



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월21일
(11) 등록번호 10-1718586
(24) 등록일자 2017년03월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) B06B 1/06 (2006.01)
B41J 2/045 (2006.01) B41J 2/14 (2006.01)
C04B 35/468 (2006.01) G02B 27/00 (2006.01)
H01L 41/083 (2006.01) H01L 41/09 (2006.01)
H01L 41/43 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2014-0087310
(22) 출원일자 2014년07월11일
심사청구일자 2015년07월10일
(65) 공개번호 10-2015-0007994
(43) 공개일자 2015년01월21일
(30) 우선권주장 JP-P-2013-146310 2013년07월12일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
EP02749550 A2
US20090128989 A1
US20090207551 A1
US20100220427 A1
- (73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고
- (72) 발명자
오시마 가나코
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내
와타나베 다카유키
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 18 항

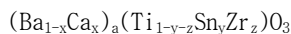
심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 압전 재료, 압전 소자, 적층 압전 소자, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 장치, 진동 장치, 제진 디바이스, 활상 장치 및 전자 기기

(57) 요약

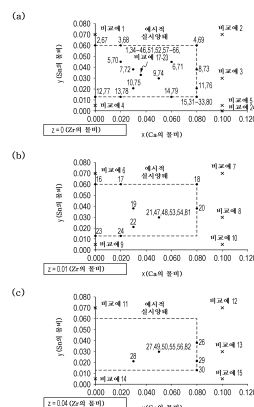
본 발명의 압전 재료는, 하기 화학식 1을 갖는 페로브스카이트형 금속 산화물을 함유하는 주성분; Mn으로 구성된 제1 부성분; 및 Bi 또는 Bi 및 Li로 구성된 제2 부성분을 함유하며, 여기서 Mn 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.04 중량부 이상 및 0.400 중량부 이하이고, Bi 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.042 중량부 이상 및 0.850 중량부 이하이고, Li 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.028 중량부 이하 (0 중량부 포함)이다.

<화학식 1>



(여기서, $0 \leq x \leq 0.080$, $0.013 \leq y \leq 0.060$, $0 \leq z \leq 0.040$, 및 $0.986 \leq a \leq 1.020$ 임)

대표도



(72) 발명자

무라카미 슌스케

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

다나카 히데노리

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

하야시 쥬페이

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

사이토 히로시

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

마츠다 다카노리

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

명세서

청구범위

청구항 1

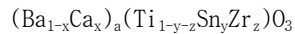
화학식 1로 표시되는 페로브스카이트형 금속 산화물로서, Ba 및 Ca를 포함하는 자리에 Sn이 포함되는 것은 제외한 금속 산화물을 함유하는 압전 재료로서,

Mn으로 구성된 제1 부성분 및

Bi 또는 Bi 및 Li로 구성된 제2 부성분

을 포함하며, Mn 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.04 중량부 이상 및 0.400 중량부 이하이고, Bi 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.042 중량부 이상 및 0.850 중량부 이하이고, Li 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.028 중량부 이하 (0 중량부 포함)인 압전 재료.

<화학식 1>



(x는 $0 \leq x \leq 0.080$ 의 범위이고, y는 $0.013 \leq y \leq 0.060$ 의 범위이고, z는 $0 \leq z \leq 0.040$ 의 범위이고, a는 $0.986 \leq a \leq 1.020$ 의 범위임)

청구항 2

제1항에 있어서, Si 및 B 중 하나 이상을 함유하는 제3 부성분을 추가로 포함하며, 상기 제3 부성분 함량은 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.001 중량부 이상 및 4.000 중량부 이하인 압전 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 1의 x가 $0.02 \leq x \leq 0.08$ 의 범위인 압전 재료.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 1의 x가 $0.03 \leq x \leq 0.08$ 의 범위이고, z가 $0.021 \leq z \leq 0.038$ 의 범위인 압전 재료.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, $0.5 \mu\text{m}$ 이상 및 $10 \mu\text{m}$ 이하의 평균 원 상당 직경을 갖는 결정 입자를 함유하는 압전 재료.

청구항 6

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

청구항 7

제1 전극;

압전 재료부; 및

제2 전극

을 포함하며, 상기 압전 재료부는 제1항에 기재된 압전 재료를 포함하는 압전 소자.

청구항 8

아래 위로 교호 적층된 압전 재료 층 및 전극 층을 포함하며, 상기 전극 층은 내부 전극을 포함하고,

상기 압전 재료 층은 제1항에 기재된 압전 재료를 함유하는 적층 압전 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 내부 전극이 Ag 및 Pd를 함유하며, Pd의 중량 M2에 대한 Ag의 중량 M1의 중량비 $M1/M2$ 가 $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 의 범위인 적층 압전 소자.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 내부 전극이 Ni 및 Cu 중 하나 이상을 함유하는 적층 압전 소자.

청구항 11

제7항에 기재된 압전 소자 또는 제8항에 기재된 적층 압전 소자를 포함하는 진동부를 갖는 액체 챔버; 및
상기 액체 챔버와 소통되는 토출구
를 포함하는 액체 토출 헤드.

청구항 12

피전사체를 수용하도록 구성된 스테이지; 및
제11항에 기재된 액체 토출 헤드
를 포함하는 액체 토출 장치.

청구항 13

제7항에 기재된 압전 소자 또는 제8항에 기재된 적층 압전 소자를 포함하는 진동체; 및
상기 진동체와 접촉되는 이동체
를 포함하는 초음파 모터.

청구항 14

제13항에 기재된 초음파 모터를 포함하는 구동 유닛을 포함하는 광학 장치.

청구항 15

진동판 상에 제7항에 기재된 압전 소자 또는 제8항에 기재된 적층 압전 소자를 포함하는 진동체를 포함하는 진동 장치.

청구항 16

제15항에 기재된 진동 장치를 진동부 내에 포함하는 제진(dust removing) 디바이스.

청구항 17

제16항에 기재된 제진 디바이스; 및
활상 소자 유닛
을 포함하며, 상기 제진 디바이스의 진동판은 상기 활상 소자 유닛의 수광면측 상에 배치되는 활상 장치.

청구항 18

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압전 재료, 또한 더욱 특히 비-납(lead-free) 압전 재료에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 각각 상기 압전 재료를 포함하는 압전 소자, 적층 압전 소자, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 장치, 진동 장치, 제진(dust removing) 디바이스, 활상 장치, 및 전자 기기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 압전 재료는 티타늄산지르코늄산납 (이하에서, "PZT"로서 언급됨)과 같은 ABO_3 페로브스카이트형 금속 산화물이다. 그러나, PZT는 A 자리 원소로서 납을 함유하고, 그의 환경에 대한 영향이 문제로 고려된다. 따라서, 비-납 페로브스카이트형 금속 산화물의 압전 재료가 요구되고 있다.

[0003] 하나의 공지된 비-납 페로브스카이트형 금속 산화물의 압전 재료는 티타늄산바륨이다. 티타늄산바륨의 특징 개선을 위해, 티타늄산바륨을 기재로 하는 재료가 개발되고 있다.

[0004] 일본 특허 번호 4039029에는, 티타늄산바륨의 압전 특성의 온도 의존성을 감소시키기 위해, 티타늄산바륨의 A 자리의 일부가 Ca로 치환된 압전 재료가 개시되어 있다. 일본 특허 출원 공개 번호 2010-120835에는, 티타늄산바륨의 기계적 품질 계수를 향상시키기 위해, 티타늄산바륨의 A 자리의 일부를 Ca로 치환함으로써 제조된 재료에 Mn, Fe, 또는 Cu를 첨가한 압전 재료가 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 이러한 공지된 압전 재료는, 디바이스 작동 온도 범위 (-30°C 내지 50°C)에서, 고온 영역에서 낮은 압전 상수 및 저온 영역에서 낮은 기계적 품질 계수를 갖는다. 본 발명은 이들 문제를 해결하는 것이며, 디바이스 작동 온도 범위에서 높은 압전 상수 및 높은 기계적 품질 계수를 갖는 비-납 압전 재료를 제공한다. 본 발명에 따른 압전 재료는 Sn 및 Bi를 함유함으로써, 특히 저온에서 높은 기계적 품질 계수를 갖는다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 또한, 각각 상기 압전 재료를 포함하는 압전 소자, 적층 압전 소자, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 장치, 진동 장치, 제진 디바이스, 활상 장치, 및 전자 기기를 제공한다.

[0007] 본 발명의 하나의 측면에 따른 압전 재료는 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트형 금속 산화물을 함유하는 주 성분; Mn으로 구성된 제1 부성분; 및 Bi 또는 Bi 및 Li로 구성된 제2 부성분을 함유하며, Mn 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.040 중량부 이상 및 0.400 중량부 이하이고; Bi 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.042 중량부 이상 및 0.850 중량부 이하이고, Li 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.028 중량부 이하 (0 중량부 포함)이다.

[0008] <화학식 1>

[0009] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$

[0010] (x는 $0 \leq x \leq 0.080$ 의 범위이고, y는 $0.013 \leq y \leq 0.060$ 의 범위이고, z는 $0 \leq z \leq 0.040$ 의 범위이고, a는 $0.986 \leq a \leq 1.020$ 의 범위임)

[0011] 본 발명의 하나의 측면에 따른 압전 소자는 제1 전극, 압전 재료부, 및 제2 전극을 포함하며, 압전 재료부는 압전 재료를 포함한다.

[0012] 본 발명의 하나의 측면에 따른 적층 압전 소자는 아래 위로 교호 적층된 압전 재료 층 및 전극 층을 포함한다. 전극 층은 내부 전극을 포함한다. 압전 재료 층은 압전 재료로 형성된다.

[0013] 본 발명의 하나의 측면에 따른 액체 토출 헤드는 액체 챔버 및 액체 챔버와 소통되는 토출구를 포함한다. 액체 챔버는 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동부를 갖는다.

[0014] 본 발명의 하나의 측면에 따른 액체 토출 장치는 피전사체를 수용하도록 구성된 스테이지 및 액체 토출 헤드를 포함한다.

[0015] 본 발명의 하나의 측면에 따른 초음파 모터는 진동체 및 진동체와 접촉되는 이동체를 포함한다. 진동체는 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함한다.

- [0016] 본 발명의 하나의 측면에 따른 광학 장치는 초음파 모터를 포함하는 구동 유닛을 포함한다.
- [0017] 본 발명의 하나의 측면에 따른 진동 장치는 진동판 상에 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동체를 포함한다.
- [0018] 본 발명의 하나의 측면에 따른 제진 디바이스는 진동부 내에 진동 장치를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 하나의 측면에 따른 활상 장치는 제진 디바이스 및 활상 소자 유닛을 포함하며, 제진 디바이스는 활상 소자 유닛의 수광면측 상에 진동판을 포함한다.
- [0020] 본 발명의 하나의 측면에 따른 전자 기기는 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 압전 음향 부품을 포함한다.
- [0021] 본 발명의 추가의 특징은 첨부된 도면을 참조로 하여 하기 예시적 실시양태의 설명으로부터 명백해질 것이다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명은 디바이스 작동 온도 범위 (-30°C 내지 50°C)에서 높은 압전 상수 및 높은 기계적 품질 계수를 갖는 비-납 압전 재료를 제공한다. 특히, 본 발명은 저온에서 높은 기계적 품질 계수를 갖는 압전 재료를 제공한다.
- [0023] 본 발명은 또한, 각각 상기 압전 재료를 포함하는 압전 소자, 적층 압전 소자, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 장치, 진동 장치, 제진 디바이스, 활상 장치, 및 전자 기기를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자의 개략도이다.
- 도 2의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 적층 압전 소자의 개략 단면도이다.
- 도 3의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 헤드의 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 장치의 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 장치의 개략도이다.
- 도 6의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 초음파 모터의 개략도이다.
- 도 7의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 광학 장치의 개략도이다.
- 도 8은 본 발명의 실시양태에 따른 광학 장치의 개략도이다.
- 도 9의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 진동 장치를 포함하는 제진 디바이스의 개략도이다.
- 도 10의 (a) 내지 (c)는 본 발명의 실시양태에 따른 제진 디바이스의 압전 소자의 개략도이다.
- 도 11의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 제진 디바이스의 진동 원리를 나타내는 개략도이다.
- 도 12는 본 발명의 실시양태에 따른 활상 장치를 나타내는 개략도이다.
- 도 13은 본 발명의 실시양태에 따른 활상 장치의 개략도이다.
- 도 14는 본 발명의 실시양태에 따른 전자 기기의 개략도이다.
- 도 15의 (a) 내지 (c)는 본 발명의 예시적 실시양태에 따른 압전 재료 및 비교예에 따른 금속 산화물 재료의 x-값, y-값, 및 z-값 사이의 관계를 나타내는 상 평형도이다.
- 도 16은 본 발명의 예시적 실시양태 9에 따른 압전 소자의 비유전율의 온도 의존성의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 하기에서 본 발명의 실시양태를 설명할 것이다.
- [0026] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트형 금속 산화물을 함유하는 주성분; Mn으로 구성된 제1 부성분; 및 Bi 또는 Bi 및 Li로 구성된 제2 부성분을 함유하며, Mn 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.040 중량부 이상 및 0.400 중량부 이하이고; Bi 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.042 중량부 이상 및 0.850 중량부 이하이고, Li 함량은 금속 산화물 100 중량부 당

금속 환산으로 0.028 중량부 이하 (0 중량부 포함)이다.

[0027] <화학식 1>

[0028] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$

[0029] (x 는 $0 \leq x \leq 0.080$ 의 범위이고, y 는 $0.013 \leq y \leq 0.060$ 의 범위이고, z 는 $0 \leq z \leq 0.040$ 의 범위이고, a 는 $0.986 \leq a \leq 1.020$ 의 범위임)

[0030] "금속 환산으로"의 Mn 함량, Bi 함량, 또는 Li 함량 등의 부성분 함량은 하기에 기재되는 바와 같이 정의된다. 예를 들어, Mn 함량은, 산화물 환산의 화학식 1로 표시되는 금속 산화물의 구성 원소 100 중량부 당 Mn의 중량을 지칭한다. 산화물 환산의 금속 산화물의 구성 원소 각각의 중량은, 예를 들어, X선 형광 분석 (XRF), ICP 발광 분광 분석, 또는 원자 흡광 분석을 이용하여 측정된 압전 재료의 Ba, Ca, Ti, Sn, Zr, Mn, Bi, 및 Li 함량으로부터 계산된다.

[0031] 페로브스카이트형 금속 산화물

[0032] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "페로브스카이트형 금속 산화물"은, 문헌 [Iwanami Rikagaku Jiten, 5th edition (Iwanami Shoten, published on February 20, 1998)]에 기재된 바와 같은, 이상적으로 입방정 구조인, 페로브스카이트형 구조를 갖는 금속 산화물을 지칭한다. 페로브스카이트 구조를 갖는 금속 산화물은 일반적으로 화학식 ABO_3 으로 표시된다. 페로브스카이트형 금속 산화물에서, 원소 A 및 B는 이온 형태로 각각 A 자리 및 B 자리로서 언급되는 단위 격자의 특정 위치를 점유한다. 입방정 단위 격자에서, 원소 A는 입방체의 정점을 점유하고, 원소 B는 입방체의 체심 위치를 점유한다. 원소 O는 산소 음이온 형태로 입방체의 면심 위치를 점유한다.

[0033] 화학식 1로 표시되는 금속 산화물에서, A 자리의 금속 원소는 Ba 및 Ca이고, B 자리의 금속 원소는 Ti, Zr, 및 Sn이다. Ba 및 Ca가 부분적으로 B 자리를 점유할 수 있다. 마찬가지로, Ti 및 Zr이 부분적으로 A 자리를 점유할 수 있다. 그러나, Sn은 이것이 압전 특성을 손상시키기 때문에 A 자리를 점유하지 않아야 한다.

[0034] 화학식 1에서 B 자리 원소 대 원소 O의 몰비는 1:3이지만, 금속 산화물이 주요 상으로서 페로브스카이트형 구조를 갖는다면, 작은 몰비 변화도 본 발명의 범위 내에 포함된다.

[0035] 금속 산화물의 페로브스카이트형 구조는 X선 회절 또는 전자 회절을 이용한 구조 분석에 의해 측정할 수 있다.

[0036] 압전 재료의 주성분

[0037] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료에서, B 자리의 Ti, Zr, 및 Sn의 몰수에 대한 A 자리의 Ba 및 Ca의 몰수의 비율을 나타내는 화학식 1의 값 a 는 $0.986 \leq a \leq 1.020$ 의 범위이다. 0.986 미만의 값 a 는 압전 재료에서 비정상적 입자 성장 및 압전 재료의 기계적 강도 감소를 초래하는 경향이 있다. 1.020 초과인 값 a 는 과도하게 높은 입자 성장 온도를 초래하여, 통상적인 소성 로에서의 금속 산화물의 소결을 불가능하게 한다. 어구 "금속 산화물의 소결을 불가능하게 함"은, 압전 재료가 저밀도를 갖거나 또는 많은 기공 및 격자 결함을 함유한다는 것을 의미한다.

[0038] B 자리의 Sn의 몰비를 나타내는 화학식 1의 값 y 는 $0.013 \leq y \leq 0.060$ 의 범위이다. 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 Ti보다 더 작은 이온 반경을 갖는 Sn이 B 자리에 배치되기 때문에 감소된 정방정성을 갖는다. 이는 1에 가까운 작은 c/a 및 만족스러운 압전 특성을 제공한다. 0.013 미만의 값 y 는 불량한 압전 특성을 초래한다. 0.060 초과인 값 y 는 낮은 퀴리(Curie) 온도 및 불충분한 고온 내구성을 초래한다. 디바이스 작동 온도 범위 (-30°C 내지 50°C)에서 압전 특성을 향상시키기 위해, 값 y 는 $0.021 \leq y \leq 0.038$ 의 범위일 수 있다.

