

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5967228号  
(P5967228)

(45) 発行日 平成28年8月10日(2016.8.10)

(24) 登録日 平成28年7月15日(2016.7.15)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>CO4B 35/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO4B	35/00		J
<b>HO1L 41/187</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1L	41/187		
<b>HO1L 41/39</b>	<b>(2013.01)</b>	HO1L	41/39		

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-560776 (P2014-560776)	(73) 特許権者	000006231
(86) (22) 出願日	平成26年2月5日(2014.2.5)		株式会社村田製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/052623		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02014/123134	(74) 代理人	100079577
(87) 国際公開日	平成26年8月14日(2014.8.14)		弁理士 岡田 全啓
審査請求日	平成27年6月3日(2015.6.3)	(72) 発明者	三輪 恭也
(31) 優先権主張番号	特願2013-21100 (P2013-21100)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(32) 優先日	平成25年2月6日(2013.2.6)		株式会社村田製作所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	川田 慎一郎
			京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
			株式会社村田製作所内
		(72) 発明者	木村 雅彦
			京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
			株式会社村田製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電配向セラミックスおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともLiとNaとを含むニオブ酸カリウム系化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスであって、

前記圧電配向セラミックスを構成するセラミック粒子のアスペクト比が1.3以上1.8以下で、ペロブスカイト構造における{100}方向に配向した軸が存在し、前記方向の断面におけるX線回折パターンに基づいて、Lotgering法により算出した配向度が0.30以上であることを特徴とする圧電配向セラミックス。

【請求項2】

ペロブスカイト構造を有する前記圧電配向セラミックスの最安定または準安定な結晶構造として、0 から100 の温度範囲内にTetragonal相となる温度が存在することを特徴とする請求項1に記載の圧電配向セラミックス。

【請求項3】

前記セラミック粒子の平均粒径が、0.3 μm ~ 2.2 μmであることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の圧電配向セラミックス。

【請求項4】

ペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスの所定の断面におけるX線回折パターンに基づいて、Lotgering法により算出した配向度が0.30以上である圧電配向セラミックスの製造方法において、

少なくともLiとNaとを含むニオブ酸カリウム系化合物を主成分とするペロブスカイ

ト化合物からなる素原料を含む、素原料混合スラリーを作製する工程と、

前記素原料混合スラリーを乾燥したものを仮焼して、0 から 100 の範囲内に最安定または準安定な結晶構造が Tetragonal 相となる温度が存在する仮焼粉末を作製する工程と、

前記仮焼粉末を含む仮焼粉末スラリーを作製する工程と、

前記仮焼粉末スラリーをシート状に成形する工程と、

シート状に成形された前記仮焼粉末スラリーに磁場を印加する工程と、

を含み、

前記仮焼粉末スラリーを作製する工程において、

エマルジョン型アクリル樹脂であるバインダーを添加することを特徴とする、圧電配向セラミックスの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>を主成分とする圧電配向セラミックスおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、誘電体材料や圧電体材料として、ペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスが使用されている。これらのペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスにおいては、その結晶を配向させることによって、圧電配向セラミックスの電気特性が向上することが知られている。

20

【0003】

ここで、ペロブスカイト構造を有するニオブ酸アルカリ化合物((K, Na)NbO<sub>3</sub>)を主成分とする圧電配向セラミックスの製造方法として、例えば、特許文献1に記載の技術が提案されている。特許文献1に記載された技術は、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物の特定の結晶面と格子整合性を有する第1異形状粉末と、該第1異形状粉末と反応して、第1のペロブスカイト型5価金属酸アルカリ化合物を生成する第1反応原料とを混合する混合工程と、該混合工程で得られた混合物を、第1異形状粉末が配向するように成形する成形工程と、該成形工程で得られた成形体を加熱し、第1異形状粉末と第1反応原料とを反応させる熱処理工程とを備えた、圧電配向セラミックスの製造方法である。

30

【0004】

すなわち、特許文献1に記載の圧電配向セラミックスの製造方法は、たとえば、板状粉末であるNaNbO<sub>3</sub>をテンプレート粒子として、この粉末と仮焼原料である非板状NN(NaNbO<sub>3</sub>)粉末および非板状KN(KNbO<sub>3</sub>)粉末とを用いて、RTGG(Reactive Templated Grain Growth)法により配向した(K, Na)NbO<sub>3</sub>を主成分とする圧電配向セラミックスを得るとした製造方法である。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0005】

