(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5475272号
(P5475272)
(45)発行日　平成26年4月16日(2014.4.16)　(24)登録日　平成26年2月14日(2014.2.14)

(51)Int.Cl.　　F I
*H01L 41/187 (2006.01)*　　H01L 41/187
*H01L 41/09 (2006.01)*　　H01L 41/09

請求項の数 8　(全 26 頁)

(21)出願番号　特願2008-317328 (P2008-317328)
(22)出願日　平成20年12月12日 (2008.12.12)
(65)公開番号　特開2010-153404 (P2010-153404A)
(43)公開日　平成22年7月8日 (2010.7.8)
審査請求日　平成23年8月17日 (2011.8.17)
(31)優先権主張番号　特願2008-74427 (P2008-74427)
(32)優先日　平成20年3月21日 (2008.3.21)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)
(31)優先権主張番号　特願2008-152099 (P2008-152099)
(32)優先日　平成20年6月10日 (2008.6.10)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)
(31)優先権主張番号　特願2008-303234 (P2008-303234)
(32)優先日　平成20年11月27日 (2008.11.27)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(73)特許権者　000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
(74)代理人　110000017
特許業務法人アイテック国際特許事務所
(72)発明者　由良　幸信
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
日本碍子株式会社内
(72)発明者　小林　伸行
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
日本碍子株式会社内
(72)発明者　七瀧　努
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】圧電／電歪膜型素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
セラミックス焼成基体と、
電極と、
前記電極を介して間接的に又は直接的に前記セラミックス焼成基体上に形成されており、表面に平行な面を断面視したときに粒界が凹凸のうねりを有する曲線により構成され、隣接する結晶体の凸部の曲線が該凹部に入り込み、隣接する結晶体の凹部の曲線が該凸部に入り込むうねり構造を有する結晶体を複数含む圧電／電歪体と、
を備え、
前記圧電／電歪体は一般式$ABO_3$で表される酸化物を主成分とし、Ａサイトが Ｐｂであり、ＢサイトにはＭ（ＭはＭｇ，Ｎｉ，Ｚｎより選ばれる１以上）が含まれている、
圧電／電歪膜型素子。
【請求項２】
前記圧電／電歪体は、隣接する粒界の３重点を結ぶ第１直線の距離と、該第１直線からの前記粒界までの垂線の距離とにより計算される湾曲度が０．１以上である結晶体を含んでいる、請求項１に記載の圧電／電歪膜型素子。
【請求項３】
前記圧電／電歪体は、一般式が$ABO_3$であり次式（１）により表される酸化物を主成分とし０．００２≦ｚ≦０．４２となる第１無機粒子を配合する原料調製工程と、前記電極を介して間接的に又は直接的に前記セラミックス焼成基体上へ前記第１無機粒子を形成

し平板状の成形体に成形する第１成形工程と、該成形体を焼成して前記結晶体を生成する第１焼成工程と、を含む圧電／電歪体形成工程によって作製されている、請求項１又は２に記載の圧電／電歪膜型素子。

ａ×Ｐｂ（$M_{1/3}$，$Nb_{2/3}$）$O_3$＋ｂ×ＰｂＴｉ$O_3$＋ｃ×ＰｂＺｒ$O_3$＋ｚ×ＭＯ（ａ＋ｂ＋ｃ＝１、ＭはＭｇ，Ｎｉ，Ｚｎより選ばれる１以上）　…式（１）

【請求項４】

前記圧電／電歪体は、前記第１焼成工程のあと更にＰｂ、Ｍ、Ｎｂ、Ｚｒ及びＴｉを含む第２無機粒子を該焼成後の成形体上へ形成する成形工程と該形成した第２無機粒子を所定温度で焼成して結晶体を生成する第２焼成工程とを含む処理を１回以上実行する積層工程、を更に含む前記圧電／電歪体形成工程によって作製されている、請求項３に記載の圧電／電歪膜型素子。

【請求項５】

前記圧電／電歪体は、厚さ方向の前記結晶体が実質的に１個であり、結晶粒子を１個だけ含む部分が、圧電／電歪体の面積割合で７０％以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載の圧電／電歪膜型素子。

【請求項６】

前記圧電／電歪体は、厚さが２０μｍ以下に形成されている、請求項１～５のいずれか１項に記載の圧電／電歪膜型素子。

【請求項７】

前記圧電／電歪体は、所定の電界方向に配向している、請求項１～６のいずれか１項に記載の圧電／電歪膜型素子。

【請求項８】

前記圧電／電歪体は、サイズ及び基本組成が同じで結晶配向していない圧電／電歪体に対して屈曲変位が１０％以上大きい値を示す、請求項１～７のいずれか１項に記載の圧電／電歪膜型素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、圧電／電歪膜型素子に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、圧電／電歪膜型素子としては、セラミックス焼成基体としての酸化ジルコニウム上に形成され、例えばＰｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）$O_3$を主成分とし、任意の厚み方向の断面において観察される多数の結晶に占める、厚み方向の粒子径に対して幅方向の粒子径の方が長い結晶の個数割合が７０％以上であり、優れた圧電特性や電歪特性を有するものが提案されている（例えば、特許文献１参照）。また、任意の厚み方向の断面において観察される多数の結晶粒子に占める、厚み方向の少なくともいずれかの外部との界面にその一部が露出している結晶粒子の個数割合が８０％以上であり、さらに、厚み方向の外部との両界面にその一部が露出している結晶粒子の個数割合が５０％以上であり、優れた圧電特性や電歪特性を有するとともに、屈曲変位が多数回繰り返されるような場合であっても十分な耐久性を発揮するものが提案されている（例えば、特許文献２参照）。また、主としてペロブスカイト構造を有する圧電磁器から形成されているとともに、圧電磁器の、積層方向から見た平均結晶粒径が、圧電磁器層の一層の厚みよりも大きく、結晶粒の方位が配向した構造とすることで、良好な特性を有する圧電素子が提案されている（例えば、特許文献３参照）。

【特許文献１】特開２００６－１８５９４０号公報

【特許文献２】特開２００６－１８５９５０号公報

【特許文献３】特開２００５－１８３７０１号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
このように、この特許文献１及び、特許文献２に記載された、酸化ジルコニウム上に圧電／電歪体が形成された圧電／電歪膜型素子は、粒子のアスペクト比を所定の方向に揃えることにより圧電特性や電歪特性を高めることができるものであるが、それでもまだ十分でなく、更なる圧電特性や電歪特性を向上することが望まれていた。また、特許文献３に記載された圧電／電歪膜型素子では、積層方向からみた平均結晶粒径が層の厚みよりも大きく配向しているものでは、原因は明らかではないが、ショートや絶縁破壊などが起こりやすいことがあった。
【０００４】
本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、セラミックス焼成基体に形成されるものにおいて、圧電／電歪特性をより高めることができる圧電／電歪膜型素子を提供することを目的とする。また、圧電／電歪特性をより高めると共に、ショートの発生をより抑制することができる圧電／電歪膜型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】
【０００５】
上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、一般式$ABO_3$で表される酸化物を主成分とし、Ａサイトが Ｐｂであり、Ｂサイトには Ｍ（ＭはＭｇ，Ｎｉ，Ｚｎより選ばれる１以上）が焼成後に所定の過剰量含まれる工程を経て作製され、結晶体の粒界が凹凸のうねり構造を有していると、含まれる複数の結晶体が特定の結晶面を揃えた状態で配向しており、圧電／電歪特性をより高めることができ、ショートや絶縁破壊などをより抑制することができることを見いだし、本発明を完成するに至った。
【０００６】
即ち、本発明の圧電／電歪膜型素子は、
セラミックス焼成基体と、
電極と、
前記電極を介して間接的に又は直接的に前記セラミックス焼成基体上に形成されており、断面視したときに粒界が凹凸のうねりを有する曲線により構成され、隣接する結晶体の凸部の曲線が該凹部に入り込み、隣接する結晶体の凹部の曲線が該凸部に入り込むうねり構造を有する結晶体を複数含む圧電／電歪体と、
を備えたものである。
【０００７】
あるいは、本発明の圧電／電歪膜型素子は、
セラミックス焼成基体と、
電極と、
結晶体を複数含み、前記電極を介して間接的に又は直接的に前記セラミックス焼成基体上に形成されており、一般式が$ABO_3$であり次式（１）により表される酸化物を主成分とし０．００２≦ｚ≦０．４２となる第１無機粒子を配合する原料調製工程と、前記電極を介して間接的に又は直接的に前記セラミックス焼成基体上へ前記第１無機粒子を形成し平板状の成形体に成形する第１成形工程と、該成形体を焼成して前記結晶体を生成する第１焼成工程と、を含む圧電／電歪体形成工程によって作製されている圧電／電歪体と、
を備えたものである。
$a\times Pb(M_{1/3},Nb_{2/3})O_3+b\times PbTiO_3+c\times PbZrO_3+z\times MO$（ａ＋ｂ＋ｃ＝１、ＭはＭｇ，Ｎｉ，Ｚｎより選ばれる１以上）　…式（１）
【０００８】
また、圧電／電歪膜型素子の製造方法は、
セラミックス焼成基体と電極とを備えた圧電／電歪膜型素子の製造方法であって、
一般式が$ABO_3$であり次式（１）により表される酸化物を主成分とし０．００２≦ｚ≦０．４２となる第１無機粒子を配合する原料調製工程と、前記電極を介して間接的に又は直接的に前記セラミックス焼成基体上へ前記第１無機粒子を形成し平板状の成形体に成

形する第１成形工程と、該成形体よりも揮発成分の揮発が進む組成であり且つ所定の揮発量を超えない範囲の揮発程度を有する共存材料と共に焼成する所定の難揮発状態で該成形体を焼成して前記結晶体を生成する第１焼成工程と、を含む圧電／電歪体形成工程、

を含むものである。

ａ×Ｐｂ（$M_{1/3}$，$Nb_{2/3}$）$O_3$＋ｂ×$PbTiO_3$＋ｃ×$PbZrO_3$＋ｚ×ＭＯ（ａ＋ｂ＋ｃ＝１、ＭはＭｇ，Ｎｉ，Ｚｎより選ばれる１以上）　…式（１）

【発明の効果】

【０００９】

この圧電／電歪膜型素子では、圧電／電歪特性をより高めることができる。このような効果が得られる理由は明らかではないが、以下のように推察される。一般式$ABO_3$で表される酸化物を主成分とし、ＡサイトがＰｂであり、ＢサイトにはＭ（ＭはＭｇ，Ｎｉ，Ｚｎより選ばれる１以上）が焼成後に所定の過剰量となる量が含まれていると、この過剰成分が主成分を置換し、欠陥などが生じそれを介して元素の拡散が促進され、粒界の界面エネルギーが低下するなどして、粒界が凹凸のうねり構造を有する結晶体に粒成長し、結晶体の結晶面が容易に所定方向に配向するものと考えられる。このとき、このＭ成分は主成分の構成元素としても用いられるものであるから、圧電特性を劣化しにくい。そして、結晶体が配向していない場合では、結晶の方向によっては圧電効果や電歪効果を十分に発揮できない結晶が含まれるなどして効率が低い状態であるのに対し、複数の結晶が特定の結晶面を揃えた状態で配向しており、複数の結晶を含む結晶体が効率よく機能を発揮するためであると推測される。

