



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101189743 B

(45) 授权公告日 2011.04.13

(21) 申请号 200680019707.0

C04B 35/49 (2006.01)

(22) 申请日 2006.04.24

H01L 41/187 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01L 41/22 (2006.01)

164349/2005 2005.06.03 JP

H02N 2/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007.12.03

JP 特开 2005-136260 A, 2005.05.26, 说明书第 22-24 段.

(86) PCT申请的申请数据

JP 特开 2004-300009 A, 2004.10.28, 说明书第 7-41 段, 附图 1-3.

PCT/JP2006/308564 2006.04.24

(87) PCT申请的公布数据

JP 特开 2004-111895 A, 2004.04.08, 全文.

WO2006/129434 JA 2006.12.07

审查员 林昭春

(73) 专利权人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 山本篤史 出口洋一 林宏一

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

司 31100

代理人 冯雅

(51) Int. Cl.

H01L 41/083 (2006.01)

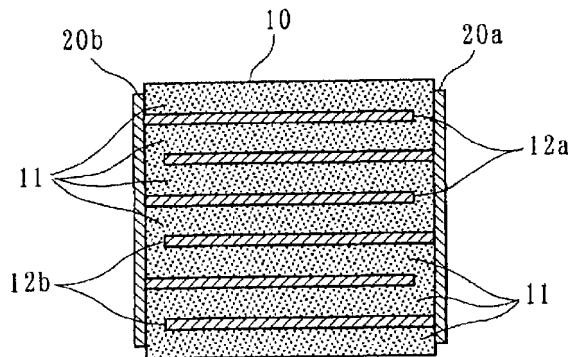
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54) 发明名称

压电元件

(57) 摘要

压电元件是以通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物为主要成分的压电陶瓷和以 Cu 为主要成分的电极同时烧结而成。压电陶瓷以组成式 $Pb_{a-a}Me_a[(M^{II}_{1/3}M^{V}_{(2+b)/3})_zTi_xZr_{1-x-z}]O_3$ 表示, Me 为金属元素, M^{II} 为由 2 价金属元素形成的受体元素, M^V 为由 5 价金属元素形成的给体元素, 满足 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、 $0 < bz/3 \leq 0.035$ 、 $0.345 \leq x \leq 0.480$ 、 $0.965 \leq a \leq 1.020$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ 。即, B 位呈给体过量组成, 因此即使在使用以廉价的 Cu 作为主要成分的贱金属材料作为内部电极材料的情况下, 也可实现能够获得良好的压电特性的压电元件。



CN 101189743 B

1. 压电元件，它是以通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物为主要成分的压电陶瓷和以 Cu 为主要成分的电极同时烧结而成的压电元件，其特征在于，前述钙钛矿型复合氧化物中，A 位含有 Pb 的同时，B 位分别含有 Ti、Zr、由 2 价金属元素形成的受体元素 M^{II} 和由 5 价金属元素形成的给体元素 M^V ，将前述受体元素 M^{II} 和前述给体元素 M^V 在 B 位中所占的含有摩尔比的总和设为 z 、将前述受体元素 M^{II} 和前述给体元素 M^V 的掺合摩尔比设为 $1 : (2+b)$ 且将 Ti 在 B 位中的含有摩尔比设为 x 时，满足 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、 $0 < bz/3 \leq 0.035$ 、 $0.345 \leq x \leq 0.480$ ；

前述受体元素 M^{II} 包括选自 Ni、Zn、Co、Fe、Cr 和 Cu 的至少一种以上；

前述给体元素 M^V 包括选自 Nb、Sb、Ta 和 V 的至少一种以上。

2. 如权利要求 1 所述的压电元件，其特征在于，前述电极构成内部电极，具有前述内部电极和前述压电陶瓷交替层叠而成的层叠结构。

3. 如权利要求 1 所述的压电元件，其特征在于，前述压电陶瓷以组成式 $Pb_{a-a}Me_a[(M^{II}_{1/3}M^V_{(2+b)/3})_zTi_xZr_{1-x-z}]O_3$ 表示， a 、 a 分别满足 $0.965 \leq a \leq 1.020$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ ，Me 表示金属元素。

4. 如权利要求 3 所述的压电元件，其特征在于，前述金属元素 Me 包括选自 Ba、Sr、Ca、Sc、Y、La、Nd 和 Bi 的至少一种以上。

5. 如权利要求 1 所述的压电元件，其特征在于，前述电极中含有 Ni；

前述电极由调制成金属成分中的 Cu 含量为 70wt%~90wt% 且 Ni 含量为 15wt%~30wt% 的导电性糊料烧结而成，Cu 和 Ni 的含量总和在 100wt% 以下。

6. 如权利要求 5 所述的压电元件，其特征在于，前述电极形成实质上由 Cu 形成的 Cu 相的同时，前述 Cu 相与压电陶瓷的界面和形成于前述 Cu 相中的空孔的至少任意一方中存在 NiO 相。

压电元件

技术领域

[0001] 本发明涉及压电元件，更具体涉及具有以钙钛矿型复合氧化物为主要成分的压电陶瓷和以 Cu 为主要成分的电极的压电致动器等压电元件。

背景技术

[0002] 利用通过对压电陶瓷施加电压而产生的电致伸缩效应的压电致动器被广泛用于精密工作设备的定位和喷墨打印机的打印头等。

[0003] 被用作这样的压电致动器的压电元件一般通过在含有压电陶瓷粉末的陶瓷生片上印刷导电性糊料形成导电层，将该形成了导电层的陶瓷生片以规定的块数层叠后，使导电层和陶瓷生片同时烧结，由此形成压电陶瓷和内部电极共烧结而得的压电陶瓷素坯，然后在压电陶瓷素坯的两端面形成外部电极而制成。

[0004] 另外，这种压电元件中，作为内部电极材料，一直以来使用在高温的氧化性气氛中也不易被氧化且具有高熔点的 Ag-Pd 合金等贵金属材料。

[0005] 然而，如果使用上述贵金属材料作为内部电极材料，则材料成本高，所以近年来提出了采用成本较低的 Cu 等贱金属材料作为内部电极材料使用的技术方案。

[0006] 例如，专利文献 1 中揭示了将 PZT (Pb(Ti, Zr)O₃: 锆钛酸铅) 类的压电陶瓷和由 Cu、Ag、Ag-Pd 等形成的电极交替层叠而成的层叠型压电元件。

[0007] 此外，专利文献 2 中揭示了 PZT 类的压电陶瓷和内部电极整体烧结而成，前述内部电极以刚性模量在 160GPa 以下的 Cu 或 Cu 合金等贱金属材料作为主要成分的电-机转换元件。

[0008] 另外，专利文献 3 中揭示了由 PZT 类压电陶瓷和含有 Cu 的电极形成的压电结构元件，还揭示了 PZT 类压电陶瓷的 B 位被部分地以具有作为受体的作用的 2 价金属阳离子或具有作为给体的作用的 5 价金属阳离子置换了的压电结构元件。

