

(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2006-124251

(P2006-124251A)

(43) 公開日 平成18年5月18日(2006.5.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/622 (2006.01)	CO4B 35/00 E	4GO30
CO4B 35/00 (2006.01)	CO4B 35/00 J	
HO1L 41/24 (2006.01)	HO1L 41/22 A	
HO1L 41/187 (2006.01)	HO1L 41/18 IO1B	
	HO1L 41/18 IO1J	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 29 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-316635 (P2004-316635)
 (22) 出願日 平成16年10月29日 (2004.10.29)

(71) 出願人 000004260
 株式会社デンソー
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
 (71) 出願人 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1
 番地の1
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶配向セラミックスの製造方法

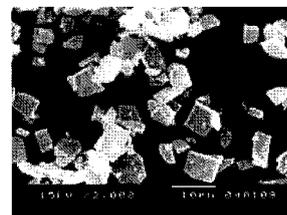
(57) 【要約】

【課題】 結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性を簡単に制御することができる結晶配向セラミックスの製造方法を提供すること。

【解決手段】 等方性ペロブスカイト型化合物を主相とし、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る。該製造方法においては、準備工程と粉碎工程と混合工程と成形工程と焼成工程とを行う。準備工程においては、結晶面Aと格子整合性を有する配向面を有する第1異形状粉末を準備する。粉碎工程においては、第1異形状粉末を粉碎する。混合工程においては、第1異形状粉末と共に焼結することにより等方性ペロブスカイト型化合物を生成する微細粉末と、第1異形状粉末とを混合する。成形工程においては、第1異形状粉末の配向面が略同一の方向に配向するように成形する。焼成工程においては、第1異形状粉末と微細粉末とを焼結させる。

【選択図】 図2

(図2)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する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なる配向面を有する第 1 配向粒子からなる第 1 異方形状粉末を準備する準備工程と、

上記第 1 異方形状粉末をジェットミルにより粉砕する粉砕工程と、

該粉砕工程後における上記第 1 異方形状粉末の $1/3$ 以下の平均粒径を有し、上記第 1 異方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を準備し、該微細粉末と上記第 1 異方形状粉末とを混合して原料混合物を作製する混合工程と、

10

上記第 1 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、

上記成形体を加熱し、上記第 1 異方形状粉末と上記微細粉末とを焼結させる焼成工程とを有することを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、上記第 1 異方形状粉末の粉砕は、該第 1 異方形状粉末を板状にすると共に、上記第 1 異方形状粉末の平均粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 13\ \mu\text{m}$ となるように行う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 3】

等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する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なる配向面を有する第 1 配向粒子からなる第 1 異方形状粉末を準備する準備工程と、

上記第 1 異方形状粉末の $1/3$ 以下の平均粒径を有し、上記第 1 異方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を準備し、該微細粉末と上記第 1 異方形状粉末とを混合して原料混合物を作製する混合工程と、

上記第 1 異方形状粉末の上記結晶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る成形工程と、

30

上記成形体を加熱し、上記第 1 異方形状粉末と上記微細粉末とを焼結させる焼成工程とを有し、

上記準備工程においては、層状ペロブスカイト型化合物よりなり、表面エネルギーの最も小さい結晶面が上記第 1 配向粒子の上記配向面と格子整合性を有する第 2 配向粒子からなる第 2 異方形状粉末を準備し、該第 2 異方形状粉末をジェットミルにより粉砕する粉砕過程と、該粉砕過程後の上記第 2 異方形状粉末と反応することにより上記第 1 異方形状粉末を生成する反応原料を準備し、該反応原料と上記第 2 異方形状粉末とをフラックス中にて加熱することにより上記第 1 異方形状粉末を作製する熱処理過程とを行うことにより上記第 1 異方形状粉末を準備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 4】

請求項 3 において、上記第 2 配向粒子は、その表面において最も大きな面積を有する最大面が、上記第 1 配向粒子の上記配向面と格子整合性を有していることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 において、上記層状ペロブスカイト型化合物は、一般式 (1) : $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{Bi}_{0.5}\text{Me}_{m-1.5}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ (但し、 m は 2 以上の整数、 Me は Na 、 K 、及び Li から選ばれる 1 種以上) で表されるピスマス層状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 6】

50

請求項 3 ~ 5 のいずれか一項において、上記粉碎過程においては、上記第 2 異形状粉末を板状にすると共に、上記第 2 異形状粉末の平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 13 \mu\text{m}$ となるように、上記第 2 異形状粉末を粉碎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 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において、上記第 1 配向粒子は、一般式 (2) 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 (2) 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 (2) 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。

10

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において、上記第 1 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 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項において、上記第 1 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 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項において、上記多結晶体は、ロットゲーリング法による擬立方 $\{100\}$ 面の配向度が 30% 以上であることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項において、上記多結晶体は、一般式 (3) : $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ (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 11 において、上記多結晶体は、上記一般式 (3) で表される上記等方性ペロブスカイト型化合物 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の製造方法。

30

【請求項 13】

請求項 12 において、上記添加元素は、上記一般式 (3) で表される上記等方性ペロブスカイト型化合物における 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結晶配向セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する結晶粒の特定の結晶面が配向する結晶配向セラミックスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電材料は、圧電効果を有する材料であり、その形態は、単結晶、セラミックス、薄膜、高分子及びコンポジット(複合材)に分類される。これらの圧電材料の中で、特に、圧電セラミックスは、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ものである。

【0003】

50

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に対して鉛系複合ペロブスカイトを第三成分として添加したPZT3成分系、 $BaTiO_3$ 、 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (以下、これを「BNT」という。)等が知られている。

10

【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知られている。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る。

20

【0007】

そこで、この問題を解決するために、従来から種々の提案がなされている。

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)

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充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)。

30

等方性ペロブスカイト型化合物の圧電特性などは、一般に結晶軸の方向によって異なることが知られている。そのために、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。実際に、非鉛系強誘電体材料からなる単結晶の中には、優れた圧電特性を示すものがあることが知られている。しかしながら、単結晶は、製造コストが高いという問題がある。また、複雑な組成を有する固溶体の単結晶は、製造時の組成のずれを引き起こしやすく、実用材料としては不相当である、さらに、単結晶は、応力が加えられると破壊され易いという特性を有するため、高応力下での使用は困難であり、応用範囲が限られるという問題がある。

40

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て特定の結晶面を配向させる方法によれば、特定の結晶面が高い配向度で配向した結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができ、優れた圧電特性を有する無鉛の圧電セラミックスを得ることができる。

