

## 明 細 書

発明の名称： 無鉛圧電組成物、及び圧電素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、無鉛圧電組成物、及び圧電素子に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、圧電素子の多くは、P Z T（チタン酸ジルコン酸鉛）系の材料で構成されている。しかしながら、P Z Tに含まれる鉛成分が、環境負荷の原因となるため、問題視されており、近年、鉛を含まない無鉛材料からなる圧電素子の開発が進められている。

[0003] この種の無鉛材料としては、例えば、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる第1結晶相で形成された主相と、M－T i－O系スピネル化合物（元素Mは1～4価の元素）からなる第2結晶を含む副相とを有する無鉛圧電組成物が提案されている（特許文献1参照）。

[0004] 主相を構成するニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、もともと、圧電特性の低下の原因となる空隙が形成され易い物質であるものの、その主相中の空隙が、第2結晶を含む副相で充填されることにより、主相（第1結晶相）の構造が安定化されている。そのため、上記無鉛圧電組成物は、圧電特性に優れている。つまり、上記無鉛圧電組成物に対して力が加えられると電圧を発生し、また電圧が印加されると、上記無鉛圧電組成物の寸法の伸縮や形状の変化が生じる。

[0005] また、特許文献2に示されるように、従来、圧電素子として、N iを主成分とする内部電極と、非鉛系の圧電セラミック層とが交互に積層された積層体を有する積層型圧電素子が知られている。この種の積層型圧電素子では、低コスト化を実現するために、内部電極の材料（主成分）として、N iが使用されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5715309号公報

特許文献2：特許第5862983号公報

[0007] (発明が解決しようとする課題)

上記無鉛圧電組成物は、圧電特性に優れるものの、高温条件下（例えば、 $100^{\circ}\text{C}$ ）において、絶縁性が低いという問題があった。例えば、上述した積層型圧電素子の場合、絶縁性等について、高い信頼性が求められるものの、高温条件下（例えば、 $100^{\circ}\text{C}$ ）における絶縁性が低く、問題となっていた。

### 発明の概要

[0008] 本発明の目的は、圧電特性に優れると共に、高温条件下における絶縁性に優れる無鉛圧電組成物等を提供することである。

[0009] (課題を解決するための手段)

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を含む主相と、Mn酸化物を含む副相とを有し、前記Mn酸化物は、Scを0.05mol%以上5mol%以下含有する無鉛圧電組成物。

[0010] <2> 前記Mn酸化物は、 $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{MnTi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ のうち少なくとも1種を含む前記<1>に記載の無鉛圧電組成物。

[0011] <3> 前記副相の結晶粒子の最大粒子径が $94\mu\text{m}$ 以下である前記<1>又は<2>に記載の無鉛圧電組成物。

[0012] <4>

前記<1>から<3>の何れか1つに記載の無鉛圧電組成物と電極とが交互に積層された構造を有する圧電素子。

[0013] (発明の効果)

本発明によれば、圧電特性に優れると共に、高温条件下における絶縁性に優れる無鉛圧電組成物等を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施形態1に係る圧電素子の斜視図

[図2]実施形態2に係る圧電素子の断面図

### 発明を実施するための形態

- [0015] 以下、実施形態に係る無鉛圧電組成物及び圧電素子について説明する。
- [0016] 無鉛圧電組成物は、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を含む主相と、Mn酸化物を含む副相とを有する。
- [0017] 主相は、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる第1結晶相で形成される。ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、以下の組成式(1)で表される。
- [0018]  $(A_{1a}M_{1b})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4})O_{3+e} \cdots (1)$
- [0019] 元素A1はアルカリ金属であるLi、Na、Kのうちの少なくとも1種である。元素M1はアルカリ土類金属であるBa（バリウム）、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）のうちの少なくとも1種である。
- [0020] 上記組成式(1)において、元素A1と元素M1とは、ペロブスカイト構造のAサイトに配置され、Nb（ニオブ）、Mn（マンガン）、Ti（チタン）及びZr（ジルコニウム）は、Bサイトに配置される。
- [0021] 上記組成式(1)における係数a～eの値としては、ペロブスカイト構造が成立する値のうち、無鉛圧電組成物の電気的特性又は圧電特性（特に圧電定数 $d_{33}$ ）の観点で好ましい値が選択される。
- [0022] 具体的には、係数a、bは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ を満たし、 $a = 0$ （即ち、何れのアルカリ金属を含まない組成物）、 $b = 0$ （即ち、Ba、Ca、Srの何れも含まない組成物）は除外される。
- [0023] Aサイト全体に対する係数cは、 $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0.84 \leq c \leq 1.08$ が好ましく、 $0.88 \leq c \leq 1.07$ がより好ましい。
- [0024] 係数d1、d2、d3、d4は、 $0 < d1 < 1$ 、 $0 < d2 < 1$ 、 $0 < d3 < 1$ 、 $0 \leq d4 < 1$ 、 $d1 + d2 + d3 + d4 = 1$ を満たす。d1=0（Nbを含まない組成物）、d2=0（Mnを含まない組成物）、d3=0（Tiを含まない組成物）は除外される。Zrの係数d4はゼロであってもよい。

