

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5932216号  
(P5932216)

(45) 発行日 平成28年6月8日(2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>C O 4 B 35/462 (2006.01)</b>	C O 4 B 35/46	J
<b>H O 1 L 41/187 (2006.01)</b>	H O 1 L 41/18	I O 1 B
<b>H O 1 L 41/22 (2013.01)</b>	H O 1 L 41/22	
<b>H O 1 L 41/09 (2006.01)</b>	H O 1 L 41/08	C
<b>H O 3 H 9/17 (2006.01)</b>	H O 3 H 9/17	B
請求項の数 16 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-285742 (P2010-285742)	(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
(22) 出願日	平成22年12月22日(2010.12.22)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2012-131669 (P2012-131669A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成24年7月12日(2012.7.12)	(72) 発明者	鈴木 達哉 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
審査請求日	平成25年12月24日(2013.12.24)	(72) 発明者	塚本 雅美 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】 圧電セラミックス、その製造方法、圧電素子、液体吐出ヘッド、超音波モータ、塵埃除去装置、光学デバイスおよび電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の結晶粒子を備えた圧電セラミックスであって、前記結晶粒子はペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムおよび前記チタン酸バリウムに対して金属換算で0.04質量%以上0.20質量%以下のマンガンを含む含有しており、前記結晶粒子間を占める粒界には  $B a_4 T i_{12} O_{27}$  および  $B a_6 T i_{17} O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物を含有し、

前記圧電セラミックスの表面または断面で観測した際の前記粒界に含有されている  $B a_4 T i_{12} O_{27}$  および  $B a_6 T i_{17} O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物が占める割合が、前記圧電セラミックスの表面または断面の全面積に対して0.05面積%以上2面積%以下であり、

かつ前記粒界に含有されている  $B a_4 T i_{12} O_{27}$  および  $B a_6 T i_{17} O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物は、マンガンを含むことを特徴とする圧電セラミックス。

【請求項2】

前記粒界に  $B a_4 T i_{12} O_{27}$  および  $B a_6 T i_{17} O_{40}$  が含有されており、前記  $B a_4 T i_{12} O_{27}$  に含まれるマンガンの固溶割合が、  $B a_6 T i_{17} O_{40}$  に含まれるマンガンの固溶割合より大きいことを特徴とする請求項1に記載の圧電セラミックス。

【請求項3】

前記粒界に含有される  $B a_4 T i_{12} O_{27}$  および  $B a_6 T i_{17} O_{40}$  から選ばれた

少なくとも一つの化合物に含有されるマンガンの固溶量が、 $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物に対して金属換算で 0.6 質量%以上 2.8 質量%以下である請求項 1 または 2 に記載圧電セラミックス。

【請求項 4】

前記ペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムは、バリウムサイトを二価元素、あるいは擬似二価元素で、置換率 20 at% 以下で置換されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の圧電セラミックス。

【請求項 5】

前記ペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムは、Ca あるいは Sr を含有していることを特徴とする請求項 4 記載の圧電セラミックス。

10

【請求項 6】

前記ペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムは、Bi を含有していることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の圧電セラミックス。

【請求項 7】

前記ペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムは、チタンサイトを四価元素や擬似四価元素で、置換率 20 at% 以下で置換されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の圧電セラミックス。

【請求項 8】

前記ペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムは、Zr、Hf、Si、Sn、Ge から選ばれる少なくとも一つの元素を含有していることを特徴とする請求項 7 記載の圧電セラミックス。

20

【請求項 9】

金属換算で 0.04 質量%以上 0.20 質量%以下のマンガンを含むチタン酸バリウム粒子にバインダーを加えて造粒粉を作製する工程と、前記造粒粉に  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  粒子および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  粒子から選ばれた少なくとも一つの化合物を添加した混合物を焼結処理する工程と、

複数の結晶粒子を備えた圧電セラミックスであって、前記結晶粒子はペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムおよび前記チタン酸バリウムに対して金属換算で 0.04 質量%以上 0.20 質量%以下のマンガンを含む含有しており、前記結晶粒子間を占める粒界には  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物を含有し、

30

前記圧電セラミックスの表面または断面で観測した際の前記粒界に含有されている  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物が占める割合が、前記圧電セラミックスの表面または断面の全面積に対して 0.05 面積%以上 2 面積%以下であり、

かつ前記粒界に含有されている  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物は、マンガンを固溶している圧電セラミックスを得る工程、

を少なくとも有することを特徴とする圧電セラミックスの製造方法。

【請求項 10】

40

金属換算で 0.04 質量%以上 0.20 質量%以下のマンガンを含むチタン酸バリウム粒子にバインダーを加えて造粒粉を作製する工程と、前記造粒粉に平均粒径が 100 nm 以下の酸化チタン粒子を添加した混合物を焼結処理し、

複数の結晶粒子を備えた圧電セラミックスであって、前記結晶粒子はペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムおよび前記チタン酸バリウムに対して金属換算で 0.04 質量%以上 0.20 質量%以下のマンガンを含む含有しており、前記結晶粒子間を占める粒界には  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物を含有し、

前記圧電セラミックスの表面または断面で観測した際の前記粒界に含有されている  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物が占

50

める割合が、前記圧電セラミックスの表面または断面の全面積に対して0.05面積%以上2面積%以下であり、

かつ前記粒界に含有されている $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ および $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ から選ばれた少なくとも一つの前記化合物は、マンガンを含む圧電セラミックスを得る工程を少なくとも有することを特徴とする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が請求項1乃至8のいずれかに記載の圧電セラミックスであることを特徴とする圧電素子。

【請求項12】

請求項11に記載の圧電素子を用いた液体吐出ヘッド。

【請求項13】

請求項11に記載の圧電素子を用いた超音波モータ。

【請求項14】

請求項11に記載の圧電素子を用いた塵埃除去装置。

【請求項15】

請求項14に記載の塵埃除去装置を用いた光学デバイス。

【請求項16】

請求項1乃至8のいずれかに記載の圧電セラミックスを用いた電子機器。

【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、その製造方法、圧電素子、液体吐出ヘッド、超音波モータおよび塵埃除去装置に関する。特に、結晶粒界の組成及び結晶構造を制御することで圧電性能および機械的品質係数( $Q_m$ )が良好なチタン酸バリウム系圧電セラミックスに関する。

【背景技術】

【0002】

圧電セラミックスは、チタン酸ジルコニウム酸鉛(以下「PZT」という)のような $ABO_3$ 型ペロブスカイト酸化物が一般的である。

【0003】

しかしながら、PZTはAサイト元素として鉛を含有するために、環境に対する影響が問題視されている。このため、鉛を含有しないペロブスカイト型酸化物を用いた圧電セラミックスが求められている。

【0004】

非鉛ペロブスカイト型の圧電セラミックス材料として、チタン酸バリウムが知られている。特許文献1には、抵抗加熱2段焼結法を用いて作製したチタン酸バリウムが開示されている。ナノサイズのチタン酸バリウム粉末を前記2段焼結法によって焼結すると、圧電特性に優れたセラミックスが得られることが記載されている。しかしながら、前記の2段焼結法において得られたセラミックスは、機械的品質係数が低く、さらに高温での耐久性が低いため、共振デバイスへの使用には適さなかった。

【0005】

また特許文献2には、チタン酸バリウムのバリウムサイトを一部、カルシウムに置換し、さらにマンガン、鉄または、銅を添加したセラミックスが開示されている。このセラミックスはマンガン、鉄、または銅により、優れた機械的品質係数を有することが記載されている。しかし、カルシウムの量を増やすことにより、結晶相転移の温度が-50℃付近まで移動するために、圧電特性が著しく低下する。

【0006】

またマンガンの添加量を増やすとチタン酸バリウムの結晶粒子外に酸化マンガン( $MnO_x$ )が析出することがよく知られている。前記酸化マンガンは誘電体としての特性を有

10

20

30

40

50

さないため、セラミックスの圧電性能を低下させる。さらに前記酸化マンガンはマンガンの価数が不安定であるため機械的品質係数を低下させる。

【0007】

すなわち、チタン酸バリウム系圧電セラミックスには、良好な圧電特性と高い機械的品質係数の両立が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2008-150247号公報

【特許文献2】特開2010-120835号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、結晶粒界の組成及び結晶構造を制御することで、圧電性能および機械的品質係数 ( $Q_m$ ) が良好な圧電セラミックスおよびその製法を提供するものである。

