

明 細 書

発明の名称：圧電素子、および圧電素子の製造方法

技術分野

[0001] 本明細書によって開示される技術は、圧電素子、および圧電素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、圧電性を示すセラミックスとして、P Z T（チタン酸ジルコン酸鉛）が広く利用されている。しかし、P Z Tは成分に鉛を含むために、環境負荷が問題視されており、鉛を含まない圧電セラミックスの開発が求められている。

[0003] また、圧電セラミック電子部品は、圧電セラミック層となるセラミックグリーンシートと電極となる導電膜とを積層し、共焼成することで製造されることが一般的である。電極材料としては、P t、A g－P d合金などが広く用いられている。しかし、これらの電極材料は高価であり、かつ、マイグレーションが発生しやすいため、近年、代替品として、安価でマイグレーションの発生を抑制できるN i（ニッケル）が提案されている。N iは、大気雰囲気中で焼成すると容易に酸化されてしまうことから、還元雰囲気中で焼成する必要がある。しかし、圧電セラミック材料として鉛を含有したチタン酸ジルコン酸系材料やチタン酸鉛系材料が用いられている場合、これらの材料を還元雰囲気中で焼成しようとするると鉛が還元されてしまい、所望の安定した圧電特性を得ることができない。

[0004] 近年、鉛を含まず、還元雰囲気中で焼成を行っても圧電性が発現する無鉛圧電セラミック素材の有力候補の1つとして、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主相とする無鉛圧電磁器組成物が各種開発されている（特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5862983号公報

特許文献2：特許第6489333号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のような無鉛圧電磁器組成物は、誘電損失 ($\tan \delta$) が約5%と比較的大きく、絶縁性などに懸念がある。このため、数十℃で高電界が印加される分極処理時やデバイスとして駆動される際に、リークや絶縁破壊が生じたり、温度が上昇しやすくなったりするおそれがある。

課題を解決するための手段

[0007] 本明細書によって開示される圧電素子は、組成式 $(A_{1a}M_{1b})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4}Hf_{d5})O_{3+e}$ (但し、元素A1はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、元素M1はBa、Ca、Srのうちの少なくとも1種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ であり、 c は $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0 < d1 < 1$ 、 $0 < d2 < 1$ 、 $0 < d3 < 1$ 、 $0 \leq d4 < 1$ 、 $0 \leq d5 < 1$ 、 $d1 + d2 + d3 + d4 + d5 = 1$ であり、 e は酸素の欠損あるいは過剰を示す値) 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からなる主相を含み、 $b / (d3 + d4 + d5) \leq 1$ を満たす無鉛圧電磁気組成物からなる圧電体と、卑金属を主成分とし、前記圧電体に接する電極と、を備える。

[0008] また、本明細書によって開示される圧電素子の製造方法は、組成式 $(A_{1a}M_{1b})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4}Hf_{d5})O_{3+e}$ (但し、元素A1はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、元素M1はBa、Ca、Srのうちの少なくとも1種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ であり、 c は $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0 < d1 < 1$ 、 $0 < d2 < 1$ 、 $0 < d3 < 1$ 、 $0 \leq d4 < 1$ 、 $0 \leq d5 < 1$ 、 $d1 + d2 + d3 + d4 + d5 = 1$ であり、 e は酸素の欠損あるいは過剰を示す値) 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からなる主相を含み、 $b / (d3 + d4 + d5) \leq 1$ を満たす無鉛圧電磁気組成物の原料を混合し、焼成して仮焼粉を得

る仮焼工程と、前記仮焼粉を含む成形体を作成する成形工程と、前記成形体上に卑金属を主成分とする電極層を形成する電極形成工程と、前記成形体と前記電極層とを還元雰囲気下で共焼成する共焼成工程と、を含む。

発明の効果

[0009] 本明細書によって開示される圧電素子、および圧電素子の製造方法によれば、誘電損失を低下させ、絶縁性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施形態の圧電素子の断面図

発明を実施するための形態

[0011] [実施形態の概要]

(1) 本明細書によって開示される圧電素子は、組成式 $(A_{1-a}M_{1-b})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4}Hf_{d5})O_{3+e}$ (但し、元素A1はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、元素M1はBa、Ca、Srのうちの少なくとも1種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ であり、 c は $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0 < d1 < 1$ 、 $0 < d2 < 1$ 、 $0 < d3 < 1$ 、 $0 \leq d4 < 1$ 、 $0 \leq d5 < 1$ 、 $d1 + d2 + d3 + d4 + d5 = 1$ であり、 e は酸素の欠損あるいは過剰を示す値)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からなる主相を含み、 $b / (d3 + d4 + d5) \leq 1$ を満たす無鉛圧電磁気組成物からなる圧電体と、卑金属を主成分とし、前記圧電体に接する電極と、を備える。

