

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 3 月 23 日 (23.03.2006)

PCT

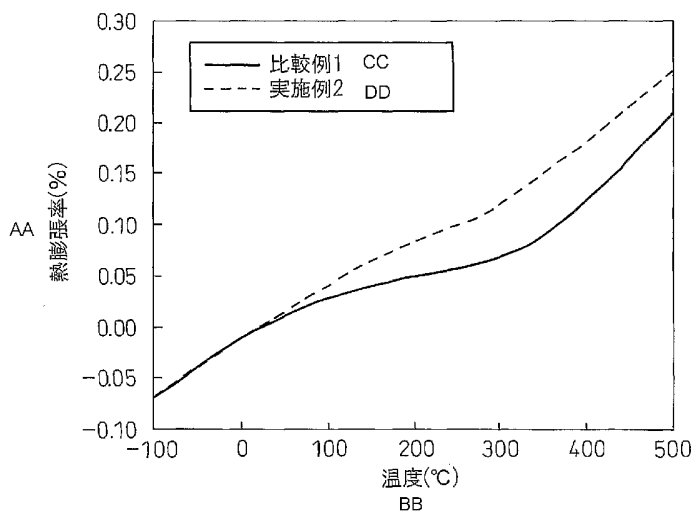
(10) 国際公開番号
WO 2006/030940 A1

- (51) 国際特許分類:
G01L 1/16 (2006.01) H01L 41/08 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017227
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 13 日 (13.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-266112 2004 年 9 月 13 日 (13.09.2004) JP
特願2005-228398 2005 年 8 月 5 日 (05.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 長屋 年厚 (NAGAYA, Toshiatsu) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 野々山 龍彦 (NONOYAMA, Tatsuhiko) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 中村 雅也 (NAKAMURA, Masaya) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 齋藤 康善 (SAITO, Yasuyoshi) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). ▲高▼尾 尚史 (TAKAO, Hisaaki) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 本間 隆彦 (HOMMA, Takahiko) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社

/ 続葉有 /

(54) Title: PIEZOELECTRIC SENSOR

(54) 発明の名称: 圧電センサ



AA THERMAL EXPANSION COEFFICIENT (%)
BB TEMPERATURE (°C)
CC COMPARATIVE EXAMPLE 1
DD EXAMPLE 2

(57) Abstract: Disclosed is a piezoelectric sensor wherein variation in the sensitivity is prevented over a wide temperature range. Specifically disclosed is a piezoelectric sensor comprising a piezoelectric device wherein a pair of electrodes are formed on a surface of a piezoelectric ceramic body, and a holding member for holding the piezoelectric device. The piezoelectric ceramic body satisfies the following condition (a) and/or condition (b). (a) The thermal expansion coefficient is not less than 3.0 ppm/°C within a temperature range from -30°C to 160°C. (b) The pyroelectric coefficient is not more than 400 $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}^\circ$ within a temperature range from -30°C to 160°C.

(57) 要約: 広い温度範囲で圧電センサの感度のばらつきを防止することができる圧電センサを提供する。圧電セラミックスの表面に一对の電極を形成してなる圧電素子と、該上記圧電素子を保持する保持部材とを有する圧電センサである。

/ 続葉有 /



WO 2006/030940 A1



豊田中央研究所内 Aichi (JP). 鷹取 一雅 (TAKATORI, Kazumasa) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

圧電セラミックスは、下記の要件 (a) 及び/又は要件 (b) を満足する。(a) 温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ において、熱膨張係数が $3.0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上であること (b) 温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ において、焦電係数が $400 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$ 以下であること。

明 細 書

圧電センサ

技術分野

本発明は、圧電効果を利用した、例えば、圧力センサ、加速度センサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、ジャイロセンサ、およびショックセンサ等を含めた圧電センサに関する。

背景となる技術

圧電セラミックス材料を利用した圧電センサは、圧電効果を利用して機械エネルギーを電気エネルギーへ変換する製品であり、広くエレクトロニクスやメカトロニクスの分野で応用されている。

圧電センサでは、該圧電センサに組み込まれた圧電素子が、検知すべき応力を受けることにより、電荷あるいは電圧を発生する。そして、生じた電荷あるいは電圧を、センサに接続された回路又はセンサと一体化された回路に送ることにより、検知した応力が電圧信号に変換される。

圧電センサは、一般に、少なくとも1対の電極を設けた圧電セラミックスからなる圧電素子と、上記圧電素子を保持する保持部品と、上記保持部品に上記圧電素子を保持するための接着部材またはバネなどの圧接部材と、上記圧電素子から電気信号を取り出すためのリード端子とからなる。

上記圧電センサにおいては、圧電素子が接着されるか、あるいはモールド又はバネ等による圧接される。そのため、組付け状態において機械的な拘束力（プリセット負荷）が与えられる。

圧電センサの使用温度範囲は、圧電センサの製品の種類に依存し

て大きく異なる。しかし、その使用温度範囲の下限値は、 -40°C 以上、上限値は 160°C 以下程度であることが知られている。

圧電センサにおいては、その使用環境の温度が変化すると、圧電センサの感度にばらつきが生じる場合があった。

即ち、圧電センサの温度が変化すると、圧電セラミックスの圧電特性等が変化する。その結果、上述のように、圧電センサの感度（出力電圧）が変動するという問題があった。

このような問題を解決するために、特開平5-284600号公報には、圧電セラミックスに温度補償用コンデンサを直列あるいは並列に電氣的に接続した圧電素子が開示されている。このような圧電素子を用いた圧力センサは、 20°C から 150°C の温度範囲において、出力電圧のばらつきを低減させることができる。

また、特開平7-79022号公報には、圧電体層と誘電体層とを交互に積層し、誘電体層の静電容量が圧電層の静電容量より大であり、かつ誘電体層の温度係数が圧電層の温度係数と逆の特性を持つ材料から構成された圧電素子が開示されている。このような圧電素子を用いた圧力センサは、 0°C から約 150°C の温度範囲において、圧電 d_{33} 定数及び圧電 g_{33} 定数の温度特性を改善する。したがって、圧力センサの温度変化に対するばらつきを改善することができる。

しかしながら、圧電センサは、自動車部品等の用途において、 $-40^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ という広い温度範囲で使用される場合があるので、より広い温度範囲において温度特性のバラツキがない圧電センサが望まれていた。

また、圧電センサにおいては、使用環境温度の変化や、駆動による温度上昇によりその温度が変化すると、圧電素子を構成する圧電セラミックスと、該圧電セラミックスと接する電極や保持部材等の

他の部材との間に熱膨張差が生じるおそれがある。その結果、熱応力が発生し、該熱応力が圧電センサにノイズを発生させて、感度にばらつきがおこるという問題があった。

また、圧電センサの温度が変化すると、焦電効果により圧電センサに電圧が発生する場合があった。この焦電効果による電圧も圧電センサにノイズを発生させて、感度にばらつきを起こさせる。

発明の開示

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたものであって、広い温度範囲で圧電センサの感度のばらつきを抑制することができる圧電センサを提供しようとするものである。

本発明は、圧電セラミックスの表面に一对の電極を形成してなる圧電素子と、該圧電素子に外部からの応力を伝達するための伝達部材と、上記圧電素子を保持する保持部材とを有する圧電センサであって、

上記圧電セラミックスが、下記の要件（a）及び／又は要件（b）を満足することを特徴とする圧電センサである。

（a）温度範囲－30～160℃において、熱膨張係数が3.0 ppm/℃以上であること。

（b）温度範囲－30～160℃において、焦電係数が400 μ C m⁻² K⁻¹以下であること。

本発明の圧電センサにおいては、圧電セラミックスが要件（a）及び／又は要件（b）を満足する。即ち、本発明の圧電センサにおいては、圧電セラミックスが、要件（a）又は要件（b）のいずれか一方、又は要件（a）及び（b）の両方を満足する。そのため、本発明の圧電センサは、－30～160℃という広い温度範囲で圧電センサの感度のばらつきをなくすることができる。

圧電セラミックスが、要件（a）を満足する場合には、圧電セラミックスと、該圧電セラミックスと接する電極や保持部材等の他部材との熱膨張差を小さくすることができる。それ故、使用環境温度の変化や駆動による温度上昇等により、圧電素子の温度が変化しても、圧電セラミックスと他部材との間に生じる熱膨張差による熱応力の発生を防止することができる。その結果、熱応力によって圧電センサの感度（出力電圧）にばらつきが発生することを防止することができる。また、熱応力によって圧電センサにノイズ等が発生することを防止することができる。さらに、要件（a）を満足する場合には、上記のように熱応力の発生を防止することができるため、該熱応力により圧電センサが破壊されてしまうことを防止することができる。

一般に、圧力センサ、加速度センサ、ヨーレートセンサ、ジャイロセンサ、ショックセンサ等の圧電センサにおいては、高温で他部材に加熱接着して用いられるため、熱応力の発生による上述の問題が起こりやすくなる。したがって、要件（a）を満足する圧電センサを、圧力センサ、加速度センサ、ヨーレートセンサ、ジャイロセンサ、ショックセンサ等に用いた場合には、熱応力の抑制効果をより顕著に得ることができる。

また、ノックセンサ等の圧電センサにおいては、圧電セラミックスからなる圧電素子が、例えば200℃以上の高温で樹脂等のモールドに一体的に取り付けられ、そして自動車のエンジンに取り付けて最高温度約150℃に達する高温環境下で使用される。したがって、要件（a）を満足する圧電センサをノックセンサ等に用いた場合には、上述の優れた熱応力の抑制効果をより一層顕著に得ることができる。

次に、圧電セラミックスが、要件（b）を満足する場合には、圧

電センサに温度変化が起こっても、焦電効果を起こり難くすることができる。そのため、圧電センサにおいて、焦電効果による電圧の発生を防止することができ、圧電センサの感度（出力電圧）にばらつきが発生することを防止することができる。また、圧電センサにノイズが発生することを防止することができる。

従来では、圧電センサに焦電効果が起こることを回避するために、圧電センサの電極端子間を金属クリップ治具等で短絡させたり、製品形態を変更して電極端子間に抵抗体を組み付けたりすることが行われていた。圧電セラミックスが要件（b）を満足する場合には、焦電効果の発生を抑制することができるので、このような従来用いられていた焦電効果を防止するための製造時の工程や部品を増やす必要がない。したがって、圧電センサの製造コストを削減することができる。

一般に圧電素子は、圧電セラミックスと電極とを複数交互に積層してなる積層型である。例えば積層型圧力センサ、積層型加速度センサ、積層型ヨーレートセンサ、積層型ジャイロセンサ、積層型ショックセンサ等の圧電センサにおいては、焦電効果による発生電荷が大きくなる。そのため、積層型圧電素子を有する上記圧電センサにおいては、要件（b）によって、焦電効果に由来する発生電荷を抑制できるという効果をより顕著に発揮することができる。

また、ノックセンサ等の圧電センサにおいては、一般に板厚が例えば2 mm以上の圧電素子が用いられるので、焦電効果に由来する発生電荷が多くなり易い。そのためノックセンサ等においては、発生電荷を少なくするために、一般に短絡抵抗体等が設置される。したがってノックセンサに、要件（b）を満足する圧電センサを用いると、その焦電効果による発生電荷を低減できるという上述の作用効果をより顕著に発揮できると共に、短絡抵抗体等の設置を省略す

ることができる。

このように、本発明によれば、広い温度範囲で圧電センサの感度のばらつきを防止することができる圧電センサを提供することができる。また、従来技術の圧電センサよりも低コストの圧電センサを提供することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 4、実施例 5、比較例 1 で作製した各圧電素子における圧電定数 g_{31} の温度特性を示す線図である。

図 2 は、実施例 4、実施例 5、比較例 1 で作製した各圧電素子における圧電定数 d_{31} の温度特性を示す線図である。

図 3 は実施例 5 で作製した圧電素子の誘電損失 ($\tan \delta$) の温度特性を示す線図である。

図 4 は、実施例 2 及び比較例 1 で作製した各圧電セラミックスにおける線熱膨張率の温度特性を示す線図である。

図 5 は、実施例 4 及び比較例 1 で作製した圧電素子の分極量 P_r の変化量の温度特性を示す線図である。

図 6 は、実施例 5 及び比較例 1 で作製した圧電セラミックスにおける破壊確率と $\ln F$ との関係を示す線図である。

図 7 は、圧電センサの構成を示す説明図である。

図 8 は、圧電センサの分解説明図である。

図 9 は、実施例 11 及び比較例 6 で作製した圧電素子における静電容量の温度特性を示す線図である。

図 10 は、圧電センサの出力電圧の測定方法を示す回路図である。

図 11 は、実施例 11 及び比較例 6 で作製した圧電センサの主留力電圧の温度特性を示す線図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態について説明する。

本発明の圧電センサは、圧電素子と保持部材とを有して成る。

具体的には、上記圧電素子は、例えば圧電セラミックスと、該圧電セラミックスを挟むように形成された一対の電極により構成することができる。

また、上記圧電素子としては、複数の圧電セラミックスと複数の電極とを交互に積層してなる積層型の圧電素子を用いることもできる。

上記保持部材は、上記圧電素子を保持するものである。例えばボルト等による締め付け固定等を用いることができる。

本発明の圧電センサに用いる圧電素子において、圧電セラミックスは、要件（a）及び／又は要件（b）を満足する。

要件（a）は、温度範囲 $-30\sim 160^{\circ}\text{C}$ において、熱膨張係数が $3.0\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上であることである。

上記温度範囲において、圧電セラミックスの熱膨張係数が $3.0\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 未満である場合には、上記圧電センサ内に熱応力が発生し易くなるおそれがある。その結果、圧電センサの感度の温度変化によるばらつきが大きくなるおそれがある。また、圧電センサが熱応力により破壊されやすくなるおそれがある。

圧電セラミックスの熱膨張係数は、 $3.5\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $4.0\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上であることがさらに好ましい。なお、圧電センサを構成するFe等の金属部材の熱膨張係数よりも圧電セラミックスの熱膨張係数が大きくなると、これらの間に熱応力が発生し易くなるので、圧電セラミックスの熱膨張係数の上限は $11\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下がよい。

圧電セラミックスの熱膨張係数を、例えば、TMA（熱機械分析

）法により線熱膨張を測定し、以下の式より求めることができる。

$$\beta = (1 / L_0) \times (d L / d T)$$

上式中、 β は線熱膨張係数 $[10^{-6}/^{\circ}\text{C}]$ 、 L_0 は基準温度 (25°C) での試料長さ $[\text{m}]$ 、 $d T$ は温度差 $[^{\circ}\text{C}]$ 、 $d L$ は温度差 $d T$ での膨張長さ $[\text{m}]$ である。

