

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4112010号
(P4112010)

(45) 発行日 平成20年7月2日(2008.7.2)

(24) 登録日 平成20年4月18日(2008.4.18)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 41/22 (2006.01)

HO 1 L 41/083 (2006.01)

HO 1 L 41/22 Z

HO 1 L 41/08 S

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-537554	(73) 特許権者	エプコス アクチエンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成9年3月10日(1997.3.10)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ザンクト
(65) 公表番号	特表2000-508835 (P2000-508835A)		- マルティン-シュトラッセ 53
(43) 公表日	平成12年7月11日(2000.7.11)	(74) 代理人	
(86) 国際出願番号	PCT/DE1997/000463	弁理士 矢野 敏雄	
(87) 国際公開番号	W01997/040537	(74) 代理人	
(87) 国際公開日	平成9年10月30日(1997.10.30)	弁理士 山崎 利臣	
審査請求日	平成16年1月14日(2004.1.14)	(74) 代理人	
(31) 優先権主張番号	19615695.5	弁理士 久野 琢也	
(32) 優先日	平成8年4月19日(1996.4.19)	(72) 発明者	ディーター クラマー
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		ドイツ連邦共和国 D-83607 ホル
			ツキルヒェン ヴァレイヤーヴェーク 1
			O
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノリシック多層圧電アクチュエータおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノリシックな多層構造をもつ圧電アクチュエータの製造方法において、
圧電セラミック生フィルムを製造するため、チタン酸ジルコン酸鉛の化学量論的圧電セラミック粉末をベース材料とし、該圧電セラミック粉末に対し、全含有量が1～5mol%までのヘテロ原子価の希土類金属の化学量論的過剰量と、付加的な1～5mol%の酸化鉛の化学量論的過剰量とを添加し、
前記圧電セラミック生フィルムの上に、銀とパラジウムを含むペーストから成る電極層を被着し、
前記圧電セラミック生フィルムを、積層体において該圧電セラミック生フィルムと電極層の順序が交互に続くよう上下に積み重ね、ついでそれらを貼り合わせ、
貼り合わせた積層体を、過剰な酸化鉛が蒸発し化学量論的に過剰な前記希土類金属のドーピングが電極層から圧電セラミック層への銀の拡散により相殺されて化学量論が生じるよう、コントロールされた焼結条件のもとで焼結させ、
該焼結は、酸化性雰囲気内において1130の最高温度で実行し、
該焼結中、最高温度で30～120分の保持段階を維持し、
化学量論的圧電セラミック層(2)を、層厚全体にわたり濃度の均一な銀ドーピングにより得ることを特徴とする、
圧電アクチュエータの製造方法。

【請求項 2】

前記酸化鉛の過剰量を 1 ~ 3 m o l % に調整する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

電極層 (1) の被着にあたり焼結後に 2 ~ 3 μ m という該電極層の望ましい厚さを得るため、圧電セラミック層への銀の拡散により焼結後に生じる層厚損失を補償可能な層厚として層厚を厚く選定する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記希土類金属として化学量論的過剰量の L a または N d を前記圧電セラミック粉末へ加える、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

2 つ以上のドーパントによる P Z T の構造における B 位置ドーピング (B-site doping) をもつ圧電セラミック粉末をベース材料として使用する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

圧電アクチュエータは通常、積層に配置された複数の圧電素子から成る。そしてそれらの素子の各々は圧電セラミック素子から成り、この層の両側には金属製電極が設けられている。それらの電極に電圧が印加されると、圧電セラミック層が反応して格子が歪み、これにより主軸に沿って利用可能な長さの伸張が生じることになる。この伸張は主軸に沿った層厚の 2 0 0 0 分の 1 よりも僅かであるので、所望の絶対的な長さの伸張を達成するためには、アクティブな圧電セラミックの層厚をそれ相応に大きなものにしておかなければならない。しかし、圧電素子内部における圧電セラミックス層の層厚が大きくなると、圧電素子の応答に必要なとされる電圧も大きくなってしまふ。この電圧を取り扱える範囲内に収まるようにするためには、多層アクチュエータにおける圧電素子の厚さは一般に 2 0 ~ 2 0 0 μ m となる。したがって圧電アクチュエータは所望の長さの伸張を得るために、相当数の個別素子ないし個別層を有していなければならない。