[0012] また、本明細書によって開示される圧電素子の製造方法は、組成式 $(A_{1-a}M_{1-b})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4}Hf_{d5})O_{3+e}$ (但し、元素A1はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、元素M1はBa、Ca、Srのうちの少なくとも1種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ であり、 c は $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0 < d1 < 1$ 、 $0 < d2 < 1$ 、 $0 < d3 < 1$ 、 $0 \leq d4 < 1$ 、 $0 \leq d5 < 1$ 、 $d1 + d2 + d3 + d4 + d5 = 1$ であり、 e は酸素の欠損あるいは過剰を示す値)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からなる主相を含み、 $b / (d3 + d4 + d$

5) ≤ 1 を満たす無鉛圧電磁気組成物の原料を混合し、焼成して仮焼粉を得る仮焼工程と、前記仮焼粉を含む成形体を作成する成形工程と、前記成形体上に卑金属を主成分とする電極層を形成する電極形成工程と、前記成形体と前記電極層とを還元雰囲気下で共焼成する共焼成工程と、を含む。

[0013] 上記の構成によれば、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物におけるBサイト（ニオブサイト）にTi、Zr、Hfが適量含有されることによって、圧電体の焼結性が改善され、誘電損失が低下し、絶縁性が改善される。

[0014] また、MnがBサイトにアクセプターとして固溶することで、還元焼成時に形成される酸素空孔に起因する電荷を補償することができ、誘電損失が低下し、絶縁性が改善すると考えられる。しかし、Mnはニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物に対して固溶しにくく、無鉛圧電磁器組成物中に異相として偏析しやすい。一方、Ba、Ca、SrがAサイト（アルカリサイト）に固溶すると、圧電性能が向上する。しかし、Ba、Ca、Srはドナーとしての役割を果たすため、圧電体の半導体化によって絶縁性が低下することが懸念される。

[0015] Ti、Zr、HfとBa、Ca、Srの組成比を、 $b / (d_3 + d_4 + d_5) \leq 1$ となるように調整することで、適量のTi、Zr、HfおよびMnを固溶させつつ、AサイトにBa、Ca、Srが固溶することによる半導体化を抑制し、誘電損失を低下させ、絶縁性を改善することができると考えられる。

[0016] 2) 上記1) の圧電素子において、前記主相に含まれるNb原子に対するMn原子のモル比 (Mn / Nb) が0.003以上であっても構わない。

[0017] また、上記1) の圧電素子の製造方法において、前記仮焼工程において、前記原料の混合物に含まれるNb原子に対するMn原子のモル比 (Mn / Nb) が0.005以上であっても構わない。

[0018] Nb原子に対するMn原子のモル比を上記のように調整することで、圧電体の誘電損失を確実に低下させ、絶縁性を改善することができる。

[0019] 3) 上記1)の圧電素子において、前記主相に含まれる前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が $6\mu\text{m}$ 未満であっても構わない。

[0020] 結晶粒子の平均粒子径が $6\mu\text{m}$ 未満であると、粒界抵抗が大きいため、圧電特性の低下を避けることができる。

[0021] 4) 上記1)の圧電素子において、前記無鉛圧電磁気組成物が、さらに、組成式 $A_{2-x}Ti_{1-x}Nb_{1+x}O_5$ （但し、元素A2はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、 $0 \leq x \leq 0.15$ を満たす）で表される化合物、および組成式 $A_3Ti_3NbO_9$ （但し、元素A3はアルカリ金属のうちの少なくとも1種である）で表される化合物のうち一方の化合物からなる副相を含んでも構わない。

[0022] このような構成によれば、無鉛圧電磁器組成物が副相を有しない場合よりも、圧電特性を向上させることができる。

[0023] 5) 上記1)の圧電素子が、前記圧電体と前記電極とが交互に積層された構成を有していても構わない。

[0024] [実施形態の詳細]

本明細書によって開示される技術の具体例を、以下に図面を参照しつつ説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0025] <実施形態>

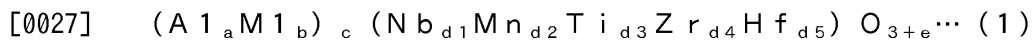
[圧電素子10]

