

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4987815号
(P4987815)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int. Cl.		F I	
CO4B 35/00	(2006.01)	CO4B 35/00	J
HO1L 41/24	(2006.01)	HO1L 41/22	A
HO1L 41/083	(2006.01)	HO1L 41/08	S
HO1L 41/187	(2006.01)	HO1L 41/18	1O1B
HO1L 41/18	(2006.01)	HO1L 41/18	1O1Z

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-193383 (P2008-193383)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成20年7月28日 (2008.7.28)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2010-30818 (P2010-30818A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成22年2月12日 (2010.2.12)	(74) 代理人	100088672
審査請求日	平成23年5月20日 (2011.5.20)		弁理士 吉竹 英俊
		(74) 代理人	100088845
			弁理士 有田 貴弘
		(72) 発明者	田中 立
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	山口 浩文
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		審査官	櫻木 伸一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電／電歪磁器組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

圧電／電歪磁器組成物の製造方法であって、

(a) Aサイト元素としてLi, Na及びKを含み、Bサイト元素としてNb, Ta及びSbのうち少なくともNb及びSbを含み、Bサイト元素の総原子数に対するAサイト元素の総原子数の比が1より大きいペロブスカイト型酸化物の粉末を合成する工程と、

(b) 前記ペロブスカイト型酸化物の粉末に添加物の粉末を加えて混合し、セラミックス粉末を製造する工程と、

(c) 前記セラミックス粉末を成形し、成形体を作製する工程と、

(d) 前記成形体を焼成することにより、前記ペロブスカイト型酸化物と前記添加物とを反応させる工程と、

を備え、

前記工程(b)において混合される添加物がBi化合物を含む、

圧電／電歪磁器組成物の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の圧電／電歪磁器組成物の製造方法において、

ペロブスカイト型酸化物100モル部に対するBi化合物の添加量がBi原子換算で0.02モル部以上0.1モル部以下である、

圧電／電歪磁器組成物の製造方法。

【請求項3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の圧電 / 電歪磁器組成物の製造方法において、
前記工程 (b) において混合される添加物が Mn 化合物を含む、
圧電 / 電歪磁器組成物の製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の圧電 / 電歪磁器組成物の製造方法において、
ペロブスカイト型酸化物 100 モル部に対する Mn 化合物の添加量が Mn 原子換算で 0 . 01 モル部以上 3 モル部以下である、
圧電 / 電歪磁器組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、圧電 / 電歪磁器組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電 / 電歪アクチュエータは、サブミクロンのオーダーで変位を精密に制御することができるという利点を有する。特に、圧電 / 電歪磁器組成物の焼結体を圧電 / 電歪体として用いた圧電 / 電歪アクチュエータは、変位を精密に制御することができる他にも、電気機械変換効率が高く、発生力が大きく、応答速度が速く、耐久性が高く、消費電力が少ないという利点も有し、これらの利点を生かして、インクジェットプリンタのヘッドやディーゼルエンジンのインジェクタに採用されている。

20

【0003】

圧電 / 電歪アクチュエータ用の圧電 / 電歪磁器組成物としては、従来、 $Pb(Zr, Ti)O_3(PZT)$ 系の圧電 / 電歪磁器組成物が用いられていたが、焼結体からの鉛の溶出が地球環境に与える影響が強く懸念されるようになってからは、 $(Li, Na, K)(Nb, Ta)O_3$ 系の圧電 / 電歪磁器組成物も検討されている。

【0004】

また、特許文献 1 に示すように、 $(Li, Na, K)(Nb, Ta)O_3$ 系の圧電 / 電歪磁器組成物の潮解性や絶縁性を改善することを目的として、 $(Li, Na, K)(Nb, Ta)O_3$ 系の圧電 / 電歪磁器組成物に Bi 及び Mn を含有させることも提案されている。

30

【0005】

【特許文献 1】特開 2005 - 281013 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、従来の $(Li, Na, K)(Nb, Ta)O_3$ 系の圧電 / 電歪磁器組成物は、圧電 / 電歪アクチュエータ用として重要な高電界印加時の電界誘起歪が不十分であるという問題があった。

【0007】

本発明は、この問題を解決するためになされたもので、高電界印加時の電界誘起歪が大きい $(Li, Na, K)(Nb, Ta)O_3$ 系の圧電 / 電歪磁器組成物を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するため、請求項 1 の発明は、圧電 / 電歪磁器組成物の製造方法であって、(a) A サイト元素として Li, Na 及び K を含み、B サイト元素として Nb, Ta 及び Sb のうちの少なくとも Nb 及び Sb を含み、B サイト元素の総原子数に対する A サイト元素の総原子数の比が 1 より大きいペロブスカイト型酸化物の粉末を合成する工程と、(b) 前記ペロブスカイト型酸化物の粉末に添加物の粉末を加えて混合し、セラミックス粉末を製造する工程と、(c) 前記セラミックス粉末を成形し、成形体を作製する工程と

50

、(d) 前記成形体を焼成することにより、前記ペロブスカイト型酸化物と前記添加物とを反応させる工程と、を備え、前記工程(b)において混合される添加物がBi化合物を含む。

【0009】

請求項2の発明は、請求項1に記載の圧電/電歪磁器組成物の製造方法において、ペロブスカイト型酸化物100モル部に対するBi化合物の添加量がBi原子換算で0.02モル部以上0.1モル部である。

【0010】

請求項3の発明は、請求項1又は請求項2に記載の圧電/電歪磁器組成物の製造方法において、前記工程(b)において混合される添加物がMn化合物を含む。

10

【0011】

請求項4の発明は、請求項3に記載の圧電/電歪磁器組成物の製造方法において、ペロブスカイト型酸化物100モル部に対するMn化合物の添加量がMn原子換算で0.01モル部以上3モル部以下である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高電界印加時の電界誘起歪が大きい(Li, Na, K)(Nb, Ta)O₃系の圧電/電歪磁器組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

20

以下では、本発明の望ましい実施形態に係る圧電/電歪磁器組成物について説明し、しかる後に、当該圧電/電歪磁器組成物を用いたアクチュエータについて説明する。ただし、以下の説明は、圧電/電歪磁器組成物の用途がアクチュエータに限られることを意味するものではない。例えば、圧電/電歪磁器組成物をセンサ等の圧電/電歪素子に用いてもよい。

【0014】

<1 圧電/電歪磁器組成物>

{組成}

本発明の望ましい実施形態に係る圧電/電歪磁器組成物は、Aサイト元素としてLi(リチウム)、Na(ナトリウム)及びK(カリウム)を含み、Bサイト元素としてNb(ニオブ)、Ta(タンタル)及びSb(アンチモン)のうちの少なくともNb及びSbを含み、Aサイト元素がBサイト元素より過剰なペロブスカイト型酸化物にBi(ビスマス)化合物を添加して得られる(Li, Na, K)(Nb, Ta)O₃系の圧電/電歪磁器組成物である。