[0039] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "퀴리 온도 (T_c)"는, 물질의 강유전성이 상실되는 온도를 지칭한다. 일반적으로, 압전 재료의 압전 특성 또한 퀴리 온도 (T_c) 이상에서 상실된다. 퀴리 온도 (T_c)는 강유전성이 상실되는 온도를 직접 측정함으로써, 또는 매우 작은 교류 전계로 비유전율이 그의 최대에 도달되는 온도를 측정함으로써 결정될 수 있다.

[0040] B 자리의 Zr의 몰비를 나타내는 화학식 1의 값 z 는 $0 \leq z \leq 0.040$ 의 범위이다. 0.040 초과인 값 z 는 낮은 기계적 품질 계수를 초래한다.

[0041] B 자리의 Zr의 몰비를 나타내는 화학식 1의 값 z 는 0일 수 있다. 0의 값 z 는 디바이스 작동 온도 범위에서 보다 높은 기계적 품질 계수를 제공할 수 있다.

- [0042] A 자리의 Ca의 몰비를 나타내는 화학식 1의 값 x 는 $0 \leq x \leq 0.080$ 의 범위이다. 0.080 초과와 값 x 는 디바이스 작동 온도 범위에서 불량한 압전 특성을 초래한다. 기계적 품질 계수를 향상시키기 위해, 값 x 는 $0.020 \leq x \leq 0.080$ 일 수 있다. 압전 특성 및 기계적 품질 계수를 추가로 향상시키기 위해, 값 x 는 $0.030 \leq x \leq 0.080$ 일 수 있다.
- [0043] 압전 재료의 제1 부성분
- [0044] 제1 부성분은 Mn이다. Mn 함량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.040 중량부 이상 및 0.400 중량부 이하이다. 상기 범위의 Mn 함량을 갖는 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 압전 상수의 감소 없이 향상된 기계적 품질 계수를 갖는다. 용어 "기계적 품질 계수"는 진동자로서의 압전 재료의 평가에서 진동에 기인하는 탄성 손실을 나타내는 계수이다. 기계적 품질 계수는 임피던스 측정에서 공진 곡선의 예리함으로서 나타난다. 따라서, 기계적 품질 계수는 진동자의 공진의 예리함을 나타내는 계수이다. 기계적 품질 계수 증가에 따라 진동으로 인한 에너지 손실이 감소된다. 압전 재료가 전압 인가에 의해 압전 소자로서 구동될 때, 절연성 또는 기계적 품질 계수의 향상은 압전 소자의 장기간 신뢰성을 보장한다.
- [0045] 0.040 중량부 미만의 Mn 함량은 400 미만만큼 낮은 기계적 품질 계수를 초래한다. 낮은 기계적 품질 계수를 갖는 압전 재료 및 한 쌍의 전극으로 구성된 압전 소자는 공진 디바이스로서 구동시 보다 많은 전력을 소비한다. 기계적 품질 계수는 바람직하게는 400 이상, 더욱 바람직하게는 500 이상, 훨씬 더 바람직하게는 600 이상이다. 상기 범위에서는, 디바이스 작동시 소비 전력이 유의하게 증가하지 않는다. 0.400 중량부 초과와 Mn 함량은 불리하게 불량한 압전 특성을 초래한다.
- [0046] Mn은 금속 Mn으로 제한되지 않고, 임의의 형태의 Mn 성분으로서 압전 재료 중에 함유될 수 있다. 예를 들어, Mn은 B 자리 중에 용해될 수 있거나, 또는 결정 입자 사이의 경계 (이하에서, 입자 경계로서 언급됨)에 함유될 수 있다. Mn 성분은 금속, 이온, 산화물, 금속 염, 또는 착물 형태로 압전 재료 중에 함유될 수 있다.
- [0047] Mn은 대부분 B 자리에 배치될 수 있다. Mn은 4+의 원자가를 가질 수 있다. 일반적으로, Mn은 4+, 2+, 또는 3+의 원자가를 가질 수 있다. 결정 중의 전도 전자의 존재 하에 (예를 들어, 결정 중의 산소 빈 자리의 존재 하에 또는 A 자리를 점유하는 공여체 원소의 존재 하에), 4+의 원자가를 갖는 Mn은 전도 전자를 트랩핑하여 3+ 또는 2+로의 그의 원자가 감소에 의해 절연 저항을 향상시킬 수 있다. 이온 반경과 관련하여, 4+의 원자가를 갖는 Mn은 B 자리의 주성분 Ti를 쉽게 치환할 수 있다.
- [0048] 4+ 미만, 예컨대 2+의 원자가를 갖는 Mn은 수용체로서 작용한다. 페로브스카이트 결정 중의 수용체로서의 Mn의 존재는, 결정 중의 홀 또는 산소 빈 자리의 형성을 초래한다.
- [0049] 2+ 또는 3+의 원자가를 갖는 다량의 Mn의 존재 하에, 산소 빈 자리 단독으로는 홀이 보상될 수 없고, 절연 저항이 감소된다. 따라서, Mn이 대부분 4+의 원자가를 가질 수 있다. 소량의 Mn이 4+ 미만의 원자가를 갖고, 수용체로서 페로브스카이트 구조의 B 자리를 점유하고, 산소 빈 자리를 형성할 수 있다. 2+ 또는 3+의 원자가를 갖는 Mn 및 산소 빈 자리는 결합 쌍극자를 형성함으로써 압전 재료의 기계적 품질 계수를 향상시킬 수 있다.
- [0050] 압전 재료의 제2 부성분
- [0051] 제2 부성분은 Bi 또는 Bi 및 Li로 구성된다. Bi 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.042 중량부 이상 및 0.850 중량부 이하이다. Li 함량은 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.028 중량부 이하 (0 중량부 포함)이다.
- [0052] 상기 범위의 Bi 또는 Bi 및 Li를 함유하는 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 저온에서 압전 상수 감소 없이 현저히 향상된 기계적 품질 계수를 갖는다. 3가 Bi는 대부분 A 자리에 배치되고, 부분적으로 B 자리 또는 결정 입자 경계에 배치되는 것으로 여겨진다. A 자리의 Bi를 함유하는 압전 재료는, 압전 재료가 사방정 구조를 갖는 경우에도 높은 기계적 품질 계수를 가질 수 있다. 압전 재료가 B 자리의 Bi를 함유하고 정방정 구조를 갖는 경우, Bi는 Ti, Zr, 또는 Sn의 원자가 (주로 4가)와 상이한 원자가를 갖고, 이는 결합 쌍극자 및 내부 전계를 유도할 수 있다. 따라서, 사방정 또는 정방정 구조를 갖는 압전 재료는 높은 기계적 품질 계수를 가질 수 있다. 적절한 양의 Bi를 함유하는 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 디바이스 작동 온도 범위에서 높은 기계적 품질 계수를 가질 수 있다. 0.042 중량부 미만의 Bi 함량은 불리하게 저온 (예를 들어, -30°C)에서 400 미만의 기계적 품질 계수를 초래한다. 0.850 중량부 초과와 Bi 함량은 불리하게 불량한 압전 특성을 초래한다. 디바이스 작동 온도 범위 (-30°C 내지 50°C)에서 기계적 품질 계수 및 압전 상수를 향상시키기 위해, Bi 함량은 바람직하게는 0.100 중량부 이상 및 0.850 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.100 중량부 이상 및 0.480 중량부

이하이다. 0.028 중량부 초과와 Li 함량은 불리하게 불량한 압전 특성을 초래한다. 0.028 중량부 이하의 Li 함량을 갖는 압전 재료는 압전 특성의 손상 없이 Li를 함유하지 않는 압전 재료에 비해 더 저온에서 소결될 수 있다.

- [0053] Bi는 금속 Bi로 제한되지 않고, 임의의 형태의 Bi 성분으로서 압전 재료 중에 함유될 수 있다. 예를 들어, Bi는 A 자리 또는 B 자리 중에 용해될 수 있거나, 또는 입자 경계에 함유될 수 있다. Bi 성분은 금속, 이온, 산화물, 금속 염, 또는 착물 형태로 압전 재료 중에 함유될 수 있다.
- [0054] 저온에서 기계적 품질 계수를 향상시키기 위해, Bi는 3가 Bi로서 A 자리 중에 용해될 수 있다. Bi의 원자가는 싱크로트론 방사선을 이용한 X선 흡수 미세 구조 (XAFS) 측정으로 결정될 수 있다.
- [0055] Li는 금속 Li로 제한되지 않고, 임의의 형태의 Li 성분으로서 압전 재료 중에 함유될 수 있다. 예를 들어, Li는 A 자리 또는 B 자리 중에 용해될 수 있거나, 또는 입자 경계에 함유될 수 있다. Li 성분은 금속, 이온, 산화물, 금속 염, 또는 착물 형태로 압전 재료 중에 함유될 수 있다.
- [0056] 압전 재료의 제3 부성분
- [0057] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 Si 및 B 중 적어도 하나를 함유하는 제3 부성분을 추가로 함유하고, 여기서 제3 부성분 함량은 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 바람직하게는 0.001 중량부 이상 및 4.000 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.003 중량부 이상 및 2.000 중량부 이하이다.
- [0058] 제3 부성분 함량은 산화물 환산의 화학식 1로 표시되는 금속 산화물의 구성 원소 100 중량부 당 제3 부성분의 중량을 지칭한다. 산화물 환산의 금속 산화물의 구성 원소 각각의 중량은, 예를 들어, X선 형광 분석 (XRF), ICP 발광 분광 분석, 또는 원자 흡광 분석을 이용하여 측정된 압전 재료의 금속 함량으로부터 계산된다.
- [0059] 제3 부성분은 Si 및 B 중 적어도 하나를 함유한다. B 및 Si는 압전 재료의 입자 경계에서 편석된다. 이는 입자 경계로 이동하는 누출 전류를 감소시키고 비저항을 증가시킨다. 0.001 중량부 이상의 제3 부성분을 함유하는 압전 재료는 유리하게 높은 비저항 및 향상된 절연성을 갖는다. 4.000 중량부 초과와 제3 부성분을 함유하는 압전 재료는 불리하게 낮은 유전율 및 불량한 압전 특성을 갖는다. Si 함량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부 당 0.003 중량부 이상 및 1.000 중량부 이하일 수 있다. B 함량은 0.001 중량부 이상 및 1.000 중량부 이하일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료의 조성은 임의의 방법, 예컨대 X선 형광 분석, ICP 발광 분광 분석, 또는 원자 흡광 분석을 이용하여 측정할 수 있다. Li는 ICP 발광 분광 분석을 이용하여 정확히 측정될 수 있다.
- [0061] 적층 압전 소자는 전극 사이에 박형 압전 재료를 포함하고, 따라서 높은 전계에서의 내구성이 요구된다. 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 그의 탁월한 절연성으로 인해, 적층 압전 소자에 적합하다.
- [0062] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 시판되는 Ti 원료 중에 불가피하게 함유된 Nb, 및 시판되는 Zr 원료 중에 불가피하게 함유된 Hf를 함유할 수 있다.
- [0063] 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트형 금속 산화물, 제1 부성분, 제2 부성분, 및 제3 부성분은 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료의 98.5 mol% 이상을 구성할 수 있다. 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트형 금속 산화물은 바람직하게는 압전 재료의 90 mol% 이상, 더욱 바람직하게는 95 mol% 이상을 구성한다.
- [0064] 결정 입자 크기 및 원 상당 직경
- [0065] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료의 결정 입자의 평균 원 상당 직경은 바람직하게는 0.5 μm 이상 및 10 μm 이하이다. 평균 원 상당 직경은 결정 입자의 원 상당 직경의 평균치를 지칭한다. 상기 범위 내의 결정 입자의 평균 원 상당 직경을 갖는 경우, 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 만족스러운 압전 특성 및 만족스러운 기계적 강도를 가질 수 있다. 0.5 μm 미만의 평균 원 상당 직경은 불량한 압전 특성을 초래할 수 있다. 10 μm 초과와 평균 원 상당 직경은 감소된 기계적 강도를 초래할 수 있다. 평균 원 상당 직경은 더욱 바람직하게는 0.5 μm 이상 및 4.5 μm 이하이다.
- [0066] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "원 상당 직경"은, 일반적으로 현미경 관찰에서 언급되는 "투영 면적 원 상당 직경"을 나타내고, 결정 입자의 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 진원(perfect circle)의 직경을 나타낸다. 본 발명에서, 원 상당 직경은 임의의 방법에 의해 측정될 수 있다. 예를 들어, 입자 크기는 편광 현미경 또는 주사형 전자 현미경으로 촬영된 압전 재료의 표면의 화상 처리에 의해 측정할 수 있다. 최적 배율은 측정되는

입자 크기에 따라 달라지기 때문에, 광학 현미경 또는 전자 현미경이 입자 크기에 따라 선택될 수 있다. 원 상당 직경은 재료의 표면보다는 연마면 또는 단면의 화상으로부터 측정할 수 있다.

- [0067] 상대 밀도
- [0068] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 바람직하게는 93% 이상 및 100% 이하의 상대 밀도를 갖는다.
- [0069] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "상대 밀도"는 이론 밀도에 대한 측정 밀도의 비율을 지칭한다. 이론 밀도는 압전 재료의 격자 상수 및 압전 재료의 구성 원소의 원자량으로부터 계산된다. 격자 상수는 X선 회절 분석에 의해 측정될 수 있다. 밀도는, 예를 들어, 아르키메데스(Archimedes) 원리에 따라 측정될 수 있다.
- [0070] 93% 미만의 상대 밀도는 불량한 압전 특성, 낮은 기계적 품질 계수, 또는 낮은 기계적 강도를 초래할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 더욱 바람직하게는 95% 이상 및 100% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 97% 이상 및 100% 이하의 상대 밀도를 갖는다.
- [0072] 압전 재료의 제조 방법
- [0073] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료의 제조 방법은 특별히 제한되지 않는다. 하기에서 전형적인 제조 방법을 설명할 것이다.
- [0074] 압전 재료의 원료
- [0075] 압전 재료는, 압전 재료의 구성 원소를 함유하는 산화물, 탄산염, 질산염, 또는 옥살산염 고체 분말로부터 성형체를 형성하고, 성형체를 대기압에서 소결시키는 것에 의한 통상적 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 원료는 금속 화합물, 예컨대 Ba 화합물, Ca 화합물, Ti 화합물, Sn 화합물, Zr 화합물, Mn 화합물, Bi 화합물, Li 화합물, B 화합물, 및/또는 Si 화합물을 포함한다.
- [0076] Ba 화합물의 예는, 산화바륨, 탄산바륨, 옥살산바륨, 아세트산바륨, 질산바륨, 티타늄산바륨, 지르코늄산바륨, 주석산바륨, 및 티타늄산지르코늄산바륨을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. Ba 화합물은 시판되는 고순도 유형 (예를 들어, 순도 99.99% 이상)을 가질 수 있다.
- [0077] Ca 화합물의 예는, 산화칼슘, 탄산칼슘, 옥살산칼슘, 아세트산칼슘, 티타늄산칼슘, 지르코늄산칼슘, 및 주석산칼슘을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. Ca 화합물은 시판되는 고순도 유형 (예를 들어, 순도 99.99% 이상)을 가질 수 있다.
- [0078] Ti 화합물의 예는, 산화티타늄, 티타늄산바륨, 티타늄산지르코늄산바륨, 및 티타늄산칼슘을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. Ti 화합물이 알칼리 토금속, 예컨대 바륨 또는 칼슘을 함유하는 경우, 고순도 유형 (예를 들어, 순도 99.99% 이상)의 시판되는 화합물이 사용될 수 있다.
- [0079] Zr 화합물의 예는, 산화지르코늄, 지르코늄산바륨, 티타늄산지르코늄산바륨, 및 지르코늄산칼슘을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. Zr 화합물이 알칼리 토금속, 예컨대 바륨 또는 칼슘을 함유하는 경우, 고순도 유형 (예를 들어, 순도 99.99% 이상)의 시판되는 화합물이 사용될 수 있다.
- [0080] Sn 화합물의 예는, 산화주석, 주석산바륨, 티타늄산주석산바륨, 및 주석산칼슘을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. Sn 화합물이 알칼리 토금속, 예컨대 바륨 또는 칼슘을 함유하는 경우, 고순도 유형 (예를 들어, 순도 99.99% 이상)의 시판되는 화합물이 사용될 수 있다.
- [0081] Mn 화합물의 예는, 탄산망가니즈, 산화망가니즈, 이산화망가니즈, 아세트산망가니즈, 및 사산화삼망가니즈를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0082] Bi 화합물의 예는, 산화비스무트 및 비스무트산리튬을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0083] Li 화합물의 예는, 탄산리튬 및 비스무트산리튬을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0084] Si 화합물의 예는 산화규소를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0085] B 화합물의 예는 산화붕소를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0086] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료의 B 자리의 Ti, Sn, 및 Zr의 몰수에 대한 A 자리의 Ba 및 Ca의 몰수의 비율 a 를 조정하기 위한 원료는 특별히 제한되지 않는다. Ba 화합물, Ca 화합물, Ti 화합물, Sn 화합물, 및 Zr 화합물이 동일한 효과를 갖는다.

