

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4756312号
(P4756312)

(45) 発行日 平成23年8月24日(2011.8.24)

(24) 登録日 平成23年6月10日(2011.6.10)

(51) Int.Cl.	F I	
CO1G 23/00 (2006.01)	CO1G 23/00	C
CO4B 35/462 (2006.01)	CO4B 35/46	J
CO4B 35/626 (2006.01)	CO4B 35/00	A
HO1L 35/22 (2006.01)	HO1L 35/22	
HO1L 35/34 (2006.01)	HO1L 35/34	

請求項の数 11 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-331264 (P2004-331264)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成16年11月15日(2004.11.15)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2006-137657 (P2006-137657A)		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
(43) 公開日	平成18年6月1日(2006.6.1)		番地の1
審査請求日	平成19年9月7日(2007.9.7)	(74) 代理人	100110227
			弁理士 畠山 文夫
		(74) 代理人	100123537
			弁理士 小林 かおる
		(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 1
			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 1
			番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異形状粉末及びその製造方法、並びに、結晶配向セラミックスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともBa及びTiを含む第2のペロブスカイト型化合物を主相とし、その発達面が擬立方{111}面からなり、かつ、その厚さ(t_a)に対する前記発達面の最大長さ(w_a)のアスペクト比(w_a/t_a)が2以上である異形状粉末。

【請求項2】

前記第2のペロブスカイト型化合物は、BaTiO₃である請求項1に記載の異形状粉末。

【請求項3】

前記発達面の最大長さ(w_a)が100μm以下である請求項1又は2に記載の異形状粉末。

【請求項4】

層状結晶構造を有する層状化合物からなり、その発達面が請求項1に記載の第2のペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面と格子整合性を有し、かつ、その厚さ(t_b)に対する前記発達面の最大長さ(w_b)のアスペクト比(w_b/t_b)が2以上である第1異形状粉末と、該第1異形状粉末との反応により、少なくとも前記第2のペロブスカイト型化合物を生成する反应用原料とを、溶液又は融液中において反応させる反応工程を備えた異形状粉末の製造方法。

【請求項5】

前記反応後に残留する前記反应用原料及び/又は前記反応により生成する余剰成分を熱

的又は化学的に除去する除去工程をさらに備えた請求項 4 に記載の異形状粉末の製造方法。

【請求項 6】

前記層状化合物は、少なくとも B a 及び T i を含むものである請求項 4 又は 5 に記載の異形状粉末の製造方法。

【請求項 7】

前記層状化合物は、 $B a_4 T i_{13} O_{30}$ を含む化合物である請求項 4 から 6 までのいずれかに記載の異形状粉末。

【請求項 8】

前記第 2 のペロブスカイト型化合物は、 $B a T i O_3$ である請求項 4 から 7 までのいずれかに記載の異形状粉末の製造方法。

10

【請求項 9】

請求項 1 に記載の異形状粉末と、該異形状粉末と反応し又は反応することなく、少なくとも B a 及び T i を含む第 1 のペロブスカイト型化合物となるマトリクス化合物粉末とを混合する混合工程と、

該混合工程で得られた混合物を、前記異形状粉末の発達面が配向するように成形する成形工程と、

該成形工程で得られた成形体を焼結させる焼結工程とを備えた結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 10】

20

前記結晶配向セラミックス中における前記第 1 のペロブスカイト型化合物のロットゲーリング法による擬立方 $\{111\}$ 面配向度が 10% 以上となるように、混合、成形及び焼結を行う請求項 9 に記載の結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項 11】

前記混合工程は、前記結晶配向セラミックスに含まれる前記第 1 のペロブスカイト型化合物の B サイトイオンの 0.1 at% 以上が前記異形状粉末から供給されるように、前記異形状粉末と、前記マトリクス化合物とを混合するものである請求項 9 又は 10 に記載の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】

30

【0001】

本発明は、異形状粉末及びその製造方法、並びに、結晶配向セラミックスの製造方法に関し、更に詳しくは、少なくとも B a 及び T i を含み、かつ、特定の結晶面が一方向に配向している結晶配向セラミックスの製造方法、このような結晶配向セラミックスを製造するためのテンプレート（種結晶）として用いられる異形状粉末及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般式： $A B O_3$ で表されるペロブスカイト型化合物は、その組成に応じて、圧電性、誘電性、強誘電性、反強誘電性、磁性、熱電性、電子伝導性、イオン伝導性等（以下、これらを「圧電特性等」という。）の優れた特性を示すことが知られており、主として、多結晶体の状態で用いられている。このようなペロブスカイト型化合物からなる多結晶セラミックスは、従来、相対的に少数の陽イオン元素を含む単純化合物を出発原料に用いて、固相反応法又はフラックス法によりペロブスカイト型化合物からなる粉末を合成し、次いで合成された粉末を成形・焼結する方法により製造するのが一般的であった。

40

【0003】

一方、ペロブスカイト型化合物が有する圧電特性等は、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、圧電特性等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、圧電特性等の異方性を最大限に利用することができ、単結晶に近い高い特性を有する多結晶セラミックスが得られる可能性がある。

50

【0004】

しかしながら、ペロブスカイト型化合物は、結晶格子の異方性が極めて小さいので、固相反応法あるいはフラックス法では、球状あるいは立方体に近い等方的な形状を有する粉末（具体的には、アスペクト比が1.5以下）となり、アスペクト比の大きな粉末は得られない。また、従来の製造方法を用いてこのような粉末を成形・焼結すると、得られる焼結体は、各結晶粒がランダムに配向したものとなる。そのため、本質的には高い圧電特性等を有している組成であっても、得られる焼結体の圧電特性等は不十分である。

【0005】

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、特許文献1には、ビスマス層状ペロブスカイト型化合物の一種であるチタン酸ビスマス ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) からなる板状粉末と、 Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、及び TiO_2 とを所定の比率で混合し、この混合物を板状粉末が配向するように成形し、これを焼結することにより、ペロブスカイト型化合物の一種であるチタン酸ナトリウムビスマス ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) からなり、かつロットゲーリング法による擬立方 $\{100\}$ 面の配向度が34%である結晶配向セラミックスが得られる点が記載されている。

【0006】

また、特許文献2及び非特許文献1には、このような結晶配向セラミックスを製造するために用いられる異形状粉末の製造方法が記載されている。すなわち、特許文献2には、チタン酸ビスマス ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) からなる板状粉末と、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、及び TiO_2 とを所定の比率で混合し、これをフラックス中で加熱することにより、ペロブスカイト型化合物の一種である $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$ からなる異形状粉末が得られる点が記載されている。

【0007】

また、特許文献3には、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 板状粉末を用いて、反応焼結により $\{111\}$ 配向 BaTiO_3 セラミックスが得られることが記載されている。

さらに、非特許文献1には、ルドルスデン - ポッパー (Ruddlesden-Popper) 型層状ペロブスカイト化合物の一種である $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 板状粉末と TiO_2 とをKCl溶融塩中で加熱することにより、エッジ長さ10~40 μm 、厚さ1~4 μm であり、かつ $\{100\}$ 面を発達面とする SrTiO_3 板状粉末が得られる点が記載されている。

【0008】

【特許文献1】特開平10-139552号公報

【特許文献2】特開2000-203935号公報

【特許文献3】特開2001-106568号公報

【非特許文献1】M. E. Ebrahimi, et al., "Synthesis of Platelet SrTiO_3 by Epitaxial Growth on $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ Core Particles", Proceedings of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, pp.239-242, 2002.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ビスマス層状ペロブスカイト型化合物、ルドルスデン - ポッパー型層状ペロブスカイト型化合物等の層状化合物は、結晶格子の異方性が大きいので、形状異方性を有する粉末を比較的容易に合成することができる。また、これらの層状化合物の内、ある種の化合物からなる異形状粉末の発達面は、ペロブスカイト型化合物の擬立方 $\{100\}$ 面との間に良好な格子整合性を有している。

【0010】

そのため、特許文献1に開示されているように、層状化合物からなる異形状粉末と所定の原料との混合物を異形状粉末が配向するように成形し、これを焼結すると、擬立方 $\{100\}$ 面が一方方向に配向した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が得られる。また、特許文献2及び非特許文献1に開示されているように、このような層状化合物からなる異形状粉末と所定の原料とを反応させると、層状化合物からなる異方

10

20

30

40

50

形状粉末が格子鑄型（テンプレート）として機能し、所定の組成を有するペロブスカイト型化合物からなり、かつその発達面が擬立方 $\{100\}$ 面からなる異形状粉末を合成することができる。

【0011】

しかしながら、特許文献1に開示された結晶配向セラミックスの製造方法、あるいは、特許文献2及び非特許文献1に開示された異形状粉末の製造方法では、結晶配向セラミックスあるいは異形状粉末内に、テンプレートに由来する陽イオン元素が必ず残留する。そのため、最も望ましい組成を実現できない場合があり、不可避免的に含まれるAサイト元素及び/又はBサイト元素によって、圧電特性等の各種特性が害されるおそれがある。

