

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-83752  
(P2018-83752A)

(43) 公開日 平成30年5月31日(2018.5.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO4B 35/495 (2006.01)</b>	CO4B 35/495	2C057
<b>HO1L 41/187 (2006.01)</b>	HO1L 41/187	
<b>HO1L 41/083 (2006.01)</b>	HO1L 41/083	
<b>HO1L 41/43 (2013.01)</b>	HO1L 41/43	
<b>HO1L 41/09 (2006.01)</b>	HO1L 41/09	

審査請求 有 請求項の数 19 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-224978 (P2017-224978)  
 (22) 出願日 平成29年11月22日 (2017.11.22)  
 (62) 分割の表示 特願2013-165346 (P2013-165346) の分割  
 原出願日 平成25年8月8日 (2013.8.8)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-186594 (P2012-186594)  
 (32) 優先日 平成24年8月27日 (2012.8.27)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

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

最終頁に続く

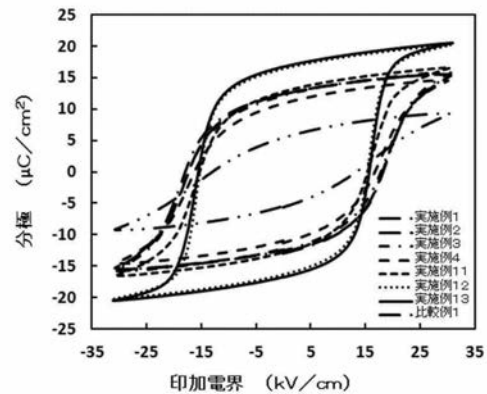
(54) 【発明の名称】 圧電材料、圧電素子、および電子機器

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】鉛、カリウムを含まず、さらに絶縁性、圧電性が良好でキュリー温度の高い圧電材料の提供。

【解決手段】一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を含む主成分と、Mn及びNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含む副成分とからなり、前記Niの含有量が前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対して0.05mol以下であり、前記Mnの含有量が前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対して0.005mol以下である圧電材料。更に、前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対してCuを0.01mol以下含む圧電材料。一般式(1)  $(Na_x Ba_{1-y})(Nb_y Ti_{1-y})O_3$  (0.80 ≤ x ≤ 0.94; 0.80 ≤ y ≤ 0.94)

【選択図】図15



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を含む主成分と、MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含む副成分とからなる圧電材料であって、前記Niの含有量が前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対して0mol以上0.05mol以下であり、前記Mnの含有量が前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対して0mol以上0.005mol以下であること(但し、Mnの含有量とNiの含有量が同時に0molとなる場合を除く)、を特徴とする圧電材料。

一般式(1)  $(Na_x Ba_{1-y})(Nb_y Ti_{1-y})O_3$  (式中、 $0.80 < x < 0.94$ 、 $0.83 < y < 0.94$ )

10

## 【請求項 2】

前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対して、Cuを0.01mol以下含む(0molは除く)ことを特徴とする請求項1に記載の圧電材料。

## 【請求項 3】

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

## 【請求項 4】

圧電材料からなる圧電セラミックスにおいて、前記圧電材料は請求項1乃至3に記載の圧電材料を主成分とし、前記圧電セラミックスを構成する結晶粒の内部にMnが存在していることを特徴とする圧電セラミックス。

20

## 【請求項 5】

圧電材料からなる圧電セラミックスにおいて、前記圧電材料は請求項1乃至3に記載の圧電材料を主成分とし、前記圧電セラミックスを構成する結晶粒の粒界にNiが存在していることを特徴とする圧電セラミックス。

## 【請求項 6】

第一の電極、圧電材料部および第二の電極を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料部を構成する圧電材料が請求項1乃至3のいずれかに記載の圧電材料であることを特徴とする圧電素子。

## 【請求項 7】

圧電材料層と、内部電極を含む電極とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層を構成する圧電材料が請求項1乃至3のいずれかに記載の圧電材料であることを特徴とする積層圧電素子。

30

## 【請求項 8】

前記内部電極が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 $1.5 < M1/M2 < 9.0$ であることを特徴とする請求項7に記載の積層圧電素子。

## 【請求項 9】

前記内部電極がNiおよびCuの少なくともいずれか1種を含むことを特徴とする請求項7に記載の積層圧電素子。

## 【請求項 10】

請求項7乃至9のいずれかに記載の積層圧電素子の製造方法であって、少なくともNa、Ba、Nb、TiおよびNiおよびMnから選ばれる少なくとも1種の元素を含んだ金属化合物を分散させてスラリーを得る工程(A)と、前記スラリーから成形体を得る工程(B)と、前記成形体に電極を形成する工程(C)と、前記金属化合物を含む成形体と前記電極とが交互に積層された形成された成形体を焼結して、積層圧電素子を得る工程(D)とを有し、前記工程(D)における焼結温度が $1200$ 以下であることを特徴とする積層圧電素子の製造方法。

40

## 【請求項 11】

請求項6に記載の圧電素子または請求項7乃至9のいずれかに記載の積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を少なくとも有する液体吐出ヘッ

50

ド。

【請求項 1 2】

記録媒体の搬送部と請求項 1 1 に記載の液体吐出ヘッドを備えた液体吐出装置。

【請求項 1 3】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを少なくとも有する超音波モータ。

【請求項 1 4】

駆動部に請求項 1 3 に記載の超音波モータを備えた光学機器。

【請求項 1 5】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を振動板に配した振動体を有する振動装置。 10

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載の振動装置を振動部に備えた塵埃除去装置。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 に記載の塵埃除去装置と撮像素子ユニットとを少なくとも有する撮像装置であって、前記塵埃除去装置の振動板を受光面側に設けたことを特徴とする撮像装置。

【請求項 1 8】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた圧電音響部品を配した電子機器。

【発明の詳細な説明】 20

【技術分野】

【0001】

本発明は圧電材料に関し、特に鉛を含有しない圧電材料に関する。また、本発明は前記圧電材料よりなる圧電セラミックス、前記圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、積層圧電素子の製造方法、液体吐出ヘッド、液体吐出装置、超音波モータ、光学機器、振動装置、塵埃除去装置、撮像装置、および電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

鉛を含有するチタン酸ジルコン酸鉛は代表的な圧電材料であり、アクチュエータ、発振子、センサやフィルターなど多様な圧電デバイスで使用されている。しかし、鉛含有圧電デバイスが一旦廃棄され酸性雨を浴びると、圧電材料中の鉛成分が土壤に溶け出し、生態系に害を及ぼす可能性が指摘されている。よって、圧電デバイスの非鉛化のために、非鉛圧電材料の研究開発が盛んに行われている。 30

【0003】

現在、広く研究されている代表的な非鉛圧電材料は、ニオブ酸カリウムを含む圧電材料である。ところが、カリウムを含む圧電材料を合成する際、原料（例えば炭酸カリウム）粉末の吸湿性が高く、目的のモル比で正確に原料粉末を秤量することが困難であった。また、ニオブ酸カリウム（ $\text{KNbO}_3$ ）含有の圧電材料には潮解性があり、ニオブ酸カリウム含有の圧電セラミックスの圧電性が経時的に劣化することがあった。さらに、ニオブ酸カリウムを含む圧電材料では、正方晶と斜方晶の間の逐次相転移温度が、圧電デバイスの使用温度範囲（例えば 0 から 80 まで）にあることがあった。圧電性は逐次相転移温度近辺で著しく変動するために、圧電デバイスの性能が使用温度によって著しく変動する問題があった。 40

【0004】

非特許文献 1 では、鉛もカリウムも含まない圧電材料として反強誘電体であるニオブ酸ナトリウム（ $\text{NaNbO}_3$ ）とチタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）の固溶体（以後 NN - BT）を報告している。ニオブ酸ナトリウムとチタン酸バリウムを 9 : 1 の割合で含む圧電セラミックスの圧電定数  $d_{33}$  が  $147 \text{ pC/N}$  であったことを開示している。

【0005】

特許文献 1 は、NN - BT に酸化コバルト（ $\text{CoO}$ ）を添加した、高い電気機械結合係 50

数と、高い耐熱性を有するニオブ酸系圧電磁器を開示している。しかし、絶縁性が  $10^6$  以下と低いために分極が困難な試料が含まれていた。

【0006】

特許文献2は、高いキュリー温度及び良好な圧電特性を有するニオブ酸系圧電磁器を製造する方法を提供している。NN-BTとチタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )の固溶体であるニオブ酸系圧電磁器について、圧電定数  $d_{33}$  が  $14 \sim 126 \text{ pm/V}$  であったことを開示している。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】"J. T. Zengら、Journal of the American Ceramic Society" 2006年、89巻、2828ページから2832ページ

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2009-227535号公報

【特許文献2】特開2008-156172号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従来技術では、NN-BTの圧電性能が不十分であるという課題があった。

【0010】

本発明は、この様な課題を解決するためになされたものであり、鉛とカリウムを含まず、NN-BTよりもヤング率  $Y_{11}$  と圧電定数  $d_{33}$  が大きく、絶縁性が良好な圧電材料を提供するものである。また、本発明は前記圧電材料よりなる圧電セラミックス、前記圧電材料を用いた圧電素子、積層圧電素子、積層圧電素子の製造方法、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】