(即ち、Zrを含まない組成物であってもよい)。

[0025] 酸素の係数  $3 + e$  のうち、係数  $e$  は、通常3である酸素の係数に対し、酸素の欠損或いは過剰を示す正又は負の値である。酸素の係数  $3 + e$  は、主相がペロブスカイト型酸化物を構成する値を取り得る。係数  $e$  の典型的な値は、 $e = 0$  であり、 $0 \leq e \leq 0.1$  が好ましい。なお、係数  $e$  の値は、主相の組成の電気的な中性条件から算出することができる。ただし、主相の組成としては、電気的な中性条件からやや外れた組成も許容できる。

[0026] 上記組成式(1)で表されるニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物のうち、K、Na及びNbを主な金属成分とする酸化物は、「KNN」又は「KNN材」と称され、圧電特性、電気特性等に優れる。

[0027] なお、上記組成式(1)は、以下の組成式(1A)のように書き換えることができる。

[0028]  $(K_{a1}Na_{a2}Li_{a3}Ca_{b1}Sr_{b2}Ba_{b3})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4})O_{3+e} \cdots (1A)$

[0029] 上記組成式(1)と組成式(1A)とは等価であり、 $a1 + a2 + a3 = a$  であり、 $b1 + b2 + b3 = b$  である。Kの係数  $a1$  は、 $0 < a1 \leq 0.6$  であり、Naの係数  $a2$  は、 $0 < a1 \leq 0.6$  である。Liの係数  $a3$  は、 $0 \leq a3 \leq 0.2$  (好ましくは、 $0 \leq a3 \leq 0.1$ ) である。

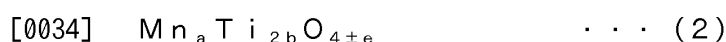
[0030] 副相は、Mn酸化物を含む第2結晶相で形成される。Mn酸化物は、Mn(マンガン)を含むと共に、Sc(スカンジウム)を、0.05mol%以上5mol%以下の割合で含む酸化物である。副相におけるScの含有割合(mol%)の求め方は、後述する。

[0031] なお、Mn酸化物が、 $Mn_2TiO_4$ を含む場合において、前記Mn酸化物は、Scを0.05mol%以上1mol%以下含有することが好ましい。

[0032] Mn酸化物としては、 $Mn_4Nb_2O_9$ 、 $MnTi_2O_4$ 、 $Mn_2TiO_4$ が挙げられる。Mn酸化物としては、例えば、 $Mn_4Nb_2O_9$ 、 $MnTi_2O_4$ 、 $Mn_2TiO_4$ のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

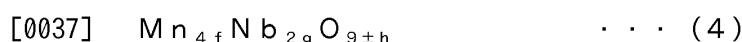
[0033] Mn酸化物が、Mn-Ti-O系酸化物の場合、前記Mn-Ti-O系酸

化物としては、スピネル型構造を維持することができ、かつ化合物の特性の変化が許容できる範囲であれば、上述した組成式 ( $MnTi_2O_4$ 、 $Mn_2TiO_4$ ) における標準的な各係数の値がずれたものであってもよく、例えば、以下の (2) 式や (3) 式で示される組成であってもよい。なお、以下の (2) 式や (3) 式で示される  $Mn-Ti-O$  系酸化物は、 $Na$ 、 $K$ 、 $Nb$ 、 $Zr$ 、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Sc$ 、 $Ni$  等の不純物元素を含んでいてもよい。



[0035] 上記組成式 (2) において、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.8 < b < 1.2$ 、 $e$  は酸素の欠損又は過剰を示す値である。また、上記組成式 (3) において、 $0.8 < c < 1.2$ 、 $0.8 < d < 1.2$ 、 $e$  は酸素の欠損又は過剰を示す値である。

[0036] また、 $Mn$  酸化物が、 $Mn-Nb-O$  系酸化物の場合、前記  $Mn-Nb-O$  系酸化物としては、スピネル型構造を維持することができ、かつ化合物の特性の変化が許容できる範囲であれば、上述した組成式 ( $Mn_4Nb_2O_9$ ) における標準的な各係数の値がずれたものであってもよく、例えば、以下の (4) 式で示される組成であってもよい。なお、以下の (4) 式で示される  $Mn-Nb-O$  系酸化物は、 $Na$ 、 $K$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Sc$ 、 $Ni$  等の不純物元素を含んでいてもよい。



[0038] 上記組成式 (4) において、 $0.8 < f < 1.2$ 、 $0.8 < g < 1.2$ 、 $h$  は酸素の欠損又は過剰を示す値である。

[0039] なお、 $Sc$  は、副相 (第2結晶相) の中に、固溶されていると推測される。 $Sc$  は、 $Mn$  酸化物の結晶構造のうち、主要な金属元素のサイトの一部に存在していると推測される。

