

發明專利說明書 200529481

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P313 P33 f

※申請日期：P3-12-22

※IPC 分類：H01L 4/12

一、發明名稱：(中文/英文)

壓電瓷器及其製造方法

PIEZOELECTRIC PORCELAIN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

TDK 股份有限公司(TDK 株式会社)

TDK CORPORATION

代表人：(中文/英文)

澤部肇

SAWABE, HAJIME

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋一丁目 13 番 1 號

1-13-1, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 古川正仁 / FURUKAWA, MASAHIRO

2. 七尾勝 / NANAOKI, MASARU

3. 室澤尙吾 / MUROSAWA, SHOUGO

4. 佐藤直義 / SATOU, NAOYOSHI

5. 黑田朋史 / KURODA, TOMOFUMI

國 籍：(中文/英文)

1.~5.日本/Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2003.12.22 特願 2003-424866

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有含鈣鈦礦型氧化物及鎢青銅型氧化物的組成物，且適合於致動器等的振動元件、發音體或感測器等的壓電瓷器及其製造方法。

【先前技術】

利用壓電瓷器的致動器，係利用當施加電場時產生機械性歪曲及應力的所謂壓電現象者。該致動器具有可高精度獲得微量位移，同時發生應力大等的特徵，例如，其應用於精密工具機及光學裝置的位置定位。作為用於致動器的壓電瓷器，很久以來大多利用具有優良壓電性的鈦酸鋯酸鉛(PZT)。但是，鈦酸鋯酸鉛大量含有鉛，因此最近酸性雨引起的鉛溶出等成為給地球環境帶來惡劣影響的問題。在此，希望能開發出用以取代鈦酸鋯酸鉛的不含鉛的壓電瓷器。

作為不含鉛的壓電瓷器，例如，已知一種以含鈦酸鋇(BaTiO_3)為主成分者(參照日本特開平 2-159079 號公報)。該壓電瓷器的比介電常數 ϵ_r 及電性機械結合係數 k_r 優良，有望作為致動器用壓電材料。另外，作為不含鉛的其它壓電瓷器，例如，已知一種以含鋰酸鈉鉀鋰為主成分者(參照日本特開昭 49-125900 號公報或特公昭 57-6713 號公報)。該壓電瓷器，從其居里溫度為 350°C 以上而較高，且電性機械結合係數 k_r 也優良的角度考慮，作為一種壓電材料而受到期待。更且，最近還報告有一種將鋰酸鈉鉀與鎢青銅型氧化物予以複合者(參照日本特開平 9-165262 號公報)。

但是，此等不含鉛的壓電瓷器，與鉛系壓電瓷器比較，具有壓電特性低且無法獲得充分大的發生位移量的問題。又，在以鈮酸鈉鉀鋰為主成分的壓電瓷器中，鈉、鉀及鋰在燒成時容易揮發，而有燒成困難的問題。

【發明內容】

本發明係鑒於上述問題點而完成者，其目的在於提供一種可獲得大發生位移量，燒成容易且從低公害化、對環境性及生態學的角度看仍優良的壓電瓷器及其製造方法。

本發明的壓電瓷器含有：含第 1 鈣鈦礦型氧化物、第 2 鈣鈦礦型氧化物及鎢青銅型氧化物的組成物；第 1 鈣鈦礦型氧化物係由含鈉 (Na) 與鉀 (K) 的第 1 元素、鈮 (Nb) 與鉭 (Ta) 組成的群中至少含鈮的第 2 元素、及氧 (O) 所組成；第 2 鈣鈦礦型氧化物係由含鹼土類金屬元素的第 3 元素、含鋯 (Zr) 的第 4 元素及氧所組成；而組成物之第 2 鈣鈦礦型氧化物的含量係低於 10 莫耳 % 者。

又，第 1 元素的鉀含量，最好在 10 莫耳 % 以上、90 莫耳 % 以下的範圍內。第 1 元素以含有鋰為更佳，第 1 元素的鋰含量，最好在 10 莫耳 % 以下。

另外，組成物之鎢青銅型氧化物的含量，最好為 10 莫耳 % 以下。鎢青銅型氧化物最好由含鹼土類金屬元素的第 5 元素、鈮 (Nb) 與鉭 (Ta) 組成的群中至少含鈮的第 6 元素、及氧所組成。

更且，第 2 元素與第 6 元素的合計的鉭含量，最好在 0 莫耳 % 以上、10 莫耳 % 以下的範圍內。

除此之外，以該組成物為主成分，而副成分最好含有長週期型週期表的 3 族至 14 族元素中的至少一種、尤其是含錳 (Mn)，除該錳外，若含有由鈷 (Co)、鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、鋅 (Zn)、鈦 (Sc)、鈦 (Ti)、鋯 (Zr)、鈪 (Hf)、鋁 (Al)、鎵 (Ga)、銦 (In)、矽 (Si)、鍺 (Ge) 及錫 (Sn) 組成的群中至少一種則尤佳。

本發明之壓電瓷器的製造方法，係用以製造含有由含鈉與鉀的第 1 元素、鈮與鉭組成的群中至少含鈮的第 2 元素及氧所組成的第 1 鈣鈦礦型氧化物；由含鹼土類金屬元素中至少一種的第 3 元素、含鋯的第 4 元素及氧所組成的第 2 鈣鈦礦型氧化物；及鎢青銅型氧化物的壓電瓷器者，其包含有：鍛燒含有構成第 1 鈣鈦礦型氧化物的元素、第 2 鈣鈦礦型氧化物及構成鎢青銅型氧化物的元素的混合物的步驟。

根據本發明之壓電瓷器，其含有含鈉、鉀與鈮的第 1 鈣鈦礦型氧化物；含鹼土類金屬元素與鋯的第 2 鈣鈦礦型氧化物；及鎢青銅型氧化物，且主成分之第 2 鈣鈦礦型氧化物的含量低於 10 莫耳%，因此可增大發生位移量。另外，可容易燒成。因此，針對未含有鉛或鉛含量少的壓電瓷器及壓電元件，可提高其可利用性。亦即，燒成時的鉛揮發少，即使流通於市場而被廢棄後，鉛釋放於環境中的危險性仍很低，而可實現從低公害化、對環境性及生態學的角度看仍極為優良的壓電瓷器及壓電元件的利用。

