

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-52999

(P2010-52999A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/00 (2006.01)	C O 4 B 35/00 J	4 G O 3 O
H O 1 L 41/187 (2006.01)	H O 1 L 41/18 I O 1 J	5 J 1 O 8
H O 1 L 41/24 (2006.01)	H O 1 L 41/22 A	
H O 1 L 41/22 (2006.01)	H O 1 L 41/22 B	
H O 1 L 41/083 (2006.01)	H O 1 L 41/08 S	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-221490 (P2008-221490)	(71) 出願人	000204284
(22) 出願日	平成20年8月29日 (2008.8.29)		太陽誘電株式会社
			東京都台東区上野6丁目16番20号
		(74) 代理人	100127513
			弁理士 松本 悟
		(74) 代理人	100140198
			弁理士 江藤 保子
		(72) 発明者	波多野 桂一
			東京都台東区上野6丁目16番20号 太
			陽誘電株式会社内
		(72) 発明者	岸本 純明
			東京都台東区上野6丁目16番20号 太
			陽誘電株式会社内
最終頁に続く			

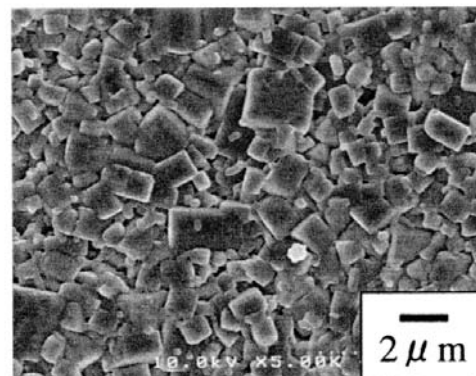
(54) 【発明の名称】 圧電セラミックス及びその製造方法並びに圧電デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】鉛を含有しないアルカリ含有ニオブ酸系ペロブスカイト構造を有する圧電セラミックスにおいて、高圧下における焼成、特殊な雰囲気化における焼成、精緻な焼成条件の制御をすることなく、緻密且つ、内部の多結晶構造が微細且つ均一な圧電セラミックス、その製造方法、及びその圧電セラミックスを用いた圧電デバイスを提供する。

【解決手段】圧電セラミックスにおいて、 $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ (x, y, z, w はモル比を示し、それぞれ $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq w < 1$ である。)を主相とし、副相として $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を含有していることを特徴とする。また、圧電セラミックスの製造方法において、上記主相となる組成物を得るステップと、上記副相となる組成物を得るステップと、両者を混合するステップと、両者の混合物を、成形し、焼成するステップと、を有することを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ (x, y, z, w はモル比を示し、それぞれ $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq w < 1$ である。) を主相とし、副相として $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を含有していることを特徴とする圧電セラミックス。

【請求項 2】

$(1-a)[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3 + aK_3Nb_3O_6Si_2O_7$ (a はモル比を示す。) としたとき、 $0.003 \leq a \leq 0.10$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の圧電セラミックス。

10

【請求項 3】

X 線回折法によって分析したとき、前記 $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ の結晶相に対応するスペクトルの最強ピークのピーク強度 I_1 と、前記 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ の結晶相に対応するスペクトルの最強ピークのピーク強度 I_2 と、の比 I_2/I_1 が $0.8\% \sim 9.0\%$ であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の圧電セラミックス。

【請求項 4】

第一の電極と第二の電極とが圧電セラミック層を介して対向する圧電デバイスにおいて、前記圧電セラミック層が請求項 1～請求項 3 のいずれか一項に記載の圧電セラミックスで形成されていることを特徴とする圧電デバイス。

20

【請求項 5】

前記第一の電極と前記第二の電極とが圧電セラミック層を介して交互に複数層積み重ねられており、前記第一の電極と電氣的に接続する第一の端子電極と、前記第二の電極と電氣的に接続する第二の端子電極と、を有することを特徴とする請求項 4 に記載の圧電デバイス。

【請求項 6】

$[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ (x, y, z, w はモル比を示し、それぞれ $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq w < 1$ である。) で表されるペロブスカイト組成物を得るステップと、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ で表される組成物を得るステップと、前記 $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ と前記 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ とを混合するステップと、両者の混合物を、成形し、焼成するステップと、を有することを特徴とする圧電セラミックスの製造方法。

30

【請求項 7】

$K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ で表される組成物を得るステップと、カリウムを含有する材料、ナトリウムを含有する材料、リチウムを含有する材料、ニオブを含有する材料、タンタルを含有する材料、アンチモンを含有する材料を $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ (x, y, z, w はモル比を示し、それぞれ $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq w < 1$ である。) で表されるペロブスカイト組成物となるように配合して、前記 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ と混合するステップと、これらの混合物を、仮焼して、成形し、焼成するステップと、を有することを特徴とする圧電セラミックスの製造方法。

