

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7272467号

(P7272467)

(45)発行日 令和5年5月12日(2023.5.12)

(24)登録日 令和5年5月1日(2023.5.1)

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 N 15/10 (2023.01)

H 1 0 N 15/10

H 1 0 N 10/851 (2023.01)

H 1 0 N 10/851

請求項の数 5 (全14頁)

(21)出願番号	特願2021-566803(P2021-566803)	(73)特許権者	000006231
(86)(22)出願日	令和2年8月13日(2020.8.13)		株式会社村田製作所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/030807		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87)国際公開番号	WO2021/131142	(74)代理人	100145403
(87)国際公開日	令和3年7月1日(2021.7.1)		弁理士 山尾 憲人
審査請求日	令和4年4月8日(2022.4.8)	(74)代理人	100132263
(31)優先権主張番号	特願2019-231472(P2019-231472)		弁理士 江間 晴彦
(32)優先日	令和1年12月23日(2019.12.23)	(74)代理人	100221501
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 式見 真行
		(72)発明者	廣瀬 左京
			京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
			株式会社村田製作所内
		審査官	柴山 将隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気熱量効果素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

主成分がPtで構成される電極層とセラミックス層が積層された積層体を有する電気熱量効果素子であって、前記セラミックス層は、ペロブスカイト構造を有し、Pb、ScおよびTaを含むセラミックスを主成分とし、Scの含有比率を「y」とした場合に、Taの含有比率は「1-y」であり、yの範囲は0.450 ≤ y ≤ 0.495である、電気熱量効果素子。

【請求項2】

主成分がPtで構成される電極層とセラミックス層が積層された積層体を有する電気熱量効果素子であって、前記セラミックス層は、ペロブスカイト構造を有し、式：

$$Pb_x Sc_y Ta_{1-y} O_{3-\sigma}$$

[式中、

xは、0.97 ≤ x ≤ 1.03を満たし、

yは、0.450 ≤ y ≤ 0.495を満たし、

σは、-0.1 ≤ σ ≤ 0.1を満たす。]

で表されるセラミックスを主成分とする、電気熱量効果素子。

【請求項3】

xは、0.985 ≤ x ≤ 1.015を満たす、請求項2に記載の電気熱量効果素子。

【請求項4】

前記積層体におけるセラミックス層の厚みは、50 μm以下である、請求項1～3のい

10

20

ずれか 1 項に記載の電気熱量効果素子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電気熱量効果素子を有してなる電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電気熱量効果素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、冷却素子として、電気熱量効果を利用する新しい固体冷却素子および冷却システムが注目されており、その研究開発が盛んに行われている。温室効果ガスである冷媒を使った既存の冷却システムと比較して、高効率および低消費電力という利点があり、また、コンプレッサーを使用しないため静かであるという利点もある。優れた電気熱量効果を得るためには、所望の温度域で一次相転移を示し、大きな電界を印加することが可能である強誘電体である必要があり、 $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ （以下、 Pb 、 Sc および Ta を含むセラミックスを「 PST 」ともいう）が最も有望な材料として知られている。例えば、非特許文献 1 および 2 は、 $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ が大きな電気熱量効果を示すことを報告している。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

20

【0003】

【文献】Ferroelectrics, 184, 239 (1996)

Role of Defects in the Ferroelectric Relaxor lead Scandium Tantalate, J. Am. Ceram. Soc, 78 [71] 1947-52 (1995)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記 PST は、電気熱量効果を示すが、より大きな電気熱量効果を得るために：

(1) 耐電圧が高く、大きな電界を印可可能であること、

(2) PST の B サイトのカチオンである Sc および Ta が高オーダー度を示すこと

30

が求められる。即ち、電気熱量効果の性能指標の一つである断熱温度変化 ΔT は、印可する電界強度に依存するので、セラミックス自体または素子が高い耐電圧を有していなければ、十分な電界を印可することができず、大きな断熱温度変化を得ることができない。また、電気熱量効果は、 PST の B サイトのオーダー度に影響を受け、B サイトのオーダー度が高いほど優れた強誘電体特性が得られ、大きな電気熱量効果（断熱温度変化）を得ることができる。