【特許文献1】特開2003-012373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に記載の圧電配向セラミックスの製造方法は、テンプレート粒子として異形状粒子を必要とする技術であって、このテンプレート粒子の作製に、フラックス中での熱処理が必要であり、異形状粒子中にフラックス成分が残留することや、フラックスによって熱処理炉がダメージを受けること、さらに、除去したフラックスの処理を必要とすることなどの問題を有していた。また、テンプレート粒子である板状粉末

50

を作製する際に、その板状粉末の元素置換後、置換により発生したBi化合物の除去に強酸を使用しなければならず、製造上の困難が多い上に、作業や環境への負担が大きくなる問題を有していた。したがって、特許文献1に記載の圧電配向セラミックスの製造方法では、製造工程が煩雑であることから、高コストとなる問題を有していた。また、シート成形による成形工程時において異形状粒子の配列による配向化を行う手法であるため、配向方向に制約がある問題を有していた。さらに、直方体状の粒子をレンガ状に積み上げたようなセラミックスであるため、クラックが入り易いという問題を有していた。

#### 【0007】

それゆえに、この発明の主たる目的は、少なくともLiとNaとを含むニオブ酸カリウム系化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスであって、従来の圧電セラミックスを製造する工程を利用でき、かつ任意の方向に高配向に配向する圧電配向セラミックスおよびその製造方法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

この発明にかかる圧電配向セラミックスは、少なくともLiとNaとを含むニオブ酸カリウム系化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスであって、圧電配向セラミックスを構成するセラミック粒子のアスペクト比が1.3以上1.8以下で、ペロブスカイト構造における{100}方向に配向した軸が存在し、その方向の断面におけるX線回折パターンに基づいて、Lotgering法により算出した配向度が0.30以上であることを特徴とする圧電配向セラミックスである。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスでは、ペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスの最安定または準安定な結晶構造として、0 から100 の温度範囲内にTetragonal相となる温度が存在することが好ましい。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスでは、セラミック粒子の平均粒径が0.3 μm ~ 2.2 μmであることが好ましい。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法は、ペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスの所定の断面におけるX線回折パターンに基づいて、Lotgering法により算出した配向度が0.30以上である圧電配向セラミックスの製造方法において、少なくともLiとNaとを含むニオブ酸カリウム系化合物を主成分とするペロブスカイト化合物からなる素原料を含む、素原料混合スラリーを作製する工程と、素原料混合スラリーを乾燥したものを仮焼して、0 から100 の範囲内に最安定または準安定な結晶構造がTetragonal相となる温度が存在する仮焼粉末を作製する工程と、仮焼粉末を含む仮焼粉末スラリーを作製する工程と、仮焼粉末スラリーをシート状に成形する工程と、シート状に成形された仮焼粉末スラリーに磁場を印加する工程と、を含み、仮焼粉末スラリーを作製する工程において、エマルジョン型アクリル樹脂であるバインダーを添加することを特徴とする、圧電配向セラミックスの製造方法である。

#### 【0009】

この発明にかかる圧電配向セラミックスによれば、少なくともLiとNaとを含むニオブ酸カリウム系化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスであって、Lotgering法により算出した配向度が0.30以上の高配向の圧電配向セラミックスを得ることができる。この圧電配向セラミックスを構成するセラミック粒子のアスペクト比は1.3以上1.8以下であるため、抗折強度の異方性が小さい圧電配向セラミックスを得ることができる。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスでは、ペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスの最安定または準安定な結晶構造が、0 から100 の温度範囲内にTetragonal相となる温度が存在すると、セラミックスラリーの温度をこの温度に調整することによって結晶の異方性を大きくすることができ、バインダーを含むスラリーでも磁場を印加することで、セラミック粒子を配向させることができる。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスでは、セラミック粒子の平均粒径が0.3 μm ~ 2.2 μmであると、一層あたりの厚みを薄くすることを可能にした積層セラミ

