

明 細 書

発明の名称： 無鉛圧電磁気組成物、および圧電素子

技術分野

[0001] 本明細書によって開示される技術は、無鉛圧電磁気組成物、および圧電素子に関する。

背景技術

[0002] 従来、圧電性を示すセラミックスとして、P Z T（チタン酸ジルコン酸鉛）が広く利用されてきた。しかし、P Z Tは成分に鉛を含むために、環境負荷が問題視されており、近年、無鉛圧電セラミック素材の開発が進められている。無鉛圧電セラミック素材の有力候補の1つとして、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物を主相とする無鉛圧電磁器組成物がある。

[0003] このような無鉛圧電磁器組成物を圧電フィルタ、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ等に応用するためには、機械的品質係数 Q_m が高いことが求められる。ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物にマンガン（Mn）を添加することで、機械的品質係数 Q_m の高い無鉛圧電磁器組成物が得られることが分かってきている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4 9 2 9 5 2 2号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の無鉛圧電磁器組成物を、例えばボルト締めランジュバン型超音波振動子のような、高い機械的品質係数 Q_m が求められる圧電素子に応用したいという要望があり、無鉛圧電磁器組成物の特性をさらに改善することが求められている。

課題を解決するための手段

[0006] 本明細書によって開示される無鉛圧電磁気組成物は、組成式 $(A_{1a}M_{1b})_c(Nb_{d1}, Mn_{d2}, M2_{d3})O_{3+e}$ (但し、元素A 1はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、元素M 1はBa、Ca、Srのうち少なくとも1種であり、元素M 2はTi、Zrのうち少なくとも1種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ であり、cは0.80、 $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0 < d_1 < 1$ 、 $0 < d_2 < 1$ 、 $0 < d_3 < 1$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 = 1$ であり、eは酸素の欠損あるいは過剰を示す値)で表されるニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる主相を含み、 $b / (d_2 + d_3) > 1.0$ を満たす。

[0007] また、本明細書によって開示される圧電素子は、上記の無鉛圧電磁器組成物からなる圧電体と、前記圧電体に接する電極と、を備える。

発明の効果

[0008] 本明細書によって開示される無鉛圧電磁気組成物、および圧電素子によれば、高い機械的品質係数 Q_m を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施形態の圧電素子の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0010] [実施形態の概要]

(1) 本明細書によって開示される無鉛圧電磁器組成物は、組成式 $(A_{1a}M_{1b})_c(Nb_{d1}, Mn_{d2}, M2_{d3})O_{3+e}$ (但し、元素A 1はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、元素M 1はBa、Ca、Srのうち少なくとも1種であり、元素M 2はTi、Zrのうち少なくとも1種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ であり、cは0.80、 $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0 < d_1 < 1$ 、 $0 < d_2 < 1$ 、 $0 < d_3 < 1$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 = 1$ であり、eは酸素の欠損あるいは過剰を示す値)で表されるニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる主相を含み、 $b / (d_2 + d_3) > 1.0$ を満たす。

[0011] また、本明細書によって開示される圧電素子は、上記の無鉛圧電磁器組成

物からなる圧電体と、前記圧電体に接する電極と、を備える。

- [0012] ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物において、MnがNbのサイトにアクセプターとして固溶することで、機械的品質係数 Q_m が向上すると考えられている。しかし、Mnはニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物に対して固溶しにくく、無鉛圧電磁器組成物中に異相として偏析しやすい。一方、アルカリ金属よりもMnと価数の近い2価の元素であるBa、Ca、Srがアルカリサイトに固溶すると、MnがNbのサイトに固溶することを助けると推測される。MnとBa、Ca、Srとの組成比を、 $b/(d_2 + d_3) > 1.0$ となるように調整することで、適量のMnがNbのサイトに固溶され、機械的品質係数 Q_m が向上すると考えられる。
- [0013] (2) 上記(1)の無鉛圧電磁器組成物が、組成式 $A_{2-2x}Ti_{1-x}Nb_{1+x}O_5$ （但し、元素A2はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、 $0 \leq x \leq 0.15$ を満たす）で表される酸化物、および組成式 $A_3Ti_3NbO_9$ （但し、元素A3はアルカリ金属のうちの少なくとも1種である）で表される酸化物のうち一方の酸化物からなる副相を含んでいても構わない。
- [0014] このような構成によれば、無鉛圧電磁器組成物が副相を有しない場合よりも、圧電特性を向上させることができる。
- [0015] (3) 上記(1)の無鉛圧電磁器組成物において、前記主相に含まれる前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が $0.3 \mu m$ 以上 $3.5 \mu m$ 以下であっても構わない。
- [0016] あるいは、上記(1)の無鉛圧電磁器組成物において、前記主相に含まれる前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が $0.3 \mu m$ 以上 $1.1 \mu m$ 以下であっても構わない。
- [0017] このような構成によれば、機械的品質係数 Q_m がさらに向上する。
- [0018] [実施形態の詳細]

