

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7707434号
(P7707434)

(45)発行日 令和7年7月14日(2025.7.14)

(24)登録日 令和7年7月4日(2025.7.4)

(51)国際特許分類	F I
C 0 4 B 35/495 (2006.01)	C 0 4 B 35/495
H 1 0 N 30/853 (2023.01)	H 1 0 N 30/853
H 1 0 N 30/50 (2023.01)	H 1 0 N 30/50
H 1 0 N 30/067 (2023.01)	H 1 0 N 30/067

請求項の数 3 (全16頁)

(21)出願番号	特願2024-520930(P2024-520930)	(73)特許権者	000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市区東桜一丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和5年9月11日(2023.9.11)	(74)代理人	110001036 弁理士法人暁合同特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/033008	(72)発明者	廣瀬 吉進 愛知県名古屋市区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内
(87)国際公開番号	WO2024/070626	(72)発明者	市橋 健太郎 愛知県名古屋市区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内
(87)国際公開日	令和6年4月4日(2024.4.4)	(72)発明者	西 智広 愛知県名古屋市区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内
審査請求日	令和6年4月5日(2024.4.5)	(72)発明者	山崎 正人
(31)優先権主張番号	特願2022-158309(P2022-158309)		
(32)優先日	令和4年9月30日(2022.9.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無鉛圧電組成物、及び圧電素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

M n、T i 及び S c を含むニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主成分とし、
T i に対する S c の含有割合が、0 . 0 0 4 以上 8 以下であり、
前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、以下の組成式 (1) で表され、
 $(A 1_a M 1_b)_c (N b_{d 1} M n_{d 2} T i_{d 3} Z r_{d 4} S c_{d 5}) O_{3+e}$
(1)
但し、元素 A 1 は L i、N a、K のうちの少なくとも 1 種であり、元素 M 1 は B a、C a、
S r のうちの少なくとも 1 種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 . 0 1 \leq b \leq 0 . 2 0$ 、 $a + b = 1$ 、 $0 . 8 0 < c < 1 . 1 0$ 、 $0 . 7 4 5 \leq d 1 \leq 0 . 9 5 9$ 、 $0 . 0 0 1 \leq d 2 \leq 0 . 0 7$ 、 $0 . 0 0 5 \leq d 3 \leq 0 . 0 6$ 、 $0 \leq d 4 \leq 0 . 2 0$ 、 $0 . 0 0 0 2 \leq d 5 \leq 0 . 0 5$ 、 $d 1 + d 2 + d 3 + d 4 + d 5 = 1$ 、e はペロブスカイト型結晶構造を維持し得る任意の値で、 $0 \leq e \leq 0 . 1$ であり、
前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が 1 . 2 μ m 以上 8 . 1 μ m 以下である、無鉛圧電組成物。

【請求項2】

前記元素 M 1 は B a を含み、 $0 . 0 6 \leq b \leq 0 . 2 0$ 、 $0 . 0 6 \leq d 4 \leq 0 . 2 0$ である請求項 1 に記載の無鉛圧電組成物。

【請求項3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の無鉛圧電組成物と電極とが交互に積層された構造を有す

る圧電素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無鉛圧電組成物、及び圧電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、圧電素子の多くは、PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）系の材料で構成されている。しかしながら、PZTに含まれる鉛成分が、環境負荷の原因となるため、問題視されており、近年、鉛を含まない無鉛材料からなる圧電素子の開発が進められている。このような無鉛材料としては、例えば、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物が提案されて

10

【0003】

また、近年、積層型のアクチュエータ等に使用される圧電素子には、高電界駆動、高信頼性が求められている。この種の圧電素子は、内部電極と、非鉛系のニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる圧電セラミックス層とが交互に積層され積層体を備えている（例えば、特許文献1参照）。この圧電素子は、印加される電圧に応じて圧電セラミックスが伸縮するため、高電界下において、良好な圧電特性を示す。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【文献】特許第3945536号公報

【0005】

（発明が解決しようとする課題）

従来の圧電素子に使用される無鉛圧電組成物は、高電界下において良好な圧電特性を示すものの、高温条件下において絶縁性が低いという問題があった。

【発明の概要】

【0006】

本発明の目的は、圧電特性に優れると共に、高温条件下における絶縁性に優れる無鉛圧電組成物等を提供することである。

30

【0007】

（課題を解決するための手段）

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

< 1 > Mn、Ti及びScを含むニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主成分とし、Tiに対するScの含有割合が、0.004以上8以下である無鉛圧電組成物。

【0008】

< 2 > 前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、以下の組成式(1)で表される前記< 1 >に記載の無鉛圧電組成物。

$$(A_{1a}M_{1b})_c(N_{bd_1}M_{nd_2}Ti_{d_3}Zr_{d_4}Sc_{d_5})O_{3+e} \quad \dots \quad (1)$$

40

但し、元素A1はLi、Na、Kのうちの少なくとも1種であり、元素M1はBa、Ca、Srのうちの少なくとも1種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ 、 $0.80 < c < 1.10$ 、 $0 < d_1 < 1$ 、 $0 < d_2 < 1$ 、 $0 < d_3 < 1$ 、 $0 < d_4 < 1$ 、 $0 < d_5 < 1$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = 1$ 、eはペロブスカイト型結晶構造を維持し得る任意の値