要件（b）は、温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ において、焦電係数が $400 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 以下であることである。

上記温度範囲において、圧電セラミックスの焦電係数が $400 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ を超える場合には、焦電効果が起こり易くなり、温度変化により圧電センサに電圧が発生し、圧電センサの感度にばらつきが発生するおそれがある。

圧電セラミックスの焦電係数が、温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ において、 $350 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 以下であることがより好ましく、 $300 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 以下であることがさらに好ましい。

焦電係数は、圧電セラミックスを分極させたときの分極量の平均温度係数である。焦電係数は、例えば以下のような方法により測定することができる。

$$\text{焦電係数 } \gamma \text{ は、定義式 } \gamma = d P / d T \quad [\text{Cm}^{-2} \text{K}^{-1}]$$

（上式中、 P は分極量、 T は温度である）によって表されるが、通常、測定可能パラメータ、電流 I 、試料電極面積 S 、温度変化 $d T$ 、及び測定時間間隔 $d t$ を用いて、次式：

$$\gamma = (I / S) \times (d t / d T) \quad [\text{Cm}^{-2} \text{K}^{-1}] \text{により求めることができる。}$$

具体的には、圧電素子を恒温槽または電気炉に入れて、一定速度で昇温あるいは降温させたときに、圧電素子の上下面の電極から流れ出る電流 $I [\text{A}]$ を微小電流計にて測定する。そして、測定間隔 $t [\text{s}]$ で積分して、発生電荷量 $[\text{C}]$ を計算する。さらに圧電素子の電

極面積で徐することで各温度の分極量 P (C/cm^2) の温度特性を求めて温度係数を計算するものである。(焦電電流法)。

また、本発明の圧電センサに用いることができる圧電セラミックスは、上記要件 (a) と上記要件 (b) との両方を満足することが好ましい。

この場合は、圧電センサの感度の温度依存性を低減して圧電センサの信頼性を向上させることができる。

別の態様では、本発明の圧電センサに用いることができる圧電セラミックスは、温度範囲 $-30 \sim 80^\circ C$ における圧電定数 g_{31} が、 $0.006 Vm/N$ 以上であり、かつ温度範囲 $-30 \sim 80^\circ C$ における上記圧電定数 g_{31} の変動幅が $\pm 15\%$ 以内であることが好ましい。

別の態様では、本発明の圧電センサに用いることができる圧電セラミックスは、温度範囲 $-30 \sim 80^\circ C$ における圧電定数 d_{31} が $70 pC/N$ 以上であり、かつ温度範囲 $-30 \sim 80^\circ C$ における上記圧電定数 d_{31} の変動幅が $\pm 15\%$ 以内であることが好ましい。

これらの態様では、上記圧電センサの使用温度範囲において、その感度を向上させることができると共に、圧電センサの感度の温度変化によるばらつきを小さくすることができる。

このような効果が得られる理由としては、次のように考えることができる。

圧電センサに接続される回路がチャージアンプの場合では、チャージアンプの等価入力抵抗がおおよそ 10Ω 以下となるように、チャージアンプを構成すると、圧電センサに生じた応力により発生する電束密度 D を測定する回路となる。この場合、電荷センサ係数 d に比例した回路電圧出力が得られる。また、圧電センサに接続される回路がチャージアンプでない場合でも、圧電素子よりも 10 倍以

上大きな容量を有するコンデンサーを並列に接続してその両端の電圧を測定すると、その回路出力電圧は電荷センサ係数 d にほぼ比例する。電荷センサ係数 d は、圧電材料の圧電 d 定数に比例する。

また、圧電センサに接続される回路が電圧アンプ（バッファアンプなど）の場合では、入力抵抗が $10^{12} \Omega$ 以上程度の大きさのオペアンプあるいは FET（電界効果型トランジスタ）でバッファアンプを構成すると、圧電素子から回路に流れる電流をほとんどゼロにすることができ、圧電素子の表面には発生電荷が長期に保持され、回路出力電圧は電荷センサ係数 g に比例する。電荷センサ係数 g は、圧電材料の圧電 g 定数に比例するものである。

上記回路の抵抗は通常 $10k\Omega \sim 100M\Omega$ であり、この場合の回路出力電圧は、電荷センサ係数 d にほぼ比例した回路出力電圧と、電荷センサ係数 g に比例した回路出力電圧の中間の特性になる。

すなわち、回路入力抵抗の大きさによっては、回路出力は圧電素子の d 定数に比例する場合、 g 定数に比例する場合、あるいは d 定数と g 定数の中間特性に比例する場合がある。

したがって、圧電センサにおいては、上記のように、圧電定数 g_{31} を 0.006 V m/N 以上、また圧電定数 d_{31} を 70 pC/N 以上にするにより、圧電センサの感度を高めることができる。また、温度変化に対する圧電定数 g_{31} 、圧電定数 d_{31} の変動幅を上記特定の範囲以内にすることにより、上記圧電センサの感度の温度変化によるばらつきを小さくすることができる。

上記圧電センサにおいて、上記特定温度範囲における圧電定数 g_{31} が 0.006 V m/N 未満の場合、又は圧電定数 d_{31} が 70 pC/N 未満の場合には、上記圧電センサの感度が劣化するおそれがある。また、上記圧電定数 g_{31} の上記特定温度範囲における変動幅が $\pm 15\%$ という範囲からはずれる場合、又は上記圧電定数 d_{31} の上

記特定温度範囲における変動幅が $\pm 15\%$ という範囲からはずれる場合には、上記圧電センサの感度の温度変化によるばらつきが多くなるおそれがある。

また、別の態様では本発明の圧電センサに用いることができる圧電セラミックスは、温度範囲 $-30\sim 160^{\circ}\text{C}$ における圧電定数 g_{31} が 0.006 V m/N 以上であり、かつ温度範囲 $-30\sim 160^{\circ}\text{C}$ における上記圧電定数 g_{31} の変動幅が $\pm 15\%$ 以内であることが好ましい。

さらに別の態様では、本発明の圧電センサに用いることができる圧電セラミックスは、温度範囲 $-30\sim 160^{\circ}\text{C}$ における圧電定数 d_{31} が 70 p C/N 以上であり、かつ温度範囲 $-30\sim 160^{\circ}\text{C}$ における上記圧電定数 d_{31} の変動幅が $\pm 15\%$ 以内であることが好ましい。

これらの態様の場合には、上記圧電センサは、 $-30\sim 160^{\circ}\text{C}$ というより広い温度範囲において、高い感度を発揮できると共に、温度変化に対する依存性が小さいものとなる。

本発明の圧電センサは、ノックセンサに用いられることが好ましい。本発明の圧電センサをノックセンサに用いると、上記圧電センサの優れた特性を最大限に発揮することができる。

また、本発明の圧電センサは、圧力センサ、加速度センサ、ヨーレートセンサ、ジャイロセンサ、及びショックセンサに用いることができる。

本発明の圧電センサに用いることができる圧電素子は、上記圧電セラミックスと上記電極とを交互に積層してなる積層型圧電素子であることが好ましい。

この場合には、上記要件(b)による焦電効果を起こり難くすることができるという作用効果をより顕著に発揮することができる。

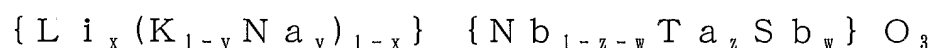
一般的に積層型圧電素子を用いる場合には、焦電効果による発生電荷が大きくなり易く、短絡が起こり易くなる。しかし、本発明においては、上記要件（b）を満足させることにより、積層型圧電素子を用いた場合であっても焦電効果の発生を抑制することができる。

上記積層型圧電素子は、圧電セラミックスと電極とを交互に積層した構造を有する。具体的には、例えば未焼成の圧電セラミックスと電極とを交互に複数積層した積層体を焼成してなる電極一体焼成構造のもの、又は焼成後の圧電セラミックスに電極を形成してなる圧電素子を複数準備し、これら複数の圧電素子を接着することにより接合させた構造のもの等がある。

また、本発明の圧電センサに用いることができる圧電セラミックスは、鉛を含有しない圧電セラミックスからなることが好ましい。

この場合には、上記圧電センサの環境に対する安全性を高めることができる。

本発明の圧電センサに用いることができる圧電セラミックスは、一般式：



（上式中、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 、 $x + z + w > 0$ である）

で表される等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向している結晶配向圧電セラミックスからなることが好ましい。

この場合には、上記要件（a）及び（b）を満足する圧電センサを容易に実現することができる。

上記結晶配向圧電セラミックスは、等方性ペロブスカイト型化合物の一種であるニオブ酸カリウムナトリウム（ $K_{1-y} Na_y NbO_3$ ）を基本組成とし、Aサイト元素（K、Na）の一部が所定量のL

i で置換され、並びに／又は、B サイト元素 (N b) の一部が所定量の T a 及び／若しくは S b で置換されたものからなる。上記一般式において、「 $x + z + w > 0$ 」は、置換元素として、L i、T a 及び S b の内の少なくとも 1 つが含まれていればよいことを示す。

また、上記一般式において、「y」は、結晶配向圧電セラミックスに含まれる K と N a の比を表す。本発明に係る結晶配向圧電セラミックスは、A サイト元素として、K 又は N a の少なくとも一方が含まれていればよい。すなわち、K と N a との比 y は、特に限定されるものではなく、0 以上 1 以下の任意の値を取ることができる。高い変位特性を得るためには、y の値は、好ましくは、0.05 以上かつ 0.75 以下、より好ましくは、0.20 以上かつ 0.70 以下、さらに好ましくは、0.35 以上かつ 0.65 以下、さらに好ましくは、0.40 以上かつ 0.60 以下、最も好ましくは、0.42 以上かつ 0.60 以下である。

「x」は、A サイト元素である K 及び／又は N a を置換する L i の置換割合を表す。K 及び／又は N a の一部を L i で置換すると、圧電特性等の向上、キュリー温度の上昇、及び／又は緻密化の促進という効果が得られる。x の値は、具体的には、0 以上かつ 0.2 以下が好ましい。x の値が 0.2 を超えると、変位特性が低下するので好ましくない。x の値は、好ましくは、0 以上かつ 0.15 以下であり、より好ましくは、0 以上かつ 0.10 以下である。

「z」は、B サイト元素である N b を置換する T a の置換割合を表す。N b の一部を T a で置換すると、変位特性等の向上という効果が得られる。z の値は、具体的には、0 以上かつ 0.4 以下が好ましい。z の値が 0.4 を超えると、キュリー温度が低下し、家電や自動車用の圧電材料としての利用が困難になるので好ましくない。z の値は、好ましくは、0 以上かつ 0.35 以下であり、さらに

好ましくは、0以上かつ0.30以下である。

さらに、「w」は、Bサイト元素であるNbを置換するSbの置換割合を表す。Nbの一部をSbで置換すると、変位特性等の向上という効果が得られる。wの値は、具体的には、0以上かつ0.2以下が好ましい。wの値が0.2を超えると、変位特性、及び／又はキュリー温度が低下するので好ましくない。wの値は、好ましくは、0以上かつ0.15以下である。

また、上記結晶配向圧電セラミックスは、高温から低温になるにつれて、結晶相が立方晶から正方晶（第1の結晶相転移温度＝キュリー温度）へ、正方晶から斜方晶（第2の結晶相転移温度）へ、斜方結晶から菱面体晶（第3の結晶相転移温度）へと変化する。第1の結晶相転移温度より高い温度領域では立方晶となるために、圧電性が消滅し、また、第2の結晶相転移温度より低い温度領域では斜方結晶となり、圧電定数 d_{31} ならびに圧電定数 g_{31} の温度依存性が大きくなる。従って、第1の結晶相転移温度を使用温度範囲より高くし、第2の結晶相転移温度を使用温度範囲より低くすることにより、使用温度範囲全域にわたって正方晶であることが望ましい。

ところが、上記結晶配向圧電セラミックスの基本組成であるニオブ酸カリウムナトリウム ($K_{1-y}Na_yNbO_3$) は、「ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサイエティ（“Journal of American Ceramic Society”）」、米国、1959年、第42巻[9] p. 438－442、および米国特許2976246号明細書によれば、高温から低温になるにつれて、結晶相が立方晶から正方晶（第1の結晶相転移温度＝キュリー温度）へ、正方晶から斜方晶（第2の結晶相転移温度）へ、斜方結晶から菱面体晶（第3の結晶相転移温度）へと変化する。また、「 $y = 0.5$ 」における第1の結晶相転移温度は約420℃、第2の結晶相転移温度は約190℃、

第 3 の結晶相転移温度は約 -150°C である。従って、正方晶である温度領域は $190 \sim 420^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、工業製品の使用温度範囲である $-40 \sim 160^{\circ}\text{C}$ と一致しない。

一方、本発明に従う結晶配向圧電セラミックスは、基本組成であるニオブ酸カリウムナトリウム ($\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3$) に対して、Li, Ta, Sb の置換元素の量を変化させることにより、第 1 の結晶相転移温度ならびに第 2 の結晶相転移温度を自由に変えることができる。

圧電特性が最も大きくなる $y = 0.4 \sim 0.6$ において、Li, Ta, Sb の置換量と結晶相転移温度実測値の重回帰分析を行った結果を下記の式 B 1、式 B 2 に示す。

式 B 1 及び式 B 2 から、Li 置換量の増加は第 1 の結晶相転移温度を上昇させ、かつ、第 2 の結晶相転移温度を低下させる作用を有することがわかる。また、Ta および Sb の置換量の増加は第 1 の結晶相転移温度を低下させ、かつ、第 2 の結晶相転移温度を低下させる作用を有することがわかる。

$$\text{第 1 の結晶相転移温度} = (388 + 9x - 5z - 17w) \pm 50 [^{\circ}\text{C}] \quad (\text{式 B 1})$$

$$\text{第 2 の結晶相転移温度} = (190 - 18.9x - 3.9z - 5.8w) \pm 50 [^{\circ}\text{C}] \quad (\text{式 B 2})$$

第 1 の結晶相転移温度は圧電性が完全に消失する温度であり、かつその近傍で動的容量が急激に大きくなることから、第 1 の結晶相転移温度は、(製品の使用環境上限温度 $+60^{\circ}\text{C}$) 以上となることが望ましい。第 2 の結晶相転移温度は単に、結晶相転移する温度であり、圧電性は消失しないため、センサ出力の温度依存性に悪影響が出ない範囲に設定すればよい。したがって、(製品の使用環境下限温度 $+40^{\circ}\text{C}$) 以下が望ましい。

