

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年3月3日(03.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/031994 A1

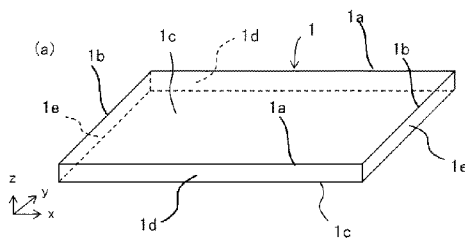
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/493 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)
B41J 2/14 (2006.01) H01L 41/297 (2013.01)
H01L 41/047 (2006.01) H01L 41/43 (2013.01)
H01L 41/083 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/074549
- (22) 国際出願日: 2015年8月29日(29.08.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-175767 2014年8月29日(29.08.2014) JP
- (71) 出願人: 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 福岡 修一 (FUKUOKA, Shuichi); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 江口 知宣 (EGUCHI, Tomonori); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 中久保 仁 (NAKAKUBO, Hitoshi); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

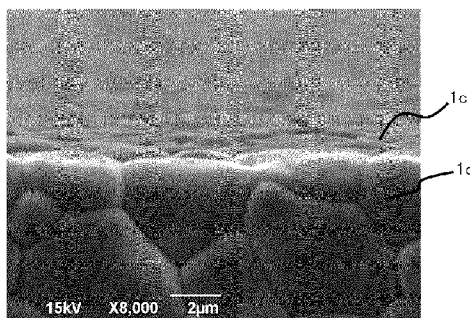
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PIEZOELECTRIC CERAMIC PLATE, PLATE-SHAPED SUBSTRATE AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 圧電磁器板および板状基体ならびに電子部品



(b)



(57) Abstract: [Problem] To provide a piezoelectric ceramic plate with minimal deformity during firing, and a plate-shaped substrate and an electronic component. [Solution] Optimally used in a piezoelectric ceramic plate 1 thinner than 150μm and with a 360mm² or greater surface area of the principal surface 1c, this piezoelectric ceramic plate 1 comprises a pair of quadrangular principal surfaces 1c, a pair of opposite first lateral surfaces 1d and a pair of opposite second lateral surfaces 1e. The pair of first lateral surfaces 1d are fired surfaces, and, defining Lc as the length between the pair of first lateral surfaces 1d at the center of the first lateral surfaces 1d in the length direction and Le as the length between the pair of first lateral surfaces 1d at an edge of the first lateral surfaces 1d in the length direction, the ratio of ΔL, the difference between Le and Lc, and Lc (ΔL/Lc) is less than or equal to 1.0%.

(57) 要約: 【課題】 焼成による変形が小さい圧電磁器板および板状基体ならびに電子部品を提供する。【解決手段】 主面 1c の面積が 360mm² 以上、厚みが 150μm 以下の圧電磁器板 1 に好適に用いられるもので、一対の四角形状の主面 1c と、対向する一対の第 1 側面 1d および対向する一対の第 2 側面 1e とを有し、一対の第 1 側面 1d が焼き上げ面であるとともに、第 1 側面 1d の長さ方向中央における一対の第 1 側面 1d 間の長さを Lc とし、第 1 側面 1d の長さ方向端における一対の第 1 側面 1d 間の長さを Le としたとき、該 Le と Lc との差 ΔL と Lc との比率 (ΔL/Lc) が 1.0% 以下の圧電磁器板 1 である。

WO 2016/031994 A1

明 細 書

発明の名称： 圧電磁器板および板状基体ならびに電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、圧電磁器板および板状基体ならびに電子部品に関するものである。

背景技術

[0002] 圧電磁器板は、圧電現象を介して発生する変位や力を機械的駆動源として利用する圧電アクチュエータ等、種々の電子部品に用いられている。圧電アクチュエータは、その用途が拡大するに従い、より低電圧で、より大きな変位や発生力が得られる積層圧電アクチュエータが多く使われるようになってきた。

[0003] 従来、焼成後における圧電磁器板の変形（収縮ばらつき）が大きかったため、圧電磁器板の形状、寸法を所定範囲内に制御すべく、焼成後に圧電磁器板の切断、研磨等の加工を行っていた（例えば、特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平3-54878号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来では、上記したように、圧電磁器板の形状、寸法を所定範囲内に制御すべく、焼成後に切断したり、研磨したりしていたため、工程が増加し、製造コストも高くなるという課題があった。

[0006] 本発明は、焼成後における加工を低減できる圧電磁器板および板状基体ならびに電子部品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の圧電磁器板は、一对の四角形状の主面と、対向する一对の第1側面および対向する一对の第2側面とを有し、前記一对の第1側面が焼き上げ

面であるとともに、前記第1側面の長さ方向中央における前記一对の第1側面間の長さを L_c とし、前記第1側面の長さ方向端における前記一对の第1側面間の長さを L_e としたとき、該 L_e と前記 L_c との差 ΔL と前記 L_c との比率($\Delta L/L_c$)が1.0%以下であることを特徴とする。

[0008] 本発明の圧電磁器板は、一对の四角形状の主面と、対向する一对の第1側面および対向する一对の第2側面とを有し、前記主面の面積が 360mm^2 以上であるとともに、前記一对の第1側面が焼き上げ面であることを特徴とする。

[0009] 本発明の板状基体は、圧電磁器板内に内部電極を有することを特徴とする。

[0010] 本発明の電子部品は、上記板状基体の表面に配置された表面電極と、前記内部電極に接続され、前記圧電磁器板の厚み方向に延びて前記板状基体の表面に引き出されたビアホール導体とを具備するとともに、前記圧電磁器板は、前記一对の第2側面が焼き上げ面であることを特徴とする。

[0011] 本発明の電子部品は、上記板状基体と、前記圧電磁器板の第2側面に配置され、前記内部電極に接続された外部電極とを具備するとともに、前記圧電磁器板の第2側面に加工面を有し、該加工面に前記外部電極が配置されていることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明の圧電磁器板によれば、焼成後における加工を低減できる。また、本発明の板状基体、電子部品によれば、製造コストを低減できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]圧電磁器板を示すもので、(a)は斜視図、(b)は第1側面から主面までの表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

[図2] (a)は主面が長方形形状の圧電磁器板の変形量に関する説明図、(b)は主面が台形状の圧電磁器板の変形量に関する説明図である。

[図3]電子部品の第1の実施形態を模式的に示すもので、(a)は概略平面図、(b)は(a)のA-A線断面図である。

[図4]電子部品を手で持った状態の写真である。

[図5]電子部品の第2の実施形態を示すもので、(a)は概略縦断面図、(b)は概略横断面図である。

[図6]圧電体層の組織を示す説明図である。

[図7]試料No. 3のX線回折結果を示す図である。

[図8]試料No. 5のX線回折結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] (圧電磁器板)

図1(a)は、本実施形態の圧電磁器板1を示すもので、この圧電磁器板1は、対向するほぼ平行な一对の辺1a、他の一对の辺1bを有する長方形の一对の主面1cと、対向する一对の第1側面1dおよび対向する一对の第2側面1eを有している。一对の第1側面1dを構成する主面1c側の辺は、主面1cの辺1aである。これにより、一对の第1側面1dはほぼ平行となっている。

[0015] そして、一对の第1側面1dは、図1(b)に示すように、焼き上げ面である。なお、図1(b)は、第1側面1dと主面1cが確認できるように主面1cの斜め上から、圧電磁器板1の表面を観察したSEM写真である。

[0016] 焼き上げ面とは、図1(b)に示したように、焼成後に加工していない面であり、角が丸くなった結晶粒子(セラミック粒子)で構成されている面をいう。また、この形態では、一对の第2側面1e、一对の主面1cについても焼き上げ面であり、全周が焼き上げ面である。

[0017] そして、図2(a)に示すように、第1側面1dの長さ方向(x軸方向)中央における一对の第1側面1d間の長さを L_c とし、第1側面1dの長さ方向(x軸方向)端における一对の第1側面1d間の長さを L_e としたとき、 L_e と L_c との差 ΔL と L_c との比率($\Delta L/L_c$)が1.0%以下である。特には、 $\Delta L/L_c$ は0.4%以下、さらには0.2%以下、またさらには0.1%以下である。なお、差 ΔL はプラスになるように、長い方から短い方を差し引いた値である。第1側面1d間の長さは、例えばノギスまた

は画像寸法測定器（CNC画像測定器など）で測定できる。

[0018] 具体的には、図2（a）に二点鎖線で示すように、圧電磁器板1の主面1cにおける一方の辺1aの両端間を結ぶ直線を引き、この直線上における辺1aの両端の midpoint に対して垂線C（一点鎖線）を引き、この垂線Cと主面1cにおける一对の辺1aとの交差点を求め、これらの交差点間の長さを L_c とする。また、一方の辺1aの両端のいずれかに位置し、垂線Cに平行な線Eを引き、この線Eと一对の辺1aとの交差点を求め、これらの交差点間の長さを L_e とする。

[0019] 本実施形態の圧電磁器板1では、 $\Delta L/L_c$ は1.0%以下であるため、切断や研磨等の加工をせずとも、所定の形状、寸法に制御でき、簡単に正確な形状、寸法の圧電磁器板1が得られ、製造コストも低減できる。また、焼成後に加工をしないため、薄い圧電磁器板1の欠け、割れ等の破損を低減できる。