【0010】

また、本発明は、前記圧電セラミックスを用いた圧電素子、液体吐出ヘッド、超音波モータおよび塵埃除去装置を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

20

【0011】

前記課題を解決するための圧電セラミックスは、複数の結晶粒子を備えた圧電セラミックスであって、前記結晶粒子はペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムおよび前記チタン酸バリウムに対して金属換算で0.04質量%以上0.20質量%以下のマンガンを含有しており、前記結晶粒子間を占める粒界には  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物を含有し、前記圧電セラミックスの表面または断面で観測した際の前記粒界に含有されている  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物が占める割合が、前記圧電セラミックスの表面または断面の全面積に対して0.05面積%以上2面積%以下であり、

かつ前記粒界に含有されている  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物は、マンガンを固溶していることを特徴とする。

30

【0012】

前記課題を解決するための圧電セラミックスの製造方法は、金属換算で0.04質量%以上0.20質量%以下のマンガンを含有するチタン酸バリウム粒子にバインダーを加えて造粒粉を作製する工程と、前記造粒粉に  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  粒子および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  粒子から選ばれた少なくとも一つの化合物を添加した混合物を焼結処理する工程を少なくとも有することを特徴とする。

【0013】

また、前記課題を解決するための圧電セラミックスの製造方法は、金属換算で0.04質量%以上0.20質量%以下のマンガンを含有するチタン酸バリウム粒子にバインダーを加えて造粒粉を作製する工程と、前記造粒粉に平均粒径が100nm以下の酸化チタン粒子を添加した混合物を焼結処理する工程を少なくとも有することを特徴とする。

40

【0014】

前記課題を解決するための圧電素子は、第一の電極、圧電セラミックスおよび第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電セラミックスが上記の圧電セラミックスであることを特徴とする。

前記課題を解決するための液体吐出ヘッドは、上記の圧電素子を用いた液体吐出ヘッドである。

前記課題を解決するための超音波モータは、上記の圧電素子を用いた超音波モータである。

50

前記課題を解決するための塵埃除去装置は、上記の圧電素子を用いた塵埃除去装置である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、結晶粒界の組成及び結晶構造を制御することで、圧電性能および機械的品質係数 ( $Q_m$ ) が良好な圧電セラミックスおよびその製造方法を提供することができる。

また、本発明は、前記圧電セラミックスを用いた圧電素子、液体吐出ヘッドおよび超音波モータを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0016】

【図1】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2】本発明の超音波モータの構成の一実施態様を示す概略図である。

【図3】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4】図3における本発明の圧電素子の構成を示す概略図である。

【図5】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6】本発明の圧電セラミックスの一実施態様を示す概念図である。

【図7】(a)本発明の圧電セラミックスの表面のSEM二次電子像である。(b)本発明における圧電セラミックスの断面のTEM観察像である。

【図8】(a)文献データから算出した  $Ba_4Ti_{1.2}O_{2.7}$  の [100] 入射電子線回折パターンである。(b)本発明の圧電セラミックスの粒界における非ペロブスカイト型構造の電子線回折像である。

20

【図9】(a)文献データから算出した  $Ba_6Ti_{1.7}O_{4.0}$  の [01-1] 入射電子線回折パターンである。(b)本発明の圧電セラミックスの粒界における非ペロブスカイト型構造の電子線回折像である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0018】

本発明に係る圧電セラミックスは、結晶粒子と、前記結晶粒子間を占める粒界を備えた圧電セラミックスであって、前記結晶粒子がペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムおよび前記チタン酸バリウムに対して金属換算で0.04質量%以上0.20質量%以下のマンガンを含含有しており、前記粒界には  $Ba_4Ti_{1.2}O_{2.7}$  および  $Ba_6Ti_{1.7}O_{4.0}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物を含含有することを特徴とする。

30

【0019】

本明細書における「セラミックス」とは、基本成分が金属酸化物であり、熱処理によって焼き固められた結晶粒子の凝集体（バルク体とも言う）、いわゆる多結晶を表す。焼結後に加工されたものも含まれる。ただし、粉末や粉末を分散させたスラリーは、この用語に含まない。

【0020】

40

前記ペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムとは、 $BaTiO_3$  である。また、ここで前記チタン酸バリウム中には、マンガンの他に特性調整成分や製造上含まれる不純成分が含まれていても良い。

【0021】

本発明における圧電セラミックスにおいては、非ペロブスカイト構造の化合物が、前記ペロブスカイト型構造のチタン酸バリウムの結晶粒子の外の結晶粒子間を占める粒界に存在する。前記非ペロブスカイト構造の化合物とは、 $Ba_4Ti_{1.2}O_{2.7}$  および  $Ba_6Ti_{1.7}O_{4.0}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物である。

【0022】

また、本明細書において、前記結晶粒子外に存在する  $Ba_4Ti_{1.2}O_{2.7}$  および  $Ba$

50

$6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物を「副粒子」と称する。

【0023】

前記  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$  が属する空間群は  $C2/m$  であり、誘電体としての性質を有する。また、前記  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  が属する空間群は  $A2/a$  であり、誘電体としての性質を有する。

【0024】

本明細書において「粒界」とは結晶粒子同士の界面を指す（界面は線状に接している場合や点状に接している場合を含む）。さらに、また以下では「粒界」のうち二つの結晶粒子同士が接する面または線は「境界」と称することがある。「粒界」のうち以下では3つ以上の結晶粒子が一点または線で交わる場所を「三重点」と称する（3つの針状の結晶粒子の境界は「線」で交わることもある）。

【0025】

図6は本発明の圧電セラミックスの一実施態様を示す概念図であり、結晶粒子と粒界、及び副粒子の関係を模式的に表わした図である。401はチタン酸バリウムの結晶粒子であり、結晶粒子同士は境界と三重点の少なくともどちらか一方を介して接している。402は結晶粒子と結晶粒子の境界を示し、403は三重点を示す。404は結晶粒子と結晶粒子の境界に存在する副粒子を示している。本発明の圧電セラミックスでは結晶粒子と結晶粒子の粒界（境界または三重点）に、副粒子である  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$  および  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物がそれぞれ存在している。図中の405、406は、三重点に存在している  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$  もしくは  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  の少なくとも一方の副粒子を表わしている。

【0026】

前記結晶粒子と前記副粒子を簡便に判別する手法の一つとして、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いる方法がある。この方法はすなわち、前記圧電セラミックス表面をSEM二次電子像で観察すると、前記結晶粒子と、前記副粒子が異なるコントラストで観察されることを利用したものである。

【0027】

図7の（a）は本発明における圧電セラミックス表面をSEM二次電子像で観察したものであり、502の三重点に存在する副粒子と501の結晶粒子が異なるコントラストで観察されていることがわかる。また図7の（b）は前記副粒子を含む前記圧電セラミックスの一部を透過型電子顕微鏡（TEM）観察したものであり、TEM観察によっても504の前記副粒子部分と503の前記結晶粒子部分を判別できることがわかる。

【0028】

前記チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）のバリウム（Ba）サイトを別の二価金属や擬似二価金属で一部置換していても良い。Baサイトを置換できる二価金属の例としては、Ca、Srなどが挙げられる。Baサイトを置換できる擬似二価金属としては、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ 、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})$ 、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})$ 、 $(\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ 、 $(\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5})$ 、 $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})$ などが挙げられる。Baサイトを別の二価金属や擬似二価金属で一部置換する際の置換率は20atm%以下、好ましくは10atm%以下である。置換率が20atm%を超えると、チタン酸バリウムが固有する高い圧電特性が十分に得られないおそれがある。

【0029】

前記チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）のチタン（Ti）サイトを別の四価金属や擬似四価金属で一部置換していても良い。Tiサイトを置換できる四価金属の例としては、Zr、Hf、Si、Sn、Geなどが挙げられる。Tiサイトを置換できる擬似四価金属の例としては、二価金属と五価金属の組み合わせ（ $M^{2+}_{1/3}M^{5+}_{2/3}$ ）や三価金属と五価金属の組み合わせ（ $M^{3+}_{1/2}M^{5+}_{1/2}$ ）、三価金属と六価金属の組み合わせ（ $M^{3+}_{2/3}M^{6+}_{1/3}$ ）などが挙げられる。