【００１０】

また、積層方向からみた平均結晶粒径が層の厚みよりも大きく配向しているものでは、原因は明らかではないが、ショートや絶縁破壊などが起こりやすいことがあった。この理由は定かではないが、以下のように推測される。例えば、一般に、粒界は界面エネルギーを最小にすべく直線（平面）になろうとするし、その表面は、表面エネルギーを最小にすべく、球面をとろうとする。また、通常、表面エネルギーが界面エネルギーより小さいことが多い。このため、粒径に比べて厚み方向が小さい場合、例えば、厚み方向に結晶粒子が１つになるような構成では、粒界をつくらずに表面をつくりやすい、即ち、膜欠陥を形成しやすくなるものと推察される。この膜欠陥によりショートや絶縁破壊などが起きると考えられる。これに対し、本発明の圧電／電歪膜型素子では、焼成の際に、例えばＭｇＯなどの成分が粒界拡散で移動することにより粒界の界面エネルギーが低下し、直線的になろうとする力が弱まる。また、表面エネルギーと粒界の界面エネルギーとの差が縮まる。このため、粒界がうねり構造となり、上述のように、粒径に比べて厚み方向が小さい場合であっても焼成時に発生しやすかった膜欠陥の発生が抑制され、ショートや絶縁破壊が減少すると考えられる。あわせて、配向度も向上することにより、圧電／電歪特性も向上すると考えられる。

【００１１】

なお、上述した式（１）において、Ｍが２以上の成分であるときには、それぞれの成分は、ａ×Ｐｂ（$M_x$，$Nb_y$）$O_3$側にもｚ×ＭＯ側にも入りうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

本発明の圧電／電歪膜型素子を図面を用いて説明する。図１は、本実施形態の圧電／電歪膜型素子２０を備えたアクチュエータ１０の一例を表す説明図であり、図１（ａ）が平面図、図１（ｂ）が図１（ａ）のＡ－Ａ断面図である。本実施形態のアクチュエータ１０は、下方に向かって開口した空間部１４が形成されたセラミックス焼成基体１２と、空間部１４の上方側のセラミックス焼成基体１２の上面に形成された第１電極２２と、第１電極２２上に形成され電力の入出力に伴い体積変化する圧電／電歪体３０と、圧電／電歪体３０の上方に形成された第２電極２４と、を備えている。このアクチュエータ１０は、電圧を印加して圧電／電歪体３０を駆動し、セラミックス焼成基体１２の空間部１４に収容された流体（例えば液体など）へ圧力を付与するものである。

【００１３】
セラミックス焼成基体１２は、配向していない複数の結晶により構成された材料である無配向多結晶基材により形成されていることが好ましい。この無配向多結晶基材は、例えば、安定化された酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、ムライト、窒化アルミニウム及び窒化珪素からなる群より選択される少なくとも一種を含むセラミックスからなることが好ましく、中でも、機械的強度が大きく、靭性に優れる点から安定化された酸化ジルコニウムからなることがより好ましい。なお、本発明にいう「安定化された酸化ジルコニウム」とは、安定化剤の添加により結晶の相転移を抑制した酸化ジルコニウムをいい、安定化酸化ジルコニウムの他、部分安定化酸化ジルコニウムを包含する。安定化された酸化ジルコニウムとしては、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化スカンジウム、酸化イッテルビウム、酸化セリウム又は希土類金属の酸化物等の安定化剤を、１～３０モル％含有するものを挙げることができる。中でも、振動部の機械的強度が特に高くなる点で、酸化イットリウムを安定化剤として含有させたものが好ましく、この際、酸化イットリウムは、１．５～６モル％含有させることが好ましく、２～４モル％含有させることが更に好ましい。また、更に酸化アルミニウムを０．１～５モル％含有させたものが好ましい。安定化された酸化ジルコニウムの結晶相は、立方晶＋単斜晶の混合相、正方晶＋単斜晶の混合相、立方晶＋正方晶＋単斜晶の混合相などであってもよいが、主たる結晶相が正方晶、又は正方晶＋立方晶の混合相であるものが、強度、靭性、及び耐久性の観点から好ましい。

【００１４】
第１電極２２は、矩形状に形成された部材であり、その一端に外部に接続される矩形状のタブ２２ａが設けられている。第１電極２２の材質としては、白金、パラジウム、ルテニウム、金、銀及びこれらの合金からなる群より選択される少なくとも一種の金属を挙げることができる。中でも、焼成に際しての耐熱性が高い点で、白金、又は白金を主成分とする合金が好ましい。なお、第２電極２４についても、タブ２２ａと対向する側にタブ２４ａが形成される以外は第１電極２２と同様に形成されている。この第１電極２２は、サンドイッチ構造、櫛形構造、タイガースキン構造などの形状とすることができる。セラミックス焼成基体１２と平行な面内に分極軸が含まれる様に圧電／電歪体３０を配向させる場合は、タイガースキン(虎柄)や櫛形構造とすることが、電界方向がセラミックス焼成基体１２と平行な面内となり、好ましい。こうすれば、配向していない圧電／電歪体と比較して高い圧電／電歪特性を得ることができる。一方、セラミックス焼成基体１２に垂直な方向に分極軸を配向させる場合は、図１に示すようなサンドイッチ素子構造とすることで、電界方向と分極軸方向が一致し、より好ましい。ここで、分極軸とは、イオンが変位し自発分極が発生する方向をいい、その方向で高い圧電特性を示す。例えば、分極軸は、ペロブスカイト化合物ではｃ軸方向にあり、$Bi_4Ti_3O_{12}$などの層状化合物では面内方向にある。なお、第２電極２４についても、第１電極２２と同様である。

【００１５】
圧電／電歪体３０は、外形を矩形状とし、第１電極２２及び第２電極２４に挟持された状態で第１電極２２を介して間接的にセラミックス焼成基体１２上に配設されている。図２は、圧電／電歪体３０の一例の説明図であり、図３は、図２のＢ－Ｂ断面図である。この圧電／電歪体３０は、図２、３に示すように、断面視したときに粒界３１が凹凸のうねりを有する曲線により構成され、隣接する結晶体の凸部の曲線がこの凹部に入り込み、隣接する配向結晶３２の凹部の曲線がこの凸部に入り込むうねり構造を有する配向結晶３２を複数含んでいる。例えば、図２において、配向結晶３２ａでは、隣接する配向結晶３２ｂの粒界３１である凸部３４の曲線がこの配向結晶３２ａの粒界３１である凹部３３の曲線に入り込み、配向結晶３２ｂでは、隣接する配向結晶３２ａの粒界３１である凹部３３の曲線にこの配向結晶３２ｂの粒界３１である凸部３４の曲線が入り込む構造を有している。なお、「断面視したときに」とは、実際に断面視しなければならないことを意味するものではなく、例えば、電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真で圧電／電歪体３０を３次元的に観察すると、上面が球面状になっている結晶が重なってみえるような場合に、曲線（曲面）が

連なっているように観察されるときがあるがこれとは異なる趣旨であり、複数の配向結晶３２同士の粒界３１が曲線により構成されていることが確認できればよい趣旨である。

【００１６】

この圧電／電歪体３０のうねり構造は、湾曲度が０．１以上であることが好ましく、０．９以下であることが好ましく、０．３以上０．８以下であることがより好ましい。湾曲度が０．１以上の範囲では、圧電／電歪素子２０において、ショートや絶縁破壊の発生をより抑制することができる。ここで、湾曲度の計算方法を図３を用いて説明する。まず、粒子が２０～４０個含まれる視野を電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察しその写真を撮影し、平均粒径を求める。この平均粒径は、粒子全体が視野に含まれている（視野で切れていない）すべての結晶粒子について、その結晶面の最長の長さを求めてそれを粒径とし、この平均値を計算して求めるものとする。次に、平均粒径よりも大きな粒子を任意に５個選択する。次に、選択した粒子において、隣接する粒界の３重点を任意に選択し（図３のＣ，Ｄ点参照）、これらを直線で結びこの結んだ直線に平行な直線を引き（図３の点線参照）粒界と接する点（図３のＥ点参照）から、先の直線までの垂線の長さを求める。３重点の距離と垂線の距離とを用い、（垂線の距離）／（３重点の距離）を計算する。この計算をすべての粒界について行い、そのうちの最大値をこの結晶粒子の湾曲度とする。任意に選択した５個の結晶粒子の湾曲度の平均値を求め、これをこの圧電／電歪体３０の湾曲度とする。

【００１７】

この圧電／電歪体３０は、厚さが１μｍ以上２０μｍ以下（ここでは５μｍ）のセラミックス膜として形成されており、特定の方向に結晶体の特定の結晶面が配向した複数の配向結晶３２を含んでいる。ここで、「セラミックス膜」とは、熱処理により結晶化させた程度のものではなく、熱処理により結晶化させた結晶粒子を更に粒成長させた膜をいうものとする。この圧電／電歪体３０は、１層により形成されていてもよいし、複数の層状に形成されていてもよい。層状であるかについては、圧電／電歪膜型素子２０の断面を視認して確認することができる。１層に形成されているときには、圧電／電歪体３０は、厚さ方向の配向結晶３２が実質的に１個であるものとしてもよい。ここで、「厚さ方向に結晶粒子が実質的に１個」とは、一部で配向結晶３２が重なり合う部分があっても、他の大部分では配向結晶３２が重なり合わずに、厚さ方向に配向結晶３２を１個だけ含むことをいう。また、中心部分などセラミックス膜の大部分が２個以上の配向結晶３２が重なり合う状態であり、端部のみ厚さ方向に１個であるようなものは含まない趣旨である。この圧電／電歪体３０は、粒成長時に、配向結晶３２の粒成長が膜の厚さまで達しないものや、結晶面の向く方向が異なるものが存在することがあるため、配向結晶３２が重なり合う部分や配向結晶３２の結晶面の向いている方向が異なるものなどが局所的に存在するが、概して厚さ方向に配向結晶３２を１個だけ含むのである。この圧電／電歪体３０は、結晶粒子を１個だけ含む部分が、圧電／電歪体３０の面積割合で７０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることが最も好ましい。

【００１８】

この圧電／電歪体３０は、一般式が$ABO_3$であり次式（１）により表される酸化物を主成分とし０．００２≦ｚ≦０．４２となる第１無機粒子を配合する原料調製工程と、前記電極を介して間接的に又は直接的に前記セラミックス焼成基体上へ前記第１無機粒子を形成し平板状の成形体に成形する第１成形工程と、該成形体を焼成して前記結晶体を生成する第１焼成工程と、を含む圧電／電歪体形成工程によって作製されている。即ち、この圧電／電歪体３０は、焼成後の成形体に含まれるＭ成分が所定の過剰量となるように第１無機粒子を配合して作製されている。この組成は、０．０６≦ｚ≦０．１であることがより好ましい。こうすれば、より高い圧電／電歪特性を得ることができる。なお、この圧電／電歪体３０は、一般式が$ABO_3$であり次式、$\{a\times Pb(M_{x+z},Nb_y)O_{3+z}+b\times PbTiO_3+c\times PbZrO_3\}$（ａ＋ｂ＋ｃ＝１、ｘ＋ｙ＝１，ＭはＭｇ，Ｎｉ，Ｚｎより選ばれる１以上）により表される酸化物を主成分とし焼成後の組成が０．０１≦ｚ≦２．６７となる第１無機粒子を配合する原料調製工程と、前記電極を介して間接的に又は