40

【請求項 8】

前記 $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ と前記 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ との割合が、 $(1-a)[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3 + aK_3Nb_3O_6Si_2O_7$ (a はモル比を示す。) としたとき、 $0.003 \leq a \leq 0.10$ となるように混合することを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 に記載の圧電セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、圧電セラミックス、特に、鉛を含有しないアルカリ含有ニオブ酸系ペロブスカイト構造を有する圧電セラミックス、及びその製造方法、並びに、その圧電セラミックスを用いた圧電発音体、圧電センサ、圧電アクチュエータ、圧電トランス、圧電超音波モータなどの圧電セラミック部品（圧電デバイス）に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電セラミックス（以下、「圧電磁器組成物」ともいう。）の電気エネルギーを機械エネルギーへ、もしくは機械エネルギーを電気エネルギーへ変換する原理（圧電効果）を用いて、多くの電子デバイスへの応用がなされている。

10

従来、圧電セラミックスを有する圧電デバイスは、例えば $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ の2成分よりなる鉛含有圧電磁器組成物（以下、PZTとする。）や、このPZTに対して $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ などの鉛含有の複合ペロブスカイト組成物を第3成分として用いたものが存在する。

これらのPZTを主成分とする鉛含有圧電磁器組成物は、高い圧電特性を持っており、現在実用化されている圧電効果を利用した電子デバイスのほとんどに使用されている。

しかしながら、主成分にPbを含んでいるために、生産工程時におけるPbOの揮発など、環境負荷が高いことが問題となっている。

【0003】

このために、鉛を含有しない、もしくは低鉛である圧電磁器組成物が求められてきた。

20

鉛を含有しない圧電磁器組成物として、近年、精力的に研究が行われており、例えば、 BaTiO_3 よりなるペロブスカイト構造を有する組成物（非特許文献1, 2）（ $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - (\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ の2成分よりなるビスマス含有するペロブスカイト構造を有する組成物（特許文献1～4）（Ba、Sr、Ca） $_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ を主成分としたタングステンブロンズ構造を有する組成物（特許文献5～7）、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ を主成分としたビスマス層状構造を有する組成物（特許文献8～10）、そして、 $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ （特許文献11～13）を主成分としたアルカリ含有ニオブ酸系ペロブスカイト構造を有する組成物などが挙げられる。

【非特許文献1】Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No. 1, 2006, pp. L30-L32

30

【非特許文献2】Japanese Journal of Applied Physics Vol. 46, No. 4, 2007, pp. L97-98

【特許文献1】特開2003-201172

【特許文献2】特開2004-75449

【特許文献3】特許第4044943号

【特許文献4】特許第4044944号

【特許文献5】特開2004-75448

【特許文献6】特開2004-161532

【特許文献7】特開2006-143588

40

【特許文献8】特開2001-130961

【特許文献9】特開2002-241175

【特許文献10】特開2006-62955

【特許文献11】特開2006-56778

【特許文献12】特開2007-204336

【特許文献13】特開2004-244301

【0004】

上記各組成物において、非特許文献1, 2に記載の組成物に関しては、従来より磁器コンデンサなどにおいて大量に使用されており、既存の技術を応用しやすいと考えられる BaTiO_3 を用いており、高い圧電特性を発現し、且つ均質な多結晶構造を持つ圧電磁器

50

組成物ではあるが、 BaTiO_3 のキュリー温度が約 125°C に存在するために、その物性からくる制限として、 125°C 以上の高い温度域では、圧電効果が消失してしまい、 -50°C から 150°C といった広い温度域での動作の求められる圧電デバイス、例えば車載用途での使用には不適である。

【0005】

また、特許文献 1～4 に記載の組成物に関しては、反強誘電体となり圧電効果の消失する温度が $100\sim 200^\circ\text{C}$ に存在し、これらの組成もまた、 100°C 以上の高い温度域における動作には、不適な組成物である。

【0006】

また、特許文献 5～7 に記載の組成物に関しては、キュリー温度は約 300°C 程度にあり、 $-50^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ といった広い温度域において圧電効果を発現する組成物ではある。

しかし、文献 5 に記載の組成物においては、その圧電特性の指標たる円板素子における径方向への電気機械結合係数 (k_r) が最大でも 12.5% と低い。

【0007】

さらに、特許文献 6, 7 に記載の組成物においては、その多結晶構造が平均径で $3\sim 20$ ミクロン～ 20 ミクロンの範囲内にあるものであり、近年の小型化、薄層化、薄膜化が求められている圧電デバイスへの応用には、さらに均一な多結晶構造であることを求められる。

【0008】

また、特許文献 8～10 に記載の組成物に関しては、やはり圧電特性が低く、PZT の代替組成物としては不適である。

【0009】

そして、本発明に類する組成物である、特許文献 11～13 に記載の組成物に関しては、そのキュリー温度を 250°C 以上の高い温度にとることができ、適宜組成選択することによって、分極方向に水平方向への圧電変位特性 ($-d_{31}$) を 100 以上とすることができ、鉛を含有しない圧電磁器組成物として、良好な特性を示すことは周知の事実となっている。

しかしながら、特許文献 12 に記載されているように、その圧電磁器組成物の多結晶構造は、粒子径が 20 ミクロンに及ぶような巨大な粒子が存在し、先にも指摘したとおり、近年の小型化、薄層化、薄膜化が求められている圧電デバイスへの応用には、おのずと限界がある。