本実施形態の圧電素子10は、圧電層11（圧電体の一例）と、圧電相11に接する複数の内部電極12、13（電極の一例）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、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる主相を含む無鉛圧電磁器組成物により構成されている。内部電極12、13は、卑金属を主成分とし、例えば、Ni（ニッケル）を主成分とする。圧電層11と内部電極12、1

3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…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。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に接続されており、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。

[0026] [無鉛圧電磁気組成物の構成]

圧電層11を構成する無鉛圧電磁気組成物は、圧電特性を有するニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる主相を含む。本実施形態の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。



[0028] 元素A1はアルカリ金属のうち少なくとも1種である。元素M1はアルカリ土類金属であるCa(カルシウム)、Sr(ストロンチウム)、Ba(バリウム)のうち少なくとも1種である。

[0029] 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(アルカリサイト)に配置され、Nb(ニオブ)、Mn(マンガン)、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)、およびHf(ハフニウム)はBサイトに配置される。

[0030] 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組み合わせのうちで、無鉛圧電磁器組成物の電気的特性又は圧電特性(特に圧電定数d33)の観点で好ましい値が選択される。

[0031] 具体的には、係数a、bは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ を満たし、 $a = 0$ (すなわち、アルカリ金属をいずれも含まない組成物)、 $b = 0$ (すなわち、Ca、Sr、Baをいずれも含まない組成物)は除外される。

- [0032] 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、 $0.88 \leq c \leq 1.07$ がさらに好ましい。
- [0033] 係数 d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 、 d_5 は、 $0 < d_1 < 1$ 、 $0 < d_2 < 1$ 、 $0 < d_3 < 1$ 、 $0 \leq d_4 < 1$ 、 $0 \leq d_5 < 1$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = 1$ を満たす。 $d_1 = 0$ (Nbを含まない組成物)、 $d_2 = 0$ (Mnを含まない組成物)、 $d_3 = 0$ (Tiを含まない組成物)は除外される。Zrの係数 d_4 およびHfの係数 d_5 はゼロ (すなわち、組成物がZrまたはHfの一方または双方を含まない) であっても構わない。
- [0034] 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、酸素の欠損あるいは過剰を示す正または負の値である。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。但し、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。
- [0035] 係数 b 、 d_3 、 d_4 、 d_5 は、 $b / (d_3 + d_4 + d_5) \leq 1$ を満たす。係数 b 、 d_3 、 d_4 、 d_5 がこの範囲の値を取れば、誘電損失が低く、絶縁性が高い無鉛圧電磁器組成物が得られる。その理由は、以下のものであると推測される。
- [0036] ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物におけるBサイト (ニオブサイト) にTi、Zr、Hfが適量含有されることによって、圧電体の焼結性が改善され、誘電損失が低下し、絶縁性が改善される。
- [0037] また、MnがBサイトにアクセプターとして固溶することで、還元焼成時に形成される酸素空孔に起因する電荷を補償することができ、誘電損失が低下し、絶縁性が改善すると考えられる。しかし、Mnはニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物に対して固溶しにくく、無鉛圧電磁器組成物中に異相として偏析しやすい。一方、Ba、Ca、SrがAサイト (アルカリサイト) に固溶すると、圧電性能が向上する。しかし、Ba、Ca、Srはドナ

ーとしての役割を果たすため、圧電体の半導体化によって絶縁性が低下することが懸念される。

[0038] Ti、Zr、HfとBa、Ca、Srの組成比を、 $b/(d_3 + d_4 + d_5) \leq 1$ となるように調整することで、適量のTi、Zr、HfおよびMnを固溶させつつ、AサイトにBa、Ca、Srが固溶することによる半導体化を抑制し、誘電損失を低下させ、絶縁性を改善することができると考えられる。

[0039] 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は、元素A1としてK(カリウム)、Na(ナトリウム)、Li(リチウム)のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。上記酸化物が、元素A1としてK、Na、Liのうち少なくとも1種を含み、元素M1としてCa、Sr、Baのうち少なくとも1種を含むとき、組成式(1)は、下記組成式(1a)のように書き換えることができる。

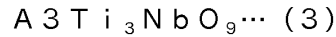
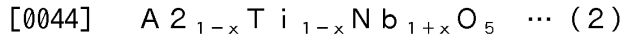
[0040] $(K_{a_1}Na_{a_2}Li_{a_3}Ca_{b_1}Sr_{b_2}Ba_{b_3})_c(Nb_{d_1}Mn_{d_2}Ti_{d_3}Zr_{d_4}Hf_{d_5})O_{3+e} \cdots (1a)$