尤其是，若將第 1 元素的鉀含量設為 10 莫耳%以上、90 莫耳%以下，即可獲得更為優良的壓電特性，同時，可更為容易進行燒成。

另外，若第 1 元素含有 10 莫耳%以下的鋰，即可進一步增大發生位移量。

又，若組成物之錫青銅型氧化物的含量設為 1 莫耳%以下，即可進一步增大發生位移量。

除此之外，若錫青銅型氧化物由含鹼土類金屬元素的第 3 元素、鈮(Nb)與鉭(Ta)組成的群中至少含鈮的第 4 元素及氧所組成，即可獲得更為優良的壓電特性。

又，若第 2 元素與第 6 元素的合計的鉭含量設為 10 莫耳%以下，即可進一步增大發生位移量。

除此之外，若使副成分含有長週期型週期表的 3 族至 14 族元素中的至少一種，即可進一步提高壓電特性。尤其是作為第 1 副成分，若將錳換算為氧化物後含於主成分的 0.1 質量%以上、1 質量%以下的範圍內，藉由提升其燒成性便可提高壓電特性。又，除該錳外，作為第 2 副成分，若將鈷、鐵、鎳、鋅、銦、鈦、鋳、鉛、鋁、鎳、銻、銻、矽、鍺及錫中至少一種換算為氧化物後，讓第 2 副成分的合計含於主成分的 0.01 質量%以上、1 質量%以下的範圍內，即可進一步提高壓電特性。

根據本發明之壓電瓷器的製造方法，其鍛燒含有構成第 1 鈣鈦礦型氧化物的元素、第 2 鈣鈦礦型氧化物及構成錫青銅型氧化物的元素的混合物，因此可容易獲得本發明之壓電瓷器，可實現本發明之壓電瓷器。

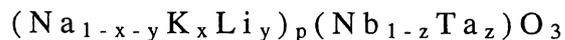
【實施方式】

以下，詳細說明本發明之實施形態。

本發明之一實施形態之壓電瓷器，其主要成分含有：含第 1 鈣鈦礦型氧化物、第 2 鈣鈦礦型氧化物及鎢青銅型氧化物的組成物。在該組成物中，第 1 鈣鈦礦型氧化物、第 2 鈣鈦礦型氧化物及鎢青銅型氧化物，可為固溶，也可完全不固溶。

第 1 鈣鈦礦型氧化物係由第 1 元素、第 2 元素及氧所組成。第 1 元素至少含有鈉與鉀，更且最好還可含鋰。第 2 元素至少含有鈮，更且最好還可含鉭。在如此之情況，因為不含鉛或使鉛含量減少，因此可獲得更為優良的壓電特性。另外，可提高居里溫度，可擴大使用溫度範圍。該第 1 鈣鈦礦型氧化物的化學式，如由下述化 1 所表示。

[化 1]



式中， x 為 $0 < x < 1$ 、 y 為 $0 < y < 1$ 、 z 為 $0 < z < 1$ 的範圍內的值。 P 若為化學計量論組成的話則為 1，但也可偏離化學計量論組成。氧的組成係以化學計量論所求得者，但也可偏離化學計量論組成。

又，第 1 元素的鉀含量，最好在 10 莫耳%以上、90 莫耳%以下的範圍內。亦即，例如，化 1 之 x ，依莫耳比最好在 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 的範圍內。若鉀含量過少，則無法充分增大比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及發生位移量，若鉀含量過多，則燒成時的鉀的揮發加劇，使得燒成困難。

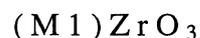
第 1 元素的鋰含量，最好在 0 莫耳%以上、10 莫耳%以下。亦即，例如，化 1 之 y ，依莫耳比最好在 $0 \leq y \leq 0.1$ 的範圍內。若鋰含量過多，則無法充分增大比介電常數 ϵ_r 、電性

機械結合係數 k_r 及發生位移量。

第 1 元素對第 2 元素的組成比(第 1 元素/第 2 元素)，例如，化 1 之 p ，依莫耳比最好在 0.95 以上、1.05 以下的範圍內。若低於 0.95，則比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及發生位移量減小，若超過 1.05，則因燒成密度降低而使得分極變得困難。

第 2 鈣鈦礦型氧化物係由至少含鹼土類金屬元素的第 3 元素、至少含銦的第 4 元素、以及氧所組成。鹼土類金屬元素最好為由鎂、鈣、鋇及鋇組成的群中至少一種。在如此之情況，即可獲得更為優良的壓電特性。該第 2 鈣鈦礦型氧化物的化學式，如由下述化 2 所表示。

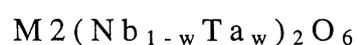
[化 2]



式中，M1 表示第 3 元素。第 3 元素、第 4 元素(Zr)與氧的組成比，係以化學計量論所求得者，但也可偏離化學計量論組成。

錫青銅型氧化物係由第 5 元素、第 6 元素及氧所組成。第 5 元素，例如最好至少含有鹼土類金屬元素，其中，最好含有由鎂、鈣、鋇及鋇組成的群中的至少一種。第 6 元素，例如至少含有鋰，最好還含有鉍。在如此之情況，因為不含鉛或使鉛含量減少，因此可獲得更為優良的壓電特性。該錫青銅型氧化物的化學式，如由下述化 3 所表示。

[化 3]



式中，M2 表示第 5 元素， w 為 $0 \leq w < 1$ 的範圍內的值。第 5 元素、第 6 元素 ($Nb_{1-w}Ta_w$) 與氧的組成比，係以化學計量論所求得者，但也可偏離化學計量論組成。

又，第 6 元素可與第 2 元素相同，也可不同。第 2 元素與第 6 元素的合計的鉬含量，最好在 10 莫耳%以下。若鉬含量過多，則不僅居里溫度降低，而且，電性機械結合係數 k_r 及發生位移量也減小。

此等第 1 鈣鈦礦型氧化物、第 2 鈣鈦礦型氧化物及鎢青銅型氧化物的組成比，依莫耳比最好在化 4 所示範圍內。亦即，組成物之第 2 鈣鈦礦型氧化物的含量，最好大於 0 莫耳%且低於 10 莫耳%。利用含有第 2 鈣鈦礦型氧化物，可增大比介電常數 ϵ_r 及發生位移量，但是，若第 2 鈣鈦礦型氧化物的含量過多，則使燒成變得困難。鎢青銅型氧化物的含量最好大於 0 莫耳%且在 1 莫耳%以下。利用含有鎢青銅型氧化物，可容易進行燒成，同時，可增大比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及發生位移量，但是，若鎢青銅型氧化物的含量過多，則會使電性機械結合係數 k_r 及發生位移量減小。

[化 4]



式中，A 表示第 1 鈣鈦礦型氧化物，B 表示第 2 鈣鈦礦型氧化物及 C 表示鎢青銅型氧化物， m 為 $0 < m < 0.1$ 、 n 為 $0 < n < 0.01$ 的範圍內的值。

該壓電瓷器除作為主成分的上述組成物外，作為其副成

分最好含有長週期型週期表的 3 族至 14 族元素中的至少一種。其可進一步提高壓電特性。該副成分，例如還有作為氧化物而存在於主成分的組成物的粒界的情況，但也可擴散而存在於主成分的部分組成物內。

其中，作為副成分，其第 1 副成分最好含錳。利用提升其燒成性而可提高壓電特性。錳含量換算為氧化物(MnO)，最好在主成分的 0.1 質量%以上、1 質量%以下的範圍內。在該範圍內可進一步提高燒成性。

