

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C04B 35/462
C04B 35/495
H01L 41/187

(45) 공고일자 2001년02월 15일
(11) 등록번호 10-0282598
(24) 등록일자 2000년11월29일

(21) 출원번호	10-1999-0005393	(65) 공개번호	특 1999-0072724
(22) 출원일자	1999년02월 18일	(43) 공개일자	1999년09월27일
(30) 우선권 주장	10-35713 1998년02월 18일 일본(JP) 10-35715 1998년02월 18일 일본(JP)		
(73) 특허권자	가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 무라타 야스타카 일본국 교토후 나가오카교시 덴진 2초메 26방 10고		
(72) 발명자	기무라마사히코 일본국교토후나가오카교시덴진2초메26방10고가부시키가이샤무라타세이사쿠쇼 오가와도모유키 일본국교토후나가오카교시덴진2초메26방10고가부시키가이샤무라타세이사쿠쇼 안도아키라		
(74) 대리인	일본국교토후나가오카교시덴진2초메26방10고가부시키가이샤무라타세이사쿠쇼 윤동열, 이선희		

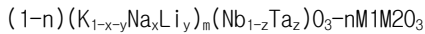
심사관 : 반응병

(54) 압전 세라믹 조성물

요약

본 발명은,
하기의 화학식 1:

화학식 1



(단, 식중에서, M1은 예를 들어, Mg, Ca, Sr 또는 Ba 등의 2가의 금속원소를 나타내고, M2는 예를 들어, Ti, Zr, Sn 또는 Hf 등의 3가의 금속원소를 나타내며, x, y, z, m, n은 하기의 조건: $0.1 \leq x$, $y \leq 0.3$, $x+y < 0.75$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0.98 \leq m \leq 1.0$ 및 $0 < n < 0.1$ 을 만족한다)로 표시된 조성물을 주로 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물을 제공한다.

색인어

압전 세라믹 조성물, 압전 세라믹 필터, 압전 세라믹 발전기, 비유전율, 임피던스

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 압전 세라믹 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 예를 들어, 압전 세라믹 필터 및 압전 세라믹 발전기 등의 압전 세라믹 소자들에 대한 재료로서 유용한 압전 세라믹 조성물에 관한 것이다.

지르콘산 티탄산 납($Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$) 또는 티탄산 납($PbTiO_3$)를 주로 포함하는 압전 세라믹 조성물이, 예를 들어, 압전 세라믹 필터 등의 압전 세라믹 소자용으로 광범위하게 사용되었다. 이들 유형의 압전 세라믹 조성물에 대한 제조공정에 있어서, 납계 산화물(lead oxide)이 일반적으로 사용된다. 그러나, 납계 산화물의 기화에 의해, 제조된 소자들의 특성에 있어서 균일성(uniformity)이 악화된다.

반대로, 예를 들어, $(K_{1-x-y}Na_xLi_y)NbO_3$ 등의 조성식으로 표시된 포타슘 소듐 리튬 니오베이트를 주로 포함하는 압전 세라믹 조성물은, 상기 문제점을 발생하지 않는데, 이들이 납계 산화물을 함유하지 않기 때문이다. 포타슘 소듐 리튬 니오베이트를 포함하는 이런 몇몇 조성물들은, 높은 전기기계 결합계수 K_p 를

가지며, 예를 들어, 압전 세라믹 필터 및 압전 세라믹 발진기 등의 압전 세라믹 소자들을 제조하는데에 다양한 재료가 된다고 생각된다.

그러나, 포타슘 소듐 리튬 니오베이트를 주로 포함하는 압전 세라믹 조성물은, 지르콘산 티탄산 납 또는 티탄산 납보다 더 낮은 비유전율을 갖는다. 그러므로, 이들이 예를 들어 압전 세라믹 필터 및 압전 세라믹 발진기 등의 압전 세라믹 소자용 재료로서 사용되는 경우, 세라믹 소자들을 포함하는 회로와의 임피던스-정합이 저조하며, 때때로 회로설계가 어렵다.

압전 세라믹 조성물이 고주파수 영역에 사용되는 경우, 하기의 문제점이 발생한다. 예를 들어, 지르콘산 티탄산 납을 주로 포함하는 종래 압전 세라믹 조성물은 일반적으로 높은 비유전율(대략 1000~2000)을 갖기 때문에, 임피던스는 예를 들어, 100MHz 초과와 고주파수 영역에서 감소하여, 이런 고주파수 영역에서 이것의 사용에 있어서 어려움이 발생한다.

반대로, 티탄산 납($PbTiO_3$)를 주로 포함하는 압전 세라믹 조성물은, 일반적으로, 지르콘산 티탄산 납을 주로 포함하는 상기 압전 세라믹 조성물보다 더 낮은, 대략 200의 비유전율을 갖는다. 그러므로, 티탄산 납($PbTiO_3$)을 포함하는 조성물은, 더 높은 고주파 영역에서 유용하다고 알려져 있다. 그러나, 더 높은 고주파 영역에서의 사용을 고려하여, 더 낮은 비유전율이 바람직하다.

