

明 細 書

発明の名称：

無鉛圧電磁器組成物、それを用いた圧電素子、装置、及び、無鉛圧電磁器組成物の製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本願は、2013年3月29日に出願された出願番号2013-71778の日本特許出願に基づく優先権を主張し、その開示の全てが参照によって本願に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、圧電素子等に用いられる無鉛圧電磁器組成物、それを用いた各種の装置、及び、その製造方法に関する。

背景技術

[0003] 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、例えばニオブ酸カリウムナトリウム（ $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ ）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う問題がある。

[0004] 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Cu、Li、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。

[0005] また、特許文献2では、一般式 $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z}\text{Sb}_z)\text{O}_3$ で表される無鉛圧電磁器組成物（ $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.2$, 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

[0006] 特許文献1：特開2000-313664号公報

特許文献2：特開2003-342069号公報

特許文献3：国際公開第2011/093021号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 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。

[0008] 本願出願人により開示された特許文献3には、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結晶相と、 A-Ti-B-O 系複合酸化物（元素Aはアルカリ金属、元素BはNbとTaのうちの少なくとも1種、元素Aと元素BとTiの含有量はいずれもゼロで無い）で構成される第2結晶相と、を含むことを特徴とする無鉛圧電磁器組成物が開示されている。この圧電磁器組成物は、圧電特性に優れており、かつ、 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の間において急激な特性の変動がない、という優れた特性を有する。しかし、圧電特性に関しては更なる改善が望まれていた。

課題を解決するための手段

[0009] 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（aspect）として実現することが可能である。

[0010] (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第1結晶相で形成された主相と、 M-Ti-O 系

スピネル化合物（元素Mは1～4価の元素）からなる第2結晶相を含む副相と、を含むことを特徴とする。

この無鉛圧電磁器組成物によれば、スピネル化合物で構成される第2結晶相が、第1結晶相の構造を安定化するので、圧電特性及び絶縁性に優れた無鉛圧電磁器組成物を提供することができる。

[0011] (2) 上記無鉛圧電磁器組成物において、前記元素Mは、Li, Mg, Al, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Y, Zrのうちの少なくとも1種の金属元素を含むようにしても良い。

この構成によれば、第2結晶相として、安定した構造のスピネル化合物を得ることができ、この結果、圧電特性に優れた無鉛圧電磁器組成物を提供することができる。

[0012] (3) 上記無鉛圧電磁器組成物において、前記M-Ti-O系スピネル化合物は、組成式 M_xTiO_y （係数x, yはTiの含有量を1としたときの相対値）で表され、前記係数xが、 $0.5 \leq x \leq 5.0$ を満たすようにしても良い。

この構成によれば、第2結晶相として、安定した構造のスピネル化合物を得ることができ、この結果、圧電特性に優れた無鉛圧電磁器組成物を提供することができる。

[0013] (4) 上記無鉛圧電磁器組成物において、前記係数yが $2 \leq y \leq 8$ を満たすようにしても良い。

この構成によれば、第2結晶相として、安定した構造のスピネル化合物を得ることができ、この結果、圧電特性に優れた無鉛圧電磁器組成物を提供することができる。

[0014] (5) 上記無鉛圧電磁器組成物において、前記副相は、前記主相の間に形成される空孔を充填するものであるとしても良い。

この無鉛圧電磁器組成物によれば、副相が、主相の空孔を充填することによって主相（第1結晶相）の構造を安定化するので、圧電特性に優れた無鉛圧電磁器組成物を提供することができる。

[0015] (6) 上記無鉛圧電磁器組成物において、前記無鉛圧電磁器組成物における前記第2結晶相の含有割合は、(i) 0.5体積%以上で5.0体積%以下、(ii) 0.5体積%以上で2.5体積%以下、(iii) 1.0体積%以上で2.0体積%以下、のいずれかであるものとしても良い。

この構成によれば、無鉛圧電磁器組成物の圧電特性及び絶縁特性を更に向上することができる。

[0016] (7) 上記無鉛圧電磁器組成物において、前記M-Ti-O系スピネル化合物は、前記元素Mとして2種類以上の金属元素を含むものとしてもよい。

この構成によれば、無鉛圧電磁器組成物の特性を更に向上できる。

[0017] (8) 上記無鉛圧電磁器組成物において、前記副相は、前記第2結晶相の他に、 $A_3B_5O_{15}$ 系化合物（元素Aは1～2価の金属、元素Bは2～5価の金属）からなる第3結晶相を含むものとしても良い。

この構成によれば、第3結晶相によって第2結晶相の構造が安定化するので、無鉛圧電磁器組成物を安定化できる。

[0018] (9) 上記無鉛圧電磁器組成物において、前記副相の全体を100%としたときの前記第2結晶相の体積割合が50%以上であるものとしても良い。

この構成によれば、第2結晶相による第1結晶相の構造を安定化の効果が顕著となるので、無鉛圧電磁器組成物の特性を更に向上できる。

[0019] (10) 上記無鉛圧電磁器組成物において、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は、アルカリ土類金属を含むものとしても良い。

この構成によれば、圧電特性に優れた無鉛圧電磁器組成物を得ることができる。

[0020] (11) 上記無鉛圧電磁器組成物において、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は、組成式 $(K_aNa_bLi_cCd)_e(D_fE_g)O_h$ （元素CはCa, Sr, Baの一種以上、元素DはNb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sn, Sb, Siのうちの少なくともNb又はTaを含む一種以上、元素EはMg, Al, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Z

n , $G a$, Y の一種以上、 $a + b + c + d = 1$ 、 e は任意、 $f + g = 1$ 、 h はペロブスカイトを構成する任意の値)で表されるものとしても良い。

この構成によれば、無鉛圧電磁器組成物の特性を向上させることができる。

[0021] (12) 上記無鉛圧電磁器組成物において、前記係数 e が、 $0.88 \leq e \leq 1.07$ を満たすものとしても良い。

この構成によれば、無鉛圧電磁器組成物の特性をさらに向上させることができる。

[0022] (13) 上記無鉛圧電磁器組成物において、前記ニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物は、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物であるものとしても良い。

この構成によれば、前記ニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物がタンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物である場合と比べて、キュリー温度(T_c)が高い無鉛圧電磁器組成物を提供することができる。

[0023] (14) 本発明の他の形態によれば、上記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が提供される。

[0024] (15) 本発明の更に他の形態によれば、圧電素子を備えることを特徴とする装置が提供される。

[0025] (16) 上記装置は、ノックセンサと、超音波振動子と、切削工具と、超音波センサと、アクチュエータと、のうちのいずれかとしても良い。

[0026] (17) 本発明の他の形態によれば、上記無鉛圧電磁器組成物の製造方法が提供される。この方法は、前記第1結晶相の原料を混合し、仮焼して第1の粉末を作成する工程と、前記第2結晶相の原料を混合し、仮焼して第2の粉末を作成する工程と、前記第1と第2の粉末を混合し、成形し、焼成することによって、前記無鉛圧電磁器組成物を生成する工程と、を備え、前記焼成は、密閉容器内に成形体を封入して焼成を行う密閉焼成であることを特徴とする。

この方法によれば、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結晶相と、 $M-Ti-O$ 系スピネル化合物からなる第2結晶相と、を含む、圧電特性に優れた無鉛圧電磁器組成物を作成することができる。

[0027] 本発明は、種々の形態で実現することが可能であり、例えば、無鉛圧電磁器組成物、それを用いた圧電素子、圧電素子を備える各種の装置（ノックセンサ、超音波振動子、切削工具、超音波センサ、アクチュエータ等）、及び、無鉛圧電磁器組成物の製造方法等の形態で実現することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明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。

[図2]本発明の一実施形態としての圧電素子を示す斜視図。

[図3]本発明の一実施形態としてのノックセンサを示す斜視図。

[図4]本発明の一実施形態としての超音波振動子を示す縦断面図。

[図5]本発明の一実施形態としての切削工具を示す斜視図。

[図6]本発明の一実施形態としての超音波センサを示す縦断面図。

[図7]本発明の一実施形態としてのアクチュエータを示す斜視図。

[図8A]副相割合による圧電特性への影響に関する実験結果を示す図。

[図8B]副相割合による圧電特性への影響に関する実験結果を示す図。

[図9A]サンプルS03～S12の副相割合と比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ との関係を示すグラフ。

