

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572998号  
(P5572998)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C O 4 B 35/00 (2006.01)</b>	C O 4 B 35/00 J
<b>H O 1 L 41/187 (2006.01)</b>	H O 1 L 41/18 I O 1 J
<b>H O 1 L 41/22 (2013.01)</b>	H O 1 L 41/22
<b>H O 1 L 41/09 (2006.01)</b>	H O 1 L 41/08 C
<b>H O 1 L 41/08 (2006.01)</b>	H O 1 L 41/08 Z
請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-124252 (P2009-124252)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成21年5月22日(2009.5.22)		T D K 株式会社
(65) 公開番号	特開2010-269983 (P2010-269983A)		東京都港区芝浦三丁目9番1号
(43) 公開日	平成22年12月2日(2010.12.2)	(72) 発明者	田中 大介
審査請求日	平成23年12月15日(2011.12.15)		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	古川 正仁
			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	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
		審査官	武石 卓
			最終頁に続く

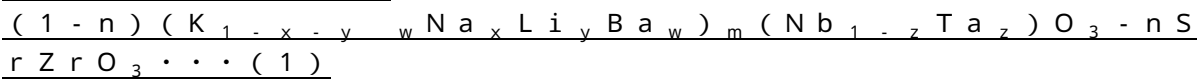
(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物及び圧電素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ペロブスカイト型酸化物からなる圧電磁器組成物であって、  
前記ペロブスカイト型酸化物は、AサイトにNa、K、Li、Ba及びSr、並びにBサイトにNb、Ta及びZrを有し、

下記一般式(1)で表され、



[式(1)中、x、y、z、w、m、及びnは、それぞれ

$$\begin{aligned} &0.4 < x < 0.7、 \\ &0.02 < y < 0.3、 \\ &0.5 < x + y < 0.75、 \\ &0 < z < 0.3、 \\ &0 < w < 0.01、 \\ &0.98 < m < 1.0、 \text{及び} \\ &0.045 < n < 0.07 \text{を満たす。} \end{aligned}$$

-50～150の温度範囲内において結晶相転移をするものであり、  
前記結晶相転移に伴う吸熱量が4J/g以下である圧電磁器組成物。

【請求項2】

請求項1記載の圧電磁器組成物からなる圧電磁器と、該圧電磁器の表面上に設けられ

た電極と、を備える圧電素子。

【請求項 3】

内部電極と請求項 1 ~ 2 のいずれか一項記載の圧電磁器組成物からなる圧電磁器とが交互に積層された素体と、

該素体を挟むように該素体の両端面にそれぞれ設けられ、前記内部電極と電氣的に接続されている一対の端子電極と、を備える圧電素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧電磁器組成物及びそれを用いた圧電素子に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電界を加えると機械的な歪み及び応力を発生する、いわゆる圧電現象を示す圧電磁器が知られている。このような圧電磁器は、アクチュエータや圧電ブザー、発音体、センサなどの各種圧電素子に用いられている。

【0003】

圧電磁器を利用したアクチュエータは、微量な変位を高精度に得ることができると共に、発生応力が大きい等の特徴を有しており、例えば、精密工作機械や光学装置の位置決めに用いられている。アクチュエータに用いられる圧電磁器用の組成物としては、優れた圧電性を有するチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) が最も多く利用されている。しかし、チタン酸ジルコン酸鉛は鉛を多く含んでいるので、最近では、酸性雨による鉛の溶出など地球環境に及ぼす影響が懸念されている。そこで、チタン酸ジルコン酸鉛に代わる、鉛の量が十分に低減された圧電磁器組成物が求められている。かかる要求に応じて、鉛を含有しない様々な圧電磁器組成物が提案されている (特許文献 1 参照)。

20

【0004】

鉛を含有しない代表的なペロブスカイト型構造の圧電磁器組成物としては、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) が知られている。しかしながら、その圧電特性が十分ではないため、他の様々な圧電磁器組成物が検討されている。このうち、常温付近において比較的高い圧電特性を実現できる圧電磁器組成物として、 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN) などのニオブ酸アルカリ塩を用いることが検討されている (非特許文献 1 参照)。

30

【0005】

このような圧電磁器組成物を通常のデバイスに用いられる圧電磁器の材料として用いることにより、高い圧電特性を発揮することが期待される。しかしながら、圧電特性の高いニオブ酸アルカリ塩は、室温付近に斜方晶 - 正方晶の相転移温度を有していることが多く、結晶相転移温度を跨ぐような熱サイクルのある環境下で使用すると、結晶相転移の繰り返しにより、強誘電体ドメイン構造が変化し、圧電特性が低下してしまう (非特許文献 1 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2004 - 300019 号公報

40

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】Shujun Zhang et al., "Mitigation of thermal and fatigue behavior in  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based lead free piezoceramics", Applied physics letters 92, 152904 (2008)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このため、構成元素として Pb を有しないペロブスカイト型酸化物を含み、デバイス使

50

用温度（ - 5 0 ~ 1 5 0 ）付近で温度が変動する環境下で使用しても圧電特性が低下し  
 難い圧電磁器組成物が求められている。

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、温度変動による圧電特性の低下を十分  
 に抑制し、優れた圧電特性を維持することが可能な圧電磁器組成物、及び該圧電磁器組  
 成物を用いた圧電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】