【0030】

本発明の圧電セラミックスは、結晶粒子がチタン酸バリウムに対して金属換算で0.0

10

20

30

40

50

4質量%以上0.20質量%以下、好ましくは0.05質量%以上0.17質量%以下のマンガン含有する。主成分がチタン酸バリウムである圧電セラミックスが前記範囲のマンガン成分を含有すると、絶縁性や機械的品質係数( $Q_m$ )が向上する。前記チタン酸バリウムに対してマンガンが0.04質量%未満では圧電セラミックスの機械的品質係数を十分に高めることができず、0.20質量%より大きい場合は圧電性能に劣る六方晶のチタン酸バリウムや異相が混在する可能性があり、圧電セラミックス全体の圧電性能が不十分となるおそれがある。

【0031】

前記粒界に含有される副粒子を構成する化合物である $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ もしくは $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ は、たとえば、該化合物を透過型電子顕微鏡(TEM)による制限視野回折法を用いて取得した回折像と、既知の文献によるデータとを比較することによって特定することができる。

10

【0032】

前記制限視野観察法とは透過型電子顕微鏡(TEM)により観察された拡大像の特定の領域のみの回折パターンを観察する方法である。この方法を用いることで、前記化合物から生じる回折パターンのみを観察することが可能である。

【0033】

前記副粒子は、結晶粒子と結晶粒子の粒界に生じることがある空隙を埋めることができる。誘電体である前記 $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ もしくは同様に誘電体である $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ の少なくとも一方からなる前記副粒子が空隙を埋めることによって、前記圧電セラミックスの誘電率を空隙が存在する状態に比べて高くすることができる。すなわち、前記副粒子が空隙を埋めることによって前記圧電セラミックスの圧電特性を向上することができる。

20

【0034】

本発明の圧電セラミックスは、前記圧電セラミックスの表面または断面で観測した際の前記粒界に含有される $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ および $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ から選ばれた少なくとも一つの化合物が占める割合が、前記圧電セラミックスの表面または断面の全面積に対して0.05面積%以上2面積%以下、好ましくは0.1面積%以上0.5面積%以下であることが望ましい。

【0035】

前記粒界に含まれる $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ もしくは $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 、すなわち副粒子が圧電セラミックス全体に対して占める割合が0.05面積%未満の場合、前記粒界への酸化マンガンの析出を防ぎきれないおそれがある。そのため、チタン酸バリウムが固有する高い圧電性能が十分に得られないおそれがある。また前記粒界に含まれる副粒子が占める割合が、2面積%より大きい場合は、圧電性を有さない副粒子が前記粒界に過剰に析出するため、チタン酸バリウムが固有する高い圧電性能が十分に得られないおそれがある。

30

【0036】

また、前記圧電セラミックスに対して、前記粒界に含まれる副粒子の割合は、たとえば、前述した走査型電子顕微鏡を用いる方法で算出できる。マンガンを含む前記圧電セラミックスの表面または断面を、走査型電子顕微鏡の反射電子像を用いて観察する。前記観察法では、前記副粒子と前記圧電セラミックスの結晶粒子とが異なるコントラストで観察されるため、前記副粒子と前記圧電セラミックスの結晶粒子を区別し、2者の面積比を計量することによって算出する。

40

【0037】

本発明の圧電セラミックスは、前記粒界が $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ または $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ を含有し、前記 $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ または $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ のいずれもがマンガン含有することが好ましい。

【0038】

一般的に圧電セラミックスにマンガンを追加すると、添加した全てのマンガンが必ずし

50

も結晶粒子内に存在するとは限らない。従来の圧電セラミックスにマンガンを添加すると、粒界に酸化マンガン ( $MnO_x$ ) としてマンガンが存在していた。

【0039】

前記酸化マンガンは粒界を含む圧電セラミックスにおいて、前記酸化マンガンは誘電体としての性質を有しておらず、該圧電セラミックスの絶縁性を低下させるため、圧電性能も低下する。また、前記酸化マンガンは粒界、すなわち結晶粒子外に存在しており、マンガンの価数も不安定である。したがって、前記酸化マンガンは前記圧電セラミックスの機械的品質係数を低下させる。

【0040】

これに対し、本発明における圧電セラミックスでは、粒界に副粒子、すなわち  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物が存在している。

10

【0041】

$Ba_4Ti_{12}O_{27}$  及び  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  は誘電体であるため粒界に存在していても圧電セラミックスの絶縁性は低下しない。また酸化マンガンとして粒界に存在していたマンガンを前記副粒子に含有させることによって、粒界に酸化マンガンが存在しない状態をつくることことができる。その結果、前述した酸化マンガンによる圧電性能低下や機械的品質係数の低下を防ぐことができる。

【0042】

したがって、本発明の圧電セラミックスは、前記粒界に含まれる  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  もしくは  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  がマンガンを含有することが好ましい。

20

【0043】

本発明の圧電セラミックスにおいては、前記粒界に含有される  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物に含有されるマンガンの含有量が、 $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物に対して金属換算で 0.6 質量% 以上 2.8 質量% 以下、好ましくは 1.0 質量% 以上 2.0 質量% 以下であることが望ましい。

【0044】

マンガンの含有率が 0.6 質量% 未満の場合、すなわち  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  もしくは  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  の少なくとも一方のマンガンの固溶量が低い場合、前記結晶粒子内に固溶しきれなかったマンガンは前記粒界に酸化マンガン等のマンガンを主成分とする化合物が析出するおそれがある。

30

【0045】

また、マンガンの含有率が 2.8 質量% より大きい場合、すなわち  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  もしくは  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  の少なくとも一方のマンガンの固溶量が高い場合、前記結晶粒子内に固溶するマンガン量が減じるため、前記圧電セラミックスが十分な機械的品質係数を得ることができないおそれがある。

【0046】

前記マンガン含有割合は、たとえば、前記粒界を制限視野回折法によって観察した際に、結晶構造が  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  もしくは  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  のいずれかに特定された領域を、エネルギー分散型分光法によって分析した結果から特定することができる。

40

【0047】

本発明の圧電セラミックスは、前記粒界が  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  を含有し、前記  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  がマンガンを含有することが好ましい。

【0048】

前記粒界が  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  によって占有されることによって、セラミックス全体の誘電率が向上し、圧電性能が向上する。また、前記  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  の結晶粒子内に固溶するマンガンを、酸化マンガン ( $MnO$ ) などの Mn を主成分とする化合物として前記結晶粒子と結晶粒子の粒界

50

や空隙に析出することを抑制できる。

【0049】

本発明の圧電セラミックスは、前記  $Ba_4Ti_{1.2}O_{2.7}$  に含まれるマンガンの含有割合が  $Ba_6Ti_{1.7}O_{4.0}$  に含まれるマンガンの含有割合より大きいことが好ましい。 $Ba_4Ti_{1.2}O_{2.7}$  と  $Ba_4Ti_{1.2}O_{2.7}$  に含まれるマンガンの含有割合は、たとえば、前述の制限視野回折法による結晶構造とエネルギー分散型分光法を組み合わせ、評価することが出来る。

【0050】

$Ba_4Ti_{1.2}O_{2.7}$  にマンガンが多く含有されることにより、絶縁性および焼結密度が向上する。

10

【0051】

本発明における圧電セラミックスの「粒径」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、この粒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。結晶粒子の粒径を求める際の拡大倍率の例は、5から5000倍程度である。倍率によって光学顕微鏡と電子顕微鏡を使い分けても構わない。セラミックスの表面ではなく研磨面や断面の画像から粒径を求めても良い。

【0052】

次に、本発明の圧電セラミックスの製造方法について説明する。

20

【0053】

本発明の第一の圧電体セラミックスの製造方法は、金属換算で0.04質量%以上0.20質量%以下のマンガンを含むチタン酸バリウム粒子にバインダーを加えて造粒粉を作製する工程と、前記造粒粉に  $Ba_4Ti_{1.2}O_{2.7}$  粒子および  $Ba_6Ti_{1.7}O_{4.0}$  粒子から選ばれた少なくとも一つの化合物を添加した混合物を焼結処理する工程を少なくとも有することを特徴とする。

【0054】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子には、チタン酸バリウムとマンガン以外の特性調整成分や合成上の不純成分を含んでも良い。不純成分としては、アルミニウム、カルシウム、ニオブ、鉄、鉛などの金属由来成分、ガラス成分および炭化水素系の有機成分などが挙げられる。不純成分の含有量は5質量%以下であることが好ましい。より好ましい不純成分の含有量は、1質量%以下である。