【0012】

さらに、特許文献1に開示された方法の場合、高い配向度を有する結晶配向セラミックスを得るためには、相対的に多量のテンプレートを用いる必要がある。しかしながら、多量のテンプレートの使用は、結晶配向セラミックスを高コスト化させる一因となる。また、目的とする結晶配向セラミックスと結晶構造及び/又は組成が大きく異なる材料をテンプレートとして用いた場合、常圧焼結法により相対密度が高く、セラミックスの平均粒径が小さく、機械的強度の高い焼結体が得られない場合がある。

【0013】

本発明が解決しようとする課題は、所定の組成を有するペロブスカイト型化合物の多結晶からなり、多結晶を構成する各結晶粒の擬立方 $\{111\}$ 面が高い配向度で配向し、相対密度が高く、その組成制御が比較的容易な結晶配向セラミックスの製造方法を提供することにある。また、本発明が解決しようとする他の課題は、所定の組成を有するペロブスカイト型化合物からなり、擬立方 $\{111\}$ 面を発達面とし、しかも、その組成制御が比較的容易な異形状粉末及びその製造方法を提供することにある。また、本発明が解決しようとする他の課題は、目的とする元素以外の余剰成分を含まない、あるいは、ほとんど含まない純度の高い異形状粉末及びその製造方法を提供することにある。

【0014】

さらに、本発明が解決しようとする他の課題は、相対的に少量のテンプレートを使用した場合であっても、高い配向度及び相対密度を有し、かつ、小さな結晶粒子径を有し、大きな機械的強度が得られる結晶配向セラミックスの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記課題を解決するために本発明に係る異形状粉末は、少なくともBa及びTiを含む第2のペロブスカイト型化合物を主相とし、その発達面が擬立方 $\{111\}$ 面からなり、かつ、その厚さ(t_a)に対する前記発達面の最大長さ(w_a)のアスペクト比(w_a/t_a)が2以上であることを要旨とする。

【0016】

また、本発明に係る異形状粉末の製造方法は、層状結晶構造を有する層状化合物からなり、その発達面が請求項1に記載の第2のペロブスカイト型化合物の擬立方 $\{111\}$ 面と格子整合性を有し、かつ、その厚さ(t_b)に対する前記発達面の最大長さ(w_b)のアスペクト比(w_b/t_b)が2以上である第1異形状粉末と、該第1異形状粉末との反応により、少なくとも前記第2のペロブスカイト型化合物を生成する反応用原料とを、溶液又は融液中において反応させる反応工程を備えていることを要旨とする。この場合、前記反応後に残留する前記反応用原料及び/又は前記反応により生成する余剰成分を熱的又は化学的に除去する除去工程をさらに備えていても良い。

【0017】

(削除)

【0018】

また、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、本発明に係る異形状粉末と、該異形状粉末と反応し又は反応することなく、少なくともBa及びTiを含む第1のペロブスカイト型化合物となるマトリックス化合物粉末とを混合する混合工程と、該混合

10

20

30

40

50

工程で得られた混合物を、前記異方形状粉末の発達面が配向するように成形する成形工程と、該成形工程で得られた成形体を焼結させる焼結工程とを備えていることを要旨とする。

【0019】

(削除)

【発明の効果】

【0020】

所定の条件を満たす第1異方形状粉末と、所定の条件を満たす反应用原料とを、溶液又は融液中において反応させると、これらの反応によって、少なくとも目的とする第2のペロブスカイト型化合物が得られる。この時、第1異方形状粉末の発達面は、第2のペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面として継承される。また、反応後に過剰の反应用原料が残留し、又は、反応により余剰成分が生成した場合であっても、これらを除去することによって、所定の組成を有する第2のペロブスカイト型化合物からなり、かつ擬立方{111}面を発達面とする異方形状粉末が得られる。

10

【0021】

次に、第2のペロブスカイト型化合物からなる異方形状粉末と、所定の条件を満たすマトリックス化合物粉末との混合物を、異方形状粉末が配向するように成形し、これを焼結すると、異方形状粉末の配向方位を継承した状態で、第1のペロブスカイト型化合物からなる異方形状結晶が生成及び成長する。その結果、擬立方{111}面を発達面とする結晶粒が特定の方向に配向した結晶配向セラミックスが得られる。

20

【0022】

このような方法により得られた異方形状粉末は、余分なAサイト元素及び/又はBサイト元素を含まない。また、反応原料の組成を最適化すると、反应用原料が残留し、又は、余剰成分が生成した場合であっても、これらを容易に除去できる。そのため、このような異方形状粉末をテンプレートに用いると、従来の方法に比べて、結晶配向セラミックスの組成制御が容易化する。また、作製しようとする結晶配向セラミックスと同一又は類似の結晶構造を有する異方形状粉末をテンプレートとして用いているので、テンプレート量が相対的に少量であっても、高い配向度及び相対密度を有し、かつ、小さな結晶粒子径を有し、大きな機械的強度が得られる結晶配向セラミックスが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0023】

以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る結晶配向セラミックスは、少なくともBa及びTiを含む第1の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各結晶粒の擬立方{111}面が配向していることを特徴とする。

第1のペロブスカイト型化合物は、具体的には、次の(1)式に示す一般式で表すことができる。



(但し、 $0 < x < 1$ 。 $0 < y < 1$ 。 A'は、1種又は2種以上の2価の金属元素。 B'は、1種又は2種以上の4価の金属元素。)

40

【0024】

本発明において、第1のペロブスカイト型化合物は、Aサイト元素として、少なくともBaを含むものからなる。この場合、Aサイト元素は、Baのみからなるものであっても良く、あるいは、Ba以外のAサイト元素(元素A')が含まれていても良い。元素A'の種類は、特に限定されるものではなく、少なくとも2価の金属元素であればよい。元素A'としては、具体的には、Pb、Ca、Mg、Zn、Co、Fe等が挙げられる。

【0025】

また、第1のペロブスカイト型化合物は、Bサイト元素として、少なくともTiを含むものからなる。この場合、Bサイト元素は、Tiのみからなるものであっても良く、あるいは、Ti以外のBサイト元素(元素B')が含まれていても良い。元素B'の種類は、

50

特に限定されるものではなく、少なくとも4種の金属元素であればよい。元素B'としては、具体的には、Zr、Hf、Sn、Ge、Si等が挙げられる。

【0026】

(1)式で表される第1のペロブスカイト型化合物としては、具体的には、BaTiO₃、(Ba、Pb)TiO₃、(Ba、Pb)(Ti、Zr)O₃、(Ba、Pb)(Ti、Sn)O₃、(Ba、Pb)(Ti、Zr、Sn)O₃等が挙げられる。

【0027】

また、本発明において、「第1のペロブスカイト型化合物を主相とする」とは、結晶配向セラミックス中に第1のペロブスカイト型化合物がモル分量で90mol%以上含まれていることを言う。本発明に係る結晶配向セラミックスは、第1の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、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。

【0028】

このような「他の元素」としては、具体的には、Pb、Ca、Mg、Zr、Sn、Ge、Si等がある。また、「他の相」としては、具体的には、後述する製造方法や使用する出発原料に起因する添加物、焼結助剤、副生成物、不純物等(例えば、Bi₂O₃、CuO、MnO₂、NiO等)が一例として挙げられる。圧電特性等に悪影響を及ぼすおそれのある他の元素又は他の相の含有量は、少ないほど良い。

【0029】

「擬立方{111}面が配向している」とは、(1)式で表される第1のペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面が互いに平行になるように、各結晶粒が配列していること(以下、このような状態を「面配向」という。)、又は、擬立方{111}面が成形体を貫通する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。

【0030】

なお、「擬立方{HKL}」とは、一般に、ペロブスカイト型化合物は、正方晶、斜方晶、三方晶など、立方晶からわずかに歪んだ構造を取るが、その歪は僅かであるので、立方晶とみなしてミラー指数表示することを意味する。

【0031】

また、特定の結晶面が面配向している場合において、面配向の程度は、次の(2)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。

$$F(HKL) = \{(P - P_0) / (1 - P_0)\} \times 100 (\%) \quad \dots (2)$$

$$\text{但し、} P = I(HKL) / I(hkl)、$$

$$P_0 = I_0(HKL) / I_0(hkl)。$$

【0032】

なお、(2)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、I₀(hkl)は、結晶配向セラミックスと同一組成を有する無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る。また、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、I₀(HKL)は、結晶配向セラミックスと同一組成を有する無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る。さらに、{111}面配向度を求める場合は、(HKL)として(111)と等価な面を用いた。また、CuK_α線を用いてX線回折パターンを測定し、2θが5度から70度の範囲にあるピークを計算に用いた。

【0033】

従って、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

10

20

30

40

50

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。

【0034】

一般に、配向している結晶粒の割合が多くなる程、高い特性が得られる。具体的には、特定の結晶面を面配向させる場合において、高い特性を得るためには、(2)式で表されるロットゲーリング (Lotgering) 法による平均配向度 $F(HKL)$ は、10%以上が好ましく、さらに好ましくは50%以上である。また、後述する製造方法を用いると、平均配向度 $F(HKL)$ が90%を越える結晶配向セラミックスであっても製造することができる。

【0035】

本発明に係る結晶配向セラミックスは、擬立方{111}面が配向しているので、配向方向の特性は、同一組成を有する無配向セラミックスに比べて高い値を示す。特に、(1)式で表される第1のペロブスカイトが化合物が圧電特性を有している場合には、擬立方{111}面が分極軸から傾いた面となるので、擬立方{111}面を配向させることによって、配向方向の圧電特性を大きく向上させることができる。