【 0 0 1 0 】

上記目的を達成するため、本発明では、ペロブスカイト型酸化物を含有する圧電磁器組  
 成物であって、ペロブスカイト型酸化物は、AサイトにNa、K、Li、Ba及びSr、  
 並びにBサイトにNb、Ta及びZrを有し、- 5 0 ~ 1 5 0 の温度範囲内において結  
 晶相転移をするものであり、結晶相転移に伴う吸熱量が4 J / g以下である圧電磁器組成  
 物を提供する。

10

【 0 0 1 1 】

本発明の圧電磁器組成物によれば、自動車や電子機器などのデバイスの使用温度付近で  
 の温度変動による圧電特性の経時的な低下を十分に抑制することができる。このような効  
 果が得られる要因を本発明者らは次のように推測している。本発明の圧電磁器組成物は、  
 デバイス使用温度付近で結晶相転移するペロブスカイト型酸化物を含んでいることから、そ  
 の使用温度において優れた圧電特性を有する。また、結晶相転移に伴う吸熱量が4 J / g  
 以下と従来の圧電磁器組成物に比べて小さいことから、温度変動によるペロブスカイト型  
 酸化物の結晶相転移の急激に進行を抑制することが可能となり、分極状態を良好に維持す  
 ることができると考えられる。したがって、温度変動により相転移温度を跨ぐような温度  
 環境下で継続的に使用した場合であっても、ドメイン構造の急激な変化を抑制することが  
 可能となり優れた圧電特性を維持することができると考えられる。

20

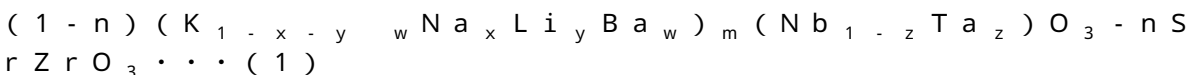
【 0 0 1 2 】

本発明の圧電磁器組成物は、ペロブスカイト型酸化物全体に対し、Sr及びZrの含有  
 割合がSrZrO<sub>3</sub>換算で4.5 ~ 7 mol %であることが好ましい。これによって、温  
 度変動による圧電特性の低下を一層十分に抑制することができる。

【 0 0 1 3 】

本発明は、別の側面において、下記一般式（1）で表されるペロブスカイト型酸化物を  
 含む圧電磁器組成物を提供する。

30



[式（1）中、x、y、z、w、m、及びnは、それぞれ

$$0.4 < x < 0.7、$$

$$0.02 < y < 0.3、$$

$$0.5 < x + y < 0.75、$$

$$0 < z < 0.3、$$

$$0 < w < 0.01、$$

$$0.98 < m < 1.0、及び$$

$$0.045 < n < 0.07を満たす。]$$

40

【 0 0 1 4 】

上記組成を有するペロブスカイト型酸化物を含有する圧電磁器組成物は、デバイス使用  
 温度付近での温度変動による圧電特性の低下を十分に抑制することができる。このよう  
 な効果が得られる要因を本発明者らは次のように推測している。上述の圧電磁器組成物は、  
 特定の組成を有するペロブスカイト型酸化物を含有しているため、デバイス使用温度付近  
 で結晶相転移する。このため、デバイス使用温度付近で優れた圧電特性を示す。また、結  
 晶相転移に伴う吸熱量を十分に低減することができるため、温度変動によるペロブスカ  
 イト型酸化物の結晶相転移の急激な進行を抑制することが可能となり、分極状態を良好に維  
 持することができると考えられる。したがって、温度変動により結晶相転移温度を跨ぐよ

50

うな温度環境下で継続的に使用した場合であっても、ドメイン構造の急激な変化を抑制することが可能となり優れた圧電特性を維持することができると考えられる。

【0015】

本発明は、さらに別の側面において、上述の圧電磁器組成物からなる圧電磁器と、該圧電磁器の表面上に設けられた電極と、を備える圧電素子を提供する。また、本発明の圧電素子は、内部電極と上述のいずれかの圧電磁器組成物からなる圧電磁器とが交互に積層された素体と、該素体を挟むように該素体の両端面にそれぞれ設けられ、内部電極と電氣的に接続されている一対の端子電極と、を備える圧電素子であってもよい。

【0016】

本発明の圧電素子は、上記特徴を有する圧電磁器組成物からなる圧電磁器を備えていることから、デバイス使用温度付近での温度変動による圧電特性の低下を十分に抑制することができる。

10

【発明の効果】

【0017】

上記本発明によれば、温度変動による圧電特性の低下を十分に抑制し、優れた圧電特性を維持することが可能な圧電磁器組成物、及び該圧電磁器組成物を用いた圧電素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の圧電素子の一実施形態を示す斜視図である。

20

【図2】本発明の圧電素子の別の実施形態を示す一側面図である。

【図3】本発明の圧電磁器組成物からなる圧電磁器の示差走査熱量分析結果の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、場合により図面を参照して、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0020】

図1は本発明の圧電素子の一実施形態を示す斜視図である。圧電素子20は、圧電磁器1と、この圧電磁器1の対向する一対の面上にそれぞれ設けられた電極2, 3とを備えている。

30

【0021】

圧電磁器1は、例えば、厚さ方向、すなわち一対の電極2, 3が対向する方向に分極されており、電極2, 3を介して電圧が印加されることにより、厚み方向に縦振動および径方向に広がり振動することができる。電極2, 3は、例えば、金(Au)などの金属により形成されている。電極2, 3には、ワイヤなどを介して外部電源と電氣的に接続することができる(図示しない)。

