

(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2004-10421

(P2004-10421A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 4 B 35/64

C O 4 B 35/64

G

H O 1 L 41/083

C O 4 B 35/64

H

H O 1 L 41/187

H O 1 L 41/22

Z

H O 1 L 41/22

H O 1 L 41/08

S

H O 1 L 41/18 1 O 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-165670 (P2002-165670)

(22) 出願日 平成14年6月6日(2002.6.6)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 浅野 敬史

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

株式会社村田製作所内

(54) 【発明の名称】 積層型セラミック焼成体の製造方法

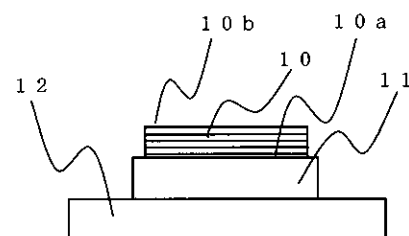
(57) 【要約】

【課題】 素子歩留まりの低下の原因にもなる積層焼成体の反りを低減できる積層型セラミック焼成体の製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミックグリーンシートと内部電極層を有するセラミックグリーンシートを積層した平板状の積層体ブロックを、該積層体ブロックの積層方向に沿って匣鉢に配置する第1の匣鉢配置工程と、前記積層体ブロックを仮焼する仮焼工程と、前記積層体ブロックの仮焼体を前記匣鉢から一旦取り出し、前記仮焼体を前記仮焼前の積層体ブロックの積層方向とほぼ直交する方向とし、複数個の前記仮焼体の対向平面を互いに向い合わせた状態で、前記仮焼体の間に平板状耐火物を介在させて匣鉢の上に配置、固定する第2の匣鉢配置工程と、前記仮焼工程での仮焼温度の最大値以上に最高温度を設定して本焼成を行う本焼成工程と、を備える。

また、仮焼工程において、積層体ブロックの仮焼後の収縮率が最大収縮率に対して97.5%～99.5%となる仮焼条件にて仮焼することが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミックグリーンシート上に金属粉末を含む導電性ペーストを塗布し、該セラミックグリーンシートを積み重ねて対向する平面を有する積層体ブロックを準備する工程と、前記積層体ブロックを該積層体ブロックの積層方向に沿って匣鉢に配置する第 1 の匣鉢配置工程と、
前記積層体ブロックを仮焼する仮焼工程と、
前記積層体ブロックの仮焼体を前記匣鉢から一旦取り出し、前記仮焼体を前記仮焼前の積層体ブロックの積層方向とほぼ直交する方向とし、複数の前記仮焼体の対向平面を互いに向い合わせた状態で、前記仮焼体の間に平板状耐火物を介在させて匣鉢の上に配置、固定する第 2 の匣鉢配置工程と、
前記仮焼工程での仮焼温度の最大値以上に最高温度を設定して本焼成を行う本焼成工程と、
を備えることを特徴とする、積層型セラミック焼成体の製造方法。

【請求項 2】

前記セラミックグリーンシートはチタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミック材料を含有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の積層型セラミック焼成体の製造方法。

【請求項 3】

前記仮焼工程において、積層体ブロックの仮焼後の収縮率が最大収縮率に対して 97.5%～99.5%となる仮焼条件にて仮焼することを特徴とする、請求項 1 に記載の積層型セラミック焼成体の製造方法。

【請求項 4】

前記仮焼工程で用いるセッターは、アルミナ製であることを特徴とする、請求項 1 に記載の積層型セラミック焼成体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、積層型セラミック焼成体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

積層型セラミック焼成体としては、たとえば、積層型圧電アクチュエータのような積層型圧電セラミック素子がある。この積層型圧電セラミック素子は、圧電セラミック層の間に内部電極層を介在させたもので、微少変位や精密駆動などに用いられ、積層型圧電セラミック素子自体の寸法精度が非常に重要である。具体的には、焼成時において積層型圧電セラミック素子の反りの発生を低減することが特に必要である。

【0003】

従来、焼成時における積層型圧電セラミック素子の反りを抑制する方法として、焼成前の圧電セラミック積層体の上に錘を載せて、重量効果を利用して焼成することが行われていた。具体的には、焼成前の圧電セラミック積層体を焼成道具材、例えばセッターの上に置き、圧電セラミック積層体の上に錘を載せて、本焼成する製造方法が行われていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の従来方法では、セッターの重量が軽い場合では、重量効果が小さいため錘を置いた効果が発揮されず、積層焼成体の反りを低減させることが困難であった。また、逆にセッターの重量が重い場合では、積層焼成体の反りを低減させることは可能であるが、積層焼成体が変形するという問題点があった。

