

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7290921号  
(P7290921)

(45)発行日 令和5年6月14日(2023.6.14)

(24)登録日 令和5年6月6日(2023.6.6)

(51)国際特許分類	F I
H 1 0 N 30/853 (2023.01)	H 1 0 N 30/853
C 0 4 B 35/495 (2006.01)	C 0 4 B 35/495
H 1 0 N 30/097 (2023.01)	H 1 0 N 30/097
H 1 0 N 30/50 (2023.01)	H 1 0 N 30/50

請求項の数 9 (全14頁)

(21)出願番号	特願2018-129256(P2018-129256)	(73)特許権者	000204284 太陽誘電株式会社 東京都中央区京橋二丁目7番19号
(22)出願日	平成30年7月6日(2018.7.6)	(74)代理人	100206829 弁理士 相田 悟
(65)公開番号	特開2020-9888(P2020-9888A)	(72)発明者	下田 貞紀 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内
(43)公開日	令和2年1月16日(2020.1.16)	(72)発明者	波多野 桂一 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内
審査請求日	令和3年1月13日(2021.1.13)	合議体	
審判番号	不服2022-11022(P2022-11022/J1)	審判長	瀧内 健夫
審判請求日	令和4年7月14日(2022.7.14)	審判官	河本 充雄
		審判官	柴垣 俊男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに圧電磁器、圧電素子及び圧電振動装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $LixNyK_{1-x-y}NbO_3$  (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y < 1$ ) で表される化合物を主成分とし、

質量基準で  $200\text{ ppm}$  以上  $600\text{ ppm}$  以下のフッ素を含有する、圧電磁器組成物。

【請求項2】

前記一般式において、 $x = 0.3$  及び  $0.3 < y$  を満たす、請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【請求項3】

ニッケル及びジルコニウムの含有量が、酸化物換算で合計  $100\text{ ppm}$  (質量基準) 以下である、請求項1又は2に記載の圧電磁器組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の圧電磁器組成物の製造方法であって、  
五酸化ニオブ ( $Nb_2O_5$ ) 粉末を水中に分散させること、  
前記五酸化ニオブ粉末が分散した水にフッ化水素 ( $HF$ ) を添加して攪拌すること、  
前記攪拌後の混合液から水を除去してフッ素含有五酸化ニオブ粉末を得ること、  
前記フッ素含有五酸化ニオブ粉末とリチウム源、ナトリウム源及びカリウム源とを混合すること、及び  
前記混合後の混合物を焼成すること、  
を含む方法。

10

20

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の圧電磁器組成物の製造方法であって、  
五酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) 粉末を水中に分散させること、  
前記五酸化ニオブ粉末が分散した水にフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) を添加して攪拌すること、  
前記攪拌後の混合液とリチウム源、ナトリウム源及びカリウム源とを混合すること、  
前記混合後の混合物から水を除去すること、及び  
前記水を除去した混合物を焼成すること、  
を含む方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の圧電磁器組成物を含む圧電磁器。

10

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載の圧電磁器を含む圧電素子。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の圧電素子であって、  
圧電磁器層及び内部電極層が交互に積層された積層体と、  
前記内部電極層に対して、一層おきに電氣的に接続された一对の接続導体と、  
前記積層体の表面に設けられ、前記一对の接続導体にそれぞれ電氣的に接続された表面電極と、  
を備えた圧電素子。

## 【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の圧電素子と、該圧電素子に接合された振動板とを含む圧電振動装置。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに圧電磁器、圧電素子及び圧電振動装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

圧電磁器組成物は、これを含む圧電磁器で形成される圧電素子が、機械的変位によって電荷を生じたり、電極間の電位差によって機械的変位を生じたりする性質を利用して、センサ、アクチュエータ等に広く利用されている。

30

## 【0003】

このような圧電磁器組成物としては、チタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、PZT) 及びその固溶体が広く用いられている。PZT系の圧電磁器組成物は、高いキュリー温度を有することから、高温環境下でも使用可能な圧電素子を得ることができると共に、高い電気機械結合係数を有することから、電氣的エネルギーと機械的エネルギーとを効率良く変換可能な圧電素子を得ることができるといふ利点を有する。また、適切な組成を選択することにより、1000 を下回る温度で焼成できるため、圧電素子の製造コストを低減できる利点も有する。特に、積層型圧電素子において、圧電磁器と同時焼成される内部電極に、白金やパラジウム等の高価な材料の含有量を減らした低融点の材料が使用できるようになることが、大きなコスト低減効果を生む。しかし、PZT系の圧電磁器組成物は、有害物質である鉛を含むことが問題視されており、これに代わる、鉛を含まない圧電磁器組成物が求められている。

40

## 【0004】

現在まで、鉛を含まない圧電磁器組成物として、ニオブ酸アルカリ ( $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ ) 系、チタン酸ビスマスナトリウム ( $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 、BNT) 系、ビスマス層状化合物系及びタングステンブロンズ系等の種々のものが報告されている。これらのうち、ニオブ酸アルカリ系の組成物は、キュリー点が高く、電気機械結合係数も比較的大きいことから、PZT系に代わる圧電磁器組成物として注目されている (

