(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-7181
(P2009-7181A)
(43)公開日　平成21年1月15日(2009.1.15)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C04B 35/46	(2006.01)	C04B	35/46	ZABJ	4G031
H01L 41/187	(2006.01)	H01L	41/18	101J	
H01L 41/24	(2006.01)	H01L	41/22	A	
H01L 41/107	(2006.01)	H01L	41/08	A	
H01L 41/22	(2006.01)	H01L	41/22	B	

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 11 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-167230 (P2007-167230)
(22)出願日　平成19年6月26日 (2007.6.26)

(71)出願人　000000240
太平洋セメント株式会社
東京都中央区明石町８番１号
(74)代理人　100114258
弁理士　福地　武雄
(74)代理人　100125391
弁理士　白川　洋一
(72)発明者　福永　了一
宮城県仙台市泉区明通三丁目２４番１号
太平洋セメント株式会社内

Fターム(参考)　4G031 AA01 AA05 AA06 AA11 AA26
AA28 AA35 BA10 CA04 CA08
GA02 GA04 GA11

(54)【発明の名称】非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤、非鉛系圧電セラミックスおよび非鉛系圧電セラミックスの製造方法

(57)【要約】
【課題】低温で焼結可能な非鉛系圧電セラミックスを提供する。
【解決手段】非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤は、x（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－y（$BaTiO_3$）－z（$SrTiO_3$）（ただし、x＋y＋z＝1）の組成で表される化合物を主成分とする非鉛系圧電セラミックスの製造に用いられる焼結助剤であって、少なくとも酸化ビスマスと酸化亜鉛とを有し、残部が酸化ホウ素からなる。上記の成分を有する焼結助剤を用いれば、１１００℃以下の焼成で、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを緻密化させることができる。その結果、非鉛系圧電セラミックスを用いて圧電デバイスを作製することができ、自然環境へのダメージを防止することができる。
【選択図】図５

母材組成	試料番号	焼成温度 (℃)	BBZ添加量 (wt %)	密度 (kg/m^3)	機械結合係数 k_r	比誘電率 ε_r	$\tan\delta$ (%)
試料番号 1		1200	0	5.72×10^3	0.18	1458	4.3
		1100	5	5.46×10^3	0.14	1386	6.2
試料番号 13		1200	0	5.82×10^3	0.17	872	2.7
		1100	5	5.51×10^3	0.17	857	3.4

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）の組成で表される化合物を主成分とする非鉛系圧電セラミックスの製造に用いられる焼結助剤であって、
少なくとも酸化ビスマスと酸化亜鉛とを有し、残部が酸化ホウ素からなることを特徴とする非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤。
【請求項２】
前記酸化ビスマス、酸化亜鉛および酸化ホウ素の金属組成比は、モル％で、１０≦Ｂｉ≦４０、２０≦Ｚｎ≦９０、および０≦Ｂ≦４０（合計１００モル％）であることを特徴とする請求項１記載の非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤。
【請求項３】
ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）の組成で表される化合物を主成分とする非鉛系圧電セラミックスであって、
前記非鉛系圧電セラミックス材料に対して、請求項１または請求項２に記載の非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤を０．５重量％以上５重量％以下添加し、１１００℃以下で焼成して得られ、
密度が5.2×10^3ｋｇ／m^3以上であることを特徴とする非鉛系圧電セラミックス。
【請求項４】
前記ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）の組成において、
ｘ＝０．８３、０．１０≦ｙ≦０．１７、０≦ｚ≦０．０７を満たすことを特徴とする請求項３記載の非鉛系圧電セラミックス。
【請求項５】
請求項３または請求項４記載の非鉛系圧電セラミックスからなる圧電体層とＡｇ－Ｐｄからなる内部電極層とを交互に積層して一体焼成により形成されることを特徴とする積層型圧電デバイス。
【請求項６】
ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）の組成で表される化合物を主成分とする非鉛系圧電セラミックスの仮焼粉末に対して、請求項１または請求項２に記載の非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤を０．５重量％以上５重量％以下添加する添加工程と、
前記添加工程により得られた材料の成形体を１１００℃以下で焼成する焼成工程と、を含むことを特徴とする非鉛系圧電セラミックスの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、低温焼結を可能にする非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤、非鉛系圧電セラミックスおよび非鉛系圧電セラミックスの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、圧電セラミック素子材料として鉛化合物を含まない圧電磁器組成物が注目され、研究開発が進められている（たとえば、特許文献１）。このような圧電磁器組成物は鉛化合物を含まないため、自然環境に対して負荷を小さくすることができる。
【０００３】
上記の特許文献１に記載されている圧電磁器組成物は、組成式をｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）とした時、これらの成分を頂点とする三角座標中、組成が所定の点で囲まれる範囲内に存在する。

