

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5972417号  
(P5972417)

(45) 発行日 平成28年8月17日(2016.8.17)

(24) 登録日 平成28年7月22日(2016.7.22)

(51) Int. Cl.		F I
CO1G 45/00	(2006.01)	CO1G 45/00
HO1L 41/187	(2006.01)	HO1L 41/187
HO1L 41/43	(2013.01)	HO1L 41/43
HO1L 41/083	(2006.01)	HO1L 41/083
HO1L 41/09	(2006.01)	HO1L 41/09

請求項の数 20 (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-45142 (P2015-45142)  
 (22) 出願日 平成27年3月6日(2015.3.6)  
 (65) 公開番号 特開2015-180590 (P2015-180590A)  
 (43) 公開日 平成27年10月15日(2015.10.15)  
 審査請求日 平成27年4月2日(2015.4.2)  
 (31) 優先権主張番号 特願2014-45625 (P2014-45625)  
 (32) 優先日 平成26年3月7日(2014.3.7)  
 (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 古田 達雄  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内  
 (72) 発明者 清水 康志  
 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

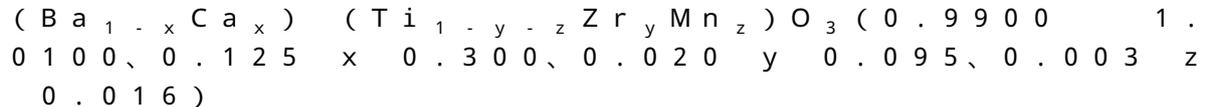
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス粉末、圧電セラミックスの製造方法、圧電素子の製造方法、および電子機器の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)



で表わされる金属酸化物からなるセラミックス粉末であって、

前記セラミックス粉末の結晶相は、前記セラミックス粉末のX線回折図形において、主相であるペロブスカイト型結晶相を除いた回折ピークの最大面積強度  $I_m$  は、前記主相の(200)の面積強度  $I_{200}$  に対して、 $I_m / I_{200} = 0.10$  であり、

前記セラミックス粉末を構成する粒子の平均円相当径が100nm以上1000nm未満であり、前記ペロブスカイト型酸化物の単位格子のc軸長を  $c_1$  とし、a軸長を  $a_1$  (ただし  $c_1 < a_1$ ) としたときの比  $c_1 / a_1$  が  $1.000 < c_1 / a_1 < 1.010$  の範囲であるセラミックス粉末。

【請求項2】

前記セラミックス粉末の粉末X線回折による(111)回折ピークの半値幅が  $0.12^\circ$  以上であることを特徴とする請求項1に記載のセラミックス粉末。

【請求項3】

BET法によって計測された前記セラミックス粉末の比表面積が  $1m^2/g$  以上  $10m^2/g$  未満であることを特徴とする請求項1または2に記載のセラミックス粉末。

10

20

## 【請求項 4】

Mg、Fe、Al、Sr 元素のうち、少なくとも一つの元素が前記セラミックス粉末 100 重量部に対して金属換算で 0.1 重量部以下（0 重量部を除く）含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のセラミックス粉末。

## 【請求項 5】

前記セラミックス粉末が Bi を含有しており、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 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のセラミックス粉末。

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のセラミックス粉末を焼成して圧電セラミックスを得る工程を有することを特徴とする圧電セラミックスの製造方法。

10

## 【請求項 7】

前記圧電セラミックスの結晶粒の平均円相当径が、前記セラミックス粉末の粒子の平均円相当径よりも大きいことを特徴とする請求項 6 に記載の圧電セラミックスの製造方法。

## 【請求項 8】

前記圧電セラミックスを構成する単位格子の c 軸長を  $c_2$  とし、a 軸長を  $a_2$ （ただし  $c_2 > a_2$ ）としたときの比  $c_2 / a_2$  が、前記セラミックス粉末の粒子の  $c_1 / a_1$  よりも大きいことを特徴とする請求項 6 に記載の圧電セラミックスの製造方法。

## 【請求項 9】

前記圧電セラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径が 0.3  $\mu\text{m}$  以上 10  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の圧電セラミックスの製造方法。

20

## 【請求項 10】

前記圧電セラミックスに含まれる Mg、Fe、Al、Sr 元素のうち、少なくとも一つの元素が前記圧電セラミックス 100 重量部に対して金属換算で 0.1 重量部以下（0 重量部を除く）含有されていることを特徴とする請求項 9 に記載の圧電セラミックスの製造方法。

## 【請求項 11】

第一の電極、圧電セラミックスおよび第二の電極を配する工程を有し、前記圧電セラミックスが請求項 9 または 10 に記載の圧電セラミックスの製造方法により得られた圧電セラミックスであることを特徴とする圧電素子の製造方法。

30

## 【請求項 12】

複数の圧電セラミックス層と、複数の内部電極を含む電極層とを交互に積層する工程を有し、

前記圧電セラミックス層が請求項 9 または 10 に記載の圧電セラミックスの製造方法により得られた圧電セラミックスよりなることを特徴とする積層圧電素子の製造方法。

## 【請求項 13】

請求項 11 に記載の圧電素子の製造方法によって得られた圧電素子または請求項 12 に記載の積層圧電素子の製造方法によって得られた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配する工程を有する液体吐出ヘッドの製造方法。

40

## 【請求項 14】

被転写体の載置部と請求項 13 に記載の液体吐出ヘッドの製造方法によって得られた液体吐出ヘッドを設ける工程を有する液体吐出装置の製造方法。

## 【請求項 15】

請求項 11 に記載の圧電素子の製造方法によって得られた圧電素子または請求項 12 に記載の積層圧電素子の製造方法によって得られた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、を設ける工程を有する超音波モータの製造方法。

## 【請求項 16】

駆動部に請求項 15 に記載の超音波モータの製造方法によって得られた超音波モータを配する工程を有する光学機器の製造方法。

50

## 【請求項 17】

請求項 11 に記載の圧電素子の製造方法によって得られた圧電素子または請求項 12 に記載の積層圧電素子の製造方法によって得られた積層圧電素子を振動板に配した振動体を設ける工程を有することを特徴とする振動装置の製造方法。

## 【請求項 18】

請求項 17 に記載の振動装置の製造方法によって得られた振動装置を振動部に設ける工程を塵埃除去装置の製造方法。

## 【請求項 19】

請求項 18 に記載の塵埃除去装置の製造方法によって得られた塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを配する工程を有し、前記塵埃除去装置が具備する振動装置における振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設ける工程を有することを特徴とする撮像装置の製造方法。

10

## 【請求項 20】

請求項 11 に記載の圧電素子の製造方法によって得られた圧電素子または請求項 12 に記載の積層圧電素子の製造方法によって得られた積層圧電素子を備えた圧電音響部品を配する工程を有する電子機器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は圧電セラミックス、及びその原料となるセラミックス粉末に関し、特に鉛を含まない圧電セラミックス、セラミックス粉末に関する。また、本発明は前記圧電セラミックスを用いた圧電素子、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。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

圧電セラミックスは、チタン酸ジルコン酸鉛（以下「PZT」という）のような $ABO_3$ 型ペロブスカイト型の金属酸化物が一般的である。しかしながら、PZTはペロブスカイト骨格のAサイトに鉛を含有する。そのために、鉛成分の環境に対する影響が問題視されている。この問題に対応するために、鉛を含有しないペロブスカイト型の金属酸化物を用いた圧電セラミックスおよび圧電素子の提案がなされている。

30

## 【0003】

鉛を含有しないペロブスカイト型酸化物からなる圧電セラミックスとして、チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）およびその派生の材料が知られている。非特許文献1には、チタン酸バリウムの室温での圧電定数を向上させるために、チタン酸バリウムのAサイトの一部をカルシウム（Ca）で置換し、Bサイトの一部をジルコニウム（Zr）で置換した圧電セラミックスが開示されている。そして更にマンガン（Mn）を添加することで、機械的品質係数を改善している。

## 【0004】

機械的品質係数の向上は、圧電素子の駆動時の発熱および消費電力の低減に効果がある。しかしながら、非特許文献1に開示された圧電セラミックスの機械的品質係数は依然として低い。機械的品質係数をより高くするためには、Mnをさらに添加する方法が考えられるが、非特許文献1のTable 1からも分かるように、Mnの添加量と圧電定数には逆の相関がある。そのため、これ以上Mnを添加しても圧電定数のさらなる低下を引き起こすだけであり、圧電定数と機械的品質係数の両立が課題であった。

40

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0005】

【非特許文献1】“Journal of Alloys and Compounds” 2013年 574巻 88-91頁

## 【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

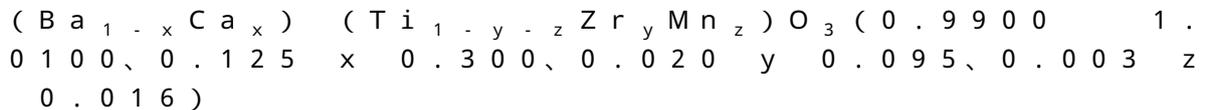
## 【0006】

本発明は上述の課題に対処するためになされたもので、優れた圧電定数と機械的品質係数が両立している非鉛圧電セラミックスおよびその原料となるセラミックス粉末を提供するものである。また、本発明は前記圧電セラミックスを用いた圧電素子、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】

## 【0007】

本発明に係るセラミックス粉末は、一般式(1)



で表わされる金属酸化物からなるセラミックス粉末であって、

前記セラミックス粉末の結晶相は、前記セラミックス粉末のX線回折図形において、主相であるペロブスカイト型結晶相を除いた回折ピークの最大面積強度 $I_m$ は、前記主相の(200)の面積強度 $I_{200}$ に対して、 $I_m / I_{200} \leq 0.10$ であり、

前記セラミックス粉末を構成する粒子の平均円相当径が100nm以上1000nm未満であり、前記ペロブスカイト型酸化物の単位格子のc軸長を $c_1$ とし、a軸長を $a_1$ (ただし $c_1 > a_1$ )としたときの比 $c_1 / a_1$ が $1.000 < c_1 / a_1 < 1.010$ の範囲であることを特徴とする。

## 【0008】

本発明に係る圧電セラミックスの製造方法は、前記セラミックス粉末を焼成圧電セラミックスを得る工程を有することを特徴とする。

## 【0010】

本発明に係る圧電素子の製造方法は、第一の電極、圧電セラミックスおよび第二の電極を配する工程を有し、前記圧電セラミックスが上記の圧電セラミックスの製造方法により得られた圧電セラミックスであることを特徴とする。

## 【0011】

本発明に係る電子機器の製造方法は、上記の圧電素子の製造方法によって得られた圧電素子または上記の積層圧電素子の製造方法によって得られた積層圧電素子を備えた圧電音響部品を配する工程を有することを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、非鉛圧電セラミックスの圧電定数を低下させることなく、機械的品質係数を向上させることができるセラミックス粉末を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0013】

【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。

【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形態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形態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形態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形態を示す概略図である。

【図7】本発明の光学機器の一実施形態を示す概略図である。

【図8】本発明の光学機器の一実施形態を示す概略図である。

10

20

30

40

50

【図9】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。

【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。

【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1のセラミックス粉末のX線回折図形である。

【発明を実施するための形態】

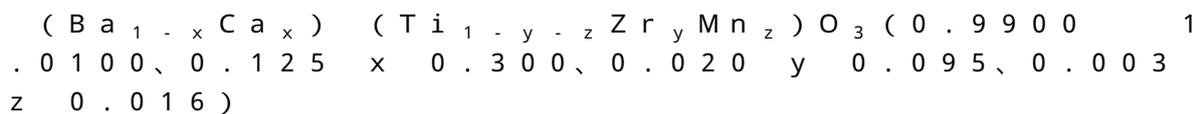
【0014】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

10

【0015】

本発明に係るセラミックス粉末は、下記一般式(1)



で表わされる金属酸化物からなるセラミックス粉末である。前記セラミックス粉末のX線回折図形は、単一のペロブスカイト型結晶相に帰属されるものであり、前記セラミックス粉末を構成する粒子の平均円相当径が100nm以上1000nm未満である。前記ペロブスカイト型酸化物の単位格子のc軸長を $c_1$ とし、a軸長を $a_1$ (ただし $c_1 > a_1$ )としたときの比 $c_1/a_1$ が $1.000 < c_1/a_1 < 1.010$ の範囲であることを特徴とする。

20

【0016】

(セラミックス粉末)

本発明における、「セラミックス」とは、基本成分が金属酸化物であり、焼き固められた結晶粒の凝集体(バルク体とも言う)、いわゆる多結晶の固体を意図している。また、本発明における「セラミックス粉末」とは、粉末状の結晶粒の集合体をあらわす。

【0017】

以下、焼結によって焼き固められた結晶粒の凝集体はセラミックスと呼び、一方で例えばセラミックスを粉砕し、粉末状にしたものはセラミックス粉末と呼ぶ。その粉末から再度セラミックスを作製することができる。

30

【0018】

本発明のセラミックス粉末は、主として結晶性のペロブスカイト型の金属酸化物よりなる。

【0019】

(ペロブスカイト型の金属酸化物)

本発明において、ペロブスカイト型の金属酸化物とは、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。ペロブスカイト型の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。

40

【0020】

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2価のBaとCa、Bサイトに位置する金属元素がTi、ZrとMnであることを意味する。

【0021】

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(例えば、1.00対2.94~1.00対3.06)でも、本発明の範囲に含まれる。

50

## 【 0 0 2 2 】

前記一般式(1)で表わされる金属酸化物と巨視的に同じ元素比の混合物であるセラミックス粉末であっても以下の問題がある。すなわち製造時の原料や合成方法によっては、ペロブスカイト型結晶相とは異なる結晶相が、そのセラミックス粉末における主たる結晶相(主相)となる場合があるという問題がある。加えて、前記一般式(1)で表わされる金属酸化物の固溶体とは別のペロブスカイト型の金属酸化物がセラミックス粉末に混在する場合もある。これは、セラミックス粉末中の組成分布が不均一であることを意味する。このような組成分布が不均一なセラミックス粉末を使用し、成型して焼結し、圧電セラミックスを得た場合、その分布は焼結工程を経ても緩和ないし拡散しきれずに残るため、圧電セラミックスの各部位における圧電効果による変位も不均一になる。

10

## 【 0 0 2 3 】

圧電セラミックス内部で機械的な摩擦熱(弾性損失)が発生する。組成分布が不均一な圧電セラミックスは、弾性損失が大きいため、機械的品質係数が小さくなってしまふ。

## 【 0 0 2 4 】

“主相”とは、前記セラミックス粉末を構成する結晶粒における結晶相のうち、最も濃度(占有率)が高い結晶粒の結晶相のことをあらわし、本発明のセラミックス粉末において、主相はペロブスカイト型結晶相である。

## 【 0 0 2 5 】

(単一のペロブスカイト型結晶相)

本発明のセラミックス粉末の結晶相は、単一のペロブスカイト型結晶相であることを特徴とする。

20

## 【 0 0 2 6 】

すなわち、本発明のセラミックス粉末のX線回折図形は、単一のペロブスカイト型結晶相によるX線回折図形に帰属する。

## 【 0 0 2 7 】

セラミックス粉末の結晶構造が単一のペロブスカイト型結晶相であるかどうかは、X線回折測定によって得られたピークパターン(X線回折図形)の構造解析から判断することができる。「単一の」とは、本発明のセラミックス粉末のX線回折図形において、以下の状態が検出された場合を指している。すなわち、主たるペロブスカイト型結晶相(主相)の他に、別の種類のペロブスカイト型結晶相や非ペロブスカイト型結晶相やアモルファス相に帰属される回折ピークが実質的に見られない状態を指す。