また、特許文献 11 および 13 は、 SiO_2 を主組成に添加し、その焼結性や圧電特性の向上を謳うものであるが、本発明のように、 $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶相に関する指摘はなく〔特許文献 13 の段落〔0136〕〕には、添加物としての SiO_2 は、一部が酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等の化合物として、各圧電磁器組成物の粒界に含まれ、また一部は、 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ で表される化合物の Nb, Ta, Sb の少なくとも一部に、Si 原子を置換した状態で含まれていることが示唆されているだけである。〕、さらにその多結晶構造に関する記載も存在しないため、本発明は、まったく新しい発明である。

【0010】

鉛を含有しないアルカリ含有ニオブ酸系ペロブスカイト構造を有する圧電磁器組成物として周知となっている、一般式 $[\text{Na}_{1-x}\text{K}_x]_{1-y}\text{Li}_y[\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w]\text{O}_3$ で示される圧電磁器組成物に関して、従来法では、最大径で 10 ミクロン以上の結晶を有する多結晶構造とならざるをえなかった。

これに対し、この 10 ミクロン以上の結晶の析出を抑えるために、HIP による焼成温度の低下（非特許文献 3）や、 K_2O 雰囲気中で焼成（特許文献 14）、極めて精緻な焼成速度、焼成温度の制御（非特許文献 4）など、特殊な方法での改善が取られてきたが、限界があった。

【非特許文献 3】Journal of American Ceramics Society Vol. 45, No. 5, 209–213 (1962)

10

20

30

40

50

【特許文献14】特開2004-359539

【非特許文献4】Materials Science and Engineering B 131 83-87 (2006)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

多結晶構造を微細化し、個々の結晶の粒成長を抑制することは、例えば積層化、薄膜化されたセラミックス電子デバイスの信頼性の向上につながり、アルカリ含有ニオブ酸系ペロブスカイト構造を有する圧電セラミックスを圧電体層として用いた鉛を含有しない圧電デバイスを実用化するためには、極めて重要な技術となる。

10

本発明は、鉛を含有しない圧電セラミックスであり、高い圧電特性をもつ、アルカリ含有ニオブ酸系ペロブスカイト構造を有する圧電セラミックスにおいて、高圧下における焼成、特殊な雰囲気化における焼成、精緻な焼成条件の制御をすることなく、緻密且つ、内部の多結晶構造が微細且つ均一な圧電セラミックスを提供すること、また、その製造方法、及びその圧電セラミックスを用いた圧電デバイスを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明においては、雰囲気の制御によらず、圧力の制御によらず、通常焼成方法によって、得られる磁器組成物の多結晶構造の粒子径を微細化し、且つ緻密化することが容易となるような手法の確立のために、組成物に第2相を生成することによって多結晶構造の制御を目指した。

20

累々の組成を試し、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ なる組成を圧電磁器組成物に導入することにより、圧電特性をさらに上昇させ、その多結晶構造を容易に通常焼成方法によって制御し、微細にすることが可能であることを見出した。

本発明においては、上記の課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1) $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ (x 、 y 、 z 、 w はモル比を示し、それぞれ $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq w < 1$ である。)を主相とし、副相として $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を含有していることを特徴とする圧電セラミックス。

(2) $(1-a)[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3 + aK_3Nb_3O_6Si_2O_7$ (a はモル比を示す。)としたとき、 $0.003 \leq a \leq 0.10$ であることを特徴とする前記(1)の圧電セラミックス。

30

(3) X線回折法によって分析したとき、前記 $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ の結晶相に対応するスペクトルの最強ピークのピーク強度 I_1 と、前記 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ の結晶相に対応するスペクトルの最強ピークのピーク強度 I_2 と、の比 I_2/I_1 が $0.8\% \sim 9.0\%$ であることを特徴とする前記(1)又は(2)の圧電セラミックス。

(4) 第一の電極と第二の電極とが圧電セラミック層を介して対向する圧電デバイスにおいて、前記圧電セラミック層が前記(1)～(3)のいずれか一項の圧電セラミックスで形成されていることを特徴とする圧電デバイス。

40

(5) 前記第一の電極と前記第二の電極とが圧電セラミック層を介して交互に複数層積み重ねられており、前記第一の電極と電氣的に接続する第一の端子電極と、前記第二の電極と電氣的に接続する第二の端子電極と、を有することを特徴とする前記(4)の圧電デバイス。

(6) $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ (x 、 y 、 z 、 w はモル比を示し、それぞれ $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq w < 1$ である。)で表されるペロブスカイト組成物を得るステップと、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ で表される組成物を得るステップと、前記 $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ と前記 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ とを混合するステップと、両者の混合物を、成形し、焼成するステップと、を有することを特徴とする圧電セラミックスの

50

製造方法。

(7) $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ で表される組成物を得るステップと、カリウムを含有する材料、ナトリウムを含有する材料、リチウムを含有する材料、ニオブを含有する材料、タンタルを含有する材料、アンチモンを含有する材料を $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ (x, y, z, w はモル比を示し、それぞれ $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq w < 1$ である。) で表されるペロブスカイト組成物となるように配合して、前記 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ と混合するステップと、これらの混合物を、仮焼して、成形し、焼成するステップと、を有することを特徴とする圧電セラミックスの製造方法。

