

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 1 区分

【発行日】平成 27 年 7 月 16 日 (2015.7.16)

【公開番号】特開 2014-162685 (P2014-162685A)

【公開日】平成 26 年 9 月 8 日 (2014.9.8)

【年通号数】公開・登録公報 2014-048

【出願番号】特願 2013-35654 (P2013-35654)

【国際特許分類】

C 0 1 G 25/00 (2006.01)

H 0 1 L 41/187 (2006.01)

H 0 1 L 41/39 (2013.01)

C 0 4 B 35/491 (2006.01)

【F I】

C 0 1 G 25/00

H 0 1 L 41/18 1 0 1 D

H 0 1 L 41/22 A

C 0 4 B 35/49 A

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 6 月 1 日 (2015.6.1)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1】

組成式が $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ で、かつ、 $0.46 \leq x \leq 0.6$ の組成を有し、
粒子の大きさが $0.5 \sim 10 \mu m$ で、
表面の空孔率が 20% 以下で、

さらに、形状が、立方体、直方体および切頂八面体のいずれかであることを特徴とする
酸化物粒子。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 9】

鉛元素の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、および、これらの水和物からなる群から
選択された 1 以上の鉛化合物、ならびに、アミノ基およびカルボキシル基の少なくとも一
方を有し、前記鉛化合物と錯体を形成可能な錯体形成化合物を液体に投入し、さらに、こ
の液体に塩基性物質を加えてなる第 1 原料と； ジルコニウム元素のアルコキシド、酸化
物、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、加水分解物、および、これらの水和物からなる群か
ら選択された 1 以上のジルコニウム化合物を液体に投入してなるジルコニウム原料と；
チタン元素のアルコキシド、酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、加水分解物、およ
び、これらの水和物からなる群から選択された 1 以上のチタン化合物を液体に投入してな
るチタン原料と； を、組成式 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ における組成が $0.46 \leq x \leq 0.6$ となるように混合してなる、pH が 3 ~ 5 の混合原料を調製し、

この pH が 3 ~ 5 の混合原料を 3 分以上、放置することで熟成し、

前記熟成した混合原料に塩基性物質を加えて、水熱合成させることを特徴とする酸化物

粒子の製造方法。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

良好な圧電特性を有する圧電材料として、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ の組成式を有する PZT が、知られている。

PZT は、その良好な圧電特性を活かして、例えば、圧電アクチュエータ、圧電センサ、圧電ブザー、加速度センサ、発電素子等の様々な用途に利用されている。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

この目的を達成するために、本発明の酸化物粒子は、組成式が $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ で、かつ、 $0.46 < x < 0.6$ の組成を有し、粒子の大きさが $0.5 \sim 10 \mu m$ で、表面の空孔率が 20% 以下で、さらに、形状が、立方体、直方体および切頂八面体のいずれかであることを特徴とする酸化物粒子を提供する。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

さらに、本発明の酸化物粒子の製造方法は、鉛元素の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、および、これらの水和物からなる群から選択された 1 以上の鉛化合物、ならびに、アミノ基およびカルボキシル基の少なくとも一方を有し、鉛化合物と錯体を形成可能な錯体形成化合物を液体に投入し、さらに、この液体に塩基性物質を加えてなる第 1 原料と；ジルコニウム元素のアルコキシド、酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、加水分解物、および、これらの水和物からなる群から選択された 1 以上のジルコニウム化合物を液体に投入してなるジルコニウム原料と；チタン元素のアルコキシド、酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、加水分解物、および、これらの水和物からなる群から選択された 1 以上のチタン化合物を液体に投入してなるチタン原料と；を、組成式 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ における組成が $0.46 < x < 0.6$ となるように混合してなる、pH が 3 ~ 5 の混合原料を調製し、

この pH が 3 ~ 5 の混合原料を 3 分以上、放置することで熟成し、

熟成した混合原料に塩基性物質を加えて、水熱合成させることを特徴とする酸化物粒子の製造方法を提供する。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

図 1 (A) および (B) に、本発明の酸化物粒子の一例を走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮影してコンピュータで処理して出力した画像を示す。この画像は、SEM の加速電圧を 3 ~ 5 kV 程度まで下げて、粒子の表面状態を良く観察できる状態にして、撮影したもので

ある。なお、この酸化物粒子は、後述する本発明の製造方法で製造されたものである。

本発明の酸化物粒子は、組成式 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ で示される PZT (チタン酸ジルコン酸鉛 (lead zirconate titanate)) の粒子であって、粒子の大きさが $0.5 \sim 10 \mu m$ で、立方体形状、直方体形状および切頂八面体形状のいずれかの形状を有し、さらに、表面空孔率が 20% 以下で、 $0.46 \leq x \leq 0.6$ という MPB 組成 (モロフトロピック相境界 (Morphotropic phase boundary) 組成) に近い組成を有する。

この図 1 に示されるように、本発明の PZT 粒子は、同じ MPB 組成に近い組成を有するものであっても、前述の非特許文献 2 に記載される PZT 粒子に比して、大幅に表面空孔率が低く、形状の均一性が高く、さらには表面平滑性も高い。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

前述のように、PZT 粒子では、MPB 組成すなわち $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ の組成が、最も高い圧電特性を得ることができる。前述のように、本発明の PZT 粒子は、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ の組成式において、 $0.46 \leq x \leq 0.6$ の組成を有する。

PZT 粒子では、MPB 組成の周辺では、高い圧電特性が得られるが、 x が 0.46 未満、あるいは、 0.6 超では、目的とする圧電特性を得ることができない。

また、本発明の PZT 粒子においては、より高い圧電特性が得られる等の点で、組成が $0.48 \leq x \leq 0.56$ であるのが好ましく、特に、MPB 組成である $x = 0.52$ であることが好ましい。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

ここで、第 2 原料は、PZT 粒子 ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$) における組成が $0.46 \leq x \leq 0.6$ となるように、調製する。好ましくは、PZT 粒子における組成が $0.48 \leq x \leq 0.56$ となるように、特に MPB 組成に対応する $x = 0.52$ となるように、第 2 原料を調製する。

すなわち、第 2 原料において、ジルコニウム元素の量を x 、同チタン元素の量を $1 - x$ とした際に、両元素の組成比が $0.46 \leq x \leq 0.6$ となるように、ジルコニウム化合物およびチタン化合物の投入量を調節する。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0094】

図 4 に示すように、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ において、 $0.46 \leq x \leq 0.6$ の組成を有する本発明の PZT 粒子は、いずれも、圧電定数 $d_{33} \text{ A F M}$ が 120 p m / V (中央値) 以上の良好な圧電特性を有する。特に、 $0.48 \leq x \leq 0.56$ の組成を有する実施例 1、2 および 4 は、圧電定数 $d_{33} \text{ A F M}$ が 200 p m / V という高い圧電特性を有する。その中でも特に、MPB 組成である実施例 1 は、図 5 にも示されるように、 220 p m / V という優れた圧電特性を有する。

これに対し、 x が 0.7 である比較例 1、および、 x が 0.4 である比較例 2 は、いずれも、圧電定数 $d_{33} \text{ A F M}$ が 100 未満であり、低い圧電特性しか得られていない。