

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4449331号
(P4449331)

(45) 発行日 平成22年4月14日(2010.4.14)

(24) 登録日 平成22年2月5日(2010.2.5)

(51) Int.Cl.		F I	
CO4B 35/00	(2006.01)	CO4B 35/00	J
HO1L 41/09	(2006.01)	HO1L 41/08	C
HO1L 41/187	(2006.01)	HO1L 41/18	101B

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-123359 (P2003-123359)	(73) 特許権者	000006231
(22) 出願日	平成15年4月28日(2003.4.28)		株式会社村田製作所
(65) 公開番号	特開2004-323325 (P2004-323325A)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(43) 公開日	平成16年11月18日(2004.11.18)	(74) 代理人	100085143
審査請求日	平成18年3月3日(2006.3.3)		弁理士 小柴 雅昭
		(72) 発明者	高橋 夕香子
			京都府長岡京市天神二丁目26番10号
			株式会社村田製作所内
		(72) 発明者	竹田 敏和
			京都府長岡京市天神二丁目26番10号
			株式会社村田製作所内
		審査官	亀代 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電磁器およびそれを用いた圧電磁器素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式： $(Ag_{1-x-y-z}Li_xNa_yK_z)NbO_3$ で表される組成を主成分とし、 $0.075 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.4$ 、および $0.03 < z < 0.2$ の条件を満たすとともに、

Si酸化物を副成分として含有する、

圧電磁器。

【請求項2】

前記Si酸化物は、前記主成分100重量部に対して、SiO₂に換算して、5重量部以下の範囲で含有する、請求項1に記載の圧電磁器。

【請求項3】

Mn酸化物を、前記主成分100重量部に対して、MnO₂に換算して、5重量部以下の範囲で副成分としてさらに含有する、請求項1または2に記載の圧電磁器。

【請求項4】

圧電磁器をもって構成される素子本体と、前記素子本体に関連して形成された電極とを備える、圧電磁器素子であって、前記素子本体は、請求項1ないし3のいずれかに記載の圧電磁器をもって構成されている、圧電磁器素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、Pbを含有しない圧電磁器およびそれを用いて構成された圧電磁器素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

フィルタや発振子などの共振子を構成する圧電磁器素子において、その素子本体は圧電磁器をもって構成されている。

【0003】

上述した圧電磁器として、たとえば、一般式： $Pb(Ti_x Zr_{1-x})O_3$ で表される組成を有するチタン酸ジルコン酸鉛または $PbTiO_3$ で表されるチタン酸鉛を主成分とするものが広く用いられている。また、最近では、Pbを用いない圧電磁器の開発が進められており、たとえば、 $CaBi_4Ti_4O_{15}$ などのピスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器や、特開2002-68836号公報（特許文献1）に記載されるような一般式： $(Ag, Li)(Nb, Ta)O_3$ で表される組成を主成分とする圧電磁器が提案されている。

10

【0004】

【特許文献1】

特開2002-68836号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した圧電磁器には、それぞれ、解決されるべき課題がある。

20

【0006】

まず、チタン酸ジルコン酸鉛またはチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器は、Pbを含んでいるため、製造時または廃棄時において、環境に対する悪影響が問題になる。また、その製造過程において、一般的に鉛酸化物のような鉛化合物が用いられているが、この鉛化合物の蒸発のため、得られた圧電磁器の組成における均一性が損なわれることがある。

【0007】

次に、ピスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器は、電気機械結合係数 k_{33} が20%程度と小さいため、広く実用に供されるに至っていない。

【0008】

次に、特許文献1に記載された $(Ag, Li)(Nb, Ta)O_3$ を主成分とする圧電磁器については、転移温度（分極消失温度）が320以下と低い。ここで言う分極消失温度とは、圧電定数が測定上認められなくなる温度である。他方、圧電磁器素子を用いて電子機器が製造される場合、たとえばリフロー工程のような所定以上の温度が付与される工程が実施されることがあるため、この転移温度としては、一般に、350以上であることが必要とされている。そのため、 $(Ag, Li)(Nb, Ta)O_3$ を主成分とする圧電磁器にあっては、リフロー工程などにおいて、圧電特性が劣化してしまうという問題に遭遇することがある。

