

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5355148号
(P5355148)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(51) Int.Cl.	F 1
CO4B 35/462 (2006.01)	CO4B 35/46 J
HO1L 41/18 (2006.01)	HO1L 41/18 101Z
HO1L 41/187 (2006.01)	HO1L 41/18 101J
HO1L 41/22 (2013.01)	HO1L 41/22
HO1L 41/09 (2006.01)	HO1L 41/08 L

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-47136 (P2009-47136)	(73) 特許権者 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成21年2月27日(2009.2.27)	(73) 特許権者 304023994 国立大学法人山梨大学 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
(65) 公開番号	特開2009-256186 (P2009-256186A)	(73) 特許権者 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(43) 公開日	平成21年11月5日(2009.11.5)	(73) 特許権者 304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
審査請求日	平成24年2月24日(2012.2.24)	(73) 特許権者 301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(31) 優先権主張番号	特願2008-72321 (P2008-72321)	
(32) 優先日	平成20年3月19日(2008.3.19)	
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	

(出願人による申告) 平成19年度文部科学省元素戦略
プロジェクトの委託研究の成果で、産業技術力強化法第
19条の適用を受ける特許出願

(54) 【発明の名称】圧電材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1) :

【化1】

一般式(1)

$$x A B O_3 - y A' B O_3 - z A'' B'' O_3$$

10

(式中、AはB_i元素であり、A'はL_a元素のみであるか、またはL_aとL_a以外の希土類元素との組合せであり、BはT_i、Z_n、S_n、及びZ_rから、T_i及びZ_nを必ず含むことを条件として選択される少なくとも2種以上の元素であり、A''はB_a、S_r、及びC_aから選択される少なくとも1種以上の元素であり、B''は2価から6価の元素から選択される少なくとも1種以上の元素であり、xは0.10 x 0.95、yは0 < y < 0.5、zは0 z 0.7の数値を表し、且つx + y + z = 1である)で表されるペロブスカイト型複合酸化物からなることを特徴とする圧電材料。

【請求項2】

前記BがZ_nとT_iとからなることを特徴とする請求項1記載の圧電材料。

【請求項3】

20

前記 A⁺, B⁺, O₃ の B⁺ が、 Sc³⁺、 Fe³⁺、 Yb³⁺、 Mg²⁺、 Mn²⁺、 Mn³⁺、 Co²⁺、 Zn²⁺、 In³⁺、 Ti⁴⁺、 Zr⁴⁺、 Sn⁴⁺、 Nb⁵⁺、 Ta⁵⁺、 Te⁶⁺ から選択される少なくとも 1 種以上の元素であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の圧電材料。

【請求項 4】

前記 A⁺, B⁺, O₃ が BaTiO₃ であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の圧電材料。

【請求項 5】

前記一般式 (1) で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、 $x + y + z = 1$ で、 (x、y、z) の値が、 a (0.40, 0.00, 0.60)、b (0.26, 0.08, 0.66)、c (0.20, 0.20, 0.60)、d (0.30, 0.44, 0.26)、e (0.52, 0.39, 0.09)、f (0.70, 0.24, 0.06)、g (0.90, 0.00, 0.10) で示す a、b、c、d、e、f、g で囲まれるモル比の範囲内にある組成を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の圧電材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は圧電材料に関し、特に非鉛系で、キューリー温度の高い新規の圧電材料に関する。

【背景技術】

【0002】

ABO₃ 型のペロブスカイト型酸化物の圧電材料を用い、インクジェットヘッドあるいは超音波振動子として用いる市場が存在する。これらの分野で利用されている圧電材料は、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) が主である。

【0003】

しかしながら、PZT は、A サイト元素として鉛を含有するために、環境に対する影響が問題視されている。このため、鉛を含有しないペロブスカイト型酸化物を用いた圧電材料の提案がなされている。

【0004】

鉛を含有しないペロブスカイト型酸化物からなる圧電材料としては、A サイト元素に Bi を含む材料系の研究が数多く成されている。例えば、非特許文献 1 には、Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ が記載されている。Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ は、シミュレーションでの理論計算によって高い圧電性や高いキューリー温度を有すると報告されている。しかしながら Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ は分極処理が困難であることが知られており、分極処理が成功し、圧電特性及びキューリー温度を実測した報告例は無い。Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ の分極処理の困難性は、高いキューリー温度を有することや、高い異方性 (c/a = 1.21) を有することが関係しているとも考えられるが、その原因は明らかになっていない。