- [0087] 조립(granulated) 분말 및 성형체
- [0088] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "성형체"는 고체 분말로 형성된 고형물을 지칭한다. 성형체는 1축 가압, 냉간 정수압, 열간 정수압, 캐스팅, 및 압출 성형에 의해 형성될 수 있다. 성형체는 조립 분말로 형성될 수 있다. 조립 분말로 형성된 성형체의 소결은 소결체의 입자 크기 분포가 균일해지는 경향이 있다는 이점을 갖는다. 소결체의 절연성을 향상시키기 위해, 성형체는 Si 및 B 중 적어도 하나를 함유하는 제3 부성분을 함유할 수 있다.
- [0089] 압전 재료의 원료 분말은 임의의 방법을 이용하여 조립할 수 있다. 분무 건조는 조립 분말의 입자 크기를 더욱 균일하게 할 수 있다.
- [0090] 조립에 사용되는 결합제는 폴리비닐 알콜 (PVA), 폴리비닐 부티랄 (PVB), 또는 아크릴 수지일 수 있다. 성형체 밀도를 증가시키기 위해, 결합제의 양은 압전 재료의 원료 분말 100 중량부 당 바람직하게는 1 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 2 내지 5 중량부의 범위이다.
- [0091] 소결
- [0092] 성형체는 임의의 방법을 이용하여 소결시킬 수 있다.
- [0093] 소결 방법의 예는, 전기 로에서의 소결, 기체 로에서의 소결, 전기 가열, 마이크로파 소결, 밀리파 소결, 및 열간 등방압 가압 (HIP)을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 전기 로 또는 기체 로에서의 소결은 연속 로 또는 배치 로에서 수행될 수 있다.
- [0094] 소결 방법에서 소결 온도는 특별히 제한되지 않고, 화합물이 반응하여 충분히 결정을 성장시킬 수 있는 온도일 수 있다. 소결 온도는, 압전 재료의 입자 크기가 0.5 내지 10 μm 의 범위가 되도록, 바람직하게는 1100°C 이상 및 1400°C 이하, 더욱 바람직하게는 1100°C 이상 및 1350°C 이하이다. 상기 온도 범위에서 소결된 압전 재료는 만족스러운 압전 성능을 갖는다. 소결에 의해 제조된 압전 재료의 특징의 재현성 및 안정성을 보장하기 위해서는, 소결을 2시간 이상 및 48시간 이하 동안 상기에 기재된 범위 내의 일정한 온도에서 수행할 수 있다. 2단계 소결이 수행될 수도 있지만, 급격한 온도 변화가 없는 소결 방법이 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0095] 소결에 의해 제조된 압전 재료를 연마시키고, 1000°C 이상의 온도에서 열 처리할 수 있다. 1000°C 이상의 온도에서의 압전 재료의 열 처리는 기계적 연마에 기인하는 압전 재료의 잔류 응력을 경감시킬 수 있고, 이로써 압전 재료의 압전 특성을 향상시킨다. 압전 재료의 열 처리는 또한, 입자 경계에서 석출된 탄산바륨 등의 원료 분말을 제거할 수 있다. 열 처리 시간은 1시간 이상일 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.
- [0096] 압전 소자
- [0097] 도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자의 개략도이다. 압전 소자는 제1 전극 (1), 압전 재료부 (2), 및 제2 전극 (3)을 포함한다. 압전 재료부 (2)의 압전 재료는 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료이다.
- [0098] 압전 재료의 압전 특성은, 적어도 제1 전극 (1) 및 제2 전극 (3)을 압전 재료부 (2)에 부착시켜 압전 소자를 형성함으로써 평가될 수 있다. 제1 전극 (1) 및 제2 전극 (3) 각각은 대략 5 nm 내지 10 μm 범위의 두께를 갖는 도전층으로 형성된다. 제1 전극 (1) 및 제2 전극 (3) 각각의 재료는 특별히 제한되지 않고, 압전 소자에 통상적으로 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 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0099] 제1 전극 (1) 및 제2 전극 (3) 각각은 1종의 이들 재료로 제조될 수 있거나, 또는 2종 이상의 재료로 제조된 적층체일 수 있다. 제1 전극 (1)의 재료는 제2 전극 (3)의 재료와 상이할 수 있다.
- [0100] 제1 전극 (1) 및 제2 전극 (3)은 임의의 방법을 이용하여, 예를 들어, 금속 페이스트의 베이킹에 의해 또는 스퍼터링 방법 또는 증착 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 제1 전극 (1) 및 제2 전극 (3)은 요망되는 패턴을 가질 수 있다.
- [0101] 분극 처리
- [0102] 압전 소자는 단일방향 분극축을 가질 수 있다. 단일방향 분극 축을 가짐으로써 압전 소자의 압전 상수를 증가시킬 수 있다.
- [0103] 압전 소자는 임의의 방법을 이용하여 분극시킬 수 있다. 압전 소자는 주변 분위기에서 또는 실리콘 오일 중에서 분극될 수 있다. 분극 온도는 60°C 내지 150°C의 범위일 수 있다. 최적 분극 조건은 압전 소자의 압전 재

료의 구성에 따라 달라질 수 있다. 분극 처리에서 인가되는 전계는 600 V/mm 내지 2.0 kV/mm의 범위일 수 있다.

- [0104] 압전 상수 및 기계적 품질 계수의 측정
- [0105] 압전 소자의 압전 상수 및 기계적 품질 계수는, 일본 전자 정보 기술 산업 협회 규격 (JEITA EM-4501)에 따라 시판되는 임피던스 분석기에 의해 측정된 공진 주파수 및 반(反)공진 주파수로부터 계산될 수 있다. 이 방법은 이하에서 공진-반공진 방법으로서 언급된다.
- [0106] 적층 압전 소자
- [0107] 하기에서 본 발명의 실시양태에 따른 적층 압전 소자를 설명할 것이다.
- [0108] 본 발명의 실시양태에 따른 적층 압전 소자는 아래 위로 교호 적층된 압전 재료 층 및 전극 층을 포함한다. 전극 층은 내부 전극을 포함한다. 압전 재료 층은 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료로 형성된다.
- [0109] 도 2의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 적층 압전 소자의 개략 단면도이다. 본 발명의 실시양태에 따른 적층 압전 소자는 아래 위로 교호 적층된 압전 재료 층 (54) 및 전극 층을 포함한다. 전극 층은 내부 전극 (55)을 포함한다. 압전 재료 층 (54)은 상기에 기재된 압전 재료로 형성된다. 전극 층은 내부 전극 (55)에 추가로 외부 전극, 예컨대 제1 전극 (51) 및 제2 전극 (53)을 포함할 수 있다.
- [0110] 도 2의 (a)에 나타낸 적층 압전 소자는 2개의 압전 재료 층 (54) 및 이들 사이에 개재된 1개의 내부 전극 (55)을 포함하며, 적층체는 제1 전극 (51)과 제2 전극 (53) 사이에 배치된다. 압전 재료 층의 수 및 내부 전극의 수는 특별히 제한되지 않고, 도 2의 (b)에 나타낸 바와 같이 증가될 수 있다. 도 2의 (b)에 나타낸 적층 압전 소자는 아래 위로 교호 적층된 9개의 압전 재료 층 (504) 및 8개의 내부 전극 (505 (505a) 및 (505b))을 포함하며, 및 적층체는 제1 전극 (501)과 제2 전극 (503) 사이에 배치된다. 적층 압전 소자는 내부 전극 (505)을 서로 연결시키기 위한 외부 전극 (506a) 및 외부 전극 (506b)을 추가로 포함한다.
- [0111] 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. 내부 전극 (55) 및 (505) 및 외부 전극 (506a) 및 (506b)는 각각 다수의 부분으로 구성될 수 있다.
- [0112] 내부 전극 (55) 및 (505), 외부 전극 (506a) 및 (506b), 제1 전극 (51) 및 (501), 및 제2 전극 (53) 및 (503)은 각각 대략 5 nm 내지 10 μ m 범위의 두께를 갖는 도전층으로 형성된다. 이들 전극 각각의 재료는 특별히 제한되지 않고, 압전 소자에 통상적으로 사용되는 임의의 재료일 수 있다. 이러한 재료의 예는, 금속, 예컨대 Ti, Pt, Ta, Ir, Sr, In, Sn, Au, Al, Fe, Cr, Ni, Pd, Ag, 및 Cu 등의 금속, 및 이들의 화합물을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 내부 전극 (55) 및 (505) 및 외부 전극 (506a) 및 (506b)은 각각 1종의 이들 재료 또는 이들의 혼합물 또는 합금으로 제조될 수 있거나, 또는 2종 이상의 재료로 제조된 적층 필름일 수 있다. 이들 전극은 상이한 재료로 제조될 수 있다.
- [0113] 내부 전극 (55) 및 (505)은 Ag 및 Pd를 함유할 수 있다. Pd의 중량 M2에 대한 Ag의 중량 M1의 중량비 M1/M2는 바람직하게는 $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$, 더욱 바람직하게는 $2.3 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 의 범위이다. 0.25 미만의 중량비 M1/M2는 내부 전극의 높은 소결 온도로 인해 바람직하지 않다. 4.0 초과와 중량비 M1/M2는 또한, 내부 전극이 섬(island) 구조 및 불균일한 표면을 갖기 때문에 바람직하지 않다.
- [0114] 내부 전극 (55) 및 (505)은 Ni 및 Cu 중 적어도 하나를 함유할 수 있고, 이들은 저렴한 전극 재료이다. 내부 전극 (55) 및 (505)이 Ni 및 Cu 중 적어도 하나를 함유하는 경우, 적층 압전 소자는 환원 분위기에서 베이킹될 수 있다.
- [0115] 도 2의 (b)에 나타낸 바와 같이, 내부 전극 (505)을 포함하는 다수의 전극은 구동 전압 위상 조절을 위해 서로 연결될 수 있다. 예를 들어, 내부 전극 (505a)은 외부 전극 (506a)을 통해 제1 전극 (501)에 연결될 수 있다. 내부 전극 (505b)은 외부 전극 (506b)을 통해 제2 전극 (503)에 연결될 수 있다. 내부 전극 (505a) 및 내부 전극 (505b)은 교호 배치될 수 있다. 전극은 임의의 방법을 이용하여 연결시킬 수 있다. 예를 들어, 연결을 위한 전극 또는 배선을 적층 압전 소자의 측면에 배치할 수 있다. 다르게는, 압전 재료 층 (504)을 통과하는 관통홀을 형성시킬 수 있고, 관통홀의 내부를 도전 재료로 코팅하여 전극을 연결시킬 수 있다.
- [0116] 액체 토출 헤드
- [0117] 하기에서 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 헤드를 설명할 것이다.

- [0118] 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 헤드는 액체 챔버 및 액체 챔버와 소통되는 토출구를 포함한다. 액체 챔버는 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동부를 포함한다.
- [0119] 도 3의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 헤드의 개략도이다. 도 3의 (a) 및 (b)에 나타낸 바와 같이, 액체 토출 헤드는 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 (101)를 포함한다. 압전 소자 (101)는 제1 전극 (1011), 압전 재료 (1012), 및 제2 전극 (1013)을 포함한다. 압전 재료 (1012)는 도 3의 (b)에 나타낸 바와 같이 패턴화될 수 있다.
- [0120] 도 3의 (b)는 액체 토출 헤드의 개략도이다. 액체 토출 헤드는 토출구 (105), 개별 액체 챔버 (102), 개별 액체 챔버 (102)를 토출구 (105)에 연결시키는 소통 홀 (106), 액체 챔버 격벽 (104), 공통 액체 챔버 (107), 진동판 (103), 및 압전 소자 (101)를 포함한다. 도 3의 (b)에서 압전 소자 (101)는 직사각형이지만, 타원형, 원형, 또는 평행사변형 등의 또 다른 형상을 가질 수 있다. 일반적으로, 압전 재료 (1012)는 개별 액체 챔버 (102)의 형상에 상응하는 형상을 갖는다.
- [0121] 하기에서 액체 토출 헤드의 압전 소자 (101)를 도 3의 (a)를 참조로 하여 상세히 설명할 것이다. 도 3의 (a)는 압전 소자의 폭 방향으로의 도 3의 (b)의 단면도이다. 도 3의 (a)에서 압전 소자 (101)는 직사각형 단면을 갖지만, 압전 소자 (101)는 사다리꼴 또는 역 사다리꼴 단면을 가질 수 있다.
- [0122] 도 3의 (a)에서, 제1 전극 (1011)은 하부 전극이고, 제2 전극 (1013)은 상부 전극이다. 제1 전극 (1011) 및 제2 전극 (1013)은 상이하게 배열될 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. 진동판 (103)과 하부 전극 사이에 완충 층 (108)이 배치될 수 있다. 이들 상이한 명칭은 디바이스의 제조 방법의 차이에 기인하며, 이들 경우는 각각 본 발명의 이점을 갖는다.
- [0123] 액체 토출 헤드에서, 진동판 (103)은 압전 재료 (1012)의 신축에 의해 상하로 굽어지고, 이로써 개별 액체 챔버 (102) 내의 액체에 압력을 인가한다. 이는, 토출구 (105)로부터 액체가 토출될 수 있게 한다. 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 헤드는 프린터에, 또한 전자 기기의 제조에 사용될 수 있다.
- [0124] 진동판 (103)은 1.0 μm 이상 및 15 μm 이하, 바람직하게는 1.5 μm 이상 및 8 μm 이하의 두께를 갖는다. 진동판의 재료는 특별히 제한되지 않고, Si일 수 있다. 진동판의 Si는 붕소 또는 인으로 도핑될 수 있다. 진동판 상의 완충 층 및 전극이 진동판을 구성할 수 있다. 완충 층 (108)은 5 nm 이상 및 300 nm 이하, 바람직하게는 10 nm 이상 및 200 nm 이하의 두께를 갖는다. 토출구 (105)는 5 μm 이상 및 40 μm 이하의 원 상당 직경을 갖는다. 토출구 (105)는 원형, 별형, 정사각형 또는 삼각형일 수 있다.
- [0125] 액체 토출 장치
- [0126] 하기에서 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 장치를 설명할 것이다. 액체 토출 장치는 피전사체를 수용하도록 구성된 스테이지 및 액체 토출 헤드를 포함한다.
- [0127] 도 4 및 5에 나타낸 바와 같이, 액체 토출 장치는 잉크 젯 기록 장치일 수 있다. 도 5는, 외장부 (882) 내지 (885) 및 (887)가 없는, 도 4에 나타낸 액체 토출 장치 (잉크 젯 기록 장치) (881)를 나타낸다. 잉크 젯 기록 장치 (881)는, 피전사체로서의 기록지를 장치의 본체 (896)로 자동 공급하기 위한 자동 공급기 (897)를 포함한다. 잉크 젯 기록 장치 (881)는 추가로, 기록지를 자동 공급기 (897)로부터 소정의 기록 위치로, 또한 기록 위치로부터 배출구 (898)로 이송하는, 피전사체를 수용하도록 구성된 스테이지로서 작용하는 이송 유닛 (899), 기록 위치에서 기록지에의 기록을 위한 기록부 (891), 및 기록부 (891) 회복을 위한 회복 유닛 (890)을 포함한다. 기록 유닛 (891)은, 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 헤드를 하우징하기 위한 캐리지 (892)를 포함한다. 캐리지 (892)는 레일을 따라 이동한다.
- [0128] 이러한 잉크 젯 기록 장치에서, 캐리지 (892)는 컴퓨터로부터 전달된 전기 신호에 따라 레일을 따라 이동한다. 압전 재료가 배치되어 있는 전극에 구동 전압을 인가함에 따라, 압전 재료가 변위된다. 압전 재료는, 변위에 따라, 도 3의 (b)에 나타낸 진동판 (103)을 통해 개별 액체 챔버 (102)를 가압함으로써, 토출구 (105)로부터 잉크를 토출시켜 인쇄를 수행한다.
- [0129] 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 장치는, 액체가 높은 속도로 균일하게 토출될 수 있고, 크기가 감소될 수 있다.
- [0130] 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 장치는, 프린터 이외에도, 인쇄 장치, 예를 들어, 팩스기, 다기능 주변기기, 및 복사기 등의 잉크 젯 기록 장치, 산업용 액체 토출 장치 및 피전사체 묘화(drawing) 장치에 사용될 수

있다.

