

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-275185  
(P2010-275185A)

(43) 公開日 平成22年12月9日(2010.12.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO4B 35/00 (2006.01)</b>	CO4B 35/00 ZABJ	4G030
<b>HO1L 41/187 (2006.01)</b>	HO1L 41/18 IO1J	5J108
<b>HO1L 41/18 (2006.01)</b>	HO1L 41/18 IO1Z	
<b>HO1L 41/09 (2006.01)</b>	HO1L 41/08 C	
<b>HO3H 9/17 (2006.01)</b>	HO3H 9/17 E	

審査請求 未請求 請求項の数 11 OL (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2010-104296 (P2010-104296)  
 (22) 出願日 平成22年4月28日 (2010.4.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-111123 (P2009-111123)  
 (32) 優先日 平成21年4月30日 (2009.4.30)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (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  
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電特性を有する化合物、圧電素子及びそれを用いた液体吐出ヘッドと超音波モーター

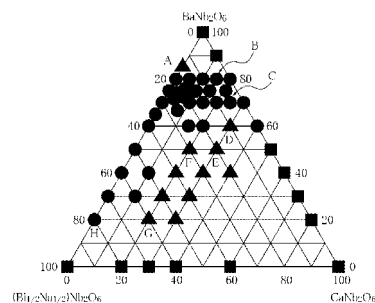
(57) 【要約】

【課題】 キュリー温度が高く、絶縁抵抗性・機械品質係数に優れ、圧電特性に優れたタングステンブロンズ構造の化合物を提供する。

【解決手段】 そのために、下記一般式(1)で表されるタングステンブロンズ構造酸化物を含む化合物。

$x(BaB_2O_6) - y(CaB_2O_6) - z\{(Bi_{1/2}C_{1/2})B_2O_6\}$  (式中、BはNbとTaのうちの少なくとも1種の元素である。CはNa、Kのうちの少なくとも1種の元素である。x + y + z = 1であり、xは0.2 ≤ x ≤ 0.85、yは0 ≤ y ≤ 0.5、zは0 < z ≤ 0.8の数値を表す。)を提供する。

【選択図】 図3



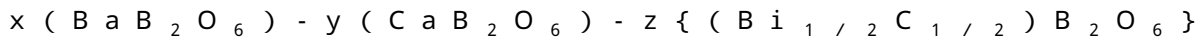
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式(1)で表される鉛を含有しないタングステンブロンズ構造酸化物を含む化合物。

(BはNbとTaのうちの少なくとも1種の元素である。CはNa、Kのうちの少なくとも1種の元素である。x + y + z = 1であり、xは0.2 ≤ x ≤ 0.85、yは0 ≤ y ≤ 0.5、zは0 < z ≤ 0.8の数値を表す。)

一般式(1)



## 【請求項 2】

一般式(1)において元素BがNbであり、CがNaであることを特徴とする請求項1記載の化合物。

## 【請求項 3】

一般式(1)において、(x y z)が下記ABCDEFGHIで囲まれる組成範囲にあることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の化合物。

( x y z )

A ( 0 . 8 5 0 . 0 0 0 . 1 5 )

B ( 0 . 8 0 0 . 1 5 0 . 0 5 )

C ( 0 . 7 0 0 . 2 5 0 . 0 5 )

D ( 0 . 6 0 0 . 3 0 0 . 1 0 )

E ( 0 . 5 0 0 . 3 0 0 . 2 0 )

F ( 0 . 5 0 0 . 2 0 0 . 3 0 )

G ( 0 . 2 0 0 . 2 0 0 . 6 0 )

H ( 0 . 2 0 0 . 0 0 0 . 8 0 )

## 【請求項 4】

X線回折法におけるロットゲーリングファクターで、(001)配向度が0.07以上1.00以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項 5】

キュリー温度が100℃以上である請求項1から4のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項 6】

Biを含有し、自発分極軸が単位格子のc軸から傾いていることを特徴とする非鉛タングステンブロンズ構造酸化物を含む化合物。

## 【請求項 7】

請求項6に記載の化合物であって、

前記非鉛タングステンブロンズ構造酸化物のBi含有量が1以上12重量パーセント濃度以下である化合物。

## 【請求項 8】

請求項1から請求項7のいずれか1項記載の化合物からなる圧電材料。

## 【請求項 9】

第一の電極、圧電材料及び第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料が請求項8記載の圧電材料であることを特徴とする圧電素子。

## 【請求項 10】

請求項9記載の圧電素子を用いた液体吐出ヘッド。

## 【請求項 11】

請求項9記載の圧電素子を用いた超音波モーター。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は圧電材料として利用可能な化合物に関する。特に非鉛金属酸化物よりなる新規圧電材料に関する。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

本明細においてタングステンブロンズ構造とは、エレクトロクロミック現象で知られる  $H_xWO_3$  (タングステンブロンズ) や、六方晶タングステンブロンズ構造 (Hexagonal Tungsten Bronze、HTB) ではなく、一般にいう正方晶タングステンブロンズ構造 (Tetragonal Tungsten Bronze、TTB) を指す。ただし、正方晶タングステンブロンズ構造とは、特定の結晶構造の名前であり、ただちにその結晶が正方晶であることを意味しない。斜方晶の材料も存在する。

## 【0003】

タングステンブロンズ構造酸化物では、正方晶と斜方晶で単位格子の設定が異なる。本発明内で結晶面や結晶方位、結晶配向、回折を示す際は、正方晶の単位格子の設定を用いる。

10

## 【0004】

本明細において組成相境界とは、組成によって結晶系が変化する境界という一般的な定義に加えて、組成によって空間群が変化する境界もしくは領域を含む。

## 【0005】

本明細においてキュリー温度とは、その温度を超えると材料の強誘電性が消失する温度という一般的な定義に加えて、ある周波数の微小交流電界を用いて測定温度を変えながら誘電率を測定した時に、誘電率が最大値を示す温度も含む。

