

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3791299号
(P3791299)

(45) 発行日 平成18年6月28日(2006.6.28)

(24) 登録日 平成18年4月14日(2006.4.14)

(51) Int. Cl.	F I
CO4B 35/00 (2006.01)	C O 4 B 35/00 J
CO4B 35/46 (2006.01)	C O 4 B 35/46 G
HO1L 41/187 (2006.01)	H O 1 L 41/18 1 O 1 B

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-146653 (P2000-146653)	(73) 特許権者	000006231
(22) 出願日	平成12年5月18日(2000.5.18)		株式会社村田製作所
(65) 公開番号	特開2001-328865 (P2001-328865A)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(43) 公開日	平成13年11月27日(2001.11.27)	(74) 代理人	100079577
審査請求日	平成14年2月15日(2002.2.15)		弁理士 岡田 全啓
		(72) 発明者	木村 雅彦
			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
		(72) 発明者	澤田 拓也
			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
		(72) 発明者	安藤 陽
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S r、B i、T i および酸素からなるビスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器組成物において、

前記主成分となるビスマス層状化合物中の S r、B i および T i の m o l 比を a : b : c としたとき、 $0.1375 \leq a/c \leq 0.2$ 、かつ、 $3.5 \leq (2a + 3b)/c \leq 3.75$ の関係を満たし、

S r 以外の 2 価の金属元素または B i 以外の 3 価の金属元素の含有量が、前記主成分中の T i、1 m o l に対して 0.05 m o l 以下 (0 を含む) であり、

Z r の含有量が、前記主成分中の T i、1 m o l に対して 0.05 m o l 以下 (0 を含む) であることを特徴とする、圧電磁器組成物。 10

【請求項2】

前記主成分中に含有される S r 以外の 2 価の金属元素は M g、C a、B a および P b から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 1 に記載の圧電磁器組成物。

【請求項3】

前記主成分中に含有される B i 以外の 3 価の金属元素は S c、Y、L a、C e、P r、N d、S m、G d、D y、E r および Y b から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 1 に記載の圧電磁器組成物。

【請求項4】

前記主成分 100 重量% に対して M n を $M n C O_3$ に換算して 1.5 重量% 以下 (0 を 20

含まない)含有することを特徴とする、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項5】

請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の圧電磁器組成物からなる圧電磁器、および前記圧電磁器に形成される電極を含む、圧電セラミック素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子に関し、特にたとえば、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子などの材料として有用な圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子および圧電セラミック振動子などの圧電セラミック素子に用いられる圧電磁器組成物として、従来、チタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$) またはチタン酸鉛 (PbTiO_3) を主成分とする圧電磁器組成物が広く用いられている。しかしながら、チタン酸ジルコン酸鉛またはチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物では、その組成中に鉛を多量に含有するので、製造過程において鉛酸化物の蒸発のために製品の均一性が低下するという問題があった。この問題を防止するためには、組成中に鉛をまったく含まない圧電磁器組成物または組成中に鉛を少量のみ含む圧電磁器組成物を用いることが好ましい。

20

$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ などのビスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器組成物では、その組成中に鉛酸化物を含有しないため、上記のような問題は生じない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、一般に圧電セラミック素子、特に、圧電セラミック発振子などに用いられる材料としては、帯域内、すなわち、共振周波数と反共振周波数の間の周波数における電気的品質係数 $Q(1/\tan\delta)$ の最大値 $Q_{\max}$ が大きいことが望ましいが、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ などのビスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器組成物では、実用に供しうるに十分な程度の $Q_{\max}$ が得られないという問題があった。

30

【0004】

それゆえに、この発明の主たる目的は、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を主成分とする圧電磁器組成物の $Q_{\max}$ を向上させ、鉛または鉛化合物をまったく含まないまたは少量のみ含み、かつ、実用に供しうる程度の $Q_{\max}$ を示す圧電セラミック素子などの材料として有用な圧電磁器組成物およびそれを用いた圧電セラミック素子を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