【0011】

上記課題を解決するための手段は、下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を含む主成分と、MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含む副成分とからなる圧電材料であって、前記Mnの含有量が前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対して0mol以上0.005mol以下であり、前記Niの含有量が前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対して0mol以上0.05mol以下であることを特徴とする圧電材料である。

一般式(1)  $(\text{Na}_x \text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  (式中、 $0.80 \leq x \leq 0.94$ 、 $0.83 \leq y \leq 0.94$ )

【0012】

また上記課題を解決するための更なる手段は、圧電材料からなる圧電セラミックスにおいて、前記圧電材料は上述の圧電材料を主成分とし、前記圧電セラミックスを構成する結晶粒の内部にMnが存在していることを特徴とする圧電セラミックスである。

【0013】

また上記課題を解決するための更なる手段は、圧電材料からなる圧電セラミックスにおいて、前記圧電材料は上述の圧電材料を主成分とし、前記圧電セラミックスを構成する結晶粒の粒界にNiが存在していることを特徴とする圧電セラミックスである。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、鉛、カリウムを含まず、さらに絶縁性、圧電性が良好でキュリー温度の高い圧電材料を提供することができる。本発明の圧電材料は、鉛を使用していないため

10

20

30

40

50

に環境に対する負荷が小さい。また、カリウムを使用していないために、焼結性や耐湿性の面でも優れている。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【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。

10

【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。

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

【図13】本発明の撮像装置の一実施形態を示す概略図である。

【図14】本発明の電子機器の一実施形態を示す概略図である。

【図15】本発明の比較例1、実施例1-4および11-13の圧電素子の分極-電界ヒステリシス曲線である。

20

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0017】

本発明は、NN-BTを基本構成とし、圧電性と絶縁性の良好な非鉛圧電材料を提供するものである。なお、本発明の圧電材料は、誘電体としての特性を利用してコンデンサ、メモリ、およびセンサ等のさまざまな用途に利用することができる。

【0018】

本発明の圧電材料は、下記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物を含む主成分と、MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含む副成分とからなる圧電材料であって、前記Mnの含有量が前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対して0mol以上0.005mol以下であり、前記Niの含有量が前記ペロブスカイト型金属酸化物1molに対して0mol以上0.05mol以下であることを特徴とする圧電材料である。

30

一般式(1)  $(Na_x Ba_{1-y})(Nb_y Ti_{1-y})O_3$  (式中、 $0.80 \leq x \leq 0.94$ 、 $0.83 \leq y \leq 0.94$ )

【0019】

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

40

【0020】

前記一般式(1)で表されるペロブスカイト型金属酸化物は、MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含んでおり、更にCuを含んでも良い。その場合、本発明の圧電材料は、下記一般式(2)で表わすこともできる。

一般式(2)  $(Na_x Ba_{1-y})(Nb_y Ti_{1-y})O_3 - (NiO)_z - (CuO)$

50

)<sub>v</sub> - (MnO<sub>2</sub>)<sub>w</sub>

【0021】

ただし、前記一般式(2)において各パラメータの取りうる値は、0.80 ≤ x ≤ 0.94、0.83 ≤ y ≤ 0.94、0 ≤ z ≤ 0.05、0 ≤ v ≤ 0.01、0 ≤ w ≤ 0.05、0 < z + wである。

【0022】

前記一般式(2)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NaとBa、Bサイトに位置する金属元素がNbとTiであることを意味する。ただし、一部のNa、Ba、Ni、CuおよびMnがBサイトに位置してもよい。同様に、一部のTi、Nb、Ni、CuおよびMnがAサイトに位置してもよい。また、本発明の圧電材料の製造を容易にしたり、本発明の圧電材料の物性を調整したりする目的で、Baの一部を2価の金属元素、例えばSrやCaで置換しても構わない。同様に、Nbの一部を5価の金属元素、例えばTaやVで20mol%以下の範囲で置換しても構わない。また同様にTiの一部をZrやSnに20mol%以下の範囲で置換したり、Naの一部をLiに15mol%以下の範囲で置換しても構わない。

10

【0023】

それ以外の元素の置換量は、一般式(2)に含まれるBaやNbに対して0.1mol%以下であれば本発明の圧電材料の特性を損なわない。

【0024】

前記一般式(2)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、前記金属酸化物がペロブスカイト型構造を主相としていれば、本発明の範囲に含まれる。前記金属酸化物がペロブスカイト型構造であることは、例えば、X線回折や電子線回折による構造解析から判断することができる。

20

【0025】

本発明に係る圧電材料の形態は限定されず、セラミックス、粉末、単結晶、膜、スラリーなどのいずれの形態でも構わないが、セラミックスであることが好ましい。本明細書中において「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。

30

【0026】

一般式(2)において、xが0.80よりも少ないと、Nbに対してNaが欠損するので、不純物相(Ba<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、Ba<sub>6</sub>Ti<sub>7</sub>Nb<sub>9</sub>O<sub>42</sub>、Ba<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>21</sub>、Ba<sub>3</sub>Nb<sub>3.2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>21</sub>などと類似のX線回折パターンを持つ相)が発生する。不純物相を多く含む金属酸化物試料の抵抗率は10<sup>7</sup>から10<sup>8</sup> cmと低く、分極処理が困難である。

【0027】

また、xが0.94を超えると圧電性が低下する。xが0.80 ≤ x ≤ 0.94の範囲にあるとき、不純物相の発生を抑制できて、良好な圧電性が得られる。

【0028】

40

一般式(2)において、BサイトにおけるNbの量を示すyが0.83よりも小さくなるとキュリー温度が下がり、110よりも低くなる場合がある。一方で、yが0.94を超えると圧電性が低下する。よって、yが0.83 ≤ y ≤ 0.94の範囲にあるとき、高いキュリー温度と良好な圧電性が得られる。

【0029】

yが0.83 ≤ y ≤ 0.94の範囲にあるとき、キュリー温度が概ね110 ~ 310の範囲にあり、分極処理が容易であるのでより好ましい。さらにyが0.88 ≤ y ≤ 0.90の範囲にある時、キュリー温度は概ね190 ~ 230の範囲にあり、デバイス作製工程での熱によって圧電性能が低下する可能性が低く、より好ましい。

【0030】

50

キュリー温度とは、その温度以上で圧電材料の圧電性が消失する温度である。本明細書においては、強誘電相と常誘電相の相転移温度近傍で誘電率が極大となる温度をキュリー温度とする。また、本発明のペロブスカイト型金属酸化物は、キュリー温度よりも低い温度領域に、正方晶強誘電相から斜方晶強誘電相への逐次相転移が発生する逐次相転移温度を有する。逐次相転移温度では、比誘電率が極大もしくは変極点を示すため、キュリー温度と同様に、逐次相転移温度も比誘電率の温度依存性を評価することで決定できる。例えば、 $0.9(\text{NaNbO}_3) - 0.1(\text{BaTiO}_3)$  で表わされる固溶体は、温度が上昇するにつれて、斜方晶から正方晶、そして立方晶への相転移を起こす。

#### 【0031】

逐次相転移温度付近では圧電性能が極大となる。そのため、デバイスの駆動温度範囲（例えば -30 ~ 60）で、温度に依存しない一定の圧電性能が必要である場合は、逐次相転移は駆動温度範囲にないことが望ましい。一方で、圧電性能が温度に依存しないことよりも、ある特定の温度で圧電性能が高くなることを重視する場合は、デバイスの駆動温度範囲内に逐次相転移を設定することができる。逐次相転移温度をデバイスの仕様に合わせて調整できる材料は汎用性が高く優れている。

10

#### 【0032】

本発明の圧電材料は、前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物に加えて、MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする。

#### 【0033】

一般式(2)において、Mnの添加量を示すwの値は  $0 < w < 0.005$  であり、Niの添加量を示すzの値は  $0 < z < 0.05$  であり、かつ  $0 < w + z$  である。一般式(2)においてMnおよびNiの添加形態は便宜上  $\text{MnO}_2$  および  $\text{NiO}$  としているが、本発明の圧電材料におけるMnおよびNiの存在状態は限定されない。本発明の圧電材料にMnが0.5mol%以下含まれていると( $w < 0.005$ )、抵抗率、圧電定数、電気機械結合係数、電気機械品質係数、ヤング率、密度を増加させることができる。本発明の圧電材料にNiが5mol%以下含まれていると、抵抗率、圧電定数、電気機械結合係数、電気機械品質係数、ヤング率、密度を増加させることができる。また、本発明の圧電材料にNiが5mol%以下含まれていると( $z < 0.05$ )、焼結温度を低下させることができる。焼結温度とは、相対密度95%以上の焼結体を得るために必要な最低の焼成温度である。さらに、本発明の圧電材料の自発分極がピニングされている場合、MnおよびNiは自発分極のピニングを低減することができる。ピニングが低減されると、分極-電界のヒステリシス曲線において、残留分極値が増加したり、抗電界が低下したりする。さらに、分極処理によって自発分極の方位を揃えることが容易になり、共振時のインピーダンスの位相がより大きく変化したり、電気機械結合係数が増加したりする。

