

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/462 (2006.01)

H01L 41/187 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810173731.0

[43] 公开日 2009年3月18日

[11] 公开号 CN 101386533A

[22] 申请日 2008.9.5

[21] 申请号 200810173731.0

[30] 优先权

[32] 2007.9.6 [33] JP [31] 230937/2007

[71] 申请人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 寺西惠介 东智久 广濑正和

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 杨 谦 胡建新

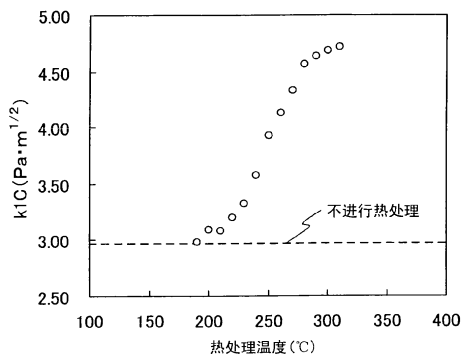
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 4 页

[54] 发明名称

压电陶瓷的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种能够提高韧性的压电陶瓷的制造方法。所述压电陶瓷的制造方法包括：对下述压电陶瓷实施极化处理的工序，该所述压电陶瓷具有用组成式 $Pb_a [(Mn_b Nb_c)_d Ti_e Zr_f] O_3$ 表示的主成分，在上述组成式中，满足 $0.98 \leq a \leq 1.01$ 、 $0.340 \leq b \leq 0.384$ 、 $0.616 \leq c \leq 0.660$ 、 $0.08 \leq d \leq 0.12$ 、 $0.500 \leq e \leq 0.540$ 、 $0.37 \leq f \leq 0.41$ 、 $bd + cd + e + f = 1$ ，并且，含有以 Al_2O_3 换算为 1~10wt% 的 Al 作为副成分，所述压电陶瓷的制造方法包括：对上述压电陶瓷进行极化处理的工序；以及对进行实施过极化处理后的压电陶瓷实施在 200~300℃ 的范围内进行保持 10~60 分钟的热处理的工序。通过该热处理，能够提高韧性。



1. 一种压电陶瓷的制造方法，包括：

对下述压电陶瓷实施极化处理的工序，该压电陶瓷具有用组成式 $\text{Pb}_a[(\text{Mn}_b\text{Nb}_c)_d\text{Ti}_e\text{Zr}_f]\text{O}_3$ 表示的主成分，在上述组成式中，a、b、c、d、e 及 f 满足

$$0.98 \leq a \leq 1.01,$$

$$0.340 \leq b \leq 0.384,$$

$$0.616 \leq c \leq 0.660,$$

$$0.08 \leq d \leq 0.12,$$

$$0.500 \leq e \leq 0.540,$$

$$0.37 \leq f \leq 0.41,$$

$$bd+cd+e+f=1,$$

作为副成分含有以 Al_2O_3 换算为 1~10wt% 的 Al；以及

对实施上述极化处理后的上述压电陶瓷实施在 200~300°C 的范围内保持 10~60 分钟的热处理的工序。

2. 根据权利要求 1 所述的压电陶瓷的制造方法，其特征在于，

对实施上述极化处理后的上述压电陶瓷，在 260~300°C 的范围内实施上述热处理。

3. 根据权利要求 1 所述的压电陶瓷的制造方法，其特征在于，

上述热处理的保持时间是 20~40 分钟。

4. 根据权利要求 2 所述的压电陶瓷的制造方法，其特征在于，

上述热处理的保持时间是 20~40 分钟。

5. 根据权利要求 1 所述的压电陶瓷的制造方法，其特征在于，

上述压电陶瓷作为副成分，含有以 Al_2O_3 换算为 2~6wt% 的 Al。

压电陶瓷的制造方法

技术领域

本发明涉及一种压电陶瓷的制造方法，特别涉及包括提高韧性的热处理

背景技术

压电陶瓷作为谐振器、滤波器、制动器、以及点火元件或超声波电动机等的压电元件材料被广泛地得以应用。现在被实用化的压电陶瓷的大部分由强电介质构成，该强电介质构成在室温附近具有正方晶系或菱形晶系的 PZT (PbZrO₃-PbTiO₃ 固溶体) 系、和 PT (PbTiO₃ 固溶体) 系等的钙钛矿结构。

但是，近年来，随着包含通信设备的电子装置的小型化，表面安装化迅速发展。表面安装时，在基板上锡焊暂时安装的压电元件。不希望在伴随加热的锡焊处理之后压电元件的特性（例如，谐振频率、振荡频率等）较大地偏离初始特性。因此，为了提高压电陶瓷的耐热性，进行了各种各样的研究（例如，专利文献 1、2）。

专利文献 1 提供一种制造方法，具备：极化处理工序，对包含将 Pb、Zr、Ti、Mn、Nb 作为主成分的钙钛矿型化合物的压电陶瓷实施极化处理，和热处理工序，对实施极化处理后的压电陶瓷在 0.68T_c 以上不到 T_c（T_c 是上述压电陶瓷的居里温度）的温度范围内保持 1~100 分钟。

专利文献 2 提供一种压电陶瓷，具有以 Pb_a[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O₃ 表示的主成分（其中，0.97 ≤ a ≤ 1.01、0.04 ≤ x ≤ 0.16、0.48 ≤ y ≤ 0.58、0.32 ≤ z ≤ 0.41），作为副成分由含有 Al 的烧结体构成，烧结体的平均晶粒直径是 1.0~4.0 μm。

专利文献 1：日本特开 2005-119944 号公报

专利文献 2：日本特开 2007-1841 号公报

随着电子装置的小型化，对于压电陶瓷，除了上述的耐热性以外，还

要求提高韧性。提高韧性的目的尤其在于抑制厚度为 1mm 以下、特别是 0.5 mm 以下的薄压电陶瓷在切割工序、研磨工序中的裂口、破碎等加工不良。还在于为了使在制造工序中即使压电陶瓷落下而被施加冲击，也能够使其不发生损坏。对于这样的韧性的提高，上述对比文献 1、2 没有给出启示。