30

【0015】

主成分であるペロブスカイト型酸化物の組成は、一般式{Li_y(Na_{1-x}K_x)_{1-y}}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O₃で表されるニオブ酸アルカリであることが望ましい。また、a, x, y, z及びwは、1 < a < 1.1, 0.30 < x < 0.70, 0.02 < y < 0.10, 0.0 < z < 0.5及び0.01 < w < 0.1を満たすことが望ましい。ペロブスカイト型酸化物の組成がこの範囲内であれば、高電界印加時の電界誘起歪を向上することができるからである。

40

【0016】

Bi化合物としては、Bi₂O₃(酸化ビスマス)等の酸化物を用いることが望ましい。また、Bi化合物として、ペロブスカイト型酸化物と反応させるときに酸化物となるBi₂(CO₃)₃(炭酸ビスマス)等の炭酸塩、Bi(OH)₃(水酸化ビスマス)等の水酸化物、Bi₂(C₄H₄O₆)₃(酒石酸ビスマス)等の有機酸塩、Bi(OC₂H₅)₃(トリエトキシビスマス)等のアルコキシド等も用いることができる。

【0017】

ペロブスカイト型酸化物100モル部に対するBi化合物の添加量は、Bi原子換算で0.02モル部以上0.1モル部以下であることが望ましい。Bi化合物の添加量がこの

50

範囲内であれば、高電界印加時の電界誘起歪を向上することができるからである。Bi化合物の添加により高電界印加時の電界誘起歪を向上する機構は明確ではないが、Bi化合物の添加により酸素欠陥が増加し、その欠陥が歪特性に寄与するためであると考えられる。

【0018】

また、ペロブスカイト型酸化物にMn（マンガン）化合物を添加することも望ましい。Mn化合物を添加すれば、高電界印加時の電界誘起歪を向上することができるからである。なお、上述したAサイト元素がBサイト元素より過剰なペロブスカイト型酸化物にMn化合物を添加すれば、Mnの導入によるハード化を防ぐことができる。Mn化合物としては、MnO、MnO₂、Mn₃O₄（酸化マンガン）等の酸化物を用いることができる。また、Mn化合物として、ペロブスカイト型酸化物と反応させるときに酸化物となるMnCO₃（炭酸マンガン）等の炭酸塩、Mn(OH)₂（水酸化マンガン）等の水酸化物、Mn₂(C₄H₄O₆)₃（酒石酸マンガン）等の有機酸塩等も用いることができる。

10

【0019】

ペロブスカイト型酸化物100モル部に対するMn化合物の添加量は、Mn原子換算で0.01モル部以上3モル部以下であることが望ましい。Mn化合物の添加量がこの範囲内であれば、高電界印加時の電界誘起歪を向上することができるからである。

【0020】

{セラミックス粉末の製造}

図1は、本発明の望ましい実施形態に係る圧電/電歪磁器組成物のセラミックス粉末の製造の流れを示す流れ図である。

20

【0021】

セラミックス粉末の製造にあたっては、まず、Bi及びMnを除くペロブスカイト型酸化物の構成元素（Li、Na、K、Nb、Ta、Sb等）の素原料の粉末を混合・粉砕する（工程S11）。素原料としては、各構成元素の酸化物、炭酸塩、有機酸塩、アルコキシド等を用いる。混合・粉砕は、例えば、ボールミル等により行うことができる。湿式法で混合・粉砕を行う場合、エタノール、トルエン、アセトン等の有機溶剤を分散媒として用いることができ、混合・粉砕後の分散媒の除去は蒸発乾燥、濾過等により行うことができる。

【0022】

続いて、得られた混合原料を仮焼する（工程S12）。これにより、ペロブスカイト型酸化物の構成元素の素原料の粉末が反応し、ペロブスカイト型酸化物の粉末が合成される。この仮焼は、大気雰囲気中において、最高温度が600以上800以下で最高温度を2時間以上8時間以下（典型的には5時間）保持する仮焼プロファイルを用いて行うことが望ましい。仮焼の最高温度（以下、「仮焼温度」という）がこの範囲を下回った場合、素原料の粉末の反応が不十分になる傾向があるからである。また、仮焼温度がこの範囲を上回った場合、以降の粉砕が困難になる傾向があるからである。なお、酸素雰囲気中において仮焼を行ってもよい。

30

【0023】

ここで、ペロブスカイト型酸化物の粉末の合成を固相法により行うことは必須ではなく、ゾルゲル法、水熱合成法等の液相法により行ってもよい。また、複数のAサイト構成元素及び/又はBサイト構成元素を含む中間体を經由してペロブスカイト型酸化物を合成してもよい。

40

【0024】

ペロブスカイト型酸化物の粉末の合成の後、得られたペロブスカイト型酸化物の粉末に添加物であるBi化合物の素原料の粉末を加えて混合・粉砕する（工程S13）。このとき、Bi化合物だけでなくMn化合物を加えてもよい。混合・粉砕はボールミル、アトライタ、サンドミル、ピーズミル等で行うことができる。湿式法で粉砕を行う場合、エタノール、トルエン、アセトン等の有機溶剤を分散媒として用いることができ、混合・粉砕後の分散媒の除去は蒸発乾燥、濾過等により行うことができる。

50

【 0 0 2 5 】

なお、仮焼工程は2回以上実施してもよい。この時、Bi化合物やMn化合物は加えることなく、得られた仮焼粉末のみを工程S13と同様の工程で粉碎した後、2回目以降の仮焼を実施する。又、2回目仮焼温度は、1回目仮焼温度と同じにするか又は1回目仮焼温度より高くすることが望ましい。2回目仮焼温度が1回目仮焼温度よりも低い場合は、ペロブスカイト型酸化物の合成が不十分になる可能性があるからである。

【 0 0 2 6 】

{ セラミックス焼結体の製造 }

図2は、本発明の望ましい実施形態に係る圧電/電歪磁器組成物のセラミックス焼結体の製造の流れを示す流れ図である。

10

【 0 0 2 7 】

焼結体は、工程S11~S13を経て製造されたセラミックス粉末を成形し(工程S21)、成形体を焼成する(工程S22)ことにより製造する。この焼成により、ペロブスカイト型酸化物と添加物とが反応する。

【 0 0 2 8 】

成形は、押出成形、射出成形、加圧成形、鑄込み成形、テープ成形、冷間等方圧(CIP)成形等により行うことができる。また、焼成は、通常の常圧焼成の他、ホットプレス法や熱間等方圧(HIP)法等の加圧焼成により行うことができる。特に、加圧成形により1軸成形してから冷間等方圧成形を行い、ホットプレス法により焼成を行えば、高電界印加時の電界誘起歪が大きい焼結体を容易に得ることができる。なお、焼成は、最高温度が900以上1200以下の焼成プロファイルを用いて行うことが望ましい。