【0005】

したがって Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ は分極処理の困難から、期待されている高い圧電特性を発揮することができず、その用途は限られていた。

また、非特許文献 2 には A サイトを Bi と Na との複合系にした (Bi_{0.5}, Na_{0.5})TiO₃ が記載されている。

【0006】

(Bi_{0.5}, Na_{0.5})TiO₃ は室温付近では優れた圧電特性を示すにも関わらず、150 以上になるとその圧電特性が急激に劣化してしまい、高温でのデバイス動作に適さないという課題がある。

【0007】

また、アルカリ金属が圧電体の成分として含まれていると、薄膜においてはその潮解性

10

20

30

40

50

などからシリコンプロセスには適さず、圧電振動子などのデバイスに用いるバルク圧電体としては、その耐久性に問題がある。そのためアルカリ金属は含まないほうが望ましい。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Chem. Mater. 2006, 18, 4987-4989、Matthew R. Suchomel, Andrew M. Fogg, Mathieu Allix, Hongjun Niu, John B. Claridge and Matthew J. Rosseinsky

【非特許文献2】Ceramic Transactions, Vol. 167, No. 2, pp. 213-221, 2005、H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, I. Sakaguchi and H. haneda

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、この様な背景技術に鑑みてなされたものであり、圧電体としての性能に優れるBi系圧電体をベースとした高いキューリー温度を有し、分極処理の困難性を解決した圧電材料を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

20

上記の課題を解決する圧電材料は、下記一般式(1)で表されるペロブスカイト型複合酸化物からなることを特徴とする。

【0011】

【化1】

一般式(1)



30

【0012】

(式中、AはBi元素であり、A'はLaを含む希土類元素であり、BはTi、Znを含み、かつTi、Zn、Sr、及びZrから選択される少なくとも2種以上の元素であり、A''はBa、Sr、及びCaから選択される少なくとも1種以上の元素であり、B'は2から6価の元素から選択される少なくとも1種以上の元素である。xは0.10～0.95、yは0≤y≤0.5、zは0≤z≤0.7の数値を表す。但し、x+y+z=1である。)

前記BがZnとTiからなることが好ましい。

【0013】

40

前記A''B'O₃のB'が、Sc³⁺、Fe³⁺、Yb³⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Mn³⁺、Co²⁺、Zn²⁺、In³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Sn⁴⁺、Nb⁵⁺、Ta⁵⁺、Te⁶⁺から選択される少なくとも1種以上の元素であることが好ましい。

【0014】

前記A''B'O₃はBaTiO₃であることが好ましい。

前記一般式(1)で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、x+y+z=1で、(x、y、z)の値が、a(0.40、0.00、0.60)、b(0.26、0.08、0.66)、c(0.20、0.20、0.60)、d(0.30、0.44、0.26)、e(0.52、0.39、0.09)、f(0.70、0.24、0.06)、g(0.90、0.00、0.10)で示すa、b、c、d、e、f、gで囲まれるモル比の範

50

囲内にある組成を有することが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、圧電特性に優れた高いキューリー温度を有する圧電材料を提供できる。

さらに、本発明の圧電材料は、鉛を使用していないために環境に対する影響がなく、またアルカリ金属を使用していないために、圧電素子に使用した際に、耐久性の面でも有利となる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の圧電材料の相図である。

10

【図2】 $BaTiO_3$ と $Bi(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$ と $(Bi_{0.5}, La_{0.5})(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$ の組成とキューリー温度の関係を示す図である。

【図3】表3に示した各サンプルの組成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、圧電体としての性能に優れる Bi 系圧電体をベースとした圧電特性と温度特性が良好で、分極処理に大きな困難の無い新規の圧電材料を提供するものである。

【0018】

具体的な温度特性としては、キューリー温度が高い非鉛圧電材料を提供する。キューリー温度が高い事により、デバイス化した場合に、温度による特性変動の少ない材料を提供出来る。

20

【0019】

本発明に係る圧電材料は、下記一般式(1)で表されるペロブスカイト型複合酸化物からなることを特徴とする。

【0020】

【化2】

一般式(1)

30



【0021】

(式中、Aは Bi 元素であり、 A' は La を含む希土類元素であり、Bは Ti 、 Zn 、 Sn 、及び Zr から選択される少なくとも1種以上の元素であり、 A'' は Ba 、 Sr 、及び Ca から選択される少なくとも1種以上の元素であり、 B' は2から6価の元素から選択される少なくとも1種以上の元素である。 x は0.10~ x 、 y は0~0.5、 z は0~ z 0.7の数値を表す。但し、 $x+y+z=1$ である。)