(8) 前記 $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ と前記 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ との割合が、 $(1-a)[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3 + aK_3Nb_3O_6Si_2O_7$ (a はモル比を示す。) としたとき、 $0.003 \leq a \leq 0.10$ となるように混合することを特徴とする前記 (6) 又は (7) の圧電セラミックスの製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明の圧電セラミックスは、緻密化し、内部の多結晶構造が微細且つ均一になることによって、その圧電変位特性 ($-d_{31}$)、電気機械結合定数 (kr)、比誘電率 (ϵ)、比抵抗率 (ρ) を大きく低下させることなく、誘電分散 ($\tan \delta$) を高めることなく、総じて圧電セラミックスとして、さらに高い特性を有するようになる。

さらには、内部の多結晶構造が微細且つ均一になるということは、例えば、本発明の圧電セラミックスを積層構造を有する圧電デバイスなどに用いた場合、多積層化する際に極めて有利であり、よりいっそう層間距離を縮めることが可能となり、距離あたりの積層数を増やし、且つ一定の電界強度を得るための電圧も下げることが可能であり、低消費電力且つ、高い変位量を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明におけるアルカリ含有ニオブ酸系ペロブスカイト構造を有する圧電セラミックスは、 $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ (x, y, z, w はモル比を示し、それぞれ $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq w < 1$ である。) を主相とし、副相として $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を含有している。

副相として $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を含有することにより、内部の多結晶構造が微細且つ均一になるという効果を発揮するものである。なお、この効果は x, y, z, w の値に関係なく発揮されるものである。

また、 $(1-a)[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3 + aK_3Nb_3O_6Si_2O_7$ (a はモル比を示す。) としたとき、 $0.003 \leq a \leq 0.10$ であることが好ましく、さらには $0.006 \leq a \leq 0.08$ であることがより好ましい。

$a \geq 0.003$ の範囲において、有意な微細構造の変化を見出すことができる。しかし $a > 0.10$ の場合、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ 自体は圧電効果をもたないため、多量に析出してしまうと、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を含有しない場合より圧電特性を低下させることになり、よりいっそうの焼結体多結晶構造の微細化になるものの、良好な圧電変位特性を得ることが難しくなる。

【0015】

本発明における圧電セラミックスは、組成式 $(1-a)([K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3 + aK_3Nb_3O_6Si_2O_7)$ (但し、 x, y, z, w は、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、 $0 \leq z \leq 0.40$ 、 $0 \leq w \leq 0.20$ 、 $0.003 \leq a \leq 0.10$) で示される範囲内にあることが好ましい。この範囲内であれば、良好な圧電変位特性を有しており、キュリー温度が 150°C 以上であり、十分な比抵抗率を有する圧電セラミックスを得ることができる。

【0016】

本発明における圧電セラミックスは、より好適には、組成式 $(1-x)([K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y)(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3 + aK_3Nb_3O_6Si_2O_7$ (但し、 x, y, z, w は、 $0 \leq x < 1, 0, 0 \leq y \leq 0.15, 0 \leq z \leq 0.20, 0 \leq w \leq 0.10, 0.006 \leq a \leq 0.08$)で示される範囲内である。

この範囲内における圧電セラミックスであるならば、 200°C 以上の高いキュリー温度を有し、高温における圧電効果の消失を防ぎ、且つ実用的な比誘電率(ϵ)と、低い誘電分散($\tan \delta$)、高い電気機械結合係数(kr)、高い圧電変位特性($-d_{31}$)を得ることが可能となり、またその多結晶構造も均一である。

【0017】

また、本発明における圧電セラミックスには、第一遷移元素であるSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znを少なくとも1種類一定量混入させることによって、焼結温度を制御したり粒子の成長を制御したり、高電界化における寿命を延ばしたりすることが可能であるが、これらの元素は、用いても、用いなくてもよい。

また、本発明における圧電セラミックスには、第二遷移元素であるY、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Agを少なくとも1種類一定量混入させることによって、焼結温度を制御したり粒子の成長を制御したり、高電界化における寿命を延ばしたりすることが可能であるが、これらの元素は、用いても、用いなくてもよい。

また、本発明における圧電セラミックスには、第三遷移元素であるLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、W、Re、Os、Ir、Pt、Auを少なくとも1種類一定量混入させることによって、焼結温度を制御したり粒子の成長を制御したり、高電界化における寿命を延ばしたりすることが可能であるが、これらの元素は、用いても、用いなくてもよい。

さらに、上記に示した第一遷移元素、第二遷移元素、第三遷移元素の内、少なくとも1種類一定量混入させることによって、焼結温度を制御したり粒子の成長を制御したり、高電界化における寿命を延ばしたりすることが可能であるが、これらを複合させても、させなくても同様の効果が得られる。

【0018】

本発明においては、圧電セラミックスの製造方法として、 $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ (x, y, z, w はモル比を示し、それぞれ $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq w < 1$ である。)で表されるペロブスカイト組成物を得るステップと、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ で表される組成物を得るステップと、前記 $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ と前記 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ とを混合するステップと、両者の混合物を、成形し、焼成するステップと、を有する方法が採用できる。