[0040] 例えば、 $Mn$  酸化物が  $Mn_4Nb_2O_9$  の場合、 $Sc$  は、 $Mn$  (マンガン) サイトの一部や、 $Nb$  (ニオブ) サイトの一部に存在していると推測される。また、 $Mn$  酸化物が  $MnTi_2O_4$  の場合、 $Mn$  (マンガン) サイトの一部や

、Ti（チタン）サイトの一部に存在していると推測される。

[0041] 本実施形態の無鉛圧電組成物において、副相の結晶粒子の最大粒子径が $94\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、前記最大粒子径の下限值としては、本発明の目的を損なわない限り、特に制限はないが、例えば、 $0.8\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0042] また、本実施形態の無鉛圧電組成物において、副相の結晶粒子のD80が $83\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、前記D80の下限值としては、本発明の目的を損なわない限り、特に制限はないが、例えば、 $0.6\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0043] また、本実施形態の無鉛圧電組成物において、副相の結晶粒子の平均粒子径が $65\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、前記平均粒子径の下限值としては、本発明の目的を損なわない限り、特に制限はないが、例えば、 $0.4\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0044] なお、副相の結晶粒子の最大粒子径、D80、平均粒子径の測定方法は、後述する。

[0045] 本実施形態の無鉛圧電組成物は、本発明の目的を損なわない限り、副相として、2種類以上のMn酸化物を含んでもよい。

[0046] また、本実施形態の無鉛圧電組成物は、本発明の目的を損なわない限り、副相として、Mn酸化物を含む第2結晶相以外の他の結晶相（第3結晶相等）を含んでもよい。

[0047] 上述した条件を満たす第2結晶相を含む副相は、第1結晶相からなる主相内に散点状に分散して配置される。副相は、主相の微細な結晶の間に形成される空孔（空隙）を充填する。副相は、圧電特性を有していないが、このように主相と混在することによって、無鉛圧電組成物の焼結性や構造安定性を向上させると共に、高温条件下における絶縁性を向上させる。

[0048] なお、本実施形態において、無鉛圧電組成物に含まれる副相の割合は、本発明の目的を損なわない限り、特に制限はないが、例えば、 $0.5$ 体積%以上 $5$ 体積%以下が好ましい。

[0049] 次いで、図1を参照しつつ実施形態1に係る圧電素子200を説明する。

図1は、実施形態1に係る圧電素子200の斜視図である。本実施形態の圧電素子200は、図1に示されるように、外観が円板状であり、円板状の圧電層（圧電セラミック層の一例）100と、その圧電層100の上面と下面に取り付けられる電極301、302とを備える。圧電層100は、上述した無鉛圧電組成物により形成される。圧電層100は、厚み方向に分極されている。電極301、302は、例えば、Auからなる。

[0050] ここで、実施形態1に係る圧電素子200の製造方法の一例を説明する。

まず、主相を形成するために必要な、複数種の原料粉末を用意し、それらの原料粉末を、目的とする組成となるように秤量する。原料粉末としては、主相に含まれる各元素の酸化物、各元素の炭酸塩、各元素の水酸化物等であってもよい。秤量後の各原料粉末の混合物にエタノールを加えたものを、ボールミルを用いて、好ましくは15時間以上湿式混合してスラリーを得る。得られたスラリーを乾燥し、乾燥後に得られた混合粉末を、例えば、大気雰囲気下で600～1000℃の温度条件で、1～10時間仮焼して、粉末状の主相仮焼物を得る。

[0051] また、副相を形成するために必要な、複数種の原料粉末を用意し、それらの原料粉末を、目的とする組成となるように秤量する。その際、必須の原料粉末として、Mnを含む化合物と、Scを含む化合物とがそれぞれ使用される。Scを含む化合物からなる原料粉末については、副相中におけるScの含有量が0.05mol%以上5mol%以下となるように、その添加量が調整される。なお、原料粉末としては、副相に含まれる各元素の酸化物、各元素の炭酸塩、各元素の水酸化物等であってもよい。秤量後の各原料粉末の混合物にエタノールを加えたものを、ボールミルを用いて、好ましくは15時間以上湿式混合してスラリーを得る。得られたスラリーを乾燥し、乾燥後に得られた混合粉末を、例えば、大気雰囲気下で600～1000℃の温度条件で、1～10時間仮焼して、副相仮焼物を得る。

[0052] 次いで、得られた主相仮焼物及び副相仮焼物に対して、分散剤、バインダ

及びエタノールを加え、それらの混合物を粉碎・混合してスラリーを得る。その後、得られたスラリーを乾燥し、得られた乾燥物を、適宜、造粒したものを、例えば、20 MPaの圧力条件で一軸プレスすることにより、円板状のプレ成形体を得る。そして、そのプレ成形体に対して、例えば150 MPaの圧力条件でCIP処理（冷間静水圧成形処理）を行うことにより、成形体を得る。