[図9B]サンプルS03～S12の副相割合と圧電定数 d_{33} との関係を示すグラフ。

[図9C]サンプルS03～S12の副相割合と電気機械結合係数 k_r との関係を示すグラフ。

[図10]サンプルS01, S06の反射電子像を示す図。

[図11A]副相の金属元素Mの種類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（その1）を示す図。

[図11B]副相の金属元素Mの種類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（その1）を示す図。

[図12A]副相の金属元素Mの種類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（その2）を示す図。

[図12B]副相の金属元素Mの種類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（その2）を示す図。

[図12C]副相の金属元素Mの種類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（その2）を示す図。

[図12D]副相の金属元素Mの種類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（その2）を示す図。

[図13]副相割合による絶縁性への影響に関する実験結果を示す図。

[図14]高温耐久性の実験結果を示す図。

[図15]熱サイクル試験の結果を示す図。

[図16A]第1結晶相の組成式の係数 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図。

[図16B]第1結晶相の組成式の係数 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図。

[図17]第1結晶相の組成式の係数 e と圧電定数 d_{33} との関係を示すグラフ。

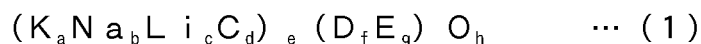
発明を実施するための形態

[0029] 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結晶相で形成された主相と、 $M-Ti-O$ 系スピネル化合物からなる第2結晶相を含む副相と、からなる無鉛圧電磁器組成物である。本明細書において、「スピネル化合物」とは、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。一実施形態としての典型的な無鉛圧電磁器組成物では、 $M-Ti-O$ 系スピネル化合物の元素Mは、1～4価の金属元素である。また、無鉛圧電磁器組成物における第2結晶相の割合は、0体積%を超えて10体積%以下であり、残部は第1結晶相

である。以下では、第1結晶相を「主相」とも呼び、主相以外の結晶相を「副相」と呼ぶ。また、第2結晶相を「スピネル構造相」又は「スピネル相」とも呼ぶ。第2結晶相を含む副相は、第1結晶相と混在することによって第1結晶相の結晶構造を安定化し、圧電特性を向上させる。また、第2結晶相は、 $-50^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ の間に相転移点が発生することによる急激な特性の変化を生じさせないようにする働きも有する。なお、圧電磁器組成物は、副相として、第2結晶相以外の結晶相（第3結晶相等）を含んでいてもよい。

[0030] 第1結晶相を形成するペロブスカイト酸化物は、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物とタンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物の少なくとも一方を含むことが好ましい。「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、これらの複数種類のペロブスカイト酸化物の総称である。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）等）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）等）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。

[0031] <好ましい第1結晶相の組成式>



ここで、元素CはCa（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）の一種以上、元素DはNb（ニオブ）、Ta（タンタル）、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）、Sn（スズ）、Sb（アンチモン）、Si（ケイ素）のうちの少なくともNb又はTaを含む一種以上、元素EはMg（マグネシウム）、Al（アルミニウム）、Sc（スカンジウム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Zn（亜鉛）、Ga（ガリウム）、Y（イットリウム）の一種以上であり、 $a + b + c + d = 1$ 、 e は任意、 $f + g = 1$ 、 h はペロブ

スカイトを構成する任意の値である。

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

$$(K_a N_a L_i C_{1d1} C_{2d2})_e (D_{1f1} D_{2f2} D_{3f3} E_{1g1} E_{2g2} E_{3g3}) O_h$$

… (1 a)

ここで、 $a + b + c + d_1 + d_2 = 1$ 、 e は任意、 $f_1 + f_2 + f_3 + g_1 + g_2 + g_3 = 1$ 、 h はペロブスカイトを構成する任意の値である。この組成式 (1 a) は、上記組成式 (1) と等価である。この例から理解できるように、元素Cが2種類の金属元素を含む場合には、元素Cの係数 d の値は、2種類の元素C₁、C₂の係数 d_1 、 d_2 の和で表される。また、元素Dが3種類の金属元素を含む場合には、元素Dの係数 f の値は、3種類の元素D₁、D₂、D₃の係数 f_1 、 f_2 、 f_3 の和で表される。元素Dが4種以上の金属元素を含む場合も同様である。

[0033] 上記組成式 (1) において、K (カリウム) とNa (ナトリウム) とLi (リチウム) と元素C (Ca, Sr, Ba) は、ペロブスカイト構造のいわゆるAサイトに配置される。また、元素D (Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sn, Sb, Si) のうちの少なくともNb又はTaを含む1種以上) と元素E (Mg, Al, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Yの1種以上) はいわゆるBサイトに配置される。Aサイトの元素の係数 a 、 b 、 c 、 d のうちで、最初の3つの係数の合計 ($a + b + c$) は0で無いことが好ましいが、係数 d はゼロであってもよい。また、Bサイトの元素D、Eの係数 f 、 g のうちで、元素Dの係数 f は0で無いことが好ましいが、元素Eの係数 g はゼロであってもよい。すなわち、本実施形態のニオブ／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1種以上を少なくとも含むととも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, Ta, Ti, Zr, Hf, Sn, Sb, Si) のうちの少なくともNb又はTaを含む

1種以上を含むとともにその他の金属（Mg, Al, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Y）の1種以上を含み得るペロブスカイト酸化物であることが好ましい。また、Bサイトの構成元素としては、Nbを含むものが最も好ましい。Nbを含むニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物は、Nbを含まないタンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物に比べて、キュリー温度（ T_c ）が高い無鉛圧電磁器組成物を提供することができる点で好ましい。

[0034] 上記組成式（1）における係数 a , b , c , d , e , f , g , h 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又は圧電特性（特に圧電定数 d_{33} ）の観点で好ましい値を選択することができる。具体的には、係数 a , b , c が、それぞれ0以上1未満の値であり、 $a = b = c = 0$ （すなわち、KとNaとLiをいずれも含まない圧電磁器組成物）が成立しないことが好ましい。KとNaの係数 a , b は、典型的には $0 < a \leq 0.6$ 及び $0 < b \leq 0.6$ である。Li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C（Ca, Sr, Baの1種以上）の係数 d は、ゼロでも良いが、 $0 < d \leq 0.2$ が好ましく、 $0 < d \leq 0.1$ 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、 $0.80 \leq e \leq 1.10$ が好ましく、 $0.84 \leq e \leq 1.08$ が更に好ましく、 $0.88 \leq e \leq 1.07$ が最も好ましい。酸素の係数 h は、第1結晶相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得る。係数 h の典型的な値は、約3であり、 $3.0 \leq h \leq 3.1$ が好ましい。なお、係数 h の値は、第1結晶相の組成の電気的な中性条件から算出することができる。但し、第1結晶相の組成としては、電気的な中性条件からやや外れた組成も許容できる。

[0035] 第1結晶相の典型的な組成は、 $(K, Na, Li, Ca, Ba)_e(Nb, Ti, Zr)_fO_h$ であり、KとNaとNbとを主な金属成分とするものである。この第1結晶相は、KとNaとNbとを主な金属成分としているので、第1結晶相で構成される材料を「KNN」又は「KNN材」とも呼び、第1結

晶相を「K N N相」とも呼ぶ。第1結晶相をK N N相で形成すれば、圧電特性と、電気特性と、絶縁性と、高温耐久性とに優れ、また、 $-50^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ の間において急激な特性の変動がない無鉛圧電磁器組成物を提供することができる。

[0036] 第2結晶相のM-Ti-O系スピネル化合物としては、以下の組成式で表されるものが好ましい。

<好ましい第2結晶相の組成式>



ここで、元素Mは、1～4価の金属元素であり、Li（リチウム）、Mg（マグネシウム）、Al（アルミニウム）、Sc（スカンジウム）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Zn（亜鉛）、Ga（ガリウム）、Y（イットリウム）、Zr（ジルコニウム）、Sn（スズ）、Sb（アンチモン）、Si（ケイ素）、Hf（ハフニウム）のうちの少なくとも1種である。なお、元素MとしてLiを含む場合には、第2結晶相がスピネル化合物を形成するために、上記金属元素のうちのLi以外の他の1種以上の金属元素がLiとともに含まれることが好ましい。係数x、yは、Tiの含有量を1としたときの相対値である。第2結晶相がスピネル化合物を形成するために、係数xは、 $0.5 \leq x \leq 5$ 、0を満たすことが好ましい。また、係数yは、スピネル化合物を形成する任意の値であるが、典型的には $2 \leq y \leq 8$ を満たすことが好ましい。スピネル化合物で構成される第2結晶相は、第1結晶相の構造を安定化するので、圧電特性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。なお、圧電特性の観点からは、2価の金属元素Mを2個含む組成式 M_2TiO_4 、又は、 $(\text{M}_1, \text{M}_2)\text{TiO}_4$ で表される第2結晶相を採用することが好ましい。

