(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4793579号
(P4793579)
(45)発行日　平成23年10月12日(2011.10.12)　(24)登録日　平成23年8月5日(2011.8.5)

(51)Int.Cl.		F I		
C04B 35/493	(2006.01)	C04B	35/49	S
H01L 41/083	(2006.01)	H01L	41/08	S
H01L 41/187	(2006.01)	H01L	41/18	101F
H01L 41/24	(2006.01)	H01L	41/22	A
H01L 41/22	(2006.01)	H01L	41/22	Z

請求項の数 3　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2006-324772 (P2006-324772)
(22)出願日　平成18年11月30日 (2006.11.30)
(65)公開番号　特開2008-137834 (P2008-137834A)
(43)公開日　平成20年6月19日 (2008.6.19)
審査請求日　平成21年6月9日 (2009.6.9)

(73)特許権者　000003067
ＴＤＫ株式会社
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号
(74)代理人　100100077
弁理士　大場　充
(74)代理人　100136010
弁理士　堀川　美夕紀
(72)発明者　家住　久美子
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ株式会社内
(72)発明者　山崎　純一
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】圧電磁器組成物および積層型圧電素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記の組成式（１）または（２）で示される複合酸化物を主成分とし、
前記主成分に対し、
第１副成分として、ＣｕをＣｕ$_2$Ｏ換算量αで０＜α≦０．５質量％、
第２副成分として、Ｃｏ、Ｎｉ、ＧａおよびＭｇから選ばれる少なくとも１種を、Ｃｏ、ＮｉおよびＧａは酸化物換算量β、Ｍｇは炭酸物換算量βで０＜β≦０．２質量％、
第３副成分として、Ｔａ、Ｎｂ、ＷおよびＳｂから選ばれる少なくとも１種を酸化物換算量γで０＜γ≦０．６質量％、を含むことを特徴とする圧電磁器組成物。
組成式（１）：$Pb_a[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$
組成式（１）のａ、ｘ、ｙおよびｚが、
０．９６≦ａ≦１．０３、
０．００５≦ｘ≦０．０４７、
０．４２≦ｙ≦０．５３、
０．４５≦ｚ≦０．５６、
ｘ＋ｙ＋ｚ＝１を満足する。
組成式（２）：$(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$
組成式（２）のａ、ｂ、ｘ、ｙおよびｚが、
０．９６≦ａ≦１．０３、

０＜ｂ≦０．１、
０．００５≦ｘ≦０．０４７、
０．４２≦ｙ≦０．５３、
０．４５≦ｚ≦０．５６、
ｘ＋ｙ＋ｚ＝１を満足するとともに、
組成式（２）中のＭｅは、Ｓｒ、ＣａおよびＢａから選ばれる少なくとも１種を表す。
【請求項２】
請求項１に記載の前記圧電磁器組成物から構成される複数の圧電体層と、
前記圧電体層間に挿入される複数の内部電極と、
を備えることを特徴とする積層型圧電素子。
【請求項３】
前記内部電極はＣｕを含有し、前記第１副成分のＣｕは、前記内部電極に含有されるＣｕの一部が前記圧電体層に拡散したものであることを特徴とする請求項２に記載の積層型圧電素子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アクチュエータや圧電ブザー、発音体、センサ等の各種圧電素子の圧電体層に好適な圧電磁器組成物および当該組成物を用いた積層型圧電素子に関し、特に９５０℃以下の温度かつ低酸素還元性雰囲気中で焼成することのできる圧電磁器組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
圧電素子に用いられる圧電磁器組成物としては、圧電特性、特に圧電歪定数が大きいことが要求される。従来、大きな圧電歪定数が得られる圧電磁器としては、例えば、チタン酸鉛（$PbTiO_3$；ＰＴ）とジルコン酸鉛（$PbZrO_3$；ＰＺ）と亜鉛・ニオブ酸鉛（$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$）との三元系（ＰＺＴ）、あるいは、その鉛（Ｐｂ）の一部をストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）あるいはカルシウム（Ｃａ）などで置換したものが知られている。
【０００３】
しかしながら、これら従来の圧電磁器は、焼成温度が１２００℃程度と高温であるので、積層型圧電素子を作製する場合には、内部電極に白金（Ｐｔ）やパラジウム（Ｐｄ）のような高価な貴金属を使用しなければならず、製造コストが高いという問題があった。そこで、より安価な銀－パラジウム（Ａｇ－Ｐｄ）合金を内部電極に使用するために、焼成温度を低くすることが望まれていた。
このような状況に対して本出願人は、前記三元系の圧電磁器組成物に、Ｆｅ、Ｃｏ、ＮｉおよびＣｕから選ばれる少なくとも１種を含む第１副成分、および、Ｓｂ、ＮｂおよびＴａから選ばれる少なくとも１種を含む第２副成分を加えることにより１０５０℃以下の低温焼成を可能とし、内部電極にＡｇ－Ｐｄ合金等の安価な材料を使用可能とすることを特許文献１において提案した。
【０００４】
さらに最近では、Ａｇ－Ｐｄ合金よりも安価な銅（Ｃｕ）を内部電極に使用することも検討されている。しかるに、Ｃｕの融点は１０８５℃であるので、Ｃｕを用いるには焼成温度を１０５０℃以下にする必要がある。しかし、Ｃｕはさらに低温から焼結し始めるため、できるだけ焼成温度を低く、例えば９５０℃以下にする必要がある。加えてＣｕは卑金属であるので、大気中で焼成すると酸化してしまい電極として使用できなくなる。したがって、Ｃｕを内部電極に用いた積層型圧電素子を作製する場合には、低酸素還元性雰囲気中での焼成が必要となる。
【０００５】
この要請に対して本出願人は、$(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$（ただし、ａ、ｂ、ｘ、ｙ、ｚは、０．９６≦ａ≦１．０３、０≦ｂ≦０

．１、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１、０．０５≦ｘ≦０．４０、０．１≦ｙ≦０．５、０．２≦ｚ≦０．６をそれぞれ満たす範囲内の値である。Ｍｅは、ストロンチウム（Ｓｒ）、カルシウム（Ｃａ）およびバリウム（Ｂａ）からなる群のうちの少なくとも１種を表す）の組成を有する仮焼き粉に対して、Ｐｂを酸化物（ＰｂＯ）に換算した割合で０．０１～１．５質量％、およびＣｕを酸化物（ＣｕＯ）に換算した割合で１質量％以下を添加して焼成する圧電磁器の製造方法を、特許文献２で提案した。