直接的に前記セラミックス焼成基体上へ前記第１無機粒子を塗布し平板状の成形体に成形する第１成形工程と、該成形体を焼成して前記結晶体を生成する第１焼成工程と、を含む圧電／電歪体形成工程によって作製されているものと同様である。この組成は、０．１７≦ｚ≦１．６７であることがより好ましい。こうすれば、より高い圧電／電歪特性を得ることができる。また、圧電／電歪体３０は、第１焼成工程のあと更にＰｂ、Ｍ、Ｎｂ、Ｚｒ及びＴｉを含む第２無機粒子をこの焼成後の成形体上へ塗布する塗布工程と、この塗布した第２無機粒子を所定温度で焼成して結晶体を生成する第２焼成工程とを含む処理を１回以上実行する圧電／電歪体形成工程によって作製されていることが好ましい。こうすれば、１層目の焼成時に過剰量として結晶を成長させたあとに、第２無機粒子の組成を調整することにより、最終的に得られる圧電／電歪体３０の組成を望みの組成とすることができる。この一般式$ABO_3$で表される酸化物は、ペロブスカイト構造を有することが好ましい。ここで、「主成分」とは、式（１）の一般式$ABO_3$で表される三成分固溶系組成物の含有割合が、７０重量％以上であることをいい、好ましくは９０重量％以上であることをいう。

【００１９】

【数１】

$$a\times Pb(M_{1/3}, Nb_{2/3})O_3+b\times PbTiO_3+c\times PbZrO_3+zMO$$
$$(a+b+c=1、MはMg, Ni, Znより選ばれる1以上)\quad \cdots式(1)$$

【００２０】

圧電／電歪体３０は、特定方向として、電界方向に沿って、即ち第１電極２２及び第２電極２４の電極面に対して直交する方向に結晶面が配向していることが好ましい。圧電／電歪体３０において、特定の結晶面の配向度は、ロットゲーリング法で２５％以上であることが好ましく、３０％以上であることがより好ましく、５０％以上であることが一層好ましく、８０％以上であることが最も好ましい。配向度が２５％以上であると、より高い圧電／電歪特性を得ることができる。この特定の結晶面は、圧電／電歪体の面内にある擬立方（１００）面としてもよい。この擬立方（１００）とは、等方性ペロブスカイト型の酸化物は正方晶、斜方晶及び三方晶など、立方晶からわずかに歪んだ構造をとるがその歪みがわずかであるため立方晶とみなしてミラー指数により表示することを意味する。ここで、ロットゲーリング法による配向度は、圧電／電歪体３０の配向した面に対しＸＲＤ回折パターンを測定し、次式（２）により求めるものとした。この数式（２）において、ΣＩ（ｈｋｌ）が圧電／電歪体３０で測定されたすべての結晶面（ｈｋｌ）のＸ線回折強度の総和であり、$\Sigma I_0$（ｈｋｌ）が圧電／電歪体３０と同一組成であり無配向のものについて測定されたすべての結晶面（ｈｋｌ）のＸ線回折強度の総和であり、Σ’Ｉ（ＨＫＬ）が圧電／電歪体３０で測定された結晶学的に等価な特定の結晶面（例えば（１００）面）のＸ線回折強度の総和であり、$\Sigma' I_0$（ＨＫＬ）が圧電／電歪体３０と同一組成であり無配向のものについて測定された特定の結晶面のＸ線回折強度の総和である。

【数２】

$$\text{配向度} = \frac{\dfrac{\Sigma' I(HKL)}{\Sigma I(hkl)} - \dfrac{\Sigma' I_0(HKL)}{\Sigma I_0(hkl)}}{1 - \dfrac{\Sigma' I_0(HKL)}{\Sigma I_0(hkl)}} \times 100\ \%\quad \cdots式(2)$$

【００２１】

この圧電／電歪体３０は、結晶配向していない圧電／電歪体に対して屈曲変位が１０％以上を示すことが好ましく、２０％以上を示すことがより好ましい。屈曲変位が１０％以上であれば、圧電／電歪特性がより好ましい。

【００２２】

次に、圧電／電歪膜型素子２０の製造方法について説明する。図４は、圧電／電歪膜型

素子２０の製造方法の一例を示す説明図であり、上段から順に、第１層の成形工程、第１層の焼成工程、第２層の塗布工程、第３層の塗布工程、圧電／電歪体３０の形成完了、第２電極２４の形成の図である。圧電／電歪膜型素子２０の製造方法は、図４に示すように、（１）セラミックス焼成基体１２上へ第１電極２２を形成する第１電極形成工程と、（２）原料の無機粒子を配合する原料調製工程、第１電極２２上に圧電／電歪体３０の第１層３６ａを形成する第１成形工程及びそれを焼成して配向結晶化する第１焼成工程を含む第１形成工程と、第１形成工程で配向結晶化した層の上に更に無機粒子の層を塗布する塗布工程及び塗布工程後に焼成して配向結晶化させる第２焼成工程を含む処理を望みの厚さとなるまで繰り返し行う積層工程とを含む圧電／電歪体形成工程と、（３）形成した圧電／電歪体３０上へ第２電極２４を形成する第２電極形成工程と、を含むものとしてもよい。

【００２３】

（１）第１電極形成工程

第１電極２２を配設するセラミックス焼成基体１２としては、以下説明する工程での熱処理温度よりも高い温度で焼成され、以下の工程による熱処理で変形及び変質しないセラミックとすることが好ましく、無配向多結晶基材としてもよいし、配向多結晶基材としてもよいが、無配向多結晶基材とすることが好ましい。この圧電／電歪膜型素子２０の製造方法では、圧電／電歪膜型素子２０を形成する基板の材質や配向性などにかかわらず、圧電／電歪体３０の配向度を高めることが可能であり、圧電／電歪膜型素子２０の形成時の熱処理に耐えうる材料であれば問題なく用いることができる。このセラミックス焼成基体１２としては、例えば、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、ムライト、窒化アルミニウム及び窒化珪素からなる群より選択される少なくとも一種を含むセラミックスからなることが好ましく、このうち、酸化ジルコニウムを主成分とするものがより好ましく、安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするものが一層好ましい。このセラミックス焼成基体１２は、所望の形状に成形して焼成することにより得られる。第１電極２２は、例えば、白金、パラジウム、ルテニウム、金、銀及びこれらの合金からなる群より選択される少なくとも一種の金属により形成することが好ましい。第１電極２２の形成方法としては、例えば、上記金属のペーストを調製し、このペーストをセラミックス焼成基体１２上へドクターブレード法やスクリーン印刷法などにより塗布し、焼成することにより形成することができる。第１電極２２の厚さは、圧電／電歪体３０の形成厚さにもよるが、圧電／電歪体３０の変位の付与・抑制などの観点より、０．１μｍ以上２０μｍ以下程度に成形することが好ましい。

【００２４】

（２）圧電／電歪体形成工程

次に、原料調製工程、第１成形工程、第１焼成工程を含む第１形成工程と、塗布工程、第２焼成工程を１以上繰り返し行う積層工程と、を含む圧電／電歪体形成工程を行う。第１形成工程では、第１電極２２を介してセラミックス焼成基体１２上へ無機粒子を１５μｍ以下の膜体に形成して焼成することにより、結晶粒子を膜面に沿って粒成長させる工程である。このように、厚さが１５μｍ以下の膜体に成形して焼成し粒成長させたセラミックス膜とするので、膜の厚さ方向への粒成長は限られており、膜面方向に、より粒成長が促進されるから、特定の結晶面を揃えた状態（配向した状態）で、アスペクト比のより大きな結晶粒子に成長させることができる。ここで、一般式$ABO_3$で表される酸化物のＡサイトにＰｂを含み、ＢサイトにＺｒ，Ｔｉ，Ｎｂ，Ｍｇ，Ｎｉ及びＺｎより選ばれる２種以上を含むペロブスカイト構造の酸化物では、例えば、その配合比を調整し、極薄の膜形状として粒成長させると、粒界が曲線で構成されるうねり構造を有する粒子に成長することがある。このとき、膜面内に（１００）面が成長することにより膜面の垂直方向に結晶面（１００）が配向しやすくなることがある。即ち、このような酸化物では、膜面に平行な表面を持った粒子は、その２面を除く他の面が成長面として成形体内の全方位に含まれるから膜内で粒成長し、膜表面に存在する残りの２面が無理なく拡がるため、アスペクト比の大きな粒子が得られやすい。この結晶粒子のアスペクト比は、２以上とすることが

好ましく、３以上とすることがより好ましい。アスペクト比が２以上では、結晶粒子を配向させやすい。また、この結晶粒子は、膜面方向の結晶粒子の長さが結晶粒子の厚さ方向の長さ以上であることが好ましい。こうすれば、結晶粒子を配向させやすい。このように、Ｐｂ，Ｚｒ，Ｔｉを含む酸化物の結晶面を配向させるものとすれば、例えば、配向したシリコン単結晶上へ化学蒸着などによりエピタキシャル成長させるようなものに比して、処理の簡素化及び材料費の低減を図ることができるし、結晶を配向させるため不要な元素を添加して圧電／電歪体を作製する方法に比して、配向度を高めつつ、その純度の低下を抑制することができる。なお、「不要な元素を添加することなく」とは、圧電／電歪特性に大きく影響しない範囲で、配向度や機械的強度などを高める添加剤を加えることを排除する趣旨ではない。この結晶粒子のアスペクト比は、走査型電子顕微鏡を用いてＳＥＭ観察を行い膜の厚さを求め、膜面を観察し、結晶粒子が２０～４０個程度含まれる視野において、｛（視野の面積）／（粒子の個数）｝から粒子１個あたりの面積Ｓを算出し、更に粒子形態を円と仮定し、次式（３）によって粒径を算出し、この粒径を膜の厚さで除算した値をアスペクト比とするものとする。

【数３】

$$粒径 = 2\sqrt{S/\pi} \quad \cdots 式(3)$$

【００２５】

原料調製工程では、無機粒子の原料を粉砕混合したものを用いてもよいが、混合した粉体を仮焼し、得られた無機粒子を更に粉砕することが好ましい。この無機粒子としては、ペロブスカイト構造を有する酸化物となるものが好ましく、一般式$ABO_3$で表される酸化物のＡサイトとしてＰｂを含むものとし、Ｂサイトとして、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｇ、Ｎｉ及びＺｎから選ばれる１種以上を含むものとするのが好ましい。このとき、一般式$ABO_3$で表される酸化物が上記式（１）の組成であり、且つ、Ｍ成分の過剰量としてのｚが０．００２≦ｚ≦０．４２であるものとしてもよい。また、このＭ成分を過剰量とするに際して、配合するＭ成分は、Ｍｇ，Ｎｉ，Ｚｎから選ばれる１以上とするのが好ましく、例えばＭｇＯ，ＮｉＯ，ＺｎＯなどの酸化物として配合することがより好ましい。こうすれば、Ｍ成分が過剰量含まれている際に発現する効果を奏しやすい。無機粒子の粉砕では、膜体の厚さに応じた粒径とすることが好ましく、無機粒子のメディアン径（Ｄ５０）を膜体の厚さの２％以上６０％以下とすることが好ましい。メディアン径が膜体の厚さの２％以上であれば粉砕処理が容易であり、６０％以下であれば膜体の厚さを調整しやすい。この粒径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて分散媒（有機溶剤や水など）に分散させて測定した値を用いるものとする。無機粒子の粉砕は、湿式粉砕することが好ましく、例えばボールミルやビーズミル、トロンメル、アトライターなどを用いてもよい。

【００２６】

第１成形工程では、図４の上段に示すように、無機粒子を厚さが１５μｍ以下の膜体となるよう、第１電極２２上に形成する。ここでは、例えば、無機粒子を含むペーストなどを用いたドクターブレード法やスクリーン印刷法などを用いてこの無機粒子を第１電極２２上へ塗布することにより形成することができる。塗布前にペーストなどを調製するときには、無機粒子を適当な分散媒に分散させ、バインダーや可塑剤などを適宜加えてもよい。また、ペーストは、粘度が５００００～５０００００ｃＰとなるように調製するのが好ましく、減圧下で脱泡するのが好ましい。膜体の厚さとしては、１５μｍ以下とすることが好ましく、１０μｍ以下がより好ましく、５μｍ以下が一層好ましく、２μｍ以下とすることが更に一層好ましい。１０μｍ以下ではより高い配向度を得ることができ、５μｍ以下であればより一層高い配向度を得ることができる。また、膜体の厚さは、０．１μｍ以上とするのが好ましい。膜体の厚さが０．１μｍ以上であれば、塗布しやすい。

