

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4480967号
(P4480967)

(45) 発行日 平成22年6月16日 (2010. 6. 16)

(24) 登録日 平成22年3月26日 (2010. 3. 26)

(51) Int. Cl.		F I	
CO4B 35/00	(2006.01)	CO4B 35/00	J
HO1L 41/187	(2006.01)	HO1L 41/18	IO1J
HO1L 41/24	(2006.01)	HO1L 41/22	A
HO3H 9/02	(2006.01)	HO3H 9/02	Z

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2003-274920 (P2003-274920)	(73) 特許権者	000004260 株式会社デンソー
(22) 出願日	平成15年7月15日 (2003. 7. 15)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(65) 公開番号	特開2004-244302 (P2004-244302A)	(73) 特許権者	000003609 株式会社豊田中央研究所
(43) 公開日	平成16年9月2日 (2004. 9. 2)		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17年10月14日 (2005. 10. 14)	(74) 代理人	100079142 弁理士 高橋 祥泰
審判番号	不服2007-34849 (P2007-34849/J1)	(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
審判請求日	平成19年12月27日 (2007. 12. 27)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2003-15283 (P2003-15283)		
(32) 優先日	平成15年1月23日 (2003. 1. 23)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物、圧電素子、及び誘電素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSbw)_bO_3$ で表され、かつ x, y, z, w, a, b がそれぞれ $0 < x \leq 0.2, 0.05 \leq y \leq 1, 0 < z \leq 0.4, 0 < w \leq 0.2, 0.95 \leq a, b \leq 1.05$ の組成範囲にある化合物を主成分とする圧電磁器組成物であって、

該圧電磁器組成物は、Ni, Fe, Mn, Cu, Zn から選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として含有してなり、

上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物 1 mol に対して、0.001 mol ~ 0.08 mol であり、

圧電 d_{31} 定数が 70 pm/V 以上で、かつキュリー温度 T_c が 200 以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】

請求項1において、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数 K_p が 0.30 以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項3】

請求項1又は2において、上記圧電磁器組成物は、圧電 g_{31} 定数が $7 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ 以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項4】

請求項1 ~ 3のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、機械的品質係数 Q_m が

50以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、比誘電率が400以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が0.09以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物を有することを特徴とする圧電素子。

10

【請求項8】

請求項1～6のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物を有することを特徴とする誘電素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、組成物中に鉛を含有しない圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに該圧電磁器組成物を材料とする圧電素子及び誘電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、圧電磁器組成物としては、鉛を含んだPZT($PbTiO_3 - PbZrO_3$)成分系磁器が用いられてきた。上記PZTは、大きな圧電性を示し、かつ高い機械的品質係数を有しており、センサ、アクチュエータ、フィルター等の各用途に要求される様々な特性の材料を容易に作製できるからである。

20

また、上記PZTは高い比誘電率を有するためコンデンサ等としても利用することができる。

【0003】

ところが、上記PZTからなる圧電磁器組成物は、優れた特性を有する一方で、その構成元素に鉛を含んでいるため、PZTを含んだ製品の産業廃棄物から有害な鉛が溶出し、環境汚染を引き起こすおそれがあった。そして、近年の環境問題に対する意識の高まりは、PZTのように環境汚染の原因となりうる製品の製造を困難にしてきた。そのため、組成物中に鉛を含有しない圧電磁器組成物の開発が求められ、一般式($K_{1-x}Na_x$) NbO_3 (但し、 $0 < x < 1$)で表される圧電磁器組成物(非特許文献1参照)が注目されてきた。

30

【0004】

しかしながら、上記一般式($K_{1-x}Na_x$) NbO_3 (但し、 $0 < x < 1$)で表される圧電磁器組成物は、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、圧電 g_{31} 定数、機械的品質係数 Q_m 等の圧電特性、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 及び誘電損失 $\tan \delta$ 等の誘電特性が低いという問題があった。そのため、例えば高い圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p を必要とする圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ロックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等の圧電素子やコンデンサ等の誘電素子への適用が困難であった。

40

【0005】

このような問題を解決するために、上記一般式($K_{1-x}Na_x$) NbO_3 で表される圧電磁器組成物の他にも様々な組成の、鉛を含有しない圧電磁器組成物が開発されているが、実用に耐えうるものはほとんどない。また、一般に圧電 d_{31} 定数と機械的品質係数 Q_m とは相反関係にあるため、圧電 d_{31} 定数と機械的品質係数 Q_m の両方が優れた圧電磁器組成物を得ることは、特に困難であった。

【非特許文献1】“Journal of the American Cerami

50

c Society ”, 米国, 1962, Vol. 45, No. 5, p. 209

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、鉛を含まず、高い圧電特性及び誘電特性を有し、特に圧電 d_{31} 定数と機械的品質係数 Q_m との双方が優れた圧電磁器組成物、並びに該圧電磁器組成物を利用した圧電素子及び誘電素子を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

第1の発明は、一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表され、かつ x, y, z, w, a, b がそれぞれ $0 < x \leq 0.2, 0.05 \leq y \leq 1, 0 < z \leq 0.4, 0 < w \leq 0.2, 0.95 \leq a, b \leq 1.05$ の組成範囲にある化合物を主成分とする圧電磁器組成物であって、

該圧電磁器組成物は、Ni, Fe, Mn, Cu, Zn から選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として含有してなり、

上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物 1 mol に対して、 $0.001 \text{ mol} \sim 0.08 \text{ mol}$ であり、

圧電 d_{31} 定数が 70 pm/V 以上で、かつキュリー温度 T_c が 200 以上であることを特徴とする圧電磁器組成物にある（請求項1）。

【0008】

次に、本発明の作用効果につき説明する。

本発明の圧電磁器組成物は、その組成中に鉛を含有していない。

そのため、上記圧電磁器組成物は、その廃棄物等から有害な鉛が自然界に流出することがなく、安全である。

【0009】

また、上記圧電磁器組成物は、上記一般式で表される化合物を含有してなり、かつ上記一般式における x, y, z, w がそれぞれ上記の範囲にある。

そのため、上記圧電磁器組成物は、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、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 、誘電損失 $\tan \delta$ 等の誘電特性、またキュリー温度 T_c に優れている。

なお、上記添加元素を含有しておらず、上記一般式一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表される組成を、以下適宜、「基本組成」という。

【0010】

さらに、上記圧電磁器組成物は、上記一般式で表される基本組成の化合物に加えて、Ni, Fe, Mn, Cu, Zn から選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として、合計で上記含有量の範囲で含有している。そのため、本発明の圧電磁器組成物においては、上記一般式で表され、かつ添加元素を含有しない圧電磁器組成物と同等の高い圧電 d_{31} 定数を維持しつつ、さらに機械的品質係数 Q_m を向上させることができる。即ち、圧電 d_{31} 定数及び機械的品質係数 Q_m の両特性に優れた圧電磁器組成物を実現できる。

