

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4510966号
(P4510966)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 35/46 (2006.01) C O 4 B 35/46 J
H O 1 L 41/187 (2006.01) H O 1 L 41/18 I O 1 J

請求項の数 4 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-329533 (22) 出願日 平成11年11月19日(1999.11.19) (65) 公開番号 特開2001-151566(P2001-151566A) (43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5) 審査請求日 平成18年7月13日(2006.7.13)</p>	<p>(73) 特許権者 000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 (74) 代理人 100087594 弁理士 福村 直樹 (72) 発明者 高瀬 雅紀 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 (72) 発明者 大林 和重 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 審査官 藤代 佳</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電体セラミックス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

BNTと、BTと、BKTの三成分を含み、
 その組成が一般式 $x\text{BNT} - y\text{BT} - z\text{BKT}$ で表され、
 前記 x 、 y 及び z が、BNT - BT - BKTの三成分系組成図における各組成点B、H、
 O、I、D及びAで囲まれる領域(AとBとを結ぶ線上及びIとDとを結ぶ線上を含まない)に
 含まれることを特徴とする圧電体セラミックス。

ただし、BNTは $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ を、BTは BaTiO_3 を、BKTは $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ を、
 それぞれ示し、前記各組成点は、B(0.8、0、0.2)、
 H(0.85、0.1、0.05)、O(0.85、0.125、0.025)、I(0.8、0.2、0)、
 D(0.5、0.5、0)、A(0.5、0、0.5)である。

【請求項2】

正方晶ペロブスカイト型の結晶構造を含むことを特徴とする請求項1に記載の圧電体セラミックス。

【請求項3】

正方晶ペロブスカイト型の結晶構造からなることを特徴とする請求項1に記載の圧電体セラミックス。

【請求項4】

150 に72時間放置した場合の圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ が絶対値で15%以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のノックセンサ素子用

の圧電体セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、圧電体セラミックスに関する。更に詳しくは、非鉛系でありながらも、大きな圧電歪定数と高い耐熱性を有する圧電体セラミックスに関する。本発明の圧電セラミックスは、振動子、アクチュエータ、センサ、フィルタなどの圧電デバイスとして使用することができ、とくにノックセンサ用素子に適する。

【0002】

【従来の技術】

現在実用化されている圧電セラミックスは、PT（チタン酸鉛）、PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）等に代表されるように鉛を含有するものが大部分である。しかし、これら鉛系圧電セラミックスは、焼成時に揮散する酸化鉛等の鉛成分による環境面への影響が問題となる。この揮散する鉛成分を、環境に影響ないように処理するために費やすコスト等は多である。このため鉛を含有しない非鉛系圧電体セラミックスの実現が切望されている。

【0003】

現在、非鉛系の圧電体セラミックスとしては、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ （チタン酸ビスマナトリウム。以下、「BNT」と称する。）が知られている。BNTはPZTと同様にペロブスカイト型の圧電体セラミックスであり、比較的高い電気磁気結合係数を有する。

【0004】

このBNTをベースにして、種々の改良組成系が検討されている。BNTに、 $BaTiO_3$ （チタン酸バリウム。以下、「BT」と称する。）又は $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ （チタン酸ビスマカリウム。以下、「BKT」と称する。）を固溶させた圧電磁器組成物が、特公平4-60073号公報に開示されている。BNTに、BKT及び遷移金属酸化物を固溶させた圧電磁器組成物が、特開平11-217262号公報に開示されている。BNTに $NaNbO_3$ （ニオブ酸ナトリウム）を固溶させた圧電磁器組成物が、特開平9-100156号公報に開示されている。BNTを端成分として含むペロブスカイト型固溶体セラミックスが、特開平11-60333号公報に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、圧電体セラミックスの用途の一つにノックセンサがあげられる。ノックセンサは、エンジンのノッキングを検知し、点火時期を調整するために使用されるもので、圧電素子を用いて振動・圧力を検出するタイプが主流となっている。