【００２７】

第１焼成工程では、成形工程で無機粒子を塗布したものを所定の焼成温度で焼成することにより、特定の方向に特定の結晶面が配向した配向結晶３２を粒成長させると共に、第

１電極２２上に配向結晶３２を固着させることができる。ここで、「固着」とは、有機系、無機系の接着剤を用いることなく、セラミックス焼成基体１２との反応又は第１電極２２との固相反応により、圧電／電歪体３０を直接又は第１電極２２を介して一体化することをいう。この特定の結晶面としては例えば、圧電／電歪体の面内にある擬立方（１００）面とすることができ、特定の方向としては、例えば、電界方向に沿って、即ち第１電極２２及び第２電極２４の電極面に対して直交する方向とすることが好ましい。この第１焼成工程の焼成条件について、焼成により平衡形の結晶が得られる焼成温度、例えばバルクを焼成することにより緻密化、粒成長する焼成温度に比べて１割以上高い温度で、この膜を形成したものを焼成することが好ましい。１割以上高い温度では、極薄の膜体に含まれる結晶の粒成長を十分進めることができる。なお、成形体の材料が分解しない程度に高い温度で焼成することが好ましい。特に、膜体の厚さがより薄くなると、粒成長がしにくくなるため、焼成温度をより高くする傾向とすることが好ましい。例えば、無機粒子として、主成分が$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$のＢサイトにＭｇ，Ｎｂなどを添加したものの第１焼成工程では、成形体の焼成温度を９００℃以上１４００℃以下とすることが好ましく、１０００℃以上１３５０℃以下とすることがより好ましい。焼成温度が９００℃以上では、粒子の結晶の成長が促されるため好ましく、１４００℃以下では、含まれる成分などの揮発を少なく抑えることができ、材料が分解してしまうのを抑制することができる。こうして、含まれる無機粒子が特定の結晶面の配向した結晶粒子に粒成長したものを得ることができる。なお、バインダーなどを含む成形体の場合は、焼成を行う前に脱脂を主目的とする熱処理を行ってもよい。このとき、脱脂の温度は、少なくともバインダーなどの有機物を熱分解させるに十分な温度（例えば４００～６００℃）とする。また、脱脂を行ったあと、焼成を行う前に静水圧処理（ＣＩＰ）を行うのが好ましい。脱脂後の膜体に対して更に静水圧処理を行うと、脱脂に伴う配向度の低下、あるいは、膜体の体積膨張に起因する焼結体密度の低下などを抑制することができる。また、この第１焼成工程では、成形体に含まれる特定成分（例えば鉛など）の揮発を抑制する揮発抑制状態で成形体を焼成することが好ましい。こうすれば、成形体からの特定の元素が揮発してしまうのを抑制することにより、焼成後の組成がずれてしまうのを抑制することができる。例えば、揮発抑制状態としては、成形体とは別の無機粒子を共存させた状態や、蓋付きの鞘などに入れた密閉状態などが挙げられる。更に、第１焼成工程では、この成形体よりも揮発成分の揮発が進む組成であり且つ所定の揮発量を超えない範囲の揮発程度を有する共存材料と共に焼成する所定の難揮発状態でこの成形体を焼成するのが好ましい。難揮発状態とは、成形体に比して揮発成分が多く含まれる組成で且つセラミックス焼成基体１２などを汚染しないような揮発程度を有する組成の材料（例えば無機粒子）を共存させて焼成する状態が含まれる。特に、共存させる無機粒子として、成形体の組成よりも揮発成分（鉛など）が揮発しやすい組成を用いると、配向度が向上し好ましい。この共存材料は、成形体よりも$Pb(M_x, Nb_y)O_3$の配合量が小さく且つ$PbZrO_3$の配合量が大きいものとすることが好ましい。また、この共存材料は、成形体よりも$PbTiO_3$の配合量が大きいものとしてもよい。また、成形体よりも過剰なＭＯ量が少ないものとしてもよい。このとき、共存させる無機粒子の量や組成、鞘内部での設置場所、鞘の容積、成形体の設置方法、数量など、焼成時の条件を適切な状態に経験的に設定することが重要である。特に、共存させる無機粒子の組成については、揮発性が高すぎると、セラミックス焼成基体１２を汚染するとともに、圧電／電歪体３０の膜中に過剰な鉛成分が吸収され、特性を下げる点で好ましくなく、また、揮発性が低すぎると、膜の配向度が下がるため好ましくない。なお、面内の粒成長を促進する観点から、ホットプレスなど加重焼成してもよい。このようにして、第１電極２２上に所定方向へ配向した配向結晶３２を含む圧電／電歪体３０の一部となる膜体を形成するのである（図４の２段目）。

【００２８】

続いて、第１形成工程で配向結晶化した層の上に更に圧電／電歪体３０の層を望みの厚さとなるまで積層させる積層工程を行う。この工程は、生成した配向結晶３２上に更に圧電／電歪体３０となる無機粒子を塗布する塗布工程と、所定温度で焼成して結晶体を生成

する第２焼成工程とを１回含むものとすればよいが、更に、生成した結晶体上に圧電／電歪体３０となる無機粒子を塗布する塗布工程と、所定温度で焼成して結晶体を生成する焼成工程とを複数回、繰り返し含むものとしてもよい。この膜体を積層させる回数は、所望の圧電／電歪体３０の厚さとなるように、例えば圧電／電歪体３０が１μｍ以上２０μｍ以下の厚さとなるように、１回以上の回数で適宜設定すればよい。ここでの、膜体の厚さや、焼成温度などの焼成条件は、上述した第１形成工程と同じ条件に設定してもよいし、第１形成工程と異なる条件に設定してもよい。また、第１形成工程と同様に、脱脂を行ってもよいし、静水圧処理を行ってもよいし、揮発抑制状態、難揮発状態で焼成してもよいし、これらの処理のいずれか１以上を適宜省略してもよい。この圧電／電歪体形成工程では、図４に示すように、配向結晶３２を含む第１層３６ａの上に、更に無機粒子を含む第２層３６ｂを形成し（図４の３段目）、これを焼成して配向結晶３２を含む第２層３６ｂとし、この第２層３６ｂの上に更に無機粒子を含む第３層３６ｃを形成する（図４の４段目）。これらの工程を所望の厚さとなるまで繰り返すことにより、圧電／電歪体３０を第１電極２２上に形成する（図４の５段目）。この圧電／電歪体３０では、各層が確実に膜面に結晶が成長するため、より確実に所定方向に配向した配向結晶３２を含むものを生成することができる。ここで、この工程において、第１形成工程で配向結晶化した層（１層目）の原料と、この上に形成する層（２層目以上の層）の原料とは、同じものとしてもよいし、異なるものとしてもよい。例えば、原料の無機粒子としてＰｂを含むものを用いる場合は、１層目をＭ成分が過剰量含まれた組成として配向結晶３２を粒成長させれば、２層目についても１層目に沿って粒成長することができる。このため、２層目以降はＭ成分が過剰量含まれない組成とするなど、１層目と２層目以降との組成を異なるものとすることができる。この第２層目以降の無機粒子（原料粉体）は、焼成により含まれている元素が減少する点を踏まえて、目的とする最終成分の組成に到達するよう、適宜配合量を調整することが好ましい。

【００２９】

（３）第２電極形成工程

次に、形成した圧電／電歪体３０上に第２電極２４を形成する処理を行う。ここでは、圧電／電歪体３０の一方の面に第１電極２２を形成し、第１電極２２を形成した面の裏側の他方の面に第２電極２４を形成するものとした。この第２電極２４の形成は、上述した第１電極形成工程と同様の条件で行う工程とすることもできるし、第１電極形成工程と異なる条件で行う工程とすることもできる。このように、第１電極２２と第２電極２４とに挟み込まれた圧電／電歪体３０を備えた圧電／電歪膜型素子２０が第１電極２２側でセラミックス焼成基体１２上に配設されたアクチュエータ１０を作製することができる（図４の最下段）。

【００３０】

以上詳述した本実施形態の圧電／電歪膜型素子２０によれば、圧電／電歪体３０の配向度を高めることにより、圧電／電歪特性をより高めることができる。また、圧電／電歪体３０は、特定の結晶面が電界方向に沿って配向しているため、より一層圧電／電歪特性をより高めることができる。更に、無機粒子を膜体に形成して焼成するため、比較的簡便な方法で配向度を高めることができるし、セラミックス焼成基体１２の配向性にかかわらず配向度の高い圧電／電歪体３０を作製することができる。更にまた、セラミックス膜に形成することにより、例えば、主成分を$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$とする材料であっても、粒界が曲線で構成されるうねり構造に成長する結晶粒子に粒成長させ、結晶の配向性を高めることができる。そして、１５μｍ程度のセラミックス膜を順次積層可能であるため、比較的容易に１μｍ以上（例えば２０μｍなど）の膜厚の圧電／電歪体３０を作製することができる。そしてまた、１層ごとに結晶の配向性を高めるため、より確実に配向度を高めて圧電／電歪特性を高めることができる。

【００３１】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【００３２】
例えば、上述した実施形態では、無機粒子の１層を塗布し焼成して結晶面を所定方向に配向させる処理を繰り返して実行することにより圧電／電歪体３０を作製するものとしたが、図５に示すように、無機粒子を結晶化したテンプレートとしての結晶粒子と配向していない無機粒子とを含むスラリーやペーストなどを作製し、これを結晶粒子が所定方向に揃うよう且つ圧電／電歪体３０の厚さとなるように塗布して焼成することにより結晶粒子の配向した圧電／電歪膜型素子２０を作製するものとしてもよい。例えば、この製造方法は、（１）第１電極形成工程、（２）電極を介して間接的に又は直接的にセラミックス焼成基体上へ圧電／電歪体となる結晶粒子を含む圧電／電歪体となる原料を塗布する塗布工程と、塗布工程のあと所定温度で焼成して結晶体を生成する焼成工程とを含む、圧電／電歪体形成工程、（３）第２電極形成工程とを含むものとしてもよい。図５は、圧電／電歪膜型素子２０の他の製造方法の一例を表す説明図であり、上段から順に圧電／電歪体３０の原料の塗布工程、焼成工程後に得られる配向した圧電／電歪体３０、第２電極形成工程の図である。この製造方法において、第１及び第２電極形成工程は、上述した実施形態と同様の工程を行うものとしてもよい。説明の便宜より、（２）圧電／電歪体形成工程について具体的に説明する。この圧電／電歪体形成工程の塗布工程では、予め特定の結晶面が所定方向に配向した結晶粒子３８を作製しておき、この結晶粒子３８と配向していない無機粒子とを混合したペースト状の塗布原料を調製する。ここで、結晶粒子３８は、例えば、上述したように、原料調製工程において、Ｍ成分が、圧電／電歪体を作製した後に過剰となる所定の過剰量含まれている原料粉体（無機粒子）を配合し、成形工程において、厚さを１５μｍ以下とする自立したシート形状にこの無機粒子を成形し、焼成工程において、この成形したシートを焼成して粒成長させたセラミックスシートとし、解砕工程において、この焼成後のシートをアスペクト比が２以下、より好ましくは３以下にならない程度に解砕して得ることができる。この場合、結晶面が配向するメカニズムは、上述した基体上に形成された膜体と同様である。ここで、「自立したシート」とは、シート厚さを１５μｍ以下に成形したシート状の成形体を焼成して得たものをいい、他のシートに積層して焼成された状態であるものや、なんらかの基板に貼り付けて焼成された状態であるもの、スパッタ、ゾルゲル、エアロゾルデポジション法、印刷法などによりなんらかの基板に成膜され支持された状態のものを含まない趣旨である。なお、「自立したシート」は、なんらかの基板に貼り付けたり成膜したりして、焼成前、又は焼成後に、この基板から剥離したものをも含む。図５上段に示すように、こうして得た結晶粒子３８を、その他の原料粉体（例えば配向していない無機粒子など）と適宜バインダーや可塑剤などと混合して塗布原料とし、第１電極２２上へこの結晶粒子３３が一定方向を向いた成形膜３９を形成するような塗布処理を行う。この塗布処理は、スクリーン印刷法やドクターブレード法などにより行うことができる。また、塗布処理での成形膜３９の厚さは、圧電／電歪体３０として必要とする所望の厚さに塗布原料を塗布すればよい。続いて、成形膜３９を形成したセラミックス焼成基体１２を所定温度で焼成し、結晶粒子３３が配向している方向に他の無機粒子を配向させる焼成工程を行い圧電／電歪体３０を得る（図５の２段目）。この焼成工程は、上述した実施形態と同様の条件や処理を行うものとしてもよい。そして、第２電極形成工程により、第２電極２４を圧電／電歪体３０上に形成し、圧電／電歪膜型素子２０を得ることができる。こうしても、圧電／電歪体３０の配向度を高めることにより、圧電／電歪特性をより高めることができる。また、塗布工程及び焼成工程の繰り返し数を低減可能であり、より簡潔な処理とすることができる。更に、焼成工程の繰り返しを抑制することにより、結晶を配向させるのに必要なエネルギ量を低減することができる。

