



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104603083 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201380044802. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 08. 21

C04B 35/468(2006. 01)

(30) 优先权数据

C04B 35/495(2006. 01)

2012-186594 2012. 08. 27 JP

H01L 41/187(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 02. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/072929 2013. 08. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/034694 EN 2014. 03. 06

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 上田未纪 渡边隆之 村上俊介

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李英

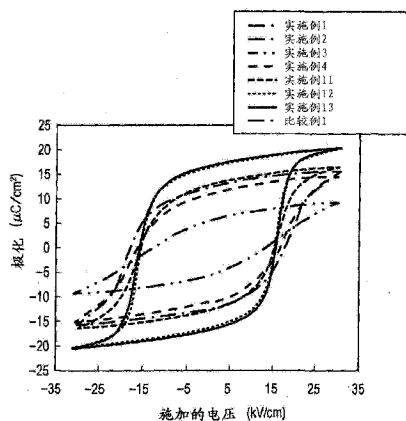
权利要求书2页 说明书25页 附图12页

(54) 发明名称

压电材料、压电元件和电子装置

(57) 摘要

本发明提供压电材料,其不含铅和钾,显示令人满意的绝缘性和压电性,并且具有高居里温度。本发明涉及压电材料,其包括:含有由式(1): $(Na_xBa_{1-y})(Nb_yTi_{1-y})O_3$ (其中, $0.80 \leq x \leq 0.94$ 和 $0.83 \leq y \leq 0.94$) 表示的钙钛矿型金属氧化物的主要成分、和含有从Mn和Ni中选择的至少一种元素的添加成分,其中Ni的含量为0摩尔-0.05摩尔,基于1摩尔的该钙钛矿型金属氧化物,和Mn的含量为0摩尔-0.005摩尔,基于1摩尔的该钙钛矿型金属氧化物。



1. 压电材料,包括:
主要成分,其包括由式(1)表示的钙钛矿型金属氧化物:
 $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$
其中, $0.80 \leq x \leq 0.94$ 和 $0.83 \leq y \leq 0.94$, 和
添加成分,其包括选自 Mn 和 Ni 中的至少一种元素,其中
Ni 的含量为 0 摩尔-0.05 摩尔,基于 1 摩尔的该钙钛矿型金属氧化物;和
Mn 的含量为 0 摩尔-0.005 摩尔,基于 1 摩尔的该钙钛矿型金属氧化物,条件是 Mn 的含量和 Ni 的含量两者不同时为 0 摩尔。
2. 根据权利要求 1 的压电材料,还包括 0.01 摩尔以下(不包括 0 摩尔)的 Cu,基于 1 摩尔的该钙钛矿型金属氧化物。
3. 根据权利要求 1 或 2 的压电材料,其中满足式(1)中 $x < y$ 的要求。
4. 压电陶瓷,包括压电材料,其中
该压电材料包括根据权利要求 1-3 的任一项的压电材料作为主要成分;并且在构成该压电陶瓷的晶粒内存在 Mn。
5. 压电陶瓷,包括压电材料,其中
该压电材料包括根据权利要求 1-3 的任一项的压电材料作为主要成分;并且在构成该压电陶瓷的晶粒的晶界处存在 Ni。
6. 压电元件,至少包括第一电极、压电材料部和第二电极,其中
该压电材料部由根据权利要求 1-3 的任一项的压电材料构成。
7. 多层压电元件,包括交替层叠的压电材料层和包括内部电极的电极,其中
该压电材料层由根据权利要求 1-3 的任一项的压电材料构成。
8. 根据权利要求 7 的多层压电元件,其中该内部电极包括 Ag 和 Pd,并且 Ag 的重量含量 M1 与 Pd 的重量含量 M2 的重量比 $M1/M2$ 满足 $1.5 \leq M1/M2 \leq 9.0$ 。
9. 根据权利要求 7 的多层压电元件,其中该内部电极包括 Ni 和 Cu 的至少一种。
10. 根据权利要求 7-9 的任一项的多层压电元件的制备方法,包括:
 - (A) 通过将至少含有 Na、Nb、Ba、Ti、和从 Ni 和 Mn 中选择的至少一种元素的金属化合物粉末分散而制备浆料;
 - (B) 由该浆料制备未烧结的压实体;
 - (C) 通过在该未烧结的压实体上形成电极并且将该含有金属化合物的未烧结的压实体和电极交替地层叠而形成层叠物;和
 - (D) 通过将该层叠物烧结而制备多层压电元件,其中
在 1200°C 以下的烧结温度下进行步骤 (D) 中的烧结。
11. 排液头,至少包括:设置有振动单元的液室,该振动单元包括根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7-9 的任一项的多层压电元件;和与该液室连通的排出口。
12. 排液器件,包括:用于传送记录介质的传送单元;和根据权利要求 11 的排液头。
13. 超声波马达,至少包括:振动部件,该振动部件包括根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7-9 的任一项的多层压电元件;和与该振动部件接触的可移动部件。
14. 光学装置,包括设置有根据权利要求 13 的超声波马达的驱动单元。
15. 振动器件,包括设置有根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7-9 的任一项的

多层压电元件的振动部件。

16. 除尘器件,包括设置有根据权利要求 15 的振动器件的振动单元。

17. 摄像器件,至少包括根据权利要求 16 的除尘器件和摄像元件单元,其中该除尘器件具有设置在该摄像元件单元的受光面侧的膜片。

18. 电子装置,包括设置有根据权利要求 6 的压电元件或根据权利要求 7-9 的任一项的多层压电元件的压电声部件。

压电材料、压电元件和电子装置

技术领域

[0001] 本发明涉及压电材料,尤其是不含铅的压电材料。本发明还涉及包括该压电材料的压电元件和电子装置。

背景技术

[0002] 锆酸钛酸铅是典型的含有铅的压电材料,用于各种压电器件例如致动器、振荡器、传感器和滤波器。但是,已指出如果将压电器件暴露于酸雨,废弃的压电器件中的铅成分将溶解到土壤中并且将引起生态损害。因此,为了提供不含铅的压电器件,已积极地进行了不含铅的压电材料的研究和开发。

[0003] 目前广泛研究的典型的无铅压电材料是包括铌酸钾的压电材料。但是,由于含有钾的压电材料的合成中使用的原料(例如,碳酸钾)粉末具有高吸湿性,因此难以以目标的摩尔比精确地对原料粉末称重。此外,含有铌酸钾(KNbO_3)的压电材料具有潮解性,因此随着时间的经过,一些含有铌酸钾的压电陶瓷的压电性劣化。而且,在一些含有铌酸钾的压电材料中,四方晶体与斜方晶体之间的连续相变温度在压电器件的运转温度范围(例如, 0°C – 80°C)内。在连续相变温度附近的温度范围内压电性显著地变化,这引起下述问题:取决于运行温度,压电器件的性能显著地变化。

[0004] NPL 1 也报道了不含铅和钾的压电材料,即,铌酸钠(NaNbO_3)和钛酸钡(BaTiO_3)的固溶体(以下称为 NN-BT),其为反铁电材料。公开了以 9:1 的比例含有铌酸钠和钛酸钡的压电陶瓷具有 147pC/N 的压电常数 d_{33} 。

[0005] PTL 1 公开了通过将氧化钴(CoO)添加到 NN-BT 中而具有高机电耦合系数和高耐热性的铌酸盐系压电陶瓷。但是,绝缘性低,即, $10^6\ \Omega$ 以下,因此,一些样品的极化困难。

[0006] PTL 2 提供具有高居里温度和令人满意的压电性能的铌酸盐系压电陶瓷的制备方法。公开了 NN-BT 和钛酸锶(SrTiO_3)的固溶体的压电陶瓷具有 14–126pm/V 的压电常数 d_{33} 。

[0007] 引用列表

[0008] 专利文献

[0009] PTL 1:日本专利公开 No. 2009-227535

[0010] PTL 2:日本专利公开 No. 2008-156172

[0011] 非专利文献

[0012] NPL 1:J. T. Zeng 等,Journal of the American Ceramic Society,2006,第 89 卷,第 2828–2832 页

发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 已知的技术中,不幸地是,NN-BT 的压电性能不足。

[0015] 本发明提供压电材料,其不含铅和钾,具有比 NN-BT 高的杨氏模量 Y_{11} 和压电常数 d_{33} ,并且显示令人满意的绝缘性。本发明还提供该压电材料的压电陶瓷、包括该压电材料的

压电元件和多层压电元件、多层压电元件的制备方法、排液头、排液器件、超声波马达、光学装置、振动器件、除尘器件、摄像器件和电子装置。

[0016] 问题的解决方案

[0017] 根据本发明的压电材料由含有由式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物的主要成分和含有从 Mn 和 Ni 中选择的至少一种元素的附加成分组成。Mn 的含量为 0 摩尔 -0.005 摩尔, 基于 1 摩尔的该钙钛矿型金属氧化物, 和 Ni 的含量为 0 摩尔 -0.05 摩尔, 基于 1 摩尔的该钙钛矿型金属氧化物。

[0018] 式 (1): $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (其中, $0.80 \leq x \leq 0.94$, 和 $0.83 \leq y \leq 0.94$)。

[0019] 本发明还提供压电材料的压电陶瓷, 其中该压电材料主要由上述的压电材料组成, 并且 Mn 存在于构成该压电陶瓷的晶粒的内部。

[0020] 本发明还提供压电材料的压电陶瓷, 其中该压电材料主要由上述的压电材料组成, 并且 Ni 存在于构成该压电陶瓷的晶粒的晶界。

[0021] 本发明的有利效果

[0022] 本发明能够提供压电材料, 其不含铅和钾, 显示令人满意的绝缘性和压电性, 并且具有高的居里温度。由于本发明的压电材料不含铅, 因此对环境的负荷低。此外, 由于该压电材料不含钾, 因此烧结性和耐湿性优异。

附图说明

[0023] 图 1 是表示本发明的压电元件的构成的实施方案的示意图。

[0024] 图 2A 和 2B 是表示本发明的多层压电元件的构成的实施方案的横截面示意图。

[0025] 图 3A 和 3B 是表示本发明的排液头的构成的实施方案的示意图。

[0026] 图 4 是表示本发明的排液器件的实施方案的示意图。

[0027] 图 5 是表示本发明的排液器件的实施方案的示意图。

[0028] 图 6A 和 6B 是表示本发明的超声波马达的构成的实施方案的示意图。

[0029] 图 7A 和 7B 是表示本发明的光学装置的实施方案的示意图。

[0030] 图 8 是表示本发明的光学装置的实施方案的示意图。

[0031] 图 9A 和 9B 是表示将本发明的振动器件用作除尘器件时的实施方案的示意图。

[0032] 图 10A-10C 是表示本发明的除尘器件中的压电元件的构成的示意图。

[0033] 图 11A 和 11B 是表示本发明的除尘器件的振动原理的示意图。

[0034] 图 12 是表示本发明的摄像器件的实施方案的示意图。

[0035] 图 13 是表示本发明的摄像器件的实施方案的示意图。

[0036] 图 14 是表示本发明的电子装置的实施方案的示意图。

[0037] 图 15 表示本发明的比较例 1 以及实施例 1-4 和 11-13 的压电元件的极化 - 电场滞后曲线。

具体实施方式

[0038] 现在对本发明的实施方案进行说明。

[0039] 本发明提供不含铅的压电材料, 其具有 NN-BT 的基本构成并且显示令人满意的压电性和绝缘。利用作为介电体的特性, 本发明的压电材料能够用于各种用途, 例如电容器、

存储器和传感器。

[0040] 本发明的压电材料由主要成分和添加成分组成,该主要成分含有由式(1)表示的钙钛矿型金属氧化物,该添加成分含有选自 Mn 和 Ni 中的至少一种元素。Mn 的含量为 0 摩尔-0.005 摩尔,基于 1 摩尔的钙钛矿型金属氧化物,和 Ni 的含量为 0 摩尔-0.05 摩尔,基于 1 摩尔的钙钛矿型金属氧化物。

[0041] 式(1): $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (其中, $0.80 \leq x \leq 0.94$, 和 $0.83 \leq y \leq 0.94$)。

[0042] 本发明的钙钛矿型金属氧化物是指具有钙钛矿型结构(也称为钙钛矿结构)的金属氧化物,钙钛矿型结构是理想的四方结构,如 Iwanami Dictionary of Physics and Chemistry,第 5 版(Iwanami Shoten,于 1998 年 2 月 20 日出版)中所述。具有钙钛矿型结构的金属氧化物通常用化学式 ABO_3 表示。钙钛矿型金属氧化物中,元素 A 和 B 以离子的形式分别占据称为 A 位点和 B 位点的特定晶胞位置。例如,立方晶胞中,元素 A 位于立方体的顶点,元素 B 位于立方体的体心位置。元素 O 作为氧的阴离子占据面心位置。

[0043] 由式(1)表示的钙钛矿型金属氧化物含有从 Mn 和 Ni 中选择的至少一种元素并且可进一步含有 Cu。这种情况下,本发明的压电材料也能够用式(2)表示:

[0044] 式(2): $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-(\text{NiO})_z-(\text{CuO})_v-(\text{MnO}_2)_w$,

[0045] 其中,各个参数的值如下所示: $0.80 \leq x \leq 0.94$, $0.83 \leq y \leq 0.94$, $0 \leq z \leq 0.05$, $0 \leq v \leq 0.01$, $0 \leq w \leq 0.005$, 和 $0 < z+w$ 。

[0046] 由式(2)表示的金属氧化物,位于 A-位点的金属元素是 Na 和 Ba,位于 B-位点的金属元素是 Nb 和 Ti。但是,Na、Ba、Ni、Cu 和 Mn 原子可部分地位于 B-位点。同样地,Ti、Nb、Ni、Cu 和 Mn 原子可部分地位于 A-位点。此外,为了容易地制备本发明的压电材料或者调节本发明的压电材料的物理性能,可用二价金属元素,例如 Sr 或 Ca,部分地置换 Ba。同样地,可用五价金属元素,例如 Ta 或 V,在 20 摩尔%以下的范围内部分地置换 Nb。同样地,可在 20 摩尔%以下的范围内用 Zr 或 Sn 部分地置换 Ti;可在 15 摩尔%以下的范围内用 Li 部分地置换 Na。

[0047] 而且,只要基于由式(2)表示的压电材料中含有的 Ba 或 Nb 的含量,置换量各自为 0.1 摩尔%以下,即使其他元素也被置换,也不使本发明的压电材料的特性劣化。

[0048] 式(2)中 B-位点处的元素与元素 O 的摩尔比基本上为 1:3,但该摩尔比可轻微偏移(例如,1.00:2.94 至 1.00:3.06 的范围内),只要钙钛矿型结构是该金属氧化物的主相。这种情形包括在本发明的范围内。通过结构分析例如 X-射线衍射或电子束衍射,能够确认该金属氧化物的钙钛矿型结构。