一方、製品の使用環境上限温度は、用途により異なり、例えば、60℃、80℃、100℃、120℃、140℃、160℃等である。製品の使用環境下限温度は、例えば、-30℃、-40℃等である。

従って、上記式B1に示す第1の結晶相転移温度は120℃以上となるのが望ましいため、「x」、「z」、「w」の値が、式 $(388 + 9x - 5z - 17w) + 50 \geq 120$ を満足することが望ましい。

また、式B2に示す第2の結晶相転移温度は、10℃以下が望ましいため、「x」、「z」、「w」の値は、式 $(190 - 18.9x - 3.9z - 5.8w) - 50 \leq 10$ を満足することが望ましい。

即ち、上記結晶配向圧電セラミックスにおいては、上記一般式： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\} \{Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w\}O_3$ におけるx、y、及びzが、下記の式(1)及び式(2)の関係を満足することが好ましい。

$$9x - 5z - 17w \geq -318 \quad \cdots (1)$$

$$-18.9x - 3.9z - 5.8w \leq -130 \quad \cdots (2)$$

なお、本発明に従う結晶配向圧電セラミックスは、上記一般式で表される等方性ペロブスカイト型化合物（第1のKNN系化合物）のみからなる場合と、積極的に他の元素を添加又は置換させる場合とがある。

前者の場合は、第1のKNN系化合物のみからなることが望ましいが、等方性ペロブスカイト型の結晶構造を維持でき、かつ焼結特性、圧電特性等の諸特性に悪影響を及ぼさないものである限り、他の元素又は他の相が含まれていても良い。特に、上記結晶配向圧電セラミックスを製造するための原料では、市場で入手可能な純度9

9 % ~ 99.9 % の工業原料に含まれる不純物は、その混入が不可避である。例えば、上記結晶配向圧電セラミックスの原料の一つである Nb_2O_5 には、原鉱石あるいは製法に由来する不純物として、最大で Ta が 0.1 wt % 未満、F が 0.15 wt % 未満含まれる場合がある。また、後述する実施例 1 にて説明するが、製造工程において Bi を使用する場合は、その混入が不可避である。

また、結晶配向圧電セラミックスにおいては、上記一般式で表される等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向している。ここで、上記結晶粒において配向する特定の結晶面は、擬立方 {100} 面であることが好ましい。

なお、「擬立方 {HKL}」とは、一般に、等方性ペロブスカイト型化合物は、正方晶、斜方晶、三方晶など、立方晶からわずかに歪んだ構造を取るが、その歪は僅かであるので、立方晶とみなすことを意味し、立方晶とみなしてミラー指数表示する。

この場合には、上記圧電センサの d_{31} と g_{31} をより大きくすることができると共に、 d_{31} と g_{31} の温度依存性を小さくすることができる。

また、擬立方 {100} 面が面配向している場合では、面配向の程度を、次の数式（数 1）で表されるロットゲーリング（Lotgering）法による平均配向度 $F(\text{HKL})$ で表すことができる。

(数1)

$$F(HKL) = \frac{\frac{\sum' I(HKL)}{\sum I(hkl)} - \frac{\sum' I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}}{1 - \frac{\sum' I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}} \times 100 (\%)$$

なお、数式（数1）において、 $\sum I(hkl)$ は、結晶配向圧電セラミックスについて測定されたすべての結晶面（ hkl ）のX線回折強度の総和であり、 $\sum I_0(hkl)$ は、結晶配向圧電セラミックスと同一組成を有する無配向セラミックスについて測定されたすべての結晶面（ hkl ）のX線回折強度の総和である。また、 $\sum' I(HKL)$ は、結晶配向圧電セラミックスについて測定された結晶学的に等価な特定の結晶面（ HKL ）のX線回折強度の総和であり、 $\sum' I_0(HKL)$ は、結晶配向圧電セラミックスと同一組成を有する無配向セラミックスについて測定された結晶学的に等価な特定の結晶面（ HKL ）のX線回折強度の総和である。

従って、多結晶体を構成する各結晶粒が無配向である場合には、平均配向度 $F(HKL)$ は0%となる。また、多結晶体を構成するすべての結晶粒の（ HKL ）面が測定面に対して平行に配向している場合には、平均配向度 $F(HKL)$ は100%となる。

一般に、配向している結晶粒の割合が多くなる程、高い特性が得られる。例えば、特定の結晶面を面配向させる場合において、高い圧電特性等を得るためには、上記数式（数1）で表されるロットゲーリング（Lotgering）法による平均配向度 $F(HKL)$ は、30%以上が好ましく、より好ましくは、50%以上、さらに好ましくは70%以上である。また、配向させる特定の結晶面は、分極軸に垂直な面が好ましい。例えば、該ペロブスカイト型化合物の

結晶系が正方晶の場合において、配向させる特定の結晶面は、擬立方 $\{100\}$ 面が好ましい。

即ち、上記結晶配向圧電セラミックスは、ロットゲーリングによる擬立方 $\{100\}$ 面の配向度が30%以上であり、かつ10～160℃という温度範囲において、結晶系が正方晶であることが好ましい。

なお、特定の結晶面を軸配向させる場合には、その配向の程度は、面配向と同様の配向度（数1の式）では定義できない。しかしながら、配向軸に垂直な面に対してX線回折を行った場合の（HKL）回折に関するLotgering法による平均配向度（軸配向度）を用いて、軸配向の程度を表すことができる。また、特定の結晶面がほぼ完全に軸配向している成形体の軸配向度は、特定の結晶面がほぼ完全に面配向している成形体について測定された軸配向度と同程度になる。

次に、本発明に従う結晶配向圧電セラミックスを用いた圧電センサの特性について説明する。

まず、上記結晶配向圧電セラミックスを用いた圧電センサが温度変化を受けた場合に発生する熱応力について説明する。

上記結晶配向圧電セラミックスは、その熱膨張係数が温度範囲-30～160℃において3.0ppm/℃以上である。そのため、要件（a）を容易に実現することができる。その結果、上記結晶配向圧電セラミックスを用いた圧電センサにおいては、熱膨張係数が3.0ppm/℃より大きな、例えば金属又は樹脂等で構成された保持部材等との熱膨張係数差を小さくすることができる。従って、上記結晶配向圧電セラミックスを用いた圧電センサは、温度変化を受けた場合に発生する熱応力を小さくすることができ、温度変化による感度のばらつきや、熱応力による圧電センサの破壊を防止する

ことができる。

次に、上記結晶配向圧電セラミックスを用いた圧電センサの焦電特性について説明する。

上記結晶配向圧電セラミックスは、その焦電係数が、温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ において、 $400 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 以下である。そのため、上記要件 (b) を容易に実現することができる。その結果、上述のように、上記圧電センサの温度変化によるノイズの発生を防止することができる。また、上記結晶配向圧電セラミックスを用いた上記圧電センサにおいては、上述のように、端子間に発生する電圧を小さくすることができるため、端子間を金属クリップ治具等でショートすることを省略させたり、端子間に抵抗体を組付けない製品形態にすることができる。

次に、上記結晶配向圧電セラミックスを用いたセンサの機械的強度について説明する。

上記結晶配向圧電セラミックスの2軸曲げ破壊荷重はPZT系の圧電セラミックスよりも大きい。従って、上記結晶配向圧電セラミックスを用いた圧電センサは、機械的強度に優れており破壊しにくい。

次に、上記結晶配向圧電セラミックスを用いたセンサの圧電特性について説明する。

上記結晶配向圧電セラミックスにおいては、その圧電定数 g_{31} を、 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、 0.006 V m/N 以上とすることができる。さらに、組成及びプロセスを適正化すれば 0.007 V m/N 以上、さらに、 0.008 V m/N 以上、さらに、 0.009 V m/N 以上とすることができる。また、上記結晶配向圧電セラミックスにおいては、圧電定数 g_{31} の変動幅を、(最大値 - 最小値) / 2 を基準値とした場合、 $\pm 15\%$ 以下とすることができる。

できる。さらに組成及びプロセスを適正化すれば、 $\pm 12\%$ 以下、さらに $\pm 10\%$ 以下、さらに $\pm 8\%$ 以下とすることができる。

また、上記結晶配向圧電セラミックスにおいては、その圧電定数 d_{31} を、 $-30 \sim 160^\circ\text{C}$ の温度範囲において、 70 pC/N 以上とすることができる。さらに、組成及びプロセスを適正化すれば 80 pC/N 以上、さらに、 85 pC/N 以上、さらに、 90 pC/N 以上とすることができる。また、上記結晶配向圧電セラミックスにおいては、圧電定数 d_{31} の変動幅を、 $(\text{最大値} - \text{最小値}) / 2$ を基準値とした場合、 $\pm 15\%$ 以下とすることができる。さらに組成及びプロセスを適正化すれば、 $\pm 12\%$ 以下、さらに $\pm 10\%$ 以下、さらに $\pm 8\%$ 以下とすることができる。

従って、本発明に従う結晶配向圧電セラミックスを用いた本発明の圧電センサは、接続する回路方式によらず、回路出力電圧が大きく、かつ使用温度範囲における回路出力電圧の変動幅を小さくすることができる。

実施例

(実施例 1)

(1) NaNbO_3 板状粉末の合成

化学量論比で $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 組成となるように Bi_2O_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末及び Nb_2O_5 粉末を秤量し、これらを湿式混合した。次いで、この原料に対し、フラックスとして NaCl を $50 \text{ wt}\%$ 添加し、1 時間乾式混合した。

次に、得られた混合物を白金るつぼに入れ、 850°C で 1 時間加熱し、フラックスを完全に溶解させた後、さらに 1100°C で 2 時間加熱して、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ の合成を行った。なお、昇温速度は、 200°C/h とし、降温は炉冷により行った。冷却後

、湯洗により反応物からフラックスを取り除き、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末を得た。得られた $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 粉末は、 $\{001\}$ 面を発達面とする板状粉末であった。

次に、この $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 板状粉末に、 NaNbO_3 の合成に必要な量の Na_2CO_3 粉末を加えて混合し、 NaCl をフラックスとして、白金るつぼ中において、 950°C で8時間の熱処理を行った。

得られた反応物には、 NaNbO_3 粉末に加えて Bi_2O_3 も含まれているので、反応物からフラックスを取り除いた後、これを HNO_3 (1N) 中に入れ、余剰成分として生成した Bi_2O_3 を溶解させた。さらに、この溶液を濾過して NaNbO_3 粉末を分離し、 80°C のイオン交換水で洗浄した。得られた NaNbO_3 粉末は、擬立方 $\{100\}$ 面を発達面とし、粒径が $10\sim30\mu\text{m}$ であり、かつアスペクト比が $10\sim20$ 程度の板状粉末であった。

(2) $\{\text{Li}_{0.07}(\text{K}_{0.43}\text{Na}_{0.57})_{0.93}\}\{\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.07}\}\text{O}_3$ 組成を有する結晶配向セラミックスの作製

純度 99.99% 以上の Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末、 Sb_2O_5 粉末を $\{\text{Li}_{0.07}(\text{K}_{0.43}\text{Na}_{0.57})_{0.93}\}\{\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.07}\}\text{O}_3$ の化学量論組成 1mol から、 NaNbO_3 を 0.05mol 差し引いた組成となるように秤量し、有機溶剤を媒体として Zr ボールで20時間の湿式混合を行った。その後、 750°C で5時間仮焼し、さらに有機溶剤を媒体として Zr ボールで20時間の湿式粉碎を行うことで平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の仮焼物粉体を得た。

この仮焼物粉体と上記板状の NaNbO_3 とを $\{\text{Li}_{0.07}(\text{K}_{0.43}\text{Na}_{0.57})_{0.93}\}\{\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.07}\}\text{O}_3$ 組成になるように、仮焼物粉体： $\text{NaNbO}_3 = 0.95\text{mol} : 0.05\text{mol}$

の比率に秤量した。有機溶剤を媒体にして、Zrボールで20時間の湿式混合を行って、粉碎スラリーを得た。その後、スラリーに対してバインダ（ポリビニルブチラール）及び可塑剤（フタル酸ジブチル）を加えた後、さらに2時間混合した。

次に、テープ成形装置を用いて、混合したスラリーを厚さ約100 μm のテープ状に成形した。さらに、このテープを積層し、圧着し、そして圧延することにより、厚さ1.5 mmの板状成形体を得た。次いで、得られた板状成形体を、大気中において、加熱温度600 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間5時間、昇温速度50 $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 、そして冷却速度は炉冷の条件下で脱脂を行った。さらに、脱脂後の板状成形体に300 MPaの圧力をかけてCIP処理を施した後、酸素中で、1110 $^{\circ}\text{C}$ で5時間焼結を行った。このようにして、圧電セラミックス（結晶配向圧電セラミックス）を作製した。

得られた圧電セラミックスについて、焼結体密度、及びテープ面と平行な面についてのロットゲーリング法による $\{100\}$ 面の平均配向度 $F(100)$ を、上記の数1の式を用いて算出した。

さらに、得られた圧電セラミックスを、研削し、研磨し、そして加工することにより、その上下面がテープ面に対して平行である厚さ0.485 mm、直径8.5 mmの円盤状試料の圧電セラミックスを作製し多。その上下面にAu焼付電極ペースト（住友金属鉱山（株）製 ALP3057）を印刷し、乾燥したのち、メッシュベルト炉を用い850 $^{\circ}\text{C}$ で10分間の焼付を行い、圧電セラミックスに厚さ0.01 mmの電極を形成した。さらに、Au焼付電極ペーストの印刷により不可避に形成された電極外周部の数マイクロメートルの盛り上り部を除去するために、得られた円板状試料を円筒研削することにより直径8.5 mmに加工した。その後、上下方向に分極処理を施して、圧電セラミックスに全面電極が形成された圧電

素子（単板）を得た。得られた圧電素子から、圧電特性である圧電定数（ g_{31} ）、圧電定数（ d_{31} ）、電気機械結合係数（ k_p ）、及び機械的品質係数（ Q_m ）、並びに誘電特性である比誘電率（ $\epsilon_{33}t/\epsilon_0$ ）及び誘電損失（ $\tan\delta$ ）を、室温（温度25℃）において共振反共振法により測定した。