20

したがって、多層構造をとる公知の圧電アクチュエータは数 1 0 0 個までもの個別層によって構成されている。それらの層は積層体となるよう配置し、たとえば接着することができる。アメリカ合衆国特許 US-5438 232 によれば、樹脂を用いて複数の個別アクチュエータを接着することにより多層アクチュエータを製造する方法が公知である。しかし、このように接着された積層体は多くの適用事例において堅牢性に関して弱すぎ、このことは圧電アクチュエータを用いて大きな力を伝達しなければならない場合に殊にあてはまる。モノリシックの多層構造をとる圧電アクチュエータであれば、十分に強い堅牢性が得られる。このようなアクチュエータを製造するため、圧電セラミックの生フィルム (グリーンフィルム) が電極材料と交互に配置されて 1 つの積層体が形成され、それがいっしょに焼結される。このようにした場合のみ、積層体における複数の個別層の十分に堅牢な複合体を実現できる。雑誌 Sensor and Actuators A , 43 (1994) 357-365 における H.Molanen 等による論文には、セラミック層も電極層も交互に上下に印刷することにより形成するようにした多層圧電アクチュエータの製造方法が開示されている。これによれば、7 5 0 までの温度による乾燥ないし予備焼結が規則的な間隔で必要とされる。

30

さらに Ferroelectrics , 1983 , Vol . 90 p.181-190 における S.Takahashi 等による論文に開示されている多層アクチュエータの製造方法の場合、電極層の印刷されたセラミックの生フィルムを上下に積み重ねて貼り合わせ、ついでそのような積層体を焼結させることによって、多層アクチュエータが形成される。

40

モノリシックな多層圧電アクチュエータを製造する場合、プロセス条件の設定にあたり、殊に焼結プロセスにおける条件の設定にあたり、圧電セラミックの材料特性も電極材料の材料特性も考慮しなければならない。その際にたとえば、圧電セラミックの最適な焼結温度によって問題が引き起こされる。この最適な温度は、最適な粒子サイズつまりは最適な圧電特性を達成するため、圧電セラミックの組成に依存して 1 2 5 0 付近を超える可能性がある。そのように高い焼結温度であると、電極材料としてプラチナしか利用できない。この場合、セラミックとの相互作用は弱く、たいいていの圧電セラミック材料といっしょに使用することができる。しかしながら欠点として挙げられるのは、プラチナに対する材

50

料コストが高いこと、ならびに電極と圧電セラミックとの界面における堅牢性が限られたものであることである。

コストがかからず多層コンデンサにおいて一般的な Ag / Pd を電極材料として用いた場合、焼結温度はその合金の融点によって制限され、これはたとえば (70 / 30 の Ag / Pd の場合) 1130 よりも低くなるかもしれない。このため、最適な焼結温度が最高で合金の融点付近にある圧電セラミック材料に限られることになる。そのような圧電セラミックは、最適な焼結温度を引き下げするため、ジルコン酸チタン酸鉛 (P Z T) の基本材料に対し典型的には 20 ~ 50 % の B 位置 (B-site) のドーピングを含んでいる。このようなセラミックの欠点として挙げられるのは、キュリー温度が下げられるのを甘受しなければならないことであり、これによって圧電アクチュエータの最高使用温度が制限される。そのうえ、このような材料の組み合わせの場合にも、圧電セラミックと電極との界面における積層体の堅牢性は限られたものとなる。

10

したがって本発明の課題は、モノリシックな多層構造をとる圧電アクチュエータのための製造方法において、キュリー温度つまりは使用温度の低い圧電セラミック材料に制限されず、それにもかかわらず良好な圧電特性を有し、しかも高い機械的結合強度が得られるようにすることである。