【0009】

< 3 > 前記元素M1はBaを含み、 $0.06 < b < 0.20$ 、 $0.06 < d_4 < 0.20$ である前記< 2 >に記載の無鉛圧電組成物。

【0010】

< 4 > 前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が1

50

． 2 μm以上 8 . 1 μm以下である前記 < 1 > 又は < 2 > に記載の無鉛圧電組成物。

【 0 0 1 1 】

< 5 >

前記 < 1 > から < 4 > の何れか 1 つに記載の無鉛圧電組成物と電極とが交互に積層された構造を有する圧電素子。

【 0 0 1 2 】

(発明の効果)

本発明によれば、圧電特性に優れると共に、高温条件下における絶縁性に優れる無鉛圧電組成物等を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【 図 1 】 実施形態 1 に係る圧電素子の斜視図

【 図 2 】 実施形態 2 に係る圧電素子の断面図

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

以下、実施形態に係る無鉛圧電組成物及び圧電素子について説明する。

【 0 0 1 5 】

無鉛圧電組成物は、Mn (マンガン)、Ti (チタン) 及びSc (スカンジウム) を含むニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主成分とする。つまり、無鉛圧電組成物は、主相として、前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を有する。

【 0 0 1 6 】

前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、以下の組成式 (1) で表される。

【 0 0 1 7 】

$(A_1 a M_1 b)_c (N b_{d_1} M n_{d_2} T i_{d_3} Z r_{d_4} S c_{d_5}) O_{3+e} \quad \dots$

(1)

【 0 0 1 8 】

元素A1はアルカリ金属であるLi (リチウム)、Na (ナトリウム)、K (カリウム) のうちの少なくとも1種である。元素M1はアルカリ土類金属であるBa (バリウム)、Ca (カルシウム)、Sr (ストロンチウム) のうちの少なくとも1種である。

【 0 0 1 9 】

上記組成式 (1) において、元素A1と元素M1とは、ペロブスカイト構造のAサイトに配置され、Nb (ニオブ)、Mn (マンガン)、Ti (チタン) 及びZr (ジルコニウム) は、Bサイトに配置される。

【 0 0 2 0 】

上記組成式 (1) における係数 a ~ e の値としては、ペロブスカイト構造が成立する値のうち、無鉛圧電組成物の電気的特性又は圧電特性等の観点で好ましい値が選択される。

【 0 0 2 1 】

具体的には、係数 a , b は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ を満たし、 $a = 0$ (即ち、何れのアルカリ金属を含まない組成物)、 $b = 0$ (即ち、Ba、Ca、Sr の何れも含まない組成物) は除外される。

【 0 0 2 2 】

A サイト全体に対する係数 c は、 $0 . 8 0 < c < 1 . 1 0$ を満たし、 $0 . 9 0 \leq c \leq 1 . 0 5$ が好ましい。

【 0 0 2 3 】

係数 d1、d2、d3、d4、d5 は、 $0 < d_1 < 1$ 、 $0 < d_2 < 1$ 、 $0 < d_3 < 1$ 、 $0 \leq d_4 < 1$ 、 $0 < d_5 < 1$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = 1$ を満たす。d1 = 0 (Nb を含まない組成物)、d2 = 0 (Mn を含まない組成物)、d3 = 0 (Ti を含まない組成物)、d5 = 0 (Sc を含まない組成物) は除外される。Zr の係数 d4 はゼロであってもよい (即ち、Zr を含まない組成物であってもよい) 。

【 0 0 2 4 】

10

20

30

40

50

なお、Nbの係数d₁は、好ましくは、0.745 <math>d_1 < 0.950</math>であり、より好ましくは0.830 <math>d_1 < 0.959</math>である。Mnの係数d₂は、好ましくは、0.001 <math>d_2 < 0.07</math>である。Tiの係数d₃は、好ましくは、0.005 <math>d_3 < 0.06</math>である。Zrの係数d₄は、好ましくは、0 <math>d_4 < 0.2</math>であり、より好ましくは、0 <math>d_4 < 0.1</math>である。Scの係数d₅は、好ましくは、0.0002 <math>d_5 < 0.05</math>である。

【0025】

酸素の係数3 + eのうち、係数eは、通常3である酸素の係数に対し、酸素の欠損或いは過剰を示す正又は負の値である。酸素の係数3 + eは、主相がペロブスカイト型酸化物を構成する値を取り得る。係数eの典型的な値は、e = 0であり、0 <math>e < 0.1</math>が好ましい。なお、係数eの値は、主相の組成の電気的な中性条件から算出することができる。ただし、主相の組成としては、電気的な中性条件からやや外れた組成も許容できる。

