

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5150101号
(P5150101)

(45) 発行日 平成25年2月20日 (2013. 2. 20)

(24) 登録日 平成24年12月7日 (2012.12.7)

(51) Int. Cl.	F I
CO4B 35/491 (2006.01)	CO4B 35/49 D
HO1L 41/083 (2006.01)	HO1L 41/08 S
HO1L 41/187 (2006.01)	HO1L 41/18 IO1D
HO1L 41/39 (2013.01)	HO1L 41/22 A
	HO1L 41/18 IO1E
	請求項の数 15 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-548107 (P2006-548107)	(73) 特許権者	300002160
(86) (22) 出願日	平成17年1月14日 (2005. 1. 14)		エプコス アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2007-523821 (P2007-523821A)		EPCOS AG
(43) 公表日	平成19年8月23日 (2007. 8. 23)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ザンクト
(86) 国際出願番号	PCT/DE2005/000045		-マルティン-シュトラッセ 53
(87) 国際公開番号	W02005/069396		St. -Martin-Strasse
(87) 国際公開日	平成17年7月28日 (2005. 7. 28)		53, D-81669 Muenche
審査請求日	平成19年12月27日 (2007.12.27)		n, Germany
(31) 優先権主張番号	102004002204.6	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成16年1月15日 (2004. 1. 15)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミック材料が全組成式 $A_{1-b-c} B_b C_c$ を有し、その際、 $0 < b < 0.5$ および $0 < c < 0.05$ が該当し、かつその際、

- Aは組成 $Pb(Zr_a Ti_{1-a})O_3$ を表し、かつその際、 $0.5 < a < 0.6$ が該当し、かつAは、BおよびCのためのホスト格子として用いられ、

- Bはペロブスカイト-格子タイプの添加剤成分を表し、かつ

- Cはクリオライト-格子タイプのセラミック材料を表し、全組成式

$[Sr_4(Sr_{2-2x/3} Nb_{2+2x/3})O_{11+x} V_{1-x}]$ 、

$Sr_4(Ca_{2-2x/3} Nb_{2+2x/3})O_{11+x} V_{1-x}$ 、

$Sr_4(Mg_{2-2x/3} Nb_{2+2x/3})O_{11+x} V_{1-x}$ 、

$Ba_4(Sr_{2-2x/3} Nb_{2+2x/3})O_{11+x} V_{1-x}$ 、または

$Ba_4(Mg_{2-2x/3} Nb_{2+2x/3})O_{11+x} V_{1-x}$

を有し、その際、それぞれのVは酸素空位を表し、かつその際、パラメータxについては $0 < x < 1$ が該当する、セラミック材料。

【請求項2】

全組成式 $A_{1-b-c} B_b C_c$ において、 $0 < c < 0.01$ が該当する、請求項1記載のセラミック材料。

【請求項3】

AおよびCが混晶相を形成する、請求項1または2記載のセラミック材料。

【請求項 4】

A が全組成式 $Pb(Zr_aTi_{1-a})O_3$ の組成を有し、その際、a については $0.5 < a < 0.6$ が該当する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料。

【請求項 5】

B が全組成式 $KNbO_3$ を有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料。

【請求項 6】

B が全組成式 $Pb(M^{I I}_{1/3}M^V_{2/3})O_3$ を有し、かつその際、 $M^{I I}$ が Mg、Zn、Co、Ni、Mn または Cu を表し、かつその際、 M^V が Nb、Ta または Sb を表す、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料。

10

【請求項 7】

B が全組成式 $Pb(M^{I I}_{1/2}M^{V I}_{1/2})O_3$ を有し、かつその際、 $M^{I I}$ が Mg、Zn、Co、Ni、Mn または Cu を表し、かつその際、 $M^{V I}$ が W を表す、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料。

【請求項 8】

B が全組成式 $Pb(M^{I I I}_{1/2}M^V_{1/2})O_3$ を有し、かつその際、 $M^{I I I}$ が Fe、Mn、Cr または Ga を表し、かつその際、 M^V が Nb、Ta または Sb を表す、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料。

【請求項 9】

B が全組成式 $Pb(M^{I I I}_{2/3}M^{V I}_{1/3})O_3$ を有し、かつその際、 $M^{I I I}$ が Fe、Mn、Cr または Ga を表し、かつその際、 $M^{V I}$ が W を表す、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料。

20

【請求項 10】

B が全組成式 $Pb(Li^{I}_{1/4}M^V_{3/4})O_3$ を有し、かつその際、 M^V が Nb、Ta または Sb を表す、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料。

【請求項 11】

さらになお 3 モル% までの PbO 過剰を含有する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料。