40

【0022】

La を含む希土類元素としては、 La 、 Sc 、 Y 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Dy 、 Yb であり、好ましくは、 La 、 Y 、 Ce 、 Sm 、 Nd であり、Aサイトに含有し易い点でより好ましくは、 La 、 Ce である。

【0023】

さらに、好ましくは、Aが Bi 元素であり、 A' が La を含む希土類元素であり、Bが $(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$ である非鉛圧電材料である。これは、 $Bi(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$ が、 $Bi(Zn_{0.5}, Zr_{0.5})O_3$ や $Bi(Zn_{0.5}, Sn_{0.5})O_3$ よりキューリー温度の高い圧電材料であるためであるが、Bが $(Zn_{0.5}, Zr_{0.5})$ や $(Zn_{0.5}, Sn_{0.5})$ でも構わない。

50

【0024】

本発明の上記 ABO_3 - $A'BO_3$ 材料は、正方晶構造をとる。 $A''BO_3$ として非正方晶系材料を選ぶと、この正方晶材料と組成相境界を形成する。

$A''BO_3$ 化合物の好ましい B' としては、 Sc^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 In^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Te^{6+} から少なくとも1種以上選択される2から6価の元素が挙げられる。

【0025】

具体的な $A''BO_3$ としては、 $BaTiO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $BaSnO_3$ 、 $Ba(In_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、 $Ba(In_{0.5}, Ta_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Mg_{0.5}, Te_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Mn_{0.5}, Te_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Co_{0.5}, Te_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Mg_{0.33}, Nb_{0.67})O_3$ 、 $Ba(Zn_{0.33}, Nb_{0.67})O_3$ 、 $Ba(Sc_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Fe_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Fe_{0.5}, Ta_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Yb_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、 $(Ba, Ca)(Sn_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$ 、 $(Ba, Ca)(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$ 、 $(Ba, Sr)(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$ である。

【0026】

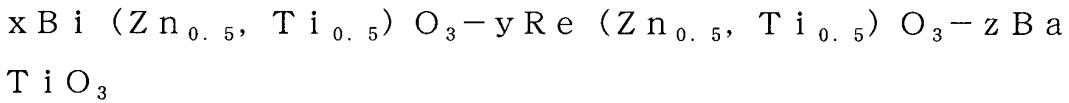
これにより ABO_3 - $A'BO_3$ と $A''BO_3$ が組成相境界領域を形成し、良好な圧電特性を発現する。

本発明における好ましい圧電材料としては、Aを Bi 、Bを $(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})$ 、 $A''BO_3$ を $BaTiO_3$ とした材料であって以下のような一般式(2)で表されるペロブスカイト型複合酸化物が挙げられる。

【0027】

【化3】

一般式(2)



30

【0028】

ここで、REはLaを含む希土類元素である。

また、前記一般式(1)で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、 $x + y + z = 1$ で、 (x, y, z) の値が、a(0.40、0.00、0.60)、b(0.26、0.08、0.66)、c(0.20、0.20、0.60)、d(0.30、0.44、0.26)、e(0.52、0.39、0.09)、f(0.70、0.24、0.06)、g(0.90、0.00、0.10)で示すa、b、c、d、e、f、gで囲まれるモル比の範囲内にある組成を有する圧電材料が好ましい。

40

【0029】

$Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5}) O_3$ 単体では非常に大きな圧力下(6ギガパスカル程度)で焼成しなければならないことが知られている。本発明においては、三成分系にすることにより $Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5}) O_3$ に特有の障害であった高圧合成を行わずに圧電特性の良い圧電材料を得ることもできる。また、 $Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5}) O_3$ の特徴である高いキューリー温度も持ち合わせた圧電材料を得ることができる。代表的な ABO_3 としては、 $Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5}) O_3$ であり、好ましい $A'BO_3$ としては、 $La (Zn_{0.5}, Ti_{0.5}) O_3$ である。これを組み合わせる事によりセラミックスにおいては焼結性が変わり、常圧合成での作製が可能となる。

【0030】

50

特に、 $A'BO_3$ としては、 ABO_3 とBを同じ元素もしくは同じ元素の組み合わせにする事で、正方晶を確保したまま利用出来る利点がある。このようにして得られた正方晶材料を、非正方晶の材料と組み合わせて組成相境界を形成して圧電特性を向上させてもよい。

