

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4930676号
(P4930676)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

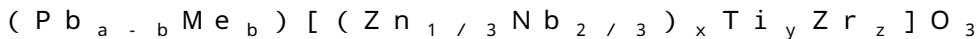
(51) Int.Cl.	F I	
C O 4 B 35/493 (2006.01)	C O 4 B 35/49	S
H O 1 L 41/187 (2006.01)	H O 1 L 41/18	I O 1 F
H O 1 L 41/083 (2006.01)	H O 1 L 41/18	I O 1 J
H O 1 L 41/22 (2006.01)	H O 1 L 41/08	S
	H O 1 L 41/08	Q
請求項の数 8 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-319861 (P2005-319861)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成17年11月2日(2005.11.2)		T D K 株式会社
(65) 公開番号	特開2007-126324 (P2007-126324A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43) 公開日	平成19年5月24日(2007.5.24)	(74) 代理人	100100077
審査請求日	平成18年7月24日(2006.7.24)		弁理士 大場 充
		(74) 代理人	100136010
			弁理士 堀川 美夕紀
		(72) 発明者	塚田 岳夫
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K 株式会社内
		(72) 発明者	曾我部 智浩
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K 株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物、積層型圧電素子及び積層型圧電素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】



(ただし、

$$0.96 \leq a \leq 1.03、$$

$$0 \leq b \leq 0.1、$$

$$0.05 \leq x \leq 0.15、$$

$$0.25 \leq y \leq 0.5、$$

$$0.35 \leq z \leq 0.6、$$

$$x + y + z = 1、$$

Meは、Sr、Ca、Baから選ばれる少なくとも1種)で表される複合酸化物を主成分とし、

前記主成分に対して、

第1副成分としてCuを、Cu₂O換算で0.005~1.5質量%、

第2副成分として希土類金属元素を酸化物換算で0.03~0.8質量%、

第3副成分としてPbをPbO換算で0.01~2質量%及びZnをZnO換算で0.005~2質量%、

第4副成分として、Ta、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0~1質量%(ただし、0を含む)含有することを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】

前記第1副成分が、Cu₂O換算で0.01~1.5質量%含有することを特徴とする請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【請求項3】

前記第2副成分が、Gd、Dy及びYbの1種又は2種以上の酸化物を0.03~0.6質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の圧電磁器組成物。

【請求項4】

前記第3副成分として、PbをPbO換算で0.01~1.5質量%、ZnをZnO換算で0.005~1.5質量%含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項5】

第4副成分として、Ta、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0.05~1質量%含有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項6】

複合酸化物を主成分とする複数の圧電体層と、
複数の前記圧電体層間に形成されCuを含有する内部電極層とを備える積層型圧電素子であって、

前記圧電体層が、 $(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$

(ただし、

$$0.96 < a < 1.03、$$

$$0 < b < 0.1、$$

$$0.05 < x < 0.15、$$

$$0.25 < y < 0.5、$$

$$0.35 < z < 0.6、$$

$$x + y + z = 1、$$

Meは、Sr、Ca、Baから選ばれる少なくとも1種)で表される複合酸化物を主成分とし、

前記主成分に対して、

第1副成分としてCuを、Cu₂O換算で0.005~1.5質量%、

第2副成分として希土類金属元素を酸化物換算で0.03~0.8質量%、

第3副成分としてPbをPbO換算で0.01~2質量%及びZnをZnO換算で0.005~2質量%、

第4副成分として、Ta、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0~1質量%(ただし、0を含む)含有することを特徴とする積層型圧電素子。

【請求項7】

複合酸化物を主成分とする複数の圧電体層と、

複数の前記圧電体層間に形成されCuを含有する内部電極層と、を備える積層型圧電素子の製造方法であって、

前記複合酸化物を含む圧電体層前駆体と、Cuを含む内部電極前駆体とが積層された積層体を還元性雰囲気下で焼成する焼成工程を含み、

前記還元性雰囲気下での焼成は、焼成温度800~1200、酸素分圧 1×10^{-10} ~ 1×10^{-6} 気圧で行われるとともに、

前記圧電体層前駆体は、 $(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$

(ただし、

$$0.96 < a < 1.03、$$

$$0 < b < 0.1、$$

$$0.05 < x < 0.15、$$

$$0.25 < y < 0.5、$$

10

20

30

40

50

$$0.35 \leq z \leq 0.6、$$

$$x + y + z = 1、$$

Meは、Sr、Ca、Baから選ばれる少なくとも1種)で表される複合酸化物を主成分とし、

前記主成分に対して、

副成分として希土類金属元素を酸化物換算で0.03~0.8質量%、PbをPbO換算で0.01~2質量%、ZnをZnO換算で0.005~2質量%、及びTa、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0~1質量%(ただし、0を含む)含有し、

前記焼成工程において、前記内部電極前駆体に含まれるCuを、前記圧電体層にCu₂O換算で0.005~1.5質量%拡散させることを特徴とする積層型圧電素子の製造方法。

10

【請求項8】

複合酸化物を主成分とする複数の圧電体層と、

複数の前記圧電体層間に形成されCuを含有する内部電極層と、を備える積層型圧電素子の製造方法であって、

前記複合酸化物を含む圧電体層前駆体と、Cuを含む内部電極前駆体とが積層された積層体を還元性雰囲気下で焼成する焼成工程を含み、

前記還元性雰囲気下での焼成は、焼成温度800~1200、酸素分圧 1×10^{-1} ~ 1×10^{-6} 気圧で行われるとともに、

20

前記圧電体層前駆体は、 $(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$

(ただし、

$$0.96 \leq a \leq 1.03、$$

$$0 \leq b \leq 0.1、$$

$$0.05 \leq x \leq 0.15、$$

$$0.25 \leq y \leq 0.5、$$

$$0.35 \leq z \leq 0.6、$$

$$x + y + z = 1、$$

Meは、Sr、Ca、Baから選ばれる少なくとも1種)で表される複合酸化物を主成分とし、

30

前記主成分に対して、

第1副成分としてCuを、Cu₂O換算で0.005~1.5質量%、

第2副成分として希土類金属元素を酸化物換算で0.03~0.8質量%、

第3副成分としてPbをPbO換算で0.01~2質量%及びZnをZnO換算で0.005~2質量%、

第4副成分として、Ta、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0~1質量%(ただし、0を含む)含有することを特徴とする積層型圧電素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、アクチュエータ、圧電プザー、発音体、センサ等の積層型圧電素子の圧電体層に好適に用いられる圧電磁器組成物及びこの圧電磁器組成物で構成される圧電体層を有する積層型圧電素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

例えば圧電効果によって発生する変位を機械的な駆動源として利用したアクチュエータは、消費電力や発熱量が少なく、応答性も良好であること、小型化や軽量化が可能であること等の利点を有し、広範な分野で利用されるようになってきている。

50

【 0 0 0 3 】

ところで、この種のアクチュエータに用いられる圧電磁器組成物には、圧電特性、特に圧電歪定数大きいことが要求され、これを満たす圧電磁器組成物として、例えばチタン酸鉛 ($PbTiO_3$) とジルコン酸鉛 ($PbZrO_3$) 及び亜鉛・ニオブ酸鉛 [$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$] により構成される3元系の圧電磁器組成物や、前記3元系の圧電磁器組成物においてPbの一部をSr、Ba、Ca等で置換した圧電磁器組成物等が開発されている。

【 0 0 0 4 】

ただし、これら従来の圧電磁器組成物は、比較的高温で焼成する必要があり、また焼成が酸化性雰囲気下で行われるため、例えば内部電極を同時焼成する積層型アクチュエータ等においては、高い融点を持ち、酸化性雰囲気下で焼成しても酸化されない貴金属(例えば、PtやPd等)を電極材料として用いる必要がある。その結果、コスト増を招き、製造される圧電素子の低価格化に支障をきたしている。

10

【 0 0 0 5 】

このような状況から、本出願人は、前記3元系の圧電磁器組成物に、Fe、Co、Ni及びCuから選ばれる少なくとも1種を含む第1副成分、及び、Sb、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種を含む第2副成分を加えることにより低温焼成を可能とし、内部電極にAg-Pd合金等の安価な材料を使用可能とすることを提案している(特許文献1を参照)。

【 0 0 0 6 】

特許文献1記載の発明は、前記3元系の圧電磁器組成物、あるいは当該3元系の圧電磁器組成物においてPbの一部をSr、Ba、Ca等で置換した圧電磁器組成物に、Fe、Co、Ni及びCuから選ばれる少なくとも1種を含む第1副成分と、Sb、Nb及びTaから選ばれる少なくとも1種を含む第2副成分を加えることで、高い圧電歪定数を持ち、低温で焼成しても各種圧電特性を損なうことなく緻密化され、機械的強度が高められた圧電磁器組成物を実現し、この圧電磁器組成物で構成される圧電体層を有する圧電素子を提供するというものである。

20

【 0 0 0 7 】

【特許文献1】特開2004-137106号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【 0 0 0 8 】

しかしながら、より安価な金属(Cu)を電極材料として用いる場合、酸化性雰囲気(例えば、空气中)での焼成では、低温で焼成したとしても電極材料が酸化し、導電性が損なわれるという不都合が発生する。