【０００６】

【特許文献１】特開２００４－１３７１０６号公報

【特許文献２】特開２００６－１９３４１４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

特許文献２において、低い焼成温度であって、かつ低酸素還元性雰囲気中で焼成しても、高い圧電特性が得られることが確認されている。

ところが、本発明者等のその後の検討によると、特許文献２の圧電磁器組成物は、例えば１Ｖ／ｍｍ以下の低い印加電圧下においては優れた圧電特性を示すものの、高電圧下での駆動が要求されるアクチュエータ等の製品においては十分な変位が得られなかった。これらの製品は１～３ｋＶ／ｍｍの高電圧下で駆動されるため、圧電磁器としてもこの高電圧下で良好な圧電特性を発現することが必要である。この圧電特性を評価する物性値は複数存在するが、積層型圧電素子として用いる場合、電気機械結合係数ｋｒ（％）や変位量が重要である。ところが、１ｋＶ／ｍｍ以上の高電圧下で材料を評価することが煩雑なため、１Ｖ／ｍｍ以下の低電圧下において簡便なインピーダンス測定やｄ３３メータによる測定が行われているのが実情である。そして、低電圧下における圧電特性と高電圧下における圧電特性とがリンクするものと仮定して、これまで圧電磁器組成物の評価を行っていた。しかし、特許文献２に開示される圧電磁器組成物は、低電圧下における圧電特性と高電圧下における圧電特性がリンクしていなかったのである。

【０００８】

そこで本発明では、低温かつ低酸素還元性雰囲気中において焼成が可能で、かつ１ｋＶ／ｍｍ以上の高電圧下においても十分な変位が得られる圧電磁器組成物および積層型圧電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】

【０００９】

本発明者等はＰＺＴの組成について検討したところ、$(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$で示される組成において、高電圧下の圧電特性が、リラクサ（relaxer）と称される（$Zn_{1/3}Nb_{2/3}$）の置換量を示すｘの値によって変動することを見出した。つまり、ｘが小さくなるにつれて１ｋＶ／ｍｍ以上の高電圧下における圧電特性が向上することが判明した。しかしながら、ｘの値が小さくなる、つまりリラクサ成分が少なくなると、十分な密度が得られる焼成温度が１１００℃以上と高くなってしまい、積層型圧電素子を低い焼成温度で得ることができなくなった。

この焼成温度の問題に対しては、Ｃｕを添加することにより低い焼成温度で緻密な磁器が得られることを確認した。ところが、Ｃｕの添加は高電圧下における圧電特性の低下を招くという問題も明らかとなった。本発明者等のさらなる検討によると、Ｃｕの添加による焼成温度低減の効果を享受しつつ、高電圧下において高い圧電特性を得るためには、Ｃｏ、Ｎｉ、ＭｇおよびＧａから選ばれる少なくとも１種、さらにはＴｂ、Ｎｂ、ＷおよびＳｂから選ばれる少なくとも１種を添加することが有効であることを知見した。

【００１０】

以上の知見に基づく本発明の圧電磁器組成物は、

下記の組成式（１）または（２）で示される複合酸化物を主成分とし、

主成分に対し、

第１副成分として、ＣｕをCu_2O換算量αで０＜α≦０．５質量％、

第２副成分として、Ｃｏ、Ｎｉ、ＧａおよびＭｇから選ばれる少なくとも１種を、Ｃｏ、ＮｉおよびＧａは酸化物換算量β、Ｍｇは炭酸物換算量βで０＜β≦０．２質量％、
第３副成分として、Ｔａ、Ｎｂ、ＷおよびＳｂから選ばれる少なくとも１種を酸化物換算量γで０＜γ≦０．６質量％を含むことを特徴としている。
組成式（１）：$Pb_a[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$
組成式（１）のａ、ｘ、ｙおよびｚが、
０．９６≦ａ≦１．０３、
０．００５≦ｘ≦０．０４７、
０．４２≦ｙ≦０．５３、
０．４５≦ｚ≦０．５６、
ｘ＋ｙ＋ｚ＝１を満足するとともに、
式中のＭｅは、Ｓｒ、ＣａおよびＢａから選ばれる少なくとも１種を表す。
組成式（２）：$(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$
組成式（２）のａ、ｂ、ｘ、ｙおよびｚが、
０．９６≦ａ≦１．０３、
０＜ｂ≦０．１、
０．００５≦ｘ≦０．０４７、
０．４２≦ｙ≦０．５３、
０．４５≦ｚ≦０．５６、
ｘ＋ｙ＋ｚ＝１を満足するとともに、
式中のＭｅは、Ｓｒ、ＣａおよびＢａから選ばれる少なくとも１種を表す。

【００１１】

以上の本発明の圧電磁器組成物は、特許文献１、特許文献２に開示される圧電磁器組成物のリラクサ成分の量が、上記組成式のｘとして０．０５以上であるのに対して、０．０４７以下である点で相違している。これは、前述したように、リラクサ成分の量が０．０４７以下と低減することにより、高電圧下で高い圧電特性を得ることができるからである。

【００１２】

ここで、Ｃｕと圧電磁器組成物の主構成元素であるＰｂは９６３℃付近において共晶を生成するため、Ｃｕを内部電極材料とした積層型圧電素子を作製する場合、圧電磁器組成物は９５０℃以下で焼結が可能な材料でなくてはならない。また、Ｃｕは大気中での焼成では酸化してしまうため、低酸素還元性雰囲気下において焼成しなくてはならない。しかしながら、本発明による圧電磁器組成物は、低酸素還元性雰囲気下での焼成でも緻密な焼結体を得ることができる。

【００１３】

本発明は積層型圧電素子に適用できるものである。つまり本発明は、複数の圧電体層と、圧電体層間に挿入される複数の内部電極とを備える積層型圧電素子において、圧電体層を上記圧電磁器組成物から構成した積層型圧電素子を提供する。この積層型圧電素子において、内部電極をＣｕから構成することができる。本発明の圧電磁器組成物は、低温かつ低酸素還元性雰囲気中において焼成が可能だからである。ただし、本発明の積層型圧電素子は、内部電極をＣｕとすることに限定されるものではなく、従来のＰｔ、ＰｄおよびＡｇ－Ｐｄ合金を内部電極に用いることができることは勿論、安価なニッケル（Ｎｉ）、その他の金属（合金を含む）を内部電極とすることも許容する。

【発明の効果】

【００１４】

以上説明したように、本発明によれば、９５０℃以下の低温かつ低酸素還元性雰囲気中において焼成が可能で、かつ１ｋＶ／ｍｍ以上の高電圧下においても十分な変位が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１５】
本発明による圧電磁器組成物は、下記組成式（１）または（２）で示される複合酸化物を主成分とする。
組成式（１）：$Pb_a[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$
組成式（１）のａ、ｘ、ｙおよびｚが、
０．９６≦ａ≦１．０３、
０．００５≦ｘ≦０．０４７、
０．４２≦ｙ≦０．５３、
０．４５≦ｚ≦０．５６、
ｘ＋ｙ＋ｚ＝１を満足するとともに、
式中のＭｅは、Ｓｒ、ＣａおよびＢａから選ばれる少なくとも１種を表す。
組成式（２）：$(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$
組成式（２）のａ、ｂ、ｘ、ｙおよびｚが、
０．９６≦ａ≦１．０３、
０＜ｂ≦０．１、
０．００５≦ｘ≦０．０４７、
０．４２≦ｙ≦０．５３、
０．４５≦ｚ≦０．５６、
ｘ＋ｙ＋ｚ＝１を満足するとともに、
式中のＭｅは、Ｓｒ、ＣａおよびＢａから選ばれる少なくとも１種を表す。