また、得られた正方晶材料はその他の正方晶材料と組み合わせてもよい。

【0031】

一般式(1)中で、 $A''B'O_3$ で表される非正方晶の材料の中でも、好ましいものとしては、 $Ba(Ind_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Ind_{0.5}, Ta_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Mg_{0.5}, Te_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Mn_{0.5}, Te_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Co_{0.5}, Te_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Mg_{0.33}, Nb_{0.67})O_3$ 、 $Ba(Zn_{0.33}, Nb_{0.67})O_3$ 、 $Ba(Sc_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Fe_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Fe_{0.5}, Ta_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Yb_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、(Ba, Ca)(Sn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃、(Ba, Ca)(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O₃、(Ba, Sr)(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O₃である。また、正方晶材料としては、 $BaTiO_3$ 、 $Ba(Cu_{0.33}, Nb_{0.67})O_3$ 、 $Ba(Cu_{0.33}, Ta_{0.67})O_3$ である。

【0032】

より好ましい $A''B'O_3$ は、耐圧性(絶縁性)がより良好という観点から、非正方晶の材料の中では $Ba(Ind_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Ind_{0.5}, Ta_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Mg_{0.5}, Te_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Mn_{0.5}, Te_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Mg_{0.33}, Nb_{0.67})O_3$ 、 $Ba(Zn_{0.33}, Nb_{0.67})O_3$ 、 $Ba(Sc_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、 $Ba(Yb_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ 、(Ba, Ca)(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O₃であり、正方晶材料では $BaTiO_3$ である。

【0033】

非正方晶材料との組み合わせでのx、y、zとしては、0.10 x 0.95、0 y 0.5、0 z 0.7(但し、 $x + y + z = 1$ である。)であり、好ましくは0.1 x 0.8、0.1 y 0.5、0.1 z 0.6であり、より好ましくは、0.2 x 0.5、0.1 y 0.4、0.2 z 0.5である。上記範囲の時に、高いキューリー温度と良好な圧電特性が両立する。

【0034】

正方晶材料との組み合わせでのx、y、zに関して図1の相図を用いて説明する。図1は本発明の圧電材料の相図例であり、 $Bi(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$ - RE(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ - BaTiO₃系圧電材料に関するものである。図1のa、b、c、d、e、f、gで囲まれた範囲(図中(1)の部分)が、キューリー温度が200以上となる範囲で、かつ圧電性が確認された範囲である。また、この範囲内では、組成変動に対してキューリー温度の変化が緩慢であり、温度特性の変化が少ないという利点がある。例えば、図1の(0.35, 0.15, 0.50)の点でキューリー温度は、250である。また、図1の(0.36, 0.24, 0.40)、(0.47, 0.11, 0.42)もキューリー温度200である。さらに(1)の範囲内では、単相が容易に得られるという利点がある。

【0035】

$BaTiO_3$ の組成量の少ないe、f、gを結ぶラインから $BaTiO_3$ 組成量がさらに少ない範囲(図中(2)の部分)は、キューリー温度が200以上を超える範囲であるが、単相が得られ難く異相が混在する恐れがある。異相が存在しない方が機械的な損失が少ないため好ましいが、この組成範囲においてはデバイス適用時に大きな問題にはならない。

【0036】

また、a、b、cを結ぶラインから $BaTiO_3$ 組成量が多い範囲(図中(3)の部分)は、キューリー温度が低い。図2は、 $BaTiO_3$ と $Bi(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$ と $(Bi_{0.5}, La_{0.5})(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$ の組成とキューリー

温度の関係を示す図である。例えば、図2で示すように、組成比(0.20、0.00、0.80)の点では、キューリー温度が50で、また組成比(0.10、0.00、0.90)の点では、30まで下がるため、キューリー温度の観点では好ましくない。図2において、a、b、cはそれぞれ図1のa、b、cと対応した点を表す。

【0037】

更に、c、d、eを結ぶラインからRE(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃が多い範囲(図中(4)の部分)では、キューリー温度の低下と圧電特性の低下が起こり、好ましくない。

【0038】

本発明の圧電材料は、バルク体であっても薄膜であっても良い。

10

本発明の圧電材料は、優先配向された材料であっても良い。また、厚さ1μmから10μmの薄膜の場合は、優先配向膜以外にエピタキシャル膜であっても良い。

【0039】

配向させる場合の方位は、擬立方晶表記で、(100)配向、(110)配向、(111)配向が好ましい。このような結晶性の良好な膜では、ラマン分光測定により、結晶相が混在する組成相境界領域であることが判る。

