

明 細 書

発明の名称： 無鉛圧電磁器組成物及び圧電素子

技術分野

[0001] 本開示は、無鉛圧電磁器組成物及び圧電素子に関する。

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（チタン酸ジルコン酸鉛系）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う課題がある。

[0003] このような課題を解決するために、下記特許文献1～3の無鉛圧電磁器組成物では、 $ANbO_3$ 系組成物によって構成される第1結晶層を含む主相の他に、スピネル化合物などによって構成される第2結晶層を含む副相を含有させる構成としている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014／156015号

特許文献2：国際公開第2011／093021号

特許文献3：国際公開第2013／008418号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1～3の無鉛圧電磁器組成物では、焼結性が良好となり、圧電定数（ d_{33} ）が良好となるものの、実用的な無鉛圧電磁器組成物に求められるような十分な機械的品質係数（ Q_m ）が得られない。そこで、高い機械的品質係数（ Q_m ）を示す無鉛圧電磁器組成物が求められている。

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、無鉛圧電磁器組成物における機械的品質係数（ Q_m ）を高めることを目的とする。本開示は、以下の形態として実現することが可能である。

課題を解決するための手段

[0006] 〔１〕Nb（ニオブ）／Ta（タンタル）酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を含む主相と、

 Ti（チタン）を含むスピネル化合物を含む副相と、

 を含み、

 Mn（マンガン）が含有され、

 Tiの含有割合 x は、 $0\text{ mol}\%$ より大きく $4\text{ mol}\%$ 以下であり、かつ前記Tiの含有割合 x とMnの含有割合 y とは下記の関係式（１）を満足することを特徴とする、無鉛圧電磁器組成物。

$$x^2/y \leq 20.0 \quad \cdots \text{式（１）}$$

[0007] 〔２〕前記Tiの含有割合 x は、 $0\text{ mol}\%$ より大きく $4\text{ mol}\%$ 以下であり、かつ前記Tiの含有割合 x と前記Mnの含有割合 y とは下記の関係式（２）を満足することを特徴とする、〔１〕に記載の無鉛圧電磁器組成物。

$$x^2/y \leq 8 \quad \cdots \text{式（２）}$$

[0008] 〔３〕前記Tiの含有割合 x は、 $0\text{ mol}\%$ より大きく $4\text{ mol}\%$ 以下であり、かつ前記Tiの含有割合 x と前記Mnの含有割合 y とは下記の関係式（３）を満足することを特徴とする、〔２〕に記載の無鉛圧電磁器組成物。

$$0.25 < x^2/y \leq 4 \quad \cdots \text{式（３）}$$

[0009] 〔４〕前記副相が島であり前記主相が海である海島構造を有する、〔１〕から〔３〕までのいずれかに記載の無鉛圧電磁器組成物。

[0010] 〔５〕Mnの含有割合は、 $0.2\text{ mol}\%$ 以上 $5\text{ mol}\%$ 以下である、〔１〕から〔４〕までのいずれかに記載の無鉛圧電磁器組成物。

[0011] 〔６〕前記主相に含まれるNb／Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、アルカリ土類金属に属する少なくとも一種の元素を含む、〔１〕から〔５〕までのいずれかに記載の無鉛圧電磁器組成物。

- [0012] [7] 前記主相に含まれるNb/Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、組成式 $(K_aNa_bLi_cA_d)_e(B_fC_g)O_h$ （元素Aは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1種を含み、元素BはNb, Ta, Ti, Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）のうちの少なくともNb又はTaを含む1種以上を含み、元素Cは少なくともMnを含み且つMg（マグネシウム）、Mn, Fe（鉄）、Co（コバルト）、Zn（亜鉛）のうちの少なくとも1種を含み得る、 $a+b+c+d=1$ 、 $a+b+c \neq 0$ 、 $0.80 \leq e \leq 1.10$ 、 $f+g=1$ を満たし、hはペロブスカイトを構成する任意の値）で表される酸化物である、[1] から [6] までのいずれかに記載の無鉛圧電磁器組成物。
- [0013] [8] 前記主相に含まれるNb/Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、Nb酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物である、[1] から [7] までのいずれかに記載の無鉛圧電磁器組成物。
- [0014] [9] [1] から [8] までのいずれか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。