30

【0009】

そこで、この発明の目的は、上述のような問題を解決し得る、圧電磁器およびそれを用いた圧電磁器素子を提供しようとすることである。

40

【0010】

【課題を解決するための手段】

この発明に係る圧電磁器は、上述した技術的課題を解決するため、一般式： $(Ag_{1-x-y-z}Li_xNa_yK_z)NbO_3$ で表される組成を主成分とし、 $0.075 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.4$ 、および $0.03 < z < 0.2$ の条件を満たすとともに、Si酸化物を副成分として含有することを特徴としている。

上記Si酸化物は、前述した主成分100重量部に対して、SiO₂に換算して、5重量部以下の範囲で含有することが好ましい。

【0011】

この発明に係る圧電磁器は、Mn酸化物を副成分としてさらに含有することが好ましい

50

。この場合、上記Mn酸化物は、前述した主成分100重量部に対して、MnO₂に換算して、5重量部以下の範囲で含有することが好ましい。

【0012】

この発明は、また、圧電磁器をもって構成される素子本体と、この素子本体に関連して形成された電極とを備える、圧電磁器素子にも向けられる。この発明に係る圧電磁器素子は、上述したような圧電磁器をもって素子本体が構成されることを特徴としている。

【0013】

【発明の実施の形態】

図1および図2は、それぞれ、この発明による圧電磁器を用いて構成される圧電磁器素子の一例を示す斜視図および断面図である。

10

【0014】

図1および図2に示した圧電磁器素子1は、圧電磁器振動子を構成するもので、エネルギー閉じ込め型であって、2倍波厚み縦振動モードを利用するものである。圧電磁器素子1は、圧電磁器をもって構成される、たとえば直方体状の素子本体2を備えている。素子本体2は、図2によく示されているように、2つの圧電磁器層3および4を備える積層構造を有している。

【0015】

素子本体2の主面方向での中央部であって、圧電磁器層3および4の界面上には、たとえば円形の振動電極5が形成され、この振動電極5に対して圧電磁器層3および4をそれぞれ介して対向する状態で、素子本体2の一方および他方の主面上には、たとえば円形の振動電極6および7がそれぞれ形成されている。

20

【0016】

振動電極5から素子本体2の一方の端面にまで延びるように、引出電極8が形成され、他方、振動電極6および7の各々から素子本体2の他方の端面にまで延びるように、引出電極9および10がそれぞれ形成されている。

【0017】

このような積層構造を有する素子本体2は、少なくとも振動電極5および引出電極8とともに、好ましくは、すべての振動電極5～7およびすべての引出電極8～10とともに、一体的に焼成されることによって得られる。

【0018】

また、2つの圧電磁器層3および4は、図2において矢印で示すように、同じ厚み方向に分極される。

30

【0019】

また、圧電磁器素子1の使用状態では、たとえば、引出電極8がリード線11を介して外部端子12に電氣的に接続され、他方、引出電極9および10が、リード線13を介して、共通の外部端子14に電氣的に接続される。

【0020】

このような圧電磁器素子1において、そこに備える素子本体2の圧電磁器層3および4が、この発明に係る圧電磁器から構成される。

【0021】

なお、この発明に係る圧電磁器は、図1および図2に示した圧電磁器素子1のように、積層構造を有する素子本体2を備える振動子に限らず、たとえば、基本波厚み縦振動モードを利用する、単なる板状の素子本体と、素子本体の相対向する両主面上にそれぞれ形成された振動電極とを備える、圧電磁器素子においても適用され、また、振動子以外の、フィルタや発振子などの他の圧電磁器素子にも適用されることができ。

40

【0022】

この発明に係る圧電磁器は、一般式： $(Ag_{1-x-y-z}Li_xNa_yK_z)NbO_3$ で表される組成を主成分としている。そして、上記一般式において、xは、 $0.075 < x < 0.4$ の範囲に選ばれ、yは、 $0 < y < 0.4$ の範囲に選ばれ、zは、 $0.03 < z < 0.2$ の範囲に選ばれる。