[0037] 圧電磁器組成物としては、特に、元素Mとして2種類以上の金属元素を含むものが好ましい。本明細書において、元素Mとして2種類以上の金属元素を含むスピネル化合物を、「複合スピネル化合物」とも呼ぶ。第2結晶相が複合スピネル化合物を含むことで、無鉛圧電磁器組成物の特性を向上させる

ことが可能となる。

[0038] 具体的な第2結晶相としては、例えば以下のような各種のスピネル化合物を使用可能である。

(1) Liを含むスピネル化合物の例

LiAlTiO_4 , LiCrTiO_4 , LiFeTiO_4 , LiGaTiO_4 ,
 LiMnTiO_4 , LiYTiO_4 , LiScTiO_4 , $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiMg}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiZn}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.33}(\text{Zr}, \text{Ti})_{1.67}\text{O}_4$

(2) Coを含むスピネル化合物の例

Co_2TiO_4 , CoZnTiO_4 , CoMgTiO_4 , CoNiTiO_4 , CoFeTiO_4 , CoMnTiO_4

(3) Znを含むスピネル化合物の例

Zn_2TiO_4 , ZnMgTiO_4 , ZnNiTiO_4 , ZnFeTiO_4 , ZnMnTiO_4

(4) Mgを含むスピネル化合物の例

Mg_2TiO_4 , MgNiTiO_4 , MgFeTiO_4 , MgMnTiO_4

(5) Niを含むスピネル化合物の例

Ni_2TiO_4 , NiFeTiO_4 , NiMnTiO_4 , $\text{Ni}_{1.5}\text{FeTi}_{0.5}\text{O}_4$,
 $\text{Ni}_2(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_4$

(6) Feを含むスピネル化合物の例

Fe_2TiO_4 , FeMnTiO_4 , $\text{Mn}_{1.5}\text{FeTi}_{0.5}\text{O}_4$

(7) Mnを含むスピネル化合物の例

Mn_2TiO_4

(8) 好ましいスピネル化合物の例

第2結晶相のM-Ti-O系スピネル化合物は、 NiFeTiO_4 , MgFeTiO_4 , $\text{Ni}_2(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_4$, $\text{Ni}_{1.5}\text{FeTi}_{0.5}\text{O}_4$, CoMgTiO_4 , CoFeTiO_4 , $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co})\text{TiO}_4$ の中から選ばれた一種以上を含むことが特に好ましい。

[0039] なお、上述した各種のスピネル化合物の組成式は厳密なものではなく、実際の分析で得られる組成式はこれと若干異なる場合がある。例えば、発明者らの分析結果では、 $MgFeTiO_4$ の分析による組成式として $Mg_{1.1}Fe_{1.55}TiO_y$ が得られたサンプルがある。他の化合物も同様である。但し、分析により得られた組成式も、上記（２）式で示された組成式（ M_xTiO_y ）を満足している点に変わりはなく、スピネル構造を有するチタン酸化合物を示す組成式であるという点で共通している。

[0040] 第２結晶相を形成するスピネル化合物は、正スピネル化合物であってもよく、逆スピネル化合物であってもよい。なお、第２結晶相がスピネル化合物であるか否かは、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）を行うことによって判定可能である。スピネル化合物中のLi以外の金属元素量の分析は、電子線マイクロアナライザ（EPMA）又はエネルギー分散型X線分析法（TEM-EDS）を用いて行うことが可能である。また、Li量の分析は、飛行時間二次イオン質量分析計（TOF-SIMS）を用いて行うことが可能である。

[0041] 上記の第２結晶相は、圧電特性を有していないが、第１結晶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、その構造安定性を向上させると共に、圧電特性を向上させる。具体的には、第２結晶相は、第１結晶相の微細な結晶の間に形成される空孔を充填する。この結果、第１結晶相の微細な結晶同士が第２結晶相によって結合されるので、圧電磁器組成物の構造安定性が向上し、圧電特性が向上するものと推定される。また、第２結晶相は、 $-50^{\circ}C$ から $+150^{\circ}C$ 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推定される。

[0042] なお、本出願人により開示された上記特許文献３（国際公開第2011/093021号公報）の圧電磁器組成物では、第２結晶相がスピネル化合物を形成しておらず、層状構造化合物を形成する。一方、本願の実施形態では、第２結晶相がスピネル化合物なので、圧電磁器組成物の構造安定性及び圧電特性に関して、特許文献３よりも優れた圧電磁器組成物を提供できる。

[0043] 圧電磁器組成物の圧電特性の観点から、第2結晶相の含有割合は、(i) 0.5体積%以上で5.0体積%以下が好ましく、(ii) 0.5体積%以上で2.5体積%以下が更に好ましく、(iii) 1.0体積%以上で2.0体積%以下が最も好ましい。第2結晶相が含有されていない圧電磁器組成物(第1結晶相のみの組成物)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結晶相の含有割合が0.5体積%未満の圧電磁器組成物や5体積%を超える圧電磁器組成物は、圧電特性(特に圧電定数 d_{33} や電気機械結合係数 k_r)にやや劣る傾向がある。

[0044] 圧電磁器組成物の副相は、第2結晶相以外の結晶相(第3結晶相等)を含んでいてもよい。第3結晶相としては、例えば、 $A_3B_5O_{15}$ 系化合物(元素Aは1~2価の金属、元素Bは2~5価の金属)の結晶相を利用することが好ましい。 $A_3B_5O_{15}$ 系化合物としては、元素A(1~2価の金属)をBa, Ca, Sr, Na, K, Liのうちの少なくとも一種とし、元素B(2~5価の金属)をNb, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Zrのうちの少なくとも一種とした化合物を利用することができる。具体的には、例えば、 $(Ba, Na, K)_3(Nb, Ni, Fe)_5O_{15}$, $(Ba, Na, K)_3(Nb, Co, Ni)_5O_{15}$, $(Ba, Na, K)_3(Nb, Zn)_5O_{15}$, $(Ba, Na, K)_3(Nb, Mn)_5O_{15}$, $(Ba, Na, K)_3(Nb, Fe, Zn, Co)_5O_{15}$ 等を利用することが可能である。このような第3結晶相が存在すると、第2結晶相であるスピネル化合物が変質し難くなり、スピネル化合物の安定化が図れるので、圧電磁器組成物全体の安定性が向上するものと推定される。なお、副相が第2結晶相以外の結晶相を含む場合にも、副相の全体を100%としたときの第2結晶相の体積割合が、50%以上であることが好ましく、70%以上であることが更に好ましく、80%以上であることが更に好ましい。この理由は、第2結晶相の割合が過度に少なくなると、第2結晶相が第1結晶相の構造を安定化するという効果が不十分になるためである。なお、副相が第2結晶相以外の結晶相(第3結晶相等)を含む場合にも、副相は第1結晶相の微細な結晶の間に形成される空孔を充填する。

[0045] 図1は、本発明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。工程T110では、第1結晶相（主相）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、 TiO_2 粉末、 ZrO_2 粉末、 MgO 粉末、 Al_2O_3 粉末、 Sc_2O_3 粉末、 MnO_2 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 CoO 粉末、 NiO 粉末、 ZnO 粉末、 Ga_2O_3 粉末、 Y_2O_3 粉末等の原料のうちから必要なものを選択し、主相の組成式における係数 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 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 $600^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ で1～10時間仮焼して主相仮焼粉を生成する。

[0046] 工程T130では、第2結晶相（副相）の原料として、 TiO_2 粉末のほか、 Li_2CO_3 粉末、 MgO 粉末、 Al_2O_3 粉末、 Sc_2O_3 粉末、 Cr_2O_3 粉末、 MnO_2 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 CoO 粉末、 NiO 粉末、 ZnO 粉末、 Ga_2O_3 粉末、 Y_2O_3 粉末、 ZrO_2 粉末等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。副相が、第3結晶相（例えば $A_3B_5O_{15}$ 系化合物）を含む圧電磁器組成物を製造する場合には、この工程T130又は後述する工程T145において、第3結晶相の原料となる金属酸化物粉末を適宜混合しても良い。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 $600^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ で1～10時間仮焼して副相仮焼粉を生成する。この副相仮焼粉は、スピネル化合物、又は、スピネル化合物の前駆体の粉体である。スピネル化合物の前駆体は、工程T140の仮焼の終了後にはスピネル化合物となっていないが、後述する工程T160の焼成によってスピネル化合物となる物質である。

