



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111689775 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 18

(21) 申请号 202010169370.3

(22) 申请日 2020.03.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111689775 A

(43) 申请公布日 2020.09.22

(30) 优先权数据
2019-046703 2019.03.14 JP
2019-048177 2019.03.15 JP

(73) 专利权人 太阳诱电株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 渡边刚基 伊藤亮 后藤隆幸
清水宽之 岸本纯明

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 刘芑茜

(51) Int. Cl.

C04B 35/495 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

H10N 30/50 (2023.01)

H10N 30/853 (2023.01)

审查员 符淑钗

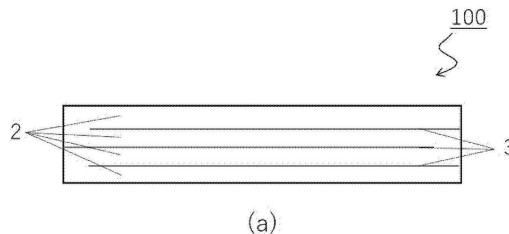
权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

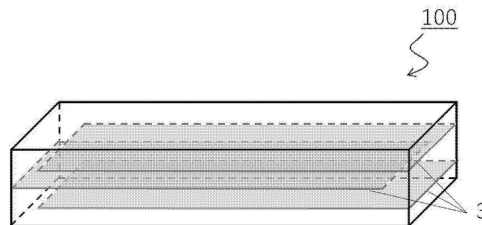
层叠型压电陶瓷及其制造方法、压电元件和压电振动装置

(57) 摘要

本发明提供层叠型压电陶瓷及其制造方法、层叠型压电元件和压电振动装置。该层叠型压电陶瓷中,使压电陶瓷层的主成分为钙钛矿型化合物,该钙钛矿型化合物中作为构成元素不含铅且组成式由 $Li_xNa_yK_{1-x-y}NbO_3$ 表示,其中 $0.02 < x \leq 0.1, 0.02 < x+y \leq 1$,上述内部电极层由含有银80质量%以上的金属构成,并且包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒。本发明的层叠型压电元件寿命长,其压电陶瓷层中作为构成元素不含铅且内部电极层中的银的含有比例高。



(a)



(b)

1. 一种层叠型压电陶瓷,其特征在于:
由压电陶瓷层和内部电极层交替地层叠而成,
所述压电陶瓷层中,作为构成元素不含铅,并且以由组成式 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y}\text{NbO}_3$ 表示的钙钛矿型化合物为主成分,其中, $0.02 < x \leq 0.1$, $0.02 < x+y \leq 1$,
所述内部电极层由含有银为80质量%以上的金属构成,并且包含含有与所述主成分相同的元素的陶瓷颗粒。
2. 如权利要求1所述的层叠型压电陶瓷,其特征在于:
所述陶瓷颗粒具有与所述压电陶瓷层相同的组成。
3. 如权利要求1或2所述的层叠型压电陶瓷,其特征在于:
所述压电陶瓷层中,相对于所述主成分100摩尔,含有0.2~3.0摩尔的Li,含有0.2~5.0摩尔的选自Ca、Sr和Ba中的至少一种碱土金属元素,含有0.2~2.0摩尔的Mn,以及含有0.1~3.0摩尔的Si。
4. 一种层叠型压电陶瓷的制造方法,其特征在于:
所述层叠型压电陶瓷由压电陶瓷层和内部电极层交替地层叠而成,
所述制造方法包括:
准备生片的步骤,所述生片以由组成式 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y}\text{NbO}_3$ 表示的钙钛矿型化合物为主成分,包含作为构成元素不含铅的原料粉末和粘合剂,其中, $0.02 < x \leq 0.1$, $0.02 < x+y \leq 1$;
准备导电性膏的步骤,该导电性膏包含银含量为80质量%以上的金属粉末、含有与所述主成分相同的元素的陶瓷粉末和有机载体;
用所述导电性膏在所述生片上形成导体层的步骤;
将形成有所述导体层的生片层叠,将所述生片彼此接合而获得生成形体的步骤;以及
从该生成形体除去粘合剂并且进行烧制,得到在内部电极层中包含含有与所述主成分相同的元素的陶瓷颗粒的烧制体的步骤。
5. 如权利要求4所述的层叠型压电陶瓷的制造方法,其特征在于:
所述陶瓷粉末具有与所述生片中的原料粉末相同的组成。
6. 如权利要求4或5所述的层叠型压电陶瓷的制造方法,其特征在于:
所述陶瓷粉末的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下。
7. 如权利要求4或5所述的层叠型压电陶瓷的制造方法,其特征在于:
所述导电性膏中的所述陶瓷粉末的含量,相对于所述金属粉末100质量部为5~15质量部。
8. 如权利要求4或5所述的层叠型压电陶瓷的制造方法,其特征在于:
所述原料粉末中,相对于所述主成分100摩尔,含有0.2~3.0摩尔的Li,含有0.2~5.0摩尔的选自Ca、Sr和Ba中的至少一种碱土金属元素,含有0.2~2.0摩尔的Mn,以及含有0.1~3.0摩尔的Si。
9. 一种层叠型压电元件,其特征在于,包括:
压电陶瓷层和内部电极层交替地层叠而成的层叠型压电陶瓷;
一对连接导体,该一对连接导体中的每一个连接导体每隔一层地与所述内部电极层电连接;和
设置在层叠体的表面的、与所述一对连接导体分别电连接的表面电极,

所述层叠型压电陶瓷为权利要求1~3中任一项所述的层叠型压电陶瓷。

10. 一种压电振动装置,其特征在于,包括:

权利要求9所述的层叠型压电元件;和

与所述压电元件接合的振动片。

层叠型压电陶瓷及其制造方法、压电元件和压电振动装置

技术领域

[0001] 本发明涉及层叠型压电陶瓷及其制造方法、层叠型压电元件和压电振动装置。

背景技术

[0002] 关于压电陶瓷,利用由压电陶瓷形成的压电元件通过机械性位移而产生电荷、或者通过电极间的电位差而产生机械性位移的性质,被广泛地用于传感器、致动器等中。

[0003] 作为构成压电元件的压电陶瓷的组成,广泛使用钛酸锆酸铅($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 、PZT)及其固溶体。PZT类的压电陶瓷具有以下优点:由于具有较高的居里温度,因此即使在高温环境下也能够使用,并且由于具有较高的机电耦合系数,因此能够对电能与机械能高效地进行转换。另外,通过选择适当的组成,能够以低于 1000°C 的温度进行烧制,因此具有能够降低压电元件的制造成本的优点。尤其是,在层叠型压电陶瓷中,与压电陶瓷同时烧制的内部电极中能够使用减少了铂或钯等高价格材料的含量的低熔点材料,产生大幅降低成本的效果。但是,PZT类的压电陶瓷含有作为有害物质的铅,这被视为问题,希望使用不含铅的压电陶瓷代替PZT类的压电陶瓷。

[0004] 至今为止,作为不含铅的压电陶瓷的组成,公开有碱金属铌酸盐($(\text{Li},\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$)类、钛酸铋钠($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 、BNT)类、铋层状化合物类和钨青铜类等各种压电陶瓷。其中,碱金属铌酸盐类的压电陶瓷由于其居里温度高,机电耦合系数比较大,因此作为代替PZT类的压电陶瓷而受到关注(专利文献1)。

[0005] 关于碱金属铌酸盐类的压电陶瓷,在为与内部电极交替地层叠而形成层叠型压电陶瓷的情况下,当作为内部电极使用含有银的电极时,该银在烧制时扩散到压电陶瓷中,而电阻降低,由此有可能损害压电元件的可靠性。对此,在专利文献2中,公开了通过将碱金属铌酸盐类的压电陶瓷的组成形成成为含有碱土金属和银的组成,即使在使用了 $\text{Ag}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$ 的内部电极的情况下,也能够得到高电阻率。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2007/094115号

[0009] 专利文献2:日本特开2017-163055号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的技术问题

[0011] 近年来,对层叠型压电元件降低成本的要求强烈,作为内部电极,要求使用抑制了高价格的Pd的使用量的、 $\text{Ag}:\text{Pd}=8:2$ 的合金或纯银那样的、银的含有比例进一步提高的内部电极。

[0012] 像这样的具有银的含有比例高的内部电极的层叠型压电元件中,在采用了专利文献2所记载的对策的情况下,也有可能成为寿命短、可靠性低的元件。

[0013] 因此,本发明的目的在于提供一种压电陶瓷层作为构成元素不含铅、内部电极层

中的银的含有比例高的、长寿命的层叠型压电元件。

[0014] 用于解决技术问题的技术方案

[0015] 本发明人为了解决上述技术问题而进行了各种研究,发现在制造层叠型压电陶瓷时,在内部电极形成用的导电性膏中混合含有与上述压电陶瓷的主成分相同的元素的陶瓷粉末,使要得到的层叠型压电陶瓷形成为在内部电极层中包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒的压电陶瓷,从而能够解决该技术问题,完成了本发明。

