

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年9月28日 (28.09.2006)

PCT

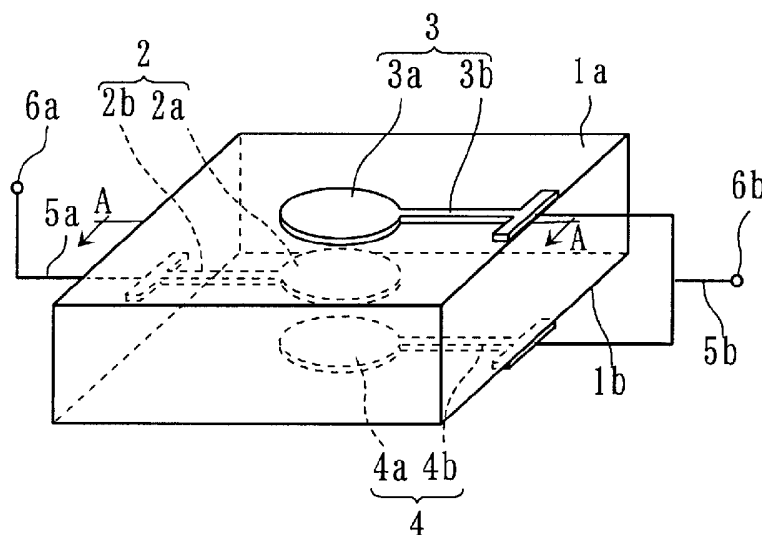
(10) 国際公開番号
WO 2006/100807 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 41/09 (2006.01) *H01L 41/187* (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01) *H01L 41/22* (2006.01)
H01L 41/083 (2006.01) *H01L 41/24* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023247
- (22) 国際出願日: 2005年12月19日 (19.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2005-086102 2005年3月24日 (24.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 雅彦
- (54) 代理人: 國弘 安俊 (KUNIHIRO, Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14-10 カトキチ新大阪ビル10階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

[続葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING PIEZOELECTRIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 圧電素子、及び圧電素子の製造方法



(57) Abstract: This invention provides a piezoelectric element comprising an internal electrode (2) embedded in a piezoelectric ceramic element assembly (1). The piezoelectric ceramic element assembly (1) is composed mainly of a perovskite composite oxide comprising an alkali metal niobate compound at least containing one element selected from K, Li, and Na. The internal electrode (2) is formed of a base metal material such as Ni or Cu. The internal electrode (2) and the piezoelectric ceramic element assembly (1) have been cosintered. The above construction can realize a piezoelectric element and a production process of a piezoelectric element, wherein the piezoelectric element, even when baking treatment is carried out in a reducing atmosphere, can realize low cost and has piezoelectric properties good enough for practical use.

[続葉有]



MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 圧電セラミック素体1に内部電極2が埋設された圧電素子において、圧電セラミック素体1が、少なくともK、Li、及びNaの中から選択された1種の元素を含有したニオブ酸アルカリ金属系化合物からなるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とすると共に、内部電極2がNiやCu等の卑金属材料からなり、内部電極2と圧電セラミック素体1とが共焼結されてなる。これにより還元雰囲気中で焼成処理を行なっても安価で実用に耐え得る圧電特性を有する圧電素子、及び圧電素子の製造方法を実現する。

明 細 書

圧電素子、及び圧電素子の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は圧電素子に関し、より詳しくは、圧電セラミック素体に内部電極が埋設された積層型の圧電素子及び、圧電素子の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年の電子技術の発展に伴い、各種圧電素子が様々な電子機器に搭載されているが、この種の圧電素子のうち、積層型の圧電素子は、通常、以下のようにして製造される。
- [0003] まず、周知の固相合成法を使用して圧電セラミック素原料を作製し、周知のシート成形法を使用してセラミックグリーンシートを作製する。その後、該セラミックグリーンシートの表面に導電性ペーストを塗布して導電パターンを形成し、次いで導電パターンの形成されたセラミックグリーンシートを導電パターンの形成されていないセラミックグリーンシートで挟持し、圧着してセラミック積層体を形成する。その後、焼成処理を行なってセラミックグリーンシートと導電性ペーストとを共焼結させ、内部電極が埋設された圧電セラミック素体を形成する。そしてその後、外部電極を形成することにより積層型の圧電素子は製造される。
- [0004] ところで、内部電極用の導電性材料としては、PtやPd等の貴金属材料、或いはNiやCu等の卑金属材料を使用することができるが、材料コスト面を考慮すると、比較的安価な卑金属材料の使用が望ましいと考えられる。
- [0005] ところが、前記セラミック積層体を焼結させるためには、高温（例えば、1000～1400℃）で焼成処理を行う必要があるため、内部電極材料に卑金属材料を使用した場合は、大気雰囲気中で焼成処理を行うと卑金属材料が酸化されてしまい、導電性を喪失してしまうおそれがある。したがって、導電性材料として卑金属材料を使用する場合は焼成雰囲気を還元雰囲気にする必要がある。
- [0006] 一方、セラミックグリーンシートを形成する圧電磁器組成物は、通常は酸化物からなるため、還元雰囲気に晒されると該圧電磁器組成物が半導体化し、その結果圧電素