また、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ で表される組成物を得るステップと、カリウムを含有する材料、ナトリウムを含有する材料、リチウムを含有する材料、ニオブを含有する材料、タンタルを含有する材料、アンチモンを含有する材料を $[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y[Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w]O_3$ (x, y, z, w はモル比を示し、それぞれ $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq w < 1$ である。)で表されるペロブスカイト組成物となるように配合して、前記 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ と混合するステップと、これらの混合物を、仮焼して、成形し、焼成するステップと、を有する方法が採用できる。

【0019】

ここで、本発明の製造方法を実現するための原料(材料)には、カリウムを含有する材料としては、 K_2CO_3 ないし、 $KHCO_3$ であり、ナトリウムを含有する材料としては、 Na_2CO_3 ないし $NaHCO_3$ であり、リチウムを含有する材料としては、 Li_2CO_3 であり、ニオブを含有する材料としては、 Nb_2O_5 であり、タンタルを含有する材料としては、 Ta_2O_5 であり、アンチモンを含有する材料としては、 Sb_2O_3 ないし Sb_2O_5 であり、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を得るためのシリコンを含有する材料としては、 SiO_2 であることが好ましい。このような原材料を用いることによって、容易な

10

20

30

40

50

配合、攪拌、仮焼などの工程とすることができ、製造に負荷を与えることなく合成を行うことが可能となる。

本発明において、仮焼は、700～1000℃で行うことが好ましく、粉末を成形する場合のバインダーとしてはポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなど一般的に用いられる様々なバインダーを使用することができ、焼成は、1040～1180℃で行うことが好ましい。

【0020】

本発明の圧電セラミックスは、一般的に ABO_3 として示されるペロブスカイト構造を有する。ここにおいてAに配座する元素はK、Na、Liであり、Bに配座する元素はNb、Ta、Sbである。化学量論がA:B=1:1となるときに、理想的には完全に全てのサイト位置に元素が配座し、安定な構造となる。しかしながら、組成物の構成元素を鑑みると明らかなように、水分によるK、Na、Liの溶出や、仮焼工程におけるK、Na、Li、Sbの揮発、焼成工程におけるK、Na、Li、Sbの揮発などによって最終的には数%程度、具体的には2%以下の組成の変動が起こる。これらの構成元素の変動は、その原材料、合成時期、合成工程の変化によって起こりうる。

これらの変動に対応するために、例えば初期配合におけるK、Na、Li、Sb源となる原材料を意図的に多めに含有させ、最終的な工程すなわち焼成工程以後にA:B=1:1の理想的な状態に近づけることなどが手法としてとられる。

高い圧電効果を有するセラミックスを得るためには、最終的なAサイトとBサイトの比率を $0.96 < A/B < 1.002$ の範囲内に置くことが望ましい。

このような意図的に初期配合における元素量を適宜調整することは、ほとんどのセラミックスの合成において行われる、一般的な手法である。

【0021】

本発明によって得られる圧電セラミックスは、焼結体の相対密度が95%以上であることが望ましい。

さらには、焼結体を粉砕し、その粉末からX線によって得られた回折パターンにおいて、圧電効果を発現する相であるペロブスカイト化合物相の最強線の線強度と、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ で示されるシリコン含有相の最強線の線強度比率が、0.3%～9.0%であることが好ましい。本発明の組成は、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を析出させたことを特徴とする圧電セラミックスではあるが、析出量が少なすぎるとは、多結晶構造の均一化、微細化に寄与せず、多量に析出させることは $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ シリコン含有相は圧電効果を発現しないために、上記のように圧電特性が低下してしまう。

【0022】

以下、実施例により、本発明の圧電セラミックスの製造方法と評価した結果について説明する。

【実施例1】

【0023】

$(1-a)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 + aK_3Nb_3O_6Si_2O_7$ (ただし、 $a=0, 0.003, 0.006, 0.01, 0.03, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12$ であり、順に実験No. 1～9とする。)なる圧電セラミックスの多結晶構造と圧電特性を評価するために以下の実験を行った。

実験No. 1の圧電セラミックスは、本発明の範囲外であり、比較例である。実験No. 2～9の圧電セラミックスは、本発明の範囲内であり、また、実験No. 2～8の圧電セラミックスは、組成式 $(1-a)([K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y)(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3 + aK_3Nb_3O_6Si_2O_7$ (但し、 x, y, z, w, a は、 $0 \leq x < 1.0, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq w < 1, 0.003 \leq a \leq 0.10$)の範囲内にある。

圧電セラミックスの原料として、純度が99%以上の K_2CO_3 (ないし $KHCO_3$)、 Na_2CO_3 (ないし $NaHCO_3$)、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 (ないし Sb_2O_5)、及び $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を準備し、これらの原料を上記の実施例1に

表した化学量論比を満たす組成となるように配合を行った。

配合後の原料をボールミルによって、エタノール中で24時間混合をし、100℃の乾燥機の中でエタノールを揮発させることによって、目的となる原料混合物を得た。次に、この原料混合物を950℃、3時間仮焼を行った後、ボールミルによりエタノール中で24時間粉碎を行った。続いて、バインダーとしてポリビニルアルコールを添加して、造粒を行った。

