



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202423878 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：112137307

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 28 日

(51) Int. Cl. :

C04B35/495 (2006.01)

H10N30/853 (2023.01)

(30) 優先權：2022/09/30

日本

2022-158308

2023/09/11

世界智慧財產權組織

PCT/JP2023/033007

(71) 申請人：日商日本特殊陶業股份有限公司 (日本) NITERRA CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：廣瀨吉進 HIROSE, YOSHINOBU (JP)；市橋健太郎 ICHIHASHI, KENTARO

(JP)；山崎正人 YAMAZAKI, MASATO (JP)

(74) 代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 24 頁

(54) 名稱

無鉛壓電組成物、及壓電元件

(57) 摘要

本發明的無鉛壓電組成物具有包含鈮酸鹼系鈣鈦礦型氧化物的主相與包含 Mn-Ti-O 系氧化物的副相，副相中的 Mn-Ti-O 系氧化物的最大粒徑為 35 μ m 以下，個數基準的累積 80% 粒徑(D80)為 32 μ m 以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

無鉛壓電組成物、及壓電元件

【中文】

本發明的無鉛壓電組成物具有包含鋰酸鹼系鈣鈦礦型氧化物的主相與包含 Mn-Ti-O 系氧化物的副相，副相中的 Mn-Ti-O 系氧化物的最大粒徑為 35 μ m 以下，個數基準的累積 80% 粒徑 (D80) 為 32 μ m 以下。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

無鉛壓電組成物、及壓電元件

【技術領域】

【0001】本發明係關於無鉛壓電組成物、及壓電元件。

【先前技術】

【0002】以往，壓電元件大多係由 PZT(鈦酸鋯酸鉛) 系的材料構成。然而，PZT 所包含的鉛成分會成為環境負擔的原因，因此被視為問題，近年來邁向開發由不含鉛的無鉛材料所構成之壓電元件。

【0003】作為這種無鉛材料，例如，已有人提出一種無鉛壓電組成物，其具有由以鈮酸鹼系鈣鈦礦型氧化物構成之第 1 結晶相所形成的主相與包含以 M-Ti-O 系尖晶石化合物(元素 M 為 1~4 價的元素)構成之第 2 結晶的副相(參照專利文獻 1)。

【0004】構成主相的鈮酸鹼系鈣鈦礦型氧化物原本是容易形成空隙的物質，而該空隙會成為壓電特性降低的原因，但是藉由包含第 2 結晶的副相填充其主相中的空隙，可使主相(第 1 結晶相)的結構穩定化。因此，上述無鉛壓電組成物其壓電特性優良。亦即，若對於上述無鉛壓電組成物施力則會產生電壓，另外若對其施加電壓，則上述無鉛壓電組成物會發生尺寸的伸縮及形狀的變化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻 1：日本專利第 5715309 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】上述無鉛壓電組成物，其壓電特性優良但絕緣破壞電壓低，在絕緣性方面具有問題。

【0007】本發明之目的係提供一種壓電特性優良而且絕緣性亦優良的無鉛壓電組成物等。

[用以解決課題之手段]

【0008】用以解決該課題的手段如下。亦即，

<1>一種無鉛壓電組成物，具有包含鈮酸鹼系鈣鈦礦型氧化物的主相與包含 Mn-Ti-O 系氧化物的副相，該副相之中的該 Mn-Ti-O 系氧化物的最大粒徑為 35 μm 以下，個數基準的累積 80% 粒徑 (D80) 為 32 μm 以下。

【0009】<2>如前述 <1> 之無鉛壓電組成物，其中，前述副相之中的該 Mn-Ti-O 系氧化物的平均粒徑為 24 μm 以下。

【0010】<3>如前述 <1> 或 <2> 之無鉛壓電組成物，其中，前述 Mn-Ti-O 系氧化物包含 MnTi_2O_4 或 Mn_2TiO_4 。

【0011】<4>一種壓電元件，其包含由如前述 <1> 至 <3> 中任一項之無鉛壓電組成物形成的壓電陶瓷層與裝設於前述壓電陶瓷層之電極的積層物。

【0012】

[發明之效果]

根據本發明，可提供壓電特性優良且絕緣性優良的無鉛壓電組成物等。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 係實施形態 1 之壓電元件的立體圖。

圖 2 係實施形態 2 之壓電元件的剖面圖。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0014】以下，說明實施形態之無鉛壓電組成物及壓電元件。

【0015】無鉛壓電組成物具有包含鈮酸鹼系鈣鈦礦型氧化物的主相與包含 Mn-Ti-O 系氧化物的副相。

【0016】主相係由以鈮酸鹼系鈣鈦礦型氧化物構成之第 1 結晶相所形成。鈮酸鹼系鈣鈦礦型氧化物係以下述組成式(1)表示。



【0018】元素 A1 係鹼金屬的 Li、Na、K 之中的至少一種。元素 M1 係鹼土金屬的 Ba(鋇)、Ca(鈣)、Sr(銦)之中的至少一種。

【0019】上述組成式(1)中，元素 A1 與元素 M1 係配置於鈣鈦礦結構的 A 位，Nb(鈮)、Mn(錳)、Ti(鈦)及 Zr(鋯)係配置於 B 位。

【0020】作為上述組成式(1)中的係數 a~e 的值，在鈣鈦礦結構成立的值之中，係選擇就無鉛壓電組成物的

電特性或壓電特性(尤其是壓電常數 d_{33})的觀點而言較佳的值。

【0021】具體而言，係數 a 、 b 滿足 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ ，其中排除 $a = 0$ (亦即，不包含任何鹼金屬的組成物)、 $b = 0$ (亦即，不包含 Ba、Ca、Sr 任一者的組成物)。