20

【 0 0 2 9 】

焼成の後には、分極処理(工程S23)及びエージング処理(工程S24)を焼結体に対して行う。

【 0 0 3 0 】

分極処理は、分極用の電極を形成した焼結体をシリコンオイル等の絶縁油中に浸漬して20~150に加熱し、2~10kV/mmの電界を印加して行うことができる。また、エージング処理は、分極用の電極を開放した焼結体を大気中で0~300に加熱して0.5時間以上保持することにより行うことができる。特に、焼結体を100~300に加熱して0.5時間以上保持する高温エージング処理を行うと、高電界印加時の電界誘起歪を大きくすることができる。

30

【 0 0 3 1 】

< 2 圧電/電歪アクチュエータ >

{ 全体構造 }

図3及び図4は、先述の圧電/電歪磁器組成物を用いた圧電/電歪アクチュエータ1, 2の構造例の模式図であり、図3は、単層型の圧電/電歪アクチュエータ1の断面図、図4は、多層型の圧電/電歪アクチュエータ2の断面図となっている。

【 0 0 3 2 】

図3に示すように、圧電/電歪アクチュエータ1は、基体11の上面に、電極膜121、圧電/電歪体膜122及び電極膜123をこの順序で積層した構造を有している。圧電/電歪体膜122の両主面上の電極膜121, 123は、圧電/電歪体膜122を挟んで対向している。電極膜121、圧電/電歪体膜122及び電極膜123を積層した積層体12は基体11に固着されている。

40

【 0 0 3 3 】

また、図4に示すように、圧電/電歪アクチュエータ2は、基体21の上面に、電極膜221、圧電/電歪体膜222、電極膜223、圧電/電歪体膜224及び電極膜225をこの順序で積層した構造を有している。圧電/電歪体膜222の両主面上の電極膜221, 223は、圧電/電歪体膜222を挟んで対向しており、圧電/電歪体膜224の両主面上の電極膜223, 225は、圧電/電歪体膜224を挟んで対向している。電極膜221、圧電/電歪体膜222、電極膜223、圧電/電歪体膜224及び電極膜225

50

を積層した積層体 2 2 は基体 2 1 に固着されている。なお、図 4 には、圧電 / 電歪体膜が 2 層である場合が図示されているが、圧電 / 電歪体膜が 3 層以上となってもよい。

【 0 0 3 4 】

ここで「固着」とは、有機接着剤や無機接着剤を用いることなく、基体 1 1 , 2 1 と積層体 1 2 , 2 2 との界面における固相反応により、積層体 1 2 , 2 2 を基体 1 1 , 2 1 に接合することをいう。なお、基体と積層体の最下層の圧電 / 電歪体膜との界面における固相反応により積層体を基体に接合してもよい。

【 0 0 3 5 】

圧電 / 電歪アクチュエータ 1 , 2 では、電圧が印加されると、印加された電圧に応じて圧電 / 電歪体 1 2 2 , 2 2 2 , 2 2 4 が電界と垂直な方向に伸縮し、その結果として屈曲変位を生じる。

10

【 0 0 3 6 】

{ 圧電 / 電歪体膜 }

圧電 / 電歪体膜 1 2 2 , 2 2 2 , 2 2 4 は、先述の圧電 / 電歪磁器組成物の焼結体である。

【 0 0 3 7 】

圧電 / 電歪膜 1 2 2 , 2 2 2 , 2 2 4 の膜厚は、0 . 5 ~ 5 0 μ m であることが好ましく、0 . 8 ~ 4 0 μ m であることがさらに好ましく、1 ~ 3 0 μ m であることが特に好ましい。この範囲を下回ると、緻密化が不十分になる傾向があるからである。また、この範囲を上回ると、焼結時の収縮応力が大きくなるため、基体 1 1 , 2 1 の板厚を厚くする必要が生じ、圧電 / 電歪アクチュエータ 1 , 2 の小型化が困難になるからである。

20

【 0 0 3 8 】

{ 電極膜 }

電極膜 1 2 1 , 1 2 3 , 2 2 1 , 2 2 3 , 2 2 5 の材質は、白金、パラジウム、ロジウム、金若しくは銀等の金属又はこれらの合金である。中でも、焼成時の耐熱性が高い点で白金又は白金を主成分とする合金が好ましい。また、焼成温度によっては、銀 - パラジウム等の合金も好適に用いることができる。

【 0 0 3 9 】

電極膜 1 2 1 , 1 2 3 , 2 2 1 , 2 2 3 , 2 2 5 の膜厚は、1 5 μ m 以下であることが好ましく、5 μ m 以下であることがさらに好ましい。この範囲を上回ると、電極膜 1 2 1 , 1 2 3 , 2 2 1 , 2 2 3 , 2 2 5 が緩和層として機能し、屈曲変位が小さくなる傾向があるからである。また、電極膜 1 2 1 , 1 2 3 , 2 2 1 , 2 2 3 , 2 2 5 がその役割を適切に果たすためには、膜厚は、0 . 0 5 μ m 以上であることが好ましい。

30

【 0 0 4 0 】

電極膜 1 2 1 , 1 2 3 , 2 2 1 , 2 2 3 , 2 2 5 は、圧電 / 電歪体膜 1 2 2 , 2 2 2 , 2 2 4 の屈曲変位に実質的に寄与する領域を覆うように形成することが好ましい。例えば、圧電 / 電歪体膜 1 2 2 , 2 2 2 , 2 2 4 の中央部分を含み、圧電 / 電歪体膜 1 2 2 , 2 2 2 , 2 2 4 の両主面の 8 0 % 以上の領域を覆うように形成することが好ましい。

【 0 0 4 1 】

{ 基体 }

基体 1 1 , 2 1 の材質は、セラミックスであるが、その種類に制限はない。もっとも、耐熱性、化学的安定性及び絶縁性の観点から、安定された酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、ムライト、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、ガラスからなる群から選択される少なくとも 1 種類を含むセラミックスが好ましい。中でも、機械的強度及び靱性の観点から安定化された酸化ジルコニウムがさらに好ましい。ここで、「安定化された酸化ジルコニウム」とは、安定化剤の添加によって結晶の相転移を抑制した酸化ジルコニウムをいい、安定化酸化ジルコニウムの他、部分安定化酸化ジルコニウムを包含する。