子としての機能を喪失してしまうおそれがある。

[0007] そこで、従来より、圧電体に耐還元性を付与することにより、Ni、Cu等の卑金属材料を内部電極材料として使用した圧電素子が提案されている(特許文献1)。

[0008] この特許文献1は、圧電磁器組成物として、ペロブスカイト型複合酸化物(一般式 ABO_3)であるチタン酸ジルコン酸鉛($PbTiO_3 - PbZrO_3$;以下、「PZT」という。)系化合物を使用すると共に、該PZT系化合物のAサイト成分の含有量を化学量論組成よりも過剰にし、かつ、Aサイト組成中にCaを含有させることによって、圧電磁器組成物に耐還元性を付与している。そして、このように圧電磁器組成物に耐還元性を付与することにより、還元雰囲気下で圧電磁器組成物と卑金属材料とを同時焼成し、これにより所望の圧電素子を得ようとしている。

[0009] また、圧電磁器組成物にPZT系化合物を使用した他の従来技術としては、内部電極材料として主にNi含有金属を使用すると共に、電歪素子としてPZT系化合物を使用し、かつ該PZT系化合物中のPbの一部をSr、Ba、Caで置換した積層電歪素子も提案されている(特許文献2)。

[0010] この特許文献2では、PZT系化合物(圧電磁器組成物)中のPbの一部を20at%以上の割合でSr、Ba、Caで置換することにより、圧電磁器組成物に耐還元性を付与している。そしてこれにより圧電磁器組成物を還元雰囲気に晒しても圧電磁器組成物が還元されてしまうのを防止することができ、特許文献1と同様、還元雰囲気下で圧電磁器組成物と卑金属材料とを同時焼成し、所望の圧電素子を得ようとしている。

[0011] 一方、PZT系化合物以外の圧電磁器組成物としては $KNbO_3 - NaNbO_3$ 等のニオブ酸アルカリ金属系化合物が知られており、例えば、 $KNbO_3 - NaNbO_3$ に Li_2O を含有した圧電性磁器(特許文献3)や、 $KNbO_3 - NaNbO_3$ にMnOを含有した圧電性磁器(特許文献4)、更には $KNbO_3 - NaNbO_3$ に Fe_2O_3 や Co_2O_3 を含有した圧電性磁器(特許文献5)が提案されている。

[0012] 特許文献1:特開平2-138781号公報

特許文献2:特開平2-224283号公報

特許文献3:特開昭48-81096号公報

特許文献4:特開昭49-56198号公報

特許文献5:特開昭49-100600号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、特許文献1及び特許文献2では、Aサイト中のPbの一部をCaなどで置換することにより、圧電磁器組成物としてのPZT系化合物に耐還元性を付与しているものの、本発明者らの実験結果により耐還元性の付与が可能な組成範囲は極めて限定的であることが判明した。すなわち、焼成処理は通常1000℃以上の高温で行われるが、このような高温領域ではPZT系化合物の主成分であるPb酸化物の標準生成自由エネルギーが、卑金属酸化物の標準生成自由エネルギーよりも高くなるため、Aサイト中のPbの一部をCaなどで置換したところで、還元雰囲気中で焼成処理を行なうと前記PZT系化合物が還元されてしまう確率が高い。つまり、PZT系化合物の場合は、耐還元性を普遍的に付与するのは困難であるばかりか、還元雰囲気での焼成処理によりPZT系化合物が還元されてしまう確率が高く、したがって圧電特性の低下を招いたり、圧電素子としての機能を果たしえなくなった製品が得られるおそれがある。

[0014] また、特許文献3～5は、圧電磁器組成物としてニオブ酸アルカリ金属系圧電磁器組成物を使用しているが、大気雰囲気中で焼成処理を行ってニオブ酸アルカリ金属系圧電磁器を作製し、その後該圧電性磁器の表面にAg電極を焼付けたものであり、積層型の圧電素子については何らの記載もない。

[0015] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、還元雰囲気中で焼成処理を行なっても安価で実用に耐え得る圧電特性を有する積層型の圧電素子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

[0016] 本発明者らは、上記目的を達成するためにニオブ酸アルカリ金属系化合物に着目して鋭意研究を行ったところ、ニオブ酸アルカリ金属系化合物は還元雰囲気中で焼成処理を行っても還元されることなく圧電性を維持できることを見出した。そして更に鋭意研究を続けた結果、内部電極材料に卑金属材料を使用して圧電磁器組成物と内部電極材料とを還元雰囲気中で共焼結させても、実用に耐え得る圧電特性を確保