20

30

#### 【0034】

MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素はペロブスカイト構造のAサイト(12配位)、Bサイト(6配位)もしくはその両方に存在してもかまわないし、セラミックスの粒界に存在してもかまわない。

#### 【0035】

ニオブ酸ナトリウムを成分として含む結晶を焼結する際、Naが蒸発もしくは拡散して、焼結後の試料組成はNbに対してNa不足となることがある。つまりAサイトに欠陥が発生する。しかし、原料粉末秤量時に過剰のNa原料を秤量すると、焼結体の絶縁性が低下することがある。よって、加えられたNiの一部がAサイトを占有して欠陥を補うことが好ましい。また、Nbに対してNaが5%を超えない範囲で不足となるように意図的に原料を秤量してもよい。

40

#### 【0036】

本発明の圧電材料は、前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物1molに対して、Cuを0.01mol以下含むこと(0molをのぞく)が好ましい。ここで、一般式(2)においてCuの添加形態は便宜上CuOとしているが、本発明の圧電材料におけるCuの存在状態は特に限定されない。本発明の圧電材料にCuが1mol%

50

以下含まれていると、抵抗率、電気機械結合係数、電気機械品質係数、ヤング率、密度を増加させることができる。また、焼成温度を低下させることができる。焼結温度とは、相対密度95%以上の焼結体を得るために必要な最低の焼成温度である。さらに、本発明の圧電材料の自発分極がピニングされている場合、Cuは自発分極のピニングを低減することができる。ピニングが低減されると、分極 - 電界のヒステリシス曲線において、残留分極値が増加したり、抗電界が低下したりする。さらに、分極処理によって自発分極の方位を揃えることが容易になり、共振時のインピーダンスの位相がより大きく変化したり、電気機械結合係数が増加したりする。

【0037】

Cuはペロブスカイト構造のAサイト(12配位)、Bサイト(6配位)もしくはその両方に存在してもかまわないし、セラミックスの粒界に存在してもかまわない。

10

【0038】

ニオブ酸ナトリウムを成分として含む結晶を焼結する際、Naが蒸発もしくは拡散して、焼結後の試料組成はNbに対してNa不足となることがある。つまりAサイトに欠陥が発生する。しかし、原料粉末秤量時に過剰のNa原料を秤量すると、焼結体の絶縁性が低下することがある。よって、加えられたCuの一部がAサイトを占有して欠陥を補うことが好ましい。また、Nbに対してNaが5%を超えない範囲で不足となるように意図的に原料を秤量してもよい。

【0039】

MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素がAサイトを占有して結晶欠陥を低下させる場合、以下の効果の少なくとも一つが期待できる。

20

- (1) 抵抗率が増加。
- (2) 共振時、インピーダンスの位相角度が増加。
- (3) 分極 - 電界ヒステリシス測定で評価される残留分極値が増加。もしくは抗電界が減少。
- (4) 電気機械結合係数が増加。
- (5) 電気機械品質係数が低下。
- (6) ヤング率が低下。
- (7) 誘電正接( $\tan \delta$ )が低下。

【0040】

また、MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素がBサイトを占有すると、酸素欠陥とともに欠陥双極子を形成し、内部電界を形成する。よって、加えられたMnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素の一部がBサイトを占有してもよい。

30

【0041】

MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素がBサイトを占有する場合、以下の効果の少なくとも一つが期待できる。

- (1) 電気機械結合係数もしくは圧電定数が減少。
- (2) 電気機械品質係数が増加。
- (3) ヤング率が増加。
- (4) 内部電界を形成。
- (5) 抵抗率が増加。

40

【0042】

内部電界の大きさは、分極 - 電界のヒステリシス曲線から得られる正負の抗電界の大きさの差分の半分となる。分極処理によって欠陥分極の方向も印加電界方向に揃うため、内部電界強度の見積もりには、分極処理を施した試料を用いることができる。

【0043】

MnおよびNi成分の少なくとも一部はA、Bサイトのどちらかにある必要はなく、粒界に存在していることも好ましい。粒界に存在するMnおよびNiは酸化物として存在していることが好ましい。MnおよびNiの一部が粒界に偏って存在することで、ポアが抑制された結果、電気機械品質係数が増加したり、ヤング率が増加したりするなどの効果が

50



得られる。加えて粒界にMnおよびNiの一部が存在することで、粒界摩擦の軽減が生じ、材料のハード化が得られる。

【0044】

試料内でのMnおよびNiの分布や、結晶中の占有サイトは、電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分光、X線回折、ラマン散乱、透過型電子顕微鏡でも評価することができる。

【0045】

MnおよびNiの一部がAサイトとBサイトの両方に含まれる場合、上記の効果が重畳して現れる。その重畳された添加効果は、MnおよびNiの添加量で制御可能であるので、MnおよびNiはAサイトとBサイトの両方に含まれていてもよい。

【0046】

NiがAサイトにのみ存在する場合、NiイオンはNaイオンやBaイオンよりも小さいので、単位格子の体積が減少する。

【0047】

単位格子の体積はX線回折で評価できる。

【0048】

Niがペロブスカイト型金属酸化物1molに対して、0.05molよりも多く含まれると( $z > 0.05$ )、不純物相が発生して圧電性が低下する恐れがある。

【0049】

本発明の圧電材料は前記一般式(1)において、 $x < y$ であることが好ましい。 $x$ が $y$ 未満であると、Niが結晶格子中に取り込まれ本発明の効果を発揮し易いため、 $x$ は $y$ 未満であることが好ましい。また、 $x$ が $y$ 未満となるように出発原料の組成を調整することが好ましい。 $x$ が $y$ 以上であると、試料の絶縁性が低下する。

【0050】

本発明の圧電材料による圧電セラミックスを得るためには、焼成前の成形体を作成する。前記成形体とは原料粉末を成形した固形物である。原料粉末は純度の高いものの方が好ましい。Mgが混入すると試料の圧電性能への影響が大きいため、特にMgの含有量の少ない原料を用いることが好ましい。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。

【0051】

圧電材料の原料粉を造粒する方法は特に限定されないが、造粒粉の粒径をより均一にできるという観点において、最も好ましい造粒方法はスプレードライ法である。

【0052】

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、前記圧電材料の原料粉に対して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。

【0053】

前記成形体の焼結方法は特に限定されない。

【0054】

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。

【0055】

前記焼結方法における焼結温度は特に限定されないが、各化合物が反応し、十分に結晶成長する温度であることが好ましい。好ましい焼結温度としては、圧電材料の粒径を0.3 $\mu$ mから100 $\mu$ mの範囲にするという観点で、1050以上1300以下であり、より好ましくは1100以上1200以下である。上記温度範囲において焼結した圧電材料は良好な圧電性能を示す。焼結処理により得られる圧電材料の特性を再現よく安

10

20

30

40

50

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。

【0056】

焼結処理により得られた圧電材料を研磨加工した後に、キュリー温度以上の温度で熱処理することが好ましい。機械的に研磨加工されると、圧電材料の内部には残留応力が発生するが、キュリー温度以上で熱処理することにより、残留応力が緩和し、圧電材料の圧電特性がさらに良好になる。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。

【0057】

本発明の圧電材料の結晶粒径が100 $\mu\text{m}$ を越える場合、切断加工及び研磨加工時に強度に劣る恐れがある。また粒径が0.3 $\mu\text{m}$ 未満であると圧電性が低下する。よって、好ましい粒径範囲は、平均粒径が0.3 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下である。さらにより好ましい粒径範囲は、平均粒径が0.5 $\mu\text{m}$ 以上70 $\mu\text{m}$ 以下である。

10

【0058】

本発明の圧電材料を基板上に作成された膜として利用する際、前記圧電材料の厚みは200nm以上10 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは300nm以上3 $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。圧電材料の膜厚を200nm以上10 $\mu\text{m}$ 以下とすることで圧電素子として十分な電気機械変換機能が得られるからである。

【0059】

前記膜の積層方法は特に制限されない。例えば、化学溶液堆積法(CSD法)、ゾルゲル法、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)、スパッタリング法、パルスレーザーデポジション法(PLD法)、水熱合成法、エアロゾルデポジション法(AD法)などが挙げられる。このうち、もっとも好ましい積層方法は化学溶液堆積法またはスパッタリング法である。化学溶液堆積法またはスパッタリング法は、容易に成膜面積を大面積化できる。本発明の圧電材料に用いる基板は(001)面または(110)面で切断・研磨された単結晶基板であることが好ましい。特定の結晶面で切断・研磨された単結晶基板を用いることで、その基板表面に設けられた圧電材料膜も同一方位に強く配向させることができる。

20

【0060】

以下に本発明の圧電材料を用いた圧電素子について説明する。

【0061】

図1は本発明の圧電素子の構成の一実施形態を示す概略図である。本発明に係る圧電素子は、第一の電極1、圧電材料部2および第二の電極3を少なくとも有する圧電素子であって、前記圧電材料部2を構成する圧電材料が本発明の圧電材料または圧電セラミックスであることを特徴とする。

30

【0062】

本発明に係る圧電材料は、少なくとも第一の電極と第二の電極を有する圧電素子にすることにより、その圧電特性を評価できる。前記第一の電極および第二の電極は、厚み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