発明の効果

- [0015] 本開示の無鉛圧電磁器組成物は、機械的品質係数（ Q_m ）を高めることができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本開示の一実施形態としての圧電素子を示す斜視図である。
[図2]本開示の一実施形態における圧電素子の製造方法を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

- [0017] 以下、本開示を詳しく説明する。なお、本明細書において、数値範囲について「～」を用いた記載では、特に断りがない限り、下限値及び上限値を含むものとする。例えば、「10～20」という記載では、下限値である「1

0」、上限値である「20」のいずれも含むものとする。すなわち、「10～20」は、「10以上20以下」と同じ意味である。

[0018] 1. 無鉛圧電磁器組成物

本実施形態の無鉛圧電磁器組成物（以下、単に圧電磁器組成物ともいう）は、Pb（鉛）を含まず、Nb（ニオブ）／Ta（タンタル）酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を含む主相と、Ti（チタン）を含むスピネル化合物を含む副相と、を含んでいる。「Nb／Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物」は、Nb酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物と、Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物である。「スピネル化合物」は、正スピネル型結晶構造を有する正スピネル化合物と、逆スピネル型結晶構造を有する逆スピネル化合物の両方を含む。圧電磁器組成物は、Mn（マンガン）を含んでいる。

[0019] 圧電磁器組成物におけるTiの含有割合xは、0mol%より大きく4mol%以下であり、かつTiの含有割合xとMnの含有割合yとは下記の関係式（1）を満足する。

$$x^2/y \leq 20 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

圧電磁器組成物は、副相にTiを含むスピネル化合物が含まれるため、焼結性が向上し、分極し易くなる。Tiの含有割合xを4mol%以下とすることで、Mnが主相に含まれ易くなり、圧電磁器組成物の機械的品質係数（Qm）を高めることができる。一方で、Tiの含有割合xが4mol%より大きいと、主相にほとんどMnが含まれず、大多数のMnが副相に含まれるため、圧電磁器組成物の機械的品質係数（Qm）が低下する。

[0020] 圧電磁器組成物におけるTiの含有割合xは、0mol%より大きく4mol%以下であり、かつTiの含有割合xとMnの含有割合yとは下記の関係式（2）を満足することが好ましい。

$$x^2/y \leq 8 \quad \cdots \text{式 (2)}$$

これにより、圧電磁器組成物は、分極をより容易に生じさせ、かつ機械的品質係数（Qm）をより高められる。

[0021] 圧電磁器組成物におけるTiの含有割合xは、0mol%より大きく4mol%以下であり、かつTiの含有割合xとMnの含有割合yとは下記の関係式(3)を満足することがより好ましい。

$$0.25 < x^2 / y \leq 4 \quad \dots \text{式(3)}$$

これにより、圧電磁器組成物は、分極を更に容易に生じさせ、かつ機械的品質係数(Qm)を更に高められる。

[0022] 圧電磁器組成物におけるTiの含有割合xは、スピネル化合物を含む副相を生成して焼結性を向上させる観点から、0mol%より大きく、0.5mol%以上が好ましく、1.0mol%以上がより好ましい。圧電磁器組成物におけるTiの含有割合xは、Mnの大多数を主相に含有させて機械的品質係数(Qm)を高める観点から、4mol%以下であり、3.5mol%以下が好ましく、3.0mol%以下がより好ましい。これらの観点から、圧電磁器組成物におけるTiの含有割合xは、0mol%より大きく4mol%以下であり、0.5mol%以上3.5mol%以下が好ましく、1.0mol%以上3.0mol%以下がより好ましい。

[0023] 圧電磁器組成物におけるMnの含有割合yは、Mnの大多数を主相に含有させて機械的品質係数(Qm)を高める観点から、0.2mol%以上が好ましく、0.5mol%以上がより好ましく、0.8mol%以上が更に好ましい。圧電磁器組成物におけるMnの含有割合yは、Mnによるリークを抑制する観点から、5mol%以下が好ましい。

