

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5118848号
(P5118848)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012. 10. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 35/491 (2006. 01)

C O 4 B 35/49 B

H O 1 L 41/187 (2006. 01)

H O 1 L 41/18 I O 1 D

H O 1 L 41/39 (2013. 01)

H O 1 L 41/22 A

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2006-529620 (P2006-529620)
 (86) (22) 出願日 平成16年9月29日(2004. 9. 29)
 (65) 公表番号 特表2007-507406 (P2007-507406A)
 (43) 公表日 平成19年3月29日(2007. 3. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2004/002168
 (87) 国際公開番号 W02005/034256
 (87) 国際公開日 平成17年4月14日(2005. 4. 14)
 審査請求日 平成19年8月23日(2007. 8. 23)
 (31) 優先権主張番号 10345499.3
 (32) 優先日 平成15年9月30日(2003. 9. 30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 300002160
 エプコス アクチエンゲゼルシャフト
 E P C O S A G
 ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ザンクト
 -マルティン-シュトラッセ 53
 S t . - M a r t i n - S t r a s s e
 53, D - 8 1 6 6 9 M u e n c h e
 n, G e r m a n y
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電セラミック材料、多層構造素子及び該セラミック材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

本質的にはチタン酸ジルコン酸鉛を含有し、かつペロブスカイト格子を有する、
 一般組成 $A B O_3$

[ここで A は結晶格子の A サイトを表し、かつ B は B サイトを表す] で示される圧電セラ
 ミック材料において、

一般式 $P b_{1-3x/2-y/2} S E_x \square_{x/2-y/2} C u^I_y (Z r_{0.5515-z} T i_{0.4485+z}) O_3$ [ここで $0.01 < x < 0.04$ 及び $0 < y < x/2$ であ
 る] で示されるチタン酸ジルコン酸鉛の少なくとも 1 つの含分を有する組成であることを
 特徴とし、

ここで S E は L a、N d、S m、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u 及び
 Y から選択される希土類金属であり、

パラメーター x は希土類金属の原子価により決定されており、

パラメーター z はパラメーター y に依存して、該セラミック材料がモルフォトロピック相
 境界に調節されているように選択されており、かつ $-0.15 < z < 0.15$ の間の値を
 取る、

圧電セラミック材料。

【請求項 2】

C u が、セラミック材料のペロブスカイト格子中へ、少なくとも部分的に A サイトに組
 み込まれており、その際に A サイトに組み込まれた C u が、一価で正のカチオン $C u^+$ と

して存在する、請求項 1 記載のセラミック材料。

【請求項 3】

z が $-0.016 \sim 0.0205$ の間の値を取る、請求項 1 又は 2 記載のセラミック材料。

【請求項 4】

酸化銅 CuO が含まれているセラミック - 原料混合物を調製し、セラミック - 原料混合物を不活性条件下で焼成し、その際に焼成を還元雰囲気中で酸素分圧下を実施し、その際に Cu 及び酸化銅が平衡にありかつ共存し、焼成されたセラミック生成物を微細に粉碎し、均質化し、引き続いて焼結することにより、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料を製造する方法。

10

【請求項 5】

焼成を、湿った窒素雰囲気中で実施する、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

セラミック - 原料混合物を酸化銅 - 添加を伴わずに焼成し、その際に焼成の際に圧電セラミックペロブスカイト - 混晶相が形成され、スリップ中に酸化銅 Cu_2O を添加し、その際に酸化銅はスリップ中に均一に分配され、焼成の生成物を微細に粉碎し、スリップと混合し、それによりセラミック材料が形成され、セラミック材料を不活性条件下で焼結する