50

【0023】

上述のように、 x が、 $0.075 < x < 0.4$ の範囲に選ばれるのは、 $x < 0.075$ の場合には、転移温度（分極消失温度）が 350 未満となり、他方、 $x > 0.4$ の場合には、共振周波数定数が 2000 Hz/m より小さくなるとともに、分極処理が困難になるためである。

【0024】

また、 y が $0 < y < 0.4$ の範囲に選ばれるのは、 $y > 0.4$ の場合には、転移温度が 350 未満となるためである。

【0025】

また、 z が $0.03 < z < 0.2$ の範囲に選ばれるのは、 $z < 0.03$ の場合には、転移温度が 350 未満となり、他方、 $z > 0.2$ の場合には、焼結が困難になり、これが起因して分極処理が困難になるためである。

【0026】

前述したような x 、 y および z の各々についての条件を満たすようにすれば、電気機械結合係数 k_{33} を 20% 以上とし、かつ転移温度を 350 以上とすることができる。

【0027】

この発明に係る圧電磁器は、S i 酸化物を副成分として含有していることをさらなる特徴としている。また、この発明に係る圧電磁器は、M n 酸化物を副成分としてさらに含有していることが好ましい。これらM n 酸化物およびS i 酸化物の少なくとも一方を含有させるように、圧電磁器のための原料組成物を作製すれば、圧電磁器を得るための焼成温度を低下させることができる。

【0028】

上述したM n 酸化物およびS i 酸化物の各含有量については、主成分 100 重量部に対して、M n 酸化物が MnO_2 に換算して 5 重量部以下、あるいはS i 酸化物が SiO_2 に換算して 5 重量部以下とされることが好ましい。このような含有量とすることにより、M n 酸化物およびS i 酸化物のいずれもが含有されない場合に得られる特性を実質的に劣化させることがない。

【0029】

なお、この発明に係る圧電磁器は、固溶体であっても、固溶体の混合物であってもよく、また、多結晶体であっても、単結晶体もよい。

【0030】

この発明に係る圧電磁器は、強誘電体ないしは誘電体磁器と同様の方法によって作製することができる。

【0031】

その一例について説明すると、出発原料として、たとえば、 Ag_2O 、 Nb_2O_5 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 および K_2CO_3 の各粉末を準備し、これら原料粉末を所定の組成比率となるように調合して、仮焼粉末を得た後、これに SiO_2 粉末をさらに添加し、原料粉末を調合する。

【0032】

次に、調合された原料粉末を、水またはエタノールなどの溶媒中で、ジルコニアボールなどのメディアを用いて $4 \sim 24$ 時間混合する。このとき、より均一な混合を可能とするため、ソルビタンエステルなどの分散剤を添加してもよい。

【0033】

次に、上述の混合によって得られたスラリーを乾燥させ、たとえば電気炉を用いて、酸性雰囲気中において $800 \sim 1100$ の温度で $1 \sim 24$ 時間仮焼する。

【0034】

次に、得られた仮焼物を、水またはエタノールなどの溶媒中でポリビニルアルコールなどのバインダとともにメディアを用いて粉碎・混合し、次いで乾燥させる。

【0035】

次に、得られた乾燥粉末を、たとえば一軸プレスなどにより所定の形状に成形し、さらに

10

20

30

40

50

、成形体を、酸化性雰囲気中において950～1200の温度で3～10時間焼成すれば、圧電磁器を得ることができる。なお、焼成後の圧電磁器には、圧電特性を発現させるため、分極処理が施される。

【0036】

次に、この発明に係る圧電磁器が有する組成範囲を決定するために実施した実験例について説明する。

【0037】

【実験例1】

出発原料として、 Ag_2O 、 Nb_2O_5 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 および K_2CO_3 の各粉末を準備し、表1に示すような組成比率となるようにこれらを調合した。なお、この実験例1において作製した試料は、 SiO_2 を含まない点で、この発明の範囲外の参考例となるものである。