- [0131] 사용자는 각각의 용도를 위해 요망되는 피전사체를 선택할 수 있다. 액체 토출 헤드는 피전사체를 수용하도록 구성된 스테이지 상에 배치된 피전사체에 대하여 상대적으로 이동할 수 있다.
- [0132] 초음파 모터
- [0133] 하기에서 본 발명의 실시양태에 따른 초음파 모터를 설명할 것이다. 본 발명의 실시양태에 따른 초음파 모터는 진동체 및 진동체와 접촉되는 이동체를 포함한다. 진동체는 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함한다.
- [0134] 도 6의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 초음파 모터의 개략도이다. 도 6의 (a)에 나타난 초음파 모터는 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자의 단일판을 포함한다. 초음파 모터는 진동자 (201), 가압 스프링 (도시되지 않음)의 작용에 의해 진동자 (201)의 슬라이딩면에 대해 가압된 회전자 (202), 및 회전자 (202)와 일체형으로 형성된 출력축 (203)을 포함한다. 진동자 (201)는 탄성 금속 링 (2011), 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 (2012), 및 압전 소자 (2012)를 탄성 링 (2011)에 접합시키는 유기 접착제 (2013) (예컨대 에폭시 또는 시아노아크릴레이트)를 포함한다. 도면에 도시되지는 않았지만, 압전 소자 (2012)는 제1 전극과 제2 전극 사이의 압전 재료를 포함한다.
- [0135] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자에, $\pi/2$ 의 홀수배만큼 위상이 상이한 2상 교번 전압이 인가되면, 진동자 (201)에서 굴곡 진행과 발생하고, 진동자 (201)의 슬라이딩면 상의 점이 타원 운동으로 이동한다. 진동자 (201)의 슬라이딩면에 대해 압착된 회전자 (202)는, 진동자 (201)로부터 마찰력을 받아, 굴곡 진행과 반대 방향으로 회전한다. 출력축 (203)에 연결된 구동 피전사체 (도시되지 않음)는 회전자 (202)의 회전력에 의해 구동된다. 압전 재료에 전압이 인가되면, 압전 재료는 압전 회로효과로 인해 신축된다. 압전 소자에 연결된 탄성체, 예컨대 금속체는 압전 재료의 신축에 따라 굽어진다. 여기에 기재된 초음파 모터는 상기 원리를 이용한 것이다.
- [0136] 도 6의 (b)는 적층 압전 소자를 포함하는 초음파 모터를 나타낸다. 진동자 (204)는 관형 금속 탄성체 (2041) 내의 적층 압전 소자 (2042)를 포함한다. 적층 압전 소자 (2042)는 다수의 적층된 압전 재료 (도시되지 않음)를 포함하고, 이는 적층된 압전 재료의 외부 표면 상의 제1 전극 및 제2 전극, 및 적층된 압전 재료 사이의 내부 전극을 포함한다. 금속 탄성체 (2041)는 볼트에 의해 체결되어 압전 소자 (2042)를 유지시킴으로써 진동자 (204)를 구성한다.
- [0137] 적층 압전 소자 (2042)에 위상이 상이한 교번 전압을 인가하면, 진동자 (204)는 서로 직교하는 두가지 진동을 발생시킨다. 두가지 진동은 합성되어 진동자 (204)의 선단부의 구동을 위한 원 진동을 형성한다. 진동자 (204)는 그의 상부에 환상 홈을 갖는다. 이 환상 홈은 구동을 위한 진동 변위를 증가시킨다. 가압 스프링 (206)의 작용에 의해 회전자 (205)가 진동자 (204)에 대해 압착되고, 구동을 위한 마찰력을 받는다. 회전자 (205)는 베어링에 의해 회전가능하게 지지된다.
- [0138] 광학 장치
- [0139] 하기에서 본 발명의 실시양태에 따른 광학 장치를 설명할 것이다. 본 발명의 실시양태에 따른 광학 장치는 상기에 기재된 초음파 모터를 포함하는 구동 유닛을 포함한다.
- [0140] 도 7의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 광학 장치인 일안 리플렉스 카메라의 교환 렌즈 경통의 단면도이다. 도 8은, 본 발명의 실시양태에 따른 광학 장치인 일안 리플렉스 카메라의 교환 렌즈 경통의 분해 사시도이다. 고정통 (712), 직진 안내통 (713), 및 전군 렌즈 경통 (714)이 카메라의 제거가능한 마운트 (711)에 고정되어 있다. 이들 구성요소는 교환 렌즈 경통의 고정 부재이다.
- [0141] 직진 안내통 (713)은 광축 방향으로 초점 렌즈 (702)에 대한 직진 안내홈 (713a)을 갖는다. 초점 렌즈 (702)는 후군 렌즈 경통 (716)에 의해 지지된다. 반경 방향으로 외부로 돌출되어 있는 캠 롤러 (717a) 및 (717b)는 나사 (718)에 의해 후군 렌즈 경통 (716)에 고정된다. 캠 롤러 (717a)는 직진 안내홈 (713a) 내에 핏팅된다.
- [0142] 캠 링 (715)은 직진 안내통 (713)의 내주 내에 회전가능하게 핏팅된다. 캠 링 (715)에 고정된 롤러 (719)가 직진 안내통 (713)의 환상 홈 (713b) 내에 핏팅됨으로써, 광축 방향으로 직진 안내통 (713)과 캠 링 (715)의 상대적 변위가 규제된다. 캠 링 (715)은 초점 렌즈 (702)를 위한 캠 홈 (715a)을 갖는다. 캠 롤러 (717b)가 또한 캠 홈 (715a) 내에 핏팅된다.

- [0143] 고정통 (712)의 외주 상에 고정 위치에서 볼 레이스 (727)에 의해 회전 전달 링 (720)이 회전가능하게 유지된다. 구동 롤러 (722)는 회전 전달 링 (720)으로부터 방사형으로 연장되는 축 (720f)에 의해 회전가능하게 유지된다. 구동 롤러 (722)의 대직경(large-diameter)부 (722a)는 수동 초점 링 (724)의 마운트측 단면 (724b)과 접촉된다. 구동 롤러 (722)의 소직경(small-diameter)부 (722b)는 접합 부재 (729)와 접촉된다. 6개의 구동 롤러 (722)가 회전 전달 링 (720)의 외주 상에 등간격으로 배치된다. 각각의 구동 롤러 (722)는 상기에 기재된 구조적 관계를 만족한다.
- [0144] 수동 초점 링 (724)의 내부에는 저마찰 시트 (위서 부재) (733)가 배치된다. 저마찰 시트 (733)는 고정통 (712)의 마운트측 단면 (712a)과 수동 초점 링 (724)의 전측 단면 (724a) 사이에 배치된다. 저마찰 시트 (733)는 수동 초점 링 (724)의 내경부 (724c)에 핏팅되는 직경을 갖는 원형 외경면을 갖는다. 수동 초점 링 (724)의 내경부 (724c)는 고정통 (712)의 외경부 (712b)의 직경에 핏팅된다. 저마찰 시트 (733)는, 수동 초점 링 (724)이 고정통 (712)에 대해 광축 주위로 회전하는 회전 링 메커니즘으로 마찰을 감소시킬 수 있다.
- [0145] 과형 위서 (726)가 렌즈의 전방으로 초음파 모터 (725)를 가압하기 때문에, 구동 롤러 (722)의 대직경부 (722a)가 수동 초점 링 (724)의 마운트측 단면 (724b)에 대해 압착된다. 마찬가지로, 과형 위서 (726)가 렌즈의 전방으로 초음파 모터 (725)를 가압하기 때문에, 구동 롤러 (722)의 소직경부 (722b)가 접합 부재 (729)에 대해 적절하게 압착된다. 과형 위서 (726)는, 고정통 (712)에 바요넷(bayonet) 커플링된 위서 (732)에 의해 마운트를 향한 이동이 규제된다. 과형 위서 (726)의 스프링 힘 (추진력)은 초음파 모터 (725)로, 또한 구동 롤러 (722)로 전달되고, 또한 수동 초점 링 (724)을 고정통 (712)의 마운트측 단면 (712a)에 대해 압착시킨다. 즉, 수동 초점 링 (724)은 저마찰 시트 (733)를 통해 고정통 (712)의 마운트측 단면 (712a)에 대해 압착된다.
- [0146] 따라서, 초음파 모터 (725)가 제어 유닛 (도시되지 않음)에 의해 고정통 (712)에 대해 회전하면, 접합 부재 (729)가 구동 롤러 (722)의 소직경부 (722b)와 마찰 접촉하기 때문에, 구동 롤러 (722)가 축 (720f) 주위로 회전한다. 구동 롤러 (722)가 축 (720f) 주위로 회전하면, 회전 전달 링 (720)이 광축 주위로 회전한다 (자동 초점조절).
- [0147] 수동 조작 입력부 (도시되지 않음)가 광축 주위의 회전력을 수동 초점 링 (724)에 제공하면, 수동 초점 링 (724)의 마운트측 단면 (724b)이 구동 롤러 (722)의 대직경부 (722a)에 대해 압착되기 때문에, 구동 롤러 (722)가 마찰력으로 인해 축 (720f) 주위로 회전한다. 구동 롤러 (722)의 대직경부 (722a)가 축 (720f) 주위로 회전하면, 회전 전달 링 (720)이 광축 주위로 회전한다. 그러나, 회전자 (725c)와 고정자 (725b) 사이의 마찰력으로 인해 초음파 모터 (725)가 회전하지 않는다 (수동 초점조절).
- [0148] 회전 전달 링 (720)에는, 서로 대향하는 2개의 초점 키 (728)가 제공된다. 이들 초점 키 (728)는 캠 링 (715)의 선단부의 노치 (715b) 내에 핏팅된다. 자동 초점조절 또는 수동 초점조절에 따라, 회전 전달 링 (720)이 광축 주위로 회전하고, 회전력이 초점 키 (728)를 통해 캠 링 (715)에 전달된다. 캠 링 (715)이 광축 주위로 회전하면, 캠 롤러 (717b)는 캠 롤러 (717a) 및 직진 안내홈 (713a)에 의해 규제된 후군 렌즈 경통 (716)을 캠 링 (715)의 캠 홈 (715a)을 따라 전후방 이동시킨다. 이는 초점 렌즈 (702)를 구동시켜 초점조절을 가능하게 한다.
- [0149] 본 발명의 실시양태에 따른 광학 장치를 일안 리플렉스 카메라의 교환 렌즈 경통을 참조로 하여 설명하였지만, 광학 장치는, 구동 유닛 내에 초음파 모터를 포함하는 광학 장치, 예를 들어, 카메라, 예컨대 콤팩트 카메라, 전자 스틸 카메라, 및 카메라를 포함하는 개인 휴대 정보 단말기에 적용될 수도 있다.
- [0150] 진동 장치 및 제진 디바이스
- [0151] 입자, 분말 및 액적의 이송 또는 제거를 위한 진동 장치는 전자 기기에서 폭넓게 사용된다.
- [0152] 하기에 본 발명의 실시양태에 따른 진동 장치의 일례로서 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자를 포함하는 제진 디바이스를 설명할 것이다. 본 발명의 실시양태에 따른 진동 장치는 진동판 상에 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동체를 포함한다. 본 발명의 실시양태에 따른 제진 디바이스는 진동부 내에 진동 장치를 포함한다.
- [0153] 도 9의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시양태에 따른 제진 디바이스 (310)의 개략도이다. 제진 디바이스 (310)는 압전 소자 (330)의 플레이트 및 진동판 (320)을 포함한다. 압전 소자 (330)는 본 발명의 실시양태에 따른 적층 압전 소자일 수 있다. 진동판 (320)은 임의의 재료로 제조될 수 있다. 제진 디바이스 (310)가 광학 디바이스에 사용되는 경우에는, 진동판 (320)은 광 투과성 재료 또는 광 반사성 재료로 제조될 수 있다.

- [0154] 도 10의 (a) 내지 (c)는 도 9의 (a) 및 (b)에 나타난 압전 소자 (330)의 개략도이다. 도 10의 (a) 및 (c)는 압전 소자 (330)의 전면 및 배면을 나타낸다. 도 10의 (b)는 압전 소자 (330)의 측면도를 나타낸다. 도 9의 (a) 및 (b)에 나타난 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 반대쪽에 배치된다. 도 9의 (a) 및 (b)에 서와 같이, 압전 소자 (330)는 본 발명의 실시양태에 따른 적층 압전 소자일 수 있다. 이러한 경우, 압전 재료 (331)는 아래 위로 교호 적층된 압전 재료 층 및 내부 전극을 포함한다. 내부 전극은 제1 전극 (332) 및 제2 전극 (333)에 교호 연결됨으로써, 압전 재료 층이 위상이 상이한 구동 파형을 가질 수 있게 한다. 도 10의 (c)에 나타난 바와 같이, 제1 전극 (332)이 배치된 압전 소자 (330)의 표면은 제1 전극면 (336)으로서 언급된다. 도 10의 (a)에 나타난 바와 같이, 제2 전극 (333)이 배치된 압전 소자 (330)의 표면은 제2 전극면 (337)으로서 언급된다.
- [0155] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "전극면"은, 전극이 배치된 압전 소자의 표면을 지칭한다. 예를 들어, 도 10의 (b)에 나타난 바와 같이, 제1 전극 (332)이 제2 전극면 (337)에 대해 코너를 돌아 연장될 수 있다.
- [0156] 도 9의 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 압전 소자 (330)의 제1 전극면 (336)은 진동판 (320)에 접합된다. 압전 소자 (330)의 구동은 압전 소자 (330)와 진동판 (320) 사이의 응력을 발생시킴으로써 진동판 (320)의 면의 진동을 일으킨다. 제진 디바이스 (310)는 면의 진동의 작용에 의해 진동판 (320) 상의 먼지 등의 이물질을 제거한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "면의 진동"은 광축 방향 또는 진동판 두께 방향으로의 진동판의 변위를 일으키는 탄성 진동을 지칭한다.
- [0157] 도 11의 (a) 및 (b)는 제진 디바이스 (310)의 진동 원리를 나타내는 개략도이다. 도 11의 (a)에서, 좌우 쌍의 압전 소자 (330)에 동일 위상의 교번 전압이 인가되어, 진동판 (320)의 면의 진동을 일으킨다. 좌우 쌍의 압전 소자 (330)를 구성하는 압전 재료의 분극 방향은 압전 소자 (330)의 두께 방향과 동일하다. 제진 디바이스 (310)는 제7 진동 모드로 구동된다. 도 11의 (b)에서는, 좌우 쌍의 압전 소자 (330)에 반대 위상 교번 전압이 인가되어, 진동판 (320)의 면의 진동을 일으킨다. 제진 디바이스 (310)는 제6 진동 모드로 구동된다. 제진 디바이스 (310)는 2개 이상의 진동 모드를 이용하여 진동판의 표면 상의 먼지를 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0158] 촬상 장치
- [0159] 하기에서 본 발명의 실시양태에 따른 촬상 장치를 설명할 것이다. 본 발명의 실시양태에 따른 촬상 장치는 본 발명의 실시양태에 따른 제진 디바이스 및 촬상 소자 유닛을 포함한다. 제진 디바이스는 촬상 소자 유닛의 수광면 상에 진동판을 포함한다. 도 12 및 13은 본 발명의 실시양태에 따른 촬상 장치인 디지털 일안 리플렉스 카메라를 나타낸다.
- [0160] 도 12는 피전사체측으로부터 본 카메라 본체 (601)의 전면 사시도이다. 촬영 렌즈 유닛은 제거되어 있다. 도 13은, 본 발명의 실시양태에 따른 제진 디바이스 및 촬상 유닛 (400)의 주변 구조를 나타낸, 카메라 내부의 분해 사시도이다.
- [0161] 카메라 본체 (601)는, 촬영 렌즈를 통과한 촬영 광 빔이 유도되는 미러 박스 (605)를 포함한다. 미러 박스 (605)는 메인 미러 (웍 리턴 미러) (606)를 포함한다. 메인 미러 (606)는, 촬영 광 빔을 펜타 루프 미러 (도시되지 않음)로 유도하기 위한 광축과 45도의 각도를 이룰 수 있거나, 또는 촬영 광 빔을 촬상 소자 (도시되지 않음)로 유도하기 위해 촬영 광 빔을 피할 수 있다.
- [0162] 미러 박스 (605) 및 셔터 유닛 (200)이, 피전사체측으로부터 카메라 본체 (601)의 본체 샤시 (300)의 전면에서 순서로 배치된다. 본체 샤시 (300)의 촬영자측에는 촬상 유닛 (400)이 배치된다. 촬상 유닛 (400)은, 촬상 소자의 촬상면이 촬영 렌즈 유닛이 부착되는 마운트 (602)의 표면으로부터 소정의 거리를 두고 그에 평행하게 배치되도록 설치된다.
- [0163] 촬상 유닛 (400)은 제진 디바이스의 진동 구성요소 및 촬상 소자 유닛을 포함한다. 제진 디바이스의 진동 구성요소는 촬상 소자 유닛의 수광면과 동일한 축 상에 배치된다.
- [0164] 본 발명의 실시양태에 따른 촬상 장치의 일례로서 디지털 일안 리플렉스 카메라를 설명하였지만, 촬상 장치는, 미러 박스 (605)를 갖지 않는 미러리스(mirrorless) 디지털 교환가능-렌즈 카메라 등의 교환가능-렌즈 카메라일 수 있다. 본 발명의 실시양태에 따른 촬상 장치는 특히, 교환가능-렌즈 비디오 카메라, 복사기, 팩스기, 및 스캐너 등의 촬상 장치를 포함하는 각종 촬상 장치 및 전기 전자 기기 중, 광학 부품의 표면 상에 부착되는 먼지 제거가 요구되는 디바이스에 적용될 수 있다.

- [0165] 전자 기기
- [0166] 하기에서 본 발명의 실시양태에 따른 전자 기기를 설명할 것이다. 본 발명의 실시양태에 따른 전자 기기는 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 압전 음향 부품을 포함한다. 압전 음향 부품은 스피커, 버저, 마이크, 또는 표면 탄성파 (SAW) 디바이스일 수 있다.
- [0167] 도 14는, 본 발명의 실시양태에 따른 전자 기기인 디지털 카메라 본체 (931)의 전방 사시도이다. 광학 디바이스 (901), 마이크 (914), 섬광 발광 유닛 (909), 및 보조 광 유닛 (916)이 본체 (931)의 전면에 배치된다. 마이크 (914)는 본체 (931) 내부에 배치되고, 따라서 파선으로 나타내었다. 외부 소리를 수집하기 위한 개구가 마이크 (914)의 전방에 배치된다.
- [0168] 본체 (931)의 상면에는, 전원 스위치 (933), 스피커 (912), 줌 레버 (932), 및 초점조절을 수행하기 위한 릴리즈 버튼 (908)이 배치된다. 스피커 (912)는 본체 (931) 내부에 배치되고, 따라서 파선으로 나타내었다. 외부로의 음성 전달을 위한 개구가 스피커 (912)의 전방에 배치된다.
- [0169] 본 발명의 압전 음향 부품은 마이크 (914), 스피커 (912), 및 표면 탄성파 디바이스 중 적어도 하나에 사용될 수 있다.
- [0170] 본 발명의 실시양태에 따른 전자 기기로서 디지털 카메라를 설명하였지만, 전자 기기는, 음성 재생 디바이스, 녹음 디바이스, 휴대 전화, 및 정보 단말기 등의 압전 음향 부품을 포함하는 전자 기기에 적용될 수도 있다.
- [0171] 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 및 적층 압전 소자는 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 장치, 진동 장치, 제진 디바이스, 활상 장치, 및 전자 기기에 적합하다. 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 및 적층 압전 소자는 특히 저온 작업에 적합하다.
- [0172] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 사용하여 제조된 액체 토출 헤드는, 납-함유 압전 소자를 사용하여 제조된 액체 토출 헤드의 것들과 동등한 또는 그보다 높은 노즐 밀도 및 토출 속도를 가질 수 있다.
- [0173] 본 발명의 실시양태에 따른 액체 토출 헤드를 사용하여 제조된 액체 토출 장치는, 납-함유 압전 소자를 사용하여 제조된 액체 토출 장치의 것들과 동등한 또는 그보다 높은 토출 속도 및 토출 정밀도를 가질 수 있다.
- [0174] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 사용하여 제조된 초음파 모터는 납-함유 압전 소자를 사용하여 제조된 초음파 모터의 것들과 동등한 또는 그보다 높은 구동력 및 내구성을 가질 수 있다.
- [0175] 본 발명의 실시양태에 따른 초음파 모터를 사용하여 제조된 광학 장치는, 납-함유 압전 소자를 사용하여 제조된 광학 장치의 것들과 동등한 또는 그보다 높은 내구성 및 작동 정밀도를 가질 수 있다.
- [0176] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 사용하여 제조된 진동 장치는, 납-함유 압전 소자를 사용하여 제조된 진동 장치의 것들과 동등한 또는 그보다 높은 진동 능력 및 내구성을 가질 수 있다.
- [0177] 본 발명의 실시양태에 따른 진동 장치를 사용하여 제조된 제진 디바이스는, 납-함유 압전 소자를 사용하여 제조된 제진 디바이스의 것들과 동등한 또는 그보다 높은 제진 효율 및 내구성을 가질 수 있다.
- [0178] 본 발명의 실시양태에 따른 제진 디바이스를 사용하여 제조된 활상 장치는, 납-함유 압전 소자를 사용하여 제조된 활상 장치의 것들과 동등한 또는 그보다 높은 제진 기능을 가질 수 있다.
- [0179] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 압전 음향 부품을 사용하여 제조된 전자 기기는, 납-함유 압전 소자를 사용하여 제조된 전자 기기의 것들과 동등한 또는 그보다 높은 음향 발생능을 가질 수 있다.
- [0180] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는, 액체 토출 헤드 및 모터 뿐만 아니라 초음파 진동자, 압전 액츄에이터, 압전 센서, 및 강유전 메모리에 사용될 수 있다.
- [0181] **예시적 실시양태**
- [0182] 본 발명을 하기 예시적 실시양태에서 추가로 설명하지만, 본 발명은 이들 예시적 실시양태로 제한되지 않는다.
- [0183] 본 발명의 예시적 실시양태에 따른 압전 재료를 하기에 기재되는 바와 같이 제조하였다.
- [0184] 압전 재료