[0020] なお、図1は、長形状の一对の主面1cを有する圧電磁器板1について説明したが、図2（b）に示すように、台形状の一对の主面1cを有する圧電磁器板1であっても良いことは勿論である。この場合の L_e と L_c は、主面1cの一对の辺1aのうち、短い方の一方の辺1aの両端間を結ぶ直線を引き、この直線上における辺1aの両端の midpoint に対する垂線C（一点鎖線）を引き、また、一方の辺1aの両端のいずれかに位置し、垂線Cに平行な線Eを引いて求める。

[0021] また、図1では、一对の主面1cが焼き上げ面である場合について説明したが、焼き上げ面でなくても良い。一对の主面1cも焼き上げ面とすることで、焼成後における圧電磁器板1の主面1cの加工を不要とできる。

[0022] また、圧電磁器板1は、主面1cの面積が 360mm^2 以上である場合でも、 $(\Delta L/L_c)$ が1.0%以下であり、さらには、主面1cの面積が 1000mm^2 以上である場合でも、 $(\Delta L/L_c)$ が1.0%以下であるものが良い。なお、主面1cの面積は、上記 L_c と辺1aの両端間の長さとの積で求めることができる。さらに、圧電磁器板1は、内部電極を有しない場合に

は、上記主面 1 c の面積を有する場合に、厚みが $50 \mu\text{m}$ 以下、さらには $30 \mu\text{m}$ 以下の場合でも、 $(\Delta L / L c)$ が 1.0% 以下であるものが良い。

[0023] (板状基体、電子部品)

図 3 は、電子部品の第 1 の実施形態を示すもので、この電子部品は、圧電磁器板 1 内に内部電極 5 を有する板状基体 8 を具備している。そして、板状基体 8 表面に複数形成された表面電極 10 と、内部電極 5 に接続され、圧電磁器板 1 の厚み方向 (z 軸方向) に延びて板状基体 8 表面に引き出されたビアホール導体 11 とを具備するとともに、圧電磁器板 1 は、一对の第 2 側面 1 e がそれぞれ焼き上げ面である。

[0024] すなわち、この実施形態では、圧電磁器板 1 の第 1 側面 1 d、第 2 側面 1 e が焼き上げ面であり、さらに、圧電磁器板 1 の主面 1 c も焼き上げ面とされている。なお、圧電磁器板 1 の側面 1 d、1 e は、2 層の圧電体層 9 の側面で構成されているが、外見からは確認できず、一体となって圧電磁器板 1 の側面 1 d、1 e を構成している。圧電体層 9 の境界は、内部電極 5 が境界となるため、内部電極 5 の積層数で圧電体層 9 の積層数を確認できる。

[0025] このような電子部品では、板状基体 8 の表面に引き出されたビアホール導体 11 と表面電極 10 とを介して、表面電極 10 と内部電極 5 との間に電圧が印加される。なお、図 3 (a) ではビアホール導体 11 の記載を省略した。

[0026] 圧電磁器板 1 の主面 1 c の寸法は、 360mm^2 以上、さらには 1000mm^2 以上であり、また、内部電極 5 を有する、圧電磁器板 1 の厚さは、 $150 \mu\text{m}$ 以下、 $100 \mu\text{m}$ 以下、 $60 \mu\text{m}$ 以下、さらには $50 \mu\text{m}$ 以下である。

[0027] この実施形態でも、図 2 に示したように、焼き上げ面である、圧電磁器板 1 の一对の第 1 側面 1 d 間の距離を、ノギス、画像寸法測定器等で測定することにより求めた $(\Delta L / L c)$ が 1.0% 以下である。

[0028] 従来の圧電磁器板を用いて、例えば $40 \text{mm} \times 30 \text{mm}$ 、厚さ $40 \mu\text{m}$ の電子部品を作製すると、焼き上げで ΔL が数百 μm 以上となり、焼成後に加工が必要であった。一方、本実施形態の圧電磁器板 1 を用いた電子部品の場

合は、 ΔL が $200\mu\text{m}$ 以下となり、圧電磁器板1の焼成後における第1側面1d間の長さが $\Delta L/L_c$ が1.0%以下を満足し、焼成後に加工する必要がない。従って、本実施形態の電子部品は、焼成による変形が少ないため、焼成後に加工することなく所望の形状・寸法の電子部品が得られ、製造コストも低減できる。また、加工による割れ、欠け等も低減できる。

[0029] 電子部品は、3層以上の圧電体層9および2層以上の内部電極5を備えていてもよい。図4に、 $35\text{mm}\times 116\text{mm}$ 、厚さ $40\mu\text{m}$ の電子部品を指でもっている状態を示す。

[0030] 図5は、電子部品の第2の実施形態を示すもので、板状基体8と、圧電磁器板1の対向する第2側面1eに配置され、内部電極5に交互に接続する一対の外部電極17とを具備する。圧電磁器板1の外部電極17が配置される一対の第2側面1eは加工面とされている。これらの加工面には外部電極17が配置され、内部電極5と外部電極17とが接続されている。加工面とは、焼き上げ面を加工した面であり、切断面、研磨面等である。

[0031] 加工面は、圧電磁器板1の一対の第2側面1e全体であっても良いが、例えば、第2側面1eのうち、外部電極17が配置される部分を加工面とするように、第2側面1eの一部であっても良い。

[0032] 一方、外部電極17が配置されていない、圧電磁器板1の一対の第1側面1dは焼き上げ面とされている。

[0033] 内部電極5は、図5(b)に示すように、圧電体層9上の一部に形成された部分電極とされており、内部電極5の一部が圧電磁器板1の第2側面1eに露出し、外部電極17と接続している。

[0034] そして、図3の電子部品と同様、焼き上げ面である、圧電磁器板1の第1側面1d間の長さが、 $\Delta L/L_c$ が1.0%以下の条件を満足している。これにより、圧電磁器板1の第1側面1dの加工を不要とすることができ、容易に正確な形状、寸法の電子部品が得られ、製造コストも低減できる。

[0035] 図3、5の電子部品では、内部電極5がAgを主成分としており、AgのほかにPdを35質量%以下、さらには30質量%以下の範囲で含有してい

てもよい。

[0036] (圧電磁器板材料)

圧電磁器板 1 (圧電体層 9) は、図 6 に示すように、Zn および Bi を含むチタン酸ジルコン酸鉛系結晶 (以下、単に PZT 系結晶ともいう) からなる複数の結晶粒子 2 と、結晶粒子 2 間に存在する結晶粒界 3 と、を有するものであり、結晶粒子 2 と結晶粒界 3 とからなるものであってもよい。

[0037] 結晶粒子 2 は、圧電磁器板 1 の断面における結晶粒子 2 の内部、および結晶粒界 3 を含む領域 (以下、結晶粒界 3 上ということがある) について局所元素分析した際に、Zn および Bi のうち少なくともいずれか 1 種の元素について、結晶粒子 2 の内部における含有量 C_i と、当該結晶粒子 2 に隣接する結晶粒界 3 上における含有量 C_b とを比較したとき、 C_i が C_b よりも少ない ($C_i < C_b$) 結晶粒子 2 を含むことが望ましい。

[0038] Zn および Bi のうち少なくともいずれか 1 種の元素について、 C_i が C_b よりも少ない結晶粒子 2 を第 1 の結晶粒子 2 a と称し、Zn および Bi のいずれも C_i と C_b の差がない、または C_i が C_b よりも多い ($C_i \geq C_b$) 結晶粒子 2 を第 2 の結晶粒子 2 b と称する。換言すれば、第 1 の結晶粒子 2 a は、Zn および Bi の含有量を、第 1 の結晶粒子 2 a の内部と、第 1 の結晶粒子 2 a に接する結晶粒界 3 上について局所元素分析して比較したとき、Zn および Bi のうち少なくともいずれか一方の含有量が、結晶粒界 3 上において、第 1 の結晶粒子 2 a の内部よりも多いものである。

[0039] このような圧電磁器板 1 は、従来の PZT 系圧電磁器板のように焼結を促進する成分である Li や B 等を含む非晶質相や PZT 系結晶以外の結晶相 (異相) が結晶粒界 3 に実質的に存在しない。そのため、これらの残留に起因する絶縁抵抗の経時的変化や圧電特性の低下が小さいものとなる。

[0040] 結晶粒子 2 の内部と結晶粒界 3 上における Zn および Bi の含有量は、例えば圧電磁器板 1 の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) または透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、結晶粒子 2 の内部およびその結晶粒子 2 に隣接する結晶粒界 3 上において、Zn および Bi の局所元素分析を行うことにより

