

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6362458号
(P6362458)

(45) 発行日 平成30年7月25日(2018.7.25)

(24) 登録日 平成30年7月6日(2018.7.6)

(51) Int.Cl.	F I		
C O 4 B 35/468 (2006.01)	C O 4 B	35/468	2 0 0
H O 1 L 41/187 (2006.01)	H O 1 L	41/187	
B 4 1 J 2/14 (2006.01)	B 4 1 J	2/14	3 0 5
G O 2 B 7/08 (2006.01)	B 4 1 J	2/14	3 0 7
G O 2 B 7/04 (2006.01)	B 4 1 J	2/14	6 1 3
請求項の数 19 (全 41 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2014-142754 (P2014-142754)
 (22) 出願日 平成26年7月10日(2014.7.10)
 (65) 公開番号 特開2015-34124 (P2015-34124A)
 (43) 公開日 平成27年2月19日(2015.2.19)
 審査請求日 平成29年7月7日(2017.7.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-146310 (P2013-146310)
 (32) 優先日 平成25年7月12日(2013.7.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (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 渡邊 隆之
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

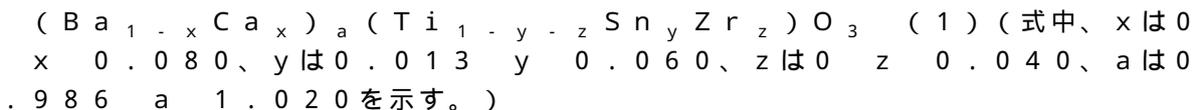
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電材料、圧電素子、および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物と、Mnと、BiまたはBiおよびLiを含有し、前記Mnの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.04重量部以上0.400重量部以下、前記Biの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.042重量部以上0.850重量部以下、前記Liの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.028重量部以下であることを特徴とする圧電材料。



10

【請求項2】

前記圧電材料がSiまたはBの少なくとも一方を含み、前記Siおよび前記Bの含有量の和が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.001重量部以上4.000重量部以下であることを特徴とする請求項1に記載の圧電材料。

【請求項3】

前記一般式(1)において0.02 < x < 0.08であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電材料。

【請求項4】

前記一般式(1)において0.03 < x < 0.08、かつ0.021 < y < 0.038

20

であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の圧電材料。

【請求項 5】

前記圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の圧電材料。

【請求項 6】

前記圧電材料の相対密度が 93% 以上 100% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の圧電材料。

【請求項 7】

第一の電極、圧電材料部および第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料部を構成する圧電材料が請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の圧電材料であることを特徴とする圧電素子。

10

【請求項 8】

圧電材料層と、内部電極を含む電極層とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層が請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の圧電材料よりなることを特徴とする積層圧電素子。

【請求項 9】

前記内部電極が Ag と Pd を含み、前記 Ag の含有重量 M_1 と前記 Pd の含有重量 M_2 との重量比 M_1 / M_2 が $0.25 \leq M_1 / M_2 \leq 4.0$ であることを特徴とする請求項 8 に記載の積層圧電素子。

【請求項 10】

20

前記内部電極が Ni および Cu の少なくともいずれか 1 種を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の積層圧電素子。

【請求項 11】

請求項 7 に記載の圧電素子または請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を少なくとも有する液体吐出ヘッド。

【請求項 12】

被転写体の載置部と請求項 11 に記載の液体吐出ヘッドを備えた液体吐出装置。

【請求項 13】

請求項 7 に記載の圧電素子または請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有する超音波モータ。

30

【請求項 14】

駆動部に請求項 13 に記載の超音波モータを備えた光学機器。

【請求項 15】

請求項 7 に記載の圧電素子または請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の積層圧電素子を振動板に配した振動体を有する振動装置。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の振動装置を振動部に備えた塵埃除去装置。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする撮像装置。

40

【請求項 18】

請求項 7 に記載の圧電素子または請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた圧電音響部品。

【請求項 19】

請求項 7 に記載の圧電素子または請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

圧電材料は、チタン酸ジルコン酸鉛（以下「PZT」という）のような ABO_3 型のペロブスカイト型金属酸化物が一般的である。しかしながら、PZTはAサイト元素として鉛を含有するために、環境に対する影響が問題視されている。このため、鉛を含有しないペロブスカイト型金属酸化物を用いた圧電材料が求められている。

10

【0003】

鉛を含有しないペロブスカイト型金属酸化物の圧電材料として、チタン酸バリウムが知られている。また、その特性を改良する目的で、チタン酸バリウムの組成をベースとした材料開発が行われている。

【0004】

特許文献1には、チタン酸バリウムの圧電特性の温度依存性を小さくするために、チタン酸バリウムのAサイトの一部をCaに置換した圧電材料が開示されている。また特許文献2には、チタン酸バリウムの機械的品質係数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に置換した材料に、Mn、Fe、またはCuを添加する圧電材料が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4039029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】

しかし、従来技術の圧電材料においてはデバイス駆動温度範囲内（-30 から50）において、高温領域では圧電定数が小さく、低温領域では機械的品質係数が小さいという課題があった。本発明は上述の課題に対処するためになされたものであり、デバイス駆動温度範囲内において良好な圧電定数と機械的品質係数を有する鉛を含有しない圧電材料を提供するものである。本発明の圧電材料は、SnとBiを含むことで、特に低温において優れた機械的品質係数を有する。

30

【0007】

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

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る圧電材料は、下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物と、Mnと、BiまたはBiおよびLiを含有し、

40

前記Mnの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.04重量部以上0.400重量部以下、前記Biの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.042重量部以上0.850重量部以下、前記Liの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.028重量部以下であることを特徴とする。

($Ba_{1-x}Ca_x$)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O₃ (1) (式中、xは0 < x < 0.080、yは0.013 < y < 0.060、zは0 < z < 0.040、aは0.986 < a < 1.020を示す。)本発明に係る圧電素子は、第一の電極、圧電材料部および第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料部を構成する圧電

50

材料が上記の圧電材料であることを特徴とする。

【0009】

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

【0010】

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

【0011】

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

10

【0012】

本発明に係る超音波モータは、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有することを特徴とする。

【0013】

本発明に係る光学機器は、駆動部に上記の超音波モータを備えたことを特徴とする。

【0014】

本発明に係る振動装置は、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を振動板に配した振動体を有することを特徴とする。

【0015】

本発明に係る塵埃除去装置は、上記の振動装置を振動部に備えたことを特徴とする。

20

【0016】

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

【0017】

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

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、デバイス駆動温度範囲内（-30 から 50 ）において良好な圧電定数と機械的品質係数を有する鉛を含有しない圧電材料を提供することができる。とりわけ、低温における機械的品質係数が特に優れた圧電材料を提供することができる。

30

【0019】

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

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。

40

【図2】本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。

【図3】本発明の液体吐出ヘッドの構成の一実施態様を示す概略図である。

【図4】本発明の液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。

【図5】本発明の液体吐出装置の一実施態様を示す概略図である。

【図6】本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。

【図7】本発明の光学機器の一実施態様を示す概略図である。

【図8】本発明の光学機器の一実施態様を示す概略図である。

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

【図10】本発明の塵埃除去装置における圧電素子の構成を示す概略図である。

【図11】本発明の塵埃除去装置の振動原理を示す模式図である。

50

【図12】本発明の撮像装置の一実施態様を示す概略図である。

【図13】本発明の撮像装置の一実施態様を示す概略図である。

【図14】本発明の電子機器の一実施態様を示す概略図である。

【図15】本発明の実施例の圧電材料および比較例の金属酸化物材料のx値とy値とz値の関係を示す相図である。

【図16】本発明の実施例9の圧電素子の比誘電率の温度依存性を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0022】

本発明に係る圧電材料は、下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を含む主成分と、Mnよりなる第1副成分と、BiまたはBiおよびLiよりなる第2副成分とを有する圧電材料であって、前記Mnの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.040重量部以上0.400重量部以下、前記Biの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.042重量部以上0.850重量部以下、前記Liの含有量が前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.028重量部以下(0重量部を含む)であることを特徴とする。 $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3$ (1) (式中、xは0 < x < 0.080、yは0.013 < y < 0.060、zは0 < z < 0.040、aは0.986 < a < 1.020を示す。)

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

【0023】

(ペロブスカイト型金属酸化物)

本発明において、ペロブスカイト型金属酸化物とは、岩波理化学辞典 第5版(岩波書店 1998年2月20日発行)に記載されているような、理想的には立方晶構造であるペロブスカイト構造(ペロフスカイト構造とも言う)を持つ金属酸化物を指す。ペロブスカイト構造を持つ金属酸化物は一般に ABO_3 の化学式で表現される。ペロブスカイト型金属酸化物において、元素A、Bは各々イオンの形でAサイト、Bサイトと呼ばれる単位格子の特定の位置を占める。例えば、立方晶系の単位格子であれば、A元素は立方体の頂点、B元素は体心に位置する。O元素は酸素の陰イオンとして立方体の面心位置を占める。

【0024】

前記一般式(1)で表わされる金属酸化物は、Aサイトに位置する金属元素がBaとCa、Bサイトに位置する金属元素がTi、ZrとSnであることを意味する。ただし、一部のBaとCaがBサイトに位置してもよい。同様に、一部のTiとZrがAサイトに位置してもよい。しかし、圧電特性が低下するという観点で、SnがAサイトに位置することは好ましくない。

【0025】

前記一般式(1)における、Bサイトの元素とO元素のモル比は1対3であるが、元素量の比が若干ずれた場合でも、前記金属酸化物がペロブスカイト構造を主相としていれば、本発明の範囲に含まれる。

【0026】

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

【0027】

(圧電材料の主成分)

10

20

30

40

50

本発明の圧電材料は、前記一般式(1)において、AサイトにおけるBaとCaのモル量と、BサイトにおけるTi、ZrとSnのモル量との比を示すaは、 $0.986 < a < 1.020$ の範囲である。aが0.986より小さいと圧電材料を構成する結晶粒に異常粒成長が生じ易くなり、材料の機械的強度が低下する。一方で、aが1.020より大きくなると粒成長に必要な温度が高くなり過ぎ、一般的な焼成炉で焼結ができなくなる。ここで、「焼結ができない」とは密度が十分な値にならないことや、前記圧電材料内にポアや欠陥が多数存在している状態を指す。

【0028】

前記一般式(1)において、BサイトにおけるSnのモル比を示すyは、 $0.013 < y < 0.060$ の範囲である。本発明の圧電材料はTiと比べてイオン半径の小さなSnがBサイトに位置することにより正方晶性が低下するため、 c/a が小さくなって1に近づき十分な圧電特性を得ることができる。yが0.013より小さいと、圧電特性が充分でなくなる。一方で、yが0.060より大きいと、キュリー温度が低くなり、高温耐久性が充分でなくなる。デバイス駆動温度範囲内(-30 から 50)において、より好ましい圧電特性を得るという観点において、より好ましくは $0.021 < y < 0.038$ である。

10

【0029】

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

20

【0030】

前記一般式(1)において、BサイトにおけるZrのモル比を示すzは、 $0 < z < 0.040$ の範囲である。zが0.040より大きいと機械的品質係数が充分でなくなる。

【0031】

BサイトにおけるZrのモル比を示すzは、前記一般式(1)において $z = 0$ であることが好ましい。 $z = 0$ であると、デバイス駆動温度範囲内において、より良好な機械的品質係数を得ることができる。

【0032】

前記一般式(1)において、AサイトにおけるCaのモル比を示すxは、 $0 < x < 0.080$ の範囲である。xが0.080より大きいと、デバイス駆動温度範囲内において圧電特性が充分でなくなる。より好ましい機械的品質係数を得るという観点において、xは $0.020 < x < 0.080$ の範囲である。さらに好ましい圧電特性と機械的品質係数を得ると言う観点において、xは $0.030 < x < 0.080$ の範囲である。

30

【0033】

(圧電材料の第1副成分)

前記第1副成分はMnよりなる。前記Mnの含有量は前記ペロブスカイト型金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.040重量部以上0.400重量部以下である。本発明の圧電材料は、前記範囲のMnを含有すると、圧電定数を損なわずに機械的品質係数が向上する。ここで、機械的品質係数とは圧電材料を振動子として評価した際に振動による弾性損失を表す係数であり、機械的品質係数の大きさはインピーダンス測定における共振曲線の鋭さとして観察される。つまり振動子の共振の鋭さを表す定数である。機械的品質係数が高いほうが振動で失われるエネルギーは少ない。絶縁性や機械的品質係数が向上すると、前記圧電材料を圧電素子として電圧を印加し駆動させた際に、圧電素子の長期信頼性が確保できる。

