

(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2007-302494
(P2007-302494A)

(43) 公開日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/00 (2006.01)	CO4B 35/00 J	4G030
B28B 1/00 (2006.01)	B28B 1/00 H	
HO1L 41/24 (2006.01)	HO1L 41/22 A	
HO1L 41/187 (2006.01)	HO1L 41/18 IO1J	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2006-131192 (P2006-131192)	(71) 出願人	000004260 株式会社デンソー
(22) 出願日	平成18年5月10日 (2006.5.10)	(74) 代理人	100079142 弁理士 高橋 祥泰
		(74) 代理人	100110700 弁理士 岩倉 民芳
		(74) 代理人	100130155 弁理士 高橋 祥起
		(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	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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶配向セラミックス及びその製造方法

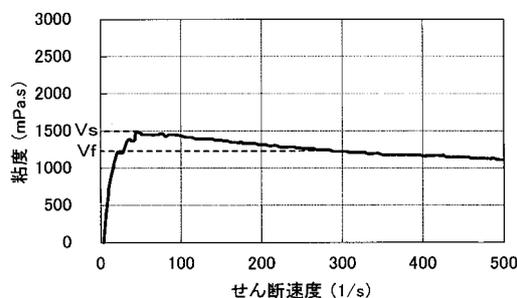
(57) 【要約】

【課題】優れた圧電特性を発揮できる結晶配向セラミックス及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】表面における配向度をFsとし、表面よりも100µm以上内部における配向度をFcとすると、 $F_s \geq 80\%$ 、 $F_c \geq 80\%$ 、 $0.98 < F_c / F_s < 1.10$ を満足する結晶配向セラミックスである。その製造方法においては、準備工程、混合工程、成形工程及び焼成工程を行う。準備工程においては異形状粉末とその1/3以下の粒径の微細粉末とを準備する。混合工程においては、これらの粉末と溶媒とを混合することにより、せん断速度300~500/sにおける粘度の最大値(Vf)とせん断速度1~100/sにおける粘度の最大値(Vs)とが $V_s / V_f < 1.5$ という関係を満足する原料混合物スラリーを作製する。成形工程においては原料混合物スラリーを成形し、焼成工程において成形体を加熱し、結晶配向セラミックスを得る。

【選択図】 図2

(図2)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1) ABO_3 で表される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結晶粒の特定の結晶面 A が配向する結晶配向セラミックスの製造方法であって、

ペロブスカイト型化合物よりなり、上記特定の結晶面 A と格子整合性を有する結晶面が配向して配向面を形成してい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、かつ上記異形状粉末と共に焼結させることにより上記ペロブスカイト型化合物を生成する微細粉末とを準備する準備工程と、

上記異形状粉末と上記微細粉末と溶媒とを混合することにより原料混合物スラリーを作製する混合工程と、

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、上記原料混合物スラリーをせん断速度 $1 \sim 100 / \text{sec}$ で成形することにより成形体を作製する成形工程と、

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し、

上記混合工程においては、せん断速度 $300 \sim 500 / \text{sec}$ における上記原料混合物スラリーの粘度の最大値を V_f とし、せん断速度 $1 \sim 100 / \text{sec}$ における上記原料混合物スラリーの粘度の最大値を V_s としたとき、 $V_s / V_f < 1.5$ という関係を満足する上記原料混合物スラリーを作製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

10

20

【請求項 2】

請求項 1 において、上記ペロブスカイト型化合物は、一般式(2)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x + z + w > 0$) 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 3】

請求項 1 又は 2 において、上記混合工程における上記溶媒としては、少なくともエタノールと 1-ブタノール及びノ又は 2-ブタノールとを含有する混合有機溶媒を用いることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

30

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項において、上記混合工程においては、上記異形状粉末と上記微細粉末と上記有機溶媒の他に、ポリオキシアルキレン基のグラフト鎖を有する高分子系分散材を混合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。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項において、上記混合工程においては、上記異形状粉末と上記微細粉末と上記有機溶媒の他に、樹脂バインダとして、重合度 $200 \sim 1500$ のポリビニルブチラールを混合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。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項において、上記配向粒子は、一般式(3) ABO_3 で表される等方性ペロブスカイト型化合物からなり、上記一般式(3)における A サイト元素は K、Na、Li から選ばれる 1 種以上を主成分とし、上記一般式(3)における B サイト元素は、Nb、Sb、Ta から選ばれる 1 種以上を主成分と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。

40

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において、上記配向粒子の上記配向面は、擬立方 $\{100\}$ 面であることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において、上記異形状粉末と上記微細粉末とは異なる組成からなり、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化学反応を

50

起こす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 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項において、上記原料混合物スラリーに、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含有させ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 10】

請求項 9 において、上記添加元素は、上記準備工程において、上記異方形状粉末を合成する際に添加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。

10

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 において、上記添加元素は、上記準備工程において、上記微細粉末を合成する際に添加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。

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 のいずれか一項において、上記添加元素は、上記混合工程において、上記微細粉末と上記異方形状粉末と上記溶媒とを混合する際に添加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。

【請求項 13】

請求項 9 ~ 12 のいずれか一項において、上記添加元素は、上記焼成工程後に得られる上記ペロブスカイト型化合物 1 mol に対して、0.0001 ~ 0.15 mol となるような割合で添加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。

20

【請求項 14】

請求項 9 ~ 13 のいずれか一項において、上記焼成工程において上記ペロブスカイト型化合物における A サイト元素又は / 及び B サイト元素のいずれか 1 種以上の元素に対して、上記添加元素が 0.01 ~ 15 at % の割合で置換添加されるように、上記添加元素の混合割合を調整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。

【請求項 15】

一般式 (1) ABO_3 で表される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結晶粒の特定の結晶面 A が配向する結晶配向セラミックスにおいて、

30

上記多結晶体の表面における上記結晶面 A の配向度を F_s とし、上記多結晶体の表面よりも 100 μm 以上内部における上記結晶面 A の配向度を F_c とすると、 F_s 及び F_c は、次の (1) ~ (3) の関係式を満足することを特徴とする結晶配向セラミックス。

$$F_s \geq 80\% \quad \dots (1)$$

$$F_c \geq 80\% \quad \dots (2)$$

$$0.98 < F_c / F_s < 1.10 \quad \dots (3)$$

【請求項 16】

請求項 15 において、上記ペロブスカイト型化合物は、一般式 (2) : $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x + z + w > 0$) で表される等方性ペロブスカイト型化合物であることを特徴とする結晶配向セラミックス。

40

【請求項 17】

請求項 15 又は 16 において、上記多結晶体は、上記ペロブスカイト型化合物 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結晶配向セラミックス。

【請求項 18】

請求項 17 において、上記添加元素は、上記ペロブスカイト型化合物における A サイト元素又は / 及び B サイト元素のいずれか 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結晶配向セラミックス。

50

【請求項 19】

請求項 15 ~ 18 のいずれか一項において、上記結晶面 A は、擬立方 { 1 0 0 } 面であることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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およびその製造方法に関する。

【背景技術】

10

【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。

【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、強誘電体の分極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。