得られる。

- [0041] 局所元素分析は、例えばエネルギー分散型X線分光分析（EDS）、電界放出型電子線マイクロアナライザ（FE-EPMA）、オージェ電子分光（AES）、透過型電子顕微鏡（TEM）等を用いて行えばよい。ここで、結晶粒子2の内部のZn、Biの含有量とは、例えば結晶粒子2の中心（断面の面重心）の元素分析により検出されるZn、Biの含有量を指し、結晶粒界3を含む領域のZn、Biの含有量とは、結晶粒子2の結晶粒界3およびその近傍の元素分析により検出されるZn、Biの含有量を指す。
- [0042] 上述の元素分析装置はそれぞれ空間分解能が異なり、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた場合は、空間分解能が数nmであり、オージェ電子分光（AES）を用いた場合は、空間分解能が数十nmである。したがって、結晶粒界3上を測定しても、実質的には結晶粒界3およびその近傍数nm（TEM）または数十nm（AES）の測定結果と、結晶粒子2の中心における測定結果との比較となる。なお、結晶粒子2の内部の測定箇所として結晶粒子2の中心（断面の面重心）を挙げたが、TEMなどの空間分解能の高い元素分析装置を用いる場合、結晶粒子2内において、結晶粒界3からの距離が元素分析装置の空間分解能以上である領域を結晶粒子2の内部として分析・評価してもよい。
- [0043] 本実施形態の圧電磁器板1は、結晶粒界3の厚さが10nm以下（1～5nm程度）であり、結晶粒界3上での元素分析においても結晶粒界3からの距離が少なくとも数nmの結晶粒子2の内部、すなわち結晶粒子2のごく表面である結晶粒子2の結晶粒界3近傍の情報が含まれると考えられる。換言すれば、本実施形態の圧電磁器板1における第1の結晶粒子2aは、結晶粒界3のごく近傍（結晶粒子2の表面近傍）にZnおよびBiの少なくともいずれか一方がリッチな層を有し、その層の厚さは数nmであると考えられる。したがって、本明細書において結晶粒界3を含む領域とは、結晶粒界3から数nmの範囲にある結晶粒子2の表層を含むものとする。
- [0044] なお、元素分析の測定は、1個の結晶粒子2に対して、少なくとも結晶粒

子2内部の1点、および当該結晶粒子2内部の測定点に最も近接する結晶粒
界3（2面間粒界または三重点）を含む領域の1点について行い、その結果
を比較すればよい。

[0045] ここで、結晶粒子2の内部におけるZnの含有量を $C_i(Zn)$ とし、結
晶粒子2に接する結晶粒界3を含む領域におけるZnの含有量を $C_b(Zn)$
としたとき、第1の結晶粒子2aにおいては、 $C_b(Zn)$ の $C_i(Zn)$
に対する比 $(C_b(Zn) / C_i(Zn))$ が、質量比にして1.04以
上、2.0以下であることが好ましい。

[0046] また、結晶粒子2の内部におけるBiの含有量を $C_i(Bi)$ とし、結晶
粒子2に接する結晶粒界3を含む領域におけるBiの含有量を $C_b(Bi)$
としたとき、第1の結晶粒子2aにおいては、 $C_b(Bi)$ の $C_i(Bi)$
に対する比 $(C_b(Bi) / C_i(Bi))$ が、質量比にして1.03以上
、さらには1.05以上であることが好ましい。このような比率とすること
で、低温で緻密化することが可能となる。また、 $(C_b(Bi) / C_i(Bi))$
は、質量比にして2.0以下、特には1.8以下であることが好まし
い。

[0047] 圧電磁器板1を構成する結晶粒子2のうち、第1の結晶粒子2aが占める
割合は、第1の結晶粒子2aおよび第2の結晶粒子2bを合計した個数（以
下、結晶粒子2の個数という）に対する、第1の結晶粒子2aの個数の比率
にして、80%以上であることが好ましい。第1の結晶粒子2aの割合を8
0%以上、さらには90%以上とすることにより、肉厚の薄い形状で緻密化
しても変形が少なく、非晶質相や異相の少ない圧電磁器板1となる。

[0048] 第1の結晶粒子2aおよび第2の結晶粒子2bからなる結晶粒子2のうち
、第1の結晶粒子2aが占める割合は、圧電磁器板1の断面を走査型電子顕
微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）で観察して任意の結晶粒
子2を少なくとも10個抽出し、結晶粒子2の内部、および当該結晶粒子2
に隣接する結晶粒界3において、ZnおよびBiの局所元素分析を行い、測
定した結晶粒子2の個数に対する第1の結晶粒子2aの個数の比率を算出す

ればよい。

[0049] 本実施形態の圧電磁器板 1 は、安定した絶縁抵抗や圧電特性を維持するという点から、P Z T 系の結晶粒子 2 と結晶粒子 2 間に存在する結晶粒界 3 とからなり、P Z T 系結晶以外の結晶相、すなわち圧電特性や絶縁抵抗の低い結晶相を実質的に含まないことが好ましい。P Z T 系結晶以外の結晶相（以下、異相という）を実質的に含まないとは、透過型電子顕微鏡（TEM）にて格子像に異相が見られない、または、圧電磁器板 1 の断面の $Cu\ k\ \alpha$ 線を用いた X 線回折（XRD）測定において、P Z T 系結晶に由来するピークのみが認められ、それ以外の異相に由来するピークが実質的に存在しないことをいう。

[0050] なお、 $Cu\ k\ \alpha$ 線を用いた X 線回折測定において、P Z T 系結晶以外の異相に由来するピークが実質的に存在しないとは、P Z T 系結晶の（1 1 1）の回折ピーク強度を 100 とした場合、異相の回折ピーク強度が 3 以下であることをいう。回折ピーク強度は、X 線回折（XRD）測定で得られた回折プロファイルにおいて、回折ピークの両側に接線を引き、この接線に対して垂直方向のピークまでの長さで表される。P Z T 系結晶の（1 1 1）の回折ピーク強度を 100 としたとき、圧電特性や絶縁抵抗の低い P Z T 系結晶相以外の結晶相（異相）のピーク強度が、P Z T 系結晶の（1 1 1）の回折ピーク強度に対して 3 以下であれば、圧電磁器板 1 の圧電特性に大きな影響を及ぼすことなく好適に使用できる。

[0051] また、本実施形態の圧電磁器板 1 は、Li、Na などのアルカリ金属元素及び B（ホウ素）を実質的に含まないことが好ましい。P Z T 系結晶を低温焼成する際に、Li、Na などのアルカリ金属元素及び B（ホウ素）を添加すると、液相が形成され焼結性が向上するが、P Z T 系結晶の結晶粒子 2 の結晶粒界 3 に非晶質相や P Z T 系結晶以外の結晶相が残留し、絶縁抵抗が経時的に低下したり、圧電特性が低下する懸念がある。なお、Li、Na などのアルカリ金属元素及び B（ホウ素）は、圧電磁器板 1 中に不純物として不可避免的に含まれる場合もある。したがって、Li、Na などのアルカリ金属

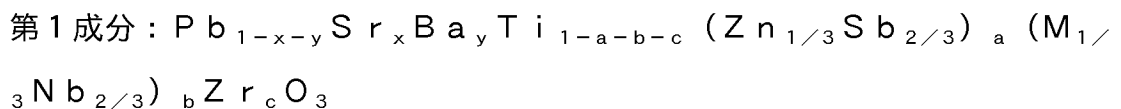
元素及びB（ホウ素）を実質的に含まないとは、圧電磁器板1の製造過程においてこれらの元素を積極的に添加しないことを意味する。

[0052] また、緻密性という点から、本実施形態の圧電磁器板1は、気孔率が0.25%以下であることが好ましい。このように緻密な圧電磁器板1とすることで、密度が、 7.7 g/cm^3 以上さらには 7.8 g/cm^3 以上となり、機械的損失を小さくすることができ、圧電特性の劣化やばらつきの少ない圧電磁器板1となる。

[0053] 本実施形態の圧電磁器板1における結晶粒子2の平均粒径は、 $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。結晶粒子2の平均粒径が小さすぎると圧電特性が低下し、大きすぎるとヒステリシスが大きくなって電子部品として駆動した際に発熱しやすくなる。結晶粒子2の平均粒径を $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ の範囲とすることで、必要な圧電特性を維持するとともに電子部品として駆動した際の発熱が抑制できる。

[0054] 圧電磁器板1は、ZnおよびBiを含むチタン酸ジルコン酸鉛系結晶からなる結晶粒子2と、結晶粒界3とを備えている。結晶粒子2は、複合ペロブスカイト型化合物であり、金属成分としてPb、Zr、Ti、ZnおよびBiのほか、Sb、Cu、Ni、Nbを含むことが望ましく、さらに必要に応じてSrおよびBaのうち少なくともいずれか一種を含むことが望ましい。

[0055] 圧電磁器板1の組成は、以下のような組成式で表される第1成分、およびBi酸化物とZn酸化物とからなる第2成分により表される。ここで、MはCuおよびNiのうち少なくともいずれか一方の元素を示す。



なお、第1成分の組成式において、 x 、 y 、 a 、 b 、 c は、以下の関係式を満たす。

[0056] $0 \leq x \leq 0.14$ 、
 $0 \leq y \leq 0.14$ （ただし、 $x + y \geq 0.04$ ）、
 $0.01 \leq a \leq 0.12$ 、

$$0 \leq b \leq 0.015$$

$$0.42 \leq c \leq 0.58、$$

また、第1成分100質量%に対する第2成分の質量比を $\alpha\%$ と表したとき、 α は0.1以上2.0以下である。なお、 α は第2成分であるZnおよびBiをそれぞれ酸化物換算（ZnOおよびBi₂O₃）した合量とするが、ZnとBiの複合酸化物、たとえばBi₃₈ZnO₅₈、Bi₃₈ZnO₆₀、Bi₄₈ZnO₇₃およびBiZnOなどに換算した量であってもよい。第2成分中におけるZnとBiとの比率（Bi/Zn）は、元素比率にして $1 \leq (\text{Bi} / \text{Zn}) \leq 48$ とすることが好ましい。

