



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I541214 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：102130265

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 23 日

(51)Int. Cl. : C04B35/01 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/27 日本

2012-186642

(71)申請人：佳能股份有限公司 (日本) CANON KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：渡邊隆之 WATANABE, TAKAYUKI (JP) ; 村上俊介 MURAKAMI, SHUNSUKE

(JP) ; 上田未紀 UEDA, MIKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1011239824B

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：15 共 77 頁

(54)名稱

壓電材料，壓電元件，多層壓電元件，多層壓電元件的製法，液體排放頭，液體排放裝置，超音波馬達，光學裝置，振動裝置，除塵裝置，成像裝置，以及電子裝置

PIEZOELECTRIC MATERIAL, PIEZOELECTRIC ELEMENT, MULTILAYERED PIEZOELECTRIC ELEMENT, MANUFACTURING METHOD FOR MULTILAYERED PIEZOELECTRIC ELEMENT, LIQUID DISCHARGE HEAD, LIQUID DISCHARGE DEVICE, ULTRASONIC MOTOR, OPTICAL DEVICE, VIBRATION DEVICE, DUST REMOVING DEVICE, IMAGING DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

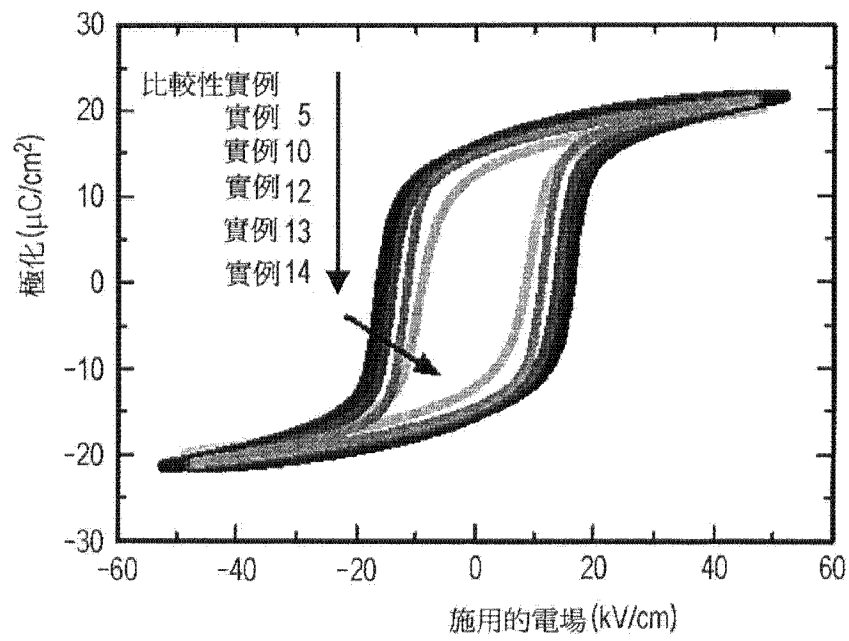
(57)摘要

本發明提供一種不含鉛及鉀的壓電材料，其具有令人滿意的絕緣特性及壓電性，且具有高居里溫度。該壓電材料包括以如下通式(1)所代表的鈣鈦礦類型金屬氧化物：通式(1)($\text{Na}_x\text{M}_{1-y}$)($\text{Zr}_z(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)_y(\text{Ti}_{1-v}\text{Sn}_v)_{(1-y-z)}\text{O}_3$ ，其中 M 代表 Ba、Sr、及 Ca 中至少任一者，且滿足 $0.80 \leq x \leq 0.95$ ， $0.85 \leq y \leq 0.95$ ， $0 < z \leq 0.03$ ， $0 \leq v < 0.2$ ， $0 \leq w < 0.2$ ，及 $0.05 \leq 1-y-z \leq 0.15$ 的關係。

Provided is a piezoelectric material that is free of lead and potassium, has satisfactory insulation property and piezoelectricity, and has a high Curie temperature. The piezoelectric material includes a perovskite-type metal oxide represented by the following general formula (1): General formula (1) ($\text{Na}_x\text{M}_{1-y}$)($\text{Zr}_z(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)_y(\text{Ti}_{1-v}\text{Sn}_v)_{(1-y-z)}\text{O}_3$ where M represents at least any one of Ba, Sr, and Ca, and relationships of $0.80 \leq x \leq 0.95$, $0.85 \leq y \leq 0.95$, $0 < z \leq 0.03$, $0 \leq v < 0.2$, $0 \leq w < 0.2$, and $0.05 \leq 1-y-z \leq 0.15$ are satisfied.

指定代表圖：

圖 15



公告本

發明摘要

※申請案號：102130265

※申請日：102 年 08 月 23 日

※IPC 分類：C04B 35/101 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

壓電材料，壓電元件，多層壓電元件，多層壓電元件的製法，液體排放頭，液體排放裝置，超音波馬達，光學裝置，振動裝置，除塵裝置，成像裝置，以及電子裝置
Piezoelectric material, piezoelectric element, multilayered piezoelectric element, manufacturing method for multilayered piezoelectric element, liquid discharge head, liquid discharge device, ultrasonic motor, optical device, vibration device, dust removing device, imaging device, and electronic device

【中文】

本發明提供一種不含鉛及鉀的壓電材料，其具有令人滿意的絕緣特性及壓電性，且具有高居里溫度。該壓電材料包括以如下通式(1)所代表的鈣鈦礦類型金屬氧化物：通式(1) $(\text{Na}_x\text{M}_{1-y})(\text{Zr}_z(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)_y(\text{Ti}_{1-v}\text{Sn}_v)_{(1-y-z)})\text{O}_3$ ，其中 M 代表 Ba、Sr、及 Ca 中至少任一者，且滿足 $0.80 \leq x \leq 0.95$ ， $0.85 \leq y \leq 0.95$ ， $0 < z \leq 0.03$ ， $0 \leq v < 0.2$ ， $0 \leq w < 0.2$ ，及 $0.05 \leq 1-y-z \leq 0.15$ 的關係。

【英文】

Provided is a piezoelectric material that is free of lead and potassium, has satisfactory insulation property and piezoelectricity, and has a high Curie temperature. The piezoelectric material includes a perovskite-type metal oxide represented by the following general formula (1): General formula (1) $(\text{Na}_x\text{M}_{1-y})(\text{Zr}_z(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)_y(\text{Ti}_{1-v}\text{Sn}_v)_{(1-y-z)})\text{O}_3$ where M represents at least any one of Ba, Sr, and Ca, and relationships of $0.80 \leq x \leq 0.95$, $0.85 \leq y \leq 0.95$, $0 < z \leq 0.03$, $0 \leq v < 0.2$, $0 \leq w < 0.2$, and $0.05 \leq 1-y-z \leq 0.15$ are satisfied.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(15)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

壓電材料，壓電元件，多層壓電元件，多層壓電元件的製法，液體排放頭，液體排放裝置，超音波馬達，光學裝置，振動裝置，除塵裝置，成像裝置，以及電子裝置
Piezoelectric material, piezoelectric element, multilayered piezoelectric element, manufacturing method for multilayered piezoelectric element, liquid discharge head, liquid discharge device, ultrasonic motor, optical device, vibration device, dust removing device, imaging device, and electronic device

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種壓電材料，且更特別是關於無鉛的壓電材料。本發明也關於使用該壓電材料之壓電元件、多層壓電元件、多層壓電元件的製法、液體排放頭、液體排放裝置、超音波馬達、光學裝置、振動裝置、除塵裝置、成像裝置、及電子裝置。

【先前技術】

[0002] 含有鉛之銦酸鈦酸鉛為一般的壓電材料，且已經使用於各種壓電裝置，例如啟動器、振盪器、感應器、及過濾器。然而，已經指出當含有鉛的壓電裝置一旦刮損並暴露於酸雨中時，該壓電材料中的鉛含量可能轉移至土壤而不利地影響生態系統。因此，為了自壓電裝置中

排除鉛，已主動進行無鉛的壓電材料之研究及發展。

[0003] 目前廣泛研究之一般無鉛的壓電材料為含有銕酸鉀(KNbO_3)的壓電材料。然而，當合成含有鉀的壓電材料時，因起始物質粉末的吸濕特性，而使其難以精密地以想要的莫耳比例秤取起始物質(例如碳酸鉀)粉末。而且，含有銕酸鉀(KNbO_3)的壓電材料具有潮解性，而因此含有銕酸鉀之壓電陶瓷之壓電性有時會隨時間的過去而分解。

[0004] NPL 1 報告以銕酸鈉(NaNbO_3)與鈦酸鋇(BaTiO_3)之抗鐵電性的固體溶液(以下稱為「NN-BT」)，作為無鉛及鉀的壓電材料。非專利文獻 1 揭示含有比例為 9:1 之銕酸鈉與鈦酸鋇的壓電陶瓷之壓電常數 d_{33} 為 147 pC/N。

[0005] PTL 1 提供具有高居里溫度及令人滿意的壓電特性的銕酸系壓電陶瓷的製法。專利文獻 1 揭示為 NN-BT 與鈦酸鋇(SrTiO_3)的固體溶液之銕酸系壓電陶瓷具有 14 至 126 pm/V 的壓電常數 d_{33} 。

引述列舉

專利文獻

[0006] PTL 1: 日本專利申請公開第 2008-156172 號
非專利文獻

[0007] NPL 1: J. T. Zeng 等人「美國陶瓷學會期刊」，2006 年，第 89 冊，第 2828-2832 頁

【發明內容】

技術問題

[0008] 習用的技術具有 NN-BT 的壓電成效不足的問題。

[0009] 本發明已完成得以解決上述問題，且導向提供無鉛及鉀的壓電材料，其具有比 NN-BT 更大的相對介電常數及壓電常數 d_{33} ，及具有令人滿意的絕緣特性。本發明也提供使用該壓電材料之壓電元件、多層壓電元件、多層壓電元件的製法、液體排放頭、液體排放裝置、超音波馬達、光學裝置、振動裝置、除塵裝置、成像裝置、及電子裝置。

問題的解決

[0010] 為了解決上述問題，依據本發明的第一個觀點，提供壓電材料，其包括以如下通式(1)所代表的鈣鈦礦類型金屬氧化物：

通式(1) $(\text{Na}_x\text{M}_{1-y})(\text{Zr}_z(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)_y(\text{Ti}_{1-v}\text{Sn}_v)_{(1-y-z)})\text{O}_3$

(其中 M 代表 Ba、Sr、及 Ca 中至少任一者，且滿足 $0.80 \leq x \leq 0.95$ ， $0.85 \leq y \leq 0.95$ ， $0 < z \leq 0.03$ ， $0 \leq v < 0.2$ ， $0 \leq w < 0.2$ ，及 $0.05 \leq 1-y-z \leq 0.15$ 的關係)。

依據本發明的第二個觀點，提供壓電元件，其包括至少：第一電極、壓電材料、及第二電極，其中該壓電材料包括本發明的壓電材料。

[0011] 依據本發明的第三個觀點，提供多層壓電元

件，其包括壓電材料層及包括內電極的電極層，其為交互層疊，其中該壓電材料包括本發明的壓電材料。

[0012] 依據本發明的第四個觀點，提供多層壓電元件製造方法，其包括至少：將含有 Na、Nb、Ti、及 Zr 的金屬化合物分散，以獲得漿料之步驟(A)；以該漿料獲得緻密體之步驟(B)；在該緻密體上形成電極之步驟(C)；及將緻密體燒結，以獲得多層壓電元件之步驟(D)，其中含有該金屬化合物及該電極之該緻密體為交互層疊，該步驟(D)係在燒結溫度為 1,200℃或更低之下進行。

[0013] 依據本發明的第五個觀點，提供液體排放頭，其包括至少：包括振動單元的液體槽，該單元包括上述壓電元件及上述多層壓電元件中之一者；及與該液體槽連通的排放孔口。

[0014] 依據本發明的第六個觀點，提供液體排放裝置，其包括：用於記錄媒體的輸送單元，及上述液體排放頭。

[0015] 依據本發明的第七個觀點，提供超音波馬達，其包括至少：包括上述壓電元件及上述多層壓電元件中之一者的振動體；及使與該振動體接觸的移動體。

[0016] 依據本發明的第八個觀點，提供光學裝置，其包括包括上述超音波馬達的驅動單元。

[0017] 依據本發明的第九個觀點，提供振動裝置，其包括包括上述壓電元件及上述多層壓電元件中之一者之振動體。

[0018] 依據本發明的第十個觀點，提供除塵裝置，其包括包括上述振動裝置的振動單元。

[0019] 依據本發明的第十一個觀點，提供成像裝置，其包括至少：上述除塵裝置，及成像元件單元，其中該除塵裝置的振動構件及該成像元件單元的光接收平面側係依序配置在相同的軸上。

[0020] 依據本發明的第十二個觀點，提供電子裝置，其包括包括上述壓電元件及上述多層壓電元件中之一者的壓電聲波組件。

本發明的有利效應

[0021] 依據本發明，可提供一種不含鉛及鉀的壓電材料，其具有令人滿意的絕緣特性及壓電性，且具有高居里溫度。本發明的壓電材料不使用鉛，而因此對環境的衝擊較小。而且，本發明的壓電材料不使用鉀，而因此在燒結成效及抵抗濕度上表現優異。

[0022] 參考所附的圖形，由以下示範的具體實例之說明，本發明的進一步特性會更為明顯。

【圖式簡單說明】

[0023]

圖 1 為說明依據本發明具體實例的壓電元件結構之示意圖。

圖 2A 及 2B 之每一者為說明依據本發明具體實例的

多層壓電元件結構之示意剖面圖。

圖 3A 及 3B 之每一者為說明依據本發明具體實例的液體排放頭結構之示意圖。

圖 4 為說明依據本發明具體實例的液體排放裝置之示意圖。

圖 5 為說明依據本發明具體實例的液體排放裝置之示意圖。

圖 6A 及 6B 之每一者為說明依據本發明具體實例的超音波馬達結構之示意圖。

圖 7A 及 7B 之每一者為說明依據本發明具體實例的光學裝置之示意圖。

圖 8 為說明依據本發明具體實例的光學裝置之示意圖。

圖 9A 及 9B 之每一者為說明依據本發明具體實例當使用除塵裝置作為振動裝置情況時之示意圖。

圖 10A、10B 及 10C 之每一者為說明本發明的除塵裝置中的壓電元件結構之示意圖。

圖 11A 及 11B 之每一者為說明本發明的除塵裝置的振動原理之示意圖。

圖 12 為說明依據本發明具體實例的成像裝置之示意圖。

圖 13 為說明依據本發明具體實例的成像裝置之示意圖。

圖 14 為說明依據本發明具體實例的電子裝置之示意

圖。

圖 15 顯示本發明之比較性實例 5 及實例 10 及 12 至 14 中燒結體的極化電場磁滯迴線。

【實施方式】

[0024] 以下說明本發明進行的具體實例。

[0025] 本發明提供一種以 NN-BT 為基礎且具有令人滿意的壓電性及絕緣特性之無鉛的壓電材料。要注意的是本發明的壓電材料可使用於各種應用中，例如電容器、記憶體、及感應器，使用其特性作為介電物質。

[0026] 本發明的壓電材料包括以如下通式(1)所代表的鈣鈦礦類型金屬氧化物：

通式(1) $(\text{Na}_x\text{M}_{1-y})(\text{Zr}_z(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)_y(\text{Ti}_{1-v}\text{Sn}_v)_{(1-y-z)})\text{O}_3$
(其中 M 代表 Ba、Sr、及 Ca 中至少任一者，且滿足 $0.80 \leq x \leq 0.95$ ， $0.85 \leq y \leq 0.95$ ， $0 < z \leq 0.03$ ， $0 \leq v < 0.2$ ， $0 \leq w < 0.2$ ，及 $0.05 \leq 1-y-z \leq 0.15$ 的關係)。

在本發明中，鈣鈦礦金屬氧化物係指具有鈣鈦礦類型結構的金屬氧化物(有時稱為「鈣鈦礦結構」)，其理想上為立方體結構，如說明於 Iwanami Rikagaku Jiten 第五版(於 1998 年 2 月 20 日由 Iwanami Shoten 出版)。具有鈣鈦礦結構的金屬氧化物通常以化學式代表： ABO_3 。在該鈣鈦礦類型金屬氧化物中，元素 A 及 B 以離子的形式在單位晶格中佔據特定的位置，其分別稱為 A 位址及 B 位址。例如，在立方單位晶格的情況中，A 位址元素佔據立