[0016] 即,用于解决上述技术问题的本发明的第一实施方式是一种层叠型压电陶瓷,其特征在于:由压电陶瓷层和内部电极层交替地层叠而成,所述压电陶瓷层中,作为构成元素不含铅,并且以由组成式 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y}\text{NbO}_3$ 表示的钙钛矿型化合物为主成分,其中, $0.02 < x \leq 0.1$, $0.02 < x+y \leq 1$,所述内部电极层由含有银为80质量%以上的金属构成,并且包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒。

[0017] 另外,本发明的第二实施方式是一种层叠型压电陶瓷的制造方法,其特征在于:所述层叠型压电陶瓷由压电陶瓷层和内部电极层交替地层叠而成,所述制造方法包括:准备生片的步骤,所述生片以由组成式 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y}\text{NbO}_3$ 表示的钙钛矿型化合物为主成分,包含作为构成元素不含铅的原料粉末和粘合剂,其中, $0.02 < x \leq 0.1$, $0.02 < x+y \leq 1$;准备导电性膏的步骤,该导电性膏包含银含量为80质量%以上的金属粉末、含有与上述主成分相同的元素的陶瓷粉末和有机载体;用所述导电性膏在所述生片上形成导体层的步骤;将形成有所述导体层的生片层叠,将所述生片彼此接合而获得生成形体的步骤;以及从该生成形体除去粘合剂并且进行烧制,得到在内部电极层中包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒的烧制体的步骤。

[0018] 另外,本发明的第三实施方式是包含上述层叠型压电陶瓷的层叠型压电元件,本发明的第四实施方式是包括该压电元件和与其接合的振动片的压电振动装置。

[0019] 发明效果

[0020] 依据本发明,能够提供一种压电陶瓷层中作为构成元素不含铅、内部电极层中的银的含有比例高、长寿命的层叠型压电元件。

附图说明

[0021] 图1是表示层叠型压电陶瓷的结构概略图,其中(a)为正视图,(b)为立体图。

[0022] 图2是表示压电陶瓷层中具有连接导体的层叠型压电陶瓷的结构概略截面图。

[0023] 图3是表示层叠型压电元件的结构概略图,其中(a)是正视图,(b)是立体图。

[0024] 图4是对于实施例1和比较例1的层叠型压电陶瓷的位于层叠方向最表面的压电陶瓷层表面的X射线衍射测量结果,其中(a)是实施例1,(b)是比较例1。

[0025] 图5是实施例1和比较例1的层叠型压电陶瓷的位于层叠方向最表面的压电陶瓷层表面的扫描型电子显微镜(SEM)观察结果,其中(a)是实施例1,(b)是比较例1。

[0026] 图6是表示实施例1和比较例1的层叠型压电陶瓷的与层叠方向平行的截面的扫描型电子显微镜(SEM)观察结果的概略图,其中(a)是实施例1,(b)是比较例1。

[0027] 图7是表示实施例1和比较例1的层叠型压电元件的压电常数 d_{31} 与施加电压的关系的图表,其中(a)是实施例1,(b)是比较例1。

[0028] 图8是实施例1和比较例1的层叠型压电元件的HALT试验结果,其中(a)是实施例1,

(b) 是比较例1。

- [0029] 附图标记说明
- [0030] 100层叠型压电陶瓷
- [0031] 110层叠型压电元件
- [0032] 2压电陶瓷层
- [0033] 3内部电极层
- [0034] 31含有与主成分相同的元素的陶瓷颗粒
- [0035] 41、42连接导体
- [0036] 51、52表面电极。

具体实施方式

[0037] 以下,参照附图,对本发明的结构和作用效果穿插着技术思想来进行说明。但是,作用机制包括推断,其正确与否并不限定本发明。另外,以下的实施方式中的构成要素中,对于表示最上位概念的独立权利要求中没有记载的构成要素,能够作为任意的构成要素来说明。此外,关于数值范围的记载(将2个数值用“~”连接的记载),意为也包含记为下限和上限的数值。

[0038] (层叠型压电陶瓷)

[0039] 如图1中示意性地所示,本发明的第一实施方式的层叠型压电陶瓷100(以下,有时简称为“第一实施方式”。)由压电陶瓷层2和内部电极层3交替地层叠而构成。其中,图中为了容易掌握内部电极层3的位置而表示出内部电极层3露出于层叠型压电陶瓷100的多个端面的结构,但第一实施方式的结构并不限于于此,也能够构成为内部电极层3仅露出于层叠型压电陶瓷100的1个端面的结构、或内部电极3不露出于层叠型压电陶瓷100的端面的结构。

[0040] 并且,上述压电陶瓷层2作为构成元素不含铅,以组成式由 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y}\text{NbO}_3$ (其中, $0.02 < x \leq 0.1$, $0.02 < x+y \leq 1$)表示的钙钛矿型化合物为主成分,上述内部电极层3由含银80质量%以上的金属构成,并且包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒。

[0041] 第一实施方式的压电陶瓷层2,由于是作为构成元素不含铅的压电陶瓷层,因此能够降低环境负荷。在本说明书中,所谓“作为构成元素不含铅”是指,除了在原料中不可避免地含有的铅、在制造工序中不可避免地混入的铅以外,不含有铅的意思。

[0042] 第一实施方式的压电陶瓷层2以由组成式 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y}\text{NbO}_3$ (其中, $0.02 < x \leq 0.1$, $0.02 < x+y \leq 1$)表示的钙钛矿型化合物为主成分。在此,本说明书中的“主成分”是指,在压电陶瓷层2中以质量基准含有最多的成分。

[0043] 在上述组成式中,x的值即Li的含有比例为大于0.02且0.1以下。通过使x的值大于0.02,压电陶瓷变得致密。x的值优选为0.04以上,更优选为0.06以上。另一方面,通过使x的值为0.1以下,能够抑制 Li_3NbO_4 等具有导电性的化合物的生成,而成为绝缘性和耐久性优异的压电陶瓷。x的值优选为0.09以下,更优选为0.08以下。

[0044] 上述组成式中的、x+y的值即Li的含有比例和作为任意成分的Na的含有比例的合计为大于0.02且1以下。通过使x和y的值满足该条件,而形成具有优异的压电特性的压电陶瓷。

[0045] 第一实施方式的压电陶瓷层2只要将由上述的组成式表示的钙钛矿型化合物作为主成分即可,在能够得到所希望的特性的范围内也可以含有其它添加元素或者化合物。作为可含有的添加元素的例子,除了惯用的Ta和Sb以外,还能够举例Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Mo、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf和W等。

[0046] 在此,压电陶瓷层2是由以上述的组成式表示的钙钛矿型化合物为主成分的压电陶瓷层这一点,能够通过以下的方法确认。

[0047] 首先,关于在层叠型压电陶瓷100的层叠方向最表面露出的压电陶瓷层2,由使用了Cu-K α 线的X射线衍射装置(Rigaku Corporation制造,RINT2500系列)测量衍射线轮廓(profile),因钙钛矿结构产生的轮廓被认为是主成分,并且认为是由其它结构产生的衍射轮廓中的最强衍射射线强度相对于上述由钙钛矿结构产生的最强衍射射线强度的比例为10%以下时,将这样的层叠型压电陶瓷判断为以钙钛矿型化合物为主成分。此外,在层叠型压电陶瓷的最表面形成有电极,在压电陶瓷层没有露出的情况下,要在测量前通过研磨等除去该电极。

[0048] 接着,对于被判断为以钙钛矿型化合物为主成分的层叠型压电元件100的压电陶瓷层2,为了赋予导电性而蒸镀有碳,并通过设置于电场发射扫描电子显微镜(FE-SEM: Hitachi High-Technologies Corporation.制造、S-4300)的、硅漂移型能量色散X射线探测器(AMETEK, Inc.制造、Appolo)进行能量色散X射线谱(EDS)的测量。测量时的电压为10kV,将K-K、Na-K、和Nb-L频谱用于定量评价。测量进行K-K频谱的射线强度成为5000单位计数(count)以上的充分的时间。对各个频谱实施原子序数修正、吸收修正、荧光修正(ZAF修正),计算各元素的含量。

[0049] 最后,将计算出的相对于Nb含量(摩尔%或原子%)的Na和K的含量比例分别作为上述组成式中的y和1-x-y的值来决定组成式,将该所决定的组成式在上述组成式的范围内的压电陶瓷层,作为以由上述组成式表示的钙钛矿型化合物为主成分的压电陶瓷层2。

[0050] 第一实施方式的压电陶瓷层2中,可以为相对于上述主成分100摩尔,含有0.2~3.0摩尔的Li。

[0051] 通过使相对于主成分100摩尔含有0.2摩尔以上的Li,压电陶瓷变得致密。该作用通过与后述的Si的并用而变得显著。另外,由于含有Li,也能够期待压电特性的提高。Li的含量相对于主成分100摩尔优选为0.3摩尔以上,更优选为0.5摩尔以上。