【００３３】
上述した実施形態では、圧電／電歪体形成工程での第１成形工程や積層工程での塗布工程などにおいて、塗布することにより、第１電極２２上や第１層３６ａなどの各層上へ圧電／電歪体３０となる原料を形成するものとしたが、特に塗布するものに限られず、例えば、ゾルゲル法や化学気相成長法、スパッタリング方などを用いてセラミックス焼成基体１２上や第１電極２２上や各層上のいずれかへ圧電／電歪体３０となる原料を形成するも

のとしてもよい。こうすれば、粒径が小さく、表面粗さの小さな緻密な膜体を形成することができる。また、これらの方法のいずれかを用いれば、均質性の優れたものが作製できるため、薄くても耐電圧が高いものを作製でき、高電界を印加した際に絶縁破壊してしまうのを抑制し、高い変位を得ることができる。なお、この場合、上述した実施形態の積層工程での塗布工程は、成形工程としてもよい。

【００３４】

上述した実施形態では、液体を吐出させるアクチュエータ１０として説明したが、圧電／電歪特性を用いるものであれば特にこれに限られず用いることができる。例えば、この圧電／電歪膜型素子２０は、誘電体材料、焦電体材料、強誘電体材料、磁性材料、イオン伝導材料、電子伝導性材料、熱伝導材料、熱電材料、超伝導材料、耐摩耗性材料等の機能や特性が結晶方位依存性を有する物質よりなる多結晶材料へ用いることができる。具体的には、加速度センサ、焦電センサ、超音波センサ、電界センサ、温度センサ、ガスセンサ、ノッキングセンサ、ヨーレートセンサ、エアバックセンサ、圧電ジャイロセンサ等の各種センサ、圧電トランス等のエネルギー変換素子、超音波モータ、レゾネータ等の低損失アクチュエータ又は低損失レゾネータ、キャパシタ、バイモルフ圧電素子、振動ピックアップ、圧電マイクロホン、圧電点火素子、ソナー、圧電ブザー、圧電スピーカ、発振子、フィルタ、誘電素子、マイクロ波誘電素子、熱電変換素子、焦電素子、磁気抵抗素子、磁性素子、超伝導素子、抵抗素子、電子伝導素子、イオン伝導素子、ＰＴＣ素子、ＮＴＣ素子等に応用すれば、高い性能を有する各種素子を得ることができる。このとき、圧電／電歪体３０の厚さや配向度は、用途に合わせた値を適宜設定するものとする。

【００３５】

上述した実施形態では、セラミックス焼成基体１２に空間部１４を１つ備えたものとしたが、空間部１４と圧電／電歪体３０とを複数配列したものとしてもよい。あるいは、空間部１４の形成されていないセラミックス焼成基体を用いてもよい。

【００３６】

上述した実施形態では、圧電／電歪体３０を矩形板状の形状としたが、特にこれに限定されず、任意の形状としてもよい。また、第１電極２２や第２電極２４、セラミックス焼成基体１２についても同様である。例えば、図６に示すように、複数の電極２２，２４，２６を備え、ドーム形状に形成された圧電／電歪体３０Ｂと、圧電／電歪体３０Ｂの下面側に配置された第１電極２２と、圧電／電歪体３０Ｂ内部に配置された第２電極２４と、圧電／電歪体３０Ｂの上部に設けられた第３電極２６とを備えた圧電／電歪膜型素子２０Ｂとしてもよい。

【００３７】

上述した実施形態では、第１電極２２を介して圧電／電歪体３０をセラミックス焼成基体１２上に形成するものとしたが、圧電／電歪体をセラミックス焼成基体に直接形成するものとしてもよい。こうしても、圧電／電歪体の配向度を高めることにより、圧電／電歪特性をより高めることができる。

【実施例】

【００３８】

以下には、圧電／電歪膜型素子を具体的に製造した例を実験例として説明する。

【００３９】

［実験例１］

（原料調製工程）

圧電／電歪体の組成が０．２Ｐｂ$(Mg_{0.33}Nb_{0.67})O_3$＋０．３５Ｐｂ$TiO_3$＋０．４５Ｐｂ$ZrO_3$（基本組成１とも称する）に０．００２ｍｏｌのＭｇＯを添加した組成比となる合成粉末とジルコニアボールと分散媒としてイオン交換水とをポリポットに入れ、ボールミルで１６ｈ、湿式混合を行った。得られたスラリーを乾燥機で乾燥したあと、１０００℃、２ｈの条件下で仮焼した。この仮焼粉末と、ジルコニアボールと分散媒としてイオン交換水とを入れ、ボールミルで１６ｈ湿式粉砕し、乾燥機によって乾燥し、第1無機粒子の粉体を得た。この粉体をＨＯＲＩＢＡ製レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置

ＬＡ－７５０を用い、水を分散媒として平均粒径を測定したところ、メディアン径（Ｄ５０）は、０．４μｍであった。また圧電／電歪体の組成が０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．３５Ｐｂ$TiO_3$＋０．４５Ｐｂ$ZrO_3$に０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成比となる合成粉末とジルコニアボールと分散媒としてイオン交換水とをポリポットに入れ、ボールミルで１６ｈ、湿式混合を行った。得られたスラリーを乾燥機で乾燥したあと、１０００℃、２ｈの条件下で仮焼した。この仮焼粉末と、ジルコニアボールと分散媒としてイオン交換水とを入れ、ボールミルで１６ｈ湿式粉砕し、乾燥機によって乾燥し、第２無機粒子の粉体を得た。

（第１電極形成工程）

$Y_2O_3$で安定化された、薄肉部が平坦な$ZrO_2$基体（薄肉部の寸法：１．６×１．１ｍｍ、厚さ７μｍ）上に、Ｐｔからなる第１電極（寸法：１．２×０．８ｍｍ、厚さ３μｍ）をスクリーン印刷法により形成し、１３００℃、２時間の熱処理により基体と一体化させた。

【００４０】

（圧電／電歪体形成工程）

形成した第１電極の上に、０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．３５Ｐｂ$TiO_3$＋０．４５Ｐｂ$ZrO_3$に０．００２ｍｏｌのＭｇＯを添加した組成物を分散媒や可塑剤、分散剤を加えてペースト状とし、このペーストをスクリーン印刷法により、乾燥後のサイズが１．３ｍｍ×０．９ｍｍ、厚さ２μｍで形成した膜体を得る第１形成工程を行った。この膜体をマグネシアからなる鞘(寸法９０ｍｍ角、高さ５０ｍｍ)に０．１２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．３８Ｐｂ$TiO_3$＋０．５０Ｐｂ$ZrO_3$に０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成粉末（共存材料）を２０ｇ共存させた難揮発状態（焼成雰囲気Ａとも称する）で１２８０℃、３時間、熱処理(焼成)した。熱処理後のセラミックス膜（圧電／電歪体）の厚さは、１．３μｍ、ロットゲーリング法による配向度は２０％であった。なお、配向度の算出方法は後述する。また次に、塗布工程と第２焼成工程とを１回行う積層工程を行った。具体的には、得られたセラミックス膜の上に、第２無機粒子からなる組成物を分散媒や可塑剤、分散剤を加えてペースト状とし、このペーストをスクリーン印刷法により、乾燥後のサイズが１．３ｍｍ×０．９ｍｍ、厚さ８μｍとなるように塗布する塗布工程と、得られたものを１２８０℃、３時間熱処理（焼成）する第２焼成工程とを行った。なお、第２焼成工程も第１焼成工程と同様の共存材料を共存させて焼成を行った。熱処理後のセラミックス膜（圧電／電歪体）は、厚さが５．１μｍ、ロットゲーリング法による配向度が１８％であった。

【００４１】

（第２電極形成工程）

次に、圧電／電歪体の上面にＡｕからなる第２電極（寸法：１．２ｍｍ×０．８ｍｍ、厚さ０．５μｍ）をスクリーン印刷法により形成したあと、熱処理して膜状の圧電駆動部を有する、実験例１の圧電膜型アクチュエータを作製した。なお、一般式がＡ$BO_3$であり次式ａ×Ｐｂ（$M_x$，$Nb_y$）$O_3$＋ｂ×Ｐｂ$ZrO_3$＋ｃ×Ｐｂ$TiO_3$｝＋ｚＭＯ（ａ＋ｂ＋ｃ＝１、ｘ＋ｙ＝１，ＭはＭｇ，Ｎｉ，Ｚｎより選ばれる１以上）のうち添加組成（ｚＭＯ）を除いた部分の基本組成と、焼成時に共存させる共存材料の組成とをまとめて表１に示した。なお、この表１では、後述する実験例２～２５の基本組成及び共存材料組成についても示した。

【００４２】

【表１】

| | 基本組成 | 共存材料組成 |
|---|---|---|
| 実験例１ | 1)0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | A)0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.38PbTi$O_3$+0.50PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例２ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.38PbTi$O_3$+0.50PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例３ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.38PbTi$O_3$+0.50PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例４ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.38PbTi$O_3$+0.50PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例５ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.38PbTi$O_3$+0.50PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例６ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.38PbTi$O_3$+0.50PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例７ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.38PbTi$O_3$+0.50PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例８ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.38PbTi$O_3$+0.50PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例９ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.38PbTi$O_3$+0.50PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例１０ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | B)0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例１１ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$ | C)0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.35PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO+0.08molMgO |
| 実験例１２ | 2)0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | D)0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例１３ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例１４ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例１５ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例１６ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例１７ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例１８ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例１９ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例２０ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | 0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例２１ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | E)0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例２２ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | F)0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$+0.02molNiO+0.08molMgO |
| 実験例２３ | 0.2Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.37PbZr$O_3$ | D)0.12Pb($Mg_{1/2}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.43PbTi$O_3$+0.45PbZr$O_3$+0.02molNiO |
| 実験例２４ | 3)0.25Pb($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.40PbTi$O_3$+0.35PbZr$O_3$ | G)0.18Pb($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.40PbTi$O_3$+0.42PbZr$O_3$ |
| 実験例２５ | 4)0.15Pb($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.425PbTi$O_3$+0.425PbZr$O_3$ | H)0.12Pb($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)$O_3$+0.38PbTi$O_3$+0.50PbZr$O_3$ |