[0041] 上記組成式(1)と(1a)とは等価であり、 $a_1 + a_2 + a_3 = a$ であり、 $b_1 + b_2 + b_3 = b$ である。KとNaとの係数 a_1 、 a_2 は、典型的には $0 < a_1 \leq 0.6$ 、 $0 < a_2 \leq 0.6$ である。Liの係数 a_3 は、ゼロでも良いが、 $0 < a_3 \leq 0.2$ が好ましく、 $0 < a_3 \leq 0.1$ が更に好ましい。

[0042] 上記組成式(1a)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、およびNbを主な金属成分とする酸化物は、「KNN」または「KNN材」と称される。この酸化物を用いることにより、圧電特性と、電気特性と、絶縁性と、高温耐久性とに優れ、また、 $-50^\circ\text{C} \sim +150^\circ\text{C}$ の間において急激な特性の変動がない無鉛圧電磁気組成物を得ることができる。主相の典型的な組成は、 $(K, Na, Li, Ca, Ba)_c(Nb, Mn, Ti, Zr, Hf)O_{3+e}$ である。

[0043] 本実施形態の無鉛圧電磁器組成物は、以下の組成式(2)で表される酸化

物、または以下の組成式（３）で表される酸化物のうち一方の酸化物からなる副相を含んでもよい。



[0045] 組成式（２）において、元素Ａ２はアルカリ金属のうちの少なくとも１種であり、Ｋ、Ｒｂ（ルビジウム）、Ｃｓ（セシウム）のうちの少なくとも１種であることが好ましい。係数ｘは、 $0 \leq x \leq 0.15$ を満たす。係数ｘがこの範囲の値を取れば、副相の構造が安定し、均一な結晶相を得ることができる。副相の構造的な安定性の観点から、係数ｘは、元素Ａ２がＫまたはＲｂの場合には $0 \leq x \leq 0.15$ を満たすことが好ましく、元素Ａ２がＣｓの場合には $0 \leq x \leq 0.10$ を満たすことが好ましい。

[0046] 組成式（３）において、元素Ａ３はアルカリ金属のうちの少なくとも１種であり、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓのうちの少なくとも１種であることが好ましい。

[0047] 副相は圧電特性を有していないが、主相と混在することによって焼結性を向上せしめ、加えて絶縁性も向上させる。また、 -50°C から $+150^\circ\text{C}$ の間に相転移点を生じさせないようにする働きにも寄与していると思われる。副相は層状構造化合物（又は層状化合物）であり、層状構造化合物である点が、圧電磁器組成物の絶縁性の向上および相転移点を生じさせないようにする働きに寄与しているものと推定される。

[0048] 副相の含有割合は、０モル％を超え２０モル％未満でも良いが、２モル％以上１５モル％以下であることが好ましく、２モル％以上１０モル％以下であることが更に好ましい。

[0049] 組成式（２）または（３）で表される酸化物のうち、Ｎｂ、ＴｉおよびＫを主な金属成分する酸化物は、「ＮＴＫ材」と称される。この酸化物を用いることにより、安価で圧電特性に優れた無鉛圧電磁気組成物を得ることができる。

[0050] 主相に含まれるＮｂ原子に対するＭｎ原子のモル比（ Mn/Nb ）は、 0.003 以上であることが好ましい。このように調整することで、圧電層１

1 の誘電損失を確実に低下させ、絶縁性を改善することができる。

[0051] 主相に含まれるニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径は、 $6\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。結晶粒子の平均粒子径が $6\ \mu\text{m}$ 未満であると、粒界抵抗が大きいため、圧電特性の低下を避けることができる。

[0052] [圧電素子10の製造方法]

上記の圧電素子10の製造方法の一例を、以下に示す。

[0053] 1. 仮焼工程

まず、主相の原料粉末のうちから必要なものを選択し、目的とする組成となるように秤量する。原料粉末は、主相に含まれる各元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物であってもよい。このとき、主相の原料粉末の混合物に含まれるNb原子に対するMn原子のモル比(Mn/Nb)が0.005以上となるようにする。これらの原料粉末にエタノールを加え、ボールミルにて好ましくは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て得られた混合粉末を、例えば大気雰囲気下 $600\sim1000^{\circ}\text{C}$ で1~10時間仮焼して主相仮焼物を得る(仮焼工程)。