【0005】

また、圧電セラミック積層体の厚み自体にも依存しており、その積層体が厚い場合では、重量による反りの低減効果が小さく、一方、積層体が薄い場合では、積層焼成体にクラックが生じたりすることがある。

10

20

30

40

50

【0006】

そこで、本発明の目的は、積層焼成体の反りを低減できる積層型セラミック焼成体の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は積層型セラミック焼成体の製造方法は、以下の工程からなる。つまり、セラミックグリーンシート上に金属粉末を含む導電性ペーストを塗布し、該セラミックグリーンシートを積み重ねて対向する平面を有する積層体ブロックを準備する工程と、前記積層体ブロックを該積層体ブロックの積層方向に沿って匣鉢に配置する第1の匣鉢配置工程と、前記積層体ブロックを仮焼する仮焼工程と、前記積層体ブロックの仮焼体を前記匣鉢から一旦取り出し、前記仮焼体を前記仮焼前の積層体ブロックの積層方向とほぼ直交する方向とし、複数個の前記仮焼体の対向平面を互いに向い合わせた状態で、前記仮焼体の間に平板状耐火物を介在させて匣鉢の上に配置、固定する第2の匣鉢配置工程と、前記仮焼工程での仮焼温度の最大値以上に最高温度を設定して本焼成を行う本焼成工程と、を備えることを特徴とする、積層型セラミック焼成体の製造方法である。

10

【0008】

セラミックグリーンシートを構成するセラミック材料として代表的なものとし、チタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミック材料がある。また、導電性ペーストに用いられる金属粉末としては、Ag-PdなどのAgを主成分とする金属粉末が用いられる。

【0009】

また、本焼成工程において、最高温度域の焼成温度は、仮焼工程での最高温度域の温度以上に設定される。具体的には、チタン酸ジルコン酸鉛系の圧電セラミック材料を焼成する場合、仮焼の最高温度よりは高く、上限の温度は仮焼の最高温度より最大200℃程度高い温度までに設定される。この理由としては、▲1▼セラミックの固相焼結を促進させ、セラミック内部の空隙を低減させて、積層体ブロックの焼成体を緻密化させること、▲2▼セラミック中の未反応の鉛を低減させて、積層体ブロックの焼成体自身の信頼性を向上させること、の2点が挙げられる。

20

【0010】

第1の匣鉢配置工程については、図1を参照しながら説明する。

匣鉢12、及びセッター11を準備し、匣鉢12の上にセッター11を配置し、さらに、その上に積層体ブロック10を配置した。積層体ブロック10はこの積層体ブロックの積層方向に沿ってセッター11の上に配置する。より具体的には、積層体ブロック10は、チタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミック材料を含有するセラミックグリーンシート上に、Agを主成分とする金属粉末を含む導電性ペーストを塗布し、前記セラミックグリーンシートを積み重ねたものである。この積層体ブロック10は対向する平面10a、10bを有している。したがって、積層体ブロック10の一方の平面10aがセッター11の上面と接触するように配置されている。なお、積層体ブロック10を複数個セッター11に配置する場合、積層体ブロック10同士を重ねて設置せずに、それぞれ単独にセッター11の上に配置する。なお、セッター11としてアルミナ製のものをを用いるのが望ましい。その理由は以下のとおりである。つまり、仮焼工程において、チタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミック材料を用いた、いわゆる共素地セッターを用いた場合、積層体ブロックの鉛と共素地セッターが反応するため、繰り返して使用すると、鉛の吸着により共素地セッターに反りが生じてくる。反りのあるセッターを使用すると、積層体ブロックにも反りが生じることになる。一方、アルミナ製のセッターを使用した場合では、上述のような鉛の吸着現象は見られないため、繰り返して使用しても、アルミナ製のセッターに反りはほとんど生じないので、積層体ブロックへの反りの影響は見られない。