【００４３】

［実験例２～９］
実験例１では圧電／電歪体の組成が０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．３５Ｐｂ$TiO_3$＋０．４５Ｐｂ$ZrO_3$にＭｇＯを０．００２ｍｏｌ添加した組成比としたこの添加組成比を、ＮｉＯを０．０２０ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例２とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０．０１ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、全体で０．０３０ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例３とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０．０４ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、全体で０．０６０ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例４とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０．０８ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、全体で０．１００ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例５とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０．４ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、全体で０．４２ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例６とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが１ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、全体で１．０２０ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例７とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０６ｍｏｌ、全体で０．０６０ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例８とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、ＺｎＯが０．０４ｍｏｌ、全体で０．０６０ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例９とした。なお、実験例２～９の原料調製工程での無機粒子の平均粒径を測定したところ、メディアン径（Ｄ５０）が、おおよそ０．４μｍであった。なお、後述する実験例２～２５の原料調製工程での無機粒子の平均粒径も、メディアン径（Ｄ５０）で、おおよそ０．４μｍであった。

【００４４】
［実験例１０～１１］
原料調製工程で０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．３５Ｐｂ$TiO_3$＋０．４５Ｐｂ$ZrO_3$（基本組成１）に０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成比となるよう原料を配合した。また、焼成工程で０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．３５Ｐｂ$TiO_3$＋０．４５Ｐｂ$ZrO_3$に０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成粉末を２０ｇ共存させた状態（焼成雰囲気Ｂとも称する）で焼成した。これ以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例１０とした。また、原料調製工程で０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．３５Ｐｂ$TiO_3$＋０．４５Ｐｂ$ZrO_3$（基本組成１）に０．０８ｍｏｌのＭｇＯ及び０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成比となるよう原料を配合した。また、焼成工程で０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．３５Ｐｂ$TiO_3$＋０．４５Ｐｂ$ZrO_3$に０．０２ｍｏｌのＮｉＯ及び０．０８ｍｏｌのＭｇＯを添加した組成粉末を２０ｇ共存させた状態（焼成雰囲気Ｃ）で焼成した。これ以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例１１とした。

【００４５】
［実験例１２～２０］
原料調製工程で０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４３Ｐｂ$TiO_3$＋０．３７Ｐｂ$ZrO_3$（基本組成２）に０．００２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成比となるよう原料を配合した。また、焼成工程で０．１２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４３Ｐｂ$TiO_3$＋０．４５Ｐｂ$ZrO_3$に０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成粉末を２０ｇ共存させた状態（焼成雰囲気Ｄ）で焼成した。これ以外は実験例１と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例１２とした。また、この添加組成比を、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ（全体で０．０２ｍｏｌ）添加した組成比とした以外は実験例１２と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例１３とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０．０１ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、全体で０．０３０ｍｏｌ添加した組

成比とした以外は実験例１２と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例１４とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０．０４ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、全体で０．０６０ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１２と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例１５とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０．０８ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、全体で０．１００ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１２と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例１６とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０．４ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、全体で０．４２ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１２と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例１７とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが１ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、全体で１．０２０ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１２と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例１８とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０６ｍｏｌ、全体で０．０６０ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１２と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例１９とした。また、この添加組成比を、ＭｇＯが０ｍｏｌ、ＮｉＯが０．０２ｍｏｌ、ＺｎＯが０．０４ｍｏｌ、全体で０．０６０ｍｏｌ添加した組成比とした以外は実験例１２と同様の処理を行い作製した圧電膜型アクチュエータを実験例２０とした。

【００４６】

［実験例２１～２２］

原料調製工程で０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４３ＰｂＴｉ$O_3$＋０．３７ＰｂＺｒ$O_3$（基本組成２）に０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成比となるよう原料を配合し、焼成工程で０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４３ＰｂＴｉ$O_3$＋０．３７ＰｂＺｒ$O_3$に０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成粉末を２０ｇ共存させた状態（焼成雰囲気Ｅ）で焼成した以外は実験例１と同様の処理を行い、作製した圧電膜型アクチュエータを実験例２１とした。また、原料調製工程で０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４３ＰｂＴｉ$O_3$＋０．３７ＰｂＺｒ$O_3$（基本組成２）に０．０８ｍｏｌのＭｇＯ及び０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成比となるよう原料を配合し、焼成工程で０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４３ＰｂＴｉ$O_3$＋０．３７ＰｂＺｒ$O_3$に０．０８ｍｏｌのＭｇＯ及び０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成粉末を２０ｇ共存させた状態（焼成雰囲気Ｆ）で焼成した以外は実験例１と同様の処理を行い、作製した圧電膜型アクチュエータを実験例２２とした。

【００４７】

［実験例２３～２５］

原料調製工程で０．２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４３ＰｂＴｉ$O_3$＋０．３７ＰｂＺｒ$O_3$（基本組成２）に０．０８ｍｏｌのＭｇＯを添加した組成比となるよう原料を配合し、焼成工程で０．１２Ｐｂ($Mg_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４３ＰｂＴｉ$O_3$＋０．４５ＰｂＺｒ$O_3$に０．０２ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成粉末を２０ｇ共存させた状態（焼成雰囲気Ｄ）で焼成した以外は実験例１と同様の処理を行い、作製した圧電膜型アクチュエータを実験例２３とした。また、原料調製工程で０．２５Ｐｂ($Ni_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４０ＰｂＴｉ$O_3$＋０．３５ＰｂＺｒ$O_3$（基本組成３）に０．０６ｍｏｌのＮｉＯを添加した組成比となるよう原料を配合し、焼成工程で０．１８Ｐｂ($Ni_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４０ＰｂＴｉ$O_3$＋０．４２ＰｂＺｒ$O_3$の組成粉末を２０ｇ共存させた状態（焼成雰囲気Ｇ）で焼成した以外は実験例１と同様の処理を行い、作製した圧電膜型アクチュエータを実験例２４とした。また、原料調製工程で０．１５Ｐｂ($Zn_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．４２５ＰｂＴｉ$O_3$＋０．４２５ＰｂＺｒ$O_3$（基本組成４）に０．０４ｍｏｌのＺｎＯを添加した組成比となるよう原料を配合し、焼成工程で０．１２Ｐｂ($Zn_{0.33}Nb_{0.67}$)$O_3$＋０．３８ＰｂＴｉ$O_3$＋０．５０ＰｂＺｒ$O_3$の組成粉末を２０ｇ共存させた状態（焼成雰囲気Ｈ）で焼成した以外は実験例１と同様の処理を行い、作製した圧電膜型アクチュエータを実験例２５とした。

【００４８】

［Ｘ線回折測定、配向度の算出］
実験例１～２５について、ＸＲＤ回折装置（リガク社製ＲＩＮＴ　ＴＴRIII）を用い、セラミックス膜（圧電／電歪体）の結晶面に対してＸ線を照射したときのＸＲＤ回折パターンを測定した。この測定結果を用い、ロットゲーリング法によって擬立方（１００）面の配向度を、擬立方（１００），（１１０），（１１１）のピークを使用して上述の式（２）を用いて計算した。
【００４９】
［電子顕微鏡写真撮影、元素分析］
実験例１～２５について、第１形成工程を行い第１電極上に膜状の第１層目を形成して粒成長させた状態のものを、走査型電子顕微鏡（日本電子製ＪＳＭ－６３９０）を用いてＳＥＭ写真を撮影した（図７～９参照）。また、この走査型電子顕微鏡により第１層目の圧電／電歪体の表面又は断面を観測し、電子プローブマイクロ測定（日本電子製ＪＸＡ－８８００）を用いて各元素を検出し、最終的な組成を求めた。
【００５０】
［湾曲度の計算］
実験例１～２５について、電子顕微鏡写真を用いて、湾曲度を計算した。この湾曲度は、まず、粒子が２０～４０個含まれる視野を電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察しその写真を撮影し、粒子全体が視野に含まれている（視野で切れていない）すべての結晶粒子について、その結晶面の最長の長さを求めてそれを粒径とし、この平均値を計算して平均粒径を求めた。次に、平均粒径よりも大きな粒子を任意に５個選択し、選択した粒子において、隣接する粒界の３重点を任意に選択し、これらを直線で結びこの結んだ直線に平行な直線を引き、粒界と接する点から先の直線までの垂線の長さを求めた。３重点の距離と垂線の距離とを用い、（垂線の距離）／（３重点の距離）を計算し、この計算をすべての粒界について行い、そのうちの最大値をこの結晶粒子の湾曲度とした。任意に選択した５個の結晶粒子の湾曲度の平均値を求め、これをこの圧電／電歪体の湾曲度とした。
【００５１】
［屈曲変位］
実験例１～２５について、圧電／電歪膜型アクチュエータ１０の電極間に、電界が３ｋＶ／ｍｍとなるように電圧を印加し、生じた屈曲変位（μｍ）をレーザドップラー振動計（グラフテック製センサＡＴ００２２、復調器ＡＴ３５００）により測定した。
【００５２】
［絶縁性評価］
実験例１～２５について、圧電／電歪膜型アクチュエータ１０の電極間に、電界が２０ｋＶ／ｍｍとなるように電界を１００個の素子に印加し、ショートする個数を測定した。
【００５３】
［測定結果］
測定結果として、各試料の基本組成、式（１）におけるＭ成分の添加種及び添加量、焼成雰囲気、湾曲度、ロットゲーリング法による１層目及び全体の配向度、屈曲変位、絶縁試験結果をまとめて表２に示す。なお、焼成雰囲気Ａ，Ｄ，Ｇ，Ｈは、成形体と異なる組成の共存材料を共存させて焼成する雰囲気（所定の難揮発状態）であり、焼成雰囲気Ｂ，Ｃ，Ｅ，Ｆは、成形体と同じ組成の共存材料を共存させて焼成する雰囲気である。図７は、実験例５のＳＥＭ写真であり、図８は、実験例８のＳＥＭ写真であり、図９は、実験例４のＳＥＭ写真（断面ＣＰ研磨ＳＥＭ像、表面反射電子像及び表面二次電子像）であり、図１０は、通常結晶を含む実験例１０のＳＥＭ写真である。また、図１１は、実験例１～１０のＭｇ，Ｎｉ及びＺｎの添加割合（式（１）のｚ値）に対するロットゲーリング法による配向度及び屈曲変位の関係を表す図であり、図１２は、実験例１～１０のＭｇ，Ｎｉ及びＺｎの添加割合（式（１）のｚ値）に対する湾曲度及び絶縁性試験での１００個あたりのショート数の関係を表す図である。図７～１０に示すように、実験例４、５及び８は、第１電極上において、第１層目の圧電／電歪体が、断面視したときに粒界が凹凸のうねりを有する曲線により構成され、隣接する結晶体の凸部の曲線がこの凹部に入り込み、隣