10

【0036】

なお、特定の結晶面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((2)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Lotgering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、特定の結晶面がほぼ完全に軸配向している成形体の軸配向度は、特定の結晶面がほぼ完全に面配向している成形体について測定された軸配向度と同程度になる。

20

【0037】

さらに、本発明に係る結晶配向セラミックスは、その相対密度が97%以上であり、平均粒径が5~2 μ mと小さく、機械的強度の高いことを特徴とする。このような高い相対密度が得られるのは、特定の条件を満たす異形状粉末をテンプレートとして用いていることによる。この点は、後述する。

本発明に係る結晶配向セラミックスは、擬立方{111}面が配向していることに加えて、相対密度が高いため、配向方向の圧電特性等は、無配向セラミックスに比べて高い値を示す。また、平均粒径も小さいので、機械的強度が高く耐久性が高い。さらに、擬立方{111}面が配向しているので、電界誘起変位のヒステリシスが小さい。

30

特に、その組成及び配向度を最適化すると、圧電電荷出力 d_{31} 定数が、同一組成を有する無配向セラミックスの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、その比誘電率 ϵ_{33T} が、同一組成を有する無配向セラミックスの1.1倍以上である結晶配向セラミックスが得られる。

そのため、これを、誘電素子、マイクロ波誘電素子、熱電素子、焦電素子、磁気抵抗素子、磁性素子、圧電素子、電界駆動変位素子、超伝導素子、抵抗素子、電子伝導素子、イオン伝導性素子、PTCサーミスタ素子、NTCサーミスタ素子等に応用すれば、高い性能を有する各種素子を得ることができる。

【0038】

次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造に用いられる異形状粉末について説明する。ペロブスカイト型化合物のような複雑な組成を有するセラミックスは、通常、成分元素を含む単純化合物を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、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配向焼結体を得るのは極めて困難である。

40

【0039】

本発明は、この問題を解決するために、所定の条件を満たす異形状粉末を成形体中に配向させ、この異形状粉末をテンプレートとして用いてペロブスカイト型化合物の生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た点に特徴がある。本発明において、異形状粉末には、以下の条件を満た

50

すものが用いられる。

【0040】

第1に、異形状粉末は、少なくともBa及びTiを含む第2のペロブスカイト型化合物を主相とするものからなる。第2のペロブスカイト型化合物は、具体的には、次の(3)式に示す一般式で表すことができる。



(但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 。A'は、1種又は2種以上の2価の金属元素。B'は、1種又は2種以上の4価の金属元素。)

【0041】

この場合、異形状粉末を構成する第2のペロブスカイト型化合物は、作製しようとする結晶配向セラミックスを構成する第1のペロブスカイト型化合物と同一組成を有するものであっても良く、あるいは、異なる組成を有しているものであっても良い。

また、「第2のペロブスカイト型化合物を主相とする」とは、異形状粉末中に第2のペロブスカイト型化合物がモル分量で90mol%以上含まれていることを言う。異形状粉末は、第2の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、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。なお、第2のペロブスカイト型化合物のその他の点については、第1のペロブスカイト型化合物と同様であるので、説明を省略する。

【0042】

第2に、異形状粉末は、その発達面(最も広い面積を有する面)が第2のペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面からなるものが用いられる。第2のペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面は、当然に、第1のペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面と良好な格子整合性を有している。そのため、擬立方{111}面を発達面とする異形状粉末を成形体中に配向させ、これを焼結すれば、異形状粉末の配向方位を継承した状態で第1のペロブスカイト型化合物からなる異形状結晶を生成及び成長させることができる。

【0043】

第3に、異形状粉末は、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が用いられる。そのためには、異形状粉末のアスペクト比(= W_a / t_a 。 W_a :異形状粉末の発達面の最大長さ。 t_a :異形状粉末の厚さ。)は、2以上であることが好ましい。アスペクト比が2未満であると、成形時に異形状粉末を一方向に配向させるのが困難となるので好ましくない。高い配向度の結晶配向セラミックスを得るためには、異形状粉末のアスペクト比は、5以上が好ましく、さらに好ましくは、10以上である。

【0044】

一般に、異形状粉末の平均アスペクト比が大きくなるほど、成形時における異形状粉末の配向が容易化される傾向がある。但し、アスペクト比が過大になると、後述する混合工程において異形状粉末が破碎され、異形状粉末が配向した成形体を得られない場合がある。従って、異形状粉末の平均アスペクト比は、100以下が好ましい。

【0045】

また、異形状粉末の発達面の最大長さ W_a は、 $0.05 \mu m$ 以上が好ましい。最大長さ W_a が $0.05 \mu m$ 未満であると、成形時に作用するせん断応力によって異形状粉末を一定の方向に配向させるのが困難になる。また、界面エネルギーの利得が小さくなるので、結晶配向セラミックスを作製する際のテンプレートとして用いた時に、テンプレート粒子へのエピタキシャル成長が生じにくくなる。

【0046】

一方、異形状粉末の発達面の最大長さ W_a は、 $100 \mu m$ 以下が好ましい。最大長さ W_a が $100 \mu m$ を越えると、焼結性が低下し、焼結体密度の高い結晶配向セラミックスが得られない。最大長さ W_a は、さらに好ましくは、 $0.1 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下であり

10

20

30

40

50

、さらに好ましくは、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である。特に、異形状粉末の W_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以上であると、テープ成形時に配向成形するのが容易となり、高い配向度を有する結晶配向セラミックスが得られる。機械的強度の高い結晶配向セラミックスを得るためには、異形状粉末の発達面の最大長さ W_a は、 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0047】

なお、アスペクト比(W_a / t_a)及び/又は最大長さ(W_a)の異なる異形状粉末の混合物をテンプレートとして用いる場合、アスペクト比(W_a / t_a)及び/又は最大長さ(W_a)の平均値が、上述の範囲であればよい。また、「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、鱗片状等が好適な一例として挙げられる。

10

また、異形状粉末は、単結晶であっても良く、あるいは、 $\{111\}$ 面が一方向に配向するように微細な結晶粒が結合している多結晶体であっても良い。

【0048】

本発明に係る結晶配向セラミックスを製造するために用いられる異形状粉末としては、具体的には、擬立方 $\{111\}$ 面を発達面とする BaTiO_3 粉末、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 粉末、 $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ 粉末、 $(\text{Ba}, \text{Pb})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 粉末等が挙げられる。高い配向度を有する結晶配向セラミックスを得るためには、異形状粉末は、作成しようとする結晶配向セラミックスと同一組成を有するものを用いるのが好ましい。また、作成しようとする結晶配向セラミックスが2以上の成分を含む固溶体からなる場合、異形状粉末は、いずれか1以上の端成分からなるものを用いても良い。

20

【0049】

さらに、このような条件を満たす異形状粉末は、種々の方法により製造することができるが、後述する本発明に係る方法(Topochemical Microcrystal Conversion: TMC変換法)により得られる粉末が特に好適である。本発明に係る方法により得られた異形状粉末は、他の方法を用いて得られる異形状粉末に比べて、目的とするセラミック組成と同じ組成の板状粉末が製造でき、少ないテンプレート量により結晶配向セラミックスを作ることができ、また少ないテンプレートのために焼結性が向上する(低温、かつ短時間で高密度化できる)という利点がある。

【0050】

次に、本発明に係る異形状粉末の製造方法について説明する。本発明に係る異形状粉末の製造方法は、合成工程と、反応工程と、除去工程とを備えている。

30

【0051】

初めに、合成工程について説明する。「合成工程」は、第2のペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末を合成するための反応性テンプレートとして用いられる第1異形状粉末を合成する工程である。

第1異形状粉末が本発明に係る異形状粉末を合成するための反応性テンプレートとして機能するためには、以下のような条件を備えている必要がある。

【0052】

第1に、第1異形状粉末には、層状結晶構造を有する層状化合物からなるものが用いられる。層状化合物は、結晶格子の異方性が大きいので、表面エネルギーの最も小さい結晶面を発達面とし、かつ形状異方性を有する粉末を比較的容易に合成することができる。

40

【0053】

第2に、第1異形状粉末は、その発達面が(3)式に示す第2のペロブスカイト型化合物の擬立方 $\{111\}$ 面と格子整合性を有しているものが用いられる。所定の形状を有している第1異形状粉末であっても、その発達面が第2のペロブスカイト型化合物の擬立方 $\{111\}$ 面と格子整合性を有していない場合には、本発明に係る異形状粉末を合成するための反応性テンプレートとして機能しない場合がある。

【0054】

格子整合性の良否は、第1異形状粉末の発達面の格子寸法と、第2のペロブスカイト型化合物の擬立方 $\{111\}$ 面の格子寸法との差の絶対値を、第1異形状粉末の発達面

50

の格子寸法で割った値（以下、これを「格子整合率」という。）で表すことができる。この格子整合率は、格子をとる方向によって若干異なる場合がある。一般に、平均格子整合率（各方向について算出された格子整合率の平均値）が小さくなるほど、その第1異形状粉末は、良好な反応性テンプレートとして機能することを示す。所定の条件を満たす異形状粉末を得るためには、格子整合率は20%以下が好ましく、さらに好ましくは、10%以下である。