【0006】

ノックセンサ用途の圧電素子には、1. 十分な感度を得るために圧電歪定数が大きいこと、2. 150 という高温下での使用において熱劣化が小さいこと等が要求される。こうした条件を満たすものとして、これまでは前述のPTやPZTが用いられてきた。しかし、前述の環境面の問題から、前述のBNTのような、非鉛系の圧電体セラミックスへの切り替えが求められている。

【0007】

しかし、BNTの圧電歪定数 d_{33} は、PZTの300 pC/Nに対して70 pC/Nと小さく、さらに、約150 以上で反強誘電相への転移に起因する圧電特性の劣化が起こる。したがって、BNTをノックセンサ素子として用いることは困難であった。

【0008】

本発明の目的は、このような事情に鑑み、大きな圧電歪定数 d_{33} が得られ、かつ高い耐熱性を有する、ノックセンサ素子として好適な非鉛系の圧電体セラミックスを提供することにある。本発明によれば、圧電歪定数 d_{33} が100 pC/N以上であり、かつ、150 × 72時間の高温放置試験における圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ が絶対値で15%以下である非鉛系の圧電体セラミックスが得られる。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

発明者らは鋭意研究を進めた結果、BNTにBT及びBKTを加えた三成分系の組成とすることにより、圧電歪定数 d_{33} 及び耐熱性が同時に向上できることを見だし、完成に至ったものである。本発明の詳細を以下に説明する。

【 0 0 1 0 】

請求項1の発明は、BNTと、BTと、BKTの三成分を含み、

その組成が一般式 $x\text{BNT} - y\text{BT} - z\text{BKT}$ で表され、

前記 x 、 y 及び z が、BNT-BT-BKTの三成分系組成図における各組成点B、H、O、I、D及びAで囲まれる領域（AとBとを結ぶ線上及びIとDとを結ぶ線上を含まない。）に含まれることを特徴とする圧電体セラミックス。 10

ただし、BNTは $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ を、BTは BaTiO_3 を、BKTは $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ を、それぞれ示し、前記各組成点は、B(0.8、0、0.2)、H(0.85、0.1、0.05)、O(0.85、0.125、0.025)、I(0.8、0.2、0)、D(0.5、0.5、0)、A(0.5、0、0.5)である。BNT、BT、BKTはともに強誘電体であるが、BNTは菱面体晶ペロブスカイト構造を有し、一方、BT及びBKTは正方晶ペロブスカイト構造を有する点で異なる。本発明の圧電体セラミックスは、これら三成分を端成分とする固溶体であり、PZTと同様のMPB（モルフォトピック相境界）が存在するものである。 20

【 0 0 1 1 】

本発明は、菱面体晶ペロブスカイト構造化合物（BNT）に単に正方晶ペロブスカイト構造化合物を組み合わせるのではなく、この組み合わせに用いる正方晶ペロブスカイト構造化合物の種類を2種類（BT+BKT）に特定することで、良好な圧電歪定数 d_{33} と優れた耐熱性とを兼備した圧電体セラミックスを得る点に特徴がある。150 × 72時間の高温放置試験における圧電歪定数 d_{33} の低下率が絶対値で15%以下と、良好な耐熱性を示す。尚、 $D_{d_{33}}$ は下記の数式1より算出される。このように、本発明の圧電体セラミックスは、ノックセンサ素子用途として好適である。 20

【 0 0 1 2 】

【数1】

$$D_{d_{33}}(\%) = 100 \times (\text{試験後の } d_{33} \text{ 値} - \text{試験前の } d_{33} \text{ 値}) / (\text{試験前の } d_{33} \text{ 値})$$
 30

【 0 0 1 3 】

本発明の圧電体セラミックスは、その組成がBNT比率の小さい（すなわち、正方晶側の組成領域）程、耐熱性が急激に向上する傾向にある。この耐熱性が向上する効果は、BNTと組み合わせる正方晶ペロブスカイト構造化合物の種類をBT及びBKTの2種類に特定することによりもたらされる特異な効果である。これは、特定種の正方晶ペロブスカイト構造化合物を組み合わせることで、圧電体セラミックスの反強誘電相への転移温度が上昇する、あるいは反強誘電相への転移が起こらなくなるためと考えられる。 30