10

【0026】

上記組成式(1)において、前記元素M₁がBaを含み、0.06 <math>b < 0.20</math>、かつ0.06 <math>d_4 < 0.20</math>であることが好ましい。上記組成式(1)が、このような条件を満たすと、特に、圧電特性(変位特性)に優れる。なお、この場合において、前記条件としては、更に、0.80 <math>a < 0.94</math>、a + b = 1、0.80 <math>c < 1.10</math>(好ましくは0.90 <math>c < 1.05</math>)、0.745 <math>d_1 < 0.885</math>、0.01 <math>d_2 < 0.07</math>、0.005 <math>d_3 < 0.06</math>、0.06 <math>d_4 < 0.2</math>、0.001 <math>d_5 < 0.04</math>、d₁ + d₂ + d₃ + d₄ + d₅ = 1、0 <math>e < 0.1</math>であることが好ましい。

20

【0027】

上記組成式(1)で表されるニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物のうち、K、Na及びNbを主な金属成分とする酸化物は、「KNN」又は「KNN材」と称され、圧電特性、電気特性等に優れる。

【0028】

なお、上記組成式(1)は、以下の組成式(1A)のように書き換えることができる。

【0029】

(K_{a1}Na_{a2}Li_{a3}Ba_{b1}Ca_{b2}Sr_{b3})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4}Sc_{d5})O_{3+e} ··· (1A)

【0030】

上記組成式(1)と組成式(1A)とは等価であり、a₁ + a₂ + a₃ = aであり、b₁ + b₂ + b₃ = bである。Kの係数a₁は、0 <math>a_1 < 0.7</math>(好ましくは、0.095 <math>a_1 < 0.665</math>)であり、Naの係数a₂は、0 <math>a_2 < 0.9</math>(好ましくは、0.285 <math>a_2 < 0.855</math>)であり、Liの係数a₃は、0 <math>a_3 < 0.2</math>(好ましくは、0 <math>a_3 < 0.1</math>)である。また、Baの係数b₁は、0 <math>b_1 < 0.05</math>であり、Caの係数b₂は、0 <math>b_2 < 0.05</math>であり、Srの係数b₃は、0 <math>b_3 < 0.05</math>である。

30

【0031】

上記組成式(1)又は組成式(1A)で表されるニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物において、Tiに対するScの含有割合(Sc/Ti)は、モル比で、0.004以上8以下である。Tiに対するScの含有割合がこのような範囲であると、圧電特性に優れると共に、高温条件下における絶縁性に優れる無鉛圧電組成物が得られる。

40

【0032】

上記組成式(1A)において、0.06 <math>b_1 < 0.20</math>、かつ0.06 <math>d_4 < 0.20</math>であることが好ましい。上記組成式(1A)が、このような条件を満たすと、特に、圧電特性(変位特性)に優れる。なお、この場合において、前記条件としては、更に、0.400 <math>a_1 < 0.470</math>、0.400 <math>a_2 < 0.470</math>、0 <math>b_2 < 0.02</math>、b₃ = 0、a₁ + a₂ + b₁ + b₂ + b₃ = 1、0.80 <math>c < 1.10</math>(好ましくは0.90 <math>c < 1.05</math>)、0.745 <math>d_1 < 0.885</math>、0.01 <math>d_2 < 0.07</math>、0.005 <math>d_3 < 0.06</math>、0.06 <math>d_4 < 0.2</math>、0.001 <math>d_5 < 0.04</math>、d

50

$1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = 1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ であることが好ましい。

【0033】

本実施形態において、無鉛圧電組成物に含まれる主相の割合は、本発明の目的を損なわない限り、特に制限はないが、例えば、50体積%以上が好ましく、70体積%以上がより好ましく、90体積%以上が更に好ましい。

【0034】

本実施形態の無鉛圧電組成物は、本発明の目的を損なわない限り、前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶相以外に、他の結晶相からなる副相を有していてもよい。

【0035】

また、本実施形態の無鉛圧電組成物において、主相を形成する前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ 以上 $8.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記平均粒子径がこのような範囲であると、特に、高温条件下（例えば、 150°C ）における絶縁性に優れる。前記平均粒子径の測定方法は、後述する。

【0036】

次いで、図1を参照しつつ実施形態1に係る圧電素子200を説明する。図1は、実施形態1に係る圧電素子200の斜視図である。本実施形態の圧電素子200は、図1に示されるように、外観が円板状であり、円板状の圧電層（圧電セラミック層の一例）100と、その圧電層100の上面と下面に取り付けられる電極301、302とを備える。圧電層100は、上述した無鉛圧電組成物により形成される。圧電層100は、厚み方向に分極されている。電極301、302は、例えば、Auからなる。

【0037】

ここで、実施形態1に係る圧電素子200の製造方法の一例を説明する。まず、主相を形成するために必要な、複数種の原料粉末を用意し、それらの原料粉末を、目的とする組成となるように秤量する。原料粉末としては、主相に含まれる各元素の酸化物、各元素の炭酸塩、各元素の水酸化物等であってもよい。秤量後の各原料粉末の混合物にエタノールを加えたものを、ボールミルを用いて、好ましくは15時間以上湿式混合してスラリーを得る。得られたスラリーを乾燥し、乾燥後に得られた混合粉末を、例えば、大気雰囲気下で $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度条件で、1～10時間仮焼して、粉末状の主相仮焼物を得る。