50

特許文献 1)。

【0005】

ニオブ酸アルカリ系の圧電磁器組成物の特性を向上させる手段としては、他の元素ないし化合物を添加すること(特許文献 1、2)、及びコア-シェル構造の粒子を形成すること(特許文献 3)が報告されている。そして、特許文献 3 には、前述のコア-シェル構造を得るための手段として、組成式  $(Na_x K_{1-x})(Nb_y Ta_{1-y})O_3$  で表される仮焼粉 100 モルに対して、焼結助剤としての  $LiF$  を添加して焼成を行うことも記載されている。さらに、ニオブ酸アルカリ系の圧電磁器組成物を用いた圧電磁器ないし圧電素子の性能を向上させる手段として、結晶を所定の結晶面で配向させることも報告されている(特許文献 4)。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開第 2007/094115 号

特開 2004-244302 号公報

特開 2013-35746 号公報

特開 2009-167071 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、前述のニオブ酸アルカリ系の圧電磁器組成物の特性は、未だ十分といえるものではなく、特に、低温で焼成した際に高い特性を示す圧電磁器組成物が求められている。

20

【0008】

そこで本発明は、低温で焼成した際でも高い特性を示すニオブ酸アルカリ系の圧電磁器組成物の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、前記課題を解決するために種々の検討を行ったところ、ニオブ酸アルカリ系の圧電磁器組成物に、微量のフッ素(F)を含有させることで該課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0010】

すなわち、前記課題を解決するための本発明の一実施形態は、一般式  $Li_x Na_y K_{1-x-y} NbO_3$  (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y < 1$ ) で表され、質量基準で 100 ppm 以上 1000 ppm 未満のフッ素を含有する圧電磁器組成物である。

【0011】

また、本発明の他の実施形態は、前述の圧電磁器組成物の製造方法であって、五酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )粉末を水中に分散させること、前記五酸化ニオブ粉末が分散した水にフッ化水素(HF)を添加して攪拌すること、前記攪拌後の混合液から水を除去してフッ素含有五酸化ニオブ粉末を得ること、前記フッ素含有五酸化ニオブ粉末とリチウム源、ナトリウム源及びカリウム源とを混合すること、及び前記混合後の混合物を焼成すること、を含む方法である。

40

【0012】

また、本発明の他の実施形態は、前述の圧電磁器組成物の製造方法であって、五酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )粉末を水中に分散させること、前記五酸化ニオブ粉末が分散した水にフッ化水素(HF)を添加して攪拌すること、前記攪拌後の混合液とリチウム源、ナトリウム源及びカリウム源とを混合すること、前記混合後の混合物から水を除去して粉末を得ること、及び前記粉末を焼成すること、を含む方法である。

【0013】

さらに、本発明の他の実施形態は、前述の圧電磁器組成物を含む圧電磁器であり、該圧

50

電磁器を含む圧電素子であり、該圧電素子及びこれに接合された振動板を含む圧電振動装置である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、低温で焼成した際でも高い特性を示すニオブ酸アルカリ系の圧電磁器組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】積層型圧電素子の構造を示す概略図((a)正面図、(b)斜視図)

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図面を参照しながら、本発明の構成及び作用効果について、技術的思想を交えて説明する。但し、作用機構については推定を含んでおり、その正否は、本発明を制限するものではない。また、以下の実施形態における構成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。

【0017】

[圧電磁器組成物]

本発明の一実施形態(以下、「本実施形態」と記載する)に係る圧電磁器組成物は、一般式  $Li_xNa_yK_{1-x-y}NbO_3$  (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y < 1$ ) で表される化合物を主成分とし、フッ素の含有量が、質量基準で100ppm以上1000ppm未満である、ニオブ酸アルカリ系の圧電磁器組成物である。

【0018】

一般式  $Li_xNa_yK_{1-x-y}NbO_3$  (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y < 1$ ) で表される化合物は、本実施形態に係る圧電磁器組成物の主成分である。ここで、本実施形態における「主成分」とは、圧電磁器組成物中に、質量基準で最も多く含まれる成分を意味する。

前記化合物は、アルカリ金属としてLi、Na及びKを含む。該三種類の元素が含まれていれば、その割合は特に限定されない。より低い焼成温度で緻密な圧電磁器が得られやすい点で、前述した一般式中のx及びyの値は、 $0 < x < 0.3$ かつ $0.3 < y < 1$ であることが好ましく、 $0.01 < x < 0.2$ かつ $0.4 < y < 0.7$ であることがより好ましく、 $0.01 < x < 0.1$ かつ $0.4 < y < 0.6$ であることがさらに好ましい。

【0019】

本実施形態に係る圧電磁器組成物が、前述の一般式で表される化合物を主成分とするとは、圧電磁器組成物について、Cu-K線をを用いたX線回折装置(株式会社リガク製、RINT2500シリーズ)で測定された回折線プロファイルにおいて、ペロブスカイト構造由来のプロファイルが主成分として認められ、他の由来と考えられる回折プロファイルの、ペロブスカイト構造由来の最強回折線に対する、その他の由来と考えられる最強回折線の強度比が10%以下である場合に、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、iCAP6500)、イオンクロマトグラフィー装置(サーモサイエンティフィック、ICS-1600)ないしは、蛍光X線分析装置(XRF、株式会社リガク製ZSX Primus-IV)によって測定された各元素の含有比率が該一般式における比率となっていること、により確認される。