[0054] 主相の原料粉末の混合物に含まれるNb原子に対するMn原子のモル比(Mn/Nb)の上限値については特に限定されるものではないが、 $\text{Mn}/\text{Nb}\leq 0.1$ であることが好ましい。モル比(Mn/Nb)が0.1より大きい場合には、焼結しにくくなるおそれがある。

[0055] また、副相の原料粉末のうちから必要なものを選択し、目的とする組成となるように秤量する。原料粉末は、副相に含まれる各元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物であってもよい。そして、これらの原料粉末にエタノールを加えてボールミルにて好ましくは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て得られた混合粉末を、例えば大気雰囲気下 $600\sim1000^{\circ}\text{C}$ で1~10時間仮焼して副相仮焼物を得る。

[0056] 次に、主相仮焼物と副相仮焼物とをそれぞれ秤量し、分散剤、バインダ及びトルエンなどの有機溶剤を加えて粉碎・混合してスラリーとする。その後

、ドクターブレード法などを使用して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（成形体の一例）を作成する（成形工程）。

[0057] 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（電極形成工程）。電極層は、卑金属を主成分とし、例えば、Niを主成分とする。

[0058] 次に、電極層が形成されたセラミックグリーンシートの複数を積層し、さらにその表裏両面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積層し、圧着して、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た後、例えば200～400℃で2～10時間保持し、脱バインダ処理を行う。

[0059] 脱バインダ処理後の積層体を、例えば900～1200℃で、電極層が酸化しない酸素分圧に調整した還元雰囲気下で2～5時間保持して焼成する（共焼成工程）。

[0060] 焼成後の積層体の外面に、例えばスパッタリング法によりAuからなる外部電極を形成し、分極処理を行って圧電素子を得る。

[0061] なお、上述した製造方法は一例であり、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利用可能である。例えば、主相と副相の仮焼物を予め別個に生成した後に両者の粉末を混合し焼成する代わりに、最終的な無鉛圧電磁器組成物の組成に応じた量比で原料を混合し、焼成してもよい。但し、主相と副相の仮焼物を予め別個に生成した後に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、無鉛圧電磁器組成物の歩留まりを高めることが可能である。

[0062] 本実施形態の無鉛圧電磁器組成物および圧電素子は、振動検知用途や、圧力検知用途、発振用途、及び、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（ノックセンサおよび燃焼圧センサ等）、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）などに利用することができる。また、本実施形態の無鉛圧電磁器組成物及び圧電素子は、特に、優れた熱耐久性が要求される用途（例えば、ノックセンサおよび燃焼圧センサ等）に好適である。

[0063] なお、本実施形態では、圧電素子10が、圧電層11と内部電極12、13とが交互に積層された構成を有する例を示したが、圧電素子が、一層の圧電体と、この圧電体の表面に配された電極とを備える単層構造を有する圧電素子であっても構わない。

[0064] <試験例>

1. 試験例1

(1) 試料の作成

K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末の各々を、下記組成式(2)の係数f、gが表1に示す比率となるように秤量して混合した。

[0065] $(K_fNa_g)NbO_3 \cdots (2)$

[0066] また、 $BaCO_3$ 粉末、 $CaCO_3$ 粉末、 $SrCO_3$ 粉末のうちから必要なものを選択し、 Nb_2O_5 粉末に含まれるNb原子に対するBa原子、Ca原子、Sr原子のモル百分率の合計が表1に示す値となるように秤量して添加した。また、 MnO_2 粉末、 TiO_2 粉末、 ZrO_2 粉末、 HfO_2 粉末を、 Nb_2O_5 粉末に含まれるNb原子に対する各粉末中の金属原子のモル百分率がそれぞれ表1に示す値となるように秤量して添加した。

[0067] これらの原料粉末の混合物にエタノールを加え、ボールミルにて15時間以上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て得られた混合粉末を、大気雰囲気下600℃-1000℃で1-10時間仮焼して仮焼粉を得た。

[0068] 得られた仮焼粉に、分散剤、バインダ、及びトルエンなどの有機溶剤を加えて粉碎・混合してスラリーとした。その後、ドクターブレード法を使用して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成した。得られたセラミックグリーンシートを複数枚積層して圧着した後、円板状

に切断して成形体を得た。

[0069] 得られた成形体の両面に、スクリーン印刷により、電極用導電性ペーストを塗布して、電極層を形成した（電極形成工程）。電極用導電性ペーストに含まれる電極成分の含有比率は、表2に示されるように、試料No. 1-24についてはNiが100%、試料No. 25についてはCuが90質量%、Niが10質量%とした。

