

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。このような無鉛材料としては、例えば、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物が提案されている。

[0003] また、近年、積層型のアクチュエータ等に使用される圧電素子には、高電界駆動、高信頼性が求められている。この種の圧電素子は、内部電極と、非鉛系のニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる圧電セラミックス層とが交互に積層され積層体とを備えている（例えば、特許文献1 参照）。この圧電素子は、印加される電圧に応じて圧電セラミックスが伸縮するため、高電界下において、良好な圧電特性を示す。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3 9 4 5 5 3 6 号公報

[0005] （発明が解決しようとする課題）

従来の圧電素子に使用される無鉛圧電組成物は、高電界下において良好な圧電特性を示すものの、高温条件下において絶縁性が低いという問題があった。

発明の概要

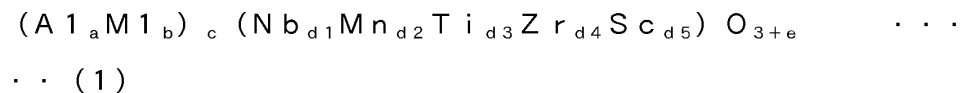
[0006] 本発明の目的は、圧電特性に優れると共に、高温条件下における絶縁性に優れる無鉛圧電組成物等を提供することである。

[0007] （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> Mn、Ti及びScを含むニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主成分とし、Tiに対するScの含有割合が、0.004以上8以下である無鉛圧電組成物。

[0008] <2> 前記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)で表される前記<1>に記載の無鉛圧電組成物。



但し、元素A1はLi、Na、K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、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ 、 $0.80 < c < 1.10$ 、 $0 < d1 < 1$ 、 $0 < d2 < 1$ 、 $0 < d3 < 1$ 、 $0 \leq d4 < 1$ 、 $0 < d5 < 1$ 、 $d1 + d2 + d3 + d4 + d5 = 1$ 、eはペロブスカイト型結晶構造を維持し得る任意の値

[0009] <3> 前記元素M1はBaを含み、 $0.06 \leq b \leq 0.20$ 、 $0.06 \leq d4 \leq 0.20$ である前記<2>に記載の無鉛圧電組成物。

[0010] <4> 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 $1.2 \mu m$ 以上 $8.1 \mu m$ 以下である前記<1>又は<2>に記載の無鉛圧電組成物。

[0011] <5>

前記<1>から<4>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。

[0012] (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

[0013] [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

- [0014] 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。
- [0015] 無鉛圧電組成物は、Mn（マンガン）、Ti（チタン）及びSc（スカンジウム）を含むニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主成分とする。つまり、無鉛圧電組成物は、主相として、前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を有する。
- [0016] 前記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。
- [0017] $(A_{1-a}M_{1-b})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4}Sc_{d5})O_{3+e}$. . . (1)
- [0018] 元素A1はアルカリ金属であるLi（リチウム）、Na（ナトリウム）、K（カリウム）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。
- [0019] 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。
- [0020] 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等の観点で好ましい値が選択される。
- [0021] 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。
- [0022] Aサイト全体に対する係数cは、 $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0.90 \leq c \leq 1.05$ が好ましい。
- [0023] 係数d1、d2、d3、d4、d5は、 $0 < d1 < 1$ 、 $0 < d2 < 1$ 、 $0 < d3 < 1$ 、 $0 \leq d4 < 1$ 、 $0 < d5 < 1$ 、 $d1 + d2 + d3 + d4 + d5 = 1$ 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）、d5=0（Scを含まない組成物）は除外される。