[0047] 工程T145では、主相仮焼粉と副相仮焼粉をそれぞれ秤量し、ボールミルにて、分散剤、バインダ及びエタノールを加えて粉碎・混合してスラリー

とする。また、この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1～10時間仮焼して仮焼粉を生成する。後述するように、本実施形態において、圧電磁器組成物における第2結晶相の好ましい割合は、体積%で規定される。一方、工程T145における主相仮焼粉と副相仮焼粉との混合割合は、主相仮焼粉と副相仮焼粉の重量を用いて行われる。この際、工程T145における混合時の副相割合（重量%）と、最終的に得られる圧電磁器組成物における副相割合（体積%）との関係は、経験的に予め決定しておくことが可能である。

[0048] 工程T150では、工程T145で得られた仮焼粉に再び分散剤、バインダ及びエタノールを加えて粉碎・混合してスラリーとし、このスラリーをスプレードライ乾燥機により乾燥し、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。本発明の実施形態としての各種の装置に適した典型的な圧電磁器の形状は、円板状、円柱状、矩形平板状等である。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。工程T155では、得られた成形体を、例えば大気雰囲気下500℃～800℃で2～10時間保持し、バインダを脱脂する脱脂工程を行う。工程T160では、得られた脱脂工程後の成形体を、例えば大気雰囲気下1000℃～1300℃の中から選択される特定温度（例えば、1150℃）で2～50時間保持して焼成することによって圧電磁器を得る。工程T160の焼成は、密閉容器内に成形体を密封した状態で行う密封焼成であることが好ましい。この理由は、成形体に含まれるアルカリ金属（Li, Na, K）などの金属元素が、焼成中に外部に消失してしまうことを防止するためである。このような密閉容器としては、例えば、オオタケセラム株式会社製アルミナサヤ A-1174を使用することが可能である。工程T170では、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。

[0049] 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 1 のように主相と副相を予め別個に生成した後に両者の粉末を混合し焼成する代わりに、最終的な圧電磁器組成物の組成に応じた量比で原料を混合し焼成することによって、圧電磁器組成物を製造するようにしてもよい。但し、図 1 の製造方法によれば、主相と副相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。

[0050] 図 2 は、本発明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、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。

[0051] 図 3 は、本発明の一実施形態としての圧電磁器を用いたノックセンサの一例を示す分解斜視図である。このノックセンサ 1 は、いわゆる非共振型ノックセンサであり、主体金具 2 と、絶縁スリーブ 3 と、絶縁板 4, 5 と、圧電素子 6 と、特性調整用ウェイト 7 と、ワッシャ 8 と、ナット 9 と、ハウジング 10 とを備えている。主体金具 2 は、透孔 2a が貫設された円筒状の筒体 2b と、その筒体 2b の下端部周縁からフランジ状に突設したドーナツ状円板形の座面部分 2c とから構成されている。また、筒体 2b の上部にはネジ山 2d が刻設され、筒体 2b の上端部および座面部分 2c の周縁部にはハウジング 10 との密着性を高めるための溝 2e が外周を取り巻くように刻設されている。尚、主体金具 2 の各部分 2a ~ 2d は適宜な製造方法（鋳造、鍛造、削り出し加工、等）を用いて一体形成されている。また、主体金具 2 の表面には、耐食性を向上させるためにメッキ処理（亜鉛クロメートメッキ等）が施されている。

[0052] 絶縁スリーブ 3 は、薄肉円筒状を成し、絶縁材料（PET や PBT 等の各種プラスチック材料、ゴム材料、等）によって形成されている。各絶縁板 4, 5 は、薄肉ドーナツ状円板形を成し、絶縁材料（PET や PBT 等の各種プラスチック材料、ゴム材料、等）によって形成されている。振動検出手段としての圧電素子 6 は、2 枚の薄板電極 6a, 6b 間に圧電磁器 6c が積層

され、全体としてドーナツ状円板形を成している。

[0053] 特性調整用ウェイト 7 は、ドーナツ状円板形を成し、所定の密度を有する材料（真鍮等の各種金属材料）によって形成されている。主体金具 2 の筒体 2 b には絶縁スリーブ 3 が嵌合され、絶縁スリーブ 3 には絶縁板 4，圧電素子 6，絶縁板 5，特性調整用ウェイト 7 がこの順番で嵌合されている。また、主体金具 2 の筒体 2 b のネジ山 2 d には、ワッシャ 8 を介してナット 9 が螺合されている。そして、主体金具 2 の座面部分 2 c の上面とナット 9 との間で、絶縁板 4，圧電素子 6，絶縁板 5，特性調整用ウェイト 7，ワッシャ 8 がそれぞれ挟持固定され、これら部材 4～8 を覆うように射出成形された絶縁材料（P A 等の各種プラスチック材料）によってハウジング 10 が形成されている。そのため、ハウジング 10 の下端部分からは主体金具 2 の座面部分 2 c の下面のみが露出し、ハウジング 10 の上端部分からは主体金具 2 の筒体 2 b の上端のみが露出するようになっている。また、圧電素子 6 の周囲は絶縁スリーブ 3 と各絶縁板 4，5 およびハウジング 10 により囲まれ、主体金具 2 および特性調整用ウェイト 7 と圧電素子 6 とは絶縁されている。尚、圧電素子 6 の各電極 6 a，6 b にはリード端子（図示略）が接続され、当該リード端子はハウジング 10 から外部へ導出されている。

[0054] このノックセンサ 1 は、圧電特性に優れ、かつ、 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の間において急激な特性の変動がない圧電素子 6 を用いて構成されているので、ノッキングの検出精度が高く、かつ、熱耐久性に優れたノックセンサを実現できる。

[0055] 図 4 は、本発明の一実施形態としての超音波振動子を示す縦断面図である。この超音波振動子 20 は、ランジュバン型超音波振動子であり、圧電素子対 22 と、該圧電素子対 22 を挟持する上下一対の前面板 25 と裏打板 26 とからなる。圧電素子対 22 は、環状に形成された二枚の圧電素子 23 a，23 b を、その間に電極板 24 a を介装して積層し、かつ上側の環状圧電素子 23 b の上部に電極板 24 b を配設して構成されている。また、前面板 25 と裏打板 26 は、鉄またはアルミニウムを素材に用いて形成された円柱状

金属ブロックからなる。そして、この前面板 2 5 と裏打板 2 6 との間に前記圧電素子対 2 2 が配置され、これらが中心ボルト 2 7 によって一体に結合されている。

[0056] 前面板 2 5 と裏打板 2 6 は、圧電素子 2 3 a, 2 3 b の直径に対して共に径大に形成されており、圧電素子 2 3 a, 2 3 b との当接端が、円錐部 2 8, 2 9 を介して縮径されて圧電素子 2 3 a, 2 3 b の直径と略等しくなっている。裏打板 2 6 の直径 R 2 と前面板 2 5 の直径 R 1 は略同一寸法に設けられており、前面板 2 5 の外端面が超音波放射面 3 0 となっている。また、裏打板 2 6 の外端面には、その中央部に軸線方向に沿う直径 R 3 の盲端孔 3 1 が形成されている。そして、かかる構成からなる超音波振動子 2 0 の全長が、所定の共振周波数の $3/2$ 波長の共振長に略一致するように設定されている。

[0057] この超音波振動子は、圧電特性に優れ、かつ、 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の間において急激な特性の変動がない圧電素子 2 3 a, 2 3 b を用いて構成されているので、安定した周波数で超音波を発生することが可能であり、かつ、熱耐久性に優れた超音波振動子を実現できる。