40

【 0 0 4 2 】

安定化された酸化ジルコニウムとしては、例えば、1 ~ 3 0 m o l % の酸化カルシウム

50

、酸化マグネシウム、酸化イットリニウム、酸化イッテルビウム若しくは酸化セリウム又は希土類金属の酸化物を安定化剤として含有させた酸化ジルコニウムをあげることができる。中でも、機械的強度が特に高い点で、酸化イットリニウムを安定化剤として含有させた酸化ジルコニウムが好ましい。酸化イットリニウムの含有量は、1.5～6mol%であることが好ましく、2～4mol%であることがさらに好ましい。また、酸化イットリニウムに加えて、0.1～5mol%の酸化アルミニウムを含有させることもさらに好ましい。安定化された酸化ジルコニウムの結晶相は、立方晶と単斜晶との混合晶、正方晶と単斜晶との混合晶又は立方晶と正方晶と単斜晶との混合晶等であってもよいが、主たる結晶相が正方晶と立方晶との混合晶又は正方晶となっていることが、機械的強度、靱性及び耐久性の観点から好ましい。

10

【0043】

基体11, 21の板厚は、1～1000μmが好ましく、1.5～500μmがさらに好ましく、2～200μmが特に好ましい。この範囲を下回ると、圧電/電歪アクチュエータ1, 2の機械的強度が低下する傾向にあるからである。また、この範囲を上回ると、基体11, 21の剛性が高くなり、電圧を印加した場合の圧電/電歪体膜122, 222, 224の伸縮による屈曲変位が小さくなる傾向があるからである。

【0044】

基体11, 21の表面形状(積層体が固着される面の形状)は、特に制限されず、三角形、四角形(長方形や正方形)、楕円形又は円形とすることができ、三角形及び四角形については角丸めを行ってもよい。これらの基本形を組み合わせた複合形としてもよい。

20

【0045】

単層型の圧電/電歪アクチュエータ1の基体11の板厚は均一になっている。これに対して、多層型の圧電/電歪アクチュエータ2の基体21の板厚は積層体22が接合される中央部215が周縁部216よりも薄肉化されている。基体21の機械的強度を保ちつつ、屈曲変位を大きくするためである。なお、基体21を単層型の圧電/電歪アクチュエータ1に用いてもよい。

【0046】

なお、図5の断面図に示すように、図4に示す基体21を単位構造として、当該単位構造が繰り返される基体31を用いてもよい。この場合、単位構造の各々の上に積層体32を固着して圧電/電歪アクチュエータ3を構成する。

30

【0047】

{ 圧電/電歪アクチュエータの製造 }

単層型の圧電/電歪アクチュエータ1の製造にあたっては、まず、基体11の上に電極膜121を形成する。電極膜121は、イオンビーム、スパッタリング、真空蒸着、PVD(Physical Vapor Deposition)、イオンプレーティング、CVD(Cheical Vapor Deposition)、メッキ、エアロゾルデポジション、スクリーン印刷、スプレー、ディッピング等の方法で形成することができる。中でも、基体11と圧電/電歪体膜122との接合性の観点から、スパッタリング法又はスクリーン印刷法が好ましい。形成された電極膜121は、熱処理により、基体11及び圧電/電歪体膜122と固着することができる。熱処理の温度は、電極膜121の材質や形成方法に応じて異なるが、概ね500～1400

40

【0048】

続いて、電極膜121の上に圧電/電歪体膜122を形成する。圧電/電歪体膜122は、イオンビーム、スパッタリング、真空蒸着、PVD(Physical Vapor Deposition)、イオンプレーティング、CVD(Cheical Vapor Deposition)、メッキ、ゾルゲル、エアロゾルデポジション、スクリーン印刷、スプレー、ディッピング等の方法で形成することができる。中でも、平面形状や膜厚の精度が高く、圧電/電歪体膜を連続して形成することができる点で、スクリーン印刷法が好ましい。

【0049】

さらに続いて、圧電/電歪体膜122の上に電極膜123を形成する。電極膜123は

50

、電極膜 1 2 1 と同様に形成することができる。

【 0 0 5 0 】

しかる後に、積層体 1 2 が形成された基体 1 1 を一体的に焼成する。この焼成により、圧電 / 電歪体膜 1 2 2 の焼結が進行するとともに、電極膜 1 2 1 , 1 2 3 が熱処理される。圧電 / 電歪体膜 1 2 2 の焼成の最高温度は、8 0 0 ~ 1 2 5 0 が好ましく、9 0 0 ~ 1 2 0 0 がさらに好ましい。この範囲を下回ると、圧電 / 電歪体膜 1 2 2 の緻密化が不十分になり、基体 1 1 と電極膜 1 2 1 との固着や電極膜 1 2 1 , 1 2 3 と圧電 / 電歪体膜 1 2 2 との固着が不完全になる傾向があるからである。また、この範囲を上回ると、圧電 / 電歪体膜 1 2 2 の圧電 / 電歪特性が低下する傾向にあるからである。また、焼成時の最高温度の保持時間は、1 分 ~ 1 0 時間が好ましく、5 分 ~ 4 時間がさらに好ましい。この範囲を下回ると、圧電 / 電歪体膜 1 2 2 の緻密化が不十分になる傾向があるからである。また、この範囲を上回ると、圧電 / 電歪体膜 1 2 2 の圧電 / 電歪特性が低下する傾向にあるからである。

10

【 0 0 5 1 】

なお、電極膜 1 2 1 , 1 2 3 の熱処理を焼成とともに行うことが生産性の観点から好ましいが、このことは、電極膜 1 2 1 , 1 2 3 を形成するごとに熱処理を行うことを妨げるものではない。ただし、電極膜 1 2 3 の熱処理の前に圧電 / 電歪体膜 1 2 2 の焼成を行っている場合は、圧電 / 電歪体膜 1 2 2 の焼成温度より低い温度で電極膜 1 2 3 を熱処理する。

【 0 0 5 2 】

焼成が終わった後に適当な条件下で分極処理を行う。分極処理は、周知の手法により行うことができ、圧電 / 電歪体膜 1 2 2 のキュリー温度にもよるが、4 0 ~ 2 0 0 に加熱して行うことが好適である。

20

【 0 0 5 3 】

なお、多層型の圧電 / 電歪アクチュエータ 2 も、形成すべき圧電 / 電歪膜及び電極膜の数が増える点を除いては、単層型の圧電 / 電歪アクチュエータ 1 と同様に製造することができる。

【 0 0 5 4 】

また、圧電 / 電歪アクチュエータ 1 は、積層セラミックス電子部品の製造において常用されているグリーンシート積層法により製造することもできる。グリーンシート積層法においては、まず、原料粉末にバインダ、可塑剤、分散剤及び分散媒を加えてボールミル等で混合する。そして、得られたスラリーをドクターブレード法等でシート形状に成形して成形体を得る。