ない組成物)は除外される。 Zr の係数 d_4 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)。

[0024] なお、 Nb の係数 d_1 は、好ましくは、 $0.745 \leq d_1 \leq 0.950$ であり、より好ましくは $0.830 \leq d_1 \leq 0.959$ である。 Mn の係数 d_2 は、好ましくは、 $0.001 \leq d_2 \leq 0.07$ である。 Ti の係数 d_3 は、好ましくは、 $0.005 \leq d_3 \leq 0.06$ である。 Zr の係数 d_4 は、好ましくは、 $0 \leq d_4 \leq 0.2$ であり、より好ましくは、 $0 \leq d_4 \leq 0.1$ である。 Sc の係数 d_5 は、好ましくは、 $0.0002 \leq d_5 \leq 0.05$ である。

[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)において、前記元素 $M1$ が Ba を含み、 $0.06 \leq b \leq 0.20$ 、かつ $0.06 \leq d_4 \leq 0.20$ であることが好ましい。上記組成式(1)が、このような条件を満たすと、特に、圧電特性(変位特性)に優れる。なお、この場合において、前記条件としては、更に、 $0.80 \leq a \leq 0.94$ 、 $a + b = 1$ 、 $0.80 < c < 1.10$ (好ましくは $0.90 \leq c \leq 1.05$)、 $0.745 \leq d_1 \leq 0.885$ 、 $0.01 \leq d_2 \leq 0.07$ 、 $0.005 \leq d_3 \leq 0.06$ 、 $0.06 \leq d_4 \leq 0.2$ 、 $0.001 \leq d_5 \leq 0.04$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = 1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ であることが好ましい。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] $(K_{a_1}Na_{a_2}Li_{a_3}Ba_{b_1}Ca_{b_2}Sr_{b_3})_c(Nb_{d_1}Mn_{d_2}Ti_{d_3}Zr_{d_4}Sc_{d_5})O_{3+e} \cdots (1A)$

[0030] 上記組成式(1)と組成式(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の係数 a_1 は、 $0 < a_1 \leq 0.7$ (好ましくは、 $0.095 \leq a_1 \leq 0.665$)であり、Naの係数 a_2 は、 $0 < a_2 \leq 0.9$ (好ましくは、 $0.285 \leq a_2 \leq 0.855$)であり、Liの係数 a_3 は、 $0 \leq a_3 \leq 0.2$ (好ましくは、 $0 \leq a_3 \leq 0.1$)である。また、Baの係数 b_1 は、 $0 \leq b_1 \leq 0.05$ であり、Caの係数 b_2 は、 $0 \leq b_2 \leq 0.05$ であり、Srの係数 b_3 は、 $0 \leq b_3 \leq 0.05$ である。

[0031] 上記組成式(1)又は組成式(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において、Tiに対するScの含有割合(Sc/Ti)は、モル比で、0.004以上8以下である。Tiに対するScの含有割合がこのような範囲であると、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が得られる。

[0032] 上記組成式(1A)において、 $0.06 \leq b_1 \leq 0.20$ 、かつ $0.06 \leq d_4 \leq 0.20$ であることが好ましい。上記組成式(1A)が、このような条件を満たすと、特に、圧電特性(変位特性)に優れる。なお、この場合において、前記条件としては、更に、 $0.400 \leq a_1 \leq 0.470$ 、 $0.400 \leq a_2 \leq 0.470$ 、 $0 \leq b_2 \leq 0.02$ 、 $b_3 = 0$ 、 $a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + b_3 = 1$ 、 $0.80 < c < 1.10$ (好ましくは $0.90 \leq c \leq 1.05$)、 $0.745 \leq d_1 \leq 0.885$ 、 $0.01 \leq d_2 \leq 0.07$ 、 $0.005 \leq d_3 \leq 0.06$ 、 $0.06 \leq d_4 \leq 0.2$ 、 $0.001 \leq d_5 \leq 0.04$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = 1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ であることが好ましい。

[0033] 本実施形態において、無鉛圧電組成物に含まれる主相の割合は、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、50体積%以上が好ま

しく、70体積%以上がより好ましく、90体積%以上が更に好ましい。

[0034] 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、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相以外に、他の結晶相からなる副相を有していてもよい。