【 0 0 0 9 】

前記のような不都合を解消するためには、酸素分圧の低い還元性雰囲気(酸素分圧が $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6}$ 気圧程度)において焼成を行う必要がある。ただし、還元性雰囲気下で焼成を行った場合、得られた焼成体は空气中で焼成した焼結体に比較して多くの酸素空孔を含むため、特に高温(100以上)における電気抵抗の低下を招く。100~200の温度領域は、製品の作動規格温度でもあることが多く、この温度領域における電気抵抗の低下は、製品の信頼性を著しく損ない、大きな問題である。一方で、所定の電気抵抗を備える前提として、圧電特性が確保されている必要がある。

40

【 0 0 1 0 】

そこで本発明は、低温の還元性雰囲気下で焼成したとしても、優れた圧電特性を備え、かつ高温での電気抵抗に優れた圧電磁器組成物を提供することを目的とする。さらに本発明は、そのような圧電磁器組成物から構成される圧電体層を備えることにより、信頼性に優れた積層型圧電素子を提供することを目的とし、さらにその製造方法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】

50

【0011】

上記目的を達成するために、種々検討を行った結果、本発明者等は圧電体層に何らかの形態でCuが存在することにより、高温での電気抵抗の低下が改善されるとの知見を得るに至った。しかるに、圧電体層に何らかの形態でCuを存在させた場合に、圧電特性が低下することが判明した。また、Cuの融点は1085 であるが、Cuは1050 よりもさらに低い温度で焼成し始めるため、より低い温度で圧電体層の焼成が行われる必要がある。

【0012】

この圧電特性の低下に対しては希土類金属元素の酸化物を添加すること、また低温での焼成にはPb及びZnを複合で添加することが有効であることが判明した。本発明は、以上の知見に基づく圧電磁器組成物であり、 $(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ (ただし、 $0.96 > a > 1.03$ 、 $0 < b < 0.1$ 、 $0.05 < x < 0.15$ 、 $0.25 < y < 0.5$ 、 $0.35 < z < 0.6$ 、 $x + y + z = 1$ 、Meは、Sr、Ca、Baから選ばれる少なくとも1種)で表される複合酸化物を主成分とし、主成分に対して、第1副成分としてCuを、Cu₂O換算で0.005~1.5質量%、第2副成分として希土類金属元素を酸化物換算で0.03~0.8質量%、第3副成分としてPbをPbO換算で0.01~2質量%及びZnをZnO換算で0.005~2質量%、第4副成分として、Ta、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0~1質量%(ただし、0を含む)含有することを特徴とする。

【0013】

本発明において、第1副成分は、Cu₂O換算で0.01~1.5質量%であることが好ましい。また、第2副成分は、希土類金属元素の酸化物として、Gd、Dy及びYbの1種又は2種以上の酸化物を0.03~0.6質量%含有することが好ましい。また、第3副成分として、PbをPbO換算で0.01~1.5質量%、ZnをZnO換算で0.005~1.5質量%含有することが好ましい。さらに、本発明の圧電磁器組成物において、第4副成分として、Ta、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0.05~1質量%含有することが好ましい。

【0014】

以上の圧電磁器組成物を用いた本発明の積層型圧電素子は、複合酸化物を主成分とする複数の圧電体層と、複数の圧電体層間に形成されCuを含有する内部電極層とを備える積層型圧電素子であって、圧電体層が、 $(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ (ただし、 $0.96 > a > 1.03$ 、 $0 < b < 0.1$ 、 $0.05 < x < 0.15$ 、 $0.25 < y < 0.5$ 、 $0.35 < z < 0.6$ 、 $x + y + z = 1$ 、Meは、Sr、Ca、Baから選ばれる少なくとも1種)で表される複合酸化物を主成分とし、主成分に対して、第1副成分としてCuを、Cu₂O換算で0.005~1.5質量%、第2副成分として希土類金属元素を酸化物換算で0.03~0.8質量%、第3副成分としてPbをPbO換算で0.01~2質量%及びZnをZnO換算で0.005~2質量%、第4副成分として、Ta、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0~1質量%(ただし、0を含む)含有することを特徴とする。

【0016】

以上の積層型圧電素子は、圧電体層が、Cuを、Cu₂O換算で0.005~1.5質量%含むことを特徴の1つとしている。そしてこの圧電体層におけるCuは、内部電極層から拡散させるか又は圧電体層にCuO ()を添加することにより形成させることができる。したがって、複合酸化物を主成分とする複数の圧電体層と、複数の圧電体層間に形成されCuを含有する内部電極層と、を備える積層型圧電素子の製造方法であって、複合酸化物を含む圧電体層前駆体と、Cuを含む内部電極前駆体とが積層された積層体を還元性雰囲気下で焼成する焼成工程を含み、還元性雰囲気下での焼成は、焼成温度800~1200、酸素分圧 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6}$ 気圧で行われるとともに、圧電体層前駆体は、 $(Pb_{a-b}Me_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ (ただし、 $0.96 > a > 1.03$ 、 $0 < b < 0.1$ 、 $0.05 < x < 0.15$ 、 0.2

10

20

30

40

50

5 $y = 0.5$ 、 0.35 $z = 0.6$ 、 $x + y + z = 1$ 、Meは、Sr、Ca、Baから選ばれる少なくとも1種)で表される複合酸化物を主成分とし、主成分に対して、副成分として希土類金属元素を酸化物換算で $0.03 \sim 0.8$ 質量%、PbをPbO換算で $0.01 \sim 2$ 質量%、ZnをZnO換算で $0.005 \sim 2$ 質量%、及びTa、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で $0 \sim 1$ 質量%(ただし、0を含む)含有し、焼成工程において、内部電極前駆体に含まれるCuを、圧電体層にCu₂O換算で $0.005 \sim 1.5$ 質量%拡散させることによって、本発明の積層型圧電素子を製造することができる。なお、CuO ($= 0$)としては、例えばCu₂O、CuO等、任意の酸化状態のCu酸化物、あるいはCu ($= 0$)等を挙げることができ、これらの2種類以上を添加してもよい。

10

【0017】

また本発明は、複合酸化物を主成分とする複数の圧電体層と、複数の圧電体層間に形成されCuを含有する内部電極層と、を備える積層型圧電素子の製造方法であって、複合酸化物を含む圧電体層前駆体と、Cuを含む内部電極前駆体とが積層された積層体を還元性雰囲気下で焼成する焼成工程を含み、還元性雰囲気下での焼成は、焼成温度 $800 \sim 1200$ 、酸素分圧 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6}$ 気圧で行われるとともに、圧電体層前駆体は、 $(Pb_a - b Me_b) [(Zn_{1/3} Nb_{2/3})_x Ti_y Zr_z] O_3$ (ただし、 $0.96 < a < 1.03$ 、 $0 < b < 0.1$ 、 $0.05 < x < 0.15$ 、 $0.25 < y < 0.5$ 、 $0.35 < z < 0.6$ 、 $x + y + z = 1$ 、Meは、Sr、Ca、Baから選ばれる少なくとも1種)で表される複合酸化物を主成分とし、主成分に対して、第1副成分としてCuを、Cu₂O換算で $0.005 \sim 1.5$ 質量%、第2副成分として希土類金属元素を酸化物換算で $0.03 \sim 0.8$ 質量%、第3副成分としてPbをPbO換算で $0.01 \sim 2$ 質量%及びZnをZnO換算で $0.005 \sim 2$ 質量%、第4副成分として、Ta、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で $0 \sim 1$ 質量%(ただし、0を含む)含有することによっても、本発明の積層型圧電素子を製造することができる。この形態においても、焼成工程において、内部電極前駆体に含まれるCuを圧電体層に拡散させることができる。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、低温の還元性雰囲気下で焼成したとしても、優れた圧電特性を備え、かつ高温負荷寿命に優れた圧電磁器組成物を提供することができる。さらに本発明は、そのような圧電磁器組成物から構成される圧電体層を備えることにより、信頼性に優れた積層型圧電素子を提供することができる。さらに本発明は、そのような積層型圧電素子に最適な製造方法を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、添付図面に示す実施の形態に基づいてこの発明を詳細に説明する。

図1は、本発明により得られる積層型圧電素子1の構成例を示す断面図である。なお、図1はあくまで一例を示すものであって、本発明が図1の積層型圧電素子1に限定されないことはいうまでもない。この積層型圧電素子1は、複数の圧電体層11と複数の内部電極層12とを交互に積層した積層体10を備えている。圧電体層11の一層当たりの厚さは例えば $1 \sim 200 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 150 \mu m$ 、さらに好ましくは $50 \sim 100 \mu m$ とする。なお、圧電体層11の積層数は目標とする変位量に応じて決定される。

40

【0021】

圧電体層11を構成する圧電磁器組成物は、Pb、Ti及びZrを構成元素とする複合酸化物を主成分とする。この複合酸化物の例としては、例えばチタン酸鉛(PbTiO₃)とジルコン酸鉛(PbZrO₃)及び亜鉛・ニオブ酸鉛[Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃]により構成される3元系の複合酸化物や、前記3元系の複合酸化物においてPbの一部をSr、Ba、Ca等で置換した複合酸化物である。