【0022】與 A 位整體對應的係數 c 滿足 $0.80 < c < 1.10$ ，較佳為 $0.84 \leq c \leq 1.08$ ，更佳為 $0.88 \leq c \leq 1.07$ 。

【0023】係數 d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 滿足 $0 < d_1 < 1$ 、 $0 < d_2 < 1$ 、 $0 < d_3 < 1$ 、 $0 \leq d_4 < 1$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 = 1$ 。其中排除 $d_1 = 0$ (不含 Nb 之組成物)、 $d_2 = 0$ (不含 Mn 之組成物)、 $d_3 = 0$ (不含 Ti 之組成物)。Zr 的係數 d_4 可為零(亦即，亦可為不含 Zr 的組成物)。

【0024】氧的係數 $3+e$ 之中，係數 e 係相對於一般為 3 的氧之係數而言，顯示氧的短少或過剩的正值或負值。氧的係數 $3+e$ 可取主相構成鈣鈦礦型氧化物的值。係數 e 的典型值為 $e = 0$ ，較佳為 $0 \leq e \leq 0.1$ 。另外，係數 e 的值可由主相之組成的電中性條件算出。然而，作為主相的組成，亦可容許稍微偏離電中性條件的組成。

【0025】上述組成式(1)表示的鈮酸鹼系鈣鈦礦型氧化物之中，以 K、Na 及 Nb 作為主要金屬成分的氧化物稱為「KNN」或「KNN 材」，其壓電特性、電特性等優良。

【0026】另外，上述組成式(1)亦可改寫成以下的組成式(1A)。

【 0027 】 $(K_{a1}Na_{a2}Li_{a3}Ca_{b1}Sr_{b2}Ba_{b3})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4})O_{3+e} \cdots (1A)$

【 0028 】 上述組成式 (1) 與組成式 (1A) 為等價， $a1+a2+a3=a$ ， $b1+b2+b3=b$ 。K 的係數 $a1$ 為 $0 < a1 \leq 0.6$ ，Na 的係數 $a2$ 為 $0 < a2 \leq 0.6$ 。Li 的係數 $a3$ 為 $0 \leq a3 \leq 0.2$ (較佳為 $0 \leq a3 \leq 0.1$)。

【 0029 】 副相係由包含 Mn-Ti-O 系氧化物的第 2 結晶相形成。Mn-Ti-O 系氧化物為包含 Mn(錳)與 Ti(鈦)的氧化物，例如以下述組成式 (2) 表示。

【 0030 】 $MnTiO_y \cdots (2)$

【 0031 】 係數 y 滿足 $2 \leq y \leq 8$ 。

【 0032 】 又，作為 Mn-Ti-O 系氧化物，亦可為 $MnTi_2O_4$ 。

【 0033 】 又，作為 Mn-Ti-O 系氧化物，亦可為 Mn_2TiO_4 。

【 0034 】 另外，Mn-Ti-O 系氧化物 (例如， $MnTi_2O_4$ 、 Mn_2TiO_4) 中的 Mn 及 Ti 的組成亦可以 ± 0.2 的範圍偏離預期的值。

【 0035 】 本實施形態的無鉛壓電組成物中，只要無損本發明之目的，則亦可包含第 2 結晶相以外的其他結晶相 (第 3 結晶相等)。

【 0036 】 本實施形態的無鉛壓電組成物中，副相中的 Mn-Ti-O 系氧化物的最大粒徑為 $35 \mu m$ 以下。Mn-Ti-O 系氧化物的最大粒徑的測定方法於後段中敘述。

【 0037 】 又，本實施形態的無鉛壓電組成物中，副

相中的 Mn-Ti-O 系氧化物的個數基準的累積 80%粒徑 (D80)為 32 μm 以下。個數基準的累積 80%粒徑 (D80)的測定方法於後段中敘述。

【0038】若副相中的 Mn-Ti-O 系氧化物的最大粒徑及副相中的 Mn-Ti-O 系氧化物的個數基準之累積 80%粒徑 (D80)分別在上述範圍內，則可得到壓電特性優良且絕緣性亦優良(亦即絕緣破壞電壓高)的無鉛壓電組成物。

【0039】又，本實施形態的無鉛壓電組成物中，副相中的 Mn-Ti-O 系氧化物的平均粒徑較佳為 24 μm 以下。Mn-Ti-O 系氧化物的平均粒徑的測定方法於後段中敘述。