【００１６】
前記複合酸化物は、いわゆるペロブスカイト構造を有しており、ＰｂおよびＰｂの置換元素Ｍｅについては、ペロブスカイト構造のいわゆるＡサイトに位置する。ＺｎやＮｂ、Ｔｉ、Ｚｒは、ペロブスカイト構造のいわゆるＢサイトに位置する。
前記組成式において、Ａサイト元素であるＰｂ、またはＰｂとＭｅの合計の割合ａは、０．９６≦ａ≦１．０３である。Ａサイト元素の割合ａが０．９６未満だと、低温での焼成が困難になる。逆に、Ａサイト元素の割合ａが１．０３を超えると、高電圧下における圧電特性が低下する。さらに好ましいＡサイト元素の割合ａは０．９７≦ａ≦１．０２であり、より好ましいＡサイト元素の割合ａは０．９８≦ａ≦１．０１である。

【００１７】
上記組成式において、Ｐｂの一部を元素Ｍｅ（Ｓｒ、Ｃａ、Ｂａ）で置換することを許容しているが、これにより圧電歪定数を大きくすることができる。ただし、置換元素Ｍｅの置換量ｂが多くなりすぎると、高電圧下における圧電特性が低下する。また、キュリー温度も置換量ｂの増加に伴って低下する傾向にある。したがって、置換元素Ｍｅの置換量ｂは、０．１以下とすることが好ましい。さらに好ましい置換元素Ｍｅの置換量ｂは０．００５≦ｂ≦０．０８であり、より好ましい置換元素Ｍｅの置換量ｂは０．００７≦ｂ≦０．０５である。なお、Ｐｂの一部をＭｅで置換する場合のＰｂの割合はａ－ｂとなる。

【００１８】
一方、Ｂサイト元素のうち、リラクサ成分であるＺｎとＮｂの総量の割合ｘは、０．００５≦ｘ≦０．０４７である。本発明者等の検討によると、ｘの値が低いほど高電圧下による圧電特性が向上する傾向にある。そこで本発明では、ｘを０．０４７以下とする。ただし、リラクサ成分の量が０．００５未満になると、高電圧下による圧電特性の低下が顕著となる。好ましいＺｎとＮｂの割合ｘは０．０１≦ｘ≦０．０４であり、より好ましいＺｎとＮｂの割合ｘは０．０１５≦ｘ≦０．０２５である。
なお、特許文献１、特許文献２のいずれにも、リラクサ成分の量を低くすることにより高電圧下による圧電特性が向上することを示唆する記載がない。

【００１９】
Ｂサイト元素のうちＴｉの割合ｙおよびＺｒの割合ｚは、圧電特性の観点から好ましい範囲が設定される。具体的には、Ｔｉの割合ｙは０．４２≦ｙ≦０．５３とし、Ｚｒの割

合ｚは０．４５≦ｚ≦０．５６とする。この範囲内に設定することで、モルフォトロピック相境界（ＭＰＢ）付近において、大きな圧電歪定数を得ることができる。

好ましいＴｉの割合ｙは０．４５≦ｙ≦０．４９であり、より好ましいＴｉの割合ｙは０．４５≦ｙ≦０．４８である。

また、好ましいＺｒの割合ｚは０．４６≦ｚ≦０．５５であり、より好ましいＺｒの割合ｚは０．４８≦ｚ≦０．５４である。

なお、上記組成式における各元素、例えば酸素（Ｏ）の組成は化学量論的に求められるものであり、実際に焼成して得られた磁器においては、化学量論組成からのずれが生ずることがあるが、そのようなものも本発明に包含されるものとする。

【００２０】

本発明の圧電磁器組成物は、第１副成分として、ＣｕをＣｕ$_2$Ｏ換算量αで０＜α≦０．５質量％含有する。

本発明の圧電磁器組成物は、高電圧下における圧電特性を確保するために、Ｂサイトにおけるリラクサ成分（ＺｎおよびＮｂ）の割合ｘを低めに設定している。ところが、そうすることにより、十分な焼結密度を得るための焼成温度が高くなり、９５０℃以下の低温焼成を実現することができない。本発明は、Ｃｕを上記のように含有させることにより、９５０℃以下の焼成で緻密な焼結を可能にした。ただし、Ｃｕの量がＣｕ$_2$Ｏ換算で０．５質量％を超えると、高電圧下における圧電特性の低下が顕著となり、後述する第２副成分の効果を享受できなくなる。そのため、上限を０．５質量％とする。Ｃｕの好ましい含有量は０．０１≦α≦０．２質量％、さらに好ましい含有量は０．０１≦α≦０．１質量％である。

【００２１】

Ｃｕの量は上記のようにＣｕ$_2$Ｏに換算して特定されるが、これは圧電磁器組成物中におけるＣｕの存在形態を特定する趣旨ではない。例えば、Ｃｕについては、Ｃｕ$_2$Ｏ、ＣｕＯ等、任意の酸化状態のＣｕ酸化物として圧電磁器組成物中に含まれていてよいし、あるいは金属Ｃｕとして存在していてもよい。

また、圧電磁器組成物に含まれるＣｕは、前駆体中に例えばＣｕ$_2$Ｏとして添加されたものに基づくものであってもよいし、後述する内部電極に含まれるＣｕが焼成中に圧電体層に拡散することにより含まれるに到ったものであってもよい。また、両者が複合されたものであってもよい。本発明においては、圧電磁器組成物にＣｕが含まれることが重要なのであって、その添加方法や存在形態を基本的には問わない。ただし、添加されたＣｕと拡散によるＣｕとは、以下説明するように圧電体層中における存在形態が相違する。

【００２２】

後述する実施例１の主成分の原料粉末を用い、実施例１と同様にして円板状の成形体を得た。この成形体に、粒径１．０μｍのＣｕ粉末を含むＣｕペーストを表裏両面に印刷した。その後、この成形体に熱処理を施してバインダを揮発させ、低酸素還元性雰囲気中（酸素分圧１×１０$^{-10}$～１×１０$^{-6}$気圧）において９５０℃で８時間焼成した。

また、後述する実施例１の主成分の原料粉末にＣｕ$_2$Ｏ粉末を０．０５質量％添加し、その他は実施例１と同様にして円板状の成形体を得た。その後、上記と同様に焼成した。

【００２３】

以上で得られた２種類の焼結体について、ＥＰＭＡ（Electron Probe Micro Analyzer）による元素（Ｃｕ）マッピングを行った。その結果を、図１（Ｃｕペースト印刷）および図２（Ｃｕ$_2$Ｏ粉末添加）に示す。図１および図２に示すように、Ｃｕペースト印刷をして得られた焼結体に比べて、Ｃｕ$_2$Ｏ粉末を添加した焼結体は、Ｃｕの偏析が顕著に観察された。なお、図１、図２において、色が薄い部分はＣｕの濃度が濃いことを示している。このＣｕの偏析の正体を確認するため、Ｃｕ$_2$Ｏ粉末を添加した焼結体について、ＴＥＭ（Transmission Electron Microscope）観察を行った。具体的には、図３に示す点Ａ～Ｆの位置の組成分析を行った。その結果、点Ｆの位置におけるＣｕ$_2$Ｏ量が９３．６質量％であることが確認された。したがって、点Ｆを含む位置に存在する粒子は、添加されたＣｕ$_2$Ｏ粉末に基づくものと解される。一方、Ｃｕペースト印刷を行って得られた焼結