【0020】

本実施形態に係る圧電磁器組成物は、質量基準で100ppm以上1000ppm未満のフッ素を含有する。フッ素の含有量が100ppm未満では、1000℃を下回る焼成温度で緻密な圧電磁器が得られない虞がある。圧電磁器組成物中のフッ素含有量は、高い電気機械結合係数が得られる点で、200ppm以上が好ましく、300ppm以上がより好ましく、400ppm以上がさらに好ましい。他方、フッ素の含有量が1000ppm以上であっても、焼成温度の低減効果が飽和する上、焼成時のフッ素の飛散量が多くな

10

20

30

40

50

ることで、環境へのフッ素の排出防止措置を一層厳重に講じる必要があるため、製造コストの増大を招く。圧電磁器組成物中のフッ素含有量は、フッ素の飛散量を低減する点で、800 ppm以下が好ましく、700 ppm以下がより好ましく、600 ppm以下がさらに好ましい。

本実施形態に係る圧電磁器組成物では、元来、アルカリ成分である、Li、Na、Kがその合成条件下において揮発しやすい。また、Li<sub>2</sub>Oであったり、Na<sub>2</sub>Oであったり、K<sub>2</sub>Oであったりする状態としても焼成雰囲気下において揮発しやすい。このために、全体としてみた場合に、酸素欠損を伴いつつも、アルカリ成分が、そのペロブスカイト構造から欠損しやすい。この場合、含有するフッ素の少なくとも一部が、前述した一般式Li<sub>x</sub>Na<sub>y</sub>K<sub>1-x-y</sub>NbO<sub>3</sub>で表される化合物における酸素の一部を置換しながら、本圧電磁器組成物の電荷的中性を保証する。結晶構造における欠陥をとして示すと、理想的には、(Li<sub>x</sub>Na<sub>y</sub>K<sub>1-x-y</sub>)<sub>1-</sub>NbO<sub>3-F</sub>という組成式の本にペロブスカイト構造を形成することで、電荷の中性則を保つものと推測される。当然、この場合、圧電磁器組成物内部の欠陥に伴うイオン電導の挙動が抑制されるから、高い電気および圧電特性を示すものと推定される。

#### 【0021】

本実施形態に係る圧電磁器組成物のフッ素含有量は、圧電磁器組成物数十mgを、フッ化水素酸および硝酸10mL程度に溶解した溶液を、ICP-AES装置にて測定することで決定する。その際、あらかじめフッ素含有量を規定した複数の試料から得られたフッ素含有量の検量線より、そのフッ素含有量を規定することが望ましい。

また、その他の本実施形態に係る圧電磁器組成物のフッ素含有量の計測方法としては、圧電磁器組成物を燃焼ボートに約30mg程度量り取り、添加剤として酸化タンゲステンを試料の5倍量添加して、1000にて燃焼させて、発生ガスを吸収液にて回収し、該吸収液をイオンクロマトグラフィー装置に導入し、検量線法でフッ素の定量分析を行うことが挙げられる。測定に使用する標準液はその際、あらかじめフッ素含有量を規定した複数の試料から得られたフッ素含有量の検量線より、そのフッ素含有量を規定することが望ましい。

また、さらにその他の本実施形態に係る圧電磁器組成物のフッ素含有量の計測方法としては、圧電磁器組成物数十mgを、フッ化水素酸および硝酸10mL程度に溶解した溶液を、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)装置にて測定することで決定することが挙げられる。その際、あらかじめフッ素含有量を規定した複数の試料から得られたフッ素含有量の検量線より、そのフッ素含有量を規定することが望ましい。

前記手法は、個別の分析結果でも構わないし、その両者の結果の比較検討から、より精度よくその含有量を決定してもよい。

#### 【0022】

本実施形態に係る圧電磁器組成物は、特性のバラツキを抑制する点で、ニッケル及びジルコニウムの含有量が、酸化物換算で合計100 ppm(質量基準)以下であることが好ましい。該含有量が100 ppmを超えると、圧電磁器組成物に色ムラが生じ、誘電率、電気機械結合係数及び圧電定数等の特性の低い組成物となる場合がある。

#### 【0023】

本実施形態に係る圧電磁器組成物のニッケル及びジルコニウムの含有量を求める方法は、前記のフッ素を評価する手法と同等の方法を用いることができる。

#### 【0024】

##### [ 圧電磁器組成物の製造方法 ]

本実施形態に係る圧電磁器組成物を製造する際には、粉末状の原料を混合し、焼成する通常の固相反応法を採用することもできるが、微量のフッ素を均一に分散させる点からは、原料の混合方法を改良した以下の製法を採用することが好ましい。

#### 【0025】

まず、五酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)粉末を準備し、これを水中に分散させる。

使用する五酸化ニオブ粉末の種類は特に限定されないが、得られる圧電磁器組成物にお

10

20

30

40

50

いて、ニッケルやジルコニウムをはじめとする不純物が悪影響を及ぼし得ることを考慮すると、なるべく高純度のものを用いることが好ましい。使用する水についても特に限定されないが、前述した不純物の悪影響を考慮して、蒸留水又はイオン交換水を用いることが好ましい。

水中に分散させる五酸化ニオブの濃度は、沈殿を生じることなく均一に分散できる範囲であれば限定されず、例えば  $100 \text{ g/L} \sim 700 \text{ g/L}$  が挙げられる。前記濃度は、より好適には  $200 \text{ g/L} \sim 700 \text{ g/L}$  が好ましい。濃度が高ければ、それだけ量産に適するが、あまりに高濃度であっては、十分に攪拌することができない。