【0040】若副相中的 Mn-Ti-O 系氧化物的平均粒徑在上述範圍內，則容易改善無鉛壓電組成物的壓電特性及絕緣性。

【0041】滿足上述條件的包含第 2 結晶相之副相，係以分散點狀分散配置於由第 1 結晶相所構成之主相內。副相填充形成於主相之微細結晶之間的空孔(空隙)。副相不具有壓電特性，但藉由如此與主相混合存在，可提升無鉛壓電組成物的燒結性及結構穩定性，並且提升絕緣性。

【0042】另外，在本實施形態中，無鉛壓電組成物所包含的副相之比例，只要無損本發明之目的則無特別限制，例如較佳為 0.5 體積%以上 5 體積%以下。

【0043】接著，參照圖 1 說明實施形態 1 之壓電元

件 200。圖 1 係實施形態 1 之壓電元件 200 的立體圖。本實施形態的壓電元件 200，如圖 1 所示，外觀為圓板狀，其具備圓板狀的壓電層(壓電陶瓷層的一例)100、及裝設於該壓電層 100 的上表面與下表面的電極 301、302。壓電層 100 係由上述無鉛壓電組成物形成。壓電層 100 在厚度方向上分極。電極 301、302 例如係由 Au 所構成。

【0044】此處說明實施形態 1 之壓電元件 200 的製造方法之一例。首先，準備形成主相所需的多種原料粉末，以成為目標組成的方式秤量此等的原料粉末。作為原料粉末，亦可為主相所包含的各元素之氧化物、各元素之碳酸鹽、各元素之氫氧化物等。使用球磨機將在秤量後的各原料粉末之混合物中加入乙醇而成者進行濕式混合，較佳係進行 15 小時以上，藉此得到漿液。將所得之漿液乾燥，對於乾燥後所得之混合粉末例如在大氣環境下以 600~1000°C 的溫度條件進行煅燒 1~10 小時，得到粉末狀的主相煅燒物。

【0045】又，準備形成副相所需的多種原料粉末，以成為目標組成的方式秤量此等的原料粉末。作為原料粉末，亦可為副相所包含的各元素之氧化物、各元素之碳酸鹽、各元素之氫氧化物等。使用球磨機將在秤量後的各原料粉末之混合物中加入乙醇而成者進行濕式混合，較佳係進行 15 小時以上，藉此得到漿液。將所得之漿液乾燥，對於乾燥後所得之混合粉末例如在大氣環境下以 600~1000°C 的溫度條件進行煅燒 1~10 小時，

得到粉末狀的副相煅燒物。

【0046】然後對於所得之主相煅燒物及副相煅燒物加入分散劑、黏結劑及乙醇，將此等的混合物粉碎、混合，得到漿液。之後，將所得之漿液乾燥，將所得之乾燥物適當進行造粒，例如，在 20MPa 的壓力條件下，對其進行單軸壓製，藉此得到圓板狀的預成形體。然後，對於該預成形體，例如在 150MPa 的壓力條件下進行 CIP 處理(冷均壓(Cold Isostatic Pressing)成形處理)，藉此得到成形體。

【0047】然後，將所得之成形體例如在 200~400°C 的溫度條件下保持 2~10 小時，藉此進行去黏結劑處理。然後，將去黏結劑處理後的成形體在例如 1000~1200°C 的溫度條件下且以相較於 Ni/NO 的平衡氧分壓大 1 個位數以上而成為還原側的方式控制壓力的還原環境下保持 2~5 小時以進行燒成，藉此得到壓電層。

【0048】在所得之壓電層的表、背兩面上，例如藉由濺鍍法形成由 Au 構成的電極。之後，對於在壓電層上形成有電極的積層物，在 50°C 的聚矽氧油中，進行施加 5kV/mm 之直流電壓的分極處理，藉此使其展現出壓電層的電壓特性。如此可得到壓電元件 200。

【0049】另外，電壓元件 200 中使用的無鉛壓電組成物之中，副相如上所述係由包含 Mn-Ti-O 系氧化物的第 2 結晶相形成。此副相中的結晶粒子之尺寸(最大粒徑、D80、平均粒徑等)可藉由適當設定副相煅燒物的粒徑、在還原環境下進行去黏結劑處理後的成形體之燒成

溫度而控制為預期的尺寸。例如，副相煅燒物的粒徑越大，最終得到的無鉛壓電組成物之副相的結晶粒子越大。又，在還原環境下進行去黏結劑處理後的成形體之燒成溫度越高，最終得到的無鉛壓電組成物之副相的結晶粒子越大。