- [0185] 예시적 실시양태 1에 따른 압전 재료
- [0186] $x = 0.036$, $y = 0.033$, $z = 0$, 및 $a = 1.0020$ 인 화학식 1 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 으로 표시되는 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 원료를 하기에 기재되는 바와 같이 칭량하였다.
- [0187] 100 nm의 평균 입자 크기 및 99.99% 이상의 순도를 갖는 티타늄산바륨, 300 nm의 평균 입자 크기 및 99.99% 이상의 순도를 갖는 티타늄산칼슘, 및 300 nm의 평균 입자 크기 및 99.99% 이상의 순도를 갖는 주석산칼슘의 원료 분말을 고체 상 방법을 이용하여 제조하였다. 이들 원료 분말을 Ba, Ca, Ti, 및 Sn이 조성 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 을 만족하도록 칭량하였다. B 자리의 Ti 및 Sn의 몰수에 대한 A 자리의 Ba 및 Ca의 몰수의 비율을 나타내는 값 a를 탄산바륨 및 탄산칼슘을 사용하여 조절하였다.
- [0188] 제1 부성분 Mn 함량이 조성 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 100 중량부 당 금속 환산으로 0.150 중량부가 되도록 이산화망가니즈를 칭량하였다. 제2 부성분 Bi 함량이 주성분 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.280 중량부가 되도록 산화비스무트를 칭량하였다. 제3 부성분 Si 및 B가 각각 주성분 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.033 및 0.017 중량부가 되도록 이산화규소 및 산화붕소를 칭량하였다.
- [0189] 이들 칭량 분말을 24시간 동안 볼 밀에서 건식 블렌딩하였다. 분무-건조기를 사용하여, 혼합 분말 100 중량부 당 3 중량부의 PVA 결합제를 사용하여 혼합 분말을 조립하였다.
- [0190] 생성된 조립 분말을 금형 내에 충전시키고, 가압 기계를 사용하여 200 MPa로 가압하여 디스크형 성형체를 형성하였다. 성형체를 냉간 등방압 가압 성형 기계를 사용하여 추가로 가압할 수 있고, 추가로 가압된 성형체는 유사한 결과를 가졌다.
- [0191] 성형체를 1200°C의 최대 온도 T_{max} 에서 4시간 동안 전기 로에서 유지시키고, 총 18시간 동안 주변 분위기에서 소결시켜 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료로 형성된 세라믹을 얻었다.
- [0192] 세라믹의 결정 입자의 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 측정하였다. 평균 원 상당 직경은 0.96 μm 였고, 상대 밀도는 99.1%였다. 결정 입자는 주로 편광 현미경으로 관찰하였다. 작은 결정 입자 크기는 주사형 전자 현미경 (SEM)으로 측정하였다. 편광 현미경 또는 주사형 전자 현미경으로 촬영된 사진 화상을 처리하여 평균 원 상당 직경을 측정하였다. 상대 밀도는 아르키메데스 원리에 따라 측정하였다.
- [0193] 세라믹을 0.5 mm의 두께로 연마시키고, X선 회절을 이용하여 세라믹의 결정 구조를 분석하였다. 페로브스카이트 구조에 상응하는 피크만이 관찰되었다.
- [0194] 세라믹의 조성은 ICP 발광 분광 분석을 이용하여 평가하였다. 그 결과, 압전 재료의 주성분이 화학식 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 으로 표시되는 금속 산화물이며, 압전 재료가 주성분 금속 산화물 100 중량부 당 금속 환산으로 0.150 중량부의 Mn, 0.280 중량부의 Bi, 0.033 중량부의 Si, 및 0.017 중량부의 B를 함유하는 것으로 나타났다.
- [0195] 다시 결정 입자를 관찰하였다. 평균 원 상당 직경은 연마에 의해 유의하게 변하지 않았다.
- [0196] 예시적 실시양태 2 내지 65에 따른 압전 재료
- [0197] 예시적 실시양태 1에서와 동일한 방식으로 예시적 실시양태 2 내지 65에 따른 압전 재료를 제조하였다. 예시적 실시양태 1에서 사용된 원료에 추가로, 필요한 경우 지르코늄산바륨 분말 (300 nm의 평균 입자 크기 및 99.99% 이상의 순도를 가짐) 및 탄산리튬을 사용하였다. 먼저, 표 1에 나타낸 Ba, Ca, Ti, Sn, 및 Zr 비율로 원료 분말을 칭량하였다. B 자리의 Ti, Sn, 및 Zr의 몰수에 대한 A 자리의 Ba 및 Ca의 몰수의 비율을 나타내는 값 a를 탄산바륨 및 탄산칼슘을 사용하여 조절하였다. 화학식 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 을 기준으로 하여 티타늄산바륨, 티타늄산칼슘, 주석산칼슘, 지르코늄산칼슘, 옥살산바륨, 및 옥살산칼슘 100 중량부 당 금속 환산으로, 제1 부성분 Mn, 제2 부성분 Bi 및 Li, 및 제3 부성분의 Si 및 B의 양이 표 1에 나타낸 비율을 만족하도록, 이산화망가니즈, 산화비스무트, 탄산리튬, 이산화규소, 및 산화붕소를 칭량하였다.
- [0198] 이들 칭량 분말을 24시간 동안 볼 밀에서 건식 블렌딩하였다. 분무 건조기를 사용하여, 혼합 분말 100 중량부 당 3 중량부의 PVA 결합제를 사용하여 혼합 분말을 조립하였다.
- [0199] 생성된 조립 분말을 금형 내에 충전시키고, 가압 기계를 사용하여 200 MPa로 가압하여 디스크형 성형체를 형성

하였다.

- [0200] 성형체를 표 1에 나타난 최대 온도 T_{\max} 에서 4시간 동안 전기 로에서 유지시키고, 총 18시간 동안 주변 분위기에 서 소결시켜 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료로 형성된 세라믹을 얻었다.
- [0201] 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 예시적 실시양태 1에서와 동일한 방식으로 측정하였다. 표 2에 결과를 나타 내었다.
- [0202] 조성 분석을 예시적 실시양태 1에서와 동일한 방식으로 수행하였다. 모든 압전 재료에서, Ba, Ca, Ti, Sn, Zr, Mn, Bi, Li, Si, 및 B의 칭량 조성은 소결 후의 조성과 동일하였다.
- [0203] 비교예 1 내지 24에 따른 금속 산화물 재료
- [0204] 예시적 실시양태 1에서와 동일한 방식으로 비교용 금속 산화물 재료를 제조하였다. 표 1에 주성분, 제1 부성분, 제2 부성분, 제3 부성분, A 자리와 B 자리 사이의 몰비, 및 소결시 최대 온도 T_{\max} 를 나타내었다.
- [0205] 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 예시적 실시양태 1에서와 동일한 방식으로 측정하였다. 표 2에 결과를 나타 내었다.
- [0206] 조성 분석을 예시적 실시양태 1에서와 동일한 방식으로 수행하였다. 모든 금속 산화물 재료에서, Ba, Ca, Ti, Zr, Sn, Mn, Bi, Li, Si, 및 B의 칭량 조성은 소결 후의 조성과 동일하였다.
- [0207] 제3 성분을 함유하지 않는 예시적 실시양태
- [0208] 예시적 실시양태 66
- [0209] 예시적 실시양태 1 내지 65에서 사용된 티타늄산바륨, 티타늄산칼슘, 주석산바륨, 지르코늄산바륨, 및 옥살산바 른 원료 분말을, 화학식 1 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 으로 표시되는 금속 산화물의 주성분 Ba, Ca, Ti, Zr, 및 Sn이 표 1에 나타난 비율을 갖도록 칭량하였다. 제1 부성분 Mn 함량 및 제1 부성분 Bi 함량이 주성분 금속 산 화물 100 중량부 당 금속 환산으로 표 1에 나타난 값으로 조정되도록 이산화망가니즈 및 산화비스무트를 칭량하 였다.
- [0210] 이들 칭량 분말을 예시적 실시양태 1에서와 동일한 방식으로 혼합하고 조립하였다. 분말을 예시적 실시양태 1 에서와 동일한 방식으로 표 1에 나타난 최대 온도 T_{\max} 에서 베이킹하였다.
- [0211] 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 예시적 실시양태 1에서와 동일한 방식으로 측정하였다. 표 2에 결과를 나타 내었다.
- [0212] 조성을 예시적 실시양태 1에서와 동일한 방식으로 측정하였다. Ba, Ca, Ti, Sn, Mn, 및 Bi의 칭량 조성은 소결 후의 조성과 동일하였다.
- [0213] 예시적 실시양태 67 내지 82에 따른 압전 재료
- [0214] 압전 재료를 예시적 실시양태 66에서와 동일한 방식으로 표 1에 나타난 성분비 및 최대 온도 T_{\max} 로 제조하였다. 압전 재료의 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 측정하였다. 표 2에 결과를 나타내었다.
- [0215] 조성을 예시적 실시양태 1에서와 동일한 방식으로 측정하였다. Ba, Ca, Ti, Sn, Zr, Mn, 및 Bi의 칭량 조성은 소결 후의 조성과 동일하였다.
- [0216] 도 15의 (a) 내지 (c)는 예시적 실시양태 1 내지 82에 따른 압전 재료 및 비교예 1 내지 24에 따른 금속 산화물 재료의 x-값, y-값, 및 z-값 사이의 관계를 나타내는 상 평형도이다. 점선으로 둘러싸인 영역은 화학식 1의 x- 및 y-값의 범위 내에 있는 것이다. x-값은 Ca의 몰비가 $0 \leq x \leq 0.080$ 의 범위에 있음을 나타낸다. y-값은 Sn의 몰비가 $0.013 \leq y \leq 0.060$ 의 범위에 있음을 나타낸다. 도 15의 (a)는 $z = 0$ 에 상응한다. 도 15의 (b)는 $z = 0.010$ 에 상응한다. 도 15의 (c)는 $z = 0.040$ 에 상응한다.

	주성분						A/B	제1 부성분		제2 부성분		제3 부성분			최대 온도 T _{max} [°C]
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr	a		Mn	Bi	Li	Si	B	합계		
														1 - x	
예시적 실시양태 1	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 2	1.000	0	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 3	0.980	0.020	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 4	0.920	0.080	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 5	0.980	0.020	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 6	0.940	0.060	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 7	0.970	0.030	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 8	0.920	0.080	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 9	0.950	0.050	0.970	0.030	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 10	0.970	0.030	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 11	0.920	0.080	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 12	1.000	0	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 13	0.980	0.020	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 14	0.940	0.060	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 15	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 16	1.000	0	0.930	0.060	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 17	0.980	0.020	0.930	0.060	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 18	0.920	0.080	0.930	0.060	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 19	0.970	0.030	0.952	0.038	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 20	0.920	0.080	0.952	0.038	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 21	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 22	0.970	0.030	0.969	0.021	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 23	1.000	0	0.977	0.013	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 24	0.980	0.020	0.977	0.013	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 25	0.950	0.050	0.940	0.030	0.030	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250		
예시적 실시양태 26	0.920	0.080	0.922	0.038	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250		
예시적 실시양태 27	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250		
예시적 실시양태 28	0.970	0.030	0.939	0.021	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250		
예시적 실시양태 29	0.920	0.080	0.939	0.021	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250		
예시적 실시양태 30	0.920	0.080	0.947	0.013	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250		
예시적 실시양태 31	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1150		
예시적 실시양태 32	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250		
예시적 실시양태 33	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1300		
예시적 실시양태 34	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9860	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
예시적 실시양태 35	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0200	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1300		
예시적 실시양태 36	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9950	0.040	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		

[표 1-1]

[0217]

[0218]

예시적 실시양태 37	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0050	0.280	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 38	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0100	0.400	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 39	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.042	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 40	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.100	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 41	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.160	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 42	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.220	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 43	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.360	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 44	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.480	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 45	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.640	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 46	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.850	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 47	0.9500.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.042	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 48	0.9500.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.850	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
예시적 실시양태 49	0.9500.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.042	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
예시적 실시양태 50	0.9500.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.850	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
예시적 실시양태 51	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0.014	0.0330	0.0170	0.0500	1180
예시적 실시양태 52	0.9640.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0.028	0.0330	0.0170	0.0500	1180
예시적 실시양태 53	0.9500.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0.014	0.0330	0.0170	0.0500	1180
예시적 실시양태 54	0.9500.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0.028	0.0330	0.0170	0.0500	1180
예시적 실시양태 55	0.9500.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0.014	0.0330	0.0170	0.0500	1230
예시적 실시양태 56	0.9500.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0.028	0.0330	0.0170	0.0500	1230

	주성분						A/B	제1 부성분		제2 부성분		제3 부성분			최대 온도 T _{max} [°C]
	Ba	Ca	Ti	Sn	Zr	Mn		Bi	Li	Si	B	합계			
1 - x	x	1 - y - z	y	z	a	중량부	중량부	중량부	중량부	중량부	중량부				
예시적 실시양태 57	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0010	0	0.0010	1200		
예시적 실시양태 58	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	4.0000	0	4.0000	1200		
예시적 실시양태 59	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0010	0.0010	0.0010	1200		
예시적 실시양태 60	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	4.0000	4.0000	1200		
예시적 실시양태 61	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0005	0.0005	0.0010	1200		
예시적 실시양태 62	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0015	0.0015	0.0030	1200		
예시적 실시양태 63	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0250	0.0066	0.0316	1200		
예시적 실시양태 64	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	1.0000	1.0000	2.0000	1200		
예시적 실시양태 65	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	2.0000	2.0000	4.0000	1200		
예시적 실시양태 66	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 67	1.000	0	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 68	0.980	0.020	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 69	0.920	0.080	0.940	0.060	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 70	0.980	0.020	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 71	0.940	0.060	0.955	0.045	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 72	0.970	0.030	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 73	0.920	0.080	0.962	0.038	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 74	0.950	0.050	0.970	0.030	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 75	0.970	0.030	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 76	0.920	0.080	0.979	0.021	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 77	1.000	0	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 78	0.980	0.020	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 79	0.940	0.060	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 80	0.920	0.080	0.987	0.013	0	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1300		
예시적 실시양태 81	0.950	0.050	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1320		
예시적 실시양태 82	0.950	0.050	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0	0	0	1380		
비교예 1	1.000	0	0.930	0.070	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
비교예 2	0.900	0.100	0.930	0.070	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
비교예 3	0.900	0.100	0.970	0.030	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
비교예 4	1.000	0	0.995	0.005	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
비교예 5	0.900	0.100	0.995	0.005	0	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
비교예 6	1.000	0	0.920	0.070	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
비교예 7	0.900	0.100	0.920	0.070	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		
비교예 8	0.900	0.100	0.960	0.030	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200		

[표 1-2]

[0220]

[0221]

비교예 9	1.000	0	0.985	0.005	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
비교예 10	0.900	0.100	0.985	0.005	0.010	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
비교예 11	1.000	0	0.890	0.070	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
비교예 12	0.900	0.100	0.890	0.070	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
비교예 13	0.900	0.100	0.930	0.030	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
비교예 14	1.000	0	0.955	0.005	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
비교예 15	0.900	0.100	0.955	0.005	0.040	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
비교예 16	0.950	0.050	0.920	0.030	0.050	1.0020	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1250
비교예 17	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9850	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
비교예 18	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0210	0.150	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1300
비교예 19	0.964	0.036	0.967	0.033	0	0.9830	0.030	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
비교예 20	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0110	0.420	0.280	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
비교예 21	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.022	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
비교예 22	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.960	0	0.0330	0.0170	0.0500	1200
비교예 23	0.964	0.036	0.967	0.033	0	1.0020	0.150	0.280	0.036	0.0330	0.0170	0.0500	1200
비교예 24	0.900	0.100	1.000	0	0	1.0000	0.144	0	0	0	0	0	1300

[0223] [표 2-1]

	평균 원 상당 직경 [μm]	상대 밀도 [%]
예시적 실시양태 1	0.96	99.1
예시적 실시양태 2	1.25	93.9
예시적 실시양태 3	1.08	95.9
예시적 실시양태 4	1.34	95.5
예시적 실시양태 5	1.43	96.8
예시적 실시양태 6	1.03	96.8
예시적 실시양태 7	1.01	98.7
예시적 실시양태 8	1.31	97.6
예시적 실시양태 9	1.02	98.5
예시적 실시양태 10	0.98	98.0
예시적 실시양태 11	1.10	97.2
예시적 실시양태 12	1.24	94.1
예시적 실시양태 13	1.18	96.6
예시적 실시양태 14	1.22	96.7
예시적 실시양태 15	1.29	95.8
예시적 실시양태 16	1.03	93.2
예시적 실시양태 17	1.04	95.3
예시적 실시양태 18	1.20	95.9
예시적 실시양태 19	0.90	98.5
예시적 실시양태 20	0.96	98.1
예시적 실시양태 21	0.97	98.8
예시적 실시양태 22	1.04	97.4
예시적 실시양태 23	1.03	94.9
예시적 실시양태 24	1.12	96.5
예시적 실시양태 25	0.93	97.9
예시적 실시양태 26	0.99	97.1
예시적 실시양태 27	1.02	97.8
예시적 실시양태 28	1.02	97.3
예시적 실시양태 29	0.95	97.3
예시적 실시양태 30	1.04	93.7
예시적 실시양태 31	0.52	91.7
예시적 실시양태 32	1.82	96.0
예시적 실시양태 33	4.46	98.0
예시적 실시양태 34	9.68	97.4
예시적 실시양태 35	0.69	94.9
예시적 실시양태 36	1.19	97.3
예시적 실시양태 37	1.12	98.3
예시적 실시양태 38	2.20	97.0
예시적 실시양태 39	0.99	97.1
예시적 실시양태 40	1.20	98.0
예시적 실시양태 41	1.08	98.0
예시적 실시양태 42	1.34	98.4
예시적 실시양태 43	1.39	98.5
예시적 실시양태 44	1.14	98.3
예시적 실시양태 45	1.01	97.5
예시적 실시양태 46	1.06	96.9
예시적 실시양태 47	1.02	98.1
예시적 실시양태 48	1.08	96.9
예시적 실시양태 49	1.03	97.8
예시적 실시양태 50	1.01	96.8
예시적 실시양태 51	0.97	97.0
예시적 실시양태 52	0.97	96.0
예시적 실시양태 53	1.02	97.1
예시적 실시양태 54	1.04	96.1
예시적 실시양태 55	0.98	97.2
예시적 실시양태 56	1.17	96.3

[0224]

[0225] [표 2-2]

	평균 원 상당 적경 [μm]	상대 밀도 [%]
예시적 실시양태 57	0.89	96.7
예시적 실시양태 58	1.09	97.3
예시적 실시양태 59	0.88	96.6
예시적 실시양태 60	1.01	96.9
예시적 실시양태 61	0.85	96.9
예시적 실시양태 62	0.86	98.1
예시적 실시양태 63	1.04	98.3
예시적 실시양태 64	1.20	98.2
예시적 실시양태 65	1.12	97.3
예시적 실시양태 66	2.01	99.0
예시적 실시양태 67	1.92	93.6
예시적 실시양태 68	1.87	95.4
예시적 실시양태 69	2.01	95.4
예시적 실시양태 70	2.22	96.7
예시적 실시양태 71	2.03	96.5
예시적 실시양태 72	1.76	98.6
예시적 실시양태 73	1.88	97.3
예시적 실시양태 74	1.67	98.0
예시적 실시양태 75	1.65	98.0
예시적 실시양태 76	1.66	97.2
예시적 실시양태 77	1.91	94.0
예시적 실시양태 78	1.82	96.6
예시적 실시양태 79	2.03	96.7
예시적 실시양태 80	2.10	95.6
예시적 실시양태 81	2.69	96.2
예시적 실시양태 82	3.64	95.8
비교예 1	0.99	93.6
비교예 2	1.02	95.6
비교예 3	1.06	95.3
비교예 4	1.20	93.7
비교예 5	1.03	95.1
비교예 6	0.98	93.7
비교예 7	0.94	95.6
비교예 8	1.12	95.5
비교예 9	1.19	93.9
비교예 10	1.20	94.0
비교예 11	1.01	94.0
비교예 12	1.02	95.8
비교예 13	1.17	95.3
비교예 14	1.18	93.6
비교예 15	1.06	93.6
비교예 16	0.82	93.8
비교예 17	16.35	94.6
비교예 18	0.43	89.3
비교예 19	1.05	95.8
비교예 20	1.15	97.8
비교예 21	1.07	98.2
비교예 22	0.92	96.4
비교예 23	0.86	94.7
비교예 24	3.93	97.0

[0226]

[0227] 압전 소자의 제조

[0228] 이어서, 본 발명의 예시적 실시양태에 따른 압전 소자를 제조하였다.

[0229] 예시적 실시양태 1 내지 82에 따른 압전 소자

[0230] 예시적 실시양태 1 내지 82에 따른 압전 재료를 사용하여 압전 소자를 제조하였다.

[0231] 400 nm의 두께를 갖는 금 전극을 DC 스퍼터링에 의해 디스크형 세라믹의 전면 및 배면 상에 형성시켰다. 전극과 세라믹 사이에 30 nm의 두께를 갖는 티타늄 필름을 접착 층으로서 형성시켰다. 전극을 갖는 세라믹을 10 mm x 2.5 mm x 0.5 mm의 스트립형 압전 소자로 절단하였다.

[0232] 압전 소자에, 60℃ 내지 150℃ 범위의 온도의 핫 플레이트 상에서 30분 동안 1.0 kV/mm 전계를 인가하여 분극 처리를 수행하였다.

[0233] 비교예 1 내지 24에 따른 압전 소자

[0234] 예시적 실시양태 1 내지 82에서와 동일한 방식으로, 비교예 1 내지 24에 따른 비교용 금속 산화물 재료를 사용하여 비교용 소자를 제조하고, 분극 처리하였다.

[0235] 압전 소자의 특성화

- [0236] 예시적 실시양태 1 내지 82에 따른 압전 재료를 사용하여 제조된 압전 소자 및 비교예 1 내지 24에 따른 금속 산화물 재료를 사용하여 제조된 비교용 소자에서, 디바이스 작동 온도 범위 (-30℃ 내지 50℃)에서 압전 상수 d_{31} 및 기계적 품질 계수 Q_m 를 측정하였다. 표 3에 결과를 나타내었다. 표에서 X는, 비교용 소자가 지나치게 낮은 비저항을 가져서 충분한 분극 처리를 수행할 수 없고, 상응하는 평가 데이터가 이용가능하지 않았음을 의미한다.
- [0237] 항온조를 사용하여 주변 온도를 5℃ 증분으로 30℃로부터 50℃로 증가시키고, 5℃ 증분으로 -30℃로 감소시키고, 5℃ 증분으로 30℃로 증가시켰다. 10분 이상 동안 각 온도에서 항온조 온도를 유지시킨 후 평가하였다. 압전 상수 d_{31} 및 기계적 품질 계수 Q_m 를 공진-반공진 방법을 이용하여 측정하였다. 표 3에, -30℃ 내지 50℃ 범위의 온도에서, -30℃에서의 기계적 품질 계수 Q_m 및 기계적 품질 계수 Q_m 의 최소값 및 압전 상수 d_{31} 의 절대값 $|d_{31}|$ 의 최소값을 나타내었다.
- [0238] 낮은 압전 상수는 디바이스 작동을 위해 높은 전계를 초래하여 디바이스 작동에 적합하지 않다. 압전 상수 $|d_{31}|$ 은 바람직하게는 50 [pm/V] 이상, 더욱 바람직하게는 60 [pm/V] 이상, 훨씬 더 바람직하게는 70 [pm/V] 이상이다.
- [0239] 절연성의 척도로서 비저항을 측정하였다. 실온 (25℃)에서 분극되지 않은 압전 소자의 비저항을 측정하였다. 압전 소자의 두 전극 사이에 10 V의 직류 전압을 인가한 후 20초에, 누출 전류로부터 압전 소자의 비저항을 측정하였다. 표 3에 결과를 나타내었다. 비저항이 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $50 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 경우, 압전 재료 및 압전 소자가 실용적으로 충분한 절연성을 갖는다. 표에서 비저항 [$G\Omega \cdot \text{cm}$]은 [$10^9 \Omega \cdot \text{cm}$]을 나타낸다.
- [0240] 압전 소자의 고온 내구성의 평가
- [0241] 예시적 실시양태 2, 5, 7, 9, 21, 및 27에 따른 압전 소자 및 비교예 1, 2, 6, 7, 11, 및 12에 따른 비교용 소자를 85℃에서 24시간 동안 항온조에서 고온 내구성 시험에 적용하였다. 고온 내구성 시험 전후에 -30℃ 내지 50℃ 범위의 온도에서의 압전 상수 d_{31} 의 절대값 $|d_{31}|$ 의 최소값을 측정하였다. 표 4에 고온 내구성 시험으로 인한 $|d_{31}|$ 의 최소값의 변화율을 나타내었다.
- [0242] 압전 소자의 큐리 온도 측정
- [0243] 예시적 실시양태 2, 5, 7, 9, 21, 및 27에 따른 압전 소자 및 비교예 1, 2, 6, 7, 11, 및 12에 따른 비교용 소자를 큐리 온도 T_c 측정에 적용하였다. 매우 작은 교류 전계에서 비유전율이 그의 최대에 도달되는 온도로부터 큐리 온도 T_c 를 측정하였다. 항온조를 사용하여 주변 온도를 5℃ 증분으로 20℃로부터 80℃로, 또한 2℃ 증분으로 140℃로 증가시켰다. 10분 이상 동안 각 온도에서 항온조 온도를 유지시킨 후 측정하였다. 표 4에 결과를 나타내었다. 도 16은 주변 온도에 대한 함수로서의 예시적 실시양태 9에 따른 압전 소자의 비유전율 변화를 나타낸다.

예시적 실시양태 41	679	672	71.5	62
예시적 실시양태 42	765	761	70.6	63
예시적 실시양태 43	752	752	65.3	63
예시적 실시양태 44	730	730	62.0	61
예시적 실시양태 45	683	683	57.6	62
예시적 실시양태 46	672	672	53.1	57
예시적 실시양태 47	483	476	69.5	72
예시적 실시양태 48	630	630	58.3	70
예시적 실시양태 49	490	476	62.6	73
예시적 실시양태 50	578	578	58.2	70
예시적 실시양태 51	744	724	68.8	59
예시적 실시양태 52	676	658	68.1	54
예시적 실시양태 53	724	722	65.9	65
예시적 실시양태 54	636	636	63.8	62
예시적 실시양태 55	721	717	73.6	66
예시적 실시양태 56	618	617	70.9	58

[표 3-2]

	-30℃에서의 Qm	-30℃ 내지 50℃에서의 최소 Qm	-30℃ 내지 50℃에서의 최소 d ₉₁ [pmV]	25℃에서의 비저항 [GΩ·cm]
예시적 실시양태 57	707	705	67.5	50
예시적 실시양태 58	598	587	56.4	71
예시적 실시양태 59	713	713	66.7	51
예시적 실시양태 60	565	552	50.5	74
예시적 실시양태 61	739	729	67.3	51
예시적 실시양태 62	728	727	66.8	54
예시적 실시양태 63	763	764	68.1	77
예시적 실시양태 64	758	748	61.4	73
예시적 실시양태 65	513	513	53.0	76
예시적 실시양태 66	790	788	70.3	30
예시적 실시양태 67	496	487	61.6	21
예시적 실시양태 68	521	514	82.4	22
예시적 실시양태 69	527	527	65.3	49
예시적 실시양태 70	589	579	75.1	25
예시적 실시양태 71	627	627	64.0	48
예시적 실시양태 72	738	730	73.9	29
예시적 실시양태 73	734	734	60.6	44
예시적 실시양태 74	791	791	66.3	48
예시적 실시양태 75	797	787	61.9	29
예시적 실시양태 76	799	799	60.1	43
예시적 실시양태 77	492	485	59.6	26
예시적 실시양태 78	578	571	58.6	26
예시적 실시양태 79	847	847	55.7	44
예시적 실시양태 80	819	819	52.0	39
예시적 실시양태 81	793	793	67.9	27
예시적 실시양태 82	764	755	80.6	23
비교예 1	409	400	57.6	55
비교예 2	432	432	39.2	132
비교예 3	515	515	37.0	121
비교예 4	442	432	29.6	53
비교예 5	640	640	24.4	120
비교예 6	321	319	58.4	54
비교예 7	430	430	38.6	130
비교예 8	499	499	37.3	121
비교예 9	442	439	31.7	52
비교예 10	612	612	23.5	119
비교예 11	393	371	32.3	56
비교예 12	430	427	39.2	138
비교예 13	493	493	40.4	133
비교예 14	432	424	39.2	52

[표 3-2]

[표 3-2]

비교예 15	615	615	40.1	129
비교예 16	245	236	72.3	119
비교예 17	722	716	36.6	61
비교예 18	X	X	X	0.6
비교예 19	228	228	71.3	7
비교예 20	699	672	33.8	59
비교예 21	229	213	72.6	57
비교예 22	818	818	20.2	31
비교예 23	635	629	31.2	26
비교예 24	234	234	29.6	26

[0250] [표 4]

	퀴리 온도 Tc [°C]	고온 내구성 시험 전의 최소 d ₃₁ [pm/V]	고온 내구성 시험 후의 최소 d ₃₁ [pm/V]	변화율 [%]
예시적 실시양태 2	102	60.5	56.9	-6.0
예시적 실시양태 5	106	74.1	70.1	-5.4
예시적 실시양태 7	112	73.5	71.1	-3.2
예시적 실시양태 9	116	65.1	63.7	-2.2
예시적 실시양태 21	114	60.1	58.5	-2.6
예시적 실시양태 27	106	72.9	71.0	-2.6
비교예 1	90	57.6	51.6	-10.5
비교예 2	88	39.2	35.0	-10.6
비교예 6	88	58.4	52.0	-11.0
비교예 7	88	38.6	34.5	-10.7
비교예 11	80	32.3	27.5	-14.8
비교예 12	82	39.2	33.3	-15.1

[0251]

[0252]

하기에서 표 3 및 4에서의 결과를 설명할 것이다.

[0253]

x가 0.080 초과인 비교예 2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 15, 및 24에서는, 디바이스 작동 온도 범위에서 |d₃₁|의 최소값이 50 [pm/V] 미만이었고, 이는 예시적 실시양태 1 내지 82의 것보다 작은 것이었다. x가 0.020 이상 및 0.080 이하인 예시적 실시양태 1, 3 내지 11, 13 내지 15, 17 내지 22, 및 24 내지 30에서는, 디바이스 작동 온도 범위에서 Q_m의 최소값이 500 이상이었고, 이는 예시적 실시양태 2, 12, 16, 및 23의 것보다 더 높은 것이었다. 따라서, 예시적 실시양태 1, 3 내지 11, 13 내지 15, 17 내지 22, 및 24 내지 30은 압전 소자에 더욱 적합하다.

[0254]

y가 0.060 초과인 비교예 1, 2, 6, 7, 11, 및 12에서는, 고온 내구성 시험으로 인한 |d₃₁|의 변화율이 -10% 초과였다. 따라서, 비교예 1, 2, 6, 7, 11, 및 12는 예시적 실시양태 2, 5, 7, 9, 21, 및 27보다 더 낮은 고온 내구성을 가졌다. 이는 아마도, 0.060 초과인 y가 낮은 퀴리 온도를 초래하였기 때문일 것이다. y가 0.038 이하인 예시적 실시양태 7, 9, 19, 21, 및 27에서는, 고온 내구성 시험으로 인한 |d₃₁|의 변화율이 -5% 미만이었다. 따라서, 예시적 실시양태 7, 9, 19, 21, 및 27은 예시적 실시양태 2 및 5에 비해 더 높은 고온 내구성을 가졌다. 따라서, 예시적 실시양태 7, 9, 19, 21, 및 27은 압전 소자에 더욱 적합하다.

[0255]

y가 0.013 초과인 비교예 4, 5, 9, 10, 14, 15, 및 24에서는, 디바이스 작동 온도 범위에서 |d₃₁|의 최소값이 50 [pm/V] 미만이었고, 이는 예시적 실시양태 1 내지 82의 것보다 작은 것이었다.

[0256]

x가 0.03 이상 및 0.08 이하이고, y가 0.021 이상 및 0.038 이하인 예시적 실시양태 1, 7 내지 11, 19 내지 22, 및 26 내지 29에서는, Q_m의 최소값이 600 이상이었고, |d₃₁|의 최소값이 60 [pm/V] 이상이였다. 따라서, 예시적 실시양태 1, 7 내지 11, 19 내지 22, 및 26 내지 29는 디바이스 작동 온도 범위에서 특히 높은 기계적 품질 계수 및 압전 상수를 가졌다.

[0257]

z가 0.040 초과인 비교예 16은 400 미만의 Q_m을 가졌고, 이는 예시적 실시양태 1 내지 82에서의 Q_m보다 더 낮은 것이었다. 따라서, 공진 디바이스로서 사용되는 비교예 16에 따른 압전 소자는 더 많은 전력을 소비하였다.

[0258]

a가 0.9860 미만인 비교예 17은 평균 원 상당 직경이 16.35 μ m였고, 이는 예시적 실시양태 1 내지 82에서의 평균 원 상당 직경보다 더 큰 것으로, 이는 비정상적 입자 성장을 나타낸다. 압전 소자의 기계적 강도를 강력 압축 시험기 (오리엔텍 컴파니, 리미티드(Orientec Co., Ltd.))에서 제조된 상표명 텐실론(Tensilon) RTC-1250A)를 사용하여 3점 굽힘 시험으로 측정하였다. 비교예 17에 따른 압전 소자는 20 MPa의 기계적 강도를 가졌고, 이는 예시적 실시양태 1 내지 82에 따른 압전 소자의 기계적 강도 (40 MPa 이상)보다 훨씬 더 낮은 것이었다.

