

明 細 書

発明の名称：

無鉛圧電磁器組成物およびその製造方法、ならびにその組成物を用いた圧電素子、超音波加工機、超音波駆動デバイスおよびセンシングデバイス

技術分野

[0001] 本発明は、圧電素子などに用いられる無鉛圧電磁器組成物、ならびにその圧電素子を用いた超音波加工機、超音波駆動デバイスおよびセンシングデバイスに関する。

背景技術

[0002] 従来から量産されている圧電磁器（圧電セラミックス）の多くは、PZT系（チタン酸ジルコニウム酸鉛系）の材料で構成されており、鉛を含有している。しかし、近年では、鉛の環境への悪影響を排除するために、無鉛圧電磁器の開発が望まれている。そのような無鉛圧電磁器の材料（「無鉛圧電磁器組成物」と呼ぶ）としては、例えばニオブ酸カリウムナトリウム（ $K_xNa_{1-x}NbO_3$ ）のように、組成式 $ANbO_3$ （Aはアルカリ金属）で表される組成物が提案されている。しかし、 $ANbO_3$ 系無鉛圧電磁器組成物そのものは、焼結性や耐湿性に劣るといった問題がある。

[0003] このような問題に対し、下記特許文献1では、 $ANbO_3$ 系無鉛圧電磁器組成物に銅（Cu）、リチウム（Li）、タンタル（Ta）等を添加することにより、焼結性を改善し、延いては圧電特性を改善する方法が開示されている。

[0004] また、特許文献2では、一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)^{1-x}\}(Nb_{1-z}Sb_z)O_3$ で表される無鉛圧電磁器組成物（ $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、但し、 $x+z=0$ を除く）によって、比較的良好な焼結性と圧電特性を達成できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-313664号公報

特許文献2：特開2003-342069号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載の圧電磁器組成物では、焼結性は改善されているものの、従来の有鉛圧電磁器組成物に比べて圧電特性が劣っており、実用性には不十分である。一方、特許文献2に記載の圧電磁器組成物は、比較的高い圧電定数を示すものの、 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の間に相転移点が存在するため、この相転移点の前後で急激に特性が変動するという問題があった。

[0007] そのため、無鉛圧電磁器組成物においては、圧電特性を向上させることが可能な技術が望まれていた。そのほか、無鉛圧電磁器組成物においては、その低コスト化、省資源化、製造の容易化、使い勝手の向上、耐久性の向上などが望まれていた。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、以下の形態または適用例として実現することが可能である。

[0009] (1) 本発明の一形態によれば、無鉛圧電磁器組成物が提供される。この無鉛圧電磁器組成物は、圧電特性を有するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物からなる複数の結晶粒子が堆積した状態で結合した第1結晶相と、チタン(Ti)を含有する化合物からなり、前記第1結晶相の前記複数の結晶粒子間の隙間を埋める第2結晶相とから主になることを特徴とする。この形態の無鉛圧電磁器組成物によれば、第2結晶相を有しない他の無鉛圧電磁器組成物よりも圧電特性を向上させることができる。

[0010] (2) 上記形態の無鉛圧電磁器組成物において、前記第2結晶相の含有割合は2～10モル%であると良い。この形態の無鉛圧電磁器組成物によれば、絶縁特性および圧電特性を更に向上させることができる。

[0011] (3) 上記形態の無鉛圧電磁器組成物において、更に、銅(Cu)、鉄(F

e) および亜鉛 (Zn) のうち少なくとも一種の金属元素を、前記第1結晶相よりも前記第2結晶相に偏在して含有しても良い。この形態の無鉛圧電磁器組成物によれば、圧電特性を更に向上させることができる。

[0012] (4) 上記形態の無鉛圧電磁器組成物において、更に、コバルト (Co)、銅 (Cu)、鉄 (Fe) および亜鉛 (Zn) のうち少なくとも一種の金属元素を、前記第1結晶相よりも前記第2結晶相に偏在して含有しても良い。この形態の無鉛圧電磁器組成物によれば、圧電特性を更に向上させることができる。

[0013] (5) 上記形態の無鉛圧電磁器組成物において、更に、ジルコニウム (Zr) およびカルシウム (Ca) のうち少なくとも一種の金属元素を、前記第2結晶相よりも前記第1結晶相に偏在して含有しても良い。この形態の無鉛圧電磁器組成物によれば、圧電特性を更に向上させることができる。

[0014] (6) 上記形態の無鉛圧電磁器組成物において、前記第2結晶相を形成する化合物は、A-Ti-B-O系複合化合物 (元素Aはアルカリ金属、元素Bはニオブ (Nb) およびタンタル (Ta) のうちの少なくとも一種、元素Aと元素Bとチタン (Ti) の含有量はいずれもゼロで無い) であっても良い。この形態の無鉛圧電磁器組成物によれば、第2結晶相を容易に形成することができる。

[0015] (7) 上記形態の無鉛圧電磁器組成物において、前記元素Aがカリウム (K) であっても良い。この形態の無鉛圧電磁器組成物によれば、第2結晶相を容易に形成することができる。

[0016] (8) 上記形態の無鉛圧電磁器組成物において、前記元素Bがニオブ (Nb) であっても良い。この形態の無鉛圧電磁器組成物によれば、元素Bがタンタル (Ta) である場合と比べて、キュリー温度 (Tc) を高くすることができる。

[0017] (9) 上記形態の無鉛圧電磁器組成物において、前記第2結晶相を形成する化合物は、前記第1結晶相を形成するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物よりも融点が低いと良い。この形態の無鉛圧電磁器組成物に

よれば、第1結晶相における結晶粒子間の隙間に第2結晶相を容易に形成することができる。

[0018] (10) 本発明の他の形態における無鉛圧電磁器組成物は、圧電特性を有するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物からなる結晶粉末と、チタン(Ti)を含有する化合物からなる結晶粉末とを混合し、成形し、焼成してなることを特徴とする。この形態の無鉛圧電磁器組成物によれば、ニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物からなる複数の結晶粒子が堆積した状態で結合した第1結晶相と、チタン(Ti)を含有する化合物からなり、前記第1結晶相の前記複数の結晶粒子間の隙間を埋める第2結晶相とを形成することができる。これによって、第2結晶相を有しない他の無鉛圧電磁器組成物よりも圧電特性を向上させることができる。

[0019] (11) 本発明の一形態における圧電素子は、上記形態の無鉛圧電磁器組成物で形成された圧電磁器と、前記圧電磁器に取り付けられた電極とを備えることを特徴とする。この形態の圧電素子によれば、圧電特性を向上させることができる。

[0020] (12) 本発明の一形態における超音波加工機は、上記形態の圧電素子を備えることを特徴とする。この形態の超音波加工機によれば、加工性能および熱耐久性を向上させることができる。

[0021] (13) 本発明の一形態における超音波駆動デバイスは、上記形態の圧電素子を備えることを特徴とする。この形態の超音波駆動デバイスによれば、駆動性能および熱耐久性を向上させることができる。

[0022] (14) 本発明の一形態におけるセンシングデバイスは、上記形態の圧電素子を備えることを特徴とする。この形態のセンシングデバイスによれば、検出性能および熱耐久性を向上させることができる。

[0023] (15) 本発明の一形態によれば、無鉛圧電磁器組成物の製造方法が提供される。この製造方法は、圧電特性を有するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物からなる第1結晶粉末と、チタン(Ti)を含有する化合物からなる第2結晶粉末とを混合して成形した成形物を作成し、前記成形

物を焼成することによって、前記第 1 結晶粉末の複数の結晶粒子を堆積した状態で結合させた第 1 結晶相を形成しつつ、前記第 2 結晶粉末を溶融させて前記第 1 結晶相の前記複数の結晶粒子間の隙間を埋める第 2 結晶相を形成した無鉛圧電磁器組成物を生成することを特徴とする。この形態の製造方法によれば、第 2 結晶相を有しない他の無鉛圧電磁器組成物よりも圧電特性を向上させた無鉛圧電磁器組成物を得ることができる。

[0024] (16) 本発明の他の形態における無鉛圧電磁器組成物の製造方法は、圧電特性を有するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物からなる第 1 結晶粉末と、チタン (Ti) を含有する化合物からなる第 2 結晶粉末とを混合した粉体を、第 1 の温度で仮焼し、前記第 1 の温度で仮焼した前記粉体を混合して成形した成形物を作成し、前記第 1 の温度よりも高い第 2 の温度で、前記成形物を焼成することによって、前記第 1 結晶粉末の複数の結晶粒子を堆積した状態で結合させた第 1 結晶相を形成しつつ、前記第 2 結晶粉末を溶融させて前記第 1 結晶相の前記複数の結晶粒子間の隙間を埋める第 2 結晶相を形成した無鉛圧電磁器組成物を生成することを特徴とする。この形態の製造方法によれば、第 2 結晶相を有しない他の無鉛圧電磁器組成物よりも圧電特性を一層向上させた無鉛圧電磁器組成物を得ることができる。

[0025] 本発明の形態は、無鉛圧電磁器組成物、圧電素子、超音波加工機、超音波駆動デバイス、センシングデバイス、および無鉛圧電磁器組成物の製造方法の各形態に限るものではなく、例えば、無鉛圧電磁器組成物を用いた他の機器や、そのような他の機器を製造する方法などの種々の形態に適用することも可能である。また、本発明は、前述の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において様々な形態で実施し得ることは勿論である。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]典型的な無鉛圧電磁器組成物の組織構造を示す説明図である。

[図2]圧電素子の製造方法を示す説明図である。

[図3]一実施形態の圧電素子を示す斜視図である。

[図4]一実施形態のセンシングデバイスを示す分解斜視図である。

[図5]一実施形態の超音波駆動デバイスを示す縦断面図である。

[図6]一実施形態の超音波加工機を示す斜視図である。

[図7]副相割合および成分元素が圧電磁器組成物の特性に与える影響に関する実験結果を示す説明図である。

[図8]副相割合による圧電磁器組成物の電圧定数への影響に関する実験結果を示すグラフである。

[図9]副相割合等による転移温度への影響に関する実験結果を示す説明図である。

[図10]母相組成式の係数による圧電磁器組成物の特性への影響に関する実験結果を示す説明図である。

[図11]母相組成式の係数による圧電磁器組成物の圧電定数への影響に関する実験結果を示すグラフである。

[図12]添加金属による圧電磁器組成物の特性への影響に関する実験結果を示す説明図である。

[図13]副相の有無による圧電磁器組成物の絶縁性への影響に関する実験結果を示す説明図である。

[図14]圧電磁器組成物における第2結晶相の分析結果を示す説明図である。

[図15]圧電磁器組成物における第2結晶相の分析結果を示す説明図である。

[図16]添加金属による圧電磁器組成物の特性への影響に関する実験結果を示す説明図である。

[図17]圧電磁器組成物の熱サイクル評価試験結果を示す説明図である。

[図18]副相割合が圧電磁器組成物の特性に与える影響に関する実験結果を示す説明図である。

[図19]副相割合による圧電磁器組成物の空孔率への影響に関する実験結果を示すグラフである。

[図20]副相割合による圧電磁器組成物の電圧定数への影響に関する実験結果を示すグラフである。

[図21]副相割合による圧電磁器組成物の絶縁破壊電圧への影響に関する実験結果を示すグラフである。

[図22]副相割合および製造方法による無鉛圧電磁器組成物の組織構造への影響を示す説明図である。

[図23]圧電磁器組成物の微量元素の分布を示す説明図である。

[図24]圧電素子の製造方法を示す説明図である。

[図25]圧電磁器組成物の特性に関する実験結果を示す説明図である。

[図26]圧電磁器組成物の特性に関する実験結果を示す説明図である。

[図27]振動子の動特性に関する実験結果を示す説明図である。

[図28]振動子の静特性に関する実験結果を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0027] A. 無鉛圧電磁器組成物の構成：