또한, 지르콘산 티탄산 납 또는 티탄산 납을 주포 포함하는 압전 세라믹 조성물은 대략 2000~2500 Hz·m으로 낮은 두께방향으로 진동의 공진 주파수를 갖는다. 그러므로, 이런 압전 세라믹 조성물이 얇은 슬라이스(slice)로 가공되어 진동자를 형성하는 경우, 진동자는 제한된 주파수 대역에서 사용되어야 한다.

반대로, 예를 들어, $(K_{1-x}Na_xLi_y)NbO_3$ 등의 조성식으로 표시된 포타슘 소듐 리튬 니오베이트를 주로 포함하는 몇몇 압전 세라믹 조성물은, 티탄산 납보다 더 낮은 대략 100의 비유전율, 및 대략 3000~3500 Hz·m으로 낮은 두께방향으로 진동의 공진 주파수를 갖는다. 그러므로, 몇몇 조성물들은, 고주파 영역에서 이것의 사용을 고려하여, 지르콘산 티탄산 납 또는 티탄산 납보다 더욱 유용한 특성을 갖는 재료로 사용되는 것으로 알려져 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 포타슘 소듐 리튬 니오베이트를 주로 포함하는 압전 세라믹 조성물들은, 대략 150~300 ppm으로 높은 두께방향으로 진동의 공진 주파수의 큰 온도 의존 인자(이 인자는 $fr-TC$ 로 간주되며, 압전 세라믹 필터 및 압전 세라믹 발진기용 재료의 중요한 특성을 나타낸다)를 갖는다. 그러므로, 압전 세라믹 조성물은, 지르콘산 티탄산 납, 티탄산 납 등과 비교하여, 실제로 아직 광범위하게 사용되지 않았다.

$fr-TC$ 로 표시된 두께 방향으로의 진동의 공진 주파수의 상술한 온도 의존 인자는, 하기의 수학적 식 1:

$$fr-TC = (fr_{\max} - fr_{\min}) / (fr_{20} \cdot 100)$$

(단, 식중에서, fr_{\max} 는 $-20^{\circ}C \sim +80^{\circ}C$ 의 온도 범위 이내에 두께방향으로 진동의 최대 공진 주파수를 나타내고, fr_{\min} 는 $-20^{\circ}C \sim +80^{\circ}C$ 의 온도 범위 이내에 두께방향으로 진동의 최소 공진 주파수를 나타내며, fr_{20} 은 $20^{\circ}C$ 에서 두께방향으로의 진동의 공진 주파수를 나타낸다)로부터 계산된다.

본 발명은 포타슘 소듐 리튬 니오베이트(potassium sodium lithium niobate)를 주로 포함하는 압전 세라믹 조성물에 의해 상술한 문제점을 해결하고자 하는 시도에 있어서 달성되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 1000 이상의 향상된 비유전율(relative dielectric constant) 및 실제적으로 충분한 값, 예를 들어, 25% 이상의 K_p 로 표시된 전기기계 결합계수(electromechanical coupling coefficient)를 갖는 납을 포함하지 않는 압전 세라믹 조성물을 제공하려는 것이다.

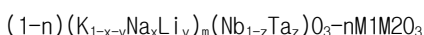
본 발명의 다른 목적으로는, $fr-Tc$ 로 표시된 공진 주파수의 온도 의존 인자가, 즉, 100ppm 이하가 유리하며, 또 비유전율은 180 이하인 압전 세라믹 조성물을 제공하려는 것이며, 상기 조성물은 두께방향으로 진동의 공진 주파수의 온도-의존 인자가 3000 Hz·m 이상인 조건하에서, 고주파 영역에서 적절하게 사용된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 제1측면에 있어서,

하기의 화학식 2:

화학식 2



(단, 식중에서, M1은 2가의 금속원소를 나타내고, M2는 3가의 금속원소를 나타내며, x, y, z, m, n은 하기의 조건: $0.1 \leq x$, $y \leq 0.3$, $x+y < 0.75$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0.98 \leq m \leq 1.0$ 및 $0 < n < 0.1$ 을 만족한다)로 표시된 조성물을 주로 포함하는 압전 세라믹 조성물이 제공되어 있다.

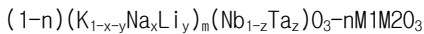
바람직하게는, M1은 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 또 M2는 Ti, Zr, Sn 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 것이 좋다.

본 발명의 제1측면에 따르면, 우수한 특성들, 예를 들어, 1000 이상의 비유전율과, 25% 이상의 K_p 로 표시된 전기기계 결합계수, 및 200°C 초과인 퀴리점을 갖는 압전 세라믹 조성물이 얻어질 수 있다.