[0058] 図 5 は、本発明の一実施形態としての切削工具を示す斜視図である。この切削工具 4 0 は、円形に形成された基材 4 6 の外周部に砥石部 4 5 が形成されて構成されている。基材 4 6 の中心部は、取り付け治具 4 4 によってスピンドル 4 2 に固定されている。基材 4 6 の両面には環状の圧電素子 4 3 が埋め込まれている。圧電素子 4 3 の振動方向は、基材 4 6 の中心から外周に向かう放射方向 4 7 である。圧電素子 4 3 が振動しつつスピンドル 4 2 が回転方向 4 8 に回転した状態で、基材 4 6 の外周に設けられた砥石部 4 5 に被加工部材に押し当てることによって、被加工部材を切削することが可能である。

[0059] この切削工具は、圧電特性に優れ、かつ、 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の間において急激な特性の変動がない圧電素子 4 3 を用いて構成されているので、熱耐久性に優れた切削工具を実現できる。

[0060] 図6は、本発明の一実施形態としての超音波センサを示す縦断面図である。この超音波センサ400は、金属製のケース本体410に、圧電素子420を内蔵している。ケース本体410は、有底筒状構成にされており、円筒状の筒部411と、その筒部411の一方の開口端を閉塞する底部413と、底部413が形成された側とは反対側の筒部411の開口端に形成された筒部411の径方向に延びる鰐部415と、からなっている。

[0061] 圧電素子420は円盤状に構成され、その一平坦面が、ケース本体410の底部413内面に固着されている。また、圧電素子420には電極が両面に形成されており、一方の電極はケース本体410に接続され、他方の電極は撚り線421を介して第一端子423に電氣的に接続されている。

[0062] ケース本体410には、鰐部415側の開口端に、そのケース本体410の開口端を閉塞する金属製の板状部材であるベース430が設けられており、第一端子423は、そのベース430に設けられた孔部に挿通され、絶縁材としてのガラス材433を介してベース430に電氣的に絶縁された状態で固着されている。また、ベース430には、第二端子425が固着されている。

[0063] ケース本体410の底部413に対向するベース430の内面には、ケース本体410に包囲されるベース430内面を被覆する絶縁ラベル435が設けられている。また、ケース本体410の外面には、樹脂製カバー437が、ケース本体410の筒部411側面を被覆するようにして、そのケース本体410側面に巻回されている。また、ケース本体410の底部413の圧電素子420が設けられた内面とは反対側の外面には、音響整合材440が固着されている。なお、この超音波センサ400は、超音波を検出するセンサとしての機能と、超音波を発生する超音波発生器としての機能と、の両方の機能を有する超音波送受信器である。

[0064] この超音波センサは、圧電特性に優れ、かつ、 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の間において急激な特性の変動がない圧電素子420を用いて構成されているので、高い感度で超音波を検出可能であり、かつ、熱耐久性に優れた超音波セ

ンサを実現できる。

[0065] 図7は、本発明の一実施形態としてのアクチュエータを示す斜視図である。このアクチュエータ500は、圧電素子520と、この圧電素子520を挟むように配置された一对の電極層531及び532とを備えた単板圧電振動子である。このアクチュエータ500の電極層531、532間に電圧が印加されると、これらに挟まれた圧電素子520に電界が生じ、この圧電素子520が変位（伸縮動作）する。圧電素子520が図7の上下方向540（厚み方向）に分極されている場合には、伸縮動作の方向は左右方向550である。このアクチュエータ500の上面又は下面に被駆動部材を配置すれば、圧電素子520の変位に応じて被駆動部材を駆動することが可能である。

[0066] このアクチュエータは、圧電特性に優れ、かつ、 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の間において急激な特性の変動がない圧電素子520を用いて構成されているので、効率良く他の部材を駆動することが可能であり、かつ、熱耐久性に優れたアクチュエータを実現できる。

[0067] 本発明の実施形態による圧電磁器組成物及び圧電素子は、振動検知用途や、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、各種振動を検知するセンサ類（ロックセンサ及び燃焼圧センサ等）、振動子、アクチュエータ、フィルタ等の圧電デバイス、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（塗料吐出及び燃料吐出等）などの各種の装置に利用することができる。また、本発明の実施形態による圧電磁器組成物及び圧電素子は、特に、優れた熱耐久性が要求される用途（例えば、ロックセンサ及び燃焼圧センサ等）に好適である。

実施例

[0068] 図8A、8Bは、本発明の実施例を含む複数のサンプル組成物について、副相割合による圧電特性への影響に関する実験結果を示す図である。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。

[0069] 図8A, 8BのサンプルS01, S02は、比較例として作成したサンプルであり、第1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、 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, eの各々が図8A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600~1100℃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、バインダ及びエタノールを加えて粉砕・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プレス体を脱脂した後、大気雰囲気下1150℃で7時間保持して焼成した。

[0070] サンプルS03~S12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。第1結晶相の組成と第2結晶相の組成はサンプルS03~S12ですべて同一であり、副相割合（体積%）のみが異なる。第1結晶相は、元素CとしてCa, Baの2種類を含み、元素DとしてNb, Ti, Zrの3種類を含み、元素EとしてCo, Znの2種類を含む。副相は、元素MとしてCo, Znの2種類を含む。図8Bに示すように、第2結晶相の組成は $CoZnTiO_4$ である。なお、サンプルS06の第2結晶相の組成を詳細に分析したところ、正確な組成式は $Co_{0.7}Zn_{0.73}TiO_y$ であった。サンプルS03~S12における副相割合は、0.4体積%~5.3体積%に亘っている。これらのサンプルS03~S12は、前述した図1の工程T110~T160に従ってそれぞれ作成した。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。なお、このようなサンプルの作成方法は、後述する他のサンプルも同様である。

[0071] 図8Aの係数f1, f2, f3は、元素Dの欄に示された1~3種類の元

素の係数をそれぞれ示している。例えば、サンプルS 0 1については、元素Dの欄に1種類の元素Nbのみが示されており、係数f 1はその元素Nbの係数である。また、サンプルS 0 3については、元素Dの欄に3種類の元素Nb, Ti, Zrが示されており、係数f 1は元素Dの欄の1番目の元素Nbの係数であり、係数f 2は2番目の元素Tiの係数、係数f 3は3番目の元素Zrの係数である。このような関係は、元素Eの係数g 1, g 2, g 3についても同様である。また、後述する図1 1 A、図1 2 A、図1 2 B、図1 6 A等でも同様である。

[0072] これらのサンプルS 0 1～S 1 2について、図1の工程T 1 7 0～T 1 9 0の処理を行って、圧電素子2 0 0（図2）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2 0 0について、副相割合と、圧電磁器1 0 0の電気的特性（比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ）と、圧電特性（圧電定数 d_{33} 及び電気機械結合係数kr）と、室温相転移点の有無とを測定し、図8 Bに示す結果を得た。サンプルS 0 1, S 0 2の係数hは、いずれも3. 0であった。サンプルS 0 3～S 1 2の係数hは、3. 0～3. 1の範囲であった。

[0073] 第1結晶相のみで構成されているサンプルS 0 1, S 0 2は、電気的特性（比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ）及び圧電特性（圧電定数 d_{33} 及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S 0 2の方が、Liを含まないサンプルS 0 1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ことがわかる。

[0074] サンプルS 0 3～S 1 2は、副相割合を0. 4体積%から5. 3体積%まで変化させた組成物である。第1結晶相の組成と第2結晶相の組成はサンプルS 0 3～S 1 2ですべて同一である。これらのサンプルS 0 3～S 1 2について、粉末X線回折（XRD）の回折結果を用いたリートベルト解析（Rietveld Analysis）を行った結果、すべてのサンプルS 0 3～S 1 2において、第2結晶相がスピネル化合物であることが確認された。具体的には、各サンプルに対するリートベルト解析において、第2結晶相の組成から推定され

