



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월02일

(11) 등록번호 10-1497857

(24) 등록일자 2015년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 41/187 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7020167

(22) 출원일자(국제) 2011년12월22일

심사청구일자 2013년07월30일

(85) 번역문제출일자 2013년07월30일

(65) 공개번호 10-2013-0120504

(43) 공개일자 2013년11월04일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/080550

(87) 국제공개번호 WO 2012/093646

국제공개일자 2012년07월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-001669 2011년01월07일 일본(JP)

JP-P-2011-275097 2011년12월15일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

EP01039559 A1

EP01063208 A1

JP2001138529 A

KR100923733 B1

전체 청구항 수 : 총 9 항

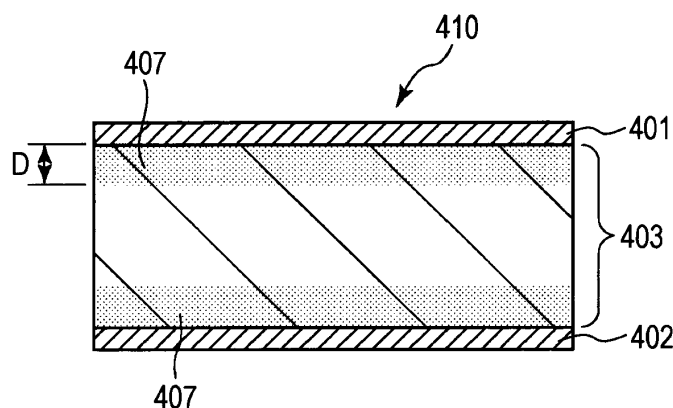
심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 압전 소자, 액체 토출 헤드, 초음파 모터, 및 진에 제거 장치

(57) 요약

향상된 압전 상수를 갖는 압전 소자가 제공되고, 각각 상기의 압전 소자를 사용한 액체 토출 헤드, 초음파 모터, 및 진에 제거 장치도 제공된다. 압전 소자는 한 쌍의 전극, 및 한 쌍의 전극에 접촉해서 설치된 압전 재료를 적어도 포함하고, 압전 재료는 티탄산 바륨을 주성분으로서 함유하는 결정립의 집합체로 형성되고, 집합체의 결정립 중에서, 적어도 전극에 접촉하는 결정립은 그 입자 내에 전위층을 갖는다. 액체 토출 헤드, 초음파 모터, 및 진에 제거 장치는 각각 상기의 압전 소자를 사용한다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

**이후쿠 도시히로**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**마츠다 다카노리**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**와타나베 다카유키**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

압전 소자로서,  
한 쌍의 전극, 및  
상기 한 쌍의 전극에 접촉해서 설치된 압전 재료를 포함하고,  
상기 압전 재료는 티탄산 바륨을 함유하는 결정립의 집합체를 포함하고,  
상기 결정립의 일부는 상기 전극들과 접촉하고,  
상기 결정립의 상기 일부는 전위층(dislocation layers)을 갖는, 압전 소자.

### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 전위층을 갖는 결정립 중에서, 상기 전극에 수직인 방향의 입경  $R$ 이  $2\mu\text{m}$  이상인 각각의 결정립에 있어서, 상기 전위층 각각은  $120\text{nm}$  이상이고  $R$  이하인 두께  $D$ 를 갖는, 압전 소자.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 전위층은 상기 결정립의 상기 일부 내에서 동일한 방향으로 분극되는, 압전 소자.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 전극 각각에 접촉하는 상기 압전 재료의 표면부의 영률(Young's modulus)은 상기 압전 재료 전체의 영률보다 작은, 압전 소자.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 압전 재료는 망간 성분을 함유하는, 압전 소자.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 압전 재료는  $50\mu\text{m}$  이상  $10\text{mm}$  이하의 범위의 두께를 갖는, 압전 소자.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 압전 소자를 사용한 액체 토출 헤드.

### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 압전 소자를 사용한 초음파 모터.

### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 압전 소자를 사용한 진애 제거 장치.

## 명세서

## 기술분야

[0001] 본 발명은 압전 소자, 액체 토출 헤드, 초음파 모터, 및 진에 제거 장치에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 국소적으로 전위층을 도입함으로써 향상된 압전 상수(piezoelectric constant)를 갖는 비납계 압전 소자에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 압전 재료로서는, 페로브스카이트 구조(perovskite structure)를 갖는 티타늄산 지르코늄산 납(이하, "PZT"라고 칭함) 등의 납계 세라믹스(lead-based ceramics)가 일반적이다.

[0003] 그러나, PZT는 페로브스카이트 구조의 A 사이트에 납을 함유한다. 그 때문에, 납 성분의 환경에 대한 영향이 문제로서 여겨졌다. 이 문제를 극복하기 위해, 납을 함유하지 않는 페로브스카이트 타입 산화물을 사용한 압전 재료가 제안되었다.

[0004] 전형적인 비납계 페로브스카이트 타입 압전 재료로서는, 화학식  $BaTiO_3$ (이하, "BTO"라고 칭함)에 의해 표현되는 티탄산 바륨이 언급될 수 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1에는 상이한 온도에서 2 단계의 소결(sintering)을 행함으로써 평균 입경이 1 내지  $2\mu m$ 의 범위로 제어되고 최대 입경이  $5\mu m$ 로 제어된, 높은 압전 상수를 갖는 BTO 세라믹이 개시되어 있다. 그러나, BTO 세라믹을 사용하여 형성된 압전 소자의 스트레인 양(strain amount)은 아직 충분하지 않았다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-150247호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 과제를 극복하기 위해 이루어졌고, 향상된 압전 상수를 갖는 압전 소자를 제공한다. 또한, 본 발명은 각각 상기의 압전 소자를 사용한 액체 토출 헤드, 초음파 모터, 및 진에 제거 장치도 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기의 과제를 해결하는 압전 소자는 한 쌍의 전극, 및 상기 한 쌍의 전극에 접촉해서 설치된 압전 재료를 적어도 갖는 압전 소자이다. 압전 재료는 티탄산 바륨(barium titanate)을 주성분으로서 함유하는 결정립(crystal grains)의 집합체로 형성되고, 집합체의 결정립 중에서, 적어도 전극에 접촉하는 결정립이 그 입자 내에 전위층(dislocation layer)을 갖는다. 상기의 과제를 해결하기 위한 액체 토출 헤드는 상기의 압전 소자를 사용한 액체 토출 헤드이다. 상기의 과제를 해결하기 위한 초음파 모터는 상기의 압전 소자를 사용한 초음파 모터이다. 상기의 과제를 해결하기 위한 진에 제거 장치는 상기의 압전 소자를 사용한 진에 제거 장치이다.

### 발명의 효과

[0009] 본 발명에 따르면, 향상된 압전 상수를 갖는 압전 소자를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은 각각 상기의 압전 소자를 사용한 액체 토출 헤드, 초음파 모터, 및 진에 제거 장치를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0010] 도 1a는 본 발명의 압전 소자의 구성의 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다.

도 1b는 본 발명의 압전 소자의 구성의 실시 형태를 도시하는 확대된 개략 단면도이다.

도 2a는 본 발명의 액체 토출 헤드의 구성의 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다.

도 2b는 본 발명의 액체 토출 헤드의 구성의 실시 형태를 도시하는 개략도이다.

도 3a 및 도 3b는 본 발명의 초음파 모터의 구성의 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 압전 소자의 전극 근방에 있어서의 단면을 STEM에 의해 관찰한 화상이다.

도 5는 도 4의 깊이 방향의 화상 강도 프로파일을 도시하는 그래프이다.

도 6은 비교예 1에 따른 압전 소자의 전극 근방에 있어서의 단면을 STEM에 의해 관찰한 화상이다.

도 7a 및 도 7b는 본 발명의 진에 제거 장치의 일 실시 형태를 도시하는 개략도이다.

도 8은 도 7a 및 도 7b에 도시된 본 발명의 압전 소자의 구성을 도시하는 개략도이다.

도 9는 본 발명의 진에 제거 장치의 진동 원리를 도시하는 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011]

이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 상세하게 설명한다.

[0012]

본 발명의 압전 소자는 한 쌍의 전극, 및 한 쌍의 전극에 접촉해서 설치된 압전 재료를 적어도 갖는다. 본 발명에 있어서, 압전 재료는 티탄산 바륨을 주성분으로서 함유하는 결정립의 집합체로 형성되고, 집합체의 결정립 중에서 적어도 전극에 접촉하는 결정립은 그 입자 내에 전위층을 갖는다. 또한, 전극에 접촉하는 모든 결정립이 그 입자 내에 전위층을 항상 갖는 것은 아닐 수 있다. 전극에 접촉하는 일부의 결정립이 그 입자 내에 전위층을 가질 때, 효과가 얻어질 수 있다.

[0013]

도 1a 및 도 1b는 본 발명의 압전 소자의 구성의 일 실시 형태를 각각 도시하는 개략 단면도이다.