作為副成分，除該錳外，其第 2 副成分最好含有鈷、鐵、鎳、鋅、銦、鈦、鉛、鋁、鎵、銻、矽、鍺及錫中至少一種。此等除提高燒成性外，還具有提升壓電特性的作用。最好第 2 副成分含量換算為氧化物(Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 ZnO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 及 SnO_2)後，讓此等合計含於主成分的 0.01 質量%以上、1 質量%以下的範圍內。在該範圍內可進一步提高壓電特性。

又，該壓電瓷器還可含有鉛(Pb)，但其含量最好在 1 質量%以下，若完全未含有鉛則尤佳。可將燒成時的鉛揮發及作為壓電商品流通於市場而被廢棄後的鉛對環境的釋放抑制在最小限度，從低公害化、對環境性及生態學的角度看極佳。

該壓電瓷器，例如，可適合用作為屬壓電元件的致動器等等的振動元件、發音體或感測器等等的材料。

第 1 圖顯示使用本實施形態之壓電瓷器的壓電元件的一

構成例。該壓電元件具備由本實施形態之壓電瓷器構成的壓電基板 1，及分別設於該壓電基板 1 的一對對向面 1a、1b 的一對電極 2、3。壓電基板 1，例如係於厚度方向、亦即電極 2、3 的對向方向被分極，利用藉由電極 2、3 施加電壓，以便於厚度方向形成縱振動及於徑向形成擴散振動。

電極 2、3 分別由如金 (Au) 等的金屬所構成，分別設於壓電基板 1 的對向面 1a、1b 的全面。在此等電極 2、3 上，如藉由未圖示的導線等電性連接未圖示的外部電源。

具有如此構成之壓電瓷器及壓電元件，例如，可以如下方式製造。

第 2 圖為顯示該壓電瓷器的製造方法的流程圖。首先，作為構成主成分的元素的原料，係根據需要分別準備含有鈉、鉀、鋰、銻、鉍、鹼土類金屬元素及鋯的氧化物粉末。另外，作為構成副成分的元素的原料，係根據需要分別準備含有如長週期型週期表的 3 族至 14 族元素中的至少一種的氧化物粉末，例如，準備含有錳、鈷、鐵、鎳、鋅、鈦、鈦、鋳、鉛、鋁、鎳、銻、矽、鎳及錫中至少一種的氧化物粉末。又，此等主成分及副成分的原料，還可使用如碳酸鹽或草酸鹽般利用燒成而形成為氧化物者，而非氧化物。接著，在充分乾燥此等原料後，以最終組成成為上述範圍的方式進行秤量(步驟 S101)。

接著，例如，藉由球磨機等將第 2 鈣鈦礦型氧化物的原料充分混合於有機溶媒中或水中後，進行乾燥，以 1000℃～1200℃ 進行 2～4 小時燒成，製作第 2 鈣鈦礦型氧化物(步驟

S102)。

在製成第 2 鈣鈦礦型氧化物後，藉由球磨機等將第 2 鈣鈦礦型氧化物與第 1 鈣鈦礦型氧化物、鎢青銅型氧化物的原料及副成分的原料充分混合於有機溶媒中或水中。其後，乾燥該混合物，進行加壓成形，以 $750^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 進行 1~4 小時鍛燒(步驟 S103)。如此般製作第 2 鈣鈦礦型氧化物後與其它的主成分的原料混合，是因為若混合第 2 鈣鈦礦型氧化物的原料與第 1 鈣鈦礦型氧化物的原料進行燒成，則將與第 1 鈣鈦礦型氧化物發生反應，而無法生成第 2 鈣鈦礦型氧化物的緣故。

在鍛燒後，例如，藉由球磨機等將該鍛燒物充分粉碎於有機溶媒中或水中，再度進行乾燥，加上黏合劑而製造顆粒。在製成顆粒後，使用一軸加壓成形機或靜水壓成形機(CIP)等加壓成形該顆粒粉末(步驟 S104)。

在成形之後，例如，加熱該成形體進行脫黏合劑處理，再以 $950^{\circ}\text{C} \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 進行 2~4 小時燒成(步驟 S105)。在燒成之後，根據需要加工獲得的燒成體而形成壓電基板 1，設置電極 2、3，在加熱之矽酮油中施加電場用以進行分極處理(步驟 S106)。藉此，可獲得如上述的壓電瓷器及第 1 圖所示壓電元件。

如上述，根據本實施形態，其含有含鈉、鉀與鈮的第 1 鈣鈦礦型氧化物；含鹼土類金屬元素與鋯的第 2 鈣鈦礦型氧化物；及鎢青銅型氧化物，且主成分之第 2 鈣鈦礦型氧化物的含量低於 10 莫耳%，因此可增大比介電常數 ϵ_r 、電性機

械結合係數 k_r 及發生位移量。另外，還可容易進行燒成。

藉此，針對未含有鉛或鉛含量少的壓電瓷器及壓電元件，可提高其可利用性。亦即，燒成時的鉛揮發少，即使流通於市場而被廢棄後，鉛釋放於環境中的危險性仍很低，而可實現從低公害化、對環境性及生態學的角度看仍極為優良的壓電瓷器及壓電元件的利用。

尤其是，若將第 1 元素的鉀含量設為 10 莫耳%以上、90 莫耳%以下，即可獲得更為優良的壓電特性，同時，可更為容易進行燒成。

另外，若第 1 元素含有 10 莫耳%以下的鋰，或使第 1 元素對第 2 元素的組成比(第 1 元素/第 2 元素)，依莫耳比成為 0.95 以上、1.05 以下的範圍內，即可進一步增大比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及發生位移量。

又，若組成物之鎢青銅型氧化物的含量設為 1 莫耳%以下，即可進一步增大比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及發生位移量。

除此之外，若鎢青銅型氧化物由含鹼土類金屬元素的第 5 元素、鈮(Nb)與鉭(Ta)組成的群中至少含鈮的第 6 元素及氧所組成，尤其是若第 5 元素含有由鎂、鈣、鋇及鋇組成的群中至少一種，即可獲得更為優良的壓電特性。

又，若第 2 元素與第 6 元素的合計的鉭含量設為 10 莫耳%以下，即可進一步增大電性機械結合係數 k_r 及發生位移量。

除此之外，若使副成分含有長週期型週期表的 3 族至 14

族元素中的至少一種，即可進一步提高壓電特性。尤其是若作為第 1 副成分，將錳換算為氧化物後含於主成分的 0.1 質量%以上、1 質量%以下的範圍內，藉由提升其燒成性而可提高壓電特性。又，除該錳外，作為第 2 副成分，若將鈷、鐵、鎳、鋅、銦、鈦、銳、鉛、鋁、鎳、銻、銻、矽、鍺及錫中至少一種換算為氧化物後，讓第 2 副成分的合計含於主成分的 0.01 質量%以上、1 質量%以下的範圍內，即可進一步提高壓電特性。