なお、上記圧電磁器組成物において、上記添加元素は、上記一般式で表される化合物に対して置換添加により含有されていてもよく、また、上記一般式で表される化合物に対して外添加により含有されていてもよい。

【0011】

このように、上記圧電磁器組成物は、鉛を含有していないため環境に対して安全であり、また優れた圧電特性を有するため、高性能な圧電素子として利用することができる。特に、上記圧電磁器組成物は、上記のように高い機械的品質係数 Q_m を有するため、上記圧電磁器組成物を用いた圧電素子は、電界内で駆動させたときの発熱が抑えられ、優れたものとなる。

【0012】

10

20

30

40

50

また、上記圧電磁器組成物は、上記圧電特性に加えて比誘電率及び誘電損失等の誘電特性にも優れている。そのため、本発明の圧電磁器組成物は、高性能な誘電素子としても利用することができる。即ち、上記第1の発明における圧電磁器組成物は、圧電特性を有する圧電磁器組成物に限らず、誘電特性を有する誘電磁器組成物をも含む概念である。

【0023】

第2の発明は、第1の圧電磁器組成物を有することを特徴とする圧電素子にある（請求項7）。

【0024】

上記第2の発明の圧電素子は、上記第1の発明（請求項1）の圧電磁器組成物を有している。そのため、上記圧電素子は、鉛を含有せず、環境に対して安全である。

また、上記圧電素子は、上記圧電磁器組成物が有する、圧電 d_{31} 定数及び機械的品質係数 Q_m 等の圧電特性が優れるという性質をそのまま利用することができる。そのため、上記圧電素子は、感度の高い圧電センサ素子、高い電気機械エネルギー変換効率を有する圧電振動子及びアクチュエータ素子等として利用することができる。

【0027】

第3の発明は、上記第1の発明の圧電磁器組成物を有することを特徴とする誘電素子にある（請求項8）。

【0028】

上記第3の発明の誘電素子は、上記第1の発明（請求項1）の圧電磁器組成物を有している。そのため、上記誘電素子は、鉛を含有せず、環境に対して安全である。また、上記誘電素子は、上記圧電磁器組成物が有する、誘電損失及び比誘電率等に優れるという性質をそのまま利用することができる。そのため、静電容量の大きいコンデンサ等として利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

上記第1の発明において、上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表される化合物は、 x, y, z, w の範囲がそれぞれ $0 < x < 0.2, 0 < y < 1, 0 < z < 0.4, 0 < w < 0.2$ にある。

ここで、 $x > 0.2, z > 0.4, w > 0.2, z = 0$ 、又は $w = 0$ の場合には、圧電 d_{31} 定数などの圧電特性及び誘電特性が低下し、所望の特性の圧電磁器組成物を得ることができないおそれがある。

また、上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表される化合物において、 y の範囲は、 $0 < y < 0.85$ であることがより好ましく、 $0.05 < y < 0.75$ であることがさらに好ましい。これらの場合には、上記圧電磁器組成物の圧電 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、 $0.05 < y < 0.75$ 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。

【0032】

上記圧電磁器組成物は、上記のごとく、ペロブスカイト構造(ABO_3)の化合物を主成分としている。本発明において、上記ペロブスカイト構造(ABO_3)におけるAサイトの元素構成は、 K, Na 乃至は K, Na, Li に相当し、Bサイトの元素構成は、 Nb, Ta, Sb に相当する。このペロブスカイト構造の組成式においては、Aサイトを構成する原子とBサイト構成する原子が1:1となる化学量論比のとき、完全なペロブスカイト構造となるが、上記圧電磁器組成物の場合には、特に K, Na, Li, Sb が焼成工程等で数%、具体的には3%程度揮発したり、また全構成元素が混合粉碎や造粒工程等で数%、具体的には3%程度変動することがある。即ち、製法のバラツキにより、化学量論組成からの変動が起こる場合がある。

【0033】

このような製造工程上の組成変動への対応として、意図的に配合組成比を変えることに

10

20

30

40

50

より、焼成後の圧電磁器組成物の組成比を、±数%、より具体的には±3~5%程度変動させることができる。このことは、例えば従来のチタン酸ジルコン酸塩(PZT)の場合でも同様であり、焼成時の鉛の蒸発や、粉碎メディアであるジルコニアボールからのジルコニアの混入を考慮して配合比を調整することができる。

【0034】

本発明の圧電磁器組成物においては、上記のように意図的に配合組成比を変えても、圧電特性等の電気的特性は大きく変化しない。

したがって、本発明においては、上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表される化合物は、これをペロプスカイト構造の組成式 ABO_3 にあてはめたときに、Aサイト原子とBサイト原子の構成比を1:1に対してそれぞれ±5モル%程度までずれた構成比とすることができる。なお、構成される結晶中の格子欠陥をより少なくし、高い電気的特性を得るためには、好ましくは±3%程度までの組成がよい。

即ち、上記圧電磁器組成物の主成分としての上記一般式で表される化合物は、一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ ($0 < x < 0.2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 0.4$, $0 < w < 0.2$, $0.95 < a < 1.05$)となる範囲を含むものである。また、上述のごとく、上記の式において、a及びbの範囲は $0.97 < a < 1.03$ であることが好ましい。

【0035】

また、上記一般式一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ 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、Liが必須成分となるので、上記圧電磁器組成物は、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、圧電特性をより向上させ、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が焼成助剤の役割を果たし、空孔の少ない焼成を可能とするからである。

【0036】

また、上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ におけるxの値は、 $x = 0$ とすることができる。

この場合には、上記一般式は $(K_{1-y}Na_y)_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表される。そしてこの場合には、上記圧電磁器組成物を作製する際に、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、原料を混合し上記圧電磁器組成物を作製するときに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。

【0037】

また、上記第1の発明において、上記圧電磁器組成物は、Ni、Fe、Mn、Cu、Znから選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として含有してなり、上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物1molに対して、 $0.001mol \sim 0.08mol$ である。

【0038】

上記含有量の合計が、 $0.001mol$ 未満の場合、又は $0.08mol$ を超える場合には、上記圧電磁器組成物の圧電 d_{31} 定数、機械的品質係数 Q_m 等が低下し、所望の圧電特性を有する圧電磁器組成物を得ることができないおそれがある。

なお、上記添加元素の含有量は、Ni、Fe、Mn、Cu、Znの各金属元素のモル数である。

【0039】

また、上記圧電磁器組成物において、上記添加元素は、上記一般式で表される化合物に対して置換添加により含有されていてもよく、また、上記一般式で表される化合物に対して外添加により含有されていてもよい。

また、上記添加元素は、上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表される化合物のLi、K、Na、Nb、Ta、Sbの少なくとも一部を、