[0009] 专利文献 1：日本专利特开 2002-255644 号公报

[0010] 专利文献 2：日本专利特开 2002-261343 号公报

[0011] 专利文献 3：日本专利特表 2003-529917 号公报

[0012] 发明的揭示

[0013] 另外，上述被用作压电致动器的压电元件被用作机械的驱动源，所以要求位移量大。因此，为了以有限的元件尺寸获得大位移量，压电常数 d 必须大。

[0014] 另一方面，由本发明者的研究结果可知，使用 Cu 等贱金属材料作为内部电极材料的情况下，即使在还原气氛中烧结，烧结处理中将构成内部电极的 Cu 一定程度被氧化而扩散到压电陶瓷侧，因此压电常数等压电特性下降。

[0015] 即，已知使用 Cu 等贱金属材料作为内部电极材料的情况下，烧结处理中 Cu 被氧化，因此难以获得与以往的使用抗氧化性良好的 Ag-Pd 的情况同等的压电特性。

[0016] 然而，专利文献 1~3 中所记载的以往的 PZT 类压电陶瓷并不具备考虑到这样的由内部电极材料向压电陶瓷的扩散引起的特性劣化的组成，因此存在难以获得具有有所期

望的良好的压电特性的压电元件。

[0017] 本发明是鉴于这样的问题而完成的，其目的在于提供即使在使用廉价的以 Cu 为主要成分的贱金属材料作为电极材料的情况下也可以获得良好的压电特性的压电元件。

[0018] 本发明者为了实现上述目的而认真研究后发现，含有受体元素和给体元素作为第 3 成分的 PZT 类压电陶瓷中，通过对于第 3 成分以给体与化学计量学组成相比过量的条件调整各组成成分的掺合摩尔比，即使在同时烧结以 Cu 为主要成分的电极和压电陶瓷的情况下也可以获得具有所期望的高压电常数 d 和高居里点 T_c 的压电元件。

[0019] 本发明是基于这样的发现而完成的，本发明的压电元件是以通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物为主要成分的压电陶瓷和以 Cu 为主要成分的电极同时烧结而成的压电元件，其特征在于，前述钙钛矿型复合氧化物中，A 位含有 Pb 的同时，B 位分别含有 Ti、Zr、由 2 价金属元素形成的受体元素 M^{II} 和由 5 价金属元素形成的给体元素 M^V ，将前述受体元素 M^{II} 和前述给体元素 M^V 在 B 位中所占的含有摩尔比的总和设为 z 、将前述受体元素 M^{II} 和前述给体元素 M^V 的掺合摩尔比设为 $1 : (2+b)$ 且将 Ti 在 B 位中的含有摩尔比设为 x 时，满足 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、 $0 < bz/3 \leq 0.035$ 、 $0.345 \leq x \leq 0.480$ 。

[0020] 通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物中，B 位的平均价数在化学计量学组成中为 4 价。因此，PZT 类压电陶瓷中，以具有作为受体的作用的 2 价金属元素（受体元素 M^{II} ）和具有作为给体的作用的 5 价金属元素（给体元素 M^V ）置换 B 位元素、即 Ti 或 Zr 的一部分的情况下，受体元素 M^{II} 和给体元素 M^V 的掺合摩尔比在化学计量学组成中为 $1 : 2$ 。

[0021] 另一方面，使用 Cu 作为内部电极材料时，即使在还原气氛中与压电陶瓷进行同时烧结的情况下，也由于 Cu 容易被氧化而形成 CuO，扩散至压电陶瓷侧。

[0022] 如果 CuO 扩散至压电陶瓷侧，因为 B 位的平均价数为 4 价，而 Cu 的价数为 2 价，所以 Cu 作为受体固溶于 B 位，起到使平均价数减少的作用。

[0023] 于是，本发明中，通过采用预先使 B 位的平均价数大于 4 价的给体过量组成，即使电极中的 Cu 扩散至压电陶瓷侧而固溶于 B 位，Cu 扩散引起的平均价数下降也可以得到补偿，由此抑制压电常数 d 的下降。

[0024] 此外，本发明的压电元件的特征在于，前述受体元素 M^{II} 包括选自 Ni、Zn、Mn、Co、Fe、Cr 和 Cu 的至少一种以上。

[0025] 另外，本发明的压电元件的特征在于，前述给体元素 M^V 包括选自 Nb、Sb、Ta 和 V 的至少一种以上。

[0026] 此外，本发明的压电元件的特征在于，前述电极构成内部电极，具有前述内部电极和前述压电陶瓷交替层叠而成的层叠结构。

[0027] 此外，本发明者认真研究后发现，即使根据需要使 A 位和 B 位的掺合摩尔比偏离化学计量学组成或将作为 A 位的主要成分的 Pb 的一部分以规定的金属元素置换，也可以获得具有所期望的高压电常数 d 和高居里点 T_c 的压电元件。

[0028] 即，本发明的压电元件的特征在于，前述压电陶瓷以组成式 $Pb_{\alpha-a}Me_a[(M^{II})_{1/3}M^V_{(2+b)/3}]_zTi_xZr_{1-x-z}O_3$ （其中，Me 表示金属元素）表示， α 、 a 分别满足 $0.965 \leq \alpha \leq 1.020$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ 。

[0029] 此外，本发明的压电元件的特征在于，前述金属元素 Me 包括选自 Ba、Sr、

Ca、Sc、Y、La、Nd 和 Bi 的至少一种以上。

[0030] 另外，本发明者反复认真研究后发现，通过使前述电极中含有 Ni，可以进一步提高压电常数 d ，所述作用效果在所有金属成分中的 Ni 的含量达到 10wt% 以上时变得显著。

[0031] 即，本发明的压电元件的特征在于，前述电极中含有 Ni。

[0032] 此外，本发明的压电元件的特征在于，前述电极由调制金属成分中的 Cu 含量为 70wt%~90wt% 且 Ni 含量为 10wt%~30wt%（其中，Cu 和 Ni 的含量总和在 100wt% 以下）的导电性糊料烧结而成。

[0033] 另外，本发明者对于具有在金属成分中含有 10wt% 以上的 Ni 的电极的压电元件考察电极附近的截面后，确认内部电极中形成 Cu 相且 Cu 相与压电陶瓷的界面和形成于前述 Cu 相中的空孔的至少任意一方中存在 NiO，认为该状态导致压电常数 d 的提高。

[0034] 即，本发明的压电元件的特征在于，前述电极形成实质上由 Cu 形成的 Cu 相的同时，前述 Cu 相与压电陶瓷的界面和形成于前述 Cu 相中的空孔的至少任意一方中存在 NiO。