[0014]

도 1a에 도시된 바와 같이, 본 발명의 압전 소자(410)는 한 쌍의 전극(401, 402)과, 한 쌍의 전극에 접촉해서 설치된 압전 재료(403)를 적어도 갖는다. 압전 재료(403)는 전극(401)과의 계면의 일부의 근방에 전위층(407)을 갖는다. 구체적으로, 압전 재료(403)는 티탄산 바륨을 주성분으로서 함유하는 결정립의 집합체(405)로 형성된다. 집합체(405)의 결정립 중에서, 전극에 접촉하는 결정립(404)은 그 입자 내에 상기의 전극(401, 402)에 접촉하는 전위층(407)을 갖는다.

[0015]

한 쌍의 전극(401, 402)은 두께가 약 5 내지 2,000nm 정도의 도전층으로 형성된다. 전극의 재료는 특별히 한정되지 않고, 압전 소자에 일반적으로 사용되는 임의의 재료가 사용될 수 있다. 예를 들어, Ti, Pt, Ta, Ir, Sr, In, Sn, Au, Al, Fe, Cr, Ni, Pd, Ag, 및 Cu 등의 금속, 및 이들의 산화물이 언급될 수 있다. 한 쌍의 전극(401, 402)은 상기에서 언급된 것들 중의 하나로 형성될 수 있거나, 또는 상기에서 언급된 것들 중의 적어도 2종으로 형성된 적층 구조를 가질 수 있다. 전극(401, 402)은 서로 상이한 재료로 형성될 수 있다.

[0016]

전극의 제조 방법은 한정되지 않고, 전극은 금속 페이스트를 베이킹하여 형성될 수 있거나, 또는 스퍼터링 방법 또는 피착 방법 등을 사용하여 형성될 수 있다. 또한, 각각의 전극은 사용을 위해 원하는 형상으로 패터닝될 수 있다.

[0017]

압전 재료(403)는 결정립의 집합체(405)로 형성된다. 결정립의 집합체는 다결정(polycrystal)과 마찬가지로이다. 도 1b는 도 1a에 도시된 압전 소자(410)의 전극 근방에 있어서의 확대 개략 단면도이다. 도 1a에 있어서의 압전 재료(403)는 도 1b에 도시된 결정립의 집합체(405)에 상당한다. 본 실시 형태의 결정립은 전극(401)에 접촉하는 결정립(404)과, 전극(401)에 접촉하지 않는 결정립(409)을 포함한다.

[0018]

압전 재료(403)를 형성하는 각각의 결정립은 티탄산 바륨을 주성분으로서 함유한다. 즉, 압전 재료(403) 자체도 티탄산 바륨을 주성분으로서 함유한다. 티탄산 바륨은 화학식  $BaTiO_3$ 에 의해 표현되는  $ABO_3$  타입 페로브스카이트 결정인 것이 바람직하다.

[0019]

주성분이란 압전 특성을 발현할 책임이 있는 주요 성분이 티탄산 바륨이라는 것을 의미한다. 예를 들어, 망간 등의 특성 조정 성분, 및/또는 제조 동안 불가피하게 포함되는 불순 성분이 압전 재료 또는 결정립에 포함될 수 있다.

[0020]

구체적으로, 압전 재료(403) 또는 결정립에 함유되는 티탄산 바륨의 함유량은 95질량% 이상, 바람직하게는 97질량% 이상, 더욱 바람직하게는 99질량% 내지 99.96질량%의 범위이다. 압전 재료(403)에 함유되는 티탄산 바륨 이외의 성분의 함유량은 5질량% 미만으로 감소되는 것이 바람직하다. 압전 특성에 기여하지 않는 성분의 함유량이 5질량%를 초과할 때, 압전 재료(403)의 전체 압전성이 불충분해질 수 있는 어떤 경우가 있다.

[0021]

티탄산 바륨의 바륨(Ba) 사이트는 다른 2가 금속이나 의사 2가 금속으로 부분 치환될 수 있다. Ba 사이트를 치환할 수 있는 2가 금속의 예로서는, 예를 들면, Ca 또는 Sr이 언급될 수 있다. Ba 사이트를 치환할 수 있는 의

사 2가 금속으로서는, 예를 들면,  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ ,  $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})$ ,  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})$ ,  $(\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ ,  $(\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5})$ , 및  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})$ 가 언급될 수 있다. Ba 사이트가 다른 2가 금속이나 의사 2가 금속으로 부분 치환될 때, 치환율은 20원자% 이하, 바람직하게는 10원자% 이하이다. 치환율이 20원자%를 초과할 때, 티탄산 바륨의 높은 고유한 압전 특성이 충분히 얻어지지 않을 수 있는 경우가 있다.

[0022] 티탄산 바륨의 티타늄(Ti) 사이트는 다른 4가 금속이나 의사 4가 금속으로 부분 치환될 수 있다. Ti 사이트를 치환할 수 있는 4가 금속의 예로서는, 예를 들면, Zr, Hf, Si, Sn, 및 Ge가 언급될 수 있다. Ti 사이트를 치환할 수 있는 의사 4가 금속의 예로서는, 예를 들면, 2가 금속과 5가 금속의 조합 ( $\text{M}_{1/3}^{2+}\text{M}_{2/3}^{5+}$ ), 3가 금속과 5가 금속의 조합 ( $\text{M}_{1/2}^{3+}\text{M}_{1/2}^{5+}$ ), 및 3가 금속과 6가 금속의 조합 ( $\text{M}_{2/3}^{3+}\text{M}_{1/3}^{6+}$ ) 등이 언급될 수 있다. 임의의 4가 금속이 Ti 사이트에 배치될 수 있지만, Ti 원소가 특히 바람직하다. 본 발명의 압전 재료(403) 및 압전 재료를 형성하는 결정립의 적합한 조성으로서는, 예를 들면,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  ( $0.95 \leq a \leq 1.05$ ,  $0.02 \leq x \leq 0.30$ ,  $0.020 \leq y \leq 0.095$ ,  $y \leq x$ )가 언급될 수 있다. 상기의 조성을 갖는 압전 재료는 넓은 온도 범위에서 안정적으로 압전 구동을 행할 수 있다.

[0023] 본 발명에 있어서, "전위"는 선형 결정 결함의 한가지 타입을 나타낸다. 결정의 소성 변형(plastic deformation)은 원자면(슬립면)을 따라 결정이 미끄러질 때 발생한다. 이 경우에, 슬립면 상의 모든 원자가 동시에 미끄러지지 않고, 각각의 원자가 조금씩 미끄러지기 때문에, 미끄럼은 국소적으로 진행하여, 최종적으로 전체 영역이 미끄러진다.

[0024] 미끄럼이 발생한 영역과 아직 미끄럼이 발생하지 않은 영역 간의 경계에는 국소적으로 원자 배열의 혼란이 발생한다. 이 국소적인 혼란이 전위이다. 전위들은 선형이고 서로 연속적으로 연결되기 때문에, 전위선이라고 불리는 경우도 있다.

[0025] 본 발명에 있어서 "전위층"은 전위가 고밀도로 집적되는 영역을 나타낸다.

[0026] 전위는 원자 배열의 국소적 혼란이기 때문에, 1차원 결정립 경계로서 작용한다고 간주될 수 있다. 전위층의 내부는 고밀도의 전위와, 전위에 의해 (완전히 둘러싸이지 않더라도) 구분된 영역으로 형성된다. 즉, 전위층은 전위에 의해 분명하게 입경이 감소된 영역으로서 간주될 수 있다. 따라서, 국소적인 전위층에 의해 압전 상수가 증가된다.

[0027] 전위층은 기계적 강도의 저하를 유발할 수 있는 경우가 있다. 그러나, 전위층이 전극에 접촉하므로, 전위층이 전극에 의해 캡핑되기(capped) 때문에, 강도가 유지된다.

[0028] 전위 및 전위층을 관찰하는 방법의 일 예로서, 예를 들면, 투과형 전자 현미경(transmission electron microscope: TEM)이 언급될 수 있다. 전위의 주변에서는 결정 격자가 국소적으로 왜곡된다. 즉, 전위를 갖지 않는 부분에서의 전자선에 대한 결정 방위는 전위의 주변 부분에서의 것과 약간 상이하다. 따라서, 명시야 화상 또는 암시야 화상 등의 회절 콘트라스트를 반영하는 관찰 방법에 의해 전위가 용이하게 확인될 수 있다.

[0029] 또한, 전위는 주사 투과형 전자 현미경(scanning transmission electron microscope: STEM)을 사용하여 관찰될 수도 있다. STEM에서는, 카메라 길이를 변경함으로써, 검출기에 도입되는 전자의 산란 각도 범위가 변경될 수 있다. 고각도로 산란된 전자가 도입될 때, 시료의 원자 번호를 반영한 화상(Z 콘트라스트 화상)이 얻어질 수 있다. 한편, 저각도로 산란된 전자가 도입되면, 회절 콘트라스트를 반영한 화상이 얻어질 수 있다. 이것은 강도가 강한 저-지수의 회절파(intensive low-index diffracted wave)가 직접 검출기에 도입되기 때문이다. 따라서, 카메라 길이를 조정해서 관찰함으로써, 전위가 용이하게 확인될 수 있다.