[0052] 另一方面,通过使相对于主成分100摩尔的Li的含量为3.0摩尔以下,能够抑制以Li₃NbO₄为主的具有导电性的化合物的生成,从而能够形成绝缘性和耐久性优异的压电陶瓷。上述Li的含量优选为2.0摩尔以下,更优选为1.5摩尔以下。

[0053] 另外,第一实施方式的压电陶瓷层2中,可以为相对于上述主成分100摩尔,含有0.2~5.0摩尔的选自Ca、Sr和Ba中的至少1种碱土金属元素。

[0054] 通过使相对于主成分100摩尔的这些碱土金属元素的含量为0.2摩尔以上,不仅能够形成为具有优异的压电特性的压电陶瓷,而且由于生成了微小的多晶体而成为绝缘电阻优异的压电陶瓷。上述碱土金属元素的含量优选为0.4摩尔以上,更优选为0.5摩尔以上。

[0055] 另一方面,通过使相对于主成分100摩尔的上述碱土金属元素的含量为5.0摩尔以下,能够保持高压电性能。上述碱土金属的含量优选为4.0摩尔以下,更优选为3.0摩尔以下。

[0056] 另外,第一实施方式的压电陶瓷层2中,相对于上述主成分100摩尔含有0.2~2.0摩尔的Mn。

[0057] 通过使相对于主成分100摩尔的Mn的含量为0.2摩尔以上,压电陶瓷层的电阻提高。上述Mn的含量优选为0.3摩尔以上,更优选为0.5摩尔以上。

[0058] 另一方面,通过使相对于主成分100摩尔的Mn的含量为2.0摩尔以下,能够保持高压电性能。上述Mn的含量优选为1.5摩尔以下,更优选为1.0摩尔以下。

[0059] 并且,第一实施方式的压电陶瓷层2中,可以为相对于上述主成分100摩尔含有0.1~3.0摩尔的Si。

[0060] 通过使相对于主成分100摩尔的Si的含量为0.1摩尔以上,压电陶瓷变得致密。该作用在与上述的Li并用而变得显著。另外, Si通过与剩余的Li进行反应而生成 Li_2SiO_3 或 Li_4SiO_4 等化合物,也具有抑制生成以 Li_3NbO_4 为主的具有导电性的化合物的作用。上述Si的含量优选为0.5摩尔以上,更优选为1.0摩尔以上。

[0061] 另一方面,通过使相对于主成分100摩尔的Si的含量为3.0摩尔以下,能够抑制不具有压电性的异相的生成量,形成具有优异的压电特性的压电陶瓷。上述Si的含量优选为2.5摩尔以下,更优选为2.0摩尔以下。

[0062] 在此,上述各元素的相对于主成分的含量是通过以下方式求取的,即:对压电陶瓷层2利用高频电感耦合等离子体发射光谱分析(ICP-AES、Thermo Fisher Scientific K.K.制造,iCAP6500)、离子色谱分析装置(Thermo Fisher Scientific K.K.,ICS-1600)或者X射线荧光分析装置(XRF、Rigaku Corporation制造ZSX Primus-IV)测量Nb和上述各元素的含量,基于上述各元素的相对于Nb的含量比例,计算Nb的含量为100摩尔时的上述各元素的摩尔数来求取。

[0063] 第一实施方式中,在对位于层叠方向最表面的压电陶瓷层2的表面使用了Cu-K α 射线的X射线衍射测量中,优选 $2\theta=25.5^\circ\sim 26.5^\circ$ 的衍射强度的最大值(I_{\max})相对于最小值(I_{\min})的比(I_{\max}/I_{\min})为8.0以下。该衍射强度比(I_{\max}/I_{\min})小,意味着在压电陶瓷层2中的 Li_3NbO_4 的量少。即,在 Li_3NbO_4 的X射线衍射轮廓中,主峰出现在 $2\theta=25.5^\circ\sim 26.5^\circ$ 的范围内,因此在该范围内的衍射强度的最大值(I_{\max})相当于 Li_3NbO_4 的主峰强度。因此,该强度相对于相当于背景的衍射强度的最小值(I_{\min})充分小的情况,相当于 Li_3NbO_4 的含量少的情况。像这样,由于具有导电性的 Li_3NbO_4 的含量少,能够形成绝缘性和耐久性更加优异的压电陶瓷。上述衍射强度比更优选为7.5以下,进一步优选为7.2以下。

[0064] 在此,上述衍射强度的最大值(I_{\max})相对于最小值(I_{\min})的比(I_{\max}/I_{\min})为,对层叠型压电陶瓷100的位于层叠方向最表面的压电陶瓷层2的表面,由使用Cu-K α 射线的X射线衍射装置(Rigaku Corporation制造,RINT2500系列)测量衍射线轮廓,将在 $2\theta=25.5^\circ\sim 26.5^\circ$ 的范围内的衍射线强度中的最大强度设为 I_{\max} 、最小强度设为 I_{\min} 而计算的两者之比(I_{\max}/I_{\min})。此外,由于在层叠型压电陶瓷100的层叠方向最表面形成有电极等,因此在压电陶瓷层2没有露出的情况下,通过研磨等将表面的电极等除去以使压电陶瓷层2露出以供测量。

[0065] 第一实施方式的内部电极层3由含银80质量%以上的金属构成。通过使银的含量增多,能够抑制钯(Pd)或铂(Pt)等高价材料的使用量,能够降低原料成本。另外,能够提高内部电极层的导电性。作为在电极材料中使用的金属,能够举例Ag-Pd类合金、纯银等。上述

金属中的银的含量优选为85质量%以上,更优选为90质量%以上。

[0066] 第一实施方式的内部电极层3包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒。

[0067] 通常,含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末是指,在制造层叠型的陶瓷时,为了陶瓷层与内部电极层之间的密接性(紧贴性)的提高和热膨胀系数的匹配,在内部电极层形成用的导电性膏中添加的粉末状的材料。在本实施方式中,由于陶瓷层由碱金属铌酸盐类的压电陶瓷构成,因此在本说明书中,将添加在内部电极形成用的导电性膏中的、通过烧制生成碱金属铌酸盐或者其置换固溶体的材料作为含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末,将包含通过该烧制得到的碱金属铌酸盐或者其置换固溶体的材料作为含有与主成分相同的元素的陶瓷颗粒。

[0068] 第一实施方式中,由于在内部电极层3中包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒,因此即使由银的含有比例高的金属构成内部电极层3的情况下,也能够得到寿命长的压电元件。

[0069] 上述长寿命化可以解释为:在通过烧制来获得层叠型压电陶瓷100的过程中,含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒将内部电极3中的银吸引到自身的周围,从而抑制银向压电陶瓷层2中的扩散,因此使得长寿命化。

[0070] 银向压电陶瓷层2中的扩散,被认为是除了由于银自身具有高导电性之外,还由于在压电陶瓷层2中诱发以 Li_3NbO_4 为主的导电性的化合物的生成,因此导致压电陶瓷层2的绝缘性的降低。并且,可以认为该绝缘性的降低与层叠型压电元件的寿命的降低有关。第一实施方式的、内部电极层3中的含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒的存在,意味着能够抑制这样的压电陶瓷层2的绝缘性的降低,因此可以说表示着即使内部电极层3中的银的含有比例高,也能够得到寿命长的压电元件。

[0071] 在此基础上,来自内部电极层3的银的扩散的抑制在确保内部电极层3的导电性方面也是有益的。从内部电极层3去往压电陶瓷层2的银的扩散,在内部电极层3中引起银的含有比例的降低和厚度的降低。这些现象均与内部电极层3的导电性的降低即电阻的上升有关,作为压电元件使用时的发热量增加。因此,为了防止这样的状况,抑制来自内部电极层3的银的扩散是有效的。

[0072] 含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒,优选是具有与压电陶瓷层2相同的组成的颗粒,即以由组成式 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y}\text{NbO}_3$ (其中, $0.02 < x \leq 0.1$, $0.02 < x+y \leq 1$)表示的钙钛矿型化合物或者其置换固溶体为主成分的颗粒。通过使含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒的组成形成与压电陶瓷层2相同的组成,内部电极层3与压电陶瓷层2的接合强度提高,并且能够使两层间的热膨胀系数的差减小,有效地抑制层间剥离。

[0073] 第一实施方式如图2示意性地表示,在构成为压电元件时,可以在压电陶瓷层2中具有连接导体41、42,该连接导体41、42将被施加相同极性(正或负)或相位的电压的内部电极层3、3彼此电连接。如图2所示,压电陶瓷层2中的连接导体41、42以其中每一个连接导体每隔一层地与内部电极层3、3连接的方式配置。

[0074] 从抑制银的扩散方面考虑,优选在压电陶瓷层2中具有连接导体41、42的情况下,在该各连接导体中也包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒。

[0075] (层叠型压电陶瓷的制造方法)