본 발명의 제2측면에 따르면,

하기의 화학식 3:

화학식 3



(단, 식중에서, M1은 2가의 금속원소를 나타내고, M2는 3가의 금속원소를 나타내며, x, y, z, m, n은 하기의 조건: $x \leq 0.9$, $0.02 \leq y \leq 0.3$, $0.75 \leq x+y$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0.98 \leq m \leq 1.0$ 및 $0 < n \leq 0.05$ 을 만족한다)로 표시된 조성물을 주로 포함하는 압전 세라믹 조성물이 제공되어 있다.

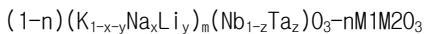
바람직하게는, M1은 Mg, Ca, Sr, Ba 및 Pb로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 또 M2는 Ti, Zr, Sn 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 것이 좋다.

본 발명의 제2측면에 따르면, 우수한 특성들, 예를 들어, 100ppm 이하의 fr-TC로 표시된 공진 주파수의 온도 의존 인자 및 200°C 초과인 퀴리점을 갖는 압전 세라믹 조성물이 얻어질 수 있으며, 상기 조성물은 두께방향으로 진동의 공진 주파수의 온도-의존 인자가 3000 Hz·m 이상이며, 또 비유전율이 180 이하인 조건하에서, 고주파 영역에서 적절하게 사용된다.

본 발명의 제1 또는 제2측면의 압전 세라믹 조성물을 사용함으로써, 예를 들어, 압전 세라믹 필터 및 압전 세라믹 발전기 등의 압전 세라믹 소자들이 제조될 소자들의 원하는 특성들을 충족하도록 유리하게 제조된다.

상술한 바와 같이, 본 발명에 의한 압전 세라믹 조성물은 하기의 화학식 4:

화학식 4



로 표현되는 조성물을 주성분으로 포함한다.

본 발명의 제 1측면을 참조하여, 이하에서는 상기 파라미터가 소정의 범위로 한정되는 이유에 대하여 설명하겠다.

x 및 y는 $0.1 \leq x$ 및 $y \leq 0.30$ 이 되도록 한정된다. x 및 y가 상기 범위를 벗어나면, 소결된 제품은 만족스럽지 못하다. $x+y$ 는 $x+y < 0.75$ 가 되도록 한정된다. $x+y$ 가 0.75이상이면, 전기 기계 결합 계수 K_p 가 25%미만으로 감소되며, 이에 따라서 상기의 조성물을 압전 세라믹 필터, 압전 세라믹 발전기 등의 재료에 적용하기 어렵게 된다.

z는 $0 \leq z \leq 0.30$ 이 되도록 한정된다. z가 상기 범위를 벗어나면, 퀴리점이 200°C이하로 감소하며, 이에 따라서 본 발명에 의한 압전 세라믹 조성물로 형성된 소자의 온도 변화에 대한 특성의 편차와 같은 문제를 초래한다.

m은 $0.98 \leq m \leq 1.00$ 이 되도록 한정된다. m이 상기 범위를 벗어나면, 소성된 압전 세라믹 조성물의 분극 처리가 어렵다.

n은 $0 < n < 0.10$ 이 되도록 한정된다. n이 0.10이상이면, 전기 기계 결합 계수 K_p 가 25% 미만으로 감소되며, 이에 따라서 상기 조성물을 압전 세라믹 필터, 압전 세라믹 발전기 등의 재료에 적용하기 어렵게 된다.

본 발명의 제 2 측면을 참조하며, 이하에서는 상기 파라미터가 소정의 범위로 한정되는 이유에 대하여 설명하겠다.

x 및 y는 $x \leq 0.9$ 및 $0.02 \leq y \leq 0.30$ 이 되도록 한정된다. x 및 y가 상기 범위를 벗어나면, 소결된 제품은 만족스럽지 못하다. $x+y$ 의 값은 $0.75 \leq x+y$ 가 되도록 한정된다. $x+y$ 가 0.75미만이면, 비유전율이 180을 넘고, 이에 따라서 상기의 조성물을 고주파 영역에 적용하기 어렵다고 하는 결점을 갖는다.

z는 $0 \leq z \leq 0.30$ 이 되도록 한정된다. z가 상기 범위를 벗어나면, 퀴리점이 200°C이하로 감소하며, 이에 따라서 본 발명에 의한 압전 세라믹 조성물로 형성된 소자의 온도 변화에 대한 특성의 편차와 같은 문제를 초래한다.

m은 $0.98 \leq m \leq 1.00$ 이 되도록 한정된다. m이 상기 범위를 벗어나면, 소성된 압전 세라믹 조성물의 분극 처리가 어렵다.

n은 $0 < n \leq 0.05$ 가 되도록 한정된다. n이 0.05를 넘으면, 퀴리점이 200°C이하로 감소하여, 본 발명에 의한 압전 세라믹 조성물로 형성된 소자의 온도 변화에 대한 특성의 편차와 같은 문제를 초래한다.