#### 【0026】

次に、五酸化ニオブ粉末が分散した水にフッ化水素 (HF) を添加して攪拌する。

10

フッ化水素の添加態様は特に限定されないが、添加量を厳密に制御することができる点で、水溶液、すなわちフッ化水素酸の形態での添加が好ましい。この場合のフッ化水素酸の濃度は、取扱いのしやすさ、五酸化ニオブが分散した水の入った容器の大きさ、水中の五酸化ニオブ濃度等を考慮して、適宜設定できる。

添加量の一例として、最終生成物である、ニオブ酸カリウムナトリウムリチウムの組成式を  $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.42}\text{NbO}_3$  とした場合に、 $500 \text{ ppm}$  程度 (重量分率) のフッ素を含有させたい場合には、分散させた五酸化ニオブ 1 モルに対して、 $0.00067 \text{ g/mol}$  となる量の HF を、分散する水に含有させればよい。前述のフッ素含有量は、 $20 \text{ ppm}$  から  $2000 \text{ ppm}$  の範囲において自由に変更することができる。

五酸化ニオブ粉末が分散した水にフッ化水素 (HF) を添加して攪拌することで、フッ素を含有する五酸化ニオブ粉末 (以下、「フッ素含有五酸化ニオブ粉末」と記載する) が生成すると推定される。

20

#### 【0027】

次に、フッ素含有五酸化ニオブ粉末と、圧電磁器組成物の他の成分の元となるリチウム源、ナトリウム源及びカリウム源とを混合する。

混合される成分としては、リチウム源として炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 等が、ナトリウム源として炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ ) 等が、カリウム源として炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、炭酸水素カリウム ( $\text{KHCO}_3$ ) 等が、それぞれ例示される。

混合は、五酸化ニオブ粉末が分散した水にフッ化水素 (HF) 酸を添加して攪拌した後の分散液 (以下、「フッ素含有五酸化ニオブ分散液」と記載する) から水を除去して得られたフッ素含有五酸化ニオブ粉末と、リチウム源、ナトリウム源及びカリウム源とを混合すること (第一の混合態様) で行ってもよく、フッ素含有五酸化ニオブ分散液にリチウム源、ナトリウム源及びカリウム源を混合すること (第二の混合態様) で行ってもよい。第一の混合態様を採用する場合には、乾式混合、湿式混合のいずれを採用してもよい。混合条件は、フッ素含有五酸化ニオブ粉末とリチウム源、ナトリウム源及びカリウム源とが均一に混合される条件であれば特に限定されない。ボールミルを用いた湿式混合を採用する場合には、例えば  $8 \sim 24$  時間程度混合すればよい。

30

#### 【0028】

次に、フッ素含有五酸化ニオブ粉末とリチウム源、ナトリウム源及びカリウム源との混合物を焼成し、圧電磁器組成物を得る。

40

焼成条件は、各原料が反応して前述した組成式となるニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを生成するものであれば限定されず、例えば大気雰囲気中、 $700 \sim 1000$  で 2 時間 ~ 8 時間とすればよい。焼成温度が低すぎたり、焼成時間が短すぎたりすると、未反応の原料や中間生成物が残存する虞がある。反対に、焼成温度が高すぎたり、焼成時間が長すぎたりすると、アルカリ成分又はフッ素の揮発により所期の組成の化合物が得られない虞や、生成物が固結して解砕しにくくなることで生産性が低下する虞がある。

#### 【0029】

##### [ 圧電磁器 ]

本実施形態に係る圧電磁器組成物は、成形後に焼成されて圧電磁器となる。

50

成形方法としては、粉末の一軸加圧成形、粉末を含む坯土の押出成形及び粉末を分散したスラリーの鑄込成形等の、セラミックス粉末の成形に通常用いられる方法を採用することができる。

成形体の焼成条件は、緻密な圧電磁器が得られるものであれば限定されず、例えば大気雰囲気中、850 ~ 1000 未満で1時間 ~ 5時間とすればよい。焼成温度が低すぎたり、焼成時間が短すぎたりすると、緻密化が不十分であることにより、所期の特性の圧電磁器ないし圧電素子が得られない虞がある。反対に、焼成温度が高すぎたり、焼成時間が長すぎたりすると、アルカリ成分又はフッ素の揮発により組成ずれが生じる虞や、粗大粒子の生成により特性が低下する虞がある。

【0030】

[圧電素子]

本実施形態の圧電磁器組成物は、圧電磁器とされた後、表面に電極を形成し、分極処理されて圧電素子となる。

電極の形成には、電極材料を含むペーストを圧電磁器表面に塗布ないし印刷して焼き付ける方法や、圧電磁器表面に電極材料を蒸着する方法等の、慣用されている方法を採用できる。電極材料は、導電性が高く、圧電素子の使用環境下で物理的及び化学的に安定な材料であれば特に限定されない。使用可能な電極材料の例としては、銀(Ag)、銅(Cu)、金(Au)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)及びニッケル(Ni)、並びにこれらの合金等が挙げられる。

分極処理の条件は、圧電磁器に亀裂等の損傷を生じることなく自発分極の向きを揃えられるものであれば特に限定されない。一例として、100 ~ 200 の温度にて1kV/mm ~ 5kV/mmの電界を印加することが挙げられる。

【0031】

[積層型圧電素子]