これにより、キュリー温度が高く、実用が可能な非鉛の圧電磁器組成物を提供している。
【０００４】
一方、デバイスの機能を高めるために、圧電セラミックスと電極とを積層させた積層型の圧電デバイスの需要が高まっている。その積層型の圧電デバイスの内部には、Ａｇ－Ｐｄ等の材料を用いた内部電極が設けられており、内部電極に用いられるＡｇ－Ｐｄ等の材料は、１１００℃を超える温度に達すると溶融する。
【特許文献１】特開２００３－２０１１７２号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、上記の特許文献１の圧電セラミックスは、１２００℃の高温で焼成される場合には焼結体の緻密化が達成されるが、非鉛系材料で積層型の圧電デバイスを製造しようとすると、圧電体層の緻密化の温度が内部電極の融解温度を超えてしまう。
【０００６】
一方、焼成温度１１００℃以下では、焼成の工程で内部電極が融解することはないが、圧電セラミックスの緻密化が達成されず、十分な圧電特性を得ることができない。本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、低温で焼結可能な非鉛系圧電セラミックス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】
（１）上記の目的を達成するため、本発明に係る非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤は、ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）の組成で表される化合物を主成分とする非鉛系圧電セラミックスの製造に用いられる焼結助剤であって、少なくとも酸化ビスマスと酸化亜鉛とを有し、残部が酸化ホウ素からなることを特徴としている。
【０００８】
上記の成分を有する焼結助剤を用いれば、１１００℃以下の焼成で、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを緻密化させることができる。その結果、非鉛系圧電セラミックスを用いて積層型圧電デバイスを作製することができる。そして、自然環境へのダメージを防止することができる。
【０００９】
（２）また、本発明に係る非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤は、前記酸化ビスマス、酸化亜鉛および酸化ホウ素の金属組成比は、モル％で、１０≦Ｂｉ≦４０、２０≦Ｚｎ≦９０、および０≦Ｂ≦４０（合計１００モル％）であることを特徴としている。
【００１０】
このように、本発明の圧電セラミックス用焼結助剤は、Ｂｉ：Ｚｎ：Ｂの組成比が緻密化に最も効果のある組成である。製造工程において、この焼結助剤をＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスに添加することで、１１００℃以下の焼成でＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを緻密化し十分な圧電特性もたせることができる。
【００１１】
（３）また、本発明に係る非鉛系圧電セラミックスは、ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）の組成で表される化合物を主成分とする非鉛系圧電セラミックスであって、前記非鉛系圧電セラミックス材料に対して、上記の非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤を０．５重量％以上５重量％以下添加し、１１００℃以下で焼成して得られ、密度が5.2×10^3ｋｇ／m^3以上であることを特徴としている。
【００１２】
このように、上記の焼結助剤を０．５重量％以上５重量％以下添加し、１１００℃以下で焼成することで、密度が5.2×10^3ｋｇ／m^3以上のＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを得ることができる。そして、１１００℃以下でも十分に緻密化するため、こ

