

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510105159.0

[51] Int. Cl.

C04B 35/01 (2006.01)
C04B 35/495 (2006.01)
H01L 41/16 (2006.01)
H03H 9/17 (2006.01)
B41J 2/045 (2006.01)

[43] 公开日 2006年4月5日

[11] 公开号 CN 1754858A

[22] 申请日 2005.9.28

[21] 申请号 200510105159.0

[30] 优先权

[32] 2004.9.29 [33] JP [31] 2004-284328

[71] 申请人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知

[72] 发明人 七泷努 山口浩文 柏屋俊克

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司
代理人 钟 晶

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 9 页

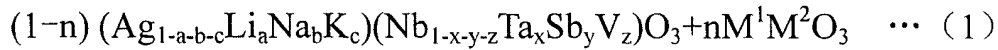
[54] 发明名称

压电/电致伸缩陶瓷组合物及其应用

[57] 摘要

提供能够制造虽然不含铅(Pb)，但显示优良的压电/电致伸缩特性的压电/电致伸缩体和压电/电致伸缩部的压电/电致伸缩陶瓷组合物。该压电/电致伸缩陶瓷组合物是以通式(1) $((1-n)(Ag_{1-a-b-c}Li_aNa_bK_c)(Nb_{1-x-y-z}Ta_xSb_yV_z)O_3 + nM^1M^2O_3)$ (式中, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.95$, $0 \leq c \leq 0.95$, $0 < (1-a-b-c) \leq 1$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$, $0 \leq (y+z) \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.2$) 表示的二元系固溶体作为主成分, 在该通式(1)中, M^1 和 M^2 是满足规定条件的金属元素的组合。

1. 以下述通式(1)表示的二元系固溶体作为主成分的压电/电致伸缩陶瓷组合物,



所述通式(1)中, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.95$, $0 \leq c \leq 0.95$, $0 < (1-a-b-c) \leq 1$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$, $0 \leq (y+z) \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.2$, M^1 和 M^2 满足下述组合 A~C 的任一组合,

组合 A: M^1 是一价金属元素, M^2 是平均为五价的两种或以上金属元素的组合,

组合 B: M^1 是二价金属元素或者平均为二价的两种或以上金属元素的组合, M^2 是四价金属元素或者平均为四价的两种或以上金属元素的组合,

组合 C: M^1 是三价金属元素或者平均为三价的两种或以上金属元素的组合, M^2 是三价金属元素或者平均为三价的两种或以上金属元素的组合。

2. 根据权利要求 1 所述的压电/电致伸缩陶瓷组合物, 含有从 Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Pt、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 组成的组中选择的至少一种金属元素的氧化物。

3. 压电/电致伸缩体, 由根据权利要求 1 或 2 所述的压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的晶粒构成。

4. 根据权利要求 3 所述的压电/电致伸缩体, 其全体形状是薄片状。

5. 压电/电致伸缩膜型元件, 其具备由陶瓷构成的薄壁衬底、膜状的压电/电致伸缩部、与所述压电/电致伸缩部电连接的膜状的电极, 所述压电/电致伸缩部是直接或者隔着所述电极固定在所述衬底上, 所述压电/电致伸缩部由根据权利要求 1 或 2 所述的压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的晶粒构成。

6. 根据权利要求 5 所述的压电/电致伸缩膜型元件, 分别具备数个所述压电/电致伸缩部和所述电极, 数个所述压电/电致伸缩部通过数个所述电极交互地夹持和层叠。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的压电/电致伸缩膜型元件, 其中, 一个所述压电/电致伸缩部的厚度是 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

压电/电致伸缩陶瓷组合物及其应用

技术领域

本发明是关于压电/电致伸缩陶瓷组合物、压电/电致伸缩体及压电/电致伸缩膜型元件，更详细地说，是关于能够制造在显示优良的压电/电致伸缩特性的同时，还考虑到了环境的压电/电致伸缩体和压电/电致伸缩膜型元件的压电/电致伸缩陶瓷组合物，以及使用该压电/电致伸缩陶瓷组合物的压电/电致伸缩体、压电/电致伸缩膜型元件。

背景技术

以往，作为能够以超微级控制微小位移的元件，已知有压电/电致伸缩元件。特别是，将由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的压电/电致伸缩部和施加了电压的电极部层叠在由陶瓷构成的衬底上的压电/电致伸缩膜型元件，除了适合于微小位移的控制之外，还具有高电气机械转换效率、高速应答性、高耐久性及节省消耗电力等优良特性。这些压电/电致伸缩元件被用于压电型压力传感器、扫描型隧道显微镜的探针移动装置、超精密加工装置中的直进导向装置、油压控制用伺服阀、VTR（磁带录像机）装置的磁头、构成平板型图像显示装置的像素、或者喷墨打印机头等各种用途。

另外，关于构成压电/电致伸缩部的压电/电致伸缩陶瓷组合物，也进行了种种研究。例如，公开了 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$ 三组分固溶体系组合物（PZT 系组合物），或者用 Sr、La 等置换该组合物中的 Pb 的一部分的压电/电致伸缩陶瓷组合物（例如参照特公昭 44-17103 号公报、特公昭 45-8145 号公报）。关于决定压电/电致伸缩元件的压电/电致伸缩特性的最重要部分的压电/电致伸缩部自身，被期待是能够得到具有优良的压电/电致伸缩特性（例如，压电 d 常数）的压电/电致伸缩元件。

但是，PZT 组合物不可避免地含有铅（Pb）。尤其近年来的倾向是由酸性雨引起的铅（Pb）的溶出等对地球环境的影响被视为问题。为此，作为考虑了对环境的影响的压电/电致伸缩材料，公开了虽然不含铅（Pb），但能够提

供显示良好的压电/电致伸缩特性的电致伸缩体或压电元件的压电陶瓷（或者压电陶瓷组合物）（例如参照特开 2003—221276 号公报、特开 2003—277145 号公报、特开 2002—68836 号公报、特开 2004—244299 号公报）。

但现状是，使用特开 2003—221276 号公报、特开 2003—277145 号公报、特开 2002—68836 号公报、特开 2004—244299 号公报中公开的压电陶瓷（或者压电陶瓷组合物）得到的压电体等，难以得到比使用含有铅（Pb）的 PZT 系组合物得到的压电体等更大的位移，在压电/电致伸缩特性的优劣方面，不得不说不说 PZT 系组合物更加优良。因此，需要开发能够得到即使在不含铅（Pb）的情况下，也显示优良的压电/电致伸缩特性的压电/电致伸缩体、压电/电致伸缩元件的压电/电致伸缩陶瓷组合物。

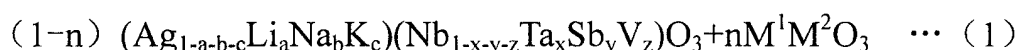
发明内容

本发明就是鉴于这样的现有技术中存在的问题而完成的，其课题是提供能够制造不含铅（Pb）且显示优良的压电/电致伸缩特性、特别是能够得到大的位移量的压电/电致伸缩体和压电/电致伸缩膜型元件的压电/电致伸缩陶瓷组合物。再有，本发明的课题是提供不含铅（Pb）且显示优良的压电/电致伸缩特性、特别是能够得到大的位移量的压电/电致伸缩体。另外，本发明的课题是提供不含铅（Pb）且显示优良的压电/电致伸缩特性、特别是能够得到大的位移量的压电/电致伸缩膜型元件。