[0035] 此外，电极中含有 Ni 的情况下，前述受体元素 M^{II} 较好是至少包括 Ni。

[0036] 如果采用本发明的压电元件，它是以通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物为主要成分的压电陶瓷和以 Cu 为主要成分的电极同时烧结而成的压电元件，A 位含有 Pb 的同时，B 位分别含有 Ti、Zr、由 2 价金属元素形成的受体元素 M^{II} (Ni、Zn、Mn 等) 和由 5 价金属元素形成的给体元素 M^V (Nb、Sb、Ta 等)，将前述受体元素 M^{II} 和前述给体元素 M^V 在 B 位中所占的含有摩尔比的总和设为 z 、将前述受体元素 M^{II} 和前述给体元素 M^V 的掺合摩尔比设为 1 : (2+b) 且将 Ti 在 B 位中的含有摩尔比设为 x 时，满足 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、 $0 < bz/3 \leq 0.035$ 、 $0.345 \leq x \leq 0.480$ ，所以 B 位与化学计量学组成相比形成给体过量，即使形成电极的主要成分的 Cu 在烧结处理中扩散至压电陶瓷侧，也得到电荷补偿。其结果为，可以获得具有所期望的高压电常数 d 和高居里点 T_c 的压电特性良好的压电元件。

[0037] 具体来说，可以实现在 2kV/mm 的电场强度下具有 550pm/V 以上的压电常数 d_{33} 、具有 180°C 以上的居里点 T_c 的适合于车辆用发动机的喷射阀、精密机械的定位、喷墨打印机的打印头等压电特性良好的压电元件。

[0038] 此外，前述电极形成内部电极，具有前述内部电极和前述压电陶瓷交替层叠而成的层叠结构，所以可以有效地获得以有限的元件尺寸也具有大位移量的压电元件。

[0039] 此外，前述压电陶瓷以组成式 $Pb_{\alpha-a}Me_a[(M^{II}_{1/3}M^V_{(2+b)/3})_zTi_xZr_{1-x-z}]O_3$ （其中，Me 为 Ba、Sr、Ca 等金属元素）表示， α 、 a 分别满足 $0.965 \leq \alpha \leq 1.020$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ ，所以即使使 A 位和 B 位的掺合摩尔比 α 偏离化学计量学组成或将作为 A 位的主要成分的 Pb 的一部分以规定的金属元素置换，也可以获得具有所期望的高压电常数 d 和高居里点 T_c 的压电元件，可以获得适应于用途的所需的压电元件。

[0040] 此外，本发明的压电元件在前述电极中含有 Ni，所以可以获得更高的压电常数。这推测是因为在电极中存在比 Cu 更易氧化的 Ni，因而烧结中 Cu 氧化而扩散至压电陶瓷中的情况得到抑制。

[0041] 此外，前述电极由调制金属成分中的 Cu 含量为 70wt%~90wt% 且 Ni 含量为 10wt%~30wt%（其中，Cu 和 Ni 的含量总和在 100wt% 以下）的导电性糊料烧结而成，

所以可以更显著地发挥上述压电常数 d 的提高作用。

[0042] 此外，前述电极形成实质上由 Cu 形成的 Cu 相的同时，前述 Cu 相与压电陶瓷的界面和形成于前述 Cu 相中的空孔的至少任意一方中存在 NiO，所以可以获得压电常数高的压电元件。这推测是因为由于存在 NiO，烧结中氧化形成的 CuO 扩散至压电陶瓷中的情况得到抑制。

[0043] 此外，电极中含有 Ni 的情况下，前述受体元素 M^{II} 至少包括 Ni，从而电极中的 Ni 向压电陶瓷的扩散得到抑制，可以有效地抑制压电特性的下降。此外，如上所述使 B 位呈给体过量，另一方面自电极扩散的 Ni 固溶于 B 位而起到受体的作用，所以可以补偿自电极的 Ni 的扩散所引起的 B 位的平均价数下降。

[0044] 附图的简单说明

[0045] 图 1 为表示本发明的压电元件的一实施方式的截面图。

[0046] 图 2 为表示本发明的压电元件的另一实施方式的截面图。

[0047] 图 3 为表示（实施例 5）中的试样编号 72 的压电元件的内部电极层附近模式化截面图。

[0048] 图 4 为表示（实施例 5）中的试样编号 74 的压电元件的内部电极层附近模式化截面图。

[0049] 符号的说明

[0050] 10：层叠烧结体，11、31、41：压电陶瓷，12a、12b、42、45：内部电极，20a、20b：外部电极，32a、32b：外部电极，46：Cu 相，47：NiO 相，48：空孔。

[0051] 实施发明的最佳方式

[0052] 以下，对本发明的实施方式进行详细说明。

[0053] 图 1 为表示本发明的压电元件的一实施方式的截面图。

[0054] 该压电元件中，以 Cu 为主要成分的内部电极 12a、12b 内藏于层叠烧结体 10 中的同时，在该层叠烧结体 10 的端面形成有外部电极 20a、20b。

[0055] 层叠烧结体 10 具体为内部电极 12a、12b 和压电陶瓷 11 交替层叠而成的层叠结构，内部电极 12a 以可与外部电极 20b 电连接的状态从一侧端面引出，内部电极 12b 以可与外部电极 20a 电连接的状态从另一侧端面引出。另外，这些内部电极 12a、12b 和压电陶瓷 11 在制造过程的烧结工序中同时烧结而成，由此形成层叠烧结体 10。

[0056] 压电陶瓷 11 在本实施方式中由组成式 (I) 表示的钙钛矿型复合氧化物形成。

[0057] $\text{Pb}[(M^{\text{II}}_{1/3}M^{\text{V}}_{(2+b)/3})_z\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}]\text{O}_3 \cdots$ (I)

[0058] 其中， M^{II} 为由 2 价金属元素形成的受体元素， M^{V} 为由 5 价金属元素形成的给体元素。

[0059] 即，组成式 (I) 由通式 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物形成，A 位固溶 Pb 的同时，B 位固溶 Ti、Zr 和第 3 成分 (M^{II} ， M^{V})。

[0060] 作为受体元素 M^{II} ，只要是对于 4 价的 Ti 和 Zr 具有作为受体的作用的 2 价金属元素即可，没有特别限定，可以优选使用 Ni、Zn、Co、Mn、Fe、Cr、Cu。

[0061] 作为给体元素 M^{V} ，只要是对于 4 价的 Ti 和 Zr 具有作为给体的作用的 5 价金属元素即可，没有特别限定，可以优选使用 Nb、Sb、Ta、V。

[0062] 另外，组成成分以 z 、 b 和 x 满足下述式 (1) ~ (3) 的条件掺合。

[0063] $0.05 \leq z \leq 0.40 \cdots (1)$

[0064] $0 < bz/3 \leq 0.035 \cdots (2)$

[0065] $0.345 \leq x \leq 0.480 \cdots (3)$

[0066] 以下, 详细说明将 z 、 $bz/3$ 和 x 以上述式 (1) ~ (3) 限定的理由。

[0067] (1) z

[0068] z 规定 B 位中的第 3 成分 (M^{II} , M^V) 的含有摩尔比, 若 z 超过 0.40, 则导致居里点 T_c 的下降, 压电性消失的临界温度下降, 是不理想的。即, 第 3 成分 (M^{II} , M^V) 和 Pb 的复合氧化物具有居里点 T_c 比通常的 PZT 低的特性, 特别是如果 z 超过 0.40 而过量含有第 3 成分 (M^{II} , M^V), 则导致居里点 T_c 的下降, 是不理想的。