るスピネル化合物の構造に適合するか否かを示す信頼度因子 S が 1.5 以下であり、十分な信頼度で適合することが確認された。

- [0075] 図 9 A は、サンプル S 0 3 ~ S 1 2 の副相割合と比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ との関係を示すグラフである。図 8 B から理解できるように、サンプル S 0 3 ~ S 1 2 の比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ は、比較例のサンプル S 0 1, S 0 2 に比べて十分に大きい点でいずれも好ましい。また、図 9 A のグラフから理解できるように、比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ の観点からは、副相割合は 0.4 体積%以上 6.0 体積%以下の範囲が好ましく、0.5 体積%以上 6.0 体積%以下の範囲がさらに好ましく、1.3 体積%以上 2.0 体積%以下の範囲が最も好ましい。
- [0076] 図 9 B は、サンプル S 0 3 ~ S 1 2 の副相割合と圧電定数 d_{33} との関係を示すグラフである。副相割合が 0.4 体積%であるサンプル S 0 3 は、圧電定数 d_{33} が比較例のサンプル S 0 1, S 0 2 とほぼ同等である。また、副相割合が 5.3 体積%であるサンプル S 1 2 は、比較例のサンプル S 0 1, S 0 2 よりも圧電定数 d_{33} は大きくなったが、その増大効果としては比較的小さいものといえる。図 9 B 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 0.5 体積%以上 5.0 体積%以下の範囲が好ましく、0.5 体積%以上 2.5 体積%以下の範囲がさらに好ましく、1.0 体積%以上 2.0 体積%以下の範囲が最も好ましい。
- [0077] 図 9 C は、サンプル S 0 3 ~ S 1 2 の副相割合と電気機械結合係数 kr との関係を示すグラフである。副相割合が 0.4 体積%であるサンプル S 0 3 及び副相割合が 5.3 体積%であるサンプル S 1 2 は、電気機械結合係数 kr が比較例のサンプル S 0 1, S 0 2 よりもやや小さい。図 9 C のグラフから理解できるように、電気機械結合係数 kr の観点からは、副相割合は 0.5 体積%以上 5.0 体積%以下の範囲が好ましく、0.5 体積%以上 2.5 体積%以下の範囲がさらに好ましく、1.0 体積%以上 2.0 体積%以下の範囲が最も好ましい。
- [0078] 典型的な例では、圧電素子として特に重要な特性は、圧電定数 d_{33} と電気機械結合係数 kr である。従って、圧電素子に使用する圧電磁器組成物の副相割

合としては、0.5体積%以上5.0体積%以下の範囲が好ましく、0.5体積%以上2.5体積%以下の範囲がさらに好ましく、1.0体積%以上2.0体積%以下の範囲が最も好ましい。但し、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ と、圧電定数 d_{33} と、電気機械結合係数 k_r の3つの特性のうちのいずれが重要となるかは、磁器組成物の用途によって異なる場合がある。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 k_r 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。

[0079] 図8Bの右端には、サンプルS01～S12に関して室温相転移点の有無に関する評価試験を行った結果を示している。室温相転移点の有無の評価試験としては、 -50°C から $+150^{\circ}\text{C}$ 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点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点がな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、サンプルS01～S12に関して、 -50°C から $+150^{\circ}\text{C}$ 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、明確に相転移点が観察されたか否かを判定し、これに応じて「室温相転移点」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°C ）よりも広い温度範囲を意味していることが理解できる。

[0080] 比較例のサンプルS01，S02では室温相転移点が観察された。一方、サンプルS03～S12では、いずれも室温相転移点は観察されなかった。室温相転移点があると、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。この観点からは、第1結晶相と第2結晶相の両方を含むサンプルS03～S12は、室温相転移点がない点で比較

例のサンプルS 0 1, S 0 2よりも好ましい。

[0081] サンプルS 0 3は、圧電定数 d_{33} や電気機械結合係数 kr が比較例のサンプルS 0 1, S 0 2とほぼ同等であったが、室温相転移点が無いので、室温相転移点の有無が問題となる用途（例えばコンデンサ用）では、サンプルS 0 1, S 0 2よりも好ましい。サンプルS 1 2は、電気機械結合係数 kr が比較例のサンプルS 0 1, S 0 2よりも小さいが、室温相転移点無く、また、圧電定数 d_{33} もサンプルS 0 1, S 0 2よりも大きい。従って、サンプルS 1 2も、室温相転移点の有無が問題となる用途では、サンプルS 0 1, S 0 2よりも好ましい。

[0082] 図10は、サンプルS 0 1とサンプルS 0 6のEPMA（電子線マイクロアナライザ）による反射電子像を比較して示す図である。サンプルS 0 1の電子像には、第1結晶相の領域（グレーの領域）の他に、空孔（黒に近い領域）が観察される。すなわち、比較例のサンプルS 0 1では、第1結晶相の間にはかなり多くの空孔が存在する。この空孔は、第1結晶相を形成する多数の細かな結晶粒の間に生じた隙間であるものと推定される。一方、サンプルS 0 6の電子像において、空孔は極めて少なく、この代わりに第2結晶相の領域（空孔と第1結晶相の中間的な濃度の領域）が観察される。サンプルS 0 6では、第2結晶相によって空孔が充填されているため、空孔がほとんど存在しないことが理解できる。

[0083] このように、第1結晶相の中に形成される空孔が第2結晶相によって充填された圧電磁器組成物では、第1結晶相の結晶粒同士が第2結晶相によって強く結合される。この結果、圧電定数 d_{33} や電気機械結合係数 kr が極めて大きな値になるものと推定される。図8Bから理解できるように、副相割合が1.3～1.5体積%のサンプルS 0 6, S 0 7において、圧電定数 d_{33} や電気機械結合係数 kr が最も大きい。この理由は、副相割合が0体積%から1.3～1.5体積%まで増加してゆく間は、これに応じて第1結晶相の中の空孔の充填率が次第に増大してゆくので、圧電定数 d_{33} や電気機械結合係数 kr も次第に増大していくからであると推定される。一方、副相割合が1.3～1.

5 体積%を超えて更に増加すると、空孔の充填率がそれほど変化せず、圧電特性を有する第 1 結晶相の割合が減少してしまうので、圧電定数 d_{33} や電気機械結合係数 k_r が次第に減少していくものと推定される。

[0084] 図 8 A, 8 B のサンプル S 0 3 ~ S 1 2 の副相割合（体積%）は、このような反射電子像を用いて以下のように測定した。まず、各サンプルの焼結体を鏡面研磨し、導電処理を施した後、電子プローブ・マイクロアナライザー（E P M A）により 1 0 0 0 倍の反射電子像を撮影した。この際、1 個のサンプルについて 1 0 箇所 of 反射電子像を撮影した。こうして得られた反射電子像を 8 階調で表現し、階調に応じて第 1 結晶相と第 2 結晶相と空孔の 3 つの領域に分離した。その後、画像解析ソフトウェアを用いて第 2 結晶相の面積率を測定した。そして、第 2 結晶相の面積率が最大値となる画像と最小値となる画像を除く 8 枚の画像における第 2 結晶相の面積率の平均値を、そのサンプルにおける第 2 結晶相の面積率として採用した。こうして得られた第 2 結晶相の面積率を、第 2 結晶相の体積率（副相割合）として使用した。本実施形態では、画像処理ソフトは、三谷商事株式会社製の W i n R O O F を使用した。副相が第 3 結晶相を含む場合における第 3 結晶相の割合も、同様の方法で測定可能である。なお、各結晶相の元素割合は E P M A - W D S（波長分散型 X 線分光器）、E P M A - E D S（エネルギー分散型 X 線分光器）にて測定した。

[0085] 図 1 1 A, 1 1 B は、副相の金属元素 M の種類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図である。図 1 1 A, 1 1 B の最上段には、図 8 A, 8 B のサンプル S 0 6 の特性を再掲している。サンプル S 1 3 ~ S 2 3 は、第 2 結晶相における元素 M が互いに異なっており、第 2 結晶相の組成は図 1 1 B に示した通りである。図 1 1 B のサンプル S 0 6, S 1 3 ~ 2 2 において、第 2 結晶相はスピネル化合物であることを確認したが、サンプル S 2 3 の第 2 結晶相はスピネル化合物ではなく、ペロブスカイト相であった。なお、サンプル S 1 3 の第 2 結晶相の組成を詳細に分析したところ、正確な組成式は $\text{Co}_{2.03}\text{TiO}_y$ であった。

[0086] 図11Bに示すように、サンプルS06, S13～S23に関して、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ と、誘電損失 $\tan\delta$ と、圧電定数 d_{33} と、電気機械結合係数 k_r, k_t と、機械的品質係数 Q_m と、キュリー点 T_c とを測定した。比較例のサンプルS23では、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ と、誘電損失 $\tan\delta$ と、圧電定数 d_{33} と、電気機械結合係数 k_r, k_t とに関して、サンプルS06, S13～S22より劣る特性を示した。

[0087] 図12A～12Dは、副相の金属元素Mの種類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（その2）を示す図である。ここでは比較すべきサンプル数が多いので、図12A, 12Bに主相（第1結晶相）の組成を示し、図12C, 12Dに副相（第2結晶相及び第3結晶相）の組成と圧電磁器組成物の特性とを示している。サンプルS100～S131は、その組成に応じて以下のグループに分類できる。