【0009】

上記結晶配向セラミックスは、その組成等に応じて様々な圧電特性、誘電特性、及び温度特性を発揮することができる。しかし、結晶配向セラミックスの圧電特性、誘電特性、及び温度特性等は、その組成を変えることにより、すべての特性を向上させることは困難

50

である。即ち、一般的に、上記結晶配向セラミックスの組成を変更することにより、上記圧電特性や温度特性の内いずれかの特性を重点的に向上させると、他の特性が低下する場合が多い。

また、結晶配向セラミックスは、該結晶配向セラミックスが用いられる製品に応じて、異なる温度特性や誘電特性、圧電特性等が要求される。そのため、結晶配向セラミックスの特性を簡単に制御できる方法の開発が望まれていた。

しかしながら、従来のように結晶配向セラミックスの組成を変更する方法においては、結晶配向セラミックスの原料の種類や配合割合等を変更して莫大な数のサンプルを作製すると共に各サンプルの特性を評価することによって、所望の特性を有するサンプルを見つける必要があった。そのため、サンプルの調整や評価に多大な時間や労力が必要となり、多様化する製品用途に臨機応変に対応することが困難であった。

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

【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】

20

【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に鑑みてなされたものであって、結晶配向セラミックスの圧電特性、誘電特性、温度特性等の特性を簡単に制御することができる結晶配向セラミックスの製造方法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

第1の発明は、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する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、

30

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なる配向面を有する第1配向粒子からなる第1異形状粉末を準備する準備工程と、

上記第1異形状粉末をジェットミルにより粉砕する粉砕工程と、

該粉砕工程後における上記第1異形状粉末の1/3以下の平均粒径を有し、上記第1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を準備し、該微細粉末と上記第1異形状粉末とを混合して原料混合物を作製する混合工程と、

上記第1異形状粉末の上記配向面が略同一の方向に配向するように、上記原料混合物を成形して成形体を作製する成形工程と、

40

上記成形体を加熱し、上記第1異形状粉末と上記微細粉末とを焼結させる焼成工程とを有することを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法にある（請求項1）。

【0013】

上記第1の発明の製造方法においては、上述のごとく、上記準備工程と、上記粉砕工程と、上記混合工程と、上記成形工程と、上記焼成工程とを行う。

上記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なる配向面を有する第1配向粒子からなる第1異形状粉末を準備する。

また、上記混合工程においては、上記第1異形状粉末と、上記微細粉末とを混合して原料混合物を作製する。そして、上記成形工程においては、上記第1異形状粉末の上記

50

配向面が略同一の方向に配向するように、上記原料混合物を成形する。

上記第1異形状粉末を構成する上記第1配向粒子は、その特定の結晶面（配向面）が配向しており、上記成形工程においては、上記のごとく、上記第1配向粒子の上記配向面が略同一方向に配向するように原料混合物を成形している。即ち、上記成形工程においては、上記原料混合粉末を、例えば上記第1異形状粉末に対して一方向から力が作用するように成形することにより、上記第1異形状粉末に作用する剪断応力等によって上記第1異形状粉末を上記成形体中で配向させることができる。

【0014】

また、上記焼成工程においては、上記成形体を加熱し、上記第1異形状粉末と上記微細粉末とを焼結させる。このように、上記第1異形状粉末が配向する上記成形体を焼結させると、上記異形状粉末の配向方位を継承した等方性ペロブスカイト型化合物からなる異形状結晶を生成させることができる。その結果、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する結晶粒の特定の結晶面Aが配向する上記結晶配向セラミックスを製造することができる。

10

また、本発明においては、上記第1配向粒子の上記配向面が、製造しようとする上記多結晶体を構成する上記結晶粒の上記特定の結晶面Aとの間に格子整合性を有している。そのため、上記焼成工程においては、上記第1異形状粉末がテンプレート又は反応性テンプレートとして機能し、上記第1配向粒子の上記配向面が、焼結後に生成する上記等方性ペロブスカイト型化合物の上記特定の結晶面Aとして承継される。それ故、上記のごとく、特定の結晶面Aが一方向に配向した状態で、等方性ペロブスカイト型化合物を生成することができる。また、上記焼成工程においては、上記等方性ペロブスカイト型化合物を生成すると共に、焼結させて上記多結晶体を製造することができる。このようにして、上記結晶配向セラミックスを得ることができる。

20

【0015】

また、本発明の製造方法は上記粉碎工程を有し、該粉碎工程においては上記第1異形状粉末をジェットミルにより粉碎する。

そのため、上記粉碎工程においては、上記第1配向粒子の形状や大きさ（粒径）を所望の形状や大きさに制御することことができる。その結果、上記第1異形状粉末等の原料の組成を変更することなく、得られる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、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 、誘電損失 $\tan \delta$ 等の誘電特性、及び圧電特性や誘電特性の温度依存性、即ち温度特性等を簡単に変えることができる。

30

【0016】

特に、本発明においては、上記第1異形状粉末の粉碎をジェットミルにより行っている。そのため、上記粉碎工程においては、上記第1異形状粉末を、ジェットミルの高速旋回気流中で粒子同士を相互衝突させることにより、粉碎させることができる。また、ジェットミルの高速旋回気流中においては、上記第1異形状粉末に遠心力が働くため、所定サイズに粉碎された上記第1異形状粉末を選択的にジェットミルの粉碎機外に排出させることができる。即ち、上記第1異形状粉末が粉碎機内に滞留し、過粉碎されてしまうことを防止し、上記第1異形状粉末を所望のサイズに容易に制御することができる。さらに、粉碎後においても、粒度分布がシャープで、サイズのばらつきの少ない上記第1異形状粉末を得ることができる。

40

【0017】

また、ジェットミルによる粉碎を行うことにより、短時間で所定のサイズに粉碎することができるため、上記第1異形状粉末の角が丸まってその形状が変化してしまうことを防止することができる。即ち、上記準備工程において準備した上記第1異形状粉末の異形状を維持した状態で、粉碎を行うことができる。

また、上述のごとく、粒子同士の相互衝突により粉碎させることができるため、例えばボールミル等による粉碎に比べて、金属元素等のコンタミネーションが生じにくい。

【0018】

50

以上のごとく、上記第1の発明の製造方法によれば、特定の結晶面が高い配向度で配向し、優れた圧電特性や温度特性を有する結晶配向セラミックスを製造することができると共に、得られる結晶配向セラミックスの圧電特性、誘電特性、及び温度特性等の特性を簡単に制御することができる。

【0019】

第2の発明は、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する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なる配向面を有する第1配向粒子からなる第1異形状粉末を準備する準備工程と、