【0005】

しかしながら、主成分が貴金属である Pt からなる電極層と PST セラミックス層が交互に積層された積層体構造の素子では、上記した耐電圧およびオーダー度のロット間でのばらつきが大きく、大きな電気熱量効果を得るための耐電圧（例えば、 $20 MV/m$ 以上）およびオーダー度（例えば、 75% 以上）を再現良く得ることは困難であることがわかった。また、高いオーダー度を得るためには、 1000 時間以上にも及ぶ長時間のアニール処理が必要になり、生産性に問題がある。

40

【0006】

従って、本開示の目的は、主成分が Pt である電極層と PST セラミックス層が交互に積層された積層体を有する、電気熱量効果が大きな素子であって、生産性が高い素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討した結果、セラミックス層において、ペロブスカイト構造を有

50

し、P b、S cおよびT aを含むセラミックスを主成分とし、S cの含有比率を「y」とした場合に、T aの含有比率は「1 - y」であり、yの範囲は0.450 < y < 0.495であるセラミックスを用いることにより、電気熱量効果が大きな素子であって、生産性が高い素子を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本開示は、以下の態様を含む。

[1] 主成分がP tで構成される電極層とセラミックス層が積層された積層体を有する電気熱量効果素子であって、前記セラミックス層は、ペロブスカイト構造を有し、P b、S cおよびT aを含むセラミックスを主成分とし、S cの含有比率を「y」とした場合に、T aの含有比率は「1 - y」であり、yの範囲は0.450 < y < 0.495である、

10

[2] 主成分がP tで構成される電極層とセラミックス層が積層された積層体を有する電気熱量効果素子であって、前記セラミックス層は、ペロブスカイト構造を有し、式：

$$P b_x S c_y T a_{1-y} O_{3-\sigma}$$

[式中、

xは、0.97 < x < 1.03を満たし、

yは、0.450 < y < 0.495を満たし、

σは、-0.1 < σ < 0.1を満たす。]

で表されるセラミックスを主成分とする、電気熱量効果素子。

[3] xは、0.985 < x < 1.015を満たす、上記[2]に記載の電気熱量効果素子。

20

[4] 前記積層体におけるセラミックス層の厚みは、50 μm以下である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の電気熱量効果素子。

[5] 上記[1]～[4]のいずれか1項に記載の電気熱量効果素子を有してなる電子部品。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、電気熱量効果が大きく、耐電圧および絶縁性が高い複合酸化物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0010】

【図1】図1は、本開示の一の実施形態である電気熱量効果素子の概略断面図である。

【図2】図2は、実施例における資料番号7の電気熱量効果の測定結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本開示の電気熱量効果素子について、図面を参照しながら詳細に説明する。但し、本実施形態の電気熱量効果素子および各構成要素の形状および配置等は、図示する例に限定されない。

【0012】

40

本開示の電気熱量効果素子は、P t電極層とセラミックス層が交互に積層された積層体を有する。

【0013】

図1に示すように、本開示の一の実施形態の電気熱量効果素子1は、P t電極層2 a、2 b（以下、まとめて「P t電極層2」ともいう）とセラミックス層4とが交互に積層された積層体6、およびP t電極層2に接続された外部電極8 a、8 b（以下、まとめて「外部電極8」ともいう）を有する。P t電極層2 aおよび2 bは、それぞれ、積層体6の端面に配置される外部電極8 aおよび8 bに、電氣的に接続されている。外部電極8 aおよび8 bから電圧を印加すると、P t電極層2 aおよび2 b間に電場が形成される。この電場によりセラミックス層4は電気熱量効果により発熱する。また、電圧が除去されると

50

、電場が消失し、その結果、電気熱量効果によりセラミックス層 4 は吸熱する。

【 0 0 1 4 】

上記 P t 電極層 2 は、いわゆる内部電極である。P t 電極層 2 は、セラミックス層 4 に電場を与える機能に加え、セラミックス層 4 と外部との間で熱量を搬送する機能をも有し得る。

【 0 0 1 5 】

上記 P t 電極層は、主成分が P t で構成される電極層を意味する。ここに、上記電極層における「主成分」とは、電極層が 8 0 % 以上の P t からなることを意味し、例えば、電極層の 9 5 質量 % 以上、より好ましくは 9 8 % 以上、さらに好ましくは 9 9 % 以上、さらにより好ましくは 9 9 . 5 % 以上、特に好ましくは 9 9 . 9 % 以上が P t であることを意味する。ただし、本発明の効果は化学耐久性の改善および / またはコストの観点から、上記 P t 電極層は、P t と他の元素（例えば、A g、P d、R h、A u 等）の合金または混合物であってもよい。上記 P t 電極層がこれらの合金または混合物で構成されても同様の効果を得ることができる。また不純物として混入し得る他の元素、特に不可避な元素（例えば、F e、A l₂O₃、など）を含んでいてもよい。この場合も、同様の効果を得ることができる。