30

【 0 0 5 5 】

続いて、スクリーン印刷法等で成形体の両主面に電極ペーストの膜を印刷する。ここで用いる電極ペーストは、上述の金属又は合金の粉末に、溶媒、ビヒクル、ガラスフリット等を加えたものである。

【 0 0 5 6 】

さらに続いて、電極ペーストの膜が両主面に印刷された成形体と基体とを圧着する。

【 0 0 5 7 】

しかる後に、積層体が形成された基体を一体的に焼成し、焼成が終わった後に適当な条件下で分極処理を行う。

40

【 0 0 5 8 】

< 3 圧電 / 電歪アクチュエータの別例 >

図 6 ~ 図 8 は、先述の圧電 / 電歪磁器組成物を用いた圧電 / 電歪アクチュエータ 4 の構造例の模式図であり、図 6 は、圧電 / 電歪アクチュエータ 4 の斜視図、図 7 は、圧電 / 電歪アクチュエータ 4 の縦断面図、図 8 は、圧電 / 電歪アクチュエータ 4 の横断面図となっている。

【 0 0 5 9 】

図 6 ~ 図 8 に示すように、圧電 / 電歪アクチュエータ 4 は、圧電 / 電歪体膜 4 0 2 と内

50

部電極膜 404 とを軸 A の方向に交互に積層し、圧電 / 電歪体膜 402 と内部電極膜 404 とを積層した積層体 410 の端面 412, 414 に外部電極膜 416, 418 を形成した構造を有している。圧電 / 電歪アクチュエータ 4 の一部を軸 A の方向に分解した状態を示す図 9 の分解斜視図に示すように、内部電極膜 404 には、端面 412 に達しているが端面 414 には達していない第 1 の内部電極膜 406 と、端面 414 に達しているが端面 412 には達していない第 2 の内部電極膜 408 とがある。第 1 の内部電極膜 406 と第 2 の内部電極膜 408 とは交互に設けられている。第 1 の内部電極膜 406 は、端面 412 において外部電極膜 416 と接し、外部電極膜 416 と電氣的に接続されている。第 2 の内部電極膜 408 は、端面 414 において外部電極膜 418 と接し、外部電極膜 418 と電氣的に接続されている。したがって、外部電極膜 416 を駆動信号源のプラス側に接続し、外部電極膜 418 を駆動信号源のマイナス側に接続すると、圧電 / 電歪体膜 402 を挟んで対向する第 1 の内部電極膜 406 と第 2 の内部電極膜 408 とに駆動信号が印加され、圧電 / 電歪体膜 402 の厚さ方向に電界が印加される。この結果、圧電 / 電歪体膜 402 は厚さ方向に伸縮し、積層体 410 は全体として図 6 において破線で示す形状に変形する。

10

【0060】

圧電 / 電歪アクチュエータ 4 は、既に説明した圧電 / 電歪アクチュエータ 1 ~ 3 と異なり、積層体 410 が固着される基体を有していない。また、圧電 / 電歪アクチュエータ 4 は、パターンが異なる第 1 の内部電極膜 406 と第 2 の内部電極膜 408 とを交互に設けることから、「オフセット型の圧電 / 電歪アクチュエータ」とも呼ばれる。

20

【0061】

圧電 / 電歪体膜 402 は、先述の圧電 / 電歪磁器組成物の焼結体である。圧電 / 電歪体膜 402 の膜厚は、5 ~ 500 μm であることが好ましい。この範囲を下回ると、後述のグリーンシートの製造が困難になるからである。また、この範囲を上回ると、圧電 / 電歪体膜 402 に十分な電界を印加することが困難になるからである。

【0062】

内部電極膜 404 および外部電極膜 416, 418 の材質は、白金、パラジウム、ロジウム、金もしくは銀等の金属またはこれらの合金である。内部電極膜 404 の材質は、これらの中でも、焼成時の耐熱性が高く圧電 / 電歪体膜 402 との共焼結が容易な点で白金または白金を主成分とする合金であることが好ましい。ただし、焼成温度によっては、銀 - パラジウム等の合金も好適に用いることができる。

30

【0063】

内部電極膜 402 の膜厚は、10 μm 以下であることが好ましい。この範囲を上回ると、内部電極膜 402 が緩和層として機能し、変位が小さくなる傾向があるからである。また、内部電極膜 402 がその役割を適切に果たすためには、膜厚は、0.1 μm 以上であることが好ましい。

【0064】

なお、図 6 ~ 図 8 には、圧電 / 電歪体膜 402 が 10 層である場合が図示されているが、圧電 / 電歪体膜 402 が 9 層以下または 11 層以上であってもよい。

【0065】

圧電 / 電歪アクチュエータ 4 の製造にあたっては、まず、先述の圧電 / 電歪磁器組成物の原料粉末にバインダ、可塑剤、分散剤および分散媒を加えてボールミル等で混合する。そして、得られたスラリーをドクターブレード法等でシート形状に成形してグリーンシートを得る。

40

【0066】

続いて、パンチやダイを使用してグリーンシートを打ち抜き加工し、グリーンシートに位置合わせ用の孔等を形成する。

【0067】

さらに続いて、グリーンシートの表面にスクリーン印刷等により電極ペーストを塗布し、電極ペーストのパターンが形成されたグリーンシートを得る。電極ペーストのパターン

50

には、焼成後に第1の内部電極膜406となる第1の電極ペーストのパターンと焼成後に第2の内部電極膜408となる第2の電極ペーストのパターンとの2種類がある。もちろん、電極ペーストのパターンを1種類だけとして、グリーンシートの向きをひとつおきに180°回転させることにより、焼成後に内部電極膜406, 408が得られるようにしてもよい。

【0068】

次に、第1の電極ペーストのパターンが形成されたグリーンシートと第2の電極ペーストのパターンが形成されたグリーンシートを交互に重ね合わせるとともに、電極ペーストが塗布されていないグリーンシートを最上部にさらに重ね合わせた後に、重ね合わせたグリーンシートを厚さ方向に加圧して圧着する。このとき、グリーンシートに形成された位置合わせ用の孔の位置が揃うようにする。また、重ね合わせたグリーンシートの圧着にあたっては、圧着に使用する金型を加熱しておくことにより、加熱しながらグリーンシートを圧着するようにすることも望ましい。

10

【0069】

このようにして得られたグリーンシートの圧着体を焼成し、得られた焼結体をダイシングソー等で加工することにより、積層体410を得ることができる。そして、焼き付け、蒸着、スパッタリング等により積層体410の端面412, 414に外部電極膜416, 418を形成し、分極処理を行うことにより、圧電/電歪アクチュエータ4を得ることができる。