【0040】

配向させる場合、配向度は、ロットゲーリングファクター(Lot gearing factor)で評価して40%以上であり、好ましくは、60%以上である。

薄膜で用いる場合、基板としてはSi基板、SUS基板、ガラス基板、MgO基板、SrTiO₃基板、Nb: SrTiO₃基板、La: SrTiO₃基板が挙げられる。特にエピタキシャル膜を採用する場合は、Si基板、MgO基板等の単結晶基板が好ましい。

20

【0041】

薄膜の製法としては、ゾルゲル法、スパッタ法、CVD法、エアロゾルデポジション法が用いられる。

本発明における圧電材料のバルク体の製造方法は、粉体を常圧下で焼結する一般的な手法を採用することが出来る。しかし、これ以外にも通電加熱法やマイクロ波焼結法、ミリ波焼結法、熱間等方圧プレスといった手法も用いる事が出来る。

【0042】

粉体は、Aサイト元素がBサイト元素より等量以上含有された組成が好ましい。

30

配向制御されたバルク体を得るためにには、磁場配向や配向粒子を用いた粒子配向製法を用いる事ができる。粒子配向製法に用いる事が出来る材料としては、Bi層状化合物やBaTiO₃板状粒子が挙げられる

バルク体における粒径は、平均粒径として0.1μm以上50μm以下、好ましくは0.5μm以上20μm以下である。50μmを超える場合は、機械的強度が不足する恐れがあり、0.1μm未満の場合は、密度が十分上がらない恐れがある。

【0043】

本発明の圧電材料をデバイスとして用いる場合の電極としては、金属電極、酸化物電極を用いることが出来る。金属電極としては、Au、Pt、Ir、Ru、Ni、Ag、Cu、Cr、Ti、Pd、Alである。酸化物電極としては、IrO₂、RuO₂、PtO₂、PdO₂、SrRuO₃、LaCrO₃、LaNiO₃、CaRuO₃である。これらは積層されたものであっても良い。

40

【0044】

特に(100)配向膜を得るためにには、好ましくは、SrRuO₃(100)/LaNiO₃(100)/Pt(111)/基板の構成が好ましい。

(110)配向膜を得るためにには、好ましくは、SrRuO₃(110)/YSZ(100)/基板の構成が好ましい。また、(111)配向のためには、好ましくは、SrRuO₃(111)/Pt(111)/基板が好ましい。上記Ptに代わり、他の面心立方晶金属を用いる事も出来る。

【0045】

50

本発明の圧電材料を用いたデバイスとして、超音波振動子、圧電センサー、アクチュエータ類に用いることが出来る。

【実施例1】

【0046】

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。

実施例1から10

$x \text{Bi}(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O_3 - y \text{La}(Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O_3 - z \text{Ba}(Sc_{0.5}, Nb_{0.5})O_3$ の例

酸化物原料として、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 BaCO_3 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 を用い、目的とする組成に秤量し、混合、粉碎を行った。作製した粉末を約5g秤量し、バインダーとしてPVB(ポリビニルブチラール)溶液を固形分の5から10wt%加え乳鉢で混ぜ合わせ、乾燥後、粉碎し、10mm径のディスク状になるよう成型し、仮焼、本焼成を行い圧電体を得た。 10

【0047】

仮焼温度は、700で2時間、本焼成は、1100から1350で2時間行った。ディスク状に圧電体を研磨し、銀ペーストで電極を設け、分極処理をシリコンオイル中100の加熱下、1kV/mmの電界強度で行った。原料の組成を変えて作製した圧電材料の各サンプルの圧電特性を d_{33} メーターで測定した。このとき、温度は25で電圧は0.5から2.0kVまで印加した。 20

結果を表1に組成と共に示す。

【0048】

【表1】

	x	y	z	圧電特性 (pm/V)	キューリー温度 (°C)
実施例1	0.2	0.2	0.6	100	190
実施例2	0.3	0.2	0.5	130	190
実施例3	0.4	0.2	0.4	140	200
実施例4	0.3	0.3	0.4	130	190
実施例5	0.3	0.4	0.3	140	190
実施例6	0.4	0.4	0.2	130	200
実施例7	0.4	0.5	0.1	100	170
実施例8	0.1	0.4	0.5	90	160
実施例9	0.4	0.1	0.5	90	190
実施例10	0.5	0.1	0.4	60	210

