

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03133188.2

[51] Int. Cl.

H01L 41/24 (2006.01)

H01L 41/187 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

H01L 41/107 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100382352C

[22] 申请日 2003.7.25 [21] 申请号 03133188.2

[30] 优先权

[32] 2002.7.25 [33] JP [31] 2002-216120

[32] 2003.1.9 [33] JP [31] 2003-002988

[73] 专利权人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府长冈京市

[72] 发明人 堀川胜弘 小川智之

[56] 参考文献

WO 02055450 A1 2002.7.18

US 6080328 A 2000.6.27

US 6383408 B1 2002.5.7

JP 2-122511 A 1990.5.10

审查员 赵世欣

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 胡 烨

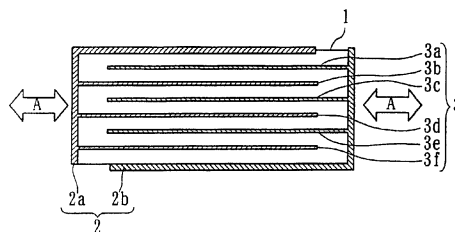
权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 1 页

[54] 发明名称

层叠型压电部件的制造方法及层叠型压电部件

[57] 摘要

本发明在即使形成薄层状及多层结构或采用 Ag 含有率高的内部电极材料的情况下,也能够得到具备较高的压电 d 常数,且可抑制绝缘电阻劣化等可靠性下降的层叠型压电部件。由通式 ABO_3 表示的 PZT 系钙钛矿型复合氧化物形成了压电陶瓷基体的层叠型压电部件的制造方法中,按 A 侧成分 (Pb) 的含有摩尔量比化学计量学组成减少 0.5 ~ 5.0mol%,且 B 侧成分的平均价数比化学计量学组成的 4 价大的要求,混合陶瓷原料,合成上述陶瓷粉末原料,再加工处理上述压电陶瓷粉末原料制得层叠成形体,然后在氧浓度为 5.0vol% 以下(注:不含 0vol%)的低氧化氛围气下,焙烧上述层叠成形体。



1. 层叠型压电部件的制造方法，它是具有数层压电陶瓷层和夹在这些压电陶瓷层间的内部电极层的层叠型压电部件的制造方法，构成上述压电陶瓷层的压电陶瓷由通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物形成，且作为 A 侧成分至少含有 Pb，作为 B 侧成分至少含有 Ti，且所述压电陶瓷的主成份为钛酸锆酸铅，其特征在于，包括

粉末原料生成工序，该粉末原料生成工序中生成上述 A 侧成分的含有摩尔量比化学计量学组成减少 0.5~5.0mol% 的压电陶瓷粉末原料；

层叠成形体制作工序，该层叠成形体制作工序中采用上述压电陶瓷粉末原料制得层叠成形体；

以及焙烧工序，该焙烧工序中在氧浓度按体积%计算为 5% 以下且不为 0% 的氛围气中对上述层叠成形体进行焙烧处理。

2. 如权利要求 1 所述的层叠型压电部件的制造方法，其特征还在于，上述粉末原料生成工序是按上述 B 侧成分的平均价数比化学计量学组成大的要求，混合构成上述 A 侧成分的陶瓷原料和构成 B 侧成分的陶瓷原料。

3. 如权利要求 2 所述的层叠型压电部件的制造方法，其特征还在于，上述 B 侧成分中还含有 Ti、Zr 及 Ti、Zr 以外的离子，且上述 B 侧成分所含离子 M_n 的价数表示为 a_n ，上述 M_n 的含有摩尔比表示为 b_n 时，控制上述 B 侧成分的平均价数，使之满足下式：

$$4.000 < \frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} < 4.100$$

，生成上述压电陶瓷粉末原料，上述 M_n 、 a_n 、 b_n 中的 $n=1、2、3、\cdots i$ 。

4. 如权利要求 1 所述的层叠型压电部件的制造方法，其特征还在于，上述粉末原料生成工序中，上述 A 侧成分中所含的 Pb 的含有摩尔量相对化学计量学组成减少 0.5mol%~5.0 mol%。

5. 如权利要求 1 所述的层叠型压电部件的制造方法，其特征还在于，上述 B 侧成分中还含有 Nb。

6. 如权利要求 1 所述的层叠型压电部件的制造方法，其特征还在于，上述

B 侧成分中还含有 Nb 及 Ni。

7. 如权利要求 1 所述的层叠型压电部件的制造方法，其特征还在于，上述 B 侧成分中还含有选自 Nb、Sb、Ta、W 的至少 1 种的成分。

8. 如权利要求 7 所述的层叠型压电部件的制造方法，其特征还在于，上述 B 侧成分中还含有选自 Ni、Cr、Co、Mg 的至少 1 种的成分。

9. 如权利要求 1 所述的层叠型压电部件的制造方法，其特征还在于，上述层叠成形体制作工序由将上述压电陶瓷粉末原料加工成薄片状，制得陶瓷生坯薄片的陶瓷生坯薄片的制作工序；使用内部电极用导电性糊状物在上述陶瓷生坯薄片上形成电极图的工序；层叠上述已形成了电极图的陶瓷生坯薄片而获得层叠成形体的工序构成。

10. 如权利要求 9 所述的层叠型压电部件的制造方法，其特征还在于，上述导电性糊状物中含有作为主要成分的 Ag。

11. 层叠型压电部件，其特征在于，采用权利要求 1~10 中任一项所述的制造方法制得。

层叠型压电部件的制造方法及层叠型压电部件

技术领域

本发明涉及层叠型压电部件的制造方法及层叠型压电部件，更具体涉及薄膜化・多层结构、且要求具有高压电 d 常数(畸变常数)的层叠压电驱动器及层叠压电发音体、层叠压电传感器等层叠型压电部件的制造方法及使用该方法制造的层叠型压电部件。

背景技术

近年来，利用陶瓷材料的压电特性生产的压电驱动器及压电发音体、压电传感器、压电变压器等压电部件，被广泛使用于移动通信设备及 AV 设备、OA 设备等。

最近，为使电子部件小型化及提高压电特性，开发层叠型压电部件正方兴未艾，特别是正在尝试将构成层叠型压电部件的陶瓷生坯薄片制成薄膜状，使该陶瓷薄片的层叠数增加形成多层结构，从而使压电部件更小型及提高压电特性。

但是，如果层叠型压电部件薄膜化、多层化，则 Ag 等内部电极用材料就会扩散到陶瓷基体中，引起压电特性的劣化及可靠性的降低。

因此，目前作为抑制 Ag 等内部电极用材料扩散到陶瓷基体中的方法，提出了在低氧化氛围气中焙烧压电体以外的陶瓷和内部电极用材料的技术(专利文献 1~3)。

在专利文献 1~3 中，通过在低氧化氛围气中(例如氧浓度 50000 ppm 以下)进行焙烧处理，使内部电极用材料 Ag 的活性降低，抑制焙烧时 Ag 向陶瓷基体的扩散。

作为压电陶瓷的现有技术，还提出了利用焙烧时的炉内氧浓度控制 Ag 的扩散量的技术(专利文献 4、5)。

在专利文献 4、5 中，采用压电 d 常数小、且机械品质因数 Q_m 高的硬性压电陶瓷材料作为压电变压器等所用的材料，通过使用由通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物中的 A 侧的成分量与化学计量学组

成相比过剩，且 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 60 / 40~80 / 20 的内部电极用材料，并且在氧浓度为 1% 以上的氛围气中焙烧，能够得到优良的变压器特性。

[专利文献 1]

日本专利第 2676620 号公报

[专利文献 2]

日本专利特公平 6-20014 号公报

[专利文献 3]

日本专利特开平 2-122598 号公报

[专利文献 4]

日本专利特开平 11-163433 号公报

[专利文献 5]

日本专利特开平 11-274595 号公报

但是，将上述专利文献 1~3 应用到 Pb 系的钙钛矿型压电陶瓷材料时，由于在低氧化氛围气中进行焙烧处理，所以促进了氧空孔的形成，压电 d 常数的劣化非常明显。特别是在氧浓度降低到 1 体积%(以下，体积%记为 vol%)以下时或使用压电 d 常数高的软性压电陶瓷材料时存在如下问题，即，压电 d 常数显著劣化，难以应用到要求具有高压电 d 常数的层叠型压电驱动器及层叠型压电发音体、层叠压电传感器等。