造粒した粉体を厚さ0.6mm、直径10mmの円盤状に加圧成形を行った後、成形体を常圧、大気雰囲気下で1080℃～1130℃にて2時間焼成した。

ここにおいて、実験No. 1～9における全ての試料にて十分に緻密化することを確認した。

【0024】

上記のようにして得た円盤試料の両面にAg電極をスクリーン印刷し、800℃にて焼付けを行った後、150℃のオイルバス中にて3kV/mmの電界を15分間印加し、分極処理を施した。

そして、一晚静置の後、実験No. 1～9における円盤試料の比誘電率(ϵ)、誘電分散($\tan \delta$)、比抵抗率(ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$])円盤径方向への電気機械結合係数(k_r)、分極軸水平方向への圧電変位特性($-d_{31}$ [pm/V])を、共振-反共振法を用いて測定した。

また、その焼結体における多結晶構造を観察するために、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。粒子径を評価するために写真法によって、その得られた写真に水平直線を任意本数引き、その直線が横切る粒子長の平均と最大粒子長とを画像装置を用いて求めた。以下、それぞれを平均粒子径、最大粒子径とする。測定個数は400個以上を目安とした。

【0025】

また、得られた多結晶体に析出した結晶相を同定するために、X線回折法(以下、XRDと略す)による回折パターンを得た。使用した線源はCu-K α 線であり、集中光学系を用いて、 $2\theta/\theta$ スキャンを行い、 $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ の回折線パターンを得た。同定相として、主相として、アルカリ含有ニオブ酸系ペロブスカイト構造を取る相を確認し、副相(2次相)として、下記の参考文献1にあるような $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ が析出していることを実験No. 2～9において確認した。

そして、その主相の最強線の線強度と、2次相の最強線の線強度を評価して、その比でもって $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ の析出量を評価した。すなわち、

$$I_2/I_1 = \langle \text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7 \text{ の析出量} \rangle$$

$$= \langle \text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7 \text{ の最強線の線強度} \rangle / \langle \text{主相の最強線の線強度} \rangle$$

として、評価を行った。おのおの、得られた値を表1にまとめる。なお、XRDの測定は、(株)リガク製RINT-2500/PCを用いて行った。

参考文献1. Powder Diffraction 9(2) 96-97 (1994)

【0026】

【表1】

	※1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	0	0.003	0.006	0.01	0.03	0.06	0.08	0.1	0.12
ϵ	440	450	460	470	500	580	580	560	480
$\tan \delta$	0.074	0.045	0.028	0.024	0.025	0.028	0.036	0.044	0.061
ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.40E+10	1.80E+10	9.00E+10	2.70E+11	6.50E+11	5.50E+10	1.60E+10	7.00E+09	3.40E+09
k_r	0.33	0.35	0.38	0.4	0.39	0.36	0.35	0.3	0.24
$-d_{31}(\text{pm/V})$	38	39	42	46	46	46	44	38	32
平均粒子径 (μm)	2.8	2.6	1.9	1.5	1.2	0.9	0.9	0.9	0.8
最大粒子径 (μm)	12.3	11.2	9.4	5.3	3.7	3.3	3.3	3.1	2.9
$I_2/I_1(\%)$	0.0	0.9	1.3	2.0	2.3	4.5	6.5	8.6	11.5

【0027】

実験No. 1の比較例に対して、実験No. 2～実験No. 9においては、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を含有しているため、平均粒子径、最大粒子径が小さくなってきていることがわかった。図1に実験No. 5における円盤試料表面のSEMによる観察写真を示した。

またさらに、実験No. 2～実験No. 7においては、実験No. 1の比較例に対して、 $\tan \delta$ が低く、 ρ も高く、 kr や $-d_{31}$ などの圧電セラミックスとして信頼性に関わる電気特性と圧電特性が改善していることがわかった。

実験No. 8においては、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ の置換量が0.1モルまで増えているため、 ρ の低下が見られるものの、平均粒子径は $1\mu m$ を切り、最大粒子径は $3.1\mu m$ となり、多結晶構造はさらに改善されている。

なお、実験No. 9にあるように $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ の置換量が0.12モルになると、多結晶構造はさらに改善されるものの、 ρ 、 kr 、 $-d_{31}$ が、 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 単体である比較例の実験No. 1よりも下回ってしまうことがわかった。このため、 a の範囲は0.003～0.1が好ましいことがわかった。また、実験No. 2～実験No. 8においては、 I_2/I_1 が0.9～8.6%であった。図2に実験No. 6におけるXRDによる回折パターンを示した。

【0028】

次いで、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ の最適な組成比を0.03、即ち、0.97 ($[K_{1-x}Na_x]_{1-y}Li_y)(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3 + 0.03K_3Nb_3O_6Si_2O_7$)とし、以下、実施例2として、さまざまなアルカリ含有ニオブ酸系ペロブスカイト構造を有する圧電セラミックスに対して、同様に評価を行った。

【実施例2】

【0029】

実施例2で取り扱った圧電セラミックスの組成は以下のとおりである。

実験No. 10： $x=0.50$ 、 $y=0$ 、 $z=0.20$ 、 $w=0$ とした。すなわち、 $0.97[K_{0.5}Na_{0.5}]Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3 + 0.03K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ なる圧電セラミックスに関して評価を行った。