【 0 0 1 6 】

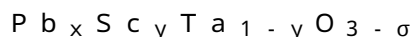
上記 P t 電極層 2 の厚みは、好ましくは 0 . 2 μ m 以上 1 0 μ m 以下、より好ましくは 1 . 0 μ m 以上 5 . 0 μ m 以下、例えば 2 . 0 μ m 以上 5 . 0 μ m 以下または 2 . 0 μ m 以上 4 . 0 μ m 以下であり得る。P t 電極層の厚みを 0 . 5 μ m 以上とすることにより、P t 電極層の抵抗を小さくすることができ、また、熱輸送効率を上げることができる。また、P t 電極層の厚みを 1 0 μ m 以下とすることにより、セラミックス層の厚み（ひいては体積）を大きくすることができ、素子全体としての電気熱量効果により扱える熱量をより大きくすることができる。また、素子をより小さくすることができる。

【 0 0 1 7 】

一の態様において、上記セラミックス層 4 は、ペロブスカイト構造を有し、かつ、P b、S c および T a を含むセラミックスを主成分とする層である。上記セラミックス層 4 において、S c の含有比率を「y」とした場合に、T a の含有比率は「1 - y」であり、y の範囲は 0 . 4 5 0 ≤ y ≤ 0 . 4 9 5 である。y を上記の範囲にすることにより、2 0 M V / m 以上の耐電圧を再現よく得ることが可能となる。また、7 5 % 以上、好ましくは 8 0 % 以上の B サイトのオーダー度を再現よく得ることが可能となる。さらに、アニール時間を短くしたとしても、例えば 1 0 0 ~ 5 0 0 時間にしたとしても、優れた耐電圧と高いオーダー度を得ることが可能になり、生産性がより向上する。さらに、素子の厚みを薄くしたとしても、高いオーダー度が得られるようになり、素子設計の自由度が向上する。

【 0 0 1 8 】

別の態様において、上記セラミックス層 4 は、ペロブスカイト構造を有し、かつ、式：



[式中、

x は、0 . 9 7 ≤ x ≤ 1 . 0 3 を満たし、

y は、0 . 4 5 0 ≤ y ≤ 0 . 4 9 5 を満たし、

σ は、- 0 . 1 ≤ σ ≤ 0 . 1 を満たす。]

で表されるセラミックスを主成分とする。x、y および σ を、上記の範囲にすることにより、2 0 M V / m 以上の耐電圧を再現よく得ることが可能となる。また、7 5 % 以上の B サイトのオーダー度を再現よく得ることが可能であり、さらに x を、0 . 9 8 5 ≤ x ≤ 1 . 0 1 とすることで 8 0 % 以上の B サイトのオーダー度を再現よく得ることが可能となる。さらに、アニール時間を短くしたとしても、例えば 1 0 0 ~ 5 0 0 時間にしたとしても、優れた耐電圧と高いオーダー度を得ることが可能になり、生産性がより向上する。さらに、素子の厚みを薄くしたとしても、高いオーダー度が得られるようになり、素子設計の自由度が向上する。

【 0 0 1 9 】

本開示はいかなる理論にも拘束されないが、上記のような効果が得られるメカニズムは、以下のように考えられる。P S Tの単板試料に関する従来技術では、P S Tが難焼結物質であることから1500以上の高い温度で焼成したり（例えば、非特許文献2）、圧力下で焼成できるホットプレス法を用いて焼結性を向上させたりしているが、本開示のような積層型の素子の場合は1450以上の温度ではP tの共焼結ができず、また、素子構造が壊れるため圧力下での焼成もできない。従って、積層型の素子の場合、理想より少し低い温度でしか焼結させることができなかった。更にセラミックス層を挟むP t電極層が酸素やP bなどの拡散を妨げることにより、Bサイトを構成するカチオンの拡散係数が低下し高いオーダー度を得ることが困難となっていると推察される。また、同様の理由から、内在する欠陥も残りやすくなり、耐電圧のばらつきが大きくなると推察される。一般的にはオーダー度を上げるためにはS c、T a比率を1：1とすることが好ましいと考えられてきたが、本開示のセラミックス組成にすることにより、拡散を用意とすることでBサイトのオーダー度を改善できることに加え、P bや酸素欠損などを減らすことができるようになり、耐電圧も向上したものと考えられる。