10

20

30

40

50

上記 Ni, Fe, Mn, Cu, Zn から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素に置換して配置する形態や、上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等の化合物の状態の上記圧電磁器組成物の粒内乃至は粒界中に存在する形態をとることができる。

【0040】

特に、Cu, Ni, Fe, Zn 等の +1 又は +2 価となりうる金属元素については、上記一般式で表される化合物の Li, K, Na の少なくとも一部を置換して配置することができる。一方、Fe, Mn 等の +3 ~ +6 価となりうる金属元素については、上記一般式で表される化合物の Nb, Ta, Sb の少なくとも一部を置換して配置することができる。そして、このような置換固溶の形態をとることにより、圧電 d_{31} 定数等の特性を更に一層向上させることができる。

10

【0041】

次に、上記圧電磁器組成物の圧電 d_{31} 定数は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電 d_{31} 定数よりも大きいことが好ましい。

【0042】

上述の「上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電 d_{31} 定数よりも大きい」とは、上記添加元素を含有する圧電磁器組成物の圧電 d_{31} 定数が、この圧電磁器組成物の基本組成を有し上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物（以下適宜基本圧電磁器組成物という）に比べて、大きいことを意味するものであり、後述する電気機械結合係数 K_p 、圧電 g_{31} 定数、機械的品質係数 Q_m 、比誘電率、誘電損失、及びキュリー温度 T_c についても同様である。

20

【0043】

また、上記圧電磁器組成物の電気機械結合係数 K_p は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の電気機械結合係数 K_p よりも大きいことが好ましい。

【0044】

また、上記圧電磁器組成物の圧電 g_{31} 定数は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電 g_{31} 定数よりも大きいことが好ましい。

【0045】

さらに、上記圧電磁器組成物の機械的品質係数 Q_m は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の機械的品質係数 Q_m よりも大きいことが好ましい。

30

【0046】

上記圧電磁器組成物の圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、圧電 g_{31} 定数、機械的品質係数 Q_m が、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない基本圧電磁器組成物のものよりも大きい場合には、上記添加元素の効果を十分に得ることができ、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ロックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等の圧電素子への適用がより容易になる。

40

【0047】

次に、上記圧電磁器組成物の比誘電率は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の比誘電率よりも大きいことが好ましい。

上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物（基本圧電磁器組成物）の比誘電率よりも大きい場合には、上記添加元素の効果を十分に得ることができ、コンデンサ等の誘電素子への適用がより容易になる。

【0048】

次に、上記圧電磁器組成物の誘電損失は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の誘電損失よりも小さいことが好ましい。

上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物（基本圧電磁器組

50

成物)の誘電損失よりも小さい場合には、上記添加元素の効果を十分に得ることができ、コンデンサ等の誘電素子への適用がより容易になる。

【0049】

次に、上記圧電磁器組成物のキュリー温度 T_c は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物のキュリー温度 T_c よりも大きいことが好ましい。

上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物(基本圧電磁器組成物)のキュリー温度よりも高い場合には、上記添加元素の効果を十分に得ることができ、例えば自動車のエンジン付近等のように100を超え高温度の環境下における利用がより容易になる。

【0050】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 d_{31} 定数が30 pm/V以上であることが好ましい。

この場合には、30 pm/V以上という高い圧電 d_{31} 定数を生かして、上記圧電磁器組成物を、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

上記圧電 d_{31} 定数が30 pm/V未満の場合には、実用に充分耐えうる特性の圧電素子として利用できないおそれがある。

【0051】

また、より感度に優れた圧電センサ特性又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電 d_{31} 定数は40 pm/V以上であることがより好ましい。更に好ましくは80 pm/V以上がよい。さらに一層好ましくは、100 pm/V以上がよい。

【0052】

次に、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数 K_p が0.30以上であることが好ましい(請求項2)。

この場合には、0.30以上という高い電気機械結合係数 K_p を生かして、上記圧電磁器組成物を機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れた圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

【0053】

上記電気機械結合係数 K_p が0.3未満の場合には、上記圧電磁器組成物を、上記機械エネルギーと電気エネルギーの優れた変換効率を必要とする圧電素子に利用することができなくなるおそれがある。また、機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率がより一層優れたものを得るためには、上記電気機械結合係数 K_p は0.34以上であることがより好ましい。さらに好ましくは0.4以上がよい。さらに一層好ましくは、0.45以上がよい。

【0054】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 g_{31} 定数が 7×10^{-3} V m/N以上であることが好ましい(請求項3)。

この場合には、上記 7×10^{-3} V m/N以上という高い圧電 g_{31} 定数を活かして、上記圧電磁器組成物を昇圧比の優れた圧電トランス、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

【0055】

上記圧電 g_{31} 定数が 7×10^{-3} V m/N未満の場合には、上記圧電磁器組成物を優れた昇圧比を必要とする圧電素子に利用することができないおそれがある。

また、さらに昇圧比の優れたものを得るために、上記圧電 g_{31} 定数は、 8×10^{-3} V m/N以上であることがより好ましい。

【0056】

10

20

30

40

50

次に、上記圧電磁器組成物は、機械的品質係数 Q_m が 50 以上であることが好ましい（請求項 4）。

この場合には、50 以上という高い機械的品質係数 Q_m を生かして、上記圧電磁器組成物を、発熱が少なく電気エネルギーと機械的エネルギーの変換効率に優れた圧電素子、例えば圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ロックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

【0057】

上記機械的品質係数 Q_m が 50 未満の場合には、上記圧電磁器組成物を上記機械エネルギーと電気エネルギーの優れた変換効率を必要とする圧電素子に利用することができないおそれがある。

また、機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率がより一層優れたものを得るためには、上記機械的品質係数 Q_m は、50 以上であることがより好ましい。さらに好ましくは、60 以上がよい。

【0058】

次に、上記圧電磁器組成物は、比誘電率が 400 以上であることが好ましい（請求項 5）。

この場合には、400 以上という高い比誘電率を活かして、上記圧電磁器組成物を静電容量の大きなコンデンサなどの誘電素子として利用することができる。

【0059】

上記比誘電率が 400 未満の場合には、静電容量が低下し、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子等として利用することができないおそれがある。

また、上記比誘電率は、430 以上であることが好ましい。さらに好ましくは、600 以上がよい。

【0060】

次に、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が 0.09 以下であることが好ましい（請求項 6）。

この場合には、0.09 以下という低い誘電損失を生かして、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ロックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

【0061】

上記誘電損失が 0.09 を超える場合には、上記圧電磁器組成物を上記コンデンサ等誘電素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子等として利用することができないおそれがある。そのため、より好ましくは、上記誘電損失は 0.035 以下がよい。更に好ましくは、0.025 以下がよい。

【0062】

次に、上記圧電磁器組成物は、キュリー温度 T_c が 200 以上であることが好ましい

この場合には、200 以上という高いキュリー温度 T_c を活かして、上記圧電磁器組成物を、例えば自動車のエンジン付近等のように 100 を超える高温の環境下にて利用することができる。