【0049】

表1より判るように、圧電材料として良好な圧電特性を確認した。 続いてキューリー温 50

度を求めるために、インピーダンスアナライザを用いて誘電率の温度特性を測定した。測定周波数は 1 kHz、印加電圧は 1.0 V、温度は -50 から 350 まで変化させた。この誘電率特性より、キューリー温度を求めた。各サンプルともキューリー温度は 150 を超えていることが表 1 より分かる。

さらに各サンプルについて平均粒径を測定したところ、1 μm から 10 μm の範囲であった。

【0050】

実施例 1 1

0.3 Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ - 0.3 La (Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ - 0.4 Ba (Mg_{0.33}, Nb_{0.67})O₃ の例

10

酸化物原料として Bi₂O₃、ZnO、TiO₂、La₂O₃、BaCO₃、MgO、Nb₂O₅を目的とする組成に秤量し、混合、粉碎を行った。作製した粉末を 15 g 秤量し、900 で 2 時間仮焼した。その仮焼粉末をプレス機で 10 分間プレスして圧電体を得た。その圧電体をターゲットとし、そのターゲットを用いて、高周波マグネトロンスパッタ法により上記組成の薄膜を成膜した。

【0051】

基板は、SrRuO₃ (110) / YSZ (100) / Si (100) を用いた。ここで YSZ は、Y が 3.5 % 含有された ZrO₂ エピタキシャル膜であり、YSZ の上に酸化物電極 SrRuO₃ が成膜された基板である。基板温度 650 、ガス圧 0.5 Pa、Ar と O₂ の混合ガス雰囲気で成膜し、3 μm 厚の (110) 圧電膜を得た。上部電極は Pt を DC スパッタ法で 100 nm 堆積させた後に、卓上型ランプ加熱装置で 400 の加熱処理を行い作製した。

20

【0052】

X 線回折装置で結晶性を確認し、エピタキシャル膜である事を確認した。電気特性評価により、5 μC/cm² の残留分極値を測定し、圧電体である事を確認した。また、ラマン分光により結晶相を評価したところ、その振動モードから正方晶と正方晶以外の相が混在しており、組成相境界領域である事が判った。

【0053】

実施例 1 2 から 2 1

x Bi (Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ - y La (Zn_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ - z Ba (Mg_{0.5}, Te_{0.5})O₃ の例

30

酸化物原料として、Bi₂O₃、ZnO、TiO₂、La₂O₃、BaCO₃、MgO、TeO₃を用い、目的とする組成に秤量し、混合、粉碎を行った。作製した粉末を約 5 g 秤量し、バインダーとして PV B (ポリビニルブチラール) 溶液を固形分の 5 から 10 wt % 加え乳鉢で混ぜ合わせ、乾燥後、粉碎し、10 mm 径のディスク状になるよう成型し、仮焼、本焼成を行い圧電体を得た。仮焼温度は、650 で 2 時間、本焼成は、1000 から 1350 で行った。ディスク状に圧電体を研磨し、銀ペーストで電極を設け、分極処理をシリコンオイル中 80 の加熱下、2 kV/mm の電界強度で行った。

作製した組成とその結果を表 2 にまとめた。表中の圧電定数は、d₃₃ メーターで測定した。

40

【0054】

【表2】

サンプル	x	y	z	圧電特性 (pm/V)	キュリー 温度(°C)
実施例12	0.2	0.2	0.6	110	160
実施例13	0.3	0.2	0.5	110	180
実施例14	0.4	0.2	0.4	120	190
実施例15	0.3	0.3	0.4	130	170
実施例16	0.3	0.4	0.3	140	200
実施例17	0.4	0.4	0.2	140	200
実施例18	0.4	0.5	0.1	110	190
実施例19	0.1	0.4	0.5	90	180
実施例20	0.4	0.1	0.5	90	210
実施例21	0.5	0.1	0.4	80	210
比較例1	0.1	0.1	0.8	70	50

【0055】

表2より、上記材料が圧電材料として使用可能である事を確認した。また、各サンプルともキュリー温度は150以上であり、キュリー温度に達するまで分極が失われることはなかった。

【0056】

比較例1

$0.1 \text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.1 \text{La}(\text{Zn}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.8 \text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}, \text{Te}_{0.5})\text{O}_3$ の例

実施例12-21と同様の方法で作製したが、キュリー温度は50であり、室温から僅かな温度上昇で圧電性を失ってしまった。

【0057】

実施例23から44

$x \text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - y \text{La}(\text{Zn}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - z \text{BaTiO}_3$ の例

($y = 0$ 、実施例23から29)