[0069] 另一方面, 如果 z 小, 则可以使居里点 T_c 上升, 但若不到 0.05, 则可能会导致压电常数的下降。

[0070] 于是, 本实施方式中, 使 B 位中的第 3 成分 (M^{II} , M^V) 的含有摩尔比满足 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 。

[0071] (2) $bz/3$

[0072] $bz/3$ 规定 B 位中的给体元素 M^V 的含量, 若 $bz/3$ 在 0 以下, 则第 3 成分 (M^{II} , M^V) 的掺合摩尔比为化学计量学组成或受体过量, 可能会导致压电常数 d 的下降。即, 如果同时烧结以 Cu 为主要成分的电极和压电陶瓷, 则烧结处理中将构成电极的 Cu 的一部分氧化而形成 CuO, 扩散至压电陶瓷 11 侧。B 位的平均价数在化学计量学组成中为 4 价, Cu 为 2 价, 所以如果 CuO 扩散至压电陶瓷 11 侧而固溶于钙钛矿型复合氧化物的 B 位, 则起到受体的作用。这时, 如果 $bz/3$ 为 0 或负值而第 3 成分 (M^{II} , M^V) 的掺合摩尔比为化学计量学组成或受体过量, 则 B 位的电荷自 4 价大幅下降, 导致压电常数 d 的下降。而且, CuO 中未扩散至压电陶瓷 11 内而没有固溶于钙钛矿型复合氧化物的 CuO 偏析于结晶晶界, 形成偏析相, 由此也可能会导致压电常数 d 的下降。

[0073] 相反地, 如果 $bz/3$ 为正值而呈 B 位的平均价数与化学计量学组成 (= 4.000) 大的给体过量组成, 即使 Cu 扩散至压电陶瓷 11 侧, 作为受体元素固溶于钙钛矿型复合氧化物的 B 位, 也可以对 Cu 扩散引起的平均价数的降低进行补偿, 由此可以抑制压电常数 d 的下降。

[0074] 另一方面, 若 $bz/3$ 超过 0.035, 则压电陶瓷 11 的烧结性下降, 烧结所需的温度升高, 难以实现与以 Cu 为主要成分的内部电极 12a、12b 的同时烧结。即, 为了同时烧结获得压电陶瓷 11 和以 Cu 为主要成分的内部电极 12a、12b, 必须使烧结温度在 1000°C 左右以下, 若 $bz/3$ 超过 0.035 则烧结温度超过 1000°C, 难以同时烧结获得前述内部电极 12a、12b。

[0075] 于是, 本实施方式中, 使规定 B 位中的给体元素 M^V 的含量的 $bz/3$ 满足 $0 < bz/3 \leq 0.035$ 。

[0076] (3) x

[0077] PZT 类的压电陶瓷中, 固溶体组成在 MPB (准同型相界) 附近时, 可以获得高压电常数 d 。本实施方式中, 如上述式 (1) 所示, 使 B 位中的第 3 成分 (M^{II} , M^V) 的含有摩尔比满足 $0.05 \leq z \leq 0.40$, 因此如果 B 位中的 Ti 的含有摩尔比不到 0.345 或超过 0.480, 则固溶体组成远离 MPB, 导致压电常数 d 的下降。

[0078] 于是，本实施方式中，使 B 位中的 Ti 的含有摩尔比 x 满足 $0.345 \leq x \leq 0.480$ 。

[0079] 如上所述，本实施方式中，上述组成式 (I) 表示的压电陶瓷 11 以满足式 (1) ~ (3) 的条件掺合，所以 B 位与化学计量学组成相比呈给体过量组成，因此即使在内部电极 12a、12b 以 Cu 为主要成分的情况下，也能够获得压电陶瓷 11 和内部电极 12a、12b 可同时烧结且可抑制 Cu 的扩散引起的压电特性的下降的压电元件。

[0080] 另外，外部电极 20a、20b 通过在经烧结的压电陶瓷 11 的两端面涂布导电性糊料后进行烧结附着处理而形成。此外，作为构成外部电极 20a、20b 的主要成分的电极材料，可以使用 Ag、Ag-Pd 合金、Cu 等，没有特别限定。

[0081] 此外，上述组成式 (I) 中，A 位以 Pb 构成，A 位和 B 位的掺合摩尔比为化学计量学组成，但也较好是根据需要使 A 位和 B 位的掺合摩尔比偏离化学计量学组成或作为 A 位的主要成分的 Pb 的一部分以金属元素置换。

[0082] 该情况下，压电陶瓷 11 以组成式 (II) 表示。

[0083] $\text{Pb}_{\alpha-a}\text{Me}_a[(\text{M}^{\text{II}}_{1/3}\text{M}^{\text{V}}_{(2+b)/3})_z\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x-z}]\text{O}_3 \cdots$ (II)

[0084] 其中，作为 Me，可以优选使用 Ca、Ba、Sr 等碱土金属，Sc、Y、La、Nd 等稀土金属或者 Bi。

[0085] 其中，以组成式 (II) 形成压电陶瓷 11 的情况下， α 和 a 必须满足下述式 (4)、(5)。

[0086] $0.965 \leq \alpha \leq 1.020 \cdots$ (4)

[0087] $0 \leq a \leq 0.05 \cdots$ (5)

[0088] 以下，对将 α 、 a 以上述式 (4)、(5) 限定的理由进行说明。

[0089] (4) α

[0090] α 规定 A 位和 B 位的掺合摩尔比，若 α 不到 0.965，则远离化学计量学组成，烧结性下降，在 1000°C 左右的烧结温度下无法使其烧结，难以同时烧结获得以 Cu 为主要成分的内部电极 12a、12b。

[0091] 另一方面，若 α 超过 1.020，则 A 位侧的掺合摩尔比过量，A 位成分偏析于结晶晶界，从而可能会导致压电常数的下降。

[0092] 因此，即使在使 A 位和 B 位的掺合摩尔比偏离化学计量学组成的情况下，也必须使其掺合摩尔比满足 $0.965 \leq \alpha \leq 1.020$ 。

[0093] (5) a

[0094] a 规定 A 位中的置换摩尔比，若 a 超过 0.05，则烧结性下降，在 1000°C 左右的烧结温度下无法使压电陶瓷烧结，因此难以同时烧结获得内部电极 12a、12b。

[0095] 因此，必须使 A 位中的置换摩尔比 a 满足 $0 \leq a \leq 0.05$ 。

[0096] 另外，置换摩尔比 a 越大则压电常数 d 越大，但是居里点 T_c 下降，因此较好是根据上述的置换元素 Me 以可获得所需的压电常数和居里点 T_c 的条件在 $0 \leq a \leq 0.05$ 的范围内适当设定置换摩尔比 a 。

[0097] 此外，上述压电元件中，以内部电极中 Cu 为主要成分作为前提，其余成分较好是包括 Ni。通过使其含有 Ni，可以获得压电常数 d_{33} 大的压电元件。

[0098] 其机理并不清楚，但推测是由于通过含有与 Cu 相比氧化还原反应中的平衡氧分压比高而更易氧化的 Ni，烧结中的 Cu 的氧化得到抑制，CuO 向压电陶瓷 11 的扩散得到