圧電素子は、積層型圧電素子であってもよい。以下に、積層型圧電素子の構造を、図1を参照しながら説明する。

【0032】

図1に模式的に示される積層型圧電素子1は、圧電磁器層2及び内部電極層3が交互に積層された積層体と、内部電極層3に対して、一層おきに電氣的に接続された一対の接続導体41、42と、前記積層体の表面に設けられ、前記一対の接続導体にそれぞれ電氣的に接続された表面電極51、52とを備える。なお、図中には、内部電極層3の位置が把握しやすいように、内部電極層3の接続導体41、42と接続されていない部分も素子端面に露出する構造を示したが、素子構造はこれに限定されず、内部電極層3の接続導体41、42と接続されない部分が素子端面に露出しない構造とすることも可能である。

【0033】

圧電磁器層2は、上述した圧電磁器で形成されたものであるため、説明を省略する。

【0034】

内部電極層3は、圧電磁器層2と交互に積層され、かつ互いに異なる2種類の電極パターンが1層おきに交互に積層されて、積層型圧電素子1の基本となる積層構造をなす。

内部電極層3を構成する電極材料は、導電性が高く、積層型圧電素子1の使用環境下で物理的及び化学的に安定な材料であれば特に限定されない。積層型圧電素子1を製造する際に、後述する圧電磁器層2と内部電極層3との一体焼成を採用する場合には、焼成温度及び雰囲気において物理的及び化学的に安定であることも必要である。使用可能な電極材料の例としては、銀(Ag)、銅(Cu)、金(Au)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)及びニッケル(Ni)、並びにこれらの合金等が挙げられる。

【0035】

接続導体41、42は、内部電極層3に対して、一層おきに電氣的に接続される。すなわち、接続導体41は、上から数えて奇数番目の内部電極層3と電氣的に接続され、接続導体42は、上から数えて偶数番目の内部電極層3と電氣的に接続される。なお、この電氣的な接続は、奇数番目と偶数番目とを入れ替えてもよい。また、図1では、接続導体4

10

20

30

40

50

1、42は、積層型圧電素子1の端面において内部電極層3の露出部分に接続されているが、接続導体41、42と内部電極層3との接続態様はこれに限定されず、例えば圧電磁器層2を貫通するスルーホール(ビア)により接続されてもよい。

接続導体41、42を構成する材料は、導電性が高く、積層型圧電素子1の使用環境下で物理的及び化学的に安定な材料であれば特に限定されない。接続導体41、42が、内部電極層3と同様に、圧電磁器層2との一体焼成により形成される場合には、焼成温度及び雰囲気において物理的及び化学的に安定であることも必要である。使用可能な電極材料の例としては、銀(Ag)、銅(Cu)、金(Au)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)及びニッケル(Ni)、並びにこれらの合金等が挙げられる。接続導体41、42を構成する電極材料は、内部電極層3を構成する電極材料と同一でもよく、異なってもよい。

10

#### 【0036】

表面電極51、52は、積層型圧電素子1の表面に設けられ、接続導体41、42にそれぞれ電氣的に接続される。前述の接続導体41、42が積層型圧電素子1の表面に設けられる場合には、接続導体41、42が表面電極51、52を兼ねることもできる。

表面電極51、52を構成する電極材料は、導電性が高く、積層型圧電素子1の使用環境下で物理的及び化学的に安定な材料であれば特に限定されない。使用可能な電極材料の例としては、銀(Ag)、銅(Cu)、金(Au)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)及びニッケル(Ni)、並びにこれらの合金等が挙げられる。表面電極51、52を構成する電極材料は、内部電極層3及び接続導体41、42を構成する電極材料と同一でもよく、異なってもよい。

20

#### 【0037】

##### [積層型圧電素子の製造方法]

本実施形態に係る圧電磁器組成物を含む積層型圧電素子1の製造には、一般的な積層型素子の製造方法を採用できる。一例として、圧電磁器層2と内部電極層3とを一体焼成する方法について以下に説明する。

#### 【0038】

まず、圧電磁器層2を形成する圧電磁器組成物をバインダー等と混合し、スラリー又は坏土を形成した後、これをシート状に成形して圧電磁器組成物を含む生シートを得る。シートの成形方法としては、ドクターブレード法、押出成形法等の慣用されている方法を採用できる。

30

なお、上述したような、内部電極層3と接続導体41、42とをスルーホール(ビア)により接続した積層型圧電素子1を製造する場合には、得られた生シートに、パンチングやレーザー光の照射等により貫通孔を形成する。

#### 【0039】

次に、圧電磁器組成物を含む生シート上に、焼成後に内部電極層3となる電極パターンを形成する。電極パターンは慣用されている方法で形成すれば良く、電極材料を含むペーストを印刷又は塗布する方法がコストの点で好ましい。印刷又は塗布により電極パターンを形成する際には、焼成後の圧電磁器層2への付着強度を向上させるため、ガラスフリットや圧電磁器組成物をペースト中に含有させてもよい。

40

なお、上述したような、内部電極層3と接続導体41、42とをスルーホール(ビア)により接続した積層型圧電素子1を製造する場合には、電極パターンの形成に前後して、焼成後に接続導体41、42となる電極材料を、生シートに形成した貫通孔に充填する。充填方法は特に限定されないが、電極材料を含むペーストを印刷する方法が、コストの点で好ましい。

