

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4541985号
(P4541985)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int. Cl. F I
C O 4 B 35/622 (2006.01) C O 4 B 35/00 C
C O 4 B 35/00 (2006.01) C O 4 B 35/00 J

請求項の数 13 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2005-197668 (P2005-197668)	(73) 特許権者	000004260 株式会社デンソー
(22) 出願日	平成17年7月6日(2005.7.6)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(65) 公開番号	特開2006-151790 (P2006-151790A)	(73) 特許権者	000003609 株式会社豊田中央研究所
(43) 公開日	平成18年6月15日(2006.6.15)		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1
審査請求日	平成19年9月19日(2007.9.19)	(74) 代理人	100079142 弁理士 高橋 祥泰
(31) 優先権主張番号	特願2004-316636 (P2004-316636)	(74) 代理人	100110700 弁理士 岩倉 民芳
(32) 優先日	平成16年10月29日(2004.10.29)	(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
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多結晶体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (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主相とするセラミックスからなる多結晶体の製造方法であって、

セラミックスからなり、かつ平均粒径1~20μmで平均アスペクト比が3~1000の異形状の粗大粒子粉末と、該粗大粒子粉末の平均粒径の1/3以下の平均粒径を有し、かつ上記粗大粒子粉末と焼結させることにより上記多結晶体を生成する微細粒子粉末とを準備する準備工程と、

上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とを混合して原料混合物を作製する混合工程と、

上記原料混合物を成形して成形体を作製する成形工程と、

上記成形体を加熱することにより、該成形体を収縮させると共に、上記粗大粒子粉末をテンプレートとして上記微細粒子粉末と共に焼結させて上記多結晶体を作製する熱処理工程とを有し、

該熱処理工程においては、上記成形体の加熱を開始して温度を上昇させる昇温過程と、上記成形体を温度T1(但し、600 < T1 < 1500)で0.1分以上保持する第1保持過程とを行うと共に、該第1保持過程と連続する過程であって上記成形体を温度T1

よりも低温の温度T2(但し、T2 < 300)で10分以上保持する第2保持過程、及び/又は上記第1保持過程と連続する過程であって上記成形体を温度T1から降温速

度 60 / h 以下で冷却する冷却過程を行うことを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、上記混合工程においては、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末との合計量 100 重量部に対する上記粗大粒子粉末の配合割合が 0.01 ~ 70 重量部となるように、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とを混合することを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、上記第 1 保持過程における上記保持温度 T_1 () は、 $100 < T_1 < 1300$ であることを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項において、上記第 1 保持過程における上記保持温度 T_1 () と上記第 2 保持過程における上記保持温度 T_2 () とは、 $5 < (T_1 - T_2) < 300$ という関係を満足することを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項において、上記冷却過程における降温速度は、40 / h 以下であることを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項において、上記昇温過程においては、上記成形体の加熱による収縮が線収縮速度 25 % / h 以下で起こるように昇温速度を制御することを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 において、上記昇温過程における温度 $(T_1 - 50) \sim T_1$ という温度領域においては、上記成形体の加熱による収縮が略一定の線収縮速度で起こるように昇温速度を制御することを特徴とする多結晶体の製造方法。

【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、各結晶粒の特定の結晶面 A が配向している結晶配向セラミックスからなることを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 において、上記多結晶体は、上記結晶面 A としてロットゲーリング法による擬立方 {100} 面が配向してなり、その配向度が 30 % 以上であることを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 において、上記粗大粒子粉末は、特定の結晶面が配向してなる配向面を有する粗大粒子からなり、該粗大粒子における上記配向面は、上記多結晶体を構成する上記特定の結晶面 A と格子整合性を有し、上記成形工程においては、上記粗大粒子の上記配向面が略同一方向に配向するように成形することを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 において、上記配向面は、擬立方 {100} 面であることを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項において、上記多結晶体は、上記一般式 (1) で表される上記等方性ペロプスカイト型化合物 1 mol 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 1 種以上の添加元素を 0.0001 ~ 0.15 mol 含有することを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 13】

請求項 12 において、上記添加元素は、上記一般式 (1) で表される上記等方性ペロプ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 1 種以上の元素に対して、0.01 ~ 15 at % の割合で置換添加されていることを特徴とする多結晶体の製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミックスからなる多結晶体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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、或いはコンデンサ、抵抗体、及び集積回路用基板等の電子回路部品、或いは光学的又は磁氣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、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。

10

【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。

【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、 $Pb(Zr \cdot Ti)O_3$ （以下、これを「PZT」という。）、PZTに鉛系複合ペロブスカイトが第三成分として添加された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。

20

【0005】

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。

【0006】

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、ソナーなどに利用されている。また、 $BaTiO_3$ と他の非鉛系ペロブスカイト化合物（例えば、BNTなど）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。

30

【0007】

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）。

40

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。

【0008】

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示されている（特許文献7参照）。

一般に、等方性ペロブスカイト型化合物の圧電特性などは、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

50

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の結晶配向セラミックスを製造することができる。

【0009】

しかしながら、上記のごとく、板状粉末と原料粉末とを焼結させてセラミックスからなる多結晶体（結晶配向セラミックス）を作製する場合においては、粒径の異なる板状粉末と原料粉末とを焼結させるため、緻密な多結晶体が得られないという問題があった。特に、非鉛系の材料を用いた場合には、ポイドが発生し易くなり、緻密化が起こりにくくなるという問題があった。

10

このようなポイドが発生した多結晶体は、圧電 d_{31} 定数等の圧電特性、誘電損失等の誘電特性が低くなるという問題があった。さらに、強度が低下し、使用に伴う疲労等により多結晶体が破壊され易くなるという問題があった。

【0010】

一般に、セラミックスの焼結においては、原料に用いられる粉末粒子の粒径が小さいほど、比表面積が大きくなり活性であるため、粒径の大きな粒子に比べてより低温で焼結させることができる。また、原料粉末の粒径の均一性が高いほど、焼結性が高く緻密化し易い傾向がある。

上述のセラミックスの結晶配向化技術のように、結晶配向化を促す粗大なテンプレート粒子と目的のセラミックスを得るための補完物質からなる微細粒子とが配合された原料粉末を焼結させると、微細粒子と粗大なテンプレート粒子とは焼結性が異なるため、焼成過程において焼結速度の不均一化が生じる。

20

【0011】

例えば微細粒子の焼結が促進される温度域で焼成した場合には、微細粒子の焼結は促進されるが、粗大なテンプレート粒子と微細粒子との焼結は進行し難い。そのため、テンプレート粒子の周囲にポイドが形成され、緻密な焼結体を得ることができなくなるおそれがある。即ち、この場合には、微細粒子の焼結促進により開気孔率の低い焼結体を得ることはできるが、テンプレート粒子と該テンプレート粒子の周囲にある微細粒子との焼結の進行が遅れ、焼結体内に閉気孔（ポイド）が残存してしまうおそれがある。その結果、得られる焼結体の嵩密度が低下してしまう。

30

一方、焼結に適した温度よりも高い温度で焼成を行った場合には、焼結よりも粒成長が促進されるようになり、微細粒子間で生じる粒成長と微細粒子とテンプレート粒子との結合及び粒成長が生じる。この温度条件では、微細粉末とテンプレート粉末等の原料粉末粒子間には強固な結合が形成されるが、その一方で、焼結の進行が遅くなる。そのため、得られる焼結体の開気孔率が高くなってしまうおそれがある。

【0012】

このような問題は、結晶配向セラミックスからなる多結晶体を作製する場合のみならず、その他多くのセラミックスからなる多結晶体を作製する場合においても同様である。

即ち、粒径の異なる原料粉末を混合して焼結させることにより、セラミックスからなる多結晶体を作製する場合には、緻密化が起こり難いという問題があった。

40

【0013】

【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】

50

【0014】

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、緻密性に優れた多結晶体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】

本発明は、一般式(1)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (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主相とするセラミックスからなる多結晶体の製造方法であって、

セラミックスからなり、かつ平均粒径1～20 μ mで平均アスペクト比が3～100の異形状の粗大粒子粉末と、該粗大粒子粉末の平均粒径の1/3以下の平均粒径を有し、かつ上記粗大粒子粉末と焼結させることにより上記多結晶体を生成する微細粒子粉末とを準備する準備工程と、

上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とを混合して原料混合物を作製する混合工程と、

上記原料混合物を成形して成形体を作製する成形工程と、

上記成形体を加熱することにより、該成形体を収縮させると共に、上記粗大粒子粉末をテンプレートとして上記微細粒子粉末と共に焼結させて上記多結晶体を作製する熱処理工程とを有し、

該熱処理工程においては、上記成形体の加熱を開始して温度を上昇させる昇温過程と、上記成形体を温度T1（但し、600 < T1 < 1500）で0.1分以上保持する第1保持過程とを行うと共に、該第1保持過程と連続する過程であって上記成形体を温度T1

よりも低温の温度T2（但し、T2 < 300）で10分以上保持する第2保持過程、及び/又は上記第1保持過程と連続する過程であって上記成形体を温度T1から降温速度60/h以下で冷却する冷却過程を行うことを特徴とする多結晶体の製造方法にある（請求項1）。

【0016】

本発明の製造方法においては、上記準備工程と、上記混合工程と、上記成形工程と、上記熱処理工程とを行う。

上記準備工程においては、セラミックスからなり、かつ平均粒径1～20 μ mの粗大粒子粉末と、該粗大粒子粉末の平均粒径の1/3以下の平均粒径を有し、かつ上記粗大粒子粉末と焼結させることにより上記多結晶体を生成する微細粒子粉末とを準備する。そして、上記混合工程においては、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とを混合して原料混合物を作製する。さらに、上記成形工程においては、上記原料混合物を成形して成形体を作製する。その後、上記熱処理工程において、上記成形体を加熱することにより、該成形体を収縮させると共に、上記粗大粒子粉末と微細粒子粉末とを焼結させて上記多結晶体を作製する。

このように、本発明においては、上記成形体を加熱し、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とを焼結させることにより、セラミックスよりなる多結晶体を作製することができる。

【0017】

上記熱処理工程においては、特に、上記昇温過程と上記第1保持過程とを行うと共に、上記第2保持過程及び/又は上記冷却過程を行う。即ち、上記熱処理工程においては、上記昇温過程及び上記第1保持過程を行い、さらに上記第2保持過程又は上記冷却過程のいずれか一方の工程、または上記第2保持過程及び上記冷却過程の両方の工程を行う。

上記昇温過程においては、上記成形体の加熱を開始して温度を上昇させ、上記成形体の焼結を開始させることができる。上記第1保持過程においては、温度T1（但し、600 < T1 < 1500）で0.1分以上保持する。上記第2保持過程においては、上記第1保持過程を温度T1よりも低温の温度T2（但し、T2 < 300）で10分以上保持する。また、上記冷却過程においては、上記成形体を温度T1から降温速度60/h以下で冷却する。

【0018】

このように、上記昇温過程及び上記第1保持過程においては、上記成形体の焼結を開始させると共に、最高温度 T_1 で十分に粒成長を促し、微細粒子間の結合、及び粗大粒子と微細粒子との結合を強固にすることができる。さらに、上記第2保持過程及び/又は上記冷却過程においては、焼結が進行する温度領域で時間をかけて残存したポイドを消滅させることができる。

【0019】

上記第1保持過程における加熱においては、閉気孔率が高くなり易く、即ち、閉気孔ではなく焼結体の外部に連通する連通孔が多く生じ易い。したがって、本発明のように、上記第1保持過程における加熱温度 T_1 よりも低温で加熱する上記第2保持過程、及び/又は降温速度 60 / h以下で冷却する上記冷却過程を行うことにより、より低温下で焼結を進行させ、該焼結の進行を通じて気孔を消失させることができる。

このようにして、ポイドを低減させることができ、緻密性に優れた多結晶体を製造することができる。

【0020】

以上のごとく、本発明によれば、緻密性に優れた多結晶体の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の実施の形態例について説明する。

本発明の製造方法においては、上記準備工程と、上記混合工程と、上記成形工程と、上記熱処理工程とを行う。

上記準備工程においては、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とを準備する。

上記粗大粒子粉末は、セラミックスからなり、かつ平均粒径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0022】

上記粗大粒子粉末のセラミックスとしては、所望のセラミックスからなる多結晶体が得られるように適宜選択することができる。

また、上記粗大粒子粉末の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、本発明による多結晶体の緻密性の向上効果が十分に発揮されないおそれがある。一方、 $20 \mu\text{m}$ を超える場合には、焼結性が著しく低下し、焼結工程後に焼結体密度が高い多結晶体が得られないおそれがある。より好ましくは、上記粗大粒子粉末の平均粒径は、 $1 \sim 13 \mu\text{m}$ がよく、さらにより好ましくは、 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ がよい。

【0023】

また、上記粗大粒子粉末としては、異形状を有するものを用いることができる。この場合には、後述のように、特定の結晶面を配向させた異形状の上記粗大粒子粉末（以下適宜、異形状粉末という）を成形工程において一方向に配向させると共に、熱処理工程において、上記粗大粒子粉末をテンプレートとして上記微細粒子粉末と共に焼結させることにより、多結晶体を構成する結晶粒の特定の面が配向する結晶配向セラミックスからなる多結晶体を製造することができる。

「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。

【0024】

上記粗大粒子粉末は、平均アスペクト比が $3 \sim 100$ の異形状であることが好ましい。

上記粗大粒子粉末の平均アスペクト比が 3 未満の場合には、上記粗大粒子粉末を用いて後述の結晶配向セラミックスからなる多結晶体を作製する際に、上記粗大粒子粉末を一方向に配向させることが困難になり、所望の結晶配向セラミックスからなる多結晶体を得ることが困難になるおそれがある。一方、平均アスペクト比が 100 を超えて過大になると、粗大粒子粉末の強度が極端に低下してしまい、上記成形工程において粗大粒子粉末が破壊されてしまうおそれがある。また、高い配向度の結晶配向セラミックスからなる多結晶

10

20

30

40

50

体を得る場合には、上記粗大粒子粉末のアスペクト比は5以上であることがより好ましく、さらに好ましくは10以上であることがよい。なお、平均アスペクト比は、上記粗大粒子粉末の最大寸法/最小寸法の平均値である。

【0025】

また、上記微細粒子粉末は、上記粗大粒子粉末の平均粒径の1/3以下の平均粒径を有する。好ましくは、上記微細粒子粉末の平均粒径は、上記粗大粒子粉末の1/5以下がよく、さらに好ましくは1/10以下がよい。この場合には、緻密性に優れた多結晶体が得られるという本発明の作用効果を顕著に発揮することができる。また、上記微細粒子粉末の平均粒径は、4 μm以下がよい。この場合には、より成形性に優れた多結晶体を得ることができる。より好ましくは、上記微細粒子粉末の平均粒径は2 μm以下がよく、さらに好ましくは1 μm以下がよい。

10

また、上記微細粒子粉末は、例えばセラミックスからなり、上記粗大粒子粉末と焼結させることにより上記多結晶体を生成するものを用いることができる。上記微細粒子粉末は、上記粗大粒子粉末のセラミックスと同じ組成からなるものを用いることができ、また異なる組成を有するものを用いることもできる。

上記粗大粒子粉末及び上記微細粒子粉末のセラミックスの種類は、所望の多結晶体の組成に合わせて適宜選択することができる。

【0026】

次に、上記混合工程においては、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とを混合して原料混合物を作製する。

20

上記混合工程においては、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末との合計量100重量部に対する上記粗大粒子粉末の配合割合が0.01~70重量部となるように、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とを混合することが好ましい(請求項2)。

上記粗大粒子粉末の配合割合が0.01重量部未満の場合には、例えば結晶配向セラミックスからなる多結晶体を製造する際に、結晶配向セラミックスの配向度が低下するおそれがある。一方、70重量部を超える場合には、焼結性が著しく低下し、上記熱処理工程後に焼結体密度が高い多結晶体が得られないおそれがある。より好ましくは、上記粗大粒子粉末の配合割合は、0.1~50重量部がよく、さらに好ましくは1~10重量部がよい。

【0027】

30

上記成形工程においては、上記原料混合物を成形して成形体を作製する。そして、上記熱処理工程においては、上記昇温過程と、上記第1保持過程とを行うと共に、上記第2保持過程及び/又は上記冷却過程を行うことにより、上記成形体を加熱し、該成形体を収縮させると共に、上記粗大粒子粉末と微細粒子粉末とを焼結させて上記多結晶体を作製する。

【0028】

上記昇温過程においては、上記成形体の加熱を開始して温度を上昇させる。

上記昇温過程においては、上記成形体の加熱による収縮が線収縮速度25%/h以下で起こるように昇温速度を制御することが好ましい(請求項6)。

線収縮速度が25%/hを超える場合には、昇温過程において、成形体中にボイドが発生し易くなるおそれがある。より好ましくは、線収縮速度10%/h以下がよい。さらに好ましくは5%/h以下がよく、さらにより好ましくは2%/h以下がよい。また、生産性を向上させるという観点からは、線収縮速度は0.1%/h以上が好ましい。

40

線収縮速度は、例えば熱機械分析装置(TMA)等によって測定することができる。

【0029】

また、上記昇温過程における温度(T1-50)~T1という温度領域においては、上記成形体の加熱による収縮が略一定の線収縮速度で起こる(以下、適宜「等速収縮率となる」と表現する)ように昇温速度を制御することが好ましい(請求項7)。

略一定の線収縮速度としては、(T1-50)~T1の温度範囲における最大線収縮速度をA、最小線収縮速度をBとしたときにB/Aが0.6以上であることが好ましい

50

。より好ましくは0.8以上がよく、さらに好ましくは0.9以上であることがよい。

この場合には、上記昇温過程において上記成形体の急激な体積収縮を抑制し、上記微細粒子と上記粗大粒子との強固な結合が生じる前に上記微細粒子同士の焼結が進行してポイドが発生することを抑制することができる。

【0030】

次に、上記第1保持過程においては、上記成形体を温度 T_1 （但し、600 T_1 1500）で0.1分以上保持する。

$T_1 < 600$ 未満の場合又は温度 T_1 での保持時間が0.1分未満の場合には、上記成形体の焼成が十分に進行せず、緻密な多結晶体が得られないおそれがある。一方、 $T_1 > 1500$ の場合には、開気孔率が大きくなり、この場合にも緻密な多結晶体が得られないおそれがある。

好ましくは、上記第1保持過程における上記保持温度 T_1 （ ）は、1000 T_1 1300であることがよい（請求項3）。

また、好ましくは、温度 T_1 での保持時間は30分以上、より好ましくは60分以上であることがよい。また、開気孔率が大きくなることを抑制するため、温度 T_1 での保持時間の上限は、2000分以下がよい。より好ましくは600分以下、さらに好ましくは300分以下がよい。

【0031】

上記第1保持過程における温度 T_1 及び該温度 T_1 での保持時間は、上記成形体を温度 T_1 でのみ焼成をおこなったときにおいて、開気孔率が10%以下になる温度 T_1 及び保持時間で決定することが好ましい。より好ましくは開気孔率が5%以下、さらに好ましくは開気孔率が3%以下となる温度 T_1 及び保持時間で決定することがよい。

【0032】

開気孔率は、以下のようにして、算出することができる。

即ち、まず、熱処理工程後に得られる多結晶体の乾燥重量と、開気孔部に水を浸透させた時の重量との差から、多結晶体中に存在する開気孔の体積を算出する。次に、アルキメデス法を用いて、算出した開気孔部の体積を除いた多結晶体の体積を測定する。

開気孔率は、開気孔の体積を多結晶体の全体積（開気孔の体積と開気孔を除いた部分の多結晶体の体積との合計）で除し100を掛けて算出することができる。

【0033】

また、上記第1保持過程後には、上記第2保持過程及び/又は上記冷却過程を行う。

上記第2保持過程においては、上記成形体を温度 T_1 よりも低温の温度 T_2 （但し、 $T_2 < 300$ ）で10分以上保持する。

$T_2 < 300$ の場合には、上記成形体の焼結が十分に進行しないおそれがある。また、上記第1保持過程において発生するポイドを十分に低減させることができないおそれがある。より好ましくは温度 T_2 は、 $T_2 < 600$ がよい。

また、 T_2 での保持時間が10分未満の場合には、上記第1保持過程において発生するポイドを十分に低減させることができないおそれがある。また、多結晶体の生産性が低下するおそれがあるため、温度 T_2 での保持時間の上限は、2000分以下がよい。

【0034】

上記第2保持過程における温度 T_2 及び該温度 T_2 での保持時間は、上記成形体を温度 T_2 でのみ焼成をおこなったときにおいて、開気孔率が3%以下になる温度 T_2 及び保持時間で決定することが好ましい。より好ましくは開気孔率が2%以下、さらに好ましくは開気孔率が1%以下となる温度 T_2 及び保持時間で決定することがよい。

【0035】

上記第1保持過程における上記保持温度 T_1 （ ）と、上記第2保持過程における上記保持温度 T_2 （ ）とは、5（ $T_1 - T_2$ ）300という関係を満足することが好ましい（請求項4）。

（ $T_1 - T_2$ ）< 5の場合には、上記第2保持過程において、上記成形体中のポイドを十分に低減させることができないおそれがある。一方、（ $T_1 - T_2$ ）> 300の場合に

10

20

30

40

50

は、上記成形体の焼成が十分に進行しないおそれがある。いずれの場合においても、得られる上記多結晶体の緻密化が不十分になるおそれがある。

【0036】

また、上記冷却過程においては、上記成形体を温度 T_1 から降温速度 60 / h 以下で冷却する。降温速度が 60 / h を超える場合には、上記第1保持過程において発生するポイドを十分に低減させることができないおそれがある。

より好ましくは、上記冷却過程における降温速度は、 40 / h 以下であることがよい（請求項5）。さらに好ましくは 20 / h 以下、さらにより好ましくは 10 / h 以下、さらにより一層好ましくは 5 / h 以下がよい。また、多結晶体の生産性が低下するおそれがあるため、降温速度は、 1 / h 以上がよい。

10

【0037】

また、冷却過程においては、室温まで冷却を行うことができるが、全行程の時間を短縮するために、焼結が促進される温度域のみで上記冷却過程を行うことができる。この場合、上記冷却過程は、温度 $T_1 - 500$ まで行うことが好ましい。より好ましくは、 $T_1 - 300$ まで、さらに好ましくは $T_1 - 100$ まで行うことがよい。

【0038】

本発明の製造方法においては、上述のごとく複数の工程を行うことによりセラミックスからなる多結晶体を製造することができる。

本発明においては、上記準備工程において準備する上記粗大粒子粉末及び上記微細粒子粉末とを適宜選択することにより、様々な組成や結晶構造等を有する多結晶体を製造することができる。

20

好ましくは、上記多結晶体は、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とすることがよい。

この場合には、鉛を含有せず、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び圧電 g_{31} 定数等の圧電特性、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 及び誘電損失 $\tan \delta$ 等の誘電特性に優れた多結晶体を製造することができる。

また、好ましくは、上記多結晶体は、各結晶粒の特定の結晶面 A が配向している結晶配向セラミックスからなることがよい（請求項8）。

この場合には、圧電特性や誘電特性等がより優れた多結晶体を製造することができる。

このような結晶配向セラミックスとしては、例えば、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主相とするもの等がある。

30

【0039】

「特定の結晶面 A が配向する」とは、例えば上記一般式(1)で表される化合物等からなる結晶配向セラミックスの特定の結晶面 A 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 A が多結晶体を貫通する1つの軸に対して平行になるように、各結晶粒が配列していること（以下、このような状態を「軸配向」という。）の双方を意味する。

【0040】

配向している結晶面 A の種類としては、例えば上記一般式(1)で表される化合物等からなる結晶配向セラミックスの自発分極の方向、結晶配向セラミックスの用途、要求特性等に応じて選択することができる。即ち、上記結晶面 A 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することができる。

40

【0041】

「擬立方 $\{HKL\}$ 」とは、一般に等方性ペロブスカイト型化合物等からなる結晶配向セラミックスは、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。

また、特定の結晶面 A 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

50

表すことができる。

【 0 0 4 2 】

【 数 1 】

(数 1)

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

10

20

30

【 0 0 4 3 】

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。

【 0 0 4 4 】

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。

【 0 0 4 5 】

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、上記数 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、ペロブスカイト型化合物のように結晶系が正方晶の場合においては、配向させる特定の結晶面 A は $\{100\}$ 面が

50

好ましい。

したがって、上記多結晶は、上記結晶面 A としてロットゲーリング法による擬立方 { 1 0 0 } 面が配向してなり、その配向度が 3 0 % 以上であることが好ましい (請求項 9) 。

【 0 0 4 6 】

特定の結晶面 A 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 (H K L) 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 A がほぼ完全に軸配向している多結晶の軸配向度は、特定の結晶面がほぼ完全に面配向 A している多結晶について測定された軸配向度と同程度になる。

10

【 0 0 4 7 】

上記結晶配向セラミックスからなる多結晶が、例えばペロブスカイト型化合物等を主相とする場合には、非鉛系の圧電セラミックスの中でも高い圧電特性等を示すことができる。また、上記結晶配向セラミックスは、各結晶粒の特定の結晶面が一方向に配向しているので、同一組成を有する無配向焼結体に比して、高い圧電特性等を示すことができる。

【 0 0 4 8 】

具体的には、例えば上記一般式 (1) で表される化合物等からなる結晶配向セラミックスの組成、配向度、製造条件等を最適化することによって、室温における圧電 d_{31} 定数が同一組成を有する無配向焼結体の少なくとも 1 . 1 倍以上である多結晶が得られる。また、これらの条件を最適化すれば、室温における圧電 d_{31} 定数が同一組成を有する無配向焼結体の 1 . 2 倍以上、さらに最適化すれば 1 . 3 倍以上である多結晶も得られる。

20

【 0 0 4 9 】

上記一般式 (1) で表される化合物等のように複雑な組成を有する等方性ペロブスカイト型化合物からなるセラミックスの多結晶は、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。

よって、上記粗大粒子粉末は、特定の結晶面が配向してなる配向面を有する粗大粒子からなり、該粗大粒子における上記配向面は、上記多結晶を構成する上記特定の結晶面 A と格子整合性を有し、上記成形工程においては、上記粗大粒子の上記配向面が略同一方向に配向するように成形することが好ましい (請求項 1 0) 。

30

この場合には、上述のごとく、特定の結晶面 A が配向した結晶配向セラミックスからなる多結晶を容易に得ることができる。

即ち、上記のごとく、特定の結晶面が配向してなる配向面を有し、該配向面が上記多結晶を構成する上記特定の結晶面 A と格子整合性を有する粗大粒子 (以下、適宜「第 1 配向粒子」という) からなる粗大粒子粉末 (以下、適宜「第 1 異形状粉末」という) を、上記成形工程において、成形体中で配向させると、上記熱処理工程により上記第 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なり、上記第 1 異形状粉末と上記微細粒子粉末とが焼結又は反応焼結し、上記一般式 (1) で表される化合物等の結晶配向セラミックスからなる多結晶を容易に製造することができる。

40

【 0 0 5 0 】

格子整合性は、格子整合率で表すことができる。

格子整合性を説明するにあたり、例えば上記第 1 配向粒子が金属酸化物である場合について説明する。即ち、上記第 1 配向粒子における上記配向面の二次元結晶格子において、例えば酸素原子からなる格子点又は金属原子からなる格子点と、上記多結晶において配向する上記特定の結晶面 A の二次元結晶格子における酸素原子からなる格子点又は金属原子からなる格子点とが、相似関係を有する場合に、両者には格子整合性が存在する。

格子整合率は、上記第 1 配向粒子における上記配向面と、上記多結晶において配向す

50

る上記特定の結晶面 A の相似位置における格子寸法との差の絶対値を上記第 1 配向粒子における上記配向面の格子寸法で除することにより得られる値を百分率で表すものである。

【 0 0 5 1 】

格子寸法とは、一つの結晶面の二次元結晶格子における格子点間の距離のことであり、X 線回折や電子線回折等により結晶構造を解析することにより測定することができる。一般に、格子整合率が小さくなるほど、上記第 1 配向粒子は、上記結晶面 A との格子整合性が高くなり、良好なテンプレートとして機能することができる。

より高配向度の結晶配向セラミックスを得るためには、上記第 1 配向粒子の格子整合率は、20%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下がよく、さらにより好ましくは5%以下がよい。

10

【 0 0 5 2 】

また、上記配向面は、擬立方 { 1 0 0 } 面であることが好ましい（請求項 1 1）。

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が優れた多結晶体を製造することができる。

【 0 0 5 3 】

また、上記第 1 配向粒子においては、その配向面を、上記第 1 配向粒子において最も広い面積を占める面である最大面とすることが好ましい。

この場合には、上記第 1 配向粒子を、結晶配向セラミックスからなる上記多結晶体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。

【 0 0 5 4 】

20

以下、上記第 1 配向粒子、即ち特定の結晶面が配向してなる配向面を有し、該配向面が上記多結晶体を構成する上記特定の結晶面 A と格子整合性を有する粗大粒子についてさらに説明する。

上記第 1 配向粒子としては、例えばペロブスカイト型化合物等からなるものを用いることができる。

具体的には、上記第 1 配向粒子としては、例えば上記一般式 (1) で表される等方性ペロブスカイト型化合物等のように目的の多結晶体のセラミックスと同一組成を有するもの等を用いることができる。

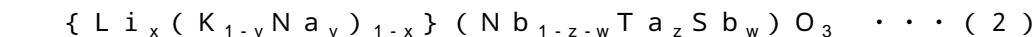
また、上記第 1 配向粒子は、必ずしも上記一般式 (1) で表される化合物等のように目的の多結晶体のセラミックスと同一組成を有するものである必要はなく、上記熱処理工程において上記微細粒子粉末と焼結することにより、目的とする等方性ペロブスカイト型化合物等からなるセラミックスを生成するものであればよい。したがって、上記第 1 配向粒子としては、作製しようとする等方性ペロブスカイト型化合物等のセラミックスに含まれる陽イオン元素のうちいずれか 1 種以上の元素を含む化合物あるいは固溶体等から選ぶことができる。

30

【 0 0 5 5 】

上述のような条件を満たす第 1 配向粒子としては、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を用いることができる。

40



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

【 0 0 5 6 】

上記一般式 (2) で表される化合物は、当然に上記一般式 (1) で表される等方性ペロブスカイト型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、かつ上記多結晶体における上記結晶面 A と格子整合性を有する面を上記配向面とする上記第 1 配向粒子からなる第 1 異形状粉末 (以下、これを特に「異形状粉末 A」という) は、上記一般式 1 で表される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

50

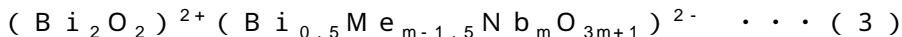
表される等方性ペロブスカイト型化合物に含まれる陽イオン元素から構成されているので、上記異形状粉末Aを用いると不純物元素の極めて少ない結晶配向セラミックスを製造することができる。これらのなかでも擬立方{100}面を配向面とする上記一般式(2)で表される化合物からなる板状の粒子が、上記配向粒子として好適である。また、擬立方{100}面を配向面とするNNもしくはKNからなる板状の粒子は、特に好適である。

【0057】

また、上記第1異形状粉末としては、例えば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)で表される化合物等からなる多結晶10
 晶体における上記結晶面Aと格子整合性を有しているものを用いることができる。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、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(以下、これを特に「異形状粉末B」という。)を比較的容易に合成することができる。

【0058】

上記異形状粉末Bを構成する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(3)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、MeはLi、K及びNaから選ばれる1種以上)

【0059】

上記一般式(3)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20
 表面エネルギーより小さいので、上記一般式(3)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異形状粉末Bを容易に合成できる。ここで、{001}面とは、上記一般式(3)で表されるピ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(3)で表される化合物の{001}面は、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擬立方{100}面との間に極めて良好な格子整合性がある。

【0060】

そのため、上記一般式(3)で表される化合物からなり、かつ{001}面を配向面とする異形状粉末B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30
 するための反応性テンプレート、即ち上記第1異形状粉末として好適である。

また、上記一般式(3)で表される化合物を用いるときに、後述の微細粒子粉末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(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結晶配向セラミックスを製造することができる。

【0061】

また、上記異形状粉末Bを構成する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 $Sr_2Nb_2O_7$ がある。 $Sr_2Nb_2O_7$ 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(3)で表される等40
 方性ペロブスカイト型化合物の擬立方{110}面との間に極めて良好な格子整合性がある。そのため、 $Sr_2Nb_2O_7$ からなり、かつ{010}面を配向面とする第1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。

【0062】

異形状粉末Bを構成する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 $Na_{1.5}Bi_{2.5}Nb_3O_{12}$ 、 $Na_{2.5}Bi_{2.5}Nb_4O_{15}$ 、 Bi_3TiNbO_9 、 Bi_3TiTaO_9 、 $K_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 、 $CaBi_2Nb_2O_9$ 、 $SrBi_2Nb_2O_9$ 、 $BaBi_2Nb_2O_9$ 、 $BaBi_3Ti_2NbO_{12}$ 、 $CaBi_2Ta_2O_9$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 、 $BaBi_2Ta_2O_9$ 、 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Ta_2O_9$ 、 $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ 、 $Bi_5Nb_3O_{15}$ 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を有している。そのため、これらの化合50

物からなり、かつ{001}面を配向面とする第1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。

【0063】

異形状粉末Bを構成する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)で表される等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方{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}面を配向面とする第1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。

10

【0064】

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、上記異形状粉末B)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。

【0065】

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(3)で表される化合物の場合は{001}面)が優先的に発達した異形状粉末Bを容易に合成することができる。この場合、異形状粉末B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。

20

【0066】

異形状粉末B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、作製しようとする異形状粉末B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。

【0067】

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、上述の異形状粉末B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後述の反応原料B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。

30

【0068】

なお、異形状粉末B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、粉末形態の変化はほとんど生じない。

40

【0069】

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異形状粉末B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。

【0070】

すなわち、上記異形状粉末Bを反応性テンプレートとして用いて、異形状粉末Aを合成する場合においても、異形状粉末A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、異形状粉末Bの平均粒径は、1 μm 以上で、かつ20 μm 以下であることが好ま

50

しい。より好ましくは、異方形状粉末Bの平均粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上でかつ $13\ \mu\text{m}$ 以下がよく、さらに好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上でかつ $8\ \mu\text{m}$ 以下がよい。

【0071】

上記の「反応原料B」とは、上記異方形状粉末Bと反応して、少なくとも上記一般式(4)で表される化合物からなる異方形状粉末Aを生成するものをいう。この場合、反応原料Bは、上記異方形状粉末B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、異方形状粉末Bと反応原料B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。

10

【0072】

上記反応原料B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、反応原料B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、及び上記異方形状粉末Bの組成によって決定することができる。

【0073】

例えば、上記一般式(3)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。)からなる異方形状粉末B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からなる異方形状粉末Aを合成する場合、上記反応原料B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、 $1\ \text{mol}$ のBINN2に対して、Na原子 $1.5\ \text{mol}$ に相当するNa含有化合物を上記反応原料Bとして添加すればよい。

20

【0074】

このような組成を有する異方形状粉末B及び反応原料B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 $1\ \text{重量}\% \sim 500\ \text{重量}\%$ 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からなる上記異方形状粉末Aを得ることができる。

30

【0075】

また、例えば、BINN2からなる上記異方形状粉末B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。)からなる異方形状粉末Aを合成する場合には、上記反応原料B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、 $1\ \text{mol}$ のBINN2に対して、Na原子 $0.5\ \text{mol}$ に相当するNa含有化合物、及びK原子 $1\ \text{mol}$ に相当するK含有化合物を反応原料Bとして添加すればよい。

40

【0076】

このような組成を有する異方形状粉末B及び反応原料Bに対して、適当なフラックスを $1\ \text{重量}\% \sim 500\ \text{重量}\%$ 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からなる異方形状粉末Aを得ることができる。

【0077】

上記異方形状粉末Bと上記反応原料B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異方形状粉末Bと所定の組成を有する反応原料B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

50

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(4)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。

【0078】

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。

【0079】

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。

10

【0080】

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異形状粉末Bと上記反応原料Bとを、適当なフラックス中で反応させると、上記異形状粉末B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、上記異形状粉末Bの配向方位を継承した、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。

【0081】

また、上記異形状粉末B及び上記反応原料Bの組成を最適化すると、上記異形状粉末B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。

20

【0082】

特に、上記異形状粉末Bが上記一般式(3)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、Bi₂O₃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。

【0083】

30

また、上記粗大粒子粉末として、例えば上記一般式(2)で表される等方性ペロブスカイト型化合物等のように目的の多結晶体のセラミックスと同一組成を有するものを用いる場合には、上記微細粒子粉末としても、上記粗大粒子粉末と同一組成、即ち目的の多結晶体のセラミックスと同一組成を有するものを用いることができる。

また、上記微細粒子粉末としては、上記粗大粒子粉末と共に焼結させることにより該第1異形状粉末と反応して、例えば上記一般式(1)で表される化合物等のように目的の多結晶体のセラミックスを生成するものを用いることができる。

この場合、上記微細粒子粉末は、上記粗大粒子粉末との反応によって、目的の等方性ペロブスカイト型化合物等のセラミックスのみを生成するものであってもよく、あるいは目的の等方性ペロブスカイト型化合物等のセラミックス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、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末との反応によって余剰成分が生成する場合には、該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。

40

【0084】

したがって、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とは異なる組成からなり、上記熱処理工程においては、上記異形状粉末と上記微細粒子粉末とが化学反応を起こすことにより等方性ペロブスカイト型化合物等のセラミックスからなる多結晶体を生成することができる。

【0085】

上記微細粒子粉末の組成は、上記粗大粒子粉末の組成、及び作製しようとする、例えば

50

一般式(1)で表される化合物等の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。また、上記微細粒子粉末としては、例えば酸化粉末、複合酸化物粉末、水酸化物粉末、あるいは炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等の塩、あるいはアルコキシド等を用いることができる。

【0086】

具体的には、例えば上記粗大粒子粉末として、KNN組成又はNN組成を有する上記異形状粉末Aを用いて、上記一般式(1)で表される等方性ペロブスカイト型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、上記微細粒子粉末として、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と上記微細粒子粉末とから目的とする組成、例えば上記一般式(1)で表される等方性ペロブスカイト型化合物等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。

10

【0087】

また、例えば上記粗大粒子粉末として、上記一般式(3)で表される組成を有する異形状粉末Bを用いて、例えば上記一般式(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、上記微細粒子粉末として、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Bと上記微細粒子粉末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。

20

【0088】

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粗大粒子粉末、及び上記微細粒子粉末に対して、例えば上記一般式(1)で表される化合物等のように、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末との焼結又は反応によって得られる目的のセラミックス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。

【0089】

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粗大粒子粉末の配合比率が小さくなる。そのためこの場合には、上記粗大粒子粉末として、上記第一異形状粉末を用いたときに得られる結晶配向セラミックスからなる多結晶体において、その特定の結晶面A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。

30

【0090】

また、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作製する場合には、上記粗大粒子粉末の配合比率は、該粗大粒子粉末中の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)の化合物におけるAサイトが占有される比率が、0.01~70at%となるようにすることが好ましく、より好ましくは、0.1~50at%がよい。さらに好ましくは、1~10at%がよい。ここで、「at%」とは、原子の数の割合を100分率で示したものである。

40

【0091】

さらに、上記粗大粒子粉末、上記微細粒子粉末、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、必要な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。

【0092】

次に、上記成形工程について説明する。

上記成形工程は、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とを混合してなる上記原料混合物を成形して成形体を作製する工程である。

50

上記原料混合物を成形する成形方法としては、例えばドクターブレード法、プレス成形法、圧延法、押出成形法、遠心成形法等がある。

【0093】

上記粗大粒子粉末として、上記配向面を有する上記第1異形状粉末を用いて、特定の結晶面Aが配向する結晶配向セラミックスからなる多結晶体を作製する場合には、上述のごとく、上記成形工程において、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作製すればよい。

この場合、上記粗大粒子粉末（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、上記粗大粒子粉末が軸配向するように成形してもよい。

【0094】

上記粗大粒子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、上記粗大粒子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。

【0095】

また、上記粗大粒子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。

【0096】

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、上記成形体を加熱することにより、該成形体を収縮させると共に、上記粗大粒子粉末と微細粒子粉末とを焼結させて上記多結晶体を作製する工程である。

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焼結が進行し、例えば立方性ペロブスカイト型化合物等の所望のセラミックスを主相とする多結晶体を作製することができる。このとき、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末とを焼結、又は反応焼結させて、上記一般式(3)で表される化合物等のセラミックスを生成させることができる。

また、上記熱処理工程においては、上記異形状粉末及び/又は微細粒子粉末の組成によっては、余剰成分も同時に生成する。

【0097】

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、使用する粗大粒子粉末、微細粒子粉末、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。

【0098】

例えば、上記粗大粒子粉末として、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)で表される化合物を主相とする結晶配向セラミックスからなる多結晶体を作製する場合には、上記熱処理工程における加熱温度、即ち上記第1保持過程における温度T1()が1000 T1 1300となるように加熱することができる。

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。

【0099】

また、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末との反応によって余剰成分が生成する場合には、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、下記のごとく、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。

10

20

30

40

50

【0100】

熱的に除去する方法としては、例えば上記一般式(1)で表される化合物等の所望の組成のセラミックス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。

【0101】

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(3)で表される化合物等の所望のセラミックス及び/又は上記余剰成分の組成に応じて、最適な温度を選択すれすることができる。

10

【0102】

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(3)で表される化合物等の所望のセラミックス及び/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、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。

【0103】

20

上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末との反応、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、上記粗大粒子粉末と微細粒子粉末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。

【0104】

また、例えば大気中又は酸素中において、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末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。

30

上記のような加熱による上記余剰成分の除去は、例えば上記第1保持過程、第2保持過程、冷却過程等において行うこともできる。

【0105】

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。

【0106】

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。

40

【0107】

また、上記成形体の脱脂を行うと、該成形体中の上記粗大粒子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。

【0108】

また、上記粗大粒子粉末と上記微細粒子粉末との反応によって余剰成分が生成する場合

50

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。

【0109】

本発明の製造方法においては、上述のごとく、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異形状粉末Bを反応性テンプレートに用いて、上記一般式(4)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からなる多結晶体を作製することができる。この場合には、結晶格子の異方性が小さい上記一般式(1)で表される化合物等からなる多結晶体であっても、任意の結晶面が配向した多結晶体を容易かつ安価に製造することができる。

10

【0110】

しかも、上記異形状粉末B及び反応原料Bの組成を最適化すれば、余剰Aサイト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からなる多結晶体を作製することができる。

【0111】

また、上記粗大粒子粉末としては、層状ペロブスカイト型化合物からなる上記異形状粉末B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)で表される化合物等からなる結晶配向セラミックス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異形状粉末B及びこれと反応させる上記微細粒子粉末の組成を最適化すれば、上記一般式(1)で表される化合物等の目的のセラミックスを合成すると共に、上記異形状粉末B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。

20

【0112】

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異形状粉末Bを上記粗大粒子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)等の化合物からなり、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。

30

【0113】

本発明においては、上記多結晶体として、上述のごとく例えば等方性ペロブスカイト型化合物を主相とするものを作製することができる。多結晶体を構成する等方性ペロブスカイト型化合物としては、例えばニオブ酸カリウムナトリウム($K_{1-y}Na_y$)NbO₃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/若しくはSbで置換されたものがある。

【0114】

好ましくは、上記多結晶体は、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主相とすることが好ましい。

40

この場合には、上記多結晶体の圧電特性、誘電特性、及び温度特性をより向上させることができる。

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の内の少なくとも1つが含まれていればよいことを示す。

【0115】

また、一般式(1)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

50

とNaの比を表す。上記等方性ペロブスカイト型化合物は、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。

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

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、上記多結晶体の圧電 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、上記多結晶体の圧電 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多結晶体を作製することができる。

また、上記一般式(1)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、 $0.20 < y < 0.70$ 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。

【0116】

「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(1)におけるxの範囲は、 $0 < x < 0.2$ 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、Liが必須成分となるので、上記多結晶体は、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_{31} 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。

【0117】

また、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、上記多結晶体を作製する際に、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(1)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。

【0118】

「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(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、上記多結晶体中の空孔を少なくすることができる。

【0119】

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。

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、上記多結晶体は、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(1)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。

【0120】

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(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、上記多結晶体の焼結温度が低下し、焼結性を向上させることができると共に、誘電損失tanδの安定性を向上させることができる。

【0121】

また、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。

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、上記多結晶体は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(1)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。

【0122】

なお、上記多結晶体は、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みからなることが望ましいが、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、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。

【0123】

また、上記多結晶体は、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1種以上の添加元素を0.0001~0.15mol含有することが好ましい(請求項12)。

この場合には、上記多結晶体の圧電 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比誘電率や誘電損失等をさらに向上させることができる。なお、上記多結晶体において、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良いが、外添加されて上記一般式(1)で表される化合物の粒内又は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良いが、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良い。

上記添加元素の含有量が0.0001mol未満の場合、上記添加元素による上記圧電特性の向上効果を十分に得られないおそれがある。一方、0.15molを超える場合には、上記多結晶体の圧電特性や誘電特性がかえって低下するおそれがある。

【0124】

上記添加元素としては、具体的には、例えばMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Hf、W、Re、Pd、Ag、Ru、Rh、Pt、Au、Ir、Os、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、及びBi等がある。

【0125】

また、上記添加元素は、上記一般式(1): $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x + z + w > 0$)で表される化合物におけるLi、K、Na、Nb、Ta、及びSbから選ばれる1種以上の元素に対して、0.01~15at%の割合で置換添加されている

10

20

30

40

50

ことが好ましい(請求項13)。

この場合には、上記多結晶体の圧電 d_{31} 定数や電気機械結合係数 K_p 等の圧電特性、及び比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 等の誘電特性をより一層向上させることができる。

上記添加元素が0.01at%未満の場合には、上記多結晶体の圧電特性や誘電特性の向上効果が十分に得られないおそれがある。一方、15at%を超える場合には、上記多結晶体の圧電特性や誘電特性がかえって低下するおそれがある。より好ましくは、0.01~5at%がよく、さらに好ましくは、0.01~2at%がよく、さらにより好ましくは、0.05~2at%がよい。

ここで、「at%」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。

10

【実施例】

【0126】

(実施例1)

次に、本発明の実施例につき、説明する。

本例においては、セラミックスからなる多結晶体を製造する例である。

本例の多結晶体の製造方法においては、準備工程と、混合工程と、成形工程と、熱処理工程とを行う。

準備工程においては、セラミックスからなり、かつ平均粒径1~20 μ mの粗大粒子粉末と、その平均粒径の1/3以下の平均粒径を有し、かつ粗大粒子粉末と焼結させることにより多結晶体を生成する微細粒子粉末とを準備する。

20

【0127】

また、混合工程においては、粗大粒子粉末と微細粒子粉末とを混合して原料混合物を作製する。成形工程においては、原料混合物を成形して成形体を作製する。熱処理工程においては、成形体を加熱することにより、これを収縮させると共に、粗大粒子粉末と微細粒子粉末とを焼結させて多結晶体を作製する。

【0128】

また、熱処理工程においては、昇温過程と第1保持過程とを行い、さらに第2保持過程及び/又は冷却過程を行う。

昇温過程においては、成形体の加熱を開始して温度を上昇させる。第1保持過程においては、成形体を温度 T_1 (但し、600 $\leq T_1 \leq 1500$)で0.1分以上保持する。

30

また、第2保持過程においては、成形体を温度 T_1 よりも低温の温度 T_2 (但し、 $T_2 \leq 300$)で10分以上保持する。冷却過程においては、成形体を温度 T_1 から降温速度60 $^{\circ}$ /h以下で冷却する。

【0129】

本例においては、多結晶体として、該多結晶体を構成する結晶粒の特定の面が配向する結晶配向セラミックスからなる多結晶体を作製する。特に、本例において作製する多結晶体は、一般式(1): $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 、 $x+z+w > 0$)で表される等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする結晶配向セラミックスからなるものである。

40

本例においては、上記一般式(1)で表される結晶配向セラミックスからなり、組成や製造条件の異なる多結晶体を複数作製する。

【0130】

以下、本例の多結晶体の製造方法について、詳細に説明する。

本例においては、まず、上記一般式(1)において $x = 0.08$ 、 $y = 0.5$ 、 $z = 0.1$ 、 $w = 0.06$ となる組成の等方性ペロブスカイト型化合物、即ち、 $\{Li_{0.08}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.92}\}(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O_3$ で表される等方性ペロブスカイト型化合物を結晶配向セラミックスの主相とする多結晶体を作製する。

(1)粗大粒子粉末の作製

50

まず、以下のようにして粗大粒子粉末として、特定の結晶面が配向してなる配向面を有し、該配向面が目的の多結晶体を構成する特定の結晶面Aと格子整合性を有する第1配向粒子からなる第1異形状粉末を作製する。具体的には、本例においては、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ からなる上記異形状粉末Bを作製し、この異形状粉末Bを用いて、 NaNbO_3 からなる板状の第1異形状粉末(異形状粉末A)を作製する。

【0131】

即ち、まず、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (以下、適宜「BINN5」という)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。次いで、この原料に対し、フラックスとして NaCl を50wt%添加し、1時間乾式混合した。

10

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 $1100 \times 2\text{h}$ の条件下で加熱することにより、BINN5を合成した。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、BINN5粉末(異形状粉末B)を得た。得られたBINN5粉末は、 $\{001\}$ 面を配向面とする板状粉末であった。

【0132】

次に、このBINN5からなる板状粉末に対し、 NaNbO_3 (以下、適宜「NN」という)の合成に必要な量の Na_2CO_3 粉末(反応原料)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、 950×8 時間の熱処理を行った。

20

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 水溶液中に入れ、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NN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、粗大粒子粉末としてのNN粉末(異形状粉末A)を得た。これを粉末試料A1とする。

得られた NaNbO_3 粉末は、擬立方 $\{100\}$ 面を配向面とし、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 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。

【0133】

(2) 微細粒子粉末の作製

次に、以下のようにして、粗大粒子粉末の平均粒子の $1/3$ 以下の平均粒径を有し、粗大粒子粉末と焼結させることにより多結晶体を生成する微細粒子粉末を準備する。

30

本例においては、後述のごとく、一般式 ABO_3 で表される目的のセラミックスの組成 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ におけるAサイト元素の5at%がNN粉末(粗大粒子粉末)の元素から供給されるように、NN粉末を配合する。

したがって、微細粒子粉末の作製にあたっては、まず、目的のセラミックスの組成 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ から、NN粉末の配合分を際し引いた組成となるように、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 粉末を秤量し、有機溶剤を媒体として ZrO_2 ボールで20時間湿式混合した。

【0134】

40

その後、温度 750 で5時間仮焼し、さらに有機溶媒を媒体として ZrO_2 ボールで20時間湿式粉碎を行うことにより、平均粒径が約 $0.5 \mu\text{m}$ の仮焼物粉末(微細粒子粉末)を得た。これを粉末試料B1とする。

【0135】

(3) 成形体の作製

次に、上記のように作製した粗大粒子粉末(粉末試料A1)及び微細粒子粉末(粉末試料B1)を用いて、 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 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結晶配向セラミックスからなる多結晶体を作製する。

即ち、まず、粉末試料A1と、粉末試料B1とを目的の組成 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$

50

)_{0.92}} (Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O₃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、ZrO₂ボールで20時間湿式混合を行い、原料混合物のスラリーを得た。

その後、スラリーに対してバインダーとしてのポリビニルブチラル樹脂(PVB)及び可塑剤としてのフタル酸ジブチルを、目的の組成({Li_{0.08}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.92}}(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O₃)1molに対して、それぞれ約10.35gずつ加え、さらに2時間混合した。

【0136】

次に、ドクターブレード装置を用いて、バインダー及び可塑剤を混合した原料混合物のスラリーを、厚さ約100μmのテープ状に成形した。さらに、この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 / hr、冷却速度：炉冷という条件下で行った。さらに、脱脂後の板状成形体に、圧力：300MPaでCIP処理を施した。このようにして得られた成形体を成形試料D1とする。

【0137】

(4) 焼成

次に、上記のようにして得られた成形体(成形試料D1)を焼成し、多結晶体を作製する。成形試料D1の焼成にあたっては、昇温過程、第1保持過程、及び冷却過程を行った。

即ち、まず、成形試料D1を加熱炉中に入れ、昇温速度200 / hで温度1100まで昇温させた(昇温過程)。次いで、1100の温度で1時間保持した(第1保持過程)。次に、降温速度5 / hで温度1000まで冷却した(冷却過程)。その後、降温速度200 / hで室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。

このようにして、{Li_{0.08}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.92}}(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O₃)を主相とする結晶配向セラミックスからなる多結晶体を得た。これを試料E1とする。

【0138】

また、本例においては、試料E1とは焼成条件を変えて、他は上記試料E1と同様にし、試料E1と同様の組成を有する複数の多結晶体を作製した。これらを試料E2～試料E4とする。具体的には、試料E2～試料E4は、上記試料E1と同様にして上記成形試料D1を準備し、該成形試料D1を次のような条件で焼成して作製したものである。

【0139】

即ち、試料E2の作製にあたっては、まず、成形試料D1を加熱炉中に入れ、温度1100まで昇温させた(昇温過程)。このとき、温度825までは昇温速度200 / hで昇温させ、温度990までは昇温速度115 / hで昇温させ、さらに温度1100までは昇温速度25 / hで昇温させた。また、昇温過程においては、成形試料D1の収縮が、線収縮速度約0.0005%/秒以下で起こるように(焼結する温度域において等速収縮率となるように)、昇温速度を制御した。

その後、試料E1と同様に第1保持過程、及び冷却過程を行うことにより、試料E1と同様の組成を有する結晶配向セラミックスからなる多結晶体(試料E2)を作製した。

【0140】

試料E3の作製にあたっては、まず、成形試料D1を加熱炉中に入れ、上記試料E2と同様に、温度825まで昇温速度200 / hで昇温させ、温度990まで昇温速度115 / hで昇温させ、さらに温度1100まで昇温速度25 / hで昇温させた。また、昇温過程においては、成形試料D1の収縮が、線収縮速度約0.0005%/秒以下で起こるように(焼結する温度域において等速収縮率となるように)、昇温速度を制御した。次いで、試料E1と同様に第1保持過程を行い、温度1100にて1時間保持した。次に、降温速度10 / hで温度1000まで冷却した(冷却過程)。その後、試料E1と同様に、降温速度200 / hで室温まで冷却し、試料E1と同様の組成を有する結晶配向セラミックスからなる多結晶体(試料E3)を作製した。

【0141】

10

20

30

40

50

試料 E 4 の作製にあたっては、まず、成形試料 D 1 を加熱炉中に入れ、上記試料 E 2 と同様に、温度 825 まで昇温速度 200 / h で昇温させ、温度 990 まで昇温速度 115 / h で昇温させ、さらに温度 1100 まで昇温速度 25 / h で昇温させた。また、昇温過程においては、成形試料 D 1 の収縮が、線収縮速度約 0.0005 % / 秒以下で起こるように（焼結する温度域において等速収縮率となるように）、昇温速度を制御した。次いで、試料 E 1 と同様に第 1 保持過程を行い、温度 1100 にて 1 時間保持した。次に、降温速度 20 / h で温度 1000 まで冷却した（冷却過程）。その後、試料 E 1 と同様に、降温速度 200 / h で室温まで冷却し、試料 E 1 と同様の組成を有する結晶配向セラミックスからなる多結晶体（試料 E 4）を作製した。

【0142】

また、本例においては、上記試料 E 1 ~ 試料 E 4 の比較用として、平均粒径約 0.5 μm の仮焼物粉末だけを用いて、試料 E 1 ~ 試料 E 4 と同様の組成のセラミックスからなる多結晶体を製造した。これを試料 C 1 とする。試料 C 1 は、試料 E 1 ~ 試料 E 4 の作製時にテンプレートとして用いた粗大粒子粉末を用いずに作製したものであり、無配向体である。

【0143】

試料 C 1 の作製にあたっては、まず、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 粉末を準備した。これらの粉末を、目的のセラミックスの組成 $\{ \text{Li}_{0.08} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.92} \} (\text{Nb}_{0.84} \text{Ta}_{0.1} \text{Sb}_{0.06}) \text{O}_3$ 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 5 mm の ZrO_2 ボールで 20 時間湿式混合した。その後、温度 750 で 5 時間仮焼し、さらに有機溶媒を媒体として ZrO_2 ボールで 20 時間の湿式粉碎を行った。これにより、平均粒径が約 0.5 μm の仮焼物粉末を得た。これを粉末試料 B 2 とする。

【0144】

次に、粉末試料 B 2 を、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い、スラリーを得た。

その後、試料 E 1 と同様に、スラリーに対してバインダー及び可塑剤を加えて混合し、ドクターブレード装置を用いて成形し、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。さらに試料 E 1 と同様に、得られた成形体の脱脂を行った後、CIP 処理を施した。このようにして得られた成形体を成形試料 D 2 とする。

【0145】

次に、成形試料 D 2 を加熱炉中に入れ、昇温速度 200 / h で温度 1100 まで昇温させ、温度 1100 で 1 時間保持した。次に、降温速度 200 / h で室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。このようにして、 $\{ \text{Li}_{0.08} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.92} \} (\text{Nb}_{0.84} \text{Ta}_{0.1} \text{Sb}_{0.06}) \text{O}_3$ で表されるセラミックスの無配向体からなる多結晶体（試料 C 1）を得た。

【0146】

また、本例においては、上記試料 E 1 ~ 試料 E 4 の比較用として、これらの試料とは焼成条件を変え、その他は同様にして、試料 E 1 ~ 試料 E 4 と同様の組成の結晶配向セラミックスからなる多結晶体を製造した。これを試料 C 2 とする。具体的には、試料 C 2 は、上記試料 E 1 と同様に、上記成形試料 D 1 を準備し、該成形試料 D 1 を次のような条件で焼成して作製したものである。

【0147】

即ち、まず、上記試料 E 1 と同様に、成形試料 D 1 を加熱炉中に入れ、昇温速度 200 / h で温度 1100 まで昇温させ、次いで、温度 1100 で 1 時間保持した。その後、降温速度 200 / h で室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。このようにして、 $\{ \text{Li}_{0.08} (\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.92} \} (\text{Nb}_{0.84} \text{Ta}_{0.1} \text{Sb}_{0.06}) \text{O}_3$ を主相とする結晶配向セラミックスからなる多結晶体（試料 C 2）を得た。

上記のようにして作製した試料 E 1 ~ 試料 E 4、試料 C 1、試料 C 2 の組成、配向の有

10

20

30

40

50

無、NN粉末テンプレート量、焼成条件を表1に示す。尚、表1、及び後述の表2、表3において、NN粉末テンプレート量は、一般式 ABO_3 で表される目的のセラミックス組成におけるAサイト元素に供給される量(at%)を示している。

【0148】

【表 1】

試料 No.	組成				配向の 有無	NaNbO ₃ テンプ レート量 (at%)	昇温条件	最高温度条件		降温条件
	x	y	z	w				温度 (°C)	時間 (h)	
試料 E1	0.08	0.50	0.10	0.06	有り	5	200°C/h	1100	1	5°C/h (1000°Cまで) →200°C/h (室温まで)
試料 E2	0.08	0.50	0.10	0.06	有り	5	200°C/h (825°Cまで) →115°C/h (990°Cまで) →25°C/h (1100°Cまで)	1100	1	5°C/h (1000°Cまで) →200°C/h (室温まで)
試料 E3	0.08	0.50	0.10	0.06	有り	5	200°C/h (825°Cまで) →115°C/h (990°Cまで) →25°C/h (1100°Cまで)	1100	1	10°C/h (1000°Cまで) →200°C/h (室温まで)
試料 E4	0.08	0.50	0.10	0.06	有り	5	200°C/h (825°Cまで) →115°C/h (990°Cまで) →25°C/h (1100°Cまで)	1100	1	20°C/h (1000°Cまで) →200°C/h (室温まで)
試料 C1	0.08	0.50	0.10	0.06	無し	0	200°C/h	1100	1	200°C/h
試料 C2	0.08	0.50	0.10	0.06	有り	5	200°C/h	1100	1	200°C/h

(表 1)

【 0 1 4 9 】

(実施例 2)

10

20

30

40

50

本例においては、実施例 1 とは異なる組成の多結晶体を作製する例である。本例においては、まず、上記一般式 (1) において $x = 0.04$ 、 $y = 0.54$ 、 $z = 0.1$ 、 $w = 0.06$ となる組成の等方性ペロブスカイト型化合物、即ち、 $\{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}\}(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O_3$ で表される等方性ペロブスカイト型化合物を結晶配向セラミックスの主相とする多結晶体 (試料 E 5) を作製する。

試料 E 5 の作製にあたっては、まず、実施例 1 と同様にして、異形状粉末 B (BIN 5) を作製した。次いで、異形状粉末 B を乾式粉碎により粉碎した。

次いで、粉碎した異形状粉末 B を用いて実施例 1 と同様にして、粗大粒子粉末としての異形状粉末 A (NN 粉末) を作製した。これを粉末試料 A 2 とする。

粉末試料 A 2 は、擬立方 {100} 面を配向面とし、平均粒径 $6 \mu m$ であり、かつアスペクト比が約 4 ~ 10 程度の板状粉末であった。

【0150】

次に、実施例 1 と同様にして、微細粒子粉末を作製した。これを粉末試料 B 3 とする。

粉末試料 B 3 は、目的のセラミックスの組成 $\{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}\}(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O_3$ が得られるように、 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 粉末を混合した点を除いては、実施例 1 の粉末試料 B 1 と同様にして作製した。粉末試料 B 3 は、平均粒径が約 $0.5 \mu m$ の仮焼物粉末 (微細粒子粉末) である。

【0151】

次に、実施例 1 と同様にして、粉末試料 A 2 と、粉末試料 B 3 とを目的の組成 $\{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}\}(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O_3$ となるような化学量論比で秤量しスラリーを作製し、成形及び脱脂を行って成形体を作製した。スラリーの作製、成形、及び脱脂は、実施例 1 と同様にして行った。このようにして得られた成形体を成形試料 D 3 とする。

【0152】

次に、得られた成形試料 D 3 を加熱炉中に入れ、昇温速度 $200 / h$ で温度 1125 まで昇温させ (昇温過程)、次いで、この温度 1125 で 1 時間保持した (第 1 保持過程)。次に、降温速度 $5 / h$ で温度 1000 まで冷却した (冷却過程)。その後、降温速度 $200 / h$ で室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。

このようにして、 $\{Li_{0.04}(K_{0.46}Na_{0.54})_{0.96}\}(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O_3$ を主相とする結晶配向セラミックスからなる多結晶体 (試料 E 5) を得た。

【0153】

また、本例においては、試料 E 5 とは焼成条件を変えて、他は上記試料 E 5 と同様にして、試料 E 5 と同様の組成を有する多結晶体を作製した。これを試料 E 6 とする。具体的には、試料 E 6 は、上記試料 E 5 と同様にして上記成形試料 D 3 を準備し、該成形試料 D 3 を次のような条件で焼成して作製したものである。

【0154】

即ち、まず、成形試料 D 3 を加熱炉中に入れ、温度 1125 まで昇温させた。このとき、温度 920 までは昇温速度 $200 / h$ で昇温させ、温度 1040 までは昇温速度 $65 / h$ で昇温させ、さらに温度 1125 までは昇温速度 $12 / h$ で昇温させた。また、昇温過程においては、成形試料 D 3 の収縮が、線収縮速度約 $0.0005 \% / 秒$ 以下で起こるように (焼結する温度域において等速収縮率となるように)、昇温速度を制御した。

その後、試料 E 5 と同様に第 1 保持過程、及び冷却過程を行い、室温まで冷却を行うことにより、試料 E 5 と同様の組成を有する結晶配向セラミックスからなる多結晶体 (試料 E 6) を作製した。

【0155】

また、本例においては試料 E 5 及び試料 E 6 の比較用として、平均粒径約 $0.5 \mu m$ の仮焼物粉末だけを用いて、試料 E 5 及び試料 E 6 と同様の組成のセラミックスからなる多結晶体を製造した。これを試料 C 3 とする。試料 C 3 は、試料 E 5 及び試料 E 6 の作製時

10

20

30

40

50

にテンプレートとして用いた粗大粒子粉末を用いずに作製したものであり、無配向体である。

【0156】

即ち、試料C3の作製にあたっては、実施例1における試料C1と同様に、まず、仮焼物粉末を作製した。これを粉末試料B4とする。粉末試料B4は、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、目的のセラミックスの組成 $\{ \text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96} \}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ となるような化学量論比で混合した点を除いては、上記粉末試料B2と同様にして作製した。粉末試料B4は、平均粒径が約 $0.5\ \mu\text{m}$ の仮焼物粉末である。

10

【0157】

さらに試料C1と同様にして、粉末試料B4を用いてスラリーを作製し、スラリーに対してバインダー及び可塑剤を加えて混合し、ドクターブレード装置を用いて成形した。その後、成形体を積層、圧着及び圧延することにより、厚さ $1.5\ \text{mm}$ の板状の成形体を作製し、得られた成形体の脱脂を行った後、CIP処理を施した。このようにして得られた成形体を成形試料D4とする。

【0158】

次に、成形試料D4を加熱炉中に入れ、昇温速度 $200\ ^\circ\text{C}/\text{h}$ で温度 $1125\ ^\circ\text{C}$ まで昇温させ、温度 $1125\ ^\circ\text{C}$ で1時間保持した。次に、降温速度 $200\ ^\circ\text{C}/\text{h}$ で室温まで冷却し、多結晶を取り出した。このようにして、 $\{ \text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96} \}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ で表されるセラミックスの無配向体からなる多結晶(試料C3)を得た。

20

【0159】

また、本例においては、上記試料E5及び試料E6の比較用として、これらの試料とは焼成条件を変え、その他は同様にして、試料E5及び試料E6と同様の組成の結晶配向セラミックスからなる多結晶を製造した。これを試料C4とする。具体的には、試料C4は、上記試料試料E5及び試料E6と同様にして上記成形試料D3を準備し、該成形試料D3を次のような条件で焼成して作製したものである。

【0160】

即ち、まず、上記試料E5と同様に、成形試料D3を加熱炉中に入れ、昇温速度 $200\ ^\circ\text{C}/\text{h}$ で温度 $1125\ ^\circ\text{C}$ まで昇温させ、次いで、温度 $1125\ ^\circ\text{C}$ で1時間保持した。その後、降温速度 $200\ ^\circ\text{C}/\text{h}$ で室温まで冷却し、多結晶を取り出した。このようにして、 $\{ \text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96} \}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ を主相とする結晶配向セラミックスからなる多結晶(試料C4)を得た。

30

上記のようにして作製した試料E5、試料E6、試料C3、及び試料C4の組成、配向の有無、NN粉末テンプレート量、焼成条件を下記の表2に示す。

【0161】

また、本例においては、上記一般式(1)において $x = 0.04$ 、 $y = 0.5$ 、 $z = 0.1$ 、 $w = 0.04$ となる組成の等方性ペロブスカイト型化合物、即ち、 $\{ \text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96} \}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ で表される等方性ペロブスカイト型化合物を結晶配向セラミックスの主相とする多結晶(試料E7)を作製する。

40

【0162】

試料E7の作製にあたっては、まず、粗大粒子粉末(異形状粉末A; NN粉末)を作製した。この粗大粒子粉末としては、実施例1の粉末試料A1と同様のものを準備した。

次に、実施例1と同様にして、微細粒子粉末を作製した。これを粉末試料B5とする。

粉末試料B5は、目的のセラミックスの組成 $\{ \text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96} \}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ が得られるような化学量論比にて、 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 粉末を混合した点を除いては、実施例1の粉末試料B1と同様にして作製した。粉末試料B5は、平均粒径が約 $0.5\ \mu\text{m}$ の仮焼物粉末(微細粒子粉末)である。

50

【0163】

次に、実施例1と同様にして、粉末試料A1と、粉末試料B5とを目的の組成 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ となるような化学量論比で秤量しスラリーを作製し、成形及び脱脂を行って成形体を作製した。スラリーの作製、成形、及び脱脂は、実施例1と同様にして行った。このようにして得られた成形体を成形試料D5とする。

【0164】

次に、得られた成形試料D5を加熱炉中に入れ、温度1115℃まで昇温させた(昇温過程)。このとき、温度955℃までは昇温速度200℃/hで昇温させ、温度1069℃までは昇温速度46℃/hで昇温させ、さらに温度1115℃までは昇温速度9℃/hで昇温させた。このように、また、昇温過程においては、成形試料D1の収縮が、線収縮速度約0.0005%/秒以下で起こるように、昇温速度を制御した。また、最高温度T1(1115℃)より50℃低い温度からT1℃までの温度領域、本例においては温度1069℃~温度1115℃までの温度領域においては、成形体(成形試料D5)の加熱による収縮が略一定の線収縮速度で起こるようにした。次いで、温度1115℃で1時間保持した(第1保持過程)。次に、降温速度5℃/hで温度1000℃まで冷却した(冷却過程)。その後、降温速度200℃/hで室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。

このようにして、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ を主相とする結晶配向セラミックスからなる多結晶体(試料E7)を得た。

【0165】

また、本例においては試料E7の比較用として、平均粒径約0.5µmの仮焼物粉末だけを用いて、試料E7と同様の組成のセラミックスからなる多結晶体を製造した。これを試料C5とする。試料C5は、試料E7の作製時にテンプレートとして用いた粗大粒子粉末を用いずに作製したものであり、無配向体である。

【0166】

即ち、試料C5の作製にあたっては、実施例1における試料C1と同様に、まず、仮焼物粉末を作製した。これを粉末試料B6とする。粉末試料B6は、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、目的のセラミックスの組成 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ となるような化学量論比で混合した点を除いては、上記粉末試料B2と同様にして作製した。粉末試料B6は、平均粒径が約0.5µmの仮焼物粉末である。

【0167】

さらに試料C1と同様にして、粉末試料B6を用いてスラリーを作製し、スラリーに対してバインダー及び可塑剤を加えて混合し、ドクターブレード装置を用いて成形した。その後、成形体を積層、圧着及び圧延することにより、厚さ1.5mmの板状の成形体を作製し、得られた成形体の脱脂を行った後、CIP処理を施した。このようにして得られた成形体を成形試料D6とする。

【0168】

次に、成形試料D6を加熱炉中に入れ、昇温速度200℃/hで温度1115℃まで昇温させ、温度1115℃で1時間保持した。次に、降温速度200℃/hで室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。このようにして、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ で表されるセラミックスの無配向体からなる多結晶体(試料C5)を得た。

【0169】

また、本例においては、上記試料E7の比較用として、試料E7とは焼成条件を変え、その他は同様にして、試料E7と同様の組成の結晶配向セラミックスからなる多結晶体を製造した。これを試料C6とする。具体的には、試料C6は、上記試料試料E7と同様にして上記成形試料D5を準備し、該成形試料D5を次のような条件で焼成して作製したものである。

10

20

30

40

50

【0170】

即ち、まず、上記試料E7と同様に、成形試料D5を加熱炉中に入れ、昇温速度200/hで温度1115℃まで昇温させ、次いで、温度1115℃で1時間保持した。その後、降温速度200/hで室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。このようにして、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ を主相とする結晶配向セラミックスからなる多結晶体(試料C6)を得た。

上記のようにして作製した試料E7、試料C5、及び試料C6の組成、配向の有無、NN粉末テンプレート量、焼成条件を下記の表2に示す。

【0171】

【表 2】

試料 No.	組成				配向の 有無	NaNbO ₃ テンプ レート量 (at%)	昇温条件	最高温度条件		降温条件
	x	y	z	w				温度 (°C)	時間 (h)	
試料 E5	0.04	0.54	0.10	0.06	有り	5	200°C/h	1125	1	5°C/h (1000°Cまで) →200°C/h (室温まで)
試料 E6	0.04	0.54	0.10	0.06	有り	5	200°C/h (920°Cまで) →65°C/h (1040°Cまで) →12°C/h (1125°Cまで)	1125	1	5°C/h (1000°Cまで) →200°C/h (室温まで)
試料 C3	0.04	0.54	0.10	0.06	無し	0	200°C/h	1125	1	200°C/h
試料 C4	0.04	0.54	0.10	0.06	有り	5	200°C/h	1125	1	200°C/h
試料 E7	0.04	0.50	0.10	0.04	有り	5	200°C/h (955°Cまで) →46°C/h (1069°Cまで) →9°C/h (1115°Cまで)	1115	1	5°C/h (1000°Cまで) →200°C/h (室温まで)
試料 C5	0.04	0.50	0.10	0.04	無し	0	200°C/h	1115	1	200°C/h
試料 C6	0.04	0.50	0.10	0.04	有り	5	200°C/h	1115	1	200°C/h

(表 2)

【 0 1 7 2 】

(実施例 3)

10

20

30

40

50

本例においては、上記実施例 1 及び上記実施例 2 とは異なる組成の多結晶体を作製する例である。本例においては、まず、上記一般式 (1) において $x = 0.02$ 、 $y = 0.5$ 、 $z = 0$ 、 $w = 0.06$ となる組成の等方性ペロブスカイト型化合物、即ち、 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ で表される等方性ペロブスカイト型化合物を結晶配向セラミックスの主相とする多結晶体 (試料 E 8) を作製する。

試料 E 8 の作製にあたっては、まず、粗大粒子粉末 (異形状粉末 A ; NN 粉末) を作製した。この粗大粒子粉末としては、実施例 1 の粉末試料 A 1 と同様のものを準備した。

【0173】

次に、粉末試料 A 1 と、NN 粉末と、KN 粉末と、LS ($LiSbO_3$) 粉末と、NS ($NaSbO_3$) 粉末とを目的の組成 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ となるような化学量論比で秤量しスラリーを作製し、成形及び脱脂を行って成形体を作製した。スラリーの作製、成形、及び脱脂は、実施例 1 と同様にして行った。このようにして得られた成形体を成形試料 D 7 とする。なお、NN 粉末、KN 粉末、LS ($LiSbO_3$) 粉末、及び NS ($NaSbO_3$) 粉末としては、いずれも平均粒径が約 $0.5 \mu m$ のものを用いた。

【0174】

次に、得られた成形試料 D 7 を加熱炉中に入れ、昇温速度 $200 / h$ で温度 1125 まで昇温させ (昇温過程)、次いで、この温度 1125 で 1 時間保持した (第 1 保持過程)。次に、降温速度 $200 / h$ で温度 1100 まで冷却し、温度 1100 で 5 時間保持した (第 2 保持過程)。その後、降温速度 $200 / h$ で室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。

このようにして、 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ を主相とする結晶配向セラミックスからなる多結晶体 (試料 E 8) を得た。

【0175】

また、本例においては、試料 E 8 の比較用として、平均粒径約 $0.5 \mu m$ の仮焼物粉末だけを用いて、試料 E 8 と同様の組成のセラミックスからなる多結晶体を製造した。これを試料 C 7 とする。試料 C 7 は、試料 E 8 の作製時にテンプレートとして用いた粗大粒子粉末を用いずに作製したものであり、無配向体である。

【0176】

即ち、試料 C 7 の作製にあたっては、まず、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 粉末を準備し、これらの粉末を目的のセラミックスの組成 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ となるような化学量論比で混合した。混合は、有機溶剤を媒体として ZrO_2 ボールで 20 時間の湿式混合により行った。その後、実施例 1 と同様に、温度 750 で 5 時間仮焼し、さらに有機溶媒を媒体として ZrO_2 ボールで 20 時間湿式粉碎を行うことにより、平均粒径が約 $0.5 \mu m$ の仮焼物粉末 (微細粒子粉末) を得た。これを粉末試料 B 8 とする。

【0177】

次いで、実施例 1 の試料 C 1 と同様にして、粉末試料 B 8 を用いてスラリーを作製し、スラリーに対してバインダー及び可塑剤を加えて混合し、ドクターブレード装置を用いて成形した。その後、成形体を積層、圧着及び圧延することにより、厚さ $1.5 mm$ の板状の成形体を作製し、得られた成形体の脱脂を行った後、CIP 処理を施した。このようにして得られた成形体を成形試料 D 8 とする。

【0178】

次に、成形試料 D 8 を加熱炉中に入れ、昇温速度 $200 / h$ で温度 1100 まで昇温させ、温度 1100 で 1 時間保持した。次に、降温速度 $200 / h$ で室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。このようにして、 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ で表されるセラミックスの無配向体からなる多結晶体 (試料 C 7) を得た。

【0179】

10

20

30

40

50

また、本例においては、上記試料E 8の比較用として、試料E 8とは焼成条件を変え、その他は同様にして、試料E 8と同様の組成の結晶配向セラミックスからなる2種類の多結晶体を製造した。これら試料C 8及び試料C 9とする。具体的には、試料C 8及び試料C 9は、上記試料試料E 8と同様にして上記成形試料D 7を準備し、該成形試料D 7を次のような条件で焼成して作製したものである。

【0180】

即ち、試料C 8の作製にあたっては、まず、成形試料D 7を準備し、該成形試料D 7を加熱炉中に入れ、昇温速度200 /hで温度1100 まで昇温させ、次いで、温度1100 で1時間保持した。その後、降温速度200 /hで室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。このようにして、 $\{Li_{0.02}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ を主相とする結晶配向セラミックスからなる多結晶体(試料C 8)を得た。

また、試料C 9は、試料C 8の焼成における最高保持温度を1125 で行った点を除いては試料C 8と同様の焼成条件で作製したものである。

上記のようにして作製した試料E 8、及び試料C 7~試料C 9の組成、配向の有無、NN粉末テンプレート量、焼成条件を下記の表3に示す。

【0181】

また、本例においては、実施例2における上記試料E 7と同様の組成、即ち $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ で表される等方性ペロブスカイト型化合物を結晶配向セラミックスの主相とする多結晶体であって、添加物として Ag_2O が添加された多結晶体を作製する。これを試料E 9とする。

【0182】

試料E 9の作製にあたっては、まず、粗大粒子粉末(異形状粉末A; NN粉末)を作製した。この粗大粒子粉末としては、実施例1の粉末試料A 1と同様のものを準備した。

また、微細粒子粉末として、試料E 7の作製に用いた粉末試料B 5を準備した。

次に、実施例1と同様にして、粉末試料A 1と、粉末試料B 5とを目的の組成 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ となるような化学量論比で混合した。さらに、 Ag の添加量が目的の組成 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ の1mol%になるように、添加物として Ag_2O を加えて混合した。その後、実施例1と同様にして、スラリーを作製し、成形及び脱脂を行って成形体を作製した。このようにして得られた成形体を成形試料D 9とする。

【0183】

次に、得られた成形試料D 9を加熱炉中に入れ、昇温速度200 /hで温度1125 まで昇温させ(昇温過程)、次いで、この温度1125 で5時間保持した(第1保持過程)。次に、降温速度200 /hで温度1100 まで冷却し、温度1100 で10時間保持した(第2保持過程)。その後、降温速度200 /hで室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。

このようにして、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ を主相とし、添加物 Ag_2O が添加された結晶配向セラミックスからなる多結晶体(試料E 9)を得た。

【0184】

また、本例においては試料E 9の比較用として、平均粒径約0.5 μm の仮焼物粉末だけを用いて、試料E 9と同様の組成で添加物 Ag_2O が配合されたセラミックスからなる多結晶体を製造した。これを試料C 10とする。試料C 10は、試料E 9の作製時にテンプレートとして用いた粗大粒子粉末を用いずに作製したものであり、無配向体である。

【0185】

即ち、試料C 10の作製にあたっては、実施例2における試料C 5と同様に、まず、仮焼物粉末としての粉末試料B 6を準備した。次いで、粉末試料B 6に、 Ag の添加量が目的の組成 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ の1mol%になるように、添加物として Ag_2O を加え、混合した。

【0186】

次いで、添加物を加えた粉末試料B6を用いて、実施例1における試料C1と同様にしてスラリーを作製し、スラリーに対してバインダー及び可塑剤を加えて混合し、ドクターブレード装置を用いて成形した。その後、成形体を積層、圧着及び圧延することにより、厚さ1.5mmの板状の成形体を作製し、得られた成形体の脱脂を行った後、CIP処理を施した。このようにして得られた成形体を成形試料D10とする。

【0187】

次に、成形試料D10を加熱炉中に入れ、昇温速度200 / hで温度1100 まで昇温させ、温度1100 で1時間保持した。次に、降温速度200 / hで室温まで冷却し、多結晶を取り出した。

このようにして、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ を主相とし、添加物 Ag_2O が添加されたセラミックスの無配向体からなる多結晶(試料C10)を得た。

10

【0188】

また、本例においては、上記試料E9の比較用として、試料E9とは焼成条件を変え、その他は同様にして、試料E9と同様の組成を有し、添加物 Ag_2O が配合された結晶配向セラミックスからなる2種類の多結晶を製造した。これらを試料C11及び試料C12とする。具体的には、試料C11及び試料C12は、上記試料試料E9と同様にして上記成形試料D9を準備し、該成形試料D9を次のような条件で焼成して作製したものである。

【0189】

20

即ち、試料C11の作製にあたっては、まず、成形試料D9を準備し、該成形試料D9を加熱炉中に入れ、昇温速度200 / hで温度1100 まで昇温させ、次いで、温度1100 で1時間保持した。その後、降温速度200 / hで室温まで冷却し、多結晶を取り出した。このようにして、 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ を主相とし、添加物 Ag_2O が添加された結晶配向セラミックスからなる多結晶(試料C11)を得た。

また、試料C12は、試料C8の焼成における最高保持温度を1135 で行うと共に、該最高保持温度での保持時間を5時間とした点を除いては試料C11と同様の焼成条件で作製したものである。

上記のようにして作製した試料E9、及び試料C10～試料C12の組成、配向の有無、NN粉末テンプレート量、焼成条件を下記の表3に示す。

30

【0190】

【表 3】

(表 3)

試料 No.	組成				添加物	配向の 有無	NaNbO ₃ 添 量 (at%)	昇温条件	最高温度条件		降温条件
	x	y	z	w					温度 (°C)	時間 (h)	
試料 E8	0.02	0.50	0.00	0.06	—	有り	5	200°C/h	1125	1	200°C/h (1100°Cまで) →1100°Cで5h保持 →200°C/h (室温まで)
試料 C7	0.02	0.50	0.00	0.06	—	無し	0	200°C/h	1100	1	200°C/h
試料 C8	0.02	0.50	0.00	0.06	—	有り	5	200°C/h	1100	1	200°C/h
試料 C9	0.02	0.50	0.00	0.06	—	有り	5	200°C/h	1125	1	200°C/h
試料 E9	0.04	0.50	0.10	0.04	Ag ₂ O	有り	5	200°C/h	1125	5	200°C/h (1100°Cまで) →1100°Cで10h保持 →200°C/h (室温まで)
試料 C10	0.04	0.50	0.10	0.04	Ag ₂ O	無し	0	200°C/h	1100	1	200°C/h
試料 C11	0.04	0.50	0.10	0.04	Ag ₂ O	有り	5	200°C/h	1100	1	200°C/h
試料 C12	0.04	0.50	0.10	0.04	Ag ₂ O	有り	5	200°C/h	1135	5	200°C/h

【0191】

(実施例 4)

本例は、上記実施例 1 ~ 実施例 3 とは異なる組成を有する多結晶体であって、添加物として MnO₂ が添加された多結晶体を作製する例である。即ち、本例においては、上記一

10

20

30

40

50

般式(1)において $x = 0.065$ 、 $y = 0.55$ 、 $z = 0.09$ 、 $w = 0.08$ となる組成の等方性ペロブスカイト型化合物、即ち $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3$ で表される等方性ペロブスカイト型化合物を結晶配向セラミックスの主相とし、さらに添加物として MnO_2 が添加された多結晶体(試料E10)を作製する。

【0192】

試料E10の作製にあたっては、まず、粗大粒子粉末(異方形状粉末A; NN粉末)を作製した。この粗大粒子粉末としては、実施例1の粉末試料A1と同様のものを準備した。

【0193】

次に、実施例1と同様にして、微細粒子粉末を作製した。これを粉末試料B7とする。

粉末試料B7は、目的のセラミックスの組成 $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3$ が得られるように、 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 粉末を混合した点、及びMnの添加量が目的のセラミック組成 $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3$ の0.05mol%となるように、添加物として MnO_2 を加えて混合した点を除いては、実施例1の粉末試料B1と同様にして作製した。粉末試料B7は、平均粒径が約0.5 μm の仮焼物粉末(微細粒子粉末)である。

【0194】

次に、実施例1と同様にして、粉末試料A1と、粉末試料B7とを MnO_2 添加分を除いて目的の組成 $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3$ となるような化学量論比で秤量しスラリーを作製し、成形及び脱脂を行って成形体を作製した。スラリーの作製、成形、及び脱脂は、実施例1と同様にして行った。このようにして得られた成形体を成形試料D11とする。

【0195】

次に、得られた成形試料D11を加熱炉中に入れ、昇温速度200/hで温度1105まで昇温させ(昇温過程)、次いで、この温度1105で5時間保持した(第1保持過程)。次に、降温速度5/hで温度1000まで冷却した(冷却過程)。その後、降温速度200/hで室温まで冷却し、多結晶体を取り出した。

このようにして、 $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3$ を主相とし、添加物(MnO_2)が添加された結晶配向セラミックスからなる多結晶体(試料E10)を得た。

【0196】

また、本例においては、上記試料E10とは焼成条件を変えて、他は上記試料E10と同様にし、試料E10と同様の組成を有する多結晶体を作製した。これを試料E11とする。

具体的には、試料E11は、上記試料E10と同様にして上記成形試料D11を準備し、該成形試料D11を次のような条件で焼成して作製したものである。

【0197】

即ち、まず、成形試料D11を加熱炉中に入れ、温度1105まで昇温させた。このとき、温度900までは昇温速度200/hで昇温させ、温度1020までは昇温速度45/hで昇温させ、さらに温度1105までは昇温速度9/hで昇温させた。また、昇温過程においては、成形試料D11の収縮が、線収縮速度約0.0005%/秒以下で起こるように(焼結する温度域において等速収縮率となるように)、昇温速度を制御した。

その後、試料E10と同様に第1保持過程、及び冷却過程を行い、室温まで冷却を行うことにより、試料E10と同様の組成を有する結晶配向セラミックスを主相とする多結晶体(試料E11)を作製した。

【0198】

また、本例においては試料E10及び試料E11の比較用として、平均粒径約0.5 μ

10

20

30

40

50

mの仮焼物粉末だけを用いて、試料E 1 0及び試料E 1 1と同様の組成のセラミックスからなる多結晶体を製造した。これを試料C 1 3とする。試料C 1 3は、試料E 1 0及び試料E 1 1の作製時にテンプレートとして用いた粗大粒子粉末を用いずに作製したものであり、無配向体である。

【0199】

即ち、試料C 1 3の作製にあたっては、実施例1における試料C 1と同様に、まず、仮焼物粉末を作製した。これを粉末試料B 9とする。

粉末試料B 9は、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{ $\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ となるような化学量論比で混合した点、及びMnの添加量が目的の組成{ $\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ の0.05mol%になるように、添加物として MnO_2 を加えて混合した点を除いては、実施例1の粉末試料B 2と同様にして作製した。粉末試料B 9は、平均粒径が約0.5 μm の仮焼物粉末である。

【0200】

さらに実施例1の試料C 1と同様にして、粉末試料B 9を用いてスラリーを作製し、スラリーに対してバインダー及び可塑剤を加えて混合し、ドクターブレード装置を用いて成形した。その後、成形体を積層、圧着及び圧延することにより、厚さ1.5mmの板状の成形体を作製し、得られた成形体の脱脂を行った後、CIP処理を施した。このようにして得られた成形体を成形試料D 1 2とする。

【0201】

次に、成形試料D 1 2を加熱炉中に入れ、昇温速度200/hで温度1105℃まで昇温させ、温度1105℃で5時間保持した。次に、降温速度200/hで室温まで冷却し、多結晶体を取出した。このようにして、{ $\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ で表されるセラミックスを主相とし、添加物(MnO_2)が添加された無配向体からなる多結晶体(試料C 1 3)を得た。

【0202】

また、本例においては、上記試料E 1 0及び試料E 1 1の比較用として、これらの試料とは焼成条件を変え、その他は同様にして、試料E 1 0及び試料E 1 1と同様の組成の結晶配向セラミックスからなる多結晶体を製造した。これを試料C 1 4とする。

具体的には、試料C 1 4は、上記試料E 1 0及び試料E 1 1と同様にして上記成形試料D 1 1を準備し、該成形試料D 1 1を次のような条件で焼成して作製したものである。

【0203】

即ち、まず、上記試料E 1 0と同様に、成形試料D 1 1を加熱炉中に入れ、昇温速度200/hで温度1105℃まで昇温させ、次いで、温度1105℃で5時間保持した。その後、降温速度200/hで室温まで冷却し、多結晶体を取出した。このようにして、{ $\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ を主相とし、添加物(MnO_2)が添加された結晶配向セラミックスからなる多結晶体(試料C 1 4)を得た。

上記のようにして作製した試料E 1 0、試料E 1 1、試料C 1 3、及び試料C 1 4の組成、配向の有無、NN粉末テンプレート量、焼成条件を下記の表4に示す。

【0204】

10

20

30

40

【表4】

試料 No.	組成				添加物	配向 の有無	NaNbO ₃ 添 プレート量 (at%)	昇温条件	最高温度条件		降温条件
	x	y	z	w					温度 (°C)	時間 (h)	
試料 E10	0.065	0.55	0.09	0.08	MnO ₂	有り	5	200°C/h	1105	5	5°C/h (1000°Cまで) →200°C/h (室温まで)
試料 E11	0.065	0.55	0.09	0.08	MnO ₂	有り	5	200°C/h (900°Cまで) →45°C/h (1020°Cまで) →9°C/h (1105°Cまで)	1105	5	5°C/h (1000°Cまで) →200°C/h (室温まで)
試料 C13	0.065	0.55	0.09	0.08	MnO ₂	無し	0	200°C/h	1105	5	200°C/h
試料 C14	0.065	0.55	0.09	0.08	MnO ₂	有り	5	200°C/h	1105	5	200°C/h

(表4)

(実験例)

本例においては、上記実施例 1 ~ 4 において作製した多結晶体 (試料 E 1 ~ 試料 E 1 1 及び試料 C 1 ~ 試料 C 1 4) の特性を調べる。

【 0 2 0 6 】

「嵩密度」

以下のようにして、各試料 (試料 E 1 ~ 試料 E 1 1 及び試料 C 1 ~ 試料 C 1 4) の嵩密度を測定した。

即ち、まず、各試料の乾燥時の重量 (乾燥重量) をそれぞれ測定した。また、各試料を水に浸漬して各試料の開気孔部に水を浸透させた後、各試料の重量 (含水重量) を測定した。次いで、含水重量と乾燥重量との差から、各試料中に存在する開気孔の体積を算出した。また、アルキメデス法により、各試料について、開気孔を除いた部分の体積を測定した。次いで、各試料の乾燥重量を、各試料の全体積 (開気孔の体積と開気孔を除いた部分の体積との合計) で除することにより、各試料の嵩密度を算出した。

その結果を表 5 に示す。

【 0 2 0 7 】

「平均配向度」

各試料 (試料 E 1 ~ 試料 E 1 1、試料 C 1 ~ 試料 C 3、試料 C 5 ~ 試料 C 1 0、試料 C 1 3) 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 は、上記数 1 の式を用いて算出した。

その結果を表 5 に示す。

【 0 2 0 8 】

「圧電特性 d_{31} 」

各試料 (試料 E 1、試料 E 2、試料 E 5 ~ 試料 E 9、試料 E 1 1、試料 C 1、試料 C 3、試料 C 5、試料 C 7、試料 C 1 0、及び試料 C 1 3) について、圧電特性である圧電歪み定数 (d_{31}) を測定した。

圧電特性の測定にあたっては、まず、得られた各試料から研削、研磨、加工により、その上下面がテープ面に対して平行で、厚さ 0.4 ~ 0.7 mm、直径 8 ~ 11 mm の円盤状試料を作製した。次いで、その上下面に Au 電極を形成した。その後、上下方向に分極処理を施し、室温において、共振反共振法により圧電 d_{31} を測定した。

その結果を表 5 に示す。

【 0 2 0 9 】

10

20

30

【表 5】

(表 5)

試料No.	嵩密度 (g/cm ³)	(100)面配向度 (%)	圧電特性d31 (pm/V)
試料E1	4.70	89	75
試料E2	4.76	86	81
試料E3	4.73	84	
試料E4	4.68	84	
試料C1	4.72	0	66
試料C2	4.55	87	
試料E5	4.70	73	135
試料E6	4.76	71	138
試料C3	4.73	0	114
試料C4	4.59		
試料E7	4.71	84	121
試料C5	4.70	0	96
試料C6	4.48	85	
試料E8	4.51	82	99
試料C7	4.47	0	67
試料C8	4.37	82	
試料C9	4.41	82	
試料E9	4.76	93	132
試料C10	4.74	0	113
試料C11	4.14		
試料C12	4.6		
試料E10	4.69	91	
試料E11	4.72	90	99
試料C13	4.72	0	84
試料C14	4.49		

【 0 2 1 0 】

表 5 より知られるごとく、試料 C 1 と試料 C 2、試料 C 3 と試料 C 4、試料 C 5 と試料 C 6、試料 C 7 と試料 C 8、試料 C 1 0 と試料 C 1 1、試料 C 1 3 と試料 C 1 4 をそれぞれ比較して知られるごとく、同一焼成条件における無配向体と配向体とは、密度に大きな違いが生じており、配向体においては同一焼成条件の無配向体に比べて、密度が小さくな

10

20

30

40

50

っていることがわかる。これは、配向体においては、平均粒径が異なる粗大粒子粉末と微細粒子粉末とを原料として作製したからであると考えられる。

一方、例えば試料 E 1 と試料 C 2、試料 E 5 と試料 C 4、試料 E 1 0 と試料 C 1 4 をそれぞれ比較して知られるごとく、冷却過程において例えば 4 0 / h 以下という降温速度で徐冷を行うことにより、密度が大きく向上することがわかる。

また、試料 E 2 ~ 試料 E 4 の結果から知られるごとく、降温速度を小さくすればするほどより密度を向上できることがわかる。

【 0 2 1 1 】

また、試料 E 1 と試料 E 2、試料 E 5 と試料 E 6、試料 E 1 0 と試料 E 1 1 をそれぞれ比較して知られるごとく、昇温過程において、例えば成形体の収縮が線収縮速度 2 5 % / h 以下で起こるように、昇温速度を制御することにより多結晶体の密度を大きく向上できることがわかる。

10

さらに、試料 E 2 ~ 試料 E 4 と試料 C 2、試料 E 6 と試料 C 4、試料 E 7 と試料 C 6、試料 E 1 1 と試料 C 1 4 とをそれぞれ比較して知られるごとく、昇温速度と降温速度の両方を制御した場合には、より一層多結晶体の密度を向上できることがわかる。

【 0 2 1 2 】

また、表 5 から知られるごとく、圧電特性を評価した試料については、結晶面を配向させることにより、より圧電特性を向上できることがわかる。

【 0 2 1 3 】

また、本例においては、試料 E 7、試料 C 5、及び試料 C 6 の 3 種類の多結晶体について、超音波映像装置 (S A T) を用いて、多結晶体内部のポイドの状態を調べた。その結果を図 1 ~ 図 3 に示す。なお、S A T による観察に用いた各試料は、外径が 8 . 5 m m のものである。

20

図 2 及び図 3 から知られるごとく、粒径の異なる粗大粒子粉末と微細粒子粉末とを用いて作製した結晶配向セラミックスからなる試料 C 6 (図 3) においては、粒径の略均一な原料粉末を用いて作製した無配向体の試料 C 5 (図 2) に比べて、多数のポイドが観察された。一方、試料 C 3 と同様に、粒径の異なる粗大粒子粉末と微細粒子粉末とを用いて作製したにもかかわらず、上述のごとく昇温速度及び降温速度を制御して作製した試料 E 7 においては、試料 C 2 と同様にポイドはほとんど観察されなかった。

【 0 2 1 4 】

30

以上のごとく、本例によれば、熱処理工程において上記のごとく温度制御を行うことにより、得られる多結晶体におけるポイドの発生を抑制することができ、密度の高い緻密な多結晶体を得ることができることがわかる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 2 1 5 】

【 図 1 】 実験例にかかる、多結晶体 (試料 E 7) についての超音波映像装置による観察結果を示す図。

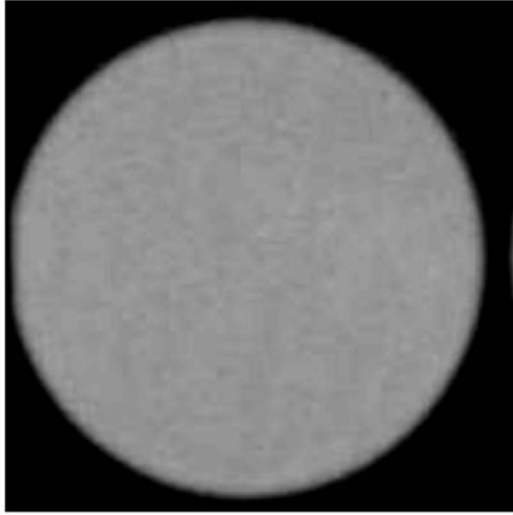
【 図 2 】 実験例にかかる、多結晶体 (試料 C 5) についての超音波映像装置による観察結果を示す図。

【 図 3 】 実験例にかかる、多結晶体 (試料 C 6) についての超音波映像装置による観察結果を示す図。

40

【 図 1 】

(図 1)



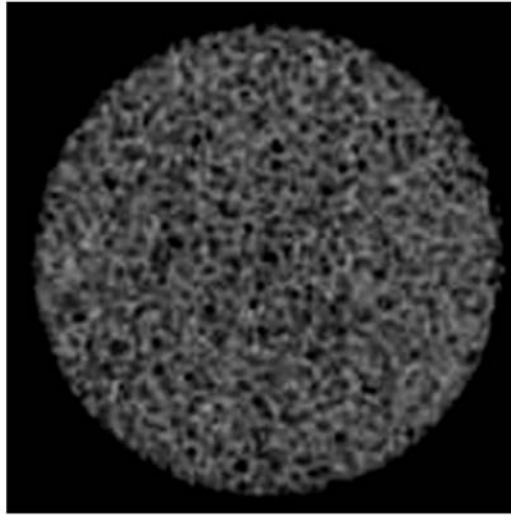
【 図 2 】

(図 2)



【 図 3 】

(図 3)



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
- (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 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 齋藤 康善
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
- (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41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特開平05-012941(JP,A)
特開2004-300019(JP,A)
特開2006-124251(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/00, 35/495, 35/622