40

【0063】

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

【0064】

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

【0065】

50

前記圧電素子は一定方向に分極軸が揃っているものであると、より好ましい。分極軸が一定方向に揃っていることで前記圧電素子の圧電定数は大きくなる。

【0066】

前記圧電素子の分極方法は特に限定されない。分極処理は大気中で行ってもよいし、オイル中に行ってもよい。分極をする際の温度は60 から160 の温度が好ましいが、素子を構成する圧電材料の組成によって最適な条件は多少異なる。分極処理をするために印加する電界は、その材料の抗電界以上であることが好ましく、具体的には1から5 kV/mmである。

【0067】

前記圧電素子の圧電定数および電気機械品質係数は、市販のインピーダンスアナライザを用いて得られる共振周波数及び反共振周波数の測定結果から、電子情報技術産業協会規格(JEITA 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。

【0068】

次に、本発明の圧電材料を用いた積層圧電素子について説明する。

【0069】

本発明に係る積層圧電素子は、圧電材料層と、内部電極を含む電極とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層が本発明の圧電材料または圧電セラミックスよりなることを特徴とする。

【0070】

図2は本発明の積層圧電素子の構成の一実施形態を示す断面概略図である。本発明に係る積層圧電素子は、圧電材料層54と、内部電極55を含む電極とで構成されており、圧電材料層と層状の電極とが交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層54が上記の圧電材料よりなることを特徴とする。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よい。

【0071】

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

【0072】

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

【0073】

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もよく、あるいはこれらの2種以上を積層してなるものであってもよい。また複数の電極が、それぞれ異なる材料であってもよい。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。

【0074】

本発明の積層圧電素子は、内部電極がAgとPdを含み、前記Agの含有重量M1と前

10

20

30

40

50

記Pdの含有重量M2との重量比M1/M2が1.5 M1/M2 9.0であることが好ましい。より好ましくは2.3 M1/M2 4.0である。前記重量比M1/M2が1.5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9.0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。

【0075】

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

10

【0076】

次に、本発明の圧電材料を用いた積層圧電素子の製造方法について説明する。

【0077】

本発明に係る積層圧電素子の製造方法は、少なくともNa、Nb、Ba、TiおよびNiおよびMnから選ばれる少なくとも1種の元素を含んだ金属化合物粉体を分散させてスラリーを得る工程(A)と、前記スラリーから成形体を得る工程(B)と、前記成形体に電極を形成する工程(C)と前記金属化合物を含む成形体と電極とが交互に積層された成形体を焼結して、積層圧電素子を得る工程(D)とを有し、前記工程(D)における焼結温度が1200以下であることを特徴とする。前記金属化合物粉体は銅を含んでいてもよい。本明細書における粉体とは、固形粒子の集合体を意図している。Ba、Na、Ti、Nb、Ni、Cu、Mnを同時に含んだ粒子の集合体であってもよいし、任意の元素を含んだ複数種類の粒子の集合体であってもよい。

20

【0078】

前記工程(A)における金属化合物粉体としては、Ba化合物、Na化合物、Ti化合物、Nb化合物、Ni化合物、Cu化合物およびMn化合物を挙げることができる。

【0079】

使用可能なNa化合物としては、炭酸ナトリウム、ニオブ酸ナトリウムなどが挙げられる。

30

【0080】

使用可能なBa化合物としては、バリウムの酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、酢酸塩、硝酸塩、チタン酸塩、などが挙げられる。

【0081】

使用可能なTi化合物としては、酸化チタン、チタン酸バリウムなどが挙げられる。

【0082】

使用可能なNb化合物としては、酸化ニオブ、ニオブ酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0083】

使用可能なMn化合物としては、酸化マンガン(IV)、酸化マンガン(II)、酸マンガン(II)、炭酸マンガン(II)、酢酸マンガン(II)、硝酸マンガン(II)、シュウ酸マンガン(II)などが挙げられる。

40

【0084】

使用可能なNi化合物としては、酸化ニッケル(II)、炭酸ニッケル(II)、酢酸ニッケル(II)、硝酸ニッケル(II)、シュウ酸ニッケル(II)などが挙げられる。

【0085】

使用可能なCu化合物としては、酸化銅(I)、酸化銅(II)、炭酸銅、酢酸銅(II)、シュウ酸銅などが挙げられる。

【0086】

50

前記工程（A）におけるスラリーの作成方法を例示する。前記金属化合物粉の1.6～1.7倍の重量の溶媒を加え、混合する。溶媒には、例えば、トルエン、エタノール、または、トルエンとエタノールの混合溶媒、酢酸n-ブチル、水を用いることができる。ボールミルで24時間混合した後にバインダーと可塑剤を加える。バインダーとしては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。バインダーにPVBを用いる場合、溶媒とPVBの重量比は例えば88：12となるように秤量する。可塑剤としてはジオクチルセバケート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートが挙げられる。可塑剤にジブチルフタレートを用いる場合、バインダーと等重量を秤量する。そして、再度ボールミルを一晩行う。スラリーの粘度が、300～500 mPa・sとなるように溶媒やバインダーの量を調整する。

10

**【0087】**

前記工程（B）における成形体とは、前記金属化合物粉、バインダーと可塑剤のシート形状の混合物である。前記工程（B）における成形体を得る方法としては、例えば、シート成形がある。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。基材としては、例えば、PETフィルムを用いることができる。PETフィルムのスラリーを設置する面には例えばフッ素コートすると成形体を剥離するのが容易になるので望ましい。乾燥は自然乾燥でも熱風乾燥でもよい。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。

20

**【0088】**

前記工程（C）における電極すなわち内部電極505a、505bおよび外部電極506a、506b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よいし、スパッタ、蒸着法、印刷法などにより形成してもよい。駆動電圧を小さくする目的で、圧電材料層504の層厚およびピッチ間隔を小さくすることができる。その際には圧電材料層504の前駆体と内部電極505を含む積層体を形成した後に、前記積層体を同時に焼成するプロセスが選択される。その場合には、圧電材料層504の焼結に必要な温度により形状変化や導電性劣化を起こさないような内部電極の素材が求められる。Ag、Pd、Au、Cu、NiといったPtと比べて低融点かつ安価である金属又はその合金を内部電極505a、505bおよび外部電極506a、506bに用いることができる。ただし、外部電極506a、506bは、前記積層体の焼成後に設けてもよく、その場合はAg、Pd、Cu、Niに加え、Alや炭素系電極材料を使用することができる。

30

**【0089】**

前記電極の形成方法としてはスクリーン印刷法が望ましい。スクリーン印刷法とは基材上に設置された成形体上に、スクリーン版を設置した上から、ヘラを用いて、金属ペーストを塗布する方法である。前記スクリーン版には少なくとも一部にスクリーンメッシュが形成されている。よって、前記スクリーンメッシュの形成されている部分の金属ペーストが成形体上に塗布される。前記スクリーン版中のスクリーンメッシュは、パターンが形成されていることが望ましい。金属ペーストを用いて前記パターンを前記成形体に転写することで、前記成形体上に電極をパターンニングすることができる。

40

**【0090】**

前記工程（C）における電極を形成後、前記基材から剥離した後に、前記成形体を一枚または複数枚積み重ね圧着する。圧着方法としては、一軸加圧加工、冷間静水圧加工と温間静水圧加工が挙げられる。温間静水圧加工は等方的に均一に圧力をかけることができるので、望ましい。圧着中にバインダーのガラス転移点温度近傍まで加熱するとより良好に圧着できるので望ましい。前記成形体は所望の厚さになるまで複数枚積みかさねて圧着することができる。例えば、前記成形体を10～100層積み重ねた後に、50～80で10～60 MPaの圧力を積層方向に10秒から10分かけて熱圧着することで、前記成形体を積層することができる。また、電極にアライメントマークを付けることで、複数枚

50

の成形体をアライメントして精度よく積み重ねることができる。もちろん、位置決め用のスルーホールを成形体に設けることでも精度よく積み重ねることができる。

【0091】

前記工程(D)において、焼結温度が1200以下であると、Ag、Pd、Au、Cu、NiといったPtと比べて低融点で低コストである金属又はその合金を用いることができるので好適である。電極にNiまたはCuを用いた場合、工程(D)の焼結は還元雰囲気で行うことが好ましい。

【0092】

本発明に係る積層圧電素子の製造方法は、前記スラリーが少なくともBa、Na、Ti、Nbを含むペロブスカイト型金属酸化物およびNiを含むことが好ましい。前記ペロブスカイト型金属酸化物としては、例えば、ニオブ酸ナトリウム、チタン酸バリウムなどが挙げられる。前記スラリーはCuを含んでいても良く、その場合は酸化銅(I)もしくは酸化銅(II)を用いる事ができる。

10

【0093】

前記スラリーが酸化銅を含むと焼結中に粒成長が促進され、焼結体の密度が増加するので好適である。

【0094】

(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と、前記液室と連通する吐出口を少なくとも有することを特徴とする。本発明の液体吐出ヘッドによって吐出する液体は流動体であれば特に限定されず、水、インク、燃料などの水系液体や非水系液体を吐出することができる。