ことにより、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料を製造する方法。

20

【請求項 7】

焼結を、湿った窒素雰囲気中で実施する、請求項 4 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

セラミック層及び電極層が交互の順序で上下に配置されており、内部にある電極が金属銅の少なくとも 1 つの含分を含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料からなるセラミック層及び内部にある電極層を有する圧電多層構造素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、本質的にはチタン酸ジルコン酸鉛を含有し、かつペロブスカイト格子を有し、一般組成 ABO_3 [ここで A は結晶格子の A サイトを表し、かつ B は B サイトを表す] の圧電セラミック材料に関する。さらに本発明は、このセラミック材料の製造方法に関する。

【0002】

そのようなセラミック材料は特に、複数のセラミック層及びセラミック層の間に配置された電極層からなるスタックを有する多層構造素子に適している。

【0003】

そのような圧電セラミック構造素子は、例えば、電圧制御 (Spannungsansteuerung) により比較的高い力の貧慣性な機械的変位 (traegheitsarme mechanische Auslenkung) が達成されることによって圧電スタック (Piezostacks) においてアクチュエーターとして利用可能であり、あるいはこれらの素子は、高電圧の発生を可能にするか、もしくは対応する装置において機械振動のカウンティング (Dedektion) 又は音響振動の発生に利用される。

40

【0004】

これまでの技術的な解決手段は、主に一般式 ABO_3 のペロブスカイトの構造タイプのセラミック材料をベースとしており、その際に圧電性は強誘電状態で発揮される。特定の添加剤により変性されたチタン酸ジルコン酸鉛 - セラミック、 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 = PZT$ が特に有利であることが判明しており、該セラミックの組成は、共存する 2 つの強誘電性相のいわゆるモルフォトロピック相境界に調節されている。セラミックの典

50

型的な方法に従い、特にシート技術に従い製造されたセラミック層の間には、スクリーン印刷を用いて施与された貴金属 - 内部電極、例えばモル比 70 / 30 の Ag / Pd が存在する。構造素子当たり数百までの電極層の場合に、それにより該構造素子はかなりの費用の負担となる。該貴金属電極は、セラミックシート製造のプロセスにおいて使用される分散剤及び結合剤並びに別の有機添加剤及び同じように有機成分、スクリーン印刷 - 金属ペーストを多層スタックから熱的に空気中で解重合及び酸化により除去することを可能にするので、引き続いて約 1100 ~ 1150 での焼結緻密化が、例えば還元反応の結果セラミックの性質に不利に作用する残留している炭素残留物により引き起こされる還元効果が有効になることなく可能になる。

【0005】

刊行物 DE 20023051 U1 には、高価な Ag / Pd 内部電極の代わりに銅含有電極を有する圧電構造素子の製造方法が記載されており、その際に圧電特性データは好ましい組成 $Pb_{0.97}Nd_{0.02}\square_{0.01}(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ のセラミック材料に基づく。記号 " $\square$ " は結晶格子中の空孔を表す。そのような組成のセラミック材料は、特に Ag / Pd - 内部電極及び 1120 での空気中での焼結に適しており、かつそれらの材料の圧電性に基づいて、それらの材料が部分的に銀を内部電極から吸収するように調節されている。その際に銀の吸収は、焼結する際の空気酸素の存在により可能になる。同時に粒子成長は促進されるので、使用に好都合な粒子構成を有するセラミック組成 $Pb_{0.96}Nd_{0.02}Ag_{0.02}(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ が完成した構造素子中にもたらされる。

【0006】

それに対して、セラミックの同じ出発組成及び銅含有内部電極を有する圧電多層構造素子は、そのような銀含量を有しておらず、このことは、最適な圧電性に有利なモルフォトロピック相境界がセラミック中にもはや存在しておらず、かつ平均粒度がより僅かになるという結果となる。後者はとりわけ、銅含有内部電極の使用の際に電極の溶融を回避するために遵守されるべきである約 1000 のより低い焼結温度の結果でもある。