还有，在上述专利文献 4、5 中，使用了 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 60 / 40~80 / 20 的内部电极用材料，但是在为了使电极材料的成本降低，将比 Pd 便宜的 Ag 的含有率增加到 80 重量% (以下重量%记为 wt%)以上的情况下，由于 Ag 的扩散量也会增加，所以促进了氧空孔的形成，引起压电 d 常数及绝缘电阻的劣化。

而且，在上述专利文献 4、5 中，层叠厚 80~100 μm 的陶瓷生坯薄片得到层叠型压电变压器，这其中也存在问题，即在陶瓷片变薄的情况下，Ag 的扩散量也会增加，从而加剧压电特性及绝缘电阻的劣化。

在上述专利文献 4、5 中，由于主要对象是压电变压器，所以使用机械品质因数 Q_m 高的硬性压电陶瓷材料，而压电驱动器及压电发音体、压电传感器等则必须使用压电 d 常数高的软性压电陶瓷材料。

但是,使用这种软性压电陶瓷材料,在增加作为内部电极材料的 Ag 的含有率时及使陶瓷片形成薄膜状、多层结构时存在问题,即由于 Ag 向压电陶瓷粒内扩散及在低氧化氛围气中焙烧会进一步促进氧空孔的形成,所以压电 d 常数显著降低。

本发明的目标就是鉴于上述问题,提供一种即使是薄膜状、多层结构或使用 Ag 的含有率高的内部电极材料的情况下,也能够得到具有高压电 d 常数、且能够抑制绝缘电阻的劣化等可靠性降低的层叠型压电部件的制造方法,以及压电特性优良且可靠性高的层叠型压电部件。

发明内容

本发明者为达到上述目标进行了深入地研究,结果发现生成由通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物中,A 侧成分的含有摩尔量比化学计量学组成减少 0.5~5.0mol% 的压电陶瓷粉末原料后,用该压电陶瓷材料形成层叠成形体,在氧浓度为 5.0vol% 以下的氛围气中焙烧,这样即便在陶瓷生坯薄片为薄膜状、多层结构,或者内部电极材料中的 Ag 的含有率高达 80wt% 以上的情况下,也能够获得高压电 d 常数,而且能够得到具有良好的可靠性的层叠型压电部件。

本发明正是基于此发现完成的发明,本发明的层叠型压电部件的制造方法是具有数层压电陶瓷层和夹在这些压电陶瓷层间的内部电极层,构成上述压电陶瓷层的压电陶瓷由通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物形成,且作为 A 侧成分至少含有 Pb,作为 B 侧成分至少含有 Ti 的层叠型压电部件的制造方法,该方法的特征是,包括粉末原料生成工序,该工序中生成上述 A 侧成分的含有摩尔量比化学计量学组成减少 0.5~5.0mol% 的压电陶瓷粉末原料;层叠成形体制作工序,该工序中采用上述压电陶瓷粉末原料制得层叠成形体;以及焙烧工序,该工序中在氧浓度按体积%计算为 5% 以下(注,不含 0%)的氛围气中对上述层叠成形体进行焙烧处理。

采用上述制造方法,通过减少一定量的 A 侧成分的含有摩尔量,在 A 侧成分所在的位置形成空孔(A 侧缺陷),由此用上述 A 侧缺陷补偿因在低氧化氛围气中焙烧及内部电极用材料的扩散所形成的氧空

孔，能够抑制压电 d 常数的降低。

经过本发明者的深入研究还发现，如果使用按上述 B 侧成分的平均价数比化学计量学组成大的要求来混合陶瓷原料得到的压电陶瓷粉末原料，则能够得到更高的压电 d 常数，而且能够得到具有优良的绝缘电阻的层叠型压电部件。

即本发明的层叠型压电部件的制造方法的特征是，上述粉末原料生成工序是按上述 B 侧成分的平均价数比化学计量学组成大的要求，混合构成上述 A 侧成分的陶瓷原料和构成 B 侧成分的陶瓷原料。

此外，本发明的层叠型压电部件的制造方法的特征是，B 侧成分中还含有 Ti、Zr 及 Ti、Zr 以外的离子，且上述 B 侧成分所含离子 M_n ($n=1、2、3、\dots i$) 的价数表示为 a_n ($n=1、2、3、\dots i$)，上述 M_n 的含有摩尔比表示为 b_n ($n=1、2、3、\dots i$) 时，控制 B 侧成分的平均价数，使之满足式(1)：

$$4.000 < \frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} < 4.100$$

，生成上述压电陶瓷粉末原料。

采用上述制造方法，由于使 B 侧成分的平均价数比化学计量学上的 4 价大，并且将其控制在 4.100 以下，所以不会影响到焙烧性等，能够更有效地形成 A 侧缺陷，用该 A 侧缺陷补偿因在低氧化氛围气中的焙烧及内部电极用材料的扩散所形成的氧空孔，由此能够更加有效地抑制压电 d 常数的降低及绝缘电阻的劣化。

本发明的层叠型压电部件的制造方法的又一个特征是，上述粉末原料生成工序中，上述 A 侧成分中所含的 Pb 的含有摩尔量相对化学计量学组成减少 0.5mol%~5.0 mol%。

采用上述制造方法，通过减少一定量的 Pb 的含有摩尔量，在结晶结构的 Pb 侧形成空孔(以下，称这种空孔为 Pb 空孔)，这样就能够用上述 Pb 空孔补偿因在低氧化氛围气中的焙烧及内部电极用材料的扩散所形成的氧空孔，抑制压电 d 常数的降低。

本发明的层叠型压电部件的制造方法还具有的特征是，上述 B 侧成分中还含有 Nb；进一步的特征是，上述 B 侧成分中还含有 Nb 及 Ni。

采用上述制造方法，通过含有价数为 5 价的 Nb 作为施主离子，或者通过适当调整 5 价的 Nb 和 2 价的 Ni 的含量，形成施主过剩，就可以使 B 侧成分的平均价数比 4 价大，由此促进用来补偿氧空孔的 Pb 空孔的形成，从而能够制造出压电 d 常数高、且能抑制绝缘电阻劣化的层叠型压电部件。

本发明的层叠型压电部件的制造方法还具有的特征是，上述 B 侧成分中还含有选自 Nb、Sb、Ta、W 的至少 1 种以上的成分。此外，上述 B 侧成分中还含有选自 Ni、Cr、Co、Mg 的至少 1 种以上的成分。

采用上述制造方法，通过含有价数为 5 价的 Nb、Sb、Ta 和价数为 6 价的 W 作为施主离子，或者含有 5 价的 Nb、Sb、Ta 及 / 或 6 价的 W 和 2 价的 Ni、Co、Mg 及 / 或 3 价的 Cr 形成施主过剩，使 B 侧成分的平均价数比 4 价大，与上述相同，促进用来补偿氧空孔的 Pb 空孔的形成，从而能够制造出压电 d 常数高、且能抑制绝缘电阻劣化的层叠型压电部件。

本发明的层叠型压电部件的制造方法还具有的特征是，上述导电性糊状物中含有作为主要成分的 Ag。

上述层叠成形体制作工序由将上述压电陶瓷粉末原料加工成薄片状，制得陶瓷生坯薄片的陶瓷生坯薄片的制作工序；使用内部电极用导电性糊状物在上述陶瓷生坯薄片上形成电极图的工序；层叠上述已形成了电极图的陶瓷生坯薄片而获得层叠成形体的工序构成。

采用上述制造方法，即使比 Pb 等便宜的 Ag 占内部用电极材料的大部分，但由于 Pb 空孔可补偿 Ag 扩散所形成的氧空孔，因此能够防止压电 d 常数及绝缘电阻的劣化。

本发明的层叠型压电部件的特征是采用上述制造方法制得。

采用上述工艺，可以获得具有高压电 d 常数及良好的绝缘电阻、且可靠性高的层叠型压电部件。

附图说明

图 1 为表示作为本发明的层叠型压电部件的层叠压电驱动器的实

施方式(实施方式 1)的剖面图。

图 2 为表示作为本发明的层叠型压电部件的实施方式 2 的层叠压电发音体的剖面图。

图 3 为表示作为本发明的层叠型压电部件的实施方式 3 的层叠压电传感器的剖面图。

[符号的说明]