【0038】

【表1】

試料 番号	$(Ag_{1-x-y-z}Li_xNa_yK_z)NbO_3$			焼成温度 (°C)
	x	y	z	
* 1	0.05	0	0	1060
* 2	0.1	0	0	1060
3	0.075	0.1	0.03	1060
4	0.075	0.1	0.1	1060
* 5	0.075	0.1	0.2	1060
6	0.075	0.2	0.05	1080
7	0.075	0.2	0.1	1060
* 8	0.075	0.4	0.1	1060
9	0.1	0.1	0.05	1080
10	0.1	0.1	0.1	1060
* 11	0.1	0.1	0.2	1060
12	0.1	0.2	0.05	1080
13	0.1	0.2	0.1	1060
* 14	0.1	0.4	0.1	1080
15	0.2	0.1	0.1	1080
16	0.3	0.1	0.1	1080
* 17	0.4	0.1	0.1	1080

【0039】

表1において、試料番号に*を付したものは、 $(Ag_{1-x-y-z}Li_xNa_yK_z)NbO_3$ におけるx、yまたはzに関して、この発明の範囲外の試料である。

【0040】

次に、表1に示した各試料に係る調合粉末に対して、電気炉を用いて、酸化性雰囲気中において850～1100の範囲の適当な温度で10時間仮焼を行なうことによって、各試料に係る仮焼粉末を得た。

【0041】

10

20

30

40

50

次に、各試料に係る仮焼粉末を粉碎した後、この仮焼粉末100重量部に対して5重量部のポリビニルアルコールを加えて混合し、次いで、この混合物を乾燥して得られた粉末を、一軸プレス(1GPa)を用いて、縦および横が12mmかつ厚みが約2.5mmの角柱状の成形体となるように成形した。

【0042】

次に、各試料に係る成形体を、酸化性雰囲気中において、表1の「焼成温度」の欄に示した各温度で焼成し、圧電磁器を得た。

【0043】

次に、得られた各試料に係る圧電磁器の端面にAgペーストを塗布し、800の温度にて焼き付けた。その後、絶縁オイルバス中において、室温~150の温度で50~200kV/cmの直流電圧を、圧電磁器に3~10分間印加し、分極処理を行なった。次に、分極処理後の圧電磁器を、ダイシングマシンにて2mm×2mm×3mmの寸法を有する角柱に切り出した。

【0044】

次に、得られた各試料に係る角柱状の圧電磁器について、比誘電率、厚み振動における電気機械結合係数 k_{33} 、厚み振動における圧電定数 d_{33} 、厚み振動における共振周波数定数および転移温度(分極消失温度)をそれぞれ求めた。これらの評価結果が表2に示されている。

【0045】

【表2】

試料番号	比誘電率	結合係数 k_{33} (%)	圧電定数 d_{33} (pC/N)	共振周波数定数(Hz/m)	転移温度(°C)
* 1	395	29	37	2139	150
* 2	185	36	48	2076	290
3	250	48	60	2249	350
4	280	49	66	2263	360
* 5	290	45	51	2234	310
6	295	35	41	2169	355
7	265	30	38	2230	350
* 8	250	32	40	2195	265
9	220	47	60	2325	350
10	230	49	66	2342	360
* 11	275	50	65	2385	345
12	195	46	58	2489	350
13	310	49	64	2514	380
* 14	265	48	63	2049	345
15	255	45	55	2049	350
16	250	47	60	2049	355
* 17	260	32	24	1876	320

【0046】

表2において、試料番号に*を付したものは、表1の場合と同様の理由から、この発明

10

20

30

40

50

の範囲外の試料である。

【0047】

表2からわかるように、 $(Ag_{1-x-y-z}Li_xNa_yK_z)NbO_3$ における x 、 y および z に関して、この発明の範囲内にある試料3、4、6、7、9、10、12、13、15および16によれば、20%以上の良好な電気機械結合係数 k_{33} 、2000Hz/m以上の共振周波数定数および350以上の転移温度を実現することができる。