することができるという知見を得た。

[0017] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る圧電素子は、内部電極が圧電セラミック素体に埋設された圧電素子において、前記圧電セラミック素体が、ニオブ酸アルカリ金属系化合物からなるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とすると共に、前記内部電極が卑金属材料からなり、前記内部電極と前記圧電セラミック素体とが共焼結されてなることを特徴としている。

[0018] また、前記ニオブ酸アルカリ金属系化合物は、少なくともK、Li、及びNaの中から選択された1種の元素が含有されていることを特徴とし、前記卑金属材料はNiを主成分とすることを特徴としている。

[0019] また、本発明に係る圧電素子の製造方法は、圧電セラミック素体に内部電極が埋設された圧電素子の製造方法であって、ニオブ酸アルカリ金属系化合物からなるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする圧電セラミック材料を用意し、所定の形状に成形して成形体を得る工程と、前記内部電極を形成するための導電性ペーストを前記成形体に付与する工程と、前記導電ペーストが付与された前記成形体を積層して積層体を得る工程と、前記積層体を還元雰囲気中で共焼結する工程とを含むことを特徴としている。

発明の効果

[0020] 上記圧電素子によれば、圧電セラミック素体に内部電極が埋設された圧電素子において、前記圧電セラミック素体が、ニオブ酸アルカリ金属系化合物からなるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とすると共に、前記内部電極が卑金属材料からなり、前記内部電極と前記圧電セラミック素体とが共焼結されることで、実用に耐え得る圧電特性を有する圧電発振子等の積層型の圧電素子を安価に得ることができる。

[0021] また、上記圧電素子の製造方法によれば、圧電セラミック素体に内部電極が埋設された圧電素子の製造方法であって、ニオブ酸アルカリ金属系化合物からなるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする圧電セラミック材料を用意し、所定の形状に成形して成形体を得る工程と、前記内部電極を形成するための導電性ペーストを前記成形体に付与する工程と、前記導電ペーストが付与された前記成形体を積層して積層体を得る工程と、前記積層体を還元雰囲気中で共焼結する工程とを含むので、還

元雰囲気下で共焼結することによって内部電極が埋設された所望の圧電セラミック素体を得ることが可能となり、実用に耐え得る積層型圧電素子を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明に係る圧電セラミック電子部品としての圧電発振子の一実施の形態を示す斜視図である。

[図2]図1のA-A断面図である。

[図3]上記圧電発振子の製造過程の一例を示す斜視図である。

符号の説明

[0023] 1 圧電セラミック素体

2 内部電極

発明を実施するための最良の形態

[0024] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0025] 図1は、上記圧電素子の一実施の形態としての圧電発振子の斜視図であり、図2は図1のA-A断面図である。

[0026] すなわち、該圧電発振子は、矢印B方向に分極された圧電セラミック素体1に内部電極2が埋設されると共に、該圧電セラミック素体1の外表面には外部電極3、4が形成されている。

[0027] 内部電極2は、略中央部に円形状の振動部2aが形成されると共に、該振動部2aの一周端縁からはT字状の引出部2bが連設され、圧電発振子の一側面に表面露出している。

[0028] また、外部電極3、4は、圧電セラミック素体1を介して対向状となるように圧電セラミック素体1の外表面に形成されており、略中央部に円形状の振動部3a、4aが形成されると共に、該振動部3a、4aの一周端縁からはT字状の引出部3b、4bが連設され、該引出部3b、4bは圧電発振子の他方の側面に表面露出している。

[0029] 引出部2bは一方のリード線5aを介して一方の外部端子6aに接続され、引出部3b、4bは他方のリード線5bを介して他方の外部端子6bに接続されている。

[0030] 圧電セラミック素体1は、主成分がペロブスカイト型複合酸化物(一般式 ABO_3)から

なるニオブ酸アルカリ金属系化合物で形成されており、具体的には、Li、K、Na等のアルカリ金属がペロブスカイト構造のAサイトに固溶した KNbO_3 、 $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ 、 $(\text{Li}, \text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ 等のニオブ酸アルカリ金属系化合物で形成されている。

[0031] また、内部電極2はNiやCu等の比較的安価な卑金属材料で形成され、該内部電極2と圧電セラミック素体1とは還元雰囲気下で共焼結されてなる。ここで、還元雰囲気とは、卑金属元素と卑金属酸化物との平衡反応による平衡酸素分圧より酸素分圧の低い雰囲気をいう。

[0032] すなわち、[発明が解決しようとする課題]の項でも述べたように、圧電磁器組成物にPbを主成分としたPZT系化合物を使用し、内部電極材料に卑金属材料を使用した場合、卑金属材料の酸化を回避するためには焼成処理を還元雰囲気下で行なう必要があるが、圧電セラミック材料が焼結する高温の温度領域(1100～1400℃)では、PZT系化合物の主成分であるPb酸化物の標準生成自由エネルギーが、卑金属酸化物、例えばNiの標準生成自由エネルギーよりかなり高くなるため、PZT系化合物が還元されて半導体化してしまうおそれあり、圧電機能を有さなくなるおそれがある。