【0038】

次いで、得られた主相仮焼物に対して、分散剤、バインダ及びエタノールを加え、それらの混合物を粉砕・混合してスラリーを得る。その後、得られたスラリーを乾燥し、得られた乾燥物を、適宜、造粒したものを、例えば、 20 MPa の圧力条件で一軸プレスすることにより、円板状のプレ成形体を得る。そして、そのプレ成形体に対して、例えば 150 MPa の圧力条件でCIP処理（冷間静水圧成形処理）を行うことにより、成形体を得る。

【0039】

続いて、得られた成形体を、例えば $200 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度条件で2～10時間保持することで、脱バインダ処理を行う。そして、脱バインダ処理後の成形体を、例えば $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度条件下で、かつNi/NOの平衡酸素分圧より1桁以上還元側になるように圧力を制御した還元雰囲気下で、2～5時間保持して焼成することにより、圧電層を得る。

【0040】

得られた圧電層の両表裏面に、例えばスパッタリング法により、Auからなる電極を形成する。その後、圧電層に電極が形成された積層物に対して、 50°C のシリコンオイル中で、 5 kV/mm の直流電圧を印加する分極処理を行うことにより、圧電層の電圧特性を発現させる。このようにして、圧電素子200が得られる。

【0041】

次いで、図2を参照しつつ実施形態2に係る圧電素子10を説明する。図2は、実施形態2に係る圧電素子10の断面図である。本実施形態の圧電素子10は、図2に示される

10

20

30

40

50

ように、圧電層（電圧セラミック層の一例）11と、圧電層11に接する複数の内部電極12, 13と、内部電極12, 13に接続される2つの外部電極14, 15とを備える。圧電層11は、上述した無鉛圧電組成物により形成される。内部電極12, 13は、卑金属（例えば、ニッケル）を主成分とする。圧電層11と内部電極12, 13とは、交互に積層されている。より具体的には、圧電層11と内部電極12, 13とは、圧電層11、内部電極12、圧電層11、内部電極13、圧電層11等の順で積層されており、1つの圧電層11が2つの内部電極12, 13によって挟まれている。2つの外部電極14, 15は、圧電層11と内部電極12, 13との積層体の外面に配されている。外部電極14, 15は、例えばAuを主成分とする。1つの圧電層11に接する2つの内部電極12, 13のうち一方の内部電極12の一端は、一方の外部電極14に接続され、他方の内部電極13の一端は、他方の外部電極15に接続されている。外部電極14, 15間に電圧が印加されることで圧電層11が伸縮し、圧電素子10全体が伸縮する。

10

【0042】

ここで、実施形態2に係る圧電素子10の製造方法の一例を説明する。まず、主相を形成するために必要な、複数種の原料粉末を用意し、それらの原料粉末を、目的とする組成となるように秤量する。原料粉末としては、主相に含まれる各元素の酸化物、各元素の炭酸塩、各元素の水酸化物等であってもよい。秤量後の各原料粉末の混合物にエタノールを加えたものを、ボールミルを用いて、好ましくは15時間以上湿式混合してスラリーを得る。得られたスラリーを乾燥し、乾燥後に得られた混合粉末を、例えば、大気雰囲気下で600~1000の温度条件で、1~10時間仮焼して、粉末状の主相仮焼物を得る。

20

【0043】

次いで、得られた主相仮焼物に対して、分散剤、バインダ及び有機溶剤（例えば、トルエン）を加え、それらの混合物を粉碎・混合してスラリーを得る。その後、ドクターブレード法等を使用して、スラリーをシート形状に加工することにより、セラミックグリーンシートを作製する。

【0044】

次に、内部電極用導電性ペーストを用いて、セラミックグリーンシートの一面に、例えばスクリーン印刷により、内部電極となる電極層を形成する。電極層は、卑金属を主成分とし、例えば、ニッケル(Ni)を主成分とする。

【0045】

その後、電極層が形成された複数のセラミックグリーンシートを、電極層が両側面から互い違いに露出するように積層し、得られた積層体の表裏両面に、更に、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートをそれぞれ積層する。得られた積層体を圧着することにより、セラミックグリーンシートと電極層とが交互に積層された積層体を得る。この積層体を、所望の形状に切断し、その後、例えば200~400の温度条件で、2~10時間保持することで、脱バインダ処理を行う。

30

【0046】

脱バインダ処理後の積層体を、例えば1000~1200の温度条件下で、かつNi/NOの平衡酸素分圧より1桁以上還元側になるように圧力を制御した還元雰囲気下で、2~5時間保持して焼成する。

40

【0047】

焼成後の積層体の側面を適宜、研磨した後、例えばスパッタリング法により、Auからなる一对の外部電極を積層体の側面に形成する。一对の外部電極は、積層体を間に置きつつ互いに向かい合うように形成される。外部電極が形成された積層体に対して、分極処理を行うことにより、圧電素子10が得られる。このようにして無鉛圧電組成物からなる圧電層と、電極（内部電極）とが交互に積層された構造を有する圧電素子（積層型圧電素子）10が得られる。