## 【0006】

本明細においてモル%とは、指定サイトを占める全物質量に対する指定元素の物質量を百分率で表したものである。

20

## 【0007】

各種圧電デバイスに用いられている圧電材料の大半は、チタン酸ジルコン酸鉛に代表される鉛を含有したペロブスカイト構造圧電材料である。しかしながら、これら鉛を含有した圧電材料を、鉛を含まない圧電材料 (非鉛圧電材料) で置換しようという試みが行われている。なぜならば、鉛を含有した圧電デバイスが一旦廃棄され酸性雨を浴びると、圧電材料中の鉛成分が土壌に溶け出し、生態系に害を成す可能性が指摘されているからである。そのため非鉛圧電材料の提案がなされている。

## 【0008】

ペロブスカイト構造圧電材料では、圧電特性を向上させる手法として組成相境界 (以後MPBと記す) を用いることが検討されている。たとえば非特許文献1によると、異なる結晶系の境界であるMPBでは、各結晶の自由エネルギー差が小さく、かつ印加される電界によってその自由エネルギーが変化する。結果として、電界誘起相転移を起こすことが可能である。結晶の歪方向である自発分極軸の方位が相転移に伴って回転することで、大きな変位が生まれる。この自発分極の回転が、ペロブスカイト構造圧電材料のMPBにおける高圧電性能の一メカニズムであるとされている。

30

## 【0009】

ペロブスカイト構造以外の圧電材料については、タングステンブロンズ構造圧電材料でMPBの存在が知られている。例えば、非特許文献2では、 $BaNb_2O_6$  と  $PbNb_2O_6$  の間のMPBが報告されている。鉛を含有したタングステンブロンズ構造圧電材料の一部は、c軸と直交する ( $90^\circ$  傾いた) a-b面内に自発分極軸をもつ。a-b面内に自発分極軸をもつ鉛を含有したタングステンブロンズ構造圧電材料を、c軸方向に自発分極を持つタングステンブロンズ構造圧電材料と固溶させることで、自発分極軸方向の変化するMPBを形成することができる。そして、実際にMPBでの圧電特性の向上が確認されている。しかしながら、従来の鉛を含有しない非鉛タングステンブロンズ構造圧電材料では、室温で自発分極軸方向がc軸方向であるもののみ知られていた。よって、たとえMPBを形成したとしても、自発分極軸の回転による巨大変位を利用できない。したがって、自発分極軸がc軸とは異なる方向を向いている (以下、「非c軸」と呼ぶことがある) 非鉛タングステンブロンズ構造圧電材料を発明することが、自発分極軸の回転を利用して

40

50

圧電特性を向上するために重要なのである。

【0010】

鉛を含まないタングステンブロンズ構造の圧電材料として、非特許文献3は、 $BaNb_2O_6$ と $CaNb_2O_6$ の固溶系を開示している。しかし、この材料の圧電特性は著しく低い。

【0011】

また、特許文献1では、Na、Ba、Bi、及びNbの金属元素を含有するタングステンブロンズ構造の複合酸化物を主成分とする圧電磁器組成物であって、全重量中のBiを金属換算で3～6重量%の割合で、かつモル比にしてNaをBiより非常に多く( $Na > Bi$ )含有する圧電磁器組成物が開示されている。この圧電磁器組成物は、 $x(NaNbO_3) - y(BaNb_2O_6) - z(BiNb_3O_9)$ で表現される固溶系に基づいてなされたものである。この固溶系では、圧電共振器、圧電振動子、圧電変換器などの圧電デバイスの駆動性能を大きく左右する機械品質係数(Qm)が、100前後と低いことが課題である。また、自発分極の方向に関する記載はなされていない。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Fu $\bar{r}$  Nature 403巻 281ページ 2000年

【非特許文献2】Oliver $\bar{r}$  Journal of American Ceramic Society 72巻202ページ 1989年

20

【非特許文献3】Muehlberg $\bar{r}$  Journal of Crystal Growth 310巻 2288ページ 2008年

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2000-281443

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、キュリー温度が高く、絶縁抵抗性・機械品質係数に優れ、圧電特性に優れたタングステンブロンズ構造の圧電材料として使用するのに好適な化合物を提供する。

30

【0015】

また、本発明においては、従来見出されていなかった自発分極軸の向きが室温で結晶のc軸から傾いている鉛を含有しないタングステンブロンズ構造の化合物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0016】

第一の様態は、下記一般式(1)で表される非鉛タングステンブロンズ構造酸化物を含む圧電材料である。BはNbとTaのうちの少なくとも1種の元素である。CはNa、Kのうちの少なくとも1種の元素である。 $x + y + z = 1$ であり、 $x$ は0.2  $x$  0.85、 $y$ は0  $y$  0.5、 $z$ は0 <  $z$  0.8の数値を表す。

40

【0017】

一般式(1)

$x(BaB_2O_6) - y(CaB_2O_6) - z\{(Bi_{1/2}C_{1/2})B_2O_6\}$  第二の様態は、下記一般式(2)で表される非鉛タングステンブロンズ構造酸化物を含む圧電材料である。 $x + y + z = 1$ であり、 $x$ は0.2  $x$  0.85、 $y$ は0  $y$  0.5、 $z$ は0 <  $z$  0.8の数値を表す。)

一般式(2)

$x(BaNb_2O_6) - y(CaNb_2O_6) - z\{(Bi_{1/2}Na_{1/2})Nb_2O_6\}$

第三の様態は、非鉛タングステンブロンズ構造酸化物であって、自発分極軸が単位格子のc軸から傾いていることを特徴とする圧電材料である。

50

## 【0018】

第四の様態は、非鉛タングステンブロンズ構造酸化物であって、組成相境界を有し、自発分極軸のc軸からの傾き角が、組成相境界で変化することを特徴とする圧電材料である。

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明によれば、鉛を含有しないことで生態系への負荷の低い新規な化合物を提供できる。また、自発分極軸がc軸から傾いた非鉛タングステンブロンズ構造を有する化合物を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0020】

【図1】(a)、(b)は液体吐出ヘッドの構成を示す図、(c)、(d)は超音波モータの構成を示す図

【図2】(a)、(b)、(c)は本発明のタングステンブロンズ構造圧電体のX線回折結果を示す図

【図3】本発明の圧電材料の組成と構成相を示す図

【図4】本発明の圧電材料の組成と抵抗率を示す図

【図5】(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)は本発明のタングステンブロンズ構造圧電体の測定周波数500Hzで測定された分極-電界ヒステリシスループを示す図