又，若混合第 2 鈣鈦礦型氧化物、構成第 1 鈣鈦礦型氧化物的元素的原料及構成錫青銅型氧化物的元素的原料，進行鍛燒、燒成，即可容易獲得本實施形態之壓電瓷器，可實現本發明之壓電瓷器。

[實施例]

茲進一步說明本發明的具體實施例。

(實施例 1-1、1-2)

以含化 5 所示第 1 鈣鈦礦型氧化物、第 2 鈣鈦礦型氧化物及錫青銅型氧化物的組成物為主成分，使用含有以該組成物為主成分的壓電瓷器，以第 2 圖所示步驟製成第 1 圖所示壓電元件。本實施例中，參照第 1 圖及第 2 圖，使用第 1 圖所示元件符號進行說明。

[化 5]



首先，作為主成分的原料，分別準備碳酸鈉(Na_2CO_3)粉末、碳酸鉀(K_2CO_3)粉末、碳酸鋰(Li_2CO_3)粉末、氧化鈮

(Nb_2O_5)粉末、碳酸鋇(SrCO_3)粉末、氧化鋯(ZrO_2)粉末及碳酸鋇(BaCO_3)粉末。另外作為副成分的原料，準備碳酸錳(MnCO_3)粉末。接著，在充分乾燥此等主成分及副成分的原料後，其主成分成為化 5 及表 1 所示組成，屬副成分的錳含量，以換算為氧化物(MnO)後成為主成分的 0.31 質量%的方式進行秤量(參照第 2 圖、步驟 S101)。又，副成分的含量，係換算為將主成分的原料中的碳酸鹽解離 CO_2 所得的氧化物，且使屬副成分的原料的碳酸錳粉末的混合量成為該換算後的主成分原料的合計質量的 0.5 質量%。

[表 1]

	主成分的組成 m(莫耳)	副成分 Mn 含 量※(質量%)	比介電常 數 ϵ_r	電性機械結 合係數 k_r (%)	發生位移量 (%)
實施例 1-1	0.005	0.31	737	38.2	0.086
實施例 1-2	0.01	0.31	889	40.4	0.100
比較例 1-1	0	0.31	535	43.1	0.083
比較例 1-2	0.1	0.31	-	-	-

※換算為氧化物(MnO)的相對主成分的值。

接著，藉由球磨機等將碳酸鋇粉末及氧化鋯粉末混合於水中進行乾燥後，以 1100°C 進行 2 小時燒成，製成屬第 2 鈣鈦礦型氧化物的鋯酸鋇(參照第 2 圖、步驟 S102)。

在製成鋯酸鋇後，藉由球磨機等將該鋯酸鋇與其它主成分原料及副成分的原料混合於水中進行乾燥，進行加壓成形，以 $850^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 進行 2 小時鍛燒(參照第 2 圖、步驟

S103)。在鍛燒後，使用球磨機等在水中進行粉碎，再度進行乾燥，加上聚乙烯醇而製造顆粒。在製成顆粒後，使用一軸加壓成形機，以約 40MPa 的壓力將該顆粒粉末加壓成形為直徑為 17mm 的圓板狀圓片(參照第 2 圖、步驟 S104)。

在成形之後，以 650°C、4 小時加熱該成形體進行脫黏合劑處理，再以 950°C ~ 1350°C 進行 4 小時燒成(參照第 2 圖、步驟 S105)。在燒成之後，將該燒成體加工為 0.6mm 的圓板狀而製成壓電基板 1，並於其兩面印刷銀糊劑，以 650°C 進行燒附而形成電極 2、3。在形成電極 2、3 後，在 30°C ~ 250°C 之矽酮油中施加 1 分鐘 ~ 30 分鐘的 3kV/mm ~ 10 kV/mm 的電場用以進行分極處理(參照第 2 圖、步驟 S106)。藉此，可獲得實施例 1、2 的壓電元件。

針對獲得的實施例 1-1、1-2 的壓電元件，在放置 24 小時後，作為壓電特性測定比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及施加 3kV/mm 的電場時的發生位移量。對比介電常數 ϵ_r 及電性機械結合係數 k_r 的測定，係使用電阻分析器(惠普公司製 HP4194A)，而測定比介電常數 ϵ_r 時的頻率為 1kHz。對發生位移量的測定，係使用第 3 圖所示依渦電流的位移測定裝置。該位移測定裝置係在一對電極 11、12 間夾入樣料 13，藉由位移感測器 14 檢測出經施加直流電流的情況的樣料 13 的位移，並由位移檢測器 15 求得其發生位移量。表 1 顯示其結果。又，表 1 所示發生位移量，係以樣料的厚度除測定值並乘以 100 所得的值(測定值/樣料厚度×100)。

作為本實施例之比較例 1-1，除設為未含有屬第 2 鈣鈦

礦型氧化物的銦酸鋁外，亦即除將化 5 中的 m 值設為 0 外，其餘與實施例 1-1、1-2 相同製成壓電元件。另外，作為本實施例之比較例 1-2，除將主成分的銦酸鋁的含量設為 10 莫耳 % 外，亦即除將化 5 中的 m 值設為 0.1 外，其餘與實施例 1-1、1-2 相同製成壓電元件。又，副成分的含量與實施例 1-1、1-2 相同。

針對比較例 1-1、1-2，與實施例 1-1、1-2 相同，測定比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及施加 3kV/mm 的電場時的發生位移量。此等結果也集中顯示於表 1 內。

如表 1 所示，根據實施例 1-1、1-2，其可獲得較未含有銦酸鋁的比較例 1-1 更大值的比介電常數 ϵ_r 及發生位移量。另外，隨著化 5 之 m 變大，亦即隨著銦酸鋁含量的增多，可觀察到比介電常數 ϵ_r 及發生位移量增大的傾向。又，在銦酸鋁含量為 10 莫耳 % 的比較例 1-2 中，無法進行燒成，無法進行特性測定。

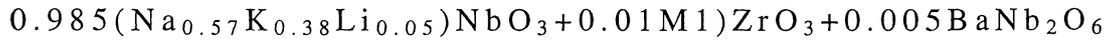
亦即，可知加上第 1 鈣鈦礦型氧化物及錫青銅型氧化物，若在主成分中，在低於 10 莫耳 % 的範圍內含有第 2 鈣鈦礦型氧化物，則可進一步增大發生位移量。

(實施例 1-3 ~ 1-5)

除含有化 6 所示組成物作為主成分外，其餘與實施例 1-2 相同製成壓電元件。此時，在實施例 1-3 ~ 1-5，如表 2 所示般使第 3 元素(化 6 中的 M1)變化。對鎂、鈣及鋇的原料，使用鹽基性碳酸鎂 ($4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 粉末、碳酸鈣 (CaCO_3) 粉末及碳酸鋇粉末。又，副成分的含量與實

施例 1-2 相同。

[化 6]



[表 2]