また、同様に、第1の結晶相転移温度（キュリー温度）及び第2の結晶相転移温度を、比誘電率の温度特性を測定することにより求めた。なお、第2の結晶相転移温度が0℃以下の場合には、第2の結晶相転移温度より高温側の比誘電率の変動幅が非常に小さくなるため、比誘電率のピーク位置を特定することができない場合は、比誘電率線が屈曲する温度を第2の結晶相転移温度とした。

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方{100}面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方{100}面の平均配向度は、88.5%に達した。さらに、室温（温度25℃）における圧電特性を評価した結果、圧電定数 g_{31} は0.0094 Vm/N、圧電定数 d_{31} は86.5 pm/V、電気機械結合係数 k_p は48.8%、機械的品質係数 Q_m は18.2であり、また、誘電特性である比誘電率 $\epsilon_{33}t/\epsilon_0$ は1042、誘電損失 $\tan\delta$ は6.4%であった。また、比誘電率の温度特性より求めた第1の結晶相転移温度（キュリー温度）は282℃であり、第2の結晶相転移温度は-30℃であった。以上の結果を表1に示す。

（実施例2）

脱脂後の板状成形体の焼成温度が1105℃であった以外は、実施例1と同一の手順に従い、 $\{Li_{0.07}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.93}\} \{Nb_{0.82}Ta_{0.10}Sb_{0.08}\} O_3$ 組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックス（圧電セラミックス

）について、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。また、得られた結晶配向セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方 {100} 面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方 {100} 面の平均配向度は、94.6%に達した。さらに、室温（温度 25℃）における圧電特性を評価した結果、圧電定数 g_{31} は 0.0093 Vm/N、圧電定数 d_{31} は 88.1 pm/V、電気機械結合係数 k_p は 48.9%、機械的品質係数 Q_m は 16.6 であり、誘電特性である比誘電率 $\varepsilon_{33t}/\varepsilon_0$ は 1071 及び誘電損失 $\tan \delta$ は 4.7%であった。また、比誘電率の温度特性より求めた第 1 の結晶相転移温度（キュリー温度）は 256℃であり、第 2 の結晶相転移温度は -35℃であった。以上の結果を表 1 に示す。

（実施例 3）

脱脂後の板状成形体の焼成温度が 1105℃であった以外は、実施例 1 と同一の手順に従い、 $\{Li_{0.065}(K_{0.45}Na_{0.55})_{0.935}\}\{Nb_{0.83}Ta_{0.09}Sb_{0.08}\}O_3$ 組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。得られた結晶配向セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、擬立方 {100} 面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方 {100} 面の平均配向度は、93.9%に達した。さらに、室温（温度 25℃）における圧電特性を評価した結果、圧電定数 g_{31} は 0.0093

V_m/N 、圧電定数 d_{31} は 95.2 p m/V 、電気機械結合係数 k_p は 50.4% 、機械的品質係数 Q_m は 15.9 であり、比誘電率 $\epsilon_{33t}/\epsilon_0$ は 1155 、そして誘電損失 $\tan \delta$ は 5.2% であった。また、比誘電率の温度特性より求めた第1の結晶相転移温度（キュリー温度）は 261°C であり、第2の結晶相転移温度は -12°C であった。以上の結果を表1に示す。

（実施例4）

本例は、実施例1と同一組成の結晶配向セラミックスを、実施例1とは異なる手順で作製した例について記載する。

実施例1で作製した NaNbO_3 板状粉末、並びに非板状の NaNbO_3 粉末、 KNbO_3 粉末、 KTaO_3 粉末、 LiSbO_3 粉末及び NaSbO_3 粉末を、 $\{\text{Li}_{0.07}(\text{K}_{0.43}\text{Na}_{0.57})_{0.93}\}\{\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.07}\}\text{O}_3$ 組成となるように秤量し、有機溶剤を溶媒として20時間の湿式混合を行った。

スラリーに対してバインダ（ポリビニルブチラール）及び可塑剤（フタル酸ジブチル）を加えた後、さらに2時間混合した。

なお、 NaNbO_3 板状粉末の配合量は、出発原料から合成される第1のKNN系固溶体（ ABO_3 ）のAサイト元素の5at%が NaNbO_3 板状粉末から供給される量とした。また、非板状の NaNbO_3 粉末、 KNbO_3 粉末、 KTaO_3 粉末、 LiSbO_3 粉末及び NaSbO_3 粉末は、純度99.9%の K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末及び／又は Sb_2O_5 粉末を所定量含む混合物を 750°C で5時間加熱し、反応物をボールミル粉砕する固相法により作製した。

次に、ドクターブレード装置を用いて、混合したスラリーを厚さ $100 \mu\text{m}$ のテープ状に成形した。さらにこのテープを積層し、圧着し、そして圧延することにより、厚さ 1.5 mm の板状成形体を

得た。次いで、得られた板状成形体を、大気中において、加熱温度 600°C 、加熱時間 5 時間、昇温速度 $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 、そして冷却速度は炉冷の条件下で脱脂を行った。さらに、脱脂後の板状成形体に 300 MPa の圧力を加えて CIP 処理を施した後、酸素中において、焼成温度 1130°C 、加熱時間 5 時間、昇温・降温速度 $200^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の条件下で、加熱時間中に $35\text{ kg}/\text{cm}^2$ (3.42 MPa) の圧力を加えるホットプレス焼結を行った。このようにして圧電セラミックス（結晶配向圧電セラミックス）を作製した。

本実施例で得られた結晶配向セラミックスは十分に緻密化しており、嵩密度は、 $4.78\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。また、擬立方 $\{100\}$ 面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方 $\{100\}$ 面の平均配向度は、 96% に達した。

さらに、室温（温度 25°C ）における圧電特性を評価した結果、圧電定数 g_{31} は $0.0101\text{ Vm}/\text{N}$ であり、圧電定数 d_{31} は $96.5\text{ pm}/\text{V}$ であり、電気機械結合係数 k_p は 51.9% であり、機械的品质係数 Q_m は 15.2 であり、そして比誘電率 $\varepsilon_{33t}/\varepsilon_0$ は 1079 、誘電損失 $\tan\delta$ は 4.7% であった。また、比誘電率の温度特性より求めた第 1 の結晶相転移温度（キュリー温度）は 279°C であり、第 2 の結晶相転移温度は -28°C であった。以上の結果を表 1 に示す。

（実施例 5）

本実施例は、実施例 3 の組成物である $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}\{\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08}\}\text{O}_{3.1\text{ mol}}$ に対して $\text{Mn}_{0.0005\text{ mol}}$ を外添加した組成を有する圧電セラミックス（結晶配向圧電セラミックス）を作製する例である。

まず、純度 99.99% 以上の Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末、 Sb_2O_5 粉末、及

び MnO_2 粉末を、 $\{\text{Li}_{0.07}(\text{K}_{0.43}\text{Na}_{0.57})_{0.93}\}\{\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.07}\}\text{O}_3$ 1 mol + MnO 0.0005 mol の組成から、 NaNbO_3 を 0.05 mol 差し引いた組成を秤量し、有機溶剤を媒体として Zr ボールで 20 時間、湿式混合を行った。その後、 750°C で 5 時間仮焼し、さらに有機溶剤を媒体として Zr ボールで 20 時間の湿式粉碎を行うことで平均粒径が約 $0.5\ \mu\text{m}$ の仮焼物粉体を得た。

この後の手順は、脱脂後の板状成形体の焼成温度が 1105°C であった以外は、実施例 1 と同一の手順に従い、 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}\{\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08}\}\text{O}_3$ 1 mol + MnO 0.0005 mol の組成を有する結晶配向セラミックスを作製した。

得られた結晶配向セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度及び圧電特性を評価した。

本実施例で得られた結晶配向セラミックスの相対密度は、95% 以上であった。また、擬立方 $\{100\}$ 面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリング法による擬立方 $\{100\}$ 面の平均配向度は、89.6% に達した。

さらに、室温（温度 25°C ）における圧電特性を評価した結果、圧電定数 g_{31} は $0.0097\ \text{Vm}/\text{N}$ 、圧電定数 d_{31} は $99.1\ \text{pC}/\text{m}/\text{V}$ 、電気機械結合係数 k_p は 52.0%、機械的品質係数 Q_m は 20.3、そして比誘電率 $\varepsilon_{33t}/\varepsilon_0$ は 1159、誘電損失 $\tan\delta$ は 2.7% であった。これにより、Mn を添加は、 Q_m の上昇と、 $\tan\delta$ の低下に効果があることがわかった。

また、比誘電率の温度特性より求めた第 1 の結晶相転移温度（キュリー温度）は 2263°C であり、第 2 の結晶相転移温度は -15°C であった。以上の結果を表 1 に示す。

(比較例 1)

比較例 1 は、自動車用燃料噴射弁用の積層アクチュエータに適した、ソフト系とハード系との中間的な特性（セミハード）の正方晶の P Z T 材料からなる圧電セラミックスの例である。ここで、ソフト系とは Q_m が 100 以下の材料のことであり、ハード系とは Q_m が 1000 以上の材料のことである。

本例の圧電セラミックスの作製にあたっては、まず、P b O 粉末、Z r O₂ 粉末、T i O₂ 粉末、S r C O₃ 粉末、Y₂ O₃ 粉末、N b₂ O₅ 粉末、M n₂ O₃ 粉末を、 $(P b_{0.92} S r_{0.09}) \{ (Z r_{0.543} T i_{0.457})_{0.985} (Y_{0.5} N b_{0.5})_{0.01} M n_{0.05} \} O_3$ 組成となるように秤量し、水を媒体として Z r ボールで湿式混合を行った。その後、790℃で7時間仮焼し、さらに、有機溶剤を媒体として Z r ボールで湿式粉碎を行うことで平均粒径が約 0.7 μm の仮焼物粉体のスラリーを得た。

このスラリーに対してバインダ（ポリビニルブチラール）及び可塑剤（フタル酸ブチルベンジル）を加えた後、Z r ボールで20時間混合した。

次に、テープ成形装置を用いて、混合したスラリーを厚さ約 100 μm のテープ状に成形した。さらに、このテープを積層し、熱圧着することにより、厚さ 1.2 mm の板状成形体を得た。次いで、得られた板状成形体を、大気中に脱脂した。さらに、脱脂後の板状成形体をアルミナこう鉢中の M g O 板上に配置して大気中、1170℃で2時間焼結を行った。

この後の手順は、電極材料として A g ペーストを用いて、焼付を行ったこと以外は実施例 1 と同じである。

本比較例の圧電セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、室温（温度 25℃）における圧電特性を評価した結果、圧

電定数 g_{31} は 0.01057 V m/N 、圧電定数 d_{31} は 158.0 p m/V 、電気機械結合係数 k_p は 60.2% 、機械的品質係数 Q_m は 540 、そして比誘電率 $\epsilon_{33t}/\epsilon_0$ は 1701 、誘電損失 $\tan \delta$ は 0.2% であった。以上の結果を表 1 に示す。

(比較例 2)

比較例 2 は、環境温度変化が小さい半導体製造装置などの位置決め用の積層アクチュエータに適した、ソフト系の菱面体晶の P Z T 材料からなる圧電セラミックスの例である。

本例の圧電セラミックスの作製にあたっては、まず P b O 粉末、Z r O₂ 粉末、T i O₂ 粉末、S r C O₃ 粉末、Y₂ O₃ 粉末、N b₂ O₅ 粉末を、 $(\text{P b}_{0.895} \text{ S r}_{0.115}) \{ (\text{Z r}_{0.57} \text{ T i}_{0.43})_{0.978} (\text{Y}_{0.5} \text{ N b}_{0.5})_{0.01} \text{ N b}_{0.012} \} \text{ O}_3$ 組成となるように秤量し、水を媒体としての Z r ボールで湿式混合を 20 時間行った。その後、 875°C で 5 時間仮焼し、さらに、水を媒体として Z r ボールで湿式粉碎を行った。

このスラリーに対して、バインダ（ポリビニルアルコール）を仮焼粉体に対して $1 \text{ wt}\%$ となるように添加した後、スプレードライヤで乾燥し、造粒した。

次に、金型を用いた乾式プレス成形で $\phi 15$ 、厚さ 2 mm の成形体を得た。次いで、得られた円板状成形体を、大気中において脱脂を行った。さらに、脱脂後の板状成形体に 200 MPa の圧力を加えて C I P 処理を施した後、アルミナこう鉢中の M g O 板上に配置して大気中、 1260°C で 2 時間焼結を行った。この後の手順は、比較例 1 と同じである。

本比較例の圧電セラミックスの相対密度は、 95% 以上であった。また、室温（温度 25°C ）における圧電特性を評価した結果、圧電定数 g_{31} は 0.0124 V m/N 、圧電定数 d_{31} は 212.7 p

m/V 、電気機械結合係数 k_p は 67.3%、機械的品質係数 Q_m は 47.5、そして比誘電率 $\epsilon_{33}t/\epsilon_0$ は 1943、誘電損失 $\tan \delta$ は 2.1% であった。以上の結果を表 1 に示す。

(比較例 3)

比較例 3 は自動車用のノックセンサに適した、ソフト系の正方晶の PZT 材料からなる圧電セラミックスの例である。

本例の圧電セラミックスの作製にあたっては、PbO 粉末、ZrO₂ 粉末、TiO₂ 粉末、SrTiO₃ 粉末、Sb₂O₃ 粉末を、(Pb_{0.95}Sr_{0.05}) {(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.978}Sb_{0.022}} O₃ 組成となるように秤量し、水を媒体としての Zr ボールで湿式混合を 20 時間行った。その後、825℃で 5 時間仮焼し、さらに、水を媒体として Zr ボールで湿式粉碎を行った。

この後の手順は、焼結温度が 1230℃であったこと以外は、比較例 2 と同一である。

本比較例の圧電セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、室温（温度 25℃）における圧電特性を評価した結果、圧電定数 g_{31} は 0.0100 Vm/N、圧電定数 d_{31} は 203.4 pC/m/V、電気機械結合係数 k_p は 62.0%、機械的品質係数 Q_m は 55.8、そして比誘電率 $\epsilon_{33}t/\epsilon_0$ は 2308、誘電損失 $\tan \delta$ は 1.4% であった。以上の結果を表 1 に示す。

(比較例 4)

比較例 4 は高出力の超音波モータに適した、セミハード系の正方晶の PZT 材料からなる圧電セラミックスの例である。

本例の圧電セラミックスの作製にあたっては、まず PbO 粉末、ZrO₂ 粉末、TiO₂ 粉末、SrCO₃ 粉末、Sb₂O₃ 粉末、MnCO₃ 粉末を、(Pb_{0.965}Sr_{0.05}) {(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.96}Sb_{0.03}Mn_{0.01}} O₃ 組成となるように秤量し、水を媒体としての Zr