[0070] 電極層が形成された成形体を、200-400℃で2-10時間保持し、脱バインダ処理を行った後、900-1200℃で、電極層が酸化しない酸素分圧に制御した還元雰囲気下で2-5時間保持して共焼成した。得られた焼成体を、50℃のシリコンオイル中にて、5kV/mmの電解を印加して、分極処理を行い、試料とした。得られた試料は、上記組成式(1a)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からなる無鉛圧電磁気組成物により構成される圧電体と、圧電体の表面に形成された電極層とを備える圧電素子である。

[0071]

[表1]

試料 No.	f	g	M1成分			Ti	Zr	Hf	Mn
			Ba	Ca	Sr				
			添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%
1	0.48	0.52	6	—	—	2	2	0	5
2	0.48	0.52	3	3	—	2	2	0	5
3	0.48	0.52	2	—	—	2	2	0	0
4	0.48	0.52	2	—	—	0	5	0	5
5	0.48	0.52	4	—	—	2	2	0	5
6	0.48	0.52	2	—	—	2	2	0	5
7	0.48	0.52	2	—	—	4	2	0	5
8	0.48	0.52	1	—	—	5	1	0	5
9	0.48	0.52	2	—	—	1	2	0	5
10	0.48	0.52	2	—	—	2	2	0	0.1
11	0.48	0.52	2	—	—	2	2	0	0.5
12	0.48	0.52	2	—	—	2	2	0	1
13	0.48	0.52	2	—	—	2	2	0	7
14	0.48	0.52	2	—	—	4	0	0	5
15	0.48	0.52	2	—	—	1	3	0	5
16	0.48	0.52	—	2	—	2	2	0	1
17	0.48	0.52	—	—	2	2	2	0	1
18	0.48	0.52	1	1	—	2	2	0	1
19	0.48	0.52	7	—	—	5	2	0	5
20	0.10	0.90	2	—	—	2	2	0	5
21	0.70	0.30	2	—	—	2	2	0	5
22	0.48	0.52	5	—	—	5	7	0	5
23	0.48	0.52	4	—	—	2	0	2	5
24	0.48	0.52	4	—	—	2	1	1	5
25	0.48	0.52	4	—	—	2	2	0	5

[0072] (2) 試験方法

得られた試料について、インピーダンスアナライザ (Keysight Technologies社製、E4990A) を用いて測定を行い、室温、1 kHzにおける静電容量の値から誘電損失 $\tan \delta$ を算出した。また、共振—反共振法により電気機械結合係数 k_p を求めた。誘電損失 $\tan \delta$ が3.0%以下、電気機械結合係数 k_p が20%以上のものを良品と判断した。

[0073] また、得られた試料について、絶縁破壊試験を行った。具体的には、50℃のシリコンオイル中にて、5 kV/mmの電解を30分以上印加して、絶縁破壊するか否かを調べた。絶縁破壊した場合を×、絶縁破壊しなかった場合を○と評価した。

[0074] (3) 結果

各試料について、上記1.(1)で秤量された原料粉末の混合物中のCa原子、Sr原子、およびBa原子のNb原子に対するモル百分率の合計を P_{M1} とし、Ti原子、Zr原子、およびHf原子のNb原子に対するモル百分率をそれぞれ P_{Ti} 、 P_{Zr} 、 P_{Hf} とし、 $P_{M1} / (P_{Ti} + P_{Zr} + P_{Hf})$ の値を求めた。また、各試料について、電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて、ビーム径 $\phi 1 \mu m$ にて主相の粒子3点について元素分析を行って、Nb原子に対するMn原子のモル比を計測し、3点の平均値を算出して主相に含まれるNb原子に対するMn原子のモル比 (Mn / Nb) とした。これらの値を、誘電損失 $\tan \delta$ 、電気機械結合係数 k_p 、および絶縁破壊試験の結果とともに表2に示した。

[0075]

[表2]