1 为压电陶瓷基体, 3a~3f 为内部电极, 4 为压电陶瓷基体, 6a~6c 为内部电极, 9 为压电陶瓷基体, 11a~11e 为内部电极。

具体实施方式

接下来, 详细说明本发明的具体实施方式。

图 1 为表示作为本发明的层叠型压电部件的层叠压电驱动器的实施方式(实施方式 1)的剖面图。

该层叠压电驱动器由层叠型压电元件构成, 具有由通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物钛酸锆酸铅($Pb(Zr, Ti)O_3$; PZT)为主成分的压电陶瓷基体 1, 从该陶瓷基体 1 的上下两面到侧面部形成的剖面呈 L 状的 Ag 等外部电极 2(2a、2b), 以及在压电陶瓷基体 1 的内部并列对置埋设的内部电极 3(3a~3f)。

即, 上述层叠压电驱动器的内部电极 3a、3c、3e 的一端和一个外部电极 2b 通电连接, 内部电极 3b、3d、3f 的一端和另一个外部电极 2a 通电连接。层叠压电驱动器的极化方向为垂直于内部电极 3 面的方向, 每层互为逆方向极化。在外部电极 2a 和外部电极 2b 间施加电压, 在箭头 A 表示的纵向上会因横向压电效应发生位移。

在本实施方式中, 上述内部电极 3 由 Ag 和 Pd 的混合物形成, 按 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 70 / 30~95 / 5 调制。

再有, 为了增加便宜的 Ag 的含量以降低成本, 调制时应使 Ag 的含量达到 80wt% 以上, 更好的是使 Ag 的含量达到 85wt% 以上。

接着, 详细介绍上述层叠压电驱动器的制造方法。

首先, 称量规定量的陶瓷原料 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 及根据需要所添加的 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 CoO 、 MgO 后, 将该称量物投入内含氧化锆磨球等粉碎媒体的球磨机中, 混合粉碎 16~

64 小时, 然后再将得到的混合粉末在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下煅烧, 制得含有有用化学式 $\text{Pb}_{0.950 \sim 0.995}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 表示的主成分的 PZT 系陶瓷粉末原料, 即 Pb 的含有摩尔量比化学计量学组成减少 $0.5 \sim 5.0\text{mol}\%$ 的压电陶瓷粉末原料(以下, 简称为“陶瓷粉末原料”)。

这里, Pb 的含有摩尔量比化学计量学组成减少 $0.5 \sim 5.0\text{mol}\%$ 的理由如下所述。

如后所述, 压电陶瓷基体 1 是通过焙烧由数层压电陶瓷层和夹在这些压电陶瓷层间的内部电极层构成的层叠成形体而形成的, 如果使各压电陶瓷层的每 1 层的层厚薄膜化, 或增加内部电极层的主成分电极材料 Ag 的含有率, 会增加 Ag 向压电陶瓷基体 1 中的扩散量, 促进氧空孔的形成, 从而引起压电 d 常数的降低。还有, 为抑制 Ag 向压电陶瓷基体 1 中的扩散在低氧化氛围气中进行焙烧时也和上述情况相同, 会促进氧空孔的生成, 从而引起压电 d 常数的降低。

但是, Pb 的含有摩尔量比化学计量学组成少, 会形成 Pb 空孔, 由此该 Pb 空孔能补偿上述氧空孔生成反应, 可抑制压电 d 常数的降低及绝缘电阻的劣化。

相对化学计量学组成, Pb 的摩尔减少量小于 $0.5\text{mol}\%$ 时, 不能够生成足以补偿氧空孔生成反应的 Pb 空孔, 上述作用效果不充分。而相对化学计量学组成, Pb 的摩尔减少量大于 $5.0\text{mol}\%$ 时, Pb 的含有摩尔量少, 这样 B 侧成分不能完全固溶而析出, 会破坏作为烧结体的压电陶瓷基体 1 的致密性, 反而会引起压电 d 常数的降低。

因此本实施方式中, Pb 的含有摩尔量比化学计量学组成减少 $0.5 \sim 5.0\text{mol}\%$ 。

接着, 在用这种方法制得的陶瓷粉末原料中添加有机粘合剂及分散剂, 用水作溶剂制作浆料, 采用刮刀(流延)法制得陶瓷生坯薄片(以下简称陶瓷薄片)。

陶瓷薄片的厚度虽然为 $18 \sim 130 \mu\text{m}$, 但根据得到更小型和 / 或高性能的层叠压电驱动器的要求, 为能够以一定的外加电压施加高场强, 得到高位移, 应使陶瓷薄片更薄膜状, 其厚度最好是在 $64 \mu\text{m}$ 以下(烧结后的层厚在 $40 \mu\text{m}$ 以下)。

接着, 使用按 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 $70 / 30 \sim 95 / 5$ ($80 / 20$

以上效果较好, 最佳为 85 / 15 以上)调制而成的内部电极用导电性糊状物在上述陶瓷薄片上进行丝网印刷。按设定层数层叠这些已经过丝网印刷的陶瓷薄片后, 用没有经丝网印刷的陶瓷薄片夹住、压接制作层叠成形体, 即制得在数层压电陶瓷层间配置有内部电极层的层叠成形体。

接着, 将该层叠成形体装在氧化铝制容器中, 进行脱脂处理后, 将氧浓度设定在 5vol%以下(不含 0 vol%)以 950℃~1080℃的焙烧温度焙烧处理 4~32 小时, 制得埋设有内部电极 3 的压电陶瓷基体 1。

这里, 氧浓度控制在 5vol%以下的理由如下所述。

在本实施方式中, Pb 的含有摩尔量比化学计量学组成减少 0.5~5.0mol%, 由此生成的 Pb 空孔能补偿上述氧空孔生成反应, 在低氧化氛围气下也可以防止压电 d 常数的降低。但是, 即使在低氧浓度, 如果氧浓度超过 5vol%, 在薄膜化的情况下或内部电极材料 Ag 的含有率增高的情况下, 压电 d 常数会劣化, 并且会发生粒子增大, 破坏烧结体的致密性, 引起绝缘可靠性及强度的降低。

因此本实施方式中, 将氧气的浓度控制在 5vol%以下(不含 0 vol%), 最好是 0.01 vol%以上、1.0 vol%以下进行焙烧处理。

然后, 在压电陶瓷基体 1 的表面规定位置涂布外部电极用导电性糊状物, 进行焙烧处理, 形成外部电极 3, 制得层叠压电驱动器。

这样在本实施方式中, 通过使 Pb 的含有摩尔量比化学计量学组成减少 0.5~5.0mol%, 生成含有用化学式 $\text{Pb}_{0.950\sim0.995}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 表示的主成分的陶瓷粉末原料, 再用该陶瓷粉末原料形成压电陶瓷基体 1, 能够形成 Pb 空孔。该 Pb 空孔能补偿因 Ag 的扩散及在低氧化氛围气中进行焙烧所形成的氧空孔, 由此可以抑制压电 d 常数的降低及绝缘电阻的劣化, 从而能够制得压电特性良好、且可靠性高的层叠压电驱动器。

如上所述, 通过使 Pb 的含有摩尔量比化学计量学组成减少 0.5~5.0mol%, 可以抑制压电 d 常数及绝缘电阻的劣化。此外, 通过在上述压电陶瓷基体 1 中注入比 Ti 及 Zr 价数大的施主离子, 可以形成更多的 Pb 空孔, 由此能够更加有效地抑制压电 d 常数的降低及绝缘电阻的劣化。

即，B 侧成分中含有 Ti、Zr 以外的离子，并且 B 侧成分所含离子 M_n ($n=1、2、3、\cdots i$) 的价数表示为 a_n ($n=1、2、3、\cdots i$)，上述 M_n 的含有摩尔比表示为 b_n ($n=1、2、3、\cdots i$) 时，在上述压电陶瓷基体 1 注入施主离子使之满足以下式(1)，由此能够更加有效地形成 Pb 空孔。

$$4.000 < \frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} < 4.100$$

即，由于使 B 侧成分的平均价数比化学计量学组成的 4 价大，可以更加有效地形成 Pb 空孔，该 Pb 空孔能补偿 Ag 的扩散或在低氧化氛围气中进行焙烧所形成的氧空孔，由此能够更加有效地抑制压电 d 常数的降低及绝缘电阻的劣化。