[0053] 続いて、得られた成形体を、例えば200～400℃の温度条件で2～10時間保持することで、脱バインダ処理を行う。そして、脱バインダ処理後の成形体を、例えば1000～1200℃の温度条件下で、かつNi/NOの平衡酸素分圧より1桁以上還元側になるように圧力を制御した還元雰囲気下で、2～5時間保持して焼成することにより、圧電層を得る。

[0054] 得られた圧電層の両表裏面に、例えばスパッタリング法により、Auからなる電極を形成する。その後、圧電層に電極が形成された積層物に対して、50℃のシリコンオイル中で、5 kV/mmの直流電圧を印加する分極処理を行うことにより、圧電層の電圧特性を発現させる。このようにして、圧電素子200が得られる。

[0055] 次いで、図2を参照しつつ実施形態2に係る圧電素子10を説明する。図2は、実施形態2に係る圧電素子10の断面図である。本実施形態の圧電素子10は、図2に示されるように、圧電層（電圧セラミック層の一例）11と、圧電層11に接する複数の内部電極12、13と、内部電極12、13に接続される2つの外部電極14、15とを備える。圧電層11は、上述した無鉛圧電組成物により形成される。内部電極12、13は、卑金属（例えば、ニッケル）を主成分する。圧電層11と内部電極12、13とは、交互に積層されている。より具体的には、圧電層11と内部電極12、13とは、圧電層11、内部電極12、圧電層11、内部電極13、圧電層11等の順で積層されており、1つの圧電層11が2つの内部電極12、13によって挟まれている。2つの外部電極14、15は、圧電層11と内部電極12、13との積層体の外面に配されている。外部電極14、15は、例えばA

uを主成分とする。1つの圧電層11に接する2つの内部電極12, 13のうち一方の内部電極12の一端は、一方の外部電極14に接続され、他方の内部電極13の一端は、他方の外部電極15に接続されている。外部電極14, 15間に電圧が印加されることで圧電層11が伸縮し、圧電素子10全体が伸縮する。

[0056] ここで、実施形態2に係る圧電素子10の製造方法の一例を説明する。先ず、主相を形成するために必要な、複数種の原料粉末を用意し、それらの原料粉末を、目的とする組成となるように秤量する。原料粉末としては、主相に含まれる各元素の酸化物、各元素の炭酸塩、各元素の水酸化物等であってもよい。秤量後の各原料粉末の混合物にエタノールを加えたものを、ボールミルを用いて、好ましくは15時間以上湿式混合してスラリーを得る。得られたスラリーを乾燥し、乾燥後に得られた混合粉末を、例えば、大気雰囲気下で600～1000℃の温度条件で、1～10時間仮焼して、粉末状の主相仮焼物を得る。

[0057] また、副相を形成するために必要な、複数種の原料粉末を用意し、それらの原料粉末を、目的とする組成となるように秤量する。その際、必須の原料粉末として、Mnを含む化合物と、Scを含む化合物とがそれぞれ使用される。Scを含む化合物からなる原料粉末については、副相中におけるScの含有量が0.05mol%以上5mol%以下となるように、その添加量が調整される。なお、原料粉末としては、副相に含まれる各元素の酸化物、各元素の炭酸塩、各元素の水酸化物等であってもよい。秤量後の各原料粉末の混合物にエタノールを加えたものを、ボールミルを用いて、好ましくは15時間以上湿式混合してスラリーを得る。得られたスラリーを乾燥し、乾燥後に得られた混合粉末を、例えば、大気雰囲気下で600～1000℃の温度条件で、1～10時間仮焼して、粉末状の副相仮焼物を得る。

[0058] 次いで、得られた主相仮焼物及び副相仮焼物に対して、分散剤、バインダ及び有機溶剤（例えば、トルエン）を加え、それらの混合物を粉碎・混合してスラリーを得る。その後、ドクターブレード法等を使用して、スラリーを

シート形状に加工することにより、セラミックグリーンシートを作製する。

[0059] 次に、内部電極用導電性ペーストを用いて、セラミックグリーンシートの一面に、例えばスクリーン印刷により、内部電極となる電極層を形成する。電極層は、卑金属を主成分とし、例えば、ニッケル（Ni）を主成分とする。

[0060] その後、電極層が形成された複数のセラミックグリーンシートを、電極層が両側面から互い違いに露出するように積層し、得られた積層体の表裏両面に、更に、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートをそれぞれ積層する。得られた積層体を圧着することにより、セラミックグリーンシートと電極層とが交互に積層された積層体を得る。この積層体を、所望の形状に切断し、その後、例えば200～400℃の温度条件で、2～10時間保持することで、脱バインダ処理を行う。

[0061] 脱バインダ処理後の積層体を、例えば1000～1200℃の温度条件下で、かつNi/NOの平衡酸素分圧より1桁以上還元側になるように圧力を制御した還元雰囲気下で、2～5時間保持して焼成する。

[0062] 焼成後の積層体の側面を適宜、研磨した後、例えばスパッタリング法により、Auからなる一対の外部電極を積層体の側面に形成する。一対の外部電極は、積層体を間に置きつつ互いに向かい合うように形成される。外部電極が形成された積層体に対して、分極処理を行うことにより、圧電素子10が得られる。このようにして無鉛圧電組成物からなる圧電層と、電極（内部電極）とが交互に積層された構造を有する圧電素子（積層型圧電素子）10が得られる。