[0030] 전극(401)에 접촉하는 결정립(404)은, 예를 들면, 전극에 직접 접촉하는, 연마에 의해 얻어진 평활면을 갖는 것이 바람직하다. 그 경우에, 전극(401)에 수직인 방향에서 측정된 결정립(404)의 깊이는 연마 전의 입경보다 작아진다. 본 실시 형태에서, 전극에 대하여 수직인 방향에서 측정된 각 결정립의 깊이는 수직 방향의 입경 R에 의해 나타내어진다. 전위층의 두께 D는 도 1b에 도시된 바와 같이, 전위층(407)의 전극측으로부터의 길이에 의해 나타내어진다.

[0031] 본 발명에 있어서, 전위층을 갖는 결정립 중에서, 전극에 수직인 방향의 입경 R이  $2\mu\text{m}$  이상인 결정립에 있어서, 전위층의 두께 D는 입경 R 이하인 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, 본 발명의 효과는 전위층에 의해 분명하게 입경이 감소될 때 얻어진다. 입경 R이  $2\mu\text{m}$ 보다 작을 때에는, 원래 입경이 작기 때문에, 본 발명에 따른 전위층의 효과가 현저하게 얻어질 수 없다. 또한, 더 바람직하게 전위층의 두께 D는 120nm로부터 입경 R

까지의 범위이다. 두께 D가 120nm보다도 작을 때, 전위층의 효과가 충분히 얻어질 수 없는 경우가 있다.

- [0032] 즉, 본 발명의 압전 소자는 적어도 한 쌍의 전극과 압전 재료로 형성되는 압전 소자이며, 상기 압전 재료는 티탄산 바륨을 주성분으로서 함유하는 결정립의 집합체이고, 전극에 접촉하고 티탄산 바륨을 주성분으로서 함유하는 결정립 중에서, 각각의 전극에 수직인 방향의 입경 R이 2 $\mu$ m 이상인 결정립이 그 입자 내에 전위층을 갖는다.
- [0033] 또한, 전극에 접촉하고 입경 R이 2 $\mu$ m 이상인 모든 결정립이 그 입자 내에 항상 전위층을 갖는 것은 아닐 수 있다. 전극에 접촉하고 입경 R이 2 $\mu$ m 이상인 일부 결정립이 그 입자 내에 전위층을 가질 때, 효과가 얻어질 수 있다. 또한, 전극과 접촉하고 입경 R이 2 $\mu$ m 미만인 결정립이 일부 존재할 수도 있고, 이 상대적으로 작은 결정립에 전위층(407)이 존재할 수도 있다.
- [0034] 또한, 전극에 접촉하는 결정립 모두에 전위층이 존재할 수 있고, 전위층은 각각의 전극의 반대측에 위치한 인접 결정립까지 연속적으로 연장될 수 있다. 그러나, 압전 재료를 관통해서 전위층이 연장된다면, 압전 재료의 기계적 강도가 감소되기(취약해지기) 때문에, 바람직하지 않다.
- [0035] 전위층의 단면이 관측될 때, 그의 전극과의 접촉부의 길이는 300nm 이상인 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 각 결정립 내의 전위층들은 동일한 방향으로 분극되는(polarized) 것이 바람직하다. 각 결정립 내에서 분극 방향이 서로 상이하면, 압전 특성의 향상의 관점에서 바람직하지 않다.
- [0037] 또한, 압전 재료의 전극에 접촉하는 표면부의 영률(Young's modulus)은 압전 재료 전체의 영률보다 작은 것이 바람직하다. 일반적으로, 입경이 감소됨에 따라, 압전체의 도메인의 크기가 감소된다는 것이 알려져 있다. 또한, 도메인의 크기가 감소됨에 따라, 영률이 감소된다는 것도 알려져 있다.
- [0038] 압전 상수  $d_{31}$ 은 하기의 수학적 식 1에 의해 정의된다.

### 수학적 식 1

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{s_{11}^E \cdot \epsilon_{33}^T}$$

- [0039]
- [0040] 상기의 식에서,  $k_{31}$ 은 전기기계 결합 계수를 나타내고,  $s_{11}^E$ 은 탄성 용량(elastic compliance)을 나타내고,  $\epsilon_{33}^T$ 은 유전율을 나타낸다. 탄성 용량은 영률의 역수이다. 따라서, 영률이 감소되면, 탄성 용량이 증가되고, 압전 상수가 증가된다.
- [0041] 또한, 압전 재료는 망간 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 티탄산 바륨 성분에 대한 망간 성분의 비율은 바람직하게 0.04 내지 0.20질량%의 범위이다. 이 비율은 더 바람직하게는 0.05 내지 0.17질량%의 범위이다. 압전 재료가 상기의 범위의 망간 성분을 함유할 때, 절연성 및 기계 품질 계수(Qm)가 향상된다. 또한, 탈분극에 의해 유발되는 열화가 발생하기 어려워진다. 망간 성분의 함유량이 0.04질량% 미만일 때, 망간의 첨가에 의해 얻어지는 효과가 얻어질 수 없고, 그 함유량이 0.20질량%를 초과할 때, 압전성이 낮은 육방정의 티탄산 바륨이 압전 재료에 바람직하지 않게 혼합될 수 있기 때문에, 압전 재료 전체의 압전성이 불충분해질 수 있는 경우가 있다.
- [0042] 또한, 한 쌍의 전극 간의 거리, 즉, 압전 재료의 두께는 50 $\mu$ m 내지 10mm의 범위인 것이 바람직하다. 상기의 거리의 평균값이 50 $\mu$ m 미만이면, 압전 재료가 압전 소자로서 사용될 때, 그의 기계적 강도가 불충분해질 수 있는 경우가 있다. 한편, 상기의 평균값이 10mm보다 클 때, 압전 재료 전체에 대한 전위층의 비율이 지나치게 감소되기 때문에, 압전 상수를 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않는다.
- [0043] 이하, 본 발명의 압전 소자의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0044] 본 발명의 압전 소자에 사용되는 압전 재료를 위해, 적어도 바륨과 티타늄을 구성 원소로서 함유하는 산화물, 탄산염, 질산염, 또는 옥살산염 등의 고체 분말(solid powder)을 상압(ordinary pressure)에서 소결하는 일반적인 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 압전 재료는 티탄산 바륨 원료 입자의 소결 처리를 행함으로써 얻어질 수 있다. 티탄산 바륨 입자가 금속 환산에 있어서 0.04 내지 0.20질량%의 망간 성분을 함유할 때, 소결 후의 압전 재료의 절연성과 Qm이 향상된다.