【図6】本発明の他の圧電材料の組成と構成相を示す図

## 【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。本発明の化合物はコンデンサ材料や圧電材料をはじめ様々な用途が考えられるが、以下では圧電材料として説明を行う。もちろん本発明の化合物の用途として、圧電材料にのみ限定されるものではないことは言うまでもない。

## 【0022】

本発明は、Ba、Ca、Biと、Na及び又はK、そしてNb及び又はTaよりなる非鉛タングステンブロンズ構造酸化物を含む圧電材料を提供するものである。

## 【0023】

本発明に係るタングステンブロンズ構造酸化物は、下記一般式(1)で表される。

## 【0024】

一般式(1)

$x(BaB_2O_6) - y(CaB_2O_6) - z\{(Bi_{1/2}C_{1/2})B_2O_6\}$  式  
中、BはNbとTaのうちの少なくとも1種の元素である。CはNaとKのうちの少なくとも1種の元素である。 $x + y + z = 1$ であり、 $x$ は $0.2 < x < 0.85$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ 、 $z$ は $0 < z < 0.8$ の数値を表す。

## 【0025】

上記の物質は、タングステンブロンズ構造の結晶が主相となっている。本明細書中での「主相」とは、圧電材料の粉末X線回折を行った場合に、最も回折強度の強いピークがタングステンブロンズ構造に起因したものである場合である。より好ましくは、タングステンブロンズ構造の結晶がほぼ全てを占める「単相」である。

$z > 0$ 、すなわち $(Bi_{1/2}C_{1/2})B_2O_6$ 成分が含まれている方が、Biの6s軌道孤立電子対に起因した結晶歪が導入され、圧電特性が向上する。さらにはBiの導入により、自発分極軸方向をc軸方向から傾けることができる。Biの6s軌道孤立電子対が、それぞれ周囲のイオンと反発し、 $NbO_6$ や $TaO_6$ 酸素八面体を大きく歪ませた結果、a-b面内に自発分極が発現したと考えられる。Bi以外に不活性電子対効果を有する元素には、Sn、Tlが挙げられるが、この中で酸化状態の安定性や毒性の観点から、Biを使用する事が最も好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0026】

以上から、Biを導入することでタングステンブロンズ構造酸化物の自発分極軸方向をc軸方向から傾けることができる。

## 【0027】

ただし、Biの価数は三価であるため、価数の中和性の観点から、一価のアルカリ金属元素を同時に使用することで、チャージ問題を解決すると良い。

## 【0028】

また上記の組成範囲であれば、キュリー温度、絶縁抵抗性、機械品質係数、ともに優れた特性を示す。

## 【0029】

以下に、一般的なタングステンブロンズ構造についての説明、および自発分極軸のc軸に対する傾きについての説明も交えながら、本発明の圧電材料について順に説明する。

## 【0030】

一般に、タングステンブロンズ構造酸化物は、 $A_{4-6}B_{10}O_{30}$ の化学式で表現される。タングステンブロンズ構造の単位格子において、Ba, Ca, Biおよび元素Cは、酸素八面体の周囲に存在するA1サイト(12配位であり、c軸方向から眺めて四角形のサイト)およびA2サイト(15配位であり、c軸方向から眺めて五角形のサイト)と呼ばれる二種類の特定位置のいずれかを主に占める。元素BはBサイトと呼ばれる特定位置を主に占め、酸素八面体の内部に存在する。

## 【0031】

前記一般式(1)で表される本発明の化合物は、 $A_5B_{10}O_{30}$ で表わされる複数の酸化物の固溶体を意味しており、 $(Ba_xCa_yBi_z/2C_{z/2})_5B_{10}O_{30}$ とも表記できる。

## 【0032】

前記一般式(1)においては、理想的な組成比として、A1サイトとA2サイトを占有する元素と、Bサイトを占有する元素のモル比が1:2となるように表記している。Bサイト元素数に対して、A1およびA2サイトを占有する元素数の和が過剰であったり不足したりすると、過剰分が結晶粒界に析出したり異常粒成長を引き起こしたり、不足分が焼結体の密度を低下させたり欠陥サイトとなったり酸素欠陥を生成するため、例えば絶縁性に悪影響が出ることがある。Bサイト元素に対するAサイト元素のモル比の許容範囲は、例えば、Aサイト/Bサイト=0.45以上0.6以下である。Aサイト元素量が前記の範囲を逸脱すると、絶縁性だけでなく圧電特性も著しく低下する。

## 【0033】

前記一般式(1)においては、理想的な組成比として、Biと元素Cのモル比が1:1となるように表記している。Biに対して、元素Cが過剰であったり不足したりすると、過剰分が結晶粒界に析出したり不足分が欠陥サイトとなったり酸素欠陥を生成するため、例えば絶縁性に悪影響が出ることがある。Biの元素Cに対するモル比の許容範囲は、例えば、Bi/元素C=0.9以上1.2以下である。この範囲を逸脱すると、絶縁性だけでなく圧電特性も著しく低下する。

## 【0034】

一般式(1)のBは、NbとTaのいずれか、またはこれらの組み合わせから選択される。より好ましくは、BはNbである。BがNbである場合は、BがTaである場合に比べて焼結温度が低い。さらに安価であり好ましい。一般式(1)のCは、NaとKのいずれか、またはこれらの組み合わせから選択される。より好ましくは、CはNaである。Naの方が、タングステンブロンズ構造単相を得られる組成領域が広く、高密度の試料が得られやすく、潮解性も低いためである。

## 【0035】

本発明の圧電材料は、X線回折法におけるロットゲーリングファクターで(001)配向度が0.07以上1.00以下が望ましい。なぜならば、セラミックスが自発分極軸方向に配向しているほど、分極処理に要する電圧強度を抑制できるからである。一方、ロツ

10

20

30

40

50

トゲーリングファクターが0.07よりも小さい場合、分極処理に要する条件は無配向試料（ロットゲーリングファクターがゼロ）と同様であった。より好ましくは、ロットゲーリングファクターが0.20以上1.00以下である。分極処理に必要な電圧をより低下させることが可能であるからである。