30

## 【 0 0 2 8 】

X線回折で得られる回折X線強度はさまざまな方向をランダムに向いた単結晶からの回折の総和となる。セラミックス粉末を測定する場合には、試料の被測定面は、できるだけ均一な状態にする必要がある。均一にするのが困難な場合、各入射角で強度を平均したときに変化が無くなるまで、場所を変えて複数回測定する必要がある。

## 【 0 0 2 9 】

単一のペロブスカイト型結晶相であるかどうかは、電子線回折による構造解析からも判断することができる。電子線回折を使用する場合は、X線回折に比べてさらに局所的な測定となるため、多数の箇所での測定を行い、その平均値から算出する必要がある。

40

## 【 0 0 3 0 】

前記セラミックス粉末のX線回折図形において、主相であるペロブスカイト型結晶相を除いた回折ピークの最大面積強度 $I_m$ は、前記主相の(200)の面積強度 $I_{200}$ に対して、 $I_m / I_{200} = 0.10$ であることが好ましい。(すなわち $0.00 < I_m / I_{200} < 0.10$ )

## 【 0 0 3 1 】

$I_m / I_{200} = 0.10$ であると、前記セラミックス粉末中に、主相であるペロブスカイト型結晶相がほぼ全体を占める形となる。この場合、圧電性能に悪影響を与える原因となる別の種類のペロブスカイト型結晶相や非ペロブスカイト型結晶相やアモルファス相が実質的に存在しないと言える。その結果、本発明のセラミックス粉末より得た圧電セラ

50

ミックスは、その圧電効果による変位分布がセラミックス構造体中で均一になり、機械的品質係数が向上する。

【0032】

セラミックス粉末中の各結晶相の濃度の比率は、各結晶相のX線回折強度と濃度が比例する原理を利用して導出できる。また、本発明における面積強度とは、強度を各入射角度で積分した数値であらわす。ただし、測定環境によってバックグラウンドのノイズは異なるため、面積強度はバックグラウンドの強度をゼロとして算出する。

【0033】

面積強度で比較する方法は、特定の入射角におけるピーク強度で比較する方法よりも濃度算出の精度が高い。

10

【0034】

前記X線回折測定の方法は特に限定されず、平行ビーム法を用いた2θ法など一般的な手法を用いることができる。以下に代表的な測定条件を示す。

【0035】

管球の線源にはCu-Kα線を用いる。2θの測定範囲を10°～80°までとすることにより、 $I_{200}$ と $I_m$ 情報が得られるようにする。好ましい入射光のスポット径は、前記被測定面の面積に依存するが、被測定面の全域に入射光が当たる大きさであることが好ましい。また、十分な強度を得るためにスキャン速度を0.10°/分から1.00°/分に、サンプリング間隔を0.001°から0.020°の範囲にすることで再現性のあるデータを得ることができる。なお、多軸X線回折測定器を用いる際には、被測定面と入射光の法線のなす角度（ブサイ）を0°にして測定する必要がある。

20

【0036】

$I_{200}$ は、主相であるペロブスカイト型結晶相の(200)の面積強度をあらわす。

【0037】

粉末X線回折による(200)とは、2θ法によって得られる擬立方晶表記による結晶の200面に起因する回折を表わしたものである。ここで、(200)付近の回折ピークが(200)と(002)に分離している場合、または(200)と(002)と(020)に分離している場合、それぞれのピークに対して面積強度を導出し、それらの和を $I_{200}$ とする。

【0038】

主相であるペロブスカイト型結晶相の回折ピークを除いた回折ピークは、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnや副成分元素、不純物元素などで構成される化合物に帰属される。例えば、BaTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、BaZrO<sub>3</sub>、CaZrO<sub>3</sub>、BaO、BaCO<sub>3</sub>、CaO、CaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MnO、MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>など、もしくはこれらの化合物が挙げられる。また、その他の副成分元素や不可避である不純物元素も含まれる。

30

【0039】

$I_m$ は、主相であるペロブスカイト型結晶相に相当する回折ピークを除いた残回折ピークのうちの最大面積強度をあらわす。

【0040】

$I_m / I_{200} = 0.10$ の関係は、前述した単一のペロブスカイト型結晶相に帰属されている状態をあらわす好ましい形態である。さらに好ましくは、 $I_m / I_{200} = 0.05$ の範囲であり、このような特性を満たす粉末から得たセラミックスは、さらに大きい機械的品質係数が得られる。

40

【0041】

(セラミックス粉末の粒径と円相当径)

前記セラミックス粉末を構成する粒子の平均円相当径は100nm以上1000nm未満である。

【0042】

粒子の平均円相当径をこの範囲にすることで、前記セラミックス粉末より作製した圧電

50

セラミックスは、良好な圧電定数と機械的強度を有することが可能となる。粒子の平均円相当径が100nm未満であると、各粒子の結晶構造がコアシェル構造になりやすい。コアシェル構造になると、コア部は正方晶構造、シェル部は立方晶構造、または擬立方晶構造となり、一つの粒子内に異なった結晶構造が混在するようになる。立方晶構造は結晶学的観点において反転対称性があることから、圧電性を有さないため、圧電定数が充分でなくなる恐れがある。一方で、平均円相当径が1000nm以上だと、セラミックス化に必要な焼結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。

【0043】

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、前記圧電セラミックス内にポアや欠陥が多数存在している状態を指す。ポアや欠陥は機械的強度の低下を招く。

10

【0044】

平均円相当径のより好ましい範囲としては、300nm以上800nm以下である。さらに好ましくは、500nm以上800nm以下とすることで、高密度で、かつ良好な圧電定数を有する圧電セラミックスが得られる。

【0045】

前記セラミックス粉末は、前記圧電セラミックスを構成する結晶粒において、円相当径が2μm以下である結晶粒が99個数パーセント以上であることが好ましい。円相当径が2μm以下である結晶粒の個数パーセントをこの範囲にすることで、本発明のセラミックス粉末より作製した圧電セラミックスは、良好な機械的強度を有することが可能となる。

20

【0046】

本発明における「セラミックス粉末を構成する粒子の平均円相当径」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、粒子の投影面積と同面積を有する真円の直径を表す。粒子の粒径を測定する方法としては、顕微鏡観察法以外にも、ゼータ電位法やレーザー回折法などがあるが、真球状の粒子でない異形粒子を多く含む粉末の粒径を測定する場合は、測定方法や測定条件によって、円相当径への換算が困難である。顕微鏡観察法であれば、直接形状を確認できるため、円相当径を精度良く算出できる。

【0047】

顕微鏡観察法において、例えばセラミックス粉末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。粒子同士が重なっている場合は、画像処理によって個別の粒子として識別して測定することも可能であるが、凝集しないように、できるだけ少量の粉体を分散させた状態で、多数回測定する方が測定精度の観点で好ましい。対象となる粒子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。

30

(1.000  $c_1/a_1$  1.010)

【0048】

本発明に係る前記セラミックス粉末は、前記ペロブスカイト型酸化物の単位格子のc軸長を $c_1$ とし、a軸長を $a_1$ としたとき(ただし $c_1 > a_1$ )、1.000  $c_1/a_1$  1.010の範囲であることを特徴とする。

【0049】

比 $c_1/a_1$ が1.000  $c_1/a_1$  1.010の範囲であると、本発明のセラミックス粉末から作製した圧電セラミックスは、優れた密度を有する。 $c_1/a_1$ が1.010より大きいと、焼結する際に、粒成長が起こりにくくなるため、セラミックス化に必要な焼結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。

40

【0050】

$c_1/a_1$ が1.000  $c_1/a_1$  1.010の範囲であれば、一般的な焼成炉で、密度が高い圧電セラミックスが得られる。

【0051】

より好ましい範囲としては1.000  $c_1/a_1$  1.005である。 $c_1/a_1$ が1.000  $c_1/a_1$  1.005の範囲のセラミックス粉末は、焼結の際に粒成長が

50

より促進されるため、より緻密で高密度な圧電セラミックスが得られる。

【0052】

セラミックス粉末の格子定数  $a_1$  および  $c_1$  は、2θ 法によって得られる回折ピークから得られる面間隔より、求めることができる。X線の波長を  $\lambda$ 、200面の面間隔を  $d_{(200)}$ 、200面の回折ピークの最大強度を取る角度を  $\theta_{200}$ 、002面の面間隔を  $d_{(002)}$ 、002面の回折ピークの最大強度を取る角度を  $\theta_{002}$  とする。そのとき、格子定数  $a_1$  および  $c_1$  は以下の式で表わすことができる。200面と002面の回折ピーク位置が近くてピーク分離が困難である場合はより高角側に検出される400面と004面の回折ピークを使用しても同様に格子定数  $a_1$  および  $c_1$  を求めることができる。

10

【0053】

【数1】

$$d_{(200)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{200}}$$

【0054】

【数2】

$$d_{(002)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}}$$

20

【0055】

【数3】

$$a_1 = 2 \cdot d_{(200)}$$

【0056】

【数4】

$$c_1 = 2 \cdot d_{(002)}$$

【0057】

(半値幅が0.12以上)

30

本発明に係る前記セラミックス粉は、粉末X線回折による(111)回折ピークの半値幅が0.12°以上である。(なお、回折ピークの半値幅は90°以下である。)

【0058】

ここで回折ピークとは、結晶面の回折での最大強度を得る角度をあらわす。

【0059】

半値幅とは、回折ピークの最大強度をPとして、P/2を取る2θ軸上の角度を $\theta_1$ 、 $\theta_2$ とした( $\theta_2 > \theta_1$ )ときに、 $\theta_2$ と $\theta_1$ の差で表わされる幅のことである。半値幅は半値全幅とも呼ばれる。なお、最大強度の大きさはバックグラウンドの値を除去して求める必要がある。

【0060】

40

前記セラミックス粉末の(111)回折ピークの半値幅が0.12°以上であれば、十分な電気機械結合定数 $k_{31}$ が得られる。さらに、(111)回折ピークの半値幅が0.20以上であると、粒成長が起こりやすくなるため、焼結密度が上がり、機械的強度が向上する。

【0061】

(111)回折ピークの半値幅が0.12°より小さいと、結晶性が高すぎて、焼結して圧電セラミックスを作製する際に、粒成長が起こりにくくなるため、セラミックス化に必要な焼結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。

【0062】

(BET比表面積1以上)

50

前記セラミックス粉末のBET法による比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。セラミックス粉末の比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、セラミックス化に必要な焼結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。

【0063】

一方、前記セラミックス粉末のBET法による比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、セラミックス粉末同士の凝集が起こりやすくなり、凝集の有無で、焼結した圧電セラミックスに密度が不均一になる恐れがある。密度が不均一であると、圧電効果も不均一になり、圧電セラミックス内部で機械的な摩擦熱（弾性損失）が発生するため、機械的品質係数が小さくなる。

【0064】

従って、前記セラミックス粉末のBET法による比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、より好ましくは、前記セラミックス粉末のBET法による比表面積が $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

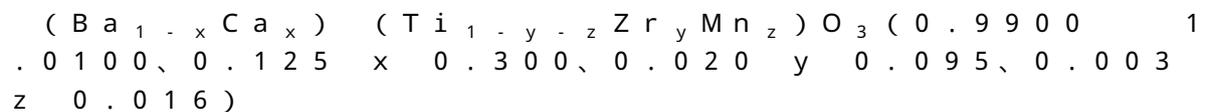
【0065】

セラミックス粉末の比表面積は、BET法により測定できる。BET法とは、窒素( $\text{N}_2$ )などの分子サイズが判明している分子を吸着させて、吸着した量から比表面積を求める方法である。具体的には、日本工業規格JIS 8830に基づいて測定すれば良い。

【0066】

(一般式(1)で表されるセラミックス粉末や、その結晶相について)

前記一般式(1)はすなわち、



であるが、この一般式は本発明のセラミックス粉末に含まれるすべてのBa、Ca、Ti、Zr、Mnが主相のペロブスカイト型結晶相に含まれるとしたときの式である。つまり、 $I_m/I_{200} = 0.10$ の範囲であれば、微量に他のペロブスカイト型結晶相や他の酸化物の形でBa、Ca、Ti、Zr、Mnが粉末に含まれていても、本発明の効果は得られる。

【0067】

前記一般式(1)で表されるペロブスカイト型結晶の結晶相に着目すると、ペロブスカイト型のチタン酸バリウムのBaの一部がCaで置換されている。また、前記チタン酸バリウムのTiの一部がZrで置換されている。これらの複数種の置換の相乗効果によって、本発明のセラミックス粉末は、純粋なチタン酸バリウムと比較して脱分極温度の低下を抑制しつつ圧電定数を大きく向上させることができる。

【0068】

前記一般式(1)において、AサイトにおけるBa、Caのモル量と、BサイトにおけるTi、ZrとMnのモル量との比を示す  $\frac{\text{Ba} + \text{Ca}}{\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Mn}}$  は、 $0.9900 \leq \frac{\text{Ba} + \text{Ca}}{\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Mn}} \leq 1.0100$ の範囲である。  $\frac{\text{Ba} + \text{Ca}}{\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Mn}}$  が $0.9900$ より小さいと、焼結してセラミックスを作製する際に、セラミックスを構成する結晶粒に異常粒成長が生じ易くなり、セラミックスの機械的強度が低下する。一方で、  $\frac{\text{Ba} + \text{Ca}}{\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Mn}}$  が $1.0100$ より大きくなると、セラミックス化に必要な焼結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。

【0069】

(セラミックス粉末中のCa量)

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、 $0.125 \leq x \leq 0.300$ の範囲である。ペロブスカイト型のチタン酸バリウムのBaの一部を上記範囲でCaに置換すると斜方晶と正方晶との相転移温度が低温側にシフトする。そのため、本発明のセラミックス粉末より作製した圧電素子のデバイス駆動温度範囲( $-30$  から  $50$ )において安定した圧電定数を得ることができる。

【0070】

しかし、 $x$  が $0.300$ より大きいと、本発明のセラミックス粉末より作製した圧電セ

10

20

30

40

50

ラミックスの圧電定数が充分ではなくなる。他方、 $x$ が0.125より小さいと本発明のセラミックス粉末より作製した圧電素子の駆動温度範囲における圧電定数の温度変化が大きくなってしまふ。

【0071】

(セラミックス粉末中のZr量)

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 $y$ は、0.020  $y$  0.095の範囲である。Tiサイトの一部を上記範囲でZrに置換すると、セラミックス粉末の正方晶歪みが低下するため、 $c_1/a_1$ が小さくなって1に近づき、より大きな圧電定数を得ることができる。 $y$ が0.095より大きいと脱分極温度が低下し、高温耐久性が充分でなくなる。 $y$ が0.020より小さいとデバイス駆動温度範囲内において十分な圧電定数が得られない。

10

【0072】

より好ましい $y$ の範囲は0.055  $y$  0.085である。 $y$ が0.055以上であると圧電定数がさらに向上する。一方、 $y$ が0.085以下であると、本発明のセラミックス粉末を用いて作成した圧電セラミックスの脱分極温度がより高くなり、実用温度の範囲が広がる。(なお脱分極温度に関しては後段を参照)

【0073】

(セラミックス粉末中のMn量)

前記一般式(1)において、BサイトにおけるMnのモル比を示す $z$ は、0.003  $z$  0.016の範囲である。

20

【0074】

前記セラミックス粉末が前記範囲のMnを含有すると、前記セラミックス粉末から作製した圧電素子の駆動温度範囲全域において圧電定数を損なわずに絶縁性や機械的品質係数が向上する。

【0075】

$z$ が0.003より小さいと、デバイス駆動温度範囲において十分な絶縁性と機械的品質係数が得られない。一方、 $z$ が0.016以上であると、デバイス駆動温度範囲内において圧電定数が充分でなくなる。