【0007】

銀は、Ag / Pd - 内部電極を有する組成 $Pb_{0.97}Nd_{0.02}\square_{0.01}(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ の PZT - セラミックをベースとする多層構造素子の 1120 での空気中での焼結の際に断面において焼結された全セラミック層に亘って均一に組み込まれるので、圧電セラミック中で組成 $Pb_{0.96}Nd_{0.02}Ag_{0.02}(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ が調節されるのに対して、銅含量は、前記の組成のセラミック層中で銅含有内部電極を有するセラミックの多層構造素子を焼結する場合に約 0.1 m % に過ぎない。

【0008】

モルフォトロピック相境界からの偏向は、例えばより小さな誘電率 ϵ 並びに該 DK の温度係数 $TK\epsilon$ の増加（例えば - 20 ~ 60 の間で上向きで測定される）で及び同じように、同じ場の強さ E_3 での変位 S_3 のより僅かに生じる量で識別される（DK = 誘電率）。

【0009】

変位パラメーター d_{33} （= 圧電帯電係数；piezoelektrische Ladungskonstante）は、関係 $S_3 = d_{33} \cdot E_3$ により定義されている。さらにまた、電気制御に応じて該構造素子中で多かれ少なかれ強い加熱を引き起こし、かつ特定の変位のために結びつけられた電界の強さ $E = U / d$ （ d = セラミック層の厚さ）と組み合わせると効率 $\eta = E_a / E_e$ （ E_a = 減結合可能な（auskoppelbare）エネルギー、 E_e = 結合導入された（eingekoppelte）エネルギー）により関係 $L = (1 / 2) U^2 C (1 - \eta)$ に従って記載されることができ、誘電損失 L は、多層構造素子中の圧電セラミックの適性の評価にとって決定的である（ C = 静電容量）。

【0010】

本発明の課題は、減少された誘電損失 L 及び故に連続運転において十分な変位 S_3 と同

10

20

30

40

50

時に多層構造素子の僅かな加熱を保証する、特にセラミック多層構造素子に適している前記の種類のセラミック材料を記載することである。

【 0 0 1 1 】

本発明の課題は、請求項 1 の特徴を有し、冒頭に挙げられた種類の圧電セラミック材料により解決される。

【 0 0 1 2 】

本発明によるセラミック材料は、一般式 $Pb_{1-3x/2-y/2}SE_x\Box_{x/2-y/2}Cu^I_y(Zr_{0.5515-z}Ti_{0.4485+z})O_3$ [ここで $0.01 < x < 0.04$ 及び $0 < y < x/2$ である] のチタン酸ジルコン酸鉛の少なくとも 1 つの含分を有する組成により特徴付けられている。パラメーター z は、 $-0.15 < z < +0.15$ 、好ましくは $-0.016 < z < 0.0205$ の間の任意の値を取ることができる。SE は、La、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及び Y から選択される希土類金属を表す。パラメーター x は、希土類金属の原子価により決定されている。パラメーター z により与えられる比 Zr/Ti は、銅含量に依存して、すなわちパラメーター y に依存して、該セラミック材料がその相状態に関して（相状態図中で）モルフォトロピック相境界に調節されているように選択されている。

10

【 0 0 1 3 】

本発明の範囲内で相境界は、必然的に厳密に定義されているものではなく、相状態図中で、例えば定義された 2 つの結晶変態の間の、モルフォトロピック相領域に相当してよい。

20

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、該セラミック格子の B サイトへの二価の Cu^{2+} - カチオンの組込みは、以下に説明される理由から防止される。銅は、該セラミック材料の焼結後にも一価のままである。

【 0 0 1 5 】

該セラミック格子の A サイトへの Cu^{+} - カチオンの組込みの結果として、物理的性質に関して、特に該セラミック材料中の誘電損失 L の低下が達成される、第 5 表参照。