本发明人等为了完成上述课题而进行深入研究的结果，发现通过以规定的组成式表示的、不含铅（Pb）的二元系固溶体作为主成分，就能够完成上述课题，从而完成了本发明。

即，按照本发明，提供以下所示的压电/电致伸缩陶瓷组合物、压电/电致伸缩体及压电/电致伸缩膜型元件。

[1] 以下述通式（1）表示的二元系固溶体作为主成分的压电/电致伸缩陶瓷组合物。



上述通式（1）中， $0 \leq a \leq 0.2$ ， $0 \leq b \leq 0.95$ ， $0 \leq c \leq 0.95$ ， $0 < (1-a-b-c) \leq 1$ ， $0 \leq x \leq 0.5$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ ， $0 \leq (y+z) \leq 0.3$ ， $0 \leq n \leq 0.2$ ， M^1 和 M^2 满足下述的组合 A~C 的任一组合：

组合 A: M^1 是一价金属元素, M^2 是平均为五价的两种或以上金属元素的组合;

组合 B: M^1 是二价金属元素或者平均为二价的两种或以上金属元素的组合, M^2 是四价金属元素或者平均为四价的两种或以上金属元素的组合;

组合 C: M^1 是三价金属元素或者平均为三价的两种或以上金属元素的组合, M^2 是三价金属元素或者平均为三价的两种或以上金属元素的组合。

[2] 在上述[1]中记载的压电/电致伸缩陶瓷组合物, 该组合物含有从 Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Pt、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 组成的组中选择的至少一种金属元素的氧化物。

[3] 由在上述[1]或[2]中记载的压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的晶粒构成的压电/电致伸缩体。

[4] 在上述[3]中记载的压电/电致伸缩体, 其全体形状是薄片状。

[5] 压电/电致伸缩膜型元件, 该元件具备由陶瓷构成的薄壁衬底、膜状的压电/电致伸缩部、与所述压电/电致伸缩部电连接的膜状的电极, 所述压电/电致伸缩部直接或者隔着所述电极固定在所述衬底上, 所述压电/电致伸缩部由所述[1]或者[2]中记载的压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的晶粒构成。

[6] 在上述[5]中记载的压电/电致伸缩膜型元件, 该元件分别具备数个所述压电/电致伸缩部和所述电极, 数个所述压电/电致伸缩部通过数个所述电极交互地夹持和层叠。

[7] 在上述[5]或[6]中记载的压电/电致伸缩膜型元件, 其中, 一个所述压电/电致伸缩部的厚度是 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

发明效果

本发明的压电/电致伸缩陶瓷组合物能够起到不含铅 (Pb), 显示优良的压电/电致伸缩特性, 特别是能够制造出可以得到大位移量的压电/电致伸缩体和压电/电致伸缩膜型元件这样的效果。

另外, 本发明的压电/电致伸缩体能够起到不含铅 (Pb), 显示优良的压电/电致伸缩特性, 特别是可以得到大位移量这样的效果。

再有，本发明的压电/电致伸缩膜型元件能够起到不含铅（Pb），显示优良的压电/电致伸缩特性，特别是可以得到大位移量这样的效果。

附图说明

图 1 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的一种实施方式的剖面图。

图 2 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的其他的实施方式的剖面图。

图 3 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的另一种实施方式的剖面图。

图 4 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的又一种实施方式的剖面图。

图 5 (a) 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的另一种实施方式的俯视图。

图 5 (b) 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的另一种实施方式的剖面图。

图 6 是表示图 3 所示实施方式的更具体的一例的剖面图。

图 7 是表示图 3 所示实施方式的更具体的其他例的剖面图。

图 8 是表示图 3 所示实施方式的更具体的另一例的剖面图。

图 9 是表示图 3 所示实施方式的更具体的又一例的剖面图。

图 10 是表示图 3 所示实施方式的更具体的又一例的剖面图。

图 11 是表示图 3 所示实施方式的更具体的又一例的剖面图。

图 12 (a) 是图 6 所示实施方式的 X-X'剖面图。

图 12 (b) 是图 6 所示实施方式的俯视图。

图 13 是表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件应用于硬盘用致动器的例子的俯视图。

图 14 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的另一种实施方式的剖面图。

图 15 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的另一种实施方式的剖面图。

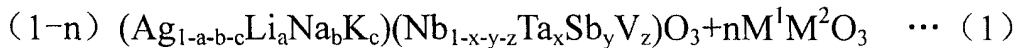
图 16 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的另一种实施方式的剖面图。

图 17 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的另一种实施方式的剖面图。

具体实施方式

以下，说明实施本发明的最佳方式，但本发明不受以下的实施方式的限制，应该理解为，在不脱离本发明的宗旨的范围，基于本专业人员的一般知识对以下的实施方式加以适宜变更、改良等都包括在本发明的范围。

本发明的压电/电致伸缩陶瓷组合物的一种实施方式是以下述通式 (1) 表示的二元系固溶体作为主成分的压电/电致伸缩陶瓷组合物。在本说明书中，所谓“以二元系固溶体作为主成分”是指，二元系固溶体对压电/电致伸缩陶瓷组合物的全体的比例大于或等于 99.5 质量%，优选大于或等于 99.8 质量%。



(上述通式 (1) 中， $0 \leq a \leq 0.2$ ， $0 \leq b \leq 0.95$ ， $0 \leq c \leq 0.95$ ， $0 < (1-a-b-c) \leq 1$ ， $0 \leq x \leq 0.5$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ ， $0 \leq (y+z) \leq 0.3$ ， $0 \leq n \leq 0.2$ 。)

这里，上述通式 (1) 中， M^1 和 M^2 是满足以下所示组合 A~C 的任一组合的金属元素。具体地说， M^1 作为一价的金属元素，可举出 Ag、Li、Na 和 K；作为二价的金属元素，可举出 Mg、Ca、Sr 和 Ba；以及作为三价的金属元素，可举出 Sc、Y、Bi、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu。另一方面， M^2 作为二价的金属元素，可举出 Mg、Ni 和 Zn；作为三价的金属元素，可举出 Al、Cr、Fe、Co 和 Y；作为四价的金属元素，可举出 Ti、Zr、Hf、Sn、Mn、Ge 和 Si；作为五价的金属元素，可举出 Nb、Ta、Sb 和 V；以及作为六价的金属元素，可举出 W 和 Mo。再者， M^1 和 M^2 ，就某些价数而言，可以是相同价数的数种金属元素的组合。例如，在 M^2 是五价的金属元素时，可以是 $(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})$ 。而且，如果是平均为五价的两种或以上金属元素的组合，也可以有如 $((\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{1/2}(\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})_{1/2})$ 的组合。

1. [组合 A]

M^1 是一价的金属元素， M^2 是平均为五价的两种或以上金属元素的组合。

作为 M^1 ，合适的例子可举出 Ag、Li、Na 和 K。另外，作为 M^2 ，合适的例子可举出 $(Ti_{1/2}W_{1/2})$ 、 $(Zr_{1/2}W_{1/2})$ 、 $(Mn_{1/2}W_{1/2})$ 、 $(Ti_{1/2}Mo_{1/2})$ 、 $(Zr_{1/2}Mo_{1/2})$ 、 $(Si_{1/2}W_{1/2})$ 、 $(Ge_{1/2}Mo_{1/2})$ 、 $(Al_{1/3}W_{2/3})$ 、 $(Fe_{1/3}Mo_{2/3})$ 、 $(Mg_{1/4}W_{3/4})$ 、 $(Fe_{2/12}Ti_{3/12}W_{7/12})$ 和 $(Ti_{1/3}Nb_{1/3}W_{1/3})$ 。因此，作为组合的例子，合适的例子可举出 $Ag(Ti_{1/2}W_{1/2})O_3$ 和 $Li(Ti_{1/3}Nb_{1/3}W_{1/3})O_3$ 。

2. [组合 B]