30

40

【0011】

次に、第2の匣鉢配置工程について、図2を参照しながら説明する。

仮焼工程を経た積層体ブロックの仮焼体をセッター11から一旦取り出す。次いで、図2に示すように、積層体ブロックの仮焼体20を仮焼前の積層体ブロックの積層方向とほぼ

50

直交する方向とし、複数個の仮焼体 20 の対向平面を互いに向い合わせた状態で、仮焼体 20 の間に平板状耐火物 21 を介在させてセッター 22 の上に配置させ、さらに上記セッター 22 を匣鉢 23 の上に配置・固定する。上記匣鉢 23 は凹部 24 を有し、外周縁には壁 25 を有する。この場合、仮焼体 20 と平板状耐火物 21 の間に隙間が発生しないように、匣鉢 23 の壁 25 の内側と平板状耐火物 21 の間にスペーサー 26 を配置する。平板状耐火物 21、およびセッター 22 の材質としては、アルミナ製でもよいが、共素地製であることがより望ましい。これは、本焼成工程において、チタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミック材料の組成系の違いによって、アルミナ製を用いた場合、仮焼後の仮焼体と反応する場合がある。一方、共素地製を用いた場合では、仮焼後の仮焼体と反応することはほとんどないからである。

10

【0012】

また、内部電極用導電性ペーストに含まれる金属粉末は、銀を主成分とするもので構成され、導電性成分として銀が 100 重量%、または銀が 50 重量%以上でパラジウムが 50 重量%以下を含有しているものを用いることができる。

【0013】

本発明の積層型圧電セラミック焼成体の製造方法によれば、積層体ブロックの仮焼体を隙間が発生しないように平板状耐火物で挟んで固定して、本焼成工程を施すことにより、仮焼工程後の仮焼体における少ない反りがそのまま保持される。荷重による積層体ブロックの焼成体のクラック発生も見られないので、本焼成工程後の焼成体の反りを十分に低減することが可能となる。

20

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の製造方法を実施例に基づいて説明する。

【0015】

【実施例 1】

チタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電セラミックとして $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ 系粉末を用い、この粉末にバインダー、純水、分散剤の添加物を加えて、ボールミルにて混合し、スラリーを作製した。

【0016】

このスラリーをドクターブレード法にて成形し、厚み約 60 μm のセラミックグリーンシートを作製した。

30

【0017】

このセラミックグリーンシートに、銀 80 重量%、パラジウム 20 重量%からなる混合金属粉末を有機ビヒクルと混練した導電性ペーストをスクリーン印刷法にて塗布し、乾燥させて、内部電極用の印刷層が形成されたセラミックグリーンシートを得た。その後、これらのセラミックグリーンシートを 80 枚積み重ね、剛体プレスにて圧着させて、一体化させた 30 mm $\times$ 20 mm $\times$ 3 mm の大きさの積層体ブロック 10 を得た。

【0018】

次いで、図 1 に示すように、上記積層体ブロック 10 を、この積層体ブロックの積層方向に沿ってアルミナ製のセッター 11 の上に配置し、さらに、そのセッター 11 をジルコニア製の匣鉢 12 の上に配置して、第 1 の匣鉢配置を行った。続いて、上記積層体ブロック 10 を、あらかじめ脱脂温度が約 500 $^{\circ}C$ 、脱脂時間が 40 時間の脱脂工程にてバインダー成分を十分に除去させる。その後、大気雰囲気中で、表 1 に示す最高温度域で、保持時間を 30 分とした条件で仮焼を行った。なお、この仮焼工程における積層体ブロックの仮焼体の収縮率は、最大収縮率に対する相対百分率として算出した。詳細な方法を下記に示す。

40

【0019】

各温度における積層体ブロックの仮焼体の収縮率、すなわち相対収縮率は以下の式にて算出される。

〔式 1〕 絶対収縮率 (%) = (仮焼前の生寸法 - 仮焼後の寸法) / (仮焼前の生寸法) $\times$ 50

100

〔式2〕 相対収縮率 (%) = 絶対収縮率 (%) / 最大収縮率 (%) × 100

ここで、〔式1〕において、仮焼前の生寸法は、積層体ブロックの長手方向の長さを指す。また、仮焼後の寸法は、各仮焼温度において仮焼された積層体ブロックの仮焼体における長手方向の長さを指す。さらに、〔式2〕において、最大収縮率は、熱機械分析装置 (TMA) を用いて、積層体ブロックの収縮率を測定する時に最大となる収縮率を指す。

【0020】

仮焼工程後、積層体ブロックの仮焼体20をアルミナ製のセッター11から一旦取り出した。次に、図2に示すように、仮焼体20を仮焼前の積層体ブロックの積層方向とほぼ直交する方向とし、複数個の仮焼体20の対向平面を互いに向かい合わせた状態で、仮焼体20の間にアルミナ製の平板状耐火物21を介在させてアルミナ製のセッター22の上に配置させた。さらに、上記セッター22をジルコニア製の匣鉢23に配置させた。なお、仮焼体20と平板状耐火物21の間に隙間が発生しないように、凹部24を有する匣鉢23の壁25の内側と平板状耐火物21の間にアルミナ製のスペーサー26を配置・固定した。次いで、上記の仮焼体20を大気雰囲気中で、最高温度域における焼成温度が1100℃で、保持時間が120分の焼成条件にて本焼成を行い、積層体ブロックの焼成体を得た。