40

【0034】

Mnの含有量が0.040重量部未満であると、機械的品質係数が400未満と小さくなる。機械的品質係数が小さいと、前記圧電材料と一対の電極よりなる圧電素子を共振デバイスとして駆動した際に、消費電力が増大する。好ましい機械的品質係数は、400以上であり、より好ましくは500以上である。さらに好ましい機械的品質係数は、600

50

以上である。この範囲であれば、デバイス駆動時において、消費電力の極端な増大は発生しない。一方で、Mnの含有量が0.400重量部より大きくなると、圧電特性が充分でなくなるので好ましくない。

【0035】

Mnは金属Mnに限らず、Mn成分として圧電材料に含まれていれば良く、その含有の形態は問わない。例えば、Bサイトに固溶していても良いし、結晶粒同士の界面（以後、粒界と呼ぶ）に含まれていてもかまわない。または、金属、イオン、酸化物、金属塩、錯体などの形態でMn成分が圧電材料に含まれていても良い。

【0036】

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

10

【0037】

一方でMnの価数が2+など、4+よりも低い場合、Mnはアクセプタとなる。アクセプタとしてMnがペロブスカイト構造結晶中に存在すると、結晶中にホールが生成されるか、結晶中に酸素空孔が形成される。

20

【0038】

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

【0039】

（圧電材料の第2副成分）

前記第2副成分はBiまたはBiおよびLiよりなる。前記金属酸化物100重量部に対する前記Biの含有量は、金属換算で0.042重量部以上0.850重量部以下であり、前記Liの含有量は、0.028重量部以下（0重量部を含む）である。

30

【0040】

本発明の圧電材料は、前記範囲のBiまたはBiおよびLiを含有すると、低温において圧電定数を損なわずに機械的品質係数が大きく向上する。3価のBiは大部分がAサイト、一部分がBサイトまたは結晶粒界に位置すると考えられる。BiはAサイトに位置することにより、結晶構造が斜方晶をとるときであっても十分な機械的品質係数を得ることができる。また、BiはBサイトに位置することにより、結晶構造が正方晶をとるときは、TiやZrおよびSnの価数（主に4価）と異なる価数を有するため、欠陥双極子が導入されて内部電界を発生させることができる。よって斜方晶、正方晶どちらの結晶構造においても十分な機械的品質係数を得ることができる。すなわち、本発明の圧電材料はBiを適量含有することにより、デバイス駆動温度範囲内において十分な機械的品質係数を得ることができる。Biの含有量が0.042重量部より小さくなると、低温（例えば、-30）において機械的品質係数が400未満となるので好ましくない。一方で、Biの含有量が0.850重量部より大きくなると、圧電特性が充分でなくなるので好ましくない。デバイス駆動温度範囲（-30から50）でより好ましい機械的品質係数と圧電定数を得るという観点において、Biの含有量は0.100重量部以上0.850重量部以下であることがより好ましい。さらに好ましいBiの含有量は0.100重量部以上0.480重量部以下である。また、Liの含有量が0.028重量部より大きくなると圧電特性が充分でなくなるので好ましくない。Liの含有量は、0.028重量部以下であ

40

50

れば、圧電特性を損なうことなく、Liを含有しないときよりも低温で焼結を行うことができる。

【0041】

Biは、金属Biに限らず、Bi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、AサイトやBサイトに固溶していても良いし、粒界に含まれていてもかまわない。または、金属、イオン、酸化物、金属塩、錯体などの形態でBi成分が圧電材料に含まれていても良い。

【0042】

Biは、低温でより良好な機械的品質係数を得るために、3価のBiとしてAサイトに固溶していることが好ましい。Biの価数は放射光を用いたX線吸収微細構造測定(XAFS)より特定することができる。

10

【0043】

Liは、金属Liに限らず、Li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、AサイトやBサイトに固溶していても良いし、粒界に含まれていてもかまわない。または、金属、イオン、酸化物、金属塩、錯体などの形態でLi成分が圧電材料に含まれていても良い。

【0044】

(圧電材料の第3副成分)

本発明に係る圧電材料は、前記圧電材料がSiまたはBの少なくとも一方を含む第3副成分を有しており、前記第3副成分の含有量が前記一般式(1)で表されるペロブスカイト型金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.001重量部以上4.000重量部以下であることが好ましい。より好ましくは0.003重量部以上2.000重量部以下である。

20

【0045】

ここで、第3副成分の含有量は、蛍光X線分析(XRF)、ICP発光分光分析、原子吸光分析などにより前記圧電材料を測定した際の各金属の含有量から、前記一般式(1)で表わされる金属酸化物を構成する元素を酸化物換算し、その総重量を100としたときに、その総重量と第3副成分の重量との比で表す。

【0046】

前記第3副成分は、SiまたはBの少なくとも一方を含む。BおよびSiは、前記圧電材料の粒界に偏析する。そのため、粒界を流れる漏れ電流が低減するので、抵抗率が増加する。圧電材料が第3副成分を0.001重量部以上含有すると抵抗率が高くなり、絶縁性が向上するので好ましい。圧電材料が第3副成分を4.000重量部よりも多く含有すると誘電率が低下した結果、圧電特性が低下するので好ましくない。前記ペロブスカイト型金属酸化物100重量部に対して、より好ましいSiの含有量は0.003重量部以上1.000重量部以下である。より好ましいBの含有量は0.001重量部以上1.000重量部以下である。

30

【0047】

本発明に係る圧電材料の組成を測定する手段は特に限定されない。手段としては、X線蛍光分析、ICP発光分光分析、原子吸光分析などが挙げられるが、Liをより正確に計測できるという観点では、ICP発光分光分析がより好ましい。

40

【0048】

積層圧電素子は電極間の圧電材料が薄いため、高い電界に対する耐久性が求められる。よって、本発明に係る圧電材料は特に絶縁性に優れるために、積層圧電素子に好適に用いることができる。

【0049】

本発明に係る圧電材料は、Tiの市販原料に不可避成分として含まれる程度のNbと、Zrの市販原料に不可避成分として含まれる程度のHfは含んでいてもよい。

【0050】

本発明に係る圧電材料は、前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物

50

と前記第1副成分と前記第2副成分および前記第3副成分を総和で98.5モル%以上含むことが好ましい。また、前記圧電材料は、前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を主成分として90モル%以上含むことが好ましい。より好ましくは95モル%以上である。

【0051】

(結晶粒の粒径と円相当径について)

本発明に係る圧電材料は、前記圧電材料を構成する結晶粒の平均円相当径が0.5 μ m以上10 μ m以下であることが好ましい。平均円相当径とは、複数の結晶粒の円相当径の平均値を示す。結晶粒の平均円相当径をこの範囲にすることで、本発明の圧電材料は、良好な圧電特性と機械的強度を有することが可能となる。平均円相当径が0.5 μ m未満であると、圧電特性が充分でなくなる恐れがある。一方で、10 μ mより大きくなると機械的強度が低下する恐れがある。より好ましい範囲は0.5 μ m以上4.5 μ m以下である。

10

【0052】

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

20

【0053】

(相対密度について)

本発明の圧電材料は、相対密度が93%以上100%以下であることが好ましい。

【0054】

相対密度は、前記圧電材料の格子定数と前記圧電材料の構成元素の原子量から理論密度を算出し、その理論密度と実測した密度との割合である。格子定数は、例えば、X線回折分析により測定することができる。密度は、例えば、アルキメデス法により測定することができる。

【0055】

相対密度が93%より小さくなると、圧電特性や機械的品質係数が充分でなかったり、機械的強度が低下したりする恐れがある。

30

【0056】

本発明の圧電材料のより好ましい相対密度は95%以上100%以下の範囲であり、さらに好ましい相対密度は97%以上100%以下の範囲である。

【0057】

(圧電材料の製造方法)

本発明に係る圧電材料の製造方法は特に限定されないが、以下に代表的な製造方法を説明する。

【0058】

(圧電材料の原料)

圧電材料を製造する場合は、構成元素を含んだ酸化物、炭酸塩、硝酸塩、蓚酸塩などの固体粉末から成形体を作り、その成形体を常圧下で焼結する一般的な手法を採用することができる。原料としては、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Sn化合物、Zr化合物、Mn化合物、Bi化合物、Li化合物、B化合物とSi化合物等の金属化合物から構成される。

40

【0059】

使用可能なBa化合物としては、酸化バリウム、炭酸バリウム、蓚酸バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、スズ酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウムなどが挙げられる。これらBa化合物は商業的に入手可能である高純度タイプ(例えば、純度99.99%以上)の化合物を用いることが好ましい。

50

【0060】

使用可能なCa化合物としては、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、蔞酸カルシウム、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、スズ酸カルシウムなどが挙げられる。これらCa化合物は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度99.99%以上）の化合物を用いることが好ましい。

【0061】

使用可能なTi化合物としては、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸カルシウムなどが挙げられる。これらTi化合物にバリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属が含まれる場合は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度99.99%以上）の化合物を用いることが好ましい。

10

【0062】

使用可能なZr化合物としては、酸化ジルコニウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられる。これらZr化合物にバリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属が含まれる場合は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度99.99%以上）の化合物を用いることが好ましい。

【0063】

使用可能なSn化合物としては、酸化スズ、スズ酸バリウム、チタン酸スズ酸バリウム、スズ酸カルシウムなどが挙げられる。これらSn化合物にバリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属が含まれる場合は商業的に入手可能である高純度タイプ（例えば、純度99.99%以上）の化合物を用いる事が好ましい。

20

【0064】

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

【0065】

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

【0066】

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

【0067】

使用可能なSi化合物としては、酸化ケイ素などが挙げられる。

30

【0068】

使用可能なB化合物としては、酸化ホウ素などが挙げられる。

【0069】

また、本発明に係る前記圧電材料のAサイトにおけるBaとCaの存在量とBサイトにおけるTi、SnとZrのモル量の比を示すaを調整するための原料は特に限定されない。Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Sn化合物、Zr化合物のいずれでも効果は同じである。

【0070】

（造粒粉と成形体）

40

前記成形体とは、前記固体粉末を成形した固形物である。成形方法としては、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を挙げることができる。成形体を作製する際には、造粒粉を用いることが好ましい。造粒粉を用いた成形体を焼結すると、焼結体の結晶粒の大きさの分布が均一になり易いという利点がある。また、焼結体の絶縁性を上げるという観点で、前記成形体にはSiまたはBの少なくとも一方を含む第3副成分を含むことが好ましい。

【0071】

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

【0072】

50

造粒する際に使用可能なバインダーの例としては、PVA（ポリビニルアルコール）、PVB（ポリビニルブチラル）、アクリル系樹脂が挙げられる。添加するバインダーの量は、前記圧電材料の原料粉100重量部に対して1重量部から10重量部が好ましく、成形体の密度が上がるといった観点において2重量部から5重量部がより好ましい。

【0073】

（焼結）

前記成形体の焼結方法は特に限定されない。

【0074】

焼結方法の例としては、電気炉による焼結、ガス炉による焼結、通電加熱法、マイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、HIP（熱間等方圧プレス）などが挙げられる。電気炉およびガス炉による焼結は、連続炉であってもバッチ炉であっても構わない。

10

【0075】

前記焼結方法における焼結温度は特に限定されないが、各化合物が反応し、十分に結晶成長する温度であることが好ましい。好ましい焼結温度としては、粒径を0.5 μmから10 μmの範囲にするという観点で、1100 以上1400 以下であり、より好ましくは1100 以上1350 以下である。上記温度範囲において焼結した圧電材料は良好な圧電性能を示す。焼結処理により得られる圧電材料の特性を再現よく安定させるためには、焼結温度を上記範囲内で一定にして2時間以上48時間以下の焼結処理を行うとよい。また、二段階焼結法などの焼結方法を用いてもよいが、生産性を考慮すると急激な温度変化のない方法が好ましい。

20

【0076】

焼結処理により得られた圧電材料を研磨加工した後に、1000 以上の温度で熱処理することが好ましい。機械的に研磨加工されると、圧電材料の内部には残留応力が発生するが、1000 以上で熱処理することにより、残留応力が緩和し、圧電材料の圧電特性がさらに良好になる。また、粒界部分に析出した炭酸バリウムなどの原料粉を排除する効果もある。熱処理の時間は特に限定されないが、1時間以上が好ましい。

【0077】

（圧電素子）

図1は本発明の圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。本発明に係る圧電素子は、第一の電極1、圧電材料部2および第二の電極3を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料部2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。

