

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-242230

(P2009-242230A)

(43) 公開日 平成21年10月22日(2009.10.22)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)			
CO1G	33/00	(2006.01)	CO1G	33/00	A	4G030
CO4B	35/00	(2006.01)	CO4B	35/00	J	4G048
HO1L	41/187	(2006.01)	HO1L	41/18	IO1B	
HO1L	41/24	(2006.01)	HO1L	41/22	A	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-58088 (P2009-58088)
 (22) 出願日 平成21年3月11日 (2009.3.11)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-66575 (P2008-66575)
 (32) 優先日 平成20年3月14日 (2008.3.14)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 304021277
 国立大学法人 名古屋工業大学
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番
 (74) 代理人 100096840
 弁理士 後呂 和男
 (74) 代理人 100124187
 弁理士 村上 二郎
 (74) 代理人 100124198
 弁理士 水澤 圭子
 (72) 発明者 柿本 健一
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内

最終頁に続く

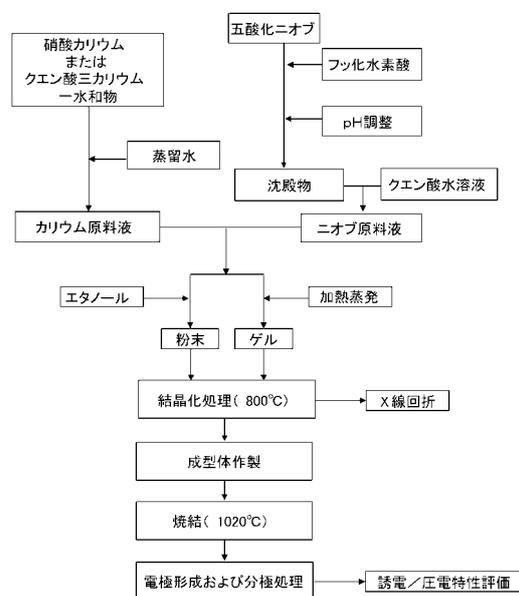
(54) 【発明の名称】 アルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】均一な組織を有するアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶を安定して製造できるようにする。

【解決手段】五酸化ニオブをフッ化水素酸により溶解し、その溶液にアルカリ水溶液を加えるpH調整工程によって沈殿物を生成させ、その沈殿物をクエン酸水溶液に溶解させてニオブのキレート化合物を含むニオブ原料液を調整する。一方、アルカリ金属イオンを含むアルカリ原料液を調整し、これを前記ニオブ原料液と混合する。混合液にエタノールを添加する等して混合液から析出物を生成させ、その析出物を酸化雰囲気中で比較的低温で焼成する結晶化工程を行って、その後、結晶化工程の生成物を粉砕・成形して比較的焼成することで、アルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶が得られる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニオブのキレート化合物を含むニオブ原料液と、アルカリ金属イオンを含むアルカリ原料液との混合液から生成させた析出物を熱処理することを特徴とするアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

【請求項 2】

前記ニオブ原料液は、五酸化ニオブをフッ化水素酸により溶解し、その溶液にアルカリ水溶液を加える pH 調整工程によって沈殿物を生成させ、その沈殿物をクエン酸水溶液に溶解させて調製されたものである請求項 1 記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

10

【請求項 3】

前記アルカリ原料液は、カリウムイオンを含む請求項 1 または請求項 2 に記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

【請求項 4】

前記アルカリ原料液は、硝酸カリウム水溶液であって、前記ニオブ原料液に対し K / Nb 比が 1 ~ 1.1 の範囲内となるように混合することを特徴とする請求項 3 記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

【請求項 5】

前記ニオブ原料液と前記アルカリ原料液との混合液にアルコールを添加することで前記析出物を生成させる請求項 3 または請求項 4 に記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

20

【請求項 6】

前記熱処理は、前記混合液から生成させた析出物を酸化雰囲気中で 500 ~ 800 で焼成する結晶化工程と、その後、前記結晶化工程の生成物を粉碎・成形して 1000 以上で焼成する焼結工程とを含む、請求項 3 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

【請求項 7】

前記熱処理は、前記混合液から生成させた析出物をセラミックス基板に付着させて 400 ~ 800 で焼成する結晶育成工程を含む請求項 3 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

30

【請求項 8】

前記アルカリ原料液は、カリウムイオンおよびナトリウムイオンを含む請求項 1 または請求項 2 に記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

【請求項 9】

前記アルカリ原料液は、クエン酸三ナトリウム二水和物水溶液およびクエン酸三カリウム一水和物水溶液であって、前記ニオブ原料液に対し Na : K : Nb 比が 0.5 : 0.55 : 1 の範囲内となるように混合することを特徴とする請求項 8 記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

【請求項 10】

前記ニオブ原料液と前記アルカリ原料液との混合液を加熱して水分を蒸発させることでゲル状の前記析出物を生成させる請求項 8 または請求項 9 に記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

40

【請求項 11】

前記熱処理は、前記混合液から生成させた析出物を酸化雰囲気中で 575 ~ 800 で焼成する結晶化工程と、その後、前記結晶化工程の生成物を粉碎・成形して 970 ~ 1100 で焼成する焼結工程とを含む、請求項 8 ないし請求項 10 のいずれか一項に記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

【請求項 12】

前記結晶化工程後、前記焼成工程の前に二酸化マンガンを添加するマンガン添加工程を含む、請求項 11 記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

50

【請求項 1 3】

前記アルカリ原料液は、リチウムイオン、カリウムイオンおよびナトリウムイオンを含む請求項 1 または請求項 2 に記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

【請求項 1 4】

前記熱処理は、前記混合液から生成させた析出物を酸化雰囲気中で 800 ~ 871 で焼成する結晶化工程と、その後、前記結晶化工程の生成物を粉碎・成形して 1050 ~ 1082 で焼成する焼結工程とを含む、請求項 1 3 記載のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、アルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶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 PZT が広く利用されているが、これは成分に鉛を含むために環境負荷が問題視されている。そこで、近年、無鉛圧電セラミック素材の有力候補として活発に研究されているのが、アルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶である。

【0003】

この種のセラミック素材は、一般に、炭酸塩や水酸化物などの無機酸塩からなる原料粉末を大気雰囲気中で焼成する固相反応法によって合成されている（特許文献 1 及び特許文献 2 参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 300012 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 359539 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

しかしながら、アルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶は、カリウムやナトリウムというアルカリ成分を含有するために、固相反応法による安定した焼成が非常に困難で、実験室規模なら製造可能であるとしても、工業的規模で生産の目処は全く立っていないのが実情である。すなわち、従来の製造方法では、吸湿性排除や焼結条件の決定、さらにこれに付随してプロセス再現性の確保が難しく、未反応相の残留、化学組成の不均一分布、広範囲な粒径分布形成など、材料組織の不完全性が生じやすいという欠点を有するのである。

【0006】

本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、均一な組織を有するアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶を安定して製造できる製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のアルカリニオブ酸焼結体の製造方法は、ニオブのキレート化合物を含むニオブ原料液と、アルカリ金属イオンを含むアルカリ原料液との混合液から生成させた析出物を熱処理するところに特徴を有する。

【0008】

前記ニオブ原料液は、ニオブのキレート化合物を含んだ溶液であればよく、ニオブ源はいかなるものでもよい。特に、五酸化ニオブをフッ化水素酸により溶解した溶液にアルカリ水溶液を加える pH 調整工程によって沈殿物を生成させ、その沈殿物をクエン酸水溶液に溶解させて調製すれば、工業的には最も安価で安定して製造できる。

50

【 0 0 0 9 】

また、アルカリ原料液としては、Li, Na, Kイオンを含む水溶液が使用可能である。カリウムイオンを含む水溶液としては硝酸カリウム水溶液が使用可能であるが、クエン酸三カリウム水和物の水溶液も好ましい。アルカリイオンの電離度が低い水溶液の方が組成の均一性を得やすいからである。ナトリウムイオンを含む水溶液、リチウムイオンを含む水溶液の場合も同様である。

【 0 0 1 0 】

前述のアルカリ原料液とニオブ原料液とを混合して混合液を得た後、この溶液から析出物を得る。アルカリ原料液とニオブ原料液との混合液にアルコールを添加して沈殿反応を即すことで粉末状の析出物を得ることもできる。また、前記混合液を加熱して水分を蒸発させることでゲル状の析出物を得ることもできる。

10

【 0 0 1 1 】

熱処理は、析出物を酸化雰囲気中で比較的低温で焼成する結晶化工程と、その後、結晶化工程の生成物を粉碎・成形して高温で焼成する焼結工程とを含んでもよい。この熱処理により、アルカリニオブ酸の多結晶焼結体を得られる。このアルカリニオブ酸の多結晶焼結体は、一对の電極を設けて圧電素子やセラミックキャパシタとして利用することができる。また、膜状のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶を生成させるには、アルカリ原料液とニオブ原料液との混合液から生成させた析出物をセラミックス基板に付着させて400 ~ 800 で熱処理すればよい。この場合、前記セラミックス基板を構成する鉱物結晶の格子定数は、目的とするアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶のそれに近いものほど好ましい。このような基板上に膜状のアルカリニオブ酸結晶を成長させたものは、例えば櫛歯電極を設けて弾性表面波素子等として利用することができる。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明のようなキレート化合物を経由した液相法によると、最終組成物に近い原子間結合状態に均一に調製することができるため、炭酸塩や水酸化物などの無機酸塩からなる原料粉末を用いる固相反応法に比べて材料組織の緻密性・均一性・純粋性が高くなり、極めて特性が優れたアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶を得ることができる。すなわち、従来のような焼結助剤を使用しなくても常圧焼成を可能にでき、かつ、大気雰囲気中での焼成が可能であり、低コストで高品質のアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶を製造することができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【 図 1 】ニオブ酸カリウムの合成プロセスのフローチャート

【 図 2 】得られたニオブ酸カリウムのペロブスカイト結晶のX線回折チャート

【 図 3 】同部分的に拡大したX線回折チャート

【 図 4 】ニオブ酸ナトリウムカリウムの合成プロセスのフローチャート

【 図 5 】実施例 1 5 で得られたニオブ酸ナトリウムカリウムのペロブスカイト結晶のX線回折チャート

【 図 6 】実施例 1 2、1 5、1 6、1 7、1 8 および 1 6 - M で得られたニオブ酸ナトリウムカリウムのペロブスカイト結晶における、組成式 $(Na_x K_y)NbO_3$ 中の y の値と相対密度との関係を示すグラフ

40

【 図 7 】ニオブ酸リチウムナトリウムカリウムの合成プロセスのフローチャート

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

1. アルカリ原料液の調製

例えば、目的とするアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶に含まれるアルカリ元素を含む硝酸塩あるいはクエン酸塩を蒸留水に溶解させてアルカリ原料液を得る。

【 0 0 1 5 】

50

2. ニオブ原料液の調製

例えば、純度99.9%の五酸化ニオブ (Nb_2O_5) をフッ化水素酸 (HF) に加えて加熱溶解させた後、シュウ酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) を添加してpH調整後、アンモニア水を滴下して $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沈殿物を得る。この沈殿物にクエン酸水溶液を加えるとニオブのキレート化合物を含むニオブ原料液が得られる。

【0016】

3. 析出物の生成

次に、前述のアルカリ原料液とニオブ原料液とを混合して混合液を得た後、この溶液から析出物を得る。アルカリ原料液とニオブ原料液との混合比は、基本的には、目的組成物中の元素の比率に従えばよい。

但し、例えば、最終組成を KNbO_3 とした場合、アルカリ原料液とニオブ原料液とは、 $\text{K}/\text{Nb} = 1$ となるように配合すべきであるが、Kイオンの電離度が高い水溶液の場合 (硝酸カリウム水溶液)、 $\text{K}/\text{Nb} = 1.1$ 程度までK過剰に混合することが好ましい。Kイオンの電離度が高い場合には、水溶液中にKイオンが残留して析出物のカリウム濃度が不足することがあるためである。なお、アルカリ原料液が硝酸カリウム水溶液の場合、 $\text{K}/\text{Nb} = 1.1$ を越える程度にアルカリ原料液とニオブ原料液とを混合すると、得られるニオブ酸カリウム結晶の結晶粒界にカリウム分が残留することがあり、そのために結晶に潮解性を生じて取り扱いに苦慮することになったり、結晶の融点が低下して焼結が困難になったり、結晶の電気的特性 (誘電損失等) が低下したりする。

【0017】

析出物は、例えば混合液にエタノール等のアルコールを添加して沈殿反応を促すことで粉末として得られる。また、混合液を加熱して水分を蒸発させることでゲル状の析出物が得られる。

前者は、所要の形状に成形して熱処理することでアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の多結晶焼結体を粉末合成するに好適であり、例えば、最終組成を KNbO_3 とした場合には後者によるよりも圧電特性に優れたアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶を得ることができる。但し、酸化マグネシウム等、格子定数がニオブ酸カリウム (KNbO_3) のペロブスカイト結晶に近い単結晶の基板上に塗布し、その基板上で熱処理してニオブ酸カリウムのペロブスカイト結晶として育成する場合には、後者が好適である。

また、例えば最終組成を $(\text{Na}_x\text{K}_y)\text{NbO}_3$ または $(\text{Li}_z\text{Na}_x\text{K}_y)\text{NbO}_3$ とした場合には、後者による方が組成均一性の高いペロブスカイト結晶が得られるため、好ましい。

【0018】

4. 熱処理

多結晶焼結体の製造にあたっては、まず、析出物の粉末を 500 ~ 900 程度の比較的低い温度で焼成し (結晶化工程)、その後、得られた生成物を粉砕、造粒および成形工程後、970 ~ 1100 程度の比較的高い温度で焼成して焼結させればよい (焼結工程)。

【実施例】

【0019】

[目的組成物をニオブ酸カリウムとした場合の実施例群]

以下、本発明の実施例について更に詳細に説明する。

まず、目的組成物をニオブ酸カリウムとした実施例1~実施例9について説明する。ニオブ酸カリウムの合成プロセスのフローチャートを図1に示す。

【0020】

1. 合成プロセス

(1) アルカリ原料液 (カリウム原料液) の調製

容量100 ml のポリプロピレン製容器に純度99.9%の硝酸カリウム (KNO_3) を装填し、蒸留水20 mlを加え溶解させて、カリウムイオンを含む原料溶液とした。この際、硝酸カリウムの装填量は3.83g~4.41gとした。

また、これとは別に、純度99.9%のクエン酸三カリウム一水和物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を

10

20

30

40

50

容量100 ml のポリプロピレン製容器に装填し、蒸留水20 mlを加え溶解させて、カリウムイオンを含む原料溶液とした。この際、クエン酸三カリウム一水和物の場合は装填量を4.10g~4.31gとした。いずれのアルカリ原料液も透明な溶液であった。

【0021】

(2) ニオブ原料液の調製

容量100 mlのポリプロピレン製容器に純度99.9%の五酸化ニオブ (Nb_2O_5) 5 gを装填し、濃度47%のフッ化水素酸 (HF) 溶液10 mlを加えた後に閉栓して、90 °Cに加熱した湯浴ビーカー内に設置して24 h加熱して完全溶解させた。次に、この溶液を容量500 mlのポリプロピレン製容器に移し替え、純度99.5%の蓚酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 10 g および蒸留水220 mlを加えてpHを3~5とした。さらに濃度28%のアンモニア水 (NH_4OH) 15 mlを添加することによって、溶液のpHを6~7に調製し、沈殿物を得た。得られた沈殿物を濾紙およびアスピレータに供して減圧濾過して分離した。

一方、容量250mlのポリプロピレン製容器に純度99.5%のクエン酸無水物 ($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$) 粉末21gと蒸留水100 mlを装填して水溶液を準備した。この水溶液中に先述の沈殿物を混合して閉栓した後、50 °Cに加熱した湯浴ビーカー内に設置して12 h加熱して、ニオブのキレート化合物を含む透明なニオブ原料液とした。

【0022】

(3) 液混合及び析出物生成

上述の(1)で説明した2種類のカリウム原料液から一つを選択して、カリウム：ニオブが等モルと成るようにニオブ原料液と均一混合して混合溶液を得た。これを70 °Cで加熱乾燥することでゲル状の析出物を得た。

また別途、上述の混合溶液に10倍等量のエタノールを添加して沈殿反応を促し、減圧濾過後に沈殿物をいったん分離し、120 °Cで加熱乾燥して粉末状の析出物も用意した。

なお、以上のプロセスにおいては、カリウム源が異なる2種類のカリウム原料液について、モル比がカリウム：ニオブ = 1.00:1.00、1.05:1.00、1.10:1.00、1.15:1.00となるようにカリウム原料液とニオブ原料液とを混合した4種類の混合液から析出物を生成させた。

【0023】

(4) 熱処理工程

以上の工程によって得られた全ての析出物を、大気中で800 °Cに加熱して結晶化処理を施した。

結晶化処理後のニオブ酸カリウム結晶を粉砕し、3wt%のポリビニルアルコール (PVA) を主成分とするバインダーを原料粒子1gに対し1滴を添加して造粒した。造粒した粉体を金型に装填し、15MPaの一軸加圧によって円盤試料とした後、200MPaで冷間等方圧プレスをして成形体を製作した。次に、成型体をアルミナ容器内に設置して、大気中で1020 °Cに加熱して3 h焼成 (焼結工程) し、セラミックス焼結体を得た。

【0024】

2. X線回折及び特性評価

結晶化処理後のニオブ酸カリウム結晶を粉砕し粉末X線回折に供してその結晶構造を調べた。

さらに電気特性評価のために焼結体表面を平行研磨し、両面に銀ペースト電極を焼き付けた。このサンプルをシリコンオイル中に挿入し電極治具で挟んだ後、アグザクト社製強誘電体テスタ (TF2000FE-HV) を用いて室温の1Hz下で分極履歴曲線を測定した。次に、シリコンオイルを120 °Cに熱し、30kV/cmの直流電界を30分間印加して分極処理を行い、圧電セラミックスとした。この圧電セラミックスの1kHzでの誘電率および誘電損失をLCRメータで測定し、径方向電気機械結合定数 (k_p) をアジレント社製インピーダンスアナライザ4294Aを用いて共振-反共振法にて計測した。さらに、中国科学院声学研究所製 d_{33} メータ (ZJ-6B) を用いて厚み方向圧電定数 d_{33} を計測した。

【0025】

上述のようにして製造したサンプルのうちのいくつかを実施例1~9として、その製造

条件と得られた結晶相を表 1 に示す。

【 0 0 2 6 】

【 表 1 】

実施例	カリウム原料	K/Nbモル比	析出方法	析出形態	結晶相
1	硝酸カリウム	1.00	エタノール添加	粉末	○
2	硝酸カリウム	1.00	蒸発	ゲル	△
3	クエン酸三カリウム一水和物	1.00	エタノール添加	粉末	◎
4	クエン酸三カリウム一水和物	1.00	蒸発	ゲル	△
5	硝酸カリウム	1.05	エタノール添加	粉末	◎
6	硝酸カリウム	1.10	エタノール添加	粉末	○
7	硝酸カリウム	1.15	エタノール添加	粉末	○
8	硝酸カリウム	1.05	蒸発	ゲル	◎
9	クエン酸三カリウム一水和物	1.05	エタノール添加	粉末	○

10

20

【 0 0 2 7 】

上記の表 1 中、結晶相の「○」は完全なペロブスカイト単相であること、「◎」はほぼペロブスカイト単相であること、「△」は一部に二次相を含むペロブスカイト相であることをそれぞれ示す。このように、各実施例 1 ~ 9 のサンプルにおいて、高純度のニオブ酸カリウムのペロブスカイト結晶が生成されることが確認された。なお、参考のため、実施例 1 ~ 5 についての X 線回折チャートを図 2 及びその一部を拡大した図 3 に示す。

30

【 0 0 2 8 】

なお、硝酸カリウム (KNO_3) をカリウム源として用いた場合、エタノール添加による沈殿反応を経由して加熱合成した焼成物である (実施例 1) は、二次相の析出が抑制され、ほぼニオブ酸カリウム (KNbO_3) 単相に近い組織を示した。一方、エタノール添加による沈殿反応を経由せず加熱合成した焼成物である (実施例 2) はニオブ酸カリウム (KNbO_3) 単相ではなく、 $2\theta = 30^\circ$ 付近を代表とする帰属不明な二次相の析出を伴っている。これから、カリウム源を硝酸カリウム (KNO_3) とする場合、エタノール添加によって混合液から析出物を生成させることが好ましいと考えられる。

40

【 0 0 2 9 】

一方、実施例 3, 4 の比較からすると、クエン酸三カリウム一水和物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) をカリウム源として用いた場合も、エタノール添加による沈殿反応を経由して加熱合成した焼成物 (実施例 3) の方がエタノール無添加処理試料 (実施例 4) よりも結晶相の均一性が高く、ニオブ酸カリウム (KNbO_3) 単相の組織を示した。従って、カリウム源をクエン酸三カリウム一水和物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) とした場合も、エタノール添加によって混合液から析出物 (粉末) を生成させることが好ましいと考えられる。ただし、両原料液の混合液から析出物を生成させるにあたって、必ずしもエタノール添加が必須ではなく、実施例 2, 4, 8 のように混合液を蒸発させてゲル化させても、その析出物 (ゲル) を熱処理することによりニオブ酸カリウムのペロブスカイト結晶を得ることができる。この方法は、特に、セラミック基板上にゲルを付着させて熱処理することによりニオブ酸

50

カリウムのペロブスカイト結晶を育成する場合に好適であり、弾性表面波素子等の膜状結晶が必要なデバイスを製造する場合に適用できる。

【 0 0 3 0 】

次に、各実施例サンプルの電気的特性の測定結果を次の表 2 に示す。

【 0 0 3 1 】

【表 2】

実施例	誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	誘電損失 $\tan \delta$	キュリー温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$	径方向電気機械結合定数 k_p	圧電定数 $d_{33}(\text{pC/N})$
1	310	0.122	403	0.28	80
2	364	0.053	409	0.22	80
3	505	0.350	412	0.29	115
4	未 測 定				
5	404	0.031	405	0.35	110
6	393	0.150	404	0.29	110
7	未 測 定				
8	961	0.090	407	0.28	110
9	未 測 定				

10

20

【 0 0 3 2 】

なお、実施例 4 のサンプルは前述した熱処理条件では結晶化処理後のニオブ酸カリウムのペロブスカイト結晶の嵩密度が不足していたため焼結体を製造することができず、電気的特性は未測定である。結晶化処理後の材料の粉碎粒度を低下させ、かつ、造粒時の成形圧力を高めることで焼結が可能と考えられる。

また、実施例 7 のサンプルは、上述の製造条件では焼結体の絶縁性が比較的低下するため分極処理を行うことができず、電気的特性は未測定である。結晶粒界にカリウム分が残留しているためと思われるので、析出物の洗浄工程を改善してカリウム分を十分に除去することにより分極処理が可能になると考えられる。

30

【 0 0 3 3 】

さらに、実施例 9 のサンプルは、1020 の焼成では溶融傾向を示して成型物が変形したため、電気的特性は未測定である。これも上述と同様に過剰なカリウム分が残留しているためと考えられ、析出物の洗浄や焼成温度を低くすることにより克服可能と考えられる。

ともにカリウム源として硝酸カリウム水溶液を使用し、エタノール添加によって析出物を生成させた実施例 1, 5, 6, 7 を比較すると、 $K/Nb=1.05$ である実施例 5 のサンプルが最も優れた圧電特性 $k_p=0.35$ を示した。カリウムをニオブに対して 5% 程度過剰になるように両原料液を混合することが、結晶の均一性が高くなって最も好ましいと考えられる。

40

【 0 0 3 4 】

[目的組成物をニオブ酸ナトリウムカリウムとした場合の実施例群]

以下、目的組成物をニオブ酸ナトリウムカリウム ($(\text{Na}_x\text{K}_y)\text{NbO}_3$) とした場合の実施例 11 ~ 実施例 19 について説明する。ニオブ酸ナトリウムカリウムの合成プロセスのフローチャートを図 4 に示す。

【 0 0 3 5 】

1. 合成プロセス

(1) アルカリ原料液の調製

50

純度99.9%のクエン酸三カリウム一水和物 ($C_6H_5O_7K_3 \cdot H_2O$) およびクエン酸三ナトリウム二水和物 ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$) を容量100 ml のポリプロピレン製容器に装填し、蒸留水20 mlを加え溶解させて、カリウムイオンおよびナトリウムイオンを含む原料溶液とした。

【0036】

(2) ニオブ原料液の調製

上記した実施例1～実施例9の場合と同様にして、ニオブ原料液を調製した。

【0037】

(3) 液混合及び析出物生成

上述の(1)および(2)で説明したアルカリ原料液とニオブ原料液とを、ナトリウム：カリウム：ニオブのモル比が下記の表3に示す組成式中の各元素のモル比に一致するように均一混合して混合溶液を得た。この混合液をそれぞれ70℃で加熱乾燥することでゲル状の析出物を得た。

10

【0038】

(4) 熱処理工程

以上の工程によって得られた全ての析出物を、大気中で575～800℃に加熱して結晶化処理を施した。

結晶化処理により得られた結晶を粉砕し、3wt%のポリビニルアルコール(PVA)を主成分とするバインダーを原料粒子1gに対し1滴を添加して造粒した。造粒した粉体を金型に装填し、15MPaの一軸加圧によって円盤試料とした後、200MPaで冷間等方圧プレスをして成形体を製作した。次に、成型体をアルミナ容器内に設置して、大気中で970～1100℃に加熱して3h焼成し、セラミックス焼結体を得た。

20

なお、実施例16-Mとして、実施例16と同様の比率で混合溶液を調製し、結晶化処理を行った。結晶化処理により得られた結晶に、ニオブイオンに対するマンガンイオンの比率が1mol%となるように二酸化マンガンを添加し、粉砕、造粒して成形体を製作した。この成形体を焼結してセラミックス焼結体を得た。

【0039】

2. X線回折及び特性評価

結晶化処理により得られた結晶を粉砕し粉末X線回折に供してその結晶構造を調べた。実施例15で得られたサンプル($(Na_{0.5}K_{0.525})NbO_3$)のX線回折チャートを図5に示す。

30

また、上記した実施例1～9の場合と同様にして、各実施例サンプルの電気的特性を測定した。各実施例サンプルの組成および電気的測定の結果を次の表3に示す。

【0040】

【表 3】

実施例	$(\text{Na}_x\text{K}_y)\text{NbO}_3$		誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	相転移点		圧電定数 $d_{33}(\text{pC/N})$	径方向電気機 械結合定数 k_p	機械的品質 係数 Q_m
	x	y		T_{O-T}	T_C			
11	0.475	0.475	測定不可	211	415	低絶縁性のため、分極できず		
12	0.500	0.500	312	206	403	109	0.30	114
13	0.525	0.525	380	204	403	121	0.32	88
14	0.550	0.550	402	205	402	142	0.35	90
15	0.500	0.525	382	206	404	150	0.39	87
16	0.500	0.550	415	205	403	161	0.34	88
17	0.500	0.575	355	206	402	151	0.33	98
18	0.500	0.600	未測定	212	408	57	0.20	102
19	0.525	0.550	未測定					
16-M	0.500	0.550	501	209	404	182	0.33	280

10

20

【0041】

あわせて、実施例 12、15、16、17、18、16-M で得られたニオブ酸ナトリウムカリウムペロブスカイト結晶における、組成式 $(\text{Na}_{0.500}\text{K}_y)\text{NbO}_3$ 中の y の値と相対密度との関係を示すグラフを図 6 に示す。

【0042】

組成式 $(\text{Na}_x\text{K}_y)\text{NbO}_3$ 中 $x = 0.500$ である場合（実施例 12、15、16、17、18）において、得られた焼結体の相対密度を比較すると、 $y = 0.550$ の場合（実施例 18）に 93% とピークを示していることがわかった。

電気的特性についても、実施例 16 において圧電定数 $d_{33} = 161 \text{ pC/N}$ と最も高い値を示しており、圧電特性に優れていることがわかった。

30

【0043】

マンガンを追加した実施例 16-M について、得られた焼結体の微構造を電子顕微鏡により観察すると、マンガンが添加されている以外は組成が同一である実施例 16 と比較して、さらに気孔の少ない結晶が形成されていることがわかった。また、実施例 16-M の焼結体の相対密度は 97% であり、実施例 16（93%）よりもさらに高かった。これらより、マンガン添加によって焼結性が向上し、緻密な結晶が得られていることがわかった。

また、実施例 16-M の焼結体は、電気的特性についても実施例 16 に比べさらに優れていた。特に、 $Q_m = 280$ と大きく向上しており、信頼性の高い圧電材料を提供可能であることがわかった。

40

【0044】

なお、本実施例群においては、アルカリ原料液の原料として、クエン酸のアルカリ塩を用いた。これは、アルカリイオンの電離度が低い水溶液の方が組成の均一性を得やすいためである。硝酸塩を使用する場合には、Nb に対し Na がかなり過剰となるように原料液の混合比率を調整しなければならない。これに対し、クエン酸塩のような水中での電離度が比較的低い原料を使用すると、水溶液中へのイオンの残留を少なくし、析出物のナトリウム濃度の不足を回避することができるので、目的とする組成物の化学組成のコントロールが容易となる。

【0045】

また、析出物の生成にエタノール添加による沈殿反応を利用した合成プロセスを検討し

50

たが、得られた焼成物中のナトリウムとカリウムの組成比が、もとのアルカリ原料液中のナトリウムとカリウムの組成比から大きくずれ、焼成物の組成をうまくコントロールすることが困難であった。この原因は必ずしも明らかではないが、アルコール添加によるNaとKの沈降速度の違いに起因するものと考えられる。このことから、ニオブ酸ナトリウムカリウムを合成する場合、エタノール添加によって混合液から析出物を生成させる方法よりも、混合液を加熱乾燥してゲル状の析出物を得る方法の方が好ましいと考えられる。

【0046】

[目的組成物をニオブ酸リチウムナトリウムカリウムとした場合の実施例群]

以下、目的組成物をニオブ酸リチウムナトリウムカリウム ($(Li_zNa_xK_y)NbO_3$) とした場合の実施例21～実施例25について説明する。ニオブ酸リチウムナトリウムカリウムの合成プロセスのフローチャートを図19に示す。

10

【0047】

1. 合成プロセス

(1) アルカリ原料液の調製

純度99.9%のクエン酸三リチウム四水和物 ($C_6H_5O_7Li_3 \cdot 4H_2O$)、クエン酸三カリウム一水和物 ($C_6H_5O_7K_3 \cdot H_2O$) およびクエン酸三ナトリウム二水和物 ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$) を容量100 ml のポリプロピレン製容器に装填し、蒸留水20 mlを加え溶解させて、リチウムイオン、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンを含む原料溶液とした。

【0048】

(2) ニオブ原料液の調製

上記した実施例1～実施例9の場合と同様にして、ニオブ原料液を調製した。

20

【0049】

(3) 液混合及び析出物生成

上述の(1)および(2)で説明したアルカリ原料液とニオブ原料液とを、リチウム：ナトリウム：カリウム：ニオブのモル比が下記の表4に示す組成式中の各元素のモル比に一致するように均一混合して混合溶液を得た。この混合液をそれぞれ70℃で加熱乾燥することでゲル状の析出物を得た。

