

(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2009-256147
(P2009-256147A)

(43) 公開日 平成21年11月5日(2009.11.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1G 35/00 (2006.01)	CO1G 35/00 C	4G030
CO4B 35/00 (2006.01)	CO4B 35/00 J	4G048
CO1G 33/00 (2006.01)	CO1G 33/00 A	
HO1L 41/187 (2006.01)	HO1L 41/18 IO1J	
HO1L 41/24 (2006.01)	HO1L 41/22 A	

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2008-108745 (P2008-108745)
(22) 出願日 平成20年4月18日 (2008. 4. 18)

(71) 出願人 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 110000648
特許業務法人あいち国際特許事務所
(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
(72) 発明者 柴田 大輔
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 岡本 拓巳
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異形状粉末及び結晶配向セラミックスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】簡単かつ低コストで作製することができ、結晶配向セラミックスの作製時のテンプレートとして用いることができる異形状粉末及びこれを用いた結晶配向セラミックスの製造方法を提供すること。

【解決手段】等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する擬立方{100}面が配向する結晶配向セラミックスを製造するためのテンプレートとして用いられる異形状粉末及びこれを用いた結晶配向セラミックスの製造方法である。異形状粉末は、{010}面が発達して配向面を形成する異形状の配向粒子からなる。配向粒子は、一般式(1) $A_4B_6O_{17}$ 又は一般式(2) AB_3O_8 で表される層状化合物(但し一般式(1)及び(2)においてAサイト元素は少なくともKを主成分とし、Bサイト元素は少なくともNbを主成分とする)からなる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する擬立方{100}面が配向する結晶配向セラミックスを製造するためのテンプレートとして用いられる異形状粉末であって、

該異形状粉末は、{010}面が発達して配向面を形成する異形状の配向粒子からなり、

該配向粒子は、一般式(1) $A_4B_6O_{17}$ 又は一般式(2) AB_3O_8 で表される層状化合物(但し一般式(1)及び(2)においてAサイト元素は少なくともKを主成分とし、Bサイト元素は少なくともNbを主成分とする)からなることを特徴とする異形状粉末。

10

【請求項 2】

請求項1において、上記層状化合物は、 $K_4Nb_6O_{17}$ 又は KNb_3O_8 であることを特徴とする異形状粉末。

【請求項 3】

請求項1又は2において、上記等方性ペロブスカイト型化合物は、一般式(3)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x+z+w > 0$ 、 $0.95 < a < 1.05$)で表されることを特徴とする異形状粉末。

【請求項 4】

等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する擬立方{100}面が配向する結晶配向セラミックスの製造方法において、

20

一般式(1) $A_4B_6O_{17}$ 又は一般式(2) AB_3O_8 で表される層状化合物(但し一般式(1)及び(2)においてAサイト元素は少なくともKを主成分とし、Bサイト元素は少なくともNbを主成分とする)からなり、{010}面が発達して配向面を形成する異形状の配向粒子からなる異形状粉末と、該異形状粉末の1/3以下の平均粒径を有し、該異形状粉末と共に焼結させることにより上記等方性ペロブスカイト型化合物を生成する微細粉末とを混合して原料混合物を得る混合工程と、

上記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して成形体を得る成形工程と、

上記成形体を加熱し、上記異形状粉末と上記微細粉末とを焼結させることにより上記結晶配向セラミックスを得る焼成工程とを有することを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

30

【請求項 5】

請求項4において、上記層状化合物は、 $K_4Nb_6O_{17}$ 又は KNb_3O_8 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 6】

請求項4又は5において、上記等方性ペロブスカイト型化合物は、一般式(3)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x+z+w > 0$ 、 $0.95 < a < 1.05$)で表される上記結晶配向セラミックスを製造するために用いられることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、等方性ペロブスカイト化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する結晶粒の特定の結晶面が配向した結晶配向セラミックスを製造するために用いられる異形状粉末及び該異形状粉末を用いた結晶配向セラミックスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

セラミックスからなる多結晶体は、例えば温度、熱、ガス、及びイオン等の各種センサ等に利用されている。また、コンデンサ、抵抗体、及び集積回路用基板等の電子回路部品や、光学的又は磁器的記録素子等に利用されている。特に、圧電効果を有するセラミックス（以下、適宜「圧電セラミックス」という）からなる多結晶体は、高性能で、形状の自由度が大きく、材料設計が比較的容易なため、広くエレクトロニクスやメカトロニクスの分野で応用されている。

【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、いわゆる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取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体セラミックスである。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、 $Pb(Zr \cdot Ti)O_3$ （以下、これを「PZT」という。）、PZTに対して鉛系複合ペロブスカイトを第三成分として添加したPZT3成分系、 $BaTiO_3$ 、 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ （以下、これを「BNT」という。）等が知られている。

10

【0004】

これらの中で、PZTに代表される鉛系の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おり、現在実用化されている圧電セラミックスの大部分を占めている。しかしながら、蒸気圧の高い酸化鉛（ PbO ）を含んでいるために、環境に対する負荷が大きいという問題がある。そのため、低鉛あるいは無鉛で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。

20

【0005】

一方、 $BaTiO_3$ セラミックスは、鉛を含まない圧電材料の中では比較的高い圧電特性を有しており、ソナー等に利用されている。また、 $BaTiO_3$ と他の非鉛系ペロブスカイト化合物（例えばBNT等）との固溶体の中にも、比較的高い圧電特性を示すものがある。しかしながら、これらの無鉛圧電セラミックスは、PZTに比して、圧電特性が低いという問題があった。

【0006】

このような問題を解決するために、従来から様々な圧電セラミックスが提案されてきた。例えば、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や、その固溶体からなる圧電セラミックスがある（特許文献1～6参照）。しかし、これらの無鉛圧電セラミックスは、PZT系の圧電セラミックスに比べてまだ十分な圧電特性を発揮できないという問題があった。

30

【0007】

このような背景の中、形状異方性を有し、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む圧電セラミックスを有する圧電素子が開発されている（特許文献7参照）。