【0070】

< 4 実験1 >

実験1では、まず、 Li_2CO_3 (炭酸リチウム)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (酒石酸水素ナトリウム一水和物)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$ (酒石酸水素カリウム)、 Nb_2O_5 (酸化ニオブ)、 Ta_2O_5 (酸化タンタル) 及び Sb_2O_5 (酸化アンチモン) の粉末を図10~図14に示す組成になるように秤量し、秤量した素原料の粉末に分散媒としてアルコールを加えてボールミルで混合・粉碎した。

20

【0071】

続いて、得られたスラリーから分散媒を除去した後、800℃を5時間保持する仮焼プロファイルを用いて1回目の仮焼を行い、ペロブスカイト型酸化物の粉末を合成した。

【0072】

さらに続いて、得られたペロブスカイト型酸化物に分散媒としてアルコールを加えてボールミルで粉碎した。

30

【0073】

次に、得られたスラリーから分散媒を除去した後、800℃を5時間保持する仮焼プロファイルを用いて2回目の仮焼を行った。

【0074】

続いて、2回仮焼したペロブスカイト型酸化物の粉末及び添加物である Bi_2O_3 , MnO_2 の粉末を図10~図13に示す添加量となるように秤量し、秤量したペロブスカイト型酸化物の粉末及び Bi_2O_3 , MnO_2 の粉末に分散媒としてアルコールを加えてボールミルで混合・粉碎し、得られたスラリーから分散媒を除去した。

40

【0075】

このようにしてセラミックス粉末を製造した後に、バインダを混合したセラミックス粉末を $2.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ の圧力で直径20mm、板厚6mmの円板形状に一軸加圧成形し、さらに、冷間等方圧成形を行った。そして、常圧の大気雰囲気中において1000℃を3時間保持する焼成プロファイルを用いて成形体を焼成し、焼結体(圧電/電歪体)を得た。

【0076】

続いて、得られた焼結体を長辺12mm×短辺3mm×厚み1mmの矩形形状に加工し、その両主面にスパッタリングで金電極を形成した。これを室温のシリコンオイル中に浸漬し、両主面の金電極に5kV/mmの電圧を印加して厚さ方向に分極処理を行った。

50

【0077】

このようにして作製した圧電／電歪素子について、高電界印加時の電界誘起歪の大きさの指標として歪率 S_{4000} (ppm) を測定した。さらに、圧電／電歪素子を250℃で12時間かけてエージングする高温エージング処理を行い、再び歪率 S_{4000} (ppm) を測定した。その測定結果を図10～図14に示す。

【0078】

歪率 S_{4000} は、両主面の金電極に4kV/mmの電圧を印加したときの長辺方向の電界誘起歪を電極に貼り付けた歪ゲージで測定することにより得た。

【0079】

図10に示すように、ペロブスカイト型酸化物の組成 ($x = 0.45$, $y = 0.06$, $a = 1.01$, $z = 0.082$, $w = 0.04$) 及び MnO_2 の添加量 (主成分100モル部に対して0.02モル部) を一定にし Bi_2O_3 の添加量を変化させた実験試料A1～A6においては、 Bi_2O_3 を添加しなかった実験試料A1よりも Bi_2O_3 を添加した実験試料A2～A5の方が歪率 S_{4000} が良好であったが、主成分100モル部に対する Bi_2O_3 の添加量を0.2モル部まで増加させ実験試料A6では、焼結体にクラックが発生し、歪率 S_{4000} を測定することができなかった。

10

【0080】

また、図11に示すように、Bサイト元素の総原子数に対するAサイト元素の総原子数の比 (以下では、「A/B比」という) である a を1.1まで増加させる等の組成変更を行ったうえでペロブスカイト型酸化物の組成 ($x = 0.6$, $y = 0.07$, $a = 1.1$, $z = 0.3$, $w = 0.06$) 及び MnO_2 の添加量 (主成分100モル部に対して1モル部) を一定にし Bi_2O_3 の添加量を変化させた実験試料B1～B4においては、やはり、 Bi_2O_3 を添加しなかった実験試料B1よりも Bi_2O_3 を添加した実験試料B2, B3の方が歪率 S_{4000} が良好であったが、主成分100モル部に対する Bi_2O_3 の添加量を0.2モル部まで増加させ実験試料B4では、焼結体にクラックが発生し、歪率 S_{4000} を測定することができなかった。

20

【0081】

さらに、図11に示すように、A/B比である a を1.005まで減少させる等の組成変更を行ったうえでペロブスカイト型酸化物の組成 ($x = 0.3$, $y = 0.03$, $a = 1.005$, $z = 0.03$, $w = 0.01$) 及び MnO_2 の添加量 (主成分100モル部に対して0.02モル部) を一定にし Bi_2O_3 の添加量を変化させた実験試料C1～C4においては、やはり、 Bi_2O_3 を添加しなかった実験試料C1よりも Bi_2O_3 を添加した実験試料C2, C3の方が歪率 S_{4000} が良好であったが、主成分100モル部に対する Bi_2O_3 の添加量を0.2モル部まで増加させ実験試料C4では、焼結体にクラックが発生し、歪率 S_{4000} を測定することができなかった。

30

【0082】

図12に示すように、A/B比である a を実験試料A2よりも増減した実験試料D1～D4においては、A/B比である a が1である実験試料D1では、歪率 S_{4000} を測定することができなかったが、A/B比である a が1よりも大きい実験試料D2～D3では、歪率 S_{4000} が良好であった。

40

【0083】

また、図13に示すように、それぞれ y , x , z , w , m を実験試料A2よりも増減した実験試料E1～E2, F1～F2, G1～G3, H1～H2, I1～I3においても、歪率 S_{4000} は良好であった。

【0084】

さらに、図13に示すように、 Bi_2O_3 を添加したが MnO_2 を添加しなかった実験試料I4においては、 Bi_2O_3 及び MnO_2 の両方を添加した場合、例えば、実験試料I2よりも歪率 S_{4000} は低下しているものの、 Bi_2O_3 及び MnO_2 のいずれも添加しなかった場合、例えば、実験試料I5よりは歪率 S_{4000} は上昇している。

【0085】

50

なお、歪率 S_{4000} を測定することができた実験試料については、いずれも、高温エージング処理により歪率 S_{4000} をさらに向上することができた。

【0086】

< 5 実験 2 >

実験 2 では、1 回目の仮焼の前に、 Bi_2O_3 、 MnO_2 の粉末を含む全ての素原料の粉末を混合・粉砕した点を除いては、実験 1 の場合と同様にして、実験試料 A 2 と同じ組成を有する実験試料 J 1 及び実験試料 A 5 と同じ組成を有する実験試料 J 2 を作製し評価した。その結果を図 1 4 に示す。しかし、実験試料 J 1 では、 Bi_2O_3 を添加しなかった実験試料 A 1 と同程度の歪率 S_{4000} しか得ることができず、実験試料 J 2 では、焼結体にクラックが発生し、歪率 S_{4000} を測定することができなかった。