**【0036】**

本発明の圧電材料は、1MHzで測定した誘電率の最大値を示す温度が100以上であることが望ましい。測定周波数1MHzは、この周波数では追従できるリーク電流成分が少ないので、信頼性の高い評価が可能である。この周波数で測定された誘電率の最大値を示す温度が100以上であることは、そのデバイスを100より低い温度であれば使用可能であることであり、望ましい。

10

**【0037】**

本発明の圧電材料の自発分極軸方向は、どの方向に傾いているかは特に限定はないが、c軸から傾いていることが好ましい。なぜならば、自発分極軸方向がc軸に平行である材料と組み合わせることによって、MPBで効果的に圧電特性が大きくなるからである。より好ましくは、自発分極軸がc軸から傾いており、その傾き角が45°以上の場合である。自発分極軸がc軸からより傾いている方が、MPBでの自発分極軸方向の変化が大きくなり、圧電特性がより顕著に大きくなると考えられるからである。

**【0038】**

自発分極軸がc軸から傾いていることの検証方法は、例えば以下の手法で行うことができる。一般に、強誘電体の自発分極軸に対して、直交する方向の外部電界を加えても分極反転を起こすことができない。このような場合、誘電体の分極量は、印加電界に対して線形に変化する。強誘電体に特徴的な履歴（ヒステリシス）は見られず、常誘電体的な振る舞いを示す。

20

**【0039】**

そこで、分極反転の異方性を調査することで、自発分極軸の方位を評価することができる。具体的には、結晶の[001]方向と、[001]方向と直行する[hk0]方向に電界をそれぞれ印加し、分極量が外部電界に対してどのように変化するかをそれぞれ測定する。

**【0040】**

例えば、自発分極軸がc軸を向いている場合は、[001]方向に電界を印加して分極と電界の関係を測定すると履歴が見られる。しかしながら、自発分極軸と直交する[hk0]方向に電界を印加しても、分極と電界の関数に履歴は観察されない。

30

**【0041】**

自発分極軸がc軸から傾いて、[001]方向と[hk0]方向の間に存在する場合、結晶の[001]方向と[hk0]方向のどちらの方向に電界を印加しても、観察される分極量は印加電界に対して線形ではなく、履歴を有する。

**【0042】**

本発明の圧電材料の製造を容易にしたり、本発明の圧電材料の物性を調整したりする目的で、BにNb, Ta以外の元素を含ませても良い。Bに含ませる元素は3個もしくは4個の金属元素が好ましい。例えば、Fe, Al, Co, Ti, Zrが挙げられる。Bに含ませる前記元素の含有量は、Bサイト元素のうちの20モル%以下であることが望ましい。更に好ましくは5モル%以下である。Bサイト元素の総価数の減少分は、Aサイト元素量を増やすことで相殺することが望ましい。

40

**【0043】**

本発明の圧電材料の製造を容易にしたり、本発明の圧電材料の物性を調整したりする目的で、V, W, Coなどの元素を添加しても良い。添加元素の量は、タングステンブロンズ構造酸化物1モルに対して10モル%以下であることが望ましい。10モル%よりも多く添加すると、不純物相が発生したり、絶縁性が低下したりするからである。

**【0044】**

本発明の圧電材料の望ましいキュリー温度は、室温(20 )以上で500 以下であ

50

る。さらに好ましくは100以上400以下である。キュリー温度が100以上である事により、デバイス化した場合に、温度による特性変動の少ない素子を提供出来る。また、キュリー温度が400以下である事により、素子化の際の分極処理が容易である材料を提供することができる。

**【0045】**

本発明の圧電材料において、一般式(1)で表されるタングステンブロンズ構造酸化物の結晶系は、少なくとも斜方晶構造を含んでいることが好ましい。なぜならば、正方晶構造のみのタングステンブロンズ構造酸化物よりもキュリー温度が高いからである。

**【0046】**

本発明の圧電材料は、単相であることが好ましいが、他の結晶系からなる圧電材料を含んでもかまわない。他の圧電体とはペロブスカイト構造の $BaTiO_3$ 、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ 、 $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $NaNbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $BiFeO_3$ 、ピスマス層状強誘電体である $Ba_4Ti_3O_{12}$ 、 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 、 $CaBi_4Ti_4O_{15}$ である。

**【0047】**

本発明の圧電材料の、望ましい優先結晶配向は(001)配向もしくは(hk0)配向である(h、kはゼロ以上の整数で同時にはゼロにならない)。なぜならば、タングステンブロンズ構造の強誘電体の自発分極軸は主に[001]もしくは[hk0]に存在するからである。つまり、自発分極軸方向に配向すると、分極量が最大となり、一般に最大の圧電特性を得ることができるからである。また、分極処理が容易だからでもある。優先結晶配向とはX線回折法におけるロットゲーリングファクターが0.07以上1.00以下であることを意味する。

**【0048】**

本発明の圧電材料の形状は、単結晶、焼結体でもかまわないし、基板上に作成された膜であってもかまわない。

**【0049】**

本発明の圧電材料の粒径は、大きい方が種々の粒子配向技術を応用する際に好都合であるが、結晶粒径が100ミクロンを越える場合は、切断加工及び研磨加工時に強度に劣る。よって、好ましくは粒径約0.3ミクロンから100ミクロンが好ましい。

**【0050】**

本発明の圧電材料を基板上に作成された膜として利用する際、前記圧電材料の厚みは200nm以上10 $\mu$ m以下、より好ましくは300nm以上3 $\mu$ m以下であることが望ましい。圧電材料の膜厚を200nm以上10 $\mu$ m以下とすることで圧電素子として十分な電気機械変換機能を得られるとともに、圧電素子の高密度化を期待できる。

**【0051】**

前記膜の積層製法は特に制限されない。例えば、化学溶液堆積法(CSD法)、ゾルゲル法、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)、スパッタリング法、間欠レーザー析出法(PLD法)、水熱合成法、エアロゾルデポジション法(AD法)などが挙げられる。このうち、もっとも好ましい積層方法は化学溶液堆積法またはスパッタリング法である。化学溶液堆積法またはスパッタリング法は容易に大面積の膜を製造できる手法である。

**【0052】**

これらの手段で膜を作成する際に用いる基板は(001)面または(111)面に選択的に配向した単結晶基板であることが好ましい。

**【0053】**

特定面に配向した単結晶基板を用いることで、その基板表面に設けられた膜状の圧電材料も同一方位に強く配向させることができる。圧電材料が(001)面または(100)/(010)面に配向していると、膜の垂直方向に分極のモーメントが揃うために圧電効果の向上が見込める。