ボールで湿式混合を行った。その後、875℃で5時間仮焼し、さらに、水を媒体としてのZrボールで湿式粉碎を行った。

この後の手順は、焼結温度が1230℃であったこと以外は、比較例2と同一である。

本比較例の圧電セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、室温（温度25℃）における圧電特性を評価した結果、圧電定数 g_{31} は0.0100 Vm/N、圧電定数 d_{31} は136.9 p m/V、電気機械結合係数 k_p は57.9%、機械的品質係数 Q_m は850、そして比誘電率 $\epsilon_{33}t/\epsilon_0$ は1514、誘電損失 $\tan \delta$ は0.2%であった。以上の結果を表1に示す。

（比較例5）

比較例5は高感度の角速度センサに適した、ハード系の正方晶のPZT材料からなる圧電セラミックスの例である。

本例の圧電セラミックスの作製にあたっては、まずPbO粉末、ZrO₂粉末、TiO₂粉末、ZnO粉末、MnCO₃粉末、Nb₂O₅粉末を、 $Pb\{(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.98}(Zn_{0.33}Nb_{0.67})_{0.01}Mn_{0.01}\}O_3$ 組成となるように秤量し、水を媒体としてZrボールで湿式混合を行った。その後、800℃で5時間仮焼し、さらに、水を媒体としてZrボールで湿式粉碎を行った。

この後の手順は、焼結温度が1200℃であったこと以外は、比較例2と同一である。

本比較例の圧電セラミックスの相対密度は、95%以上であった。また、室温（温度25℃）における圧電特性を評価した結果、圧電定数 g_{31} は0.0110 Vm/N、圧電定数 d_{31} は103.6 p m/V、電気機械結合係数 k_p は54.1%、機械的品質係数 Q_m は1230、そして比誘電率 $\epsilon_{33}t/\epsilon_0$ は1061、誘電損失 $\tan \delta$ は0.3%であった。以上の結果を表1に示す。

(実施例 6) 圧電定数の温度特性

本実施例では、一定温度範囲における圧電定数の変動幅を評価する。

実施例 4、実施例 5 及び比較例 1 で作製した圧電素子の温度範囲 $-40 \sim 160^{\circ}\text{C}$ における圧電定数 g_{31} 及び圧電定数 d_{31} の温度特性をそれぞれ図 1、図 2 に示す。

まず、圧電定数 g_{31} の変動幅について説明する。ここで、変動幅は $-30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 又は $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ という各温度範囲における (最大値 - 最小値) / 2 を基準値とした変動幅である。

図 1 からわかるように、温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ における圧電定数 g_{31} の変動幅は、実施例 4 の圧電素子が 10.9%、実施例 5 の圧電素子が 6.1%、比較例 1 が 10.2% であった。

また、温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ における変動幅は、実施例 4 の圧電素子が 10.9%、実施例 5 の圧電素子が 6.1%、比較例 1 が 22.6% であった。

従って、実施例 4 及び 5 の圧電素子は、比較例 1 よりも圧電定数 g_{31} の変動幅が小さいことがわかる。

次に、圧電定数 d_{31} の変動幅について説明する。ここで、変動幅は $-30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 又は $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ という各温度範囲における (最大値 - 最小値) / 2 を基準値とした変動幅である。

図 2 からわかるように、温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ における圧電定数 d_{31} の変動幅は、実施例 4 の圧電素子が 7.8%、実施例 5 の圧電素子が 7.3%、比較例 1 が 7.8% であった。

また、温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ における変動幅は、実施例 4 の圧電素子が 7.8%、実施例 5 の圧電素子が 7.3%、比較例 1 が 15.8% であった。

従って、実施例 4 及び 5 の圧電素子は、比較例 1 よりも圧電定数

d_{31} の変動幅が小さいことがわかる。

(実施例 7) $\tan \delta$ の温度特性

実施例 5 で作製した圧電素子の、誘電損失 ($\tan \delta$) の温度特性を測定した結果を図 3 に示す。

図 3 からわかるように、実施例 5 の圧電素子の誘電損失 ($\tan \delta$) は、温度範囲 $-30 \sim 160^\circ\text{C}$ において、 $-30 \sim 0^\circ\text{C}$ の温度範囲において高く、その値は約 3 % 程度であり、比較例 2 の圧電素子の室温 (温度 25°C) における誘電損失の値 2.1 % と大きくは変わらないことがわかった。

従って、本発明の結晶配向圧電セラミックス (実施例 5) を用いた圧電センサは、誘電損失が原因となるノイズの発生が小さいことがわかる。

(実施例 8) 熱膨張率の規定

実施例 2 ならびに比較例 1 で得た焼結体 (圧電セラミックス) の線熱膨張率及び熱膨張係数の測定を行った結果を表 2 に示す。また、 25°C を基準温度とした線熱膨張率の温度特性を図 4 に示す。

線熱膨張率の測定は、実施例 2 及び実施例 1 で作製した圧電セラミックスを、巾 5 mm $\times$ 厚さ 1.5 mm $\times$ 長さ 10 mm に研削加工して、線熱膨張率の測定用試料として行った。

線熱膨張率の測定方法は TMA 法を用いた。装置は (株) 島津製作所製 熱機械分析装置 TMA-50 を用いて行い、測定温度範囲は、 $-100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 、昇温速度は $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、測定雰囲気は大気で行った。

線熱膨張率は、基準温度 (25°C) の試料長さ L_0 とその温度変化量 ΔL から、長さの変化率 $\Delta L / L_0$ と定義した。この線熱膨張率 ($\Delta L / L_0$) 温度曲線に基づき、A4 式により、線熱膨張係数 β を求めた。ここで、 β は $dT = 20^\circ\text{C}$ で中心差分法により計算し

た。なお、 β は $\Delta L / L_0$ 温度曲線の温度微分値に相当している。

$$\beta = (1 / L_0) \times (d L / d T) \quad (A 4)$$

ここで、 L_0 は基準温度（25℃）の試料長さであり、 $d T$ は温度差（20℃）であり、そして $d L$ は温度差 $d T$ での膨張長さである。

表 2 ならびに図 4 に示すように、実施例 2 の熱膨張係数は -30℃～160℃の温度範囲で 4 ppm/℃を超えた。一方、比較例 1 の熱膨張係数は 100℃～160℃の温度範囲で 3 ppm/℃未満であった。

従って、本発明の結晶配向圧電セラミックス（実施例 2）を用いれば、圧電セラミックスと、それよりも熱膨張係数が大きな金属あるいは樹脂との間に発生する熱応力が小さい圧電センサを得ることができることがわかる。

また、上記実施例 2 及び上記比較例 2 と同様に、実施例 1、実施例 3～実施例 5、及び比較例 2～比較例 5 についても、線熱膨張率を測定した。実施例 1、及び実施例 3～実施例 5 の熱膨張係数は、実施例 2 と同様に -30℃～160℃の温度範囲で 4 ppm/℃を超え、比較例 2～5 の熱膨張係数は、比較例 1 と同様に 100℃～160℃の温度範囲で 3 ppm/℃未満であった。

また、-30℃～160℃の平均熱膨張係数（160℃の熱膨張率から -30℃の熱膨張率を差し引き、温度差である 190℃で除した値）は、実施例 1 が 5.3 ppm/℃、実施例 2 が 5.1 ppm/℃、実施例 3 が 5.0 ppm/℃、実施例 4 が 5.3 ppm/℃、実施例 5 が 5.4 ppm/℃であり、全て 4 ppm/℃を超えた。一方、比較例 1 は 3.7 ppm/℃、比較例 2 が 3.6 ppm/℃、比較例 3 が 3.4 ppm/℃、比較例 4 が 3.5 ppm/℃、比較例 5 が 3.8 ppm/℃であり、すべて 4 ppm/℃未満で

あった。つまり、 $-30^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数というパラメータにおいても、実施例1～5の結晶配向圧電セラミックスは比較例よりも熱膨張係数が大きいことがわかった。

(実施例9) 焦電係数の測定

実施例4ならびに比較例1で得た単板の圧電素子の分極量 P_r の変化量の温度特性を測定した結果を図5に示す。

分極量 P_r の温度特性の測定は、実施例4及び比較例1で得られた圧電素子そのものを測定用試料として用いた。測定は、焦電電流法により、測定温度範囲 $-40^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ で行った。

まず、上記圧電素子を恒温槽内に設置し、温度 25°C から -40°C まで $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で降温し、その後、 $-40^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ まで $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させた。この時に、圧電素子の上下電極面から流れ出る電流を、微小電流計にて約30秒間隔で測定し、同時に、測定時の温度及び正確な時間も測定し、下式により分極量の変化量 $\Delta P [\text{C}/\text{cm}^2]$ 、及び測定時間間隔における温度変化量 ΔT を求めた。

$$\Delta P = \{ (I_1 + I_2) / 2 \} \times (t_1 - t_2) / S$$

$$\Delta T = T_1 - T_2$$

ここで、 ΔP は分極量の変化量 $[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ であり、 $(t_1 - t_2)$ は測定した時間間隔 $[\text{s}]$ であり、 I_1 は時刻 t_1 における電流 $[\text{A}]$ であり、 T_1 は時刻 t_1 における温度 $[\text{C}]$ であり、 I_2 は t_2 における電流 $[\text{A}]$ であり、 T_2 は時刻 t_2 における温度 $[\text{C}]$ であり、そして S は圧電素子の片側の電極面積 $[\text{cm}^2]$ である。これより、温度 $= (T_1 + T_2) / 2$ における、焦電係数を焦電係数 $= \Delta P / \Delta T$ により計算し、絶対値として焦電係数を求めた。

$-30^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における、実施例4の単板の焦電係数(=分極量 P_r の温度係数)は $271 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ であった。

一方、比較例 1 の単板の焦電係数は $581 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ であり、実施例 4 の 2 倍以上であった。

従って、本発明の結晶配向圧電セラミックス（実施例 4）を用いれば、環境温度変化により発生する端子電圧が小さいセンサを得ることができることがわかった。

また、実施例 4 及び比較例 1 と同様に、実施例 1～実施例 3、実施例 5、及び比較例 2～比較例 5 についても、 $-30^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における単板の焦電係数を測定した結果、実施例 1 が $280 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 、実施例 2 が $255 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 、実施例 3 が $230 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 、実施例 5 が $185 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 、比較例 2 が $605 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 、比較例 3 が $577 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 、比較例 4 が $546 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 、比較例 5 が $560 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ であった。つまり、実施例 1～5 の結晶配向圧電セラミックスは比較例よりも焦電係数が小さいことがわかった。

（実施例 10）破壊荷重の違い

実施例 5 ならびに比較例 1 で得た焼結体（圧電セラミックス）の破壊荷重を測定し、ワイブルプロットした結果を図 6 に示す。

図 6 において、横軸は、破壊荷重 $F [\text{N}]$ の自然対数を示し、縦軸は破壊確率（％）を示す。

破壊荷重の測定は、実施例 5 及び実施例 1 にて作製した各圧電セラミックスを厚さ $0.4 \text{ mm} \times \square 7 \text{ mm}$ 、かつ、4 隅に $C 1 \text{ mm}$ の面取りがある形状に研削加工し、これを測定用試料として用いた。

破壊荷重の測定方法はオートグラフを用いた 2 軸曲げ試験法（Ball on Ring 法）を用いた。Ring は外形 6 mm －内径 4 mm の SC211 製であり、Ball は直径 2 mm の ZrO_2 製であり、いずれも鏡面研磨してある。また、荷重速度は 0.5 mm/分 とした。また、試料数は実施例 5 が $N = 26$ 個、比較例 1 が

N = 25 個である。

実施例 5 の破壊荷重 F は、平均値 11.7 N（最大値 12.9 N、最小値 9.9 N）、ワイブル係数は $m = 17.7$ であった。一方、比較例 1 の破壊荷重は、平均値 7.2 N（最大値 7.6 N、最小値 6.7 N）、ワイブル係数は $m = 34.8$ であり、実施例の破壊荷重は比較例より 2 倍以上高いことがわかった。

従って、本発明の結晶配向圧電セラミックス（実施例 5）を用いれば、組付けや実使用時の振動による応力に対し、破壊しにくい圧電センサを得ることができることがわかった。

(表1)

実施例No.	平均配向度 [%]	$\tan \delta$ [%]	$\epsilon_{33}' / \epsilon_0$ [-]	Q_m [-]	k_p [%]	g_{31} [Vm/N]	d_{31} [pm/V]	第1の結晶 相転移温度 [°C]	第2の結晶 相転移温度 [°C]
実施例1	88.5	6.4	1042	18.2	48.8	0.0094	86.5	282	-30
実施例2	94.6	4.7	1071	16.6	48.9	0.0093	88.1	256	-35
実施例3	93.9	5.2	1155	15.9	50.4	0.0093	95.2	261	-12
実施例4	96.0	4.7	1079	15.2	51.9	0.0101	96.5	279	-28
実施例5	89.6	2.7	1159	20.3	53.0	0.0097	99.1	263	-15
比較例1	—	0.2	1701	540	60.2	0.0105	158.0	—	—
比較例2	—	2.1	1943	47.5	67.3	0.0124	212.7	—	—
比較例3	—	1.4	2308	55.8	62.0	0.0100	203.4	—	—
比較例4	—	0.2	1545	850	57.9	0.0100	136.9	—	—
比較例5	—	0.2	1061	1230	54.1	0.0110	103.6	—	—

(表2)

	温度 [°C]	線熱膨張率: $\Delta L/L_0$ [%]	熱膨張係数: β [ppm/°C]
実施例2	-40	-0.036	5.5
	-30	-0.030	5.8
	0	-0.012	5.3
	20	-0.002	4.7
	50	0.014	5.3
	80	0.029	5.2
	100	0.040	5.0
	120	0.049	4.8
	140	0.059	4.6
	160	0.068	4.1
	180	0.076	4.1
	200	0.083	3.6
比較例1	-40	-0.035	5.7
	-30	-0.029	5.7
	0	-0.011	5.6
	20	-0.002	4.3
	50	0.011	3.9
	80	0.022	3.1
	100	0.027	2.7
	120	0.033	2.5
	140	0.037	2.2
	160	0.041	1.9
	180	0.045	1.7
	200	0.048	1.6

(実施例 1 1)

本例は、実施例 5 と同組成の結晶配向セラミックスからなる圧電セラミックスを用いた圧電センサの例である。

本例の圧電センサは、自動車のエンジンにボルト等の締結具により締結され、エンジンの異常燃焼を検出するために用いられるノックセンサである。

図 7 及び図 8 に示すように、本例の圧電センサ 1 は、その一端（図 7 下端）が内燃機関のシリンダブロック 10 への圧接面 11 とな

っている鉄等の金属製の筒状芯金 2 を備えている。筒状芯金 2 は、一端に儲けられた鰐部 2 1 と、筒部 2 2 とからなる。鰐部 2 1 の外周には 2 つの周溝 2 3 が設けられている。筒部 2 2 には、中間部に外ネジ 2 4 が切られ、他端（図示上端）部に 2 つの周溝 2 5 が形成されている。

筒部 2 2 の外周には断面が矩形の円環状を呈する圧電素子 3 が同心的に配されている。圧電素子 3 の軸方向の両面には、黄銅製の電極板 4 が重ねられている。電極板 4 は、略同一平面形状を有し円環板状を呈する電極部 4 1 と、該電極部 4 1 から延設されたリード部 4 2、及びリード部 4 2 の一部に設けた金メッキ部 4 3 とからなり、リード部 4 2 には鍵状の折り曲げ部 4 4 が設けてある。

圧電素子 3 及び電極板 4 は、筒部 2 2 と同心を有するとともに、絶縁のための環状隙間 2 6 を隔てて配置されている。電極部 4 1 の圧電素子 3 側（内側）面 4 A は圧電素子 3 への当接面となっており、圧電素子 3 と反対側（外側）面 4 B には絶縁層 5 が設けられている。筒部 2 2 の他端側（図示上側）には、電極板 4 と同一平面形状を呈する円環状のウェイト 6 が重ねて配されている。

本例においては、ウェイト 6 の他端側には内ネジ 6 1 を有する径小部 6 2 が延設され、外ネジ 2 4 に螺合している。鰐部 2 1 と内ネジ 6 1 及び外ネジ 2 4 とは保持機構 6 0 を構成し、ウェイト 6、圧電素子 3 及び一对の電極板 4 を所定の圧力で加圧して同心的に保持させている。電極板 4 は、リード部 4 2 に電気抵抗溶接で固定された抵抗 1 2 を介して電気接続されている。

ウェイト 6 の電極板 4 との接合面には、略半円形の溝 6 3 が十字状に設けてあり、環状隙間 2 6 と外部とを連通させている。リード部 4 2 の先端にはコネクタ 1 3 が接続されている。この状態で、樹脂のモールド成形により、被覆体 7 が形成され、ウェイト 6、圧

電素子 3 及び電極板 4 の外周を絶縁及び防水被覆している。モールド成形の樹脂は、溝 6 3 を通じて環状隙間内にも充填される。

保持機構としては、内ネジを有する径小部が、ウェイトとは別体のナットであってもよい。内ネジ及び外ネジの組み合わせ以外に、筒部の他端側に形成したワッシャー溝にワッシャーを嵌め込み、ワッシャーとウェイトとの間に環状板バネを介装していてもよい。また、ワッシャーの代わりに、筒部の他端部に留め金を圧入してもよく、ナットで環状板バネの上端を押圧させてもよい。

本例の圧電センサ 1 は、次のようにして組み立てられる。

まず、圧電素子 3 を作製した。即ち、まず、実施例 5 と同様の手順で、厚さ約 $100\ \mu\text{m}$ のテープ状の成形体を作製し、この成形体を $40 \times 40\ \text{mm}$ の寸法に切断した。この寸法の成形体を 45 枚積層し圧着して圧着積層体を作製した。次いで、圧着積層体の中心部にドリルで穴あけ加工を行い、縦 $40\ \text{mm}$ 、横 $40\ \text{mm}$ 、厚み $4\ \text{mm}$ の成形体の中心部に $\phi 10\ \text{mm}$ の穴を有する板状成形体を得た。

次いで、得られた板状成形体を、大気中において脱脂した。脱脂は、加熱温度 600°C 、加熱時間 5 時間、昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ 、冷却速度：炉冷という温度条件で行った。次に、脱脂後の板状成形体を酸素中温度 1105°C で 5 時間加熱し、焼結させた。このようにして、 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}\{\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08}\}\text{O}_3$ 1 mol に対して Mn を $0.0005\ \text{mol}$ を外添加した組成を有する圧電セラミックス（結晶配向セラミックス）を作製した。

得られた圧電セラミックスについて、実施例 1 と同一の条件下で、焼結体密度、平均配向度を評価した。その結果、本例の圧電セラミックスの相対密度は、95% 以上であった。また、擬立方 $\{100\}$ 面は、テープ面に対して平行に配向しており、ロットゲーリン

グ法による擬立方 {1 0 0} 面の平均配向度は、80.5%に達した。

次いで、得られた圧電セラミックスを研削し、研磨し、そして加工することにより、その上下面がテープ面に対して平行である外径φ24mm、内径φ16.4mm、厚み3mmのリング状の圧電セラミックスを作製し、その上下面にAu焼付電極ペースト（住友金属鉱山（株）製 ALP3057）を印刷して乾燥したのち、メッシュベルト炉を用い850℃で10分間の焼付を行い、圧電セラミックスに外径φ23mm、内径φ17.4mm、厚み0.01mmの電極を形成した。その後、上下方向に分極処理を施して、圧電セラミックスに部分電極が形成された圧電素子を得た。

この圧電素子について、室温（温度25℃）における静電容量及び誘電損失 $\tan \delta$ を測定した。その結果、静電容量は、802pF、誘電損失 $\tan \delta$ は2.1であった。

次いで、筒状芯金2に、絶縁層5を下に一方の電極板4を外嵌めし、次に圧電素子3、さらに絶縁層5を上側に他方の電極板4を重ねる。この際に治具を用いて一对の電極板4及び圧電素子3を同心に設定し、ウェイト6を螺合して所定の加圧力で締め、固定する。次に、リード部42間に抵抗12を電気抵抗溶接して接続する。次に、樹脂のモールド成形によりコネクタ13と被覆体7を形成し、圧電センサ1を作製した。

なお、絶縁層は、絶縁材を電極板に塗装して形成してもよく、以下の塗装方法がある。1) 絶縁粉体を吹き付け、硬化処理する。これには、エポキシ樹脂粉体の吹き付け塗装、PPS粉体の吹き付け塗装などがある。

2) 溶剤系絶縁材を塗装、硬化処理する。たとえば、溶剤系アクリル樹脂を、吹き付けなどで塗装する。

3) 水溶性絶縁材を塗装、硬化処理する。たとえば、水溶性アクリル樹脂を、吹き付けなどで塗装する。

4) アクリル樹脂を電着塗装する。

(比較例 6)

本例は、比較例 3 と同様の P Z T 材料からなる圧電セラミックスを用いた圧電センサを作製する例である。

具体的には、まず、比較例 3 と同様にして、P b O 粉末、Z r O₂ 粉末、T i O₂ 粉末、S r T i O₃ 粉末、S b₂ O₃ 粉末を、(P b_{0.95} S r_{0.05}) { (Z r_{0.53} T i_{0.47})_{0.978} S b_{0.022} } O₃ 組成となるように秤量し、水を媒体としての Z r ボールで湿式混合を 20 時間行った。その後、825℃で 5 時間仮焼し、さらに、水を媒体として Z r ボールで湿式粉碎を行った。このスラリーに対して、バインダ（ポリビニルアルコール）を仮焼粉体に対して 1 w t % となるように添加した後、スプレードライヤで乾燥し、造粒した。

このスラリーに対して、バインダ（ポリビニルアルコール）を仮焼粉体に対して 1 w t % となるように添加した後、スプレードライヤで乾燥し、造粒した。

次に、金型を用いた乾式プレス成形で外径 φ 29 mm、内径 φ 10 mm、厚さ 4 mm のリング状の成形体を得た。次いで、得られたリング状成形体を、大気中において脱脂した。次いで、アルミナこう鉢中の M g O 板上に脱脂後のリング状成形体を配置し、大気中、温度 1230℃で 2 時間焼結を行った。このようにして、(P b_{0.95} S r_{0.05}) { (Z r_{0.53} T i_{0.47})_{0.978} S b_{0.022} } O₃ からなる、リング形状の圧電セラミックスを作製した。

次いで、得られた圧電セラミックスを研削し、研磨し、そして加工することにより、外径 φ 24 mm、内径 φ 16.4 mm、厚み 3 mm のリング状の圧電セラミックスを作製し、その上下面に A g 焼

付電極ペーストを印刷して乾燥したのち、メッシュベルト炉を用い 750℃で10分間の焼付を行い、圧電セラミックスに外径φ23 mm、内径φ17.4 mm、厚み0.01 mmの電極を形成した。

その後、上下方向に分極処理を施して、圧電セラミックスに部分電極が形成された圧電素子を得た。次いで、該圧電素子を用いて、上記実施例11と同様の圧電センサを作製した。

(実施例12) 静電容量の温度特性

本例においては、実施例11及び比較例6において作製した2種類の圧電素子について、一定温度範囲における静電容量の変動幅を評価した。

実施例11及び比較例6の圧電素子についての-30℃～130℃という温度範囲における静電容量を図9に示す。

図9よりわかるように、比較例6の圧電素子の静電容量は温度上昇に比例して増大しており、変動幅が大きい。これに対し、実施例11の圧電素子の静電容量は、温度変化に対する変動幅が小さいことがわかる。

(実施例13) 出力電圧の温度特性

本例においては、実施例11及び比較例6において作製した2種類の圧電センサ（非共振型ノックセンサ）について、一定温度範囲における出力電圧の変動幅を評価した。

出力電圧は、周波数8 kHz - sin波、加速度1 Gの条件でノックセンサを上下方向に振動させたときに発生する電荷を、図8に示す回路にて電圧として測定した。このとき、圧電センサ側の温度を-30℃～130℃という温度範囲で変更させ、出力電圧の温度特性を調べた。なお、回路部の温度は、常に25℃になるような状態で測定を行った。その結果を図11に示す。

図11よりわかるように、比較例6の圧電センサの出力電圧は、

温度上昇に伴って低下していた。これに対し、実施例 11 の圧電センサの出力電圧は、その温度変化に伴う変動幅が小さいことがわかる。

請 求 の 範 囲

1. 圧電セラミックスの表面に一对の電極を形成してなる圧電素子と、上記圧電素子を保持する保持部材とを有する圧電センサであって、

上記圧電セラミックスが、下記の要件 (a) 及び／又は要件 (b) を満足することを特徴とする圧電センサ。

(a) 温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ において、熱膨張係数が $3.0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上であること、

(b) 温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ において、焦電係数が $400 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$ 以下であること。

2. 上記圧電セラミックスにおいて、温度範囲 $-30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ における圧電定数 g_{31} が $0.006 \text{ V m}/\text{N}$ 以上であり、かつ温度範囲 $-30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ における上記圧電定数 g_{31} の変動幅が $\pm 15\%$ 以内であることを特徴とする請求項1記載の圧電センサ。

3. 上記圧電セラミックスにおいて、温度範囲 $-30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ における圧電定数 d_{31} が $70 \text{ pC}/\text{N}$ 以上であり、かつ温度範囲 $-30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ における上記圧電定数 d_{31} の変動幅が $\pm 15\%$ 以内であることを特徴とする請求項1又は2記載の圧電センサ。

4. 上記圧電セラミックスにおいて、温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ における圧電定数 g_{31} が $0.006 \text{ V m}/\text{N}$ 以上であり、かつ温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ における上記圧電定数 g_{31} の変動幅が $\pm 15\%$ 以内であることを特徴とする請求項1記載の圧電センサ。

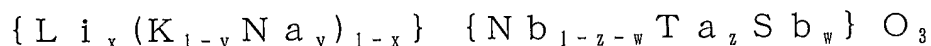
5. 上記圧電セラミックスにおいて、温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ における圧電定数 d_{31} が $70 \text{ pC}/\text{N}$ 以上であり、かつ温度範囲 $-30 \sim 160^{\circ}\text{C}$ における上記圧電定数 d_{31} の変動幅が $\pm 15\%$ 以内であることを特徴とする請求項1又は2に記載の圧電センサ。

6. 上記圧電センサが、ノックセンサに用いられることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項記載の圧電センサ。

7. 上記圧電センサが、圧力センサ、加速度センサ、ヨーレートセンサ、ジャイロセンサ、またはショックセンサに用いられることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項記載の圧電センサ。

8. 上記圧電素子が、上記圧電セラミックスと上記電極とを交互に積層してなる積層型圧電素子であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項記載の圧電センサ。

9. 上記圧電セラミックスが、一般式：



(上式中、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 、 $x + z + w > 0$)

で表される等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、該多結晶体を構成する各結晶粒の特定の結晶面が配向している結晶配向圧電セラミックスからなることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項記載の圧電センサ。

10. 上記結晶配向圧電セラミックスにおいて、上記一般式： $\{L i_x (K_{1-y} N a_y)_{1-x}\} \{N b_{1-z-w} T a_z S b_w\} O_3$ における x 、 y 、及び z が、下記の式(1)及び式(2)の関係を満足することを特徴とする請求項9記載の圧電センサ。

$$9x - 5z - 17w \geq -318 \quad (1)$$

$$-18.9x - 3.9z - 5.8w \leq -130 \quad (2)$$

11. 上記結晶配向圧電セラミックスは、ロットゲーリングによる擬立方 $\{100\}$ 面の配向度が30%以上であり、かつ温度範囲10～160℃において、結晶系が正方晶であることを特徴とする請求項9又は10記載の圧電センサ。