30

【0055】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子の一次粒子としての平均粒径は、特に制限されない。ただし、高密度で均質な圧電セラミックスを得るために、望ましい一次粒子の平均粒径は5nm以上300nm以下、好ましくは50nm以上150nm以下である。一次粒子の平均粒径が小さすぎても大きすぎても、焼結後のセラミックスの密度が不足するおそれがある。ここで、一次粒子とは粉体を構成している粒子のうち、他と明確に分離できる最小単位の個体を表す。一次粒子が凝集して、より大きな二次粒子を形成していても良い。高分子バインダーを用いた造粒工程により、意図的に二次粒子を形成してもよい。

40

【0056】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子の製造方法および前記マンガンを含むチタン酸バリウム粒子にバインダーを添加し、造粒粉を作製する方法は限定されない。

【0057】

マンガンが付着したチタン酸バリウムの場合、市販または合成済みのチタン酸バリウム粒子に後工程でマンガン成分を添加して付着させれば良い。マンガン成分の添加方法は限定されないが、マンガン成分はチタン酸バリウムの表面に均一に付着することが望ましい。その観点において、もっとも好ましい添加方法はスプレードライ法である。スプレードライ法は、マンガン成分の付着と同時にバインダーを添加し、造粒粉を作製することが出来るという観点と粒径をより均一にできるという観点でも好ましい。

50

## 【 0 0 5 8 】

マンガンが固溶したチタン酸バリウムの場合、マンガン成分をあらかじめ含ませたチタン酸バリウム前駆体を結晶化させれば良い。例えば、バリウム化合物とチタン化合物を等モルで混合し、所望量のマンガン成分を添加して、1000程度で仮焼することでマンガン成分の固溶したチタン酸バリウム粒子を得られる。

## 【 0 0 5 9 】

この場合の造粒粉の作製方法も特に限定されないが、粒径をより均一にできるという観点において、スプレードライ法が好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

造粒する際に使用可能なバインダーの例としては、PVA（ポリビニルアルコール）、PVB（ポリビニルブチラル）、アクリル系樹脂が挙げられる。添加するバインダーの量は、1質量%から10質量%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質量%から5質量%がより好ましい。

10

## 【 0 0 6 1 】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子を製造する際に使用可能なバリウム化合物の例としては、炭酸バリウム、シュウ酸バリウム、酸化バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、アルミン酸バリウム、各種のバリウムアルコキシドが挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子を製造する際に使用可能なチタン化合物の例としては、酸化チタンがある。

20

## 【 0 0 6 3 】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子を製造する際に使用可能なマンガン成分の例としては、酸化マンガン、二酸化マンガン、酢酸マンガン、炭酸マンガン等のマンガン化合物が挙げられる。

## 【 0 0 6 4 】

前記造粒粉に $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ 粒子もしくは $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 粒子の少なくとも一方を添加した混合物を焼結することで得られる圧電セラミックスには、粒界に、添加した前記 $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ 粒子もしくは $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 粒子の少なくとも一方が析出する。前述の機構により、このような圧電セラミックスにおいては、結晶粒子内にMnを留めておくことが可能となり、圧電性能と機械的品質係数を両立することができる。前記 $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ 粒子もしくは $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 粒子の好ましい添加量は、0.02質量%以上1.5質量%以下である。すなわち、製造方法Aは、確実に $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ 粒子もしくは $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 粒子を粒界に析出することができるという点に特徴がある。

30

## 【 0 0 6 5 】

混合されたチタン酸バリウム粒子は、所望の形状に成型されてから焼結処理されてセラミックスとなる。

## 【 0 0 6 6 】

前記製造方法におけるセラミックスの焼結方法は限定されない。焼結方法の例としては、電気炉による焼結、通電加熱法、マイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、熱間等方圧プレス（HIP）等が挙げられる。

40

## 【 0 0 6 7 】

前記製造方法におけるセラミックスの焼結温度は限定されないが、チタン酸バリウムが十分に結晶成長する温度である事が望ましい。好ましい焼結温度は、1000以上1450以下、好ましくは1300以上1400以下である。上記温度範囲において焼結されたチタン酸バリウムセラミックスは、良好な圧電性能を示す。

## 【 0 0 6 8 】

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良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1時間以上12時間以下程度の焼結処理を行なうと良い。

## 【 0 0 6 9 】

50

本発明の第二の圧電体セラミックスの製造方法は、金属換算で0.04質量%以上0.20質量%以下のマンガンを含むチタン酸バリウム粒子にバインダーを加えて造粒粉を作製する工程と、前記造粒粉に平均粒径が100nm以下の酸化チタン粒子を添加した混合物を焼結処理する工程を少なくとも有することを特徴とする。

【0070】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子には、チタン酸バリウムとマンガン以外の特性調整成分や合成上の不純成分を含んでも良い。不純成分としては、アルミニウム、カルシウム、ニオブ、鉄、鉛などの金属由来成分、ガラス成分および炭化水素系の有機成分などが挙げられる。不純成分の含有量は5質量%以下であることが好ましい。より好ましい不純成分の含有量は、1質量%以下である。

10

【0071】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子の一次粒子としての平均粒径は、特に制限されない。ただし、高密度で均質な圧電セラミックスを得るために、望ましい一次粒子の平均粒径は5nm以上300nm以下、好ましくは50nm以上150nm以下である。一次粒子の平均粒径が小さすぎても大きすぎても、焼結後のセラミックスの密度が不足するおそれがある。ここで、一次粒子とは粉体を構成している粒子のうち、他と明確に分離できる最小単位の個体を表す。一次粒子が凝集して、より大きな二次粒子を形成していても良い。高分子バインダーを用いた造粒工程により、意図的に二次粒子を形成してもよい。

【0072】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子の製造方法および前記マンガンを含むチタン酸バリウム粒子にバインダーを添加し、造粒粉を作製する方法は限定されない。

20

【0073】

マンガンが付着したチタン酸バリウムの場合、市販または合成済みのチタン酸バリウム粒子に後工程でマンガン成分を添加して付着させれば良い。マンガン成分の添加方法は限定されないが、マンガン成分はチタン酸バリウムの表面に均一に付着することが望ましい。その観点において、もっとも好ましい添加方法はスプレードライ法である。スプレードライ法は、マンガン成分の付着と同時にバインダーを添加し、造粒粉を作製することが出来るといった観点と粒径をより均一にできるという観点でも好ましい。

【0074】

マンガンが固溶したチタン酸バリウムの場合、マンガン成分をあらかじめ含ませたチタン酸バリウム前駆体を結晶化させれば良い。例えば、バリウム化合物とチタン化合物を等モルで混合し、所望量のマンガン成分を添加して、1000程度で仮焼することでマンガン成分の固溶したチタン酸バリウム粒子を得られる。この場合の造粒粉の作製方法も特に限定されないが、粒径をより均一にできるという観点において、スプレードライ法が好ましい。

30

【0075】

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1質量%から10質量%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質量%から5質量%がより好ましい。

40

【0076】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子を製造する際に使用可能なバリウム化合物の例としては、炭酸バリウム、シュウ酸バリウム、酸化バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、アルミン酸バリウム、各種のバリウムアルコキッドが挙げられる。

【0077】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子に使用可能なチタン化合物の例としては、酸化チタンがある。

【0078】

マンガンを含むチタン酸バリウム粒子に使用可能なマンガン成分の例としては、酸化マンガン、二酸化マンガン、酢酸マンガン、炭酸マンガン等のマンガン化合物が挙げら

50

れる。

【0079】

前記製造方法は前記造粒粉に前記酸化チタン粒子を添加した混合物を焼結処理することによって得られる。すなわち、前記混合物はバリウムの存在量に比べ、チタンの存在量が多い状態である。しかし、前記混合物を焼結して得られる主たる成分はチタン酸バリウム ( $Ba : Ti = 1 : 1$ ) であるため、前記余剰チタンがBaよりTi存在比が多い化合物である  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  粒子もしくは  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  粒子となって前記粒界に析出する。ここで、前記酸化チタン粒子は平均粒径が100nm以下である。前記酸化チタン粒子は、平均粒径が100nm以下であることにより、前記混合物Bとの分散状態に優れ、より均一に混合される。前述の機構により、このような圧電セラミックスにおいて 10  
は、結晶粒子内にMnを留めておくことが可能となり、圧電性能と機械的品質係数を両立することができる。前記酸化チタン粒子好ましい添加量は、0.02質量%以上1.5質量%以下である。すなわち、前記製造方法は比較的簡便に  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  粒子もしくは  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  粒子を粒界に析出させることができるという点に特徴がある。