本発明の一実施形態としての圧電磁器組成物は、圧電特性を有する化合物からなる第1結晶相と、圧電特性を有しない化合物からなる第2結晶相とから主になる無鉛圧電磁器組成物である。一実施形態としての典型的な無鉛圧電磁器組成物では、第2結晶相の割合は0モル% (mol%) を超え20モル%未満であり、残部は第1結晶相である。以下では、第1結晶相を「母相」や「KNN相」とも呼び、第2結晶相を「副相」や「NTK相」とも呼ぶ。

[0028] 図1は、典型的な無鉛圧電磁器組成物の組織構造を示す説明図である。図1に示す組織構造は、無鉛圧電磁器組成物をディンプル加工およびイオンミリング加工により薄片化した試料を、透過型電子顕微鏡 (TEM-EDS) で観察したものである。図1では、黒色部分は第1結晶相 (母相) 10を示し、白色部分は第2結晶相 (副相) 20を示す。図1に示すように、第1結晶相10は、複数の結晶粒子が堆積した状態で結合した結晶相であることが好ましく、第2結晶相20は、第1結晶相10における複数の結晶粒子間の隙間を埋める結晶相であることが好ましい。

[0029] 図1に示すような組織構造を有する無鉛圧電磁器組成物は、三次元の網目構造を形成する第2結晶相20が第1結晶相10を拘束して第1結晶相10

に歪みを生じさせるため、圧電性が向上する。また、無鉛圧電磁器組成物を焼結する際に、第1結晶相10よりも低融点の第2結晶相20が液相となって第1結晶相10の隙間を埋め、空孔の形成を抑制するため、焼結性が向上すると共に、絶縁性が向上する。また、第1結晶相10と第2結晶相20との間には絶縁性に差があり、分極時のドメイン構造が細分化されるため、圧電性が向上する。また、第1結晶相10と第2結晶相20の間では熱的な挙動が異なるため、第1結晶相10のみと比較して温度特性が安定化する。

[0030] 第1結晶相10を形成する化合物は、ニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物を使用することが好ましい。なお、「ニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物」という用語は、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物およびタンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物の二種類のペロブスカイト酸化物の総称である。

[0031] 第1結晶相10を形成するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物のアルカリ系成分は、アルカリ金属（K（カリウム）、Na（ナトリウム）、Li（リチウム）など）を少なくとも含み、また、アルカリ土類金属（Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）など）を含み得る。このようなニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物としては、以下の組成式で表されるものが好ましい。

[0032] <好ましい第1結晶相の組成式>



[0033] ここで、元素Eはアルカリ土類金属であるCa（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）のうちの少なくとも一種であり、元素DはNb（ニオブ）およびTa（タンタル）のうちの少なくとも一種であり、a、b、cおよびdは $a + b + c + d = 1$ を満たし、eおよびfは任意の値である。

[0034] 上記組成式において、K（カリウム）、Na（ナトリウム）、Li（リチウム）および元素E（Ca、Sr、Ba）は、ペロブスカイト構造のいわゆるAサイトに配置され、元素D（Nb、Ta）は、ペロブスカイト構造のい

わゆるBサイトに配置される。すなわち、ニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物は、そのAサイトにアルカリ金属（K，Na，Li）の一種以上を少なくとも含むと共にアルカリ土類金属（Ca，Sr，Ba）を含み得るものであり、また、そのBサイトにNb（ニオブ）およびTa（タンタル）の一種以上を含むペロブスカイト酸化物である。

[0035] 上記組成式における係数a～fの値としては、ペロブスカイト構造が成立する値の組み合わせのうちで、無鉛圧電磁器組成物の電気的特性または圧電特性（特に圧電定数 d_{33} ）の観点で好ましい値が選択される。具体的には、係数a～dは、それぞれ $0 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 1$ を満たすが、 $a = b = c = 0$ （すなわち、K（カリウム），Na（ナトリウム）およびLi（リチウム）をいずれも含まない組成物）は除外される。K（カリウム）およびNa（ナトリウム）の係数a，bは、典型的には $0 < a \leq 0.6$ ， $0 < b \leq 0.6$ である。Li（リチウム）の係数cは、ゼロでも良いが、 $0 < c \leq 0.2$ が好ましく、 $0 < c \leq 0.1$ が更に好ましい。元素E（Ca，Sr，Ba）の係数dは、ゼロでも良いが、 $0 < d \leq 0.1$ が好ましく、 $0 < d \leq 0.05$ が更に好ましい。Aサイト全体に対する係数eは、任意であるが、典型的には $0.9 \leq e \leq 1.1$ であり、 $0.97 \leq e \leq 1.08$ が好ましく、 $1.00 \leq e \leq 1.08$ が特に好ましい。

[0036] 上記組成式において、K，Na，Liの価数は+1であり、元素E（Ca，Sr，Ba）の価数は+2であり、元素D（Nb，Ta）の価数は+5であり、O（酸素）の価数は+2である。係数fは、第1結晶相10がペロブスカイト酸化物を構成するような任意の値を取り、係数fの典型的な値は約3である。組成物の電気的な中和条件から、係数a～fは、次の（1）式にて表すことが可能である。

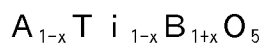
$$[0037] \quad (a + b + c + 2 \cdot d) \cdot e + 5 = 2 \cdot f \quad \cdots (1)$$

[0038] なお、第1結晶相10の典型的な組成は、 $(K, Na, Li, Ca)_{1.07}NbO_{3.06}$ である（係数a～dは省略）。この第1結晶相10は、K（カリウム），Na（ナトリウム）およびNb（ニオブ）を主な金属成分としているの

で、その材料を「KNN材」とも呼び、第1結晶相10を「KNN相」とも呼ぶ。なお、この例のように、元素EとしてCa（カルシウム）を選択し、元素DとしてNb（ニオブ）を選択すれば、安価で特性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。

[0039] 第2結晶相20を形成する化合物は、チタン（Ti）を含有する化合物を使用することが好ましく、例えば、以下の組成式で表されるものが好ましい。

[0040] <好ましい第2結晶相の組成式>



[0041] ここで、元素Aはアルカリ金属（K（カリウム）、Rb（ルビジウム）、Cs（セシウム）など）のうちの少なくとも一種であり、元素BはNb（ニオブ）およびTa（タンタル）のうちの少なくとも一種であり、xは任意の値である。但し、係数xは、 $0 \leq x \leq 0.15$ を満たすことが好ましい。係数xがこの範囲の値を取れば、第2結晶相20の構造が安定し、均一な結晶相を得ることができる。

[0042] 上記組成式に従った具体的な第2結晶相20としては、 $KTiNbO_5$ 、 $K_{0.90}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_5$ 、 $K_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$ 、 $RbTiNbO_5$ 、 $Rb_{0.90}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_5$ 、 $Rb_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$ 、 $CsTiNbO_5$ 、 $Cs_{0.90}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_5$ 、 $Cs_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$ 、 $KTiTaO_5$ 、 $CsTiTaO_5$ などを使用可能である。なお、第2結晶相20の構造的な安定性の観点から、係数xは、元素AがK（カリウム）またはRb（ルビジウム）の場合には $0 \leq x \leq 0.15$ を満たすことが好ましく、元素AがCs（セシウム）の場合には $0 \leq x \leq 0.10$ を満たすことが好ましい。元素AとしてK（カリウム）を選択し、元素BとしてNb（ニオブ）を選択すれば、安価で特性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。

[0043] この第2結晶相20は、圧電特性を有していないが、第1結晶相10と混在することによって焼結性を向上せしめ、加えて絶縁性も向上させる。また、 -50°C から $+150^\circ\text{C}$ の間に相転移点を生じさせないようにする働きに

も寄与していると思われる。第2結晶相20は層状構造化合物（または層状化合物）であり、層状構造化合物である点が、圧電磁器組成物の絶縁性の向上および相転移点を生じさせないようにする働きに寄与しているものと推定される。なお、第2結晶相20が安定した構造を有する点については、H. Rebbah et al., Journal of Solid State Chemistry, Vol.31, p.321-328, 1980に開示されており、その開示の全体が参照によってここに組み込まれる。

[0044] 第2結晶相20の含有割合は、0モル%を超え20モル%未満でも良いが、2モル%以上15モル%以下であることが好ましく、2モル%以上10モル%以下であることが更に好ましい。第2結晶相20を有しない組成物（第1結晶相10のみの組成物）は、 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の間で急激な特性の変動が見られる傾向がある。また、第2結晶相20の含有割合が10モル%を超えると、圧電特性（特に圧電定数 d_{33} ）が低下する可能性がある。

[0045] 第2結晶相20の典型的な組成は、 $\text{K}_{0.85}\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_5$ である。この第2結晶相20は、Nb（ニオブ）、Ti（チタン）およびK（カリウム）を主な金属成分としているので、その材料を「NTK材」とも呼び、第2結晶相20を「NTK相」とも呼ぶ。

[0046] 好ましい第2結晶相20としては、上述した $\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_5$ で表される結晶相の他に、 $\text{A}_1\text{Ti}_3\text{B}_1\text{O}_9$ で表される結晶相も利用可能である。なお、通常では係数1を省略するが、本明細書では、上述した $\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_5$ で表される結晶相との違いを明確にするために、意図的に係数1を記載する場合がある。なお、以下では、 $\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_5$ で表される結晶相を、「NTK 1115相」または単に「1115相」とも呼び、 $\text{A}_1\text{Ti}_3\text{B}_1\text{O}_9$ で表される結晶相を「NTK 1319相」または単に「1319相」とも呼ぶ。

[0047] $\text{A}_1\text{Ti}_3\text{B}_1\text{O}_9$ で表される結晶相においても、元素Aはアルカリ金属（K（カリウム）、Rb（ルビジウム）、Cs（セシウム）等）のうちの少なくとも一種であり、元素BはNb（ニオブ）およびTa（タンタル）のうちの少なくとも一種である。 $\text{A}_1\text{Ti}_3\text{B}_1\text{O}_9$ で表される第2結晶相20も、圧電特性を有していないが、第1結晶相10と混在することによって焼結性を向上せ