[0033] そこで、本発明者らが鋭意研究をしたところ、圧電磁器組成物にペロブスカイト型構造を有するニオブ酸アルカリ金属系化合物を使用し、内部電極材料にNiやCu等の卑金属材料を使用することにより、圧電磁器組成物と内部電極材料とを還元雰囲気下で共焼結させた場合であっても、圧電磁器組成物は実質的に特性に問題がない程度にしか還元されず、これにより実用に耐え得る圧電特性を有する圧電素子を得ることができることが分かった。

[0034] このようにニオブ酸アルカリ金属系化合物が耐還元性を有するのは、以下のような理由によるものと考えられる。

[0035] すなわち、ニオブ酸アルカリ金属系化合物のセラミック素原料であるK酸化物やNa酸化物等のアルカリ金属酸化物の標準生成自由エネルギーは、1100℃～1400℃付近でNi酸化物やCu酸化物等の卑金属酸化物の標準生成自由エネルギーと同程度であるが、アルカリ金属は、それぞれ単独でのアルカリ金属酸化物よりも、ニオブ酸化物との間で合成されたニオブ酸アルカリ金属系化合物の方が、標準生成自由エネ

ルギーは低くなり、このためニオブ酸アルカリ金属系化合物にはより高い耐還元性が付与されると推測される。

[0036] しかも、内部電極材料としてNi等の卑金属材料を同時焼成した場合に、これら卑金属材料が圧電セラミック材料中に拡散し、圧電セラミック材料の耐還元性に好影響を与えたとも考えられる。

[0037] そして、このようにニオブ酸アルカリ金属系化合物に耐還元性が付与されているので、該ニオブ酸アルカリ金属系化合物と卑金属材料とを還元雰囲気下、共焼結させても、圧電磁器組成物であるニオブ酸アルカリ金属系化合物が半導体化されたり卑金属材料が酸化されることもなく、実用に耐え得る圧電特性を有する圧電素子を得ることができる。

[0038] 次に、上記圧電発振子の製造方法を、図3を参照しながら説明する。

[0039] まず、セラミック素原料として、Li、K、Na等のアルカリ金属を含有したアルカリ金属化合物、及びNbを含有したNb化合物を用意する。

[0040] 次に、所定の成分組成を有するニオブ酸アルカリ金属系化合物が得られように前記各化合物を秤量し、これら秤量物をPSZ(部分安定化ジルコニア)等の粉碎媒体が内有されたボールミルに投入し、純水やエタノール等を溶媒として十分に混合処理を行ない、乾燥させた後、温度700℃～900℃で仮焼処理を施し、仮焼物を得る。

[0041] 次に、この仮焼物を純水やエタノール等の溶媒中に酢酸ビニル樹脂等のバインダや可塑剤を添加し、粉碎媒体の内有されたボールミルに投入して粉碎・混合し、セラミックスラリーを作製し、その後ドクターブレード法等のシート成形法を使用して成形加工を施し、所定寸法に切断し、図3に示すように、複数枚の所定膜厚のセラミックグリーンシート7a～7hを作製する。

[0042] 次に、以下のようにして導電性ペーストを作製する。

[0043] すなわち、まず、有機バインダと溶剤との配合比率が、例えば1:9となるように調製して有機ビヒクルを作製する。ここで、有機バインダとしては、例えばエチルセルローズ樹脂、アクリル樹脂、ブチラール樹脂を使用することができ、溶剤としては、例えば α -テルピネオール、テトラリン、ブチルカルビトールを使用することができる。次いで

、NiやCu等の卑金属材料を用意し、有機ビヒクルと卑金属材料との配合比率が、例えば30:70となるように、三本ボールミルを使用して卑金属材料を有機ビヒクル中に分散させ、これにより導電性ペーストを作製する。

[0044] 次に、この導電性ペーストを前記セラミックグリーンシート7eにスクリーン印刷を施し、表面略中央に円形部を有する所定形状の導電パターン8を形成する。次いで、この導電パターンの形成されたセラミックグリーンシート7eが中間に位置するように該セラミックグリーンシート7eをセラミックグリーンシート7a～7d及びセラミックグリーンシート7f～7hで挟持し、圧着してセラミック積層体を形成する。

[0045] 次いで、このセラミック積層体を所定の還元雰囲気下、1000～1400℃の温度で焼成処理を施し、これによりセラミックグリーンシート7a～7hと導電パターン8とを共焼結させ、内部電極2が埋設された圧電セラミック素体(圧電磁器組成物)1を形成する。

[0046] そしてその後、スパッタリング法等を使用して圧電セラミック1の表裏両面にAg等からなる導電層を形成し、その後、所定の電圧を所定温度下、所定時間印加し、圧電セラミック1の厚み方向に分極処理を施す。