[0035] また、本実施形態の無鉛圧電組成物において、主相を形成す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1.2 μm 以上8.1 μm 以下であることが好ましい。前記平均粒子径がこのような範囲であると、特に、高温条件下（例えば、150℃）における絶縁性に優れる。前記平均粒子径の測定方法は、後述する。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 次いで、得られた主相仮焼物に対して、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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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）を主成分とする。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Au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1

4, 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。

[0042] 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。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。

[0043] 次に、得られた主相仮焼物に対して、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砕・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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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、無鉛圧電組成物が副相を含む場合、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用いて、適宜、粉末状の副相仮焼物を作製してもよい。そして、得られた副相仮焼物を、主相仮焼物に対して所定の割合で、適宜、混合して、目的とする圧電素子を形成してもよい。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。

[0049] 本明細書で開示される無鉛圧電組成物及び圧電素子は、高電界下での圧電特性に優れると共に、高温条件下（例えば、150℃）においても絶縁性に優れる。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）等に利用することができる。

実施例

[0050] 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。

[0051] [実施例1～48及び比較例1～8]

(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、 Sc_2O_3 粉末を用いし、これらの各原料粉末を、表1～表4に示すような組成物が得られるように秤量した。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。

[0052] (圧電素子の作製)

得られた主相仮焼物に対して、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、20MPa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、150MPa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、成形体を得た。

[0053] 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、圧電層を得た。

[0054] 得られた圧電層の両表裏面に、スパッタリング法により、Au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、5kV/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て、圧電素子を得た。

[0055] [圧電特性の評価]

各実施例及び各比較例の各圧電素子（圧電層）について、レーザードップラー振動計を使用し、1～10kV/mmの電界を印加し、測定周波数10

0 Hz で素子の縦方向の変位量 S を測定し、この変位量 S を電界 E で除算して各電界の S/E 値を算出し、 S/E 値の最大値 $S_{\max}/E_{\max}$ で変位特性（圧電特性）を評価した。結果は、表 1～表 4 に示した。

[0056] 〔絶縁抵抗の測定〕

各実施例及び各比較例の各電圧素子について、以下に示される方法により、絶縁抵抗 ($\Omega \cdot m$) を測定した。150℃のシリコンオイル中に、圧電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、その際の絶縁抵抗 ($\Omega \cdot m$) を測定した。結果は、表 1～表 4 に示した。

[0057] 〔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、走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分析（SEM－EDS）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、SEM を用いて、3000 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、EDS を用いて各元素の定量分析を行った。その際、電子線の測定プローブ径は約 1 μm とした。そして、その 3 点の結晶粒子における各元素の定量値の平均値より、各実施例及び各比較例の組成を求めた。結果は、表 1～表 4 に示した。なお、表 1～表 4 中の「－」は、装置の検出限界未満であることを示す。

[0058] 〔主相の結晶粒子の平均粒子径〕

実施例 12、実施例 45～48、比較例 6～8 の各電圧素子（圧電層）の前記研磨面を、走査型電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）を用いて、3000 倍の倍率で撮影し、得られた SEM 画像（反射電子像）に対して、一辺が 250 μm 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、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、主相の結晶粒子の平均粒子径（ μm ）とした。

[0059]

[表1]