[0076] 本发明的第二实施方式的层叠型压电陶瓷的制造方法(以下,有时简称为“第二实

施方式”)包括:准备生片的步骤,该生片以由组成式 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y}\text{NbO}_3$ (其中, $0.02 < x \leq 0.1$, $0.02 < x+y \leq 1$)表示的钙钛矿型化合物为主成分,且含有作为构成元素不含铅的原料粉末和粘合剂;准备导电性膏的步骤,该导电性膏包含银含量为80质量%以上的金属粉末、含有与上述主成分相同的元素的陶瓷粉末和有机载体(Organic vehicle);在上述生片上由该导电性膏形成导体层的步骤;将形成有该导体层的生片层叠,将该生片彼此接合而得到生成形体的步骤;以及从该生成形体除去粘合剂并进行烧制,得到在内部电极层中包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒的烧制体的步骤。

[0077] 在第二实施方式中使用的生片包含原料粉末和粘合剂,该原料粉末以由组成式 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y}\text{NbO}_3$ (其中, $0.02 < x \leq 0.1$, $0.02 < x+y \leq 1$)表示的钙钛矿型化合物为主成分。

[0078] 上述生片中包含的原料粉末是通过将规定量的锂化合物、钠化合物、钾化合物和铌化合物的粉末混合,进行预烧制而获得的。

[0079] 所使用的锂化合物、钠化合物、钾化合物和铌化合物只要是通过预烧制而相互反应的、生成由上述组成式表示的钙钛矿型化合物的粉末即可,组成、纯度和粒径等没有限定。可以是含有Li、Na、K和Nb中的2种以上元素的化合物,也可以是含有作为添加元素发挥作用的其它元素的化合物。作为能够使用的锂化合物的例子,能够举例碳酸锂(Li_2CO_3)等。另外,作为能够使用的钠化合物的例子,能够举例碳酸钠(Na_2CO_3)和碳酸氢钠(NaHCO_3)等。另外,作为能够使用的钾化合物的例子,能够举例碳酸钾(K_2CO_3)和碳酸氢钾(KHCO_3)等。另外,作为能够使用的铌化合物的例子,能够举例五氧化铌(Nb_2O_5)等。

[0080] 这些化合物粉末的混合方法只要能够防止杂质混入且各粉末被均匀地混合即可,没有特别的限定,可以采用干式混合、湿式混合的任一者。作为混合方法采用使用了球磨机(ball mill)的湿式混合的情况下,例如进行8~24小时程度的混合即可。

[0081] 关于预烧制条件,只要能够使上述各化合物反应而得到以上述组成式表示的钙钛矿型化合物为主成分的预烧制粉即可,没有限定,例如在大气气氛中,在 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下进行2小时~8小时即可。当烧制温度过低或烧制时间过短时,有可能有未反应的原料或中间生成物残留。相反地,当烧制温度过高或烧制时间过长时,由于碱成分挥发而有可能不能得到所希望的组成的化合物,或者由于生成物固化难以被粉碎而有可能导致生产率降低。

[0082] 在第二实施方式中,上述原料粉末可以含有选自锂化合物、钙化合物、锶化合物、钡化合物、锰化合物和硅化合物的至少一种化合物。上述原料粉末含有锂化合物的情况下,优选相对于上述主成分100摩尔含有Li的量为0.2~3.0摩尔,上述原料粉末含有选自钙化合物、锶化合物和钡化合物中的至少一种碱土金属化合物的情况下,优选相对于上述主成分100摩尔含有碱土金属元素的合计的量为0.2~5.0摩尔,上述原料粉末含有锰化合物的情况下,优选相对于上述主成分100摩尔含有Mn的量为0.2~2.0摩尔,上述原料粉末含有硅化合物的情况下,优选相对于上述主成分100摩尔含有Si的量为0.1~3.0摩尔。

[0083] 这些化合物只要能够在最终所获得的烧制体中形成所希望的组成的压电陶瓷层即可,组成、纯度和粒径等没有限定。可以是含有Li、Ca、Sr、Ba、Mn和Si中的2种以上的元素的化合物,也可以是含有作为添加元素发挥作用的其它元素的化合物。作为能够使用的锂化合物的例子,能够举例碳酸锂(Li_2CO_3)、偏硅酸锂(Li_2SiO_3)和原硅酸锂(Li_4SiO_4)等。另外,作为能够使用的钙化合物的例子,能够举例碳酸钙(CaCO_3)、偏硅酸钙(CaSiO_3)和原硅酸钙(Ca_2SiO_4)等。另外,作为能够使用的锶化合物的例子,能够举例碳酸锶(SrCO_3)等。另外,

作为能够使用的钡化合物的例子,能够举例碳酸钡(BaCO_3)等。另外,作为能够使用的锰化合物的例子,能够举例碳酸锰(MnCO_3)、一氧化锰(MnO)、二氧化锰(MnO_2)、四氧化三锰(Mn_3O_4)和醋酸锰($\text{Mn}(\text{O}(\text{COCH}_3)_2)_2$)等。另外,作为能够使用的硅化合物的例子,能够举例二氧化硅(SiO_2)、偏硅酸锂(Li_2SiO_3)、原硅酸锂(Li_4SiO_4)、偏硅酸钙(CaSiO_3)和原硅酸钙(Ca_2SiO_4)等。

[0084] 将这些化合物通过能够防止杂质混入并且获得均匀的原料粉末的方法混合成上述预烧制粉。作为混合方法,可以采用干式混合、湿式混合的任一者。另外,混合也可以兼用于将预烧制粉粉碎。在作为混合方法采用使用了球磨机的湿式混合的情况下,例如进行8~24小时程度的混合即可。并且,这些化合物在获得后述的成形用组成物时,也可以与粘合剂一起添加、混合在原料粉末中。

[0085] 在第二实施方式中,上述生片中所含的粘合剂,只要能够将上述原料粉末成形、保持为所希望的形状,并且通过后述的烧制或者在其之前的粘合剂除去处理使碳等没有残留地挥发即可,其种类没有限定。作为能够使用的粘合剂的例子,能够举例聚乙烯醇类、聚乙烯醇缩丁醛类、纤维素类、氨基甲酸乙酯类和乙酸乙烯酯类等。

[0086] 粘合剂的使用量也没有特别的限定,但是由于是在之后的工序中被除去的物质,因此从降低原料成本方面出发,优选能够获得所希望的成形性、保形性的范围内尽可能减少。

[0087] 在第二实施方式中使用的生片,是通过将上述原料粉末和粘合剂混合所得到的成形用组成物成形为片状来制造的。

[0088] 在成形用组成物中,除了添加成形用粉末和粘合剂,还可以混合使成形性提高的可塑剂,或者在成形用组成物为浆料状的情况下,还可以混合用于使成形用粉末均匀地分散的分散剂等各种添加剂。

[0089] 作为片的成形方法,能够采用刮刀法、挤出成形法等惯用的方法。

[0090] 此外,在制造如上所述的在压电陶瓷层中具有连接导体的层叠型压电陶瓷的情况下,对所获得的生片进行冲压(punching)或激光照射等,由此形成用于填充连接导体的贯通孔(有时也称为通孔(through hole)或者通路孔(via))。

[0091] 第二实施方式中使用的导电性膏包含银含量为80质量%以上的金属粉末、含有与上述主成分相同的元素的陶瓷粉末和有机载体。

[0092] 作为上述导电性膏中包含的银含量为80质量%以上的金属粉末,能够举例Ag-Pd合金粉末、Ag粉末与Pd粉末的混合粉末以及纯银粉末等。

[0093] 在第二实施方式中,导电性膏由于包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷粉末,能够抑制来自该膏形成的导体层的银的扩散。由此,能够保持所获得的层叠型压电陶瓷的压电陶瓷层的绝缘性,得到长寿命的层叠型压电元件。

[0094] 上述陶瓷粉末形成为具有与上述的生片中的原料粉末相同的组成,能够抑制由两种粉末的组成差异引起的、从导体层或者由其生成的内部电极层侧去往生片或者由其生成的压电陶瓷层侧的扩散流束(Diffusion flux)的产生,在能够防止因该流束而银被运送方面是优选的。

[0095] 上述陶瓷粉末的粒径没有特别的限定,优选使平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0096] 通过使平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下,在得到的层叠型压电陶瓷中,能够抑制内部电极层中

的金属部分与压电陶瓷层的接触不良,在形成为层叠型压电元件时,能够对压电陶瓷层整体施加电压。从这一点考虑,更优选平均粒径为 $0.8\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以下。

[0097] 关于平均粒径的下限值,从能够得到或者调制的容易性考虑,优选为 $0.005\mu\text{m}$ 程度,更优选为 $0.01\mu\text{m}$ 程度。

[0098] 上述导电性膏中的上述陶瓷粉末的含量优选相对于上述金属粉末100质量部为5质量部~15质量部。

[0099] 通过使上述陶瓷粉末的含量相对于上述金属粉末100质量部为5质量部以上,能够提高上述的烧制时的银的扩散抑制效果。从这一点考虑,更优选使上述陶瓷粉末的含量为7质量部以上。