本明細書によって開示される技術の具体例を、以下に図面を参照しつつ説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべ

ての変更が含まれることが意図される。

[0019] <実施形態>

[無鉛圧電磁気組成物の構成]

本実施形態の無鉛圧電磁器組成物は、圧電特性を有するニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる主相を含む。本実施形態のニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、以下の組成式(1)で表される。

[0020] $(A_1{}_a M_1{}_b)_c (Nb_{d1}, Mn_{d2}, M2_{d3}) O_{3+e} \cdots (1)$

[0021] 元素A1はアルカリ金属のうち少なくとも1種である。元素M1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)のうち少なくとも1種である。元素M2はTi(チタン)、Zr(ジルコニウム)のうち少なくとも1種である。

[0022] 上記組成式(1)において、元素A1と元素M1とは、ペロブスカイト構造のAサイト(アルカリサイト)に配置され、Nb(ニオブ)、Mn(マンガン)と元素M2とはBサイトに配置される。

[0023] 上記組成式(1)における係数a~e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が選択される。

[0024] 具体的には、係数a、bは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ を満たし、 $a = 0$ (すなわち、アルカリ金属をいずれも含まない組成物)、 $b = 0$ (すなわち、Ca、Sr、Baをいずれも含まない組成物)は除外される。

[0025] Aサイト全体に対する係数cは、 $0.80 < c < 1.10$ を満たし、 $0.84 \leq c \leq 1.08$ が好ましく、 $0.88 \leq c \leq 1.07$ がさらに好ましい。

[0026] 係数 d_1 、 d_2 、 d_3 は、 $0 < d_1 < 1$ 、 $0 < d_2 < 1$ 、 $0 < d_3 < 1$ 、 $d_1 + d_2 + d_3 = 1$ を満たす。 $d_1 = 0$ (Nbを含まない組成物)、 $d_2 = 0$ (Mnを含まない組成物)、 $d_3 = 0$ (Ti、Zrをいずれも含まない組成物)は除外される。

[0027] 酸素の係数 $3 + e$ のうち、係数eは、通常3である酸素の係数に対し、酸

素の欠損あるいは過剰を示す正または負の値である。酸素の係数 $(3 + e)$ は、主相がペロブスカイト酸化物を構成する値を取り得る。係数 e の典型的な値は、 $e = 0$ であり、 $0 \leq e \leq 0.1$ が好ましい。なお、係数 e の値は、主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、主相の組成としては、電気的な中性条件からやや外れた組成も許容できる。

[0028] 係数 b 、 d_2 、 d_3 は、 $b / (d_2 + d_3) > 1.0$ を満たす。係数 b 、 d_2 、 d_3 がこの範囲の値を取れば、機械的品質係数 Q_m の高い無鉛圧電磁器組成物が得られる。その理由は、以下のようにであると推測される。

[0029] Mn が Nb のサイトにアクセプターとして固溶することで、機械的品質係数 Q_m が向上すると考えられている。しかし、 Mn はニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物に対して固溶しにくく、無鉛圧電磁器組成物中に異相として偏析しやすい。固溶のしやすさは、固溶する金属原子のイオン半径や価数に依存すると考えられており、主として5価の Nb が配されているBサイトには、3価の Mn は固溶しにくいと考えられる。一方、2価の元素である Ba 、 Ca 、 Sr は、1価のアルカリ金属が配されているAサイトに固溶しやすい。そして、 Mn と価数の近い Ba 、 Ca 、 Sr がAサイトに適量固溶していることが、 Mn がBサイトに固溶することを助けると推測される。 Mn と Ba 、 Ca 、 Sr との組成比を、 $b / (d_2 + d_3) > 1.0$ となるように調整することで、適量の Mn がBサイトに固溶され、機械的品質係数 Q_m が向上すると考えられる。