[0057] ここで、x、y、a、b、cおよび α を上記の範囲に設定した理由について説明する。PbのSrによる置換量xを $0 \leq x \leq 0.14$ としたのは、Pbの一部をSrで置換することによりキュリー温度を高く維持できるからである。また、PbのBaによる置換量yを $0 \leq y \leq 0.14$ としたのは、Pbの一部をBaで置換することによりキュリー温度を高く維持でき、高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができるからである。

[0058] また、Tiの（Zn_{1/3}Sb_{2/3}）による置換量aを $0.01 \leq a \leq 0.12$ としたのは、大きな圧電歪定数 d_{31} および圧電出力定数 g_{31} が得られ、キュリー温度を高く維持し、誘電損失を小さく維持できるからである。本実施形態の圧電磁器板1を圧電アクチュエータとして用いる場合には、 $0.05 \leq a \leq 0.12$ とすることにより大きな圧電歪定数を得ることができ、圧電センサとして用いる場合には $0.01 \leq a \leq 0.05$ とすることにより大きな圧電出力定数 g_{31} を得ることができる。

[0059] Tiの（M_{1/3}Nb_{2/3}）による置換量bを $0 \leq b \leq 0.015$ とすることで、圧電d定数の低下を抑制しながら抗電界を大きくすることができる。MとしてはNi、Cuを用いるが、Cuを用いた場合、特に高い圧電d定数を維持しつつ、抗電界の大きな圧電磁器板1とすることができ、変位の劣化を抑制することができる。bは $0.002 \leq b \leq 0.01$ とすることが特に好ましい。

[0060] P Z T を主成分とした圧電磁器板 1 には、 $P b Z r O_3$ と $P b T i O_3$ の固溶比率を変化させると圧電歪定数の極大値を示す M P B (Morphotropic phase boundary、組成相境界) が存在する。本実施形態の圧電磁器板 1 を圧電アクチュエータとして用いる場合には、この M P B 及びその近傍の組成を用いることになる。この M P B は x 、 y 、 a 、 b の値により変化するため、 c の値は x 、 y 、 a 、 b の組成範囲内で M P B を捉えうる組成範囲とした。

[0061] さらに、第 1 成分に対する第 2 成分 (Z n 酸化物および B i 酸化物) の質量比 α (%) を、 $0.1 \leq \alpha \leq 2.0$ としたのは、この範囲内において、Z n 酸化物と B i 酸化物とが焼成時に液相を形成して P Z T 系結晶である結晶粒子 2 を濡らし、焼結性が向上して磁器全体が均一に焼結し、肉厚が薄く面積の大きい板状の圧電磁器板 1 でも反りや変形を少なくできるとともに、焼結後は P Z T 系結晶内に Z n と B i が固溶して圧電特性を向上できるためである。なお、Z n と B i との比率 (B i / Z n) は、元素比率にして $1 \leq (B i / Z n) \leq 48$ とすることが好ましい。このような比率とすることで第 2 成分が低温で液相を形成し、磁器全体の均一な焼結が可能となる。

[0062] (製法)

本実施形態の圧電磁器板 1 は、以下のようにして作製することができる。例えば、第 1 成分を含む P Z T 系結晶の仮焼粉末と、第 2 成分 (B i 酸化物および Z n 酸化物) を含む粉末との混合原料を、周知のシート成形法で成形し、大気中で $900 \sim 1050^\circ\text{C}$ で焼成する。また、電子部品は、上記グリーンシートに内部電極ペーストを塗布して内部電極パターンを形成する。内部電極パターンが形成されたグリーンシートを複数積層し、最後に内部電極パターンが形成されていないグリーンシートを積層して板状基体成形体を作製し、この板状基体成形体を、大気中で $900 \sim 1050^\circ\text{C}$ で焼成する。

[0063] このような圧電磁器板 1 および電子部品の製法では、 $900 \sim 1050^\circ\text{C}$ の低温で焼成したとしても、第 2 成分 (B i 酸化物および Z n 酸化物) が、例えば 750°C 程度の低温で液相を形成し、焼成温度よりも低い温度で P Z T 系結晶の結晶粒子 2 を十分に濡らすことができ、これにより、焼結性を向

上できるとともに、圧電磁器板 1 全体がほぼ均一に収縮し、焼結後には P Z T 系結晶内に B i および Z n が固溶する。

- [0064] 焼結後の圧電体磁器板 1 は、図 6 に示したように、P Z T 系結晶の結晶粒子 2 からなり、結晶粒子 2 の中には、第 1 の結晶粒子 2 a が含まれていることが望ましい。
- [0065] 具体的な製法について説明する。先ず、例えば、Z n を含有する P Z T 系結晶の仮焼粉末を作製する。
- [0066] 具体的には、例えば、原料として P b O、Z r O₂、T i O₂、Z n O の各粉末、および必要に応じて S b₂O₃、C u O、N i O、N b₂O₅、S r C O₃ および B a C O₃ の各粉末を秤量混合する。次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、850～950℃の最高温度にて1～3時間仮焼する。得られた P Z T 系結晶の仮焼粉末は、第 1 成分からなる仮焼粉末である。得られた仮焼粉末を、再びボールミル等で粉砕し、例えば、平均粒径 D₅₀ が 0.5～0.7 μm の範囲になるようにする。
- [0067] 仮焼工程では、P Z T 系結晶の合成度を適正に調整することが好ましい。P Z T 系結晶の表す指標としては、P Z T 系結晶の (101) のピーク (2θ ≃ 30°) のピーク強度 I₁、および (111) のピーク (2θ ≃ 38°) のピーク強度 I₂ を用いる。仮焼粉末の C u K α 線を用いた X 線回折 (X R D) 測定において、I₂ の I₁ に対する強度比である I₂/I₁ は、0.130～0.160 とすることが好ましい。
- [0068] 仮焼粉末の I₂/I₁ が 0.130～0.160 の範囲内であると、P Z T 系結晶の合成が適度に進行したものとなり、第 2 成分 (Z n 酸化物および B i 酸化物) の添加により焼結性が向上する。さらに、焼結段階における粒成長と同時に、Z n および B i が P Z T 系結晶の表層に取り込まれ、900～1050℃の温度範囲においては、液相成分として残存せずに焼結する。
- [0069] 一方、仮焼粉末の I₂/I₁ が 0.130 よりも小さい場合には、P Z T 系結晶の合成が不十分なため、第 2 成分 (Z n 酸化物および B i 酸化物) を添加しても、焼結性の向上効果が得られない懸念がある。また、仮焼粉末の I₂

／ I_1 が0.160よりも大きい場合には、PZT系結晶の合成が進みすぎ、第2成分（Zn酸化物およびBi酸化物）を添加しても、ZnおよびBiがPZT系結晶の表層に固溶し難くなる懸念がある。

[0070] なお、PZT系結晶の(101)のピーク($2\theta \doteq 30^\circ$)のピーク強度 I_1 、(111)のピーク($2\theta \doteq 38^\circ$)のピーク強度 I_2 を用いるのは、他のピークは合成度（結晶相）の変化に伴いピーク位置やパターン形状が変化するのに対し、(101)のピーク($2\theta \doteq 30^\circ$)および(111)のピーク($2\theta \doteq 38^\circ$)は合成度が変わっても強度比のみが変化してピーク位置やパターン形状が変化せず、PZT系結晶の合成度を表すには最適と考えられたからである。

[0071] 次に、第2成分（Zn酸化物およびBi酸化物、例えばZnOおよびBi₂O₃）の粉末を秤量し、PZT系結晶の仮焼粉末に混合する。第2成分は、各々の粉末を仮焼粉末にそれぞれ添加してもよいし、第2成分のみをあらかじめ混合した混合粉末を、仮焼粉末に添加してもよい。また、第2成分を仮焼してZnおよびBiを含む複合酸化物（以下、BZ酸化物という）を合成し、仮焼粉末に添加してもよい。BZ酸化物を合成する場合は、所定量のZn酸化物およびBi酸化物を混合し、得られた混合物を脱水、乾燥した後、たとえば空気中において600～720℃で1～3時間仮焼すればよい。なお、第2成分の平均粒径 D_{50} は0.5～0.7 μm の範囲、特にはPZT系結晶の仮焼粉末の平均粒径(D_{50})よりも小さくなるようにボールミル等を用いて調整することが好ましい。

[0072] 第2成分を添加したPZT系結晶の仮焼粉末は、バインダを混合した後、周知の成形法、例えばプレス成形や、ドクターブレード法などのシート成形などを用いて所望の形状に成形する。

[0073] 作製した成形体を、大気中で900～1050℃で焼成する。

[0074] 従来は、PZT系結晶を低温焼成するために、液相を形成するLiやB等を添加していた。このような添加物を用いた圧電磁器板1では、低温焼成はできるものの、PZT系結晶の結晶粒子の粒界に非晶質相やPZT系結晶以

外の結晶相が存在し、絶縁抵抗が経時的に低下したり、圧電特性が低下していた。また、PZT系結晶内に固溶する Bi_2O_3 を用いても、その液相生成温度は 820°C 程度と比較的高いため、磁器全体を均一に焼結させるのは難しく、特に薄い板状の圧電磁器板では反りや変形が発生していた。