【 0 0 1 6 】

圧電セラミックの材料組成の有利な変更は例えば、 Cu - 内部電極の存在で不活性条件下での、すなわち銀を組み込まないで、約 1000 での焼結の結果生じるセラミック中でもモルフォトロピック相境界が達成される限り、該モル比 Zr/Ti が式 $Pb_{1-3x/2-y/2}SE_x\Box_{x/2-y/2}(Zr_{0.5515-z}Ti_{0.4485+z})O_3$ に相応してパラメーター z を変化させることにより、変更されることによってもたらされる。それにより、該セラミックの特に好都合な圧電性を得ることができる。

30

【 0 0 1 7 】

他の変法において、銅含有内部電極へのセラミック材料の組成の適合を、該セラミック材料に、一般式 $Pb_{1-3x/2-y/2}SE_x\Box_{x/2-y/2}Cu_y(Zr_{0.5515-z}Ti_{0.4485+z})O_3$ [ここで $0.01 < x < 0.04$ 及び $0 < y < x/2$ である] に相応してパラメーター y を変化させるために、酸化銅の特定の含分を添加することによって達成することが有利である。

40

【 0 0 1 8 】

特定の組成の PZT - 材料バッチの場合の出発物質混合物に例えば CuO が添加される場合には、引き続いて空気中での焼成の際に、該セラミックのペロブスカイト格子中への Cu^{2+} イオンの組込みが実現され、その際に Cu^{2+} は受容体として B サイトの占有を優先するので、焼成の結果において完全転化の仮定のもとでまず最初に式 $Pb_{1-3x/2-y/2}SE_x\Box_{x/2-y/2}[(Zr_{0.5515-z}Ti_{0.4485+z})]_{1-y}Cu^{II}O_{3-y}$ がもたらされると思われる。しかしながら Cu^{2+} は、銅含有内部電極と一緒に同時焼結の条件下で安定ではない。大きなイオン半径に基づいてペロブスカイト構造中で A サイトの占有を優先する Cu^{+} イオンが形成される。

【 0 0 1 9 】

50

それゆえ、焼結されたセラミックは、Aサイト上に Cu^+ イオンを有する、例えば $y = x$ の場合に $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{SE}_x\text{Cu}^{\text{I}}_x(\text{Zr}_{0.5515-z}\text{Ti}_{0.4485+z})\text{O}_3$ を有する、式 $\text{Pb}_{1-3x/2-y/2}\text{SE}_x\text{Cu}_y(\text{Zr}_{0.5515-z}\text{Ti}_{0.4485+z})\text{O}_3$ による組成に属する。Bサイトへの Cu^{2+} の組込みの際に形成される酸素空孔は、格子の改変(Umbau)により焼結の間に Cu^+ -形成の結果としてもはや存在していない。(それぞれのSE-カチオンについての)最大Cu-含量を達成する際に、酸化銅の形で添加されるCuは、ペロブスカイト格子によりもはや吸収されない。

【0020】

Bサイトへの Cu^{2+} -イオンの組込みを迂回するために、当該組成の材料バッチは有利にはまず最初にCuOを添加せずに転化されるが、しかし引き続いて酸化銅は Cu_2O としてスリップに添加されるので、ペロブスカイト格子のAサイトへの組込みは、圧電性多層構造素子の脱脂(Entbinderung)が行われた後、焼結の間に直接行われることができる。

【0021】

本発明は次の実施例に基づいてより詳細に説明される。

【0022】

- 1) TiO_2 、 ZrO_2 もしくは混合沈殿により製造された前駆物質(Zr 、 Ti) O_2 、
- 2) PbCO_3 もしくは Pb_3O_4 、
- 3) 希土類金属の酸化物、例えば Nd_2O_3 からなるドーパント、及び
- 4) CuOの添加剤

からなる原料混合物を、a)モルフォトロピック相境界に相当するか又はこれに近似する組成で及びb)焼結緻密化の促進のために最大5%のPbO-過剰量で秤量する。この混合物を、成分の等分配のために水性懸濁液中で粉碎段階にかけ、かつる過及び乾燥後に例えば900~950で空气中で焼成する。