[0049] 根据本发明的压电材料可以为任何形式,例如陶瓷、粉末、单晶、膜或浆料,特别地,能够为陶瓷形式。本说明书中,术语“陶瓷”是指通过热处理烧成的、作为基本成分的金属氧化物的晶粒的凝聚体(也称为块体),所谓多晶。陶瓷包括烧结后加工的产物。

[0050] 式(2)中,如果 x 的值小于 0.80,相对于 Nb,Na 的量低以引起杂质相(具有与 $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_{3.2}\text{Ti}_5\text{O}_{21}$ 等相似的 X-射线衍射图案的相)的产生。含有大量的杂质相的金属氧化物样品具有 10^7 - $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的低电阻率并且使极化处理困难。

[0051] 大于 0.94 的 x 的值使压电性降低。在 $0.80 \leq x \leq 0.94$ 的 x 的范围内,能够抑制杂质相的产生,并且实现令人满意的压电性。

[0052] 式(2)中,表示 B-位点处的 Nb 的量的 y 的值小于 0.83 时,居里温度低并且可降

低到低于 110°C。大于 0.94 的 y 的值使压电性降低。在 $0.83 \leq y \leq 0.94$ 的 y 的范围内, 实现高居里温度和令人满意的压电性。

[0053] y 的值在 $0.83 \leq y \leq 0.94$ 的范围内时, 居里温度大致在 110°C -310°C 的范围内, 并且能够容易地进行极化处理。而且, y 的值在 $0.88 \leq y \leq 0.90$ 的范围内时, 居里温度大致在 190°C -230°C 的范围内, 并且防止起因于器件制备工序中的热的压电性能降低。

[0054] 术语“居里温度”表示使压电材料的压电性失去的温度。本说明书中, 在铁电相与顺电相之间的相变温度的附近显示最大介电常数的温度为居里温度。在低于居里温度的温度范围内, 本发明的钙钛矿型金属氧化物具有连续相变温度, 其为引起从四方铁电相向斜方铁电相的连续相变的温度。由于在该连续相变温度下相对介电常数变为最大或者显示反曲线的点, 因此能够如居里温度中那样通过评价相对介电常数的温度依赖性来确定连续相变温度。例如, 随着温度增加, 由 $0.9(\text{NaNbO}_3) - 0.1(\text{BaTiO}_3)$ 表示的固溶体引起从斜方晶体到四方晶体、再到立方晶体的相变。

[0055] 在连续相变温度附近获得最大压电性能。因此, 如果要求在器件的运行温度范围(例如, -30°C 至 60°C)内恒定的压电性能不受温度影响, 该连续相变应在该运行温度范围外。如果与压电性能不依赖于温度相比, 重要的是在某一温度下压电性能高, 该连续相变能够在器件的运行温度范围内。能够根据器件的说明书调节连续相变温度的材料具有高通用性。

[0056] 本发明的压电材料的特征在于, 除了由式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物, 该材料中含有从 Mn 和 Ni 中选择的至少一种元素。

[0057] 式 (2) 中, 表示 Mn 的含量的 w 的值在 $0 \leq w \leq 0.005$ 的范围内; 表示 Ni 的含量的 z 的值在 $0 \leq z \leq 0.05$ 的范围内; 并且 w 和 z 满足 $0 < w+z$ 的要求。式 (2) 中, 为了方便起见, Mn 和 Ni 的添加形式分别为 MnO_2 和 NiO , 但本发明的压电材料中的 Mn 和 Ni 可处于任何状态。含有 0.5 摩尔% 以下的 Mn ($w \leq 0.005$) 的本发明的压电材料能够具有高电阻率、压电常数、机电耦合系数、机电品质因数、杨氏模量和密度。含有 5 摩尔% 以下的 Ni 的本发明的压电材料能够具有高的电阻率、压电常数、机电耦合系数、机电品质因数、杨氏模量和密度。此外, 含有 5 摩尔% 以下的 Ni ($z \leq 0.05$) 的本发明的压电材料能够具有低的烧结温度。烧结温度是得到具有 95% 以上的相对密度的烧结的压实体所必需的最低烧成温度。将本发明的压电材料的自发极化牵制 (pin) 时, Mn 和 Ni 能够减少自发极化的牵制 (pinning)。牵制的减少引起极化 - 电场滞后曲线中残余极化值的增加或者矫顽场的减小。而且, 能够通过极化处理容易地使自发极化的方向一致, 共振中的阻抗的相位更大地变化, 或者使机电耦合系数增加。

[0058] 从 Mn 和 Ni 中选择的至少一种元素可存在于钙钛矿结构的 A- 位点 (12- 配位)、B- 位点 (6- 配位)、或者这两者并且可存在于陶瓷的晶界。

[0059] 含有铌酸钠作为成分的晶体的烧结中, Na 可能蒸发或扩散以引起烧结后的样品组成中 Na 相对于 Nb 的不足。即, 在 A- 位点中产生缺陷。但是, 含有过量的 Na 原料的原料粉末可能引起烧结的压实体的绝缘性的降低。通过将 Ni 添加到压电材料中能够弥补缺陷以致一部分 Ni 占据 A- 位点。或者, 可将原料称重以有意地在不超过 5% 的范围内引起 Na 相对于 Nb 的不足。

[0060] 本发明的压电材料能够含有 0.01 摩尔以下 (不包括 0 摩尔) 的 Cu, 基于 1 摩尔

的由式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物。其中,式 (2) 中,为了方便起见,Cu 的添加形式为 CuO,但本发明的压电材料中的 Cu 可以处于任何状态。

[0061] 含有 1 摩尔%以下的 Cu 的本发明的压电材料能够具有高的电阻率、机电耦合系数、机电品质因数、杨氏模量和密度并且能够具有低的烧成温度。烧成温度是得到具有 95% 以上的相对密度的烧成的压实体所必需的最低烧成温度。将本发明的压电材料的自发极化牵制时,Cu 能够减少自发极化的牵制。牵制的减少引起极化 - 电场滞后曲线中残余极化值的增加或者矫顽场的减小。而且,能够通过极化处理容易地使自发极化的方向一致,共振中的阻抗的相位更大地变化,或者使机电耦合系数增加。

[0062] Cu 可存在于钙钛矿结构的 A- 位点 (12- 配位)、B- 位点 (6- 配位)、或者这两者并且可存在于陶瓷的晶界。

[0063] 含有铌酸钠作为成分的晶体的烧成中,Na 可能蒸发或扩散以引起烧成后的样品组成中 Na 相对于 Nb 的不足。即,在 A- 位点中产生缺陷。但是,含有过量的 Na 原料的原料粉末可能引起烧成的压实体的绝缘性的降低。通过将 Cu 添加到压电材料中能够弥补缺陷以致一部分 Cu 占据 A- 位点。或者,可将原料称重以有意地在不超过 5% 的范围内引起 Na 相对于 Nb 的不足。

[0064] 通过用从 Mn 和 Ni 中选择的至少一种元素占据 A- 位点而使晶体缺陷减少,这能够提供下述效果中的至少一个:

[0065] (1) 电阻率增加,

[0066] (2) 共振中阻抗的相位角增加,

[0067] (3) 通过极化 - 电场滞后测定评价的残余极化值增加或矫顽场减小,

[0068] (4) 机电耦合系数增加,

[0069] (5) 机电品质因数降低,

[0070] (6) 杨氏模量降低,和

[0071] (7) 介电损耗正切 ($\tan \delta$) 减小。

[0072] 由从 Mn 和 Ni 中选择的至少一种元素占据 B- 位点形成氧缺陷和缺陷偶极以形成内部电场。因此,添加到压电材料中的从 Mn 和 Ni 中选择的至少一种元素的一部分可占据 B- 位点。

[0073] 由从 Mn 和 Ni 中选择的至少一种元素占据 B- 位点能够提供下述效果的至少一个。

[0074] (1) 机电耦合系数或压电常数减小,

[0075] (2) 机电品质因数增加,

[0076] (3) 杨氏模量增加,

[0077] (4) 内部电场的形成,和

[0078] (5) 电阻率增加。

[0079] 内部电场的大小为由极化 - 电场滞后曲线得到的正负矫顽场之间的大小之差的一半。由于通过极化处理,也使缺陷极化在电场施加方向上一致,因此极化处理的样品能够用于内部电场强度的估算。

[0080] 全部的 Mn 和 Ni 成分未必存在于 A- 位点或 B- 位点,Mn 和 Ni 成分的一部分可存在于晶界。Mn 和 Ni 能够以氧化物形式存在于晶界。Mn 和 Ni 成分的一部分在晶界处的不平衡存在抑制孔隙。结果,获得效果例如机电品质因数的增加和杨氏模量的增加。此外,在

晶界处 Mn 和 Ni 的存在使晶界摩擦减小以使该材料硬化。

[0081] 样品中 Mn 和 Ni 的分布以及晶体中的占有位点能够通过电子显微镜观察、能量分散型 X-射线分光、X-射线衍射、Raman 散射或透射电子显微镜观察评价。

[0082] Mn 和 Ni 的一部分存在于 A-位点和 B-位点两者时,叠加地提供上述效果。由于能够通过 Mn 和 Ni 的量控制叠加地提供的效果,因此 Mn 和 Ni 可存在于 A-位点和 B-位点两者。

[0083] Ni 只存在于 A-位点时,由于 Ni 离子小于 Na 离子和 Ba 离子,因此晶胞体积减小。

[0084] 能够通过 X-射线衍射评价晶胞的体积。

[0085] 基于 1 摩尔的钙钛矿型金属氧化物、高于 0.05 摩尔的 Ni 的量 ($z > 0.05$) 可能导致杂质相的产生以降低压电性。

[0086] 本发明的压电材料在式 (1) 中能够满足 $x < y$ 的要求。x 小于 y 时,使 Ni 进入晶格中以容易地使本发明的效果显现。可调节起始材料的组成以致 x 小于 y。如果 x 不小于 y,样品的绝缘性降低。

[0087] 为了由本发明的压电材料得到压电陶瓷,形成烧成前的未烧结的压实体 (green compact)。未烧结的压实体是成型的原料粉末的固体。原料粉末应具有高纯度。由于被 Mg 污染显著地影响样品的压电性能,因此应使用含有较少的 Mg 的原料。成型的实例包括单轴加压、冷静水压、热静水压、浇铸和挤出。能够由造粒的粉末制备未烧结的压实体。由造粒的粉末形成的未烧结的压实体的烧结具有下述优点:能够容易地使烧结的压实体的晶粒的大小分布均匀。

[0088] 可采用任何方法将压电材料的原料粉末造粒。从提供具有更均匀的颗粒直径的造粒的粉末的观点出发,喷雾干燥是有利的。

[0089] 造粒中能够使用的粘结剂的实例包括聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和丙烯酸系树脂。基于压电材料的原料粉末的量,以 1-10 重量份的量使用粘结剂,特别地,从增加未烧结的压实体的密度的观点出发,以 2-5 重量份的量使用粘结剂。

[0090] 可采用任何方法将未烧结的压实体烧结。

[0091] 烧结的实例包括电炉中的烧结、气炉中的烧结、电加热、微波烧结、毫米波烧结和热等静压 (HIP)。电炉和气炉可以是连续炉或间歇炉。

[0092] 可在任何温度下进行烧结并且能够在可使各个化合物反应并且使晶体充分生长的温度下进行。从给予具有 0.3-100 μm 的范围内的晶粒直径的压电材料的晶粒的观点出发,烧结温度能够为 1050°C -1300°C,例如 1100°C -1200°C。在这样的温度范围内烧结的压电材料显示令人满意的压电性能。为了使通过烧结处理制备的压电材料的性能稳定地再现,在上述的范围内在恒定的温度下进行烧结 2-48 小时。尽管可采用烧结例如两阶段烧结,但考虑生产率,应避免温度的迅速降低。

[0093] 磨光加工后可在不低于居里温度的温度下对烧结的压电材料进行热处理。机械磨光在压电材料的内部产生残余应力,但不低于居里温度的温度下的热处理使残余应力缓和以进一步提高压电材料的压电性能。可将热处理进行任意时间,例如 1 小时以上。

[0094] 如果本发明的压电材料中的晶粒具有超过 100 μm 的晶粒直径,可能无法获得对于切割和磨光工序足够的强度。如果晶粒直径小于 0.3 μm ,压电性降低。因此,晶粒能够具有 0.3 μm -100 μm 、特别地 0.5 μm -70 μm 的平均晶粒直径。

[0095] 将本发明的压电材料用作在基材上形成的膜时,该压电材料能够具有200nm-10 μ m、特别地300nm-3 μ m的厚度。具有200nm-10 μ m的厚度的压电材料膜能够提供作为压电元件足够的机电转换功能。

[0096] 可采用任何方法将膜层叠。该方法的实例包括化学溶液沉积法(CSD法)、溶胶-凝胶法、金属有机化学气相沉积法(MOCVD法)、溅射、脉冲激光沉积法(PLD法)、水热合成和气溶胶沉积法(AD法)。这些中,化学溶液沉积或溅射能够容易地使形成的膜的面积增加。用于本发明的压电材料的基材能够为在(001)面或(110)面切割和磨光的单晶基材。在特定的晶面切割和磨光的单晶基材上形成的压电材料膜也能够相同的方向上高度取向。

[0097] 现在对包括本发明的压电材料的压电元件进行说明。

[0098] 图1是表示本发明的压电元件的构成的实施方案的示意图。根据本发明的压电元件至少包括第一电极1、压电材料部2和第二电极3。构成压电材料部2的压电材料是本发明的压电材料或压电陶瓷。

[0099] 通过制备为至少具有第一电极和第二电极的压电元件,能够评价根据本发明的压电材料的压电性能。第一电极和第二电极各自为具有约5-2000nm的厚度的导电层。电极可由任何通常用于压电元件的材料制成。材料的实例包括金属例如Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag和Cu;及其化合物。

[0100] 第一电极和第二电极可各自由这些材料中的任何材料制成或者可以各自是由这些材料中的两种以上制成的多层。第一电极和第二电极可由不同的材料制成。

[0101] 第一电极和第二电极可采用任何方法制备并且可通过例如金属糊的烘焙、溅射或气相沉积形成。第一电极和第二电极可各自图案化成所需的形状。

[0102] 压电元件中,可使极化轴单向地取向。单向取向的极化轴使压电元件的压电常数增加。

[0103] 可采用任何方法使压电元件极化。可在大气中或在油中进行极化处理。可在60 $^{\circ}$ C-160 $^{\circ}$ C的温度下进行极化。取决于构成元件的压电材料的组成,极化的最佳条件稍有不同。极化处理中施加的电场能够高于材料的矫顽场并且具体地为1-5kV/mm。