元素	A 1		M 1			N b	M n	T i	Z r	S c	Sc/Ti (d5/d3)	Smax/ E _{max} (pm/V)	絶縁抵抗 (Ω・m)	
	K	N a	B a	C a										S r
				b										
				a	a 2									
係数	a 1	a 2	b 1	b 2	b 3	d 1	d 2	d 3	d 4	d 5				
比較例 1	0.475	0.475	0.05	-	-	0.920	0.02	-	0.05	0.01	-	98	3×10 ⁹	
比較例 2	0.475	0.475	0.05	-	-	0.910	0.02	0.02	0.05	-	0	測定不能	2×10 ⁵	
比較例 3	0.475	0.475	0.05	-	-	0.920	-	0.02	0.05	0.01	0.500	測定不能	測定不能	
実施例 1	0.475	0.475	0.05	-	-	0.924	0.02	0.005	0.05	0.001	0.200	160	2×10 ⁹	
実施例 2	0.475	0.475	0.05	-	-	0.915	0.02	0.005	0.05	0.01	2.000	145	3×10 ⁹	
実施例 3	0.475	0.475	0.05	-	-	0.885	0.02	0.005	0.05	0.04	8.000	132	3×10 ⁹	
比較例 4	0.475	0.475	0.05	-	-	0.875	0.02	0.005	0.05	0.05	10.000	104	3×10 ⁹	
実施例 4	0.475	0.475	0.05	-	-	0.920	0.02	0.01	0.05	0.0002	0.020	170	8×10 ⁸	
実施例 5	0.475	0.475	0.05	-	-	0.919	0.02	0.01	0.05	0.001	0.100	180	2×10 ⁹	
実施例 6	0.475	0.475	0.05	-	-	0.917	0.02	0.01	0.05	0.003	0.300	178	2×10 ⁹	
実施例 7	0.475	0.475	0.05	-	-	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	0.050	190	3×10 ⁹	
実施例 8	0.475	0.475	0.05	-	-	0.900	0.02	0.02	0.05	0.01	0.500	174	3×10 ⁹	
実施例 9	0.475	0.475	0.05	-	-	0.880	0.02	0.02	0.05	0.03	1.500	168	6×10 ⁹	
実施例 1 0	0.475	0.475	0.05	-	-	0.900	0.02	0.03	0.05	0.0005	0.017	226	7×10 ⁸	
実施例 1 1	0.475	0.475	0.05	-	-	0.899	0.02	0.03	0.05	0.001	0.033	230	1×10 ⁹	
実施例 1 2	0.475	0.475	0.05	-	-	0.895	0.02	0.03	0.05	0.005	0.167	227	2×10 ⁹	
実施例 1 3	0.475	0.475	0.05	-	-	0.890	0.02	0.03	0.05	0.01	0.333	222	3×10 ⁹	
実施例 1 4	0.475	0.475	0.05	-	-	0.870	0.02	0.03	0.05	0.03	1.000	206	2×10 ⁹	
実施例 1 5	0.475	0.475	0.05	-	-	0.850	0.02	0.03	0.05	0.05	1.667	196	3×10 ⁹	
実施例 1 6	0.475	0.475	0.05	-	-	0.885	0.02	0.04	0.05	0.005	0.125	210	2×10 ⁹	

[表2]