【0021】

積層体ブロックの焼成体について、反りの測定を行った。反りの測定は以下の方法を用いて行った。測定結果を表1に示す。単位はμmである。

【0022】

反りの測定は、図3に示すような方法を用いて求めた。まず、厚み測定装置にて積層体ブロックの焼成体30の厚みtを測定する。次に、この焼成体30を平板状の定盤31の間に挟み、焼成体30の厚みtと反りを合わせた厚みTを厚み測定装置にて測定する。したがって、反り値は、(T - t)で表される。なお、測定回数はN = 6で、反り値は、その平均値とした。

【0023】

表1から、仮焼工程において、積層体ブロックの仮焼後の収縮率が最大収縮率に対して97.5%~99.5%となる焼成条件とすることが好ましいことが理解できる。つまり、積層体ブロックの仮焼後の収縮率が最大収縮率に対して97.5%未満の場合、積層体ブロックの仮焼体の反りが8μm以上と大きいレベルである。したがって、第2の匣鉢配置工程で、積層体ブロックの仮焼体の間に平板状耐火物を隙間なく介在させたとしても、仮焼工程後の反りがそのまま残るので、反りの低減が十分ではない。さらに、仮焼工程で十分に収縮が完了していないため、本焼成工程でも収縮が大きいレベルであり、同様に積層体ブロックの仮焼体の間に平板状耐火物を隙間なく介在させたとしても、隙間の発生を抑制することができず、反りの低減が十分でない。

【0024】

一方、積層体ブロックの仮焼後の収縮率が最大収縮率に対して99.5%を越える場合、積層体ブロックの仮焼体の反りが8μm以上と大きいレベルである。したがって、第2の匣鉢配置工程で、積層体ブロックの仮焼体の間に平板状耐火物を隙間なく介在させたとしても、仮焼工程後の反りの影響がそのまま残るので、反りの低減が十分でない。

【0025】

以上のことから、積層体ブロックの仮焼後の収縮率が最大収縮率に対して97.5%~99.5%の範囲では、積層体ブロックの仮焼体の反りが5μm以下と非常に小さいレベルである。しかも、仮焼工程で十分に収縮が完了しているため、本焼成での収縮も小さく、仮焼工程後の小さな反りを維持したまま本焼成工程を完了することができる。

【0026】

〔実施例2〕

この実施例2は次のようにして実施した。まず、積層体ブロックの仮焼体を得るまでの製造条件については、仮焼温度を1000℃とした点を除き、実施例1と同様に行った。次

に、仮焼工程を終了した後、本焼成工程を実施するが、この本焼成工程は次のようにして実施した。つまり、実施例 1 における本焼成工程の説明に用いた図 2 に基づくと、実施例 2 の本焼成工程では、平板状耐火物 21、セッター 22 として共素地製のものをを用いた。その他は実施例 1 と同様な製造条件で実施し、積層体ブロックの焼成体を得た。この積層体ブロックの焼成体について、反りの測定を行った。なお、反りの測定方法は、実施例 1 の場合と同様な条件で行った。測定結果を表 1 に示す。単位は μm である。

【0027】

〔比較例 1〕

この比較例 1 は、アルミナ製のセッターの上に、積層体ブロックを図 1 のように配置して、脱脂・仮焼・本焼成の製造工程を実施したものである。

10

【0028】

実施例 1 と同じ出発原料で、同様な条件で、積層体ブロックを作製した。

次いで、図 1 に示すように、上記積層体ブロック 10 を、この積層体ブロックの積層方向に沿って、アルミナ製のセッター 11 の上に置いて、匣鉢配置を行った。続いて、上記積層体ブロック 10 を、あらかじめ脱脂温度が約 500°C 、脱脂時間が 40 時間の脱脂工程にてバインダー成分を十分に除去させた。その後、大気雰囲気中で、表 1 に示す最高温度域で、保持時間を 30 分とした条件で、仮焼を行った。なお、この仮焼条件における積層体ブロックの焼成体の収縮率を算出する方法は、実施例 1 と同様である。