【0048】

上述した実施形態1及び実施形態2の製造方法は共に一例であり、圧電素子を製造するための他の種々の工程や処理条件を採用可能である。例えば、無鉛圧電組成物が副相を含

50

む場合、副相を形成するために必要な、複数種の原料粉末を用意し、それらの原料粉末を用いて、適宜、粉末状の副相仮焼物を作製してもよい。そして、得られた副相仮焼物を、主相仮焼物に対して所定の割合で、適宜、混合して、目的とする圧電素子を形成してもよい。また、電極の材料としては、白金（Pt）、銀パラジウム（Ag-Pd）、銀（Ag）等の金属又は合金を用いてもよい。

【0049】

本明細書で開示される無鉛圧電組成物及び圧電素子は、高電界下での圧電特性に優れると共に、高温条件下（例えば、150）においても絶縁性に優れる。このような無鉛圧電組成物及び圧電素子は、振動検知用途、圧力検知用途、発振用途、圧電デバイス用途等に広く用いることが可能である。例えば、各種振動を検知するセンサ類（ノックセンサ及び燃焼圧センサ等）、振動子、アクチュエータ、フィルタ等の圧電デバイス、高電圧発生装置、マイクロ電源、各種駆動装置、位置制御装置、振動抑制装置、流体吐出装置（塗料吐出及び燃料吐出等）等に利用することができる。

10

【実施例】

【0050】

以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0051】

〔実施例1～48及び比較例1～8〕

（主相仮焼物の作製）

原料粉末として、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 TiO_2 粉末、 ZrO_2 粉末、 $MnCO_3$ 粉末、 $BaCO_3$ 粉末、 Sc_2O_3 粉末を用意し、これらの各原料粉末を、表1～表4に示すような組成物が得られるように秤量した。秤量後の各原料粉末の混合物に、適量のエタノールを加えたものを、ボールミルを用いて15時間湿式混合してスラリーを得た。得られたスラリーを乾燥し、乾燥後に得られた混合粉末を、大気雰囲気下で600～1100の温度条件で、1～10時間仮焼して、粉末状の主相仮焼物を得た。

20

【0052】

（圧電素子の作製）

得られた主相仮焼物に対して、分散剤、バインダ及びエタノールを加え、それらの混合物を粉碎・混合してスラリーを得た。その後、得られたスラリーを乾燥し、得られた乾燥物を、適宜、造粒したものを、20MPaの圧力条件で一軸プレスすることにより、円板状のプレ成形体を得た。そして、そのプレ成形体に対して、150MPaの圧力条件でCIP処理（冷間静水圧成形処理）を行うことにより、成形体を得た。

30

【0053】

得られた成形体を、200～400の温度条件で2～10時間保持することで、脱バインダ処理を行った。そして、脱バインダ処理後の成形体を、1000～1200の温度条件下で、かつNi/NOの平衡酸素分圧より1桁以上還元側になるように圧力を制御した還元雰囲気下で、2～5時間保持して焼成することにより、圧電層を得た。

【0054】

得られた圧電層の両表裏面に、スパッタリング法により、Auからなる電極を形成した。その後、圧電層に電極が形成された積層物に対して、50のシリコンオイル中で、5kV/mmの直流電圧を印加する分極処理を行うことにより、圧電層の電圧特性を発現させて、圧電素子を得た。

40

【0055】

〔圧電特性の評価〕

各実施例及び各比較例の各圧電素子（圧電層）について、レーザードップラー振動計を使用し、1～10kV/mmの電界を印加し、測定周波数100Hzで素子の縦方向の変位量Sを測定し、この変位量Sを電界Eで除算して各電界のS/E値を算出し、S/E値の最大値Smax/Emaxで変位特性（圧電特性）を評価した。結果は、表1～表4に

50

示した。

【 0 0 5 6 】

〔 絶縁抵抗の測定 〕

各実施例及び各比較例の各電圧素子について、以下に示される方法により、絶縁抵抗 ($\cdot m$) を測定した。150 のシリコンオイル中に、圧電素子を入れた状態で、直流電圧を 5 kV / mm の条件で 1 分間印加し、その際の絶縁抵抗 ($\cdot m$) を測定した。結果は、表 1 ~ 表 4 に示した。

【 0 0 5 7 】

〔 主相の分析 〕

各実施例及び各比較例の各電圧素子 (圧電層) について、走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分析 (SEM - EDS) を用いて、以下に示される方法で、主相の組成分析を行った。圧電素子の圧電層を、厚み方向に切断し、その切断面を研磨した。そして、その研磨面を、SEM を用いて、3000 倍の倍率で撮影し、得られた画像から、主相中の任意の結晶粒子 3 点を選択し、それら 3 点の結晶粒子について、EDS を用いて各元素の定量分析を行った。その際、電子線の測定プローブ径は約 1 μm とした。そして、その 3 点の結晶粒子における各元素の定量値の平均値より、各実施例及び各比較例の組成を求めた。結果は、表 1 ~ 表 4 に示した。なお、表 1 ~ 表 4 中の「 - 」は、装置の検出限界未満であることを示す。