【0022】

50

具体的な組成としては、下記(1)式、あるいは(2)式で表される複合酸化物等を挙げることができる。なお、これら(1)式、あるいは(2)式において、酸素の組成は化学量論的に求めたものであり、実際の組成においては、化学量論組成からのずれは許容されるものとする。

【0023】

$Pb_a [(Zn_{1/3} Nb_{2/3})_x Ti_y Zr_z] O_3 \cdots (1)$
 (ただし、 $0.96 < a < 1.03$ 、 $0 < x < 0.15$ 、 $0.25 < y < 0.5$ 、 $0.35 < z < 0.6$ 、 $x + y + z = 1$ である。)

【0024】

$(Pb_{a-b} Me_b) [(Zn_{1/3} Nb_{2/3})_x Ti_y Zr_z] O_3 \cdots (2)$
 (ただし、 $0.96 < a < 1.03$ 、 $0 < b < 0.1$ 、 $0 < x < 0.15$ 、 $0.25 < y < 0.5$ 、 $0.35 < z < 0.6$ 、 $x + y + z = 1$ である。また、式中のMeは、Sr、Ca、Baから選ばれる少なくとも1種を表す。)

【0025】

前記複合酸化物は、いわゆるペロブスカイト構造を有しており、Pb及び(2)式における置換元素Meについては、ペロブスカイト構造のいわゆるAサイトに位置する。ZnやNb、Ti、Zrは、ペロブスカイト構造のいわゆるBサイトに位置する。

【0026】

前記(1)式や(2)式で表される複合酸化物において、Aサイト元素の割合aは、 $0.96 < a < 1.03$ であることが好ましい。Aサイト元素の割合aが0.96未満であると、低温での焼成が困難になるおそれがある。逆に、Aサイト元素の割合aが1.03を超えると、得られる圧電磁器の密度が低下し、その結果、十分な圧電特性が得られなくなるおそれがあり、機械的強度も低下するおそれがある。さらに好ましいAサイト元素の割合aは $0.98 < a < 1.01$ であり、より好ましいAサイト元素の割合aは $0.99 < a < 1.005$ である。

【0027】

前記(2)式で表される複合酸化物においては、Pbの一部を置換元素Me(Sr, Ca, Ba)で置換しているが、これにより圧電歪定数を大きくすることができる。ただし、置換元素Meの置換量bが多くなりすぎると、焼結性が低下してしまい、その結果、圧電歪定数が小さくなり、機械強度も低下する。また、キュリー温度も置換量bの増加に伴って低下する傾向にある。したがって、置換元素Meの置換量bは、0.1以下とすることが好ましい。さらに好ましい置換元素Meの置換量bは0.06以下であり、より好ましい置換元素Meの置換量bは0.04以下である。

【0028】

一方、Bサイト元素のうち、ZnとNbの割合xは、 $0.05 < x < 0.15$ とすることが好ましい。前記割合xは焼成温度に影響を与え、この値が0.05未満であると焼成温度を低下させる効果が不足するおそれがある。逆に0.15を超えると、焼結性に影響を及ぼし、その結果、圧電歪定数が小さくなるとともに、機械的強度が低下するおそれがある。さらに好ましいZnとNbの割合xは $0.06 < x < 0.125$ であり、より好ましいZnとNbの割合xは $0.08 < x < 0.1$ である。

【0029】

Bサイト元素のうちTiの割合y及びZrの割合zは、圧電特性の観点から好ましい範囲が設定される。具体的には、Tiの割合yは、 $0.25 < y < 0.5$ であることが好ましく、Zrの割合zは、 $0.35 < z < 0.6$ であることが好ましい。前記範囲内に設定することで、モルフォトロピック相境界(MPB)付近において、大きな圧電歪定数を得ることができる。さらに好ましいTiの割合yは $0.275 < y < 0.48$ であり、より好ましいTiの割合yは $0.3 < y < 0.45$ である。また、さらに好ましいZrの割合zは $0.375 < z < 0.55$ であり、より好ましいZrの割合zは $0.40 < z < 0.5$ である。

【0030】

前記圧電磁器組成物は、前記主成分の他、第4副成分を含んでいてもよい。この場合、第4副成分としては、Ta、Sb、Nb及びWから選ばれる少なくとも1種である。第4副成分を添加することで、圧電特性及び機械的強度を向上させることができる。ただし、これら第4副成分の含有量は、酸化物換算で0～1質量%（ただし、0を含む）とする。例えばTaの場合、 Ta_2O_5 換算で0.05～1質量%、Sbの場合、 Sb_2O_3 換算で0.05～1質量%、Nbの場合、 Nb_2O_5 換算で0.05～1質量%、Wの場合、 WO_3 換算で0.05～1質量%である。この第4副成分の含有量が、酸化物換算で1質量%を超えると、焼結性が低下し、圧電特性が低下するおそれがある。さらに好ましい含有量は0.05～0.8質量%、より好ましい含有量は0.1～0.6質量%である。他の副成分については後述する。

10

【0031】

内部電極層12は、導電材料を含有している。本発明は、この導電材料としてCuを用いる。電極材料としてCuを用いると、例えば1050以下の低温焼成に有益である。

複数の内部電極層12は例えば交互に逆方向に延長されており、その延長方向には内部電極層12と電氣的に接続された一対の端子電極21、22がそれぞれ設けられている。端子電極21、22は、例えば、図示しないリード線を介して図示しない外部電源に対して電氣的に接続される。

また、端子電極21、22は、例えばCuをスパッタリングすることにより形成されていてもよく、また端子電極用ペーストを焼き付けることにより形成されていてもよい。端子電極21、22の厚さは用途等に応じて適宜決定されるが、通常、10～50 μ mである。

20

【0032】

以上が本発明の積層型圧電素子1の基本的な構成であるが、本発明の積層型圧電素子1において特徴的なのは、圧電体層11がCuをCu₂O換算で0.005～1.5質量%含有することである。また、他の特徴として、圧電体層11が、希土類金属元素を酸化物換算で0.03～0.8質量%含有することである。さらに他の特徴として、圧電体層11が、PbをPbO換算で0.01～2質量%及びZnをZnO換算で0.005～2質量%含有する。以下、この3つの特徴を順に説明する。

【0033】

圧電体層11がCuをCu₂O換算で0.005質量%以上含有することで、高温負荷寿命の低下が抑制され、高温負荷寿命が大幅に改善される。ただし、Cuの含有量が多くなりすぎると、電気機械結合係数 k_r が低下するおそれがあるため、この含有量はCu₂O換算で1.5質量%以下とすることが好ましい。Cuの含有量がCu₂O換算で1.5質量%を超えると、電気機械結合係数 k_r が50以下になるおそれがある。より好ましくは、0.01～1.5質量%、さらに好ましくは0.02～0.5質量%である。

30

【0034】

なお、圧電体層11に含まれるCuO（0）は、内部電極層12に含まれるCuが圧電体層11中に拡散することにより生ずるものであってもよいし、圧電体層11に原料組成の時点で添加することにより圧電体層11に含まれるものであってもよい。本発明においては、圧電体層11がCuを含有することが重要なのであって、その添加方法や存在形態は問わない。

40

【0035】

ここで、Cuを圧電体層11に拡散することによる効果の確認実験について説明する。

圧電磁器組成物を次のようにして作製した。まず、主成分の原料として、PbO粉末、SrCO₃粉末、ZnO粉末、Nb₂O₅粉末、TiO₂粉末、ZrO₂粉末を用意し、下記主成分の組成となるように秤取した。次に、ボールミルを用いてこれら原料を16時間湿式混合し、大気中において700～900で2時間仮焼した。

主成分： $(Pb_{0.995}Sr_{0.005})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.1}Ti_{0.43}Zr_{0.47}]O_3$

50

【0036】

得られた仮焼物を微粉碎した後、ボールミルを用いて16時間湿式粉碎した。これを乾燥した後、バインダとしてアクリル系樹脂を加えて造粒し、1軸プレス成形機を用いて約445MPaの圧力で直径17mm、厚さ1mmの円板状に成形した。成形した後、粒径1.0 μ mのCu粉末を含むCuペーストを両面に印刷した。得られたペレットに熱処理を行ってバインダを揮発させ、低酸素還元性雰囲気中（酸素分圧 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6}$ 気圧）において950 $^{\circ}$ Cで8時間焼成した。得られた焼結体をスライス加工及びラップ加工により厚さ0.6mmの円板状とし、印刷したCuペーストを除去すると同時に特性評価が可能な形状に加工した。得られたサンプルの両面に銀ペーストを印刷して350 $^{\circ}$ Cで焼き付け、120 $^{\circ}$ Cのシリコンオイル中で3kVの電界を15分間印加し、分極処理を行った。

10

【0037】

以上の方法に従い圧電磁器組成物を作製するとともに、Cuペーストの印刷を行わない圧電磁器組成物を作製した。作製した2種類の圧電磁器組成物について、電気抵抗IRの測定を行い、さらに電気機械結合係数krを測定した。電気機械結合係数krの測定は、インピーダンスアナライザー（ヒューレット・パッカード社製、HP4194A）を用いて行った。その結果を以下に示す。なお、ここでいう電気抵抗IR（相対値）とは、各圧電磁器組成物の150 $^{\circ}$ Cにおける抵抗値をCuペースト塗布なしの場合の150 $^{\circ}$ Cにおける抵抗値で除した値である。