再详细地说就是，采用选自比 Ti^{4+} 及 Zr^{4+} 价数大的 Nb^{5+} 、 Sb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 中的至少 1 种以上的成分作为施主离子，将这些施主离子适量注入上述压电陶瓷基体 1，这样一部分 Zr 会和这些施主离子置换，形成施主过剩，结果就会形成 Pb 空孔，该 Pb 空孔能补偿 Ag 的扩散或在低氧化氛围气中进行焙烧所形成的氧空孔，由此能够更加有效地抑制压电 d 常数的降低及绝缘电阻的劣化，特别是以 Nb^{5+} 作为施主离子时，效果更佳。

还有，选自比这些施主离子价数小的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} 中的至少 1 种以上的成分与上述施主离子一起适量注入上述压电陶瓷基体 1，形成施主过剩的方法效果也很好，特别是同时使用 Nb^{5+} 和 Ni^{2+} ，能够有效地抑制压电 d 常数的降低及绝缘电阻的劣化，由此能够得到非常高的压电 d 常数。

这样，使 B 侧成分的平均价数比化学计量学组成的 4 价大，可以更加有效地形成 Pb 空孔，该 Pb 空孔能补偿 Ag 的扩散及在低氧化氛围气中进行焙烧所形成的氧空孔，由此能够有效地抑制压电 d 常数的降低及绝缘电阻的劣化。

再有，上述式(1)中 B 侧成分的平均价数应小于 4.100，因为若上述

平均价数达到 4.100 以上, 则焙烧性劣化, 而且在和 Ag 含有率高的内部电极材料共焙烧的过程中, 在通常可共焙烧的焙烧温度下会产生焙烧不足及烧结体会出现变形。

还有, B 侧成分的平均价数可以通过按规定的摩尔量以金属氧化物称量所含离子和上述陶瓷原料来控制。

即, 为使 B 侧成分的平均价数达到 4 价以上的设定值(注: 小于 4.100), 按规定摩尔量称量 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 和选自 Nb_2O_5 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 的 1 种以上的成分(最好含 Nb_2O_5), 以及根据需要选自 NiO 、 CoO 、 MgO 、 Cr_2O_3 的 1 种以上的成分(最好含 NiO), 然后再按与上述相同的方法和顺序, 就能够很方便地制得形成施主过剩的层叠压电驱动器。

本发明不局限于上述实施方式。在上述实施方式中, 作为层叠型压电部件以层叠压电驱动器为例进行了说明, 但本发明当然也同样能够适用于要求具有高压电 d 常数的层叠压电发音体、层叠压电传感器等其他层叠型压电部件, 而且层叠结构、元件形状、位移及力的方向、极化方向、电压施加方向也并不局限于上述实施方式。

图 2 为上述作为层叠型压电部件的实施方式 2 的层叠压电发音体的剖面图。

层叠压电发音体中, 层叠压电元件 4 和振动膜 5 连接。层叠压电元件 4 中, 在以 PZT 为主成分的压电陶瓷基体 6 的表面形成了外部电极 7a 及外部电极 7b, 在上述压电陶瓷基体 6 的内部并列对置埋设有内部电极 6a~6c。

上述层叠压电元件 4 中, 内部电极 6a、6c 的一端和一个外部电极 7b 通电连接, 内部电极 6b 的一端和另一个外部电极 7a 通电连接。而且, 层叠压电元件 4 如果在外部电极 7a 和外部电极 7b 间施加电压, 则在箭头 B 侧表示的纵向上会因横向压电效应发生位移, 该位移在振动膜 5 上激发曲线式振动从而发出声音。

这种层叠压电发音体通过采用上述方法制得的压电陶瓷基体 6, 能够有效地抑制压电 d 常数的降低及绝缘电阻的劣化, 从而制得可靠性高的层叠压电发音体。

图 3 为作为上述层叠型压电部件的实施方式 3 的层叠压电传感器

的剖面图。

该层叠压电传感器和实施方式 1 相同，由层叠压电元件构成，在以 PZT 为主成分的压电陶瓷基体 9 的表面形成外部电极 10a 及外部电极 10b，并且在上述压电陶瓷基体 9 的内部埋设有并列对置的内部电极 11a~11e。

该层叠压电传感器中，内部电极 11a、11c、11e 的一端和一个外部电极 10b 通电连接，内部电极 11b、11d 的一端和另一个外部电极 10a 通电连接。而且，若在箭头 C 方向施加作用力，作为在外部电极 10a 和外部电极 10b 间会因正压电效应产生电荷，用该电荷可检测力。

这种层叠压电传感器通过采用上述方法制得的压电陶瓷基体 9，能够有效地抑制压电 d 常数的降低及绝缘电阻的劣化，从而制造出可靠性高的层叠压电传感器。

在本实施方式中，采用适合于大批量生产的薄膜工作法形成层叠成形体，但形成层叠成形体的工序并不局限于上述薄膜工作法，例如采用印刷层叠工序等其他的层叠成形体工序也能获得同样的效果。

接下来，详细说明本发明的实施例。

[第 1 实施例]

本发明者制作了不同组成比的陶瓷粉末原料的层叠型压电部件的试验片(实施例 1~18 及比较例 1~9)，对 Ag 的扩散量、压电 d_{31} 常数及绝缘电阻进行了评价。

(实施例 1~3)

首先，准备 Pb_3O_4 、 TiO_2 及 ZrO_2 用作陶瓷原料，按使构成 A 侧的 Pb 的含有摩尔量仅比化学计量学组成减少 0.5~5.0mol%的要求称量 Pb_3O_4 ，再按使构成 B 侧的 Ti 及 Zr 的含有摩尔量分别达到 44.5~45.5mol%及 54.5~55.5mol%的要求称量 TiO_2 及 ZrO_2 。接着，将这些称量物投入内含粉碎媒体氧化锆磨球的球磨机，混合粉碎 16~64 小时，然后再将得到的混合粉末在 800℃~1000℃下煅烧，制得陶瓷粉末原料。

接下来，在上述陶瓷粉末原料中添加有机粘合剂及分散剂，用水作溶剂制得浆料，采用刮刀法制得厚 40 μm 的陶瓷薄片。

接着,采用丝网印刷法在上述陶瓷薄片上印刷按 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 85 / 15 调制而成的内部电极用导电性糊状物。按设定层数层叠这些已经过丝网印刷的陶瓷薄片后,用没有经丝网印刷的陶瓷薄片夹住、压接,制得层叠数为 4~20 的层叠成形体。接着,将该层叠成形体装入氧化铝制容器中,进行脱脂处理后,将氧浓度设定在 0.2vol%,以 1020℃ 的焙烧温度焙烧处理 4~32 小时,制得总厚度为 0.1~0.5mm 的陶瓷烧结体。

接着,将上述陶瓷烧结体按纵 3mm、横 13mm 的尺寸切断,用外部电极用导电性糊状物形成外部电极,之后在 40~80℃ 的绝缘油中,施加 2~3kV/mm 的电场进行 5~30 分钟的极化处理,制得实施例 1~3 的试验片。

(实施例 4~7)

准备 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 及 Nb_2O_5 用作陶瓷原料,按使构成 A 侧的 Pb 的含有摩尔量仅比化学计量学组成少 0.5~5.0mol% 的要求称量 Pb_3O_4 ,再按使构成 B 侧的 Ti、Zr 及 Nb 的含有摩尔量分别达到 44.0~45.0mol%、54.0~55.0mol% 及 1.0mol% 的要求称量 TiO_2 、 ZrO_2 及 Nb_2O_5 ,进行湿法混合粉碎后,煅烧制得 B 侧的平均价数为 4.010 的陶瓷粉末原料。

然后,按和上述实施例 1~3 同样的方法和顺序,制得实施例 4~7 的试验片。

(实施例 8~14)

准备 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 及 NiO 用作陶瓷原料,按使构成 A 侧的 Pb 的含有摩尔量仅比化学计量学组成少 0.5~5.0mol% 的要求称量 Pb_3O_4 ,再按使构成 B 侧的 Ti、Zr、Nb 及 Ni 的含有摩尔量分别达到 38.0~39.0mol%、35.5~36.5mol%、17.0~17.3mol% 及 8.2~8.5mol% 的要求称量 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 及 NiO ,进行湿法混合粉碎后,煅烧制得 B 侧的平均价数为 4.000~4.009 的陶瓷粉末原料。