上記キュリー温度 T_c が 200 未満の場合には、上記圧電磁器組成物を例えば自動車のエンジン付近のように高温の場所に用いると、その圧電 d_{31} 定数や電気機械結合係数 K_p 等の特性が低下するおそれがある。そのため、より好ましくは、上記キュリー温度 T_c は 250 以上がよい。

【0063】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 d_{31} 定数が 30 p m / V 以上で、かつキュリー温度

10

20

30

40

50

T_c が 200 以上であることが好ましい。

この場合には、温度 100 を超える高温環境下において、上記圧電磁器組成物を感度の高いセンサ素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、圧電トランス素子、圧電振動子等として利用することができる。

また、より感度の優れた圧電センサ特性又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電 d_{31} 定数は 40 pm/V 以上であることが好ましい。さらに好ましくは 80 pm/V 以上がよい。さらに一層好ましくは、上記圧電 d_{31} 定数は 100 pm/V 以上がよい。

また、上記キュリー温度 T_c は 250 以上であることがより好ましい。

【0064】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 g_{31} 定数が 7×10^{-3} Vm/N 以上で、かつキュリー温度 T_c が 200 以上であることが好ましい。

この場合には、温度 100 を超える高温環境下において、上記圧電磁器組成物を昇圧比の優れた圧電トランス、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

また、さらに昇圧比の優れたものを得るために、上記圧電 g_{31} 定数は 8×10^{-3} Vm/N 以上であることがより好ましい。

また、上記キュリー温度 T_c は 250 以上であることがより好ましい。

【0065】

次に、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数 K_p が 0.3 以上で、かつキュリー温度 T_c が 200 以上であることが好ましい。

この場合には、温度 100 を超える高温環境下において、上記圧電磁器組成物を機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れた圧電アクチュエータ素子、圧電振動子、センサ素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子等として利用することができる。

また、機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率がより一層優れたものを得るためには、上記電気機械結合係数 K_p は 0.34 以上であることがより好ましい。さらに好ましくは、0.4 以上がよい。

また、上記キュリー温度 T_c は 250 以上であることがより好ましい。

【0066】

次に、上記圧電磁器組成物は、機械的品質係数 Q_m が 50 以上で、かつキュリー温度 T_c が 200 以上であることが好ましい。

この場合には、温度 100 を超える高温環境下において、上記圧電磁器組成物を、発熱が少なく機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れた圧電素子、例えば圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ロックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

また、上記キュリー温度 T_c は 250 以上であることがより好ましい。

【0067】

次に、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が 0.09 以下で、かつキュリー温度 T_c が 200 以上であることが好ましい。

この場合には、温度 100 を超える高温環境下において、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

また、上記誘電損失は 0.035 以下であることがより好ましい。更に好ましくは、0.025 以下がよい。

また、上記キュリー温度 T_c は 250 以上であることがより好ましい。

【0068】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 d_{31} 定数が 30 pm/V 以上で、かつ電気機械結合係数 K_p が 0.3 以上で、かつキュリー温度 T_c が 200 以上であることが好ましい。

10

20

30

40

50

この場合には、上記圧電磁器組成物を、温度100 を超える高温環境下において使用することができ、感度及び機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れたものとすることができる。

また、より感度の優れた圧電センサ特性、又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電 d_{31} 定数は 40 pm/V 以上であることがより好ましい。また、上記電気機械結合係数 K_p は、 0.34 以上であることがより好ましい。

【0069】

また、上記圧電磁器組成物は、例えば一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表され、かつ x, y, z, w がそれぞれ $0 < x < 0.2, 0 < y < 1, 0 < z < 0.4, 0 < w < 0.2$ の組成範囲にある化合物と、 Ni, Fe, Mn, Cu, Zn から選ばれるいずれか一種以上の金属元素を含む添加物とを上記一般式で表される化合物 1 mol に対する上記金属元素量が $0.001 \text{ mol} \sim 0.08 \text{ mol}$ となるように混合し、焼成することにより製造することができる。上記焼成後に得られる上記圧電磁器組成物においては、上記添加物が添加された結果、上記一般式で表される化合物の Li, K, Na, Nb, Ta, Sb のいずれか一種以上の少なくとも一部を、 Ni, Fe, Mn, Cu, Zn から選ばれるいずれか一種以上の金属元素が置換して含有されたり、上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等化合物として、上記圧電磁器組成物中の粒内乃至は粒界に含有されたりする。なお、本明細書における「添加物を含有する」は、すべて上記の意味である。

また、上記圧電磁器組成物は、例えば Li を含有する化合物と、 Na を含有する化合物と、 K を含有する化合物と、 Nb を含有する化合物と、 Ta を含有する化合物と、 Sb を含有する化合物とを、焼成後に一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表され、かつ x, y, z, w がそれぞれ $0 < x < 0.2, 0 < y < 1, 0 < z < 0.4, 0 < w < 0.2$ の組成範囲にある化合物となるような化学量論比にて、又は下記の添加物に含有される金属元素による置換を考慮した化学量論比にて混合し、さらに Ni, Mn, Cu, Zn から選ばれるいずれか一種以上の金属元素を含む添加物を上記一般式で表される化合物 1 mol に対する上記金属元素量が $0.001 \text{ mol} \sim 0.08 \text{ mol}$ となるように混合し、焼成することにより製造することができる。

また、上記圧電磁器組成物は、例えば Li を含有する化合物と、 Na を含有する化合物と、 K を含有する化合物と、 Nb を含有する化合物と、 Ta を含有する化合物と、 Sb を含有する化合物とを、焼成後に一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表され、かつ x, y, z, w がそれぞれ $0 < x < 0.2, 0 < y < 1, 0 < z < 0.4, 0 < w < 0.2$ の組成範囲にある化合物となるような化学量論比にて混合し、さらに Fe を含む添加物を上記一般式で表される化合物 1 mol に対する Fe 量が $0.001 \text{ mol} \sim 0.08 \text{ mol}$ となるように混合し、焼成することにより製造することができる。

上記のごとく、 Li を含有する化合物と、 Na を含有する化合物と、 K を含有する化合物と、 Nb を含有する化合物と、 Ta を含有する化合物と、 Sb を含有する化合物と、上記添加物とを、該添加物に含有される金属元素による置換を考慮した化学量論比にて混合した場合には、上記一般式で表される化合物中の Li, Na, K, Nb, Ta 、及び Sb のいずれか一種以上の少なくとも一部を、上記添加物が含有する金属元素に積極的に置換させることができる。