体についてもＴＥＭによる観察を行ったところ、Cu_2Oを多量に含む粒子を見出すことはできず、焼結体の結晶粒同士の粒界にＣｕが存在していることが確認された。そして、このように、Ｃｕが粒子として存在することなく、専ら粒界相に存在することにより、後述する実施例８に示されるように、圧電特性の耐久性が向上する。

【００２４】

本発明の圧電磁器組成物は、第２副成分として、Ｃｏ、Ｎｉ、ＧａおよびＭｇから選ばれる少なくとも１種を含む。第２副成分は、高電圧下での圧電特性を向上する効果を発揮する。ただし、これら第２副成分の含有量は、主成分に対して、ＣｏおよびＮｉおよびＧａは酸化物換算量βで、またＭｇは炭酸物換算量βで$0<\beta\leqq0.2$質量％とする。第２副成分の含有量が酸化物換算で０．２質量％を超えると、高電圧下における圧電特性が低下するからである。酸化物換算は、Ｃｏの場合にはＣｏＯ換算とし、Ｎｉの場合にはＮｉＯ換算とし、Ｇａの場合にはGa_2O_3換算とする。また、Ｍｇの炭酸物換算は、$MgCO_3$換算とする。

第２副成分の好ましい含有量は$0.01\leqq\beta\leqq0.15$質量％、より好ましい含有量は$0.02\leqq\beta\leqq0.1$質量％である。

【００２５】

本発明の圧電磁器組成物は、第３副成分として、Ｔａ、Ｎｂ、ＷおよびＳｂから選ばれる少なくとも１種を含む。この副成分を添加することで、圧電特性を向上させることができる。ただし、これら第３副成分の含有量は、主成分に対して、酸化物換算量γで$0<\gamma\leqq0.6$質量％とする。第３副成分の含有量が、酸化物換算で０．６質量％を超えると、焼結性が低下し、圧電特性が低下するおそれがあるからである。酸化物換算は、Ｔａの場合にはTa_2O_5換算とし、Ｎｂの場合にはNb_2O_5換算とし、Ｗの場合にはWO_3換算とし、Ｓｂの場合にはSb_2O_3換算とする。

第３副成分の好ましい含有量は$0.05\leqq\gamma\leqq0.4$質量％、より好ましい含有量は$0.1\leqq\gamma\leqq0.35$質量％である。

【００２６】

ここで、第２副成分および第３副成分ともにＢサイトに入る。

Ｂサイトは、上記組成式（１）、（２）に示すように、ＴｉおよびＺｒに占められているが、両者ともに４価の元素である。これに対し、第２副成分、例えばＣｏは２価であり、４価のサイトに対して価数が小さい、一般にアクセプタと呼ばれる元素である。

Ｃｏのように価数の小さい元素は他の元素から受ける拘束力が小さいため、焼成時の動き（拡散）が速く、焼結助剤として働くと解される。このようにＣｏは焼結性を改善することにより、本発明の圧電磁器組成物の圧電特性を向上させる。他の第２副成分も、２価をとるため、同様の効果を奏する。もっとも、このような他の元素から受ける拘束力が小さい元素は、圧電効果をハード化するものと解され、圧電磁器組成物本来の特性を低下させるおそれがある。

【００２７】

一方、第３副成分、例えばＷは６価であり、４価のサイトに対して価数が大きい、一般にドナーと呼ばれる元素である。

Ｗのように価数が大きい元素は他の元素から受ける拘束力が大きいため、焼成時の動き（拡散）が遅く、焼結性を低下させるおそれがある。しかしながら、このような他の元素から受ける拘束力が大きい元素は圧電効果をソフト化して、圧電本来の特性を改善するものと解される。他の第３副成分も、５価あるいは６価をとるため、同様の効果を奏する。

【００２８】

本発明は、基本的には、ソフト化剤である第３副成分を加えることによる圧電特性の向上を狙い、一方で、その焼結性を改善するために、第２副成分を加えるという色彩を有するといえる。また、第３副成分を加えると、Ｂサイトの平均価数が化学量論量値である４価からずれるが、同時に第２副成分を加えると、そのずれの分が補正され、より安定な化合物となる点で、第２副成分と第３副成分を同時に加える意義がある。

【００２９】

本発明の圧電磁器組成物は、以上の第１副成分～第３副成分の他に、さらに他の副成分を含有することができる。例えば、Ａｇ、希土類金属元素、Ｌｉである。Ａｇを含有させる場合には、酸化物（Ag_2O）換算で１質量％以下とする。希土類金属元素を含有させる場合には、具体的には、Ｄｙ、Ｎｄ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、ＨｏおよびＥｒから選ばれる少なくとも１種を酸化物換算で０．３質量％以下とする。Ｌｉを含有させる場合には、炭酸物換算で０．１質量％以下とする。これらの副成分も、高電圧下での圧電特性向上の効果を発揮する。

【００３０】

以上、本発明による圧電磁器組成物について説明したが、次いで、本発明の圧電磁器組成物が適用される積層型圧電素子について説明する。

図４は、本発明により得られる積層型圧電素子１の構成例を示す断面図である。なお、図４はあくまで一例を示すものであって、本発明が図４の積層型圧電素子１に限定されないことはいうまでもない。この積層型圧電素子１は、複数の圧電体層１１と複数の内部電極１２とを交互に積層した積層体１０を備えている。圧電体層１１の一層当たりの厚さは例えば１～２００μｍ、好ましくは２０～１５０μｍ、さらに好ましくは５０～１００μｍとする。なお、圧電体層１１の積層数は目標とする変位量に応じて決定される。

【００３１】

圧電体層１１を構成する圧電磁器組成物として、上述した本発明による圧電磁器組成物を用いる。この圧電体層１１は、上述した組成式（１）または組成式（２）を主成分とし、第１副成分～第３副成分を含むことにより、９５０℃以下の低温かつ低酸素還元性雰囲気での焼成によっても高電圧下で高い圧電特性を実現することができる。

【００３２】

内部電極１２は、導電材料を含有している。本発明による圧電磁器組成物は、１０５０℃以下、さらには９５０℃以下の低温で焼成可能であるため、導電材料としてＡｇ－Ｐｄ合金は勿論、Ｃｕ、Ｎｉを用いることができる。上述したように、Ｃｕを内部電極１２の導電材料とする場合、９５０℃以下であって、かつ低酸素還元性雰囲気で焼成できる必要があるが、本発明による圧電磁器組成物は２つの条件を満足する。

【００３３】

複数の内部電極１２は例えば交互に逆方向に延長されており、その延長方向には内部電極１２と電気的に接続された一対の端子電極２１、２２がそれぞれ設けられている。端子電極２１、２２は、例えば、図示しないリード線を介して図示しない外部電源に対して電気的に接続される。

端子電極２１、２２は、例えばＣｕをスパッタリングすることにより形成されていてもよく、また端子電極用ペーストを焼き付けることにより形成されていてもよい。端子電極２１、２２の厚さは用途等に応じて適宜決定されるが、通常、１０～５０μｍである。