**【0054】**

以下に本発明の圧電材料を用いた圧電素子について説明する。

10

20

30

40

50



## 【0055】

本発明の圧電体素子は、図1(b)における如く、基板15、第一の電極6、圧電体7、第二の電極8を少なくとも有する圧電体素子である。圧電体7は、図1(a)の如く、必要に応じてパターンニングされている。

## 【0056】

本発明の液体吐出ヘッドを図1(a)、図1(b)を用いて説明する。本発明の液体吐出ヘッドは、上記圧電体素子を有する液体吐出ヘッドである。図1(a)は液体吐出ヘッドの模式図である。11は吐出口、12は個別液室13と吐出口11をつなぐ連通孔、14は共通液室、15は振動板、10は圧電体素子である。圧電体素子10は、図示されているように矩形の形をしているが、この形状は矩形以外に楕円形、円形、平行四辺形等でも良い。その際、一般的に、圧電体7も個別液室の形状に沿った形状を採る。

10

## 【0057】

本発明の液体吐出ヘッドを構成する圧電体素子10の近傍を更に詳細に図1(b)で説明する。図1(b)は、図1(a)の液体吐出ヘッドの幅方向での圧電体素子の断面図である。圧電体素子10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。また、図中では第1の電極膜6が下部電極膜16、第2の電極膜8が上部電極膜18に相当するが、本発明の圧電体素子10を構成する第1の電極膜6および第2の電極膜8はそれぞれ下部電極膜16、上部電極膜18のどちらになっても良い。同様に、振動板15は本発明の圧電体素子10を構成する基板であってもよい。これらの違いはデバイス化の製造方法によるものであり、どちらでも本発明の効果を得る事が出来る。また振動板15と下部電極膜16の間にバッファ層19が存在しても良い。

20

## 【0058】

上記液体吐出ヘッドは、圧電体薄膜の伸縮により振動板が上下に変動し、個別液室の液体に圧力を加え、吐出口より、吐出させる。本発明のヘッドは、プリンター以外に電子デバイスの製造用にも用いる事が出来る。

## 【0059】

振動板の膜厚は、1.0  $\mu\text{m}$ 以上15  $\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは1.5  $\mu\text{m}$ 以上8  $\mu\text{m}$ 以下である。振動板の材料は、基板であり、好ましくはSiである。また、Si上のバッファ層、電極層も振動板の一部となっても良い。振動板のSiにBやPがドーピングされていても良い。

30

## 【0060】

バッファ層の膜厚は、5 nm以上、300 nm以下であり、好ましくは10 nm以上200 nm以下である。

## 【0061】

吐出口の大きさとしては、5  $\mu\text{m}$ 以上、40  $\mu\text{m}$ 以下である。吐出口の形状は、円形であるが、星型や角形状、三角形状でも良い。

## 【0062】

本発明の圧電体素子を用いた超音波モーターに関して説明する。

## 【0063】

本発明の圧電体が単板からなる超音波モーターを、図1(c)に示す。金属の弾性体リング21に本発明の圧電体素子22を有機系の接着剤23(エポキシ系、シアノアクリレート系など)で接合した振動子24と、振動子24の摺動面に不図示の加圧パネにより加圧力を受けて接触しているローター25と、ローター25に一体的に設けられている出力軸26により構成されている。

40

## 【0064】

本発明の圧電体に2相(位相が  $\pi/2$ 異なる)の電源から交流電圧を印加すると振動子24に屈曲進行波が発生し、振動子24の摺動面上の各点は楕円運動をする。この振動子24の摺動面にローター25を圧接すると、ローター25は、振動子24から摩擦力を受け、振動子摺動面上の楕円運動の方向へ回転する。不図示の被駆動体は、カップリング等で出力軸26と接合されており、ローター25の回転力を受けて駆動される。この種のモ

50

ーターは、圧電体に電圧を印加すると圧電横効果によって圧電体が伸縮するため、金属などの弾性体に圧電素子を接合しておくこと、弾性体が曲げられるという原理を利用したものである。

【0065】

さらに、図1(d)で圧電体が積層構造である超音波モーターを例示する。図1(d)で、61は金属材料からなる振動子で、筒形状の金属ブロック間に複数の本発明の圧電体63を介装し、ボルトによりこれら金属ブロックを締結することで該複数の圧電体63を挟持固定し、振動子を構成している。振動子61は、該圧電体素子の駆動用圧電体に位相の異なる交流電圧を印加することにより、直交する2つの振動を励起し、その合成により振動子の先端部に駆動のための円振動を形成する。なお、振動子61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。

10

【0066】

62はローターで、振動子61に加圧用のパネ5により加圧接触し駆動のための摩擦力を得るようにしている。ベアリングによってローター62は回転可能に支持されている。

【0067】

前述したように本発明の圧電体素子は、液体吐出ヘッドや、超音波モーターに好適に用いられる。液体吐出ヘッドとしては、タングステンブロンズ構造酸化物を含む非鉛圧電体により、鉛系と同等以上のノズル密度、吐出力を有するヘッドを提供出来る。また、超音波モーターとしては、タングステンブロンズ構造酸化物を含む非鉛圧電体により、鉛系と同等以上の駆動力及び耐久性のあるモーターを提供する事が出来る。本発明の圧電材料は、液体吐出ヘッド、モーターに加え、超音波振動子、圧電アクチュエータ、圧電センサ、強誘電メモリといったデバイスに用いることができる。