しめ、加えて絶縁性も向上させる。また、 -50°C から $+150^{\circ}\text{C}$ の間に相転移点を生じさせないようにする働きにも寄与していると思われる。

[0048] $\text{A}_1\text{T i}_3\text{B}_1\text{O}_9$ で表される第2結晶相20の含有割合も、0モル%を超え20モル%未満でも良いが、2モル%以上15モル%以下であることが好ましく、2モル%以上10モル%以下であることが更に好ましい。第2結晶相20を有しない組成物（第1結晶相10のみの組成物）は、 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の間で急激な特性の変動が見られる傾向がある。また、第2結晶相20の含有割合が10モル%を超えると、圧電特性（特に圧電定数 d_{33} ）が低下する可能性がある。

[0049] $\text{A}_{1-x}\text{T i}_{1-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_5$ で表される結晶相と、 $\text{A}_1\text{T i}_3\text{B}_1\text{O}_9$ で表される結晶相は、いずれも元素A（アルカリ金属）と、T i（チタン）と、元素B（NbおよびTaのうちの少なくとも一種）との複合酸化物である点で共通している。このように、元素AとT i（チタン）と元素Bとの複合酸化物を「A-T i-B-O系複合酸化物」と呼ぶ。本発明において、第2結晶相20としては、A-T i-B-O系複合酸化物（元素Aはアルカリ金属、元素BはNbおよびTaのうちの少なくとも一種、元素Aと元素BとT iの含有量はいずれもゼロで無い）を利用することが可能である。特に、それ自身では圧電特性を有しておらず、第1結晶相10と混在することによって焼結性を向上せしめ、加えて絶縁性も向上させ、また、 -50°C から $+150^{\circ}\text{C}$ の間に相転移点を生じさせないようにするA-T i-B-O系複合酸化物を利用することが好ましい。

[0050] 本発明の実施形態としての無鉛圧電磁器組成物は、Cu（銅）、Ni（ニッケル）、Co（コバルト）、Fe（鉄）、Mn（マンガン）、Cr（クロム）、Zr（ジルコニウム）、Ag（銀）、Zn（亜鉛）、Sc（スカンジウム）、Bi（ビスマス）のうちの少なくとも一種の金属元素を含有しても良い。これらの金属元素を添加した場合、優れた特性（特に圧電定数 d_{33} ）を有する無鉛圧電磁器組成物を得ることが可能である。これらの添加金属の含有割合の合計値は、5モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であ

ることが更に好ましい。添加金属の含有割合の合計値が5モル%を超えると、圧電特性が却って低下する可能性がある。なお、二種類以上の金属を添加する場合には、添加金属一種類当たりの含有割合を1モル%未満とすることが好ましい。添加金属一種類当たりの含有割合が1モル%を超える場合にも、圧電特性が低下する可能性がある。

[0051] B. 圧電素子の製造方法：

B 1. 第1の製造方法：

図2は、圧電素子の製造方法を示す説明図である。図2の製造方法による圧電素子は、無鉛圧電磁器組成物で形成された圧電磁器を備える機器である。

[0052] 図2に示すように、工程T 1 1 0では、母相（KNN相）の原料として、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 $CaCO_3$ 粉末、 $SrCO_3$ 粉末、 $BaCO_3$ 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末などの原料のうちから必要なものを選択し、母相の組成式における係数a～eの値に応じて秤量する。そして、これらの原料粉末にエタノールを加え、ボールミルにて好ましくは15時間以上湿式混合してスラリーを得る。工程T 1 2 0では、スラリーを乾燥して得られた混合粉末を、例えば大気雰囲気下600～1000℃で1～10時間仮焼して母相仮焼物を生成する。

[0053] 工程T 1 3 0では、副相（NTK相）の原料として、 K_2CO_3 粉末、 Rb_2CO_3 粉末、 Cs_2CO_3 粉末、 TiO_2 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末などのうちから必要なものを選択し、副相の組成式における係数xの値に応じて秤量する。そして、これらの原料粉末にエタノールを加えてボールミルにて好ましくは15時間以上湿式混合してスラリーを得る。工程T 1 4 0では、スラリーを乾燥して得られた混合粉末を、例えば大気雰囲気下600～1000℃で1～10時間仮焼して仮焼物とし、副相仮焼物を生成する。

[0054] 工程T 1 5 0では、母相仮焼物および副相仮焼物をそれぞれ秤量し、ボールミルにて、分散剤、バインダおよびエタノールを加え粉砕および混合してスラリーとする。また、添加金属を加える場合には、 CuO 粉末、 Fe_2O_3 粉

末、 NiO 粉末、 Ag_2O 粉末、 ZrO_2 粉末、 ZnO 粉末、 MgO 粉末、 Sc_2O_3 粉末、 Bi_2O_3 粉末、 Cr_2O_3 粉末、 MnO_2 粉末、 CoO 粉末等のうちから必要なものを選択し、秤量してスラリーに混合する。なお、このスラリーを、もう一度仮焼して粉砕、混合しても良い。

[0055] なお、工程T150において、添加金属は金属酸化物として添加されるが、上述した添加金属の好ましい含有量は、金属単体としてのモル%に換算した値である。添加金属は、添加金属のみを含む金属酸化物としてでは無く、アルカリ土類金属と添加金属とを含む酸化物 EMO_3 （元素EはCa, Sr, Baの少なくとも一種、元素Mは添加金属）として、工程T150において第1結晶相（母相）および第2結晶相（副相）に混合しても良い。この第3成分としての酸化物 EMO_3 に含まれる元素E（アルカリ土類金属元素）は、焼成後の圧電磁器においては、第1結晶相における元素Eとして利用される。

[0056] 工程T150では、母相仮焼物および副相仮焼物から得られたスラリーを、乾燥し、造粒し、例えば圧力20MPaで一軸プレスを行い、所望の形状（例えば、円板状または円柱状）に成形する。その後、例えば圧力150MPaで、CIP処理（冷間静水圧成形処理）を行ってCIPプレス体を得る。

[0057] 工程T160では、工程T150で得られたCIPプレス体を、例えば大気雰囲気下900～1300℃で1～10時間保持して焼成することによって、無鉛圧電磁器組成物で形成された圧電磁器を得る。この焼成は、還元雰囲気および O_2 雰囲気で行っても良い。副相のNTK材は母相のKNN材よりも融点が低いことから、工程T160の焼成中には、母相のKNN材からなる複数の結晶粒子は、粒子状態を保ちながら溶融して、堆積した状態で隣接する結晶粒子同士で結合し、副相のNTK材は、溶融して液相となって、KNN材からなる複数の結晶粒子間に形成される隙間に流れ込み、その隙間を埋める。

[0058] 工程T170では、工程T160で得られた圧電磁器を、圧電素子に要求

される寸法精度に従って加工する。工程 T 1 8 0 では、こうして得られた圧電磁器に電極を取り付け、工程 T 1 9 0 で分極処理を行う。

[0059] 上述した製造方法によれば、第 2 結晶相を有しない他の無鉛圧電磁器組成物よりも圧電特性を向上させた無鉛圧電磁器組成物を得ることができる。なお、上述した製造方法は一例であり、圧電素子を製造するための他の種々の工程や処理条件を利用可能である。なお、図 2 の製造方法のように、母相仮焼物と副相仮焼物とを混合して焼成する製造方法を「二相制御法」とも呼ぶ。

[0060] B 2. 第 2 の製造方法：

図 2 4 は、圧電素子の製造方法を示す説明図である。図 2 4 の製造方法による圧電素子は、無鉛圧電磁器組成物で形成された圧電磁器を備える機器である。

[0061] 図 2 4 に示すように、工程 T 2 1 0 では、母相（KNN 相）の原料として、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 $CaCO_3$ 粉末、 $SrCO_3$ 粉末、 $BaCO_3$ 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末などの原料のうちから必要なものを選択し、母相の組成式における係数 a ~ e の値に応じて秤量する。そして、これらの原料粉末にエタノールを加え、ボールミルにて好ましくは 15 時間以上湿式混合してスラリーを得る。工程 T 2 2 0 では、スラリーを乾燥して得られた混合粉末を、例えば大気雰囲気下 600 ~ 1000 °C で 1 ~ 10 時間仮焼して母相仮焼物を生成する。

[0062] 工程 T 2 3 0 では、副相（NTK 相）の原料として、 K_2CO_3 粉末、 Rb_2CO_3 粉末、 Cs_2CO_3 粉末、 TiO_2 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末などのうちから必要なものを選択し、副相の組成式における係数 x の値に応じて秤量する。そして、これらの原料粉末にエタノールを加えてボールミルにて好ましくは 15 時間以上湿式混合してスラリーを得る。工程 T 2 4 0 では、スラリーを乾燥して得られた混合粉末を、例えば大気雰囲気下 600 ~ 1000 °C で 1 ~ 10 時間仮焼して仮焼物とし、副相仮焼物を生成する。

[0063] 工程 T 2 5 2 では、母相仮焼物および副相仮焼物をそれぞれ秤量し、ボー

ルミルにて、エタノールを加え粉碎および混合してスラリーとする。工程 T 2 5 4 では、スラリーを乾燥して得られた混合粉末を、大気雰囲気下にて、第 1 の温度（例えば、6 0 0 ~ 1 0 0 0 °C）で、1 ~ 1 0 時間仮焼して仮焼物とし、混合仮焼物を生成する。仮焼（工程 T 2 5 4）における第 1 の温度は、副相仮焼物に由来する粉末が焼結する温度よりも低い温度である。

[0064] 工程 T 2 5 8 では、混合仮焼物を秤量し、ボールミルにて、分散剤、バインダおよびエタノールを加え粉碎および混合してスラリーとする。また、添加金属を加える場合には、C u O 粉末、F e₂O₃粉末、N i O 粉末、A g₂O 粉末、Z r O₂粉末、Z n O 粉末、M g O 粉末、S c₂O₃粉末、B i₂O₃粉末、C r₂O₃粉末、M n O₂粉末、C o O 粉末等のうちから必要なものを選択し、秤量してスラリーに混合する。

[0065] なお、工程 T 2 5 8 において、添加金属は金属酸化物として添加されるが、上述した添加金属の好ましい含有量は、金属単体としてのモル%に換算した値である。添加金属は、添加金属のみを含む金属酸化物としてではなく、アルカリ土類金属と添加金属とを含む酸化物 E M O₃（元素 E は C a, S r, B a の少なくとも一種、元素 M は添加金属）として、工程 T 2 5 8 において第 1 結晶相（母相）および第 2 結晶相（副相）に混合しても良い。この第 3 成分としての酸化物 E M O₃に含まれる元素 E（アルカリ土類金属元素）は、焼成後の圧電磁器においては、第 1 結晶相における元素 E として利用される。

[0066] 工程 T 2 5 8 では、母相仮焼物および副相仮焼物から得られたスラリーを、乾燥し、造粒し、例えば圧力 2 0 M P a で一軸プレスを行い、所望の形状（例えば、円板状または円柱状）に成形する。その後、例えば圧力 1 5 0 M P a で、C I P 処理（冷間静水圧成形処理）を行って C I P プレス体を得る。

[0067] 工程 T 2 6 0 では、工程 T 2 5 8 で得られた C I P プレス体を、大気雰囲気下にて、仮焼（工程 T 2 5 4）における第 1 の温度よりも高い第 2 の温度（例えば、9 0 0 ~ 1 3 0 0 °C）で、1 ~ 1 0 時間保持して焼成することに

よって、無鉛圧電磁器組成物で形成された圧電磁器を得る。この焼成は、還元雰囲気および O_2 雰囲気で行っても良い。副相のNTK材は母相のKNN材よりも融点が低いことから、工程T260の焼成中には、母相のKNN材からなる複数の結晶粒子は、粒子状態を保ちながら溶融して、堆積した状態で隣接する結晶粒子同士で結合し、副相のNTK材は、溶融して液相となっており、KNN材からなる複数の結晶粒子間に形成される隙間に流れ込み、その隙間を埋める。

[0068] 工程T270では、工程T260で得られた圧電磁器を、圧電素子に要求される寸法精度に従って加工する。工程T280では、こうして得られた圧電磁器に電極を取り付け、工程T290で分極処理を行う。

[0069] 上述した製造方法によれば、第2結晶相を有しない他の無鉛圧電磁器組成物よりも圧電特性を一層向上させた無鉛圧電磁器組成物を得ることができる。なお、上述した製造方法は一例であり、圧電素子を製造するための他の種々の工程や処理条件を利用可能である。なお、図24の製造方法のように、母相仮焼物と副相仮焼物とを混合して焼成する製造方法を「二相制御法」とも呼ぶ。

[0070] C. 無鉛圧電磁器組成物を用いた機器：

C1. 圧電素子：

図3は、一実施形態の圧電素子100を示す斜視図である。図3の圧電素子100は、図2の製造方法で製造され、圧電磁器110と、二つの電極120、130とを備える。圧電素子100の圧電磁器110は、無鉛圧電磁器組成物で形成され、図3の例では、その形状は円板状である。圧電素子100の二つの電極120、130は、圧電磁器110を間に挟み込む状態で取り付けられ、図3の例では、その形状は圧電磁器110と同様に円板状であり、圧電磁器110の両端面にそれぞれ取り付けられている。

[0071] 上述した圧電素子100によれば、圧電特性を向上させることができる。なお、圧電素子の構成は、図3の構成に何ら限定されるものではなく、様々な構成で実施し得ることは勿論である。

[0072] C 2. センシグデバイス :

図4は、一実施形態のセンシグデバイス200を示す分解斜視図である。センシグデバイス200は、図2の製造方法による圧電素子を用いた検出装置であり、図4の例では、いわゆる非共振型ノックセンサである。センシグデバイス200は、主体金具210と、絶縁スリーブ220と、絶縁板230と、圧電素子240と、絶縁板250と、特性調整用ウエイト260と、ワッシャ270と、ナット280と、ハウジング290とを備える。

[0073] センシグデバイス200の主体金具210は、透孔210aが貫設された円筒状の筒体212と、その筒体212の一方の端部周縁から鰐状に突設された座面部分214とから構成される。筒体212の二つの端部のうち、座面部分214側とは反対側の端部の外周には、ネジ山210bが刻設されている。筒体212および座面部分214の周縁部には、ハウジング290との密着性を高めるための溝210c、210dがそれぞれ刻設されている。主体金具210の各部は、適宜な製造方法（鋳造、鍛造、削り出し加工など）を用いて一体形成されている。主体金具210の表面には、耐食性を向上させるためにメッキ処理（亜鉛クロモートメッキなど）が施されている。

[0074] センシグデバイス200の絶縁スリーブ220は、中空円筒状を成し、絶縁材料（P E TやP B T等の各種プラスチック材料、ゴム材料など）によって形成されている。センシグデバイス200の絶縁板230、250は、中空円板状を成し、絶縁材料（P E TやP B T等の各種プラスチック材料、ゴム材料など）によって形成されている。

[0075] センシグデバイス200の圧電素子240は、図2の製造方法によって製造され、振動を検出する振動検出手段として機能する。圧電素子240は、二つの薄板電極242、246の間に圧電磁器244を積層して構成され、全体として中空円板状を成している。

[0076] センシグデバイス200の特性調整用ウエイト260は、中空円板状を成し、真鍮などの各種金属材料によって形成されている。センシグデバイス200のワッシャ270およびナット280は、各種金属材料によって形成

成されている。

[0077] センシングデバイス200では、主体金具210の筒体212には絶縁スリーブ220が嵌合され、その絶縁スリーブ220には、絶縁板230、圧電素子240、絶縁板250、特性調整用ウェイト260が順に嵌合されている。この状態で、主体金具210の筒体212におけるネジ山210bには、ワッシャ270を挟んでナット280が螺合されている。これによって、主体金具210の座面部分214とナット280との間には、絶縁板230、圧電素子240、絶縁板250、特性調整用ウェイト260、ワッシャ270が挟持された状態で固定される。このように各種部品が固定された主体金具210には、射出成形された絶縁材料（PAなどの各種プラスチック材料）によってハウジング290が形成され、主体金具210に固定された各種部品は、ハウジング290によって覆われる。

[0078] センシングデバイス200における圧電素子240は、絶縁スリーブ220、絶縁板230、250、およびハウジング290によって取り囲まれ、主体金具210および特性調整用ウェイト260から電氣的に絶縁されている。圧電素子240の二つの薄板電極242、246にはそれぞれリード線（図示しない）が電氣的に接続され、ハウジング290の外部へと導出されている。

[0079] 上述したセンシングデバイス200によれば、圧電特性に優れた圧電素子240を用いるため、検出性能および熱耐久性を向上させることができる。その結果、検出誤差や検出誤りを抑制することができる。なお、センシングデバイスの構成は、図4の構成に何ら限定されるものではなく、ノックセンサの他、超音波センサ、振動センサなど、様々な構成で実施し得ることは勿論である。

[0080] C3. 超音波駆動デバイス：

図5は、一実施形態の超音波駆動デバイス300を示す縦断面図である。超音波駆動デバイス300は、図2の製造方法による圧電素子を用いた駆動装置であり、図5の例では、いわゆるランジュバン型超音波振動子である。

超音波駆動デバイス 300 は、圧電素子対 310 と、前面板 320 と、裏打板 330 と、中心ボルト 340 とを備える。

[0081] 超音波駆動デバイス 300 の圧電素子対 310 は、前面板 320 と裏打板 330 との間に挟持され、中心ボルト 340 によって一体に結合されている。圧電素子対 310 は、中空円板状に形成された二つの圧電素子 312, 314 と、二つの電極板 313, 315 とを備える。圧電素子対 310 の各部品は、前面板 320 側から裏打板 330 へ向けて、圧電素子 312, 電極板 313, 圧電素子 314, 電極板 315 の順に配設されている。圧電素子 312, 314 は、図 2 の製造方法によって製造され、振動を発生させる駆動手段として機能する。

[0082] 超音波駆動デバイス 300 の前面板 320 および裏打板 330 は、円柱状の金属ブロック（例えば、鉄、アルミニウム）から成る。前面板 320 は、圧電素子 312 の直径よりも大きな径を有し、圧電素子 312 に当接する側には、圧電素子 312 の直径と同等の径にまで縮径する円錐部 322 が設けられている。裏打板 330 は、圧電素子 314 の直径よりも大きな径を有し、電極板 315 を介して圧電素子 314 に当接する側には、圧電素子 314 の直径と同等の径にまで縮径する円錐部 332 が設けられている。前面板 320 の径は、裏打板 330 の径と略同一である。

[0083] 前面板 320 における圧電素子対 310 側とは反対側の端部は、超音波を放射する超音波放射面 328 を構成する。裏打板 330 における圧電素子対 310 側とは反対側の端部には、超音波駆動デバイス 300 の軸線方向に沿って盲端孔 338 が形成されている。超音波駆動デバイス 300 の軸線方向に沿った全長は、共振周波数の $3/2$ 波長の共振長に略一致する。

[0084] 上述した超音波駆動デバイス 300 によれば、圧電特性に優れた圧電素子 312, 314 を用いるため、駆動性能および熱耐久性を向上させることができる。その結果、安定した周波数で超音波を発生させることができる。なお、超音波駆動デバイスの構成は、図 5 の構成に何ら限定されるものではなく、超音波振動子の他、超音波アクチュエータ、超音波モータなど、様々な

構成で実施し得ることは勿論である。

[0085] C 4. 超音波加工機：

図 6 は、一実施形態の超音波加工機 400 を示す斜視図である。超音波加工機 400 は、図 2 の製造方法による圧電素子を用いた加工装置であり、図 6 の例では、被加工対象を切削する切削工具である。超音波加工機 400 は、基材 410 と、圧電素子 420 と、砥石部 430 と、スピンドル 440 と、取り付け治具 450 とを備える。

[0086] 超音波加工機 400 の基材 410 は、円板状を成し、その外周には砥石部 430 が形成されている。基材 410 の中心は、取り付け治具 450 によってスピンドル 440 に固定されている。

[0087] 超音波加工機 400 の圧電素子 420 は、図 2 の製造方法によって製造され、環状を成し、基材 410 の両面に埋め込まれ、振動を発生させる駆動手段として機能する。圧電素子 420 の駆動方向は、基材 410 の中心から外周に向かう放射方向である。圧電素子 420 によって振動を発生させつつ、スピンドル 440 をその軸線方向を中心に回転させた状態で、基材 410 の外周に形成された砥石部 430 を被加工対象に押し当てることによって、その被加工対象を切削することができる。

[0088] 上述した超音波加工機 400 によれば、圧電特性に優れた圧電素子 420 を用いるため、加工性能および熱耐久性を向上させることができる。なお、超音波加工機の構成は、図 6 の構成に何ら限定されるものではなく、切削工具の他、ボンディング装置（ボンダ）、超音波接合装置、超音波洗浄機など、様々な構成で実施し得ることは勿論である。

[0089] 本発明の実施形態における圧電磁器組成物および圧電素子は、振動検知用途、圧力検知用途、発振用途および圧電デバイス用途などに広く用いることが可能である。例えば、センサ、振動子、アクチュエータおよびフィルタ等の圧電デバイス、並びに、高電圧発生装置、マイクロ電源、各種駆動装置、位置制御装置、振動抑制装置、流体吐出装置（塗料吐出装置、燃料吐出装置など）に利用することができる。また、本発明の実施形態における圧電磁器