【0022】

圧電磁器1は、本発明の一実施形態に係る圧電磁器組成物からなる焼結体であり、この圧電磁器組成物は主成分としてペロブスカイト型酸化物を含有する。このペロブスカイト型酸化物は、一般式 $ABO_3$ で表したときに、Aサイトに必須元素としてNa、K、Li、Ba及びSrを有し、Bサイトに必須元素としてNb、Ta及びZrを有する。なお、ペロブスカイト型酸化物は、2以上の成分からなる固溶体であってもよい。

40

【0023】

本実施形態の圧電磁器組成物は、結晶相転移の温度を $-50 \sim 150$ の温度範囲内に有するペロブスカイト型酸化物を含有しており、その結晶相転移に伴う吸熱量が圧電磁器組成物全体を基準として $4 \text{ J/g}$ 以下と従来の圧電磁器組成物に比べて十分に小さくなっている。このペロブスカイト型酸化物は、 $-50 \sim 150$ の温度範囲内において、温度上昇又は温度下降に伴い、例えば斜方晶から正方晶に、またはその逆に結晶相転移する。なお、室温付近において一層優れた圧電特性を示す圧電磁器組成物とする観点から、ペロブスカイト型酸化物は、好ましくは $0 \sim 100$ 、より好ましくは $5 \sim 50$ 、さらに好

50

ましくは10～40に結晶相転移の温度を有する。また、結晶相転移に伴う吸熱量は、圧電磁器組成物全体を基準として、好ましくは0～3 J/g、より好ましくは0～2 J/gである。

【0024】

圧電磁器組成物の結晶相は、X線回折によって同定することが可能であることから、結晶相転移の有無はX線回折によって判定することができる。このため、例えば圧電磁器組成物を昇温又は降温しながらX線回折測定を都度行うことによって、ペロブスカイト型酸化物の結晶相転移の温度を確認することができる。

【0025】

結晶相転移に伴う吸熱量の測定は、示差走査熱量計を用いて測定することができる。すなわち、圧電磁器組成物を昇温又は降温しながら示差走査熱量分析とX線回折分析と並行して行い、X線回折分析によって結晶相転移が検出された時の示差走査熱量分析における吸熱ピークを用いて、結晶相転移に伴う吸熱量を算出することができる。

10

【0026】

本実施形態の圧電磁器組成物は、上述のペロブスカイト型酸化物以外に、特に本発明の効果が損なわれない範囲において、副成分として、他の金属化合物や不可避的不純物を含んでいてもよい。金属化合物としては、Mn酸化物などのMn化合物やCu酸化物などのCu化合物を含むことが好ましい。Mn化合物やCu化合物を含むことによって、圧電磁器1の電気機械結合係数(Qm)を向上させることができる。ただし、圧電磁器組成物中におけるペロブスカイト型酸化物の含有量は、温度変動による圧電特性の低下をより一層抑制する観点から、好ましくは90質量%以上であり、より好ましくは95質量%以上であり、さらに好ましくは98質量%以上であり、特に好ましくは99質量%以上である。

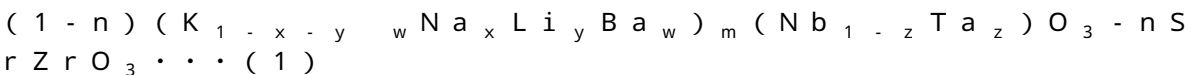
20

【0027】

圧電磁器組成物は鉛(Pb)を含んでいてもよいが、その含有量は1質量%以下であることが好ましく、鉛を全く含まないことがより好ましい。鉛の含有量が十分に低減された圧電磁器組成物は、焼成時における鉛の揮発、および圧電素子などの圧電部品として市場に流通し廃棄された後における環境中への鉛の放出を最小限に抑制することができる。このような圧電磁器組成物は、例えば、圧電素子であるアクチュエータなどの振動素子、発音体またはセンサなどの材料として好ましく用いることができる。

【0028】

本実施形態の圧電磁器組成物に含まれるペロブスカイト型酸化物は、圧電特性を向上させる観点から、下記一般式(1)で表される組成を有することが好ましい。



[式(1)中、x、y、z、w、m、及びnは、それぞれ

$$0.4 < x < 0.7、$$

$$0.02 < y < 0.3、$$

$$0.5 < x + y < 0.75、$$

$$0 < z < 0.3、$$

$$0 < w < 0.01、$$

$$0.98 < m < 1.0、及び$$

$$0.045 < n < 0.07を満たす。]$$

40

【0029】

この場合、圧電磁器組成物は、ペロブスカイト型酸化物として、 $(K_{1-x-y}Na_xLi_yBa_w)_m(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ と $SrZrO_3$ との固溶体を含有する。この固溶体全体、すなわちペロブスカイト型酸化物全体に対する $SrZrO_3$ のモル比率は4.5～7mol%である。このモル比率は、より好ましくは5～6mol%である。すなわち、上記一般式(1)におけるnは、好ましくは0.05 < n < 0.06を満たす。これによって、温度変動による圧電特性の低下を一層十分に抑制することができる。上記モル比率は、例えばICP発光分光分析によって測定することができる。