- [0045] 본 실시 형태에서, 티탄산 바륨의 원료 입자에 존재하는 망간의 상태는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 망간은 티탄산 바륨에 고체-용해되어(solid-solved) 있을 수 있다. 대안적으로, 금속 원소, 이온, 산화물, 금속염, 또는 착체 등의 형태의 망간이 티탄산 바륨 원료 입자에 부착될 수 있다.
- [0046] 티탄산 바륨의 원료 입자는 티탄산 바륨과 망간 이외에, 특성 조정 성분 및/또는 합성 동안 불가피하게 포함되는 불순 성분도 함유할 수 있다. 불순 성분으로서는, 예를 들면, 알루미늄, 칼슘, 니오븀, 철, 및 납 등 중 적어도 하나를 함유하는 금속 함유 성분, 유리 성분, 및 탄화 수소계 유기 성분이 언급될 수 있다. 불순 성분의 함유량은 5질량% 이하인 것이 바람직하다. 더 바람직하게 불순 성분의 함유량은 1질량% 이하이다.
- [0047] 원료 입자의 1차 입자로서의 입경은 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 고밀도의 균질한 압전 재료를 얻기 위해, 바람직한 1차 입자의 평균 입경은 5 내지 300nm의 범위, 더 바람직하게는 50 내지 150nm의 범위이다. 1차 입자의 입경이 지나치게 작고 지나치게 큰 두 경우에, 소결 후의 압전 재료의 밀도가 불충분할 수 있는 경우가 있다. 본 실시 형태에서, 1차 입자는 분말 물질을 형성하는 입자 중에서, 다른 입자와 명확하게 구분될 수 있는 최소 단위의 입자를 나타낸다. 1차 입자가 응집하여 더 큰 2차 입자를 형성할 수 있다. 고분자 바인더를 사용한 조립 공정에 의해, 의도적으로 2차 입자가 형성될 수 있다.
- [0048] 본 발명에 있어서, 원료로서 사용되는 입자의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 망간이 부착된 티탄산 바륨의 경우에, 시판되는 또는 합성된 티탄산 바륨 입자에 후속 단계에서 망간 성분이 첨가될 수 있어서 그에 부착될 수 있다. 망간 성분의 첨가 방법은 특별히 한정되지 않지만, 망간 성분은 티탄산 바륨의 표면에 균일하게 부착되는 것이 바람직하다. 이 관점에서, 가장 바람직한 첨가 방법은 스프레이 드라이 방법이다.
- [0049] 망간이 고체-용해된 티탄산 바륨의 경우에, 망간 성분을 미리 포함시킨 티탄산 바륨 전구체를 결정화시켜서 원료 입자가 제조될 수 있다. 예를 들어, 바륨 화합물과 티타늄 화합물이 등몰 비율로 함께 혼합되고, 원하는 양의 망간 성분이 혼합물에 첨가되고, 약 1,000℃ 정도에서 하소(calcining)가 행해짐으로써, 고체-용해된 망간 성분을 함유하는 티탄산 바륨의 원료 입자가 얻어질 수 있다.
- [0050] 본 실시 형태에서, 원료 입자를 제조하기 위해 사용가능한 바륨 화합물로서는, 예를 들면, 탄산 바륨, 옥살산 바륨, 산화 바륨, 알루미늄산 바륨, 및 각종 바륨 알콕시드가 언급될 수 있다.
- [0051] 또한, 원료 입자를 제조하기 위해 사용가능한 티타늄 화합물로서는, 예를 들면, 산화 티타늄이 언급될 수 있다.
- [0052] 또한, 원료 입자를 제조하기 위해 사용가능한 망간 성분으로서는, 예를 들면, 산화 망간, 이산화 망간, 및 아세트산 망간 등의 망간 화합물이 언급될 수 있다. 또한, 본 발명의 압전 재료의 원료 입자에 칼슘 성분을 포함시킬 때 사용가능한 칼슘 성분으로서는, 예를 들면, 산화 칼슘, 탄산 칼슘, 옥살산 칼슘, 및 아세트산 칼슘이 언급될 수 있다. 또한, 본 발명의 압전 재료의 원료 입자에 지르코늄 성분을 포함시킬 때 사용가능한 지르코늄 성분으로서는, 예를 들면, 산화 지르코늄이 언급될 수 있다. 칼슘 성분 및 지르코늄 성분은 티탄산 바륨의 원료 입자에 고체-용해될 수 있거나, 또는 혼합물을 형성하도록 그것에 첨가될 수 있다. 그 외에도, 각각 공업용으로서 시판되는 티탄산 바륨, 지르콘산 바륨, 티타늄산 칼슘, 지르콘산 칼슘을 사용해서 원료 입자가 제조될 수 있다.
- [0053] 티탄산 바륨의 원료 입자는 원하는 형태로 몰딩된 다음에 소결 처리에 의해 처리되어, 결정립의 집합체로 형성된 압전 재료가 형성된다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 압전 재료의 소결 방법은 한정되지 않는다. 소결 방법으로는, 예를 들면, 전기로를 사용한 소결 방법, 통전 가열 방법, 마이크로파 소결 방법, 밀리미터파 소결 방법, 및 열간 등방압 프레스(hot isostatic press: HIP) 방법이 언급될 수 있다.
- [0055] 본 발명에 있어서, 압전 재료의 소결 온도는 한정되지 않지만, 티탄산 바륨의 결정 성장이 충분히 행해지는 온도인 것이 바람직하다. 소결 온도는 바람직하게 1,000℃ 내지 1,450℃의 범위이고, 더 바람직하게는 1,300℃ 내지 1,400℃의 범위이다.
- [0056] 소결 처리에 의해 얻어지는 압전 재료의 특성을 재현적으로 안정시키기 위해, 소결 온도를 전술한 범위 내에서 일정하게 유지하면서 약 1시간 내지 12시간 정도 소결 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0057] 소결된 압전 재료는 연마에 의해 원하는 두께를 갖도록 가공될 수 있다. 연마 조건은 한정되지 않지만, 마무리 공정은 콜로이드 실리카를 사용한 버핑(buffing)에 의해 행하는 것이 바람직하다. 이것은 후속의 분극 처리에 있어서, 균일한 전계를 인가하기 위해, 결함 수가 적은 평탄한 표면이 바람직하기 때문이다. 버핑에 의해, 나



노 미터 오더의 평활면 및 거시적인 결정 결함(전위를 포함함)이 거의 없는 표면이 얻어질 수 있다.

- [0058] 이렇게 연마된 세라믹 상에, 분극 처리를 위해 한 쌍의 전극이 형성된다. 전극의 형성 방법은 한정되지 않고, 금속 페이스트가 베이킹될 수 있거나, 또는 스퍼터링 또는 피착 방법이 사용될 수 있다. 또한, 분극 처리의 조건을 고려하여, 각각의 전극은 원하는 형상으로 패터닝될 수 있다.
- [0059] 본 발명에 있어서, 분극 처리의 조건은 한정되지 않지만, 전계 밀도 1kV/mm 이상이 인가되는 것이 바람직하다. 또한, 방전을 방지하기 위해, 절연성의 실리콘 오일 내에서 분극 처리가 행해질 수 있다.
- [0060] 본 발명에 있어서, 전위를 도입하기 위해 분극 처리에 사용된 전극을 벗겨낼 필요가 있지만, 벗겨내는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 연마 또는 에칭이 사용될 수 있다. 금 전극의 경우에,  $I_2+KI$  수용액 등의 공지된 에칭액이 사용될 수 있다.
- [0061] 본 발명에 있어서, 전위의 도입을 위한 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 연마 방법이 언급될 수 있다. 입도 800번부터 2,500번까지의 대략적인 범위의 연마지를 사용해서 표면이 연마되면, 표면으로부터의 깊이가 1 내지 5  $\mu m$  정도인 전위층이 도입될 수 있다.
- [0062] 전위층이 도입된 압전 재료 상에 다시 한 쌍의 전극을 형성함으로써, 본 발명의 압전 소자가 제조된다. 이 경우에 형성된 한 쌍의 전극은 분극 처리에 사용된 한 쌍의 전극과 마찬가지로 될 수 있다.
- [0063] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 액체 토출 헤드의 구성의 일 실시 형태를 각각 도시하는 개략도이다. 도 2a 및 도 2b에 도시된 바와 같이, 본 발명의 액체 토출 헤드는 본 발명의 압전 소자(101)를 갖는 액체 토출 헤드이다. 압전 소자(101)는 제1 전극(1011), 국소적으로 전위층이 도입된 압전 재료(1012), 및 제2 전극(1013)을 적어다 갖는 압전 소자이다. 압전 재료(1012)는 도 2b에 도시된 바와 같이 필요에 따라 패터닝된다.
- [0064] 도 2b는 액체 토출 헤드의 모식도이다. 액체 토출 헤드는 토출구(105), 개별 액실(102), 개별 액실(102)과 토출구(105) 사이를 연결하는 연통 구멍(106), 액실 격벽(104), 공통 액실(107), 진동판(103), 및 압전 소자(101)를 갖는다. 도면에 도시된 바와 같이 압전 소자(101)는 직사각형 형상을 갖지만, 직사각형 외에, 타원형, 원형, 및 평행사변형 등의 임의의 형상이 사용될 수 있다. 일반적으로, 압전 재료(1012)는 개별 액실(102)의 형상에 따른 형상을 갖는다.
- [0065] 본 발명의 액체 토출 헤드에 포함되는 압전 소자(101)의 근방에 대해서 도 2a를 참조하여 상세하게 설명한다. 도 2a는 도 2b에 도시된 액체 토출 헤드의 폭 방향에서의 압전 소자의 단면도이다. 압전 소자(101)의 단면 형상은 도면에 도시된 바와 같이 직사각형이지만, 예를 들면, 사다리꼴 또는 역사다리꼴도 사용될 수 있다.
- [0066] 도면 중에서, 제1 전극(1011)은 하부 전극으로서 사용되고, 제2 전극(1013)은 상부 전극으로서 사용된다. 그러나, 제1 전극(1011)과 제2 전극(1013)의 배치는 전술한 것에 한정되지 않는다. 예를 들어, 제1 전극(1011)은 하부 전극 또는 상부 전극으로서 사용될 수 있다. 상기의 경우와 마찬가지로, 제2 전극(1013)은 상부 전극 또는 하부 전극으로서 사용될 수 있다. 또한, 진동판(103)과 하부 전극 사이에 버퍼층(108)이 설치될 수도 있다.
- [0067] 이들의 명칭의 차이는 상이한 디바이스의 제조 방법에 의해 결정되며, 두 경우 모두에서 본 발명의 효과가 얻어질 수 있다.
- [0068] 상기의 액체 토출 헤드에 있어서, 진동판(103)이 압전 재료(1012)의 신축에 의해 상하로 휘어짐으로써, 이에 의해, 개별 액실(102)의 액체에 압력이 가해진다. 그 결과, 토출구(105)로부터 액체가 토출된다. 본 발명의 액체 토출 헤드는 프린터 용도 및 전자 디바이스의 제조를 위해 사용될 수 있다.
- [0069] 진동판(103)의 두께는 1.0 내지 15  $\mu m$ 의 범위이고, 바람직하게는 1.5 내지 8  $\mu m$ 의 범위이다. 진동판의 재료는 한정되지 않지만, 바람직하게 Si가 사용된다. 진동판의 Si에 B와 P가 도핑될 수 있다. 또한, 진동판 상의 버퍼층과 전극층은 진동판의 일부로서 기능할 수 있다.
- [0070] 버퍼층(108)의 두께는 5 내지 300nm의 범위이고, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위이다.
- [0071] 토출구(105)의 크기는 원 상당 직경에 있어서 5 내지 40  $\mu m$ 의 범위이다. 토출구(105)의 형상은 원 형상, 별 형상, 정사각형 형상, 및 삼각형 형상 중 어느 하나일 수 있다.
- [0072] 다음에, 본 발명의 압전 소자를 사용한 초음파 모터에 대해서 설명한다.
- [0073] 도 3a 및 도 3b는 본 발명의 초음파 모터의 구성의 일 실시 형태를 각각 도시하는 개략도이다.