30

【0078】

本発明に係る圧電材料は、少なくとも第一の電極と第二の電極を有する圧電素子にすることにより、その圧電特性を評価できる。前記第一の電極および第二の電極は、厚み5 nmから10 μm程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、Cuなどの金属およびこれらの化合物を挙げることができる。

【0079】

前記第一の電極および第二の電極は、これらのうちの1種からなるものであっても、あるいはこれらの2種以上を積層してなるものであってもよい。また、第一の電極と第二の電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。

40

【0080】

前記第一の電極と第二の電極の製造方法は限定されず、金属ペーストの焼き付けにより形成しても良いし、スパッタ、蒸着法などにより形成してもよい。また第一の電極と第二の電極とも所望の形状にパターンニングして用いてもよい。

【0081】

（分極処理）

前記圧電素子は一定方向に分極軸が揃っているものであると、より好ましい。分極軸が

50

一定方向に揃っていることで前記圧電素子の圧電定数は大きくなる。

【0082】

前記圧電素子の分極方法は特に限定されない。分極処理は大気中で行ってもよいし、シリコンオイル中で行ってもよい。分極をする際の温度は60 から150 の温度が好ましいが、素子を構成する圧電材料の組成によって最適な条件は多少異なる。分極処理をするために印加する電界は600 V/mmから2.0 kV/mmが好ましい。

【0083】

(圧電定数および機械的品質係数の測定)

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

【0084】

(積層圧電素子)

次に、本発明の積層圧電素子について説明する。

【0085】

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

【0086】

図2は本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。本発明に係る積層圧電素子は、圧電材料層54と、内部電極55を含む電極層とで構成されており、これらが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層54が上記の圧電材料よりなることを特徴とする。電極層は、内部電極55以外に第一の電極51や第二の電極53といった外部電極を含んでいてもよい。

【0087】

図2(a)は2層の圧電材料層54と1層の内部電極55が交互に積層され、その積層構造体を第一の電極51と第二の電極53で挟持した本発明の積層圧電素子の構成を示しているが、図2(b)のように圧電材料層と内部電極の数を増やしてもよく、その層数に限定はない。図2(b)の積層圧電素子は、9層の圧電材料層504と8層の内部電極505(505aもしくは505b)が交互に積層され、その積層構造体を第一の電極501と第二の電極503で挟持した構成であり、交互に形成された内部電極を短絡するための外部電極506aおよび外部電極506bを有する。

【0088】

内部電極55、505および外部電極506a、506bの大きさや形状は必ずしも圧電材料層54、504と同一である必要はなく、また複数に分割されていてもよい。

【0089】

内部電極55、505外部電極506a、506b、第一の電極51、501および第二の電極53、503は、厚み5nmから10μm程度の導電層よりなる。その材料は特に限定されず、圧電素子に通常用いられているものであればよい。例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag、Cuなどの金属およびこれらの化合物を挙げることができる。内部電極55、505および外部電極506a、506bは、これらのうちの1種からなるものであっても2種以上の混合物あるいは合金であってもよく、あるいはこれらの2種以上を積層してなるものであってもよい。また複数の電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。

【0090】

内部電極55、505はAgとPdを含み、前記Agの含有重量M1と前記Pdの含有重量M2との重量比M1/M2が0.25 M1/M2 4.0であることが好ましい。より好ましくは2.3 M1/M2 4.0である。前記重量比M1/M2が0.25未満であると内部電極の焼結温度が高くなるので望ましくない。一方で、前記重量比M1/

10

20

30

40

50

M2が4.0よりも大きくなると、内部電極が島状になるために面内で不均一になるので望ましくない。

【0091】

電極材料が安価という観点において、内部電極55、505はNiおよびCuの少なくともいずれか1種を含むことが好ましい。内部電極55、505にNiおよびCuの少なくともいずれか1種を用いる場合、本発明の積層圧電素子は還元雰囲気中で焼成することが好ましい。

【0092】

図2(b)に示すように、内部電極505を含む複数の電極は、駆動電圧の位相をそろえる目的で互いに短絡させても良い。例えば、内部電極505aと第一の電極501を外部電極506aで短絡させても良い。内部電極505bと第二の電極503を外部電極506bで短絡させても良い。内部電極505aと内部電極505bは交互に配置されていても良い。また電極どうしの短絡の形態は限定されない。積層圧電素子の側面に短絡のための電極や配線を設けてもよいし、圧電材料層504を貫通するスルーホールを設け、その内側に導電材料を設けて電極どうしを短絡させてもよい。

10

【0093】

(液体吐出ヘッド)

次に、本発明の液体吐出ヘッドについて説明する。

【0094】

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

20

【0095】

図3は、本発明の液体吐出ヘッドの構成の一実施態様を示す概略図である。図3(a)(b)に示すように、本発明の液体吐出ヘッドは、本発明の圧電素子101を有する液体吐出ヘッドである。圧電素子101は、第一の電極1011、圧電材料1012、第二の電極1013を少なくとも有する圧電素子である。圧電材料1012は、図3(b)の如く、必要に応じてパターンニングされている。

【0096】

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

30

【0097】

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

【0098】

図中では、第一の電極1011が下部電極、第二の電極1013が上部電極として使用されている。しかし、第一の電極1011と、第二の電極1013の配置はこの限りではない。例えば、第一の電極1011を下部電極として使用してもよいし、上部電極として使用してもよい。同じく、第二の電極1013を上部電極として使用してもよいし、下部電極として使用してもよい。また、振動板103と下部電極の間にバッファ層108が存在してもよい。なお、これらの名称の違いはデバイスの製造方法によるものであり、いずれの場合でも本発明の効果は得られる。

40

【0099】

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

50

【 0 1 0 0 】

振動板 1 0 3 の厚みは、1 . 0 μm 以上 1 5 μm 以下であり、好ましくは 1 . 5 μm 以上 8 μm 以下である。振動板の材料は限定されないが、好ましくは Si である。振動板の Si にホウ素やリンがドーピングされていてもよい。また、振動板上のバッファ層、電極が振動板の一部となってもよい。バッファ層 1 0 8 の厚みは、5 nm 以上 3 0 0 nm 以下であり、好ましくは 1 0 nm 以上 2 0 0 nm 以下である。吐出口 1 0 5 の大きさは、円相当径で 5 μm 以上 4 0 μm 以下である。吐出口 1 0 5 の形状は、円形であってよいし、星型や角形状、三角形形状でもよい。

【 0 1 0 1 】

(液体吐出装置)

次に、本発明の液体吐出装置について説明する。本発明の液体吐出装置は、被転写体の載置部と前記液体吐出ヘッドを備えたものである。

【 0 1 0 2 】

本発明の液体吐出装置の一例として、図 4 および図 5 に示すインクジェット記録装置を挙げることができる。図 4 に示す液体吐出装置 (インクジェット記録装置) 8 8 1 の外装 8 8 2 から 8 8 5 及び 8 8 7 を外した状態を図 5 に示す。インクジェット記録装置 8 8 1 は、被転写体としての記録紙を装置本体 8 9 6 内へ自動給送する自動給送部 8 9 7 を有する。更に、自動給送部 8 9 7 から送られる記録紙を所定の記録位置へ導き、記録位置から排出口 8 9 8 へ導く、被転写体の載置部である搬送部 8 9 9 と、記録位置に搬送された記録紙に記録を行う記録部 8 9 1 と、記録部 8 9 1 に対する回復処理を行う回復部 8 9 0 と

【 0 1 0 3 】

このようなインクジェット記録装置において、コンピューターから送出される電気信号によりキャリッジ 8 9 2 がレール上を移送され、圧電材料を挟持する電極に駆動電圧が印加されると圧電材料が変位する。この圧電材料の変位により、図 3 (b) に示す振動板 1 0 3 を介して個別液室 1 0 2 を加圧し、インクを吐出口 1 0 5 から吐出させて、印字を行う。

【 0 1 0 4 】

本発明の液体吐出装置においては、均一に高速度で液体を吐出させることができ、装置の小型化を図ることができる。

【 0 1 0 5 】

上記例は、プリンタとして例示したが、本発明の液体吐出装置は、ファクシミリや複合機、複写機などのインクジェット記録装置等のプリンティング装置の他、産業用液体吐出装置、対象物に対する描画装置として使用することができる。

【 0 1 0 6 】

加えてユーザーは用途に応じて所望の被転写体を選択することができる。なお載置部としてのステージに載置された被転写体に対して液体吐出ヘッドが相対的に移動する構成をとっても良い。

【 0 1 0 7 】

(超音波モータ)

次に、本発明の超音波モータについて説明する。本発明に係る超音波モータは、前記圧電素子または前記積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有することを特徴とする。

【 0 1 0 8 】

図 6 は、本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。本発明の圧電素子が単板からなる超音波モータを、図 6 (a) に示す。超音波モータは、振動子 2 0 1、振動子 2 0 1 の摺動面に不図示の加圧バネによる加圧力で接触しているロータ 2 0 2、ロータ 2 0 2 と一体的に設けられた出力軸 2 0 3 を有する。前記振動子 2 0 1 は、金属の弾性体リング 2 0 1 1、本発明の圧電素子 2 0 1 2、圧電素子 2 0 1 2 を弾性体リング 2

10

20

30

40

50

011に接着する有機系接着剤2013（エポキシ系、シアノアクリレート系など）で構成される。本発明の圧電素子2012は、不図示の第一の電極と第二の電極によって挟まれた圧電材料で構成される。

【0109】

本発明の圧電素子に位相が $\pi/2$ の奇数倍異なる二相の交番電圧を印加すると、振動子201に屈曲進行波が発生し、振動子201の摺動面上の各点は楕円運動をする。この振動子201の摺動面にロータ202が圧接されていると、ロータ202は振動子201から摩擦力を受け、屈曲進行波とは逆の方向へ回転する。不図示の被駆動体は、出力軸203と接合されており、ロータ202の回転力で駆動される。圧電材料に電圧を印加すると、圧電横効果によって圧電材料は伸縮する。金属などの弾性体が圧電素子に接合している場合、弾性体は圧電材料の伸縮によって曲げられる。ここで説明された種類の超音波モータは、この原理を利用したものである。

10

【0110】

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

【0111】

積層圧電素子2042に位相の異なる交番電圧を印加することにより、振動子204は互いに直交する2つの振動を励起する。この二つの振動は合成され、振動子204の先端部を駆動するための円振動を形成する。なお、振動子204の上部にはくびれた周溝が形成され、駆動のための振動の変位を大きくしている。ロータ205は、加圧用のバネ206により振動子204と加圧接触し、駆動のための摩擦力を得る。ロータ205はベアリングによって回転可能に支持されている。

20

【0112】

（光学機器）

次に、本発明の光学機器について説明する。本発明の光学機器は、駆動部に前記超音波モータを備えたことを特徴とする。

【0113】

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

30

【0114】

直進案内筒713には、フォーカスレンズ702用の光軸方向の直進案内溝713aが形成されている。フォーカスレンズ702を保持した後群鏡筒716には、径方向外方に突出するカムローラ717a、717bが軸ビス718により固定されており、このカムローラ717aがこの直進案内溝713aに嵌まっている。

40

【0115】

直進案内筒713の内周には、カム環715が回転自在に嵌まっている。直進案内筒713とカム環715とは、カム環715に固定されたローラ719が、直進案内筒713の周溝713bに嵌まることで、光軸方向への相対移動が規制されている。このカム環715には、フォーカスレンズ702用のカム溝715aが形成されていて、カム溝715aには、前述のカムローラ717bが同時に嵌まっている。

【0116】

固定筒712の外周側にはボールレース727により固定筒712に対して定位置回転可能に保持された回転伝達環720が配置されている。回転伝達環720には、回転伝達環720から放射状に延びた軸720fにコロ722が回転自由に保持されており、この

50

コロ722の径大部722aがマニュアルフォーカス環724のマウント側端面724bと接触している。またコロ722の径小部722bは接合部材729と接触している。コロ722は回転伝達環720の外周に等間隔に6つ配置されており、それぞれのコロが上記の関係で構成されている。

【0117】

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

10

【0118】

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

20

【0119】

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

30

【0120】

また、不図示のマニュアル操作入力部からマニュアルフォーカス環724に光軸周りの回転力が与えられると、マニュアルフォーカス環724のマウント側端面724bがコロ722の径大部722aと加圧接触しているため、摩擦力によりコロ722が軸720f周りに回転する。コロ722の径大部722aが軸720f周りに回転すると、回転伝達環720が光軸周りに回転する。このとき超音波モータ725は、ロータ725cとステータ725bの摩擦保持力により回転しないようになっている(マニュアルフォーカス動作)。