20

【0095】

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

【0096】

図3(b)は液体吐出ヘッドの模式図である。液体吐出ヘッドは、吐出口105、個別液室102、個別液室102と吐出口105をつなぐ連通孔106、液室隔壁104、共通液室107、振動板103、圧電素子101を有する。図において圧電素子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、圧電材料1012は個別液室102の形状に沿った形状となる。

30

【0097】

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

【0098】

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

40

【0099】

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

50

ができる。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よい。また、振動板上のバッファ層、電極が振動板の一部となってもよい。バッファ層 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、円形であってもよいし、星型や角形状、三角形形状でもよい。

#### 【0100】

(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、記録媒体の搬送部と前記液体吐出ヘッドを備えたものである。

10

#### 【0101】

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、記録媒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、記録部 891 に対する回復処理を行う回復部 890 とを有する。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。

20

#### 【0102】

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、圧電材料を挟持する電極に駆動電圧が印加されると圧電材料が変位する。この圧電材料の変位により、図 3 (b) に示す振動板 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。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。

#### 【0103】

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

30

#### 【0104】

(超音波モータ)

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。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パ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材料で構成される。本発明の圧電素子に位相が  $\pi/4$  の奇数倍異なる二相の交番電圧を印加すると、振動子 201 に屈曲進行波が発生し、振動子 201 の摺動面上の各点は楕円運動をする。この振動子 201 の摺動面にロータ 202 が圧接されていると、ロータ 202 は振動子 201 から摩擦力を受け、屈曲進行波とは逆の方向へ回転する。不図示の被駆動体は、出力軸 203 と接合されており、ロータ 202 の回転力で駆動される。圧電材料に電圧を印加すると、圧電横効果によって圧電材料は伸縮する。金属などの弾性体が圧電素子に接合している場合、弾性体は圧電材料の伸縮によって曲げられる。ここで説明された種類の超

40

50

音波モータは、この原理を利用したものである。次に、積層構造を有した圧電素子を含む超音波モータを図6(b)に例示する。振動子204は、筒状の金属弾性体2041に挟まれた積層圧電素子2042よりなる。積層圧電素子2042は、不図示の複数の積層された圧電材料により構成される素子であり、積層外面に第一の電極と第二の電極、積層内面に内部電極を有する。金属弾性体2041はボルトによって締結され、圧電素子2042を挟持固定し、振動子204となる。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2つの振動は合成され、振動子204の先端部を駆動するための円振動を形成する。なお、振動子204の上部にはくびれた周溝が形成され、駆動のための振動の変位を大きくしている。ロータ205は、加圧用のパネ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。

#### 【0105】

(光学機器)

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

#### 【0106】

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。

#### 【0107】

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

#### 【0108】

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

#### 【0109】

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

#### 【0110】

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。

#### 【0111】

10

20

30

40

50



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。

#### 【0112】

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）。

#### 【0113】

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

#### 【0114】

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。

#### 【0115】

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

#### 【0116】

（振動装置および塵埃除去装置）

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

#### 【0117】

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。

#### 【0118】

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有することを特徴とする。

#### 【0119】

図9(a)および図9(b)は本発明の塵埃除去装置の一実施態様を示す概略図である。塵埃除去装置310は板状の圧電素子330と振動板320より構成される。圧電素子

330は、本発明の積層圧電素子であってもよい。振動板320の材質は限定されないが、塵埃除去装置310を光学デバイスに用いる場合には透光性材料や光反射性材料を振動板320として用いることができる。

#### 【0120】

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

10

#### 【0121】

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

#### 【0122】

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

20

#### 【0123】

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

30

#### 【0124】

##### (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、前記塵埃除去装置の振動板を前記撮像ユニットの受光面側に設けた事の特徴とする。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。

40

#### 【0125】

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。

#### 【0126】

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

50

(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。

【0127】

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

【0128】

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。

10

【0129】

(電子機器)

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

20

【0130】

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

【0131】

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。

30

【0132】

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。

【0133】

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。

【0134】

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

40

【0135】

本発明の液体吐出ヘッドを用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の吐出速度および吐出精度を有する液体吐出装置を提供できる。本発明の圧電素子および積層圧電素子を用いることで、鉛を含む圧電素子を用いた場合と同等以上の駆動力、および耐久性を有する超音波モータを提供できる。

【0136】

50

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

【0137】

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

【0138】

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

【0139】

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

10

【0140】

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

【0141】

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

【実施例】

【0142】

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

20

【0143】

表1には、本発明の実施例1-17と比較例1-4の焼結体の組成を示す。表中、xはNaの存在量、yはNbの存在量、zはNiの存在量、vはCuの存在量、wはMnの存在量を表している。なお、焼結の前後での組成変化はx/y比のみである。実施例1-17と比較例1-2、比較例4の焼結体では、焼結前のx/yは1であった。比較例3の焼結体では、焼結前のx/yは1.03であった。

【0144】

【表 1】

試料	x/y	x	y	z	v	w
実施例1	0.97	0.85	0.88	0.002	0	0
実施例2	0.97	0.85	0.88	0.005	0	0
実施例3	0.97	0.85	0.88	0.007	0	0
実施例4	0.97	0.85	0.88	0.01	0	0
実施例5	0.98	0.86	0.88	0.005	0.002	0
実施例6	0.96	0.84	0.88	0.005	0.005	0
実施例7	0.97	0.85	0.88	0.005	0	0.002
実施例8	0.97	0.85	0.88	0.005	0	0.005
実施例9	0.97	0.87	0.90	0.005	0	0
実施例10	0.97	0.82	0.85	0.005	0	0
実施例11	0.98	0.86	0.88	0	0	0.001
実施例12	0.99	0.87	0.88	0	0	0.002
実施例13	0.97	0.85	0.88	0	0	0.005
実施例14	0.99	0.83	0.84	0	0	0.001
実施例15	0.99	0.89	0.90	0	0	0.002
実施例16	1.00	0.94	0.94	0	0	0.005
実施例17	0.98	0.86	0.88	0	0.001	0.001
比較例1	0.97	0.85	0.88	0	0	0
比較例2	0.97	0.85	0.88	0.06	0	0
比較例3	1.01	0.89	0.88	0	0.05	0
比較例4	0.97	0.85	0.88	0	0	0.01

10

20

## 【0145】

一般式(2)  $(Na_x Ba_{1-y})(Nb_y Ti_{1-y})O_3 - (NiO)_z - (CuO)_v - (MnO_2)_w$  において表1のx、y、z、vおよびwになるよう原料を秤量した。原料粉末はボールミルを12時間行って混合した。

## 【0146】

比較例1-4、実施例1-17の原料には、純度99%以上のニオブ酸ナトリウム( $NaNbO_3$ )、純度99%以上のチタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )、純度99.9%の酸化ニッケル( $NiO(II)$ )、純度99.9%の酸化銅( $CuO(II)$ )、純度99.9%の酸化マンガン( $MnO_2(IV)$ )の粉末を用いた。

30

## 【0147】

混合した粉末を大気中900 から1100 で、2~5時間かけて仮焼した。仮焼粉を粉砕し、仮焼粉の重量に対して3重量%のPVBバインダーを加えて造粒した。造粒粉を金型内に充填し、200MPaの圧力で圧縮することで直径17mm、厚みが約1mmの成形体を作製した。得られた成形体を1150 から1250 で空気中、2~6時間焼成することにより焼結体を得た。但し、この仮焼工程は省略してもよい。

## 【0148】

アルキメデス法により焼結体の密度を測定し、相対密度を算出したところ、いずれの焼結体も相対密度は94%以上であった。本発明の試料内では、MnおよびNiから選ばれた少なくとも1種の元素を添加した試料の密度の方が、MnおよびNiのいずれも添加していない同組成の試料よりも高かった。Niが添加されていると、添加されていない場合と比較して、仮焼と本焼成に要する温度を50 から100 低減することができた。

40

## 【0149】

焼結体を厚みが約0.5mmになるように研磨した。研磨した焼結体、もしくは研磨した焼結体を粉砕した粉末を用いてX線回折を行い、構成相と格子定数を評価した。X線回折により、試料はほぼペロブスカイト構造単相であることが確認できた。

## 【0150】

50

焼結体の組成をICP（誘導結合プラズマ発光分光分析法）で評価したところ、比較例3および実施例16を除く全ての試料において、Nbのモル数に対するNaのモル数（ $N_a / N_b$ ）はいずれも96 - 99%の範囲であり、Naが欠損していた。焼結体内の粒径は、光学顕微鏡もしくは電子顕微鏡で観察して評価した。

【0151】

焼結体の粒径を電子顕微鏡で観察したところ、平均粒径は2 ~ 70  $\mu\text{m}$ の範囲であった。

【0152】

焼結体内でのCuの分布をエネルギー分散型X線分光法で調査したところ、少なくとも実施例4においては、粒子と粒子の間の粒界にNiが存在していた。

10

【0153】

なお、電極とセラミックスの間には、密着層として30 nmのチタンを成膜した。この電極付きのセラミックスを切断加工し、10 mm x 2.5 mm x 0.5 mm tの短冊状圧電素子を作製した。