发明内容

本发明是根据上述技术课题而提出的，其目的在于提供一种能够提高耐热性及韧性的压电陶瓷制造方法。

本发明涉及一种压电陶瓷的制造方法，包括：对下述压电陶瓷实施极化处理的工序，该压电陶瓷具有用组成式： $\text{Pb}_a[(\text{Mn}_b\text{Nb}_c)_d\text{Ti}_e\text{Zr}_f]\text{O}_3$ 表示的主成分，在该组成式中， a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 f 满足 $0.98 \leq a \leq 1.01$ 、 $0.340 \leq b \leq 0.384$ 、 $0.616 \leq c \leq 0.660$ 、 $0.08 \leq d \leq 0.12$ 、 $0.500 \leq e \leq 0.540$ 、 $0.37 \leq f \leq 0.41$ 、 $bd+cd+e+f=1$ ，含有以 Al_2O_3 换算为 1~10wt% 的 Al 作为副成分；以及对实施极化处理后的压电陶瓷实施在 200~300℃ 下保持 10~60 分钟的热处理的工序。

本发明通过对实施极化处理后的特定组成的压电陶瓷实施热处理来提高韧性。在上述组成式的 b 满足 $0.340 \leq b \leq 0.384$ ，并且组成式的 c 满足 $0.616 \leq c \leq 0.660$ 时，该韧性的提高效果显著。

在本发明中，热处理的温度范围优选 260~300℃，热处理的保持时间优选 20~40 分钟。

根据本发明，通过对实施极化处理后的压电陶瓷，实施在 200~300℃ 下保持 10~60 分钟的热处理，能够提高韧性。因而，能够抑制切割工序、研磨工序中的加工不良。因此，本发明能够实现加工速度的提高。另外，可以得到能经受制造工序中发生的落下等的冲击的压电陶瓷。

附图说明

图 1A、图 1B 是表示在实施例制作的试验片的外观的图。

图 2 是表示在实施例制作的谐振器的结构的分解立体图。

图 3 是表示有寄生振动的波形曲线图。

图 4 是表示无寄生振动的波形曲线图。

图 5 是表示热处理温度与破坏韧性值 $k1C$ 之间关系的曲线图。

符号说明

10 谐振器, 11 基板, 111、112 端子电极, 12、16 粘接树脂层, 13、15 空腔树脂层, 14 压电谐振子, 141 振动电极, 17 盖子

具体实施方式

以下, 详细说明本发明的压电陶瓷制造方法。

<压电陶瓷的组成>

首先, 说明作为本发明对象的压电陶瓷的组成。

本发明的压电陶瓷的主成分用下面的组成式表示。该主成分由钙钛矿型化合物构成。

组成式: $Pb_a[(Mn_bNb_c)_dTi_eZr_f]O_3$

这里, 上述式中, a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 f 满足以下关系式。另外, a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 f 分别表示摩尔比。将 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 f 设定在下述范围, 即:

$0.98 \leq a \leq 1.01$ 、 $0.340 \leq b \leq 0.384$ 、 $0.616 \leq c \leq 0.660$ 、 $0.08 \leq d \leq 0.12$ 、 $0.500 \leq e \leq 0.540$ 、 $0.37 \leq f \leq 0.41$ 、 $bd+cd+e+f=1$,

将 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及 f 设定在上述范围的理由如下所述。

<Pb>

表示 Pb 含量的 a 设定为 $0.98 \leq a \leq 1.01$ 的范围。 a 不到 0.98 时, 难以获得致密的烧结体。另一方面, a 超过 1.01 时, 不能够获得良好的耐热性。 A 优选设定为 $0.985 \leq a \leq 1.005$, 更优选设定为 $0.985 \leq a \leq 1.000$ 。

<Mn, Nb>

在以 Pb、Zr、Ti、Mn、Nb 为主成分的钙钛矿型化合物中, Mn、Nb 的化学计量组成 (Stoichiometric Composition: 理想配比成分) 为 $Mn_{1/3}$ 、 $Nb_{2/3}$ 。专利文献 1 对于 Mn、Nb 采用了化学计量组成。与此相对, 本发明将 Mn 比化学计量组成富余 (rich)、Nb 比化学计量组成贫乏 (poor) 的组成作为对象。Mn 比化学计量组成富余 (rich)、Nb 比化学计量组成贫乏 (poor) 的组成能够确定为 $0.340 \leq b \leq 0.384$ 、且 $0.616 \leq c \leq 0.660$ 。该组成范围的压电陶瓷与 Mn、Nb 按化学计量组成的压电陶瓷相比, 本发明的热处理带来的韧性提高效果会更高。另外, 通过采用该组成范围, 压电陶瓷的耐热性

得以提高。

b 不到 0.340 (c 超过 0.660) 时, 本发明的韧性提高效果小, 而且不能够获得优良的耐热性。b 超过 0.384 (c 不到 0.616) 时, 电阻值低下, 不能够进行极化。b、c 优选为 $0.345 \leq b \leq 0.375$ 、 $0.625 \leq c \leq 0.655$, b、c 更优选为 $0.345 \leq b \leq 0.370$ 、 $0.630 \leq c \leq 0.655$ 。

表示上述组成式的 Mn 和 Nb 的合计量的 d 设定为 $0.08 \leq d \leq 0.12$ 的范围。d 不到 0.08 时, 电特性 Q_{\max} 变小。另一方面, d 超过 0.12 时, 不能够得到良好的耐热性。因而, d 设定为 $0.08 \leq d \leq 0.12$ 的范围。d 优选设定为 $0.085 \leq d \leq 0.115$, 更优选设定为 $0.09 \leq d \leq 0.11$ 。

<Ti>

表示 Ti 含量的 e 设定为 $0.500 \leq e \leq 0.540$ 的范围。e 不到 0.500 时, 不能够获得良好的耐热性。另一方面, e 超过 0.540 时, 电特性 Q_{\max} 减小。e 优选设定为 $0.505 \leq e \leq 0.535$, 更优选设定为 $0.505 \leq e \leq 0.520$ 。