20

【0038】

Cuペースト有：電気抵抗IR（相対値）= 124、kr = 66.1%

Cuペースト無：電気抵抗IR（相対値）= 1、kr = 66.5%

【0039】

Cuペーストを印刷した圧電磁器組成物では、高温での電気抵抗が大幅に改善されていることがわかる。しかし、圧電特性（電気機械結合係数kr）は若干低下している。

Cuペーストを印刷した圧電磁器組成物について、ICP分析を行った。ICP用サンプル作製方法としては、まず、分析を行う試料0.1gにLi₂B₂O₇を1g加え、1050 $^{\circ}$ Cで15分間溶解させた。得られた融解物に(COOH)₂を0.2g、HClを10ml加え、加熱溶解させ、100mlに定容した。測定は、ICP-AES（島津社製、商品名ICPS-8000）を用いて行った。その結果、CuがCuO換算で0.1質量%程度含まれていた。このCuは、圧電磁器組成物の原料にCuが含まれていないことから、Cuペーストから焼成過程で拡散したものと認められる。

30

【0040】

次に、圧電体層11の成分としてのCuの添加による効果の確認実験について説明する。

主成分の原料として、PbO粉末、SrCO₃粉末、ZnO粉末、Nb₂O₅粉末、TiO₂粉末、ZrO₂粉末を用意し、下記主成分の組成となるように秤取した。次に、これら原料をボールミルを用いて16時間湿式混合し、大気中において700 $^{\circ}$ C~900 $^{\circ}$ Cで2時間仮焼した。

主成分：(Pb_{0.995}-0.003Sr_{0.03})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.1}Ti_{0.43}Zr_{0.47}]O₃

40

【0041】

得られた仮焼物を微粉碎した後、CuOを添加し、ボールミルを用いて16時間湿式粉碎した。これを乾燥した後、ビヒクルを加え、混練して圧電体層用ペーストを作製した。それとともに、導電材料であるCu粉末をビヒクルと混練し、内部電極層用ペーストを作製した。続いて、前記圧電体層用ペースト及び内部電極層用ペーストを用いて、印刷法により積層体10の前駆体であるグリーンチップを作製した。さらに、脱バインダ処理を行い、還元焼成条件で焼成し、積層体10を得た。還元焼成条件としては、還元性雰囲気（例えば酸素分圧 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6}$ 気圧）下、焼成温度800 $^{\circ}$ C~1200 $^{\circ}$ Cで焼成を行った。

50

【0042】

得られた積層体10について、上記と同様、高温での電気抵抗IR（相対値）及び誘電率を測定した。結果を以下に示す。

積層体：電気抵抗IR（相対値）= 112、誘電率 = 1646

バルク：電気抵抗IR（相対値）= 124、誘電率 = 1995

【0043】

圧電体層11にCuを添加することによって、内部電極層12から圧電体層11にCuを拡散させた場合と同様、高温での電気抵抗IRが大きく改善された。また、その時の誘電率の低下も僅かであることが確認された。

【0044】

次に、本発明の圧電体層11は、希土類金属元素の酸化物を0.03～0.8質量%含有することを特徴とする。希土類金属元素の酸化物を添加することにより、圧電特性を向上することができる。本発明においては、圧電体層11（圧電磁器組成物）にCuO（0）が存在することにより、圧電特性が低下してしまうため、希土類金属元素の酸化物を添加することにより、所定の圧電特性を確保する上で重要である。

【0045】

本発明における希土類金属元素はY（イットリウム）を含む概念を有しており、したがってY、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuの1種又は2種以上から選択することができる。これらの中では、Y及び重希土類金属元素が好ましく、重希土類金属元素の中ではGa、Dy及びYbが好ましい。なお、重希土類金属元素とは、先に列挙した希土類金属元素の中でGd以降の元素が希土類金属元素に該当する。

【0046】

圧電体層11に含有される希土類金属元素の酸化物は、当該酸化物換算で0.03～0.8質量%である。希土類金属元素の酸化物の含有量が0.8質量%を超えると、希土類金属元素の酸化物を含まない場合に比べて圧電特性が劣化するためである。好ましい希土類金属元素の酸化物の含有量は0.03～0.6質量%、さらに好ましい希土類金属元素の酸化物の含有量は0.07～0.4質量%である。

【0047】

また、圧電体層11は、PbをPbO換算で0.01～2質量%及びZnをZnO換算で0.005～2質量%含有する。Pb及びZnは、低温かつ還元性雰囲気での焼成によっても緻密な焼成体を得るために有効である。ただし、PbがPbO換算で2質量%を越え、又はZnがZnO換算で2質量%を越えると、圧電特性が低下するため、各々2質量%以下とする。後述する実施例から明らかなように、Pb及びZnは両者が含有されていることが、低温焼成のために必要である。

【0048】

好ましいPb、Znの含有量は、PbO換算で0.01～1.5質量%、ZnO換算で0.005～1.5質量%、さらに好ましいPb、Znの含有量は、PbO換算で0.05～1質量%、ZnO換算で0.01～1質量%である。

【0049】

また、本実施の形態による積層型圧電素子1は、還元焼成条件において焼成されたものであることも特徴点の一つである。積層型圧電素子1の作製に際し、酸化性雰囲気中で焼成すると、例えば内部電極層12の電極材料として貴金属を用いる必要がある。これに対して、本発明の積層型圧電素子1は、還元焼成条件において焼成されたものであるため、安価なCuを内部電極層12に用いることができる。ここで、還元焼成条件は、焼成温度800～1200、酸素分圧 1×10^{-10} ～ 1×10^{-6} 気圧とする。

焼成温度が800未満では焼成が十分に進行せず、また1200を超えるとCuの溶融が懸念される。好ましい焼成温度は850～1100、さらに好ましい焼成温度は900～1050である。本発明の圧電磁器組成物は、900～950の焼成温度で緻密な焼結体を得ることができる。

10

20

30

40

50

酸素分圧が 1×10^{-10} 気圧未満では圧電材料中の鉛が還元され金属鉛となり揮発するため特性の低下が生じる。また 1×10^{-6} 気圧を超えると電極材料である Cu の酸化が懸念される。好ましい酸素分圧は $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-7}$ 気圧、さらに好ましい酸素分圧は $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-8}$ 気圧である。

【0050】

上記還元焼成条件での焼成を行った場合、高温での電気抵抗の低下が問題になるが、本発明の積層型圧電素子 1 の場合、前述の通り圧電体層 11 が CuO (0) を含有しているので、これを回避することが可能である。すなわち、本発明の積層型圧電素子 1 では、還元焼成条件で焼成されたものであるため、内部電極層 12 に Cu を用いることができ、しかも高温電気抵抗の低下を解消することが可能である。加えて、圧電体層 11 が CuO (0) を含有することによる圧電特性の低下を希土類金属元素を所定量含有させることにより回避することができる。

10

【0051】

次に、積層型圧電素子 1 の好適な製造方法について図 2 をも参照しつつ説明する。図 2 は積層型圧電素子 1 の製造工程を示すフローチャートである。

【0052】

まず、圧電体層 11 を得るための主成分の出発原料として、例えば、PbO、TiO₂、ZrO₂、ZnO 及び Nb₂O₅ 又は焼成によりこれら酸化物に変わり得る化合物；SrO、BaO 及び CaO から選ばれる少なくとも一つの酸化物又は焼成によりこれら酸化物に変わり得る化合物等の粉末を用意し、秤量する（ステップ S101）。出発原料としては、酸化物でなく、炭酸塩あるいはシュウ酸塩のように焼成により酸化物となるものを用いてもよい。これらの原料粉末は、通常、平均粒子径 0.5 ~ 10 μm 程度のものが用いられる。

20

【0053】

圧電体層 11 の出発原料に Cu を含ませる場合には、上記に加えて Cu の添加種として、Cu、Cu₂O、CuO の少なくとも 1 種を用意する。

【0054】

必要に応じて副成分の出発原料をそれぞれ用意し、秤量する（ステップ S101）。副成分の出発原料としては、各元素の酸化物又は焼成によりこれら酸化物に変わり得る化合物を用いることができる。ただし、酸化物でなく、炭酸塩あるいはシュウ酸塩のように焼成により酸化物となるものを用いてもよい。これら副成分は、焼結性を向上させ、焼成温度をより低くする効果を奏する。

30

【0055】

続いて、主成分及び副成分の出発原料を例えばボールミルを用いて湿式粉碎・混合して、原料混合物とする（ステップ S102）。

なお、副成分の出発原料は、後述する仮焼成（ステップ S103）の前に添加してもよいが、仮焼成後に添加するようにしてもよい。但し、仮焼成前に添加した方がより均質な圧電体層 11 を作製することができるので好ましい。仮焼成後に添加する場合には、副成分の出発原料には酸化物を用いることが好ましい。