【００３４】

次に、積層型圧電素子１の好適な製造方法について図５をも参照しつつ説明する。図５は積層型圧電素子１の製造工程を示すフローチャートである。

まず、圧電体層１１を得るための主成分の出発原料として、例えば、ＰｂＯ、TiO_2、ZrO_2、ＺｎＯおよびNb_2O_5または焼成によりこれら酸化物に変わり得る化合物；ＳｒＯ、ＢａＯおよびＣａＯから選ばれる少なくとも一つの酸化物または焼成によりこれら酸化物に変わり得る化合物等の粉末を用意し、秤量する（ステップＳ１０１）。出発原料としては、酸化物でなく、炭酸塩あるいはシュウ酸塩のように焼成により酸化物となるものを用いてもよい。これらの原料粉末は、通常、平均粒子径０．５～１０μｍ程度のものが用いられる。

【００３５】

圧電体層１１の出発原料に副成分を含ませる場合には、上記に加えて各副成分の原料を用意する。第１副成分として、Ｃｕ粉末、Cu_2O粉末およびＣｕＯ粉末の少なくとも１種を用いることができる。第２副成分として、ＣｏＯ粉末、ＮｉＯ粉末、ＭｇＯ粉末およびGa_2O_3粉末の少なくとも１種を用いることができる。また、第３副成分として、Ｔ

a_2O_5粉末、Nb_2O_5粉末、WO_3粉末およびSb_2O_3粉末の少なくとも１種を用いることができる。酸化物でなく、炭酸塩あるいはシュウ酸塩のように焼成により酸化物となるものを用いてもよいことは上述の通りである。

【００３６】

続いて、主成分および副成分の出発原料を例えばボールミルを用いて湿式粉砕・混合して、原料混合物とする（ステップＳ１０２）。

なお、副成分の出発原料は、後述する仮焼成（ステップＳ１０３）の前に添加してもよいが、仮焼成後に添加するようにしてもよい。但し、仮焼成前に添加した方がより均質な圧電体層１１を作製することができるので好ましい。仮焼成後に添加する場合には、副成分の出発原料には酸化物を用いることが好ましい。

【００３７】

次いで、原料混合物を乾燥し、例えば、７５０～９５０℃の温度で１～６時間にわたり仮焼成する（ステップＳ１０３）。この仮焼成は、大気中で行ってもよく、また大気中よりも酸素分圧の高い雰囲気または純酸素雰囲気で行ってもよい。

仮焼成したのち、例えば、この仮焼物をボールミルにて湿式粉砕・混合し、主成分および必要に応じた副成分を含む仮焼成粉とする（ステップＳ１０４）。

次に、この仮焼成粉にバインダを加えて圧電体層用ペーストを作製する（ステップＳ１０５）。具体的には以下の通りである。はじめに、例えばボールミル等を用いて、湿式粉砕によりスラリを得る。このとき、スラリの溶媒として、水もしくはエタノールなどのアルコール、または水とエタノールとの混合溶媒を用いることができる。湿式粉砕は、仮焼成粉の平均粒径が０．５～２．０μｍ程度となるまで行うことが好ましい。

【００３８】

次いで、得られたスラリを有機ビヒクル中に分散させる。有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものであり、有機ビヒクルに用いられるバインダは、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、このとき用いられる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート成形法など、利用する方法に応じてテルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン、ＭＥＫ(メチルエチルケトン)、ターピネオール等の有機溶剤から適宜選択すればよい。

【００３９】

圧電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、仮焼成粉とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

【００４０】

また、内部電極用ペーストを作製する（ステップＳ１０６）。

内部電極用ペーストは、上述した各種導電材料あるいは焼成後に上述した導電材料となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上述した有機ビヒクルとを混練して調製される。

後述する焼成工程において、内部電極用ペーストに導電材料としてＣｕが含まれると、圧電体層用ペーストの焼成によって形成される圧電体層１１中にＣｕが拡散する。

【００４１】

端子電極用ペーストも内部電極用ペーストと同様にして作製する（ステップＳ１０７）。

以上では圧電体層用ペースト、内部電極用ペーストおよび端子電極用ペーストを順番に作製しているが、並行して作製してもよいし、逆の順番でもよいことは言うまでもない。

各ペーストの有機ビヒクルの含有量は、特に限定されず、通常の含有量、例えば、バインダは５～１０質量％程度、溶剤は１０～５０質量％程度とすればよい。また、各ペースト中には必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されてもよい。

【００４２】
次に、以上のペーストを用いて焼成の対象であるグリーンチップ（積層体）を作製する（ステップＳ１０８）。
印刷法を用いグリーンチップを作製する場合は、圧電体層用ペーストを、例えば、ポリエチレンテレフタレート等の基板上に所定厚さで複数回印刷して、図４に示すように、グリーン状態の外側圧電体層１１ａを形成する。次に、このグリーン状態の外側圧電体層１１ａの上に、内部電極用ペーストを所定パターンで印刷して、グリーン状態の内部電極（内部電極前駆体）１２ａを形成する。次に、このグリーン状態の内部電極１２ａの上に、前記同様に圧電体層用ペーストを所定厚さで複数回印刷して、グリーン状態の圧電体層（圧電体層前駆体）１１ｂを形成する。次に、このグリーン状態の圧電体層１１ｂの上に、内部電極用ペーストを所定パターンで印刷して、グリーン状態の内部電極１２ｂを形成する。グリーン状態の内部電極１２ａ、１２ｂ…は、対向して相異なる端部表面に露出するように形成する。以上の作業を所定回数繰り返し、最後に、グリーン状態の内部電極１２の上に、前記同様に圧電体層用ペーストを所定厚さで所定回数印刷して、グリーン状態の外側圧電体層１１ｃを形成する。その後、加熱しながら加圧、圧着し、所定形状に切断してグリーンチップ（積層体）とする。
以上では、印刷法によりグリーンチップを作製する例を説明したが、シート成形法を用いてグリーンチップを作製することもできる。
【００４３】
次に、グリーンチップについて脱バインダ処理を行う（ステップＳ１０９）。
脱バインダ処理において、内部電極前駆体中の導電材料によってその雰囲気を決定する必要がある。貴金属を導電材料として用いる場合には、大気中、または大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気または純酸素雰囲気で行ってもよい。しかし、ＣｕまたはＮｉを導電材料として用いる場合には、酸化を考慮する必要があり、低酸素還元性雰囲気下での加熱を採用すべきである。一方で、脱バインダ処理において、圧電体層前駆体に含まれる酸化物、例えばＰｂＯが還元されることを考慮する必要がある。例えば導電材料としてＣｕを用いた場合、ＣｕとＣｕ$_2$Ｏの平衡酸素分圧およびＰｂとＰｂＯの平衡酸素分圧に基づいて、いかなる還元性雰囲気を脱バインダ処理に適用するか設定することが好ましい。
【００４４】
脱バインダ処理の温度は３００℃～６５０℃とし、脱バインダ処理の時間は、温度および雰囲気によって定める必要があるが、０．５～５０時間の範囲で選定することができる。さらに、脱バインダ処理は、焼成と別個に独立して行うことができるし、焼成と連続的に行うことができる。焼成と連続的に行う場合には、焼成の昇温過程で脱バインダ処理を実行すればよい。
【００４５】
脱バインダ処理の後に、焼成（ステップＳ１１０）を行う。
Ｃｕを導電材料として用いる場合には低酸素還元性雰囲気で焼成する。貴金属、例えばＡｇ－Ｐｄ合金を導電材料として用いる場合には大気中で焼成すればよい。
本発明の場合、焼成温度を８００～１０５０℃とすることができる。焼成温度が８００℃未満では本発明の圧電磁器組成物であっても焼成が十分に進行せず、また１０５０℃を超えると導電材料の溶融が懸念される。好ましい焼成温度は８５０～１０００℃、さらに好ましい焼成温度は９００～９５０℃である。本発明の圧電磁器組成物は、９００～９５０℃の温度でも十分に緻密な焼成体を得ることができる。
低酸素還元性雰囲気としては、酸素分圧を1×10^{-10}～1×10^{-6}気圧とするのが好ましい。酸素分圧が1×10^{-10}気圧未満では圧電体層前駆体に含まれる酸化物、例えばＰｂＯが還元されて金属Ｐｂとして析出し、最終的に得られる焼成体の圧電特性を低下させる恐れがあり、また1×10^{-6}気圧を超えると電極材料としてＣｕを用いた場合、その酸化が懸念される。さらに好ましい酸素分圧は1×10^{-8}～1×10^{-7}気圧である。
【００４６】