<Zr>

表示 Zr 含量的 f 设定为 $0.37 \leq f \leq 0.41$ 的范围。f 不到 0.37 时, 电特性 Q_{\max} 减小。f 超过 0.41 时, 不能够获得良好的耐热性。因而, f 设定为 $0.37 \leq f \leq 0.41$ 的范围, 优选设定为 $0.380 \leq f \leq 0.405$, 更优选设定为 $0.385 \leq f \leq 0.400$ 。

本发明将以上作为主成分, 还作为副成分含有以 Al_2O_3 换算为 1~10wt% 的 Al。

通过添加 Al_2O_3 , 能够降低压电陶瓷的机电耦合系数。适用于将本发明的压电陶瓷应用于谐振器的情况。这里, 谐振器也和其他电子零件同样, 不断小型化。小型化了的谐振器有时不能够充分封闭主要振动。因而, 在这种谐振器中, 容易发生不需要的振动(寄生振动)。这里, 所谓“封闭主要振动”表示如下状态: 在压电体两面所形成的振动电极部分发生单一振动, 在没有振动电极的部分(无电极部分)振动衰减, 几乎不存在不需要的振动。当压电元件大时, 由于能够加大无电极部分, 因此能充分地进行振动的衰减, 但小型谐振器将会由于无电极部分的减少, 使振动不能够充分地衰减, 容易发生不需要的振动。若不需要的振动增多, 则在压电材料的机电耦合系数大时, 由于主要振动的频率和不需要的振动的频率重叠或

近似，只封闭主要振动会更困难。在此，虽然通过降低机电耦合系数可以分开主要振动和不需要的振动的频率，但是本发明的 Al_2O_3 就能够响应此要求。另外，如后述的实施例所示，含有规定量的 Al_2O_3 的本发明的压电陶瓷由于能够抑制不需要的振动，对于谐振器小型化是有效的。

优选 Al_2O_3 量为 2~6wt%，更优选 Al_2O_3 量为 2~4wt%。 Al_2O_3 在该范围内特别能够使后述的耐热性 $|\Delta F_0|$ 降低。另外， Al_2O_3 量在 6wt% 以下时能够使电特性 Q_{\max} 为 80 以上， Al_2O_3 量在 4wt% 以下时能够使电特性 Q_{\max} 成为 90 以上。

<制造方法>

本发明对具有以上组成的压电陶瓷实施规定的热处理。以下，说明该热处理。该热处理对实施极化处理后的压电陶瓷进行。通过在极化处理后实施热处理，耐热性更能够实现高的极化状态，对降低后述的 $|\Delta F_0|$ 也有效。后述的机电耦合系数 k_{15} 是极化后出现的特性，但通过本发明的热处理能够使其减小，谐振器能够决定合适的状态。极化处理以前的工序、热处理后的工序将在后面说明。

本发明的热处理的热处理温度选定在 200~300℃ 的范围。热处理温度不到 200℃ 时韧性提高的效果不充分。虽然韧性随着热处理温度升高而提高，但相反电特性 Q_{\max} 降低。因此，将热处理温度设定为 300℃ 以下。若将得到韧性提高的效果作为着眼点，则优选将热处理温度设定为 300℃，更优选设定为 260~300℃。最优选设定为 270~290℃。另外，热处理温度只要在上述温度范围内，没有必要是恒定的，即使是变动的也可以。

热处理时间设定为 10~60 分。热处理时间不到 10 分钟时，不能够充分地达到韧性提高的效果。另一方面，热处理时间为 60 分钟左右时，由于韧性提高的效果已饱和，进一步的热处理妨碍生产，浪费热能。另外，若在上述温度范围内的高温区域实施长时间热处理，将会成为电特性 Q_{\max} 降低的主要因素。因此，本发明将热处理时间设定为 10~60 分。具体的热处理时间兼顾热处理温度适当设定即可。进行热处理的气氛没有特别限定，可以是 N_2 或大气。

接着，按照工序顺序说明压电陶瓷制造方法的优选方式。

(原料粉末、称量)

作为主成分的原料,使用氧化物或通过加热变为氧化物的化合物粉末。具体地说,可将 PbO 粉末、 TiO_2 粉末、 ZrO_2 粉末、 MnCO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末等作为原料。分别称量原料粉末,使得成为基于上述组成式的组成。相对所称量的主成分的原料粉末的总重量,添加 1~10wt% Al_2O_3 粉末作为副成分的原料粉末。各原料粉末的平均粒径可以在 $0.1\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 的范围适当选择。

另外,不限于上述原料粉末,也可以将包含 2 种以上金属的复合氧化物粉末作为原料粉末。

(预烧)

湿式混合原料粉末后,进行在 $700\sim 950^\circ\text{C}$ 的范围内保持规定时间的预烧。此时的气氛可以是 N_2 或大气。预烧的保持时间可以在 0.5~5 小时的范围内适当选择。预烧后粉碎预烧体。

这里,虽然示出了混合主成分的原料粉末和副成分的原料粉末之后将两者一同预烧的情况,但添加副成分原料粉末的定时不限于上述。也可以是,例如,只称量、混合、预烧及粉碎主成分粉末。然后,在通过粉碎得到的主成分粉末中添加、混合规定量的副成分的原料粉末。

(造粒·成形)

为了顺利实行后面的成形工序,将粉碎粉末造粒成颗粒。此时,向粉碎粉末中少量添加适当的粘合剂例如聚乙烯醇(PVA),并将它们充分混合,之后,例如使它们通过筛网进行整粒,得到造粒粉末。然后,用 $200\sim 300\text{MPa}$ 的压力将造粒粉末加压成形,得到所希望形状的成形体。

(烧成)