【0121】

回転伝達環720には、フォーカスキー728が2つ互いに対向する位置に取り付けられており、フォーカスキー728がカム環715の先端に設けられた切り欠き部715bと嵌合している。従って、オートフォーカス動作或いはマニュアルフォーカス動作が行われて、回転伝達環720が光軸周りに回転させられると、その回転力がフォーカスキー728を介してカム環715に伝達される。カム環が光軸周りに回転させられると、カムローラ717aと直進案内溝713aにより回転規制された後群鏡筒716が、カムローラ717bによってカム環715のカム溝715aに沿って進退する。これにより、フォーカスレンズ702が駆動され、フォーカス動作が行われる。

40

【0122】

ここで本発明の光学機器として、一眼レフカメラの交換レンズ鏡筒について説明したが、コンパクトカメラ、電子スチルカメラ、カメラ付き携帯情報端末等、カメラの種類を問

50

わず、駆動部に超音波モータを有する光学機器に適用することができる。

【0123】

(振動装置および塵埃除去装置)

粒子、粉体、液滴の搬送、除去等で利用される振動装置は、電子機器等で広く使用されている。

【0124】

以下、本発明の振動装置の一つの例として、本発明の圧電素子を用いた塵埃除去装置について説明する。本発明に係る振動装置は、上記の圧電素子または上記の積層圧電素子を振動板に配した振動体を有することを特徴とする。本発明に係る塵埃除去装置は、前記振動装置を振動部に備えたことを特徴とする。

10

【0125】

図9(a)および図9(b)は本発明の塵埃除去装置の一実施態様を示す概略図である。塵埃除去装置310は板状の圧電素子330と振動板320より構成される。圧電素子330は、本発明の積層圧電素子であってもよい。振動板320の材質は限定されないが、塵埃除去装置310を光学デバイスに用いる場合には透光性材料や光反射性材料を振動板320として用いることができる。

【0126】

図10は図9における圧電素子330の構成を示す概略図である。図10(a)と(c)は圧電素子330の表裏面の構成、図10(b)は側面の構成を示している。圧電素子330は図9に示すように圧電材料331と第1の電極332と第2の電極333より構成され、第1の電極332と第2の電極333は圧電材料331の板面に対向して配置されている。図9と同様に圧電素子330は、本発明の積層圧電素子であっても良い。その場合、圧電材料331は圧電材料層と内部電極の交互構造をとり、内部電極を交互に第一の電極332または第二の電極333と短絡させることにより、圧電材料の層ごとに位相の異なる駆動波形を与えることができる。図10(c)において圧電素子330の手前に出ている第1の電極332が設置された面を第1の電極面336、図10(a)において圧電素子330の手前に出ている第2の電極333が設置された面を第2の電極面337とする。

20

【0127】

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

30

【0128】

圧電素子330と振動板320は、図9(a)(b)に示すように圧電素子330の第1の電極面336で振動板320の板面に固着される。そして圧電素子330の駆動により圧電素子330と振動板320との間に応力が発生し、振動板に面外振動を発生させる。本発明の塵埃除去装置310は、この振動板320の面外振動により振動板320の表面に付着した塵埃等の異物を除去する装置である。面外振動とは、振動板を光軸方向つまり振動板の厚さ方向に変位させる弾性振動を意味する。

【0129】

図11は本発明の塵埃除去装置310の振動原理を示す模式図である。上図は左右一对の圧電素子330に同位相の交番電圧を印加して、振動板320に面外振動を発生させた状態を表している。左右一对の圧電素子330を構成する圧電材料の分極方向は圧電素子330の厚さ方向と同一であり、塵埃除去装置310は7次の振動モードで駆動している。下図は左右一对の圧電素子330に位相が180°反対である逆位相の交番電圧を印加して、振動板320に面外振動を発生させた状態を表している。塵埃除去装置310は6次の振動モードで駆動している。本発明の塵埃除去装置310は少なくとも2つの振動モードを使い分けることで振動板の表面に付着した塵埃を効果的に除去できる装置である。

40

【0130】

(撮像装置)

50

次に、本発明の撮像装置について説明する。本発明の撮像装置は、前記塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けたことを特徴とする。図12および図13は本発明の撮像装置の好適な実施形態の一例であるデジタル一眼レフカメラを示す図である。

【0131】

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

【0132】

カメラ本体601内には、撮影レンズを通過した撮影光束が導かれるミラーボックス605が設けられており、ミラーボックス605内にメインミラー（クイックリターンミラー）606が配設されている。メインミラー606は、撮影光束をペンタダハミラー（不図示）の方向へ導くために撮影光軸に対して45°の角度に保持される状態と、撮像素子（不図示）の方向へ導くために撮影光束から退避した位置に保持される状態とを取り得る。

10

【0133】

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

20

【0134】

前記撮像ユニット400は、塵埃除去装置の振動部材と撮像素子ユニットで構成される。また、塵埃除去装置の振動部材は前記撮像素子ユニットの受光面と同一軸上に順に設けてある。

【0135】

ここで、本発明の撮像装置として、デジタル一眼レフカメラについて説明したが、例えばミラーボックス605を備えていないミラーレス型のデジタル一眼カメラのような撮影レンズユニット交換式カメラであってもよい。また、撮影レンズユニット交換式のビデオカメラや、複写機、ファクシミリ、スキャナ等の各種の撮像装置もしくは撮像装置を備える電子電気機器のうち、特に光学部品の表面に付着する塵埃の除去が必要な機器にも適用することができる。

30

【0136】

（電子機器）

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

【0137】

図14は本発明の電子機器の好適な実施形態の一例であるデジタルカメラの本体931の前方から見た全体斜視図である。本体931の前面には光学装置901、マイク914、ストロボ発光部909、補助光部916が配置されている。マイク914は本体内部に組み込まれているため、破線で示している。マイク914の前方には外部からの音を拾うための穴形状が設けられている。

40

【0138】

本体931上面には電源ボタン933、スピーカ912、ズームレバー932、合焦動作を実行するためのリリースボタン908が配置される。スピーカ912は本体931内部に組み込まれており、破線で示してある。スピーカ912の前方には音声を外部へ伝えるための穴形状が設けられている。

【0139】

本発明の圧電音響部品は、マイク914、スピーカ912、また表面弾性波素子、の少

50

なくとも一つに用いられる。

【0140】

ここで、本発明の電子機器としてデジタルカメラについて説明したが、本発明の電子機器は、音声再生機器、音声録音機器、携帯電話、情報端末等各種の圧電音響部品を有する電子機器にも適用することができる。

【0141】

前述したように本発明の圧電素子および積層圧電素子は、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置および電子機器に好適に用いられる。低温での駆動に関しては、特に好適に用いられる。

【0142】

本発明の圧電素子および積層圧電素子を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上のノズル密度、および吐出速度を有する液体吐出ヘッドを提供できる。

【0143】

本発明の液体吐出ヘッドを用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の吐出速度および吐出精度を有する液体吐出装置を提供できる。

【0144】

本発明の圧電素子および積層圧電素子を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の駆動力、および耐久性を有する超音波モータを提供できる。

【0145】

本発明の超音波モータを用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の耐久性および動作精度を有する光学機器を提供できる。

【0146】

本発明の圧電素子および積層圧電素子を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の振動能力、および耐久性を有する振動装置を提供できる。

【0147】

本発明の振動装置を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の塵埃除去効率、および耐久性を有する塵埃除去装置を提供できる。

【0148】

本発明の塵埃除去装置を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の塵埃除去機能を有する撮像装置を提供できる。

【0149】

本発明の圧電素子または積層圧電素子を備えた圧電音響部品を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の発音性を有する電子機器を提供できる。

【0150】

本発明の圧電材料は、液体吐出ヘッド、モータなどに加え、超音波振動子、圧電アクチュエータ、圧電センサ、強誘電メモリ等のデバイスに用いることができる。

【実施例】

【0151】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例により限定されるものではない。

【0152】

以下のように本発明の圧電材料を作製した。

【0153】

(圧電材料)

(実施例1の圧電材料)

($Ba_{1-x}Ca_x$)_a($Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z$)O₃の一般式(1)において、 $x = 0.036$ 、 $y = 0.033$ 、 $z = 0$ 、 $a = 1.0020$ で表わされる組成($Ba_{0.964}Ca_{0.036}$)_{1.0020}($Ti_{0.967}Sn_{0.033}$)O₃)に相当する原料を以下で述べる要領で秤量した。

【0154】

10

20

30

40

50

固相法により平均粒径100nm、純度99.99%以上のチタン酸バリウム、平均粒径300nm、純度99.99%以上のチタン酸カルシウム、平均粒径300nm、純度99.99%以上のスズ酸カルシウムの原料粉末を作製し、Ba、Ca、Ti、Snが組成 $(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O_3$ の比率になるように秤量した。また、AサイトにおけるBaとCaのモル量とBサイトにおけるTiとSnのモル量との比を示すaを調整するために炭酸バリウムおよび炭酸カルシウムを用いた。

【0155】

上記組成 $(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O_3$ の100重量部に対して、第1副成分のMnの含有量が金属換算で0.150重量部となるように二酸化マンガンを秤量した。前記主成分の金属酸化物100重量部に対して、第2副成分のBiの含有量が金属換算で0.280重量部となるように酸化ビスマスを秤量した。前記主成分の金属酸化物100重量部に対して、第3副成分として、金属換算でSiが0.033重量部となるように、二酸化ケイ素を、金属換算でBが0.017重量部となるように酸化ホウ素を秤量した。

【0156】

これらの秤量粉は、ボールミルを用いて24時間の乾式混合によって混合した。混合粉100重量部に対して3重量部となるPVAバインダーを、スプレードライヤー装置を用いて、混合粉表面に付着させ、造粒した。

【0157】

次に、得られた造粒粉を金型に充填し、プレス成型機を用いて200MPaの成形圧をかけて円盤状の成形体を作製した。この成形体は冷間等方加圧成型機を用いて、更に加圧しても得られる結果は同様であった。

【0158】

得られた成形体を電気炉に入れ、最高温度 T_{max} が1200の条件で4時間保持し、合計18時間かけて大気雰囲気中で焼結し、本発明の圧電材料よりなるセラミックスを得た。

【0159】

そして、得られたセラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径と、相対密度を評価した。その結果、平均円相当径は0.96 μ m、相対密度は99.1%であった。なお、結晶粒の観察には、主に偏光顕微鏡を用いた。小さな結晶粒の粒径を特定する際には、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。偏光顕微鏡や走査型電子顕微鏡で撮影して得られた写真画像を画像処理して、平均円相当径を算出した。また、相対密度はアルキメデス法を用いて評価した。

【0160】

次に、得られたセラミックスを厚さ0.5mmになるように研磨し、X線回折により結晶構造を解析した。その結果、ペロブスカイト構造に相当するピークのみが観察された。

【0161】

また、ICP発光分光分析により得られたセラミックスの組成を評価した。その結果、前記圧電材料は $(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O_3$ の化学式で表わすことができる金属酸化物を主成分としており、前記主成分の金属酸化物100重量部に対してMnが金属換算で0.150重量部、Biが金属換算で0.280重量部、Siが金属換算で0.033重量部、Bが金属換算で0.017重量部含有されていることが分かった。

【0162】

さらに、結晶粒の観察を再度行ったが、研磨前後で、平均円相当径に大きな違いは無かった。

【0163】

(実施例2から65の圧電材料)

実施例1と同様の工程で、実施例2から実施例65の圧電材料を作製した。ただし、実

10

20

30

40

50

施例 1 で用いた原料に加えて、ジルコン酸バリウム粉末（平均粒径 300 nm、純度 99.99% 以上）と炭酸リチウムを必要に応じて用いた。て、はじめに、Ba、Ca、Ti、Sn、Zr が表 1 に示すような比率になるように各原料粉末を秤量した。A サイトにおける Ba および Ca のモル量と B サイトにおける Ti、Sn および Zr のモル量との比を示す a を調整するために炭酸バリウムおよび炭酸カルシウムを用いた。次に、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、スズ酸カルシウム、ジルコン酸カルシウム、稼酸バリウムおよび稼酸カルシウムの秤量（合算値）を $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3$ の化学式に換算した 100 重量部に対して、第 1 副成分の Mn、第 2 副成分の Bi および Li、第 3 副成分の Si および B の含有量が金属換算で表 1 に示すような比率となるように、二酸化マンガ、酸化ビスマス、炭酸リチウム、二酸化ケイ素、酸化ホウ素を秤量した。