【0055】

第3に、成形時に一方向に配向させることが容易な第2のペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末を容易に合成するためには、その合成に使用する第1異形状粉末もまた、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望ましい。これは、第1異形状粉末を反応性テンプレートとして用いて第2のペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末を合成する場合、反応条件を最適化すれば、得られる異形状粉末の平均粒径及び/又はアスペクト比を増減させることもできるが、通常は、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ためである。

【0056】

すなわち、第1異形状粉末は、その厚さ（ t_b ）に対する発達面の最大長さ（ W_b ）のアスペクト比（ W_b / t_b ）が2以上であるものが好ましい。第1異形状粉末のアスペクト比は、さらに好ましくは5以上であり、さらに好ましくは10以上である。また、後工程における破砕を抑制するためには、第1異形状粉末のアスペクト比は、100以下が好ましい。

【0057】

また、焼結性の高い異形状粉末を得るためには、第1異形状粉末の発達面の最大長さ W_b は、100 μm 以下が好ましい。また、配向させるのが容易な異形状粉末を得るためには、第1異形状粉末の発達面の最大長さ W_b は、0.05 μm 以上が好ましい。最大長さ W_a は、さらに好ましくは、0.1 μm 以上50 μm 以下であり、さらに好ましくは、0.5 μm 以上20 μm 以下である。機械的強度の高い結晶配向セラミックスを得るためには、第1異形状粉末の発達面の最大長さ W_b は、2~5 μm が特に好ましい。

【0058】

なお、アスペクト比（ W_b / t_b ）及び/又は最大長さ（ W_a ）の異なる第1異形状粉末の混合物を反応性テンプレートとして用いる場合、アスペクト比（ W_b / t_b ）及び/又は最大長さ（ W_a ）の平均値が、上述の範囲であればよい。また、「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、鱗片状等が好適な一例として挙げられる。

【0059】

第4に、第1異形状粉末は、高い形状保存性を有しているものが好ましい。「形状保存性」とは、第1異形状粉末と後述する反应用原料とを反応させた時に、第1異形状粉末の形状を保持できることをいう。そのためには、第1異形状粉末は、形状保存化学反応を起こすときに、反応イオンが粒子内に進入したときに、結合がちぎれ、バラバラにならないように層状構造を有しており、イオンの進入しやすい層間の隙間を持つという条件を満たしているものが好ましい。望ましくは、進入するイオンの直径に対して、層間の隙間は、0.8以上であることが望ましい。

第4の条件を満たさない第1異形状粉末と反应用原料とを反応させると、反応時に第1異形状粉末が微粒子化し、異形状を有する粉末が得られない場合がある。

【0060】

このような条件を満たす層状化合物には、種々の化合物があるが、少なくともBa及びTiを含むものが好ましい。特に、 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ は、その(400)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、(400)面を発達面とする異形状粉末を比較的容易に合成することができる。

【0061】

また、 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ の(400)面は、第2のペロブスカイト型化合物の擬立

10

20

30

40

50

方{111}面との間に極めて良好な格子整合性を有している。さらに、後述する反応用原料の組成を最適化することによって、反応時に余剰成分が生成せず、又は、除去が容易な余剰成分を生成させることができるので、実質的に余分なAサイト元素及び/又はBサイト元素を含まない第2のペロブスカイト型化合物を合成できる。しかも、 $Ba_4Ti_3O_{30}$ は、形状保持性に優れているので、第1異形状粉末を構成する材料として、特に好適である。

【0062】

なお、このような第1異形状粉末は、成分元素を含む酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の原料を、液体又は加熱により液体となる物質と共に加熱することにより容易に製造することができる。具体的には、所定の原料に適当なフラックス（例えば、 $LiCl$ 、 $NaCl$ 、 KCl 、 $NaCl$ と KCl 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）、作製しようとする第1異形状粉末と同一組成を有する不定形粉末をアルカリ水溶液と共にオートクレーブ中で加熱する方法（水熱合成法）等が好適な一例として挙げられる。この場合、第1異形状粉末の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

【0063】

次に、反応工程について説明する。「反応工程」は、合成工程で得られた第1異形状粉末と、反応用原料とを、溶液又は融液中において反応させる工程である。

【0064】

ここで、「反応用原料」とは、第1異形状粉末との反応により、少なくとも第2のペロブスカイト型化合物を生成するものをいう。反応用原料の形態は、特に限定されるものではなく、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、反応用原料の組成は、目的とする第2のペロブスカイト型化合物が得られるように、第2のペロブスカイト型化合物の組成、及び、第1異形状粉末の組成に応じて最適なものを選択する。

20

【0065】

反応用原料の添加量は、第2のペロブスカイト型化合物を生成させるに必要な化学量論量であっても良く、あるいは、化学量論量より過剰であっても良い。反応用原料を過剰に添加すると、相対的に低温で反応させた場合であっても、第2のペロブスカイト型化合物を生成させることができるという利点がある。

30

但し、反応用原料を過剰に加える場合、反応用原料は、熱的又は化学的な除去が容易なものが好ましい。そのためには、反応用原料は、第2のペロブスカイト型化合物に比べて融点若しくは蒸気圧が高いもの、又は、酸、アルカリ等に対する溶解度が高いものであることが望ましい。

また、反応用原料の添加量が過剰になりすぎると、反応用原料の除去に長時間を要するだけでなく、反応用原料を除去する際に異形状粉末の揮発、溶解等が起こるので好ましくない。反応用原料は、目的の生成物が完全に生成するように、反応に必要な量の1倍～5倍程度の添加量が良い。第2のペロブスカイト型化合物の生成及び過剰な反応用原料の除去を容易化するためには、反応用原料の添加量は、化学量論量の1.01倍以上2.00倍以下が好ましく、さらに好ましくは、1.05倍以上1.3倍以下である。

40

【0066】

反応用原料は、第1異形状粉末との反応により、第2の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良く、あるいは、反応後に余剰成分を生成させるものでも良い。ここで、「余剰成分」とは、目的とする第2のペロブスカイト型化合物以外の物質であって、反応により新たに生成するものをいう。Aサイト元素及び/又はBサイト元素の組成制御を容易化するためには、余剰成分は、熱的又は化学的な除去が容易なものが好ましい。

【0067】

さらに、「溶液又は融液中において反応させる」とは、第1異形状粉末及び反応原料を適当なフラックス中で加熱すること（フラックス法）、あるいは、第1異形状粉末及

50

び反応原料を適当な水溶液と共にオートクレーブ中で加熱すること（水熱合成法）等をいう。

【0068】

例えば、 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ からなる第1異形状粉末を用いて、第2のペロブスカイト型化合物の一種である $BaTiO_3$ からなる異形状粉末を合成する場合、反応原料として、Baを含む化合物（炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩等）を用いるのが好ましい。Baを含む炭酸塩等は、 $BaTiO_3$ に比べて酸に対する溶解度が大きく、かつ、蒸気圧も高いので、化学量論量より過剰に加えても、反応後に比較的容易に除去することができる。

【0069】

また、例えば、 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ からなる第1異形状粉末を用いて、第2のペロブスカイト型化合物の一種である $BaTiO_3$ からなる異形状粉末を合成する場合、反応原料として、 $BaCO_3$ を1.01倍～2倍量を用いるのが好ましい。この $BaCO_3$ を $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ と反応させると、 $BaTiO_3$ と同時に $BaCO_3$ が余剰成分として生成するが、この余剰成分は、 $BaTiO_3$ に比べて酸に対する溶解度が大きく、かつ、蒸気圧も高いので、反応後に比較的容易に除去することができる。

【0070】

このような組成を有する第1異形状粉末及び反応原料に対して、適当なフラックス（例えば、 $LiCl$ 、 $NaCl$ 、 KCl 、 $NaCl$ と KCl の混合物、 $BaCl_2$ 、 KF 等）を1wt%～500wt%加えて、共晶点・融点に加熱すると、融液中において第1異形状粉末と反応原料との間で反応が起こり、第2のペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末が生成する。また、反応条件によっては、反応が完全に進行せず、部分的に止まる場合がある。そのような場合には、第1異形状粉末と反応原料との反応を、再度繰り返すのが好ましい。

【0071】

次に、除去工程について説明する。「除去工程」は、反応工程で得られた混合物から必要に応じて湯せん等によりフラックスを取り除いた後、反応後に残留する反応原料及び/又は反応により生成する余剰成分を熱的又は化学的に除去する工程である。

ここで、「反応原料及び/又は余剰成分を熱的に除去する」とは、第2のペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末と反応原料及び/又は余剰成分との混合物を加熱し、反応原料及び/又は余剰成分を融液又気体として除去することをいう。この方法は、第2のペロブスカイト型化合物と反応原料及び/又は余剰成分の融点又は蒸気圧の差が大きい場合に有効な方法である。

【0072】

例えば、反応原料及び/又は余剰成分が炭酸バリウム ($BaCO_3$) 単相である場合、反応工程で得られた混合物を大気中又は減圧雰囲気下において、800 以上1300 以下で加熱するのが好ましい。加熱温度は、さらに好ましくは、1000 以上1200 以下である。加熱時間は、加熱雰囲気、加熱温度等に応じて、最適な温度を選択する。