- [0074] 도 3a는 단판으로 형성된 본 발명의 압전 소자를 사용한 초음파 모터를 도시한다. 초음파 모터는 진동자(201), 진동자의 슬라이딩 면에 스프링(도시되지 않음)에 의한 가압력에 의해 접촉되어 있는 로터(202), 로터(202)와 일체적으로 설치된 출력축(203)을 포함한다. 진동자(201)는 금속 탄성체 링(2011), 본 발명의 압전 소자(2012), 및 압전 소자(2012)를 탄성체 링(2011)에 접착하는 유기체 접착제(2013)(에폭시계 또는 시아노아크릴레이트계 등)에 의해 형성된다. 본 발명의 압전 소자(2012)는, 각각 도면에 도시되지 않은 제1 전극과 제2 전극 사이에 설치된 압전 재료로 형성된다. 압전 재료에는 국소적으로 전위층이 도입된다.
- [0075] 본 발명의 압전 소자에 위상차가  $\pi/2$ 인 2 위상의 교류 전압이 인가되면, 진동자(201)에 굴곡 진행파가 발생하고, 진동자(201)의 슬라이딩 면 상의 각 점은 타원 운동을 한다. 이 진동자(201)의 슬라이딩 면에 로터(202)가 압접되면, 로터(202)는 진동자(201)로부터 마찰력을 받고, 굴곡 진행파의 방향과는 역의 방향으로 회전할 것이다. 도면에 도시되지 않은 피구동체는 출력축(203)에 접합되어 있어서, 로터(202)의 회전력에 의해 구동된다.
- [0076] 압전 재료에 전압이 인가될 때, 압전 가로 효과(piezoelectric transversal effect)에 의해 압전 재료는 신축된다. 금속 등의 탄성체가 압전 소자에 접합되어 있을 때, 탄성체는 압전 재료의 신축에 의해 휘어진다. 전술한 타입의 초음파 모터는 이 원리를 이용한 초음파 모터이다.
- [0077] 다음에, 적층 구조의 압전 소자를 포함하는 초음파 모터에 대해서 도 3b를 참조하여 예를 들어 설명한다. 진동자(204)는 통 형상의 금속 탄성체들(2041) 사이에 설치된 적층 압전 소자(2042)로 형성된다. 적층 압전 소자(2042)는 서로 적층된 압전 재료(도시되지 않음)로 형성되는 소자이며, 적층 외면에 제1 전극과 제2 전극을 갖고, 적층 내면에 내부 전극을 갖는다. 금속 탄성체들(2041)은 볼트에 의해 서로 체결되어 그들 사이에 압전 소자(2042)를 지지함으로써, 진동자(204)를 형성한다.
- [0078] 압전 소자(2042)에 위상이 상이한 교류 전압을 인가함으로써, 진동자(204)는 서로 직교하는 2개의 진동을 여긴다. 이 두 진동은 합성되어 진동자(204)의 선단부를 구동하기 위한 원 진동을 형성한다. 또한, 진동자(204)의 상부에는 주위 홈이 형성되어, 구동을 위한 진동의 변위를 증가시킨다.
- [0079] 로터(205)는 스프링(206)에 의해 진동자(204)에 압접되어 구동을 위한 마찰력을 얻는다. 로터(205)는 베어링에 의해 회전 가능하게 지지된다.
- [0080] 다음에, 본 발명의 압전 소자를 사용한 진애 제거 장치에 대해서 설명한다.
- [0081] 도 7a 및 도 7b는 본 발명의 진애 제거 장치의 일 실시 형태를 도시하는 개략도이다. 진애 제거 장치(310)는 판 형상의 압전 소자(330)와 진동판(320)으로 형성된다. 진동판(320)의 재질은 한정되지 않지만, 진애 제거 장치(310)가 광학 디바이스에 사용될 때에는, 투광성 재료 또는 광 반사성 재료가 진동판(320)에 사용될 수 있다.
- [0082] 도 8은 도 7a 및 도 7b에 도시된 압전 소자(330)의 구성을 도시하는 개략도이다. 도 8의 (a)와 (c) 부분은 압전 소자(330)의 정면과 이면을 각각 도시하고, 도 8의 (b) 부분은 측면을 도시한다. 압전 소자(330)는 도 7a 및 도 7b에 도시된 바와 같이, 압전 재료(331), 제1 전극(332), 및 제2 전극(333)으로 형성되고, 제1 전극(332)과 제2 전극(333)은 압전 재료(331)의 각각의 표면에 대향해서 배치된다. 도면에 도시되지 않았지만, 압전 재료(331)에는 국소적으로 전위층이 도입된다. 도 8의 (c) 부분에 도시된 압전 소자(330)의, 제1 전극(332)이 설치된 정면은 제1 전극면(336)에 의해 나타내고, 도 8의 (a) 부분에 도시된 압전 소자(330)의, 제2 전극(333)이 설치된 정면은 제2 전극면(337)에 의해 나타낸다.
- [0083] 이 경우에, 본 발명의 전극면은 전극이 설치되어 있는 압전 소자의 표면을 나타내고, 예를 들어, 도 8에 도시된 바와 같이, 제1 전극(332)은 제2 전극면(337)에 연장될 수 있다.
- [0084] 도 7a 및 도 7b에 도시된 바와 같이, 압전 소자(330)의 제1 전극면(336)을 진동판(320)의 판 표면에 고착시킴으로써, 압전 소자(330)는 진동판(320)에 고정된다. 또한, 압전 소자(330)의 구동에 의해 압전 소자(330)와 진동판(320) 사이에 응력이 발생하여, 진동판에 면의 진동(out-of-plane vibration)을 발생시킨다. 본 발명의 진애 제거 장치(310)는 진동판(320)의 면의 진동에 의해 진동판(320)의 표면에 부착된 진애(dust) 등의 이물을 제거하는 장치이다. 면의 진동은 진동판을 광축 방향, 즉, 진동판의 두께 방향으로 변위시키는 탄성 진동을 의미한다.
- [0085] 도 9는 본 발명의 진애 제거 장치(310)의 진동 원리를 도시하는 모식도이다. 도 9의 (a) 부분은 좌우 방향에 위치한 한 쌍의 압전 소자(330)에 동 위상의 교류 전계가 인가되어 진동판(320)에 면의 진동을 발생시킨 상태를 도시한다. 상기의 한 쌍의 압전 소자(330)를 형성하는 압전 재료의 분극 방향은 압전 소자(330)의 두께 방향과 동일하고, 진애 제거 장치(310)는 7차 진동 모드에 의해 구동된다. 도 9의 (b) 부분은 상기의 좌우 방향에 위

치된 상기의 한 쌍의 압전 소자(330)에 위상이 180° 역인 교류 전계가 인가되어, 진동판(320)에 면외 진동을 발생시킨 상태를 도시한다. 진에 제거 장치(310)는 6차 진동 모드에 의해 구동된다. 본 발명의 진에 제거 장치(310)는 적어도 2개의 진동 모드를 선택적으로 사용하여 진동판의 표면에 부착된 진에를 효과적으로 제거할 수 있는 장치이다.