10

20

30

40

50

ックの焼結体を得ることができる。

さらに、この発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法によれば、少なくともLiとNaとを含むニオブ酸カリウム系化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスであっても、Lotgering法により算出した配向度が0.30以上の高配向の圧電配向セラミックスを得ることができる。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法では、仮焼粉末スラリーを製作する工程において、エマルジョン型アクリル樹脂であるバインダーを添加するので、仮焼粉末スラリー中で、セラミック粒子とバインダーとが結合しなくなることから、セラミック粒子の凝集がなくなり、磁気異方性の小さなセラミック粒子であっても配向したシート成形体を得ることができる。

10

#### 【発明の効果】

##### 【0010】

この発明によれば、少なくともLiとNaとを含むニオブ酸カリウム系化合物を主成分とする圧電配向セラミックスであっても、従来の圧電セラミックスを製造する工程を利用でき、かつ任意の方向に高配向に配向しうる圧電配向セラミックスおよびその製造方法を提供することができる。

##### 【0011】

この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明を実施するための形態の説明から一層明らかとなろう。

#### 【図面の簡単な説明】

20

##### 【0012】

【図1】得られた試料1の焼結体のSEM像である。

【図2】得られた試料1ないし試料3ならびに試料5ないし試料7の圧電配向セラミックスの焼結体の所定の断面におけるXRDチャートである。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0013】

本発明にかかる圧電配向セラミックスおよびその製造方法の一実施の形態について説明する。

##### 【0014】

(圧電配向セラミックス)

30

本発明にかかる圧電配向セラミックスは、少なくともLiとNaとを含むニオブ酸カリウム系(以下、(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>という)化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスである。この圧電配向セラミックスを構成するセラミック粒子の形状は球状あるいは直方体形状であり、そのアスペクト比が5以下である。また、このセラミック粒子の平均粒径は、0.3 μm ~ 2.2 μmであることが好ましい。セラミック粒子の平均粒径がこの範囲である場合、一層あたりの厚みを薄くした積層セラミックの焼結体を得ることができる。なお粒径は、1視野内にセラミック焼結体のセラミック粒子が30個以上含まれるように観察倍率を調整した条件で撮影したSEM像において、SEM像で確認できるセラミック粒子について、SEM像における長さが最大となる方向の長さ(以下、絶対最大長とする)および絶対最大長と直交する方向の最大幅(以下、対角幅とする)の平均をセラミック粒子の平均粒径とし、SEM視野内における粒径の平均値として求めたものである。また、アスペクト比は、SEM像で確認できるセラミック粒子の絶対最大長の値を対角幅の値で割って求め、これをSEM視野内におけるセラミック粒子について求め、その平均値として求めたものである。

40

##### 【0015】

また、本発明にかかるペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスは、0 から 100 の温度範囲内に最安定または準安定な結晶構造がTetragonal相となる温度が存在する。

##### 【0016】

また、本発明にかかる圧電配向セラミックスは、{100}方向に配向した軸が存在す

50

る。また、この圧電配向セラミックスのその所定の断面におけるX線回折(XRD)パターンに基づいて、Lotgering(ロットゲーリング)法により算出した{100}方向の断面における配向度が0.30以上である。なお、Lotgering法については、後に詳細に説明する。

#### 【0017】

ここで、本発明において、(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスの結晶構造をTetragonal相にすることで、以下のような効果を有する。

すなわち、通常、(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスは、結晶方向による磁化率の異方性(磁気異方性)が小さく、磁場を印加しても配向しにくく、特にバインダーを添加した条件では磁場による粒子回転が妨げられて配向困難になる。そこで、結晶構造をTetragonal相にすることで結晶の磁気異方性が大きくなり、バインダーを含むスラリーでも磁場を印加することでセラミック粒子は配向できるようになる。

#### 【0018】

したがって、本発明にかかる圧電配向セラミックスによれば、(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスであって、この圧電配向セラミックスの所定の断面におけるX線回折(XRD)パターンに基づいて、Lotgering(ロットゲーリング)法により算出した配向度が0.30以上の圧電配向セラミックスが得られる。

#### 【0019】

(圧電配向セラミックスの製造方法)

次に、本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法の一実施の形態について説明する。

#### 【0020】

本発明にかかる圧電配向セラミックを製造するため、少なくともLiとNaとを含むニオブ酸カリウム(以下、(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>とする)化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有するセラミックを用意する。(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>の素原料として、たとえば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化ニオブ、水酸化ランタン、炭酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化マンガン、組成式(Li<sub>0.019</sub>Na<sub>0.437</sub>K<sub>0.514</sub>La<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.05</sub>)(Nb<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.08</sub>Mn<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>となるように調合した上で、エタノールを溶媒としてボールミルにより混合攪拌して、素原料混合スラリーが得られる。なお、(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>の素原料として、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化マンガンを使用して、組成として組成式(Li<sub>0.01</sub>Na<sub>0.442</sub>K<sub>0.514</sub>Ca<sub>0.05</sub>)(Nb<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.03</sub>Mn<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>となるように調合してもよいし、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化ピスマス、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化マンガンを使用して、組成として組成式(Li<sub>0.01</sub>Na<sub>0.40</sub>K<sub>0.50</sub>Bi<sub>0.09</sub>)(Nb<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.03</sub>Mn<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub>となるように調合してもよい。

#### 【0021】

得られた素原料混合スラリーは、乾燥され、たとえば、1100℃で仮焼されて、仮焼物が作製される。そして、この仮焼物を乾式粉碎して、仮焼粉末が作製される。続いて、この仮焼粉末にバインダーを加え、24時間混合し、仮焼粉末スラリーを作製する。ここで、バインダーとしては、エマルジョン型アクリル樹脂あるいは水溶型アクリル樹脂が用いられるが、エマルジョン型アクリル樹脂を用いるのが好ましい。

#### 【0022】

そして、作製された仮焼粉末スラリーはキャリアフィルムに塗布され、磁場を印加し、乾燥することによって、グリーンシートが成形される。このように、作製された仮焼粉末スラリーに磁場を印加することによって、グリーンシートに含まれる結晶の結晶軸が、付与された磁場に従って、所定の方向(たとえば、{100}方向)に配向される。

## 【 0 0 2 3 】

次に、成形されたグリーンシート的一方主面に、たとえば、A gペーストを塗布することにより、内部電極を形成し、所定の大きさに打ち抜く。その後、積層、圧着して、圧着体を得る。得られた圧着体を脱脂した後、たとえば、1100で3時間焼成することにより、所望の圧電配向セラミックスが得られる。

## 【 0 0 2 4 】

ここで、本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法において、バインダーとしてエマルジョン型アクリル樹脂を用いることで、以下に記載の効果を有する。

すなわち、一般的なシート成形で用いられるバインダーであるポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール樹脂、セルロース樹脂および水溶性アクリル樹脂は、バインダー分子が仮焼粉末スラリー中において仮焼粉末を構成するセラミック粒子の表面に吸着し、また複数のセラミック粒子を結合・凝集させる。セラミック粒子が凝集する場合、各セラミック粒子の方位は揃っていないため、凝集体全体としての異方性は相殺され、凝集体全体としての見かけの磁気異方性は低下する。このため、異方性の小さい(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有する圧電配向セラミックスでは、配向に必要な磁気異方性が得られなくなり、磁場を印加しても圧電配向セラミックスを得ることは困難になる。この問題に対し、バインダーとしてエマルジョン型アクリル樹脂を用いることで、仮焼粉末スラリー中において、仮焼粉末を構成するセラミック粒子とバインダーが結合しなくなることから、セラミック粒子の凝集が発生しなくなり、磁気異方性の小さなセラミック粒子でも配向シート成形体を得られる。また、シート成形して乾燥することによってバインダーがセラミック粒子同士を結合し、加工に必要な強度を持つシート成形体を得ることができる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法によれば、(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>化合物を主成分とするペロブスカイト構造を有するセラミック粉末をスラリー化して磁場中でシート成形し、配向シート成形体を得る結晶配向セラミックスの作製方法において、セラミック粉末の結晶構造がTetragonal相であることから、シート成形でも高配向度を有する圧電配向セラミックスが得られる。すなわち、本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法は、シート成形時に磁場を印加する工程を追加するだけで、それ以外の工程は、従来の製造方法を変更することなく利用することができる。

## 【 0 0 2 6 】

また、本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法によれば、また、仮焼粉末スラリーに添加するバインダーとして、エマルジョン型アクリル樹脂を用いることで、磁気異方性の小さなセラミック粒子でも配向したシート成形体を得ることができる。したがって、結晶異方性が小さく、磁場による配向が困難な(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>化合物でも、加工可能かつ配向した成形体を得られる。また、磁場を印加する方向を変えることで、シート面に対し任意の方向に配向したシート成形体を得られる。これにより、特に内部電極を持つ積層セラミックを作製する場合、セラミックスの内部電極構造に関わらず、素子の電気特性を向上させるのに有利な方向に結晶配向させることができる。

## 【 0 0 2 7 】

次に、本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法により作製された圧電配向セラミックスの効果を確認するために行った実験例について以下に説明する。

## 【 0 0 2 8 】

## 1. 試料の作製

## (試料1)

試料1は、以下に記載の作製方法により作製された。

まず、素原料として、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化ニオブ、水酸化ランタン、炭酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化マンガンが、組成として組成式(Li<sub>0.019</sub>Na<sub>0.437</sub>K<sub>0.514</sub>La<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.05</sub>)(Nb<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.08</sub>Mn<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>となるように調合された。そして、調合されたものは、エタノールを溶媒としてボールミルによ

10

20

30

40

50

り混合攪拌され、素原料混合スラリーが得られた。こうして得られた素原料混合スラリーを乾燥したものは、1100 で仮焼した。そして、得られた仮焼物を乾式粉碎することにより、仮焼粉末が得られた。

#### 【0029】

得られた仮焼粉末に、エマルジョン型アクリルのバインダーを仮焼粉末重量に対して26wt%、分散剤を2.8wt%、純水を38wt%加え、ボールミルにより24時間混合した。こうして得られたスラリーを、キャリアフィルム上に塗布し、9.0Tの磁場を印加して乾燥し、結晶が配向化したシート成形体を得た。得られたシート成形体に内部電極を形成した後、圧着して圧着体を得た。この圧着体を脱脂した後、1100 で3時間保持して焼成することにより、焼結体(試料1)を得た。ここで、図1において、得られた試料1の焼結体のSEM像を示す。図1において示されるように、試料1の焼結体のセラミック粒子は、球形である。

10

#### 【0030】

(試料2)

試料2は、以下に記載の作製方法により作製された。

まず、素原料として、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化ニオブ、水酸化ランタン、炭酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化マンガンが、組成として組成式( $\text{Li}_{0.019}\text{Na}_{0.437}\text{K}_{0.514}\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}$ )( $\text{Nb}_{0.95}\text{Zr}_{0.08}\text{Mn}_{0.05}$ ) $\text{O}_3$ となるように調合された。そして、調合されたものは、エタノールを溶媒としてボールミルにより混合攪拌され、素原料混合スラリーが得られた。こうして得られた素原料混合スラリーを乾燥したものは、1100 で仮焼した。そして、得られた仮焼物を乾式粉碎することにより、仮焼粉末が得られた。

20

#### 【0031】

得られた仮焼粉末に、エマルジョン型アクリルのバインダーを仮焼粉末重量に対して26wt%、分散剤を2.8wt%、純水を38wt%加え、ボールミルにより24時間混合した。こうして得られたスラリーを、キャリアフィルム上に塗布し、乾燥して、シート成形体を得た。得られたシート成形体に内部電極を形成した後、圧着して圧着体を得た。この圧着体を脱脂した後、1100 で3時間保持して焼成して焼結体(試料2)を得た。

#### 【0032】

(試料3)

試料3は、以下に記載の作製方法により作製された。

まず、素原料として、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化ニオブ、水酸化ランタン、炭酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化マンガンが、組成として組成式( $\text{Li}_{0.019}\text{Na}_{0.437}\text{K}_{0.514}\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}$ )( $\text{Nb}_{0.95}\text{Zr}_{0.08}\text{Mn}_{0.05}$ ) $\text{O}_3$ となるように調合された。そして、調合されたものは、エタノールを溶媒としてボールミルにより混合攪拌され、素原料混合スラリーが得られた。こうして得られた素原料混合スラリーを乾燥したものは、1100 で仮焼した。そして、得られた仮焼物を乾式粉碎することにより、仮焼粉末が得られた。

30

#### 【0033】

得られた仮焼粉末に、水溶型アクリルのバインダーを仮焼粉末重量に対して26wt%、分散剤を2.8wt%、純水を38wt%加え、ボールミルにより24時間混合した。こうして得られたスラリーを、キャリアフィルム上に塗布し、9.0Tの磁場を印加して乾燥し、結晶が配向化したシート成形体を得た。得られたシート成形体に内部電極を形成した後、圧着して圧着体を得た。この圧着体を脱脂した後、1100 で3時間保持して焼成することにより、焼結体(試料3)を得た。

40

#### 【0034】

(試料4)

試料4は、以下に記載の作製方法により作製された。

まず、素原料として、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化ニオブ、水

50

酸化ランタン、炭酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化マンガンが、組成として組成式 ( $\text{Li}_{0.019}\text{Na}_{0.437}\text{K}_{0.514}\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.05}$ ) ( $\text{Nb}_{0.95}\text{Zr}_{0.08}\text{Mn}_{0.05}$ )  $\text{O}_3$  となるように調合された。そして、調合されたものは、エタノールを溶媒としてボールミルにより混合攪拌され、素原料混合スラリーが得られた。こうして得られた素原料混合スラリーを乾燥したものは、1100 で仮焼した。そして、得られた仮焼物を乾式粉碎することにより、仮焼粉末が得られた。

【0035】

得られた仮焼粉末に、分散剤を2.8wt%、純水を38wt%加え、ボールミルにより24時間混合した。こうして得られたスラリーを、キャリアフィルム上に塗布し、9.0Tの磁場を印加して乾燥した。しかし、この条件ではスラリー乾燥後に脆く崩れてしまうため、シート成形体は得られなかった。

10

【0036】

(試料5)

試料5は、以下に記載の作製方法により作製された。

まず、素原料として、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化ニオブを組成式 ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ )  $\text{NbO}_3$  となるように調合し、エタノールを溶媒としてボールミルにより混合攪拌した。こうして得られたスラリーを乾燥したものを、1100 で仮焼した。そして、得られた仮焼物を乾式粉碎することにより、仮焼粉末が得られた。

【0037】

得られた仮焼粉末に、エマルジョン型アクリルのバインダーを仮焼粉末重量に対して26wt%、分散剤を2.8wt%、純水を38wt%加え、ボールミルにより24時間混合した。こうして得られたスラリーを、キャリアフィルム上に塗布し、9.0Tの磁場を印加して乾燥し、シート成形体を得た。得られたシート成形体に内部電極を形成した後、圧着して圧着体を得た。この圧着体を脱脂した後、1100 で3時間保持して焼成することにより、焼結体(試料5)を得た。

20

【0038】

(試料6)

試料6は、以下に記載の作製方法により作製された。

まず、素原料として、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化マンガンが、組成として組成式 ( $\text{Li}_{0.01}\text{Na}_{0.442}\text{K}_{0.514}\text{Ca}_{0.05}$ ) ( $\text{Nb}_{0.95}\text{Zr}_{0.03}\text{Mn}_{0.05}$ )  $\text{O}_3$  となるように調合された。そして、調合されたものは、エタノールを溶媒としてボールミルにより混合攪拌され、素原料混合スラリーが得られた。こうして得られた素原料混合スラリーを乾燥したものは、1100 で仮焼した。そして、得られた仮焼物を乾式粉碎することにより、仮焼粉末が得られた。

30

【0039】

得られた仮焼粉末に、エマルジョン型アクリルのバインダーを仮焼粉末重量に対して26wt%、分散剤を2.8wt%、純水を38wt%加え、ボールミルにより24時間混合した。こうして得られたスラリーを、キャリアフィルム上に塗布し、9.0Tの磁場を印加して乾燥し、結晶が配向化したシート成形体を得た。得られたシート成形体に内部電極を形成した後、圧着して圧着体を得た。この圧着体を脱脂した後、1100 で3時間保持して焼成することにより、焼結体(試料6)を得た。

40

【0040】

(試料7)

試料7は、以下に記載の作製方法により作製された。

まず、素原料として、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化マンガンが、組成として組成式 ( $\text{Li}_{0.01}\text{Na}_{0.40}\text{K}_{0.50}\text{Bi}_{0.09}$ ) ( $\text{Nb}_{0.95}\text{Ti}_{0.03}\text{Mn}_{0.02}$ )  $\text{O}_3$  となるように調合された。そして、調合されたものは、エタノールを溶媒としてボールミルにより混合攪拌され、素原料混合スラリーが得られた。こうして得られた素原料混合スラリーを乾燥したものは、1100 で仮