[0030] $b / (d_2 + d_3)$ の上限値については 特に限定されるものではないが、 $b / (d_2 + d_3) \leq 2.0$ であることが 好ましい。

[0031] 上記組成式 (1) で表されるニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物は、元素A1としてK (カリウム)、Na (ナトリウム)、Li (リチウム) のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。上記酸化物が、元素A1としてK、Na、Liのうち少なくとも1種を含み、元素M1としてCa、Sr、Baのうち少なくとも1種を含み、元素M2としてTi、Zrのうち少なくとも1種を含むとき、組成式 (1) は、下記組成式 (1a) のように書

き換えることができる。

[0032] $(K_{a1}Na_{a2}Li_{a3}Ca_{b1}, Sr_{b2}, Ba_{b3})_c(Nb_{d1}, Mn_{d2}, Ti_{d31}, Zr_{d32})O_{3+e} \cdots (1a)$

[0033] 上記組成式(1)と(1a)とは等価であり、 $a1 + a2 + a3 = a$ であり、 $b1 + b2 + b3 = b$ であり、 $d31 + d32 = d$ である。KとNaとの係数 $a1$ 、 $a2$ は、典型的には $0 < a1 \leq 0.6$ 、 $0 < a2 \leq 0.6$ である。Liの係数 $a3$ 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。

[0034] 上記組成式(1a)で表されるニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物のうち、K、Na、およびNbを主な金属成分とする酸化物は、「KNN」または「KNN材」と称される。この酸化物を用いることにより、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気組成物を得ることができる。主相の典型的な組成は、 $(K, Na, Li, Ca, Ba)_c(Nb, Mn, Ti, Zr)O_{3+e}$ である。

[0035] 本実施形態の無鉛圧電磁器組成物は、以下の組成式(2)で表される酸化物、または以下の組成式(3)で表される酸化物のうち一方の酸化物からなる副相を含んでもよい。

[0036] $A_{2(1-x)}Ti_{1-x}Nb_{1+x}O_5 \cdots (2)$

[0037] $A_3Ti_3NbO_9 \cdots (3)$

[0038] 組成式(2)において、元素A2はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、K、Rb(ルビジウム)、Cs(セシウム)のうちの少なくとも1種であることが好ましい。係数 x は、 $0 \leq x \leq 0.15$ を満たす。係数 x がこの範囲の値を取れば、副相の構造が安定し、均一な結晶相を得ることができる。副相の構造的な安定性の観点から、係数 x は、元素A2がKまたはRbの場合には $0 \leq x \leq 0.15$ を満たすことが好ましく、元素A2がCsの場合には $0 \leq x \leq 0.10$ を満たすことが好ましい。

[0039] 組成式(3)において、元素A3はアルカリ金属のうちの少なくとも1種

であり、K、Rb、Csのうちの少なくとも1種であることが好ましい。

[0040] 副相は圧電特性を有していないが、主相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。副相は層状構造化合物（又は層状化合物）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。

[0041] 副相の含有割合は、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。

[0042] 組成式（2）または（3）で表される酸化物のうち、Nb、TiおよびKを主な金属成分する酸化物は、「NTN材」と称される。この酸化物を用いることにより、安価で圧電特性に優れた無鉛圧電磁気組成物を得ることができる。

[0043] [圧電素子10]

本実施形態の圧電素子10は、圧電体11と、圧電体11に接する電極12、13と、を備える。圧電体11は、上記の無鉛圧電磁器組成物により構成され、円板状をなしている。電極12、13のうち一方は圧電体11の一面に配され、他方は圧電体11の他面に配され、電極12、13の間に圧電体11が挟まれた状態となっている。

[0044] 上記の圧電素子10の製造方法の一例を、以下に示す。

[0045] まず、主相の原料粉末のうちから必要なものを選択し、目的とする組成となるように秤量する。原料粉末は、主相に含まれる各元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物であってもよい。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。得られた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 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で1～10時間仮焼して主相仮焼物を得る。

[0046] また、副相の原料粉末のうちから必要なものを選択し、目的とする組成と

なるように秤量する。原料粉末は、副相に含まれる各元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物であってもよい。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。得られた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時間仮焼して副相仮焼物を得る。