接する結晶体の凹部の曲線がこの凸部に入り込むうねり構造を有する結晶体を複数含んでおり、アスペクト比の高い平板状に粒成長していた。実験例５では、圧電／電歪体のロットゲーリング法による配向度が７３％であり、実験例８では、同配向度が５５％であり、結晶の配向性が高かった。これに対して、実験例１０，１１，２１，２２のように、M成分（Ｍｇ．Ｎｉ及びＺｎ）を過剰に入れ、成形体と同様の組成の材料を共存させて焼成しても、うねり構造は生成しないし、配向もしないことがわかった。また、共存材料を、成形体よりもＰｂ（$M_x$，$Nb_y$）$O_3$の配合量が小さく且つＰｂＴｉ$O_3$の配合量が大きいものを用いて焼成した実験例１～６，８，９や、実験例１２～１７，１９，２０では、湾曲度が比較的高く、配向度が高く、屈曲変位も大きく、絶縁性試験のショート数も少なく良好な結果であった。この結果より、M成分の添加量ｚが０．００２以上１．０２０未満で、成形体よりも揮発成分の揮発が進む組成であり且つ例えば基体などを汚染しない程度の揮発量を有する共存材料と共に焼成するとうねり構造が生じ、良好な配向性、屈曲変位、絶縁性試験結果が得られるものと推察された。また、実験例２３～２５に示すように、M成分を変更しても、同様の結果が得られることがわかった。また、セラミックス焼成基体の配向性などにかかわらず、圧電／電歪体の配向度を高めることができることがわかった。また、結晶を配向させるに際して、圧電／電歪体の成分を過剰に添加すれば結晶が配向することから、圧電／電歪体以外の成分を添加して配向度を高めるものに比して、配向度を高める有効な方法であることが明らかとなった。

【００５４】

【表２】

| | 基本組成[1] | M種(mol) Mg | Ni | Zn | z[2] | 焼成雰囲気[3] | 湾曲度[4] | 1層目[5] 配向度% | 全体の[5] 配向度% | 屈曲変位 μm | 絶縁性試験 (個/100) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実験例1 | 1 | 0.002 | 0 | 0 | 0.002 | A | 0.1 | 20 | 18 | 2.40 | 9 |
| 実験例2 | 1 | 0 | 0.02 | 0 | 0.020 | A | 0.3 | 33 | 29 | 2.60 | 5 |
| 実験例3 | 1 | 0.01 | 0.02 | 0 | 0.030 | A | 0.3 | 38 | 32 | 2.68 | 4 |
| 実験例4 | 1 | 0.04 | 0.02 | 0 | 0.060 | A | 0.5 | 60 | 53 | 2.91 | 3 |
| 実験例5 | 1 | 0.08 | 0.02 | 0 | 0.100 | A | 0.8 | 80 | 73 | 3.25 | 1 |
| 実験例6 | 1 | 0.4 | 0.02 | 0 | 0.420 | A | 0.3 | 30 | 25 | 2.62 | 5 |
| 実験例7 | 1 | 1 | 0.02 | 0 | 1.020 | A | 0.0 | 10 | 5 | 2.16 | 17 |
| 実験例8 | 1 | 0 | 0.06 | 0 | 0.060 | A | 0.4 | 60 | 55 | 2.97 | 4 |
| 実験例9 | 1 | 0 | 0.02 | 0.04 | 0.060 | A | 0.5 | 65 | 58 | 3.02 | 3 |
| 実験例10 | 1 | 0 | 0.02 | 0 | 0.020 | B | 0.0 | 2 | 0 | 2.30 | 15 |
| 実験例11 | 1 | 0.08 | 0.02 | 0 | 0.100 | C | 0.0 | 9 | 5 | 2.23 | 17 |
| 実験例12 | 2 | 0.002 | 0 | 0 | 0.002 | D | 0.1 | 18 | 15 | 2.42 | 9 |
| 実験例13 | 2 | 0 | 0.02 | 0 | 0.020 | D | 0.3 | 32 | 30 | 2.59 | 5 |
| 実験例14 | 2 | 0.01 | 0.02 | 0 | 0.030 | D | 0.3 | 37 | 33 | 2.63 | 5 |
| 実験例15 | 2 | 0.04 | 0.02 | 0 | 0.060 | D | 0.6 | 62 | 59 | 2.94 | 3 |
| 実験例16 | 2 | 0.08 | 0.02 | 0 | 0.100 | D | 0.9 | 83 | 77 | 3.28 | 1 |
| 実験例17 | 2 | 0.4 | 0.02 | 0 | 0.420 | D | 0.3 | 28 | 25 | 2.49 | 6 |
| 実験例18 | 2 | 1 | 0.02 | 0 | 1.020 | D | 0.0 | 8 | 5 | 2.15 | 18 |
| 実験例19 | 2 | 0 | 0.06 | 0 | 0.060 | D | 0.4 | 58 | 55 | 2.98 | 3 |
| 実験例20 | 2 | 0 | 0.02 | 0.04 | 0.060 | D | 0.5 | 63 | 58 | 3.03 | 4 |
| 実験例21 | 2 | 0 | 0.02 | 0 | 0.020 | E | 0.0 | 3 | 0 | 2.32 | 16 |
| 実験例22 | 2 | 0.08 | 0.02 | 0 | 0.100 | F | 0.0 | 11 | 6 | 2.20 | 15 |
| 実験例23 | 2 | 0.08 | 0 | 0 | 0.080 | D | 0.5 | 65 | 60 | 2.92 | 3 |
| 実験例24 | 3 | 0 | 0.06 | 0 | 0.060 | G | 0.4 | 55 | 50 | 2.75 | 4 |
| 実験例25 | 4 | 0 | 0 | 0.04 | 0.040 | H | 0.4 | 60 | 54 | 2.42 | 3 |

1) 表１の基本組成を参照
2) $a\times Pb(M,Nb_2)O_3+b\times PbTiO_3+c\times PbZrO_3+z\times MO$における z 値
3) 表１の共存材料組成を参照
4) 隣接する粒界の３重点を結ぶ線から粒界までの距離を求め、この距離を３重点の距離で除算して求めた
5) ロットゲーリング法による（１００）面の配向度

【産業上の利用可能性】

【００５５】

本発明は、圧電体・電歪体の技術分野に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【００５６】

【図１】本実施形態の圧電／電歪膜型素子２０を備えたアクチュエータ１０の一例を表す説明図であり、図１（ａ）が平面図、図１（ｂ）が図１（ａ）のＡ－Ａ断面図である。

【図２】圧電／電歪体３０の一例の説明図である。

【図３】図２のＢ－Ｂ断面図である。

【図４】圧電／電歪膜型素子２０の製造方法の一例を示す説明図である。

【図５】圧電／電歪膜型素子２０の他の製造方法の一例を表す説明図である。

【図６】他の圧電／電歪膜型素子２０Ｂの説明図である。

【図７】実験例５のＳＥＭ写真である。

【図８】実験例８のＳＥＭ写真である。

【図９】実験例４のＳＥＭ写真である。

【図１０】実験例１０のＳＥＭ写真である。

【図１１】実験例１～１０のＭｇ，Ｎｉ及びＺｎの添加割合に対するロットゲーリング法による配向度及び屈曲変位の関係を表す図である。

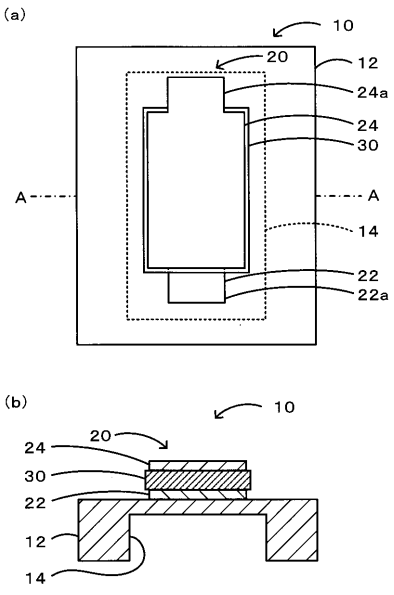
【図１２】実験例１～１０のＭｇ，Ｎｉ及びＺｎの添加割合に対する湾曲度及び絶縁性試験での１００個あたりのショート数の関係を表す図である。

【符号の説明】

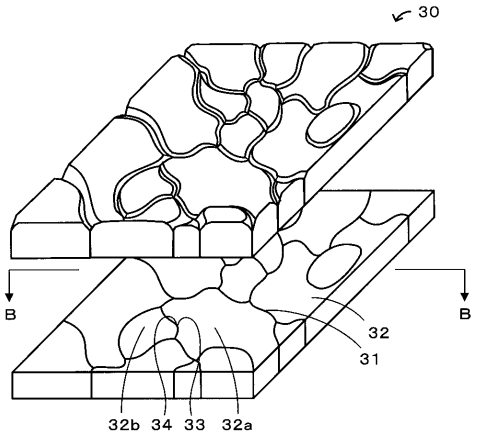
【００５７】

１０　アクチュエータ、１２　セラミックス焼成基体、１４　空間部、２０，２０Ｂ　圧電／電歪膜型素子、２２　第１電極、２２ａ，２４ａ　タブ、２４　第２電極、２６　第３電極、３０，３０Ｂ　圧電／電歪体、３１　粒界、３２，３２ａ，３２ｂ　配向結晶、３３　凹部、３４　凸部、３６ａ　第１層、３６ｂ　第２層、３６ｃ　第３層、３８　結晶粒子、３９　成形膜。