【0076】

より好ましいMnの含有量の範囲は0.004  $z$  0.008である。本発明の圧電素子の抵抗率は、 $1\text{ G} \cdot \text{cm}$ であれば分極処理におけるリーク電流を抑制することができ、圧電素子の駆動においてもリーク電流を抑制する事ができる。より好ましい抵抗率は $10\text{ G} \cdot \text{cm}$ 以上である。本発明の圧電セラミックスの好ましい機械的品質係数は1000以上、より好ましくは1500以上である。機械的品質係数が1000未満である圧電セラミックスを圧電素子に用いると、素子の共振駆動時の消費電力が大きくなるおそれがある。

30

【0077】

本発明に係るセラミックス粉末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。いずれの手段においても、前記セラミックス粉末に含まれる各元素の重量比およびモル比を算出できる

40

【0078】

ここで、上述の手段で測定する場合は、セラミックス粉末全体を測定することになるため、副成分や不純物成分も含めたモル比が算出される。しかし、前述のように、以下の2条件を満たしていればよい。すなわち、セラミックス粉末のX線回折図形が、単一のペロブスカイト型結晶相に帰属される範囲であって、かつ、主成分元素であるBa、Ca、Ti、Zr、Mnがセラミックス粉末全体で前記一般式(1)のモル比を満たしている場合である。その場合、極少量の副成分や不純物が含有していたとしても、本発明の効果を奏する。

【0079】

50

つまり、前記一般式(1)はペロブスカイト型の金属酸化物 $ABO_3$ の形の化学式で表現しているが、前記一般式(1)以外の酸化物(例えば $AO_2$ 、 $ACO_3$ 、 $BO_2$ 、 $B_3O_4$ など)が副成分として微量に含まれていたとしても良い。この場合でもセラミックス粉末は一般式(1)の組成範囲と言える。

【0080】

(Mg、Fe、Al、Sr成分)

前記セラミックス粉末中に含まれるMg、Fe、Al、Sr元素のうち、少なくとも一つの元素が前記セラミックス粉末100重量部に対して金属換算で0.1重量部以下(0重量部を除く)含有されていることが好ましい。

【0081】

また、本発明に係る圧電セラミックスは、Mg、Fe、Al、Sr元素のうち、少なくとも一つの元素が前記圧電セラミックス100重量部に対して金属換算で0.1重量部以下(0重量部を除く)含有されていることが好ましい。

【0082】

(金属換算)

副成分の「金属換算」での含有量を求めるには、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セラミックス粉末または圧電セラミックスを測定した際の各金属の含有量をまず求める。その上で、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、その総重量と各金属(Mg、Fe、Al、またはSr)の重量との比で表される。

【0083】

前記セラミックス粉末は、Mgの含有量が、前記ペロブスカイト型の金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.10重量部以下(ただし0重量部は除く)であることが好ましい。

【0084】

前記セラミックス粉末が前記範囲のMgを含有することで、前記セラミックス粉末より作製した圧電セラミックスは、機械的品質係数および力係数が向上する。ここでの力係数とは圧電定数( $d_{31}$ )とヤング率( $Y_{11}$ )の積( $|d_{31} \times Y_{11}|$ )であらわされる係数のことであり、駆動時に印加する電界の方向と垂直な方向への圧電歪みの発生力を意味する。

【0085】

従って、前記圧電セラミックスのMgの含有量も前記ペロブスカイト型の金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.10重量部以下(ただし0重量部は除く)であることが好ましい。

【0086】

Mgの含有量が0.10重量部より大きくなると、機械的品質係数が1100未満と小さくなるおそれがある。また力係数も10(N/V・m)未満と小さくなるおそれがある。機械的品質係数が小さいと、前記セラミックス粉末から得られた圧電セラミックスを圧電素子にして共振デバイスとして駆動した際に、消費電力が増大する。

【0087】

圧電セラミックスとして好ましい力係数は、10(N/V・m)以上である。力係数が10未満であると、発生力が小さくなり、圧電素子の駆動に必要な電界が大きくなり、消費電力が増大する。前記機械的品質係数および前記力係数が前記の範囲であれば、圧電素子の実用的な駆動において、消費電力の極端な増大は発生しない。

【0088】

より好ましい機械的品質係数や力係数を得るという観点において、セラミックス粉末中、または圧電セラミックス中のMgの含有量は好ましくは0.05重量部以下、さらに好ましくは0.0005重量部以上0.007重量部以下であることが望ましい。

【0089】

また、前記Fe、AlおよびSrの酸化物は、圧電定数を向上させる効果がある。具体

10

20

30

40

50

的には、前記セラミックス粉末中、または前記圧電セラミックス中のFe、AlおよびSrは、それぞれ、セラミックス粉末100重量部に対して金属換算で0.1重量部以下(0重量部を除く)含有されていることが好ましい。駆動温度範囲における圧電定数の温度安定性という観点において、好ましくは、Feが0.0001~0.0220重量部、Alが0.0001~0.025重量部、Srが0.0001~0.017重量部であり、より好ましくは、Feが0.0005~0.0120重量部、Alが0.0005~0.014重量部、Srが0.0005~0.009重量部である。

#### 【0090】

Fe、AlおよびSrの含有量が、金属換算で0.1重量部を超えると、圧電定数の向上効果が得られないおそれがある。

10

#### 【0091】

Mg、Fe、Al、Srは、少なくとも一つの成分がセラミックス粉末、または圧電セラミックスに含まれていればよく、その含有の形態は金属に限らない。例えば、ペロブスカイト構造のAサイトまたは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Mg、Fe、Al、Sr成分がセラミックス粉末に含まれていても良い。

#### 【0092】

(Si成分)

また、焼成温度を低温化させる目的で、前記セラミックス粉末にSiやBを添加しても構わない。セラミックス粉末を積層圧電素子に用いる際、その製造工程において圧電材料は電極材料とともに焼結される。一般に電極材料の耐熱温度は圧電材料よりも低い。そのため圧電材料の焼成温度を低下できると、焼結に必要なエネルギーを低減し、さらに電極材料の選択肢が増えるという観点で好ましい。例えば、ペロブスカイト型金属酸化物100重量部に対してSiやBを0.001重量部以上4.000重量部以下添加することが好ましい。ただし、Siの添加量が多すぎると圧電定数が低下するため、高い圧電定数を維持するという観点においては、Siは0.001重量部以上0.020重量部以下添加することが好ましい。この範囲であれば、圧電定数の低下を10%以内に維持できる。

20

#### 【0093】

(Bi成分)

前記セラミックス粉末は、Biを含有していることがより好ましい。その場合、Biの含有量が一般式(1)記載の前記金属酸化物100重量部に対して金属換算で0.042重量部以上0.850重量部以下であることが好ましい。

30

#### 【0094】

前記一般式(1)で表される金属酸化物からなるセラミックス粉末が、上述の範囲でBiを含有すると、特に低温(例えば-30)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価が安定価数であるBiの大部分はAサイトに位置し、残りの部分はBサイトまたは結晶粒界に位置すると考えられる。Biの大部分が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、結晶構造が正方晶をとるときは、Bサイトに位置する微量のBiがTiやZr(主に4価)と異なる価数を有するため、結晶格子内に欠陥双極子(内部電界の起源となる)が導入されて機械的品質係数を向上させる。よって斜方晶、正方晶どちらの結晶構造においてもBiの含有は大きな機械的品質係数を提供する。すなわち、本発明のセラミックス粉末は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。

40

#### 【0095】

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、圧電定数が十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

50

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。

【0096】

Biは、金属Biに限らず、Bi成分としてセラミックス粉末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成分がセラミックス粉末に含まれていても良い。

【0097】

(セラミックス粉末の原料)

本発明のセラミックス粉末を製造する場合は、目的物の構成元素を含んだ酸化物、炭酸塩、硝酸塩、遷移酸塩などの原料の混合体を常圧下で焼結する一般的な固相焼結法を採用することができる。原料は純度の高いものの方が好ましい。原料としては、セラミックス粉末を構成する金属酸化物、金属塩の粉末や液体を原料として用いることができる。原料としては、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物、Mg化合物、Mn化合物、Fe化合物、Al化合物、Sr化合物およびBi化合物といった金属化合物がある。

【0098】

本発明のセラミックス粉末を製造するための原料として、粉末状原料を用いる場合、均一性の観点で、いずれの化合物も10nm以上、10μm以下の粉末状原料を用いる方が好ましい。原料に占める比率の高いBa化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物のうち、少なくとも1種の化合物の粒径が100nm以下であると、焼結後のセラミックス粉末の粒径を調整しやすいため、好ましい。

【0099】

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、遷移酸バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、チタン酸バリウム、ジルコニウム酸バリウム、チタン酸ジルコニウム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)の化合物を用いる事が好ましい。純度の低いBa化合物には、Mg、Fe、Al、Srが多く含まれており、圧電セラミックスの機械的品質係数が低下するおそれがある。

【0100】

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、遷移酸カルシウム、酢酸カルシウム、チタン酸カルシウム、ジルコニウム酸カルシウム、チタン酸ジルコニウム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)の化合物を用いる事が好ましい。純度の低いCa化合物には、Mg、Srが多く含まれており、圧電セラミックスの機械的品質係数が低下するおそれがある。

【0101】

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、チタン酸ジルコニウム酸バリウム、チタン酸カルシウムなどが挙げられる。

【0102】

使用可能なZr化合物としては、酸化ジルコニウム、ジルコニウム酸バリウム、チタン酸ジルコニウム酸バリウム、ジルコニウム酸カルシウムなどが挙げられる。

【0103】

また原料にBaTiO<sub>3</sub>粉末、CaTiO<sub>3</sub>粉末、BaZrO<sub>3</sub>粉末、CaZrO<sub>3</sub>粉末といったペロブスカイト型の金属酸化物粉末を用いて前記セラミックス粉末を作製してもよい。

【0104】

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。

【0105】

使用可能なMg化合物としては、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、過酸化マグネシウム、塩化マグネシウムなどが挙げられる。

【0106】

使用可能なFe化合物としては、酸化鉄、四酸化三鉄、塩化鉄、硫化鉄、硫酸鉄、硝酸鉄などが挙げられる。

【0107】

使用可能なAl化合物としては、炭酸アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水素化アルミニウム、塩化アルミニウム、窒化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどが挙げられる。

【0108】

使用可能なSr化合物としては、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、塩化ストロンチウムなどが挙げられる。

【0109】

使用可能なBi化合物としては、酸化ビスマス、塩化ビスマスなどが挙げられる。

【0110】

ここで、Mg、Fe、Al、Srに関しては微量添加であるため、Ba化合物、Ca化合物、Zr化合物、Ti化合物、Mn化合物のいずれかに不純物として適量含まれている場合は、別途添加しない手段を用いても良い。

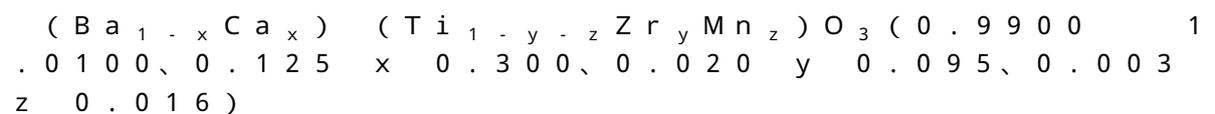
【0111】

前記セラミックス粉末のAサイトにおけるBaとCaのモル量の和と、BサイトにおけるTi、Zr、Mnのモル量の和との比を示す 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、Zr化合物、Mn化合物のいずれでも効果は同じである。

【0112】

(セラミックス粉末の製造方法)

本発明に係るセラミックス粉末の製造方法は特に限定されないが、本発明に係るセラミックス粉末は、下記一般式(1)



で表わされる金属酸化物からなるように前記原料を混合し、熱処理をして作製する必要がある。

【0113】

また、 の変動は、特性に大きく影響するため、作製するセラミックス粉末の量の1/1000の単位の秤量精度で作製することが好ましい。尚、一度作製したセラミックス粉末が所望の組成からずれている場合には、後添加によって調整することができる。

【0114】

また、本発明のセラミックス粉末のX線回折図形が、単一のペロブスカイト型結晶相に帰属されるようにセラミックス粉末を構成する必要がある。従って、所望の組成になるように原料を混合し、熱処理を加えて、原料同士で化学反応をさせる必要がある。このとき、原料の粒径によって、熱処理時の温度と昇温レート、保持時間、降温レートの調整を行う。

【0115】

本発明のセラミックス粉末を構成する粒子の平均円相当径は100nm以上1000nm未満である。一般的に、粉末粒子に熱処理を加えるとその粒径は大きくなる。従って、原料の粉末粒子の粒径は、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、Zr化合物、Mg化合物、Mn化合物のうち、少なくとも一つの化合物を100nm未満のもので作製するとよい。その場合、熱処理を充分行っても、セラミックス粉末を構成する粒径の平均円相当径が1000nm未満に制御することは容易である。

【0116】

10

20

30

40

50

また、熱処理を充分行うと、単一のペロブスカイト型結晶相になりやすいが、粒子の粒径も大きくなる。そのため、熱処理時の温度や時間を変えるだけでは、本発明のセラミックス粉末を構成する粒子の平均円相当径を100nm以上1000nm未満で作製できない場合がある。つまり、セラミックス粉末の結晶相を単一のペロブスカイト型結晶相にするための熱処理条件と、粒子の平均円相当径が100nm以上1000nm未満になるための熱処理条件が相反する場合がある。この場合は、粒子の平均円相当径は所望のサイズより大きくなってしまふものの、セラミックス粉末は単一のペロブスカイト型結晶相となる熱処理条件でセラミックス粉末を作製しておく。その後、粉碎して粒径を小さくすれば良い。粉碎する方法としては、ボールミルやビーズミル、その他、粉末を含むガス同士を対向して衝突させて粉碎する方法があり、いずれの方法を用いても良い。また、分級処理によって、所望の粒径の粉末のみ取り出す方法を用いても良い。

10

【0117】

本発明に係る圧電セラミックスは、このセラミックス粉末を焼成してなる。

【0118】

(造粒粉と成形体)

本発明の圧電セラミックスに用いるセラミックス粉末をセラミックス(焼結体)形状とする場合、焼成に用いる成形体を作製する必要がある。前記成形体とはセラミックス粉末を成形した固形物である。

【0119】

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。

20

【0120】

セラミックス粉末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。

【0121】

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(ポリビニルブチラール)、アクリル系樹脂が挙げられる。添加するバインダーの量は、前記セラミックス粉末の総重量に対して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う観点において2重量部から5重量部がより好ましい。

30

【0122】

(焼結)

本発明の一実施形態に係るセラミックス粉末を焼成し、圧電セラミックスを得る方法は特に限定されない。焼結方法の例としては、電気炉による焼結、ガス炉による焼結、通電加熱法、マイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、HIP(熱間等方圧プレス)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。前記焼結方法におけるセラミックスの焼結温度は特に限定されないが、各化合物が反応し、十分に粒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、セラミックスの粒径を1 $\mu$ mから10 $\mu$ mの範囲にするという観点で、1200以上1550以下であり、より好ましくは1300以上1480以下である。

40

【0123】

上記温度範囲において焼結した圧電セラミックスは良好な圧電性能を示す。焼結処理により得られる圧電セラミックス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。前記圧電セラミックス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、圧電セラミックス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、圧電セラミックスの圧電定数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

50

取り除く効果もある。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。

【0124】

本発明に係る圧電セラミックスの結晶粒の平均円相当径は、前記セラミックス粉末の粒子の平均円相当径よりも大きいことが好ましい。

【0125】

(結晶粒の粒径と円相当径)