10

【0087】

なお、歪率 S_{4000} を測定することができた実験試料 J 1 については、高温エージング処理により歪率 S_{4000} をさらに向上することができた。

【0088】

< 6 実験のまとめ >

上記の実験 1 及び実験 2 より、一般式 $\{ \text{Li}_y (\text{Na}_{1-x} \text{K}_x)_{1-y} \}_a (\text{Nb}_{1-z-w} \text{Ta}_z \text{Sb}_w) \text{O}_3$ で表されるニオブ酸アルカリであって $1 < a < 1.1$ 、 $0.30 < x < 0.70$ 、 $0.02 < y < 0.10$ 、 $0.0 < z < 0.5$ 及び $0.01 < w < 0.1$ を満たすものを合成し、その後、 Bi_2O_3 、 MnO_2 とペロブスカイト化合物とを反応させることにより、歪率 S_{4000} を向上することができることがわかった。

20

【0089】

この発明は詳細に説明されたが、上記の説明は、全ての局面において例示であって、この発明がそれに限定されるものではない。例示されていない無数の変形例が、この発明の範囲から外れることなく想定され得るものと解される。

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図 1】圧電 / 電歪磁器組成物のセラミックス粉末の製造の流れを示す流れ図である。

【図 2】セラミックス焼結体の製造の流れを示す流れ図である。

【図 3】単層型の圧電 / 電歪アクチュエータの断面図である。

【図 4】多層型の圧電 / 電歪アクチュエータの断面図である。

30

【図 5】多層型の圧電 / 電歪アクチュエータの断面図である。

【図 6】圧電 / 電歪アクチュエータの斜視図である。

【図 7】圧電 / 電歪アクチュエータの縦断面図である。

【図 8】圧電 / 電歪アクチュエータの横断面図である。

【図 9】圧電 / 電歪アクチュエータの一部の分解斜視図である。

【図 10】実験試料 A 1 ~ A 5 の組成及び歪率 S_{4000} を一覧にして示す図である。

【図 11】実験試料 B 1 ~ B 4、C 1 ~ C 4 の組成及び歪率 S_{4000} を一覧にして示す図である。

【図 12】実験試料 D 1 ~ D 3 の組成及び歪率 S_{4000} を一覧にして示す図である。

【図 13】実験試料 E 1 ~ E 2、F 1 ~ F 2、G 1 ~ G 3、H 1 ~ H 2、I 1 ~ I 5 の組成及び歪率 S_{4000} を一覧にして示す図である。