20

【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。

【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。

30

【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。

40

【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）。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発されている（特許文献7参

50

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。そのために、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。

【0009】

しかしながら、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、焼結体全体にわたって配向度を均一にするのが困難になるという問題があった。また、焼結前の成形体中において結晶軸をそろえて配向成形させた板状粉末が焼結中に異方粒成長しやすい。そのため、特に焼結体の厚み方向において、表面から内部に至るまで配向度を均一に保つことが困難であった。このような配向が不均一な多結晶体は、圧電 d_{33} 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。

10

【0010】

【特許文献1】特開2000-313664号公報

【特許文献2】特開2003-300776号公報

20

【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】

【0011】

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、優れた圧電特性を発揮できる結晶配向セラミックス及びその製造方法を提供しようとするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

第1の発明は、一般式(1) ABO_3 で表される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結晶粒の特定の結晶面Aが配向する結晶配向セラミックスの製造方法であって、

ペロブスカイト型化合物よりなり、上記特定の結晶面Aと格子整合性を有する結晶面が配向して配向面を形成してい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、かつ上記異形状粉末と共に焼結させることにより上記ペロブスカイト型化合物を生成する微細粉末とを準備する準備工程と、

上記異形状粉末と上記微細粉末と溶媒とを混合することにより原料混合物スラリーを作製する混合工程と、

40

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、上記原料混合物スラリーをせん断速度1~100/secで成形することにより成形体を作製する成形工程と、

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し、

上記混合工程においては、せん断速度300~500/secにおける上記原料混合物スラリーの粘度の最大値を V_f とし、せん断速度1~100/secにおける上記原料混合物スラリーの粘度の最大値を V_s としたとき、 $V_s/V_f < 1.5$ という関係を満足する上記原料混合物スラリーを作製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

50

にある（請求項１）。

【００１３】

第１の発明においては、上記準備工程、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。

上記第１の発明において最も注目すべき点は、上記混合工程において、せん断速度 $300 \sim 500 / \text{sec}$ における上記原料混合物スラリーの粘度の最大値を V_f とし、せん断速度 $1 \sim 100 / \text{sec}$ における粘度の最大値を V_s とすると、 $V_s / V_f < 1.5$ という関係を満足する上記原料混合物スラリーを作製することにある。そのため、上記原料混合物スラリーの分散状態を良好にすることができる。

【００１４】

即ち、一般に、溶媒中に粒子が分散されたスラリーは、成形速度や時間によって粘度が変化するチクソトロピー性をいう性質を有している。その原因は、粒子、溶媒、及び結合バインダ等のその他の添加物の分散状態によるものである。このようなチクソトロピー性があるため、特に異形状粉末と等方性微細粉末との混合物などのように粒径が異なる少なくとも２種の粉末を溶媒中に分散させたスラリーにおいては、粉末を均一に分散させることが困難になる。

本発明においては、上記のごとく、 $V_s / V_f < 1.5$ という関係を満足する上記原料混合物スラリーを用いており、該原料混合物スラリーにおいては、上記異形状粉末及び上記微細粉末の凝集が抑制される。

このような良好な分散状態にある上記原料混合物スラリーを上記成形工程においてせん断速度 $1 \sim 100 / \text{sec}$ で成形し、その結果得られる上記成形体を上記焼成工程において焼成すると、緻密性に優れ、配向度のばらつきが少なく、圧電特性や誘電特性に優れると共に圧電特性及び誘電特性の温度変化によるばらつきが少ない上記結晶配向セラミックスを得ることができる。

【００１５】

また、本発明においては、上記のごとくせん断速度 $1 \sim 100 / \text{sec}$ で成形を行っている（成形工程）。そのため、上記成形工程においては、上記異形状粉末に適度な剪断応力が作用し、上記異形状粉末を上記成形体中で高い配向度で配向させることができる。そのため、上記焼成工程において、上記成形体を焼成することにより、例えば 80% 以上という高い配向度の結晶配向セラミックスを作製することができる。

【００１６】

このように、本発明の製造方法によれば、緻密性に優れ、高配向度かつ配向度のばらつきが小さい結晶配向セラミックスを作製することができる。該結晶配向セラミックスは、圧電 d_{33} 定数等の圧電特性及び誘電損失等の誘電特性に優れ、さらに圧電特性及び誘電特性の温度変化によるばらつきが小さいという優れた温度特性を発揮することができる。

【００１７】

第２の発明は、一般式（１） ABO_3 で表される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結晶粒の特定の結晶面 A が配向する結晶配向セラミックスにおいて、

上記多結晶体の表面における上記結晶面 A の配向度を F_s とし、上記多結晶体の表面よりも $100 \mu\text{m}$ 以上内部における上記結晶面 A の配向度を F_c とすると、 F_s 及び F_c は、次の（１）～（３）の関係式を満足することを特徴とする結晶配向セラミックスにある（請求項１５）。

$$F_s \geq 80\% \quad \dots (1)$$

$$F_c \geq 80\% \quad \dots (2)$$

$$0.98 < F_c / F_s < 1.10 \quad \dots (3)$$

【００１８】

上記第２の発明の結晶配向セラミックスは、上記（１）～（３）の関係式を満足する多結晶体からなる。即ち、上記結晶配向セラミックスにおいては、上記多結晶体を構成する各結晶粒の上記結晶面 A が上記多結晶体の表面及び内部のいずれにおいても 80% 以上と

10

20

30

40

50

いう高い配向度で配向している。また、上記多結晶体の表面における配向度 F_s と、表面から $100\ \mu\text{m}$ 以上内部における配向度 F_c との間には、 $0.98 < F_c / F_s < 1.10$ という関係を有しており、上記多結晶体の表面と内部とにおける配向度のばらつきが小さい。したがって、上記結晶配向セラミックスは、圧電 d_{33} 定数等の圧電特性及び誘電損失等の誘電特性に優れ、さらに圧電特性及び誘電特性の温度変化によるばらつきが小さいという優れた温度特性を発揮することができる。

上記第2の発明の結晶配向セラミックスは、例えば上記第1の発明の製造方法により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】

【0019】

次に、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

本発明において、上記結晶配向セラミックスは、一般式(1) ABO_3 で表される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。上記ペロブスカイト化合物において、Aサイト元素は例えばK、Na、Liから選ばれる1種以上を主成分とし、Bサイト元素は、例えばNb、Sb、Taから選ばれる1種以上を主成分とする。

上記一般式(1)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。

【0020】

上記一般式(1)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 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。

【0021】

また、上記ペロブスカイト型化合物は、一般式(2)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_zSb_w)O_3$ (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であることが好ましい(請求項2、請求項16)。

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

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 ABO_3 を表現したとき、軸長 a 、 b 、 c の相対比が $0.8 \sim 1.2$ であり、軸角 α 、 β 、 γ が $80 \sim 100^\circ$ の範囲にあることを示す。

また、上記一般式(2)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。

【0022】

上記一般式(2)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(2)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。