10

【0164】

これらの秤量粉を、ボールミルを用いて 24 時間の乾式混合によって混合した。混合粉に対して 3 重量部となる PVA バインダーを、スプレードライヤー装置を用いて、混合粉表面に付着させ、造粒した。

【0165】

次に、得られた造粒粉を金型に充填し、プレス成型機を用いて 200 MPa の成形圧をかけて円盤状の成形体を作製した。

【0166】

得られた成形体を電気炉に入れ、最高温度 T_{max} が表 1 に示すような条件で 4 時間保持し、合計 18 時間かけて大気雰囲気中で焼結し、本発明の圧電材料よりなるセラミックスを得た。

20

【0167】

実施例 1 と同様に平均円相当径、相対密度を評価した。その結果を表 2 に示す。

【0168】

また、実施例 1 と同様に組成分析を行った。全ての圧電材料において、Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、Mn、Bi、Li、Si および B は、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。

【0169】

（比較例 1 から 24 の金属酸化物材料）

30

表 1 に示す主成分、第 1 副成分、第 2 副成分および第 3 副成分、A サイトと B サイトとのモル比 a の各比率及び焼結時の最高温度 T_{max} の条件に従って実施例 1 と同様の工程で比較用の金属酸化物材料を作製した。

【0170】

実施例 1 と同様に平均円相当径と相対密度を評価した。その結果を表 2 に示す。

【0171】

また、実施例 1 と同様に組成分析を行った。全ての金属酸化物材料において Ba、Ca、Ti、Zr、Sn、Mn、Bi、Li、Si および B は、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。

【0172】

40

（第 3 成分を含まない実施例）

（実施例 66）

実施例 1 から 65 で用いたものと同じチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、スズ酸バリウム、ジルコン酸バリウム、稼酸バリウム原料粉末を、一般式 (1) の $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3$ で表される金属酸化物の主成分である Ba、Ca、Ti、Zr、Sn が表 1 に示した比率になるように秤量した。前記主成分の金属酸化物 100 重量部に対して、第 1 副成分の Mn、第 2 副成分の Bi の含有量が金属換算で表 1 に示すような比率となるように、二酸化マンガ、酸化ビスマスを秤量した。

【0173】

これらの秤量粉を実施例 1 と同様に混合と造粒を行った。実施例 1 と同様に表 1 に示し

50

た最高温度 T_{max} で焼成した。

【0174】

実施例1と同様に平均円相当径と、相対密度を評価した。結果を表2に示す。

【0175】

また、実施例1と同様に組成を評価した。Ba、Ca、Ti、Sn、MnおよびBiは、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。

【0176】

(実施例67から82の圧電材料)

実施例66と同様に、表1に示した組成比率および最高温度 T_{max} の条件で圧電材料を作製し、平均円相当径、相対密度を評価した。その結果を表2に示す。

10

【0177】

また、実施例1と同様に組成を評価した。Ba、Ca、Ti、Sn、Zr、MnおよびBiは、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。

【0178】

図15は、本発明の実施例1から82の圧電材料および比較例1から24の金属酸化物材料のx値とy値とz値の関係を示す相図である。点線の内部は、一般式(1)のx値とy値の範囲内であることを示しており、xはCaのモル比で $0 < x < 0.080$ を、yはSnのモル比で $0.013 < y < 0.060$ の範囲を示す。(a)は $z = 0$ である。(b)は $z = 0.010$ である。(c)は $z = 0.040$ である。

【0179】

20

【表 1 - 1】

(表1-1)

	主成分					A/B	第1副成分	第2副成分	第3副成分			最高温度 Tmax [°C]	
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr				Mn	Bi	Li		Si
	1-x	x	1-y-z	y	z		a	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
実施例1	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例2	1.000	0	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例3	0.980	0.020	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例4	0.920	0.080	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例5	0.980	0.020	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例6	0.940	0.060	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例7	0.970	0.030	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例8	0.920	0.080	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例9	0.950	0.050	0.970	0.030	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例10	0.970	0.030	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例11	0.920	0.080	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例12	1.000	0	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例13	0.980	0.020	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例14	0.940	0.060	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例15	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例16	1.000	0	0.930	0.060	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例17	0.980	0.020	0.930	0.060	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例18	0.920	0.080	0.930	0.060	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例19	0.970	0.030	0.952	0.038	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例20	0.920	0.080	0.952	0.038	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例21	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例22	0.970	0.030	0.969	0.021	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例23	1.000	0	0.977	0.013	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例24	0.980	0.020	0.977	0.013	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例25	0.950	0.050	0.940	0.030	0.030	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
実施例26	0.920	0.080	0.922	0.038	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
実施例27	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
実施例28	0.970	0.030	0.939	0.021	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
実施例29	0.920	0.080	0.939	0.021	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
実施例30	0.920	0.080	0.947	0.013	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
実施例31	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1150
実施例32	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
実施例33	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1300
実施例34	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9860	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例35	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0200	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1300
実施例36	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9950	0.040	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例37	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0050	0.280	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例38	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0100	0.400	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例39	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.042	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例40	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.100	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例41	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.160	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例42	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.220	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例43	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.360	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例44	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.480	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例45	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.640	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例46	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.850	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例47	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.042	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例48	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.850	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
実施例49	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.042	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
実施例50	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.850	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
実施例51	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0.014	0.0330	0.0170	0.0500	1180
実施例52	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0.028	0.0330	0.0170	0.0500	1180
実施例53	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0.014	0.0330	0.0170	0.0500	1180
実施例54	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0.028	0.0330	0.0170	0.0500	1180
実施例55	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0.014	0.0330	0.0170	0.0500	1230
実施例56	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0.028	0.0330	0.0170	0.0500	1230

10

20

30

40

【 0 1 8 0 】

【表 1 - 2】

(表1-2)

	主成分					A/B a	第1副成分	第2副成分	第3副成分			最高温度 Tmax [°C]	
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr		Mn	Bi	Li	Si	B		合計
	1-x	x	1-y-z	y	z		重量部	重量部	重量部	重量部	重量部		重量部
実施例57	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0010	0	0.0010	1200
実施例58	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	4.0000	0	4.0000	1200
実施例59	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0.0010	0.0010	1200
実施例60	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	4.0000	4.0000	1200
実施例61	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0005	0.0005	0.0010	1200
実施例62	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0015	0.0015	0.0030	1200
実施例63	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0250	0.0066	0.0316	1200
実施例64	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	1.0000	1.0000	2.0000	1200
実施例65	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	2.0000	2.0000	4.0000	1200
実施例66	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例67	1.000	0	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例68	0.980	0.020	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例69	0.920	0.080	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例70	0.980	0.020	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例71	0.940	0.060	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例72	0.970	0.030	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例73	0.920	0.080	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例74	0.950	0.050	0.970	0.030	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例75	0.970	0.030	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例76	0.920	0.080	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例77	1.000	0	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例78	0.980	0.020	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例79	0.940	0.060	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例80	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300
実施例81	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1320
実施例82	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1380
比較例1	1.000	0	0.930	0.070	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例2	0.900	0.100	0.930	0.070	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例3	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例4	1.000	0	0.995	0.005	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例5	0.900	0.100	0.995	0.005	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例6	1.000	0	0.920	0.070	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例7	0.900	0.100	0.920	0.070	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例8	0.900	0.100	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例9	1.000	0	0.985	0.005	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例10	0.900	0.100	0.985	0.005	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例11	1.000	0	0.890	0.070	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比較例12	0.900	0.100	0.890	0.070	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比較例13	0.900	0.100	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比較例14	1.000	0	0.955	0.005	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比較例15	0.900	0.100	0.955	0.005	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比較例16	0.950	0.050	0.920	0.030	0.050	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
比較例17	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9850	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例18	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0210	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1300
比較例19	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9930	0.030	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例20	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0110	0.420	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例21	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.022	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例22	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.960	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例23	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0.036	0.0330	0.0170	0.0500	1200
比較例24	0.900	0.100	1.000	0	0	1.0000	0.144	0	0	0	0	0	1300

【 0 1 8 1 】

【表 2 - 1】

(表2-1)

	平均円相当径 [μm]	相对密度 [%]
実施例1	0.96	99.1
実施例2	1.25	93.9
実施例3	1.08	95.9
実施例4	1.34	95.5
実施例5	1.43	96.8
実施例6	1.03	96.8
実施例7	1.01	98.7
実施例8	1.31	97.6
実施例9	1.02	98.5
実施例10	0.98	98.0
実施例11	1.10	97.2
実施例12	1.24	94.1
実施例13	1.18	96.6
実施例14	1.22	96.7
実施例15	1.29	95.8
実施例16	1.03	93.2
実施例17	1.04	95.3
実施例18	1.20	95.9
実施例19	0.90	98.5
実施例20	0.96	98.1
実施例21	0.97	98.8
実施例22	1.04	97.4
実施例23	1.03	94.9
実施例24	1.12	96.5
実施例25	0.93	97.9
実施例26	0.99	97.1
実施例27	1.02	97.8
実施例28	1.02	97.3
実施例29	0.95	97.3
実施例30	1.04	93.7
実施例31	0.52	91.7
実施例32	1.82	96.0
実施例33	4.46	98.0
実施例34	9.68	97.4
実施例35	0.69	94.9
実施例36	1.19	97.3
実施例37	1.12	98.3
実施例38	2.20	97.0
実施例39	0.99	97.1
実施例40	1.20	98.0
実施例41	1.08	98.0
実施例42	1.34	98.4
実施例43	1.39	98.5
実施例44	1.14	98.3
実施例45	1.01	97.5
実施例46	1.06	96.9
実施例47	1.02	98.1
実施例48	1.08	96.9
実施例49	1.03	97.8
実施例50	1.01	96.8
実施例51	0.97	97.0
実施例52	0.97	96.0
実施例53	1.02	97.1
実施例54	1.04	96.1
実施例55	0.98	97.2
実施例56	1.17	96.3

10

20

30

40

【 0 1 8 2 】

【表 2 - 2】

(表2-2)

	平均円相当径 [μm]	相対密度 [%]
実施例57	0.89	96.7
実施例58	1.09	97.3
実施例59	0.88	96.6
実施例60	1.01	96.9
実施例61	0.85	96.9
実施例62	0.86	98.1
実施例63	1.04	98.3
実施例64	1.20	98.2
実施例65	1.12	97.3
実施例66	2.01	99.0
実施例67	1.92	93.6
実施例68	1.87	95.4
実施例69	2.01	95.4
実施例70	2.22	96.7
実施例71	2.03	96.5
実施例72	1.76	98.6
実施例73	1.88	97.3
実施例74	1.67	98.0
実施例75	1.65	98.0
実施例76	1.66	97.2
実施例77	1.91	94.0
実施例78	1.82	96.6
実施例79	2.03	96.7
実施例80	2.10	95.6
実施例81	2.69	96.2
実施例82	3.64	95.8
比較例1	0.99	93.6
比較例2	1.02	95.6
比較例3	1.06	95.3
比較例4	1.20	93.7
比較例5	1.03	95.1
比較例6	0.98	93.7
比較例7	0.94	95.6
比較例8	1.12	95.5
比較例9	1.19	93.9
比較例10	1.20	94.0
比較例11	1.01	94.0
比較例12	1.02	95.8
比較例13	1.17	95.3
比較例14	1.18	93.6
比較例15	1.06	93.6
比較例16	0.82	93.8
比較例17	16.35	94.6
比較例18	0.43	89.3
比較例19	1.05	95.8
比較例20	1.15	97.8
比較例21	1.07	98.2
比較例22	0.92	96.4
比較例23	0.86	94.7
比較例24	3.93	97.0

10

20

30

40

【0183】

(圧電素子の作製)

50

次に、本発明の圧電素子を作製した。

【0184】

(実施例1から82の圧電素子)

実施例1から82の圧電材料を用いて圧電素子を作製した。

【0185】

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

【0186】

ホットプレートの表面が60 から150 になるように設定し、前記ホットプレート上で得られた圧電素子に1.0kV/mmの電界を30分間印加し、分極処理した。

【0187】

(比較例1から24の圧電素子)

次に、比較例1から比較例24の比較用の金属酸化物材料を用いて比較用の素子を実施例1から実施例82と同様の方法で作製および分極処理を行った。

【0188】

(圧電素子の特性評価)

実施例1から82の圧電材料を用いて作製した圧電素子と、比較例1から比較例24の金属酸化物材料を用いて作製した比較用の素子について、分極処理した圧電素子のデバイス駆動温度範囲(-30 から50)における圧電定数 d_{31} 及び機械的品質係数 Q_m を評価した。その結果を表3に示す。表中のXは比較用の素子の抵抗率が低く十分な分極処理を施すことが出来なかったために、その評価項目に対して有意の結果を得られなかったことを示す。