【0023】

さらに有利な変法において、焼成の段階での酸化銅の添加は使用されない。焼成の際に圧電セラミックペロブスカイト-混晶相が形成される。

【0024】

既に1000で、すなわち銅の熔融温度を下回って2~8時間かけてセラミック材料の焼結緻密化を達成するために、 $< 0.4\mu\text{m}$ の平均粒度までのセラミック粉末の微細粉碎が実施される。該粉末の焼結活性は、その後、該構造中で十分な粒子成長及び十分な機械的強さと同時に理論密度の97%を上回るセラミック密度をもたらすのに十分であることが判明している。

【0025】

微細に粉碎された該セラミック粉末を、分散剤の使用下に懸濁させて約24体積%に相当する固体含量約70m-%(=質量パーセント)を有する水性スリップを得る。その際に、最適な分散にまさに必要な分散剤含分、例えばクエン酸アンモニウムは、試験系列において別個に算出され、これは粘度極小値の達成で識別されることができる。焼成前にまだ酸化銅が添加されていなかった転化粉末から酸化銅を含有しているセラミックを製造する場合に、酸化銅(I) Cu_2O の特定の含分を混合する。圧電セラミック-グリーンシートの形成のために、分散された固体粉末懸濁液に市販の熱加水分解により(thermohydrolytisch)分解可能な結合剤約6m-%を添加する。このためには、水性ポリウレタン分散液が有利であることが判明している。例えばDispermat-ミル中で混合し、このようにしてシート引抜法に適しているスリップが得られる。

【0026】

脱脂は、窒素雰囲気中で水蒸気を用いて熱加水分解により行われる。結合剤の加水分解による分解は大部分、 $> 200\text{mbar}$ の水蒸気分圧で 220 ± 50 の相対的に低い温度で成功する。酸素分圧は、Cu-含有電極に適合性である、すなわち金属銅が酸化されず、

10

20

30

40

50

かつセラミックが還元されない値に調節される。酸素分圧の調節は、Cuの大表面積上での水蒸気含有窒素雰囲気からの酸素のゲッタリングによるか又は水素の計量供給により行われる。

【0027】

最適なセラミック - 組成、例えばモルフォトロピック相境界に相応する比Ti/Zrもしくは最も好都合な銅含量の算出のために、まず最初に、40～50μmの厚さの複数のグリーンシートの上下のスタック化及び積層化により得られる多数の緻密なウェーハ形のセラミック体が製造される。焼結後に、完成したセラミック試料を両面で接合し、かつそれらの電気的性質を測定する。

【0028】

多数の可変の組成の緻密なセラミック試料の電気的性質は、第2～4表に記載されている。最適化されたセラミック組成での銅含有内部電極を有するアクチュエーターの電気的性質は、第5表に記載されている。

【0029】

緻密なセラミック試料についての脱脂操作の例は、第1表中に、得られた構造部材の残留している残留炭素含量の記載に見出すことができる。脱脂プログラムの水蒸気の露点は97℃である。

【0030】

第1表：緻密なセラミック試料（MLP）及び対応するセラミック多層構造素子（アクチュエーター）の脱脂

【0031】

【表1】

条件：R ランピング, H 保持時間	試料	達成された 残留炭素含量 c
R: 6,5 K/h ⇒ 100°C, R: 6,2 K/h ⇒ 220°C, R: 5 K/h ⇒ 350°C, R: 15K/h ⇒ 580°C, H: 15h R: 150K/h, 終了: 25°C	セラミック 試料 MLP	220 ppm
	338のCu-電極 を有する アクチュエーター	184 ppm

【0032】

記載された脱炭法及び挙げられた残留炭素含量により、約1000℃での引き続いて焼結の場合に、有害な還元的劣化を有しない理論密度の>97%のセラミックの緻密化に成功する。