50

## 【0030】

上記一般式(1)における $x$ は、好ましくは $0.45 < x < 0.6$ 、より好ましくは $0.5 < x < 0.55$ を満たす。 $x$ をこのような数値範囲を満たす値にすることによって、圧電特性に一層優れる圧電磁器組成物とすることができる。また、 $y$ は、好ましくは $0.02 < y < 0.2$ 、より好ましくは $0.03 < y < 0.1$ を満たす。 $y$ をこのような数値範囲を満たす値にすることによって、圧電特性に一層優れる圧電磁器組成物とすることができる。

## 【0031】

上記一般式(1)における $z$ は、好ましくは $0.04 < z < 0.2$ 、より好ましくは $0.05 < z < 0.15$ を満たす。 $z$ をこのような数値範囲を満たす値にすることによって、圧電特性に一層優れる圧電磁器組成物とすることができる。また、 $w$ は、好ましくは $0.001 < w < 0.008$ 、より好ましくは $0.003 < w < 0.007$ を満たす。 $w$ をこのような数値範囲を満たす値にすることによって、圧電特性に一層優れる圧電磁器組成物とすることができる。また、 $m$ は、好ましくは $0.99 < m < 1$ を満たす。 $m$ をこのような数値範囲を満たす値にすることによって、圧電特性に一層優れる圧電磁器組成物とすることができる。

10

## 【0032】

圧電磁器1の相対密度は95%以上であることが好ましい。このような高い相対密度を有する焼結体で構成される圧電磁器1は、一層優れた圧電特性を示す。なお、圧電磁器1の相対密度は、アルキメデス法によって測定することができる。圧電磁器1の相対密度は、焼成温度や焼成時間を変えることによって調整することができる。

20

## 【0033】

次に、図1に示す圧電素子20の製造方法について以下に説明する。まず、圧電磁器1の主成分となるペロブスカイト型酸化物の原料として、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、バリウム、ストロンチウム、ニオブ、ジルコニウム、バリウム及びタンタルをそれぞれ含む酸化物粉末を準備する。ペロブスカイト型酸化物の原料としては、酸化物に代えて、上述の金属元素の炭酸塩また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。

## 【0034】

次いで、準備した各原料を十分に乾燥させたのち、上記一般式(1)で表される組成となるような比率で各原料を混合し、 $700 \sim 950$  で $2 \sim 4$ 時間仮焼する。これによって、上記一般式(1)で表される、ペロブスカイト型酸化物を含む仮焼体を得られる。

30

## 【0035】

次に、仮焼体をボールミルなどにより有機溶媒中又は水中で十分に粉碎する。粉碎して得られた粉碎物を乾燥し、一軸プレス成形機や静水圧成形機(CIP)などを用いてプレス成形して、 $1000 \sim 1200$  で $2 \sim 8$ 時間焼成する。これによって、上記式(1)で表されるペロブスカイト型化合物を主成分として含有する焼結体を得ることができる。焼成は、例えば空気中で行うことが可能であり、焼成温度や焼成時間を変えることによって得られる焼結体の相対密度を調整することができる。

## 【0036】

次に、得られた焼結体を、必要に応じて加工し、加工した焼結体の一对の面上に電極2, 3をそれぞれ設け、加熱したシリコンオイル中で電界を印加して分極処理を行う。これにより、図1に示す圧電磁器(焼結体)1、及び圧電磁器1と該圧電磁器1を挟むように設けられる電極2, 3とを備える圧電素子20を得ることができる。電極2, 3は、Ag(銀)などのペーストを焼結体の表面上に塗布した後、乾燥し、焼成することによって形成することができる。

40

## 【0037】

圧電磁器1の製造方法は、上述の製造方法に限定されるものではなく、水熱合成法やゾルゲル法などの製造方法であってもよい。

## 【0038】

50

本実施形態の圧電素子 20 は、上記一般式 (1) で表されるペロブスカイト型酸化物を主成分として含有する圧電磁器組成物からなる圧電磁器 1 を備えている。この圧電磁器組成物は、室温付近に結晶相転移温度を有するペロブスカイト型酸化物を含有しており、その結晶相転移に伴う吸熱量は十分に小さい。このため、鉛を実質的に含有しないにもかかわらず、結晶相転移温度付近で温度変動のある環境下において継続的に使用しても、圧電特性の低下を十分に抑制することが可能であり、優れた圧電特性を長期的に維持することができる。

【0039】

次に、本発明の圧電素子の別の実施形態について説明する。

【0040】

図 2 は本発明の圧電素子の別の実施形態を示す一側面図である。図 2 に示す積層型の圧電素子である積層型圧電素子 10 は、直方体状の積層体 11 と、この積層体 11 の対向する端面にそれぞれ形成された一对の端子電極 17A, 17B とを備えている。

【0041】

積層体 11 は、圧電体層 12 を介して内部電極層 (電極層) 13A, 13B を交互に積層してなる素体 14 と、この素体 14 をその積層方向の両端面側 (図中上下方向) から挟み込むように設けられた一对の保護層 15 及び 16 とから構成される。素体 14 において、圧電体層 12 と内部電極層 13A, 13B は交互に積層されている。

【0042】

圧電体層 12 は、上記実施形態に係る圧電磁器組成物からなる圧電磁器で構成される層である。この圧電磁器は、上記実施形態に係る圧電素子 20 に備えられる圧電磁器 1 と同様の組成を有する。圧電体層 12 の 1 層当たりの厚さは、任意に設定することが可能であり、例えば 1 ~ 100  $\mu\text{m}$  にすることができる。