【0056】

40

次いで、原料混合物を乾燥し、例えば、750 ~ 950 の温度で 1 ~ 6 時間にわたり仮焼成する（ステップ S103）。この仮焼成は、大気中で行っても良く、また大気中よりも酸素分圧の高い雰囲気又は純酸素雰囲気で行ってもよい。仮焼成したのち、例えば、この仮焼成物をボールミルにて湿式粉碎・混合し、主成分及び必要に応じて副成分を含む仮焼成粉とする（ステップ S104）。

次に、この仮焼成粉にバインダを加えて圧電体層用ペーストを作製する（ステップ S105）。具体的には以下の通りである。はじめに、例えばボールミル等を用いて、湿式粉碎によりスラリーを得る。このとき、スラリーの溶媒として、水もしくはエタノールなどのアルコール、又は水とエタノールとの混合溶媒を用いることができる。湿式粉碎は、仮焼成粉の平均粒径が 0.5 ~ 2.0 μm 程度となるまで行うことが好ましい。

50

【 0 0 5 7 】

次いで、得られたスラリーを有機ビヒクル中に分散させる。有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものであり、有機ビヒクルに用いられるバインダは、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、このとき用いられる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート成形法など、利用する方法に応じてテルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン、MEK(メチルエチルケトン)、ターピネオール等の有機溶剤から適宜選択すればよい。

【 0 0 5 8 】

圧電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、仮焼成粉とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

10

【 0 0 5 9 】

また、内部電極層用ペーストを作製する(ステップS106)。

内部電極層用ペーストは、上述した各種導電材料あるいは焼成後に上述した導電材料となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上述した有機ビヒクルとを混練して調製される。

【 0 0 6 0 】

後述する焼成工程において、内部電極層用ペーストに含まれるCuが圧電体層用ペーストの焼成によって形成される圧電体層11中に拡散する。これにより、圧電体層11にCuO(0)が含まれた状態になり、本発明の積層型圧電素子1が作製される。なお、Cuの拡散量は、Cu₂O換算で0.005~1.5質量%である。

20

【 0 0 6 1 】

なお、前記拡散に際しては、内部電極層用ペーストに含まれるCuの粒径が拡散量に影響を及ぼす。内部電極層用ペーストに含まれるCuの粒径が大きいと拡散量が多くなり、Cuの粒径が小さいと拡散量が少なくなる。Cuは微量(例えば、Cu₂O換算で0.005質量%程度)でも圧電体層11中に存在すれば高温負荷寿命が改善されるので、他の特性を低下させないためにはCuの拡散量は少ない方が望ましく、したがって内部電極層用ペーストに含まれるCuの粒径はできるだけ小さい方が望ましいことになる。

30

【 0 0 6 2 】

端子電極用ペーストも内部電極層用ペーストと同様にして作製する(ステップS107)。

以上では圧電体層用ペースト、内部電極層用ペースト及び端子電極用ペーストを順番に作製しているが、並行して作製してもよいし、逆の順番でもよいことは言うまでもない。

【 0 0 6 3 】

各ペーストの有機ビヒクルの含有量は、特に限定されず、通常の含有量、たとえば、バインダは5~10質量%程度、溶剤は10~50質量%程度とすればよい。また、各ペースト中には必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されてもよい。

40

【 0 0 6 4 】

次に、以上のペーストを用いて焼成の対象であるグリーンチップ(積層体)を作製する(ステップS108)。

印刷法を用いグリーンチップを作製する場合は、圧電体層用ペーストを、例えば、ポリエチレンテレフタレート等の基板上に所定厚さで複数回印刷して、図1に示すように、グリーン状態の外側圧電体層11aを形成する。次に、このグリーン状態の外側圧電体層11aの上に、内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷して、グリーン状態の内部電極層(内部電極層前駆体)12aを形成する。次に、このグリーン状態の内部電極層12aの上に、前記同様に圧電体層用ペーストを所定厚さで複数回印刷して、グリーン状態の圧電体層(圧電体層前駆体)11bを形成する。次に、このグリーン状態の圧電体層11b

50

の上に、内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷して、グリーン状態の内部電極層 1 2 b を形成する。グリーン状態の内部電極層 1 2 a、1 2 b ... は、対向して相異なる端面に露出するように形成する。以上の作業を所定回数繰り返し、最後に、グリーン状態の内部電極層 1 2 の上に、前記同様に圧電体層用ペーストを所定厚さで所定回数印刷して、グリーン状態の外側圧電体層 1 1 c を形成する。その後、加熱しながら加圧、圧着し、所定形状に切断してグリーンチップ（積層体）とする。

以上では、印刷法によりグリーンチップを作製する例を説明したが、シート成形法を用いてグリーンチップを作製することもできる。

【0065】

次に、グリーンチップについて脱バインダ処理を行う（ステップ S 1 0 9 ）。

脱バインダ処理において、内部電極層前駆体中の導電材料によってその雰囲気を選定する必要がある。貴金属を導電材料として用いる場合には、大気中で行っても良く、また大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気又は純酸素雰囲気で行っても良い。Cu を導電材料として用いる場合には、酸化を考慮する必要がある、還元性雰囲気下での加熱を採用すべきである。一方で、脱バインダ処理において、圧電体層前駆体に含まれる酸化物、例えば PbO が還元されることを考慮する必要がある。例えば導電材料として Cu を用いた場合、Cu と Cu₂O の平衡酸素分圧（以下、単に Cu の平衡酸素分圧）及び Pb と PbO の平衡酸素分圧（以下、単に Pb の平衡酸素分圧）に基づいて、いかなる還元性雰囲気を脱バインダ処理に適用するか設定することが好ましい。

【0066】

脱バインダ処理の温度が 300 未満では脱バインダを円滑に行うことができず、650 を超えても温度に見合う脱バインダの効果を得ることができずエネルギーの浪費になる。また、脱バインダ処理の時間は、温度及び雰囲気によって定める必要があるが、0.5 ~ 50 時間の範囲で選定することができる。さらに、脱バインダ処理は、焼成と別個に独立して行うことができるし、焼成と連続的に行うことができる。焼成と連続的に行う場合には、焼成の昇温過程で脱バインダ処理を実行すればよい。

【0067】

脱バインダ処理の後に、焼成（ステップ S 1 1 0 ）を行う。

焼成も脱バインダと同様に、内部電極層前駆体中の導電材料によってその雰囲気を選定する必要がある。貴金属を導電材料として用いる場合には、大気中に行っても良く、また大気中よりも酸素分圧が高い雰囲気又は純酸素雰囲気で行っても良い。卑金属を導電材料として用いる場合には、酸化を考慮する必要がある、還元性雰囲気下での加熱を採用すべきである。

焼成の温度は、圧電体層 1 1 を構成する圧電磁器組成物に応じて適宜定める必要がある。低温焼成が可能な圧電磁器組成物を用いる場合には 800 ~ 1200 の範囲で行うことができる。なお、焼成温度は、緻密な焼結体を得ることができること、内部電極層 1 2 を構成する導電材料を溶融させないことを前提に定められる。

【0068】

以上の工程を経て作製された積層体 1 0 は、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、前述した端子電極用ペーストを印刷又は焼き付けることにより端子電極 2 1、2 2 を形成する（ステップ S 1 1 1 ）。なお、印刷又は焼き付けの他に、スパッタリングすることにより端子電極 2 1、2 2 を形成することもできる。

以上により、図 1 に示した積層型圧電素子 1 を得ることができる。

【実施例 1】

【0069】

実施例 1 は、本発明における第 1 副成分、第 2 副成分及び第 3 副成分の効果を確認するための実験である。

実施例 1 では、下記の主成分に対して、表 1 に示す副成分を添加した圧電磁器組成物を作製してその効果を調べた。

主成分：(Pb_{0.995} - 0.03 Sr_{0.03}) [(Zn_{1/3} Nb_{2/3})_{0.}

10

20

30

40

50

$_{1} \text{Ti}_{0.43} \text{Zr}_{0.47} \text{O}_3$
【0070】

圧電磁器組成物は、次のようにして作製した。まず、主成分の原料として、 PbO 粉末、 SrCO_3 粉末、 ZnO 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 TiO_2 粉末、 ZrO_2 粉末を用意し、前記主成分の組成となるように秤取した。次に、ボールミルを用いてこれら原料を16時間湿式混合し、大気中において700～900 で2時間仮焼した。

得られた仮焼物を微粉碎した後、 Cu_2O 粉末、希土類金属元素酸化物粉末、 PbO 粉末、 ZnO 粉末及び Ta_2O_5 粉末を表1に示す量添加し、ボールミルを用いて16時間湿式粉碎した。これを乾燥した後、バインダとしてアクリル系樹脂を加えて造粒し、1軸プレス成形機を用いて約445MPaの圧力で直径17mm、厚さ1mmの円板状に成形した。成形した後、熱処理を行ってバインダを揮発させ、低酸素還元性雰囲気中（酸素分圧 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6}$ 気圧）において表1に示す条件で焼成した。得られた焼結体をラップ加工により厚さ0.6mmの円板状とし、両面に銀電極を蒸着法にて形成し、120 のシリコンオイル中で3kVの電界を15分間印加し、分極処理を行った。