【0033】

誘電性を測定するために、セラミック試料MLPには、金電極を両面に蒸着(Bedampfen)により設けた。

【0034】

第2表には、シートから製造され、ドーパントとしてのNd₂O₃及びx=0.02を有し、酸化銅添加(y=0)を伴わない緻密なセラミック試料Pb_{1-3x/2-y/2}Se_x□_{x/2-y/2}Cu_y(Zr_{0.5515-z}Ti_{0.4485+z})O₃の性質がまとめられており、その際に試料のZr/Ti-比を変化させた。製造をN₂-雰囲気中で、水蒸気分圧p_{H₂O}及び水素分圧p_{H₂}により調節された残留酸素分圧p_{O₂}=10⁻²～10⁻³Paで行った。室温でのE=2kV/mmでの分極処理(Polung)後に測定した。

【 0 0 3 5 】

第2表。5 ~ 10の単一試料からなる平均のランダム欠陥の記載を有するモルフォトロピック相境界の算出のためのシリーズ $Pb_{0.97}Nd_{0.02}\square_{0.01}(Zr_{0.5515-z}Ti_{0.4485+z})O_3$ の緻密な正方形のセラミック試料MLP (エッジ長さ $a = 11.5\text{ mm}$ 、厚さ $h = 1\text{ mm}$) の性質。

【 0 0 3 6 】

【表2】

z	誘電率 ϵ	温度係数 $TK\epsilon$	圧電帯電係数	密度 $\rho [\text{g cm}^{-3}]$
			$d_{33} [\text{pm V}^{-1}]$	
0	1339 ± 9	6037 ± 225	720 ± 5	7.76 ± 0.04
0,0025	1360 ± 23	4985 ± 91	728 ± 12	7.54 ± 0.10
0,005	1330 ± 15	5094 ± 150	723 ± 8	7.59 ± 0.02
0,009	1527 ± 28	3913 ± 247	753 ± 14	7.89 ± 0.02
0,0125	1436 ± 74	3083 ± 265	714 ± 40	7.90 ± 0.02
0,0205	1598 ± 21	2740 ± 110	707 ± 20	7.88 ± 0.02

10

20

【 0 0 3 7 】

小信号 - 誘電率 ϵ は z - 値を変化させた際に上昇し、かつ温度係数 $TK\epsilon$ は低下するのに対し、 d_{33} - 値は $z = 0.009$ で最大値を通ることが識別される。それゆえ、式 $Pb_{0.97}Nd_{0.02}\square_{0.01}(Zr_{0.5425}Ti_{0.4575})O_3$ は、 CuO - 添加を伴わないで調製する際にモルフォトロピック相境界へ適合されているセラミック材料に相当する。

【 0 0 3 8 】

第3表には、シートから製造され、ドーパントとしての Nd_2O_3 及び $x = 0.02$ 並びに $z = 0$ を有する組成 $Pb_{1-3x/2-y/2}Se_x\square_{x/2-y/2}Cu_y(Zr_{0.5515-z}Ti_{0.4485+z})O_3$ の緻密なセラミック試料の性質がまとめられており、その際に銅含量を、($y = 0.04$) の場合に $x = y$ により定義されるペロブスカイト格子中の均質な溶解度の上限を超えるパラメーター y を用いて変化させた。製造を、 N_2 下に p_{H_2O} 及び p_{H_2} により調節された残留酸素分圧 $p_{O_2} = 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Pa}$ で行った。室温での $E = 2 \text{ kV/mm}$ での分極処理後に測定した。

30

【 0 0 3 9 】

第3表 5 ~ 10の単一試料からの平均のランダム欠陥の記載を有する最適な銅含量の算出のためのシリーズ $Pb_{0.97-y/2}Nd_{0.02}Cu_y(Zr_{0.5515}Ti_{0.4485})O_3$ の緻密な正方形のセラミック試料MLP (エッジ長さ $a = 11.5\text{ mm}$ 、厚さ $h = 1\text{ mm}$) の性質。