の非鉛の材料を圧電デバイスに応用することができる。

【００１３】

（４）また、本発明に係る非鉛系圧電セラミックスは、前記ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）の組成において、ｘ＝０．８３、０．１０≦ｙ≦０．１７、０≦ｚ≦０．０７を満たすことを特徴としている。このような組成の非鉛系圧電セラミックスを作製することで、非鉛系圧電セラミックスの機械結合係数ｋｒを高くして、その圧電特性を向上させることができる。

【００１４】

（５）また、本発明に係る積層型圧電デバイスは、上記の非鉛系圧電セラミックスからなる圧電体層とＡｇ－Ｐｄからなる内部電極層とを交互に積層して一体焼成により形成されることを特徴としている。このような一体焼成されている非鉛の積層型の圧電デバイスを小型で高機能な圧電デバイスとして応用することができる。

【００１５】

（６）また、本発明に係る非鉛系圧電セラミックスの製造方法は、ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）の組成で表される化合物を主成分とする非鉛系圧電セラミックスの仮焼粉末に対して、上記の非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤を０．５重量％以上５重量％以下添加する添加工程と、前記添加工程により得られた材料の成形体を１１００℃以下で焼成する焼成工程と、を含むことを特徴としている。

【００１６】

このように、上記の焼結助剤を３．０重量％以上添加し、１１００℃以下で焼成することで、緻密化したＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを得ることができる。これにより、Ａｇ－Ｐｄ等からなる内部電極を有する積層型の圧電デバイスを一体焼成で製造することができる。

【発明の効果】

【００１７】

本発明によれば、１１００℃以下の焼成で、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを緻密化させることができる。その結果、非鉛系圧電セラミックスを用いて積層型圧電デバイスを作製することができる。そして自然環境へのダメージを防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

本発明者は、鉛を含まない非鉛の積層型圧電デバイスを作製するためＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを圧電体層とした積層型圧電デバイスの開発を試みた。その過程において、本発明者は、内部電極が融解しない温度で積層型圧電デバイスを焼成する必要があることに着目し、特定の焼結助剤を添加することでＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを低温で緻密化できることを見出した。以下に、本発明の実施形態を説明する。

【００１９】

（焼結助剤の組成）

ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックス等の母材の圧電特性を悪化させずに、セラミック部材の焼結温度を低下させるには、反応性の高く融点の低いZnOやBi_2O_3を添加し、粒界相に液相を作り低温焼結を促進するのが効果的である。たとえば、４価のＴｉに対し、３価のＢｉなどの価数の異なるイオンを添加するとＴｉサイトで置換され、酸素イオンの空孔が生成され、この酸素空孔は焼結中のイオンの拡散を増加させる。この結果として焼結温度が効果的に低下する。

【００２０】

本発明に係る非鉛系圧電セラミックス用焼結助剤（以下、「ＢＢＺ焼結助剤」という）は、少なくとも酸化ビスマスと酸化亜鉛とを有し、残部が酸化ホウ素からなり、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを緻密化させるのに適している。ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスとは、ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（

$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）の組成で表される化合物を主成分とする非鉛系圧電セラミックスである。なお、本発明では、ストロンチウムを含まないＢＮＴ－ＢＴ系圧電セラミックス（ｚ＝０）もＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスに含む。上記のＢＢＺ焼結助剤をＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスの製造工程において圧電セラミックスに添加することで、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスは１１００℃以下の焼成温度で緻密化される。

【００２１】

ＢＢＺ焼結助剤を用いてＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを低温焼成で作製する作製方法は以下の通りである。まず、Bi_2O_3、Na_2CO_3、$BaTiO_3$、$SrCo_3$、TiO_2の粉末を秤量し、溶媒とともにミルで混合する。そして、混合粉末を乾燥させ、メッシュパスにより造粒する。次いで、粉末を８００℃で仮焼し、粉砕する。そして、バインダとともに所定量のBi_2O_3、B_2O_3、ＺｎＯを加え、乾燥、造粒する。このようにして得られた粉末を所望の形状に成形して１１００℃で焼成すれば、低温焼成によるＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスの焼結体が得られる。