[0063] 上述した実施形態1及び実施形態2の製造方法は共に一例であり、圧電素子を製造するための他の種々の工程や処理条件を採用可能である。例えば、主相と副相の各仮焼物を予め別個に生成した後に両者の粉末を混合して焼成する代わりに、最終的な無鉛圧電組成物の組成に応じた量比で原料を混合し、その混合物を焼成してもよい。ただし、主相と副相の仮焼物を予め別個に生成した後にそれらを混合する方法によれば、主相と副相の組成をより厳密

に管理し易いので、無鉛圧電組成物の歩留まりを高めることが可能である。  
また、副相としては、2種類の結晶相からなるものであってもよい。また、  
電極の材料としては、白金（Pt）、銀パラジウム（Ag-Pd）、銀（Ag）等の金属又は合金を用いてもよい。

[0064] 本明細書で開示される無鉛圧電組成物及び圧電素子は、圧電特性に優れると共に、高温条件下における絶縁性に優れる。このような無鉛圧電組成物及び圧電素子は、振動検知用途、圧力検知用途、発振用途、圧電デバイス用途等に広く用いることが可能である。例えば、各種振動を検知するセンサ類（ノックスセンサ及び燃焼圧センサ等）、振動子、アクチュエータ、フィルタ等の圧電デバイス、高電圧発生装置、マイクロ電源、各種駆動装置、位置制御装置、振動抑制装置、流体吐出装置（塗料吐出及び燃料吐出等）等を利用することができる。

### 実施例

[0065] 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0066] [実施例1～9、実施例11～20及び比較例1～6]  
(主相仮焼物の作製)

原料粉末として、 $K_2CO_3$ 粉末、 $Na_2CO_3$ 粉末、 $Nb_2O_5$ 粉末、 $TiO_2$ 粉末、 $ZrO_2$ 粉末、 $MnCO_3$ 粉末、 $BaCO_3$ 粉末を用意し、これらの各原料粉末を、各元素の含有量（mol%）が表1に示される値となるように秤量した。秤量後の各原料粉末の混合物に、適量のエタノールを加えたものを、ボールミルを用いて15時間湿式混合してスラリーを得た。得られたスラリーを乾燥し、乾燥後に得られた混合粉末を、大気雰囲気下で600～1100℃の温度条件で、1～10時間仮焼して、粉末状の主相仮焼物を得た。

[0067] (副相仮焼物の作製)

原料粉末として、 $MnCO_3$ 粉末、 $TiO_2$ 粉末、 $Nb_2O_5$ 粉末、 $Li_2CO_3$ 粉末、 $Sc_2O_3$ 粉末を用意した。これらの原料粉末から、各実施例等に対応

して、それぞれ必要な原料粉末を選択した上で、表2、表4、表5の何れかに示される組成であり、かつその組成に対応したS cの含有量(m o l %)となるように、各原料粉末を秤量した。秤量後の各原料粉末の混合物に、適量のエタノールを加えたものを、ボールミルを用いて15時間湿式混合してスラリーを得た。得られたスラリーを乾燥し、乾燥後に得られた混合粉末を、大気雰囲気下で600～1100℃の温度条件で、1～10時間仮焼して、粉末状の副相仮焼物を得た。

[0068] (圧電素子の作製)

得られた主相仮焼物と副相仮焼物に対して、分散剤、バインダ及びエタノールを加え、それらの混合物を粉碎・混合してスラリーを得た。その後、得られたスラリーを乾燥し、得られた乾燥物を、適宜、造粒したものを、20 MP aの圧力条件で一軸プレスすることにより、円板状のプレ成形体を得た。そして、そのプレ成形体に対して、150 MP aの圧力条件でC I P処理(冷間静水圧成形処理)を行うことにより、成形体を得た。なお、主相仮焼物と副相仮焼物との混合比は、主相と副相との比(体積%)が97:3となるように調整した。

[0069] 得られた成形体を、200～400℃の温度条件で2～10時間保持することで、脱バインダ処理を行った。そして、脱バインダ処理後の成形体を、1000～1200℃の温度条件下で、かつN i /N Oの平衡酸素分圧より1桁以上還元側になるように圧力を制御した還元雰囲気下で、2時間保持して焼成することにより、圧電層を得た。なお、圧電層に含まれる副相等の粒子径は、焼成温度を適宜、設定することで調整した。例えば、焼成温度が高いと、粒子径が大きくなる。

[0070] 得られた圧電層の両表裏面に、スパッタリング法により、A uからなる電極を形成した。その後、圧電層に電極が形成された積層物に対して、50℃のシリコンオイル中で、5 k V / m mの直流電圧を印加する分極処理を行うことにより、圧電層の電圧特性を発現させて、圧電素子を得た。

[0071] [実施例10]