【 0 0 1 4 】

請求項2の発明は、正方晶ペロブスカイト型の結晶構造を含むBNT-BT-BKT系圧電体セラミックスを要旨とする。菱面体晶ペロブスカイト型の結晶構造を有するBNTに正方晶ペロブスカイト型の結晶構造を有するBT-BKTを組み合わせた固溶体の結晶構造を、正方晶ペロブスカイト型の結晶構造を主体とする構造にすることで、より良好な圧電歪定数 d_{33} とより優れた耐熱性（高温での反強誘電相への転移が起こらない。）とを兼備した圧電体セラミックスを得ることができる。150 × 72時間の高温放置試験における圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ が絶対値で15%以下と、良好な耐熱性を示す。したがって、本発明の圧電体セラミックスは、ノックセンサ素子用途としてより好適である。 40

【 0 0 1 5 】

本発明では、圧電体セラミックスの用途に応じて特性調整助剤を添加して、材料特性を調整するのがよい。特性調整助剤としては、遷移金属化合物等を用いるのがよい。遷移金属化合物としては酸化物を用いるのがよい。例えば、 Mn_2O_3 、 Co_2O_3 、 Fe_2O_3 、Ni 50

O、 Cr_2O_3 等がよい。特に、 Mn_2O_3 、 MnO_2 がよい。

【0016】

本発明の圧電体セラミックスでは、正方晶ペロブスカイト型の結晶構造単相である必要はない。正方晶ペロブスカイト型の結晶構造以外に、圧電歪定数 d_{33} 及び耐熱性に影響の無い範囲であれば、前記の特性調整助剤の添加に起因する他の結晶構造を含んでもよい。

【0017】

請求項3の発明は、正方晶ペロブスカイト型の結晶構造からなるBNT-BT-BKT系圧電体セラミックスを要旨とする。菱面体晶ペロブスカイト型の結晶構造を有するBNTに正方晶ペロブスカイト型の結晶構造を有するBT-BKTを組み合わせた固溶体の結晶構造を、正方晶ペロブスカイト型の結晶構造にすることで、より良好な圧電歪定数 d_{33} と更に優れた耐熱性とを兼備した圧電体セラミックスを得ることができる。

10

【0018】

本発明の圧電体セラミックスでは、正方晶ペロブスカイト型の結晶構造単相とすることで、特に耐熱性を向上させることができる。150 × 72時間の高温放置試験における圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ が絶対値で15%以下と、良好な耐熱性を示す。したがって、本発明の圧電体セラミックスは、ノックセンサ素子用途として極めて好適である。

【0019】

請求項4の発明は、150 に72時間放置した場合の圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ が絶対値で15%以下であることを特徴とする。ノックセンサ素子の代表的な耐熱性評価法である150 × 72時間の高温放置試験においても、圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ が絶対値で15%以下、より好ましくは10%以下であることが要求される。BNT-BT-BKTの三成分系組成図における各組成点A、E、F、B、C、I、J及びDで囲まれる領域(ただし、EとFを結ぶ線上及びIとJを結ぶ線上を含むが、その他の線上は含まない。)においては、圧電歪定数 d_{33} が100 pC/N以上であり、かつ、150 × 72時間の高温放置試験における圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ が絶対値で15%以下である圧電体セラミックスを得ることができる。

20

【0020】

本発明の圧電体セラミックスは、ノックセンサ素子用途として好適である。逆に、この領域外では、圧電歪定数 d_{33} 或いは耐熱性が低下していくため、ノックセンサ素子用途としては実用的でなくなっていく。

30

【0021】

図1において、組成点Bと組成点Cを結ぶ線近傍(ややBNT側より)に前述したMPBがある。MPB付近では圧電特性が大きく向上するため、これを利用して大きな圧電歪定数 d_{33} を得ることができる。このMPB近傍の組成点B及び組成点Cでは、圧電歪定数 d_{33} が150 pC/Nを越える良好な値を示す圧電セラミックスを得ることができる。