(실시예)

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 상세히 설명하겠으나, 이 실시예에 의하여 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

(실시예 1)

출발원료로서 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, TiO_2 , ZrO_2 및 SnO_2 를 준비하고, 표 1에 나타낸 바와 같은 조성식 $(1-n)(K_{1-x-y}Na_xLi_y)_m(Nb_{1-z}Ta_z)O_3-nM1M2O_3$ 의 조성물을 형성하도록 칭량하였다.

각 시료에 있어서, 상기 출발 원료를 볼 밀을 사용하여 약 4시간 동안 알코올에 습식 혼합하고, 얻어진 혼합물을 건조하고, 이어서 700-900℃에서 하소하였다. 이어서, 건조된 혼합물을 거칠게 분쇄하고, 볼 밀을 사용하여 약 4시간 동안 적절한 양의 유기 바인더로 습식 밀링하고, 40메시 체를 통과시킴으로써, 밀링된 분말의 입자 크기를 조정하였다.

이어서, 입자 크기가 조정된 분말을 약 1000kg/cm²로 성형하여 직경 12mm, 두께 1.2mm의 원반을 얻고, 이 원반을 통상의 소성 방법에 의하여 1050℃-1300℃에서 소성함으로써, 세라믹 원반을 형성하였다. 이어서, 통상의 방법에 의하여 은 페이스트를 도포하고 소성함으로써 세라믹 원반의 양 측면에 은 전극을 형성하였다. 원반을, 50-150℃의 전기 절연유(insulating oil)내에서 약 10-30분간 2-10 kV/mm의 DC전압을 인가하여 분극 처리를 실시함으로써, 시료로서의 압전 세라믹 원반을 얻었다.

얻어진 시료에 대하여, 비유전율, 전기 기계 결합 계수 K_p 및 큐리점을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

시료번호	M1	M2	x몰	y몰	z몰	m몰	n몰	비유전율	전자기계 결합계수 K _p (%)	큐리점(℃)
*1	Ca	Ti	0.7	0.1	0	1	0.05	850	22.0	430
*2	-	-	0.6	0.1	0	1	0	580	36.5	400
3	Ca	Ti	0.6	0.1	0	1	0.05	1010	31.0	370
4	Ca	Ti	0.6	0.1	0	1	0.09	1280	29.5	310
*5	Ca	Ti	0.6	0.1	0	1	0.1	1350	23.5	250
*6	-	-	0.4	0.1	0	1	0	650	35.5	370
7	Ca	Ti	0.4	0.1	0	1	0.05	1110	30.0	290
8	Ca	Ti	0.4	0.1	0	1	0.09	1310	28.5	235
*9	Ca	Ti	0.4	0.1	0	1	0.1	1420	24.5	215
*10	-	-	0.1	0.1	0	1	0	350	28.0	405
11	Ca	Ti	0.1	0.1	0	1	0.05	1005	27.0	365
12	Ca	Ti	0.1	0.1	0	1	0.09	1220	25.5	300
*13	Ca	Ti	0.1	0.1	0	1	0.1	1240	22.0	260
*14	Ca	Ti	0.05	0.1	0	1	0.05		소결불량	
*15	Ca	Ti	0.4	0.4	0	1	0.05		소결불량	
*16	-	-	0.4	0.3	0	1	0	470	27.5	380
17	Ca	Ti	0.4	0.3	0	1	0.05	1100	26.0	300
18	Ca	Ti	0.4	0.3	0	1	0.09	1210	25.0	225
*19	Ca	Ti	0.4	0.3	0	1	0.1	1270	21.5	205
*20	-	-	0.4	0	0	1	0	420	37.0	375
21	Ca	Ti	0.4	0	0	1	0.05	1010	32.0	295
22	Ca	Ti	0.4	0	0	1	0.09	1240	29.5	265
*23	Ca	Ti	0.4	0	0	1	0.1	1360	24.5	240
*24	-	-	0.4	0	0.1	1	0	505	39.0	365
25	Ca	Ti	0.4	0	0.1	1	0.05	1150	34.5	280
26	Ca	Ti	0.4	0	0.1	1	0.09	1270	27.5	240
*27	Ca	Ti	0.4	0	0.1	1	0.1	1370	24.5	230
*28	-	-	0.4	0	0.3	1	0	570	36.0	315
29	Ca	Ti	0.4	0	0.3	1	0.05	1190	30.5	235
30	Ca	Ti	0.4	0	0.3	1	0.09	1320	26.0	215
*31	Ca	Ti	0.4	0	0.3	1	0.1	1420	23.0	200
*32	Ca	Ti	0.4	0	0.4	1	0.05	1500	34.0	160
*33	-	-	0.4	0	0	0.98	0	425	40.5	380
34	Ca	Ti	0.4	0	0	0.98	0.05	1020	38.0	290
35	Ca	Ti	0.4	0	0	0.98	0.09	1210	30.5	265
*36	Ca	Ti	0.4	0	0	0.98	0.1	1280	24.5	240
*37	Ca	Ti	0.4	0	0	0.97	0.05		분극불가	
38	Ba	Ti	0.4	0	0	1	0.05	1100	31.5	280
39	Ba	Ti	0.4	0	0	1	0.09	1240	27.5	250
*40	Ba	Ti	0.4	0	0	1	0.1	1400	23.0	235
41	Ca _{1/2} Sr _{1/2}	Ti	0.4	0	0	1	0.05	1005	32.0	320
42	Ca _{1/2} Sr _{1/2}	Ti	0.4	0	0	1	0.09	1070	28.0	280
*43	Ca _{1/2} Sr _{1/2}	Ti	0.4	0	0	1	0.1	1105	24.0	255
44	Ca	Zr	0.4	0	0	1	0.05	1045	33.5	305
45	Ca	Zr	0.4	0	0	1	0.09	1125	28.0	266
*46	Ca	Zr	0.4	0	0	1	0.1	1220	24.5	250
47	Ca	Ti _{1/2} Sn _{1/2}	0.4	0	0	1	0.05	1200	30.0	280
48	Ca	Ti _{1/2} Sn _{1/2}	0.4	0	0	1	0.09	1410	26.0	235
*49	Ca	Ti _{1/2} Sn _{1/2}	0.4	0	0	1	0.1	1500	22.5	200

표 1에 있어서, *로 표시된 시료는, 본 발명의 범위의 것을 나타낸다.

표 1에 있어서, $0.1 \leq x$, $y \leq 0.3$, $x+y < 0.75$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0.98 \leq m \leq 1.0$ 및 $0 < n < 0.1$ 의 각 조건을 모두 만족하는 시료는 우수한 특성을 나타낸다. 요약하자면, 본 발명에 의한 모든 시료(*로 표시되지 않은 시료)는, 비유전율이 1000이상이고, 전기 기계 결합 계수 K_p 가 25%이상이고, 또한 큐리점이 200°C이상이다.

반대로, $0.1 \leq x$ 또는 $y \leq 0.3$ 중의 어느 하나의 조건을 만족하지 않는 시료 번호 14 및 15는, 소결불량을 나타낸다.

$0.1 \leq x$ 또는 $y \leq 0.3$ 의 조건을 만족하며, $x+y < 0.75$ 의 조건을 만족하지 않는 시료번호 1은, 전기 기계 결합 계수 K_p 가 22.0%이다. 또한 시료번호 1은 비유전율이 850이다. 상기 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 시료번호 1은 1000이상의 비유전율을 달성하고 있지 못하며, 전기기계 결합계수 K_p 가 25%이하이다.

$0 \leq z \leq 0.3$ 를 만족하지 못하는 시료번호 32는 큐리점이 160°C이고, 따라서 200°C 이상의 큐리점을 달성하지 못한다.

$0.98 \leq m \leq 1.0$ 을 만족하지 못하는 시료번호 37은 원하는 분극을 달성하지 못한다.

$0 < n < 0.1$ 을 만족하지 못하는 시료들 중에서, n 이 0.1 이상인 시료번호 5, 9, 13, 19, 23, 27, 31, 36, 40, 43, 46 및 49는 전기기계 결합계수 K_p 가 25% 미만이고, n 이 0인 시료 번호 2, 6, 10, 16, 20, 24, 28 및 33은 1000이상의 비유전율을 달성하지 못한다.

실시에 1에 있어서, M1으로서는 Ca, Ba 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종이 사용되며, M2로서는 Ti, Zr 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종이 사용된다. 그러나, 본 발명자들은 M1으로서 Mg가 사용되고, M2로서 Hf가 사용될 경우, 동등한 효과가 실현될 수 있다는 것을 확인하였다. 또한, 다른 2가의 금속 및 4가의 금속이 각각 M1 및 M2로서 사용될 수가 있다.

본 실시예에 의해 증명된 바와 같이, 본 발명의 제 1 측면에 의하면, 우수한 특성을 나타내는 압전 세라믹 조성물이 제공된다. 즉, 비유전율이 1000이상으로 향상되고, 전기 기계 결합 계수 K_p 가 25%이상이며, 큐리점이 200°C이상이다. 따라서, 본 발명의 제 1 측면에 의한 압전 세라믹 조성물을 사용함으로써, 압전 세라믹 필터 및 압전 세라믹 발전기와 같은 압전 세라믹 소자가 유리하게 제조된다.