上記第1異形状粉末の1/3以下の平均粒径を有し、上記第1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を準備し、該微細粉末と上記第1異形状粉末とを混合して原料混合物を作製する混合工程と、

上記第1異形状粉末の上記結晶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る成形工程と、

上記成形体を加熱し、上記第1異形状粉末と上記微細粉末とを焼結させる焼成工程とを有し、

上記準備工程においては、層状ペロブスカイト型化合物よりなり、表面エネルギーの最も小さい結晶面が上記第1配向粒子の上記配向面と格子整合性を有する第2配向粒子からなる第2異形状粉末を準備し、該第2異形状粉末をジェットミルにより粉砕する粉砕過程と、該粉砕過程後の上記第2異形状粉末と反応することにより上記第1異形状粉末を生成する反応原料を準備し、該反応原料と上記第2異形状粉末とをフラックス中にて加熱することにより上記第1異形状粉末を作製する熱処理過程とを行うことにより上記第1異形状粉末を準備することを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法にある（請求項3）。

【0020】

上記第2の発明においては、上記準備工程と、上記混合工程と、上記成形工程と、上記焼成工程とを行う。

上記第2の発明においても、上記第1の発明と同様に、上記準備工程において上記第1異形状粉末を準備し、さらに上記混合工程、上記成形工程、上記焼成工程とを行うことにより、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、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作製することができる。

【0021】

また、上記準備工程においては、上記粉砕過程と上記熱処理過程とを行うことにより上記第1異形状粉末を準備する。

上記粉砕過程においては、層状ペロブスカイト型化合物よりなり、表面エネルギーの最も小さい結晶面が上記第1配向粒子の上記配向面と格子整合性を有する第2配向粒子からなる第2異形状粉末を準備し、該第2異形状粉末を粉砕する。そして、上記熱処理工程においては、上記第2異形状粉末と上記反応原料とをフラックス中で加熱することにより上記第1異形状粉末を作製している。

このように、上記粉砕過程と上記熱処理過程とを行うことにより、上記第2異形状粉末と上記反応原料とから上記第1異形状粉末を作製している。そのため、上記第1異形状粉末として、その組成上、結晶格子の異方性が極めて小さく、通常の酸化物の合成によっては作製が困難な組成を有するものを用いる場合であっても、上記配向面を有する上記第1異形状粉末を容易に作製することができる。

【0022】

また、上記粉砕過程においては、上記第2異形状粉末をジェットミルにより粉砕している。

そのため、上記粉砕過程においては、上記第2配向粒子を所望の形状や大きさ（粒径）

10

20

30

40

50

に制御することができる。それ故、上記熱処理過程において、上記第2異形状粉末と上記反応原料とを反応させて得られる上記第1異形状粉末の形状や大きさを簡単に変えることができる。その結果、上記第1異形状粉末や上記結晶配向セラミックスの組成を変更することなく、得られる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、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 、誘電損失 $\tan \delta$ 等の誘電特性、及び圧電特性や誘電特性の温度依存性、即ち温度特性等を簡単に変えることができる。

【0023】

特に、本発明においては、上記第2異形状粉末の粉砕をジェットミルにより行っている。そのため、上記粉砕過程においては、上記第2異形状粉末を、ジェットミルの高速旋回気流中で粒子同士を相互衝突させることにより、粉砕させることができる。また、ジェットミルの高速旋回気流中においては、上記第2異形状粉末に遠心力が働くため、所定サイズに粉砕された上記第2異形状粉末を選択的にジェットミルの粉砕機外に排出させることができる。即ち、上記第2異形状粉末が粉砕機内に滞留し、過粉砕されてしまうことを防止し、上記第2異形状粉末を所望のサイズに容易に制御することができる。さらに、粉砕後においても、粒度分布がシャープで、サイズのばらつきの少ない上記第2異形状粉末を得ることができる。

10

【0024】

また、ジェットミルによる粉砕を行うことにより、短時間で所定のサイズに粉砕することができるため、上記第2異形状粉末の角が丸まってその形状が変化してしまうことを防止することができる。即ち、上記準備工程において準備した上記第2異形状粉末の異形状を維持した状態で、粉砕を行うことができる。

20

また、上述のごとく、粒子同士の相互衝突により粉砕させることができるため、例えばボールミル等による粉砕に比べて、金属元素等のコンタミネーションが生じにくい。

その他の作用効果は上記第1の発明と同様である。

【0025】

したがって、上記第2の発明の製造方法によれば、特定の結晶面が高い配向度で配向し、優れた圧電特性や温度特性を有する結晶配向セラミックスを製造することができると共に、得られる結晶配向セラミックスの圧電特性や温度特性等の特性を簡単に制御することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0026】

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、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する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(3)： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (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がある。

【0027】

40

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体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、例えば上記一般式(3)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。

【0028】

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(3)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自発分極の方向、結晶配向セラミックスの用途、要求特

50

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 { 1 0 0 } 面、擬立方 { 1 1 0 } 面、擬立方 { 1 1 1 } 面等、目的に合わせて選択することができる。

【 0 0 2 9 】

「擬立方 { H K L } 」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。

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 (H K L) で表すことができる。

【 0 0 3 0 】

10

【 数 1 】

(数 1)

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

20

30

【 0 0 3 1 】

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 (h k l) 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 (h k l) 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 (H K L) 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 (H K L) の X 線回折強度の総和である。

40

【 0 0 3 2 】

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 (H K L) は 0 % となる。また、多結晶体を構成するすべての結晶粒の (H K L) 面が測定面

50

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。

【0033】

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、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。

したがって、上記多結晶体は、ロットゲーリング法による擬立方 $\{100\}$ 面の配向度が 30% 以上であることが好ましい（請求項 10）。

【0034】

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 (HKL) 回折に関するロットゲーリング法による平均配向度（以下、これを「軸配向度」という。）を用いて、軸配向の程度を表すことができる。また、特定の結晶面 A がほぼ完全に軸配向している多結晶体の軸配向度は、特定の結晶面がほぼ完全に面配向している多結晶体について測定された軸配向度と同程度になる。

【0035】

上記結晶配向セラミックスは、上記等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなるので、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、多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が一方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。

【0036】

具体的には、その主相をなす上記一般式（3）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、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 倍以上である結晶配向セラミックスが得られる。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 倍以上である結晶配向セラミックスも得られる。

【0037】

上記一般式（3）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は、通常、成分元素を含む単純化合物を目的の化学量論比になるように混合し、この混合物を成形・仮焼した後に解砕し、次いで、解砕粉を再成形・焼結する方法によって製造される。しかしながら、このような方法では、各結晶粒の特定の結晶面が特定の方向に配向した上記結晶配向セラミックスを製造することは極めて困難である。

本発明においては、上述のごとく、特定の条件を満たす第 1 異形状粉末を成形体中に配向させ、この第 1 異形状粉末をテンプレート又は反応性テンプレートとして用いて上記一般式（3）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合成及びその焼結を行わせ、これによって多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面を一方に配向させている。

【0038】

本発明の製造方法においては、上記準備工程において、上記第 1 異形状粉末を準備する。

まず、上記第 1 異形状粉末について説明する。

上記第 1 異形状粉末は、ペロブスカイト型化合物よりなり、作製しようとする上記多結晶体におけ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なる配向面を有する第 1 配向粒子からなる。

【0039】

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、上記多結晶體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、上記多結晶體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。

10

【0040】

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。

【0041】

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

20

【0042】

また、上記第1配向粒子としては、後述の成形時に一定の方向に配向させることが容易な形状を有しているものを用いることが好ましい。そのため、上記第1配向粒子としては、平均アスペクト比が3以上であることが好ましい。平均アスペクト比が3未満の場合には、後述の成形工程において、上記第1異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、上記第1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、上記第1

30

【0043】

また、上記第1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第1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。

【0044】

また、上記第1配向粒子はペロブスカイト型化合物からなる。

40

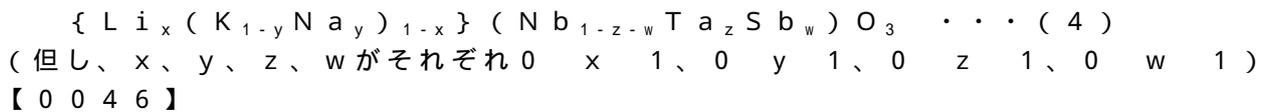
具体的には、上記第1配向粒子としては、例えば上記一般式(3)で表される化合物等のように目的の等方性ペロブスカイト型化合物と同一組成を有するもの等を用いることができる。

また、上記第1配向粒子は、必ずしも上記一般式(3)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、目的とする等方性ペロブスカイト型化合物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。

【0045】

50

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(4)で表される化合物からなるものを用いることができる。



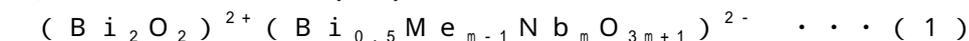
上記一般式(4)で表される化合物は、当然に上記一般式(3)で表される等方性ペロブスカイト型化合物と良好な格子整合性を有している。そのため、上記一般式(4)で表され、かつ上記多結晶における上記結晶面Aと格子整合性を有する面を上記配向面とする上記第1配向粒子からなる第1異形状粉末(以下、これを特に「異形状粉末A」という)は、上記結晶配向セラミックスを製造するための反応性テンプレートとして機能する。また、上記異形状粉末Aは、実質的に上記一般式(3)で表される等方性ペロブスカイト型化合物に含まれる陽イオン元素から構成されているので、不純物元素の極めて少ない結晶配向セラミックスを製造することができる。こ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。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。

【0047】

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(3)で表される化合物からなる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。

【0048】

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(1)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)

【0049】

上記一般式(1)で表される化合物は{001}面の表面エネルギーが他の結晶面の表面エネルギーより小さいので、上記一般式(1)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(1)で表されるビスマス層状ペロブスカイト型化合物の $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層に平行な面である。しかも、上記一般式(1)で表される化合物の{001}面は、後述の一般式(3)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。

【0050】

そのため、上記一般式(1)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製造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(1)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、上記一般式(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を製造することができる。

【0051】

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 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ がある。 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の{010}面は、その表面エネ

10

20

30

40

50

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。

【0052】

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(3)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。

10

【0053】

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(3)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。

20

【0054】

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。

30

【0055】

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(1)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。

【0056】

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。

40

【0057】

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。

【0058】

50

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、粉末形状の変化はほとんど生じない。

【0059】

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。

【0060】

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。

10

【0061】

上記の「反応原料B」とは、上記異形状粉末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。

20

【0062】

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、及び上記異形状粉末Bの組成によって決定することができる。

【0063】

例えば、上記一般式(1)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 $Bi_{2.5}Na_{0.5}Nb_2O_9$ (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。この場合、1molのBINN2に対して、Na原子1.5molに相当するNa含有化合物を上記反応原料Bとして添加すればよい。

30

【0064】

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、BaCl₂、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。

40

【0065】

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 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (以下、これを「KNN」という。)からなる異形状粉末Aを合成する場合には、上記反応原料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、1molのBINN2に対して、Na原子0.5molに相当するNa含有化合物、及びK原子1molに相当するK含有化合物を反応原料Bとして添加すればよい。

50

【0066】

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。

【0067】

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。

10

【0068】

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。

【0069】

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。

20

【0070】

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。

【0071】

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(4)で表される化合物からなる異形状粉末Aが生成する。

30

【0072】

特に、上記異形状粉末Bが上記一般式(1)に示すピスマス層状ペロブスカイト型化合物からなる場合には、Biが余剰Aサイト元素として排出され、 Bi_2O_3 を主成分とする余剰成分が生成する。そのため、この余剰成分を熱的又は化学的に除去すれば、実質的にBiを含まず、上記一般式(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形状粉末Aを得ることができる。

【0073】

次に、上記第1の発明における上記粉碎工程について説明する。

上記粉碎工程においては、上記のごとく上記第1異形状粉末をジェットミルにより粉碎する。この粉碎工程においては、上記第1配向粒子の形状を板状等にしたり、上記配向粒子の平均粒径やアスペクト比等を制御したりすることができる。

40

【0074】

上記粉碎工程においては、上記第1異形状粉末を板状にすると共に、上記第1異形状粉末の平均粒径が $1\mu m \sim 13\mu m$ となるように、上記第1異形状粉末を粉碎することが好ましい(請求項2)。

この場合には、上記のごとく結晶配向セラミックスの圧電特性や温度特性等を簡単に制御できると共に、後工程の成形工程において、上記第1異形状粉末の上記配向面を成形

50

体中で配向させることが容易になる。

【0075】

上記第1配向粒子の平均粒径（長手方向の寸法の平均値）が1 μm未満の場合には、成形工程において、例えば剪断応力等によって上記第1配向粒子を一定の方向に配向させることが困難になる。また、界面エネルギーの利得が小さくなるため、上記結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして用いたときに、テンプレート粒子（第1配向粒子）へのエピタキシャル成長が生じ難くなるおそれがある。一方、13 μmを超える場合には、焼結性が低下し、焼成工程後に焼結体密度の高い結晶配向セラミックスが得られないおそれがある。より好ましくは、上記第1配向粒子の平均粒径は、2 μm ~ 10 μmがよく、さらには2 μm ~ 8 μmがよい。

10

【0076】

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

【0077】

また、上記第2の発明においては、上記準備工程を行うことにより上記第1異方形状粉末を準備する。

即ち、該準備工程においては、層状ペロブスカイト型化合物よりなり、表面エネルギーの最も小さい結晶面が上記第1配向粒子の上記配向面と格子整合性を有する第2配向粒子からなる第2異方形状粉末を準備し、該第2異方形状粉末を粉砕する粉砕過程と、該粉砕過程後の上記第2異方形状粉末と反応することにより上記第1異方形状粉末を生成する反応原料を準備し、該反応原料と上記第2異方形状粉末とをフラックス中にて加熱することにより上記第1異方形状粉末を作製する熱処理過程とを行う。

20

【0078】

上記第2異方形状粉末は、上記第1異方形状粉末の原料の一つであって、層状ペロブスカイト型化合物よりなり、表面エネルギーの最も小さい結晶面が上記第1配向粒子の上記配向面と格子整合性を有する第2配向粒子からなる。

このような第2異方形状粉末としては、例えば上記異方形状粉末Bと同様のものを用いることができる。

30

好ましくは、上記第2異方形状粉末は、一般式(1)： $(Bi_2O_2)^{2+}(Bi_{0.5}Me_{m-1.5}Nb_mO_{3m+1})^{2-}$ （但し、mは2以上の整数、MeはNa、K、及びLiから選ばれる1種以上）で表されるピスマス層状ペロブスカイト型化合物からなることがよい（請求項5）。

この場合には、上記第2異方形状粉末を上記反応原料と共にフラックス中で加熱することにより、例えば上記一般式(4)で表される化合物からなる上記第1異方形状粉末を容易に作製することができる。また、合成の容易さという観点から、上記一般式(1)におけるmは、10以下の整数であることがより好ましい。

【0079】

また、上記第2配向粒子は、その表面において最も大きな面積を有する最大面が、上記第1配向粒子の上記配向面と格子整合性を有していることが好ましい（請求項4）。

40

この場合には、上記第2配向粒子を、上記第1配向粒子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。

【0080】

また、上記準備工程においては、上記第2異方形状粉末をジェットミルにより粉砕する（粉砕過程）。

上記粉砕過程においては、上記第2異方形状粉末の板状形状を維持すると共に、上記第2異方形状粉末の平均粒径が1 μm ~ 13 μmとなるように、上記第2異方形状粉末を粉砕することが好ましい（請求項6）。

この場合には、板状で、平均粒径が1 μm ~ 13 μmの上記第1異方形状粉末を容易に

50

得ることができる。そのため、上記のごとく結晶配向セラミックスの圧電特性や温度特性等を簡単に制御できると共に、後工程の成形工程において、上記第1異形状粉末の上記配向面を成形体中で配向させることが容易になる。

【0081】

上記第2異形状粉末の平均粒径が1 μ m未満の場合には、上記熱処理工程後に得られる上記第1異形状粉末の平均粒径が1 μ m未満となりやすい。その結果、成形工程において、例えば剪断応力等によって上記第1配向粒子を一定の方向に配向させることが困難になる。また、界面エネルギーの利得が小さくなるため、上記結晶配向セラミックスを作製するための反応性テンプレートとして用いたときに、テンプレート粒子(第1配向粒子)へのエピタキシャル成長が生じ難くなるおそれがある。一方、13 μ mを超える場合には、上記熱処理工程後に得られる上記第1異形状粉末の平均粒径が13 μ mを超えやすくなる。その結果、焼結性が低下し、焼成工程後に焼結体密度の高い結晶配向セラミックスが得られないおそれがある。より好ましくは、上記第2異形状粉末の平均粒径は、2 μ m~10 μ mがよく、さらには2 μ m~8 μ mがよい。

10

また、上記第2異形状粉末と反応する上記反応原料としては、上記反応原料Bと同様のものを用いることができる。

【0082】

上記反応原料は、上記第2異形状粉末と反応して、例えば一般式(4)で表されるペロブスカイト型化合物等からなる上記第1異形状粉末を生成するものである。この場合、反応原料は、上記第2異形状粉末との反応によって、例えば一般式(4)で表される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、上記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。また、上記異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、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。

20

【0083】

上記反応原料の組成は、上記第2異形状粉末の組成、及び作製しようとする第1異形状粉末の組成に応じて決定できる。また、上記反応原料としては、例えば酸化物粉末、複合酸化物粉末、水酸化物粉末、あるいは炭酸塩、硝酸鉛、主酸塩等の塩、あるいはアルコキシド等を用いることができる。

具体的には、上記反応原料としては、例えば反応原料Bと同様のものを用いることができる。

30

【0084】

また、上記熱処理過程においては、上記第1異形状粉末と上記反応原料とをフラックス中にて加熱している。

フラックスとしては、例えばNaCl、KCl、NaClとKClとの混合物、BaCl₂、KF等を用いることができる。

【0085】

また、上記第1の発明及び上記第2の発明において、上記第1配向粒子は、一般式(2) 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(2)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(2)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7)。

40

この場合には、上記第1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。

【0086】

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

この場合には、配向度の高い上記結晶配向セラミックスを作製することができる。

50

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(3)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。

【0087】

上記第1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8)。

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

10

【0088】

また、上記第1及び第2の発明においては、上記混合工程により、上記第1異形状粉末の1/3以下の平均粒径を有し、上記第1異形状粉末と共に焼結す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を準備し、該微細粉末と上記第1異形状粉末とを混合して原料混合物を作製する。

【0089】

上記微細粉末は、上記第1異形状粉末と共に焼結す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ものであり、上記第1異形状粉末の1/3以下の平均粒径を有する。

上記微細粉末の平均粒径が上記第1異形状粉末の平均粒径の1/3を超える場合には、上記成形工程において、上記第1異形状粉末の上記配向面が略同一の方向に配向するように、上記原料混合物を成形する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。

20

【0090】

また、上記第1異形状粉末として、例えば上記一般式(3)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を用いる場合には、上記微細粉末としても、上記第1異形状粉末と同一組成、即ち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を用いることができる。

また、上記微細粉末としては、上記第1異形状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(3)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。

30

この場合、上記微細粉末は、上記第1異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。また、上記第1異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。

【0091】

好ましくは、上記第1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9)。

40

この場合には、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第1異形状粉末の合成を容易に行うことができる。

【0092】

上記微細粉末の組成は、上記第1異形状粉末の組成、及び作製しようとする、例えば一般式(3)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、複合酸化物粉末、水酸化物粉末、あるいは炭酸塩、硝酸塩、主酸塩等の塩、あるいはアルコキシド等を用いることができる。

【0093】

具体的には、例えば上記第1異形状粉末としてKNN組成又はNN組成を有する異方

50

形状粉末 A を用いて、上記一般式 (3) 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 と上記微細粉末とから目的とする組成を有する上記一般式 (3) で表される等方性ペロブスカイト型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。

【 0 0 9 4 】

また、例えば上記第 1 異形状粉末として、上記一般式 (1) で表される組成を有する異形状粉末 B を用いて、上記一般式 (3) 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。

10

【 0 0 9 5 】

また、上記混合工程においては、所定の比率で配合された上記第 1 異形状粉末、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例えば上記一般式 (3) で表される化合物等の等方性ペロブスカイト型化合物と同一組成を有する化合物からなる不定形の微粉 (以下、これを「化合物微粉」という。)、及び / 又は例えば CuO 等の焼結助剤を添加することもできる。上記化合物微粉や上記焼結助剤を添加すると、焼結体の緻密化がさらに容易化するという利点がある。

20

【 0 0 9 6 】

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

【 0 0 9 7 】

上記一般式 (3) 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、上記第 1 異形状粉末の配合比率は、上記第 1 異形状粉末中の 1 つ乃至複数の成分元素により、 ABO_3 で表される上記一般式 (3) の化合物の A サイトが占有される比率が、0.01 ~ 70 at % となるようにすることが好ましく、より好ましくは、0.1 ~ 50 at % がよい。さらに好ましくは、1 ~ 10 at % 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。

30

【 0 0 9 8 】

さらに、上記第 1 異形状粉末、上記微細粉末、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。

【 0 0 9 9 】

次に、上記成形工程について説明する。

上記成形工程は、上記第 1 異形状粉末の上記配向面が略同一の方向に配向するように、上記原料混合物を成形して成形体を作製する工程である。

40

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

【 0 1 0 0 】

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

【 0 1 0 1 】

50

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

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

【0102】

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、上記第1異形状粉末と上記微細粉末とを焼結させる工程である。 10

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、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。このとき、上記第1異形状粉末と上記微細粉末とを反応させて、上記一般式(3)で表される化合物等の上記等方性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。

【0103】

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。 20

【0104】

例えば、上記第1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(3)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温度は、900以上で、かつ1300以下で行うことができる。この温度範囲においてさらに最適な加熱温度は、目的物質である上記一般式(3)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。

【0105】

また、上記第1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。 30

【0106】

熱的に除去する方法としては、例えば上記一般式(3)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。

【0107】

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)で表される化合物及び/又は上記余剰成分の組成に応じて、最適な温度を選択することができる。例えば、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合には、加熱温度は、800以上で、かつ1300以下であることが好ましく、さらに好ましくは1000以上で、かつ1200以下がよい。 40

【0108】

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)で表される化合物及び/又は余剰成分の組成に応じて最適なものを選択することができる。例えば、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合には、処理液としては、硝酸、塩酸等の酸を用いることができる。特に、硝酸は 50

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

【0109】

上記第1異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、上記第1異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、上記第1異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(3)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ノ及び粒界中に配置される。

【0110】

また、例えば大気中又は酸素中において、上記第1異形状粉末と上記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。

【0111】

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。

【0112】

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。

【0113】

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

【0114】

また、上記第1異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。

【0115】

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(3)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。

【0116】

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

10

20

30

40

50

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(3)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。

【0117】

また、上記第1異形状粉末としては、層状ペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末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(3)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(3)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。

【0118】

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を上記第1異形状粉末として用いた場合には、実質的に余剰Aサイト元素を含まず、上記一般式(3)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。

【0119】

本発明において、上記結晶配向セラミックスは、等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなる。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。

【0120】

好ましくは、上記多結晶体は、一般式(3): $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (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(請求項11)。

この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電特性、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(3)において、「 $x + z + w > 0$ 」は、置換元素として、Li、Ta及びSbの内の少なくとも1つが含まれていればよいことを示す。

【0121】

また、一般式(3)において、「y」は、等方性ペロブスカイト型化合物に含まれるKとNaの比を表す。上記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(3)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、上記結晶配向セラミックスの圧電 g_{31} 定数をさらに向上させることができる。

また、上記一般式(3)におけるyの範囲は、 $0 < y < 1$ とすることができる。

この場合には、上記一般式(3)で表される化合物において、Kが必須成分となる。そのため、この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{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。

また、上記一般式(3)において、yは、 $0.05 < y < 0.75$ であることがより好ましく、 $0.20 < y < 0.70$ であることがさらに好ましい。これらの場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数及び電気解決合計数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。

【0122】

10

20

30

40

50

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

上記一般式(3)におけるxの範囲は、 $0 < x \leq 0.2$ であることが好ましい。

この場合には、上記一般式(3)で表される化合物において、Liが必須成分となるので、上記結晶配向セラミックスは、その作製時の焼成を一層容易に行うことができると共に、圧電特性がより向上し、キュリー温度(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。 10

【0123】

また、上記一般式(3)におけるxの値は、 $x = 0$ とすることができる。

この場合には、上記一般式(3)は、 $(K_{1-y}Na_y)(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表される。そしてこの場合には、上記結晶配向セラミックスを作製する際に、その原料中に例えば $LiCO_3$ 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(3)において、xの値は、 $0 \leq x \leq 0.15$ がより好ましく、 $0 \leq x \leq 0.10$ がさらに好ましい。 20

【0124】

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

上記一般式(3)におけるzの範囲は、 $0 < z \leq 0.4$ であることが好ましい。

この場合には、上記一般式(1)で表される化合物において、Taが必須成分となる。そのため、この場合には、焼結温度が低下すると共に、Taが焼結助剤の役割を果たし、上記結晶配向セラミックス中の空孔を少なくすることができる。 30

【0125】

上記一般式(3)におけるzの値は、 $z = 0$ とすることができる。

この場合には、上記一般式(3)は、 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-w}Sb_w)O_3$ で表される。そして、この場合には、上記一般式(3)で表される化合物はTaを含まない。そのためこの場合には、上記一般式(3)で表される化合物は、その作製時に高価なTa成分を使用することなく、優れた圧電特性を示すことができる。

上記一般式(3)において、zの値は、 $0 \leq z \leq 0.35$ がより好ましく、 $0 \leq z \leq 0.30$ がさらに好ましい。

【0126】

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。 40

また、上記一般式(3)におけるwの値は、 $0 < w \leq 0.2$ であることが好ましい。

この場合には、上記一般式(3)で表される化合物において、Sbが必須成分となる。そのため、この場合には、焼結温度が低下し、焼結性を向上させることができると共に、誘電損失 $\tan \delta$ の安定性を向上させることができる。

【0127】

また、上記一般式(3)におけるwの値は、 $w = 0$ とすることができる。

この場合には、上記一般式(3)は、 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ で表される。そして、この場合には、上記一般式(1)で表される化合物は、Sbを含 50

まず、比較的高いキュリー温度を示すことができる。

上記一般式(3)において、 w の値は、 $0 < w < 0.15$ であることがより好ましく、 $0 < w < 0.10$ であることがさらに好ましい。

【0128】

なお、上記結晶配向セラミックスは、上記一般式(3)で表される等方性ペロ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。

【0129】

また、上記多結晶体は、上記一般式(3)で表される上記等方性ペロブスカイト型化合物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、上記一般式(3)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(3)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。

【0130】

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。

【0131】

また、上記添加元素は、上記一般式(3): $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (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ことが好ましい(請求項13)。

この場合には、上記結晶配向セラミックスの圧電 d_{31} 定数や電気機械結合係数 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(3)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。

【実施例】

【0132】

(実施例1)

次に、本発明の実施例につき、説明する。

本例は、等方性ペロブスカイト型化合物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する結晶配向セラミックスを製造する例である。

【0133】

10

20

30

40

50

本例の結晶配向セラミックス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。

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なる配向面を有する第 1 配向粒子からなる第 1 異形状粉末を準備する。

混合工程においては、粉碎工程後における第 1 異形状粉末の 1 / 3 以下の平均粒径を有し、第 1 異形状粉末と共に焼結することにより等方性ペロブスカイト型化合物を生成する微細粉末を準備し、該微細粉末と第 1 異形状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、第 1 異形状粉末の配向面が略同一の方向に配向するように、原料混合物を成形して成形体を作製する。 10

熱処理工程においては、成形体を加熱し、上記第 1 異形状粉末と上記微細粉末とを焼結させる。

【0134】

また、本例の準備工程においては、下記の粉碎過程と熱処理過程とを行うことにより第 1 異形状粉末を準備する。

粉碎過程においては、層状ペロブスカイト型化合物よりなり、表面エネルギーの最も小さい結晶面が上記第 1 配向粒子の上記配向面と格子整合性を有する第 2 配向粒子からなる第 2 異形状粉末を準備し、該第 2 異形状粉末を粉碎する。

熱処理過程においては、該粉碎過程後の上記第 2 異形状粉末と反応することにより上記第 1 異形状粉末を生成する反応原料を準備し、該反応原料と上記第 2 異形状粉末とをフラックス中にて加熱することにより上記第 1 異形状粉末を作製する。 20

【0135】

(1) 第 1 異形状粉末の作製

まず、以下のようにして第 1 異形状粉末として NaNbO_3 からなる板状粉末を合成する。

即ち、まず、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ という組成となるような化学量論比で、 Bi_2O_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末及び Nb_2O_5 粉末を秤量し、これらを湿式混合した。次いで、この原料に対し、フラックスとして NaCl を 50 wt % 添加し、1 時間乾式混合した。

次に、得られた混合物を白金るつぼに入れ、 $850 \times 1 \text{ h}$ の条件下で加熱し、フラックスを完全に溶解させた後、さらに $1100 \times 2 \text{ h}$ の条件下で加熱し、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ の合成を行った。なお、昇温速度は、 $200 / \text{hr}$ とし、降温は炉冷とした。冷却後、反応物から湯洗によりフラックスを取り除き、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末 (第 2 異形状粉末) を得た。得られた $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末は、 $\{001\}$ 面を配向面 (最大面) とする板状粉末であった。 30

【0136】

次に、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末をジェットミルにより粉碎した。

粉碎前と粉碎後の $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末の走査電子顕微鏡写真を図 1 及び図 2 に示す。図 1 が粉碎前の写真であり、図 2 が粉碎後の写真である。粉碎後の $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末は、平均粒径が約 $4 \mu\text{m}$ であり、アスペクト比が約 3 ~ 6 程度であった。 40

【0137】

次いで、この $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 板状粉末に対し、 NaNbO_3 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、 $950 \times 8 \text{ 時間}$ の熱処理を行った。

得られた反応物には、 NaNbO_3 粉末に加えて Bi_2O_3 が含まれているので、反応物からフラックスを取り除いた後、これを HNO_3 (1N) 中に入れ、余剰成分として生成した Bi_2O_3 を溶解させた。さらに、この溶液を濾過して NaNbO_3 粉末を分離し、80 のイオン交換水で洗浄した。このようにして、第 1 異形状粉末としての NaNbO_3 からなる粉末 (NaNbO_3 粉末) を得た。 50

得られた NaNbO_3 粉末は、擬立方 $\{100\}$ 面を最大面（配向面）とし、平均粒径 $4 \mu\text{m}$ であり、かつアスペクト比が約 3 ~ 6 程度の板状粉末であった。

【0138】

(2) $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 1 mol に対して Mn を 0.0005 mol を外添加した組成を有する結晶配向セラミックスの作製
 純度 99.99% 以上の Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末、 Sb_2O_5 粉末および MnO_2 粉末を $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ の化学量論組成 1 mol から、 NaNbO_3 を 0.05 mol 差し引いた組成となるように秤量し、有機溶剤を媒体として ZrO_2 ボールで 20 時間の湿式混合を行った。その後、 750°C で 5 Hr 仮焼し、さらに有機溶剤を媒体として ZrO_2 ボールで 20 時間の湿式粉碎を行うことで平均粒径が約 $0.5 \mu\text{m}$ の仮焼物粉体（微細粉末）を得た。

10

【0139】

この仮焼物粉体と前記板状の NaNbO_3 とを $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ の組成になるように秤量し、有機溶剤を媒体にして、 ZrO_2 ボールで 20 時間の湿式混合を行うことでスラリーを得た。その後、スラリーに対してバインダ（PVB）及び可塑剤（フタル酸ジブチル）を、出発原料から合成される 1 mol の $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ に対して、それぞれ、 10.35 g 及び 10.35 g 加えた後、さらに 2 時間混合した。