[0047] 次いで、前記導電層をエッチング除去した後、再度スパッタリング法等を使用して圧電セラミック1の表裏両面にAg等からなる外部電極3、4を、内部電極2と対向しかつ引出部3b、4bが内部電極2bの引出部2bと反対方向となるように形成し、これにより圧電発振子が製造される(図1及び図2参照)。

[0048] このように本圧電発振子は、ニオブ酸アルカリ金属系化合物からなるセラミックグリーンシート7a～7hとNiやCu等の卑金属材料からなる導電パターンとを還元雰囲気下、共焼結させても、圧電セラミック素体1が耐還元性を有しているので、圧電セラミック素体1は半導体化することもなく、実用に耐え得る電気機械結合係数kを有する圧電性の良好な圧電発振子を得ることができる。

[0049] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、複数のアルカリ金属をAサイトに固溶させてニオブ酸アルカリ金属系化合物を形成した場合であっても、各アルカリ金属の配合モル比は特に限定されるものではない。

[0050] また、Aサイト成分を構成するアルカリ金属の一部をAg、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Nd

、La等で置換してもよく、また、Bサイト成分を構成するNbの一部をTa、Ti、Sb、Sn、In、Sc、Hf等で置換してもよく、更には必要に応じてMn、Fe、Cu、Ni、Zn、Dy、Ce、Co、Si、Al等を適量添加するのも好ましい。

[0051] また、上記実施の形態では、圧電セラミック素体1を所謂シート工法で作製しているが、セラミック層と導電パターンとが共焼結されるのであればよく、例えば、出発原料を混合・仮焼した後、バインダー等の有機物と混合し、金型に入れて一軸方向に加圧して形成するプレス成形加工により2個の未焼成の圧電セラミック体を作製し、一方の未焼成の圧電セラミック体の表面に導電パターンを形成し、該導電パターンを挟持する形態で前記2個の未焼成の圧電セラミック体を積層してセラミック積層体を形成し、このセラミック積層体に焼成処理を施すようにしてもよい。

[0052] また、上記実施の形態では、外部電極にAgを用いていたが、Ni、Cu等の卑金属材料を用いてもよい。この場合、セラミックグリーンシート7a～7hで積層された積層体の表裏両面に、導電パターンが形成されたセラミックグリーンシート7eと対向し、かつ異なる端面に引き出された導電パターンが形成されたセラミックグリーンシートを積層し、圧着して、共焼結させてもよい。

[0053] さらに、上記実施の形態では、外部電極3、4をスパッタリング法で形成しているが、印刷法で形成してもよい。この場合は、圧電セラミック1の表裏両面にAg等を主成分とした導電性ペーストを印刷・塗布・乾燥させて導電層を形成し、その後、所定の電圧を所定温度下、所定時間印加し、圧電セラミック1の厚み方向に分極処理を施した後、外部電極3、4に相当する部位をマスクし、表面露出した部位の導電層を溶剤で除去することにより、圧電セラミック素体1の表裏両面に外部電極3、4を形成することができる。

[0054] また、上記実施の形態では、圧電素子として圧電発振子を例にして説明したが、圧電アクチュエータ、圧電フィルタ、圧電ブザー、圧電センサについても同様である。

[0055] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例

[0056] [試料の作製]

(実施例1)

まず、セラミック素原料として、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、及び Nb_2O_5 を用意し、主成分が組成式 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ で表される圧電磁器組成物が得られるように前記セラミック素原料を秤量した。

- [0057] 次いで、この秤量物をエタノールと共に、PSZが内有されたボールミルに投入して約4時間湿式混合し、得られた混合物を乾燥した後、700℃～900℃の温度で仮焼し、仮焼物を得た。
- [0058] 次いで、この得られた仮焼物100重量部に対し、バインダとしての酢酸ビニル系樹脂10重量部、水100重量部となるように、前記仮焼物及び酢酸ビニル系樹脂を水と共に、PSZが内有されたボールミルに投入し、さらに適量の可塑剤を添加して4時間湿式混合し、セラミックスラリーを作製した。
- [0059] そしてこの後、ドクターブレード法を使用してセラミックスラリーに成形加工を施し、切断して縦10mm、横10mm、厚み50 μ mからなる複数枚のセラミックグリーンシートを得た。
- [0060] また、三本ロールミルを使用して平均粒径1 μ mのNi粉末を有機ビヒクル(エチルセルロース系樹脂:20重量%、ソチルイソブチルケトン:80重量%)中に分散させて導電性ペーストを作製した。尚、Ni粉末と有機ビヒクルとの配合比率はNi粉末:70重量%、有機ビヒクル:30重量%であった。
- [0061] 次いで、この導電性ペーストを使用し、前記セラミックグリーンシートのうちの1枚のセラミックグリーンシートにスクリーン印刷を施し、該セラミックグリーンシート表面の略中央に円形部を有する所定形状の導電パターンを形成した。
- [0062] そして、導電パターンの形成されたセラミックグリーンシートを導電パターンの形成されていない複数枚のセラミックグリーンシートで挟持し、圧着してセラミック積層体を形成した。尚、セラミックグリーンシートの積層枚数は導電パターンの形成されたセラミックグリーンシートを含め、12枚であった。
- [0063] 次に、このセラミック積層体を、 N_2 雰囲気中、300℃で5時間脱バインダ処理を施した後、 N_2-H_2 ($H_2/N_2=3/1000$)の還元雰囲気下、1100℃の温度で2時間焼成処理を施し、圧電セラミック素体となるべきセラミックグリーンシートと内部電極となるべき導電パターンとを共焼結させ、内部電極が埋設された圧電セラミック素体を作