(실시예 2)

출발원료로서 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, TiO_2 , ZrO_2 및 SnO_2 를 준비하고, 표 2 및 표3에 나타낸 바와 같은 화학식 $(1-n)(K_{1-x}Na_xLi_y)_m(Nb_{1-x}Ta_x)_3-nM1M2O_3$ 의 조성물을 형성하도록 칭량하였다. 각 시료에 있어서, 출발 원료를 볼 밀을 사용하여 약 4시간 동안 알코올에 습식 혼합하고, 얻어진 혼합물을 건조하고, 이어서 700-900°C에서 하소하였다. 이어서, 건조된 혼합물을 대충 분쇄하고, 볼 밀을 사용하여 약 4시간 동안 적절한 양의 유기 바인더로 습식 밀링하고, 40메시 체를 통과시킴으로써, 밀링된 분말의 입자 크기를 조정하였다.

이어서, 입자 크기가 조정된 분말을 약 $1000kg/cm^2$ 로 성형하여 직경 12mm, 두께 1.2mm의 원반을 얻고, 이 원반을 통상의 소성 방법에 의하여 1050°C-1300°C에서 소성함으로써, 세라믹 원반을 형성하였다. 이어서, 통상의 방법에 의하여 은 페이스트를 도포하고 소성함으로써 세라믹 원반의 양 측면에 은 전극을 형성하였다. 원반을, 50-150°C의 전기 절연유내에서 10-30분간 2-10kV/mm의 DC전압을 인가하여 분극 처리를 실시함으로써, 시료로서의 압전 세라믹 원반을 얻었다.

[표 2]

시료번호	M1	M2	x물	y물	z물	m물	n물
*101	Ca	Ti	0.95	0.05	0	1	0.01
*102	-	-	0.9	0.1	0	1	0
103	Ca	Ti	0.9	0.1	0	1	0.01
104	Ca	Ti	0.9	0.1	0	1	0.05
*105	Ca	Ti	0.9	0.1	0	1	0.06
*106	-	-	0.85	0.15	0	1	0
107	Ca	Ti	0.85	0.15	0	1	0.01
108	Ca	Ti	0.85	0.15	0	1	0.02
109	Ca	Ti	0.85	0.15	0	1	0.05
*110	Ca	Ti	0.85	0.15	0	1	0.06
*111	-	-	0.8	0.2	0	1	0
112	Ca	Ti	0.8	0.2	0	1	0.01
113	Ca	Ti	0.8	0.2	0	1	0.05
*114	Ca	Ti	0.8	0.2	0	1	0.06
*115	-	-	0.7	0.3	0	1	0
116	Ca	Ti	0.7	0.3	0	1	0.01
117	Ca	Ti	0.7	0.3	0	1	0.05
*118	Ca	Ti	0.7	0.3	0	1	0.06
*119	Ca	Ti	0.9	0	0	1	0.01
*120	-	-	0.88	0.02	0	1	0
121	Ca	Ti	0.88	0.02	0	1	0.01
122	Ca	Ti	0.88	0.02	0	1	0.05
*123	Ca	Ti	0.88	0.02	0	1	0.06
*124	-	-	0.75	0.15	0	1	0
125	Ca	Ti	0.75	0.15	0	1	0.01
126	Ca	Ti	0.75	0.15	0	1	0.05
*127	Ca	Ti	0.75	0.15	0	1	0.06
*128	-	-	0.6	0.3	0	1	0
129	Ca	Ti	0.6	0.3	0	1	0.01
130	Ca	Ti	0.6	0.3	0	1	0.05
*131	Ca	Ti	0.6	0.3	0	1	0.06
*132	Ca	Ti	0.5	0.4	0	1	0.01
*133	-	-	0.73	0.02	0	1	0
134	Ca	Ti	0.73	0.02	0	1	0.01
135	Ca	Ti	0.73	0.02	0	1	0.05
*136	Ca	Ti	0.73	0.02	0	1	0.06
*137	-	-	0.6	0.15	0	1	0

[표 3]