酸化物原料として、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 BaCO_3 を用い、目的とする組成に秤量、混合し、金製のカプセルに封入した。その後、高圧発生装置でこのカプセルを6GPaで加圧、1200で加熱した。60分反応させた後、冷却しサンプルを取り出した。

【0058】

($y = 0$ 、実施例30から44)

酸化物原料として、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 BaCO_3 を用い、目的とする組成に秤量し、混合、粉碎を行った。作製した粉末を約5g秤量し、バインダ

10

20

30

40

50

として P V B (ポリビニルブチラール) 溶液を固形分 5 から 1 0 w t % 加え乳鉢で混ぜ合わせた。乾燥後、粉碎し、1 0 m m 径のディスク状になるよう成型し、仮焼、本焼成を行い圧電体を得た。仮焼温度は、6 5 0 で 2 時間、本焼成は、1 0 0 0 から 1 3 5 0 で 2 時間行った。

これらのサンプルは、ディスク状に研磨し、銀ペーストで電極を設け、分極処理をシリコンオイル中 1 0 0 の加熱下、1 . 5 k V / m m の電界強度で行った。

【 0 0 5 9 】

原料の組成を変えて作製した圧電材料の各サンプルの圧電特性とキューリー温度を表 3 及び図 3 に示す。圧電特性とキューリー温度は他の実施例と同様な方法で測定した。ここで図 3 は表 3 に示した各サンプルの組成を示した図である。

【 0 0 6 0 】

【表3】

サンプル	x	y	z	圧電特性 (pm/V)	キュリー 温度(°C)
実施例23	0.3	0	0.7	170	190
実施例24	0.4	0	0.6	250	200
実施例25	0.5	0	0.5	225	230
実施例26	0.6	0	0.4	135	240
実施例27	0.7	0	0.3	100	200
実施例28	0.8	0	0.2	70	240
実施例29	0.9	0	0.1	70	240
比較例2	0.1	0	0.9	80	30
比較例3	0.2	0	0.8	90	50
実施例30	0.15	0.15	0.7	65	190
実施例31	0.2	0.2	0.6	100	210
実施例32	0.25	0.25	0.5	105	220
実施例33	0.26	0.08	0.66	160	200
実施例34	0.3	0.2	0.5	135	240
実施例35	0.3	0.3	0.4	100	200
実施例36	0.3	0.44	0.26	90	200
実施例37	0.35	0.15	0.5	180	250
実施例38	0.35	0.35	0.3	165	205
実施例39	0.4	0.4	0.2	130	210
実施例40	0.5	0.5	0	80	170
実施例41	0.5	0.2	0.3	140	215
実施例42	0.52	0.39	0.09	85	200
実施例43	0.6	0.2	0.2	115	205
実施例44	0.7	0.24	0.06	90	240
比較例4	0.05	0.45	0.5	×	-30
比較例5	0.1	0.1	0.8	×	-10
比較例6	0.2	0.6	0.2	×	-20

10

20

30

40

【0061】

表3より、上記材料が圧電材料として使用可能である事を確認した。表3より各実施例ともキューリー温度は150以上であることが分かる。また、各サンプルともキューリー温度に達するまで分極が失われることはなかった。

【0062】

またBi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃含有量xは、圧電体の製造時に特定元素が揮発することから生じる組成ずれ等によって、x=0.9より若干大きくなつたとしても問題は無い。ここで、図3の相図においてa、b、c、d、e、f、gに囲まれた領域の組

50

成を有するサンプルはいずれもキューリー温度が 200 以上であり、かつ圧電特性が良好であることがわかる。

【0063】

さらに、 $x = 0.30$ 、 $y = 0.20$ 、 $z = 0.50$ の組成である板状粒子を用いて、(110)に配向させた圧電材料を作製した。配向度は 40 % で、圧電特性が約 20 % 上昇した。さらに同組成のサンプルの配向度を上げ、60 % にしたものは 35 % 以上の上昇を確認した。この材料のグレインサイズは、平均粒径で 20 μm であった。

【0064】

比較例 2 および比較例 3

これらのサンプルは、実施例 23 から 29 と同様な方法で作製した。

10

得られた圧電体のキューリー温度は $x = 0.1$ 、 $z = 0.9$ のとき(比較例 2)は 30 、 $x = 0.2$ 、 $z = 0.8$ のとき(比較例 3)は 50 と低く、 BaTiO_3 のそれよりも低かった。