[0047] 次に、主相仮焼物と副相仮焼物とをそれぞれ秤量し、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、必要に応じて、主相または副相の原料粉末のうち、上記の主相仮焼物及び副相仮焼物を得る工程で選択されなかった原料粉末を秤量してスラリーに添加してもよい。なお、このスラリーを、もう一度仮焼して粉碎、混合しても良い。得られたスラリーを乾燥し、造粒し、例えば圧力20MPaで一軸プレスを行うことにより、所望の形状に成形する。得られた成形体に対し、例えば圧力150MPaでCIP処理（冷間静水圧成形処理）を行う。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圧電体を得る。この焼成は、酸素雰囲気下で行っても良い。

[0048] 得られた圧電体の表面に、例えばスパッタリング法により電極を形成し、分極処理を行って圧電素子を得る。

[0049] 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。例えば、主相と副相の仮焼物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、最終的な無鉛圧電磁器組成物の組成に応じた量比で原料を混合し、焼成してもよい。但し、主相と副相の仮焼物を予め別個に生成した後に混合する方法によれば、主相と副相の組成をより厳密に管理し易いので、無鉛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] 本実施形態の無鉛圧電磁器組成物および圧電素子は、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（ノックセンサおよび燃焼圧

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)などに利用することができる。また、本実施形態の無鉛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、ノックセンサおよび燃焼圧センサ等)に好適である。

[0051] <試験例>

1. 試料の作成

(1) 第1仮焼工程

K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末の各々を、下記組成式(4)の係数 f 、 g 、 h が表1に示す比率となるように秤量した。

[0052] $(K_f Na_g Li_h) NbO_3 \cdots (4)$

[0053]

[表1]

試料No.	f	g	h
1	0.47	0.51	0.02
2	0.47	0.51	0.02
3	0.47	0.51	0.02
4	0.47	0.51	0.02
5	0.48	0.52	0.00
6	0.47	0.51	0.02
7	0.47	0.51	0.02
8	0.47	0.51	0.02
9	0.47	0.51	0.02
10	0.47	0.51	0.02
11	0.47	0.51	0.02
12	0.47	0.51	0.02
13	0.47	0.51	0.02
14	0.10	0.88	0.02

[0054] これらの原料粉末にエタノールを加え、ボールミルにて15時間以上湿式

混合してスラリーを得た。得られた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時間仮焼して第1仮焼粉を得た。

[0055] (2) 第2仮焼工程

CaCO₃粉末、SrCO₃粉末、BaCO₃粉末、MnO₂粉末、TiO₂粉末、ZrO₂粉末のうちから必要なものを選択し、第1仮焼粉（上記組成式（4）で表される酸化物）に対する各粉末中の金属原子のモル百分率が表2に示す値となるように秤量して、第1仮焼粉に添加した。

[0056]

[表2]

試料No.	M1成分			M2成分		Mn mol%
	Ba	Ca	Sr	Zr	Ti	
	添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	
1	2.5	3	-	2.5	2	1
2	2.5	3	-	2.5	2	3
3	2.5	3	-	2.5	2	5
4	3.5	3	-	2.5	2	1
5	3.5	3	-	2.5	2	1
6	8.5	3	-	2.5	2	5
7	-	6.5	-	2.5	2	1
8	3.5	-	3	2.5	2	1
9	1	3	-	0	2	1
10	2.5	3	-	1.5	2	1
11	5	3	-	4	2	1
12	3.5	3	-	2.5	0.5	1
13	4.5	3	-	2.5	3	1
14	3.5	3	-	2.5	2	1

[0057] これらの原料粉末と第1 仮焼粉との混合物にエタノールを加え、ボールミ

ルにて15時間以上湿式混合してスラリーを得た。得られた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時間仮焼して第2仮焼粉を得た。

[0058] (3) 成形工程

得られた第2仮焼粉に分散剤、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た。得られたスラリーを乾燥し、造粒し、圧力20MPaで一軸プレスを行い、円板状に成形した後、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た。

[0059] (4) 本焼成工程

得られた成形体を、大気雰囲気下1000–1300℃で1–10時間保持して焼成することによって圧電体を得た。この圧電体は、上記組成式(1a)で表されるニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる無鉛圧電磁気組成物により構成される。

[0060] (5) 電極形成工程

得られた圧電体の表裏両面に、スパッタリング法によりAuからなる電極を形成した。電極形成後の圧電体を、50℃のシリコンオイル中にて、5kV/mmの電解を印加して分極処理を行い、試料No. 1–14を得た。