【0050】接著，參照圖 2 說明實施形態 2 的壓電元件 10。圖 2 係實施形態 2 之壓電元件 10 的剖面圖。本實施形態的壓電元件 10，如圖 2 所示，具備壓電層(電壓陶瓷層的一例)11、與壓電層 11 接觸的多個內部電極 12、13、以及與內部電極 12、13 連接的 2 個外部電極 14、15。壓電層 11 係由上述無鉛壓電組成物形成。內部電極 12、13 係以卑金屬(例如鎳)作為主成分。壓電層 11 與內部電極 12、13 交互積層。更具體而言，壓電層 11 與內部電極 12、13 係依照壓電層 11、內部電極 12、壓電層 11、內部電極 13、壓電層 11 等的順序積層，1 個壓電層 11 被 2 個內部電極 12、13 夾住。2 個外部電極 14、15 配置於壓電層 11 與內部電極 12、13 之積層體的外表面。外部電極 14、15 例如係以 Au 作為主成分。與 1 個壓電層 11 接觸的 2 個內部電極 12、13 之中，一內部電極 12 的一端與一外部電極 14 連接，另一內部電極 13 的一端則與另一外部電極 15 連接。藉由在外部電極 14、15 之間施加電壓，壓電層 11 進行伸縮，而壓電元件 10 整體進行伸縮。

【0051】此處說明實施形態 2 之壓電元件 10 的製造方法之一例。首先，準備形成主相所需的多種原料粉

末，以成為目標組成的方式秤量此等的原料粉末。作為原料粉末，亦可為主相所包含的各元素之氧化物、各元素之碳酸鹽、各元素之氫氧化物等。使用球磨機將在秤量後的各原料粉末之混合物中加入乙醇而成者進行濕式混合，較佳係進行 15 小時以上，藉此得到漿液。將所得之漿液乾燥，對於乾燥後所得之混合粉末例如在大氣環境下以 600~1000°C 的溫度條件進行煨燒 1~10 小時，得到粉末狀的主相煨燒物。

【0052】又，準備形成副相所需的多種原料粉末，以成為目標組成的方式秤量此等的原料粉末。作為原料粉末，亦可為副相所包含的各元素之氧化物、各元素之碳酸鹽、各元素之氫氧化物等。使用球磨機將在秤量後的各原料粉末之混合物中加入乙醇而成者進行濕式混合，較佳係進行 15 小時以上，藉此得到漿液。將所得之漿液乾燥，對於乾燥後所得之混合粉末例如在大氣環境下以 600~1000°C 的溫度條件進行煨燒 1~10 小時，得到粉末狀的副相煨燒物。

【0053】然後，對於所得之主相煨燒物及副相煨燒物加入分散劑、黏結劑及有機溶劑(例如甲苯)，將此等的混合物粉碎、混合，得到漿液。然後使用刮刀法等將漿液加工成片狀，藉此製作陶瓷生胚片。

【0054】接著，使用內部電極用導電性糊，在陶瓷生胚片的一面上，例如藉由網版印刷形成作為內部電極的電極層。電極層係以卑金屬作為主成分，例如係以鎳(Ni)作為主成分。

【0055】之後，將形成有電極層的多個陶瓷生胚片以電極層從兩側面互不相同地露出的方式積層，在所得之積層體的表面及背面的兩面上進一步分別積層未形成有電極層的陶瓷生胚片。將所得之積層體進行壓接，藉此得到陶瓷生胚片與電極層交互積層而成的積層體。將此積層體裁切成預期的形狀，之後例如在 200~400℃的溫度條件下保持 2~10 小時，藉此進行去黏結劑處理。

【0056】將去黏結劑處理後的積層體在例如 1000~1200℃的溫度條件下且以相較於 Ni/NO 的平衡氧分壓大 1 個位數以上而成為還原側的方式控制壓力的還原環境下保持 2~5 小時以進行燒成。

【0057】適當研磨燒成後之積層體的側面之後，例如藉由濺鍍法在積層體的側面形成由 Au 構成的一對外部電極。一對外部電極係以將積層體置於其之間而互相對向的方式形成。對於形成有外部電極的積層體進行分極處理，藉此得到壓電元件 10。

【0058】另外，電壓元件 10 中所使用的無鉛壓電組成物之中，副相如上所述係由包含 Mn-Ti-O 系氧化物的第 2 結晶相形成。此副相中的結晶粒子之尺寸(最大粒徑、D80、平均粒徑等)可藉由適當設定副相煅燒物的粒徑、在還原環境下進行去黏結劑處理後的成形體之燒成溫度而控制為預期的尺寸。例如，副相煅燒物的粒徑越大，最終得到的無鉛壓電組成物之副相的結晶粒子越大。又，在還原環境下進行去黏結劑處理後的成形體的燒成溫度越高，最終得到的無鉛壓電組成物之副相的結

晶粒子越大。

【0059】 上述實施形態 1 及實施形態 2 的製造方法皆為一例，亦可採用各種用以製造壓電元件的其他步驟及處理條件。例如，作為預先分別生成主相與副相的各煅燒物之後再將兩者的粉末混合並進行燒成的替代，亦可以與最終無鉛壓電組成物之組成對應的量比將原料混合，再將其混合物燒成。然而，若藉由預先分別生成主相與副相的煅燒物之後再將此等混合的方法，因為容易對於主相與副相的組成進行更嚴謹的管理，因此可提高無鉛壓電組成物的良率。又，作為電極的材料，亦可使用鉑(Pt)、銀鈮(Ag-Pd)、銀(Ag)等金屬或合金。