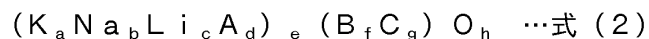
[0024] 圧電磁器組成物におけるTiの含有割合xとMnの含有割合yによって表される式 x^2 / y は、Mnの大多数を主相に含有させて機械的品質係数(Qm)を高める観点から、0より大きく、0.2以上が好ましく、0.5以上がより好ましい。 x^2 / y は、Mnの大多数を主相に含有させて機械的品質係数(Qm)を高める観点から、20.0以下であり、18.0以下が好ましく、16.0以下がより好ましい。これらの観点から、 x^2 / y は、0より大きく20.0以下であり、0.2以上18.0以下が好ましく、0.5以上16.0以下がより好ましい。

[0025] 圧電磁器組成物は、副相が島であり主相が海である海島構造を有することが好ましい。海島構造では、副相が、主相間に形成される空孔を充填する。副相は、主相と混在することによって圧電磁器組成物の焼結性を向上させ、構造安定性を向上させ、更に圧電特性を向上させる。

[0026] (1) 主相

主相に含まれるNb/Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、アルカリ土類金属に属する少なくとも一種の元素を含むことが好ましい。アルカリ土類金属は、例えば、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、及びBa（バリウム）等が挙げられる。

[0027] Nb/Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物としては、以下の組成式（式（2））で表されるものが好ましく例示される。



元素Aは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種を含む。元素Bは、Nb、Ta、Ti、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）のうちの少なくともNb又はTaを含む1種以上を含む。元素Cは、少なくともMnを含み、且つMg（マグネシウム）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Zn（亜鉛）のうちの少なくとも1種を含み得る。なお、hの値は、ペロブスカイト型結晶構造を維持し得る任意の値である。すなわち、O原子は、ペロブスカイト型結晶構造を維持できる量とされている。

[0028] 上記組成式（2）において、元素Bは、具体的には、Nb及びTaのうちNbを選択した場合、Nbと、Ti、Zr、Hfのうちの1種以上である。また、元素Bは、Nb及びTaのうちTaを選択した場合、Taと、Ti、Zr、Hfのうちの1種以上である。また、元素Bは、Nb及びTaのうち両方を選択した場合、Nb及びTaと、Ti、Zr、Hfのうちの1種以上である。

[0029] 上記組成式（2）において、元素Cは、具体的には、Mg、Fe、Co、Znのうちいずれも選択しない場合、Mnである。また、元素Cは、Mg、Fe、Co、Znのうち1種以上を選択した場合、Mnと、Mg、Fe、C

o、Znのうちの1種以上である。

[0030] 上記組成式(2)において、それぞれの元素割合は、圧電磁器組成物の電気的特性の向上、圧電特性の向上、又は機械的品質係数(Qm)を高める観点から、以下の範囲が好ましい。

$0.10 \leq a \leq 0.65$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.85$ 、 $0.00 \leq c \leq 0.08$ 、 $0.00 \leq d \leq 0.10$ 、 $0.80 \leq e \leq 1.10$ 、 $0.90 \leq f \leq 0.998$ 、 $0.002 \leq g \leq 0.10$ 、hはペロブスカイト型酸化物の結晶構造を維持する任意の値

$$a + b + c + d = 1$$

$$a + b + c \neq 0$$

$$f + g = 1$$

[0031] 上記組成式(2)において、それぞれの元素割合は、以下の範囲がより好ましい。

$0.40 \leq a \leq 0.60$ 、 $0.40 \leq b \leq 0.60$ 、 $0.02 \leq c \leq 0.05$ 、 $0.03 \leq d \leq 0.08$ 、 $0.80 \leq e \leq 1.10$ 、 $0.90 \leq f \leq 0.95$ 、 $0.01 \leq g \leq 0.05$ 、hはペロブスカイト型酸化物の結晶構造を維持し得る任意の値

$$a + b + c + d = 1$$

$$a + b + c \neq 0$$

$$f + g = 1$$

[0032] 上記組成式(2)において、元素Aが1～3種類の元素を含み得るとともに、元素B、Cがそれぞれ1～5種類の元素を含み得る場合には、以下の組成式(3)のように書き換えることができる。

$$(K_a Na_b Li_c Ca_{d1} Sr_{d2} Ba_{d3})_e (Nb_{f1} Ta_{f2} Ti_{f3} Zr_{f4} Hf_{f5} Mg_{g1} Mn_{g2} Fe_{g3} Co_{g4} Zn_{g5}) O_h \quad \cdots \text{式(3)}$$