この発明にかかる圧電磁器組成物は、Sr、Bi、Ti および酸素からなるビスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器組成物において、主成分となるビスマス層状化合物中の Sr、Bi および Ti の mol 比を $a:b:c$ としたとき、 $0.1375 \leq a/c \leq 0.2$ 、かつ、 $3.5 \leq (2a+3b)/c \leq 3.75$ の関係を満たし、Sr 以外の2価の金属元素または Bi 以外の3価の金属元素の含有量が、主成分中の Ti、1 mol に対して 0.05 mol 以下 (0 を含む) であり、Zr の含有量が、主成分中の Ti、1 mol に対して 0.05 mol 以下 (0 を含む) であることを特徴とする、圧電磁器組成物である。この場合、主成分中に含有される Sr 以外の2価の金属元素は、たとえば Mg、Ca、Ba および Pb から選ばれる少なくとも1種である。また、この場合、主成分中に含有される Bi 以外の3価の金属元素は、たとえば Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Er および Yb から選ばれる少なくとも1種である。

40

さらに、この発明にかかる圧電磁器組成物では、主成分100重量%に対して Mn を M

50

MnCO_3 に換算して1.5重量%以下（0を含まない）含有してもよい。

この発明にかかる圧電セラミック素子は、この発明にかかる圧電磁器組成物からなる圧電磁器と、圧電磁器に形成される電極とを含む、圧電セラミック素子である。

【0006】

この発明にかかる圧電磁器組成物では、Sr、Bi、Tiおよび酸素からなるビスマス層状化合物を主成分とする圧電磁器組成物において、主成分となるビスマス層状化合物中のSr、BiおよびTiのmol比を $a:b:c$ としたとき、 $0.1375 \leq a/c \leq 0.2$ 、かつ、 $3.5 \leq (2a+3b)/c \leq 3.75$ の関係を満たすように範囲を限定するのは、この範囲外では実用に供しうる程度の Q_{max} が得られないためである。

また、この発明にかかる圧電磁器組成物では、Sr以外の2価の金属元素またはBi以外の3価の金属元素を、主成分中のTi、1molに対して0.05mol以下（0を含まない）含有すれば、この発明の効果がさらに顕著となる。この発明において、含有するSr以外の2価の金属元素またはBi以外の3価の金属元素を主成分中のTi、1molに対して0.05mol以下（0を含む）としたのは、これを超えて含有した場合に、 Q_{max} がこれらの金属元素を加えない場合に比べてかえって低下するため、これらの金属元素を加える意味が見出せないからである。

さらに、この発明にかかる圧電磁器組成物では、主成分中のTi、1molに対してZrを0.05mol以下（0を含まない）含有すれば、この発明の効果がさらに顕著となる。この発明において、含有するZrを主成分中のTi、1molに対して0.05mol以下（0を含む）としたのは、これを超えて含有した場合に、 Q_{max} がZrを加えない場合に比べてかえって低下するため、Zrを加える意味が見出せないからである。

また、この発明にかかる圧電磁器組成物では、主成分100重量%に対してMnを MnCO_3 に換算して1.5重量%以下（0を含まない）含有すれば、この発明の効果がさらに顕著となる。主成分100重量%に対して含有するMnを MnCO_3 に換算して1.5重量%以下（0を含まない）としたのは、これを超えて含有した場合に、 Q_{max} がMnを加えない場合に比べてかえって低下するため、Mnを加える意味が見出せないからである。

【0007】

この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、以下の発明の実施の形態の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0008】