【0189】

環境温度は恒温槽を用いて、30 から5 刻みで50 まで上昇させ、その後5 刻みで-30 まで低下させ、さらに5 刻みで30 まで上昇させた。恒温槽の温度が一定になるよう、各温度で10分以上キープしてから前述の評価を行った。圧電定数 d_{31} と機械的品質係数 Q_m は共振-反共振法によって求めた。-30 における機械的品質係数 Q_m 、-30 から50 の温度範囲における機械的品質係数 Q_m の最小値および圧電定数 d_{31} の絶対値 $|d_{31}|$ の最小値を表中に記載した。

【0190】

圧電定数が小さいと、デバイス駆動させるために多大な電界を必要とするため、デバイス駆動に適さない。好ましい圧電定数 $|d_{31}|$ は、50 [pm/V]以上であり、より好ましい圧電定数 $|d_{31}|$ は、60 [pm/V]以上である。さらに好ましい圧電定数 $|d_{31}|$ は、70 [pm/V]以上である。

【0191】

絶縁性の評価として、抵抗率の測定を行った。抵抗率の測定は、未分極の圧電素子を用いて室温(25)で行った。圧電素子の2つの電極間に10Vの直流電圧を印加し、20秒後のリーク電流値より抵抗率を評価した。その結果を表3に示す。この抵抗率が $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $50 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以上であれば、圧電材料及び圧電素子の実用において十分な絶縁性を有している。なお、表中の抵抗率の[G · cm]は、[$10^9 \cdot \text{cm}$]を表す。

【0192】

(圧電素子の高温耐久性評価)

次に実施例2、5、7、9、21および27の圧電素子と、比較例1、2、6、7、11および12の比較用の素子を恒温槽に入れ、85 24時間の高温耐久試験を実施した。高温耐久試験前後の-30 から50 の温度範囲における圧電定数 d_{31} を評価し、その絶対値 $|d_{31}|$ の最小値を求めた。高温耐久試験前後の $|d_{31}|$ の最小値の変化率を表4に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 3 】

(圧電素子のキュリー温度評価)

次に実施例 2、5、7、9、21 および 27 の圧電素子と、比較例 1、2、6、7、11 および 12 の比較用の素子について、キュリー温度 T_c を評価した。 T_c は、測定温度を変えながら微小交流電界を用いて比誘電率を測定し、比誘電率が極大を示す温度から求めた。恒温槽を用いて、環境温度を 20 から 5 刻みで 80 まで、さらに 2 刻みで 140 まで変化させた。恒温槽の温度が一定になるよう、各温度で 10 分以上キープしてから前述の評価を行った。その結果を表 4 に示す。また、例として、実施例 9 の圧電素子の環境温度による比誘電率の変化を図 16 に示す。

【 0 1 9 4 】

【表 3 - 1】

(表3-1)

	-30°Cにおける Qm	-30°Cから50°Cにおける Qmの最小値	-30°Cから50°Cにおける d31 の最小値 [pm/V]	25°Cにおける 抵抗率 [GΩ・cm]
実施例1	756	743	69.4	60
実施例2	468	460	60.5	51
実施例3	511	508	79.2	54
実施例4	505	505	62.1	149
実施例5	587	581	74.1	55
実施例6	612	612	63.3	131
実施例7	708	699	73.5	59
実施例8	710	710	60.5	137
実施例9	775	775	65.1	76
実施例10	765	752	62.0	58
実施例11	754	754	60.1	133
実施例12	480	472	59.3	52
実施例13	552	550	58.2	54
実施例14	817	817	54.6	132
実施例15	775	775	50.5	140
実施例16	466	457	60.2	52
実施例17	521	516	70.8	53
実施例18	509	504	64.9	147
実施例19	703	695	74.6	59
実施例20	705	705	66.5	130
実施例21	770	752	60.1	76
実施例22	766	760	63.8	59
実施例23	489	479	59.4	51
実施例24	549	538	58.9	55
実施例25	696	686	71.1	76
実施例26	606	605	64.9	136
実施例27	675	672	72.9	76
実施例28	685	667	71.1	54
実施例29	679	675	66.8	129
実施例30	622	622	59.7	132
実施例31	419	419	50.5	19
実施例32	776	776	57.7	139
実施例33	787	787	59.0	124
実施例34	788	788	56.7	86
実施例35	582	574	73.0	52
実施例36	411	411	75.5	50
実施例37	750	749	67.0	63
実施例38	636	630	51.8	70
実施例39	494	488	73.2	66
実施例40	567	563	71.9	66
実施例41	679	672	71.5	62
実施例42	765	761	70.6	63
実施例43	752	752	65.3	63
実施例44	730	730	62.0	61
実施例45	683	683	57.6	62
実施例46	672	672	53.1	57
実施例47	483	476	69.5	72
実施例48	630	630	58.3	70
実施例49	490	476	62.6	73
実施例50	578	578	58.2	70
実施例51	744	724	68.8	59
実施例52	676	658	68.1	54
実施例53	724	722	65.9	65
実施例54	636	636	63.8	62
実施例55	721	717	73.6	66
実施例56	618	617	70.9	58

【 0 1 9 5 】

【表3-2】

(表3-2)

	-30°Cにおける Qm	-30°Cから50°Cにおける Qmの最小値	-30°Cから50°Cにおける d31 の最小値 [pm/V]	25°Cにおける 抵抗率 [GΩ·cm]
実施例57	707	705	67.5	50
実施例58	598	587	56.4	71
実施例59	713	713	66.7	51
実施例60	565	552	50.5	74
実施例61	739	729	67.3	51
実施例62	728	727	66.8	54
実施例63	763	764	68.1	77
実施例64	758	748	61.4	73
実施例65	513	513	53.0	76
実施例66	790	788	70.3	30
実施例67	496	487	61.6	21
実施例68	521	514	82.4	22
実施例69	527	527	65.3	49
実施例70	589	579	75.1	25
実施例71	627	627	64.0	48
実施例72	738	730	73.9	29
実施例73	734	734	60.6	44
実施例74	791	791	66.3	48
実施例75	797	787	61.9	29
実施例76	799	799	60.1	43
実施例77	492	485	59.6	26
実施例78	578	571	58.6	26
実施例79	847	847	55.7	44
実施例80	819	819	52.0	39
実施例81	793	793	67.9	27
実施例82	764	755	80.6	23
比較例1	409	400	57.6	55
比較例2	432	432	39.2	132
比較例3	515	515	37.0	121
比較例4	442	432	29.6	53
比較例5	640	640	24.4	120
比較例6	321	319	58.4	54
比較例7	430	430	38.6	130
比較例8	499	499	37.3	121
比較例9	442	439	31.7	52
比較例10	612	612	23.5	119
比較例11	393	371	32.3	56
比較例12	430	427	39.2	138
比較例13	493	493	40.4	133
比較例14	432	424	39.2	52
比較例15	615	615	40.1	129
比較例16	245	236	72.3	119
比較例17	722	716	36.6	61
比較例18	X	X	X	0.6
比較例19	228	228	71.3	7
比較例20	699	672	33.8	59
比較例21	229	213	72.6	57
比較例22	818	818	20.2	31
比較例23	635	629	31.2	26
比較例24	234	234	29.6	26

10

20

30

【0196】

【表4】

(表4)

	キュリー温度 Tc [°C]	高温耐久試験前の d31 最小値 [pm/V]	高温耐久試験後の d31 最小値 [pm/V]	変化率 [%]
実施例2	102	60.5	56.9	-6.0
実施例5	106	74.1	70.1	-5.4
実施例7	112	73.5	71.1	-3.2
実施例9	116	65.1	63.7	-2.2
実施例21	114	60.1	58.5	-2.6
実施例27	106	72.9	71.0	-2.6
比較例1	90	57.6	51.6	-10.5
比較例2	88	39.2	35.0	-10.6
比較例6	88	58.4	52.0	-11.0
比較例7	88	38.6	34.5	-10.7
比較例11	80	32.3	27.5	-14.8
比較例12	82	39.2	33.3	-15.1

40

50

【 0 1 9 7 】

次に、表 3 および表 4 の結果について説明する。

【 0 1 9 8 】

x の値が 0 . 0 8 0 よりも大きい比較例 2、3、5、7、8、10、12、13、15 および 24 は、実施例 1 から 82 と比較して、デバイス駆動温度範囲における $|d_{31}|$ の最小値が 50 [pm / V] 未満と低かった。また、x の値が 0 . 0 2 0 以上 0 . 0 8 0 以下である実施例 1、3 から 11、13 から 15、17 から 22 および 24 から 30 は、実施例 2、12、16 および 23 と比較して、デバイス駆動温度範囲における Q_m の最小値が 500 以上と高かった。すなわち、圧電素子としてより望ましい。

【 0 1 9 9 】

y の値が 0 . 0 6 0 よりも大きい比較例 1、2、6、7、11 および 12 は、実施例 2、5、7、9、21 および 27 と比較して、高温耐久試験前後の $|d_{31}|$ の変化率が - 10 % を大きく上回り、高温耐久性が不十分であった。これは、y の値が 0 . 0 6 0 よりも大きいとキュリー温度が低くなっていることが起因していると考えられる。また、y の値が 0 . 0 3 8 以下である実施例 7、9、19、21 および 27 は、実施例 2 および 5 と比較して、高温耐久試験前後の $|d_{31}|$ の変化率が - 5 % 未満と、高温耐久性に優れていた。すなわち、圧電素子としてより望ましい。

【 0 2 0 0 】

また、y の値が 0 . 0 1 3 よりも小さい比較例 4、5、9、10、14、15 および 24 は、実施例 1 から 82 と比較して、デバイス駆動温度範囲における $|d_{31}|$ の最小値が 50 [pm / V] 未満と低かった。

【 0 2 0 1 】

x の値が 0 . 0 3 以上 0 . 0 8 以下、y の値が 0 . 0 2 1 以上 0 . 0 3 8 以下である実施例 1、7 から 11、19 から 22 および 26 から 29 は、 Q_m の最小値が 600 以上、かつ、 $|d_{31}|$ の最小値が 60 [pm / V] 以上であり、デバイス駆動温度範囲において特に良好な機械的品質係数と圧電定数であった。

【 0 2 0 2 】

z の値が 0 . 0 4 0 よりも大きい比較例 16 は、実施例 1 から 82 と比較して、 Q_m が 400 未満と低かった。その結果、素子を共振デバイスとして駆動した際に、消費電力が増大した。

【 0 2 0 3 】

a の値が 0 . 9 8 6 0 より小さい比較例 17 は、実施例 1 から 82 と比較して、平均円相当径が 16 . 3 5 μm と大きく、異常粒成長が発生していた。素子の機械的強度を、引張・圧縮試験装置（オリエンテック社製、商品名テンシロン R T C - 1 2 5 0 A）を用いて 3 点曲げ試験により評価した。その結果、比較例 17 の素子の機械的強度は 20 MPa であり、実施例 1 から 82 の圧電素子が 40 MPa 以上であったことと比較して、大幅に低かった。

【 0 2 0 4 】

a の値が 1 . 0 2 0 0 より大きい比較例 18 は、実施例 1 から 82 と比較して粒成長が過度に抑制され、相対密度が低かった。その結果、比較例 18 の素子の抵抗率は低く、分極処理を十分に施すことができなかった。

【 0 2 0 5 】

Mn の含有量が 0 . 0 4 0 より小さい比較例 19 は、実施例 1 から 82 と比較して、 Q_m の最小値が 400 未満と低かった。その結果、素子を共振デバイスとして駆動した際に、消費電力が増大した。

【 0 2 0 6 】

Mn の含有量が 0 . 4 0 0 重量部より大きい比較例 20 は、実施例 1 から 82 と比較して、 $|d_{31}|$ の最小値が 50 [pm / V] 未満と低かった。

【 0 2 0 7 】

Bi の含有量が 0 . 0 4 2 重量部より小さい比較例 21 および 24 (24 は Bi を含ま

10

20

30

40

50

ない)は、実施例1から82と比較して、-30における Q_m が400を大幅に下回った。その結果、-30で素子を共振デバイスとして駆動した際に消費電力が増大した。

【0208】

B_i の含有量が0.850重量部より大きい比較例22は、実施例1から82と比較して、 $|d_{31}|$ の最小値が50[p m/V]未満と低かった。また、 B_i の含有量が0.48重量部以下である実施例39から44は、0.48重量部よりも大きい実施例45および46と比較して、 $|d_{31}|$ の最小値が60[p m/V]以上と高かった。すなわち、圧電素子としてより望ましい。