上記の「添加物に含有される金属元素による置換を考慮した化学量論比にて混合」は、例えば上記一般式で表される化合物の Li に、上記添加物の金属元素を置換させる場合には、 Li を含む化合物の量を減らし、その減らした分だけ上記添加物を添加して混合すると共に、全体としては、焼成後に一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表される化合物が合成されるような化学量論比にて混合すること等により、実現することができる。上記一般式中の、 K, Na, Nb, Ta, Sb という他の原子に置換させる場合にもこれらを含む化合物の量を減らし、その分だけ置換させたい金属元素を含む添加物を添加すること等により実現することができる。

10

20

30

40

50

一方、焼成後に上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表される化合物となるような化学量論比にて、Li を含有する化合物と、Na を含有する化合物と、K を含有する化合物と、Nb を含有する化合物と、Ta を含有する化合物と、Sb を含有する化合物とを混合し、ここに上記添加物をさらに混合することにより、上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等の化合物として上記添加物を含有する圧電磁器組成物を積極的に作製することができる。

上記添加物としては、Ni, Fe, Mn, Cu, Zn から選ばれる 1 種以上の金属元素又はこれらの金属元素を含む化合物等がある。

上記添加物を添加した結果、その添加物に含まれる上記金属元素は添加元素として、上記焼成後に一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}_a(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_bO_3$ で表される化合物の Li, K, Na, Nb, Ta, 及び Sb の少なくとも一部に置換して、圧電磁器組成物中に含有される場合がある。また、上記金属元素又は該金属元素を含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等の化合物として、上記圧電磁器組成物中の粒内乃至は粒界に含有される場合もある。

本発明においては、上記のごとく、上記一般式で表される化合物に対して、上記の金属元素を置換添加させてもよく、また外添加させてもよい。

【0070】

また、上記リチウムを含有する化合物としては、例えば Li_2CO_3 , Li_2O , $LiNO_3$, $LiOH$ 等がある。また、上記ナトリウムを含有する化合物としては、 Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $NaNO_3$ 等がある。

【0071】

また、上記カリウムを含有する化合物としては、 K_2CO_3 , KNO_3 , $KNbO_3$, $KTaO_3$ 等がある。また、上記ニオブを含有する化合物としては、例えば Nb_2O_5 , Nb_2O_3 , NbO_2 等がある。また、上記タンタルを含有する化合物としては、 Ta_2O_5 等がある。また、上記アンチモンを含有する化合物としては、例えば Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 等がある。

【0072】

次に、上記 Li を含有する化合物としては Li_2CO_3 、上記 Na を含有する化合物としては Na_2CO_3 、上記 K を含有する化合物としては K_2CO_3 、上記 Nb を含有する化合物としては Nb_2O_5 、上記 Ta を含有する化合物としては Ta_2O_5 、上記 Sb を含有する化合物としては Sb_2O_5 又は Sb_2O_3 、上記添加物としては、NiO, Fe_2O_3 , Mn_2O_5 , Cu_2O 、及び ZnO から選ばれるいずれか 1 種以上を用いることが好ましい。

この場合には、上記圧電磁器組成物を容易に作製することができる。

【0073】

次に、上記第 2 (請求項 7) の発明において、上記圧電素子としては、例えば圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ロックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナソナー、圧電プザー、圧電スピーカー、圧電着火器等がある。

【0074】

次に、上記第 3 (請求項 8) の発明において、上記誘電素子としては、例えばコンデンサ、積層コンデンサ等がある。

【実施例】

【0075】

(実施例 1)

次に、本発明の実施例にかかる圧電磁器組成物について説明する。

本例では、上記圧電磁器組成物を製造し、その特性を測定する。

本例の圧電磁器組成物は、一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表され、かつ x, y, z, w がそれぞれ $0 < x < 0.2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 0.4$, $0 < w < 0.2$ の組成範囲にある化合物を主成分とする圧電磁器組成物である。該圧電磁器組成物は、Ni, Fe, Mn, Cu, Zn から選ばれるいずれか 1 種以上の金

10

20

30

40

50

属元素を添加元素として含有してなる。そして、上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物 1 mol に対して、0.001 mol ~ 0.08 mol である。

【0076】

本例の圧電磁器組成物の製造方法は、Li を含有する化合物と、Na を含有する化合物と、K を含有する化合物と、Nb を含有する化合物と、Ta を含有する化合物と、Sb を含有する化合物とを、焼成後に一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表され、かつ x, y, z, w がそれぞれ $0 < x < 0.2, 0 < y < 1, 0 < z < 0.4, 0 < w < 0.2$ の組成範囲にある化合物となるような化学量論比にて混合し、さらに Ni, Fe, Mn, Cu, Zn から選ばれるいずれか 1 種以上の金属元素を含む添加物を混合し、焼成する。

10

【0077】

以下、本例の圧電磁器組成物の製造方法につき、詳細に説明する。

まず、圧電磁器組成物の基本組成の原料として、純度 99% 以上の高純度の Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , 及び上記添加物としての NiO, Fe_2O_3 , Mn_2O_5 , Cu_2O , ZnO を準備した。

【0078】

これらの原料のうち、 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_5 を焼成後に上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ において、 x, y, z, w がそれぞれ $x = 0.04, y = 0.5, z = 0.1, w = 0.04$ となるような化学量論比、即ち上記一般式が $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ となるような化学量論比にて配合し、さらに上記添加物としての NiO, Fe_2O_3 , Mn_2O_5 , Cu_2O , 又は ZnO をそれぞれ配合して、5 種類の配合物を得た。

20

【0079】

上記添加物の配合量については、上記化学量論比にて配合して得られると予想される化合物 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ 1 mol に対して、上記添加物としての NiO, Fe_2O_3 , Mn_2O_5 , Cu_2O , 又は ZnO をそれぞれ 0.01 mol, 0.005 mol, 0.005 mol, 0.005 mol, 0.01 mol 配合した。即ち、各添加物中に含まれる金属元素が 0.01 mol 配合されるようにした。

30

そして、上記の各配合物をそれぞれボールミルによりアセトン中で 24 時間混合して混合物を作製した。

【0080】

次に、各混合物をそれぞれ 750 にて 5 時間仮焼し、続いてこの仮焼後の各混合物をそれぞれボールミルにて 24 時間粉碎した。続いて、バインダーとしてポリビニールブチラールを添加し、造粒した。

造粒後の各粉体を圧力 2 ton/cm^2 にて、直径 13 mm, 厚さ 2 mm の円盤状に加圧成形し、得られる成形体を温度 $1000 \sim 1300$ にて 1 時間焼成し、焼成体を作製した。なお、このときの具体的な焼成温度は、上記の $1000 \sim 1300$ という温度範囲のうち、1 時間の焼成によって最大密度の焼成体が得られる温度を選定した。そしてこのとき、上記焼成体は、すべて相対密度 98% 以上に緻密化されていた。