【００２２】

ＢＢＺ焼結助剤を構成する酸化ビスマス、酸化亜鉛および酸化ホウ素の金属組成比は、モル％で、１０≦Ｂｉ≦４０、２０≦Ｚｎ≦９０、および０≦Ｂ≦４０（合計１００モル％）とするのが好ましい。Ｂｉ：Ｚｎ：Ｂの組成比を緻密化に最も効果のある組成にすることで、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスについて１１００℃以下での緻密化を達成し、かつ十分な圧電特性が得られる。

【００２３】

このような組成を有するＢＢＺ焼結助剤がＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスの焼結助剤として好ましいのは、ＰＺＴ系圧電セラミックスの焼結助剤として同様の組成を有する焼結助剤が十分に機能することから推測できる。ＰＺＴ系圧電セラミックスに対するＰＢＺ焼結助剤であっても、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスに対するＢＢＺ焼結助剤であっても、粒界相に液相を作り低温焼結を促進するメカニズムは同様である。したがって、ＢＢＺ焼結助剤を構成する酸化ビスマス、酸化亜鉛および酸化ホウ素の金属組成比は、モル％で、１０≦Ｂｉ≦４０、２０≦Ｚｎ≦９０、および０≦Ｂ≦４０（合計１００モル％）の領域が好ましいと推定できる。

【００２４】

（母材の組成）

十分な圧電特性を有するＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを得るためには、ＢＢＺ焼結助剤を添加する母材の組成も目的に適したものである必要がある。母材の最適な組成は、ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）と表したとき、ｘ＝０．８３、０．１０≦ｙ≦０．１７、０≦ｚ≦０．０７を満たす組成である。以下にこれを実証するために行った組成トレース実験を説明する。

【００２５】

組成トレース実験では、焼結助剤を添加せずに、組成の異なるＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを作製した。組成は、ｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）－ｙ（$BaTiO_3$）－ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）と表したとき、０．７９≦ｘ≦０．８７、０．１０≦ｙ≦０．１９、０≦ｚ≦０．０７を満たす範囲で適宜選択した。そして、それぞれの組成の焼結体について、密度、機械結合係数、比誘電率、誘電損失を測定した。

【００２６】

図１は、各組成のＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスについて、密度、機械結合係数、比誘電率、誘電損失を測定した結果を示す表である。図１に示すように、組成を変えてＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを作製したところ、ほとんどの組成において機械結合係数ｋｒ＝０．１７という結果が得られ、非鉛圧電材料の機械結合係数ｋｒとしては比較的大きな値が得られた。