元素	A 1		M 1			N b	M n	T i	Z r	S c	S _c /Ti (d5/d3)	S _{max} / E _{max} (μm/V)	絶縁抵抗 (Ω・m)					
	K	N a	B a	C a										S r				
				b														
				c														
係数	a		b			d			S c	S _c /Ti (d5/d3)	S _{max} / E _{max} (μm/V)	絶縁抵抗 (Ω・m)						
	a 1	a 2	b 1	b 2	b 3	d 1	d 2	d 3					d 4	d 5				
	実施例 1 7	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.880					0.02	0.04	0.05	0.01	206	2×10 ⁹
	実施例 1 8	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.880					0.02	0.05	0.05	0.0002	148	4×10 ⁸
実施例 1 9	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.875	0.02	0.05	0.05	0.005	162	9×10 ⁸					
実施例 2 0	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.870	0.02	0.05	0.05	0.01	154	2×10 ⁹					
実施例 2 1	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.830	0.02	0.05	0.05	0.05	143	3×10 ⁹					
比較例 5	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.870	0.02	0.06	0.05	0.0002	106	8×10 ⁸					
実施例 2 2	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.869	0.02	0.06	0.05	0.001	137	2×10 ⁹					
実施例 2 3	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.928	0.001	0.02	0.05	0.001	186	1×10 ⁹					
実施例 2 4	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.919	0.01	0.02	0.05	0.001	191	3×10 ⁹					
実施例 2 5	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.879	0.05	0.02	0.05	0.001	186	3×10 ⁹					
実施例 2 6	0.475	0.475	0.05	-	-	1.00	0.859	0.07	0.02	0.05	0.001	175	2×10 ⁹					
実施例 2 7	0.095	0.855	0.05	-	-	1.00	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	146	2×10 ⁹					
実施例 2 8	0.665	0.285	0.05	-	-	1.00	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	148	1×10 ⁹					
実施例 2 9	0.495	0.495	0.01	-	-	1.00	0.959	0.02	0.02	-	0.001	138	3×10 ⁹					
実施例 3 0	0.475	0.475	-	0.05	-	1.00	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	167	2×10 ⁹					
実施例 3 1	0.475	0.475	-	-	0.05	1.00	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	146	2×10 ⁹					
実施例 3 2	0.450	0.450	0.05	0.05	-	1.00	0.859	0.02	0.02	0.1	0.001	188	2×10 ⁹					
実施例 3 3	0.095	0.855	0.05	-	-	0.90	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	142	3×10 ⁹					
実施例 3 4	0.095	0.855	0.05	-	-	1.05	0.909	0.02	0.02	0.05	0.001	135	2×10 ⁹					

[表3]

元素	A 1		M 1				N b	M n	T i	Z r	S c	Sc/Ti (d5/d3)	Smax/ Emax (pm/V)	絶縁抵抗 (Ω・m)						
	K	N a	B a	C a	S r															
	a														b					c
	a 1	a 2	b 1	b 2	b 3										d 1	d 2	d 3	d 4	d 5	
係数																				
実施例 3 5	0.470	0.470	0.06	-	-	1.00	0.885	0.02	0.03	0.06	0.005	0.167	251	3×10 ⁹						
実施例 3 6	0.460	0.460	0.08	-	-	1.00	0.865	0.02	0.03	0.08	0.005	0.167	273	3×10 ⁹						
実施例 3 7	0.450	0.450	0.10	-	-	1.00	0.845	0.02	0.03	0.10	0.005	0.167	348	3×10 ⁹						
実施例 3 8	0.425	0.425	0.15	-	-	1.00	0.795	0.02	0.03	0.15	0.005	0.167	327	4×10 ⁹						
実施例 3 9	0.400	0.400	0.20	-	-	1.00	0.745	0.02	0.03	0.20	0.005	0.167	248	4×10 ⁹						
比較例 6	0.375	0.375	0.25	-	-	1.00	0.695	0.02	0.03	0.25	0.005	0.167	91	2×10 ⁹						
実施例 4 0	0.450	0.450	0.10	-	-	1.00	0.849	0.02	0.03	0.10	0.001	0.050	325	2×10 ⁹						
実施例 4 1	0.450	0.450	0.10	-	-	1.00	0.835	0.02	0.005	0.10	0.04	8.000	313	3×10 ⁹						
実施例 4 2	0.450	0.450	0.10	-	-	1.00	0.865	0.02	0.03	0.08	0.005	8.000	323	2×10 ⁹						
実施例 4 3	0.440	0.440	0.10	0.02	-	1.00	0.845	0.02	0.03	0.10	0.005	0.167	338	2×10 ⁹						

[0062]

[表4]