M^1 是二价的金属元素或者平均为二价的两种或以上金属元素的组合， M^2 是四价的金属元素或者平均为四价的两种或以上金属元素的组合。 M^1 中，作为平均为二价的两种或以上金属元素的组合，合适的例子可举出 $(Na_{1/2}Bi_{1/2})$ 、 $(K_{1/2}Bi_{1/2})$ 、 $(Li_{1/2}Bi_{1/2})$ 、 $(Na_{1/2}La_{1/2})$ 、 $(K_{1/2}La_{1/2})$ 、 $(Li_{1/2}La_{1/2})$ 、 $(Na_{1/4}Mg_{1/2}Bi_{1/4})$ 和 $(Na_{1/3}Sr_{1/3}La_{1/3})$ 。另外， M^2 中，作为平均为四价的两种或以上金属元素的组合，合适的例子可举出 $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$ 、 $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})$ 、 $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})$ 、 $(Mg_{1/3}Sb_{2/3})$ 、 $(Fe_{1/2}Nb_{1/2})$ 、 $(Mg_{1/2}W_{1/2})$ 、 $(Ni_{1/2}Mo_{1/2})$ 、 $(Mg_{5/12}Nb_{4/12}W_{3/12})$ 和 $(Mg_{1/4}Ti_{1/4}W_{2/4})$ 。因此，作为合适的组合例，可举出 $Ba(Mg_{5/12}Nb_{4/12}W_{3/12})O_3$ 或 $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 。

3. [组合 C]

M^1 是三价的金属元素或者平均为三价的两种或以上金属元素的组合， M^2 是三价的金属元素或者平均为三价的两种或以上金属元素的组合。 M^1 中，作为平均为三价的两种或以上金属元素的组合，合适的例子可举出 $(Ca_{1/2}Ce_{1/2})$ 、 $(Sr_{1/2}Ce_{1/2})$ 和 $(Ba_{1/2}Ce_{1/2})$ 。另外， M^2 中，作为平均为三价的两种或以上金属元素的组合，合适的例子可举出 $(Mg_{2/3}Nb_{1/3})$ 、 $(Ni_{2/3}Nb_{1/3})$ 、 $(Zn_{2/3}Nb_{1/3})$ 、 $(Mg_{2/3}Ta_{1/3})$ 、 $(Mg_{2/3}Sb_{1/3})$ 、 $(Mg_{1/2}Ti_{1/2})$ 、 $(Ni_{1/2}Zr_{1/2})$ 、 $(Mg_{3/4}W_{1/4})$ 、 $(Mg_{1/3}Cr_{1/3}Ti_{1/3})$ 、 $(Mg_{1/3}Fe_{1/3}Zr_{1/3})$ 和 $(Mg_{7/12}Ti_{3/12}Nb_{2/12})$ 。因此，作为组合的例子，合适的例子可举出 $La(Mg_{7/12}Ti_{3/12}Nb_{2/12})O_3$ 或 $(Ba_{1/2}Ce_{1/2})(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ 。

对于本实施方式的压电/电致伸缩陶瓷组合物来说，为了能够提供显示更优良的压电/电致伸缩特性的压电/电致伸缩体和压电/电致伸缩膜型元件，优选含有从 Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Pt、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、

Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 组成的组中选择的至少一种金属元素的氧化物。

这里，在本说明书中所说的“含有金属元素的氧化物”的概念是，除了金属元素的氧化物以能够明确地判断为以所述通式（1）表示的二元系固溶体存在的情况以外，也包括金属元素的氧化物进入到表示二元系固溶体的所述通式（1）中的状态。因此，以比所述通式（1）表示的量更多地加入所述通式（1）中包含的金属元素的氧化物的压电/电致伸缩陶瓷组合物也包括在本发明的压电/电致伸缩陶瓷组合物中。

接着，说明本发明的压电/电致伸缩体的一种实施方式。本实施方式的压电/电致伸缩体，是由以上述的本发明的实施方式的任一种的压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的晶粒构成的压电/电致伸缩体。即，本实施方式的压电/电致伸缩体是由以所述通式（1）表示的二元系固溶体作为主成分的压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的晶粒构成。如上所述，本发明的实施方式中的压电/电致伸缩陶瓷组合物，能够制造出不含铅（Pb）且显示优良的压电/电致伸缩特性，特别是可得到大位移量的压电/电致伸缩体，因此，由将其烧成而构成的晶粒形成的本实施方式的压电/电致伸缩体，可以在考虑到环境的同时，显示优良的压电/电致伸缩特性，特别是得到大位移量。

另外，构成本实施方式的压电/电致伸缩体的晶粒的平均粒径优选为 0.3~20 μm ，更优选为 0.5~15 μm ，特别优选为 0.8~10 μm 。平均粒径如果不到 0.3 μm ，在压电/电致伸缩体中就存在区域不充分发达的情况，因而会导致压电/电致伸缩特性降低。另一方面，平均粒径如果超过 20 μm ，压电/电致伸缩体中的区域虽然充分地发达，但区域变得难以活动，存在压电/电致伸缩特性变小的情况。再者，本实施方式的压电/电致伸缩体，可以以各种形状作为其全体形状。具体地说，作为合适的例子可举出块状的形状（所谓的块状体）或薄片状的形状等。

接着，一边参照附图一边具体地说明本发明的压电/电致伸缩膜型元件的实施方式。如图 1 所示，本实施方式的压电/电致伸缩膜型元件 51 具备由陶瓷构成的衬底 1、膜状的压电/电致伸缩部 2、以及与该压电/电致伸缩部 2 电连接的膜状的电极 4、5，压电/电致伸缩部 2 以隔着电极 4 的状态被固定在衬

底 1 上。不过，压电/电致伸缩部也可以不隔着电极，直接固定在衬底上。还有，在本说明书中所说的“固定”是指，不使用有机类、无机类的所有粘合剂，通过第一压电部 2 与衬底 1 或者电极 4 的固相反应，两者紧密地成为一体的状态。

本实施方式的压电/电致伸缩膜型元件 51 的压电/电致伸缩部 2 是由上述的本发明实施方式中的任一种压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的晶粒构成。即，本实施方式的压电/电致伸缩膜型元件 51 的压电/电致伸缩部 2 是由以所述通式 (1) 表示的二元系固溶体作为主成分的压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的晶粒构成。

如上所述，本实施方式中的压电/电致伸缩陶瓷组合物，能够制造出不含铅 (Pb) 且显示优良的压电/电致伸缩特性、特别是可得到大位移量的压电/电致伸缩膜型元件，因此具备使用该组合物形成的压电/电致伸缩部 2 的本实施方式的电/电致伸缩膜型元件，可以在考虑到环境的同时，显示优良的压电/电致伸缩特性，特别是可以得到大位移量。

另外，构成本实施方式的压电/电致伸缩膜型元件 51 的压电/电致伸缩部 2 的晶粒的平均粒径优选为 $0.3\sim 20\mu\text{m}$ ，更优选为 $0.5\sim 15\mu\text{m}$ ，特别优选为 $0.8\sim 10\mu\text{m}$ 。平均粒径如果不到 $0.3\mu\text{m}$ ，在压电/电致伸缩部 2 中就存在区域不充分发达的情况，因此会发生弯曲位移的降低，以及对高电场区域中的电场的弯曲位移的线性度降低。另一方面，平均粒径如果超过 $20\mu\text{m}$ ，压电/电致伸缩部 2 中的区域虽然充分发达，但区域变得难以活动，会使弯曲位移变小。

另外，如图 3 所示，本实施方式的压电/电致伸缩膜型元件 51 具备数个压电/电致伸缩部 2、3 和数个电极 4、5、6，数个压电/电致伸缩部 2、3，最好是通过数个电极 4、5、6 交互地夹持和层叠而构成。该构成是所谓的多层型的构成，能够以低电压得到大弯曲位移，因而是优选的。

本实施方式的压电/电致伸缩膜型元件 51 (参照图 1)，压电/电致伸缩部 2 的厚度优选为 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ ，更优选为 $0.8\sim 40\mu\text{m}$ ，特别优选为 $1.0\sim 30\mu\text{m}$ 。压电/电致伸缩部 2 的厚度如果不到 $0.5\mu\text{m}$ ，就存在压电/电致伸缩部的致密化变得不充分的情况。另一方面，压电/电致伸缩部 2 的厚度如果超过 $50\mu\text{m}$ ，