然后,按和上述实施例 1~3 同样的方法和顺序,制作陶瓷薄片。接着,将 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 90 / 10 的内部电极用导电性糊

状物通过丝网印刷涂布在上述陶瓷薄片上后, 制得层叠成形体。然后, 将该层叠体装入氧化铝制容器中, 进行脱脂处理后, 将氧浓度设定在 0.2vol%、以 980℃的焙烧温度焙烧 4~32 小时, 制得陶瓷烧结体。

之后, 按和上述实施例 1~3 同样的方法和顺序, 制得实施例 8~14 的试验片。

(实施例 15~18)

准备 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Cr_2O_3 、 CoO 及 MgO 用作陶瓷原料, 按使构成 A 侧的 Pb 的含有摩尔量仅比化学计量学组成少 0.5~1.5mol%的要求称量 Pb_3O_4 , 再按使构成 B 侧的 Ti、Zr、Nb、Ni、Sb、Ta、W、Cr、Co 及 Mg 的含有摩尔量分别达到 34.0~39.0mol%、16.0~35.5mol%、13.0~35.0mol%、6.0~15.0mol%、0~3.3mol%、0~0.5mol%、0~0.8mol%、0~2.2mol%、0~0.6mol%、0~0.6mol%的要求称量 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Cr_2O_3 、 CoO 及 MgO , 进行湿法混合粉碎后, 煅烧制得 B 侧的平均价数为 4.031~4.050 的陶瓷粉末原料。

其后, 按和上述实施例 1~3 同样的方法和顺序, 制得陶瓷薄片。接着, 将 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 80 / 20~85 / 15 的内部电极用导电性糊状物通过丝网印刷涂布在上述陶瓷薄片上后, 制得层叠成形体。然后, 将该层叠体装入氧化铝制容器中, 进行脱脂处理后, 将氧浓度设定在 0.2vol%, 以 1020℃~1040℃的焙烧温度焙烧 4~32 小时, 制得陶瓷烧结体。

然后, 按和上述实施例 1~3 同样的方法和顺序, 制得实施例 15~18 的试验片。

(比较例 1~2)

除 Pb 的含有摩尔量为化学计量学组成或者比化学计量学组成少 8mol%之外, 其他都与实施例 1~3 相同, 制得比较例 1~2 的试验片。

(比较例 3~4)

除 Pb 的含有摩尔量为化学计量学组成或者比化学计量学组成少

8mol%之外,其他都与实施例4~7相同,制得比较例3~4的试验片。

(比较例5~8)

除Pb的含有摩尔量为化学计量学组成或者比化学计量学组成少8mol%之外,其他都与实施例8~14相同,制得比较例5~8的试验片。

(比较例9)

除Pb的含有摩尔量为化学计量学组成,Nb及Ni的含量分别为36.7mol%及13.3mol%,B侧的平均价数为4.101之外,其他都与实施例15~18相同,制得比较例9的试验片。

然后,本发明者对各试验片测定了Ag向陶瓷基体的扩散量、压电 d_{31} 常数及电阻率 $\log \rho$ 。

这里,Ag的扩散量使用X射线微量分析仪(Wave Dispersive X-ray;以下称为“WDX”)进行了定量分析,处于分析范围的Ag的含量用已知Ag含量的试样制作检量线,再利用该检量线算出。

压电 d_{31} 常数使用阻抗分析仪(惠普公司制HP4194),用共振一反共振法测定。

电阻率 $\log \rho$ 使用超高电阻/微电流计(Advantest公司制R8240A)在温度25℃下,施加100~300V/mm的直流电场30秒~1分钟,测定绝缘电阻,算出电阻率 $\log \rho$ 。

表1所示为各实施例1~18及比较例1~9的成分组成,表2所示为焙烧温度、焙烧时的氛围气中的氧浓度、内部电极用材料Ag和Pd的重量比Ag/Pd、陶瓷薄片的厚度、焙烧后的单位陶瓷层的层厚及上述测定结果。

表 1

		A 侧 成分 (mol%)	B 侧											平均 价数
			成分 (mol%)											
			Pb	Ti	Zr	Nb	Ni	Sb	Ta	W	Cr	Co	Mg	
实 施 例	1	99.5	45.5	54.5	-	-	-	-	-	-	-	-	4.000	
	2	98.0	45.5	54.5	-	-	-	-	-	-	-	-	4.000	
	3	95.0	44.5	55.5	-	-	-	-	-	-	-	-	4.000	
	4	99.5	45.0	54.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	4.010	
	5	98.0	45.0	54.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	4.010	
	6	96.5	44.5	54.5	1.0	-	-	-	-	-	-	-	4.010	
	7	95.0	44.0	55.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	4.010	
	8	99.5	39.0	35.5	17.0	8.5	-	-	-	-	-	-	4.000	
	9	98.0	38.5	36.0	17.0	8.5	-	-	-	-	-	-	4.000	
	10	95.0	38.0	36.5	17.0	8.5	-	-	-	-	-	-	4.000	
	11	99.5	39.0	35.5	17.3	8.2	-	-	-	-	-	-	4.009	
	12	98.0	39.0	35.5	17.3	8.2	-	-	-	-	-	-	4.009	
	13	96.5	38.5	36.0	17.2	8.3	-	-	-	-	-	-	4.006	
	14	95.0	38.0	36.5	17.2	8.3	-	-	-	-	-	-	4.006	
	15	98.5	39.0	35.5	14.0	6.0	3.3	-	-	-	2.2	-	4.031	
	16	98.5	39.0	35.5	13.0	6.0	3.0	0.5	0.8	1.0	0.6	0.6	4.031	
	17	99.0	37.0	23.0	28.0	12.0	-	-	-	-	-	-	4.040	
	18	99.5	34.0	16.0	35.0	15.0	-	-	-	-	-	-	4.050	
比 较 例	1	100.0	45.5	54.5	-	-	-	-	-	-	-	-	4.000	
	2	92.0	44.5	55.5	-	-	-	-	-	-	-	-	4.000	
	3	100.0	45.0	54.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	4.010	
	4	92.0	44.0	55.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	4.010	
	5	100.0	93.0	35.5	17.0	8.5	-	-	-	-	-	-	4.000	
	6	92.0	38.0	36.5	17.0	8.5	-	-	-	-	-	-	4.000	
	7	100.0	39.0	35.5	17.3	8.2	-	-	-	-	-	-	4.009	
	8	92.0	38.0	36.5	17.2	8.3	-	-	-	-	-	-	4.006	
	9	100.0	34.0	16.0	36.7	13.3	-	-	-	-	-	-	4.101	

表 2

		焙烧 温度 (°C)	氧浓度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	陶瓷薄 片厚度 (μm)	单位陶瓷 层的层厚 (μm)	Ag 扩 散量 (wt%)	$ d_{31} $ (pC/N)	电阻率 $\log \rho$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
实 施 例	1	1020	0.2	85/15	40	25	0.15	138	11.0
	2	1020	0.2	85/15	40	25	0.22	145	11.0
	3	1020	0.2	85/15	40	25	0.27	155	11.2
	4	1020	0.2	85/15	40	25	0.20	168	11.6
	5	1020	0.2	85/15	40	25	0.30	176	11.9
	6	1020	0.2	85/15	40	25	0.35	174	11.8
	7	1020	0.2	85/15	40	25	0.38	157	11.6
	8	980	0.2	90/10	40	25	0.13	179	11.2
	9	980	0.2	90/10	40	25	0.20	189	11.4
	10	980	0.2	90/10	40	25	0.24	173	11.3
	11	980	0.2	90/10	40	25	0.19	211	11.6
	12	980	0.2	90/10	40	25	0.22	223	11.7
	13	980	0.2	90/10	40	25	0.28	215	11.7
	14	980	0.2	90/10	40	25	0.33	192	11.6
	15	1020	0.2	85/15	40	25	0.24	214	11.6
	16	1020	0.2	85/15	40	25	0.23	205	11.5
	17	1040	0.2	80/20	40	25	0.34	242	11.4
	18	1040	0.2	80/20	40	25	0.37	254	11.0
比 较 例	1	1020	0.2	85/15	40	25	0.11	96	10.2
	2	1020	0.2	85/15	40	25	0.35	78	10.5
	3	1020	0.2	85/15	40	25	0.15	115	10.9
	4	1020	0.2	85/15	40	25	0.41	108	10.8
	5	980	0.2	90/10	40	25	0.09	102	10.7
	6	980	0.2	90/10	40	25	0.31	114	11.0
	7	980	0.2	90/10	40	25	0.12	132	10.9
	8	980	0.2	90/10	40	25	0.39	120	11.3
	9	1040	0.2	80/20	40	由于变形, 无法评价			