一般に、圧電特性などは、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、圧電特性の異方性を最大限に活用することができ、圧電セラミックスの高性能化が期待できる。上記特許文献7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、該板状粉末と原料粉末とを焼結させ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高性能な結晶配向セラミックスを製造することができる。

40

【0008】

結晶配向セラミックスは、図1～図4に示すごとく、例えば次のようにして作製することができる。

即ち、まず、図1に示すごとく、所定の組成を有する異形状の板状粉末1を反応性テンプレートとして準備する。また、焼成時にこの板状粉末1と反応して等方性ペロブスカイ

50

ト型化合物を生成する原料粉末（微細粉末）2を準備する。次いで、この板状粉末1及び原料粉末2に、溶媒、バインダ、可塑剤、及び分散材等を加えて混合し、スラリー3を作製する。

このスラリー3においては、溶媒、バインダ、可塑剤、及び分散材等からなる分散媒4中に板状粉末1及び原料粉末2が分散されている。

【0009】

次に、図2に示すごとく、スラリー3を例えばシート状に成形して成形体5を作製する。このとき、同図に示すごとく、成形時に加わるせん断応力により、異形状の板状粉末1を成形体5内で略同じ方向に整列させる。

次いで、成形体5を加熱して焼結させる。このとき、図3に示すごとく、焼結中の成形体6内では、上記板状粉末1が反応性テンプレートとなって周囲の上記原料粉末2と反応して上記等方性ペロブスカイト型化合物を生成しながら板状粉末1が成長する。さらに、焼結を進行させると、板状粉末1が原料粉末2と反応しながらさらに成長し、図4に示すごとく、特定の結晶面が配向した結晶粒子（配向粒子）7からなる結晶配向セラミックス8を得ることができる。

【0010】

一般式 ABO_3 （Aサイト元素はNa、K等、Bサイト元素はNb等）で表される等方性ペロブスカイト型ニオブ酸カリウムナトリウムは、結晶格子の異方性が極めて小さいので、特定の結晶面を配向面とする上記異形状粉末を直接合成するのは困難である。

これに対して、例えば一般式 $(Bi_2O_2)^{2+}(Bi_{0.5}Me_{m-1.5}Nb_mO_{3m+1})^{2-}$ （但し、mは2以上の整数、MeはLi、K、及びNaから選ばれる1種以上）、及び $Sr_2Nb_2O_7$ 等の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、このような層状ペロブスカイト型化合物からなり、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を比較的容易に合成することができる。そして、上記等方性ペロブスカイト型ニオブ酸カリウムナトリウムとの格子整合性が良好なため、結晶配向セラミックスを製造するためのテンプレートとして用いることができる。

【0011】

しかし、上記層状ペロブスカイト型化合物は、目的の等方性ペロブスカイト型ニオブ酸カリウムナトリウムを構成する成分元素（K、Na、Nb等）以外の元素（Bi、Sr等）を含んでおり、異形状粉末及び結晶配向セラミックス中に、これらの元素が残留してしまう。そのため、最も望ましい組成を実現できなくなるおそれがあり、不可逆的に含まれるAサイト元素及びBサイト元素によって圧電特性等の各種特性が低下するおそれがあった。

これを回避するために、上述の層状ペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末を反応性テンプレートとして用いて、これと反応原料とを、フラックス中で加熱することにより、特定の結晶面を配向面とする上記異形状粉末を合成する方法も開発されている。これにより、等方性ペロブスカイト型化合物の一種である $NaNbO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $(K_{1-y}Na_y)NbO_3$ （ $0 < y < 1$ ）等の異形状粉末を合成することができる。

【0012】

【特許文献1】特開2000-313664号公報

【特許文献2】特開2003-300776号公報

【特許文献3】特開2003-306479号公報

【特許文献4】特開2003-327472号公報

【特許文献5】特開2003-342069号公報

【特許文献6】特開2003-342071号公報

【特許文献7】特開2004-7406号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら、かかる従来の異形状粉末は、合成工程が非常に複雑で、異形状粉末

10

20

30

40

50

の生産性が低下してしまう。そのため、結晶配向セラミックスの生産性も低下し、製造コストを増大させてしまうという問題があった。

【0014】

本発明はかかる従来の問題点を鑑みてなされたものであって、簡単かつ低コストで作製することができ、結晶配向セラミックスの作製時のテンプレートとして用いることができる異形状粉末及びこれを用いた結晶配向セラミックスの製造方法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】

【0015】

第1の発明は、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する擬立方{100}面が配向する結晶配向セラミックスを製造するためのテンプレートとして用いられる異形状粉末であって、

該異形状粉末は、{010}面が発達して配向面を形成する異形状の配向粒子からなり、

該配向粒子は、一般式(1) $A_4B_6O_{17}$ 又は一般式(2) AB_3O_8 で表される層状化合物(但し一般式(1)及び(2)においてAサイト元素は少なくともKを主成分とし、Bサイト元素は少なくともNbを主成分とする)からなることを特徴とする異形状粉末にある(請求項1)。

【0016】

上記一般式(1)又は一般式(2)で表される上記層状化合物は、上記等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方{100}面と良好な格子整合性があるわけではないが、上記層状化合物からなる上記異形状粉末は、上記結晶配向セラミックスのテンプレートとして用いることができる。これは、上記異形状粉末を用いて結晶配向セラミックスを作製する際に、上記層状化合物中に存在するNbO₆ユニットがペロブスカイトの規則NbO₆ユニット構造に変換されていき、このとき、上記等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方{100}面が優先的に成長し、上記結晶配向セラミックスを作製できるからであると考えられる。

【0017】

上記一般式(1)又は上記一般式(2)で表される上記層状化合物は、結晶格子の異方性が大きい。そのため、表面エネルギーの小さい結晶面({010}面)を配向面(最大面)とする異形状粉末を比較的容易に合成することができる。上記層状化合物は、その成分元素を含む酸化物、炭酸塩、硝酸塩等を原料とし、この原料を液体、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、簡単に製造することができる。原子の拡散が容易な液相中で原料を加熱すると、表面エネルギーの小さい面({010}面)が優先的に発達し、上記異形状粉末を得ることができるからである。

【0018】

上記層状化合物からなる上記異形状粉末は、K、Nb等のように、上記等方性ペロブスカイト型化合物を構成する成分元素のみで作製できる。即ち、上記結晶配向セラミックス又は上記異形状粉末中に、Bi、Sr等のように、上記等方性ペロブスカイト型化合物の圧電特性を低下させうる元素が残留することを防止できる。

【0019】

このように、本発明によれば、簡単かつ低コストで作製することができ、結晶配向セラミックスの作製時のテンプレートとして用いることができる異形状粉末を提供することができる。

【0020】

第2の発明は、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する擬立方{100}面が配向する結晶配向セラミックスの製造方法において、

一般式(1) $A_4B_6O_{17}$ 又は一般式(2) AB_3O_8 で表される層状化合物(但し一般式(1)及び(2)においてAサイト元素は少なくともKを主成分とし、Bサイト元素は少

10

20

30

40

50

なくともNbを主成分とする)からなり、{010}面が発達して配向面を形成する異形状の配向粒子からなる異形状粉末と、該異形状粉末の1/3以下の平均粒径を有し、該異形状粉末と共に焼結させることにより上記等方性ペロブスカイト型化合物を生成する微細粉末とを混合して原料混合物を得る混合工程と、

上記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して成形体を得る成形工程と、

上記成形体を加熱し、上記異形状粉末と上記微細粉末とを焼結させることにより上記結晶配向セラミックスを得る焼成工程とを有す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4)。

【0021】

上記第2の発明においては、上記混合工程と上記成形工程と上記焼成工程とを行うことにより、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する擬立方{100}面が配向する結晶配向セラミックスを製造することができる。

上記混合工程においては、上記第1の発明の上記異形状粉末を用いている。

そのため、上記焼成工程においては、上記異形状粉末と上記微細粉末とが焼結しつつ、上記等方性ペロブスカイト型化合物を生成すると共に、擬立方{100}面が配向する上記結晶配向セラミックスを製造することができる。

上記焼成工程においては、上記層状化合物中に存在するNbO₆ユニットがペロブスカイトの規則NbO₆ユニット構造に変換されていき、このとき、上記等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方{100}面が優先的に成長し、上記結晶配向セラミックスを作製できると考えられる。

【0022】

上記結晶配向セラミックスにおいては、上記等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなるため、非鉛系の圧電セラミックスの中でも優れた圧電特性を示すことができる。また、上記結晶配向セラミックスは、多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が一方向に配向しているため、同一組成を有する無配向焼結体に比べて、優れた圧電特性を示すことができる。

【0023】

本発明の製造方法においては、上記異形状粉末を用いて、上記混合工程、上記成形工程、及び上記焼成工程を行っている。そのため、複雑な組成を有する上記等方性ペロブスカイト型化合物の結晶配向セラミックスであってもこれを製造することができる。

また、上記第2の発明においては、簡単かつ安価に製造できる上記異形状粉末を用いている。そのため、上記結晶配向セラミックスを簡単かつ安価に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

次に、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

上記異形状粉末は、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する擬立方{100}面が配向する結晶配向セラミックスを製造するためのテンプレートとして用いられる。具体的には、例えば上記混合工程、上記成形工程、及び上記焼成工程を行うことにより、上記結晶配向セラミックスを製造することができる。

【0025】

ここで、「等方性」とは、擬立方基本格子でペロブスカイト型構造ABO₃を表現したとき、軸長a、b、cの相対比が0.8~1.2であり、軸角、 α 、 β 、 γ が80~100°の範囲にあることを示す。また、結晶面は、擬立方{100}面である。

「擬立方{100}面が配向する」とは、上記ペロブスカイト型化合物の擬立方{100}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、このような状態を適宜「面配向」という。)を意味する。

【0026】

「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

10

20

30

40

50

、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。

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。

【0027】

【数1】

$$F(HKL) = \frac{\frac{\sum' I(HKL)}{\sum I(hkl)} - \frac{\sum' I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}}{1 - \frac{\sum' I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}} \times 100 (\%) \quad 10$$

【0028】

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。 20

【0029】

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。

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。

【0030】

上記異方形状粉末を用いて製造する上記結晶配向セラミックスの上記等方性ペロブスカイト型化合物としては、例えば一般式 ABO_3 (ただし、A サイト元素は K 及び / 又は Na を主成分とし、B サイト元素は、Nb を主成分とする) で表される化合物等がある。上記一般式において、A サイト及び / 又は B サイトには、上述の主成分元素以外にも後述の添加元素を副成分として含有させることもできる。

具体的には、上記一般式 ABO_3 で表される化合物としては、例えばニオブ酸カリウムナトリウム $(K_{1-y}Na_y)NbO_3$ ($0 < y < 1$) を基本組成とし、A サイト元素 (K、Na) の一部が所定量の Li で置換された化合物、あるいは B サイト元素 (Nb) の一部が所定量の Ta 及び / 又は Sb で置換された化合物、あるいは A サイト元素 (K、Na) の一部が所定量の Li で置換されると共に B サイト元素 (Nb) の一部が所定量の Ta 及び / 又は Sb で置換された化合物等がある。 40

【0031】

上記等方性ペロブスカイト型化合物は、一般式 (3) : $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x + z + w > 0$ 、 $0.95 < a < 1.05$) で表されることが好ましい (請求項 3、請求項 6)。

この場合には、圧電特性や誘電特性等が優れた上記結晶配向セラミックスを製造することができる。また、この場合には、上記異方形状粉末を用いることによる利点が顕著になる。

即ち、上記一般式 (3) で表される上記等方性ペロブスカイト型化合物自体は、例えば 50

、目的組成の成分元素を含む単純な組成の複数の化合物を、目的の化学量論比になるように混合し、混合物を成形・仮焼した後解砕し、次いで、解砕粉を再成形・焼結することにより製造することができる。しかし、かかる製造方法では、各結晶粒の特定の結晶面が配向した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。

本発明においては、上記のごとく、上記異方形状粉末を用いている。そのため、上記一般式(3)で表される複雑な組成を有する上記等方性ペロブスカイト型化合物の合成及び焼結を行わせることができると共に、上記異方形状粉末がテンプレート及び反応性テンプレートとなり、各結晶粒の特定の結晶面({ 1 0 0 } 面) が配向した上記結晶配向セラミックスを製造することができる。

【 0 0 3 2 】

また、上記一般式(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 $A B O_3$ にあてはめたときに、Aサイト原子とBサイト原子の構成比を1:1に対してそれぞれ $\pm 5\%$ までずらした構成比とすることができる。なお、最終的に上記結晶配向セラミックスの結晶中の格子欠陥をより少なくし、より優れた圧電特性を得るためには、好ましくは $\pm 3\%$ までの組成がよい。すなわち、上記一般式(3)において $0.95 \leq a \leq 1.05$ であり、好ましくは、 $0.97 \leq a \leq 1.03$ である。

【 0 0 3 3 】

上記一般式(3)において、「 $x + z + w > 0$ 」は、置換元素として、Li、Ta及びSbの内の少なくとも1つが含まれていればよいことを示す。

また、一般式(3)において、「y」は、等方性ペロブスカイト型化合物に含まれるKとNaの比を表す。上記一般式(3)で表される化合物においては、Aサイト元素として、K又はNaの少なくとも一方が含まれていればよい。

【 0 0 3 4 】

上記一般式(3)におけるyの範囲は、 $0 < y \leq 1$ であることがより好ましい。この場合には、上記一般式(3)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(3)におけるyの範囲は、 $0 \leq y < 1$ とすることができる。この場合には、上記一般式(3)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_{33} 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。

また、上記一般式(3)において、yは、 $0.05 \leq y \leq 0.75$ であることがより好ましく、 $0.20 \leq y \leq 0.70$ 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_{33} 定数及び電気解決合計数Kpを一層向上させることができる。さらに一層好ましくは、 $0.20 \leq y < 0.70$ がよく、さらには $0.35 \leq y \leq 0.65$ がよく、さらには $0.35 \leq y < 0.65$ がより好ましい。また、最も好ましくは、 $0.42 \leq y \leq 0.60$ がよい。

【 0 0 3 5 】

「x」は、Aサイト元素であるK及び/又はNaを置換するLiの置換量を表す。K及び/又はNaの一部をLiで置換すると、圧電特性等の向上、キュリー温度の上昇、及び/又は緻密化の促進という効果が得られる。

上記一般式(3)におけるxの範囲は、 $0 < x \leq 0.2$ であることがより好ましい。この場合には、上記一般式(3)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。xの値が0.2を越えると、圧電特性(圧電 d_{33} 定数、電気機械結合係数k_p、圧電 g_{31} 定数等)が低下するおそれがある。

10

20

30

40

50

また、上記一般式(3)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(3)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LiCO₃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。上記一般式(3)において、xの値は、 $0 < x < 0.15$ がより好ましく、 $0 < x < 0.10$ がさらに好ましい。

【0036】

「z」は、Bサイト元素であるNbを置換するTaの置換量を表す。Nbの一部をTaで置換すると、圧電特性等の向上という効果が得られる。上記一般式(3)において、zの値が0.4を越えると、キュリー温度が低下し、家電や自動車用の圧電材料としての利用が困難になるおそれがある。

上記一般式(3)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(3)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。

また、上記一般式(3)におけるzの値は、 $z = 0$ とすることができる。この場合には、上記一般式(3)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(3)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(3)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。上記一般式(3)において、zの値は、 $0 < z < 0.35$ がより好ましく、 $0 < z < 0.30$ がさらに好ましい。

【0037】

さらに、「w」は、Bサイト元素であるNbを置換するSbの置換量を表す。Nbの一部をSbで置換すると、圧電特性等の向上という効果が得られる。wの値が0.2を越えると、圧電特性、及び/又はキュリー温度が低下するので好ましくない。また、上記一般式(3)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(3)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 δ の安定性を向上させることができる。

また、上記一般式(3)におけるwの値は、 $w = 0$ とすることができる。この場合には、上記一般式(3)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(3)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。上記一般式(3)において、wの値は、 $0 < w < 0.15$ であることがより好ましく、 $0 < w < 0.10$ であることがさらに好ましい。

なお、上記結晶配向セラミックスは、上記一般式(3)で表される等方性ペロプスカイト型化合物のみからなることが望ましいが、等方性ペロプスカイト型の結晶構造を維持でき、かつ、焼結特性、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、他の元素又は他の相が含まれていても良い。

【0038】

次に、上記結晶配向セラミックスは、例えば混合工程、成形工程、焼成工程を行うことにより製造することができる。

上記混合工程においては、 $\{010\}$ 面が発達して配向面を形成する異形状の配向粒子からなり、一般式(1) $A_4B_6O_{17}$ 又は一般式(2) AB_3O_8 で表される層状化合物(但し一般式(1)及び(2)においてAサイト元素は少なくともKを主成分とし、Bサイト元素は少なくともNbを主成分とする)からなる異形状粉末と、該異形状粉末の1/3以下の平均粒径を有し、該異形状粉末と共に焼結させることにより上記等方性ペロプスカイト型化合物を生成する微細粉末とを混合して原料混合物を得る。

【0039】

10

20

30

40

50

上記異方形状粉末は、一般式(1) $A_4B_6O_{17}$ 又は一般式(2) AB_3O_8 で表される層状化合物(但し一般式(1)及び(2)においてAサイト元素は少なくともKを主成分とし、Bサイト元素は少なくともNbを主成分とする)からなる配向粒子からなる。

「異方形状」とは、幅方向又は厚さ方向の寸法に比して、これと略垂直な方向である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。

上記配向粒子としては、後述の成形工程の際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。

10

【0040】

また、上記配向粒子の平均アスペクト比が大きくなるほど、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を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。より好ましくは50以下、さらには30以下が良い。

20

【0041】

また、後述の焼成工程においては、上記異方形状粉末と上記微細粉末とが反応し焼結することにより結晶粒子が形成されるため、上記異方形状粉末の上記配向粒子が大きすぎると結晶粒子が大きくなり、得られる結晶配向セラミックスの強度が低下する恐れがある。従って、上記配向粒子の長手方向の最大寸法は、30 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは20 μm 以下、さらには15 μm 以下が良い。また、配向粒子が小さすぎると結晶粒子が小さくなり、得られる結晶配向セラミックスの圧電性能が低下する恐れがある。従って、上記配向粒子の長手方向の最大寸法は、0.5 μm 以上であることが好ましい。より好ましくは1 μm 以上、さらには2 μm 以上が良い。

30

【0042】

上記異方形状粉末は、上記一般式(1)又は一般式(2)で表される組成の成分元素を含む酸化物、炭酸塩、硝酸塩等を原料とし、この原料を液体、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、簡単に製造することができる。このとき、原子の拡散が容易な液相中で原料を加熱すると、表面エネルギーの小さい面({010}面)が優先的に発達し、これを配向面(最大面)とする上記異方形状粉末を得ることができる。異方形状粉末の平均アスペクト比及び平均粒径は、合成条件の選択、合成後の分級及び/又は粉碎により制御することができる。

40

より具体的には、上述の原料に適当なフラックス(例えば、KCl又はNaClとKClとの混合物)を加えて所定の温度で加熱する方法(フラックス法)や、作製しようとする異方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)等により、上記異方形状粉末を作製することができる。

【0043】

上記層状化合物は、 $K_4Nb_6O_{17}$ 又は KNb_3O_8 であることが好ましい(請求項2、請求項5)。

この場合には、作製する結晶配向セラミックスの配向度をより向上させることができる。

【0044】

次に、上記微細粉末は、上記異方形状粉末の1/3以下の平均粒径を有する。

上記微細粉末の粒径が上記異方形状粉末の粒径の1/3を超える場合には、上記成形工程において、上記異方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

50

混合物を成形することが困難になるおそれがある。より好ましくは、1/4以下がよく、さらには1/5以下がよい。上記微細粉末と上記異形状粉末との粒径の比較は、上記微細粉末の平均粒径と上記異形状粉末の平均粒径とを比較することによって行うことができる。なお、上記異形状粉末の粒径及び上記微細粉末の粒径は、いずれも最も長尺の径のことをいう。

【0045】

上記微細粉末の組成は、上記異形状粉末の組成、及び作製しようとする例えば一般式(3)で表される上記等方性ペロブスカイト型化合物の組成に応じて決定できる。上記微細粉末としては、上記異形状粉末と共に焼結させることにより該異形状粉末と反応して、例えば上記一般式(3)で表される目的の等方性ペロブスカイト型化合物を生成するものを用いることができる。また、上記微細粉末としては、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、硝酸塩、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。

10

【0046】

上記微細粉末としては、Li源、K源、Na源、Nb源、Ta源、及びSb源から選ばれる1種以上の仮焼粉を用いることができる。上述の各元素源としては、少なくともこれらの元素を1種以上含有する化合物を採用することができる。各元素源の配合割合は、上記一般式(1)で表されるペロブスカイト型化合物の組成及び上記異形状粉末の組成から決定できる。

【0047】

上記混合工程において、上記異形状粉末と上記微細粉末とは、目的の上記等方性ペロブスカイト型化合物が生成する化学量論比、例えば上記一般式(3)で表される化合物が生成する化学量論比にて配合する。このとき、上記異形状粉末と上記微細粉末との配合割合は、モル比で、異形状粉末：微細粉末 = 0.02 ~ 0.10 : 0.98 ~ 0.90 (ただし、異形状粉末と微細粉末との合計を1モルとする)にすることが好ましい。

20

上記配合割合(モル比)において、異形状粉末が0.02未満の場合又は微細粉末が0.98を超える場合には、圧電材料等の用途として実用上十分なレベルまで配向度を高くすることが困難になるおそれがある。

一方、異形状粉末が0.10を超える場合又は微細粉末が0.90未満の場合には密度の高い結晶配向セラミックスを得ることができなくなるおそれがある。そのため、上記結晶配向セラミックスの圧電特性が不十分になるおそれがある。

30

【0048】

上記混合工程において、上記異形状粉末及び上記微細粉末の混合は、乾式で行ってもよく、あるいは、水、又はアルコール等の適当な有機溶剤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、可塑剤等を加えることもできる。

【0049】

次に、上記成形工程においては、上記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して成形体を得る。

成形方法については、上記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。これらの成形方法によれば、異形状粉末に作用するせん断応力等によって、異形状粉末を成形体内で略同一の方向に配向させることができる。

40

【0050】

上記焼成工程においては、上記成形体を加熱することにより、少なくとも上記異形状粉末と上記微細粉末とを反応させると共に焼結させ、上記結晶配向セラミックスを得る。上記焼成工程においては、上記成形体を加熱することにより焼結が進行し、上記等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなる上記結晶配向セラミックスを作製することができる。

【0051】

50

上記焼成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、使用する異形状粉末、微細粉末、及び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。具体的には、例えば温度900 ~ 1300で行うことができる。

【実施例】

【0052】

(実施例1)

次に、本発明の実施例につき、説明する。

本例は、等方性ペロブスカイト型化合物($\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3$)を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する擬立方{100}面が配向する結晶配向セラミックスを製造する例である。

10

【0053】

本例においては、混合工程、成形工程、及び焼成工程を行って、結晶配向セラミックスを製造する。

混合工程においては、層状化合物 $K_4Nb_6O_{17}$ からなり、{010}面が発達して配向面を形成する異形状の配向粒子からなる異形状粉末と、この異形状粉末の1/3以下の平均粒径を有し、異形状粉末と共に焼結させることにより上記等方性ペロブスカイト型化合物を生成する微細粉末とを混合して原料混合物を得る。

成形工程においては、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して成形体を得る。

20

焼成工程においては、成形体を加熱し、上記異形状粉末と上記微細粉末とを焼結させることにより結晶配向セラミックスを得る。

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。

【0054】

「異形状粉末の作製」

まず、以下のようにして、 $K_4Nb_6O_{17}$ からなる板状の異形状粉末を合成した。

具体的には、まず、 $K_4Nb_6O_{17}$ という組成となるような化学量論比で、 K_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。得られた混合原料100重量部に對し、フラックスとしてKClを50重量部添加し、1時間乾式混合した。

次に、得られた混合物を白金るつぼに入れ、850 × 1hの条件下で加熱し、フラックスを完全に溶解させた後、さらに1050 × 2hの条件下で加熱し、 $K_4Nb_6O_{17}$ の合成を行った。なお、昇温速度は、200 / hr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、さらにジェットミルを用いて分級および粉砕を行ない $K_4Nb_6O_{17}$ 粉末(異形状粉末)を得た。得られた異形状粉末は、{010}面を配向面(最大面)とし、平均粒径が(最大径の平均)10µmであり、かつアスペクト比が約5~15程度の板状粉末であった。

30

【0055】

次に、得られた異形状粉末の配向面({010}面)について、ロッキングカーブ法による半値幅の測定を行った。

具体的には、まず、異形状粉末をエタノール中に投入した。異形状粉末の投入量は3wt%とした。次いで、超音波分散機((株)島津理化学製のSUS-103)を用いて、28kHzで2分間異形状粉末を均一に分散させ、分散液を得た。次いで、表面が平滑なガラス基板に分散液を滴下し、その後乾燥させた。これにより、ガラス基板に異形状粉末を単層で配列させた。

40

次いで、基板に配列させた異形状粉末のX線回折強度を測定した。X線回折強度の測定は、X線回折装置((株)リガク製のRINT-TTR)を用いて、CuK線、50kV/300mAという条件のX線回折(2法)により、任意の角度0~180°(本例においては20°~50°)の範囲で行った。次いで、得られたX線回折パターンにおいて、{010}面に由来するピークの位置に角を固定してX線回折(法)を行い、得られる山形波形(ロッキングカーブ)の最大強度が半分になる強度におけるピーク幅

50

(全幅)を求めた。これを半値幅とした。その結果、半値幅は 1° であり、本例で作製した異形状粉末は、面配向性が非常に良好であることがわかった。

【0056】

「微細粉末の作製」

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、目的の結晶配向セラミックスの組成 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 1molから異形状粉末の組成 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 0.05molを差し引いた組成となるような化学量論比で秤量し、有機溶剤を媒体として ZrO_2 ボールで20時間の湿式混合を行った。その後、温度750で5hr仮焼し、さらに有機溶剤を媒体として ZrO_2 ボールで20時間の湿式粉碎を行うことで平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の仮焼物粉体(微細粉末)を得た。

10

【0057】

「結晶配向セラミックスの作製」

次に、目的の結晶配向セラミックスの組成 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ が生成する配合割合で、異形状粉末と微細粉末とを混合した(混合工程)。このとき、目的の結晶配向セラミックスの組成 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ におけるK(Aサイト元素)量のうちの5at%(アトムパーセント)が異形状粉末($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$)におけるKから供給されるような配合割合で配合を行った。さらに、異形状粉末と微細粉末との混合物100重量部に対して、バインダとしてのポリビニルブチラール(PVB)樹脂を10重量部、可塑剤としてのフタル酸ブチルを5重量部添加し、インペラミキサーで1時間混合してスラリー状の原料混合物を得た。

20

【0058】

次に、ドクターブレード装置を用いて、原料混合物を厚み $100\mu\text{m}$ のテープ状に成形して成形体を得た(成形工程)。この成形体においては、板状の配向粒子からなる異形状粉末が略同一方向に配向する。

次いで、得られたテープ状の成形体を積層、圧着及び圧延することにより、厚さ1.5mmの板状の成形体を得た。次いで、得られた板状成形体の脱脂を行った。脱脂は、大気中において、加熱温度:600、加熱時間:5時間、昇温速度 $50^\circ/\text{hr}$ 、冷却速度:炉冷という条件で行った。さらに、脱脂後の板状成形体に圧力300MPaでCIP処理を施した。

30

【0059】

次に、上記のようにして得られた成形体を焼成し、多結晶体を作製する。

この焼成工程においては、昇温過程、保持過程、及び冷却過程という3つの過程を行った。

即ち、まず、成形体を酸素雰囲気中に制御した加熱炉中に入れ、昇温速度 $200^\circ/\text{h}$ で加熱炉内の温度を1105まで昇温させた(昇温過程)。次いで、この温度1105を5時間保持した(保持過程)。次に、降温速度 $200^\circ/\text{h}$ で室温まで冷却した(冷却過程)。

40

このようにして、結晶配向セラミックスを得た。これを試料E1とする。

【0060】

次に、得られた結晶配向セラミックス(試料E1)について、 $\{100\}$ 面の配向度(平均配向度 $F(100)$)を測定した。

具体的には、X線回折装置((株)リガク製RINT-TTR)を用いて、Cu-K、 $50\text{kV}/300\text{mA}$ という条件で、試料E1のX線回折強度を測定し、上述の数1の式からロットゲーリング法による平均配向度 $F(100)$ を算出した。その結果、試料E1の平均配向度は50%であった。

【0061】

なお、ロットゲーリング法による結晶配向セラミックスの平均配向度 F の算出に用いる無配向の圧電セラミックスは、次のようにして作製した。

50

即ち、まず、 $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3$ という組成になるように、 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 粉末を秤量し、有機溶剤を媒体として ZrO_2 ボールで20時間の湿式混合を行った。その後、750 で5 Hr 仮焼し、さらに有機溶剤を媒体として ZrO_2 ボールで20時間の湿式粉碎を行うことで平均粒径が約0.5 μm の仮焼物粉末を得た。さらに有機溶剤を媒体にして、上述の各粉末（微細粉末）の合計量100重量部に対して、バインダとしてのポリビニルブチラル（PVB）樹脂を10重量部、可塑剤としてのフタル酸ジブチルを5重量部添加し、 ZrO_2 ボールで湿式混合を行うことにより、スラリー状の原料混合物を得た。

【0062】

次に、ドクターブレード装置を用いて、原料混合物を厚み100 μm のテープ状に成形して無配向の成形体（無配向成形体）を得た。次いで、上記無配向成形体を上記試料E1と同条件で積層、圧着、脱脂、焼成することにより、無配向の圧電セラミックスを作製した。この無配向の圧電セラミックスについてもX線回折強度を測定し、数1の式から、ロットゲーリング法による結晶配向セラミックス（試料E1）の平均配向度F（100）を算出した。

【0063】

本例においては、上述のごとく、混合工程と成形工程と焼成工程とを行うことにより、結晶配向セラミックスを製造した。そして、混合工程においては、層状化合物 $K_4Nb_6O_{17}$ からなり、 $\{010\}$ 面が発達して配向面を形成する異形状の配向粒子からなる異形状粉末を用いている。

そのため、焼成工程においては、異形状粉末と微細粉末とが反応及び焼結しつつ、等方性ペロブスカイト型化合物を生成すると共に、擬立方 $\{100\}$ 面が配向する結晶配向セラミックスを製造することができる。焼成工程においては、層状化合物中に存在する NbO_6 ユニットがペロブスカイトの規則 NbO_6 ユニット構造に変換されていき、このとき、等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方 $\{100\}$ 面が優先的に成長し、結晶配向セラミックスを作製できると考えられる。

実際に、本例においては、平均配向度50%という充分実用に供することができる配向度の結晶配向セラミックスを製造できた。

【0064】

また、本例の結晶配向セラミックスは、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶からなるため、非鉛系の圧電セラミックスの中でも優れた圧電特性を示すことができる。また、結晶配向セラミックスは、多結晶を構成する各結晶粒の擬立方 $\{100\}$ 面が一方向に配向している（平均配向度50%）ため、同一組成を有する無配向焼結体と比べて、優れた圧電特性を示すことができる。

【0065】

また、本例においては、異形状粉末を用いて、上記混合工程、上記成形工程、及び上記焼成工程を行っている。そのため、 $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3$ という複雑な組成を有する等方性ペロブスカイト型化合物の結晶配向セラミックスであってもこれを製造することができた。

また、本例においては、層状化合物 $K_4Nb_6O_{17}$ という簡単かつ安価に製造できる上記異形状粉末を用いている。そのため、上記結晶配向セラミックスを簡単かつ安価に製造することができる。

【0066】

以上のように、本例によれば、簡単かつ低コストで作製することができ、結晶配向セラミックスの作製時のテンプレートとして用いることができる異形状粉末及びこれを用いた結晶配向セラミックスの製造方法を提供することができる。

【0067】

（実施例2）

本例においては、実施例1とは組成の異なる異形状粉末（ KNb_3O_8 ）を用いて、実

10

20

30

40

50

施例 1 と同様の結晶配向セラミックスを作製する。

まず、以下のようにして異形状粉末として KNb_3O_8 からなる板状粉末を作製した。

即ち、まず、 KNb_3O_8 という組成となるような化学量論比で、 K_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。得られた混合原料 100 重量部に対し、フラックスとして KCl を 50 重量部添加し、1 時間乾式混合した。

次に、得られた混合物を白金るつぼに入れ、 $850 \times 1 \text{ h}$ の条件下で加熱し、フラックスを完全に溶解させた後、さらに $1150 \times 2 \text{ h}$ の条件下で加熱し、 KNb_3O_8 の合成を行った。なお、昇温速度は、 $200 / \text{hr}$ 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、さらにジェットミルを用いて分級および粉碎を行ない KNb_3O_8 粉末（異形状粉末）を得た。得られた KNb_3O_8 粉末は、 $\{010\}$ 面を配向面（最大面）とし、平均粒径（最大径の平均） $10 \mu\text{m}$ であり、かつアスペクト比が約 5 ~ 15 程度の板状粉末であった。

【0068】

次に、得られた異形状粉末の配向面（ $\{010\}$ 面）について、実施例 1 と同様にしてロッキングカーブ法による半値幅の測定を行った。その結果、半値幅は 1° であり、本例で作製した異形状粉末は、面配向性が非常に良好であることがわかった。

【0069】

次に、実施例 1 と同様にして微細粉末を作製した。

即ち、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、目的の結晶配向セラミックスの組成 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 1 mol から異形状粉末の組成 KNb_3O_8 0.05 mol を差し引いた組成となるような化学量論比で秤量し、有機溶剤を媒体として ZrO_2 ボールで 20 時間の湿式混合を行った後、実施例 1 と同様に、仮焼し、さらに湿式粉碎を行うことで平均粒径が約 $0.5 \mu\text{m}$ の仮焼物粉体（微細粉末）を得た。

【0070】

次に、実施例 1 と同様に異形状粉末と微細粉末とを混合し、スラリー状の原料混合物を得た（混合工程）。

さらに実施例 1 と同様に、原料混合物をテープ状に成形し、成形体を積層、圧着及び圧延することにより、厚さ 1.5 mm の板状の成形体を得た。この成形体を脱脂及び CIP 処理した後、実施例 1 と同様に焼成を行って結晶配向セラミックスを得た。これを試料 E 2 とする。

【0071】

得られた結晶配向セラミックス（試料 E 2）について、 $\{100\}$ 面の配向度（平均配向度 $F(100)$ ）を実施例 1 と同様にして測定した。その結果、試料 E 2 の平均配向度は 55% であった。

【0072】

本例においては、層状化合物 KNb_3O_8 からなる異形状粉末を用いて結晶配向性セラミックスを作製した。この場合においても、平均配向度 55% という充分実用に供することができる配向度の結晶配向セラミックスを製造できた。

そして、 KNb_3O_8 からなる異形状粉末は、簡単かつ安価に製造することができるため、本例の結晶配向セラミックスは、簡単かつ低コストで作製することができる。

【0073】

（比較例）

次に、異形状粉末として、 NaNbO_3 からなる板状粉末を用いて結晶配向セラミックスを製造する比較例について説明する。

まず、以下のようにして、異形状粉末として NaNbO_3 からなる板状粉末を作製した。

【0074】

10

20

30

40

50

即ち、まず、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ という組成となるような化学量論比で、 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。得られた混合原料100重量部に対し、フラックスとして NaCl を50重量部添加し、1時間乾式混合した。次に、得られた混合物を白金るつぼに入れ、 $850 \times 1\text{h}$ の条件下で加熱し、フラックスを完全に溶解させた後、さらに $1100 \times 2\text{h}$ の条件下で加熱し、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ の合成を行った。なお、昇温速度は、 $200 / \text{hr}$ 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、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末を得た。得られた $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末は、 $\{001\}$ 面を配向面(最大面)とする板状粉末であった。