式(3)は、以下の関係式を満たす。

$$d = d1 + d2 + d3$$

$$f = f1 + f2 + f3 + f4 + f5$$

$$g = g_1 + g_2 + g_3 + g_4 + g_5$$

$$f_1 + f_2 \neq 0$$

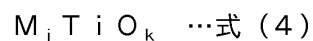
$$g_2 \neq 0$$

[0033] 元素A～Cに含まれる各元素の組成割合は、 $0.00 \leq d_1 \leq 0.05$ 、 $0.00 \leq d_2 \leq 0.05$ 、 $0.00 \leq d_3 \leq 0.05$ 、 $0.90 \leq f_1 \leq 0.95$ 、 $0.00 \leq f_2 \leq 0.05$ 、 $0.005 \leq f_3 \leq 0.04$ 、 $0.000 \leq f_4 \leq 0.005$ 、 $0.000 \leq f_5 \leq 0.005$ 、 $0.000 \leq g_1 \leq 0.005$ 、 $0.002 \leq g_2 \leq 0.05$ 、 $0.000 \leq g_3 \leq 0.005$ 、 $0.000 \leq g_4 \leq 0.005$ 、 $0.000 \leq g_5 \leq 0.005$ が好ましい。

[0034] 主相に含まれる「Nb／Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物」は、Nb酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物であることが好ましい。これにより、主相に含まれる「Nb／Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物」がTa酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物である場合と比べて、キュリー温度が高い圧電磁器組成物を提供できる。

[0035] (2) 副相

副相は、M—Ti—O系スピネル化合物を含むことが好ましい。元素Mは、1価～4価の金属元素であることが好ましい。M—Ti—O系スピネル化合物としては、以下の組成式(4)で表されるものが好ましい。



元素Mは、Li(リチウム)、Mg、Mn、Fe、Co、Zr、Hfのうちの少なくとも1種であることが好ましい。

[0036] 2. 圧電素子

図1は、本開示の一実施形態としての圧電素子を示す斜視図である。この圧電素子200は、本開示の圧電磁器組成物で形成された圧電磁器100と、電極301、302と、を備えている。この圧電素子200は、円板状の圧電磁器100の上面と下面に電極301、302が取り付けられた構成を有している。なお、圧電素子としては、これ以外の種々の形状や構成の圧電

素子を形成可能である。

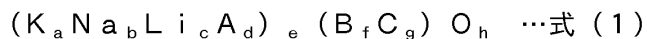
[0037] 3. 無鉛圧電磁器組成物及び圧電素子の利用

本開示の実施形態による無鉛圧電磁器組成物及び圧電素子は、振動検知用途、圧力検知用途、発振用途、及び、圧電デバイス用途等に広く用いることが可能である。例えば、圧電フィルタ、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波トランスデューサ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサなどの各種の装置やそれらを用いるデバイスに利用することができる。

[0038] 4. 圧電素子の製造方法

図2は、本開示の一実施形態における圧電素子の製造方法を示すフローチャートの一例である。以下で作製される第1成分と第2成分とが混合されて、主相と副相が形成される。第1成分は、主相に含まれる主成分である。第2成分は、主相とは異なる成分である。

[0039] 工程T110では、第1成分の原料混合を行う。工程T110では、第1成分の原料として、 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、 TiO_2 粉末、 ZrO_2 粉末、 MgO 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 CoO 粉末、 ZnO 粉末等の原料のうちから必要なものを選択し、以下に記す主相の組成式(1)における係数a～hの値に応じて秤量する。