方體的角落，且 B 位址元素佔據立方體的體中心。氧(O)元素以陰離子佔據立方體的面中心位置。

[0027] 在以通式(1)所代表的金屬氧化物意為位於 A 位址的金屬元素為 Na 及 M(Ba、Sr、及 Ca 中至少任一者)，且位於 B 位址的金屬元素為 Zr、Nb、Ta、Ti、及 Sn。要注意的是部份的 Na 及 M 可位於 B 位址。同樣地，部份的 Ti 及 Zr、Nb、及 Ta 及 Sn 可位於 A 位址。

[0028] 在通式(1)中，在 B 位址的元素及氧元素之間的莫耳比例為 1 : 3，且只要該金屬氧化物具有鈣鈦礦類型結構作為主要相，當元素量的比例略微移動(例如 1.00 : 2.94 至 1.00 : 3.06)也落在本發明的範圍中。可透過例如以 X 射線繞射及電子束繞射的結構分析，決定該金屬氧化物具有鈣鈦礦類型結構。

[0029] 不限制依據本發明的壓電材料的形式，且可為陶瓷、粉末、單晶、薄膜、漿料等之任一者。特別是，較佳為壓電材料為陶瓷。在此所用的詞語「陶瓷」係指晶體顆粒的團聚(也稱為「總體」)，所謂多晶體其含有金屬氧化物作為基本成份且以熱處理烘烤。陶瓷包括燒結後經處理者。

[0030] 在通式(1)中，當代表 A 位址處的 Na 豐度之 x 呈現低於 0.8 時，關於 Ta 及 Nb 的總量 Na 變得缺乏。所以，產生雜質相(具有類似於 $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$ 或類似者的 X 射線繞射型態之相)。含有大量雜質相的金屬氧化物樣品的阻抗性為

低如 10^7 至 $10^8 \Omega\text{cm}$ ，且因此難以將該金屬氧化物樣品極化。

[0031] 而且，當 x 呈現高於 0.95 時，壓電性會劣化。當 x 在 $0.80 \leq x \leq 0.95$ 的範圍內時，可抑制雜質相的產生且壓電性變得令人滿意。

[0032] 在通式(1)中，當代表位址 B 處的 Nb 及 Ta 總量之 y 呈現低於 0.85 時，該居里溫度變成低於 140°C 。另一方面，當 y 呈現大於 0.95 時，壓電性會劣化。因此，當 y 落在 $0.85 \leq y \leq 0.95$ 的範圍內時，居里溫度變成 140°C 或更高，且壓電性變得令人滿意。

[0033] y 更佳為落在 $0.85 \leq y \leq 0.90$ 的範圍內，因為居里溫度落在大約 90°C 至 230°C 的範圍內，且可容易進行極化處理。 y 進一步更佳為落在 $0.88 \leq y \leq 0.90$ 的範圍內，因為居里溫度落在大約 150°C 至 230°C 的範圍內，可容易進行極化處理，且因為在裝置製造步驟期間的熱而使壓電成效劣化的風險低。

[0034] 在此使用的詞語「居里溫度」係指在該溫度或高於該溫度時，壓電材料的壓電性會消失。在此，介電常數變得局部最大處、介於鐵電相及順電相之間相轉換溫度附近之溫度係定義為居里溫度。而且，本發明的鈣鈦礦類型金屬氧化物具有連續的相轉換溫度，在該處發生自正方鐵電相至斜方鐵電相的連續相轉換，係在低於居里溫度的溫度區域內。在連續相轉換溫度下，相對介電常數顯示局部最大值或反曲點，且因此由評估相對介電常數的溫度

依賴性也可決定連續相轉換溫度，與居里溫度類似。例如，以 $0.9\text{NaNbO}_3\text{-}0.1\text{BaTiO}_3$ 所代表的固體溶液，隨溫度的增加而進行自斜方相至正方相至正立方相的相轉換。

[0035] 在連續相轉換溫度附近，壓電成效變成局部最大值。所以，在裝置的驅動溫度範圍內(例如， -30°C 至 60°C)，需要與溫度無關的預定壓電成效情況時，希望在該驅動溫度範圍內不會有連續相轉換。另一方面，在特定溫度下增加壓電成效相較於在裝置的驅動溫度範圍內與溫度無關的壓電成效之情況更具優先性，連續相轉換可設在裝置的驅動溫度範圍內。因為高的一般通用性，具有在如本說明書的裝置中可調整連續相轉換溫度之材料為優異的。

[0036] 因為以 Zr 取代關於 NN-BT 之 3 莫耳%或更低的 B 位址，在本發明的壓電材料中，室溫下的介電常數增加，且該壓電成效增強。在通式(1)中，代表 B 位址處的 Zr 豐度之 z 呈現高於 0.03，阻抗性降低，且更進一步獲得相對密度為 95%或更高的樣品所需要的燒結溫度增加 50°C 或更高。相對密度係指實際測量密度關於理論密度的比例。可由分子量及物質的晶格常數計算理論密度。可例如以阿基米德(Archimedes)方法測量該實際測量的密度。

[0037] 而且，以 Zr 取代關於 NN-BT 之 3 莫耳%或更低的 B 位址，增強本發明壓電材料的絕緣阻抗。當 z 呈現高於 0.03 時，材料的阻抗性稍微降低。

[0038] 在本發明的壓電材料中，可由 Sn 取代 NN-BT

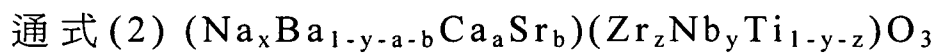
之低於 20 莫耳%的 Ti 位址。當代表關於 Ti 位址的 Sn 取代量之 v 在 $0 < v < 0.2$ 範圍中變化時，本發明的壓電材料之居里溫度及連續相轉換溫度可依據實際使用而調整。例如，藉由調整居里溫度可降低極化處理的溫度。而且，藉由調整連續相轉換溫度，在特定溫度處的壓電性可表現局部最大值，或可降低與溫度有關之壓電性的改變。然而，與不含 Sn 的壓電材料相比，當以 Sn 取代 Ti 的量 v 變成 0.2 或更高時，居里溫度降低 60°C 或更多，且會有因為在裝置製造步驟期間所給的熱而使壓電成效劣化的高風險。而且，當壓電材料不含 Sn 時，本發明的壓電材料為正方的溫度範圍會擴大。因此，只要可容易地進行極化處理，且不需要隨 Sn 的量改變連續相轉換溫度，較佳為滿足 $v=0$ 的關係。

[0039] 在本發明的壓電材料中，可由 Ta 取代 NN-BT 之低於 20 莫耳%的 Nb 位址。當代表關於 Nb 位址的 Ta 取代量之 w 在 $0 < w < 0.2$ 範圍中變化時，本發明的壓電材料之居里溫度及連續相轉換溫度可依據實際使用而調整。藉由調整居里溫度可降低極化處理的溫度。藉由調整連續相轉換溫度，在特定溫度處的壓電性可表現局部最大值，或可降低與溫度有關之壓電性的改變。然而，當以 Ta 取代 Nb 的量 w 變成 0.2 或更高時，居里溫度降低至室溫。結果，會有因為在裝置製造步驟期間所給的熱而使壓電成效劣化的顯著高風險。而且，在本發明的壓電材料係在溫度 $1,200^{\circ}\text{C}$ 或更低之下燒結的情況時，NN-BT 相及 NaTaO_3 相

難以形成固體溶液，且產生 NaNbO_3 為第二相。另一方面，當本發明的壓電材料不含 Ta 時，本發明的壓電材料之燒結溫度可降低至最大的程度。因此，只要可容易地進行極化處理，且不需要隨 Ta 的量改變連續相轉換溫度，較佳為滿足 $w=0$ 的關係。

[0040] 在通式(1)中，當代表 Ti 及 Sn 在 B 位址的總量之 $(1-y-z)$ 呈現低於 0.05 時，壓電性會劣化。另一方面，當 $(1-y-z)$ 呈現高於 0.15 時，居里溫度變成低於 140 °C。

[0041] 本發明的壓電材料更佳為包括以如下通式(2)所代表的鈣鈦礦類型金屬氧化物：



(其中滿足 $0.80 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.85 \leq y \leq 0.95$ 、 $0 < z \leq 0.03$ 、 $0.05 \leq 1-y-z \leq 0.15$ 、 $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、及 $0 \leq a+b \leq 0.15$ 的關係)。

在通式(2)中，當代表 Ca 在 A 位址的豐度之 a 或代表 Sr 在 A 位址的豐度之 b 呈現高於 0.1 時，與滿足 $a=b=0$ 之關係的樣品相比，會有居里溫度及連續相轉換溫度可降低 10°C 或更多的風險。因此，只要不需要調整連續相轉換溫度，較佳為 a 和 b 之每一者呈現 0.1 或更低，且更佳為滿足 $a=b=0$ 之關係。

[0042] 較佳為本發明的壓電材料含有 2 莫耳%或更低(排除 0 莫耳%)的 Cu，以關於 1 莫耳的該鈣鈦礦類型金屬氧化物計。當本發明的壓電材料含有 2 莫耳%或更低的 Cu

時，可增加阻抗性、機電耦合係數、機電品質因子、楊氏 (Young's) 模數、及密度。而且，可降低本發明壓電材料的燒結溫度。燒結溫度係指獲得相對密度為 95% 或更高之燒結體所需的最低燒結溫度。而且，在本發明的壓電材料之自發極化受抑制的情況下，Cu 可降低自發極化的抑制。當降低抑制時，極化電場磁滯迴線中的剩餘極化值增加或矯頑電場減少。而且，變得容易以極化處理對準自發極化的方向。結果，共振及非共振之間阻抗的相差異增加，且機電耦合係數增加。

[0043] Cu 可存在於鈣鈦礦結構的 A 位址 (12 配位)、B 位址 (6 配位)、或二者位址，或在陶瓷的顆粒邊界處。

[0044] 當將含有銦酸鈉成份的晶體燒結時，Na 蒸發或擴散，且可獲得在燒結後 Na 的關於 Nb 變得不足之樣品組成物。亦即，在 A 位址發生缺陷。然而，當在秤取起始物質粉末時秤取過量 Na 的起始物質時，有時會降低該燒結體的絕緣特性。因此，較佳為部分添加的 Cu 佔據 A 位址以補償該缺陷。在有些情況下，較佳為秤取起始物質使在燒結及 Cu 添加之後 Na 的不足在不超過 5% 範圍內，以關於 Nb 在組成物中計。

[0045] 當 Cu 佔據 A 位址以降低晶體缺陷時，可預期至少一種以下的效應：

- (1) 阻抗性增加；
- (2) 在極化的壓電材料之共振頻率時的阻抗相角度增加；
- (3) 以極化電場磁滯迴線測量所評估的剩餘極化值增加；

- (4)機電耦合係數增加；
- (5)機械品質因子降低；
- (6)楊氏模數降低；及
- (7)介電耗損正切($\tan \delta$)降低。

[0046] 而且，當 Cu 佔據 B 位址時，形成缺陷偶極，連同氧缺陷而形成內部電場。因此，部分的添加 Cu 可佔據 B 位址。

[0047] 當 Cu 佔據 B 位址時，可預期至少一種以下的效應：

- (1)機電耦合係數或壓電常數降低；
- (2)機械品質因子增加；
- (3)楊氏模數增加；及
- (4)產生內部電場。

[0048] 內部電場的大小變成由極化電場磁滯迴線測量所獲得正及負矯頑電場大小之差異的一半。該缺陷的極化方向也可與因為極化處理所施用的電場方向對準，且因此進行極化的樣品可用以估計內部電場的強度。在 A 位址及 B 位址二者皆含有 Cu 的情況時，上述效應以累加的方式出現。添加之累加效應可由 Cu 的添加量加以控制，且因此 A 位址及 B 位址二者可皆含有 Cu。

[0049] 當 Cu 佔據 A 位址時，因為 Cu 離子比 Na 離子和 Ba 離子還小，單位晶格的體積會降低。

[0050] 當 Cu 佔據 B 位址時，因為 Cu 離子比 Nb 離子和 Ti 離子還大，單位晶格的體積會增加。可由 X 射線

繞射加以評估單位晶格的體積。

[0051] 例如，當 Cu 首先佔據 A 位址而後佔據 B 位址時，單位晶格的體積會先減少而後增加。

[0052] 而且，Cu 不需要存在於 A 及 B 位址之任一者，且可存在於顆粒邊界。因為其低熔點，Cu 加速液相燒結。結果，Cu 有時聚集在顆粒邊界處。當液相燒結被加速時，燒結體中的孔隙減少且燒結體密度增加。而且，因減少孔隙的結果，增加機械品質因子且增加楊氏模數。甚至由電子顯微鏡、能量分散之 X 射線光譜法(EDX)、X 射線繞射、拉曼散射、或穿透式電子顯微鏡可評估樣品中 Cu 的分佈及在晶體中的佔據位址。

[0053] 當所含有的 Cu 量高於 2 莫耳%時，以關於 1 莫耳的該鈣鈦礦類型金屬氧化物計，會有產生雜質相而降低壓電性的風險。

[0054] 較佳為本發明的壓電材料滿足通式(1)中 $x < y$ 的關係。不佳為即使在相同的 A 位址，關於 Ti、Sn、及 Zr 的總量 M 表現為不足，因為加速不正常的顆粒生長。而且，即使當 Cu 佔據 M 位址，因為該二者的價數相同，且因此無法獲得上述的效應。當 x 小於 y 時，Cu 進入晶格中作為提供者及本發明的效應容易表現，且因此較佳為 x 小於 y 。而且，較佳為調整起始物質的組成物以使 x 變成小於 y 。當 x 等於或大於 y 時，樣品的絕緣特性會明顯劣化。

[0055] 可由 V 取代本發明壓電材料中所含的 20%或

更低的 Nb。當部分的 Nb 以 V 取代時，可降低壓電材料的燒結溫度。1 莫耳的本發明壓電材料中可加入 0 莫耳%或更高至 5 莫耳%或更低(排除 0 莫耳%)的 Ni。當加入 Ni 時，可增加壓電材料的壓電常數及阻抗性，且可降低其燒結溫度。可由 Li 取代本發明壓電材料中所含的 15%或更低的 Na。當部分的 Na 以 Li 取代時，可增加壓電材料的居里溫度。

[0056] 在將本發明的壓電材料形成燒結體的情況時，在燒結之前需要形成緻密體。緻密體係指以起始物質的粉末所形成的固體物質。較佳為該起始物質的粉末具有較高純度。Mg 的混合大幅影響樣品的壓電成效，且因此較佳為特別使用 Mg 含量小的起始物質。至於形成的方法，可有單軸壓縮、冷均壓縮、熱均壓縮、塗泥漿層、及擠製成形。當製造緻密體時，較佳為使用造粒的粉末。當燒結使用造粒粉末的緻密體燒結時，會有燒結體的晶體顆粒尺寸分佈可能為均勻的優點。

[0057] 無特別限制加諸於壓電材料的起始物質粉末的造粒方法，且從可製得更均勻的造粒粉末之顆粒尺寸的觀點，噴霧乾燥方法為最佳的造粒方法。

[0058] 可用於造粒之黏合劑實例包括聚乙炔醇(PVA)、聚乙炔丁醛(PVB)及丙烯酸樹脂。以關於壓電材料的起始物質粉末計，該黏合劑的添加量較佳為 1 重量份至 10 重量份，由增加緻密體密度的觀點則更佳為 2 重量份至 5 重量份。

[0059] 無特別限制加諸於該緻密體的燒結方法。

[0060] 燒結方法的實例包括使用電爐燒結、使用燃氣爐燒結、傳導加熱法、微波燒結法、毫米波燒結法、及熱均壓縮(HIP)。燒結用的電爐及燃氣爐可為連續式爐或批次式爐。

