

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4926389号
(P4926389)

(45) 発行日 平成24年5月9日(2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int.Cl. F I
CO4B 35/00 (2006.01) CO4B 35/00 J
HO1L 41/187 (2006.01) HO1L 41/18 IO1J
HO1L 41/24 (2006.01) HO1L 41/22 A

請求項の数 20 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2004-266129 (P2004-266129)
 (22) 出願日 平成16年9月13日(2004.9.13)
 (65) 公開番号 特開2006-28001 (P2006-28001A)
 (43) 公開日 平成18年2月2日(2006.2.2)
 審査請求日 平成18年11月10日(2006.11.10)
 審判番号 不服2011-3372 (P2011-3372/J1)
 審判請求日 平成23年2月15日(2011.2.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-180204 (P2004-180204)
 (32) 優先日 平成16年6月17日(2004.6.17)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県長久手市横道41番地の1
 (73) 特許権者 000004260
 株式会社デンソー
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
 (74) 代理人 100079142
 弁理士 高橋 祥泰
 (72) 発明者 ▲高▼尾 尚史
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
 (72) 発明者 本間 隆彦
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶配向セラミックス、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1) : $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表され、かつ x, y, z, w がそれぞれ $0 < x < 0.2, 0 < y < 1, 0 < z < 0.4, 0 < w < 0.2, x + z + w > 0$ の組成範囲にある等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする結晶配向セラミックスであって、

上記主相は、上記一般式(1)で表される化合物1molに対して、周期律表における2~15族に属する金属元素、半金属元素、遷移金属元素、貴金属元素、及びアルカリ土類金属元素から選ばれるいずれか1種以上の添加元素を0.0001~0.15mol含有する多結晶体からなり、

該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面がロットゲーリング法による配向度で50%以上配向していることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項2】

請求項1において、上記添加元素は、上記多結晶体を構成する上記結晶粒内又は/及び粒界中に含まれていることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項3】

請求項1において、上記添加元素は、上記一般式(1)で表される等方性ペロブスカイト型化合物におけるLi、K、Na、Nb、Ta、及びSbから選ばれるいずれか1種以上の元素に対して、0.01~15atm%の割合で置換添加されていることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項において、上記添加元素は、Mg、Ca、Sr、及びBaから選ばれるいずれか 1 種以上であることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項において、上記添加元素は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Hf、W、及びReから選ばれるいずれか 1 種以上であることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項において、上記添加元素は、Pd、Ag、Ru、Rh、Pt、Au、Ir、及びOsから選ばれるいずれか 1 種以上であることを特徴とする結晶配向セラミックス。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項において、上記添加元素は、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、及びBiから選ばれるいずれか 1 種以上であることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において、上記多結晶体は、ロットゲーリング法による擬立方 { 1 0 0 } 面の配向度が 5 0 % 以上であることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項において、上記結晶配向セラミックスは、該結晶配向セラミックスと同じ組成の多結晶体からなり、かつ該多結晶体を構成する粒子の結晶面が配向していない無配向セラミックスに比べて、圧電 d_{31} 定数が 1 . 1 倍以上であることを特徴とする結晶配向セラミックス。

20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項において、上記結晶配向セラミックスは、該結晶配向セラミックスと同じ組成の多結晶体からなり、かつ該多結晶体を構成する粒子の結晶面が配向していない無配向セラミックスに比べて、電気機械結合係数 K_p が 1 . 1 倍以上であることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項において、上記結晶配向セラミックスは、該結晶配向セラミックスと同じ組成の多結晶体からなり、かつ該多結晶体を構成する粒子の結晶面が配向していない無配向セラミックスに比べて、圧電 g_{31} 定数が 1 . 1 倍以上であることを特徴とする結晶配向セラミックス。

30

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の結晶配向セラミックスよりなる圧電材料を含有することを特徴とする圧電素子。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の結晶配向セラミックスよりなる誘電材料を含有することを特徴とする誘電素子。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の結晶配向セラミックスからなる熱電変換材料を含有することを特徴とする熱電変換素子。

40

【請求項 15】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の結晶配向セラミックスからなるイオン伝導材料を含有することを特徴とするイオン伝導素子。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の結晶配向セラミックスの製造方法であって、
 特定の結晶面が配向する配向面を有する配向粒子からなる第 1 異形状粉末と、該第 1 異形状粉末と反応して一般式 (1) : $\{ Li_x (K_{1-y} Na_y)_{1-x} \} (Nb_{1-z-w} Ta_z Sb_w) O_3$ (但し、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x +$

50

$z + w > 0$) で表される等方性ペロブスカイト型化合物を生成する第 1 反応原料と、周期律表における 2 ~ 15 族に属する金属元素、半金属元素、遷移金属元素、貴金属元素、及びアルカリ土類金属元素から選ばれるいずれか 1 種以上の添加元素とを混合して原料混合物を作製する混合工程と、

成形体中で上記第 1 異形状粉末の上記配向面が略同一の方向に配向するように上記原料混合物を成形する成形工程と、

上記成形体を加熱し、上記第 1 異形状粉末と上記第 1 反応原料とを反応させ、上記一般式 (1) で表される上記等方性ペロブスカイト型化合物からなり、結晶粒の特定の面が配向した多結晶を生成する熱処理工程とを有し、

上記混合工程において、上記添加元素は、上記一般式 (1) で表される化合物 1 mol に対して 0.0001 ~ 0.15 mol 添加し、

上記配向粒子における上記配向面と、上記熱処理工程にて得られる上記多結晶を構成する結晶粒子において配向している特定の面とは、格子整合性を有していることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 17】

請求項 16 において、上記配向粒子は、その形状が板状であることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 18】

請求項 16 又は 17 において、上記配向粒子は、一般式 (2) : $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 1$) で表される化合物からなることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 19】

請求項 16 ~ 18 のいずれか一項において、上記配向粒子の上記配向面は、擬立方 $\{100\}$ 面であることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 20】

請求項 16 ~ 19 のいずれか一項において、上記添加元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、W、Re、Pt、Au、Ir、Os、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、及び Bi から選ばれるいずれか 1 種以上であることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、組成中に鉛を含有しない結晶配向セラミックス及びその製造方法、並びに圧電素子、誘電素子、熱電変換素子、イオン伝導素子に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電効果を有する圧電材料は、単結晶、セラミックス、薄膜、高分子及びコンポジット (複合材) に分類されている。これらのなかでも、特に圧電セラミックスは、高性能で、形状の自由度が高く、材料設計が比較的容易なため、各種センサ、エネルギー変換素子、コンデンサ等として広くエレクトロニクスやメカトロニクスの分野で用いられている。

【0003】

圧電セラミックスは、強誘電体セラミックスに電界を印加し、強誘電体の分域の方向を一定の方向にそろえる、所謂分極処理を施したものである。圧電セラミックスにおいて、分極処理により自発分極を一定方向にそろえるためには、自発分極の方向が三次元的にとりうる等方性ペロブスカイト型の結晶構造が有利である。そのため、実用化されている圧電セラミックスの大部分は、等方性ペロブスカイト型強誘電セラミックスである。

【0004】

等方性ペロブスカイト型強誘電体セラミックスとしては、例えば鉛を含んだ PZT (P

10

20

30

40

50

bTiO₃-PbZrO₃)成分系磁器が用いられてきた。PZTからなる圧電セラミックスは、他の圧電セラミックスに比較して高い圧電特性を有している。しかし、PZT等からなる圧電セラミックスは、構成元素に鉛を含んでいるため、産業廃棄物等から有害な鉛が溶出し、環境汚染を引き起こすおそれがあった。また、近年の環境問題に対する意識の高まりにより、PZTのように環境汚染の原因となりうる製品の製造が回避されるようになってきた。そこで、組成中に鉛を含まず、PZTと同等の圧電特性を有する圧電セラミックスが求められている。

【0005】

鉛を含まない無鉛の圧電セラミックスとしては、例えばBaTiO₃からなるものがある。このBaTiO₃からなる圧電セラミックスは、比較的高い圧電特性を示すことができ、ソナー等に利用されている。しかしながら、その圧電特性は、PZTに比べると非常に低く、不十分であった。

10

【0006】

これまでに、無鉛の圧電セラミックスの圧電特性をより高めるため、様々な技術が開発されている。

例えば、特許文献1には、(1-x)BNT-BaTiO₃(x=0.06~0.12)の基本組成を有し、かつ0.5~1.5重量%の希土類元素の酸化物を含有する圧電セラミックス材料が開示されている。

また、特許文献2には、一般式： $\{Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}\}TiO_3$ (0.2<x<0.3)で表される圧電磁器組成物、及びこれに2重量%以下の添加物(例えばFe₂O₃、Cr₂O₃、MnO₂、NiO、Nb₂O₅等)を含有させた圧電磁器組成物が開示されている。

20

【0007】

特許文献3には、一般式： $xNaNbO_3-yBaNb_2O_6-zBiNb_3O_9$ (但し、x+y+z=1、(x、y、z)は、3成分組成図上における所定の領域内にある。)で表されるタングステンブロンズ型の複合酸化物を主成分とし、かつ、全重量中にBiを金属換算で3~6重量%の割合で含有する圧電磁器組成物が開示されている。

また、特許文献4には、一般式： $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (但し、x=0~0.8)で表される固溶体に、Cu、Li、Taより選択される1種又は2種以上の元素を含む化合物を添加したアルカリ金属含有ニオブ酸物系圧電磁器組成物が開示されている。

30

【0008】

特許文献5には、組成式： $(1-x)NaNbO_3+xMnTiO_3$ (但し、0.014<x<0.08)で表される圧電磁器、並びにこの組成式で表される化合物に対し、さらに副成分としてKNbO₃又はNaNbO₃を0.5~10mol%含有させた圧電磁器が開示されている。

また、特許文献6には、 Na_xNbO_3 (0.95<x<1)で表される主成分と、組成式がA_yBO_f(Aは、K、Na及びLiのうち少なくとも1種とBi、Bは、Li、Ti、Nb、Ta、及びSbのうち少なくとも1種、0.2<y<1.5、fは任意)で表される副成分とを含み、副成分の含有量は、8mol%以下であり、さらに原子番号21のScから原子番号30のZnまでの第1遷移金属元素の少なくとも1種を酸化物換算で0.01~3重量%含有させた圧電磁器組成物が開示されている。

40

【0009】

特許文献7には、第1元素として、Na、K、Liを含み、第2元素としてNb、Taを含むペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含む圧電磁器の製造方法が開示されている。

また、特許文献8には、ペロブスカイト型酸化物(Na_{1-x-y}K_xLi_y)(Nb_{1-z}Ta_z)O₃と、パイロクロア型酸化物M₂(Nb_{1-w}Ta_w)₂O₇(Mは長周期型周期表2族の元素)とを含む圧電磁器が開示されている。

また、特許文献9には、ペロブスカイト型酸化物(Na_{1-x-y}K_xLi_y)(Nb_{1-z}Ta_z)O₃(0.1<x<0.9、0<y<0.2)と、タングステンブロンズ型酸化物M(

50

$Nb_{1-v}Ta_v)_2O_6$ (Mは長周期型周期表2族の元素)とを含む圧電磁器が開示されている。

【0010】

特許文献10には、一般式： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Sb_z)O_3$ で表され、かつx、y、zがそれぞれ0 < x < 0.2、0 < y < 1.0、0 < z < 0.2(但しx = z = 0を除く)で表される圧電磁器組成物が開示されている。

また、特許文献11には、一般式： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-n}Ta_z(Mn_{0.5}W_{0.5})_n)O_3$ で表され、かつx、y、z、nがそれぞれ0 < x < 0.2、0 < y < 1.0、0 < z < 0.4、0 < n < 0.1で表される圧電磁器組成物が開示されている。

さらに、特許文献12には、圧電セラミックを有する圧電素子が開示されている。圧電セラミックは、形状異方性を有し、かつ自発分極が1つの平面内に優先配向するセラミック結晶粒を含んでいる。

【0011】

特許文献1～11に示すごとく、非鉛系の強誘電体に対して各種添加物を加えると、焼結性や圧電特性などが向上することが知られている。しかしながら、添加物を加えるだけでは、圧電特性の向上は十分なものではなかった。この理由としては次のようなことが考えられる。即ち、等方性ペロブスカイト型化合物を通常のセラミックスの製造プロセス、即ち成分元素を含む単純化合物を出発原料に用いて、仮焼、成形、及び焼結を行う製造プロセスにより製造すると、得られる焼結体は各結晶粒がランダムに配向したものとなる。そのため、本質的には高い圧電特性等を有している組成であっても、実際に得られる焼結体の圧電特性等が不十分となるおそれがある。

【0012】

等方性ペロブスカイト型化合物の圧電特性などは、一般に結晶軸の方向によって異なることが知られている。そのため、圧電特性などの高い結晶軸を一定の方向に配向させることができれば、圧電特性などの異方性を最大限に利用することができ、圧電セラミックスの高特性化が期待できる。実際に、非鉛系強誘電体材料からなる単結晶の中には、優れた圧電特性等を示すものがあることが知られている。

【0013】

しかしながら、単結晶は、製造コストが高いという問題がある。また、複雑な組成を有する固溶体の単結晶は、製造時に組成のずれを引き起こしやすく、実用材料としては不相当である。さらに、単結晶は、破壊靱性が劣るため、高応力下での使用は困難であり、応用範囲が限られるという問題がある。

【0014】

また、特許文献12に開示されているように、所定の組成を有する板状粉末を反応性テンプレートとして用いて特定の結晶面を配向させる方法によれば、特定の結晶面が高い配向度で配向した結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができる。

【0015】

しかしながら、 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ や $Bi_4Ti_4O_{12}$ 等からなる板状粉末を反応性テンプレートとして用いる方法では、得られた結晶配向セラミックス中に、板状粉末に含まれるAサイト元素(Ba又はBi)及びBサイト元素(Ti)が残留してしまう。そのため、この方法を、非鉛系の中でも相対的に高い圧電特性を示す等方性ペロブスカイト型ニオブ酸カリウムナトリウム又はその固溶体に適用した場合には、望ましい組成を実現できない場合がある。そして、不可避免的に含まれるAサイト元素及び/又はBサイト元素によって圧電特性等が害されるおそれがある。

【0016】

このように、従来の圧電材料は、PZT等の鉛系の圧電材料に比べて、圧電特性が未だ充分ではなく、さらなる改良が望まれていた。

【0017】

【特許文献1】特開平11-180769号公報

【特許文献2】特開2000-272962号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2000-281443号公報
 【特許文献4】特開2000-313664号公報
 【特許文献5】特開2002-137966号公報
 【特許文献6】特開2001-240471号公報
 【特許文献7】特開2003-300776号公報
 【特許文献8】特開2003-306379号公報
 【特許文献9】特開2003-327472号公報
 【特許文献10】特開2003-342069号公報
 【特許文献11】特開2003-342071号公報
 【特許文献12】特開2004-7406号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたものであって、優れた圧電特性を發揮できる結晶配向セラミックス、及びその製造方法、並びに該結晶配向セラミックスを利用した圧電材料、誘電材料、熱電変換素子、及びイオン伝導素子を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

第1の発明は、一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表され、かつ x, y, z, w がそれぞれ $0 < x < 0.2, 0 < y < 1, 0 < z < 0.4, 0 < w < 0.2, x + z + w > 0$ の組成範囲にある等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする結晶配向セラミックスであって、

20

上記主相は、上記一般式(1)で表される化合物1molに対して、周期律表における2~15族に属する金属元素、半金属元素、遷移金属元素、貴金属元素、及びアルカリ土類金属元素から選ばれるいずれか1種以上の添加元素を0.0001~0.15mol含有する多結晶体からなり、

該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面がロットゲーリング法による配向度で50%以上配向していることを特徴とする結晶配向セラミックスにある(請求項1)。

【0020】

30

本発明の結晶配向セラミックスにおいては、上記一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表される上記等方性ペロブスカイト型化合物を主相としている。上記一般式(1)で表される化合物は、一般式 ABO_3 で表される等方性ペロブスカイト化合物において、そのAサイト元素がK、Na及び/又はLiに相当し、Bサイト元素がNb、Sb及び/又はTaに相当するものである。即ち、上記一般式(1)で表される化合物は、等方性ペロブスカイト型のニオブ酸カリウムナトリウム($KNaNbO_3$)におけるAサイト元素の一部が所定量のLiで置換され、Bサイト元素の一部が所定量のTa及び/又はSbで置換されたものである。そのため、上記圧電磁器組成物は、Li、Ta、Sb等を含まない組成のものに比べて優れた圧電特性を示すことができる。

40

【0021】

また、上記主相は、上記一般式(1)で表される化合物1molに対して、周期律表における2~15族に属する金属元素、半金属元素、遷移金属元素、貴金属元素、及びアルカリ土類金属元素から選ばれるいずれか1種以上の添加元素を0.0001~0.15mol含有する多結晶体からなる。

そのため、上記結晶配向セラミックスは、上記添加元素を含まない同一組成のものに比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数Kp、圧電 g_{31} 等の圧電特性がより優れたものになる。

なお、上記結晶配向セラミックスにおいて、上記添加元素は、上記一般式(1)で表される化合物に対して、置換添加されていてもよいが、外添加されて上記一般式(1)で表

50

される化合物の粒内又はノ及び粒界中に存在することもできる。また、上記添加元素は、添加元素単体で含有されていてもよいが、上記添加元素を含む酸化物や化合物として含有されていてもよい。

【0022】

さらに、上記結晶配向セラミックスにおいては、上記多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向している。

そのため、上記結晶配向セラミックスは、同一組成の無配向体に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、圧電 g_{31} 等の圧電特性がより一層優れたものになる。

【0023】

このように、上記第1の発明の結晶配向セラミックスは、鉛を含有していないため環境に対して安全であると共に、優れた圧電特性を有するため、高性能な圧電素子として利用することができる。

また、上記結晶配向セラミックスは、上記圧電特性に加えて比誘電率や誘電損失等の誘電特性にも優れている。そのため、上記結晶配向セラミックスは、高性能な誘電素子として利用することもできる。

【0024】

第2の発明は、上記第1の発明の結晶配向セラミックスよりなる圧電材料を含有することを特徴とする圧電素子にある（請求項12）。

【0025】

上記第2の発明の圧電素子は、上記第1の発明の結晶配向セラミックスよりなる圧電材料を含有している。そのため、上記圧電素子は、上記結晶配向セラミックスが有する圧電特性が優れるという性質をそのまま利用することができる。それ故、上記圧電素子は、加速度センサ、焦電センサ、超音波センサ、電界センサ、温度センサ、ガスセンサ等のセンサ類、熱電変換、圧電トランス等のエネルギー変換素子、圧電アクチュエータ、超音波モータ、レゾネータ等の低損失アクチュエータ、低損失レゾネータ、キャパシタ、イオン伝導体等の広範囲の機能性セラミックス材料として用いることができる。

【0026】

第3の発明は、上記第1の発明の結晶配向セラミックスよりなる誘電材料を含有することを特徴とする誘電素子にある（請求項13）。

【0027】

上記第3の発明の誘電素子は、上記第1の発明の結晶配向セラミックスよりなる誘電材料を含有している。そのため、上記誘電素子は、上記結晶配向セラミックスが有する比誘電率及び誘電損失に優れるという性質をそのまま利用することができる。それ故、上記誘電素子は、静電容量の大きいコンデンサ等として利用することができる。

【0028】

第4の発明は、上記第1の発明の結晶配向セラミックスからなる熱電変換材料を含有することを特徴とする熱電変換素子にある（請求項14）。

また、第5の発明は、上記第1の発明の結晶配向セラミックスからなるイオン伝導材料を含有することを特徴とするイオン伝導素子にある（請求項15）。

【0029】

上記第4の発明の熱電変換素子及び上記第5の発明のイオン伝導素子は、上記第1の発明の結晶配向セラミックスからなる熱電変換材料を含有している。そのため、上記熱電変換素子及び上記イオン伝導素子は、上記結晶配向セラミックスが有する優れた圧電特性をそのまま利用することができる。それ故、上記熱電変換素子及び上記イオン伝導素子は、損失が非常に少なく高性能なものとなる。

【0030】

第6の発明は、上記第1の発明の結晶配向セラミックスの製造方法であって、

特定の結晶面が配向する配向面を有する配向粒子からなる第1異形状粉末と、該第1異形状粉末と反応して一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ （但し、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x +$

10

20

30

40

50

$z + w > 0$) で表される等方性ペロブスカイト型化合物を生成する第 1 反応原料と、周期律表における 2 ~ 15 族に属する金属元素、半金属元素、遷移金属元素、貴金属元素、及びアルカリ土類金属元素から選ばれるいずれか 1 種以上の添加元素とを混合して原料混合物を作製する混合工程と、

成形体中で上記第 1 異形状粉末の上記配向面が略同一の方向に配向するように上記原料混合物を成形する成形工程と、

上記成形体を加熱し、上記第 1 異形状粉末と上記第 1 反応原料とを反応させ、上記一般式 (1) で表される上記等方性ペロブスカイト型化合物からなり、結晶粒の特定の面が配向した多結晶を生成する熱処理工程とを有し、

上記混合工程において、上記添加元素は、上記一般式 (1) で表される化合物 1 mol に対して 0.0001 ~ 0.15 mol 添加し、

上記配向粒子における上記配向面と、上記熱処理工程にて得られる上記多結晶を構成する結晶粒子において配向している特定の面とは、格子整合性を有していることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法にある (請求項 16)。

【0031】

本発明の結晶配向セラミックスの製造方法は、上記混合工程、上記成形工程、及び上記熱処理工程を有している。

上記混合工程においては、上記第 1 異形状粉末と、上記第 1 反応原料と、上記添加元素とを混合して原料混合物を作製する。

また、上記成形工程においては、成形体中で上記第 1 異形状粉末の上記特定の結晶面が配向するように上記原料混合物を成形する。

さらに上記熱処理工程においては、上記成形体を加熱し、上記第 1 異形状粉末と上記第 1 反応原料とを反応させる。

【0032】

上記第 1 異形状粉末を構成する上記配向粒子は、その特定の結晶面が配向した上記配向面を有しており、上記成形体においては、上記配向粒子の上記配向面が略同一の方向に配向するように上記原料混合物を成形している。即ち、上記成形工程においては、上記原料混合粉末を、例えば上記第 1 異形状粉末に対して一方向から力が作用するように成形することにより、上記第 1 異形状粉末に作用する剪断応力によって上記第 1 異形状粉末を上記成形体中で配向させることができる。このような上記成形体を、上記熱処理工程において加熱すると、上記第 1 異形状粉末と上記第 1 反応原料とが反応し、上記第 1 異形状粉末の配向方位を継承した等方性ペロブスカイト型化合物からなる異形状結晶を生成することができる。その結果、特定の結晶面が配向した上記一般式 (1) で表される化合物を生成することができる。

【0033】

本発明の製造方法においては、上記第 1 異形状粉末における上記配向面と、上記一般式 (1) で表される化合物の上記特定の結晶面との間に格子整合性がある。そのため、上記第 1 異形状粉末がテンプレート又は反応性テンプレートとして機能し、上記第 1 異形状粉末における上記配向面が、生成した上記一般式 (1) で表される化合物の上記特定の結晶面として承継される。それ故、上記のごとく、特定の結晶面が一方向に配向した状態で、上記一般式 (1) で表される化合物を生成することができる。

また、上記熱処理工程においては、上記一般式 (1) で表される化合物を生成すると共に、焼結させて上記多結晶体を製造することができる。このようにして、上記結晶配向セラミックスを得ることができる

【0034】

また、上記混合工程においては、上記板状粉末及び上記ペロブスカイト生成原料と共に、上記添加元素を上記特定量加えている。上記添加元素は、上記一般式 (1) で表される等方性ペロブスカイト型化合物の Li、K、Na、Nb、Ta、Sb のいずれか 1 種以上の元素に置換添加することもできるし、上記一般式 (1) で表される化合物に対して外添加し、上記一般式 (1) で表される化合物の粒界中に存在させることもできる。

【0035】

このようにして、得られた上記結晶配向セラミックスは、一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ ($0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x + z + w > 0$)の組成範囲にある等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする。また、該主相は、上記一般式(1)で表される化合物1molに対して、周期律表における2~15族に属する金属元素、半金属元素、遷移金属元素、貴金属元素、及びアルカリ土類金属元素から選ばれるいずれか1種以上の添加元素を0.0001~0.15mol含有する多結晶体からなり、該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向しているものとなる。即ち、上記第6の発明によれば、上記第1の発明の結晶配向セラミックスを得ることができる。

10

【0036】

本発明で得られる上記結晶配向セラミックスは、Li、Ta、及びSbを特定量含み、さらに上記添加元素を含有している。そのため、上記結晶配向セラミックスは、これらを含まない等方性ペロブスカイト型化合物からなる圧電セラミックスに比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数Kp、圧電 g_{31} 定数等の圧電特性や、誘電特性に優れたものとなる。また、上記結晶配向セラミックスは、特定の結晶面が高い配向度で配向したものとなる。そのため、上記結晶配向セラミックスは、同一組成を有する無配向の圧電セラミックスに比べて、圧電特性や誘電特性に優れたものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

以下、本発明の実施の形態例について説明する。

上記結晶配向セラミックスは、一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表され、かつ x 、 y 、 z 、 w がそれぞれ $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x + z + w > 0$ の組成範囲にある等方性ペロブスカイト型化合物を主相としている。

20

【0038】

上記結晶配向セラミックスは、等方性ペロブスカイト化合物の一種であるニオブ酸カリウムナトリウム($K_{1-y}Na_y$) NbO_3 を基本組成とし、Aサイト元素(K、Na)の一部が所定量のLiで置換され、並びに/又は、Bサイト元素(Nb)の一部が所定量のTa及び/又はSbで置換されたものからなる。

30

【0039】

上記一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ において、 $x > 0.2$ 、 $z > 0.4$ 、 $w > 0.2$ 、又は $x + z + w = 0$ である場合には、圧電 d_{31} 定数等の圧電特性や誘電特性が低下し、所望の特性を有する結晶配向セラミックスを得ることができないおそれがある。

また、上記一般式(1)において、 $x + z + w > 0$ は、置換元素として、Li、Ta及びSbのうちの少なくとも1つが含まれていればよいことを示す。

【0040】

上記結晶配向セラミックスは、上記のごとく、ペロブスカイト構造(ABO_3)の化合物を主相としている。本発明において、上記ペロブスカイト構造(ABO_3)におけるAサイト元素は、K、Na、Liに相当し、Bサイト元素は、Nb、Ta、Sbに相当する。このペロブスカイト構造の組成式においては、Aサイトを構成する原子とBサイトを構成する原子が1:1となる化学量論比のとき、完全なペロブスカイト構造となる。しかし、上記結晶配向セラミックスの場合には、特にK、Na、Li、Sbが作製時の加熱等により数%、具体的には3%程度揮発したり、また全構成元素が作製時における混合粉碎や造粒等により、数%、具体的には3%程度変動することがある。即ち、製法のばらつきにより、化学量論組成から変動が起こる場合がある。

40

【0041】

このような製造工程上の組成変動に対する対応として、意図的に配合組成を変えることにより、加熱(焼成)後の結晶配向セラミックスの組成比を±数%、具体的には±3~5

50

%程度変動させることができる。このことは、例えば従来のチタン酸ジルコン酸塩（PZT）の場合でも同様であり、焼成時の鉛の蒸発や、粉碎メディアであるジルコニアボールからのジルコニアの混入を考慮して配合比を調整することができる。

【0042】

上記結晶配向セラミックスにおいては、上記のように意図的に配合組成比を変えても、圧電特性等の電気的特性は大きく変化しない。

したがって、本発明においては、上記一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表される化合物は、これをペロブスカイト構造の組成式 ABO_3 にあてはめるときに、Aサイト元素とBサイト元素のの構成比を1:1に対してそれぞれ $\pm 5\text{mol}\%$ 程度までずれた構成比とすることができる。なお、構成される結晶中の格子欠陥をより少なくし、高い電気的特性を得るためには、好ましくは $\pm 3\%$ 程度までの組成がよい。

10

即ち、上記結晶配向セラミックスの主相としての上記一般式(1)で表される化合物は、 $[Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}]_a\{(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)\}_bO_3$ ($0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x + z + w > 0$ 、 $0.95 < a < 1.05$ 、 $0.95 < b < 1.05$)となる範囲を含むものである。また、上述のごとく、より好ましくは、a及びbは、それぞれ $0.97 < a < 1.03$ 、 $0.97 < b < 1.03$ であることがよい。

【0043】

また、上記一般式(1)におけるxの範囲は、 $0 < x < 0.2$ であることが好ましい。

20

この場合には、上記一般式(1)で表される化合物において、Liが必須成分となるので、上記結晶配向セラミックスは、その作製時の焼成を一層容易に行うことができると共に、圧電特性がより向上し、キュリー温度(Tc)を一層高くすることができる。これは、Liを上記のxの範囲内において必須成分とすることにより、焼成温度が低下すると共に、Liが焼成助剤としての役割を果たし、空孔の少ない焼成を可能にするからである。

【0044】

上記一般式(1)におけるxの値は、 $x = 0$ とすることができる。

この場合には、上記一般式(1)は、 $(K_{1-y}Na_y)(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表される。そしてこの場合には、上記結晶配向セラミックスを作製する際に、その原料中に例えば $LiCO_3$ のように、最も軽量のLiを含有してなる化合物を含まないので、原料を混合し上記結晶配向セラミックスを作製するとき原料粉の偏析による特性のばらつきを小さくすることができる。また、この場合には、高い比誘電率と比較的大きな圧電g定数を実現できる。

30

【0045】

上記一般式(1)におけるyの範囲は、 $0 < y < 1$ であることが好ましい。

この場合には、上記一般式(1)で表される化合物において、Naが必須成分となる。そのため、この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 g_{31} 定数をさらに向上させることができる。

また、上記一般式(1)におけるyの範囲は、 $0 < y < 1$ とすることができる。

この場合には、上記一般式(1)で表される化合物において、Kが必須成分となる。そのため、この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数等の圧電特性をさらに向上させることができる。また、この場合には、K添加量の増加に伴い、より低温での焼結が可能になるため、省エネルギーかつ低コストで上記結晶配向セラミックスを作製することができる。

40

【0046】

上記一般式(1)におけるyの値は、 $y = 0$ とすることができる。

この場合には、上記一般式(1)は、 $(Li_xK_{1-x})(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表される。そして、この場合には、上記一般式(1)で表される化合物はNaを含まず、上記結晶配向セラミックスの誘電損失を向上させることができる。

また、上記一般式(1)におけるyの値は、 $y = 1$ とすることができる。

50

この場合には、上記一般式(1)は、 $(Li_xNa_{1-x})(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表される。そして、この場合には、上記一般式(1)で表される化合物はKを含まないため、その作製時に原料として潮解性を有する K_2CO_3 等を用いる必要がない。さらに熱処理中に昇華しやすいK成分を含まないため、合成原料の取り扱い及び化合物の成分調整を容易におこなうことができる。

【0047】

また、上記一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ において、 y は、 $0.05 < y < 0.75$ であることがより好ましく、 $0.20 < y < 0.70$ であることがさらに好ましい。これらの場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数及び電気解決合計数 K_p を一層向上させることができる。さらに一層好ましくは、 $0.20 < y < 0.70$ がよく、さらには $0.35 < y < 0.65$ がよく、さらには $0.35 < y < 0.65$ がより好ましい。また、最も好ましくは、 $0.42 < y < 0.60$ がよい。

10

【0048】

上記一般式(1)における z の範囲は、 $0 < z < 0.4$ であることが好ましい。

この場合には、上記一般式(1)で表される化合物において、 Ta が必須成分となる。そのため、この場合には、焼結温度が低下すると共に、 Ta が焼結助剤の役割を果たし、上記結晶配向セラミックス中の空孔を少なくすることができる。

【0049】

上記一般式(1)における z の値は、 $z = 0$ とすることができる。

20

この場合には、上記一般式(1)は、 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-w}Sb_w)O_3$ で表される。そして、この場合には、上記一般式(1)で表される化合物は Ta を含まない。そのためこの場合には、上記一般式(1)で表される化合物は、その作製時に高価な Ta 成分を使用することなく、優れた圧電特性を示すことができる。

【0050】

また、上記一般式(1)における w の値は、 $0 < w < 0.2$ であることが好ましい。

この場合には、上記一般式(1)で表される化合物において、 Sb が必須成分となる。そのため、この場合には、焼結温度が低下し、焼結性を向上させることができると共に、誘電損失 $\tan \delta$ の安定性を向上させることができる。

【0051】

上記一般式(1)における w の値は、 $w = 0$ とすることができる。

30

この場合には、上記一般式(1)は、 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ で表される。そして、この場合には、上記一般式(1)で表される化合物は、 Sb を含まず、比較的高いキュリー温度を示すことができる。

【0052】

また、上記結晶配向セラミックスにおいては、上記一般式(1)で表される等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする。ここで、「主相とする」とは、上記結晶配向セラミックス全体に占める上記一般式(1)で表される化合物の割合が90vol%以上であることを意味する。残りの10vol%未満の成分としては、上記等方性ペロブスカイト型の結晶構造を維持でき、かつ焼結特性や圧電特性等の諸特性に悪影響を及ぼさないものである限り、他の相を含有することができる。この「他の相」としては、後述する製造方法や使用する原料に起因する添加物、焼結助剤、副生成物、不純物(例えば Bi_2O_3 、 CuO 、 MnO_2 、 NiO 等)等がある。

40

【0053】

また、上記主相は、上記一般式(1)で表される化合物1molに対して、周期律表における2~15族に属する金属元素、半金属元素、遷移金属元素、貴金属元素、及びアルカリ土類金属元素から選ばれるいずれか1種以上の添加元素を0.0001~0.15mol含有する多結晶体からなる。

上記添加元素の含有量が0.0001mol未満の場合、又は0.15molを超える場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性が低下するおそれがある。

50

より好ましくは、上記添加元素の含有量は、上記一般式(1)で表される化合物1molに対して、0.0001~0.05molがよく、さらに好ましくは、0.0001~0.02molがよく、さらにより好ましくは、0.0005~0.02molがよい。
【0054】

また、上記添加元素は、上記一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表される化合物のLi、K、Na、Nb、Ta、Sbの少なくとも一部を、上記添加元素に置換して配置する形態をとることができる。例えばMg、Ca、Sr、Baのような+2価となりうる元素は、上記一般式(1)で表される化合物のLi、K、Naの少なくとも一部に置換して配置されやすい。また、Cu、Ni、Fe、Zn等の+1又は+2価となりうる元素も、上記一般式(1)で表される化合物のLi、K、Naの少なくとも一部に置換して配置されやすい。一方、Fe、Mn等の+3~+6価となりうる元素は、上記一般式で表される化合物のNa、Ta、Sbの少なくとも一部に置換して配置されやすい。このように、上記添加元素は、上記結晶配向セラミックスにおいて置換固溶の形態をとることにより、圧電 d_{31} 定数等の特性を一層向上させることができる。

10

また、上記添加元素は、該添加元素単独で、又は該添加元素を含む酸化物乃至はペロブスカイト型化合物等の化合物として、上記結晶配向セラミックスの粒内や粒界等に存在する形態をとることもできる。

【0055】

好ましくは、上記添加元素は、上記多結晶体を構成する上記結晶粒内又は/及び粒界中に含まれていることがよい(請求項2)。即ち、上記添加元素は、上記一般式(1)で表される化合物に対して外添加されていることが好ましい。

20

この場合には、上記一般式(1)で表される化合物に対して上記添加元素を簡単に添加することができる。また、結晶粒内又は粒界に、単独又は上記添加物を含む化合物として析出することにより、分散強化機構が作用し、セラミックスの強度や靱性を向上させることができる。

【0056】

また、上記添加元素は、上記一般式(1)で表される等方性ペロブスカイト型化合物におけるLi、K、Na、Nb、Ta、及びSbから選ばれるいずれか1種以上の元素に対して、0.01~15atm%の割合で置換添加されていることが好ましい(請求項3)

30

この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数や電気機械結合係数Kp等の圧電特性、及び比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 等の誘電特性を一層向上させることができる。

上記添加元素が0.01atm%未満の場合、又は15atm%を超える場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性が低下するおそれがある。

より好ましくは、上記添加元素の含有量は、上記一般式(1)で表される等方性ペロブスカイト型化合物におけるLi、K、Na、Nb、Ta、及びSbから選ばれるいずれか1種以上の元素に対して、0.01~5atm%がよく、さらに好ましくは、0.01~2atm%がよく、さらにより好ましくは、0.05~2atm%がよい。

ここで、「atm%」とは、上記一般式(1)で表される化合物におけるLi、K、Na、Nb、Ta、及びSbの原子の数に対する置換された原子の数の割合を100分率で示したものである。

40

【0057】

また、上記添加元素は、Mg、Ca、Sr、及びBaから選ばれるいずれか1種以上であることが好ましい(請求項4)。

この場合には、上記添加元素が上記一般式(1)で表される化合物のK又は/及びNaの少なくとも一部に置換し易くなる。そのため例えばこの場合には、上記一般式(1)で表される化合物が、一般式(3)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x-2u}Ma_u\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、MaはMg、Ca、Sr、及びBaから選ばれる1種以上の金属元素であり、x、y、z、w、uは、それぞれ0<x<0.2、0<y<1、0<z<0

50

. 4、 $0 < w < 0.2$ 、 $x + z + w > 0$ 、 $0 < u < 0.15$) で表される化合物となりうる。その結果、この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数及び電気機械結合係数 K_p 等の圧電特性、及び比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 等の誘電特性をさらに向上させることができる。

【0058】

また、上記添加元素は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Hf、W、及びReから選ばれるいずれか1種以上であることが好ましい(請求項5)。

この場合には、上記結晶配向セラミックスの機械的品質係数 Q_m 、圧電 d_{31} 定数、及び誘電損失 $\tan \delta$ 等の圧電特性をさらに向上させることができる。

10

【0059】

上記添加元素は、Pd、Ag、Ru、Rh、Pt、Au、Ir、及びOsから選ばれるいずれか1種以上であることが好ましい(請求項6)。

この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数、圧電 g_{31} 定数、及び電気機械結合係数 K_p 等の圧電特性、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 及び誘電損失 $\tan \delta$ 等の誘電特性をさらに向上させることができる。

【0060】

また、上記添加元素は、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、及びBiから選ばれるいずれか1種以上であることが好ましい(請求項7)。

この場合には、上記添加元素が焼結助剤としてはたらき、上記結晶配向セラミックスの緻密化を促進させるため、上記結晶配向セラミックスは焼結しやすくなる。それ故、上記結晶配向セラミックスは、見かけ密度が高く、空孔の少ない良質なものとなる。その結果、上記結晶配向セラミックスは、機械的強度に優れたものとなる。

20

【0061】

また、上記結晶配向セラミックスにおいては、上記多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向している。

「特定の結晶面が配向している」とは、上記一般式(1)で表される化合物の特定の結晶面が互いに平行になるように、各結晶粒が配列していること(以下、このような状態を「面配向」という。)、又は特定の結晶面が成形体を貫通する1つの軸に対して平行になるように、各結晶粒が配向していること(以下、このような状態を「軸配向」という。)の双方を意味する。

30

【0062】

配向している結晶面の種類は、特に限定されるものではなく、上記一般式(1)で表される自発分極の方向、結晶配向セラミックスの用途、要求特性等に応じて選択される。即ち、配向している結晶面は、擬立方{100}面、擬立方{110}面、擬立方{111}面等、目的に合わせて選択される。

【0063】

「擬立方{HKL}」とは、一般に等方性ペロブスカイト型化合物は、正方晶、斜方晶、三方晶等、立方晶からわずかにゆがんだ構造をとるが、その歪みはわずかであるので、立方晶とみなしてミラー指数表示することを意味する。

40

また、特定の結晶面が面配向している場合において、面配向の程度は、次の数1の式で表されるロットゲーリング(Lotgering)法による平均配向度 $F(HKL)$ で表すことができる。

【0064】

【数 1】

(数 1)

$$F(HKL) = \frac{\frac{\sum' I(HKL)}{\sum I(hkl)} - \frac{\sum' I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}}{1 - \frac{\sum' I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}} \times 100 (\%)$$

【0065】

10

数 1 の式において、 $I(hkl)$ は、結晶配向セラミックスについて測定されたすべての結晶面 (hkl) の X 線回折強度の総和であり、 $I_0(hkl)$ は、結晶配向セラミックスと同一組成を有する無配向の圧電セラミックスについて測定されたすべての結晶面 (hkl) の X 線回折強度の総和である。また、 $\sum' I(HKL)$ は、結晶配向セラミックスについて測定された結晶学的に等価な特定の結晶面 (HKL) の X 線回折強度の総和であり、 $\sum' I_0(HKL)$ は、結晶配向セラミックスと同一組成を有する無配向の圧電セラミックスについて測定された結晶学的に等価な特定の結晶面 (HKL) の X 線回折強度の総和である。

【0066】

したがって、多結晶体を構成する各結晶粒が無配向である場合には、平均配向度 $F(HKL)$ は 0% となる。また、多結晶体を構成するすべての結晶粒の (HKL) 面が測定面に対して平行に配向している場合には、平均配向度 $F(HKL)$ は 100% となる。

20

【0067】

上記結晶配向セラミックスにおいて、配向している結晶粒の割合が多くなるほど、高い特性が得られる。例えば、特定の結晶面を面配向させる場合において、高い圧電特性等を得るためには、数 1 の式で表されるロットゲーリング法による平均配向度 $F(HKL)$ は、30% 以上であることが好ましい。より好ましくは、50% 以上がよい。また、配向させる特定の結晶面は、分極軸に垂直な面が好ましい。また、上記ペロブスカイト型化合物の結晶型が正方晶の場合において、配向させる特定の結晶面は $\{100\}$ 面が好ましい(請求項 8)。

30

【0068】

特定の結晶面を軸配向させる場合には、その配向の程度は、面配向と同様の配向度(数 1 の式)では定義できない。しかしながら、配向軸に垂直な面に対して X 線回折を行った場合の (HKL) 回折に関するロットゲーリング法による平均配向度(以下、これを「軸配向度」という。)を用いて、軸配向の程度を表すことができる。また、特定の結晶面がほぼ完全に軸配向している成形体の軸配向度は、特定の結晶面がほぼ完全に面配向している成形体について測定された軸配向度と同程度になる。

【0069】

上記結晶配向セラミックスは、該結晶配向セラミックスと同じ組成の多結晶体からなり、かつ該多結晶体を構成する粒子の結晶面が配向していない無配向セラミックスに比べて、圧電 d_{31} 定数が 1.1 倍以上であることが好ましい(請求項 9)。

40

【0070】

また、上記結晶配向セラミックスは、該結晶配向セラミックスと同じ組成の多結晶体からなり、かつ該多結晶体を構成する粒子の結晶面が配向していない無配向セラミックスに比べて、電気機械結合係数 K_p が 1.1 倍以上であることが好ましい(請求項 10)。

【0071】

さらに、上記結晶配向セラミックスは、該結晶配向セラミックスと同じ組成の多結晶体からなり、かつ該多結晶体を構成する粒子の結晶面が配向していない無配向セラミックスに比べて、圧電 g_{31} 定数が 1.1 倍以上であることが好ましい(請求項 11)。

上記のごとく、上記結晶配向セラミックスにおける、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数

50

K_p、圧電 g_{31} 定数が、上記無配向セラミックスに比べて1.1倍以上である場合には、上記特定の結晶面を配向させることによって得られる効果を十分に発揮することができる。そのため、この場合には、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等の圧電素子への適用がより容易になる。

【0072】

本発明の結晶配向セラミックスにおいては、上記一般式(1)で表させる化合物の組成、配向度、製造条件等を最適化することにより、上記のごとく、上記無配向セラミックスに比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数K_p、圧電 g_{31} 定数を1.1倍以上にすることができ、さらに最適化を重ねることにより、1.2倍以上、1.3倍以上の圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数K_p、圧電 g_{31} 定数を示すことができる。

10

【0073】

また、アクチュエータ用材料においては、電界強度100V/mm以上の大電界下において、電圧印加方向と平行方向に発生する変位を利用している。上記結晶配向セラミックスをアクチュエータ用材料として用いる際には、その主相をなす上記一般式(1)で表される化合物の組成、配向度、製造条件等を最適化することによって、同一温度、同一電界強度の条件の大電界下において発生する変位が、同一組成を有する無配向セラミックスの少なくとも1.1倍以上とすることができる。またこれらの条件を最適化すれば、無配向セラミックスの1.2倍以上、さらに最適化すれば1.3倍以上の変位を示すことができる結晶配向セラミックスを得ることもできる。

20

【0074】

また、アクチュエータ用材料においては、大電界下において発生する変位の温度依存性が小さいことが望まれる。無配向セラミックスにおいては、発生変位の温度依存性が大きく、アクチュエータ用途に適さない。しかしながら、本発明の上記結晶配向セラミックスにおいては、その主相をなす上記一般式で表される化合物の組成、配向度、製造条件などを最適化することによって、大電界下で発生する変位の最大値と最小値の平均値からの変動幅が、任意の100以上の温度範囲にわたって、少なくとも±20%以内である温度域を有する温度特性に優れたものとするることができる。さらに、これらの条件を最適化すれば、任意の100以上の温度範囲における最大変位と最小変位の平均値からの変動幅が少なくとも±10%以内、さらに最適化すれば±7%以内の、より最適化すれば±5%以内である温度域を有する結晶配向セラミックスを得ることもできる。なお、変位量を大きくするためには、駆動時の電界強度は、好ましくは500V/mm以上、より好ましくは1000V/mm以上であることがよい。

30

さらに、大電界下で発生する変位を制御する方式は、(a)電圧をパラメータとして制御する電圧制御法、(b)注入エネルギーをパラメータとして変位を制御するエネルギー制御法、並びに、(c)注入電荷をパラメータとして変位を制御する電荷制御法に分類できる。

【0075】

(a)電圧制御法の場合には、一定電圧での発生変位の温度依存性が小さいことが好ましい。

40

(b)エネルギー制御法の場合には、一定注入エネルギーでの発生変位の温度依存性が小さいことが好ましい。

(c)電荷制御法の場合には、一定注入電荷での発生変位の温度依存性が小さいことが好ましい。

【0076】

また、エネルギー制御と電荷制御の場合には、大電界下での静電容量の温度依存性によってアクチュエータ及び駆動回路に負荷される端子電圧が変動するため、端子電圧変動幅の上限で回路を設計する必要がある。静電容量の温度依存性によっては、高耐圧・高価格の回路素子が必要となる場合があるため、静電容量の温度特性は小さいことが好ましい。

50

以上のことは、下記の A 3 式及び A 4 式から容易に理解できる。

$$W = 1 / 2 \times C \times V^2 \quad \dots A 3$$

$$Q = C \times V \quad \dots A 4$$

ここで、W : エネルギー (J)、C : 静電容量 (F)、V : 印加電圧 (V)、及び Q : 電荷 (C) である。

【 0 0 7 7 】

また、アクチュエータの変位 (電界誘電変位量 : L) は、印加電圧と比例の関係にあるため、定電界駆動 ($E F$: 一定) における変位は、下記の A 5 式より、 $D_{331arge}$ に比例する。

$$L = D_{331arge} \times E F_{max} \times L \quad \dots A 5$$

ここで、 $D_{331arge}$: 動的歪量 (m / V)、 $E F_{max}$: 最大電界強度 (V / m)、及び、 L : 電圧を印加する前の元の長さ (m) である。 $D_{331arge}$ は、電界強度 $0 \sim 2000 V / mm$ の高電圧を、一定の振幅で印加した場合に、電圧印加方向と平行方向に発生する変位を下記の A 6 式により動的歪量として求めたものである。

$$D_{331arge} = S_{max} / E F_{max} = (L / L) / (V / L) \quad \dots A 6$$

ここで、 S_{max} : 最大歪量である。

【 0 0 7 8 】

また、低エネルギー駆動 (W : 一定) における変位 (L) は、下記の A 7 式並びに A 8 式から知られるごとく、 $D_{331arge} / (E_{331arge})^{1/2}$ に比例する。

$$L = D_{331arge} \times (2 \times W / C)^{1/2} \quad \dots A 7$$

$$C = E_{331arge} \times \epsilon_0 \times A / L \quad \dots A 8$$

ここで、 L : 電界誘起変位量 (m)、 $E_{331arge}$: 動的比誘電率、 A : 電極面積 (m^2)、及び ϵ_0 : 真空中の比誘電率 (F / m) である。

なお、 $E_{331arge}$ は、電界強度 $0 \sim 2000 V / mm$ の高電圧を、一定の振幅で印加し駆動した場合において、下記の A 9 式により、分極量 - 電界ヒステリシスループから分極量を測定し、これをもとに高電界下における駆動時の注入電荷量を比誘電率 (動的比誘電率) として算出した。

$$E_{331arge} = P_{max} / (E F_{max} \times \epsilon_0) = (Q_{max} / A) / ((V / L) \times \epsilon_0) \quad \dots A 9$$

ここで、 P_{max} : 最大電荷密度 (C / m^2)、 Q_{max} : 最大電荷 (C) である。

【 0 0 7 9 】

さらに、定電荷駆動 (Q : 一定) における変位 (電界誘起変位量 : L) は、下記の A 10 式及び上記の A 8 式より、 $D_{331arge} / E_{331arge}$ に比例することがわかる。

$$L = D_{331arge} \times Q / C \quad \dots A 10$$

【 0 0 8 0 】

無配向セラミックスにおいては、 $D_{331arge}$ と $E_{331arge}$ との温度依存性が大きく、 $D_{331arge} / (E_{331arge})^{1/2}$ 、並びに $D_{331arge} / E_{331arge}$ の温度依存性も大きいため、アクチュエータ用途には適さない。

しかしながら、本発明の結晶配向セラミックスにおいては、その主相をなす上記一般式 (1) で表される化合物の組成、配向度、製造条件等を最適化することによって、大電界下で発生する $D_{331arge} / (E_{331arge})^{1/2}$ 、 $D_{331arge} / E_{331arge}$ 、並びに $E_{331arge}$ の最大値と最小値の平均値からの変動幅の中で、いずれか一つ以上が任意の 100 以上の温度範囲にわたって、少なくとも $\pm 20\%$ 以内である温度域を有する温度特性に優れたものにする事ができる。

【 0 0 8 1 】

さらに、これらの条件を最適化すれば、 $D_{331arge} / (E_{331arge})^{1/2}$ 、 $D_{331arge} / E_{331arge}$ 、並びに $E_{331arge}$ のいずれか一つ以上において、任意の 100 以上の温度範囲における最大変位と最小変位との平均値からの変動幅が $\pm 15\%$ 以内、さらに最適化すれば $\pm 10\%$ 以内、より最適化すれば $\pm 8\%$ 以内、さらにより最適化すれば $\pm 5\%$ 以内である温度域を有する結晶配向セラミックスを得ることもできる。

10

20

30

40

50

【0082】

上記一般式(1)で表される化合物のような複雑な組成を有するセラミックスは、通常、成分元素を含む単純化合物を目的の化学量論比になるように混合し、この混合物を成形・仮焼した後に解砕し、次いで、解砕粉を再成形・焼結する方法によって製造される。しかしながら、このような方法では、各結晶粒の特定の結晶面が特定の方向に配向した上記結晶配向セラミックスを製造することは極めて困難である。

上記第6の発明(請求項16)においては、上述のごとく、特定の条件を満たす第1異方形状粉末を成形体中に配向させ、この第1異方形状粉末をテンプレート又は反応性テンプレートとして用いて上記一般式(1)で表される化合物の合成及びその焼結を行わせ、これによって多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面を一方向に配向させている。

10

【0083】

まず、上記第1異方形状粉末について説明する。

上記第1異方形状粉末は、特定の結晶面が配向する配向面を有する配向粒子からなる。

上記配向粒子としては、後述の成形時に一定の方向に配向させることが容易な形状を有しているものを用いることが好ましい。そのため、上記配向粒子としては、平均アスペクト比が3以上であることが好ましい。平均アスペクト比が3未満の場合には、後述の成形工程において、上記第1異方形状粉末を一方向に配向させることが困難になる。より高い配向度の上記結晶配向セラミックスを得るためには、上記配向粒子のアスペクト比は5以上であることがより好ましい。なお、平均アスペクト比は、上記配向粒子の最大寸法/最小寸法の平均値である。

20

【0084】

上記配向粒子の平均アスペクト比が大きくなるほど、後述の成形工程において上記配向粒子を配向させることがより容易になる傾向がある。しかし、平均アスペクト比が過大になると、上記混合工程において、上記配向粒子が破壊されてしまうおそれがある。その結果、成形工程において、上記配向粒子が配向した成形体が得られなくなるおそれがある。したがって、上記配向粒子の平均アスペクト比は、100以下であることが好ましい。

【0085】

また、上記配向粒子の平均粒径(長手方向の寸法の平均値)は、0.05 μ m以上であることが好ましい。0.05 μ m未満の場合には、上記成形工程において、例えば剪断応力等によって上記配向粒子を一定の方向に配向させるのが困難になる。また、界面エネルギーの利得が小さくなるため、上記結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして用いたときに、テンプレート粒子へのエピタキシャル成長が生じ難くなるおそれがある。

30

また、上記配向粒子の平均粒径は20 μ m以下であることが好ましい。上記配向粒子の平均粒径が20 μ mを超える場合には、焼結性が低下し、焼結体密度の高い結晶配向セラミックスが得られないおそれがある。

上記配向粒子の平均粒径は、0.1 μ m以上、かつ10 μ m以下であることがより好ましい。

【0086】

また、上記配向粒子における上記配向面と、上記熱処理工程にて得られる上記多結晶を構成する結晶粒子において配向している特定の面とは、格子整合性を有している。

40

上記配向面と上記結晶粒子において配向している上記特定の面とが格子整合性を有していない場合には、上記配向粒子が上記結晶配向セラミックスを製造するための反応性テンプレートとして機能しないおそれがある。

また、上記配向粒子においては、その上記配向面を、上記配向粒子において最も広い面積を占める面である発達面とすることが好ましい。

この場合には、上記配向粒子を、上記結晶配向セラミックスを製造するためのより良好な反応性テンプレートとすることができる。

【0087】

格子整合性の良否は、上記配向粒子における上記配向面の格子寸法と、上記一般式(1

50

)で表される化合物において配向している上記特定の結晶面の格子寸法との差の絶対値を、上記配向粒子における上記配向面の格子寸法で割った値(以下、この値を「格子整合率」という。)で表すことができる。この格子整合率は、格子をとる方向によって若干異なる場合がある。一般に、平均格子整合率(各方向について算出された格子整合率の平均値)が小さくなるほど、上記配向粒子は、良好なテンプレートとして機能することを示す。高配向度の結晶配向セラミックスを得るためには、上記配向粒子の平均格子整合率は、20%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下がよい。

【0088】

また、上記配向粒子は、必ずしも上記一般式(1)で表される化合物と同一組成を有するものである必要はなく、後述の第1反応原料と反応して、目的とする上記一般式(1)で表される化合物を生成するものであればよい。したがって、上記配向粒子としては、作製しようとする上記一般式(1)で表される化合物に含まれる陽イオン元素のうちいずれか1種以上の元素を含む化合物あるいは固溶体から選ぶことができる。

10

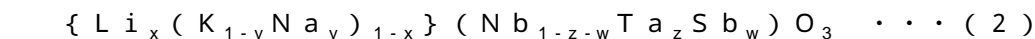
【0089】

なお、「異形状」とは、幅方向又は厚さ方向の寸法に比して、長手方向の寸法が大きいことをいう。具体的には、板状、柱状、鱗片状、針状等の形状が好適な例として挙げられる。また、上記配向面を構成する結晶面の種類は、特に限定されるものではなく、種々の結晶面の中から目的に応じて選択することができる。

【0090】

上述のような条件を満たす配向粒子からなる上記第1異形状粉末としては、例えば等方性ペロブスカイト型化合物の一種である NaNbO_3 (以下、これを「NN」という。)、 KNbO_3 (以下、これを「KN」という。)、若しくは $\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3$ ($0 < y < 1$)、又はこれらに所定量のLi、Ta及び/又はSbが置換・固溶したものであって、次の一般式(2)で表される化合物からなるもの等を用いることができる。

20



(但し、 x 、 y 、 z 、 w がそれぞれ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$)

【0091】

上記一般式(2)で表される化合物は、当然に上記一般式(1)で表される化合物と良好な格子整合性を有している。そのため、上記一般式(2)で表され、かつ特定の結晶面を上記配向面とする上記配向粒子からなる異形状粉末(以下、これを特に「異形状粉末A」という)は、上記結晶配向セラミックスを製造するための反応性テンプレートとして機能する。また、上記異形状粉末Aは、実質的に上記一般式(1)で表される化合物に含まれる陽イオン元素から構成されているので、不純物元素の極めて少ない結晶配向セラミックスを製造することができる。これらのなかでも擬立方{100}面を配向面とする上記一般式(2)で表される化合物からなる板状の粒子が、上記配向粒子として好適である。また、擬立方{100}面を配向面とするNNもしくはKNからなる板状の粒子は、特に好適である。

30

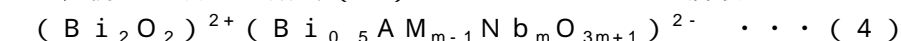
【0092】

また、上記第1異形状粉末としては、層状ペロブスカイト型化合物からなり、かつ表面エネルギーの小さい結晶面が上記一般式(1)で表される化合物の上記特定の結晶面と格子整合性を有しているものを用いることが好ましい。層状ペロブスカイト型化合物は、結晶格子の異方性が大きいので、表面エネルギーの小さい結晶面を配向面とする異形状粉末(以下、これを特に「第2異形状粉末」という。)を比較的容易に合成することができる。

40

【0093】

上記第2異形状粉末の材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第1の例としては、例えば次の一般式(4)で表されるピスマス層状ペロブスカイト型化合物がある。



(但し、 m は2以上の整数、AMはLi、K及びNaから選ばれる少なくとも1つのアルカリ金属元素)

50

【0094】

上記一般式(4)で表される化合物は{001}面の表面エネルギーが他の結晶面の表面エネルギーより小さいので、上記一般式(4)で表される化合物を用いることにより、{001}面を配向面とする上記第2異形状粉末を容易に合成できる。ここで、{001}面とは、上記一般式(4)で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物の(Bi_2O_2)²⁺層に平行な面である。しかも、上記一般式(4)で表される化合物の{001}面は、上記一般式(1)で表される化合物の擬立方{100}面との間に極めて良好な格子整合性がある。

【0095】

そのため、上記一般式(4)で表される化合物からなり、かつ{001}面を配向面とする上記第2異形状粉末は、擬立方{100}面を配向面とする結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして好適である。また、上記一般式(4)で表される化合物を用いるときに、後述の第1反応原料の組成を最適化することによって、Aサイト元素として実質的にBiを含まないように、上記一般式で表される化合物を主相とする結晶配向セラミックスを製造することができる。

10

【0096】

また、上記第2異形状粉末の材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第2の例としては、例えば $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ がある。 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の{010}面は、その表面エネルギーが他の結晶面の表面エネルギーより小さく、しかも、上記一般式(1)で表される化合物の擬立方{110}面との間に極めて良好な格子整合性がある。そのため、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ からなり、かつ{010}面を配向面とする異形状粉末は、{110}面を配向面とする結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして好適である。

20

【0097】

第2異形状粉末の材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第3の例としては、例えば $\text{Na}_{1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 、 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 、 $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ 等がある。これらの化合物の{001}面は、上記一般式(1)で表される化合物の擬立方{100}面と良好な格子整合性を有している。そのため、これらの化合物からなり、かつ{001}面を配向面とする異形状粉末は、擬立方{100}面を配向面とする結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして好適である。

30

【0098】

上記第2異形状粉末の材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第4の例としては、例えば $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 等がある。これらの化合物の{010}面は、上記一般式(1)で表される化合物の擬立方{110}面と良好な格子整合性を有している。そのため、これらの化合物からなり、かつ{010}面を配向面とする異形状粉末は、擬立方{110}面を配向面とする結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして好適である。

40

【0099】

次に、上記第1異形状粉末の製造方法について説明する。所定の組成、平均粒径及び/又はアスペクト比を備えた層状ペロブスカイト型化合物からなる第1異形状粉末(即ち、上記第2異形状粉末)は、その成分元素を含む酸化物、炭酸塩、硝酸塩等を原料(以下、これを「異形状粉末生成原料」という。)とし、この異形状粉末生成原料を液体又は加熱により液体となる物質と共に加熱することにより容易に製造することができる。

【0100】

上記異形状粉末生成原料を原子の拡散が容易な液相中で加熱すると、表面エネルギーの小さい面(例えば上記一般式(4)で表される化合物の場合は{001}面)が優先的

50

に発達した上記第2異形状粉末を容易に合成することができる。この場合、上記第2異形状粉末の平均アスペクト比及び平均粒径は、合成条件を適宜選択することにより、制御することができる。

【0101】

上記第2異形状粉末の製造方法としては、例えば上記異形状粉末生成原料に適当なフラックス（例えば、 NaCl 、 KCl 、 NaCl と KCl との混合物、 BaCl_2 、 KF 等）を加えて所定の温度で加熱する方法（フラックス法）や、作製しようとする第2異形状粉末と同一組成を有する不定形粉末をアルカリ水溶液と共にオートクレーブ中で加熱する方法（水熱合成法）等が好適な例としてあげられる。

【0102】

一方、上記一般式（2）で表される化合物は、結晶格子の異方性が極めて小さいので、一般式（2）で表される化合物からなり、かつ特定の結晶面を配向面とする上記第1異形状粉末（即ち、上記異形状粉末A）を直接合成するのは困難である。しかしながら、上記異形状粉末Aは、上述の第2異形状粉末を反応性テンプレートとして用いて、これと所定の条件を満たす第2反応原料とを、フラックス中で加熱することにより製造することができる。

【0103】

なお、上記第2異形状粉末を反応性テンプレートとして用いて異形状粉末Aを合成する場合には、反応条件を最適化すれば、結晶構造の変化のみが起こり、粉末形状の変化はほとんど生じない。また、第2異形状粉末の平均粒径及び/又はアスペクト比は、通常、反応前後においてそのまま維持されるが、反応条件を最適化すれば、得られる異形状粉末Aの平均粒径及び/又はアスペクト比を増減させることもできる。

【0104】

しかしながら、成形時に一方向に配向させることが容易な異形状粉末Aを容易に合成するためには、その合成に使用する上記第2異形状粉末もまた、成形時に一方向に配向させることが容易な形状を有していることが好ましい。

【0105】

すなわち、上記第2異形状粉末を反応性テンプレートとして用いて上記異形状粉末を合成する場合においても、第2異形状粉末の平均アスペクト比は、少なくとも3以上が好ましく、より好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上がよい。また、後工程における粉砕を抑制するためには、平均アスペクト比は、100以下であることが好ましい。さらに、上記第2異形状粉末の平均粒径は、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上で、かつ $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上で、かつ $10\ \mu\text{m}$ 以下がよい。

【0106】

上記の「第2反応原料」とは、上記第2異形状粉末と反応して、少なくとも上記一般式（2）で表される化合物からなる異形状粉末Aを生成するものをいう。この場合、上記第2反応原料は、上記第2異形状粉末との反応によって、上記一般式（2）で表される化合物のみを生成するものであってもよく、また、上記一般式（2）で表される化合物と余剰成分の双方を生成するものであってもよい。ここで、「余剰成分」とは、目的とする上記一般式（2）で表される化合物以外の物質をいう。また、上記第2異形状粉末と上記第2反応原料によって余剰成分が生成する場合、余剰成分は、熱的又は化学的に除去することが容易なものからなることが好ましい。

【0107】

上記第2反応原料の形態としては、例えば酸化物粉末、複合酸化物粉末、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等の塩、アルコキシド等を用いることができる。また、上記第2反応原料の組成は、作製しようとする上記一般式（2）で表される化合物の組成、及び上記第2異形状粉末の組成によって決定することができる。

【0108】

例えば、上記一般式（4）で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物の1種であ

10

20

30

40

50

る $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (以下、これを「BINN2」という。) からなる第2異形状粉末を用いて、上記一般式(2)で表される化合物の一種であるNNからなる異形状粉末Aを合成する場合、上記第2反応原料としては、Naを含む化合物(酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等)を用いることができる。この場合、1molのBINN2に対して、Na原子1.5molに相当するNa含有化合物を上記第2反応原料として添加すればよい。

【0109】

このような組成を有する上記第2異形状粉末及び第2反応原料に対して、適当なフラックス(例えば、 NaCl 、 KCl 、 NaCl と KCl との混合物、 BaCl_2 、 KF 等)を1重量%~500重量%加えて、共晶点・融点に加熱すると、NNと Bi_2O_3 とを主成分とする余剰成分が生成する。 Bi_2O_3 は、融点が低く、酸にも弱いので、得られた反応物から湯洗等によりフラックスを取り除いた後、これを高温で加熱するか、あるいは、酸洗浄を行えば、{100}面を配向面とするNNからなる上記異形状粉末Aを得ることができる。

10

【0110】

また、例えば、BINN2からなる上記第2異形状粉末を用いて、上記一般式(2)で表される化合物の一種である $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (以下、これを「KNN」という。)からなる異形状粉末Aを合成する場合には、上記第2反応原料として、Naを含む化合物(酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等)及びKを含む化合物(酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等)、又はNa及びKの双方を含む化合物を用いればよい。この場合には、1molのBINN2に対して、Na原子0.5molに相当するNa含有化合物、及びK原子1molに相当するK含有化合物を上記第2反応原料として添加すればよい。

20

【0111】

このような組成を有する上記第2異形状粉末及び第2反応原料に対して、適当なフラックスを1重量%~500重量%加えて、共晶点・融点に加熱すると、KNNと Bi_2O_3 とを主成分とする余剰成分が生成するので、得られた反応物からフラックス及び Bi_2O_3 を除去すれば、{100}面を配向面とするKNNからなる異形状粉末Aを得ることができる。

【0112】

上記第2異形状粉末と上記第2反応原料との反応によって、上記一般式(2)で表される化合物のみを生成させる場合も同様であり、所定の組成を有する第2異形状粉末と所定の組成を有する第2反応原料とを適当なフラックス中で加熱すればよい。これにより、フラックス中において、目的とする組成を有する上記一般式(2)で表される化合物を生成することができる。また、得られた反応物からフラックスを取り除けば、上記一般式(2)からなり、かつ特定の結晶面を配向面とする異形状粉末Aを得ることができる。

30

【0113】

上記一般式(2)で表される化合物は、結晶格子の異方性が小さいので、異形状粉末Aを直接合成することは困難である。また、任意の結晶面を配向面とする異形状粉末Aを直接合成することも困難である。

【0114】

これに対し、層状ペロブスカイト型化合物は、結晶格子の異方性が大きいので、異形状粉末を直接合成することが容易にできる。また、層状ペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末の配向面は、上記一般式(2)で表される化合物の特定の結晶面との間に格子整合性を有しているものが多い。さらに、上記一般式(2)で表される化合物は、層状ペロブスカイト型化合物に比べて熱力学的に安定である。

40

【0115】

そのため、層状ペロブスカイト型化合物からなり、かつその配向面が上記一般式(2)で表される化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する上記第2異形状粉末と上記第2反応原料とを、適当なフラックス中で反応させると、上記第2異形状粉末が反応性テンプレートとして機能することができる。その結果、上記第2異形状粉末の配向方位を継

50

承した、上記一般式(2)で表される化合物からなる異形状粉末Aを容易に合成することができる。

【0116】

また、上記第2異形状粉末及び上記第2反応原料の組成を最適化すると、上記第2異形状粉末に含まれていたAサイト元素(以下、これを「余剰Aサイト元素」という。)が余剰成分として排出されると共に、余剰Aサイト元素を含まない、上記一般式(2)で表される化合物からなる異形状粉末Aが生成する。

【0117】

特に、上記第2異形状粉末が上記一般式(4)に示すピスマス層状ペロブスカイト型化合物からなる場合には、Biが余剰Aサイト元素として排出され、 Bi_2O_3 を主成分とする余剰成分が生成する。そのため、この余剰成分を熱的又は化学的に除去すれば、実質的にBiを含まず、上記一般式(2)で表される化合物からなり、かつ特定の結晶面を配向面とする異形状粉末Aを得ることができる。

10

【0118】

次に、上記結晶配向セラミックスの製造方法につき、説明する。

上記結晶配向セラミックスの製造方法においては、上記混合工程と、上記成形工程と、上記熱処理工程とを行い、上記結晶配向セラミックスを作製する。

上記混合工程は、特定の結晶面が配向する配向面を有する配向粒子からなる第1異形状粉末と、該第1異形状粉末と反応して一般式(1): $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x + z + w > 0$)で表される等方性ペロブスカイト型化合物を生成する第1反応原料と、周期律表における2~15族に属する金属元素、半金属元素、遷移金属元素、貴金属元素、及びアルカリ土類金属元素から選ばれるいずれか1種以上の添加元素とを混合して原料混合物を作製する工程である。

20

【0119】

上記第1異形状粉末においては、上記配向粒子の上記配向面が上記一般式(1)で表される化合物における上記特定の結晶面と格子整合性を有している。上記第1異形状粉末としては、上述の異形状粉末A、第2異形状粉末等を用いることができる。

【0120】

また、上記第1反応原料は、上記第1異形状粉末と反応して、少なくとも上記一般式(1)で表される化合物を生成するものである。この場合、第1反応原料は、上記第1異形状粉末との反応によって、上記一般式(1)で表される化合物のみを生成するものであってもよく、あるいは、上記一般式(1)で表される化合物と余剰成分との双方を生成するものであってもよい。また、上記第1異形状粉末と上記第1反応原料との反応によって余剰成分が生成する場合、余剰成分は熱的又は化学的に除去することが容易なものであることが好ましい。

30

【0121】

上記第1反応原料の組成は、上記第1異形状粉末の組成、及び作製しようとする上記一般式(1)で表される化合物の組成に応じて決定できる。また、上記第1反応原料としては、例えば酸化物粉末、複合酸化物粉末、水酸化物粉末、あるいは炭酸塩、硝酸鉛、主酸塩等の塩、あるいはアルコキシド等を用いることができる。

40

【0122】

具体的には、例えば上記第1異形状粉末としてKNN組成又はNN組成を有する異形状粉末Aを用いて、上記一般式(1)で表される化合物からなる結晶配向セラミックスを作製する場合には、上記第1反応原料として、Li、K、Na、Nb、Ta及びSbのうちの少なくとも1つの元素を含む化合物の混合物を用い、上記異形状粉末Aと上記第1反応原料とから目的とする組成を有する上記一般式(1)で表される化合物が生成するような化学量論比で、これらを配合すればよい。

【0123】

また、例えば上記第1異形状粉末として、上記一般式(4)で表される組成を有する

50

上記第2異形状粉末を用いて、上記一般式(1)で表される化合物からなる結晶配向セラミックスを作製する場合には、上記第1反応原料として、Li、K、Na、Nb、Ta及びSbのうちの少なくとも1つの元素を含む化合物の混合物を用い、上記第2異形状粉末と上記第1反応原料から目的とする組成を有する上記一般式で表される化合物が生成するような化学量論比で、これらを配合すればよい。他の組成を有する結晶配向セラミックスを作製する場合も同様である。

【0124】

また、上記配向粒子は、その形状が板状であることが好ましい(請求項17)。

この場合には、後述の成形工程において、上記第1異形状粉末の上記配向面が略同一の方向に配向させるように成形体を作製すること容易になる。

10

【0125】

また、上記配向粒子は、一般式(2): $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 1$)で表される化合物からなることが好ましい(請求項18)。

この場合には、配向度の高い上記結晶配向セラミックスを作製することができる。

即ち、上述のごとく、上記一般式(2)で表される化合物は、上記一般式(1)で表される化合物と良好な格子整合性を有している。そのため、上記一般式(2)で表され、かつ特定の結晶面を上記配向面とする上記配向粒子からなる上記異形状粉末は、上記結晶配向セラミックスを製造するための良好な反応性テンプレートとして機能することができる。

20

【0126】

上記配向粒子の上記配向面は、擬立方{100}面であることが好ましい(請求項19)。

この場合には、配向軸と分極軸とが一致する正方晶域において、大電界下で発生する変位の温度依存性を改善することができる。

【0127】

また、上記混合工程においては、所定の比率で配向された上記第1異形状粉末及び第1反応原料に対して、周期律表における2~15族に属する金属元素、半金属元素、遷移金属元素、貴金属元素、及びアルカリ土類金属元素から選ばれるいずれか1種以上の添加元素を添加する。

30

ここで、上記添加元素は、作製しようとする上記一般式(1)で表される化合物1molに対して0.0001~0.15mol添加することができる。

上記添加元素が0.0001mol未満の場合又は0.15molを超える場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性が低下するおそれがある。

上記添加元素としては、該添加元素をそのまま単独で添加することもできるが、上記添加元素を含む化合物の形態で添加することもできる。

【0128】

また、上記添加元素は、該添加元素が上記一般式(1)で表される化合物のLi、K、Na、Nb、Ta、Sbの少なくとも一部を置換して配置するように添加することができる。上記添加元素を置換して配置させるためには、例えば上記添加元素による置換を考慮した化学量論比にて原料を配合すればよい。

40

【0129】

具体的には、例えば上記一般式(1)で表される化合物のLiに、上記添加元素を置換させる場合には、上記第1異形状粉末や第1反応原料のうちLiを含む化合物の量を減らし、その減らした分だけ上記添加元素又は該添加元素を含む化合物を添加して混合すると共に、全体としては、上記一般式(1)で表される化合物が合成されるような化学量論比にて混合すること等により、実現することができる。上記一般式(1)中のK、Na、Nb、Ta、Sbという他の原子に置換させる場合にも、上記第1異形状粉末や第1反応原料のうちこれらを含む化合物の量を減らし、その減らした分だけ置換させたい上記添加元素又は該添加元素を含む化合物を添加すること等により実現することができる。

50

【0130】

また、上記添加元素は、外添加させることもできる。外添加された上記添加元素は、該添加元素がそのまま単独で又は上記添加元素を含む化合物の形態で、上記一般式(1)で表される化合物からなる結晶粒内又は粒界に配置される。

【0131】

また、上記添加元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、W、Re、Pt、Au、Ir、Os、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、及びBiから選ばれ、いずれか1種以上であることが好ましい(請求項20)。

この場合には、得られる上記結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性をより向上させることができる。

10

【0132】

また、上記混合工程においては、所定の比率で配合された上記第1異形状粉末、上記第1反応原料、及び上記添加元素に対して、さらにこれらの物質の反応によって得られる上記一般式(1)で表される化合物と同一組成を有する化合物からなる不定形の微粉(以下、これを「化合物微粉」という。)、及び/又は例えばCuO等の焼結助剤を添加することもできる。上記化合物微粉や上記焼結助剤を添加すると、焼結体の緻密化がさらに容易化するという利点がある。

【0133】

また、上記化合物微粉を配合する場合においては、上記化合物微粉の配合比率が過大になると、必然的に原料全体に占める上記第1異形状粉末の配合比率が小さくなり、特定の結晶面の配向度が低下するおそれがある。したがって、上記化合物微粉の配合比率は、要求される焼結体密度及び配向度に応じて最適な配合比率を選択することが好ましい。

20

【0134】

上記第1異形状粉末の配合比率は、上記第1異形状粉末中の1つ乃至複数の成分元素により、 ABO_3 で表される上記一般式(1)の化合物のAサイトが占有される比率が、0.01~70atm%となるようにすることが好ましく、より好ましくは、0.1~50atm%がよい。さらに好ましくは、1~10atm%がよい。

【0135】

さらに、上記第1異形状粉末、上記第1反応原料、及び、上記添加元素、並びに必要なに応じて配合される化合物微粉及び焼結助剤の混合は、乾式で行ってもよく、あるいは、水、アルコール等の適当な分散媒を加えて湿式で行ってもよい。さらにこのとき、必要に応じてバインダ及び/又は可塑剤を加えることもできる。

30

【0136】

次に、上記成形工程について説明する。

上記成形工程は、成形体中で上記第1異形状粉末の上記配向面が略同一の方向に配向するように上記原料混合物を成形する工程である。

この場合、上記第1異形状粉末が面配向するように成形してもよく、あるいは、上記第1異形状粉末が軸配向するように成形してもよい。

【0137】

成形方法については、上記第1異形状粉末を配向させることが可能な方法であればよい。上記第1異形状粉末を面配向させる成形方法としては、具体的にはドクターブレード法、プレス成形法、圧延法等が好適な例としてあげられる。また、上記第1異形状粉末を軸配向させる成形方法としては、具体的には押出成形法、遠心成形法等が好適な例として挙げられる。

40

【0138】

また、上記第1異形状粉末が面配向した成形体(以下、これを「面配向成形体」という。)の厚さを増したり、配向度を上げるために、面配向成形体に対し、さらに積層圧着、プレス、圧延等の処理(以下、これを「面配向処理」という。)を行うことができる。

この場合には、上記面配向成形体に対して、いずれか1種類の面配向処理を行うことも

50

できるが、2種以上の面配向処理を行うこともできる。また、上記面配向成形体に対して、1種類の面配向処理を繰り返し行うこともでき、また、2種以上の配向処理をそれぞれ複数回繰り返し行うこともできる。

【0139】

次に、上記熱処理工程について説明する。

上記熱処理工程は、上記成形体を加熱し、上記第1異形状粉末と上記第1反応原料とを反応させ、上記一般式(1)で表される上記等方性ペロブスカイト型化合物からなり、結晶粒の特定の面が配向した多結晶体を生成する工程である。

上記熱処理工程においては、上記成形体を加熱することにより、上記一般式(1)で表される上記等方性ペロブスカイト型化合物が生成すると共に、該等方性ペロブスカイト型化合物の焼結が進行する。また、このとき、上記添加元素は、上記一般式(1)で表される化合物のLi、K、Na、Nb、Ta、Sbの少なくとも一部に置換添加されるか、又は上記一般式(1)で表される化合物からなる多結晶の結晶粒内及び/又は粒界に配置される。

10

また、上記熱処理工程においては、上記第1異形状粉末及び/又は第1反応原料の組成によっては、余剰成分も同時に生成する。

【0140】

上記熱処理工程における加熱温度は、反応及び/又は焼結が効率よく進行し、かつ目的とする組成を有する反応物が生成するように、使用する第1異形状粉末、第1反応原料、作製しようとする結晶配向セラミックスの組成等に応じて最適な温度を選択することができる。

20

【0141】

例えば、KNN組成を有する上記異形状粉末Aを用いて上記一般式(1)で表される化合物からなる結晶配向セラミックスを作製する場合には、上記熱処理工程における加熱温度は、900 以上で、かつ1300 以下で行うことができる。この温度範囲においてさらに最適な加熱温度は、目的物質である上記一般式(1)で表される化合物の組成に応じて決定できる。さらに、加熱時間は、所望の焼結体密度が得られるように、加熱温度に応じて最適な時間を選択することができる。

【0142】

また、上記第1異形状粉末と上記第1反応原料との反応によって余剰成分が生成する場合、焼結体中に余剰成分を副相として残留させることができる。また、焼結体から余剰成分を除去することもできる。余剰成分を除去する場合には、その方法として、上述のごとく、例えば熱的に除去する方法や化学的に除去する方法等がある。

30

【0143】

熱的に除去する方法としては、例えば上記一般式(1)で表される化合物と余剰成分とが生成した焼結体(以下、これを「中間焼結体」という。)を所定温度で加熱し、余剰成分を揮発させる方法がある。具体的には、上記中間焼結体を減圧下もしくは酸素中において、余剰成分の揮発が生じる温度で長時間加熱する方法が好適な例として挙げられる。

【0144】

余剰成分を熱的に除去する際の加熱温度は、余剰成分の揮発が効率よく進行し、かつ副生成物の生成が抑制されるように、上記一般式(1)で表される化合物及び/又は上記余剰成分の組成に応じて、最適な温度を選択することができる。例えば、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合には、加熱温度は、800 以上で、かつ1300 以下であることが好ましく、さらに好ましくは1000 以上で、かつ1200 以下がよい。

40

【0145】

また、余剰成分を化学的に除去する方法としては、例えば余剰成分のみを浸食させる性質を有する処理液中に中間焼結体を浸漬し、余剰成分を抽出する方法等がある。このとき、使用する処理液としては、上記一般式(1)で表される化合物及び/又は余剰成分の組成に応じて最適なものを選択することができる。例えば、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合には、処理液としては、硝酸、塩酸等の酸を用いることができる。特に、硝酸は

50

、酸化ビスマスを主成分とする余剰成分を化学的に抽出する処理液として好適である。

【0146】

上記第1異形状粉末と上記第1反応原料との反応、及び余剰成分の除去は、同時、逐次又は個別のいずれのタイミングで行ってもよい。例えば、成形体を減圧下又は真空下において、上記第1異形状結晶と第1反応原料との反応及び余剰成分の揮発の双方が効率よく進行する温度まで直接加熱し、反応と同時に余剰成分の除去を行うことができる。なお、上記添加元素は、上記第1異形状粉末と上記第1反応原料との反応の際に、目的物質である上記一般式(1)で表される化合物に置換されたり、上記のごとく結晶粒内又は/及び粒界中に配置される。

【0147】

また、例えば大気中又は酸素中において、上記第1異形状粉末と上記第1反応原料との反応が効率よく進行する温度で成形体を加熱して上記中間焼結体を生成した後、引き続き該中間焼結体を減圧下又は真空下において、余剰成分の揮発が効率よく進行する温度で加熱し、余剰成分の除去を行うこともできる。また、上記中間焼結体を生成した後、引き続き、該中間焼結体を大気中又は酸素中において、余剰成分の揮発が効率よく進行する温度で長時間加熱し、余剰成分の除去を行うこともできる。

【0148】

また、例えば上記中間焼結体を生成し、上記中間焼結体を室温まで冷却した後、該中間焼結体を処理液に浸漬して、余剰成分を化学的に除去することもできる。あるいは、上記中間焼結体を生成し、室温まで冷却した後、再度上記中間焼結体を所定の雰囲気下において所定の温度に加熱し余剰成分を熱的に除去することもできる。

【0149】

上記成形工程において得られる上記成形体がバインダを含む場合には、上記熱処理工程の前に脱脂を主目的とする熱処理を行うことができる。この場合、脱脂の温度は、少なくともバインダを熱分解させるのに十分な温度に設定することができる。但し、減量中に揮発しやすい物質(例えばNa化合物等)が含まれる場合には、脱脂は500以下で行うことが好ましい。

【0150】

また、上記成形体の脱脂を行うと、該成形体中の上記第1異形状粉末の配向度が低下したり、あるいは、上記成形体に体積膨張が発生したりする場合がある。このような場合には、脱脂を行った後、上記熱処理工程を行う前に、上記成形体に対して、さらに静水圧(CIP)処理を行うことが好ましい。この場合には、脱脂に伴う配向度の低下、あるいは、上記成形体の体積膨張に起因する焼結体密度の低下を抑制することができる。

【0151】

また、上記第1異形状粉末と上記第1反応原料との反応によって余剰成分が生成する場合において、余剰成分の除去を行う時には、余剰成分を除去した中間焼結体に対し、さらに、静水圧処理を施し、これを再焼成することができる。また、焼結体密度及び配向度をさらに高めるために、上記熱処理工程後の焼結体に対してさらにホットプレスを行うことができる。さらに、上記化合物微粉を添加する方法、CIP処理、及びホットプレス等の方法を組み合わせて用いることもできる。

【0152】

上記第6の発明の製造方法においては、上記異形状粉末の合成が容易な層状ペロブスカイト型化合物からなる上記第2異形状粉末を反応性テンプレートに用いて、上記一般式(2)で表される化合物からなる上記異形状粉末Aを合成し、次いで、該異形状粉末Aを反応性テンプレートに用いて上記結晶配向セラミックスを作製することができる。この場合には、結晶格子の異方性の小さい上記一般式(1)で表される化合物であっても、任意の結晶面が配向した上記結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができる。

【0153】

しかも、上記第2異形状粉末及び第2反応原料の組成を最適化すれば、余剰Aサイト

10

20

30

40

50

元素を含まない異形状粉末Aであっても合成することができる。そのため、Aサイト元素の組成制御が容易になり、従来の方法においては得られない組成の上記一般式(1)で表される化合物を主相とする結晶配向セラミックスを作製することができる。

【0154】

また、上記第1異形状粉末としては、層状ペロブスカイト型化合物からなる上記第2異形状粉末を用いることができる。この場合には、上記熱処理工程において、焼結と同時に上記一般式(1)で表される化合物を合成することができる。また、上記成形体に配向させる上記第2異形状粉末及びこれと反応させる上記第1反応原料の組成を最適化すれば、上記一般式(1)で表される目的の化合物を合成すると共に、上記第2異形状粉末から余剰Aサイト元素を余剰成分として排出することができる。

10

【0155】

また、熱的又は化学的な除去が容易な余剰成分を生成する上記第2異形状粉末を上記第1異形状粉末として用いた場合には、実質的に余剰Aサイト元素を含まず、上記一般式(1)で表される化合物からなり、かつ特定の結晶面が配向した結晶配向セラミックスを得ることができる。

【実施例】

【0156】

(実施例1)

次に、本発明の結晶配向セラミックスの実施例につき、説明する。

本例の結晶配向セラミックスは、 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ で表される等方性ペロブスカイト型化合物1molに対して、添加元素としてPdを0.01mol含有する多結晶体を主相とする。また、本例の結晶配向セラミックスにおいては、多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向している。

20

【0157】

また、本例の結晶配向セラミックスの製造方法においては、混合工程と、成形工程と、熱処理工程とを行う。

混合工程においては、特定の結晶面が配向する配向面を有する配向粒子からなる第1異形状粉末と、該第1異形状粉末と反応して $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ を生成する第1反応原料と、添加元素としてのPdを含む化合物とを混合して原料混合物を作製する。

30

【0158】

成形工程においては、成形体中で第1異形状粉末の上記配向面が略同一の方向に配向するように原料混合物を成形する。

熱処理工程においては、成形体を加熱し、上記第1異形状粉末と上記第1反応原料とを反応させ、 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ からなり、結晶粒の特定の面が配向した多結晶を生成する。

【0159】

また、混合工程においては、添加元素は、1molの $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ に対して0.01mol添加する。

配向粒子においては、その配向面を、配向粒子において最も大きな面積を占める面である発達面とする。また、配向粒子における配向面と、熱処理工程後に得られる多結晶を構成する結晶粒子において配向している特定の面とは、格子整合性を有している。

40

【0160】

以下、本例の結晶配向セラミックスの製造方法につき、詳細に説明する。

(1) 板状NN粉末の合成

化学量論比で $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ (以下、これを「BINN5」という。)組成となるように、純度99.99%以上の Bi_2O_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、及び Nb_2O_5 粉末を秤量し、これらを湿式混合した。次いで、この原料に対し、フラックスとしてNaClを50重量%添加し、1時間乾式混合した。

【0161】

50

次に、得られた混合物を白金るつぼに入れ、温度850 で1時間加熱し、フラックスを完全に溶解させた後、さらに温度1100 で2時間加熱し、BINN5の合成を行った。なお、昇温速度は、200 /hとし、降温は炉冷とした。冷却後、反応物から湯洗によりフラックスを取り除き、BINN5粉末を得た。得られたBINN5粉末は、{001}面を発達面とする板状粉末であった。

【0162】

次に、このBINN5からなる板状粉末に対し、NN(Na Nb O₃)の合成に必要な量のNa₂CO₃粉末を加えて混合し、NaClをフラックスとして、白金るつぼ中において、温度950 で8時間の熱処理を行った。

【0163】

得られた反応物には、NN粉末に加えてBi₂O₃が含まれているので、反応物からフラックスを取り除いた後、これをHNO₃(1N)中に入れ、余剰成分として生成したBi₂O₃を溶解させた。さらに、この溶液を濾過してNN粉末を分離し、80 のイオン交換水で洗浄した。得られたNN粉末は、擬立方{100}面を発達面とし、粒径が10~20 μmであり、かつアスペクト比が10~20程度の板状粉末(板状NN粉末)であった。以下、この板状NN粉末を第1異形状粉末(テンプレート)として用いる。

【0164】

(2) {Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}} (Nb_{0.80}Ta_{0.20})O₃組成を有する結晶配向セラミックスの合成

上記のようにして作製した板状NN粉末、並びに、第1反応粉末としての非板状のNN粉末、KN粉末、KT(KTaO₃)粉末、及びLT(LiTaO₃)粉末を、目的とする組成、即ち{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}} (Nb_{0.80}Ta_{0.20})O₃となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としてのPdを含む化合物(純度99.99%以上のPdO粉末)を、1molの{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}} (Nb_{0.80}Ta_{0.20})O₃に対して0.01molとなるような配合割合で配合した後、20時間の湿式混合を行った。

【0165】

スラリーに対してバインダ(積水化学(株)製、エスレック(登録商標)BH-3)及び可塑剤(フタル酸ブチル)を、出発原料から合成される1molの{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}} (Nb_{0.80}Ta_{0.20})O₃に対して、それぞれ10.35gずつ加えた後、さらに2時間混合した。

【0166】

なお、板状NN粉末(テンプレート)の配合量は、出発原料から合成される{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}} (Nb_{0.80}Ta_{0.20})O₃のAサイトを占有する元素の5atm%のNa量が板状NN粉末から供給される量とした。

また、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末、及びLT粉末は、所定量の純度99.99%以上のK₂CO₃粉末、Na₂CO₃粉末、Nb₂O₅粉末、Ta₂O₅粉末、Li₂CO₃粉末を含む混合物を温度750 で5時間加熱し、反応物をボールミル粉碎する固相法により作製した。

【0167】

次に、ドクターブレード装置を用いて、混合したスラリーを厚さ100 μmのテープ状に成形した。さらに、このテープを積層した後、圧着及び圧延することにより、厚さ1.5mmの板状成形体を得た。次いで、得られた板状成形体を大気中において加熱し、板状成形体の脱脂を行った。脱脂は、大気中において、昇温速度50 /hで温度600 まで昇温させ、この温度600 で2時間保持することにより成形体を加熱した後、炉冷速度で冷却するという温度制御の下で行った。

【0168】

次いで、脱脂後の板状成形体に圧力300MPaでCIP処理を施した後、酸素中において、成形体を加熱して焼結させた。この焼結においては、昇温速度200 /hで温度1000 ~1200 まで昇温し、1~5時間加熱(焼成)した後、降温速度200

10

20

30

40

50

/hの条件下で冷却するという温度制御の下で、常圧焼結又はホットプレス焼結（印加重：35 kg/cm²）を行った。なお、このときの焼成温度と焼成時間は、1000～1200及び1～5時間の間で焼結体密度が最大になる焼成条件を選定し、相対密度が95%以上の緻密な焼結体を作製した。

このようにして、結晶配向セラミックスを作製した。この結晶配向セラミックスを試料E1とする。

試料E1において、添加元素であるPdは、Pdを含む化合物であるPdOとして外添加されている。したがって、試料E1において、添加元素Pdは、 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ からなる多結晶の粒内又は粒界中に存在する。

【0169】

10

（実施例2）

本例は、添加元素としてNiを含有する結晶配向セラミックスを作製する例である。

本例においては、実施例1と同様に、板状NN粉末、並びに、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末、及びLT粉末を、目的とする組成、即ち $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としてのNiを含む化合物である純度99.99%以上のNiO粉末を、1molの $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ に対して0.01molとなるような配合割合で配合した後、20時間の湿式混合を行った。

【0170】

得られたスラリーに対して、実施例1と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、相対密度が95%以上の緻密な結晶配向セラミックスを作製した。これを試料E2とする。

20

即ち、試料E2は、添加元素としてNiを配合した点を除いては、実施例1の上記試料E1と同様にして作製したものである。

試料E2において、添加元素であるNiは、Niを含む化合物であるNiOとして外添加されている。したがって、試料E2において、添加元素Niは、 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ からなる多結晶の粒内又は粒界中に存在する。

【0171】

（実施例3）

本例は、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ からなり、Inを含有する多結晶体を主相とする結晶配向セラミックスを作製する例である。

30

本例においては、まず実施例1と同様に、板状NN粉末、並びに、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末を準備した。また、LS(LiSbO₃)粉末を準備した。LS粉末は、Li₂CO₃粉末及びSb₂O₅粉末を所定量含む混合物を、上記のNN粉末、KN粉末、KT粉末の場合と同様に、温度750で5時間加熱し、反応物をボールミル粉砕する固相法により作製した。

【0172】

これらの板状NN粉末、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末、LS粉末、及びNS粉末を目的とする組成、即ち $Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\{Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04}\}O_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としてのInを含む化合物である純度99.99%以上のIn₂O₃粉末を、1molの $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ に対して0.005molとなるような配合割合で配合した後、20時間の湿式混合を行った。なお、上記のようにIn₂O₃を1molの $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ に対して0.005mol配合することにより、Inは0.01mol配合されることになる。

40

【0173】

得られたスラリーに対して、実施例1と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、相対密度が95%以上の緻密な結晶配向セラミックスを作製した。これを試料E3とする。

試料E3において、添加元素であるInは、Inを含む化合物であるIn₂O₃として外

50

添加されている。したがって、試料E3において、添加元素Inは、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ からなる多結晶の粒内又は粒界中に存在する。

【0174】

(実施例4)

本例は、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ におけるK、Naの一部にCaが置換添加された多結晶体を主相とする結晶配向セラミックスを作製する例である。

まず、実施例3と同様に、板状NN粉末、並びに、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末、及びLS粉末を準備した。また、添加元素としてのCaを含む化合物である純度99.99%以上のCaCO₃粉末を準備した。

10

【0175】

これらの原料を $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ のK、Naの一部にCaが置換添加されて $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ca_{0.01}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ という組成が得られるような化学量論比で配合し、20時間の湿式混合を行った。

【0176】

得られたスラリーに対して、実施例1と同様に、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱(焼成)を行い、相対密度が95%以上の緻密な結晶配向セラミックスを作製した。これを試料E4とする。

20

試料E4においては、添加元素Caは、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ におけるAサイト元素であるK、Naの一部に置換添加されている。添加元素Caは、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ の全Aサイト量の1atm%を占有するように添加されている。

【0177】

(実施例5)

本例は、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ からなり、Siを含有する多結晶体を主相とする結晶配向セラミックスを作製する例である。

本例においては、まず、実施例3と同様に、板状NN粉末、並びに、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末、及びLS粉末を準備した。

30

【0178】

これらの原料を目的とする組成、即ち $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}\{Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04}\}O_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としてのSiを含む化合物である純度99.99%以上のSiO₂粉末を、1molの $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ に対して0.01molとなるような配合割合で配合した後、20時間の湿式混合を行った。

【0179】

得られたスラリーに対して、実施例1と同様に、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱(焼成)を行い、相対密度が95%以上の緻密な結晶配向セラミックスを作製した。これを試料E5とする。

40

試料E5において、添加元素であるSiは、Siを含む化合物であるSiO₂として外添加されている。したがって、試料E5において、添加元素Siは、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ からなる多結晶の粒内又は粒界中に存在する。

【0180】

(実施例6)

本例は、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ からなり、Agを含有する多結晶体を主相とする結晶配向セラミックスを作製する例である。

本例においては、まず、実施例3と同様に、板状NN粉末、並びに、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末、及びLS粉末を準備した。

50

【0181】

これらの原料を目的とする組成、即ち $\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\{\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04}\}\text{O}_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としての Ag を含む化合物である純度 99.99% 以上の Ag_2O 粉末を、1 mol の $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ に対して 0.005 mol となるような配合割合で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。なお、上記のように Ag_2O を 1 mol の $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ に対して 0.005 mol 配合することにより、添加元素である Ag は 0.01 mol 配合されることになる。

【0182】

10

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、相対密度が 95% 以上の緻密な結晶配向セラミックスを作製した。これを試料 E 6 とする。

試料 E 6 において、添加元素である Ag は、 Ag を含む化合物である Ag_2O として外添加されている。したがって、試料 E 6 において、添加元素 Ag は、 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ からなる多結晶の粒内又は粒界中に存在する。

【0183】

(実施例 7)

本例は、上記実施例 6 と同様の組成を有する多結晶体を主相とする結晶配向セラミックスを、板状 NN 粉末と $(\text{Li}_{0.0421}\text{K}_{0.5053}\text{Na}_{0.4526})(\text{Nb}_{0.8526}\text{Ta}_{0.1053}\text{Sb}_{0.0421})\text{O}_3$ とを反応させることにより作製した例である。

20

【0184】

まず、実施例 1 と同様にして板状 NN 粉末を準備した。

次いで、所定量の純度 99.99% 以上の K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末、 Li_2CO_3 粉末、及び Sb_2O_5 粉末を含む混合物を温度 750 で 5 時間加熱した後、反応物をボールミル粉砕する固相法により、 $(\text{Li}_{0.0421}\text{K}_{0.5053}\text{Na}_{0.4526})(\text{Nb}_{0.8526}\text{Ta}_{0.1053}\text{Sb}_{0.0421})\text{O}_3$ 粉末を作製した。

【0185】

次に、板状 NN 粉末と、 $(\text{Li}_{0.0421}\text{K}_{0.5053}\text{Na}_{0.4526})(\text{Nb}_{0.8526}\text{Ta}_{0.1053}\text{Sb}_{0.0421})\text{O}_3$ 粉末とを、目的とする組成、即ち $\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\{\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04}\}\text{O}_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としての Ag を含む化合物である Ag_2O を、1 mol の $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ に対して 0.005 mol となるような配合割合で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

30

なお、板状 NN 粉末（テンプレート）の配合量は、実施例 1 と同様に、出発原料から合成される $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ の A サイトを占有する元素の 5 at% の Na 量が板状 NN 粉末から供給される量とした。

【0186】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、相対密度が 95% 以上の緻密な結晶配向セラミックスを作製した。これを試料 E 7 とする。

40

試料 E 7 において、添加元素である Ag は、 Ag を含む化合物である純度 99.99% 以上の Ag_2O 粉末として外添加されている。したがって、試料 E 7 において、添加元素 Ag は、 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ からなる多結晶の粒内又は粒界中に存在する。

【0187】

(実施例 8)

本例は、 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ の K 、 Na の一部に Sr が置換添加された多結晶体を主相とする結晶配向セラミックスを作製す

50

る例である。

まず、実施例 3 と同様に、板状 NN 粉末、並びに、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備した。また、添加元素をとしての Sr を含む化合物として純度 99.99% 以上の SrCO₃ 粉末を準備した。

【0188】

これらの原料を {Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}} (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ の K、Na の一部に Sr が置換添加されて {Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Sr_{0.01}} (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ という組成が得られるような化学量論比で配合し、20 時間の湿式混合を行った。

【0189】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様に、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、相対密度が 95% 以上の緻密な結晶配向セラミックスを作製した。これを試料 E 8 とする。

試料 E 8 においては、添加元素 Sr は、{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}} (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ における A サイト元素である K、Na の一部に置換添加されている。添加元素 Sr は、{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}} (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ の全 A サイト量の 1 atm% を占有するように添加されている。

【0190】

(実施例 9)

本例は、{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}} (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ からなり、Pd を含有する多結晶を主相とする結晶配向セラミックスを作製する例である。

本例においては、まず、実施例 3 と同様に、板状 NN 粉末、並びに、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備した。

【0191】

これらの原料を目的とする組成、即ち Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}{Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04}}O₃ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としての Pd を含む化合物である純度 99.99% 以上の PdO 粉末を、1 mol の {Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}} (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ に対して 0.01 mol となるような配合割合で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

【0192】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様に、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、相対密度が 95% 以上の緻密な結晶配向セラミックスを作製した。これを試料 E 9 とする。

試料 E 9 において、添加元素である Pd は、Pd を含む化合物である PdO として外添加されている。したがって、試料 E 9 において、添加元素 Pd は、{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}} (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ からなる多結晶の粒内又は粒界中に存在する。

【0193】

(実施例 10)

本例は、{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}} (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ からなり、Pd を含有する多結晶を主相とする結晶配向セラミックスを作製する例である。

本例においては、まず、実施例 3 と同様に、板状 NN 粉末、並びに、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備した。

【0194】

これらの原料を目的とする組成、即ち {Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}} (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としての Pd を含む化合物である純度 99.99% 以上の PdO 粉末を、1 mol の {Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}} (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ に対して 0.01 mol となるような配合割合で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

【0195】

10

20

30

40

50

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様に、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、相対密度が 95% 以上の緻密な結晶配向セラミックスを作製した。これを試料 E 10 とする。

試料 E 10 において、添加元素である Pd は、Pd を含む化合物である PdO として外添加されている。したがって、試料 E 10 において、添加元素 Pd は、 $\{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ からなる多結晶の粒内又は粒界中に存在する。

【0196】

（実施例 11）

本例は、 $\{Li_{0.75}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.925}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.095}Sb_{0.075})O_3$ からなり、Mn が外添加された多結晶体を主相とする結晶配向セラミックスを作製する例である。

本例においては、まず、実施例 1 と同様に板状 NN 粉末を準備した。

次いで、所定量の純度 99.99% 以上の Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末、及び Sb_2O_5 粉末を $(Li_{0.079}K_{0.438}Na_{0.483})(Nb_{0.821}Ta_{0.100}Sb_{0.079})O_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加物として Mn を含む化合物である純度 99.99% 以上の MnO_2 粉末を出発原料から合成される $\{Li_{0.75}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.925}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.095}Sb_{0.075})O_3$ の 1 mol に対し 0.001 mol となるような配合割合で配合した後、該混合物を温度 750 で 5 時間加熱し、反応物をボールミル粉砕する固相法により、所定量の Mn が添加された $(Li_{0.079}K_{0.438}Na_{0.483})(Nb_{0.821}Ta_{0.100}Sb_{0.079})O_3$ 粉末を作製した。

【0197】

次に、板状 NN 粉末と、所定量の Mn が添加された $(Li_{0.079}K_{0.438}Na_{0.483})(Nb_{0.821}Ta_{0.100}Sb_{0.079})O_3$ 粉末とを、目的とする組成、即ち、1 mol の $\{Li_{0.75}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.925}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.095}Sb_{0.075})O_3$ に対して、Mn が 0.001 mol となるような配合割合で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

なお、板状 NN 粉末（テンプレート）の配合量は、実施例 1 と同様に、出発原料から合成される $\{Li_{0.75}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.925}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.095}Sb_{0.075})O_3$ の A サイトを占有する元素の 5 atm% の Na 量が板状 NN 粉末から供給される量とした。

【0198】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様に、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、相対密度が 95% 以上の緻密な結晶配向セラミックスを作製した。これを試料 E 11 とする。

試料 E 11 において、添加元素である Mn は、Mn を含む化合物である MnO_2 として外添加されている。したがって、試料 E 11 において、添加元素 Mn は、 $\{Li_{0.75}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.925}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.095}Sb_{0.075})O_3$ からなる多結晶の粒内又は粒界中に存在する。

なお、本例においては、添加元素としての Mn を供給するために、Mn を含む化合物である MnO_2 を用いたが、 MnO_2 以外にも、例えば Mn 金属、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_2O_4 、 Mn_3O_4 、 MnC_3O_3 等を用いることができる。

【0199】

次に、実施例 1 ~ 実施例 11 において作製した結晶配向セラミックスの優れた特性を明らかにするため、以下の比較例 1 ~ 比較例 13 に示すごとく、比較用のセラミックス（試料 C 1 ~ 試料 C 13）を作製する。

【0200】

（比較例 1）

本例のセラミックスは、実施例 1 及び 2 において作製した試料 E 1 及び試料 E 2 と同様に、 $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ を主相とするものである。本例のセラミックスは、板状 NN 粉末（テンプレート）を用いず、また添加元素を添

10

20

30

40

50

加せず製したものである。

【0201】

本例においては、まず、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末、及びLT粉末を、目的とする組成、即ち $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ となるような化学量論比で配合した後、20時間の湿式混合を行った。

得られたスラリーに対して、実施例1と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、セラミックスを作製した。これを試料C1とする。

試料C1は、板状NN粉末（テンプレート）を用いずに合成した点、及び添加元素を添加していない点を除いては、実施例1の上記試料E1と同様にして作製したものである。

10

【0202】

（比較例2）

本例のセラミックスは、上記試料E1及び試料E2と同様に、 $Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ からなり、添加元素としてPdを含有する多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、板状NN粉末（テンプレート）を用いずに作製したものである。

【0203】

本例においては、まず、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末、及びLT粉末を、目的とする組成、即ち $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としてのPdを含む化合物である純度99.99%以上のPdO粉末を、1molの $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ に対して0.01molとなるような配合割合で配合した後、20時間の湿式混合を行った。

20

【0204】

得られたスラリーに対して、実施例1と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、セラミックスを作製した。これを試料C2とする。

即ち、試料C2は、板状NN粉末（テンプレート）を用いずに作製した点を除いては、実施例1の上記試料E1と同様にして作製したものである。

【0205】

（比較例3）

本例のセラミックスは、実施例2の上記試料E2と同様に、 $Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ からなり、添加元素としてNiを含有する多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、板状NN粉末（テンプレート）を用いずに作製したものである。

30

【0206】

本例においては、まず、非板状のNN粉末、KN粉末、KT粉末、及びLT粉末を、目的とする組成、即ち $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としてのNiを含む化合物である純度99.99%以上のNiO粉末を、1molの $\{Li_{0.03}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}\}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$ に対して0.01molとなるような配合割合で配合した後、20時間の湿式混合を行った。

40

【0207】

得られたスラリーに対して、実施例1と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、セラミックスを作製した。これを試料C3とする。

即ち、試料C3は、板状NN粉末（テンプレート）を用いずに作製した点を除いては、実施例2の上記試料E2と同様にして作製したものである。

【0208】

（比較例4）

50

本例のセラミックスは、上記試料 E 1 及び試料 E 2 と同様に、 $\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\{\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20}\}\text{O}_3$ からなる多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、添加元素を含んでいないものである。

【0209】

本例においては、まず、実施例 1 と同様に、板状 NN 粉末、並びに、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LT 粉末を、目的とする組成、即ち $\{\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\}\{\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20}\}\text{O}_3$ となるような化学量論比で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

【0210】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様に、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、セラミックスを作製した。これを試料 C 4 とする。

即ち、試料 C 4 は、添加元素を配合していない点を除いては、実施例 1 の上記試料 E 1 と同様に作製したものである。

【0211】

（比較例 5）

本例のセラミックスは、実施例 3 ~ 実施例 9 で作製した上記試料 E 3 ~ 試料 E 9 と同様に、 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}\{\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04}\}\text{O}_3$ からなる多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、板状 NN 粉末（テンプレート）を用いず、また添加元素を添加せずに作製したものである。

【0212】

本例においては、まず、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備した。

これらの粉末を目的とする組成、即ち $\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\{\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04}\}\text{O}_3$ となるような化学量論比で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

【0213】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様に、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、セラミックスを作製した。これを試料 C 5 とする。

試料 C 5 は、添加元素を配合していない点、及び板状 NN 粉末を用いていない点を除いては、上記試料 E 3 ~ 試料 E 9 と同様に作製したものである。

【0214】

（比較例 6）

本例のセラミックスは、実施例 3 の試料 E 3 と同様に、 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}\{\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04}\}\text{O}_3$ からなり、In を含有する多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、板状 NN 粉末（テンプレート）を用いずに作製したものである。

【0215】

本例においては、まず、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備した。

これらの粉末を目的とする組成、即ち $\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\{\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04}\}\text{O}_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としての In を含む化合物である純度 99.99% 以上の In_2O_3 粉末を、1 mol の $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}\{\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04}\}\text{O}_3$ に対して 0.005 mol となるような配合割合で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

【0216】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様に、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、セラミックスを作製した。これを試料 C 6 とする。

10

20

30

40

50

試料 C 6 は、板状 NN 粉末を用いていない点を除いては、上記試料 E 3 と同様にして作製したものである。

【 0 2 1 7 】

(比較例 7)

本例のセラミックスは、実施例 4 の試料 E 4 と同様に、 $\{ \text{Li}_{0.04} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.96} \} (\text{Nb}_{0.86} \text{Ta}_{0.10} \text{Sb}_{0.04}) \text{O}_3$ における K、Na の一部に Ca が置換添加された多結晶体を主相とする結晶配向セラミックスを作製する例である。本例のセラミックスは、板状 NN 粉末 (テンプレート) を用いずに作製したものである。

【 0 2 1 8 】

本例においては、まず、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備した。また、添加元素としての Ca を含む化合物である純度 99.99% 以上の CaCO_3 粉末を準備した。

10

これらの粉末を $\{ \text{Li}_{0.04} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.96} \} (\text{Nb}_{0.86} \text{Ta}_{0.10} \text{Sb}_{0.04}) \text{O}_3$ の K、Na の一部に Ca が置換添加されて $\{ \text{Li}_{0.04} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.94} \text{Ca}_{0.01} \} (\text{Nb}_{0.86} \text{Ta}_{0.10} \text{Sb}_{0.04}) \text{O}_3$ という組成が得られるような化学量論比で配合し、20 時間の湿式混合を行った。

【 0 2 1 9 】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱 (焼成) を行い、セラミックスを作製した。これを試料 C 7 とする。

20

試料 C 7 は、板状 NN 粉末を用いていない点を除いては、上記試料 E 4 と同様にして作製したものである。

【 0 2 2 0 】

(比較例 8)

本例のセラミックスは、実施例 5 の試料 E 5 と同様に、 $\{ \text{Li}_{0.04} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.96} \} (\text{Nb}_{0.86} \text{Ta}_{0.10} \text{Sb}_{0.04}) \text{O}_3$ からなり、Si を含有する多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、板状 NN 粉末 (テンプレート) を用いずに作製したものである。

【 0 2 2 1 】

本例においては、まず、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備した。

30

これらの粉末を目的とする組成、即ち $\{ \text{Li}_{0.04} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.96} \} \{ \text{Nb}_{0.86} \text{Ta}_{0.10} \text{Sb}_{0.04} \} \text{O}_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としての Si を含む化合物である純度 99.99% 以上の SiO_2 粉末を、1 mol の $\{ \text{Li}_{0.04} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.96} \} (\text{Nb}_{0.86} \text{Ta}_{0.10} \text{Sb}_{0.04}) \text{O}_3$ に対して 0.01 mol となるような配合割合で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

【 0 2 2 2 】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱 (焼成) を行い、セラミックスを作製した。これを試料 C 8 とする。

40

試料 C 8 は、板状 NN 粉末を用いていない点を除いては、上記試料 E 5 と同様にして作製したものである。

【 0 2 2 3 】

(比較例 9)

本例のセラミックスは、実施例 6 の試料 E 6 と同様に、 $\{ \text{Li}_{0.04} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.96} \} (\text{Nb}_{0.86} \text{Ta}_{0.10} \text{Sb}_{0.04}) \text{O}_3$ からなり、Ag を含有する多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、板状 NN 粉末 (テンプレート) を用いずに作製したものである。

【 0 2 2 4 】

本例においては、まず、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備

50

した。

これらの粉末を目的とする組成、即ち $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}\{Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04}\}O_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としての Ag を含む化合物である純度 99.99% 以上の Ag_2O 粉末を、1 mol の $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ に対して 0.005 mol となるような配合割合で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

【0225】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、セラミックスを作製した。これを試料 C 9 とする。

試料 C 9 は、板状 NN 粉末を用いていない点を除いては、上記試料 E 6 と同様にして作製したものである。

【0226】

（比較例 10）

本例のセラミックスは、実施例 8 の試料 E 8 と同様に、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ の K、Na の一部に Sr が置換添加された多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、板状 NN 粉末（テンプレート）を用いずに作製したものである。

【0227】

本例においては、まず、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備した。また、添加元素をとしての Sr を含む化合物として純度 99.99% 以上の $SrCO_3$ 粉末を準備した。

これらの粉末を $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ の K、Na の一部に Sr が置換添加されて $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Sr_{0.01}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ という組成が得られるような化学量論比で配合し、20 時間の湿式混合を行った。

【0228】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、セラミックスを作製した。これを試料 C 10 とする。

試料 C 10 は、板状 NN 粉末を用いていない点を除いては、上記試料 E 8 と同様にして作製したものである。

【0229】

（比較例 11）

本例のセラミックスは、実施例 9 の試料 E 9 と同様に、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ からなり、Pd を含有する多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、板状 NN 粉末（テンプレート）を用いずに作製したものである。

【0230】

本例においては、まず、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備した。

これらの粉末を目的とする組成、即ち $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}\{Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04}\}O_3$ となるような化学量論比で配合し、さらに添加元素としての Pd を含む化合物である純度 99.99% 以上の PdO 粉末を、1 mol の $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ に対して 0.01 mol となるような配合割合で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

【0231】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、セラミックスを作製した。これを試料 C 11 とする。

10

20

30

40

50

試料 C 1 1 は、板状 NN 粉末を用いていない点を除いては、上記試料 E 9 と同様にして作製したものである。

【 0 2 3 2 】

(比較例 1 2)

本例のセラミックスは、実施例 3 ~ 実施例 9 で作製した上記試料 E 3 ~ 試料 E 9 と同様に、 $\{ \text{Li}_{0.04} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.96} \} (\text{Nb}_{0.86} \text{Ta}_{0.10} \text{Sb}_{0.04}) \text{O}_3$ からなる多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、添加元素を添加せずに作製したものである。

【 0 2 3 3 】

本例においては、まず、実施例 3 と同様に、板状 NN 粉末、並びに、非板状の NN 粉末、KN 粉末、KT 粉末、及び LS 粉末を準備した。

これらの粉末を目的とする組成、即ち $\{ \text{Li}_{0.04} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.96} \} \{ \text{Nb}_{0.86} \text{Ta}_{0.10} \text{Sb}_{0.04} \} \text{O}_3$ となるような化学量論比で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

【 0 2 3 4 】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、セラミックスを作製した。これを試料 C 1 2 とする。

試料 C 1 2 は、添加元素を配合していない点を除いては、上記試料 E 3 ~ 試料 E 9 と同様にして作製したものである。

【 0 2 3 5 】

(比較例 1 3)

本例のセラミックスは、実施例 1 1 にて作製した上記試料 E 1 1 と同様に、 $\{ \text{Li}_{0.75} (\text{K}_{0.45} \text{Na}_{0.55})_{0.925} \} (\text{Nb}_{0.83} \text{Ta}_{0.095} \text{Sb}_{0.075}) \text{O}_3$ からなる多結晶体を主相とするものである。本例のセラミックスは、添加元素を含んでいないものである。

【 0 2 3 6 】

本例においては、まず、実施例 1 と同様にして板状 NN 粉末を準備した。

次いで、所定量の純度 99.99% 以上の Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末、及び Sb_2O_5 粉末を含む混合物を温度 750 で 5 時間加熱した後、反応物をボールミル粉砕する固相法により、 $(\text{Li}_{0.079} \text{K}_{0.438} \text{Na}_{0.483}) (\text{Nb}_{0.821} \text{Ta}_{0.100} \text{Sb}_{0.079}) \text{O}_3$ 粉末を作製した。

【 0 2 3 7 】

次に、板状 NN 粉末と、 $(\text{Li}_{0.079} \text{K}_{0.438} \text{Na}_{0.483}) (\text{Nb}_{0.821} \text{Ta}_{0.100} \text{Sb}_{0.079}) \text{O}_3$ 粉末とを、目的とする組成、即ち $\{ \text{Li}_{0.75} (\text{K}_{0.45} \text{Na}_{0.55})_{0.925} \} (\text{Nb}_{0.83} \text{Ta}_{0.095} \text{Sb}_{0.075}) \text{O}_3$ となるような化学量論比で配合した後、20 時間の湿式混合を行った。

なお、板状 NN 粉末（テンプレート）の配合量は、実施例 1 と同様に、出発原料から合成される $\{ \text{Li}_{0.75} (\text{K}_{0.45} \text{Na}_{0.55})_{0.925} \} (\text{Nb}_{0.83} \text{Ta}_{0.095} \text{Sb}_{0.075}) \text{O}_3$ の A サイトを占有する元素の 5 at m % の Na 量が板状 NN 粉末から供給される量とした。

【 0 2 3 8 】

得られたスラリーに対して、実施例 1 と同様にして、バインダ及び可塑剤を加えて混合し成形した後、脱脂及び加熱（焼成）を行い、相対密度が 95% 以上の緻密なセラミックスを作製した。これを試料 C 1 3 とする。

試料 C 1 3 は、添加元素を配合していない点を除いては、上記試料 E 1 1 と同様にして作製したものである。

【 0 2 3 9 】

(実験例)

本例においては、まず、上記試料 E 1 ~ 試料 E 1 0、及び試料 C 2 について、X 線回折測定を行った。各試料におけるテープ面に対して平行な面について測定された X 線回折図形を図 1 ~ 図 1 1 にそれぞれ示す。

10

20

30

40

50

【 0 2 4 0 】

図 1 ~ 図 1 1 より知られるごとく、板状 NN 粉末をテンプレートとして用いて作製した上記試料 E 1 ~ 試料 E 1 0 においては、試料 C 2 に比べて、擬立方 { 1 0 0 } 面が極めて高い配向度で配向していることがわかる。

【 0 2 4 1 】

次に、上記実施例 1 ~ 実施例 1 0 及び上記比較例 1 ~ 比較例 1 2 にて作製した上記試料 E 1 ~ 試料 1 0 及び試料 C 1 ~ 試料 C 1 2 について、{ 1 0 0 } 面の配向度や圧電特性を以下のようにして評価した。

【 0 2 4 2 】

「配向度」

各試料について、テープ面と平行な面についてのロットゲーリング法による { 1 0 0 } 面の平均配向度 $F(100)$ を測定した。

平均配向度 $F(100)$ は、上記の数 1 の式を用いて算出した。その結果を下記の表 1 及び表 2 に示す。

【 0 2 4 3 】

「圧電特性」

試料 E 1 ~ 試料 E 1 0 及び試料 C 1 ~ 試料 C 1 2 について、圧電特性として、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数を測定した。

測定方法においては、まず、各試料から研削、研磨、加工により、その上下面がテープ面に対して平行である厚さ 0 . 7 mm、直径 1 1 mm の円盤状試料を作製した。各円盤状試料の上下面に Au 電極をスパッタによりコーティングし、円盤状試料の上下方向に分極処理を施した後、室温において電界強度 1 V / mm の条件下で共振反共振法により測定した。その結果を下記の表 1 及び表 2 に示す。

【 0 2 4 4 】

また、試料 E 1 1 及び試料 C 1 3 についても、以下のようにして圧電特性を調べた。

即ち、まず試料 E 1 1 及び試料 C 1 3 の各試料から研削、研磨、加工により、その上下面がテープ面に対して平行である厚さ 0 . 4 8 5 mm、直径 8 . 5 mm の円盤状試料を作製した。次いで、各円盤状試料の上下面に Au 電極ペースト（住友金属鉱山（株）製の ALP 3 0 5 7）を印刷し乾燥させた後、メッシュベルト炉内において、温度 8 5 0 で 1 0 分間加熱することにより焼付を行い、厚さ 0 . 0 1 mm の電極を形成した。円盤状試料の上下方向に分極処理を施した後、圧電特性として圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、圧電 g_{31} 定数、及び誘電損失 $\tan \delta$ を電界強度 1 V / mm の条件下で共振反共振法により測定した。

なお、誘電損失 $\tan \delta$ の測定にあたっては、温度を変えて誘電損失 $\tan \delta$ を測定することにより、誘電損失の $\tan \delta$ の温度依存性を調べた。

試料 E 1 1 及び試料 C 1 3 においては、その圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数の結果を下記の表 1 及び表 2 に示し、誘電損失 $\tan \delta$ の結果を図 1 2 に示す。

【 0 2 4 5 】

10

20

30

【表 1】

(表 1)

試料No.	組成						テンプ レート量 (atm%)	配向の 有無	配向度 (%)	d ₃₁ (pm/V)	Kp	g ₃₁ ($\times 10^{-3} \text{Vm}/\text{N}$)
	x	y	z	w	添加元素							
					種類							
試料E1	0.03	0.5	0.2	0		Pd	5	93	133	0.685	21.3	
試料E2	0.03	0.5	0.2	0		Ni	5	96	104	0.620	21.0	
試料E3	0.04	0.5	0.1	0.04		In	5	96	137	0.713	21.2	
試料E4	0.04	0.5	0.1	0.04		Ca	5	91	136	0.586	10.5	
試料E5	0.04	0.5	0.1	0.04		Si	5	92	128	0.593	13.2	
試料E6	0.04	0.5	0.1	0.04		Ag	5	98	149	0.707	21.4	
試料E7	0.04	0.5	0.1	0.04		Ag	5	93	132	0.586	12.0	
試料E8	0.04	0.5	0.1	0.04		Sr	5	78	113	0.531	8.8	
試料E9	0.04	0.5	0.1	0.04		Pd	5	92	142	0.633	13.2	
試料E10	0.04	0.54	0.1	0.04		Pd	5	97	151	0.683	17.9	
試料E11	0.075	0.55	0.095	0.075		Mn	5	93	87	0.519	9.8	

【 0 2 4 6 】

10

20

30

40

【表 2】

試料No.	組成						テンプ レート量 (atm%)	配向の 有無	配向度 (%)	d_{31} (pm/V)	Kp	g_{31} ($\times 10^{-3}$ Vm/N)
	x	y	z	w	添加元素 種類							
試料C1	0.03	0.5	0.2	0	-		なし	0	100	0.505	9.0	
試料C2	0.03	0.5	0.2	0	Pd		なし	0	106	0.520	9.0	
試料C3	0.03	0.5	0.2	0	Ni		なし	0	94	0.470	7.8	
試料C4	0.03	0.5	0.2	0	-		有り	95	126	0.618	17.1	
試料C5	0.04	0.5	0.1	0.04	-		なし	0	96	0.452	7.8	
試料C6	0.04	0.5	0.1	0.04	In		なし	0	106	0.498	8.5	
試料C7	0.04	0.5	0.1	0.04	Ca		なし	0	106	0.484	7.6	
試料C8	0.04	0.5	0.1	0.04	Si		なし	0	97	0.470	8.0	
試料C9	0.04	0.5	0.1	0.04	Ag		なし	0	99	0.466	7.6	
試料C10	0.04	0.5	0.1	0.04	Sr		なし	0	102	0.480	7.6	
試料C11	0.04	0.5	0.1	0.04	Pd		なし	0	112	0.531	8.7	
試料C12	0.04	0.5	0.1	0.04	-		有り	94	113	0.554	13.9	
試料C13	0.075	0.55	0.095	0.075	-		有り	83	81	0.449	7.7	

【 0 2 4 7 】

表1より知られるごとく、試料E1～試料E10の結晶配向セラミックスにおいては、擬立方面{100}面は、テープ面に対して平行に配向していた。また、ロットゲーリング法による擬立方{100}面の平均配向度は、78%以上という高い配向度を示した。また、試料E1～試料E10は、圧電 d_{31} 定数が104 pm/V以上、電気機械結合係数

10

20

30

40

50

K p が 0.531 以上、圧電 g_{31} 定数が $8.8 \times 10^{-3} \text{ V m / N}$ 以上という優れた圧電特性を示した。

【0248】

また、表1及び表2より知られるごとく、試料E1は、これと同組成であるが、無配向で添加元素が添加されていない試料C1に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.33倍、1.36倍、2.37倍に向上していた。また、試料E1は、これと同組成であり添加元素Pdが添加されているが、無配向である試料C2に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.25倍、1.32倍、2.36倍に向上していた。さらに試料E1は、これと同組成であり配向しているが、添加元素が添加されていない試料C4に比べても、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.06倍、1.11倍、1.25倍に向上していた。

10

【0249】

また、試料E2は、これと同組成であるが、無配向で添加元素が添加されていない試料C1に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.04倍、1.23倍、2.33倍に向上していた。また、試料E2は、これと同組成であり添加元素Niが添加されているが、無配向である試料C3に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.11倍、1.32倍、2.69倍に向上していた。

20

【0250】

また、試料E3は、これと同組成であるが、無配向で添加元素が添加されていない試料C5に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.43倍、1.58倍、2.72倍に向上していた。また、試料E3は、これと同組成であり添加元素Inが添加されているが、無配向である試料C6に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.29倍、1.43倍、2.50倍に向上していた。さらに試料E3は、これと同組成であり配向しているが、添加元素が添加されていない試料C12に比べても、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.21倍、1.29倍、1.53倍に向上していた。

【0251】

また、試料E4は、これと同組成であるが、無配向で添加元素が添加されていない試料C5に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.42倍、1.30倍、1.35倍に向上していた。また、試料E4は、これと同組成であり添加元素Caが置換添加されているが、無配向である試料C7に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.28倍、1.21倍、1.37倍に向上していた。

30

【0252】

また、試料E5は、これと同組成であるが、無配向で添加元素が添加されていない試料C5に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.33倍、1.31倍、1.69倍に向上していた。また、試料E5は、これと同組成であり添加元素Siが添加されているが、無配向である試料C8に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.33倍、1.26倍、1.65倍に向上していた。

40

【0253】

また、試料E6は、これと同組成であるが、無配向で添加元素が添加されていない試料C5に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.55倍、1.56倍、2.74倍に向上していた。また、試料E6は、これと同組成であり添加元素Agが添加されているが、無配向である試料C9に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K p、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ1.50倍、1.52倍、2.81倍に向上していた。

さらに試料E6は、これと同組成で同じ添加元素Agが添加され、配向度が異なる後述

50

の試料 E 7 に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ 1.13 倍、1.21 倍、1.78 倍に向上している。このことから配向度がより高くなると圧電特性がより向上することがわかる。

【0254】

また、試料 E 7 は、これと同組成であるが、無配向で添加元素が添加されていない試料 C 5 に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ 1.38 倍、1.30 倍、1.54 倍に向上していた。また、試料 E 7 は、これと同組成であり添加元素 Ag が添加されているが、無配向である試料 C 9 に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ 1.33 倍、1.26 倍、1.57 倍に向上していた。

10

【0255】

また、試料 E 8 は、これと同組成であるが、無配向で添加元素が添加されていない試料 C 5 に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ 1.18 倍、1.17 倍、1.13 倍に向上していた。また、試料 E 8 は、これと同組成であり添加元素 Sr が添加されているが、無配向である試料 C 10 に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ 1.11 倍、1.11 倍、1.16 倍に向上していた。

【0256】

試料 E 9 は、これと同組成であるが、無配向で添加元素が添加されていない試料 C 5 に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ 1.48 倍、1.40 倍、1.69 倍に向上していた。また、試料 E 9 は、これと同組成であり添加元素 Pd が添加されているが、無配向である試料 C 11 に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ 1.26 倍、1.19 倍、1.51 倍に向上していた。

20

【0257】

また、試料 E 10 は、 $\{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ からなり、添加元素 Pd を含有する結晶配向セラミックスである。試料 E 10 は、A サイト原子中の K / Na 比を 1 : 1 にした上記試料 E 9 に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ 1.07 倍、1.08 倍、1.35 倍に向上していた。

30

【0258】

また、試料 E 11 は、これと同組成で、配向しているが添加元素が添加されていない試料 C 13 に比べて、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 k_p 及び圧電 g_{31} 定数がそれぞれ 1.08 倍、1.16 倍、1.28 倍に向上している。また、図 12 から知られるごとく、試料 E 11 においては、試料 C 13 に比べて誘電損失 $\tan \delta$ の絶対値が小さく、かつ温度による変動も小さくなり、 $\tan \delta$ の温度依存性が改善していた。

【0259】

このように、試料 E 1 ~ 試料 E 11 においては、特定の面を配向させ、かつ添加元素を加えることにより、圧電特性を向上できることがわかる。

【0260】

以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施例の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

40

例えば上記実施例では、元素を添加する場合において、酸化物を用いて目的元素を添加しているが、金属をはじめ、実施例とは異なる価数の元素からなる酸化物、炭酸塩、硝酸塩、金属アルコキシド等を用いてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0261】

【図 1】実験例にかかる、試料 E 1 についての X 線回折の結果を示す線図。

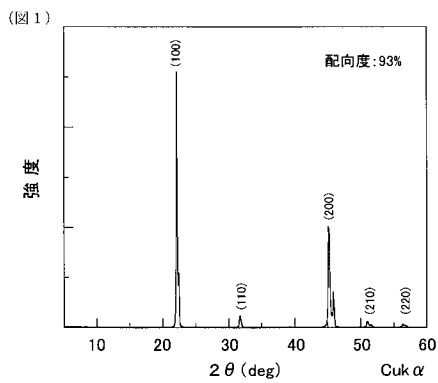
【図 2】実験例にかかる、試料 E 2 についての X 線回折の結果を示す線図。

【図 3】実験例にかかる、試料 E 3 についての X 線回折の結果を示す線図。

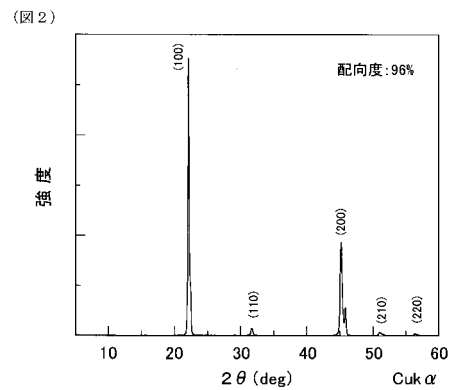
50

- 【図4】実験例にかかる、試料E 4 についてのX線回折の結果を示す線図。
 【図5】実験例にかかる、試料E 5 についてのX線回折の結果を示す線図。
 【図6】実験例にかかる、試料E 6 についてのX線回折の結果を示す線図。
 【図7】実験例にかかる、試料E 7 についてのX線回折の結果を示す線図。
 【図8】実験例にかかる、試料E 8 についてのX線回折の結果を示す線図。
 【図9】実験例にかかる、試料E 9 についてのX線回折の結果を示す線図。
 【図10】実験例にかかる、試料E 10 についてのX線回折の結果を示す線図。
 【図11】実験例にかかる、試料C 2 についてのX線回折の結果を示す線図。
 【図12】実験例にかかる、試料E 11 及び試料C 13 についての誘電損失 $\tan \delta$ と温度との関係を示す線図。

【図1】

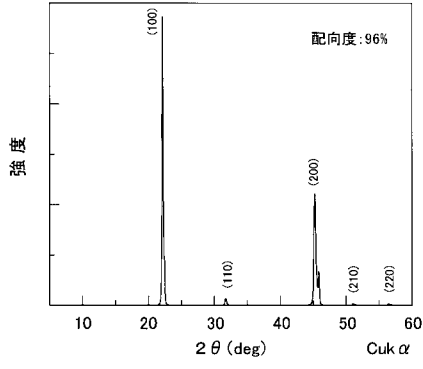


【図2】



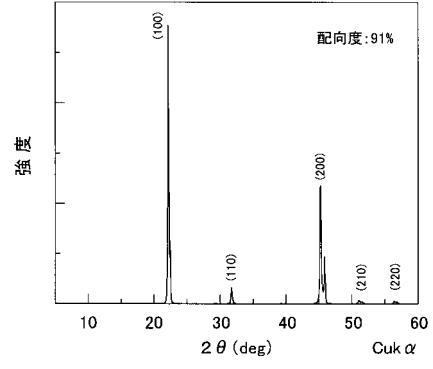
【 図 3 】

(图 3)



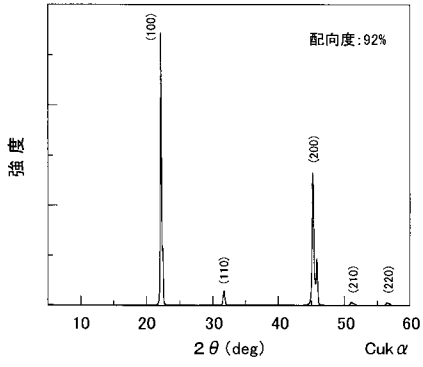
【 図 4 】

(图 4)



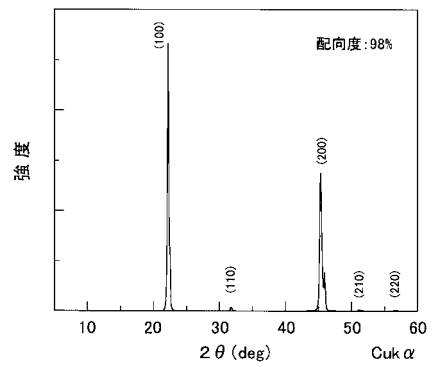
【 図 5 】

(图 5)



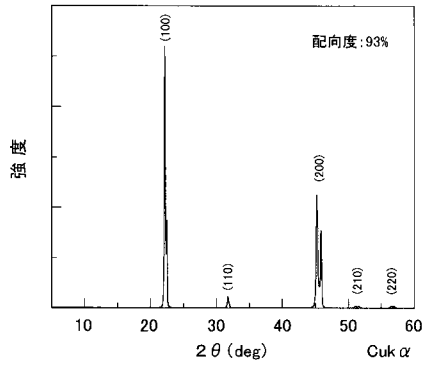
【 図 6 】

(图 6)



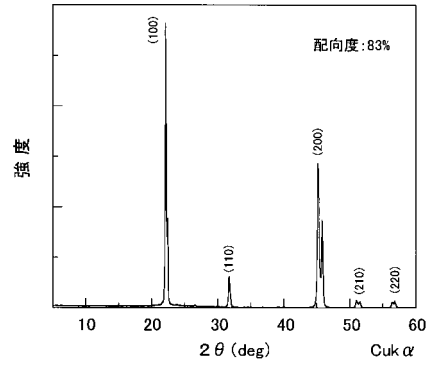
【 図 7 】

(図 7)



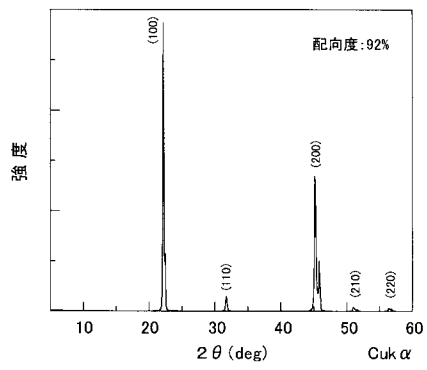
【 図 8 】

(図 8)



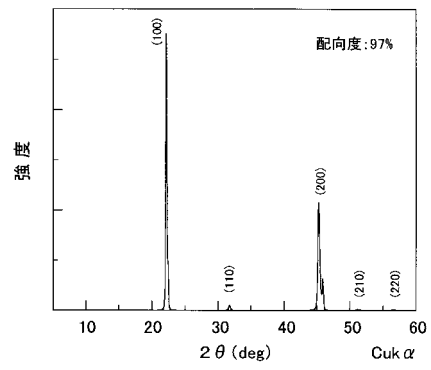
【 図 9 】


(図 9)



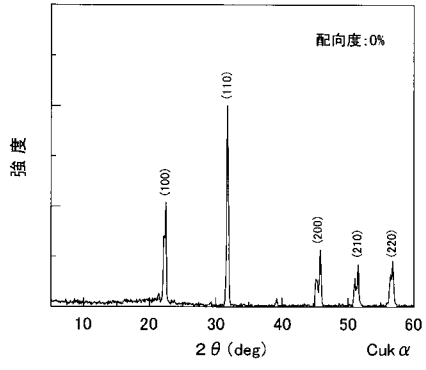
【 図 10 】


(図 10)



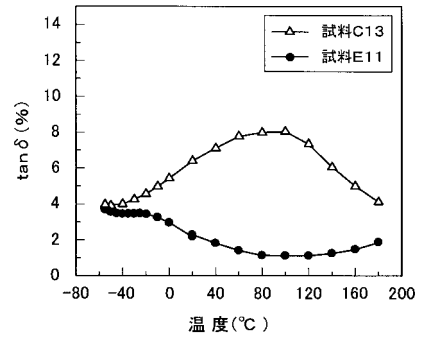
【 1 1】

(图 1 1)



【 1 2】

(图 1 2)



フロントページの続き

- (72)発明者 齋藤 康善
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 鷹取 一雅
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 野々山 龍彦
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 長屋 年厚
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 中村 雅也
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

合議体

- 審判長 木村 孔一
審判官 國方 恭子
審判官 斉藤 信人

- (56)参考文献 特開2003-012373(JP,A)
米国特許出願公開第2004/0058797(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B35/00
H01L41/187