以上の工程を経て作製された積層体１０は、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、前述した端子電極用ペーストを印刷または焼き付けることにより端子電極２１、２２を形成する（ステップＳ１１１）。なお、印刷または焼き付けの他に、スパッタリングすることにより端子電極２１、２２を形成することもできる。

以上により、図４に示した積層型圧電素子１を得ることができる。

【実施例１】

【００４７】

本実施例では、下記の主成分に対して、第１副成分としてのＣｕをCu_2Oとして、また第２副成分としてのＣｏをＣｏＯとして表１に示す量となるように添加し、その効果を調べた。なお、第３副成分を下記の通り添加した。

【００４８】

主成分：$(Pb_{0.965}Sr_{0.03})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.02}Ti_{0.46}Zr_{0.52}]O_3$

第３副成分：WO_3　０．２質量％

【００４９】

圧電磁器組成物は、次のようにして作製した。先ず、主成分の原料として、ＰｂＯ粉末、$SrCO_3$粉末、ＺｎＯ粉末、Nb_2O_5粉末、TiO_2粉末、ZrO_2粉末を用意し、上記主成分の組成となるように秤量した。第１副成分～第３副成分の添加種として、Cu_2O粉末、ＣｏＯ粉末およびWO_3粉末を用意し、表１（第１副成分、第２副成分）および上記に示す量となるように主成分の母組成に添加した。

次に、ボールミルを用いてこれら原料を１６時間湿式混合し、大気中において７００～９００℃で２時間仮焼した。

得られた仮焼物を微粉砕した後、ボールミルを用いて１６時間湿式粉砕した。これを乾燥した後、バインダとしてアクリル系樹脂を加えて造粒し、１軸プレス成形機を用いて約４４５ＭＰａの圧力で直径１７ｍｍ、厚さ１ｍｍの円板状に成形した。

【００５０】

得られた成形体を低酸素還元性雰囲気中（酸素分圧1×10^{-10}～1×10^{-6}気圧）において９５０℃で８時間焼成した。

また、得られた焼結体をスライス加工およびラップ加工により厚さ０．６ｍｍの円板状とし、圧電定数ｄ３３の評価が可能な形状に加工した。得られたサンプルの両面に銀ペーストを印刷して３５０℃で焼き付け、１２０℃のシリコーンオイル中で３ｋＶの電界を１５分間印加し、分極処理を行った。

作製した試料について、１．７ｋＶ／ｍｍの電圧を印加したときの変位をレーザードップラー変位計により測定し、圧電定数ｄ３３を求めた。なお、圧電定数ｄ３３は電極面に垂直（厚さ）方向の歪みに基づくものである。その結果を表１に示す。

【００５１】

【表１】

	第1副成分		第2副成分		d33 [pC/N]
	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	
比較例1－1	－	－	－	－	評価不能
実施例1－1	Cu_2O	0.01	CoO	0.05	700
実施例1－2	Cu_2O	0.03	CoO	0.05	721
実施例1－3	Cu_2O	0.05	CoO	0.05	740
実施例1－4	Cu_2O	0.10	CoO	0.05	733
実施例1－5	Cu_2O	0.25	CoO	0.05	711
実施例1－6	Cu_2O	0.50	CoO	0.05	693
比較例1－2	Cu_2O	1.00	CoO	0.05	622
比較例1－3	Cu_2O	0.05	CoO	0	649
実施例1－7	Cu_2O	0.05	CoO	0.01	720
実施例1－8	Cu_2O	0.05	CoO	0.05	740
実施例1－9	Cu_2O	0.05	CoO	0.07	723
実施例1－10	Cu_2O	0.05	CoO	0.10	699
実施例1－11	Cu_2O	0.05	CoO	0.20	681
比較例1－4	Cu_2O	0.05	CoO	0.30	598

【００５２】

表１に示すように、上記主成分のみでは、分極時に割れが生じて、圧電定数ｄ３３を評価することができなかった。第１副成分～第３副成分を含有することにより、９５０℃の焼成においても、高電圧下で優れた圧電定数ｄ３３を得ることができる。ただし、第１副成分（Cu_2O）の含有量が０．５質量％を超えると圧電定数ｄ３３が６９０ｐＣ／Ｎ以下に低下する。また、第２副成分（ＣｏＯ）を含まないと圧電定数ｄ３３が６５０ｐＣ／Ｎ程度と低いのに対して、ＣｏＯを添加することにより、７００ｐＣ／Ｎを超える圧電定数ｄ３３が得られる。

なお、焼成後に、第１副成分～第３副成分の含有量を測定したところ、添加量と一致していた。以下の実施例も同様である。

【実施例２】

【００５３】

下記の主成分に対して、ａを表２に示すように、また、第１副成分～第３副成分を下記に示すように原料を調整した以外は、実施例１と同様にして試料を作製した。得られた試料について、実施例１と同様にして圧電定数ｄ３３を求めた。その結果を表２に示す。

表２に示すように、ａが０．９６～１．０３の範囲内において、高電圧下における圧電特性向上の効果を享受することができる。

【００５４】

主成分：$(Pb_{a-0.03}Sr_{0.03})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.02}Ti_{0.46}Zr_{0.52}]O_3$

第１副成分：Cu_2O　０．０５質量％

第２副成分：ＣｏＯ　０．０５質量％

第３副成分：WO_3　０．２質量％

【００５５】

【表２】

	主成分の組成 a	d33 [pC/N]
実施例２－１	0.960	707
実施例２－２	0.965	740
実施例２－３	0.995	740
実施例２－４	1.005	700
実施例２－５	1.030	685