40

【0081】

次に、各焼成体の両面を平行研磨し、円形研磨した後、この円盤試料の両面にスパッタ法により金電極を設けた。そして、100 のシリコンオイル中にて $1 \sim 5 \text{ kV/mm}$ の直流電圧を 10 分間電極間に印加し、厚み方向に分極を施して圧電磁器組成物とした。

このようにして、5 種類の圧電磁器組成物（試料 E1 ~ E5）を作製した。各試料における原料及び添加物の配合比を表 1 に示す。表 1 における各試料は、上記添加物中の各金属元素を外添加する方法で作製されたものである。

【0082】

なお、本例の製造方法と異なる方法として、上記 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}($

50

$Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04}O_3$ で表される化合物を焼成により作製し、これを粉砕して上記添加物と混合し、その後本例の製造方法と同様に、仮焼、造粒、整形、焼成を行っても、上記試料E1～E5と同様の圧電磁器組成物を作製することができる。

【0083】

また、本例の試料E1～E5において、上記添加物としてのNiO、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_5 、 Cu_2O 、又はZnOは、一部がそのままの形、乃至は基本組成構成元素であるLi、Na、K、Nb、Ta、及びSbから選ばれる一種以上とペロブスカイト構造化合物等の化合物を形成し、その形態で、各圧電磁器組成物の粒内乃至は粒界に含まれ、また一部は、上記 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ で表される化合物のLi、K、Na、Nb、Ta、Sbの少なくとも一部に、各添加物中のNi、Fe、Mn、Cu、Zn原子を置換した状態で含まれていると考えられる。特に、Cu、Ni、Fe、Zn等の+1又は+2価となりうる金属元素は、上記化合物のLi、K、Naの少なくとも一部に置換され易い。また、Fe、Mn等の+3～+6価となりうる金属元素は、上記化合物のNb、Ta、Sbの少なくとも一部に置換されやすい。

10

【0084】

また、本例では、上記圧電磁器組成物の優れた特性を明らかにするため、以下のようにして比較品（試料C1及び試料C2）を作製した。

まず、比較品の原料として、純度99%以上の高純度の Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、及び Sb_2O_5 を準備した。

これらの原料うち K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、及び Nb_2O_5 を、焼成後に上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ において、 $x = z = w = 0$ 及び $y = 0.5$ となるような化学量論比、即ち上記一般式が $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ となるような化学量論比にて、配合し、ボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を得た。

20

この混合物を上記試料E1～E5と同様にして、仮焼、造粒、成形、焼成し、分極を施して、比較品としての圧電磁器組成物（試料C1）を作製した。

試料C1は、 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ を含有してなる圧電磁器組成物である。

【0085】

次に、以下のようにして試料C2を作製する。

まず、上記にて準備した原料の Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、及び Sb_2O_5 を、焼成後に上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ において、 $x = 0.04$ 、 $y = 0.5$ 、 $z = 0.1$ 、及び $w = 0.04$ となるような化学量論比、即ち上記一般式が $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ で表される化合物となるような化学量論比にて、混合し、ボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を得た。

30

この混合物を上記試料E1～E5と同様にして、仮焼、造粒、成形、焼成し、分極を施して、比較品としての圧電磁器組成物（試料C2）を作製した。

試料C2は、上記試料E1～E5と同様に化合物 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ を主成分として含有するが、その一方で上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物である。

40

上記試料C1及び試料C2の組成比を表1に示す。

【0086】

【表 1】

(表 1)

試料 No.	試料の組成比				添加物		添加元素	
	x	y	z	w	組成	添加量 (mol)	種類	含有量 (mol)
E 1	0.04	0.5	0.1	0.04	Fe_2O_3	0.005	Fe	0.01
E 2	0.04	0.5	0.1	0.04	NiO	0.01	Ni	0.01
E 3	0.04	0.5	0.1	0.04	Mn_2O_5	0.005	Mn	0.01
E 4	0.04	0.5	0.1	0.04	ZnO	0.01	Zn	0.01
E 5	0.04	0.5	0.1	0.04	Cu_2O	0.005	Cu	0.01
C 1	0	0.5	0	0	—	0	—	0
C 2	0.04	0.5	0.1	0.04	—	0	—	0

10

20

【0087】

次に、上記試料 E 1 ~ E 5、試料 C 1 及び試料 C 2 について、圧電 d_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、圧電 g_{31} 定数、機械的品質係数 Q_m 、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 、誘電損失 $\tan \delta$ 、及びキュリー温度 T_c をそれぞれ測定した。

【0088】

上記圧電 d_{31} 定数、圧電 g_{31} 定数、電気機械結合係数 K_p 、及び機械的品質係数 Q_m は、インピーダンスアナライザー (Agilent 社製のプレジジョンインピーダンスアナライザ 4294A) を用いて共振 - 反共振法により測定した。

また、上記誘電損失 $\tan \delta$ 及び比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ は、上記と同様のインピーダンスアナライザーを用いて、測定周波数 1 kHz にて測定した。

30

また、キュリー温度 T_c は、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ が最も高いときの温度をもってキュリー温度 T_c とした。

その結果を表 2 に示す。

【0089】

【表 2】

(表 2)

試料 No.	試料の特性						
	d_{31} (pm/V)	K_p	g_{31} ($\times 10^{-3}$ Vm/N)	Q_m	$\epsilon_{33T} / \epsilon_0$	$\tan \delta$	T_c ($^{\circ}$ C)
E 1	100.5	0.484	8.06	56.4	1408.1	0.022	299
E 2	98.6	0.496	8.63	94.6	1290.4	0.018	312
E 3	86.5	0.424	6.99	67.5	1398.3	0.019	311
E 4	79.3	0.429	7.61	56.7	1176.7	0.020	311
E 5	72.7	0.419	7.82	136.5	1049.3	0.007	301
C 1	37.6	0.334	9.9	100.6	429	0.036	415
C 2	96.1	0.452	7.81	48.4	1389.3	0.026	308

10

【0090】

20

表 2 より知られるごとく，上記試料 E 1 ~ 試料 E 5 は，その圧電 d_{31} 定数，電気機械結合係数 K_p ，機械的品質係数 Q_m ，比誘電率 $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ ，誘電損失 $\tan \delta$ ，において，上記した従来の圧電磁器組成物である試料 C 1 よりも優れた特性を示した。また，上記試料 E 1 ~ 試料 E 5 は，試料 C 2 に比較しても，圧電 d_{31} 定数，電気機械結合係数 K_p ，圧電 g_{31} 定数，機械的品質係数 Q_m ，比誘電率 $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ ，誘電損失 $\tan \delta$ ，キュリー温度 T_c において，同程度以上の優れた特性を有していた。

【0091】

また，表 2 より知られるごとく，上記試料 E 1 ~ E 5 は，70 pm/V 以上という高い圧電 d_{31} 定数を維持しつつ，さらに 50 以上という高い機械的品質係数 Q_m を有しており，圧電 d_{31} 定数と機械的品質係数 Q_m との双方に優れたものであった。そのため，試料 E 1 ~ 試料 E 5 は，高性能な圧電素子として利用することができる。