実験No. 11： $x=0.50$ 、 $y=0.03$ 、 $z=0.20$ 、 $w=0$ とした。すなわち、 $0.97[K_{0.5}Na_{0.5}]_{0.97}Li_{0.03}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3 + 0.03K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ なる圧電セラミックスに関して評価を行った。

実験No. 12： $x=0.50$ 、 $y=0.04$ 、 $z=0.10$ 、 $w=0.04$ とした。すなわち、 $0.97[K_{0.5}Na_{0.5}]_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04}O_3 + 0.03K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ なる圧電セラミックスに関して評価を行った。

また、比較例として実験No. 13～15の評価も同様に行い、 $K_3Nb_3O_6Si_2O_7$ を圧電セラミックスに導入しない場合の評価もおこなった。

実験No. 13（比較例）： $x=0.50$ 、 $y=0$ 、 $z=0.20$ 、 $w=0$ とした。すなわち、 $[K_{0.5}Na_{0.5}]Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3$ なる圧電セラミックスに関して比較を行った。

実験No. 14（比較例）： $x=0.50$ 、 $y=0.03$ 、 $z=0.20$ 、 $w=0$ とした。すなわち、 $[K_{0.5}Na_{0.5}]_{0.97}Li_{0.03}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3$ なる圧電セラミックスに関して比較を行った。

実験No. 15（比較例）： $x=0.50$ 、 $y=0.04$ 、 $z=0.10$ 、 $w=0.04$ とした。すなわち、 $[K_{0.5}Na_{0.5}]_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04}O_3$ なる圧電セラミックスに関して比較を行った。

【0030】

実施例2においても、実施例1と等しい手順にて、実験No. 10～15の組成物を化学量論比で配合を行い、配合後の原料をボールミルによって、エタノール中で24時間混合をし、 $100^\circ C$ の乾燥機の中でエタノールを揮発させることによって、目的となる原料

混合物を得た。次にこの原料混合物を950℃、3時間仮焼を行った後、ボールミルによりエタノール中で24時間粉碎を行った。続いて、バインダーとしてポリビニルアルコールを添加して、造粒を行った。

造粒した粉体を厚さ0.6mm、直径10mmの円盤状に加圧成形を行った後、成形体を常圧、大気雰囲気中で1080℃～1180℃にて2時間焼成した。

ここにおいて、実験No. 10～15における全ての試料にて十分に緻密化することを確認した。

そして実施例1と同じように、分極処理後の試料の圧電特性を評価し、多結晶構造を評価し、 I_2/I_1 を評価した。結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

	10	11	12	※13	※14	※15
ϵ	830	1260	1480	960	1550	1730
$\tan \delta$	0.028	0.021	0.025	0.028	0.018	0.02
$\rho (\Omega \cdot \text{cm})$	3.00E+10	9.40E+10	1.20E+11	1.10E+11	9.90E+10	1.40E+11
k_r	0.38	0.47	0.47	0.38	0.5	0.47
$-d_{31}(\text{pm/V})$	61	92	102	63	112	114
平均粒子径(μm)	1	0.9	1.7	1.7	1.5	3
最大粒子径(μm)	3.1	2.7	6.5	9	9	27
$I_2/I_1(\%)$	2.8	2.7	2.9	0	0	0

【0032】

表2より明らかなように、全ての組成において $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ が導入されていない場合(比較例、実験No. 13～15)は、9 μm から27 μm になるような巨大な粒子がセラミックスの多結晶構造に点在していたが、 $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ を含有することを特徴とする実験No. 10～12全ての組成においては、圧電変位特性を大きく落とすことなく、全て多結晶構造の均質化を図ることが可能であった。

図3に、観察事例として、実験No. 12の円盤試料表面におけるSEMによる観察写真を示す。

また、実施例2におけるアルカリ含有ニオブ酸系ペロブスカイト構造を有する圧電セラミックスである組成式 $0.97([\text{K}_{1-x}\text{Na}_x]_{1-y}\text{Li}_y)(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3+0.03\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (但し、 x, y, z, w は、 $0 \leq x < 1.0, 0 \leq y \leq 0.20, 0 \leq z \leq 0.40, 0 \leq w \leq 0.20$)で示される範囲内にあるセラミックスに関して、実施例1とは異なる組成範囲について、実験No. 1～9で計測したように、 $\epsilon, \tan \delta, \rho, k_r, -d_{31}$ などの電気特性、圧電特性や、SEMによる平均粒子径、最大粒子径の評価、XRDによる I_2/I_1 などを各々測定し、評価したところ、同様に、 $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ を用いて、その組成物の多結晶構造を容易に制御できることを確認した。

【0033】

上記のように、本発明の圧電セラミックスは、内部の多結晶構造が微細且つ均一であるから、従来の積層構造の圧電デバイス、即ち、第一の電極と第二の電極とが圧電セラミック層を介して交互に複数層積み重ねられ、前記第一の電極と電氣的に接続する第一の端子電極と、前記第二の電極と電氣的に接続する第二の端子電極とを有する圧電デバイスの圧電セラミック層に用いた場合、多積層化する際に極めて有利であり、よりいっそう層間距離を縮めることが可能となり、距離あたりの積層数を増やすことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