上記一般式(2)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(2)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(2)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(2)で表される化合物において、Kが必須成分となる。そのため、この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数等の圧電特性をさらに向上させることができる。また、この場合には、K添加量の増加に伴い、より低温での焼結が可能になるため、省エネルギーかつ低コストで上記結晶配向セラミックスを作製することができる。

10

20

30

40

50

また、上記一般式(2)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} 定数及び電気機械結合係数 K_p を一層向上させることができる。さらに一層好ましくは、 $0.20 < y < 0.70$ がよく、さらには $0.35 < y < 0.65$ がよく、さらには $0.35 < y < 0.65$ がより好ましい。また、最も好ましくは、 $0.42 < y < 0.60$ がよい。

【0023】

「 x 」は、Aサイト元素である K 及び/ Na を置換する Li の置換量を表す。 K 及び/ 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/ Na の緻密化の促進という効果が得られる。

10

上記一般式(2)における x の範囲は、 $0 < x < 0.2$ であることがより好ましい。

この場合には、上記一般式(2)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(T_c)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。

【0024】

また、上記一般式(2)における x の値は、 $x = 0$ とすることができる。

20

この場合には、上記一般式(2)は、 $(K_{1-y}Na_y)(Nb_{1-z-w}Ta_zSbw)O_3$ で表される。そしてこの場合には、上記結晶配向セラミックスを作製する際に、その原料中に例えば $LiCO_3$ のように、最も軽量の Li を含有してなる化合物を含まないので、原料を混合し上記結晶配向セラミックスを作製するとき原料粉の偏析による特性のばらつきを小さくすることができる。また、この場合には、高い比誘電率と比較的大きな圧電 g 定数を実現できる。上記一般式(2)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。

【0025】

「 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(2)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。

30

上記一般式(2)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(2)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。

【0026】

また、上記一般式(2)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(2)は、 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-w}Sbw)O_3$ で表される。そして、この場合には、上記一般式(2)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(2)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。

40

上記一般式(2)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。

【0027】

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/ Na 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(2)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(2)で表される化合物において、 Sb が必須成分となる。

50

そのため、この場合には、焼結温度が低下し、焼結性を向上させることができると共に、誘電損失 $\tan \delta$ の安定性を向上させることができる。

【0028】

また、上記一般式(2)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(2)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(2)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(2)において、 w の値は、 $0 \leq w \leq 0.15$ であることがより好ましく、 $0 \leq w \leq 0.10$ であることがさらに好ましい。

【0029】

なお、上記結晶配向セラミックスは、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。

【0030】

また、上記多結晶は、上記ペロブスカイト型化合物 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 含有することが好ましい(請求項 17)。

この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、圧電 g_{31} 定数等の圧電特性や比誘電率や誘電損失等を向上させることができる。なお、上記結晶配向セラミックスにおいて、上記添加元素は、上記ペロブスカイト型化合物に対して置換添加されていてもよいが、外添加されて上記ペロブスカイト型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よいが、上記添加元素を含む酸化物や化合物として含有されていてもよい。

上記添加元素の含有量が 0.0001 mol 未満の場合には、上記添加元素による圧電特性等の向上効果が十分に得られないおそれがある。一方、0.15 mol を越える場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性がかえって低下するおそれがある。

【0031】

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。

【0032】

上記添加元素は、上記ペロブスカイト型化合物における A サイト元素又は / 及び B サイト元素のいずれか 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が好ましい(請求項 18)。

この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、圧電 g_{31} 定数等の圧電特性や比誘電率等の誘電特性を一層向上させることができる。

上記添加元素が 0.01 at% 未満の場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性の向上効果が十分に得られないおそれがある。一方、15 at% を越える場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性がかえって低下するおそれがある。より好ましくは、0.01 ~ 5 at% がよく、さらに好ましくは 0.01 ~ 2 at% がよく、さらに好ましくは 0.05 ~ 2 at% がよい。

ここで、「at%」は、上記ペロブスカイト型化合物における A サイト元素及び B サイト元素の原子の数に対する置換された原子の数を 100 分率で示したものである。

【0033】

また、上記結晶配向セラミックスにおいては、該結晶配向セラミックスの多結晶を構成する結晶粒の特定の結晶面 A が配向する。

「特定の結晶面 A が配向する」とは、上記ペロブスカイト型化合物の特定の結晶面 A が

10

20

30

40

50

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。）を意味する。

【0034】

配向している結晶面Aの種類としては、例えば上記ペロブスカイト型化合物の自発分極の方向、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}面等を目的に合わせて選択することができる。

【0035】

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

10

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)で表すことができる。

【0036】

【数1】

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

20

【0037】

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。

30

【0038】

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。

【0039】

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80%以上であることが好ましい。より好ましくは配向度は90%以上がよい。

40

また、配向させる特定の結晶面は、分極軸に垂直な面が好ましい。また、上記ペロブスカイト型化合物の結晶系が正方晶の場合において、配向させる特定の結晶面Aは擬立方{100}面が好ましい。即ち、特定の結晶面Aが配向する上記結晶配向セラミックスにおいて、上記結晶面Aは、擬立方{100}面であることが好ましい(請求項19)。この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電特性等をより向上させることができる。

【0040】

上記ペロブスカイト型化合物を主相とする上記多結晶体を構成する結晶粒の配向状態について説明する。

50

配向に好ましい{100}面は正方晶単位格子の上下面である。一方、{110}面は、正方晶単位格子の上下面から45°傾いた面である。無配向状態の焼結体は、これらの面が多結晶中にランダムに存在するのに対し、結晶配向セラミックスにおいては、多くの結晶粒が例えば{100}面などを向いていることになる。

【0041】

次に、上記第2の発明において、上記多結晶体の表面における上記結晶面Aの配向度を F_s とし、上記多結晶体の表面よりも100 μm 以上内部における上記結晶面Aの配向度を F_c とすると、 F_s 及び F_c は、次の(1)~(3)の関係式を満足する。

$$F_s \geq 80\% \quad \dots (1)$$

$$F_c \geq 80\% \quad \dots (2)$$

$$0.98 < F_c / F_s < 1.10 \quad \dots (3)$$

10

【0042】

$F_s < 80\%$ の場合又は $F_c < 80\%$ の場合には、配向度が低く、上記結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性が不十分になるおそれがある。

また、 $F_c / F_s < 0.98$ の場合には、不均一な成長により上記多結晶体内部の配向度が低くなっている。そのため、通常セラミックスを研削して用いられる圧電素子等の用途に、上記結晶配向セラミックスを用いることが困難になる。一方、 $F_c / F_s > 1.10$ の場合には、結晶粒成長時に異方に成長していることを示しており、上記結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性が劣化するおそれがある。

【0043】

次に、上記第1発明の製造方法における各工程(準備工程、混合工程、成形工程、及び焼成工程)について説明する。

まず、上記準備工程は、上記異方形状粉末と上記微細粉末とを準備する工程である。

上記異方形状粉末は、ペロブスカイト型化合物よりなる配向粒子からなる。また、配向粒子は、異方形状を有し、作製しようとする上記多結晶体を構成する上記結晶粒の特定の結晶面Aと格子整合性を有する結晶面が配向して配向面を形成している。

【0044】

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、上記多結晶体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。

30

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

【0045】

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。

40

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。

【0046】

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

【0047】

50

上記配向粒子としては、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。

【0048】

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が得られなくなるおそれがある。したがって、上記配向粒子の平均アスペクト比は、100以下であることが好ましい。より好ましくは50以下、さらには30以下が良い。

【0049】

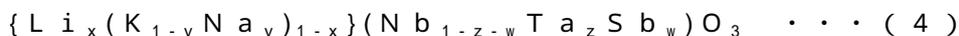
また、上記配向粒子はペロブスカイト型化合物からなる。

具体的には、上記配向粒子としては、例えば上記一般式(1)又は上記一般式(2)で表される化合物等のように目的の等方性ペロブスカイト型化合物と同一組成を有するもの等を用いることができる。

また、上記配向粒子は、必ずしも上記一般式(1)又は上記一般式(2)で表される化合物等のように目的の等方性ペロブスカイト型化合物と同一組成を有するものである必要はなく、後述の微細粉末と焼結することにより、目的とする上記一般式(1)又は上記一般式(2)で表される等方性ペロブスカイト型化合物を主成分として生成するものであればよい。したがって、上記配向粒子としては、作製しようとする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。

【0050】

上述のような条件を満たす配向粒子としては、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。)、 $(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)\text{NbO}_3$ ($0 < y < 1$)、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(4)で表される化合物からなるもの等を用いることができる。



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

【0051】

上記一般式(4)で表される化合物は、当然に上記一般式(2)で表される等方性ペロブスカイト型化合物と良好な格子整合性を有している。そのため、上記一般式(4)で表され、かつ上記多結晶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配向粒子からなる異形状粉末(以下、これを特に「異形状粉末A」という)は、上記結晶配向セラミックスを製造するための反応性テンプレートとして機能する。また、上記異形状粉末Aは、実質的に上記一般式(2)で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、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(4)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。

【0052】

また、上記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多結晶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

10

20

30

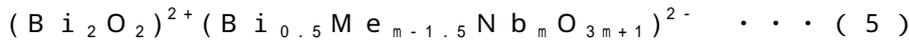
40

50

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。

【0053】

上記異形状粉末Bの材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第1の例としては、例えば次の一般式(5)で表されるビ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)

【0054】

上記一般式(5)で表される化合物は{001}面の表面エネルギーが他の結晶面の表面エネルギーより小さい。そのため、上記一般式(5)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}面は、上記一般式(5)で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物の $(Bi_2O_2)^{2+}$ 層に平行な面である。しかも、上記一般式(5)で表される化合物の{001}面は、一般式(2)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。

【0055】

そのため、上記一般式(5)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するための反応性テンプレート、即ち上記異形状粉末として好適である。また、上記一般式(5)で表される化合物を用いるときに、後述の微細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を含まないように調整することができる。このような異形状粉末Bを用いても、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。

【0056】

また、上記異形状粉末Bの材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第2の例としては、例えば $Sr_2Nb_2O_7$ 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(2)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。

【0057】

異形状粉末Bの材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第3の例としては、例えば $Na_{1.5}Bi_{2.5}Nb_3O_{12}$ 、 $Na_{2.5}Bi_{2.5}Nb_4O_{15}$ 、 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(2)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、これらの化合物からなり、かつ{001}面を配向面とする異形状粉末は、擬立方{100}面を配向面とする結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして好適である。

【0058】

異形状粉末Bの材料として好適な層状ペロブスカイト型化合物の第4の例としては、例えば $Ca_2Nb_2O_7$ 、 $Sr_2Ta_2O_7$ 等がある。これらの化合物の{010}面は、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の擬立方{110}面と良好な格子整合性を有している。そのため、これらの化合物からなり、かつ{010}面を配向面とする異形状粉末は、擬立方{110}面を配向面とする結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして好適である。

【0059】

次に、上記異方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異方形状粉末(即ち、上記異方形状粉末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「異方形状粉末生成原料」という。)とし、この異方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。

【0060】

上記異方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(5)で表される化合物の場合は{001}面)が優先的に発達した異方形状粉末Bを容易に合成することができる。この場合、異方形状粉末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。

10

【0061】

異方形状粉末Bの製造方法としては、例えば上記異方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、BaCl₂、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方形状粉末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。

【0062】

一方、上記一般式(4)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(4)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異方形状粉末(即ち、上記異方形状粉末A)を直接合成するのは困難である。しかしながら、上記異方形状粉末Aは、上述の異方形状粉末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。

20

【0063】

なお、異方形状粉末Bを反応性テンプレートとして用いて異方形状粉末Aを合成する場合には、反応条件を最適化すれば、結晶構造の変化のみが起こり、粉末形状の変化はほとんど生じない。

【0064】

成形時に一方向に配向させることが容易な異方形状粉末Aを容易に合成するためには、その合成に使用する異方形状粉末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。

30

すなわち、上記異方形状粉末Bを反応性テンプレートとして用いて、異方形状粉末Aを合成する場合においても、異方形状粉末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。

【0065】

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(4)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(4)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(4)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。

40

【0066】

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(4)で表される化合物の組成、及び上記異方形状粉末B

50

の組成によって決定することができる。

【0067】

例えば、上記一般式(5)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。)からなる異形状粉末Bを用いて、上記一般式(4)で表される化合物の1種である NaNbO_3 (NN)からなる異形状粉末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。

【0068】

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

10

【0069】

また、例えば、BINN2からなる上記異形状粉末Bを用いて、上記一般式(4)で表される化合物の1種である $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (以下、これを「KNN」という。)からなる異形状粉末Aを合成するには、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。

20

【0070】

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

【0071】

上記異形状粉末Bと上記反応原料Bとの反応によって、上記一般式(4)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(4)で表される化合物を生成することができる。また、得られた反応物からフラックスを取り除けば、上記一般式(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。

30

【0072】

上記一般式(4)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。

【0073】

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(4)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(4)で表される化合物は、層状ペロブスカイト型化合物に比べて熱力学的に安定である。

40

【0074】

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(4)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(4)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。

【0075】

50

また、上記異方形状粉末 B 及び上記反応原料 B の組成を最適化すると、上記異方形状粉末 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（4）で表される化合物からなる異方形状粉末 A が生成する。

【0076】

特に、上記異方形状粉末 B が上記一般式（5）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、 B_i が余剰 A サイト元素として排出され、 $B_i_2O_3$ を主成分とする余剰成分が生成する。そのため、この余剰成分を熱的又は化学的に除去すれば、実質的に B_i を含まず、上記一般式（4）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方形状粉末 A を得ることができる。

10

【0077】

また、上記配向粒子は、一般式（3） ABO_3 で表される等方性ペロブスカイト型化合物からなり、上記一般式（3）における A サイト元素は K、Na、Li から選ばれる 1 種以上を主成分とし、上記一般式（3）における B サイト元素は、Nb、Sb、Ta から選ばれる 1 種以上を主成分とすることが好ましい（請求項 6）。

この場合には、上記配向粒子を用いることにより、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系の結晶配向セラミックスを作製できる。

【0078】

より好ましくは、上記配向粒子は、上記一般式（4）： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_zSb_w)O_3$ （但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 1$ ）で表される化合物からなることが好ましい。

20

この場合には、より配向度の高い結晶配向セラミックスを作製することができる。

即ち、上述のごとく、上記一般式（4）で表される化合物は、上記一般式（2）で表される化合物と良好な格子整合性を有している。そのため、上記一般式（4）で表され、かつ特定の結晶面を上記配向面とする上記配向粒子からなる上記異方形状粉末は、上記結晶配向セラミックスを製造するための良好な反応性テンプレートとして機能することができる。

【0079】

上記配向粒子の上記配向面は、擬立方 $\{100\}$ 面であることが好ましい（請求項 7）

30

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改善された結晶配向セラミックスを得ることができる。

【0080】

次に、上記微細粉末は、上記異方形状粉末の $1/3$ 以下の粒径を有する。

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、上記原料混合物スラリー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方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方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、上記異方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。

40

【0081】

上記微細粉末の組成は、上記異方形状粉末の組成、及び作製しようとする例えば一般式（1）又は（2）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、上記微細粉末としては、例えば酸化粉末、複合酸化粉末、水酸化粉末、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。

【0082】

上記微細粉末としては、上記異方形状粉末と共に焼結させることにより該異方形状粉末

50

と反応して、例えば上記一般式(1)又は上記一般式(2)で表される化合物等のように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、上記微細粉末は、上記異方形状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と余剰成分との双方を生成するものであってもよい。上記異方形状粉末と上記第微細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。

【0083】

好ましくは、上記異方形状粉末と上記微細粉末とは異なる組成からなり、上記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化学反応を起こす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ことがよい(請求項8)。

この場合には、上記結晶配向セラミックスを作製するための原料となる上記異方形状粉末の合成を容易に行うことができる。

【0084】

次に、上記混合工程においては、上記微細粉末と上記異方形状粉末と上記溶媒とを混合して原料混合物スラリーを作製する。

上記混合工程においては、所定の比率で配合された上記異方形状粉末、及び上記微細粉末に対して、さらにこれらの物質の反応によって得られる等方性ペロブスカイト型化合物と同一組成の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。)を添加することができる。また、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になるという利点がある。

【0085】

また、上記化合物微粉を配合する場合には、該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異方形状粉末の配合比率が小さくなり、特定の結晶面の配向度が低下するおそれがある。したがって、上記化合物微粉の配合比率は、要求される焼結体密度及び配向度に応じて最適な配合比率を選択することが好ましい。

【0086】

上記一般式(1)で表されるペロブスカイト型化合物を作製する場合には、上記異方形状粉末の配合比率は、上記異方形状粉末中の1つ乃至複数の成分元素により、上記一般式(1)の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。

【0087】

上記混合工程において、上記溶媒としては、例えば水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、芳香族系溶媒等を用いることができる。

上記混合工程においては、上記異方形状粉末、上記微細粉末、並びに必要に応じて添加される化合物微粉、及び焼結助剤を上記溶媒に加えて湿式で混合することにより

、上記原料混合物スラリーを作製することができる。また、上記原料混合物には、バインダ成分、分散材、及び可塑剤等を加えることもできる。

【0088】

また、上記混合工程においては、せん断速度300~500/secにおける上記原料混合物スラリーの粘度の最大値を V_f とし、せん断速度1~100/secにおける粘度の最大値を V_s とすると、 $V_s/V_f < 1.5$ という関係を満足する上記原料混合物スラリーを作製する。さらに、上記成形工程においては、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、上記原料混合物をせん断速度1~100/secで成形することにより成形体を作製する。

【0089】

原料混合物スラリーのせん断速度と上記粘度との関係を図1及び図2に示す。せん断速度と上記粘度との関係は、せん断速度を連続的に変化できる粘度計を用いて測定すること

10

20

30

40

50

ができる。

図1及び図2に示すごとく、 V_f はせん断速度300~500/secにおける上記原料混合物スラリーの粘度の最大値である。また、 V_s はせん断速度1~100/secにおける粘度の最大値である。粘度比 V_s/V_f は、スラリーの分散状態を示す指標、即ち粘度の時間依存性(チクソトロピー性)を示す指標となる。

図1に示すごとく、 $V_s/V_f = 1.5$ の場合(図1参照)には、上記原料混合物スラリーにおいて、特に上記異形状粉末の分散状態が悪く、1~100/secというせん断速度での成形時に高配向な成形体を得ることが困難になる。その結果、上記結晶配向セラミックスの配向度を十分に高くすることができず、また配向度のばらつきが大きくなるおそれがある。さらに、 $V_s/V_f = 1.5$ の場合には、緻密化が困難になるおそれがある。これに対し、図2に示すごとく、 $V_s/V_f < 1.5$ の場合には、上記原料混合物スラリーの分散状態を良好にすることができる。その結果、上記焼成工程後に得られる上記結晶配向セラミックスにおいて、配向度のばらつきを低減させ、圧電特性や誘電特性を向上させることができる。また、圧電特性及び誘電特性の温度変化によるばらつきを少なくすることができる。

【0090】

また、上記成形工程におけるせん断速度が1/sec未満の場合には、スラリー中の上記異形状粉末に十分なせん断応力が伝わらず、配向度が低下するおそれがある。一方、100/secを越える場合には、スラリーの弾性によるスプリングバック現象が起こり、配向度が低下するおそれがある。

【0091】

上記原料混合物スラリーは、例えば次のようにして得ることができる。

即ち、まず、上記のごとく所定の粒径及び形状に粉碎整粒した異形状粉末及び上記微細粉末に、溶媒を添加する。さらに、異形状粉末及び微細粉末等の粉末固形分の総量に対して例えばアルキルエーテル系、ポリカルボン酸系、ポリアミド系、アクリル系重合物系、非イオン系活性剤系、及びシリコン系等の適当な分散材を0.5~2重量%添加する。次いで、粉末固形分総量に対し、例えばポリビニルブチラール樹脂、セルロース樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等の樹脂バインダを5~20重量%添加し、さらに必要に応じてフタル酸系、酢酸系、グルコール系、アジピン酸系、セパシン酸系などの可塑剤を添加する。その後、例えば回転ミルやインペラミキサーなどを用いて混合・解砕を行うことにより上記原料混合物スラリーを得ることができる。

【0092】

上記混合工程における上記溶媒としては、少なくともエタノールと1-ブタノール及び/又は2-ブタノールとを含有する混合有機溶媒を用いることが好ましい(請求項3)。

また、上記混合工程においては、上記異形状粉末と上記微細粉末と上記有機溶媒の他に、ポリオキシアルキレン基のグラフト鎖を有する高分子系分散材を混合することが好ましい(請求項4)。

また、上記混合工程においては、上記異形状粉末と上記微細粉末と上記有機溶媒の他に、樹脂バインダとして、重合度200~1500のポリビニルブチラールを混合することが好ましい(請求項5)。