【発明の実施の形態】

（実施例）

まず、出発原料として、 SrCO_3 、 Bi_2O_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 Nd_2O_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 および MnCO_3 を用意し、これらを組成式 $(\text{Sr}_a\text{Bi}_b\text{Ti}_c\text{O}_9 + x\text{mol Me} + y\text{mol Zr} + z\text{重量}\%\text{MnCO}_3)$ （ただし、MeはCa、Ba、NdまたはLaで、a、b、c、x、yおよびzは表1および表2参照）となるように秤取して、ボールミルを用いて約16時間湿式混合して、混合物を得た。得られた混合物を乾燥した後、700～900℃で仮焼して、仮焼物を得た。それから、この仮焼物を粗粉碎した後、有機バインダを適量加えてボールミルを用いて16時間湿式粉碎し、40メッシュのふるいを通して粒度調整を行った。次に、これを1500kg/cm²の圧力で直径20mm、厚さ0.6mmの円板に成型し、これを大気中で1000～1300℃で焼成して、円板状の磁器を得た。この磁器の表面（両主面）に、通常の方法により銀ペーストを塗布し焼付けて銀電極を形成した後、200～250℃の絶縁オイル中で10～15kV/mmの直流電圧を30～60分間印加して分極処理を施し、圧電磁器（試料）を得た。

そして、得られた試料について、厚み縦振動基本波、すなわち、円板状振動子の厚み縦振動基本波の Q_{max} を測定した。その結果を表1および表2に示す。

【0009】

【表1】

10

20

30

40

50

試料 No.	a	b	c	a/c	(2a+3b)/c	Me	x	y	z	焼成温度 (°C)	Q _{max}
1*	0.5	4.5	4.0	0.125	3.625	—	0	0	0	1100	13.2
2*	0.55	4.2	4.0	0.1375	3.425	—	0	0	0	1150	14.6
3	0.55	4.3	4.0	0.1375	3.5	—	0	0	0	1100	20.4
4	0.55	4.6	4.0	0.1375	3.725	—	0	0	0	1050	20.7
5*	0.55	4.7	4.0	0.1375	3.8	—	0	0	0	1050	14.4
6*	0.6	4.2	4.0	0.15	3.45	—	0	0	0	1200	13.5
7	0.6	4.3	4.0	0.15	3.525	—	0	0	0	1150	21.4
8	0.6	4.6	4.0	0.15	3.75	—	0	0	0	1050	21.9
9*	0.6	4.7	4.0	0.15	3.825	—	0	0	0	1050	14.0
10*	0.8	4.1	4.0	0.2	3.475	—	0	0	0	1100	14.4
11	0.8	4.2	4.0	0.2	3.55	—	0	0	0	1100	22.0
12	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	—	0	0	0	1050	22.7
13*	0.8	4.5	4.0	0.2	3.775	—	0	0	0	1050	14.2
14*	1.0	4.0	4.0	0.25	3.5	—	0	0	0	1200	13.5
15*	0.8	4.1	4.0	0.2	3.475	Nd	0.1	0	0	1100	14.7
16	0.8	4.2	4.0	0.2	3.55	Nd	0.1	0	0	1100	24.1
17	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	Nd	0.1	0	0	1050	25.1
18*	0.8	4.5	4.0	0.2	3.775	Nd	0.1	0	0	1050	14.5
19*	0.8	4.1	4.0	0.2	3.475	Nd	0.2	0	0	1100	14.0
20	0.8	4.2	4.0	0.2	3.55	Nd	0.2	0	0	1100	23.3
21	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	Nd	0.2	0	0	1050	23.4
22*	0.8	4.5	4.0	0.2	3.775	Nd	0.2	0	0	1050	14.1
23*	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	Nd	0.25	0	0	1150	10.8
24*	0.8	4.1	4.0	0.2	3.475	Ba	0.1	0	0	1050	13.9
25	0.8	4.2	4.0	0.2	3.55	Ba	0.1	0	0	1100	22.0
26	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	Ba	0.1	0	0	1050	22.6
27*	0.8	4.5	4.0	0.2	3.775	Ba	0.1	0	0	1150	14.0
28*	0.8	4.1	4.0	0.2	3.475	Ba	0.2	0	0	1100	13.9
29	0.8	4.2	4.0	0.2	3.55	Ba	0.2	0	0	1050	20.4
30	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	Ba	0.2	0	0	1050	20.1