[0100] 另一方面,通过使相对于上述金属粉末上述陶瓷粉末的含量为15质量部以下,能够使内部电极层的导电性的降低极小。从这一点考虑,上述陶瓷粉末的含量更优选为12质量部以下。

[0101] 在第二实施方式中使用的导电性膏包含将粘合剂溶解在有机溶剂中而成的有机载体。

[0102] 在上述有机载体中使用的粘合剂没有特别的限定,从乙基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛、丙烯酸等惯用的各种粘合剂中适当地选择即可。

[0103] 另外,在上述有机载体中使用的有机溶剂,只要是在上述的生片上用上述导电性膏形成了导体层时该生片的膨润小的有机溶剂即可,没有特别的限定,从松油醇、丁基卡必醇、丙酮、甲苯、MEK(丁酮)、萜品醇(Terpineol)等适当地选择即可。

[0104] 上述导电性膏中的上述有机载体的含量没有特别的限定,例如,粘合剂可以为5质量%~10质量%程度、有机溶剂能够为10质量%~50质量%程度。

[0105] 另外,在导电性膏中根据需要也可以含有各种分散剂和可塑剂、以及为了提高对烧制后的压电陶瓷层的附着强度而含有玻璃粉等。

[0106] 在上述导电性膏的调制时,能够采用将上述各成分的混合物用三滚筒研磨机、擂溃机或者行星式球磨机等进行混炼的方法。另外,上述导电性膏也可以通过在市场销售的导电性膏中添加、混合了含有与上述主成分相同的元素的陶瓷粉末而成的混合物来混炼地调制。

[0107] 在第二实施方式中,在上述的生片上用上述的导电性膏形成导体层。

[0108] 导体层的形成,能够采用惯用的方法。其中,从成本的方面考虑,优选印刷或者涂敷导电性膏的方法。

[0109] 此外,在制造如上述那样的压电陶瓷层中具有连接导体的层叠型压电陶瓷的情况下,在形成导体层的前后,将烧制后成为连接导体的电极材料填充在形成于生片的贯通孔中。充填方法没有特别的限定,从成本的方面考虑,优选印刷包含电极材料的膏的方法。

[0110] 在第二实施方式中,将形成有导体层的生片层叠,并将该生片彼此接合来得到生成形体。

[0111] 层叠和接合通过惯用的方法进行即可。其中,从成本的方面考虑,优选将生片彼此通过粘合剂的作用而热压接的方法。

[0112] 在第二实施方式中,从生成形体除去粘合剂以及进行烧制,以获得烧制体。

[0113] 粘合剂的除去和烧制可以使用相同的烧制装置连续地进行。关于粘合剂的除去和

烧制的条件,考虑粘合剂的挥发温度和含量、以及压电陶瓷组成物的烧结性和内部电极材料的耐久性等适当设定即可。作为烧制条件的例子,能够举例在大气气氛中,在850℃~1100℃下进行1小时~5小时。在由1个生成形体得到多个层叠型压电陶瓷的情况下,可以在烧制之前将生成形体分割为若干块。

[0114] (层叠型压电元件)

[0115] 对第一实施方式的层叠型压电陶瓷、或者第二实施方式所获得的层叠型压电陶瓷,通过在表面形成电极,进行极化处理,以得到第三实施方式的层叠型压电元件(以下,有时简称为“第三实施方式”)。以下,参照图3,对第三实施方式进行说明。

[0116] 第三实施方式的层叠型压电元件110,通过在层叠型压电陶瓷100的表面形成表面电极51、52而构成。层叠型压电陶瓷100在压电陶瓷层2不具有将内部电极层3、3彼此电连接的连接导体41、42的情况下,层叠型压电元件110如图3所示,形成为在表面具有该连接导体41、42的结构。该连接导体41、42的每个连接导体每隔一层地与内部电极层3连接。即,连接导体41与从上数第奇数个内部电极层3电连接,连接导体42与从上数第偶数个内部电极层3电连接。此外,该电连接也可以将第奇数个与第偶数个对调。表面电极51、52分别与连接导体41、42的任一者电连接,具有和与其电连接的内部电极层3一起对压电陶瓷层2施加电压的功能。此外,在上述的连接导体41、42设置在层叠型压电元件1的表面的情况下,也可以构成为连接导体41、42兼用作表面电极51、52的结构。

[0117] 表面电极51、52和连接导体41、42的形成,能够采用将包含电极材料的膏涂敷或者印刷在层叠型压电陶瓷100的表面并进行烧结的方法、在层叠型压电陶瓷100的表面蒸镀电极材料的方法等惯用的方法。电极材料只要是导电性高的、在压电元件的使用环境下物理性和化学性稳定的材料即可,没有特别的限定。作为能够使用的电极材料的例子,能够举例银(Ag)、铜(Cu)、金(Au)、铂(Pt)、钯(Pd)和镍(Ni)、以及它们的合金等。构成表面电极51、52和连接导体41、42的电极材料,可以与构成内部电极层3的电极材料相同,也可以不同。

[0118] 极化处理的条件只要不使层叠型压电陶瓷100中产生皴裂等损伤而使压电陶瓷层2的自发极化的方向一致即可,没有特别的限定。作为一个例子,能够举例在50℃~200℃的温度下施加1kV/mm~5kV/mm的电场。

[0119] (压电振动装置)

[0120] 第三实施方式的压电元件能够适用于压电振动装置。因此,作为本发明的第四实施方式,对使用了压电元件的振动装置进行说明。

[0121] 第四实施方式的振动装置通过对压电元件施加电信号以使其振动,由此使振动片振动来进行运作。

[0122] 作为所使用的振动片的材质,只要能够通过压电元件的振动而进行振动即可,没有特别的限定,例如能够使用聚碳酸酯或丙烯酸等树脂、SUS或黄铜等金属、或者玻璃等。另外,关于振动片的尺寸和形状没有特别的限定,例如能够使用厚度10~500μm的矩形板、多边形板、圆形板或者椭圆形板等。

[0123] 将压电元件与振动片接合的方法只要能够将压电元件的振动有效地传递到振动片即可,没有特别的限定,能够使用环氧树脂等接合剂或者双面胶带等。

[0124] (实施例)

[0125] 以下,通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限于该实施例。

[0126] (实施例1)

[0127] (生片的制造)

[0128] 作为原材料,使用粉末状的高纯度的碳酸锂(Li_2CO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸钾(K_2CO_3)和五氧化铌(Nb_2O_5)。

[0129] 将这些原材料以要获得的预烧制粉的组成式成为 $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.42}\text{NbO}_3$ 的方式进行称量,并利用球磨机进行湿式混合。

[0130] 对混合后的浆料进行干燥而得的混合粉,以在大气中 900°C 下进行3小时的条件进行预烧制,获得预烧制粉。

[0131] 对所获得的预烧制粉,将高纯度的碳酸锂(Li_2CO_3)、碳酸钡(BaCO_3)、碳酸锰(MnCO_3)和二氧化硅(SiO_2)以相对于100摩尔的 $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.42}\text{NbO}_3$ 使Li为1.3摩尔、Ba为0.5摩尔、Mn为0.5摩尔且Si为1.3摩尔的量的方式进行添加,从而得到了原料粉末。

[0132] 在所获得的原料粉末中混合聚乙烯醇缩丁醛类粘合剂,得到了成形用组成物。

[0133] 用刮刀法使所获得的成形用组成物成形,得到了厚度为 $40\mu\text{m}$ 的生片。

[0134] (导电性膏的调制)

[0135] 对于Ag-Pd合金膏(Ag/Pd比=9/1),将平均粒径调整为 $0.1\mu\text{m}$ 的上述原料粉末以相对于该膏中的合金粉末成为10质量%的方式添加、混合于该膏中,用三滚筒研磨机进行混炼,得到了导电性膏。

[0136] (层叠型压电陶瓷的制造)

[0137] 在所获得的生片上,将所调制的导电性膏进行丝网印刷,形成规定形状的导体层之后,层叠该生片,通过一边加热一边进行压接而得到了生成形体。

[0138] 对所获得的成形体在大气中进行了脱粘合剂处理后,在大气气氛中在 1000°C 下进行2小时的烧制,得到了层叠型压电陶瓷。此外,该层叠型压电陶瓷,具有内部电极层交替地露出于与层叠方向平行且相对的一对端面的结构。

[0139] (层叠型压电陶瓷的X射线衍射强度比测量)

[0140] 关于所获得的层叠型压电陶瓷,用上述的方法进行了位于层叠方向最表面的压电陶瓷层的X射线衍射测量,得到了如图4中的(a)所示的结果。基于该结果,利用上述的方法计算出了在 $2\theta=25.5^\circ\sim 26.5^\circ$ 的范围内的衍射射线强度的最大值(I_{max})与最小值(I_{min})之比($I_{\text{max}}/I_{\text{min}}$),为 $I_{\text{max}}/I_{\text{min}}=6.8$ 。