10

【0020】

上記セラミックス層4は、1種のセラミックスを主成分としてもよく、2種以上のセラミックスを主成分としてもよい。

【0021】

ここに、上記セラミックス層における「主成分」とは、セラミックス層が実質的に対象のセラミックスからなることを意味し、例えば、セラミックス層の93質量%以上、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上、さらにより好ましくは99.5%以上、特に好ましくは99.9%以上が対象のセラミックスであることを意味する。他の成分としては、パイロクロア構造というペロブスカイト構造とは異なる構造を有する結晶相、不純物として混入する他の元素、特に不可避な元素（例えば、Z r、Cなど）であり得る。

20

【0022】

上記セラミックス層4の組成は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法、蛍光X線分析法等により求めることができる。また、セラミックス層4の構造は、粉末X線回折により求めることができる。

【0023】

上記セラミックス層4の厚みは、好ましくは5 μ m以上50 μ m以下、より好ましくは5 μ m以上45 μ m以下、さらに好ましくは5 μ m以上40 μ m以下、例えば10 μ m以上40 μ m以下であり得る。セラミックス層の厚みをより厚くすることにより、素子の取り扱える熱量を大きくすることができる。セラミックス層の厚みをより薄くすることにより、耐電圧を向上でき、より高い ΔT を得ることができる。

30

【0024】

上記セラミックス層4のBサイトのオーダー度は、好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上であり得る。Bサイトのオーダー度をより高くすることにより、より大きな電気熱量効果を得ることができる。セラミックス層のBサイトのオーダー度は、高いほど好ましいが、その上限は、例えば、99%以下、または95%以下であってもよい。Bサイトのオーダー度をより低くすることにより、製造時のアニール時間を短くすることができ、生産性が向上する。

40

【0025】

上記セラミックス層4のBサイトのオーダー度は、粉末X線回折により、ペロブスカイト構造の111と200回折の強度を測定し、得られた測定値と、Bサイトが完全にオーダーした構造から求めた計算値とから、下記式に基づいて、求めることができる。

【0026】

【数1】

50

$$S^2_{111} = \frac{\left(\frac{I_{111}}{I_{200}}\right)_{\text{observed}}}{\left(\frac{I_{111}}{I_{200}}\right)_{\text{calculated}}}$$

[式中、 S^2_{111} は、オーダー度を表し、

I_{111} および I_{200} は、それぞれ、111と200回折の強度を表し、

observedは、測定値を表し、

calculatedは、計算値を表す。]

10

【0027】

上記セラミックス層4の耐電圧は、好ましくは20MV/m以上、より好ましくは22MV/m以上、さらに好ましくは25MV/m以上であり得る。セラミックス層の耐電圧をより高くすることにより、より大きな電界が印可可能になり、より大きな ΔT を得ることができる。

【0028】

上記セラミックス層4の耐電圧は、Pt電極層2aとPt電極層2b間に印加する電荷を50V刻みで徐々に大きくし、セラミックス層4の絶縁破壊が生じた電圧の一つ前の印可電圧と定義する。例えば、800Vで絶縁破壊が生じた場合は、耐電圧は750Vとなる。

20

【0029】

一对の外部電極8a, 8bを構成する材料としては、特に限定されないが、Ag、Cu、Pt、Ni、Al、Pd、Au、またはこれらの合金（例えば、Ag-Pd等）が挙げられ、それら金属とガラスで構成される電極であっても、金属と樹脂で構成される電極であっても良い。金属は中でも、Agが好ましい。

【0030】

上記電気熱量効果素子1は、Pt電極層2とセラミックス層4が、交互に積層されているが、本開示の上記電気熱量効果素子において、Pt電極層およびセラミックス層の積層枚数は特に限定されない。また内部電極はすべて外部電極と接続されていなくてもよく、熱の搬送や圧電、電歪による応力緩和のためなどに必要に応じ、外部電極に接続しない内部電極を含んでも良い。例えば、セラミックス層の積層数の下限は、それぞれ、1以上、好ましくは5以上、例えば10以上または20以上であってもよい。また、セラミックスの積層数の上限は、数百以下、好ましくは300以下、より好ましくは100以下、例えば50以下であってもよい。

