い場合、 $M_n$ はアクセプタとなる。アクセプタとして $M_n$ がペロブスカイト構造結晶中に存在すると、結晶中に酸素空孔が形成される。酸素空孔は欠陥双極子を形成すると、圧電材料の $Q_m$ を向上させることができる。そこで、本発明では、 $M_n$ の価数が4+よりも低いことが好ましい。 $M_n$ が4+よりも低い価数で存在するためには、Aサイトに3価の元素が存在することが好ましい。このときの好ましい3価の元素はBiである。ここで、 $M_n$ の価数は、磁化率の温度依存性の測定によって評価できる。

20

30

40

【0035】

本発明において、圧電材料がBiからなる副成分を含むと、低温における $Q_m$ が向上するため、より好ましい。特に、上記式(1)において、A(mol)とB(mol)の和に対するBiの含有量(mol)が0.15%以上且つ0.40%以下であると、低温領域、例えば、-30における $Q_m$ が、例えば、350以上と大きくなる。これにより、圧電材料を用いる圧電デバイスにおいて、低温領域における制御が容易となる。また、本発明において、上記式(1)において、A(mol)とB(mol)の比を示す $a$ の値は0.98以上且つ1.01以下であることがより好ましい。 $a$ の値が0.98以上且つ1

50

． 0 1 以下であると、圧電材料が緻密化しやすく、機械的強度が向上するとともに、結晶粒の成長に必要な温度が一般的な焼成炉で焼成できる 1 5 0 0 以下に下がる。

【 0 0 3 6 】

次に、本発明に係る圧電材料の形態について説明する。本発明に係る圧電材料の形態は、特に限定されず、セラミックス、粉末、単結晶、薄膜、スラリー、造粒粉、成形体等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。本実施の形態において「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（焼結させられた）結晶粒子の凝集体（バルク体）、所謂、多結晶を表す。なお、焼結後に加工されたセラミックスも含まれる。

【 0 0 3 7 】

次に、本発明に係る圧電材料の製造方法について説明する。本発明に係る圧電材料の製造方法は特に限定されないが、以下に代表的な製造方法について例示する。

【 0 0 3 8 】

まず、本発明に係る圧電材料の原料粉について説明する。本発明に係る圧電材料の原料粉の製造方法として、構成元素を含んだ酸化物、炭酸塩、硝酸塩、蓚酸塩等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。ここでの固体粉末は、B a 化合物、C a 化合物、T i 化合物、Z r 化合物、M n 化合物、B i 化合物等の金属化合物から構成される。特に、B a 化合物、C a 化合物、T i 化合物、Z r 化合物及びM n 化合物の全てにペロブスカイト型金属酸化物を用いて混合すると、焼結後の結晶粒の微細化効果が得られ、圧電材料や圧電素子の加工時のクラック、チッピングの発生をさらに抑制できる。したがって、B a 化合物、C a 化合物、T i 化合物、Z r 化合物及びM n 化合物の全てにペロブスカイト型金属酸化物を用いて混合するのが好ましい。ここで、使用可能なB a 化合物としては、酸化バリウム、炭酸バリウム、蓚酸バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム等が挙げられる。また、使用可能なC a 化合物としては、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、蓚酸カルシウム、酢酸カルシウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸カルシウム等が挙げられる。さらに、使用可能なT i 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等が挙げられる。また、使用可能なZ r 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等が挙げられる。さらに、使用可能なM n 化合物としては、炭酸マンガン、一酸化マンガン、二酸化マンガン、三酸化四マンガン、酢酸マンガン等が挙げられる。また、使用可能なB i 化合物としては、酸化ビスマス等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

なお、本実施の形態では、上記式（ 1 ）における、圧電材料のB a、C aのモル数の和に対するT i、Z r、M nのモル数の和の比を示すaを調整するための原料は特に限定されない。B a 化合物、C a 化合物、T i 化合物、Z r 化合物、M n 化合物のいずれでもaの調整による効果は同じである。

【 0 0 4 0 】

次に、成形用顆粒を得る工程について説明する。本発明に係る圧電材料の原料粉を造粒し、成形用顆粒を得る方法は特に限定されない。造粒する際に使用可能なバインダーの例としては、P V A（ポリビニルアルコール）、P V B（ポリビニルブチラール）、アクリル系樹脂が挙げられる。添加するバインダーの量は1重量部から10重量部が好ましく、成形体の密度が上がるという観点において2重量部から5重量部がより好ましい。B a 化合物、C a 化合物、T i 化合物、Z r 化合物及びM n 化合物を機械的に混合した混合粉から原料粉を造粒してもよいし、これらの化合物を800～1300程度で仮焼した後に原料粉を造粒してもよい。または、B a 化合物、C a 化合物、T i 化合物、及びZ r 化合物を仮焼した後に、M n 化合物をバインダーと同時に添加させてもよい。成形用の顆粒状造粒粉の粒径をより均一にできるという観点において、最も好ましい造粒方法はスプレードライ法である。

【 0 0 4 1 】

続いて、成形体を得る工程について説明する。本発明に係る圧電材料の成形体の作製方法は特に限定されない。成形体とは原料粉末、造粒粉、若しくはスラリーから作成される固形物である。成形体作成の手段としては、一軸加圧加工、冷間静水圧加工、温間静水圧加工、鑄込成形と押し出し成形等を用いることができる。

#### 【0042】

次に、圧電材料を得る工程について説明する。本発明では、焼結によって圧電材料を得るが、圧電材料の焼結方法は特に限定されない。焼結方法の例としては、電気炉による焼結、ガス炉による焼結、通電加熱法、マイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、HIP（熱間等方圧プレス）等が挙げられる。電気炉やガスによる焼結で用いられる焼結炉は、連続炉であってもバッチ炉であっても構わない。また、焼結方法における圧電材料の焼結温度も特に限定されない。各化合物が反応し、十分に結晶成長する温度であればよい。特に、好ましい焼結温度は1200 以上且つ1500 以下であり、より好ましい焼結温度は1250 以上且つ1450 以下である。この温度範囲において焼結した圧電材料は良好な圧電性能を示す。焼結によって得られる圧電材料の特性を再現性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のが好ましい。このとき、二段階焼結法等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無い方法が好ましい。

10

#### 【0043】

次に、本発明に係る圧電材料からなる薄膜について説明する。本発明に係る圧電材料を基板上に作製された膜として利用する際、圧電材料の厚みは400nm以上且つ10μm以下、より好ましくは500nm以上且つ3μm以下であることが望ましい。圧電材料の膜厚を400nm以上且つ10μm以下とすることにより、圧電素子として十分な電気機械変換機能が得られるからである。ここで、圧電材料からなる薄膜の成膜方法は特に制限されない。例えば、化学溶液堆積法（CSD法）、ゾルゲル法、有機金属化学気相成長法（MOCVD法）、スパッタリング法、パルスレーザデポジション法（PLD法）、水熱合成法、エアロゾルデポジション法（AD法）等が挙げられる。化学溶液堆積法又はスパッタリング法は、容易に成膜面積を大面積化できるため、化学溶液堆積法又はスパッタリング法が最も好ましい積層方法である。また、本発明に係る圧電材料に用いる基板は（001）面又は（110）面で切断・研磨された単結晶基板であることが好ましい。特定の結晶面で切断・研磨された単結晶基板を用いることにより、その基板表面に設けられた圧電材料の薄膜を同一方位に強く配向させることができる。

20

30

#### 【0044】

次に、本発明に係る圧電素子について説明する。図2は、本発明に係る圧電素子の構成を概略的に示す部分斜視図である。図2において、圧電素子200は、上側電極201、圧電材料部202及び下側電極203を少なくとも備える。圧電素子200では、圧電材料部202を構成する圧電材料として本発明に係る圧電材料が用いられる。本発明に係る圧電材料は、圧電材料部202を構成する圧電材料として用いることにより、その圧電特性を評価することができる。上側電極201や下側電極203は、厚み5nmから10μm程度の導電層からなる。この導電層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等の金属やこれらの化合物を用いることができる。上側電極201や下側電極203は、上述した金属や化合物のうちの1種からなるものであってもよく、又はこれらの2種以上を積層してなるものであってもよい。また、上側電極201と下側電極203が、それぞれ異なる材料からなってもよい。上側電極201や下側電極203の製造方法は限定されず、金属ペーストの焼き付けによって形成してもよいし、スパッタ、蒸着法等によって形成してもよい。また、上側電極201、下側電極203とも所望の形状にパターンニングして用いてもよい。

40

#### 【0045】

次に、本発明に係る圧電素子の分極について説明する。圧電素子では、分極軸が一定方向に揃っていると圧電素子の圧電定数は大きくなるため、圧電素子では分極軸が一定方向

50

に揃っているのが好ましい。圧電材料や圧電素子において、一定方向に分極軸が揃っていることは、P - E（分極 - 電界）ヒステリシス測定において残留分極の存在の確認を通じて確認することができる。本発明に係る圧電素子の分極方法は、第1のドメインを有する結晶粒Aと、第2のドメインを有する結晶粒Bとが共存できる方法であれば特に限定されない。また、分極は大気中で行ってもよいし、シリコンオイル中で行ってもよい。分極をする際の温度は、室温（例えば、25）程度から150の温度が好ましい。しかしながら、圧電素子を構成する圧電材料の組成や作製方法により、分極前の圧電材料に存在するドメインの幅の分布や、Mnの添加により発生する酸素空孔によるドメイン壁のピン止め効果が異なるため、分極に最適な条件も異なる。特に、分極温度が高く、分極時間が長いほど、ドメインの幅が大きくなり易い。例えば、分極前の圧電材料の大部分のドメインの幅が、既に第2のドメインの幅に合致する場合、分極における分極温度の上昇や分極時間の増大に応じてドメインの幅も増大するため、第2のドメインの数が減少する。特に、分極温度が高過ぎる場合、若しくは分極時間が長過ぎる場合は、ドメインの幅が大きくなり過ぎるため、第2のドメインが消失するおそれがある。一方、分極温度が低い場合、若しくは分極時間が短い場合は、ドメインの成長が抑制されるため、第2のドメインが十分に残存しても、第1のドメインが殆ど生成しないおそれがある。

10

20

30

40

50

#### 【0046】

分極において、分極時間と分極温度のみをパラメータとして用いる場合、ドメインの幅は基本的に分極時間や分極温度に応じて増大するため、第1のドメインを有する結晶粒Aと、第2のドメインを有する結晶粒Bを共存させるための制御が困難となる。そこで、分極時間や分極温度以外のパラメータを用いて分極を制御するのが好ましい。例えば、第1の分極処理として、 $T_c$ 前後の温度で直流電圧を圧電素子に印加することによって第1のドメインを生成させ、その後、圧電素子を一旦冷却し、第1のドメインを安定化させる。そして、続く第2の分極処理として、室温から80未満の温度で第1の分極処理とは逆方向に、弱い直流電圧やパルス状の電圧を短時間印加し、第2のドメインを生成させることが考えられる。この場合、第1の分極処理で印加する電界は、800V/mmから2.0kV/mmが好ましく、第2の分極処理で印加する電界はこれよりも低い電圧を用いる。例えば、第2の分極処理で印加する電界は、第2のドメインが所望の分布や数になるように、分極時間や分極温度等と併せて適宜調整される。また、他の分極としては、例えば、第1の分極処理として、 $T_c$ よりも少し低い温度（例えば、10程度）で相対的に小さい（例えば、650V/mm）直流電圧を圧電素子に印加することによって第1のドメインを生成させる。そして、続く第2の分極処理として、一定速度で冷却しながら第1の分極処理と逆方向に、微弱な直流電圧やパルス状の電圧を印加し、第2のドメインを生成させる等の方法が考えられる。