【0048】

これに対して、 $(Ag_{1-x-y-z}Li_xNa_yK_z)NbO_3$ における x 、 y または z に関して、この発明の範囲外にある試料1、2、5、8、11、14および17では、いずれも、転移温度が350未満となっている。特に、試料17では、 $x=0.4$ であるので、共振周波数定数が2000Hz/mより小さくなっている。

【0049】

【実験例2】

実験例1の場合と同様に、出発原料として、 Ag_2O 、 Nb_2O_5 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 および K_2CO_3 の各粉末を準備し、表3に示すような組成比率となるようにこれらを調合し、得られた調合粉末に対して、電気炉を用いて、酸化性雰囲気中において900~1200の範囲の適当な温度で10時間仮焼し、仮焼物を粉砕することによって、各試料に係る主成分のための仮焼粉末を得た。

【0050】

次に、副成分のための原料粉末として、さらに MnO_2 および SiO_2 の各粉末を準備し、表3に示すように、上述の仮焼粉末に MnO_2 および/または SiO_2 粉末を添加した。表3において、「 MnO_2 の添加量」および「 SiO_2 の添加量」は、主成分としての $(Ag_{1-x-y-z}Li_xNa_yK_z)NbO_3$ の100重量部に対する重量部で示している。

【0051】

【表3】

試料 番号	$(Ag_{1-x-y-z}Li_xNa_yK_z)NbO_3$			MnO_2 の添加量 (重量部)	SiO_2 の添加量 (重量部)	焼成温度 (°C)
	x	y	z			
18	0.075	0.1	0.03	3.0	0	1000
19	0.075	0.1	0.03	5.0	0	980
△ 20	0.075	0.2	0.05	6.0	0	980
21	0.075	0.2	0.05	0	0.2	1020
22	0.1	0.1	0.05	0	2.0	1000
23	0.1	0.1	0.05	0	3.0	980
24	0.1	0.1	0.1	0	5.0	980
△ 25	0.1	0.1	0.1	0	6.0	980
26	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	1020
27	0.1	0.2	0.1	3.0	2.0	980
28	0.1	0.1	0.1	3.0	0	1020
29	0.1	0.1	0.1	0	2.0	1000
△ 30	0.1	0.2	0.1	6.0	0	980
△ 31	0.1	0.2	0.1	0	6.0	1000

【0052】

表3に示した各試料は、主成分の組成比率を規定する x 、 y および z については、いずれも、この発明の範囲内にある。表3において、試料番号に△を付したものは、副成分と

しての MnO_2 および SiO_2 の添加量に関して、好ましい範囲から外れた試料である。なお、表3において、 SiO_2 を含まない試料は、この発明の範囲外のものである。

【0053】

次に、前述のように MnO_2 および / または SiO_2 粉末が添加された各試料に係る混合粉末について、表3に示した「焼成温度」を適用しながら、実験例1の場合と同様の方法によって各試料に係る圧電磁器を作製した。

【0054】

次に、各試料に係る圧電磁器について、実験例1の場合と同様の評価を行なった。その評価結果が表4に示されている。

【0055】

【表4】

試料番号	比誘電率	結合係数 k_{33} (%)	圧電定数 d_{33} (pC/N)	共振周波数定数 (Hz/m)	転移温度 (°C)
18	260	45	56	2381	350
19	255	40	58	2275	355
△ 20	270	19	34	2756	360
21	285	43	57	2816	350
22	235	41	58	2763	365
23	230	45	56	2766	365
24	230	42	53	2732	360
△ 25	290	17	36	2873	365
26	240	38	49	2773	370
27	305	47	53	2772	375
28	280	42	47	2103	375
29	295	43	46	2806	365
△ 30	245	17	38	2898	375
△ 31	235	18	34	2846	370

【0056】

表4において、試料番号に △ を付したものは、前述したように、 MnO_2 および SiO_2 の各添加量について、好ましい範囲を逸脱した試料である。

【0057】

また、表3に示した各試料と表1に示した各試料との間で主成分についての組成比率を比較すると、表3に示した試料18および19は表1に示した試料3と同様であり、試料20および21は試料6と同様であり、試料22および23は試料9と同様であり、試料24、25、28および29は試料10と同様であり、試料26、27、30および31は試料13と同様である。