30

【0031】

上記電気熱量効果素子1は、内部電極とセラミックス層が、実質的に全面で接触しているが、本開示の電気熱量効果素子はこのような構造に限定されず、セラミックス層に電場を印加できる構造であれば特に限定されない。また、電気熱量効果素子1は、直方体のブロック形状であるが、本開示の電気熱量効果素子の形状はこれに限定されず、例えば円筒状、シート状であってもよく、さらに凹凸または貫通孔等を有していてもよい。また熱の搬送や、外部との熱交換のために表面に内部電極が露出していても良い。

40

【0032】

上記した本実施形態の電気熱量効果素子は、例えば、以下のようにして製造される。

原料として高純度の酸化鉛(Pb_3O_4)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、酸化スカンジウム(Sc_2O_3)を、焼成後に所望の組成比率になるように秤量する。上記の原料を、部分安定化ジルコニア(PSZ)ボール、純水、分散剤等とボールミルで粉碎混合を行う。その後、粉碎混合したスラリーを乾燥、整粒した後に、例えば大気中800 ~ 900の条件で仮焼する。得られた仮焼粉を、PSZボール、エタノール、トルエン、分散剤

50

等と混合し、粉碎する。次いで、得られた粉碎粉に溶解させたバインダー溶液を添加し、混合して、シート成型用のスラリーを作成する。作成したスラリーを、支持体上にシート状に成形し、Pt電極ペーストを印刷する。印刷したシートと印刷していないシートを所望の構造になるように積層したのち、100MPa～200MPaの圧力で圧着し、カットすることでグリーンチップを作成する。グリーンチップは、大気中500～600で24時間熱処理することで脱バインダー処理を行う。次いで、脱バインダーしたチップを、例えばアルミナ製の密閉さやを用い、Pb雰囲気を作成するためのPbZrO₃粉と一緒に、1300～1500で焼成を行う。焼成後、必要に応じて、再度チップとPbZrO₃粉を約1000で所定時間熱処理し、構造の調整を行うことができる。その後、チップの端面をサンドペーパーで磨き、外部電極ペーストを塗布し、所定温度で焼き付け処理を行い、図1に示すような電気熱量効果素子を得ることができる。

10

【0033】

本発明の電気熱量効果素子は、優れた電気熱量効果を示すことから、熱マネジメント素子、特に冷却素子として用いることができる。

【0034】

本開示はまた、本開示の電気熱量効果素子を有して成る電子部品、ならびに本開示の電気熱量効果素子または電子部品を有して成る電子機器をも提供する。

【0035】

電子部品としては、特に限定するものではないが、例えば、空調、冷蔵庫または冷凍庫に用いられる電子部品；中央処理装置(CPU)、ハードディスク(HDD)、パワーマネジメントIC(PMIC)、パワーアンプ(PA)、トランシーバーIC、ボルテージレギュレータ(VR)などの集積回路(IC)、発光ダイオード(LED)、白熱電球、半導体レーザーなどの発光素子、電界効果トランジスタ(FET)などの熱源となり得る部品、および、その他の部品、例えば、リチウムイオンバッテリー、基板、ヒートシンク、筐体等の電子機器に一般的に用いられる部品が挙げられる。

20

【0036】

電子機器としては、特に限定するものではないが、例えば、空調、冷蔵庫または冷凍庫；携帯電話、スマートフォン、パーソナルコンピュータ(PC)、タブレット型端末、ハードディスクドライブ、データサーバー等の小型電子機器が挙げられる。

【実施例】

30

【0037】

(電気熱量効果素子の作製)

原料として高純度の酸化鉛(Pb₃O₄)、酸化タンタル(Ta₂O₅)、酸化スカンジウム(Sc₂O₃)を準備した。これらの原料を、焼成後に表1および2に示すような所定の組成比率になるように秤量し、直径2mmの部分安定化ジルコニア(PSZ)ボール、純水および分散剤と、ボールミルで16時間、粉碎混合を行った。その後、粉碎混合したスラリーを、ホットプレートで乾燥し、整粒した後に大気中850の条件で2時間仮焼を行った。

【0038】

得られた仮焼粉を、直径5mmのPSZボール、エタノール、トルエンおよび分散剤と、16時間混合し、粉碎した。次いで、得られた粉碎粉に、溶解させたバインダー溶液を添加し、4時間混合してシート成型用のスラリーを作成した。作成したスラリーを、ドクターブレード法によりペットフィルム上に、所定のセラミックス層の厚みに応じた厚みで、シート状に成形し、短冊カットした後、白金内部電極ペーストをスクリーン印刷した。尚、作製する積層素子の素子厚みは、シート成形時に用いるドクターブレードのギャップを変えることで制御した。