【0043】

内部電極層 13A は、一方の端部が積層体 11 における端子電極 17A が形成された端面に露出するように形成されている。また、内部電極層 13B は、一方の端部が積層体 11 における端子電極 17B が形成された端面に露出するように形成されている。内部電極層 13A, 13B はそれぞれ平行となるように設けられており、内部電極層 13A と内部電極 13B とは、これらの大部分が積層方向に重なり合うように配置されている。

【0044】

内部電極 13A, 13B 間に挟まれた圧電体層 12 の活性領域 18 は、内部電極 13A, 13B に電圧を印加したときに積層方向に伸縮 (変位) する活性部分となる。一方、内部電極 13A, 13B 間に挟まれていない領域 19 は不活性部分である。

【0045】

内部電極層 13A, 13B の材質としては、例えば、Au, Pt, Pd, Ni, Cu 又は Ag などの金属、或いはこれらの金属を 2 種以上含有する合金 (Ag - Pd 合金など) が用いられる。保護層 15, 16 は、セラミックスから構成され、圧電磁器で構成される層であることが好ましい。この保護層 15, 16 を形成する圧電磁器としては、圧電体層 12 と同様の組成を有するものが挙げられる。保護層 15, 16 及び圧電体層 12 を構成する圧電磁器の組成は、同じであっても異なってもよい。

【0046】

端子電極 17A, 17B は、これらが設けられている積層体 11 の端面において、当該端面に露出している内部電極 13A, 13B の端部とそれぞれ接している。これにより、端子電極 17A, 17B は、内部電極 13A, 13B とそれぞれ電氣的に接続される。この端子電極 17A, 17B は、Ag, Au, Cu 等を主成分とする導電材料から構成することができる。端子電極 17A, 17B の厚さは、用途や積層型圧電素子のサイズ等によって適宜設定されるが、例えば 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  にすることができる。

【0047】

次に積層型圧電素子 10 の製造方法について説明する。積層型圧電素子 10 の製造方法においては、まず、上述の圧電磁器 1 の製造方法と同様に、ペロブスカイト型酸化物の原

10

20

30

40

50

料である、リチウム、ナトリウム、カリウム、ストロンチウム、ニオブ、ジルコニウム、バリウム及びタンタルをそれぞれ含む酸化物粉末、炭酸塩粉末、又はシュウ酸塩粉末を準備する。これらを所定の比率で配合し、ボールミル等により湿式粉碎した後、これを乾燥させて混合粉体を得る。続いて、この混合粉体に、有機バインダ、有機溶剤、有機可塑性剤等を加えてボールミル等により20時間程度の混合を行い、圧電体ペーストを得る。

**【0048】**

この圧電体ペーストを、例えばドクターブレード法によって、ポリエチレンテレフタレート（PET）製のベースフィルム上等に塗布して、圧電体層12を形成するための圧電体グリーンシートを得る。この圧電体グリーンシートは、上記混合粉体及びバインダを主に含有する。

10

**【0049】**

その後、圧電体グリーンシート上に、スクリーン印刷法等により内部電極13A, 13B形成用の電極ペーストを塗布し、この電極ペーストからなる電極ペースト層を形成する。こうして、圧電体グリーンシート上に電極ペースト層を備える積層用シートを得る。この際、電極ペースト層は、上述した内部電極13A及び13Bの形状が得られるようなパターンでそれぞれ形成する。

**【0050】**

ここで、電極ペースト層を形成するための電極ペーストは、Au, Pt, Pd, Ni, Cu又はAgなどの金属、或いはこれらの金属を2種以上含有する合金（Ag-Pd合金など）、バインダ及び有機溶剤を含むものである。バインダ及び有機溶剤としては、公知のものが使用できる。電極ペースト中の金属の合計含有量は、40質量%以上とすることが好ましく、50～60質量%とすることがより好ましい。

20

**【0051】**

次に、積層用シートを、電極ペースト層と圧電体グリーンシートとが交互に配置されるように複数重ねるとともに、この積層構造の積層方向の両端面の表面上に、更に圧電体グリーンシートを複数層ずつ積層する。こうして得られた積層体を、適宜加熱しながら積層方向に加圧し、更に必要に応じて所望のサイズに切断することで、積層体グリーン（積層体）を得ることができる。

**【0052】**

その後、この積層体グリーンを、安定化ジルコニアセッター等に載置した後、大気雰囲気中で加熱することにより、圧電体グリーンシート及び電極ペースト層中に含まれるバインダや有機溶剤を除去する脱脂処理を行う。

30

**【0053】**

それから、脱バインダ後の積層体グリーンに対し、密閉された容器中（空気雰囲気）で、例えば1000～1200で2～8時間の加熱を行う焼成処理（本焼成）を行い、積層体11を得る。この本焼成処理において、圧電体グリーンシート及び電極ペースト層が一体焼成され、電極ペースト層から内部電極13A, 13Bが形成され、内部電極13A, 13B間に挟まれた圧電体グリーンシートから圧電体層12が形成される。また、積層体グリーンの積層方向の両端面上に積層された圧電体グリーンシートから、保護層15, 16がそれぞれ形成される。