10

20

30

40

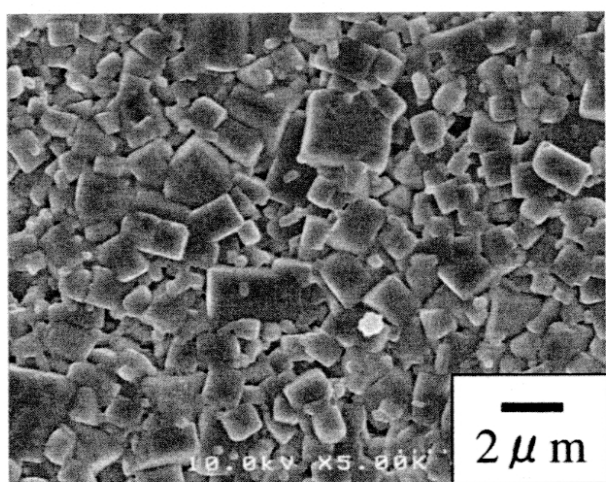
50

【図1】 $0.97\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.03\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (実験No. 5) のSEMによる表面観察写真である。

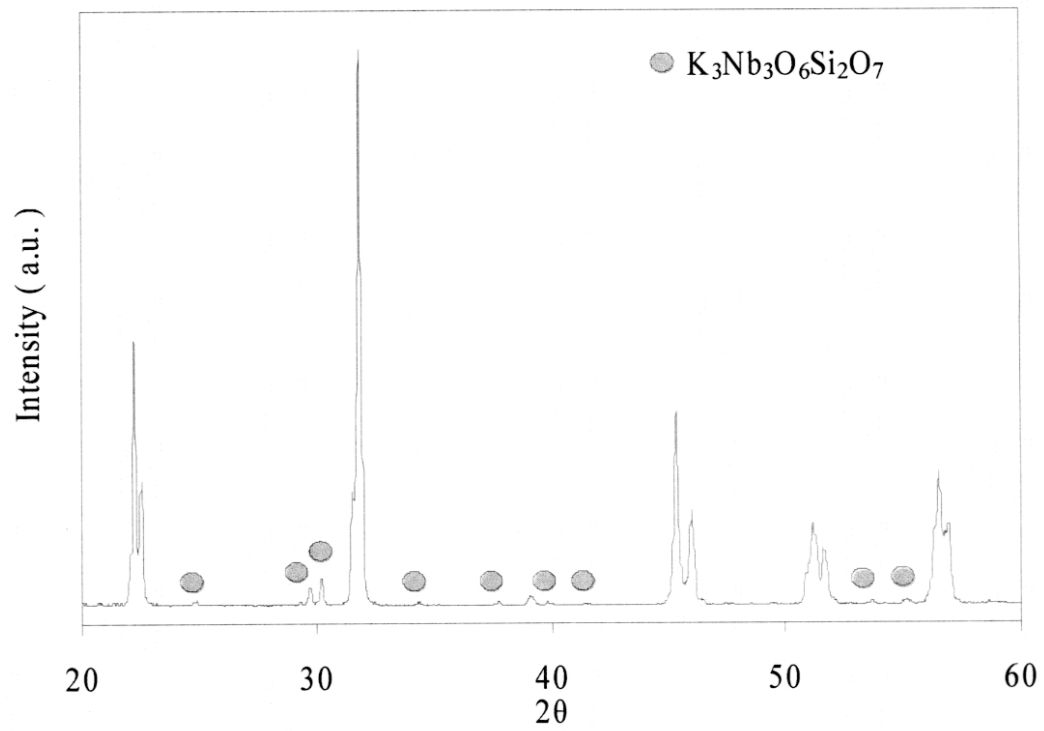
【図2】 $0.97\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.03\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (実験No. 6) におけるX線回折パターンを示す図である。

【図3】 $0.97[\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.14}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3 + 0.03\text{K}_3\text{Nb}_3\text{O}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (実験No. 12) における表面観察写真である。

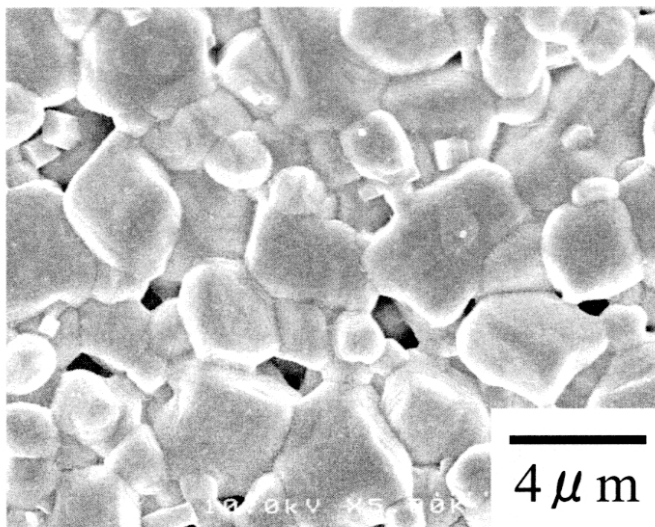
【図1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H03H	9/17	(2006.01)	H01L 41/08	Q
			H03H 9/17	A

(72)発明者 土信田 豊

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA20 AA21 AA37 AA42 BA10 GA25 GA27
5J108 AA09 BB05 CC08 KK07