除去成形时添加的粘合剂后,在 $1170\sim 1250^\circ\text{C}$ 的范围内将成形体加热保持规定时间,得到烧结体。此时的气氛可以是 N_2 或大气。加热保持时间在 0.5~4 小时的范围内适当选择即可。

(极化处理)

在烧结体上形成了极化处理用的暂时电极之后,进行极化处理。极化处理是在 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下,对烧结体施加 0.5~30 分钟 $1.0\sim 2.0\ \text{Ec}$ (Ec 是矫顽电场) 的电场。

极化处理在加热到上述温度的绝缘油、例如硅油浴中进行。

将烧结体（压电陶瓷）研磨到所希望的厚度。之后，对压电陶瓷施行上述的热处理。在进行热处理时，可以留下极化处理用的暂时电极，也可以将其除去。施行热处理后，在压电陶瓷上形成振动电极。接着，用切片锯等切成所希望的形状之后，作为压电元件的发挥功能。本发明的压电陶瓷特别适合用于谐振器。

<压电陶瓷的特性>

根据本发明得到的压电陶瓷，通过实施热处理，韧性得以提高。

另外，根据本发明得到的压电陶瓷，在上述组成式中，将 Mn 设定为 $0.340 \leq b \leq 0.384$ ，为比化学计量组成富余的组成，将 Nb 设定为 $0.616 \leq c \leq 0.660$ ，为比化学计量组成贫乏的组成，从而，能够提高耐热性。另外，Mn、Nb 为这种组分的情况下，热处理所带来的韧性提高的效果显著。

（韧性）

本发明用破坏韧性值 k1C 评价韧性。破坏韧性值 k1C 可按 JIS R1607 规定的高性能陶瓷的破坏试验方法为标准进行测定。

（耐热性）

本发明的压电陶瓷通过将 Mn 设定为比化学计量组成富余的组分，并将 Nb 设定为比化学计量组成贫乏的组成，来发挥优良的耐热性。本发明通过振荡频率 F_0 评价耐热性。详细地说，通过下述式（1）的振荡频率 F_0 的变化率（ ΔF_0 ）的绝对值 $|\Delta F_0|$ 进行评价。

$$\Delta F_0 = \frac{F_0 (\text{试验后}) - F_0 (\text{试验前})}{F_0 (\text{试验后})} \times 100 (\%) \quad \dots \text{式 (1)}$$

F_0 （试验前）：施加热冲击前测定的振荡频率

F_0 （试验后）：用铝箔包住测定了 F_0 （试验前）的试料，在 265℃ 的锡浴中浸渍 10 秒钟（施加热冲击），之后，从铝箔里取出试料，在室温、大气中放置 24 小时，放置 24 小时后所测定的振荡频率

本发明的压电陶瓷可以将与振荡频率有关的耐热性 $|\Delta F_0|$ 设定为 0.05 以下，进而设定为 0.03 以下。在此，在振荡频率 F_0 采用等效电路常数时有以下所示的式（2）～（5）的关系。在式（2）～（5）中， F_0 表示振

荡频率、 F_r 表示谐振频率、 F_a 表示反谐振频率、 C_1 表示串联电容、 C_0 表示并联电容、 C_L 表示按式 (5) 定义、 C_d 表示自由电容、 C_{L1} 、 C_{L2} 表示负载电容。如式 (2) 所示，谐振频率 F_r 、串联电容 C_1 、并联电容 C_0 、以及 C_L 4 个参数控制振荡频率 F_0 的值。而且，如式 (3) ~ (5) 所示，串联电容 C_1 、并联电容 C_0 、以及 C_L 分别与多个参数相关。

$$F_0 = F_r \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0 + C_L}} \quad \dots \text{式(2)}$$

$$C_1 = \frac{F_a^2 - F_r^2}{F_a^2} C_d \quad \dots \text{式(3)}$$

$$C_0 = C_d - C_1 \quad \dots \text{式(4)}$$

$$C_L = \frac{C_{L1} \cdot C_{L2}}{C_{L1} + C_{L2}} \quad \dots \text{式(5)}$$

$$\Rightarrow \frac{C_{L1}}{2} (C_{L1} = C_{L2})$$

(机电耦合系数 k_{15})

在本发明中，作为一种压电特性求取机电耦合系数。机电耦合系数是表示将加在压电体电极之间的电能变换成机械能的效率的常数。例如，在驱动器用途、超声波用途中，希望机电耦合系数大。可是，对谐振器的压电谐振子则希望机电耦合系数小。本发明的压电陶瓷，通过作为副成分含有 Al_2O_3 ，能够调整机电耦合系数。即，只要增加 Al_2O_3 量就能够减小机电耦合系数。

本发明使用阻抗模拟装置 (Agilent Technologies 公司制 4294A)，测定约 4MHz 附近的谐振频率 F_r 、反谐振频率 F_a 。利用下述式 (6) 求出机电耦合系数 k_{15} 。

$$k_{15} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{Fr}{Fa} \cot\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{Fr}{Fa}\right)} \quad \dots \text{式 (6)}$$

(电特性 Q_{\max})

电特性 Q_{\max} 表示在谐振频率 Fr 与反谐振频率 Fa 之间的 $Q (= \tan \theta, \theta$: 相位角 (deg)) 的最大值。电特性 Q_{\max} 是作为谐振器的一个重要特性, 其值越大就越能够用更低的电压驱动。

[实施例 1]

作为初始材料, 准备氧化铅(PbO)粉末、氧化钛(TiO_2) 粉末、氧化锆(ZrO_2)粉末、碳酸锰($MnCO_3$) 粉末、氧化铌(Nb_2O_3)粉末、氧化铝(Al_2O_3)粉末。将该原料粉末称量达到表 1~表 4 所示的组成后, 在纯水中用球磨机(使用 Zr 球)进行 0.5 小时湿式混合。

将得到的料浆充分干燥、冲压成形后, 在大气中用 $800 \sim 950^\circ C$ 进行预烧。接着, 在利用球磨机将预烧体微粉碎到平均粒径 $0.7 \mu m$ 后, 干燥微粉碎粉末。在干燥后的微粉碎粉末中适量添加 PVA (聚乙烯醇) 作为粘合剂, 加以造粒。