40

**【0054】**

次に、得られた積層体11の積層方向に平行であり互いに対向している端面（内部電極13A, 13Bの端部が露出している端面）に、端子電極17A, 17Bをそれぞれ焼き付ける。具体的には、端子電極17A, 17Bを構成する金属、有機バインダ等を含む端子電極形成用のペーストを積層体11の上記端面に塗布した後、これを焼成することで、端子電極17A, 17Bが形成される。このようにして、図2に示す構造を有する積層型圧電素子10が得られる。なお、端子電極17A, 17Bは、上記の焼付けのほか、スパッタリング、蒸着、無電解めっき等の方法によっても形成することができる。

**【0055】**

そして、例えば、この積層型圧電素子10に対し、室温～150の環境下、端子電極

50

17A, 17B間に電界強度が2~5kV/mmとなるように10~30分間程度電圧を印加する分極処理を行うことで、圧電アクチュエータとして機能する積層型圧電素子10を得ることができる。

【0056】

本実施形態の積層型圧電素子10は、上記一般式(1)で表されるペロブスカイト型酸化物を主成分として含有する圧電磁器組成物からなる圧電体層12を備えている。この圧電磁器組成物は、室温付近に結晶相転移温度を有するペロブスカイト型酸化物を含有しており、結晶相転移に伴う吸熱量が十分に小さい。このため、鉛を実質的に含有しないにも関わらず、結晶相転移温度付近で継続的に使用しても、温度変動に伴う圧電特性の低下を十分に抑制することが可能であり、優れた圧電特性を長期的に維持することができる。

10

【0057】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではない。例えば、圧電磁器1に含まれるペロブスカイト型酸化物の組成は、上記一般式(1)で表されるものに限定されず、AサイトにNa、K、Li、Ba及びSr、並びにBサイトにNb、Ta及びZrを有するとともに、-50~150の温度範囲内において結晶相転移するものであり、圧電磁器組成物全体を基準とした結晶相転移に伴う吸熱量が4J/g以下であるようなものであれば特に制限なく用いることができる。

【実施例】

【0058】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

20

【0059】

(実施例1~4、比較例1~8、参考例1)

[圧電素子の作製]

以下の手順で図1に示すような圧電素子20を作製した。まず、ペロブスカイト型酸化物の原料粉末として、 $K_2CO_3$ 粉末、 $Nb_2O_5$ 粉末、 $BaCO_3$ 粉末、 $TiO_2$ 粉末、 $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 粉末、 $Li_2CO_3$ 粉末、 $SrCO_3$ 粉末、 $PbO_2$ 粉末、 $ZnO_2$ 粉末、 $Sb_2O_3$ 粉末を準備した。これらの原料粉末を十分に乾燥させた後、表1に示す組成となるような比率で配合し、ボールミルを用いて純水中で十分に混合して混合粉末を得た。その後、当該混合粉末を乾燥し、700~950で2時間仮焼した。仮焼して得られた粉体に、ポリビニルアルコール(PVA)を加え、一軸成形してペレット化した後、バインダを除去し、温度950~1160、2時間の焼成条件にて、密閉系で焼成して焼結体を得た。

30

【0060】

得られた焼結体の研磨、切断処理を行い、金電極を焼結体の対向するそれぞれの面上にスパッタにより形成し、120~150、15分間、直流2~5kV/mmの条件で分極処理した。これによって、表1に示す組成を有するペロブスカイト型酸化物からなる圧電磁器1を備える、実施例1~4、比較例1~8及び参考例1の圧電素子20(図1)を得た。

【0061】

40

[結晶相転移温度の測定]

圧電素子20を電気炉中に設置した後、LCRメータ(商品名:HP4284A)を用い、-40~300の温度範囲に亘って昇温する過程及び降温する過程において、圧電素子の静電容量が極大となるときに温度をそれぞれ測定した。そして、これらの測定値の平均値を求め、これを結晶相転移温度とした。その結果を表1に示す。なお、結晶の相転移(斜方晶-正方晶)が発生していることは、X線回折装置(リガク製、商品名:Ultima III)を用いて確認した。X線回折の測定条件は以下の通りとした。

【0062】

2 側角:10~80°

走査速度:20°/min

50

サンプリングステップ：0.02°

【0063】

[吸熱量の測定]

実施例1～4、比較例1～8及び参考例1の組成を有する、焼結体（圧電磁器）を粉碎し、粉末状の圧電磁器組成物を調製した。この圧電磁器組成物の結晶相転移（斜方晶 - 正方晶）に伴う吸熱量を以下の手順で測定した。まず、圧電磁器組成物を、-40 から300 まで20 /minで昇温しながら、示差走査熱量計（リガク製、商品名：DSC 8230）とX線回折装置（リガク製、商品名：Ultima III）を用いて、示差走査熱量分析とX線回折パターン測定とを並行して行った。そして、X線回折パターン測定によって、結晶の相転移を確認しながら、示差走査熱量計で熱流量を測定し、図3に示すような、結晶相転移の温度付近における吸熱ピークを求めた。

10

【0064】

図3に示す測定曲線から、吸熱量を次の通りにして求めた。まず、測定曲線の吸熱ピーク前後の半直線部分を結んでベースラインbを描いた。このベースラインbと測定曲線とで囲まれる領域Qの面積を求め、これを吸熱量とした。吸熱ピークが全く検出されなかった場合は、吸熱量「0」とした。得られた吸熱量から測定試料1g当たりの吸熱量（J/g）を算出した。その結果を表1に示す。なお、X線回折の測定条件は、上述の「結晶相転移温度の測定」と同様とし、示差走査熱量分析の測定条件は以下の通りとした。