組成物および圧電素子は、特に、優れた熱耐久性が要求される用途（例えば、ノックセンサ、燃焼圧センサ）に好適である。

実施例

[0090] 図7は、副相割合および成分元素が圧電磁器組成物の特性に与える影響に関する実験結果を示す説明図である。図7には、本発明の実施例を含む複数のサンプル組成物の特性に関する実験結果を示した。この実験結果からは、副相割合が圧電磁器組成物の特性に与える影響を評価可能である。また、副相の成分元素B（Nb，Ta）の種類と、主相の成分元素E（Ca，Sr，Ba）の種類についても、圧電磁器組成物の特性に与える影響を評価可能である。

[0091] 図7のサンプルS01～S04は、比較例として作成したサンプルである。サンプルS01，S02は、第2結晶相のみで構成されている。これらのサンプルS01，S02を作成する際には、まず、 K_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 TiO_2 粉末の各々を、第2結晶相の組成式における係数xが図7に示す量比となるように秤量した。そして、これらの粉末にエタノールを加えてボールミルにて15時間湿式混合してスラリーを得た。その後、スラリーを乾燥して得られた混合粉末を、大気雰囲気下600～1000℃で1～10時間仮焼して仮焼物とした。この仮焼物をボールミルにて、分散剤、バインダおよびエタノールを加えて粉碎・混合してスラリーとした。その後、このスラリーを乾燥し、造粒し、圧力20MPaで一軸プレスを行い、円板状（直径20mm、厚さ2mm）形状に成形した。その後、圧力150MPaでCIP処理を行い、得られたCIPプレス体を大気雰囲気下900～1300℃で1～10時間保持して焼成した。

[0092] サンプルS03，S04は、第1結晶相のみで構成されている。これらのサンプルS03，S04を作成する際には、まず、 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末の各々を、第1結晶相の組成式における係数a，b，c，d，eの各々が図7の量比となるように秤量した。これらの粉末にエタノールを加えてボールミルにて15時間湿式混合してスラリー

- を得た。その後、スラリーを乾燥して得られた混合粉末を大気雰囲気下600～1000℃で1～10時間仮焼して仮焼物とした。この仮焼物をボールミルにて、分散剤、バインダおよびエタノールを加えて粉碎・混合してスラリーとした。その後、このスラリーを乾燥し、造粒し、圧力20MPaで軸プレスを行い、円板状（直径20mm、厚さ2mm）形状に成形した。その後、圧力150MPaでCIP処理を行い、得られたCIPプレス体を大気雰囲気下900～1300℃で1～10時間保持して焼成した。
- [0093] サンプルS05～S15は、第1結晶相と第2結晶相の両方を含有する組成物である。これらのサンプルS05～S15は、前述した図2の工程T110～T160に従ってそれぞれ作成した。なお、工程T150における成形後の形状は、円板状（直径20mm、厚さ2mm）とした。
- [0094] これらのサンプルS01～S15について、図2の工程T170～T190の処理を行って、圧電素子100（図3）をそれぞれ作成した。こうして得られた各サンプルの圧電素子100について、圧電磁器110の電気的特性（比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ）および圧電特性（圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 k_r ）を測定し、図7に示す結果を得た。
- [0095] 第2結晶相のみで構成されているサンプルS01、S02は、圧電特性を有していない。これらの2つのサンプルS01、S02は、第2結晶相の組成式の係数 $\times$ の値が互いに異なっているが、両者の比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ に差は無い。したがって、第1結晶相と第2結晶相の両方を含有する圧電磁器組成物においても、第2結晶相の組成式の係数 $\times$ が、圧電磁器組成物の電気的特性や圧電特性に与える影響は小さいものと推定される。この意味では、係数 $\times$ は、第2結晶相として安定した均一な結晶相が得られるような任意の値で良い。
- [0096] 第1結晶相のみで構成されているサンプルS03、S04は、圧電特性を有している。これらのサンプルS03、S04は、いずれも元素E（Ca，Sr，Ba）を含まない点では共通している。但し、サンプルS03がL！を含まないのに対して、サンプルS04はL！を含んでいる点で両

者は互いに異なっている。なお、第1結晶相の元素DはNb（ニオブ）である。サンプルS03、S04は、電気的特性（比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ）および圧電特性（圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 kr ）に関して大きな差は無い。但し、Liを含むサンプルS04の方が、Liを含まないサンプルS03よりも圧電定数 d_{33} がやや大きい点で好ましい。この点を考慮すると、第1結晶相と第2結晶相の両方を含有する圧電磁器組成物においても、第1結晶相がLiを含むことが好ましい。

[0097] サンプルS05は、第1結晶相に第2結晶相を5モル%加えた組成物である。第1結晶相は元素E（Ca, Sr, Ba）を含んでおらず、第2結晶相の組成式の係数 x はゼロである。このサンプルS05は、サンプルS01とサンプルS04の組み合わせに相当する。第1結晶相のみのサンプルS04の特性と比較すると、サンプルS05は、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ と圧電定数 d_{33} が極めて大きな値を示しており、圧電磁器組成物として好ましい特性を有している。また、サンプルS05は、電気機械結合係数 kr がサンプルS04より大きい点でも優れている。

[0098] サンプルS06～S12は、副相割合を3モル%から20モル%まで変化させた組成物である。第1結晶相の組成は、いずれも $(K_{0.421}Na_{0.518}Li_{0.022}Ca_{0.039})_{1.07}NbO_{3.06}$ である。第2結晶相の組成は、いずれも $K_{0.85}Ti_{0.85}B_{1.15}O_5$ である。サンプルS06～S12の比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ は、比較例のサンプルS04に比べて十分に大きい点でいずれも好ましい。比誘電率の観点からは、副相割合は3～10モル%の範囲が好ましく、3～6モル%の範囲が更に好ましい。

[0099] サンプルS06～S11は、圧電定数 d_{33} が比較例のサンプルS04に比べて十分に大きい点でも好ましい。副相割合が20モル%であるサンプルS12は、圧電定数 d_{33} が比較例のサンプルS04よりも小さい点で好ましくない。

[0100] 図8は、副相割合による圧電磁器組成物の電圧定数 d_{33} への影響に関する実験結果を示すグラフである。図8には、サンプルS06～S12に関する圧

電定数 d_{33} の変化を示した。横軸は副相割合であり、縦軸は圧電定数 d_{33} である。このグラフから理解できるように、圧電定数 d_{33} の観点からは、副相割合は 3～15 モル%の範囲が好ましく、3～10 モル%の範囲が更に好ましく、4～6 モル%の範囲が最も好ましい。

[0101] サンプル S06～S11 の電気機械結合係数 kr (図 7) は、比較例のサンプル S04 と同等以上であり、いずれも好ましい。副相割合が 20 モル%であるサンプル S12 は、電気機械結合係数 kr が比較例のサンプル S04 よりもかなり小さい点で好ましくない。電気機械結合係数の観点からは、副相割合は 3～10 モル%の範囲が好ましく、4～6 モル%の範囲が更に好ましい。

[0102] サンプル S05 とサンプル S08 は、副相割合が 5 モル%である点で共通している。両者の大きな差異は、サンプル S05 の第 1 結晶相が元素 E (Ca, Sr, Ba) を全く含んでいないのに対して、サンプル S08 の第 1 結晶相が元素 E として Ca (カルシウム) を含んでいる点である。なお、サンプル S05, S08 では、第 2 結晶相の組成式の係数 x の値も異なるが、サンプル S01, S02 に関して考察したように、係数 x の値の差異が圧電磁器組成物の特性に与える影響は比較的小さいものと推定される。サンプル S05, S08 のうちで、第 1 結晶相が Ca (カルシウム) を含有しているサンプル S08 の方が、比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 、圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 kr のいずれにおいても優れている。したがって、第 1 結晶相は、成分元素 E として Ca を含有することが好ましい。同様に、成分元素 E として、他のアルカリ土類元素 (Sr や Ba 等) を含有する場合にも、同様な効果が期待できる。

[0103] なお、比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 、圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 kr の 3 つの特性のうちのいずれが重要となるかは、圧電磁器組成物の用途によって異なる。例えば、比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ が大きな組成物は、コンデンサに適している。また、圧電定数 d_{33} が大きな組成物は、アクチュエータやセンサに適している。また、電気機械結合係数 kr が大きな組成物は、圧電トランスやアクチュ

エータに適している。各用途に適した圧電磁器組成物は、その用途に応じて要求される特性に応じてそれぞれ決定される。

- [0104] 図7のサンプルS 1 3, S 1 4は、主に第2結晶相の元素B (Nb, Ta)の影響を調べるためのサンプルである。これらは、比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 、圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 kr のいずれに関しても大きな差異が無い。したがって、元素Bとしては、NbおよびTaのいずれも好ましいことが理解できる。
- [0105] また、サンプルS 1 4は、サンプルS 0 8に近い組成を有する。すなわち、両者は、主として第1結晶相の成分元素EとしてのCaの量が異なり、これに応じてKとNaの量が異なるだけであり、他の組成はほぼ同一である。両者の特性を比較すると、比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ に関してはCaがより多いサンプルS 1 4の方が好ましいが、圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 kr に関してはCaがより少ないサンプルS 0 8の方が好ましい。
- [0106] サンプルS 1 5は、第1結晶相の成分元素Eとして、CaおよびSrを等量（同一のat%ずつ）使用しており、他の点では、サンプルS 0 8に近い組成を有している。サンプルS 1 5は、サンプルS 0 8に比べると比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 、圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 kr の各点でいずれもやや劣っている。しかし、サンプルS 1 5は、比較例のサンプルS 0 4に比べれば、比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ および圧電定数 d_{33} が十分に大きい点で好ましい。このように、第1結晶相の成分元素Eとして、アルカリ土類金属であるCaおよびSrのいずれを使用しても好ましい組成物が得られる。したがって、CaおよびSrの代わりに（あるいはCaおよびSrと共に）、Baを使用しても、近似した特性が得られるものと期待できる。但し、成分元素EとしてCaを使用すれば、安価で特性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。
- [0107] 図9は、副相割合等による転移温度への影響に関する実験結果を示す説明図である。図9には、図7と同じサンプルS 0 1～S 1 5に関し、キュリー点と、室温相転移の有無に関する評価試験結果とを示した。サンプルS 0 5～S 1 5は、キュリー点が300～350℃の範囲にある。一般に、圧電磁

器組成物のキュリー点は300℃以上あれば十分であり、したがって、サンプルS05～S15はいずれも十分に高いキュリー点を有している。なお、キュリー点は、主として第1結晶相の特性に応じて決まるので、副相の組成や副相割合が多少変化しても、圧電磁器組成物全体のキュリー点はそれほど大きく変動しないものと推定される。ところで、第2結晶相の成分元素BとしてNbを使用したサンプルS05～S12、S14～S15は、Taを使用したサンプルS13よりもキュリー点が高い。したがって、キュリー点に関しては、第2結晶相の成分元素Bとして、TaよりもNbを使用することが好ましい。