- [0259] a가 1.0200 초과인 비교예 18은, 예시적 실시양태 1 내지 82에 비해 과도하게 더 낮은 입자 성장 및 더 낮은 상대 밀도를 가졌다. 따라서, 비교예 18에 따른 압전 소자는 낮은 비저항을 가졌고, 충분한 분극 처리가 행해지지 않았다.
- [0260] Mn 함량이 0.040 미만인 비교예 19는 400 미만의 최소 Q_m 을 가졌고, 이는 예시적 실시양태 1 내지 82에서의 최소 Q_m 보다 더 낮은 것이었다. 따라서, 공진 디바이스로서 사용되는 비교예 19에 따른 압전 소자는 더 많은 전력을 소비하였다.
- [0261] Mn 함량이 0.400 중량부 초과인 비교예 20에서는, $|d_{31}|$ 의 최소값이 50 [pm/V] 미만이었었고, 이는 예시적 실시양태 1 내지 82에서의 것보다 더 낮은 것이었다.
- [0262] Bi 함량이 0.042 중량부 미만인 (비교예 24는 Bi를 함유하지 않음) 비교예 21 및 24에서는, -30°C 에서의 Q_m 이 400 μC 미만이었었고, 이는 예시적 실시양태 1 내지 82에서의 것보다 더 낮은 것이었다. 따라서, -30°C 에서 공진 디바이스로서 사용되는 비교예 21 및 24에 따른 압전 소자는 더 많은 전력을 소비하였다.
- [0263] Bi 함량이 0.850 중량부 초과인 비교예 22에서는, $|d_{31}|$ 의 최소값이 50 [pm/V] 미만이었었고, 이는 예시적 실시양태 1 내지 82에서의 것보다 더 낮은 것이었다. Bi 함량이 0.48 중량부 이하인 예시적 실시양태 39 내지 44에서는, $|d_{31}|$ 의 최소값이 60 [pm/V] 이상이었고, 이는 Bi 함량이 0.48 중량부 초과인 예시적 실시양태 45 및 46에서보다 더 높은 것이었다. 따라서, 예시적 실시양태 39 내지 44는 압전 소자에 더욱 적합하다.
- [0264] Li 함량이 0.028 중량부 초과인 비교예 23에서는, $|d_{31}|$ 의 최소값이 50 [pm/V] 미만이었었고, 이는 예시적 실시양태 1 내지 82에서의 것보다 더 낮은 것이었다.
- [0265] 제3 부성분을 함유하는 예시적 실시양태 1 내지 30 및 32 내지 65는 $50 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 비저항을 가졌고, 이는 제3 부성분을 함유하지 않는 실시예 66 내지 82에서의 비저항보다 더 높은 것이었다. 따라서, 예시적 실시양태 1 내지 30 및 32 내지 65는 압전 소자에 더욱 적합하다.
- [0266] z가 0인 예시적 실시양태 14, 79, 및 80은 800 이상의 Q_m 을 가졌고, 이는 z가 0 초과인 예시적 실시양태 16 내지 30, 47 내지 50, 53 내지 56, 81, 및 82에서의 Q_m 보다 더 높은 것이었다. 따라서, 예시적 실시양태 14, 79, 및 80은 작동 전력 절감 면에서 압전 소자에 더욱 적합하다.
- [0267] 이들 결과는, 본 발명의 실시양태에 따른 Sn 및 Bi를 함유하는 압전 재료가, 디바이스 작동 온도 범위 (-30°C 내지 50°C)에서, 고온 영역에서 높은 압전 상수 및 저온 영역에서 높은 기계적 품질 계수를 갖는다는 것을 보여준다.
- [0268] 적층 압전 소자의 제조 및 평가
- [0269] 본 발명의 실시양태에 따른 적층 압전 소자를 제조하였다.
- [0270] 예시적 실시양태 83
- [0271] $x = 0.036$, $y = 0.033$, $z = 0$, 및 $a = 1.0020$ 인 화학식 1 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 으로 표시되는 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 원료를 하기에 기재되는 바와 같이 칭량하였다.
- [0272] 주성분 원료로서, 99.99% 이상의 순도를 갖는 탄산바륨, 99.99% 이상의 순도를 갖는 탄산칼슘, 99.99% 이상의 순도를 갖는 산화티타늄, 및 99.99% 이상의 순도를 갖는 산화주석을, Ba, Ca, Ti, 및 Sn이 조성 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 을 만족하도록 칭량하였다.
- [0273] 제2 부성분 Bi 함량이 조성 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 100 중량부 당 금속 환산으로 0.280 중량부가 되도록 산화비스무트를 칭량하였다.
- [0274] 제1 부성분 Mn 함량이 조성 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 100 중량부 당 금속 환산으로 0.150 중량부가 되도록 이산화망가니즈를 칭량하였다.
- [0275] 제3 부성분 Si의 양이 조성 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 100 중량부 당 금속 환산으로 0.033 중량부가 되도록 이산화규소를 칭량하였다. 제3 부성분 B의 양이 조성 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 100 중량부 당 금

속 환산으로 0.017 중량부가 되도록 산화붕소를 칭량하였다.

- [0276] 칭량 분말을 PVB와 혼합하고, 닥터 블레이드 방법을 이용하여 50 μm 의 두께를 갖는 그린 시트로 성형하였다.
- [0277] 내부 전극을 위한 도전 페이스트를 그린 시트에 적용하였다. 도전 페이스트는 70% Ag-30% Pd 합금 (Ag/Pd = 2.33) 페이스트였다. 도전 페이스트가 적용된 9개의 그린 시트를 적층시키고, 1200°C에서 4시간 동안 베이킹하여 소결체를 형성시켰다.
- [0278] 이렇게 제조된 소결체의 압전 재료의 조성을 ICP 발광 분광 분석을 이용하여 분석하였다. 그 결과, 화학식 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 으로 표시되는 금속 산화물이 주성분이고, Mn 함량이 주성분 100 중량부 당 0.150 중량부이고, Bi 함량이 주성분 100 중량부 당 0.280 중량부인 것으로 나타났다. Ba, Ca, Ti, Sn, Mn, Bi, Si, 및 B의 칭량 조성은 소결 후의 조성과 동일하였다.
- [0279] 소결체를 10 mm x 2.5 mm 조각으로 절단하였다. 조각의 측면을 연마시켰다. 내부 전극의 교호 연결을 위해 한 쌍의 외부 전극 (제1 전극 및 제2 전극)을 Au 스퍼터링 방법에 의해 형성시켰다. 따라서, 도 2의 (b)에 나타난 적층 압전 소자를 제조하였다.
- [0280] 적층 압전 소자는 9개의 압전 재료 층 및 8개의 내부 전극을 포함하였다. 적층 압전 소자의 내부 전극 관찰에서는, 전극 재료 Ag-Pd 층 및 압전 재료 층이 아래 위로 교호 적층된 것으로 나타났다.
- [0281] 압전 특성 평가 전에, 시료를 분극 처리하였다. 더욱 특히, 시료를 핫 플레이트 상에서 100°C 내지 150°C 범위의 온도로 가열하였다. 30분 동안 제1 전극과 제2 전극 사이에 1.4 kV/cm의 전압을 인가하고, 전압을 유지시키며 시료를 실온으로 냉각시켰다.
- [0282] 적층 압전 소자는 예시적 실시양태 1에 따른 세라믹과 실질적으로 동일한 절연성 및 압전 특성을 가졌다.
- [0283] Ni 또는 Cu를 내부 전극에 사용한 것, 또한 저산소 분위기에서 소결을 수행한 것을 제외하고는 동일한 방식으로 제조된 적층 압전 소자 또한 실질적으로 동일한 압전 특성을 가졌다.
- [0284] 예시적 실시양태 84
- [0285] 99.99% 이상의 순도를 갖는 티타늄산바륨, 99.99% 이상의 순도를 갖는 티타늄산칼슘, 및 99.99% 이상의 순도를 갖는 주석산칼슘을 주성분의 원료로서 사용한 것을 제외하고는, 예시적 실시양태 83에서와 동일한 방식으로 적층 압전 소자를 제조하였다. B 자리의 Ti 및 Sn의 몰수에 대한 A 자리의 Ba 및 Ca의 몰수의 비율을 나타내는 값 a를 옥살산바륨 및 옥살산칼슘을 사용하여 조정하였다.
- [0286] 적층 압전 소자의 제조 동안 제조된 소결체의 압전 재료의 조성을 ICP 발광 분광 분석을 이용하여 분석하였다. 그 결과, 주성분이 화학식 $(\text{Ba}_{0.964}\text{Ca}_{0.036})_{1.0020}(\text{Ti}_{0.967}\text{Sn}_{0.033})\text{O}_3$ 으로 표시되는 금속 산화물이고, Mn 함량이 주성분 100 중량부 당 0.15 중량부이고, Bi 함량이 주성분 100 중량부 당 0.28 중량부인 것으로 나타났다. Ba, Ca, Ti, Sn, Mn, Bi, Si, 및 B의 칭량 조성은 소결 후의 조성과 동일하였다.
- [0287] 적층 압전 소자는 9개의 압전 재료 층 및 8개의 내부 전극을 포함하였다. 적층 압전 소자의 압전 특성 평가에서는, 적층 압전 소자가 만족스러운 절연성 및 예시적 실시양태 83에 비해 5% 이상만큼 더 우수한 압전 특성을 갖는 것으로 나타났다. 이는 아마도, 원료로서의 페로브스카이트형 금속 산화물의 사용이 입자 성장을 촉진시키고, 압전 재료 층의 밀도를 증가시켰기 때문일 것이다.
- [0288] 비교예 25
- [0289] 예시적 실시양태 83에서와 동일한 방식으로 적층 압전 소자를 제조하였다. 적층 압전 소자는 비교예 16과 동일한 조성을 가졌다. 베이킹 온도는 1300°C였다. 내부 전극은 95% Ag-5% Pd 합금 (Ag/Pd = 19)으로 형성되었다. 주사형 전자 현미경으로 내부 전극을 관찰하였다. 관찰에서는, 내부 전극이 용융되고, 섬으로서 배치되어 있는 것으로 나타났다. 따라서, 내부 전극이 도전성이 아니었기 때문에, 적층 압전 소자가 분극되지 않았다. 따라서, 압전 특성을 평가할 수 없었다.
- [0290] 비교예 26
- [0291] 내부 전극이 5% Ag-95% Pd 합금 (Ag/Pd = 0.05)으로 형성된 것을 제외하고는, 비교예 25에서와 동일한 방식으로 적층 압전 소자를 제조하였다. 주사형 전자 현미경으로 내부 전극을 관찰하였다. 관찰에서는, 전극 재료 Ag-Pd의 소결이 불충분한 것으로 나타났다. 따라서, 내부 전극이 도전성이 아니었기 때에, 적층 압전 소자가 분극

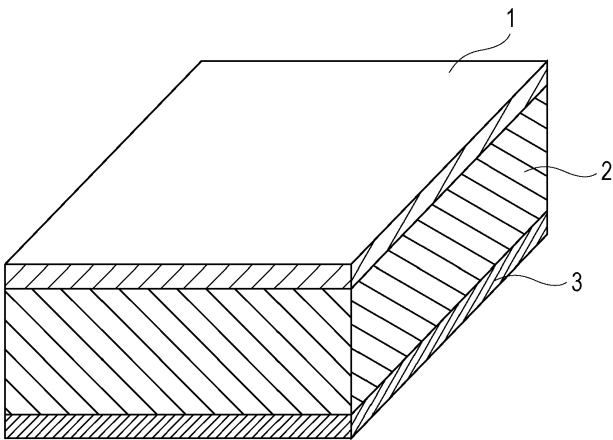
되지 않았다. 따라서, 압전 특성을 평가할 수 없었다.

- [0292] 예시적 실시양태 85
- [0293] 예시적 실시양태 1에 따른 압전 재료를 사용하여 제조된 압전 소자를 사용하여 도 3의 (a) 및 (b)에 나타난 액체 토출 헤드를 제조하였다. 전기 신호 입력에 따라 잉크가 토출되었다. 0℃의 항온조에서 비-수성 잉크를 사용하여 액체 토출 헤드를 작동시키는 경우, 잉크가 실온에서의 토출에 비해 더 낮은 전압으로 실온에서의 토출과 실질적으로 동일한 효율로 토출되었다.
- [0294] 예시적 실시양태 86
- [0295] 예시적 실시양태 85에 따른 액체 토출 헤드를 사용하여 도 4에 나타난 액체 토출 장치를 제조하였다. 전기 신호 입력에 따라 토출된 잉크가 피전사체 상에 나타났다. 0℃의 항온조에서 비-수성 잉크를 사용하여 액체 토출 장치를 작동시키는 경우, 잉크가 실온에서의 토출에 비해 더 낮은 전압으로 실온에서의 토출과 실질적으로 동일한 효율로 피전사체 상에 토출되었다.
- [0296] 예시적 실시양태 87
- [0297] 예시적 실시양태 1에 따른 압전 재료를 사용하여 제조된 압전 소자를 사용하여 도 6의 (a)에 나타난 초음파 모터를 제조하였다. 교번 전압 인가에 따라 초음파 모터가 회전하였다.
- [0298] 초음파 모터는 -30℃의 항온조에서 실온에서의 작동에 비해 더 높은 효율로 회전하였다.
- [0299] 비교예 27
- [0300] 비교예 24에 따른 압전 재료를 사용하여 제조된 압전 소자를 사용하여 도 6의 (a)에 나타난 초음파 모터를 제조하였다. 교번 전압 인가에 따라 실온에서 초음파 모터가 회전하였다. 그러나, -30℃의 항온조에서는 인가 전압을 증가시켜도 초음파 모터가 회전하지 않았고, 단지 소비 전력이 증가하였다.
- [0301] 예시적 실시양태 88
- [0302] 예시적 실시양태 87에 따른 초음파 모터를 사용하여 도 7의 (a) 및 (b)에 나타난 광학 장치를 제조하였다. 교번 전압 인가에 따라 광학 장치가 자동 초점조절을 수행하였다. 광학 장치는 실온에서와 동일한 방식으로 -30℃의 항온조에서 자동 초점조절을 수행하였다.
- [0303] 예시적 실시양태 89
- [0304] 예시적 실시양태 1에 따른 압전 재료를 사용하여 제조된 압전 소자를 사용하여 도 9의 (a) 및 (b)에 나타난 제진 디바이스를 제조하였다. 플라스틱 비드를 산포시킨 후, 교번 전압 인가에 따라 제진 디바이스는 플라스틱 비드를 효율적으로 제거하였다. -30℃의 항온조에서의 제진 디바이스의 제진 효율은 실온에서의 것보다 더 높았다.
- [0305] 예시적 실시양태 90
- [0306] 예시적 실시양태 89에 따른 제진 디바이스를 사용하여 도 12에 나타난 활상 장치를 제조하였다. 활상 유닛의 표면 상의 먼지가 만족스럽게 제거되었고, 먼지 결함이 없는 화상이 얻어졌다. -30℃의 항온조에서 활상 장치를 사용하여 얻은 화상은 실온에서 얻은 화상과 실질적으로 동일하였다.
- [0307] 예시적 실시양태 91
- [0308] 예시적 실시양태 1에 따른 압전 소자를 사용하여 도 14에 나타난 전자 기기를 제조하였다. 교번 전압 인가에 따라 전자 기기의 스피커가 작동하였다. 전자 기기의 스피커는 -30℃의 항온조에서 실온에서와 동일한 방식으로 작동하였다.
- [0309] 예시적 실시양태 92
- [0310] 예시적 실시양태 83에 따른 적층 압전 소자를 사용하여 도 3의 (a) 및 (b)에 나타난 액체 토출 헤드를 제조하였다. 전기 신호 입력에 따라 잉크가 토출되었다. 0℃의 항온조에서 비-수성 잉크를 사용하여 액체 토출 헤드를 작동시키는 경우, 잉크가 실온에서의 토출에 비해 더 낮은 전압으로 실온에서의 토출과 실질적으로 동일한 효율로 토출되었다.
- [0311] 예시적 실시양태 93

- [0312] 예시적 실시양태 92에 따른 액체 토출 헤드를 사용하여 도 4에 나타난 액체 토출 장치를 제조하였다. 전기 신호 입력에 따라 토출된 잉크가 피전사체 상에 나타났다. 0℃의 항온조에서 비-수성 잉크를 사용하여 액체 토출 장치를 작동시키는 경우, 잉크가 실온에서의 토출에 비해 더 낮은 전압으로 실온에서의 토출과 실질적으로 동일한 효율로 피전사체 상에 토출되었다.
- [0313] 예시적 실시양태 94
- [0314] 예시적 실시양태 83에 따른 적층 압전 소자를 사용하여 도 6의 (b)에 나타난 초음파 모터를 제조하였다. 교번 전압 인가에 따라 초음파 모터가 회전하였다. 초음파 모터는 -30℃의 항온조에서 실온에서의 작동에 비해 더 높은 효율로 회전하였다.
- [0315] 예시적 실시양태 95
- [0316] 예시적 실시양태 94에 따른 초음파 모터를 사용하여 도 7의 (a) 및 (b)에 나타난 광학 장치를 제조하였다. 교번 전압 인가에 따라 광학 장치가 자동 초점조절을 수행하였다. 광학 장치는 실온에서와 동일한 방식으로 -30℃의 항온조에서 자동 초점조절을 수행하였다.
- [0317] 예시적 실시양태 96
- [0318] 예시적 실시양태 83에 따른 적층 압전 소자를 사용하여 도 9의 (a) 및 (b)에 나타난 제진 디바이스를 제조하였다. 플라스틱 비드를 산포시킨 후, 교번 전압 인가에 따라 제진 디바이스는 플라스틱 비드를 효율적으로 제거하였다. -30℃의 항온조에서의 제진 디바이스의 제진 효율은 실온에서의 것보다 더 높았다.
- [0319] 예시적 실시양태 97
- [0320] 예시적 실시양태 96에 따른 제진 디바이스를 사용하여 도 12에 나타난 활상 장치를 제조하였다. 활상 유닛의 표면 상의 먼지가 만족스럽게 제거되었고, 먼지 결함이 없는 화상이 얻어졌다. -30℃의 항온조에서 활상 장치를 사용하여 얻은 화상은 실온에서 얻은 화상과 실질적으로 동일하였다.
- [0321] 예시적 실시양태 98
- [0322] 예시적 실시양태 83에 따른 압전 소자를 사용하여 도 14에 나타난 전자 기기를 제조하였다. 교번 전압 인가에 따라 전자 기기의 스피커가 작동하였다. 전자 기기의 스피커는 -30℃의 항온조에서 실온에서와 동일한 방식으로 작동하였다.
- [0323] 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는 디바이스 작동 온도 범위 (-30℃ 내지 50℃)에서 높은 압전 상수 및 높은 기계적 품질 계수를 갖는다. 압전 재료는 납을 함유하지 않고, 환경에 대한 부하를 감소시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시양태에 따른 압전 재료는, 다량의 압전 재료를 사용하여 제조되는 장치, 예컨대 액체 토출 헤드, 초음파 모터, 및 제진 디바이스에 문제 없이 사용될 수 있다.
- [0324] 본 발명을 예시적 실시양태를 참조로 하여 설명하였지만, 본 발명이 개시된 예시적 실시양태로 제한되지 않음을 이해하여야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 모든 이러한 변형 및 등가 구조 및 기능을 포함하도록 가장 광범위한 해석에 따라야 한다.