【請求項 12】

$KNbO_3$ を含有していない、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料。

30

【請求項 13】

重なり合ったセラミック層 (2) および該層の間に存在する電極層 (3) のモノリシクな積層体を有し、その際、少なくとも 1 のセラミック層 (2) は、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料を含有する、圧電アクチュエータ。

【請求項 14】

クリオライト構造を有するセラミック材料の前駆体材料を、PZT セラミックの前駆体材料と混合し、焼結する、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料の製造方法。

【請求項 15】

あらかじめ完成したクリオライト相を PZT セラミックの前駆体材料と混合し、焼結する、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載のセラミック材料の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジルコン酸チタン酸鉛 PZT をベースとするセラミック材料に関する。該材料は有利に圧電セラミックの多層素子の構成のために適切であり、かつ機能的な要求において圧電特性パラメータの優れた熱安定性および時間的な安定性を有する。

【0002】

このような圧電セラミック素子を、特に自動車技術においてセンサーまたはアクチュエ

50

ータとして使用することは、電圧の印加の際に生じる比較的高い変位(Auslenkung)と同時に、高い信頼性および時間的な安定性ならびに十分な熱安定性と結びついている。高い変位は、いわゆる典型的な相境界MPBに相応する、PZTのペロブスカイト構造 ABO_3 におけるZr対Tiの特定の比率の調整を必要とする。MPBの組成範囲で圧電特性は特に有利な値をとる。さらにジルコン酸チタン酸鉛セラミックの機能的な特性は、ペロブスカイト構造中に固溶する特定の添加物質を添加することによってほぼ十分にそのつどの適用事例に合わせて調整することができる。一般には、圧電特性の熱安定性にとって基準となる約360の比較的高いキュリー温度をこのような変化によって極端に低下させないことが目標とされており、このことは添加成分の濃度を小さく維持することによって達成されている。

10

【0003】

刊行物WO97/40537から、セラミックの特性を改善するためにペロブスカイト構造のAサイトでドーピングされているPZTセラミックが公知である。この場合、Aサイトのドーピングのために希土類金属、たとえばランタンまたはネオジムが選択される。

【0004】

刊行物C. Schuh等のProc. Electroceramics V, Avero 1996、第1巻、201からはさらに、組成 $Pb_{0.97}Nd_{0.02}[(Zr_{0.3}Ti_{0.4}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.3}]O_3$ が公知である。

【0005】

刊行物DE19840488A1にはさらに、PZTのペロブスカイト格子への化合物 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ の組み込みが記載されている。

20

【0006】

本発明の課題は、圧電アクチュエータ中での適用のために適切なセラミック材料を提供することである。

【0007】

本発明の課題はさらに、該セラミック材料の製造方法を提供することである。

【0008】

ホスト格子としてペロブスカイト構造を有し、鉛、ジルコニウムおよびチタンを含有する第一のセラミック材料と、クリオライト構造を有する第二のセラミック材料とからなるセラミック材料が提供される。

30

【0009】

さらに、第一のセラミック材料と、第二のセラミック材料とからなる混晶を含有するセラミックが提供される。第一のセラミック材料はペロブスカイト構造を有し、かつ鉛、ジルコニウムならびにチタンを含有する。第二のセラミック材料はクリオライト構造を有する。

【0010】

第一のセラミック材料は有利にPZTとよばれる組成 $Pb(Zr, Ti)O_3$ に相応する。以下の実施態様は第一に第一のセラミック材料に関する。

【0011】

セラミック材料の有利な実施態様は、比較可能なイオン半径を有するイオンによる、たとえば A^{II} カチオン($A^{II}: Ba, Sr, Ca$)によるペロブスカイト構造のAサイトでの、および B^{IV} カチオン($B^{IV}: Sn$)によるBサイトでの $Pb(Zr, Ti)O_3$ セラミック中での Pb^{II} および Zr^{IV}/Ti^{IV} の部分的な置換に基づいている。このような混晶形成の範囲でさらにアリオバレントな(aliovalent)置換による多様な変化が可能である。これはペロブスカイト構造のAサイトとBサイトとの間の価電子の補償による、たとえば A^I カチオン($A^I: K, Ag$)および B^V カチオン($B^V: Nb, Ta, Sb$)およびこれらの組合せによる対になった置換において生じうるか、または A^{III} カチオン($A^{III}: La^{III}, SE^{III}, Bi^{III}$)および B^{III} カチオン($B^{III}: Al, Co, Mn$)およびこれらの組合せが考えられる。記載した3つの変化形の混晶も実現可能である。

40

50

【0012】

高い置換度を達成することができる価電子の補償による対になって結合した置換以外に、添加成分の狭い濃度範囲を維持する場合には価電子の補償なしでの置換の可能性が生じる。この場合、格子サイトは一時的に焼結の間、または持続的に空位のままである。焼結緻密化および接合の形成はこのことにより促進され、かつZr/Ti比をMPBに調整する場合には特に有利な piezoelectric および piezomechanical な機能特性が生じる。