【0029】

仮焼工程後、図 1 に示した仮焼時の匣鉢配置状態のままで、積層体ブロックの仮焼体を大気雰囲気中で、表 1 に示す最高温度域における焼成温度が 1100°C で、保持時間が 120 分の焼成条件で本焼成を行い、積層体ブロックの焼成体を得た。上記の積層体ブロックの焼成体について、反りの測定を行った。反りの測定は実施例 1 と同様である。測定結果を表 1 に示す。

20

【0030】

〔比較例 2〕

この比較例 2 は、アルミナ製のセッターの上に、積層体ブロックを図 1 のように配置して、脱脂・本焼成の製造工程を実施したものである。

【0031】

実施例 1 と同じ出発原料で、同様な条件で、積層体ブロックを作製した。

30

次いで、図 1 に示すように、上記積層体ブロック 10 を、この積層体ブロックの積層方向に沿って、アルミナ製のセッター 11 の上に置いて、匣鉢配置を行った。続いて、上記積層体ブロック 10 を、脱脂温度が約 500°C 、脱脂時間が 40 時間の脱脂条件にてバインダー成分を十分に除去させた脱脂工程を実施した。次に、積層体ブロックの仮焼体を大気雰囲気中で、焼成温度が 1100°C とし、保持時間が 120 分とした焼成条件で本焼成工程を実施して、積層体ブロックの焼成体を得た。上記の積層体ブロックの焼成体について、反りの測定を行ったところ、 $30\mu\text{m}$ であった。反りの測定は実施例 1 と同様である。

【0032】

【表 1】

仮焼温度 (°C)	収縮率 (%)	実施例1		実施例2	比較例1
		反り		反り	反り
		仮焼後 (μm)	本焼成後 (μm)	本焼成後 (μm)	本焼成後 (μm)
700	0.1	5	30	—	30
800	16.0	10	28	—	40
900	68.1	40	25	—	35
950	87.9	10	20	—	35
960	90.0	8	20	—	35
970	93.0	6	15	—	35
980	96.5	5	8	—	30
990	97.5	5	5	—	30
1000	98.4	5	5	5	30
1010	99.0	5	5	—	30
1020	99.2	5	5	—	30
1030	99.5	5	5	—	30
1040	100	8	8	—	30
1050	100	15	15	—	35
1070	100	30	30	—	35

10

20

30

40

50

【0033】

この結果からわかるように、比較例1、比較例2と比べると、実施例1および実施例2では、反りが大幅に低減された積層体ブロックの焼成体が得られることがわかる。

【0034】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の積層型セラミック焼成体の製造方法によれば、積層体ブロックの仮焼体を隙間が発生しないように平板状耐火物で挟んで固定して、本焼成工程を施すことにより、積層体ブロックの仮焼体での反りは、小さい状態のまま保持される。荷重による積層体ブロックの焼成体のクラック発生も見られないので、本焼成工程後の焼成体の反りを十分に低減することが可能となる。

【0035】

したがって、本発明の製造方法により、得られた積層体ブロックの焼成体を用いた積層型セラミック素子自体の歩留まりは大幅に低下し、寸法精度も大きく向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の匣鉢配置工程を説明するための側面図である。

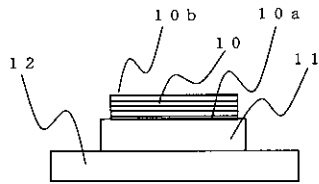
【図2】第2の匣鉢配置工程を説明するための一部断面側面図である。

【図3】反りの測定方法を示した側面図である。

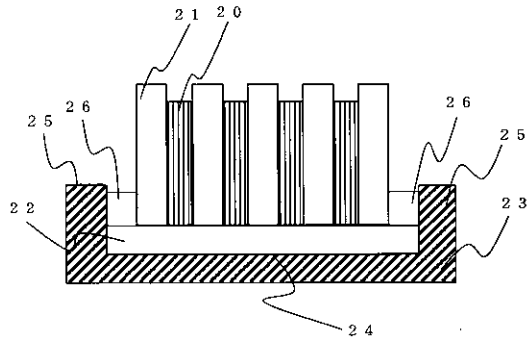
【符号の説明】

- 10．積層体ブロック
- 10a．10b．積層体ブロック10の平面
- 11．22．セッター
- 12．23．匣鉢
- 20．積層体ブロックの仮焼体
- 21．平板状耐火物
- 30．積層体ブロックの焼成体
- 31．定盤

【図 1】



【図 2】



【図 3】