【0080】

以下に本発明の圧電セラミックスを用いた圧電素子について説明する。

【0081】

本発明に係る圧電素子は、第一の電極、圧電セラミックスおよび第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電セラミックスが上記の圧電セラミックスであることを特徴とする。 20

【0082】

第一の電極および第二の電極は、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酸化物を挙げることができる。第一の電極および第二の電極は、これらのうちの1種からなるものであっても、あるいはこれらの2種以上を積層してなるものであってもよい。第一の電極と第二の電極が、それぞれ異なる材料であっても良い。

【0083】

第一の電極と第二の電極の製造方法は限定されず、金属ペーストの焼き付けにより形成しても良いし、スパッタ、蒸着法などにより形成してもよい。また第一の電極と第二の電極とも所望の形状にパターンニングして用いても良い。 30

【0084】

図1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1(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1(b)の如く、必要に応じてパターンニングされている。

図1(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良い。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

【0085】

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1(a)で詳細に説明する。図1(a)は、図1(b)に示された液体吐出ヘッドの幅方向での圧電素子の断面図である。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。

【0086】

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 50

ない。例えば、第一の電極 1011 を下部電極として使用しても良いし、上部電極として使用しても良い。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。

【0087】

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。

【0088】

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出来る。

10

【0089】

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 B や P 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、電極層が振動板の一部となっても良い。

【0090】

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。

20

【0091】

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、三角形状でも良い。

【0092】

次に、本発明の圧電素子を用いた超音波モータについて説明する。

【0093】

図 2 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。

【0094】

本発明の圧電素子が単板からなる超音波モータを、図 2 ( 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。

30

【0095】

本発明の圧電素子に位相が  $\pi/2$  異なる二相の交流電圧を印加すると、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。

40

【0096】

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。

【0097】

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 2 ( 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

50

あり、積層外面に第一の電極と第二の電極、積層内面に内部電極を有する。金属弾性体 2041 はボルトによって締結され、圧電素子 2042 を挟持固定し、振動子 204 となる。

【0098】

圧電素子 2042 に位相の異なる交流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。

【0099】

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。

10

【0100】

次に、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。

【0101】

図 3 ( a ) および図 3 ( 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。

【0102】

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。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。

20

【0103】

図 4 は図 3 における圧電素子 330 の構成を示す概略図である。図 4 ( a ) と ( c ) は圧電素子 330 の表裏面の構成、図 4 ( b ) は側面の構成を示している。圧電素子 330 は図 4 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 4 ( 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 4 ( 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。

【0104】

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 4 に示すように第 1 の電極 332 が第 2 の電極面 337 に回りこんでいても良い。

30

【0105】

圧電素子 330 と振動板 320 は、図 3 ( a ) ( b ) に示すように圧電素子 330 の第 1 の電極面 336 で振動板 320 の板面に固着される。そして圧電素子 330 の駆動により圧電素子 330 と振動板 320 との間に応力が発生し、振動板に面外振動を発生させる。本発明の塵埃除去装置 310 は、この振動板 320 の面外振動により振動板 320 の表面に付着した塵埃等の異物を除去する装置である。面外振動とは、振動板を光軸方向つまり振動板の厚さ方向に変位させる弾性振動を意味する。

【0106】

図 5 は本発明の塵埃除去装置 310 の振動原理を示す模式図である。上図は左右一対の圧電素子 330 に同位相の交番電界を印加して、振動板 320 に面外振動を発生させた状態を表している。左右一対の圧電素子 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。下図は左右一対の圧電素子 330 に位相が 180° 反対である逆位相の交番電圧を印加して、振動板 320 に面外振動を発生させた状態を表している。塵埃除去装置 310 は 6 次の振動モードで駆動している。本発明の塵埃除去装置 310 は少なくとも 2 つの振動モードを使い分けることで振動板の表面に付着した塵埃を効果的に除去できる装置である。

40

【0107】

50

前述したように本発明の圧電素子は、液体吐出ヘッド、超音波モータや塵埃除去装置に好適に用いられる。

【0108】

本発明の  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物を含有する非鉛系の圧電セラミックスを用いることで、鉛を含む圧電セラミックス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出来る。

【0109】

本発明の  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物を含有する非鉛系の圧電セラミックスを用いることで、鉛を含む圧電セラミックス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出来る。

10

【0110】

本発明の  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  および  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物を含有する非鉛系の圧電セラミックスを用いることで、鉛を含む圧電セラミックス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出来る。

【0111】

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

【0112】

前述したように本発明の圧電素子は、液体吐出ヘッドや、超音波モータに好適に用いられる。液体吐出ヘッドとしては、チタン酸バリウムを主体とする非鉛系の圧電素子により、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できる。また、超音波モータとしては、チタン酸バリウムを主体とする非鉛系の圧電素子により、鉛系と同等以上の駆動力及び耐久性のあるモータを提供できる。

20

【0113】

本発明の圧電セラミックスは、液体吐出ヘッド、モータに加え、超音波振動子、圧電アクチュエータ、圧電センサ等のデバイスに用いることができる。

【実施例】

【0114】

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。

30

【0115】

実施例1（セラミックスの製造方法1）

原料として炭酸バリウム、酸化チタンおよび酸化マンガンを用い、BaとTiのモル比が1:1に、マンガンの添加量が、金属換算で酸化バリウムと酸化チタンの質量の和に対して0.12質量%になるように秤量し、混合した。混合した粉末を900 から1100 で2時間から5時間かけて仮焼した。

【0116】

次に、仮焼した粉末にバインダーとしてPVAを3質量%加え、スプレードライで噴霧し、造粒粉を得た。その後、造粒粉に  $Ba_4Ti_{12}O_{27}$  を0.9質量%添加し混合した。

40

【0117】

そして、得られた粉末を金型内に充填し、圧縮することで成形体を作製した。得られた成形体を1300 から1400 で2から6時間焼成することによりセラミックスを得た。このとき昇温レートは10 /分とし、焼結温度より10 以上のオーバーシュートが起こらないように電気炉の熱電対を調整した。

【0118】

得られた焼結体は厚みが1mmになるように研磨した。その後、焼結体を大気中にて450 から1100 で1時間から3時間熱処理することにより、表面の有機物成分を除

50

去した。

【0119】

実施例2（セラミックスの製造方法2）

原料として炭酸バリウム、酸化チタンおよび酸化マンガンを用い、BaとTiのモル比が1：1に、マンガンの添加量が、金属換算で炭酸バリウムと酸化チタンの質量の和に対して0.12質量%になるように秤量し、混合した。混合した粉末を900 から1100 で2時間から5時間かけて仮焼した。

【0120】

次に、仮焼した粉末にバインダーとしてPVAを3質量%加え、スプレードライで噴霧し、造粒粉を得た。その後、造粒粉にBa<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>を0.85質量%添加し、混合した。

10

【0121】

そして、得られた粉末を金型内に充填し、圧縮することで成形体を作製した。得られた成形体を1300 から1400 で2から6時間焼成することによりセラミックスを得た。このとき昇温レートは10 /分とし、焼結温度より10 以上のオーバーシュートが起こらないように電気炉の熱電対を調整した。

【0122】

得られた焼結体は厚みが1mmになるように研磨した。その後、焼結体を大気中にて450 から1100 で1時間から3時間熱処理することにより、表面の有機物成分を除去した。

20

【0123】

実施例3（セラミックスの製造方法3）

原料として炭酸バリウム、酸化チタンおよび酸化マンガンを用い、BaとTiのモル比が1：1に、マンガンの添加量が、金属換算で炭酸バリウムと酸化チタンの質量の和に対して0.12質量%になるように秤量し、混合した。混合した粉末を900 から1100 で2時間から5時間かけて仮焼した。

【0124】

次に、仮焼した粉末にバインダーとしてPVAを3質量%加え、スプレードライで噴霧し、造粒粉を得た。その後、造粒粉にBa<sub>4</sub>Ti<sub>12</sub>O<sub>27</sub>とBa<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>を0.45質量%ずつ添加し、混合した。

30

【0125】

そして、得られた粉末を金型内に充填し、圧縮することで成形体を作製した。得られた成形体を1300 から1400 で2から6時間焼成することによりセラミックスを得た。昇温レートは10 /分とし、焼結温度より10 以上のオーバーシュートが起こらないように電気炉の熱電対を調整した。