	主成分的組成 M1	副成分 Mn 含量 ※(質量%)	比介電常數 ϵ_r	電性機械結合 係數 k_r (%)	發生位移量 (%)
實施例 1-2	Sr	0.31	889	40.4	0.100
實施例 1-3	Mg	0.31	791	37.2	0.087
實施例 1-4	Ca	0.31	852	38.0	0.092
實施例 1-5	Ba	0.31	820	37.9	0.090
比較例 1-1	-	0.31	535	43.1	0.083

※換算為氧化物(MnO)的相對主成分的值。

針對實施例 1-3 ~ 1-5，也與實施例 1-2 相同，測定比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及施加 3kV/mm 的電場時的發生位移量。表 2 顯示此等結果與實施例 1-2 及比較例 1-1 的結果。

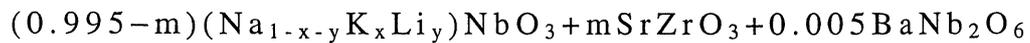
如表 2 所示，根據實施例 1-3 ~ 1-5，與實施例 1-2 相同，其可獲得較比較例 1-1 更大值的比介電常數 ϵ_r 及發生位移量。亦即，即使使第 3 元素變化，仍可提高壓電特性，增大發生位移量。

(實施例 2-1 ~ 2-7)

除含有化 7 所示組成物作為主成分外，其餘與實施例 1-1、1-2 相同製成壓電元件。此時，在實施例 2-1 ~ 2-7，如

表 3 所示般使第 1 元素的組成(化 7 中的 x 及 y 的值)與屬第 2 鈣鈦礦型氧化物的銻酸鋇的含量(化 7 中的 m 值)變化。又,副成分的含量與實施例 1-1、1-2 相同。

[化 7]



[表 3]

	主成分的組成			副成分 Mn 含量※ (質量%)	比介電常數 ϵ_r	電性機械 結合係數 kr(%)	發生位 移量 (%)
	X (莫耳)	Y (莫耳)	M (莫耳)				
實施例 2-1	0.19	0.05	0.08	0.31	583	26.7	0.054
實施例 2-2	0.285	0.05	0.01	0.31	536	34.1	0.066
實施例 2-3	0.285	0.05	0.02	0.31	766	34.5	0.079
實施例 2-4	0.36	0.1	0.01	0.31	1211	33.3	0.096
實施例 2-5	0.75	0.05	0.03	0.31	620	30.4	0.063
實施例 2-6	0.6	0	0.01	0.31	429	40.6	0.070
實施例 2-7	0.8	0	0.08	0.31	507	25.5	0.048
比較例 2-1	0.19	0.05	0	0.31	348	30.5	0.048
比較例 2-2	0.285	0.05	0	0.31	344	34.8	0.052
比較例 2-3	0.36	0.1	0	0.31	763	34.3	0.080
比較例 2-4	0.75	0.05	0	0.31	374	32.2	0.053
比較例 2-5	0.6	0	0	0.31	270	42.8	0.058
比較例 2-6	0.8	0	0	0.31	239	29.2	0.040

※換算為氧化物(MnO)的相對主成分的值。

作為本實施例之比較例 2-1~2-6，除設為未含有屬第 2 鈣鈦礦型氧化物的銻酸鋇外，其餘與實施例 2-1~2-7 相同製成壓電元件。其中，比較例 2-1 對應於實施例 2-1，比較例 2-2 對應於實施例 2-2、2-3，比較例 2-3 對應於實施例 2-4，比較例 2-4 對應於實施例 2-5，比較例 2-5 對應於實施例 2-6，比較例 2-6 對應於實施例 2-7。

針對實施例 2-1~2-7 及比較例 2-1~2-6，與實施例 1-1、1-2 相同，測定比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及施加 3kV/mm 的電場時的發生位移量。此等結果顯示於表 3 內。

如表 3 所示，根據實施例 2-1~2-7，與實施例 1-1、1-2 相同，其可獲得較比較例更大值的比介電常數 ϵ_r 及發生位移量。另外，隨著化 7 之 x 值變大，亦即隨著鉀含量的增多，可觀察到比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及發生位移量增大，且顯示為極大值後減小的傾向。亦即，可知若將第 1 元素的鉀含量設為 10 莫耳%以上、90 莫耳%以下，即可提高壓電特性，可增大發生位移量。

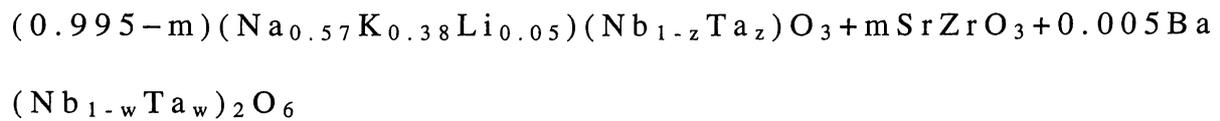
又，含鋰之第 1 元素，可見到其比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及發生位移量進一步增大的傾向。亦即，可知若在第 1 元素中含有 10 莫耳%以下的鋰，即可提高壓電特性，可增大發生位移量。

(實施例 3-1、3-2)

除含有化 8 所示組成物作為主成分外，其餘與實施例 1-1、1-2 相同製成壓電元件。此時，在實施例 3-1、3-2，如

表 4 所示般使鉬含量(化 8 中的 z 及 w 值)與屬第 2 鈣鈦礦型氧化物的銻酸鋇的含量(化 8 中的 m 值)變化。又, 副成分的含量與實施例 1-1、1-2 相同, 並使用氧化鉬(Ta_2O_5)粉末用作爲鉬原料。

[化 8]



[表 4]

	主成分的組成 M1		副成分 Mn 含量※ (質量%)	比介電常數 ϵ_r	電性機械 結合係數 $k_r(\%)$	發生位移量 (%)
	z, w (莫耳)	M (莫耳)				
實施例 1-1	0	0.005	0.31	737	38.2	0.086
實施例 1-2	0	0.01	0.31	889	40.4	0.100
實施例 3-1	0.05	0.005	0.31	912	41.4	0.104
實施例 3-2	0.05	0.01	0.31	1108	43.6	0.120
比較例 1-1	0	0	0.31	535	43.1	0.083
比較例 3-1	0.05	0	0.31	883	42.0	0.101

※換算爲氧化物(MnO)的相對主成分的值。

作爲本實施例之比較例 3-1, 除設爲未含有屬第 2 鈣鈦礦型氧化物的銻酸鋇外, 其餘與實施例 3-1、3-2 相同製成壓電元件。針對實施例 3-1、3-2 及比較例 3-1, 與實施例 1-1、1-2 相同, 測定比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及施加

3 kV/mm 的電場時的發生位移量。表 3 顯示此等結果與實施例 1-1、1-2 及比較例 1-1 的結果。

如表 4 所示，根據實施例 3-1、3-2，與實施例 1-1、1-2 相同，其可獲得較比較例 3-1 更大值的比介電常數 ϵ_r 及發生位移量。另外，在第 2 元素及第 6 元素內含鉬的實施例 3-1、3-2，較未含鉬的實施例 1-1、1-2，可獲得更大的發生位移量。