本発明に係る圧電セラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径は、前記セラミックス粉末の粒子の平均円相当径よりも大きいことが好ましい。

【0126】

圧電セラミックスの結晶粒の平均円相当径をセラミックス粉末の粒子の平均相当径よりも大きくすることで、圧電セラミックスの焼結密度が高くなり、機械的強度が向上する。

10

【0127】

焼成時に粒成長をさせることで、結晶粒同士の間隔が緻密になり、結晶粒間の強度も向上する。これにより、圧電セラミックス全体の焼結密度が高くなるとともに、機械的強度が向上する。

【0128】

本発明における「結晶粒の円相当径」とは、顕微鏡観察法において一般に言われる「投影面積円相当径」を表し、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。例えば圧電セラミックス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。対象となる粒子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

【0129】

(圧電セラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径)

本発明に係る圧電セラミックスを構成する結晶粒の平均円相当径は、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。結晶粒の平均円相当径をこの範囲にすることで、前記圧電セラミックスは、良好な圧電定数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 $0.3\ \mu\text{m}$ 未満であると、圧電定数が充分でなくなる恐れがある。一方で、 $10\ \mu\text{m}$ より大きくなると機械的強度が低下する恐れがある。より好ましい範囲としては $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。

30

【0130】

前記圧電セラミックスは、前記圧電セラミックスを構成する結晶粒において、円相当径が $25\ \mu\text{m}$ 以下である結晶粒が99個数パーセント以上であることが好ましい。円相当径が $25\ \mu\text{m}$ 以下である結晶粒の個数パーセントをこの範囲にすることで、本発明の圧電セラミックスは、良好な機械的強度を有することが可能となる。機械的強度は円相当径の大きな結晶粒の含有割合と強い負の相関関係がある。円相当径が $25\ \mu\text{m}$ 以下である結晶粒の個数パーセントが99個数パーセント未満であると、円相当径が $25\ \mu\text{m}$ を超える粒子の含有割合が多くなるため、機械的強度が低下する恐れがある。

40

【0131】

前記圧電セラミックスは、長辺が $25\ \mu\text{m}$ を超える針状結晶を含むこともあるが、この場合も円相当径に換算して、 $25\ \mu\text{m}$ 以下のものが99個数パーセント以上であることが好ましい。

【0132】

本発明に係る圧電セラミックスを構成する単位格子のc軸長を $c_2$ とし、a軸長を $a_2$  (ただし $c_2 > a_2$ )としたときの比 $c_2 / a_2$ は、前記セラミックス粉末の粒子の $c_1 / a_1$ よりも大きいことが好ましい。

【0133】

圧電セラミックスの $c_2 / a_2$ を前記セラミックス粉末の粒子の $c_1 / a_1$ よりも大きくすることで、圧電セラミックスの焼結密度が高くなり、機械的強度が向上する。原料製

50

造時の最高焼成温度より高い温度でセラミックス化のための焼成を行うことで、セラミックス粉末から粒成長させることができ  $c_2 / a_2$  が大きくなる。

【0134】

圧電セラミックスの格子定数  $a_2$  および  $c_2$  は、前述したセラミックス粉末の格子定数と同様の方法で求めることができる。

【0135】

(相対密度)

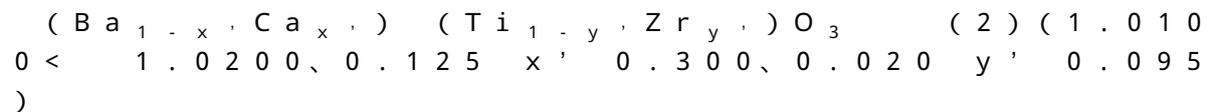
ここで、本発明に係る圧電セラミックスの相対密度は93%以上100%以下であることが好ましい。相対密度は前記セラミックス粉末の格子定数と前記セラミックスの構成元素の原子量から算出した理論密度に対しての実測した密度の割合である。格子定数は、例えば、X線回折分析により測定することができる。密度は、例えば、アルキメデス法で測定することができる。相対密度が93%より小さくなると、圧電定数や機械的品質係数が充分でなかったり、絶縁性が低下したりする恐れがある。より好ましい相対密度の下限は94%以上である。さらに好ましい相対密度の下限は95%以上である。

10

【0136】

本発明に係る圧電セラミックスは、

一般式(2)



20

で表わされるペロブスカイト型の金属酸化物を主成分とし、前記金属酸化物にMnが含まれており、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0.02重量部以上0.40重量部以下であることを特徴とする。

【0137】

(一般式(2)で表現される圧電セラミックス)

本発明の圧電セラミックスは前記一般式(2)で表される金属酸化物から構成されており、ペロブスカイト型のチタン酸バリウムのBaの一部がCaで置換されている。また、前記チタン酸バリウムのTiの一部がZrで2モル%を超えて置換されている。これらの金属成分の寄与による相乗効果によって、本発明の圧電セラミックスは、純粋なチタン酸バリウムとくらべて、脱分極温度の低下を抑えて圧電定数を大きく向上させることができる。

30

【0138】

前記一般式(2)において、圧電セラミックスを構成する結晶において、そのAサイトにおけるBa、Caのモル量と、BサイトにおけるTi、Zrのモル量との比を示す  $x'$  は、 $1.010 < 1.0200$  の範囲である。がこの範囲であると、より高い圧電定数が得られる。

【0139】

が  $1.0200$  より大きくなるとセラミックス化に必要な焼結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。

【0140】

(圧電セラミックスのCa量)

前記一般式(2)において、AサイトにおけるCaのモル比を示す  $x'$  は、 $0.125 < x' < 0.300$  の範囲である。ペロブスカイト型のチタン酸バリウムのBaの一部を上記範囲でCaに置換すると斜方晶と正方晶との相転移温度が低温側にシフトするので、本発明の圧電セラミックスより作製した圧電素子の駆動温度範囲において安定した圧電定数を得ることができる。

40

【0141】

しかし、 $x'$  が  $0.300$  より大きいと、圧電セラミックスの圧電定数が充分ではなくなる。他方、 $x'$  が  $0.125$  より小さいと圧電セラミックスより作製した圧電素子の駆動温度範囲における圧電定数の温度変化が大きくなってしまふ。

50

## 【 0 1 4 2 】

( 圧電セラミックスの  $Zr$  量 )

前記一般式 ( 2 ) において、  $B$  サイトにおける  $Zr$  のモル比を示す  $y'$  は、  $0.020 < y' < 0.095$  の範囲である。  $Ti$  サイトの一部を上記範囲で  $Zr$  に置換すると、圧電セラミックスの正方晶歪みが低下するため、  $c_2 / a_2$  が小さくなって 1 に近づき、大きな圧電定数を得ることができる。  $y'$  が  $0.095$  より大きいと脱分極温度が低下し、高温耐久性が充分でなくなる。  $y'$  が  $0.020$  より小さいとデバイス駆動温度範囲内において十分な圧電定数が得られない。

## 【 0 1 4 3 】

より好ましい  $y$  の範囲は  $0.055 < y' < 0.085$  である。  $y'$  が  $0.055$  以上であると圧電定数がさらに向上する。一方、  $y'$  が  $0.085$  以下であると脱分極温度がより高くなり、実用温度の範囲が広がる。

10

## 【 0 1 4 4 】

( 圧電セラミックスの  $Mn$  量 )

本発明に係る圧電セラミックスは前記一般式 ( 2 ) で表される金属酸化物 100 重量部に対して、副成分として  $Mn$  を金属換算で  $0.04$  重量部以上  $0.40$  重量部以下含有していることが好ましい。前記圧電セラミックスが前記範囲の  $Mn$  を含有すると、圧電素子の駆動温度範囲全域において圧電定数を損なわずに絶縁性や機械的品質係数が向上する。

## 【 0 1 4 5 】

本発明に係る圧電セラミックス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。いずれの手段においても、前記圧電セラミックスに含まれる各元素の重量比およびモル比を算出できる。

20

## 【 0 1 4 6 】

( 研磨 )

上述のセラミックス ( 焼結体 ) は、そのまま本発明の圧電セラミックスとして用いることができるが、焼結体を所望の形状にするために研磨加工を行っても良い。

## 【 0 1 4 7 】

( 圧電セラミックスの厚み )

本発明の圧電セラミックスを製造する場合、前記研磨により平滑化された 2 つの面間距離を圧電セラミックスの厚みとすると、前記厚みは  $100 \mu m$  以上  $10 mm$  以下、より好ましくは  $200 \mu m$  以上  $5 mm$  以下であることが望ましい。前記厚みが  $100 \mu m$  未満であると、セラミックスに対する加工による欠陥部が圧電定数に及ぼす悪影響が大きくなるおそれがある。一方、前記厚みが  $10 mm$  を超えると、本発明の圧電セラミックスを素子化して分極処理したときの圧電定数の向上効果が不十分となるおそれがある。

30

## 【 0 1 4 8 】

$100 \mu m$  より薄い圧電セラミックスは、例えば、積層圧電素子で使用する。  $100 \mu m$  より薄い圧電セラミックスは、例えば、シート成形と焼結によって得る方法がある。シート成形には、例えば、ドクターブレード法を用いることができる。ドクターブレード法とは、ドクターブレードを用いて、前記スラリーを前記基材上に塗布し、乾燥させることで、シート形状の成形体を形成する方法である。前記成形体の厚みは特に制限されることはなく、積層圧電素子の厚みに合わせて調整することができる。成形体の厚みは例えばスラリーの粘度を高くすると厚くすることができる。

40

## 【 0 1 4 9 】

( 機械的品質係数 )

機械的品質係数とは圧電セラミックス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。圧電セラミックスの絶縁性や機械的品質係数が向上すると、前記圧電セラミックスを用いた圧電素子の駆動時の長期信頼性が確保できる。

50

## 【 0 1 5 0 】

( 脱分極温度 )

本明細書において、圧電セラミックスの脱分極温度 ( $T_d$ ともあらず)とは、分極処理をして十分時間が経過した後に、室温からある温度  $T_d$  ( )まで上げ、再度室温まで下げたときに圧電定数が温度を上げる前の圧電定数に比べて減少している温度を指す。本明細書においては温度を上げる前の圧電定数の90%未満となる温度を脱分極温度  $T_d$  と呼ぶ。

## 【 0 1 5 1 】

本発明の圧電素子が高温雰囲気においても圧電定数を失わないため、また、デバイス組み立て工程における加熱プロセスやデバイス駆動における発熱によって圧電定数が低下する事を防ぐためには以下の点に留意するとよい。すなわち、本発明の圧電セラミックスの脱分極温度は100 以上、好ましくは105 以上、より好ましくは110 以上である組成を選択することが好ましい。本発明の圧電素子の脱分極温度は、組成パラメータ、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、あるいはBiの含有量、圧電セラミックスの結晶性やミクロスケールでの組成均一性により制御可能である。

## 【 0 1 5 2 】

( 圧電素子 )

図1(a)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、圧電セラミックス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、前記圧電セラミックス2が本発明の圧電セラミックスであることを特徴とする。圧電セラミックス2の表面にその他の電極が設けられていても良い。圧電セラミックス2は一片の圧電セラミックスよりなることが好ましい。一片の圧電セラミックスとは、同じ組成の原料から同時に焼成して作られた繋ぎ目の無いセラミックス状の圧電セラミックスを意味する。圧電セラミックス2の内部に描かれている矢印は、圧電セラミックスの有する残留分極の方向を模式的に示すものである。

## 【 0 1 5 3 】

第一の電極1と第二の電極3に挟持された領域における圧電セラミックス2には、残留分極を有している領域が存在する。前記残留分極を有している領域は、第一の電極1と第二の電極3に挟持された領域における圧電セラミックス2の一部であっても全部であっても構わない。なお、圧電定数が高くなるという観点では第一の電極1と第二の電極3に挟持された全部の領域であることが好ましい。残留分極とは、前記圧電セラミックス2に外部電場を印加していない時に前記圧電セラミックス2に残留している分極のことを指す。圧電セラミックス2は、分極処理することで、自発分極の方向が一定方向に揃い、残留分極が発生する。前記圧電セラミックス2が残留分極を有しているか否かは、前記圧電素子の第一の電極1と第二の電極3の間に電界を印加し、印加電界Eと分極量Pの関係(P-Eヒステリシス曲線)を測定することにより、特定することができる。本発明の圧電素子において圧電セラミックスが一定方向に残留分極を有していると、圧電駆動に関わる分極の双極子モーメントの方向が揃っているために前記圧電素子の圧電定数が大きくなる。

## 【 0 1 5 4 】

図1(b)および(c)は本発明の圧電素子の構成の別の実施形態を示す概略図である。図1(b)は本発明の圧電素子を一方の面から観測した際の電極の形状と残留分極の極性を示す模式図であり、図1(c)は前記圧電素子をもう一方の面から観測した際の電極の形状を示す模式図である。図1(b)および(c)において本発明に係る圧電素子は以下の構成を有する。すなわち、円環状の一片の圧電セラミックス2と、前記圧電セラミックス2の一方の面に配置された複数の電極41、42(部番の無い電極を含む)と、前記圧電セラミックス2のもう一方の面に配置された共通電極5を有する。図1(b)の電極41、42等の内側に記載された「+」および「-」の記号は、各電極と反対面の共通電極とで挟持された領域の圧電セラミックスが有する残留分極の極性を示している。本明細書においては、圧電素子の製造工程における分極処理において正の電界を印加した電極部に「+」の記号を記載しているため、「+」電極部分のみで圧電定数  $d_{33}$  を測定すると

負の値が検出される。同様に「-」電極部分では正の圧電定数  $d_{33}$  が検出される。図 1 (b) において電極が設けられていない領域、または図 1 (b) には図示していないが残留分極を有しない電極と反対面の共通電極 5 に挟持された圧電セラミックスの領域について説明する。すなわち、この領域においては、圧電定数  $d_{33}$  はゼロまたはごく小さな値、例えば  $5 \text{ pC/N}$  以下、しか検出されない。図 1 (b) で例示した圧電素子においては、圧電セラミックス 2 は紙面に対して下向きに残留分極を有する第一の領域と上向きに残留分極を有する第二の領域を有する。第一の領域と第二の領域で残留分極の極性が異なることを確認する方法としては、圧電定数を測定して検出された値の正負で判断する方法や P - E ヒステリシス曲線における抗電界の原点からのシフト方向が逆であることを確かめる方法が挙げられる。

10

## 【0155】

図 1 (b) および (c) に示すように互いに極性の異なる残留分極を有する第一の領域と第二の領域を有する本発明の圧電素子は、円環方向に振動波を形成することができる。前記第一の領域と前記第二の領域に同時に電界を印加すると圧電効果によって一方は円環方向に伸びて他方は縮むためである。

## 【0156】

## (電極)

本発明に係る圧電素子は、図 1 (a) における第一の電極 1 や第二の電極 3、図 1 (b) および (c) における複数の電極 4 1、4 2 や共通電極 5 を有することにより、電気エネルギーを機械エネルギーに変化させる圧電駆動が可能となる。

20

## 【0157】

前記電極は、厚み  $5 \text{ nm}$  から  $2000 \text{ nm}$  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。

## 【0158】

前記電極は、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、圧電素子に配置された各電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。

## 【0159】

前記電極の製造方法は限定されず、銀などの金属ペーストの焼き付けにより形成してもよいし、スパッタ、蒸着法などにより形成してもよい。また図 1 (b) の例に限らず、各電極とも必要に応じて所望の形状にパターンニングして用いてもよい。

30

## 【0160】

## (分極処理)

本発明の圧電素子に残留分極を付与するため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、シリコンオイル中に行ってもよい。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セラミックス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  $0.5 \text{ kV/mm}$  から  $7.0 \text{ kV/mm}$  が好ましい。より好ましい印加電界は  $0.5 \text{ kV/mm}$  から  $2.0 \text{ kV/mm}$  である。