[0141] (层叠型压电陶瓷的表面和截面的观察)

[0142] 关于所获得的层叠型压电陶瓷,在位于层叠方向最表面的压电陶瓷层的表面蒸镀铂之后,用扫描型电子显微镜(SEM)(Hitachi High-Technologies Corporation制造S-4300)观察了该表面,得到图5的(a)所示的结果。

[0143] 另外,将所获得的层叠型压电陶瓷在与层叠方向平行的面切断,对该切面与表面同样进行了SEM观察,得到如图6的(a)示意性地表示的结果。

[0144] (层叠型压电元件的制造)

[0145] 在所获得的层叠型压电陶瓷的内部电极露出的端面和层叠方向最表面涂敷了Ag膏之后,使其通过带式炉内进行烧结,从而分别形成了连接导体和表面电极。

[0146] 将形成电极后的层叠型压电陶瓷在 100°C 的恒温槽中以 $3\text{kV}/\text{mm}$ 的电场强度进行15分钟极化处理,得到了层叠型压电元件。

[0147] (层叠型压电元件的压电常数测量)

[0148] 关于所获得的层叠型压电元件,测量、计算出了压电常数 d_{31} 的值。测量是通过用激光位移计(aixACCT Systems TF Analyzer 2000)测量以2~5kV/mm、10Hz进行驱动层的层叠型压电元件的长边方向的位移来进行的,根据所获得的位移和驱动电压计算出了压电常数 d_{31} 。将所获得的 d_{31} 与施加电压的关系表示为图7的(a)。

[0149] (层叠型压电元件的HALT试验)

[0150] 对所获得的层叠型压电元件进行HALT试验。HALT试验中,在85℃的环境下施加5kV/mm的电压,测量直至超过电流值1mA的时间以作为该试样的寿命。

[0151] 将所获得的结果表示为图8中的(a)。

[0152] (比较例1)

[0153] (层叠型压电陶瓷的制造及其X射线衍射强度比测量)

[0154] 除了作为导电性膏使用不包含含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末的导电性膏以外,以与实施例1同样的方式,得到了比较例1的层叠型压电陶瓷。

[0155] 关于所获得的层叠型压电陶瓷,用与实施例1同样的方法进行了位于层叠方向最表面的压电陶瓷层的X射线衍射测量,得到图4中的(b)所示的结果。基于该结果,用与实施例1同样的方法计算出了在 $2\theta=25.5^\circ\sim 26.5^\circ$ 的范围内的衍射射线强度的最大值(I_{\max})与最小值(I_{\min})之比(I_{\max}/I_{\min}),为 $I_{\max}/I_{\min}=8.5$ 。

[0156] 根据图4,判断为使用了包含含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末的电极膏的实施例1的层叠型压电陶瓷(a),相比没有使用上述电极膏的比较例1的层叠型压电陶瓷(b),通过最表面的X射线衍射测量获得的位于 $2\theta=25.5^\circ\sim 26.5^\circ$ 的衍射峰值较小。该衍射峰值相当于 Li_3NbO_4 的主峰,因此可以说在实施例1中层叠型压电陶瓷最表面的 Li_3NbO_4 的生成被抑制了。

[0157] (层叠型压电陶瓷的表面和截面的观察)

[0158] 关于所获得的层叠型压电陶瓷,用与实施例1同样的方法进行了表面和截面的观察,分别获得了图5的(b)和图6的(b)所示的结果。

[0159] 根据图5,判断为使用了包含含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末的电极膏的实施例1的层叠型压电陶瓷(a)中,能够观察到在最表面的亮色部分和暗色部分(斑点),与此不同的是,没有使用上述电极膏的比较例1的层叠型压电陶瓷(b)的最表面几乎全被暗色部分(斑点)覆盖。

[0160] 其结果是,与图4所示的X射线衍射测量结果一起来考察,可以理解为在最表面被观察到的暗色部分是 Li_3NbO_4 。

[0161] 另外,根据图6,判断为使用了包含含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末的电极膏的实施例1的层叠型压电陶瓷(a),在内部电极层3中能够观察到该陶瓷颗粒31,与此不同的是,没有使用上述电极膏的比较例1的层叠型压电陶瓷(b)中,没有观察到该陶瓷颗粒。

[0162] 并且,在图6中,当着眼于内部电极层3的厚度时,还判断为与比较例1相比,实施例1的内部电极层3较厚。

[0163] 根据这些结果可知,实施例1的层叠型压电陶瓷在烧制时,电极膏中含有的包含与主成分相同的元素的陶瓷粉末或者由其生成的陶瓷颗粒将银吸引到自身的周围,由此,从导体层或者由其生成的内部电极层去往生片或者由其生成的压电陶瓷层的银的扩散被抑

制了。

[0164] (层叠型压电元件的制造、及其压电常数测量和HALT试验)

[0165] 利用所获得的层叠型压电陶瓷,通过与实施例1同样的步骤制作了层叠型压电元件。

[0166] 用与实施例1同样的方法测量、计算出了所获得的层叠型压电元件的压电常数 d_{31} ,得到了图7的(b)所示的结果。

[0167] 另外,关于所获得的层叠型压电元件,用与实施例1同样的方法进行了HALT试验。将所获得的结果表示为图8中的(b)。

[0168] 根据图7,判断为使用了包含含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末的电极膏的实施例1的层叠型压电陶瓷元件(a),与没有使用上述电极膏的比较例1的层叠型压电元件(b)相比,压电常数 d_{31} 的值(绝对值)变得较大。根据该结果,可以说对电极膏添加上述陶瓷粉末对提高层叠型压电元件的压电特性(位移量)有贡献。

[0169] 根据图8,判断为使用了包含含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末的电极膏的实施例1的层叠型压电陶瓷元件(a),与没有使用上述电极膏的比较例1的层叠型压电元件(b)相比,寿命变长100倍左右。

[0170] 将该结果与图4所示的X射线衍射测量结果和图6所示的截面观察结果一并考察可知,在实施例1中,由于电极膏中的含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末的作用,烧制时的银的扩散被抑制,由此压电陶瓷层的 Li_3NbO_4 的生成量降低,与比较例1相比元件寿命大幅度延长。

[0171] (实施例2)

[0172] (层叠型压电陶瓷的制造及其X射线衍射强度比测量)

[0173] 除了烧制温度为980℃以外,与实施例1同样,以这样的方式得到了实施例2的层叠型压电陶瓷。

[0174] 关于所获得的层叠型压电陶瓷,用与实施例1同样的方法进行了位于层叠方向最表面的压电陶瓷层的X射线衍射测量,与实施例1同样,在 $2\theta = 25.5^\circ \sim 26.5^\circ$ 的范围内能够观察到峰值。基于该结果,用与实施例1同样的方法计算出了在 $2\theta = 25.5^\circ \sim 26.5^\circ$ 的范围内的衍射射线强度的最大值(I_{\max})与最小值(I_{\min})之比(I_{\max}/I_{\min}),为 $I_{\max}/I_{\min} = 5.5$ 。

[0175] (层叠型压电元件的制造及其HALT试验)

[0176] 由所获得的层叠型压电陶瓷通过与实施例1同样的步骤获得了实施例2的层叠型压电元件。

[0177] 关于所获得的层叠型压电元件,用与实施例1同样的方法进行了HALT试验,得到了与实施例1同样的结果。

[0178] (比较例2)

[0179] (层叠型压电陶瓷的制造及其X射线衍射强度比测量)

[0180] 除了作为导电性膏使用不包含含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末的导电性膏以外,与实施例2同样,以这样的方式得到了比较例2的层叠型压电陶瓷。

[0181] 关于所获得的层叠型压电陶瓷,用与实施例1同样的方法进行了位于层叠方向最表面的压电陶瓷层的X射线衍射测量,与比较例1同样,在 $2\theta = 25.5^\circ \sim 26.5^\circ$ 的范围内观察到了峰值。基于该结果,用与实施例1同样的方法计算出了在 $2\theta = 25.5^\circ \sim 26.5^\circ$ 的范围内的

衍射射线强度的最大值 (I_{\max}) 与最小值 (I_{\min}) 之比 (I_{\max}/I_{\min}), 为 $I_{\max}/I_{\min}=6.5$ 。

[0182] 根据实施例2与比较例2的对比, 判断为使用了包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷粉末的电极膏的实施例2的层叠型压电陶瓷, 与没有使用上述电极膏的比较例2的层叠型压电陶瓷相比, 通过最表面的X射线衍射测量得到的位于 $2\theta=25.5^{\circ}\sim 26.5^{\circ}$ 的衍射峰值较小。该衍射峰值相当于 Li_3NbO_4 的主峰, 因此可以说在实施例2中, 在层叠型压电陶瓷最表面的 Li_3NbO_4 的生成被抑制了。

[0183] (层叠型压电元件的制造及其HALT试验)