将大约 3g 的造粒粉投入长 $20mm \times$ 宽 $20mm$ 的金属模腔内, 用单轴压制成形机, 以 $245MPa$ 的压力成形。对得到的成形体进行脱粘合剂处理后, 在大气中以 $1170 \sim 1250^\circ C$ 烧结 2 小时, 得到烧结体。

用研磨盘将烧结体的两面平面加工成厚 $0.350mm$ 后, 用切片锯切断加工成长 $15mm \times$ 宽 $15mm$, 在表里两面形成极化用的暂时电极 (长 $14mm \times$ 宽 $14mm$)。之后, 在温度 $150^\circ C$ 的硅油槽中, 进行施加 15 分钟 $3kV/mm$ 电场的厚度滑移方向的极化处理。然后, 除去暂时电极。另外, 暂时电极除去后的试料尺寸是长 $15mm \times$ 宽 $15mm \times$ 厚 $0.35mm$ 。再次用研磨盘研磨到大约厚 $0.320mm$ 后, 用切片锯切断加工成长 $3.17mm \times$ 宽 $0.55mm$ 。

对切断加工后的试料进行表 1~表 4 所示条件的热处理。热处理的气氛为大气。另外, 通过除去暂时电极后进行热处理, 可以避免因热处理使暂时电极的性质变化而难以除去。

热处理之后, 如图 1A 所示, 使用真空蒸镀装置在试验片 1 的两面 (研磨过的两面) 形成振动电极 2, 制成测定用试料。图 1B 示出了试验片 1 的

断面，振动电极 2 的重叠部分是 1.5mm。振动电极 2 由厚 $0.01\ \mu\text{m}$ 的基层和厚 $2\ \mu\text{m}$ 的 Ag 层构成。

对以上的试验片 1 测定了破坏韧性值 $k1C$ 。

对试验片 1 求出耐热性 $|\Delta F_0|$ 。另外，用频率计数器（Agilent Technologies 公司制 53181A）测定振荡频率 F_0 ，利用上述式（1）求出耐热性 $|\Delta F_0|$ 。

另外，就以上的试验片 1，求出机电耦合系数 k_{15} 及电特性 Q_{\max} 。

在表 1～表 4 中示出以上的结果。

另外，使用以上所得的试料，实际制作图 2 所示的谐振器，使用上述的阻抗模拟装置测定阻抗及相位曲线，确定有无不需要的振动（寄生振动）。图 2 所示的谐振器 10 具有依次层叠具备端子电极 111 及 112 的基板 11、粘接树脂层 12、空腔树脂层 13、具备振动电极 141 的压电谐振子 14、空腔树脂层 15、粘接树脂层 16 及盖子 17 的结构。压电谐振子 14 由上述试料构成。该压电谐振子 14 隔着粘接树脂层 12 和空腔树脂层 13 被支撑在基板 11 上。按照确保振动空间的方式设置空腔树脂层 13、15，以便不抑压封闭在振动电极 141 附近的振动。压电谐振子 14 使用粘接树脂层 16 与盖子 17 粘接，以便维持该空间，确保气密性。

图 3 表示发生寄生振动的阻抗及相位曲线的波形，图 4 表示没有发生寄生振动的阻抗及相位曲线的波形。

图 5 表示热处理温度与破坏韧性值 $k1C$ 之间的关系，判定为热处理温度为 200°C 以上时，破坏韧性值 $k1C$ 上升。

另外，如下述表 1 所示，热处理温度升高时耐热性 $|\Delta F_0|$ 的值减小，可知本发明的热处理对于耐热性方面是有效的。并且，热处理温度升高时机电耦合系数 k_{15} 的值也减小，可知本发明的热处理适合于谐振器。但是，热处理温度越高电特性 Q_{\max} 越低下。

另外，试料 No.14 由于热处理温度高使阻抗特性劣化，并发生了波形不良。

根据下述表 2，10～60 分钟的热处理时间使破坏韧性值 $k1C$ 的提高效果得以发挥，尤其是在 20 分钟以上时破坏韧性值 $k1C$ 的提高效果特别显著。但是，40 分钟的热处理时间是峰值，超过时破坏韧性值 $k1C$ 的提高效果低

下。另一方面,电特性 Q_{\max} 随着热处理时间延长而低下。为了兼顾破坏韧性值 $k1C$ 和电特性 Q_{\max} , 优选将热处理时间设定在 40 分以下。

根据下述表 3, 通过含有 Al_2O_3 , 能够防止寄生振动的产生。另外, 根据表 3, 通过含有有 Al_2O_3 , 破坏韧性值 $k1C$ 提高。但是, 在超过 2wt% 的范围, Al_2O_3 量和破坏韧性值 $k1C$ 之间互不相关。

通过含有 Al_2O_3 , 耐热性也得以提高。在超过 2wt% 并在 10wt% 以下的范围内, 耐热性 $|\Delta F_0|$ 为 0.03% 以下。

另外, 机电耦合系数 k_{15} 与 Al_2O_3 量的增加成正比例地减小。另一方面, 电特性 Q_{\max} 也与 Al_2O_3 量的增加成正比例地减小。 Al_2O_3 量增加到 11wt% 时, 电特性 Q_{\max} 成为 40 的低值。因而, 本发明的 Al_2O_3 量为 10wt% 以下。

在下述表 4 中, 记载着对相同组成的压电陶瓷不施行热处理的例子和施行热处理 ($280^\circ C \times 30$ 分) 的例子 (No.34 和 No.35、No.36 和 No.37、No.38 和 No.39、No.40 和 No.41、No.42 和 No.43)。对于 No.34 和 No.35, Mn、Nb 是化学计量组成 ($Mn_{1/3}$, $Nb_{2/3}$)。对于 No.36 和 No.37、No.38 和 No.39、No.40 和 No.41、以及 No.42 和 No.43, Mn 比化学计量组成富余、并且 Nb 比化学计量组成贫乏。为了方便, 称为 Mn、Nb 为非化学计量组成。