此外,单位陶瓷层的层厚用光学显微镜观察焙烧后的陶瓷烧结体剖面,算出平均值而得。

表1及表2清楚地表明,比较例1、3、5及7中,Pb的含有摩尔量为化学计量学组成(100 mol%),所以只形成氧空孔而不形成能补偿氧空孔的Pb空孔,因此压电 d_{31} 常数较低,为96~132pC/N,电阻率 $\log \rho$ 小于11.0 $\Omega \cdot \text{cm}$,绝缘电阻低。

比较例2、4、6及8中,Pb的含有摩尔量比化学计量学组成减少8 mol%,造成过度减少,因此压电 d_{31} 常数较低,为78~120pC/N。我们认为这是由于Pb的摩尔减少量过多,构成B侧成分的Ti、Zr、Nb、Ni不能完全固溶而析出,或是Pb量的减少破坏了烧结体的致密性,由此引起压电 d_{31} 常数的降低。

还有,在比较例9中,由于B侧的平均价数为4.101,形成施主过剩(或/和Pb的含有摩尔量为化学计量学组成(100 mol%)),焙烧后的变形大,并且烧结不充分,从而无法进行评价。

与此相对,实施例1~18中,Pb的含有摩尔量比化学计量学组成减少的范围是0.5mol%~5.0 mol%,压电 d_{31} 常数较高,为138~254 pC/N,电阻率 $\log \rho$ 为11.0~11.7 $\Omega \cdot \text{cm}$,能够得到优良的绝缘电阻。

特别是从实施例1~3和实施例4~7的比较表明,添加了Nb的实施例4~7,虽然Ag的扩散量稍有增加,但由于B侧的平均价数为4.010形成施主过剩,这样随着Pb含有摩尔量的减少Pb空孔数增加,用Pb空孔很容易补偿因在低氧气氛下焙烧及Ag的扩散所形成的氧空孔。因此即使是Ag的扩散量可能会较多的情况下,也能够得到高压电 d_{31} 常数,并具有良好的绝缘电阻。

再有,从实施例1~3和实施例8~10的比较表明,在Pb的含有摩尔量相同、且B侧的平均价数为化学计量学组成4.000的情况下,如果含有Nb和Ni,则能够得到较高压电 d_{31} 常数,并具有良好的绝缘电阻。

还有,从实施例8~10和实施例11~12、14的比较表明,在Pb的含有摩尔量相同时,通过含有Nb和Ni,且使B侧的平均价数比化学计量学组成4.000大,这样虽然Ag的扩散量会稍有增加,但压电 d_{31}

常数仍增大, 确认了含有 Nb 和 Ni 的效果更大。

还有, 从实施例 15、16 可以确认, 除 Nb 外还含有 Sb、Ta 及 W 作为施主离子时, 以及除 Ni 外还含有 Cr、Co 及 Mg 作为受主离子时, 也能够得到和上述同样的效果, 而且从实施例 17、18 确认了进一步增加 Nb 和 Ni 的含量也能够得到同样的效果。

[第 2 实施例]

本发明者使用和实施例 12 及比较例 5 相同组成的陶瓷原料粉末, 对焙烧氛围气中的氧浓度作各种变化, 和第 1 实施例同样操作, 制得层叠型压电部件的试验片。

(实施例 21~25)

使用和实施例 12 相同组成的陶瓷原料粉末, 按和第 1 实施例同样的方法和顺序, 制得陶瓷薄片。接着, 将 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 90 / 10 的内部电极用导电性糊状物通过丝网印刷涂布在上述陶瓷薄片上后, 制得层叠成形体。然后, 将该层叠体装在氧化铝制容器中, 进行脱脂处理后, 将氧浓度设定在 0.01~5.0vol%, 以 980℃的焙烧温度焙烧 4~32 小时, 制得陶瓷烧结体。

之后, 和上述第 1 实施例同样, 制得实施例 21~25 的试验片。

(比较例 21、22)

使用和实施例 21~25 相同组成的陶瓷原料粉末, 将氧浓度设定在 10.0 vol%或 21.0vol%进行焙烧, 制得比较例 21、22 的试验片。

(比较例 23~28)

使用和上述比较例 5 相同组成的陶瓷原料粉末, 按和第 1 实施例同样的方法和顺序, 制得陶瓷薄片。接着, 将 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 90 / 10 的内部电极用导电性糊状物通过丝网印刷涂布在上述陶瓷薄片上后, 制得层叠成形体。然后, 将该层叠成形体装在氧化铝制容器中, 进行脱脂处理后, 将氧浓度设定在 0.05~21.0vol%, 用与实施例 21~24 大致相同的方法和顺序, 制得比较例 23~28 的试验片。

接着, 和第1实施例同样, 本发明者对各试验片进行了Ag向陶瓷基体中的扩散量、压电 d_{31} 常数、电阻率 $\log \rho$ 的测定。用扫描型电子显微镜观察焙烧后的陶瓷烧结体剖面, 用截取法算出平均粒径。

表3所示为实施例21~25及比较例21~28的焙烧温度、焙烧氛围气中的氧浓度、内部电极用材料Ag和Pd的重量比Ag/Pd、陶瓷薄片的厚度、焙烧后的单位陶瓷层的层厚及上述测定结果。

表 3

		焙烧 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	氧 浓度 vol%	Ag/Pd 重量比	陶瓷 薄片 厚度 (μm)	单位 陶瓷 层的 层厚 (μm)	Ag扩 散量 (wt%)	$ d_{31} $ (pC/N)	电阻率 $\log \rho$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	粒径 μm
实 施 例	21	980	0.01	90/10	40	25	0.12	216	11.6	1.8
	22	980	0.05	90/10	40	25	0.13	218	11.6	1.9
	23	980	0.5	90/10	40	25	0.25	221	11.7	2.3
	24	980	0.9	90/10	40	25	0.28	223	11.6	2.7
	25	980	5.0	90/10	40	25	0.35	209	11.4	3.4
比 较 例	21	980	10.0	90/10	40	25	0.44	192	10.9	4.8
	22	980	21.0	90/10	40	25	0.53	188	10.6	6.3
	23	980	0.05	90/10	40	25	0.09	90	10.6	1.5
	24	980	0.5	90/10	40	25	0.18	104	10.8	1.7
	25	980	0.9	90/10	40	25	0.23	104	10.8	2.2
	26	980	5.0	90/10	40	25	0.25	115	11.0	2.8
	27	980	10.0	90/10	40	25	0.36	132	10.9	4.3
	28	980	21.0	90/10	40	25	0.44	151	10.8	5.2

从表3表明, 比较例21、22由于Pb的含有摩尔量减少2mol%, 所以压电 d_{31} 常数较好, 但由于氧浓度较高, 为10.0vol%或21.0 vol%, 因此与实施例21~25相比, 压电 d_{31} 常数较低。还确认了有粒子增大的现象, 电阻率 $\log \rho$ 也小于 $11.0 \Omega \cdot \text{cm}$, 绝缘电阻劣化。

比较例23~26由于Pb的含有摩尔量为化学计量学组成, 而且在低氧化氛围气中焙烧, 因此促进了氧空孔的生成, 引起压电 d_{31} 常数的降低。

还有, 比较例27、28, 由于氧浓度较高, 为10.0vol%或21.0 vol%, 因此和比较例21、22相同, 确认了有粒子增大的现象, 电阻率 $\log \rho$ 也小于 $11.0 \Omega \cdot \text{cm}$, 绝缘电阻劣化。

与此相对, 实施例21~25, Pb的含有摩尔量减少2mol%, 而且在0.01~5.0vol%的低氧化氛围气中焙烧, 因此确认了能够得到良好的压

电 d_{31} 常数, 并且能够抑制绝缘电阻的降低, 特别是在小于 1.0vol% 的低氧化氛围气中焙烧时, 压电 d_{31} 常数及绝缘电阻更佳。

[第 3 实施例]