元素	A 1		M 1				N b	M n	T i	Z r	S c	Sc/Ti (d5/d3)	平均 粒子径 (μm)	Smax/ Emax (pm/V)	絶縁抵抗 (Ω・m)	焼成 温度 (°C)	保持 時間 (hrs)			
	K	N a	B a	b																
				a 1	a 2													b 1	b 2	b 3
係数						d 1	d 2	d 3	d 4	d 5										
比較例 7							1.00	0.87	0.02	0.06	0.05	0.0002	0.003	101	2×10^8	1050	2			
実施例 4 4							1.00	0.895	0.02	0.03	0.05	0.005	0.167	195	8×10^9	1020	1			
実施例 4 5							1.00	0.895	0.02	0.03	0.05	0.005	0.167	197	6×10^9	1020	2			
実施例 4 6							1.00	0.895	0.02	0.03	0.05	0.005	0.167	215	4×10^9	1030	2			
実施例 1 2							1.00	0.895	0.02	0.03	0.05	0.005	0.167	227	2×10^9	1050	2			
実施例 4 7							1.00	0.895	0.02	0.03	0.05	0.005	0.167	234	8×10^8	1050	5			
実施例 4 8							1.00	0.895	0.02	0.03	0.05	0.005	0.167	186	6×10^8	1060	5			
比較例 8							1.00	0.895	0.02	0.03	0.05	0.005	0.167	103	1×10^7	1080	5			

- [0063] 表1及び表2に示されるように、実施例1～34の圧電素子に使用される無鉛圧電組成物は、Mn、Ti及びScを含むニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主成分（主相）とし、かつ前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物における、Tiに対するScの含有割合が、モル比で、0.004以上8以下となっている。このような実施例1～34は、高温条件下（150℃）における絶縁抵抗が $4 \times 10^8 \Omega \cdot m$ 以上であり、高温条件下における絶縁性に優れることが確かめられた。なお、実施例1～34におけるS/E値の最大値 S_{max}/E_{max} は、132 pm/V以上であり、実施例1～34は、圧電特性（変位特性）に優れることが確かめられた。
- [0064] 比較例1の無鉛圧電組成物は、Mn及びScを含みつつ、Tiを含まないニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる場合である。比較例1の圧電素子は、高温条件下における絶縁性に優れるものの、S/E値の最大値 S_{max}/E_{max} が98 pm/Vであり、圧電特性に問題があった。
- [0065] 比較例2の無鉛圧電組成物は、Mn及びTiを含みつつ、Scを含まないニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる場合である。比較例2の圧電素子は、高温条件下における絶縁性に問題があった。比較例2の場合、絶縁抵抗を測定できなかった。また、比較例2の圧電素子は、圧電特性に問題があった。
- [0066] 比較例3の無鉛圧電組成物は、Ti及びScを含みつつ、Mnを含まないニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる場合である。比較例3の無鉛圧電組成物は、Mnを含まないため、焼結性等が悪く、高温条件下における絶縁性、及び圧電特性に問題があった。比較例3の場合、S/E値、及び絶縁抵抗を測定できなかった。
- [0067] 比較例4の無鉛圧電組成物は、Tiに対するScの含有割合が、大き過ぎる場合である（ $Sc/Ti = 10$ ）。比較例4の圧電素子は、高温条件下における絶縁性に優れるものの、S/E値の最大値 S_{max}/E_{max} が104 pm/Vであり、圧電特性に問題があった。
- [0068] 比較例5の無鉛圧電組成物は、Tiに対するScの含有割合が、小さ過ぎ

る場合である ($S_c / T_i = 0.003$)。比較例5の圧電素子は、高温条件下における絶縁性に優れるものの、 S/E 値の最大値 S_{max} / E_{max} が 106 pm/V であり、圧電特性に問題があった。

[0069] 無鉛圧電組成物は T_i を含むことで、高い圧電特性が得られるものの、 T_i の含有量が多過ぎると絶縁性が低下する。また、無鉛圧電組成物は S_c を含むことで、高温条件下における高い絶縁性が得られる。ただし、 S_c を多量に含むと強誘電性が失われ易くなる（つまり、圧電特性が低下する）ため、 T_i の含有量が少ない場合には、圧電特性が低下する。なお、 T_i の含有量が多い場合は、強誘電性が失われ難いため、 S_c を多量に含んでも圧電特性は低下しない。したがって、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組成物の場合、 T_i に対する S_c の含有割合が、圧電特性と高温条件下における絶縁性との両立に重要であると推測される。なお、前記無鉛圧電組成物は、 Mn を含むことで、焼結性が向上し、圧電特性が発現する。