30

【0092】

ここで，圧電 d_{31} 定数に注目すると，表 2 より知られるごとく，試料 E 1 の圧電 d_{31} 定数が，100.5 pm/V というもっとも高い値を示した。

【0093】

電荷検出型回路或いは電流検出型回路を用いた場合には，一般に上記圧電 d_{31} 定数は，加速度センサ，加重センサ，衝撃センサ及びノックセンサ等の圧電型センサの出力電圧に比例する。その点からみると，圧電 d_{31} 定数が高い圧電磁器組成物ほど電荷センサ出力の大きなセンサ素子を作ることができる。そして，比較品としての試料 C 1 と同等以上の特性を有するセンサ素子を作製するには，少なくとも 30 pm/V 以上の圧電 d_{31} 定数を有することが好ましいといえる。さらに信号雑音比 (S/N 比) 及び出力電圧を高めて高感度なセンサ素子を作製するためには，上記圧電 d_{31} 定数は 80 pm/V 以上のものがよい。さらに好ましくは 100 pm/V 以上のものがよい。

40

【0094】

また，アクチュエータとして使用する場合には，一般に上記圧電 d_{31} 定数は圧電アクチュエータの発生歪或いは変位量に比例する。その点からみると，圧電 d_{31} 定数が高い圧電磁器組成物ほど発生歪或いは変位量の大きなアクチュエータ素子を作ることができる。そして比較品と同等以上の特性を有するアクチュエータ素子を作製するには，少なくとも 30 pm/V 以上の圧電 d_{31} 定数を有することが好ましいといえる。より好ましくは 40 pm/V 以上がよい。さらに変位量の大きなアクチュエータを作製するためには，上記圧電

50

d_{31} 定数は80 pm/V以上のものがよい。さらに好ましくは100 pm/V以上のものがよい。

【0095】

また、電気機械結合係数 K_p に注目すると、表2より知られるごとく、試料E2の電気機械結合係数 K_p が、0.496というもっとも高い値を示した。

【0096】

一般に、上記電気機械結合係数 K_p は、圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子等の電気機械エネルギー変換効率に比例する。その点からみると、電気機械結合係数 K_p が高い圧電磁器組成物ほど電気機械エネルギー変換効率の高い圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子を作ることができる。そして、比較品である試料C1と同等以上の特性を有する圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子を作製するには、少なくとも0.3以上の電気機械結合係数 K_p を有することが好ましいといえる。より好ましくは0.34以上がよい。さらに好ましくは、0.4以上がよい。また、さらに一層好ましくは0.45以上がよい。

【0097】

また、機械的品質係数 Q_m に注目すると、表2より知られるごとく、試料E5の機械的品質係数 Q_m が、136.5というもっとも高い値を示した。

【0098】

また、キュリー温度 T_c に注目すると、上記試料E1～E5のキュリー温度 T_c は、すべて200以上という高い値をとっている。そのため、本例の圧電磁器組成物(試料E1～E5)は、例えば自動車のエンジン付近等の高温部においても長時間安定に使用することができるノックセンサ等の高温用のセンサ部品、アクチュエータ部品、超音波モータ部品等として利用することができる。

また、上記高温用のセンサ部品、アクチュエータ部品、超音波モータ部品等としてさらに長時間安定に使用するためには、上記キュリー温度 T_c は、200以上であることが好ましい。さらに好ましくは、250以上のものがよい。

【0099】

また、圧電 g_{31} 定数に注目すると、表2より知られるごとく、試料E2の圧電 g_{31} 定数は、 $8.63 \times 10^{-3} \text{ V m / N}$ というもっとも高い値を示した。

【0100】

圧電 g_{31} 定数は、上記圧電 d_{31} 定数と同様に、圧電型センサ、圧電トランス素子、超音波モータ素子等の出力電圧に比例する。そのため、圧電 g_{31} 定数が高い圧電磁器組成物ほど電圧センサ出力の大きなセンサを作ることができる。そして、比較品と同等以上の特性を有するセンサを作製するには、少なくとも $7 \times 10^{-3} \text{ V m / N}$ 以上の圧電 g_{31} 定数を有することが好ましいといえる。さらに好ましくは、 $8 \times 10^{-3} \text{ V m / N}$ 以上のものがよい。

【0101】

また、比誘電率 $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ に注目すると、試料E1～E5の比誘電率 $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ は、1000以上という非常に高い値をとっている。

【0102】

上記比誘電率 $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ は、一般に積層コンデンサ部品等のコンデンサの静電容量に比例する。その点からみると、上記比誘電率が高い圧電磁器組成物ほど静電容量の大きなコンデンサを作ることができる。コンデンサを作製するためには、少なくとも400以上の比誘電率を有することが好ましいといえる。また、より好ましくは、430以上のものがよい。さらに好ましくは、600以上のものがよい。

【0103】

また、誘電損失 $\tan \delta$ に注目すると、試料E1～E5の誘電損失 $\tan \delta$ は、0.022以下という非常に低い値をとっている。

【0104】

10

20

30

40

50

上記誘電損失は、コンデンサ部品等のコンデンサ、圧電超音波モータ、圧電アクチュエータ、圧電トランス等の部品に交流電圧を印加した際に、該部品が損失する熱エネルギーに比例する。その点からみると、上記誘電損失が小さい圧電磁器組成物ほどエネルギー損失の少ないコンデンサ及び発熱の少ない圧電超音波モータ、圧電アクチュエータ、圧電トランスを作製することができる。そして、エネルギー損失の少ない上記部品を作製するためには、0.09以下の誘電損失を有することが好ましい。より好ましくは、0.035以下のものがよい。さらに好ましくは0.025以下がよい。

【0105】

以上のごとく、本例の圧電磁器組成物（試料E1～試料E5）は、組成中に鉛を含有せず、上記のように優れた圧電特性及び誘電特性を有している。そのため、環境に対して安全で、かつ高性能な圧電素子及び誘電素子に利用することができる。

10

また、本例の圧電磁器組成物は、上記のように、機械的品質係数 Q_m に特に優れている。そのため、上記圧電磁器組成物は、発熱の少ない圧電アクチュエータ、超音波モータ、圧電トランス、圧電振動子部品等に特に適するものとなる。

【0106】

（実施例2）

本例は、上記添加物の含有量の臨界域を決定するために、上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表される化合物に、上記添加物としてのNiOを、その量を変化させて含有させた例である。

【0107】

20

まず、圧電磁器組成物の原料として、純度99%以上の高純度の Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 、及び上記添加物としてのNiOを準備した。

これらの原料のうち、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 を焼成後に上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ において、 x 、 y 、 z 、 w がそれぞれ $x=0.04$ 、 $y=0.5$ 、 $z=0.1$ 、 $w=0.04$ となるような化学量論比にて配合し、さらに上記添加物としてのNiOを、その添加量を変えて配合し5種類の配合物を得た。