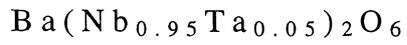
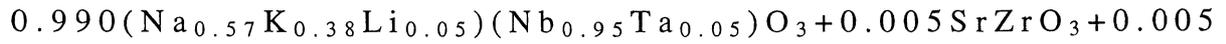
亦即，可知若在第 2 元素及第 6 元素內含有鉬，即可進一步增大發生位移量。

又，本實施例中，顯示第 2 元素及第 6 元素的鉬含量，亦即化 8 之 z 及 w 的值為相同的情況，但即使 z 及 w 的值各異，仍可獲得相同的結果。

(實施例 4-1~4-3、5-1~5-13)

除含有化 9 所示組成物作為主成分、還添加表 5 或表 6 所示副成分外，其餘與實施例 3-1 相同製成壓電元件。又，第 2 副成分的原料使用氧化鈷 (Co_3O_4) 粉末、氧化鐵 (Fe_2O_3) 粉末、氧化鎳 (NiO) 粉末、氧化鋅 (ZnO) 粉末、氧化釷 (Sc_2O_3) 粉末、氧化鈦 (TiO_2) 粉末、氧化鋯 (ZrO_2) 粉末、氧化鈺 (HfO_2) 粉末、氧化鋁 (Al_2O_3) 粉末、氧化鎵 (Ga_2O_3) 粉末、氧化銦 (In_2O_3) 粉末、氧化矽 (SiO_2) 粉末、氧化鍺 (GeO_2) 粉末或氧化錫 (SnO_2) 粉末。表 5 或表 6 所示副成分的含量，係相對換算為氧化物 (MnO 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 ZnO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 及 SnO_2) 的主成分的值。

[化 9]



[表 5]

	第 1 副成分	第 2 副成分		比介電常數 ϵ_r	電性機械結 合係數 k_r (%)	發生位 移量 (%)
	Mn 含量※ (質量%)	元素	含量※(質量%)			
實施例 3-1	0.31	-	0	912	41.4	0.104
實施例 4-1	0.31	Co	0.01	922	43.2	0.109
實施例 4-2	0.31	Co	0.2	944	47.2	0.120
實施例 4-3	0.31	Co	1	905	44.1	0.110

※換算為氧化物的相對主成分的值。

[表 6]

	第 1 副成分 Mn	第 2 副成分		比介電常數 ϵ_r	電性機械 結合係數 $k_r(\%)$	發生位 移量 (%)
	含量※ (質量%)	元素	含量※(質量%)			
實施例 3-1	0.31	-	0	912	41.4	0.104
實施例 4-2	0.31	Co	0.2	944	47.2	0.120
實施例 5-1	0.31	Fe	0.2	943	44.5	0.113
實施例 5-2	0.31	Ni	0.2	929	44.8	0.113
實施例 5-3	0.31	Zn	0.2	948	46.1	0.118
實施例 5-4	0.31	Sc	0.2	979	45.1	0.117
實施例 5-5	0.31	Ti	0.2	1117	42.3	0.117
實施例 5-6	0.31	Zr	0.2	1200	40.8	0.117
實施例 5-7	0.31	Hf	0.2	1060	43.2	0.117
實施例 5-8	0.31	Al	0.2	1038	41.2	0.110
實施例 5-9	0.31	Ga	0.2	1116	41.5	0.115
實施例 5-10	0.31	In	0.2	1055	41.1	0.111
實施例 5-11	0.31	Si	0.2	1028	40.3	0.107
實施例 5-12	0.31	Ge	0.2	1100	43.4	0.119
實施例 5-13	0.31	Sn	0.2	1050	42.0	0.113

※換算為氧化物的相對主成分的值。

針對實施例 4-1~4-3、5-1~5-13，也與實施例 1-1、1-2 相同，測定比介電常數 ϵ_r 、電性機械結合係數 k_r 及施加 3 kV/mm 的電場時的發生位移量。表 5、6 顯示此等結果與實

施例 3-1 的結果。

如表 5 所示，根據添加鈷作為第 2 副成分的實施例 4-1 ~ 4-3，其可獲得較未含有第 2 副成分的實施例 3-1 更大的發生位移量。另外，若比較實施例 4-1 ~ 4-3 可知，當增加屬第 2 副成分的鈷含量時，可看見發生位移量增大，且在顯示極大值後減小的傾向。

另外，如表 6 所示，作為第 2 副成分，在含有鐵、鎳、鋅、銦、鈦、銳、鉛、鋁、鎳、銻、銻、矽、鍺或錫的情況，也與鈷相同，可見到發生位移量的增大。

亦即，作為第 2 副成分，可知若含有鈷、鐵、鎳、鋅、銦、鈦、銳、鉛、鋁、鎳、銻、銻、矽、鍺及錫的群中至少一種，即可進一步提高壓電特性。另外，可知第 2 副成分的含量，最好在換算為氧化物後，其合計在主成分的 0.01 質量%以上、1 質量%以下的範圍內。

又，上述實施例中，針對含有第 1 鈣鈦礦型氧化物、第 2 鈣鈦礦型氧化物及鎢青銅型氧化物的組成物的組成的若干例子，進行了說明，但若在上述實施形態說明的組成範圍內，即便為其它的組成仍可獲得相同結果。

以上，以實施形態及實施例為例說明了本發明，但本發明不限於上述實施形態及實施例，其可作種種的變化。例如，上述實施形態及實施例中，針對含有第 1 鈣鈦礦型氧化物、第 2 鈣鈦礦型氧化物及鎢青銅型氧化物的組成物的情況進行了說明，但還可於該組成物內含有除第 1 鈣鈦礦型氧化物、第 2 鈣鈦礦型氧化物及鎢青銅型氧化物外的其它成分。

另外，上述實施形態及實施例中，說明了主成分的組成物，作為第 1 元素至少含有由鈉與鉀與鋰組成的群中的鈉與鉀，作為第 2 元素至少含有由銻與鉍組成的群中的銻，作為第 3 元素至少含有鹼土類金屬元素中的一種，作為第 4 元素至少含有鈦，作為第 5 元素至少含有鹼土類金屬元素中的一種，作為第 6 元素至少含有由銻與鉍組成的群中的銻的情況，但此等第 1 元素、第 2 元素、第 3 元素、第 4 元素、第 5 元素及第 6 元素，也可含有此等以外的其它元素。

上述實施形態及實施例中，說明了除主成分外還含有副成分的情況，但本發明只要含有主成分，即使未含有副成分仍可廣泛應用。另外，針對含有其它副成分的情況，也同樣可應用。

除此之外，上述實施形態中，舉例說明了單層構造的壓電元件，但對具有疊層構造等的其它構造的壓電元件，同樣可應用本發明。另外，舉例致動器等振動元件、發音體及感測器作為壓電元件，但針對其它的壓電元件，也可應用本發明。