【0058】

上述のような対応関係を有する表3に示した各試料と表1に示した各試料との間で焼成温度を比較すると、主成分についての組成比率が同じである場合、 MnO_2 および / または SiO_2 が添加された表3に示した各試料の方が、これらが添加されていない表1に示した各試料に比べて、焼成温度を低くできることがわかる。

【0059】

また、表4に示した試料のうち、 MnO_2 および / または SiO_2 の添加量に関して5重

10

20

30

40

50

量部以下の条件を満たす試料 18、19、21～24 および 26～29 によれば、 MnO_2 および SiO_2 のいずれもが添加されていない表 2 に示した対応の試料に比べて、比誘電率、電気機械結合係数 k_{33} 、圧電定数 d_{33} 、共振周波数定数および転移温度（分極消失温度）といった圧電特性についての顕著な劣化はない。特に、電気機械結合係数 k_{33} および転移温度について見ると、前者は 20% 以上の値を示し、後者は 350 以上の値を示している。

【0060】

これに対して、 MnO_2 の添加量が 5 重量部を超えたり、 SiO_2 の添加量が 5 重量部を超えたりしている試料 20、25、30 および 31 では、350 以上の転移温度を示すものの、電気機械結合係数 k_{33} が 20% を下回る値を示している。

10

【0061】

【発明の効果】

以上のように、この発明に係る圧電磁器によれば、Pb を含まない組成であり、また、電気機械結合係数 k_{33} を 20% 以上と大きく、かつ転移温度（分極消失温度）を 350 以上と高くすることができる。したがって、この発明に係る圧電磁器を用いて圧電磁器素子を構成すれば、圧電特性が優れかつ圧電特性の劣化しにくい圧電磁器素子を得ることができる。

【0062】

また、この発明に係る圧電磁器によれば、Si 酸化物を副成分として含有しているので、このような圧電磁器を得るために必要な焼成温度をより低温化することができる。なお、この発明に係る圧電磁器において、Mn 酸化物を副成分として含有している場合にも、このような圧電磁器を得るために必要な焼成温度をより低温化することができる。

20

【0063】

上述の場合において、Mn 酸化物および Si 酸化物の各々の含有量が、主成分 100 重量部に対して、 MnO_2 および SiO_2 にそれぞれ換算して、5 重量部以下の範囲に選ばれると、これら Mn 酸化物および Si 酸化物のいずれもが含有しない圧電磁器と比較して、比誘電率、電気機械結合係数 k_{33} 、圧電定数 d_{33} 、共振周波数定数および転移温度の点で特性の顕著な劣化を生じさせないようにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明による圧電磁器を用いて構成される圧電磁器素子の一例を示す斜視図である。

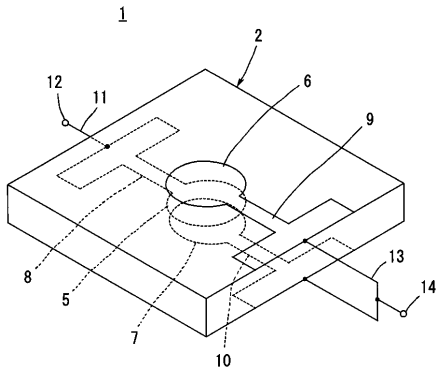
30

【図 2】図 1 に示した圧電磁器素子 1 の断面図である。

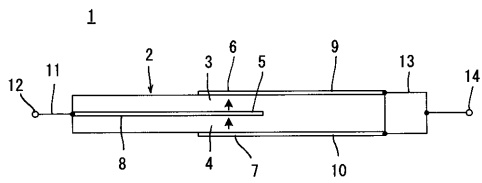
【符号の説明】

- 1 圧電磁器素子
- 2 素子本体
- 3, 4 圧電磁器層
- 5～7 振動電極

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-277145(JP,A)
特開2002-068835(JP,A)
特開2002-068836(JP,A)
特開昭51-120000(JP,A)
特開昭56-120180(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00-35/22

H01L 41/09

H01L 41/187