製した。

[0064] 次に、このAgをターゲット物質として圧電セラミック素体にスパッタリング処理を施し、該圧電セラミック素体の表裏両面に分極処理用導電層を形成し、その後100℃のシリコンオイル中で厚み方向に3kV/mmの直流電界を印加し、分極処理を行った。

[0065] 次いで、硝酸溶液を使用して分極処理用導電層をエッチング除去した後、外部電極に相当する部位以外の部位をマスクし、再度Agをターゲット物質として前記圧電セラミック素体にスパッタリング処理を施し、これにより該圧電セラミック素体の表裏両面に所定形状のAgからなる外部電極を形成し、これにより実施例1の試験片を作製した。

[0066] 尚、実施例1の試験片の外径寸法は縦:約8mm、横:約8mm、厚み:約0.4mm、内部電極及び外部電極の円形部の直径は約1.5mmであった。

[0067] (実施例2)

セラミック素原料として K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 及び Nb_2O_5 を用意し、主成分が組成式 $(K_{0.475}Na_{0.475}Li_{0.05})NbO_3$ で表される圧電磁器組成物が得られるように前記セラミック素原料を秤量し、それ以外は実施例1と同様の方法・手順で実施例2の試験片を作製した。尚、焼成温度は1050℃、焼成時間は2時間であった。

[0068] (実施例3)

セラミック素原料として K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 を用意し、主成分が組成式 $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ で表される圧電磁器組成物が得られるように前記セラミック素原料を秤量し、それ以外は実施例1と同様の方法・手順で実施例3の試験片を作製した。尚、焼成温度は1050℃、焼成時間は2時間であった。

[0069] (比較例1～3)

三本ロールミルを使用し、平均粒径1.5μmのPt粉末を実施例1と同様の有機ビヒクル中に分散させて導電性ペーストを作製した。

[0070] 次いで、この導電性ペーストを使用し、上記実施例1～3で得られた各セラミックグリーンシートにスクリーン印刷を施し、所定形状の導電パターンを形成し、導電パターンの形成されたセラミックグリーンシートを導電パターンの形成されていない複数枚の

セラミックグリーンシートで挟持し、圧着してセラミック積層体を形成した。

[0071] 次いで、セラミック積層体を大気雰囲気下、350℃の温度で2時間脱バインダ処理を施し、その後大気雰囲気下において1050～1200℃で1～10時間焼成処理を行い、これにより内部電極が埋設された圧電セラミック素体を形成し、その後は実施例1と同様の方法・手順で比較例1～3の試験片を作製した。

[0072] (比較例4)

$\text{Pb}_{3/4}\text{O}_4$ 、 TiO_2 、及び ZrO_2 を用意し、主成分が組成式 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ で表される圧電磁器組成物が得られるように前記セラミック素原料を秤量した。

[0073] 次いで、この秤量物を水と共に、PSZが内有されたボールミルに投入して約4時間湿式混合し、得られた混合物を乾燥した後、800℃の温度で仮焼し、仮焼物を得た。

[0074] 次いで、この仮焼物100重量部に対し0.5重量部の Nb_2O_5 を水と共に添加し、PSZが内有されたボールミルに投入して約4時間湿式混合し、混合物を得た。

[0075] 次に、この得られた仮焼物100重量部に対し、酢酸ビニル系樹脂が10重量部、水が100重量部となるように、前記仮焼物及び酢酸ビニル系樹脂を水と共に、PZTが内有されたボールミルに投入し、さらに適量の可塑剤を添加して4時間湿式混合し、セラミックスラリーを作製した。

[0076] そしてその後はこのセラミックスラリーを使用し、実施例1と同様の方法・手順でセラミック積層体を作製し、 N_2 雰囲気下、280℃の温度で5時間脱バインダ処理を行い、その後実施例1と同様、 N_2-H_2 の還元雰囲気下、1200℃で2時間焼成処理を施し、Niからなる内部電極が埋設された圧電セラミック素体を得た。

[0077] 次いで、実施例1と同様、Agをターゲット物質としてスパッタリング処理を行い、圧電セラミック素体の表裏両面に導電層を形成した後、60℃のシリコンオイル中で厚み方向に3kV/mmの直流電界を印加し、分極処理を行った。