[0104] 压电元件的压电常数和机电品质因数能够由用可商购的阻抗分析仪测定的共振频率和反共振频率、基于Electronic Materials Manufacturers Association Standard(JEITA EM-4501)计算。以下将该方法称为共振-反共振法。

[0105] 以下对包括本发明的压电材料的多层压电元件进行说明。

[0106] 根据本发明的多层压电元件由交替层叠的、压电材料层和包括内部电极的电极组成。压电材料层由本发明的压电材料或压电陶瓷制成。

[0107] 图2A和2B是表示本发明的多层压电元件的构成的实施方案的横截面示意图。根据本发明的多层压电元件由压电材料层54和包括内部电极55的电极构成,其中使该压电材料层和层状电极交替地层叠,并且压电材料层54由上述的压电材料制成。除了内部电极55以外,电极可包括外部电极例如第一电极51和第二电极53。

[0108] 图2A表示本发明的多层压电元件56的构成,其中将两个压电材料层54和一个内部电极55交替地层叠,并且将该层叠结构设置在第一电极51和第二电极53之间。如图2B中所示,可增加压电材料层和内部电极的数目,并且对数目没有限制。图2B中所示的多层压电元件中,将9个压电材料层504和8个内部电极505(505a或505b)交替地层叠,并且

将该层叠结构设置在第一电极 501 和第二电极 503 之间。多层压电元件包括用于使交替设置的内部电极短路的外部电极 506a 和外部电极 506b。

[0109] 内部电极 55、505 和外部电极 506a、506b 的尺寸和形状可未必与压电材料层 54、504 的尺寸和形状相同并且可分成两片以上。

[0110] 内部电极 55、505、外部电极 506a、506b、第一电极 51、501 和第二电极 53、503 各自为具有约 5-2000nm 的厚度的导电层并且可由通常用于压电元件的任何材料制成。材料的实例包括金属例如 Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Ni、Pd、Ag 和 Cu；及其化合物。内部电极 55、505 和外部电极 506a、506b 可各自由这些材料中的任一种或者这些材料的两种以上的混合物或合金制成或者可以各自是由这些材料中的两种以上制成的多层。这些电极的两个以上可由不同的材料制成。从电极材料价格低的观点出发，内部电极 55、505 能够含有 Ni 和 Cu 中的至少一种。内部电极 55、505 含有 Ni 和 Cu 中的至少一种的情况下，应在还原性气氛中对本发明的多层压电元件进行烧成。

[0111] 本发明的多层压电元件中，内部电极能够各自含有 Ag 和 Pd，Ag 的重量含量 M1 与 Pd 的重量含量 M2 的重量比 $M1/M2$ 能够为 $1.5 \leq M1/M2 \leq 9.0$ ，例如 $2.3 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 。小于 1.5 的重量比 $M1/M2$ 不利地使内部电极的烧结温度提高。而高于 9.0 的重量比 $M1/M2$ 形成岛状内部电极以使表面不均匀。

[0112] 如图 2B 中所示，为了调节驱动电压的相位，可使包括内部电极 505 的多个电极彼此短路。例如，可用外部电极 506a 使内部电极 505a 和第一电极 501 短路。可用外部电极 506b 使内部电极 505b 和第二电极 503 短路。可交替地设置内部电极 505a 和内部电极 505b。对电极之间短路的形式并无特别限制。可在多层压电元件的侧表面上设置用于短路的电极或配线。或者，可通过形成通孔以穿过压电材料层 504，用设置在该通孔内部的导电材料使电极短路。

[0113] 以下对包括本发明的压电材料的多层压电元件的制备方法进行说明。

[0114] 本发明的多层压电元件的制备方法包括：通过将至少含有 Na、Nb、Ba、Ti、和从 Ni 和 Mn 中选择的至少一种元素的金属化合物粉末分散而制备浆料的步骤 (A)；由该浆料制备未烧结的压实体的步骤 (B)；通过在该未烧结的压实体上形成电极并且将该含有金属化合物的未烧结的压实体和电极交替地层叠而形成层叠物的步骤 (C)；和通过将该层叠物烧结而制备多层压电元件的步骤 (D)，其中在 1200°C 以下的烧结温度下进行该烧结。该金属化合物可含有铜。本说明书中，术语“粉末”意指固体颗粒的集合体并且可以是含有 Ba、Na、Ti、Nb、Ni、Cu 和 Mn 的颗粒的集合体或者是不同种类的含有任意元素的颗粒的集合体。

[0115] 步骤 (A) 中金属化合物粉末的实例包括 Ba 化合物、Na 化合物、Ti 化合物、Nb 化合物、Ni 化合物、Cu 化合物和 Mn 化合物。

[0116] 可使用的 Na 化合物的实例包括碳酸钠和铈酸钠。

[0117] 可使用的 Ba 化合物的实例包括氧化钡、碳酸钡、草酸钡、醋酸钡、硝酸钡和钛酸钡。

[0118] 可使用的 Ti 化合物的实例包括氧化钛和钛酸钡。

[0119] 可使用的 Nb 化合物的实例包括氧化铌和铈酸钠。

[0120] 可使用的 Mn 化合物的实例包括氧化锰 (IV)、氧化锰 (II)、碳酸锰 (II)、醋酸锰 (II)、硝酸锰 (II) 和草酸锰 (II)。

[0121] 可使用的 Ni 化合物的实例包括氧化镍 (II)、碳酸镍 (II)、醋酸镍 (II)、硝酸镍 (II) 和草酸镍 (II)。

[0122] 可使用的 Cu 化合物的实例包括氧化铜 (I)、氧化铜 (II)、碳酸铜、醋酸铜 (II) 和草酸铜。

[0123] 对步骤 (A) 中浆料的例示制备方法进行说明。以金属化合物粉末的重量的 1.6-1.7 倍的量,将该粉末与溶剂混合。溶剂能够是例如甲苯、乙醇、甲苯和乙醇的溶剂混合物、醋酸正丁酯或水。用球磨机将该混合物混合 24 小时,然后向其中添加粘结剂和增塑剂。粘结剂的实例包括聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和丙烯酸系树脂。将 PVB 用作粘结剂的情况下,将 PVB 称重以致溶剂与 PVB 的重量比为例如 88:12。增塑剂的实例包括癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯。将邻苯二甲酸二丁酯用作增塑剂的情况下,以与粘结剂相等的量称量增塑剂。再次用球磨机将该混合物混合一夜,并且控制溶剂和粘结剂的量以致该浆料具有 300-500mPa·s 的粘度。

[0124] 步骤 (B) 中的未烧结的压实体是金属化合物粉末、粘结剂和增塑剂的片状混合物。能够通过例如片材成型制备步骤 (B) 中的未烧结的压实体。能够采用例如刮刀法进行片材成型。刮刀法是用于通过用刮刀将浆料施涂到基材上并且将该浆料干燥而形成片状压实体的方法。作为基材,例如,能够使用 PET 膜。通过在施涂浆料的表面用氟涂布 PET 膜,能够容易地将该压实体从 PET 膜剥离。干燥可以是自然干燥或热风干燥。压实体可具有任何厚度并且能够取决于多层压电元件的厚度来控制。能够通过例如增加浆料的粘度来增加压实体的厚度。

[0125] 步骤 (C) 中的电极,即内部电极 505a、505b 和外部电极 506a、506b 可采用任何方法制备并且可通过例如金属糊的烘焙或者通过溅射、气相沉积或印刷形成。为了减小驱动电压,可减小压电材料层 504 的厚度和间距。这种情况下,形成包括内部电极 505 和压电材料层 504 的前体的层叠物,然后将该层叠物烧成以同时将该压电材料层和该内部电极烧成。而且,要求内部电极的材料在烧结压电材料层 504 所必需的温度下不引起形状变化和导电性降低。与 Pt 相比具有较低熔点并且价格便宜的金属例如 Ag、Pd、Au、Cu 或 Ni、或者其合金能够用于内部电极 505a、505b 和外部电极 506a、506b。可在层叠物的烧成后设置外部电极 506a、506b。这种情况下,除了 Ag、Pd、Cu 或 Ni 以外,能够使用 Al 或碳系电极材料。

[0126] 能够采用丝网印刷形成电极。丝网印刷中,在设置在基材上的压实体上放置丝网印刷板,并且用抹刀通过丝网印刷板将金属糊施涂到该压实体上。丝网印刷板至少部分地设置有筛孔,并且通过该筛孔部将金属糊施涂到压实体上。能够在丝网印刷板的筛孔中形成图案并且能够用该金属糊将该图案转印到压实体以在该压实体上将电极图案化。

[0127] 步骤 (C) 中形成电极后,将一个或多个从基材剥离的层叠的压实体与各个电极压接。压接的实例包括单轴加压、冷却水压和热静水压。热静水压能够施加各向同性地均匀的压力。在加压接合的过程中通过将温度升高到粘结剂的玻璃化转变温度附近能够实现良好的接合。通过将多个未烧结的压实体层叠并将它们加压接合,能够获得所需的厚度。例如,通过将 10-100 个未烧结的压实体层叠并且在 50°C-80°C 下在层合方向上施加 10-60MPa 的压力 10 秒-10 分钟,通过热压接合能够将未烧结的压实体层合。通过对电极设置对位标记并且用该标记调节未烧结的压实体的对准,能够精确地将多个未烧结的压实体层合。通过对压实体设置用于定位的通孔,也能够精确地将未烧结的压实体层合。

[0128] 步骤(D)中,1200℃以下的烧结温度使得能够使用与Pt相比具有较低熔点并且价格较低的金属例如Ag、Pd、Au、Cu或Ni,或者其合金。将Ni或Cu用于电极的情况下,能够在还原性气氛中进行步骤(D)中的烧结。

[0129] 根据本发明的多层压电元件的方法中,浆料能够至少含有Ni和含有Ba、Na、Ti和Nb的钙钛矿型金属氧化物。钙钛矿型金属氧化物的实例包括铈酸钠和钛酸钡。浆料可还含有氧化铜(I)或氧化铜(II)形式的Cu。

[0130] 含有氧化铜的浆料在烧结过程中促进晶粒生长以增加烧结的压实体的密度。

[0131] 排液头

[0132] 根据本发明的排液头至少包括:具有振动单元的液室,该振动单元包括压电元件或多层压电元件;和与该液室连通的排出口。用本发明的排液头排出的液体可以是任何流体,并且该排液头能够排出水性溶液例如水、墨、燃料或非水性溶液。图3A和3B是表示本发明的排液头的构成的实施方案的示意图。如图3A和3B中所示,本发明的排液头包括本发明的压电元件101。压电元件101至少包括第一电极1011、压电材料1012和第二电极1013。如图3B中所示,任选地将压电材料1012图案化。

[0133] 图3B是排液头的示意图。该排液头包括:排出口105、独立液室102、将独立液室102与对应的排出口105连接的连通孔106、液室隔壁104、共同液室107、膜片103和压电元件101。图中所示的压电元件101具有矩形,但具有任何形状例如椭圆形、圆形或平行四边形。通常,压电材料1012具有沿循独立液室102的形状的形状。

[0134] 参照图3A对本发明的排液头中压电元件101的附近进行详细说明。图3A是图3B中所示的压电元件的宽度方向上的横截面图。压电元件101的横截面为矩形,但可以是梯形或倒梯形。图中,将第一电极1011用作下部电极,并且将第二电极1013用作上部电极。第一电极1011和第二电极1013的配置并不限于此。例如,第一电极1011可用作下部电极或上部电极。同样地,第二电极1013可用作上部电极或下部电极。此外,在膜片103和下部电极之间可设置缓冲层108。这些名称上的不同起因于制备器件的方法的不同,并且它们都能提供本发明的效果。

[0135] 排液头中,由于压电材料1012的膨胀和收缩,膜片103上下振动并且将压力施加于独立液室102中的液体。结果,将该液体从排出口105排出。本发明的排液头能够用于打印机或者能够应用于电子器件的制备。膜片103能够具有1.0 μm -15 μm 的厚度,例如1.5 μm -8 μm 。膜片可由任何材料制成。例如,该膜片可由Si制成,并且该膜片的Si可用硼或磷掺杂。此外,该膜片上的缓冲层或电极层可以是膜片的一部分。缓冲层108可具有5nm-300nm的厚度,例如10nm-200nm。作为当量圆直径,排出口105具有5 μm -40 μm 的大小。排出口105的形状可以是圆形或星形、正方形或三角形。

[0136] 排液器件

[0137] 以下对本发明的排液器件进行说明。本发明的排液器件包括用于传送记录介质的传送单元和排液头。

[0138] 图4和5中所示的喷墨记录装置是本发明的排液器件的实例。图5表示将外部882-885和887除去的状态下的图4中所示的排液器件(喷墨记录装置)881。喷墨记录装置881包括用于将作为记录介质的记录纸自动供给到器件主体896的自动给送部897。而且,喷墨记录装置881包括:用于将从自动给送部897供给的记录纸传送到预定的记录位

置、然后将该记录纸从该记录位置传送到排出口 898 的传送单元 899；在传送到该记录位置的记录纸上进行记录的记录部 891；和用于对记录部 891 进行回复处理的回复部 890。记录部 891 设置有托架 892，托架 892 接受本发明的排液头并且以往复运动在轨道上移动。

[0139] 这样的喷墨记录装置中，根据从计算机发出的电信号，托架 892 在轨道上滑动，并且通过将驱动电压施加于其间设置压电材料的电极从而使压电材料移位。压电材料的移位经由图 3B 中所示的膜片 103 将压力施加于独立液室 102，由此将墨从排出口 105 排出以进行打印。本发明的排液器件中，能够以高速度均匀地排液并且能够减小器件的尺寸。

[0140] 排液器件的上述实例为打印机，但本发明的排液器件不仅能够用作包括喷墨记录装置的打印装置，例如传真机、多功能机或复印机，而且能够用作工业用途中的排液器件和物体的绘图装置。