実施例 10 は、2 種類の副相（副相 a、副相 b）を含む無鉛圧電組成物を使用した圧電素子である。後述するように、2 種類の副相仮焼物を使用したこと以外は、上述した実施例 1 等と同様にして、実施例 10 の圧電素子を作製した。

[0072] 原料粉末として、 $\text{MnCO}_3$  粉末、 $\text{TiO}_2$  粉末、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  粉末を用意し、これらの原料粉末から、各副相（副相 a、副相 b）用として、それぞれ必要な原料粉末を選択した上で、表 3 に示される組成であり、かつ表 3 に示される Sc の含有量（mol%）となるように、各原料粉末を秤量した。そして、各副相（副相 a、副相 b）用として、秤量された各原料粉末の 2 種類の混合物について、それぞれ実施例 1 等と同様の製造方法により、2 種類の粉末状の副相仮焼物を得た。

[0073] なお、圧電素子の圧電層の製造時に、主相仮焼物と、一方の副相（副相 a）用の副相仮焼物と、他方の副相（副相 b）用の副相仮焼物との混合比は、無鉛圧電組成物における主相と、副相 a と、副相 b との比（体積%）が、97 : 1.5 : 1.5 となるように調整した。

[0074] [圧電定数  $d_{33}$ ]

各実施例及び各比較例の圧電素子（圧電層）について、 $d_{33}$ メータ（製品名「ZJ-4B」、中国科学院声楽研究所製）を用いて圧電定数（pC/N）を測定した。結果は、表 2～表 5 に示した。

[0075] [高温条件下における絶縁抵抗]

各実施例及び各比較例の電圧素子について、以下に示される方法により、高温条件下における絶縁抵抗（ $\Omega \cdot \text{m}$ ）を測定した。100℃のシリコーンオイル中に、電圧素子を入れた状態で、直流電圧を 5 kV/mm の条件で 1 分間印加したときの絶縁抵抗（ $\Omega \cdot \text{m}$ ）を測定した。結果は、表 2～表 5 に示した。

[0076] [主相の分析]

各実施例及び各比較例の各電圧素子（圧電層）について、電子プローブ・マイクロアナライザー（EPMA）を用いて、以下に示される方法で、主相

の組成分析を行った。圧電素子の圧電層を、厚み方向に切断し、その切断面を研磨した。そして、その研磨面を、E P M Aを用いて、5 0 0 0 倍の倍率で撮影し、得られた画像から、主相中の任意の結晶粒子3点を選択し、それら3点の結晶粒子について定量分析を行った。そして、その3点の結晶粒子における各元素の含有量の平均値を、主相の各元素の含有量 (m o l %) とした。結果は、表 1 に示した。

[0077] 〔副相の分析〕

各実施例及び各比較例の前記研磨面について、粉末X線回折法 (X R D : X - ray diffraction) を利用して、副相に含まれる化合物の組成の同定を行った。X R D の測定条件は、以下の通りである。

[0078] < X R D の測定条件 >

測定装置：粉末X線回折装置

範囲：5. 0 0 ° ~ 7 0. 0 0 °

波長：0. 7 オングストローム

[0079] また、各実施例及び各比較例の各電圧素子 (圧電層) について、E P M Aを用いて、以下に示される方法で、副相の定性分析を行った。各実施例等について、主相の分析で使用した圧電層の研磨面を、5 0 0 0 倍の倍率で撮影し、得られた画像を用いて、S c (スカンジウム) の元素マッピングを行った。そして得られた元素マッピング像から、副相におけるS cの有無を確認した。実施例 1 ~ 2 0 では、何れも副相にS cが存在することが確かめられた。また、比較例 4, 5 でも、副相にS cが存在することが確かめられた。なお、比較例 1 ~ 3 及び比較例 6 では、副相において、S cの存在は認められなかった。

[0080] 〔副相の結晶粒子の粒径 (最大粒子径、平均粒子径、D 8 0) 〕

実施例 5、実施例 1 4 ~ 2 0 及び比較例 6 の前記研磨面を、走査型電子顕微鏡 (S E M : Scanning Electron Microscope) を用いて、5 0 0 0 倍の倍率で撮影し、得られたS E M画像 (反射電子像) に対して、一辺が2 5 0 μ m の正方形の測定範囲を設定した。そして、その測定範囲内に存在する、複

数の結晶粒子について、画像解析ソフトを使用して、それぞれ長軸径と短軸径とを求めた。結晶粒子における長軸径と短軸径とは互いに直交し、また、長軸径と短軸径とはそれぞれ各軸における最大値とした。そして、各結晶粒子について、それぞれ長軸径と短軸径の平均値を、各結晶粒子の粒径（粒子径）とした。このようにして求められた、上記測定範囲内の各結晶粒子の粒径の平均値を、副相の結晶粒子の平均粒子径（ $\mu\text{m}$ ）とした。結果は、表5に示した。