#### 【0047】

次に、本発明に係る圧電材料の絶縁性について説明する。本発明に係る圧電材料の25の周波数1kHzにおける $\tan \delta$ は0.006以下であることが好ましい。また、25における抵抗率は、1GΩ/cm以上であることが好ましい。 $\tan \delta$ が0.006以下であると、圧電素子の駆動条件下で圧電材料へ最大500V/cmの電界を印加した場合でも、安定した動作を得ることができる。また、抵抗率が1GΩ/cm以上であると、分極の効果を十分に得られる。 $\tan \delta$ や抵抗率は、インピーダンスアナライザを用いて、例えば、周波数が1kHz且つ電界強度が10V/cmの交流電界を圧電素子へ印加することによって測定可能である。

#### 【0048】

次に、本発明に係る圧電素子の絶縁性について説明する。図3は、本発明に係る圧電素子の構成を概略的に示す部分断面図である。図3において、圧電素子300は、圧電材料層301と、少なくとも1層の内部電極302とを備え、圧電材料層301と少なくとも1層の内部電極302が交互に積層される。圧電材料層301が上記の圧電材料からなる。電極層としては、少なくとも1層の内部電極302の他に上側電極303や下側電極304のそれぞれの層が設けられる。例えば、圧電素子300としては、2層の圧電材料層

301と1層の内部電極302が交互に積層された積層構造体であってもよい(図3(A))。この積層構造体の上面や下面にはそれぞれ上側電極303、下側電極304が配置される。圧電素子300が備える圧電材料層301や内部電極302の層数は図3(A)に示す事例に限られず、特に限定されない。例えば、圧電素子300は、9層の圧電材料層301と8層の内部電極302が交互に積層された積層構造体であってもよい(図3(B))。この積層構造体の上面や下面にもそれぞれ上側電極303、下側電極304が配置される。また、内部電極302の各層を短絡するために、両側にそれぞれ外部電極305や外部電極306が配置される。内部電極302、上側電極303、下側電極304や外部電極305、306の大きさや形状は、必ずしも圧電材料層301の大きさや形状と同一である必要はなく、また、各電極が複数に分割されていてもよい。内部電極302、上側電極303、下側電極304や外部電極305、306は、それぞれ厚み5nmから10 $\mu$ m程度の導電層からなる。各電極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等の金属やこれらの化合物を挙げることができる。特に、内部電極302や外部電極305、306は、これらの材料のうちの1種からなるものであってもよく、又は2種以上の混合物或いは2種以上の合金であってもよい。また、内部電極302や外部電極305、306は、これらの材料のうちの2種以上を積層してなるものであってもよい。また、各電極302~306がそれぞれ異なる材料からなってもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0049】

圧電素子300において、特に、内部電極302はAgとPdを含み、Agの含有重量M1と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く、0.3 M1/M2 3.0であることがより好ましい。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ために望ましくない。一方で、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って面内で不均一に存在するために望ましくない。また、電極材料を安価にするためには、内部電極302がNi及び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302にNi及びCuの少なくともいずれか1種を用いる場合、圧電素子300は還元雰囲気中で焼成することが好ましい。また、図3(B)に示すように、内部電極302の各層は、駆動電圧の位相をそろえるために互いに短絡させてもよい。例えば、内部電極302の層の半数と上側電極303を外部電極305で短絡させ、内部電極302の層の他の半数と下側電極304を外部電極306で短絡させてもよい。さらに、上側電極303と短絡する内部電極302の各層と、下側電極304に短絡する内部電極302の各層とが交互に配置されていてもよい。なお、各電極の短絡の形態は、図3(B)に示す形態に限定されない。積層構造体の側面に短絡のための電極や配線を設けてもよいし、各圧電材料層301を貫通する貫通穴を設け、貫通穴の内側に導電材料を設けて各電極同士を短絡させてもよい。

#### 【0050】

次に、本発明に係る振動波モータについて説明する。図4は、本発明に係る振動波モータの構成を概略的に示す図である。本発明に係る振動波モータとしての振動波モータ400は、振動子401(振動体)と、該振動子401の摺動面へ加圧バネによる加圧力で加圧接触するロータ402(移動体)と、該ロータ402と一体的に設けられた出力軸403とを備える(図4(A))。振動子401は、金属の弾性体リング404と、圧電素子405とを有し、圧電素子405が有機系接着剤406(エポキシ系やシアノアクリレート系等の接着剤)によって弾性体リング404へ接着される。圧電素子405は、例えば、上述した圧電素子200の様に、(圧電材料層が1つしか存在しない)単層構造を有し、上側電極と下側電極によって挟まれた圧電材料で構成される。ところで、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。ここで、金属等の弾性体が圧電素子に接合していると、弾性体は圧電材料の伸縮によって曲げられて弾性体に屈曲進行波が発生する。振動波モータ400はこの屈曲進行波を用いて駆動を行う。具体的には、圧電素子405へ、互いの位相が $\pi/2$ の奇数倍ほど異なる二相の交番電圧を印加すると、

振動子 401 に屈曲進行波が発生し、振動子 401 の摺動面上の各点は楕円運動を行う。この振動子 401 の摺動面にロータ 402 が圧接されていると、ロータ 402 は振動子 401 から摩擦力を受け、屈曲進行波とは逆の方向へ回転する。振動波モータ 400 では、出力軸 403 が不図示の被駆動体と接合されているため、ロータ 402 の回転力によって被駆動体が出力軸 403 によって駆動される。

#### 【0051】

また、本発明に係る振動波モータの他の一例としての振動波モータ 407 は、振動子 408 と、加圧用のバネ 409 によって振動子 408 と加圧接触するロータ 410 とを備える（図 4（B））。振動子 408 は、分割された筒状体からなる金属弾性体 411 と、金属弾性体 411 の各筒状体に挟まれた圧電素子 412 とを有する。圧電素子 412 は、例えば、上述した圧電素子 300 のように、（複数の圧電材料層が存在する）積層構造を有し、積層構造の外側に上側電極と下側電極が配置され、積層構造の内側に複数の層の内部電極が各圧電材料層と交互に配置される。金属弾性体 411 の各筒状体はボルトによって締結され、圧電素子 412 を挟持して固定し、振動子 408 を構成する。圧電素子 412 へ互いの位相が異なる二相の交番電圧を印加することにより、振動子 408 は互いに直交する 2 つの振動を励起する。この 2 つの振動は合成されて振動子 408 の先端部を駆動するための円振動を形成する。振動波モータ 407 では、振動子 408 の上部にはくびれた周溝 413 が形成され、円振動の変位を大きくする。ロータ 410 は振動子 408 と加圧接触するため、振動子 408 から駆動のための摩擦力を得る。ロータ 410 は不図示のベアリングによって回転可能に支持されている。

10

20

#### 【0052】

次に、本発明に係る光学機器について説明する。図 5 は、本発明に係る光学機器としての一眼鏡カメラの交換レンズ鏡筒の主要部の構成を示す部分拡大断面図である。図 6 は、本発明に係る光学機器としての一眼鏡カメラの交換レンズ鏡筒の構成を示す分解斜視図である。図 5 及び図 6 において、交換レンズ鏡筒 500 は、固定部材として、固定筒 501 と、直進案内筒 502 と、前群鏡筒 503 とを備え、これらの固定部材はカメラの着脱マウント 504 に固定される。また、交換レンズ鏡筒 500 は、フォーカスレンズ 505 と、フォーカスレンズ 505 を保持する後群鏡筒 506 とを備える（図 5（A））。直進案内筒 502 にはフォーカスレンズ 505 用の光軸方向の直進案内溝 507 が形成される。後群鏡筒 506 には、径方向外側に突出するカムローラ 508、509 が軸ビス 510 によって固定され、カムローラ 508 が直進案内溝 507 に嵌合する。直進案内筒 502 の内周にはカム環 511 が回動自在に嵌合する。カム環 511 に固定されたローラ 512 が、直進案内筒 502 の周溝 513 に嵌まることにより、直進案内筒 502 とカム環 511 は光軸方向への相対移動が規制され、光軸方向へ一体的に移動する。カム環 511 には、フォーカスレンズ 505 用のカム溝 514 が形成され、カム溝 514 には上述のカムローラ 509 が嵌合する。固定筒 501 の外周側にはボールレース 515 によって固定筒 501 に対して定位置回転可能に保持された回転伝達環 516 が配置される。回転伝達環 516 は放射状に延びる軸 517 を有し、各軸 517 にはコロ 518 が回転自由に保持される。このコロ 518 の径大部 519 がマニュアルフォーカス環 520 のマウント側端面 521 と接触する（図 5（B））。また、コロ 518 の径小部 522 は接合部材 523 と接触する。交換レンズ鏡筒 500 では、6 つのコロ 518 が回転伝達環 516 の外周に沿って等間隔に配置され、各軸 517 に回転自由に保持される。

30

40

#### 【0053】

マニュアルフォーカス環 520 の内径部には低摩擦シート 524 が配置され、低摩擦シート 524 が固定筒 501 のマウント側端面 525 とマニュアルフォーカス環 520 の前側端面 526 との間に挟持される。また、低摩擦シート 524 の外径面はリング状を呈し、マニュアルフォーカス環 520 の内径 527 と径嵌合する。さらに、マニュアルフォーカス環 520 の内径 527 は固定筒 501 の外径部 528 と径嵌合する。低摩擦シート 524 は、マニュアルフォーカス環 520 が固定筒 501 に対して光軸周りに相対回転する際の摩擦を軽減する。なお、コロ 518 の径大部 519 とマニュアルフォーカス環 520