[0141] 超声波马达

[0142] 根据本发明的超声波马达至少包括：振动部件，其包括压电元件或多层压电元件；和与该振动部件接触的可移动部件。图 6A 和 6B 是表示本发明的超声波马达的构成的实施方案的示意图。图 6A 表示超声波马达，其中本发明的压电元件为单板。超声波马达包括振子 201、利用由弹簧（未示出）施加的压力与振子 201 的滑动表面接触的转子 202、和与转子 202 一体地设置的输出轴 203。振子 201 由金属弹性环 2011、本发明的压电元件 2012 和用于将压电元件 2012 与弹性环 2011 接合的有机粘合剂（例如，环氧或氰基丙烯酸酯粘合剂）2013 组成。本发明的压电元件 2012 由第一电极、第二电极（两者都没有示出）和在它们之间设置的压电材料构成。将相位相差 $\pi/4$ 的奇数倍的交流电压施加于本发明的压电元件时，在振子 201 中产生弯曲行波，并且振子 201 的滑动表面上的每个点以椭圆运动移动。压靠振子 201 的滑动表面的转子 202 受到来自振子 201 的摩擦力以在与该弯曲行波相反的方向上旋转。将要驱动的对象（未示出）与输出轴 203 连接并且通过转子 202 的旋转力将其驱动。施加了电压的压电材料由于横向压电效应而膨胀和收缩。弹性材料例如金属与该压电元件接触时，由于压电材料的膨胀和收缩而使该弹性材料弯曲。这里所述的超声波马达利用该原理。图 6B 表示包括具有层叠结构的压电元件的超声波马达的实例。振子 204 由管式金属弹性体 2041 和设置在该弹性体之间的多层压电元件 2042 组成。多层压电元件 2042 由多个层叠的压电材料（未示出）构成并且包括层叠的压电材料的外表面上的第一电极和第二电极和层叠的压电材料之间的内部电极。用螺栓将金属弹性体 2041 彼此连接以将压电元件 2042 固定在其间以形成振子 204。将相位不同的交流电压施加于压电元件 2042 时，振子 204 产生两个彼此正交的振动。将这两个振动结合以产生圆形振动用于驱动振子 204 的端部。振子 204 在上部设置有圆周槽以将用于驱动的振动放大。通过加压弹簧 206 使转子 205 与振子 204 压接以产生用于驱动的摩擦力。用轴承可旋转地支撑转子 205。

[0143] 光学装置

[0144] 以下对本发明的光学装置进行说明。本发明的光学装置在驱动单元中包括超声波马达。

[0145] 图 7A 和 7B 是作为本发明的摄像器件的实施方案的单镜头反射式照相机的互换型透镜筒的主要横截面图。图 8 是作为本发明的摄像器件的实施方案的单镜头反射式照相机的互换型透镜筒的分解透视图。将固定镜筒 712、直线导向镜筒 713 和前透镜组镜筒

714 固定于与照相机可拆卸的底座 711。这些镜筒是互换型透镜镜筒的固定部件。

[0146] 直线导向镜筒 713 设置有用于聚焦透镜 702 的光轴方向上的向前导向槽 713a。用轴向螺钉 718 将向直径方向上的外部突出的凸轮辊 717a 和 717b 固定于保持聚焦透镜 702 的后透镜组镜筒 716。凸轮辊 717a 嵌入向前导向槽 713a。

[0147] 凸轮环 715 可旋转地嵌入直线导向镜筒 713 的内圆周。通过将固定于凸轮环 715 的辊 719 嵌入直线导向镜筒 713 的圆周槽 713b, 在光轴方向上限制直线导向镜筒 713 与凸轮环 715 之间的相对位移。凸轮环 715 设置有用于聚焦透镜 702 的凸轮槽 715a, 并且凸轮辊 717b 也嵌入凸轮槽 715a。

[0148] 将旋转传动环 720 设置在固定镜筒 712 的外圆周侧并且用滚珠轴承座圈 727 保持以相对于固定镜筒 712 在固定的位置可旋转。旋转传动环 720 具有从旋转传动环 720 径向延伸的轴 720f, 并且通过轴 720f 可旋转地保持驱动辊 722。驱动辊 722 的大直径部 722a 与手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 接触。驱动辊 722 的小直径部 722b 与连接部件 729 接触。以相等的间隔将六个驱动辊 722 设置在旋转传动环 720 的外圆周上, 并且如上所述设置每个驱动辊。

[0149] 将低摩擦片(垫圈部件)733 设置在手动聚焦环 724 的内直径部以保持在固定镜筒 712 的底座侧端面 712a 与手动聚焦环 724 的前侧端面 724a 之间。低摩擦片 733 的外直径表面为环状并且嵌入手动聚焦环 724 的内直径部 724c, 并且手动聚焦环 724 的内直径部 724c 还嵌入固定镜筒 712 的外直径部 712b。低摩擦片 733 使相对于固定镜筒 712 围绕光轴相对地使手动聚焦环 724 旋转的旋转环机构中的摩擦减小。

[0150] 利用由波形垫圈 726 的用于将超声波马达 725 向透镜的前方挤压的力施加的压力, 驱动辊 722 的大直径部 722a 与手动聚焦环的底座侧端面 724a 彼此接触。同样地, 利用波形垫圈 726 的用于将超声波马达 725 向透镜的前方挤压的力, 驱动辊 722 的小直径部 722b 与连接部件 729 彼此接触。利用与固定镜筒 712 卡口连接的垫圈 732, 限制波形垫圈 726 向底座方向的移动。将由波形垫圈 726 产生的弹簧力(偏置力)传送到超声波马达 725, 进而到驱动辊 722, 由此也用作通过手动聚焦环 724 对固定镜筒 712 的底座侧端面 712a 的加压力。即, 组装手动聚焦环 724 以经由低摩擦片 733 压向固定镜筒 712 的底座侧端面 712a。

[0151] 因此, 通过控制部(未示出)驱动超声波马达 725 以相对于固定镜筒 712 旋转时, 由于连接部件 729 与驱动辊 722 的小直径部 722b 摩擦接触, 因此驱动辊 722 围绕轴 720f 旋转。驱动辊 722 围绕轴 720f 的旋转导致旋转传动环 720 围绕光轴的旋转(自动聚焦操作)。

[0152] 从手动操作输入单元(未示出)将围绕光轴的旋转力施加于手动聚焦环 724 时, 使手动聚焦环 724 的底座侧端面 724b 与驱动辊 722 的大直径部 722a 压接。结果, 利用摩擦力, 驱动辊 722 围绕轴 720f 旋转。驱动辊 722 的大直径部 722a 围绕轴 720f 的旋转使旋转传动环 720 围绕光轴旋转。这种情况下, 转子 725c 和定子 725b 的摩擦保持力防止超声波马达 725 旋转(手动聚焦操作)。

[0153] 在彼此相对的位置, 旋转传动环 720 设置有两个聚焦键 728。聚焦键 728 嵌入在凸轮环 715 的端部形成的缺口 715b 中。因此, 通过自动聚焦操作或手动聚焦操作, 将旋转传动环 720 围绕光轴的旋转经由聚焦键 728 传送到凸轮环 715 以使凸轮环围绕光轴旋转。

结果,通过凸轮辊 717a 和向前导向槽 713a 限制旋转的后透镜组镜筒 716,利用凸轮辊 717b 沿凸轮环 715 的凸轮槽 715a 移动。于是,驱动聚焦透镜 702 以进行聚焦操作。

[0154] 在此,作为本发明的光学装置的实例,已对单镜头反射式照相机的互换型透镜镜筒进行了说明。本发明能够应用于任何在驱动单元中具有超声波马达的光学装置,例如小型照相机、电子照相机或具有照相机的便携终端,无论照相机的类型如何。

[0155] 振动器件和除尘器件

[0156] 用于例如传送或除去颗粒、粉末或液体的振动器件广泛地用于电子装置。

[0157] 作为本发明的振动器件的实例,以下对包括本发明的压电材料的除尘器件进行说明。

[0158] 根据本发明的除尘器件包括设置有压电元件或多层压电元件的振动部件。

[0159] 图 9A 和 9B 是表示本发明的除尘器件的实施方案的示意图。除尘器件 310 由平板状的压电元件 330 和膜片 320 构成。压电元件 330 可以是本发明的多层压电元件。膜片 320 可由任何材料制成。将除尘器件 310 用于光学器件时,透明材料或光反射性材料能够用作膜片 320。

[0160] 图 10A-10C 是表示图 9A 和 9B 中所示的压电元件 330 的构成的示意图。图 10A 和 10C 表示压电元件 330 的正面和背面的结构,图 10B 表示侧面的结构。如图 9A 和 9B 中所示,压电元件 330 由压电材料 331、第一电极 332 和第二电极 333 组成,并且将第一电极 332 和第二电极 333 分别配置在平板状压电材料 331 的表面上以彼此相对。如图 9A 和 9B 中所示的压电元件中那样,压电元件 330 可以是本发明的多层压电元件。这种情况下,压电材料 331 具有使压电材料层和内部电极交替地配置的结构,并且使内部电极交替地与第一电极 332 或第二电极 333 短路以对压电材料的每个层给予具有不同相位的驱动波形。图 10C 中所示的压电元件 330 的第一电极 332 的面为第一电极面 336,图 10A 中所示的压电元件 330 的第二电极 333 的面为第二电极面 337。

[0161] 在此,本发明中的电极面是指其上设置电极的压电元件的面。例如,如图 10A-10C 中所示,第一电极 332 可翻越到第二电极面 337。

[0162] 如图 9A 和 9B 中所示,将压电元件 330 的第一电极面 336 固定于膜片 320 的板面。通过驱动压电元件 330 而使压电元件 330 与膜片 320 之间产生应力以在膜片中产生面外振动。本发明的除尘器件 310 是用于通过膜片 320 的面外振动将附着于膜片 320 的表面的异物例如灰尘除去的器件。术语“面外振动”是指在光轴方向上,即膜片的厚度方向上使膜片移位的弹性振动。

[0163] 图 11A 和 11B 是表示本发明的除尘器件 310 的振动原理的示意图。图 11A 表示通过将同相交流电场施加于一对压电元件 330 而在膜片 320 中产生面外振动的状态。构成该对压电元件 330 的压电材料的极化方向与压电元件 330 的厚度方向相同。通过七次振动模式驱动除尘器件 310。图 11B 表示通过将具有 180° 的相反相位的反相交流电压施加于一对压电元件 330 而在膜片 320 中产生面外振动的状态。通过六次振动模式驱动除尘器件 310。本发明的除尘器件 310 通过适当地采用至少两种振动模式能够有效地将附着于膜片的表面的灰尘除去。

[0164] 摄像器件

[0165] 以下对本发明的摄像器件进行说明。本发明的摄像器件至少包括除尘器件和摄像

元件单元。除尘器件具有设置在摄像元件单元的受光面侧的膜片。图 12 和 13 是表示作为本发明的摄像器件的实施方案的数码单镜头反射式照相机的图。

[0166] 图 12 是从物体侧观察到的照相机主体 601 的正面透视图,其处于将摄像透镜单元拆除的状态。图 13 是表示用于对本发明的除尘器件和摄像单元 400 的周边结构进行说明的照相机内部的示意结构的分解透视图。

[0167] 在照相机主体 601 内设置反射镜箱 605,将通过摄像透镜的摄像光束导入反射镜箱 605。将主反射镜(速回反射镜)606 设置在反射镜箱 605 内。主反射镜 606 能够采取如下状态,其中为了将摄像光束导向 penta roof mirror(未示出)的方向而相对于摄像光轴以 45° 的角度保持主反射镜 606 ;和如下状态,其中为了将摄像光束导向摄像元件(未示出)的方向而将主反射镜 606 保持在从摄像光束撤退的位置。

[0168] 从物体侧依次将反射镜箱 605 和快门单元 200 设置在作为照相机主体的骨架的主体底架 300 的物体侧。而且,将摄像单元 400 设置在主体底架 300 的摄像者侧。将摄像单元 400 设置在作为安装摄像透镜单元的基础的底座部 602 的夹紧面以致摄像元件的摄像面与该夹紧面平行,它们之间留有预定的距离。

[0169] 本文中,作为本发明的摄像器件的实例,对数码单镜头反射式照相机进行了说明。该摄像器件可以是例如摄像透镜互换式照相机例如不具有反射镜箱 605 的无反射镜数码单镜头照相机。本发明也能够应用于需要将各种摄像器件,例如摄像单元互换式摄像机、复印机、传真机和扫描仪以及具有摄像器件的电子电气装置的光学部件的特别是表面附着的灰尘除去的任何装置。

[0170] 电子装置

[0171] 以下对本发明的电子装置进行说明。本发明的电子装置包括具有压电元件或多层压电元件的压电声部件。压电声部件的实例包括扬声器、蜂鸣器、麦克风和表面声波(SAW)元件。

[0172] 图 14 是从前方看到的本发明的电子装置的实施方案的数码照相机主体 931 的整体透视图。将光学器件 901、麦克风 914、频闪发光单元 909 和辅助光单元 916 设置在主体 931 的前面。将麦克风 914 引入主体的内部,因此用虚线表示。在麦克风 914 的前方在主体中设置孔用于从外部拾取声音。

[0173] 在主体 931 的上面,配置电源按钮 933、扬声器 912、变焦杆 932 和用于进行聚焦操作的释放按钮 908。将扬声器 912 引入主体 931 的内部,因此用虚线表示。在扬声器 912 的前方在主体中设置孔用于将声音传送到外部。

[0174] 本发明的压电声部件用于麦克风 914、扬声器 912 和表面声波元件的至少一个。

[0175] 在此,作为本发明的电子装置,已对数码照相机进行了说明。本发明也能够应用于具有各种压电声部件的电子装置例如还音机、录音机、移动电话和信息终端。

[0176] 如上所述,本发明的压电元件或多层压电元件能够适合应用于排液头、排液器件、超声波马达、光学装置、振动器件、除尘器件、摄像器件和电子装置。本发明的压电元件或多层压电元件的使用能够提供排液头,其具有与使用含铅的压电元件的情形中的那些同等或高于其的喷嘴密度和排出速率。

[0177] 本发明的排液头的使用能够提供排液器件,其具有与使用含铅的压电元件的情形中的那些同等或高于其的排出速率和排出精度。本发明的压电元件或多层压电元件的使用

能够提供超声波马达,其具有与使用含铅的压电元件的情形中的那些同等或高于其的驱动力和耐久性。

[0178] 本发明的超声波马达的使用能够提供光学装置,其具有与使用含铅的压电元件的情形中的那些同等或高于其的耐久性和运转精度。

[0179] 本发明的压电元件或多层压电元件的使用能够提供振动器件,其具有与使用含铅的压电元件的情形中的那些同等或高于其的振动能力和耐久性。

[0180] 本发明的振动器件的使用能够提供除尘器件,其具有与使用含铅的压电元件的情形中的那些同等或高于其的除尘效率和耐久性。

[0181] 本发明的除尘器件的使用能够提供摄像器件,其具有与使用含铅的压电元件的情形中的那些同等或高于其的除尘功能。

[0182] 包括本发明的压电元件或多层压电元件的压电声部件的使用能够提供电子装置,其具有与使用含铅的压电元件的情形中的那些同等或高于其的发声能力。

[0183] 本发明的压电材料不仅能够用于排液头和发达,而且能够用于器件例如超声波振荡器、压电致动器、压电传感器和铁电存储器。

[0184] 实施例

[0185] 以下通过实施例对本发明的压电材料更具体地说明,但本发明并不限于下述的实施例。

[0186] 表 1 表示本发明的实施例 1-17 和比较例 1-4 的烧结的压实体。表中, x 表示 Na 的丰度, y 表示 Nb 的丰度, z 表示 Ni 的丰度, v 表示 Cu 的丰度, 和 w 表示 Mn 的丰度。作为烧结后组成的变化, 只示出 x/y 比。实施例 1-17 以及比较例 1、2 和 4 的烧结的压实体中, 烧结前的 x/y 比为 1, 但在比较例 3 的烧结的压实体中, 烧结前的 x/y 比为 1.03。