【0060】 本說明書中揭示的無鉛壓電組成物及壓電元件，其壓電特性優良，而且絕緣破壞電壓高而絕緣性優良。這樣的無鉛壓電組成物及壓電元件可廣泛地用於振動檢測用途、壓力檢測用途、振動用途、壓電裝置用途等。例如可用於檢測各種振動的感測器類(氮氧感測器及燃燒壓力感測器等)、振動元件、致動器、濾波器、等壓電裝置、高電壓產生裝置、微型電源、各種驅動裝置、位置控制裝置、振動抑制裝置、流體吐出裝置(塗料吐出及燃料吐出等)等。

[實施例]

【0061】 以下，根據實施例更詳細說明本發明。另外，本發明不因此等實施例而有任何限定。

【0062】

[實施例 1~7]

(主相煅燒物的製作)

準備 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 TiO_2 粉末、 ZrO_2 粉末、 $MnCO_3$ 粉末、 $BaCO_3$ 粉末作為原料粉末，以各元素的含量(mol%)成為表 1 所示之值的方式秤量此等的各原料粉末。在秤量後的各原料粉末之混合物中加入適量的乙醇，使用球磨機進行濕式混合 15 小時，得到漿液。將所得之漿液乾燥，在大氣環境下，以 $600\sim 1100^\circ C$ 的溫度條件對於乾燥後所得之混合粉末進行煅燒 1~10 小時，得到主相煅燒物。

【0063】

(副相煅燒物的製作)

作為原料粉末，準備 $MnCO_3$ 粉末、 TiO_2 粉末，以成為表 2 所示之組成($MnTi_2O_4$)的方式秤量此等的各原料粉末。在秤量後的各原料粉末之混合物中加入適量的乙醇，使用球磨機進行濕式混合 15 小時，得到漿液。將所得之漿液乾燥，在大氣環境下，以 $600\sim 1100^\circ C$ 的溫度條件對於乾燥後所得之混合粉末進行煅燒 1~10 小時，得到副相煅燒物。

【0064】

(壓電元件的製作)

對於所得之主相煅燒物與副相煅燒物加入分散劑、黏結劑及乙醇，將此等的混合物粉碎、混合以得到漿液。之後，將所得之漿液乾燥，將所得之乾燥物適當進行造粒，在 20MPa 的壓力條件下，對其進行單軸壓製，藉此得到圓板狀的預成形體。然後，對於該預成形體，

在 150MPa 的壓力條件下進行 CIP 處理(冷均壓成形處理)，藉此得到成形體。另外，主相煅燒物與副相煅燒物的混合比係以主相與副相的比(體積%)成為 97：3 的方式調整。

【0065】將所得之成形體在 200～400°C 的溫度條件下保持 2～10 小時，藉此進行去黏結劑處理。然後，將去黏結劑處理後的成形體在 1000～1200°C 的溫度條件下且以相較於 Ni/NO 的平衡氧分壓大 1 個位數以上而成為還原側的方式控制壓力的還原環境下保持 2～5 小時以進行燒成，藉此得到壓電層。

【0066】在所得之壓電層的表、背兩面上藉由濺鍍法形成由 Au 構成之電極。之後，對於在壓電層上形成有電極的積層物，在 50°C 的聚矽氧油中，進行施加 5kV/mm 之直流電壓的分極處理，藉此使其展現出壓電層的電壓特性，得到各實施例的壓電元件。

【0067】另外，在實施例 1～7 中，以使副相煅燒物的粒徑、在還原環境下進行去黏結劑處理後的成形體的燒成溫度彼此不同的方式適當調整。

【0068】

[比較例 1]

將副相煅燒物的粒徑設定為大於實施例 7，且將在還原環境下進行去黏結劑處理後的成形體的燒成溫度設定為高於實施例 7，除此之外，與上述實施例 7 等相同地製作比較例 1 的壓電元件。

【0069】

[比較例 2]

準備與實施例 1 相同的主相煅燒物。關於副相煅燒物則是以下述方法製作。作為原料粉末，準備 Li_2CO_3 粉末、 TiO_2 粉末，以成為表 3 所示之組成 (LiTi_2O_4) 的方式秤量此等的各原料粉末，除此之外，與實施例 1 等相同地製作副相煅燒物。使用此等的主相煅燒物與副相煅燒物，並與實施例 1 等相同地製作比較例 2 的壓電元件。

【 0070 】

[比較例 3]

準備與實施例 1 相同的主相煅燒物。關於副相煅燒物則是以下述方法製作。作為原料粉末，準備 Li_2CO_3 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 MgO 粉末、 TiO_2 粉末，以成為表 3 所示之組成 (LiFeMgTiO_4) 的方式秤量此等的各原料粉末，除此之外，與實施例 1 等相同地製作副相煅燒物。使用此等的主相煅燒物與副相煅燒物，並與實施例 1 等相同地製作比較例 3 的壓電元件。

【 0071 】

[壓電常數 d_{33}]