【００２７】
図１に示すＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスの組成のうち、比誘電率εｒの高さに着目すると、試料番号１および１３の組成がＢＢＺ焼結助剤添加用に適していると判断できる。このように、組成トレース実験の結果、比誘電率εｒが高いことから試料番号１の組成の０．８３ＢＮＴ－０．１０ＢＴ－０．０７ＳＴを母材に選択した。また、誘電損失ｔａｎδが低く、原料粉末が少なく、比誘電率εｒが高いという点から試料番号１３の組成の０．８３ＢＮＴ－０．１７ＢＴ－０．００ＳＴを母材に選択した。
【実施例】
【００２８】
（ＢＢＺ焼結助剤の実験）
上記の試料番号１および１３の組成のＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを母材として、各ＢＢＺ焼結助剤の添加量、各焼成温度で焼成を行った。粉末の秤量時にｘ（$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$）＋ｙ（$BaTiO_3$）＋ｚ（$SrTiO_3$）（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）で表したときに、ｘ＝０．８３、ｙ＝０．１０、ｚ＝０．０７となるように秤量して、試料番号１の母材組成とした。また、同様に、ｘ＝０．８３、ｙ＝０．１７、ｚ＝０となるように秤量して、試料番号１３の母材組成とした。
【００２９】
Bi_2O_3、B_2O_3、ＺｎＯの各粉末を混合して助剤混合物を作製した。そして、その助剤混合物を上記のような組成の母材仮焼粉末と混合した。焼結助剤の添加は仮焼後の粉砕時に行った。焼結助剤に用いる原料粉末はBi_2O_3、B_2O_3、ＺｎＯとした。添加量はＢｉ：Ｂ：Ｚｎ＝３０：３０：４０のモル比とし、仮焼粉末に対し外割り重量比で添加した。助剤添加割合は、母材の重量（Ｅ）に対する焼結助剤の重量（Ｈ）の割合（Ｈ／Ｅ）である。このようにしてＢＢＺを２重量％、３重量％、５重量％添加した。
【００３０】
ＢＢＺ焼結助剤の添加量２重量％、３重量％、５重量％のそれぞれの成形体を９００℃、９５０℃、１０００℃、１０５０℃、１１００℃、１１５０℃で焼成した。また、助剤添加していない成形体を１２００℃で焼成した。そして、焼結体の密度をアルキメデス法により測定したところ、試料番号１の組成を母材とし、焼成温度１１００℃以上、ＢＢＺ焼結助剤添加量２重量％以上の条件で得られたＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスの密度が５．２×10^3ｋｇ／m^3を超えていた。また、焼成温度１１５０℃以上、ＢＢＺ焼結助剤の添加量２重量％以上の条件で得られたＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスの密度は５．７×10^3ｋｇ／m^3程度であり、ＢＢＺ焼結助剤を添加せず１２００℃で焼成した試料の密度と同程度であった。ＢＢＺ焼結助剤を添加せず１２００℃で焼成した試料の密度は、５．７２×10^3ｋｇ／m^3であった。
【００３１】
図２は、試料番号１の組成を母材とするＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスについて、ＢＢＺ焼結助剤添加量に対する密度の関係を示すグラフである。密度は、アルキメデス法により求めた。
【００３２】
図２に示すように、試料番号１の組成のＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスについて、ＢＢＺ焼結助剤の添加量を２重量％以上とすることで焼成温度を１１００℃としても緻密な焼結体が得られることが分かった。
【００３３】
一方、試料番号１３の組成を母材とし、焼成温度１１００℃以上、ＢＢＺ焼結助剤添加量２重量％以上として作製したＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスの密度は、５．３×10^3ｋｇ／m^3を超えていた。また、焼成温度１１５０℃以上、ＢＢＺ焼結助剤添加量０重量％以上の試料の密度が５．７×10^3ｋｇ／m^3程度であり、ＢＢＺ焼結助剤を添加せず１２００℃で焼成した試料の密度と同程度であった。
【００３４】
図３は、試料番号１３の組成を母材とするＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスにつ

いて、ＢＢＺ焼結助剤添加量に対する密度の関係を示すグラフである。図３に示すように、試料番号１３の組成のＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスについては、ＢＢＺ焼結助剤の添加量を２重量％以上とすることで焼成温度を１１００℃としても緻密な焼結体が得られることが分かった。

【００３５】

なお、上記の実験により得られた結果を参照すると、実際はＢＢＺ焼結助剤２重量％以上の添加量で緻密化しているが、グラフの傾向から０．５重量％以上の添加量でも焼結体は緻密化するものと考えられる。

【００３６】

このようにして各ＢＢＺ焼結助剤添加量および各焼成温度において焼成された試料に、電極を設けて分極し、機械結合係数ｋｒを測定した。ペレット状の焼結体の両主面に銀ペーストを印刷し、焼成することで電極を形成し、６０～１５０℃、５～２０分、２～４ｋＶ／ｍｍの条件で、焼結体を厚み方向に分極させた。ＢＢＺ焼結助剤の添加量を０、２、３、５重量％とし、９００℃、９５０℃、１０００℃、１０５０℃、１１００℃で焼成した試料について測定を行った。また、参考としてＢＢＺ焼結助剤を添加せず１２００℃で焼成した試料についても機械結合係数を測定した。