烧成时的压电/电致伸缩陶瓷组合物的收缩应力就变大，为了防止衬底 1 被破坏，就需要使衬底 1 厚，会难以对应于元件的小型化。此外，如图 3 所示，当压电/电致伸缩膜型元件 51 的构成为所谓多层型时，压电/电致伸缩部 2、3 的厚度是指压电/电致伸缩部 2、3 的各自的厚度。

构成本实施方式的压电/电致伸缩膜型元件的衬底是由陶瓷构成的衬底，但该陶瓷的种类没有特别的限制。特别从耐热性、化学稳定性和绝缘性的方面考虑，优选含有从被稳定化的氧化锆、氧化铝、氧化镁、莫来石、氮化铝、氮化硅和玻璃组成的组中选择的至少一种材料的陶瓷。其中，从机械强度大、韧性优良的方面考虑，优选被稳定化的氧化锆。此外，本发明中所说的“被稳定化的氧化锆”是指，通过添加稳定化剂而抑制了结晶相变的氧化锆，除了被稳定化的氧化锆以外，也包括被部分稳定化的氧化锆。

被稳定化的氧化锆，在氧化锆中含有 1~30mol% 的如氧化钙、氧化镁、氧化钇、氧化铈、氧化镱、氧化铈或者稀土金属的氧化物作为稳定化剂。其中，在振动部的机械强度特别高这点上，优选含有氧化钇作为稳定化剂。此时，氧化钇优选含有 1.5~6mol%，更优选含有 2~4mol%。另外，优选进一步含有 0.1~5mol% 的氧化铝。被稳定化的氧化锆的晶相可以是立方晶+单斜晶的混合相、正方晶+单斜晶的混合相、立方晶+正方晶+单斜晶的混合相等，但从强度、韧性和耐久性的观点出发，优选主晶相是正方晶或者正方晶+立方晶的混合相。

衬底的厚度优选为 1 μ m~1mm，更优选为 1.5~500 μ m，特别优选为 2~200 μ m。衬底的厚度如果不到 1 μ m，就有压电/电致伸缩膜型元件的机械强度降低的情况。另一方面，如果超过 1mm，在压电/电致伸缩部外加电压时，对于所发生收缩应力的衬底的刚性就变大，会使压电/电致伸缩部的弯曲位移变小。

但是，如图 2 所示，衬底 1 的形状可以是具有在其一个表面形成固定面 1a 的上述厚度的薄壁部 1c，以及设置在对应于该固定面 1a 的部分以外的部分上的、比薄壁部 1c 的厚度厚的厚壁部 1b 的形状。再者，电极 4（或者压电/电致伸缩部），设置在大致对应于固定面 1a 的区域。衬底 1 如果是这样的形状，就能够形成弯曲位移足够大，而且机械强度大的压电/电致伸缩膜型元件。

另外，也可以使用连续形成图 2 所示的衬底 1 的形状的、如图 4 所示的共同衬底 20，在该共同衬底 20 上设置含有第一压电/电致伸缩部 12、第二压电/电致伸缩部 13 和电极 4、5、6 的数个压电/电致伸缩膜型元件单元 10。

关于本发明的实施方式的压电/电致伸缩膜型元件中的衬底的表面形状（图 1 中的固定了电极 4 的面的形状）没有特别的限制，例如可举出长方形、正方形、三角形、椭圆形、圆形、圆角正方形、圆角长方形，或者组合这些形状的复合形状等表面形状。另外，关于衬底全体的形状也没有特别的限制，可以是具有适当内部空间的囊形状。

图 14 是示意地表示本发明的压电/电致伸缩膜型元件的另一种实施方式的剖面图。如图 14 所示，也可以在具有腔部 80 的衬底 22 的表面（固定面 82）上，配置顺次层积下部电极膜 23a、压电/电致伸缩膜 14 和上部电极膜 23b 而构成的压电/电致伸缩动作部 35。另一方面，如图 15 所示，也可以在具有腔部 80 的衬底 22 的表面（固定面 82）上，配置具备下部电极膜 23a、第一压电/电致伸缩膜 24a、内部电极膜 23c、第二压电/电致伸缩膜 24b 和上部电极膜 23b 的所谓多层结构的压电/电致伸缩动作部 35。

另外，如图 16 所示，也可以在具有形成了规定孔部 81 的腔部 80 的衬底 22 的表面（固定面 82）上，配置具备下部电极膜 23a、第一压电/电致伸缩膜 24a、内部电极膜 23c、第二压电/电致伸缩膜 24b 和上部电极膜 23b 的所谓多层结构的压电/电致伸缩动作部 35。进而，也可以如图 17 所示，衬底 22 具有薄壁部 83 和厚壁部 84，并且在该薄壁部 83 的表面（固定面 82）上，配置压电/电致伸缩动作部 35。

另外，作为衬底的薄壁部的形状，在弯曲位移对电场的线性度高这点上，如图 7 所示，优选是其中央部在与设置压电/电致伸缩部 2、3 的面相反侧发生弯曲的形状，或者如图 8 所示，优选是厚度方向的断面形状成为有 3 个折转点的 W 形的形状等。再者，图 7 所示的弯曲形状，可以利用各压电/电致伸缩部 2、3 的烧成过程中的收缩形成，图 8 所示的 W 形状，可以通过调整压电/电致伸缩部 2 和压电/电致伸缩部 3 的烧成收缩开始时间或烧成收缩量，进而调整薄壁部 1c 的形状来形成。

在本实施方式的压电/电致伸缩膜型元件中，电极是与压电/电致伸缩部进

行电连接，设置在各压电/电致伸缩部之间。另外，电极最好是以包含压电/电致伸缩部的有助于实质上弯曲位移等的区域的状态设置，例如，如图3所示，优选在第一压电/电致伸缩部12和第二压电/电致伸缩部13的形成面中的、包括其中央部附近的大于或等于80面积%的区域中，设置电极4、5、6。

另外，如图5(a)、图5(b)所示，当数个压电/电致伸缩膜型元件单元10a~10c共用共同衬底20时，各压电/电致伸缩膜型元件单元10a~10c中最下层的电极14和最上层的电极16在各压电/电致伸缩膜型元件单元10a~10c之间被共用，也可以形成设置在对应于各压电/电致伸缩部2a~2c、3a~3c的区域的一体型的电极14。如果形成这样的一体型的电极14，就不必要形成对应于各个压电/电致伸缩部2a~2c、3a~3c的形状，形成电极时就容易对准位置。

在本实施方式的压电/电致伸缩膜型元件中，作为电极的材质，可举出从Pt、Pd、Rh、Au、Ag及其合金组成的组中选择的至少一种金属。尤其，在烧成压电/电致伸缩部时的耐热性高这点上，优选白金或者以白金作为主成分的合金。另外，如果在更低烧成温度就能够形成压电/电致伸缩部的角度来看，也能够适合使用Ag-Pd等合金。关于电极的尺寸，没有特别的限制，但也可以如图6和图12(a)、图12(b)所示，把各电极4、5、6规定为相同尺寸，设置在各电极4、5、6在厚度方向对应于相同范围的位置。另外，如图9所示，优选从位于最下层的电极4，以比包括对应于位于下层的电极的范围宽的范围顺序地设置各电极4、5、6。通过形成这样的构造，使位于上层的压电/电致伸缩部比位于下层的压电/电致伸缩部能够发生更大的变形，提高弯曲效率，因此能够更有效地表现弯曲位移。