これらの場合には、上記原料混合物スラリーの分散状態をより良好にすることができ、上記成形工程において、均一な配向度を保持できる高強度な成形体を得ることができる。その結果、該成形体を焼成することにより、配向度のばらつきがより少ない上記結晶配向セラミックスを得ることができる。

【0093】

また、上記原料混合物スラリーに、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含有させることが好ましい(請求項9)。

この場合には、上記添加元素を含有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。これにより、結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数、電気機械結

10

20

30

40

50

合係数 K_p 、圧電 g_{31} 定数等の圧電特性や比誘電率や誘電損失等を向上させることができる。上記添加元素は、上記一般式(1)で表される化合物のAサイトやBサイトに対して、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。

【0094】

上記原料混合物に上記添加元素を含有させる具体的な方法としては、例えば次のような方法がある。

即ち、上記添加元素は、上記準備工程において、上記異方形状粉末を合成する際に添加することができる(請求項10)。

また、上記添加元素は、上記準備工程において、上記微細粉末を合成する際に添加することができる(請求項11)。

また、上記添加元素は、上記混合工程において、上記微細粉末と上記異方形状粉末と上記溶媒とを混合する際に添加することができる(請求項12)。

このような方法によって上記添加元素を添加することにより、上記添加元素を含有する上記原料混合物スラリーを簡単に得ることができる。そして、該原料混合物を成形及び焼成することにより、上記添加元素を含有する多結晶体からなる上記結晶配向セラミックスを得ることができる。

【0095】

上記添加元素としては、上述のごとく例えば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。

また、上記添加元素は、添加元素単体で添加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添加されていても良い。

【0096】

また、上記添加元素は、上記焼成工程後に得られる上記ペロブスカイト型化合物1molに対して、0.0001~0.15molとなるような割合で添加することが好ましい(請求項13)。

上記添加元素が0.0001mol未満の場合には、上記添加元素による上記圧電特性等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、上記結晶配向セラミックス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。

【0097】

また、上記焼成工程において上記ペロブスカイト型化合物におけるAサイト元素又は/及びBサイト元素のいずれか1種以上の元素に対して、上記添加元素が0.01~15at%の割合で置換添加されるように、上記添加元素の混合割合を調整することが好ましい(請求項14)。

この場合には、上記添加元素が上記等方性ペロブスカイト型化合物に置換添加された上記結晶配向セラミックスを得ることができる。かかる結晶配向セラミックスは、より一層優れた圧電 d_{31} 定数や電気機械結合係数 K_p 等の圧電特性、及びより一層優れた比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 等の誘電特性を示すことができる。

上記添加元素が0.01at%未満の場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性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、上記結晶配向セラミックス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。

【0098】

また、成形方法については、上記異方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、スリップキャスト法、スクリーン印刷法などが好適な例として挙げられる。

【0099】

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

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

10

【0100】

次に、上記焼成工程について説明する。

上記焼成工程は、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工程である。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、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。このとき、上記異形状粉末と上記微細粉末とを反応させて、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物等の上記ペロブスカイト型化合物を生成させることができる。また、上記焼成工程においては、上記異形状粉末及び/又は微細粉末の組成によっては、余剰成分も同時に生成する。

【0101】

20

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、反応原料、作製しようとする結晶配向セラミックスの組成等に応じて最適な温度を選択することができる。

【0102】

例えば、上記異形状粉末KNN組成を有する上記異形状粉末Aを用いて、上記一般式(2)で表される化合物からなる結晶配向セラミックスを作製する場合には、上記焼成工程における加熱は、温度900以上で、かつ1300以下で行うことができる。この温度範囲においてさらに最適な加熱温度は、目的物質である上記一般式(2)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。

30

【0103】

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

【0104】

熱的に除去する方法としては、例えば上記一般式(2)で表される化合物と余剰成分とが生成した焼結体（以下、これを「中間焼結体」という。）を所定温度で加熱し、余剰成分を揮発させる方法がある。具体的には、上記中間焼結体を減圧下もしくは酸素中において、余剰成分の揮発が生じる温度で長時間加熱する方法が好適な例として挙げられる。

40

【0105】

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(2)で表される化合物及び/又は上記余剰成分の組成に応じて、最適な温度を選択することができる。例えば、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合には、加熱温度は、800以上で、かつ1300以下であることが好ましく、さらに好ましくは1000以上で、かつ1200以下がよい。

【0106】

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(2)で表される化合物及び/又は余剰成分の組

50

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。

【0107】

上記異方形状粉末と上記微細粉末との反応、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、上記異方形状粉末と微細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。なお、上記添加元素は、上記異方形状粉末と上記微細粉末との反応の際に、目的物質である上記一般式(2)で表される化合物に置換されたり、上記のごとく結晶粒内又は/及び粒界中に配置される。

10

【0108】

また、例えば大気中又は酸素中において、上記異方形状粉末と上記微細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。

【0109】

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。

20

【0110】

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、上記焼成工程の前に脱脂を主目的とする熱処理を行うことができる。この場合、脱脂の温度は、少なくともバインダを熱分解させるのに十分な温度に設定することができる。但し、原料混合物中に揮発しやすい物質(例えばNa化合物等)が含まれる場合には、脱脂は500以下で行うことが好ましい。

【0111】

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

30

【0112】

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

40

【0113】

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方形状粉末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方形状粉末Aを合成し、次いで、該異方形状粉末Aを反応性テンプレートに用いて上記結晶配向セラミックスを作製することができる。この場合には、結晶格子の異方性の小さい上記一般式(2)で表される化合物であっても、任意の結晶面が配向した上記結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができる。

【0114】

50

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 (2) で表される化合物を主相とする結晶配向セラミックスを作製することができる。

【 0 1 1 5 】

また、上記異形状粉末としては、層状ペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末 B を用いることができる。この場合には、上記焼成工程において、焼結と同時に上記一般式 (2) で表される化合物を合成することができる。また、上記成形体に配向させる上記異形状粉末 B 及びこれと反応させる上記反応原料の組成を最適化すれば、上記一般式 (2) で表される目的の化合物を合成すると共に、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。

10

【 0 1 1 6 】

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 を上記異形状粉末として用いた場合には、実質的に余剰 A サイト元素を含まず、上記一般式 (2) で表される化合物からなり、かつ特定の結晶面が配向した結晶配向セラミックスを得ることができる。

【実施例】

【 0 1 1 7 】

(実施例 1)

次に、本発明の実施例につき、説明する。

20

本例は、 ABO_3 で表される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、その結晶粒の特定の結晶面 A が配向する結晶配向セラミックスを製造する例である。特に本例においては、上記ペロブスカイト型化合物として、一般式 (2) : $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (但し、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $x + z + w > 0$) 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多結晶体からなる結晶配向セラミックスを作製する。

【 0 1 1 8 】

本例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、焼成工程とを行う。

30

準備工程においては、ペロブスカイト型化合物よりなり、上記特定の結晶面 A と格子整合性を有する結晶面が配向して配向面を形成してい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、かつ上記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準備する。