- [0081] また、上記測定範囲内の各結晶粒子の中で、もっとも大きな長軸径の値を、副相の結晶粒子の最大粒子径（ $\mu\text{m}$ ）とした。結果は、表5に示した。
- [0082] また、上記測定範囲内の各結晶粒子について、粒径の小さい方から順に並べた粒度分布を作成し、その粒度分布について、個数基準の累積80％粒子径（D80）を求めた。結果は、表5に示した。
- [0083] [表1]

| 主相            |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 元素            | A 1   |       | M 1   | N b   | M n   | T i   | Z r   |
|               | K     | N a   | B a   |       |       |       |       |
| 係数            | a     |       | b     | d     |       |       |       |
|               | a1    | a2    | b3    | d1    | d2    | d3    | d4    |
|               | 0.467 | 0.517 | 0.016 | 0.956 | 0.014 | 0.014 | 0.018 |
| 含有量<br>(mol%) | 23.7  | 26.2  | 0.8   | 47.1  | 0.7   | 0.7   | 0.8   |

[0084]

[表2]

|       | 副相                                             |           | 絶縁抵抗<br>( $\Omega \cdot m$ ) | 圧電定数 $d_{33}$<br>(pC/N) |
|-------|------------------------------------------------|-----------|------------------------------|-------------------------|
|       | 組成                                             | Sc (mol%) |                              |                         |
| 比較例 1 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | 0         | $5 \times 10^5$              | 120                     |
| 比較例 2 | Mn <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> | 0         | $1 \times 10^6$              | 115                     |
| 比較例 3 | LiTiO <sub>4</sub>                             | 0         | $4 \times 10^4$              | 126                     |
| 実施例 1 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | 0.1       | $2 \times 10^{10}$           | 118                     |
| 実施例 2 | Mn <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> | 0.1       | $1 \times 10^{10}$           | 125                     |
| 比較例 4 | LiTiO <sub>4</sub>                             | 0.1       | $2 \times 10^5$              | 118                     |
| 実施例 3 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | 0.05      | $3 \times 10^{10}$           | 118                     |
| 実施例 4 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | 0.3       | $1 \times 10^{10}$           | 113                     |
| 実施例 5 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | 1         | $1 \times 10^{10}$           | 124                     |
| 実施例 6 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | 3         | $8 \times 10^9$              | 117                     |
| 実施例 7 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | 5         | $6 \times 10^9$              | 114                     |
| 比較例 5 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | 7         | 測定不能                         | 測定不能                    |
| 実施例 8 | Mn <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> | 0.05      | $2 \times 10^{10}$           | 121                     |
| 実施例 9 | Mn <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> | 3         | $1 \times 10^{10}$           | 116                     |

[0085] [表3]

|         | 副相 a                                           |           | 副相 b                             |           | 絶縁抵抗<br>( $\Omega \cdot m$ ) | 圧電定数 $d_{33}$<br>(pC/N) |
|---------|------------------------------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|------------------------------|-------------------------|
|         | 組成                                             | Sc (mol%) | 組成                               | Sc (mol%) |                              |                         |
| 実施例 1 0 | Mn <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> | 0.1       | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.1       | $1 \times 10^{10}$           | 130                     |

[0086] [表4]

|         | 副相                               |           | 絶縁抵抗<br>( $\Omega \cdot m$ ) | 圧電定数 $d_{33}$<br>(pC/N) |
|---------|----------------------------------|-----------|------------------------------|-------------------------|
|         | 組成                               | Sc (mol%) |                              |                         |
| 実施例 5   | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1         | $1 \times 10^{10}$           | 124                     |
| 実施例 1 1 | Mn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> | 0.05      | $1 \times 10^{10}$           | 118                     |
| 実施例 1 2 | Mn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> | 1         | $2 \times 10^{10}$           | 121                     |
| 実施例 1 3 | Mn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> | 3         | $7 \times 10^9$              | 118                     |

[0087]

[表5]

|         | 副相                               |           | 絶縁抵抗<br>( $\Omega \cdot m$ ) | 圧電定数 $d_{33}$<br>(pC/N) | 最大粒子径<br>( $\mu m$ ) | D80<br>( $\mu m$ ) | 平均粒子径<br>( $\mu m$ ) |
|---------|----------------------------------|-----------|------------------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
|         | 組成                               | Sc (mol%) |                              |                         |                      |                    |                      |
| 実施例 1 4 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1         | $4 \times 10^{10}$           | 125                     | 0.8                  | 0.6                | 0.4                  |
| 実施例 1 5 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1         | $2 \times 10^{10}$           | 124                     | 15                   | 12                 | 9                    |
| 実施例 5   | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1         | $1 \times 10^{10}$           | 124                     | 40                   | 32                 | 21                   |
| 実施例 1 6 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1         | $8 \times 10^9$              | 122                     | 52                   | 46                 | 38                   |
| 実施例 1 7 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1         | $4 \times 10^9$              | 124                     | 58                   | 54                 | 41                   |
| 実施例 1 8 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1         | $3 \times 10^9$              | 118                     | 67                   | 60                 | 48                   |
| 実施例 1 9 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1         | $1 \times 10^9$              | 118                     | 94                   | 83                 | 65                   |
| 実施例 2 0 | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1         | $7 \times 10^8$              | 118                     | 126                  | 115                | 89                   |
| 比較例 6   | MnTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0         | $1 \times 10^6$              | 107                     | 51                   | 40                 | 35                   |