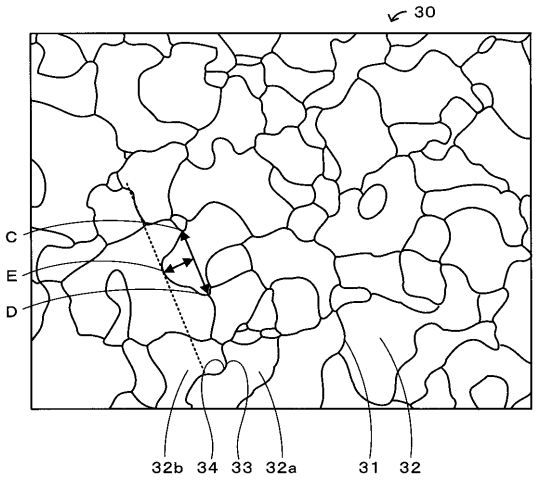
【図１】



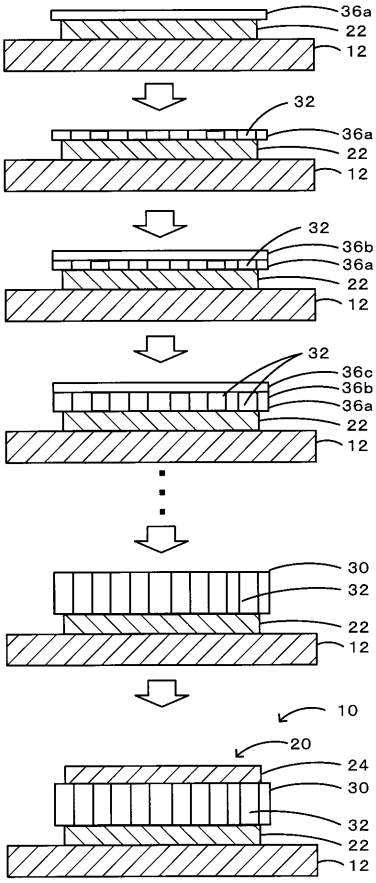

【図２】



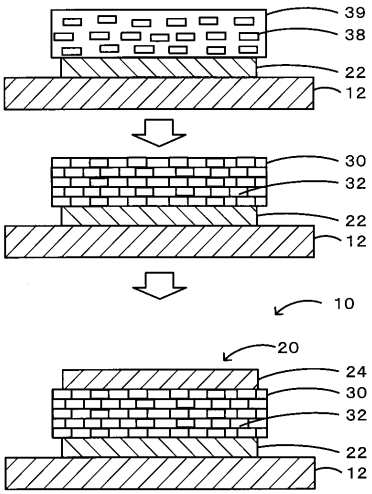
【図３】



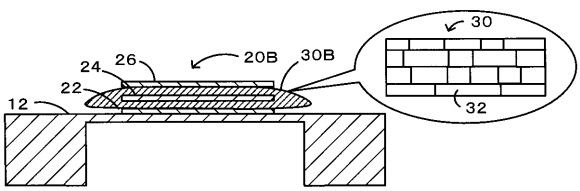

【図４】



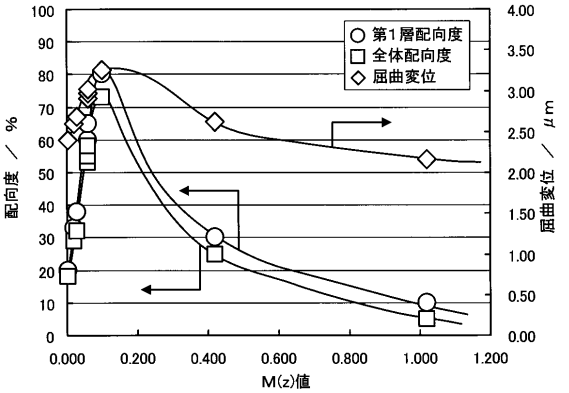

【図５】



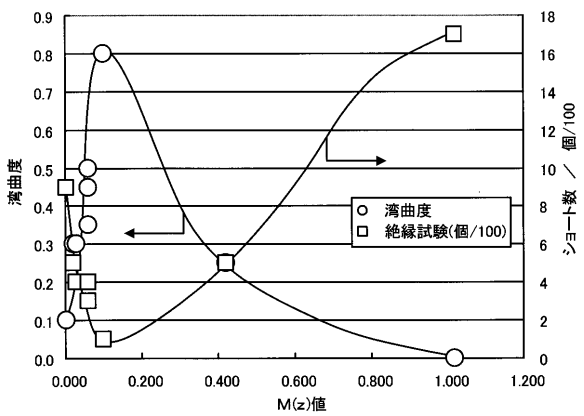

【図６】



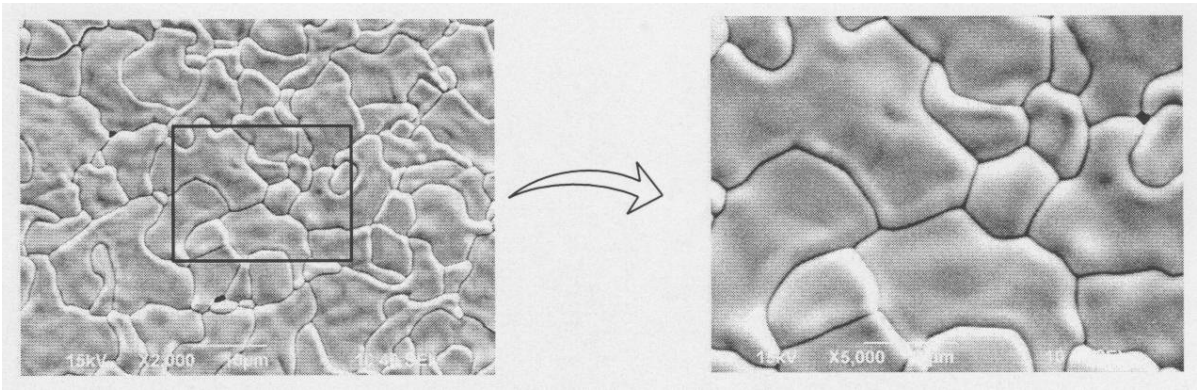

【図１１】



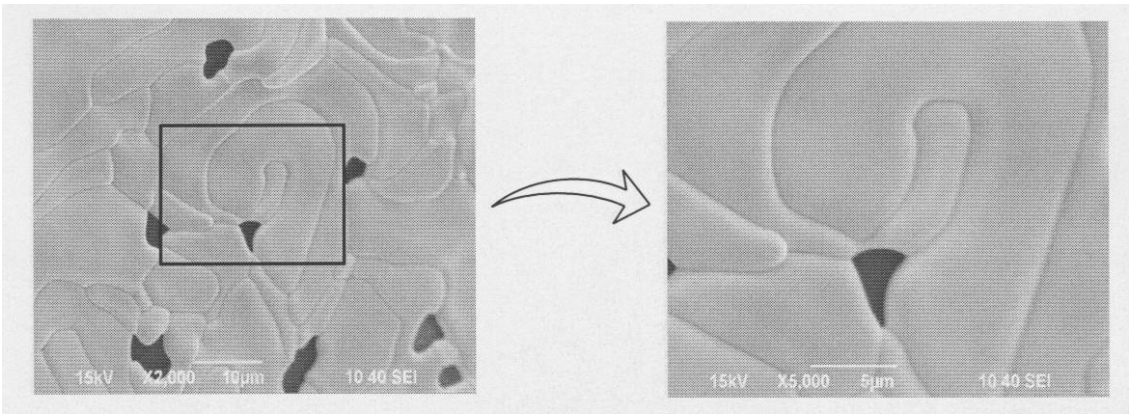

【図１２】



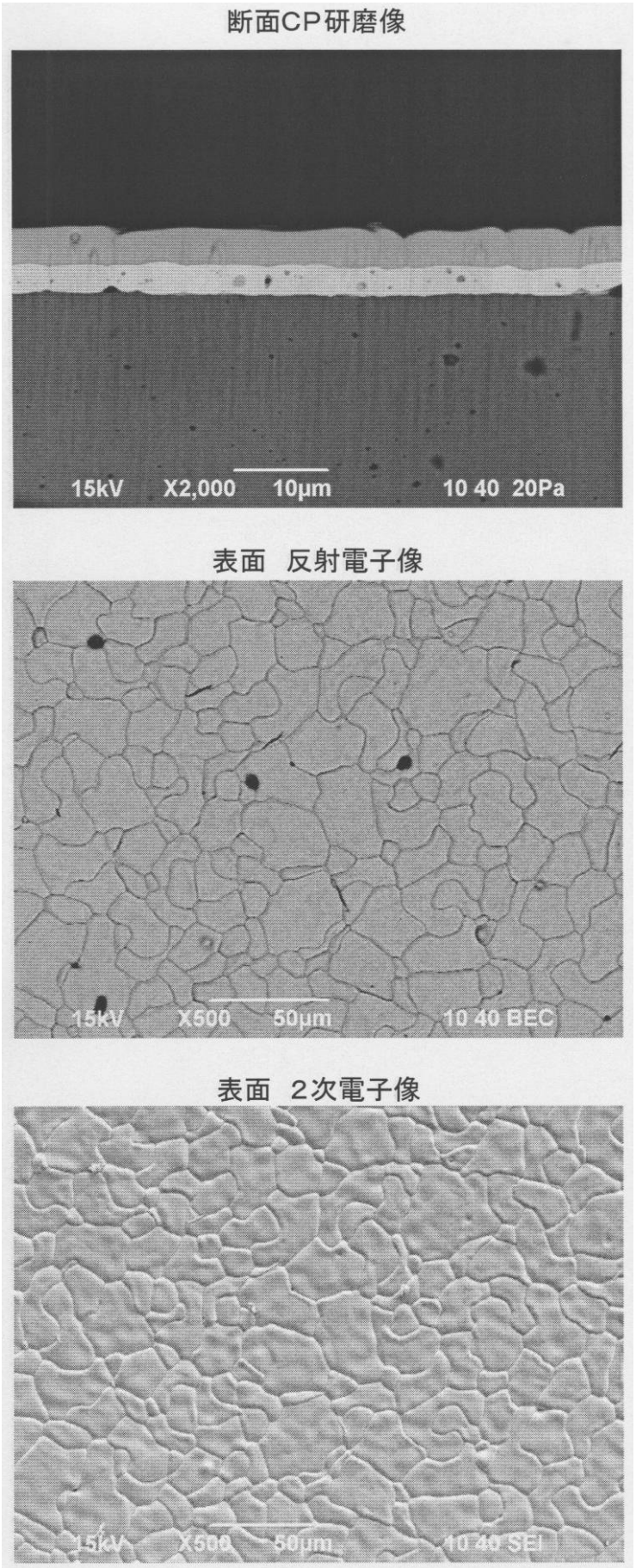
【図７】


15kV X2,000 10μm
15kV X5,000 5μm

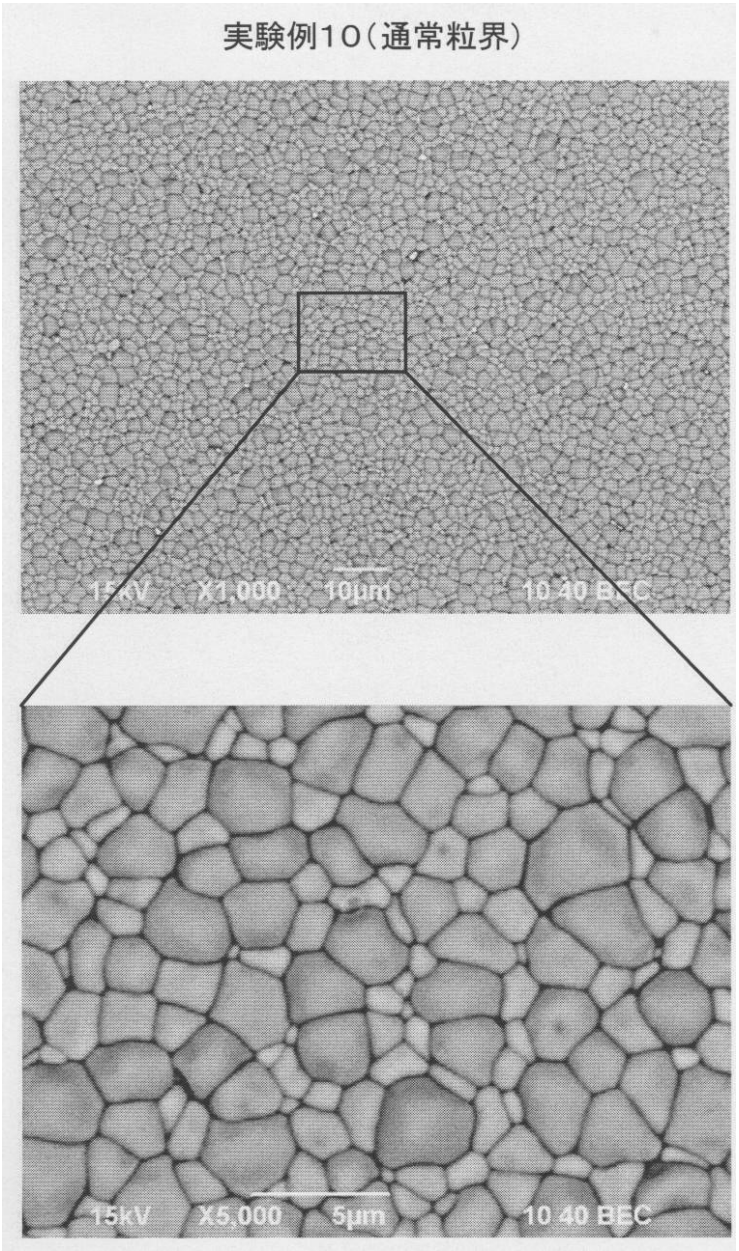
【図８】


15kV X2,000 10μm 10.40 SEI
15kV X5,000 5μm 10.40 SEI

【図９】


断面CP研磨像
15kV X2,000 10μm 10 40 20Pa
表面 反射電子像
15kV X500 50μm 10 40 BEC
表面 2次電子像
15kV X500 50μm 10 40 SEI

【図１０】



フロントページの続き

審査官　井出　和水

(56)参考文献　特開平０８－１３８４５９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０１８５１１（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２０３４０２（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０９５８４３（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１８５９４０（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１８５９５０（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１８３７０１（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２１７４６４（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２１４１８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　４１／００　－　Ｈ０１Ｌ　４１／４７