【0065】

測定雰囲気：窒素

測定試料の量：試料ホルダー（7mm×7mm×0.25mm）に充填

DSCリファレンス：アルミニウム

20

【0066】

[圧電定数の測定]

圧電素子20の圧電定数 $d_{33}$ は、室温（20）において、 $d_{33}$ メータ（IAAS製、商品名：ZJ-4B）を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0067】

[熱サイクル試験]

圧電素子20を、試験槽（TABAI製、商品名：MC810）に投入し、下記i)～iv)の工程を1サイクルとする熱サイクル試験を行った。10サイクル実施後の圧電素子20の圧電定数 $d_{33}$ を上述の「圧電定数の測定」と同様にして行った。その結果を表1に示す。

30

i) 125 で30分間保持

ii) 5 /minで120 から -40 まで降温

iii) -40 で30分間保持

iv) 5 /minで -40 から125 まで昇温

【0068】

[熱衝撃試験]

圧電素子20を、試験槽（TABAI製、商品名：MC810）に投入し、下記i)～iv)の工程を1サイクルとする耐熱衝撃試験を行った。1000サイクル実施後の圧電素子20の圧電定数 $d_{33}$ を上述の「圧電定数の測定」と同様にして行った。その結果を表1に示す。

40

i) 125 で15分間保持

ii) 72 /minで125 から -55 まで降温

iii) -55 で15分間保持

iv) 72 /minで -55 から125 まで昇温

【0069】

【表 1】

	組成	結晶相転移 温度 °C	吸熱量 J/g	圧電定数			
				加熱試験前		熱サイクル試験後	
				pC/N	pC/N	pC/N	pC/N
実施例 1	$0.955(\text{Li}_{0.050}\text{Na}_{0.567}\text{K}_{0.378}\text{Ba}_{0.005})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.045\text{SrZrO}_3$	16	3	276	266	263	
実施例 2	$0.950(\text{Li}_{0.050}\text{Na}_{0.567}\text{K}_{0.378}\text{Ba}_{0.005})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.050\text{SrZrO}_3$	26	0	298	299	296	
実施例 3	$0.940(\text{Li}_{0.050}\text{Na}_{0.567}\text{K}_{0.378}\text{Ba}_{0.005})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.060\text{SrZrO}_3$	21	2	279	274	275	
実施例 4	$0.930(\text{Li}_{0.050}\text{Na}_{0.567}\text{K}_{0.379}\text{Ba}_{0.005})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.070\text{SrZrO}_3$	17.6	3	258	252	250	
比較例 1	$(\text{Li}_{0.05}\text{Na}_{0.567}\text{K}_{0.378}\text{Ba}_{0.005})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3$	36	9	165	112	22	
比較例 2	$0.980(\text{Li}_{0.050}\text{Na}_{0.566}\text{K}_{0.379}\text{Ba}_{0.005})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.020\text{SrZrO}_3$	9.1	11	270	189	59	
比較例 3	$0.960(\text{Li}_{0.050}\text{Na}_{0.567}\text{K}_{0.378}\text{Ba}_{0.005})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.040\text{SrZrO}_3$	11.85	8	233	204	201	
比較例 4	$0.925(\text{Li}_{0.050}\text{Na}_{0.567}\text{K}_{0.378}\text{Ba}_{0.005})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.075\text{SrZrO}_3$	14.9	5	130	121	102	
比較例 5	$0.940(\text{Li}_{0.049}\text{Na}_{0.561}\text{K}_{0.375}\text{Ba}_{0.016})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.060\text{SrZrO}_3$	7.8	8	186	149	29	
比較例 6	$0.940(\text{Li}_{0.048}\text{Na}_{0.545}\text{K}_{0.366}\text{Ba}_{0.037})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.060\text{SrZrO}_3$	6.9	7	168	134	26	
比較例 7	$(\text{Li}_{0.052}\text{Na}_{0.474}\text{K}_{0.474})(\text{Nb}_{0.948}\text{Sb}_{0.052})\text{O}_3$	35	6	260	232	32	
比較例 8	$(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.44}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3$	40	5	299	240	55	
参考例 1	$\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{Ti}_{0.42}\text{Zr}_{0.48}]\text{O}_3$	-(注1)	-	482	480	478	

(注1): 測定温度範囲において、結晶相転移がなかった。

## 【0070】

実施例 1 ~ 4 の圧電磁器組成物は、いずれも室温において優れた圧電定数を有することが確認された。また、これらの圧電磁器組成物は、デバイス使用温度付近に正方晶 - 斜方晶の結晶相転移温度を有しているが、いずれも吸熱量が比較例 1 ~ 8 の圧電磁器組成物よりも小さく、熱サイクル試験及び熱衝撃試験後においても、優れた圧電定数を維持できる

ことが確認された。

【 0 0 7 1 】

一方、比較例 1 ~ 8 の圧電磁器組成物は、結晶相転移に伴う吸熱量が大きく、熱サイクル試験又は熱衝撃試験後において、圧電定数が大幅に低下してしまうことが確認された。

