

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-178780

(P2017-178780A)

(43) 公開日 平成29年10月5日 (2017. 10. 5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/01 (2006.01)	CO4B 35/01	4C601
HO1L 41/43 (2013.01)	HO1L 41/43	5D019
HO1L 41/187 (2006.01)	HO1L 41/187	
HO1L 41/09 (2006.01)	HO1L 41/09	
HO1L 41/113 (2006.01)	HO1L 41/113	
審査請求 有 請求項の数 30 O L (全 46 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-89773 (P2017-89773)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成29年4月28日 (2017. 4. 28)		コニカミノルタ株式会社
(62) 分割の表示	特願2014-516658 (P2014-516658) の分割		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
原出願日	平成25年5月16日 (2013. 5. 16)	(74) 代理人	100105050
(31) 優先権主張番号	特願2012-115712 (P2012-115712)		弁理士 鷲田 公一
(32) 優先日	平成24年5月21日 (2012. 5. 21)	(74) 代理人	100155620
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 木曾 孝
(31) 優先権主張番号	特願2012-115713 (P2012-115713)	(72) 発明者	峯本 尚
(32) 優先日	平成24年5月21日 (2012. 5. 21)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ニカミノルタ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-199742 (P2012-199742)	(72) 発明者	和田 智志
(32) 優先日	平成24年9月11日 (2012. 9. 11)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ニカミノルタ株式会社内
		Fターム (参考)	4C601 EE23 GB02 GB41 5D019 FF04 HH01
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非鉛圧電組成物の製造方法、非鉛圧電素子の製造方法、超音波プローブの製造方法及び画像診断装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】大きな圧電定数を有する非鉛圧電組成物及び非鉛圧電素子を簡便なプロセスで再現性よく提供する。

【解決手段】本発明は、一般組成式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有するとともに特定の元素組成を有する非鉛圧電組成物の製造方法である。この製造方法は、原料準備工程、第1昇温工程、第1熱処理工程、第1冷却工程、第2熱処理工程、および、第2冷却工程、をこの順番で含み、上記第2冷却工程の冷却速度が $0.01 \sim 200$ /秒である。また、本発明は、上記の非鉛圧電組成物の製造方法を実質的に含む、非鉛圧電素子、超音波プローブおよび画像診断装置の製造方法をそれぞれ提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般組成式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有し、
 $BiFeO_3$ と、 Bi 複合酸化物とを含み、
前記 $BiFeO_3$ の含有量が、非鉛圧電組成物の全体に対して 3 ~ 80 mol % であり

、
前記 Bi 複合酸化物は、前記一般組成式において、 A サイトが Bi であり、 B サイトが異なる価数の複数元素からなる非鉛圧電組成物の製造方法であって、

出発原料から原料成形体を得る原料準備工程と、

前記原料成形体を昇温させる第 1 昇温工程と、

前記第 1 昇温工程で昇温された原料成形体を成長させる又は焼結する第 1 熱処理工程と

10

、
前記第 1 熱処理工程で熱処理された原料成形体を冷却させる第 1 冷却工程と、

前記第 1 冷却工程で冷却された原料成形体をアニールする第 2 熱処理工程と、

前記第 2 熱処理工程で熱処理された原料成形体を冷却させる第 2 冷却工程と、

をこの順番で含み、

前記第 2 冷却工程の冷却速度が、0.01 ~ 200 / 秒であることを特徴とする非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 冷却工程の冷却速度が、0.01 ~ 200 / 秒であることを特徴とする請求項 1 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

20

【請求項 3】

前記第 2 熱処理工程を行う前に、前記第 2 熱処理工程で熱処理される原料成形体を昇温させる第 2 昇温工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 冷却工程と、前記第 2 昇温工程との間に、前記第 1 冷却工程で冷却された原料成形体を加工する加工工程を更に含む請求項 3 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記第 2 冷却工程の冷却速度が、5 ~ 100 / 秒である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

30

【請求項 6】

前記第 1 熱処理工程の熱処理温度が、800 ~ 1150 である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 7】

前記第 1 熱処理工程の熱処理時間が、2 ~ 3000 時間である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 8】

前記第 1 熱処理工程の熱処理時間が、2 ~ 300 時間である請求項 7 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

40

【請求項 9】

前記第 2 熱処理工程の熱処理温度が、300 ~ 900 である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記第 2 熱処理工程の熱処理温度が、400 ~ 800 である請求項 9 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 11】

前記第 2 熱処理工程の熱処理時間が、5 分 ~ 100 時間である請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 12】

50

前記第 2 熱処理工程は、それぞれ異なる温度で 2 回以上に分けて行う請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 13】

前記異なる温度が、高温側で 600 ~ 900 であり、低温側で 300 ~ 600 である請求項 12 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 14】

前記異なる温度が、高温側で 700 ~ 900 であり、低温側で 400 ~ 600 である請求項 13 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 15】

前記非鉛圧電組成物は、少なくとも 2 種類の結晶構造の相境界を含む組成、又は、相境界近傍の組成を有する請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

10

【請求項 16】

前記相境界が、菱面体晶と、擬立方晶、正方晶、斜方晶及び単斜晶からなる群から選ばれるいずれか一つの結晶構造との相境界である請求項 15 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 17】

前記相境界が、正方晶と擬立方晶との相境界である請求項 15 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 18】

前記 BiFeO_3 の含有量が、前記非鉛圧電組成物の全体に対して 30 ~ 80 mol % である請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

20

【請求項 19】

前記非鉛圧電組成物が、リラクサー材料からなる 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 20】

前記非鉛圧電組成物は、粒径が 0.5 μm 以上 200 μm 以下のセラミックスからなる 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 21】

前記非鉛圧電組成物は、粒径が 1 μm 以上 100 μm 以下のセラミックスからなる請求項 20 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

30

【請求項 22】

前記非鉛圧電組成物は、単結晶からなる 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 23】

前記非鉛圧電組成物が、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 及び $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ を更に含む 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 24】

前記非鉛圧電組成物が、組成式 $x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - z\text{BiFeO}_3$ で表され、前記組成式において $x + y + z = 1$ である請求項 23 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

40

【請求項 25】

前記非鉛圧電組成物が、Mn、Co、Ni、V、Nb、Ta、W、Si、Ge、Ca 及び Sr からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を 2 重量 % 以下の割合で更に含む 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 26】

前記非鉛圧電組成物がカリウムを含む場合、そのカリウム原料として KHCO_3 を用いる請求項 1 ~ 25 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法。

【請求項 27】

請求項 1 ~ 26 のいずれか一項に記載の非鉛圧電組成物の製造方法と、前記非鉛圧電組

50

成物に電圧を印加するための電極を作製する電極作製工程とを含む非鉛圧電素子の製造方法。

【請求項 28】

請求項 4 に記載の非鉛圧電組成物の製造方法と、前記加工工程の後に行われ、前記非鉛圧電組成物に電圧を印加するための電極を作製する電極作製工程とを含む非鉛圧電素子の製造方法。

【請求項 29】

請求項 27 又は 28 に記載の非鉛圧電素子の製造方法により非鉛圧電素子を製造する工程と、製造された前記非鉛圧電素子を用いて超音波プローブを製造する工程とを含む超音波プローブの製造方法。

10

【請求項 30】

請求項 29 に記載の超音波プローブの製造方法により超音波プローブを製造する工程と、製造された前記超音波プローブを用いて画像診断装置を製造する工程とを含む画像診断装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛を含まない非鉛圧電素子の製造方法、並びにその非鉛圧電素子を用いた超音波プローブの製造方法、及びその超音波プローブを用いた画像診断装置の製造方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

従来の非鉛圧電組成物は、例えば $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ (以下、BKTともいう。) や、BKTと BiFeO_3 (以下、BFOともいう。) との2元系など、各種非鉛圧電組成物が検討されている。しかし、その圧電定数は鉛系の圧電組成物と比べるとまだ小さいのが現状である(例えば、特許文献1、2、及び非特許文献1、2)。更に、 BiFeO_3 のFeをCoで置換した $\text{Bi}(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$ (以下、BFCOともいう。) とBKTとの固溶体も検討され始めている(例えば、特許文献3)。一方、複合酸化物である $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (以下、BMTともいう。) は、常圧では合成困難であり、高温・高圧にて初めて単一相が得られる作製が困難な組成であり、一度作製したものでも常圧では数100で分解してしまう非常に不安定な組成物であることが知られている(例えば、非特許文献3)。そのため従来の非鉛圧電体では、 BaTiO_3 (以下、BTともいう。) 系との組み合わせがわずかに検討されているだけであり(例えば、特許文献4及び非特許文献6参照)、BKT-BFO系への適用はまったく検討されていなかった。

30

【0003】

また、BFO系圧電組成物を用いた非鉛圧電素子は、大きな自発分極(約 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) を有することが予想されており(非特許文献4)、近年盛んに研究されている。しかし、大きな自発分極を有する圧電組成物を実際に得ることは、例えばリーク電流が大きく、かつ自発分極がピンニングにより発現しにくいなどの理由で困難なことが報告されている(非特許文献5)。その解決のために、例えば、非常に細かな原料から焼結する方法(特許文献1、非特許文献2)や高温からお湯に浸漬して非常に早い速度でクエンチする方法(非特許文献5、非特許文献6)や、Biなどの揮発しやすい元素の蒸発を抑えるために、100/秒の高速で昇温して、短時間で焼結する方法(非特許文献7)、あるいは、圧電組成物の融点近傍で焼結することにより、緻密な焼結体を作製して非鉛圧電素子の特性を向上させる方法(特許文献2)など種々提案されている。また、FeのほかにCoを多く含有するBFO系非鉛圧電磁器も報告されている(特許文献3)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献1】特開2008-69051号公報

【特許文献2】特開2010-126421号公報

【特許文献3】国際公開第2012/013956号

【特許文献4】特開2010-235442号公報

【非特許文献】

【 0 0 0 5 】

【非特許文献1】Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 7A, pp. 5040-5044 (2005)

【非特許文献2】Journal of Applied Physics, Vol. 108, 104103 (2010) 10

【非特許文献3】Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 50, 09NE06 (2011)

【非特許文献4】C. Ederer et al., Phys. Rev. B, 71 224103 (2005)

【非特許文献5】Journal of Applied Physics, Vol. 108, 074107 (2010)

【非特許文献6】Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 50, 09ND07 (2011)

【非特許文献7】G. L. Yuan et al., Solid State communication, Vol. 138, pp. 76-81 (2006) 20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

上記のようにBKT単体では、十分大きな圧電定数を有する圧電組成物を得ることができない。また、BKT単体やBKT-BFOではその焼結が困難であり、原料に気相から合成したナノパウダーを用いることが必要な場合があった（特許文献1、非特許文献2）。更に、BKT-BFCOなどでは、リーク電流が多かったり、又は自発分極や残留分極が各種欠陥によりピンニングされてしまうために再現性よく大きな圧電性能を発揮できない、という課題があった。

30

【 0 0 0 7 】

また、上記BFO系圧電組成物を用いた非鉛圧電素子には以下の課題がある。即ち、BFOの量を増やすと揮発性の高いBi量が増えるため、Bi空孔や酸素空孔などの欠陥が増える。また、各種の欠陥・欠陥対によりドメインやドメイン壁がピンニングするため、電界-分極曲線において大きな自発分極や残留分極が得られなくなる。更に、酸素空孔などの影響で、Feの価数が Fe^{3+} から Fe^{2+} に変化して素子のリーク電流が増加するため、高電圧を印加することができない。この結果、本来期待される強誘電性や圧電特性が得られないという課題を有していた（例えば、非特許文献5）。また、特許文献3に記載の非鉛圧電磁器では、FeのほかにCoを多く含有することで、よりリーク電流が増加したり、またドメインやドメイン壁が欠陥などでピンニングされるため、再現性よく大きな圧電特性を持った非鉛圧電磁器が得られないという課題を有する。

40

【 0 0 0 8 】

本発明は上記課題を解決したもので、大きな圧電定数を有する非鉛圧電組成物及び非鉛圧電素子を簡便なプロセスで再現性よく提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明1の圧電組成物は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有し、組成式 $x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 - yBi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3 - zBiFeO_3$ で表され、前記組成式において、 $x + y + z = 1$ であり、前記組成式中の x 、 y 及び z を用いた三角座標において、点A(1, 0, 0)、点B(0.7, 0.3, 0)、点

50

C (0 . 1 , 0 . 3 , 0 . 6)、点D (0 . 1 , 0 . 1 , 0 . 8)、点E (0 . 2 , 0 , 0 . 8)を頂点とする5 角形A B C D Eで囲まれ、かつ点A (1 , 0 , 0)と点E (0 . 2 , 0 , 0 . 8)とを結ぶ線分A E上を含まない領域で表される組成を有することを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

また、本発明 1 の第 1 の圧電組成物の製造方法は、上記本発明 1 の圧電組成物を製造する方法であって、原料準備工程と、昇温工程と、熱処理工程と、冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

また、本発明 1 の第 2 の圧電組成物の製造方法は、上記本発明 1 の圧電組成物を製造する方法であって、原料準備工程と、昇温工程と、第 1 熱処理工程と、降温工程と、第 2 熱処理工程と、冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。

10

【 0 0 1 2 】

また、本発明 1 の第 3 の圧電組成物の製造方法は、上記本発明 1 の圧電組成物を製造する方法であって、原料準備工程と、第 1 昇温工程と、第 1 熱処理工程と、第 1 冷却工程と、第 2 昇温工程と、第 2 熱処理工程と、第 2 冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

また、本発明 1 の圧電素子は、上記本発明 1 の圧電組成物と、前記圧電組成物に電圧を印加するための電極とを含むことを特徴とする。

20

【 0 0 1 4 】

更に、本発明 2 の非鉛圧電素子は、圧電組成物と、前記圧電組成物に電圧を印加するための電極とを含む非鉛圧電素子であって、前記圧電組成物は、一般組成式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有し、前記圧電組成物は、 $BiFeO_3$ と、 Bi 複合酸化物とを含み、前記 $BiFeO_3$ の含有量が、前記圧電組成物の全体に対して 3 ~ 80 mol % であり、前記 Bi 複合酸化物は、前記一般組成式において、A サイトが Bi であり、B サイトが異なる価数の複数元素からなり、25 での比誘電率 ϵ_r が 400 以上であり、かつ誘電損失 $\tan \delta$ が 0 . 2 以下あり、電界 - 歪曲線から求めた圧電定数 d_{33}^* が、250 pm / V 以上であることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

30

また、本発明 2 の超音波プローブは、上記本発明 2 の非鉛圧電素子を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

また、本発明 2 の画像診断装置は、上記本発明 2 の超音波プローブを含むことを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

また、本発明 2 の第 1 の非鉛圧電素子の製造方法は、上記本発明 2 の非鉛圧電素子を製造する方法であって、前記非鉛圧電素子に含まれる圧電組成物の製造工程として、原料準備工程と、昇温工程と、第 1 熱処理工程と、降温工程と、第 2 熱処理工程と、冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。

40

【 0 0 1 8 】

また、本発明 2 の第 2 の非鉛圧電素子の製造方法は、上記本発明 2 の非鉛圧電素子を製造する方法であって、前記非鉛圧電素子に含まれる圧電組成物の製造工程として、原料準備工程と、第 1 昇温工程と、第 1 熱処理工程と、第 1 冷却工程と、第 2 昇温工程と、第 2 熱処理工程と、第 2 冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

本発明 1 によれば、BKT 単体、BMT 単体 (常圧では合成困難) 及び BFO 単体のそれぞれよりも大きな圧電定数を有した圧電組成物を提供できる。また、BKT - BMT - BFO の複合組成とすることにより圧電体組成物の製造が簡便となる。

50

【 0 0 2 0 】

また、本発明 2 によれば、B F O 系圧電組成物を用いた非鉛圧電素子において、自発分極や残留分極が大きくかつリーク電流が少なく、高い圧電特性を有する非鉛圧電素子とその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【図 1】図 1 は、本発明 1 の圧電組成物の組成領域を示す三角座標である。

【図 2】図 2 は、本発明 1 の圧電組成物のより好ましい組成領域を示す三角座標である。

【図 3】図 3 は、原料準備工程を除いた本発明 1 の第 1 の圧電組成物の製造方法を示す概略図である。

10

【図 4】図 4 は、原料準備工程を除いた本発明 1 の第 2 の圧電組成物の製造方法を示す概略図である。

【図 5】図 5 は、原料準備工程を除いた本発明 1 の第 3 の圧電組成物の製造方法を示す概略図である。

【図 6】図 6 は、本発明 1 の圧電素子の一例を示す斜視図である。

【図 7】図 7 は、実施例 1 - 1 ~ 1 - 6 及び比較例 1 - 1 ~ 1 - 2 の圧電組成物の組成を示す三角座標である。

【図 8】図 8 は、圧電組成物中の B M T の割合と圧電定数との関係図である。

【図 9】図 9 は、実施例 1 - 7 ~ 1 - 2 6 及び比較例 1 - 3 ~ 1 - 6 の圧電組成物の組成を示す三角座標である。

20

【図 1 0】図 1 0 は、圧電組成物中の B F O の割合と圧電定数との関係図である。

【図 1 1】図 1 1 は、圧電組成物中の M n 添加量と圧電定数との関係図である。

【図 1 2】図 1 2 は、圧電組成物中の M n 添加量と誘電損失との関係図である。

【図 1 3】図 1 3 は、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 1 及び比較例 1 - 1 ~ 1 - 6 に基づく圧電組成物の組成領域を示す三角座標である。

【図 1 4】図 1 4 は、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 1 及び比較例 1 - 1 ~ 1 - 6 に基づく圧電組成物のより好ましい組成領域を示す三角座標である。

【図 1 5】図 1 5 は、本発明 2 の非鉛圧電素子の一例を示す斜視図である。

【図 1 6】図 1 6 は、本発明 2 の非鉛圧電素子の他の例を示す斜視図である。

【図 1 7】図 1 7 A、B は、B i F e O₃ を含む圧電組成物を用いた非鉛圧電素子のドメインピンニングとその回避状態を説明する模式図である。

30

【図 1 8】図 1 8 は、原料準備工程を除いた本発明 2 の第 1 の非鉛圧電素子の製造方法を示す概略図である。

【図 1 9】図 1 9 は、原料準備工程を除いた本発明 2 の第 2 の非鉛圧電素子の製造方法を示す概略図である。

【図 2 0】図 2 0 は、本発明 2 の超音波プローブの概略断面図である。

【図 2 1】図 2 1 は、本発明 2 の画像診断装置の概略斜視図である。

【図 2 2】図 2 2 は、本発明 2 の実施例 2 - 1 の圧電素子の比誘電率と温度との関係を示す図である。

【図 2 3】図 2 3 は、本発明 2 の実施例 2 - 1 の圧電素子の誘電損失と温度との関係を示す図である。

40

【図 2 4】図 2 4 は、本発明 2 の実施例 2 - 1 の圧電素子の電界 - 歪み特性を示す図である。

【図 2 5】図 2 5 は、本発明 2 の実施例 2 - 1 の圧電素子の電界 - 分極特性を示す図である。

【図 2 6】図 2 6 は、本発明 2 の実施例 2 - 2 の圧電素子の比誘電率と温度との関係を示す図である。

【図 2 7】図 2 7 は、本発明 2 の実施例 2 - 2 の圧電素子の誘電損失と温度との関係を示す図である。

【図 2 8】図 2 8 は、本発明 2 の実施例 2 - 2 の圧電素子の電界 - 歪み特性を示す図であ

50

る。

【図 2 9】図 2 9 は、本発明 2 の実施例 2 - 2 の圧電素子の電界 - 分極特性を示す図である。

【図 3 0】図 3 0 は、比較例 2 - 1 の圧電素子の比誘電率と温度との関係を示す図である。

【図 3 1】図 3 1 は、比較例 2 - 1 の圧電素子の誘電損失と温度との関係を示す図である。

【図 3 2】図 3 2 は、比較例 2 - 1 の圧電素子の電界 - 歪み特性を示す図である。

【図 3 3】図 3 3 は、比較例 2 - 1 の圧電素子の電界 - 分極特性を示す図である。

【図 3 4】図 3 4 は、B F O の量と d_{33}^* との関係を示す図である。

10

【図 3 5】図 3 5 は、本発明 2 の実施例 2 - 8 の圧電素子の比誘電率と温度との関係を示す図である。

【図 3 6】図 3 6 は、本発明 2 の実施例 2 - 8 の圧電素子の誘電損失と温度との関係を示す図である。

【図 3 7】図 3 7 は、原料準備工程を除いた実施例 2 - 9 の圧電素子の製造方法を示す概略図である。

【図 3 8】図 3 8 は、本発明 2 の実施例 2 - 9 の圧電素子の比誘電率と温度との関係を示す図である。

【図 3 9】図 3 9 は、本発明 2 の実施例 2 - 9 の圧電素子の誘電損失と温度との関係を示す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0022】

[本発明 1]

以下、本発明 1 について説明する。

【0023】

(実施形態 1 - 1)

先ず、本発明 1 の圧電組成物について説明する。

【0024】

本発明 1 の圧電組成物は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有し、組成式 $x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 - yBi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3 - zBiFeO_3$ で表され、上記組成式において、 $x + y + z = 1$ である。また、上記組成式中の x 、 y 及び z を用いた三角座標において、点 A (1 , 0 , 0)、点 B (0 . 7 , 0 . 3 , 0)、点 C (0 . 1 , 0 . 3 , 0 . 6)、点 D (0 . 1 , 0 . 1 , 0 . 8)、点 E (0 . 2 , 0 , 0 . 8) を頂点とする 5 角形 A B C D E で囲まれ、かつ点 A (1 , 0 , 0) と点 E (0 . 2 , 0 , 0 . 8) とを結ぶ線分 A E 上を含まない領域で表される組成を有している。

30

【0025】

上記 B K T - B M T - B F O の複合組成とすることにより、B K T 単体、B M T 単体及び B F O 単体のそれぞれよりも大きな圧電定数を有した圧電組成物を得ることが可能となるとともに、その製造が簡便となる。

40

【0026】

図 1 は、上記組成式中の x 、 y 及び z を用いた三角座標において、点 A (1 , 0 , 0)、点 B (0 . 7 , 0 . 3 , 0)、点 C (0 . 1 , 0 . 3 , 0 . 6)、点 D (0 . 1 , 0 . 1 , 0 . 8)、点 E (0 . 2 , 0 , 0 . 8) を頂点とする 5 角形 A B C D E で囲まれる組成領域 1 を示したものである。但し、本発明 1 では、点 A (1 , 0 , 0) と点 E (0 . 2 , 0 , 0 . 8) とを結ぶ線分 A E 上の組成領域は含まれない。

【0027】

上記組成領域 1 にある圧電組成物は、原料成分の焼結が比較的容易であり、また電界 - 歪み特性の傾きの最大値から求めた圧電定数 d_{33}^* が大きくなる。

【0028】

50

一方、B F Oの量が0.8を超える組成 ($z > 0.8$ の組成)においては、リーク電流が大きくなったり、ドメインの動きがピンニングされたりする現象が顕著となり、大きな圧電特性を示さなくなるので好ましくない。

【0029】

また、 $z = 0$ の場合は、点A (1, 0, 0)と点B (0.7, 0.3, 0)とを結ぶ線分AB上であって、点A (1, 0, 0)を除く組成が本発明1の組成となる。点A (1, 0, 0)の組成を含まないのは、点Aでは $y = z = 0$ となり、その組成ではB K T単独の組成となり、 d_{33}^* としてあまり大きな値を得ることができず、更に製造時の焼結条件が著しく厳しくなるからである。例えば、B K T単体では、1060 程度で焼結できるが、その温度より数度低い温度では焼結密度が上がらず、それより数度高い温度では、原料が部分的に溶解してしまう。従って、圧電組成物を製造するための焼結最適温度が非常に狭くなり、焼結が難しくなる。本発明者らは、B K TにB M TやB M T - B F Oを固溶すると著しく焼結が容易になることを見出した。

10

【0030】

更に、B M Tの量が0.3を超える組成 ($y > 0.3$ の組成)では、しばしばペロブスカイト構造以外の異相が発生したり、圧電定数 d_{33}^* が小さくなってしまふ。また、B M Tの量が0.02未満の組成 ($y < 0.02$ の組成)では、B K T - B F Oにあまりに近いので、B K T - B F O同様に焼結が困難であるという不都合ある。

【0031】

次に、本発明1の圧電組成物の更に好ましい形態について説明する。

20

【0032】

B K Tは正方晶であり、B F Oは菱面体晶である。従って、この間には相境界が存在する。ここで、相境界とは、少なくとも2種類以上の結晶構造が共存する組成領域をいう。従来、B M Tは高温・高圧の条件のみでしか製造できないため、固溶体として製造することも困難であると考えられ、B K T - B M T又はB K T - B M T - B F Oの組み合わせは全く検討されておらず、相境界もまったく不明であった。本発明者らは、B K T - B M T - B F Oの固溶体組成においても、正方晶と擬立方晶との相境界及び菱面体晶と擬立方晶との相境界が存在することを初めて明らかにした。更に、相境界の近傍では、後述する本発明1の圧電組成物の製造方法に示すように、アニール処理や比較的速い空冷を行うことにより、通常の方法で圧電組成物を製造した場合に比べて飛躍的に大きな圧電特性を有する圧電組成物が実現できることを初めて見出した。

30

【0033】

具体的には、本発明1の圧電組成物は、上記三角座標において、点A (1, 0, 0)、点F (0.8, 0.2, 0)、点G (0.7, 0.2, 0.1)、点H (0.7, 0.1, 0.2)、点I (0.8, 0, 0.2)を頂点とする5角形A F G H Iで囲まれ、かつ点A (1, 0, 0)と点I (0.8, 0, 0.2)とを結ぶ線分A I上を含まない領域で表される組成が好ましく、更に、正方晶と擬立方晶との相境界を含む組成、又は相境界の近傍の組成がより好ましい。

【0034】

また、本発明1の圧電組成物は、上記三角座標において、点J (0.6, 0, 0.4)、点K (0.5, 0.2, 0.3)、点L (0.2, 0.2, 0.6)、点M (0.2, 0.1, 0.7)、点N (0.3, 0, 0.7)を頂点とする5角形J K L M Nで囲まれ、かつ点J (0.6, 0, 0.4)と点N (0.3, 0, 0.7)とを結ぶ線分J N上を含まない領域で表される組成が好ましく、更に、菱面体晶と擬立方晶との相境界を含む組成、又は相境界の近傍の組成がより好ましい。

40

【0035】

図2は、上記三角座標において、点A (1, 0, 0)、点F (0.8, 0.2, 0)、点G (0.7, 0.2, 0.1)、点H (0.7, 0.1, 0.2)、点I (0.8, 0, 0.2)を頂点とする5角形A F G H Iで囲まれる組成領域2、及び、点J (0.6, 0, 0.4)、点K (0.5, 0.2, 0.3)、点L (0.2, 0.2, 0.6)、点

50

M(0.2, 0.1, 0.7)、点N(0.3, 0, 0.7)を頂点とする5角形JKLMNで囲まれる組成領域3を示したものである。但し、本発明1の組成領域2では点A(1, 0, 0)と点I(0.8, 0, 0.2)とを結ぶ線分AI上の組成領域、及び、本発明1の組成領域3では点J(0.6, 0, 0.4)と点N(0.3, 0, 0.7)とを結ぶ線分JN上の組成領域は含まれない。

【0036】

本発明1の圧電組成物は、ペロブスカイト構造を有し、一般組成式 ABO_3 で表され、Aサイト元素とBサイト元素と酸素との標準モル比は1:1:3であるが、これらのモル比はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準モル比から外れていてもよい。

【0037】

また、本発明1の圧電組成物は、上記組成式中のMgの一部をZnに置換することが好ましく、上記組成式中のBiの一部をLa、Sm、Ndの少なくとも一種類で置換することが好ましい。更に、上記組成式中のTiの一部をZrで置換することが好ましい。これらの元素の置換により、キュリー温度(T_c)又は誘電率の極大温度(T_m)を下げることができ、更にリラクサー特性を示す本発明1の圧電組成物において、 T_c (又は T_m)の低下により大きな圧電定数と大きな誘電率が期待できる。

【0038】

更に、本発明1の圧電組成物は、Mn、Co、Ni、V、Nb、Ta、W、Si、Ge、Ca及びSrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を2重量%以下の割合で含有することが好ましい。Mn、Co、Ni又はVを含むことにより、Feの価数のずれを3価に戻すことが可能となり、リーク電流の低減が期待できる。また、Nb、Ta、V、Wはドナーとして寄与するために、これらを含むことにより材料をソフト化することが期待できる。Si又はGeを含むことにより、焼結密度の向上と電気機械結合係数の向上が期待できる。Sr又はCaを含むことにより、BiやKの蒸発の低減が期待でき、その結果、特性向上や信頼性向上が可能となる。

【0039】

上記Mn、Co、Ni、V、Nb、Ta、W、Si、Ge、Ca及びSrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素は、圧電組成物の結晶中に固溶している必要はなく、結晶粒内や粒界に析出していてもよいし、偏析していてもよい。

【0040】

(実施形態1-2)

次に、本発明1の圧電組成物の製造方法について図面に基づき説明する。下記製造方法とすることにより、上記実施形態1-1で説明した圧電組成物を簡便に得ることが可能となる。

【0041】

〔第1の製造方法〕

図3は、原料準備工程を除いた本発明1の第1の圧電組成物の製造方法を示す概略図である。本発明1の第1の圧電組成物の製造方法は、原料準備工程と、昇温工程と、熱処理工程と、冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。

【0042】

<原料準備工程>

先ず、本発明1の圧電組成物を構成する元素の酸化物や炭酸塩、炭酸水素塩、各種酸塩などを出発原料として準備する。例えば、酸化物としては、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MgO など、また、炭酸塩としては、 K_2CO_3 や $KHCO_3$ を用いることができる。

【0043】

本発明1の圧電組成物のカリウム原料としては、上記のとおり K_2CO_3 や $KHCO_3$ を用いることができるが、 $KHCO_3$ を用いることが好ましい。これは、 $KHCO_3$ の吸湿性が K_2CO_3 に比べて特に小さいため、原料としての秤量誤差を小さくできるためである。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

次に、必要量を秤量した出発原料を用いて、原料粉の混合物を作製する。混合物を作製する方法としては、乾式法、湿式法のいずれでもよく、例えばボールミルやジェットミルなどによる湿式粉碎が適宜利用できる。湿式粉碎をボールミルによって行う場合には、上記原料を分散媒と混合し、粉碎装置に投入する。分散媒としては、メタノール、エタノールなどの各種アルコール系材料や各種有機液体や純水を用いることができるが、水溶性の K_2CO_3 や $KHCO_3$ を原料に用いるので、廃液処理や水を含まない観点よりアルコール系材料が望ましい。更に、粉碎装置に、ジルコニアボールやアルミナボールなどの粉碎メディアを加えて、出発原料の粒度が微細で、均一となるまで混合・粉碎を行う。次に、粉碎メディアを取り除き、吸引ろ過や乾燥器を利用して分散媒を除去する。次に、得られた原料粉を坩堝などの容器に入れて仮焼成を行う。仮焼成の温度は、例えば、 $600 \sim 1000$ の温度で行うことができる。これによって、混合物の組成の均一化や、焼結後の焼結密度の向上を図ることができる。但し、上記仮焼成は、必ずしも必須ではなく、分散媒を乾燥除去した原料粉を用いて以下の成形体作製工程を行ってもよい。一方、均一性や焼結密度の向上のために仮焼成を2回以上行ってもよい。

10

【 0 0 4 5 】

仮焼成を行う場合は、粉碎装置を用いて原料粉を粉碎した場合と同様に、仮焼成後に仮焼成粉を再度粉碎する。仮焼成後の粉碎工程では、その工程の最初、途中又は最終のいずれかの段階で、バインダーなどを加えてから、再度乾燥して原料粉を作製する。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）や、ポリビニルブチラール（PVB）などを用いることができる。

20

【 0 0 4 6 】

次に、得られた有機成分とセラミックスとの混合粉末を、例えば、プレス機械を用いて、直径10mm、厚み1mm程度から直径50mm、厚み5mm程度の円柱状のペレットに成形する。最後に、得られた成形体を電気炉に入れて、 $500 \sim 750$ で数時間から20時間程度加熱することにより、脱バインダー処理を行い、原料成形体を得る。

【 0 0 4 7 】

上記原料準備工程では通常の固相法の場合を示したが、原料準備工程は固相法に限定されず、例えば、水熱合成法や、アルコキシドを出発原料として用いる方法でもよい。

30

【 0 0 4 8 】

< 昇温工程 >

次に、図3に示すように、得られた原料成形体を再度坩堝などに入れ、熱処理工程の温度まで昇温する。昇温速度は、原料成形体のサイズにもよるが、通常 $50 \sim 300$ / h rとする。なお、例えば水分を除去する目的で $100 \sim 200$ で一定時間保持したり、昇温速度を遅くすることも本発明1の昇温工程に含めるものとする。

【 0 0 4 9 】

< 熱処理工程 >

次に、図3に示すように、原料成形体を $900 \sim 1080$ で、5分～4時間熱処理する。

40

【 0 0 5 0 】

< 冷却工程 >

最後に、図3に示すように、熱処理後の成形体を室温まで冷却する。この冷却工程は、圧電組成物の各種欠陥がドメイン壁に集合してくることを避けるために行う。冷却速度は、 $0.01 \sim 200$ / 秒が好ましく、より好ましくは、 $5 \sim 100$ / 秒である。冷却速度を 200 / 秒以下とすることにより、例えば温度 800 から 70 のお湯に浸漬するような超高速クエンチの場合の冷却速度の $1/10 \sim 1/100$ 程度以下とすることが可能となり、圧電組成物の破壊を避けることができる。

【 0 0 5 1 】

〔 第2の製造方法 〕

図4は、原料準備工程を除いた本発明1の第2の圧電組成物の製造方法を示す概略図で

50

ある。本発明 1 の第 2 の圧電組成物の製造方法は、原料準備工程と、昇温工程と、第 1 熱処理工程と、降温工程と、第 2 熱処理工程と、冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。

【0052】

< 原料準備工程 >

第 2 の製造方法の原料準備工程は、上記第 1 の製造方法の原料準備工程と同様に行う。

【0053】

< 昇温工程 >

第 2 の製造方法の昇温工程は、図 4 に示すように、上記第 1 の製造方法の昇温工程と同様に行う。

10

【0054】

< 第 1 熱処理工程 >

次に、図 4 に示すように、原料成形体を 900 ~ 1080 で熱処理する。熱処理時間は、目的とする圧電組成物がセラミックスの場合には、2 ~ 300 時間であり、より好ましくは 6 ~ 200 時間である。圧電組成物としてセラミックスを得る場合、この第 1 熱処理工程は原料成形体の焼結工程となり、この熱処理時間を制御することにより、セラミックスの粒径を制御することができる。圧電組成物がセラミックスの場合の粒径は、0.5 ~ 200 μm が好ましく、より好ましくは 1 ~ 100 μm である。これらの好ましい圧電組成物の粒径は、上記熱処理時間（焼結時間）を 6 ~ 300 時間とすることにより実現できる。

20

【0055】

また、目的とする圧電組成物が単結晶の場合には、熱処理温度は、6 ~ 3000 時間である。圧電組成物として単結晶を得る場合、この第 1 熱処理工程は原料成形体の結晶成長工程となる。

【0056】

< 降温工程 >

後述するように第 2 熱処理工程はアニール工程となるため、第 1 熱処理工程と第 2 熱処理工程との間は、図 4 に示すように、降温工程となる。降温速度は特に限定されないが、セラミックスの場合は 50 ~ 1000 / hr、単結晶の場合は 0.1 ~ 200 / hr とすればよい。

30

【0057】

< 第 2 熱処理工程 >

次に、図 4 に示すように、原料成形体に対して第 2 熱処理工程を行う。この第 2 熱処理工程はアニール工程であり、アニール温度は 300 ~ 900、より好ましくは 400 ~ 800 とし、アニール時間は 5 分 ~ 100 時間とする。このアニール工程は、圧電組成物の各種欠陥を除去するために行う。

【0058】

また、上記アニール工程は、それぞれ異なる温度で 2 回以上に分けて行うことが好ましい。これは、各種欠陥の除去温度が同一温度ではないためである。

【0059】

< 冷却工程 >

第 2 の製造方法の冷却工程は、図 4 に示すように、上記第 1 の製造方法の冷却工程と同様に行う。

40

【0060】

〔第 3 の製造方法〕

図 5 は、原料準備工程を除いた本発明 1 の第 3 の圧電組成物の製造方法を示す概略図である。本発明 1 の第 3 の圧電組成物の製造方法は、原料準備工程と、第 1 昇温工程と、第 1 熱処理工程と、第 1 冷却工程と、第 2 昇温工程と、第 2 熱処理工程と、第 2 冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。

【0061】

50

< 原料準備工程 >

第3の製造方法の原料準備工程は、上記第1の製造方法の原料準備工程と同様に行う。

【0062】

< 第1昇温工程 >

第3の製造方法の第1昇温工程は、図5に示すように、上記第1の製造方法の昇温工程と同様に行う。

【0063】

< 第1熱処理工程 >

第3の製造方法の第1熱処理工程は、図5に示すように、上記第2の製造方法の第1熱処理工程と同様に行う。

【0064】

< 第1冷却工程 >

次に、図5に示すように、熱処理後の成形体を室温まで冷却する。冷却速度は、上記第1の製造方法の冷却工程の冷却速度とほぼ同様の冷却速度で行うことができる。更に、図5には示していないが、第1冷却工程後の成形体をより小さい形状の成形体に加工する工程を加えてもよい。これにより、後述する第2熱処理工程（アニール工程）を小さい形状の成形体に対して実施できるため、その結果、後述する第2冷却工程において圧電組成物の熱衝撃による破壊をより確実に防止することができる。

【0065】

< 第2昇温工程 >

後述するように第2熱処理工程はアニール工程となるため、第1冷却工程後は、図5に示すように、昇温工程を行う。昇温速度は特に限定されないが、50～1000 / hr とすればよい。

【0066】

< 第2熱処理工程 >

第3の製造方法の第2熱処理工程は、図5に示すように、上記第2の製造方法の第2熱処理工程と同様に行う。

【0067】

< 第2冷却工程 >

第3の製造方法の第2冷却工程は、図5に示すように、上記第2の製造方法の冷却工程と同様に行う。

【0068】

（実施形態1 - 3）

次に、本発明1の圧電素子について図面に基づき説明する。図6は、本発明1の圧電素子の一例を示す斜視図である。本発明1の圧電素子は、上記実施形態1 - 1で説明した圧電組成物と、上記圧電組成物に電圧を印加するための電極とを備えている。具体的には、図6において、本発明1の圧電素子10は、圧電組成物11と、圧電組成物11に電圧を印加するための電極12とを備えている。

【0069】

本発明1の圧電素子の電界 - 歪曲線より求めた圧電定数 d_{33}^* は、140 p m / V 以上が好ましく、200 p m / V 以上がより好ましく、250 p m / V 以上が最も好ましい。

【0070】

以下、本発明1を実施例に基づき説明する。下記実施例では、圧電組成物としてバルクセラミックスを用いた例を示したが、本発明1の圧電組成物の形態としてセラミックスに限定されるものではなく、本発明1の圧電組成物は、配向セラミックス、厚膜、単結晶の形態でもよい。

【0071】

先ず、本発明1の第1の圧電組成物の製造方法に基づく実施例について説明する。

【0072】

10

20

30

40

50

(実施例 1 - 1)

< 原料準備工程 >

圧電組成物の組成が、組成式 $0.95(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.05\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [$x = 0.95$ 、 $y = 0.05$ 、 $z = 0$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO を秤量し、合計 30 g の原料を準備した。次に、秤量した原料を、エタノール及びジルコニアボールと共にポットに入れ、ボールミルで 16 時間粉碎した。その後、原料を乾燥して、更に原料粉を 800 で 6 時間仮焼成した。得られた原料粉を再びエタノール及びジルコニアボールと共にポットに入れ、ボールミルで再度 16 時間粉碎した後、バインダーとして PVB を添加して乾燥した。次に、得られた原料粉を 1 軸プレス装置で約 200 ~ 250 MPa の圧力を加えて、直径 10 mm、厚さ 1.5 mm のペレットを作製した。得られたペレットを 700 で 10 時間加熱してバインダーを除去して、原料成形体を得た。

10

【0073】

< 昇温工程 >

次に、得られた原料成形体を昇温速度 300 / hr で 1060 まで昇温した。

【0074】

< 熱処理工程 >

続いて、原料成形体を 1060 で 2 時間焼結した。

【0075】

< 冷却工程 >

20

最後に、焼結後の成形体を 1060 / 5 時間 (0.058 / 秒) の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

【0076】

次に、得られた圧電組成物を研磨して、約 0.4 mm の厚みに加工した後、圧電組成物の両面に金電極をスパッタリングにより形成して、圧電素子を得た。

【0077】

(実施例 1 - 2)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.9(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [$x = 0.9$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1070 とした以外は、実施例 1 - 1 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

30

【0078】

(実施例 1 - 3)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.85(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [$x = 0.85$ 、 $y = 0.15$ 、 $z = 0$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1080 とした以外は、実施例 1 - 1 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

40

【0079】

(実施例 1 - 4)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.8(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.2\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [$x = 0.8$ 、 $y = 0.2$ 、 $z = 0$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1080 とした以外は、実施例 1 - 1 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0080】

(実施例 1 - 5)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.7(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.3\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [$x = 0.7$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 0$] を満たすように、原料と

50

して、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1070とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0081】

(実施例1-6)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.98(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.02\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [$x = 0.98$ 、 $y = 0.02$ 、 $z = 0$]を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1063とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

10

【0082】

(比較例1-1)

圧電組成物の組成が、組成式 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ [$x = 1$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0$]を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を 1060 ± 5 とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0083】

(比較例1-2)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.6(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.4\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [$x = 0.6$ 、 $y = 0.4$ 、 $z = 0$]を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1080とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

20

【0084】

次に、実施例1-1～1-6及び比較例1-1～1-2の圧電組成物と圧電素子とを用いて、下記の測定を行った。

【0085】

<圧電組成物の結晶構造の解析>

得られた圧電組成物の結晶構造を粉末X線回折により解析した。

【0086】

<圧電素子の圧電定数 d_{33}^* の測定>

得られた圧電素子の電界-歪曲線は、東陽テクニカ(株)製の強誘電体特性評価システム“FCE-3”又は接触式変位計を用いた自作の評価システムを用いて作成し、この電界-歪曲線から圧電定数 d_{33}^* を測定した。この測定は、圧電定数 d_{33}^* が既知のPZTの値で校正してから行った。

30

【0087】

以上の結果を表1、図7及び図8に示す。また、表1では、圧電組成物の組成式の x 、 y 、 z を用いた三角座標も示した。

【0088】

【表 1】

	三角座標 (x, y, z)	d33* (pm/V)	結晶構造
実施例1-1	(0.95, 0.05, 0)	237	正方晶と擬立方晶との共存
実施例1-2	(0.9, 0.1, 0)	285	擬立方晶
実施例1-3	(0.85, 0.15, 0)	278	擬立方晶
実施例1-4	(0.8, 0.2, 0)	191	擬立方晶
実施例1-5	(0.7, 0.3, 0)	145	擬立方晶
実施例1-6	(0.98, 0.02, 0)	180	正方晶
比較例1-1	(1, 0, 0)	100	正方晶
比較例1-2	(0.6, 0.4, 0)	64	擬立方晶と異相との共存

10

【0089】

上記圧電素子の圧電定数は、図7及び図8に示す矢印30に沿って測定した。表1から、実施例1-1～1-6の圧電素子は、比較例1-1～1-2の圧電素子に比べて大きな圧電定数を実現できていることが分かる。また、表1及び図8から、圧電組成物の三角座標のyが0.05～0.15の範囲にある実施例1-1、1-2及び1-3の圧電素子の圧電定数d33*が特に大きいことが分かる。これは、図7において、実施例1-1、1-2及び1-3の圧電組成物の組成が、正方晶と擬立方晶との相境界35を含む組成、又は相境界35の近傍の組成であるためと考えられる。

20

【0090】

(実施例1-7)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.85(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.05\text{BiFeO}_3$ [x=0.85、y=0.1、z=0.05]を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1070℃とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

30

【0091】

(実施例1-8)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.8(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.1\text{BiFeO}_3$ [x=0.8、y=0.1、z=0.1]を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1055℃とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

40

【0092】

(実施例1-9)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.7(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.2\text{BiFeO}_3$ [x=0.7、y=0.1、z=0.2]を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1030℃とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

50

【0093】

(実施例1-10)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.6(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.3\text{BiFeO}_3$ [x=0.6、y=0.1、z=0.3]を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1000℃とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

50

【0094】

(実施例1-11)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.5(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.4\text{BiFeO}_3$ [$x=0.5$ 、 $y=0.1$ 、 $z=0.4$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1000とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0095】

(実施例1-12)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.45(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.45\text{BiFeO}_3$ [$x=0.45$ 、 $y=0.1$ 、 $z=0.45$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1000とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

10

【0096】

(実施例1-13)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.4(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.5\text{BiFeO}_3$ [$x=0.4$ 、 $y=0.1$ 、 $z=0.5$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1000とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

20

【0097】

(実施例1-14)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.3(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.6\text{BiFeO}_3$ [$x=0.3$ 、 $y=0.1$ 、 $z=0.6$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1000とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0098】

(実施例1-15)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.2(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.7\text{BiFeO}_3$ [$x=0.2$ 、 $y=0.1$ 、 $z=0.7$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を950とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

30

【0099】

(実施例1-16)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.1(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.8\text{BiFeO}_3$ [$x=0.1$ 、 $y=0.1$ 、 $z=0.8$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を950とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

40

【0100】

(比較例1-3)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.05(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.85\text{BiFeO}_3$ [$x=0.05$ 、 $y=0.1$ 、 $z=0.85$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を900とした以外は、実施例1-1と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0101】

50

(比較例 1 - 4)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.2(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.4\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.4\text{BiFeO}_3$ [$x = 0.2$ 、 $y = 0.4$ 、 $z = 0.4$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1000 とした以外は、実施例 1 - 1 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0102】

(比較例 1 - 5)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.1(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.4\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.5\text{BiFeO}_3$ [$x = 0.1$ 、 $y = 0.4$ 、 $z = 0.5$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1000 とした以外は、実施例 1 - 1 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0103】

次に、実施例 1 - 7 ~ 1 - 16 及び比較例 1 - 3 ~ 1 - 5 の圧電組成物と圧電素子とを用いて、実施例 1 - 1 と同様にして、圧電組成物の結晶構造の解析及び圧電素子の圧電定数 d_{33}^* の測定を行った。その結果を表 2、図 9 及び図 10 (アニール工程なしが該当) に示す。また、表 2 では、圧電組成物の組成式の x 、 y 、 z を用いた三角座標も示した。

【0104】

【表 2】

	三角座標 (x, y, z)	d_{33}^* (pm/V)	結晶構造
実施例 1-7	(0.85, 0.1, 0.05)	225	擬立方晶
実施例 1-8	(0.8, 0.1, 0.1)	230	擬立方晶
実施例 1-9	(0.7, 0.1, 0.2)	220	擬立方晶
実施例 1-10	(0.6, 0.1, 0.3)	175	擬立方晶
実施例 1-11	(0.5, 0.1, 0.4)	160	擬立方晶
実施例 1-12	(0.45, 0.1, 0.45)	131	擬立方晶と菱面体晶との共存
実施例 1-13	(0.4, 0.1, 0.5)	98	菱面体晶
実施例 1-14	(0.3, 0.1, 0.6)	60	菱面体晶
実施例 1-15	(0.2, 0.1, 0.7)	58	菱面体晶
実施例 1-16	(0.1, 0.1, 0.8)	30	菱面体晶
比較例 1-3	(0.05, 0.1, 0.85)	21	菱面体晶
比較例 1-4	(0.2, 0.4, 0.4)	15	擬立方晶と異相との共存
比較例 1-5	(0.1, 0.4, 0.5)	15	擬立方晶と異相との共存

【0105】

上記圧電素子の圧電定数は、図 9 及び図 10 に示す矢印 40 に沿って測定した。表 2 から、実施例 1 - 7 ~ 1 - 16 の圧電素子は、比較例 1 - 3 ~ 1 - 5 の圧電素子に比べて大きな圧電定数を実現できていることが分かる。

【0106】

次に、本発明 1 の第 2 の圧電組成物の製造方法に基づく実施例について説明する。

【0107】

(実施例 1 - 17)

<原料準備工程>

圧電組成物の組成が、組成式 $0.85(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.05\text{BiFeO}_3$ [$x = 0.85$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.05$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1000 とした以外は、実施例 1 - 1 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

$\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3 - 0.05\text{BiFeO}_3$ ($x = 0.85$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.05$) を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用いた以外は、実施例 1 - 1 と同様にして、原料成形体を得た。

【0108】

< 昇温工程 >

次に、得られた原料成形体を昇温速度 300 / hr で 1070 まで昇温した。

【0109】

< 第 1 熱処理工程 >

次に、原料成形体を 1070 で 2 時間焼結した。

10

【0110】

< 降温工程 >

次に、焼結後の成形体を 800 まで 300 / hr で降温した。

【0111】

< 第 2 熱処理工程 (アニール工程) >

続いて、降温した成形体を 800 で 20 時間アニールを行った。

【0112】

< 冷却工程 >

最後に、アニール後の成形体を 40 ~ 100 / 秒の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

20

【0113】

次に、得られた圧電組成物を研磨して、約 0.4 mm の厚みに加工した後、圧電組成物の両面に金電極をスパッタリングにより形成して、圧電素子を得た。

【0114】

(実施例 1 - 18)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.8(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.1\text{BiFeO}_3$ ($x = 0.8$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.1$) を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1055 とした以外は、実施例 1 - 17 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

30

【0115】

(実施例 1 - 19)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.7(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.2\text{BiFeO}_3$ ($x = 0.7$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.2$) を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1030 とした以外は、実施例 1 - 17 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0116】

(実施例 1 - 20)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.6(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.3\text{BiFeO}_3$ ($x = 0.6$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.3$) を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1000 とした以外は、実施例 1 - 17 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

40

【0117】

(実施例 1 - 21)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.5(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.4\text{BiFeO}_3$ ($x = 0.5$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.4$) を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1000 とした以外は、実施例 1 -

50

17と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0118】

(実施例1-22)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.45(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.45\text{BiFeO}_3$ [$x = 0.45$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.45$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1000とした以外は、実施例1-17と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0119】

(実施例1-23)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.4(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.5\text{BiFeO}_3$ [$x = 0.4$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.5$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1000とした以外は、実施例1-17と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

10

【0120】

(実施例1-24)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.3(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.6\text{BiFeO}_3$ [$x = 0.3$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.6$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1000とした以外は、実施例1-17と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

20

【0121】

(実施例1-25)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.2(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.7\text{BiFeO}_3$ [$x = 0.2$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.7$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を1000とした以外は、実施例1-17と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

30

【0122】

(実施例1-26)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.1(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.8\text{BiFeO}_3$ [$x = 0.1$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.8$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を950とした以外は、実施例1-17と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

40

【0123】

(比較例1-6)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.05(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.85\text{BiFeO}_3$ [$x = 0.05$ 、 $y = 0.1$ 、 $z = 0.85$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、焼結温度を900とした以外は、実施例1-17と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

40

【0124】

次に、実施例1-17～1-26及び比較例1-6の圧電組成物と圧電素子とを用いて、実施例1-1と同様にして、圧電組成物の結晶構造の解析及び圧電素子の圧電定数 d_{33}^* の測定を行った。その結果を表3、図9及び図10(アニール工程ありが該当)に示す。また、表3では、圧電組成物の組成式の x 、 y 、 z を用いた三角座標も示した。

【0125】

【表 3】

	三角座標 (x, y, z)	d ₃₃ * (pm/V)	結晶構造
実施例 1-17	(0.85, 0.1, 0.05)	240	正方晶と擬立方晶との共存
実施例 1-18	(0.8, 0.1, 0.1)	262	擬立方晶
実施例 1-19	(0.7, 0.1, 0.2)	236	擬立方晶
実施例 1-20	(0.6, 0.1, 0.3)	250	擬立方晶
実施例 1-21	(0.5, 0.1, 0.4)	302	擬立方晶
実施例 1-22	(0.45, 0.1, 0.45)	351	擬立方晶と菱面体晶との共存
実施例 1-23	(0.4, 0.1, 0.5)	170	擬立方晶と菱面体晶との共存
実施例 1-24	(0.3, 0.1, 0.6)	130	菱面体晶
実施例 1-25	(0.2, 0.1, 0.7)	98	菱面体晶
実施例 1-26	(0.1, 0.1, 0.8)	83	菱面体晶
比較例 1-6	(0.05, 0.1, 0.85)	30	菱面体晶

10

【0126】

20

上記圧電素子の圧電定数は、図 9 及び図 10 に示す矢印 40 に沿って測定した。表 3 から、実施例 1-17 ~ 1-26 の圧電素子は、比較例 1-6 の圧電素子に比べて大きな圧電定数を実現できていることが分かる。また、表 3 及び図 10 から、圧電組成物の三角座標の z が 0.4、y が 0.45 の範囲にある実施例 1-21 及び 1-22 の圧電素子の圧電定数が特に大きいことが分かる。これは、図 9 において、実施例 1-21 及び 1-22 の圧電組成物の組成が、擬立方晶と菱面体晶との相境界 45 を含む組成、又は相境界 45 の近傍の組成であるためと考えられる。

【0127】

なお、実施例 1-22 で更に第 1 熱処理工程である焼結時間を 20 ~ 300 時間に増加させた場合、d₃₃* が 378 ~ 410 pm/V のより大きな圧電特性を得ることができた。

30

【0128】

次に、本発明 1 の圧電組成物に対する添加物の影響について検討する。

【0129】

(実施例 1-27)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.45(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.45\text{BiFeO}_3$ [x = 0.45、y = 0.1、z = 0.45] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用い、更にこの原料 30 g に対して 0.2 重量% (0.06 g) の MnCO_3 を添加して、焼結温度を 1000、焼結時間を 20 時間とした以外は、実施例 1-17 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

40

【0130】

また、 MnCO_3 の添加量を 0.05 ~ 0.5 重量%に変更した以外は、上記と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0131】

次に、製造した圧電素子を用いて、実施例 1-1 と同様にして、圧電素子の圧電定数 d₃₃* の測定を行った。その結果を図 11 に示す。また、製造した圧電素子の誘電損失 (tan δ) を Wayne Kerr 社製の LCR メータ (型番 6440B) を用いて、周波数 100 Hz、温度 150 で測定した。その結果を図 12 に示す。

【0132】

50

図 1 1 より、圧電定数 d_{33}^* の値は、 $MnCO_3$ の添加量が 0.3 重量% までほとんど低下しないことが分かる。また、図 1 2 より、誘電損失 ($\tan \delta$) は、 $MnCO_3$ を添加すると急激に低下することが分かる。これは、高電圧印加時にリーク電流が低減することを意味する。この結果、 $MnCO_3$ の添加は高電圧印加時のリーク電流を低減し、更に添加量が少ない場合にも圧電定数 d_{33}^* をほとんど低下させないので、分極処理に非常に有利であることが判明した。また、本実施例では、 Mn 添加物として $MnCO_3$ を用いたが、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 などを用いても、150 の低周波の誘電損失 ($\tan \delta$) を同様に低減することができる。

【0133】

(実施例 1 - 28)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.427(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 - 0.05Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3 - 0.523BiFeO_3$ [$x = 0.427$ 、 $y = 0.05$ 、 $z = 0.523$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 $KHCO_3$ 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1000、焼結時間を 20 時間とした以外は、実施例 1 - 1 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

10

【0134】

(実施例 1 - 29)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.427(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 - 0.05Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3 - 0.523BiFeO_3$ [$x = 0.427$ 、 $y = 0.05$ 、 $z = 0.523$] を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 $KHCO_3$ 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計 30 g の原料を用い、焼結温度を 1000、焼結時間を 20 時間とした以外は、実施例 1 - 17 と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

20

【0135】

次に、実施例 1 - 28 ~ 1 - 29 の圧電組成物と圧電素子とを用いて、実施例 1 - 1 と同様にして、圧電組成物の結晶構造の解析及び圧電素子の圧電定数 d_{33}^* の測定を行った。その結果を表 4 に示す。また、表 4 では、圧電組成物の組成式の x 、 y 、 z を用いた三角座標も示した。

30

【0136】

【表 4】

	三角座標 (x, y, z)	d_{33}^* (pm/V)	結晶構造
実施例 1-28	(0.427, 0.05, 0.523)	290	擬立方晶と菱面体晶との共存
実施例 1-29	(0.427, 0.05, 0.523)	288	擬立方晶と菱面体晶との共存

40

【0137】

表 4 から、実施例 1 - 28 ~ 1 - 29 の圧電素子は、比較例 1 - 3 ~ 1 - 5 及び比較例 1 - 6 に比べて、焼結時間を長時間に変更したのみであり、第 2 熱処理工程がない場合でも、大きな圧電定数を実現できていることが分かる。これは、後述する図 1 3 及び図 1 4 に示すように、実施例 1 - 28 及び 1 - 29 の組成が、擬立方晶と菱面体晶との相境界 45 を含む組成であるためと考えられる。

【0138】

(実施例 1 - 30)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.427(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 - 0.05Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3 - 0.523BiFeO_3$ [$x = 0.427$ 、 $y = 0.$

50

0.5、 $z = 0.523$]を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、更にこの原料30gに対して0.1重量% (0.03g)の Nb_2O_5 を添加して、焼結温度を1000、焼結時間を20時間とした以外は、実施例1-17と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0139】

(実施例1-31)

圧電組成物の組成が、組成式 $0.427(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.05\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - 0.523\text{BiFeO}_3$ [$x = 0.427$ 、 $y = 0.05$ 、 $z = 0.523$]を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量して合計30gの原料を用い、更にこの原料30gに対して0.1重量% (0.03g)の WO_3 を添加して、焼結温度を1000、焼結時間を20時間とした以外は、実施例1-17と同様にして圧電組成物と圧電素子を製造した。

【0140】

次に、実施例1-30～1-31の圧電素子を用いて、実施例1-1と同様にして、圧電定数 d_{33}^* の測定を行った。その結果を表5に示す。また、表5では、圧電組成物の組成式の x 、 y 、 z を用いた三角座標も示した。

【0141】

【表5】

	三角座標 (x, y, z)	d_{33}^* (pm/V)	添加物
実施例1-30	(0.427, 0.05, 0.523)	320	Nb_2O_5
実施例1-31	(0.427, 0.05, 0.523)	297	WO_3

【0142】

表5から、実施例1-30～1-31の圧電素子は、実施例1-29の圧電組成物に添加物を加えたのみで、大きな圧電定数を実現できていることが分かる。また、実施例1-27～1-31では、添加物として MnCO_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 をそれぞれ別々に添加して用いたが、これらを同時に添加することにより、絶縁性が高くかつ圧電性の高い圧電組成物及び圧電素子を実現できる。

【0143】

最後に、図13及び図14に、上記実施例1-1～1-31及び比較例1-1～1-6の組成領域をまとめて示す。図13において五角形ABCDEで囲まれる組成領域1 (線分AE上の組成領域を除く。)にある圧電組成物の圧電定数 d_{33}^* が大きく、図14において五角形AFGHIで囲まれる組成領域2 (線分AI上の組成領域は除く。)及び五角形JKLMNで囲まれる組成領域3 (線分JN上の組成領域は除く。)にある圧電組成物の圧電定数 d_{33}^* が特に大きい。

【0144】

以上のように本発明1の圧電組成物は、圧電定数が大きく、簡便な方法で再現性よく製造可能な非鉛系の圧電組成物であり、鉛を含まない環境対応型の圧電組成物として、超音波プローブ、トランスデューサ、センサなどへの適用が期待できる。

【0145】

[本発明2]

以下、本発明2について説明する。

【0146】

(実施形態2-1)

先ず、本発明2の非鉛圧電素子について説明する。

【0147】

本発明 2 の非鉛圧電素子は、圧電組成物と、上記圧電組成物に電圧を印加するための電極とを備えている。また、上記圧電組成物は、一般組成式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有し、上記圧電組成物は、 $BiFeO_3$ と、 Bi 複合酸化物とを含み、上記 $BiFeO_3$ の含有量が、上記圧電組成物の全体に対して $3 \sim 80 \text{ mol} \%$ であり、上記 Bi 複合酸化物は、上記一般組成式において、 A サイトが Bi であり、 B サイトが異なる価数の複数元素からなり、 25°C (室温) での比誘電率 ϵ_r が 400 以上であり、かつ誘電損失 $\tan \delta$ が 0.2 以下であり、電界 - 歪曲線から求めた圧電定数 d_{33}^* が、 250 pm/V 以上であること特徴とする。

【0148】

上記圧電組成物を用いることにより、自発分極や残留分極が大きくかつリーク電流が少なく、高い圧電特性を有する非鉛圧電素子を提供できる。

10

【0149】

上記圧電組成物は、ペロブスカイト構造を有し、一般組成式 ABO_3 で表され、 A サイト元素と B サイト元素と酸素との標準モル比は $1 : 1 : 3$ であるが、これらのモル比はペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準モル比から外れていてもよい。また、本発明 2 では B サイトが異なる価数の複数元素からなるが、 B サイトの元素としては、例えば、 Mg 、 Zn 、 Ti 、 Zr 、 Fe 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Nb 、 Ta 、 W などが挙げられる。

【0150】

また、上記圧電組成物は、少なくとも 2 種類の結晶構造の相境界を含む組成、又は相境界近傍の組成を有することが好ましい。これにより、更に非鉛圧電素子の圧電特性を向上できる。ここで、相境界とは、少なくとも 2 種類の結晶構造が共存する組成領域であり、更に本発明 2 の相境界近傍の組成とは、所定の組成から $15 \text{ mol} \%$ 以内の範囲で、少なくとも相境界を含み更に電界 - 歪み曲線より求めた圧電定数 d_{33}^* の極大値が存在する組成領域、と定義する。具体的には、上記相境界は、菱面体晶と、擬立方晶、正方晶、斜方晶及び単斜晶からなる群から選ばれるいずれか一つの結晶構造とが共存する組成領域であってもよく、また、正方晶と擬立方晶とが共存する組成領域であってもよい。

20

【0151】

また、上記圧電定数 d_{33}^* は、 330 pm/V 以上であることが好ましく、上記 $BiFeO_3$ の含有量は、上記圧電組成物の全体に対して $30 \sim 80 \text{ mol} \%$ であることが好ましい。これにより、更に非鉛圧電素子の圧電特性を向上できる。

30

【0152】

また、上記圧電組成物は、リラクサー材料からなることが好ましい。本発明 2 のリラクサーとは、一般組成式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト構造を有する複合酸化物であり、 A サイト又は B サイトが複数の元素で構成され、温度変化に対して誘電率がブロードなピークを有するものをいう。上記非鉛圧電素子がリラクサー特性であるブロードな誘電率のピークを有することにより、ピーク温度から離れた温度においても高い誘電率を示す。リラクサー特性を示す圧電素子は、超音波プローブのように高い誘電率が必要とされるデバイスにおいて有用となる。

【0153】

上記圧電組成物は、粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下のセラミックスからなることが好ましく、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下のセラミックスからなることがより好ましい。上記粒径を $0.5 \mu\text{m}$ 以上とすることにより、極大温度 T_m での比誘電率の大きさ ϵ_m を大きくでき、これにより、室温での誘電率や残留分極を大きくするのに有利となる。また、上記粒径の上限は圧電組成物の加工性に基づくものであり、上記粒径が $200 \mu\text{m}$ 以下であるとセラミックスの割れを防止することができる。

40

【0154】

また、上記圧電組成物は、単結晶から形成されていてもよい。単結晶の場合は、粒径は問題とならず、圧電材料として加工される際に、その加工に耐えるだけの強度を有していることが必要である。

【0155】

50

上記圧電組成物は、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 及び $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ を更に含むことが好ましい。より具体的には、上記圧電組成物は、組成式 $x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - z\text{BiFeO}_3$ で表され、上記組成式において $x + y + z = 1$ であることが好ましい。上記圧電組成物を BKT-BMT-BFO の複合組成とすることにより、BKT 単体、BMT 単体及び BFO 単体のそれぞれよりも大きな圧電定数とすることができる。

【0156】

また、上記圧電組成物は、上記組成式中の Mg の一部を Zn に置換することが好ましく、上記組成式中の Bi の一部を La、Sm、Nd の少なくとも一種類で置換することが好ましい。更に、上記組成式中の Ti の一部を Zr で置換することが好ましい。これらの元素の置換により、キュリー温度 (T_c) 又は誘電率の極大温度 (T_m) を下げることができ、更にリラクサー特性を示す本発明 2 の圧電組成物において、 T_c (又は T_m) の低下により大きな圧電定数と大きな誘電率が期待できる。

10

【0157】

更に、上記圧電組成物は、Mn、Co、Ni、V、Nb、Ta、W、Si、Ge、Ca 及び Sr からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を 2 重量 % 以下の割合で更に含むことが好ましい。Mn、Co、Ni 又は V を含むことにより絶縁性を高くすることが可能となり、リーク電流の低減が期待できる。ここで Mn 源としては、 MnCO_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO_2 などを用いることが可能である。V、Nb、Ta、W は圧電組成物をソフト化するのに有利なドーパントとして好ましい。Si 又は Ge を含むことにより、焼結密度の向上と電気機械結合係数の向上に有利である。Ca 又は Sr を含むことにより、Bi や K の蒸発の低減が期待でき、その結果、特性向上や信頼性向上が可能となる。

20

【0158】

上記 Mn、Co、Ni、V、Nb、Ta、W、Si、Ge、Ca 及び Sr からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素は、圧電組成物の結晶中に固溶している必要はなく、結晶粒内や粒界に析出していてもよいし、偏析していてもよい。

【0159】

本発明 2 の非鉛圧電素子は、極大温度 T_m での比誘電率 ϵ_m が 7000 以上であることが好ましく、13000 以上であることがより好ましい。ここで、極大温度 T_m とは、比誘電率が最大を示す温度をいう。また、本発明 2 の非鉛圧電素子の誘電損失 $\tan \delta$ は 0.2 以下が好ましい。更に、本発明 2 の非鉛圧電素子においては、極大温度 T_m は、130 以上 400 以下であることが好ましい。これにより、実用的な温度範囲で使用が可能となり、更に、BFO に比べて極大温度 T_m 又はキュリー温度 T_c が低くなり、室温での非誘電率 ϵ_r を大きくしやすくなる。本発明 2 の比誘電率は、特に断らない限り、測定周波数 1 MHz での値とする。また、本発明 2 の非鉛圧電素子の残留分極 P_r は、 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。

30

【0160】

次に、本発明 2 の非鉛圧電素子を図面に基づき説明する。

【0161】

図 15 は、本発明 2 の非鉛圧電素子の一例を示す斜視図である。図 15 において、本発明 2 の圧電素子 10 は、圧電組成物 11 と、圧電組成物 11 に電圧を印加するための電極 12 とを備えている。また、図 16 は、本発明 2 の非鉛圧電素子の他の例を示す斜視図である。図 16 において、本発明 2 の圧電素子 20 は、圧電組成物 21 と、圧電組成物 21 に電圧を印加するための電極 22 とを備えている。圧電組成物 11、21 としては、本実施形態で説明した圧電組成物を用いる。電極 12、22 は、圧電組成物 11、21 に電圧を印加するためのものである。電極 12、22 の材質、製法などは特に限定されないが、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル、銅、各種貴金属の合金などの金属をスパッタリング、蒸着、印刷などすることにより形成することができる。

40

【0162】

50

上記非鉛圧電素子の形状は特に限定されず、図 1 5 及び図 1 6 に示した形状以外であってもよく、例えば、ドーナツ型、円柱型、角柱型などの形状を非鉛圧電素子の用途によって適宜使用できる。

【0163】

(実施形態 2 - 2)

次に、本発明 2 の非鉛圧電素子の製造方法について説明する。下記製造方法とすることにより、上記実施形態 2 - 1 で説明した非鉛圧電素子を簡便に得ることが可能となる。

【0164】

本発明 2 の第 1 の非鉛圧電素子の製造方法は、上記非鉛圧電素子に含まれる圧電組成物の製造工程として、原料準備工程と、昇温工程と、第 1 熱処理工程と、降温工程と、第 2 熱処理工程と、冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。

10

【0165】

また、本発明 2 の第 2 の非鉛圧電素子の製造方法は、上記非鉛圧電素子に含まれる圧電組成物の製造工程として、原料準備工程と、第 1 昇温工程と、第 1 熱処理工程と、第 1 冷却工程と、第 2 昇温工程と、第 2 熱処理工程と、第 2 冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。

【0166】

本発明 2 の第 1 及び第 2 の非鉛圧電素子の製造方法によれば、自発分極や残留分極が大きくかつリーク電流が少なく、高い圧電特性を有する非鉛圧電素子を提供できる。これは、従来の圧電組成物の製造工程は、原料準備工程と、昇温工程と、熱処理工程と、冷却工程とを備えるのみであったのに対し、本発明 2 における圧電組成物の製造工程は、第 1 熱処理工程及び第 2 熱処理工程を備えているためと考えられる。これについて、以下図面に基づき説明する。

20

【0167】

図 1 7 A、B は、 BiFeO_3 を含む圧電組成物を用いた非鉛圧電素子（以下、 BFO 系非鉛圧電素子ともいう。）のドメインピンニングとその回避状態を説明する模式図である。図 1 7 A、B において、ドメイン壁 3 1 により区切られたドメイン 3 2 の内部やドメイン壁に接して欠陥 3 3（欠陥対を含む。）が存在する。

【0168】

通常、 BFO 系非鉛圧電素子においては、図 1 7 A に示すように、 Bi 空孔、酸素空孔、 Fe^{2+} などの欠陥 3 3 によって、ドメイン 3 2 やドメイン壁 3 1 がピンニングされている。更に、本来 Fe^{3+} であるべき鉄の価数が、例えば酸素空孔などが生じることにより Fe^{2+} となると、圧電組成物の絶縁性が劣化する。上記ピンニングと上記圧電組成物の絶縁性の劣化を防止するには、上記第 1 熱処理工程と上記第 2 熱処理工程とが重要となる。

30

【0169】

先ず、主として焼結工程となる第 1 熱処理工程において、焼結時間を長くすることにより圧電組成物の粒径を大きくし、更に結晶粒内の結晶性を向上させることができるので、ドメイン壁の移動度を大きくすると考えられる。また、圧電組成物の粒径を大きくする時に、結晶粒外に不純物を排出するので、特に低周波側の絶縁抵抗を向上させる作用があり、分極処理や誘電損失 $\tan \delta$ を低減するのに有効である。

40

【0170】

次に、アニール工程となる第 2 熱処理工程においては、酸素空孔や Fe^{2+} などの欠陥の量を減らすことができ、欠陥密度を低減することが可能となる。また、焼結温度よりも低いアニール温度から次の冷却工程を開始できるので、完全になくすことのできない欠陥や欠陥対をドメイン壁に集まる前に固定化できると考えられる。その結果、図 1 7 B に示すように、各種欠陥や欠陥対がドメイン及びドメイン壁をピンニングすることを抑えることができる。また、アニール温度は焼結温度よりも低いので、比較的早い速度で冷却しても、室温との温度差が小さくなり、熱衝撃を小さくでき、冷却工程中に圧電組成物が破壊されることを防止できる。

50

【0171】

また、上記圧電組成物が2種類の結晶構造の相境界を含む場合、リークやドメイン壁のピンニングがなくなれば、従来課題であった再現性の問題も解決可能となる。その結果、圧電素子が本来持っている圧電性能を再現性よく発現することが可能となる。これにより、室温での誘電率や残留分極を大きくすることが可能となり、25 での比誘電率 ϵ_r が400以上でかつ誘電損失 $\tan \delta$ が0.2以下であり、電界-歪曲線より求めた圧電定数 d_{33} が250 pm/V以上の非鉛圧電素子を実現することができる。

【0172】

上記圧電組成物は、実施形態2-1で説明したとおり、 BiFeO_3 を3~80 mol %含むものであり、より好ましくは30~80 mol %含むものである。これはリークやドメイン壁のピンニングがなくなれば、本来圧電特性の高いBFO系圧電組成物の性能を発揮しやすいためである。

10

【0173】

また、実施形態2-1で説明したとおり、上記圧電組成物はリラクサー材料からなることが好ましい。これは、誘電率の温度に対するピークがブロードであり、室温での誘電率を向上しやすいためである。特に、圧電素子としては比較的駆動周波数の高い1 MHz から100 MHz 程度で駆動する超音波デバイスの場合、信号処理回路を50 オーム系で構成しやすく、信号元・伝送路及び圧電素子とのインピーダンス整合がとりやすいという特徴がある。

20

【0174】

続いて、本発明2の非鉛圧電素子の製造方法について更に図面に基づき説明する。なお、説明の都合上、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - \text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$ 系の場合について主に説明するが、本発明2の製造方法は特にこの系に限られるものではなく、他の本発明2の非鉛圧電素子に用いられる系にも適用可能である。

【0175】

〔第1の製造方法〕

図18は、原料準備工程を除いた本発明2の第1の非鉛圧電素子の製造方法を示す概略図である。本発明2の第1の非鉛圧電素子の製造方法は、非鉛圧電素子に含まれる圧電組成物の製造工程として、原料準備工程と、昇温工程と、第1熱処理工程と、降温工程と、第2熱処理工程と、冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。以下、各工程について説明する。

30

【0176】

<原料準備工程>

先ず、圧電組成物を構成する元素の酸化物や炭酸塩、炭酸水素塩、各種酸塩などを出発原料として準備する。例えば、酸化物としては、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MgO など、また、炭酸塩としては、 K_2CO_3 や KHCO_3 を用いることができる。

【0177】

本発明2の圧電組成物のカリウム原料としては、上記のとおり K_2CO_3 や KHCO_3 を用いることができるが、 KHCO_3 を用いことが好ましい。これは、 KHCO_3 の吸湿性が K_2CO_3 に比べて特に小さいため、原料としての秤量誤差を小さくできるためである。

40

【0178】

次に、必要量を秤量した出発原料を用いて、原料粉の混合物を作製する。混合物を作製する方法としては、乾式法、湿式法のいずれでもよく、例えばボールミルやジェットミルなどによる湿式粉碎が適宜利用できる。湿式粉碎をボールミルによって行う場合には、上記原料を分散媒と混合し、粉碎装置に投入する。分散媒としては、純水；メタノール、エタノールなどの各種アルコール系材料、各種有機液体などを用いることができる。更に、粉碎装置に、ジルコニアボールやアルミナボールなどの粉碎メディアを加えて、出発原料の粒度が微細で、均一となるまで混合・粉碎を行う。次に、ジルコニアボールやアルミナボールなどの粉碎メディアを取り除き、吸引ろ過や乾燥器を利用して分散媒を除去する。

50

次に、得られた原料粉を坩堝などの容器に入れて仮焼成を行う。仮焼成の温度は、例えば、600～1000の温度で行うことができる。これによって、混合物の組成の均一化や、焼結後の焼結密度の向上を図ることができる。但し、上記仮焼成は、必ずしも必須ではなく、分散媒を乾燥除去した原料粉を用いて以下の成形体作製工程を行ってもよい。一方、均一性や焼結密度の向上のために仮焼成を2回以上行ってもよい。

【0179】

仮焼成を行う場合は、粉碎装置を用いて原料粉を粉碎した場合と同様に、仮焼成後に仮焼成粉を再度粉碎する。仮焼成後の粉碎工程では、その工程の最初、途中又は最終のいずれかの段階で、バインダーなどを加えてから、再度乾燥して原料粉を作製する。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）や、ポリビニルブチラル（PVB）などを用いることができる。

10

【0180】

次に、得られた有機成分とセラミックスとの混合粉末を、例えば、プレス機械を用いて、直径10mm、厚み1mm程度から直径50mm、厚み5mm程度の円柱状のペレットに成形する。最後に、得られた成形体を電気炉に入れて、500～750で数時間から20時間程度加熱することにより、脱バインダー処理を行い、原料成形体を得る。

【0181】

上記原料準備工程では通常の固相法の場合を示したが、原料準備工程は固相法に限定されず、例えば、水熱合成法や、アルコキシドを出発原料として用いる方法でもよい。

20

【0182】

< 昇温工程 >

次に、図18に示すように、得られた原料成形体を再度坩堝などに入れ、第1熱処理工程の温度まで昇温する。昇温速度は特に限定されないが、原料成形体のサイズと加熱装置の容量などにもよるが、通常50～1000 / hrとする。なお、例えば水分を除去する目的で100～200で一定時間保持したり、昇温速度を遅くすることも本発明2の昇温工程に含めるものとする。

【0183】

< 第1熱処理工程 >

次に、図18に示すように、原料成形体を800～1150で熱処理する。熱処理時間は、目的とする圧電組成物がセラミックスの場合には、2～300時間であり、より好ましくは6～200時間である。圧電組成物としてセラミックスを得る場合、この第1熱処理工程は原料成形体の焼結工程となり、この熱処理時間を制御することにより、セラミックスの粒径を制御することができる。前述のとおり、圧電組成物がセラミックスの場合の粒径は、0.5～200 μm が好ましく、より好ましくは1～100 μm である。これらの好ましい圧電組成物の粒径は、上記熱処理時間（焼結時間）を6～300時間とすることにより実現できる。第1熱処理工程は、空気中で行ってもよく、酸素雰囲気や還元雰囲気やあるいは同じ組成の雰囲気（即ち、同一組成の仮焼成粉で成形体を覆うなどの雰囲気）で行ってもよい。

30

【0184】

また、目的とする圧電組成物が単結晶の場合には、熱処理温度は、2～3000時間であり、より好ましくは6～3000時間である。圧電組成物として単結晶を得る場合、この第1熱処理工程は原料成形体の結晶成長工程となる。

40

【0185】

< 降温工程 >

後述するように第2熱処理工程はアニール工程となるため、第1熱処理工程と第2熱処理工程との間は、図18に示すように、降温工程となる。降温速度は特に限定されないが、原料成形体のサイズと加熱装置の降温性能などにもよるが、通常50～1000 / hrとする。

【0186】

< 第2熱処理工程 >

50

次に、図 18 に示すように、原料成形体に対して第 2 熱処理工程を行う。この第 2 熱処理工程はアニール工程であり、アニール温度は 300 ~ 900 、より好ましくは 400 ~ 800 とし、アニール時間は 5 分 ~ 100 時間とする。このアニール工程は、圧電組成物の各種欠陥を除去するために行う。なお、第 2 熱処理工程の温度は第 1 熱処理工程の温度より低く設定する。第 2 熱処理温度が第 1 熱処理温度より高いと焼結が更に進んだり、原料成形体が溶解してしまうためである。アニール工程は、空気中で行ってもよく、酸素雰囲気、酸素 - 窒素混合ガス雰囲気等の酸化雰囲気、又は還元雰囲気、又は同じ組成の雰囲気（即ち、同一組成の仮焼成粉で成形体を覆うなどの雰囲気）で行ってもよい。還元雰囲気に用いる還元ガスとしては、例えば、窒素ガス、アルゴンガス、窒素 - 水素混合ガス等を用いることができる。

10

【0187】

また、上記アニール工程は、連続して行ってもよく、それぞれ異なる温度で 2 回以上に分けて行ってもよい。具体的には、上記アニール工程は、高温側の第 1 アニール温度で加熱した後、一度室温まで冷却し、再度低温側の第 2 アニール温度まで昇温して加熱することが好ましい。これは、各種欠陥の除去温度が同一温度ではないためである。上記アニール工程をそれぞれ異なる温度で 2 回行う場合、異なる温度が、高温側で 600 ~ 900 であり、低温側で 300 ~ 600 であることが好ましく、異なる温度が、高温側で 700 ~ 900 であり、低温側で 400 ~ 600 であることがより好ましい。

【0188】

< 冷却工程 >

最後に、図 18 に示すように、熱処理後の成形体を室温まで冷却する。この冷却工程は、圧電組成物の各種欠陥がドメイン壁に集合してくることを避けるために行う。冷却速度は、0.01 ~ 200 / 秒が好ましく、より好ましくは、5 ~ 100 / 秒である。冷却速度を 200 / 秒以下とすることにより、例えば温度 900 の成形体を 70 のお湯に浸漬するような超高速クエンチの場合の冷却速度の 1 / 10 ~ 1 / 100 程度以下とすることが可能となり、圧電組成物の破壊を避けることができる。

20

【0189】

〔第 2 の製造方法〕

図 19 は、原料準備工程を除いた本発明 2 の第 2 の非鉛圧電素子の製造方法を示す概略図である。本発明 2 の第 2 の非鉛圧電素子の製造方法は、非鉛圧電素子に含まれる圧電組成物の製造工程として、原料準備工程と、第 1 昇温工程と、第 1 熱処理工程と、第 1 冷却工程と、第 2 昇温工程と、第 2 熱処理工程と、第 2 冷却工程とをこの順番で含むことを特徴とする。以下、各工程について説明する。

30

【0190】

< 原料準備工程 >

第 2 の製造方法の原料準備工程は、上記第 1 の製造方法の原料準備工程と同様に行う。

【0191】

< 第 1 昇温工程 >

第 2 の製造方法の第 1 昇温工程は、図 19 に示すように、上記第 1 の製造方法の昇温工程と同様に行う。

40

【0192】

< 第 1 熱処理工程 >

第 2 の製造方法の第 1 熱処理工程は、図 19 に示すように、上記第 1 の製造方法の第 1 熱処理工程と同様に行う。

【0193】

< 第 1 冷却工程 >

次に、図 19 に示すように、熱処理後の成形体を室温まで冷却する。冷却速度は、上記第 1 の製造方法の冷却工程の冷却速度とほぼ同様の冷却速度で行うことができる。更に、図 19 には示していないが、第 1 冷却工程後の成形体をより小さい形状の成形体に加工する工程を加えてもよい。これにより、後述する第 2 熱処理工程（アニール工程）を小さい

50

形状の成形体に対して実施できるため、後述する第２冷却工程において圧電組成物の熱衝撃による破壊をより確実に防止することができる。更に、上記加工工程の後に、電極作製工程を行うこともできる。

【０１９４】

< 第２昇温工程 >

後述するように第２熱処理工程はアニール工程となるため、第１冷却工程後は、図１９に示すように、昇温工程を行う。昇温速度は特に限定されないが、例えば５０～１０００／ｈｒとすればよい。

【０１９５】

< 第２熱処理工程 >

第２の製造方法の第２熱処理工程は、アニール工程であり、図１９に示すように、上記第１の製造方法の第２熱処理工程と同様に行う。また、上記アニール工程は、上記第１の製造方法の第２熱処理工程と同様に連続して行ってもよく、後述する実施例２－９のように、それぞれ異なる温度で２回以上に分けて行ってもよい。

【０１９６】

< 第２冷却工程 >

第２の製造方法の第２冷却工程は、図１９に示すように、上記第１の製造方法の冷却工程と同様に行う。

【０１９７】

(実施形態２－３)

次に、本発明２の超音波プローブについて説明する。本発明２の超音波プローブは、実施形態２－１で説明した非鉛圧電素子を備えている。

【０１９８】

図２０は、本発明２の超音波プローブの概略断面図である。本発明２の超音波プローブの製造は次のようにして行うことができる。まず、圧電素子２０２を所望の分極条件で一度分極する。分極条件としては、一般的な圧電素子の分極条件を用いることができるが、例えばオイルバス中で、圧電素子２０２を１００～１５０に加熱して、１０～８０ｋＶ／ｃｍの条件で５分から１時間程度保持した後、圧電素子２０２の温度を室温まで降下させて分極を完成させる。次に、分極処理を完了した圧電素子２０２（切断前）を、背面負荷材２２０に固定した下側リード電極２０６の上に導電性接着剤などで固定する。次に、同じく導電性接着剤などを用いて上側リード電極２０４を接着する。更に、その上に第１整合層２３０及び第２整合層２３２を接着して固定する。次に、この状態で、ダイシング装置を用いて、圧電素子を分割する。例えば、幅２００～４００μｍピッチに切断する。更に、音響レンズ２４０を接着して、必要なケーシング（図示せず。）をして、超音波プローブ２００を製造することができる。

【０１９９】

上記では、圧電素子を分割するタイプの超音波プローブについて説明したが、もちろん単板式の超音波プローブであってもよい。

【０２００】

(実施形態２－４)

次に、本発明２の画像診断装置について説明する。本発明２の画像診断装置は、実施形態２－３で説明した超音波プローブを備えている。

【０２０１】

図２１は、本発明２の画像診断装置の概略斜視図である。図２１において、超音波画像診断装置３００は、超音波プローブ３０２、超音波画像診断装置本体３０４及びディスプレイ３０６を備えている。超音波プローブ３０２を除けば、超音波画像診断装置本体３０４としては従来の超音波診断装置本体を用いることが可能である。また、非鉛圧電素子を用いた超音波プローブ３０２に超音波画像診断装置本体３０４の特性を合わせるためには、超音波画像診断装置本体３０４の信号処理回路と、超音波プローブ３０２の電気的インピーダンス整合回路とを、超音波プローブ３０２用に調整することができる。また、超音

10

20

30

40

50

波プローブ 302 の電気的なインピーダンスを、従来の鉛系圧電素子を備えた超音波プローブのインピーダンスにみかけ上近づけるために、超音波プローブ 302 の中にインピーダンス微調整回路を含むことも可能である。画像診断装置 300 は、特定疾患用の画像診断装置、例えば、血管内の内膜厚を測定する超音波診断装置や他用途の超音波画像診断装置として使用することが可能である。

【0202】

以下、本発明 2 を実施例に基づき説明する。但し、本発明 2 は下記実施例に限定されるものではない。

【0203】

(実施例 2 - 1)

以下のとおり圧電素子を作製した。

10

【0204】

< 原料準備工程 >

圧電組成物の組成が、組成式 $x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - z\text{BiFeO}_3$ において $z = 0.45$ ($x = 0.45$ 、 $y = 0.1$) を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量し、合計 30 g の原料を準備した。上記原料は、純度 99.9 ~ 99.99 % の試薬を用いた。次に、秤量した原料を、エタノール及びジルコニアボールと共にポットに入れ、ボールミルで 16 時間粉碎した。その後、原料を乾燥して、更に原料粉を 800 で 6 時間仮焼成した。得られた原料粉を再びエタノール及びジルコニアボールと共にポットに入れ、ボールミルで再度 16 時間粉碎した後、バインダーとして PVB を添加して乾燥した。次に、得られた原料粉を 1 軸プレス装置で約 200 ~ 250 MPa の圧力を加えて、直径 10 mm、厚さ 1.5 mm のペレットを作製した。得られたペレットを 700 で 10 時間加熱してバインダーを除去して、原料成形体を得た。

20

【0205】

< 昇温工程 >

次に、得られた原料成形体を昇温速度 300 / hr で 1000 まで昇温した。

【0206】

< 第 1 熱処理工程 >

次に、原料成形体を 1000 で 2 時間焼結した。

30

【0207】

< 降温工程 >

次に、焼結後の成形体を 800 まで 300 / hr で降温した。

【0208】

< 第 2 熱処理工程 (アニール工程) >

続いて、降温した成形体を 800 で 20 時間アニールを行った。

【0209】

< 冷却工程 >

最後に、アニール後の成形体を 40 ~ 100 / 秒の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

40

【0210】

次に、得られた圧電組成物を研磨して、約 0.4 mm の厚みに加工した後、圧電組成物の両面に金電極をスパッタリングにより形成して、圧電素子を得た。作製した圧電素子の電極の表面抵抗を端子間 2 mm で測定したところ、数オーム以下と良好であった。

【0211】

続いて、作製した圧電素子の誘電特性及び圧電特性を測定した。

【0212】

先ず、誘電特性として、作製した圧電素子の比誘電率及び誘電損失を Wayne Kerr 社製の LCR メータ (型番 6440B) を用いて測定した。図 22 に圧電素子の比誘電率の温度特性を示し、図 23 に圧電素子の誘電損失の温度特性を示す。低周波では、温

50

度を500まで上げた場合に誘電損失($\tan \delta$)が1以上と大きくなってしまいますので、ここでは1MHzの値で、比誘電率及び誘電損失を評価する。その結果、25において、比誘電率 ϵ_r は430であり、誘電損失 $\tan \delta$ は0.12であった。また、極大温度 T_m (376)において、比誘電率 ϵ_m は7700であり、誘電損失 $\tan \delta$ は0.09であった。

【0213】

次に、圧電特性として、作製した圧電素子の電界-歪み特性及び電界-分極特性を、東洋テクニカ(株)製の強誘電体評価システム“FCE-3”又は接触型変位計及び積分器を用いた自作の測定システムを用いて、測定した。この圧電特性の測定は、圧電定数 d_{33} 及び残留分極が既知の市販のPZTの値で校正してから行った。図24に圧電素子の電界-歪み特性を示し、図25に圧電素子の電界-分極特性を示す。図24より求めた圧電定数 d_{33} は331pC/Vであり、図25より求めた残留分極 P_r は13.6 μ C/cm²であり、電界-歪特性に非対称性はあるものの、非鉛圧電素子としては大きな圧電特性を示した。

10

【0214】

また、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて圧電素子の圧電組成物を観察したところ、圧電組成物(セラミックス)の粒径は0.5~1.5 μ mであった。

【0215】

(実施例2-2)

以下のとおり圧電素子を作製した。

20

【0216】

<原料準備工程>

実施例2-1と同様にして原料成形体を作製した。

【0217】

<昇温工程>

次に、得られた原料成形体を昇温速度100/hrで1000まで昇温した。

【0218】

<第1熱処理工程>

次に、原料成形体を1000で20時間焼結した。

【0219】

<降温工程>

次に、焼結後の成形体を800まで100/hrで降温した。

30

【0220】

<第2熱処理工程(アニール工程)>

続いて、降温した成形体を800で20時間アニールを行った。

【0221】

<冷却工程>

最後に、アニール後の成形体を40~100/秒の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

【0222】

次に、得られた圧電組成物を研磨して、約0.4mmの厚みに加工した後、圧電組成物の両面に金電極をスパッタリングにより形成して、圧電素子を得た。作製した圧電素子の電極の表面抵抗を端子間2mmで測定したところ、数オーム以下と良好であった。

40

【0223】

続いて、作製した圧電素子の誘電特性及び圧電特性を実施例2-1と同様にして測定した。図26に圧電素子の比誘電率の温度特性を示し、図27に圧電素子の誘電損失の温度特性を示す。その結果、25において、比誘電率 ϵ_r は491であり、誘電損失 $\tan \delta$ は0.11であった。また、極大温度 T_m (371)において、比誘電率 ϵ_m は13500であり、誘電損失 $\tan \delta$ は0.12であった。

【0224】

50

また、図 28 に圧電素子の電界 - 歪み特性を示し、図 29 に圧電素子の電界 - 分極特性を示す。図 28 より求めた圧電定数 d_{33}^* は 378 pm/V であり、図 29 より求めた残留分極 P_r は $27 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ であり、非鉛圧電素子としては大きな圧電特性を示した。

【0225】

また、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて圧電素子の圧電組成物を観察したところ、圧電組成物 (セラミックス) の粒径は $2 \sim 5 \text{ } \mu\text{m}$ であった。

【0226】

本実施例では、実施例 2 - 1 に比べて焼結時間を延ばしたことにより、実施例 2 - 1 に比べて比誘電率 ϵ_r 及び残留分極 P_r を共に大きくすることができた。

10

【0227】

(実施例 2 - 3)

第 1 熱処理工程の焼結時間を 200 時間とした以外は、実施例 2 - 2 と同様にして圧電素子を作製した。次に、作製した圧電素子の誘電特性及び圧電特性を実施例 2 - 1 と同様にして測定した。その結果、 25 において、比誘電率 ϵ_r は 490 であり、誘電損失 $\tan \delta$ は 0.08 であり、極大温度 T_m (370) において、比誘電率 ϵ_m は 1400 であり、誘電損失 $\tan \delta$ は 0.12 であった。また、圧電定数 d_{33}^* は 410 pm/V であり、残留分極 P_r は $27 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ であった。

【0228】

また、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて圧電素子の圧電組成物を観察したところ、圧電組成物 (セラミックス) の粒径は $3 \sim 10 \text{ } \mu\text{m}$ であった。

20

【0229】

(実施例 2 - 4)

第 1 熱処理工程の焼結時間を 300 時間とした以外は、実施例 2 - 2 と同様にして圧電素子を作製した。次に、作製した圧電素子の誘電特性及び圧電特性を実施例 2 - 1 と同様にして測定したところ、実施例 2 - 3 とほぼ同様の結果となった。

【0230】

(比較例 2 - 1)

以下のとおり圧電素子を作製した。

【0231】

<原料準備工程>

実施例 2 - 1 と同様にして原料成形体を作製した。

30

【0232】

<昇温工程>

次に、得られた原料成形体を昇温速度 300 /hr で 1000 まで昇温した。

【0233】

<第 1 熱処理工程>

続いて、原料成形体を 1000 で 2 時間焼結した。

【0234】

<降温工程>

降温工程は行わなかった。

40

【0235】

<第 2 熱処理工程 (アニール工程)>

第 2 熱処理工程は行わなかった。

【0236】

<冷却工程>

最後に、焼結後の成形体を 0.055 /秒 の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

【0237】

次に、得られた圧電組成物を研磨して、約 0.4 mm の厚みに加工した後、圧電組成物

50

の両面に金電極をスパッタリングにより形成して、圧電素子を得た。

【0238】

続いて、作製した圧電素子の誘電特性及び圧電特性を実施例2-1と同様にして測定した。図30に圧電素子の比誘電率の温度特性を示し、図31に圧電素子の誘電損失の温度特性を示す。その結果、25において、比誘電率 ϵ_r は440であり、誘電損失 $\tan \delta$ は0.14であった。また、極大温度 T_m (305)において、比誘電率 ϵ_m は3590であり、誘電損失 $\tan \delta$ は0.13であった。

【0239】

また、図32に圧電素子の電界-歪み特性を示し、図33に圧電素子の電界-分極特性を示す。図32より求めた圧電定数 d_{33}^* は84 pC/Vであり、図33より求めた残留分極 P_r はリーク電流のため正確な測定はできなかった。

10

【0240】

(実施例2-5)

以下のとおり圧電組成物を作製した。

【0241】

<原料準備工程>

原料成形体の大きさを直径50 mm、厚さ5 mmとした以外は、実施例2-1と同様にして原料成形体を作製した。

【0242】

<第1昇温工程>

次に、得られた原料成形体を昇温速度100 / hrで1000まで昇温した。

20

【0243】

<第1熱処理工程>

次に、原料成形体を1000で20時間焼結した。

【0244】

<第1冷却工程>

次に、焼結後の成形体を1000から12時間かけて室温まで冷却した。

【0245】

<加工工程>

次に、降温した成形体を研削により切り出して、直径15 mm、厚さ3 mmの成形体に加工した。

30

【0246】

<第2昇温工程>

次に、加工した成形体を800まで2時間40分かけて昇温した。

【0247】

<第2熱処理工程(アニール工程)>

次に、昇温した成形体を800で20時間アニールを行った。

【0248】

<第2冷却工程>

最後に、アニール後の成形体を40~100 / 秒の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

40

【0249】

次に、得られた圧電組成物を研磨して、直径13 mm、厚さ1 mmに加工した後、圧電組成物の両面に金電極をスパッタリングにより形成して、圧電素子を得た。

【0250】

次に、作製した圧電素子の誘電特性及び圧電特性を実施例2-1と同様にして測定した。その結果、25において、比誘電率 ϵ_r は460であり、誘電損失 $\tan \delta$ は0.11であり、極大温度 T_m (371)において、比誘電率 ϵ_m は12500であり、誘電損失 $\tan \delta$ は0.12であった。また、圧電定数 d_{33}^* は360 pC/Vであり、残留分極 P_r は24 μ C/cm²であった。

50

【0251】

(実施例2-6)

以下のとおり圧電組成物を作製した。

【0252】

<原料準備工程>

圧電組成物の組成が、組成式 $x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - z\text{BiFeO}_3$ において $z = 0.4$ ($x = 0.5$ 、 $y = 0.1$) を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量し、合計30gの原料を準備した以外は、実施例2-1の原料準備工程と同様にして、原料成形体を得た。

10

【0253】

<昇温工程>

次に、得られた原料成形体を昇温速度300 / hrで1000 まで昇温した。

【0254】

<第1熱処理工程>

次に、原料成形体を1000 で2時間焼結した。

【0255】

<降温工程>

次に、焼結後の成形体を800 まで100 / hrで降温した。

【0256】

<第2熱処理工程(アニール工程)>

続いて、降温した成形体を800 で20時間アニールを行った。

20

【0257】

<冷却工程>

最後に、アニール後の成形体を40~100 / 秒の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

【0258】

次に、実施例2-1と同様にして圧電素子を作製し、実施例2-1と同様にして、作製した圧電素子の圧電定数 d_{33}^* を測定した。また、上記組成式のBFOの量(モル比) z を0.1~0.85(この時 $x = 0.9 - z$ 、 $y = 0.1$)で変化させ、第1熱処理工程の焼結温度を焼結密度が最大になるように900~1065 に変更し、冷却工程の冷却速度を40~100 / 秒に変更した以外は、上記と同様にして圧電素子を作製し、実施例2-1と同様にして、作製した圧電素子の圧電定数 d_{33}^* を測定した。以上の結果を図34の●印で示す。

30

【0259】

(実施例2-7)

第1熱処理工程の焼結時間を20時間にした以外は、実施例2-6と同様にして圧電組成物を作製した。次に、実施例2-1と同様にして圧電素子を作製し、実施例2-1と同様にして、作製した圧電素子の圧電定数 d_{33}^* を測定した。また、実施例2-6の原料準備工程で示した組成式のBFOの量(モル比) z を0.4~0.5(この時 $x = 0.9 - z$ 、 $y = 0.1$)に変化させた以外は、上記と同様にして圧電素子を作製し、実施例2-1と同様にして、作製した圧電素子の圧電定数 d_{33}^* を測定した。以上の結果を図34の□印で示す。

40

【0260】

(比較例2-2)

降温工程及び第2熱処理工程(アニール工程)を行わず、冷却工程で焼結後の成形体を5時間かけて冷却した以外は、実施例2-6と同様にして圧電組成物を作製した。次に、実施例2-1と同様にして圧電素子を作製し、実施例2-1と同様にして、作製した圧電素子の圧電定数 d_{33}^* を測定した。また、実施例2-6の原料準備工程で示した組成式のBFOの量(モル比) z を0.05~0.85(この時 $x = 0.9 - z$ 、 $y = 0.1$)

50

に変化させた以外は、上記と同様にして圧電素子を作製し、実施例 2 - 1 と同様にして、作製した圧電素子の圧電定数 d_{33}^* を測定した。以上の結果を図 3 4 の 印で示す。

【0261】

(比較例 2 - 3)

降温工程及び第 2 熱処理工程 (アニール工程) を行わず、比較例 2 - 1 と同様にして $z = 0.4 \sim 0.6$ (この時 $x = 0.9 - z$ 、 $y = 0.1$) の圧電組成物を作製した。更に、この圧電組成物を公知例のように 900 で 5 分アニールした後、70 の水に浸漬した (この時の冷却速度は約 830 / 秒以上) 以外は、比較例 2 - 1 と同様にして圧電組成物を作製した。この時、圧電組成物はしばしば破壊した。破壊のなかった圧電組成物から、実施例 2 - 1 と同様にして圧電素子を作製した。次に、実施例 2 - 1 と同様にして、作製した圧電素子の圧電定数 d_{33}^* を測定した。以上の結果を図 3 4 の 印で示す。

10

【0262】

図 3 4 から、アニール工程を行った実施例 2 - 6 及び 2 - 7 の圧電定数 d_{33}^* は、BFO の量 (モル比) z が 0.45 でピークに達していることが分かる。また、実施例 2 - 6 の圧電定数 d_{33}^* は、BFO の量 (モル比) z が 0.1 でも増大していることが分かる。実施例 2 - 6 の圧電組成物の結晶構造を粉末 X 線回折により解析したところ、 $z = 0.1$ の組成では、正方晶と擬立方晶との相境界近傍であることが認められた。また、別に作製した圧電組成物の X 線回折の結果及び、その圧電組成物を用いた圧電素子の結果より、例えば $x = 0.92$ 、 $y = 0.04$ 、 $z = 0.04$ に正方晶と擬立方晶との相境界が存在することが確認された。更に、 $z = 0.45$ の組成では、菱面体晶と擬立方晶との相境界を含むことが認められた。

20

【0263】

次に、本発明 2 の圧電素子に対する添加物の影響について説明する。

【0264】

(実施例 2 - 8)

以下のとおり圧電素子を作製した。

【0265】

< 原料準備工程 >

圧電組成物の組成が、組成式 $x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - z\text{BiFeO}_3$ において $z = 0.45$ ($x = 0.45$ 、 $y = 0.1$) を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量し、合計 30 g の原料を用い、更にこの原料 30 g に対して 0.1 重量% (0.03 g) の MnCO_3 を添加して原料を準備した以外は、実施例 2 - 1 の原料準備工程と同様にして、原料成形体を作製した。

30

【0266】

< 第 1 昇温工程 >

次に、得られた原料成形体を昇温速度 300 / hr で 1000 まで昇温した。

【0267】

< 第 1 熱処理工程 >

次に、原料成形体を 1000 で 20 時間焼結した。

40

【0268】

< 第 1 冷却工程 >

次に、焼結後の成形体を 300 / hr の冷却速度で室温まで冷却した。

【0269】

< 第 2 昇温工程 >

次に、冷却した成形体を昇温速度 300 / hr で 800 まで昇温した。

【0270】

< 第 2 熱処理工程 (アニール工程) >

次に、昇温した成形体を 800 で 20 時間アニールを行った。

【0271】

50

< 第 2 冷却工程 >

最後に、アニール後の成形体を $40 \sim 100$ / 秒の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

【0272】

次に、得られた圧電組成物を研磨して、約 0.4 mm の厚みに加工した後、縦 4 mm、横 1.5 mm の大きさに切断し、圧電素子の両面に金電極をスパッタリングにより形成して、図 16 に示すような圧電素子を得た。

【0273】

続いて、作製した圧電素子の誘電特性及び圧電特性を実施例 2 - 1 と同様にして測定した。図 35 に圧電素子の比誘電率の温度特性を示し、図 36 に圧電素子の誘電損失の温度特性を示す。その結果、 25 において、比誘電率 ϵ_r は 483 であり、誘電損失 $\tan \delta$ は 0.12 であった。また、極大温度 T_m (367) において、比誘電率 ϵ_m は 12000 であり、誘電損失 $\tan \delta$ は 0.09 であった。また、圧電定数 d_{33}^* は 372 pC / V であり、残留分極 P_r は $24 \mu C / cm^2$ であり、非鉛圧電素子としては大きな圧電特性を示した。また、分極処理時に大きな影響を与える高温時の絶縁性の評価として、温度 150 、 100 Hz での誘電損失 $\tan \delta$ を測定したところ 0.13 と比較的低損失であった。

10

【0274】

(実施例 2 - 9)

第 2 熱処理工程と第 2 冷却工程とを以下のように変更した以外は、実施例 2 - 8 と同様にして圧電素子を作製した。図 37 に原料準備工程を除いた本実施例の圧電素子の製造方法の概略図を示す。

20

【0275】

< 第 2 熱処理工程 (アニール工程) >

本実施例では、下記のとおりアニール工程を第 1 アニール工程と第 2 アニール工程との 2 段階で行った。

【0276】

(第 1 アニール工程 : 図 37 では、2 - A 工程と表示)

第 2 昇温工程後の成形体を 800 で 20 時間アニールを行った。

【0277】

(冷却工程 : 図 37 では、2 - B 工程と表示)

次に、第 1 アニール工程後の成形体を $40 \sim 100$ / 秒の冷却速度で室温まで冷却した。

30

【0278】

(昇温工程 : 図 37 では、2 - C 工程と表示)

次に、冷却後の成形体を 500 まで昇温速度 250 / hr で昇温した。

【0279】

(第 2 アニール工程 : 図 37 では、2 - D 工程と表示)

次に、昇温した成形体を 500 で 10 分アニールを行った。

【0280】

< 第 2 冷却工程 >

最後に、第 2 アニール後の成形体を $200 \sim 300$ / hr ($0.06 \sim 0.08$ / 秒) の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

40

【0281】

次に、作製した圧電素子の誘電特性及び圧電特性を実施例 2 - 1 と同様にして測定した。図 38 に圧電素子の比誘電率の温度特性を示し、図 39 に圧電素子の誘電損失の温度特性を示す。その結果、 25 において、比誘電率 ϵ_r は 493 であり、誘電損失 $\tan \delta$ は 0.12 であった。また、極大温度 T_m (367) において、比誘電率 ϵ_m は 11400 であり、誘電損失 $\tan \delta$ は 0.08 であった。また、圧電定数 d_{33}^* は 370 pC / V であり、残留分極 P_r は $21 \mu C / cm^2$ であり、非鉛圧電素子としては大きな圧

50

電特性を示した。また、分極処理時に大きな影響を与える高温時の絶縁性の評価として、温度 150、100 Hz での誘電損失 $\tan \delta$ を測定したところ、0.06 と実施例 2 - 8 の半分以下であり非常に低損失であった。

【0282】

表 6 に実施例 2 - 8 及び実施例 2 - 9 の圧電素子の代表的な特性値を示す。

【0283】

【表 6】

	実施例 2-8	実施例 2-9
圧電定数 d_{33}^* (pm/V)	372	370
残留分極 P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	24	21
比誘電率 ϵ_m (1MHz)	12000	11400
誘電損失 $\tan \delta$ (1MHz)	0.09	0.08
誘電損失 $\tan \delta$ (100Hz、150°C)	0.13	0.06

10

【0284】

以上の結果より、詳細は不明であるが、Mn の微量添加と 2 段階の第 2 熱処理工程（アニール工程）とが、単純に Mn を添加して焼結しただけでは得られない圧電素子の低損失化に特に有効であることが分かる。

20

【0285】

上記のように本発明 2 の圧電素子に対する添加物の影響については、 MnCO_3 の添加量として 0.1 重量% を用いた例を示したが、添加量が 0.05 ~ 0.3 重量% 程度であればほぼ同様の効果が得られた。また、実施例 2 - 8 及び実施例 2 - 9 では、Mn 添加物として MnCO_3 を用いたが、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO_2 などの他の Mn 添加物も同様に有効である。

【0286】

次に、本発明 2 の圧電素子に対する還元雰囲気中における熱処理の影響について説明する。

30

【0287】

（実施例 2 - 10）

以下のとおり圧電素子を作製した。

【0288】

< 原料準備工程 >

圧電組成物の組成が、組成式 $x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - z\text{BiFeO}_3$ において $z = 0.523$ ($x = 0.427$ 、 $y = 0.05$) を満たすように、原料として、 Bi_2O_3 、 KHCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 を秤量し、合計 30 g の原料を用い、更にこの原料 30 g に対して 0.1 重量% (0.03 g) の MnCO_3 を添加して原料を準備した以外は、実施例 2 - 1 の原料準備工程と同様にして、原料成形体を作製した。

40

【0289】

< 第 1 昇温工程 >

次に、得られた原料成形体を昇温速度 300 / hr で 1000 まで昇温した。

【0290】

< 第 1 熱処理工程 >

次に、原料成形体を 1000 で 20 時間焼結した。

【0291】

< 第 1 冷却工程 >

50

次に、焼結後の成形体を $300 / \text{hr}$ の冷却速度で室温まで冷却した。

【0292】

< 第2昇温工程 >

次に、冷却した成形体を窒素雰囲気中で昇温速度 $300 / \text{hr}$ で 800 まで昇温した。

【0293】

< 第2熱処理工程（アニール工程） >

次に、昇温した成形体を窒素雰囲気中で 800 で20時間アニールを行った。

【0294】

< 第2冷却工程 >

最後に、アニール後の成形体を窒素雰囲気中で $0.01 \sim 0.05 / \text{秒}$ の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

【0295】

次に、得られた圧電組成物を研磨して、約 0.4 mm の厚みに加工した後、縦 4 mm 、横 1.5 mm の大きさに切断し、圧電素子の両面に金電極をスパッタリングにより形成して、図16に示すような圧電素子を得た。

【0296】

続いて、作製した圧電素子の誘電特性及び圧電特性を実施例2-1と同様にして測定した。その結果、25において、比誘電率 ϵ_r は460であり、誘電損失 $\tan \delta$ は0.11であった。また、極大温度 T_m (373) において、比誘電率 ϵ_m は11400であり、誘電損失 $\tan \delta$ は0.1であった。また、圧電定数 d_{33}^* は 293 pm/V であり、残留分極 P_r は $27 \mu\text{C/cm}^2$ であり、非鉛圧電素子としては大きな圧電特性を示した。また、分極処理時に大きな影響を与えるリーク電流の目安として、温度150、100 Hzでの誘電損失 $\tan \delta$ を測定したところ0.36と比較的低損失であった。

【0297】

（実施例2-11）

第2熱処理工程と第2冷却工程とを以下のように変更した以外は、実施例2-10と同様にして圧電素子を作製した。

【0298】

< 第2熱処理工程（アニール工程） >

本実施例では、下記のとおりアニール工程を第1アニール工程と第2アニール工程との2段階で行った。

【0299】

（第1アニール工程）

第2昇温工程後の成形体を窒素雰囲気中で 800 で20時間アニールを行った。

【0300】

（冷却工程）

次に、第1アニール工程後の成形体を窒素雰囲気中で $0.01 \sim 0.05 / \text{秒}$ の冷却速度で室温まで冷却した。

【0301】

（昇温工程）

次に、冷却後の成形体を空気中で 500 まで昇温速度 $200 / \text{hr}$ で昇温した。

【0302】

（第2アニール工程）

次に、昇温した成形体を空気中で 500 で30分アニールを行った。

【0303】

< 第2冷却工程 >

最後に、第2アニール後の成形体を $200 \sim 300 / \text{hr}$ ($0.06 \sim 0.08 / \text{秒}$) の冷却速度で室温まで冷却して圧電組成物を得た。

【0304】

10

20

30

40

50

次に、得られた圧電組成物を研磨して、約 0.4 mm の厚みに加工した後、縦 4 mm、横 1.5 mm の大きさに切断し、圧電素子の両面に金電極をスパッタリングにより形成して、図 16 に示すような圧電素子を得た。

【0305】

続いて、作製した圧電素子の誘電特性及び圧電特性を実施例 2 - 1 と同様にして測定した。その結果、25 において、比誘電率 ϵ_r は 470 であり、誘電損失 $\tan \delta$ は 0.12 であった。また、極大温度 T_m (376) において、比誘電率 ϵ_m は 11100 であり、誘電損失 $\tan \delta$ は 0.09 であった。また、圧電定数 d_{33}^* は 309 pm/V であり、残留分極 P_r は 26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、非鉛圧電素子としては大きな圧電特性を示した。また、分極処理時に大きな影響を与えるリーク電流の目安として、温度 150、100 Hz での誘電損失 $\tan \delta$ を測定したところ 0.08 と、実施例 2 - 10 に比べて 1/4 以下に低減でき、分極に有利な圧電素子を実現できることが分かった。

10

【0306】

上記本実施例では還元雰囲気用ガスとして窒素ガスを用いたが、アルゴンガス、窒素 - 水素混合ガス等を用いてもよい。

【0307】

以上より、図 18、図 19、図 37 に示す熱処理工程を経る本発明 2 の製造方法を用いて作製した圧電素子は、従来の方法により作製した圧電素子に比べて、高い圧電特性や強誘電特性を有することが確認でき、本発明 2 の製造方法は、再現性よく高い圧電特性や強誘電特性を有する圧電素子を提供するのにきわめて有効な方法であることが分かる。

20

【0308】

以上のように本発明 2 の非鉛圧電素子は圧電特性が高く、また、本発明 2 の非鉛圧電素子の製造方法は、圧電特性が高く、鉛を含まない環境対応型の非鉛圧電素子を簡便な方法で再現性よく製造可能であり、超音波プローブ、トランスデューサ、センサなどへの適用が期待でき、更に非鉛圧電素子を用いた超音波画像診断装置に適用可能である。

【符号の説明】

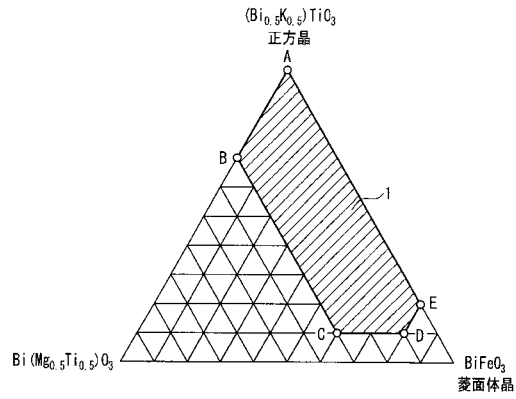
【0309】

- 1 本発明 1 の圧電組成物の組成領域 (線分 A E 上の組成領域を除く。)
- 2 本発明 1 の圧電組成物のより好ましい組成領域 (線分 A I 上の組成領域を除く。)
- 3 本発明 1 の圧電組成物のより好ましい組成領域 (線分 J N 上の組成領域を除く。)
- 10、20、202 圧電素子
- 11、21 圧電組成物
- 12、22 電極
- 31 ドメイン壁
- 32 ドメイン
- 33 欠陥
- 35 正方晶と擬立法晶との相境界を示す線
- 45 菱面体晶と擬立法晶との相境界を示す線
- 200、302 超音波プローブ
- 204 上側リード電極
- 206 下側リード電極
- 220 背面負荷材
- 230 第 1 整合層
- 232 第 2 整合層
- 240 音響レンズ
- 300 超音波画像診断装置
- 304 超音波画像診断装置本体
- 306 ディスプレイ

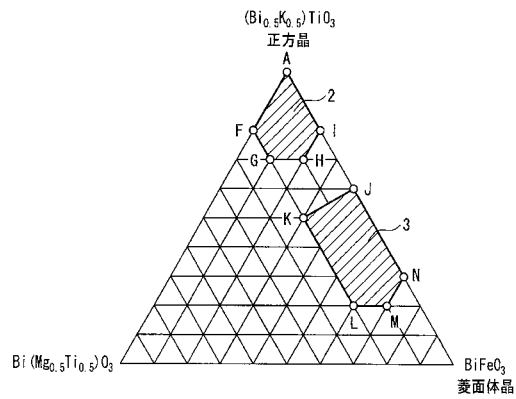
30

40

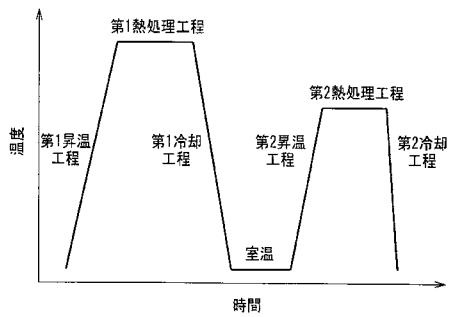
【 図 1 】



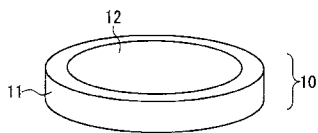
【 図 2 】



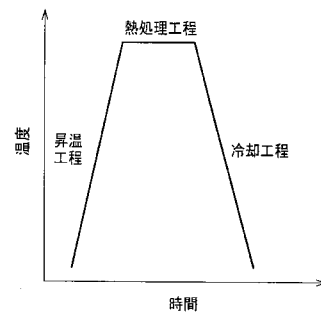
【 図 5 】



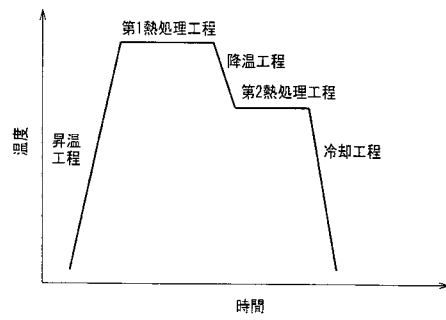
【 図 6 】



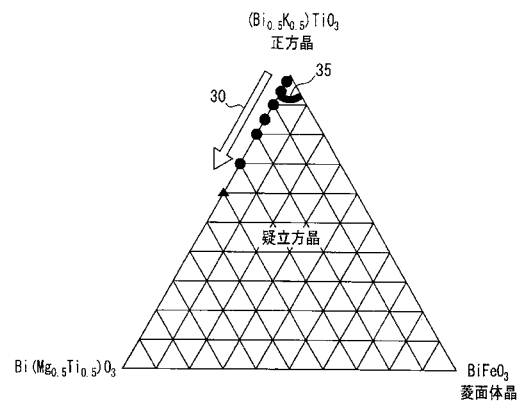
【 図 3 】



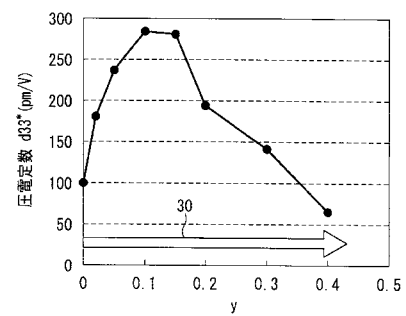
【 図 4 】



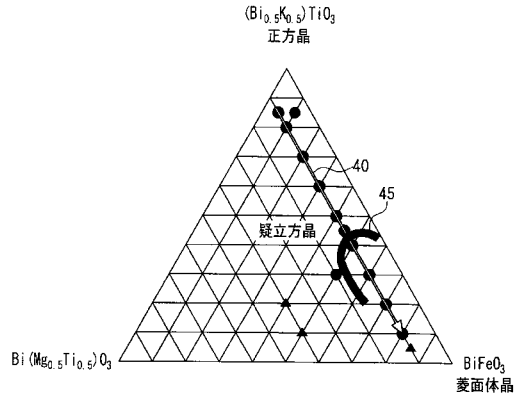
【 図 7 】



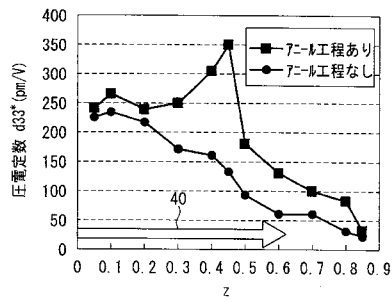
【 図 8 】



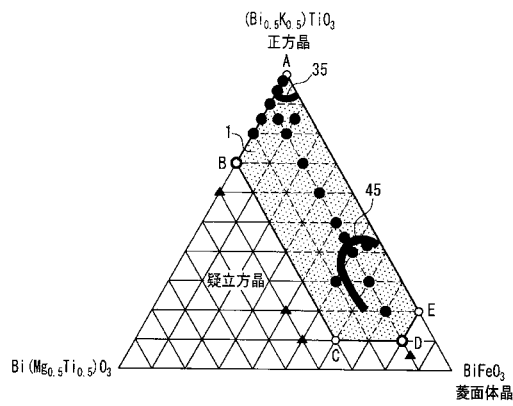
【図 9】



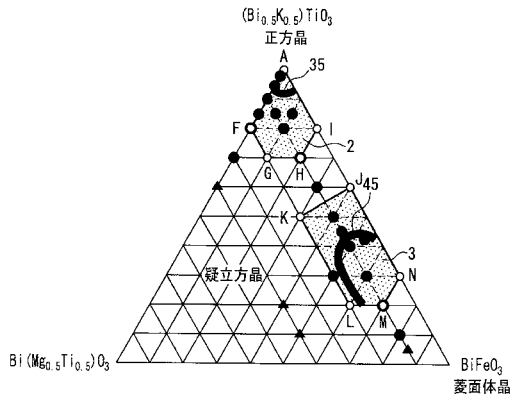
【図 10】



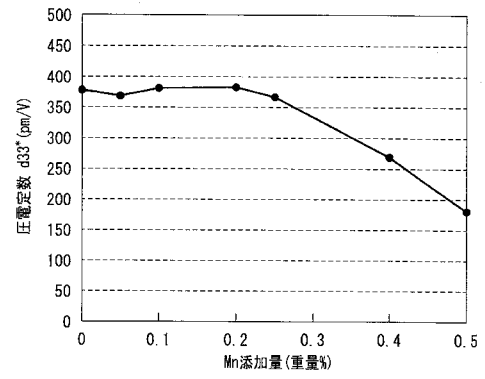
【図 13】



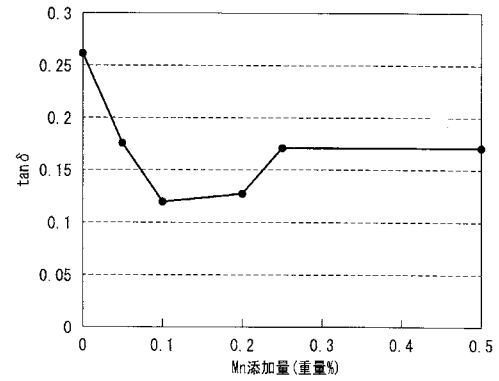
【図 14】



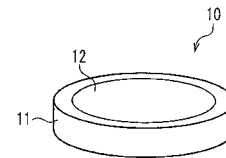
【図 11】



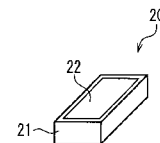
【図 12】



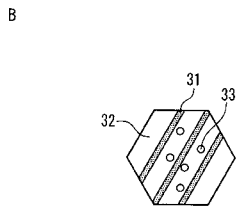
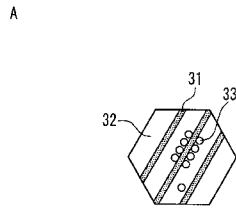
【図 15】



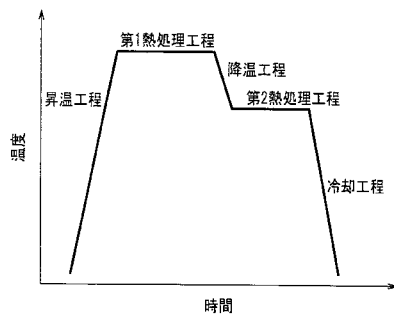
【図 16】



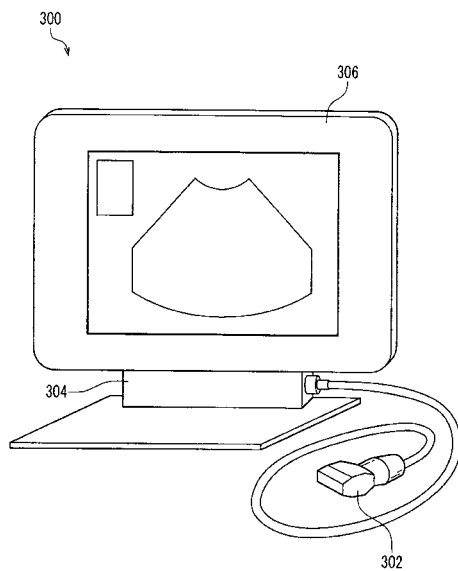
【図 17】



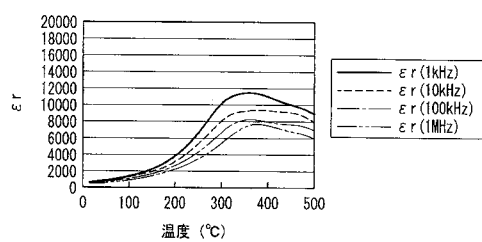
【図 18】



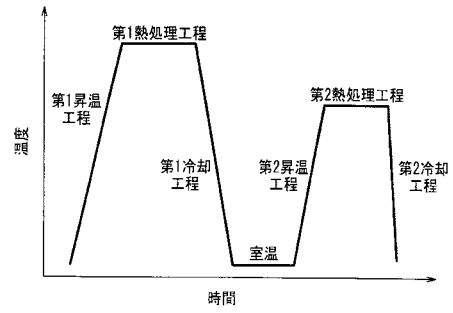
【図 21】



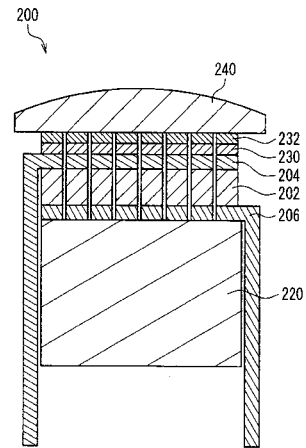
【図 22】



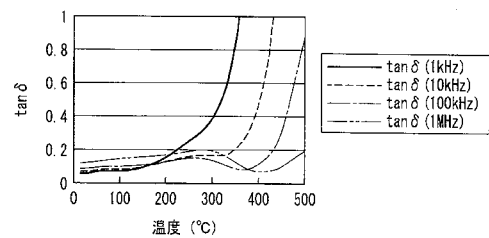
【図 19】



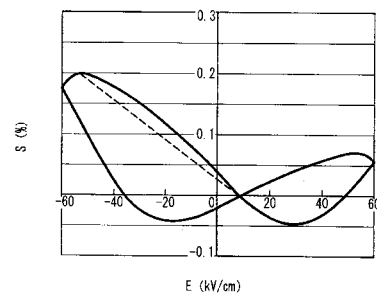
【図 20】



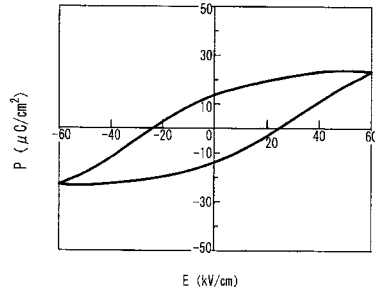
【図 23】



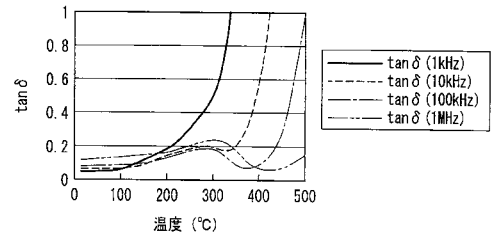
【図 24】



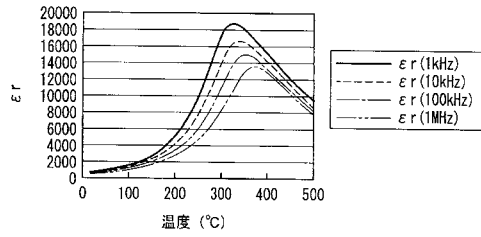
【図 25】



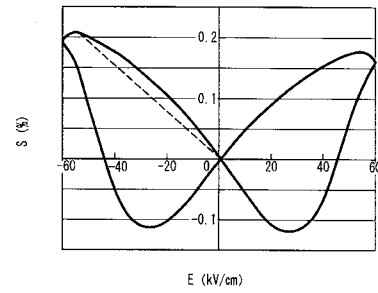
【図 27】



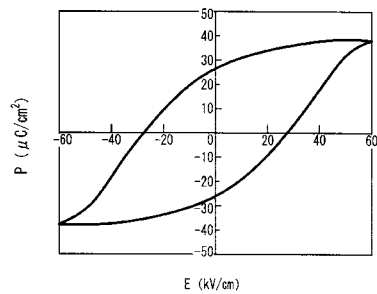
【図 26】



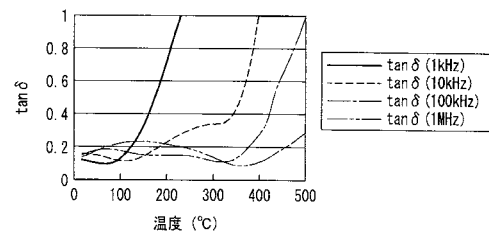
【図 28】



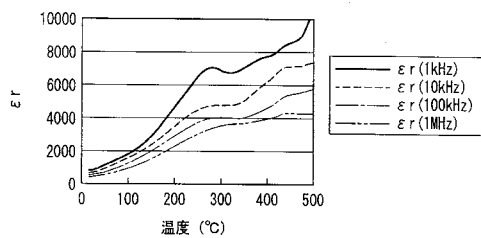
【図 29】



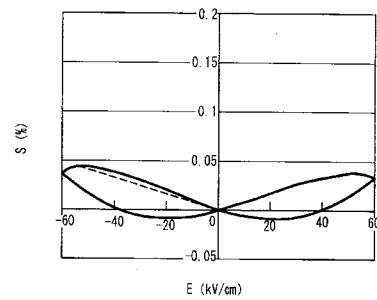
【図 31】



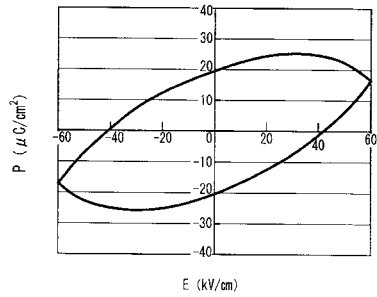
【図 30】



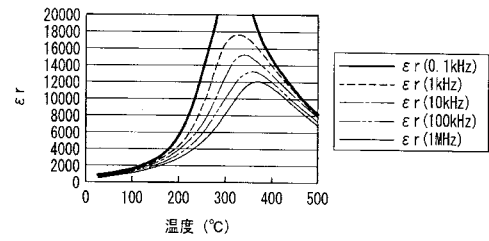
【図 32】



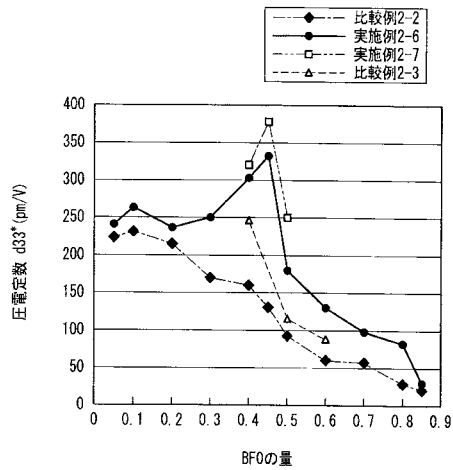
【図 3 3】



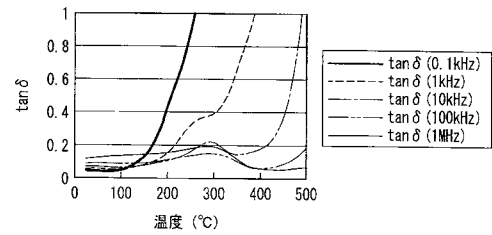
【図 3 5】



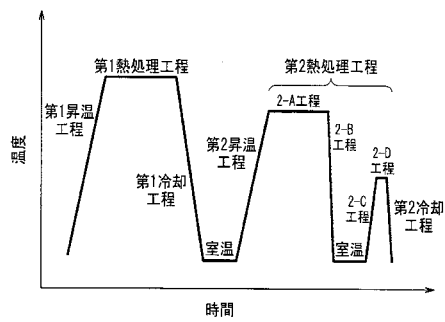
【図 3 4】



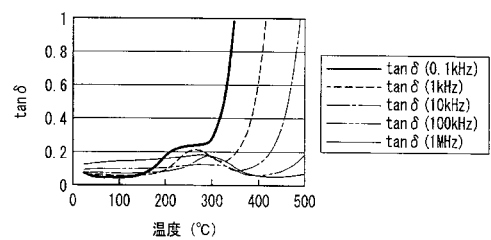
【図 3 6】



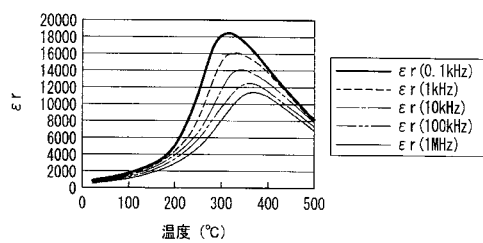
【図 3 7】



【図 3 9】



【図 3 8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
C 0 4 B 35/462 (2006.01)	C 0 4 B	35/462		
C 0 4 B 35/64 (2006.01)	C 0 4 B	35/64		
A 6 1 B 8/14 (2006.01)	A 6 1 B	8/14		
H 0 4 R 31/00 (2006.01)	H 0 4 R	31/00	3 3 0	

(31)優先権主張番号 特願2012-199743(P2012-199743)

(32)優先日 平成24年9月11日(2012.9.11)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

专利名称(译)	无铅压电组合物的制造方法，无铅压电元件的制造方法，超声波探针的制造方法		
公开(公告)号	JP2017178780A	公开(公告)日	2017-10-05
申请号	JP2017089773	申请日	2017-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	峯本尚 和田智志		
发明人	峯本 尚 和田 智志		
IPC分类号	C04B35/01 H01L41/43 H01L41/187 H01L41/09 H01L41/113 C04B35/462 C04B35/64 A61B8/14 H04R31/00		
CPC分类号	H01L41/1878 A61B8/4444 A61B8/4483 A61B8/4494 C04B35/26 C04B35/462 C04B35/475 C04B2235/3201 C04B2235/3206 C04B2235/3208 C04B2235/3234 C04B2235/3236 C04B2235/3239 C04B2235/3251 C04B2235/3258 C04B2235/3262 C04B2235/3274 C04B2235/3275 C04B2235/3279 C04B2235/3287 C04B2235/3298 C04B2235/3418 H01L41/18 H01L41/37 H01L41/43 Y10T29/42		
FI分类号	C04B35/01 H01L41/43 H01L41/187 H01L41/09 H01L41/113 C04B35/462 C04B35/64 A61B8/14 H04R31/00.330		
F-TERM分类号	4C601/EE23 4C601/GB02 4C601/GB41 5D019/FF04 5D019/HH01		
代理人(译)	木曾隆		
优先权	2012115712 2012-05-21 JP 2012115713 2012-05-21 JP 2012199742 2012-09-11 JP 2012199743 2012-09-11 JP		
其他公开文献	JP6402800B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高压电常数的无铅压电组合物和无铅压电元件，其工艺简单，重复性好。 解决方案：本发明是一种制备无铅压电组合物的方法，该无铅压电组合物具有由通式组成式ABO₃表示并具有特定元素组成的钙钛矿结构。该制造方法包括材料制备步骤，第一升温步骤，第一热处理步骤，第一冷却步骤，第二热处理步骤和第二冷却步骤，在第二冷却步骤中冷却速度为0.01至200°C/s。另外，本发明提供一种制造无铅压电元件的方法，超声波探头和图像诊断装置，它们各自基本上包括上述制造无铅压电组合物的方法。 【选择图】无

(19) 日本国特許庁 (JP)		(12) 公開特許公報 (A)		(11) 特許出願公開番号 特開2017-178780 (P2017-178780A)	
				(43) 公開日 平成29年10月5日 (2017. 10. 5)	
(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C O 4 B 35/01 (2006. 01)		C O 4 B 35/01		4 C 6 0 1	
H O 1 L 41/43 (2013. 01)		H O 1 L 41/43		5 D 0 1 9	
H O 1 L 41/187 (2006. 01)		H O 1 L 41/187			
H O 1 L 41/09 (2006. 01)		H O 1 L 41/09			
H O 1 L 41/113 (2006. 01)		H O 1 L 41/113			
		審査請求 有		請求項の数 30 O L (全 46 頁) 最終頁に続く	
(21) 出願番号		特願2017-89773 (P2017-89773)		(71) 出願人 000001270	
(22) 出願日		平成29年4月28日 (2017. 4. 28)		コニカミノルタ株式会社	
(62) 分割の表示		特願2014-516658 (P2014-516658)の分割		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号	
原出願日		平成25年5月16日 (2013. 5. 16)		(74) 代理人 100105050	
(31) 優先権主張番号		特願2012-115712 (P2012-115712)		弁理士 鷲田 公一	
(32) 優先日		平成24年5月21日 (2012. 5. 21)		100155620	
(33) 優先権主張国		日本国 (JP)		弁理士 木曾 孝	
(31) 優先権主張番号		特願2012-115713 (P2012-115713)		(72) 発明者 峯本 尚	
(32) 優先日		平成24年5月21日 (2012. 5. 21)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内	
(33) 優先権主張国		日本国 (JP)		和田 智志	
(31) 優先権主張番号		特願2012-199742 (P2012-199742)		(72) 発明者 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内	
(32) 優先日		平成24年9月11日 (2012. 9. 11)		F ターム (参考) 4C601 EE23 GB02 GB41	
(33) 優先権主張国		日本国 (JP)		5D019 FF04 HH01	
				最終頁に続く	
(54) 【発明の名称】 非鉛圧電組成物の製造方法、非鉛圧電素子の製造方法、超音波プローブの製造方法及び画像診断装置の製造方法					