【0154】

抵抗率の評価には半導体パラメータアナライザを用いた。試料に数十ボルトから100ボルトの直流電圧を印加し、電圧印加開始から30秒後の抵抗を測定した。抵抗率は、測定された抵抗と試料寸法から算出した。

【0155】

電界 - 分極ヒステリシス測定は室温における対象素子の実用的な電界における強誘電性の有無を判断するために実施した。一定の温度領域で強誘電性を示す材料は、同じ温度領域で圧電性を有すると言え、メモリ材料としても使用可能である。具体的には、本発明の圧電素子に対し、交流電界（三角波）を印加したときの分極量を測定した。交流電界の周波数は10から100 Hzとした。電界の強度は最大で約 $\pm 50 \text{ kV/cm}$ とした。

20

【0156】

圧電特性の評価に先だつて分極処理を行った。具体的には、110 ~ 150 に保持されたオイルバス中で、試料に1.5 ~ 5 kV/mmの電圧を30分間印加し、電圧を印加したまま室温まで冷却した。比較例2 ~ 4は絶縁抵抗率が $10^6 \cdot \text{cm}$  ( $= 10^{-3} \text{ G} \cdot \text{cm}$ )以下と低く、分極処理ができなかった。

【0157】

短冊状圧電素子のヤング率 ( $Y_{11}$ )、電気機械結合係数 ( $k_{31}$ )、圧電定数 ( $d_{31}$ )、電気機械品質係数 ( $Q_m$ ) を共振反共振法で測定した。圧電定数 ( $d_{33}$ ) は、同試料を用いてベルリンコート法を原理とする  $d_{33}$  メータによって評価した。比誘電率の測定にはインピーダンスアナライザを用いた。本明細書中の比誘電率は、測定周波数1 kHzでの値であり、印加した交流電界の大きさは500 mVとした。測定は分極処理後に行った。比誘電率の温度依存性を評価する際、室温から比誘電率の測定を開始し、試料を室温から一旦 - 100 まで冷却し、その後350 まで昇温させた時の比誘電率の変化を記録し、比誘電率の極大部からキュリー温度および逐次相転移温度を算出した。

30

【0158】

表2、表3に代表的試料の特性を示す。

40

【0159】

【表 2】

試料	キュリー温度 (°C)	比誘電率	電気機械結合係数 $k_{31}$	圧電定数 $ d_{31} $ (pC/N)	ヤング率 $Y_{11}$ (GPa)	電気機械品質係数 $Q_m$	圧電定数 $ d_{33} $ (pC/N)
実施例1	195	1040	0.17	47.2	126	235	148
実施例2	190	1000	0.18	47.6	130	224	149
実施例3	190	1000	0.19	48.0	133	262	150
実施例4	190	1020	0.19	48.4	134	251	147
実施例5	190	1000	0.19	50.2	132	308	154
実施例6	190	920	0.17	43.5	129	346	140
実施例7	185	1040	0.20	52.9	133	243	163
実施例8	175	1010	0.19	49.3	135	306	151
実施例9	230	1070	0.19	52.0	130	200	153
実施例10	130	1060	0.14	36.1	134	305	114
実施例11	195	1090	0.22	60.1	130	346	172
実施例12	190	1090	0.22	60.1	130	298	173
実施例13	180	950	0.19	48.3	137	331	151
実施例14	115	1010	0.16	41.7	132	341	140
実施例15	230	1050	0.23	62.4	122	310	189
実施例16	300	200	0.13	15.7	116	476	70
実施例17	195	1075	0.22	58.3	136	440	173
比較例1	195	1010	0.15	40.8	118	327	116

【 0 1 6 0 】

10

20

【表 3】

試料	抵抗率 ( $G\Omega \cdot cm$ )
実施例 1	126
実施例 2	226
実施例 3	260
実施例 4	386
実施例 5	1630
実施例 6	97
実施例 7	2120
実施例 8	1550
実施例 9	113
実施例 10	353
実施例 11	2240
実施例 12	3250
実施例 13	1790
実施例 14	222
実施例 15	265
実施例 16	231
実施例 17	44
比較例 1	16

10

20

30

## 【0161】

(実施例 1 ~ 4、9、10 および比較例 1、2 の圧電材料および圧電素子)

実施例 1 ~ 4 は、前記一般式 (1) で表わされるペロブスカイト型金属酸化物 1 mol に対して、Ni を 0.002 ~ 0.01 mol 添加した試料である。Ni を添加していない比較例 1 に比べて、実施例 1 ~ 4 の順に抵抗率が高くなった。また、Ni の添加によって電気機械結合係数が増加し、圧電定数  $d_{31}$  もしくは  $d_{33}$  が増加した。加えて、ヤング率が高くなった。一方、電気機械品質係数は低下した。実施例 9、10 では  $y$  の値を変えることでキュリー温度と逐次相転移温度を調整することができた。加えて、電気機械品質係数の向上、あるいは電気機械結合係数の向上と圧電定数  $d_{31}$  もしくは  $d_{33}$  の向上が得られた。

40

## 【0162】

ここで、比較例 2 のように NiO を 5 mol % を超えて添加すると、ペロブスカイト型金属酸化物が形成されず、抵抗率も著しく低い事から圧電特性の測定に至らない。

## 【0163】

また、Ni を添加することで電界 - 分極ヒステリシス測定から求められる分極量が大き

50



くなることが確認できた。図15は、比較例1、実施例1-4および11-13の電界-分極ヒステリシス曲線を示すものである。Niが添加されることで、比較例に比べて、ある一定の電界を印加した場合の分極が大きくなっていることが分かる。

【0164】

(実施例11~16および比較例4の圧電材料および圧電素子)

実施例11~13は、前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物1molに対して、Mnを0.001~0.005mol添加した試料である。(本実施例では前記仮焼工程を省略しているが、仮焼工程を実施しても同様の結果を得られる。)Mnを添加していない比較例1に比べて、実施例11~13の試料の抵抗率は高かった。また、Mnの添加によって電気機械結合係数が増加し、圧電定数 $d_{31}$ もしくは $d_{33}$ が増加した。加えて、ヤング率が高くなった。一方、Mnの添加量にしたがって実施例11~13の試料のキュリー温度は低下している。これは、Mnの少なくとも一部は結晶の内部に固溶しているためであると考えられる。ここで、実施例13では実施例11および12に対して抵抗率が低くなっているため、Niを添加しない場合は前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物1molに対して、Mnを0.005mol未満添加することが好ましい。

10

【0165】

実施例14~16ではyの値を変えることでキュリー温度と逐次相転移温度を調整することが可能となった。

【0166】

また、Mnを添加することで電界-分極ヒステリシス測定から求められる分極量が大きくなることが確認できた。実施例11~13の電界-分極ヒステリシス曲線を図15に併せて示す。Mnが添加されることで、比較例に比べて、一定電界下での分極が大きくなっていることが分かる。

20

【0167】

一方、比較例4のようにMnを0.005mol%を超えて添加すると、ペロブスカイト型金属酸化物が形成されず、抵抗率も著しく低いことから圧電特性の測定に至らない。

【0168】

(実施例5、6、比較例3)

実施例5、6は、前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物1molに対してNiを0.005mol添加した上に、Cuを0.002mol、或いは0.005mol添加した試料である。Cuを添加していない実施例2と比較して電気機械品質係数が向上した。

30

【0169】

ここで、比較例3のようにCuOを1mol%以上添加すると、ペロブスカイト型金属酸化物が形成されず、圧電特性の測定に至らなかった。

【0170】

(実施例7、8)

実施例7、8は、前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物1molに対してNiを0.005mol添加した上に、Mnを0.002mol、或いは0.005mol添加した試料である。Mnを添加していない実施例2と比較して電気機械品質係数が向上した。

40

【0171】

(実施例17)

実施例17は、前記一般式(1)で表わされるペロブスカイト型金属酸化物1molに対してMnを0.0001mol添加した上に、Cuを0.0001mol添加した試料である。MnおよびCuを添加していない実施例1と比較して抵抗率および電気機械品質係数が向上した。

【0172】

(実施例90)

50

実施例 2 に相当する原料を以下に述べる要領で秤量した。

【0173】

ニオブ酸ナトリウム、チタン酸バリウム、酸化ニッケル(II)粉末を、Na、Nb、Ti、Ba、Ni が表 1 の実施例 2 記載の組成になるよう秤量した。秤量した原料粉末を混合し、ボールミルで一晩混合した。

【0174】

この混合粉に PV B を加えて混合した後、ドクターブレード法によりシート形成して厚み 50  $\mu$ m のグリーンシートを得た。

【0175】

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、Ag 70% - Pd 30% 合金 (Ag / Pd = 2.33) ペーストを用いた。導電ペーストを塗布したグリーンシートを 9 枚積層して、その積層体を 1200 の条件で 5 時間焼成して焼結体を得た。前記焼結体を 10 mm  $\times$  2.5 mm の大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極(第一の電極と第二の電極)を Au スパッタにより形成し、図 2 (b) のような積層圧電素子を作製した。

10

【0176】

得られた積層圧電素子の内部電極を観察したところ、電極材である Ag - Pd が圧電材料と交互に形成されていた。

【0177】

圧電特性の評価に先立って試料に分極処理を施した。具体的には、試料をオイルバス中で 130 ~ 150 に加熱し、第一の電極と第二の電極間に 1.5 kV / cm 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。