[0078] そしてこの後は実施例1と同様の方法・手順で比較例4の試験片を作製した。

[0079] (比較例5)

比較例1～3で作製したPtを主成分とする導電性ペーストを使用し、比較例4で得られたセラミックグリーンシートにスクリーン印刷を施し、その後導電パターンの形成されたセラミックグリーンシートを導電パターンの形成されていない複数枚のセラミック

グリーンシートで挟持し、圧着してセラミック積層体を形成した。

[0080] 次に、このセラミック積層体に大気雰囲気中、350℃の温度で2時間脱バインダ処理を行い、その後大気雰囲気下、1200℃で2時間焼成処理を施し、Ptからなる内部電極が埋設された圧電セラミック素体を得た。

[0081] そしてその後は実施例1と同様の方法・手順で比較例5の試験片を作製した。

[0082] (比較例6)

$\text{Pb}_{0.52}\text{O}_{0.52}$ 、 CaCO_3 、 TiO_2 、及び ZrO_2 を用意し、主成分が組成式 $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ で表される圧電磁器組成物が得られるように前記セラミック素原料を秤量した。

[0083] そしてその後は比較例4と同様の方法・手順により、内部電極材料としてNiを使用した比較例6の試験片を作製した。

[0084] (比較例7)

$\text{Pb}_{0.52}\text{O}_{0.52}$ 、 CaCO_3 、 TiO_2 、及び ZrO_2 を用意し、主成分が組成式 $(\text{Pb}_{0.92}\text{Ca}_{0.1})(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ で表される圧電磁器組成物が得られるように前記セラミック素原料を秤量した。

[0085] そしてその後は比較例4と同様の方法・手順により、内部電極材料としてNiを使用した比較例7の試験片を作製した。

[0086] [圧電特性の評価]

上記各試験片の表裏両面の外部電極と内部電極との間にインピーダンス・アナライザ(ヒューレット・パッカード社製:HP4291A)を接続し、圧電振動させて電気機械結合係数kを測定し、圧電特性を評価した。

[0087] 表1は実施例1～3及び比較例1～7の圧電磁器組成物(圧電セラミック素体)の組成成分、セラミック積層体の焼成雰囲気、及び電気機械結合係数kを示している。

[0088] [表1]

		圧電磁器組成物		焼成雰囲気	電気機械結合係数k (%)
		主成分	添加成分 (重量部)		
実施例	1	$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$	—	還元雰囲気	32.8
	2	$(K_{0.475}Na_{0.475}Li_{0.05})NbO_3$	—	還元雰囲気	36.2
	3	$(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$	—	還元雰囲気	39.5
比較例	1	$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$	—	大気雰囲気	36.4
	2	$(K_{0.475}Na_{0.475}Li_{0.05})NbO_3$	—	大気雰囲気	40.5
	3	$(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$	—	大気雰囲気	42.3
	4	$Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$	Nb_2O_5 (0.5)	還元雰囲気	分極不可
	5	$Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$	Nb_2O_5 (0.5)	大気雰囲気	55.0
	6	$(Pb_{0.8}Ca_{0.2})(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$	Nb_2O_5 (0.5)	還元雰囲気	分極不可
	7	$(Pb_{0.92}Ca_{0.1})(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$	Nb_2O_5 (0.5)	還元雰囲気	分極不可

[0089] 比較例1～3は圧電磁器組成物にニオブ酸アルカリ金属系化合物を使用し、内部電極材料に貴金属材料であるPtを使用し、大気雰囲気で焼成したものであるのに対し、実施例1～3は、圧電磁器組成物については比較例1～3と同様のニオブ酸アルカリ金属系化合物を使用した、内部電極材料には卑金属材料であるNiを使用し、還元雰囲気で焼成したものであり、両者を比較すると、比較例1～3の電気機械結合係数kは36.4～42.3%であるのに対し、実施例1～3の電気機械結合係数kは32.8～39.5%であり、実施例1～3は比較例1～3に若干劣るものの、両者間の電気機械結合係数kに大差なく、実用に耐え得る圧電特性を有する積層型の圧電素子が得られることが分かった。

[0090] また、比較例4は、圧電磁器組成物が、従来のPZT系化合物を主成分としているため、主成分100重量部に対し0.5重量部の Nb_2O_5 を添加しているものの、圧電セラミック素体は半導体化し、このため分極できなかった。