【表 2】

10

20

30

40

試料 No.	a	b	c	a/c	(2a+3b)/c	Me	x	y	z	焼成温度 (°C)	Q _{max}
31*	0.8	4.5	4.0	0.2	3.775	Ba	0.2	0	0	1050	14.6
32*	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	Ba	0.25	0	0	1150	11.1
33	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	Ca	0.1	0	0	1050	20.4
34	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	Ca	0.2	0	0	1050	20.0
35*	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	Ca	0.25	0	0	1050	13.3
36	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	La	0.1	0	0	1050	24.7
37*	0.8	4.1	4.0	0.2	3.475	—	0	0.1	0	1100	14.0
38	0.8	4.2	4.0	0.2	3.55	—	0	0.1	0	1100	23.9
39	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	—	0	0.1	0	1050	21.7
40*	0.8	4.5	4.0	0.2	3.775	—	0	0.1	0	1050	14.8
41*	0.8	4.1	4.0	0.2	3.475	—	0	0.2	0	1050	14.0
42	0.8	4.2	4.0	0.2	3.55	—	0	0.2	0	1100	22.1
43	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	—	0	0.2	0	1050	18.4
44*	0.8	4.5	4.0	0.2	3.775	—	0	0.2	0	1150	13.3
45*	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	—	0	0.25	0	1050	9.8
46*	0.8	4.1	4.0	0.2	3.475	—	0	0	1	1150	14.7
47	0.8	4.2	4.0	0.2	3.55	—	0	0	1	1100	22.9
48	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	—	0	0	1	1050	23.8
49*	0.8	4.5	4.0	0.2	3.775	—	0	0	1	1050	14.5
50*	0.8	4.1	4.0	0.2	3.475	—	0	0	1.5	1150	13.9
51	0.8	4.2	4.0	0.2	3.55	—	0	0	1.5	1050	22.1
52	0.8	4.4	4.0	0.2	3.7	—	0	0	1.5	1050	22.0
53*	0.8	4.5	4.0	0.2	3.775	—	0	0	1.5	1150	14.6
54*	0.8	4.1	4.0	0.2	3.475	—	0	0	1.6	1100	13.5

試料 No. 欄の*印はその試料がこの発明の範囲外であることを示す。

【0010】

表1および表2において、 Q_{max} は同じ組成の試料のうち、最も大きな Q_{max} を得られた条件（仮焼温度、焼成温度、分極時の絶縁オイルの温度および直流電圧）の場合の値である。また、 Q_{max} は、試料の形状や振動モード、電極の種類などにより値が異なるが、ここで用いた条件であれば15以上であれば実用レベルであると考えることができる。

【0011】

表1および表2に示すように、この発明の実施例にかかる各試料については、いずれも Q_{max} が15以上であり、圧電セラミック素子、特に、圧電セラミック発振子などの材料として有用な圧電磁器組成物であることが明らかである。

さらに、この発明の実施例にかかる各試料については、いずれも $SrBi_4Ti_4O_{15}$ に比べて低い焼成温度で最も大きな Q_{max} が得られていることから、この発明の副次的な効果として焼成温度の低温化が確認できる。このように焼成温度を低下させることによって、焼成時に必要な電力などのエネルギーの低減、また、焼成時に圧電磁器組成物を収納するさや鉢などの寿命をのばすことにより、製造コストの低減が可能となる。

【0012】

なお、この発明にかかる圧電磁器組成物は上記の実施例の組成に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内であれば有効である。

【0013】

また、上記の実施例では、 Q_{max} は円板状振動子の厚み縦振動についての例を示したが、この発明の効果は円板状振動子の厚み縦振動に限定されず、厚みすべり振動や厚み縦振動の高調波など、圧電セラミック素子、特に圧電セラミック発振子などに利用される他の振動モードにおいても厚み縦振動の場合と同様に有効である。

【0014】

さらに、たとえばJpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, Part 1, 9B, pp5096-5099において、T. ATSUKI らが強誘電体メモリ用の薄膜材料としてビスマス層状化合物 $SrBi_2Ta_2O_9$ を取り上げ、 $Sr_{0.7}Bi_{2.4}Ta_2O_9$ などと変性した場合に残留分極値が向上するという報告を行っているが、この発明はこれらの研究とは異なる組成系を対象としている。また、この発明は圧電セラミック素子の材料として有用な圧電磁器組成物を得ることを目的としており、利用分野が異なる上、強誘電体メモリ用の材料と圧電セラミック素子用の材料では要求される性能も異なるので、この発明はT. ATSUKI らの研究から容易に着想できるものではない。