【0073】

また、「反応原料及び/又は余剰成分を化学的に除去する」とは、反応工程で得られた混合物を、反応原料及び/又は余剰成分を優先的に侵蝕させる性質を有する処理液に入れ、反応原料及び/又は余剰成分を溶解させることをいう。この方法は、処理液に対する第2のペロブスカイト型化合物と反応原料及び/又は余剰成分との溶解度の差が大きい場合に有効な方法である。

【0074】

例えば、反応原料及び/又は余剰成分が炭酸バリウム ($BaCO_3$) 単相である場合、処理液は、硝酸、塩酸等の酸溶液を用いるのが好ましい。特に、硝酸は、炭酸バリウム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。

なお、反応原料を過剰に添加せず、あるいは、反応により余剰成分が生成しない場合

10

20

30

40

50

には、除去工程を省略しても良い。

【0075】

次に、本発明に係る異形状粉末の製造方法の作用について説明する。第2のペロブスカイト型化合物は、結晶格子の異方性が小さいので、直接、異形状粉末を合成するのは困難である。また、擬立方{111}面を発達面とする異形状粉末を直接、合成することも困難である。

【0076】

これに対し、層状化合物は、結晶格子の異方性が大きいので、形状異方性を有する粉末を直接合成するのは容易である。また、層状化合物の内、ある種の化合物からなる第1異形状粉末の発達面は、第2のペロブスカイト型化合物の{111}面との間に良好な格子整合性を有している。さらに、第2のペロブスカイト型化合物は、一般に、層状化合物に比して熱力学的に安定である。

【0077】

そのため、層状化合物からなり、かつ、その発達面が第2のペロブスカイト型化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第1異形状粉末と反応用原料とを、適当な溶液又は融液中で反応させると、第1異形状粉末が反応性テンプレートとして機能し、第1異形状粉末の配向方位を継承した第2のペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末を容易に合成することができる。

【0078】

また、第1異形状粉末及び反応用原料の組成を最適化すると、両者の間で反応が起こり、目的とする第2のペロブスカイト型化合物が得られる。しかも、過剰に加えた反応用原料及び反応により生成した余剰成分は、いずれも除去が容易なものとなるので、実質的に不要なAサイト元素及び/又はBサイト元素を含まない異形状粉末を合成することができる。

【0079】

次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法について説明する。本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、混合工程と、成形工程と、焼結工程とを備えている。

【0080】

初めに、混合工程について説明する。「混合工程」とは、異形状粉末と、マトリックス化合物粉末とを混合する工程をいう。また、「異形状粉末」とは、上述したように、(3)式で表される第2のペロブスカイト型化合物からなり、その発達面が擬立方{111}面からなるものをいう。

【0081】

なお、成形時における異形状粉末の配向を容易化するためには、異形状粉末は、少なくともその厚さ(t_a)に対する発達面の最大長さ(W_a)のアスペクト比(W_a/t_a)が2以上が好ましい点、及び、少なくともその最大長さ(W_a)は、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい点は、上述したとおりである。また、混合工程においては、このような条件を満たす1種類の異形状粉末を用いても良く、あるいは、2種以上を組み合わせ用いても良い。さらに、異形状粉末は、作成しようとする結晶配向セラミックスと同一組成を有するものであっても良く、あるいは、作成しようとする結晶配向セラミックスを構成する端成分のいずれか1以上と同一組成を有するものであっても良い。

【0082】

「マトリックス化合物粉末」とは、異形状粉末と反応し、又は反応することなく、(1)式で表される第1のペロブスカイト型化合物となるものをいう。マトリックス化合物粉末の組成は、異形状粉末を構成する第2のペロブスカイト型化合物の組成、及び、作製しようとする第1のペロブスカイト型化合物の組成に応じて定まる。また、また、マトリックス化合物粉末の形態は、特に限定されるものではなく、酸化物粉末、複合酸化物粉末、水酸化物粉末、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。

10

20

30

40

50

【0083】

例えば、 $BaTiO_3$ からなる結晶配向セラミックスを作製する場合において、異形状粉末として、 $BaTiO_3$ からなる板状粉末を用いるときには、マトリックス化合物粉末として、 $BaTiO_3$ からなる微粉末を用いても良い。あるいは、Ba及びTiの少なくとも1つの元素を含む化合物からなる微粉末の混合物であって、これらが固相反応することによって $BaTiO_3$ が生成するように、化学量論比で配合されたものを用いても良い。

【0084】

また、例えば、 $(Ba, Pb)TiO_3$ からなる結晶配向セラミックスを作製する場合において、異形状粉末として、 $BaTiO_3$ からなる板状粉末を用いるときには、マトリックス化合物粉末として、 $PbTiO_3$ からなる微粉末を用いても良い。あるいは、Ba、Ti及びPbの少なくとも1つの元素を含む化合物からなる微粉末の混合物であって、これらと異形状粉末とが固相反応することによって $(Ba, Pb)TiO_3$ が生成するように、化学量論比で配合されたものを用いても良い。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

【0085】

なお、異形状粉末を構成する第2のペロブスカイト型化合物と、結晶配向セラミックスを構成する第1のペロブスカイト型化合物の組成が異なる場合、マトリックス化合物粉末中に、第1のペロブスカイト型化合物からなる微粉末が含まれていても良い。また、混合工程においては、所定の比率で配合された異形状粉末及びマトリックス化合物粉末に対して、さらに、焼結助剤（例えば、CuO等）を添加しても良い。出発原料に対して、第1のペロブスカイト型化合物からなる微粉末や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

【0086】

また、異形状粉末とマトリックス化合物粉末とを混合する場合において、異形状粉末の配合比率が小さくなりすぎると、擬立方 $\{111\}$ 面の配向度が低下する場合がある。従って、異形状粉末の配合比率は、要求される焼結体密度及び配向度に応じて、最適な比率を選択するのが好ましい。

【0087】

擬立方 $\{111\}$ 面の配向度が10%以上である結晶配向セラミックスを得るためには、異形状粉末の配合比率は、結晶配向セラミックスに含まれる第1のペロブスカイト型化合物のBサイトイオンの0.1at%以上が、異形状粉末から供給されるような比率とするのが好ましい。異形状粉末の配合比率は、好ましくは、Bサイトイオンの2at%以上であり、さらに好ましくは、Bサイトイオンの5at%以上である。

30

【0088】

さらに、異形状粉末及びマトリックス化合物粉末、並びに、必要に応じて配合される焼結助剤の混合は、乾式で行っても良く、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良い。さらに、この時、必要に応じてバインダ及び/又は可塑剤を加えても良い。

【0089】

次に、成形工程について説明する。成形工程は、混合工程で得られた混合物を、異形状粉末の発達面が配向するように成形する工程である。この場合、異形状粉末が面配向するように成形しても良く、あるいは、軸配向するように成形しても良い。

40

【0090】

成形方法については、異形状粉末を配向させることが可能な方法であれば良く、特に限定されるものではない。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、圧延法等が好適な一例として挙げられる。また、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一例として挙げられる。

【0091】

50

また、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、圧延などの処理（以下、これを「面配向処理」という。）を行っても良い。この場合、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っても良く、あるいは、2種以上の面配向処理を行っても良い。また、面配向成形体に対して、1種類の面配向処理を複数回繰り返り行っても良く、あるいは、2種以上の配向処理をそれぞれ複数回繰り返り行っても良い。

【0092】

次に、焼結工程について説明する。焼結工程は、成形工程で得られた成形体を加熱し、焼結させる工程である。異形状粉末とマトリックス化合物粉末とを含む成形体を所定の温度に加熱すると、異形状粉末がテンプレートとして機能し、第1のペロブスカイト型化合物からなる異形状結晶が生成及び成長し、これと同時に、生成した第1のペロブスカイト型化合物の焼結が進行する。

10

【0093】

加熱温度は、異形状結晶の成長及び/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化合物が生成するように、使用する異形状粉末、マトリックス化合物粉末、作製しようとする結晶配向セラミックスの組成等に応じて最適な温度を選択すればよい。

【0094】

最適な加熱温度は、第1のペロブスカイト型化合物の組成に応じて異なる。例えば、BaTiO₃からなる異形状粉末及びBaTiO₃からなるマトリックス化合物粉末を用いてBaTiO₃からなる結晶配向セラミックスを製造する場合、加熱温度は、900以上1700以下が好ましい。また、加熱は、大気中、酸素中、減圧下又は真空下のいずれの雰囲気下で行っても良い。さらに、加熱時間は、所定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ればよい。

20

【0095】

加熱方法は、常圧焼結法、あるいは、ホットプレス、ホットフォーミング、HIP等の加圧焼結法のいずれを用いても良く、結晶配向セラミックスの組成、用途等に応じて、最適な方法を選択することができる。

【0096】

なお、バインダを含む成形体の場合、焼結工程の前に、脱脂を主目的とする熱処理を行っても良い。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に十分な温度であれば良い。300～500が好適である。但し、原料中に揮発しやすい物（例えば、Na化合物）が含まれる場合、脱脂は、500以下で行うのが好ましい。