시료번호	M1	M2	x몰	y몰	z몰	m몰	n몰
138	Ca	Ti	0.6	0.15	0	1	0.01
139	Ca	Ti	0.6	0.15	0	1	0.05
*140	Ca	Ti	0.6	0.15	0	1	0.06
*141	-	-	0.45	0.3	0	1	0
142	Ca	Ti	0.45	0.3	0	1	0.01
143	Ca	Ti	0.45	0.3	0	1	0.05
*144	Ca	Ti	0.45	0.3	0	1	0.06
*145	Ca	Ti	0.4	0.3	0	1	0.01
*146	-	-	0.88	0.02	0.1	1	0
147	Ca	Ti	0.88	0.02	0.1	1	0.01
148	Ca	Ti	0.88	0.02	0.1	1	0.05
*149	Ca	Ti	0.88	0.02	0.1	1	0.06
*150	-	-	0.88	0.02	0.3	1	0
151	Ca	Ti	0.88	0.02	0.3	1	0.01
152	Ca	Ti	0.88	0.02	0.3	1	0.05
*153	Ca	Ti	0.88	0.02	0.3	1	0.06
*154	Ca	Ti	0.88	0.02	0.4	1	0.01
*155	-	-	0.88	0.02	0	0.99	0
156	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.99	0.01
157	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.99	0.05
*158	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.99	0.06
*159	-	-	0.88	0.02	0	0.98	0
160	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.98	0.01
161	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.98	0.05
*162	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.98	0.06
*163	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.97	0.01
164	Ba	Ti	0.88	0.02	0	1	0.01
165	Ba	Ti	0.88	0.02	0	1	0.05
*166	Ba	Ti	0.88	0.02	0	1	0.06
167	Ca _{1/2} Sr _{1/2}	Ti	0.88	0.02	0	1	0.01
168	Ca _{1/2} Sr _{1/2}	Ti	0.88	0.02	0	1	0.05
*169	Ca _{1/2} Sr _{1/2}	Ti	0.88	0.02	0	1	0.06
170	Ca	Zr	0.88	0.02	0	1	0.01
171	Ca	Zr	0.88	0.02	0	1	0.05
*172	Ca	Zr	0.88	0.02	0	1	0.06
173	Ca	Ti _{1/2} Sn _{1/2}	0.88	0.02	0	1	0.01
174	Ca	Ti _{1/2} Sn _{1/2}	0.88	0.02	0	1	0.05
*175	Ca	Ti _{1/2} Sn _{1/2}	0.88	0.02	0	1	0.06

표 2 및 표 3에 나타난 시료에 대하여, 비유전율, 두께 방향 진동에 있어서의 전기기계 결합계수 K_p , 두께 방향 진동에 있어서의 공진 주파수 상수 N , 두께 방향 진동에 있어서의 공진 주파수의 온도 의존 계수 $fr-TC$ 및 쿨리점을 측정하였다. 그 결과를 표 4 및 표 5에 나타내었다.

[표 4]

시료번호	비유전율	전기기계 결합계수(%)	진동의 공진 주파수 상수 (Hz · m)	공진 주파수의 온도-의존 인자 (ppm)	퀴리점(℃)
*101	소결불량				
*102	105	42	3460	170	420
103	115	40	3570	95	380
104	145	38	3640	85	220
*105	160	24	3820	85	180
*106	90	48	3620	175	425
107	95	43	3710	90	410
108	100	42	3740	90	400
109	120	40	3770	90	270
*110	140	29	3850	90	190
*111	90	45	3640	200	435
112	95	41	3710	95	420
113	115	35	3700	90	285
*114	125	22	3740	85	195
*115	85	35	3580	250	440
116	95	32	3600	100	415
117	110	25	3600	95	290
*118	115	18	3610	100	195
*119	소결불량				
*120	110	48	3420	220	400
121	125	44	3425	90	380
122	145	37	3420	85	265
*123	160	30	3440	85	190
*124	105	40	3405	260	410
125	105	32	3390	95	395
126	125	29	3390	85	285
*127	125	26	3405	90	190
*128	105	38	3400	255	410
129	110	33	3400	100	390
130	120	26	3385	95	290
*131	120	20	3370	95	185
*132	소결불량				
*133	165	38	3200	310	400
134	165	29	3220	100	350
135	175	26	3240	95	225
*136	175	18	3230	100	155
*137	150	40	3235	260	415

[표 5]

시료번호	비유전율	전기기계 결합계수(%)	진동의 공진 주파수 상수 (Hz · m)	공진 주파수의 온도-의존 인자 (ppm)	퀴리점(℃)
138	155	29	3240	90	385
139	170	24	3260	85	280
*140	170	20	3260	85	185
*141	110	37	3300	195	425
142	120	31	3305	100	395
143	125	26	3415	100	305
*144	125	20	3385	100	195
*145	200	35	3085	100	400
*146	130	48	3220	260	350
147	135	40	3205	100	325
148	145	35	3215	95	205
*149	170	32	3260	100	155
*150	160	47	3205	245	270
151	170	39	3185	95	245
152	175	32	3170	95	205
*153	175	29	3170	95	160
*154	180	35	3015	100	165
*155	110	49	3420	220	395
156	125	46	3425	90	380
157	145	40	3415	85	265
*158	160	36	3445	85	185
*159	110	47	3400	220	390
160	125	43	3415	90	375
161	140	37	3405	85	255
*162	155	29	3430	85	180
*163	분극불가				
164	125	40	3325	95	380
165	140	34	3320	95	245
*166	150	28	3315	90	180
167	120	40	3475	95	380
168	135	32	3430	85	255
*169	135	27	3420	85	185
170	125	43	3440	90	380
171	145	37	3455	85	265
*172	155	27	3470	85	180
173	135	47	3355	95	355
174	165	40	3320	95	225
*175	170	32	3305	95	165

표2 내지 표5에 있어서, *로 표시한 시료는 본 발명의 범위 외의 것이다.