本発明によればこの課題は、請求項 1 記載の方法により解決される。請求項 2 以下には、本発明の有利な実施形態が示されている。

本発明によればまず第 1 に、銀 / パラジウムを含有する電極層により必要に応じて B 位置におかれるドーピングとは無関係に、圧電セラミック層において最適な粒子サイズを有する圧電アクチュエータが製造される。この圧電アクチュエータは、最適な条件のもとで電極層とは別個に焼結される同じ組成の圧電セラミック層により知られ予期される最適な値を有する。この場合、圧電アクチュエータはモノリシックな構造を有しており、その際、圧電セラミックの生フィルムと電極層がいっしょに焼結され、それゆえ電極層とセラミック層との結合において高い強度を有している。たとえば銀 / パラジウム合金から成る電極層は、焼結プロセスにおいても破損することなく保持される。それというのも、この電極層は電極材料の融解温度よりも低いところで実施できるからである。とりわけ驚くべきことに、このようにすることで、僅かな B 位置ドーピングまたはまったく行われていない B 位置ドーピングと、低コストとの銀 / パラジウム電極層と、大きい粒子サイズと、圧電セラミック層の良好な圧電特性とを、積層体における個別層の高い結合強度を同時に得ながら兼ね備えている圧電アクチュエータを実現することもできる。さらにこのようにすることでたとえば、高いキュリー温度を有する圧電アクチュエータを実現することもでき、このことによって著しく高い使用温度において圧電アクチュエータを用いることができるようになる。このことはこれまで知られていなかった。それというのも、高いキュリー温度を有する圧電セラミックのためには、使用される電極層の低い融点によってこれまで可能であったものよりも高い焼結温度が必要とされるからである。しかし、低すぎる焼結温度による最適でない焼結条件によって粒子の成長が阻まれ、その結果、圧電特性の悪い圧電セラミックが形成されてしまう。これに対し良好な圧電特性が得られるのは、本発明による圧電アクチュエータの場合のように圧電セラミック層の粒子サイズが 2 ~ 10 μm の等しい範囲内にあるときであり、これはセラミックのみの焼結時つまり電極を伴わない焼結時にいっそう高い最適な焼結温度によって達成されるようなものである。

20

30

40

やはり本発明による圧電アクチュエータの製造にあたっては、モノリシック多層コンポーネントを製造するための公知の方法から出発し、この場合、電極材料の設けられた圧電セラミック生フィルムが交互に上下に積み重ねられ、次にいっしょに焼結される。本発明によれば、化学量論的組成を有するジルコン酸チタン酸鉛 (P Z T) のタイプの圧電セラミック粉末から出発する。この化学量論的組成に加えて、1 ~ 5 mol % のレベルによるヘテロ原子価の A 位置のドーパント (A-site dopant) の僅かな部分と、付加的な 1 ~ 5 mol % の酸化鉛の別の過剰量が加えられる。さらに、銀とパラジウムを含有する電極材料が用いられる。次に積層体が貼り合わせられ、コントロールされた条件のもと、酸化性雰囲気において焼結が行われる。その際、焼結温度は最高で、銀およびパラジウムを含有す

50

る電極材料の融点まで到達させることができる。そしてこの焼結は、化学量論的に過剰な酸化鉛が蒸発し、しかも銀が電極層から圧電セラミック層へ拡散するようにして実施され、これによって化学量論的圧電セラミック組成が得られる。