[0040] 原料粉末にエタノールを加え、ボールミルにて湿式混合してスラリーを得る。ボールミルを用いた湿式混合は、好ましくは15時間以上行う。工程T120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℃～1100℃で1時間～10時間仮焼して第1成分の仮焼粉を生成する。

[0041] 工程T130では、第2成分の原料混合を行う。第2成分の組成は、 $K_{0.8}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$ であることが好ましい。なお、第2成分の組成は、 $KTiNbO_5$ 、 $K_{0.90}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_5$ などであってもよい。第2成分の原料として、 K_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 TiO_2 粉末を選択し、上記第

2成分の組成式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、ボールミルにて湿式混合してスラリーを得る。ボールミルを用いた湿式混合は、好ましくは15時間以上行う。工程T140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℃～1100℃で1時間～10時間仮焼して第2成分の仮焼粉を生成する。

[0042] 工程T150では、第1成分、第2成分、及びMn種（例えば、 MnCO_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 など）をそれぞれ秤量し、分散剤、バインダ、及びエタノールを加えてボールミルにて粉砕・混合してスラリーを得る。添加金属を加える場合には、 CuO 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 ZnO 粉末、 MgO 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、得られたスラリーをもう一度仮焼して粉砕・混合してもよい。その後、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、所望の形状に成形する。本開示の実施形態として、組成物に適した典型的な圧電磁器の形状は、例えば円板状、円柱状である。その後、例えば圧力150MPaでCIP処理（冷間静水圧成形処理）を行って成形体を得る。

[0043] 工程T160では、得られた成形体（CIPプレス体）を、例えば大気雰囲気下900℃～1300℃で1時間～10時間保持して焼成することによって圧電磁器を得る。焼成後に第2成分が第1成分及びMn酸化物と反応して、Tiを含むスピネル化合物を含有する副相が形成される。工程T160の焼成は、 O_2 雰囲気で行ってもよい。次に圧電磁器を、工程T170では、圧電素子に要求される寸法精度に従って加工する。工程T180では、こうして得られた圧電磁器に電極を取り付け、工程T190で分極処理を行う。

[0044] 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。例えば、図2のように第1成分と第2成分を予め別個に生成した後に両者の粉末を混合し焼成している。その代わりに、第1成分と第2成分を含む原料を一括して混合し、焼成することによって、圧電磁器組成物を製造してもよい。但し、図2の製造方法によれば、第1

成分と第2成分の組成をより厳密に管理し易いので、圧電磁器組成物の歩留まりを高めることが可能である。

実施例

[0045] 実施例により本発明を更に具体的に説明する。

[0046] 1. サンプル組成物の調製

第1成分の原料、第2成分の原料の種類及び分量を適宜選択して各種のサンプル組成物を調製した。サンプル組成物に含まれるMnの含有割合は、第1成分、第2成分、及びMn種の混合時（上記工程T150）にMn種の量を調整することで変化させている。サンプル組成物に含まれるTiの含有割合は、第1成分及び第2成分におけるTiの量を調整することで変化させている。

[0047] 表1に、各サンプル組成物に含まれるMn及びTiの含有割合を示す。表1において、サンプル組成物を「No.」を用いて示す。サンプルNo. 3, 4, 6～10は、実施例であり、サンプルNo. 1, 2, 5, 11～13は、比較例である。以降、サンプル組成物をサンプルNoで説明する。

[0048] 2. スピネル化合物の同定

粉末X線回折（XRD）の回折結果を使用したリートベルト解析（Rietveld Analysis）を行い、サンプル組成物に含まれるスピネル化合物を同定した。X線回折の測定では、強度の強い放射光（波長：0.7 Å）を使用する高分解能の装置を用いた。

[0049] 3. 含有Tiの特定

電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いて各サンプル組成物を分析することで、副相にTiが含まれているか確認した。なお、副相の粒径が小さい場合には、透過型電子顕微鏡（TEM-EDS）を用いて断面観察して、副相にTiが含まれているか確認した。

[0050] 4. 電気的特性の評価

インピーダンスアナライザを用いて、共振－反共振法に基づいて機械的品質係数（Qm）を求めた。

[0051] 5. 評価結果

評価結果を表 1 に示す。

副相の形成の有無は、以下のようにして評価した。スピネル化合物を同定し、副相の有無を確認した。

○：副相が形成されていた。

×：副相が形成されていなかった。

[0052] 分極処理が行えたか否かは、以下のようにして評価した。圧電磁器に電極を取り付け、分極処理を試みた。

○：分極処理が行えた。

×：分極処理が行えなかった。

[0053]

[表1]

【表1】

サンプルNo.	Mn含有割合 y (mol%)	Ti含有割合 x (mol%)	x^2 / y	副相の形成	分極処理	機械的品質係数 (0m)
1	0	0	-	×	×	測定不可
2	0	2	-	○	○	85
3	0.2	2	20	○	○	220
4	0.5	2	8	○	○	255
5	1	0	0	×	×	測定不可
6	1	0.5	0.25	○	○	283
7	1	1	1	○	○	328
8	1	2	4	○	○	306
9	5	2	0.8	○	○	450
10	1	4	16	○	○	201
11	1	4.5	20.25	○	○	100
12	0.5	4.5	40.5	○	○	80
13	0.5	4	32	○	○	92
14	3	2	1	○	○	420
15	3	3	3	○	○	324
16	3	4	5	○	○	281

[0054] (1) サンプルNo. 1～16の各要件の充足状況

実施例であるサンプルNo. 3, 4, 6～10, 14～16は、下記要件 (a) (b) (c) を満たしている。比較例であるサンプルNo. 1は、下

記要件 (a) (b) (c) を満たしていない。サンプル N o. 2 は、下記要件 (b) (c) を満たしていない。サンプル N o. 5 は、下記要件 (a) (c) を満たしていない。サンプル N o. 11 ~ 13 は、下記要件 (c) を満たしていない。

- ・要件 (a) : T i を含むスピネル化合物を含む副相を有する。
- ・要件 (b) : M n を含む。
- ・要件 (c) : T i の含有割合 x は、0 mol % より大きく 4 mol % 以下であり、かつ T i の含有割合 x と M n の含有割合 y とは下記の関係式 (1) を満足する。

$$x^2 / y \leq 20.0 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

[0055] 実施例であるサンプル N o. 4, 6 ~ 9, 14 ~ 16 は、下記要件 (d) を満たしている。実施例であるサンプル N o. 3, 10 は、下記要件 (d) を満たしていない。

- ・要件 (d) : T i の含有割合 x は、0 mol % より大きく 4 mol % 以下であり、かつ T i の含有割合 x と M n の含有割合 y とは下記の関係式 (2) を満足する。

$$x^2 / y \leq 8 \quad \cdots \text{式 (2)}$$

[0056] 実施例であるサンプル N o. 6 ~ 9, 14, 15 は、下記要件 (e) を満たしている。実施例であるサンプル N o. 4, 16 は、下記要件 (e) を満たしていない。

- ・要件 (e) : T i の含有割合 x は、0 mol % より大きく 4 mol % 以下であり、かつ T i の含有割合 x と M n の含有割合 y とは下記の関係式 (3) を満足する。

$$0.25 < x^2 / y \leq 4 \quad \cdots \text{式 (3)}$$

[0057] (2) 結果及び考察

実施例であるサンプル N o. 3, 4, 6 ~ 10, 14 ~ 16 及び比較例であるサンプル N o. 2, 11 ~ 13 は、副相が形成されて要件 (a) を満たすため、分極処理を行えた。比較例であるサンプル N o. 1, 5 は、副相が

形成されず要件（a）を満たさないため、分極処理を行えなかった。

[0058] 実施例であるサンプルNo. 3は、機械的品質係数（Qm）が220であり、比較例であるサンプルNo. 2は、機械的品質係数（Qm）が85であった。サンプルNo. 3は、Mnを含み、要件（b）を満たし、サンプルNo. 2は、Mnを含まず、要件（b）を満たさない。そのため、サンプルNo. 3は、サンプルNo. 2に比べて、Mnの大多数が主相に含有されて機械的品質係数（Qm）が高まったことが考えられる。