通过施行本发明的热处理, 不论 Mn、Nb 是化学计量组成的情况 (No.34 和 No.35) 或非化学计量组成的情况 (No.36 和 No.37、No.38 和 No.39、No.40 和 No.41、No.42 和 No.43) 都能够提高破坏韧性值 $k1C$ 。可是, 若比较化学计量组成和非化学计量组成, 非化学计量组成的破坏韧性值 $k1C$ 的提高程度较大。

接着, 对于 b (Mn 量) 和耐热性 $|\Delta F_0|$ 之间的关系, b 增多时耐热性 $|\Delta F_0|$ 提高。详细地说, Mn 为化学计量组成即 $b=0.333$ ($c=0.667$, No.35) 时 $|\Delta F_0|$ 为 0.09%, 与此相对, 在 $0.340 \leq b \leq 0.384$ 的范围 (No.37、39、41、43、44) 时 $|\Delta F_0|$ 为 0.05% 以下, 显示了优良的耐热性。但是, b 进一步增大时, 就不能够进行极化, 所以本发明规定为 $0.340 \leq b \leq 0.384$ 。

另外, 根据下述表 4, b 增大时机电耦合系数 k_{15} 有降低的倾向。将谐振器作为对象时, 优选机电耦合系数 k_{15} 较小的情况。

对于 a (Pb 量), a 增大时机电耦合系数 k_{15} 有增大的倾向, 但在本发明的范围 ($0.98 \leq a \leq 1.01$), 可将机电耦合系数 k_{15} 设定为 37.0% 以下。另外,

在该范围内能够得到 80 以上的电特性 Q_{\max} 。

对于 d、e(Ti 量)及 f(Zr 量)也同样,在本发明的范围($0.08 \leq d \leq 0.12$ 、 $0.500 \leq e \leq 0.540$ 、 $0.37 \leq f \leq 0.41$)内,机电耦合系数 k_{15} 为 37.0%以下,电特性 Q_{\max} 为 80 以上,表示在谐振器以及其他用途的实用上没有障碍的值,这一点被得以确认。

表 1

试料 No.	主成分 (摩尔比)						副成分 Al ₂ O ₃ (wt%)	热处 理温 度 (°C)	热处 理时 间 (min)	破坏韧性值 k1C(Pa· m ^{1/2})	耐热性 ΔF ₀ (%)	机电耦合 系数 k _{1.5} (%)	寄生振动		电 特 性 Q _x ^{ma}
	a (Pb)	b (Mn)	c (Nb)	d	e (Ti)	f (Zr)							有	无	
1	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	—	—	2.97	0.17	37.1		○	110
2	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	190	30	2.98	0.11	36.9		○	105
3	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	200	30	3.09	0.08	36.8		○	105
4	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	210	30	3.08	0.07	36.4		○	103
5	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	220	30	3.21	0.05	36.1		○	100
6	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	230	30	3.33	0.04	35.7		○	95
7	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	240	30	3.58	0.03	35.5		○	91
8	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	250	30	3.93	0.03	35.4		○	90
9	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	260	30	4.13	0.03	35.4		○	89
10	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	270	30	4.33	0.02	35.2		○	89
11	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.57	0.02	35.1		○	87
12	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	290	30	4.64	0.02	34.7		○	82
13	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	300	30	4.69	0.03	34.5		○	80
14	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	310	30	4.72	0.02	34.0		波形不良	65

表 2

试料 No.	主成分 (摩尔比)						副成分	热处理温度 (°C)	热处理时间 (min)	破坏韧性值 k1C(Pa·m ^{1/2})	耐热性 ΔF ₀ (%)	机电耦合 系数 k _{1.5} (%)	寄生振动		电特性 Q _{max}
	a (Pb)	b (Mn)	c (Nb)	d	e (Ti)	f (Zr)							有	无	
15	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	0	2.97	0.17	37.1		○	110
16	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	10	4.10	0.03	35.2		○	90
17	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	20	4.56	0.03	35.1		○	89
18	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.57	0.02	35.1		○	87
19	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	40	4.67	0.03	35.3		○	84
20	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	50	4.57	0.03	35.2		○	82
21	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	60	4.50	0.02	35.1		○	81

表3

试料 No.	主成分 (摩尔比)						副成分	热处 理温 度 (°C)	热处 理时 间 (min)	破坏韧性值 kIC(Pa·m ^{1/2})	耐热性 ΔF ₀ (%)	机电耦合 系数 k _{1.5} (%)	寄生振动		电特 性 Q _{max}
	a (Pb)	b (Mn)	c (Nb)	d	e (Ti)	f (Zr)							Al ₂ O ₃ (wt%)	有	
22	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	0	280	30	3.27	0.07	40.5	○		120
23	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	1	280	30	3.85	0.04	39.0		○	113
24	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	2	280	30	4.25	0.04	38.6		○	107
25	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	3	280	30	4.48	0.02	37.0		○	100
26	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	4	280	30	4.57	0.03	36.6		○	93
27	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.57	0.02	35.1		○	87
28	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	6	280	30	4.51	0.03	34.7		○	81
29	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	7	280	30	4.42	0.02	33.1		○	74
30	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	8	280	30	4.41	0.03	32.7		○	67
31	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	9	280	30	4.39	0.03	31.2		○	60
32	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	10	280	30	4.35	0.03	30.8		○	54
33	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	11	280	30	4.31	0.04	28.8		○	40