40

## 【0161】

## (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ーを用いて得られる共振周波数及び反共振周波数の測定結果から、電子情報技術産業協会規格 (JEITA EM - 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。

## 【0162】

## (積層圧電素子の構造)

次に、本発明の積層圧電素子について説明する。

50

## 【 0 1 6 3 】

本発明に係る積層圧電素子は、複数の圧電セラミックス層と、内部電極を含む複数の電極層とが交互に積層された積層圧電素子である。前記圧電セラミックス層が上記の本発明の圧電セラミックスであり、前記圧電セラミックス層の前記電極層に狭持された領域の一部または全部が残留分極を有していることを特徴とする。

## 【 0 1 6 4 】

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、圧電セラミックス層54と、内部電極55を含む電極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る。前記圧電セラミックス層54が上記一般式(2)で表されるペロブスカイト型の金属酸化物を主成分とする。電極は、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良い。前記圧電セラミックス層54のうち、前記電極に狭持された領域の一部または全部は残留分極を有している。前記圧電セラミックス層54の内部に描かれている矢印は、圧電セラミックス層の有する残留分極の方向を模式的に示すものである。前記圧電セラミックス層54が残留分極を有しているか否かは、前記圧電セラミックス層を狭持する複数の電極間に電界を印加し、印加電界Eと分極量Pの関係(P-Eヒステリシス曲線)を測定することにより、特定することができる。本発明の積層圧電素子において圧電セラミックス層54の一部または全部が一定方向(電極に垂直な二方向のいずれか)に残留分極を有していると、圧電駆動に関わる分極モーメントの方向が揃っているために前記積層圧電素子の圧電歪みが大きくなる。

## 【 0 1 6 5 】

図2(a)は2層の圧電セラミックス層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。なお、図2(b)のように圧電セラミックス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層の圧電セラミックス層504と8層の内部電極505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る。さらに、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。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セラミックス層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。前記圧電セラミックス層504のうち、前記電極に狭持された領域の一部または全部は残留分極を有している。

## 【 0 1 6 6 】

また、前記複数の圧電セラミックス層のうち、任意の圧電セラミックス層と隣り合う圧電セラミックス層の残留分極の方向は積層方向に対して逆方向になっていることが好ましい。換言すると、各圧電セラミックス層の前記残留分極を有している領域の残留分極の方向は積層方向に対して交互になっていることが好ましい。残留分極の方向が積層方向に対して交互になっている事で、本発明の積層圧電素子を駆動させた時に各圧電セラミックス層の伸縮モードが揃って大きな圧電変位を得る事ができる。例えば、図2(a)においては前記圧電セラミックス層54のうち第一の電極51と内部電極55に狭持された領域と第二の電極53と内部電極55に狭持された領域における残留分極の方向は互いに異なることが好ましい。積層圧電素子の製造過程において、内部電極55をゼロ電位として第一の電極51と第二の電極53に同一のプラス電界またはマイナス電界を印加すると内部電極55を境として圧電セラミックス層54の残留分極の方向は逆になる。(電極面を水平にとると、各々上方向と下方向に残留分極を有する)。図2(b)の構成における圧電セラミックス層504についても同様に、各内部電極層を境として圧電セラミックス層504の有する残留分極の方向は図中の矢印で模式的に示されるように積層方向に対して交互であることが好ましい。

## 【 0 1 6 7 】

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2000nm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よい。

#### 【0168】

本発明の積層圧電素子は、内部電極55、505が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0.3 M1/M2 3.0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/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。

10

#### 【0169】

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。

#### 【0170】

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よい。例えば、内部電極505aと第一の電極501を外部電極506aで短絡させてもよい。内部電極505bと第二の電極503を外部電極506bで短絡させてもよい。内部電極505aと内部電極505bは交互に配置されていてもよい。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、圧電セラミックス層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。

20

#### 【0171】

(液体吐出ヘッド)

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、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。

30

#### 【0172】

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、圧電セラミックス1012、第二の電極1013を少なくとも有する圧電素子である。圧電セラミックス1012は、図3(b)の如く、必要に応じてパターニングされている。

#### 【0173】

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。図において圧電素子101は矩形形状だが、その形状は、楕円形、円形、平行四辺形等の矩形以外でもよい。一般に、圧電セラミックス1012は個別液室102の形状に沿った形状となる。

40

#### 【0174】

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。

#### 【0175】

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

50

使用しても良い。同じく、第二の電極 1013 を上部電極として使用しても良いし、下部電極として使用しても良い。また、振動板 103 と下部電極の間にバッファ層 108 が存在しても良い。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。

【0176】

前記液体吐出ヘッドにおいては、振動板 103 が圧電セラミックス 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事ができる。

【0177】

振動板 103 の厚みは、 $1.0\ \mu\text{m}$  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良い。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良い。バッファ層 108 の厚みは、 $5\ \text{nm}$  以上  $300\ \text{nm}$  以下であり、好ましくは  $10\ \text{nm}$  以上  $200\ \text{nm}$  以下である。吐出口 105 の大きさは、円相当径で  $5\ \mu\text{m}$  以上  $40\ \mu\text{m}$  以下である。吐出口 105 の形状は、円形であっても良いし、星型や角形状、三角形形状でも良い。

【0178】

(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ことを特徴とする。

【0179】

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) 881 の外装 882 ~ 885 及び 887 を外した状態を図 5 に示す。インクジェット記録装置 881 は、被転写体としての記録紙を装置本体 896 内へ自動給送する自動給送部 897 を有する。更に、自動給送部 897 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 898 へ導く、被転写体の載置部である搬送部 899 と、記録位置に搬送された記録紙に記録を行う記録部 891 とを備えている。さらには、記録部 891 に対する回復処理を行う回復部 890 を有する。記録部 891 には、本発明の液体吐出ヘッドを収納し、レール上を往復移送されるキャリッジ 892 が備えられる。

【0180】

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 892 がレール上を移送され、圧電セラミックスを挟持する電極に駆動電圧が印加されると圧電セラミックスが変位する。この圧電セラミックスの変位により、図 3 (b) に示す振動板 103 を介して個別液室 102 を加圧し、インクを吐出口 105 から吐出させて、印字を行う。

【0181】

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。

【0182】

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の他、産業用液体吐出装置として使用することができる。

【0183】

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。

【0184】

(超音波モータ)

10

20

30

40

50

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。

【0185】

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201、振動子201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202、ロータ202と一体的に設けられた出力軸203を有する。前記振動子201は、金属の弾性体リング2011、本発明の圧電素子2012、圧電素子2012を弾性体リング2011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セラミックスで構成される。

10

【0186】

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。

【0187】

圧電セラミックスに電圧を印加すると、圧電横効果によって圧電セラミックスは伸縮する。金属などの弾性体が圧電素子に接合している場合、弾性体は圧電セラミックス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。

20

【0188】

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セラミックス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、積層圧電素子2042を挟持固定し、振動子204となる。

30

【0189】

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。

【0190】

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。

【0191】

(光学機器)

40

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。

【0192】

図7は、本発明の撮像装置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は本発明の撮像装置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。

【0193】

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

50

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。

【0194】

直進案内筒713の内周には、カム環715が回動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。

【0195】

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から放射状に伸びた軸720fにコロ722が回転自由に保持されており、このコロ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。

【0196】

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。

【0197】

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。

【0198】

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)。

【0199】

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

10

20

30

40

50

作)。

【0200】

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。

10

【0201】

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、電子スチルカメラ等、カメラの種類を問わず、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。

【0202】

(振動装置および塵埃除去装置)

粒子、粉体、液体の搬送、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。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。

【0203】

本発明に係る塵埃除去装置は、前記圧電素子または前記積層圧電素子を振動板に配した振動体を少なくとも有することを特徴とする。

20

【0204】

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良い。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。

【0205】

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および図10に示すように圧電セラミックス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は圧電セラミックス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、圧電セラミックス331は圧電セラミックス層と内部電極の交互構造をとり、内部電極を交互に第1の電極332または第2の電極333と短絡させることにより、圧電セラミックスの層ごとに位相の異なる駆動波形を与える事ができる。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。

30

40

【0206】

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10b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。

【0207】

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

50

り振動板の厚さ方向に変位させる弾性振動を意味する。

【0208】

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。図11(a)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を構成する圧電セラミックス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。図11(b)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。

10

【0209】

(撮像装置)

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、前記塵埃除去装置が具備する振動装置における振動板を前記撮像素子ユニットの受光面側に設けた事を特徴とする。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。

【0210】

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。

20

【0211】

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。

【0212】

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の取付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。

30

【0213】

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。

40

【0214】

(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することを特徴とする。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。

【0215】

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

50

、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。

【0216】

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。

【0217】

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、の少なくとも一つに用いられる。

10

【0218】

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。

【0219】

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。

【0220】

20

本発明の非鉛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、および吐出力を有する液体吐出ヘッドを提供できる。

【0221】

本発明の非鉛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。

【0222】

本発明の非鉛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。

【0223】

本発明の非鉛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耐久性および動作精度を有する光学機器を提供できる。

30

【0224】

本発明の非鉛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。

【0225】

本発明の非鉛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塵埃除去効率を有する塵埃除去装置を提供できる。

【0226】

本発明の非鉛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塵埃除去機能を有する撮像装置を提供できる。

40

【0227】

本発明の非鉛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。

【0228】

また、本発明の圧電素子および積層圧電素子は、85 以下の高温雰囲気曝される可能性のある圧電アクチュエータ全般に好適に用いられる。

【実施例】

【0229】

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。

50

## 【0230】

以下のように本発明のセラミックス粉末を作成し、対応するセラミックス粉末を用いて圧電セラミックス、圧電素子を作製した。

## 【0231】

(本発明のセラミックス粉末)

(実施例1)

( $Ba_{1-x}Ca_x$ ) ( $Ti_{1-y-z}Zr_yMn_z$ )  $O_3$  の一般式において、 $x = 0.187$ 、 $y = 0.059$ 、 $z = 0.010$ 、 $\delta = 0.9965$  の組成である ( $Ba_{0.813}Ca_{0.187}$ ) $_{0.9965}$ ( $Ti_{0.931}Zr_{0.059}Mn_{0.010}$ ) $O_3$  に相当する原料を以下に示す手順で秤量した。

10

## 【0232】

Ba原料には炭酸バリウム( $BaCO_3$ )粉末(平均粒径600nm、純度99.9%以上)、Ca原料には、炭酸カルシウム( $CaCO_3$ )粉末(平均粒径1000nm、純度99.9%以上)、Ti原料には酸化チタン( $TiO_2$ )粉末(平均粒径50nm、純度99.9%以上)、Zr原料には、酸化ジルコン( $ZrO_2$ )粉末(平均粒径100nm、純度99.9%以上)、Mn原料には四酸化三マンガ(  $Mn_3O_4$  )粉末(平均粒径1300nm、純度99.5%以上)を準備し、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnが組成( $Ba_{0.813}Ca_{0.187}$ ) $_{0.9965}$ ( $Ti_{0.931}Zr_{0.059}Mn_{0.010}$ ) $O_3$  の比率になるように秤量した。

20

## 【0233】

各原料の混合モル比は表1に示す通りである。AサイトとBサイトのモル比を示すを調整するために炭酸バリウム、または酸化チタンを用いた。これらの秤量粉は、アルミナ製のボールを使用したボールミルにより、24時間の乾式混合を実施した。

## 【0234】

得られた混合粉に含まれるMg、Fe、Al、Sr量をICP発光分光分析により測定したところ、前記混合粉を100重量部として、それぞれ0.0008、0.0010、0.0006、0.0001重量部含まれていた。

## 【0235】

(焼成)

得られた混合粉を白金るつぼの中に入れ、電気炉中で室温から5時間で1150℃まで昇温し、1150℃で10時間保持する加熱を行い、セラミックス粉末を作製した。

30

## 【0236】

(セラミックス粉末が単一のペロブスカイト、 $c_1/a_1$ 、半値幅)得られたセラミックス粉末の一部を、ガラス板の上に平坦になるように敷き詰め、粉末X線回折評価を実施した。

## 【0237】

粉末X線回折評価はXRD(ブルカー・エイックスエス株式会社製: D8 ADVANCE)を用いて、2 $\theta$ 法により行った。管球の線源にはCu-K $\alpha$ 線を用いて、2 $\theta$ の測定範囲を10°~80°までとし、スキャン速度は0.50度/分、サンプリング間隔は0.02度とした。また、入射光のスポット径は50 $\mu$ mとした。

40

## 【0238】

その結果得られたピークパターン(X線回折図形)を図15に示す。図15(b)は、図15(a)の44°~47°の範囲を拡大したものである。結晶構造解析を行った結果、本実施例のセラミックス粉末の主相は正方晶のペロブスカイト構造であった。このペロブスカイト型結晶相を除いた回折ピークの最大面積強度 $I_m$ と、前記主相の(200)の面積強度 $I_{200}$ に対する比はそれぞれ、 $I_m/I_{200} < 0.01$ であった。また、主相であるペロブスカイト型結晶相の $c_1/a_1$ は1.004、(111)回折ピークの半値幅は0.19°であった。

## 【0239】

(セラミックス粉末の平均円相当径)

50

次に、得られたセラミックス粉末の一部をエタノール中で分散し、試料を乗せる台座に数滴垂らした。乾燥後、電子顕微鏡により、平均円相当径を測定した。その結果、平均円相当径は、210 nmであった。

#### 【0240】

(セラミックス粉末のBET法を用いた比表面積の測定)

次に、得られたセラミックス粉末の一部を用いて、BET法を用いて比表面積を測定した。その結果、比表面積は、 $6.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

#### 【0241】

(セラミックス粉末の組成分析、不純物分析)

次に、得られたセラミックス粉末の一部を、厚さ2.0 mmになるように30 mmの金型に充填し、冷間静水圧を用いて200 MPaの成形圧をかけて円盤状の圧粉体を作製した。このとき、金型の表面の表面粗さは100 nm以下のものを使用した。この圧粉体の円盤状の面に対し、蛍光X線分析によりセラミックス粉末の組成を評価した。

#### 【0242】

その結果、本実施例のセラミックス粉末は  $(\text{Ba}_{0.813} \text{Ca}_{0.187})_{0.9965} (\text{Ti}_{0.931} \text{Zr}_{0.059} \text{Mn}_{0.010}) \text{O}_3$  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Mg、Fe、Al、Srがそれぞれ0.0008、0.0010、0.0006、0.0001重量部含有されていることが分かった。

#### 【0243】

Mg、Sr、Fe成分は原料に含まれていたものに由来する。Al成分はボールミル時にアルミナボールが原料粉との摩擦によって削れて混入したものである。その他の金属成分については、秤量した組成と焼結後の組成が一致していた。また、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Mg、Fe、Al、Sr以外の元素は検出限界以下であった。

#### 【0244】

(圧電セラミックスの結晶粒)

次に、得られたセラミックス粉末を造粒するために、セラミックス粉末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、セラミックス表面に付着させた。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。金型の表面には非マグネシウム系の離型剤を塗布しておいた。

#### 【0245】

得られた成形体を雰囲気可変型の電気炉に入れ、まず大気雰囲気中で400 の加熱を行い、次に同じ電気炉中で1310 の最高温度で5時間保持した。降温は放冷により行った。以上の工程により、円盤状の焼結体(多結晶のセラミックス)を得た。この焼結体を本発明の圧電素子の圧電セラミックスとして使用した。