50

のマウント側端面 5 2 1 は、波ワッシャ 5 2 9 が振動波モータ 5 3 0 をレンズ前方に押圧する力によって互いに接触する。交換レンズ鏡筒 5 0 0 の振動波モータ 5 3 0 は、交換レンズ鏡筒 5 0 0 の駆動部を構成し、例えば、振動波モータ 4 0 0 と類似の構造を有する。また、波ワッシャ 5 2 9 が振動波モータ 5 3 0 をレンズ前方に押圧する力により、コロ 5 1 8 の径小部 5 2 2 と接合部材 5 2 3 も適度な加圧力が付与された状態で接触する。波ワッシャ 5 2 9 は、固定筒 5 0 1 に対してパヨネット結合したワッシャ 5 3 1 によってマウント方向への移動が規制される。波ワッシャ 5 2 9 が発生するバネ力（付勢力）は、振動波モータ 5 3 0、さらにはコロ 5 1 8 に伝達され、マニュアルフォーカス環 5 2 0 を固定筒 5 0 1 のマウント側端面 5 2 5 に押し付ける。つまり、マニュアルフォーカス環 5 2 0 は、低摩擦シート 5 2 4 を介して固定筒 5 0 1 のマウント側端面 5 2 5 に押し付けられた状態で交換レンズ鏡筒 5 0 0 に組み込まれる。したがって、振動波モータ 5 3 0 が固定筒 5 0 1 に対して回転駆動すると、接合部材 5 2 3 がコロ 5 1 8 の径小部 5 2 2 と摩擦接触するため、コロ 5 1 8 が軸 5 1 7 を中心として回転する。これにより、回転伝達環 5 1 6 が光軸周りに回転する（オートフォーカス動作）。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 5 2 0 に光軸周りの回転力が与えられる場合について考察する。この場合、マニュアルフォーカス環 5 2 0 のマウント側端面 5 2 1 がコロ 5 1 8 の径大部 5 1 9 と加圧接触するため、摩擦力によりコロ 5 1 8 が軸 5 1 7 周りに回転する。これによっても、回転伝達環 5 1 6 が光軸周りに回転する。このとき、振動波モータ 5 3 0 は、ロータ 5 3 2 とステータ 5 3 3 の摩擦保持力によって回転が抑制される（マニュアルフォーカス動作）。

10

20

#### 【 0 0 5 4 】

回転伝達環 5 1 6 には 2 つのフォーカスキー 5 3 4 が回転伝達環 5 1 6 を挟んで互に対向するように取り付けられ、各フォーカスキー 5 3 4 がカム環 5 1 1 の先端に設けられた切り欠き部 5 3 5 と嵌合する。したがって、オートフォーカス動作又はマニュアルフォーカス動作が行われ、回転伝達環 5 1 6 が光軸周りに回転させられると、その回転力がフォーカスキー 5 3 4 を介してカム環 5 1 1 に伝達される。カム環 5 1 1 が光軸周りに回転させられると、カムローラ 5 0 8 と直進案内溝 5 0 7 により回転規制された後群鏡筒 5 0 6 が、カムローラ 5 0 9 によってカム環 5 1 1 のカム溝 5 1 4 に沿って進退する。これにより、フォーカスレンズ 5 0 5 が駆動され、フォーカス動作が行われる。

30

#### 【 0 0 5 5 】

なお、本実施の形態では、本発明に係る振動波モータが適用される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。しかしながら、本発明に係る振動波モータが適用される光学機器はこれに限られない。例えば、コンパクトカメラ、電子スチルカメラ、カメラ付き携帯情報端末等、カメラの種類を問わず、駆動部を有する光学機器に本発明に係る振動波モータを適用することができる。

#### 【 0 0 5 6 】

次に、本発明に係る電子機器について説明する。本発明に係る電子機器としては、圧電素子を駆動源として備える電子機器が該当する。例えば、スピーカ、ブザー、マイク、表面弾性波（SAW）素子等の圧電音響部品を内蔵した電子機器が本発明に係る電子機器に該当する。その他、液体吐出装置、振動装置、塵埃除去装置、可動ミラー装置、超音波発振装置、センサ装置、シャッター装置等の駆動源を備える電子機器も本発明に係る電子機器に該当する。図 7 は、本発明に係る電子機器としてのデジタルカメラを前方から眺めたときの全体斜視図である。デジタルカメラ 7 0 0 は本体 7 0 1 を備え、該本体 7 0 1 の前面にはレンズ鏡筒を含む光学装置 7 0 2、マイク 7 0 3（破線参照）、ストロボ発光部 7 0 4 や補助光部 7 0 5 が配置される。マイク 7 0 3 の前方には外部からの音を拾うためのマイク穴 7 0 6 が穿設される。本体 7 0 1 上面には電源ボタン 7 0 7、スピーカ 7 0 8、ズームレバー 7 0 9 や撮影動作を実行するためのリリースボタン 7 1 0 が配置される。スピーカ 7 0 8 は本体 7 0 1 内部に設けられているため破線で示す。スピーカ 7 0 8 の前方には音声を外部へ伝えるためのスピーカ穴 7 1 1 が穿設される。デジタルカメラ 7 0 0 では、マイク 7 0 3 やスピーカ 7 0 8 等の圧電音響部品へ上述した圧電素子 2 0 0 や圧電素

40

50



子 3 0 0 が組み込まれる。

【 0 0 5 7 】

なお、本実施の形態では、本発明に係る電子機器としてデジタルカメラについて説明した。しかしながら、本発明に係る電子機器はこれに限られない。例えば、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し、当該圧電音響部品に圧電素子 2 0 0 や圧電素子 3 0 0 が組み込まれる電子機器も本発明に係る電子機器に該当する。

【 0 0 5 8 】

以上、説明したように、圧電素子 2 0 0 や圧電素子 3 0 0 は、振動波モータ、光学機器や電子機器に好適に用いられる。例えば、圧電素子 2 0 0 や圧電素子 3 0 0 を組み込むことにより、従来の鉛を含む圧電素子を組み込む場合と同等以上の駆動力や耐久性を発揮する振動波モータを提供することができる。また、この振動波モータを組み込むことにより、従来の鉛を含む圧電素子を組み込む場合と同等以上の耐久性や動作精度を発揮する光学機器を提供することができる。さらに、圧電素子 2 0 0 や圧電素子 3 0 0 が組み込まれる圧電音響部品を用いることにより、従来の鉛を含む圧電素子を組み込む場合と同等以上の発音性を発揮する電子機器を提供することができる。なお、本発明に係る圧電材料は、振動波モータや電子機器等だけでなく、超音波振動子、圧電アクチュエータ、圧電センサ、強誘電メモリ等のデバイスにも組み込むことができる。

【 0 0 5 9 】

次に、本発明に係る超音波プローブについて説明する。本発明に係る超音波プローブは、上述した圧電アクチュエータを備え、超音波の発振機能と反射波の受信機能を有する。本発明に係る超音波プローブの一例として、図 8 A に超音波プローブの構成の一例を概略図として示す。但し、超音波プローブの構成部材の個数、形状や配置は図 8 A の例に限定されない。超音波プローブ 1 0 0 1 は圧電アクチュエータ 1 0 0 1 1 を内包し、圧電アクチュエータ 1 0 0 1 1 の逆圧電効果に起因して発生した超音波を被検体に向かって発振（発信）する。図 8 A における波線の矢印は、超音波の伝播を模式的に示したものであり、超音波プローブ 1 0 0 1 の構成部材ではない。この超音波は被検体の内部組織によって反射され、超音波エコーとして超音波プローブ 1 0 0 1 に向かって返ってくる。この超音波エコーに起因する振動を圧電アクチュエータ 1 0 0 1 1 が電気信号変換することで被検体の内部構造に応じた情報が得られる。超音波の発振と受信を担う圧電アクチュエータ 1 0 0 1 1 は単一のもので無くてもよく、一方を圧電アクチュエータ以外のユニットで代用してもよい。

【 0 0 6 0 】

次に、本発明に係る超音波検査装置について説明する。本発明に係る超音波検査装置は、図 8 A の超音波プローブと、信号処理ユニットと、画像生成ユニットとを備える。本発明に係る超音波検査装置の一例として、図 8 B に超音波検査装置の構成の一例を概略図として示す。但し、各構成ユニットの接続順は図 8 B に示す順に限定されない。図 8 B に示す超音波検査装置では、超音波プローブ 1 0 0 1 で受信した反射波に起因する電気信号を、信号処理ユニット 1 0 0 2 においてデータ変換し且つデータ蓄積し、画像形成ユニット 1 0 0 3 において画像情報に変換する。超音波検査装置は、この画像情報を外部の画像表示ユニット（ディスプレイ）に送信する機能も有する。

【 0 0 6 1 】

以上、本発明の好ましい実施の形態について説明したが、本発明は上述した実施の形態に限定されず、その要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。

【実施例】

【 0 0 6 2 】

次に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって限定されることはない。まず、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 , 2 について説明する。最初に、いずれもペロブスカイト型金属酸化物であるチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム及びジルコン酸カルシウムの原料粉末を固相法により作製した。いずれの原料粉末も平均粒径

10

20

30

40

50

は300nmであり、純度は99.99%以上であった。その後、これらの原料粉末を二酸化マンガン( $MnO_2$ )粉末(純度99.5%以上)と混合した。このとき、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnの量が、上記式(1)において、 $x = 0.14$ 、 $y = 0.050$ 、 $z = 0.002$ 及び $a = 0.9955$ の組成を満たすように秤量して混合した。また、上記式(1)においてaを調整するために炭酸バリウム及び酸化チタンを適量添加した。これらの混合粉末を、ボールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合し、混合粉を生成した。

#### 【0063】

次いで、混合粉の総重量を100重量部とし、この混合粉に対して3重量部となるPV Aバインダーを、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、造粒粉を生成した。その後、生成された造粒粉を金型に充填し、プレス成型機を用いて200MPaの成形圧を負荷して円盤状の成形体を作製した。金型の表面には予め非マグネシウム系の離型剤を塗布していた。また、この成形体を冷間等方加圧成型機によってさらに加圧しても、得られる成形体はさらに加圧していない成形体と同様であった。

10

#### 【0064】

次いで、作製された成形体を、電気炉を用い、まず、大気雰囲気下で600℃に保持して加熱を行った後、さらに1330℃まで昇温させ、図9の表1に示す焼成時間に亘って1330℃の状態を保持した。その後、自然放冷によって室温に降温させた。これにより、圧電材料として円盤状のセラミックス(実施例1~5及び比較例1,2)を製作した。

20

#### 【0065】

次いで、圧電材料の室温(25℃)における実測密度を、アルキメデス法を用いて評価した。また、圧電材料の相対密度を、以下のX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及びアルキメデス法による実測密度を用いて評価した。このとき得られた相対密度を図10の表2に示した。比較例1の圧電材料の相対密度が90.8%と低く、焼結が不十分な状態であった。次に、円盤状のセラミックスをその厚さが0.5mmとなるように研磨し、研磨面に対するX線回折によって結晶構造を雰囲気温度25℃で解析した。このとき、実施例1~5及び比較例1,2のセラミックスのいずれにおいても、正方晶系のペロブスカイト構造に相当するピークが観察された。

#### 【0066】

次いで、蛍光X線分析により、実施例1~5及び比較例1,2の各円盤状のセラミックスの組成を評価した。その結果、全ての円盤状のセラミックスにおいて、その組成が秤量時の組成( $Ba_{0.86}Ca_{0.14})_{0.9955}(Ti_{0.948}Zr_{0.050}Mn_{0.002})O_3$ )と一致することが分かった。また、全ての円盤状のセラミックス(実施例1~5及び比較例1,2)において、含有されるPb成分は1000ppm未満であった。