20

【0178】

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 2 の圧電材料と同等の良好な圧電特性を得ることができた。

【0179】

(実施例 91)

ニオブ酸ナトリウム、チタン酸バリウム、酸化ニッケル粉末を、Na、Nb、Ti、Ba、Ni が表 1 の実施例 3 記載の組成になるよう秤量した。秤量した原料粉末をボールミルで一晩混合した。これらの秤量粉に対して、3 重量部となる PV B バインダーを加えて混合した。この混合粉を用いて、ドクターブレード法によりシート形成して厚み 50  $\mu$ m のグリーンシートを得た。

30

【0180】

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、Ni 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。

【0181】

熱圧着した積層体を管状炉中で焼成した。焼成は 300 まで大気中で行い、脱バインダーを行った後、雰囲気還元性雰囲気 ( $H_2 : N_2 = 2 : 98$ 、酸素濃度  $2 \times 10^{-6}$  Pa) に切り替え、1200 で 5 時間保持した。降温過程においては、1000 以下から酸素濃度を 30 Pa に切り替えて室温まで冷却した。

40

【0182】

このようにして得られた焼結体を 10 mm  $\times$  2.5 mm の大きさに切断した後にその側面を研磨し、内部電極を交互に短絡させる一対の外部電極(第一の電極と第二の電極)を Au スパッタにより形成し、図 3 (b) のような積層圧電素子を作製した。

【0183】

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 Ni が圧電材料層と交互に形成されていた。得られた積層圧電素子を、110 ~ 150 に保持したオイルバス中で 2 kV / mm の電界を 30 分間印加し、分極処理した。得られた積層圧電素子の圧電特性を評価したところ、十分な絶縁性を有し、実施例 3 の圧電素子と同等の良好な圧電

50

特性を得ることができた。

【0184】

(実施例100)

実施例5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。

【0185】

(実施例101)

実施例100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。

【0186】

(実施例102)

実施例5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。交流電圧の印加に応じたモータの回転が確認された。

【0187】

(実施例103)

実施例102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。交流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。

【0188】

(実施例104)

実施例5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。

【0189】

(実施例105)

実施例104の塵埃除去装置を用いて、図12に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。

【0190】

(実施例106)

実施例90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。

【0191】

(実施例107)

実施例106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。

【0192】

(実施例108)

実施例90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。

【0193】

(実施例109)

実施例108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。交流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。

【0194】

(実施例110)

実施例90乃至91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。

【0195】

(実施例111)

実施例110の塵埃除去装置を用いて、図12に示される撮像装置を作製した。動作させたところ、撮像ユニットの表面の塵を良好に除去し、塵欠陥の無い画像が得られた。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 9 6 】

( 実施例 1 1 2 )

実施例 9 0 乃至 9 1 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 1 9 7 】

本発明の圧電材料は、高い環境温度においても良好な圧電性を発現する。また、鉛を含まないために、環境に対する負荷が少ない。よって、本発明の圧電材料は、液体吐出ヘッド、超音波モータ、塵埃除去装置などの圧電材料を多く用いる機器にも問題なく利用することができる。

10

## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 9 8 】

1 第一の電極

2 圧電材料部

3 第二の電極

1 0 1 圧電素子

1 0 2 個別液室

1 0 3 振動板

1 0 4 液室隔壁

1 0 5 吐出口

20

1 0 6 連通孔

1 0 7 共通液室

1 0 8 バッファ層

1 0 1 1 第一の電極

1 0 1 2 圧電材料

1 0 1 3 第二の電極

2 0 1 振動子

2 0 2 ロータ

2 0 3 出力軸

2 0 4 振動子

30

2 0 5 ロータ

2 0 6 バネ

2 0 1 1 弾性体リング

2 0 1 2 圧電素子

2 0 1 3 有機系接着剤

2 0 4 1 金属弾性体

2 0 4 2 積層圧電素子

3 1 0 塵埃除去装置

3 3 0 圧電素子

3 2 0 振動板

40

3 3 0 圧電素子

3 3 1 圧電材料

3 3 2 第 1 の電極

3 3 3 第 2 の電極

3 3 6 第 1 の電極面

3 3 7 第 2 の電極面

3 1 0 塵埃除去装置

3 2 0 振動板

3 3 0 圧電素子

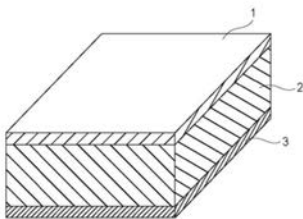
5 1 第一の電極

50

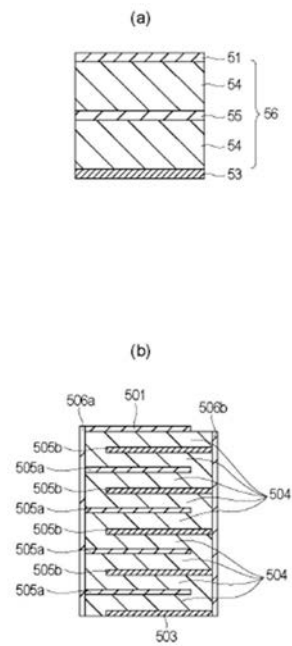
5 3	第二の電極	
5 4	圧電材料層	
5 5	内部電極	
5 6	積層圧電素子	
5 0 1	第一の電極	
5 0 3	第二の電極	
5 0 4	圧電材料層	
5 0 5 a	内部電極	
5 0 5 b	内部電極	
5 0 6 a	外部電極	10
5 0 6 b	外部電極	
6 0 1	カメラ本体	
6 0 2	マウント部	
6 0 5	ミラーボックス	
6 0 6	メインミラー	
2 0 0	シャッターユニット	
3 0 0	本体シャーシ	
4 0 0	撮像ユニット	
7 0 1	前群レンズ	
7 0 2	後群レンズ(フォーカスレンズ)	20
7 1 1	着脱マウント	
7 1 2	固定筒	
7 1 3	直進案内筒	
7 1 4	前群鏡筒	
7 1 5	カム環	
7 1 6	後群鏡筒	
7 1 7	カムローラ	
7 1 8	軸ビス	
7 1 9	ローラ	
7 2 0	回転伝達環	30
7 2 2	コロ	
7 2 4	マニュアルフォーカス環	
7 2 5	超音波モータ	
7 2 6	波ワッシャ	
7 2 7	ボールレース	
7 2 8	フォーカスキー	
7 2 9	接合部材	
7 3 2	ワッシャ	
7 3 3	低摩擦シート	
8 8 1	液体吐出装置	40
8 8 2	外装	
8 8 3	外装	
8 8 4	外装	
8 8 5	外装	
8 8 7	外装	
8 9 0	回復部	
8 9 1	記録部	
8 9 2	キャリッジ	
8 9 6	装置本体	
8 9 7	自動給送部	50

- 8 9 8 排出口
- 8 9 9 搬送部
- 9 0 1 光学装置
- 9 0 8 レリーズボタン
- 9 0 9 ストロボ発光部
- 9 1 2 スピーカ
- 9 1 4 マイク
- 9 1 6 補助光部
- 9 3 1 本体
- 9 3 2 ズームレバー
- 9 3 3 電源ボタン