【0071】

作製した圧電磁器組成物について、圧電特性及び150 における電気抵抗（高温電気抵抗）を評価した。圧電特性は、電気機械結合係数 k_r と誘電率 の平方根（ $^{1/2}$ ）で評価した。電気機械結合係数 k_r の測定は、インピーダンスアナライザー（ヒューレット・パッカード社製、HP4194A）を用いて行った。結果を表1に示す。なお、表1の高温電気抵抗の欄の「E+0n」は「 $\times 10^n$ 」を意味している。したがって、表1の例えば「9.38E+09」は「 9.38×10^9 」を、また「3.38E+12」は「 3.38×10^{12} 」を意味している。以下、「E+0n」の表示は同様である。

【0072】

表1より以下のことがわかる。

Cu_2O 、希土類金属元素酸化物、 PbO 及び ZnO を含有しないNo.1は、930 焼成による圧電特性が低く、950 焼成による圧電特性が高いことから、圧電特性は本質的には優れるものの焼結性が劣ることがわかる。

次に、 Cu_2O を含有するが、希土類金属元素酸化物、 PbO 及び ZnO を含有しないNo.2は、No.1に比べて、高温電気抵抗が向上している。つまり、 Cu_2O は高温電気抵抗に有効である。ただし、950 焼成による圧電特性がNo.1に比べて低くなっていることから、 Cu_2O は圧電特性を低下させる。

PbO 及び ZnO を含有するが、 Cu_2O 、希土類金属元素酸化物を含有しないNo.3は、930 焼成による圧電特性がNo.1、2に比べて高いことから、 PbO 及び ZnO は焼結性に効果がある。

No.3に Cu_2O を添加したNo.4は、高温電気抵抗が向上しており、この結果からも Cu_2O は高温電気抵抗向上に効果があることがわかる。

希土類金属元素酸化物、 PbO 及び ZnO を含有するが、 Cu_2O を含有しないNo.5は、圧電特性がNo.1～4に比べて高いことから、希土類金属元素酸化物は圧電特性向上に効果がある。

そして、 Cu_2O 、希土類金属元素酸化物、 PbO 及び ZnO を含有するNo.6～9は、930 焼成も含めて圧電特性が高く、かつ高温電気抵抗も高い。

以上の結果より、 Cu_2O 、希土類金属元素酸化物、 PbO 及び ZnO を副成分として含有することとした。

【0073】

【表 1】

試料 No.	Cu ₂ O (質量%)	希土類金属元素酸化物		PbO (質量%)	ZnO (質量%)	Ta ₂ O ₅ (質量%)	圧電特性 $kr \times (\epsilon)^{1/2}$			高温電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$ at 150°C)
		種類	添加量 (質量%)				焼成温度: 930°C 焼成保持時間: 4hr	焼成温度: 950°C 焼成保持時間: 2hr	焼成温度: 950°C 焼成保持時間: 8hr	
1	0	-	0	0	0	0.2	14.7	27.5	34.8	9.38E+09
2	0.05	-	0	0	0	0.2	22.5	26.3	30.7	3.38E+12
3	0	-	0	0.16	0.04	0.2	25.0	28.6	32.7	3.05E+10
4	0.05	-	0	0.16	0.04	0.2	22.8	25.9	29.4	7.84E+11
5	0	Y ₂ O ₃	0.05	0.16	0.04	0.2	27.8	29.8	33.2	1.95E+10
* 6	0.05	Y ₂ O ₃	0.05	0.16	0.04	0.2	28.6	30.1	32.8	1.82E+12
* 7	0.05	Nd ₂ O ₃	0.05	0.16	0.04	0.2	27.6	29.1	31.7	1.10E+12
* 8	0.05	Eu ₂ O ₃	0.05	0.16	0.04	0.2	27.4	28.8	29.9	7.06E+11
* 9	0.05	Dy ₂ O ₃	0.05	0.16	0.04	0.2	28.4	29.9	32.3	1.80E+12

*を付したのは本発明の試料

10

【実施例 2】

【0074】

実施例 2 は、PbO 及び ZnO の量を表 2 及び表 3 に示すように変動させてその効果を確認する実験の結果を示すものである。なお、圧電磁器組成物は実施例 1 と同様（焼成温度：930、焼成保持時間：4hr）に作製し、かつ圧電特性及び高温電気抵抗を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

20

【0075】

PbO 又は ZnO の量が多くなるにつれて圧電特性が高くなっており、焼成条件が焼成温度：930、焼成保持時間：4hrであることを考慮すると、PbO 又は ZnO は焼結性を向上させるのに有効であることがわかる。ただし、PbO 又は ZnO の量が 2 質量%を超えると圧電特性が急激に低下することから、PbO 又は ZnO の上限は 2 質量%とすることが必要である。

【0076】

30

【表 2】

試料 No.	Cu ₂ O (質量%)	Y ₂ O ₃ (質量%)	PbO (質量%)	ZnO (質量%)	Ta ₂ O ₅ (質量%)	圧電特性 $kr \times (\epsilon)^{1/2}$	高温電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$ at 150°C)
* 10	0.05	0.05	0.01	0.04	0.2	25.5	5.43E+12
* 11	0.05	0.05	0.05	0.04	0.2	25.9	3.52E+12
* 12	0.05	0.05	0.1	0.04	0.2	28.2	2.65E+12
* 13	0.05	0.05	0.16	0.04	0.2	28.6	1.82E+12
* 14	0.05	0.05	0.5	0.04	0.2	29.9	1.75E+12
* 15	0.05	0.05	0.8	0.04	0.2	28.8	1.62E+12
* 16	0.05	0.05	1.2	0.04	0.2	27.8	1.47E+12
* 17	0.05	0.05	1.5	0.04	0.2	27.7	1.22E+12
* 18	0.05	0.05	2	0.04	0.2	23.7	1.16E+12
19	0.05	0.05	2.4	0.04	0.2	4.6	1.04E+12
20	0.05	0.05	0	0	0.2	16.8	2.02E+12
21	0.05	0.05	0.16	0	0.2	22.2	1.80E+12

*を付したのは本発明の試料

40

【0077】

【表 3】

試料 No.	Cu ₂ O (質量%)	Dy ₂ O ₃ (質量%)	PbO (質量%)	ZnO (質量%)	Ta ₂ O ₅ (質量%)	圧電特性 $kr \times (\epsilon)^{1/2}$	高温電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$ at 150°C)
* 23	0.05	0.05	0.16	0.005	0.2	21.5	2.00E+12
* 24	0.05	0.05	0.16	0.01	0.2	24.7	1.88E+12
* 25	0.05	0.05	0.16	0.04	0.2	28.4	2.58E+12
* 26	0.05	0.05	0.16	0.15	0.2	29.7	1.80E+12
* 27	0.05	0.05	0.16	0.3	0.2	29.2	1.73E+12
* 28	0.05	0.05	0.16	0.5	0.2	28.5	1.71E+12
* 29	0.05	0.05	0.16	1	0.2	27.2	1.80E+12
* 30	0.05	0.05	0.16	1.5	0.2	26.2	1.88E+12
* 31	0.05	0.05	0.16	2	0.2	25.2	1.77E+13
32	0.05	0.05	0.16	3	0.2	18.7	1.69E+13
33	0.05	0.05	0.16	0	0.2	22.2	1.80E+12

*を付したのは本発明の試料

10

【実施例 3】

【0078】

実施例 3 は、種々の希土類金属元素の酸化物についてその添加量を表 4 ~ 表 8 に示すように変動させてその効果を確認する実験の結果を示すものである。なお、圧電磁器組成物は実施例 1 と同様（焼成温度：930、焼成保持時間：4hr）に作製し、かつ圧電特性及び高温電気抵抗を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 4 ~ 表 8 に示す。

20

【0079】

表 4 ~ 表 8 に示すように、種々の希土類金属元素の圧電磁器組成物への添加により、圧電特性を向上できることがわかる。圧電特性の向上効果は、Gd、Dy 及び Yb が高く、特に Dy は広範な添加範囲で高い圧電特性が得られる点で優れている。

【0080】

【表 4】

試料 No.	Cu ₂ O (質量%)	La(OH) ₃ (質量%)	PbO (質量%)	ZnO (質量%)	Ta ₂ O ₅ (質量%)	圧電特性 $kr \times (\epsilon)^{1/2}$	高温電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$ at 150°C)
34	0.05	0	0.16	0.04	0.2	19.5	2.69E+12
* 35	0.05	0.05	0.16	0.04	0.2	27.5	2.22E+12
* 36	0.05	0.1	0.16	0.04	0.2	28.3	1.85E+12
* 37	0.05	0.3	0.16	0.04	0.2	26.9	1.64E+12
* 38	0.05	0.6	0.16	0.04	0.2	26.6	1.23E+12
* 39	0.05	0.8	0.16	0.04	0.2	24.7	1.04E+12
40	0.05	0.9	0.16	0.04	0.2	20.8	9.74E+11