【 0 0 7 2 】

なお、実施例 1 ~ 4 及び比較例 2 ~ 6 の圧電磁器組成物は、表 1 に示すように 2 成分系の固溶体からなるものであるが、一般式  $ABO_3$  の組成として、表 2 のように表すこともできる。すなわち、実施例 1 ~ 4 の圧電磁器組成物は、A サイトに Na、K、Li、Ba 及び Sr、並びに B サイトに Nb、Ta 及び Zr を有するペロブスカイト型酸化物から構成される。

【 0 0 7 3 】

【表 2】

	組成 ( $ABO_3$ )
実施例 1	$(Li_{0.048}Na_{0.541}K_{0.361}Ba_{0.005}Sr_{0.045})(Nb_{0.86}Ta_{0.095}Zr_{0.045})O_3$
実施例 2	$(Li_{0.047}Na_{0.539}K_{0.359}Ba_{0.005}Sr_{0.05})(Nb_{0.855}Ta_{0.095}Zr_{0.05})O_3$
実施例 3	$(Li_{0.047}Na_{0.533}K_{0.355}Ba_{0.005}Sr_{0.06})(Nb_{0.846}Ta_{0.094}Zr_{0.06})O_3$
実施例 4	$(Li_{0.046}Na_{0.527}K_{0.352}Ba_{0.005}Sr_{0.07})(Nb_{0.837}Ta_{0.093}Zr_{0.07})O_3$
比較例 2	$(Li_{0.049}Na_{0.555}K_{0.371}Ba_{0.005}Sr_{0.02})(Nb_{0.882}Ta_{0.098}Zr_{0.02})O_3$
比較例 3	$(Li_{0.048}Na_{0.544}K_{0.363}Ba_{0.005}Sr_{0.04})(Nb_{0.864}Ta_{0.096}Zr_{0.04})O_3$
比較例 4	$(Li_{0.046}Na_{0.524}K_{0.35}Ba_{0.005}Sr_{0.075})(Nb_{0.833}Ta_{0.092}Zr_{0.075})O_3$
比較例 5	$(Li_{0.046}Na_{0.527}K_{0.352}Ba_{0.015}Sr_{0.06})(Nb_{0.846}Ta_{0.094}Zr_{0.06})O_3$
比較例 6	$(Li_{0.045}Na_{0.516}K_{0.344}Ba_{0.035}Sr_{0.06})(Nb_{0.846}Ta_{0.094}Zr_{0.06})O_3$

【符号の説明】

【 0 0 7 4 】

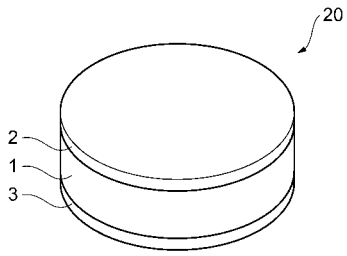
1 ... 圧電磁器、2, 3 ... 電極、10 ... 積層型圧電素子、11 ... 積層体、12 ... 圧電体層、13A, 13B ... 内部電極、14 ... 素体、15, 16 ... 保護層、17A, 17B ... 端子電極、18 ... 活性領域、19 ... 不活性領域、20 ... 圧電素子。

10

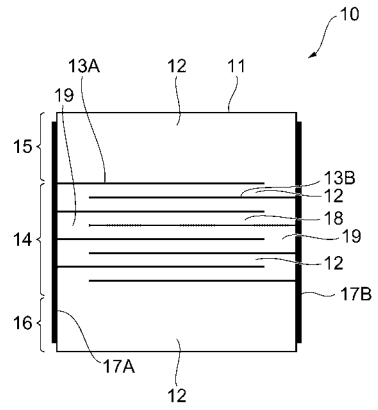
20

30

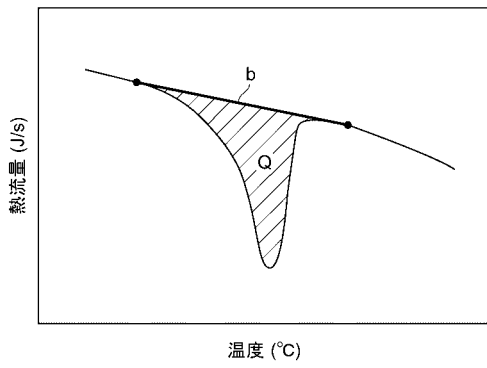
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>H 0 1 L 41/18 (2006.01)</i>		H 0 1 L 41/08	L
<i>H 0 1 L 41/083 (2006.01)</i>		H 0 1 L 41/18	1 0 1 Z
<i>H 0 3 H 9/17 (2006.01)</i>		H 0 1 L 41/08	S
		H 0 1 L 41/08	Q
		H 0 3 H 9/17	A

(56)参考文献 FURUKAWA, Masahito et al., Alkaline Niobate-based Lead-free Piezoelectric Ceramics, ABSTRACT BOOK, The 6th Asian Meeting on Electroceramics, The 28th Electronics Division Meeting of CS, 日本, 日本セラミックス協会, 2008年10月22日, pp.38

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 3 5 / 0 0  
H 0 1 L 4 1 / 0 8  
H 0 1 L 4 1 / 0 8 3  
H 0 1 L 4 1 / 0 9  
H 0 1 L 4 1 / 1 8  
H 0 1 L 4 1 / 1 8 7  
H 0 1 L 4 1 / 2 2  
H 0 3 H 9 / 1 7  
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 M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )