



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월13일

(11) 등록번호 10-1726962

(24) 등록일자 2017년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 41/187 (2006.01) C01G 23/04 (2006.01)

H01L 41/39 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01L 41/187 (2013.01)

C01G 23/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7013548

(22) 출원일자(국제) 2013년10월23일

심사청구일자 2015년05월22일

(85) 번역문제출일자 2015년05월22일

(65) 공개번호 10-2015-0080541

(43) 공개일자 2015년07월09일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/079475

(87) 국제공개번호 WO 2014/069549

국제공개일자 2014년05월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-242782 2012년11월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

EP00734031 A2

KR1020090015146 A

KR1020130120504 A

WO2012070667 A1

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이사

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고

(72) 발명자

우에바야시 아키라

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논 가부시끼가이사 내

사이트 히로시

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논 가부시끼가이사 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 노영철

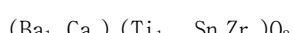
(54) 발명의 명칭 압전 재료, 압전 소자 및 전자 기기

**(57) 요약**

넓은 작동 온도 범위에서 높고 안정한 압전 상수 및 기계적 품질 계수를 갖는 납을 함유하지 않는 압전 재료를 제공한다.

압전 재료는 하기 화학식 1의 페로브스카이트형 금속 산화물로 주로 구성되며, 상기 금속 산화물에는 망간이 혼입되어 있고, 상기 Mn 함량은 상기 금속 산화물 100 중량부 당 금속 기준으로 0.12 중량부 이상 0.40 중량부 이하이다.

&lt;화학식 1&gt;



(1.00 ≤ a ≤ 1.01, 0.125 ≤ x ≤ 0.300, 0 &lt; y ≤ 0.020, 및 0.041 ≤ z ≤ 0.069)

(52) CPC특허분류

*H01L 41/39* (2013.01)

*C04B 2235/3236* (2013.01)

*C04B 2235/3248* (2013.01)

(72) 발명자

**오시마 가나코**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메

30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**하야시 줌페이**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메

30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

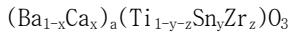
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

화학식 1을 갖는 페로브스카이트형 금속 산화물 및 Mn 성분을 포함하며, 상기 Mn의 함량은 상기 금속 산화물 100 중량부 당 금속 기준으로 0.12 중량부 이상 0.40 중량부 이하인 압전 재료.

<화학식 1>



( $1.00 \leq a \leq 1.01$ ,  $0.125 \leq x \leq 0.300$ ,  $0 < y \leq 0.020$ , 및  $0.041 \leq z \leq 0.069$ )

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서의 z가  $-2y + 0.100$  이하인 압전 재료.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,  $-25^{\circ}\text{C}$  내지  $100^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 구조 상 전이 온도를 갖지 않는 압전 재료.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,  $1 \mu\text{m}$  이상  $10 \mu\text{m}$  이하의 평균 원 상당 직경을 갖는 결정립을 함유하는 압전 재료.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 93% 이상 100% 이하의 상대 밀도를 갖는 압전 재료.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 압전 재료 100 중량부가 부성분으로서 금속 기준으로 0.10 중량부 이하의 Mg 를 함유하는 것인 압전 재료.

#### 청구항 7

제1 전극; 압전 재료; 및 제2 전극을 포함하며, 상기 압전 재료는 제1항에 따른 압전 재료인 압전 소자.

#### 청구항 8

서로 위아래로 교대로 적층된 압전 재료 층과 전극 층을 포함하며, 상기 전극 층은 내부 전극을 포함하고, 상기 압전 재료 층은 제1항에 따른 압전 재료로 형성된 것인 적층 압전 소자.

#### 청구항 9

액실; 및 상기 액실과 연통하는 토출구를 포함하며, 상기 액실은 제7항에 따른 압전 소자 또는 제8항에 따른 적층 압전 소자를 포함하는 진동 유닛을 갖는 것인 액체 토출 헤드.

#### 청구항 10

피전사 매체를 위한 마운팅부; 및 제9항에 따른 액체 토출 헤드를 포함하는 액체 토출 장치.

#### 청구항 11

제7항에 따른 압전 소자 또는 제8항에 따른 적층 압전 소자를 포함하는 진동 부재; 및 상기 진동 부재와 접촉하는 이동체를 포함하는 초음파 모터.

#### 청구항 12

제11항에 따른 초음파 모터를 포함하는 구동 유닛을 포함하는 광학 장치.

### 청구항 13

제7항에 따른 압전 소자 또는 제8항에 따른 적층 압전 소자를 포함하는 진동 부재를 포함하는 진동 장치.

### 청구항 14

진동판 상에 배치된 제13항에 따른 진동 장치를 포함하는 진동 유닛을 포함하는 먼지 제거 장치.

### 청구항 15

제14항에 따른 먼지 제거 장치; 및 활상 소자 유닛을 포함하며, 상기 먼지 제거 장치는 상기 활상 소자 유닛의 수광면 상에 진동판을 포함하는 것인 활상 장치.

### 청구항 16

제7항에 따른 압전 소자 또는 제8항에 따른 적층 압전 소자를 포함하는 압전 음향 부품을 포함하는 전자 기기.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 압전 재료, 보다 특히 납을 함유하지 않는 압전 재료에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 각각 상기 압전 재료를 포함하는 압전 소자, 적층 압전 소자, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 장치, 진동 장치, 먼지 제거 장치, 활상 장치 및 전자 기기에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

일반적으로, 압전 재료는 티타늄산지르콘산납 (이하 "PZT"로 지칭됨)과 같은  $ABO_3$  페로브스카이트형 금속 산화물이다. 그러나, PZT는 A 사이트 원소로서 납을 함유하며, 그의 환경에 대한 영향이 문제시 되고 있다. 이로 인해, 납을 함유하지 않는 페로브스카이트형 금속 산화물의 압전 재료가 요구되고 있다.

[0003]

납을 함유하지 않는 페로브스카이트형 금속 산화물의 하나의 공지된 압전 재료는 티타늄산바륨이다. 티타늄산바륨의 특징을 개선하기 위하여, 티타늄산바륨 기재의 재료가 개발되고 있다. 특허문현 1 및 비특허문현 1에는 티타늄산바륨의 A 사이트가 Ca에 의해 부분적으로 치환되고 B 사이트가 Zr에 의해 부분적으로 치환된, 향상된 압전 특성을 갖는 재료가 개시되어 있다. 그러나, 이들 재료는 불리하게는 큐리 온도가 80°C 이하만큼 낮고, 따라서 여름철 차 안 등 고온 환경 하에서 탈분극 및 압전 특성의 열화가 일어난다. 또한, 낮은 기계적 품질 계수 때문에, 교류 전압의 인가 시, 이들 재료는 불리하게는 탈분극이 일어난다.

[0004]

특허문현 2 및 비특허문현 2에는 티타늄산바륨의 A 사이트가 Ca에 의해 부분적으로 치환되고 Mn, Fe 또는 Cu가 첨가된 재료가 개시되어 있다. 이들 재료는, 티타늄산바륨보다 높은 기계적 품질 계수를 갖지만, 불리하게는 불량한 압전 특성을 갖는다.

### 선행기술문현

#### 특허문현

[0005]

(특허문현 0001) 일본 특허 공개 제2009-215111호

(특허문현 0002) 일본 특허 공개 제2010-120835호

#### 비특허문현

[0006]

(비특허문현 0001) Journal of Applied Physics, 2011, 109, 054110-1 to 054110-6

(비특허문현 0002) Japanese Journal of Applied Physics, 2010, vol. 49, 09MD03-1 to 09MD03-4

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 문제를 해결하는 것으로, 넓은 작동 온도 범위에서 높고 안정한 압전 상수 및 기계적 품질 계수를 갖는 납을 함유하지 않는 압전 재료를 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 각각 상기 압전 재료를 포함하는 압전 소자, 적층 압전 소자, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 장치, 진동 장치, 먼지 제거 장치, 활상 장치 및 전자 기기를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 한 측면에 따른 압전 재료는 하기 화학식 1을 갖는 페로브스카이트형 금속 산화물로 주로 구성되며, 상기 금속 산화물에는 망간이 혼입되어 있고, 상기 Mn 함량은 상기 금속 산화물 100 중량부 당 금속 기준으로 0.12 중량부 이상 0.40 중량부 이하이다.

[0010] <화학식 1>

[0011]  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$

[0012] ( $1.00 \leq a \leq 1.01$ ,  $0.125 \leq x \leq 0.300$ ,  $0 < y \leq 0.020$ , 및  $0.041 \leq z \leq 0.069$ )

[0013] 본 발명의 한 측면에 따른 압전 소자는 제1 전극, 압전 재료 및 제2 전극을 포함하며, 여기서 압전 재료는 상기 기재된 압전 재료이다.

[0014] 본 발명의 한 측면에 따른 적층 압전 소자는 서로 위아래로 교대로 적층된 압전 재료 층과 전극 층을 포함한다. 전극 층은 내부 전극을 포함한다. 압전 재료 층은 상기 기재된 압전 재료로 형성된다.

[0015] 본 발명의 한 측면에 따른 액체 토출 헤드는 액실 및 상기 액실과 연통하는 토출구를 포함한다. 액실은 상기 기재된 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동 유닛을 갖는다.

[0016] 본 발명의 한 측면에 따른 액체 토출 장치는 피전사 매체를 위한 마운팅부 및 상기 기재된 액체 토출 헤드를 포함한다.

[0017] 본 발명의 한 측면에 따른 초음파 모터는 진동 부재 및 상기 진동 부재와 접촉하는 이동체를 포함한다. 진동 부재는 상기 기재된 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함한다.

[0018] 본 발명의 한 측면에 따른 광학 장치는 상기 기재된 초음파 모터를 포함하는 구동 유닛을 포함한다.

[0019] 본 발명의 한 측면에 따른 진동 장치는 상기 기재된 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동 부재를 포함한다.

[0020] 본 발명의 한 측면에 따른 먼지 제거 장치는 상기 기재된 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동 부재를 포함한다.

[0021] 본 발명의 한 측면에 따른 활상 장치는 상기 기재된 먼지 제거 장치 및 활상 소자 유닛을 포함하며, 상기 먼지 제거 장치는 상기 활상 소자 유닛의 수광면 상에 진동 부재를 포함한다.

[0022] 본 발명의 한 측면에 따른 전자 기기는, 상기 기재된 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 압전 음향 부품을 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자의 개략도이다.

도 2의 (a)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 적층 압전 소자의 개략적인 단면도이다. 도 2의 (b)는 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 적층 압전 소자의 개략적인 단면도이다.

도 3의 (a)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 액체 토출 헤드의 개략도이다. 도 3의 (b)는 도 3의 (a)에 도시된 액체 토출 헤드의 개략적인 사시도이다.

도 4는 본 발명의 한 실시양태에 따른 액체 토출 장치의 개략도이다.

도 5는 본 발명의 한 실시양태에 따른 액체 토출 장치의 개략도이다.

도 6의 (a)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 초음파 모터의 개략도이다. 도 6의 (b)는 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 초음파 모터의 개략도이다.

도 7의 (a) 및 (b)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 광학 장치의 개략도이다.

도 8은 본 발명의 한 실시양태에 따른 광학 장치의 개략도이다.

도 9의 (a) 및 (b)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 진동 장치를 포함하는 먼지 제거 장치의 개략도이다.

도 10의 (a)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 먼지 제거 장치의 압전 소자의 개략적인 사시도이다. 도 10의 (b)는 도 10의 (a)에 도시된 압전 소자의 측면도이다. 도 10의 (c)는 도 10의 (a)에 도시된 압전 소자의 개략적인 사시도이다.

도 11의 (a) 및 (b)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 먼지 제거 장치의 진동 원리를 도시하는 개략도이다.

도 12는 본 발명의 한 실시양태에 따른 활상 장치의 개략도이다.

도 13은 본 발명의 한 실시양태에 따른 활상 장치의 개략도이다.

도 14는 본 발명의 한 실시양태에 따른 전자 기기의 개략도이다.

도 15는 본 발명의 실시예 1 내지 23 및 비교 실시예 1 내지 7에 따른 압전 재료의 y 값과 z 값 사이의 관계를 도시하는 상 평형도이다. 점선에 의해 둘러싸인 y 값 및 z 값은 청구항 1의 범위 내에 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024]

이하, 본 발명의 한 실시양태를 설명할 것이다.

[0025]

본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료는 하기 화학식 1을 갖는 페로브스카이트형 금속 산화물로 주로 구성되며, 상기 금속 산화물에는 망간이 혼입되어 있고, 상기 Mn 함량은 상기 금속 산화물 100 중량부 당 금속 기준으로 0.12 중량부 이상 0.40 중량부 이하이다.

[0026]

<화학식 1>

[0027]

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$

[0028]

$(1.00 \leq a \leq 1.01, 0.125 \leq x \leq 0.300, 0 < y \leq 0.020, \text{ 및 } 0.041 \leq z \leq 0.069)$

[0029]

(페로브스카이트 금속 산화물)

[0030]

본원에 사용되는 용어 "페로브스카이트형 금속 산화물"이란, 문헌 [Iwanami Rikagaku Jiten, 5th edition (Iwanami Shoten, published on February 20, 1998)]에 기재된 바와 같이, 이상적으로는 입방정 구조인 페로브스카이트 구조를 갖는 금속 산화물을 지칭한다. 페로브스카이트 구조를 갖는 금속 산화물은 일반적으로 화학식  $\text{ABO}_3$ 으로 표현된다. 페로브스카이트형 금속 산화물에서, 원소 A 및 B는 이온 형태로 각각 A 사이트 및 B 사이트라고 지칭되는 단위 격자의 특정한 위치를 차지한다. 입방정계의 단위 격자의 경우, 원소 A는 입방체의 정점을 차지하고, 원소 B는 입방체의 체심 위치를 차지한다. 원소 O는 산소 음이온으로서 입방체의 면심 위치를 차지한다.

[0031]

상기 화학식 1을 갖는 금속 산화물에서, A 사이트에서의 금속 원소는 Ba 및 Ca이고, B 사이트에서의 금속 원소는 Ti, Zr 및 Sn이다. 일부의 Ba 및 Ca가 B 사이트를 차지할 수 있다. 마찬가지로, 일부의 Ti 및 Zr가 A 사이트를 차지할 수 있다. 그러나, Sn은 이것이 압전 특성을 손상시키기 때문에 A 사이트를 차지하지 않아야 한다.

[0032]

상기 화학식 1에서, B 사이트의 원소 대 원소 O의 몰비는 1:3이지만, 몰비의 약간의 변동 (예를 들어, 1.00:2.94 내지 1.00:3.06)은 본 발명의 범위 내에 있으며, 단 금속 산화물은 주요 상으로서 페로브스카이트 구조를 갖는다.

[0033]

금속 산화물의 페로브스카이트 구조는 X선 회절 또는 전자선 회절을 사용한 구조 분석에 의해 결정할 수 있다.

[0034]

본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료는 세라믹, 분체, 단결정, 막 또는 슬러리 등의 임의의 형태를 가질 수

있다. 본원에 사용되는 용어 "세라믹"은 결정립의 응집체 (또한 벌크라고도 지칭함), 즉 기본 성분으로서 금속 산화물을 함유하고 열 처리에 의해 소결된 다결정질 재료를 지칭한다. 용어 "세라믹"은 소결 후 가공된 세라믹을 또한 포함한다.

[0035] (압전 재료의 주성분)

본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료에서, B 사이트에서의 Ti, Zr 및 Sn의 몰 수에 대한 A 사이트에서의 Ba 및 Ca의 몰 수의 비를 나타내는 화학식 1에서의 값  $a$ 는  $1.00 \leq a \leq 1.01$  범위이다. 1.00 미만의 값  $a$ 는 이상 입성장 및 재료의 기계적 강도의 저하를 초래하는 경향이 있다. 1.01 초과의 값  $a$ 는 지나치게 높은 입성장 온도를 초래하고, 일반적인 소성로에서 재료를 소결할 수 없게 된다. 어구 "재료를 소결할 수 없게 된다"는 압전 재료가 낮은 밀도를 갖거나 많은 세공 및 결함을 함유함을 의미한다. 값  $a$ 는 바람직하게는  $1.004 \leq a \leq 1.009$  범위이다.

[0037] A 사이트에서의 Ca의 몰비를 나타내는 화학식 1의 값  $x$ 는  $0.125 \leq x \leq 0.300$  범위이다. 0.125 미만의 값  $x$ 는 작동 온도에서 구조 상 전이를 초래하고, 이로 인해 내구성에 악영향을 미친다. 0.300 초과의 값  $x$ 는 감소된 압전 특성을 초래한다. 값  $x$ 는 바람직하게는  $0.155 \leq x \leq 0.240$  범위이다.

[0038] B 사이트에서의 Zr의 몰비를 나타내는 화학식 1의 값  $z$ 는  $0.041 \leq z \leq 0.069$  범위이다. 0.041 미만의 값  $z$ 는 감소된 압전 특성을 초래한다. 0.069 초과의 값  $z$ 는  $100^{\circ}\text{C}$  미만의 낮은 퀴리 온도 ( $T_c$ ) 및 고온에서의 감소된 압전 특성을 초래한다.

[0039] B 사이트에서의 Sn의 몰비를 나타내는 화학식 1의 값  $y$ 는  $0 < y \leq 0.020$  범위이다. 0.020 초과의 값  $y$ 는  $100^{\circ}\text{C}$  미만의 낮은 퀴리 온도 ( $T_c$ ) 및 고온에서의 감소된 압전 특성을 초래한다. 값  $y$ 는 바람직하게는  $0.005 \leq y \leq 0.020$  범위이다.

[0040] B 사이트에서의 Zr의 몰비  $z$ 와 Sn의 몰비  $y$ 는 관계식  $z \leq -2y + 0.100$ 을 만족할 수 있다.  $z > -2y + 0.100$ 은  $105^{\circ}\text{C}$  미만의 낮은 퀴리 온도 ( $T_c$ ) 및 고온에서의 감소된 압전 특성을 초래할 수 있다.

[0041] 본원에 사용되는 용어 "퀴리 온도 ( $T_c$ )"는 재료의 강유전성이 소실되는 온도를 지칭한다. 일반적으로, 퀴리 온도 이상에서는 압전 재료의 압전 특성도 또한 소실된다. 퀴리 온도는 강유전성이 소실되는 온도를 직접 측정하거나 상대 유전율이 미소 교류 전계에서 그의 최대에 도달하는 온도를 측정함으로써 결정할 수 있다.

[0042] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료의 조성은 임의의 방법에 의해, 예컨대 X선 형광 분광분석, ICP 분광분석, 또는 원자 흡수 분광측정에 의해 결정할 수 있다. 압전 재료의 원소의 중량비 및 조성비는 상기 방법 중 임의의 것을 사용하여 결정할 수 있다.

[0043] 본 발명의 한 실시양태의 따른 압전 재료의 Mn 함량은 상기 금속 산화물 100 중량부 당 금속 기준으로 0.12 중량부 이상 0.40 중량부 이하이다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료의 Mn 함량이 이 범위에 있을 때, 압전 재료는 향상된 절연 특성 및 기계적 품질 계수를 갖는다. 용어 "기계적 품질 계수"는 압전 재료를 진동자로서 평가했을 때에 진동에 의한 탄성 손실을 나타내는 계수를 지칭한다. 기계적 품질 계수는 임피던스 측정에서의 공진 곡선의 첨예도로서 관찰된다. 따라서, 기계적 품질 계수는 진동자의 공진의 첨예도를 나타내는 계수이다. 절연 특성이나 기계적 품질 계수의 향상은, 상기 압전 재료를 압전 소자로서 전압을 인가해 구동시켰을 때에, 압전 소자의 장기 신뢰성을 보장한다.

[0044] Mn 함량과 관련하여 본원에 사용되는 용어 "금속 기준"이란 산화물 기준으로 화학식 1을 갖는 금속 산화물의 구성 원소 100 중량부에 대한 Mn 금속의 중량비를 지칭하며, 이는 예를 들어 X선 형광 분광분석 (XRF), ICP 분광분석, 또는 원자 흡수 분광측정에 의해 측정된 압전 재료의 Ba, Ca, Ti, Zr, Mg 및 Mn의 양으로부터 계산된다. 0.12 중량부 미만의 Mn 함량은 400 미만만큼 낮은 기계적 품질 계수를 초래한다. 낮은 기계적 품질 계수는, 상기 압전 재료로 제조된 압전 소자가 공진 장치로서 작동할 때, 매우 높은 전력 소비를 초래한다. 공진 소자에 사용하기 위한 압전 재료의 기계적 품질 계수는 바람직하게는 800 이상, 보다 바람직하게는 1000 이상이다. 이 범위에서는, 실제 작동 시 전력 소비가 현저히 증가하지 않는다. 0.40 중량부 초과의 Mn 함량은 압전 특성에 기여하지 않는 육방정 구조를 갖는 결정의 존재로 인해 현저히 감소된 압전 특성을 초래한다. Mn 함량은 바람직하게는 화학식 1을 갖는 금속 산화물 100 중량부 당 금속 기준으로 0.18 중량부 이상 0.40 중량부 이하이다. Mn은 B 사이트만을 차지할 수 있다. Mn은 4+의 원자가를 가질 수 있다. 일반적으로 Mn은 4+, 2+, 또는 3+의 원자가를 가질 수 있다. 결정 중에 전도 전자가 존재하는 경우 (예를 들어 결정 중에 산소 공공(oxygen vacancy)이 존재하는 경우나, A 사이트를 차지하는 공여 원소가 존재하는 경우), 4+의 원자가를 갖는 Mn이 그의

원자가를 3+ 또는 2+로 감소시킴으로써 전도 전자를 포획하고 절연 저항을 향상시킬 수 있다. 이온 반경의 관점에서도, 4+의 원자가를 갖는 Mn이 B 사이트의 주성분 Ti를 용이하게 치환할 수 있다.

[0045] 4+ 미만, 예컨대 2+의 원자가를 갖는 Mn은 수용자로서 작용한다. 페로브스카이트 결정 중에 수용자로서의 Mn의 존재는, 결정 중에 홀 또는 산소 공공의 형성을 초래한다.

[0046] 압전 재료 내의 대부분의 Mn이 2+ 또는 3+의 원자가를 갖는 경우, 홀은 산소 공공 단독으로는 보상될 수 없고, 절연 저항이 저하된다. 따라서 Mn은 대부분은 4+의 원자가를 가질 수 있다. 적은 비율의 Mn이 4+ 미만의 원자가를 갖고, 수용자로서 페로브스카이트 구조의 B 사이트를 차지하거나, 산소 공공을 형성할 수 있다. 2+ 또는 3+의 원자가를 갖는 Mn 및 산소 공공은 결함 쌍극자를 형성하고, 이로 인해 압전 재료의 기계적 품질 계수를 향상시킬 수 있다.

[0047] (Mg 함량)

[0048] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료는 상기 압전 재료 100 중량부 당 금속 기준으로 0.10 중량부 이하의 Mg를 부성분으로서 함유할 수 있다. 상기 범위 내의 Mg 함량을 갖는 압전 재료는 향상된 기계적 품질 계수를 갖는다.

[0049] Mg 함량과 관련하여 본원에 사용되는 용어 "금속 기준"이란 산화물 기준으로 화학식 1을 갖는 금속 산화물의 구성 원소 100 중량부에 대한 Mg 금속의 중량비를 지칭하며, 이는 예를 들어 X선 형광 분광분석 (XRF), ICP 분광분석, 또는 원자 흡수 분광측정에 의해 측정된 압전 재료의 Ba, Ca, Ti, Zr, Mn 및 Mg의 양으로부터 계산된다.

[0050] 0.10 중량부 초과의 Mg 함량은 600 미만만큼 낮은 기계적 품질 계수를 초래한다. 낮은 기계적 품질 계수는, 상기 압전 재료로 제조된 압전 소자가 공진 장치로서 작동할 때, 매우 높은 전력 소비를 초래한다. 기계적 품질 계수는 바람직하게는 800 이상, 보다 바람직하게는 1000 이상이다. 기계적 품질 계수를 향상시키기 위해, Mg 함량은 0.05 중량부 이하일 수 있다.

[0051] Mg는 Mg 성분으로서 압전 재료에 함유될 수 있으며, 금속 Mg에 한정되지 않는다. 예를 들어, Mg는 페로브스카이트 구조의 A 사이트 또는 B 사이트 내에 고용될 수 있거나 입계에 함유되어 있을 수 있다. 압전 재료는 금속, 이온, 산화물, 금속염 또는 치료 등으로 Mg 성분을 함유할 수 있다.

[0052] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료는, 화학식 1을 갖는 금속 산화물, Mn, 및 Mg 이외의 성분 (이하 부성분으로 지칭함)을 특성의 변동 없이 함유할 수 있다. 부성분의 양은 화학식 1을 갖는 금속 산화물 100 중량부 당 1.2 중량부 이하일 수 있다. 1.2 중량부 초과의 부성분은 압전 재료의 감소된 압전 특성이나 절연 특성을 초래할 수 있다. Ba, Ca, Ti, Sn, Zr, Mn 및 Mg 이외의 부성분의 금속 원소의 양은 압전 재료 100 중량부 당 산화물 기준으로 1.0 중량부 이하 또는 금속 기준으로 0.9 중량부 이하일 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "금속 원소"는 Si, Ge 및 Sb와 같은 반금속 원소를 포함한다. Ba, Ca, Ti, Sn, Zr, Mn 및 Mg 이외의 부성분의 금속 원소의 양이 압전 재료 100 중량부 당 산화물 기준으로 1.0 중량부 초과 또는 금속 기준으로 0.9 중량부 초과이면, 이는 압전 재료의 현저히 감소된 압전 특성 또는 절연 특성을 초래할 수 있다. 부성분 중 Li, Na 및 Al 원소의 총량은 압전 재료 100 중량부 당 금속 기준으로 0.5 중량부 이하일 수 있다. 부성분 중 Li, Na 및 Al 원소의 총량이 압전 재료 100 중량부 당 금속 기준으로 0.5 중량부 초과이면, 이는 불충분한 소결을 초래할 수 있다. 부성분 중 Y 및 V 원소의 총량은 압전 재료 100 중량부 당 금속 기준으로 0.2 중량부 이하일 수 있다. 부성분 중 Y 및 V 원소의 총량이 압전 재료 100 중량부 당 금속 기준으로 0.2 중량부 초과이면, 분극 처리가 어려워질 수 있다.

[0053] 상기 부성분은 Si 또는 Cu와 같은 소결 보조제일 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료는 Ba 및 Ca의 시판 원료 중에 불가피하게 함유된 Sr을 함유할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료는 또한 Ti의 시판 원료 중에 불가피하게 함유된 Nb, 및 Zr의 시판 원료 중에 불가피하게 함유된 Hf를 함유할 수 있다.

[0054] 상기 부성분의 중량부는 X선 형광 분광분석 (XRF), ICP 분광분석, 또는 원자 흡수 분광측정 등의 임의의 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0055] (상 전이 온도)

[0056] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료는, -25°C에서 100°C의 범위에 구조 상 전이 온도를 갖지 않을 수 있다.

[0057] 일반적으로 알려져 있는 티타늄산바륨은, 대략 17°C의 사방정으로부터 정방정으로의 전이 온도 (이하,  $T_{o \rightarrow t}$ 라고 지칭함) 및 대략 5°C의 정방정으로부터 사방정으로의 전이 온도( $T_{t \rightarrow o}$ )를 갖는다. 이 결정 구조의 전이 온도를 구조 상 전이 온도라고 지칭한다. 주위의 온도 변화로 인해, 이 구조 상 전이 온도를 반복적으로 통과하면, 암전 재료는 단위 격자 체적과 분극 축 방향의 반복적인 변동으로 인해 점차 탈분극될 수 있고, 감소된 암전 특성을 초래한다. 따라서, 티타늄산바륨은 넓은 온도 범위에서의 사용이 어렵다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 암전 재료는 -25°C 미만의  $T_{o \rightarrow t}$ 를 갖고, 상기 기재된 과제를 갖지 않다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 암전 재료는 100°C 초과의 정방정으로부터 입방정으로의 전이를 위한 퀴리 온도 ( $T_c$ )를 가지고 여름철 차 안에서와 같은 80°C의 과도하게 높은 온도에서도 암전성을 유지할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 암전 재료는 -25°C 내지 100°C 범위의 온도에서 정방정 구조를 유지하고 높은 기계적 품질 계수를 유지할 수 있다. 또한, 상기 암전 재료는 비교적 낮은 기계적 품질 계수를 갖는 사방정 영역에서의 그의 사용을 피할 수 있다. 따라서, 암전 재료는 넓은 작동 온도 범위에서 높고 안정한 암전 상수 및 기계적 품질 계수를 가질 수 있다.

[0058] (입경)

[0059] 본 발명의 한 실시양태에 따른 암전 재료의 결정립의 평균 원 상당 직경은 1  $\mu\text{m}$  이상 10  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 암전 재료는, 평균 원 상당 직경이 이 범위인 경우, 만족스러운 암전 특성 및 기계적 강도를 가질 수 있다. 1  $\mu\text{m}$  미만의 평균 원 상당 직경은 감소된 암전 특성을 초래할 수 있다. 10  $\mu\text{m}$  초과의 평균 원 상당 직경은 감소된 기계적 강도를 초래할 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "원 상당 직경"은 현미경 관찰에서 일반적으로 지칭되는 "투영 면적 원 상당 직경"을 지칭하며, 결정립의 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 완전한 원의 직경을 지칭한다. 본 발명에서, 원 상당 직경은 임의의 방법에 의해 측정할 수 있다. 예를 들어 원 상당 직경은 암전 재료의 표면을 편광 현미경 또는 주사 전자 현미경으로 촬영하여 얻은 화상을 화상 처리하여 결정할 수 있다. 최적의 배율은 측정하고자 하는 입경에 의존하므로, 입경에 따라 광학 현미경 또는 전자 현미경을 선택할 수 있다. 재료 표면보다는 연마면 또는 단면의 화상으로부터 원 상당 직경을 결정할 수 있다.

[0060] (밀도)

[0061] 본 발명의 한 실시양태에 따른 암전 재료는 93% 이상 100% 이하의 상대 밀도를 가질 수 있다.

[0062] 93% 미만의 상대 밀도는 감소된 암전 특성, 기계적 품질 계수, 또는 기계적 강도를 초래할 수 있다.

[0063] (제조 방법)

[0064] 본 발명의 한 실시양태에 따른 암전 재료의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다.

[0065] (원료)

[0066] 암전 재료를 제조에서는, 암전 재료의 구성 원소를 함유하는 산화물, 탄산염, 질산염, 또는 옥살산염 고체 분체를 상압에서 소결하는 일반적인 방법을 채용할 수 있다. 원료는 금속 화합물, 예컨대 Ba 화합물, Ca 화합물, Ti 화합물, Sn 화합물, Zr 화합물, Mg 화합물 및 Mn 화합물을 포함한다.

[0067] Ba 화합물의 예는, 산화바륨, 탄산바륨, 옥살산바륨, 아세트산바륨, 질산바륨, 티타늄산바륨, 지르콘산바륨 및 티타늄산지르콘산바륨을 포함한다. Ba 화합물은 상업적으로 입수가능한 고 순도 유형 (예를 들어, 순도 99.99% 이상)일 수 있다. 저 순도 Ba 화합물은 다량의 Mg를 함유하고, 이는 암전 재료의 기계적 품질 계수를 저하시킬 수 있다.

[0068] Ca 화합물의 예는, 산화칼슘, 탄산칼슘, 옥살산칼슘, 아세트산칼슘, 티타늄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 티타늄산지르콘산칼슘을 포함한다. Ca 화합물은 상업적으로 입수가능한 고 순도 유형 (예를 들어, 순도 99.99% 이상)일 수 있다. 저 순도 Ca 화합물은 다량의 Mg를 함유하고, 이는 암전 재료의 기계적 품질 계수를 저하시킬 수 있다.

[0069] Ti 화합물의 예는, 산화티타늄, 티타늄산바륨, 티타늄산지르콘산바륨 및 티타늄산칼슘을 포함한다.

[0070] Sn 화합물의 예는, 산화주석, 주석산바륨, 티타늄산주석산바륨 및 주석산칼슘을 포함한다.

[0071] Zr 화합물의 예는, 산화지르코늄, 지르콘산바륨, 티타늄산지르콘산바륨 및 지르콘산칼슘을 포함한다.

[0072] Mn 화합물의 예는, 탄산망간, 산화망간, 이산화망간, 아세트산망간 및 사산화삼망간을 포함한다.

[0073] Mg 화합물의 예는, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 과산화마그네슘 및 염화마그네슘을 포함한다.

[0074] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료의 B 사이트에서의 Ti, Sn 및 Zr의 몰 수에 대한 A 사이트에서의 Ba 및 Ca의 몰 수의 비율 a를 조정하기 위한 원료는 특별히 한정되지 않는다. Ba 화합물, Ca 화합물, Ti 화합물, Sn 화합물, 및 Zr 화합물이 동일한 효과를 갖는다.

[0075] (조립 분체)

[0076] 압전 재료의 원료 분체는 임의의 방법에 의해 조립시킬 수 있다. 분무 건조는 조립 분체의 입경을 보다 균일하게 할 수 있다.

[0077] 조립 시 사용하기 위한 결합제는 폴리비닐 알코올 (PVA), 폴리비닐 부티랄 (PVB), 또는 아크릴계 수지일 수 있다. 결합제의 양은, 성형체 밀도를 증가시키기 위해, 압전 재료의 원료 분체 100 중량부 당 바람직하게는 1 내지 10 중량부 범위, 보다 바람직하게는 2 내지 5 중량부이다.

[0078] (소결)

[0079] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료의 소결 방법은 특별히 한정되지 않는다.

[0080] 소결 방법의 예는, 전기로에 의한 소결, 가스로에 의한 소결, 통전 가열법, 마이크로파 소결법, 밀리미터파 소결법 및 열간 등방압 가압법 (HIP)을 포함한다. 전기로 및 가스로에 의한 소결은, 연속로 또는 배치로에서 실시될 수 있다.

[0081] 소결 방법에서의 압전 재료의 소결 온도는 특별히 한정되지 않고, 화합물이 충분히 결정 성장하도록 반응할 수 있는 온도일 수 있다. 소결 온도는 압전 세라믹의 입경이 1 내지 10  $\mu\text{m}$  범위이도록 바람직하게는 1200°C 이상 1550°C 이하, 보다 바람직하게는 1300°C 이상 1480°C 이하이다. 상기 기재된 온도 범위에서 소결된 압전 세라믹은 만족스러운 압전 성능을 나타낸다.

[0082] 소결에 의해 생성된 압전 재료의 특성의 재현성 및 안정성을 보장하기 위해서, 소결을 상기 기재된 범위 내에서 일정한 온도에서 2시간 이상 24시간 이하 동안 실시할 수 있다. 또한, 2단계 소결을 실시할 수 있지만, 급격한 온도 변화가 없는 소결 방법이 생산성을 향상시킬 수 있다.

[0083] 압전 세라믹을 연마한 후에, 1000°C 이상의 온도에서 열 처리할 수 있다. 1000°C 이상의 온도에서 압전 재료의 열 처리는 기계적 연마로부터 기인하는 압전 재료의 잔류 응력을 완화시킬 수 있고, 이에 의해 압전 세라믹의 압전 특성을 향상시킬 수 있다. 압전 세라믹의 열 처리는 또한 입계에 침전된 원료 분체, 예컨대 탄산바륨을 제거할 수 있다. 열 처리 시간은 특별히 한정되지 않지만, 1시간 이상일 수 있다.

[0084] (압전 소자)

[0085] 이하, 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자를 설명할 것이다.

[0086] 도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자의 개략도이다. 압전 소자는 제1 전극 (1), 압전 재료 (2) 및 제2 전극 (3)을 포함한다. 상기 압전 재료 (2)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료이다.

[0087] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료의 압전 특성은 적어도 제1 전극 및 제2 전극을 압전 재료에 부착시켜 압전 소자를 형성함으로써 평가할 수 있다. 상기 제1 전극 및 제2 전극은 각각, 대략 5 nm 내지 10  $\mu\text{m}$  범위의 두께를 갖는 전기 전도성 층이다. 제1 전극 및 제2 전극의 재료는 특별히 한정되지 않고, 압전 소자에 통상 사용되는 임의의 재료일 수 있다. 이러한 재료의 예는 Ti, Pt, Ta, Ir, Sr, In, Sn, Au, Al, Fe, Cr, Ni, Pd, Ag 및 Cu 등의 금속 및 이들의 화합물을 포함한다.

[0088] 상기 제1 전극 및 제2 전극은 각각 이들 물질 중 1종으로 제조될 수 있거나 이들 중 2종 이상으로 제조된 적층 일 수 있다. 제1 전극의 재료(들)는 제2 전극의 재료(들)와 상이할 수 있다.

[0089] 상기 제1 전극 및 제2 전극은 임의의 방법에 의해, 예를 들어, 금속 페이스트의 베이킹, 스퍼터링, 또는 증착법에 의해 제조될 수 있다. 제1 전극 및 제2 전극은 원하는 패턴을 가질 수 있다.

[0090] (분극)

[0091] 상기 압전 소자는 일정 방향의 자발 분극 축을 갖는다. 일정 방향의 자발 분극 축을 갖는 것은 압전 소자의 압전 상수를 증가시킬 수 있다.

[0092] 상기 압전 소자의 분극 방법은 특별히 한정되지 않는다. 분극 처리는 주위 분위기에서 또는 실리콘 오일 중에

서 실행할 수 있다. 분극 온도는 60°C 내지 150°C 범위일 수 있다. 분극을 위한 최적 조건은 압전 소자의 압전 재료의 조성에 따라 변경될 수 있다. 분극 처리에 인가되는 전계는 800 V/mm 내지 2.0 kV/mm 범위일 수 있다.

[0093] (공진-반공진법)

[0094] 압전 소자의 압전 상수 및 기계적 품질 계수는, 상업적으로 입수 가능한 임피던스 분석기를 사용해서 측정되는 공진 주파수 및 반공진 주파수로부터, 일본 전자 정보 기술 산업 협회 규격 (JEITA EM-4501)에 따라 계산할 수 있다. 이하, 이 방법을 공진-반공진법으로 지칭한다.

[0095] (적층 압전 소자)

[0096] 이하, 본 발명의 한 실시양태에 따른 적층 압전 소자를 설명할 것이다.

[0097] 적층 압전 소자는, 서로 위아래로 교대로 적층된 압전 재료 층과 전극 층을 포함한다. 상기 전극 층은 내부 전극을 포함한다. 상기 압전 재료 층은 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료로 형성된다.

[0098] 도 2의 (a)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 적층 압전 소자의 개략적인 단면도이다. 도 2의 (b)는 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 적층 압전 소자의 개략적인 단면도이다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 적층 압전 소자는 압전 재료 층 (54), 및 내부 전극 (55)을 포함하는 전극을 포함한다. 적층 압전 소자는 서로 위아래로 교대로 적층된 압전 재료 층과 층상 전극을 포함한다. 압전 재료 층 (54)은 상기 기재된 압전 재료로 제조된다. 전극은, 내부 전극 (55)에 더하여, 외부 전극, 예컨대 제1 전극 (51) 및 제2 전극 (53)을 포함할 수 있다.

[0099] 도 2의 (a)에 도시된 적층 압전 소자는 2개의 압전 재료 층 (54) 및 그 사이에 끼인 하나의 내부 전극 (55)을 포함하고, 적층 구조체는 제1 전극 (51)과 제2 전극 (53) 사이에 배치된다. 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 압전 재료 층의 수 및 내부 전극의 수는 특별히 한정되지 않고 증가시킬 수 있다. 도 2의 (b)에 도시된 적층 압전 소자는 서로 위아래로 교대로 적층된 9개의 압전 재료 층 (504) 및 8개의 내부 전극 (505) (505a 또는 505b)을 포함하고, 적층 구조체는 제1 전극 (501)과 제2 전극 (503) 사이에 배치된다. 적층 압전 소자는 내부 전극을 서로 접속시키기 위한 외부 전극 (506a) 및 외부 전극 (506b)을 추가로 포함한다.

[0100] 내부 전극 (55 및 505) 및 외부 전극 (506a 및 506b)의 크기 및 형상은 압전 재료 층 (54 및 504)의 크기 및 형상과 상이할 수 있다. 각각의 내부 전극 (55 및 505) 및 외부 전극 (506a 및 506b)은 복수의 부분으로 구성될 수 있다.

[0101] 각각의 내부 전극 (55 및 505), 외부 전극 (506a 및 506b), 제1 전극 (51 및 501) 및 제2 전극 (53 및 503)은 대략 5 nm 내지 10  $\mu$ m 범위의 두께를 갖는 전기 전도성 층이다. 각각의 전극 재료는 특별히 한정되지 않고 압전 소자에 통상 사용되는 임의의 물질일 수 있다. 이러한 물질의 예는, Ti, Pt, Ta, Ir, Sr, In, Sn, Au, Al, Fe, Cr, Ni, Pd, Ag 및 Cu 등의 금속 및 이들의 화합물을 포함한다. 각각의 내부 전극 (55 및 505) 및 외부 전극 (506a 및 506b)은, 이를 재료 중 1종 또는 이들의 혼합물 또는 합금으로 제조될 수 있거나 이를 중 2종 이상으로 제조된 적층일 수 있다. 이를 전극은 상이한 재료로 제조될 수 있다. 내부 전극 (55 및 505)은 저렴한 전극 재료인 Ni로 주로 구성될 수 있다.

[0102] 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 내부 전극 (505)을 포함하는 복수의 전극은, 구동 전압의 위상을 동조시키기 위해 서로 접속시킬 수 있다. 예를 들어, 내부 전극 (505a)은 제1 전극 (501)에 외부 전극 (506a)을 통해 접속시킬 수 있다. 내부 전극 (505b)은 제2 전극 (503)에 외부 전극 (506b)을 통해 접속시킬 수 있다. 내부 전극 (505a) 및 내부 전극 (505b)는 교대로 배치될 수 있다. 전극은 임의의 방법으로 접속시킬 수 있다. 예를 들어, 접속을 위한 전극 또는 전극 배선은 적층 압전 소자의 측면에 배치될 수 있거나, 압전 재료 층 (504)을 관통하는 스루홀을 형성하고, 전기 전도성 재료로 코팅하여 전극을 접속시킬 수 있다.

[0103] 본 발명의 한 실시양태에 따른 적층 압전 소자의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고 하기 기재된 바와 같이 예시된다. 예시적인 방법은 (A) 적어도 Ba, Ca, Ti, Zr, Sn 및 Mn을 함유하는 금속 화합물 분체를 분산시켜서 슬러리를 형성하고, (B) 상기 슬러리를 기재에 도포하여 성형체를 형성하고, (C) 상기 성형체 상에 전극을 형성하고, (D) 전극이 그 위에 형성된 성형체를 소결하여 적층 압전 소자를 형성하는 것을 포함한다. 본원에 사용되는 용어 "분체"은 고형 입자의 응집체를 지칭한다. 응집체는 각각 Ba, Ca, Ti, Sn, Zr 및 Mn을 함유하는 입자 또는 특정 원소를 각각 함유하는 상이한 입자로 구성될 수 있다.

[0104] 본원에 사용되는 용어 "성형체"란 고체 분체로 형성된 고형물이다. 성형체는 1축 가압가공, 냉간 정수압가공,

온간 정수압가공, 주조 또는 압출성형에 의해 형성될 수 있다.

[0105] 성형체는 조립 분체로부터 형성될 수 있다. 조립 분체로부터 형성된 성형체의 소결은, 소결체의 입경 분포가 균일해지기 쉽다고 하는 이점이 있다.

[0106] (A)에 사용되는 금속 화합물 분체는, Ba 화합물, Ca 화합물, Ti 화합물, Sn 화합물, Zr 화합물, Mn 화합물 및 Mg 화합물의 분체일 수 있다. Ba 화합물의 예는 산화바륨, 탄산바륨, 옥살산바륨, 아세트산바륨, 질산바륨, 티타늄산바륨, 지르콘산바륨 및 티타늄산지르콘산바륨을 포함한다. Ba 화합물은 상업적으로 입수가능한 고 순도 유형 (예를 들어, 순도 99.99% 이상)일 수 있다. 저 순도 Ba 화합물은 다량의 Mg를 함유하고, 이는 압전 재료의 기계적 품질 계수를 저하시킬 수 있다.

[0107] Ca 화합물의 예는, 산화칼슘, 탄산칼슘, 옥살산칼슘, 아세트산칼슘, 티타늄산칼슘 및 지르콘산칼슘을 포함한다. Ca 화합물은 상업적으로 입수가능한 고 순도 유형 (예를 들어, 순도 99.99% 이상)일 수 있다. 저 순도 Ca 화합물은 다량의 Mg를 함유하고, 이는 압전 재료의 기계적 품질 계수를 저하시킬 수 있다.

[0108] Ti 화합물의 예는, 산화티타늄, 티타늄산바륨, 티타늄산지르콘산바륨 및 티타늄산칼슘을 포함한다.

[0109] Sn 화합물의 예는, 산화주석, 주석산바륨, 티타늄산주석산바륨 및 주석산칼슘을 포함한다.

[0110] Zr 화합물의 예는, 산화지르코늄, 지르콘산바륨, 티타늄산지르콘산바륨 및 지르콘산칼슘을 포함한다.

[0111] Mn 화합물의 예는, 탄산망간, 산화망간, 이산화망간, 아세트산망간 및 사산화삼망간을 포함한다.

[0112] Mg 화합물의 예는, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 과산화마그네슘 및 염화마그네슘을 포함한다.

[0113] 이하, (A)에서의 슬러리를 제조하는 예시적인 방법을 설명할 것이다. 금속 화합물 분체는 용매와 혼합한다. 용매의 중량은 금속 화합물 분체의 1.6 내지 1.7배이다. 용매는 톨루엔, 에탄올, 톨루엔과 에탄올의 혼합 용매, n-부틸 아세테이트, 또는 물일 수 있다. 볼 밀에서 24시간 혼합한 후에, 결합제 및 가소제를 혼합물에 첨가한다. 결합제는 폴리비닐 알코올 (PVA), 폴리비닐 부티랄 (PVB), 또는 아크릴계 수지일 수 있다. 결합제가 PVB인 경우, 용매 대 PVB의 중량비는 88:12일 수 있다. 가소제는 디옥틸 세바케이트, 디옥틸 프탈레이트, 또는 디부틸 프탈레이트일 수 있다. 가소제가 디부틸 프탈레이트인 경우, 디부틸 프탈레이트의 중량은 결합제의 중량과 동일하다. 혼합물을 다시 볼 밀에서 밤새 혼합한다. 용매 또는 결합제의 양은 슬러리 점도가 300 내지 500 mPa · s 범위이도록 조절한다.

[0114] (B)에서의 성형체는 금속 화합물 분체, 바인더 및 가소제의 혼합물의 시트이다. (B)에서의 성형체는 시트 형성 법에 의해 형성될 수 있다. 시트 형성법은 닉터 블레이드법일 수 있다. 닉터 블레이드법에 따르면, 닉터 블레이드를 사용하여 슬러리를 기재에 도포하고, 건조시켜 성형체의 시트를 형성한다. 기재는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름일 수 있다. 슬러리를 도포하고자 하는 PET 필름의 표면은, 성형체의 제거를 용이하게 하기 위해 불소 화합물로 코팅할 수 있다. 슬러리는 자연 건조 또는 열풍 건조에 의해 건조시킬 수 있다. 상기 성형체의 두께는 특별히 한정되지 않고, 적층 압전 소자의 두께에 따라 조정할 수 있다. 성형체의 두께는 슬러리의 점도를 증가시킴으로써 증가시킬 할 수 있다.

[0115] (C)에서의 전극, 보다 구체적으로 내부 전극 (505) 및 외부 전극 (506a 및 506b)은 임의의 방법, 예를 들어, 금속 페이스트의 베이킹, 스퍼터링 공정, 중착법, 또는 인쇄법에 의해 제조될 수 있다. 구동 전압을 감소시키기 위해, 압전 재료 층 (504)의 두께 및 간격을 감소시킬 수 있다. 이러한 경우, 압전 재료 층 (504)의 전구체 및 내부 전극 (505a 및 505b)을 함유하는 적층체를 소성한다. 내부 전극의 재료는 압전 재료 층 (504)의 소결 온도에서 그의 형상을 변화되지 않거나 전기 전도성의 열화를 일으키지 않을 것이다. Pt보다 용점이 더 낮고 더 저렴한 금속, 예컨대 Ag, Pd, Au, Cu 또는 Ni 또는 그의 합금을 내부 전극 (505a 및 505b) 및 외부 전극 (506a 및 506b)에 사용할 수 있다. 외부 전극 (506a 및 506b)은, 상기 적층체의 소성 후에 형성될 수 있다. 이 경우에, Ag, Pd, Cu 또는 Ni 뿐만 아니라, Al 또는 탄소계 전극 재료로 외부 전극 (506a 및 506b)이 제조될 수 있다.

[0116] 상기 전극은 스크린 인쇄법에 의해 형성될 수 있다. 스크린 인쇄에 따르면, 블레이드를 사용하여 스크린 인쇄판을 통하여 기재 상에 배치된 성형체에 금속 페이스트를 도포한다. 스크린 인쇄 판은 스크린 메쉬를 갖는다. 스크린 메쉬를 통하여 성형체에 금속 판을 도포한다. 스크린 인쇄 판의 스크린 메쉬는 패턴을 가질 수 있다. 금속 판을 사용하여 성형체에 패턴을 전사시켜 성형체 위에 전극을 패터닝할 수 있다.

[0117] 전극을 (C)에서 형성한 후, 기재로부터 제거된 하나 또는 복수의 성형체를 예를 들어 1축 가압가공, 냉간 정수

압가공 또는 온간 정수압가공에 의해 적층 및 가압 결합시킨다. 온간 정수압가공은 등방적으로 균일하게 압력을 가할 수 있다. 성형체를 결합제의 유리 전이점 부근으로 가열하여 가압 결합을 향상시킬 수 있다. 복수의 성형체를 가압 결합시켜 원하는 두께를 얻을 수 있다. 예를 들어 성형체의 10 내지 100개의 층을 50°C 내지 80°C 범위의 온도에서 10 내지 60 MPa 범위의 압력에서 10초 내지 10분 동안 열 가압시킬 수 있다. 전극은 성형체를 정확하게 적층시키기 위해 정렬 마크를 가질 수 있다. 성형체는 성형체를 정확하게 적층시키기 위해 위치 결정용 스루홀을 가질 수 있다.

[0118] (D)에서의 성형체의 소결 온도는 특별히 한정되지 않고, 화합물이 충분히 결정 성장하도록 반응할 수 있는 온도일 수 있다. 소결 온도는 압전 세라믹의 입경이 1 내지 10  $\mu\text{m}$  범위이도록 바람직하게는 1200°C 이상 1550°C 이하, 보다 바람직하게는 1300°C 이상 1480°C 이하이다. 상기 기재된 온도 범위에서 소결된 적층 압전 재료는 만족스러운 압전 성능을 나타낸다.

[0119] (C)에서 전극이 주로 Ni로 구성되는 경우에는, (D)는 대기 중 소성이 가능한 로에서 실행할 수 있다. 주위 분위기에서 결합제를 200°C 내지 600°C 범위의 온도에서 연소하여 제거한 후에, 환원성 분위기에서 1200°C 내지 1550°C 범위의 온도에서 소결을 실행한다. 환원성 분위기는 주로 수소 ( $\text{H}_2$ )와 질소 ( $\text{N}_2$ )의 혼합 기체로 구성된다. 수소 대 질소의 체적 비율은  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:99$  내지  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 10:90$  범위일 수 있다. 상기 혼합 기체는 산소를 함유할 수 있다. 산소 농도는  $10^{-12}$  Pa 이상  $10^{-4}$  Pa 이하, 바람직하게는  $10^{-8}$  Pa 이상  $10^{-5}$  Pa 이하이다. 산소 농도는 지르코니아형 산소 센서로 측정할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 적층 압전 소자는 Ni 전극을 사용하여 적은 비용으로 제조할 수 있다. 환원성 분위기에서 소성하고 600°C로 냉각시킨 후에, 분위기를 주위 분위기 (산화성 분위기)로 바꾸어 산화 처리를 실행할 수 있다. 적층 압전 소자를 노로부터 제거한 후에, 내부 전극의 단부가 노출되는 적층 압전 소자의 측면에 전기 전도성 페이스트를 도포한다. 이어서, 전기 전도성 페이스트를 건조시켜 외부 전극을 형성한다.

[0120] (액체 토출 헤드)

[0121] 이하, 본 발명의 한 실시양태에 따른 액체 토출 헤드를 설명할 것이다.

[0122] 액체 토출 헤드는 액실 및 상기 액실과 연통하는 토출구를 포함한다. 액실은 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동 유닛을 갖는다.

[0123] 도 3의 (a)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 액체 토출 헤드의 개략도이다. 도 3의 (b)는 도 3의 (a)에 도시된 액체 토출 헤드의 개략적인 사시도이다. 도 3의 (a) 및 (b)에 도시된 바와 같이, 액체 토출 헤드는 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자 (101)를 포함한다. 압전 소자 (101)는 제1 전극 (1011), 압전 재료 (1012) 및 제2 전극 (1013)을 포함한다. 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, 압전 재료 (1012)는 패터닝될 수 있다.

[0124] 도 3의 (b)는 액체 토출 헤드의 개략도이다. 액체 토출 헤드는 토출구 (105), 개별 액실 (102), 상기 개별 액실 (102)을 토출구 (105)에 연결하는 연통 구멍 (106), 액실 격벽 (104), 공통 액실 (107), 진동판 (103) 및 압전 소자 (101)를 포함한다. 압전 소자 (101)는 도 3의 (b)에서 직사각형이기는 하나, 압전 소자 (101)는 또 다른 형상, 예컨대 타원형, 원형 또는 평행사변형을 가질 수 있다. 일반적으로, 압전 재료 (1012)는 개별 액실 (102)의 형상에 상응하는 형상을 갖는다.

[0125] 이하, 액체 토출 헤드의 압전 소자 (101)를 도 3의 (a)를 참조하여 상세하게 설명할 것이다. 도 3의 (a)는 도 3의 (b)의 압전 소자의 폭 방향으로의 단면도이다. 압전 소자 (101)는 도 3의 (a)에서의 직사각형 단면을 가지며, 압전 소자 (101)는 사다리꼴 또는 역사다리꼴 단면을 가질 수 있다.

[0126] 도 3의 (a)에서, 제1 전극 (1011)은 하부 전극이며, 제2 전극 (1013)은 상부 전극이다. 제1 전극 (1011) 및 제2 전극 (1013)은 상이하게 정렬될 수 있다. 예를 들어, 제1 전극 (1011)은 하부 전극 또는 상부 전극일 수 있다. 마찬가지로, 제2 전극 (1013)은 상부 전극 또는 하부 전극일 수 있다. 베퍼 층 (108)은 진동판 (103)과 하부 전극 사이에 배치될 수 있다. 이를 상이한 명칭은 장치의 제조 방법에서의 변동으로부터 초래되며, 각각의 경우는 본 발명의 이점을 갖는다.

[0127] 액체 토출 헤드에서, 진동판 (103)은 압전 재료 (1012)의 신축에 의해 상하로 굽어지고, 이로써 개별 액실 (102) 내의 액체에 압력을 인가한다. 이는 액체를 토출구 (105)로부터 배출되도록 한다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 액체 토출 헤드는 프린터에 및 전자 기기의 제조에 사용될 수 있다.

[0128] 진동판 (103)의 두께는 1.0  $\mu\text{m}$  이상 15  $\mu\text{m}$  이하이고, 바람직하게는 1.5  $\mu\text{m}$  이상 8  $\mu\text{m}$  이하이다. 진동판의

재료는 특별히 한정되지 않고 Si일 수 있다. 진동판의 Si는 붕소 또는 인으로 도핑될 수 있다. 진동판 상의 베퍼 층 및 전극 층이 진동판을 구성할 수 있다. 베퍼 층 (108)의 두께는, 5 nm 이상 300 nm 이하이고, 바람직하게는 10 nm 이상 200 nm 이하이다. 토출구 (105)는 5  $\mu$ m 이상 40  $\mu$ m 이하의 원 상당 직경을 갖는다. 토출구 (105)는 원형, 별형, 정사각형 또는 삼각형일 수 있다.

[0129] (액체 토출 장치)

[0130] 이하, 본 발명의 한 실시양태에 따른 액체 토출 장치를 설명할 것이다. 액체 토출 장치는 피전사 매체를 위한 마운팅부 및 상기 기재된 액체 토출 헤드를 포함한다.

[0131] 액체 토출 장치는 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이 잉크젯 기록 장치일 수 있다. 도 5는 외장 (882 내지 885 및 887)이 없는 도 4에 도시된 액체 토출 장치 (잉크젯 기록 장치) (881)를 도시한다. 잉크젯 기록 장치 (881)는 피전사 매체로서 기록지를 장치의 본체 (896)에 자동 공급하기 위한 자동 급송부 (897)를 포함한다. 잉크젯 기록 장치 (881)는 피전사 매체를 위한 마운팅부인, 기록지를 자동 급송부 (897)로부터 소정의 기록 위치로 그리고 기록 위치로부터 배출구 (898)로 반송하기 위한 반송 유닛 (899), 기록 위치에서 기록지로의 기록을 위한 기록 유닛 (891), 및 기록 유닛 (891)을 회복시키기 위한 회복 유닛 (890)을 추가로 포함한다. 기록 유닛 (891)은 본 발명의 한 실시양태에 따른 액체 토출 헤드를 수납하기 위한 캐리지 (892)를 포함한다. 캐리지 (892)는 레일을 따라 이동한다.

[0132] 이러한 잉크젯 기록 장치에서, 캐리지 (892)는 컴퓨터로부터 전달된 전기 신호에 반응하여 레일을 따라 이동한다. 압전 재료 상에 배치된 전극에 구동 전압 인가 시, 압전 재료가 변위된다. 변위 시, 압전 재료는 도 3의 (b)에 도시된 진동판 (103)을 통하여 개별 액실 (102)을 가압하여 토출구 (105)로부터 잉크를 토출시켜 인자를 실시한다.

[0133] 본 발명의 한 실시양태에 따른 액체 토출 장치는 균일하게 고속으로 액체를 토출시킬 수 있으며, 크기를 감소시킬 수 있다. 상기 기재된 프린터 이외에도, 본 발명의 한 실시양태에 따른 액체 토출 장치는, 팩시밀리, 복합기, 및 복사기 등의 다른 잉크젯 기록 장치, 및 산업용 액체 토출 장치에 사용할 수 있다. 또한, 사용자는 각 적용분야를 위한 바람직한 피전사 매체를 선택할 수 있다. 또한, 액체 토출 헤드는 마운팅부로서 기능하는, 스테이지 상에 마운팅된 피전사 매체에 대해 이동할 수 있다.

[0134] (초음파 모터)

[0135] 이하, 본 발명의 한 실시양태에 따른 초음파 모터를 설명할 것이다. 초음파 모터는 진동 부재 및 상기 진동 부재와 접촉하는 이동체를 포함한다. 진동 부재는 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함한다.

[0136] 도 6의 (a)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 초음파 모터의 개략도이다. 도 6의 (b)는 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 초음파 모터의 개략도이다. 도 6의 (a)에 도시된 초음파 모터는 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자의 단일판을 포함한다. 초음파 모터는 진동자 (201), 가압 스프링 (도시하지 않음)의 작용에 의한 진동자 (201)의 슬라이딩면에 대하여 가압되는 로터 (202), 및 로터 (202)와 일체형으로 형성된 출력 축 (203)을 포함한다. 진동자 (201)는 금속 탄성체 고리 (2011), 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자 (2012), 및 압전 소자 (2012)를 탄성체 고리 (2011)에 결합시키는 유기계 접착제 (2013) (에폭시 또는 시아노아크릴레이트)를 포함한다. 도면에 도시되지는 않았지만, 압전 소자 (2012)는 제1 전극과 제2 전극 사이의 압전 재료를 포함한다.

[0137] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자에,  $\pi/2$ 의 홀수배만큼 위상이 상이한 2상 교류 전압의 인가 시 진동자 (201)에서 굴곡 진행파가 발생하고, 진동자 (201)의 슬라이딩면 상의 점이 타원 운동으로 이동한다. 진동자 (201)의 슬라이딩면에 대해 가압되는 로터 (202)는 진동자 (201)로부터 마찰력을 받으며, 굴곡 진행파 방향의 반대 방향으로 회전한다. 출력 축 (203)에 연결된 피구동체 (도시하지 않음)는 로터 (202)의 회전력에 의해 구동된다.

[0138] 압전 재료에 전압 인가 시, 압전 재료는 압전 횡효과로 인해 신축된다. 압전 소자에 연결된 탄성체, 예컨대 금속은 압전 재료의 신축에 따라 굽어진다. 본원에 기재된 초음파 모터는 이러한 원리를 사용한다.

[0139] 도 6의 (b)는 적층 압전 소자를 포함하는 초음파 모터를 도시한다. 진동자 (204)는 관상 금속 탄성체 (2041) 내에 적층 압전 소자 (2042)를 포함한다. 적층 압전 소자 (2042)는 복수의 층상 압전 재료 (도시되지 않음)를 포함하고, 층상 압전 재료의 외부 표면 상의 제1 전극 및 제2 전극, 및 층상 압전 재료 내의 내부 전극을 포함

한다. 금속 탄성체 (2041)는 볼트로 체결되어 적층 압전 소자 (2042)에 고정되어 진동자 (204)를 구성한다.

[0140] 적층 압전 소자 (2042)에 위상이 상이한 교류 전압의 인가 시 진동자 (204)는 서로 직교하는 2개의 진동을 발생시킨다. 2개의 진동은 진동자 (204)의 말단을 구동시키기 위한 원형 진동을 형성하도록 합성된다. 진동자 (204)는 그의 상부에 환형 홈을 갖는다. 환형 홈은 구동을 위한 진동 변위를 증가시킨다.

[0141] 로터 (205)는 가압 스프링 (206)의 작용에 의해 진동자 (204)에 대해 가압되고, 구동을 위한 마찰력을 받는다. 로터 (205)는 베어링에 의해 회전가능하게 지지된다.

[0142] (광학 장치)

[0143] 이하, 본 발명의 한 실시양태에 따른 광학 장치를 설명할 것이다. 광학 장치는 상기 기재된 초음파 모터를 포함하는 구동부를 포함한다.

[0144] 도 7의 (a) 및 (b)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 활상 장치인 일안 리플렉스 카메라의 교환 가능 렌즈 경통의 단면도이다. 도 8은 본 발명의 한 실시양태에 따른 활상 장치인 일안 리플렉스 카메라의 교환 가능 렌즈 경통의 분해 사시도이다. 고정 경통 (712), 직진 안내 경통 (713) 및 전방 렌즈군 경통 (714)은 카메라의 탈착 마운트부 (711)에 고정된다. 이들 부품은 교환 가능 렌즈 경통의 고정 부재이다.

[0145] 직진 안내 경통 (713)은 광학 축 방향으로 포커스 렌즈 (702)를 위한 직진 안내 홈 (713a)을 갖는다. 포커스 렌즈 (702)는 후방 렌즈군 경통 (716)에 의해 지지된다. 방사상 방향으로 외측으로 돌출된 캠 롤러 (717a 및 717b)는 스크류 (718)에 의해 후방 렌즈군 경통 (716)에 고정된다. 캠 롤러 (717a)는 직진 안내 홈 (713a) 내에 장착된다.

[0146] 캠 링 (715)은 직진 안내 경통 (713)의 내주부에 회전 가능하게 장착된다. 캠 링 (715)에 고정된 롤러 (719)는 직진 안내 경통 (713)의 환형 홈 (713b) 내에 장착되므로, 광학 축 방향으로 직진 안내 경통 (713)과 캠 링 (715) 사이의 상대적 이동이 제한된다. 캠 링 (715)은 포커스 렌즈 (702)를 위한 캠 홈 (715a)을 갖는다. 또한 캠 롤러 (717b)는 캠 홈 (715a) 내에 장착된다.

[0147] 회전 전달 고리 (720)는 고정 경통 (712)의 외주부에 대하여 일정한 위치에서 볼 레이스 (727)에 의해 회전 가능한 방식으로 지지된다. 구동 롤러 (722)는 회전 전달 고리 (720)로부터 방사상 방향으로 연장된 축 (720f)에 의해 회전 가능하게 지지된다. 구동 롤러 (722)의 대직경부 (722a)는 수동 포커스 고리 (724)의 마운트축 단부면 (724b)과 접촉한다. 구동 롤러 (722)의 소직경부 (722b)는 접합부 (729)와 접촉한다. 6개의 구동 롤러 (722)는 규칙적인 간격으로 회전 전달 고리 (720)의 외주부에 배치된다. 각각의 구동 롤러 (722)는 상기 기재된 바와 같은 구조 관계를 충족한다.

[0148] 저 마찰 시트 (와셔 부재) (733)는 수동 포커스 고리 (724)의 내부에 배치된다. 이러한 저 마찰 시트 (733)는 고정 경통 (712)의 마운트축 단부면 (712a)과 수동 포커스 고리 (724)의 전면축 단부면 (724a) 사이에 배치된다. 저 마찰 시트 (733)는 수동 포커스 고리 (724)의 내경부 (724c)에 장착된 직경을 갖는 원형 외부면을 갖는다. 수동 포커스 고리 (724)의 내경부 (724c)는 고정 경통 (712)의 외경부 (712b)에 장착된다. 저 마찰 시트 (733)는 수동 포커스 고리 (724)가 고정 경통 (712)에 대해 광학 축 주위에서 회전하는 회전 고리 메카니즘으로 마찰을 감소시킬 수 있다.

[0149] 구동 롤러 (722)의 대직경 부분 (722a)은, 웨이브 와셔 (726)가 렌즈의 전방으로 초음파 모터 (725)를 가압하기 때문에, 수동 포커스 고리의 마운트축 단면 (724b)에 대해 가압된다. 마찬가지로, 웨이브 와셔 (726)는 렌즈의 전방으로 초음파 모터 (725)를 가압시키므로, 구동 롤러 (722)의 소경부 (722b)는 접합부 (729)에 대하여 가압된다. 웨이브 와셔 (726)는 고정 경통 (712)에 베이오넷 결합된 와셔 (732)에 의해 마운트부 방향으로 이동되는 것을 방지한다. 웨이브 와셔 (726)의 스프링 힘 (추력)은 초음파 모터 (725) 및 구동 롤러 (722)에 전달되며, 추가로 고정 경통 (712)의 마운트축 단부면 (712a)에 대하여 수동 포커스 고리 (724)를 가압시킨다. 환연하면, 수동 포커스 고리 (724)는 저 마찰 시트 (733)를 통해 고정 경통 (712)의 마운트축 단부면 (712a)에 가압된다.

[0150] 따라서, 초음파 모터 (725)가 고정 경통 (712)에 대하여 제어 유닛 (도시하지 않음)에 의해 회전될 때, 접합부 (729)는 구동 롤러 (722)의 소경부 (722b)와 마찰 접촉되므로 구동 롤러 (722)는 축 (720f) 주위에서 회전한다. 축 (720f) 주위에서의 구동 롤러 (722)의 회전은 광학축 주위에서의 회전 전달 고리 (720)의 회전을 야기한다 (오토 포커싱).

[0151] 수동 입력 유닛 (도시하지 않음)이 수동 포커스 고리 (724)에 광학축 주위에서의 회전력을 제공할 때, 수동 포

커스 고리 (724)의 마운트축 단부면 (724b)은 구동 룰러 (722)의 대경부 (722a)에 대하여 가압하므로, 구동 룰러 (722)는 마찰력으로 인하여 축 (720f) 주위에서 회전한다. 축 (720f) 주위에서의 구동 룰러 (722)의 대경부 (722a)의 회전은 광학축 주위에서의 회전 전달 고리 (720)의 회전을 야기한다. 그러나, 로터 (725c) 및 고정자 (725b) 사이의 마찰력으로 인하여 초음파 모터 (725)는 회전하지 않는다 (수동 포커싱).

[0152] 회전 전달 고리 (720)에는 서로 대면하는 2개의 포커스 키 (728)가 제공된다. 이를 포커스 키 (728)는 캠 링 (715)의 선단에 있는 노치부 (715b)에 장착된다. 오토 포커싱 또는 수동 포커싱 시, 회전 전달 고리 (720)는 광학축 주위에서 회전하며, 회전력은 포커스 키 (728)를 통하여 캠 링 (715)에 전달된다. 캠 링 (715)이 광축 주위를 회전하면, 캠 룰러 (717b)가 캠 링 (715)의 캠 홈 (715a)를 따라 전방 또는 후방으로 직진 안내 홈 (713a)에 의해 제한된 후방 렌즈군 경통 (716) 및 캠 룰러 (717a)를 이동시킨다. 이는 포커스 렌즈 (702)를 구동시켜 포커싱을 가능케 한다.

[0153] 본 발명의 한 실시양태에 따른 광학 장치를 일안 리플렉스 카메라의 교환 가능 렌즈 경통을 참조로 하여 설명하였지만, 광학 장치는, 구동 유닛 내에 초음파 모터를 포함하는 광학 장치, 예를 들어, 카메라, 예컨대 컴팩트 카메라 및 전자 스틸 카메라에 적용될 수도 있다.

[0154] (진동 장치 및 면지 제거 장치)

[0155] 입자, 분체 및 액적의 반송 또는 제거를 위한 진동 장치는 전자 기기에서 꼭넓게 사용된다. 본 발명의 한 실시 양태에 따른 진동 장치의 예로서, 이하 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자를 포함하는 면지 제거 장치를 설명할 것이다.

[0156] 진동 장치는 진동판 상에 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동 부재를 포함한다.

[0157] 도 9의 (a) 및 (b)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 면지 제거 장치 (310)의 개략도이다. 면지 제거 장치 (310)는 판상의 압전 소자 (330) 및 진동판 (320)을 포함한다. 압전 소자 (330)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 적층 압전 소자일 수 있다. 진동판 (320)은 임의의 재료로 제조될 수 있다. 면지 제거 장치 (310)가 광학 장치에 사용되는 경우, 진동판 (320)은 반투광성 또는 투광성 재료 또는 광반사성 재료로 제조될 수 있다.

[0158] 도 10의 (a) 내지 (c)는 도 9의 (a) 및 (b)에 도시된 압전 소자 (330)의 개략도이다. 도 10의 (a) 내지 (c)는 압전 소자 (330)의 전면 및 배면을 도시한다. 도 10의 (b)는 압전 소자 (330)의 측면도이다. 도 9의 (a) 및 (b)에 도시된 바와 같이, 압전 소자 (330)는 압전 재료 (331), 제1 전극 (332) 및 제2 전극 (333)을 포함한다. 제1 전극 (332) 및 제2 전극 (333)은 압전 재료 (331)의 대향측에 배치된다. 도 9의 (a) 및 (b)에서와 같이, 압전 소자 (330)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 적층 압전 소자일 수 있다. 이러한 경우, 압전 재료 (331)는 서로 위아래로 교대로 적층된 압전 재료 층과 내부 전극을 포함한다. 내부 전극은 제1 전극 (332) 및 제2 전극 (333)에 교대로 접속되어 압전 재료가 상이한 위상의 구동 파형을 교대로 갖는 것을 가능케 한다. 도 10의 (c)에 도시된 바와 같이, 제1 전극 (332)이 배치된 압전 소자 (330)의 표면은 제1 전극면 (336)으로 지칭한다. 도 10의 (a)에 도시된 바와 같이, 제2 전극 (333)이 배치된 압전 소자 (330)의 표면은 제2 전극면 (337)으로 지칭된다.

[0159] 본원에 사용되는 용어 "전극면"은 전극이 배치된 압전 소자의 표면을 지칭한다. 예를 들어 도 10의 (b)에 도시된 바와 같이, 제1 전극 (332)은 모서리를 돌아서 제2 전극면 (337)으로 연장될 수 있다.

[0160] 도 9의 (a) 및 (b)에 도시한 바와 같이, 압전 소자 (330)의 제1 전극면 (336)은 진동판 (320)에 결합되어 있다. 압전 소자 (330)의 작동은 압전 소자 (330) 및 진동판 (320) 사이에서 응력을 발생시켜 진동판 (320) 상에 면외 진동을 야기한다. 면지 제거 장치 (310)는 면외 진동의 작용에 의해 진동판 (320) 상의 이물질, 예컨대 면지를 제거한다. 본원에 사용되는 용어 "면외 진동"은 진동판을 광학 축 방향 또는 진동판 두께 방향으로 변위시키는 탄성 진동을 지칭한다.

[0161] 도 11의 (a) 및 (b)는 본 발명의 한 실시양태에 따른 면지 제거 장치 (310)의 진동 원리를 도시하는 개략도이다. 도 11의 (a)에서, 좌우 한쌍의 압전 소자 (330)에 동위상 교류 전압을 인가하여 진동판 (320)의 면외 진동을 야기한다. 좌우 쌍의 압전 소자 (330)를 구성하는 압전 재료의 분극 방향은 압전 소자 (330)의 두께 방향과 동일하다. 면지 제거 장치 (310)는 7차 진동 모드로 구동된다. 도 11의 (b)에서, 역위상 교류 전압이 좌우 한쌍의 압전 소자 (330)에 인가되어 진동판 (320)의 면외 진동을 야기한다. 면지 제거 장치 (310)는 6차 진동 모드로 구동된다. 면지 제거 장치 (310)는 2개 이상의 진동 방식을 사용하여 진동판의 표면 상의 면지

를 효과적으로 제거할 수 있다.

[0162] (촬상 장치)

이하, 본 발명의 한 실시양태에 따른 촬상 장치를 설명할 것이다. 촬상 장치는 본 발명의 한 실시양태에 따른 면지 제거 장치 및 촬상 소자 유닛을 포함하며, 상기 면지 제거 장치는 상기 촬상 소자 유닛의 수광면 상에 진동판을 포함한다. 도 12 및 도 13은 본 발명의 한 실시양태에 따른 촬상 장치인 디지털 일안-렌즈 리플렉스 카메라를 도시한다.

[0164] 도 12는 피사체측에서 본 카메라 본체 (601)의 정면 사시도이다. 촬영 렌즈 유닛은 제외시켰다. 도 13은 본 발명의 한 실시양태에 따른 면지 제거 장치 및 촬상 소자 유닛 (400)의 주변 구조를 도시하는, 카메라 내부의 분해 사시도이다.

[0165] 카메라의 본체 (601)는 촬영 렌즈를 통과하는 촬영 광선이 향하는 미러 박스 (605)를 포함한다. 미러 박스 (605)는 메인 미러 (퀵 리턴 미러) (606)를 포함한다. 메인 미러 (606)는 촬영 광선을 펜타 루프 미러 (도시하지 않음)로 향하도록 광학 축과 45°의 각도를 이룰 수 있거나 또는 촬영 광선을 촬상 소자 (도시하지 않음)로 향하도록 촬영 광선을 피할 수 있다.

[0166] 미러 박스 (605) 및 셔터 유닛 (200)은 카메라 본체 (601)의 본체 새시 (300)의 정면에 피사체측으로부터 이 순서대로 배치된다. 촬상 소자 유닛 (400)은 본체 새시 (300)의 촬영자측에 배치한다. 촬상 소자 유닛 (400)은, 촬상 소자의 촬상면이 촬영 렌즈 유닛이 부착되는 마운트 (602)의 표면에 대해 평행하게 그로부터 소정의 거리에 배치되도록 설치된다.

[0167] 디지털 일안-렌즈 리플렉스 카메라를 본 발명의 한 실시양태에 따른 촬상 장치로서 기재하기는 하였으나, 촬상 장치는 교환 가능 렌즈 카메라, 예컨대 미러 박스 (605)가 없는 미러리스 디지털 교환 가능 렌즈 카메라일 수 있다. 촬상 장치, 예컨대 교환 가능 렌즈 비디오 카메라, 복사기, 팩시밀리 및 스캐너를 비롯한 다양한 촬상 장치 및 전기 및 전자 장치 중에서, 본 발명의 한 실시양태에 따른 촬상 장치는 특히 광학 부품의 표면에 부착된 면지의 제거를 필요로 하는 장치에 적용될 수 있다.

[0168] (전자 기기)

[0169] 이하, 본 발명의 한 실시양태에 따른 전자 기기를 설명할 것이다. 전자 장치는 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 압전 음향 부품을 포함한다.

[0170] 도 14는 본 발명의 한 실시양태에 따른 전자 기기인 디지털 카메라 본체 (931)의 사시도이다. 광학 장치 (901), 마이크 (914), 전자 플래쉬 유닛 (909) 및 보조 광 유닛 (916)은 본체 (931)의 정면에 배치된다. 마이크 (914)는 본체 내에 배치되고, 파선으로 나타낸다. 마이크 (914)의 정면에 외부로부터의 소리를 포착하기 위한 개구부가 배치된다.

[0171] 본체 (931)의 상면에는 전원 스위치 (933), 스피커 (912), 줌 레버 (932) 및 포커싱을 위한 렐리즈 버튼 (908)이 배치된다. 스피커 (912)는 본체 (931)내에 배치되며, 파선으로 나타낸다. 소리를 외부로 전달하기 위한 개구부는 스피커 (912)의 정면에 배치된다.

[0172] 압전 음향 부품은 마이크 (914) 및 스피커 (912) 중 적어도 하나에 사용될 수 있다. 압전 음향 부품은 또한 표면 탄성파 필터 (SAW 필터)를 포함한다.

[0173] 본 발명의 한 실시양태에 따른 전자 기기로서 디지털 카메라를 설명하였지만, 전자 기기는, 음성 재생 장치, 녹음 장치, 휴대 전화, 및 정보 단말기 등의 압전 음향 부품을 포함하는 전자 기기에 적용될 수도 있다.

[0174] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료는, 넓은 작동 온도 범위에서 높고 안정한 압전 상수 및 기계적 품질 계수를 갖는다. 압전 재료는 납을 함유하지 않고 환경에 대한 부하를 감소시킬 수 있다. 따라서, 압전 재료는, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 장치, 진동 장치, 면지 제거 장치, 촬상 장치, 및 전자 기기 등의 대량의 압전 재료를 사용하여 제조되는 장치에 문제 없이 사용될 수 있다.

[0175] 실시예

[0176] 본 발명을 하기 실시예에서 추가로 설명하지만, 본 발명은 이를 실시예로 한정되지 않는다.

[0177] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료를 제조하였다.

[0178] (압전 재료)

[0179] (실시예 1에 따른 압전 재료)

[0180]  $x = 0.155$ ,  $y = 0.008$ ,  $z = 0.050$ , 및  $a = 1.004$ 인 화학식  $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3$ 로 표현되는 조성  $(Ba_{0.845}Ca_{0.155})_{1.004}(Ti_{0.942}Sn_{0.008}Zr_{0.050})O_3$ 을 갖는 원료를 하기 기재된 바와 같이 칭량하였다.

[0181] 고상법에 의해 평균 입경 100 nm 및 순도 99.999% 이상의 티타늄산바륨, 평균 입경 300 nm 및 순도 99.999% 이상의 티타늄산칼슘, 평균 입경 300 nm 및 순도 99.999% 이상의 지르콘산칼슘, 및 평균 입경 500 nm 및 순도 99.999% 이상의 주석산바륨의 원료 분체를 제작하였다. 상기 티타늄산바륨, 티타늄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 주석산바륨을 81.7:10.5:5.0:0.8의 몰비로 칭량하였다. B 사이트에서의 Ti, Sn 및 Zr의 몰 수에 대한 A 사이트에서의 Ba 및 Ca의 몰 수의 비를 나타내는 값  $a$ 는 옥살산바륨을 사용하여 조정하였다. 이 칭량 분체를 볼 밀에서 24시간 동안 건식 블렌딩하였다. 혼합 분체를 조립하기 위해서, 혼합 분체 100 중량부 당 금속 기준으로 0.18 중량부의 Mn에 상응하는 아세트산망간(II)의 양 및 3 중량부의 PVA 결합제를 혼합 분체의 표면 상에 분무 건조기를 사용하여 침착시켰다.

[0182] 생성된 조립 분체를 금형에 충전하고, 가압기를 사용해서 200 MPa에서 가압하여 원반 형상의 성형체를 형성하였다. 금형의 표면에는 비-마그네슘계 이형제를 도포해 두었다. 이 성형체는 냉간 등방가압기를 사용하여 추가로 가압할 수 있었고, 추가로 가압된 성형체는 동일한 결과를 나타내었다.

[0183] 성형체를 전기로에 넣어 1380°C의 최고 온도에서 5시간 유지하고, 합계 24시간에 걸쳐 주위 분위기에서 소결하여, 본 발명의 한 실시양태에 따른 세라믹 압전 재료를 수득하였다.

[0184] 압전 세라믹의 결정립의 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 측정하였다. 평균 원 상당 직경은 2.2  $\mu\text{m}$ 였고, 상대 밀도는 98.3%였다. 결정립은 주로 편광 현미경으로 관찰하였다. 작은 결정립의 입경은 주사형 전자 현미경 (SEM)으로 결정하였다. 이 관찰로부터 평균 원 상당 직경을 결정하였다. 상대 밀도는 아르카메데스 원리에 따라 측정하였다.

[0185] 압전 세라믹을 두께 0.5 mm가 되게 연마하고, X선 회절에 의해 압전 재료의 결정 구조를 분석하였다. 페로브스 카이트형 구조에 상응하는 피크만이 관찰되었다.

[0186] X선 형광 분광분석에 의해 재료의 조성을 결정하였다. 그 결과는 압전 재료는 화학식  $(Ba_{0.845}Ca_{0.155})_{1.004}(Ti_{0.942}Sn_{0.008}Zr_{0.050})O_3$ 을 갖는 금속 산화물로 주로 구성되고, 주성분 100 중량부 당 0.18 중량부의 Mn 및 0.0001 중량부의 Mg가 함유되어 있음을 나타내었다. Mg 성분은 아마도 고 순도 원료로부터 유래되었을 것이다. 기타의 금속 성분에 대해서는, 칭량한 조성과 소결 후의 조성이 일치하였다. Ba, Ca, Ti, Sn, Zr, Mn 및 Mg 이외의 원소는 검출 한계 미만이었다. 소결 또는 연마는 평균 원 상당 직경을 현저히 변화시키지 않았다.

[0187] (실시예 2 내지 23에 따른 압전 재료)

[0188] 실시예 1에서 사용한 티타늄산바륨, 티타늄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 주석산바륨을 표 1에 나열된 몰비로 칭량하였다. B 사이트에서의 Ti, Sn 및 Zr의 몰 수에 대한 A 사이트에서의 Ba 및 Ca의 몰 수의 비를 나타내는 값  $a$ 를 조정하기 위해, 옥살산바륨을 표 1에 나열된 바와 같이 칭량하였다. 이 칭량 분체를 볼 밀에서 24시간 동안 건식 블렌딩하였다. 혼합 분체를 조립하기 위해서, 혼합 분체 100 중량부 당 표 1에 나열된 금속 기준 Mn 중량에 상응하는 아세트산망간(II)의 양 및 3 중량부의 PVA 결합제를 혼합 분체의 표면 상에 분무 건조기를 사용하여 침착시켰다. 실시예 20 내지 23에서는, 금속 기준으로 0.0049, 0.0099, 0.0499 및 0.0999 중량부의 Mg에 상응하는 산화마그네슘의 양을 각각 혼합하였다.

[0189] 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제조된 조립 분체를 금형에 충전하고, 가압기를 사용해서 200 MPa에서 가압하여 원반 형상의 성형체를 형성하였다. 금형의 표면에는 비-마그네슘계 이형제를 도포해 두었다. 이 성형체는 냉간 등방가압기를 사용하여 추가로 가압할 수 있었고, 추가로 가압된 성형체는 동일한 결과를 나타내었다.

[0190] 성형체를 전기로에 넣어 1380°C의 최고 온도에서 5시간 유지하고, 합계 24시간에 걸쳐 주위 분위기에서 소결하여, 본 발명의 한 실시양태에 따른 세라믹 압전 재료를 수득하였다.

[0191] 압전 세라믹의 결정립의 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0192] 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 압전 세라믹을 두께 0.5 mm가 되게 연마하고, X선 회절에 의해 압전 재료의 결정 구조를 분석하였다. 어느 쪽의 샘플에서도 페로브스카이트형 구조에 상응하는 피크만이 관찰되었다.

[0193] 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 압전 재료의 조성을 X선 형광 분광분석에 의해 결정하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다. Ba, Ca, Ti, Sn, Zr, Mn 및 Mg 이외의 부성분 원소는 검출 한계 미만이었다. 실시예 2 내지 19는 0.0001 중량부의 Mg를 함유하였고, 실시예 20 내지 23은 각각 0.0050, 0.0100, 0.0500 및 0.1000 중량부의 Mg를 함유하였다. 어느 쪽의 샘플에서도 칭량한 조성과 소결 후의 조성은 일치하였다.

[0194] 결정립을 다시 관찰하였을 때, 소결 또는 연마에 의해, 결정립의 입경 및 상태는 실질적으로 변경되지 않았다.

[0195] (비)교 실시예 1 내지 7에 따른 압전 재료

[0196] 실시예 1 내지 23에서와 동일한 방식으로, 주성분을 표 1에 나열된 몰비로 칭량하고, 볼 밀에서 24시간 동안 건식 블렌딩하였다. 혼합 분체를 조립하기 위해서, 혼합 분체 100 중량부 당 표 1에 나열된 금속 기준 Mn 중량에 상응하는 아세트산망간(II)의 양 및 3 중량부의 PVA 결합제를 혼합 분체의 표면 상에 분무 건조기를 사용하여 침착시켰다. 비교 실시예 9에서는 금속 기준으로 0.4999 중량부의 Mg에 상응하는 산화마그네슘의 양을 부성분으로서 혼합하였다.

[0197] 조립 분체를 사용하여, 실시예 1 내지 23에서와 동일한 조건 하에 세라믹 압전 재료를 제작하였다. 세라믹의 결정립의 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다. 결정립 및 상대 밀도의 평가는 실시예 1 내지 23에서와 동일한 방식으로 평가하였다.

[0198] 압전 재료를 두께 0.5 mm가 되게 연마하고, X선 회절에 의해 압전 재료의 결정 구조를 분석하였다. 어느 쪽의 샘플에서도 페로브스카이트 구조에 상응하는 피크만이 관찰되었다.

[0199] X선 형광 분광분석에 의해 재료의 조성을 결정하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다. Ba, Ca, Ti, Sn, Zr, Mn 및 Mg 이외의 부성분 원소는 검출 한계 미만이었다. 비교 실시예 1 내지 6은 0.0001 중량부의 Mg를 함유하였고, 비교 실시예 7은 0.5000 중량부의 Mg를 함유하였다. 어느 쪽의 샘플에서도 칭량한 조성과 소결 후의 조성은 일치하였다.

[0200] 도 15는 실시예 1 내지 23 및 비교 실시예 1 내지 7에 따른 압전 재료의 y 값과 z 값 사이의 관계를 도시한다. 점선에 의해 둘러싸인 영역은 페로브스카이트형 금속 산화물을 나타내는 화학식 1에서의 y 및 z 범위를 나타낸다.

[0201]

&lt;표 1&gt;

	BaTiO <sub>3</sub> [mol]	CaTiO <sub>3</sub> [mol]	CaZrO <sub>3</sub> [mol]	BaSnO <sub>3</sub> [mol]	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [mol]	첨가된 Mn [중량부]
실시예 1	83.7	10.5	5.0	0.8	0.014	0.18
실시예 2	84.0	11.4	4.1	0.5	0.018	0.18
실시예 3	83.5	11.4	4.1	1.0	0.015	0.18
실시예 4	82.5	11.4	4.1	2.0	0.019	0.18
실시예 5	84.0	10.0	5.5	0.5	0.017	0.18
실시예 6	82.5	9.5	6.0	2.0	0.017	0.18
실시예 7	84.0	8.6	6.9	0.5	0.018	0.18
실시예 8	83.0	8.6	6.9	1.5	0.019	0.18
실시예 9	82.5	8.6	6.9	2.0	0.015	0.18
실시예 10	86.0	5.6	6.9	1.5	0.014	0.18
실시예 11	81.2	13.0	5.0	0.8	0.014	0.18
실시예 12	80.5	11.1	6.9	1.5	0.019	0.18
실시예 13	74.5	17.1	6.9	1.5	0.019	0.18
실시예 14	68.5	23.1	6.9	1.5	0.020	0.18
실시예 15	81.2	13.0	5.0	0.8	0.011	0.12
실시예 16	81.2	13.0	5.0	0.8	0.018	0.24
실시예 17	81.2	13.0	5.0	0.8	0.020	0.30
실시예 18	81.2	13.0	5.0	0.8	0.025	0.36
실시예 19	81.2	13.0	5.0	0.8	0.023	0.40
실시예 20	81.2	13.0	5.0	0.8	0.015	0.18
실시예 21	81.2	13.0	5.0	0.8	0.019	0.18
실시예 22	81.2	13.0	5.0	0.8	0.015	0.18
실시예 23	81.2	13.0	5.0	0.8	0.014	0.18
비교 실시예 1	84.5	15.5	0.0	0.0	0.003	0.18
비교 실시예 2	84.5	14.5	1.0	0.0	0.015	0.18
비교 실시예 3	82.5	8.0	7.5	2.0	0.013	0.18
비교 실시예 4	80.5	9.5	6.0	4.0	0.013	0.18
비교 실시예 5	81.2	13.0	5.0	0.8	0.014	0.06
비교 실시예 6	81.2	13.0	5.0	0.8	0.025	0.42
비교 실시예 7	81.2	13.0	5.0	0.8	0.010	0.18

[0202]

[0203]

&lt;표 2&gt;

	평균 원 상당 직경 [ $\mu\text{m}$ ]	상대 밀도 [%]
실시예 1	2.2	98.3
실시예 2	3.5	94.2
실시예 3	3.0	93.5
실시예 4	2.0	95.9
실시예 5	3.6	93.8
실시예 6	2.9	96.3
실시예 7	4.0	96.0
실시예 8	6.9	93.8
실시예 9	6.8	94.5
실시예 10	6.2	96.9
실시예 11	6.2	97.1
실시예 12	3.1	96.6
실시예 13	5.4	95.2
실시예 14	4.8	94.2
실시예 15	4.8	96.5
실시예 16	9.0	98.6
실시예 17	2.3	99.0
실시예 18	8.3	96.3
실시예 19	7.6	96.7
실시예 20	6.6	98.0
실시예 21	5.7	98.3
실시예 22	4.9	98.5
실시예 23	3.6	98.2
비교 실시예 1	133.0	95.3
비교 실시예 2	4.3	98.1
비교 실시예 3	8.5	94.1
비교 실시예 4	5.6	95.6
비교 실시예 5	5.2	98.3
비교 실시예 6	9.5	94.2
비교 실시예 7	9.0	93.5

[0204]

[0205]

&lt;표 3&gt;

	x	y	z	a	Mn 함량 [중량부]
실시예 1	0.155	0.008	0.050	1.004	0.18
실시예 2	0.155	0.005	0.041	1.008	0.18
실시예 3	0.155	0.010	0.041	1.005	0.18
실시예 4	0.155	0.020	0.041	1.009	0.18
실시예 5	0.155	0.005	0.055	1.007	0.18
실시예 6	0.155	0.020	0.060	1.007	0.18
실시예 7	0.155	0.005	0.069	1.008	0.18
실시예 8	0.155	0.015	0.069	1.009	0.18
실시예 9	0.155	0.020	0.069	1.005	0.18
실시예 10	0.125	0.015	0.069	1.004	0.18
실시예 11	0.180	0.008	0.050	1.004	0.18
실시예 12	0.180	0.015	0.069	1.009	0.18
실시예 13	0.240	0.015	0.069	1.009	0.18
실시예 14	0.300	0.015	0.069	1.009	0.18
실시예 15	0.180	0.008	0.050	1.003	0.12
실시예 16	0.180	0.008	0.050	1.006	0.24
실시예 17	0.180	0.008	0.050	1.005	0.30
실시예 18	0.180	0.008	0.050	1.008	0.36
실시예 19	0.180	0.008	0.050	1.004	0.40
실시예 20	0.180	0.008	0.050	1.005	0.18
실시예 21	0.180	0.008	0.050	1.009	0.18
실시예 22	0.180	0.008	0.050	1.005	0.18
실시예 23	0.180	0.008	0.050	1.004	0.18
비교 실시예 1	0.155	0.000	0.000	0.993	0.18
비교 실시예 2	0.155	0.000	0.010	1.005	0.18
비교 실시예 3	0.155	0.020	0.075	1.003	0.18
비교 실시예 4	0.155	0.040	0.060	1.003	0.18
비교 실시예 5	0.180	0.008	0.050	1.009	0.06
비교 실시예 6	0.180	0.008	0.050	1.005	0.42
비교 실시예 7	0.180	0.008	0.050	1.000	0.18

[0206]

[0207] 이어서, 본 발명의 실시예에 따른 압전 소자를 제작하였다.

[0208] (압전 소자의 제작 및 특성 평가)

[0209] (실시예 1 내지 23에 따른 압전 소자)

[0210] 실시예 1 내지 23에 따른 압전 재료를 사용해서 압전 소자를 제작하였다.

[0211] 원반 형상 압전 세라믹의 전면 및 배면 상에 DC 스퍼터링법에 의해 두께 400 nm의 금 전극을 형성하였다. 전극과 압전 세라믹의 사이에, 밀착층으로서 두께 30 nm의 티타늄 필름을 형성하였다. 이 전극을 갖는 압전 세라믹을 10 mm × 2.5 mm × 0.5 mm 판형 압전 소자로 절단하였다.

[0212] 압전 소자에, 60°C 내지 150°C 범위의 온도의 핫 플레이트 상에서 30분 동안 1.4 kV/mm 전계를 인가하여 분극 처리를 수행하였다.

[0213] 본 발명의 실시예 및 비교 실시예에 따른 압전 소자를 사용하여 제조한 각각의 압전 소자의 큐리 온도, 압전 상수  $d_{31}$  및 기계적 품질 계수 ( $Q_m$ )를 분극 처리후 측정하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다. 표에서 "상 전이 온도"는 -25°C에서 100°C의 범위에 상 전이 온도의 존재를 표시한다. "예"는 -25°C 내지 100°C의 측정 온도에서 1 kHz의 주파수에서 미소 교류 전계에서의 최대 유전율의 존재를 의미한다. "아니오"는 최대 유전율의 부재를 의미한다. 큐리 온도는, 유전율이 주파수 1 kHz에서의 미소 교류 전계에서 그의 최대점에 도달하는 온도였다. 압전 상수  $d_{31}$ 은 공진-반공진법에 의해 측정하였다. 표 4는 그의 절대값을 나타낸다. 기계적 품질 계수

$Q_m$ 은 공진-반공진법에 의해 측정하였다.

[0214] <표 4>

	상 전이 온도	퀴리 온도 [°C]	압전 상수 $ d_{31} $ [pC/N]	기계적 품질 계수 $Q_m$
실시예 1	아니오	112	88	1070
실시예 2	아니오	115	84	1000
실시예 3	아니오	112	87	1050
실시예 4	아니오	108	91	1110
실시예 5	아니오	113	90	1100
실시예 6	아니오	106	105	1200
실시예 7	아니오	111	98	1130
실시예 8	아니오	105	103	1170
실시예 9	아니오	102	105	1220
실시예 10	예	106	108	1420
실시예 11	아니오	113	85	1000
실시예 12	아니오	106	100	1100
실시예 13	아니오	104	98	1020
실시예 14	아니오	105	93	990
실시예 15	아니오	114	90	850
실시예 16	아니오	115	79	1080
실시예 17	아니오	115	72	1140
실시예 18	아니오	114	66	1220
실시예 19	아니오	114	61	1310
실시예 20	아니오	113	88	1110
실시예 21	아니오	114	86	1150
실시예 22	아니오	114	83	1020
실시예 23	아니오	113	78	930
비교 실시예 1	아니오	130	35	894
비교 실시예 2	아니오	127	43	985
비교 실시예 3	예	96	115	1612
비교 실시예 4	예	75	141	1823
비교 실시예 5	아니오	112	95	393
비교 실시예 6	아니오	113	48	1420
비교 실시예 7	아니오	108	45	530

[0215]

[0216] 실시예 11 및 실시예 20 내지 23을 비교한다. 실시예 11 및 실시예 20 내지 23이 동일한 x, y, z 및 Mn 함량을 갖지만, 부성분 Mg를 함유하는 실시예 20 내지 22가 실시예 11보다 높은  $Q_m$ 을 가졌다.

[0217]

모든 실시예에서, 전극을 베이킹된 은 페이스트로 제조하는 경우에도, 금 전극의 경우에서와 동일한 특성이 얻어졌다.

[0218]

실시예 10은  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 상 전이 온도를 가졌다. 이는  $-25^{\circ}\text{C}$  내지  $100^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위의 저온 하한에 상응하고, 따라서 압전 소자의 안정적인 작동에 현저한 영향을 미치지 않았다.

[0219]

(비교 실시예 1 내지 7에 따른 압전 소자)

[0220]

비교 실시예 1 내지 7에 따른 압전 재료를 사용해서 압전 소자를 실시예 1 내지 23에서와 동일한 방식으로 제작했다.

[0221]

실시예 1 내지 23에서와 동일한 방식으로 압전 소자를 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[0222] Zr 양을 나타내는 z가 0.041 미만인 비교 실시예 1 및 2에 따른 Sn을 함유하지 않는 압전 소자는 실시예 1 내지 23에 따른 압전 소자보다 낮은  $|d_{31}|$  (50 [pm/V] 이하)을 가졌다.

[0223] z가 0.069 초과인 비교 실시예 3에 따른 압전 소자는, -25°C에서 100°C의 범위에 상 전이 온도의 존재로 인해, 실시예 1 내지 23에 따른 압전 소자보다 낮은 내구성을 갖는다.

[0224] y가 0.020 초과인 비교 실시예 4에 따른 압전 소자는, -25°C에서 100°C의 범위에 상 전이 온도의 존재로 인해, 실시예 1 내지 23에 따른 압전 소자보다 낮은 내구성을 갖는다.

[0225] 0.12 중량부 미만의 Mn을 함유하는 비교 실시예 5에 따른 압전 소자는, 800 미만의 그의 낮은  $Q_m$ 으로 인해 실시예 1 내지 23에 따른 압전 소자보다 훨씬 낮은 작동 효율을 갖는다.

[0226] 0.40 중량부 초과의 Mn을 함유하는 비교 실시예 6에 따른 압전 소자는, 실시예 1 내지 23에 따른 압전 소자보다 낮은  $|d_{31}|$  (50 [pm/V] 이하)을 갖는다.

[0227] 0.100 중량부 초과의 Mg를 함유하는 비교 실시예 7에 따른 압전 소자는, 실시예 1 내지 23에 따른 압전 소자보다 낮은  $|d_{31}|$  (50 [pm/V] 이하)을 갖고, 800 미만의 그의 낮은  $Q_m$ 으로 인해 실시예 1 내지 23에 따른 압전 소자보다 훨씬 낮은 작동 효율을 갖는다.

[0228] (압전 소자의 내구성 평가)

[0229] 실시예 1 내지 9 및 비교 실시예 3 및 4에 따른 압전 소자의 내구성을 시험하기 위해서, 이들을 온도조절장치에서 100회의 25°C → -25°C → 50°C → 25°C의 온도 사이클에 적용하였다. 표 5는 사이클 시험에서의 압전 상수  $d_{31}$ 의 변화율을 나타낸다.

[0230] <표 5>

	상 전이 온도	사이클 시험 전 압전 상수 $ d_{31} $ [pC/N]	사이클 시험 후 압전 상수 $ d_{31} $ [pC/N]	변화율 [%]
실시예 1	아니오	88	86	-2.8
실시예 2	아니오	84	80	-4.6
실시예 3	아니오	87	85	-2.4
실시예 4	아니오	91	87	-4.7
실시예 5	아니오	90	86	-4.5
실시예 6	아니오	105	101	-3.9
실시예 7	아니오	98	95	-3.3
실시예 8	아니오	103	99	-4.3
실시예 9	아니오	105	102	-2.9
비교 실시예 3	예	115	86	-25.3
비교 실시예 4	예	141	112	-20.5

[0231]

[0232] 비교 실시예 3 및 4에 따른 압전 소자의 압전 상수는 10% 훨씬 초과만큼 현저히 감소하였다. 따라서, 이를 압전 소자는 낮은 내구성을 가졌다. 비교 실시예 3 및 4에 따른 압전 소자는 상 전이 온도가 각각 4°C 및 40°C였으며, 이는 작동 온도 범위의 중간이었다. 따라서, 사이클 시험 동안 이들 압전 소자의 압전 특성은 현저하게 저하되었다.

[0233]

(적층 압전 소자의 제작 및 평가)

[0234]

본 발명의 실시예에 의한 적층 압전 소자를 제조하였다.

[0235]

(실시예 24)

[0236]  $x = 0.155$ ,  $y = 0.0075$ ,  $z = 0.05$ , 및  $a = 1.004$ 인 화학식  $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y-z}Sn_yZr_z)O_3$ 로 표현되는 조성  $(Ba_{0.845}Ca_{0.155})_{1.004}(Ti_{0.942}Sn_{0.008}Zr_{0.050})O_3$ 을 갖는 원료를 하기 기재된 바와 같이 청량하였다.

[0237]

주성분의 원료로서 순도 99.99% 이상의 탄산바륨, 탄산칼슘, 산화티타늄, 산화주석 및 산화지르코늄을 Ba, Ca, Ti, Sn 및 Zr의 조성  $(Ba_{0.845}Ca_{0.155})_{1.004}(Ti_{0.942}Sn_{0.008}Zr_{0.050})O_3$ 을 충족시키도록 청량하였다.

[0238] 이 칭량 분체를 칭량 분체 100 중량부 당 금속 기준으로 0.18 중량부의 Mn에 상응하는 산화망간(IV)의 양 및 3 중량부의 PVB 결합제와 혼합하였다. 이 혼합 분체를 닥터 블레이드법에 의해 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 그린 시트로 형성 하였다.

[0239] 상기 그린 시트에 내부 전극용 전기 전도성 페이스트를 도포하였다. 전기 전도성 페이스트는 Ni 페이스트였다. 전기 전도성 페이스트를 도포한 9개의 그린 시트를 적층하고 열 가압하였다.

[0240] 열 가압한 적층체를 관상로 중에서 소성하였다. 열 가압한 적층체를 주위 분위기에서 300°C까지의 온도로 소성 하여 결합제를 제거한 후, 환원성 분위기 ( $\text{H}_2:\text{N}_2 = 2:98$ , 산소 농도  $2 \times 10^{-6}$  Pa)에서 1380°C에서 5시간 유지하였다. 실온으로의 냉각 동안, 산소 농도는 1000°C 이하의 온도에서 30 Pa로 증가하였다.

[0241] 소결체를 10 mm  $\times$  2.5 mm 단편으로 절단하였다. 단편의 측면을 연마하였다. 내부 전극을 교대로 접속시키기 위한 한 쌍의 외부 전극 (제1 전극 및 제2 전극)을 Au 스퍼터링에 의해 형성하였다. 따라서, 도 3의 (b)에 도시된 바와 같은 적층 압전 소자를 제작하였다.

[0242] 적층 압전 소자의 내부 전극의 관찰은, 전극 재료 Ni 및 압전 재료 층이 서로 위아래로 교대로 적층되어 있음을 나타내었다. 1 kV/mm 전계를 60°C 내지 100°C 범위의 온도에서 30분 동안 핫 플레이트 상의 적층 압전 소자에 인가하여 분극 처리를 수행하였다.

[0243] 적층 압전 소자의 압전 특성의 평가는, 적층 압전 소자가 만족스러운 절연 특성을 갖고 실시예 1에 따른 압전 소자와 유사한 만족스러운 압전 특성을 가짐을 나타내었다.

[0244] (비교 실시예 8)

[0245] 비교 실시예 1에 따른 조성을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 24에서와 동일한 방식으로 적층 압전 소자를 제작하였다.

[0246] 적층 압전 소자의 압전 재료 층의 관찰은, 입경이 30 내지 40  $\mu\text{m}$  범위인 복수의 결정립의 존재를 나타내었다. 따라서, 적층 압전 소자는 매우 낮은 강도를 가졌고 압전 특성에 대해 평가할 수 없었다.

[0247] (장치의 제작 및 평가)

[0248] (실시예 1에 따른 액체 토출 헤드)

[0249] 실시예 1에 따른 압전 소자를 사용하여, 도 3의 (a) 및 (b)에 도시된 액체 토출 헤드를 제작하였다. 전기 신호의 입력에 반응하여 잉크가 토출되었다.

[0250] (실시예 1에 따른 액체 토출 헤드를 포함하는 액체 토출 장치)

[0251] 도 3의 (a) 및 (b)에 도시된 액체 토출 헤드를 사용하여, 도 4에 도시된 액체 토출 장치를 제작하였다. 액체 토출 헤드는 실시예 1에 따른 압전 소자를 포함하였다. 전기 신호의 입력에 반응하여 잉크가 피전사 매체 위로 토출되었다.

[0252] (실시예 24에 따른 액체 토출 헤드)

[0253] 실시예 24에 따른 적층 압전 소자를 사용하여, 도 3의 (a) 및 (b)에 도시된 액체 토출 헤드를 제작하였다. 전기 신호의 입력에 반응하여 잉크가 토출되었다.

[0254] (실시예 24에 따른 액체 토출 헤드를 포함하는 액체 토출 장치)

[0255] 도 3의 (a) 및 (b)에 도시된 액체 토출 헤드를 사용하여, 도 4에 도시된 액체 토출 장치를 제작하였다. 액체 토출 헤드는 실시예 24에 따른 적층 압전 소자를 포함하였다. 전기 신호의 입력에 반응하여 잉크가 피전사 매체 위로 토출되었다.

[0256] (실시예 11에 따른 초음파 모터)

[0257] 실시예 11에 따른 압전 소자를 사용하여, 도 6의 (a)에 도시된 초음파 모터를 제작하였다. 교류 전압의 인가시 모터가 회전되었다.

[0258] (실시예 11에 따른 초음파 모터를 포함하는 렌즈 경통)

[0259] 실시예 11에 따른 압전 소자를 포함하는 초음파 모터를 사용하여, 도 8에 도시된 광학 장치를 제작하였다. 교

류 전압의 인가 시 오토 포커싱이 관찰되었다.

[0260] (실시예 24에 따른 초음파 모터)

실시예 24에 따른 적층 압전 소자를 사용하여, 도 6의 (b)에 도시된 초음파 모터를 제작하였다. 교류 전압의 인가 시 모터가 회전되었다.

[0262] (실시예 11에 따른 진동 장치의 예로서의 먼지 제거 장치)

실시예 11에 따른 압전 소자를 사용하여, 도 9의 (a) 및 (b)에 도시된 먼지 제거 장치를 제작하였다. 플라스틱 비드를 살포한 후, 교류 전압의 인가 시, 만족스러운 먼지 제거가 관찰되었다.

[0264] (실시예 24에 따른 진동 장치의 예로서의 먼지 제거 장치)

실시예 24에 따른 적층 압전 소자를 사용하여, 도 9의 (a) 및 (b)에 도시된 먼지 제거 장치를 제작하였다. 플라스틱 비드를 살포한 후, 교류 전압의 인가 시, 만족스러운 먼지 제거가 관찰되었다.

[0266] (실시예 11에 따른 먼지 제거 장치를 포함하는 활상 장치)

실시예 11에 따른 압전 소자를 포함하는 먼지 제거 장치 및 활상 소자 유닛을 사용하여, 도 13에 도시된 활상 장치를 제작하였다. 활상 소자 유닛의 표면 상의 먼지는 만족스럽게 제거되었고, 먼지 결함이 없는 화상이 얻어졌다.

[0268] (실시예 11에 따른 압전 음향 부품을 포함하는 전자 기기)

실시예 11에 따른 압전 소자를 포함하는 압전 음향 부품을 사용하여, 도 14에 도시된 전자 기기를 제작하였다. 교류 전압의 인가 시 스피커가 작동되었다.

[0270] 본 발명은 예시적 실시양태를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 개시된 예시적 실시양태로 한정되지 않는 것으로 이해될 수 있다. 이어지는 청구범위의 범주는 이러한 모든 변형 및 등가 구조 및 기능들을 포함하도록 가장 넓은 해석이 부여된다.

[0271] 본원은 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 2012년 11월 2일자로 출원된 일본 특허 출원 번호 2012-242782를 우선권 주장한다.

### 산업상 이용가능성

[0272] 본 발명의 한 실시양태에 따른 압전 재료는, 넓은 작동 온도 범위에서 높고 안정한 압전 상수 및 기계적 품질 계수를 갖는다. 압전 재료는 납을 함유하지 않고 환경에 대한 부하를 감소시킬 수 있다. 따라서, 압전 재료는, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 장치, 진동 장치, 먼지 제거 장치, 활상 장치 및 전자 기기 등의 대량의 압전 재료를 사용하여 제조되는 장치에 문제 없이 사용될 수 있다.

### 부호의 설명

[0273] 1 제1 전극

2 압전 재료

3 제2 전극

101 압전 소자

102 개별 액실

103 진동판

104 액실 격벽

105 토출구

106 연통 구멍

107 공통 액실

108 베파 층

- 1011 제1 전극
- 1012 압전 재료
- 1013 제2 전극
- 201 진동자
- 202 로터
- 203 출력 축
- 204 진동자
- 205 로터
- 206 스프링
- 2011 탄성체 고리
- 2012 압전 소자
- 2013 유기계 접착제
- 2041 금속 탄성체
- 2042 적층 압전 소자
- 310 먼지 제거 장치
- 330 압전 소자
- 320 진동판
- 331 압전 재료
- 332 제1 전극
- 333 제2 전극
- 336 제1 전극면
- 337 제2 전극면
- 51 제1 전극
- 53 제2 전극
- 54 압전 재료 층
- 55 내부 전극
- 501 제1 전극
- 503 제2 전극
- 504 압전 재료 층
- 505a 내부 전극
- 505b 내부 전극
- 506a 외부 전극
- 506b 외부 전극
- 601 카메라 본체
- 602 마운트부
- 605 미러 박스

606	메인 미러
200	셔터 유닛
300	본체 샐시
400	활상 소자 유닛
701	전방 렌즈군 렌즈
702	후방 렌즈군 렌즈 (포커스 렌즈)
711	탈착 마운트부
712	고정 경통
713	직진 안내 경통
714	전방 렌즈군 경통
715	캡 링
716	후방 렌즈군 경통
717	캡 롤러
718	스크류
719	롤러
720	회전 전달 고리
722	구동 롤러
724	수동 포커스 고리
725	초음파 모터
726	웨이브 와셔
727	볼 레이스
728	포커스 키
729	접합 부재
732	와셔
733	저마찰 시트
881	액체 토출 장치
882	외장
883	외장
884	외장
885	외장
887	외장
890	회복부
891	기록부
892	캐리지
896	장치 본체
897	자동 급송부

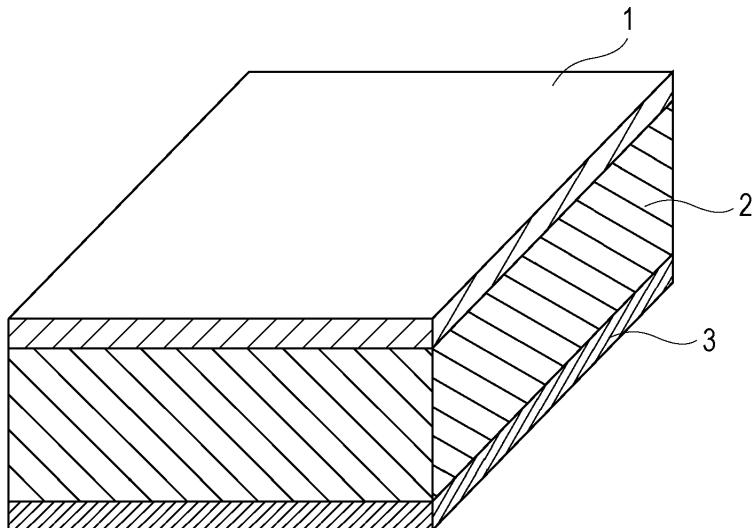
898 배출구  
 899 반송부  
 901 광학 장치  
 908 릴리즈 버튼  
 909 전자 플래쉬 유닛  
 912 스피커  
 914 마이크  
 916 보조광 유닛  
 931 본체  
 932 줌 레버  
 933 전원 스위치

## &lt;발명의 효과&gt;

본 발명은 넓은 작동 온도 범위에서 높고 안정한 압전 상수 및 기계적 품질 계수를 갖는, 납을 함유하지 않는 압전 재료를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은 각각 납을 함유하지 않는 상기 압전 재료를 포함하는 압전 소자, 적층 압전 소자, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 장치, 진동 장치, 먼지 제거 장치, 활상 장치 및 전자 기기를 제공할 수 있다.

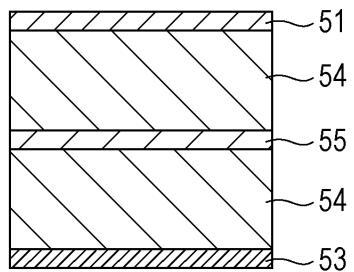
## 도면

## 도면1

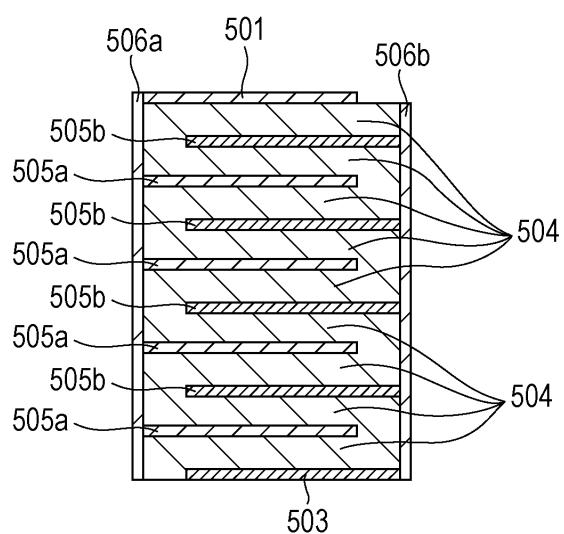


도면2

(a)

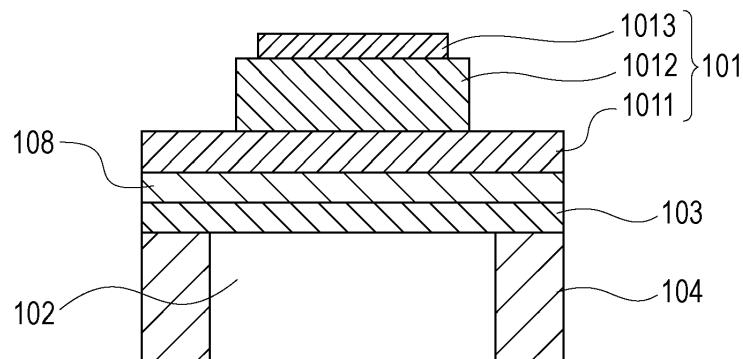


(b)

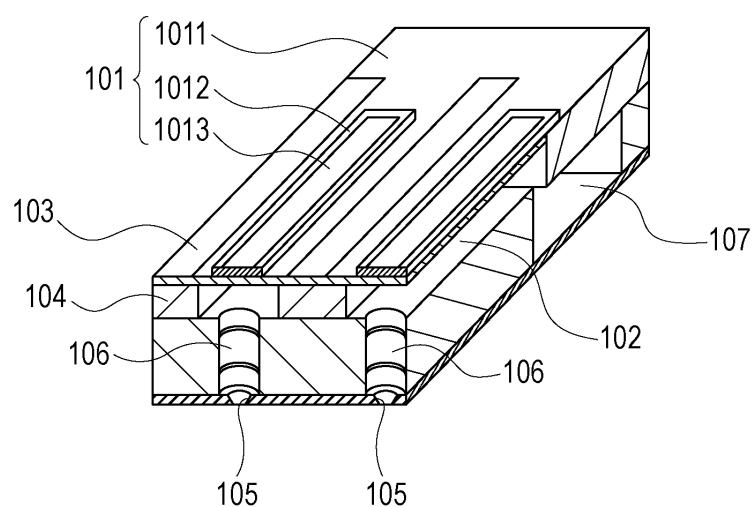


도면3

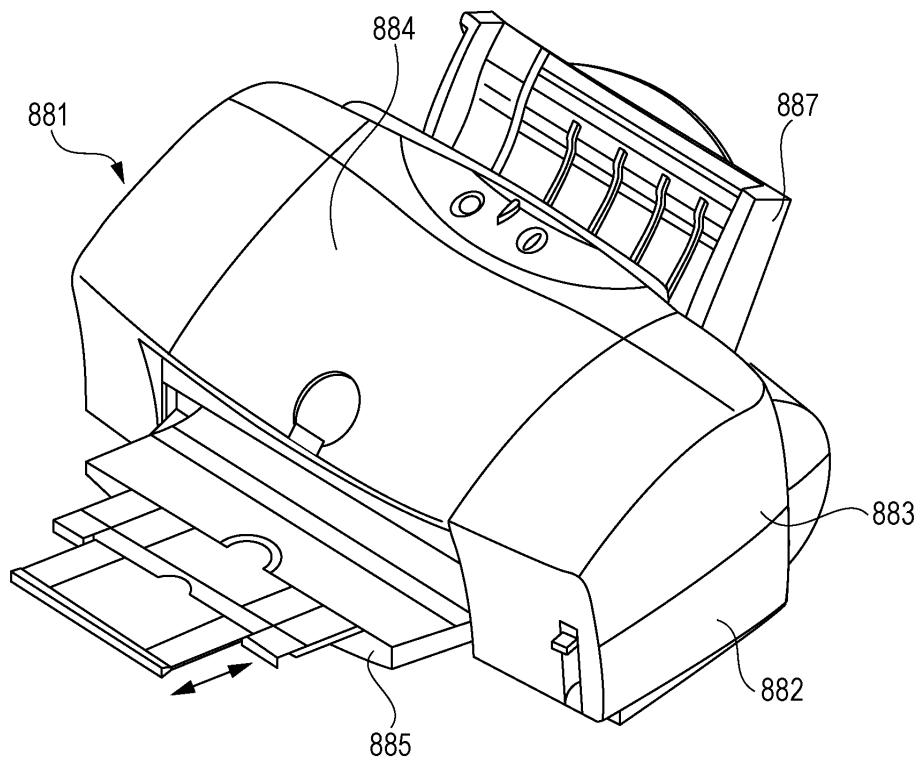
(a)



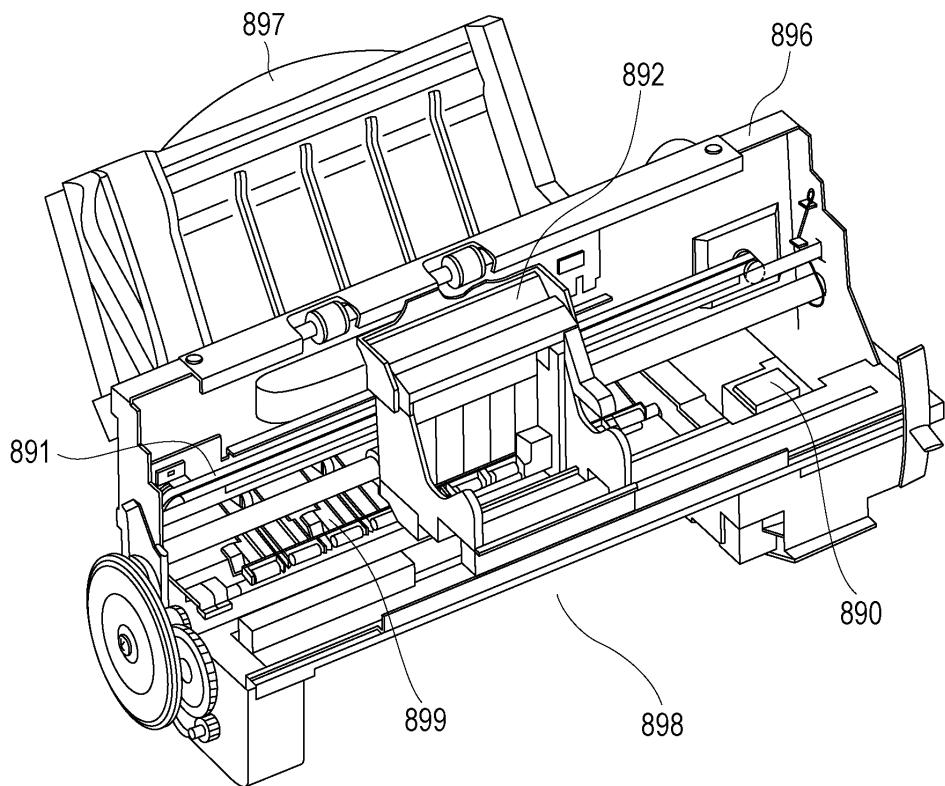
(b)



도면4

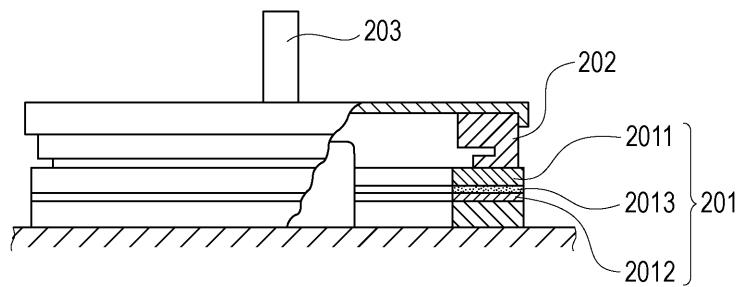


도면5

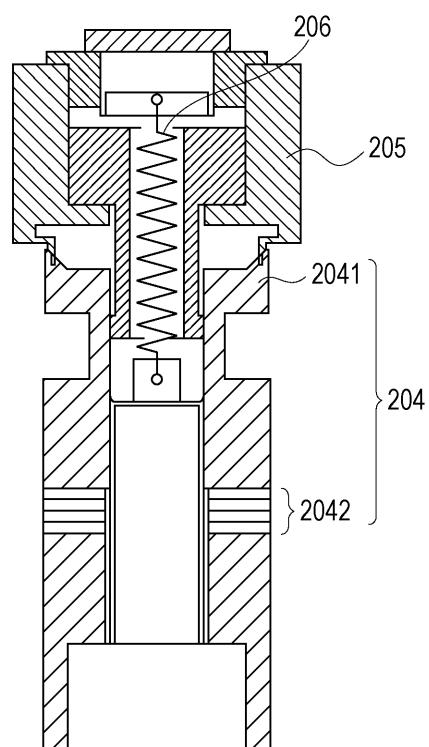


도면6

(a)

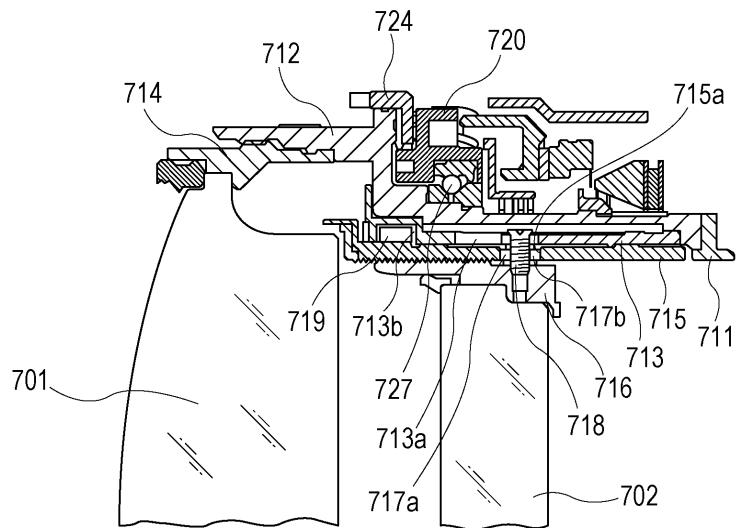


(b)

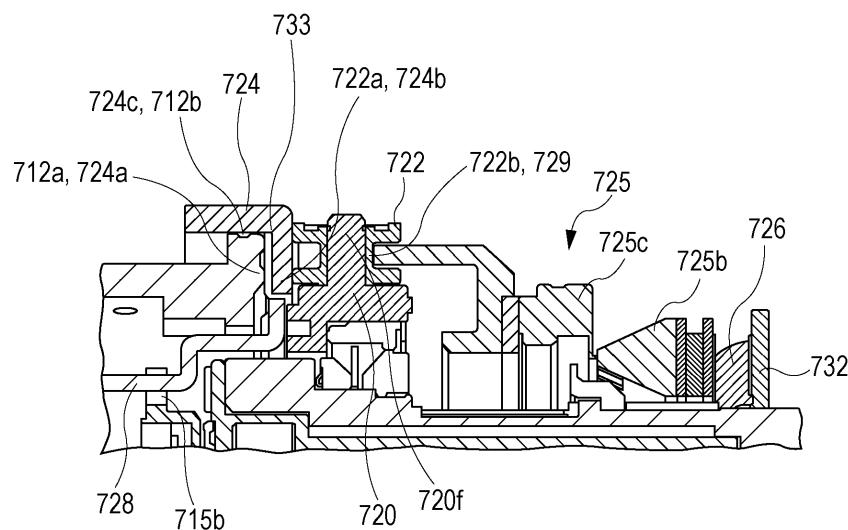


## 도면7

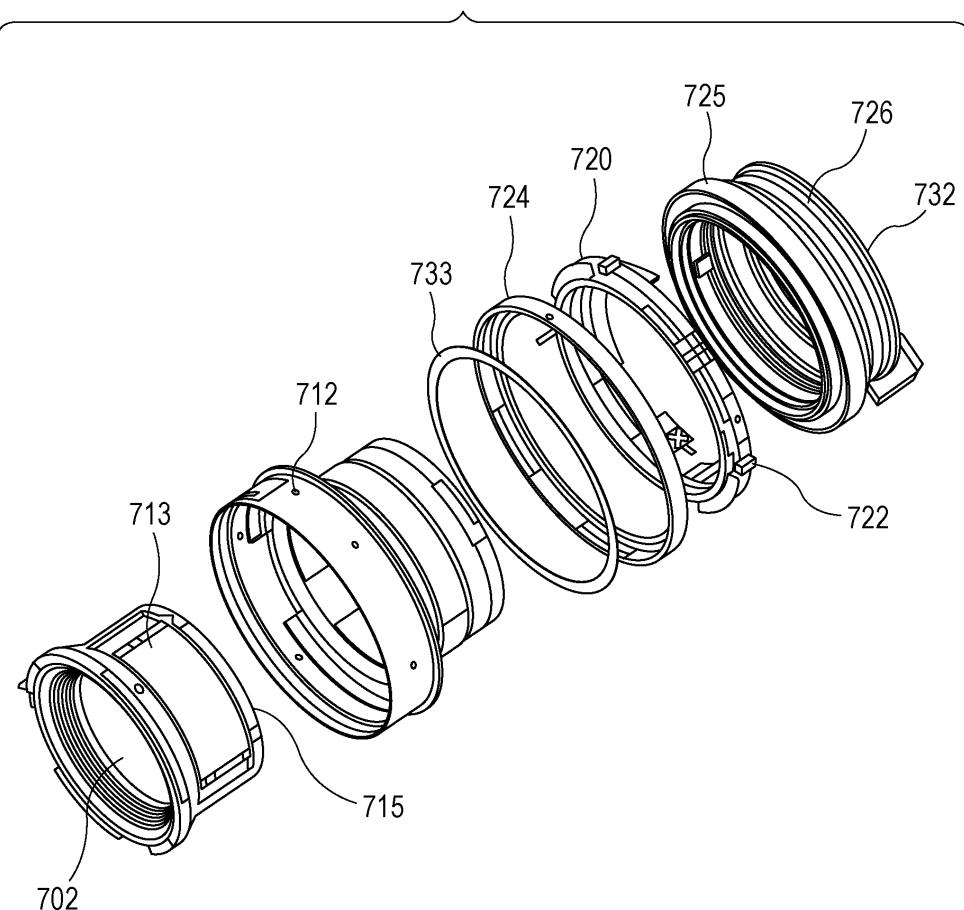
(a)



(b)

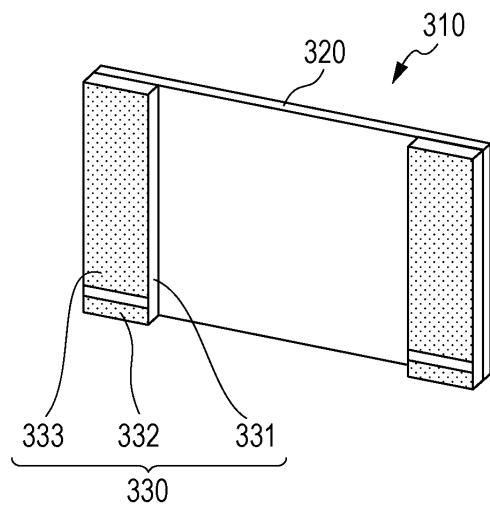


도면8

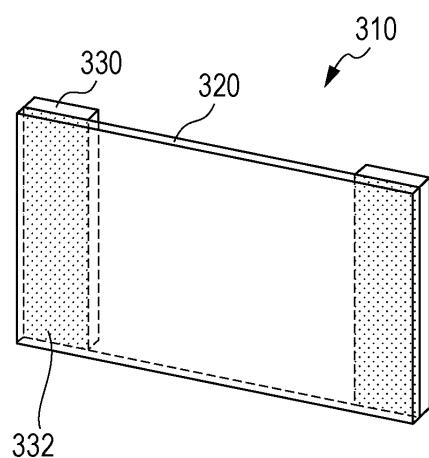


도면9

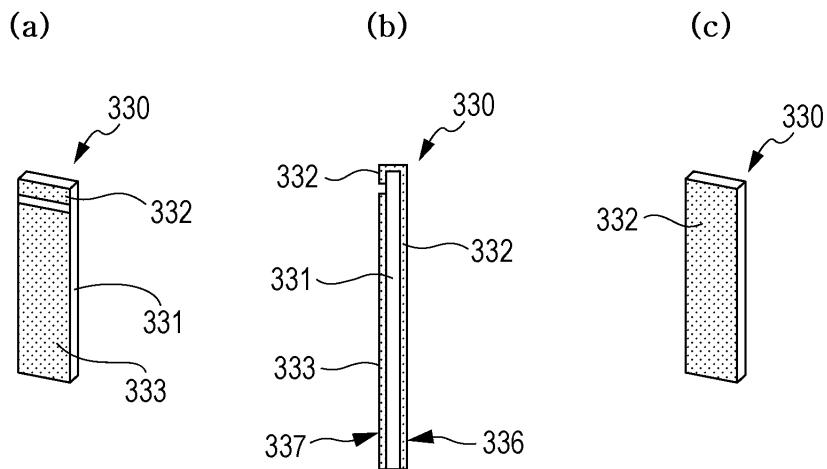
(a)



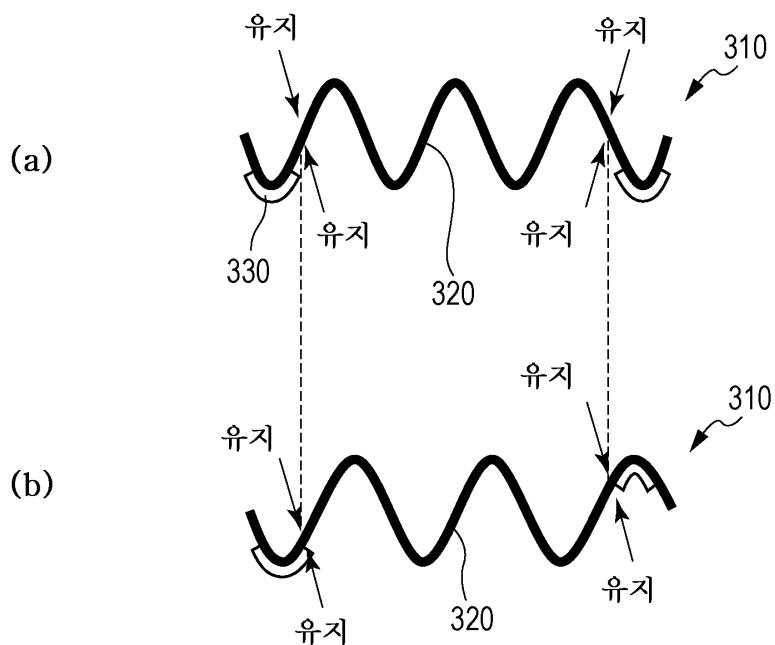
(b)



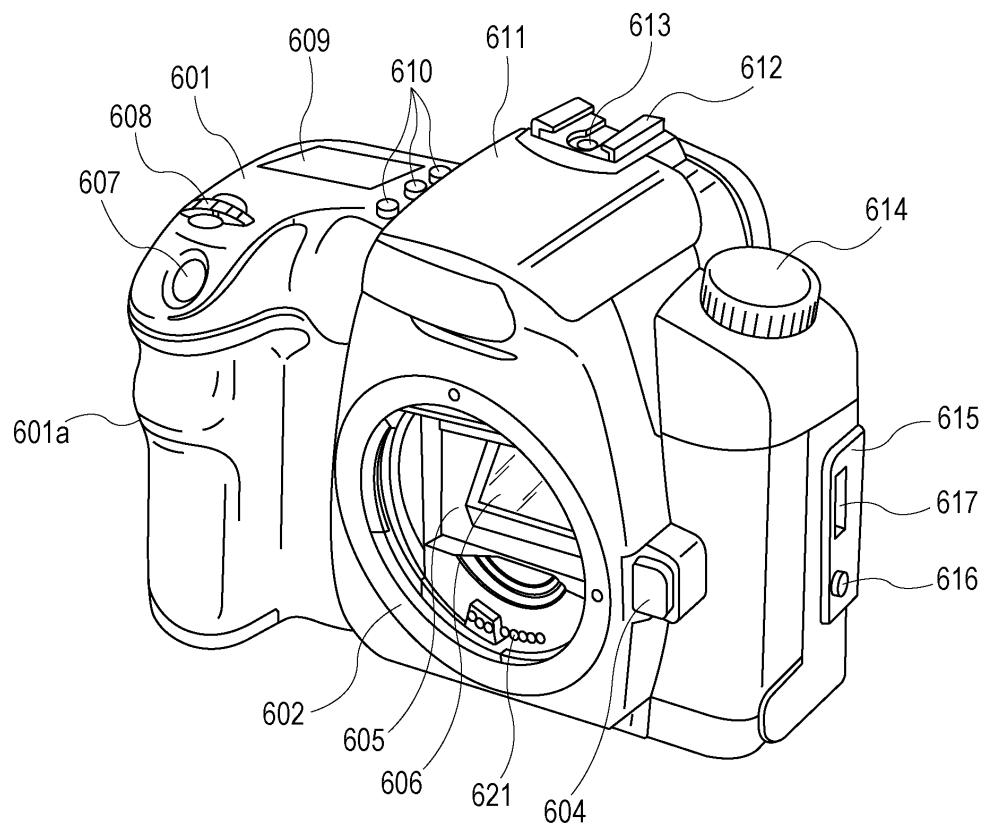
## 도면10



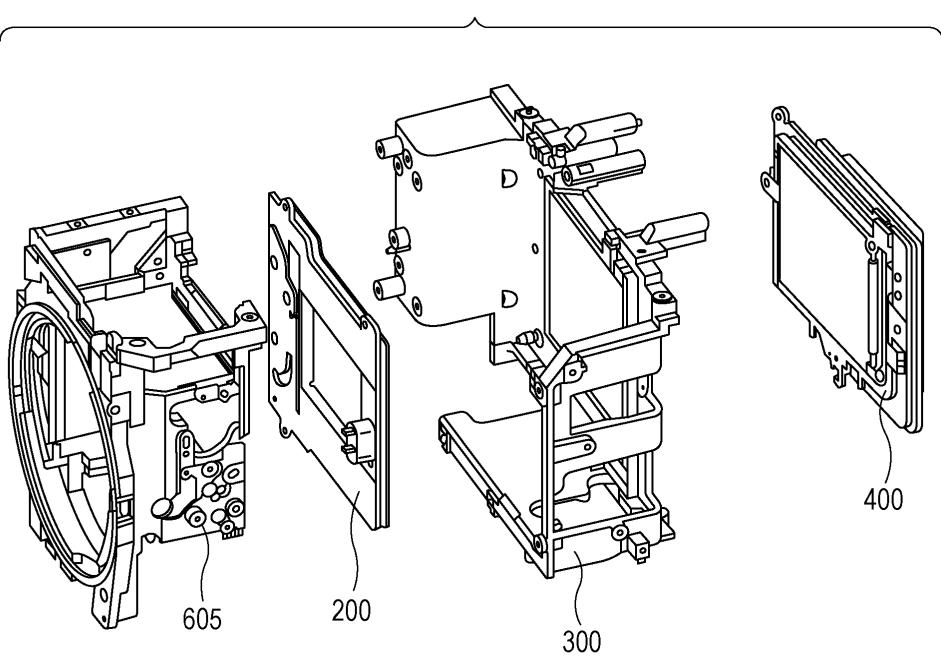
## 도면11



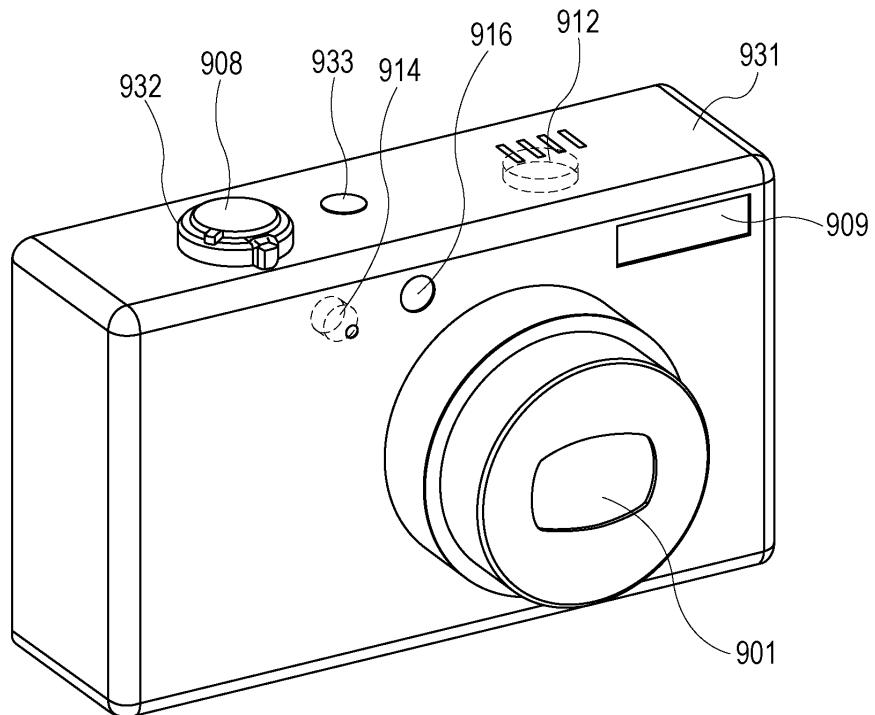
도면12



도면13



도면14



도면15