(產業上的可利用性)

可用於致動器等振動元件、發音體及感測器等壓電元件。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為顯示使用本發明之一實施形態之壓電瓷器的壓電元件的構成圖。

第 2 圖為顯示本發明之一實施形態之壓電瓷器及壓電元

件的製造方法的流程圖。

第 3 圖為顯示本發明之實施例中用於發生位移量的測定的位移測定裝置的構成圖。

【元件符號說明】

1	壓電基板
1 a、1 b	對向面
2、3	電極
11、12	電極
13	樣料
14	位移感測器
15	位移檢測器

五、中文發明摘要：

[課題]

提供一種使用溫度範圍廣，可獲得大位移量，燒成容易且從低公害化、對環境性及生態學的角度看仍優良的壓電瓷器及其製造方法。

[解決手段]

壓電基板(1)含有 $(1-m-n)\{(Na_{1-x-y}K_xLi_y)(Nb_{1-z}Ta_z)O_3\} + m\{(M1)ZrO_3\} + n\{M2(Nb_{1-w}Ta_w)_2O_6\}$ 當作主成分，其中M1、M2為鹼土類金屬元素，較佳為在 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq m \leq 0.1$ 、 $0 \leq n \leq 0.01$ 的範圍內。藉此，可提高居里溫度，同時可增大發生位移量，還可容易進行燒成。在燒成時，於製作 $(M1)ZrO_3$ 後，與其它的原料混合。

六、英文發明摘要：

[Purpose]

To provide a piezoelectric porcelain having a wide working temperature range, may obtain a large amount of displacement, can be easily fired and is low environmental pollution while it is also excellent from the viewpoint of environment and ecology, and to provide a process for producing it.

[Constitution]

The piezoelectric porcelain comprises as main component $(1-m-n)\{(Na_{1-x-y}K_xLi_y)(Nb_{1-z}Ta_z)O_3\} + m\{(M1)ZrO_3\} + n\{M2(Nb_{1-w}Ta_w)_2O_6\}$, wherein M1 and M2 are an alkaline earth metal element and preferably $0.1 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq m \leq 0.1$, $0 \leq n \leq 0.01$, whereby the Curie temperature can be elevated while the amount of occurrence displacement can be increased and the firing can be easily conducted too. During the firing, it is mixed with other raw materials after $(M1)ZrO_3$ is produced.

十、申請專利範圍：

1. 一種壓電瓷器，其特徵為包含一含有第 1 鈣鈦礦型氧化物、第 2 鈣鈦礦型氧化物及鎢青銅型氧化物的組成物；
其中第 1 鈣鈦礦型氧化物係由含鈉(Na)與鉀(K)的第 1 元素、鈮(Nb)與鉭(Ta)所組成族群中至少含鈮的第 2 元素、以及氧(O)所組成；
該第 2 鈣鈦礦型氧化物係由含鹼土類金屬元素的第 3 元素、含鋯(Zr) 的第 4 元素、以及氧所組成；
該組成物中第 2 鈣鈦礦型氧化物的含量係低於 10 莫耳%。
2. 如申請專利範圍第 1 項之壓電瓷器，其中第 1 元素的鉀含量係在 10 莫耳%以上和 90 莫耳%以下的範圍內。
3. 如申請專利範圍第 1 項之壓電瓷器，其中第 1 元素更含有鋰，該第 1 元素的鋰含量係在 10 莫耳%以下。
4. 如申請專利範圍第 1 項之壓電瓷器，其中該組成物中鎢青銅型氧化物的含量係在 10 莫耳%以下。
5. 如申請專利範圍第 1 項之壓電瓷器，其中鎢青銅型氧化物係由含鹼土類金屬元素的第 5 元素、鈮與鉭組成族群中至少含鈮的第 6 元素、以及氧所組成。
6. 如申請專利範圍第 5 項之壓電瓷器，其中第 2 元素與第 6 元素之合計的鉭含量係在 0 莫耳%以上和 10 莫耳%以下的範圍內。
7. 如申請專利範圍第 1 項之壓電瓷器，其中以該組成物為主成分，而更含有作為副成分的含長週期型週期表的 3 族至