<グループ1>サンプルS100～S114：第1結晶相の元素DがNb, Ti, Zrであり、第2結晶相の元素Mが2～3種類の金属元素であるサンプル群。但し、サンプルS107は、第1結晶相の元素Dとして、Zrの代わりにHfを含んでいる。

<グループ2>サンプルS114～S117：第1結晶相の元素EがCo, Feであり、第2結晶相の元素MもCo, Feであるサンプル群。なお、サンプルS114は、グループ1とグループ2の両方に含まれている。サンプルS114とサンプルS115は、第1結晶相の組成の係数a～dの値が互いに異なる。サンプルS116は第1結晶相の元素DがTaを含む点で他のサンプルS114, S115, S117と異なる。サンプルS117は、第1結晶相の元素CがSrを含む点で他のサンプルS114, S115, S116と異なる。

<グループ3>サンプルS118～S120：第1結晶相の元素DがNb, Ti, Zrに加えてSn, Sb, Siのいずれか一種類を含み、第2結晶相の元素MがZnに加えてSn, Sb, Siのいずれか一種類を含むサンプル群。

＜グループ4＞サンプルS 1 2 1～S 1 2 6：第1結晶相の元素DがNb, Ti, Zr、元素EがFe, Ni, Mg, Zn, Mn, Coのいずれか1種類であり、第2結晶相の元素MもFe, Ni, Mg, Zn, Mn, Coのいずれか1種類であるサンプル群。

＜グループ5＞サンプルS 1 2 7～S 1 3 1：第1結晶相の元素DがNb, Ti, Zr、元素EがFe, Zn, Coであり、第2結晶相の元素MもFe, Zn, Coであるサンプル群。なお、サンプルS 1 3 1の第2結晶相の組成を詳細に分析したところ、正確な組成式は $Mg_{1.1}Fe_{1.55}TiO_y$ であった。

[0088] 図1 2 C, 1 2 Dに示すように、サンプルS 1 0 0～S 1 3 1の中の複数のサンプルは、第3結晶相を含んでいる（サンプルS 1 0 0, S 1 0 6, S 1 0 7, S 1 0 9, S 1 1 2, S 1 2 1, S 1 2 2, S 1 2 4, S 1 2 5, S 1 2 7～S 1 3 1）。これらの第3結晶相は、図1 2 A, 1 2 Bにおける第1結晶相と第2結晶相の組成に応じて図1の工程に従って圧電磁器組成物を作成した結果、析出したものである。図1 2 C, 1 2 Dに示されているように、第3結晶相の体積割合は、圧電磁器組成物全体の0.3%以下と極めて小さいので、第3結晶相の析出による第1結晶相と第2結晶相の組成の変化は実用上問題とならない程度である。

[0089] 図1 2 C, 1 2 Dを比較すると、以下の事項が理解できる。

(1) 第2結晶相の元素Mが1種類の金属元素であるサンプルS 1 2 1～S 1 2 6に比べて、元素Mが2種類以上の金属元素であるサンプルS 1 0 0～S 1 0 2, S 1 0 5～S 1 2 0, S 1 2 7～S 1 3 1の方が圧電特性（特に圧電定数 d_{33} 及び電気機械結合係数 k_r ）の点で好ましい。特に、第2結晶相の元素Mが2種類以上の金属元素であり、且つ、元素MとしてMn（マンガン）を使用したサンプルS 1 0 3, S 1 0 4では、元素Mが1種類の金属元素であるサンプルS 1 2 1～S 1 2 6に比べて、同等の圧電特性を得つつ、機械的品質係数 Q_m を大きくできる点で好ましい。

(2) 第1結晶相の元素DとしてHfを使用したサンプルS 1 0 7も、HfでなくZrを使用したサンプルS 1 0 0～S 1 0 6, S 1 0 8～S 1 1 4と

ほぼ同等の良好な圧電特性を有する。

(3) 第1結晶相の元素DとしてTaを使用したサンプルS116も良好な圧電特性を有するが、TaでなくZrを使用したサンプルS114, S115の方が圧電特性の点でより好ましい。

(4) 第1結晶相の元素CとしてSrを使用したサンプルS117も、SrでなくBaを使用したサンプルS114, S115とほぼ同等の良好な圧電特性を有する。

(5) 第1結晶相の元素DとしてSn, Sb, Siのいずれか一種類を含むサンプルS118~S120についても、比較的良好な圧電特性を有する。

(6) 副相が、 $A_3B_5O_{15}$ 系化合物からなる第3結晶相を含むサンプルS100, S106, S107, S109, S112, S121, S122, S124, S125, SS127~S131も、良好な圧電特性を有する。なお、上述したように、これらの第3結晶相は、図12A, 12Bにおける第1結晶相と第2結晶相の組成に応じて図1の工程に従って圧電磁器組成物を作成した結果、析出したものである。但し、副相が第3結晶相を含む圧電磁器組成物を作成する場合に、意図的に第3結晶相の原料を副相の原料に混合するようにしても良い。

[0090] 図13は、副相割合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図である。ここでは、図8A, 8Bで説明したサンプルS01, S03, S04, S08について、直流電圧（直流電界）を印加したときの破損の有無の結果を示している。なお、圧電定数 d_{33} は図8Bに示した値と同じである。図13において、「分極条件」は、環境温度と直流電界とを含んでいる。直流電界としては、7KV/mm（25℃及び40℃）と、9kV/mm（80℃）の値を使用した。電界の印加時間はいずれも30分である。この分極条件で30分保持したときに、圧電素子が破損したものには「NG」の文字を記し、破損しなかったものは「OK」の文字を記した。なお、印加した直流電界は、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。

- [0091] 第2結晶相を含まないサンプルS 0 1は、3つの分極条件のいずれにおいても圧電素子が破損した。一方、第2結晶相を0.4体積%含むサンプルS 0 3では、7 kV/mm (25℃及び40℃)の分極条件では破損しなかったが、9 kV/mm (80℃)の分極条件では破損が見られた。第2結晶相を1.3体積%含むサンプルS 0 6と、1.9体積%含むサンプルS 0 8では、いずれの分極条件でも破損が見られなかった。この実験結果から、スピネル化合物である第2結晶相を含む圧電磁器組成物は、良好な絶縁性を有していることが理解できる。なお、絶縁性の観点からは、副相割合を0.5体積%以上とすることが好ましく、1.3体積%以上とすることが更に好ましい。
- [0092] 図14は、高温耐久性の実験結果を示す図である。ここでは、図8A, 8Bで説明した比較例のサンプルS 0 1と、図11A, 11Bで説明したサンプルS 2 2について、熱エージング処理後の圧電定数 d_{33} の変化を示している。熱エージング処理は、200℃で10時間行った。比較例のサンプルS 0 1では、熱エージング処理によって圧電定数 d_{33} が33.3%低下した。一方、サンプルS 2 2では、熱エージング処理によって圧電定数 d_{33} が3.6%低下しただけであり、その低下率は極めて小さい。このように、スピネル化合物の第2結晶相を含む圧電磁器組成物は、高温耐久性の点でも優れている。
- [0093] 図15は、熱サイクル試験の結果を示す図である。ここでは、図8A, 8Bで説明した比較例のサンプルS 0 2と、図12A~12Dで説明したサンプルS 1 2 9~S 1 3 1について、熱サイクル試験後の圧電定数 d_{33} の変化を示している。熱サイクル試験は、以下の手順で実施した。
- (i) 圧電素子を恒温槽にいれ、室温での圧電特性を評価する(初期値)。
 - (i i) 次に、2℃/分の温度変化率で-50℃から+150℃の間で温度を変化させる熱サイクルを、1000回繰り返す(-50℃と+150℃での保持時間は1時間)。
 - (i i i) その後、室温にて圧電特性を再度、評価する(熱サイクル後の特性値)。

[0094] 比較例のサンプルS 0 2では、熱サイクル試験によって圧電定数 d_{33} が6 6 %低下した。一方、サンプルS 1 2 9～S 1 3 1では、熱サイクル試験によって圧電定数 d_{33} が1～4 %低下しただけであり、その低下率は極めて小さい。このように、スピネル化合物の第2結晶相を含む圧電磁器組成物は、熱サイクルにおける耐久性の点でも優れている。