【0126】

得られた焼結体は厚みが1mmになるように研磨した。焼結体を大気中にて450 から1100 で1時間から3時間熱処理することにより、表面の有機物成分を除去した。

【0127】

実施例4から実施例10（セラミックスの製造方法4）

原料として炭酸バリウム、酸化チタンおよび酸化マンガンを用い、BaとTiのモル比が1：1に、マンガンの添加量が表1に記載した量になるように秤量し、混合した。混合した粉末を900 から1100 で2時間から5時間かけて仮焼した。

40

【0128】

次に、仮焼した粉末にバインダーとしてPVAを3質量%加え、スプレードライで噴霧し、造粒粉を得た。その後、造粒粉に平均粒径が10nmから30nmの酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を混合し得られた粉末を、金型内に充填し、圧縮することで成形体を作製した。

【0129】

そして、得られた成形体を1300 から1450 で2から6時間焼成することによりセラミックスを得た。昇温レートは10 /分とし、焼結温度より10 以上のオーバ

50

ーシュートが起こらないように電気炉の熱電対を調整した。

【0130】

得られた焼結体は厚みが1mmになるように研磨した。焼結体を大気中にて450 から1100 で1時間から3時間熱処理することにより、表面の有機物成分を除去した。

【0131】

比較例1（セラミックスの製造方法5）

原料として炭酸バリウム、酸化チタンおよび酸化マンガンを用い、BaとTiのモル比が1：1に、マンガンの添加量が、金属換算で酸化バリウムと酸化チタンの質量の和に対して0.12質量%になるように秤量し、混合した。混合した粉末を900 から1100 で2時間から5時間かけて仮焼した。

10

【0132】

次に、仮焼した粉末にバインダーとしてPVAを3質量%加え、スプレードライで噴霧し、造粒粉を得た。造粒粉を金型内に充填し、圧縮することで成形体を作製した。

【0133】

得られた成形体を1300 から1400 で2から6時間焼成することによりセラミックスを得た。昇温レートは10 /分とし、焼結温度より10 以上のオーバーシュートが起こらないように電気炉の熱電対を調整した。

【0134】

得られた焼結体は厚みが1mmになるように研磨した。焼結体を大気中にて450 から1100 で1時間から3時間熱処理することにより、表面の有機物成分を除去した。

20

【0135】

表1に、実施例1から10の圧電セラミックスの製造条件を示す。表中、Mn量の項目は秤量したマンガンの量を表わしている。

【0136】

【表1】

表1 圧電セラミックの製造条件

	製法	Mn量 (質量%)	添加物	添加物量 (質量%)	焼成温度 (°C)
実施例1	1	0.12	Ba <sub>4</sub> Ti <sub>12</sub> O <sub>27</sub>	0.9	1380
実施例2	2	0.12	Ba <sub>6</sub> Ti <sub>17</sub> O <sub>40</sub>	0.85	1380
実施例3	3	0.12	Ba <sub>4</sub> Ti <sub>12</sub> O <sub>27</sub> Ba <sub>6</sub> Ti <sub>17</sub> O <sub>40</sub>	0.9	1380
実施例4	4	0.04	TiO <sub>2</sub>	1	1380
実施例5	4	0.12	TiO <sub>2</sub>	0.9	1380
実施例6	4	0.2	TiO <sub>2</sub>	0.4	1380
実施例7	4	0.12	TiO <sub>2</sub>	0.05	1300
実施例8	4	0.12	TiO <sub>2</sub>	0.4	1330
実施例9	4	0.12	TiO <sub>2</sub>	1	1420
実施例10	4	0.12	TiO <sub>2</sub>	2	1400
比較例1	5	0.12	なし	0	1380

30

40

【0137】

（圧電セラミックスの構造評価）

得られた圧電セラミックスの結晶粒子および粒界の構造を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて評価した。

【0138】

まず、電子線回折像より、圧電セラミックス中の結晶粒子の結晶構造評価を行った。実施例1から10および比較例1とも、結晶粒子はMnを含んだペロブスカイト構造のBaTiO<sub>3</sub>で構成されていた。結晶粒子中に含まれているMnは電子線マイクロプローブア

50

ナライザ（E P M Aと称す）を用いて測定した。また、結晶粒子の大きさは走査型電子顕微鏡を用いて評価した。

【0139】

さらに、圧電セラミックス全体の組成を蛍光X線分析（X R F）によって評価した。

【0140】

前記圧電セラミックスに対し、粒界部分の評価を行った。具体的には、圧電セラミックス中における粒界部分の割合、粒界に含まれる結晶構造、前記結晶中のM nの有無、粒界に含まれるM n量の特定を行った。

【0141】

透過型電子顕微鏡を用いて圧電セラミックスを観察する際の試料の作成手順を説明する。まず、表面を鏡面状に研磨した圧電セラミックスの表面に金属もしくはカーボンの膜を積層させた。これはT E M用薄片試料の作製において圧電セラミックス表面への電荷の蓄積を防止するためである。次に集束イオンビームを用いて圧電セラミックス表面からおよそ厚さ1 μ m × 幅10 μ m × 長さ5 μ mの大きさの薄片を切り出し、T E M観察用グリッドに貼り付けた。前記試料に該試料の長さ方向に平行な集束イオンビームを照射し、幅5 μ m程度の長さの領域において試料厚さが約100 nmになるように加工した。透過型電子顕微鏡観察は、該試料（厚さ1 μ m × 幅10 μ m × 長さ5 μ m）の厚さ方向から電子線を照射することによって行った。

10

【0142】

前記粒界の電子線回折像は制限視野回折法を用いて取得した。同時に、既知であるチタン酸バリウム結晶粒子部分（B a T i O<sub>3</sub>）を同条件で観察し、カメラ定数を規定した。得られた前記粒界部の回折像から格子面間隔を算出した。前記電子回折像観察を、試料の傾斜角度を任意に変化させながら行い、粒界の同一箇所から数種類の回折像を得た。前記回折像群の格子面間隔を各々算出し、既知の文献データと比較することによって粒界の結晶構造を特定した。粒界部分をS T E M - E D X法によって組成分析し含有されているM nの濃度を算出した。S T E M - E D Xとは、走査透過電子顕微鏡法（S T E M）により観察された試料像の任意の場所における蛍光X線の強度をエネルギー分散型X線分光法（E D X）で測定する手法である。

20

【0143】

表2に、得られた圧電セラミックスの結晶粒子および粒界の物性を示す。

30

【0144】

（粒界の物性の含有物の評価）

A：B a<sub>4</sub> T i<sub>1.2</sub> O<sub>2.7</sub>のみを含有していた。

B：B a<sub>6</sub> T i<sub>1.7</sub> O<sub>4.0</sub>のみが含有していた。

C：B a<sub>4</sub> T i<sub>1.2</sub> O<sub>2.7</sub>とB a<sub>6</sub> T i<sub>1.7</sub> O<sub>4.0</sub>を含有していた。

x：B a<sub>4</sub> T i<sub>1.2</sub> O<sub>2.7</sub>、B a<sub>6</sub> T i<sub>1.7</sub> O<sub>4.0</sub>のいずれの結晶構造も確認されなかったことをそれぞれ表わす。

【0145】

（粒界の物性のM nの有無の評価）

：粒界に含有される結晶中にM nが存在していた。

x：粒界に含有される結晶中にM nが存在していなかった。

40

【0146】

また、表中では省略したがX R Fによる組成分析の結果、実施例1から10および比較例1において、B aとT iのモル比は1.0対1.0であった。

【0147】

## 【表 2】

表2 結晶粒子および粒界の物性

	結晶粒子の物性		粒界の物性			
	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	Mn量 (質量%)	粒界割合 (面積%)	含有物	Mnの有無	Mn量 (質量%)
実施例1	110	0.12	0.9	A	○	1.2
実施例2	90	0.12	0.85	B	○	1.7
実施例3	100	0.12	0.9	C	○	1.3
実施例4	150	0.04	1	C	×	0.4
実施例5	100	0.12	0.9	C	○	1.5
実施例6	50	0.2	0.4	C	○	3
実施例7	10	0.12	0.05	C	○	1.2
実施例8	50	0.12	0.4	C	○	1.2
実施例9	150	0.12	1	C	○	1.3
実施例10	200	0.12	2	C	○	1.2
比較例1	100	0.1	0.9	×	×	1

10

20

## 【0148】

(粒界割合)