試料No.	電極	$P_{M1}/(P_{Ti}+P_{Zr}+P_{Hf})$	Mn/Nb	電気機械結合係数 kp %	絶縁性	誘電損失 $\tan \delta$ %
1	Ni	1.5	0.031	-	×	5.3
2	Ni	1.5	0.031	-	×	6.1
3	Ni	0.5	0.000	-	×	7.3
4	Ni	0.4	0.032	-	×	10.3
5	Ni	1.0	0.031	30	○	2.4
6	Ni	0.5	0.031	31	○	2.3
7	Ni	0.3	0.032	33	○	1.9
8	Ni	0.2	0.032	31	○	2.2
9	Ni	0.7	0.031	28	○	2.3
10	Ni	0.5	0.001	-	×	5.8
11	Ni	0.5	0.003	26	○	2.8
12	Ni	0.5	0.006	28	○	2.6
13	Ni	0.5	0.044	27	○	2.8
14	Ni	0.5	0.031	30	○	2.8
15	Ni	0.5	0.031	25	○	2.4
16	Ni	0.5	0.006	27	○	2.7
17	Ni	0.5	0.006	26	○	2.8
18	Ni	0.5	0.006	26	○	2.7
19	Ni	1.0	0.032	25	○	2.8
20	Ni	0.5	0.031	24	○	2.9
21	Ni	0.5	0.031	24	○	2.5
22	Ni	0.4	0.034	33	○	2.0
23	Ni	1.0	0.031	30	○	2.2
24	Ni	1.0	0.031	29	○	2.3
25	Cu:Ni=9:1	1.0	0.031	28	○	2.6

[0076] ここで、理論上、原料粉末中のC a原子、S r原子、およびB a原子は、得られたニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物のAサイトに全て入る。また、T i原子、Z r原子、およびH f原子は、得られたニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物のBサイトに全て入る。よって、B a原子、C a原子、S r原子のモル百分率の合計 P_{M1} は、上記組成式(1 a)中のB a、C a、S rの係数b 1、b 2、b 3の合計値(組成式(1)中の係数bの値)に対応していると考えてよく、T i原子、Z r原子およびH f原子のモル百分率は、上記組成式(1)中のT i、Z rおよびH fの係数d 3、d 4

、 d_5 にそれぞれ対応していると考えてよい。以上より、モル百分率の関係式 $P_{M1} / (P_{Ti} + P_{Zr} + P_{Hf})$ は、組成式(1)中の係数 b 、 d_2 、および d_3 の関係式 $b / (d_3 + d_4 + d_5)$ と等価であると考えてよい。

[0077] $P_{M1} / (P_{Ti} + P_{Zr} + P_{Hf})$ の値(すなわち $b / (d_3 + d_4 + d_5)$ の値)が1以上である試料No. 1および2は、誘電損失が3.0%以上であり、絶縁破壊試験において絶縁破壊した。Mnが含まれない試料No. 3も、誘電損失が3.0%以上であり、絶縁破壊試験において絶縁破壊した。Tiが含まれない試料No. 4も、誘電損失が3.0%以上であり、絶縁破壊試験において絶縁破壊した。さらに、原料の混合物に含まれるNb原子に対するMn原子のモル百分率が0.1%(すなわち、原料の混合物に含まれるNb原子に対するMn原子のモル比(Mn / Nb))が0.001)である試料No. 10も、誘電損失が3.0%以上であり、絶縁破壊試験において絶縁破壊した。

[0078] 試料No. 5-9、および試料No. 11-25は、元素A1(アルカリ金属のうち少なくとも1種)、元素M1(Ba、Ca、Srのうち少なくとも1種)、MnおよびTiを必須成分として含み、 $P_{M1} / (P_{Ti} + P_{Zr} + P_{Hf})$ の値(すなわち $b / (d_3 + d_4 + d_5)$ の値)が1以下であり、原料の混合物に含まれるNb原子に対するMn原子のモル百分率が0.5%以上(すなわち、原料の混合物に含まれるNb原子に対するMn原子のモル比(Mn / Nb))が0.005以上)であり、主相に含まれるNb原子に対するMn原子のモル比(Mn / Nb)が0.003以上である。これらの試料は、誘電損失が3.0%以下であり、電気機械結合係数が20%以上であり、絶縁破壊試験において絶縁破壊せず、圧電特性に優れていることが確認された。

[0079] 2. 試験例2

(1) 試料の作成、および試験方法

上記試験例1と同様にして、試料No. 5と同様の組成を有する試料No. 26-29を得た(表3参照)。これらの試料は、焼成工程における焼成

温度を互いに異ならせることにより、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の粒子径が互いに異なるように調整された。

[0080] [表3]

試料No.	f	g	M1成分	Ti	Zr	Mn	$P_{M1} / (P_{Ti} + P_{Zr} + P_{Hf})$
			Ba				
			添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	
5	0.48	0.52	2	2	2	5	0.5
26	0.48	0.52	2	2	2	5	0.5
27	0.48	0.52	2	2	2	5	0.5
28	0.48	0.52	2	2	2	5	0.5
29	0.48	0.52	2	2	2	5	0.5