[0095] 図1 6 A, 1 6 Bは、第1結晶相の組成式の係数 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図である。サンプルS 0 1は、図8 A、8 Bに示したものと同一である。サンプルS 2 4～S 3 1は、第1結晶相の組成式の係数 $a\sim h$ のうち、係数 e （Aサイトのアルカリ系元素の個数）のみが互いに異なり、他の係数はすべてサンプルS 2 4～S 3 1を通じて一定である。なお、サンプルS 2 8は、図11のサンプルS 1 3と同じものである。第1結晶相に含まれるアルカリ土類金属（組成式の元素C）は、CaとBaの2種類である。また、Bサイトの元素のうち、元素DはNb, Ti, Zrの3種類、元素EはCoの1種類である、サンプルS 2 4～S 3 1を通じて同一である。また、第2結晶相の組成はすべて Co_2TiO_4 であって、副相割合も1. 4体積%で一定である。

[0096] サンプルS 2 4～S 3 1の比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ は、比較例のサンプルS 0 1に比べて十分に大きい点でいずれも好ましい。比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の観点からは、第1結晶相の組成式の係数 e の値は、 $0.80 \leq e \leq 1.10$ の範囲が好ましく、 $0.88 \leq e \leq 1.10$ の範囲がさらに好ましい。

[0097] 図1 7は、サンプルS 2 4～S 3 1に関する圧電定数 d_{33} の値を示すグラフである。横軸は、第1結晶相の組成式の係数 e の値である。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、 $0.84 \leq e \leq 1.08$ の範囲が好ましく、 $0.88 \leq e \leq 1.07$ の範囲がさらに好ましく、 $0.98 \leq e \leq 1.03$ の範囲が最も好ましい。

[0098] 図1 6 Bに戻り、電気機械結合係数 kr に関しては、サンプルS 2 5～S 3 0が比較例のサンプルS 0 1よりも十分に大きい点で好ましい。電気機械結合係数 kr の観点からは、第1結晶相の組成式の係数 e の値は、 $0.84 \leq e$

≤ 1.08 の範囲が好ましく、 $0.88 \leq e \leq 1.07$ の範囲がさらに好ましく、 $0.98 \leq e \leq 1.01$ の範囲が最も好ましい。

[0099] なお、圧電素子としては、特に、圧電定数 d_{33} と電気機械結合係数 k_r の値が重要である。従って、圧電素子としての用途に関して言えば、係数 e の値は、 $0.88 \leq e \leq 1.07$ の範囲が好ましく、 $0.98 \leq e \leq 1.03$ の範囲がさらに好ましく、 $0.98 \leq e \leq 1.01$ の範囲が最も好ましい。

[0100] ・変形例：

なお、この発明は上記の実施例や実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能である。例えば、圧電特性に影響を与えず、かつ、 $-50^\circ\text{C} \sim +150^\circ\text{C}$ の間において急激な特性の変動が無いという性状を有する範囲であれば、上記した実施例の圧電磁器組成物に、第2結晶相以外の副相が含まれていてもよい。その副相としては、 $A-Ti-B-O$ 系複合酸化物（元素Aはアルカリ金属、元素BはNbとTaのうちの少なくとも1種、元素Aと元素BとTiの含有量はいずれもゼロで無い）で構成される結晶相、より具体的には、 $K_{1-x}TiNb_{1+x}O_5$ ($0 \leq x \leq 0.15$) で表される結晶相を例示することができる。

符号の説明

[0101] 1…ノックセンサ
 2…主体金具
 2a…透孔
 2b…筒体
 2c…座面部分
 2d…ネジ山
 2e…溝
 3…絶縁スリーブ
 4…絶縁板
 5…絶縁板
 6…圧電素子

- 6 a, 6 b…薄板電極
- 6 c…圧電磁器
- 7…特性調整用ウェイト
- 8…ワッシャ
- 9…ナット
- 10…ハウジング
- 20…超音波振動子
- 22…圧電素子対
- 23 a, 23 b…圧電素子
- 24 a, 24 b…電極板
- 25…前面板
- 26…裏打板
- 27…中心ボルト
- 28, 29…円錐部
- 30…超音波放射面
- 31…盲端孔
- 40…切削工具
- 42…スピンドル
- 43…圧電素子
- 44…取り付け治具
- 45…砥石部
- 46…基材
- 47…放射方向
- 48…回転方向
- 100…圧電磁器
- 200…圧電素子
- 301…電極
- 400…超音波センサ

4 1 0 … ケース本体
4 1 1 … 筒部
4 1 3 … 底部
4 1 5 … 鍔部
4 2 0 … 圧電素子
4 2 1 … 撚り線
4 2 3 … 第一端子
4 2 5 … 第二端子
4 3 0 … ベース
4 3 3 … ガラス材
4 3 5 … 絶縁ラベル
4 3 7 … 樹脂製カバー
4 4 0 … 音響整合材
5 0 0 … アクチュエータ
5 2 0 … 圧電素子
5 3 1 … 電極層
5 4 0 … 上下方向
5 5 0 … 左右方向

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第1結晶相で形成された主相と、
M-Ti-O系スピネル化合物（元素Mは1～4価の元素）からなる第2結晶相を含む副相と、
を含む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、
前記元素Mは、Li, Mg, Al, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Y, Zrのうちの少なくとも1種の金属元素を含む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又は2に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
前記M-Ti-O系スピネル化合物は、組成式 M_xTiO_y （係数 x , y はTiの含有量を1としたときの相対値）で表され、
前記係数 x が、 $0.5 \leq x \leq 5.0$ を満たすことを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項4] 請求項3に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
前記係数 y が $2 \leq y \leq 8$ を満たすことを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
、
前記副相は、前記主相の間に形成される空孔を充填するものであ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1～5のいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
、
前記無鉛圧電磁器組成物における前記第2結晶相の含有割合は、
(i) 0.5体積%以上で5.0体積%以下、
(ii) 0.5体積%以上で2.5体積%以下、

(i i i) 1. 0 体積%以上で 2. 0 体積%以下、
のいずれか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 1 ～ 6 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 M-Ti-O 系スピネル化合物は、前記元素 M として 2 種類以上の金属元素を含む、ことを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
、
前記副相は、前記第 2 結晶相の他に、 $A_3B_5O_{15}$ 系化合物（元素 A は 1 ～ 2 価の金属、元素 B は 2 ～ 5 価の金属）からなる第 3 結晶相を含む、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 ～ 8 のいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
、
前記副相の全体を 100%としたときの前記第 2 結晶相の体積割合が 50%以上である、ことを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 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 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は、アルカリ土類金属を含むことを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。

[請求項11] 請求項 10 に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
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は、組成式 $(K_aNa_bLi_cD_e)(D_fE_g)O_h$ （元素 C は Ca, Sr, Ba の一種以上、元素 D は Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sn, Sb, Si のうちの少なくとも Nb 又は Ta を含む一種以上、元素 E は Mg, Al, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Y の一種以上、 $a+b+c+d=1$ 、e は任意、 $f+g=1$ 、h はペロブスカイトを構成する任意の値）で表されることを特徴とする。

る無鉛圧電磁器組成物。

[請求項12] 請求項11に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
前記係数 e が、 $0.88 \leq e \leq 1.07$ を満たすことを特徴とする
無鉛圧電磁器組成物。

[請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物であって、
前記ニオブ／タンタル酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物は、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト酸化物であることを特徴とする無鉛圧電磁器組成物。

[請求項14] 請求項1～13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15] 請求項14に記載の圧電素子を備えることを特徴とする装置。

[請求項16] 請求項15に記載の装置であって、
前記装置は、ノックセンサと、超音波振動子と、切削工具と、超音波センサと、アクチュエータと、のうちのいずれかであることを特徴とする装置。

[請求項17] 請求項1～13のいずれか一項に記載の無鉛圧電磁器組成物の製造方法であって、

前記第1結晶相の原料を混合し、仮焼して第1の粉末を作成する工程と、

前記第2結晶相の原料を混合し、仮焼して第2の粉末を作成する工程と、

前記第1と第2の粉末を混合し、成形し、焼成することによって、
前記無鉛圧電磁器組成物を生成する工程と、
を備え、

前記焼成は、密閉容器内に成形体を封入して焼成を行う密閉焼成で

あることを特徴とする無鉛圧電磁器組成物の製造方法。