【0022】

組成点Bと組成点Cを結ぶ線近傍よりBNT比率の高い組成領域では、菱面体晶ペロブスカイト構造を示す。また、組成点Bと組成点Cを結ぶ線近傍よりBNT比率の低い組成領域では、正方晶ペロブスカイト構造を示す。本発明では、正方晶ペロブスカイト構造を主体とすることで、圧電歪定数 d_{33} のみならず、150 × 72時間の高温放置試験における圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ が絶対値で15%以下と、ノックセンサ素子用途として好適な耐熱性を有する圧電体セラミックスを得ることができる。

40

【0023】

他の発明は、BNT-BT-BKTのより好ましい組成比を規定したものである。この圧電体セラミックスは、BNTと、BTと、BKTの三成分のうち少なくとも二成分を含み、その組成が一般式 $x\text{BNT} - y\text{BT} - z\text{BKT}$ で表され、前記 x 、 y 及び z が、BNT-BT-BKTの三成分系組成図における各組成点E、F、G、H、I及びJで囲まれる領域(線上を含む。)に含まれることを特徴とする。ただし、前記各組成点は、E(0.6、0、0.4)、F(0.7、0、0.3)、G(0.8、0.05、0.15)、H(0.85、0.1、0.05)、I(0.8、0.2、0)、J(0.6、0.4、

50

0)である。ノックセンサ素子の代表的な耐熱性評価法である150 × 72時間の高温放置試験においても、圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ が絶対値で15%以下、より好ましくは10%以下であることが要求される。本組成領域であれば、圧電歪定数 d_{33} が100 pC/N以上であり、かつ、150 × 72時間の高温放置試験における圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ が絶対値で10%以下と、ノックセンサ素子用途として極めて好適な圧電体セラミックスを得ることができる。

【0024】

図1のMPB近傍の組成点B及び組成点CよりもBNT比率が小さく(すなわち、BT、BKTの比率が大きくなる)と、圧電歪定数 d_{33} は徐々に低下していくが、図2における各組成点E、F、G、H、I及びJで囲まれる領域(線上も含む。)においては、圧電歪定数 d_{33} は100 pC/N以上の値を示し、ノックセンサ素子として実用的であることがわかる。また、組成点A及び組成点Dにおいても、それに近い値が得られる。

10

【0025】

一方、耐熱性については、先に述べたように高温での反強誘電相への転移が問題となる。MPB近傍においては、この転移温度が一旦低下するため、耐熱性も低下するが、MPB近傍よりもBNT比率の小さい正方晶側の組成領域においては、耐熱性が急激に向上する。これは、反強誘電相への転移温度が上昇する、あるいは反強誘電相への転移が起らなくなるためと考えられる。

【0026】

図1に示すMPB近傍の組成点B及び組成点Cにおいては、圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ は、-50%程度である。一方、本発明の範囲である組成点F、G、H及びIにおいては、圧電歪定数 d_{33} の低下率 $D_{d_{33}}$ は、-10~-5%と急激に良好になり、組成点A、Dに至るまで-15~0%の良好な耐熱性を維持することができる。

20

【0027】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を示し、その特徴を具体的に説明する。

【0028】

出発原料として、BaCO₃粉末、Bi₂O₃粉末、K₂CO₃粉末、Na₂CO₃粉末、およびTiO₂粉末を用い、表1に示す組成(三成分系組成図では、図3)になるよう秤量し、エタノールを加えて、ボールミルにより15時間の湿式混合を行う。

30

【0029】

得られた混合物を湯煎乾燥し、800 で2時間仮焼した後、これに有機バインダとエタノールを加え、ボールミルにより15時間の湿式粉碎を行う。得られた粉碎物を湯煎乾燥して造粒子とした後、1GPaの一軸加圧により、直径20mm、厚み3mmの成形体を作製する。得られた成形体は、15GPaの圧力でCIP(等方静水圧プレス)処理を行う。