抑制。

[0099] 即，同时烧结获得以 Cu 为主要成分的内部电极 12a、12b 和压电陶瓷 11 的情况下，通常在作为压电陶瓷 11 的构成元素的 Pb、Zr、Ti 等被氧化而作为电极材料的 Cu 不会被氧化的氧分压下进行烧结，但 Pb 与 Cu 的氧化还原反应的平衡氧分压的差小，因此 Cu 不可避免地被一定程度氧化。

[0100] 该情况下，推测通过使形成内部电极的导电性糊料中预先含有 Ni，比 Cu 更易氧化的 Ni 被氧化而 Cu 的氧化得到抑制，CuO 向压电陶瓷的扩散引起的压电元件的特性下降得到抑制。

[0101] 此外，这样使内部电极 12a、12b 中含有 Ni 的情况下，较好是使用 Ni 作为受体元素 M^{II} 。即，内部电极 12a、12b 中含有 Ni 且使用除 Ni 以外的 Zn 或 Mn 等 2 价金属元素作为受体元素 M^{II} 的情况下，如果由 Ni 的氧化生成的 NiO 扩散至压电陶瓷 11 中，则可能会导致压电元件的特性下降。相反地，内部电极 12a、12b 中含有 Ni 的情况下，如果压电陶瓷 11 中预先存在 Ni 作为受体元素 M^{II} ，则扩散至压电陶瓷 11 侧固溶的 Ni 量受到限制，因而可以抑制 NiO 从内部电极 12a、12b 向压电陶瓷 11 的扩散。

[0102] 即，该情况下最终前述内部电极 12a、12b 形成实质上由 Cu 形成的 Cu 相的同时，前述 Cu 相与压电陶瓷的界面和形成于前述 Cu 相中的空孔的至少任意一方中存在 NiO，可以更有效地抑制烧结中氧化形成的 CuO 向压电陶瓷 11 侧的扩散，可以实现压电陶瓷 11 的压电常数 d_{33} 的进一步提高。

[0103] 另外，这样使内部电极 12a、12b 中含有 Ni 的情况下，作为导电性糊料，较好是使用调制成金属成分中的 Cu 含量为 70wt%~90wt% 且 Ni 含量为 10wt%~30wt%（其中，Cu 和 Ni 的含量总和在 100wt% 以下）的糊料。

[0104] 即，如果 Cu 的含量在超过 90wt%、Ni 的含量不到 10wt%，则 Ni 的含量过少，因此无法充分发挥基于使内部电极含有 Ni 而产生的使压电常数上升的效果。这推测是由于若 Ni 过少，无法充分发挥抑制 Cu 的氧化的效果。另一方面，如果 Cu 的含量不到 70wt%、Ni 的含量超过 30wt%，则 Ni 的含量过量，因此烧结时几乎所有的 Ni 被氧化，内部电极 12a、12b 中的金属成分过少，因而内部电极 12a、12b 的被覆率下降，可能会无法获得足够的位移量。

[0105] 因此，使导电性糊料中含有 Ni 的情况下，理想的是金属成分中的 Cu 含量为 70wt%~90wt% 且 Ni 含量为 10wt%~30wt%，较好是 Cu 含量为 70wt%~85wt% 且 Ni 含量为 15wt%~30wt%（其中，Cu 和 Ni 的含量总和在 100wt% 以下）。

[0106] 另外，本发明并不局限于上述实施方式。上述实施方式中，作为压电元件示例了具有层叠结构的层叠型压电元件，但如图 2 所示，也可以用于在本发明的压电陶瓷 31 的两主面形成了电极 32a、32b 的单板型的压电元件。

[0107] 以下，对本发明的实施例进行具体说明。

[0108] 实施例 1

[0109] 作为陶瓷原料，分别准备 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、NiO、 Nb_2O_5 的粉末，以达到表 1 中所示的组成的条件，称量规定量的这些陶瓷原料混合，湿式粉碎 16 小时后，在 850℃ 的温度下实施预烧结处理 2 小时，获得由组成式 (I) 表示的钙钛矿型复合氧化物形成的预烧结粉末。

[0110] $\text{Pb}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{(2+b)/3})_z\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x-z}]\text{O}_3 \cdots$ (I)

[0111] 接着, 将该预烧结粉末和粘合剂与纯水一起混合, 制成陶瓷浆料, 通过刮刀法制成厚 60 μm 的陶瓷生片。

[0112] 接着, 制备 Cu 粉和 Ni 粉调合成 Cu : 85wt%、Ni : 15wt% 的导电性糊料, 使用该导电性糊料在陶瓷生片上实施丝网印刷, 形成规定图案的导电层。

[0113] 接着, 将形成了导电层的陶瓷生片以规定方向层叠后, 以未形成导电层的陶瓷生片夹持, 然后使用压制机压合, 形成层叠体。

[0114] 接着, 对该层叠体在 500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下实施脱粘合剂处理后, 在氧浓度 1 ~ 2ppm 的氮气氛下于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度实施烧结处理 5 小时, 获得陶瓷烧结体。

[0115] 接着, 将该陶瓷烧结体切割成长 7mm、宽 7mm、厚 6mm 的尺寸, 制成层叠烧结体, 将含有 Ag 粉末的导电性糊料涂布于前述陶瓷素坯的两端后, 在 780 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下实施烧结附着处理, 形成外部电极, 然后在温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 的油中施加 3kV/mm 的电场强度, 进行极化处理, 由此获得试样编号 1 ~ 35 的压电元件。

[0116] 另外, 各压电元件的内部电极的层数为 80 层。

[0117] 接着, 对试样编号 1 ~ 35 的压电元件施加频率 0.1Hz 的三角波, 电场强度在 0 ~ 2kV/mm 的范围内变化, 以感应探头和差动变压器测定这时的厚度应变量, 将测得的应变量除以电场强度而算出压电常数 d_{33} 。

[0118] 此外, 通过阻抗分析仪测定使试样编号 1 ~ 35 的压电元件的温度变化时的静电电容, 将显示最大静电电容时的温度作为居里点 T_c 。

[0119] 表 1 表示试样编号 1 ~ 35 的成分组成、压电常数 d_{33} 和居里点 T_c 。

[0120] [表 1]