針對實施例 3、比較例 2、比較例 3 的各壓電元件 (壓電層)，使用 d_{33} 測定計 (產品名稱「ZJ-4B」，中國科學院聲樂研究所製) 測定壓電常數 (pC/N)。結果顯示於表 3。

【 0072 】

[絕緣破壞電壓]

針對各實施例及各比較例的各電壓元件，以下述方

法測定絕緣破壞電壓(kV/mm)。在將電壓元件放入 25°C 之聚矽氧油之中的狀態下，在 1kV/mm 的條件下施加直流電壓 1 分鐘，之後以 1kV/mm 為單位逐次提高施加電壓，在這樣的條件下，逐次施加直流電壓 1 分鐘。然後，將電壓元件破壞時的施加電壓(kV/mm)設為該電壓元件的絕緣破壞電壓(絕緣破壞電場)。結果顯示於表 2 及表 3。

【 0073 】

[主相的分析]

針對各實施例及各比較例的各電壓元件(壓電層)，使用電子探針-微分析儀(EPMA)，以下述方法進行主相的組成分析。在厚度方向上將壓電元件的壓電層截斷，研磨其剖面。然後，使用 EPMA 以 5000 倍的倍率拍攝其研磨面，從所得之影像中選擇主相中任意 3 處的結晶粒子，針對此等 3 處的結晶粒子進行定量分析。然後，將這 3 處結晶粒子中的各元素之含量的平均值設為主相的各元素之含量(mol%)。結果顯示於表 1。

【 0074 】

[副相的分析]

針對各實施例及各比較例的各電壓元件(壓電層)，使用 EPMA，以下述方法進行副相的定性分析。針對各實施例，以 5000 倍的倍率拍攝主相分析中所使用的壓電層之研磨面，使用所得之影像進行 Mn(錳)及 Ti(鈦)的元素映射。然後從所得之元素映射影像確認副相中是否存在 Mn 及 Ti。另外，針對比較例 2 進行 Li(鋰)、

Fe(鐵)、Mg(鎂)及 Ti(鈦)的元素映射，並且從所得之元素映射影像確認副相中是否存在 Li、Fe、Mg 及 Ti。又，針對比較例 3 進行 Mn(錳)及 Ti(鈦)的元素映射，並且從所得之元素映射影像確認副相中是否存在 Mn 及 Ti。

【0075】又，針對各實施例及各比較例之該研磨面，利用粉末 X 光繞射法(XRD：X-ray diffraction)鑑定副相所包含之化合物的組成。XRD 的測定條件如下。

【0076】

<XRD 的測定條件>

測定裝置：粉末 X 光繞射裝置

範圍：50.00°~70.00°

波長：0.7 埃

【0077】

[副相之結晶粒子的粒徑(最大粒徑、平均粒徑、D80)]

使用掃描式電子顯微鏡(SEM：Scanning Electron Microscope)，以 1000 倍或 10000 倍的倍率拍攝各實施例及各比較例之該研磨面，對於所得之 SEM 影像(背散射電子影像)，設定一邊為 250 μ m 的正方形之測定範圍。然後，針對該測定範圍內存在的多個結晶粒子，使用影像分析軟體分別求出長軸徑與短軸徑。結晶粒子中的長軸徑與短軸徑彼此正交，此外，長軸徑與短軸徑分別為各軸中的最大值。然後，針對各結晶粒子，分別將長軸徑與短軸徑的平均值設為各結晶粒子的粒徑(粒徑)。將如此求得之上述測定範圍內的各結晶粒子之粒

徑的平均值設為副相的結晶粒子的平均粒徑 (μm)。

【0078】另外，拍攝 SEM 影像的倍率，首先係以 1000 倍進行。然後，無法從所得之 SEM 影像特定出各結晶粒子時，再將倍率變更為 10000 倍。結果，僅實施例 1 係以 10000 倍的倍率拍攝 SEM 影像，其以外的情況係以 1000 倍的倍率拍攝 SEM 影像。

【0079】又，在上述測定範圍內的各結晶粒子之中，將最大的長軸徑的值設為副相之結晶粒子的最大粒徑 (μm)。結果顯示於表 2 及表 3。

【0080】又，針對上述測定範圍內的各結晶粒子，製作依照粒徑遞增的順序排列的粒度分布，針對其粒度分布，求出個數基準的累積 80% 粒徑 (D80)。結果顯示於表 2 及表 3。

【0081】 [表 1]

主相							
元素	A1		M1	Nb	Mn	Ti	Zr
	K	Na	Ba				
係數	a		b	d			
	a1	a2	b3	d1	d2	d3	d4
	0.47	0.51	0.02	0.951	0.014	0.014	0.021
含量 (mol%)	23.7	26	1	46.9	0.7	1	1

【 0082 】 [表 2]