但是，在通过提高压电/电致伸缩膜型元件的驱动电压来得到更大的弯曲位移时，如图10所示，优选以比位于其下层或者上层的电极4、6宽的范围设置位于中间的电极5，或者如图11所示，优选以比电极4、6窄的范围设置位于中间的电极5。通过这样构成，在压电/电致伸缩部2、3的厚度容易变薄（宽度方向）的端部附近就几乎施加不到电场，能够避免压电/电致伸缩部2、3的绝缘破坏。另外，在设置电极的范围设置宽窄差时，该宽窄差优选考虑电场分布而使其最佳化。例如，在夹持压电/电致伸缩部2（或者3）而邻

接的电极 4、5（或者 5、6）之间，设置电极的面积（形成面的面积）的比值优选为 0.5~2，更好优选为 0.67~1.5，特别优选为 0.83~1.2。在图 9~图 11 中，符号 P、符号 Q、符号 R 分别表示下部电极的宽度、中间电极的宽度、上部电极的宽度。

如果使用本发明的压电/电致伸缩膜型元件，例如构成如图 13 所示的硬盘用致动器也是可能的。即，图 13 所示的硬盘致动器具备：具有臂部分 31 的陶瓷体 40、配置在该臂部分 31 上的压电/电致伸缩动作部 32，该致动器是臂部分 31 起到振动板的作用，而具有所要求的良好振动特性。

在本实施方式的压电/电致伸缩膜型元件中，电极的厚度优选为小于或等于 15 μm ，更优选为小于或等于 5 μm 。如果超过 15 μm ，电极就起到缓和层的作用，弯曲位移会变小。再者，从实质地发挥作为电极的功能这样的观点出发，电极的厚度只要大于或等于 0.05 μm 即可。

接着，说明本发明的实施方式的压电/电致伸缩陶瓷组合物的制备方法。本实施方式的压电/电致伸缩陶瓷组合物，是以使各元素的含有率成为所要求的组成比例混合构成该组合物的各元素单体、这些各元素的氧化物、碳酸盐、或者含有数种这些各元素的化合物等。作为混合方法，只要使用一般的方法即可，例如可举出球磨机。具体地说，在球磨机装置内放入规定量的各种原料、球石、水，仅以规定时间旋转而制备混合浆。此后，通过蒸发、干燥、过滤等去除掉该混合浆中包含的水分，就能够得到混合原料。

通过煅烧所得到的混合原料，就能够得到压电/电致伸缩陶瓷组合物。煅烧可以在大气中进行，也可以在氧气氛围中进行。所得到的压电/电致伸缩陶瓷组合物，在利用 X 射线衍射装置的衍射强度中，除了钙钛矿相以外的其他相的最强衍射线强度与钙钛矿相的最强衍射线强度之比优选为小于或等于 5%，更优选为小于或等于 2%。

使用球磨机、超微磨碎机、玻璃珠磨机等一般的粉碎装置粉碎所得到的压电/电致伸缩陶瓷组合物，就能够作为粒子状（或者粉末状）的压电/电致伸缩性成分。该粒子状的压电/电致伸缩陶瓷组合物的平均粒径优选为 0.1~1.0 μm ，更优选为 0.2~0.7 μm 。再者，通过在规定的温度对经过粉碎得到的压电/电致伸缩陶瓷组合物的粉末进行热处理，也能够调整粒径。此时，越是

微细的粒子越能够和其他的粒子进行一体化而形成粒径趋于一致的粉末，形成粒径趋于一致的压电/电致伸缩膜，因此是优选的。另外，例如也可以使用醇盐法或共沉淀法等来制备压电/电致伸缩陶瓷组合物。再者，关于压电/电致伸缩陶瓷组合物的制备方法的更详细情况，在上述的特开 2003-221276 号公报、特开 2003-277145 号公报、特开 2002-68836 号公报、特开 2004-244299 号公报中有记载。

接着，说明本发明实施方式的压电/电致伸缩体的制造方法。首先，以适当的压力将由上述的方法得到的粉末状的压电/电致伸缩陶瓷组合物进行压粉成形，以形成所要求的大小。所得到的压粉成形体在 800~1300℃进行 1 分钟~10 小时的烧成，就能够得到规定形状的烧成体。接着，以适当的大小进行切断加工等后，形成电极，通过极化处理，就能够得到压电/电致伸缩体（块状体）。

另外，为了把压电/电致伸缩体的全体形状制成为薄片状，可以在压电/电致伸缩陶瓷组合物中加入增塑剂或分散剂或溶剂等，使用球磨机等一般的混合装置进行浆化后，利用刮片等一般的薄片成形机成形为薄片状。

接着，说明本发明实施方式的压电/电致伸缩膜型元件的制造方法。首先，在由陶瓷构成的衬底上，或者在衬底表面形成的电极上，形成由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的层。作为形成电极的方法，例如可举出离子束、溅射、真空蒸镀、PVD（物理汽相淀积）、离子镀、CVD（化学汽相淀积）、电镀、气溶胶淀积、丝网印刷、喷涂或者浸渍等方法。其中，从与衬底和压电/电致伸缩部的接合性方面考虑，优选溅射法或丝网印刷法。所形成的电极可以根据其材质选择适当的温度，可以通过 800~1400℃左右的热处理，与衬底和/或压电/电致伸缩部成为一体。该热处理可以在每次形成电极时进行，但也可以与烧成由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的层时一起进行。另外，形成由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的层以后，就不进行温度超过由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的层的烧成温度的热处理。

作为在衬底上形成由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的层的方法，例如可举出离子束、溅射、真空蒸镀、PVD、离子镀、CVD、电镀、溶胶-凝胶、气溶胶淀积、丝网印刷、喷涂或者浸渍等方法。其中，在以精度高的形状、

厚度能够简单、连续地形成这点上，优选丝网印刷法。再者，在制作具备数个压电/电致伸缩部和电极并且它们被交互地夹持和层叠的压电/电致伸缩膜型元件时，使用和上述方法相同的方法，在衬底上形成由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的层上形成电极。在该电极上使由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的层和电极交互重复，直至形成所要求的多层。

此后，将通过在衬底上交互地层叠由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的层和电极而得到的层叠体烧成为一体。通过该烧成，能够把由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的晶粒构成的压电/电致伸缩部，直接或者隔着电极固定在衬底上。再者，该烧成不一定必须实施一体性烧成，也可以在每次形成一层由压电/电致伸缩陶瓷组合物构成的层时顺次实施，但从生产率的观点出发，也优选以包含电极的状态进行一体性烧成。烧成温度优选为 950~1350℃，更优选为 1000~1300℃。另外，烧成时的最高温度保持时间优选为 10 分钟~10 小时，更优选为 20 分钟~5 小时。烧成可以在大气中进行，也可以在氧气氛围中进行。

此后，在适当的条件下实施极化处理。此时优选如公知的方法，通过加热来实施极化处理。加热温度虽然与压电/电致伸缩陶瓷组合物的居里点也有关系，但适合控制在 40~200℃。

实施例

以下，基于实施例具体地说明本发明，但本发明不受这些实施例的限制。

实施例 1~4、对比例 1

在由利用印制电路板层叠法进行成形并烧成，再用氧化钇（ Y_2O_3 ）进行稳定化的氧化锆（ ZrO_2 ）构成的衬底（ $1.6 \times 1.1 \text{mm} \times$ 厚 $10 \mu\text{m}$ ）上，采用丝网印刷法形成由白金（Pt）构成的下部电极膜（ $1.2 \times 0.8 \text{mm} \times$ 厚 $3 \mu\text{m}$ ），通过 1300℃、2 小时的热处理和衬底成为一体。在下部电极膜上以 $1.3 \times 0.9 \text{mm} \times$ 厚 $15 \mu\text{m}$ 使用丝网印刷法层叠以表 1 所示的组成式表示的压电/电致伸缩陶瓷组合物，在 1200℃烧成 3 小时。进而，使用丝网印刷法在其上层叠由金（Au）构成的上部电极膜（ $1.2 \times 0.8 \text{mm} \times$ 厚 $0.5 \mu\text{m}$ ），与此同时进行热处理，制成压电/电致伸缩膜型元件（实施例 1~4、对比例 1）。