[0061] 雖然無特別限制加諸於燒結方法的燒結溫度，較佳的溫度為個別化合物彼此反應且晶體足以生長的溫度。由設定顆粒尺寸在 1 μm 至 10 μm 範圍內的觀點，燒結溫度較佳為 1,050°C 或更高至 1,300°C 或更低，更佳為 1,100°C 或更高至 1,200°C 或更低。在上述燒結溫度範圍內燒結的壓電材料表現令人滿意的壓電成效。為了穩定以燒結處理所獲得、具有良好再現性之壓電材料的特性，較適當的是以在上述範圍內為穩定的燒結溫度進行燒結處理 2 小時或更多至 48 小時或更少。而且，可使用的燒結方法例如二階段燒結方法，且當考慮產量時較佳為溫度不會突然變化的方法。

[0062] 較佳為將以燒結處理所獲得的壓電材料在研磨後，在溫度等於或高於居里溫度下進行熱處理。當壓電材料經過機械研磨時，在該壓電材料的內部產生剩餘的應力。然而，當壓電材料係在居里溫度或更高之下進行熱處理時，該剩餘應力會釋放，且該壓電材料的壓電特性會變得更令人滿意。雖然不特別限制熱處理時間，較佳為 1 小時或更多。

[0063] 當本發明的壓電材料之晶體顆粒尺寸大於 100

μm 時，在切割及研磨時的強度可能會不良。而且，當晶體顆粒尺寸小於 $0.3\ \mu\text{m}$ 時，會劣化壓電性。所以，較佳的平均顆粒尺寸落在 $0.3\ \mu\text{m}$ 或更大至 $100\ \mu\text{m}$ 或更小的範圍內。

[0064] 當使用本發明的壓電材料作為在基板上形成的薄膜時，希望該壓電材料的厚度為 $200\ \text{nm}$ 或更大至 $10\ \mu\text{m}$ 或更小，更佳為 $300\ \text{nm}$ 或更大至 $3\ \mu\text{m}$ 或更小。此係因為當該壓電材料的薄膜厚度為 $200\ \text{nm}$ 或更大至 $10\ \mu\text{m}$ 或更小時，可獲得足以作為壓電元件的機電轉換功能。

[0065] 不特別限制上述薄膜的層疊方法。例如，可給予化學溶液沈積(CSD)、溶膠法、金屬有機化學蒸汽沈積(MOCVD)、噴濺、脈衝雷射沈積(PLD)、水熱合成、及氣懸膠沈積(AD)。在這些當中，最佳的層疊方法為化學溶液沈積或噴濺。藉由化學溶液沈積或噴濺，可容易增加所形成的薄膜面積。較佳為使用於本發明壓電材料之基板可為沿著(001)面或(110)面切割及研磨的單晶體基板。使用沿著特定晶體面切割及研磨的單晶體基板時，也可使基板表面上所形成的壓電材料薄膜強烈地導向相同的方向。

[0066] 以下說明使用本發明壓電材料的壓電元件。

[0067] 圖 1 為說明依據本發明具體實例的壓電元件結構之示意圖。依據本發明的壓電元件為包括至少第一電極 1、壓電材料 2、及第二電極 3 的壓電元件，其中壓電材料 2 為本發明的壓電材料。

[0068] 可由形成包括至少第一電極及第二電極的壓

電元件評估依據本發明壓電材料之壓電特性。第一電極及第二電極每一者皆以厚度為約 5 nm 至 10 μm 的傳導層所形成。所以，不特別限制該材料且僅必須是通常使用供壓電元件者。其實例可包括金屬，例如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、及 Cu，及其化合物。

[0069] 第一電極及第二電極之每一者可由這些材料中之一種所形成，或將其二種或更多種層疊而獲得。第一電極及第二電極可分別由不同材料所形成。

[0070] 不限制第一電極及第二電極的製造方法。可由烘烤金屬糊料或噴濺、蒸汽沈積、或類似者形成第一電極及第二電極。此外，第一電極及第二電極二者可以所欲的形狀圖型化以供使用。

[0071] 更佳為壓電元件具有與特定方向對準的自發極化軸。當自發極化軸與特定方向對準時，增加壓電元件的壓電常數。

[0072] 不特別限制壓電元件的極化方法。可在空氣中進行或可在油中進行該極化處理。極化處的溫度較佳係在溫度為 60°C 至 160°C 下進行。然而，最佳條件稍微隨著構成該元件的壓電材料之組成物而變化。施用以進行極化處理的電場較佳為等於或高於該材料的矯頑場，且特別是 1 至 5 kV/mm。

[0073] 以日本電子及資訊技術工業協會的標準 (JEITA EM-4501) 為基礎之商業上可得的阻抗分析儀，由

所獲得的共振頻率及反共振頻率的測量結果加以計算，可決定壓電元件的壓電常數及機電品質因子。以下此方法稱為共振-反共振法。

[0074] 其次，說明使用本發明壓電材料之多層壓電元件。

[0075] 依據本發明的多層壓電元件係為包括壓電材料層及包括內電極的電極為交互層疊之多層壓電元件，其中該壓電材料層係以依據本發明的壓電材料所形成。

[0076] 圖 2A 及 2B 每一者為說明依據本發明具體實例的多層壓電元件結構之示意剖面圖。依據本發明的多層壓電元件為包括壓電材料層 54 及包括內電極 55 的電極層之多層壓電元件，該壓電材料層及電極層為交互層疊，其中該壓電材料層 54 係以上述的壓電材料所形成。電極可包括外電極，例如除了內電極 55 以外，有第一電極 51 及第二電極 53。

[0077] 圖 2A 說明本發明多層壓電元件之結構，其中二層的壓電材料層 54 及一層的內電極 55 為交互層疊，且在第一電極 51 及第二電極 53 之間夾著該多層的結構。然而，如圖 2B 所說明，可增加壓電材料層及內電極的數目，且不限制層的數目。圖 2B 的多層壓電元件具有結構為九層的壓電材料層 504 及八層的內電極 505(505a 及 505b)交互層疊，且在第一電極 501 及第二電極 503 之間夾著該多層的結構，且具有外電極 506a 及外電極 506b 以將交互形成的內電極短路。

[0078] 內電極 55、505 及外電極 506a、506b 的尺寸及形狀不需要與壓電材料層 54 和 504 相同，且可分成多個部分。

[0079] 以厚度約 5 nm 至 10 μm 的傳導層形成內電極 55、505 及外電極 506a、506b。所以不特別限制該材料，且僅必須是常使用於壓電元件者。其實例可包括金屬，例如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、及 Cu，及其化合物。內電極 55、505、外電極 506a、506b、第一電極 51、501、及第二電極 53、503 可由其一種類型所形成、可由其中二種或多種的混合物或合金所形成、或可由其二種或多種多層體所形成。而且，可由彼此為不同的材料分別形成多重電極。由電極材料為便宜的觀點，較佳為內電極 55、505 含有 Ni 及 Cu 中之至少任一種。當使用 Ni 及 Cu 中之至少任一種作為內電極 55、505 時，本發明的多層壓電元件較佳在減壓下燒結。

[0080] 在本發明的多層壓電元件中，該內電極含有 Ag 及 Pd，且在 Ag 的含量重 $M1$ 與 Pd 的含量重 $M2$ 之間的重量比例 $M1/M2$ 較佳為 $1.5 \leq M1/M2 \leq 9.0$ ，更佳為 $2.3 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 。不希望該重量比例 $M1/M2$ 低於 1.5 的情況，因為內電極的燒結溫度增加。另一方面，不希望該重量比例 $M1/M2$ 高於 9.0 的情況，因為內電極變成島形，導致在平面中不均勻。

[0081] 如圖 2B 所說明，為了使驅動電壓的相均化之目的，包括內電極 505 之多重電極可彼此短路。例如，可

由外電極 506a 將內電極 505a 及第一電極 501 短路。可由外電極 506b 將內電極 505b 及第二電極 503 短路。可交互配置內電極 505a 及內電極 505b。而且，不限制哪些電極彼此短路的模式。短路的電極或線路可設在多層壓電元件的側面上。或是，藉由設置一穿透孔通過壓電材料層 504 及在該穿透孔內部設置傳導物質，使電極可彼此短路。

[0082] 其次，說明使用本發明壓電材料之多層壓電元件的製法。

[0083] 依據本發明多層壓電元件的製法包括至少：將含有至少 Na、Nb、Ti、及 Zr 的金屬化合物粉末分散，以製備漿料之步驟(A)；以該漿料獲得緻密體之步驟(B)；在該緻密體上形成電極之步驟(C)；及將緻密體燒結，以產生多層壓電元件之步驟(D)，其中含有該金屬化合物粉末及該電極之該緻密體為交互層疊，步驟(D)係在燒結溫度為 1,200℃或更低之下進行。金屬氧化物粉末可含有銅。在此所使用的粉末係意為固體顆粒的團聚。該團聚可為同時含有 Ba、Sr、Ca、Na、Ti、Zr、及 Nb 的顆粒團聚或可為含有任何元素之多種顆粒的團聚。

[0084] 步驟(A)中的金屬化合物粉末的實例可包括 Ba 化合物、Sr 化合物、Ca 化合物、Na 化合物、Ti 化合物、Zr 化合物、Nb 化合物、Sn 化合物、Ta 化合物、及 Cu 化合物的粉末。

[0085] 可使用的 Na 化合物實例包括碳酸鈉、鉍酸鈉、及鉍酸鈉。

[0086] 可使用的 Ba、Ca、及 Sr 化合物實例包括個別元素的氧化物、碳酸鹽、草酸鹽、醋酸鹽、硝酸鹽、鈦酸鹽、鋇酸鹽、鋇酸鈦酸鹽、及錫酸鹽。

[0087] 可使用的 Ti 化合物實例包括氧化鈦、鈦酸鋇、鋇酸鈦酸鋇、及鈦酸鈣。

[0088] 可使用的 Zr 化合物實例包括氧化鋇、鋇酸鋇、鋇酸鈦酸鋇、及鋇酸鈣。

[0089] 可使用的 Sn 化合物實例包括氧化錫、錫酸鋇、錫酸鈦酸鋇、及錫酸鈣。

[0090] 當 Ti、Zr、及 Sn 化合物之每一者含有鹼土金屬例如 Ba 或 Ca 時，較佳為使用商業上可得的高純度(例如純度 99.99%或更高)化合物。

[0091] 可使用的 Nb 化合物實例包括氧化鈮及鈮酸鈉。

[0092] 可使用的 Ta 化合物實例包括氧化鉭、及鉭酸鈉。

[0093] 可使用的 Cu 化合物的實例包括氧化銅(I)、氧化銅(II)、碳酸銅、醋酸銅(II)、及草酸銅。

[0094] 示範步驟(A)中漿料的製備方法。溶劑以關於該金屬化合物粉末的重量 1.6 至 1.7 倍加入，接著加以混合。就該溶劑而言，可使用例如甲苯、乙醇、甲苯與乙醇的混合溶劑、乙酸正丁酯、或水。該成份在球磨機中混合 24 小時。之後，加入黏合劑及塑化劑。黏合劑的實例包括聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯丁醛(PVB)、及丙烯酸樹脂。

當使用 PVB 作為黏合劑時，秤取溶劑及 PVB 以使其間的重量比例為例如 88 : 12。塑化劑的實例包括癸二酸辛酯、鄰苯二甲酸二辛酯、及鄰苯二甲酸二丁酯。當使用鄰苯二甲酸二丁酯作為塑化劑時，秤取等重的鄰苯二甲酸二丁酯及黏合劑。然後，再次於球磨機中進行混合整夜。調整溶劑及黏合劑的量以使漿料的黏滯度為 300 至 500 mPa · s。

[0095] 步驟(B)中的緻密體為金屬化合物粉末、黏合劑、及塑化劑的薄片形混合物。就獲得步驟(B)中的緻密體之方法而言，例如，給予薄片的形成。例如，手術刀的方法可使用於形成薄片。該手術刀的方法為包含以手術刀將漿料塗敷至基礎物質上並將該塗敷的漿料乾燥，以形成薄片形緻密體之方法。至於該基礎物質，例如，可使用 PET 薄膜。希望是具有氟塗層、在其上塗敷漿料之 PET 薄膜的表面，因為該塗層促進緻密體的剝除。乾燥可為自然乾燥或熱空氣乾燥。不特別限制該緻密體的厚度且可依據多層壓電元件的厚度加以調整。該緻密體的厚度例如藉由增加漿料的黏滯度而增加。

[0096] 不限制步驟(C)中之電極的製法，亦即內電極 505a、505b 及外電極 506a、506b。可藉由將金屬糊料烘烤而形成電極，或以例如噴濺、蒸氣沈積、或印刷法而形成。對於減少驅動電壓的目的，壓電材料層 504 的厚度及間隔距離可在一些情況中降低。在該情況時，選擇一種方法包含形成包括壓電材料層 504 的前驅物及內電極

505a、505b 的多層體，且然後同時將該多層體燒結。在該情況下，要求內電極的材料不會因為將壓電材料層 504 燒結所需的溫度而產生變形及傳導性的劣化。與 Pt 相比其具有低熔點之便宜金屬，例如 Ag、Pd、Au、Cu、或 Ni、或其合金，可使用於內電極 505 及外電極 506a、506b。在此關連之下，可在多層體燒結之後，形成外電極 506a、506b。在該情況下，除了 Ag、Pd、Cu、或 Ni 之外，可使用 Al 或碳系電極物質。

[0097] 形成該電極方法希望為網板印刷法。網板印刷法為包含設在基礎物質上之緻密體上設有網板印刷板，並由上述網板印刷板以抹刀塗敷糊料之方法。至少部分該網板印刷板上形成篩網。因此，將在篩網上形成的部分金屬糊料塗敷至該緻密體上。希望網板印刷板中的篩網具有在其內形成的型樣。透過使用該金屬糊料將型樣轉換至該緻密體上，電極可被型樣在該緻密體上。

[0098] 電極於步驟(C)中形成，接著自該基礎物質剝離。然後，將一個或多個緻密體薄片層疊並進行壓縮黏合。就壓縮黏合的方法，有給予單軸壓縮、冷均壓縮、及熱均壓縮。因為壓力可等向均勻地施用而希望是熱均壓縮。因為可達到令人滿意的壓縮黏合，而希望在壓縮黏合期間將緻密體加熱至黏合劑的玻璃轉換溫度附近。可將多個緻密體的薄片層疊及進行壓縮黏合，以使達到所欲的厚度。例如，可將 10 至 100 層的緻密體層疊，且然後包含在層疊方向上於 50°C 至 80°C 下施用 10 至 60 MPa 的壓力

超過 10 秒至 10 分鐘以進行熱壓縮黏合，以將緻密體的薄片層疊。而且，藉由在電極上放置對準的記號，可以良好的準確性對準及層疊緻密體的多個薄片。應體會的是，在緻密體中多個薄片提供用於定位的穿孔也可以良好的準確性進行層疊。

[0099] 在步驟(D)中，較適當的是燒結溫度為 1,200 °C 或更低，因為可使用具有低熔點且與 Pt 相比較為便宜的金屬，例如 Ag、Pd、Au、Cu、或 Ni，或其合金。當使用 Ni 或 Cu 作為電極時，步驟(D)中的燒結較佳為在減壓下進行。

[0100] 依據本發明多層壓電元件之製法，漿料較佳為含有含有至少 Ba、Sr、與 Ca 及 Na、Ti、Nb、與 Zr 之任一者的鈣鈦礦類型金屬氧化物。鈣鈦礦類型金屬氧化物的實例包括鈮酸鈉、鈦酸鋇、鈦酸鋁、鈦酸鈣、錫酸鋇、錫酸鋁、錫酸鈣、鋯酸鈦酸鋇、鋯酸鈦酸鋁、鋯酸鈦酸鈣、錫酸鈦酸鋇、錫酸鈦酸鋁、及錫酸鈦酸鈣。漿料可含有 Cu，且在該情況下可使用氧化銅(I)或氧化銅(II)。

[0101] 因為在燒結期間會加速顆粒生長且增加燒結體的密度，漿料適當含有氧化銅。

[0102]

(液體排放頭)