10

【 0 0 5 8 】

〔 主相の結晶粒子の平均粒子径 〕

実施例 1 2、実施例 4 5 ~ 4 8、比較例 6 ~ 8 の各電圧素子 (圧電層) の前記研磨面を、走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) を用いて、3000 倍の倍率で撮影し、得られた SEM 画像 (反射電子像) に対して、一辺が 250 μm の正方形の測定範囲を設定した。そして、その測定範囲内に存在する、複数の結晶粒子について、画像解析ソフトを使用して、それぞれ長軸径と短軸径とを求めた。結晶粒子における長軸径と短軸径とは互いに直交し、また、長軸径と短軸径とはそれぞれ各軸における最大値とした。そして、各結晶粒子について、長軸径と短軸径の平均値を、各結晶粒子の粒径 (粒子径) とした。このようにして求められた、上記測定範囲内の各結晶粒子の粒径の平均値を、主相の結晶粒子の平均粒子径 (μm) とした。

20

【 0 0 5 9 】

30

40

50

【表 1】

元素	A 1		M 1					N b	M n	T i			Z r	S c	Sc/Ti (d5/d3)	Smax/ E _{max} (pm/V)	絶縁抵抗 (Ω・m)				
	K	N a	B a	b			c			d											
				a 1	a 2	b 1				b 2	b 3	d 1						d 2	d 3	d 4	d 5
係数																					
比較例 1	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.920	0.02	-	0.05	0.01	-	0.05	0.01	-	98	3 × 10 ⁹				
比較例 2	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.910	0.02	0.02	0.05	-	-	0.05	-	測定不能	2 × 10 ⁵					
比較例 3	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.920	-	0.02	0.05	0.01	0.500	0.05	0.01	測定不能	測定不能					
実施例 1	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.924	0.02	0.005	0.05	0.001	0.200	0.05	0.001	160	2 × 10 ⁹					
実施例 2	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.915	0.02	0.005	0.05	0.01	2.000	0.05	0.01	145	3 × 10 ⁹					
実施例 3	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.885	0.02	0.005	0.05	0.04	8.000	0.05	0.04	132	3 × 10 ⁹					
比較例 4	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.875	0.02	0.005	0.05	0.05	10.000	0.05	0.05	104	3 × 10 ⁹					
実施例 4	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.920	0.02	0.01	0.05	0.0002	0.020	0.05	0.0002	170	8 × 10 ⁸					
実施例 5	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.919	0.02	0.01	0.05	0.001	0.100	0.05	0.001	180	2 × 10 ⁹					
実施例 6	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.917	0.02	0.01	0.05	0.003	0.300	0.05	0.003	178	2 × 10 ⁹					
実施例 7	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	0.050	0.05	0.001	190	3 × 10 ⁹					
実施例 8	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.900	0.02	0.02	0.05	0.01	0.500	0.05	0.01	174	3 × 10 ⁹					
実施例 9	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.880	0.02	0.02	0.05	0.03	1.500	0.05	0.03	168	6 × 10 ⁹					
実施例 1 0	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.900	0.02	0.03	0.05	0.0005	0.017	0.05	0.0005	226	7 × 10 ⁸					
実施例 1 1	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.899	0.02	0.03	0.05	0.001	0.033	0.05	0.001	230	1 × 10 ⁹					
実施例 1 2	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.895	0.02	0.03	0.05	0.005	0.167	0.05	0.005	227	2 × 10 ⁹					
実施例 1 3	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.890	0.02	0.03	0.05	0.01	0.333	0.05	0.01	222	3 × 10 ⁹					
実施例 1 4	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.870	0.02	0.03	0.05	0.03	1.000	0.05	0.03	206	2 × 10 ⁹					
実施例 1 5	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.850	0.02	0.03	0.05	0.05	1.667	0.05	0.05	196	3 × 10 ⁹					
実施例 1 6	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.885	0.02	0.04	0.05	0.005	0.125	0.05	0.005	210	2 × 10 ⁹					

【 0 0 6 0 】

【表 2】

元素 係数	A 1		M 1						N b	M n	T i	Z r			S c	S _c /T _i (d5/d3)	S _{max} / E _{max} (pm/V)	絶縁抵抗 (Ω・m)			
	K	N a	B a	b			c	d 1				d 2	d 3	d 4					d 5		
				a 1	a 2	b 1														b	
																				b 2	b 3
実施例 1 7	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.880	0.02	0.04	0.05	0.01	0.250	206	2 × 10 ⁹							
実施例 1 8	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.880	0.02	0.05	0.05	0.0002	0.004	148	4 × 10 ⁸							
実施例 1 9	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.875	0.02	0.05	0.05	0.005	0.100	162	9 × 10 ⁸							
実施例 2 0	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.870	0.02	0.05	0.05	0.01	0.200	154	2 × 10 ⁹							
実施例 2 1	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.830	0.02	0.05	0.05	0.05	1.000	143	3 × 10 ⁹							
比較例 5	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.870	0.02	0.06	0.05	0.0002	0.003	106	8 × 10 ⁸							
実施例 2 2	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.869	0.02	0.06	0.05	0.001	0.017	137	2 × 10 ⁹							
実施例 2 3	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.928	0.001	0.02	0.05	0.001	0.050	186	1 × 10 ⁹							
実施例 2 4	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.919	0.01	0.02	0.05	0.001	0.050	191	3 × 10 ⁹							
実施例 2 5	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.879	0.05	0.02	0.05	0.001	0.050	186	3 × 10 ⁹							
実施例 2 6	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.859	0.07	0.02	0.05	0.001	0.050	175	2 × 10 ⁹							
実施例 2 7	0.095	0.855	0.05	-	-	1.00	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	0.050	146	2 × 10 ⁹							
実施例 2 8	0.665	0.285	0.05	-	-	1.00	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	0.050	148	1 × 10 ⁹							
実施例 2 9	0.495	0.495	0.01	-	-	1.00	0.959	0.02	0.02	-	0.001	0.050	138	3 × 10 ⁹							
実施例 3 0	0.475	0.475	-	0.05	-	1.00	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	0.050	167	2 × 10 ⁹							
実施例 3 1	0.475	0.475	-	-	0.05	1.00	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	0.050	146	2 × 10 ⁹							
実施例 3 2	0.450	0.450	0.05	0.05	-	1.00	0.859	0.02	0.02	0.1	0.001	0.050	188	2 × 10 ⁹							
実施例 3 3	0.095	0.855	0.05	-	-	0.90	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	0.050	142	3 × 10 ⁹							
実施例 3 4	0.095	0.855	0.05	-	-	1.05	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	0.050	135	2 × 10 ⁹							