[0187] [表 1]

[0188]

样品	x/y	x	y	z	v	w
实施例 1	0.97	0.85	0.88	0.002	0	0
实施例 2	0.97	0.85	0.88	0.005	0	0
实施例 3	0.97	0.85	0.88	0.007	0	0
实施例 4	0.97	0.85	0.88	0.01	0	0
实施例 5	0.98	0.86	0.88	0.005	0.002	0
实施例 6	0.96	0.84	0.88	0.005	0.005	0
实施例 7	0.97	0.85	0.88	0.005	0	0.002
实施例 8	0.97	0.85	0.88	0.005	0	0.005
实施例 9	0.97	0.87	0.90	0.005	0	0

实施例 10	0.97	0.82	0.85	0.005	0	0
实施例 11	0.98	0.86	0.88	0	0	0.001
实施例 12	0.99	0.87	0.88	0	0	0.002
实施例 13	0.97	0.85	0.88	0	0	0.005
实施例 14	0.99	0.83	0.84	0	0	0.001
实施例 15	0.99	0.89	0.90	0	0	0.002
实施例 16	1.00	0.94	0.94	0	0	0.005
实施例 17	0.98	0.86	0.88	0	0.001	0.001
比较例 1	0.97	0.85	0.88	0	0	0
比较例 2	0.97	0.85	0.88	0.06	0	0
比较例 3	1.01	0.89	0.88	0	0.05	0
比较例 4	0.97	0.85	0.88	0	0	0.01

[0189] 将原料称重以致式 (2) : $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-(\text{NiO})_z-(\text{CuO})_v-(\text{MnO}_2)_w$ 中的 x 、 y 、 z 、 v 和 w 为表 1 中所示的那些。用球磨机将原料粉末混合 12 小时。

[0190] 比较例 1-4 和实施例 1-17 中使用的原料是具有 99% 以上的纯度的铌酸钠 (NaNbO_3)、具有 99% 以上的纯度的钛酸钡 (BaTiO_3)、具有 99.9% 的纯度的氧化镍 (II) (NiO(II))、具有 99.9% 的纯度的氧化铜 (II) (CuO(II)) 和具有 99.9% 的纯度的氧化锰 (IV) ($\text{MnO}_2(\text{IV})$) 的粉末。

[0191] 在 900°C - 1100°C 下在大气中将该粉末混合物煅烧 2-5 小时。将煅烧的粉末粉碎，并且相对于煅烧的粉末的重量，以 3 重量% 的量向其添加 PVB 粘结剂，然后造粒。将造粒的粉末放入模具中并且在 200MPa 的压力下压缩以得到具有 17mm 的直径和约 1mm 的厚度的压实体。在空气中在 1150°C - 1250°C 下将得到的压实体烧成 2-6 小时以得到烧结的压实体。可省略该煅烧工序。

[0192] 采用阿基米德法测定各个烧结的压实体的密度，并且计算相对密度。在全部烧结的压实体中，相对密度为 94% 以上。含有从 Mn 和 Ni 中选择的至少一种元素的本发明的各个样品的密度高于除了样品不含 Mn 和 Ni 以外具有相同组成的各个样品的密度。含有 Ni 的样品中，与不含 Ni 的样品相比，能够使煅烧和烧成所必需的温度降低 50°C - 100°C 。

[0193] 将烧结的压实体研磨以具有约 0.5mm 的厚度。通过 X-射线衍射对经研磨的烧结的压实体或者通过将经研磨的烧结的压实体粉碎而制备的粉末评价构成相和晶格常数，其确认各个样品大致为钙钛矿结构的单相。

[0194] 采用电感耦合等离子体原子发射分光光度法 (ICP) 评价烧结的压实体的组成。在

不包括比较例 3 和实施例 16 的全部样品中, Na 的摩尔数与 Nb 的摩尔数之比 (Na/Nb) 在 96% -99% 的范围内, 这意味着 Na 的损失。通过光学显微镜观察或电子显微镜观察评价烧结的压实体中的晶粒直径。

[0195] 用电子显微镜观察烧结的压实体的晶粒直径。平均晶粒直径在 2-70 μm 的范围内。

[0196] 通过能量分散型 X-射线分光法考察烧结的压实体中 Cu 的分布。至少在实施例 4 中, Ni 存在于晶粒之间的晶界。

[0197] 顺便提及, 在电极和陶瓷之间形成了具有 30nm 的厚度的钛粘合层。将得到的设置有电极的陶瓷层切割为 $10 \times 2.5 \times 0.5\text{mm}$ 的带状压电元件。

[0198] 用半导体参数分析仪评价电阻率。将几十至一百伏的 DC 电压施加于各个样品, 并且测定开始施加电压后 30 秒的电阻。由得到的电阻和样品尺寸计算电阻率。

[0199] 为了判断在室温下目标元件的实用电场中铁电性的存在或不存在, 进行了极化-电场滞后测定。将在某温度范围内显示铁电性的材料视为在相同的温度范围内具有压电性并且也能够用作存储器材料。具体地, 测定将 AC 电场 (三角波) 施加于本发明的压电元件时的极化量。AC 电场的频率为 10-100Hz。电场的大小最大约 $\pm 50\text{kV/cm}$ 。

[0200] 在压电性能的评价前进行了极化处理。具体地, 在保持在 110°C - 150°C 的油浴中将 1.5-5kV/mm 的电压施加于各个样品 30 分钟, 并且在施加电压的同时将温度降低到室温。比较例 2-4 中, 绝缘电阻率低至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ($= 10^{-3}\text{G} \Omega \cdot \text{cm}$), 未能进行极化处理。

[0201] 采用共振-反共振法测定带状压电元件的杨氏模量 (Y_{11})、机电耦合系数 (k_{31})、压电常数 (d_{31}) 和机电品质因数 (Q_m)。使用利用 Berlincourt 法的原理的 d_{33} 计评价带状压电元件的压电常数 (d_{33})。用阻抗分析仪测定相对介电常数。本说明书中, 相对介电常数是在 1kHz 的测定频率下的值, 施加 500mV 的 AC 电场。在极化处理后进行测定。通过在室温下开始相对介电常数的测定, 将样品从室温冷却到 -100°C , 然后加热到 350°C , 从而评价相对介电常数的温度依赖性, 记录相对介电常数的变化。由相对介电常数的最大值计算居里温度和连续相变温度。将样品的典型的特性示于表 2 和 3 中。

[0202] [表 2]

[0203]

样品	居里温度 (°C)	相对介 电常数	机电耦合 系数 k_{31}	压电常数 $ d_{31} $ (pC/N)	杨氏模量 Y_{11} (GPa)	机电品质 因数 Q_m	压电常数 $ d_{33} $ (pC/N)
实施例 1	195	1040	0.17	47.2	126	235	148
实施例 2	190	1000	0.18	47.6	130	224	149
实施例 3	190	1000	0.19	48.0	133	262	150
实施例 4	190	1020	0.19	48.4	134	251	147
实施例 5	190	1000	0.19	50.2	132	308	154
实施例 6	190	920	0.17	43.5	129	346	140
实施例 7	185	1040	0.20	52.9	133	243	163
实施例 8	175	1010	0.19	49.3	135	306	151
实施例 9	230	1070	0.19	52.0	130	200	153
实施例 10	130	1060	0.14	36.1	134	305	114
实施例 11	195	1090	0.22	60.1	130	346	172
实施例 12	190	1090	0.22	60.1	130	298	173
实施例 13	180	950	0.19	48.3	137	331	151
实施例 14	115	1010	0.16	41.7	132	341	140
实施例 15	230	1050	0.23	62.4	122	310	189
实施例 16	300	200	0.13	15.7	116	476	70
实施例 17	195	1075	0.22	58.3	136	440	173
比较例 1	195	1010	0.15	40.8	118	327	116

[0204] [表 3]

[0205]

样品	电阻率 ($G\Omega \cdot cm$)
实施例 1	126
实施例 2	226
实施例 3	260
实施例 4	386

[0206]

实施例 5	1630
实施例 6	97
实施例 7	2120
实施例 8	1550
实施例 9	113
实施例 10	353
实施例 11	2240
实施例 12	3250
实施例 13	1790
实施例 14	222
实施例 15	265
实施例 16	231
实施例 17	44
比较例 1	16

[0207] 实施例 1-4、9 和 10 以及比较例 1 和 2 的压电材料和压电元件

[0208] 通过基于 1 摩尔的由式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物、添加 0.002-0.01 摩尔的 Ni 来制备实施例 1-4 中的样品。实施例 1-4 中的样品的电阻率依次增加并且高于比较例 1 中不含 Ni 的样品的电阻率。Ni 的添加使机电耦合系数和压电常数 d_{31} 或 d_{33} 增加。此外, 使杨氏模量增加, 但使机电品质因数降低。实施例 9 和 10 中, 通过改变 y 的值, 即, Nb 的量, 能够控制居里温度和连续相变温度。此外, 机电品质因数或机电耦合系数和压电常数 d_{31} 或 d_{33} 得到了改善。

[0209] 在此, 如果如比较例 2 中那样 NiO 的添加量大于 5 摩尔%, 没有形成钙钛矿型金属氧化物, 并且电阻率显著地低。因此, 没有测定压电性能。

[0210] 也确认: Ni 的添加使通过极化-电场滞后测定确定的极化量增加。图 15 表示比较例 1 以及实施例 1-4 和 11-13 中极化-电场滞后曲线。确认了: 与比较例相比, Ni 的添加使施加了某一电场时的极化增加。

[0211] 实施例 11-16 和比较例 4 的压电材料和压电元件

[0212] 通过基于 1 摩尔的由式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物、添加 0.001-0.005 摩尔的 Mn 来制备实施例 11-13 中的样品。(尽管在这些实施例中省略了煅烧, 但获得了与进行了煅烧时相同的结果。) 实施例 11-13 中的样品的电阻率高于比较例 1 中不含 Mn 的样品的电阻率。Mn 的添加使机电耦合系数和压电常数 d_{31} 或 d_{33} 增加。此外, 使杨氏模量增加, 但居里温度随着 Mn 的量而降低。认为这是由至少一部分 Mn 溶解在晶体的内部而引起的。在此, 由于实施例 13 中的样品的电阻率低于实施例 11 和 12 中的样品的电阻率, 因此不含

Ni 的样品中的 Mn 的量应小于 0.005 摩尔,基于 1 摩尔的由式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物。

[0213] 实施例 14-16 中,通过改变 y 的值,即, Nb 的量,能够控制居里温度和连续相变温度。也确认: Mn 的添加使通过极化-电场滞后测定确定的极化量增加。图 15 也示出实施例 11-13 中的极化-电场滞后曲线。确认了: 与比较例相比, Mn 的添加使在某一电场下的极化增加。

[0214] 如果如比较例 4 中那样 Mn 的添加量大于 0.005 摩尔%,没有形成钙钛矿型金属氧化物,并且电阻率显著地低。因此,没有测定压电性能。

[0215] 实施例 5 和 6 以及比较例 3

[0216] 通过基于 1 摩尔的由式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物、添加 0.005 摩尔的 Ni 和 0.002 摩尔或 0.005 摩尔的 Cu 来制备实施例 5 和 6 中的样品。与实施例 2 中不含 Cu 的样品相比,机电品质因数得到了改善。

[0217] 在此,如果如比较例 3 中那样 CuO 的添加量大于 1 摩尔%,没有形成钙钛矿型金属氧化物。因此,没有测定压电性能。

[0218] 实施例 7 和 8

[0219] 通过基于 1 摩尔的由式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物、添加 0.005 摩尔的 Ni 和 0.002 摩尔或 0.005 摩尔的 Mn 来制备实施例 7 和 8 中的样品。与实施例 2 中不含 Mn 的样品相比,机电品质因数得到了改善。

[0220] 实施例 17

[0221] 通过基于 1 摩尔的由式 (1) 表示的钙钛矿型金属氧化物、添加 0.0005 摩尔的 Mn 和 0.0005 摩尔的 Cu 来制备实施例 17 中的样品。与实施例 1 中不含 Mn 和 Cu 的样品相比,电阻率和机电品质因数得到了改善。

[0222] 实施例 90

[0223] 如下所述将与实施例 2 中的那些对应的原料称重。

[0224] 将铌酸钠、钛酸钡、氧化镍(II)粉末称重以致 Na、Nb、Ti、Ba 和 Ni 的组成如表 1 的实施例 2 中所示。用球磨机将称重的原料粉末混合一夜。

[0225] 将得到的混合粉末与 PVB 混合,然后采用刮刀法形成为具有 50 μm 的厚度的生片。

[0226] 将用于内部电极的导电糊印刷到该生片上。使用的导电糊是 Ag70%-Pd30%合金(Ag/Pd = 2.33)糊。将各自设置有导电糊的九个生片层叠,并且在 1200°C 下将得到的层叠物烧成 5 小时以得到烧结的压实体。将该烧结的压实体切成 10×2.5mm 的大小。将侧面研磨,并且通过溅射 Au 形成用于交替地使内部电极短路的一对外部电极(第一电极和第二电极)以制备图 2B 中所示的多层压电元件。

[0227] 观察得到的多层压电元件的内部电极,并且确认交替地形成作为电极材料的 Ag-Pd 和压电材料。

[0228] 在压电性能的评价前对该样品进行极化处理。具体地,在油浴中将该样品加热到 130°C-150°C,在第一电极和第二电极之间施加 1.5kV/cm 的电压 30 分钟,并且在施加电压的同时使温度降低到室温。

[0229] 对得到的多层压电元件的压电性进行了评价,确认获得了充分的绝缘并且获得了与实施例 2 中的样品同等的令人满意的压电性能。

[0230] 实施例 91

[0231] 将铈酸钠、钛酸钡和氧化镍粉末称重以致 Na、Nb、Ti、Ba 和 Ni 的组成如表 1 的实施例 3 中所示。用球磨机将称重的原料粉末混合一夜。将得到的混合粉末与 3 重量份的 PVB 粘结剂混合,然后采用刮刀法形成为具有 50 μm 的厚度的生片。