表 4

試料 No.	主成分 (摩尔比)						副成分 Al ₂ O ₃ (wt%)	热处理 温度 (°C)	热处理 时间 (min)	破坏韧性值 k1C(Pa·m ^{1/2})	耐热性 ΔF ₀ (%)	机电耦合 系数 k ₁₅ (%)	寄生振 动		电特性 Q _{max}
	a (Pb)	b (Mn)	c (Nb)	d	e (Ti)	f (Zr)							有	无	
34	0.995	0.333	0.667	0.100	0.520	0.380	5	—	—	2.01	0.10	37.0	○	○	102
35	0.995	0.333	0.667	0.100	0.520	0.380	5	280	30	3.56	0.09	35.6	○	○	109
36	0.995	0.340	0.660	0.100	0.520	0.380	5	—	—	2.12	0.05	36.9	○	○	111
37	0.995	0.340	0.660	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.42	0.03	35.3	○	○	92
38	0.995	0.345	0.655	0.100	0.520	0.380	5	—	—	2.50	0.04	36.7	○	○	105
39	0.995	0.345	0.655	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.49	0.03	35.2	○	○	90
40	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	—	—	2.85	0.03	36.5	○	○	102
41	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.57	0.02	35.1	○	○	87
42	0.995	0.375	0.625	0.100	0.520	0.380	5	—	—	2.95	0.04	36.1	○	○	103
43	0.995	0.375	0.625	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.51	0.03	34.95	○	○	90
44	0.995	0.384	0.616	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.32	0.03	34.9	○	○	89
45	0.995	0.350	0.650	0.100	0.500	0.400	5	280	30	4.40	0.03	36.3	○	○	92
46(41)	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.57	0.02	35.1	○	○	87
47	0.995	0.350	0.650	0.100	0.540	0.360	5	280	30	4.35	0.02	34.5	○	○	75
48	0.980	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.42	0.03	34.8	○	○	105
49	0.990	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.51	0.03	36.1	○	○	98
50(41)	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.57	0.02	35.1	○	○	87
51	1.010	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.52	0.05	37.0	○	○	120
52	0.995	0.350	0.650	0.080	0.510	0.410	5	280	30	4.42	0.03	36.1	○	○	97
53	0.995	0.350	0.650	0.080	0.520	0.400	5	280	30	4.49	0.03	35.8	○	○	90
54(41)	0.995	0.350	0.650	0.100	0.520	0.380	5	280	30	4.57	0.02	35.1	○	○	87
55	0.995	0.350	0.650	0.120	0.510	0.370	5	280	30	4.49	0.03	35.1	○	○	81
56	0.995	0.350	0.650	0.120	0.520	0.360	5	280	30	4.51	0.02	34.8	○	○	73