#### 【0246】

圧電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。結果、平均円相当径は $7.0 \mu\text{m}$ 、相対密度は98%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。この観察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。なお、後述の研磨工程の前後で、平均円相当径に違いはほとんど無かった。圧電セラミックスにかかるいくつかの測定値は表3に示す。表3の左端には圧電セラミックスおよび圧電素子を作成するために使用したセラミックス粉末を記載した。

#### 【0247】

(圧電セラミックスの結晶構造)

次に、得られた圧電セラミックスを厚さ0.5 mmになるように研磨し、研磨面に対するX線回折により結晶構造を解析した。その結果、正方晶のペロブスカイト型構造に相当するピークのみが観察され、 $c_2 / a_2$  は1.007であった。

10

20

30

40

50

## 【0248】

(圧電セラミックスの組成分析、不純物分析)

また、蛍光X線分析により圧電セラミックスの組成を評価した。その結果、本実施例の圧電セラミックスは $(\text{Ba}_{0.813}\text{Ca}_{0.187})_{0.9965}(\text{Ti}_{0.931}\text{Zr}_{0.059}\text{Mn}_{0.010})\text{O}_3$ 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Mg、Fe、Al、Srがそれぞれ0.0008、0.0010、0.0006、0.0001重量部含有されていることが分かった。

## 【0249】

いずれの元素もセラミックス粉末の組成と一致していた。また、Ba、Ca、Ti、Zr、Mn、Mg、Fe、Al、Sr以外の元素もセラミックス粉末と同様に検出限界以下であった。焼結後と研磨後で、平均円相当径に違いはほとんど無かった。

## 【0250】

(電極付け)

前記円盤状の圧電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、電極と圧電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。この電極付きの圧電セラミックスを切断加工し、10mm×2.5mm×0.5mmの短冊状の圧電素子を作製した。

## 【0251】

(分極処理)

この素子を、表面温度が110 から140 のホットプレート上に設置し、両電極間に0.6kV/mmの電界を10分間印加して、分極処理した。こうして、電極に挟持された部分の圧電セラミックスが電極面と垂直に残留分極を有する本発明の圧電素子を得た。

## 【0252】

(実施例2から38)

実施例1と同様の工程で、実施例2から実施例38のセラミックス粉末を作成し、対応するセラミックス粉末を用いて圧電セラミックス、圧電素子を作製した。セラミックス粉末の原料となる各成分の秤量比率は、セラミックス粉末が表1に示す比率となるように調整した。また、得られたセラミックス粉末中のMg、Fe、Al、Sr含有量を調整するために、原料の秤量和(合算値)を $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Mn}_z)\text{O}_3$ の化学式に換算した100重量部に対して以下の処理を行った。すなわち、Mg、Fe、Al、Sr元素のうち少なくとも一つの元素が金属換算で0.1重量部以下(0重量部を除く)含有されるように、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化ストロンチウムを原料混合粉に添加した。その上で、ボールミルを用いて24時間の乾式混合を実施した。

## 【0253】

実施例2から38におけるセラミックス粉末についても実施例1と同様に平均円相当径、 $c_1/a_1$ 、半値幅、比表面積、 $I_m/I_{200}$ を評価した。その結果を表2に示す。また、実施例1と同様に組成分析を行った結果、Mg、Fe、Al、Sr成分はそれぞれ、0.0001重量部のばらつきを持っていたが、これは原料および製造装置に含まれていたものに由来すると考えられる。Mg、Fe、Al、Sr成分以外の金属元素については、秤量した組成と焼結後の組成が表記した有効桁数において一致していた。

## 【0254】

実施例4、実施例15、実施例29、実施例37のX線回折図形においては、主相であるペロブスカイト型結晶相以外に有意の回折ピーク $I_m$ があらわれた。構造解析の結果、この回折ピークはいずれも立方晶ペロブスカイト型の $\text{CaTiO}_3$ に由来するものであることが分かった。その他の実施例においては、いずれも主相以外に有意の回折ピークは検出されず、 $I_m=0$ であり、かつ $I_m/I_{200}<0.01$ であった。

## 【0255】

10

20

30

40

50

【表1】

	Ba	Ca	Ti	Zr	Mn	モル比	Mg	Fe	Al	Sr	Bi
	1-x	x	1-y-z	y	z	$\alpha$	[重量部]	[重量部]	[重量部]	[重量部]	[重量部]
実施例1	0.813	0.187	0.931	0.059	0.010	0.9965	0.0008	0.0010	0.0006	0.0001	0.000
実施例2	0.840	0.160	0.931	0.059	0.010	0.9965	0.0009	0.0014	0.0080	0.0022	0.000
実施例3	0.875	0.125	0.932	0.060	0.008	0.9962	0.0002	0.0011	0.0003	0.0013	0.000
実施例4	0.700	0.300	0.933	0.060	0.007	0.9970	0.0012	0.0009	0.0002	0.0013	0.000
実施例5	0.840	0.160	0.970	0.020	0.010	0.9965	0.0003	0.0010	0.0002	0.0020	0.000
実施例6	0.840	0.160	0.895	0.095	0.010	0.9965	0.0003	0.0013	0.0002	0.0011	0.000
実施例7	0.840	0.160	0.937	0.060	0.003	0.9968	0.0003	0.0012	0.0003	0.0017	0.000
実施例8	0.840	0.160	0.925	0.059	0.016	0.9965	0.0002	0.0014	0.0003	0.0015	0.000
実施例9	0.840	0.160	0.932	0.058	0.010	0.9900	0.0002	0.0018	0.0003	0.0013	0.000
実施例10	0.840	0.160	0.932	0.058	0.010	1.0095	0.0002	0.0011	0.0003	0.0020	0.000
実施例11	0.840	0.160	0.935	0.055	0.010	0.9967	0.0002	0.0010	0.0002	0.0014	0.000
実施例12	0.840	0.160	0.935	0.055	0.010	0.9900	0.0003	0.0012	0.0002	0.0018	0.000
実施例13	0.840	0.160	0.926	0.064	0.010	0.9981	0.0002	0.0016	0.0002	0.0005	0.000
実施例14	0.840	0.160	0.926	0.064	0.010	0.9960	0.0002	0.0017	0.0003	0.0001	0.000
実施例15	0.720	0.280	0.913	0.081	0.006	1.0003	0.0004	0.0020	0.0003	0.0003	0.000
実施例16	0.813	0.187	0.931	0.059	0.010	0.9967	0.0003	0.0011	0.0003	0.0003	0.000
実施例17	0.813	0.187	0.932	0.058	0.010	0.9967	0.0003	0.0011	0.0003	0.0003	0.000
実施例18	0.813	0.187	0.932	0.058	0.010	0.9967	0.0002	0.0012	0.0002	0.0002	0.000
実施例19	0.813	0.187	0.931	0.059	0.010	0.9961	0.0002	0.0010	0.0002	0.0001	0.000
実施例20	0.813	0.187	0.931	0.059	0.010	0.9970	0.0002	0.0013	0.0002	0.0003	0.000
実施例21	0.840	0.160	0.931	0.059	0.010	0.9966	0.0159	0.0016	0.0300	0.0002	0.000
実施例22	0.840	0.160	0.931	0.059	0.010	0.9966	0.0996	0.0010	0.0894	0.0003	0.000
実施例23	0.840	0.160	0.932	0.058	0.010	0.9980	0.0003	0.0005	0.0002	0.0001	0.000
実施例24	0.840	0.160	0.932	0.058	0.010	0.9975	0.0002	0.0001	0.0003	0.0001	0.000
実施例25	0.840	0.160	0.932	0.058	0.010	0.9967	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.000
実施例26	0.860	0.140	0.934	0.060	0.006	0.9955	0.0001	0.0011	0.0003	0.0003	0.170
実施例27	0.860	0.140	0.934	0.060	0.006	0.9955	0.0002	0.0013	0.0002	0.0002	0.042
実施例28	0.880	0.140	0.934	0.060	0.006	0.9955	0.0001	0.0014	0.0002	0.0002	0.270
実施例29	0.860	0.140	0.934	0.060	0.006	0.9955	0.0001	0.0014	0.0002	0.0002	0.850
実施例30	0.875	0.125	0.931	0.059	0.010	1.0053	0.0007	0.0014	0.0002	0.0011	0.000
実施例31	0.700	0.300	0.931	0.059	0.010	1.0044	0.0008	0.0012	0.0003	0.0014	0.000
実施例32	0.840	0.160	0.970	0.020	0.010	1.0054	0.0004	0.0010	0.0002	0.0003	0.000
実施例33	0.840	0.160	0.896	0.094	0.010	1.0068	0.0008	0.0014	0.0003	0.0013	0.000
実施例34	0.840	0.160	0.937	0.060	0.003	1.0082	0.0004	0.0010	0.0003	0.0013	0.000
実施例35	0.840	0.160	0.926	0.059	0.015	1.0044	0.0008	0.0017	0.0003	0.0011	0.000
実施例36	0.840	0.160	0.931	0.059	0.010	1.0093	0.0003	0.0014	0.0002	0.0014	0.000
実施例37	0.720	0.280	0.934	0.060	0.006	0.9955	0.0002	0.0013	0.0002	0.0003	0.170
実施例38	0.830	0.170	0.931	0.059	0.010	0.9967	0.0009	0.0013	0.0002	0.0003	0.000
比較例1	0.700	0.300	0.931	0.059	0.010	0.9970	0.0012	0.0009	0.0002	0.0013	0.000
比較例2	0.700	0.300	0.805	0.185	0.010	0.9967	0.0012	0.0009	0.0002	0.0013	0.000
比較例3	0.990	0.010	0.880	0.109	0.011	0.9967	0.0008	0.0010	0.0003	0.0013	0.000
比較例4	0.650	0.350	0.932	0.059	0.009	0.9970	0.0008	0.0009	0.0003	0.0013	0.000
比較例5	0.840	0.160	0.980	0.010	0.010	0.9972	0.0009	0.0010	0.0002	0.0014	0.000
比較例6	0.840	0.160	0.851	0.139	0.010	0.9972	0.0008	0.0010	0.0005	0.0014	0.000
比較例7	0.840	0.160	0.940	0.060	0.000	0.9970	0.0009	0.0009	0.0005	0.0013	0.000
比較例8	0.840	0.160	0.901	0.057	0.042	0.9970	0.0009	0.0009	0.0005	0.0014	0.000
比較例9	0.840	0.160	0.931	0.059	0.010	1.0500	0.0009	0.0009	0.0003	0.0013	0.000
比較例10	0.840	0.160	0.931	0.059	0.010	0.9600	0.0008	0.0010	0.0003	0.0014	0.000
比較例11	0.750	0.250	0.899	0.091	0.010	0.9970	0.0002	0.0011	0.0003	0.0013	0.000

【0256】

10

20

30

【表 2】

	平均円相当径	c/a	(111)の半値幅	比表面積	$I_m / I_{200}$
	[nm]	[-]	$2\theta$ [deg]	[ $m^2/g$ ]	[-]
実施例1	210	1.004	0.19	6.1	<0.01
実施例2	280	1.004	0.25	5.0	<0.01
実施例3	230	1.002	0.18	5.1	<0.01
実施例4	220	1.002	0.18	5.1	0.04
実施例5	230	1.003	0.18	5.6	<0.01
実施例6	300	1.002	0.18	4.5	<0.01
実施例7	190	1.003	0.19	6.2	<0.01
実施例8	450	1.007	0.19	4.9	<0.01
実施例9	550	1.006	0.18	4.8	<0.01
実施例10	160	1.001	0.18	5.1	<0.01
実施例11	100	1.003	0.19	9.6	<0.01
実施例12	990	1.010	0.14	2.4	<0.01
実施例13	320	1.001	0.19	5.2	<0.01
実施例14	260	1.010	0.13	4.9	<0.01
実施例15	200	1.003	0.16	5.0	0.05
実施例16	250	1.001	0.12	5.1	<0.01
実施例17	250	1.001	0.18	5.0	<0.01
実施例18	260	1.003	0.19	5.2	<0.01
実施例19	890	1.003	0.18	1.0	<0.01
実施例20	200	1.003	0.17	9.8	<0.01
実施例21	220	1.002	0.19	5.6	<0.01
実施例22	230	1.002	0.19	5.6	<0.01
実施例23	210	1.004	0.19	5.6	<0.01
実施例24	210	1.003	0.19	5.5	<0.01
実施例25	220	1.000	0.17	5.6	<0.01
実施例26	220	1.000	0.24	5.4	<0.01
実施例27	220	1.000	0.24	5.3	<0.01
実施例28	210	1.000	0.23	5.3	<0.01
実施例29	220	1.003	0.19	5.3	0.05
実施例30	280	1.004	0.19	5.3	<0.01
実施例31	290	1.003	0.19	5.2	<0.01
実施例32	280	1.003	0.19	5.6	<0.01
実施例33	280	1.002	0.19	5.7	<0.01
実施例34	230	1.004	0.17	5.7	<0.01
実施例35	300	1.003	0.17	5.9	<0.01
実施例36	220	1.004	0.17	6.0	<0.01
実施例37	210	1.000	0.19	5.6	0.10
実施例38	210	1.003	0.18	5.5	<0.01
比較例1	220	1.002	0.19	5.1	0.15
比較例2	1200	1.010	0.17	13.0	<0.01
比較例3	210	1.010	0.18	5.2	<0.01
比較例4	220	1.002	0.19	5.6	0.10
比較例5	230	1.002	0.19	5.3	<0.01
比較例6	250	1.000	0.18	5.4	<0.01
比較例7	230	1.003	0.19	5.4	<0.01
比較例8	230	1.002	0.18	5.5	0.06
比較例9	200	1.004	0.19	5.2	<0.01
比較例10	210	1.003	0.18	5.5	<0.01
比較例11	220	1.002	0.19	5.2	0.16

10

20

30

40

【表 3】

	モル比	結晶粒の 平均円相当径	c/a	相対密度
	$\beta$	[ $\mu\text{m}$ ]	[—]	[%]
実施例 1	1.0068	7.0	1.007	98
実施例 2	1.0069	7.0	1.007	97
実施例 3	1.0043	8.0	1.008	96
実施例 4	1.0045	9.0	1.008	98
実施例 5	1.0068	7.0	1.005	97
実施例 6	1.0070	7.0	1.003	97
実施例 7	0.9998	10.0	1.008	96
実施例 8	1.0127	7.0	1.008	96
実施例 9	1.0003	10.0	1.008	97
実施例 10	1.0200	0.3	1.008	96
実施例 11	1.0071	6.0	1.008	97
実施例 12	1.0003	8.0	1.010	97
実施例 13	1.0085	3.0	1.005	97
実施例 14	1.0064	9.0	1.010	97
実施例 15	1.0064	1.0	1.008	98
実施例 16	1.0070	8.0	1.007	96
実施例 17	1.0070	7.0	1.007	97
実施例 18	1.0070	8.0	1.008	96
実施例 19	1.0064	7.0	1.006	96
実施例 20	1.0073	6.0	1.005	97
実施例 21	1.0070	6.0	1.006	97
実施例 22	1.0070	6.0	1.006	96
実施例 23	1.0084	5.0	1.008	96
実施例 24	1.0079	8.0	1.008	97
実施例 25	1.0071	5.0	1.008	97
実施例 26	1.0019	8.0	1.008	98
実施例 27	1.0019	8.0	1.007	95
実施例 28	1.0019	8.0	1.007	96
実施例 29	1.0019	8.0	1.007	94
実施例 30	1.0159	3.0	1.006	96
実施例 31	1.0142	5.0	1.007	96
実施例 32	1.0158	3.0	1.007	96
実施例 33	1.0174	4.0	1.003	95
実施例 34	1.0114	5.0	1.007	96
実施例 35	1.0197	4.0	1.007	96
実施例 36	1.0198	2.0	1.007	96
実施例 37	1.0015	8.0	1.008	96
実施例 38	1.0070	7.0	1.008	95
比較例 1	1.0067	9.0	1.008	95
比較例 2	1.0067	2.0	1.005	93
比較例 3	1.0079	6.0	1.007	95
比較例 4	1.0065	7.0	1.003	94
比較例 5	1.0075	5.0	1.005	94
比較例 6	1.0078	4.0	1.002	93
比較例 7	0.9970	6.0	1.005	95
比較例 8	1.0410	5.0	1.006	94
比較例 9	1.0609	0.2	—	—
比較例 10	0.9700	120.0	—	—
比較例 11	1.0070	8.0	1.008	95