【0065】

比較例 4 から 6

これらのサンプルは、実施例 30 から 44 と同様な方法で作製した。

得られた圧電体の結晶構造は、いずれも室温で立方晶であり、キューリー温度は室温以下であった。このことから $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ が少ない範囲では、キューリー温度が低くなってしまうことが分かる。

【産業上の利用可能性】

20

【0066】

本発明の圧電材料は、温度特性と圧電特性に優れた鉛を含まない圧電材料であるので、温度による特性変動の少ない圧電アクチュエータとして利用することができる。

【符号の説明】

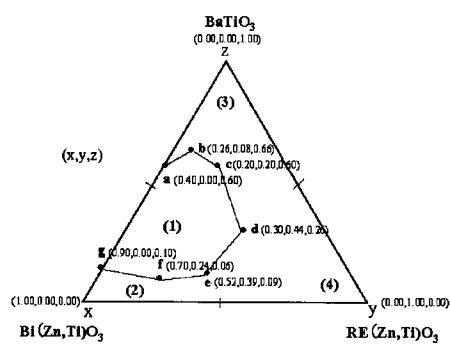
【0067】

(1) 本発明の圧電材料で、キューリー温度が 200 以上の組成範囲

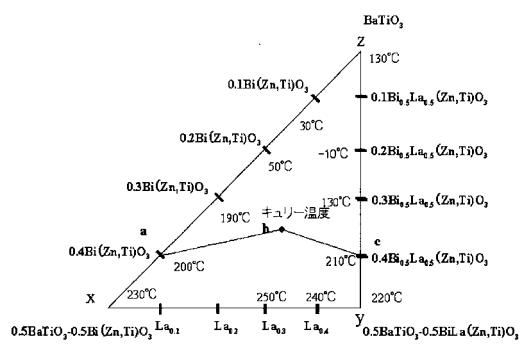
(2) 単相が得られなかった組成範囲

(3)、(4) キューリー温度が 200 未満の組成範囲

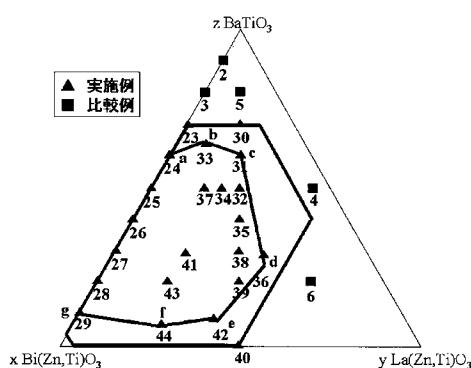
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01 L 41/08 (2006.01) H 01 L 41/08 Z

(73)特許権者 803000115

学校法人東京理科大学
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地

(74)代理人 100094112

弁理士 岡部 讓

(74)代理人 100106183

弁理士 吉澤 弘司

(74)代理人 100160967

弁理士 濱 口 岳久

(74)代理人 100174230

弁理士 田中 尚文

(74)代理人 100096943

弁理士 白井 伸一

(74)代理人 100101498

弁理士 越智 隆夫

(74)代理人 100096688

弁理士 本宮 照久

(74)代理人 100104352

弁理士 朝日 伸光

(74)代理人 100107401

弁理士 高橋 誠一郎

(74)代理人 100128668

弁理士 斎藤 正巳

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(72)発明者 林 潤平

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 張 祖依

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 伊福 俊博

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 和田 智志

山梨県甲府市武田4-3-11 国立大学法人山梨大学内

(72)発明者 大和 慶祐

山梨県甲府市武田4-3-11 国立大学法人山梨大学内

(72)発明者 熊田 伸弘

山梨県甲府市武田4-3-11 国立大学法人山梨大学内

(72)発明者 東 正樹

京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学 化学研究所内

(72)発明者 舟窪 浩

横浜市緑区長津田4259 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 飯島 高志

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所内

(72)発明者 岡村 総一郎

東京都新宿区神楽坂1-3 学校法人東京理科大学 理学部内

審査官 櫻木 伸一郎

(56)参考文献 特開2008-098627 (JP, A)

特開2008-024532 (JP, A)

特開2007-204342 (JP, A)

特開2002-160967 (JP, A)

特開2006-190720 (JP, A)

特開2007-329460 (JP, A)

Structural and electrical characterization of x BiScO₃-(1- x)BaTiO₃ thin films, Journal of Applied Physics, 米国, the American Institute of Physics, 2007年 1月24日, 101, 024112, p.1-3

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/42 - 35/51

H01L 41/00 - 41/22