【0015】

図1はこの発明にかかる圧電セラミック振動子の一例を示す斜視図であり、図2はその断面図解図である。図1および図2に示す圧電セラミック振動子10は、たとえば直方体状の圧電磁器12を含む。圧電磁器12は、2枚の圧電磁器層12aおよび12bを含む。これらの圧電磁器層12aおよび12bは、上述のこの発明にかかる圧電磁器組成物からなり、積層されかつ一体的に形成される。また、これらの圧電磁器層12aおよび12bは、図2の矢印で示すように、同じ厚み方向に分極されている。

【0016】

圧電磁器層12aおよび12bの間には、その中央にたとえば円形の振動電極14aが形成され、その振動電極14aから圧電磁器12の一端面にわたってたとえばT字形の引出電極16aが形成される。また、圧電磁器層12aの表面には、その中央にたとえば円形の振動電極14bが形成され、その振動電極14bから圧電磁器12の他端面にわたってたとえばT字形の引出電極16bが形成される。さらに、圧電磁器層12bの表面には、その中央にたとえば円形の振動電極14cが形成され、その振動電極14cから圧電磁器12の他端面にわたってたとえばT字形の引出電極16cが形成される。

【0017】

そして、引出電極16aにはリード線18aを介して一方の外部端子20aが接続され、引出電極16bおよび16cには別のリード線18bを介して他方の外部端子20bが接続される。

【0018】

10

20

30

40

50

なお、この発明は、上述の圧電セラミック振動子 10 に示されるような素子構造およびこれによって励振される振動モードに限らず、他の素子構造、振動モード（たとえば、厚みすべり振動、厚み縦 3 次高周波）を利用した圧電セラミック振動子、圧電セラミックフィルタおよび圧電セラミック発振子などの他の圧電セラミック素子にも適用される。

【0019】

【発明の効果】

この発明によれば、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を主成分とする圧電磁器組成物の Q_{max} を向上させ、鉛または鉛化合物をまったく含まないまたは少量のみ含み、かつ、実用に供しうる程度の Q_{max} を示す圧電セラミック素子などの材料として有用な圧電磁器組成物が得られる。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明にかかる圧電セラミック振動子の一例を示す斜視図である。

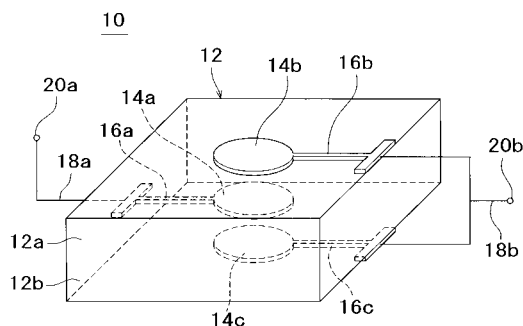
【図 2】 図 1 に示す圧電セラミック振動子の断面図解図である。

【符号の説明】

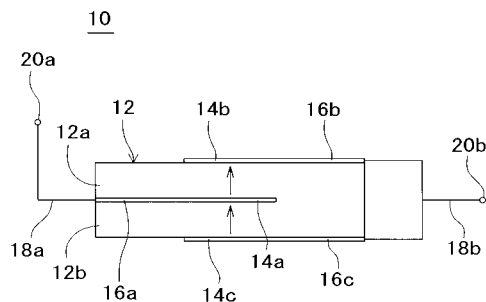
- 10 圧電セラミック振動子
- 12 圧電磁器
- 12a、12b 圧電磁器層
- 14a、14b、14c 振動電極
- 16a、16b、16c 引出電極
- 18a、18b リード線
- 20a、20b 外部端子

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 三崎 仁

- (56)参考文献 特開2000-072542 (JP, A)
特開平06-064925 (JP, A)
特開平06-048825 (JP, A)
特開2000-143340 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B35/00-35/499
H01L41/187