*を付したのは本発明の試料

30

【0081】

【表 5】

試料 No.	Cu ₂ O (質量%)	Nd ₂ O ₃ (質量%)	PbO (質量%)	ZnO (質量%)	Ta ₂ O ₅ (質量%)	圧電特性 $kr \times (\epsilon)^{1/2}$	高温電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$ at 150°C)
41	0.05	0	0.16	0.04	0.2	19.5	2.69E+12
* 42	0.05	0.05	0.16	0.04	0.2	27.6	2.33E+12
* 43	0.05	0.1	0.16	0.04	0.2	28.2	2.00E+12
* 44	0.05	0.3	0.16	0.04	0.2	27.2	2.01E+12
* 45	0.05	0.6	0.16	0.04	0.2	25.3	2.00E+12
* 46	0.05	0.8	0.16	0.04	0.2	24.8	1.97E+12
47	0.05	0.9	0.16	0.04	0.2	20.7	1.91E+12

*を付したのは本発明の試料

40

【0082】

【表 6】

試料 No.	Cu ₂ O (質量%)	Gd ₂ O ₃ (質量%)	PbO (質量%)	ZnO (質量%)	Ta ₂ O ₅ (質量%)	圧電特性 kr × (ε) ^{1/2}	高温電気抵抗 (Ω・cm at 150°C)
48	0.05	0	0.16	0.04	0.2	19.5	2.69E+12
* 49	0.05	0.05	0.16	0.04	0.2	27.9	2.21E+12
* 50	0.05	0.1	0.16	0.04	0.2	28.9	1.52E+12
* 51	0.05	0.3	0.16	0.04	0.2	27.6	1.30E+12
* 52	0.05	0.6	0.16	0.04	0.2	25.8	3.03E+11
* 53	0.05	0.8	0.16	0.04	0.2	24.3	1.03E+11
* 54	0.05	0.9	0.16	0.04	0.2	20.5	1.01E+11

*を付したのは本発明の試料

10

【0083】

【表 7】

試料 No.	Cu ₂ O (質量%)	Dy ₂ O ₃ (質量%)	PbO (質量%)	ZnO (質量%)	Ta ₂ O ₅ (質量%)	圧電特性 kr × (ε) ^{1/2}	高温電気抵抗 (Ω・cm at 150°C)
55	0.05	0	0.16	0.04	0.2	19.5	2.69E+12
* 56	0.05	0.05	0.16	0.04	0.2	28.4	2.58E+12
* 57	0.05	0.1	0.16	0.04	0.2	29.3	2.30E+12
* 58	0.05	0.3	0.16	0.04	0.2	28.1	2.06E+12
* 59	0.05	0.8	0.16	0.04	0.2	25.0	2.02E+12
60	0.05	0.9	0.16	0.04	0.2	21.2	1.96E+12

*を付したのは本発明の試料

20

【0084】

【表 8】

試料 No.	Cu ₂ O (質量%)	Yb ₂ O ₃ (質量%)	PbO (質量%)	ZnO (質量%)	Ta ₂ O ₅ (質量%)	圧電特性 kr × (ε) ^{1/2}	高温電気抵抗 (Ω・cm at 150°C)
61	0.05	0	0.16	0.04	0.2	19.5	2.69E+12
* 62	0.05	0.05	0.16	0.04	0.2	28.2	2.55E+12
* 63	0.05	0.1	0.16	0.04	0.2	28.6	2.44E+12
* 64	0.05	0.3	0.16	0.04	0.2	27.4	2.36E+12
* 65	0.05	0.6	0.16	0.04	0.2	25.7	2.20E+12
* 66	0.05	0.8	0.16	0.04	0.2	24.2	2.18E+12
67	0.05	0.9	0.16	0.04	0.2	19.7	2.00E+12

*を付したのは本発明の試料

30

【実施例 4】

【0085】

実施例 4 は、Cu₂O の添加量を表 9 に示すように変動させてその効果を確認する実験の結果を示すものである。なお、圧電磁器組成物は実施例 1 と同様（焼成温度：930、焼成保持時間：4hr）に作製し、かつ圧電特性及び高温電気抵抗を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 9 に示す。

40

【0086】

表 9 に示すように、Cu₂O を添加することにより、高温電気抵抗を向上することができる。ただし、その量が多くなると、圧電特性の低下を無視できなくなるので、本発明では Cu₂O の量を 1.5 質量% 以下とする。

【0087】

【表 9】

試料 No.	Cu ₂ O (質量%)	Dy ₂ O ₃ (質量%)	PbO (質量%)	ZnO (質量%)	Ta ₂ O ₅ (質量%)	圧電特性 kr × (ε) ^{1/2}	高温電気抵抗 (Ω・cm at 150°C)
68	0	0.05	0.16	0.04	0.2	29.0	2.30E+10
* 69	0.005	0.05	0.16	0.04	0.2	28.6	1.10E+12
* 70	0.05	0.05	0.16	0.04	0.2	28.4	2.58E+12
* 71	0.1	0.05	0.16	0.04	0.2	28.6	2.48E+12
* 72	1	0.05	0.16	0.04	0.2	27.7	3.31E+12
* 73	1.5	0.05	0.16	0.04	0.2	27.5	2.76E+12
74	5	0.05	0.16	0.04	0.2	21.2	2.06E+12
75	0.05	0	0.16	0.04	0.2	22.8	7.84E+11

*を付したのは本発明の試料

10

【実施例 5】

【0088】

実施例 5 は、主成分の A サイト元素の組成 a に関する検討を行った実験の結果を示すものである。

主成分の組成を下記の通りとし、当該組成において組成 a を変動させて圧電磁器組成物を作製した。また、副成分は下記の通りとし、圧電磁器組成物の作製方法は実施例 1 と同様（焼成温度：930、焼成保持時間：4hr）とした。圧電特性及び高温電気抵抗を
20
実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 10 に示すが、組成 a が 0.96 ~ 1.03 の範囲にある場合に、圧電特性及び高温電気抵抗に優れた圧電磁器組成物が得られることが確認された。

主成分： $(Pb_{a-0.03}Sr_{0.03})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.1}Ti_{0.43}Zr_{0.47}]O_3$

副成分：Cu₂O = 0.05 質量%、Dy₂O₃ = 0.05 質量%、PbO = 0.16 質量%、ZnO = 0.04 質量%、Ta₂O₅ = 0.2 質量%

【0089】

【表 10】

試料 No.	a	圧電特性 kr × (ε) ^{1/2}	高温電気抵抗 (Ω・cm at 150°C)
68	0.950	21.2	2.48E+12
* 69	0.960	24.1	2.57E+12
* 70	0.995	28.4	2.58E+12
* 71	1.005	25.4	2.67E+12
* 72	1.030	24.5	2.78E+12
73	1.050	19.6	2.32E+12

*を付したのは本発明の試料

30

40

【実施例 6】

【0090】

実施例 6 は、主成分の A サイト元素の組成 b に関する検討を行った実験の結果を示すものである。

主成分の組成を下記の通りとし、当該組成において組成 b を変動させて圧電磁器組成物を作製した。また、副成分は下記の通りとし、圧電磁器組成物の作製方法は実施例 1 と同様（焼成温度：930、焼成保持時間：4hr）とした。圧電特性及び高温電気抵抗を
50
実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 11 に示すが、組成 b が 0 b 0.1 の範囲にある場合に、圧電特性及び高温電気抵抗に優れた圧電磁器組成物が得られることが確認

された。

主成分： $(Pb_{0.995-b}Sr_b)[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.1}Ti_{0.43}Zr_{0.47}]O_3$

副成分： $Cu_2O = 0.05$ 質量%、 $Dy_2O_3 = 0.05$ 質量%、 $PbO = 0.16$ 質量%、 $ZnO = 0.04$ 質量%、 $Ta_2O_5 = 0.2$ 質量%

【0091】

【表11】

試料 No.	b	圧電特性 $kr \times (\epsilon)^{1/2}$	高温電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$ at 150°C)
* 74	0.000	26.8	2.08E+12
* 75	0.010	27.3	2.38E+12
* 76	0.030	28.4	2.58E+12
* 77	0.060	27.2	2.78E+12
* 78	0.100	25.4	2.91E+12
* 79	0.120	20.3	3.08E+12

*を付したのは本発明の試料

10

【実施例7】

【0092】

実施例7は主成分のAサイト置換元素MeをCa、あるいはBaに変えた実験の結果を示すものである。

20

主成分の組成を下記の通りとし、当該組成においてMeを変えて圧電磁器組成物を作製した。また、副成分は下記の通りとし、圧電磁器組成物の作製方法は実施例1と同様（焼成温度： 930 、焼成保持時間： 4hr ）とした。圧電特性及び高温電気抵抗を実施例1と同様に評価した。その結果を表12に示すが、主成分のAサイトの置換元素MeをSrからCaやBaに変えた場合にも、圧電特性及び高温電気抵抗に優れた圧電磁器組成物が得られることが確認された。

主成分： $(Pb_{0.995-0.03}Me_{0.03})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.1}Ti_{0.43}Zr_{0.47}]O_3$

副成分： $Cu_2O = 0.05$ 質量%、 $Dy_2O_3 = 0.05$ 質量%、 $PbO = 0.16$ 質量%、 $ZnO = 0.04$ 質量%、 $Ta_2O_5 = 0.2$ 質量%