표2 및 표3에 있어서, $x \leq 0.9$, $0.02 \leq y \leq 0.3$, $0.75 \leq x+y$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0.98 \leq m \leq 1.0$, 및 $0 < n \leq 0.05$ 의 각 조건을 모두 만족하는 시료는 우수한 특성을 나타낸다. 요약하자면, 표4 및 표5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의한 모든 시료(*로 표시되지 않은 시료)는, 비유전율이 180이하이고, 두께 방향 진동에 있어서의 공진 주파수 상수가 3000 Hz · m이상이고, 공진 주파수의 온도 의존 계수가 100ppm이하이고, 퀴리점이 200℃ 이상이다.

반대로, $x \leq 0.9$ 또는 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 중의 어느 하나의 조건을 만족하지 않는 시료 번호 101, 119 및 132는, 소결불량을 나타낸다.

$0.75 \leq x+y$ 의 조건을 만족하지 않는 시료번호 145는 비유전율이 200이고, 따라서 180 이하의 비유전율을 달성하지 못한다.

$0 \leq z \leq 0.3$ 의 조건을 만족하지 못하는 시료번호 154는 퀴리점이 165°C 이고, 따라서 200°C 이상의 퀴리점을 달성하지 못한다.

$0.98 \leq m \leq 1.0$ 의 조건을 만족하지 못하는 시료번호 163은 원하는 분극을 달성하지 못한다.

$0 < n \leq 0.05$ 의 조건을 만족하지 못하는 시료들 중에서, n 이 0.05보다 큰 시료 번호 105, 110, 114, 118, 123, 127, 131, 136, 140, 144, 149, 153, 158, 162, 166, 169, 172 및 175는 퀴리점이 200°C 이하이고, n 이 0인 시료 번호 102, 106, 110, 115, 120, 124, 133, 137, 141, 146, 150, 155 및 159는 공진 주파수의 온도 의존 계수가 100ppm을 훨씬 넘는다.

실시에 2에 있어서, M1로서는 Ca, Ba 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종이 사용되며, M2로서는 Ti, Zr 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종이 사용된다. 그러나, 본 발명자들은 M1로서 Mg 및/또는 Pb가 사용되고, M2로서 Hf가 사용될 경우, 동등한 효과가 실현될 수 있다는 것을 확인하였다. 또한, 다른 2가의 금속 및 4가의 금속이 각각 M1 및 M2로서 사용될 수가 있다.

발명의 효과

본 실시예에 의해 증명된 바와 같이, 본 발명의 제 2측면에 의하면, 우수한 특성을 나타내는 압전 세라믹 조성물이 제공된다. 즉, 비유전율이 180이하이고, 두께 방향 진동에 있어서의 공진 주파수의 온도 의존 계수가 $3000 \text{ Hz} \cdot \text{m}$ 이상이다. 따라서, 본 실시예의 조성물이 고주파 영역에서 유리하게 사용될 수 있음이 입증되었다. 게다가, 본 실시예의 조성물은 공진 주파수의 온도 의존 계수 $fr\text{-TC}$ 가 100ppm 이하이고, 퀴리점이 200°C 이상이다. 따라서, 본 발명의 제 2측면에 의한 압전 세라믹 조성물을 사용함으로써, 압전 세라믹 필터 및 압전 세라믹 발진기와 같은 압전 세라믹 소자가 유리하게 제조된다.

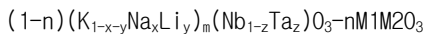
이상, 비한정적인 실시예를 참조하여 본 발명을 설명하였으나, 본 기술분야에 있어서의 당업자라면, 본 발명의 압전 세라믹 조성물의 여러가지 변형예가 가능하다는 것을 알 것이다. 그러한 변형에는 본 발명의 범위내의 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기의 화학식 5:

화학식 5



(단, 식중에서, M1은 2가의 금속원소를 나타내고, M2는 3가의 금속원소를 나타내며, x, y, z, m, n 은 하기의 조건: $0.1 \leq x, y \leq 0.3, x+y < 0.75, 0 \leq z \leq 0.3, 0.98 \leq m \leq 1.0$ 및 $0 < n < 0.1$ 을 만족한다)로 표시된 조성물을 주로 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

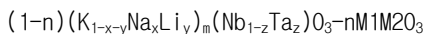
청구항 2

제1항에 있어서, M1은 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 또 M2는 Ti, Zr, Sn 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소임을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 3

하기의 화학식 6:

화학식 6



(단, 식중에서, M1은 2가의 금속원소를 나타내고, M2는 3가의 금속원소를 나타내며, x, y, z, m, n 은 하기의 조건: $x \leq 0.9, 0.02 \leq y \leq 0.3, 0.75 \leq x+y, 0 \leq z \leq 0.3, 0.98 \leq m \leq 1.0$ 및 $0 < n \leq 0.05$ 을 만족한다)로 표시된 조성물을 주로 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, M1은 Mg, Ca, Sr, Ba 및 Pb로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, 또 M2는 Ti, Zr, Sn 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택된