20

【0140】

次に、ドクターブレード装置を用いて、混合したスラリーを厚さ $100 \mu\text{m}$ のテープ状に成形した。さらに、このテープを積層、圧着及び圧延することにより、厚さ 1.5 mm の板状成形体を得た。次いで、得られた板状成形体を、大気中において、加熱温度： 600°C 、加熱時間：5 時間、昇温速度： $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ 、冷却速度：炉冷の条件下で脱脂を行った。さらに、脱脂後の板状成形体に圧力： 300 MPa で CIP 処理を施した後、アルミナこう鉢中の Pt 板上に配置して酸素中、 1105°C で 5 時間焼結を行った。このようにして結晶配向セラミックスを得た。これを試料 E1 とする。

【0141】

本例にて得られた結晶配向セラミックス（試料 E1）は、相対密度が 95% 以上であり、十分に緻密化していた。

30

試料 E1 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 $\{100\}$ 面の平均配向度 $F(100)$ を数 1 の式を用いて算出した。その結果、擬立方 $\{100\}$ 面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方 $\{100\}$ 面の平均配向度は、82.1% であった。

【0142】

また、本例においては、試料 E1 の比較用として、試料 E1 に用いた第 1 異方形状粉末とは異なる方法で作製した第 1 異方形状粉末を用いて結晶配向セラミックス（試料 C1）を作製した。具体的には、比較用の結晶配向セラミックス（試料 C1）は、第 2 異方形状粉末の粉碎を行わずに、第 1 異方形状粉末を作製し、該第 1 異方形状粉末を用いて作製したものである。

40

【0143】

即ち、試料 C1 の作製にあたっては、まず、試料 E1 の場合と同様に $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末（第 2 異方形状粉末）を作製した（図 1 参照）。次いで、この $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末の粉碎を行わずに、得られた $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末に対し、 NaNbO_3 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°C × 8 時間の熱処理を行った。さらに、試料 E1 の場合と同様にして、フラックスを取り除き、余剰成分を溶解させた後、濾過し、洗浄して、第 1 異方形状粉末としての NaNbO_3 からなる粉末（ NaNbO_3 粉末）を得た。この第 1 異方形状粉末は、擬立方 $\{100\}$ 面を配向面（最大面）とし、平均粒径

50

が $15 \mu\text{m}$ であり、かつアスペクト比がおよそ $10 \sim 20$ 程度の板状粉末であった。

【0144】

その後、さらに試料 E 1 と同様にして、 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 1 mol に対して Mn を 0.0005 mol を外添加した組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。これを試料 C 1 とする。

したがって、試料 C 1 は、第 2 異形状粉末の粉砕を行わなかった点を除いては、試料 E 1 と同様にして作製したものである。

試料 C 1 は、相対密度が 95% 以上であり、十分に緻密化していた。

試料 C 1 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 $\{100\}$ 面の平均配向度 $F(100)$ を数 1 の式を用いて算出した。その結果、擬立方 $\{100\}$ 面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方 $\{100\}$ 面の平均配向度は、 89.6% であった。

【0145】

次に、試料 E 1 及び試料 C 1 の結晶配向セラミックスの圧電特性等を調べるために、各結晶配向セラミックス（試料 E 1 及び試料 C 1）をそれぞれ用いて圧電素子を作製した。

各結晶配向セラミックス（試料 E 1 及び試料 C 1）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 0.485 mm 、直径 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・乾燥したのち、メッシュベルト炉を用い $850 \times 10 \text{ min}$ の焼付を行い厚さ 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、得られた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 2 種類の圧電素子（試料 E 2 及び試料 C 2）を得た。

試料 E 2 は、結晶配向セラミックスとして試料 E 1 を用いて作製した圧電素子である。

また、試料 C 2 は、結晶配向セラミックスとして試料 C 1 を用いて作製した圧電素子である。

【0146】

得られた圧電素子（試料 E 2 及び試料 C 2）について、圧電特性である圧電歪み定数 (d_{31})、電気機械結合係数 (k_p)、及び誘電特性である比誘電率 ($\epsilon_{33}^t / \epsilon_0$) を、室温において共振反共振法により測定した。その結果を表 1 に示す。

【0147】

【表 1】 (表 1)

圧電素子の種類	試料 E 2	試料 C 2
結晶配向セラミックスの種類	試料 E 1	試料 C 1
$d_{31} (\text{pm/V})$	107.6	99.1
$k_p (\%)$	54.1	52.0
$\epsilon_{33}^t / \epsilon_0$	1319	1159

【0148】

表 1 より知られるごとく、試料 E 2 及び試料 C 2 の圧電素子は、異なる圧電特性及び誘

電特性を示すことがわかる。これらの圧電素子は、異なる2つの結晶配向セラミックス、即ち試料E1及び試料C1を用いて作製したものであり、試料E1は、その製造方法において、原料（第2異形状粉末）の粉砕を行った点においてのみ試料C1と異なるものである。

したがって、結晶配向セラミックスの製造方法において、原料（第2異形状粉末）の粉砕を行うことにより、得られる結晶配向セラミックスの圧電特性及び誘電特性を変えることができることがわかる。

【0149】

以上の結果から、第2異形状粉末の粉砕を行うことにより、結晶配向セラミックスの圧電特性や誘電特性を簡単に変えることができることがわかる。

10

また、本例においては明確には示していないが、第2異形状粉末の代わりに第1異形状粉末の粉砕を行っても、本例の場合と同様に圧電特性や誘電特性を変えることができることを確認している。

【図面の簡単な説明】

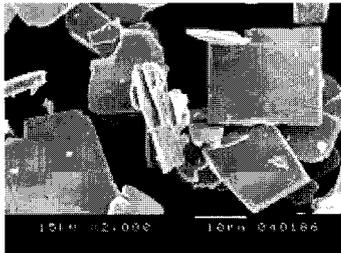
【0150】

【図1】実施例1にかかる、粉砕前の第2異形状粉末の形状を示す電子顕微鏡写真。

【図2】実施例1にかかる、粉砕後の第2異形状粉末の形状を示す電子顕微鏡写真。

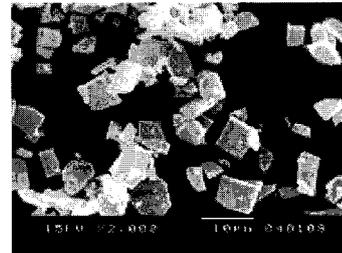
【図1】

(図1)



【図2】

(図2)



フロントページの続き

- (72)発明者 中村 雅也
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 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 松本 一浩
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4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
- (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
- Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA05 AA08 AA09 AA10 AA15 AA16 AA17
AA18 AA20 AA21 AA26 AA28 AA29 AA30 AA31 AA32 AA35
AA36 AA37 AA42 AA43 BA09 BA10 CA01 CA02 GA01 GA03
GA04 GA08 GA11