弯曲位移的测定

关于制成的实施例 1~4 和对比例 1 的各压电/电致伸缩膜型元件，按照以下所示的方法测定弯曲位移 (μm)。结果示于表 1 中。

[弯曲位移]: 使用激光位移测定机测定在上下电极膜之间施加电压使电场成为 3kV/mm 时产生的弯曲位移 (μm)。在表 1 中，“弯曲位移 (μm)”的“平均”是各制造 10 个实施例和对比例的压电/电致伸缩膜型元件，测定它们的弯曲位移时的平均值，“偏差”是测定的弯曲位移的最大值和最小值的差。

表 1

| | 压电/电致伸缩陶瓷组合物的组成式 | 弯曲位移 (μm) | 偏差 (μm) |
|-------|--|---------------------------|-------------------------|
| 实施例 1 | 0.9mol%(Ag _{0.7} Li _{0.1} Na _{0.1} K _{0.1})(Nb _{0.7} Ta _{0.2} Sb _{0.05} V _{0.05})O ₃ + 0.1mol%Ag(Mg _{1/8} Nb _{2/8} W _{5/8})O ₃ | 1.18 | 0.07 |
| 实施例 2 | 0.9mol%(Ag _{0.7} Li _{0.1} Na _{0.15} K _{0.05})(Nb _{0.7} Ta _{0.2} Sb _{0.1})O ₃ +0.1mol%Ba{(Mg _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.1} Ti _{0.9} }O ₃ | 1.25 | 0.07 |
| 实施例 3 | 0.95mol%(Ag _{0.8} Li _{0.1} Na _{0.1})(Nb _{0.7} Ta _{0.2} Sb _{0.05} V _{0.05})O ₃ +0.05mol%(Ba _{0.5} Ce _{0.5})(Mg _{2/3} Nb _{1/3})O ₃ | 1.23 | 0.08 |
| 实施例 4 | 0.9mol%(Ag _{0.75} Li _{0.1} Na _{0.15})(Nb _{0.75} Ta _{0.2} Sb _{0.05})O ₃ +0.1mol%Ba{(Mg _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.1} Ti _{0.9} }O ₃ +0.5 质量%NiO | 1.19 | 0.05 |
| 对比例 1 | Pb(Ti _{0.47} Zr _{0.53})O ₃ | 0.91 | 0.13 |