[0108] 室温相転移の有無の評価試験としては、-50℃から+150℃の範囲で環境温度を徐々に変化させながら、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ を測定した。一般に、或る温度範囲内で相転移がある圧電磁器組成物は、その範囲内での温度変化に応じて、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ が明確なピークを有する急激な変化を示す。一方、その温度範囲内で相転移が無い圧電磁器組成物は、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の変化に明確なピークが現れず、その変化は緩やかである。そこで、図7のサンプルS03～S15に関して、-50℃から+150℃の範囲で温度を徐々に変化させたときの比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の変化から、明確に相転移が観察されたか否かを判定し、これに応じて「室温相転移」が有るか否かを判定した。なお、ここでの「室温」という語句は、通常の室温（25℃）よりも広い温度範囲を意味していることが理解できる。

[0109] 比較例のサンプルS03、S04では室温相転移が観察された。一方、サンプルS05～S15では、いずれも室温相転移は観察されなかった。室温相転移があると、その前後で圧電磁器組成物の電気的特性や圧電特性が大きく変化するので好ましくない。この観点から見れば、第1結晶相と第2結晶相の両方を含むサンプルS05～S15は、室温相転移が無い点で比較例のサンプルS03、S04よりも好ましい。

[0110] 図10は、母相組成式の係数eによる圧電磁器組成物の特性への影響に関する実験結果を示す説明図である。図10には、比較例としてサンプルS0

4の特性を再掲した。サンプルS 2 1～S 2 7は、第1結晶相の組成式の係数a～fのうちで、係数a～dの値は同一だが、係数e（Aサイトのアルカリ系元素の個数）が互いに異なっている。第1結晶相に含まれるアルカリ土類金属（組成式の元素E）は、Ca（カルシウム）である。また、サンプルS 2 1～S 2 7の副相割合はいずれも5モル%である。サンプルS 2 1は、第2結晶相の組成式の係数xがゼロであり、他のサンプルS 2 2～S 2 7はいずれも係数xが0.15である。ただし、前述したように、係数xの違いによる特性への影響は小さい。なお、サンプルS 2 5は、図7に示したサンプルS 1 4と同じものである。

[0111] サンプルS 2 1～S 2 7の比誘電率 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ は、比較例のサンプルS 0 4に比べて十分に大きい点でいずれも好ましい。比誘電率の観点からは、第1結晶相の組成式の係数eの値は、0.97～1.1の範囲が好ましく、1.0～1.1の範囲が更に好ましい。サンプルS 2 1～S 2 5については、圧電定数 d_{33} が比較例のサンプルS 0 4よりも大きい点でいずれも好ましい。但し、係数eが1.08よりも大きなサンプルS 2 6、S 2 7は、圧電定数 d_{33} が比較例のサンプルS 0 4よりも小さい点で好ましくない。

[0112] 図11は、母相組成式の係数eによる圧電磁器組成物の圧電定数 d_{33} への影響に関する実験結果を示すグラフである。図11には、サンプルS 2 1～S 2 7に関する圧電定数 d_{33} の値を示した。横軸は、第1結晶相の組成式の係数eの値である。なお、係数eは、アルカリ金属元素（K+Na+Li）とアルカリ土類金属元素（組成式の元素E）の原子数の和と、Nb（ニオブ）の原子数との比を示している。このグラフから理解できるように、圧電定数 d_{33} の観点からは、第1結晶相の組成式の係数eの値は、0.97～1.08の範囲が好ましく、1.00～1.07の範囲が更に好ましい。

[0113] 図10において、サンプルS 2 6、S 2 7は、電気機械結合係数 k_r が比較例のサンプルS 0 4より小さい点でも好ましくない。電気機械結合係数の観点からは、第1結晶相の組成式の係数eの値は、0.97～1.08の範囲が好ましく、1.00～1.07の範囲が更に好ましい。

- [0114] 図12は、添加金属による圧電磁器組成物の特性への影響に関する実験結果を示す説明図である。図12には、比較例としてサンプルS04の特性を再掲した。サンプルS31も、第1結晶相のみで構成された比較例であり、添加金属としてCuを1モル%含有する。このサンプルS31は、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ がサンプルS04よりも小さいが、電気機械結合係数krはサンプルS04よりも大きな値を示している。
- [0115] サンプルS32～S43は、いずれも第2結晶相を5モル%含有する組成物である。第1結晶相の組成式の係数a～fのうち、係数aと係数bがサンプル毎に若干異なるが、他の係数c～fはほぼ一定値である。サンプルS32は、図7に示したサンプルS08と同じものであり、添加金属を含有しない。
- [0116] サンプルS33～S43から理解できるように、添加金属として、Cu（銅）、Ni（ニッケル）、Co（コバルト）、Fe（鉄）、Mn（マンガン）、Zr（ジルコニウム）、Ag（銀）、Zn（亜鉛）、Sc（スカンジウム）、Bi（ビスマス）のうちの少なくとも一種の金属元素を含有しても、比較例のサンプルS04、S31に比べて十分良好な特性を有する圧電磁器組成物を得ることができる。なお、Cr（クロム）を添加した場合にも、Mn（マンガン）を添加した場合と同様の特性が得られると期待できる。なお、3つのサンプルS32～S34を比較すれば理解できるように、添加金属の含有割合は、一種類の添加金属について1モル%未満とすることが好ましい。また、添加金属の含有割合の合計は、5モル%以下とすることが好ましい。これ以上の量の添加金属を含有させると、主に比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ や圧電定数 d_{33} が却って低下する場合があるので好ましくない。
- [0117] 図13は、副相の有無による圧電磁器組成物の絶縁性への影響に関する実験結果を示す説明図である。図13には、図7で説明したサンプルS03、S04、S08、並びに、図12で説明したサンプルS35について、印加可能電圧の測定値を示した。「印加可能電圧」は、各サンプルの圧電素子100に電圧を印加したときに、圧電磁器110に割れなどの破壊が発生しな

い最大印加電圧を意味する。図13の実験では、80℃の環境で30分間電圧を印加して、圧電磁器110に割れなどの破壊が生じたか否かを調べた。この印加可能電圧は、圧電磁器組成物の絶縁性を示すものと考えることができる。

[0118] 副相の無いサンプルS03, S04の印加可能電圧はいずれも3kV/mmであり、副相を5モル%含むサンプルS08, S35の印加可能電圧は7kV/mmおよび9kV/mmであった。この実験結果から、構造的に安定な副相（第2結晶相）を第1結晶相と共存させることによって、圧電磁器組成物の絶縁性も向上することが理解できる。

[0119] 図14は、圧電磁器組成物における第2結晶相の分析結果を示す説明図である。最初の4つのサンプルS06, S08, S10, S12は、図7に示したこれらのサンプル番号の圧電磁器組成物と同じものである。また、サンプルS33, S35, S36, S40, S42は、図12に示したこれらのサンプル番号の圧電磁器組成物と同じものである。これら9つのサンプルについて、XRD分析（X線回折）およびTEM-EDS分析（透過型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型X線分析）を行って、副相（NTK相）を分析した。なお、副相の組成は通常はX線回折にて確認できるが、添加量や生成量が少ない場合には、TEM-EDSなどの手法により確認することが可能である。

[0120] 図14の右端の2つの欄は分析結果を示し、これらの欄において、「1115」は1115相（ KTiNbO_5 相）を意味し、「1319」は1319相（ KTi_3NbO_9 相）を意味する。この分析結果を見れば理解できるように、圧電磁器組成物の副相は、1115相のみで構成されている場合と、1319相のみで構成されている場合と、1115相と1319相が混在している場合とがあり得る。特に、添加金属が添加されている場合には、副相として1319相が形成される場合が多いことが理解できる。

[0121] 図14の9つのサンプルを含めて、図7～図12で説明したサンプルは、いずれも製造工程において1115相として準備された副相材料を用いて製

造されたものである。すなわち、図2の工程T130, T140において1115相である副相材料が準備され、この副相材料が工程T150で母相材料と混合されたのち、工程T160の焼成によって製造されたものである。したがって、図14の各サンプルの副相における1319相は、工程T160の焼成時に1115相から転換されたものであると推定される。図7および図12で説明したように、図14に挙げたサンプルは、電気的特性（比誘電率 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ）および圧電特性（圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 k_r ）のいずれにおいても優れた特性を示した。したがって、焼成後における副相が1115相と1319相のいずれであっても優れた特性を有する圧電磁器組成物を得ることが可能である。

[0122] 図15は、圧電磁器組成物における第2結晶相の分析結果を示す説明図である。図15には、1319相として準備された副相材料を母相材料と混合して作成された圧電磁器組成物の分析結果を示した。サンプルS51は副相割合が3モル%であり、他のサンプルS52～S57は副相割合が5モル%である。また、サンプルS51, S52では、添加金属が添加されていないが、他のサンプルS53～S57では、添加金属として、Cu, Fe, Zn, Mnなどがそれぞれ添加されている。これらのサンプルでは、図2の工程T130, T140において1319相としての副相材料を準備し、この副相材料を工程T150で母相材料と混合した後、工程T160の焼成によって製造した。これらのサンプルS51～S57に関する分析結果によれば、副相はいずれも1319相であることが判明した。また、これらのサンプルS51～S57は、図14のサンプルS35, S36の特性（図12参照）と同様に、電気的特性（比誘電率 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ）および圧電特性（圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 k_r ）のいずれにおいても優れた特性を示した（図示省略）。

[0123] 図16は、添加金属による圧電磁器組成物の特性への影響に関する実験結果を示す説明図である。図16には、図12の示したサンプルS32～S43とは異なるサンプルS61～S81について行った実験結果を示した。図

図16には、比較例として図12に示したサンプルS04, S31の特性を再掲した。各サンプルは、1115相として準備された第2結晶相を用いて製造した。図16のサンプルS61～S80は、いずれも第2結晶相を5モル%含有し、サンプルS81は第2結晶相を含有しない。また、サンプルS61～S81のうち、サンプルS69, S72, S76以外のサンプルは、第1結晶相の元素Eとして、Ca, Sr, Baのうちの2種類を含有している。第1結晶相の欄における元素E1, E2の欄は、これらの2つの元素を示している。また、係数d1, d2の欄は、元素E1, E2の係数である。

[0124] サンプルS61～S81のうち、2つのサンプルS80, S81は、図2の工程T160の焼成において組成物が十分に緻密化せず、不良品となった。その理由は、サンプルS80については、Aサイト全体に対する係数 e が1.12であり、この係数 e の値が大きすぎたためであると推定される。ただし、係数 e が1.09であるサンプルS79や、係数 e が0.98であるサンプルS78は、電気的特性（比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ）および圧電特性（圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 k_r ）のいずれにおいても優れた特性を示している。図16の結果を総合的に考慮すると、添加金属を含有している場合には、第1結晶相の組成式の係数 e の値は、0.97～1.10の範囲が好ましく、1.00～1.09の範囲が更に好ましい。