依據本發明的液體排放頭包括至少具有設置壓電元件或多層壓電元件的振動單元之液體槽，及連通至液體槽的排放孔口。只要液體為流動物質，且該液體排放頭可排放

水性液體或非水性液體，例如水、墨水、或燃料，無特別限制需加諸於本發明的液體排放頭所排放的液體。圖 3A 及 3B 每一者為說明依據本發明具體實例的液體排放頭結構之示意圖。如圖 3A 及 3B 所說明，本發明的液體排放頭為具有本發明的壓電元件 101 之液體排放頭。壓電元件 101 包括至少第一電極 1011、壓電材料 1012 及第二電極 1013。如圖 3B 所說明，視需要將壓電材料 1012 型樣。圖 3B 為液體排放頭的示意圖。該液體排放頭包括排放孔口 105、個別的液體槽 102、與個別的液體槽 102 及排放孔口 105 連接的連通孔 106、液體槽隔板牆 104、共同的液體槽 107、隔膜 103、及壓電元件 101。在圖 3B 中為矩形之每一個壓電元件 101 可具有矩形以外的形狀，例如橢圓形、圓形、平行四邊形。通常，壓電材料 1012 具有與個別的液體槽 102 一致的形狀。參考圖 3A，詳細說明包括在本發明的液體排放頭之壓電元件 101 的附近區域。圖 3A 為圖 3B 中所說明液體排放頭在寬度方向上的壓電元件之剖面圖。以矩形說明之壓電元件 101 的剖面形狀可為梯形或倒梯形。在圖 3A 中，第一電極 1011 使用作為下方的電極且第二電極 1013 使用作為上方的電極。然而，第一電極 1011 及第二電極 1013 的配置不限於此。例如，第一電極 1011 可使用作為下方的電極，或使用作為上方的電極。同樣地，第二電極 1013 可使用作為上方的電極，或使用作為下方的電極。此外，在隔膜 103 及下方的電極之間可含有緩衝層 108。應注意的是，名稱中的差異視裝置

的製法而定，且在任何情況下皆獲得本發明的效應。在液體排放頭中，因為壓電材料 1012 的膨脹及收縮以對個別液體槽 102 中的液體施用壓力，隔膜 103 為垂直擺動。結果，該液體自排放孔口 105 排放。本發明的液體排放頭可使用於印表機的用途或電子裝置的製造。隔膜 103 的厚度為 1.0 μm 或更大至 15 μm 或更小，較佳為 1.5 μm 或更大至 8 μm 或更小。不限制隔膜 103 的材料，較佳為 Si。隔膜 103 的矽可摻雜硼或磷。此外，隔膜 103 上的緩衝層及電極層可作為隔膜 103 的一部份。緩衝層 108 的厚度為 5 nm 或更大至 300 nm 或更小，較佳為 10 nm 或更大至 200 nm 或更小。以同等的圓形直徑計，排放孔口 105 的尺寸為 5 μm 或更大至 40 μm 或更小。排放孔口 105 的形狀可為圓形或為星形、方形或三角形。

[0103]

(液體排放裝置)

其次，說明本發明的液體排放裝置。本發明的液體排放裝置包括記錄媒體的輸送單元及液體排放頭。

[0104] 就本發明液體排放裝置的實例，可給予圖 4 及圖 5 所說明的噴墨記錄裝置。圖 5 說明圖 4 中所說明之液體排放裝置(噴墨記錄裝置)881 之外殼 882 至 885 及 887 移除的狀態。噴墨記錄裝置 881 包括自動的紙張饋入機單元 897，以將作為記錄媒體的記錄紙自動饋入至裝置主體 896。而且，噴墨記錄裝置 881 包括輸送單元 899 用以引導記錄紙由自動的紙張饋入機單元 897 饋入至預定的

記錄位置且由記錄位置至輸出口 898，記錄單元 891 對輸送至記錄位置的記錄紙上進行記錄，及回收單元 890 在記錄單元 891 上進行回收方法。記錄單元 891 包括含有本發明的液體排放頭且在軌道上往返之墨水匣 892。

[0105] 在該噴墨記錄裝置中，墨水匣 892 係以由電腦送出的電子訊號為基礎在軌道上移動且驅動電壓係施用至夾雜壓電材料的電極，以使該壓電材料移位。壓電材料的位移通過如圖 3B 所說明的隔膜 103 而對每一個別的液體槽 102 加壓，且因此由排放孔口 105 排放墨水，使進行列印。本發明液體排放裝置以高速均勻地排放液體，且因此可將該裝置縮小。

[0106] 在上述實例中，已示範印表機。然而，本發明液體排放裝置可使用作為列印的裝置，例如包括傳真、多功能周邊、影印機等之噴墨記錄裝置，或作為工業的液體排放裝置或物體的繪畫設備。

[0107]

(超音波馬達)

依據本發明的超音波馬達包括至少設置壓電元件或多層壓電元件的振動體，及使與振動體接觸的移動體。圖 6A 及 6B 每一者為說明依據本發明具體實例的超音波馬達結構之示意圖。圖 6A 說明其中本發明壓電元件之超音波馬達係以單一板形成。該超音波馬達包括振動器 201、藉由加壓彈簧(未示出)施加的壓力而使與振動器 201 的滑動表面接觸的轉子 202，及設置輸出軸 203 使與轉子 202 整

合。振動器 201 係以金屬彈性環 2011、本發明壓電元件 2012、及將壓電元件 2012 黏合至彈性環 2011 的有機黏著劑 2013(例如環氧樹脂或氰基丙烯酸酯系的黏著劑)所形成。本發明壓電元件 2012 係以夾雜在第一電極(未示出)與第二電極(未示出)之間的壓電材料所形成。將彼此的相位差異 $\pi/2$ 的二交流電電壓施用至本發明的壓電元件時，導致在振動器 201 中產生彎曲的移動波，且因此在振動器 201 的滑動表面上的每一點進行橢圓形運動。當使轉子 202 在與振動器 201 的滑動表面以壓力接觸下，轉子 202 由振動器 201 接收摩擦力而在與彎曲的移動波相反的方向上旋轉。待驅動之體(未示出)係連接至輸出軸 203，且以轉子 202 的扭力加以驅動。當對壓電材料施用電壓時，導致該壓電材料因橫向的壓電效應而膨脹或收縮。當彈性體、例如金屬與該壓電元件連接時，該彈性體因壓電材料的膨脹或收縮而彎曲。在此所述此類型的超音波馬達係利用此原理。其次，圖 6B 說明包括具有多層結構之壓電元件的超音波馬達。振動器 204 係以夾雜在管狀金屬彈性體 2041 之間的多層壓電元件 2042 所形成。多層壓電元件 2042 為由多個層疊壓電材料(未示出)所形成的元件，且包括在該層疊的外表面上的第一電極與第二電極，及在該層疊的內表面上的內電極。金屬彈性體 2041 以螺栓固定，使得壓電元件 2042 可夾在其間並以該體固定。因此，形成振動器 204。對壓電元件 2042 施用彼此相位不同的交流電電壓，導致振動器 204 激發彼此正交的二道振動。混

合該二道振動以形成驅動振動器 204 的尖端部位之圓形振動。要注意的是，在振動器 204 的上方部位中形成壓縮的環狀溝槽，以擴大供驅動的振動位移。在供加壓的彈簧 206 的壓力下，以獲得驅動的摩擦力，使轉子 205 與振動器 204 接觸。轉子 205 係以軸承支撐而可旋轉。

[0108]

(光學裝置)

其次，說明本發明的光學裝置。本發明的光學裝置包括含有超音波馬達的驅動單元。

[0109] 圖 7A 及 7B 為單眼反射相機之可更換鏡筒的主要部分之剖面圖，作為依據本發明較佳具體實例之成像裝置的實例。此外，圖 8 為單眼反射相機之可更換鏡筒的展開透視圖，作為依據本發明較佳具體實例之成像裝置的實例。固定筒 712、直線導引筒 713、及前單元筒 714 係固定在相機的裝接/拆卸底座 711。其為可更換鏡筒的固定構件。

[0110] 對焦鏡 702 在光學軸方向中之直線導引溝槽 713a 係在直線導引筒 713 上形成。在半徑方向中往外突出的相機滾軸 717a 及 717b 固定在以軸螺栓 718 支撐對焦鏡 702 的後單元筒 716，且該相機滾軸 717a 卡入直線導引溝槽 713a。

[0111] 相機環 715 以可旋轉的方式卡在直線導引筒 713 的內部周圍上。直線導引筒 713 與相機環 715 之間在光學軸方向中的相對運動受限制，因為固定在相機環 715

的滾軸 719 係卡入直線導引筒 713 的環狀溝槽 713b。在相機環 715 上形成供對焦鏡 702 的相機溝槽 715a，且上述相機滾軸 717b 係同時卡入相機溝槽 715a。

[0112] 在固定筒 712 的外部周圍側上配置旋轉傳輸環 720，其以可旋轉的方式在關於固定筒 712 的固定位置處以珠球座圈 727 所支撐。旋轉傳輸環 720 具有由旋轉傳輸環 720 輻射狀延伸之轉軸 720f，及以可旋轉的方式以轉軸 720f 所支撐的滾軸 722。使滾軸 722 的大直徑部件 722a 與手動對焦環 724 的底座側末端表面 724b 接觸。此外，使滾軸 722 的小直徑部件 722b 與連接構件 729 接觸。六個滾軸 722 以均勻的間隔配置在旋轉傳輸環 720 的外部周圍上，且以上述的關係設置每一滾軸。

[0113] 低摩擦薄片(墊圈構件)733 配置在手動對焦環 724 的內部直徑部件上，且此低摩擦薄片夾在固定筒 712 的底座側末端表面 712a 與手動對焦環 724 的前側末端表面 724a 之間。此外，低摩擦薄片 733 的外直徑表面以環形形成使之以周圍卡在手動對焦環 724 的內部直徑部件 724c 上。而且，手動對焦環 724 的內部直徑部件 724c 係以周圍卡在固定筒 712 的外直徑部件 712b 上。低摩擦薄片 733 在降低手動對焦環 724 圍繞相對於固定筒 712 的光學軸旋轉之旋轉環機構中的摩擦扮演重要角色。

[0114] 要注意的是，使滾軸 722 的大直徑部件 722a 與手動對焦環的底座側末端表面 724a 接觸，以波浪墊圈 726 加壓的力施以壓力之狀態，將超音波馬達 725 壓至鏡

片的前面。此外，同樣地，使滾軸 722 的小直徑部件 722b 與連接構件 729 接觸，以波浪墊圈 726 加壓的力施以適當的壓力之狀態，將超音波馬達 725 壓至鏡片的前面。在底座方向中的波浪墊圈 726 的移動係以卡栓連接而連接至固定筒 712 之墊圈 732 所限制。由波浪墊圈 726 所產生的彈力(偏向力)傳輸至超音波馬達 725，及進一步至滾軸 722，以作為手動對焦環 724 壓固定筒 712 的底座側末端表面 712a 的力。易言之，將手動對焦環 724 整合成經由低摩擦薄片 733 將手動對焦環 724 壓至固定筒 712 的底座側末端表面 712a 之狀態。

[0115] 所以，當以控制單元(未示出)驅動超音波馬達 725 以關於固定筒 712 而旋轉時，因為使連接構件 729 與滾軸 722 的小直徑部件 722b 以摩擦接觸，滾軸 722 繞著轉軸 720f 旋轉。滾軸 722 繞著轉軸 720f 旋轉的結果，旋轉傳輸環 720 繞著光學軸而旋轉(自動對焦操作)。

[0116] 此外，當手動操作輸入部分(未示出)對手動對焦環 724 給予繞著光學軸的旋轉力時，因為使手動對焦環 724 的底座側末端表面 724b 與滾軸 722 的大直徑部件 722a 以壓力接觸，滾軸 722 以摩擦力繞著轉軸 720f 旋轉。當滾軸 722 的大直徑部件 722a 繞著轉軸 720f 旋轉時，旋轉傳輸環 720 繞著光學軸旋轉。在此情況下，因為轉軸 725c 及定子 725b 之間的摩擦支撐力(手動對焦操作)，超音波馬達 725 不旋轉。

[0117] 二個對焦楔 728 以相對的位置連接至旋轉傳

輸環 720，且對焦楔 728 卡入配置在相機環 715 尖端之凹口部分 715b。所以，當進行自動對焦操作或手動對焦操作以使旋轉傳輸環 720 繞著光學軸旋轉時，其旋轉力經由對焦楔 728 傳輸至相機環 715。當相機環繞著光學軸旋轉時，受相機滾軸 717a 及直線導引溝槽 713a 限制其旋轉的後單元筒 716 藉由相機滾軸 717b 沿著相機環 715 的相機溝槽 715a 前後移動。因此，驅動聚焦鏡 702，並進行聚焦操作。

[0118] 在此情況中，上述說明單眼反射相機之可更換鏡筒作為本發明的光學裝置，但本發明可施用於包括包含超音波馬達的驅動單元之任何光學裝置，不論相機的類型，包括小型相機、電子式靜物攝影機、具有相機的個人數位助理、及類似者。

[0119]

(振動裝置及除塵裝置)

用以將顆粒、粉末、及液體霧滴輸送或移除的振動裝置係廣泛使用於電子裝置或類似者。

[0120] 其次，以本發明振動裝置之實例說明使用本發明的壓電元件之除塵裝置。

[0121] 依據本發明的除塵裝置包括在隔膜上設置壓電元件及多層壓電元件之振動體。

[0122] 圖 9A 及 9B 每一者為說明依據本發明具體實例之除塵裝置的示意圖。除塵裝置 310 係由類似板形之壓電元件 330 及隔膜 320 所形成。壓電元件 330 可為本發明

的多層壓電元件。不限制隔膜 320 的材料。在除塵裝置 310 使用於光學裝置的情況下，可使用透光材料或反光材料作為隔膜 320 的材料。

[0123] 圖 10A 至 10C 每一者為說明如圖 9A 及 9B 所說明的壓電元件 330 之結構示意圖。圖 10A 及 10C 分別說明壓電元件 330 的前表面結構及後表面結構。圖 10B 說明其側表面的結構。如圖 9A 及 9B 所說明，壓電元件 330 包括壓電材料 331、第一電極 332、及第二電極 333。使該第一電極 332 及第二電極 333 係彼此相對配置在壓電材料 331 的板平面上。與圖 9A 及 9B 類似，壓電元件 330 可為本發明的多層壓電元件。在該情況下，壓電材料 331 具有壓電材料層與內電極的交互結構，且藉由將具有第一電極 332 或第二電極 333 的內電極交互短路，視壓電材料層而定，可提供彼此相位不同的驅動波形。在圖 10C 中所說明的壓電元件 330 的前平面，其上配置第一電極 332，係指第一電極平面 336。在圖 10A 中所說明的壓電元件 330 的前平面，其上配置第二電極 333，係指第二電極平面 337。

[0124] 在此情況下，在本發明中的電極平面意為電極在該壓電元件上配置的平面。例如，如圖 10A 至 10C 所說明，第一電極 332 可延伸繞過至第二電極平面 337。

[0125] 如圖 9A 及 9B 中所說明，就壓電元件 330 及隔膜 320 而言，隔膜 320 的板表面係固定至壓電元件 330 的第一電極平面 336。當驅動壓電元件 330 時，在壓電元

件 330 與隔膜 320 之間產生應力，以使在該隔膜中產生平面外的振動。本發明的除塵裝置 310 為移除外來物質的裝置，例如由隔膜 320 的平面外的振動而附著在隔膜 320 表面的灰塵。平面外的振動意為隔膜在光學軸方向中、亦即在隔膜的厚度方向中位移的彈性振動。

[0126] 圖 11A 及 11B 為說明本發明的除塵裝置 310 的振動原理之示意圖。圖 11A 說明具有相同相位的交流電場施用至一對的左邊及右邊壓電元件 330 之狀態，以使在隔膜 320 中產生平面外的振動。形成該對左邊及右邊壓電元件 330 的壓電材料之極化方向與壓電元件 330 的厚度方向相同，且該除塵裝置 310 係以第七階的振動模式驅動。圖 11B 說明具有 180° 相反的相位的交流電壓施用至該對的左邊及右邊壓電元件 330 之狀態，以使在隔膜 320 中產生平面外的振動。該除塵裝置 310 係以第六階的振動模式驅動。本發明的除塵裝置 310 為選擇性使用至少二種振動模式能夠有效移除附著在隔膜表面的灰塵之裝置。

[0127]

(成像裝置)