	副相的組成	副相的金屬元素	最大粒徑 (μm)	平均粒徑 (μm)	D80 (μm)	絕緣破壞電壓 (kV/mm)
實施例 1	MnTi ₂ O ₄	Mn、Ti	0.5	0.3	0.4	21
實施例 2	MnTi ₂ O ₄	Mn、Ti	2	1	1.7	18
實施例 3	MnTi ₂ O ₄	Mn、Ti	11	7	10	20
實施例 4	MnTi ₂ O ₄	Mn、Ti	20	13	18	17
實施例 5	MnTi ₂ O ₄	Mn、Ti	27	19	22	18
實施例 6	MnTi ₂ O ₄	Mn、Ti	31	20	27	16
實施例 7	MnTi ₂ O ₄	Mn、Ti	35	24	32	16
比較例 1	MnTi ₂ O ₄	Mn、Ti	42	29	37	13

【 0083 】 [表 3]

	副相的組成	副相的金屬元素	最大粒徑 (μm)	平均粒徑 (μm)	D80 (μm)	絕緣破壞電壓 (kV/mm)	壓電常數 d ₃₃ (pC/N)
比較例 2	LiTi ₂ O ₄	Li、Ti	12	6	10	10	200
比較例 3	LiFeMgTiO ₄	Li、Fe、Mg、Ti	14	8	12	12	180
實施例 3	MnTi ₂ O ₄	Mn、Ti	11	7	10	20	190

【 0084 】 如表 2 所示，實施例 1~7 的壓電元件中使用的無鉛壓電組成物具有由 MnTi₂O₄(Mn-Ti-O 系氧化物)所構成之副相。在實施例 1~7 中，副相中的結晶粒子的最大粒徑為 35μm 以下，且個數基準的累積 80% 粒徑 (D80) 為 32μm 以下。這樣的實施例 1~7 中，絕緣破壞電壓為 16kV/mm 以上，確認其絕緣性優良。

【 0085 】 又，如表 3 所示，從對於代表實施例的實施例 3 測定壓電常數的結果確認實施例 3 等壓電元件中使用的無鉛壓電組成物，其壓電特性優良。

【 0086 】 比較例 1 雖具有由 MnTi₂O₄(Mn-Ti-O 系氧化物)所構成之副相，但副相中的結晶粒子的最大粒徑 (29μm) 及個數基準的累積 80% 粒徑 (D80) (37μm) 皆過

大。這樣的比較例 1 中，絕緣破壞電壓為 13kV/mm，確認絕緣性低。

【0087】又，比較例 2 雖包含 Ti(鈦)作為副相，但其為具備不含 Mn(錳)之化合物(LiTi₂O₄)的情況。比較例 2 與實施例 3 等相同，其壓電特性優良，但絕緣破壞電壓為 10kV/mm，確認絕緣性低。

【0088】又，比較例 3 雖包含 Ti(鈦)作為副相，但其係具備不含 Mn(錳)之化合物(LiFeMgTiO₄)的情況。比較例 3，與實施例 3 等相同，其壓電特性優良，但絕緣破壞電壓為 12kV/mm，確認絕緣性低。

【0089】

[實施例 8~10]

準備與實施例 1 相同的主相煅燒物。關於副相煅燒物則是以下述方法製作。作為原料粉末，準備 MnCO₃ 粉末、TiO₂ 粉末，以成為表 2 所示之組成(Mn₂TiO₄)的方式秤量此等的各原料粉末。在秤量後的各原料粉末之混合物中加入適量的乙醇，使用球磨機進行濕式混合 15 小時，得到漿液。將所得之漿液乾燥，在大氣環境下，以 600~1100°C 的溫度條件對於乾燥後所得之混合粉末進行煅燒 1~10 小時，得到副相煅燒物。使用此等的主相煅燒物與副相煅燒物，並與實施例 1 等相同地製作實施例 8~10 的壓電元件。

【0090】針對實施例 8~10 的各壓電元件，藉由與實施例 1 等相同的方法進行主相的分析、副相的分析、絕緣破壞電壓(kV/mm)的測定，並測定副相之結晶粒子

的粒徑(最大粒徑、平均粒徑、D80)。結果顯示於表 4。

【 0091 】 [表 4]

	副相的組成	副相的 金屬元素	最大粒徑 (μm)	平均粒徑 (μm)	D80 (μm)	絕緣破壞電壓 (kV/mm)
實施例 8	Mn_2TiO_4	Mn、Ti	15	7	11	18
實施例 9	Mn_2TiO_4	Mn、Ti	0.6	0.3	0.5	21
實施例 10	Mn_2TiO_4	Mn、Ti	32	22	30	16

【 0092 】 如表 4 所示，實施例 8~10 的壓電元件中使用的無鉛壓電組成物具有由 Mn_2TiO_4 (Mn-Ti-O 系氧化物)所構成之副相。實施例 8~10 中，副相中的結晶粒子的最大粒徑為 $35\mu\text{m}$ 以下，且個數基準的累積 80%粒徑(D80)為 $32\mu\text{m}$ 以下。這樣的實施例 8~10，其絕緣破壞電壓為 16kV/mm 以上，確認絕緣性優良。

【符號說明】

【 0093 】

10,200:壓電元件

11,100:壓電層(壓電陶瓷層)