【0013】

分極 - 電界強度図中で強誘電体ヒステリシス曲線の比較的平坦な推移を有するいわゆるソフトな圧電セラミックはAサイトでの高価なカチオン、つまりPb^{II}ではなくA^{II}の組み込みにより、またはBサイトでのZr^{IV}/Ti^{IV}ではなく高価なカチオンB^Vの組み込みにより実現可能であり、対になって結合した置換の際のような価電子の補償は存在しない。このようなドーピングと結びついたAサイトにおける空位の形成に基づいて、焼結工程における粒子の成長は動力学的に有利であり、かつ同様に電界が作用する際のドメイン壁の移動も同様であり、このことは約2kV/mmの比較的緩和な電界強度における誘電率の高い値および高い変位量につながるが、しかし弾性の低下および誘電損失の上昇とも結合している。

【0014】

このタイプの圧電セラミック系はたとえば式Pb_{1-3x/2}La_xV_{Pb,x/2}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃(V_{Pb}=Pb^{II}位置での空位)(0.005<x<0.02)に相応し、その際、La^{III}の代わりに希土類元素の他のカチオンSE^{III}、たとえばx=0.02のPb_{1-3x/2}Nd_xV_{Pb,x/2}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃中のNd^{III}も考えられる。このようなセラミックはAg/Pd内部電極を有するアクチュエータの多層素子において空気中での焼結後に、Ag^Iイオンが空位へ移行することに基づいて組成Pb_{0.96}Nd_{0.02}Ag_{0.02}(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃となる。希土類のカチオンによるその他の置換はPb_{0.97}A^{III}_{0.02}V_{Pb,0.01}(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O₃であり、その際、A=La、Nd、Eu、Gd、ErおよびBiもまた同様に可能である。価電子の補償を有していないBサイトでの置換の変化形は二オプドープされた圧電セラミックの場合、Pb_{1-x/2}V_{Pb,x/2}(Zr_{1-p}Ti_p)_{1-x}Nb_xO₃として存在する。比較的ハードな圧電セラミックの複雑な組成Pb_{0.99}V_{0.01}{[(Zr_xSn_{1-x})_{1-y}Ti_y]_{0.98}Nb_{0.02}}O₃もこのような関連で分類することができる。

【0015】

分極 - 電界強度図中で急激な強誘電体ヒステリシス曲線の推移を有するいわゆるハードな圧電セラミックはペロブスカイト構造のAサイトでより低い価電子を有するカチオン、たとえばPb^{II}の代わりにA^Iの組み込みにより、またはBサイトでのより低い価電子のカチオンの組み込みにより製造することができ、後者の場合にはつまりB^{III}カチオン、たとえばAl^{III}、Fe^{III}、Cr^{III}またはGa^{III}もしくはB^{III}カチオン、たとえばZr^{IV}/Ti^{IV}の代わりにMg^{II}、Ca^{II}、Ni^{II}、Co^{II}もしくはMn^{II}である。高温では酸素の部分格子中での空位の形成はこのようなドーピングと共に現れ、このことにより特に熱的なセラミック化工程での焼結緻密化は顕著に促進される。しかし冷却工程で空位はほぼ酸素により満たされる。というのも、その他の場合には絶縁抵抗および交換安定性に否定的な影響が及ぼされるからである。ハードな圧電セラミック、たとえばPb_{1-x}K_x(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_{3-x/2}V_{0,x/2}(V₀はここでは酸素の空位を表す)は通常、より大きな弾性率、より小さな誘電率 およびより小さな誘電損失を有する。

【0016】

いわゆる"ソフト"な添加剤の作用は、"ハード"な成分の混合により部分的に補償されており、該添加剤による価電子の補償のないアリオバレントな置換の適用は、最適な piezoelectric および piezomechanical な機能特性を調整するために特に有利であることが判明した。

10

20

30

40

50

【0017】

このような組合せは種々のカチオンによるBサイトでの、ペロブスカイト格子中のすべての格子サイトの完全な占有による価電子の補償がふたたび調整されるような、混合された占有を含む。ここからPZTセラミックのための物質的な変化の著しい拡大が生じる。

【0018】

有利にはここに記載される材料を製造する際に、クリオライト $\text{Na}_2(\text{Na}, \text{Al})\text{F}_6$ から誘導される構造で結晶化する結晶化学的に適切に適合した化合物が、PZTのペロブスカイト格子を有し、かつ場合により価電子の補償を有していない、および有する混晶系も有する混晶が形成されるように実施する。