其次，說明本發明的成像裝置。本發明的成像裝置為包括至少除塵裝置及成像元件單元之成像裝置，且其特徵為除塵裝置的隔膜係配置在成像元件單元的光接收平面上。圖 12 及圖 13 每一者為說明數位單眼反射相機的圖，作為依據發明有利的具體實例之成像裝置的實例。

[0128] 圖 12 為由物體側觀看相機主體 601 的前側透

視圖，其中移除成像鏡頭單元。圖 13 為說明相機的內部示意結構的展開透視圖，供說明本發明的除塵裝置及成像元件單元 400 周邊結構。

[0129] 引導已通過成像鏡頭的成像光束之鏡箱 605 係配置在相機主體 601 中，且主要鏡(快速返回鏡)606 係配置在該鏡箱 605 中。主要鏡 606 可處於以下之一種狀態，包括支撐在與成像光學軸有關的 45 度角的狀態，以引導成像光束至五達哈鏡(penta-dach mirror)(未示出)的方向中，及在由成像光束再處理的狀態，以引導成像光束至成像元件(未示出)的方向中。

[0130] 鏡箱 605 及快門單元 200 依序由物體側配置在作為相機主體骨架之主體框架 300 的物體側上。此外，成像單元 400 係配置在主體框架 300 的攝影者側。調整及配置成像單元 400，以使成像元件的成像表面以預定距離而與供成像鏡頭單元安裝參考之底座部分 602 的安裝表面平行。

[0131] 在此情況下，以本發明的成像裝置對數位單眼反射相機說明如上，但該裝置可為具可交換成像鏡頭單元的相機，例如無鏡箱 605 之無鏡數位單眼相機。此外，本發明可施用於包括成像裝置的各種類型的成像裝置或電子及電動裝置，例如具有可交換成像鏡頭單元的攝影機、影印機、傳真、及掃描器，特別是需要將黏著於光學組件表面的灰塵移除之裝置。

[0132]

(電子裝置)

其次，說明本發明的電子裝置。本發明的電子裝置包括含有壓電元件或多層壓電元件的壓電聲波組件。該壓電聲波組件的實例包括喇叭、蜂鳴器、麥克風、及表面聲波(SAW)元件。

[0133] 圖 14 為由前面觀看依據本發明較佳具體實例之電子裝置實例的數位相機主體 931 之大致透視圖。在主體 931 的前表面上，配置光學裝置 901、麥克風 914、閃光燈發射單元 909、及補光單元 916。因為麥克風 914 設置在主體內，以斷線說明麥克風 914。在麥克風 914 的前面，設有孔洞形狀以收集外側的聲音。

[0134] 電源按鈕 933、喇叭 912、變焦桿 932、及進行對焦操作的釋出按鈕 908 係配置在主體 931 的上表面上。喇叭 912 係設置在主體 931 之內，並以斷線說明。在喇叭 912 的前面，設有孔洞形狀以將聲音傳輸至外側。

[0135] 本發明的壓電聲波組件係使用於麥克風 914、喇叭 912、及表面聲波元件中之至少一者。

[0136] 在此情況下，以本發明的電子裝置對數位相機說明如上，但本發明也可施用於包括壓電聲波組件的各種類型電子裝置，例如放聲裝置、聲音記錄裝置、行動電話、或資訊終端機。

[0137] 如上述，本發明的壓電元件及多層壓電元件可較佳使用於液體排放頭、液體排放裝置、超音波馬達、光學裝置、振動裝置、除塵裝置、成像裝置、以及電子裝

置。經由使用本發明的壓電元件及多層壓電元件，可提供比使用含鉛的壓電元件之情況具有相同或更高噴嘴密度及排放速度之液體排放頭。

[0138] 藉由使用本發明的液體排放頭，可提供比使用含鉛的壓電元件之情況具有相同或更高的排放速度與排放準確度之液體排放裝置。藉由使用本發明的壓電元件及多層壓電元件，可提供比使用含鉛的壓電元件之情況具有相同或更高的驅動力與耐用性之超音波馬達。

[0139] 藉由使用本發明的超音波馬達，可提供比使用含鉛的壓電元件的情況具有相同或更高的耐用性與操作準確性之光學裝置。

[0140] 藉由使用本發明的壓電元件及多層壓電元件，可提供比使用含鉛的壓電元件的情況具有相同或更高的振動成效與耐用性之振動裝置。

[0141] 藉由使用本發明的振動裝置，可提供比使用含鉛的壓電元件的情況具有相同或更高的除塵效率與耐用性之除塵裝置。

[0142] 藉由使用本發明的除塵裝置，可提供比使用含鉛的壓電元件的情況具有相同或更高的除塵功能之成像裝置。

[0143] 藉由使用包括本發明的壓電元件或多層壓電元件之壓電聲波組件，可提供比使用含鉛的壓電元件的情況具有相同或更高的聲音產生成效之電子裝置。

[0144] 本發明的壓電材料可使用於例如超音波振動

器、壓電啟動器、壓電感應器、及鐵電記憶體、以及液體排放頭及馬達的裝置中。

實例

[0145] 以下，藉由實例更特別描述本發明的壓電材料。然而，本發明不受限於以下的實例。

[0146] 表 1 顯示本發明的實例 1 至 22 及比較性實例 1 至 14 之燒結體的組成物。

[0147]

表 1

樣品	M	x/y	y	z	w	v	Cu (%)
比較性實例1	Ba	0.96	0.90	0	0	0	0.00
實例1	Ba	0.96	0.89	0.01	0	0	0.45
實例2	Ba	0.96	0.89	0.01	0	0.02	0.50
實例3	Ba	0.97	0.89	0.01	0	0.05	0.50
實例4	Ba	0.97	0.89	0.01	0	0.1	0.50
比較性實例2	Ba	0.97	0.89	0.01	0	0.2	0.50
實例5	Ba	0.97	0.89	0.01	0.02	0	0.50
實例6	Ba	0.97	0.89	0.01	0.05	0	0.50
實例7	Ba	0.97	0.89	0.01	0.1	0	0.50
比較性實例3	Ba	0.97	0.89	0.01	0.2	0	0.50
實例8	Ba	0.97	0.89	0.01	0.02	0.02	0.50
實例9	Ba	0.97	0.89	0.01	0.05	0.05	0.50
比較性實例4	Ba	0.98	0.88	0	0	0	0.00
比較性實例5	Ba	0.98	0.88	0	0	0	0.44
比較性實例6	Ba	0.98	0.88	0	0.03	0	0.44
比較性實例7	Ba	0.98	0.88	0	0.06	0	0.44
比較性實例8	Ba	0.98	0.88	0	0.1	0	0.44
比較性實例9	Ba	0.98	0.88	0	0.2	0	0.44
實例10	Ba	0.98	0.88	0.005	0	0	0.44
實例11	Ba	0.98	0.87	0.01	0	0	0.00
實例12	Ba	0.98	0.87	0.01	0	0	0.44
實例13	Ba	0.98	0.86	0.02	0	0	0.44
實例14	Ba	0.98	0.85	0.03	0	0	0.44
比較性實例10	Ba	0.98	0.83	0.06	0	0	0.44
比較性實例11	Ba	0.98	0.79	0.1	0	0	0.44
比較性實例12	Ba	0.98	0.70	0.2	0	0	0.44
實例15	0.92Ba+0.08Sr	0.98	0.87	0.01	0	0	0.44
實例16	0.85Ba+0.15Sr	0.98	0.86	0.02	0	0	0.44
實例17	0.80Ba+0.20Sr	0.98	0.85	0.03	0	0	0.44
實例18	0.92Ba+0.08Ca	0.98	0.87	0.01	0	0	0.44
實例19	0.85Ba+0.15Ca	0.98	0.86	0.02	0	0	0.44
實例20	0.80Ba+0.20Ca	0.98	0.85	0.03	0	0	0.44
實例21	0.85Ba+0.075Sr+0.075Ca	0.99	0.86	0.02	0	0	0.44
比較性實例13	Ba	0.98	0.85	0	0	0	0.00
實例22	Ba	0.98	0.84	0.01	0	0	0.42
比較性實例14	Ba	1.01	0.84	0.01	0	0	0.42

[0148] 秤取起始物質，以使通式(1)中：

$(\text{Na}_x\text{M}_{1-y})(\text{Zr}_z(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)_y(\text{Ti}_{1-v}\text{Sn}_v)_{(1-y-z)})\text{O}_3$ 的 x 、 y 、 M 、 z 、 w 、及 v 代表如表 1 所示的值，且以關於通式(1)所代表之 1 莫耳的鈣鈦礦類型金屬氧化物計秤取 Cu 的量。該起始物質粉末在球磨機中混合 12 小時。

[0149] 就比較性實例 1、2、4、5、及 10 至 13 及實例 1 至 4 及 10 至 22 中的起始物質而言，使用純度為 99% 或更高的鋱酸鈉(NaNbO_3)粉末、純度為 99.95%的碳酸鋇(BaCO_3)粉末、純度為 99.99%的碳酸鋇(SrCO_3)粉末、純度為 99.99%的碳酸鈣(CaCO_3)粉末、純度為 98%的氧化鋯(ZrO_2)粉末、純度為 99%或更高的錫酸鋇(BaSnO_3)粉末、純度為 99%或更高的鈦酸鋇(BaTiO_3)粉末、及純度為 99.9%的氧化銅(CuO(II))粉末。

[0150] 就比較性實例 14 中的起始物質而言，除了實例 22 中所使用的起始物質以外，使用純度為 99%的碳酸鈉(Na_2CO_3)粉末。

[0151] 就比較性實例 3 及 6 至 9 及實例 5 至 9 的起始物質而言，使用純度為 99%或更高的鋱酸鈉(NaNbO_3)粉末、純度為 99.95%的碳酸鋇(BaCO_3)粉末、純度為 98%的氧化鋯(ZrO_2)粉末、純度為 99%或更高的錫酸鋇(BaSnO_3)粉末、純度為 99%或更高的鈦酸鋇(BaTiO_3)粉末、純度為 99.9%的氧化銅(CuO)粉末、純度為 99%的碳酸鈉(Na_2CO_3)粉末、及純度為 99.9%的氧化鉭(Ta_2O_5)粉末。

[0152] 混合的粉末於 900℃ 至 1,100℃ 下在空氣中鍛

燒 2 至 5 小時。將鍛燒粉末破碎，並以相對於鍛燒粉末的重量加入量為 3 重量%的 PVB 黏合劑再加以造粒。經造粒的粉末填充進模型中並以 200 MPa 的壓力壓縮以製造直徑為 17 mm 且厚度約 1 mm 的緻密體。所得緻密體於 1,150 °C 至 1,300 °C 下在空氣中燒結 2 至 6 小時，而獲得燒結體。

[0153] 以阿基米德方法測量燒結體的密度，並計算相對密度。結果，發現任一燒結體的相對密度為 94%或更高。在本發明的樣品中，有添加 Cu 的樣品之相對密度高於與有添加 Cu 的樣品相同組成物之無添加 Cu 的樣品。當添加 Cu 時，鍛燒及燒結所需的溫度與未添加 Cu 的情況相比降低 50 °C 至 100 °C。

[0154] 燒結體以使厚度為約 0.5 mm 的方式研磨。以研磨燒結體或將該研磨燒結體破碎所獲得的粉末進行 X 射線繞射，以評估組成物相及晶格常數。該 X 射線繞射確認樣品實質上為鈣鈦礦結構的單一相。

[0155] 以感應耦合電漿光學發射光譜法(ICP)評估燒結體的組成物，且除了比較性實例 14 以外的所有樣品中，關於 Nb 及 Ta 的莫耳數總量之 Na 的莫耳數 ($\text{Na}/(\text{Nb}+\text{Ta})$)落在 96 至 99%的範圍內。因此，Na 為不足。Cu 的含量小，而因此表 1 中所示的值包括±50%的測量誤差。以光學顯微鏡或電子顯微鏡觀察及評估燒結體中的顆粒尺寸。

[0156] 以電子顯微鏡觀察燒結體的顆粒尺寸。結

果，發現其顆粒尺寸落在 2 至 50 μm 的範圍內。

[0157] 以能量分散 X 射線光譜法檢測 Cu 在燒結體中的分佈，且大量的添加 Cu 存在於顆粒之間的顆粒邊界且少量的 Cu 存在於顆粒中。

[0158] 爲了供評估電力特性，例如壓電特性及絕緣阻抗，製造實例 1 至 22 的壓電元件。首先，爲了去除經研磨燒結體中的應力及在燒結體表面上的有機成份，該燒結體於 400 至 500°C 下在空氣中進行熱處理 30 分鐘。以 DC 噴濺法在碟形陶瓷的前及後表面上形成每一者厚度爲 400 nm 的金電極。在電極與陶瓷之間形成作爲接觸層之厚度爲 30 nm 的 Ti 薄膜。將具有電極的陶瓷切割成長度爲 10 mm、寬度爲 2.5 mm、及厚度爲 0.5 mm 的條形壓電元件。

[0159] 使用半導體參數分析儀以評估阻抗性。對樣品施以數十伏特至 100 伏特的 DC 電壓，並測量施用電壓開始後 30 秒的電阻。以所測量的電阻及樣品維度計算阻抗性。

[0160] 進行極化電場磁滯測量，以決定室溫下目標元件的實際電場中存在/不存在鐵電性。在預定的溫度區域中表現鐵電性之該物質可視爲在相同溫度區域中具有壓電性，且也可使用作爲記憶體的物質。特別的是，對本發明的壓電元件施以交流電場(三角波)所獲得極化量加以測量。交流電場的頻率設定在 10 至 100 Hz。電場的強度爲最大約 $\pm 50 \text{ kV/cm}$ 。

[0161] 在評估壓電特性之前，進行極化處理。特別是，在保持 150°C 下的油浴中，對樣品施以 1.5 至 5 kV/mm 的電壓 30 分鐘。而在電壓施用至樣品時，將樣品冷卻至室溫。在比較性實例 14 中，絕緣阻抗低，且因此無法進行極化處理。

[0162] 以共振-反共振方法測量以條狀所形成 d_{31} 元件的楊氏模數(Y_{11})、機電耦合係數(k_{31})、壓電常數(d_{31})、及機電品質因子(Q_m)。藉由使用該樣品，以柏林法院為基礎的 d_{33} 計，評估壓電常數(d_{33})。使用阻抗分析儀，測量相對介電常數。除非特別指定，在此所示的相對介電常數係在 1 kHz 的測量頻率之值，且施用的交流電場的大小設在 500 mV。該測量係在極化處理之後進行。當評估相對介電常數對溫度的相關性時，自室溫開始相對介電常數的測量。將樣品由室溫暫時冷卻至 -100°C ，且然後再加熱至 350°C 。記錄此時相對介電常數的改變。以相對介電常數的局部最大部分，計算居里溫度及連續相轉換溫度。

[0163] 表 2 及 3 顯示一般樣品的特性。

[0164]

表 2

樣品	居里溫度 (°C)	相對介電常數 (-)	機電耦合係數 $k_{31}(-)$	壓電常數 $d_{31}(\text{pC/N})$	楊氏模數 $Y_{11}(\text{Gpa})$	機電品質因子 $Q_m(-)$	壓電常數 $d_{33}(\text{pC/N})$
比較性實例1	240	934	0.18	49.1	121	176	145
比較性實例6	190	917	0.16	43.2	127	277	120
比較性實例15	160	1,096	0.16	41.6	132	288	122
實例10	180	953	0.18	44.1	131	254	132
實例11	170	977	0.17	45.8	132	260	136
實例12	160	1,040	0.18	48.0	129	407	156
實例13	130	1,335	0.18	55.1	128	444	178
實例14	100	2,099	0.12	46.1	118	302	157
實例15	160	1,073	0.18	49.4	131	407	160
實例16	130	1,429	0.17	53.3	130	407	174
實例17	100	2,267	0.14	55.7	128	323	188
實例18	160	1,055	0.18	48.4	130	382	140
實例19	140	1,317	0.17	49.8	130	300	166
實例20	90	2,174	0.14	54.7	127	211	207

[0165]

表 3

組成物	阻抗性 ($G\Omega \cdot cm$)
比較性實例6	5.0
實例10	6.8
實例12	34.2
實例13	167.5
實例14	266.7
比較性實例12	125.2
比較性實例13	7.6
比較性實例14	1.6

[0166]