[0184] 用所获得的层叠型压电陶瓷, 通过与实施例1同样的步骤得到了比较例2的层叠型压电元件。

[0185] 关于所获得的层叠型压电元件, 用与实施例1同样的方法进行了HALT试验, 获得了与比较例1同样的结果。

[0186] (实施例3)

[0187] (层叠型压电陶瓷的制造及其X射线衍射强度比测量)

[0188] 除了将烧制温度设为 1020°C 以外, 与实施例1同样, 以这样的方式得到了实施例3的层叠型压电陶瓷。

[0189] 关于所获得的层叠型压电陶瓷, 用与实施例1同样的方法进行了位于层叠方向最表面的压电陶瓷层的X射线衍射测量, 与实施例1同样, 在 $2\theta=25.5^{\circ}\sim 26.5^{\circ}$ 的范围内观察到了峰值。基于该结果, 用与实施例1同样的方法计算出了在 $2\theta=25.5^{\circ}\sim 26.5^{\circ}$ 的范围内的衍射射线强度的最大值 (I_{\max}) 与最小值 (I_{\min}) 之比 (I_{\max}/I_{\min}), 为 $I_{\max}/I_{\min}=7.2$ 。

[0190] (层叠型压电元件的制造及其HALT试验)

[0191] 用所获得的层叠型压电陶瓷, 通过与实施例1同样的步骤得到了实施例3的层叠型压电元件。

[0192] 关于所获得的层叠型压电元件, 用与实施例1同样的方法进行了HALT试验, 得到了与实施例1同样的结果。

[0193] (比较例3)

[0194] 除了作为导电性膏使用不包含含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末的导电性高以外, 与实施例3同样, 以这样的方式得到了比较例3的层叠型压电陶瓷。

[0195] 关于所获得的层叠型压电陶瓷, 用与实施例1同样的方法进行了位于层叠方向最表面的压电陶瓷层的X射线衍射测量, 与比较例1同样, 在 $2\theta=25.5^{\circ}\sim 26.5^{\circ}$ 的范围内观察到了峰值。基于该结果, 用与实施例1同样的方法计算出了在 $2\theta=25.5^{\circ}\sim 26.5^{\circ}$ 的范围内的衍射射线强度的最大值 (I_{\max}) 与最小值 (I_{\min}) 之比 (I_{\max}/I_{\min}), 为 $I_{\max}/I_{\min}=9.2$ 。

[0196] 根据实施例3与比较例3的对比, 判断为使用了包含含有与主成分相同的元素的陶瓷粉末的电极膏的实施例3的层叠型压电陶瓷, 与没有使用上述电极膏的比较例3的层叠型压电陶瓷相比, 通过最表面的X射线衍射测量得到的位于 $2\theta=25.5^{\circ}\sim 26.5^{\circ}$ 的衍射峰值较小。该衍射峰值对应于 Li_3NbO_4 的主峰, 因此可以说在实施例3中, 层叠型压电陶瓷最表面的 Li_3NbO_4 的生成被抑制了。

[0197] (层叠型压电元件的制造及其HALT试验)

[0198] 由所获得的层叠型压电陶瓷通过与实施例1同样的步骤获得了比较例3的层叠型压电元件。

[0199] 关于所获得的层叠型压电元件,用与实施例1同样的方法进行了HALT试验,获得了与比较例1同样的结果。

[0200] 根据以上的内容,可以说在制造碱金属铌酸盐类的层叠型压电陶瓷时,使要使用的导电性膏中包含含有与该压电陶瓷的主成分相同的元素的陶瓷粉末,将得到的层叠型压电陶瓷形成为在内部电极层中包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷颗粒的压电陶瓷,由此,即使用银的含有比例高的金属构成内部电极层的情况下,也能够获得长寿命的压电元件。另外,可以说使用包含含有与上述主成分相同的元素的陶瓷粉末的导电性膏、以及由其得到的含有该陶瓷颗粒的内部电极层,对提高层叠型压电元件的压电特性有贡献。

[0201] 产业上的可利用性

[0202] 依照本发明,能够提供压电陶瓷层中作为构成元素不含铅而内部电极层中的银的含有比例高、寿命长的层叠型压电元件。通过提高层叠型压电元件中的内部电极层中的银的含有比例,能够减少钇等高价格金属的使用量,因此在能够降低该元件的材料成本方面,本发明是有用的。另外,由于银的含有比例高的内部电极层,其电阻率小而导电性优异,因此能够抑制使用(驱动)层叠型压电元件时的电阻发热,在能够形成高性能的元件方面是优选的。本发明的层叠型压电元件的寿命长,是由于在构成它的层叠型压电陶瓷中,从内部电极层扩散到压电陶瓷层的银的量少而导致的。去往压电陶瓷层的银的扩散量少,不仅对元件的长寿命化有贡献,而且对由压电陶瓷层的烧结性改善引起的特性提高以及内部电极层的导电性改善引起的元件性能的提高也有贡献。因此,本发明在能够使层叠型压电元件和使用它的各种压电振动装置高性能化的方面也是有用的。

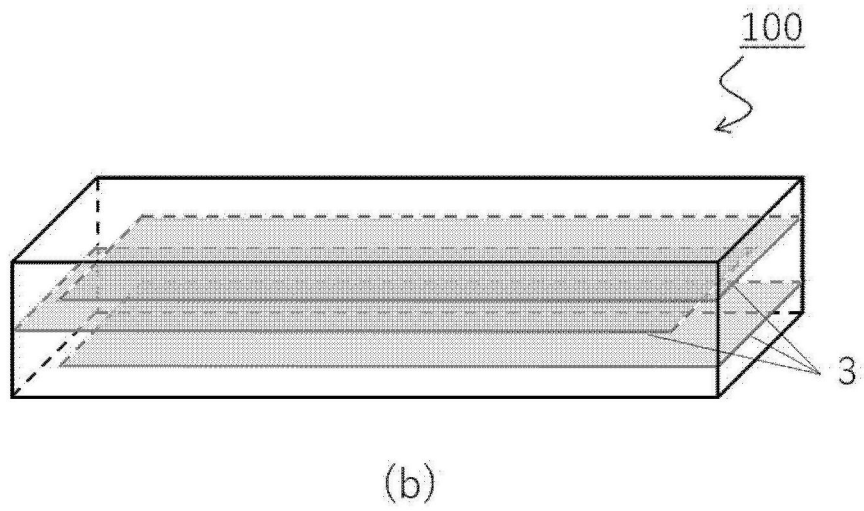
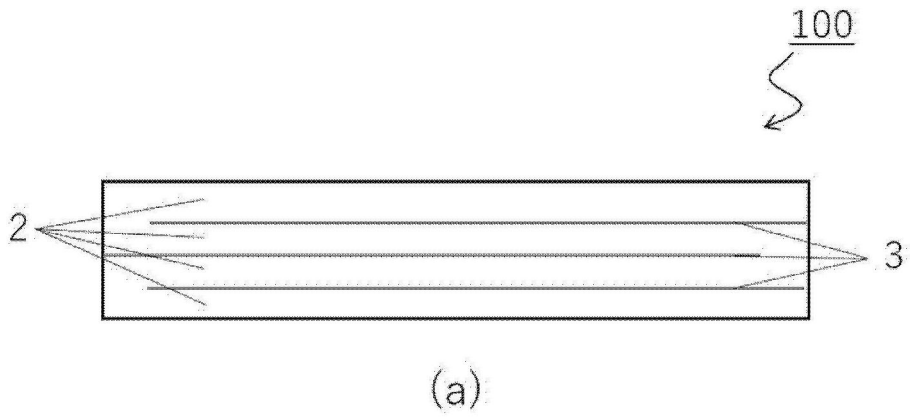