(焼結温度の影響)

焼結の最高温度を1200、1400とした他は実施例1~38と同じ工程で圧電セラミックスを作成した。その場合であっても、秤量組成と焼結後の組成は一致し、結晶構造はペロブスカイト構造のみであり、平均円相当径は0.3μmから10μmの範囲内、相対密度は94%以上であった。

【0259】

(比較例1から11)

実施例1と同様の工程で、比較例1~11の素子を作製した。

【0260】

ただし、比較例1では、電気炉中で室温から5時間で600まで昇温し、600で10時間保持する加熱を行い、セラミックス粉末を作製した。

【0261】

また、比較例2では、Ti原料には酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)粉末(平均粒径1000nm、純度99.9%以上)、Zr原料には、酸化ジルコン(ZrO<sub>2</sub>)粉末(平均粒径1000nm、純度99.9%以上)を用いて、それ以外は実施例1と同じ原料を用いた。

【0262】

素子を構成する比較用のセラミックスを作成する際の各成分の秤量比率は表1に示す比率にした。

【0263】

ただし、比較例11では、(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y-z</sub>Zr<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)O<sub>3</sub>の一般式において、x=0.250、y=0.091、z=0.010、=0.9970の組成である(Ba<sub>0.750</sub>Ca<sub>0.250</sub>)<sub>0.9970</sub>(Ti<sub>0.899</sub>Zr<sub>0.091</sub>Mn<sub>0.010</sub>)O<sub>3</sub>を作製するために、以下のように作製した。

【0264】

BaとTiの原料として、チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)粉末(平均粒径200nm、純度99.9%以上)、CaとTiの原料として、チタン酸カルシウム(CaTiO<sub>3</sub>)粉末(平均粒径500nm、純度99.9%以上)、CaとZrの原料として、ジルコン酸カルシウム(CaZrO<sub>3</sub>)粉末(平均粒径500nm、純度99.9%以上)、Mn原料には四酸化三マンガン(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)粉末(平均粒径1300nm、純度99.5%以上)を準備し、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnが組成(Ba<sub>0.750</sub>Ca<sub>0.250</sub>)<sub>0.9970</sub>(Ti<sub>0.899</sub>Zr<sub>0.091</sub>Mn<sub>0.010</sub>)O<sub>3</sub>の比率になるように秤量し、混合した。AサイトとBサイトのモル比を示すを調整するために炭酸バリウムを用いた。これらの秤量粉は、アルミナ製のボールを使用したボールミルにより、24時間の乾式混合を実施した。

【0265】

(焼成)

得られた混合粉を白金るつぼの中に入れ、電気炉中で室温から5時間で1150まで昇温し、1150で10時間保持する加熱を行い、セラミックス粉末を作製した。

【0266】

ただし、実施例11の混合粉には、熱処理は実施せず、混合のみ行った粉末をセラミックス粉末とした。

【0267】

各々の比較用のセラミックス粉末について、実施例1と同様に平均円相当径、c<sub>1</sub>/a<sub>1</sub>、半値幅、比表面積、I<sub>m</sub>/I<sub>200</sub>を評価した。その結果を表2に示す。

【0268】

次に、実施例1と同様に組成分析を行った結果、いずれのサンプルにおいても表1に示した秤量組成と焼結後の組成は表記した有効桁数において一致していることが分かった。

【0269】

比較例1と比較例11で作製したセラミックス粉末には、CaTiO<sub>3</sub>の非常に大きな

X線回折ピークが観測され、比較例 1 及び比較例 1 1 で作製したセラミックス粉末は、単一のペロブスカイト型結晶相ではないことがわかった。

【 0 2 7 0 】

次に、実施例 1 と同様に、比較例 1 から 1 1 のセラミックス粉末を成型後、電気炉で焼成し、セラミックスを作製した。比較例 9 とで作製したセラミックスは焼結が不十分であった。また、比較例 1 0 で作製したセラミックスは、異常粒成長をしていた。比較例 9 と比較例 1 0 で作製したセラミックスは、いずれも電気炉から取り出す際に破損した。比較例 9 と比較例 1 0 について、表 3 に記載の結晶粒の平均円相当径の評価はblankとなっているが、これはセラミックスが破損したため計測ができなかったためである。

【 0 2 7 1 】

( 圧電素子および比較用の素子の特性評価 )

( 機械的強度の測定 )

機械的強度の評価は J I S 規格 ( J I S R 1 6 0 1 、ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法 ) に準じて実施した。実施例 1 から 3 8 および比較例 1 から 8 、比較例 1 1 で得られた圧電セラミックスを切断加工して、3 6 m m × 3 m m × 4 m m の試験片を作製した。試験片に対して四点曲げ試験を行って破壊荷重を測定し、破壊荷重から曲げ強度を算出した。結果は表 4 に記載の通りである。

【 0 2 7 2 】

また、実施例 1 から 3 8 で得られたセラミックス粉末を用いて作成した圧電素子および比較例 1 から 8 、比較例 1 1 で得られた素子の室温 ( 2 7 ) における圧電定数  $d_{31}$ 、室温における機械的品質係数  $Q_m$  を評価した。これらの結果を表 4 に示す。

【 0 2 7 3 】

表 4 の左端には圧電セラミックスおよび圧電素子を作成するために使用したセラミックス粉末を記載した。

【 0 2 7 4 】

圧電定数  $d_{31}$  は室温における共振 - 反共振法によって求め、表中にはその絶対値を記載した。機械的品質係数  $Q_m$  は共振 - 反共振法によって圧電定数と同時に求めた。

【 0 2 7 5 】

10

20

【表 4】

	圧電定数 $ d_{31} $	機械の品質係数 $Q_m$	機械の強度
	[pm/V]	[-]	[MPa]
実施例1	97	1483	120
実施例2	97	1600	140
実施例3	96	1520	121
実施例4	60	1380	120
実施例5	95	1531	122
実施例6	97	1540	117
実施例7	97	1130	122
実施例8	94	1613	123
実施例9	96	1546	119
実施例10	101	1405	116
実施例11	94	1410	115
実施例12	94	1541	121
実施例13	95	1454	118
実施例14	65	1484	116
実施例15	71	1320	116
実施例16	90	1461	116
実施例17	90	1465	115
実施例18	98	1487	116
実施例19	97	1501	116
実施例20	97	1410	117
実施例21	98	1541	118
実施例22	98	1551	118
実施例23	98	1527	120
実施例24	98	1518	120
実施例25	99	1540	120
実施例26	101	1690	146
実施例27	98	1655	146
実施例28	98	1644	148
実施例29	98	1644	148
実施例30	99	1445	120
実施例31	75	1427	122
実施例32	98	1423	125
実施例33	105	1422	123
実施例34	98	1425	121
実施例35	95	1420	120
実施例36	98	1410	120
実施例37	63	1109	126
実施例38	110	1460	130
比較例1	55	850	108
比較例2	54	1050	75
比較例3	50	1410	115
比較例4	45	1408	114
比較例5	55	1523	116
比較例6	101	325	110
比較例7	95	150	115
比較例8	42	1458	115
比較例9	-	-	-
比較例10	-	-	-
比較例11	85	945	120

10

20

30

40

(電極材料の影響)

電極を銀ペーストの焼き付けに変更した他は実施例1~38にて作成したセラミックス粉末に対応する圧電素子と同じ工程で圧電素子を作成しても、金電極を有する本発明の圧電素子の場合と同等の特性であった。

【0277】

(実施例と比較例の特性)

実施例1から38のセラミックス粉末に対応する圧電素子の圧電定数 $d_{31}$ は、いずれも60以上と大きく圧電デバイスに対する実用に適していた。実施例1から30のセラミックス粉末に対応する圧電素子の機械的品質係数 $Q_m$ は、いずれも1100以上と共振型の圧電デバイスに対する実用に適していた。

10

【0278】

比較例1と比較例11のセラミックス粉末に対応する圧電素子は、機械的品質係数の低下が見られた。圧電効果の不均一さが原因と思われる。

【0279】

また、比較例2のセラミックス粉末に対応する圧電素子は、機械的強度の低下が見られた。ポアが起点となって破壊が起こったと思われる。

【0280】

また、比較例3~5、及び比較例8のセラミックス粉末に対応する圧電素子は圧電定数が著しく低下していた。また、比較例6と比較例7のセラミックス粉末に対応する圧電素子は機械的品質係数が著しく低下していた。

20

【0281】

次に、本発明の積層圧電素子を作製した。

【0282】

(積層圧電素子)

(実施例39)

( $Ba_{1-x}Ca_x$ )( $Ti_{1-y-z}Zr_yMn_z$ ) $O_3$ の一般式において、 $x = 0.187$ 、 $y = 0.059$ 、 $z = 0.010$ 、 $= 0.9965$ の組成である( $Ba_{0.813}Ca_{0.187}$ ) $_{0.9965}$ ( $Ti_{0.931}Zr_{0.059}Mn_{0.010}$ ) $O_3$ に相当する原料を以下に示す手順で秤量した。

【0283】

Ba原料には炭酸バリウム( $BaCO_3$ )粉末(平均粒径600nm、純度99.9%以上)、Ca原料には、炭酸カルシウム( $CaCO_3$ )粉末(平均粒径1000nm、純度99.9%以上)、Ti原料には酸化チタン( $TiO_2$ )粉末(平均粒径50nm、純度99.9%以上)、Zr原料には、酸化ジルコン( $ZrO_2$ )粉末(平均粒径100nm、純度99.9%以上)、Mn原料には四酸化三マンガ(  $Mn_3O_4$  )粉末(平均粒径1300nm、純度99.5%以上)を準備し、Ba、Ca、Ti、Zr、Mnが組成( $Ba_{0.813}Ca_{0.187}$ ) $_{0.9965}$ ( $Ti_{0.931}Zr_{0.059}Mn_{0.010}$ ) $O_3$ の比率になるように秤量した。

30

【0284】

各原料の混合比は上述の表1に示す通りである。AサイトとBサイトのモル比を示すを調整するために炭酸バリウムを用いた。これらの秤量粉は、ボールミルを用いて24時間の乾式混合を実施した。

40

【0285】

上記組成( $Ba_{0.813}Ca_{0.187}$ ) $_{0.9965}$ ( $Ti_{0.931}Zr_{0.059}Mn_{0.010}$ ) $O_3$ の100重量部に対して、Si重量が0.014重量部となるように二酸化ケイ素を、B重量が0.0066重量部となるように酸化ホウ素を加えた。SiとBは焼成温度を低温化させる目的で添加しており、焼成温度の1150で焼成出来る最低限の量とした。例えば、Siを0.040重量部添加しても焼成可能であるが、圧電定数が15%以上低下したため、0.014重量部とした。

【0286】

50

この混合粉にポリビニルブチラール ( P V B ) バインダー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 5 0 μ m のグリーンシートを得た。

【 0 2 8 7 】

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、A g 7 0 % - P d 3 0 % 合金 ( A g / P d = 2 . 3 3 ) 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 枚積層した。この積層体を雰囲気可変型の電気炉に入れ、まず大気雰囲気中で 4 0 0 の加熱を行い、有機バインダー成分を除去した。次に同じ電気炉中で導入ガスを水素 - 窒素混合ガスに変更して、酸素分圧を  $1 . 0 \times 1 0^{-10}$  M P a に制御してから 1 1 5 0 の最高温度で 5 時間保持した。次に、同じ酸素分圧のまま 1 0 0 0 まで降温し、ここで酸素分圧を  $3 . 0 \times 1 0^{-4}$  M P a まで高めてから 3 0 0 まで降温して、焼結体を得た。

10

【 0 2 8 8 】

このようにして得られた焼結体の組成を I C P 発光分光分析により評価した。

【 0 2 8 9 】

その結果、 $( B a_{0.813} C a_{0.187} )_{0.9965} ( T i_{0.931} Z r_{0.059} M n_{0.010} ) O_3$  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 1 0 0 重量部に対して M g、F e、A l、S r がそれぞれ 0 . 0 0 0 8、0 . 0 0 1 0、0 . 0 0 0 6、0 . 0 0 0 1 重量部含有されていることが分かった。

【 0 2 9 0 】

いずれの元素も焼結体とセラミックス粉末とで組成が一致していた。また、B a、C a、T i、Z r、M n、M g、F e、A l、S r、S i および B 以外の元素もセラミックス粉末と同様に検出限界以下であった。焼結後と研磨後で、平均円相当径に違いはほとんど無かった。

20

【 0 2 9 1 】

前記焼結体を 1 0 m m × 2 . 5 m m 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 A u 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。

【 0 2 9 2 】

積層圧電素子は、圧電セラミックス層は 9 個、内部電極は 8 個から構成されている。

【 0 2 9 3 】

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 A g - P d が圧電セラミックスと交互に形成されていた。

30

【 0 2 9 4 】

圧電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 1 0 0 から 1 5 0 に加熱し、第一の電極と第二の電極間に 0 . 6 k V / m m の電圧を 1 0 分間印加し、電圧を印加したままで室温まで冷却した。

【 0 2 9 5 】

得られた積層圧電素子の圧電性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、前述の実施例 1 のセラミックス粉末に対応する圧電セラミックスと同等の良好な圧電定数を得ることができた。また、圧電セラミックス層の残留分極の方向は積層方向に対して交互になっている事が確認された。

40

【 0 2 9 6 】

( 実施例 4 0 )

実施例 3 9 と同様に作製した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、N i 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、その積層体を熱圧着した。

【 0 2 9 7 】

熱圧着した積層体を雰囲気可変型の電気炉に入れ、まず大気雰囲気中で 4 0 0 の加熱を行い、有機バインダー成分を除去した。次に同じ電気炉中で導入ガスを水素 - 窒素混合ガスに変更して、酸素分圧を  $1 . 0 \times 1 0^{-10}$  M P a に制御してから 1 1 5 0 の最高温

50

度で5時間保持した。次に、同じ酸素分圧のまま1000まで降温し、ここで酸素分圧を $3.0 \times 10^{-4}$  MPaまで高めてから300まで降温して、焼結体を得た。

【0298】

このようにして得られた焼結体を10mm×2.5mmの大きさに切断した後、その側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一对の外部電極（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。

【0299】

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（電極層）であるNiが圧電セラミックス層と交互に形成されていた。得られた積層圧電素子をホットプレート上で80に加熱し、第一の電極と第二の電極間に4.0kV/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。

10

【0300】

得られた積層圧電素子の圧電性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、実施例1の圧電セラミックスと同等の良好な圧電定数を得ることができた。また、圧電セラミックス層の残留分極の方向は積層方向に対して交互になっている事が確認された。

【0301】

（比較例12）

実施例39と同様の工程で積層圧電素子を作製した。ただし、内部電極はAg95% - Pd5%合金（Ag/Pd = 19）である。

【0302】

20

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。更に合金電極は還元されており、導電性が大幅に低下していた。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、圧電定数は測定できなかった。