[0088] 表 2 及び表 3 に示されるように、実施例 1 ～ 1 0 の圧電素子に使用される無鉛圧電組成物は、Mn 酸化物 (MnTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び／又は Mn<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) を含む副相を有している。実施例 1 ～ 1 0 において、Mn 酸化物は、Sc を 0 . 0 5 m o l % 以上 5 m o l % 以下の割合で含有する。このような実施例 1 ～ 1 0 は、高温条件下での絶縁抵抗が  $1 \times 10^{10} \Omega \cdot m$  以上となっており、高温条件下での絶縁性に優れることが確かめられた。

[0089] 比較例 1 は、MnTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を含む副相を有しているものの、その副相中に、Sc (スカンジウム) が含まれていない場合である。このような比較例 1 では、絶縁抵抗が  $5 \times 10^5 \Omega \cdot m$  となり、高温条件下での絶縁性が低いことが確かめられた。

[0090] 比較例 2 は、Mn<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> を含む副相を有しているものの、その副相中に、Sc (スカンジウム) が含まれていない場合である。このような比較例 2 では、絶縁抵抗が  $5 \times 10^6 \Omega \cdot m$  となり、高温条件下での絶縁性が低いことが確かめられた。

[0091] 比較例 3 は、Mn 酸化物ではない、LiTiO<sub>4</sub> を含む副相を有する場合であり、しかも、その副相中に、Sc (スカンジウム) が含まれていない場合である。このような比較例 3 では、絶縁抵抗が  $4 \times 10^4 \Omega \cdot m$  となり、高温条件下での絶縁性が低いことが確かめられた。

[0092] 比較例 4 は、Mn 酸化物ではない、LiTiO<sub>4</sub> を含む副相を有する場合で

あり、かつその副相中に、Sc（スカンジウム）が0.1mol%の割合で含まれている場合である。このような比較例4では、絶縁抵抗が $2 \times 10^5 \Omega \cdot m$ となり、高温条件下での絶縁性が低いことが確かめられた。

[0093] 比較例5は、実施例1等と同様のMn酸化物を含む副相を有しているものの、その副相中に含まれるSc（スカンジウム）の含有量が多過ぎる場合である。このような比較例5では、絶縁抵抗の測定が行えない程、絶縁性が低いことが確かめられた。

[0094] なお、実施例1～10は、表2及び表3に示されるように、圧電定数 $d_{33}$ の測定結果より、圧電特性に優れることが確かめられた。

[0095] また、表4及び表5に示されるように、実施例11～20の圧電素子に使用される無鉛圧電組成物は、Mn酸化物（ $Mn_2TiO_4$ ）を含む副相を有している。実施例11～20において、Mn酸化物は、Scを0.05mol%以上3mol%以下の割合で含有する。このような実施例11～20は、高温条件下での絶縁抵抗が $7 \times 10^8 \Omega \cdot m$ 以上となっており、高温条件下での絶縁性に優れることが確かめられた。また、実施例11～20は、表4及び表5に示されるように、圧電定数 $d_{33}$ の測定結果より、圧電特性に優れることが確かめられた。

[0096] 比較例6は、Mn酸化物（ $Mn_2TiO_4$ ）がScを含まない場合である。このような比較例6では、圧電特性、絶縁性に問題があった。

[0097] また、表4に示されるように、副相のMn酸化物が $Mn_2TiO_4$ である場合において、前記Mn酸化物が、Scを0.05mol%以上1mol%以下含有していると、更に、絶縁性に優れる。

[0098] また、表5に示されるように、副相の結晶粒子の最大粒子径が $94 \mu m$ 以下（又は、副相の結晶粒子のD80が $83 \mu m$ 以下、又は、副相の結晶粒子の平均粒子径が $65 \mu m$ 以下）であると、更に、絶縁性に優れる。

### 符号の説明

[0099] 10, 200…圧電素子、11, 100…圧電層（圧電セラミック層）、12, 13…内部電極、14, 15…外部電極、301, 302…電極

### 請求の範囲

- [請求項1]           ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を含む主相と、  
                  Mn酸化物を含む副相とを有し、  
                  前記Mn酸化物は、Scを0.05mol%以上5mol%以下含有する無鉛圧電組成物。
- [請求項2]           前記Mn酸化物は、 $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{MnTi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$   
のうち少なくとも1種を含む請求項1に記載の無鉛圧電組成物。
- [請求項3]           前記副相の結晶粒子の最大粒子径が $94\mu\text{m}$ 以下である請求項1又は請求項2に記載の無鉛圧電組成物。
- [請求項4]           請求項1から請求項3の何れか一項に記載の無鉛圧電組成物と電極とが交互に積層された構造を有する圧電素子。