[0125] 図12および図16から理解できるように、添加金属としては、Cu（銅）、Ni（ニッケル）、Co（コバルト）、Fe（鉄）、Mn（マンガン）、Zr（ジルコニウム）、Ag（銀）、Zn（亜鉛）、Sc（スカンジウム）、Bi（ビスマス）のうちの少なくとも一種の金属元素を含有しても、比較例のサンプルS04, S31に比べて十分良好な特性を有する圧電磁器組成物を得ることができる。また、Cr（クロム）を添加した場合にも、Mn（マンガン）を添加した場合と同様の特性が得られると期待できる。

[0126] 図17は、圧電磁器組成物の熱サイクル評価試験結果を示す説明図である。ここでは、図9に示した3つのサンプルS04, S31, S32、並びに、図17に示した8つのサンプルS61～S65, S67～S69について

、熱サイクル評価試験を行った。この熱サイクル評価試験では、まず、サンプルを恒温槽にいれ、室温における圧電特性を評価した（図17の電気機械結合係数 k_r における「初期値」の欄）。その後、昇降温を $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で -50°C 、 150°C 、 20°C 、 150°C 、 20°C と熱サイクルを繰り返した。この時の各温度での保持時間は1時間とした。その熱サイクルを終えた後、室温にて圧電特性を再度評価した（図17の電気機械結合係数 k_r における「熱サイクル後」の欄）。

[0127] 図17の結果から理解できるように、第2結晶相を含まないサンプルS04, S31では、熱サイクル後の電気機械結合係数 k_r の低下率は、約70%であり、大きな低下率を示した。一方、第2結晶相を含むサンプルS32, S61～S65, S67～S69では、いずれも熱サイクル後の電気機械結合係数 k_r の低下率は、約10%～約26%の範囲であり、十分に小さく良好な値を示した。このように、第2結晶相を含む圧電磁器組成物は、熱サイクルを受けても特性が過度に低下することが無いため、優れた熱耐久性が要求される用途（例えば、ロックセンサ、燃焼圧センサ）に好適である。

[0128] 図18は、副相割合が圧電磁器組成物の特性に与える影響に関する実験結果を示す説明図である。図18には、図16に示したサンプルS68に加え、このサンプルS68と副相割合が異なる7つのサンプルS90～S96について行った実験結果を示した。サンプルS90～S96の製造方法は、図2の工程T150で母相材料に混合する副相材料の割合が異なる点を除き、サンプルS68と同様である。図18の実験では、電気的特性（比誘電率 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ）および圧電特性（圧電定数 d_{33} および電気機械結合係数 k_r ）に加え、空孔率および絶縁破壊電圧を測定した。

[0129] 図18の実験では、空孔率を算出するために、サンプルの乾燥重量、水中重量および含水重量を計量した。水中重量および含水重量の計量では、サンプルの乾燥重量を計量した後、サンプルを水中に完全に浸し真空脱泡を施してサンプルに水を十分に吸収させた上で、水中に没した状態のサンプルの重さをアルキメデス法にて計量して、その重さを水中重量とした。その後、サ

ンプルを水中から引き上げ、余分な水を除去し、サンプルの重さを計量して、その重さを含水重量とした。これら乾燥重量、水中重量および含水重量から、次の（２）式を用いて、サンプルの空孔率を算出した。

$$[0130] \quad \text{空孔率 [体積\%]} = \left(\left((\text{含水重量}) - (\text{乾燥重量}) \right) / \left((\text{含水重量}) - (\text{水中重量}) \right) \right) \cdot 100 \quad \dots (2)$$

[0131] 図１９は、副相割合による圧電磁器組成物の空孔率への影響に関する実験結果を示すグラフである。図１９には、サンプルＳ６８，Ｓ９０～Ｓ９６に関する空孔率の変化を示した。横軸は副相割合であり、縦軸は空孔率である。図１９から明らかなように、副相割合１モル％のサンプルＳ９０では空孔率が１．０体積％(Vol%)であるのに対し、副相割合２モル％のサンプルＳ９１では空孔率が０．５体積％に低下し、副相割合が４～２０モル％の各サンプルでは空孔率が０．０体積％となり、空孔が無くなることが分かった。圧電磁器組成物における空孔の存在は、製造時の焼結性を低下させると共に、圧電磁器組成物の絶縁性をも低下させると考えられるため、空孔率の観点からは、副相割合は２～２０モル％の範囲が好ましく、４～２０モル％の範囲が更に好ましい。

[0132] 図２０は、副相割合による圧電磁器組成物の電圧定数 d_{33} への影響に関する実験結果を示すグラフである。図２０には、サンプルＳ６８，Ｓ９０～Ｓ９６に関する圧電定数 d_{33} の変化を示した。横軸は副相割合であり、縦軸は圧電定数 d_{33} である。図２０のグラフから理解できるように、圧電定数 d_{33} の観点からは、副相割合１～２０モル％の各サンプルで圧電定数 d_{33} が１００ pC/Nを超え良好であるが、特に、副相割合は２～１０モル％の範囲が好ましく、４～６モル％の範囲が更に好ましく、５モル％が最も好ましい。

[0133] 図２１は、副相割合による圧電磁器組成物の絶縁破壊電圧への影響に関する実験結果を示すグラフである。図２１には、サンプルＳ６８，Ｓ９０～Ｓ９６に関する絶縁破壊電圧の変化を示した。横軸は副相割合であり、縦軸は絶縁破壊電圧である。図２１のグラフから理解できるように、絶縁破壊電圧の観点からは、副相割合は１～１５モル％の範囲が好ましく、２～１０モル

%の範囲が更に好ましく、4～6モル%の範囲が最も好ましい。

- [0134] 図22は、副相割合および製造方法による無鉛圧電磁器組成物の組織構造への影響を示す説明図である。図22(a)～(b)に示す各サンプルの組織構造は、無鉛圧電磁器組成物をディンプル加工およびイオンミリング加工により薄片化した試料を、透過型電子顕微鏡(TEM-EDS)で観察したものである。図22では、黒色部分は第1結晶相(母相、KNN相)を示し、白色部分は第2結晶相(副相、NTK相)を示す。
- [0135] 図22(a)には、図18で説明した副相割合が1モル%であるサンプルS90の組織構造を示した。このサンプルS90の製造方法は二相制御法(図2)であり、その圧電定数 d_{33} は100 pC/Nであった。図22(a)に示すように、副相割合が1モル%の組織構造では、第1結晶相の中に第2結晶相が微細に分散しており、第1結晶相の結晶粒子は確認できない。
- [0136] 図22(b)には、図17および図18で説明した副相割合が5モル%であるサンプルS68の組織構造を示した。このサンプルS68の製造方法は二相制御法(図2)であり、その圧電定数 d_{33} は250 pC/Nであった。図22(b)に示すように、副相割合が5モル%の組織構造では、第1結晶相は、複数の結晶粒子が堆積した状態で結合しており、第2結晶相は、第1結晶相における複数の結晶粒子間の隙間を埋めている。
- [0137] 図22(c)には、図18で説明した副相割合が10モル%であるサンプルS94の組織構造を示した。このサンプルS94の製造方法は二相制御法(図2)であり、その圧電定数 d_{33} は120 pC/Nであった。図22(c)に示すように、副相割合が10モル%の組織構造では、図22(b)と同様に、複数の結晶粒子が堆積した状態で結合した第1結晶相や、その第1結晶相の隙間を埋める第2結晶相を確認できるが、第1結晶相における結晶粒子の表面が図22(b)と比較して滑らかであり、第1結晶相における一部の結晶粒子が第2結晶相に取り囲まれていることが確認できる。
- [0138] 図22(d)には、図22(b)のサンプルS68と異なる製造方法で作成した副相割合5モル%のサンプルの組織構造を示した。このサンプルの製

造方法は、二相制御法（図2）と異なり、仮焼することなく、母相の原料と副相の原料とを混合し、成形し、焼成して無鉛圧電磁器組成物を得る製造方法であり、この製造方法を「通常固相法」とも呼ぶ。図22（d）におけるサンプルの圧電定数 d_{33} は160 pC/Nであった。図22（d）に示すように、通常固相法による組織構造では、第1結晶相における複数の結晶粒子が第2結晶相に取り囲まれており、二相制御法による組織構造（図22（b））と異なることが確認できる。

[0139] 図22（a）～（d）から理解できるように、圧電定数 d_{33} の観点から、無鉛圧電磁器組成物の組織構造は、複数の結晶粒子が堆積した状態で結合した第1結晶相と、第1結晶相における複数の結晶粒子間の隙間を埋める第2結晶相とから主になることが好ましい。また、このように圧電特定に優れた組織構造を得る観点から、無鉛圧電磁器組成物の製造方法は、通常固相法よりも二相制御法が好ましい。

[0140] 図23は、圧電磁器組成物の微量元素の分布を示す説明図である。図23（a）～（f）に示す各画像は、図17および図18で説明したサンプルS68における各微量元素の分布を示し、無鉛圧電磁器組成物をディンプル加工およびイオンミリング加工により薄片化した試料を、透過型電子顕微鏡（TEM-EDS）で観察したものである。図23（a）～（f）は、Ti（チタン）、Cu（銅）、Zr（ジルコニウム）、Fe（鉄）、Zn（亜鉛）、カルシウム（Ca）の各微量元素の分布をそれぞれ示す。図23（a）～（f）では、明るい部分ほど、対象の微量元素が多く存在することを示し、黒い部分には対象の微量元素が殆ど存在しないことを示す。図23（a）～（f）の各画像は、サンプルS68における同一部分を観察したものである。図23（a）、（b）、（d）、（e）から理解できるように、微量元素Ti、Cu、Fe、Znは、第2結晶相（副相、NTK相）20に偏在する。図23（c）、（f）から理解できるように、微量元素Zr、Caは、第1結晶相（母相、KNN相）10に偏在する。このように、第1結晶相10および第2結晶相20にそれぞれ偏在する微量元素は、無鉛圧電磁器組成物

の圧電特性に影響を与えているものと考えられる。

[0141] 図25は、圧電磁器組成物の特性に関する実験結果を示す説明図である。図25には、サンプルS04およびサンプルS101～S114について行った実験結果を示した。図25には、実験結果として、各サンプルの比誘電率 $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ 、コンプライアンス S_{33}^E 、圧電定数 d_{33} 、および電気機械係合係数 k_r を示した。

[0142] 図25のサンプルS101～S114は、第1結晶相の元素E1としてCaを含有し、第1結晶相の元素E2としてBaを含有し、1115相を第2結晶相として有する。図24のサンプルS101～S114は、Cu（銅）、Co（コバルト）、Fe（鉄）、Zr（ジルコニウム）、Zn（亜鉛）のうち、Co（コバルト）を含む少なくとも2種の金属元素を、添加金属として含有する。

[0143] サンプルS04およびサンプルS101は、図2に示した第1の製造方法で製造されたものであり、母相仮焼物と副相仮焼物とを混合した後に仮焼を実施せずに焼成したものである。サンプルS102～S114は、図24に示した第2の製造方法で製造されたものであり、母相仮焼物と副相仮焼物とを混合した後に仮焼（工程T254）を実施して焼成したものである。