本発明は驚くべき認識に基づくものであって、つまりたとえば高原子価の希土類金属による過剰化学量論的 A 位置ドーピング (A-site doping) は、焼結プロセス中、電極層からの銀の拡散によって補償することができるのである。しかしその前提となるのは、同時に酸化鉛についても化学量論的過剰量が存在することである。その説明として考えられるのは、過剰な酸化鉛は焼結プロセス中、形成されていく圧電セラミック構造内部において液相を生じさせ、それによって銀の拡散が促進される、ということである。さらに驚くべきことに、銀の拡散プロセスはほぼ自己制御性である。拡散プロセスのための推進力は、PZT 結晶格子内の A 位置におけるヘテロ原子価の誤った配位であり、これは一価の銀によって補償される。化学量論的組成に達するとこの推進力はなくなり、その結果、銀はそれ以上拡散しなくなる。しかもこの方法について驚くべきことは、70/30 の銀/パラジウム合金についてたとえば 1130 という最高焼結温度にもかかわらず、圧電セラミックにおいて大きい粒子サイズが得られることである。ここで考えられるのは、圧電セラミックへの銀の組み込みにより粒子の成長が支援される、ということである。150 ~ 200 という低い焼結温度にもかかわらず、このように大きい粒子サイズと良好な圧電特性値が達成され、これは最適な条件において電極なしで焼結されたコンポーネントの場合のようであって、その際にはそれ相応に著しく高い焼結温度を選ぶことができるのである。また、少なくとも 96% という最適な密度の達成も、低い温度へむけてずらされる。

圧電セラミック粉末中に生じる酸化鉛過剰量によって、さらに別の有利な結果も得られる。圧電セラミックと電極層との界面に、パラジウムの拡散により Pd-Pb-O を含有する相が形成され、この相は焼結後、界面領域において粒子境界間隙として検出することができる。ここで考えられるのは、この相は積層体におけるセラミック層と電極層との間で認められた固着の改善という役目を担っている、ということである。

有利には、焼結は酸化性雰囲気において実行される。その際、最高焼結温度に達すると、その最高温度において保持段階が 30 ~ 120 分間、維持される。

有利には互いに無関係に、過剰量も過剰の A 位置ドーピングも、1 ~ 3 mol% に調整される。A 位置ドーピングのために希土類が選ばれ、有利にはランタンまたはネオジムが用いられる。

次に、添付の 3 つの図面を参照しながら 2 つの実施例に基づき本発明について詳細に説明する。

図 1 は、圧電セラミックと電極が交互に配置された焼結後の積層体を示す図である。

図 2 は、圧電セラミック層の銀含有量を焼結後の層厚に関連して示す測定曲線ダイアグラムである。

図 3 は、焼結後の電極層と圧電セラミック層との界面付近の様子を示す部分図である。

1.330 という高いキュリー温度を有する圧電セラミックからの圧電アクチュエータの製造

規定の組成 $\text{Pb}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_{3.01}$ を有する圧電セラミック粉末を用意する。周知の手法によれば、できるかぎり均質に混ぜ合わせられた出発材料を製造することができ、たとえば混合酸化物法またはたとえばゾル・ゲル法、クエン酸塩法、ショウ酸塩法などの化学的手法、あるいは他の有機金属化合物の前駆物質によって作成できる。混合酸化物法では、セラミックのために与えられる全陽イオンがそれらの酸化物のかたちで互いに混合され、ついで PZT へ変換されるのに対し、他の製造方法は望ましい陽イオンの有機金属化合物による混合された溶液から出発する。溶液の沈殿あるいはいわゆるゾル・ゲル法における段階的な濃縮によって、以降の固体においてきわめて均質な陽イオンの分布が得られる。

か焼の後、生成物は新たに粉碎され均質化されて、次に有機結合剤と混ぜ合わせられる。

その後、このようにして得られた泥質物を利用して生フィルムが圧伸または鋳造される。

生フィルムの乾燥後、それらに電極材料が設けられ、たとえば銀/パラジウム合金 (質量

10

20

30

40

50

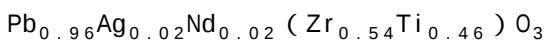
比 70 / 30) の粉末が合わせて印刷可能な軟度で結合剤中に含まれているようなペーストが印刷される。