30

【0097】

また、配向成形体の脱脂を行うと、配向成形体中の異形状粉末の配向度が低下したり、あるいは、配向成形体に体積膨張が発生する場合がある。このような場合には、脱脂を行った後、熱処理を行う前に、配向成形体に対して、さらに静水圧（CIP）処理を行うのが好ましい。脱脂後の成形体に対して、さらに静水圧処理を行うと、脱脂に伴う配向度の低下、あるいは、配向成形体の体積膨張に起因する焼結体密度の低下を抑制できるという利点がある。また、焼結体密度及び配向度をさらに高めるために、熱処理後の焼結体に対してさらにホットプレスを行う方法も有効である。

40

【0098】

次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法の作用について説明する。異形状粉末及びマトリックス化合物粉末を混合し、これを異形状粉末に対して一方向から力が作用するような成形方法を用いて成形すると、異形状粉末に作用するせん断応力によって異形状粉末が成形体中に配向する。このような成形体を所定の温度で加熱すると、異形状粉末とマトリックス化合物粉末とが反応し、又は反応することなく、第1のペロブスカイト型化合物が生成する。

【0099】

50

この時、異形状粉末の発達面と第1のペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面との間には格子整合性があるので、異形状粉末の発達面が、生成した第1のペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面として継承される。そのため、焼結体中には、擬立方{111}面が一方方向に配向した状態で、第1のペロブスカイト型化合物からなる異形状結晶が生成する。

【0100】

層状化合物からなる異形状粉末を反応性テンプレートとして用いて、ペロブスカイト型化合物を生成させる従来の方法は、異形状粉末及びその他の原料に含まれるすべてのAサイト元素及びBサイト元素を含む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又は異形状粉末のみが製造可能である。

10

【0101】

一方、反応性テンプレートとして用いる異形状粉末の材質は、結晶格子の異方性の大きく、かつ、ペロブスカイト型化合物との間に格子整合性を有するものであることが必要であるが、作製しようとするペロブスカイト型化合物の組成によっては、このような条件を満たす材料が存在しないか、あるいは、その探索に著しい困難を伴う場合がある。従って、従来の方法では、得られる結晶配向セラミックスの組成制御、特に、Aサイト元素の組成制御には限界があった。

【0102】

これに対し、まず、異形状粉末の合成が容易な層状化合物からなる第1異形状粉末を合成し、この第1異形状粉末を反応性テンプレートとして用い、かつ、これと反応させるイオン交換反応原料の組成を最適化すると、不要なAサイト元素を含まない第2のペロブスカイト型化合物からなり、かつ擬立方{111}面を発達面とする異形状粉末を合成することができる。次いで、このようにして得られた異形状粉末を成形体中に配向させ、所定の温度で加熱すると、不要なAサイト元素を含まない第1のペロブスカイト型化合物からなり、かつ擬立方{111}面が配向した結晶配向セラミックスが得られる。

20

【0103】

本発明に係る製造方法は、通常のセラミックスプロセスをそのまま利用できるので、結晶格子の異方性の小さい第1のペロブスカイト型化合物であっても、擬立方{111}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る。また、このようにして得られた結晶配向セラミックスは、多結晶体であるので、単結晶に比べて、強度、破壊靱性等に優れている。

30

【0104】

また、異形状粉末として、作製しようとする結晶配向セラミックスと同一又は類似の結晶構造を有しているものを用いているので、異なる結晶構造を有する異形状粉末を反応性テンプレートとして用いた場合に比べて、容易に高い配向度を有する結晶配向セラミックスが得られる。すなわち、異形状粉末の配合比率が相対的に少ない場合であっても、高い配向度を有する結晶配向セラミックスが得られる。

【実施例】

【0105】

(実施例1)

化学量論比で $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ （以下、これを「B4T13」という。）組成となるように、 $BaCO_3$ 粉末（平均粒径： $0.5\mu m$ ）及び TiO_2 粉末（平均粒径： $0.5\mu m$ ）を秤量し、これらを湿式混合した。次いで、この原料に対して、フラックスとしてKClを100wt%添加し、これらを乾式混合した。次に、得られた混合物を白金るつぽに入れ、 $1100\text{ }^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$ の条件下で加熱し、B4T13の合成を行った。冷却後、反応物から湯せんによりフラックスを取り除き、B4T13粉末を得た。得られたB4T13粉末は、(400)面を発達面とし、アスペクト比(W_b/t_b)が約5、発達面の最大長さ(W_b)が約 $5\mu m$ 以下である板状粉末であった。

40

【0106】

50

次に、このB4T13板状粉末に対して、BaTiO₃を生成させるに必要な量の1.05倍に相当する量のBaCO₃を加えて混合し、さらに、この原料に対して、フラックスとしてKClを100wt%添加した。次いで、この混合物を白金るつぼに入れ、950×2hの条件下で加熱した。これにより、トポケミカル結晶変換（以下、これを「TMC (Topochemical Microcrystal Conversion) 変換」という。）が起こり、白金るつぼ中には、BaTiO₃とBaCO₃の混合物が生成した。

【0107】

次に、TMC変換によって得られた反応物からフラックスを取り除いた後、これを2.5NのHNO₃中に1h浸漬し、残留するBaCO₃を溶解させた。さらに、この溶液を濾過してBaTiO₃粉末を分離し、80のイオン交換水で洗浄した。得られたBaTiO₃粉末は、擬立方{111}面を発達面とし、アスペクト比(Wa/ta)が約4、発達面の最大長さ(Wa)が約5μmである板状粉末であった。次の化1の式に、BaTiO₃板状粉末の合成反応式を示す。

【0108】

【化1】

TMC (Topochemical Microcrystal Conversion) 法による合成方法

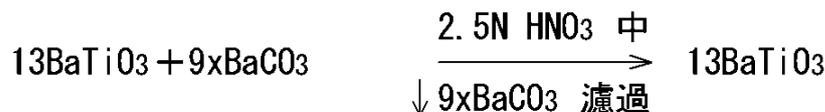
① 板状粒子フラックス合成反応



② TMC変換反応



③ 不純物除去反応



注： ②式において、x=0でもよい。xは、1程度までよい。

【0109】

図1(a)及び図1(b)に、それぞれ、合成されたB4T13板状粉末及びBaTiO₃板状粉末のSEM写真を示す。図1より、本発明に係る方法により、アスペクト比の大きな板状粉末が得られていることがわかる。また、BaTiO₃板状粉末は、微細な結晶粒からなる多結晶体であることがわかる。

また、図2(a)及び図2(b)に、それぞれ、合成されたB4T13板状粉末及びBaTiO₃板状粉末のX線回折パターンを示す。さらに、図3(a)及び図3(b)に、それぞれ、PDFファイルに登録されているNo. 350750 (Ba₄Ti₁₃O₃₀)のパターンと、同じくPDFファイルに登録されているNo. 350817 (BaTiO₃)のパターンを示す。

図2及び図3より、100%単相のB4T13板状粉末から、ペロブスカイト型結晶構造を有する100%単相のBaTiO₃粉末が得られていることが分かる。なお、BaTiO₃板状粉末の発達面の結晶面は、キャスト法により、擬立方{111}面であることを確認した。

【0110】

(比較例1)

10

20

30

40

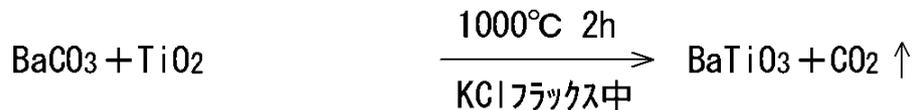
50

フラックス法を用いて、BaTiO₃粉末を合成した。すなわち、化学量論比でBaTiO₃組成となるように、BaCO₃粉末（平均粒径：0.5 μm）及びTiO₂粉末（平均粒径：0.5 μm）を秤量し、これらを湿式混合した。次いで、この原料に対して、フラックスとしてKClを100wt%添加し、これらを乾式混合した。次に、得られた混合物を白金のつぼに入れ、1000 × 2 hの条件下で加熱した。冷却後、反応物から湯せんによりフラックスを取り除き、BaTiO₃粉末を得た。次の化2の式に、BaTiO₃粉末の合成反応式を示す。

【0111】

【化2】

フラックス合成法



【0112】

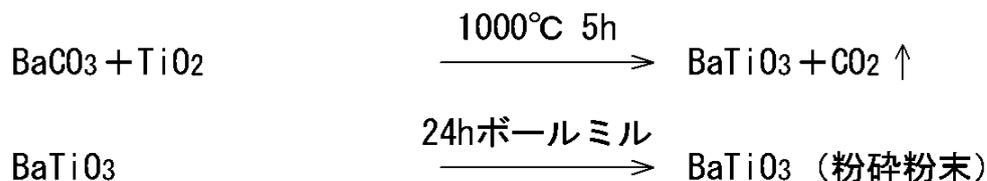
（比較例2）

固相反応法を用いて、BaTiO₃粉末を合成した。すなわち、化学量論比でBaTiO₃組成となるように、BaCO₃粉末（平均粒径：0.5 μm）及びTiO₂粉末（平均粒径：0.5 μm）を秤量し、これらを湿式混合した。次いで、この原料をルツボに入れ、大気中において1000 × 5時間の条件下で加熱した。冷却後、反応物をボールミルで24時間粉砕し、BaTiO₃粉末を得た。次の化3の式に、固相合成法によるBaTiO₃粉末の合成反応式を示す。