20

【実施例】

【0068】

以下に実施例を挙げて本発明の圧電材料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。

【0069】

【表 1】

表1  $x(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$  合成結果

	$\text{BaNb}_2\text{O}_6, x$	$\text{CaNb}_2\text{O}_6, y$	$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6, z$	記号	構成相	$T_c(^{\circ}\text{C})$	抵抗率( $10^9 \Omega\text{cm}$ )	圧電性
比較例1	0.9	0.1	0	C'	×	-	-	×
実施例1	0.85	0	0.15	A	△	360	0.4	○
実施例2	0.8	0.05	0.15		○	360	10	○
実施例3	0.8	0.1	0.1		○	360	1.2	○
実施例4	0.8	0.15	0.05	B	○	380	20	○
比較例2	0.8	0.2	0		○	290	-	△
実施例5	0.8	0	0.2		○	300	0.73	○
実施例6	0.75	0	0.25		○	190	2	○
実施例7	0.75	0.1	0.15		○	270	1.8	○
実施例8	0.75	0.15	0.1		○	290	2.8	○
実施例9	0.75	0.2	0.05		○	310	6.7	○
実施例10	0.74	0.01	0.25		○	300	26	○
実施例11	0.73	0.02	0.25		○	250	50	○
実施例12	0.71	0.04	0.25		○	110	403	○
実施例13	0.7	0	0.3		○	20	105	○
実施例14	0.7	0.1	0.2		○	140	1.6	○
実施例15	0.7	0.15	0.15		○	160	2.1	○
実施例16	0.7	0.2	0.1		○	160	65	○
実施例17	0.7	0.25	0.05	C	○	220	21	○
比較例3	0.7	0.3	0		○	250	-	△
実施例18	0.68	0.07	0.25		○	70	50	○
実施例19	0.65	0	0.35		○	-	170	○
実施例20	0.6	0	0.4		○	50	62	○
実施例21	0.6	0.15	0.25		○	40	400	○
実施例22	0.6	0.2	0.2		○	60	-	○
実施例23	0.6	0.3	0.1	D	△	130	430	○
比較例4	0.6	0.4	0		○	210	-	△
実施例24	0.5	0	0.5		○	100	1.7	○
実施例25	0.5	0.2	0.3	F	△	80	820	○
実施例26	0.5	0.3	0.2	E	△	50	4700	○
比較例5	0.5	0.5	0	D'	×	-	-	×
実施例27	0.4	0	0.6		○	200	0.2	○
実施例28	0.4	0.1	0.5		○	140	1.1	○
実施例29	0.3	0	0.7		○	100	0.06	△
実施例30	0.3	0.1	0.6		○	100	4.6	△
実施例31	0.2	0	0.8	H	○	100	-	△
実施例32	0.2	0.2	0.6	G	△	110	-	△
比較例6	0	0	1		×	-	-	×
比較例7	0	0.2	0.8		×	-	-	×

【 0 0 7 0 】

【表 2】

表2  $x(\text{Ba}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6) - y(\text{Ca}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6\}$  合成結果

	$\text{Ba}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6, x$	$\text{Ca}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6, y$	$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6, z$	$100 \times \text{Nb}/(\text{Nb} + \text{Ta}) (\%)$	構成相	$T_c(^{\circ}\text{C})$	圧電性
実施例33	0.75	0	0.25	5	○	170	○
実施例34	0.75	0	0.25	10	○	150	○
実施例35	0.75	0	0.25	20	○	120	○

【 0 0 7 1 】

【表 3】

表3  $x\{\text{BaNb}_2\text{O}_6\} - y\{\text{CaNb}_2\text{O}_6\} - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$  合成結果

	$\text{BaNb}_2\text{O}_6, x$	$\text{CaNb}_2\text{O}_6, y$	$(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6, z$	記号	構成相	$T_c(^{\circ}\text{C})$	抵抗率( $10^9 \Omega\text{cm}$ )	圧電性
実施例36	0.8	0	0.2	A'	△	180	0.85	△
実施例37	0.8	0.1	0.1	B'	△	200	1.1	△
実施例38	0.7	0	0.3		○	160	1.4	○
実施例39	0.7	0.1	0.2		○	190	2.9	○
実施例40	0.7	0.2	0.1		○	230	5.3	○
実施例41	0.6	0	0.4		○	50	16	○
実施例42	0.6	0.1	0.3		○	60	76	○
実施例43	0.6	0.2	0.2		○	70	35	○
実施例44	0.6	0.3	0.1	E'	△	70	-	△
実施例45	0.5	0.1	0.4		○	60	170	○
実施例46	0.5	0.2	0.3	G'	△	-	-	△
実施例47	0.5	0.3	0.2	F'	△	-	-	△
実施例48	0.4	0	0.6		○	-	-	△
実施例49	0.2	0	0.8		○	-	-	△
比較例8	0	0	1	I'	×	-	-	×
比較例9	0	0.2	0.8	H'	×	-	-	×

【 0 0 7 2 】

$x(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 、 $x\{\text{Ba}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6\} - y\{\text{Ca}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6\} - z\{(\text{Bi}$  50



またタングステンブロンズ構造が主相である試料のX線回折図形を図2(b)に示す。試料組成は $0.40(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - 0.40(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - 0.20\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ であり、1300で焼結された。 $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ に起因した弱い回折ピークが確認されたが、それ以外の主なピークはタングステンブロンズ構造に起因している。主相につぐ第二の相としては、タングステンブロンズ構造ではない $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ や $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ などが確認される場合が多かった。

【0081】

タングステンブロンズ構造がほとんど確認できない試料のX線回折図形を図2(c)に示す。試料組成は $0.60(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - 0.40\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ であり、1300で焼結された。この回折図形中のピークは、主に $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ に基づくことが確認された。

10

【0082】

本発明の圧電材料のキュリー温度は、室温(20)以上で500以下であることがわかった。このなかでも特に100以上400以下となる組成を選び圧電素子に用いると、圧電特性が高温まで失われないため有利である。

$x(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 焼結体の構成相を図3にまとめる。図中のは、得られた焼結体の構成相が、タングステンブロンズ構造のみ(もしくはほぼすべて)の単相であることを示す。図中の(塗りつぶし)は、得られた焼結体に構成相が複数有るが、それら構成相の中ではタングステンブロンズ構造が主相であることを示す。は得られた焼結体の構成相として、タング

20

ステンブロンズ構造がほとんど確認できないことを示す。  
 $x$ は $0.2 < x < 0.85$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ 、 $z$ は $0 < z < 0.8$ の範囲でタングステンブロンズ構造が主相である焼結体を得られた。さらに、 $x$ は $0.2 < x < 0.85$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ 、 $z$ は $0 < z < 0.8$ であり、かつ $(x, y, z)$ が下記A B C D E F G Hで囲まれる組成範囲では、タングステンブロンズ構造が単相となることを確認した。

	x	y	z
A	0.85	0.00	0.15
B	0.80	0.15	0.05
C	0.70	0.25	0.05
D	0.60	0.30	0.10
E	0.50	0.30	0.20
F	0.50	0.20	0.30
G	0.20	0.20	0.60
H	0.20	0.00	0.80