#### 【0040】

次に、電極パターンを形成した生シートを所定の枚数積層し、シート同士を接着して生成形体を得る。積層及び接着は慣用されている方法で行えば良く、生シート同士をバインダーの作用で熱圧着する方法がコストの点で好ましい。

#### 【0041】

50



次に、生成形体からバインダーを除去し、焼成する。バインダーの除去と焼成とは同じ焼成装置を用いて連続して行ってもよい。バインダーの除去及び焼成の条件は、バインダーの揮発温度及び含有量、並びに圧電磁器組成物の焼結性及び内部電極材料の耐久性等を考慮して適宜設定すればよい。内部電極材料として銅(Cu)又はニッケル(Ni)を用いる場合には、内部電極の酸化を防止するために還元性ないし不活性雰囲気中で焼成を行うことが好ましい。内部電極材料に銅(Cu)又はニッケル(Ni)のいずれも含まない場合の焼成条件の例としては、大気雰囲気中、850 ~ 1000 未満で1時間~5時間が挙げられる。1つの生成形体から複数の圧電素子を得る場合には、焼成に先立って生成形体を幾つかのブロックに分割してもよい。

#### 【0042】

接続導体41、42を積層型圧電素子1の表面に設ける場合には、焼成後、焼成体の端面に、該端面に露出した内部電極層3を接続するように接続導体41、42を形成する。また、焼成後の積層体の表面に表面電極51、52を形成する。接続導体41、42及び/又は表面電極51、52の形成は、慣用されている方法で行えば良く、電極材料を含むペーストを印刷又は塗布して焼き付ける方法の他、蒸着を採用してもよい。

接続導体41、42及び/又は表面電極51、52を形成した後、上述した条件で分極処理を施して積層型圧電素子1を得る。

#### 【0043】

##### [圧電振動装置]

本実施形態に係る圧電磁器組成物を含む圧電素子は、圧電振動装置に好適に用いられる。圧電素子を用いた振動装置は、圧電素子に電気信号を加えることで振動させ、それによって振動板を振動させることで作動する。

使用する振動板の材質としては、圧電素子の振動により振動するものであれば特に限定されず、例えばポリカーボネートやアクリル等の樹脂、SUSや黄銅等の金属、又はガラス等が使用できる。また、振動板の寸法及び形状についても特に限定されず、例えば厚さ10~500 $\mu$ mの矩形板、多角形板、円形板又は楕円形板等が利用できる。

圧電素子を振動板に接合する手段は、圧電素子の振動を振動板に対して効率よく伝達できるものであれば特に限定されず、エポキシ系樹脂等の接着剤又は両面テープ等が利用できる。

#### 【実施例】

#### 【0044】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は該実施例に限定されるものではない。

#### 【0045】

まず、フッ素含有五酸化ニオブ粉末におけるフッ素量の影響を評価するために、表1における実施例1~4、参考例5、そして比較例1、2の通りに、フッ素濃度を調整した。実施手順は以下の通りである。

純度99.5%以上となる五酸化ニオブ粉末を、その2倍量となるイオン交換水中に分散した。容器にはPET製容器を用いた。

次に、所定の量となる46重量%となるフッ化水素酸を、その濃度が0~1500ppmとなるように、前記分散液にゆっくり滴下した。そして、テフロン(登録商標)製のボールとともに、PET製容器中にて、攪拌台にて一晩10rpm以下の回転速度にて、ゆっくりと攪拌した。

次に、攪拌後の分散液をドラフトチャンバー内で、100に加熱して、水分を蒸発させ、残存した粉末を各々の濃度となるフッ素含有五酸化ニオブ粉末として回収した。

次に、前記フッ素含有五酸化ニオブ粉末、および純度99.5%以上となる炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、そして炭酸カリウム(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)をそれぞれ本発明の実施例として、最終的にLi<sub>0.06</sub>Na<sub>0.52</sub>K<sub>0.42</sub>NbO<sub>3</sub>となる化合物となるように各原料を秤量し、それらの粉末量の3倍となる量のアルコールと、ジルコニアボールとともに、PET製容器に封入し、24時間湿式混合した。

10

20

30

40

50

次に、この攪拌後の分散液を、80 に加熱してアルコールを揮発分離し、得られた混合粉末をアルミナ製るつぼに移し、大気中、900、3時間の焼成を、バッチ式焼成炉行い、本発明の実施例、参考例及び比較例となる圧電磁器組成物の仮焼粉末を得た。

次に、得られた圧電磁器組成物粉末を、粉末量の3倍となる量のアルコールと、ジルコニアボールとともに、PET製容器中にて24時間解砕処理した。解砕処理後に、80に加熱してアルコールを揮発分離した後、バインダーとしてポリビニルアルコール(PVA)を用いて造粒し、得られた造粒粉を直径10mm、厚さ0.5mmの円盤形状に一軸加圧成型を行った。

得られた円板形状の圧電磁器の両面に銀ペーストを塗布し、約800 で焼き付け後、1500 のシリコン油中で3kV/mmの電界を15分間印加して分極を行い、圧電素子を得た。

10

#### 【0046】

得られた圧電磁器および圧電素子について、以下の方法でもって、その様態を評価した。フッ素含有量について、前記した通りにICP-AES、イオンクロマトグラフィー、ないしは、XRFによって、その含有量を評価した。また、XRDによって、前記の通りにペロブスカイト化合物を主成分とした圧電磁器であることを確認した。