【実施例３】

【００５６】

下記の主成分に対して、ｂを表３に示すように、また、第１副成分～第３副成分を下記に示すように原料を調整した以外は、実施例１と同様にして試料を作製した。得られた試料について、実施例１と同様にして圧電定数ｄ３３を求めた。その結果を表３に示す。

表３に示すように、ｂが０～０．１の範囲内において、高電圧下における圧電特性向上の効果を享受することができる。

【００５７】

主成分：$(Pb_{0.995-b}Sr_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.02}Ti_{0.46}Zr_{0.52}]O_3$

第１副成分：Cu_2O　０．０５質量％

第２副成分：ＣｏＯ　０．０５質量％

第３副成分：WO_3　０．２質量％

【００５８】

【表３】

	主成分の組成 b	d33 [pC/N]
実施例３－１	0.00	713
実施例３－２	0.01	738
実施例３－３	0.03	740
実施例３－４	0.06	706
実施例３－５	0.10	681

【実施例４】

【００５９】

下記の主成分に対して、Ｍｅを表４に示す元素とし、かつ第１副成分～第３副成分を下記に示すように原料を調整した以外は、実施例１と同様にして試料を作製した。得られた試料について、実施例１と同様に圧電定数ｄ３３を求めた。その結果を表４に示す。

表４に示すように、Ｐｂの置換元素としてＣａまたはＢａを用いた場合にも、Ｓｒと同様に高電圧下における圧電特性向上の効果を享受することができる。

【００６０】

主成分：$(Pb_{0.965}Me_{0.03})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.02}Ti_{0.46}Zr_{0.52}]O_3$

第１副成分：Cu_2O　０．０５質量％

第２副成分：ＣｏＯ　０．０５質量％

第３副成分：WO_3　０．２質量％

【００６１】
【表４】

	主成分の組成 Me	d33 [pC/N]
実施例4－1	Ca	712
実施例4－2	Ba	697

【実施例５】
【００６２】
下記の主成分に対して、ｘ、ｙおよびｚを表５に示す値とし、かつ第１副成分～第３副成分を下記に示すように原料を調整した以外は、実施例１と同様にして試料を作製した。得られた試料について、実施例１と同様に圧電定数ｄ３３を求めた。その結果を表５に示す。
表５から明らかなように、Ｂサイト元素のｘ、ｙ、ｚが各々０．００５≦ｘ≦０．０４７、０．４２≦ｙ≦０．５３、０．４５≦ｚ≦０．５６の範囲において、高電圧下における圧電特性向上の効果を享受することができる。
【００６３】
主成分：$(Pb_{0.965}Sr_{0.03})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$
第１副成分：Cu_2O　０．０５質量％
第２副成分：ＣｏＯ　０．０５質量％
第３副成分：WO_3　０．２質量％
【００６４】
【表５】

	主成分の組成			d33 [pC/N]
	x	y	z	
比較例5－1	0.001	0.44	0.559	599
実施例5－1	0.005	0.47	0.525	730
実施例5－2	0.01	0.47	0.520	736
実施例5－3	0.02	0.38	0.60	644
実施例5－4	0.02	0.42	0.56	703
実施例5－5	0.02	0.46	0.52	740
実施例5－6	0.02	0.53	0.45	720
比較例5－2	0.02	0.57	0.41	648
実施例5－7	0.03	0.46	0.51	733
実施例5－8	0.047	0.45	0.503	693
比較例5－3	0.05	0.50	0.45	590

【実施例６】
【００６５】
下記の主成分に対して、第３副成分を表６に示す種類、量とし、また第１副成分および第２副成分を下記に示す種類、量となるように原料を調整した以外は、実施例１と同様にして試料を作製した。得られた試料について、実施例１と同様に圧電定数ｄ３３を求めた。その結果を表６に示す。
表６に示すように、第３副成分を添加することにより、高電圧下における圧電特性向上の効果を享受することができる。
主成分：$(Pb_{0.965}Sr_{0.03})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.02}Ti_0$

$_{.46}Zr_{0.52}]O_3$
第１副成分：Cu_2O　０．０５質量％
第２副成分：ＣｏＯ　０．０５質量％
【００６６】
【表６】

	第3副成分		d33 [pC/N]
	種類	含有量(質量%)	
比較例6－1	WO_3	0.0	640
実施例6－1	WO_3	0.05	700
実施例6－2	WO_3	0.2	740
実施例6－3	WO_3	0.4	721
実施例6－4	WO_3	0.6	693

【実施例７】
【００６７】
下記の主成分に対して、第２副成分および第３副成分を表７に示す種類、量とし、また第１副成分を下記に示す種類、量となるように原料を調整した以外は、実施例１と同様にして試料を作製した。得られた試料について、実施例１と同様に圧電定数ｄ３３を求めた。その結果を表７に示す。
表７に示すように、第２副成分として、Ｃｏの他に、Ｎｉ、Ｍｇ、Ｇａも有効であることがわかる。また、第３副成分として、Ｗの他に、Ｎｂ、Ｔａ、Ｓｂも有効であることがわかる。
主成分：$(Pb_{0.965}Sr_{0.03})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.02}Ti_{0.46}Zr_{0.52}]O_3$
第１副成分：Cu_2O　０．０５質量％
【００６８】
【表７】

	第2副成分		第3副成分		d33 [pC/N]
	種類	含有量(質量%)	種類	含有量(質量%)	
実施例7－1	CoO	0.05	Sb_2O_5	0.20	729
実施例7－2	CoO	0.05	Nb_2O_5	0.20	720
実施例7－3	CoO	0.05	Ta_2O_5	0.05	703
実施例7－4	CoO	0.05	Ta_2O_5	0.10	696
実施例7－5	CoO	0.05	Ta_2O_5	0.50	693
実施例7－6	NiO	0.05	WO_3	0.20	758
実施例7－7	$MgCO_3$	0.05	WO_3	0.20	753
実施例7－8	CoO	0.05	WO_3	0.20	740
実施例7－9	Ga_2O_3	0.05	WO_3	0.20	733

【実施例８】
【００６９】
実施例８は、積層型圧電素子を作製した例を示す。
積層型圧電素子の製造に際しては、先ず、Cu_2Oを含まない以外は実施例１の実施例１－３と同様にして得られた圧電磁器組成物粉末にビヒクルを加え、混練して圧電体層用ペーストを作製した。それとともに、導電材料であるＣｕ粉末をビヒクルと混練し、内部電極用ペーストを作製した。続いて、圧電体層用ペーストおよび内部電極用ペーストを用いて、印刷法により積層体の前駆体であるグリーンチップを作製した。圧電体層用ペース

トの積層数は３００とした。

次に、脱バインダ処理を行い、還元焼成条件で焼成し、積層型圧電素子を得た。還元焼成条件としては、低酸素還元性雰囲気（酸素分圧1×10^{-10}～1×10^{-6}気圧）下、焼成温度９５０℃で８時間焼成を行った。得られた積層型圧電素子について、圧電体層のＣｕ含有量を測定した。