本发明者使用和实施例 12 及比较例 5 相同组成的陶瓷原料粉末, 对内部电极的 Ag / Pd 重量比作各种变化, 和第 1 实施例相同, 制得层叠型压电部件的试验片。

(实施例 31~35)

和第 2 实施例同样, 使用和实施例 12 相同组成的陶瓷原料粉末, 制得厚 $32\mu\text{m}$ 的陶瓷薄片, 将 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 95 / 5~70 / 30 的内部电极用导电性糊状物通过丝网印刷涂布在上述陶瓷薄片上后, 制得层叠成形体。然后, 将该层叠体装在氧化铝制容器中, 进行脱脂处理后, 将氧浓度设定在 0.2vol%, 以 950~1080℃ 的焙烧温度焙烧 4~32 小时, 制得焙烧后的单位陶瓷层厚度为 $20\mu\text{m}$ 的陶瓷烧结体。

之后, 和上述第 1 实施例同样, 制得实施例 31~35 的试验片。

(比较例 31~35)

和第 2 实施例同样, 使用 and 比较例 5 相同组成的陶瓷原料粉末, 制得厚 $32\mu\text{m}$ 的陶瓷薄片, 将 Ag 和 Pd 的重量比 Ag / Pd 为 95 / 5~70 / 30 的内部电极用导电性糊状物通过丝网印刷涂布在上述陶瓷薄片上后, 制得层叠成形体。然后, 将该层叠成形体装在氧化铝制容器中, 进行脱脂处理后, 将氧浓度设定在 21.0vol%、以 950~1080℃ 的焙烧温度焙烧 4~32 小时, 制得焙烧后的单位陶瓷层厚度为 $20\mu\text{m}$ 的陶瓷烧结体。

之后, 和上述第 1 实施例同样, 制得比较例 31~35 的试验片。

接着, 和第 2 实施例同样, 本发明者测定了 Ag 的扩散量、压电 d_{31} 常数、电阻率 $\log\rho$ 和焙烧后的粒径。

表 4 所示为实施例 31~35 及比较例 31~35 的焙烧温度、焙烧氛围气中的氧浓度、重量比 Ag / Pd、陶瓷薄片的厚度、焙烧后的单位陶

瓷层的层厚及上述测定结果。

表 4

		焙烧 温度 (°C)	氧 浓度 vol%	Ag/Pd 重量比	陶瓷 薄片 厚度 (μm)	单位 陶瓷 层的 层厚 (μm)	Ag 扩 散量 (wt%)	$ d_{31} $ (pC/N)	电阻率 $\log \rho$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	粒径 μm
实 施 例	31	950	0.2	95/5	32	20	0.31	217	11.5	1.8
	32	980	0.2	90/10	32	20	0.23	225	11.7	2.4
	33	1020	0.2	85/15	32	20	0.21	229	11.6	2.9
	34	1040	0.2	80/20	32	20	0.19	232	11.7	3.3
	35	1080	0.2	70/30	32	20	0.12	240	11.7	3.6
比 较 例	31	950	21.0	95/5	32	20	0.54	102	9.7	6.5
	32	980	21.0	90/10	32	20	0.45	134	10.3	5.8
	33	1020	21.0	85/15	32	20	0.35	149	10.8	5.6
	34	1040	21.0	80/20	32	20	0.32	190	11.2	4.8
	35	1080	21.0	70/30	32	20	0.27	223	11.6	3.9

从表 4 可以清楚地确认, 比较例 31~35 由于 Pb 的含有摩尔量为化学计量学组成, 若降低内部电极中的 Ag 的含有率, 能得到较好的压电 d_{31} 常数, 但随着 Ag 的含有率增加, Ag 的扩散量也会增加, 压电 d_{31} 常数会显著降低。而且随着 Ag 的含有率增加, 会出现粒子增大, 绝缘电阻也会降低。

与此相对, 确认了实施例 31~35 由于 Pb 的含有摩尔量比化学计量学组成减少 2mol%, 不依靠内部电极中的 Ag 的含有率的影响, 也能够得到 217~240pC/N 的高压电 d_{31} 常数。特别是重量比 Ag / Pd 为 80 / 20 以上的实施例 31~34, 与相同重量比的比较例 31~34 相比, 其压电 d_{31} 常数得到了大幅度改善。还有, 重量比 Ag / Pd 为 85 / 15 以上的实施例 31~33, 与相同重量比的比较例 31~33 相比, 其压电 d_{31} 常数的改善更加显著, 绝缘电阻也大幅度改善。即, 由于 Pb 的含有摩尔量的减少及施主过剩所形成的 Pb 空孔能补偿因 Ag 的扩散的增加及在低氧化氛围气下焙烧所形成的氧空孔, 这样即使在内部电极中的 Ag 含有率高的情况下, 也能够大幅度改善压电 d_{31} 常数和绝缘电阻。

此外, 实施例 31~35 的粒径为 1.8~3.6 μm , 与比较例 31~35 的粒径相比更小。

[第4实施例]

本发明者使用和实施例12及比较例5相同组成的陶瓷原料粉末，制得不同厚度的陶瓷薄片，和第1实施例相同，制得层叠型压电部件的试验片。

(实施例41~44)

和第2实施例相同，使用和实施例12相同组成的陶瓷原料粉末，制得厚 $18\sim 130\mu\text{m}$ 的陶瓷薄片。将Ag和Pd的重量比Ag/Pd为90/10的内部电极用导电性糊状物通过丝网印刷涂布在上述陶瓷薄片上后，制得层叠成形体(层叠数4~30)。然后，将这些层叠体装在氧化铝制容器中，进行脱脂处理后，将氧浓度设定在0.1vol%，以 980°C 的焙烧温度焙烧4~32小时，制得焙烧后的单位陶瓷层厚度为 $12\sim 80\mu\text{m}$ 的陶瓷烧结体。

之后，和上述第1实施例同样，制得实施例41~44的试验片。

(比较例41~44)

和第2实施例相同，使用 and 比较例5相同组成的陶瓷原料粉末，制得厚 $18\sim 130\mu\text{m}$ 的陶瓷薄片。将Ag和Pd的重量比Ag/Pd为90/10的内部电极用导电性糊状物通过丝网印刷涂布在上述陶瓷薄片上后，制得层叠成形体(层叠数4~30)。然后，将这些层叠成形体装在氧化铝制容器中，进行脱脂处理后，将氧浓度设定在21.0vol%，以 980°C 的焙烧温度焙烧4~32小时，制得焙烧后的单位陶瓷层厚度为 $12\sim 80\mu\text{m}$ 的陶瓷烧结体。

之后，和上述第1实施例同样，制得比较例41~44的试验片。

接着，和第2实施例同样，本发明者测定了Ag的扩散量、压电 d_{31} 常数、电阻率 $\log\rho$ 及焙烧后的粒径。

表5所示为实施例41~44及比较例41~44的焙烧温度、焙烧氛围气的氧浓度、Ag/Pd的重量比、陶瓷薄片的厚度、焙烧后的单位陶瓷层的层厚及上述测定结果。

表 5

		焙烧 温度 (℃)	氧 浓度 vol%	Ag/Pd 重量比	陶瓷 薄片 厚度 (μ m)	单位 陶瓷 层的 层厚 (μ m)	Ag 扩 散量 (wt%)	d ₃₁ (pC/N)	电阻率 log ρ (Ω · cm)	粒径 μ m
实 施 例	41	980	0.1	90/10	130	80	0.15	230	11.8	1.8
	42	980	0.1	90/10	64	40	0.18	231	11.8	2.2
	43	980	0.1	90/10	32	20	0.20	222	11.7	2.4
	44	980	0.1	90/10	18	12	0.31	209	11.5	2.9
比 较 例	41	980	21.0	90/10	130	80	0.29	198	11.3	4.3
	42	980	21.0	90/10	64	40	0.31	153	10.8	4.9
	43	980	21.0	90/10	32	20	0.44	134	10.3	5.8
	44	980	21.0	90/10	18	12	0.55	103	9.9	6.8