[0232] 将用于内部电极的导电糊印刷到该生片上。使用的导电糊是 Ni 糊。将各自设置有导电糊的九个生片层叠,并且通过热压缩将得到的层叠物接合。

[0233] 在管式炉中将热压缩的层叠物烧成。在空气中进行该烧成直至 300℃,于是将粘结剂除去,在还原性气氛 ($H_2:N_2 = 2:98$, 氧浓度: 2×10^{-6} Pa) 中在 1200℃ 下进一步继续烧成 5 小时。在温度降低过程中,当温度降低到 1000℃ 时将氧浓度变为 30Pa,然后冷却到室温。

[0234] 将这样制备的烧结的压实体切为 10×2.5 mm 的大小。将侧面研磨,并且通过溅射 Au 形成用于交替地使内部电极短路的一对外部电极(第一电极和第二电极)以制备图 3B 中所示的多层压电元件。

[0235] 观察得到的多层压电元件的内部电极,并且确认交替地形成作为电极材料的 Ni 和压电材料层。在保持在 110℃ -150℃ 的油浴中对得到的多层压电元件施加 2kV/mm 的电场 30 分钟以进行极化处理。对得到的多层压电元件的压电性能进行评价,确认获得了充分的绝缘并且获得了与实施例 3 中的样品同等的令人满意的压电性能。

[0236] 实施例 100

[0237] 使用实施例 5 的压电元件制备图 3A 和 3B 中所示的排液头。确认了根据输入的电信号排出墨。

[0238] 实施例 101

[0239] 使用实施例 100 的排液头制备图 4 中所示的排液器件。确认了根据输入的电信号将墨排出到记录介质上。

[0240] 实施例 102

[0241] 使用实施例 5 中的压电元件制备图 6A 中所示的超声波马达。确认了根据交流电压的施加的马达的旋转行为。

[0242] 实施例 103

[0243] 使用实施例 102 中的超声波马达制备图 7A 和 7B 中所示的光学装置。确认了根据交流电压的施加的自动聚焦操作。

[0244] 实施例 104

[0245] 使用实施例 5 中的压电元件制备图 9A 和 9B 中所示的除尘器件。将塑料珠散开并且对其施加交流电压时,确认了令人满意的除尘效率。

[0246] 实施例 105

[0247] 使用实施例 104 中的除尘器件制备图 12 中所示的摄像器件。器件的运转中,将摄像单元的表面上的灰尘令人满意地除去以提供无灰尘缺陷的图像。

[0248] 实施例 106

[0249] 使用实施例 90 中的多层压电元件制备图 3A 和 3B 中所示的排液头。确认了根据输入的电信号排出墨。

[0250] 实施例 107

[0251] 使用实施例 106 中的排液头制备图 4 中所示的排液器件。确认了根据输入的电信

号将墨排出到记录介质上。

[0252] 实施例 108

[0253] 使用实施例 90 中的多层压电元件制备图 6B 中所示的超声波马达。确认了根据交流电压的施加的马达的旋转行为。

[0254] 实施例 109

[0255] 使用实施例 108 中的超声波马达制备图 7A 和 7B 中所示的光学装置。确认了根据交流电压的施加的自动聚焦操作。

[0256] 实施例 110

[0257] 使用实施例 90 和 91 中的多层压电元件制备图 9A 和 9B 中所示的除尘器件。将塑料珠散开并且对其施加交流电压时,确认了令人满意的除尘效率。

[0258] 实施例 111

[0259] 使用实施例 110 中的除尘器件制备图 12 中所示的摄像器件。器件的运转中,将摄像单元的表面上的灰尘令人满意地除去以提供无灰尘缺陷的图像。

[0260] 实施例 112

[0261] 使用实施例 90 和 91 中的多层压电元件制备图 14 中所示的电子装置。确认了根据交流电压的施加的扬声器运转。

[0262] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于所公开的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

[0263] 本申请要求于 2012 年 8 月 27 日提交的日本专利申请 No. 2012-186594 的权益,由此通过引用将其全文并入本文。

[0264] 工业实用性

[0265] 即使在高温气氛下,本发明的压电材料也显示令人满意的压电性。由于本发明的压电材料不含铅,因此其对环境的负荷低。因此,本发明的压电材料能够没有任何问题地用于包括大量压电材料的各种装置,例如排液头、超声波马达和除尘器件。

[0266] 附图标记列表

[0267] 1 第一电极

[0268] 2 压电材料部

[0269] 3 第二电极

[0270] 101 压电元件

[0271] 102 独立液室

[0272] 103 膜片

[0273] 104 液室隔壁

[0274] 105 排出口

[0275] 106 连通孔

[0276] 107 共同液室

[0277] 108 缓冲层

[0278] 1011 第一电极

[0279] 1012 压电材料

- [0280] 1013 第二电极
- [0281] 201 振子
- [0282] 202 转子
- [0283] 203 输出轴
- [0284] 204 振子
- [0285] 205 转子
- [0286] 206 弹簧
- [0287] 2011 弹性环
- [0288] 2012 压电元件
- [0289] 2013 有机粘合剂
- [0290] 2041 金属弹性体
- [0291] 2042 多层压电元件
- [0292] 310 除尘器件
- [0293] 330 压电元件
- [0294] 320 膜片
- [0295] 330 压电元件
- [0296] 331 压电材料
- [0297] 332 第一电极
- [0298] 333 第二电极
- [0299] 336 第一电极面
- [0300] 337 第二电极面
- [0301] 310 除尘器件
- [0302] 320 膜片
- [0303] 330 压电元件
- [0304] 51 第一电极
- [0305] 53 第二电极
- [0306] 54 压电材料层
- [0307] 55 内部电极
- [0308] 56 多层压电元件
- [0309] 501 第一电极
- [0310] 503 第二电极
- [0311] 504 压电材料层
- [0312] 505a 内部电极
- [0313] 506a 外部电极
- [0314] 506b 外部电极
- [0315] 601 照相机主体
- [0316] 602 底座部
- [0317] 605 反射镜箱
- [0318] 606 主反射镜

[0319]	200	快门单元
[0320]	300	主体底架
[0321]	400	摄像单元
[0322]	701	前透镜组
[0323]	702	后透镜组（聚焦透镜）
[0324]	711	速卸底座
[0325]	712	固定镜筒
[0326]	713	直线导向镜筒
[0327]	714	前透镜组镜筒
[0328]	715	凸轮环
[0329]	716	后透镜组镜筒
[0330]	717	凸轮辊
[0331]	718	轴向螺钉
[0332]	719	辊
[0333]	720	旋转传动环
[0334]	722	驱动辊
[0335]	724	手动聚焦环
[0336]	725	超声波马达
[0337]	726	波形垫圈
[0338]	727	滚珠轴承座圈
[0339]	728	聚焦键
[0340]	729	连接部件
[0341]	732	垫圈
[0342]	733	低摩擦片
[0343]	881	排液器件
[0344]	882	外部
[0345]	883	外部
[0346]	884	外部
[0347]	885	外部
[0348]	887	外部
[0349]	890	回复部
[0350]	891	记录部
[0351]	892	托架
[0352]	896	器件主体
[0353]	897	自动给送部
[0354]	898	排出口
[0355]	899	传送单元
[0356]	901	光学器件
[0357]	908	释放按钮

- [0358] 909 频闪发光单元
- [0359] 912 扬声器
- [0360] 914 麦克风
- [0361] 916 辅助光单元
- [0362] 931 主体
- [0363] 932 变焦杆
- [0364] 933 电源按钮