【００７０】

Ｃｕ含有量の測定はＩＣＰ分析により行った。ＩＣＰ用サンプルは、先ず、分析を行う試料０．１ｇに$Li_2B_2O_7$を１ｇ加え、１０５０℃で１５分間溶融させた。得られた融解物に$(COOH)_2$を０．２ｇ、ＨＣｌを１０ｍｌ加え、加熱溶解させ、１００ｍｌに定容した。測定は、ＩＣＰ－ＡＥＳ（島津製作所（株）製、商品名ＩＣＰＳ－８０００）を用いて行った。

【００７１】

その結果、圧電体層にはＣｕがCu_2O換算で０．０５質量％程度含まれていた。このＣｕは、圧電磁器組成物の原料にＣｕが含まれていないことから、内部電極用ペーストから焼成過程で拡散したものと認められる。得られた積層型圧電素子について、実施例１と同様に圧電定数ｄ３３を測定した。また、得られた積層型圧電素子について、高温加速寿命を測定した。その結果を表８（積層体）に示す。高温加速寿命は、温度２５０℃において電界強度が８ｋＶ／ｍｍになるように試料に電圧を印加し、その絶縁抵抗の経時変化を求めた。ここでは、各試料の絶縁抵抗が試験開始直後の値を基準として１桁低下するまでの時間を寿命時間として計測し、高温加速寿命とした。なお、比較のため、実施例１－３による試料についても同様の測定を行った。結果を表８（バルク）に示す。表８に示すように、圧電定数ｄ３３は同等であるが、高温加速寿命は圧電体層にＣｕが拡散した積層体の方が優れる結果となった。

【００７２】

【表８】

形態	第1副成分		d33 [pC/N]	高温加速寿命 [sec]
	種類	含有量(質量%)		
積層体	Cu_2O	0.05(拡散)	743	2.3×10^4
バルク	Cu_2O	0.05(添加)	740	1.6×10^4

【図面の簡単な説明】

【００７３】

【図１】Ｃｕペースト印刷をして得られた焼結体のＥＰＭＡによる元素マッピング像である。

【図２】Cu_2O粉末を添加して得られた焼結体のＥＰＭＡによる元素マッピング像である。

【図３】Cu_2O粉末を添加して得られた焼結体のＴＥＭ像である。

【図４】本実施の形態における積層型圧電素子の一構成例を示す図である。

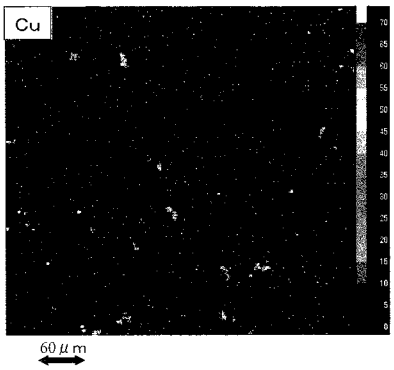
【図５】本実施の形態における積層型圧電素子の製造手順を示すフローチャートである。

【符号の説明】

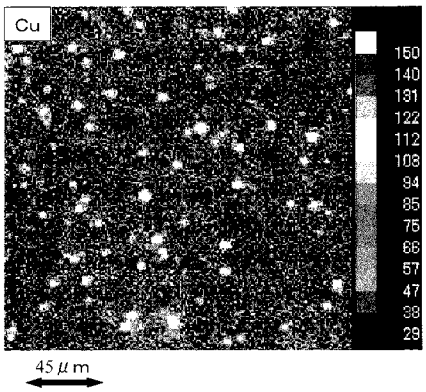
【００７４】

１…積層型圧電素子、１０…積層体、１１…圧電体層、１２…内部電極、２１、２２…端子電極

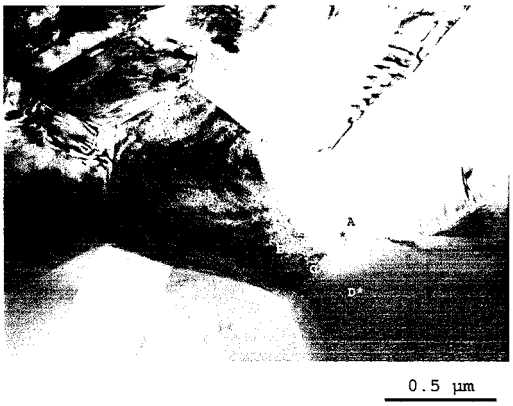
【図１】


Cu
60 μm

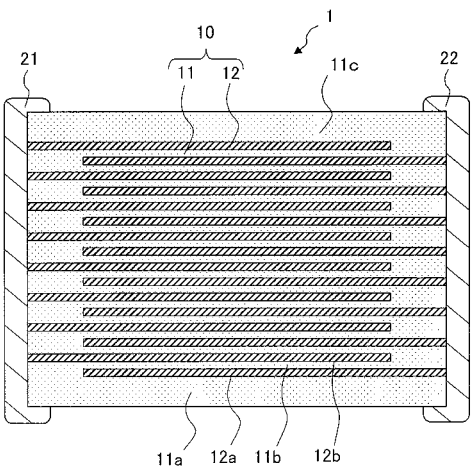
【図２】


Cu
150
140
131
122
112
103
94
85
75
66
57
47
38
29
45 μm

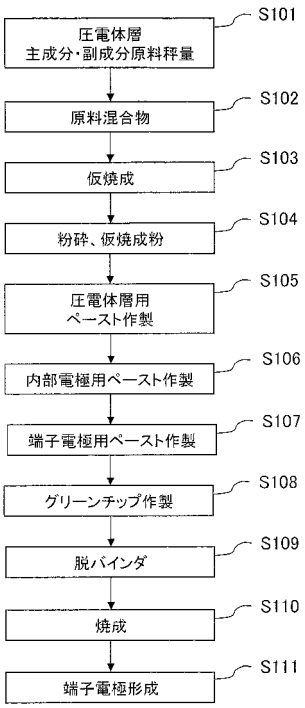
【図３】


A
C
D
0.5 μm

【図４】


1
10
11
12
11c
21
22
11a
12a
11b
12b

【図５】


圧電体層
主成分・副成分原料秤量
S101
原料混合物
S102
仮焼成
S103
粉砕、仮焼成粉
S104
圧電体層用
ペースト作製
S105
内部電極用ペースト作製
S106
端子電極用ペースト作製
S107
グリーンチップ作製
S108
脱バインダ
S109
焼成
S110
端子電極形成
S111

フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　FI
　　H01L 41/08　　Q

(72)発明者　坂本　典正
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ＴＤＫ株式会社内

審査官　藤代　佳

(56)参考文献　特開２００４－３０７３２０（ＪＰ，Ａ）
特公昭４７－００９５１１（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０３－１６４４７０（ＪＰ，Ａ）
特公昭４４－０１７３４４（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０１－０９６９７３（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１３７１０６（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２６９９８３（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２８２４１１（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１５６２２０（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１５６２１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１５６２０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
　　Ｃ０４Ｂ　３５／４２－３５／５１
　　Ｈ０１Ｌ　４１／０８３
　　Ｈ０１Ｌ　４１／１８７
　　Ｈ０１Ｌ　４１／２２
　　Ｈ０１Ｌ　４１／２４