【 0 1 1 9 】

混合工程においては、異形状粉末と微細粉末と有機溶媒とを混合することにより原料混合物スラリーを作製する。

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、上記原料混合物をせん断速度 $1 \sim 100 / sec$ で成形することにより成形体を作製する。

40

焼成工程においては、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。

【 0 1 2 0 】

以下、本例の結晶配向セラミックス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 (2) 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 $1 mol$ に対して Mn を $0.0005 mol$ 外添加した組成、即ち、 $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3 + 0.0005 Mn$ 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。

【 0 1 2 1 】

50

(1) 異形状粉末の作製

まず、異形状粉末として、特定の結晶面が配向してなる配向面を有し、該配向面が目的的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配向粒子からなる粉末を以下のようにして作製する。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 からなる板状の異形状粉末(異形状粉末A)を作製する。

【0122】

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つぼに入れ、 $850^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 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 $1100^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 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、 $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ とし、降温は炉冷とした。冷却後、湯洗により反応物から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。

【0123】

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、白金つぼ中において、 $950^\circ\text{C} \times 8$ 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°C 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NN粉末(異形状粉末A)を得た。

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。

【0124】

(2) 微細粉末の作製

次に、以下のようにして、異形状粉末の平均粒子の $1/3$ 以下の平均粒径を有し、かつ上記異形状粉末と共に焼結させることにより上記ペロブスカイト型化合物を生成する微細粉末を準備する。 30

本例においては、目的のセラミックス組成 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3 + 0.0005\text{Mn}$ におけるAサイト元素の5at%がNN粉末(異形状粉末)の元素から供給されるように、後述の混合工程において微細粉末と異形状粉末(NN粉末)とを配合する。

したがって、微細粉末の作製にあたっては、まず、目的のセラミックス組成 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3 + 0.0005\text{Mn}$ 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、 Sb_2O_5 粉末、及び MnO_2 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。 40

【0125】

その後、温度 750°C 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(微細粉末)を得た。

【0126】

(3) 結晶配向セラミックスの作製

次に、上記のようにして作製した微細粉末を秤量し、ポリオキシアルキレン系高分子分散剤を微細粉末100重量部に対して1重量部添加し、エタノール+1ブタノールを媒体として ZrO_2 ボールで20時間湿式混合を行った。その後、目的のセラミックス組成に 50

おけるNa (Aサイト元素)量のうちの5at%が異形状粉末のNaから供給されるような配合割合で異形状粉末を添加し、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樹脂(PVB)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、インペラミキサーで1時間混合して原料混合物スラリーを得た(混合工程)。

【0127】

得られた混合物スラリーについて、JIS Z8803に順ずる円錐平板型回転粘度計回転制御式の粘度計(ThermoHaake社製ロトビスコRV1)を用いて粘度測定を行った。なお、粘度測定は、せん断速度:0~500/sec、連続可変、60sec×2回、温度:20、雰囲気:エタノールという測定条件で行った。この粘度測定により、せん断速度300~500/secにおける最大粘度Vf、及びせん断速度1~100/secにおける最大粘度Vsを測定し、さらにその結果から粘度比Vs/Vfを算出した。その結果を表1に示す。

10

【0128】

次に、ドクターブレード装置を用いて上記スラリーを、厚さ約100μmのテープ状に成形した(成形工程)。成形は、せん断速度20/secで行った。

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/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。

20

【0129】

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(焼成工程)。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/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/hで室温まで冷却した(冷却過程)。

このようにして、 $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3 + 0.0005Mn$ を主相とする多結晶体からなる結晶配向セラミックスを得た。これを試料E1とする。

30

【0130】

また、本例においては、試料E1とは原料混合スラリーを作製する際の混合条件を変えて、他は上記試料E1と同様にし、試料E1と同様の組成 $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}(Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08})O_3 + 0.0005Mn$ を主相とする多結晶体からなる3種類の結晶配向セラミックス(試料E2、試料C1及び試料C2)を作製した。

具体的には、試料E2の作製にあたっては、まず、混合工程におけるインペラミキサーでの混合時間を30分に変更した点を除いて、上記試料E1と同様の操作を行うことにより原料混合物スラリーを作製した。この原料混合物スラリーについて、試料E1の場合と同様にして粘度測定を行い、せん断速度300~500/secにおける最大粘度Vf、せん断速度1~100/secにおける最大粘度Vs、及び最大粘度比Vs/Vfを測定した。その結果を表1に示す。その後、原料混合物スラリーを上記試料E1と同様にして成形し焼成して結晶配向セラミックス(試料E2)を作製した。

40

【0131】

また、試料C1の作製にあたっては、まず、混合工程におけるインペラミキサーでの1時間の混合をボールミルでの6時間の混合に変更した点を除いて、上記試料E1と同様の操作を行うことにより原料混合物スラリーを作製した。この原料混合物スラリーについて、試料E1の場合と同様にして粘度測定を行い、せん断速度300~500/secにおける最大粘度Vf、せん断速度1~100/secにおける最大粘度Vs、及び最大粘度

50

比 V_s / V_f を測定した。その結果を表 1 に示す。その後、原料混合物スラリーを上記試料 E 1 と同様にして成形し焼成して結晶配向セラミックス (試料 C 1) を作製した。

【 0 1 3 2 】

また、試料 C 2 の作製にあたっては、まず、混合工程におけるインペラミキサーでの 1 時間の混合をボールミルでの 6 時間の混合に変更し、このボールミル混合後にさらに目開き $125 \mu\text{m}$ のメッシュに通す処理を行った点を除いて、上記試料 E 1 と同様の操作を行うことにより原料混合物スラリーを作製した。この原料混合物スラリーについて、試料 E 1 の場合と同様にして粘度測定を行い、せん断速度 $300 \sim 500 / \text{sec}$ における最大粘度 V_f 、せん断速度 $1 \sim 100 / \text{sec}$ における最大粘度 V_s 、及び最大粘度比 V_s / V_f を測定した。その結果を表 1 に示す。その後、原料混合物スラリーを上記試料 E 1 と同様にして成形し焼成して結晶配向セラミックス (試料 C 2) を作製した。

10

【 0 1 3 3 】

また、本例においては、比較用として、平均粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ の仮焼物粉末だけを用いて、上記試料 E 1、試料 E 2、試料 C 1、及び試料 C 2 と同様の組成の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セラミックス (試料 C 3) を作製した。即ち、試料 C 3 は、テンプレートとしての異形状粉末を用いずに作製した無配向体である。

【 0 1 3 4 】

具体的には、試料 C 3 の作製にあたっては、まず、上記試料 E 1 と同様にして微細粉末 (平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の仮焼物粉末) を作製した。この微細粉末と純度 99.99% 以上の NaNbO_3 試薬粉末 (粒径 $0.5 \mu\text{m}$) $5 \text{at}\%$ を秤量し、ポリオキシアルキレン系高分子分散剤を異形状粉末と微細粉末との混合物 100 重量部に対して 1 重量部、バインダとしてのポリビニルブチラル樹脂 (PVB) 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、エタノール + 1 ブタノールを媒体として ZrO_2 ボールで 20 時間湿式混合を行い、スラリーを得た。