40

【0039】

印刷したシートと印刷していないシートを所定枚数積層した後、150MPaの圧力で圧着し、カットすることでグリーンチップを作成した。グリーンチップは、大気中550で24時間熱処理することで脱バインダー処理を行った。次いで、グリーンチップを、

50

アルミナ製の密閉さやに、Pb雰囲気を作成用のPbZrO₃粉と一緒に封入し、1400で4時間焼成した。焼成後、再度密閉さやでチップとPbZrO₃粉を入れて1000の温度で1000時間熱処理を行った。

【0040】

尚、表1および表2に示す組成の試料を、同一条件で各5回(5ロット)作成した。

【0041】

その後、チップの端面をサンドペーパーで磨き、Ag外部電極ペーストを塗布し、750の温度で焼き付け処理を行い、図1に示すような電気熱量効果素子を得た(試料番号2~41)。

【0042】

別途、表3に示す組成となるように原料を準備し、グリーンチップを、アルミナ製の密閉さやで、PbZrO₃粉と一緒に1400で4時間焼成した後、再度密閉さやでPbZrO₃粉と100、300、500または800時間熱処理した以外は上記と同様にし、電気熱量効果素子を得た(試料番号42~45)。

【0043】

得られた素子の大きさは、約L10.2mm×W7.2mm×T0.88~1.7mm(厚みはセラミックス層の素子厚みに応じて変わる)で、内部電極層に挟まれたセラミックス層は19層であり、総電極面積は49mm²×19層であった。

【0044】

また、比較例として、内部電極層を含まない単板形状の素子(10.2mm×10.2mm×0.48mm)を作成した(試料番号1)。

【0045】

なお、上記で得られた素子のセラミックス層の厚みは、素子の断面研磨した後、走査電子顕微鏡を用いて確認した。

【0046】

<評価>

(組成)

得られた素子のセラミックス組成を、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法、および蛍光X線分析法を用いて確認した。

【0047】

(結晶構造およびオーダー度)

得られた素子の結晶構造およびオーダー度(S111)を評価するために、粉末X線回折測定を行った。各ロットから無作為に素子を1つ選び、乳鉢で粉砕してからX線回折プロファイルを取得した。得られたX線回折プロファイルから、セラミックスの結晶構造がペロブスカイト構造であるかを確認し、また、不純物相(主にパイロクロア相)の有無と存在比率を強度比から見積もった。

【0048】

また、下記計算式から、Bサイトのオーダー度を見積もった。

【数2】

$$S^2_{111} = \frac{\left(\frac{I_{111}}{I_{200}}\right)_{\text{observed}}}{\left(\frac{I_{111}}{I_{200}}\right)_{\text{calculated}}}$$

【0049】

上記式中、I₁₁₁およびI₂₀₀は、それぞれペロブスカイト構造の111と200回折の強度であり、測定値とBサイトが完全にオーダーした構造から求めた計算値からBサ

10

20

30

40

50

イトのオーダー度を求めた。結果を表 1、表 2 および表 3 示す。表において、オーダー度の最大値と最小値を参考に示し、オーダー度が 75 % 以上を良品ロットとし、良品ロット率を求めた。判定基準としては、良品ロット率が 100 % であるものを G o 判定とした。また粉末 X 線回折の強度比から求めたパイクロア相の存在比が 7 % 以下の場合、主成分がペロブスカイト構造と判定し、表に記載した。なお、表中「*」を付した試料は比較例であり、その他の試料は実施例である。

【 0 0 5 0 】

(耐電圧および電気熱量効果)