(實例 1 至 22 的壓電材料及壓電元件)

實例 1 至 22 為每一者皆具有以 NN-BT 作為基本組成物其部分的 B 位址被 Zr 所取代的樣品。與部分的 B 位址未被 Zr 所取代之比較性實例 1、4、5、及 13 相比，藉由以 Zr 取代，實例 1 至 22 之每一者中的相對介電常數增加且壓電常數 d_{31} 或 d_{33} 增加。另一方面，實例 1 至 22 之每一者中，居里溫度、機電耦合係數、楊氏模數、及機電品質因子降低(表 2)。

[0167] 樣品的阻抗性持續增加，直到 3%的 B 位址被 Zr 所取代。然而，在 3%的 B 位址被 Zr 所取代之後，阻抗性開始降低(表 3)。

[0168] 樣品的壓電常數進一步增強，且藉由對壓電陶瓷添加 Cu 加上被 Zr 所取代，機電品質因子增加(表 2)。隨著 Zr 的取代量增加，以極化電場磁滯測量所獲得的矯頑場降低。圖 15 顯示比較性實例 5、實例 10、實例 12、實例 13、及實例 14 的燒結體之極化電場磁滯迴線，

且矯頑場依所述順序降低。

[0169]

(實例 2 至 4、8、及 9、及比較性實例 2)

在 Sn 佔據部分的 B 位址的情況下，居里溫度及連續相轉換溫度能夠依據 Sn 的量加以調整。當 Sn 以相當於 10% 的 Ti 添加時，居里溫度降低 30°C，且連續相轉換溫度增加約 30°C。

在包括 Sn 的量相當於 10% 的 Ti 之情況下(實例 4)，本發明的鈣鈦礦類型金屬氧化物為正方的溫度範圍為約 150°C。隨著 Sn 的量降低，本發明的鈣鈦礦類型金屬氧化物為正方的溫度範圍增加。在不包括 Sn 的情況下，NN-BT 為正方的溫度範圍為 200°C 或更高。而且，在包括 Sn 的量相當於 20% 的 Ti 之情況下(比較性實例 2)，居里溫度低於 150°C。

[0170]

(實例 5 至 9、及比較性實例 3 及 6 至 9)

在 Ta 佔據部分的 B 位址的情況下，居里溫度及連續相轉換溫度能夠依據 Ta 的量加以調整。當 Ta 以相當於 10% 的 Nb 添加時，居里溫度降低 60°C，且連續相轉換溫度降低至 -100°C 或更低(實例 7)。在 Ta 佔據部分的 B 位址的情況下，當降低 Ta 的量時，燒結溫度降低。當相當於 10% 的 Nb 的 Ta 降低時，燒結溫度降低約 100°C。在不包括 Zr 的情況下，且 Ta 佔據部分的 B 位址，雖然居里溫度依據 Ta 的量而降低，不會增強室溫下的介電常數，結果

不會有增進壓電成效的效果(比較性實例 6 至 9)。

[0171]

(實例 90)

以下述方式秤取相當於實例 12 的起始物質。秤取碳酸鈉(Na_2CO_3)粉末、氧化鈮(Nb_2O_5)粉末、鈦酸鋇(BaTiO_3)粉末、鋯酸鋇(BaZrO_3)粉末、及氧化銅(CuO)粉末，以使 Na、Nb、Ba、Zr、及 Cu 達到表 1 中所示實例 12 的組成物。將秤取的起始物質粉末混合，且在球磨機中混合整夜。

[0172] 將溶劑、黏合劑(PVB)、及塑化劑(鄰苯二甲酸二丁酯)添加至該混合的粉末，以製備漿料。以手術刀的方法使漿料形成薄片，以獲得厚度為 50 μm 的粗胚薄片。

[0173] 將供內電極的傳導糊料印在該粗胚薄片上。使用 Ag70%-Pd30%合金(Ag/Pd=2.33)的糊料作為傳導糊料。將以該傳導糊料塗覆之九個粗胚薄片層疊，且該多層體在 1,150°C 的條件下燒結 5 小時，以獲得燒結體。將燒結體切割成 10 mm×2.5 mm 的尺寸，且之後研磨其側表面。以 Au 噴濺形成要將內電極交互短路的一對外電極(第一電極與第二電極)，以製造如圖 2B 中所說明的多層壓電元件。

[0174] 觀察所得多層壓電元件的內電極。結果，發現交互形成作為電極材料的 Ag-Pd 及壓電材料。

[0175] 在評估壓電性之前，樣品進行極化處理。特

別是，樣品在油浴中加熱至 150°C ，且在第一電極與第二電極之間施以 2 kV/mm 的電壓 30 分鐘。且在施用電壓下，使樣品冷卻至室溫。

[0176] 評估因而獲得的多層壓電元件之壓電性。結果，發現該多層壓電元件具有足夠的絕緣特性。因此，獲得與實例 12 中的壓電材料相等之令人滿意的壓電特性。

[0177]

● (實例 91)

秤取鈮酸鈉(NaNbO_3)粉末、鈦酸鋇(BaTiO_3)粉末、及鋇酸鋇(BaZrO_3)粉末，以使 Na、Nb、Ba、及 Zr 具有表 1 中實例 11 所述的組成物。以球磨機將秤取的起始物質粉末混合整夜。將溶劑、黏合劑(PVB)、及塑化劑(鄰苯二甲酸二丁酯)添加至該混合的粉末，以製備漿料。以手術刀的方法使漿料形成薄片，以獲得厚度為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的粗胚薄片。

● [0178] 將供內電極的傳導糊料印在該粗胚薄片上。使用 Ni 糊料作為傳導糊料。將以該傳導糊料塗覆之九個粗胚薄片層疊，且該多層體進行熱壓縮黏合。

[0179] 該多層體在管狀爐中燒結，進行熱壓縮黏合。燒結係在大氣壓中達 300°C 下進行，以移除黏合劑。之後，該大氣壓改變成減壓($\text{H}_2:\text{N}_2=2:98$ ，氧濃度： $2\times 10^{-6}\text{ Pa}$)，且在 $1,200^{\circ}\text{C}$ 下維持 5 小時。在溫度下降步驟中，於 $1,000^{\circ}\text{C}$ 或更低之下氧濃度改變成 30 Pa ，且將該多層體冷卻至室溫。

[0180] 將因此獲得的燒結體切成 10 mm×2.5 mm 的尺寸，並研磨其側表面。且以 Au 噴濺形成要將內電極交互短路的一對外電極(第一電極與第二電極)，以製造如圖 3B 所說明的多層壓電元件。

[0181] 觀察所得多層壓電元件的內電極。結果，發現交互形成作為電極材料的 Ni(電極層)及壓電材料層。以在維持 150℃ 的油浴中對多層壓電元件施以 2 kV/mm 的電場 30 分鐘，將所得的多層壓電元件進行極化處理。評估所得的多層壓電元件的壓電特性。結果，獲得足夠的絕緣特性及獲得與實例 11 的壓電元件等似的令人滿意之壓電特性。

[0182]

(實例 100)

藉由使用實例 12 的壓電元件，製造圖 3A 及 3B 中所說明的液體排放頭。確認墨水係依據輸入的電力訊號而排放。

[0183]

(實例 101)

藉由使用實例 100 的液體排放頭，製造如圖 4 中所說明的液體排放裝置。確認墨水係依據輸入的電力訊號排放及附著在記錄媒體上。

[0184]

(實例 102)

藉由使用實例 12 的壓電元件，製造圖 6A 中所說明的

超音波馬達。確認馬達係依據施用的電壓而旋轉。

[0185]

(實例 103)

藉由使用實例 102 的超音波馬達，製造圖 7A 及 7B 中所說明的光學裝置。確認自動對焦操作係依據施用的交流電電壓而進行。

[0186]

● (實例 104)

藉由使用實例 12 的壓電元件，製造圖 9A 及 9B 中所說明的除塵裝置。分散塑膠珠及施用交流電電壓。然後，確認表現令人滿意的除塵效率。

[0187]

(實例 105)

藉由使用實例 104 的除塵裝置，製造圖 12 中所說明的成像裝置。在操作之中，令人滿意地移除成像單元表面上的灰塵，並獲得無灰塵缺陷的影像。

[0188]

● (實例 106)

藉由使用實例 90 及 91 每一者的多層壓電元件，製造如圖 3A 及 3B 中所說明的液體排放頭。確認墨水係依據輸入的電力訊號而排放。

[0189]

(實例 107)

藉由使用實例 106 的液體排放頭，製造圖 4 中所說明

的液體排放裝置。確認墨水係依據輸入的電力訊號排放及附著在記錄媒體上。

[0190]

(實例 108)

藉由使用實例 90 及 91 每一者的多層壓電元件，製造圖 6B 中所說明的超音波馬達。確認馬達係依據施用的交流電電壓而旋轉。

[0191]

(實例 109)

藉由使用實例 108 的超音波馬達，製造圖 7A 及 7B 中所說明的光學裝置。確認自動對焦操作係依據施用的交流電電壓而進行。

[0192]

(實例 110)

藉由使用實例 90 及 91 每一者的多層壓電元件，製造圖 9A 及 9B 中所說明的除塵裝置。分散塑膠珠及施用交流電電壓。然後，確認表現令人滿意的除塵效率。

[0193]

(實例 111)

藉由使用實例 110 的除塵裝置，製造圖 12 中所說明的成像裝置。在操作之中，令人滿意地移除成像單元表面上的灰塵，並獲得無灰塵缺陷的影像。

[0194]

(實例 112)

藉由使用實例 90 及 91 每一者的多層壓電元件，製造圖 14 中所說明的電子裝置。確認喇叭係依據施用的交流電電壓而操作。

工業可應用性

[0195] 本發明的壓電材料即使是在高的周溫之下也表現令人滿意的壓電性。而且，因為其不含鉛，本發明的壓電材料對環境的負荷小。因此，本發明的壓電材料可有效地使用於使用大量壓電材料的裝置，例如液體排放頭、超音波馬達、及除塵裝置。

[0196] 參考示範性具體實例已說明本發明，應瞭解本發明不限於所揭示的示範性具體實例。以下申請專利範圍的範圍係要符合最廣的解釋，以使包含所有該修飾及均等的結構和功能。

【符號說明】

[0197]

1：第一電極

2：壓電材料

3：第二電極

101：壓電元件

102：個別的液體槽

103：隔膜

104：液體槽隔板牆

105：排放孔口
106：連通孔
107：共同的液體槽
108：緩衝層
1011：第一電極
1012：壓電材料
1013：第二電極
201：振動器
202：轉子
203：輸出軸
204：振動器
205：轉子
206：彈簧
2011：彈性環
2012：壓電元件
2013：有機黏著劑
2041：金屬彈性體
2042：多層壓電元件
310：除塵設備
320：隔膜
330：壓電元件
331：壓電材料
332：第一電極
333：第二電極

336：第一電極平面

337：第二電極平面

51：第一電極

53：第二電極

54：壓電材料層

55：內電極

501：第一電極

503：第二電極

504：壓電材料層

505a：內電極

505b：內電極

506a：外電極

506b：外電極

601：相機主體

602：底座部分

605：鏡箱

606：主要鏡

200：快門單元

300：主體框架

400：成像單元

701：前單元鏡

702：後單元鏡(對焦鏡)

711：裝接/拆卸底座

712：固定筒

- 713：直線導引筒
- 714：前單元筒
- 715：相機環
- 716：後單元筒
- 717：相機滾軸
- 718：軸螺栓
- 719：滾軸
- 720：旋轉傳輸環
- 722：滾軸
- 724：手動對焦環
- 725：超音波馬達
- 726：波浪墊圈
- 727：珠球座圈
- 728：對焦楔
- 729：連接構件
- 732：墊圈
- 733：低摩擦薄片
- 881：液體排放裝置
- 882：外殼
- 883：外殼
- 884：外殼
- 885：外殼
- 887：外殼
- 890：回收單元

- 891：記錄單元
- 892：墨水匣
- 896：裝置主體
- 897：自動的紙張饋入機單元
- 898：輸出口
- 899：輸送部分
- 901：光學裝置
- 908：釋放按鈕
- 909：閃光燈發射單元
- 912：喇叭
- 914：麥克風
- 916：補光單元
- 931：主體
- 932：變焦桿
- 933：電源按鈕
-

申請專利範圍

1.一種壓電材料，其係無鉛及鉀並包含以如下通式(1)所代表的鈣鈦礦類型金屬氧化物：

通式(1) $(\text{Na}_x\text{M}_{1-y})(\text{Zr}_z(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)_y(\text{Ti}_{1-v}\text{Sn}_v)_{(1-y-z)})\text{O}_3$ ，其中 M 代表 Ba、Sr、及 Ca 中至少任一者，且滿足 $0.80 \leq x \leq 0.95$ ， $0.85 \leq y \leq 0.95$ ， $0 < z \leq 0.03$ ， $0 \leq v < 0.2$ ， $0 \leq w < 0.2$ ，及 $0.05 \leq 1-y-z \leq 0.15$ 的關係。

2.如申請專利範圍第 1 項之壓電材料，其滿足通式(1)中 $w=0$ 的關係。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓電材料，其滿足通式(1)中 $v=0$ 的關係。

4.如申請專利範圍第 1 項之壓電材料，其中該鈣鈦礦類型金屬氧化物係以如下通式(2)所代表：

通式(2) $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y-a-b}\text{Ca}_a\text{Sr}_b)(\text{Zr}_z\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y-z})\text{O}_3$ ，其中滿足 $0.80 \leq x \leq 0.95$ ， $0.85 \leq y \leq 0.95$ ， $0 < z \leq 0.03$ ， $0.05 \leq 1-y-z \leq 0.15$ ， $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 0.1$ ，且 $0 \leq a+b \leq 0.15$ 的關係。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓電材料，其進一步包含高於 0 莫耳%至 2 莫耳%或更低之 Cu，以關於 1 莫耳的該鈣鈦礦類型金屬氧化物計。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓電材料，其滿足通式(1)中 $x < y$ 的關係。

7.一種壓電元件，其包含至少：

第一電極；

壓電材料；及

第二電極，

其中該壓電材料包含如申請專利範圍第 1 或 2 項之壓電材料。

8.一種多層壓電元件，其包含壓電材料層及包括內電極的電極層，其為交互層疊，

其中該壓電材料包含如申請專利範圍第 1 項之壓電材料。

9.如申請專利範圍第 8 項之多層壓電元件，其中該內電極含有 Ag 及 Pd，且 Ag 的含量重 M1 對 Pd 的含量重 M2 的重量比例 $M1/M2$ 滿足 $1.5 \leq M1/M2 \leq 9.0$ 的關係。