Fig.1

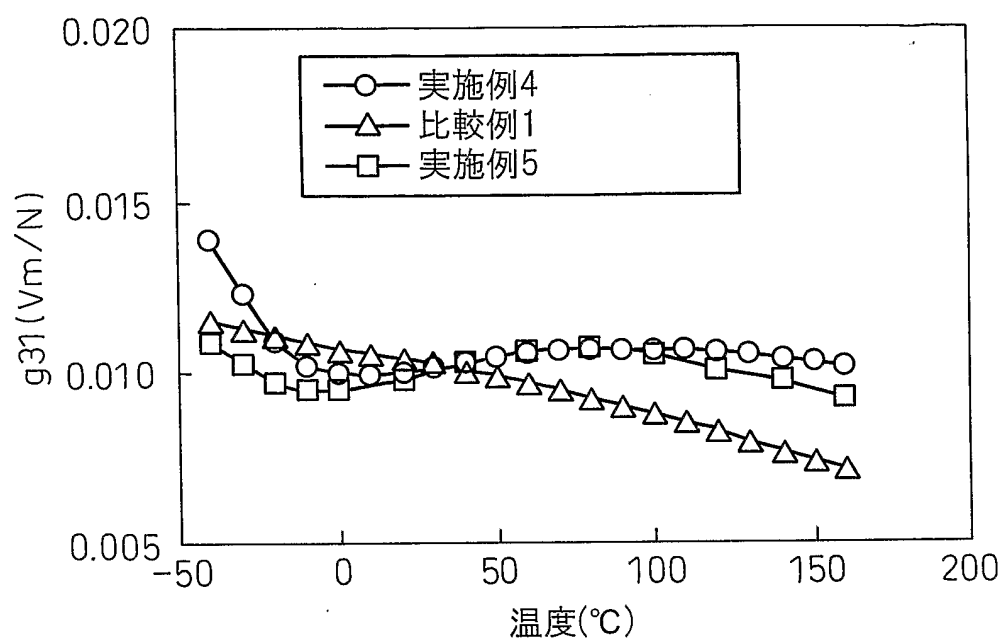


Fig.2

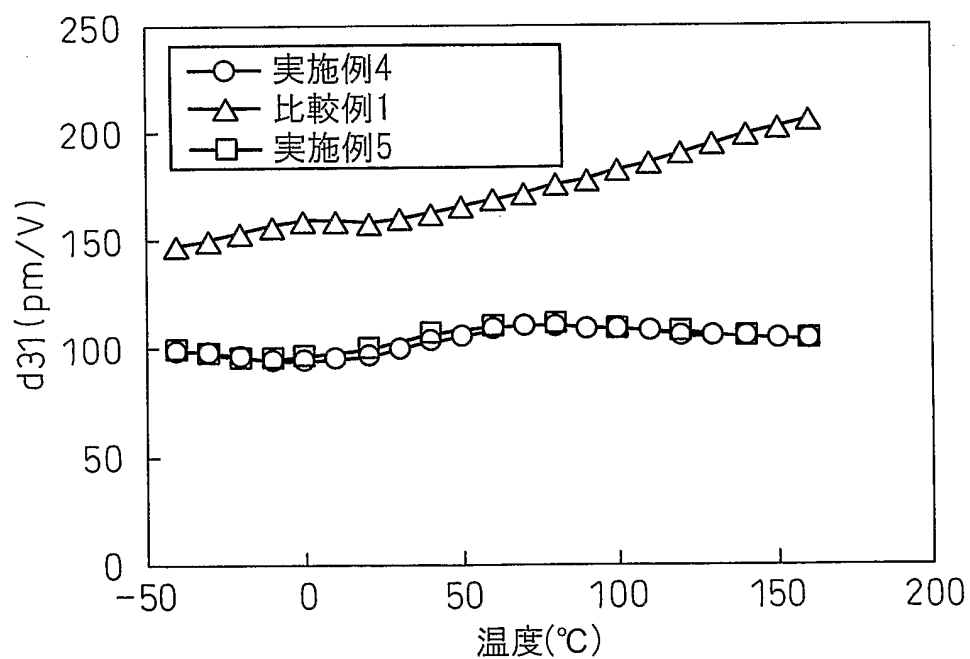


Fig.3

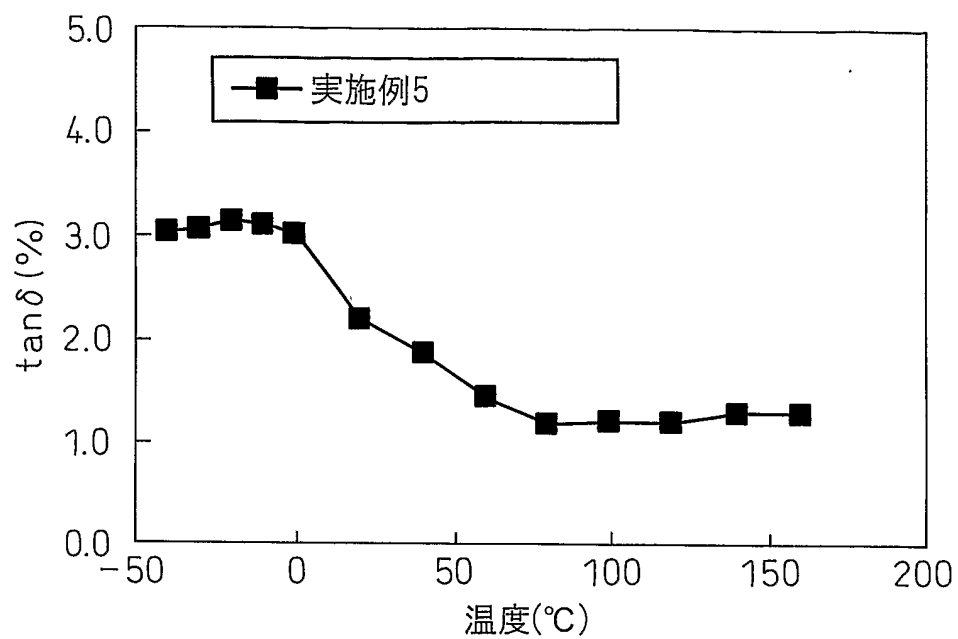


Fig.4

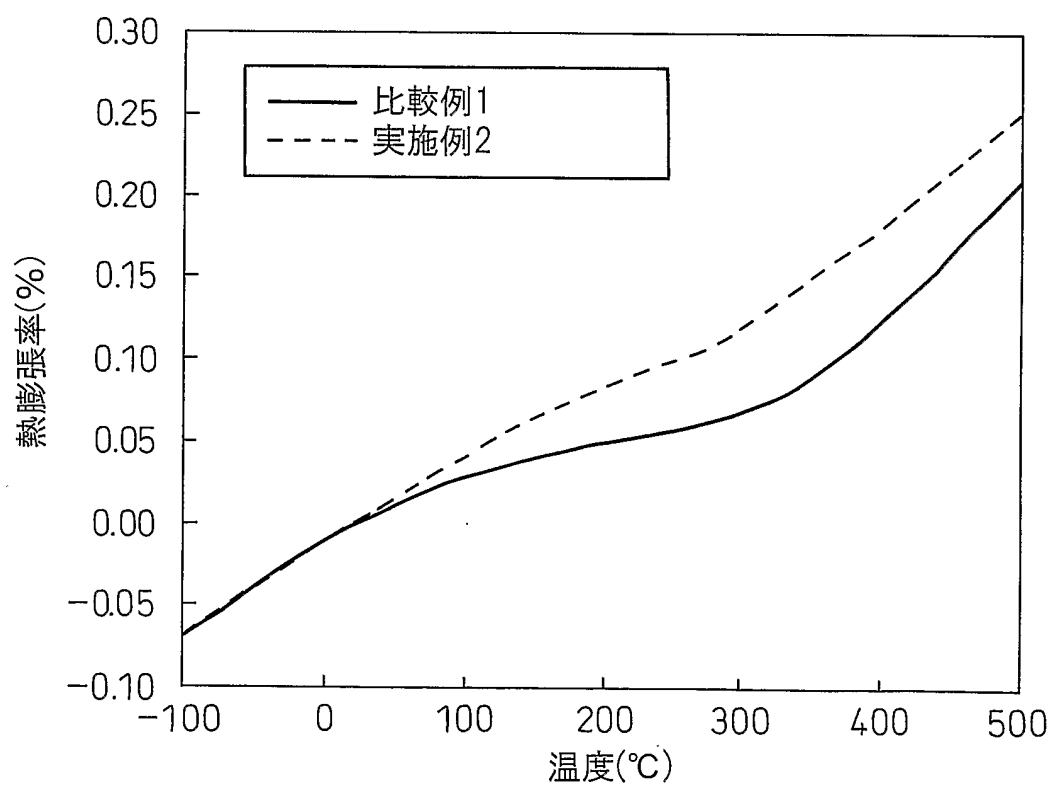


Fig.5

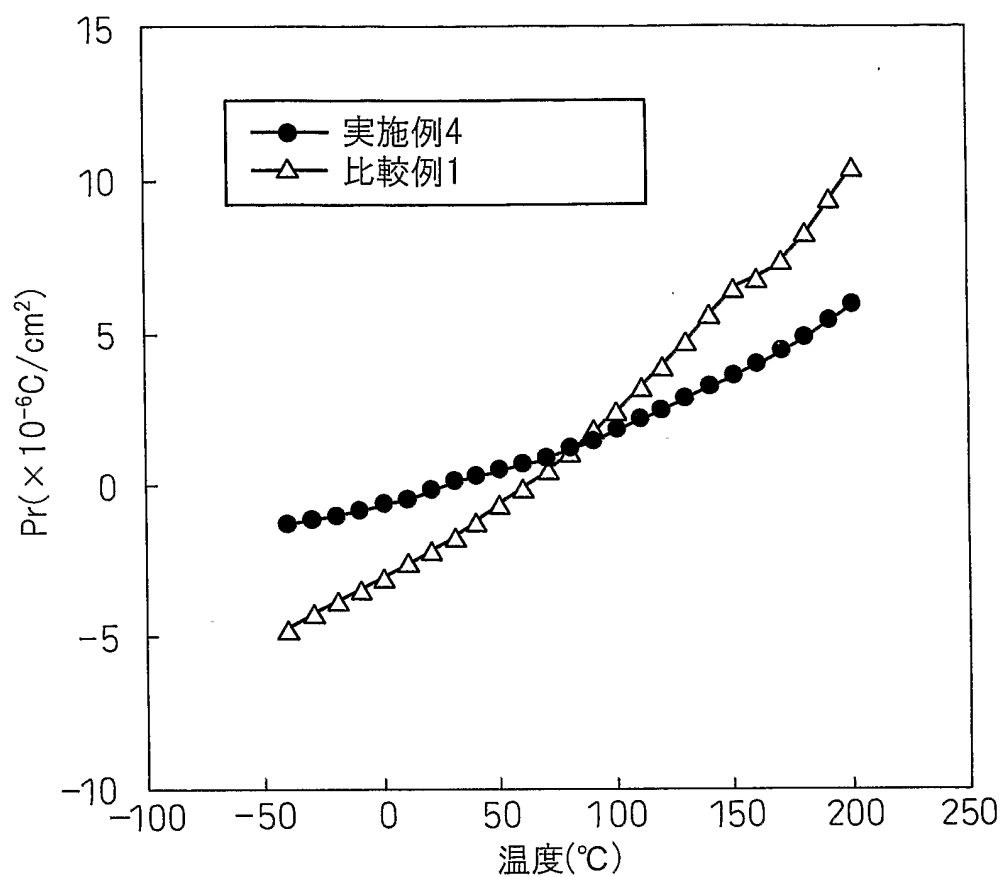


Fig.6

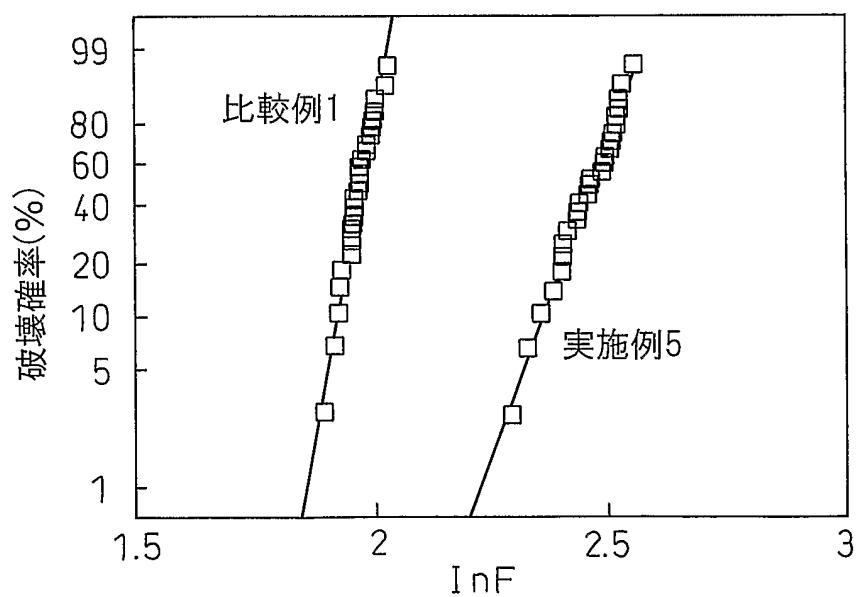


Fig.7

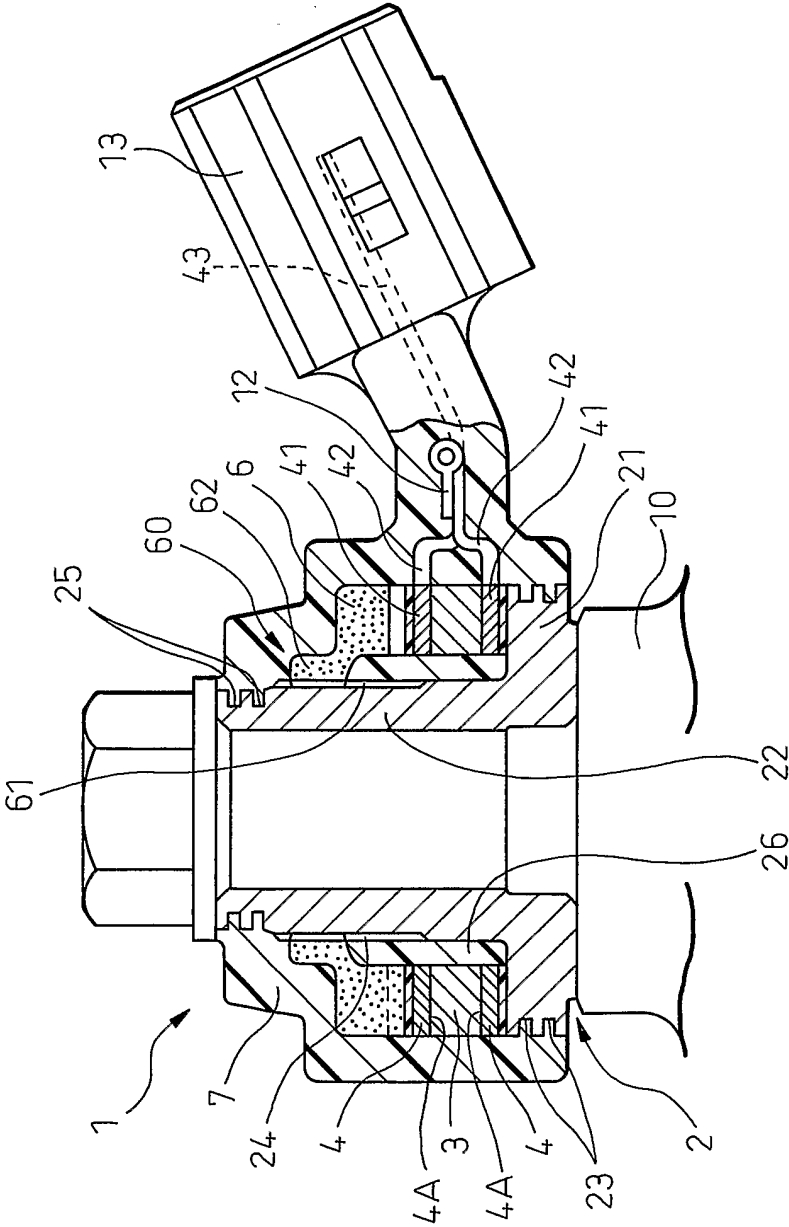


Fig.8

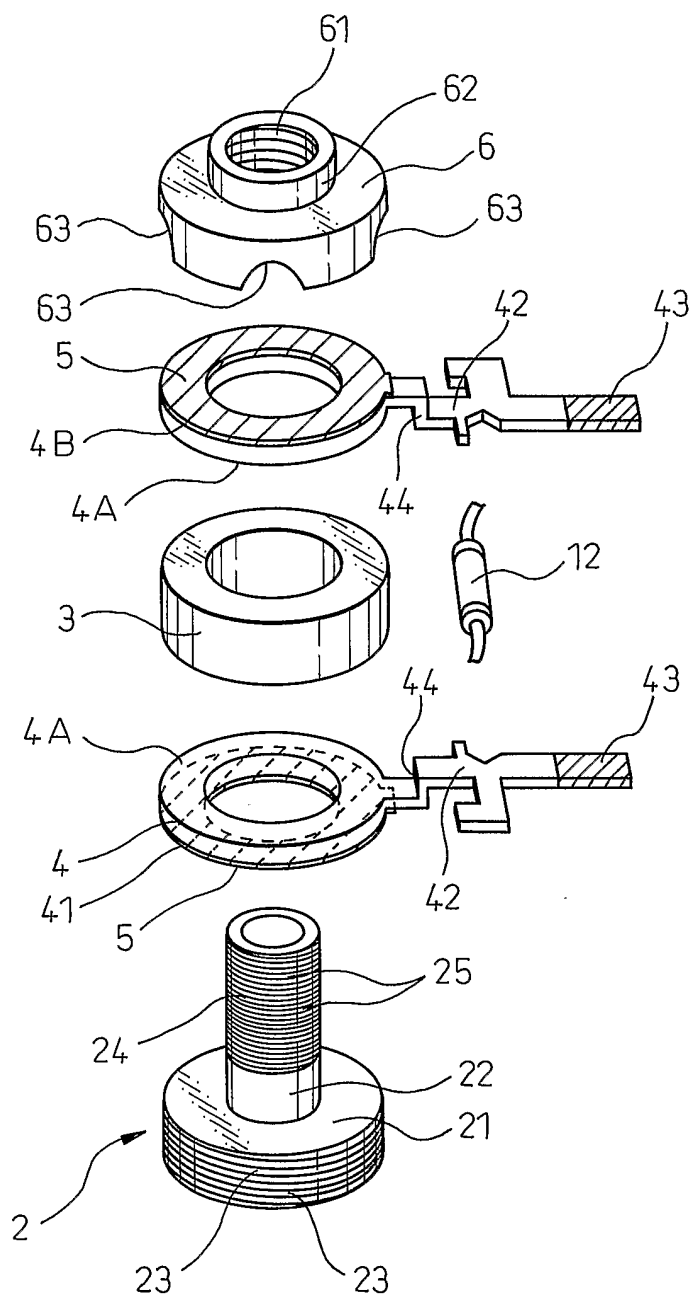


Fig.9

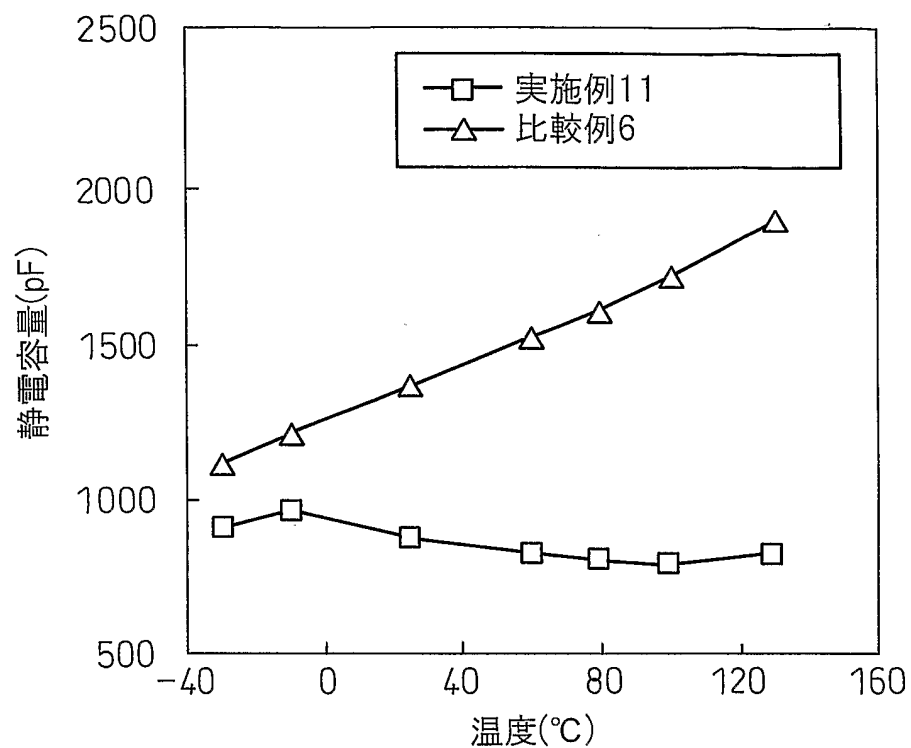


Fig.10

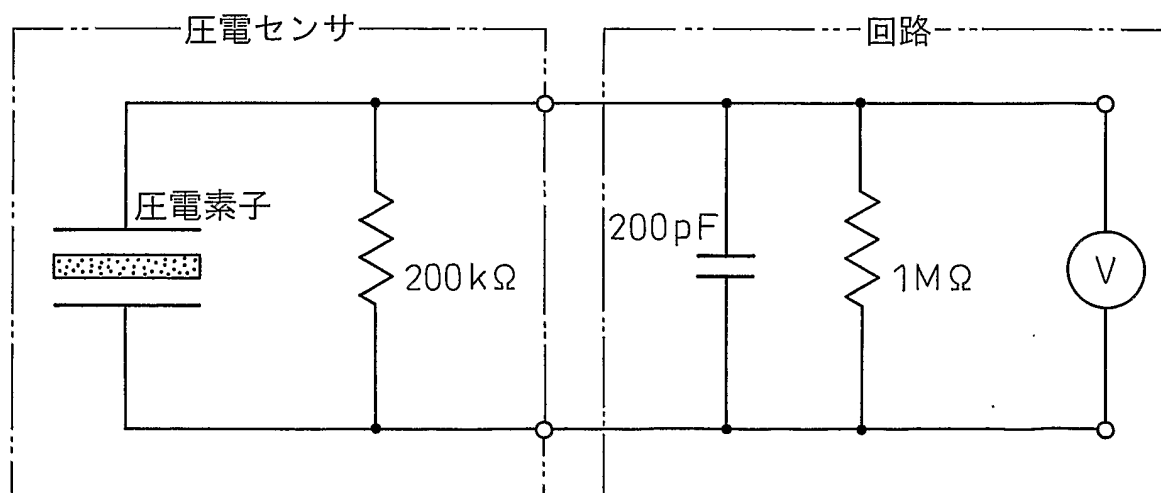
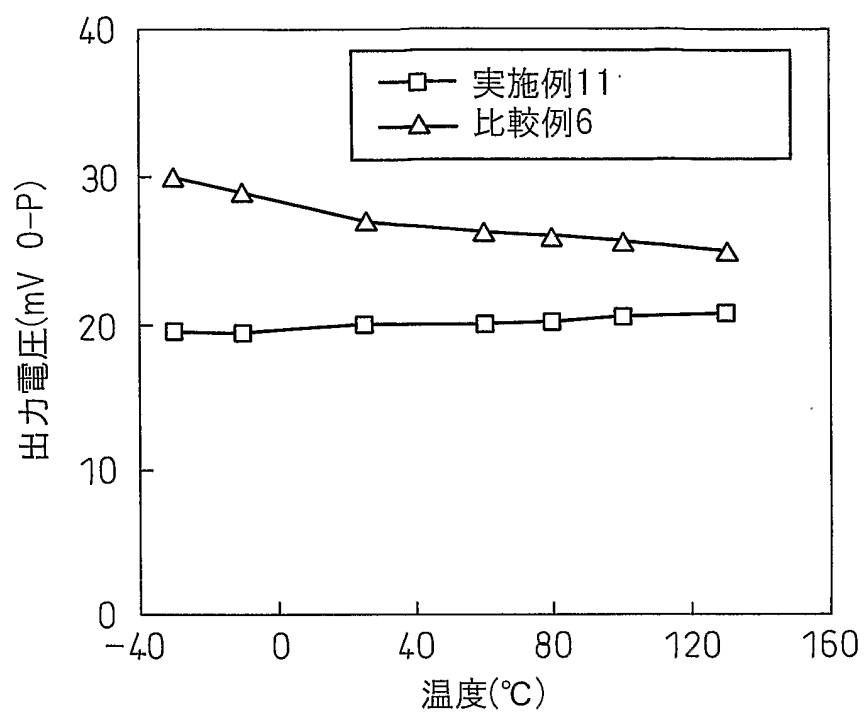


Fig.11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01L1/16(2006.01), C04B35/00(2006.01), H01L41/08(2006.01),
H01L41/187(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01L1/16, C04B35/00, H01L41/08, H01L41/187

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3238492 B2 (Kabushiki Kaisha Taise), 17 December, 2001 (17.12.01), Par. Nos. [0036] to [0037]; Fig. 1 & EP 594331 A1 column 6, lines 11 to 34; Fig. 1 & US 5376860 A & DE 69310474 C & CA 2107874 A	1, 6-8
X	JP 3531803 B2 (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 31 May, 2004 (31.05.04), Full text; all drawings & EP 1032057 A1 full text; all drawings & US 6387295 B1 & DE 60019665 D	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 January, 2006 (10.01.06)

Date of mailing of the international search report
17 January, 2006 (17.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017227

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-244302 A (Denso Corp.), 02 September, 2004 (02.09.04), Full text; all drawings & EP 1382588 A1 full text; all drawings & US 2004/0058797 A1	1-11
A	JP 2933311 B2 (Canon Inc.), 09 August, 1999 (09.08.99), Page 2, right column, lines 38 to 45; page 4, left column, lines 10 to 16 (Family: none)	3, 5
A	JP 63-248760 A (Mitsubishi Kogyo Sement Kabushiki Kaisha), 17 October, 1988 (17.10.88), Page 3, lower right column, line 12 to page 4, upper left column, line 5; Fig. 6 (Family: none)	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017227

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This international application contains the following four inventions having different features.

(1) An invention wherein the piezoelectric ceramic body of claim 1 has "a thermal expansion coefficient of not less than 3.0 ppm/°C within a temperature range from -30°C to 160°C";

(2) An invention only referring to the invention (1) wherein the piezoelectric constant d_{31} is not less than 70 pC/N;

(3) An invention only referring to the invention (1) wherein the piezoelectric ceramic body is composed of a polycrystalline material having an isotropic perovskite compound as the main phase and (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017227

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

a specific crystal plane of a crystal grain is oriented; and
(4) An invention wherein the piezoelectric ceramic body of claim 1 has
"a pyroelectric coefficient of not more than $400 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ within a
temperature range from -30°C to 160°C ".

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01L1/16(2006.01), C04B35/00(2006.01), H01L41/08(2006.01), H01L41/187(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01L1/16, C04B35/00, H01L41/08, H01L41/187

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3 2 3 8 4 9 2 B2 (株式会社タイセイ) 2 0 0 1 . 1 2 . 1 7, 【0 0 3 6】 - 【0 0 3 7】, 第1図 & EP 594331 A1, 第6欄第11-34行, 第1図 & US 5376860 A & DE 69310474 C & CA 2107874 A	1, 6-8
X	JP 3 5 3 1 8 0 3 B2 (株式会社豊田中央研究所) 2 0 0 4 . 0 5 . 3 1, 全文, 全図 & EP 1032057 A1, 全文, 全図 & US 6387295 B1 & DE 60019665 D	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 1 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 1 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松浦 久夫

電話番号 03-3581-1101 内線 3216

2 F

9 6 1 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-244302 A (株式会社デンソー) 2004.09.02, 全文, 全図 & EP 1382588 A1, 全文, 全図 & US 2004/0058797 A1	1-11
A	JP 2933311 B2 (キヤノン株式会社) 1999.08.09, 第2頁右欄第38-45行, 第4頁左欄第10-16行 (ファミリーなし)	3, 5
A	JP 63-248760 A (三菱鉱業セメント株式会社) 1988.10.17, 第3頁右下欄第12行-第4頁左上欄第5 行, 第6図 (ファミリーなし)	1

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

この国際出願は、次の4つの特徴を有する発明がある。

- (1)「請求の範囲1の圧電セラミックスが「温度範囲－30～160℃において、熱膨張係数が3.0 ppm/℃以上」であるもの」
- (2)「(1)のみを引用し、圧電定数 d_{31} が70 pC/N以上であるもの」
- (3)「(1)のみを引用し、圧電セラミックスが等方性ペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体からなり、結晶粒の特定の結晶面が配向しているもの」
- (4)「請求の範囲1の圧電セラミックスが「温度範囲－30～160℃において、焦電係数が400 $\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$ 以下」であるもの」

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。