[0075] 本実施形態の圧電磁器板1は、 $900\sim 1050^\circ\text{C}$ の低温で焼成したとしても、第2成分であるZn酸化物およびBi酸化物が液相を形成してPZT系結晶の結晶粒子2を濡らすことから、焼結性が高く、気孔率が0.25%以下、密度が 7.7 g/cm^3 以上の緻密なものとなる。さらに、焼結後には、液相を形成したZnおよびBiがPZT結晶の結晶粒子2の表層に固溶し、結晶粒界3の厚さが 10 nm 以下（ $1\sim 5\text{ nm}$ 程度）の圧電磁器板1となる。そのため、圧電磁器板1は第1の結晶粒子2a、すなわち、ZnおよびBiのうち少なくともいずれか一種の元素の含有量が、PZT系結晶の結晶粒子2内部において結晶粒界3を含む領域よりも少ない第1の結晶粒子2a、換言すれば、PZT系結晶の結晶粒子2の結晶粒界3近傍（結晶粒子2の表層）にZnおよびBiのうち少なくともいずれか一方がリッチな層を有する第1の結晶粒子2aを含むものとなる。

[0076] すなわち、圧電磁器板1は、複数のPZT系結晶の結晶粒子2と、結晶粒子2間に存在する結晶粒界3と、からなるとともに、結晶粒子2の中には、第1の結晶粒子2aが含まれており、結晶粒界3には、PZT系結晶以外の結晶相や非晶質相が実質的に存在しない、圧電特性に優れたものとなる。このような圧電磁器板1では、体積抵抗率が 85°C で100時間経過した後でも $1\text{ G}\Omega\cdot\text{m}$ 以上となり、連続駆動時の絶縁劣化を抑制できる。

[0077] 第2成分は、 750°C 程度で液相を生成し、焼成時に磁器全体が均一に焼結を開始する。したがって、肉厚が薄い形状でも焼結過程での圧電磁器板1の変形が生じにくくなる。本実施形態の圧電磁器板1は、特に厚さが $150\ \mu\text{m}$ 以下、特には $50\ \mu\text{m}$ 以下の電子部品に好適に用いられる。

[0078] 圧電磁器板1は、セラミックフィルタ、超音波応用振動子、圧電ブザー、圧電点火ユニット、超音波モータ、圧電ファン、圧電センサ、圧電アクチュ

エータ等、種々の電子部品として用いることができる。例えば、圧電アクチュエータは、圧電現象を介して発生する変位や力を機械的駆動源として利用するものであり、特に最近、メカトロニクス分野において注目されているものの一つである。圧電アクチュエータは、圧電効果を利用した固体素子であり、磁性体にコイルを巻いた構成を有する従来の電磁式アクチュエータと比較して、消費電力が少ない、応答速度が速い、変位量が大きい、発熱が少ない、寸法および重量が小さい等の優れた特徴を有している。特に、より低電圧で、より大きな変位や発生力が得られる積層圧電アクチュエータは、車載インジェクタの燃料噴射弁の開閉用カメラのオートフォーカス用、圧電スピーカ等の音響部品として実用化されている。

実施例 1

- [0079] 原料粉末として PbO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 CuO 、 Nb_2O_5 の粉末を用いて、第 1 成分が組成式 $Pb_{1-x-y}Sr_xBa_yTi_{1-a-b-c}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_a(M_{1/3}Nb_{2/3})_bZr_cO_3$ において表 1 の組成となるように秤量し、ボールミルにて 24 時間湿式混合した。なお、 M は Cu または Ni である。次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、表 1 に示す仮焼温度で 3 時間仮焼し、当該仮焼物を再びボールミルで 24 時間湿式粉碎し、 D_{50} が $0.5 \sim 0.7 \mu m$ の仮焼粉末を得た。
- [0080] その後、 D_{50} が $0.5 \sim 0.7 \mu m$ の表 1 に示す添加物を、第 1 成分 100 質量%に対する比率にして表 1 に示す量（質量%）だけ添加し、これに有機バインダを混合した後、ドクターブレード法により厚さ $30 \mu m$ のグリーンシートを作製した。作製したグリーンシートに、 Ag と Pd を含む内部電極ペーストをスクリーン印刷し、内部電極ペーストが印刷されたグリーンシートを 15 枚重ねた後、最後に内部電極ペーストを印刷していないグリーンシートを積層し、板状基体成形体を作製した。なお、内部電極ペーストの金属成分の質量比は、 $Ag : Pd = 95 : 5$ とした。
- [0081] 作製した板状基体成形体の脱バインダを行った後、表 1 に示す焼成条件にて大気中で焼成し、冷却して、両端面に内部電極が交互に露出した板状基体

を得た。

[0082] 得られた板状基体の両端面に、A gペーストを焼き付けることにより外部電極を形成し、分極処理を行うことで、圧電特性評価用の電子部品である積層圧電アクチュエータを得た。この電子部品は、圧電磁器板の圧電体層1層の厚み（電極間の厚み）が25 μm であった。

[0083] 圧電体層の気孔率は、板状基体の断面を鏡面研磨し、その研磨面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察し、圧電体層を撮影した写真を画像処理することにより求めた。また、サーマルエッチング処理（大気中、950°Cで3時間）を施した研磨面のSEM写真を画像処理し、圧電体層を構成する結晶粒子の輪郭から求めた断面積の円相当径を結晶粒子の直径とみなし、圧電体層における結晶粒子の平均粒径を求めた。圧電体層の密度は、板状基体の嵩密度をアルキメデス法により求め、その嵩密度を圧電体層の密度とみなした。

[0084] なお、板状基体の組成をICP発光分光分析により確認したところ、圧電体層の組成は、誤差の範囲内で調合時の組成と一致していた。

[0085] 圧電磁器板の圧電体層に、PZT系結晶以外の結晶相が存在するか否かについては、板状基体のCu α 線を用いたX線回折（XRD）測定において、PZT系結晶ピーク以外の他の結晶によるピークが実質的に存在しない場合に、PZT系結晶以外の結晶相が無いものと判断した。試料No. 3のX線回折測定結果を図7に、試料No. 5のX線回折測定結果を図8に示す。

[0086] 圧電体層のBi、Znの分布は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて確認した。任意の結晶粒子10個について、結晶粒界上と、その結晶粒界から10 nmの距離にある結晶粒子の内部において元素分析を行い、結果を表1に記載した。なお、表1においては、測定した結晶粒子のうち、測定誤差を考慮した上で、結晶粒界上におけるZn、Biの含有量 $C_b(\text{Zn})$ 、 $C_b(\text{Bi})$ が、結晶粒子の内部におけるZn、Biの含有量 $C_i(\text{Zn})$ 、 $C_i(\text{Bi})$ よりも多い第1の結晶粒子の割合を示した。また、確認された第1の結晶粒子における $C_b(\text{Zn})/C_i(\text{Zn})$ 、 $C_b(\text{Bi})/C_i(\text{Bi})$

B i) の平均値を算出し、表 1 に示した。

[0087] 圧電体層の絶縁抵抗の劣化試験では、85℃の恒温槽の中で、電子部品に2kV/mmの直流電界を付与した。85℃における電子部品の絶縁抵抗を測定して体積抵抗率に換算し、試験初期および100時間後における体積抵抗率を表1に記載した。

[0088] 圧電特性については、分極した電子部品に100℃でエージング処理をした後、12×3mmの試験片を切り出して、試験片の上下面に構成された2つの表面電極にDC電圧を与えて分極処理を行い、長さ方向の振動モードを測定することで電子部品の圧電歪定数 d_{31} を求め表1に記載した。

[0089] 圧電磁器板の変形量については、変形測定用の板状基体を準備した。ドクターブレード法により厚さ25 μ mのグリーンシートを作製し、内部電極ペーストを用いて、グリーンシート上の14.8×28mmの領域全面に内部電極ペーストを印刷した。内部電極ペーストを印刷したグリーンシートの印刷面側に、内部電極ペーストを印刷していないグリーンシートを重ね合わせ、脱バインダを行った後、焼成して板状基体を得た。焼成条件は積層圧電アクチュエータを作製した条件と同様とした。得られた板状基体の厚さは42 μ m（圧電体層の厚みが21 μ m）であり、主面の面積が360mm²の矩形板状であった。圧電磁器板の変形を比率（ $\Delta L/L_c$ ）として評価した。圧電磁器板の長さの測定はCNC画像測定器を用いて行った。結果を表1に示す。

[0090]

[表1]

試料No.	成分																							
	x	y	a	M	b	c	温度	時間	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
第1成分 ^{*1}	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0	
	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.02	0.07	0.07	0.07	0.07	
	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.085	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	-	-	-	-	-	-	-	-	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	-	Cu	Ni	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
仮焼条件	-	-	-	-	-	-	-	-	0.465	0.485	0.43	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425	
	温度	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	920	920	920	920	920	920	920	920	920	920	920	920	920	920	920	
添加物 (第2成分)	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi ₂ O ₃ :1 ZnO:2	Bi ₂ O ₃ :1 ZnO:2	BiZnO	Bi ₂ O ₃ :1 ZnO:1	Bi ₂ O ₃ :1 ZnO:1	Bi ₂ O ₃ :1 ZnO:1	Bi ₂ O ₃ :3 ZnO:2	Bi ₂ O ₃ :2 ZnO:1	Bi ₂ O ₃ :2 ZnO:1 Sb ₂ O ₃ :1	Bi ₂ O ₃ :1 ZnO:2	BiZnO	Bi ₂ O ₃	なし	なし	なし	なし
	α ^{*3}	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	0.5	0.5	0.5	0.1	0.5	2	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
焼成条件	-	-	-	-	-	-	-	-	970	970	970	1020	970	900	950	950	970	970	970	970	970	1100	980	
	温度	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	970	970	970	1020	970	900	950	950	970	970	970	970	970	1100	980	
密度	-	-	-	-	-	-	-	-	7.93	7.95	7.94	7.95	7.95	7.95	7.97	7.98	7.96	7.96	7.96	7.96	7.93	7.95	7.84	
	平均粒径	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	2.5	2.2	2.5	2.2	2.7	4.2	2.8	3.1	2.7	2.3	2.4	2.4	2.5	3.2	3	
結晶相(異相)	-	-	-	-	-	-	-	-	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
	第1粒子の割合	%	%	%	%	%	%	%	100	80	90	100	90	90	100	90	100	100	100	100	0	0		
Zn含有量比 ^{*4}	-	-	-	-	-	-	-	-	1.10	1.05	1.04	1.00	1.00	1.02	1.00	1.00	1.00	1.01	1.10	1.10	-	-		
	Ob/Oi	-	-	-	-	-	-	-	1.06	1.00	1.06	1.01	1.07	1.08	1.08	1.07	1.08	1.01	1.06	1.06	-	-		
Bi含有量比 ^{*4}	-	-	-	-	-	-	-	-	95G	80G	110G	95G	88G	80G	90G	80G	115G	122G	120G	120G	82G	30G		
	初期	Ω・m	Ω・m	Ω・m	Ω・m	Ω・m	Ω・m	Ω・m	95G	80G	110G	95G	88G	80G	90G	80G	115G	122G	120G	120G	82G	30G		
体積抵抗率	-	-	-	-	-	-	-	-	95G	70G	110G	94G	82G	77G	89G	77G	110G	112G	120G	120G	81G	10M		
	100Hr後	Ω・m	Ω・m	Ω・m	Ω・m	Ω・m	Ω・m	Ω・m	95G	70G	110G	94G	82G	77G	89G	77G	110G	112G	120G	120G	81G	10M		
圧電特性	-	-	-	-	-	-	-	-	255	295	260	262	265	251	276	288	280	256	287	287	260	277		
	d31	p m/V	p m/V	p m/V	p m/V	p m/V	p m/V	p m/V	255	295	260	262	265	251	276	288	280	256	287	287	260	277		
比誘電率	-	-	-	-	-	-	-	-	3338	3950	3600	3448	3550	4010	3860	3790	3780	3800	3850	3500	3970	2320		
	比誘電率	-	-	-	-	-	-	-	3338	3950	3600	3448	3550	4010	3860	3790	3780	3800	3850	3500	3970	2320		
破器の歪形	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	0.1	0.03	0.03	0.04	0.07	0.02	0.01	0.04	0.05	0.01	1.5	2.1	3.8		
	破器の歪形	%	%	%	%	%	%	%	0.08	0.1	0.03	0.03	0.04	0.07	0.02	0.01	0.04	0.05	0.01	1.5	2.1	3.8		

*1 組成式 $Pb_{1-x}Sr_xBi_{1-y}Zr_yO_{3-\delta}(Zn_{1-\alpha}Sb_{\alpha})_0(M_{1-\beta}Nb_{\beta})_0C_0$

*2 複数成分の比率はモル比等を示す。

*3 α は第1成分に対する質量比。

*4 Ci は結晶粒子内の測定値、Obは結晶粒界を含む領域の測定値。

[0091] 表1から、試料No. 1~11では、圧電磁器板の変形量が1%以下であり、焼成後における加工を不要、もしくは低減できることがわかる。

[0092] また、圧電体層に第1の結晶粒子、すなわちZnおよびBiのうち少なくともいずれか一方の含有量が、結晶粒子に接する結晶粒界において、結晶粒子の内部よりも多い結晶粒子が存在する試料（試料No. 1～11）においては、低温焼成しても気孔率が0.25%以下に緻密化したものとなり、圧電特性が圧電歪定数 d_{31} の値にして250 p·m/V以上と高く、初期の体積抵抗率が80 GΩ·m以上であり、85℃で100時間経過後においても体積抵抗率が70 GΩ·m以上と絶縁抵抗の経時劣化が小さく、圧電磁器板の変形も小さかった。特に、第1の結晶粒子の割合が90%以上の試料では変形量の比率が0.1%より小さいものとなった。なお、圧電体層にCuを含む試料では、高い圧電d定数を維持しつつ、同様な組成を有するCuを含まない試料よりも大きな抗電界を有していた。

実施例 2

[0093] 上記実施例1の試料No. 5と同様にして、第1成分を作製し、この第1成分に第2成分を添加し、これに有機バイндаを混合した後、ドクターブレード法によりグリーンシートを作製した。このグリーンシート上の領域全面に、内部電極ペーストを塗布し、内部電極ペーストを塗布したグリーンシートの印刷面側に、内部電極ペーストを塗布していないグリーンシートを重ね合わせ、脱バイндаを行った後、焼成して、表2に示す圧電磁器板の厚み、圧電磁器板の主面の面積、圧電体層の厚みを有する、図3に示すような積層構造の板状基体を作製した。

[0094] また、一部に内部電極ペーストを塗布した3層のグリーンシートと、内部電極ペーストが塗布されていない1層のグリーンシートを用いて、4層の圧電体層と3層の内部電極層を有する、図5に示すような板状基体を作製した。

[0095] 得られた圧電磁器板の変形を、上記実施例1と同様にして評価し、その結果を表2に示した。

[0096]

[表2]

試料No.		15	16	17	18	19
板状基体の構造		区3	区3	区5	区5	区5
圧電磁器板の厚み	μm	40	40	80	120	120
圧電体層の厚み	μm	20	20	20	15	15
圧電磁器板の主表面積	mm^2	1200	4060	42	187	616
圧電磁器板の変形	%	0.1	0.1	1.0	0.4	0.2

[0097] この表2から、試料No. 15～19では、圧電磁器板の変形が1%以下であり、圧電磁器板の焼成後における加工を不要、もしくは低減できることがわかる。

符号の説明

- [0098] 1 . . . 圧電磁器板
 1 c . . . 主面
 1 d . . . 第1側面
 1 e . . . 第2側面
 2 . . . 結晶粒子
 5 . . . 内部電極
 7 . . . 外部電極
 8 . . . 板状基体

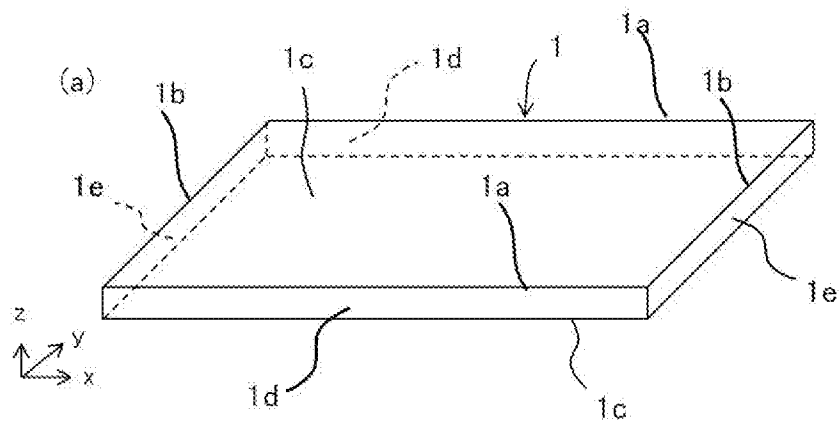
請求の範囲

- [請求項1] 一対の四角形状の主面と、対向する一対の第1側面および対向する一対の第2側面とを有し、前記一対の第1側面が焼き上げ面であるとともに、前記第1側面の長さ方向中央における前記一対の第1側面間の長さを L_c とし、前記第1側面の長さ方向端における前記一対の第1側面間の長さを L_e としたとき、該 L_e と前記 L_c との差 ΔL と前記 L_c との比率($\Delta L / L_c$)が1.0%以下であることを特徴とする圧電磁器板。
- [請求項2] 前記一対の主面が焼き上げ面であることを特徴とする請求項1に記載の圧電磁器板。
- [請求項3] 前記一対の第1側面は、角が丸くなった結晶粒子で構成されている請求項1または2に記載の圧電磁器板。
- [請求項4] 前記主面の面積が 360 mm^2 以上であることを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれかに記載の圧電磁器板。
- [請求項5] 前記主面の面積が 1000 mm^2 以上である請求項1乃至4のうちいずれかに記載の圧電磁器板。
- [請求項6] 一対の四角形状の主面と、対向する一対の第1側面および対向する一対の第2側面とを有し、前記主面の面積が 360 mm^2 以上であるとともに、前記一対の第1側面が焼き上げ面であることを特徴とする圧電磁器板。
- [請求項7] 厚みが $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至6のうちいずれかに記載の圧電磁器板。
- [請求項8] 請求項1乃至7のうちいずれかに記載の圧電磁器板内に内部電極を有することを特徴とする板状基体。
- [請求項9] 請求項8に記載の板状基体の表面に配置された表面電極と、前記内部電極に接続され、前記圧電磁器板の厚み方向に延びて前記板状基体の表面に引き出されたビアホール導体とを具備するとともに、前記圧電磁器板は、前記一対の第2側面が焼き上げ面であることを特徴とする

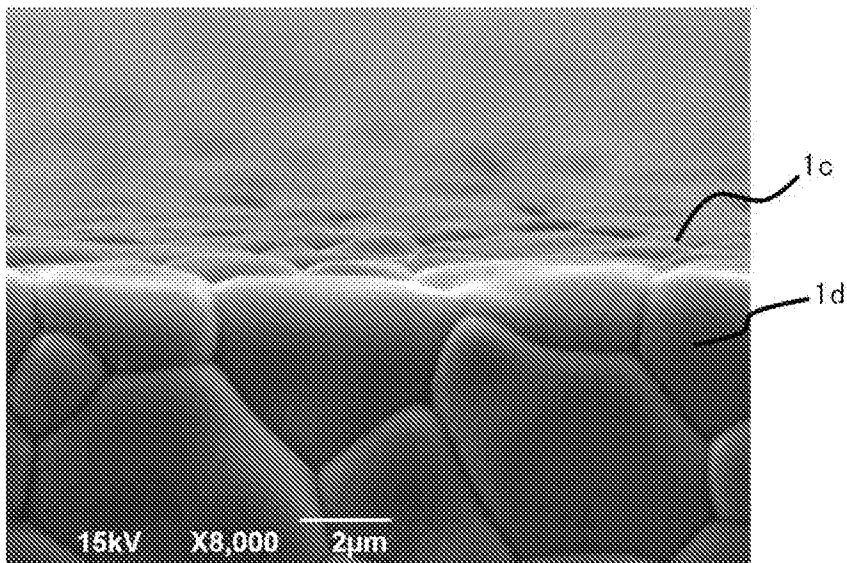
る電子部品。

[請求項10] 請求項8に記載の板状基体と、前記圧電磁器板の第2側面に配置され、前記内部電極に接続された外部電極とを具備するとともに、前記圧電磁器板の第2側面に加工面を有し、該加工面に前記外部電極が配置されていることを特徴とする電子部品。

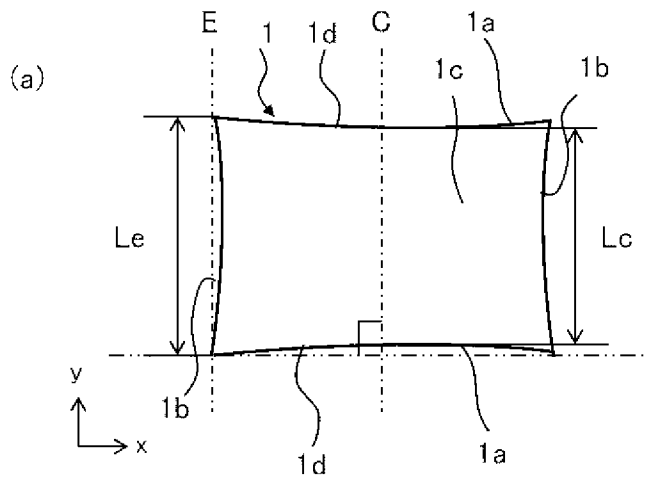
[図1]



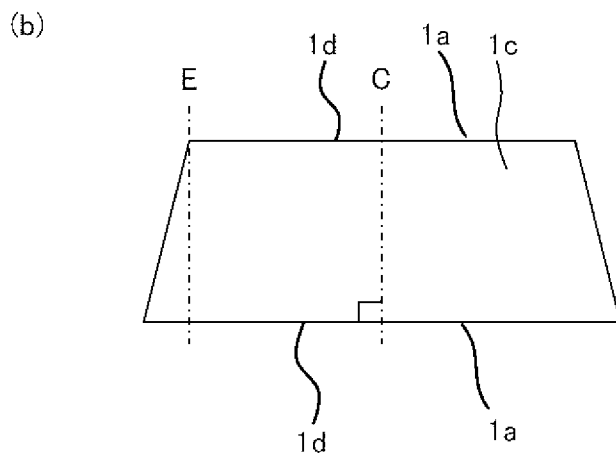
(b)



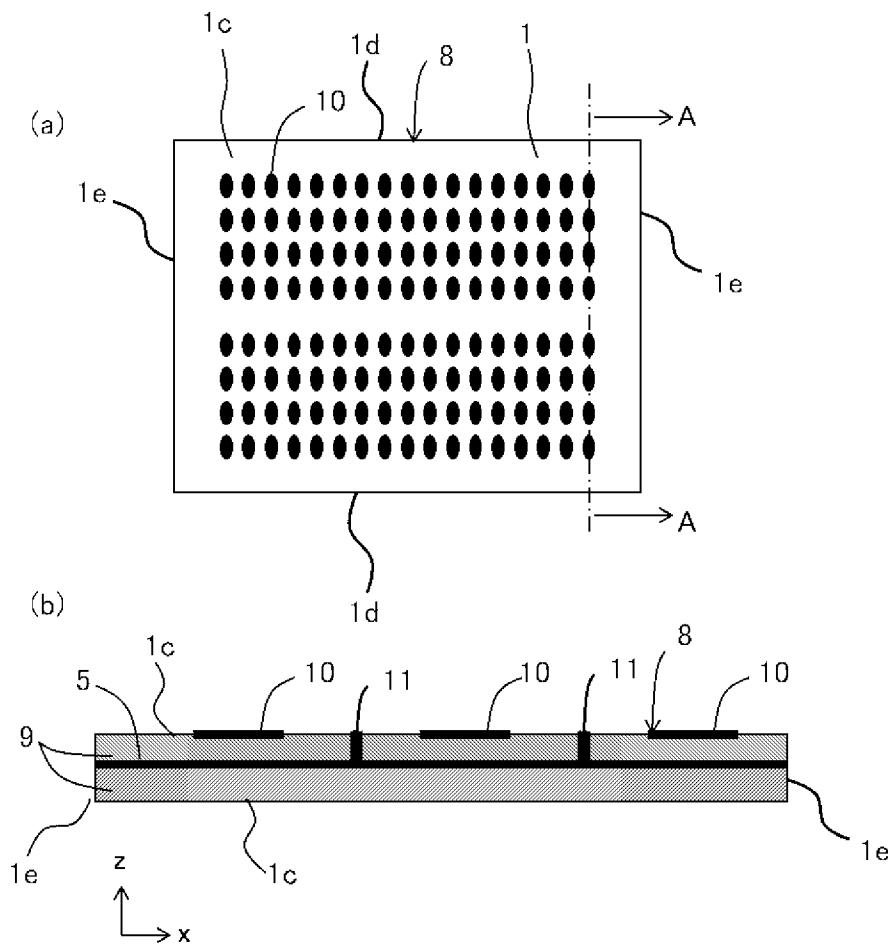
【図2】



【図2】

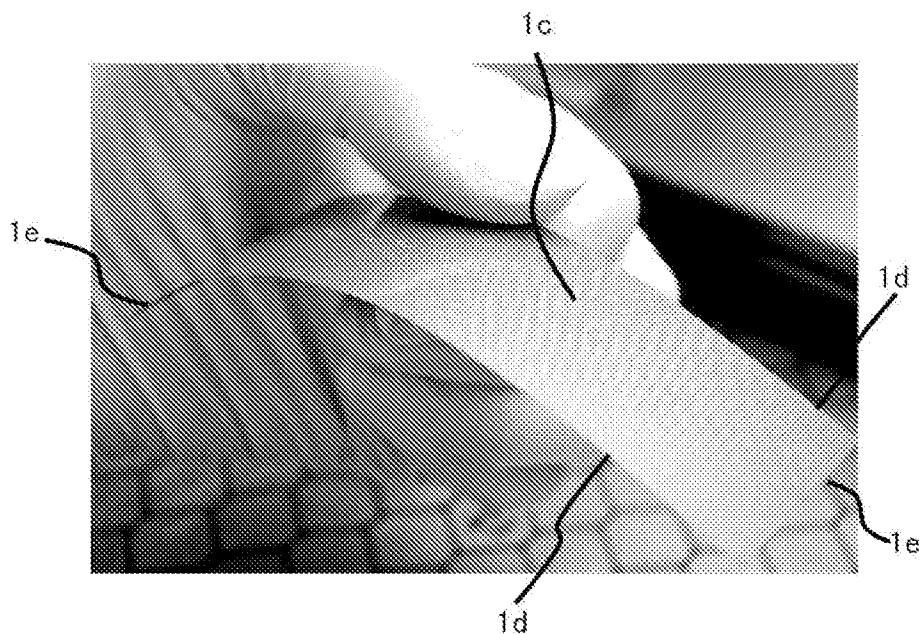


[図3]

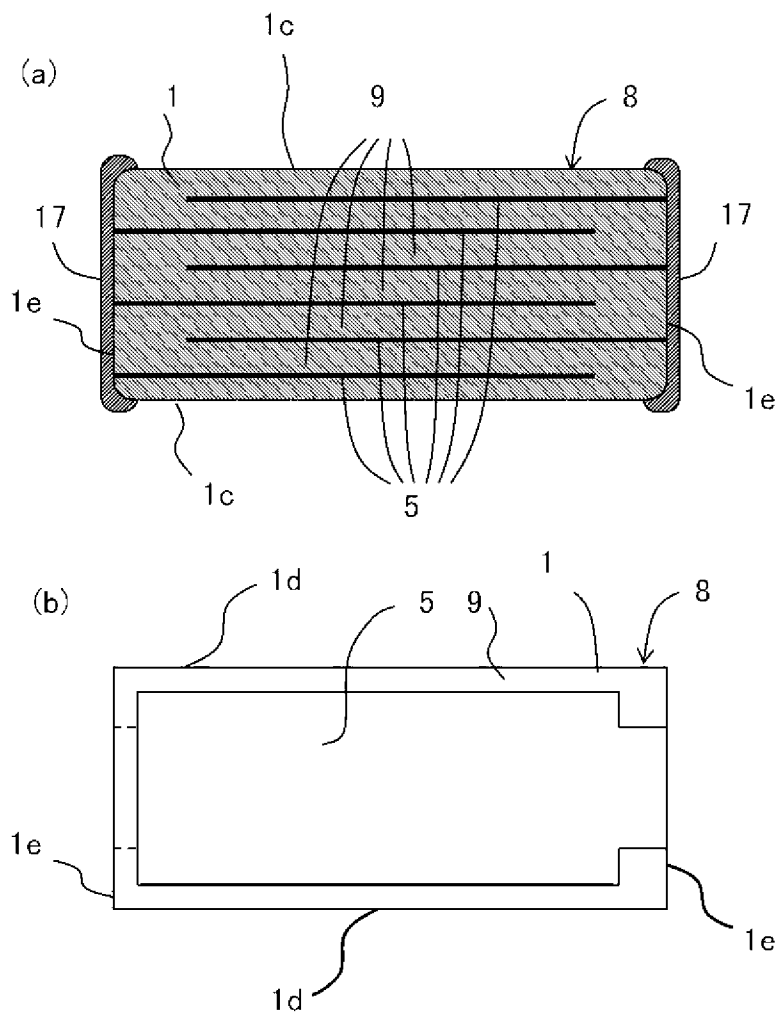


[図4]

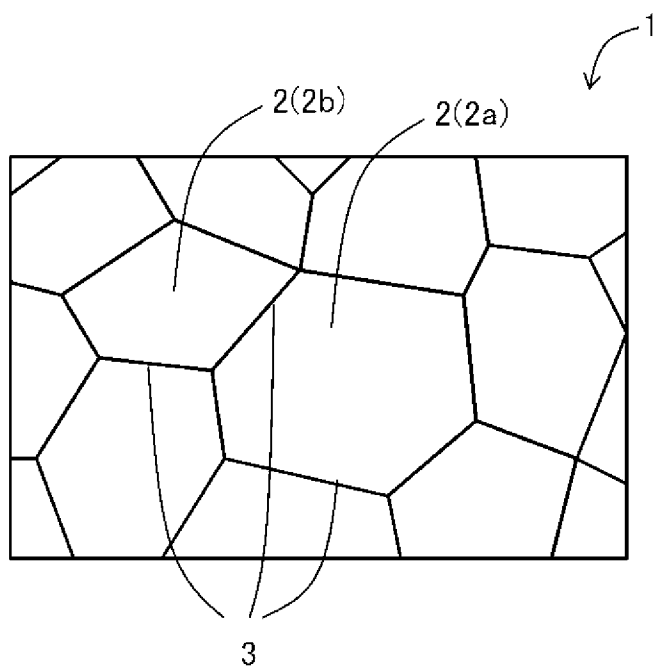
縦35mm、横116mm、厚み40 μ m
 の電子部品を手で持った状態



[図5]

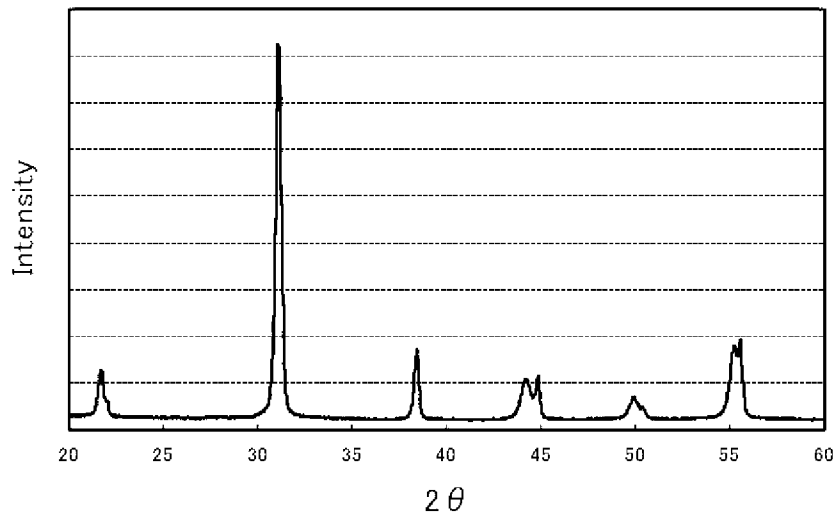


[図6]



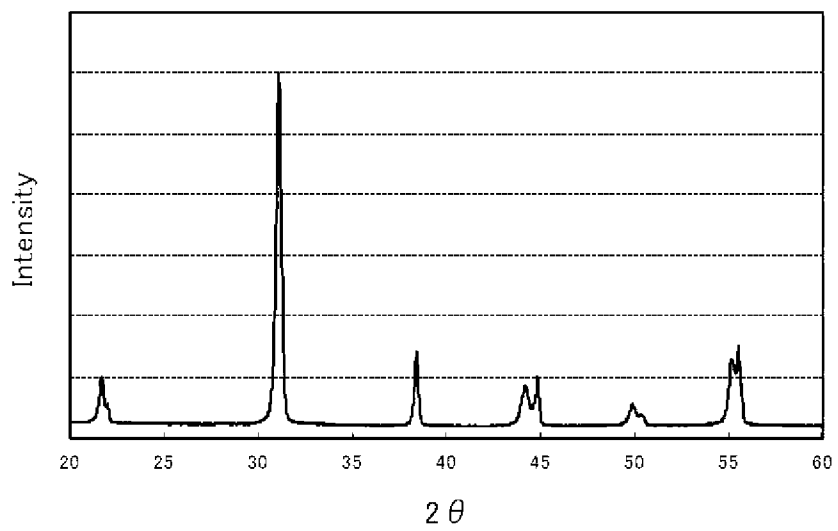
[図7]

試料No. 3



[図8]

試料No. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074549

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C04B35/493(2006.01) i, B41J2/14(2006.01) i, H01L41/047(2006.01) i, H01L41/083(2006.01) i, H01L41/187(2006.01) i, H01L41/297(2013.01) i, H01L41/43(2013.01) i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>												
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B35/00-35/497</p>												
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2015</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2015</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2015</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015									
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI</p>												
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X A	JP 2010-222170 A (NEC Tokin Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), examples (Family: none)	6-10 1-5										
X A	JP 4-298085 A (Kyocera Corp.), 21 October 1992 (21.10.1992), examples (Family: none)	6, 7 1-5, 8-10										
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>												
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
<p>Date of the actual completion of the international search 19 November 2015 (19.11.15)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 01 December 2015 (01.12.15)</p>										
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer Telephone No.</p>										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074549

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2004/026789 A1 (TDK Corp.), 01 April 2004 (01.04.2004), paragraph [0089] & US 2004/0222719 A1 paragraph [0112] & JP 4670348 B & EP 1547989 A1 & DE 60335998 D & KR 10-2005-0057323 A & CN 1701048 A & TW 200415135 A	6, 8-10 1-5, 7
X A	JP 4-325464 A (Tokin Corp.), 13 November 1992 (13.11.1992), examples (Family: none)	6, 8-10 1-5, 7
X A	JP 5-55661 A (Kyocera Corp.), 05 March 1993 (05.03.1993), examples (Family: none)	6 1-5, 7-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C04B35/493(2006.01)i, B41J2/14(2006.01)i, H01L41/047(2006.01)i, H01L41/083(2006.01)i, H01L41/187(2006.01)i, H01L41/297(2013.01)i, H01L41/43(2013.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C04B35/00-35/497		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） WPI		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-222170 A (NEC トーキン株式会社) 2010.10.07, 実施例 (ファミリーなし)	6-10 1-5
X A	JP 4-298085 A (京セラ株式会社) 1992.10.21, 実施例 (ファミリーなし)	6、7 1-5、8-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.11.2015	国際調査報告の発送日 01.12.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 立木 林 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 4660

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2004/026789 A1 (TDK 株式会社) 2004.04.01, [0089] & US 2004/0222719 A1, [0112] & JP 4670348 B & EP 1547989 A1 & DE 60335998 D & KR 10-2005-0057323 A & CN 1701048 A & TW 200415135 A	6、8-10 1-5、7
X A	JP 4-325464 A (株式会社トーキン) 1992.11.13, 実施例 (ファミリーなし)	6、8-10 1-5、7
X A	JP 5-55661 A (京セラ株式会社) 1993.03.05, 実施例 (ファミリーなし)	6 1-5、7-10