30

【0093】

【表12】

試料 No.	Me	圧電特性 $kr \times (\epsilon)^{1/2}$	高温電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$ at 150°C)
* 80	Ca	28.3	2.51E+12
* 81	Ba	28.1	2.68E+12

*を付したのは本発明の試料

40

【実施例8】

【0094】

実施例8は主成分のBサイト元素のx, y, zに関する検討を行った実験の結果を示すものである。

主成分の組成を下記の通りとし、当該組成においてMeを変えて圧電磁器組成物を作製した。また、副成分は下記の通りとし、圧電磁器組成物の作製方法は実施例1と同様（焼成温度： 930 、焼成保持時間： 4hr ）とした。圧電特性及び高温電気抵抗を実施例1

50

と同様に評価した。その結果を表13に示すが、Bサイト元素のx, y, zを本発明の範囲内で変動させた場合であっても、圧電特性及び高温電気抵抗に優れた圧電磁器組成物が得られることが確認された。

主成分： $(Pb_{0.995}Sr_{0.005})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$

副成分： $Cu_2O = 0.05$ 質量%、 $Dy_2O_3 = 0.05$ 質量%、 $PbO = 0.16$ 質量%、 $ZnO = 0.04$ 質量%、 $Ta_2O_5 = 0.2$ 質量%

【0095】

【表13】

10

試料 No.	x	y	z	圧電特性 $kr \times (\epsilon)^{1/2}$	高温電気抵抗 ($\Omega \cdot cm$ at 150°C)
82	0	0.48	0.52	18.4	2.51E+12
* 83	0.05	0.43	0.52	24.2	2.48E+12
* 84	0.05	0.50	0.45	24.0	2.54E+12
* 85	0.10	0.43	0.47	28.4	2.58E+12
* 86	0.10	0.45	0.45	26.0	2.68E+12
* 87	0.10	0.50	0.40	24.6	2.55E+12
88	0.10	0.53	0.37	13.5	2.60E+12
* 89	0.15	0.45	0.40	24.6	2.48E+12

20

*を付したのは本発明の試料

【実施例9】

【0096】

実施例9は主成分に対する副成分として表14に示す物質を添加した実験の結果を示すものである。

主成分の組成を下記の通りとし、当該組成においてMeを変えて圧電磁器組成物を作製した。また、副成分は下記の通りとし、圧電磁器組成物の作製方法は実施例1と同様（焼成温度：930、焼成保持時間：4hr）とした。圧電特性及び高温電気抵抗を実施例1と同様に評価した。その結果を表14に示す。いずれの添加物、添加量においても効果が見られ、圧電特性及び高温電気抵抗に優れた圧電磁器組成物が得られることが確認された。

30

主成分： $(Pb_{0.995}Sr_{0.005})[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$

副成分： $Cu_2O = 0.05$ 質量%、 $Dy_2O_3 = 0.05$ 質量%、 $PbO = 0.16$ 質量%、 $ZnO = 0.04$ 質量%

【0097】

【表 1 4】

試料 No.	副成分の種類	副成分の量	圧電特性 $kr \times (\epsilon)^{1/2}$	高温電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$ at 150°C)
* 90	Ta ₂ O ₅	0.00	20.1	2.18E+12
* 91		0.10	27.6	2.39E+12
* 92		0.20	27.9	2.58E+12
* 93		0.40	28.1	2.64E+12
* 94		0.60	26.9	2.73E+12
* 95		1.00	24.8	2.88E+12
* 96	Sb ₂ O ₃	0.10	23.5	2.34E+12
* 97		0.50	23.4	2.61E+12
* 98	Nb ₂ O ₃	0.10	23.8	2.28E+12
* 99		0.50	23.7	2.52E+12
* 100	WO ₃	0.10	26.5	2.78E+12
* 101		0.50	27.8	2.90E+12

*を付したのは本発明の試料。但し、試料No. 90については本願請求項5の範囲外。

【実施例 1 0】

【 0 0 9 8】

実施例 1 0 は、積層型圧電素子を作製した例を示す。

積層型圧電素子の製造に際しては、先ず、実施例 1 の試料 No. 3 で得られた仮焼物を粉砕した圧電磁器組成物粉末にビヒクルを加え、混練して圧電体層用ペーストを作製した。それとともに、導電材料である Cu 粉末をビヒクルと混練し、内部電極層用ペーストを作製した。続いて、圧電体層用ペースト及び内部電極層用ペーストを用いて、印刷法により積層体の前駆体であるグリーンチップを作製した。さらに、脱バインダ処理を行い、還元焼成条件で焼成し、積層体を得た。還元焼成条件としては、還元性雰囲気（例えば酸素分圧 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6}$ 気圧）下、焼成温度 800 ~ 1200 で焼成を行った。

【 0 0 9 9】

得られた積層体（試料 No. 102）について、EPMA（EPMA - 1600）を用いて、積層体断面の観察を行った。また、実施例 1 と同様、圧電特性及び高温電気抵抗を評価した。結果を表 1 5 に示す。

【 0 1 0 0】

【表 1 5】

試料 No.	形態	圧電特性 $kr \times (\epsilon)^{1/2}$	高温電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$ at 150°C)	Cu存在量(wt%)
* 102	積層体	29.5	1.03E+12	-
103	バルク	29.8	1.95E+10	-
* 104	Cu塗布 バルク	30.6	1.72E+12	0.05

*を付したのは本発明の試料。

「Cu存在量」の欄の「-」は、Cu量を測定していないことを示す。

【 0 1 0 1】

積層体を形成する圧電体層用ペーストのみを上記と同様の条件で焼成して得られた焼結

体（表 15 の試料 No . 1 0 3、「バルク」）は、それ自体では高温電気抵抗が低いものの、積層体として焼成することにより、内部電極層を構成する Cu が圧電体層に拡散し高温電気抵抗が著しく改善された。E P M A によりその存在状態を調べたところ、図 3 に示すように、Cu の偏析はなく、均一に存在していることがわかった。

【 0 1 0 2 】

また、積層体を形成する圧電体層用ペーストの上に、上記 Cu 粉末をビヒクルと混練して得られたペーストを塗布した後に、上記と同様の条件で焼成して焼結体（試料 No . 1 0 4 ）を得た。この焼結体についても圧電特性及び高温電気抵抗を評価した。また、I C P （Inductively Coupled Plasma：誘導結合プラズマ）質量分析装置により、圧電体からなる焼結体部分に存在する Cu 量を測定した。その結果を表 1 5 に示す。焼結の過程で Cu が圧電体中に拡散し、高温電気抵抗が著しく改善されることがこの例からも明らかである。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 0 3 】

【 図 1 】 本実施の形態における積層型圧電素子の一構成例を示す図である。

【 図 2 】 本実施の形態における積層型圧電素子の製造手順を示すフローチャートである。

【 図 3 】 実施例 1 0 で作製した積層型圧電素子の圧電体層の断面 E P M A 写真である。

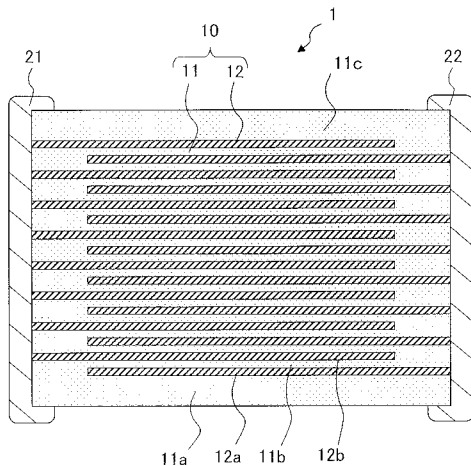
【 符号の説明 】

【 0 1 0 4 】

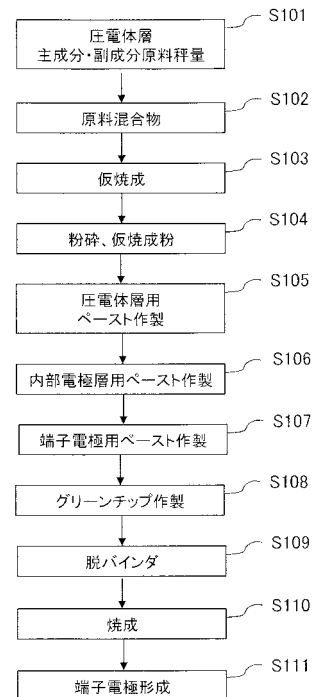
1 ... 積層型圧電素子、 1 0 ... 積層体、 1 1 ... 圧電体層、 1 2 ... 内部電極層、 2 1 , 2 2 ... 端子電極

20

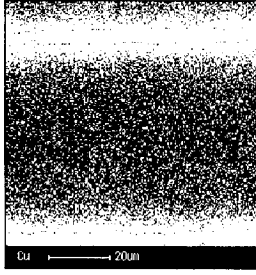
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 41/22 Z

(72)発明者 家住 久美子
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 七尾 勝
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 坂本 英也
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

審査官 武石 卓

(56)参考文献 特開2004-137106(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 3 5 / 4 9 - 3 5 / 4 9 3

H 0 1 L 4 1 / 0 8 3

H 0 1 L 4 1 / 1 8 7

H 0 1 L 4 1 / 2 2

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)