30

【0083】

上記Aサイト元素量を加減して、Bサイト元素に対するAサイト元素のモル比(Aサイト/Bサイト)を0.45~0.6の範囲で変化させても、タングステンブロンズ構造が主相のままであった。またBiに対するNaのモル比Bi/Naを0.9~1.1の範囲で変化させても、やはりタングステンブロンズ構造が主相のままであった。さらに、表2に示されているように、BサイトのNbをTaで20%まで置換してもタングステンブロンズ構造が主相のままであった。このように、Bサイト元素に対するAサイト元素のモル比は若干のずれがあってもタングステンブロンズ構造は維持され圧電材料としての特性は失われないことがわかった。

40

【0084】

さらに上記の組成のうち好ましくは、 $x + y + z = 1$ であり、 $x$ は $0.6 < x < 0.85$ 、 $y$ は $0 < y < 0.4$ 、 $z$ は $0 < z < 0.4$ である。 $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ によって材料の絶縁抵抗が向上するからである。

$(0.75 - y)(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - 0.25\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 焼結体の組成と抵抗率の関係を図4に示す。横軸は $y$ であり

50

、 $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ 量が増加することによって材料の絶縁抵抗が向上することがわかる。

$x(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 焼結体の機械品質係数(Qm)を評価したところ、圧電特性が良好な領域で、300以上の値を確認した。

#### 【0085】

c軸方向の配向度が、ロットゲーリングファクターで0.07よりも小さい試料では、分極のために、試料をオイルバス中150-200に保持して、約30kV/cm以上の直流電圧を印加する必要がある。ロットゲーリングファクターが0.07以上0.2よりも小さい試料では、必要な直流電圧は約25kV/cm以上であった。さらに、ロットゲーリングファクターが0.2以上の試料では、必要な直流電圧は20kV/cm以上

10

0.80( $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ) - 0.00( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ) - 0.2{( $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$ ) $\text{Nb}_2\text{O}_6$ }および0.75( $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ) - 0.00( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ) - 0.25{( $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$ ) $\text{Nb}_2\text{O}_6$ }焼結体の、室温で測定された分極-電界ヒステリシスループを図5(a)から図5(d)に示す。(001)優先配向試料(図5(a)、図5(c))は明瞭なヒステリシスループを示した。しかし(hk0)優先配向試料(図5(b)、図5(d))は分極が電界に対してほぼ線形であった。(hk0)優先配向試料に対して、(001)優先配向試料と同程度の電界を印加しても、明確な分極履歴は観察されなかった。(001)優先配向試料と(hk0)優先配向試料の間に確認されたこの分極特性の異方性は、自発分極軸方向と印加電界方向の関係に大きく依存している。(001)優先配向試料では、自発分極軸方向が印加電界に対して平行であるために、外部電界で自発分極を反転することができた。これに対して、(hk0)優先配向試料では、自発分極軸方向が印加電界に対して垂直であるために、外部電界で自発分極が反転できなかつたと考えられる。以上から図5(a)から図5(d)に示された試料では、自発分極軸方向はc軸に平行であることがわかる。

20

#### 【0086】

これに対して、0.75( $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ) - 0.05( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ) - 0.2{( $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$ ) $\text{Nb}_2\text{O}_6$ }焼結体の分極-電界ヒステリシスループを室温で測定した。(001)優先配向試料(図5(e))と(hk0)優先配向試料(図5(f))の両者がヒステリシスループを示し、自発分極軸がc軸方向から傾いていることが分

30

#### 【0087】

(001)優先配向試料の分極-電界ヒステリシスループ[図5(e)]に接線を引いて求められる飽和分極量は $5.0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、(hk0)優先配向試料[図5(f)]の飽和分極量は $1.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。したがって、(001)優先配向試料と(hk0)優先配向試料の飽和分極量比は4.2であった。このことから、本組成の自発分極軸はc軸方向から13度程度傾いていることがわかる。ただし、この値は組成、ヒステリシスループの測定周波数や試料の絶縁性、飽和分極の見積り方法などによって変化する場合がある。

#### 【0088】

以上のことから、xは0.7 < x < 0.85、yは0 < y < 0.4、zは0 < z < 0.4の組成範囲内では、自発分極軸方向の非c軸性が増大し、圧電特性が更に向上するので望ましい。この組成領域に該当するタングステンブロンズ構造酸化物は、1~12重量パーセント濃度のBiを含有している。

40

#### 【0089】

次に、本発明の圧電材料の例をもう一つ示す。以上で説明した圧電材料に対しては、 $\text{Na}_{1/2}$ を $\text{K}_{1/2}$ に置き換えた点において異なる。

$x(\text{BaNb}_2\text{O}_6) - y(\text{CaNb}_2\text{O}_6) - z\{(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{Nb}_2\text{O}_6\}$ 焼結体の構成相を図6にまとめる。図中の、(塗りつぶし)、は図3における定義と同じである。以上のことから、xは0.2 < x < 0.85、yは0 < y < 0.5、

50

z は  $0 < z \leq 0.8$  の範囲でタングステンブロンズ構造が主相である焼結体が得られた。さらに、x は  $0.2 \leq x \leq 0.85$ 、y は  $0 \leq y \leq 0.5$ 、z は  $0 < z \leq 0.8$  の範囲で (x y z) が下記 A' B' C' D' E' F' G' H' I' で囲まれる組成範囲では、タングステンブロンズ構造が単相となることを確認した。

	x	y	z
A'	(0.80	0.00	0.20)
B'	(0.80	0.10	0.10)
C'	(0.90	0.10	0.00)
D'	(0.50	0.50	0.00)
E'	(0.60	0.30	0.10)
F'	(0.50	0.30	0.20)
G'	(0.50	0.20	0.30)
H'	(0.30	0.20	0.50)
I'	(0.20	0.00	0.80)

10

#### 【0090】

表3には、x (BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) - y (CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) - z { (Bi<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> } に関して表1と同様に各組成と評価した結果を示す。記号A' ~ I' は図6における各組成に対応する。