圧電セラミック生フィルムはその厚さに関して、典型的には 15 % である焼結時の線収縮を考慮して、20 ~ 200 μm の圧電セラミックの厚さが得られるように製造される。また、電極層については、焼結後に約 2 ~ 3 μm の厚さの電極層が生じる程度に、電極材料が印刷される。電極層と圧電セラミック層との層厚比が小さい場合、電極材料の損失に至るような銀の内方拡散プロセスを補償できるようにする目的で、相応に多くの電極材料を印刷する必要がある。その際、電極層を面前体にわたり印刷することもできるし、あるいは任意のできるかぎり細かいラスタ状に印刷することもできる。

次に、電極材料の印刷された圧電セラミック生フィルムが上下に積み重ねられ、これによって圧電セラミック層と電極層が交互に配置されるようにする。圧力を加え温度を高めてラミネーション（貼り合わせ）プロセスを行うことにより、積み重ねられた材料がまえて緻密化され、それによってすでにそれらの材料が積層体として取り扱うのに十分なまとまりをもつようになる。さらにこの段階において、広い基本面積をもつ 1 つの積層体を貼り合わせの後にいっそう小さい基本面積をもつ複数の同一の積層体に分割することもでき、これはたとえば切断あるいは打ち抜きによって行われる。複数のこのような部分積層体をまとめて、再びそれよりも大きい 1 つの積層体にすることも可能である。あとで出来る上がる圧電アクチュエータのために必要とされる層の総数は、電圧印加によりその圧電アクチュエータによって達成すべき変位の大きさに応じて合わせられる。単独の圧電素子は、典型的にはその厚さの 1000 分の 1 または 2000 分の 1 だけ変位可能であるので、望ましい全変位のために必要とされる個別層の個数は、ごく単純に（焼結後の）圧電セラミック層の全層厚から計算できる。たとえば、20 μm の変位で使用したいならば、100 μm の厚さの圧電セラミック個別層が約 150 個あれば十分である。

積層体を貼り合わせた後、1130 の酸化性雰囲気内で焼結が行われる。この最高温度は約 1 時間の間保持され、その後、ゆっくりと冷却される。

図 1：機械的な結合強度ひいては高い機械的耐負荷能力をもつ圧電アクチュエータを実現する。積層体の断面からわかるように、電極層 1 はそれ自体、十分にまとまっている。このため、電圧を印加したときに均質な電界を生じさせることのできる高い面積被覆率が達成される。この場合、圧電セラミック層 2 は、2 ~ 10 μm の大きい粒子サイズを有している。圧電セラミックの分析により以下の組成が得られる：



この組成は化学量論的なだけでなく、圧電セラミック層全体にわたって同質である。このことはたとえば、マイクロ分析による銀濃度の測定で証明できる。

図 2 には、銀濃度プロファイルが圧電セラミック層と電極層の界面に対する間隔に依存して描かれている。この場合、銀の濃度は層厚全体にわたって極度に均一である。

図 3 には、電極層と圧電セラミック層の界面付近の拡大断面図が描かれている。この図では、圧電セラミック層の粒状組織 3 がはっきりと示されている。電極層 1 との界面における粒子境界間隙 4、つまりセラミック粒子の形状により幾何学的に定まる隙間は、パラジウムと鉛と酸素の検出できる相を有している。この相は、電極層との界面に対し 50 nm ~ 数 μm 隔たったところまで検出できる。ここで、電極層 1 はこの相によって圧電セラミック層 2 とかみ合っているものとし、本発明による堅牢性の増強に寄与しているものとする。圧電セラミック層内部深くでは、あるいはたとえば圧電セラミック粒子中 3 では、パラジウムは検出できない。

このような組成の圧電アクチュエータは、約 150 までの適用温度に適している。

2.170 という低いキュリー温度を有する圧電セラミック層の製造

規定の組成



の圧電セラミック粉末を周知の手法に従って製造する。第 1 の実施例と同様、それによって生フィルムを用意し、電極材料を設け、相応の積層体となるよう層状に積み重ねて貼り合わせ、同じ条件で焼結させる。そして、170 というキュリー温度の定まる高い強度