【0050】

(4) 熱処理工程

以上の工程によって得られた析出物を、大気中で800～871℃に加熱して結晶化処理を施した。

30

結晶化処理により得られた結晶を粉砕し、3wt%のポリビニルアルコール(PVA)を主成分とするバインダーを原料粒子1gに対し1滴を添加して造粒した。造粒した粉体を金型に装填し、15MPaの一軸加圧によって円盤試料とした後、200MPaで冷間等方圧プレスを施して成形体を製作した。次に、成型体をアルミナ容器内に設置して、大気中で1082℃に加熱して3h焼成し、セラミックス焼結体を得た。

【0051】

2. 特性評価

上記した実施例1～9の場合と同様にして、各実施例サンプルの電気的特性を測定した。各実施例サンプルの組成と熱処理温度を表4に、電気的測定の結果を表5に示す。

40

【0052】

【表 4】

実施例	(Li _z Na _x K _y)NbO ₃			結晶化処理 温度(°C)	焼結温度 (°C)
	z	x	y		
21	0.06	0.47	0.47	800	1082
22	0.06	0.47	0.47	850	1082
23	0.06	0.47	0.47	871	1082
24	0.08	0.47	0.47	850	1082
25	0.10	0.47	0.47	850	1082

10

【0053】

【表 5】

実施例	誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	相転移点(°C)		圧電定数 d_{33} (pC/N)	径方向電気機 械結合定数 k_p
		T _{0-T}	T _c		
21	395	155	401	50	0.16
22	325	68	453	193	0.28
23	482	100	443	130	0.34
24	569	43	465	246	0.32
25	723	25	466	160	0.20

20

【0054】

結晶化処理温度は、低すぎれば得られる結晶中へのフッ素残留があり、高すぎればアルカリ揮発により組成欠損が生じる。そこで、実施例21～実施例23において、組成式(Li_{0.06}Na_{0.47}K_{0.47})NbO₃で表されるアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶を、結晶化処理温度を変化させて作製したところ、結晶化処理温度として850が最も適切であることが分かった。

30

【0055】

そこで、実施例24および実施例25において、結晶化処理温度と焼結温度を最適値に固定し、液混合の工程におけるリチウム原料液の添加量を変化させてアルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶を作成したところ、実施例24(z=0.08の場合)において圧電定数 $d_{33}=246$ pC/Nと、最も優れた値を示した。

40

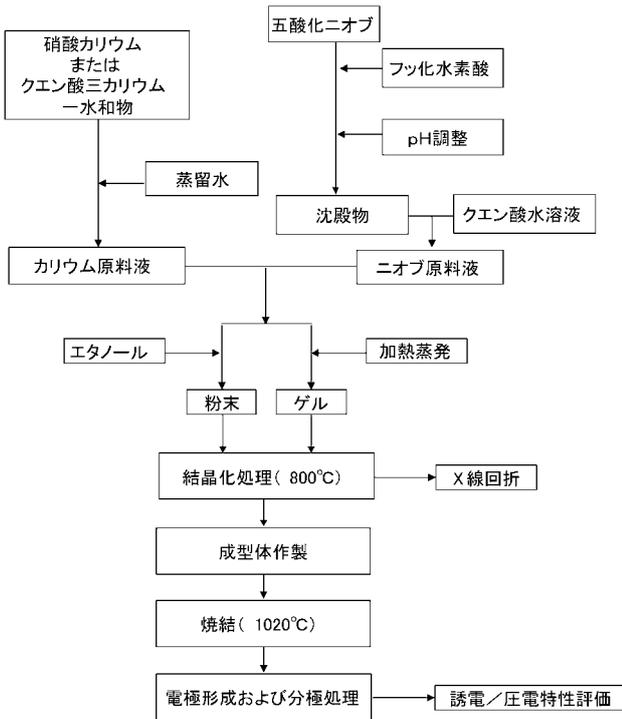
【0056】

ここで、セラミックス中のリチウム含有量が増えると相転移点T_{0-t}が低温側に、T_cが高温側にシフトすることが知られており、上記実施例においても実施例22(z=0.06)と比較して実施例24(z=0.08)および実施例25(z=0.10)において相転移点T_{0-t}、T_cのシフトが確認された。すなわち、アルカリニオブ酸ペロブスカイト結晶の製造工程において、目的組成物がリチウムを含む場合、水溶液中にリチウムの残留が生じており、これを補うためにリチウム原料液の添加量を定比配合よりも僅かに多くすることが肝要であるといえる。

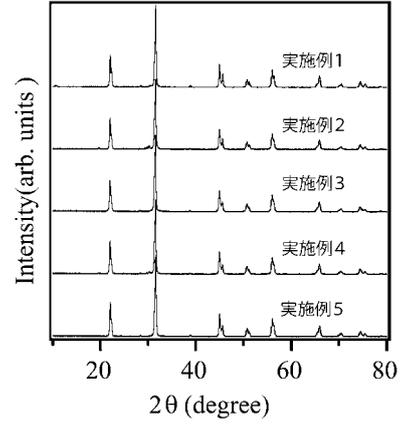
なお、詳細にはデータを示さないが、本実施例で得られたニオブ酸リチウムナトリウムカリウムは、高いキュリー温度(450)を示し、高温環境に耐える圧電材料として有望であると考えられる。