粒界に含有される  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$  および  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物が占める割合(面積%)を示す。

SEMによる表面の像観察の結果、副粒子は結晶粒子と異なるコントラストで観察されることがわかった。前記のSEM観察による結果をもとに、前記粒界に含有される  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$  および  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  から選ばれた少なくとも一つの化合物が、圧電セラミックス全体に対して占める割合を調べるために、以下の手法による解析を行った。すなわち、SEMによる前記圧電セラミックス表面の像観察を行い、前記結晶粒子部分と、前記副粒子の部分を両者のコントラストの違いを用いて二値化し、両者の面積を測定した。簡単のために、撮影したSEM像を10枚毎にまとめて面積を算出した。前記の解析を前記副粒子の前記圧電セラミックスにおける分布に対して十分広いと思われる領域について行った。上記解析により得られた副粒子の面積及び前記結晶粒子の面積の各々の合計を比較することによって、前記副粒子が前記圧電セラミックスに対する含有率を算出(面積%)した。

30

## 【0149】

図8の(b)は実施例5のTEM制限視野回折法を用いた電子線回折像である。図8の(a)は文献データから算出した  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$  の[100]入射電子線回折パターンであり、両者の格子面間隔を比較することで前記副粒子に  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$  が含有することを確認した。同様に実施例1および3、4、さらには6から10においても確認した。

40

## 【0150】

表3は前述した制限視野回折法を用いて観察した電子線回折像から得られた、格子面間隔と、該  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$  の既知の文献データから得た格子面間隔を比較した結果について示したものである。下記表より  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$  が本発明の圧電セラミックスには存在していることが分かる。

## 【0151】

## 【表 3】

表3 面間隔の比較( $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ の[100]入射電子線回折像)

面間隔d (nm)	実験値	文献値
A:(0 0 1)	0.949	0.937
B:(0 2 1)	0.583	0.572
C:(0 2 0)	0.495	0.488

## 【0152】

また図9の(b)は実施例5の圧電セラミックスにおける粒界部分のTEM制限視野回折法を用いた電子線回折像である。図9の(a)は文献データから算出した $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ の[011]入射電子線回折パターンであり、両者の格子面間隔を比較することで前記副粒子に $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ が含有することを確認した。同様に実施例2から4、および6から10においても確認した。

## 【0153】

表4は前述した制限視野回折法により観察した、電子線回折像から得られた、格子面間隔と、該 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ の既知の文献データから得た格子面間隔を比較した結果について示したものである。

## 【0154】

## 【表 4】

表4 面間隔の比較( $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  [01-1]入射電子線回折像)

面指数	面間隔の実測値 (nm)	面間隔の文献値 (nm)
A:(-1 -1 1)	<b>0.800</b>	<b>0.814</b>
B:(-1 1 -1)	<b>0.724</b>	<b>0.737</b>
C:(0 2 -2)	<b>0.623</b>	<b>0.631</b>

## 【0155】

粒界に $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ 、 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ のいずれの結晶構造も確認されなかった比較例1は、秤量したMn量に比べ結晶粒子中に含まれるMn量が少ないことが分かる。一方、実施例1から10では、秤量したMn量と結晶粒子のMn量はほぼ同じになっていた。これは、粒界に $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ と $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ の少なくともいずれか一方を含有させることにより、結晶粒子にMnが効率よく取り込まれたと考えられる。

## 【0156】

また、実施例1から10の粒界部分のMn量を測定した。具体的には、制限視野回折法による結晶構造とエネルギー分散型分光法を組み合わせることで粒界を複数の点で測定した。その結果、実施例4のみ $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ および $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ のどちらにもマンガンは含まれていなかった。また、実施例3および5から10においては、結晶構造が $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ である領域には $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ に比べ、平均して1質量%程度多くマンガン含有することが分かった。したがって前記造粒粉に $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ 粒子を添加するなどにより、前記粒界が $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ のみで占められるような圧電セラミックスを製造することで、前記圧電セラミックスの結晶粒子の外への前記マンガンの析出をより効果的に抑制することができた。

## 【0157】

(セラミックスの圧電特性評価)

作製した圧電セラミックスの圧電特性を評価するために、金電極をDCスパッタリング法で圧電セラミックスの表裏両面に作製した。この電極付きのセラミックスを切断加工し

10

20

30

40

50

て、10 mm × 2.5 mm × 1 mmの短冊状セラミックスを作製した。

【0158】

得られた短冊状セラミックスを分極処理した。分極条件は温度が100、分極電圧が直流1 kV、電圧印加時間が30分間とした。

【0159】

分極処理済の短冊状セラミックスを用いて、圧電定数の測定を行なった。具体的には、インピーダンス・アナライザ装置（アジレント社、商品名4294A）を用いて、セラミックス試料のインピーダンスの周波数依存性を測定した。そして、観測された共振周波数と反共振周波数より圧電定数 $d_{31}$ （pm/V）と機械的品質係数 $Q_m$ を求めた。圧電定数 $d_{31}$ は、負の値をとる定数で絶対値が大きいほど圧電性能が高いことを意味する。機械的品質係数 $Q_m$ は絶対値が大きいほど共振子の共振振動の損失が少ないことを意味する。

【0160】

表5に圧電特性の評価結果を示す。

【0161】

【表5】

表5 圧電特性

	圧電定数 $d_{31}$ (pm/V)	機械的品質係数 $Q_m$
実施例1	107	1320
実施例2	106	1210
実施例4	110	520
実施例5	118	1290
実施例6	106	1840
実施例10	114	1260
比較例1	95	440

【0162】

表5から、粒界に $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ と $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ の少なくとも一方を含有させることにより、圧電定数 $d_{31}$ と機械的品質係数 $Q_m$ がともに向上することが分かった。

【0163】

（実施例1による液体吐出ヘッド）

実施例1と同じ圧電セラミックスを用いて、図1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。

【0164】

（実施例1による超音波モータ）

実施例1と同じ圧電セラミックスを用いて、図2に示される超音波モータ作製した。交番電圧の印加に応じたモータの回転挙動が確認された。

【0165】

（実施例1による塵埃除去装置）

実施例1と同じ圧電セラミックスを用いて、図3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。

【産業上の利用可能性】

【0166】

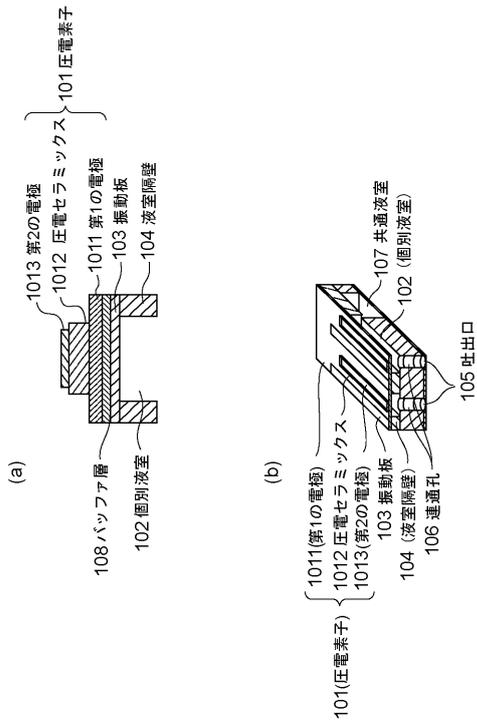
本発明の圧電セラミックスは、良好な圧電性能および機械的品質係数を両立しており、環境に対してもクリーンなので、液体吐出ヘッド、超音波モータや圧電素子等の圧電セラミックスを多く用いる機器に利用することができる。