从表 1 所示的结果可知，实施例 1~4 的压电/电致伸缩膜型元件，与对比例 1 的压电/电致伸缩膜型元件相比，显示充分的弯曲位移，而且弯曲位移的偏差少。

产业上的应用可能性

本发明的压电/电致伸缩体及压电/电致伸缩膜型元件显示优良的压电/电致伸缩特性，适合于致动器、传感器等。

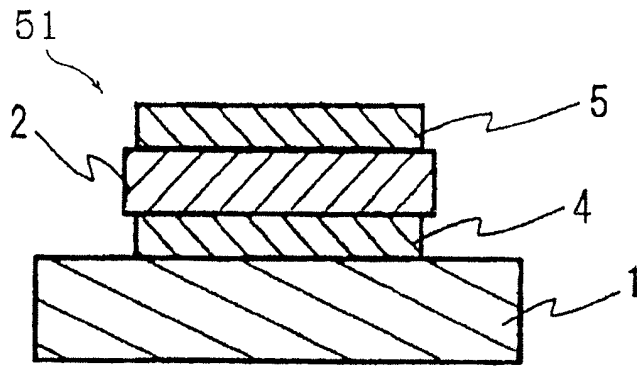


图 1

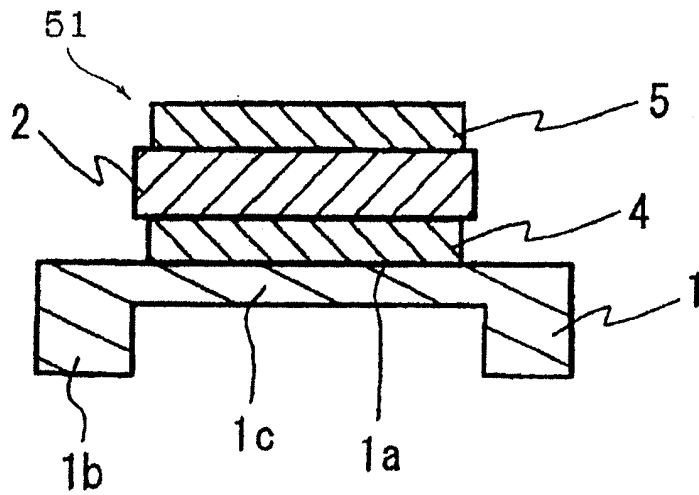


图 2

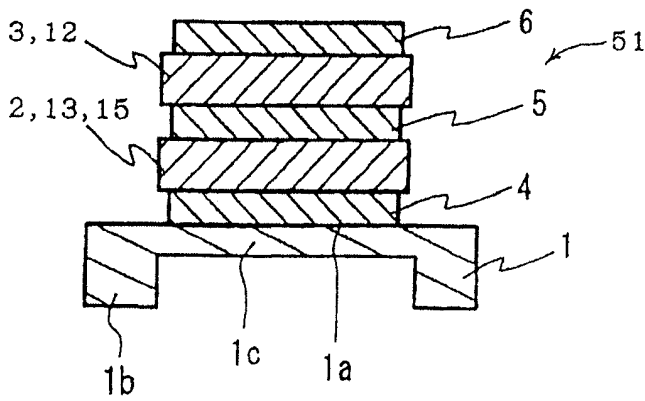


图 3

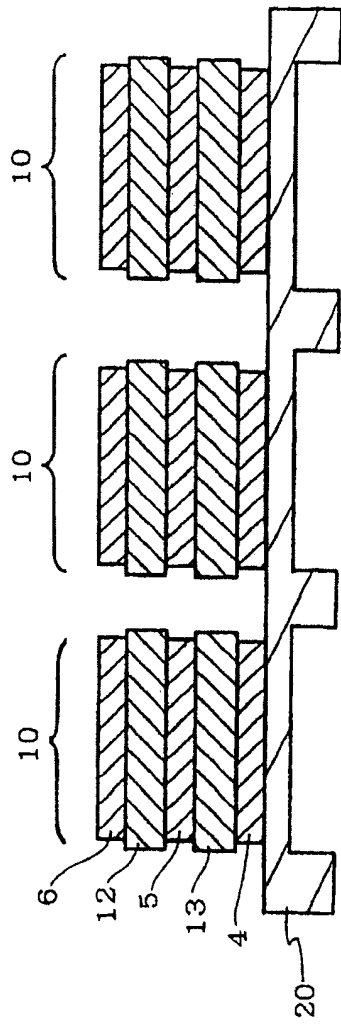


图 4

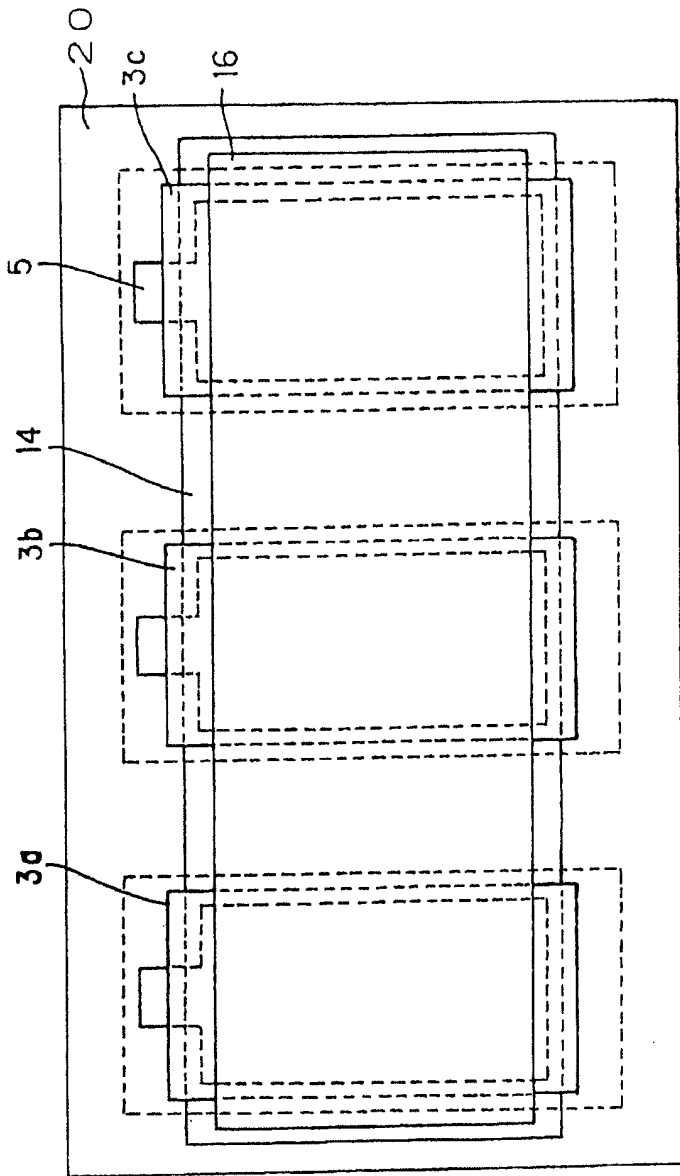


图 5a

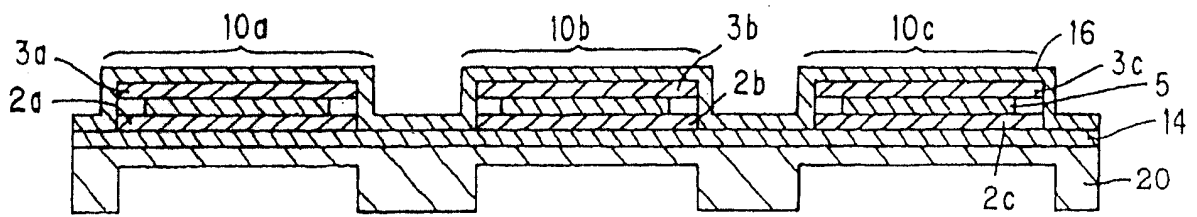


图 5b

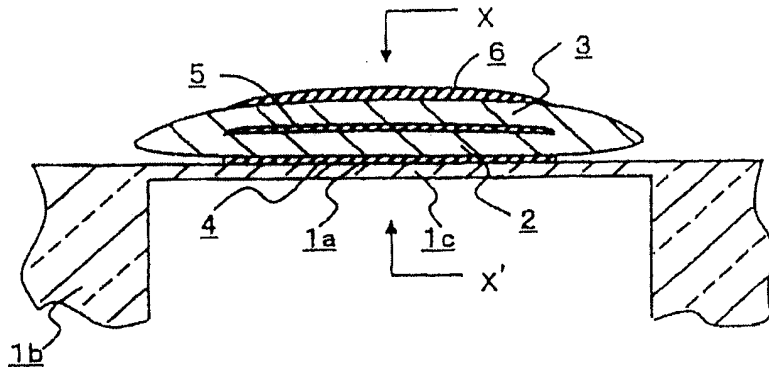


图 6

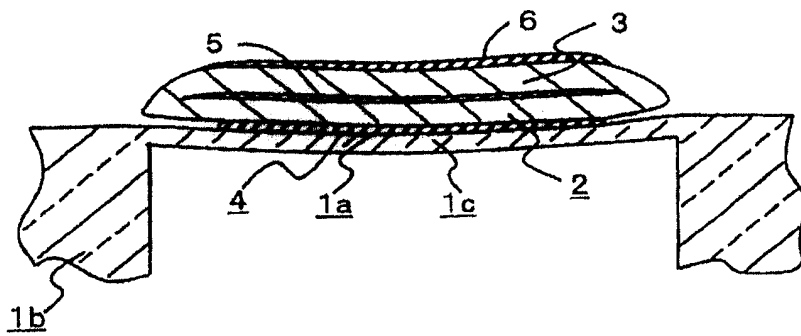


图 7