10.如申請專利範圍第 8 項之多層壓電元件，其中該內電極含有 Ni 及 Cu 中之至少一類。

11.一種用於製造如申請專利範圍第 8 或 9 項之多層壓電元件的方法，其包含如下步驟：

將含有至少 Na、Nb、Ti、及 Zr 的金屬化合物分散，以獲得漿料之步驟；

以該漿料獲得緻密體之步驟；及

將其中含有該金屬化合物及電極之該緻密體為交互層疊之多層體燒結，以獲得多層壓電元件之步驟，

其中該獲得多層壓電元件之步驟中之燒結溫度為 1,200℃ 或更低。

12.一種液體排放頭，其包含：

包含振動單元的液體槽，該單元包括如申請專利範圍

第 7 項之壓電元件及如申請專利範圍第 8 項之多層壓電元件中之一者；及

與該液體槽連通的排放孔口。

13.一種液體排放裝置，其包含：

用於記錄媒體的輸送單元，及

如申請專利範圍第 12 項之液體排放頭。

14.一種超音波馬達，其包含：

其包括如申請專利範圍第 7 項之壓電元件或如申請專利範圍第 8 項之多層壓電元件的振動體；及使與該振動體接觸的移動體。

15.一種光學裝置，其包含包括如申請專利範圍第 14 項之超音波馬達的驅動單元。

16.一種振動裝置，其包含包括如申請專利範圍第 7 項之壓電元件或如申請專利範圍第 8 項之多層壓電元件之振動體。

17.一種除塵裝置，其包含包括如申請專利範圍第 16 項之振動裝置的振動單元。

18.一種成像裝置，其包含：

如申請專利範圍第 17 項之除塵裝置，及成像元件單元，

其中該除塵裝置的振動構件及該成像元件單元的光接收平面係依序配置在相同的軸上。

19.一種電子裝置，其包含包括如申請專利範圍第 7 項之壓電元件或如申請專利範圍第 8 項之多層壓電元件的

壓電聲波組件。

圖式

圖 1

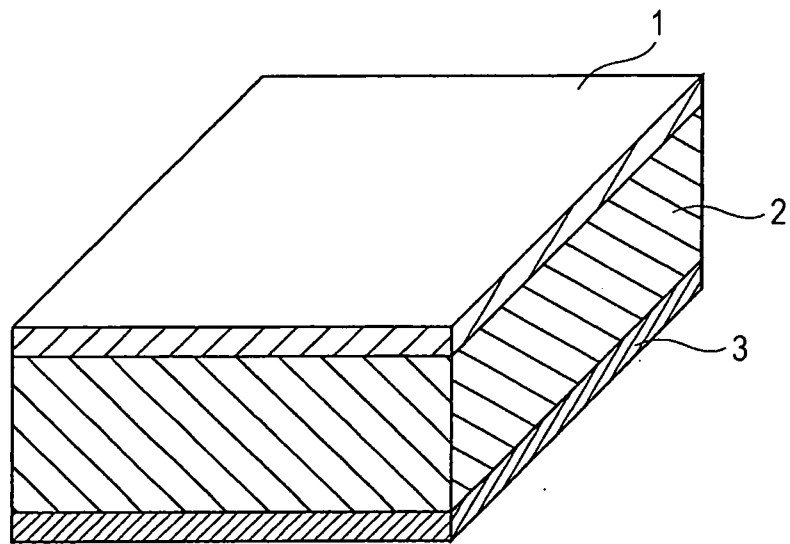


圖 2A

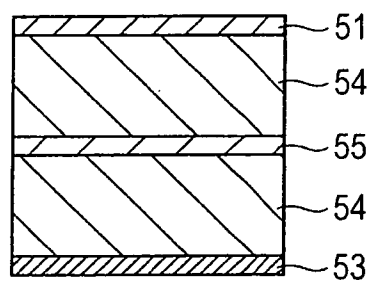


圖 2B

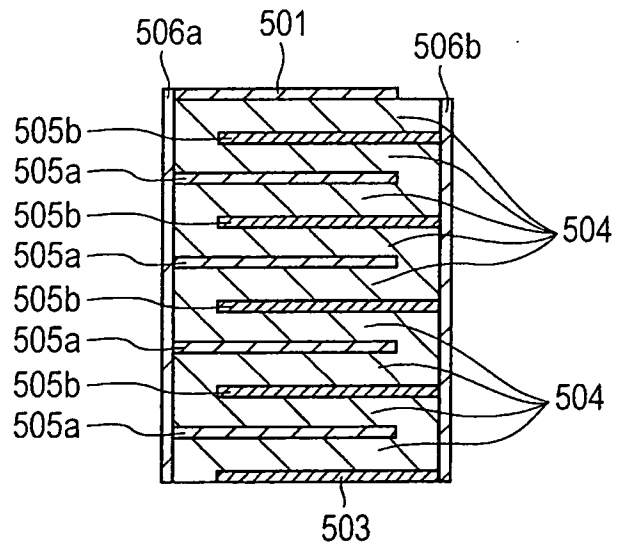