[0061] 2. 試験方法

得られた試料について、インピーダンスアナライザ（Keysight Technologies社製、E4990A）を用いて測定を行い、室温、1kHzにおける静電容量の値から比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ を算出した。また、共振–反共振法により機械的品質係数Q_mを求めた。機械的品質係数Q_mの値が500以上であるものを良品と判断した。

[0062] 3. 結果

各試料について、上記1. (2)で第1仮焼粉に対して添加された原料粉末中のBa原子、Ca原子、Sr原子のモル百分率の合計をP_{M1}、Ti原子、Zr原子のモル百分率の合計をP_{M2}、Mn原子のモル百分率をP_{Mn}とし、P_{M1}/(P_{M2}+P_{Mn})の値を求めた。求めた値を、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ およ

び機械的品質係数 Q_m の値と共に表 3 に示した。

[0063] [表3]

試料No.	$P_{M1}/(P_{M2}+P_{Mn})$	比誘電率	機械的品質係数 Q_m
1	1.0	1050	250
2	0.7	965	467
3	0.6	908	450
4	1.2	1094	530
5	1.2	1080	545
6	1.2	1263	613
7	1.2	1183	523
8	1.2	1300	518
9	1.3	963	521
10	1.2	1228	530
11	1.1	1350	505
12	1.6	1060	511
13	1.2	1123	514
14	1.2	728	553

[0064] ここで、理論上、原料粉末中のBa原子、Ca原子およびSr原子は、得られたニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物のAサイトに全て入る。また、Mn原子、Ti原子およびZr原子は、得られたニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物のBサイトに全て入る。よって、Ba原子、Ca原子、Sr原子、Mn原子、Ti原子およびZr原子のモル百分率は、上記組成式(1a)中のBa、Ca、Sr、Ti、Zrの係数 b_1 、 b_2 、 b_3 、 d_{31} 、 d_{32} にそれぞれ対応していると考えてよい。そして、Ba原子、Ca原子、Sr原子のモル百分率の合計 P_{M1} は、上記組成式(1a)中のBa、Ca、Srの係数 b_1 、 b_2 、 b_3 の合計値(組成式(1)中の係数 b の値)に対応していると考えてよく、Ti原子、Zr原子のモル百分率の合計 P_{M2} は、上記組成式(1a)中のTi、Zrの係数 d_{31} 、 d_{32} の合計値(組成式(1)中の係数 d_3 の値)に対応していると考えてよい。以上より、モル百分率の関係式 $P_{M1} / (P_{M2} + P_{Mn})$ は、組成式(1)中の係数 b 、 d_2 、および d_3 の関係式 $b / (d_2 + d_3)$ と等価であると考えてよい。

[0065] $P_{M1} / (P_{M2} + P_{Mn})$ の値(すなわち $b / (d_2 + d_3)$ の値)が1.0以下の試料No. 1-3は、機械的品質係数 Q_m が500未満であった。これに対し、 $P_{M1} / (P_{M2} + P_{Mn})$ の値(すなわち $b / (d_2 + d_3)$ の値)が1.0を超える試料No. 4-14は、機械的品質係数 Q_m が500以上であり、圧電特性に優れていた。

[0066] <結晶粒子の平均粒子径と機械的品質係数 Q_m との関係を調べる追加の試験例>

1. 試料の作製および試験方法

第1仮焼工程において、各原料粉末を、上記組成式(4)の係数 f 、 g 、 h 、が表4に示す比率となるように秤量し、第2仮焼工程において、第1仮焼粉に添加する原料粉末中の金属原子のモル百分率が表4に示す比率となるように秤量した他は、上記試験例と同様にして試料を作成し、試料No. 15-22を得た。

[0067] [表4]

試料No.	f	g	h	M1成分		M2成分		Mn	$P_{M1}/(P_{M2}+P_{Mn})$
				Ba	Ca	Zr	Ti		
				添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	添加量 mol%	
1	0.47	0.51	0.02	2.5	3	2.5	2	1	1.0
4	0.47	0.51	0.02	3.5	3	2.5	2	1	1.2
15	0.47	0.51	0.02	3.5	3	2.5	2	1	1.2
16	0.47	0.51	0.02	3.5	3	2.5	2	1	1.2
17	0.48	0.52	0.00	3.5	3	2.5	2	1	1.2
18	0.47	0.51	0.02	3.5	3	2.5	2	1	1.2
19	0.47	0.51	0.02	3.5	3	2.5	2	1	1.2
20	0.47	0.51	0.02	3.5	3	2.5	2	1	1.2
21	0.47	0.51	0.02	2.5	3	2.5	2	1	1.0
22	0.47	0.51	0.02	2.5	3	2.5	2	1	1.0