【0113】

【化3】

固相合成法



【0114】

図4及び図5に、それぞれ、フラックス法及び固相合成法により合成されたBaTiO₃粉末のSEM写真を示す。図4及び図5より、いずれも、得られたBaTiO₃粉末は、平均粒径が約0.5 μm、アスペクト比が約1である等方性の粉末であることがわかる。

【0115】

（実施例2）

図6に示す手順に従い、BaTiO₃からなる結晶配向セラミックスを作製した。まず、BaTiO₃粉末（（株）高純度化学製、99.99%）をジルコニアボールを使い、アセトン溶媒中で24時間ボールミル粉砕した。粉砕後の粉末の平均粒径をレーザ散乱粒度分布測定装置（Horiba、LA-700）で測定したところ、0.5 μmであった。これを乾燥した後、非板状BaTiO₃粉末として実験に用いた。

【0116】

次に、実施例1で得られたBaTiO₃板状粉末（アスペクト比=約5）と、非板状BaTiO₃粉末とを5：95のモル比で秤量した。この配合比は、Bサイトイオンの5at%がBaTiO₃板状粉末から供給される比に相当する。この秤量した粉末に対し、55vol%トルエン+45vol%エタノールの混合溶液を、粉末に対する重量比で90

10

20

30

40

50

w t %となるように加えた。

さらに、これに対してバインダ（積水化学（株）製、エスレック（登録商標）B H - 3）及び可塑剤（フタル酸ブチル）を、それぞれ、粉末量に対して6 w t %となるように配合した。この混合物をボールミルにより、5時間の湿式混合を行い、スラリーを作製した。

【0117】

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 μmのテープ状に成形し、乾燥させた。さらに、このテープを25枚積層して、80 × 100 kg / cm² (9.8 MPa) × 10 minの条件で圧着し、厚さ2.3 mmの板状成形体を得た。次に、得られた板状成形体を、大気中において、加熱温度：600、加熱時間：2時間、昇温速度：200 / h、冷却速度：炉冷の条件下で脱脂した。さらに、これを酸素中において、1400、及び、1450 でそれぞれ1時間の条件で焼結させた。

10

【0118】

得られた焼結体について、テープ面と平行な面についてX線回折を行った。図7及び図8に、そのX線回折パターンを示す。図7及び図8より、擬立方{111}面が、テープ面に対して平行に、かつ高い配向度で配向していることがわかる。本実施例の場合、ロットゲーリング法による擬立方{111}面の平均配向度F(111)は、それぞれ、1400で49.54%、1450で57.07%であった。

【0119】

（比較例3）

BaTiO₃板状粉末に代えて、比較例1で得られた等方性BaTiO₃粉末を用いた以外は、実施例2と同一の手順に従い、BaTiO₃からなる焼結体を得た。図9に、テープ面と平行な面について測定された焼結体のX線回折パターンを示す。図9より、得られた焼結体は、無配向であることがわかる。図9から求めたロットゲーリング法による擬立方{111}面の平均配向度F(111)は、0%であった。

20

【0120】

（比較例4）

BaTiO₃板状粉末に代えて、比較例2で得られた等方性BaTiO₃粉末を用いた以外は、実施例2と同一の手順に従い、BaTiO₃からなる焼結体を得た。図示はしないが、得られた焼結体は、無配向であり、ロットゲーリング法による擬立方{111}面の平均配向度F(111)は、0%であった。

30

【0121】

次の化4の式に、TMC変換により得られた板状粉末をテンプレートとして用いた結晶成長法（TMC-TGG法）によるセラミックス作製ルート（実施例2）、フラックス法による等方性粉末を用いたセラミックス作製ルート（比較例3）、及び、固相合成法による等方性粉末を用いたセラミックス作製ルート（比較例4）を示す。

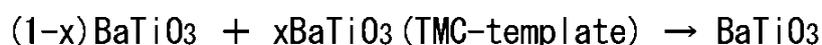
【0122】

【化4】

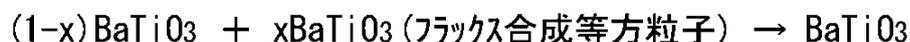
BaTiO₃配向セラミックス作製ルート

40

実施例 TMC (Topochemical Microcrystal Conversion) 法 :



比較例 フラックス法 :



比較例 固相反応法 :



【0123】

50

(実施例3)

実施例2で得られた結晶配向セラミックス(テンプレート量: Bサイトイオンの5at%、焼結温度: 1450、保持時間: 1時間、擬立方{111}面配向度: 57.07%)、及び、比較例4で得られた無配向セラミックス(固相反応-粉砕法で得られた等方性BaTiO₃粉末を使用)を、それぞれ、厚み1mm、直径11mmに平面研磨、加工した。次いで、円板状試料の上下面にAuスパッタ蒸着電極を付け、100で10分、1~2kV/mmの条件で分極処理を施した。さらに、分極された試料について、比誘電率、圧電電荷出力d₃₁定数をインピーダンスアナライザ(アジレント、HP4194A)により測定し、圧電特性を比較した。さらに、各試料について、ヒステリシスパラメータを求めた。なお、「ヒステリシスパラメータ」とは、電界誘起変位曲線を、横軸電界縦軸変位で描いたとき、ループの縦軸方向の電界上昇時と下降時での変位の差が最大になったときの変位の差を最大電界での最大変位発生量で割ったものをいう。表1に、その結果を示す。

【0124】

【表1】

分類	比較例4	実施例2	相対比率
試料	BaTiO ₃	BaTiO ₃	—
配向度<111> (%)	0	57.1	—
テンプレート量 (%)	0	5.00	—
焼結温度 (°C)	1400	1400	
圧電電荷出力d定数d ₃₁ (pm/V)	80.9	91.0	1.125
比誘電率 e _{33T}	1932	2283	1.182
ヒステリシスパラメータ (%)	20	8	—

【0125】

焼結体の相対密度は、いずれも97%以上と高密度であった。一方、比較例4の圧電電荷出力d₃₁定数は、80.9pm/Vであるのに対し、実施例1の圧電電荷出力d₃₁定数は、91.0pm/Vと比較例4の1.125倍に大きく向上することが分かった。

また、比較例4の比誘電率は、1932であるのに対し、実施例2の比誘電率は2283と比較例4の1.182倍に大きく向上することがわかった。

さらに、実施例2で得られた焼結体のヒステリシスパラメータは、比較例4に比べて小さくなっていることがわかる。

【0126】

圧電電荷出力d₃₁定数は、加速度センサにおいて、電荷出力回路を使用した場合の出力電圧に比例する。従って、本発明に係る結晶配向セラミックスを加速度センサに応用すれば、出力の大きな電荷出力回路型加速度センサを作ることができる。また、比誘電率は、コンデンサー素子において、大きいほど小型の積層コンデンサーを作ることができる。さらに、ヒステリシスパラメータが小さいほど、アクチュエータ等に応用したときに、線形制御が容易化することを示している。そのため、低コストの回路が使用できる。

【0127】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例

えば、上記実施例では、結晶配向セラミックスを製造するに際し、常圧焼結法が用いられているが、他の焼結法（例えば、ホットプレス法、HIP処理等）を用いても良い。

【0128】

また、上記実施例では、主として、ペロブスカイト型化合物単相からなる結晶配向セラミックス及びその製造方法について主に説明したが、第1のペロブスカイト型化合物に対して適当な副成分及び/又は副相を添加すれば、熱電特性やイオン伝導特性を付与することができる。そのため、本発明に係る製造方法を応用すれば、熱電材料やイオン伝導材料等として好適な結晶配向セラミックスであっても製造することができる。

【産業上の利用可能性】

【0129】

本発明に係る結晶配向セラミックスは、加速度センサ、焦電センサ、超音波センサ、電界センサ、温度センサ、ガスセンサ、ノッキングセンサ、ヨーレートセンサ、エアバックセンサ、圧電ジャイロセンサ等の各種センサ、圧電トランス等のエネルギー変換素子、圧電アクチュエータ、超音波モータ、レゾネータ等の低損失アクチュエータ又は低損失レゾネータ、キャパシタ、バイモルフ圧電素子、振動ピックアップ、圧電マイクロホン、圧電点火素子、ソナー、圧電ブザー、圧電スピーカ、発振子、フィルタ等に用いられる圧電材料、あるいは、コンデンサ並びに積層コンデンサ等に用いられる誘電材料、熱電変換材料、イオン伝導材料等として使用することができる。

【0130】

また、本発明に係る異形状粉末は、本発明に係る結晶配向セラミックスを作製するためのテンプレートとして特に好適であるが、本発明に係る異形状粉末の用途はこれに限定されるものではなく、圧電ゴム複合材料用の粉末等としても用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0131】

【図1】図1(a)及び図1(b)は、それぞれ、実施例1で合成された $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 板状粉末及び $BaTiO_3$ 板状粉末のSEM写真である。

【図2】図2(a)及び図2(b)は、それぞれ、実施例1で合成された $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 板状粉末及び $BaTiO_3$ 板状粉末のX線回折パターンである。

【図3】図3(a)及び図3(b)は、それぞれ、PDFファイルに登録されている $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 及び $BaTiO_3$ のX線回折パターンである。