12,13:內部電極

14,15:外部電極

301,302:電極

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種無鉛壓電組成物，其具有：

包含鋕酸鹼系鈣鈦礦型氧化物的主相；及

包含 Mn-Ti-O 系氧化物的副相；

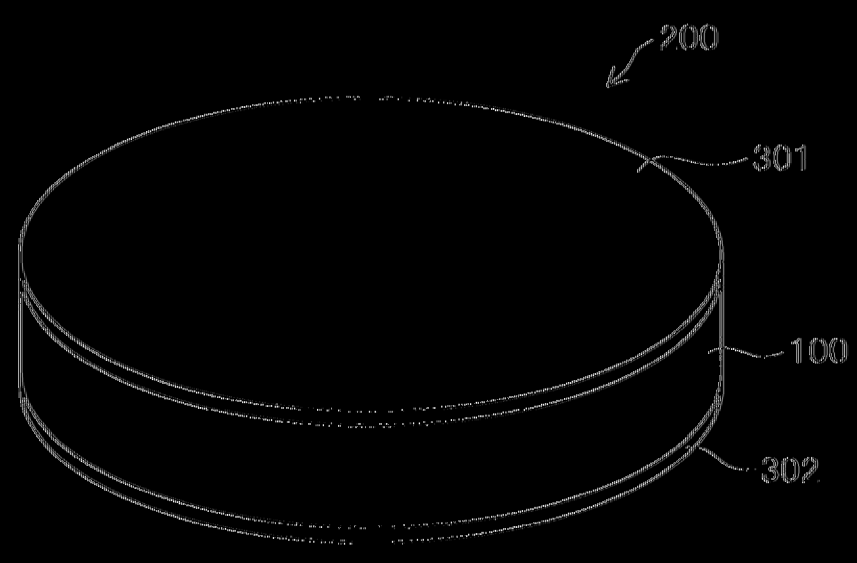
該副相之中的該 Mn-Ti-O 系氧化物的最大粒徑為 35 μm 以下，個數基準的累積 80% 粒徑 (D80) 為 32 μm 以下。

【請求項 2】如請求項 1 之無鉛壓電組成物，其中，該副相之中的該 Mn-Ti-O 系氧化物之平均粒徑為 24 μm 以下。

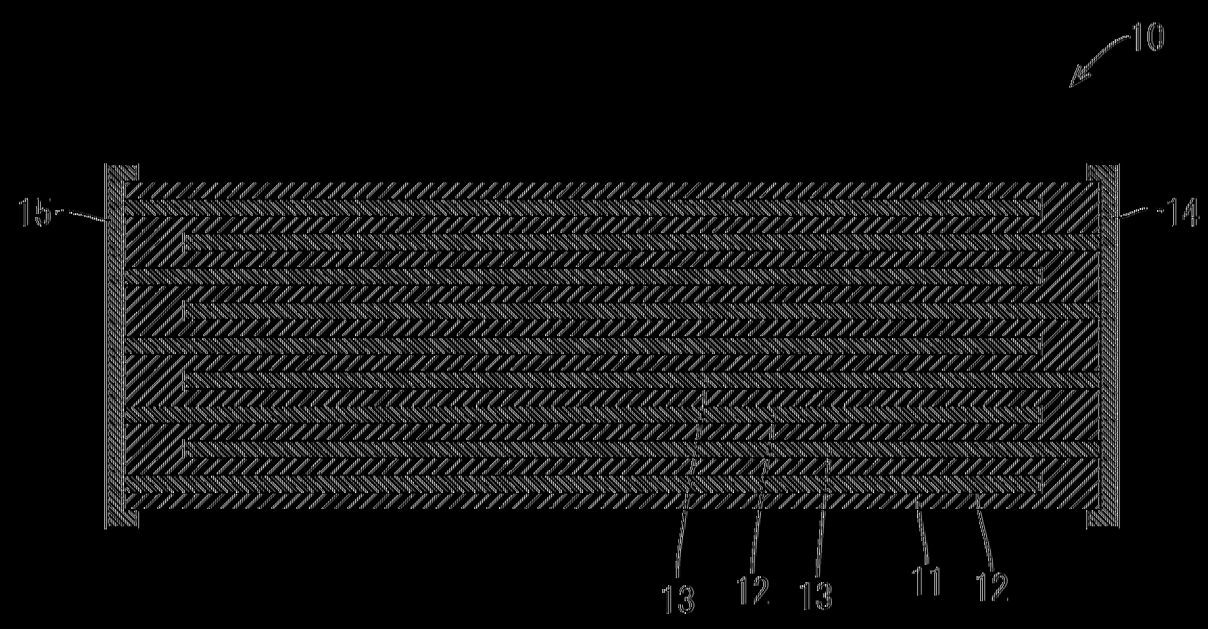
【請求項 3】如請求項 1 或 2 之無鉛壓電組成物，其中，該 Mn-Ti-O 系氧化物包含 MnTi_2O_4 或 Mn_2TiO_4 。

【請求項 4】一種壓電元件，其包含由如請求項 1 或 2 之無鉛壓電組成物所形成之壓電陶瓷層與裝設於該壓電陶瓷層之電極的積層物。

|(發明圖式)|



|(圖 1)|



|(圖 2)|