30

#### 【0067】

その後、各円盤状のセラミックスの厚さが0.5mm程度になるように各円盤状のセラミックスへ研磨加工を施し、その表裏両面へDCスパッタリング法によって厚さ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の短冊状素子を作製した。さらに、第1の分極処理として、各短冊状素子その表面が100℃になるように加熱し、1kV/mmの電界がセラミックスに生じるように金電極へ30分間直流電圧を印加した後、各短冊状素子が室温になるように自然放冷した。その後、第2の分極処理として、各短冊状素子その表面が75℃になるように加熱し、第1の分極処理の電界とは逆方向の500V/mmの電界がセラミックスに生じるように金電極へ10分間直流電圧を印加した後、自然放冷した。これにより、本発明に係る圧電素子(実施例1~5)及び比較例1,2に対応する圧電素子を作製した。次いで、本発明に係る圧電素子及び比較例1,2に対応する圧電素子の静特性として、これら短冊状圧電素子の室温下における $d_{31}$ と $Q_m$ を共振・反共振法によって測定した。この測定では、インピーダンスアナライザ(Agilent Technologies社製の4294A)を用いた。こ

40

50

のときの測定結果を図10の表2に示した。なお、以下の各表において、室温下における $d_{31}$ の絶対値は「 $|d_{31, RT}|$ 」と表記され、室温下における $Q_m$ は各表において「 $Q_{m, RT}$ 」と表記される。

【0068】

次いで、本発明に係る圧電素子及び比較例1, 2に対応する圧電素子から結晶粒及びドメイン観察用の断面試料を作製した。まず、砥粒が埋め込まれた研磨シートやダイヤモンドスラリー等で各電素子を機械的に研磨した後、ケミカルエッチングを施して鏡面状の断面試料を作製した。その後、各断面試料を導電ペーストでSEMの試料台に固定し、断面に3nmのカーボン膜を蒸着した。

【0069】

次いで、作製した各断面試料の断面をSEMで観察し、得られた写真画像から結晶粒の平均円相当径を算出した。具体的には、各断面試料につき、倍率4000倍の写真画像を3枚得、各写真画像において凡そ600個の結晶粒を観察した。この観察画像に画像処理を施して平均円相当径を算出した。このときの算出結果及び測定結果を図10の表2に示した。なお、平均円相当径の算出は、円盤状セラミックス、分極前の圧電素子、又は分極後の圧電素子のいずれの断面の写真画像に基づいて行ってもよい。

【0070】

また、作製した各断面試料の断面をSEMで観察し、得られた写真画像からドメインの幅の計測を行った。ドメインの検出には反射電子検出器を用いた。具体的には、各断面試料につき、倍率4000倍の写真画像を5枚得、各写真画像において凡そ1000個の結晶粒を観察して第1のドメイン及び第2のドメインの有無を確認した。このときの測定結果を図10の表2に示した。

【0071】

さらに、本発明に係る圧電素子及び比較例1, 2に対応する圧電素子の室温下における $d_{31}$ と $Q_m$ の測定を行った。このときの測定結果も図10の表2に示した。

【0072】

表2に示すように、比較例1は、第1のドメインを有する結晶粒Aと第2のドメインを有する結晶粒Bのいずれも含むものの、結晶粒の平均円相当径が1.0 $\mu$ m未満であり、また、相対密度が低く、焼結が不十分な状態であるため、室温下における $Q_m$ （表2の $Q_{m, RT}$ ）が470と低く600未満となっていた。したがって、比較例1は振動時の弾性損失が大きいため、駆動源に用いるには不適切である。表2に示すように、比較例2は、第1のドメインを有する結晶粒Aと第2のドメインを有する結晶粒Bのいずれも含む。しかしながら、比較例2では、結晶粒の平均円相当径が10 $\mu$ mより大きく、室温下における $d_{31}$ の絶対値（表2の $|d_{31, RT}|$ ）が50pC/V未満未満であるとともに、 $Q_m$ （表2の $Q_{m, RT}$ ）も510と低い値になっていた。したがって、比較例2は振動時に伸び縮みにくく、振動時の弾性損失が大きいため、駆動源に用いるには不適切である。一方、表2に示すように、実施例1~5は、結晶粒の平均円相当径が1.0 $\mu$ m以上且つ10 $\mu$ m以下であった。さらに、実施例1~5は、第1のドメインを有する結晶粒Aと第2のドメインを有する結晶粒Bのいずれも含み、室温下における $d_{31}$ の絶対値が70pC/V以上であり、 $Q_m$ も600以上であった。したがって、実施例1~5は振動時に伸び縮みし易く、振動時の弾性損失も小さいため、駆動源に用いるのに適切であることが分かった。

【0073】

次に、実施例6~10について説明する。実施例1~5と同様に、原料粉末を秤量した後混合して混合粉を生成した。その後、1340℃まで昇温させて1340℃の状態を保持する焼成時間を5.5時間に統一したこと以外は実施例1~5と同様の工程を経て、円盤状のセラミックス（実施例6~10で共通）を作製した。

【0074】

次いで、実施例1~5と同様に、X線回折によって各円盤状のセラミックスの結晶構造を雰囲気温度25℃で解析したところ、正方晶系のペロブスカイト構造に相当するピーク

10

20

30

40

50

のみが観察された。また、全ての円盤状のセラミックスにおいて、蛍光X線分析によって組成を評価したところ、その組成が秤量時の組成 ( $Ba_{0.86}Ca_{0.14})_{0.9955}(Ti_{0.948}Zr_{0.050}Mn_{0.002})O_3$  と一致することが分かった。また、全ての円盤状のセラミックス(実施例6~10)において、含有されるPb成分は1000ppm未満であった。その後、実施例1~5と同様に、各円盤状のセラミックスから短冊状素子を作製し、各短冊状素子へ第1の分極処理を施し、さらに、各短冊状素子へ第2の分極処理を施して本発明に係る圧電素子(実施例6~10)を作製した。但し、このときの第2の分極処理では、直流電圧の印加時間を図11の表3に示す印加時間Sに設定した。

#### 【0075】

次いで、本発明に係る圧電素子(実施例6~10)から、実施例1~5と同様の工程を経て、結晶粒及びドメイン観察用の断面試料を作製した。また、実施例1~5と同様の条件により、各断面試料における結晶粒の平均円相当径を算出した。このときの算出結果を図11の表3に示した。なお、平均円相当径の算出は、実施例1~5と同様に、円盤状セラミックス、分極前の圧電素子、又は分極後の圧電素子のいずれの断面の写真画像に基づいて行ってもよい。

#### 【0076】

また、本発明に係る圧電素子(実施例6~10)の各断面試料の断面をSEMで観察し、得られた写真画像からドメインの幅の計測を行った。このときもドメインの検出には反射電子検出器を用いた。具体的には、各断面試料につき、倍率4000倍の写真画像を10枚得、各写真画像において凡そ2000個の結晶粒を観察し結晶粒内のドメインを観察した。このときの測定結果を図11の表3に示した。さらに、得られた写真画像に画像処理を施し、第1のドメインを有する結晶粒Aの数密度(個数%)と第2のドメインを有する結晶粒Bの数密度(個数%)を算出した。このときの算出結果を図11の表3に示した。さらに、本発明に係る圧電素子(実施例6~10)の室温下における $d_{31}$ と $Q_m$ の測定を行った。このときの測定結果も図11の表3に示した。

#### 【0077】

表3に示すように、実施例6~実施例10のいずれにおいても、結晶粒の平均円相当径が $1.0\mu m$ 以上且つ $10\mu m$ 以下であり、第1のドメインを有する結晶粒Aと第2のドメインを有する結晶粒Bのいずれもが含まれていた。また、室温下における $d_{31}$ の絶対値が $50pm/V$ 以上であり、 $Q_m$ も600以上であった。特に、第1のドメインと第2のドメインを有する結晶粒Bがいずれも5個数%以上存在する実施例7~実施例9では、室温下における $d_{31}$ の絶対値が $80pm/V$ 以上であり、 $Q_m$ が800以上であった。したがって、実施例7~実施例9は振動時に容易に伸び縮みし易く、振動時の弾性損失もより小さいという特に好適な圧電特性を有していることが分かった。

#### 【0078】

次に、実施例11,12について説明する。まず、実施例1~5と同様の原料粉末を用い、これらの原料粉末を、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnの量が、上記式(1)において、 $x=0.14$ 、 $y=0.050$ 、 $z=0.002$ 及び $a=0.9955$ の組成を満たすように秤量して混合した。また、上記式(1)においてaを調整するために炭酸バリウム及び酸化チタンを適量添加した。これらの混合粉末を、ボールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合し、混合粉を生成した。その後、実施例6~10と同様の工程を経て、円盤状のセラミックス(実施例11,12で共通)を作製した。

#### 【0079】

次いで、実施例1~5と同様に、X線回折によって各円盤状のセラミックスの結晶構造を雰囲気温度25で解析したところ、正方晶系の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。また、各円盤状のセラミックスにおいて、蛍光X線分析によって組成を評価したところ、その組成が秤量時の組成 ( $Ba_{0.86}Ca_{0.14})_{0.9955}(Ti_{0.948}Zr_{0.050}Mn_{0.002})O_3$  と一致することが分かった。さらに、各円盤状のセラミックス(実施例11,12)において、含有されるPb成分は10

10

20

30

40

50

00 ppm未満であった。

【0080】

その後、実施例1～5と同様に、各円盤状のセラミックスから短冊状素子を作製し、各短冊状素子へ第1の分極処理を施し、さらに、各短冊状素子へ第2の分極処理を施して本発明に係る圧電素子（実施例11, 12）を作製した。但し、実施例11の圧電素子では、第2の分極処理における直流電圧の印加時間が13分間に設定され、実施例12の圧電素子では、第2の分極処理における直流電圧の印加時間が5分間に設定された。その後、実施例1～5と同様に、本発明に係る圧電素子の室温下における $d_{31}$ と $Q_m$ の測定を行った。このときの測定結果を図12の表4に示した。

【0081】

次いで、本発明に係る圧電素子（実施例11, 12）から、実施例1～5と同様の工程を経て、結晶粒及びドメイン観察用の断面試料を作製し、各断面試料における結晶粒の平均円相当径を算出し、ドメインの幅を計測した。このとき、本発明に係る圧電素子（実施例11, 12）について、実施例6～10と同様に、第1のドメインを有する結晶粒Aの数密度（個数%）と第2のドメインを有する結晶粒Bの数密度（個数%）を算出した。このときの算出結果、測定結果を図12の表4に示した。算出された本発明に係る圧電素子（実施例11, 12）の結晶粒の平均円相当径はいずれも $2.8\mu\text{m}$ であった。このとき、実施例12では、図13に示すように、第1のドメインと第2のドメインをいずれも有する結晶粒が散見された。一方、実施例11では、第1のドメインと第2のドメインはそれぞれ異なる結晶粒に存在し、第1のドメインと第2のドメインをいずれも有する結晶粒は確認されなかった。表4から分かるように第1のドメインと第2のドメインが共存する結晶粒を有する圧電材料の方が $d_{31}$ 及び $Q_m$ の値がともに高かった。

【0082】

実施例11, 12のいずれにおいても、結晶粒の平均円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上且つ $10\mu\text{m}$ 以下であった。また、表4に示すように、実施例11, 12のいずれにおいても、第1のドメインを有する結晶粒Aと第2のドメインを有する結晶粒Bがいずれも5個数%以上存在し、室温下における $d_{31}$ の絶対値が $80\text{pm/V}$ 以上であり、 $Q_m$ が800以上であった。したがって、実施例11, 12は振動時に容易に伸び縮みし易く、振動時の弾性損失もより小さいという特に好適な圧電特性を有していることが分かった。