【0030】

CIP処理後の成形体を、1050~1250 で2時間焼成し、焼結体を得る。得られた焼成体の上下面を平面研磨し、円板状とする。この円板の上下面に銀ペーストを塗布・焼き付けし、銀電極を形成して、円板状素子を得る。円板上素子を10~200 の絶縁オイル中で3~7kV/mmの直流電圧を30分間印加して分極処理を施す。分極処理後にこの円板状素子を切断して、圧電特性測定用の角柱状試料を得る。

40

【0031】

得られた角柱状試料について、インピーダンスアナライザ(品名:HP4194A、ヒューレットパッカード社製)を用い、共振反共振法により試験前の圧電歪定数 d_{33} を測定する。その後、150 × 72時間の高温放置試験を行い、試験前に対する試験後の圧電歪定数 d_{33} の変化率である $D_{d_{33}}$ を求める。結果を表1に併せて示す。

【0032】

【表1】

試料 番号	組成点			d_{33} (pC/N)	D_{d33} (%)	
	(図3)	x	y			z
1	A	0.5	0	0.5	96	-15
2	B	0.8	0	0.2	158	-55
3	C	0.9	0.1	0	151	-53
4	D	0.5	0.5	0	93	-15
5	E	0.6	0	0.4	102	-10
6	F	0.7	0	0.3	113	-10
7	G	0.8	0.05	0.15	127	-8
8	H	0.85	0.1	0.05	134	-6
9	I	0.8	0.2	0	121	-5
10	J	0.6	0.4	0	104	-9
11	K	0.6	0.2	0.2	105	-9
12	L	0.8	0.15	0.05	120	-5
13	M	0.7	0.25	0.05	104	-7
14	N	0.55	0.1	0.35	101	-12
15	O	0.85	0.125	0.025	129	-15
16	P	0.55	0.35	0.1	103	-12

10

20

【0033】

表1より、組成点E～Pにおいては、圧電歪定数 d_{33} が101～134 pC/N、低下率 D_{d33} が-5～-15%という良好な結果が得られることがわかる。さらに、組成点E～Mにおいては、圧電歪定数 d_{33} が102～134 pC/N、低下率 D_{d33} が-5～-10%という更に良好な結果が得られることがわかる。

【0034】

これらの試料の結晶相は、X線回折により正方晶ペロブスカイト型の結晶構造と同定される。例として、組成点I及び組成点FのX線回折図形をそれぞれ図4及び図5に示す。いずれも、 $2\theta = 45 \text{ deg}$ 付近に(002)及び(200)のピークが現れており、正方晶ペロブスカイト型の結晶構造であることがわかる。

30

【0035】

組成点A、B、C及びDにおいては、正方晶ペロブスカイト構造ではあるが、圧電歪定数 d_{33} が100 pC/N未満であるか、低下率 D_{d33} が絶対値で15%を越える(マイナス側に大きい)ため、特にノックセンサ素子用途としては実用的でない。

【0036】

なお、本発明の圧電セラミックスは上記実施例に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内において任意の組成とすることができる。さらに、必要に応じて酸化マンガンの助剤を微量添加しても良い。また、結晶相については、必ずしも正方晶ペロブスカイト単相である必要はなく、特性に影響を及ぼさない範囲内で他の相が存在しても良い。

40

【0037】

【発明の効果】

本発明によれば、非鉛系でありながら、大きな圧電歪定数(d_{33} が100 pC/N以上)と高い耐熱性(150 × 72時間の高温放置試験における d_{33} の低下率が絶対値で15%以下又は10%以下)を有する圧電セラミックスを得ることができる。本発明の圧電セラミックスは振動子、アクチュエータ、センサ、フィルタなどの圧電デバイスとして使用することができ、特にノックセンサ用素子として好適である。