50

焼した。そして、得られた仮焼物を乾式粉碎することにより、仮焼粉末が得られた。

【0041】

得られた仮焼粉末に、エマルジョン型アクリルのバインダーを仮焼粉末重量に対して26wt%、分散剤を2.8wt%、純水を38wt%加え、ボールミルにより24時間混合した。こうして得られたスラリーを、キャリアフィルム上に塗布し、9.0Tの磁場を印加して乾燥し、結晶が配向化したシート成形体を得た。得られたシート成形体に内部電極を形成した後、圧着して圧着体を得た。この圧着体を脱脂した後、1100で3時間保持して焼成することにより、焼結体(試料7)を得た。ここで、試料7の焼結体のセラミック粒子は、立方体形状である。

【0042】

## 2. 評価

次に、上述の作製方法により得られた各試料にかかる焼結体の配向度を、Lotgering(ロットゲーリング)法により、以下の数式(1)から算出した。配向度の計算では、磁場を印加しない状態で成形した成形体を焼成することにより得られた組成式(Li<sub>0.019</sub>Na<sub>0.437</sub>K<sub>0.514</sub>La<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.05</sub>)(Nb<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.08</sub>Mn<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>の焼結体を基準試料とした。

【0043】

【数1】

$$\text{配向度 } F = \frac{\frac{\sum I(\text{HKL})}{\sum I(\text{hkl})} - \frac{\sum I_0(\text{HKL})}{\sum I_0(\text{hkl})}}{1 - \frac{\sum I_0(\text{HKL})}{\sum I_0(\text{hkl})}} \times 100 \quad (1)$$

【0044】

ここで、 $I(\text{HKL})$ は評価対象の焼結体における特定の結晶面(HKL)のX線ピーク強度の総和であり、 $I(\text{hkl})$ は評価対象の焼結体の全結晶面(hkl)のX線ピーク強度の総和である。また、 $I_0(\text{HKL})$ は基準試料における特定の結晶面(HKL)のX線ピーク強度の総和であり、 $I_0(\text{hkl})$ は基準試料の全結晶面(hkl)のX線ピーク強度の総和である。

【0045】

また、配高度は、XRDチャートの $2\theta = 15^\circ \sim 65^\circ$ の範囲で指数付け可能なピークを対象とした。図2は、試料1ないし試料3ならびに試料5ないし試料7の圧電配向セラミックの焼結体の{100}方向の断面におけるXRDチャートである。また、試料1ないし試料3ならびに試料5ないし試料7に対する評価結果を表1に示す。なお、試料4は、上述したように、シート成形体を得られなかったため、圧電配向セラミックの焼結体を得られず評価することができなかったことから、記載していない。

【0046】

10

20

30

## 【 表 1 】

焼結体	組成	バインダー	成形中における 磁場印加の有無	Lotgering法 による配高度
試料1	(Li <sub>0.019</sub> Na <sub>0.437</sub> K <sub>0.514</sub> La <sub>0.05</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) (Nb <sub>0.95</sub> Zr <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.05</sub> )O <sub>3</sub>	エマルジョン型 アクリル樹脂	有	0.30
試料2※	(Li <sub>0.019</sub> Na <sub>0.437</sub> K <sub>0.514</sub> La <sub>0.05</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) (Nb <sub>0.95</sub> Zr <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.05</sub> )O <sub>3</sub>	エマルジョン型 アクリル樹脂	無	0.00
試料3※	(Li <sub>0.019</sub> Na <sub>0.437</sub> K <sub>0.514</sub> La <sub>0.05</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) (Nb <sub>0.95</sub> Zr <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.05</sub> )O <sub>3</sub>	水溶性型 アクリル樹脂	有	0.03
試料5※	(Na <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> )NbO <sub>3</sub>	エマルジョン型 アクリル樹脂	有	0.07
試料6	(Li <sub>0.01</sub> Na <sub>0.442</sub> K <sub>0.514</sub> Ca <sub>0.05</sub> ) (Nb <sub>0.95</sub> Zr <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.05</sub> )O <sub>3</sub>	エマルジョン型 アクリル樹脂	有	0.49
試料7	(Li <sub>0.01</sub> Na <sub>0.40</sub> K <sub>0.50</sub> Bi <sub>0.09</sub> ) (Nb <sub>0.95</sub> Ti <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.02</sub> )O <sub>3</sub>	エマルジョン型 アクリル樹脂	有	0.46