[0121]

| 试样 编号 | $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{(2+b)/3})_z\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x-z}\text{O}_3$ | | | | 压电常数 d_{33} (pm/V) | 居里点 T_c (°C) |
|----------|---|------|-------|--------|-------------------------|-------------------|
| | b | z | bz/3 | x | | |
| 1* | 0.067 | 0.45 | 0.010 | 0.3475 | 805 | 170 |
| 2 | 0.075 | 0.40 | 0.010 | 0.3600 | 820 | 180 |
| 3 | 0.100 | 0.30 | 0.010 | 0.3925 | 815 | 240 |
| 4 | 0.150 | 0.20 | 0.010 | 0.4225 | 790 | 280 |
| 5 | 0.300 | 0.10 | 0.010 | 0.4500 | 670 | 320 |
| 6 | 0.600 | 0.05 | 0.010 | 0.4650 | 635 | 340 |
| 7* | 1.000 | 0.03 | 0.010 | 0.4650 | 495 | 345 |
| 8* | 0.600 | 0.20 | 0.040 | 0.4225 | — | — |
| 9 | 0.525 | 0.20 | 0.035 | 0.4225 | 675 | 275 |
| 10 | 0.300 | 0.20 | 0.020 | 0.4225 | 720 | 280 |
| 11 | 0.075 | 0.20 | 0.005 | 0.4225 | 785 | 280 |
| 12 | 0.030 | 0.20 | 0.002 | 0.4225 | 700 | 280 |
| 13* | 0.000 | 0.20 | 0.000 | 0.4225 | 535 | 280 |
| 14* | 0.300 | 0.40 | 0.040 | 0.3600 | — | — |
| 15 | 0.263 | 0.40 | 0.035 | 0.3600 | 705 | 180 |
| 16 | 0.150 | 0.40 | 0.020 | 0.3600 | 800 | 180 |
| 17 | 0.038 | 0.40 | 0.005 | 0.3600 | 805 | 180 |
| 18 | 0.015 | 0.40 | 0.002 | 0.3600 | 655 | 180 |
| 19* | 0.000 | 0.40 | 0.000 | 0.3600 | 515 | 180 |
| 20* | 2.400 | 0.05 | 0.040 | 0.4650 | — | — |
| 21 | 2.100 | 0.05 | 0.035 | 0.4650 | 625 | 340 |
| 22 | 1.200 | 0.05 | 0.020 | 0.4650 | 630 | 340 |
| 23 | 0.300 | 0.05 | 0.005 | 0.4650 | 655 | 340 |
| 24 | 0.120 | 0.05 | 0.002 | 0.4650 | 590 | 340 |
| 25* | 0.000 | 0.05 | 0.000 | 0.4650 | 460 | 340 |
| 26* | 0.133 | 0.45 | 0.020 | 0.3475 | 800 | 165 |
| 27* | 0.233 | 0.45 | 0.035 | 0.3475 | 695 | 165 |
| 28* | 2.000 | 0.03 | 0.020 | 0.4675 | 510 | 350 |
| 29* | 2.000 | 0.03 | 0.020 | 0.4675 | 440 | 350 |
| 30* | 0.600 | 0.05 | 0.010 | 0.4850 | 515 | 340 |
| 31 | 0.600 | 0.05 | 0.010 | 0.4800 | 580 | 340 |
| 32 | 0.600 | 0.05 | 0.010 | 0.4600 | 605 | 340 |
| 33 | 0.075 | 0.40 | 0.010 | 0.3650 | 795 | 190 |
| 34 | 0.075 | 0.40 | 0.010 | 0.3450 | 600 | 180 |
| 35* | 0.075 | 0.40 | 0.010 | 0.3400 | 505 | 180 |

[0122] *表示在本发明的范围外

[0123] 试样编号 1、26 和 27 中，z 为 0.45，超过 0.40，因此确认压电常数 d_{33} 高达 695 ~ 805pm/V，但居里点 T_c 为 165 ~ 170°C，下降至 170°C 以下。

[0124] 试样编号 7、28 和 29 中，z 为 0.03，不到 0.05，因此确认居里点 T_c 高达 345 ~ 350°C，但压电常数 d_{33} 为 440 ~ 510pm/V，下降至 510pm/V 以下。

[0125] 试样编号 8、14 和 20 中，bz/3 为 0.040，超过 0.035，因此导致烧结性的下降，在上述烧结条件（氮气氛下，烧结温度 1000°C）下无法同时烧结内部电极和压电陶瓷，无法获得所期望的烧结体。

[0126] 试样编号 13、19 和 25 中，bz/3 为 0，压电常数 d_{33} 下降至 460 ~ 535pm/V。这

认为是由于作为第 3 成分的 (Ni, Nb) 以化学计量学组成固溶于 B 位, 因此烧结处理中作为内部电极材料的 Cu 和 Ni 扩散至压电陶瓷侧。

[0127] 试样编号 30 中, x 为 0.4850, 超过 0.480, 因此压电常数 d_{33} 下降至 515pm/V。此外, 试样编号 35 中, x 为 0.3400, 不到 0.345, 因此压电常数 d_{33} 下降至 505pm/V。即, 试样编号 30、35 中, 固溶体组成远离 MPB, 因此确认压电常数 d_{33} 下降。

[0128] 相反地, 试样编号 2 ~ 6、9 ~ 12、15 ~ 18、21 ~ 24 和 31 ~ 34 中, z、bz/3 和 x 都在 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、 $0 < bz/3 \leq 0.035$ 、 $0.345 \leq x \leq 0.480$ 的本发明的范围内, 因此确认具有 550pm/V 以上的压电常数 d_{33} 和 180°C 以上的居里点 T_c 。

[0129] 实施例 2

[0130] 使用与 (实施例 1) 同样的陶瓷原料, 以达到表 2 中所示的组成的条件, 称量规定量的这些陶瓷原料混合, 湿式粉碎 16 小时后, 在 850°C 的温度下实施预烧结处理 2 小时, 获得由组成式 (IIa) 表示的钙钛矿型复合氧化物形成的预烧结粉末。

[0131] $Pb_{\alpha}[(Ni_{1/3}Nb_{(2+b)/3})_zTi_xZr_{1-x-z}]O_3 \cdots$ (IIa)

[0132] 即, 以各种作为 A 位成分的 Pb 相对于 B 位的掺合摩尔比 α , 获得试样编号 41 ~ 47 的预烧结粉末。

[0133] 然后, 使用与 (实施例 1) 同样的方法・步骤, 制成试样编号 41 ~ 47 的压电元件, 测定压电常数 d_{33} 和居里点 T_c 。

[0134] 表 2 表示试样编号 41 ~ 47 的成分组成、压电常数 d_{33} 和居里点 T_c 。

[0135] [表 2]

| 试样 编号 | $Pb_{\alpha}(Ni_{1/3}Nb_{(2+b)/3})_zTi_xZr_{1-x-z}O_3$ | | | | | 压电常数 d_{33} (pm/V) | 居里点 T_c (°C) |
|----------|--|-------|------|-------|--------|-------------------------|-------------------|
| | α | b | z | bz/3 | x | | |
| 41** | 1.030 | 0.150 | 0.20 | 0.010 | 0.4225 | 410 | 280 |
| 42 | 1.020 | 0.150 | 0.20 | 0.010 | 0.4225 | 660 | 280 |
| 43 | 1.000 | 0.150 | 0.20 | 0.010 | 0.4225 | 790 | 280 |
| 44 | 0.990 | 0.150 | 0.20 | 0.010 | 0.4225 | 715 | 280 |
| 45 | 0.970 | 0.150 | 0.20 | 0.010 | 0.4225 | 615 | 280 |
| 46 | 0.965 | 0.150 | 0.20 | 0.010 | 0.4225 | 590 | 280 |
| 47** | 0.960 | 0.150 | 0.20 | 0.010 | 0.4225 | — | — |