50

【図面の簡単な説明】

【図1】 BNT - BT - BKTの三成分系組成図。

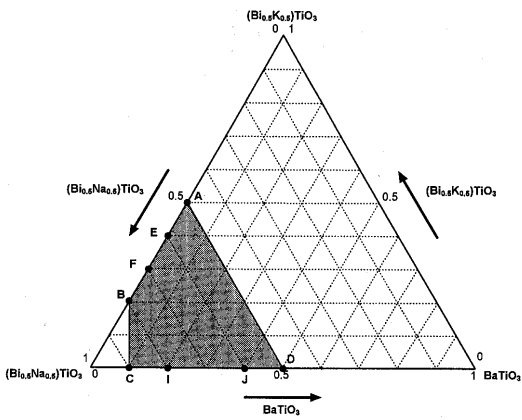
【図2】 BNT - BT - BKTの三成分系組成図。

【図3】 三成分系組成図の拡大図。

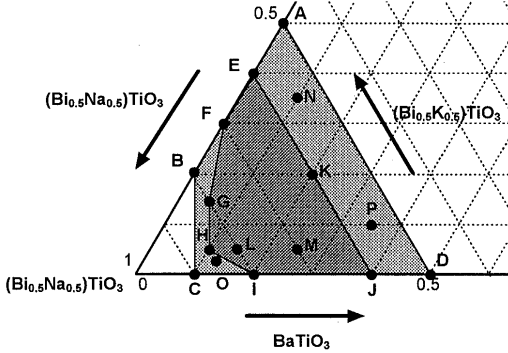
【図4】 組成点IのX線回折図形。

【図5】 組成点FのX線回折図形。

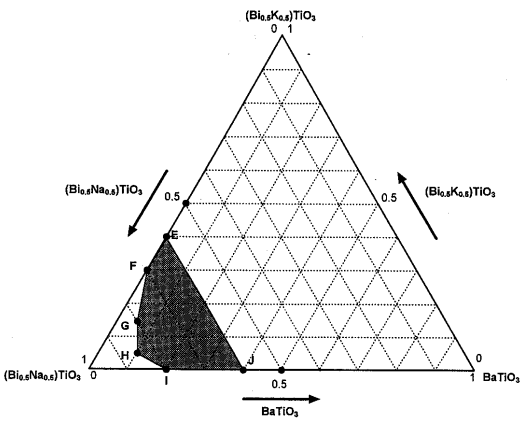
【 図 1 】



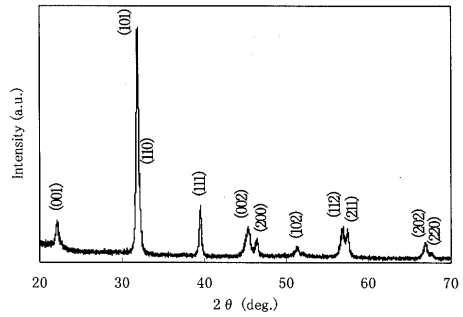
【 図 3 】



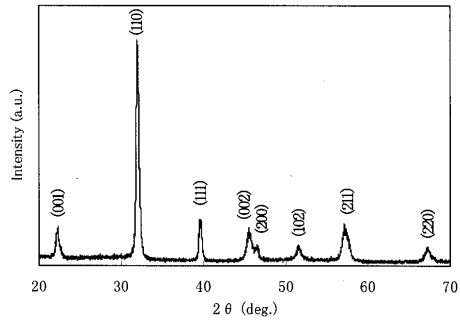
【 図 2 】



【 図 4 】



【 5 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 7 1 6 4 3 (J P , A)

特開平 1 1 - 0 6 0 3 3 3 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 8 0 7 6 9 (J P , A)

Takenaka T. , (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics , Japanese Journal of Applied Physics , 1 9 9 1年 9月 , Vol.30, No.9B , P.2236-2239

Chiang Y.M. , Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family , Applied Physics Letters , 1 9 9 8年 1 2月 2 1日 , Vol.73 , No.25 , P.3683-3685

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C04B35/42-35/51

H01L41/18-41/187