【0019】

クリオライト構造を有する特に好適な化合物は $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ である。構造に適合した組成 $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}$ はペロブスカイト構造についての関連を認識することができる。4の Sr^{II} カチオンはペロブスカイト構造においてと同様に、配位数12を有するAサイトを占有し、さらに2の Sr^{II} ならびに2の Nb^{V} カチオンは交互に配位数6を有するBサイトを占有し、この配位数は酸素が欠けている場所では至る所で5に減少しており、というも、酸素の位置の1/12は空位となっているからである。PZTのペロブスカイト格子におけるこの化合物の固溶体の場合、ここから粒子の成長の促進および焼結工程における収縮が生じる。

【0020】

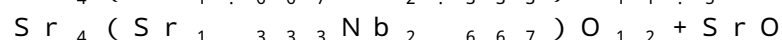
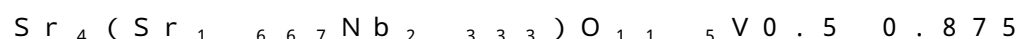
$\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ は、高温でまさに高い Nb_2O_5 の含有率の方向へと拡張し、従って一般式 $\text{Sr}_{6-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3}\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ により、もしくはクリオライト構造に適合する、 $0 < x < 1$ を有する $\text{Sr}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ により記載することができる相の幅を有する。

【0021】

従って組成 $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ から出発する Nb_2O_5 含有率は空位の濃度を調整し、かつこのようにして圧電セラミックの適用のために極めて有利な材料を、たとえば系 $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{KNbO}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+v}\text{V}_{1-x}]_c$ において、 $0.5 < a < 0.6$; $0 < b < 0.5$; $0 < c < 0.05$; $0 < x < 1$ の範囲で製造することができ、その際、Vは酸素の部分格子中の空位を表す。

【0022】

クリオライト成分の相の幅は、たとえば $x = 0.5$ の組成 $\text{Sr}_4(\text{Sr}_{1.667}\text{Nb}_{2.333})\text{O}_{11.5}\text{V}_{0.5}$ から出発して950~1200の焼結温度で、 $\text{Sr}_4(\text{Sr}_{1.667}\text{Nb}_{2.333})\text{O}_{11.5}\text{V}_{0.5} - 0.944\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}\text{V}_{1+0.222}\text{Nb}_2\text{O}_5$ により、高い酸素空位濃度を有する $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}\text{V}_1$ の固溶体が有効であり、かつ放出される Nb_2O_5 が焼結助剤として使用されるPbO含有率により PbNb_2O_6 として結合し、かつAサイトでの空位の付加的な形成下でPZTペロブスカイト格子中に組み込まれることにより、酸素空位濃度の温度に依存した可変性の可能性を含んでいる。酸素の空位の形成により系はその後、均一な粒子の成長下で焼結緻密化を促進するメカニズムを有する。これに対して冷却および温度処理の際に、



により、逆のプロセスが考えられうる。このプロセスは電圧印加された圧電セラミック素子の長期間安定性に関して有利な酸素空位濃度の低下もしくは排除につながり、その際、析出した SrO はより強力な塩基 PbO として $\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3$ (PZT)から排除される、つまり若干の PbO が放出され、かつ同時に若干の $(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3$ (SZT)が形成され、これはPZTホスト格子によりふたたび固溶体となる。

【0023】

従って $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}\text{V}_1$ も、 0.75 の $\text{Sr}_4(\text{Sr}_{1.333}\text{Nb}$

10

20

30

40

50

$2.667)O_{1.2}$ も、酸素の空位を形成することなく、もしくはすべての中間段階でPZTホスト格子へと組み込むことができ、その際、 $2Sr(Zr_{a}Ti_{1-a})O_3$ (SZT)が形成され、かつホスト格子中に溶解する。同様に $Sr_4(Sr_{1.333}Nb_{2.667})O_{1.2}$ 自体、 0.889 の $Sr_4(Sr_2Nb_2)O_{1.1}V_1$ へと、もしくは中間体へと組み込まれることにより酸素空位の供給源として機能し、その際、 0.444 の $PbNb_2O_6$ が形成され、その固溶体はPZTペロブスカイト格子中でAサイトでの空位の形成と結びついている。

【0024】

$Sr_4(Sr_{2-2x/3}Nb_{2+2x/3})O_{1.1+x}V_{1-x}$ の代わりに、Aサイトで Sr^{II} カチオンの代わりに Ba^{II} イオンを、およびBサイトで Sr^{II} カチオンの代わりに Ca^{II} イオンもしくは Mg^{II} イオンを含有するクリオライト構造を有する成分もまた使用することができる。ここから添加成分に関して以下の組成が生じる： $Ba_4(Sr_{2-2x/3}Nb_{2+2x/3})O_{1.1+x}V_{1-x}$ または $Sr_4(Ca_{2-2x/3}Nb_{2+2x/3})O_{1.1+x}V_{1-x}$ もしくは $Sr_4(Mg_{2-2x/3}Nb_{2+2x/3})O_{1.1+x}V_{1-x}$ または $Ba_4(Ca_{2-2x/3}Nb_{2+2x/3})O_{1.1+x}V_{1-x}$ もしくは $Ba_4(Mg_{2-2x/3}Nb_{2+2x/3})O_{1.1+x}V_{1-x}$ 。