[0091] 比較例5は、圧電磁器組成物は比較例4と同様であるが、大気雰囲気下の焼成を行っているため、圧電磁器組成物は半導体化することなく、電気機械結合係数kは

55.0%と良好であるが、内部電極材料に高価なPtを使用しているため、コスト低減という本発明の所期の目的を達成することができない。

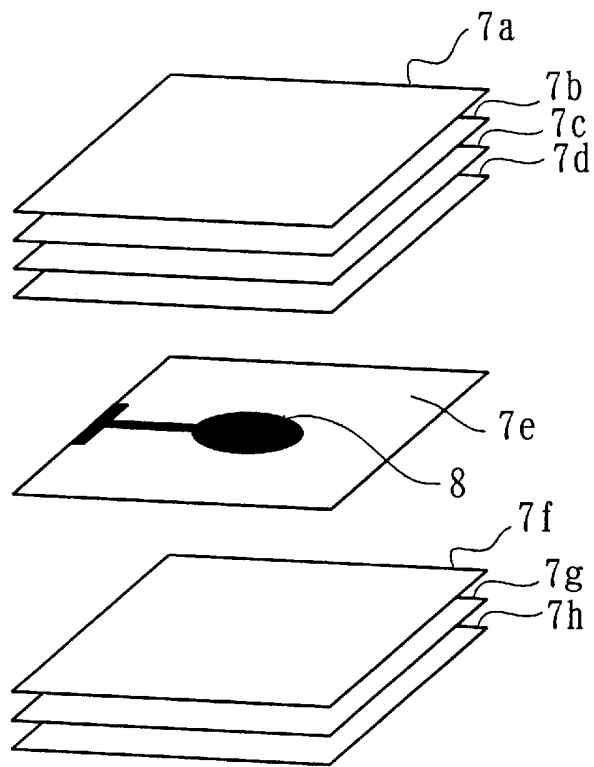
[0092] 比較例6及び7は、Aサイト成分であるPbの一部をCaで置換しているが、還元雰囲気中で焼成処理を行っているため、圧電磁器組成物は半導体化してしまつて分極することができず、内部電極材料としてNiを使用しても圧電素子としての機能を果たしえないことが確認された。

[0093] このように本実施例から明らかなように圧電磁器組成物にPZT系化合物を使用した場合は、還元雰囲気中で焼成処理すると分極処理が困難になるおそれがあるのに対し、圧電磁器組成物にニオブ酸アルカリ金属系化合物を使用した場合は、大気雰囲気中で焼成処理を行ったときに比べると電気機械結合係数 k は若干低下するものの、実用に耐え得る電気機械結合係数 k を得ることができ、しかもこの場合は内部電極材料に卑金属材料である安価なNiを使用することができ、安価で実用価値のある圧電素子を容易に得ることができることが分かった。

請求の範囲

- [1] 圧電セラミック素体に内部電極が埋設された圧電素子において、
前記圧電セラミック素体が、ニオブ酸アルカリ金属系化合物からなるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とすると共に、
前記内部電極が卑金属材料からなり、
前記内部電極と前記圧電セラミック素体とが共焼結されてなることを特徴とする圧電素子。
- [2] 前記ニオブ酸アルカリ金属系化合物は、少なくともK、Li、及びNaの中から選択された1種の元素が含有されていることを特徴とする請求項1記載の圧電素子。
- [3] 前記卑金属材料はNiを主成分とすることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の圧電素子。
- [4] 圧電セラミック素体に内部電極が埋設された圧電素子の製造方法であって、ニオブ酸アルカリ金属系化合物からなるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする圧電セラミック材料を用意し、所定の形状に成形して成形体を得る工程と、
前記内部電極を形成するための導電性ペーストを前記成形体に付与する工程と、
前記導電ペーストが付与された前記成形体を積層して積層体を得る工程と、
前記積層体を還元雰囲気中で共焼結する工程とを含むことを特徴とする圧電素子の製造方法。

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/023247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L41/09 (2006.01), C04B35/00 (2006.01), H01L41/083 (2006.01), H01L41/187 (2006.01), H01L41/22 (2006.01), H01L41/24 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L41/09 (2006.01), C04B35/00 (2006.01), H01L41/083 (2006.01), H01L41/187 (2006.01), H01L41/22 (2006.01), H01L41/24 (2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-72370 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 March, 2005 (17.03.05), Par. Nos. [0038] to [0059]; Fig. 3 (Family: none)	1-4
X	JP 2004-274030 A (Denso Corp.), 30 September, 2004 (30.09.04), Par. Nos. [0017] to [0108]; Figs. 1 to 7 (Family: none)	1-4
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 February, 2006 (03.02.06)		Date of mailing of the international search report 21 February, 2006 (21.02.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L41/09 (2006.01), C04B35/00 (2006.01), H01L41/083 (2006.01), H01L41/187 (2006.01),
H01L41/22 (2006.01), H01L41/24 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L41/09 (2006.01), C04B35/00 (2006.01), H01L41/083 (2006.01), H01L41/187 (2006.01),
H01L41/22 (2006.01), H01L41/24 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2005-72370 A (日本碍子株式会社) 2005.03.17, [0038]-[0059], [図3] (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2004-274030 A (株式会社デンソー) 2004.09.30, [0017]-[0108], [図1]-[図7] (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.02.2006

国際調査報告の発送日

21.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松田 成正

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

4M

3238