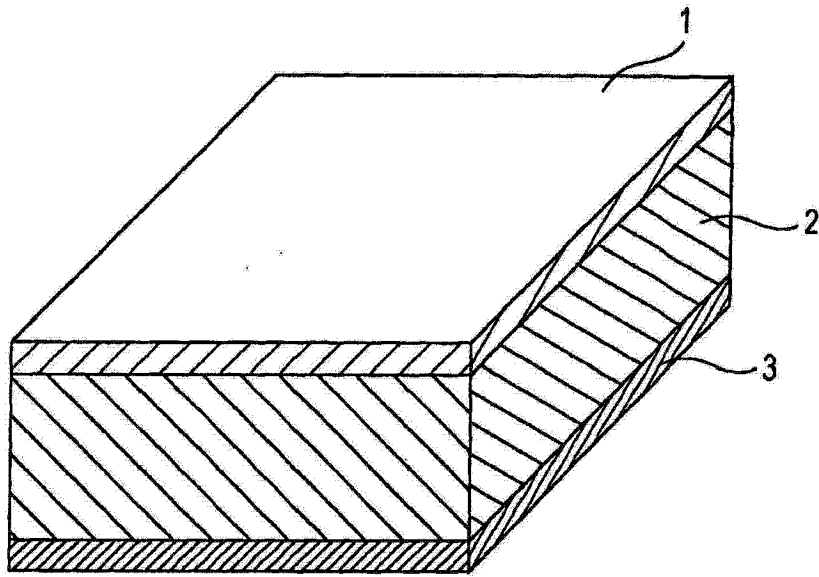


图 1

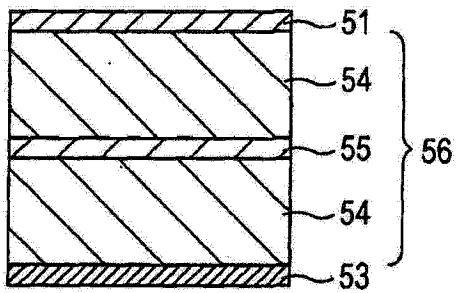


图 2A

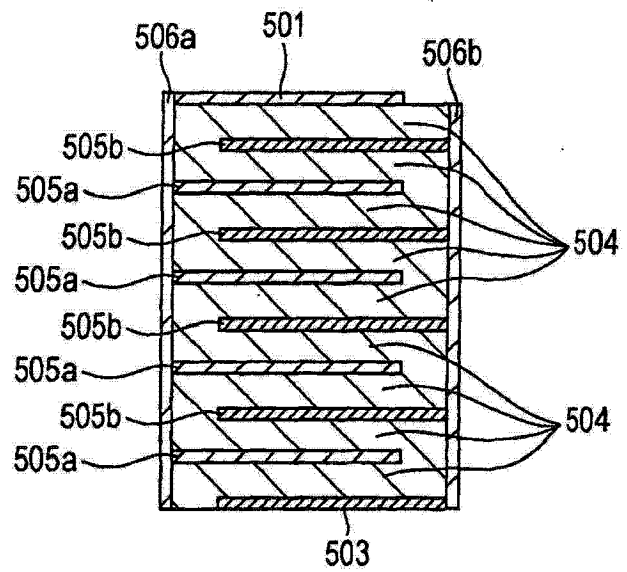


图 2B

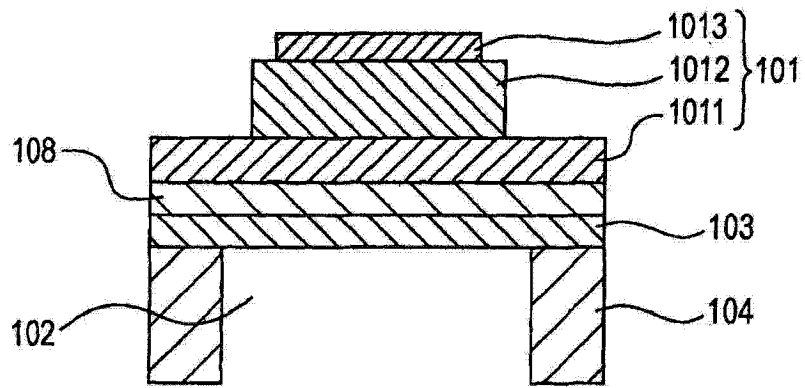


图 3A

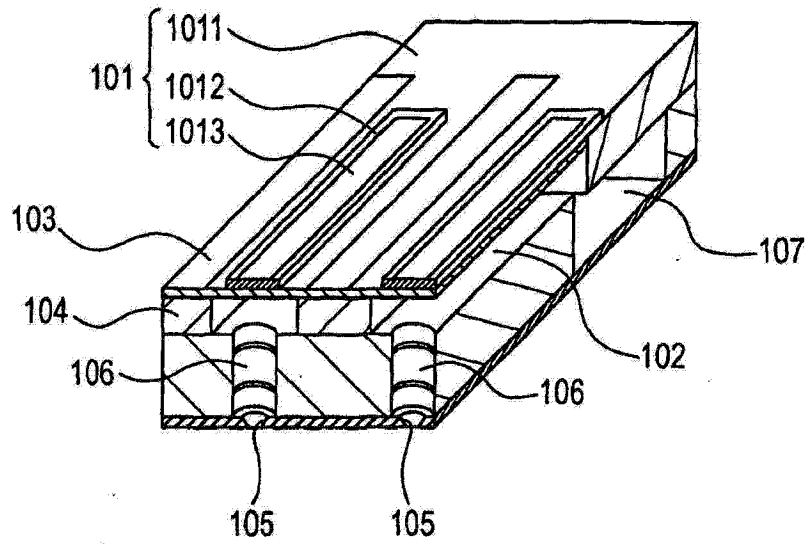


图 3B

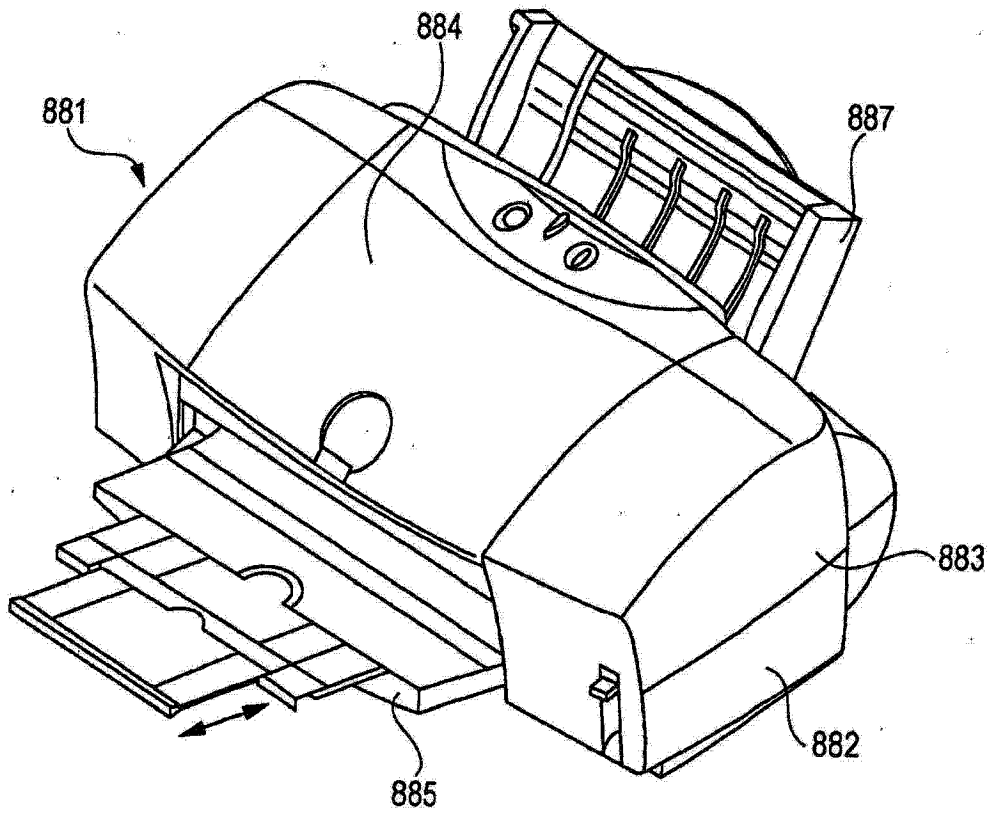


图 4

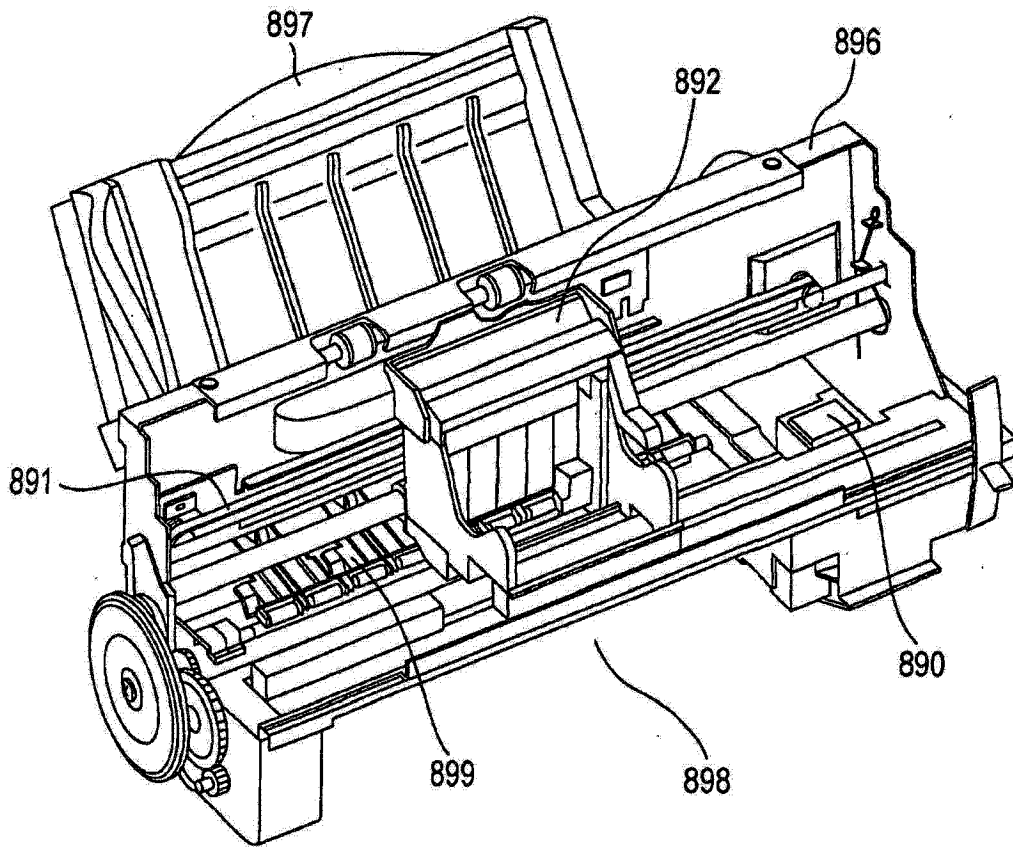


图 5

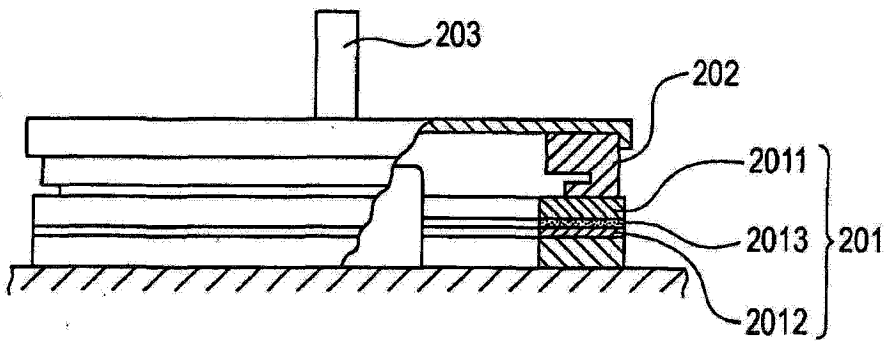


图 6A

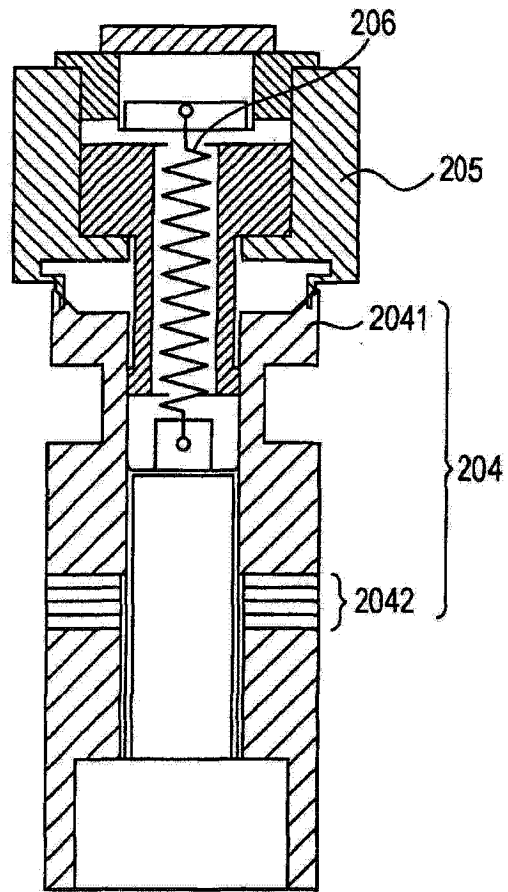


图 6B

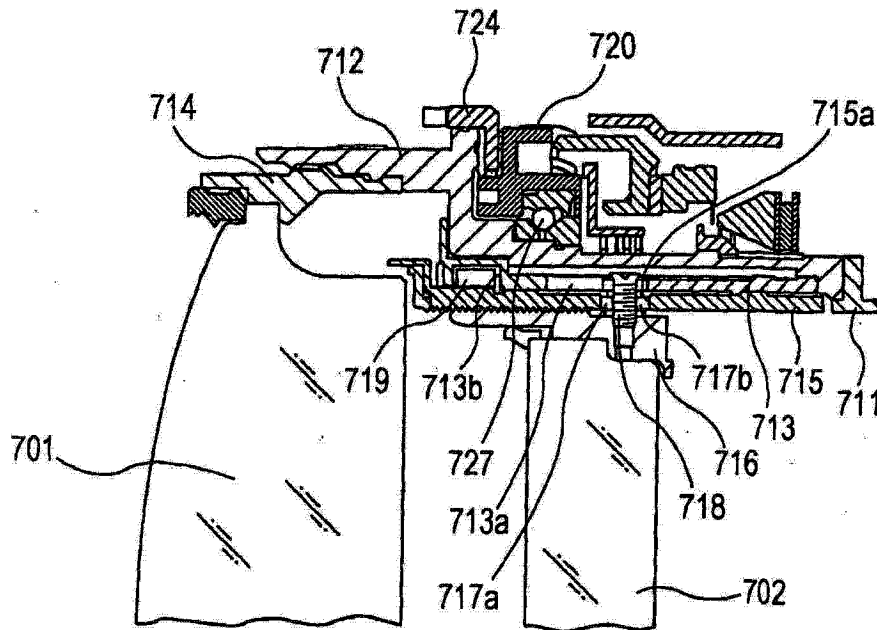


图 7A

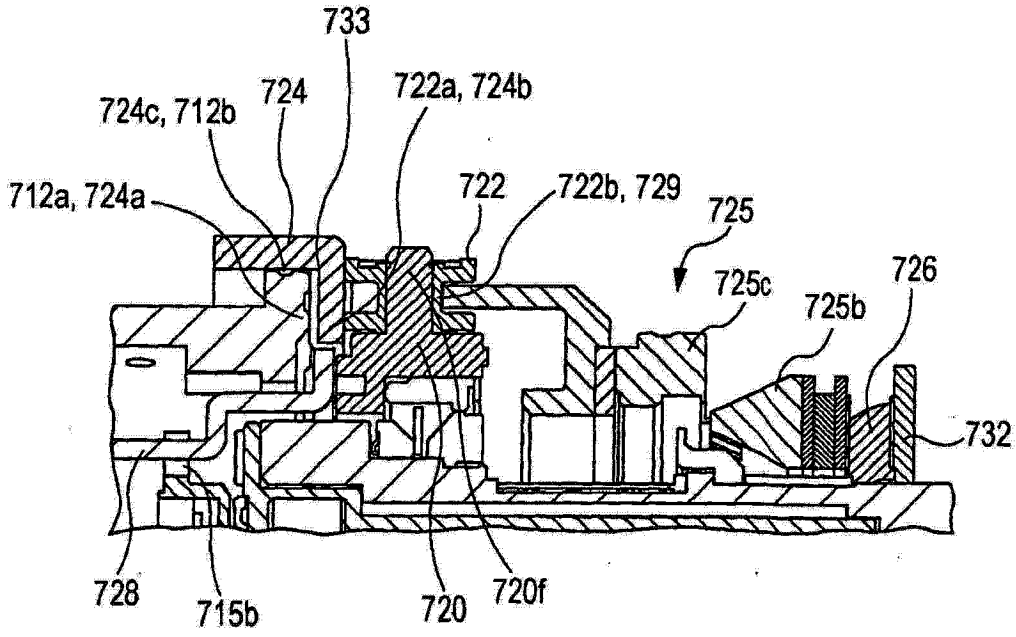


图 7B