[0144] 図24の実験結果から、第2結晶相を有しないサンプルS04と、第2結晶相を有するサンプルS101～S114とを比較すると、圧電磁器組成物における第2結晶層の存在は、比誘電率 $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ や電気機械係合係数 k_r の向上に加え、コンプライアンス S_{33}^E の向上にも寄与し、その結果、圧電定数 d_{33} の向上しているものと考えられる。なお、圧電定数 d_{33} は、次の（3）式として表すことができる。

[0145] [数1]

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\varepsilon_{33}^T \cdot s_{33}^E} \dots (3)$$

[0146] また、図24の実験結果から、Cu（銅）、Co（コバルト）、Fe（鉄）、Zr（ジルコニウム）、Zn（亜鉛）のうち、Co（コバルト）を含む

少なくとも2種の金属元素を添加金属として含有する圧電磁器組成物によっても、比較例のサンプルS04に比べて良好な特性を得ることができることが分かる。

[0147] また、組成が同等であり仮焼（工程T254）の有無が異なるサンプルS101とサンプル104とを比較すると、仮焼（工程T254）を実施したサンプルS104の方が、仮焼（工程T254）を実施していないサンプルS101よりも、いずれの特性においても優れていることが分かる。

[0148] 図26は、圧電磁器組成物の特性に関する実験結果を示す説明図である。図26の評価実験では、サンプルS04、S101、S104の各サンプルについて、欧州規格BS EN 50324-3:2002に準拠して、交流電圧を印加した場合の誘電体損失を示す誘電正弦 $\tan \delta$ を測定した。図26には、横軸に電圧をとり、縦軸に誘電正弦 $\tan \delta$ をとって、各サンプルの実験結果を示した。

[0149] 図26の実験結果から、サンプルS101、S104のいずれも、比較例のサンプルS04に比べて、いずれの電圧域でも誘電正弦 $\tan \delta$ が小さい（すなわち、誘電体損失が少ない）ことが分かる。

[0150] また、組成が同等であり仮焼（工程T254）の有無が異なるサンプルS101とサンプル104とを比較すると、仮焼（工程T254）を実施したサンプルS104の方が、仮焼（工程T254）を実施していないサンプルS101よりも、いずれの電圧域でも誘電正弦 $\tan \delta$ が小さい（すなわち、誘電体損失が少ない）ことが分かる。更に、サンプルS101とサンプル104との間の誘電正弦 $\tan \delta$ の差は、電圧が高くなるほど大きくなることが分かる。したがって、仮焼（工程T254）を実施した圧電磁器組成物の方が、仮焼（工程T254）を実施していない圧電磁器組成物よりも、高電界特性に優れ、特に、電界を印加して駆動する振動子への適用に有用であることが分かる。

[0151] 図27は、振動子の動特性に関する実験結果を示す説明図である。図27の評価実験では、サンプルS04、S101、S104の各サンプルを用い

て振動子を作製し、振幅 $15\ \mu\text{m}$ （マイクロメートル）、振動速度 $700\ \text{m}/\text{s}$ 、入力電力 $10\ \text{W}$ （ワット）の条件で振動子を駆動した場合における振動子の温度を測定した。図 27 には、横軸に駆動時間を取り、縦軸に振動子の温度をとって、各サンプルの実験結果を示した。

[0152] 図 27 に示すように、サンプル S04 を用いた振動子の場合、駆動時間が 400 秒を超えると、振動子の温度が激しく上昇し、振動子の駆動を継続することができなくなった。一方、サンプル S101, S104 を用いた各振動子の場合、振動子の温度は、駆動開始後から緩やかに上昇し、駆動時間が 600 秒を超えると安定した状態となり、振動子の駆動を安定的に継続することができた。特に、仮焼（工程 T254）を実施したサンプル S104 を用いた振動子の方が、仮焼（工程 T254）を実施していないサンプル S101 を用いた振動子よりも、温度上昇を抑制できることが分かる。

[0153] 図 28 は、振動子の静特性に関する実験結果を示す説明図である。図 28 の評価実験では、図 27 の評価実験と同様に、サンプル S04, S101, S104 の各サンプルを用いて振動子を作製し、振動子の温度を変化させた場合の機械的品質係数 Q_m を測定した。機械的品質係数 Q_m は、数値が大きい程、損失が小さいことを示す。図 28 には、横軸に振動子の温度を取り、縦軸に機械的品質係数 Q_m をとって、各サンプルの実験結果を示した。

[0154] 図 28 に示すように、サンプル S101, S104 を用いた各振動子は、サンプル S04 を用いた振動子よりも、温度上昇に伴って低損失化することが分かる。特に、仮焼（工程 T254）を実施したサンプル S104 を用いた振動子の方が、仮焼（工程 T254）を実施していないサンプル S101 を用いた振動子よりも、温度上昇に伴って、一層、低損失化することが分かる。その結果、図 27 の実験結果のように、サンプル S101, S104 を用いた各振動子の場合、サンプル S04 を用いた振動子と異なり、連続使用時の温度上昇が抑制されるものと考えられる。

[0155] 本発明は、上述の実施形態や実施例、変形例に限られるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲において種々の構成で実現することができる。例え

ば、発明の概要の欄に記載した各形態中の技術的特徴に対応する実施形態、実施例、変形例中の技術的特徴は、上述の課題の一部または全部を解決するために、あるいは、上述の効果の一部または全部を達成するために、適宜、差し替えや、組み合わせを行うことが可能である。また、その技術的特徴が本明細書中に必須なものとして説明されていなければ、適宜、削除することが可能である。

符号の説明

- [0156] 1 0…第1結晶相（母相、K N N相）
 2 0…第2結晶相（副相、N T K相）
 1 0 0…圧電素子
 1 1 0…圧電磁器
 1 2 0…電極
 2 0 0…センシングデバイス
 2 1 0…主体金具
 2 1 0 a…透孔
 2 1 0 b…ネジ山
 2 1 0 c, 2 1 0 d…溝
 2 1 2…筒体
 2 1 4…座面部分
 2 2 0…絶縁スリーブ
 2 3 0…絶縁板
 2 4 0…圧電素子
 2 4 2…薄板電極
 2 4 4…圧電磁器
 2 4 6…薄板電極
 2 5 0…絶縁板
 2 6 0…特性調整用ウェイト
 2 7 0…ワッシャ

2 8 0…ナット
2 9 0…ハウジング
3 0 0…超音波駆動デバイス
3 1 0…圧電素子対
3 1 2…圧電素子
3 1 3…電極板
3 1 4…圧電素子
3 1 5…電極板
3 2 0…前面板
3 2 2…円錐部
3 2 8…超音波放射面
3 3 0…裏打板
3 3 2…円錐部
3 3 8…盲端孔
3 4 0…中心ボルト
4 0 0…超音波加工機
4 1 0…基材
4 2 0…圧電素子
4 3 0…砥石部
4 4 0…スピンドル
4 5 0…治具

請求の範囲

- [請求項1] 無鉛圧電磁器組成物であって、
圧電特性を有するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物からなる複数の結晶粒子が堆積した状態で結合した第1結晶相と、
チタン（Ti）を含有する化合物からなり、前記第1結晶相の前記複数の結晶粒子間の隙間を埋める第2結晶相と
から主になることを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
前記第2結晶相の含有割合は2～10モル％であることを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項3] 請求項1または請求項2に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、更に、
銅（Cu）、鉄（Fe）および亜鉛（Zn）のうち少なくとも一種の金属元素を、前記第1結晶相よりも前記第2結晶相に偏在して含有することを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項4] 請求項1または請求項2に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、更に、
コバルト（Co）、銅（Cu）、鉄（Fe）および亜鉛（Zn）のうち少なくとも一種の金属元素を、前記第1結晶相よりも前記第2結晶相に偏在して含有することを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、更に、
ジルコニウム（Zr）およびカルシウム（Ca）のうち少なくとも一種の金属元素を、前記第2結晶相よりも前記第1結晶相に偏在して含有することを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項6] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、

前記第2結晶相を形成する化合物は、A-Ti-B-O系複合化合物（元素Aはアルカリ金属、元素Bはニオブ（Nb）およびタンタル（Ta）のうちの少なくとも一種、元素Aと元素Bとチタン（Ti）の含有量はいずれもゼロで無い）であることを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。

[請求項7] 請求項6に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
前記元素Aがカリウム（K）であることを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。

[請求項8] 請求項6または請求項7に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
前記元素Bがニオブ（Nb）であることを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。

[請求項9] 請求項1から請求項8までのいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
前記第2結晶相を形成する化合物は、前記第1結晶相を形成するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物よりも融点が高いことを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。

[請求項10] 無鉛圧電磁器組成物であって、
圧電特性を有するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物からなる結晶粉末と、チタン（Ti）を含有する化合物からなる結晶粉末とを混合し、成形し、焼成してなることを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。

[請求項11] 請求項1から請求項10までのいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物で形成された圧電磁器と、
前記圧電磁器に取り付けられた電極と
を備えることを特徴とする圧電素子。

[請求項12] 請求項11に記載の圧電素子を備えることを特徴とする超音波加工機。

[請求項13] 請求項11に記載の圧電素子を備えることを特徴とする超音波駆動

デバイス。

[請求項14] 請求項 1 1 に記載の圧電素子を備えることを特徴とするセンシングデバイス。

[請求項15] 無鉛圧電磁器組成物の製造方法であって、

 圧電特性を有するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物からなる第 1 結晶粉末と、チタン (Ti) を含有する化合物からなる第 2 結晶粉末とを混合して成形した成形物を作成し、

 前記成形物を焼成することによって、前記第 1 結晶粉末の複数の結晶粒子を堆積した状態で結合させた第 1 結晶相を形成しつつ、前記第 2 結晶粉末を溶融させて前記第 1 結晶相の前記複数の結晶粒子間の隙間を埋める第 2 結晶相を形成した無鉛圧電磁器組成物を生成することを特徴とする無鉛圧電磁器組成物の製造方法。

[請求項16] 無鉛圧電磁器組成物の製造方法であって、

 圧電特性を有するニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物からなる第 1 結晶粉末と、チタン (Ti) を含有する化合物からなる第 2 結晶粉末とを混合した粉体を、第 1 の温度で仮焼し、

 前記第 1 の温度で仮焼した前記粉体を混合して成形した成形物を作成し、

 前記第 1 の温度よりも高い第 2 の温度で、前記成形物を焼成することによって、前記第 1 結晶粉末の複数の結晶粒子を堆積した状態で結合させた第 1 結晶相を形成しつつ、前記第 2 結晶粉末を溶融させて前記第 1 結晶相の前記複数の結晶粒子間の隙間を埋める第 2 結晶相を形成した無鉛圧電磁器組成物を生成することを特徴とする無鉛圧電磁器組成物の製造方法。