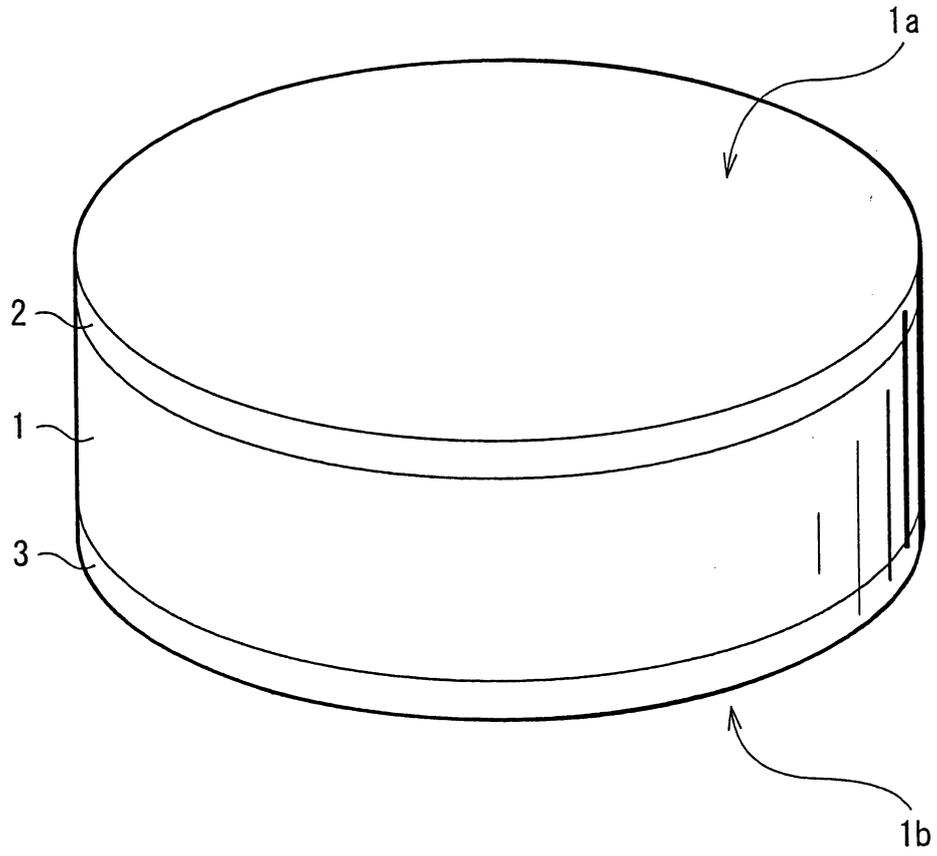
14 族元素中的至少一種。

8. 如申請專利範圍第 7 項之壓電瓷器，其中作為副成分的第 1 副成分，係將錳 (Mn) 換算為氧化物後含於主成分的 0.1 質量%以上和 1 質量%以下的範圍內。
9. 如申請專利範圍第 8 項之壓電瓷器，其中該副成分除了含有第 1 副成分，亦含有作為第 2 副成分的由鈷 (Co)、鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、鋅 (Zn)、鈦 (Sc)、鈦 (Ti)、鋯 (Zr)、鉿 (Hf)、鋁 (Al)、鎵 (Ga)、銦 (In)、矽 (Si)、鍺 (Ge) 及錫 (Sn) 所組成族群中至少一種，換算為氧化物 (Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 ZnO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 及 SnO_2) 後，讓該第 2 副成分的合計含於主成分的 0.01 質量%以上和 1 質量%以下的範圍內。
10. 一種壓電瓷器之製造方法，係含有由含鈉 (Na) 與鉀 (K) 的第 1 元素、鈮 (Nb) 與鉭 (Ta) 組成的群中至少含鈮的第 2 元素及氧 (O) 所組成的第 1 鈣鈦礦型氧化物；由含鹼土類金屬元素中至少一種的第 3 元素、含鋯 (Zr) 的第 4 元素及氧所組成的第 2 鈣鈦礦型氧化物；及鎢青銅型氧化物的壓電瓷器的製造方法，其特徵為包含：
鍛燒含有構成該第 1 鈣鈦礦型氧化物的元素、該第 2 鈣鈦礦型氧化物及構成該鎢青銅型氧化物的元素的混合物之步驟。

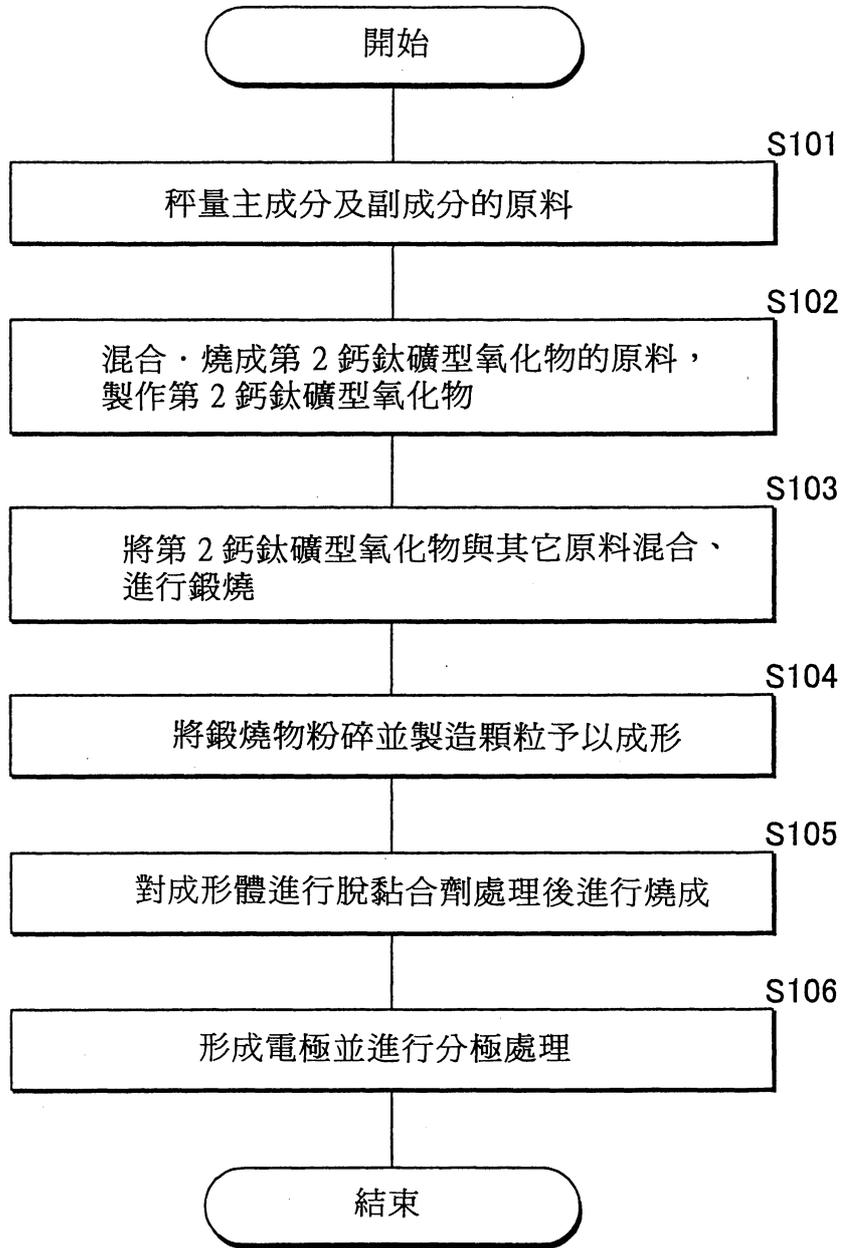
十一、圖式：

(1)

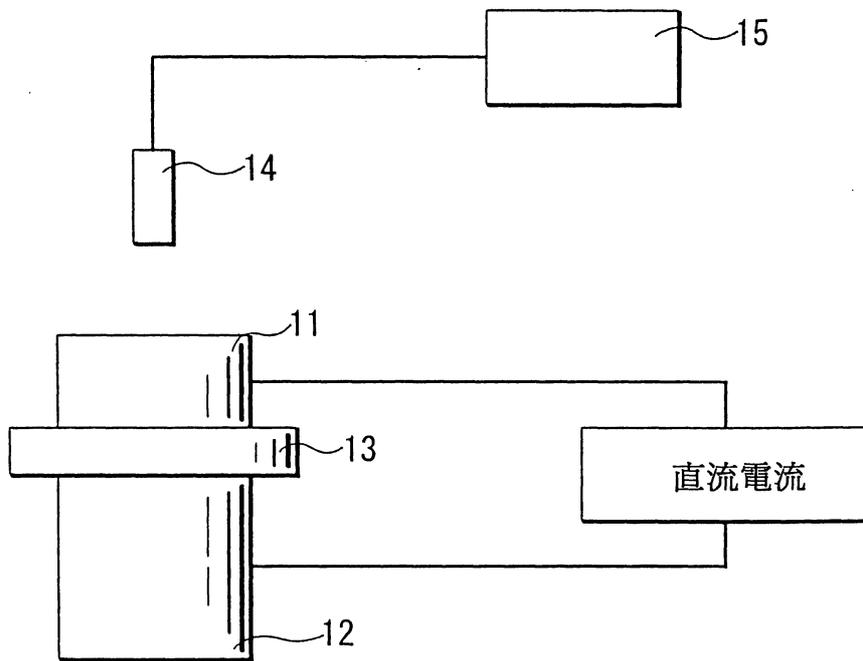
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	壓電基板
1a、1b	對向面
2、3	電極

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：