10

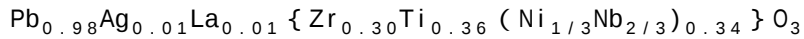
20

30

40

50

の圧電アクチュエータが得られる。これにより、このアクチュエータを最高で約 80 までの温度範囲において使用できる。圧電セラミック 2 は焼結後、以下の化学量論的組成を有する：



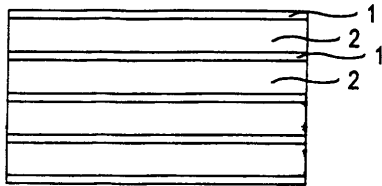
この圧電セラミックないしそれらから製造された多層構造をとる圧電アクチュエータは、式から明かなように、B 位置 (B-site) のための複合的なドーピングを有している。これにより圧電特性の改善された圧電セラミックが得られ、殊に相対的変位の高められた特性が得られる。

それ自体知られている特性の改善に加えて本発明による特性として挙げられるのは、この場合にも圧電アクチュエータの複合体において強度が改善される点である。このようなセラミック組成は焼結後も化学量論的である。それというのも、余分な (La) ドーピングは焼結中、銀の内方拡散により補償され、余分な酸化鉛は蒸発によりセラミックから消失するからである。この場合も、セラミック層にわたり均一な銀の含有量が生じ、他方、パラジウムはやはり界面近くにおいてのみ、すでに最初の実施例で挙げた Pd-Pb-O を含有する粒子境界間隙 4 における相のかたちで検出できる。

本発明により実現可能な多層構造をもつモノリシックな圧電アクチュエータによれば、公知の圧電アクチュエータよりも改善された結合強度が得られ、これはコスト的にいっそう有利な銀 / パラジウム含有電極層によって形成することができ、必要に応じて与えられる B 位置ドーピング (B-site doping) にはまったく依存することなく、最適な焼結温度以下であっても圧電特性の良好な高品質のセラミックを焼結により形成することができる。このようにすることで殊に、150 までの使用温度であり、たとえダイナミックな動作であっても高い機械的耐負荷能力と高い信頼性をもつ圧電アクチュエータを製造可能である。

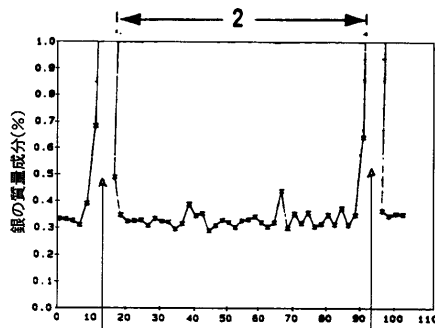
【図 1】

FIG 1



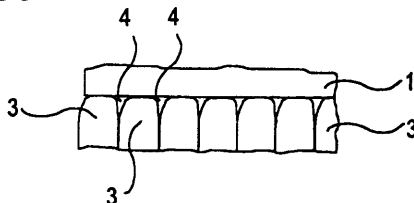
【図 2】

FIG 2



【図 3】

FIG 3



フロントページの続き

(72)発明者 ハンス ヘレブランド

ドイツ連邦共和国 D—8 1 6 6 9 ミュンヘン トリースター シュトラーセ 1 3 / 0

(72)発明者 カール ルビッツ

ドイツ連邦共和国 D—8 5 5 2 1 オットブルン レントゲンシュトラーセ 2 0

審査官 河合 俊英

(56)参考文献 特開昭 6 1 - 2 5 1 0 1 6 (J P , A)

特開平 0 5 - 1 5 2 1 5 8 (J P , A)

特開平 0 5 - 3 0 4 3 6 8 (J P , A)

特開平 0 8 - 2 2 8 0 3 0 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 6 3 4 3 3 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 6 8 2 4 8 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 7 4 5 9 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 41/22

H01L 41/083