【0108】

NiOの配合量については、上記化学量論比にて配合して得られると予想される化合物 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ 1molに対して、上記添加物としてのNiOを0.001mol～0.08mol配合した。このとき、添加元素のNiの量も0.001～0.08molとなる。

30

そして、上記の各配合物をそれぞれボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を作製した。

【0109】

次に、実施例1の試料E1～試料E5と同様にして、各混合物を仮焼、造粒、成形、焼成し、分極を施して、5種類の圧電磁器組成物を作製し、これらを試料X1～試料X5とした。各試料における原料及び添加物の配合比を表3に示す。

本例では、Niを添加したときの効果を明らかにする目的で、圧電磁器組成物の主成分に対してNiが外添加されるような組成にて配合を行った。

40

【0110】

ここで得られた試料X1～X5において、上記添加物としてのNiOは、一部がそのままの形、乃至は基本組成の構成元素であるLi、Na、K、Nb、Ta、及びSbのいずれか一種以上とペロブスカイト構造化合物等の化合物を形成し、その形態で各圧電磁器組成物の粒内乃至は粒界に含まれ、また一部は、上記 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ で表される化合物のLi、K、Naの少なくとも一部に、NiO中のNiを置換した状態で含まれていると考えられる。特に、添加物NiO中に含まれる上記添加元素としてのNiの含有量が、上記 $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ で表される化合物1molに対して、2molを超えると

50

き，上記添加物としてのNiOは，圧電磁器組成物の粒界に，Ni又は/及びNiO乃至は他のNiを含む化合物の形態で析出し易くなる。

【0111】

また，本例では，NiOの配合による効果を明らかにするため，上記添加物としてのNiOを含有しない試料を準備した。

具体的には，まず純度99%以上の高純度の Li_2CO_3 ， Na_2CO_3 ， K_2CO_3 ， Nb_2O_5 ， Ta_2O_5 ，及び Sb_2O_5 を準備し，これらの原料を，焼成後に $\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\{\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\}\text{O}_3$ で表される化合物となるような化学量論比にて，混合し，ボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を得た。続いて，この混合物を実施例1の試料E1～試料E5と同様にして，仮焼，造粒，成形，焼成し，分極を施して，圧電磁器組成物（試料Y1）を作製した。試料Y1の組成比を表3に示す。

10

【0112】

【表3】

(表3)

試料 No.	試料の組成比				添加物		添加元素	
	x	y	z	w	組成	添加量 (mol)	種類	含有量 (mol)
X1	0.04	0.5	0.1	0.04	NiO	0.001	Ni	0.001
X2	0.04	0.5	0.1	0.04	NiO	0.01	Ni	0.01
X3	0.04	0.5	0.1	0.04	NiO	0.02	Ni	0.02
X4	0.04	0.5	0.1	0.04	NiO	0.04	Ni	0.04
X5	0.04	0.5	0.1	0.04	NiO	0.08	Ni	0.08
Y1	0.04	0.5	0.1	0.04	—	0	—	0

20

30

【0113】

次に，上記試料X1～X5及び試料Y1について，圧電 d_{31} 定数，電気機械結合係数 K_p ，圧電 g_{31} 定数，機械的品質係数 Q_m ，比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ ，誘電損失 $\tan\delta$ ，及びキュリー温度 T_c を，実施例1と同様にしてそれぞれ測定した。その結果を表4に示す。なお，表4には，比較のため，上記実施例1にて作製した試料C1の結果も併記した。

【0114】

【表 4】
(表 4)

試料 No.	試料の特性						
	d_{31} (pm/V)	K_p	g_{31} ($\times 10^{-3} V_m/N$)	Q_m	$\epsilon_{33T} / \epsilon_0$	$\tan \delta$	T_c ($^{\circ}C$)
X 1	97.2	0.487	7.91	65.2	1392.3	0.022	309
X 2	98.8	0.489	8.42	79.8	1266.5	0.021	312
X 3	100.5	0.489	8.11	75.3	1399.5	0.019	319
X 4	97.6	0.472	7.73	78.4	1411.5	0.020	322
X 5	94.7	0.462	7.65	93.3	1398.5	0.019	325
C 1	37.6	0.334	9.9	100.6	429	0.036	415
Y 1	96.1	0.452	7.81	48.4	1389.3	0.026	308

10

【 0 1 1 5 】

20

表 4 より知られるごとく，試料 X 1 ~ X 5 は，いずれも，試料 C 1 及び試料 Y 1 と同等以上の優れた圧電 d_{31} 定数，電気機械結合係数 K_p ，圧電 g_{31} 定数，機械的品質係数 Q_m ，比誘電率 $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ ，誘電損失 $\tan \delta$ ，キュリー温度 T_c を有していた。特に，機械的品質係数 Q_m は，試料 X 1 ~ X 5 のいずれにおいても，添加物としての NiO を含有していない試料 Y 1 と比べて大きく向上していた。

そして表 3 及び表 4 より知られるごとく，添加物としての NiO の添加量が，上記一般式で表される化合物 1 mol に対して，添加元素 Ni の含有量で，0.001 mol ~ 0.08 mol であるとき，上記圧電磁器組成物は，各種圧電特性及び誘電特性に優れることがわかる。なお，表中には示していないが，他の金属元素についても本例と同様の結果が得られた。

30

【 0 1 1 6 】

また，本例においては具体的には明示していないが，上記添加元素による特性の向上は，置換添加であっても外添加であっても良いことを確認している。また，本例において用いた圧電磁器組成物の主成分は選択可能な組成物の一組成に過ぎず，他の組成でも同様に，特性が向上することを確認している。

フロントページの続き

- (72)発明者 斎藤 康善
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 鷹取 一雅
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 高尾 尚史
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 本間 隆彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内

合議体

- 審判長 大黒 浩之
審判官 五十棲 毅
審判官 松本 貢

- (56)参考文献 特開2000-313664(JP,A)
特開2002-68835(JP,A)
特開2003-12373(JP,A)
特開2001-240471(JP,A)
特開昭56-155579(JP,A)
結城正記 他, 高周波用圧電セラミックス材料(Na, Li)(Nb, Sb)O₃の開発, 旭硝子研究報告, 日本, 旭硝子株式会社研究開発部, 1985年7月15日, Vol. 35, No. 1, pp. 27-38
佐々木幹夫 他, 高周波用圧電セラミックス材料(Na, Li)(Nb, Sb)O₃の微細構造, 旭硝子研究報告, 日本, 旭硝子株式会社研究開発部, 1986年2月15日, Vol. 35, No. 2, pp. 139-151

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B35/00-35/22
H01L41/187
H01L41/24
C01G25/00-47/00
C01G49/10-57/00