また、密度測定はアルキメデス法を用いて、算出を行った。

電気機械結合係数である $K_p$  (円板径方向への電気機械結合係数)及び圧電定数である $d_{31}$  (分極軸垂直方向への圧電定数)の測定には、共振 反共振法を用いて、そのインピーダンス測定により得た。測定した。測定は、JEITA EM-4501に準拠した。また、誘電率として $\epsilon_3^T / \epsilon_0$ を、誘電損失 $\tan \delta$ と共に測定した。誘電率の測定は、1kHz、電圧1Vp-p設定によって行った。

20

#### 【0047】

上記の方法でもって得られた、フッ素含有五酸化ニオブ粉末におけるフッ素量の影響を評価するために行った実施および比較例の結果については、表1の実施例1~4、参考例5、そして比較例1、2に示した。各々の実施例、参考例及び比較例についての結果を以下に説明する。なお、表中の「N.D.」(検出限界未満)は、5ppm未満を意味する。

#### 【0048】

実施例1~4及び参考例5は、本発明の範囲内におけるフッ素量および組成物であると判断された圧電磁器の結果の内、フッ素量の効果を説明できる実施例である。実施例1~4及び参考例5においては、そのペロブスカイト化合物の組成比率を $Li_{1.0}Na_{0.5}K_{0.4}NbO_3$ として配合を行っている。比較例1は、本発明の前述の工程において、フッ素水素酸を加えずに実験を行った、フッ素が検出されない圧電磁器の結果である。実施例1~4及び参考例5と比較例1を比較解釈すると、実施例1の密度が低く、誘電損失は4%となり、圧電磁器として不十分な状態にあることが分かる。このように誘電損失が高い状態で、例えば前記の積層型圧電素子の作製をすると、駆動時の電氣的な損失成分が多く、駆動に伴う発熱が発生しやすいために、室温以上での動作の十分な保障を行うことができない。他方、誘電損失が2%前後となる実施例1~4及び参考例5の本発明の範囲内にある圧電素子であれば、駆動時の電氣的な損失成分を低く抑えることができるから、本発明を利用することで前期の積層型圧電素子はより信頼性の高い圧電デバイスを設計することが容易になる。また、これらの $K_p$ および $d_{31}$ の値も、比較例1と対照して、十分な値を保持していることから、その変位性能も低下させずに圧電デバイスを設計することが可能であると判断した。

30

40

比較例2は、フッ素水素酸の濃度を実験の際に1500ppmとした際に得られた圧電磁器の結果である。表1からそのフッ素含有量は、1190ppmとなり、実験の際に混入させた量よりも有意に低い。実験の手順手法、その他さまざまに原因はあると推測されるが、比較例2の焼成時に高温にさらされた際に、そのフッ素含有量が過剰であり、前期の通りのペロブスカイト構造内部の酸素とフッ素の置換が発生せずに揮発したと推測された。そして、その密度は本発明の範囲内にある実施例1~4及び参考例5と比較して、低くなり、誘電損失も5.2%と高く、また誘電率も低下したため、本発明の特徴的な効果

50

は得られないと判断した。

【0049】

実施例6および7は、本発明の範囲内におけるフッ素量および組成物であると判断された圧電磁器の結果の内、主成分となるペロブスカイト化合物のNaおよびK量を調整した際に、本発明の効果が得られるかを説明できる実施例である。実施例6は $Li_{0.06}Na_{0.47}K_{0.47}NbO_3$ として合成を行い、実施例7は $Li_{0.06}Na_{0.55}K_{0.39}NbO_3$ として合成を行って、その他は、実施例1~4及び参考例5と同等の手順によって、その圧電磁器を評価した。

表1に示した実施例6および7の結果から明らかのように、その誘電損失は、例えば比較例1の4%よりも十分に小さく、前記の実施例1~4及び参考例5と同様の効果を得られていると判断した。したがって、本発明を利用することで前期の積層型圧電素子はより信頼性の高い圧電デバイスを設計することが容易になると判断した。

【0050】

【表1】

	組成式	F含有量 [ppm]	Ni含有量 (NiO換算) [質量%]	Zr含有量 (ZrO <sub>2</sub> 換算) [質量%]	焼成温度 [°C]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	誘電率 ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )	誘電損失 (tan δ) [%]	電気機械結合係数 (Kp) [%]	圧電定数 (d <sub>31</sub> ) [pC/N]
実施例1	$Li_{0.06}Na_{0.52}K_{0.42}NbO_3$	210	N.D.	N.D.	980	4.30	920	3.0	41	-77
実施例2	$Li_{0.06}Na_{0.52}K_{0.42}NbO_3$	360	N.D.	N.D.	980	4.35	900	1.4	41	-77
実施例3	$Li_{0.06}Na_{0.52}K_{0.42}NbO_3$	430	N.D.	N.D.	980	4.36	870	1.7	46	-82
実施例4	$Li_{0.06}Na_{0.52}K_{0.42}NbO_3$	550	N.D.	N.D.	960	4.34	850	1.7	45	-80
参考例5	$Li_{0.06}Na_{0.52}K_{0.42}NbO_3$	800	N.D.	N.D.	960	4.34	800	1.6	45	-78
実施例6	$Li_{0.06}Na_{0.47}K_{0.47}NbO_3$	460	N.D.	N.D.	980	4.33	880	2.0	43	-79
実施例7	$Li_{0.06}Na_{0.55}K_{0.39}NbO_3$	510	N.D.	N.D.	980	4.36	990	2.1	47	-86
比較例1	$Li_{0.06}Na_{0.52}K_{0.42}NbO_3$	<50	N.D.	N.D.	980	4.29	915	4.0	41	-75
比較例2	$Li_{0.06}Na_{0.52}K_{0.42}NbO_3$	1190	N.D.	N.D.	960	4.22	690	5.2	39	-68
比較例3	$Li_{0.06}Na_{0.52}K_{0.42}NbO_3$	<50	0.01	0.14	1000	4.32	370	2.8	25	-26