【００３７】

図４は、各焼成温度および各添加量での機械結合係数を示す表である。たとえば、ＢＢＺ焼結助剤の添加量を２重量％とし、１１００℃で焼成した試料について測定された機械結合係数は、０．１２であることを示している。図中の「－」は、分極不可能だったことを、空欄は、測定していないことを示している。試料番号１の母材組成の試料について測定したところ、ＢＢＺ焼結助剤添加量が０重量％では、焼成温度１１５０℃、１１００℃のいずれのものも分極が不可能であったが、１１５０℃焼成で２重量％助剤添加のもの、ならびに１１００℃焼成で２重量％添加のもの、３重量％添加のもの、および５重量％助剤添加のものはいずれも分極できた。焼成温度が１０５０℃以下のものについては、ＢＢＺ焼結助剤を５重量％添加したものでも分極ができなかった。

【００３８】

一方、試料番号１３の母材組成の試料について測定したところ、ＢＢＺ焼結助剤添加量が０重量％では、焼成温度１１００℃の試料が分極が不可能であったが、１１５０℃焼成で０重量％のもの、および２重量％助剤添加のもの、ならびに１１００℃焼成で２重量％添加のもの、３重量％添加のもの、および５重量％助剤添加のものはいずれも分極できた。また、分極できた試料の機械結合係数ｋｒは、０．１５以上の高い値であった。焼成温度が１０５０℃以下のものについては、ＢＢＺ焼結助剤を５重量％添加したものでも分極ができなかった。以上の結果から、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックス母材に対するＣｕＯ焼結助剤の添加量を２重量％以上５重量％以下とすることで、１１００℃以下で焼成しても、良好な機械結合係数を得られることが実証された。特に、試料番号１３の母材組成では、高い値が得られた。

【００３９】

また、この結果を考慮し、他の特性についても確認的に測定を行った。焼結助剤を添加したもの、または５重量％添加したもので、１２００℃、１１００℃で焼成された試料について、比誘電率εｒおよび誘電損失ｔａｎδを測定した。図５は、各ＢＢＺ焼結助剤添加量、各焼成温度で作製されたＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックス試料の特性をまとめた表である。焼成温度１２００℃および１１００℃、ＢＢＺ焼結助剤添加量０重量％、５重量％の場合のデータがそれぞれ示されている。図５に示すように、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスは、ＢＢＺ焼結助剤を５重量％添加すれば１１００℃で焼成しても、１２００℃で焼成したものと同程度の圧電特性を得られることが実証された。

【００４０】

（積層型圧電デバイス）

なお、ＢＢＺ焼結助剤を用いて焼結されたＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスは、電極と圧電体層が交互に積層された積層型圧電デバイスに用いられることで、大きな効果

が得られる。ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスは、固相焼結が簡便と言う利点があり積層化に適している。積層型圧電デバイスには、たとえば積層型圧電トランスがある。積層型の圧電トランスは、小型で大きい昇圧比が得られるため、液晶ディスプレイのバックライト用等で需要が高まっている。ＢＢＺ焼結助剤を用いてＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを圧電体層とする積層型の圧電トランスが実現することで、鉛を含まず、かつ十分な特性を有する積層型の圧電トランスを得ることができる。

【００４１】

ＢＢＺ焼結助剤を用いた圧電セラミックスを応用する製造方法の一例として、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを圧電体層とする積層型圧電トランスの製造方法を以下に説明する。

【００４２】

まず、Bi_2O_3、Na_2CO_3、$BaTiO_3$、$SrCO_3$およびTiO_2のそれぞれ適量を配合しボールミル等により均一に混合する。混合後のスラリは乾燥させ、８００℃で仮焼を行なう。なお、仮焼温度は８００℃以下とするのが好ましい。たとえば、８００℃以下とすることにより焼結体の誘電損失が小さくなる。