【0083】

次に、実施例13, 14について説明する。まず、実施例1～5と同様の原料粉末を用い、これらの原料粉末を、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnの量が、上記式(1)において、 $x=0.14$ 、 $y=0.050$ 、 $z=0.002$ 及び $a=0.9955$ の組成を満たすように秤量して混合した。また、上記式(1)においてaを調整するために炭酸バリウム及び酸化チタンを適量添加した。これらの混合粉末を、ボールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合し、混合粉を生成した。その後、実施例6～10と同様の工程を経て、円盤状のセラミックス（実施例13, 14で共通）を作製した。

【0084】

次いで、実施例1～5と同様に、X線回折によって各円盤状のセラミックスの結晶構造を雰囲気温度25℃で解析したところ、正方晶系の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。また、各円盤状のセラミックスにおいて、蛍光X線分析によって組成を評価したところ、その組成が秤量時の組成（ $\text{Ba}_{0.86}\text{Ca}_{0.14}$ ） $0.9955$ （ $\text{Ti}_{0.948}\text{Zr}_{0.050}\text{Mn}_{0.002}$ ） $\text{O}_3$ と一致することが分かった。さらに、各円盤状のセラミックス（実施例13, 14）において、含有されるPb成分は1000 ppm未満であった。

【0085】

その後、実施例1～5と同様に、各円盤状のセラミックスから短冊状素子を作製し、各短冊状素子へ第1の分極処理を施し、さらに、各短冊状素子へ第2の分極処理を施して本発明に係る圧電素子（実施例13, 14）を作製した。但し、実施例13では、第1の分極処理における直流電圧の印加時間が35分間に設定され、第2の分極処理における直流

10

20

30

40

50

電圧の印加時間が6分間に設定された。実施例14では、第1の分極処理における直流電圧の印加時間が60分間に設定され、第2の分極処理における直流電圧の印加時間が7分間に設定された。その後、実施例1~5と同様に、本発明に係る圧電素子の室温下における $d_{31}$ と $Q_m$ の測定を行った。このときの測定結果を図14の表5に示した。

【0086】

次いで、本発明に係る圧電素子(実施例13, 14)から、実施例1~5と同様の工程を経て、結晶粒及びドメイン観察用の断面試料を作製し、各断面試料における結晶粒の平均円相当径を算出し、ドメインの幅を計測した。このとき、本発明に係る圧電素子(実施例13, 14)について、実施例6~10と同様に、第1のドメインを有する結晶粒Aの数密度(個数%)と第2のドメインを有する結晶粒Bの数密度(個数%)を算出した。このときの算出結果、計測結果を図14の表5に示した。また、算出された本発明に係る圧電素子(実施例13, 14)の結晶粒の平均円相当径はいずれも $2.8\mu\text{m}$ であった。このとき、実施例14では、図15のように、隣接する結晶粒の粒界を越えた第1のドメインの存在が散見された。一方、実施例13では、第1のドメインが1つの結晶粒内に留まっており、隣接する結晶粒の粒界を越えた第1のドメインは確認されなかった。

10

【0087】

実施例13, 14のいずれにおいても、結晶粒の平均円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上且つ $10\mu\text{m}$ 以下であった。また、表5に示すように、実施例13, 14のいずれにおいても、第1のドメインを有する結晶粒Aと第2のドメインを有する結晶粒Bがいずれも5個数%以上存在し、室温下における $d_{31}$ の絶対値が $90\text{pm/V}$ 以上であり、 $Q_m$ が $900$ 以上であった。特に、隣接する結晶粒の粒界を越えた第1のドメインが延在している実施例14では、室温下における $Q_m$ が $1100$ 以上であった。したがって、実施例13, 14は振動時に容易に伸び縮みし易く、振動時の弾性損失もより小さいという特に好適な圧電特性を有していることが分かった。

20

【0088】

次に、実施例15~20について説明する。まず、実施例1~5と同様の原料粉末を用い、これらの原料粉末を、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnの量が、上記式(1)において、 $y=0.050$ 、 $z=0.002$ 及び $a=0.9955$ の組成を満たすように秤量して混合した。このとき、上記式(1)において、 $x$ が図16の表6に示す組成となるように、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnの量を調整した。また、上記式(1)において $a$ を調整するために炭酸バリウム及び酸化チタンを適量添加した。これらの混合粉末を、ボールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合して混合粉を生成し、実施例1~5と同様の工程を経て円盤状の成形体を作製した。その後、作製された成形体を、電気炉を用い、まず大気雰囲気下で $600$ に保持して加熱を行った後、図16の表6に示す焼成温度まで昇温させ、各焼成温度で5.5時間保持した後に、自然放冷により室温に降温させた。これにより、圧電材料として円盤状のセラミックス(実施例15~20)を製作した。

30

【0089】

次いで、実施例1~5と同様に、X線回折によって各円盤状のセラミックスの結晶構造を雰囲気温度 $25$ で解析したところ、正方晶系の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。ところで、実施例19や実施例20と同じ組成の成形体を $1340$ で焼成したところ、不純物相である $\text{CaTiO}_3$ が生成した。そこで、実施例19では焼成温度を $1370$ に設定し、実施例20では焼成温度を $1400$ に設定した。その後、実施例1~5と同様に、蛍光X線分析によって各円盤状のセラミックスの組成を評価したところ、各円盤状のセラミックスにおいて、その組成が秤量時の組成と一致することが分かった。また、各円盤状のセラミックス(実施例15~20)において、含有されるPb成分は $1000\text{ppm}$ 未満であった。

40

【0090】

その後、実施例1~5と同様に、各円盤状のセラミックスから短冊状素子を作製し、各短冊状素子へ第1の分極処理を施し、さらに、各短冊状素子へ第2の分極処理を施して本発明に係る圧電素子(実施例15~20)を作製した。但し、第1の分極処理では直流電

50

圧の印加時間が70分間に設定され、第2の分極処理では第1の分極処理の電界とは逆方向の600V/mmの電界がセラミックスに生じるように金電極へ直流電圧が印加された。

#### 【0091】

次いで、本発明に係る圧電素子（実施例15～20）を恒温槽（エスペック社製SH-261）に収容し、恒温槽の雰囲気温度を変化させて、共振・反共振法により、 $d_{31}$ と $Q_m$ の測定を行った。恒温槽の温度は5℃/分で変化させ、温度を変化させた後は5分保持した。具体的には、各圧電素子を30℃から60℃まで昇温させた後に、-30℃まで降温させてから、 $d_{31}$ と $Q_m$ の測定を行った。さらに、10℃と40℃の $d_{31}$ の絶対値（以下、それぞれ「 $|d_{31,10}|$ 」、「 $|d_{31,40}|$ 」と表記する。）を用い、圧電定数の温度依存性の目安としての圧電定数変化比 $|d_{31,40} - d_{31,10}| / |d_{31,RT}|$ を算出した。ここで「 $|d_{31,40} - d_{31,10}|$ 」は、10℃と40℃の $d_{31}$ の絶対値の差を表す。このときの測定結果、算出結果を図17の表7に示した。

10

#### 【0092】

次いで、本発明に係る圧電素子（実施例15～20）から、実施例1～5と同様の工程を経て、結晶粒及びドメイン観察用の断面試料を作製し、各断面試料における結晶粒の平均円相当径を算出し、ドメインの幅を計測した。このとき、本発明に係る圧電素子（実施例15～20）について、実施例6～10と同様に、第1のドメインを有する結晶粒Aの数密度（個数%）と第2のドメインを有する結晶粒Bの数密度（個数%）を算出した。このときの算出結果、計測結果を図17の表7に示した。また、算出された本発明に係る圧電素子（実施例15～20）の結晶粒の平均円相当径はいずれも2.8μmであった。

20

#### 【0093】

実施例15～20のいずれにおいても、結晶粒の平均円相当径が1.0μm以上且つ10μm以下であった。また、表6に示すように、実施例15～20のいずれにおいても、第1のドメインを有する結晶粒Aと第2のドメインを有する結晶粒Bがいずれも5個数%以上存在し、室温下における $d_{31}$ の絶対値が120pm/V以上であり、 $Q_m$ が600以上であった。したがって、実施例15～実施例20は振動時に伸び縮みし易く、振動時の弾性損失も小さいため、駆動源に用いるのに適切であることが分かった。特に、 $x$ の値が0.02以上且つ0.10以下である場合、室温下における $d_{31}$ の絶対値が150pm/V以上であり、振動時の伸び縮みのし易さの観点からは好ましい。また、 $x$ の値が0.10以上且つ0.20以下であっても、室温下における $d_{31}$ の絶対値が130pm/V以上であり、且つ、圧電定数変化比の値が0.30未満と小さく、振動時の伸び縮みのし易さが温度に依存しにくい点で好ましい。さらに、実施例15～実施例20のいずれにおいても、 $x$ の値が0.30よりも小さくCaの相対的な含有量が少ないことから、焼成温度を1400℃以下に設定することができ、作製の容易さの観点からは望ましいことが分かった。

30

#### 【0094】

次に、実施例21～25について説明する。まず、実施例1～5と同様の原料粉末を用い、これらの原料粉末を、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnの量が、上記式(1)において、 $x = 0.13$ 、 $z = 0.002$ 及び $a = 0.9955$ の組成を満たすように秤量して混合した。このとき、上記式(1)において、 $y$ が図18の表8に示す組成となるように、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnの量を調整した。また、上記式(1)において $a$ を調整するために炭酸バリウム及び酸化チタンを適量添加した。これらの混合粉末を、ボールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合し、混合粉を生成した。その後、実施例6～10と同様の工程を経て、円盤状のセラミックス（実施例21～25）を作製した。

40

#### 【0095】

次いで、実施例1～5と同様に、X線回折によって各円盤状のセラミックスの結晶構造を雰囲気温度25℃で解析したところ、正方晶系の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。その後、実施例1～5と同様に、蛍光X線分析によって各円盤状のセ

50

ラミックスの組成を評価したところ、各円盤状のセラミックスにおいて、その組成が秤量時の組成と一致することが分かった。また、各円盤状のセラミックス（実施例 21～25）において、含有される Pb 成分は 1000 ppm 未満であった。

【0096】

次いで、実施例 1～5 と同様に、各円盤状のセラミックスから短冊状素子を作製し、各短冊状素子へ、実施例 15～実施例 20 と同様の第 1 の分極処理及び第 2 の分極処理を施して本発明に係る圧電素子（実施例 21～25）を作製した。その後、実施例 1～5 と同様に、本発明に係る圧電素子の室温下における  $d_{31}$  と  $Q_m$  の測定を行った。このときの測定結果を上記表 8 に示した。

【0097】

次いで、本発明に係る圧電素子（実施例 21～25）を恒温槽（エスベック社製 SH-261）に収容し、恒温槽の雰囲気温度を変化させて、平行板コンデンサ法によって各圧電素子の誘電率の温度依存性を測定し、キュリー温度  $T_c$  を決定した。このとき、各圧電素子には周波数 1 kHz、電界強度 10 V/cm の交流電界が印加された。また、恒温槽の温度は室温から 150 まで 5 / 分で変化させ、温度を変化させた後は 5 分保持した。このときの測定結果、算出結果を図 18 の表 8 に示した。