N.D.: 検出限界未満

【0051】

以上の結果から、一般式 $Li_xNa_yK_{1-x-y}NbO_3$ で表される化合物を主成分とする圧電磁器組成物は、フッ素を質量基準で100ppm以上1000ppm未満含有することで、低温で焼成した際でも高い特性を示すことが判る。特に、フッ素を400ppm以上含有する実施例2では、大きな電気機械結合係数が得られた。

【0052】

次に、圧電磁器組成物に含まれるニッケル及びジルコニウムの量が特性に及ぼす影響を検討した。フッ化水素酸を使用してフッ素含有五酸化ニオブ粉末を作製する際に、金属製容器及びジルコニアボールを使用した他は実施例1~4及び参考例5並びに比較例1と同様にして圧電磁器組成物粉末を調製したところ、NiO換算で0.01~0.03質量% (100~300ppm)のNi、及びZrO<sub>2</sub>換算で0.12~0.14質量% (1200~1400ppm)のZrを含有する粉末が得られた。該各粉末には、調製したバッチによって、対応する実施例1~4及び参考例5並びに比較例1と同様の外観及び特性を示すものと、粉末に色ムラが観察され、特性測定前に外観不良と判定されるものがあった。外観不良と判定された粉末のうち、比較例1と同様の組成式及びフッ素含有量を有するものについて、圧電磁器及び圧電素子を作製して特性を確認した結果を、表1に比較例3として示す。このような粉末では、ニッケル及びジルコニウムが検出されなかった比較例1に比べて焼結性が低下し、またその焼結体において、100ミクロン以上となる大きな粒子が確認された。またさらに、均一に焼結しなかった結果として、その圧電特性が著しく低下してしまった。

以上の結果から、低温で焼成した際でも高い特性を示す圧電磁器ないし圧電素子を安定して得るためには、圧電磁器組成物中のニッケル及びジルコニウムの含有量を、酸化物換算で合計100ppm (質量基準) 以下とすることが好ましいといえる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0053】

本発明によれば、低温で焼成した際でも高い特性を示すニオブ酸アルカリ系の圧電磁器組成物を提供することができる。したがって、特に積層型圧電素子の製造時に、内部電極材料として低融点の安価な材料を使用できるため、素子の製造コストを低減することができる。また、本発明に係る圧電磁器組成物は、特に電気機械結合係数が高いため、これを含む圧電素子は、入力された電気的エネルギーを効率的に機械的振動に変換することができる。このため、本発明に係る圧電磁器組成物を含む圧電素子は、圧電振動装置に好適に用いることができる。

## 【符号の説明】

## 【0054】

- 1 積層型圧電素子
- 2 圧電磁器層
- 3 内部電極層
- 4 1、4 2 接続導体
- 5 1、5 2 表面電極

10

20

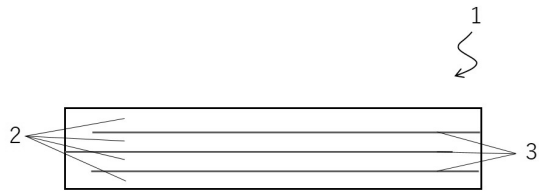
30

40

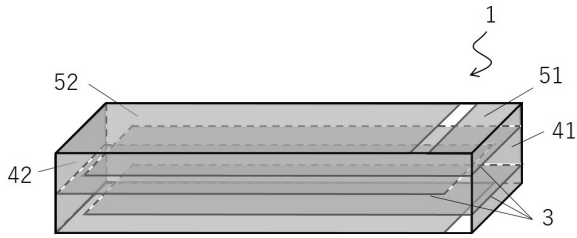
50

【図面】

【図 1】



(a)



(b)

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2011-195383(JP,A)  
特開平3-23222(JP,A)  
特開2016-147798(JP,A)  
J. J. Bian et al., Structural evolution, sintering behavior and microwave dielectric properties of  $(1-x)\text{Li}_3\text{NbO}_4-x\text{LiF}$  ( $0 < x < 0.9$ ), Journal of the European Ceramic Society, 2012年06月, Volume 32, Issue 6, pp.1251-1259  
H. Khemakhem et al., Dielectric Properties of KTN ferroelectric ceramics sintered with LiF, Ferroelectrics, 1996年, Volume 188, pp.41-51  
Cheng Liu et al., Enhancement of Piezoelectric Performance of Lead Free NKN Based Ceramics via a High Performance Flux-NaF-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Journal of the American Ceramic Society, 2013年10月, Volume 96, Issue 10, pp.1-7  
Cheng et al., Characteristics improvement of  $\text{Li}_{0.058}(\text{K}_{0.480}\text{Na}_{0.535})_{0.966}(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics by LiF additions, INTEGRATED FERROELECTRICS, 2016年, VOL 168, pp.53-59
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H10N30/00-35/01