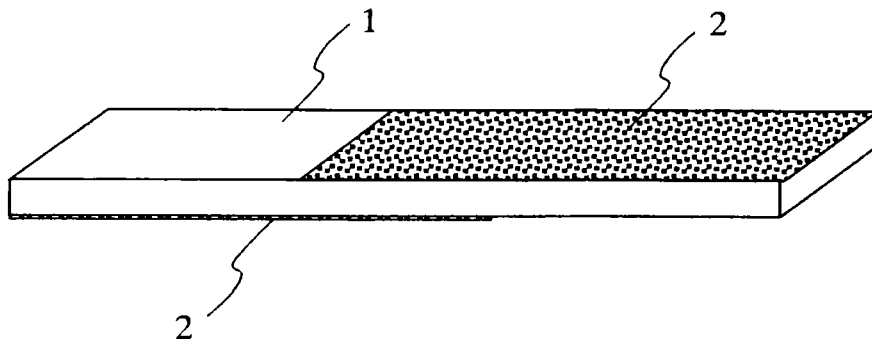


图1A

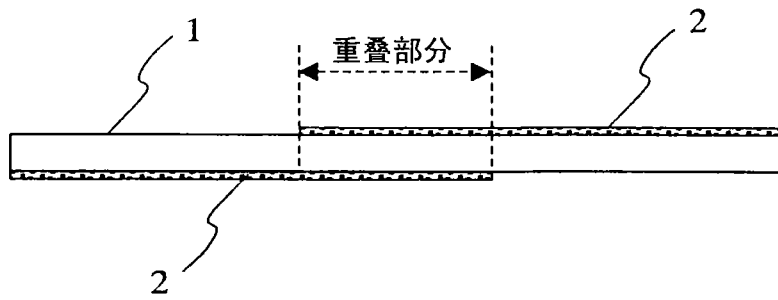


图1B

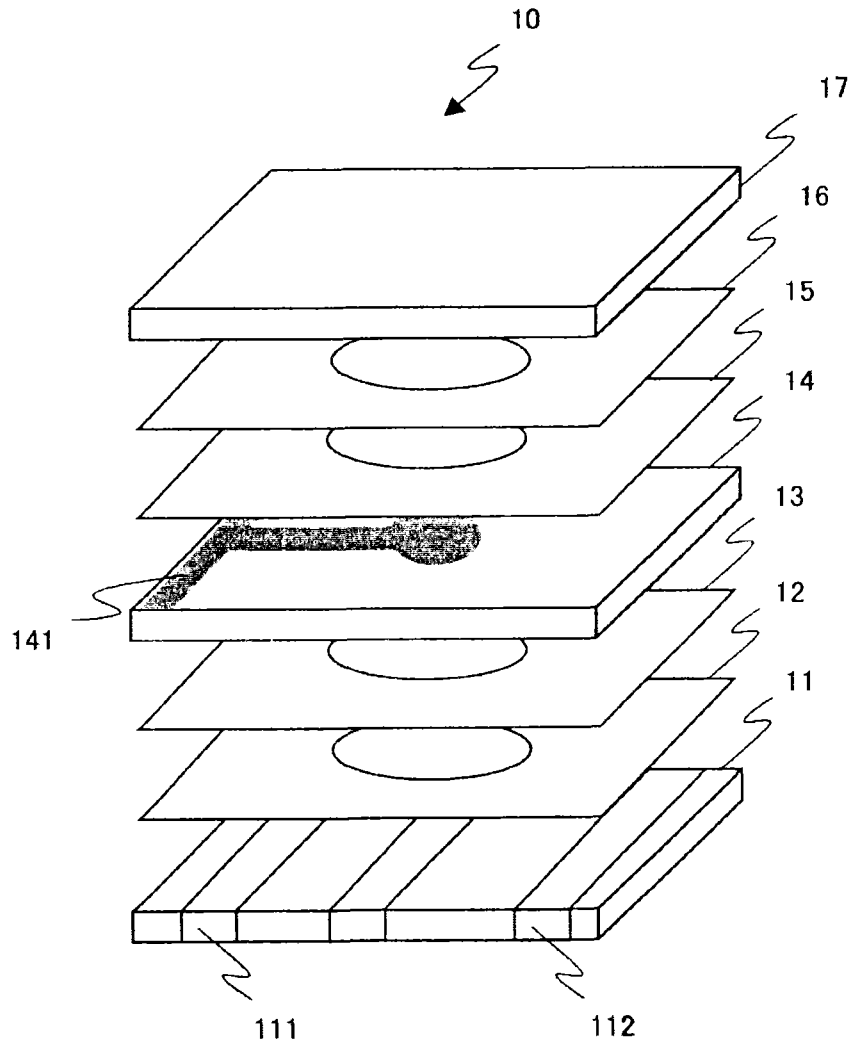


图2

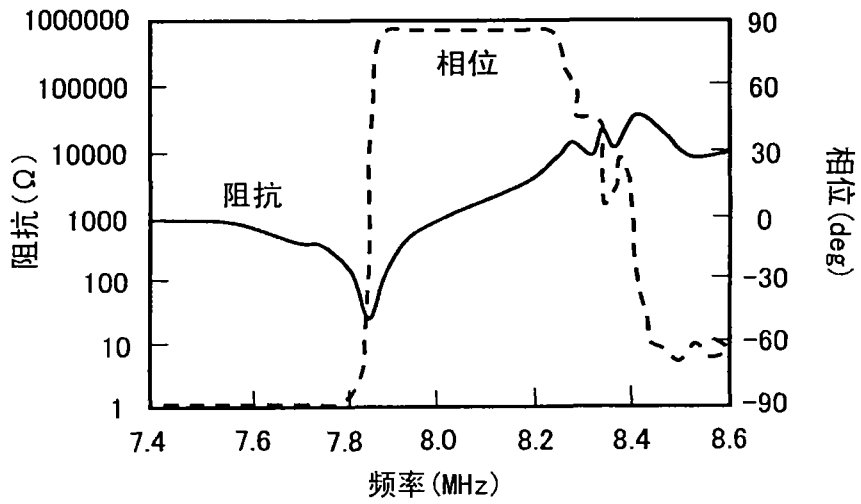


图3

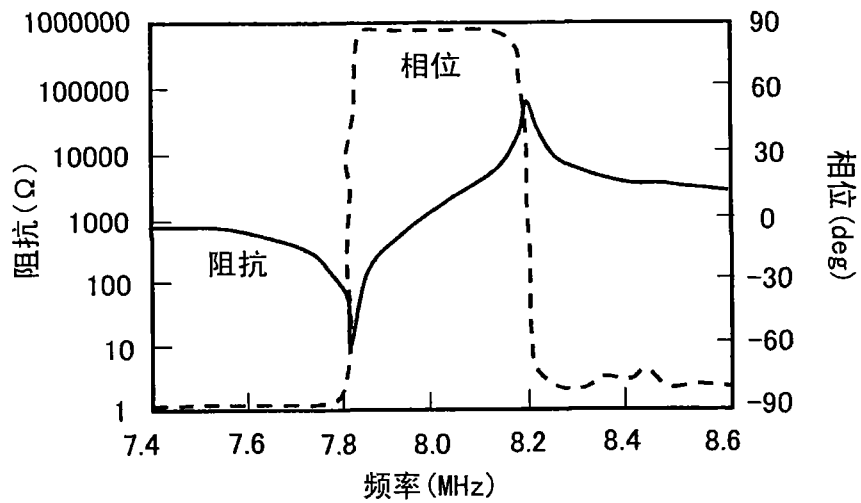


图4

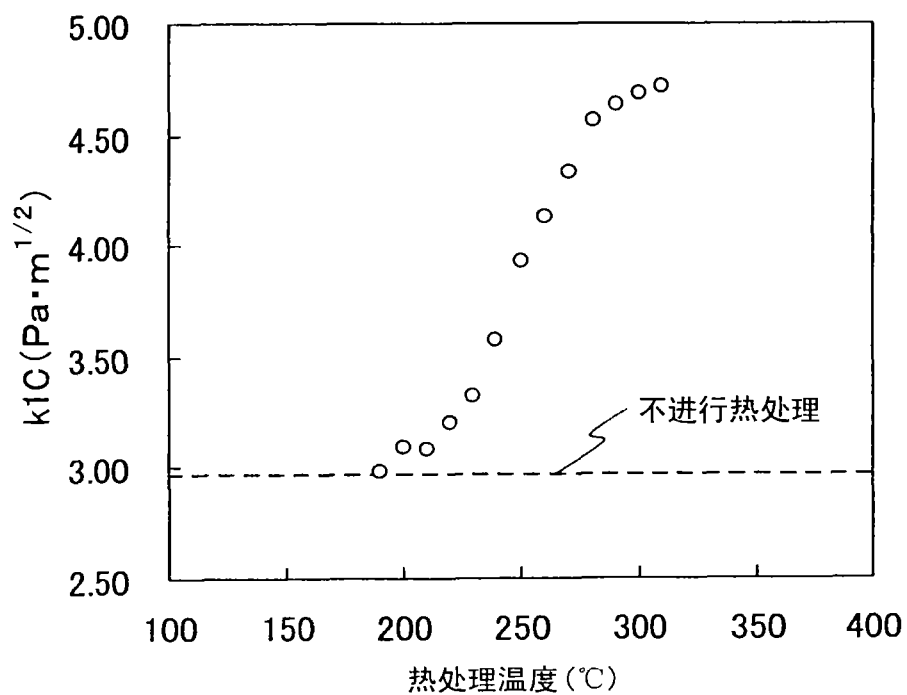


图5