[0137] ** 表示在本发明 (权利要求 3) 的范围外

[0138] 试样编号 41 中, α 为 1.030, 超过 1.020, 因此压电常数 d_{33} 下降至 410pm/V。

[0139] 试样编号 47 中, α 为 0.960, 不到 0.965, 因此导致烧结性的下降, 在上述烧结条件 (氮气氛下, 烧结温度 1000°C) 下无法同时烧结内部电极和压电陶瓷, 无法获得所期望的烧结体。

[0140] 相反地, 试样编号 42 ~ 46 中, α 、z、bz/3 和 x 都在 $0.965 \leq \alpha \leq 1.020$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.40$ 、 $0 < bz/3 \leq 0.035$ 、 $0.345 \leq x \leq 0.480$ 的本发明的范围内, 因此确认能够得到可获得高达 590 ~ 790pm/V 的压电常数 d_{33} 且居里点 T_c 也高达 280°C 以上的具有良好的压电特性的压电元件。

[0141] 实施例 3

[0142] 除了与〔实施例 1〕同样的陶瓷原料,还准备 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Nd_2O_3 、 Bi_2O_3 ,以达到表 3 中所示的组成的条件,称量规定量的这些陶瓷原料混合,湿式粉碎 16 小时后,在 850°C 的温度下实施预烧结处理 2 小时,获得由组成式 (IIb) 表示的钙钛矿型复合氧化物形成的预烧结粉末。

[0143] $\text{Pb}_{1.000-a}\text{Me}_a[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2.150/3})_{0.2}\text{Ti}_{0.4225}\text{Zr}_{0.3775}]\text{O}_3\cdots$ (IIb)

[0144] 即,获得 a 为 1.000、 z 为 0.2、 $bz/3$ 为 0.010、 x 为 0.4225 且将 A 位成分中的 Pb 的一部分以金属元素 Me 置换了的试样编号 51 ~ 58 的预烧结粉末。

[0145] 然后,使用与〔实施例 1〕同样的方法・步骤,制成试样编号 51 ~ 58 的压电元件,测定压电常数 d_{33} 和居里点 T_c 。

[0146] 表 3 表示试样编号 51 ~ 58 的成分组成、压电常数 d_{33} 和居里点 T_c 。

[0147] [表 3]

| 试样 编号 | $\text{Pb}_{1.000-a}\text{Me}_a(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2.150/3})_{0.2}\text{Ti}_{0.4225}\text{Zr}_{0.3775}\text{O}_3$ | | 压电常数 d_{33} (pm/V) | 居里点 T_c ($^\circ\text{C}$) |
|----------|--|-------|-------------------------|-----------------------------------|
| | Me | a | | |
| 51 | Ba | 0.025 | 805 | 270 |
| 52 | Ba | 0.050 | 800 | 240 |
| 53** | Ba | 0.075 | — | — |
| 54 | Sr | 0.025 | 765 | 260 |
| 55 | Ca | 0.025 | 720 | 260 |
| 56 | La | 0.025 | 725 | 250 |
| 57 | Nd | 0.025 | 725 | 250 |
| 58 | Bi | 0.025 | 740 | 270 |

[0149] ** 表示在本发明 (权利要求 3) 的范围外

[0150] 试样编号 53 中, a 为 0.075, 超过 0.05, 因此导致烧结性的下降, 在上述烧结条件 (氮气氛下, 烧结温度 1000°C) 下无法同时烧结内部电极和压电陶瓷, 无法获得所期望的烧结体。

[0151] 相反地, 试样编号 51 和 52 中, a 在 0.05 以下, 而且 a 为 1.000, z 为 0.2, $bz/3$ 为 0.010, x 为 0.4225, 都在本发明的范围内, 所以确认能够得到压电常数 d_{33} 高达 $800 \sim 805\text{pm/V}$ 且居里点 T_c 也高达 $240 \sim 270^\circ\text{C}$ 的具有良好的压电特性的压电元件。

[0152] 此外, 由试样编号 54 ~ 58 可知, 即使以 Sr、Ca、La、Nd 或 Bi 代替 Ba 置换 Pb 的一部分, 也可以获得具有高压电常数 d_{33} 和高居里点 T_c 的具备良好的压电特性的压电元件。

[0153] 实施例 4

[0154] 除了与〔实施例 1〕同样的陶瓷原料,还准备 ZnO 、 MnO 、 Sb_2O_5 和 Ta_2O_5 , 以达到表 4 中所示的组成的条件,称量规定量的这些陶瓷原料混合,湿式粉碎 16 小时后,在 850°C 的温度下实施预烧结处理 2 小时,获得由组成式 (IIc) 表示的钙钛矿型复合氧化物形成的预烧结粉末。

[0155] $\text{Pb}_a[(\text{M}^{\text{II}}_{1/3}\text{M}^{\text{V}}_{2.150/3})_{0.2}\text{Ti}_x\text{Zr}_{0.8-x}]\text{O}_3\cdots$ (IIc)

[0156] 即,获得 z 为 0.2、 $bz/3$ 为 0.010 且具有各种受体元素 M^{II} 和给体元素 M^{V} 的试样

编号 61 ~ 65 的预烧结粉末。

[0157] 然后, 使用与〔实施例 1〕同样的方法・步骤, 制成试样编号 61 ~ 65 的压电元件, 测定压电常数 d_{33} 和居里点 T_c 。

[0158] 表 4 表示试样编号 61 ~ 65 的成分组成、压电常数 d_{33} 和居里点 T_c 。

[0159] [表 4]

[0160]

| 试样 编号 | $Pb_{\alpha}(M^{II}{}_{1/3}M^{V}{}_{2.150/3})_{0.2}Ti_xZr_{0.8-x}O_3$ | | | | 压电常数 d_{33} (pm/V) | 居里点 T_c (°C) |
|----------|---|-----------|----------|--------|-------------------------|-------------------|
| | M^{II} | M^{V} | α | x | | |
| 61 | Zn | Nb | 0.995 | 0.4075 | 680 | 310 |
| 62 | Ni | Sb | 1.000 | 0.4225 | 710 | 270 |
| 63 | Ni/Mn=9/1 | Nb | 0.998 | 0.4175 | 705 | 275 |
| 64 | Ni/Zn=1/1 | Nb | 0.995 | 0.4100 | 730 | 300 |
| 65 | Ni/Zn=1/1 | Nb/Ta=4/1 | 0.998 | 0.4225 | 715 | 260 |

[0161] 由该表 4 可知, 如果各成分组成的掺合摩尔比在本发明的范围内, 即使作为受体元素 M^{II} 除 Ni 以外还使用 Zn、Ni-Mn、Ni-Zn, 或者作为给体元素 M^{V} 除 Nb 以外还使用 Sb 或 Nb-Ta 的情况下, 也可以获得具有所需的高压电常数 d_{33} 和高居里点 T_c 的压电特性良好的压电元件。