## 【符号の説明】

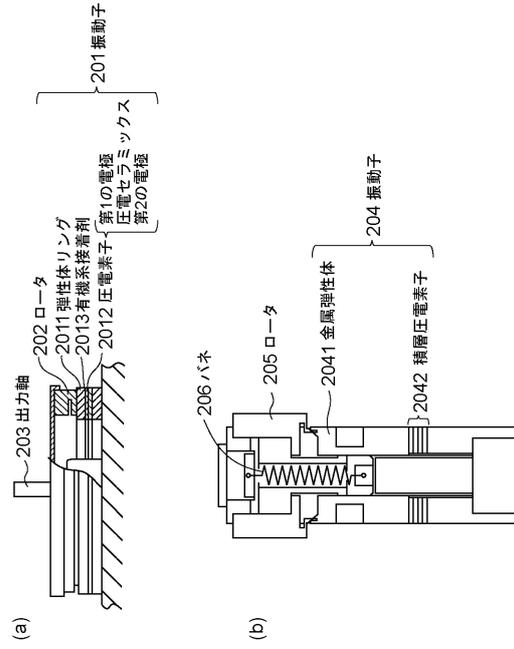
## 【0167】

101	圧電素子	
102	個別液室	
103	振動板	
104	液室隔壁	
105	吐出口	
106	連通孔	
107	共通液室	
108	バッファ層	10
1011	第一の電極	
1012	圧電セラミックス	
1013	第二の電極	
201	振動子	
202	ロータ	
203	出力軸	
204	振動子	
205	ロータ	
206	バネ	
2011	弾性体リング	20
2012	圧電素子	
2013	有機系接着剤	
2041	金属弾性体	
2042	積層圧電素子	
310	塵埃除去装置	
330	圧電素子	
320	振動板	
331	圧電セラミックス	
332	第1の電極	
333	第2の電極	30
336	第1の電極面	
337	第2の電極面	
401	チタン酸バリウムの結晶粒子	
402	結晶粒子と結晶粒子の境界	
403	三重点	
404	結晶粒子と結晶粒子の境界に存在する副粒子	
405	結晶粒子と結晶粒子の境界及び三重点に存在する副粒子	
406	三重点に存在する副粒子	
501	チタン酸バリウムの結晶粒子	
502	副粒子	40
503	チタン酸バリウムの結晶粒子	
504	副粒子	

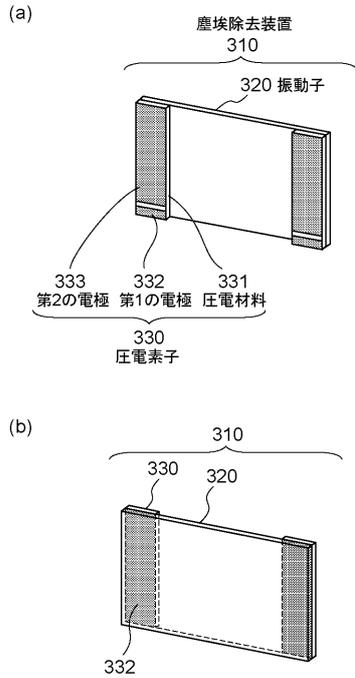
【 図 1 】



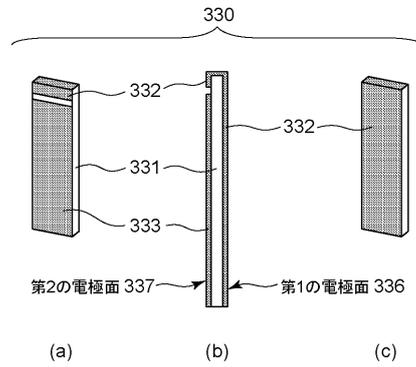
【 図 2 】



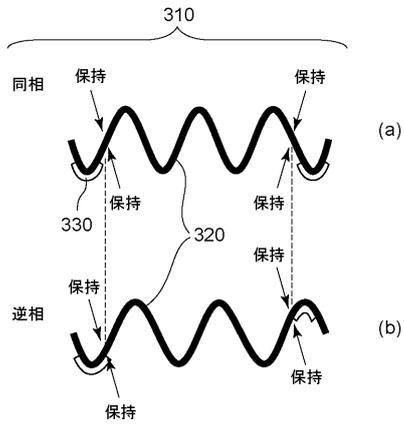
【 図 3 】



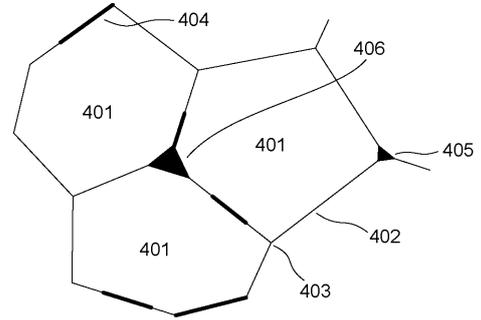
【 図 4 】



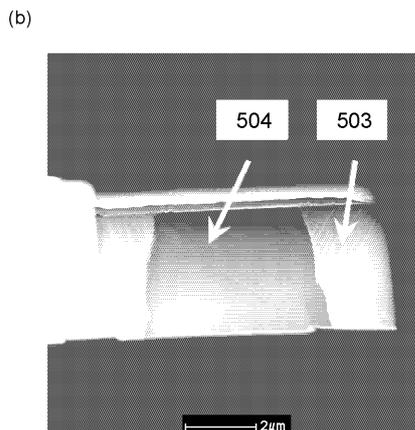
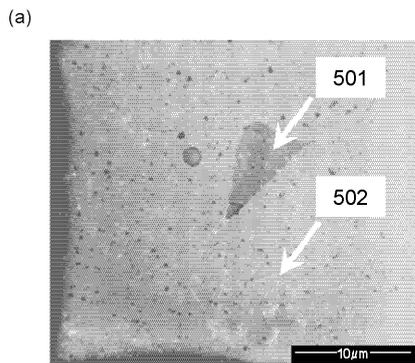
【 図 5 】



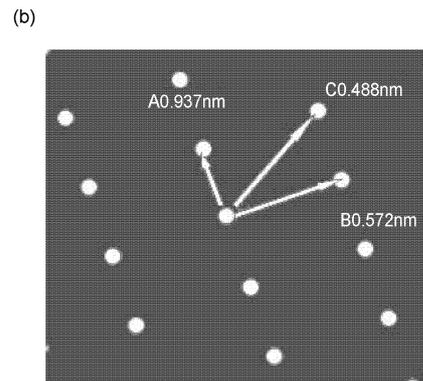
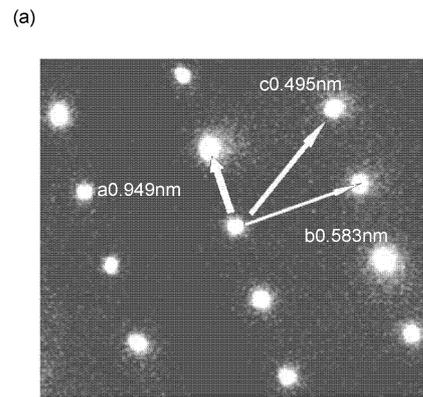
【 図 6 】



【 図 7 】

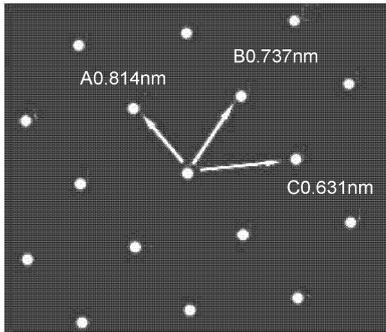


【 図 8 】

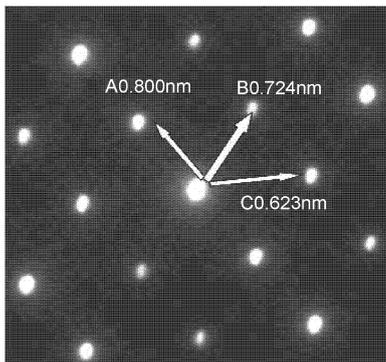


【 図 9 】

(a)



(b)



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**B 4 1 J 2/045 (2006.01)** B 4 1 J 2/045  
**B 4 1 J 2/16 (2006.01)** B 4 1 J 2/16

- (72)発明者 島田 幹夫  
 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 伊福 俊博  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 松田 堅義  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 久保田 純  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (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

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開2010-120835(JP,A)  
 特開2001-172077(JP,A)  
 西独国特許第01671076(DE,B)  
 特開2008-098627(JP,A)  
 特開2009-010736(JP,A)  
 Solubility of TiO<sub>2</sub> in BaTiO<sub>3</sub>, Journal of the American Ceramic Society, 米国, 1981年, vol.64, p.448-451  
 Effect of microstructure on dielectric and fatigue strength of BaTiO<sub>3</sub>, Journal of the European Ceramic Society, 2010年, vol.30, p.2569-2576  
 The effect of TiCl<sub>3</sub> on the microstructure of donor-doped boron-added Ti-excess BaTiO<sub>3</sub>, Journal of the European Ceramic Society, 2006年, vol.26, p.2909-2913

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 3 5 / 4 2 - 3 5 / 5 1  
 J S T P l u s / J S T C h i n a / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )