

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5526422号  
(P5526422)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

|                                 |                       |
|---------------------------------|-----------------------|
| (51) Int.Cl.                    | F I                   |
| <b>C 3 0 B</b> 9/12 (2006.01)   | C 3 0 B 9/12          |
| <b>C 0 4 B</b> 35/462 (2006.01) | C 0 4 B 35/46 J       |
| <b>H 0 1 L</b> 41/18 (2006.01)  | H 0 1 L 41/18 1 0 1 A |
| <b>H 0 1 L</b> 41/187 (2006.01) | H 0 1 L 41/18 1 0 1 J |

請求項の数 2 (全 9 頁)

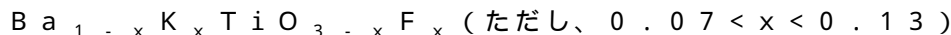
|  |   |
|--|---|
| (21) 出願番号 特願2007-122088 (P2007-122088)   | (73) 特許権者 504155293<br>国立大学法人島根大学<br>島根県松江市西川津町1060 |
| (22) 出願日 平成19年5月7日(2007.5.7)   |   |
| (65) 公開番号 特開2007-326768 (P2007-326768A)  | (74) 代理人 100116861<br>弁理士 田邊 義博                     |
| (43) 公開日 平成19年12月20日(2007.12.20)   |   |
| 審査請求日 平成22年4月30日(2010.4.30)  |   |
| (31) 優先権主張番号 特願2006-130539 (P2006-130539)  | (72) 発明者 秋重 幸邦<br>島根県松江市西川津町3000-7                  |
| (32) 優先日 平成18年5月9日(2006.5.9)   |   |
| (33) 優先権主張国 日本国(JP)  | 審査官 塩谷 領大   |
| (出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成18年度、独立行政法人科学技術振興機構研究成果活用プラザ広島「鉛フリーなBaTiO <sub>3</sub> 系新規圧電材料」委託研究、産業再生法第30条の適用を受けるもの) |   |
| 最終頁に続く   |   |

(54) 【発明の名称】 KFを含有するチタン酸バリウム系結晶の圧電体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

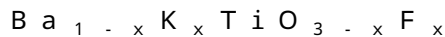
一般式が



として表される組成を有するチタン酸バリウム系結晶の圧電体。

【請求項2】

一般式が



として表され、

xの範囲が  $0.07 < x < 0.13$  であって、20 から35 までの圧電定数  $d_{33}$  が200 [pC/N] をこえるチタン酸バリウム系結晶の圧電体。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、KFを含有するチタン酸バリウム系圧電体に関し、特に、圧電定数  $d_{33}$  が大きく、また室温における比誘電率が大きなチタン酸バリウム系素材に関する。

【背景技術】

【0002】

チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) は強誘電体として知られている。強誘電体は圧電材 20

料として用いることができるので、電子部品材料として広く利用されている。中でも、セラミック系圧電材料としては、チタン酸ジルコニウム酸鉛（PZT）がその圧電定数も大きく、最もよく用いられてきている経緯がある。

【0003】

【特許文献1】特許第3751304号公報

【特許文献2】特開2003-104796号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、PZTは鉛を含むため、環境面への配慮から近年では鉛フリーな圧電材料が求められている。

【0005】

本発明は上記に鑑みてなされたものであって、鉛を含まない新規な強誘電体または圧電定数の大きい新規な圧電体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

請求項1に記載の発明は、一般式が  $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ （ただし、 $0.07 < x < 0.13$ ）として表される組成を有するチタン酸バリウム系結晶の圧電体である。

【0007】

また、請求項2に記載の発明は、一般式が  $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$  として表され、 $x$ の範囲が  $0.07 < x < 0.13$  であって、20 から35 までの圧電定数  $d_{33}$  が  $200 [pC/N]$  をこえるチタン酸バリウム系結晶の圧電体である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、鉛を含まない新規な強誘電体または圧電定数の大きい新規な圧電体を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

<製造>

原料の調整をするにあたり、まず、 $BaCO_3 : TiO_2 = 1 : 2$ （モル比）を混合し、アルミナるつぼに入れ、800 で8時間仮焼きして $CO_2$ を飛ばした。なお、 $BaCO_3$ は関東化学株式会社製の純度99.9%の試薬を9.8769g（0.05mol）用い、 $TiO_2$ はALDRICH社製の純度99.8%の試薬を8.0060g（0.1mol）用いた。

【0010】

続いて、仮焼きにより得られた  $BaTiO_3 + TiO_2$  の混合物にKFをフラックスとしてチタン酸バリウム系結晶を成長させた。すなわち、フラックス法による結晶成長を試みた。なお、 $BaTiO_3 + TiO_2 : KF = 1 : 10$ （モル比）とした。 $BaTiO_3 + TiO_2$ は9.3918g（Ba換算で0.03mol）用い、KFは、メルク株式会社製の純度99%の試薬を17.43g（0.3mol）用いた。

【0011】

結晶成長に際しては、ふた付き白金るつぼを用い、室温から2時間かけて616 まで、その後4時間かけて1073 まで温度を上昇させ、1073 を4時間維持し、その後2時間かけて976 まで冷却し、その後8時間かけて796 まで冷却した。その後制御を解除し、るつぼを室温まで自然冷却した。

【0012】

るつぼの中から、固まったフッ化カリウムと、結晶化しなかったチタン酸バリウムを洗

10

20

30

40

50

い流し、単結晶を取り出した。単結晶の大きさは数ミリ程度であった。

【0013】

以上は、 $BaCO_3 : TiO_2 = 1 : 2$ 、すなわち、 $BaCO_3 + (1 + )TiO_2$ と表現すると  $= 1.0$  の場合であるが、この表記に従って、 $= 0.3, 0.5, 0.7, 1.2$  として原料を配合し、同様な方法で結晶を得た。

【0014】

<評価：組成>

得られた単結晶を、EPM A定量分析したところ、 $= 1.0$  のとき  $Ba_{0.89}K_{0.10}TiO_{2.88}F_{0.13}$  であり、融剤のKFが  $BaTiO_3$  に約  $0.1 \text{ mol}$  取り込まれた結晶であることが確認できた。また、粉末XRD解析をおこなったところ、 $BaTiO_3$  結晶であれば2が  $45^\circ$  付近で二つに分かれるピークが一つであるなど若干の相違が見られるものの、得られた結晶は基本的に  $BaTiO_3$  結晶に極めて近似した構造であることも確認できた(図1参照)。これらの結果から、得られた結晶は、 $BaTiO_3$  のBの一部がKに置換され、電荷の関係からKと等量のOがFに置換された結晶であるといえる。すなわち、この結晶は、一般式を  $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$  として表すことのできるチタン酸バリウム系結晶である。上記の製造工程を経れば、 $x = 0.1$  のチタン酸バリウム  $Ba_{0.9}K_{0.1}TiO_{2.9}F_{0.1}$  を得ることができる。なお、以降ではこの一般式で表される結晶を適宜新結晶と称することとする。

【0015】

$= 0.5$  と  $0.7$  についてのEPM A定量分析結果もあわせて表1に示す。

【表1】

| $\alpha$ | K     | F     | Ba    | Ti    |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| 0.5      | 0.028 | 0.025 | 0.898 | 1.000 |
| 0.7      | 0.073 | 0.069 | 0.840 | 1.000 |
| 1.0      | 0.100 | 0.130 | 0.890 | 1.000 |

表1より、KF濃度  $x$  は の値の約  $1/10$  であることが確認できる。

【0016】

次に、新結晶の物性を評価した。

<評価：誘電率>

新結晶の自然面である(100)面に銀ペーストを塗り、比誘電率 ' の温度依存を測定した。数kHz以上では圧電共振が現れるため、300Hzの低周波における比誘電率を測定した。なお、あわせて誘電損失  $\tan$  も測定した。図2は、新結晶の比誘電率 ' および誘電損失  $\tan$  の測定結果を示したグラフである。なお、図示は省略するが、周波数が30Hz、または、100Hzにおいても、ほぼ同一の曲線が得られた。

【0017】

新結晶の比誘電率 ' は、室温近くの約35 で12000近くのピーク値を有することがわかった。また、 $-53$ 、 $-10$  でも同様のピーク値(相転移点)が観測された。 $BaTiO_3$  の相転移点が  $130$ 、 $-5$ 、 $-90$  であるため、KおよびFの混入により新結晶の高温の相転移点  $T_c$  は約  $100$  低下し、低温の相転移点は約  $40$  上昇したことが確認できた。なお、新結晶の誘電損失  $\tan$  は1%程度であり、良好な強誘電体であることも確認できた。

【0018】

同様に、 $= 0.3, 0.5, 1.2$  についても比誘電率 ' を測定した。結果を図3に示す。図示したように、誘電曲線の  $T_c$  は が大きくなるにつれ徐々に低温側にシフトしていき、 $T_c$  における比誘電率 ' はいったん小さくなり  $= 1.0$  ( $x = 0.10$ )あたりで急激に上昇し、その後再び小さくなっていくことがわかった。

【0019】

図4は、比誘電率の逆数プロットである。常誘電相ではCurie-Weiss則 ' =  $C / (T$

10

20

30

40

50

-  $T_0$ ) が成り立つ(ここで  $C$  は Curie-Weiss 定数、 $T_0$  は常誘電 Curie 温度である)。一般に、一次転移の場合には  $T_0 < T_c$  であり、二次転移では  $T_0 = T_c$  となる。図4の結果が明確に示すように、 $x = 0.3, 0.5$  の場合、 $T_0$  は  $T_c$  より  $20 \sim 30$  低く、一次転移の特徴を表している。一方、 $x = 1.0$  では、 $T_0 = T_c$  となり、二次転移の性質を示すようになる。さらに  $x = 1.2$  では、転移のブロード化が起きており、 $\chi' = C / (T - T_0)^2$  に近似していくことから二次転移からさらに散漫相転移に移行していくことがわかった。以上から、 $x = 1.0$  近傍 ( $x = 0.1$  近傍) での急激な誘電率の上昇は、転移の次数が一次から二次に変化する臨界点近傍での誘電率の振る舞いを反映したものとして理解できることが確認できた。

#### 【0020】

次に、各周波数における比誘電率の温度依存性を測定した結果を図5に示す。周波数は、 $10^2 \text{ Hz}$ 、 $10^4 \text{ Hz}$ 、 $10^6 \text{ Hz}$  である。なお、図5は図3と異なり温度を  $T$  で表記している。また、測定点を各周波数で7点としているので、図3のように精細な曲線とはなっていないが、大きな周波数依存性は特に認められなかった。

#### 【0021】

また、常誘電相 ( $T > T_c$ ) と強誘電相 ( $T < T_c$ ) における比誘電率の周波数依存性を測定した。結果を図6および図7に示す。各温度域で、ほぼフラットであることが確認できた。なお、 $f = 10^5 \text{ Hz}$  でプロットの様子が異なっているが、測定装置である LCR メータを HP 4284 A から HP 4285 A に切り替えているためである。

#### 【0022】

< 評価：圧電定数  $d_{33}$  >

新結晶の圧電定数  $d_{33}$  を  $d_{33}$  メータにより測定した。測定装置は、IACAS 製 XJ-6B  $d_{33} / d_{31}$  Meter を用いた。なお、測定用試料に  $400 \text{ V} \sim 500 \text{ V}$  の電圧を印加した状態で、試料を  $100$  から冷却して分極処理をおこなった。測定結果を図8に示した。グラフからわかるように、新結晶の室温における圧電定数は、 $d_{33} = 300 \text{ pC/N}$  であった。この値は、 $\text{BaTiO}_3$  の室温における値の約6倍であり、PZTの室温における値の  $200 \text{ pC/N}$  よりも大きい。すなわち、新結晶は極めて有望な圧電特性を有することが確認できた。なお、 $35$  までの測定結果を図9に示す。温度が高くなると若干圧電定数が小さくややばらつきも見られるものの、 $d_{33} > 200 \text{ pC/N}$  であり依然として大きな値であることが確認できた。

#### 【0023】

< 評価：DE ヒステリシスループ測定 >

新結晶には、 $T_c = 35$  以下において、強誘電体特有の DE 履歴曲線が観測されたので、新結晶の残留分極  $P_r$  と抗電界  $E_c$  とを測定した。図10は、新結晶の残留分極  $P_r$  と抗電界  $E_c$  のそれぞれの温度依存性を測定した結果を示したグラフである。

#### 【0024】

< 評価： $T_c$  の K 濃度依存 >

図11は、新結晶  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_{3-x}\text{F}_x$  の K の濃度  $x$  を  $0 \sim 0.12$  付近までふったときの転移温度と K 濃度の関係を表した相図である。得られたチタン酸バリウム系結晶は、立方晶、正方晶、斜方晶、菱面体晶と逐次転移をするが、その相転移温度はほぼ KF 濃度に比例して連続的に変化する。高温から二つの転移温度は減少傾向であり、最後の転移温度は増加傾向であることがわかった。したがって、 $x = 0.16 \sim 0.17$  付近でピンチングが起こることが示唆された。なお、KF の置換量を変化させるために、原料中の Ti 量や融剤 KF の量を相対的に変化させて先に示したのと同様な方法により結晶を作成した。なお、それぞれの結晶については EPM A 定量分析して  $x$  を決定している。

#### 【0025】

なお、製造方法の観点からは、次のように表現できる。

< 製造方法 1 >

Ba に対する Ti のモル比が大きくなるように原料を調製し、仮焼きにより実質的に BaO と  $\text{TiO}_2$  のみからなる混合物を生成し、これに、KF を融剤としたフラックス法に

10

20

30

40

50

より請求項 1 または 2 に記載の結晶を得ることを特徴とする圧電体製造方法である。ここで原料はたとえば、 $BaCO_3$  のような化合物であってもよく、仮焼きにより余分な化合物が含まれなくなるのであれば特に限定されない。実質的には、仮焼きにより余分な化合物が含まれなくなることをいう。

【0026】

<製造方法 2>

Ba に対する Ti のモル比が大きくなるように原料を配合する原料配合工程と、KF を融剤としたフラックス法により  $BaTiO_3$  結晶を成長させようとする結晶成長工程と、を含み、Ba の一部が K に置換され、また、O の一部が F に置換された結晶を得ることを特徴とする圧電体製造方法である。換言すれば、Ba よりも Ti のモル比が大きくなるように原料を配合し、KF を融剤としたフラックス法により  $BaTiO_3$  結晶を成長させようとして、Ba の一部が K に置換され、また、O の一部が F に置換されたチタン酸バリウム系結晶を得ることを特徴とする圧電体製造方法である。

10

【0027】

なお、Ba に対する Ti のモル比とは、原料として元素単体を用いるという意味ではなく、それぞれ化合物中に存在する Ba と Ti のモル比をいう。また、Ba の一部が K に置換され、また、O の一部が F に置換され、とは、K の置換量と F の置換量が実測結果として同量であることを厳密に求めることを意図するものではなく、たとえば E P M A により分析した場合、必ずしも K の置換量と F の置換量が同一でなくともよいものも含むことを意味する。

20

【0028】

<製造方法 3>

製造方法 1 または 2 に記載の圧電体製造方法において、原料に  $BaTi_2O_5$  を用いたこと、または、 $BaTiO_3$  と  $TiO_2$  とを用いたことを特徴とする圧電体製造方法である。すなわち、製造方法 3 では、 $BaTiO_3$  結晶を得るには、チタンの含有量が相対的に多いことを意味している。

【0029】

<製造方法 4>

製造方法 1 または 2 に記載の圧電体製造方法において、 $TiO_2$  と BaO とを、そのモル比が  $TiO_2 / BaO > 1$  となるようにして原料を調整したことを特徴とする圧電体製造方法である。すなわち、製造方法 4 では、 $BaTiO_3$  結晶を得るには、チタンの含有量が相対的に多いことを意味している。

30

【0030】

この他、上記圧電体は、一般式が  $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$  として表され、一次から二次へ相転移が移行する  $x = 0.1$  近傍の組成である圧電体である、とも表現できる。ここで、相転移があると種々の物性が変化するが、たとえば、キュリーワイス則による誘電率の二次転移を挙げることができる。

【産業上の利用可能性】

【0031】

本発明によれば、圧電定数  $d_{33}$  の値が常温で P Z T より高く、鉛フリーであるので、コンデンサー材料としてはもとより、広く圧電材料として、インクジェットプリンタのプリンタヘッド、液晶画面のバックライト用の圧電トランスなどにも適用可能である。すなわち、本発明である物質または本発明である製造方法により得られる物質は、強誘電体としても圧電体（または圧電材料）としても使用できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図 1】新結晶の X 線回折パターンを示したグラフである。

【図 2】新結晶の比誘電率  $\epsilon'$  および誘電損失  $\tan \delta$  の温度依存性を示したグラフである。

【図 3】  $\epsilon'$  を変えたときの比誘電率の温度依存性を示した図である。

50

【図4】比誘電率の逆数プロットである

【図5】各周波数における比誘電率の温度依存性を測定した結果を示した図である。

【図6】常誘電相 ( $T > T_c$ ) における比誘電率の周波数依存性を測定した結果を示した図である。

【図7】強誘電相 ( $T < T_c$ ) における比誘電率の周波数依存性を測定した結果を示した図である。

【図8】新結晶の圧電定数  $d_{33}$  の室温付近の値を測定したグラフである。

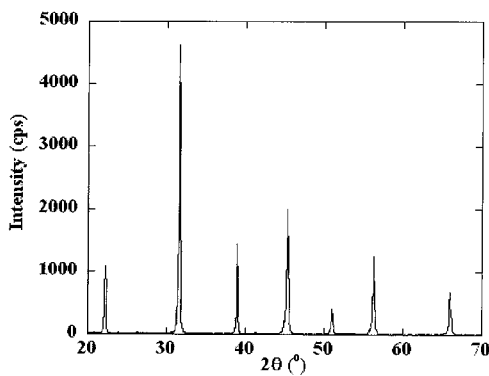
【図9】新結晶の圧電定数  $d_{33}$  の室温付近の値を測定したグラフである。

【図10】新結晶の残留分極  $P_r$  と抗電界  $E_c$  のそれぞれの温度依存性を測定した結果を示したグラフである。

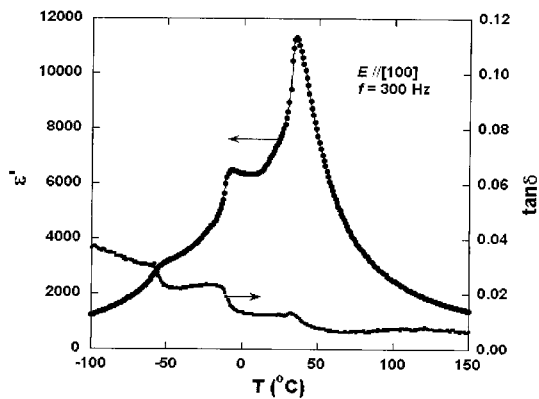
【図11】新結晶の  $x$  を  $0 \sim 0.12$  付近までふったときの転移温度と  $K$  濃度の関係を表した相図である。

10

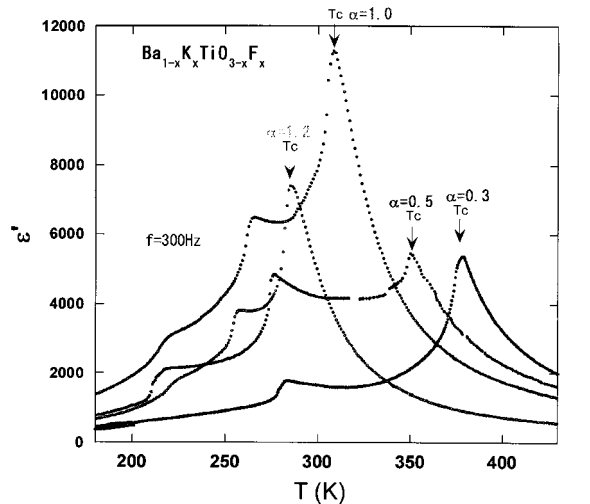
【図1】



【図2】

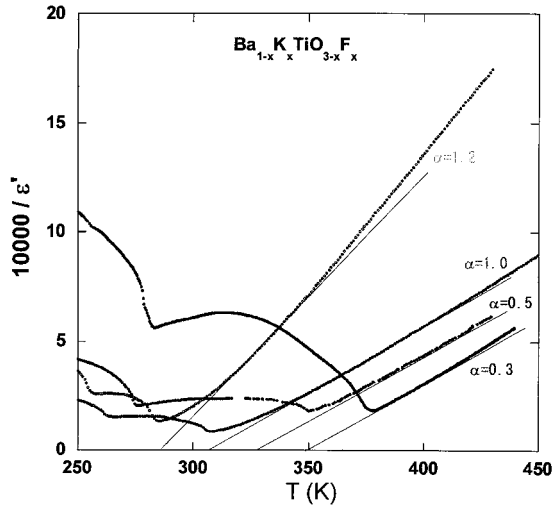


【図3】



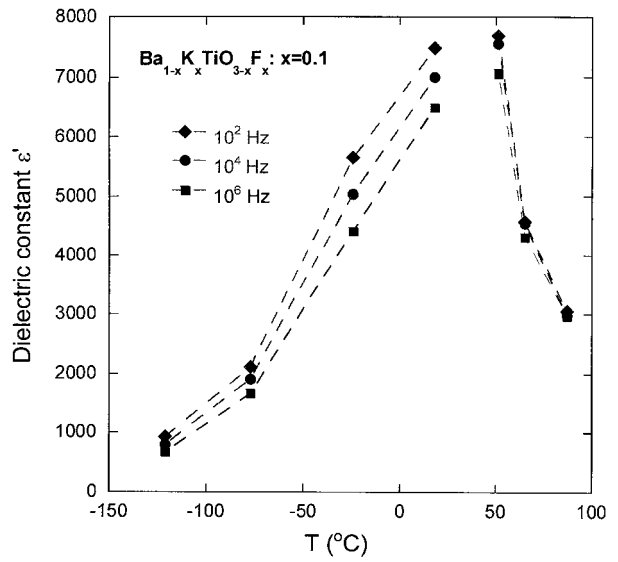
誘電率の温度依存、仕込み量  $\alpha$  による違い

【 図 4 】

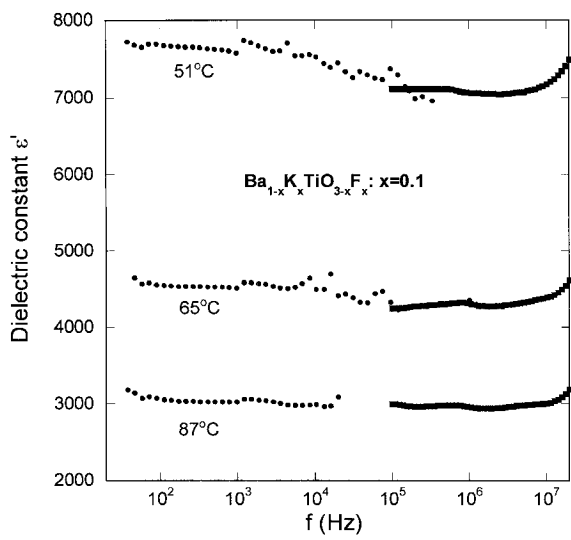


誘電率の逆数の温度依存、仕込み量  $\alpha$  による違い

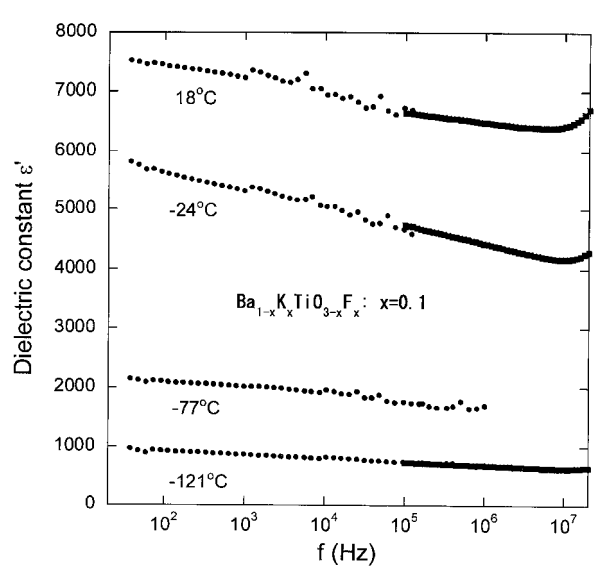
【 図 5 】



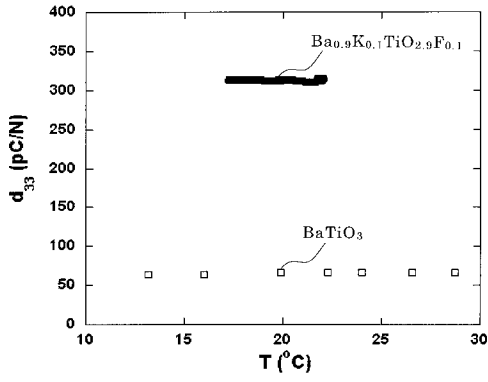
【 図 6 】



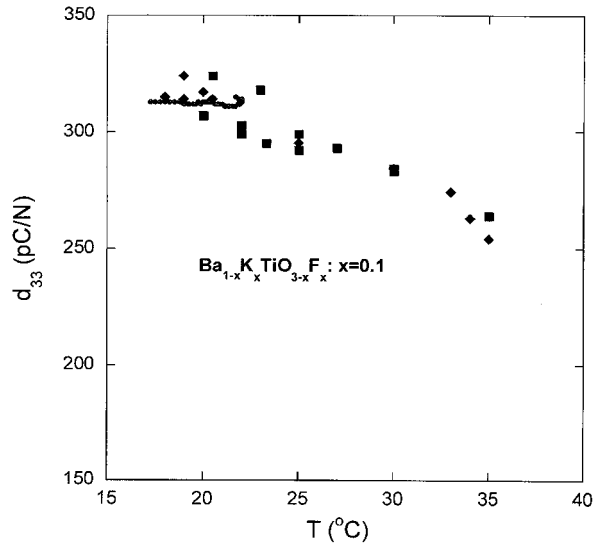
【 図 7 】



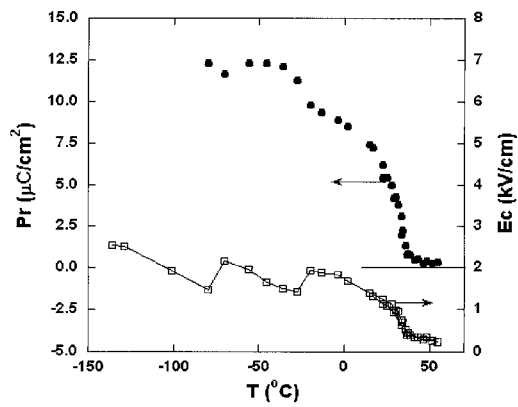
【 8 】



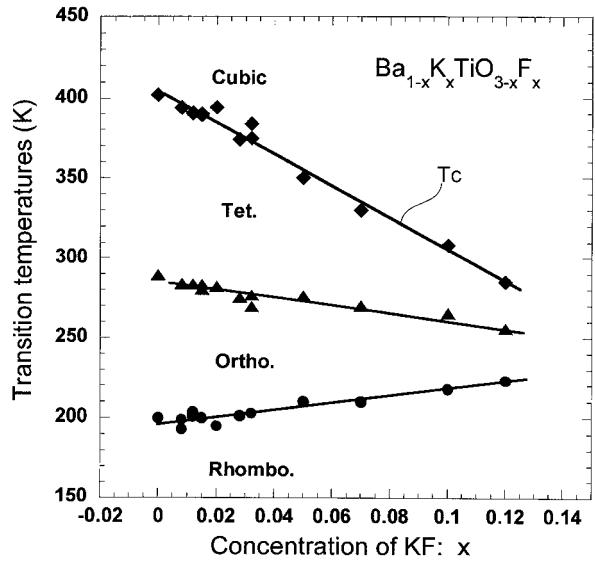
【 9 】



【 10 】



【 11 】





---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表昭63-503456(JP,A)

特公昭48-043715(JP,B1)

特開昭47-026690(JP,A)

Jean RAVEZ, Crystalline network influence on the variation of  $T_c$  with the F-O substitution rate in oxyfluorides derived from octahedral-type ferroelectric oxides, Comptes Rendus de L'Academie des Sciences, Serie IIc: Chimie, 1999年, (1999), 2(7-8), 415-419

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 9/12

C04B 35/462

H01L 41/18

H01L 41/187