【0209】

L_i の含有量が0.028重量部より大きい比較例23は、実施例1から82と比較して、 $|d_{31}|$ の最小値が50[p m/V]未満と低かった。

10

【0210】

第3副成分を含む実施例1から30および実施例32から65は、第3副成分を有さない実施例66から82と比較して、抵抗率が $50 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以上と高かった。すなわち、圧電素子としてより望ましい。

【0211】

z の値が0である実施例14、79、80は、 z の値が0より大きい実施例16から30、47から50、53から56、81、82と比較して、 Q_m が800以上と高かった。駆動時の消費電力の低減という観点から、圧電素子としてより望ましい。

【0212】

20

以上の結果より、 S_n と B_i を含む本発明の圧電材料は、デバイス駆動温度範囲内(-30から50)において、その高温領域においても良好な圧電定数を、その低温領域においても良好な機械的品質係数を得ることが分かった。

【0213】

(積層圧電素子の作製と評価)

次に、本発明の積層圧電素子を作製した。

【0214】

(実施例83)

$(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3$ の一般式(1)において、 $x=0.036$ 、 $y=0.033$ 、 $z=0$ 、 $a=1.0020$ で表わされる組成($(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O_3$)に相当する原料を以下で述べる要領で秤量した。

30

【0215】

主成分の原料として純度99.99%以上の炭酸バリウム、純度99.999%以上の炭酸カルシウム、純度99.99%以上の酸化チタン、純度99.99%以上の酸化スズを Ba 、 Ca 、 Ti 、 Sn が上記の組成($(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O_3$)の比率になるように秤量した。

【0216】

上記組成($(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O_3$)の100重量部に対して、第2副成分の B_i の含有量が金属換算で0.280重量部となるように酸化ビスマスを秤量した。

40

【0217】

上記組成($(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O_3$)の100重量部に対して、第1副成分の Mn の含有量が金属換算で0.150重量部となるように二酸化マンガンを秤量した。

【0218】

上記組成($(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O_3$)の100重量部に対して、第3副成分として金属換算で Si が0.033重量部となるように二酸化ケイ素を、 B が0.017重量部となるように酸化ホウ素を秤量した。

50

【0219】

この秤量粉にPVBを加えて混合した後、ドクターブレード法によりシート形成して厚み50 μ mのグリーンシートを得た。

【0220】

上記グリーンシートに内部電極用の導電ペーストを印刷した。導電ペーストには、Ag70% - Pd30%合金(Ag/Pd=2.33)ペーストを用いた。導電ペーストを塗布したグリーンシートを9枚積層して、その積層体を1200 $^{\circ}$ Cの条件で4時間焼成して焼結体を得た。

【0221】

このようにして得られた焼結体の圧電材料部分の組成をICP発光分光分析により評価した。その結果、 $(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O_3$ の化学式で表わすことができる金属酸化物を主成分としており、前記主成分100重量部に対してMnが0.150重量部含有され、前記主成分100重量部に対してBiが0.280重量部含有されていることが分かった。Ba、Ca、Ti、Sn、Mn、Bi、SiおよびBは、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。

10

【0222】

前記焼結体を10mm \times 2.5mmの大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極(第一の電極と第二の電極)をAuスパッタにより形成し、図2(b)のような積層圧電素子を作製した。

【0223】

積層圧電素子は、圧電材料層は9層、内部電極は8層から構成されている。得られた積層圧電素子の内部電極を観察したところ、電極材であるAg-Pdが圧電材料と交互に形成されていた。

20

【0224】

圧電特性の評価に先立って試料に分極処理を施した。具体的には、試料をホットプレート上で100 $^{\circ}$ Cから150 $^{\circ}$ Cに加熱し、第一の電極と第二の電極間に1.4kV/mmの電圧を30分間印加し、電圧を印加したままで室温まで冷却した。

【0225】

得られた積層圧電素子の圧電特性を評価したところ、積層構造にしても実施例1のセラミックスと同等の絶縁性と圧電特性を有していたことが分かった。

30

【0226】

また、内部電極にNiやCuを用いて低酸素雰囲気中で焼結した他は同様に作製した積層圧電素子についても同等の圧電特性を得ることができた。

【0227】

(実施例84)

実施例83と同様に積層圧電素子を作製した。ただし、主成分の原料として純度99.99%以上のチタン酸バリウム、純度99.99%以上のチタン酸カルシウム、純度99.99%以上のスズ酸カルシウムを用いた。また、AサイトにおけるBaとCaのモル量と、BサイトにおけるTiとSnのモル量との比を示すaを調整するために蓚酸バリウムおよび蓚酸カルシウムを用いた。

40

【0228】

積層圧電素子の作製途中で得られた焼結体の圧電材料部分の組成をICP発光分光分析により評価した。その結果、 $(Ba_{0.964}Ca_{0.036})_{1.0020}(Ti_{0.967}Sn_{0.033})O_3$ の化学式で表わすことができる金属酸化物を主成分としており、前記主成分100重量部に対してMnが0.15重量部含有され、前記主成分100重量部に対してBiが0.28重量部含有されていることが分かった。Ba、Ca、Ti、Sn、Mn、Bi、SiおよびBは、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。

【0229】

得られた積層圧電素子は、圧電材料層は9層、内部電極は8層から構成されている。得られた積層圧電素子の圧電特性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、実施例83より

50

も5%以上優れた圧電特性を得ることができた。これは、原料にペロブスカイト型金属酸化物を用いたことで粒成長が促進され、圧電材料層が高密度かつ緻密になったからと考えられる。

【0230】

(比較例25)

実施例83と同様の工程で積層圧電素子を作製した。ただし、組成は比較例16と同様で、焼成温度は1300で、内部電極はAg95% - Pd5%合金(Ag/Pd=19)である。内部電極を走査型電子顕微鏡で観察した。その結果、内部電極は溶解し、島状に点在していた。よって、内部電極が導通していないので分極ができなかった。そのため、圧電特性を評価できなかった。

10

【0231】

(比較例26)

比較例25と同様に積層圧電素子を作製した。ただし、内部電極はAg5% - Pd95%合金(Ag/Pd=0.05)である。内部電極を走査型電子顕微鏡で観察した。電極材であるAg - Pdは焼結が不十分であった。よって、内部電極が導通していないので、分極することができなかった。そのため、圧電特性を評価できなかった。

【0232】

(実施例85)

実施例1の圧電材料からなる圧電素子を用いて、図3に示される液体吐出ヘッドを作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が確認された。また、非水系のインクを用いてこの液体吐出ヘッドを0の恒温槽中で駆動させたところ、室温よりも低電圧で、室温と同効率のインクの吐出が確認された。

20

【0233】

(実施例86)

実施例85の液体吐出ヘッドを用いて、図4に示される液体吐出装置を作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が被転写体上に確認された。また、非水系のインクを用いてこの液体吐出装置を0の恒温槽中で駆動させたところ、室温よりも低電圧で、室温と同効率のインクの吐出が被転写体上に確認された。

【0234】

(実施例87)

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

30

【0235】

また、この超音波モータを-30の恒温槽中で駆動させたところ、室温よりも高効率なモータの回転が確認された。

【0236】

(比較例27)

比較例24の圧電材料からなる圧電素子を用いて、図6(a)に示される超音波モータを作製した。交番電圧を印加したところ、室温においては交番電圧の印加に応じたモータの回転が確認されたが、-30の恒温槽中においては印加電圧を上げて消費電力が増大し、モータの回転を確認することができなかった。

40

【0237】

(実施例88)

実施例87の超音波モータを用いて、図7に示される光学機器を作製した。交番電圧の印加に応じたオートフォーカス動作が確認された。また、この光学機器を-30の恒温槽中で駆動させたところ、室温と同等のオートフォーカス動作が確認された。

【0238】

(実施例89)

実施例1の圧電材料からなる圧電素子を用いて、図9に示される塵埃除去装置を作製した。プラスチック製ビーズを散布し、交番電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確

50

認められた。また、この塵埃除去装置を - 30 の恒温槽中で駆動させたところ、室温よりも高効率な塵埃除去率が確認された。

【0239】

(実施例90)

実施例89の塵埃除去装置を用いて、図12に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。また、この撮像装置を - 30 の恒温槽中で駆動させたところ、室温と同等の画像が得られた。

【0240】

(実施例91)

実施例1の圧電素子を用いて、図14に示される電子機器を作製した。交番電圧の印加に応じたスピーカ動作が確認された。また、この電子機器を - 30 の恒温槽中で駆動させたところ、室温と同等のスピーカ動作が得られた。

【0241】

(実施例92)

実施例83の積層圧電素子を用いて、図3に示される液体吐出ヘッドを作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が確認された。また、非水系のインクを用いてこの液体吐出ヘッドを0の恒温槽中で駆動させたところ、室温よりも低電圧で、室温と同効率のインクの吐出が確認された。

【0242】

(実施例93)

実施例92の液体吐出ヘッドを用いて、図4に示される液体吐出装置を作製した。入力した電気信号に追従したインクの吐出が被転写体上に確認された。また、非水系のインクを用いてこの液体吐出装置を0の恒温槽中で駆動させたところ、室温よりも低電圧で、室温と同効率のインクの吐出が被転写体上に確認された。

【0243】

(実施例94)

実施例83の積層圧電素子を用いて、図6(b)に示される超音波モータを作製した。交番電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。また、この超音波モータを - 30 の恒温槽中で駆動させたところ、室温よりも高効率なモータの回転が確認された。

【0244】

(実施例95)

実施例94の超音波モータを用いて、図7に示される光学機器を作製した。交番電圧の印加に応じたオートフォーカス動作が確認された。また、この光学機器を - 30 の恒温槽中で駆動させたところ、室温と同等のオートフォーカス動作が確認された。

【0245】

(実施例96)

実施例83の積層圧電素子を用いて、図9に示される塵埃除去装置を作製した。プラスチック製ビーズを散布し、交番電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。また、この塵埃除去装置を - 30 の恒温槽中で駆動させたところ、室温よりも高効率な塵埃除去率が確認された。

【0246】

(実施例97)

実施例96の塵埃除去装置を用いて、図12に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。また、この撮像装置を - 30 の恒温槽中で駆動させたところ、室温と同等の画像が得られた。

【0247】

(実施例98)

実施例83の積層圧電素子を用いて、図14に示される電子機器を作製した。交番電圧

10

20

30

40

50

の印加に応じたスピーカ動作が確認された。また、この電子機器を - 30 の恒温槽中で駆動させたところ、室温と同等のスピーカ動作が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0248】

本発明の圧電材料は、デバイス駆動温度範囲内（-30 から50）において、良好な圧電定数と機械的品質係数を有する。また、鉛を含まないために、環境に対する負荷が少ない。よって、本発明の圧電材料は、液体吐出ヘッド、超音波モータ、塵埃除去装置などの圧電材料を多く用いる機器にも問題なく利用することができる。

【符号の説明】

【0249】

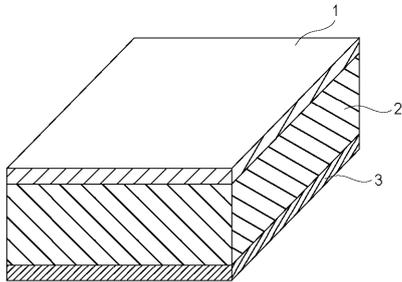
- 1 第一の電極 2 圧電材料部 3 第二の電極 101 圧電素子
 102 個別液室 103 振動板 104 液室隔壁 105 吐出口
 106 連通孔 107 共通液室 108 バッファ層 1011 第一の電極
 1012 圧電材料 1013 第二の電極 201 振動子 202 ロータ
 203 出力軸 204 振動子 205 ロータ 206 パネ
 2011 弾性体リング 2012 圧電素子 2013 有機系接着剤
 2041 金属弾性体 2042 積層圧電素子
 331 圧電材料 332 第1の電極 333 第2の電極 336 第1の電極面
 337 第2の電極面
 51 第一の電極 53 第二の電極 54 圧電材料層 55 内部電極
 56 積層体 501 第一の電極 503 第二の電極 504 圧電材料層
 505a 内部電極 505b 内部電極 506a 外部電極
 506b 外部電極 601 カメラ本体 602 マウント部
 605 ミラーボックス 606 メインミラー 200 シャッタユニット
 300 本体シャーシ 400 撮像ユニット 701 前群レンズ
 702 後群レンズ（フォーカスレンズ） 711 着脱マウント
 712 固定筒 713 直進案内筒 714 前群鏡筒 715 カム環
 716 後群鏡筒 717 カムローラ 718 軸ピス 719 ローラ
 720 回転伝達環 722 コロ 724 マニュアルフォーカス環
 725 超音波モータ 726 波ワッシャ 727 ボールレース
 728 フォーカスキー 729 接合部材 732 ワッシャ