[0059] 実施例であるサンプルNo. 3, 4, 6～10は、機械的品質係数（Qm）が201～450であり、比較例であるサンプルNo. 11～13は、機械的品質係数（Qm）が80～100であった。サンプルNo. 3, 4, 6～10は、要件（c）を満たすことで、焼結性が向上して緻密化することで分極し易くなるとともに、Mnが主相に含まれ易くなって機械的品質係数（Qm）が高まったことが考えられる。

[0060] 実施例であるサンプルNo. 4, 6～9, 14～16は、機械的品質係数（Qm）が255～450であり、実施例であるサンプルNo. 3, 10は、機械的品質係数（Qm）がそれぞれ220, 210であった。サンプルNo. 4, 6～9, 14～16は、要件（d）を満たすことで、より分極し易くなるとともに、Mnが主相に含まれ易くなって機械的品質係数（Qm）がより高まったことが考えられる。

[0061] 実施例であるサンプルNo. 6～9, 14, 15は、機械的品質係数（Qm）が283～450であり、実施例であるサンプルNo. 4, 16は、機械的品質係数（Qm）がそれぞれ255, 281であった。サンプルNo. 6～9, 14, 15は、要件（e）を満たすことで、更に分極し易くなるとともに、Mnが主相に含まれ易くなって機械的品質係数（Qm）が更に高まったことが考えられる。

[0062] 6. 実施例の効果

本実施例の無鉛圧電磁器組成物は、機械的品質係数（Qm）を高めることができた。

[0063] 本開示は上記で詳述した実施形態に限定されず、様々な変形又は変更が可能である。

符号の説明

[0064] 100…圧電磁器
200…圧電素子
301, 302…電極

請求の範囲

- [請求項1] Nb（ニオブ）／Ta（タンタル）酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を含む主相と、
Ti（チタン）を含むスピネル化合物を含む副相と、
を含み、
Mn（マンガン）が含有され、
Tiの含有割合xは、0mol%より大きく4mol%以下であり、
かつ前記Tiの含有割合xとMnの含有割合yとは下記の関係式（1）を満足することを特徴とする、無鉛圧電磁器組成物。
$$x^2/y \leq 20.0 \quad \cdots \text{式（1）}$$
- [請求項2] 前記Tiの含有割合xは、0mol%より大きく4mol%以下であり、かつ前記Tiの含有割合xと前記Mnの含有割合yとは下記の関係式（2）を満足することを特徴とする、請求項1に記載の無鉛圧電磁器組成物。
$$x^2/y \leq 8 \quad \cdots \text{式（2）}$$
- [請求項3] 前記Tiの含有割合xは、0mol%より大きく4mol%以下であり、かつ前記Tiの含有割合xと前記Mnの含有割合yとは下記の関係式（3）を満足することを特徴とする、請求項2に記載の無鉛圧電磁器組成物。
$$0.25 < x^2/y \leq 4 \quad \cdots \text{式（3）}$$
- [請求項4] 前記副相が島であり前記主相が海である海島構造を有する、請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項5] Mnの含有割合は、0.2mol%以上5mol%以下である、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。
- [請求項6] 前記主相に含まれるNb／Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、アルカリ土類金属に属する少なくとも一種の元素を含む、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。

- [請求項7] 前記主相に含まれるNb／Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、組成式 $(K_aNa_bLi_cA_d)_e(B_fC_g)O_h$ （元素Aは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1種を含み、元素BはNb、Ta、Ti、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）のうちの少なくともNb又はTaを含む1種以上を含み、元素Cは少なくともMnを含み且つMg（マグネシウム）、Mn、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Zn（亜鉛）のうちの少なくとも1種を含み得る、 $a+b+c+d=1$ 、 $a+b+c \neq 0$ 、 $0.80 \leq e \leq 1.10$ 、 $f+g=1$ を満たし、hはペロブスカイトを構成する任意の値）で表される酸化物である、請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項8] 前記主相に含まれるNb／Ta酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、Nb酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物である、請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載の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。