各ロット 5 個ずつの素子について (即ち、各組成、合計 25 個の素子について)、耐電圧および電気熱量効果を評価した。詳細には、直径 50 μm の極細 K 熱電対をカプトンテープで素子表面の中央部に張り付け温度を常時モニターし、外部電極両端に Ag ペーストで電圧印加用のワイヤーを接着し、高電圧発生装置を用いて電圧を印加した。電圧印加後に 50 秒間印加した状態で保持して温度を測定し、次いで、電圧除去後に 50 秒間印加なしの状態で保持して温度を測定した。このシーケンスを 3 回繰り返した。電圧印加および電圧除去のシーケンス中は、常時素子の温度を測定し、その温度変化から断熱温度変化 ΔT を求めた (ここでは電圧を印加した際の温度変化、即ち、温度の上昇度を ΔT とした)。この測定を、300 V から 50 V 刻みで 1000 V まで徐々に電圧を大きくしながら行った。この際、絶縁破壊が生じた電圧の一つ前の印可電圧を最大許容印可電圧とし、素子厚みから耐電圧 (MV / m) を求めた。最も耐電圧の低かった素子の耐電圧を最小耐電圧とした。耐電圧が 20 MV / m 以上の素子を良品とし、良品率を算出した。結果を表 1 および表 2 に示す。良品が 100 % のものを G o 判定とした。また、資料番号 7 (20 MV / m) の電気熱量効果測定結果を図 2 に示す。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	Pb _{0.5} Se _{0.5} Ta _{1-x} O ₃			Bサイトオーダー度			特性試験結果			結晶構造	セラミックス 厚み
	試料番号	x	y	最大	最小	良品 ロット率	耐電圧 良品率	最小耐電圧 (MV/m)	最小耐電圧時の ΔT (K@30℃)		
※	1	0.5	0.5	88	81	100%	-	-	-	ペロブスカイト構造	単板
※	2	0.5	0.5	88	81	100%	-	-	-	ペロブスカイト構造	80μm
※	3	0.5	0.5	90	88	60%	-	-	-	ペロブスカイト構造	50μm
※	4	0.5	0.5	95	70	60%	72%	-	-	ペロブスカイト構造	40μm
※	5	0.499	0.501	88	70	40%	68%	-	-	ペロブスカイト構造	40μm
	6	0.495	0.505	95	90	100%	100%	-	4.8	ペロブスカイト構造	40μm
	7	0.49	0.51	92	90	100%	100%	-	4.5	ペロブスカイト構造	40μm
	8	0.485	0.515	95	87	100%	100%	-	4.6	ペロブスカイト構造	40μm
	9	0.45	0.55	92	85	100%	100%	-	4.5	ペロブスカイト構造	40μm
※	10	0.44	0.56	85	72	60%	80%	-	-	ペロブスカイト構造	40μm
	11	0.49	0.51	95	91	100%	100%	-	4.5	ペロブスカイト構造	50μm
※	12	1	0.5	90	68	60%	-	-	-	ペロブスカイト構造	50μm
※	13	1	0.5	95	70	60%	72%	-	-	ペロブスカイト構造	40μm
※	14	1.015	0.5	85	64	60%	64%	-	-	ペロブスカイト構造	40μm
※	15	0.985	0.5	82	61	60%	72%	-	-	ペロブスカイト構造	40μm
※	16	1	0.499	88	68	40%	68%	-	-	ペロブスカイト構造	40μm
	17	1	0.495	95	90	100%	100%	25	4.6	ペロブスカイト構造	40μm
	18	1	0.49	92	90	100%	100%	25	4.7	ペロブスカイト構造	40μm
	19	1	0.485	95	87	100%	100%	22.5	4.9	ペロブスカイト構造	40μm
	20	1	0.45	92	85	100%	100%	25	4.8	ペロブスカイト構造	40μm