[0081] 得られた試料を、SEM（株式会社日立ハイテク製、TM4000Plus）を用いて5000倍にて撮像し、得られた画像中に含まれる結晶粒子の粒子径の平均値を平均粒子径とした。また、得られた試料について、上記試験例1と同様にして、誘電損失 $\tan \delta$ および電気機械結合係数 k_p を求めるとともに、絶縁破壊試験を行った。

[0082] (2) 結果

各試料について、誘電損失 $\tan \delta$ 、電気機械結合係数 k_p 、および絶縁破壊試験の結果を、平均粒子径とともに表4に示した。

[0083] [表4]

試料No.	平均粒子径 um	電気機械結合係数 k_p %	絶縁性	誘電損失 $\tan \delta$ %
5	2.3	31	○	2.3
26	4.5	28	○	2.6
27	1.5	26	○	2.1
28	5.3	25	○	2.8
29	6.0	18	×	3.8

[0084] 含まれる結晶粒子の平均粒子径が6 μm である試料No. 29は、誘電損失が3.0%以上であり、絶縁破壊試験において絶縁破壊した。これに対し、含まれる結晶粒子の平均粒子径が6 μm 未満である試料No. 5、および

試料No. 26-28は、誘電損失が3.0%以下であり、電気機械結合係数が20%以上であり、絶縁破壊試験において絶縁破壊せず、圧電特性に優れていることが確認された。

符号の説明

- [0085] 10 : 圧電素子
11 : 圧電層 (圧電体)
12、13 : 内部電極 (電極)

請求の範囲

- [請求項1] 組成式 $(A_{1a}M_{1b})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4}Hf_{d5})O_{3+e}$ (但し、元素A 1はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、元素M 1はBa、Ca、Srのうちの少なくとも1種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ であり、 c は $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0 < d_1 < 1$ 、 $0 < d_2 < 1$ 、 $0 < d_3 < 1$ 、 $0 \leq d_4 < 1$ 、 $0 \leq d_5 < 1$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = 1$ であり、 e は酸素の欠損あるいは過剰を示す値)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からなる主相を含み、

$$b / (d_3 + d_4 + d_5) \leq 1$$

 を満たす無鉛圧電磁気組成物からなる圧電体と、
 卑金属を主成分とし、前記圧電体に接する電極と、を備える圧電素子。
- [請求項2] 前記主相に含まれるNb原子に対するMn原子のモル比 (Mn / Nb) が 0.003 以上である、請求項1に記載の圧電素子。
- [請求項3] 前記主相に含まれる前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が $6 \mu m$ 未満である、請求項1または請求項2に記載の圧電素子。
- [請求項4] 前記無鉛圧電磁気組成物が、さらに、組成式 $A_{21-x}Ti_{1-x}Nb_{1+x}O_5$ (但し、元素A 2はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、 $0 \leq x \leq 0.15$ を満たす)で表される化合物、および組成式 $A_3Ti_3NbO_9$ (但し、元素A 3はアルカリ金属のうちの少なくとも1種である)で表される化合物のうち一方の化合物からなる副相を含む、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の圧電素子。
- [請求項5] 前記圧電体と前記電極とが交互に積層された構成を有する、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の圧電素子。
- [請求項6] 組成式 $(A_{1a}M_{1b})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4}Hf_{d5})O_{3+e}$ (但し、元素A 1はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり

、元素M 1はBa、Ca、Srのうち少なくとも1種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ であり、 c は $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0 < d_1 < 1$ 、 $0 < d_2 < 1$ 、 $0 < d_3 < 1$ 、 $0 \leq d_4 < 1$ 、 $0 \leq d_5 < 1$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = 1$ であり、 e は酸素の欠損あるいは過剰を示す値）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からなる主相を含み、 $b / (d_3 + d_4 + d_5) \leq 1$ を満たす無鉛圧電磁気組成物の原料を混合し、焼成して仮焼粉を得る仮焼工程と、

前記仮焼粉を含む成形体を作成する成形工程と、

前記成形体上に卑金属を主成分とする電極層を形成する電極形成工程と、

前記成形体と前記電極層とを還元雰囲気下で共焼成する共焼成工程と、を含む圧電素子の製造方法。

[請求項7]

前記仮焼工程において、前記原料の混合物に含まれるNb原子に対するMn原子のモル比（ Mn / Nb ）が 0.005 以上である、請求項6に記載の圧電素子の製造方法。