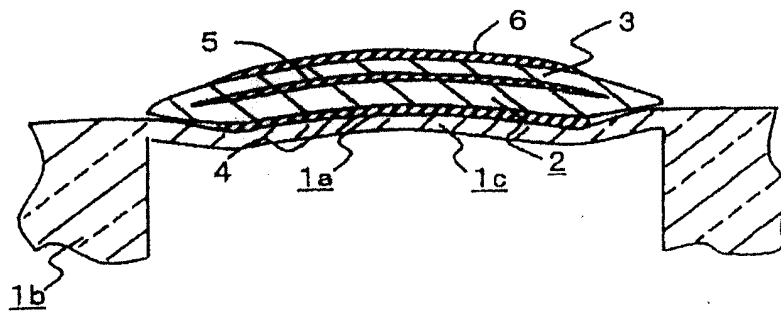


图 8

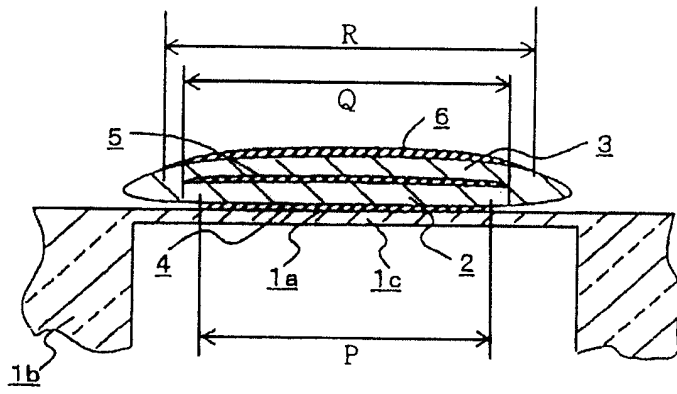


图 9

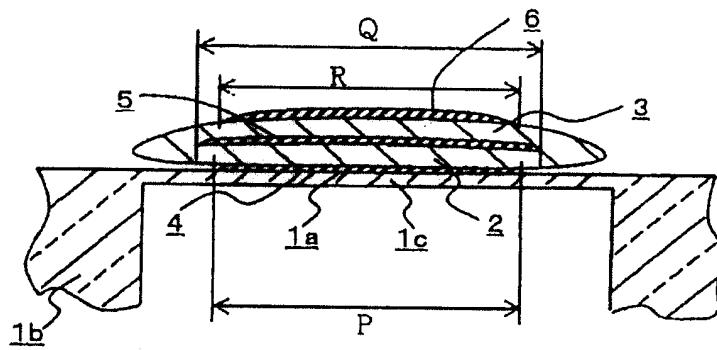


图 10

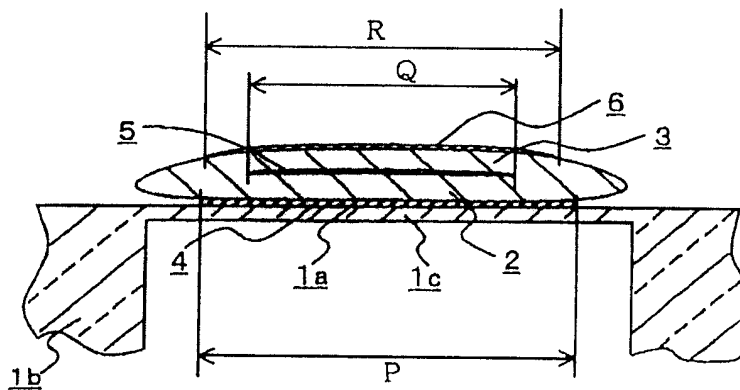


图 11

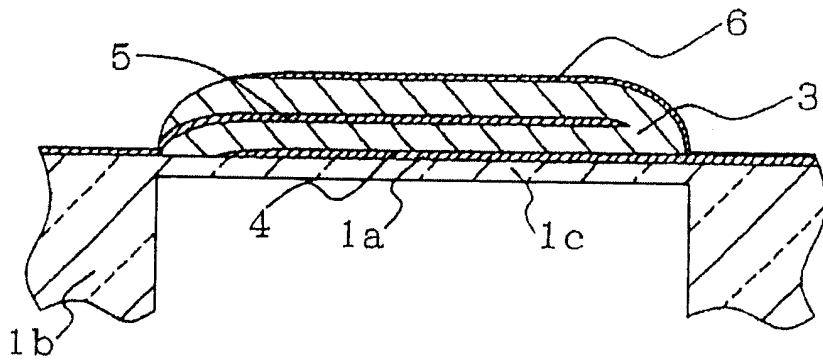


图 12a

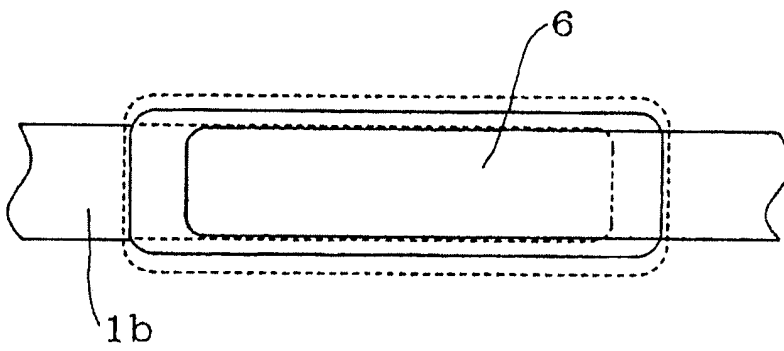


图 12b

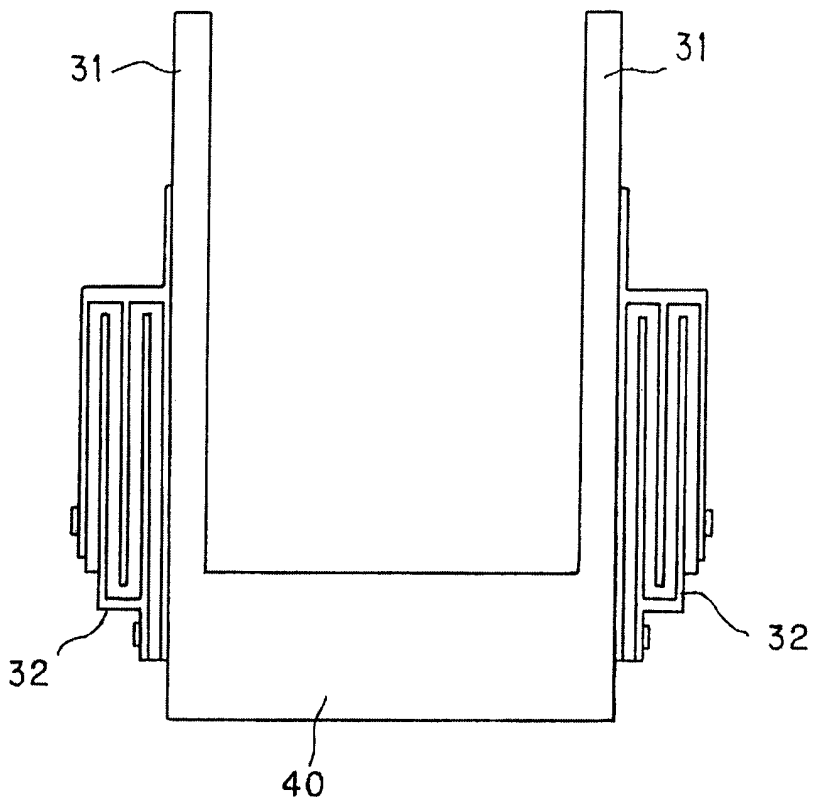


图 13

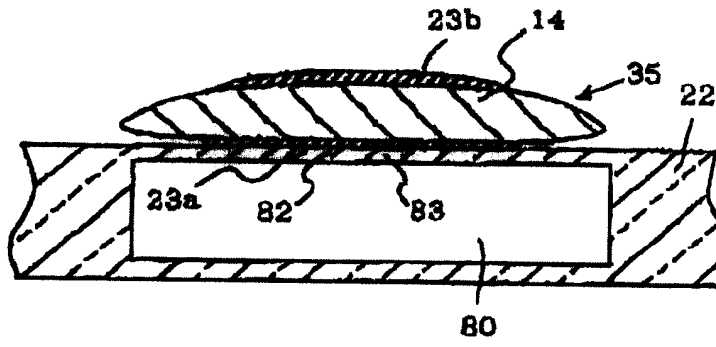


图 14

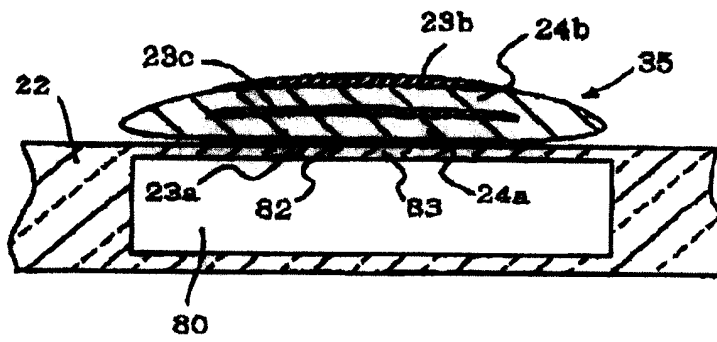


图 15

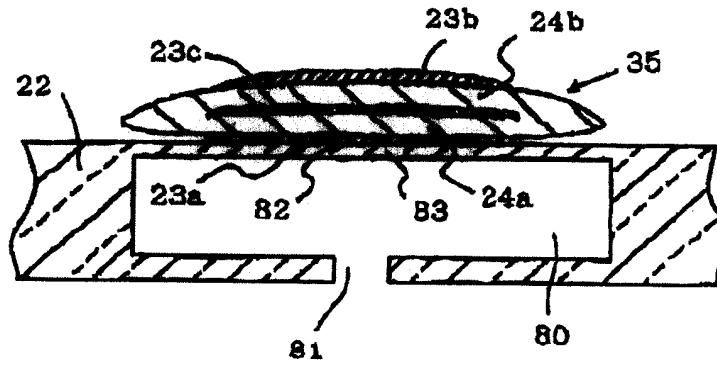


图 16

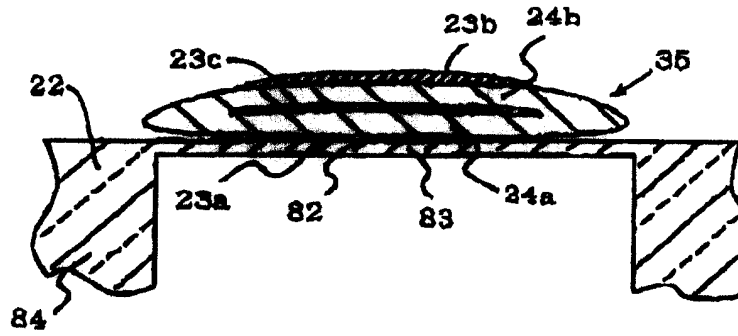


图 17