[0162] 此外, 作为受体元素 M^{II} , 认为具有与 Ni、Zn 或 Mn 类似的性质的 Co、Fe、Cr、Cu 等 2 价过渡金属也是有用的, 作为给体元素 M^{V} , 认为具有与 Nb、Sb、Ta 类似的性质的 V 等 5 价过渡金属也是有用的。另外, 与作为受体元素 M^{II} 不含 Ni 的试样编号 61 相比, 含 Ni 的试样编号 62 ~ 65 的压电元件可以获得更高的压电常数 d_{33} 。

[0163] 实施例 5

[0164] 制成 Cu 粉和 Ni 粉的混合比例以重量比计如表 5 所示调合的导电性糊料。

[0165] 此外, 制备具有与〔实施例 1〕的试样编号 4 同样的组成成分的陶瓷生片。

[0166] 接着, 使用前述导电性糊料在陶瓷生片上实施丝网印刷, 形成规定图案的导电层, 然后使用与〔实施例 1〕同样的方法・步骤制成试样编号 71 ~ 76 的压电元件, 测定压电常数 d_{33} 。

[0167] 表 5 表示导电性糊料中的 Cu 粉和 Ni 粉的比 (Cu/Ni 比) 和压电常数 d_{33} 。

[0168] [表 5]

[0169]

| 试样 编号 | Cu/Ni比 | 压电常数 d_{33} (pm/V) |
|----------|--------|-------------------------|
| 71 | 100/0 | 705 |
| 72 | 98/2 | 720 |
| 73 | 90/10 | 755 |
| 74 | 85/15 | 790 |
| 75 | 70/30 | 795 |
| 76*** | 50/50 | — |

[0170] *** 表示在本发明 (权利要求 8) 的范围外

[0171] 试样编号 76 中, 导电性糊料的金属成分中比 Cu 更易氧化的 Ni 为 50wt%, 超过 30wt%, 因此确认几乎所有的 Ni 在烧结时被氧化, 所以内部电极 12a、12b 中的金属成分

过少，内部电极 12a、12b 的被覆率下降。

[0172] 相反地，试样编号 71 ~ 75 可以获得良好的压电常数 d_{33} ，确认通过使内部电极中的 Ni 含量增加，可以使压电常数 d_{33} 进一步提高。此外，压电常数 d_{33} 的提高效果在 Cu/Ni 比在 85/15 以上时显著。

[0173] 此外，分别对 Cu/Ni 比为 98/2 的试样编号 72 和 Cu/Ni 比为 85/15 的试样编号 74 的压电元件，通过 SEM (扫描型电子显微镜) 观察内部电极附近的截面，再通过 WDX (波长分散型 X 射线能谱法) 进行成分分析。

[0174] 图 3 为表示试样编号 72 的内部电极层附近模式化截面图，图 4 为表示试样编号 74 的内部电极层附近模式化截面图。

[0175] 如图 3 所示，Ni 含量少至 2wt% 的试样编号 72 中，观察到内部电极 44 在 Cu 和 Ni 的合金或混合物 42 的周围形成有 CuO 相 43。另外，图中的 41 表示压电陶瓷。

[0176] 另一方面，如图 4 所示，Ni 含量增加至 15wt% 的试样编号 74 中，内部电极 45 中观察到实质上由 Cu 形成的 Cu 相 46 和实质上由 NiO 形成的 NiO 相 47。此外，确认大多数 NiO 相 47 分布在 Cu 相 46 和压电陶瓷 41 的界面，一部分分布在形成于 Cu 相 46 中的空孔 48 的内部。即，认为由于 Ni 比 Cu 容易氧化，因此比 Cu 先氧化的 Ni 形成 NiO，比 CuO 先扩散至压电陶瓷 41 中，由此 CuO 向压电陶瓷 41 中的扩散得到抑制。

[0177] 此外，NiO 相 47 大多分布在 Cu 相 46 和压电陶瓷 41 的界面认为是由于以下原因。即，由于压电陶瓷 41 的组成中预先含有 Ni，因此 NiO 向压电陶瓷 41 的过度扩散得到抑制，因而未扩散至压电陶瓷 41 中的 NiO 分布于 Cu 相 46 和压电陶瓷 41 的界面。

[0178] 另外，空孔 48 认为是由于 Cu 相 46 的被覆率下降而产生，该情况下也确认空孔 48 如上所述被 NiO 相 47 填充。

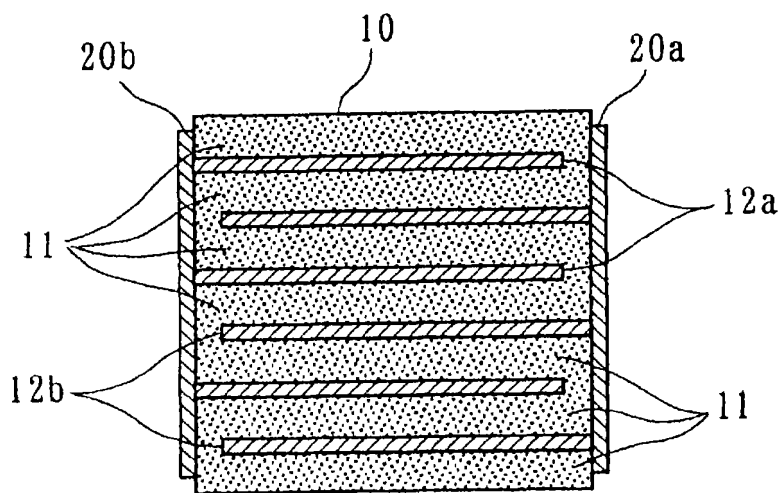


图 1

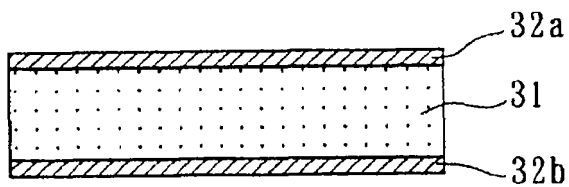


图 2

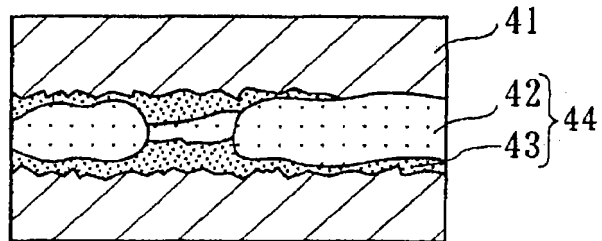


图 3

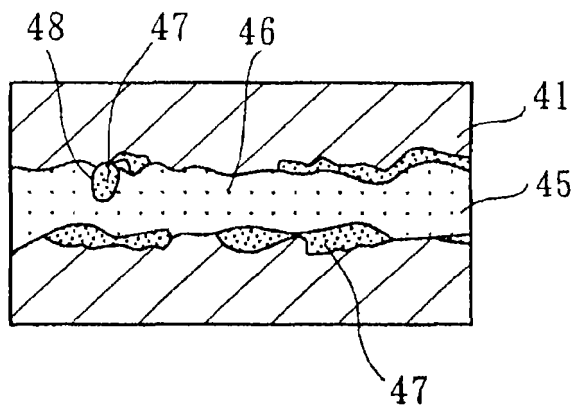


图 4