【００４３】

次に、仮焼体を、ボールミル等で粉砕しスラリを乾燥させる。そして、ＢＢＺ焼結助剤を０．５重量％以上５．０重量％以下の適量を添加し、バインダを混合してグリーンシートを成形する。ＢＢＺ焼結助剤を０．５重量％以上添加し、１１００℃以下で焼成することで、密度が5.0×10^3ｋｇ／ｍ^{3}以上のＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスを得ることができる。

【００４４】

グリーンシートの作製は、公知の方法、たとえば、ドクターブレード法や押出成形法、カレンダロール法等を用いることができる。グリーンシートの厚みは、たとえば、焼成後に所望の厚みとなるように調整する。こうして作製したグリーンシートを焼成収縮や加工しろを考慮して打ち抜き加工または切り取り加工等し、作製する圧電トランスの短冊状の形状に適合した所定の形状の印刷用シートを得る。印刷用シートにおける長手方向半分の領域に、ＡｇおよびＰｄを含む内部電極ペーストをスクリーン印刷法等で印刷する。ここで、Ａｇ－Ｐｄの内部電極ペーストの印刷は、たとえば、焼成後に２μｍ～５μｍ程度となるように印刷厚みを調節する。また、形成される内部電極をその後に一層おきに接続することが容易となるように、内部電極ペーストを印刷するパターンを定めておくことが望ましい。

【００４５】

次いで、内部電極ペーストが印刷された印刷用シートを位置合わせして所定枚数ほど積層し、こうして積層された印刷用シートどうしを熱プレス等で熱圧着し、一体化する。このように、シートを所定位置に合わせて圧着させたプレス体を型抜きし、成形体を作製する。

【００４６】

続いて、所定の温度パターンに従い１１００℃以下で成形体を焼成する。得られた焼成体の側面や表面に必要に応じて、研削加工や研磨加工を施して形状を整える。次に、Ａｇ－Ｐｄペースト等を用いて、入力部の内部電極を一層おきに接続して１対の電極を形成し、また、出力部の端面に出力用電極を形成した後、所定の温度で処理してＡｇ－Ｐｄペースト等を焼き付ける。通常、このＡｇ－Ｐｄペースト等の焼き付け処理は焼成温度よりも低い温度で行なう。そして、必要に応じて形成された電極にリード線を取り付ける。得られた焼結体は、分極処理を行なう。入力部に設けられた１対の電極と、出力部の端面に設けられた電極との間に所定の電圧を印加して出力部の分極処理を行い、その後に入力部に設けられた１対の電極間に所定の電圧を印加して入力部の分極処理を行なうことで圧電トランスが作製される。

【００４７】

なお、分極処理は、圧電セラミックスのキュリー点より低い所定の温度において、所定

時間行われる。このようにして、非鉛のＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系積層型圧電トランスを製造することができる。このように、ＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスからなる圧電体層とＡｇ－Ｐｄ等からなる内部電極層とが交互に積層されたプレス体を、一体焼成して非鉛の積層型圧電トランスを製造することができる。

【００４８】

なお、上記の実施形態では、少なくとも酸化ビスマスと酸化亜鉛とを有し残部が酸化ホウ素からなるＢＢＺ焼結助剤について説明したが、亜鉛をカドミウムに置き換えたＢＢ－Ｃｄ焼結助剤でも同様の効果が得られると考えられる。亜鉛またはカドミウムは、液相焼結において、粒成長に適当な液相を生成するとともに、溶解したビスマスがセラミックス内に入るのを助けると考えられている。