10

【0025】

このことによりPZTセラミックの可能な変化のバリエーションの幅が再度はるかに拡大される。

20

【0026】

もう1つの多様性は、クリオライト構造を有する化合物によるこれらの変態以外に別の添加成分として $KNbO_3$ のみを考慮するのではなく、同様にすでに記載したペロブスカイト成分である $Pb(M^{II}_{1/3}M^V_{2/3})O_3$ (M^{II} :Mg、Zn、Co、Ni、Mn、Cuおよび M^V :Nb、Ta、Sb)または $Pb(M^{II}_{1/2}M^V_{1/2})O_3$ (M^{II} :Mg、Zn、Co、Ni、Mn、Cuおよび M^V :W)または $Pb(M^{III}_{1/2}M^V_{1/2})O_3$ (M^{III} :Fe、Mn、Cr、Gaおよび M^V :Nb、Ta、Sb)もしくは $Pb(M^{III}_{2/3}M^V_{1/3})O_3$ (M^{III} :Fe、Mn、Cr、Gaおよび M^V :W)および場合によりまた $Pb(M^{I}_{1/4}M^V_{3/4})O_3$ (M^I :Li、 M^V :Nb、Ta、Sb)およびこれらの混合物を適用することができることにより与えられる。

30

【0027】

これらはPZTペロブスカイト格子中で添加剤として固溶体を用いて実現可能である。これは常に、PZTホスト格子によるペロブスカイト構造と相容性のこれらの添加剤の収容であるので、記載した5つの変法の混合物が同様に考慮される。

【0028】

これまで記載された溶液の大きなバリエーションの幅は混合されたBサイトの占有の際に価電子の補償のない調製物により完全なものとなり、これは"ハード"な成分を混合することにより部分的に補償された、いわゆる"ソフト"な添加成分によるドーピングに相応し、ここからペロブスカイト格子中に空位が生じ、これは特に有利には焼結工程中での構造の形成に対しても、 piezoelectric および piezomechanical 機能特性に対しても作用する。

40

【0029】

ここに記載したPZTセラミックの特性の可変性は、たとえば相幅を有するクリオライト相の組み込みにより生じるが、これはいわゆるソフトな成分とハードな成分との有利な組合せがニオブ対ストロンチウムもしくはその他のアルカリ土類金属の1つの比により、および温度操作によっても影響を受け、かつこのことにより適切に調整することができることにより優れている。

【0030】

本発明を以下の実施例および実施例に属する図面に基づいて詳細に説明する。

【0031】

50

図面は縦断面図で圧電アクチュエータを示している。

【 0 0 3 2 】

図面は、ここに記載したセラミック材料の関与下で製造されている圧電アクチュエータ 1 の一部を示している。重なり合った圧電セラミック層 2、該層の間に存在する電極層 3 の積層体が示されている。圧電アクチュエータ 1 はさらにセラミック体の側方に外部電極 4 を有する。図面に示された圧電アクチュエータ 1 の製造は、セラミックのグリーンシートの形成により行い、該シートはここに記載したセラミック材料の 1 つから製造されている。これらの多数のグリーンシートは、たとえば 10 もしくは 100 枚が積層される。セラミックのグリーンシートの間には電極層 3 が配置されている。電極層 3 はたとえば銀およびパラジウムからなっていてよい。しかし電極層 3 は同様に銅からなっていてよい。電極層 3 はたとえばスクリーン印刷により個々のセラミックグリーンシート上に施与することができる。積層されたセラミックのグリーンシートは相互に圧縮され、かつ引き続き一緒にバインダーを除去され、かつ焼結される。ここから積層された圧電セラミック層 2 を有するモノリシックなセラミック体が生じる。内部電極層 3 はくし形に相互にかみ合う構造を有し、その際、電極層 3 のそれぞれ 2 つめは、1 つの外部電極 4 と接触している。

10

【 0 0 3 3 】

外部電極 4 の間には圧電アクチュエータ 1 の電氣的な特徴付けのために必要な電圧が印加される。

【 0 0 3 4 】

ここに記載したセラミック材料を製造するために、 Pb_3O_4 または $PbCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 もしくは共沈により製造された前駆物質 (Zr 、 Ti) O_2 ならびに $SrCO_3$ および Nb_2O_5 および場合により別の添加剤、たとえば $KNbO_3$ または $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ からなる原料混合物は第 1 表 ~ 第 16 表の 1 に相応して例として記載した、モル%での組成で混合するか、またはあらかじめ完成したクリオライト相のそのつどの割合との混合物も適用することができる。