【0075】

次いで、この $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末に、 NaNbO_3 の合成に必要な量の Na_2CO_3 粉末を加えて混合した。次に、この混合物に対して、 NaCl をフラックスとして用いて白金るつぼ中において 950×8 時間の熱処理を行った。得られた反応物には、 NaNbO_3 粉末に加えて Bi_2O_3 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 HNO_3 (1N)中に入れ、余剰成分として生成した Bi_2O_3 を溶解させた。さらに、この溶液を濾過して NaNbO_3 粉末(異形状粉末)を分離し、 80 のイオン交換水で洗浄した。このようにして、異形状粉末としての NaNbO_3 粉末を得た。

得られた NaNbO_3 粉末は、擬立方 $\{100\}$ 面を最大面(配向面)とし、平均粒径(最大径の平均) $15 \mu\text{m}$ であり、かつアスペクト比が約 $10 \sim 20$ 程度の板状粉末であった。

【0076】

得られた異形状粉末の配向面($\{100\}$ 面)について、実施例1と同様に、ロックンクカーブ法による半値幅の測定を行った。その結果、半値幅は 9° であった。

【0077】

次に、実施例1と同様にして微細粉末を作製した。

即ち、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、目的の結晶配向セラミックスの組成 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 1molから異形状粉末の組成 NaNbO_3 0.05molを差し引いた組成となるような化学量論比で秤量し、有機溶剤を媒体として ZrO_2 ボールで20時間の湿式混合を行った後、実施例1と同様に、仮焼し、さらに湿式粉碎を行うことで平均粒径が約 $0.5 \mu\text{m}$ の仮焼物粉体(微細粉末)を得た。

【0078】

次に、実施例1と同様に異形状粉末と微細粉末とを混合し、スラリー状の原料混合物を得た(混合工程)。

さらに実施例1と同様に、原料混合物をテープ状に成形し、成形体を積層、圧着及び圧延することにより、厚さ 1.5mm の板状の成形体を得た。この成形体を脱脂及びCIP処理した後、実施例1と同様に焼成を行って結晶配向セラミックスを得た。これを試料C1とする。

【0079】

得られた結晶配向セラミックス(試料C1)について、 $\{100\}$ 面の配向度(平均配向度 $F(100)$)を実施例1と同様にして測定した。その結果、試料C1の平均配向度は 85% であった。

【0080】

本例のように、異形状粉末としての NaNbO_3 粉末を用いて結晶配向セラミックスを作製した場合には、配向度の高い結晶配向セラミックスを作製できる。

しかし、 NaNbO_3 からなる配向粒子は、その合成が複雑であり、一端、配向面を形成し易い $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末を合成し、この $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末を用いて製造する必要がある。そのため、製造工程が複雑になり生産性が低下し、製造コスト

10

20

30

40

50

が増大してしまう。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】板状粉末と原料粉末を混合してなる従来のスラリーの構成を示す説明図。スラリーの構成を示す説明図。

【図2】板状粉末と原料粉末とを有す成形体であって、板状粉末が内部で一定方向に配向された従来の成形体を示す説明図。

【図3】焼結中の成形体において異形状粉末が成長する様子を示す説明図。

【図4】結晶配向セラミックスの構成を示す説明図。

【符号の説明】

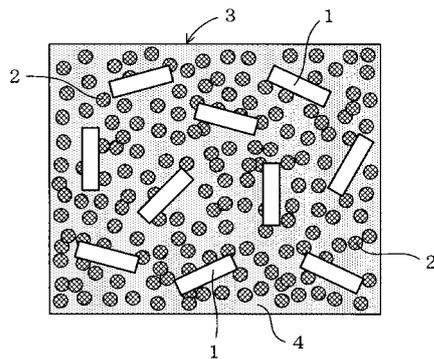
【0082】

- 1 異形状粉末
- 2 微細粉末
- 3 原料混合物
- 4 溶媒
- 5 成形体
- 8 結晶配向セラミックス

10

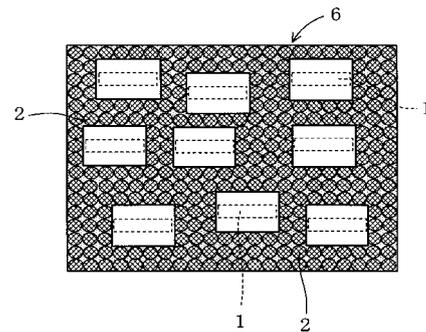
【図1】

(図1)



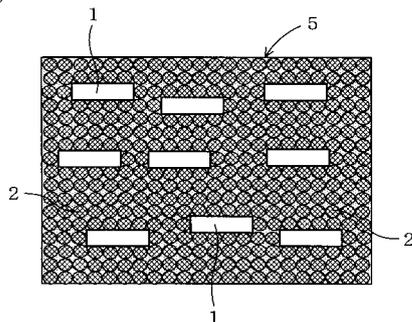
【図3】

(図3)



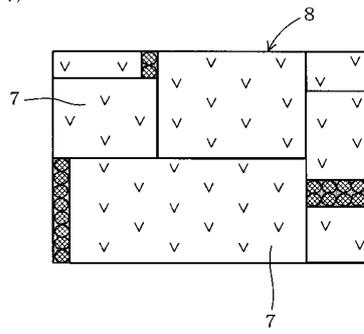
【図2】

(図2)



【 図 4 】

(図4)



フロントページの続き

(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

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA20 AA21 AA42 BA10 CA01 CA02 CA04
GA01 GA04 GA11 GA14 GA15 GA17 GA20 GA22 GA25 GA27
4G048 AA04 AB01 AC01 AC02 AD03 AD08 AE05