【図4】フラックス合成法により合成された $BaTiO_3$ 粉末のSEM写真である。

【図5】固相合成法により合成された $BaTiO_3$ 粉末のSEM写真である。

【図6】本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法を示す工程図である。

【図7】実施例2で得られた結晶配向セラミックス（焼結温度：1400）のX線回折パターンである。

【図8】実施例2で得られた結晶配向セラミックス（焼結温度：1450）のX線回折パターンである。

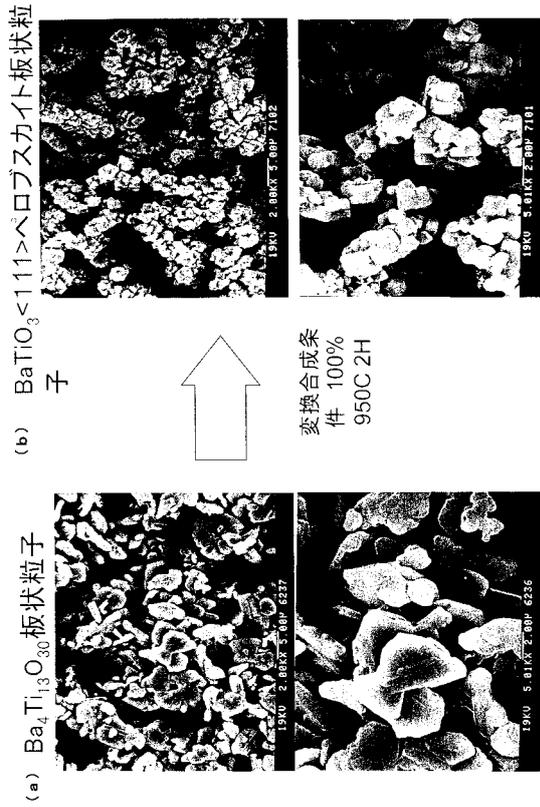
【図9】比較例3で得られた無配向セラミックスのX線回折パターンである。

10

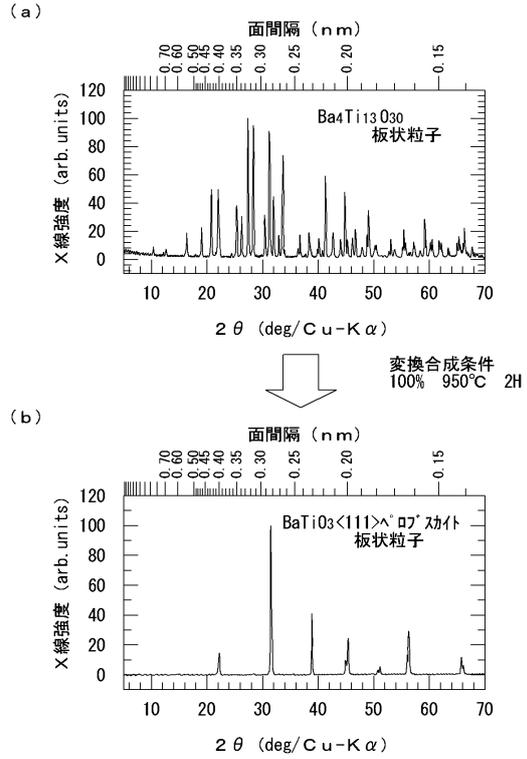
20

30

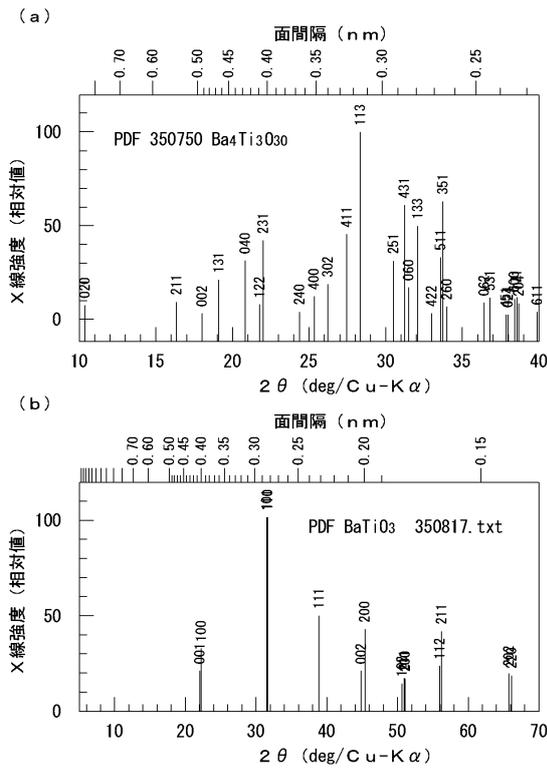
【 図 1 】



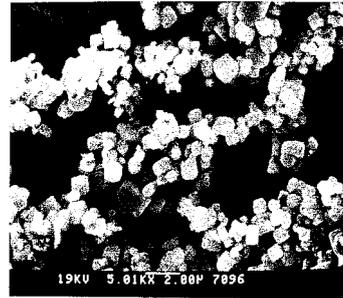
【 図 2 】



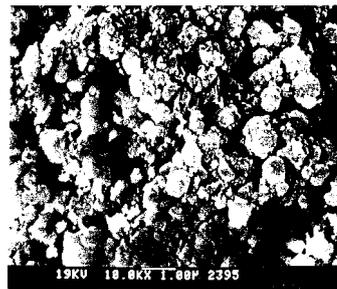
【 図 3 】



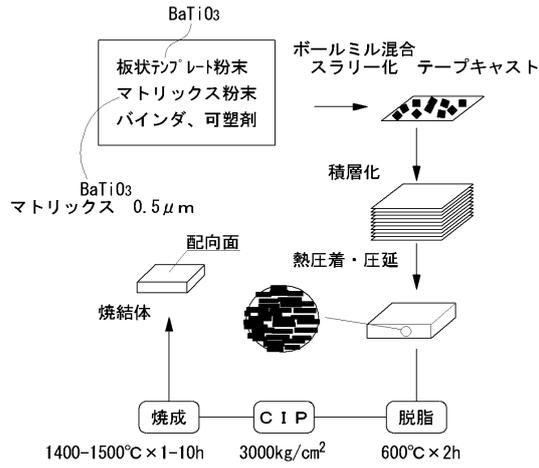
【 図 4 】



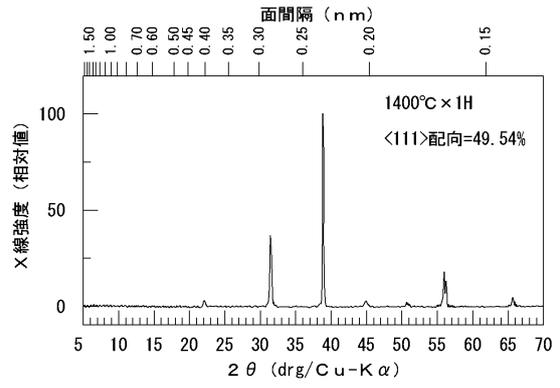
【 図 5 】



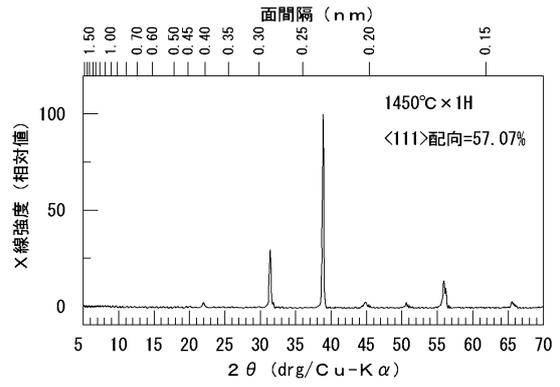
【図6】



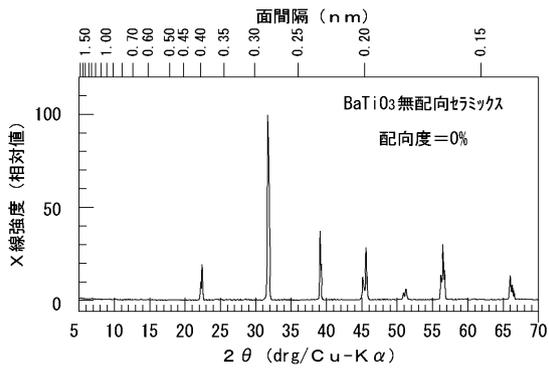
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 41/187 (2006.01) H 0 1 L 41/18 1 0 1 B
H 0 1 L 41/24 (2006.01) H 0 1 L 41/22 A

(72)発明者 森坂 英昭
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 相田 悟

(56)参考文献 特開2001-106568(JP,A)
特開平10-053465(JP,A)
特開平10-330184(JP,A)
特開昭64-083515(JP,A)
特開昭62-021799(JP,A)
特開昭63-218512(JP,A)
特開昭57-188462(JP,A)
特開昭63-100001(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 1 G 2 3 / 0 0 ~ 2 3 / 0 8
C 0 4 B 3 5 / 0 0 ~ 3 5 / 2 2
C 0 4 B 3 5 / 4 2 ~ 3 5 / 5 1
C 0 4 B 3 5 / 6 2 6