【0098】

次いで、本発明に係る圧電素子（実施例 21～25）から、実施例 1～5 と同様の工程を経て、結晶粒及びドメイン観察用の断面試料を作製し、各断面試料における結晶粒の平均円相当径を算出し、ドメインの幅を計測した。このとき、本発明に係る圧電素子（実施例 21～25）について、実施例 6～10 と同様に、第 1 のドメインを有する結晶粒 A の数密度（個数%）と第 2 のドメインを有する結晶粒 B の数密度（個数%）を算出した。このときの算出結果、計測結果を図 18 の表 8 に示した。また、算出された本発明に係る圧電素子（実施例 21～25）の結晶粒の平均円相当径はいずれも 2.8  $\mu\text{m}$  であった。

【0099】

実施例 21～25 のいずれにおいても、結晶粒の平均円相当径が 1.0  $\mu\text{m}$  以上且つ 10  $\mu\text{m}$  以下であった。また、表 8 に示すように、実施例 21～25 のいずれにおいても、第 1 のドメインを有する結晶粒 A と第 2 のドメインを有する結晶粒 B がいずれも 5 個数% 以上存在し、室温下における  $d_{31}$  の絶対値が 110 pm/V 以上であり、 $Q_m$  も 800 以上であった。したがって、実施例 21～25 は振動時に伸び縮みし易く、振動時の弾性損失も小さいため、駆動源に用いるのに適切であることが分かった。特に、 $y$  の値が 0.010 以上且つ 0.095 以下である場合、室温下における  $d_{31}$  の絶対値が 120 pm/V 以上であり、且つ、 $T_c$  が 100 以上であることから、圧電特性の観点からはより望ましい。

【0100】

次に、実施例 26～31 について説明する。まず、実施例 1～5 と同様の原料粉末を用い、これらの原料粉末を、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn の量が、上記式（1）において、 $x = 0.14$ 、 $y = 0.050$  及び  $a = 0.9955$  の組成を満たすように秤量して混合した。このとき、上記式（1）において、 $z$  が図 19 の表 9 に示す組成となるように、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn の量を調整した。また、上記式（1）において  $a$  を調整するために炭酸バリウム及び酸化チタンを適量添加した。これらの混合粉末を、ボールミルを用いて 24 時間の乾式混合によって混合し、混合粉を生成した。その後、実施例 6～10 と同様の工程を経て、円盤状のセラミックス（実施例 26～31）を作製した。

【0101】

次いで、実施例 1～5 と同様に、X 線回折によって各円盤状のセラミックスの結晶構造を雰囲気温度 25 で解析したところ、正方晶系の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。その後、実施例 1～5 と同様に、蛍光 X 線分析によって各円盤状のセラミックスの組成を評価したところ、各円盤状のセラミックスにおいて、その組成が秤量時の組成と一致することが分かった。また、各円盤状のセラミックス（実施例 26～31）において、含有される Pb 成分は 1000 ppm 未満であった。

10

20

30

40

50



## 【0102】

次いで、実施例1～5と同様に、各円盤状のセラミックスから短冊状素子を作製し、各短冊状素子へ、実施例15～実施例20と同様の第1の分極処理及び第2の分極処理を施して本発明に係る圧電素子（実施例26～31）を作製した。その後、実施例1～5と同様に、本発明に係る圧電素子の室温下における $d_{31}$ と $Q_m$ の測定を行った。このときの測定結果を図19の表9に示した。

## 【0103】

次いで、本発明に係る圧電素子（実施例26～31）から、実施例1～5と同様の工程を経て、結晶粒及びドメイン観察用の断面試料を作製し、各断面試料における結晶粒の平均円相当径を算出し、ドメインの幅を計測した。このとき、本発明に係る圧電素子（実施例26～31）について、実施例6～10と同様に、第1のドメインを有する結晶粒Aの数密度（個数%）と第2のドメインを有する結晶粒Bの数密度（個数%）を算出した。このときの算出結果、計測結果を図19の表9に示した。また、算出された本発明に係る圧電素子（実施例26～31）の結晶粒の平均円相当径はいずれも $2.8\mu\text{m}$ であった。

10

## 【0104】

実施例26～31のいずれにおいても、結晶粒の平均円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上且つ $10\mu\text{m}$ 以下であった。また、表9に示すように、実施例26～31のいずれにおいても、第1のドメインを有する結晶粒Aと第2のドメインを有する結晶粒Bがいずれも5個数%以上存在し、室温下における $d_{31}$ の絶対値が $130\text{p m/V}$ 以上であり、 $Q_m$ も1000以上であった。したがって、実施例26～31は振動時に伸び縮みし易く、振動時の弾性損失も小さいため、駆動源に用いるのに適切であることが分かった。特に、 $z$ の値が $0.003$ 以上且つ $0.012$ 以下である場合、室温下における $Q_m$ が1200以上であることから、弾性損失抑制の観点からはより望ましい。

20

## 【0105】

次に、実施例32～37について説明する。まず、実施例1～5と同様の原料粉末を用い、これらの原料粉末を、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnの量が、上記式(1)において、 $x=0.15$ 、 $y=0.060$ 、 $z=0.006$ 及び $a=0.9955$ の組成を満たすように秤量して混合した。ここで、実施例32～36に関し、原料粉末として酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、純度99.99%以上)を用いた。そして、上記式(1)におけるA(mol)とB(mol)の和に対するBiの含有量(mol)が、図20の表10に示す値になるようにBiを秤量して添加した。また、上記式(1)においてaを調整するために炭酸バリウム及び酸化チタンを適量添加した。これらの混合粉末を、ボールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合し、混合粉を生成した。その後、実施例6～10と同様の工程を経て、円盤状のセラミックス（実施例32～37）を作製した。

30

## 【0106】

次いで、実施例1～5と同様に、X線回折によって各円盤状のセラミックスの結晶構造を雰囲気温度25℃で解析したところ、正方晶系の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。その後、実施例1～5と同様に、蛍光X線分析によって各円盤状のセラミックスの組成を評価したところ、各円盤状のセラミックスにおいて、その組成が秤量時の組成と一致することが分かった。また、各円盤状のセラミックス（実施例32～37）において、含有されるPb成分は1000ppm未満であった。

40

## 【0107】

次いで、実施例1～5と同様に、各円盤状のセラミックスから短冊状素子を作製し、各短冊状素子へ、実施例15～実施例20と同様の第1の分極処理及び第2の分極処理を施して本発明に係る圧電素子（実施例32～37）を作製した。その後、実施例1～5と同様に、本発明に係る圧電素子の室温下における $d_{31}$ と $Q_m$ の測定を行った。このときの測定結果を図20の表10に示した。

## 【0108】

次いで、本発明に係る圧電素子（実施例32～37）を恒温槽（エスベック社製SH-261）に収容し、恒温槽の雰囲気温度を変化させて、平行板コンデンサ法によって各

50

圧電素子の誘電率の温度依存性を測定し、キュリー温度  $T_c$  を決定した。このとき、各圧電素子には周波数 1 kHz、電界強度 10 V/cm の交流電界が印加された。また、恒温槽の温度は室温から 150 °C まで 5 °C/分 で変化させ、温度を変化させた後は 5 分保持した。このときの測定結果、算出結果を図 20 の表 10 に示した。

【0109】

次いで、本発明に係る圧電素子（実施例 32 ~ 37）を恒温槽（エスペック社製 SH-261）に収容し、恒温槽の雰囲気温度を変化させて、共振・反共振法により、各圧電素子の -30 °C における  $Q_m$ （以下、「 $Q_m, -30$ 」と表記する。）を測定した。ここで、各圧電素子の温度を -30 °C に変化させた後は 5 分保持した。このときの測定結果を図 20 の表 10 に示した。

10

【0110】

次いで、本発明に係る圧電素子（実施例 32 ~ 37）から、実施例 1 ~ 5 と同様の工程を経て、結晶粒及びドメイン観察用の断面試料を作製し、各断面試料における結晶粒の平均円相当径を算出し、ドメインの幅を計測した。このとき、本発明に係る圧電素子（実施例 32 ~ 37）について、実施例 6 ~ 10 と同様に、第 1 のドメインを有する結晶粒 A の数密度（個数%）と第 2 のドメインを有する結晶粒 B の数密度（個数%）を算出した。このときの算出結果、計測結果を図 20 の表 10 に示した。また、算出された本発明に係る圧電素子（実施例 32 ~ 37）の結晶粒の平均円相当径はいずれも 2.8  $\mu\text{m}$  であった。

【0111】

実施例 32 ~ 37 のいずれにおいても、結晶粒の平均円相当径が 1.0  $\mu\text{m}$  以上且つ 10  $\mu\text{m}$  以下であった。また、表 10 に示すように、実施例 32 ~ 37 のいずれにおいても、第 1 のドメインを有する結晶粒 A と第 2 のドメインを有する結晶粒 B がいずれも 5 個数% 以上存在し、室温下における  $d_{31}$  の絶対値が 120 pm/V 以上であり、 $Q_m$  も 1200 以上であった。したがって、実施例 32 ~ 37 は振動時に伸び縮みし易く、振動時の弾性損失も小さいため、駆動源に用いるのに適切であることが分かった。特に、 $B_i / (A + B)$  が 0.15 mol% 以上且つ 0.41 mol% 以下である場合、-30 °C における  $Q_m$  ( $Q_m, -30$ ) が 350 以上であることから、低温における弾性損失を抑制することができることが分かった。

20

【0112】

次に、実施例 38 ~ 42 について説明する。まず、実施例 1 ~ 5 と同様の原料粉末を用い、これらの原料粉末を、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn の量が、上記式 (1) において、 $x = 0.06$ 、 $y = 0.030$  及び  $z = 0.008$  の組成を満たすように秤量して混合した。また、上記式 (1) における a が図 21 の表 11 に示す値になるように炭酸バリウム及び酸化チタンを適量添加した。その後、これらの混合粉末を、ボールミルを用いて 24 時間の乾式混合によって混合して混合粉を生成し、実施例 1 ~ 5 と同様の工程を経て円盤状の成形体を作製した。その後、作製された成形体を、電気炉を用い、まず大気雰囲気下で 600 °C に保持して加熱を行った後、図 21 の表 11 に示す焼成温度まで昇温させ、各焼成温度で 4.5 時間保持した後に、自然放冷により室温に降温させた。これにより、圧電材料として円盤状のセラミックス（実施例 38 ~ 42）を製作した。

30

【0113】

次いで、各円盤状のセラミックスの室温（25 °C）における実測密度を、アルキメデス法を用いて評価した。また、各円盤状のセラミックスの相対密度を、以下の X 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及びアルキメデス法による実測密度を用いて評価した。このとき得られた相対密度を図 21 の表 11 に示した。

40

【0114】

次いで、実施例 1 ~ 5 と同様に、X 線回折によって各円盤状のセラミックスの結晶構造を雰囲気温度 25 °C で解析したところ、正方晶系の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。その後、実施例 1 ~ 5 と同様に、蛍光 X 線分析によって各円盤状のセラミックスの組成を評価したところ、各円盤状のセラミックスにおいて、その組成が秤量時の組成と一致することが分かった。また、各円盤状のセラミックス（実施例 38 ~ 42