【 0 0 4 0 】

40

【表 3】

y	誘電率 ϵ	温度係数 $TK\epsilon$	圧電帯電 係数 d_{33} [pm V ⁻¹]	密度 ρ [g cm ⁻³]
0	1339 ± 9	6037 ± 225	720 ± 5	7,76 ± 0,04
0,005	1125 ± 6	4202 ± 19	645 ± 6	7,78 ± 0,03
0,010	1100 ± 21	3466 ± 136	540 ± 11	7,58 ± 0,11
0,020	1317 ± 11	4107 ± 105	739 ± 4	7,71 ± 0,03
0,040	1151 ± 16	4112 ± 406	641 ± 11	7,93 ± 0,11

10

【0041】

前記表の値から、 $y = 0.02$ であるセラミック組成が最適な銅含量に相当することが明らかになる。

【0042】

一貫して第4表中では再度、Cu-含量 $y = 0.02$ についてのモルフォトロピック相境界を確かめるために、比 Zr/Ti を変化させた。

【0043】

第4表 5 ~ 10 の単一試料からの平均のランダム欠陥の記載を有するモルフォトロピック相境界を算出するためのシリーズ $Pb_{0.96}Nd_{0.02}Cu_{0.02}(Zr_{0.5515-z}Ti_{0.4485+z})O_3$ の緻密な正方形のセラミック試料MLP (エッジ長さ $a = 11.5$ mm、厚さ $h = 1$ mm) の性質。

20

【0044】

【表 4】

z	誘電率 ϵ	温度係数 $TK\epsilon$	圧電帯電 係数 d_{33} [pm V ⁻¹]	密度 ρ [g cm ⁻³]
-0,016	1005 ± 13	4970 ± 52	500 ± 6	7,40±0,03
-0,008	1037 ± 15	4484 ± 207	454 ± 9	7,40±0,03
0	1317 ± 1	4107 ± 105	739 ± 4	7,71±0,03
0,009	1208 ± 32	3717 ± 58	581 ± 26	7,88±0,02
0,0125	1214 ± 37	3707 ± 67	566 ± 11	7,89±0,03
0,0205	1226 ± 39	3380 ± 115	513 ± 18	7,90±0,02

30

【0045】

明白にSE-カチオン、この場合に Nd^{3+} の含量により制御された最適なCu-含量 $y = 0.02$ の場合に、圧電帯電係数 d_{33} の最良値は再び値 $z = 0$ であり、すなわちモルフォトロピック相境界は、 Ag^+ イオンの代わりに Cu^+ イオンの組込みの場合に例えばTi及びZrの同じ含量の場合に、すなわち約1の Zr/Ti - 比の場合に調節されることが見出される。

40

【0046】

本発明によるセラミック材料をベースとする、圧電多層構造素子 (アクチュエーター)、例えば数百の銅含有内部電極を有する圧電スタックは、標準的には銅ペーストでのセラミック層の印刷、印刷されたセラミック層のスタック化 (Verstapeln)、積層化、脱脂及び焼結により得られる。

50

【 0 0 4 7 】

第5表には、その都度360の内部電極及び80μmのセラミック層厚を有し、異なるセラミック組成：

- 1) Cu - 内部電極への適合を伴わない $Pb_{0.97}Nd_{0.02}□_{0.01}(Zr_{0.5515}Ti_{0.4485})O_3$;
- 2) Cu - 内部電極への Zr / Ti - 比の適合を伴う $Pb_{0.97}Nd_{0.02}□_{0.01}(Zr_{0.5425}Ti_{0.4575})O_3$;
- 3) ドーピングへ適合された Cu - 含量及び調節されたモルフォトロピック相境界を有する $Pb_{0.96}Nd_{0.02}Cu_{0.02}(Zr_{0.5515}Ti_{0.4485})O_3$ の3つのアクチュエーターの性質がまとめられており、例えばこれらは (a) 室温で及び (b) 180 °C での $E = 2 \text{ kV/mm}$ での分極処理の後に測定される。小信号 - 特性 ϵ 及び $TK\epsilon$ に加えて、ここでも、分極から、例えばアクチュエーターの場合に 40 μm の変位をもたらす電圧により計算されることができる大信号 - 誘電率が記載されている。