从表 5 清楚地表明，比较例 41~44，由于 Pb 的含有摩尔量为化学计量学组成，因此焙烧后的单位陶瓷层的层厚(或者陶瓷薄片的厚度)厚时，能得到比较好的压电 d₃₁ 常数，但随着单位陶瓷层的层厚(或者陶瓷薄片的厚度)变小成薄膜状，Ag 的扩散量会增加，压电 d₃₁ 常数显著降低。而且还确认了减少单位陶瓷层的层厚(或者陶瓷薄片的厚度)，形成薄膜，会造成粒子增大显著，绝缘电阻也降低。

与此相对，确认了实施例 41~44 能够不受单位陶瓷层的层厚(或者陶瓷薄片的厚度)的影响，得到 209~230pC / N 的高压电 d₃₁ 常数。特别是单位陶瓷层的层厚为 40 μ m 以下(或者陶瓷薄片的厚度为 64 μ m 以下)的实施例 42~44，与相同单位陶瓷层的层厚(或者陶瓷薄片的厚度)的比较例 42~44 相比，其压电 d₃₁ 常数、绝缘电阻得到大幅度改善。即，通过在低氧化氛围气中焙烧，抑制 Ag 的扩散，同时 Pb 含有摩尔量的减少及施主过剩所形成的 Pb 空孔能补偿因 Ag 扩散及低氧化氛围气中焙烧所形成的氧空孔，从而能够大幅度地改善压电 d₃₁ 常数和绝缘电阻。

实施例 41~44 的粒径为 1.8~2.9 μ m，与比较例 41~44 相比，其粒径更小。

如上所述，本发明的层叠型压电部件的制造方法是包含由通式 ABO₃ 表示的 PZT 系钙钛矿型复合氧化物的压电陶瓷基体的层叠型压电部件的制造方法，该方法包括粉末原料生成工序，在该工序中生成上述 A 侧成分即 Pb 的含有摩尔量比化学计量学组成减少 0.5~5.0mol

%的压电陶瓷粉末原料；层叠成形体制作工序，在该工序中采用上述压电陶瓷粉末原料制得层叠成形体；焙烧工序，在该工序中在氧浓度按体积%计算为5%以下(注，不含0%)的氛围气中对上述层叠成形体进行焙烧处理。因此能形成Pb空孔，该Pb空孔能补偿Ag扩散或在低氧化氛围气中进行焙烧所形成的氧空孔，由此可以抑制由于氧空孔的产生所造成的压电d常数的降低及绝缘电阻的劣化，还能够抑制粒子增大。

由于上述粉末原料生成工序是按上述B侧成分的平均价数比化学计量学组成大的要求，混合构成上述A侧成分的陶瓷原料和构成B侧成分的陶瓷原料，因此能形成施主过剩，有效地促进Pb空孔的形成，由此能够更加有效的抑制压电d常数的降低及绝缘电阻的劣化。

此外，上述B侧成分含有选自Nb、Sb、Ta、W的至少1种以上的成分(最好是Nb)，还可以根据需要含有选自Ni、Cr、Co、Mg的至少1种以上的成分(最好是Ni)，并且将上述B侧成分的平均价数控制在4.000~4.100，这样就能够不破坏焙烧性，易于达到上述效果。

即使在上述内部电极用导电性糊状物中，比Pb等便宜的Ag占内部电极材料的大部分时，也能够由Pb空孔补偿因Ag的扩散所形成的氧空孔，抑制压电d常数及绝缘电阻的劣化。

本发明的层叠型压电部件由上述制造方法制得，因此易于得到压电d常数高、且具有良好的绝缘电阻和较高的可靠性的层叠型压电驱动器，层叠型压电发音体、层叠型传感器等层叠型压电部件。

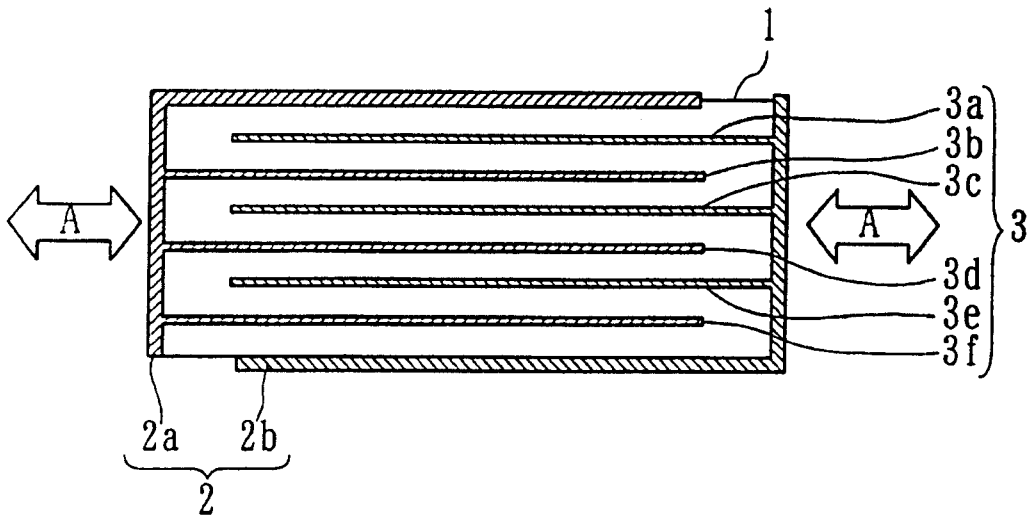


图 1

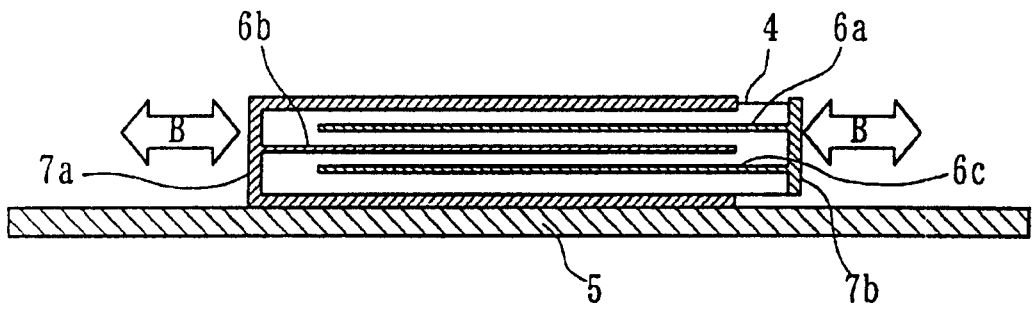


图 2

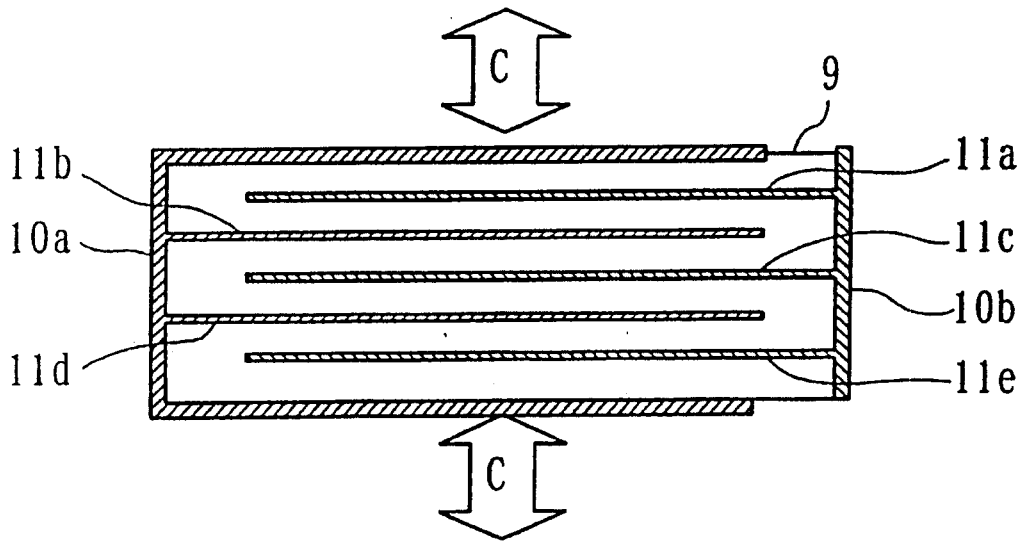


图 3