20

【 0 1 3 5 】

このスラリーについて、試料 E 1 の場合と同様にして粘度測定を行い、せん断速度 $300 \sim 500 / \text{sec}$ における最大粘度 V_f 、せん断速度 $1 \sim 100 / \text{sec}$ における最大粘度 V_s 、及び最大粘度比 V_s / V_f を測定した。その結果を表 1 に示す。その後、原料混合物スラリーを上記試料 E 1 と同様にして成形し焼成して無配向の多結晶セラミックス (試料 C 3) を作製した。

30

【 0 1 3 6 】

(実験例)

次に、各試料 (試料 E 1、試料 E 2、及び試料 C 1 ~ 試料 C 3) について、嵩密度、配向度、圧電定数 d_{33} を測定した。

【 0 1 3 7 】

「嵩密度」

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 1 に示す。

40

【 0 1 3 8 】

「配向度」

X 線回折装置 (リガク社製 RINT - TTR) を用いて、 Cu - K 、 $50 \text{kV} / 300 \text{mA}$ という条件で、各試料の表面についてのロットゲーリング法による $\{100\}$ 面の平均配向度 $F_s (100)$ を測定した。配向度 F_s は、上記数 1 の式を用いて算出した。また、各試料を表面から $100 \mu\text{m}$ 以上内部まで研削し、その研削面におけるロットゲーリング法による $\{100\}$ 面の平均配向度 $F_c (100)$ を上記数 1 の式を用いて測定した。このようにして測定した各試料の表面部分の配向度 F_s 、表面から $100 \mu\text{m}$ 以上内

50

部における配向度 F_c を表 1 に示す。また F_c / F_s を算出し、その結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 9 】

「圧電定数 d_{33} 」

まず、各試料を研削、研磨及び加工して、その上下面がテープ面に対して平行で、厚さ $0.4 \sim 0.7$ mm、直径 $9 \sim 11$ mm の円盤状試料を作製した。次いで、その上下面に Au 焼付電極ペースト（住友金属鉱山（株）製 ALP3057）を印刷し乾燥させたのち、メッシュベルト炉を用いて 850×10 min の焼付を行うことにより、厚さ 0.01 mm の電極を形成した。さらに、印刷により不可避に形成された電極外周部の数マイクロメートルの盛り上り部を除去する目的で、各円板状試料を円筒研削により直径 8.5 mm に加工した。その後、上下方向に分極処理を施し全面電極を有する 5 種類の圧電素子を得た。得られた各圧電素子について、室温において、 d_{33} メータ（ZJ-3D：インスティテュート オブ アカデミア シニカ（Institute of Academia Sinica）製により圧電歪定数（ d_{33} ）を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 0 】

【表 1】

（表 1）

試料 No.	スラリー			セラミックス				
	V_s (mPa·s)	V_f (mPa·s)	V_s/V_f	F_c (%)	F_s (%)	F_c/F_s	嵩密度 (g/cm ³)	圧電定数 d_{33} (pm/V)
E1	1427	1311	1.09	94	93	1.01	4.71	305.8
E2	1216	933	1.30	91	87	1.05	4.66	296.4
C1	1578	943	1.67	84	88	0.95	4.43	216.7
C2	1189	740	1.61	92	82	1.12	4.61	253.1
C3	976	954	1.02	0	0	—	4.88	158.2

【 0 1 4 1 】

表 1 より知られるごとく、試料 E 1 及び試料 E 2 の作製に用いた原料混合物スラリーにおいては、分散剤、バインダ、及び可塑剤の種類や配合割合、並びに混合方法を調整することにより V_s / V_f が 1.5 以下になっていることがわかる。このようなスラリーを用いて作製した結晶配向セラミックス（試料 E 1 及び試料 E 2）は、緻密性に優れ、配向度のばらつきが小さく、優れた圧電特性を示すことがわかる。

これに対し、試料 C 1 及び試料 C 2 の作製に用いた原料混合物スラリーにおいては、 V_s / V_f が 1.6 を越えている。このようなスラリーを用いて作製した結晶配向セラミックス（試料 C 1 及び試料 C 2）は、配向度のばらつきが大きく、圧電特性が低くなることがわかる。

また、試料 C 3 においては、試料 C 2 と同様の混合条件でスラリーを作製しているにもかかわらず、粘度比 V_s / V_f が 1.02 という非常に低い値を示している。両者のスラリーの違いは、異形状粉末を含有するか否かという点にあることから、両者の粘度比 V_s / V_f の違いは異形状粉末の凝集に起因しているものと考えられる。

【 0 1 4 2 】

また、配向度比 F_c / F_s が 0.98 より低い試料 C 1 については嵩密度が低く、圧電定数も低くなっていた。さらに配向度比が 1.10 より高い試料 C 2 についても、内部配

向度がC 2より低いE 2と比較して嵩密度が低く圧電定数も低くなっていた。

【0143】

以上のごとく、本例によれば、焼結体表面から内部に至るまで均一な配向度を有する結晶配向セラミックスは優れた圧電特性を示すことがわかる。また、混合工程において上記のごとく、せん断速度に関わらず粘度が一定で良好な分散状態のスラリーを用いることにより、緻密で高配向な多結晶体よりなる結晶配向セラミックスが得られることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0144】

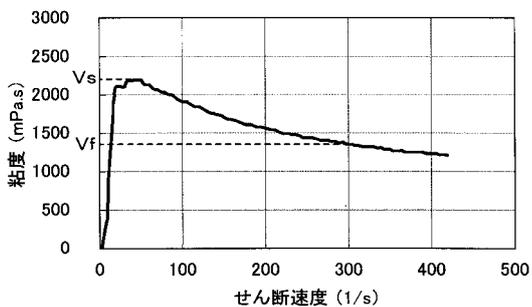
【図1】 $V_s / V_f = 1.5$ となる原料混合物スラリーのせん断速度と粘度との関係を示す線図。

【図2】 $V_s / V_f < 1.5$ となる原料混合物スラリーのせん断速度と粘度との関係を示す線図。

10

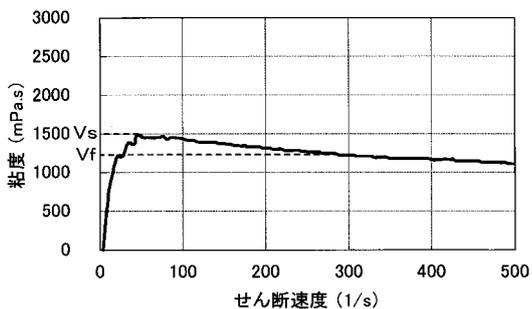
【図1】

(図1)



【図2】

(図2)



フロントページの続き

(72)発明者 新開 竜一郎
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 青山 真凡
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 渡辺 正規
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

(72)発明者 長屋 年厚
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA05 AA11 AA15 AA20 AA21 AA25 AA26
AA30 AA34 AA42 BA01 BA10 CA01 CA02 CA08 GA01 GA08
GA09 GA11 GA14 GA16 GA17 GA18 GA19 GA20 GA25 GA27
GA30