【図面の簡単な説明】

【００４９】

【図１】各組成のＢＮＴ－ＢＴ－ＳＴ系圧電セラミックスの特性を示す表である。

【図２】本発明に係る非鉛系圧電セラミックスのＢＢＺ焼結助剤添加量に対する密度の関係を示すグラフである。

【図３】本発明に係る非鉛系圧電セラミックスのＢＢＺ焼結助剤添加量に対する密度の関係を示すグラフである。

【図４】本発明に係る非鉛系圧電セラミックスの各焼成温度および各添加量での機械結合係数を示す表である。

【図５】本発明にかかる非鉛系圧電セラミックス試料の特性をまとめた表である。

【符号の説明】

【００５０】

ｋｒ　機械結合係数

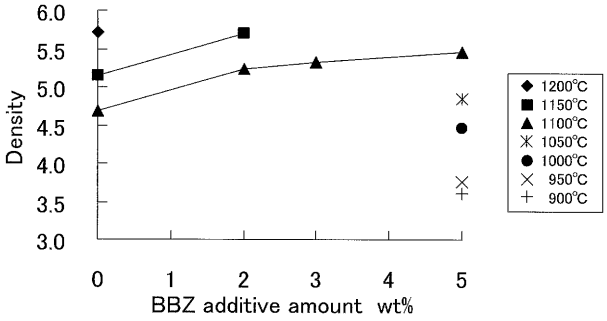
ｔａｎδ　誘電損失

εｒ　比誘電率

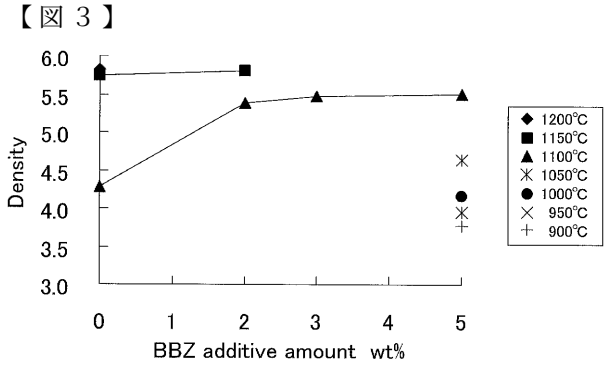
【図１】

試料番号	非鉛系圧電セラミックスの組成（モル%） $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$	$BaTiO_3$	$SrTiO_3$	密度（kg／m^3）	機械結合係数 Kr	比誘電率 εr	誘電損失 tanδ（%）
1	83	10	7	5.72×10^3	0.18	1458	4.3
2	81	12	7	5.73×10^3	0.18	1317	3.7
3	79	14	7	5.72×10^3	0.18	1087	3.1
4	85	10	5	5.75×10^3	0.18	1313	4.0
5	83	12	5	5.76×10^3	0.18	1170	3.3
6	81	14	5	5.76×10^3	0.18	1002	2.9
7	87	10	3	5.75×10^3	0.16	1355	4.0
8	85	12	3	5.74×10^3	0.18	1133	3.0
9	83	14	3	5.75×10^3	0.17	945	2.7
10	81	16	3	5.74×10^3	0.18	1017	2.8
11	87	13	0	5.79×10^3	0.18	1051	3.1
12	85	15	0	5.77×10^3	0.17	847	2.8
13	83	17	0	5.82×10^3	0.17	872	2.7
14	81	19	0	5.77×10^3	0.17	755	2.7

【図２】



【図３】



【図４】

母材組成	焼成温度(℃)	BBZ添加量(wt%)			
		0	2	3	5
試料番号1	1200	0.18			
	1150	—	0.13		
	1100	—	0.12	0.14	0.14
	1050				—
	1000				—
	950				—
	900				—
試料番号13	1200	0.17			
	1150	0.17	0.17		
	1100	—	0.17	0.15	0.17
	1050				—
	1000				—
	950				—
	900				—

【図５】

母材組成	焼成温度 (℃)	BBZ添加量 (wt %)	密度 (kg/m^3)	機械結合係数 k_r	比誘電率 ε_r	$\tan\delta$ (%)
試料番号1	1200	0	5.72×10^3	0.18	1458	4.3
	1100	5	5.46×10^3	0.14	1386	6.2
試料番号13	1200	0	5.82×10^3	0.17	872	2.7
	1100	5	5.51×10^3	0.17	857	3.4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	FI		テーマコード（参考）
	H01L 41/22	Z	