- [0086] 전술한 바와 같이, 본 발명의 압전 소자는 액체 토출 헤드, 초음파 모터, 또는 진에 제거 장치에 적합하게 사용된다.
- [0087] 본 발명의 전위층을 포함하는 비납계의 압전 재료를 사용함으로써, 납을 함유하는 압전 재료를 사용한 경우의 것과 각각 동등한 것 이상의 노즐 밀도 및 토출력을 갖는 액체 토출 헤드를 제공할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 전위층을 포함하는 비납계의 압전 재료를 사용함으로써, 납을 함유하는 압전 재료를 사용한 경우의 것과 각각 동등한 것 이상의 구동력 및 내구성을 갖는 초음파 모터를 제공할 수 있다.
- [0089] 또한, 본 발명의 전위층을 포함하는 비납계의 압전 재료를 사용함으로써, 납을 함유하는 압전 재료를 사용한 경우의 것과 동등한 것 이상의 진에 제거 효율을 갖는 진에 제거 장치를 제공할 수 있다.
- [0090] 본 발명의 압전 재료는 액체 토출 헤드 및 모터 외에, 초음파 진동자, 압전 액추에이터, 압전 센서, 및 강유전체 메모리 등의 디바이스에도 사용될 수 있다.
- [0091] [실시예]
- [0092] 이하, 비교예와 실시예를 참조하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다.
- [0093] (실시예 1)
- [0094] 전위층을 갖고 망간이 첨가되는 압전 소자에 대해서 예를 들어 설명한다.
- [0095] 평균 입경 100nm의 티탄산 바륨 입자(상품명: BT-01, Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 제조)의 표면에 스프레이 드라이어 장치에 의해 아세트산 망간(II)이 부착되고, 조립 분말을 형성했다. ICP 질량 분석에 따르면, 이 분말에 있어서의 망간의 함유량은 0.12질량%이었다. 망간의 함유량은 스프레이 드라이어 장치에 투입될 원료들 간의 비율에 의해 제어가능했다. 조립 분말은 몰드에 충전되고, 그 후 압축됨으로써 성형체를 형성했다.
- [0096] 얻어진 성형체는 소결되어, 세라믹 압전 재료를 얻었다. 소성은 공기 중에서 행해졌다. 우선, 성형체는 탈지를 위해 600℃에서 3시간 동안 유지되었다. 또한, 1,350℃에서 5시간 동안 소성(firing)이 행해졌다. 승온 레이트는 10℃/min으로 설정되었고, 소결 온도보다 10℃ 이상 높은 오버슈트(overshoot)를 방지하도록 전기로의 열전대가 조정되었다.
- [0097] 전술한 바와 같이 얻어진 압전 재료에 대해서 X선 회절 측정(X-ray diffraction measurement: XRD), 형광 X선 분석(fluorescence X-ray analysis: XRF), 및 아르키메데스(Archimedes) 방법에 의한 밀도 측정이 행해졌다. 그 결과, 압전 재료는 주로 티탄산 바륨으로 형성된 페로브스카이트 타입 단일상의 결정인 것을 알게 되었다. 압전 재료 전체에 대한 망간의 함유량은 금속 환산에 있어서 0.12질량%이었다. 압전 재료는 티탄산 바륨의 이론적 밀도의 95% 이상의 양호한 밀도값을 가졌다.
- [0098] 이렇게 형성된 압전 재료는, 원하는 두께가 얻어질 때까지, 그 정면과 이면이 연마되었다. 입도 800번의 연마지와 입도 2,000번의 연마지가 이 순서대로 사용되었고, 냉각을 위해 증류수가 사용되었다. 마무리 공정에는 콜로이드 실리카(입경: 60nm)를 사용한 버핑이 행해졌다. 연마 후의 압전 재료의 두께는 120 μm이었다.
- [0099] DC 스퍼터링 방법에 의해, 연마 후의 압전 재료의 정면과 이면에 금 전극이 형성되었다. 이렇게 형성된 Au 전극의 두께는 150nm이었다.
- [0100] 전극이 설치된 압전 재료 상에 분극 처리가 행해졌다. 분극 조건은, 온도가 100℃로 설정되었고, DC 분극 전계 밀도가 직류 1kV/mm로 설정되었고, 전압 인가 시간이 30분으로 설정되었다.
- [0101] 분극 처리가 행해진 후에, 압전 재료는 에칭액(상품명: AURUM-100, KANTO CHEMICAL CO., INC. 제조)에 침지되어 금 전극을 제거했다. 다음에, 전극이 제거된 압전 재료의 두 표면은 모두 입도 2,000번의 연마지로 연마되었다. 이에 따라, 압전 재료의 표면 근방에 전위층이 도입되었다.
- [0102] 두 연마된 표면 상에 DC 스퍼터링 방법에 의해 금/티타늄 전극이 형성되었다. 티타늄은 압전 재료층에 제공되었고, 밀착층의 역할을 한다. 이렇게 형성된 전극들 각각은 두께 20nm의 Ti와 두께 150nm의 Au를 가졌다.

- [0103] 전술한 단계들에 의해, 전위층을 갖는 압전 소자가 얻어졌다.
- [0104] 압전 특성의 측정을 위해, 이 전극이 설치된 원반 형상의 세라믹이 절단에 의해 얻어져서,  $12\text{mm} \times 3\text{mm} \times 120\ \mu\text{m}$ 의 직사각형 형상이 형성되었다.
- [0105] 이렇게 얻어진 압전 소자의 압전 상수 및 영률이 측정되었다. 구체적으로, 임피던스 애널라이저(상품명: 4294A, Agilent Technologies 제조)를 사용하여 임피던스의 주파수 의존성이 측정되었다. 또한, 관측된 공진 주파수와 반공진 주파수로부터 영률(GPa) 및 압전 상수  $d_{31}(\text{pm/V})$ 가 구해졌다. 압전 상수  $d_{31}$ 은 음의 값을 갖는 상수이고, 상수의 절대값이 증가될수록 압전 성능이 높아진다.
- [0106] 얻어진 압전 소자의 영률 Y11은 113GPa이었고, 그의 압전 상수  $d_{31}$ 은 71pm/V이었다.
- [0107] 도 4는 얻어진 압전 소자의 전극 근방에 있어서의 단면이 STEM을 이용하여 관찰될 때 얻어진 화상을 도시한다. 이 도면에 있어서, 맨 위의 층의 구조물이 전극이다. 전극 밑에는 결정립이 존재한다. 결정립 내의 전극 근방에 존재하는 가늘고 굵은 선형 조직(textures)이 전위(전위선)이다. 전위들이 복잡하게 서로 얽혀 있는 영역이 전위층이다. 가로 방향에 있어서 주기적인 조직(각각 수백 nm의 폭을 갖는 띠)은 도메인이다.
- [0108] 또한, 도면에서 전극에 접촉하는 결정립의 전극에 대하여 수직인 방향의 입경 R은 1 내지  $10\ \mu\text{m}$  정도의 분포를 가졌고, 과반수의 결정립이  $2\ \mu\text{m}$  이상의 입경 R을 가졌다.
- [0109] 도 5는 도 4에 도시된 화상의 깊이 방향의 화상 강도 프로파일을 도시한다. 전위층에 있어서, 화상 강도가 증가되는(더 밝아지는) 것이 확인될 수 있었다. 이 경우에 전위층의 두께는  $2.7\ \mu\text{m}$ 이다. 또한, 에너지 분산형 X선 측정기(energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX)에 의해 조성분석이 행해졌을 때, 전위층을 갖는 영역과 전위층을 갖지 않는 영역 간의 조성의 차이는 관측되지 않았다.
- [0110] (비교예 1)
- [0111] 전위층을 갖지 않고 망간이 첨가되는 압전 소자에 대해서 예를 들어 설명한다.
- [0112] 분극 처리 및 그 이전의 단계들을 포함하는 처리가 실시예 1의 처리와 마찬가지로 행해졌고, 연마를 행하지 않고, 전위층을 갖지 않는 압전 소자가 얻어졌다. 압전 재료는  $12\text{mm} \times 3\text{mm} \times 120\ \mu\text{m}$ 의 직사각형 형상을 갖도록 가공되었다.
- [0113] 도 6은 얻어진 압전 소자의 전극 근방에 있어서의 단면이 STEM을 이용하여 관찰될 때 얻어진 화상을 도시한다. 전위층이 존재하지 않는 것이 확인될 수 있다.
- [0114] 얻어진 압전 소자의 영률 Y11은 125GPa이었고, 압전 상수  $d_{31}$ 은 61pm/V이었다.
- [0115] 실시예 1과 비교예 1로부터, 실시예 1의 전위층의 존재에 의해 영률이 감소되고, 압전 상수가 약 16%만큼 향상된 것을 알게 되었다. 이 측정에 의해 얻어지는 영률은 시료 전체의 값이다. 나노인덴테이션(nanoindentation)에 의해 표면 근방에서 국소적인 영률이 측정될 때, 전위층이 존재하는 영역에서는, 다른 영역들의 것들에 비해 국소적으로 영률이 감소되는 것이 확인되었다.
- [0116] 전술한 바와 같이, 전위층의 도입에 의해 압전 소자의 압전 상수가 향상되는 것이 확인되었다.
- [0117] (실시예 2)
- [0118] 망간이 첨가되지 않고 전위층을 갖는 압전 소자에 대해서 예를 들어 설명한다.
- [0119] 평균 입경 100nm를 갖는 티탄산 바륨 입자(상품명: BT-01, Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 제조)를 원료 입자로 사용하여 스프레이 드라이어 장치에 의해 조립 분말이 얻어졌다. 본 실시예에서는 망간이 첨가되지 않았고, 이것이 실시예 1과 상이한 점이다.
- [0120] 후속하는 전위층의 도입 및 전극 형성 단계들은 실시예 1의 것들과 마찬가지로 행해져서, 본 발명의 압전 소자가 얻어졌다. 압전 재료는  $12\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1\text{mm}$ 의 직사각형 형상을 갖도록 가공되었다. 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 단면이 STEM에 의해 관찰되었고, XRD 측정, XRF 측정, 및 밀도 측정이 행해졌다.
- [0121] 그 결과, 실시예 2의 압전 소자에 포함되는 압전 재료는 티탄산 바륨을 주성분으로서 함유한 페로브스카이트 타입 단일상의 결정이었다. 결정립의 전극에 대하여 수직인 방향의 입경 R은 1 내지  $10\ \mu\text{m}$  정도의 분포를 가졌고, 과반수의 결정립이  $2\ \mu\text{m}$  이상의 입경 R을 가졌다.  $2\ \mu\text{m}$  이상의 입경 R을 갖는 결정립에 있어서, 두



께가 150nm로부터 입도 R까지의 범위인 전위층이 존재했다. 또한, 압전 재료는 티탄산 바륨의 이론적 밀도의 95% 이상의 양호한 밀도값을 가졌다.

[0122] (비교예 2)

[0123] 전위층을 갖지 않고 망간이 첨가되지 않은 압전 소자에 대해서 예를 들어 설명한다.

[0124] 분극 처리 및 그 이전의 단계들을 포함하는 처리가 실시예 2의 처리와 마찬가지로 행해져서, 전위층을 갖지 않는 압전 소자가 얻어졌다. 압전 재료는 12mm×3mm×1mm의 직사각형 형상을 갖도록 가공되었다.

[0125] 실시예 2와 비교예 2의 압전 소자 각각의 임피던스의 주파수 의존성이 실시예 1의 경우와 마찬가지로 측정되었다. 각각의 소자의 분극 스위칭이 충분하지 않았기 때문에, 압전 상수와 영률이 정확하게 구해지지 않았지만, 실시예 2의 압전 상수가 비교예 2의 압전 상수에 비해 상대적으로 3% 정도 증가된 것이 시사되었다.

[0126] (실시예 3)

[0127] 작은 입경의 입자로 형성되고, 전위층을 갖고, 망간이 첨가되는 압전 소자에 대해서 예를 들어 설명한다.

[0128] 하기의 소결 조건이 사용된 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로 본 발명의 압전 소자가 얻어졌다. 소결 조건과 관련하여, 우선, 600℃에서 3시간 동안 탈지가 행해졌다. 그 후, 1,010℃까지 10℃/min의 레이트로 승온되었고, 1,010℃에서 3시간 동안 유지되었다.

[0129] 그 후, 20℃/min의 레이트로 1,420℃까지 승온된 다음 1분 동안 유지된 후, 20℃/min의 레이트로 1,010℃까지 강온된 다음 3시간 동안 유지되었다. 1,010℃로부터 1,420℃까지의 승온 단계와, 1,420℃로부터 1,010℃까지의 강온 단계가 반복적으로 행해졌다. 그 후, 1,010℃에서 10시간 동안 유지된 후에, 실온까지 자발적으로 강온되었다.

[0130] 얻어진 압전 재료는, 최고 도달 온도가 짧은 기간 동안 유지되었기 때문에, 비교적 작은 결정립으로 형성되었다.

[0131] 후속하는 전위층의 도입 및 전극 형성 단계들은 실시예 1의 것과 마찬가지로 행해져서, 본 발명의 압전 소자가 얻어졌다. 압전 재료는 직경 10mm 및 두께 10mm를 갖는 원통 형상을 갖도록 가공되었다. 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 단면이 STEM에 의해 관찰되었고, XRD 측정, XRF 측정, 및 밀도 측정이 행해졌다.

[0132] 그 결과, 실시예 3의 압전 소자에 포함되는 압전 재료는 티탄산 바륨을 주성분으로서 함유한 페로브스카이트 타입 단일상의 결정이었다. 전극에 접촉하는 결정립의 전극에 대하여 수직인 방향의 입경 R은 2 내지 5μm 정도의 분포를 가졌고, 전극에 접촉하는 거의 모든 결정립이 2μm 이상의 입경 R을 가졌다. 2μm 이상의 입경 R을 갖는 결정립에 있어서, 두께가 120nm로부터 입도 R까지의 범위인 전위층이 존재했다. 또한, 압전 재료는 티탄산 바륨의 이론적 밀도의 97% 이상의 양호한 밀도값을 가졌다.

[0133] (비교예 3)

[0134] 작은 입경의 입자로 형성되고, 전위층을 갖지 않고, 망간이 첨가되는 압전 소자에 대해서 예를 들어 설명한다.

[0135] 분극 처리 및 그 이전의 단계들을 포함하는 처리가 실시예 3의 처리와 마찬가지로 행해져서, 전위층을 갖지 않는 압전 소자가 얻어졌다. 압전 재료는 직경 10mm 및 두께 10mm를 갖는 원통 형상을 갖도록 가공되었다.

[0136] 실시예 3과 비교예 3의 압전 소자의 압전 특성이 d<sub>33</sub> 미터(Piezo Meter System: PIEZOTEST 제조)를 사용해서 평가되었다. 그 결과, 실시예 3과 비교예 3의 압전 상수 d<sub>33</sub>은 각각 500pm/V 및 485pm/V이었기 때문에, 전위층의 존재에 의해 압전 상수가 향상되는 경향이 있는 것이 확인되었다.

[0137] (실시예 4)

[0138] 칼슘 성분 및 지르코늄 성분을 함유하는 티탄산 바륨으로 형성되고, 전위층을 갖고, 망간이 첨가되는 압전 소자 압전 소자에 대해서 예를 들어 설명한다.

[0139] 평균 입경 100nm를 갖는 티탄산 바륨 입자(상품명: BT-01, Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 평균 입경 300nm를 갖는 티타늄산 칼슘 입자(상품명: CT-03, Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 및 평균 입경 300nm를 갖는 지르콘산 칼슘 입자(상품명: CZ-03, Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)가 각각 몰비 85:10:5로 함께 혼합되었다. 이 혼합 입자의 표면에 스프레이 드라이어 장치를 사용해서 아세트산 망간(II)이 부착됨으로써, 조립 분말을 형성했다. ICP 질량 분석에 따르면, 이 분말에 있어서의 망간의 함유량은 0.18질량%이었다. 그 후,

전위층의 도입 및 전극 형성이 실시예 1의 것과 마찬가지로 행해져서, 본 발명의 압전 소자를 형성했다. XRF 측정에 따르면, 이 압전 소자에 포함되는 압전 재료의 조성은 망간을 금속 환산에 있어서 0.18질량% 함유한  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ 인 것을 알게 되었다.

[0140] 압전 재료는  $12\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1\text{mm}$ 의 직사각형 형상을 갖도록 가공되었다. 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 단면이 STEM에 의해 관찰되었고, XRD 측정, XRF 측정, 및 밀도 측정이 행해졌다.

[0141] 그 결과, 실시예 4의 압전 소자에 포함되는 압전 재료는 티타늄산 지르콘산 칼슘 바륨을 주성분으로서 함유한 페로브스카이트 타입 단일상의 결정이었다. 결정립의 전극에 대하여 수직인 방향의 입경 R은 2 내지  $8\mu\text{m}$  정도의 분포를 가졌고, 전극에 접촉하는 거의 모든 결정립이  $2\mu\text{m}$  이상의 입경 R을 가졌다.  $2\mu\text{m}$  이상의 입경 R을 갖는 결정립에 있어서, 두께가 180nm로부터 입도 R까지의 범위인 전위층이 존재했다. 또한, 압전 재료는  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ 의 이론적 밀도의 97% 이상의 양호한 밀도값을 가졌다.

[0142] (비교예 4)

[0143] 칼슘 성분 및 지르코늄 성분을 함유하는 티탄산 바륨으로 형성되고, 전위층을 갖지 않고, 망간이 첨가되는 압전 소자에 대해서 예를 들어 설명한다. 분극 처리 및 그 이전의 단계들을 포함하는 처리가 실시예 4의 처리와 마찬가지로 행해져서, 전위층을 갖지 않는 압전 소자가 얻어졌다. 압전 재료는  $12\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1\text{mm}$ 의 직사각형 형상을 갖도록 가공되었다. 실시예 4와 비교예 4의 압전 소자의 임피던스의 주파수 의존성이 실시예 1과 마찬가지로 측정되었다. 그 결과, 실시예 4의 압전 소자의 압전 상수는 비교예 4의 소자의 압전 상수보다 4% 정도만큼 큰 것을 알게 되었다.

[0144] (실시예 5)

[0145] 실시예 1의 것과 동일한 압전 재료를 사용하여, 도 2a 및 도 2b에 도시된 액체 토출 헤드가 형성되었다. 입력된 전기 신호에 추종한 잉크의 토출이 확인되었다.

[0146] (실시예 6)

[0147] 실시예 1의 것과 동일한 압전 재료를 사용하여, 도 3a 및 도 3b 중 하나에 도시된 초음파 모터가 형성되었다. 교류 전압의 인가에 따라 모터의 회전 거동이 확인되었다.

[0148] (실시예 7)

[0149] 실시예 1의 것과 동일한 압전 재료를 사용하여, 도 7a 및 도 7b에 도시된 진에 제거 장치가 형성되었다. 플라스틱 비즈가 살포되고, 교류 전압이 인가되었을 때, 양호한 진에 제거율이 확인되었다.

[0150] 본 발명은 예시적인 실시 형태들을 참조하여 설명되었지만, 본 발명은 개시된 예시적인 실시 형태들에 한정되지 않는다는 것을 이해할 것이다. 하기의 청구항들의 범위는 그러한 변경 및 등가의 구조와 기능을 모두 포괄하도록 최광의의 해석에 따라야 한다.

[0151] 본 출원은 2011년 1월 7일자로 출원된 일본 특허 출원 제2011-001669호와 2011년 12월 15일자로 출원된 일본 특허 출원 제2011-275097호의 우선권의 이익을 주장하며, 그 전체 내용이 본 명세서에 참조되어 포괄된다.