圖 3A

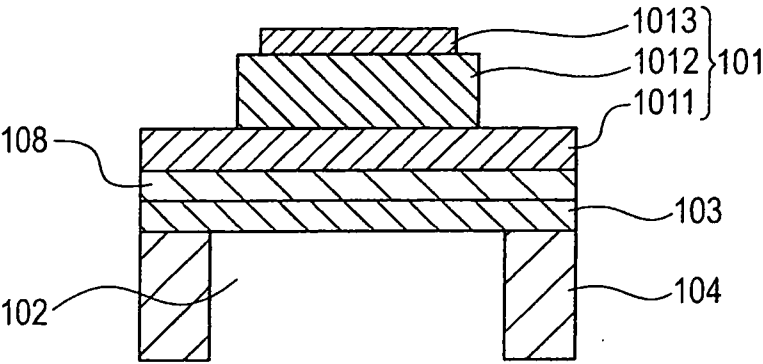


圖 3B

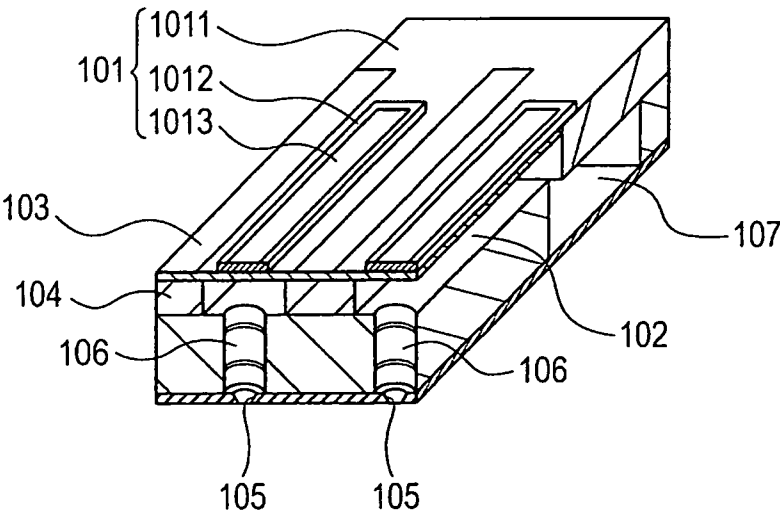


圖 4

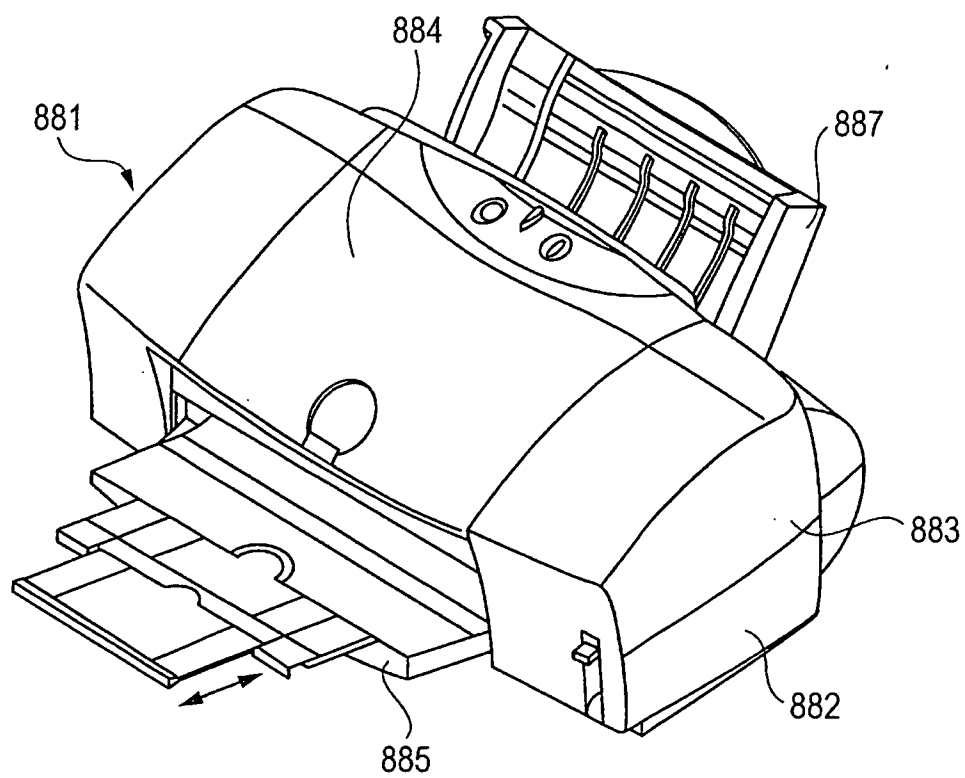


圖 5

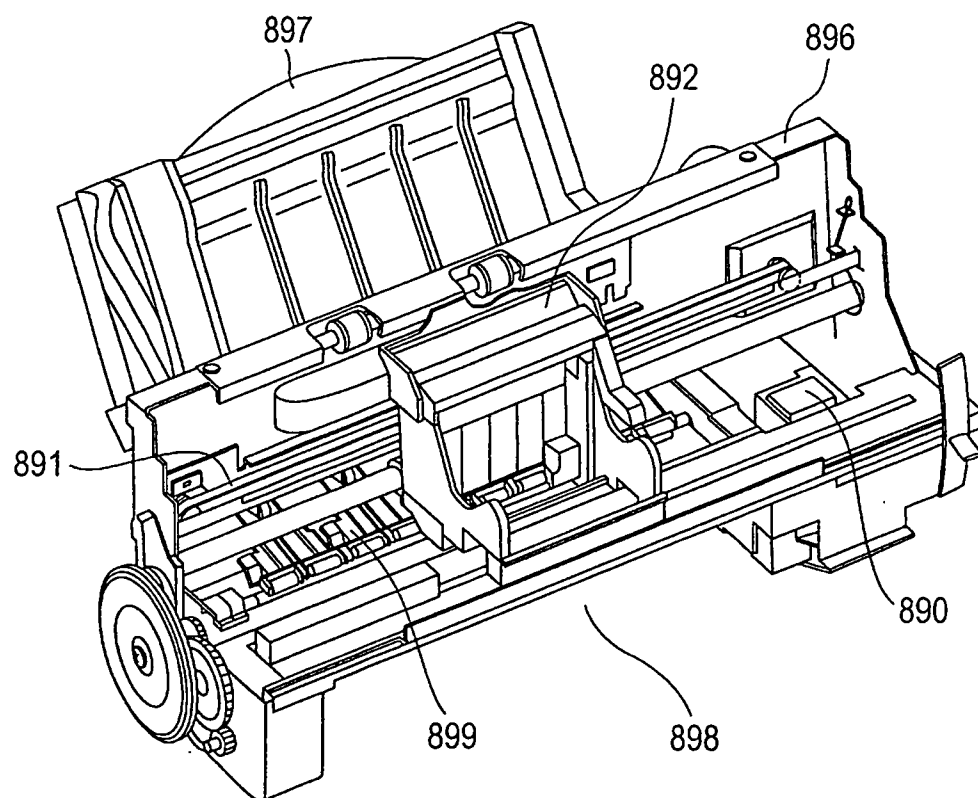


圖 6A

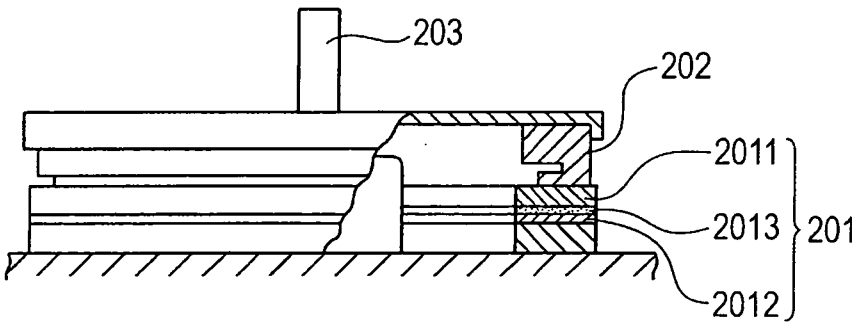


圖 6B

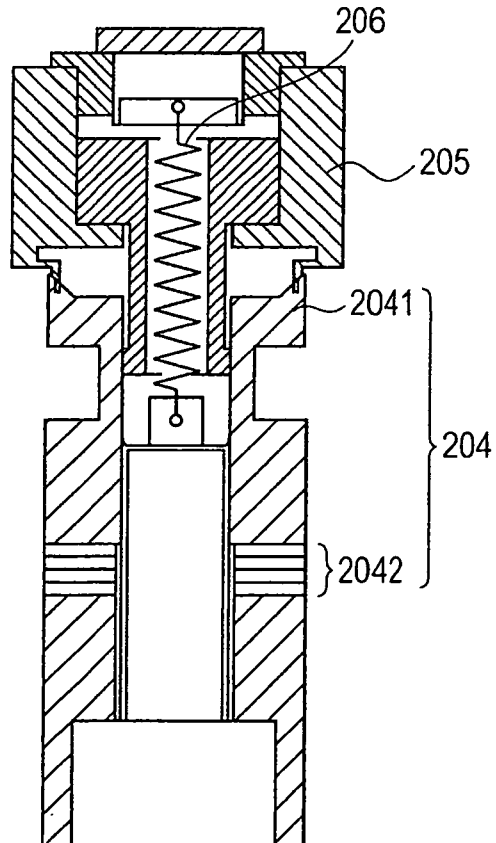


圖 7A

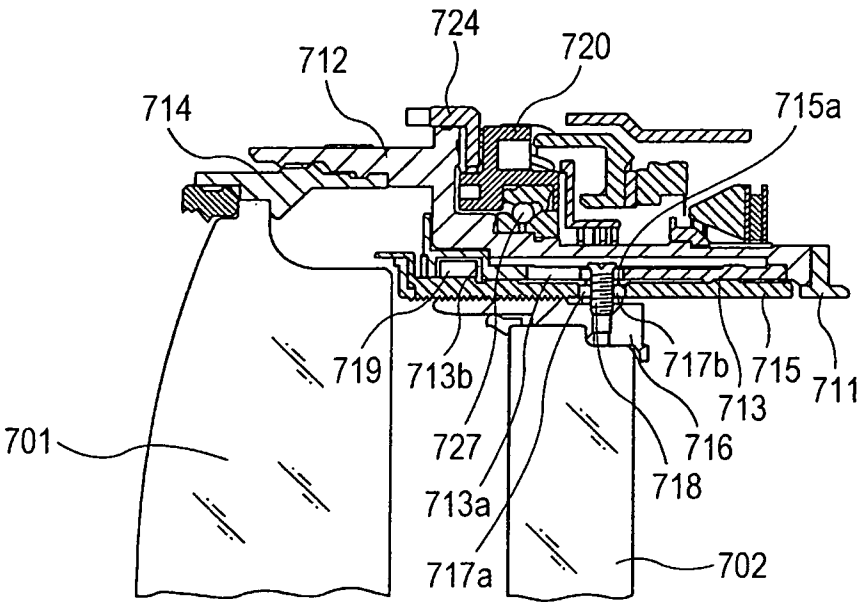


圖 7B

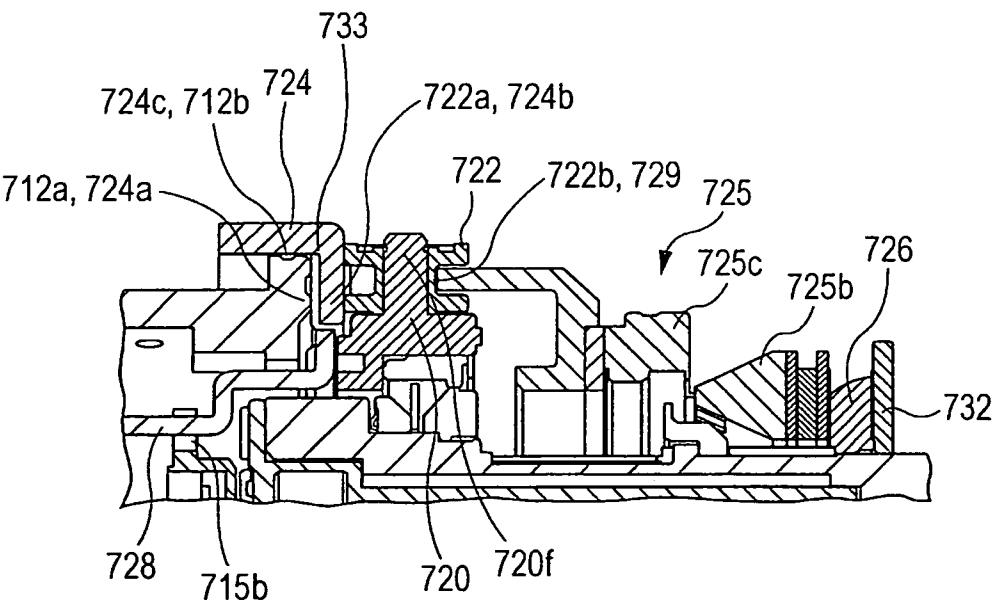


圖 8

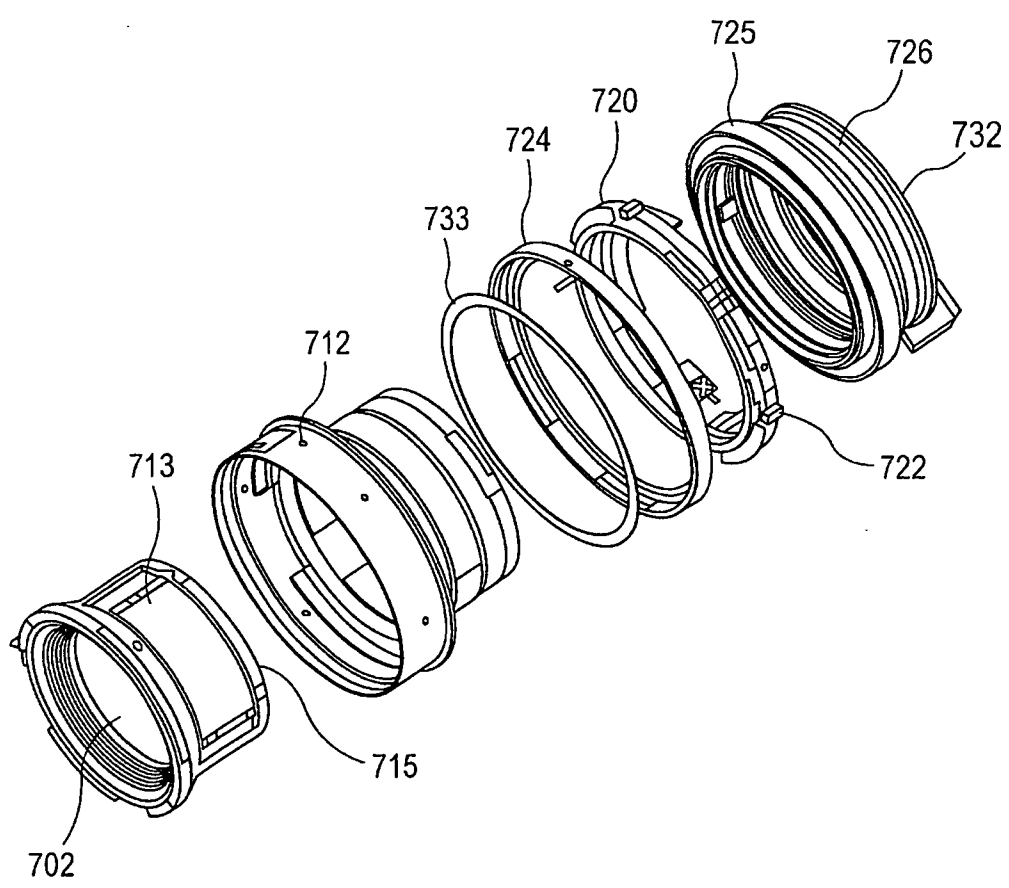


圖 9A

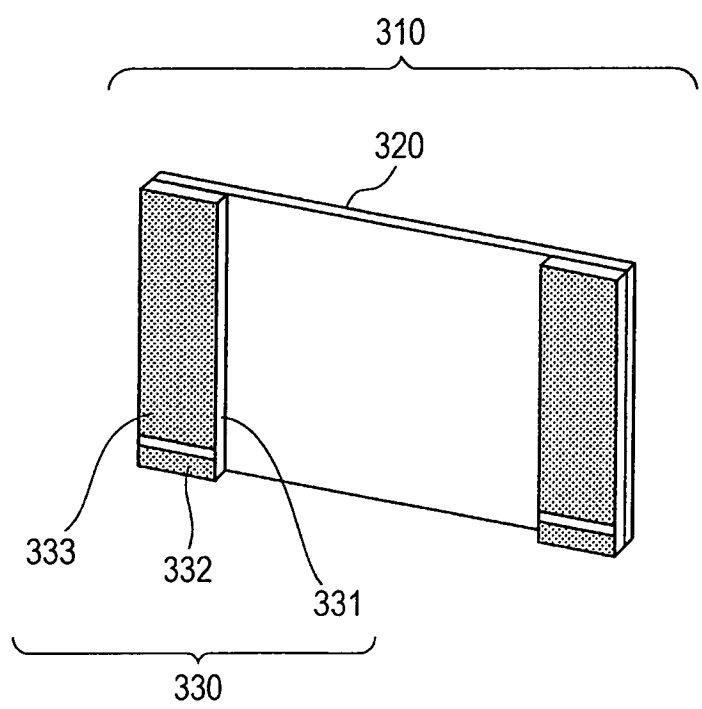
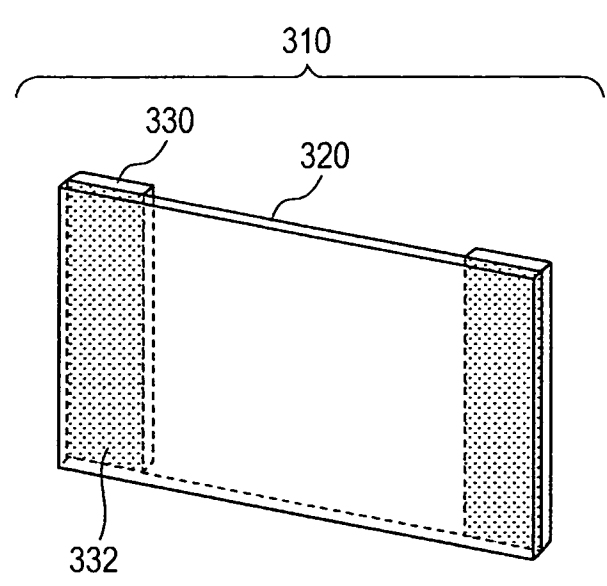


圖 9B



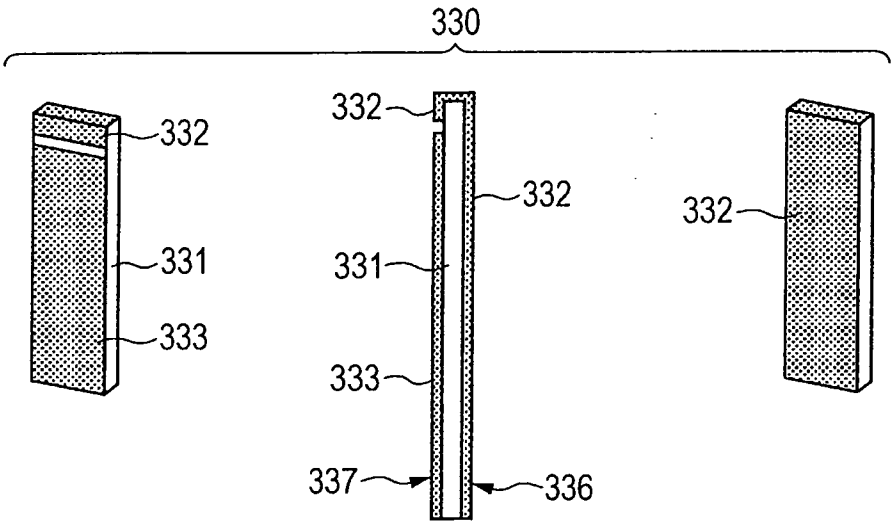


圖 10A

圖 10B

圖 10C

圖 11A

同相

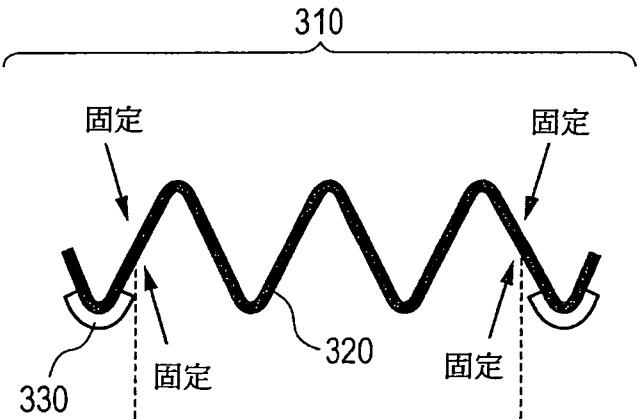


圖 11B

反相

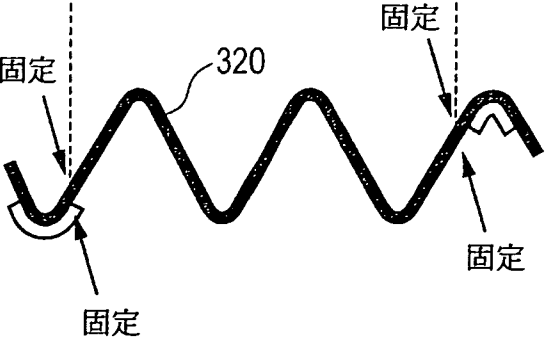


圖 12

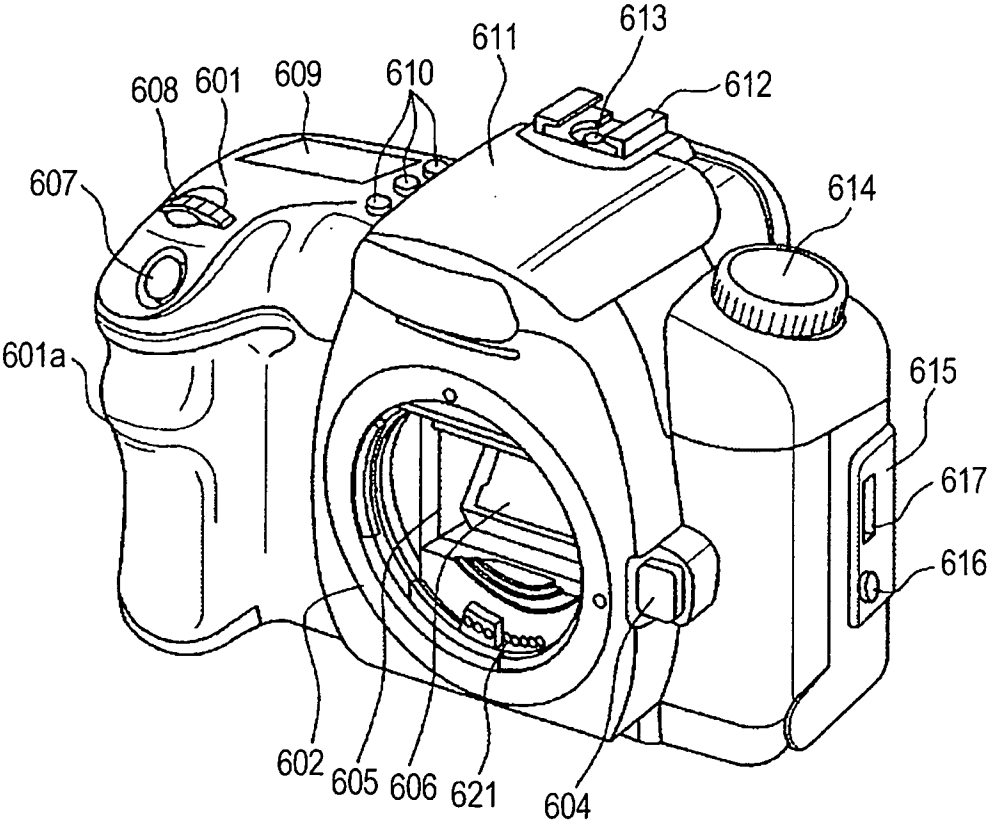


圖 13

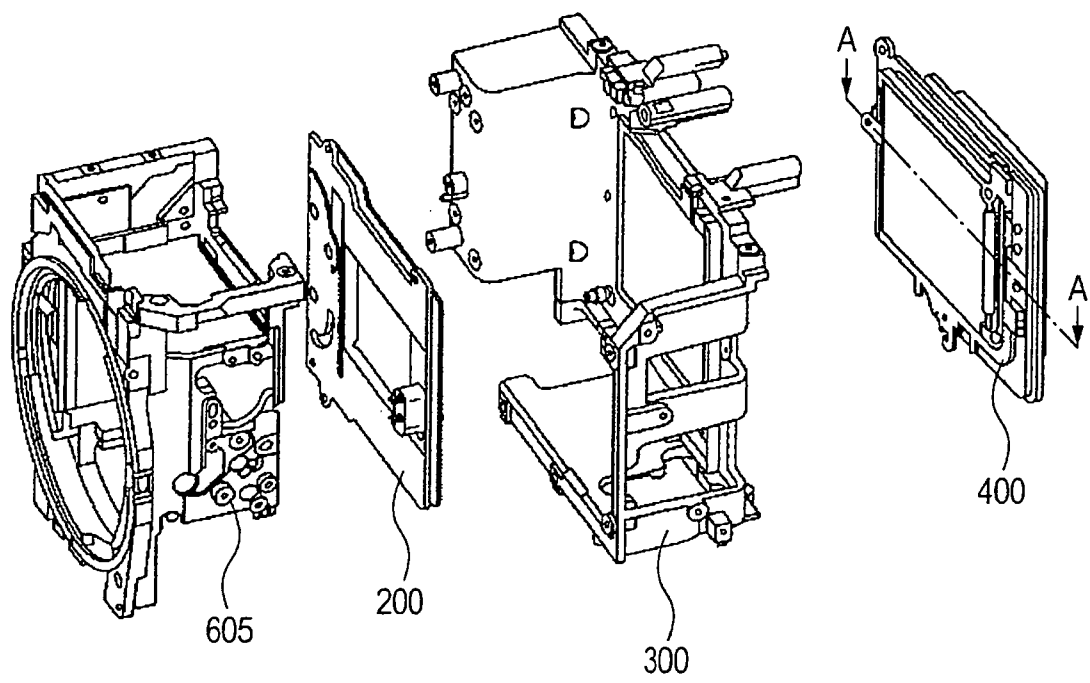


圖 14

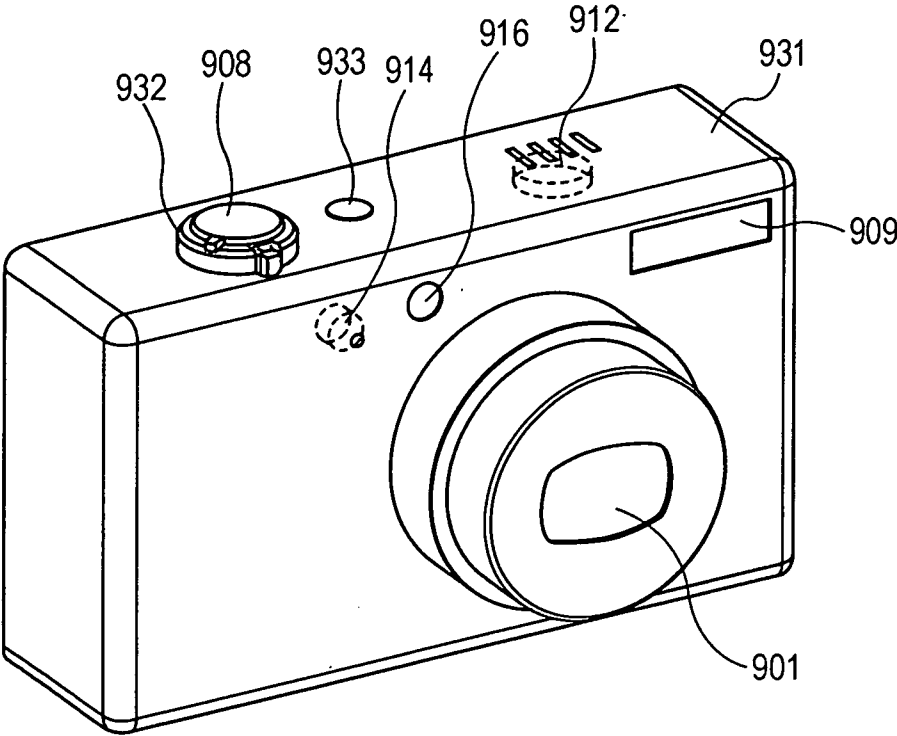


圖 15