50

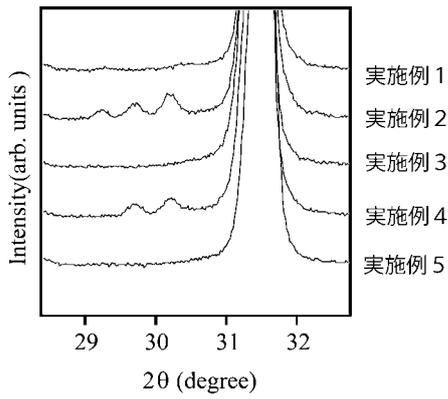
【 図 1 】



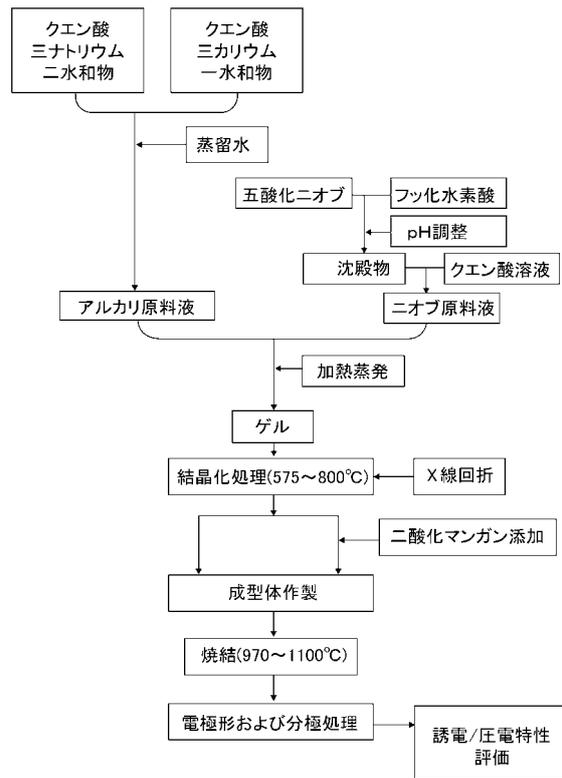
【 図 2 】



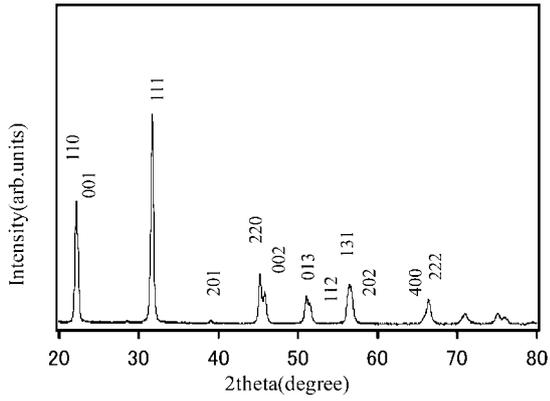
【 図 3 】



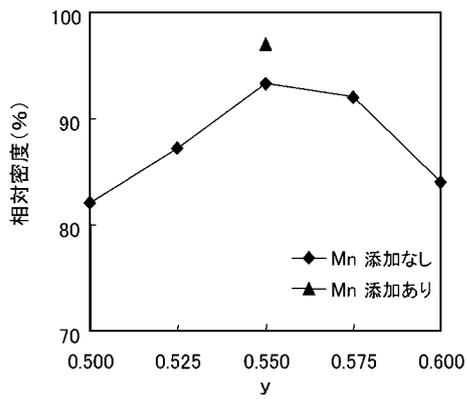
【 図 4 】



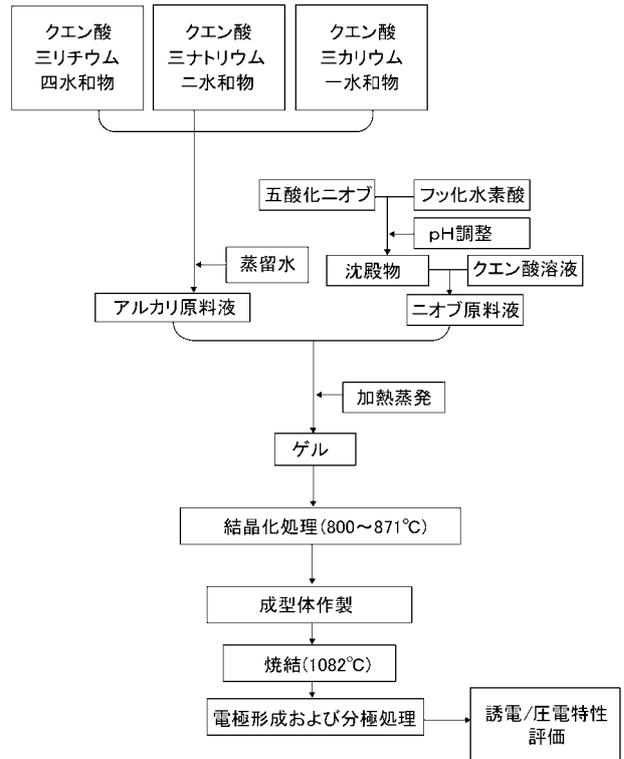
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 健史

愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市 2 9 番 国立大学法人名古屋工業大学内

(72)発明者 早川 裕介

愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市 2 9 番 国立大学法人名古屋工業大学内

Fターム(参考) 4G030 AA01 AA02 AA03 AA04 AA20 BA10 CA01 GA18 GA27

4G048 AA04 AB02 AB06 AC01 AC02 AD08 AE05 AE07 AE08