40

【図 14】実験試料 J 1 ~ J 2 の組成及び歪率 S_{4000} を一覧にして示す図である。

【符号の説明】

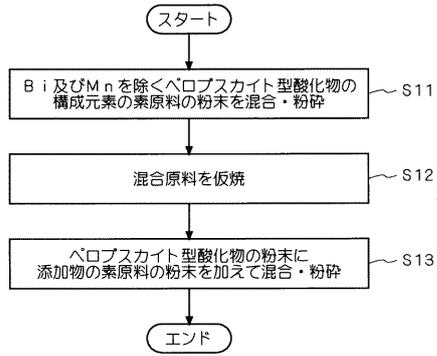
【0091】

1, 2, 3 圧電 / 電歪アクチュエータ

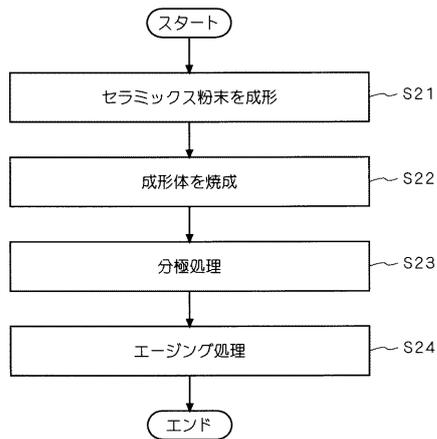
1 2 2, 2 2 2, 2 2 4 圧電 / 電歪体膜

1 2 1, 1 2 3, 2 2 1, 2 2 3, 2 2 5 電極膜

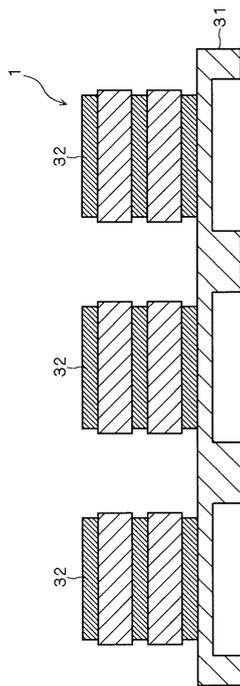
【図1】



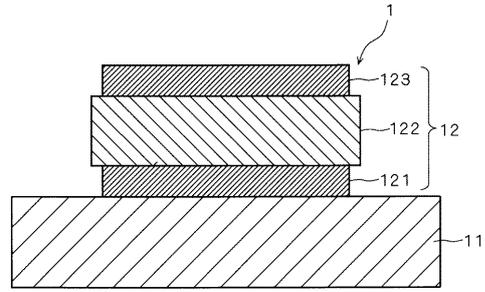
【図2】



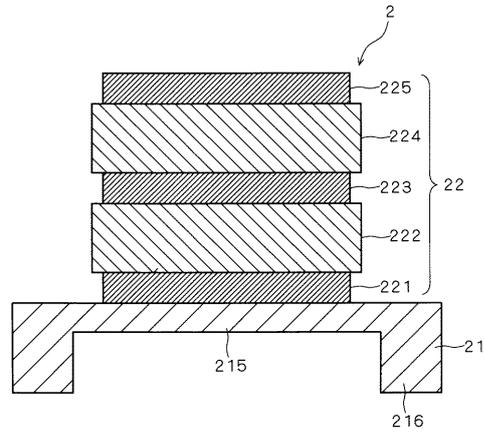
【図5】



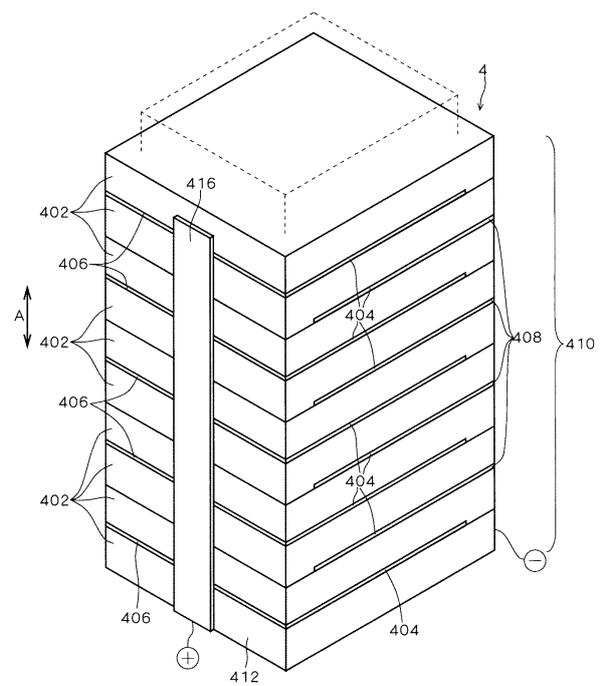
【図3】



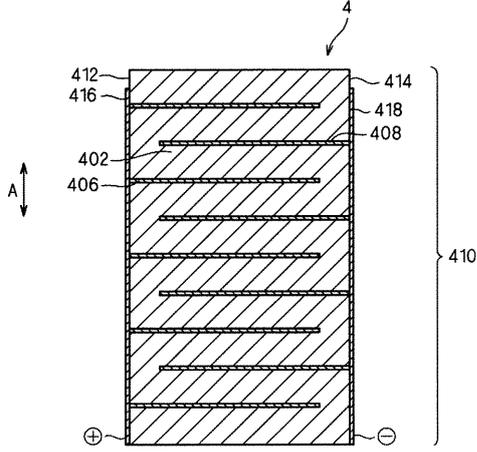
【図4】



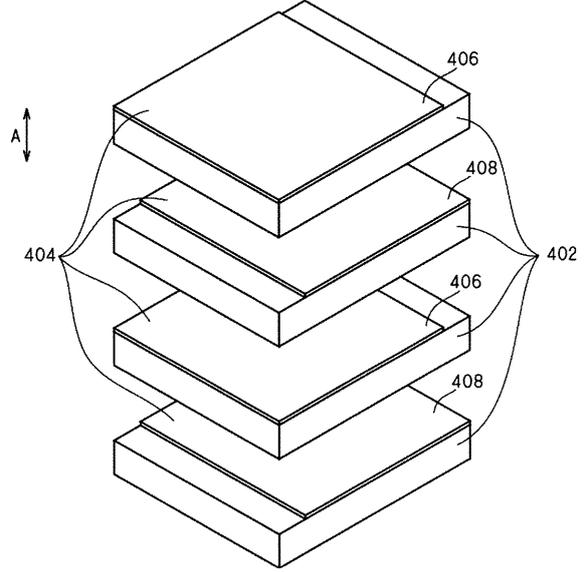
【図6】



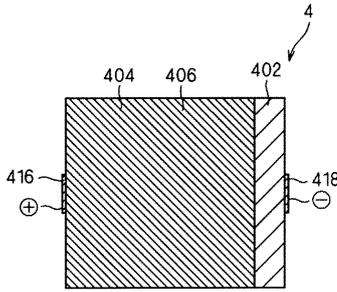
【図7】



【図9】



【図8】



【図10】

実験試料	組成							S4000 (ppm)	
	x	y	a	z	w	m	n	高温 エーシング 処理前	高温 エーシング 処理後
A1	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0	580	740
A2	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0.02	675	845
A3	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0.03	680	860
A4	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0.06	665	830
A5	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0.1	620	785
A6	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0.2	—	—

100(Li_v(Na_{1-x}K_x)_{1-y})_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)₀₃ + mMnO₂+ n1/2(Bi₂O₃)

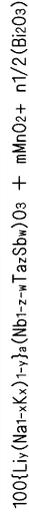
【図11】

実験試料	組成							S4000 (ppm)	
	x	y	a	z	w	m	n	高温 エーシング 処理前	高温 エーシング 処理後
B1	0.6	0.07	1.1	0.3	0.06	1	0	560	700
B2	0.6	0.07	1.1	0.3	0.06	1	0.02	615	795
B3	0.6	0.07	1.1	0.3	0.06	1	0.1	600	775
B4	0.6	0.07	1.1	0.3	0.06	1	0.2	—	—
C1	0.3	0.03	1.005	0.03	0.01	0.02	0	550	720
C2	0.3	0.03	1.005	0.03	0.01	0.02	0.02	605	810
C3	0.3	0.03	1.005	0.03	0.01	0.02	0.1	595	790
C4	0.3	0.03	1.005	0.03	0.01	0.02	0.2	—	—

100(Li_v(Na_{1-x}K_x)_{1-y})_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)₀₃ + mMnO₂+ n1/2(Bi₂O₃)

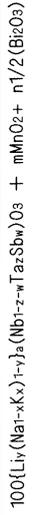
【 図 1 2 】

実験試料	組成							S4000 (ppm)	
	x	y	a	z	w	m	n	高温 エーシング 処理前	高温 エーシング 処理後
D1	0.45	0.06	1	0.082	0.04	0.02	0.03	—	—
D2	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0.03	665	840
D3	0.45	0.06	1.05	0.082	0.04	0.02	0.03	620	800
D4	0.45	0.06	1.1	0.082	0.04	0.02	0.03	600	780



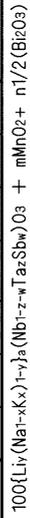
【 図 1 3 】

実験試料	組成							S4000 (ppm)	
	x	y	a	z	w	m	n	高温 エーシング 処理前	高温 エーシング 処理後
E1	0.45	0.03	1.01	0.082	0.04	0.02	0.03	590	755
E2	0.45	0.07	1.01	0.082	0.04	0.02	0.03	640	815
F1	0.3	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0.03	595	760
F2	0.6	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0.03	610	800
G1	0.45	0.06	1.01	0	0.04	0.02	0.03	585	760
G2	0.45	0.06	1.01	0.2	0.04	0.02	0.03	610	790
G3	0.45	0.06	1.01	0.3	0.04	0.02	0.03	590	770
H1	0.45	0.06	1.01	0.082	0.01	0.02	0.03	665	825
H2	0.45	0.06	1.01	0.082	0.06	0.02	0.03	640	805
I1	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.05	0.03	670	845
I2	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.1	0.03	675	855
I3	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	1	0.03	660	830
I4	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0	0.03	540	720
I5	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0	0	420	580



【 図 1 4 】

実験試料	組成							S4000 (ppm)	
	x	y	a	z	w	m	n	高温 エーシング 処理前	高温 エーシング 処理後
J1	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0.03	575	720
J2	0.45	0.06	1.01	0.082	0.04	0.02	0.1	—	—



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-244300(JP,A)
国際公開第2007/099901(WO,A1)
国際公開第2008/032500(WO,A1)
国際公開第2006/095716(WO,A1)
国際公開第2008/029574(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/00 - 35/22
H01L 41/24