20

【 0 0 3 5 】

第 1 表 ~ 第 6 表：クリオライト構造を有する化合物の添加により変性した P Z T セラミックのバッチ

【 0 0 3 6 】

【表 1】

30

第1表

$[Pb(Zr_aTi_{1-a})O_3]_{1-b-c}[KNbO_3]_b[Sr_4(Sr_{2-2x/3}Nb_{2+2x/3})O_{11+x}V_{1-x}]_c \cdot 0,01 PbO$			
a = 0,53	b = 0	c = 0,0049	x = 0,5
a = 0,53	b = 0	c = 0,0082	x = 0,5
a = 0,535	b = 0	c = 0,0044	x = 1,0
a = 0,535	b = 0	c = 0,0076	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

40

【 0 0 3 7 】

50

【表 2】

第2表

[Pb(Zr _a Ti _{1-a})O ₃] _{1-b-c} [KNbO ₃] _b [Sr ₄ (Ca _{2-2x/3} Nb _{2+2x/3})O _{11+x} V _{1-x}] _c · 0,01 PbO			
a = 0,53	b = 0	c = 0,0049	x = 0,5
a = 0,53	b = 0	c = 0,0082	x = 0,5
a = 0,535	b = 0	c = 0,0044	x = 1,0
a = 0,535	b = 0	c = 0,0076	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

10

20

【 0 0 3 8 】

【表 3】

第3表

[Pb(Zr _a Ti _{1-a})O ₃] _{1-b-c} [KNbO ₃] _b [Sr ₄ (Mg _{2-2x/3} Nb _{2+2x/3})O _{11+x} V _{1-x}] _c · 0,01 PbO			
a = 0,53	b = 0	c = 0,0049	x = 0,5
a = 0,53	b = 0	c = 0,0082	x = 0,5
a = 0,535	b = 0	c = 0,0044	x = 1,0
a = 0,535	b = 0	c = 0,0076	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

30

40

【 0 0 3 9 】

【表 4】

第4表

[Pb(Zr _a Ti _{1-a})O ₃] _{1-b-c} [KNbO ₃] _b [Ba ₄ (Sr _{2-2x/3} Nb _{2+2x/3})O _{11+x} V _{1-x}] _c + 0,01 PbO			
a = 0,53	b = 0	c = 0,0049	x = 0,5
a = 0,53	b = 0	c = 0,0082	x = 0,5
a = 0,535	b = 0	c = 0,0044	x = 1,0
a = 0,535	b = 0	c = 0,0076	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

10

20

【 0 0 4 0 】

【表 5】

第5表

[Pb(Zr _a Ti _{1-a})O ₃] _{1-b-c} [KNbO ₃] _b [Ba ₄ (Ca _{2-2x/3} Nb _{2+2x/3})O _{11+x} V _{1-x}] _c + 0,01 PbO			
a = 0,53	b = 0	c = 0,0049	x = 0,5
a = 0,53	b = 0	c = 0,0082	x = 0,5
a = 0,535	b = 0	c = 0,0044	x = 1,0
a = 0,535	b = 0	c = 0,0076	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

30

40

【 0 0 4 1 】

【表 6】

第6表

$[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{KNbO}_3]_b[\text{Ba}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c + 0,01 \text{ PbO}$			
a = 0,53	b = 0	c = 0,0049	x = 0,5
a = 0,53	b = 0	c = 0,0082	x = 0,5
a = 0,535	b = 0	c = 0,0044	x = 1,0
a = 0,535	b = 0	c = 0,0076	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

10

20

【 0 0 4 2 】

第7表～第12表：

クリオライト構造を有する化合物の添加により変性されたPZTセラミック $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b$ のバッチ

【 0 0 4 3 】

【表 7】

第7表

$[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c + 0,01 \text{ PbO}$			
a = 0,53	b = 0,003	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,008	c = 0,0035	x = 0,5

30

【 0 0 4 4 】

【表 8】

第8表

$[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Ca}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c + 0,01 \text{ PbO}$			
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

40

50

【 0 0 4 5 】

【表 9】

第9表

$[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$			
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

10

【 0 0 4 6 】

【表 1 0】

第10表

$[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Ba}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$			
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

20

【 0 0 4 7 】

【表 1 1】

第11表

$[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$			
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

30

【 0 0 4 8 】

【表 1 2】

第12表

$[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Ba}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$			
a = 0,53	b = 0,002	c = 0,0047	x = 1,0
a = 0,53	b = 0,007	c = 0,0035	x = 0,5