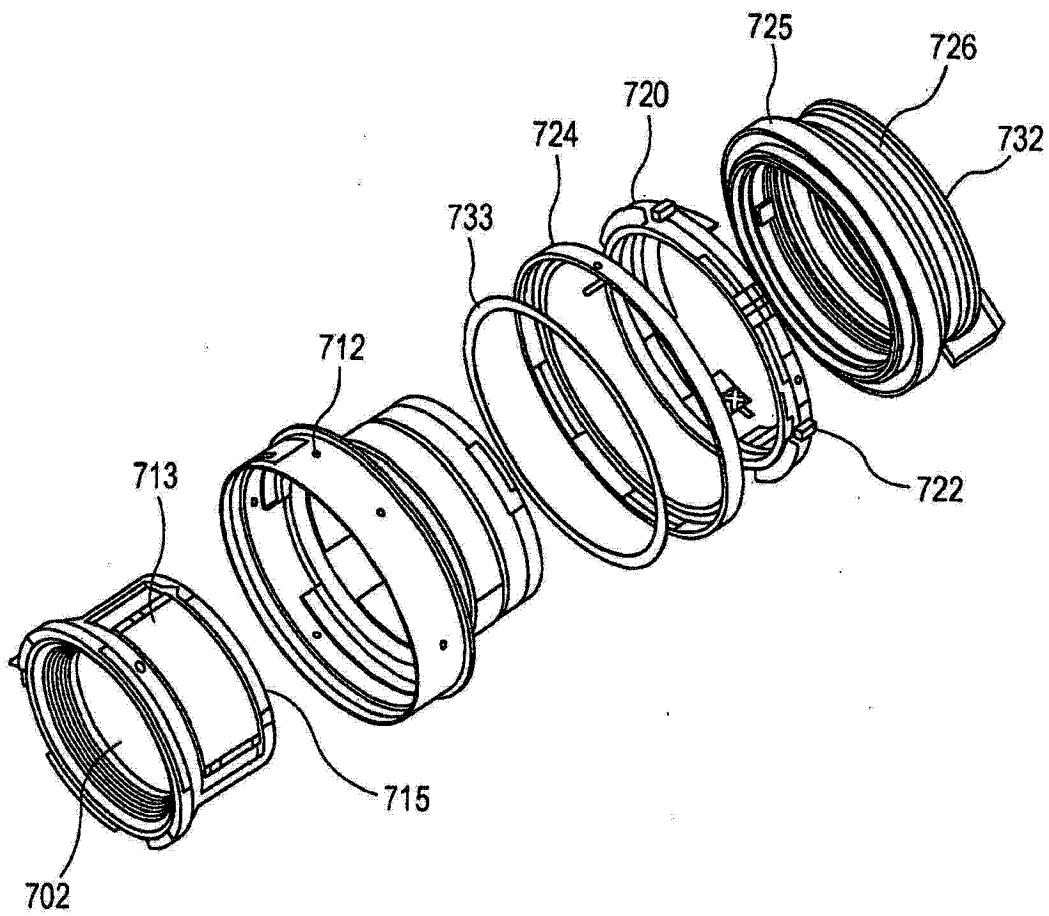


图 8

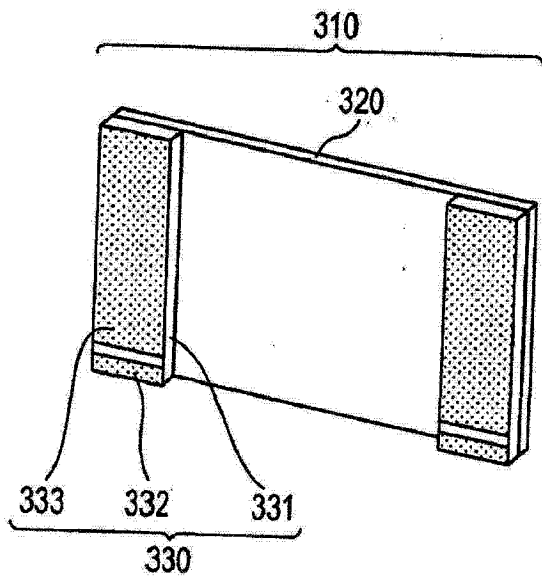


图 9A

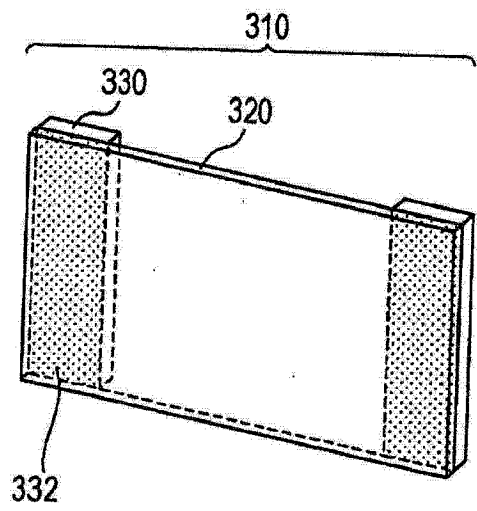


图 9B

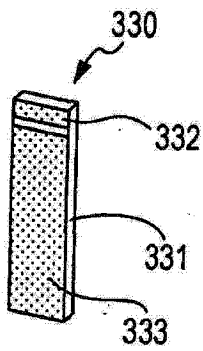


图 10A

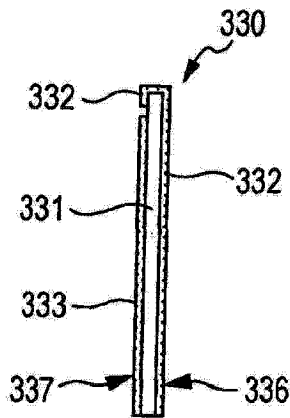


图 10B

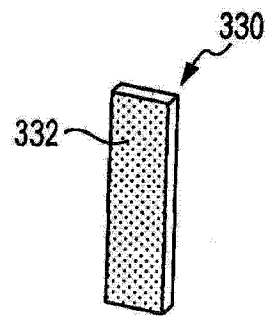


图 10C

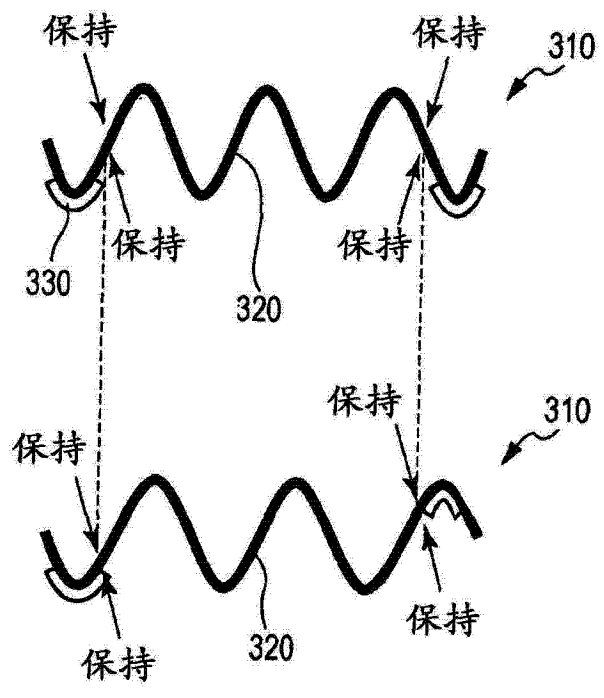


图 11A

图 11B

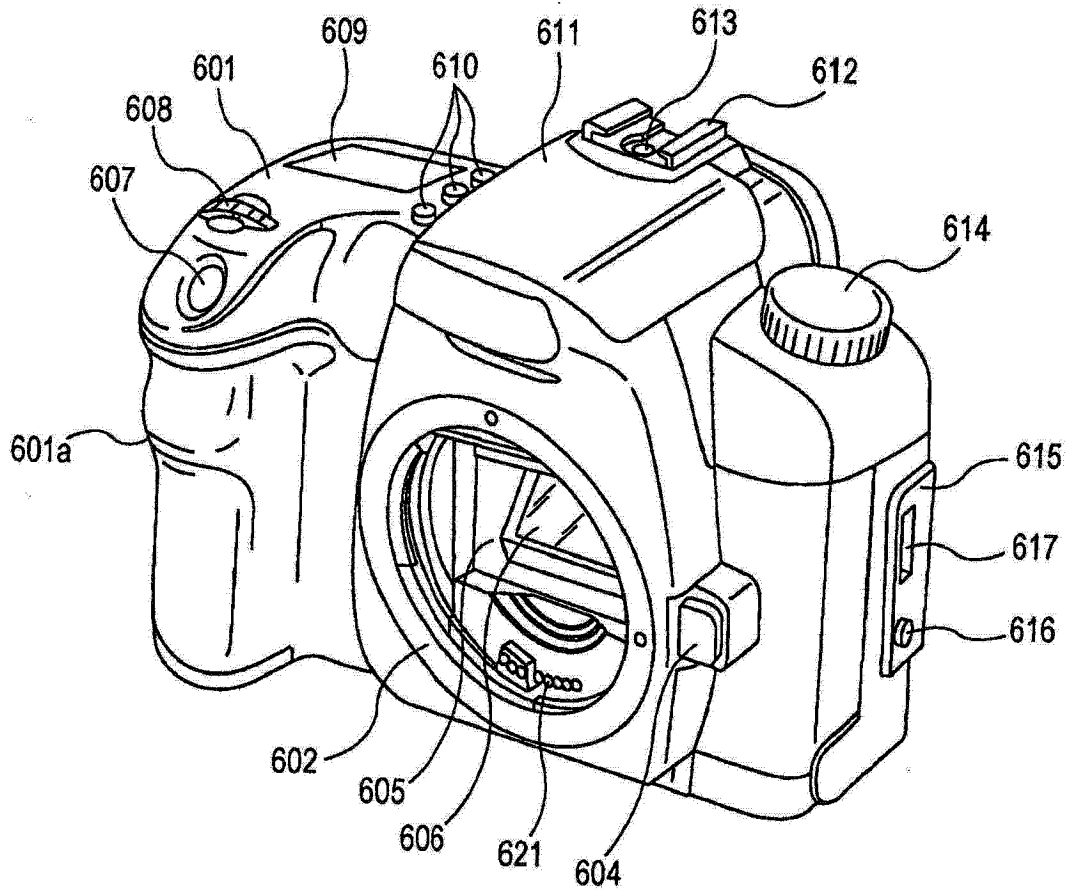


图 12

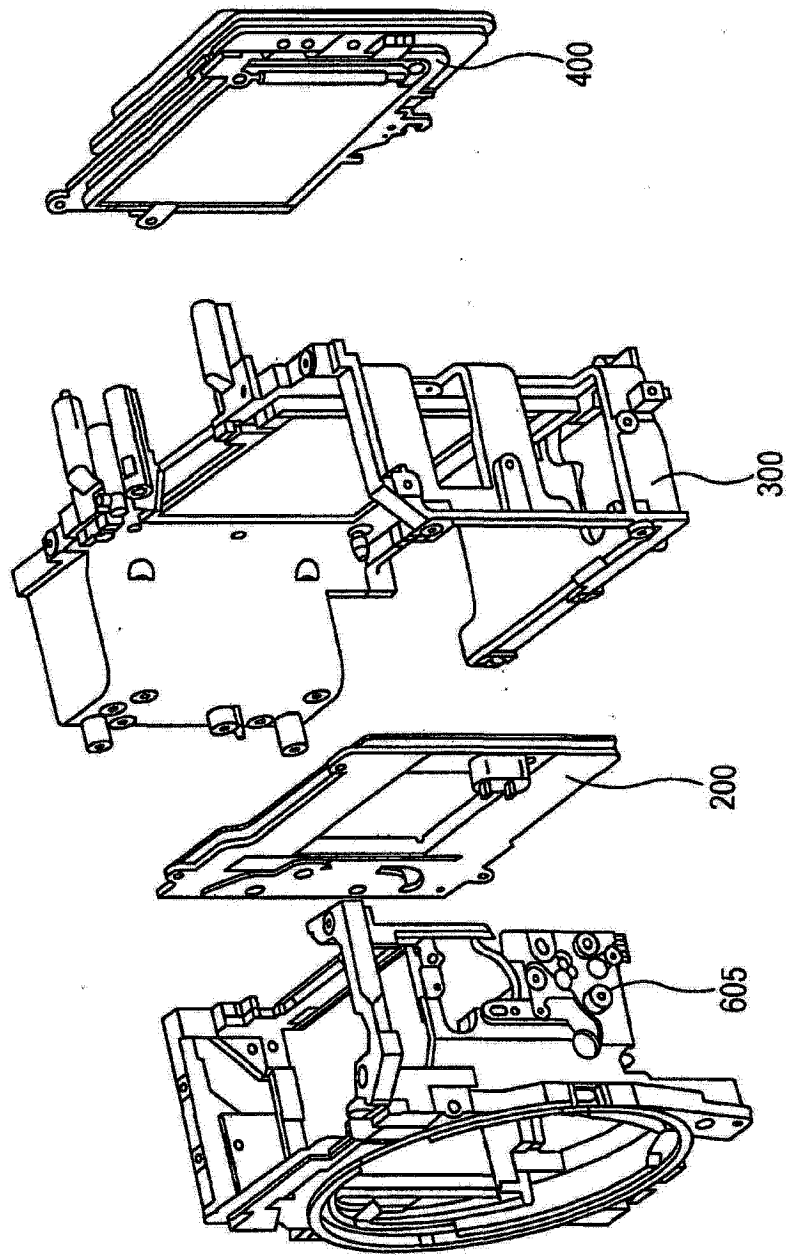


图 13

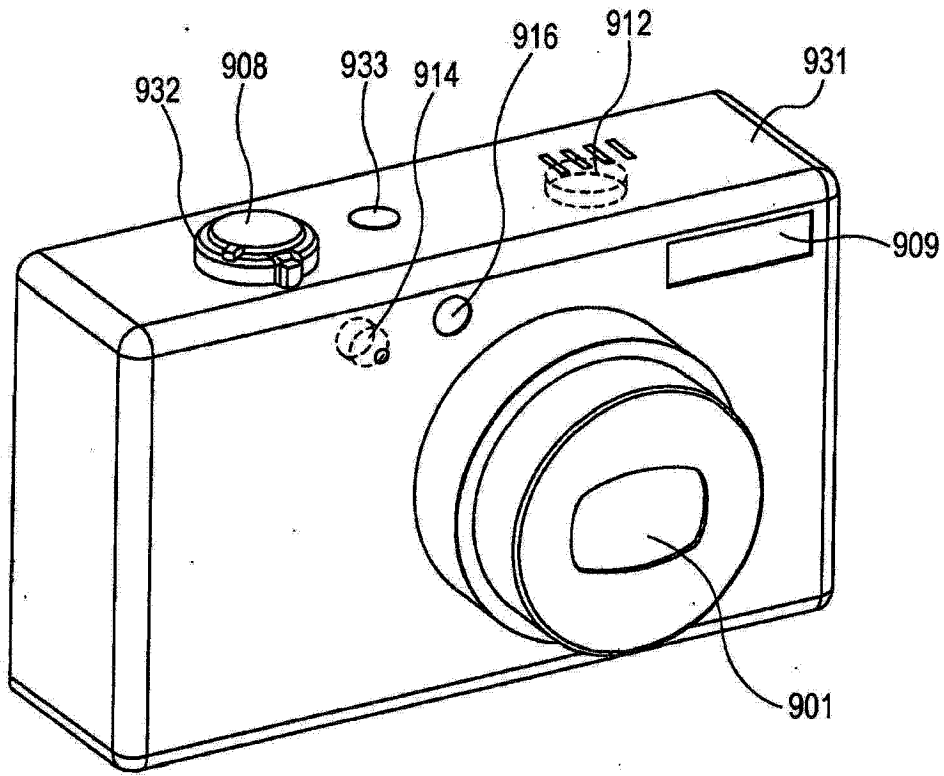


图 14

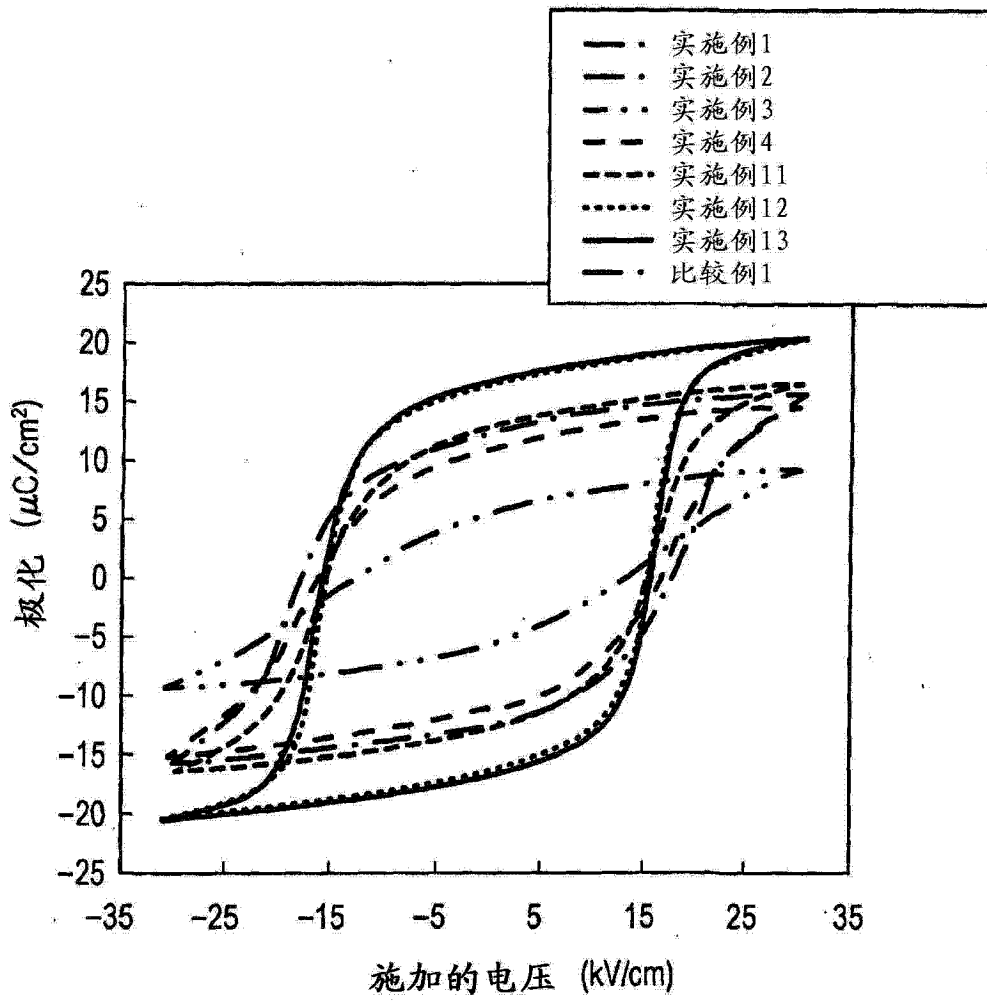


图 15