【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	Pb _{0.9} Sc _{0.1} Ta _{1-y} O ₃			Bサイトオーダー度			特性試験結果			結晶構造	セラミックス 厚み
	試料番号	x	y	最大	最小	良品 ロット率	耐電圧 良品率	最小耐電圧 (MV/m)	最小耐電圧時の ΔT (K@30℃)		
※	21	1	0.44	85	70	60%	80%	17.5	-	ペロブスカイト構造	40μm
※	22	1.015	0.499	83	71	80%	72%	17.5	-	ペロブスカイト構造	40μm
	23	1.015	0.495	91	85	100%	100%	22.5	4.8	ペロブスカイト構造	40μm
	24	1.015	0.49	91	85	100%	100%	25	4.8	ペロブスカイト構造	40μm
	25	1.015	0.485	88	85	100%	100%	25	4.5	ペロブスカイト構造	40μm
	26	1.015	0.45	84	83	100%	100%	22.5	4.5	ペロブスカイト構造	40μm
※	27	1.015	0.44	82	70	60%	72%	15	-	ペロブスカイト構造	40μm
	28	1.03	0.495	81	76	100%	100%	20	4.1	ペロブスカイト構造	40μm
	29	1.03	0.45	85	77	100%	100%	20	4.1	ペロブスカイト構造	40μm
※	30	0.985	0.499	80	72	80%	76%	17.5	-	ペロブスカイト構造	40μm
	31	0.985	0.495	95	87	100%	100%	25	4.8	ペロブスカイト構造	40μm
	32	0.985	0.49	90	85	100%	100%	22.5	4.5	ペロブスカイト構造	40μm
	33	0.985	0.485	94	87	100%	100%	22.5	4.5	ペロブスカイト構造	40μm
	34	0.985	0.45	94	85	100%	100%	25	4.8	ペロブスカイト構造	40μm
※	35	0.985	0.44	81	71	80%	68%	16.25	-	ペロブスカイト構造	40μm
	36	0.97	0.495	82	75	100%	100%	20	4.2	ペロブスカイト構造	40μm
	37	0.97	0.45	81	76	100%	100%	20	4.1	ペロブスカイト構造	40μm
※	38	1.05	0.495	-	-	-	-	-	-	バイクロア相10%以上	40μm
※	39	1.05	0.45	-	-	-	-	-	-	バイクロア相10%以上	40μm
※	40	0.95	0.495	-	-	-	-	-	-	バイクロア相10%以上	40μm
※	41	0.95	0.45	-	-	-	-	-	-	バイクロア相10%以上	40μm

【 0 0 5 3 】

【表 3】

試料番号	熱処理時間(h)	Pb _{0.9} Sc _{0.1} Ta _{1-y} O ₃		Bサイトオーダー度(S111)				
		x	y	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
42	800	1	0.49	88	85	90	91	85
43	500	1	0.49	86	90	91	87	82
44	300	1	0.49	85	85	85	88	85
45	100	1	0.49	80	81	80	81	81

【 0 0 5 4 】

表 1 および表 2 に示されるように、P S T セラミックスの組成が本発明の範囲内にある場合には、B サイトのオーダー度の良品ロット率および耐電圧の良品率ともに 1 0 0 % であり、高レベルのオーダー度および耐電圧を有する素子が安定して得られることが確認された。また、P S T セラミックスの組成が本発明の範囲内にある場合には、 ΔT についても高い値であることが確認された。また、表 3 に示されるように、P S T セラミックスの組成が本発明の範囲内にある場合には、短時間の熱処理であっても、8 0 % 以上のオーダー度を得ることができることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 5 】

本開示の電気熱量効果素子は、高い電気熱量効果を発現することができるので、例えば、空調、冷蔵庫または冷凍庫などにおける熱マネジメント素子として用いることができ、また、種々の電子機器、例えば、熱対策問題が顕著化している携帯電話などの小型電子機器の冷却デバイスとして利用することができる。

10

【符号の説明】

【 0 0 5 6 】

- 1 ... 電気熱量効果素子
- 2 a , 2 b ... P t 電極層
- 4 ... セラミックス層
- 6 ... 積層体
- 8 a , 8 b ... 外部電極

20

30

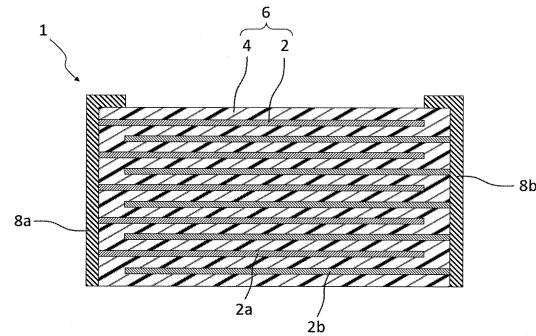
40

50

【図面】

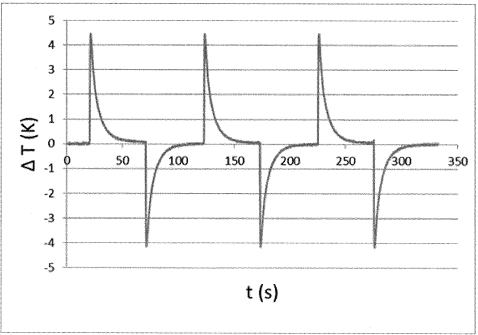
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 6 / 1 9 4 7 0 0 (W O , A 1)
特開 2 0 1 7 - 1 1 7 9 1 0 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 1 1 0 8 3 8 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 2 1 5 7 4 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 1 0 N 1 5 / 0 0
H 1 0 N 1 0 / 8 5 1