10

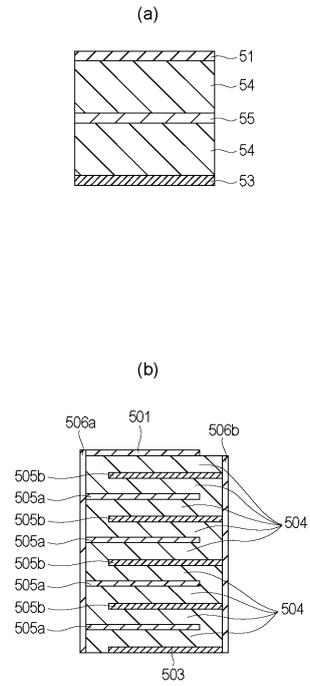
20

30

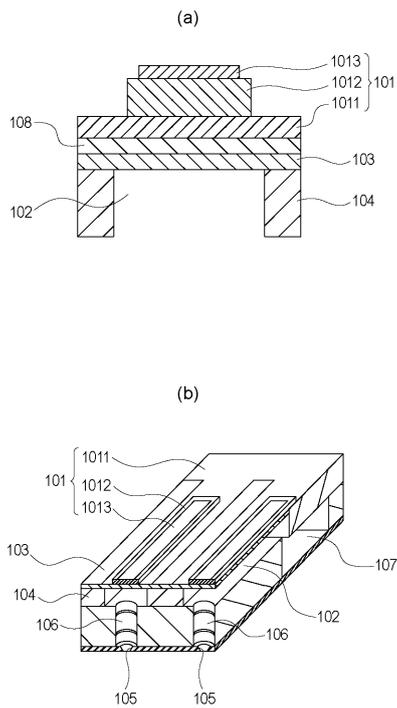
【図 1】



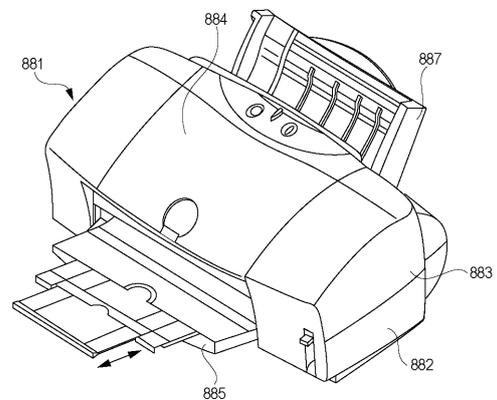
【図 2】



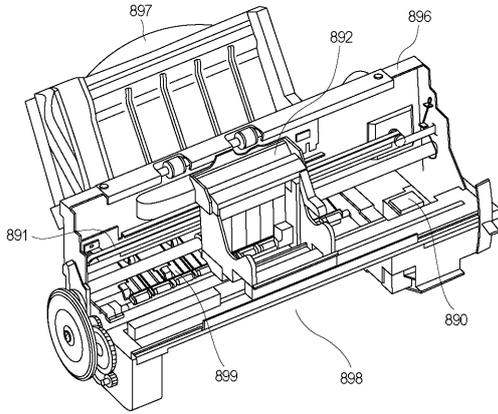
【図 3】



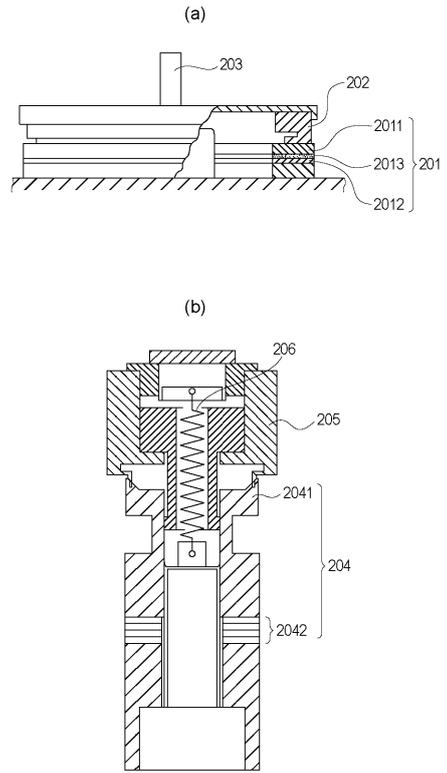
【図 4】



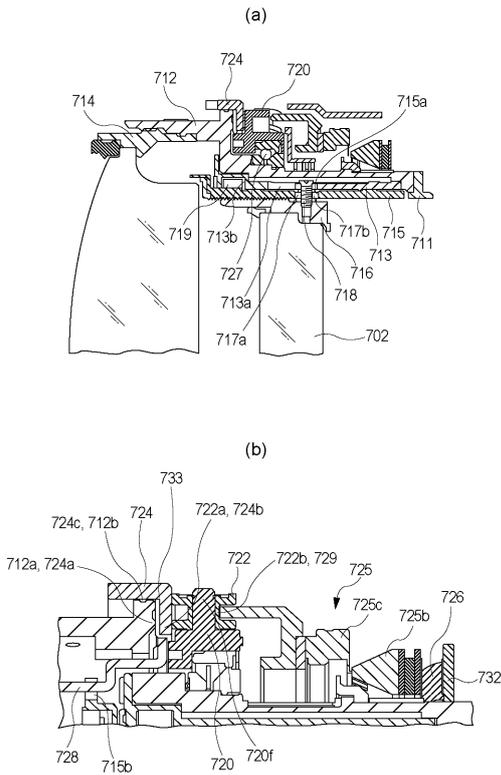
【 図 5 】



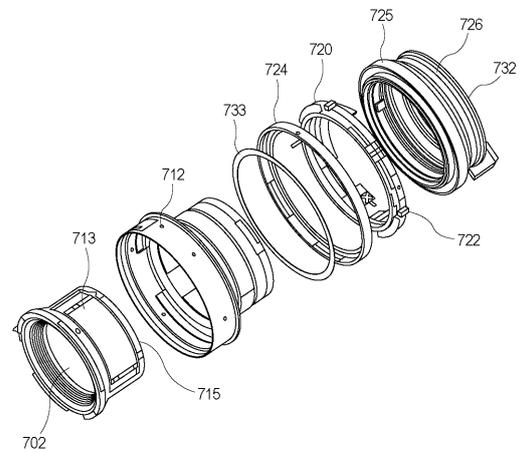
【 図 6 】



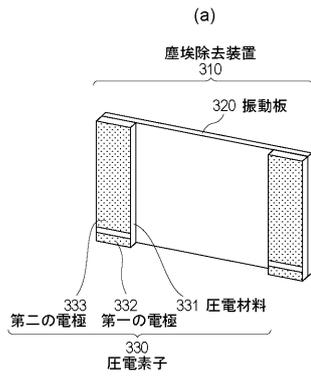
【 図 7 】



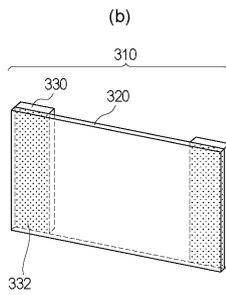
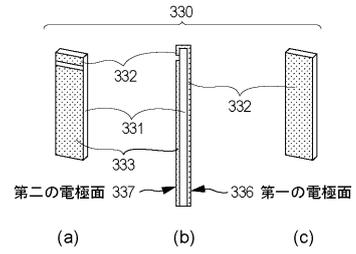
【 図 8 】



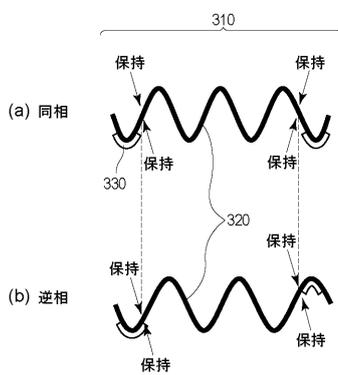
【図9】



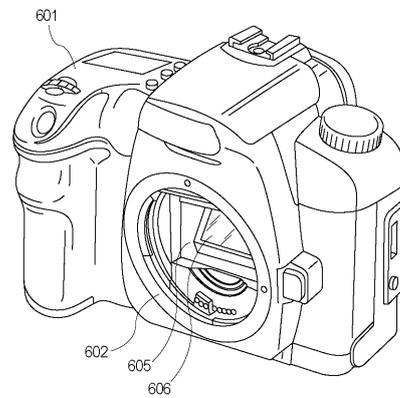
【図10】



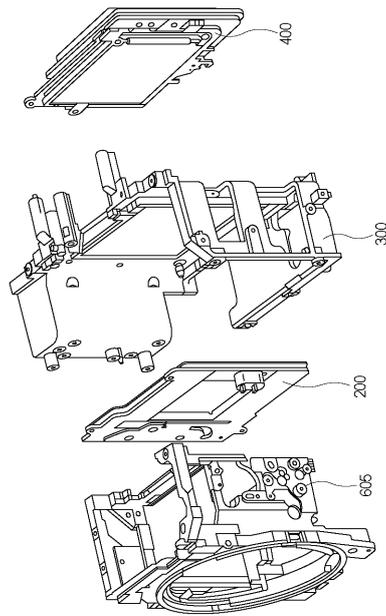
【図11】



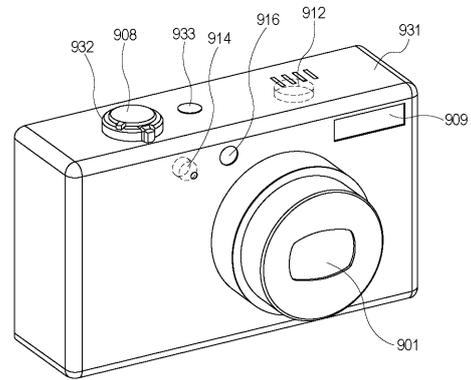
【図12】



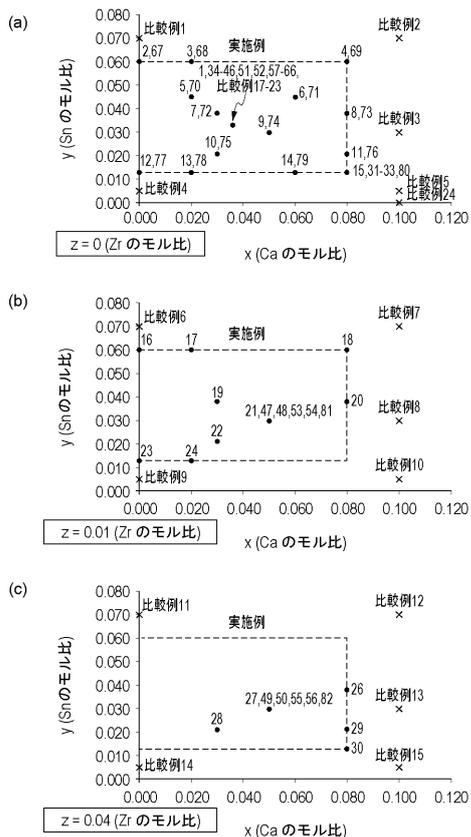
【図13】



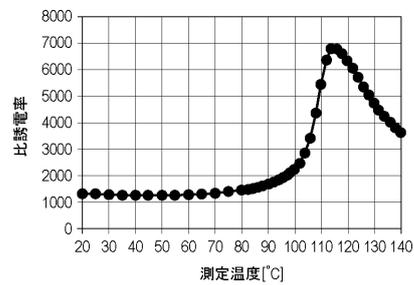
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
G 0 3 B	17/14	(2006.01)	G 0 2 B	7/08	Z
G 0 3 B	17/02	(2006.01)	G 0 2 B	7/04	D
			G 0 2 B	7/04	E
			G 0 3 B	17/14	
			G 0 3 B	17/02	

- (72)発明者 村上 俊介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 田中 秀典
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 林 潤平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 齋藤 宏
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 松田 堅義
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特開2012-156493(JP,A)
特開2002-208743(JP,A)
特開2013-032267(JP,A)
国際公開第2013/005700(WO,A1)
特開2012-080121(JP,A)
特開2007-088444(JP,A)
特開2009-075419(JP,A)
特開2007-228246(JP,A)
特開2011-244379(JP,A)
米国特許第06526833(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 3 5 / 0 0 - 3 5 / 8 4
H 0 1 L 4 1 / 1 8 7