40

【 0 0 4 9 】

50

このような原料混合物を Zr 対 Ti の比に関して MPB に調整し、かつ目的に応じて焼結助剤としての PbO のわずかな過剰 (約 2%) を添加し、成分の均一な分散のために水性懸濁液中で粉碎工程を行い、かつ濾過および 900 ~ 950 で乾燥した後にか焼した。その際、圧電セラミックのペロブスカイト混晶相が実質的にすでに形成されていた。

【0050】

その後の微粉碎により焼結活性を Ag / Pd 内部電極 (75 / 25) に関しては約 1120 の焼結温度に、もしくは Cu 内部電極に関しては 1000 に適合させることができる。すでに銅の熔融温度より低い 1000 で焼結緻密化を達成するために、 $< 0.4 \mu\text{m}$ の平均粒径までの微粉碎が必要である。粉末の焼結活性はこの場合、セラミック構造中での十分な粒子の成長および十分な機械的強度と同時に、理論密度の $> 96\%$ の緻密化を保証するために十分であることが判明した。

10

【0051】

微粉碎した粉末を分散剤の使用下で懸濁させて約 24 体積% に相応する約 70 m% の固体含有率を有する水性スラリーとし、かつ噴霧により圧縮可能な顆粒とするか、またはセラミックのグリーンシートへと加工する。その際、最適な分散のためにちょうど必要とされる分散剤の割合を試験列で個別に確認するが、これは粘度の最小値の達成により認識することができる。分散した固体粉末懸濁液に、シートの延伸工程のために必要な加工特性を調整するためにバインダーを 6 ~ 8 m% 添加する。ポリアクリレートベースまたは PVAc ベースのバインダー、たとえばポリビニルブチラール PVB は Ag / Pd 内部電極を有する piezo 多層素子、たとえばアクチュエータのため、または Cu 内部電極を有する構造の場合には熱加水分解により有利に分解されるポリウレタンを使用する。この方法で最適な粘度および表面張力に調整された懸濁液を Dispermat ミルにより均質化することによりシート延伸工程のために適切なスラリーが得られる。

20

【0052】

顆粒から製造される板状の圧縮成形品、または厚さ 40 ~ 50 μm のグリーンシートを重ねて積層することにより得られる方形の多層板 "MLP" は、360 までの Ag / Pd 内部電極を有する piezo 多層素子、たとえば圧電アクチュエータと同様に標準的な方法でバインダーを除去することができる。Cu 内部電極の場合、バインダー除去の際に焼結の場合と同様に、銅の酸化より低い酸素分圧の維持が提案され、これは制御可能な $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ 雰囲気調整により行い、その組成は両方の熱的な工程の加熱炉の曲線に従う。

30

【0053】

このようにバインダー除去した PZT セラミック試験体を焼結緻密化の工程により piezo 電気的および piezo 機械的な特性のために有利な組織構造を有するセラミックにする。Au 電極のスパッタリングによる接触の後で、誘電特性および特に圧電特性は約 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の寸法および 0.7 もしくは 2 mm の厚さを有する得られる板状の試験体において測定する。多層素子、たとえばアクチュエータの試験体の場合、接触は結合可能な Ag もしくは Cu 端子の施与および焼き付けにより行う。

【0054】

組成に応じて 250 ~ 380 のキュリー温度を有する強誘電体セラミックの極性状態は約 2 kV / mm の分極により調整される。その他の試験体において得られた圧電特性のいくつかはクリオライトにより変性された圧電セラミックに関して具体例によりまとめて記載されている。比較のために、Nd によりドーブされたソフトなセラミックの値が第 10 表と一緒に記載されている。誘電率 9 以外に、圧電効果に該当する関係 $S_3 = d_{33} \times E_3$ に相応して、圧電定数 d の確認のために、電界強度 E の作用下での伸び S を測定した (指数 3 は分極により調整された極軸の方向および印加された電界強度を表す)。さらに比エネルギーおよび損失係数が記載されている。

40

【0055】

第 13 表: セラミック $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c} [\text{KNbO}_3]_b [\text{Sr}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_0;_{1-x}]_c \cdot 0.01$ PbO ベースの板状の試験体 MLP ($11 \times 11 \text{ mm}^2$) および Ag / Pd 内部電極を有

50

するアクチュエータ ($n = 350$ 、誘電厚さ $d = 80 \mu\text{m}$ 、 $6.8 \times 6.8 \text{ mm}^2$) に関して、小信号および大信号の測定法 (Messregime) において確認されたいくつかの特性
【0056】
【表13】