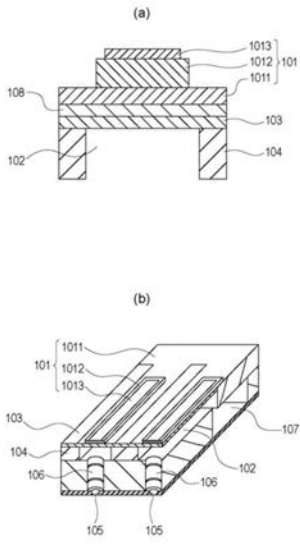
【 図 1 】



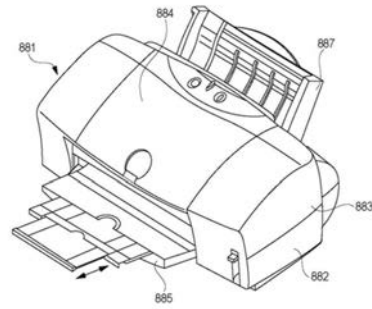
【 図 2 】



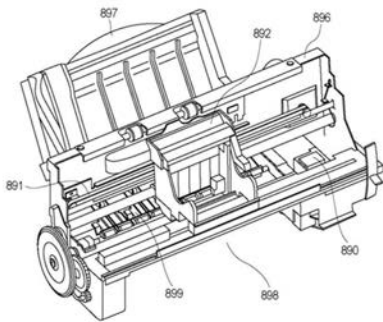
【 図 3 】



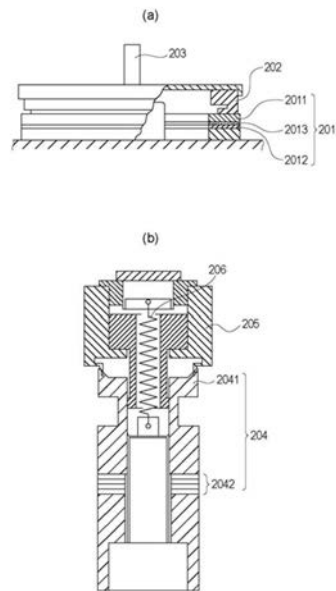
【 図 4 】



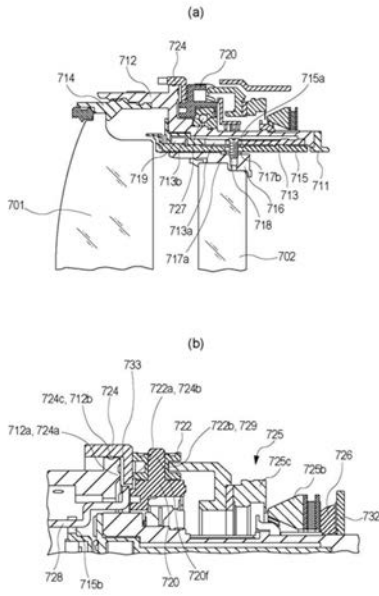
【 図 5 】



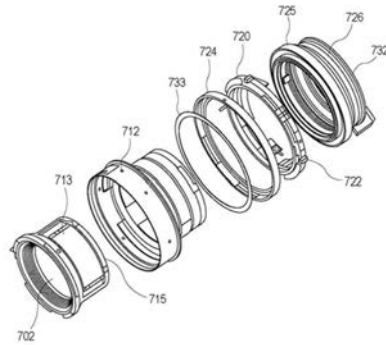
【 図 6 】



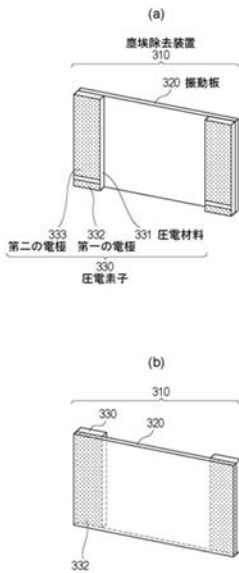
【 図 7 】



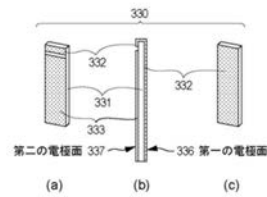
【 図 8 】



【 図 9 】

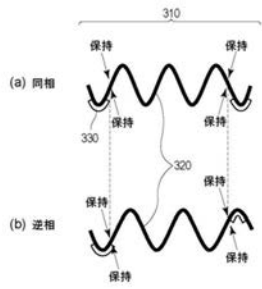


【 図 10 】

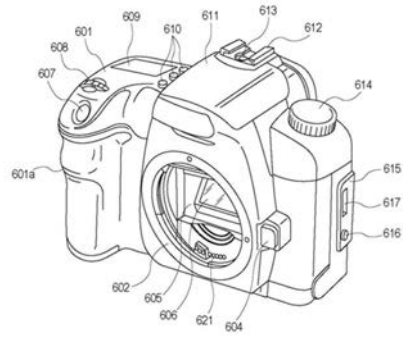




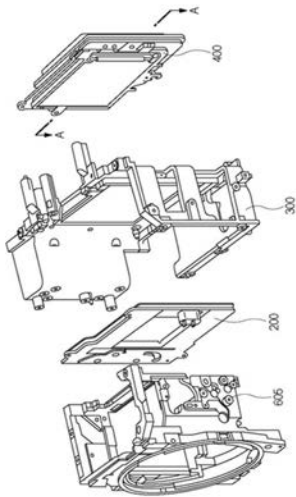
【 図 1 1 】



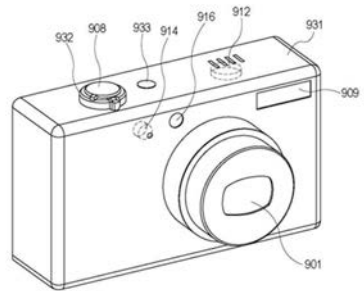
【 図 1 2 】



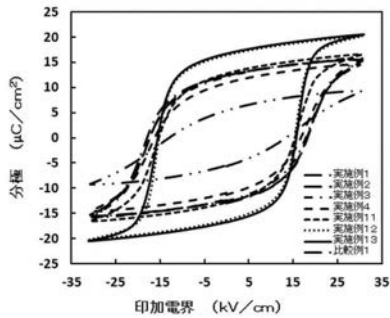
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【図 15】



【手続補正書】

【提出日】平成29年11月22日(2017.11.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

Na、Ba、NbおよびTiを含む酸化物と、

MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含み、

前記酸化物1molに対する前記Naのmol比であるxが、0.80 <math>x</math> 0.94  
であり、

前記Nbおよび前記Tiの和に対する前記Nbのmol比であるyが、0.80 <math>x</math>  
0.94であり、前記Baのmol比は1-yであり、

前記Niの含有量は前記酸化物1molに対して0.05mol以下であり、前記Mn  
の含有量は前記酸化物1molに対して0.005mol以下であるペロブスカイト型の  
鉛およびカリウムを含まない圧電材料。

【請求項2】

前記酸化物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1に記載の圧電材  
料。

(1)  $(Na_x Ba_{1-y})(Nb_y Ti_{1-y})O_3$

【請求項3】

前記酸化物1molに対して、Cuを0.01mol以下含むことを特徴とする請求項  
1または2に記載の圧電材料。

## 【請求項 4】

圧電材料からなる圧電セラミックスにおいて、前記圧電材料は請求項 1 乃至 3 にいずれかに記載の圧電材料を主成分とし、前記圧電セラミックスを構成する前記ペロブスカイト型の圧電材料における前記酸化物の A サイトおよび / または B サイトに Mn が存在していることを特徴とする圧電セラミックス。

## 【請求項 5】

圧電材料からなる圧電セラミックスにおいて、前記圧電材料は請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の圧電材料を主成分とし、前記圧電セラミックスを構成する結晶粒の粒界に Ni が存在していることを特徴とする圧電セラミックス。

## 【請求項 6】

第一の電極、圧電材料部および第二の電極を有する圧電素子であって、前記圧電材料部を構成する圧電材料が請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の圧電材料であることを特徴とする圧電素子。

## 【請求項 7】

圧電材料層と、電極が交互に積層された積層圧電素子であって、前記圧電材料層を構成する圧電材料が請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の圧電材料であることを特徴とする積層圧電素子。

## 【請求項 8】

前記電極が 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  $1.5 < M1 / M2 < 9.0$  であることを特徴とする請求項 7 に記載の積層圧電素子。

## 【請求項 9】

前記電極が Ni および Cu の少なくともいずれか 1 種を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の積層圧電素子。

## 【請求項 10】

請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子の製造方法であって、少なくとも Na、Ba、Nb、Ti および、Ni および Mn から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含んだ金属化合物を分散させてスラリーを得る工程 (A) と、前記スラリーから成形体を得る工程 (B) と、前記成形体に電極を形成する工程 (C) と、前記金属化合物を含む成形体と前記電極とが交互に積層された形成された成形体を焼結して、積層圧電素子を得る工程 (D) とを有し、前記工程 (D) における焼結温度が  $1200$  以下であることを特徴とする積層圧電素子の製造方法。

## 【請求項 11】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を配した振動部を備えた液室と、前記液室と連通する吐出口を有する液体吐出ヘッド。

## 【請求項 12】

記録媒体の搬送部と請求項 11 に記載の液体吐出ヘッドを備えた液体吐出装置。

## 【請求項 13】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を配した振動体と、前記振動体と接触する移動体とを有する超音波モータ。

## 【請求項 14】

駆動部に請求項 13 に記載の超音波モータを備えた光学機器。

## 【請求項 15】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を振動板に配した振動体を有する振動装置。

## 【請求項 16】

請求項 15 に記載の振動装置を振動部に備えた塵埃除去装置。

## 【請求項 17】

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

## 【請求項 18】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた圧電音響部品。

## 【請求項 19】

請求項 6 に記載の圧電素子または請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の積層圧電素子を備えた電子機器。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

上記課題を解決するための手段は、Na、Ba、NbおよびTiを含む酸化物と、MnおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含み、前記酸化物 1 mol に対する前記Naのmol比であるxが、0.80 x 0.94であり、

前記Nbおよび前記Tiの和に対する前記Nbのmol比であるyが、0.80 x 0.94であり、前記Baのmol比は1-yであり、

前記Niの含有量は前記酸化物 1 mol に対して0.05 mol 以下であり、前記Mnの含有量は前記酸化物 1 mol に対して0.005 mol 以下であるペロブスカイト型の鉛およびカリウムを含まない圧電材料である。

一般式(1)  $(Na_x Ba_{1-y})(Nb_y Ti_{1-y})O_3$  (式中、0.80 x 0.94、0.83 y 0.94)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>H 0 1 L 41/047 (2006.01)</i>	H 0 1 L 41/047	
<i>B 4 1 J 2/14 (2006.01)</i>	B 4 1 J 2/14	3 0 1
	B 4 1 J 2/14	6 1 3

(72)発明者 村上 俊介

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 2C057 AG44 AN01 AP14 BA04 BA14