[0068] 得られた試料No. 15-22、および、上記試験例の試料No. 1、4について、SEMを用いて10000倍にて撮像した。得られた画像について、画像処理ソフトウェアimageJを用いて画像処理を行い、画像（ $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ）中に含まれる結晶粒子の粒子径の平均値を平均粒子径とした。また、上記試験例と同様の方法で、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ と機械的品質係数 Q_m とを求めた。機械的品質係数 Q_m の値が500以上であるものを良品と判断した。

[0069] 2. 結果

各試料について、平均粒子径、比誘電率、および機械的品質係数 Q_m の値を表5に示した。

[0070]

[表5]

試料No.	平均粒子径 μm	比誘電率	機械的品質係数 Q_m
1	2.1	1050	250
4	1.7	1094	530
15	1.1	1042	560
16	0.5	980	612
17	0.3	983	648
18	2.8	1124	524
19	3.5	1141	510
20	3.8	1110	472
21	1.0	994	266
22	4.0	1107	245

[0071] $P_{M1} (P_{M2} + P_{Mn})$ の値（すなわち $b / (d_2 + d_3)$ の値）が 1.0 以下の試料 No. 1、21、22 は、機械的品質係数 Q_m が 500 を大きく下回った。また、 $P_{M1} (P_{M2} + P_{Mn})$ の値（すなわち $b / (d_2 + d_3)$ の値）が 1.0 を超えるが、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が $3.8 \mu\text{m}$ である試料 No. 20 は、機械的品質係数 Q_m が 500 を僅かに下回った。これに対し、 $P_{M1} (P_{M2} + P_{Mn})$ の値（すなわち $b / (d_2 + d_3)$ の値）が 1.0 を超え、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が $0.3 - 3.5 \mu\text{m}$ である試料 No. 4、15 - 19 は、機械的品質係数 Q_m が 500 以上であり、圧電特性に優れていた。特に、ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が $0.3 - 1.1 \mu\text{m}$ である試料 No. 15 - 17 は、機械的品質係数 Q_m が 560 以上であり、特に圧電特性に優れていた。

符号の説明

[0072] 10 : 圧電素子

11 : 圧電体

12、13 : 電極

請求の範囲

- [請求項1] 組成式 $(A_{1-a}M_1)_c(Nb_{d1}, Mn_{d2}, M_{2d3})O_{3+e}$ (但し、元素A1はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、元素M1はBa、Ca、Srのうちの少なくとも1種であり、元素M2はTi、Zrのうちの少なくとも1種であり、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ であり、cは0.80 < c < 1.10を満たし、 $0 < d1 < 1$ 、 $0 < d2 < 1$ 、 $0 < d3 < 1$ 、 $d1 + d2 + d3 = 1$ であり、eは酸素の欠損あるいは過剰を示す値)で表されるニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物からなる主相を含み、

$$b / (d2 + d3) > 1.0$$
を満たす、無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項2] 組成式 $A_{2-2x}Ti_{1-x}Nb_{1+x}O_5$ (但し、元素A2はアルカリ金属のうちの少なくとも1種であり、 $0 \leq x \leq 0.15$ を満たす)で表される酸化物、および組成式 $A_3Ti_3NbO_9$ (但し、元素A3はアルカリ金属のうちの少なくとも1種である)で表される酸化物のうち一方の酸化物からなる副相を含む、請求項1に記載の無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項3] 前記主相に含まれる前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が0.3 μm以上3.5 μm以下である、請求項1または請求項2に記載の無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項4] 前記主相に含まれる前記ニオブ酸アルカリ系ペロブスカイト型酸化物の結晶粒子の平均粒子径が0.3 μm以上1.1 μm以下である、請求項1または請求項2に記載の無鉛圧電磁器組成物。
- [請求項5] 請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の無鉛圧電磁器組成物からなる圧電体と、前記圧電体に接する電極と、を備える圧電素子。