【0303】

（比較例13）

比較例12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。

【0304】

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、圧電定数は測定できなかった。

30

【0305】

（実施例41）

実施例1の圧電素子を用いて、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。

【0306】

（実施例42）

実施例41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。

40

【0307】

（実施例43）

実施例1の圧電素子を用いて、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。

【0308】

（実施例44）

実施例43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。

【0309】

（実施例45）

50

実施例 1 の圧電素子を用いて、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。

【 0 3 1 0 】

( 実施例 4 6 )

実施例 4 5 の塵埃除去装置を用いて、図 1 2 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。

【 0 3 1 1 】

( 実施例 4 7 )

実施例 1 の圧電素子を用いて、図 1 4 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。

【 0 3 1 2 】

( 実施例 4 8 )

実施例 4 0 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。

【 0 3 1 3 】

( 実施例 4 9 )

実施例 4 8 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記録媒体上に確認された。

【 0 3 1 4 】

( 実施例 5 0 )

実施例 4 0 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。

【 0 3 1 5 】

( 実施例 5 1 )

実施例 5 0 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。

【 0 3 1 6 】

( 実施例 5 2 )

実施例 4 0 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、交流電圧を印加したところ、良好な塵埃除去率が確認された。

【 0 3 1 7 】

( 実施例 5 3 )

実施例 5 2 の塵埃除去装置を用いて、図 1 2 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。

【 0 3 1 8 】

( 実施例 5 4 )

実施例 4 0 の積層圧電素子を用いて、図 1 4 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。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 3 1 9 】

本発明の圧電セラミックス、及びその原料となるセラミックス粉末は、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、本発明の圧電セラミックス、及びその原料となるセラミックス粉末は、前記圧電セラミックスを用いた圧電素子、積層圧電素子に好適である。更には、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などの圧電機器に問題なく利用することができる。

【 符号の説明 】

【 0 3 2 0 】

- 1 第一の電極
- 2 圧電材料部

10

20

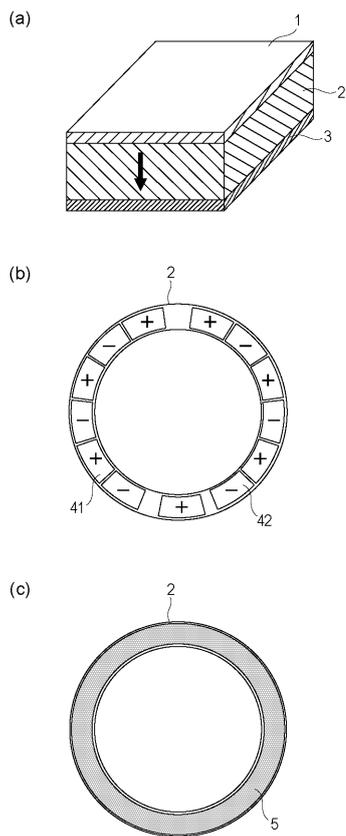
30

40

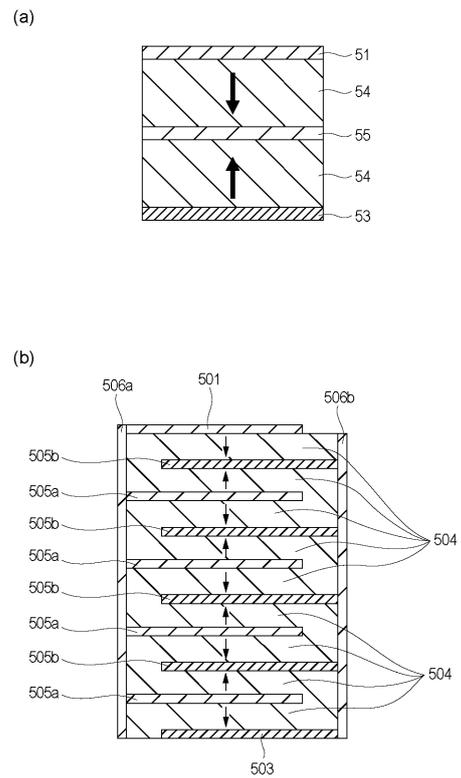
50

- 3 第二の電極
- 4 1、4 2 電極
- 5 共通電極
- 1 0 1 圧電素子
- 1 0 2 個別液室
- 1 0 3 振動板

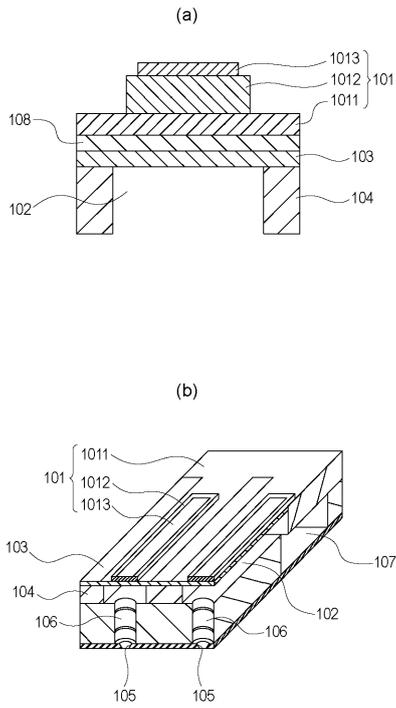
【図1】



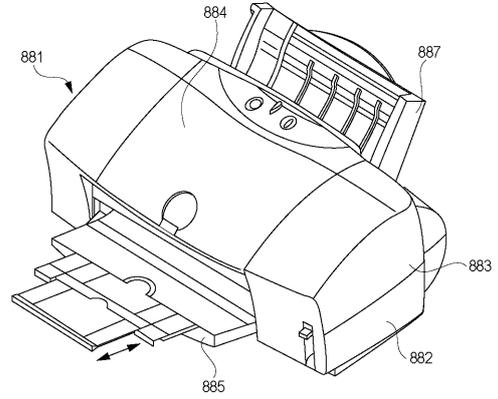
【図2】



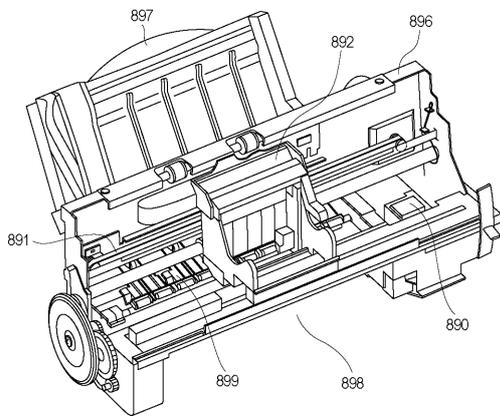
【 図 3 】



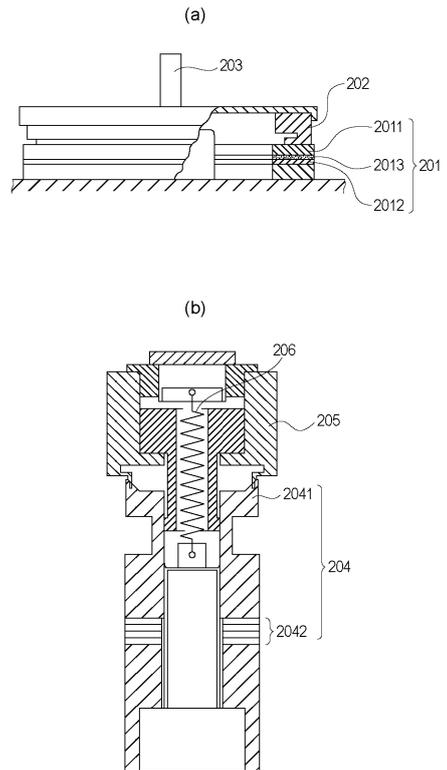
【 図 4 】



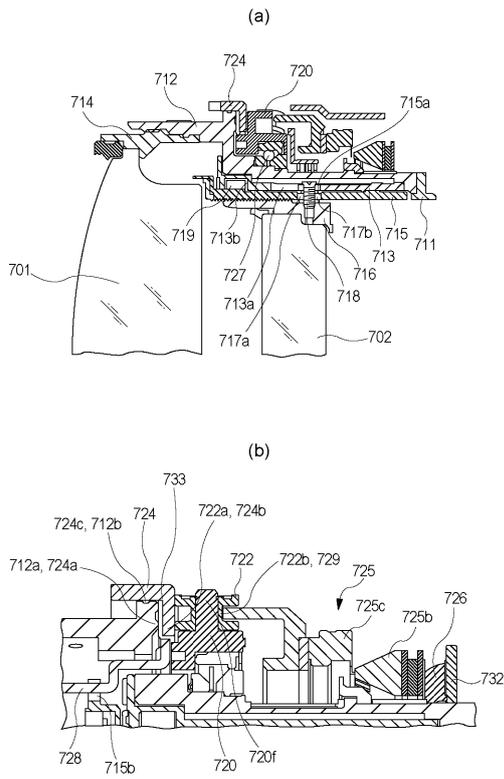
【 図 5 】



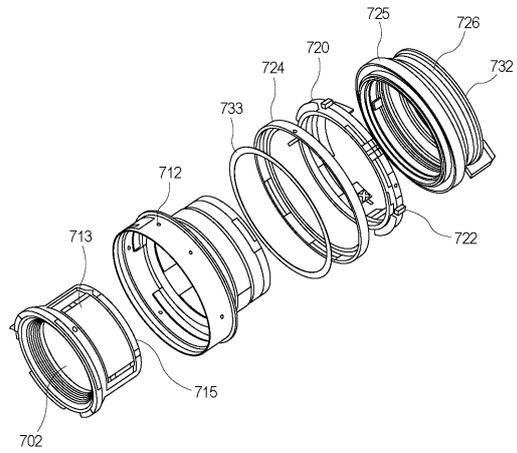
【 図 6 】



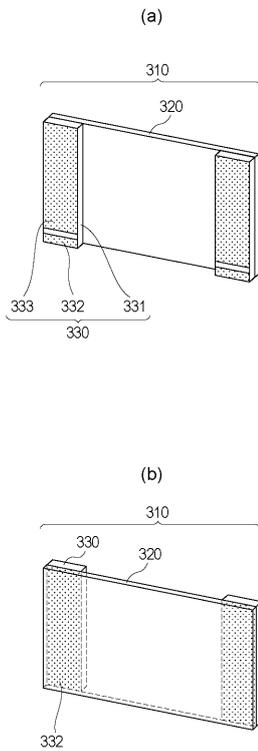
【 図 7 】



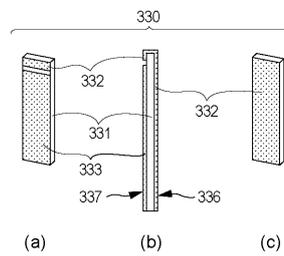
【 図 8 】



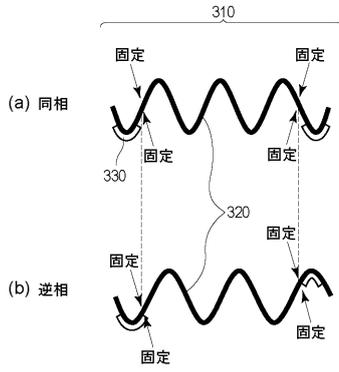
【 図 9 】



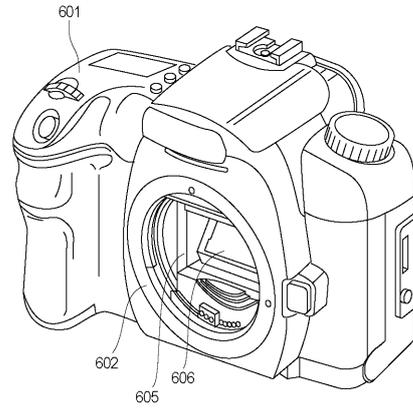
【 図 10 】



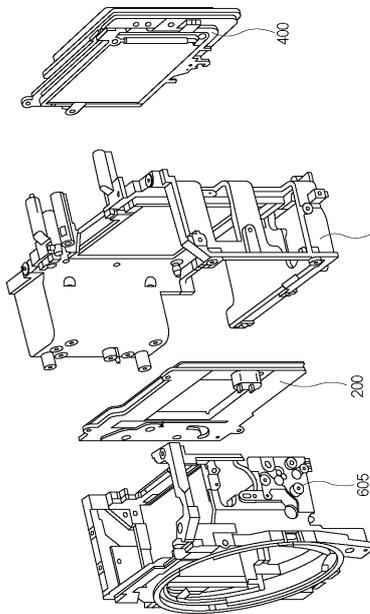
【图 1 1】



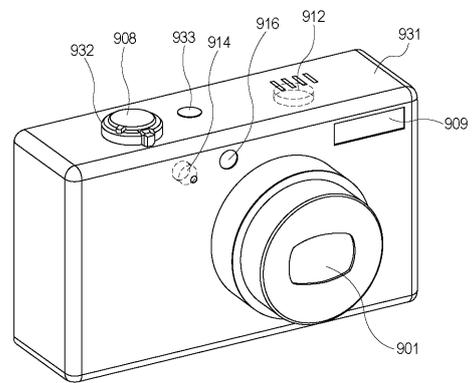
【图 1 2】



【图 1 3】

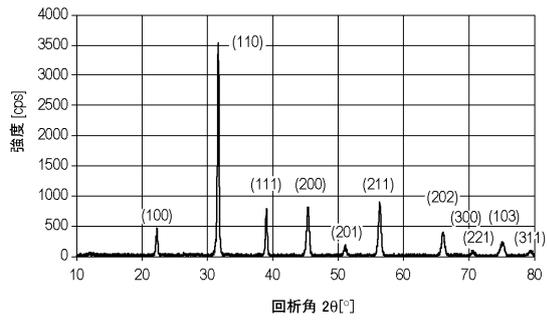


【图 1 4】

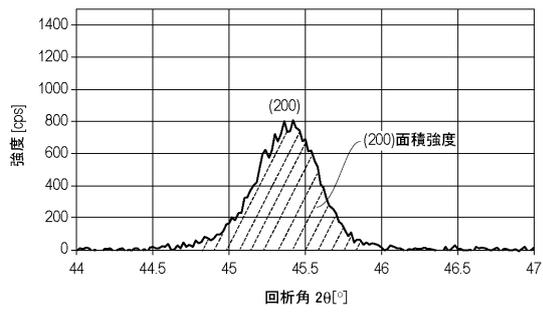


【 図 15 】

(a)



(b)



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<b>C 0 4 B</b>	<b>35/462</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 4 B</b>	<b>35/46</b>	<b>J</b>
<b>B 4 1 J</b>	<b>2/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 4 1 J</b>	<b>2/14</b>	<b>3 0 5</b>
<b>G 0 3 B</b>	<b>17/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 3 B</b>	<b>17/02</b>	
<b>G 0 2 B</b>	<b>7/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 2 B</b>	<b>7/04</b>	<b>E</b>
<b>H 0 2 N</b>	<b>2/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 2 N</b>	<b>2/00</b>	
<b>B 0 6 B</b>	<b>1/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 6 B</b>	<b>1/06</b>	<b>Z</b>

(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 上林 彰  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開2014-172799(JP,A)  
米国特許出願公開第2007/0287625(US,A1)  
米国特許出願公開第2011/0037015(US,A1)  
特開2013-216565(JP,A)  
米国特許出願公開第2015/0053884(US,A1)  
Y. Lin et al., Effects of Mn doping on structural and dielectric properties of sol-gel  
-derived (Ba<sub>0.835</sub>Ca<sub>0.165</sub>)(Zr<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>)O<sub>3</sub> thin films, Thin Solid Films, 2012年 6  
月 1日, Vol.520, No.16, p.5146-5150

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0 , 4 9 / 1 0 - 9 9 / 0 0  
C 0 4 B 3 5 / 4 2 - 3 5 / 5 1  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )