

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4147954号
(P4147954)

(45) 発行日 平成20年9月10日(2008.9.10)

(24) 登録日 平成20年7月4日(2008.7.4)

(51) Int.Cl.	F I				
HO3H 9/17 (2006.01)	HO3H	9/17	A		
HO1L 41/083 (2006.01)	HO1L	41/08	Q		
HO1L 41/24 (2006.01)	HO1L	41/22	A		
HO1L 41/22 (2006.01)	HO1L	41/22	Z		
HO1L 41/187 (2006.01)	HO1L	41/18	1 O 1 B		
請求項の数 4 (全 18 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2003-20657 (P2003-20657)
 (22) 出願日 平成15年1月29日(2003.1.29)
 (65) 公開番号 特開2004-7406 (P2004-7406A)
 (43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)
 審査請求日 平成17年1月20日(2005.1.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-84525 (P2002-84525)
 (32) 優先日 平成14年3月25日(2002.3.25)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006231
 株式会社村田製作所
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 (74) 代理人 100079577
 弁理士 岡田 全啓
 (72) 発明者 小川 弘純
 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 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 林 宏一
 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】 圧電素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

形状異方性を有するセラミック結晶粒とセラミック原料の粉末またはセラミック材料の仮焼粉末とを含むセラミックスラリを得る工程、

前記セラミックスラリを成形して厚み方向に直交する方向に分極容易軸を有する板状の成形体を形成する工程、

前記成形体を厚み方向に略平行する方向にかつ短冊状に裁断する工程、

前記短冊状に裁断された成形体を裁断面が互いに面接触しないように板状に接着する工程、

前記板状に接着された成形体の裁断面に電極を形成する工程、

前記板状に接着された成形体を積層して積層体を形成する工程、

前記積層体を焼成して焼成体を形成する工程、および

前記焼成体に前記電極面と垂直方向に直流電界を印加して前記焼成体を前記電極面と垂直方向に分極処理する工程を備える、圧電素子の製造方法。

【請求項2】

形状異方性を有するセラミック結晶粒とセラミック原料の粉末またはセラミック材料の仮焼粉末とを含むセラミックスラリを得る工程、

前記セラミックスラリを成形して前記セラミック結晶粒子のc軸が配向したブロック状の成形体を形成する工程、

前記成形体を前記セラミック結晶粒子のc軸の配向方向に略平行する方向にかつ板状に

裁断する工程、前記板状に裁断された成形体の裁断面に電極を形成する工程、前記板状に裁断された成形体を積層して積層体を形成する工程、前記積層体を焼成して焼成体を形成する工程、および前記焼成体に前記電極面と垂直方向に直流電界を印加して前記焼成体を前記電極面と垂直方向に分極処理する工程を備える、圧電素子の製造方法。

【請求項3】

形状異方性を有するセラミック結晶粒とセラミック原料の粉末またはセラミック材料の仮焼粉末とを含むセラミックスラリを得る工程、前記セラミックスラリを成形して前記セラミック結晶粒子のc軸が配向したブロック状の成形体を形成する工程、前記成形体を焼成して焼成体を形成する工程、前記焼成体を前記セラミック結晶粒子のc軸の配向方向に略平行する方向にかつ板状に裁断する工程、前記板状に裁断された焼成体の裁断面に電極を形成する工程、前記板状に裁断された焼成体を積層して積層体を形成する工程、および前記積層体に前記電極面と垂直方向に直流電界を印加して前記積層体を前記電極面と垂直方向に分極処理する工程を備える、圧電素子の製造方法。

【請求項4】

前記形状異方性を有するセラミック結晶粒は、層状ペロブスカイト構造であ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素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は圧電素子の製造方法に関し、特に配向セラミックを用いた厚み縦振動を用いるたとえばエネルギー閉じ込め型の圧電素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、圧電体内に振動電極を形成し厚み振動の高次振動を励振するタイプのエネルギー閉じ込め型の圧電素子が提案されている。このタイプの圧電素子は、厚み振動の基本波振動を励振するものとは異なり、ポアソン比の影響をほとんど受けないことが明らかにされている。一般的に、チタン酸鉛系のように熱的安定性の優れた材料はポアソン比が1/3未満であり、厚み振動の基本波の周波数低下型のエネルギー閉じ込めは不可能である。しかし、振動電極の構造により励振される厚み振動の高次波については、このような熱的に安定な材料を用いても良好な周波数低下型のエネルギー閉じ込めを実現することができ、高性能の圧電素子を実用化できる技術として注目されている。

また、圧電体材料などの電子材料として用いられるセラミックとして、結晶粒子の配向した配向セラミックが有用であることが知られている。配向とは、結晶粒子の少なくとも1つの軸が、優先的に全体的にそろっている状態を指す。たとえば、圧電体材料では、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ などの層状ペロブスカイト化合物セラミックを配向化することによって、円柱状の振動子の厚み縦基本振動において電気機械結合係数が通常の無配向セラミックの約2.2倍に向上することが、T. Takenakaらの報告により明らかになっている (Sensor and materials, Vol. 1, 35 (1998))。また、超伝導材料では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の配向セラミックを作製することによって、無配向セラミックと比較して臨界電流密度が約1.2倍に上昇することが、S. Jinらによって報告されている (Physical Review B, vol. 37, No. 13, 7850 (1988))。

従来、配向セラミックの製造方法としては、ホットフォーミング法およびTemplated Grain Growth (TGG)法などがある。T. Takenakaらは、ホットフォーミング法を用いて $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の配向セラミックを作製して

10

20

30

40

50

いる。ホットフォーミング法とは、成形体を加圧しながら熱処理（焼成）する方法である。この方法では、配向度の高い配向セラミックが得られる。このとき配向セラミックの配向度は、ロットゲーリング法で測定すると98%に達している。また、Seong-Hyeon Hongらは、TGG法を用いて $\text{Bi}_4(\text{Ti}_{3.96}\text{Nb}_{0.04})\text{O}_{12}$ の配向セラミックを作製している。TGG法とは、あらかじめ成形前に異方性を有するセラミック結晶粒を混合しておく方法である。この方法では、得られた配向セラミックの配向度はロットゲーリング法で測定すると96%で、圧電定数 d_{33} は無配向セラミックの約1.5倍に向上している（J. Am. Ceram. Soc. Vol. 83, 113, (2000)）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来、圧電体内に振動電極を形成し厚み振動の高次振動を励振するタイプのエネルギー閉じ込め型の圧電素子であって、形状異方性を有する結晶粒子の長軸方向に存在する分極軸が振動電極面と垂直方向に配向した圧電セラミックを用いたものは、作製が困難であった。特に、層状ペロブスカイト構造を有する化合物において、ホットフォーミング法、TGG法などを用いて斜方晶でのc軸が優先配向したセラミックを作製することは容易であるが、分極容易軸はa軸であるため、自発分極方向に励振電界をかけるためにa軸方向と垂直方向に圧電体内の振動電極を形成することは困難であった。

たとえば、ホットフォーミング法では、焼成中に一軸加圧するため、成形体が押しつぶされ非常に大きく変形する。そのため、ホットフォーミング法では、圧電体内に電極をあらかじめ形成しておいたとしても、電極の位置ずれが著しく素子が作製できなかった。

また、TGG法では、シート成形法によってグリーンシートを作製し、グリーンシートに電極を印刷後、グリーンシートを積層し圧着すれば、容易に圧電体内に正確に電極を形成することが可能である。しかし、TGG法では、シート成形時のキャリアフィルムの進行方向と垂直方向にc軸配向するため、優先配向したa(b)軸と振動電極が垂直になる。このTGG法では、c軸は分極非容易軸であり、残留分極が非常に小さいため、圧電性がほとんど得られないという問題があった。

【0004】

それゆえに、この発明の主たる目的は、圧電体内に振動電極を形成した厚み振動の高次振動を励振するタイプの圧電素子であって圧電性を向上した、積層型の圧電素子の製造方法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素子の製造方法は、形状異方性を有するセラミック結晶粒とセラミック原料の粉末またはセラミック材料の仮焼粉末とを含むセラミックスラリーを得る工程と、セラミックスラリーを成形して厚み方向に直交する方向に分極容易軸を有する板状の成形体を形成する工程と、成形体を厚み方向に略平行する方向にかつ短冊状に裁断する工程と、短冊状に裁断された成形体を裁断面が互いに面接触しないように板状に接着する工程と、板状に接着された成形体の裁断面に電極を形成する工程と、板状に接着された成形体を積層して積層体を形成する工程と、積層体を焼成して焼成体を形成する工程と、焼成体に電極面と垂直方向に直流電界を印加して焼成体を電極面と垂直方向に分極処理する工程とを備える、圧電素子の製造方法である。

また、この発明にかかる圧電素子の製造方法は、形状異方性を有するセラミック結晶粒とセラミック原料の粉末またはセラミック材料の仮焼粉末とを含むセラミックスラリーを得る工程と、セラミックスラリーを成形してセラミック結晶粒子のc軸が配向したブロック状の成形体を形成する工程と、成形体をセラミック結晶粒子のc軸の配向方向に略平行する方向にかつ板状に裁断する工程と、板状に裁断された成形体の裁断面に電極を形成する工程と、板状に裁断された成形体を積層して積層体を形成する工程と、積層体を焼成して焼成体を形成する工程と、焼成体に電極面と垂直方向に直流電界を印加して焼成体を電極面と垂直方向に分極処理する工程とを備える、圧電素子の製造方法である。

10

20

30

40

50

さらに、この発明にかかる圧電素子の製造方法は、形状異方性を有するセラミック結晶粒とセラミック原料の粉末またはセラミック材料の仮焼粉末とを含むセラミックスラリを得る工程と、セラミックスラリを成形してセラミック結晶粒子のc軸が配向したブロック状の成形体を形成する工程と、成形体を焼成して焼成体を形成する工程と、焼成体をセラミック結晶粒子のc軸の配向方向に略平行する方向にかつ板状に裁断する工程と、板状に裁断された焼成体の裁断面に電極を形成する工程と、板状に裁断された焼成体を積層して積層体を形成する工程と、積層体に電極面と垂直方向に直流電界を印加して積層体を電極面と垂直方向に分極処理する工程とを備える、圧電素子の製造方法である。

この発明にかかる圧電素子の製造方法では、形状異方性を有するセラミック結晶粒は、層状ペロブスカイト構造であることが好ましい。

10

この発明によって製造された圧電素子は、たとえば、形状異方性を有しかつ自発分極が1つの平面内に優先配向する層状ペロブスカイト構造を有するセラミック結晶粒を含むセラミック圧電体層と、振動を励振するためにセラミック圧電体層を介して互いに対向するように形成された少なくとも3つの振動電極とを含む圧電素子において、その平面の面内方向が、振動電極と略垂直になるように配置され、少なくとも3つの振動電極が重なり合った領域においてn次の厚み縦高調波（nは2以上の自然数）を励振することを特徴とする、圧電素子である。

【0006】

この発明において、形状異方性を有するセラミック結晶粒とは、たとえば、板状、短冊状、柱状、針状、鱗状の粉末のように、粒子の長軸寸法と短軸寸法との比が大きい結晶粒子のことを指す。また、この発明において、セラミック結晶粒の自発分極方向とは、多結晶体であるセラミックの構成要素である各結晶粒内において、無秩序に存在している電気双極子の方向が、分極処理による直流電界の印加によりほぼ揃った方向を指す。さらに、この発明において、自発分極が1つの平面内に優先配向するとは、セラミック結晶粒の自発分極方向が、ある平面内にほぼ含まれており平面の法線方向の成分がほとんどないことを指す。

20

【0007】

この発明に用いられるセラミック結晶粒の例としては、たとえば、ビスマス層状ペロブスカイト構造である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などがある。S. E. Cumminsらによる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶の研究により、ビスマス層状ペロブスカイト構造は斜方晶でのほぼa軸方向に自発分極方向が存在することが明らかにされている（Journal of Applied Physics Vol. 39 2268 (1968)）。ビスマス層状ペロブスカイト構造の場合、強誘電体相の結晶のa軸とb軸の長さは非常に近く、Aurivilliusによれば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ では $b/a = 1.007$ である（Ark. Kem. Vol. 1 499 (1949)）。分極処理の直流電界をb軸方向にかけたとしても、結晶構造が変化して直流電界方向がa軸となり、自発分極方向が分極処理による電界方向に変化することが可能である。したがって、自発分極方向はa-b軸によって張られる面内にほぼ存在する。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などのビスマス層状ペロブスカイト構造の場合、結晶粒子の形状は主に板状となり、板状結晶粒子の主面とc軸が垂直であるので、自発分極方向は板状結晶粒子の主面と平行方向となる。ビスマス層状ペロブスカイト構造の場合、セラミック結晶粒の自発分極方向が振動電極と略垂直であるとは、a軸とb軸によって張られる平面と平行である板状粒子の主面が電極と略垂直であることを指す。

30

40

【0008】

この発明によって製造された圧電素子では、セラミック圧電体層中に含まれる形状異方性を有するセラミック結晶粒の自発分極が1つの平面内に優先配向し、その平面の面内方向が、振動電極と略垂直になるように配置されているので、振動電極と略垂直方向に分極軸が配向し、圧電性が向上する。

【0009】

この発明によって製造された圧電素子では、形状異方性を有するセラミック結晶粒は、層状ペロブスカイト構造であることが好ましい。層状ペロブスカイト構造をもつ物質とし

50

ては、たとえば、 BiWO_6 、 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 、 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{WO}_{18}$ 、 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 、および、 $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ などがある。

【0010】

また、この発明によって製造された圧電素子では、形状異方性を有するセラミック結晶粒の形状が板状であることが好ましい。セラミック結晶粒の形状が板状であれば、TGG法において、容易に板状のセラミック結晶粒の主面を一平面内にそろえることが可能であるからである。

【0011】

また、この発明によって製造された圧電素子では、形状異方性を有するセラミック結晶粒の長軸寸法Lと短軸寸法Hとの比であるアスペクト比L/Hが3以上であることが好ましい。そのアスペクト比が3未満であると、セラミック結晶粒の形状異方性が小さく、成形時に形状異方性を利用してセラミック結晶粒の向きをそろえることが困難であり、セラミック結晶粒の自発分極をそろえることが困難であるためである。

【0012】

また、この発明によって製造された圧電素子では、セラミック圧電体層において振動電極と平行する面をX線回折法で測定した場合に、セラミック結晶粒の自発分極方向と垂直方向の結晶面から寄与する最も強いピーク強度Iと、そのセラミック結晶粒と同組成のセラミック粉末において最も強いピーク強度が得られる結晶面と同じ結晶面におけるピーク強度I0との比I/I0が、1.0以上であることが好ましい。その比I/I0が大きければ大きい程、自発分極方向と垂直方向の結晶面から寄与するピーク強度が強くなるほど、自発分極方向の電極面と平行平面に対する垂直成分が大きくなるからである。

【0016】

上述のこの発明にかかる圧電素子の製造方法によって、圧電素子が製造される。

【0017】

本願発明によって製造された圧電素子では、積層構造にされているので、素子サイズとの兼ね合いで高周波化という点で有利になる。つまり、より高い周波数で用いようとする、圧電素子の厚みを薄くする必要がある。しかし、本願発明のように圧電素子を積層構造にすることにより、内部に振動電極があるため、同じ素子厚みでも励振させる部分の厚みを薄くすることが可能であり、より高周波で使用可能になる。

さらに、本願発明によって製造された圧電素子では、セラミック圧電体層を振動電極の略垂直方向に配向化させていることにより、無配向のセラミック圧電体層を用いた従来のものよりも残留分極値が大きくなって、電気機械結合係数が上昇し、中広帯域のフィルタなどへの応用が可能になる。つまり、従来、セラミック圧電体層を配向化させても、分極容易軸と振動電極とが垂直になるようにセラミック圧電体層を積層化させることは困難であった。従来、分極容易軸と内部電極が平行になるようにセラミック圧電体層を積層することは可能であったが、そのように積層すれば、良好な圧電特性が得られない。それに対して、本願発明では、分割容易軸と内部電極とが略垂直になるように配向化した状態でセラミック圧電体層が積層され、かつ、良好な圧電特性が得られる。

【0018】

この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う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。

【0019】

【発明の実施の形態】

10

20

30

40

50

図1はこの発明によって製造された圧電素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に示す圧電素子10は、たとえば直方体状の圧電セラミック12を含む。圧電セラミック12は、2枚のセラミック圧電体層12aおよび12bを含む。

【0020】

これらのセラミック圧電体層12aおよび12bは、積層されかつ一体的に形成される。また、これらのセラミック圧電体層12aおよび12bは、それぞれ、形状異方性を有しかつ自発分極が1つの平面内に優先配向するセラミック結晶粒を含む。この平面の面内方向は、セラミック圧電体層12aおよび12bの主面と略垂直である。さらに、これらのセラミック圧電体層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。

10

【0021】

セラミック圧電体層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から圧電セラミック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、セラミック圧電体層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から圧電セラミック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、セラミック圧電体層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から圧電セラミック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。これらの振動電極14a~14cは、振動を励振するために、セラミック圧電体層12aおよび12bを介して、互いに対向するように形成される。なお、引出電極16a~16cは、それぞれ、たとえばI字形に形成されてもよい。

20

【0022】

そして、引出電極16aにはリード線18aを介して一方の外部電極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電極20bが接続される。

【0023】

この圧電素子10では、振動電極14a~14cが重なり合った領域において2次の厚み縦高調波を励振する。

【0024】

次に、上述の圧電素子10の製造方法について説明する。

30

【0025】

(実施例1)

まず、出発原料として Bi_2O_3 、 TiO_2 、 CaCO_3 および MnCO_3 を用意し、これらを組成 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15} + 0.5$ 重量% MnCO_3 となるように秤量し、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、900で2時間仮焼して、セラミック材料の仮焼粉末を得た。その後、仮焼粉末をフラックスとしての KCl と重量で1:1になるように混合し、900~1100で10時間熱処理を行った。この場合、フラックスが溶融し、仮焼粉末が粒成長する温度で熱処理を行った。熱処理後、水洗浄によって KCl を取り除き、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ のセラミック粉末を得た。このセラミック粉末は、形状に異方性を有し板状になっていることを走査型電子顕微鏡で確認した。また、このセラミック粉末は、凝集、固着等しておらず、粒子が一つ一つばらばらの状態である。図3はその形状異方性を有する結晶粒子を製造する工程を示す図である。図4は $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の板状の結晶粒子を示す電子顕微鏡写真である。また、この板状のセラミック粉末は、その最大径(長軸寸法L)と高さ(短軸寸法H)との比であるアスペクト比L/Hが10程度であった。

40

ここで、形状異方性の結晶粒子について説明する。 Bi 層状化合物は、図5に示すように板状の結晶粒になることが多い。それは、この物質の結晶構造が、図6に示すようになっており、 Bi_2O_2 層と擬ペロブスカイト層とからなる層状構造を反映しているからであると考えられている。結晶のc軸は、板状の結晶粒子の主面に対し垂直方向と平行すると

50

考えられている(XRD解析の結果からも分かる)。また、自発分極の方向は、主にa軸方向である。一部c軸方向にも分極成分を持つBi層状化合物もあるが、その成分は微小である。実施例で扱っているCaBi₄Ti₄O₁₅では、c軸方向には自発分極成分はないと考えられている。板状の結晶粒子内でa軸、b軸は板状の結晶粒子の主面と平行する方向を向いていると考えられているが、分極処理前では主面と平行なあらゆる方向を向いていると思われ、板状の結晶粒子の自発分極値としてはトータルで0であると考えられる。c軸方向には分極できないため、分極容易方向としては板状の結晶粒子の主面と平行する方向になり、板状の結晶粒子の主面と平行する方向であればどの方向でも分極容易方向になる。

そして、上述の板状のセラミック粉末50重量部および上述の仮焼粉末50重量部の混合粉末と、適量の有機バインダ、分散剤、消泡剤および表面活性剤とを混合して、セラミックスラリーを得た。

【0026】

このセラミックスラリーをドクターブレード法でシート成形して、成形体として矩形のシート30を得た。このシート成形後のシートの内部は、図7に示すような構造になっている。つまり、形状異方性の結晶粒子は板状になっているため、その板状の主面とシートの広がり方向とは平行に近くなっている。もちろん、形状異方性の結晶粒子と仮焼粉末とは同じ物質である。形状異方性の結晶粒子の主面と平行する方向が分極容易方向であるが、シート成形時点で図7に示すような構造になっているため、分極容易方向はシートの広がり方向のどの方向にもあることになる。しかし、シートの厚み方向は、分極非容易方向であるc軸方向になるので、分極処理が困難になる。このシート30の厚みは40μm~100μmであった。また、シート30は、図8の矢印で示す方向、すなわち厚み方向に直交する面内方向に、分極容易軸を有する。なお、同様に、他の図においても、分極容易軸の方向を矢印で示す。

【0027】

そして、図8および図9に示すように、複数のシート30を厚み1mm程度になるように積層して圧着し、図10および図11に示すように、厚み0.8mm程度に圧着した板状の成形体32を得た。この状態で、積層圧着方向と分極容易方向とが垂直になっていることが分かる。

【0028】

それから、図12および図13に示すように、板状の成形体32をシート30の積層方向に平行する方向に裁断し、幅0.5mm程度の短冊状の成形体34を多数得た。

【0029】

そして、図14および図15に示すように、それらの短冊状の成形体34を全て90°傾け金型に敷き詰め圧着を行った。つまり、短冊状の成形体34の切断面と圧着時の加圧方向が垂直となる状態で圧着を行った。それによって、短冊状の成形体34は、それぞれ接着され、図16および図17に示すように、板状の成形体36となる。この板状の成形体36の主面に平行する方向は、シート30を積層した方向に平行する方向である。

【0030】

そして、図18に示すように、板状の成形体36の主面にPtからなる電極38を印刷した後乾燥して形成した。

【0031】

そして、図19および図20に示すように、電極38を形成した板状の成形体36を積層して圧着し、積層体を形成した。この場合、積層体は、積層された2枚の成形体36を有し、2枚の成形体36の上面、間および下面に電極38がそれぞれ形成されている。また、積層体は、分極容易方向と電極38の平面とが垂直の関係になる。

【0032】

その後、その積層体を1150、2時間で焼成して焼結させ、焼成体を形成し、その焼成体をシリコンオイル中で150~200、8~10kV/mm、10~30分の条件で成形体36の厚み方向に電極38間で分極処理し、圧電セラミックの内外部に振動電極

10

20

30

40

50

が形成された圧電素子 10 を製造した。

【0033】

実施例 1 で製造した圧電素子 10 の圧電セラミック 12 において電極面と平行な平面の表面を薄く研磨し、X 線回折法（線源 CuK α 、30 kV、15 mA）によって各結晶面のピーク強度を測定した。その結果、自発分極方向と a 軸はほぼ平行であり、垂直方向の結晶面から寄与する最も強いピーク強度 I は、(020) 面からの反射であり、2208 cps であった。

また、圧電セラミック 12 と同組成のセラミック粉末の各結晶面のピーク強度も同様に測定した。その結果、最も強いピーク強度は、(119) 面からの反射であることを確認した。そして、圧電素子 10 の圧電セラミック 12 において電極面と平行な平面を測定した

10

ときの (119) 面からの反射強度のピーク強度 I₀ は、1373 cps であった。したがって、実施例 1 で製造した圧電素子 10 におけるピーク強度 I とピーク強度 I₀ との比 I / I₀ は、1.61 であった。

【0034】

また、実施例 1 で製造した圧電素子 10 について、圧電特性を評価するため、インピーダンスアナライザ HP4194A で共振反共振法によって厚み縦振動 2 次高調波の電気機械結合係数 k を測定した結果、k は 20% であった。

【0035】

実施例 1 で製造した圧電素子 10 と圧電特性を比較するために、比較例として無配向の試料を製造した。すなわち、まず、実施例 1 と同じ工程によって、実施例 1 で得られたセラミック材料の仮焼粉末と同じセラミック材料の仮焼粉末を得た。この仮焼粉末に適量の有機バインダ、分散剤、消泡剤および表面活性剤を混合して、セラミックスラリーを得た。このセラミックスラリーをドクターブレード法でシート成形して、成形体としてのシートを得た。このシートの厚みは 40 μ m ~ 100 μ m であった。このシートの主面に Pt からなる電極を印刷して形成し、シートを積層して積層体を形成した。この積層体は、積層されたシート間に 1 つの電極を有するとともに、積層されたシートの両表面にそれぞれ 1 つの電極を有する。この積層体を 1150、2 時間で焼成して焼成体を形成し、この焼成体をシリコンオイル中で 150 ~ 200、8 ~ 10 kV/mm、10 ~ 30 分の条件でシートの厚み方向に分極処理し、圧電素子 10 と同様に圧電セラミックの内外部に振動電極が形成された圧電素子を製造した。

20

30

【0036】

比較例で製造した圧電素子の圧電セラミックの表面の X 線回折法によるピーク強度を解析した結果、同組成の粉末から得られたピーク強度とほぼ一致し、無配向であることがわかった。また、比較例で製造した圧電素子では、(020) 面と (119) 面とのピーク強度の比 I / I₀ を測定した結果、その比 I / I₀ は 0.26 であった。さらに、比較例で製造した圧電素子では、厚み縦振動 2 次高調波の電気機械結合係数 k を測定したところ、k は 15% であった。

【0037】

すなわち、ピーク強度の比 I / I₀ が 1.61 である実施例 1 で製造した圧電素子 10 においては、分極方向が電極面と垂直方向に比較的そろっているため、ピーク強度の比 I / I₀ が 0.26 である無配向の試料と比べて、電気機械結合係数の上昇が確認された。

40

【0038】

ここで、上述のピーク強度などについてさらに説明する。

本願発明によって製造された圧電素子 10 の圧電セラミック 12 と同組成のセラミック粉末の X 線回折法によるピーク強度を測定したときに、図 21 に示すように、最大の強度を示す結晶面は (119) 面となる。

一方、本願発明によって製造された圧電素子 10 において、振動電極と平行な平面の X 線回折法によるピーク強度を測定したときに、結晶軸がある程度配向しているため、図 22 に示すように、(020) 面が最大の強度を示す結晶面になり、無配向で最大であった (119) 面からの反射強度は弱まる。

50

したがって、(020)面と(119)面とのピーク強度の比から配向具合を規定している。つまり、配向度が上昇して板状の結晶粒子が振動電極面と垂直に近づけば近づくほど、(020)面のピーク強度が強まり、(119)面のピーク強度は弱まる。また、自発分極の向きは、図23に示す板状の結晶粒子の(020)面の法線方向とほぼ平行であるため、実施例1で製造した圧電素子10では、無配向の試料より電気機械結合係数の上昇が得られる。

図24は同組成のセラミック粉末および実施例1で製造した圧電素子10の電極面のX線回折法による強度を示すグラフである。なお、図24において、セラミック粉末および圧電素子10の強度が重ならないようにするために、セラミック粉末の強度をグラフの上側に示している。

【0039】

また、ここで、無配向の従来の圧電素子、配向した従来の圧電素子および実施例1による圧電素子についてさらに説明する。

図25は無配向の従来の圧電素子を示す図解図である。図26は配向した従来の圧電素子を示す図解図である。また、図27は実施例1による圧電素子を示す図解図である。

図25に示す無配向の従来の圧電素子は、電気機械結合係数が小さく、圧電性が低い。

また、図26に示す配向した従来の圧電素子は、TGG法で容易に製造することができる。しかし、自発分極の向き(図26の矢印で示す向き)が、板状の結晶粒子の主面と平行方向のため、電極と平行になり、圧電性が低いという問題がある。

それに対して、図27に示す実施例1による圧電素子では、自発分極の向き(図27に矢印で示す向き)が電極と垂直になるため、圧電性の向上が得られる。なお、従来技術のみによれば、実施例1による圧電素子のように内部電極を形成した圧電素子を製造することが困難であった。

【0040】

(実施例2)

実施例2では、まず、実施例1と同じ工程によって、実施例1で得られた成形体としての矩形のシート30と同じ矩形のシート30を得た。

【0041】

そして、図28に示すように、複数のシート30を厚み4mm程度になるように積層して圧着し、図29に示すように、ブロック状の成形体33を得た。

【0042】

それから、図30に示すように、ブロック状の成形体33をシート30の積層方向に平行する方向に裁断し、厚さ0.5mmの板状の成形体37を得た。

【0043】

そして、図31に示すように、板状の成形体37を90°傾けて、図32に示すように、板状の成形体37の裁断面にPtからなる電極38を印刷した後乾燥させて形成した。

【0044】

そして、図33に示すように、電極38を形成した成形体37と電極38を形成していない成形体37とを積層して圧着し、図34に示すように、内部に電極38を有する積層体40を形成した。

【0045】

この積層体40を1150、2時間で焼成して焼成体を形成し、その焼成体をシリコンオイル中で150~200、8~10kV/mm、10~30分の条件で分極処理した。そして、ラップによって、焼成体の上面および下面を平滑にした後、焼成体の上面および下面にスパッタによりAgからなる電極をそれぞれ形成し、圧電セラミックの内外部に振動電極が形成された圧電素子10を製造した。

【0046】

実施例2で製造した圧電素子10の圧電セラミック12の表面を薄く研磨し、実施例1と同様の方法によって分極方向と垂直方向の結晶面から寄与する最も強いピーク強度Iを測定したところ、(020)面からの反射が最も強く、そのピーク強度Iは2605cps

10

20

30

40

50

であった。

また、実施例 1 によって示してあるとおり、実施例 2 で製造した圧電素子 10 の圧電セラミック 12 と同組成のセラミック粉末の最も強いピーク強度は、(119) 面からの反射であることを確認した。そして、実施例 2 で製造した圧電素子 10 の圧電セラミック 12 の電極面と平行な平面の測定において、(119) 面からのピーク強度は、1125 cps であった。

したがって、実施例 2 で製造した圧電素子 10 におけるピーク強度 I とピーク強度 I₀ との比 I / I₀ は、2.31 であった。

なお、図 35 は同組成のセラミック粉末および実施例 2 で製造した圧電素子 10 の電極面の X 線回折法による強度を示すグラフである。図 35 においても、セラミック粉末および圧電素子 10 の強度が重ならないようにするために、セラミック粉末の強度をグラフの上側に示している。

また、実施例 2 で製造した圧電素子 10 について、インピーダンスアナライザ HP 4194A によって厚み縦振動 2 次高調波の電気機械結合係数 k を測定したところ、k は 22% であった。

したがって、実施例 2 で製造した圧電素子 10 では、実施例 1 に記述の無配向の試料と比較して、電気機械結合係数の上昇が確認された。

【0047】

(実施例 3)

実施例 3 では、実施例 1 の工程と同じ工程によって、実施例 1 で得られた成形体としての矩形のシート 30 と同じ矩形のシート 30 を得た。

【0048】

そして、図 36 に示すように、複数のシート 30 を厚み 4 mm 程度になるように積層して圧着し、図 37 に示すように、ブロック状の成形体 33 を得た。

【0049】

それから、ブロック状の成形体 33 を実施例 1 および実施例 2 と同じ工程で焼成して、焼成体を形成した。

【0050】

そして、図 38 に示すように、焼成体 33 をシート 30 の積層方向に平行する方向に裁断し、厚さ 0.5 mm の板状の焼成体 42 を得た。

【0051】

それから、板状の焼成体 42 の裁断面を研磨した後、焼成体 42 の研磨面にたとえば銀ペーストなどの電極ペーストを塗布し、その電極ペーストで板状の焼成体 42 を接着した後に、その電極ペーストを焼き付けて、図 39 に示すように、2 枚の板状の焼成体 42 の間に電極 38 を形成した積層体 44 を形成した。

【0052】

その後、積層体 44 の上面および下面に電極をそれぞれ形成し、圧電セラミックの内外部に振動電極が形成された圧電素子 10 を製造した。

【0053】

実施例 3 で製造した圧電素子 10 でも、実施例 1 または実施例 2 で製造した圧電素子 10 と同様に、ピーク強度 I とピーク強度 I₀ との比 I / I₀ が 1 以上であるとともに、無配向の試料と比較して、電気機械結合係数の上昇が確認された。

【0054】

なお、上述の実施例では混合粉末中に板状のセラミック粉末が用いられているが、この発明では板状のセラミック粉末の代わりに、他の異方性を有するセラミック結晶粒が用いられてもよい。

【0055】

さらに、上述の実施例では混合粉末中にセラミック材料の仮焼粉末が用いられているが、この発明ではセラミック材料の仮焼粉末の代わりに、セラミック原料の粉末が用いられてもよい。また、混合粉末としては、生の混合粉末が用いられてもよい。

10

20

30

40

50

【0056】

また、上述の実施例ではドクターブレード法などで成形体が形成されているが、この発明では押し出し、非等方加圧、圧延などの他の成形法で成形体が形成されてもよい。

【0057】

さらに、上述の実施例1では、図14および図15に示すように、短冊状の成形体34を金型に敷き詰め圧着を行っているが、それらの成形体34は、金型を使わずに両面接着テープで接着されてもよい。

また、上述の実施例1では図19および図20に示すように成形体36を積層して圧着し、また、上述の実施例2では図33に示すように成形体37を積層し圧着しているが、それらの成形体も、両面接着テープで接着されてもよい。

10

【0058】

なお、この発明は、上述の3層の電極を有する圧電素子10以外に、4層以上に電極を有する他の圧電素子にも適用される。

【0059】

また、この発明では、略垂直とは、実質的に垂直なものおよび文字通りに垂直なものを含む。さらに、この発明では、略平行とは、実質的に平行なものおよび文字通りに平行なものを含む。

【0060】

【発明の効果】

この発明によれば、積層型の圧電素子において分極軸を優先配向させることおよび分極軸と電極を略垂直に配置して圧電素子を製造することが可能であるため、分極軸と平行に励振電界を印加することが可能な積層型の圧電素子を製造することができる。それにより、無配向の従来の圧電素子や配向した従来の圧電素子よりも電気機械結合係数を上昇させることが可能である。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明によって製造された圧電素子の一例を示す斜視図である。

【図2】 図1に示す圧電素子の断面図解図である。

【図3】 図1に示す圧電素子に用いられる形状異方性を有する結晶粒子を製造する工程を示す図である。

【図4】 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の板状の結晶粒子を示す電子顕微鏡写真である。

30

【図5】 Bi層状化合物の結晶粒を示す斜視図である。

【図6】 Bi層状化合物の結晶構造を示す図解図である。

【図7】 シート成形後のシートの内部の構造を示す図解図である。

【図8】 実施例1の一工程を示す図解図である。

【図9】 シートを積層し圧着した状態を示す図解図である。

【図10】 実施例1の他の工程を示す斜視図である。

【図11】 図10に示す状態を示す図解図である。

【図12】 実施例1のさらに他の工程を示す斜視図である。

【図13】 図12に示す状態を示す図解図である。

【図14】 実施例1のさらに他の工程を示す斜視図である。

40

【図15】 図14に示す状態を示す図解図である。

【図16】 実施例1のさらに他の工程を示す斜視図である。

【図17】 図16に示す状態を示す図解図である。

【図18】 実施例1のさらに他の工程を示す斜視図である。

【図19】 実施例1のさらに他の工程を示す斜視図である。

【図20】 電極を形成した成形体を積層し圧着した状態を示す図解図である。

【図21】 セラミック粉末のX線回折法によるピーク強度を測定したときに最大の強度を示す結晶面が(119)面となることを示す図解図である。

【図22】 本願発明によって製造された圧電素子において振動電極と平行な平面のX線回折法によるピーク強度を測定したときに(020)面が最大の強度を示す結晶面になる

50

ことを示す図解図である。

【図 2 3】分極容易方向が板状の結晶粒子の (0 2 0) 面の法線方向とほぼ平行であることを示す図解図である。

【図 2 4】セラミック粉末および実施例 1 で製造した圧電素子 1 0 の電極面の X 線回折法による強度を示すグラフである。

【図 2 5】無配向の従来の圧電素子を示す図解図である。

【図 2 6】配向した従来の圧電素子を示す図解図である。

【図 2 7】実施例 1 による圧電素子を示す図解図である。

【図 2 8】実施例 2 の一工程を示す図解図である。

【図 2 9】実施例 2 の他の工程を示す斜視図である。

10

【図 3 0】実施例 2 のさらに他の工程を示す斜視図である。

【図 3 1】実施例 2 のさらに他の工程を示す斜視図である。

【図 3 2】実施例 2 のさらに他の工程を示す斜視図である。

【図 3 3】実施例 2 のさらに他の工程を示す斜視図である。

【図 3 4】実施例 2 のさらに他の工程を示す斜視図である。

【図 3 5】セラミック粉末および実施例 2 で製造した圧電素子 1 0 の電極面の X 線回折法による強度を示すグラフである。

【図 3 6】実施例 3 の一工程を示す図解図である。

【図 3 7】実施例 3 の他の工程を示す斜視図である。

【図 3 8】実施例 3 のさらに他の工程を示す斜視図である。

20

【図 3 9】実施例 3 のさらに他の工程を示す図解図である。

【符号の説明】

1 0 圧電素子

1 2 圧電セラミック

1 2 a、1 2 b セラミック圧電体層

1 4 a、1 4 b、1 4 c 振動電極

1 6 a、1 6 b、1 6 c 引出電極

1 8 a、1 8 b リード線

2 0 a、2 0 b 外部端子

3 0 シート

30

3 2 板状の成形体

3 4 短冊状の成形体

3 6 板状の成形体

3 8 電極

3 3 ブロック状の成形体

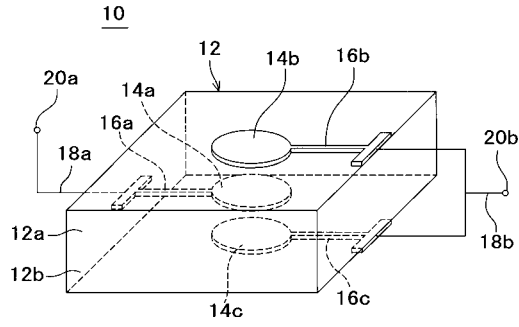
3 7 板状の成形体

4 0 積層体

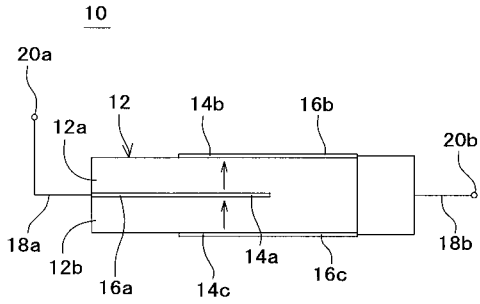
4 2 板状の焼成体

4 4 積層体

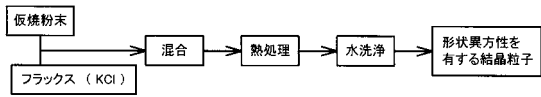
【図1】



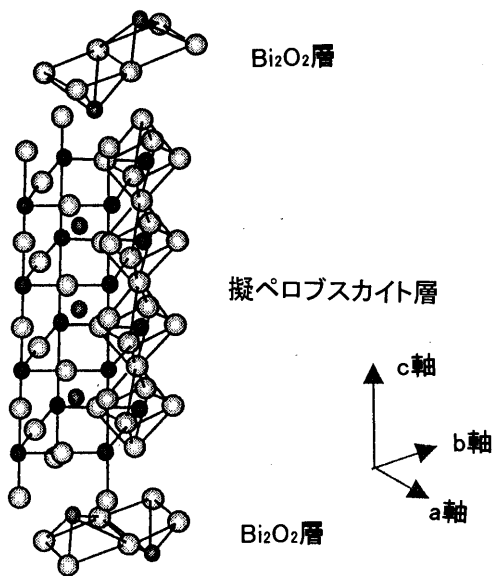
【図2】



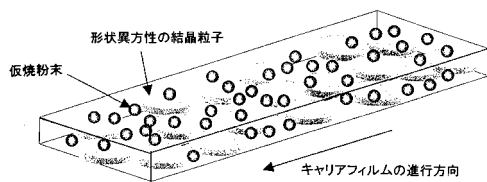
【図3】



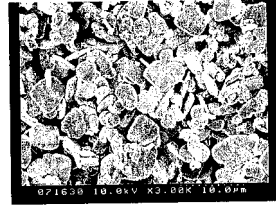
【図6】



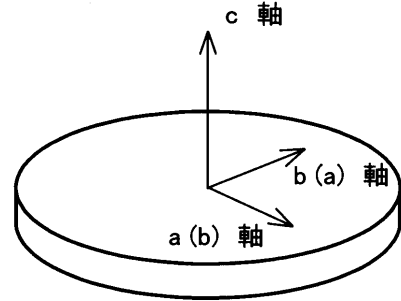
【図7】



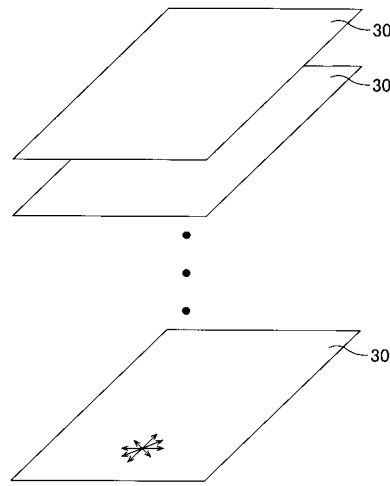
【図4】



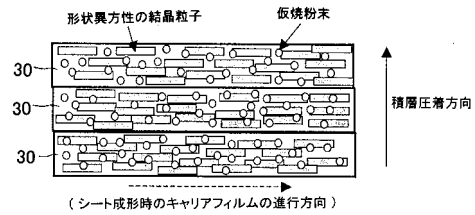
【図5】



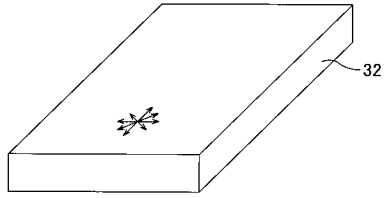
【図8】



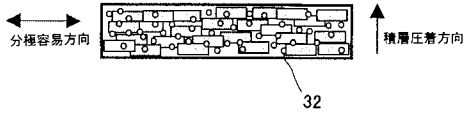
【図9】



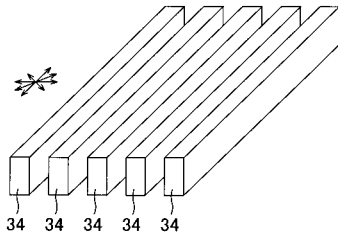
【図10】



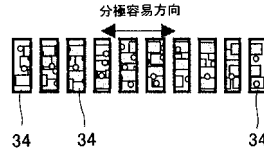
【図11】



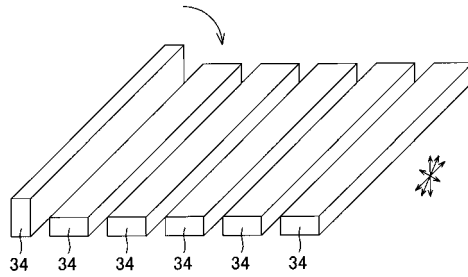
【図12】



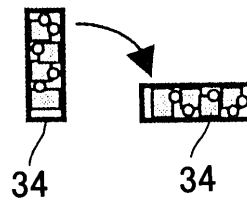
【図13】



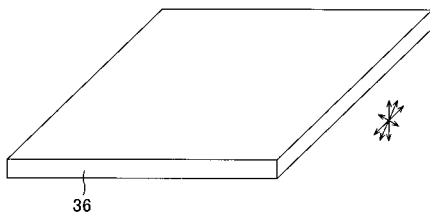
【図14】



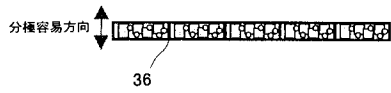
【図15】



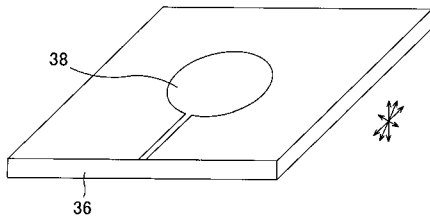
【図16】



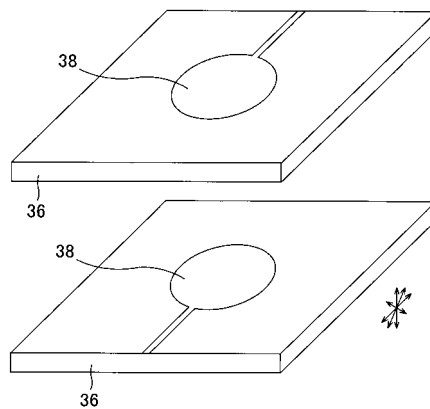
【図17】



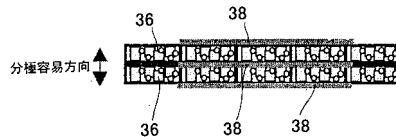
【図18】



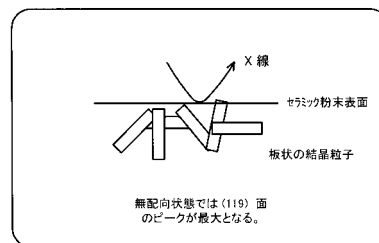
【図19】



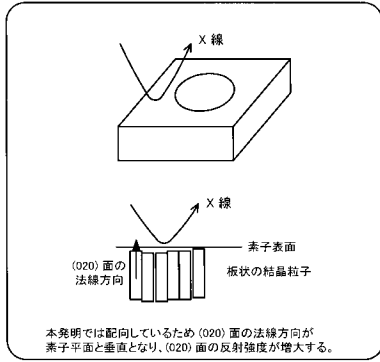
【図20】



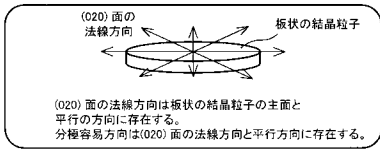
【図21】



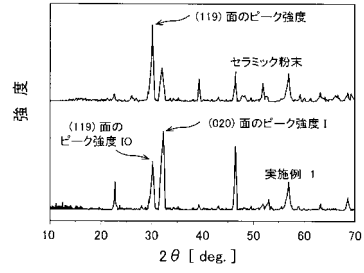
【図 2 2】



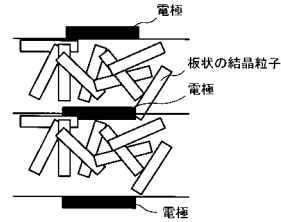
【図 2 3】



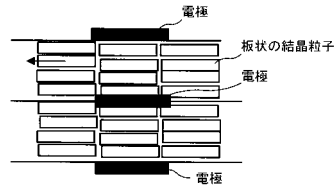
【図 2 4】



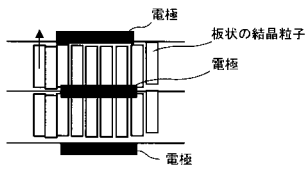
【図 2 5】



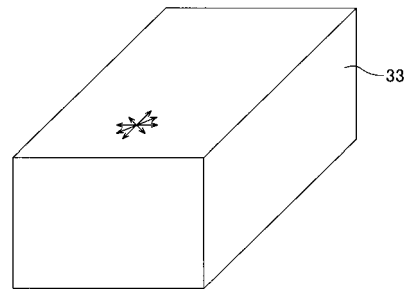
【図 2 6】



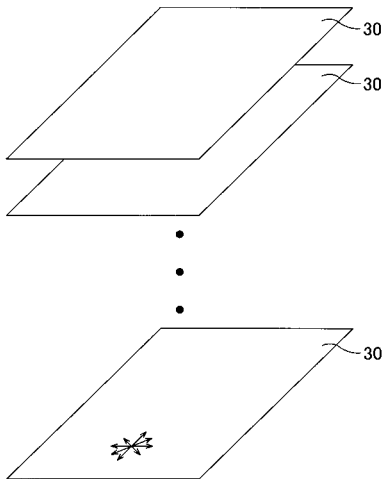
【図 2 7】



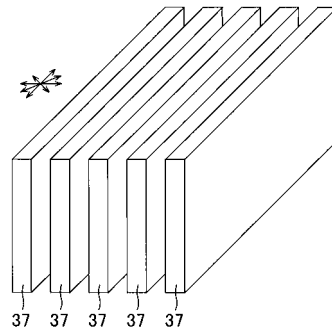
【図 2 9】



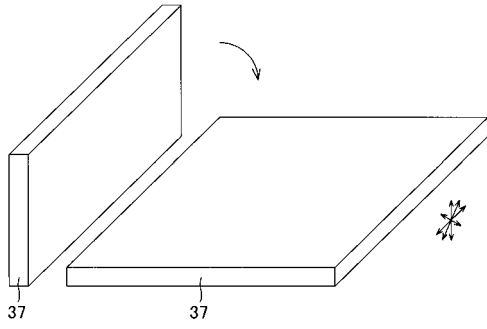
【図 2 8】



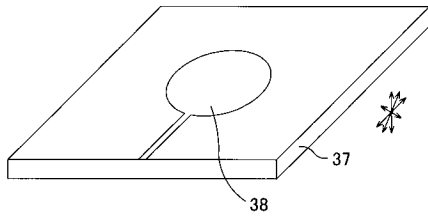
【図 3 0】



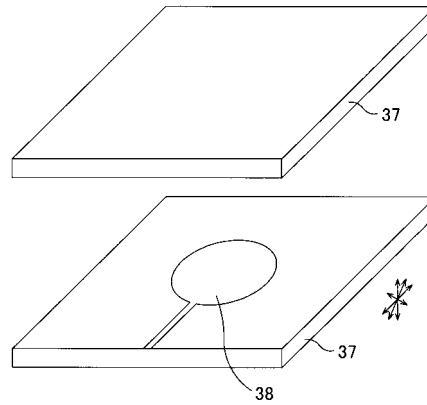
【図 3 1】



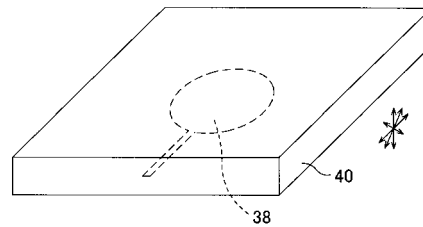
【図 3 2】



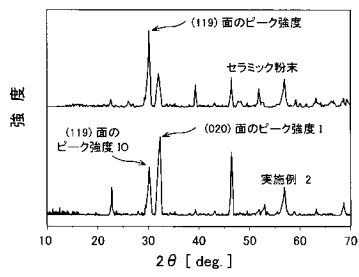
【図 3 3】



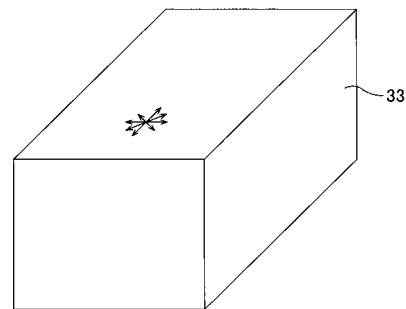
【図 3 4】



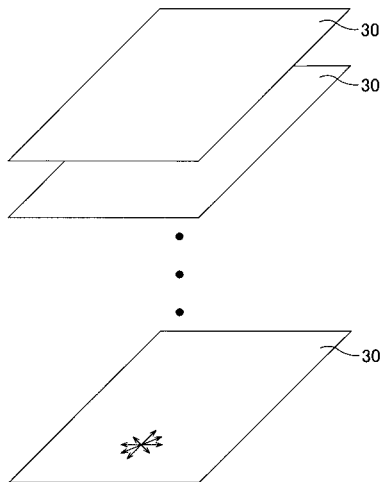
【図 3 5】



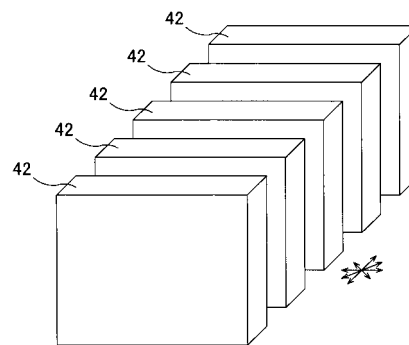
【図 3 7】



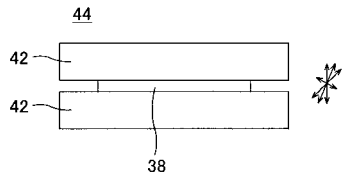
【図 3 6】



【図 3 8】



【 39】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 3 H	3/02	(2006.01)	H 0 1 L	41/18 1 0 1 J
C 0 4 B	35/46	(2006.01)	H 0 3 H	3/02 B
			C 0 4 B	35/46 J

(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

審査官 佐藤 聡史

(56)参考文献 特開2002-016474(JP,A)
 特開2001-039766(JP,A)
 特開2001-291908(JP,A)
 特開2002-151754(JP,A)
 特開平06-107448(JP,A)
 特開平06-116024(JP,A)
 特開2003-012373(JP,A)
 特開2002-321974(JP,A)
 特開2002-154871(JP,A)
 特開2001-261435(JP,A)
 特開2001-151567(JP,A)
 特開2001-106568(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H03H 3/007-9/76
 H01L 41/00-41/22