[0152] <산업상 이용가능성>

[0153] 본 발명에 따르면, 향상된 압전 상수를 갖는 압전 소자를 제공할 수 있다. 본 발명의 압전 소자는 환경에 대하여 깨끗하므로, 액체 토출 헤드 및 초음파 모터 등의 압전 소자를 사용하는 장치에 이용될 수 있다.

## 부호의 설명

[0154] 101: 압전 소자

102: 개별 액실

103: 진동판

105: 토출구

106: 연통 구멍

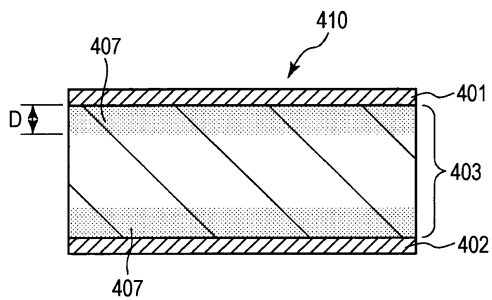
107: 공통 액실



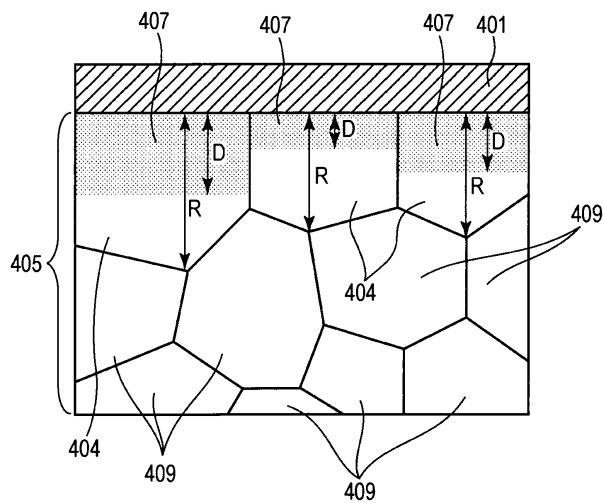
108: 버퍼층  
 202: 로터  
 205: 로터  
 201, 204: 진동자  
 2012: 압전 소자  
 2042: 압전 소자  
 401, 402: 전극  
 403: 압전 재료  
 404: 결정립  
 405: 집합체  
 407: 전위층  
 409: 결정립  
 410: 압전 소자

## 도면

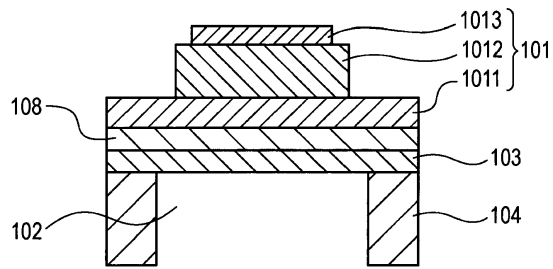
### 도면1a



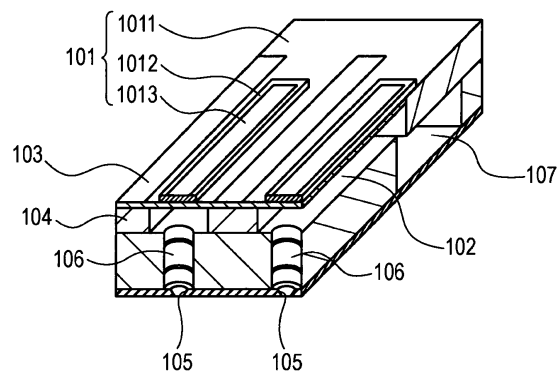
### 도면1b



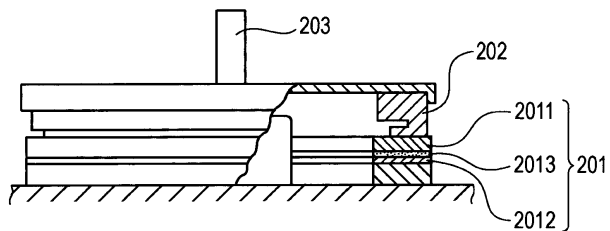
도면2a



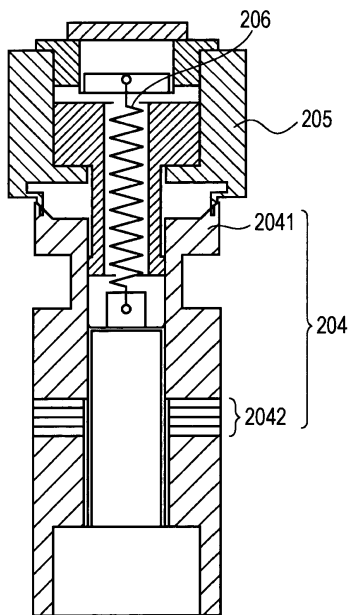
도면2b



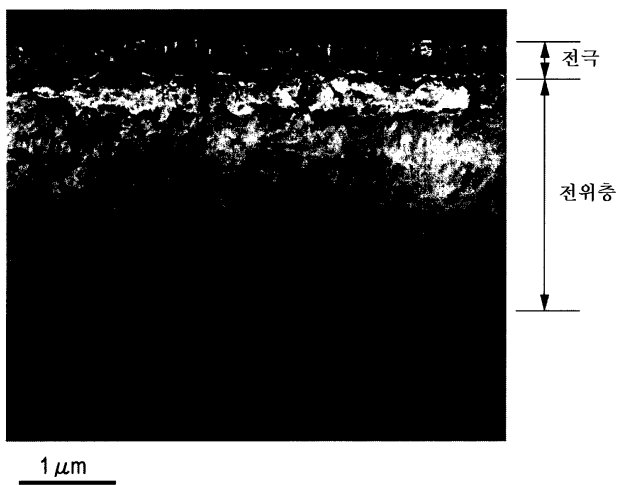
도면3a



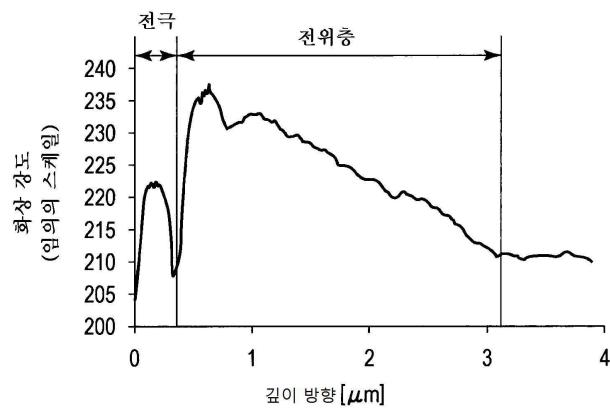
도면3b



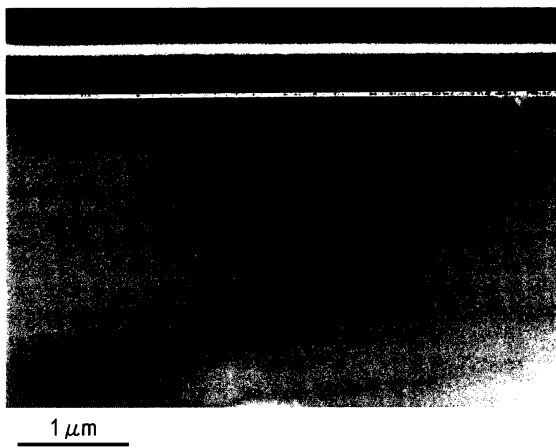
도면4



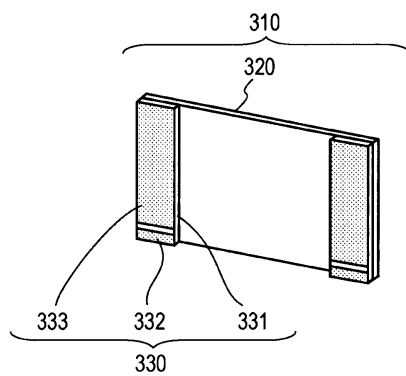
도면5



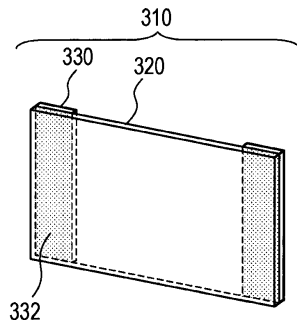
도면6



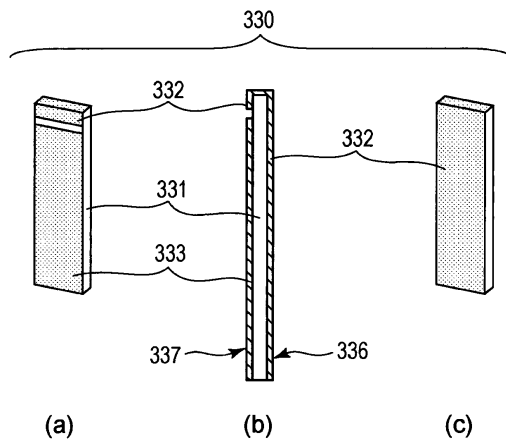
도면7a



도면7b



도면8



도면9