	DK ϵ	d_{33} m/V	$\frac{\epsilon \cdot \epsilon_0}{d_{33}^2}$ J/m ³	損失係数 もしくは 損失率 %
【 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 】 · 【 $\text{Sr}_{5.667}\text{Nb}_{2.333}\text{O}_{11.5}\text{V}_{0.5}$ 】 _{0.0049} + 0.01 PbO				
2 V/mm	1662	---	---	0.0177
2 kV/mm	2708	$731 \cdot 10^{-12}$	$4.49 \cdot 10^{-10}$	44.1 %
【 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ 】 · 【 $\text{Sr}_{5.333}\text{Nb}_{2.667}\text{O}_{12}$ 】 _{0.0044} + 0.01 PbO				
2 V/mm	1742			
2 kV/mm	2881	$722 \cdot 10^{-12}$	$4.89 \cdot 10^{-10}$	46.9 %
【 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 】 · 【 KNbO_3 】 _{0.002} 【 $\text{Sr}_{5.333}\text{Nb}_{2.667}\text{O}_{12}$ 】 _{0.0047} + 0.01 PbO				
2 V/mm	1716	--	--	0.0178
2 kV/mm	2837	$746 \cdot 10^{-12}$	$4.51 \cdot 10^{-10}$	45.8 %
【 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 】 · 【 KNbO_3 】 _{0.007} 【 $\text{Sr}_{5.667}\text{Nb}_{2.333}\text{O}_{11.5}\text{V}_{0.5}$ 】 _{0.0035} + 0.01 PbO				
2 V/mm	1675	---	---	0.0162
2 kV/mm	2827	$688 \cdot 10^{-12}$	$5.29 \cdot 10^{-10}$	47.0 %

10

20

30

【0057】

第14表：試験体MLPに関してはセラミック $\text{Pb}_{0.97}\text{Nd}_{0.02}\text{V}_{0.01}$ ($\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}$) O_3 ベースの、および Ag/Pd 内部電極を有するアクチュエータに関しては $\text{Pb}_{0.96}\text{Nd}_{0.02}\text{Ag}_{0.02}$ ($\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}$) O_3 をベースとする板状の試験体MLP ($11 \times 11 \times 0.7 \text{ mm}^3$) および Ag/Pd 内部電極を有するアクチュエータ ($n = 350$ 、誘電厚さ $d = 80 \mu\text{m}$ 、 $6.8 \times 6.8 \text{ mm}^2$) に関して、小信号および大信号の測定法において確認されたいくつかの特性
【0058】

40

【表 1 4】

		誘電率 ϵ	d_{33} m/Vで記載	$(\epsilon \epsilon_0 / d_{33}^2)$ J/m ³ で記載	損失係数 もしくは 損失率 η
MLP	E = 2 V/mm				
	E=2 kV/mm	2428	661 10 ⁻¹²	4,92 . 10 ¹⁰	$\eta = 45 \%$
アクチュエーター	E = 2 V/mm	1708			$\tan \delta = 0,016$
	E = 2 kV/mm	3534	780 10 ⁻¹²	5,14 . 10 ¹⁰	$\eta = 45 \%$

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 9】

【図 1】本発明による圧電アクチュエータの縦断面を示す図

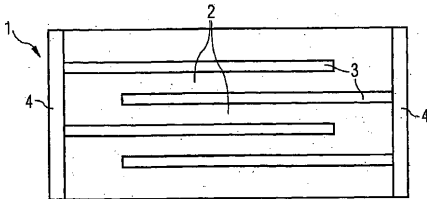
【符号の説明】

【 0 0 6 0】

- 1 圧電アクチュエータ
- 2 セラミック層
- 3 電極層
- 4 外部電極

20

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 L 41/18 1 0 1 F
 H 0 1 L 41/18 1 0 1 G

(72)発明者 アダルベルト フェルツ
 オーストリア国 ドイチュランツベルク ブルクエッガー シュトラーセ 5 0
 (72)発明者 ハイנטツ フローリアン
 オーストリア国 パート ガムス クルンケラベルク 7 9
 (72)発明者 ミヒャエル ショスマン
 オーストリア国 フ라우エンタール アムゼルヴェーク 2 8

審査官 武石 卓

(56)参考文献 特開平05 - 319925 (JP, A)
 特開2003 - 055045 (JP, A)
 特表2001 - 515835 (JP, A)
 YOKOSUKA, Masaru et al., Study of Hot-Pressed Ba(Ca_{1/3}Nb_{2/3})₀₃-PbZr₀₃-PbTi₀₃ Ceramics.
 I. Electrical and Optical Properties at Room Temperature, Japanese Journal of Applied
 Physics, 日本, 応用物理学欧文誌刊行会, 1986年 7月, Vol.25, No.7, pp.993-996

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/42-35/51
 H01L 41/083
 H01L 41/187
 H01L 41/24
 CAplus/REGISTRY(STN)
 JSTPlus/JST7580(JDreamII)