【 0 0 4 8 】

第5表：セラミックをベースとする銅含有内部電極を有するアクチュエーターの性質

- 1) 酸化銅添加を伴わず、かつモルフォトロピック相境界への適合を伴わない $Pb_{0.97}Nd_{0.02}□_{0.01}(Zr_{0.5515}Ti_{0.4485})O_3$ 、
 - 2) モルフォトロピック相境界への Zr / Ti - 比の適合を伴う $Pb_{0.97}Nd_{0.02}□_{0.01}(Zr_{0.5425}Ti_{0.4575})O_3$ 、並びに
 - 3) 酸化銅添加により変性されたセラミック $Pb_{0.96}Nd_{0.02}Cu_{0.02}(Zr_{0.5515}Ti_{0.4485})O_3$ 、
- その Zr / Ti - 比はモルフォトロピック相境界へ適合されている。(a) 室温で及び (b) 180 °C での 2 kV/mm での分極処理後に測定した。

【 0 0 4 9 】

【表5】

z	誘電率 ϵ		温度係数 $TK\epsilon$ (小信号)	圧電帯電 係数 $d_{33} [\text{pm V}^{-1}]$	効率 η	誘電損失 エネルギー $L [\text{mJ}]$
	小信号	大信号				
(1) (a)	1214±30	3110±87	3936±82	592 ± 18	50,4±0,4	50 ± 2
(b)		2772±50		632 ± 11	56,5±0,4	34 ± 1
(2) (a)	1358±27	2984±118	2949±41	568 ± 15	51±0,7	51 ± 2
(b)		2841±57		614 ± 11	57± 1	37 ± 2
(3) (a)	1216±8	2747±102	2860±42	569 ± 11	55± 1	44 ± 1

【 0 0 5 0 】

第5表の値は、双方のセラミック (1) 及び (2) を有するアクチュエーターを比較して、セラミック 1 a に比較してセラミック 2 a の場合に $TK\epsilon$ の減少に関して性質改善が識別されることができる。しかし誘電損失エネルギー L の著しい低下は、銅の組込みによってはじめて実現される。44 mJ で、誘電損失 L の値は、室温での分極処理を伴うセラミック (3) の場合に、酸化銅添加を伴わないセラミックを用いて製造されたそれぞれのアクチュエーターの値を明らかに下回る。さらなる改善は、例えば 180 °C での熱分極処理により達成されることができる。そのうえ、ここでも温度の小信号静電容量の依存はよ

り少ない。

【 0 0 5 1 】

本発明は、少ない実施例のみに基づいて説明されるが、本発明はパラメーター x 、 y 及び z の任意の値を有するセラミック材料の製造に使用されることができる。原則的に、ここで挙げられていない他の、前記の一般組成を有するセラミックの製造に適している原材料及び銅 - 又は酸化銅含有の添加剤が使用されることもできる。適している原材料は、例えば刊行物DE 20023051 U1から公知である。

フロントページの続き

- (72)発明者 アダルベルト フェルツ
オーストリア国 ドイチュランツベルク ブルクエッガー シュトラーセ 50
- (72)発明者 ハイנטツ フローリアン
オーストリア国 パート ガムス クルンケラベルク 79
- (72)発明者 マリオン オットリンガー
オーストリア国 ドイチュランツベルク フルアーヴェーク 52
- (72)発明者 ジグリット ラゴスニツヒ
オーストリア国 フリーザッハ アイゼンヴェーク 1
- (72)発明者 ペーター ゼドルマイアー
オーストリア国 ルーデン ザンクト ロレンツェン 3

審査官 武石 卓

(56)参考文献 国際公開第01/045138(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/49-35/493

H01L 41/187

H01L 41/24