50

)において、含有されるPb成分は1000ppm未満であった。

【0115】

その後、実施例1～5と同様に、各円盤状のセラミックスから短冊状素子を作製し、各短冊状素子へ第1の分極処理を施し、さらに、各短冊状素子へ第2の分極処理を施して本発明に係る圧電素子(実施例38～42)を作製した。但し、第1の分極処理では直流電圧の印加時間が100分間に設定され、第2の分極処理では第1の分極処理の電界とは逆方向の650V/mmの電界がセラミックスに生じるように金電極へ直流電圧が13分間に亘って印加された。その後、実施例1～5と同様に、本発明に係る圧電素子の室温下における $d_{31}$ と $Q_m$ の測定を行った。このときの測定結果を図21の表11に示した。

【0116】

次いで、本発明に係る圧電素子(実施例38～42)から、実施例1～5と同様の工程を経て、結晶粒及びドメイン観察用の断面試料を作製し、各断面試料における結晶粒の平均円相当径を算出し、ドメインの幅を計測した。このとき、本発明に係る圧電素子(実施例38～42)について、実施例6～10と同様に、第1のドメインを有する結晶粒Aの数密度(個数%)と第2のドメインを有する結晶粒Bの数密度(個数%)を算出した。このときの算出結果、計測結果を図21の表11に示した。

【0117】

図21の表11に示すように、実施例38～42のいずれにおいても、結晶粒の平均円相当径が1.0 $\mu$ m以上且つ10 $\mu$ m以下であった。また、実施例38～42のいずれにおいても、第1のドメインを有する結晶粒Aと第2のドメインを有する結晶粒Bがいずれも5個数%以上存在し、室温下における $d_{31}$ の絶対値が80pC/V以上であり、 $Q_m$ も600以上であった。したがって、実施例38～42は振動時に伸び縮みし易く、振動時の弾性損失も小さいため、駆動源に用いるのに適切であることが分かった。特に、 $a$ が0.98以上且つ1.01以下である場合、相対密度が95%以上であり、焼成温度を1500未満に設定することができ、作製の容易さの観点からは望ましいことが分かった。

【0118】

次に、実施例43について説明する。実施例43として、上述した実施例2の圧電素子を用い、上述した振動波モータ400を作製した。この振動波モータ400では、交番電圧の印加に応じた出力軸403の回転が確認された。また、実施例44について説明する。実施例44として、実施例43の振動波モータ400を用い、上述した交換レンズ鏡筒500を作製した。この交換レンズ鏡筒500では、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。

【0119】

次に、実施例45について説明する。まず、チタン化合物、カルシウム化合物、ジルコン化合物、酸化ビスマス( $Bi_2O_3$ )、三酸化四マンガンを、表10における実施例34の組成を満たすように秤量して混合し、混合粉末を得た。その後、これらの混合粉末を、ボールミルを用いて一晩混合して混合粉を生成した。次いで、生成された混合粉にPVBを加えて混合した後、ドクターブレード法によって混合物を塗布し、結果として厚さが50 $\mu$ mのグリーンシートを作製した。さらに、この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Pdペーストを用いた。その後、導電ペーストを塗布したグリーンシートを9枚積層して積層体を構成し、該積層体を1340まで昇温させ、5時間に亘って1340の状態を保持して焼結体を作製した。次いで、焼結体を10mm $\times$ 2.5mmの大きさに切断し、さらにその側面を研磨し、内部電極の層を交互に短絡させる一対の外部電極をその側面に、さらに、それぞれ当該一対の外部電極に接続する上側電極と下側電極をその上面と下面にAuスパッタによって形成した。これにより、積層構造を有する圧電素子300を作製した。この圧電素子300の内部電極を観察したところ、Pdからなる複数の層の内部電極302が圧電材料層301と交互に形成されていた。その後、圧電性の評価に先立って圧電素子300に分極処理を施した。具体的には、第1の分極処理として、圧電素子300をオイルバス中で100に

10

20

30

40

50

加熱し、上側電極 303 と下側電極 304 の間に 1 kV/mm の電界が生じるように 70 分間直流電圧を印加した後、圧電素子 300 が室温になるように自然放冷した。その後、第 2 の分極処理として、圧電素子 300 が 75 °C になるように加熱し、第 1 の分極処理の電界とは逆方向の 600 V/mm の電界が上側電極 303 と下側電極 304 の間に生じるように 10 分間直流電圧を印加し、その後急冷させた。このとき作製された圧電素子 300 の圧電性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、実施例 1 の圧電材料と同等の良好な圧電特性を得ることが確認できた。

#### 【0120】

次に、実施例 46 について説明する。実施例 46 として、実施例 45 の圧電素子 300 を用い、上述した振動波モータ 407 を作製した。この振動波モータ 407 では、交番電圧の印加に応じたロータ 410 の回転が確認された。また、実施例 47 について説明する。実施例 47 として、実施例 46 の振動波モータ 407 を用い、上述した交換レンズ鏡筒 500 を作製した。この交換レンズ鏡筒 500 では、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。さらに、実施例 48 について説明する。実施例 48 として、実施例 2 の圧電素子を用い、上述したデジタルカメラ 700 を作製した。このデジタルカメラ 700 では、交番電圧の印加に応じたスピーカ動作が確認された。

10

#### 【0121】

次に、実施例 49 について説明する。実施例 49 として、実施例 45 の圧電素子 300 を用い、上述した圧電アクチュエータ 1001 を作製した。さらに、この圧電アクチュエータ 1001 を用いて、図 8A に示される超音波プローブ 1001 を作製した。この超音波プローブ 1001 では、入力した電気信号に追従した超音波の発信動作と被検体から反射した超音波の受信動作が確認された。また、上述した超音波プローブ 1001 を用いて、図 8B に示される超音波検査装置を作製した。この超音波検査装置では、入出力した超音波の振動データからノイズの軽減された超音波画像の生成が確認された。

20

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0122】

本発明に係る圧電材料は、広範囲な動作温度に亘って良好で安定した圧電性を発現することができる。また、鉛を含まないために環境に対する負荷を低減することができる。また、本発明に係る圧電材料は、振動波モータ、該振動波モータを備えた光学機器や電子機器等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

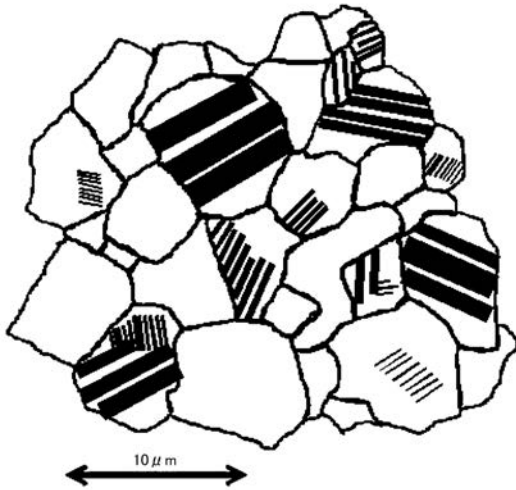
#### 【符号の説明】

#### 【0123】

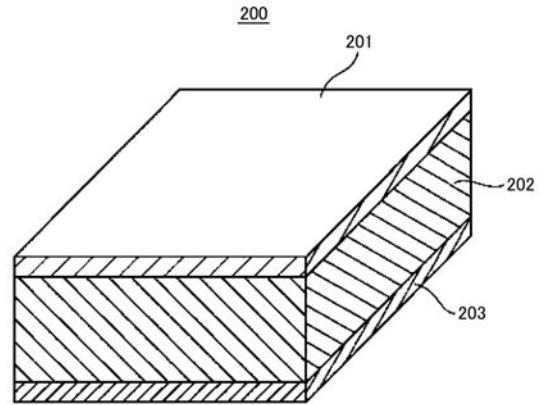
200, 300, 405, 412 圧電素子  
 201, 303 上側電極  
 202 圧電材料部  
 203, 304 下側電極  
 301 圧電材料層  
 302 内部電極  
 400, 407 振動波モータ  
 500 交換レンズ鏡筒  
 530 振動波モータ  
 700 デジタルカメラ  
 703 マイク  
 708 スピーカ  
 1001 超音波プローブ  
 10011 圧電アクチュエータ  
 1002 信号処理ユニット  
 1003 画像形成ユニット