[0070] 表3に示されるように、実施例35～実施例43の圧電素子に使用される無鉛圧電組成物は、 Mn 、 T_i 及び S_c を含むニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主成分（主相）とし、かつ前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物における、 T_i に対する S_c の含有割合が、モル比で、 0.004 以上 8 以下となっている。特に、実施例35～実施例43の場合、無鉛圧電組成物の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、 Ba と、 Zr とを含み、かつ上記組成式(1)における係数 b の範囲が、 $0.06 \leq b \leq 0.20$ であり、係数 d_4 の範囲が、 $0.06 \leq d_4 \leq 0.20$ である。また、上記組成式(1A)における係数 b_1 の範囲が $0.06 \leq b_1 \leq 0.20$ であり、係数 d_4 の範囲が、 $0.06 \leq d_4 \leq 0.20$ である。このような実施例35～実施例43の場合、 S/E 値の最大値 S_{max} / E_{max} が、 248 pm/V 以上であり、特に、圧電特性（変位特性）に優れる。

[0071] これに対して、表3に示されるように、比較例6の場合、無鉛圧電組成物

の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、上記組成式（１）における係数 b の値が、実施例３５等と比べて大きく、また、係数 d の値が、実施例３５等と比べて大きい。このような比較例６の場合、 S/E 値の最大値 S_{max}/E_{max} が、 91 pm/V であり、圧電特性（変位特性）に問題があった。

[0072] また、表４に示されるように、実施例１２、及び実施例４４～実施例４８の場合、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 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。このような実施例１２、及び実施例４４～実施例４８の場合、特に、高温条件下（ 150°C ）における絶縁性に優れることが確かめられた。

[0073] これに対して、表４に示されるように、比較例７は、結晶粒子の平均粒子径が、 $4.3\text{ }\mu\text{m}$ であるものの、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物における、 T_i に対する S_c の含有割合が、モル比で、 0.003 の場合である。このような比較例７では、絶縁抵抗値の値が低く、絶縁性に問題があった。また、比較例８は、結晶粒子の平均粒子径が大き過ぎる場合であり、このような比較例８では、絶縁抵抗値の値が低く、絶縁性に問題があった。

[0074] なお、表４には、実施例１２、実施例４４～実施例４８、比較例７、比較例８における、製造条件（焼成温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）、保持時間（hrs））が示されている。

符号の説明

[0075] 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] Mn、Ti及びScを含むニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主成分とし、Tiに対するScの含有割合が、0.004以上8以下である無鉛圧電組成物。
- [請求項2] 前記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)で表される請求項1に記載の無鉛圧電組成物。
- $$(A_{1a}M_{1b})_c(Nb_{d1}Mn_{d2}Ti_{d3}Zr_{d4}Sc_{d5})O_{3+e}$$
- (1)
- 但し、元素A1はLi、Na、K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、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ 、 $0.80 < c < 1.10$ 、 $0 < d1 < 1$ 、 $0 < d2 < 1$ 、 $0 < d3 < 1$ 、 $0 \leq d4 < 1$ 、 $0 < d5 < 1$ 、 $d1 + d2 + d3 + d4 + d5 = 1$ 、eはペロブスカイト型結晶構造を維持し得る任意の値
- [請求項3] 前記元素M1はBaを含み、 $0.06 \leq b \leq 0.20$ 、 $0.06 \leq d4 \leq 0.20$ である請求項2に記載の無鉛圧電組成物。
- [請求項4] 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 $1.2 \mu m$ 以上 $8.1 \mu m$ 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5] 請求項1から請求項4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。