#### 【0091】

表3によるとCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>添加量によって材料の絶縁抵抗が向上する傾向があった。

20

#### 【0092】

また、全く圧電特性の観察されない試料と、弱い圧電特性の確認された試料、デバイスに应用可能な明瞭な圧電特性が確認された試料が存在した。表3にはそれぞれを、x、y、zとして示す。

#### 【0093】

本発明の圧電材料  $0.8 (BaNb_2O_6) - 0.05 (CaNb_2O_6) - 0.15 \{ (Bi_{1/2}Na_{1/2})Nb_2O_6 \}$ 、 $0.75 (BaNb_2O_6) - 0.00 (CaNb_2O_6) - 0.25 \{ (Bi_{1/2}Na_{1/2})Nb_2O_6 \}$ 、 $0.7 (BaNb_2O_6) - 0.2 (CaNb_2O_6) - 0.1 \{ (Bi_{1/2}K_{1/2})Nb_2O_6 \}$ 、を用いて、図1(a)から図1(d)に示される、液体吐出ヘッド及び超音波モーターを試作し、良好な特性であった。

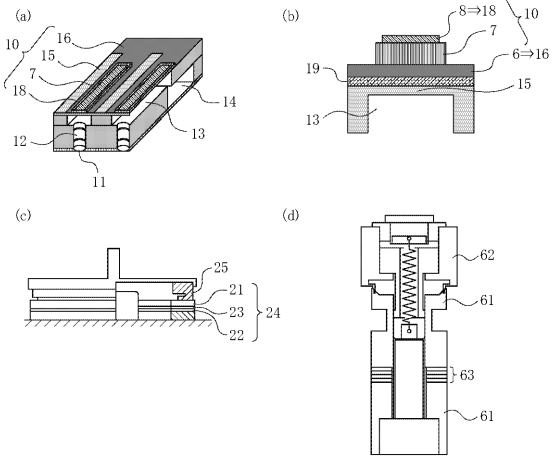
30

#### 【産業上の利用可能性】

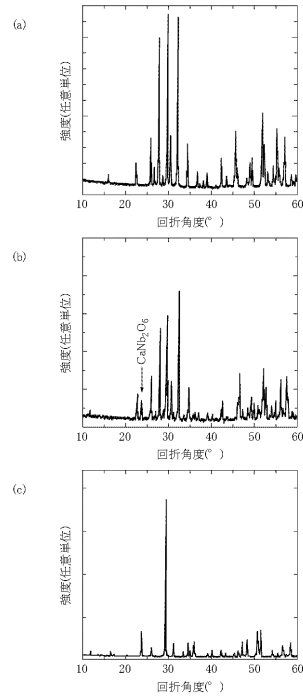
#### 【0094】

本発明の圧電材料は、高い環境温度においても良好な圧電特性を発現し、環境に対してもクリーンなので、液体吐出ヘッド、超音波モーターやピエゾ素子等の圧電材料を多く用いる機器にも問題なく利用することができる。

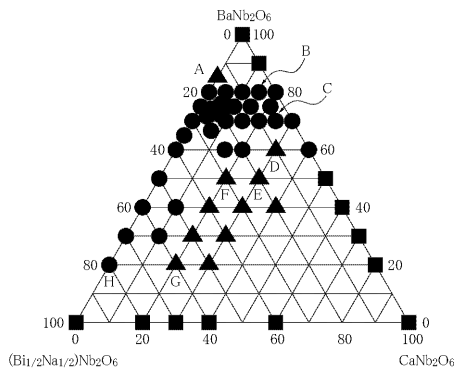
【 図 1 】



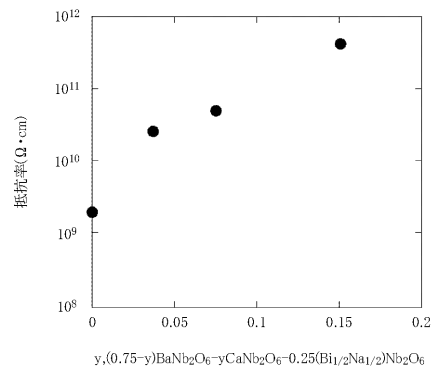
【 図 2 】



【 図 3 】

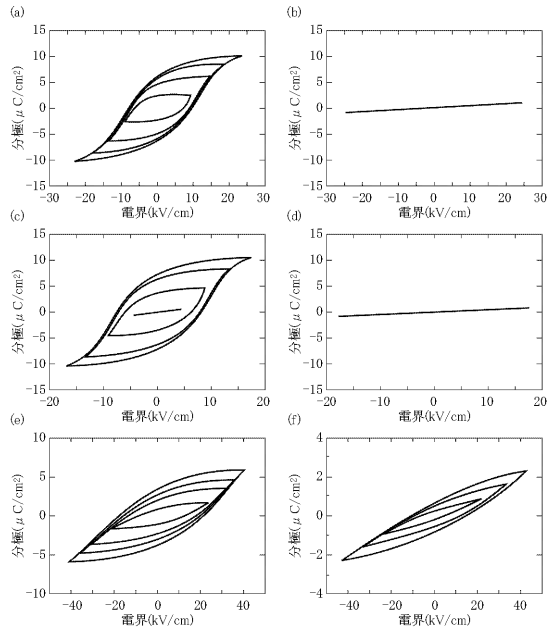


【 図 4 】

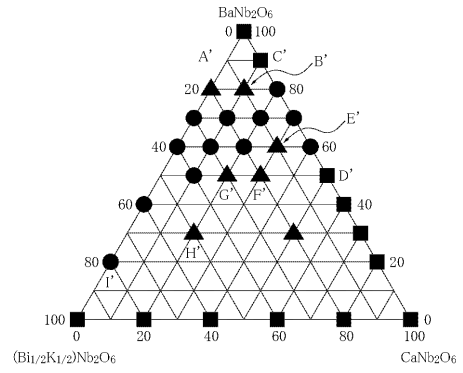




【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA03 AA04 AA08 AA10 AA20 AA21 AA43 BA10 CA01 CA02  
GA01 GA08 GA09 GA19 GA25 GA27 GA32  
5J108 AA06 AA08 BB05 KK07