40

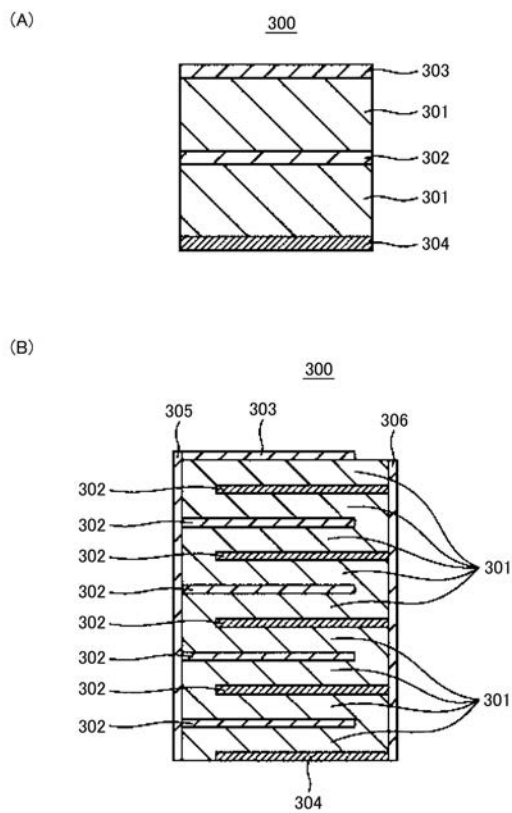
【 図 1 】



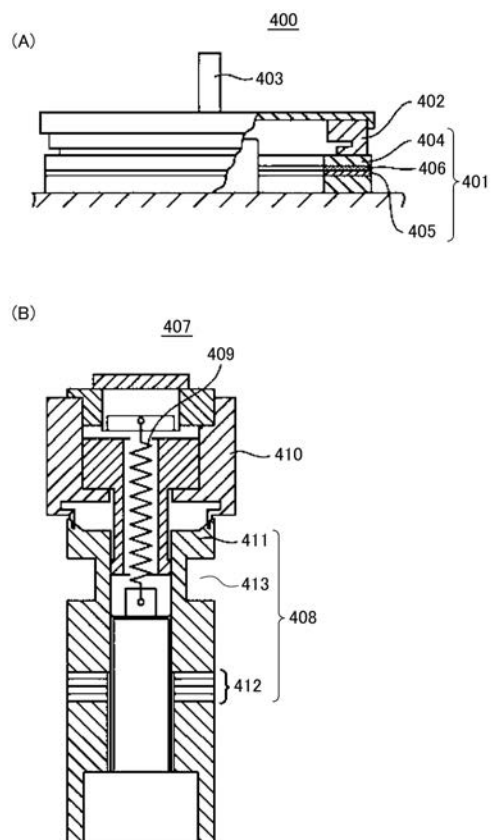
【 図 2 】



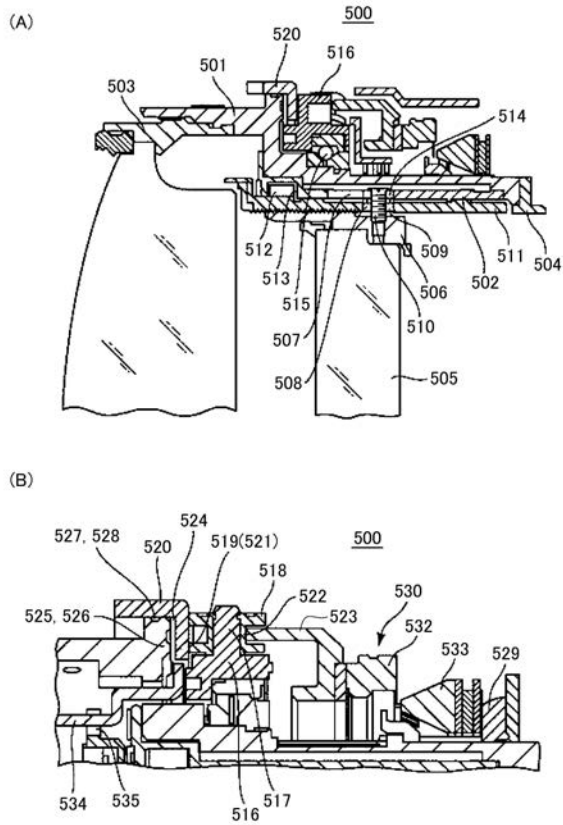
【 図 3 】



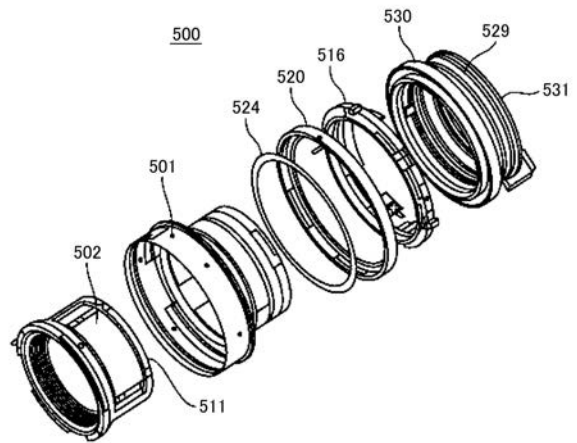
【 図 4 】



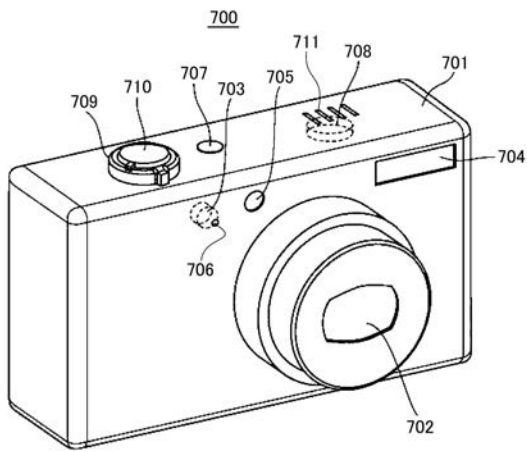
【 図 5 】



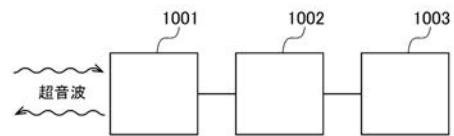
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 B 】

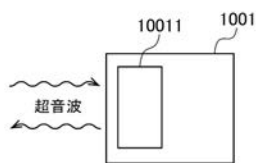


【 図 9 】

表1

	焼成時間 (hour)
比較例1	0.2
実施例1	3.8
実施例2	5.0
実施例3	7.5
実施例4	13.0
実施例5	18.0
比較例2	25.0

【 図 8 A 】



【 図 10 】

表2

	相対密度 (%)	平均円 相当径 ( $\mu\text{m}$ )	第1の ドメイン(大) の有無	第2の ドメイン(小) の有無	$ d_{31, RT} $ ( $\text{pm/V}$ )	$Q_{m, RT}$ (-)
比較例1	90.8	0.5	有	有	64	470
実施例1	95.0	1.0	有	有	88	602
実施例2	97.2	2.3	有	有	78	615
実施例3	98.5	4.8	有	有	75	627
実施例4	97.2	8.4	有	有	73	621
実施例5	95.1	10.0	有	有	70	610
比較例2	95.0	11.5	有	有	43	510

【 図 1 1 】

表3

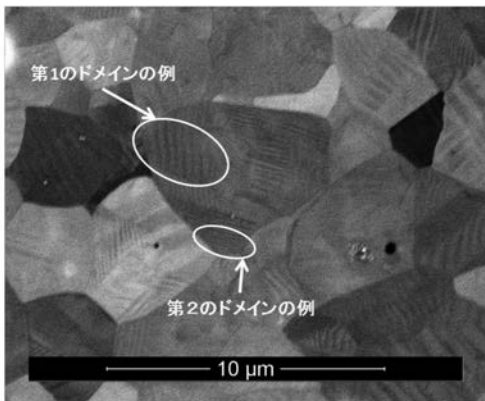
	平均円相当径 (μm)	S (min)	d <sub>31, RT</sub>   (μm/V)	Q <sub>m, RT</sub> (-)	第1のドメイン(大)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	第2のドメイン(小)を有する結晶粒の数密度 (個数%)
実施例6	2.7	18	97	798	4.9	28.8
実施例7	2.8	16	92	800	5.8	26.7
実施例8	2.8	10	82	850	7.9	17.7
実施例9	2.8	3	80	951	9.1	5.3
実施例10	2.9	1	79	980	9.3	0.5

【 図 1 2 】

表4

	第2の分極処理における直送電圧の印加時間 (min)	d <sub>31, RT</sub>   (μm/V)	Q <sub>m, RT</sub> (-)	第1のドメイン(大)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	第2のドメイン(小)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	第1のドメインと第2のドメインが共存する結晶粒の有無
実施例11	13	87	820	6.6	21.6	無
実施例12	5	91	904	8.4	27.2	有

【 図 1 3 】

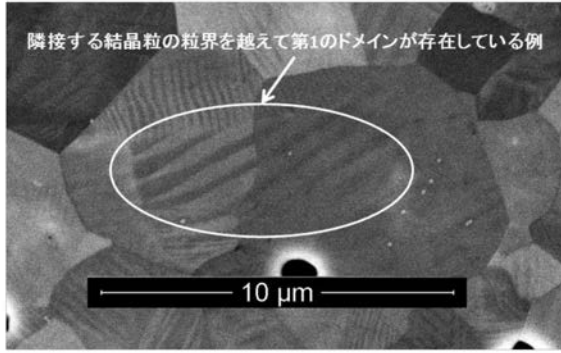


【 図 1 4 】

表5

	第1の分極処理における直送電圧の印加時間 (min)	d <sub>31, RT</sub>   (μm/V)	Q <sub>m, RT</sub> (-)	第1のドメイン(大)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	第2のドメイン(小)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	隣接する結晶粒の粒界を超えた第1のドメインと第2のドメインが共存する結晶粒の有無
実施例13	35	97	964	9.8	29.7	無
実施例14	60	94	1128	11.5	28.0	有

【 図 1 5 】



【 図 1 6 】

表6

	x	焼成温度 (°C)	d <sub>31, RT</sub>   (pm/V)	Q <sub>m, RT</sub> (-)	第1のドメイン(大)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	第2のドメイン(小)を有する結晶粒の数密度 (個数%)
実施例15	0.02	1,340	181	620	8.7	62.7
実施例16	0.10	1,340	151	681	11.0	54.8
実施例17	0.14	1,340	138	728	12.3	48.7
実施例18	0.20	1,340	130	837	15.6	32.2
実施例19	0.23	1,370	127	912	17.0	22.4
実施例20	0.30	1,400	120	1105	19.1	10.6

【 図 2 0 】

表10

	Bi/(A+B) (mol%)	d <sub>31, RT</sub>   (pm/V)	Q <sub>m, RT</sub> (-)	第1のドメイン(大)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	第2のドメイン(小)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	Q <sub>m, -30°C</sub> (-)
実施例32	0.41	124	1297	19.8	18.7	490
実施例33	0.40	124	1312	22.8	18.8	485
実施例34	0.20	134	1425	48.2	22.3	384
実施例35	0.15	134	1383	51.1	21.8	352
実施例36	0.14	134	1372	51.7	21.6	349
実施例37	0	123	1303	19.8	18.7	238

【 図 1 7 】

表7

	d <sub>31, 10°C</sub>   (pm/V)	d <sub>31, 40°C</sub>   (pm/V)	d <sub>31, 40°C</sub> - d <sub>31, 10°C</sub> /  d <sub>31, RT</sub>   (-)
実施例15	109	168	0.33
実施例16	179	138	0.27
実施例17	148	123	0.18
実施例18	82	77	0.06
実施例19	66	60	0.09
実施例20	54	52	0.04

【 図 1 8 】

表8

	y	d <sub>31, RT</sub>   (pm/V)	Q <sub>m, RT</sub> (-)	第1のドメイン(大)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	第2のドメイン(小)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	T <sub>c</sub> (°C)
実施例21	0.005	119	930	17.0	41.0	127
実施例22	0.010	120	922	16.9	43.1	125
実施例23	0.050	132	877	16.1	53.2	115
実施例24	0.095	154	839	15.2	59.3	100
実施例25	0.100	157	835	14.9	60.0	99

【 図 1 9 】

表9

	z	d <sub>31, RT</sub>   (pm/V)	Q <sub>m, RT</sub> (-)	第1のドメイン(大)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	第2のドメイン(小)を有する結晶粒の数密度 (個数%)
実施例26	0.002	137	1187	19.9	47.3
実施例27	0.003	135	1213	20.2	46.1
実施例28	0.006	133	1355	21.5	43.7
実施例29	0.008	133	1413	22.2	41.5
実施例30	0.012	132	1208	20.1	39.3
実施例31	0.013	130	1031	18.5	38.7

【 図 2 1 】

表11

	a (-)	焼成温度 (°C)	相対密度 (%)	d <sub>31, RT</sub>   (pm/V)	Q <sub>m, RT</sub> (-)	第1のドメイン(大)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	第2のドメイン(小)を有する結晶粒の数密度 (個数%)	平均粒径相当径 (μm)
実施例38	0.9765	1340	96.5	86	647	5.9	5.3	5.7
実施例39	0.9800	1340	97.0	87	654	6.4	8.8	5.6
実施例40	0.9955	1340	97.8	98	694	8.3	22.9	4.9
実施例41	1.0100	1480	96.8	90	628	5.5	14.1	4.2
実施例42	1.0133	1570	96.4	89	619	5.3	10.6	4.1



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>H 0 1 L 41/339 (2013.01)</b>	H 0 1 L 41/339	
<b>G 0 2 B 7/04 (2006.01)</b>	G 0 2 B 7/04	E

(72)発明者 大志万 香菜子  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 古田 達雄  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 2H044 BE04 BE07 BE11