图1

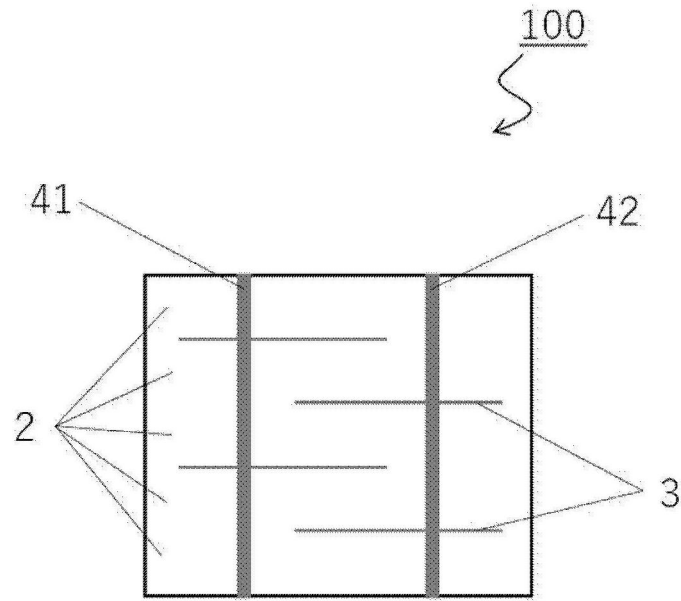
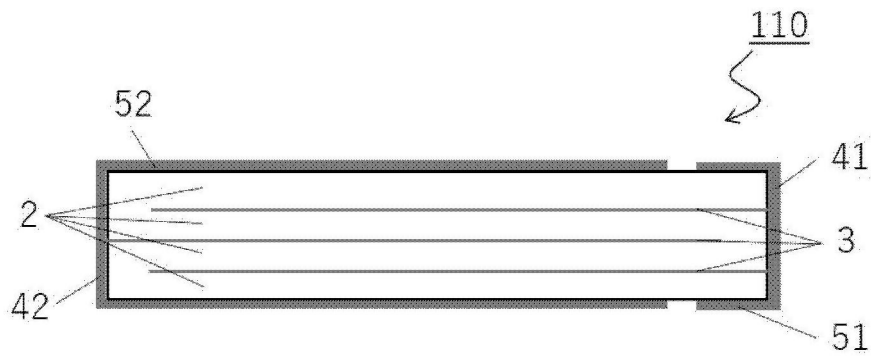
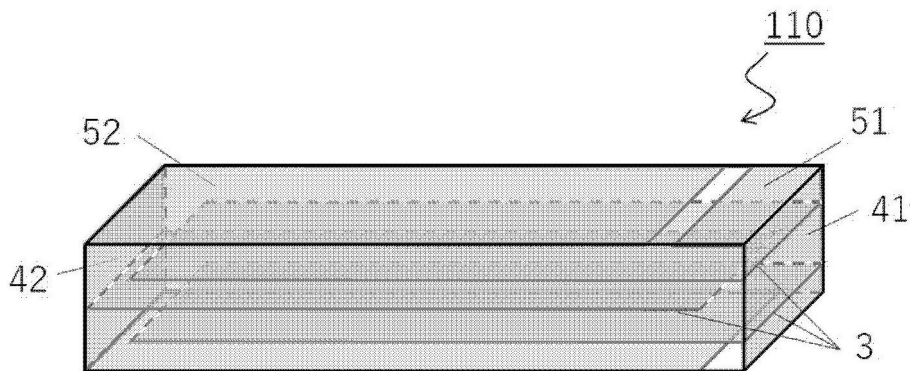


图2



(a)



(b)

图3

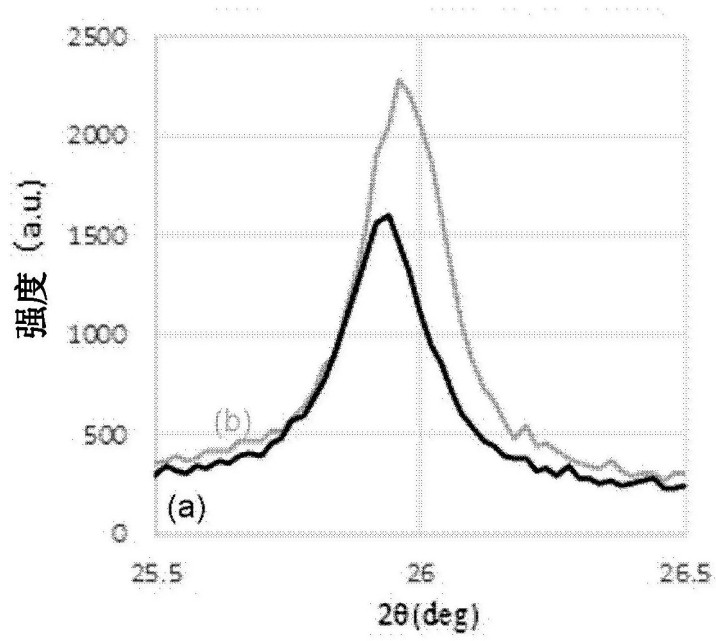


图4

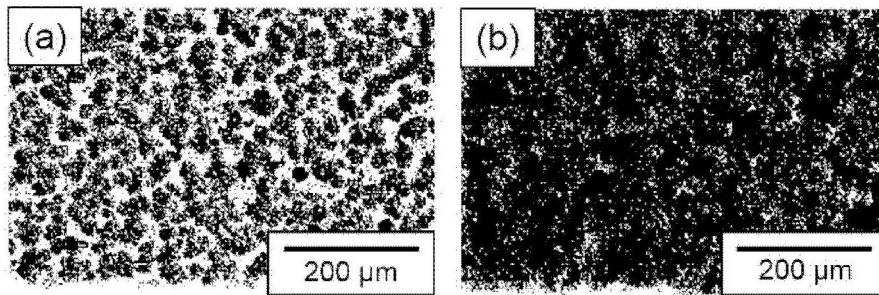


图5

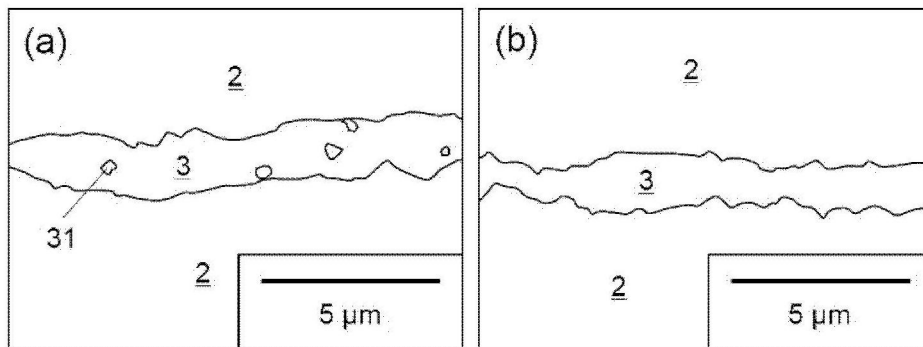


图6

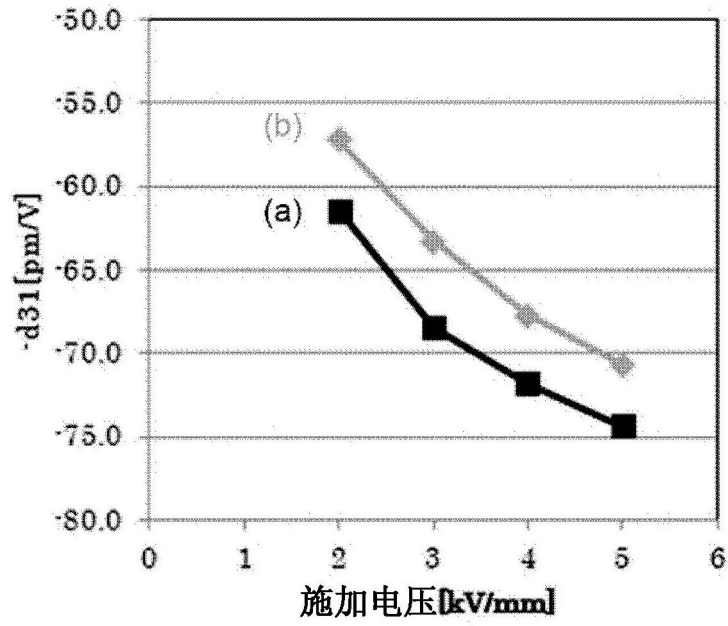


图7

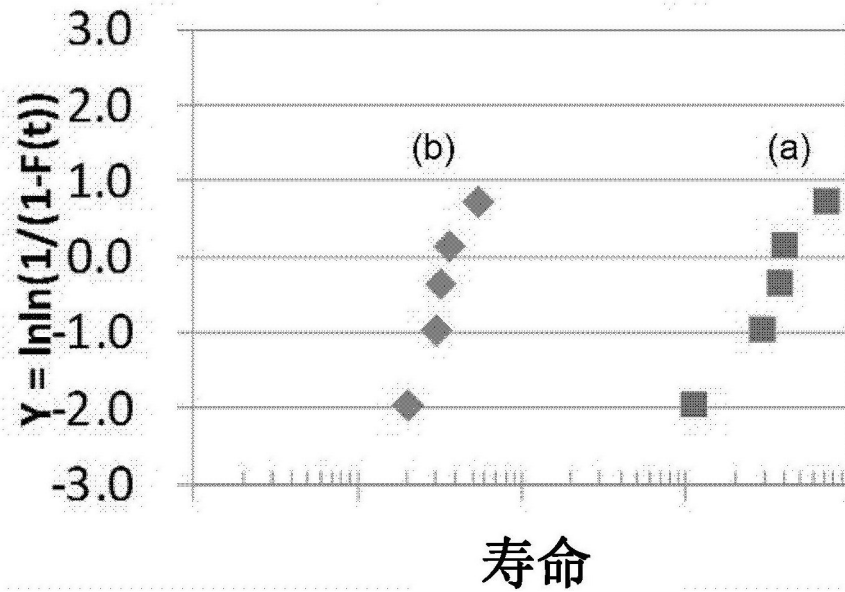


图8