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

【表 3】

元素	A 1		M 1			c	N b	M n	T i	Z r	S c			Smax/ Emax ($\mu\text{m}/\text{V}$)	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{m}$)								
	K	N a	B a	C a	S r						d 1	d 2	d 3			d 4	d 5						
																		a			d		
																		a 1	a 2	a 3	b 1	b 2	b 3
係数																							
実施例 3 5	0.470	0.470	0.06	-	-	1.00	0.885	0.02	0.03	0.06	0.005	0.167	251	3×10^9									
実施例 3 6	0.460	0.460	0.08	-	-	1.00	0.865	0.02	0.03	0.08	0.005	0.167	273	3×10^9									
実施例 3 7	0.450	0.450	0.10	-	-	1.00	0.845	0.02	0.03	0.10	0.005	0.167	348	3×10^9									
実施例 3 8	0.425	0.425	0.15	-	-	1.00	0.795	0.02	0.03	0.15	0.005	0.167	327	4×10^9									
実施例 3 9	0.400	0.400	0.20	-	-	1.00	0.745	0.02	0.03	0.20	0.005	0.167	248	4×10^9									
比較例 6	0.375	0.375	0.25	-	-	1.00	0.695	0.02	0.03	0.25	0.005	0.167	91	2×10^9									
実施例 4 0	0.450	0.450	0.10	-	-	1.00	0.849	0.02	0.03	0.10	0.001	0.050	325	2×10^9									
実施例 4 1	0.450	0.450	0.10	-	-	1.00	0.835	0.02	0.005	0.10	0.04	8.000	313	3×10^9									
実施例 4 2	0.450	0.450	0.10	-	-	1.00	0.865	0.02	0.03	0.08	0.005	8.000	323	2×10^9									
実施例 4 3	0.440	0.440	0.10	0.02	-	1.00	0.845	0.02	0.03	0.10	0.005	0.167	338	2×10^9									

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

比較例 1 の無鉛圧電組成物は、Mn 及び Sc を含みつつ、Ti を含まないニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる場合である。比較例 1 の圧電素子は、高温条件下における絶縁性に優れるものの、S / E 値の最大値 S_{max} / E_{max} が $98 \text{ pm} / \text{V}$ であり、圧電特性に問題があった。

【 0 0 6 5 】

比較例 2 の無鉛圧電組成物は、Mn 及び Ti を含みつつ、Sc を含まないニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる場合である。比較例 2 の圧電素子は、高温条件下における絶縁性に問題があった。比較例 2 の場合、絶縁抵抗を測定できなかった。また、比較例 2 の圧電素子は、圧電特性に問題があった。

10

【 0 0 6 6 】

比較例 3 の無鉛圧電組成物は、Ti 及び Sc を含みつつ、Mn を含まないニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる場合である。比較例 3 の無鉛圧電組成物は、Mn を含まないため、焼結性等が悪く、高温条件下における絶縁性、及び圧電特性に問題があった。比較例 3 の場合、S / E 値、及び絶縁抵抗を測定できなかった。

【 0 0 6 7 】

比較例 4 の無鉛圧電組成物は、Ti に対する Sc の含有割合が、大き過ぎる場合である ($S_{c} / T_{i} = 10$)。比較例 4 の圧電素子は、高温条件下における絶縁性に優れるものの、S / E 値の最大値 S_{max} / E_{max} が $104 \text{ pm} / \text{V}$ であり、圧電特性に問題があった。

20

【 0 0 6 8 】

比較例 5 の無鉛圧電組成物は、Ti に対する Sc の含有割合が、小さ過ぎる場合である ($S_{c} / T_{i} = 0.003$)。比較例 5 の圧電素子は、高温条件下における絶縁性に優れるものの、S / E 値の最大値 S_{max} / E_{max} が $106 \text{ pm} / \text{V}$ であり、圧電特性に問題があった。