表中の ※ は、本発明の範囲外である。

## 【 0 0 4 7 】

また、試料1および試料7の各焼結体におけるセラミック粒子の平均粒径およびアスペクト比について測定した。平均粒径は、セラミック焼結体のSEM像で確認できるセラミック粒子について、絶対最大長と対角幅の平均をセラミック粒子の粒径とし、SEM視野内における粒径の平均値として求めた。また、アスペクト比は、SEM像で確認できるセラミック粒子の絶対最大長を対角幅の値で割って求め、これをSEM視野内におけるセラ

10

20

30

40

50

ミック粒子について求め、その平均値として求めた。試料1および試料7の各焼結体におけるセラミック粒子の平均粒径およびアスペクト比を表2に示す。

【0048】

【表2】

焼結体	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	アスペクト比
試料1	0.3	1.3
試料7	2.2	1.8

【0049】

表1によると、試料1、試料6および試料7から、磁場を印加し、バインダーについてエマルジョン型アクリル樹脂を用いることで、Lotgering法により算出した{100}方向の断面における配高度について0.30以上の配高度が得られていることが分かる。このことは、(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>化合物を主成分とするペロプスカイト構造を有する圧電配向セラミックスの結晶構造がTetragonal相であるとともに、バインダーとしてエマルジョン型アクリル樹脂を用いているので、磁場を印加したときに、磁気異方性の小さな(Li, Na, K)NbO<sub>3</sub>化合物を主成分とするセラミック粒子であっても配向できることを示唆している。

試料5は、0 から100 の温度範囲内にTetragonal相となる温度が存在しないため、スラリーに含まれるセラミック粒子の磁気異方性を大きくすることができないことから、Lotgering法により算出した{100}方向の断面における配高度が小さくなった。なお、200 から400 の温度範囲内ではTetragonal相となる温度が存在するが、この温度では水分が蒸発してしまい、水を媒体とするスラリーとして存在することができない。

【0050】

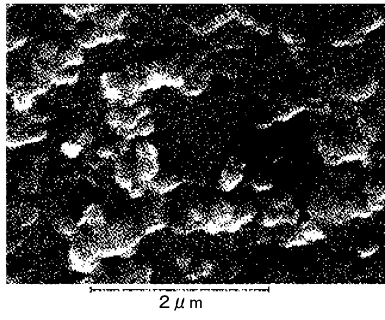
また、表2によると、試料1および試料7のアスペクト比は5以下であり、平均粒径は、0.3  $\mu\text{m}$  ~ 2.2  $\mu\text{m}$ であることから、一層あたりの厚みを薄くした積層セラミックの焼結体を得ることができる。

10

20

【 図 1 】

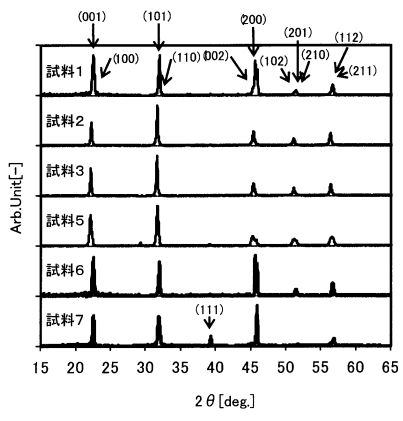
図1



平均粒径 : 0.3 μm

【 図 2 】

図2



---

フロントページの続き

審査官 浅野 昭

- (56)参考文献 特開2009-046376(JP,A)  
特開2005-228865(JP,A)  
特開2007-281439(JP,A)  
特開2011-251866(JP,A)  
特開2008-208004(JP,A)  
特開2014-012620(JP,A)  
特開2013-095627(JP,A)  
中国特許出願公開第102101772(CN,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C04B 35/00 - 35/22