【 0 0 6 9 】

無鉛圧電組成物は Ti を含むことで、高い圧電特性が得られるものの、Ti の含有量が多過ぎると絶縁性が低下する。また、無鉛圧電組成物は Sc を含むことで、高温条件下における高い絶縁性が得られる。ただし、Sc を多量に含むと強誘電性が失われ易くなる (つまり、圧電特性が低下する) ため、Ti の含有量が少ない場合には、圧電特性が低下する。なお、Ti の含有量が多い場合は、強誘電性が失われ難いため、Sc を多量に含んでも圧電特性は低下しない。したがって、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる無鉛圧電組成物の場合、Ti に対する Sc の含有割合が、圧電特性と高温条件下における絶縁性との両立に重要であると推測される。なお、前記無鉛圧電組成物は、Mn を含むことで、焼結性が向上し、圧電特性が発現する。

30

【 0 0 7 0 】

表 3 に示されるように、実施例 35 ~ 実施例 43 の圧電素子に使用される無鉛圧電組成物は、Mn、Ti 及び Sc を含むニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主成分 (主相) とし、かつ前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物における、Ti に対する Sc の含有割合が、モル比で、 0.004 以上 8 以下となっている。特に、実施例 35 ~ 実施例 43 の場合、無鉛圧電組成物の主相を構成するニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、Ba と、Zr とを含み、かつ上記組成式 (1) における係数 b の範囲が、 $0.06 \leq b \leq 0.20$ であり、係数 d4 の範囲が、 $0.06 \leq d4 \leq 0.20$ である。また、上記組成式 (1A) における係数 b1 の範囲が $0.06 \leq b1 \leq 0.20$ であり、係数 d4 の範囲が、 $0.06 \leq d4 \leq 0.20$ である。このような実施例 35 ~ 実施例 43 の場合、S / E 値の最大値 S_{max} / E_{max} が、 $248 \text{ pm} / \text{V}$ 以上であり、特に、圧電特性 (変位特性) に優れる。

40

【 0 0 7 1 】

これに対して、表 3 に示されるように、比較例 6 の場合、無鉛圧電組成物の主相を構成するニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、上記組成式 (1) における係数 b の

50

値が、実施例 3 5 等と比べて大きく、また、係数 d_4 の値が、実施例 3 5 等と比べて大きい。このような比較例 6 の場合、 S/E 値の最大値 S_{max}/E_{max} が、 91 pm/V であり、圧電特性（変位特性）に問題があった。

【0072】

また、表 4 に示されるように、実施例 1 2、及び実施例 4 4 ~ 実施例 4 8 の場合、前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ 以上 $8.1 \mu\text{m}$ 以下である。このような実施例 1 2、及び実施例 4 4 ~ 実施例 4 8 の場合、特に、高温条件下（ 150°C ）における絶縁性に優れることが確かめられた。

【0073】

これに対して、表 4 に示されるように、比較例 7 は、結晶粒子の平均粒子径が、 $4.3 \mu\text{m}$ であるものの、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物における、 T_i に対する S_c の含有割合が、モル比で、 0.003 の場合である。このような比較例 7 では、絶縁抵抗値の値が低く、絶縁性に問題があった。また、比較例 8 は、結晶粒子の平均粒子径が大き過ぎる場合であり、このような比較例 8 では、絶縁抵抗値の値が低く、絶縁性に問題があった。

10

【0074】

なお、表 4 には、実施例 1 2、実施例 4 4 ~ 実施例 4 8、比較例 7、比較例 8 における、製造条件（焼成温度（ $^\circ\text{C}$ ）、保持時間（hrs））が示されている。

【符号の説明】

【0075】

10, 200... 圧電素子、11, 100... 圧電層（圧電セラミック層）、12, 13... 内部電極、14, 15... 外部電極、301, 302... 電極

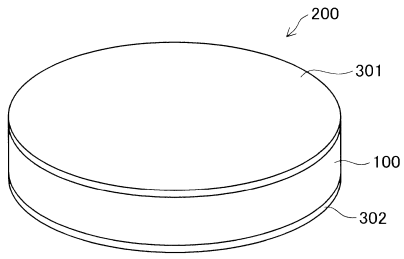
20

30

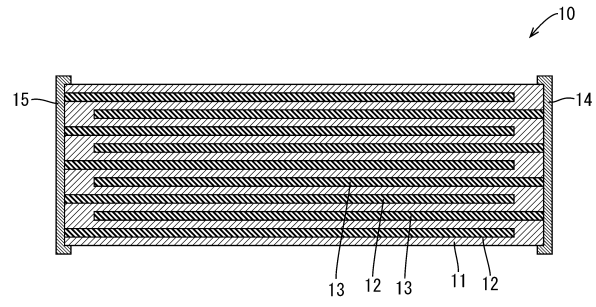
40

50

【図面】
【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内

審査官 田中 永一

- (56)参考文献 特開2015-202972(JP,A)
特開2015-205805(JP,A)
特開2015-205806(JP,A)
特開2018-088524(JP,A)
中国特許出願公開第101857436(CN,A)
国際公開第2023/074139(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C04B 35/495
H10N 30/853
H10N 30/50
H10N 30/067