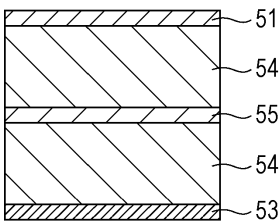
도면

도면1

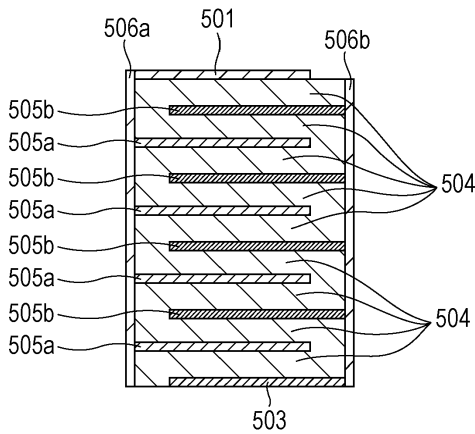


도면2

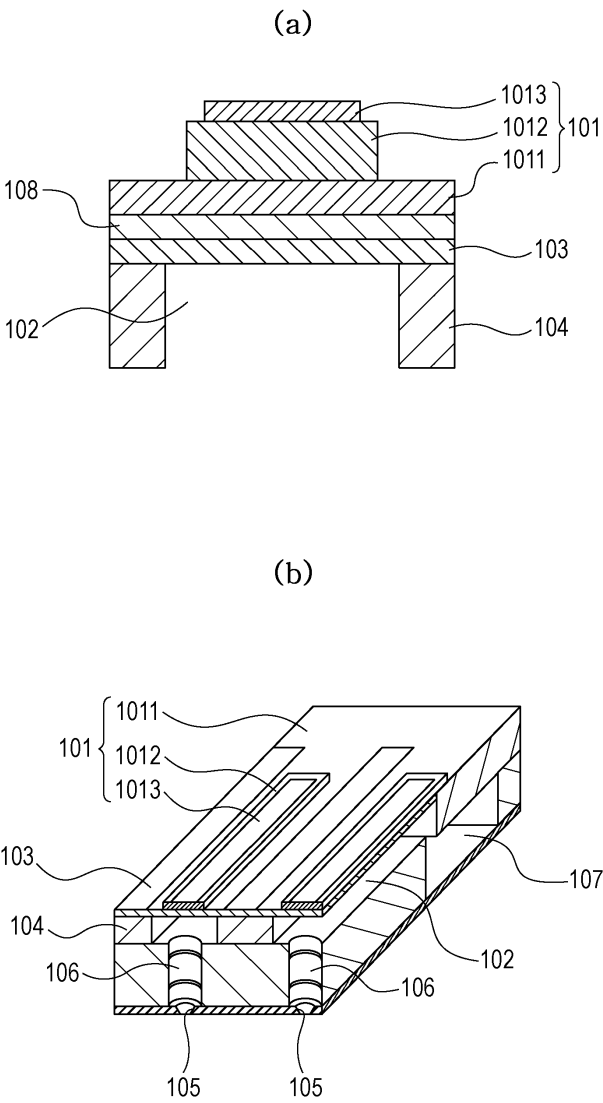
(a)



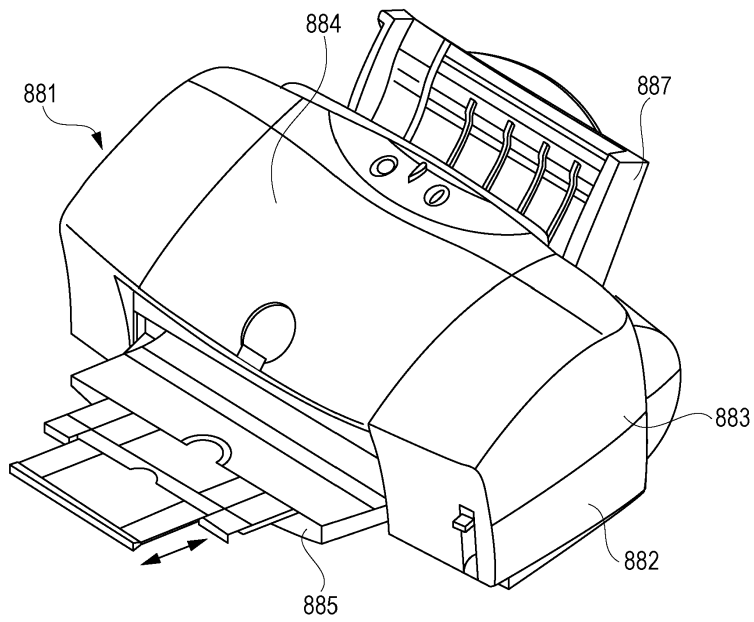
(b)



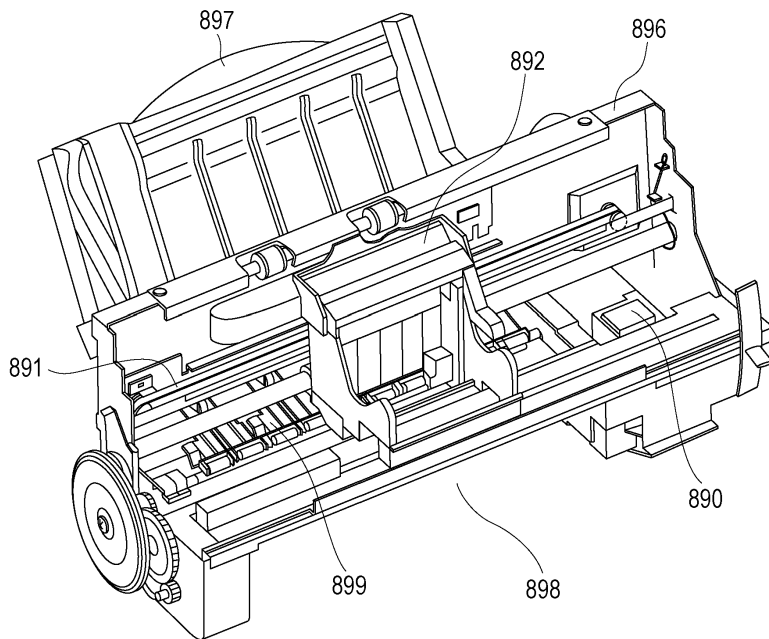
도면3



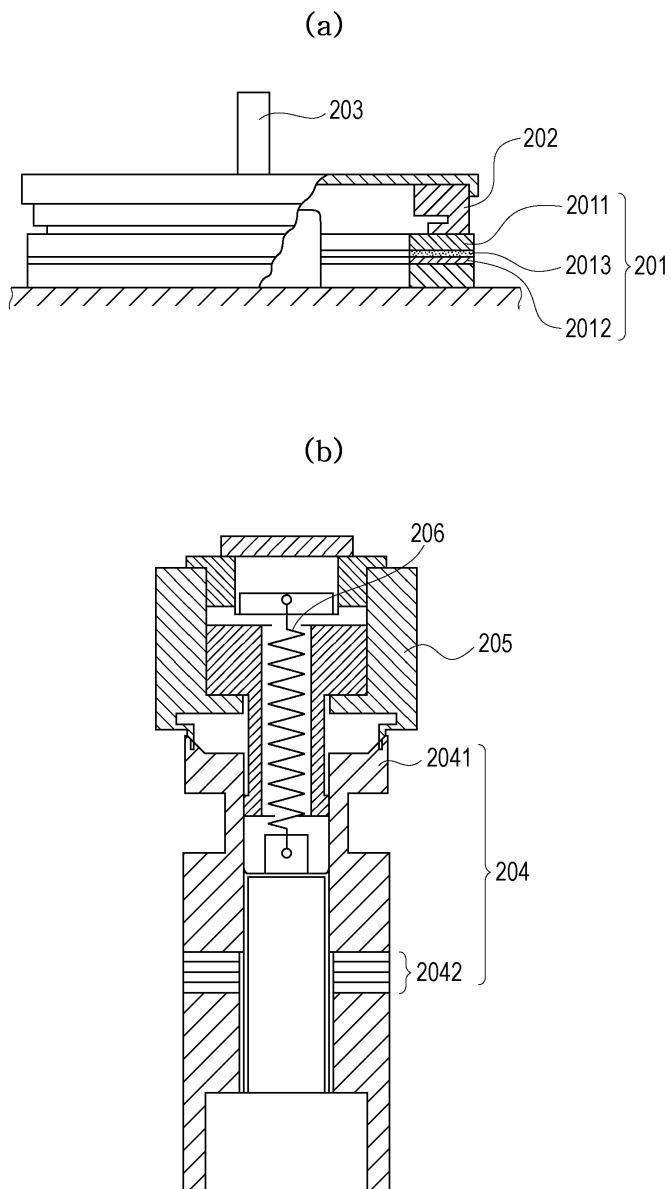
도면4



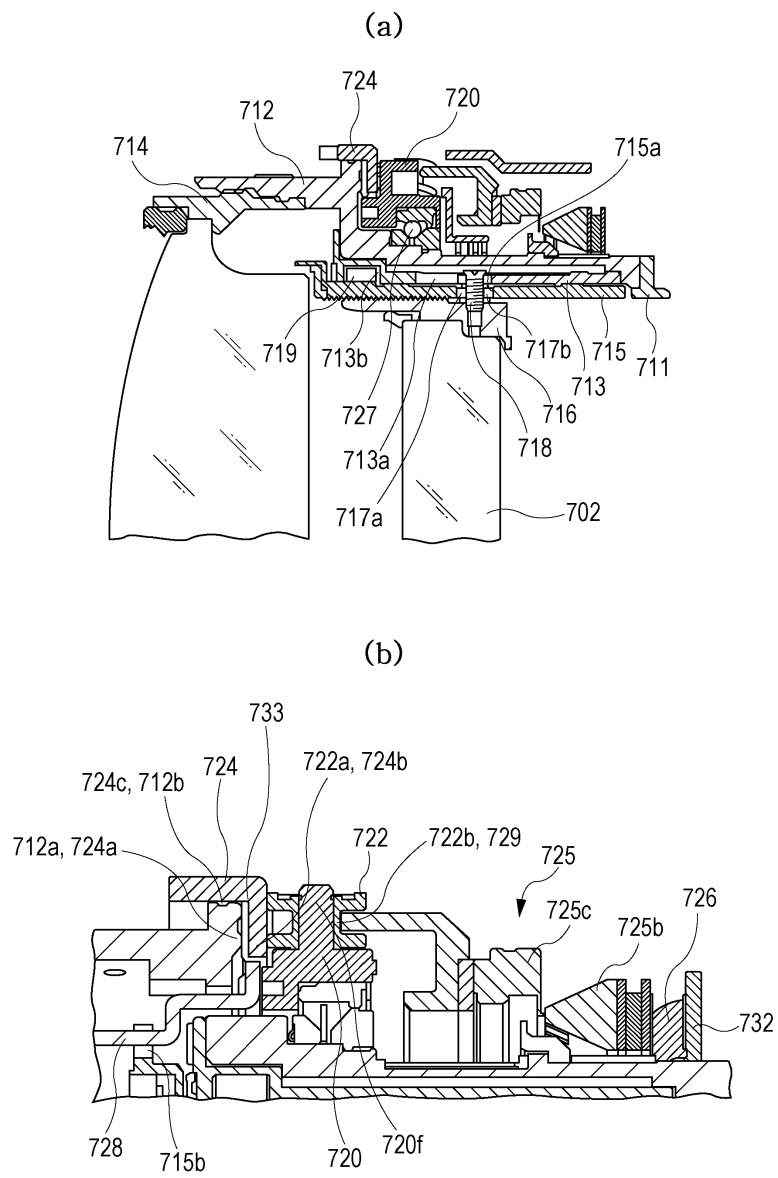
도면5



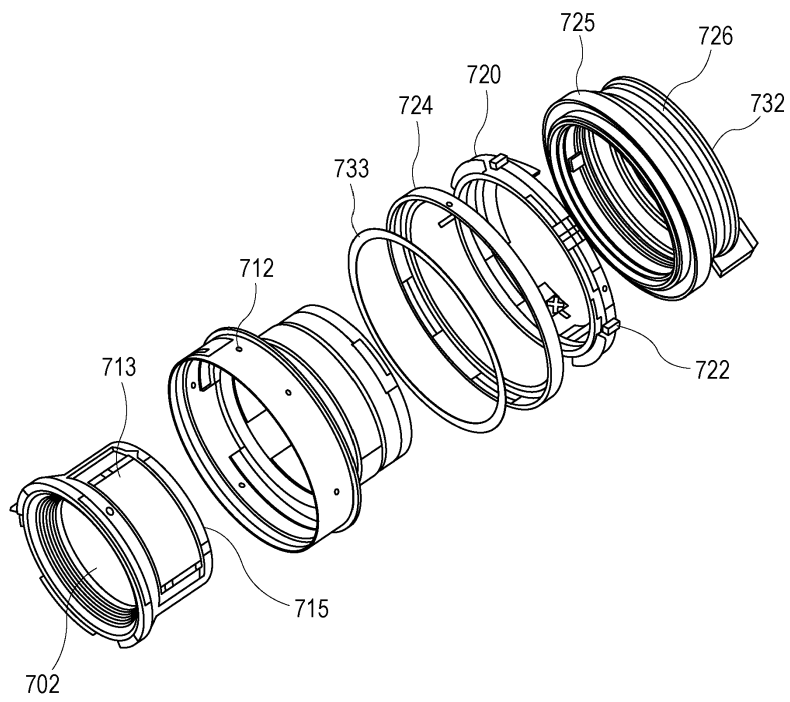
도면6



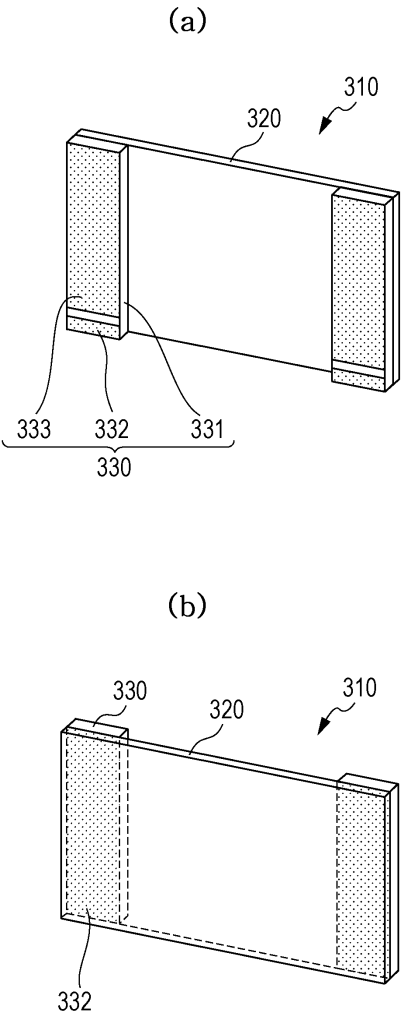
도면7



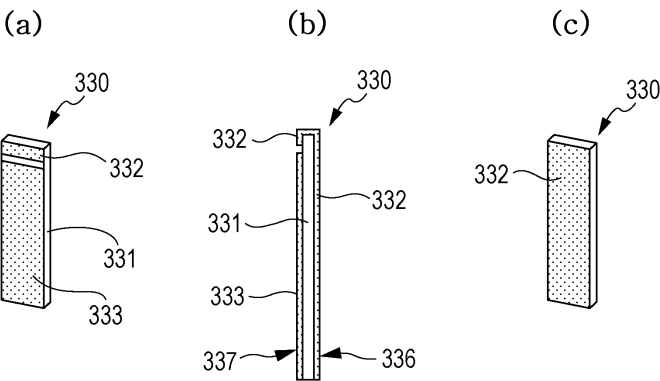
도면8



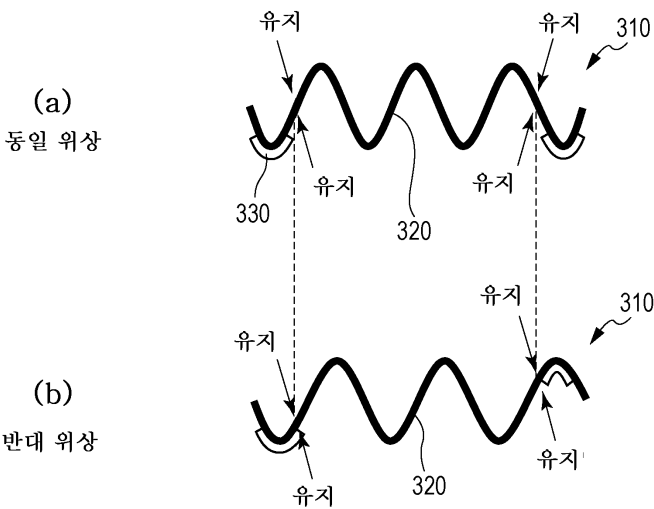
도면9



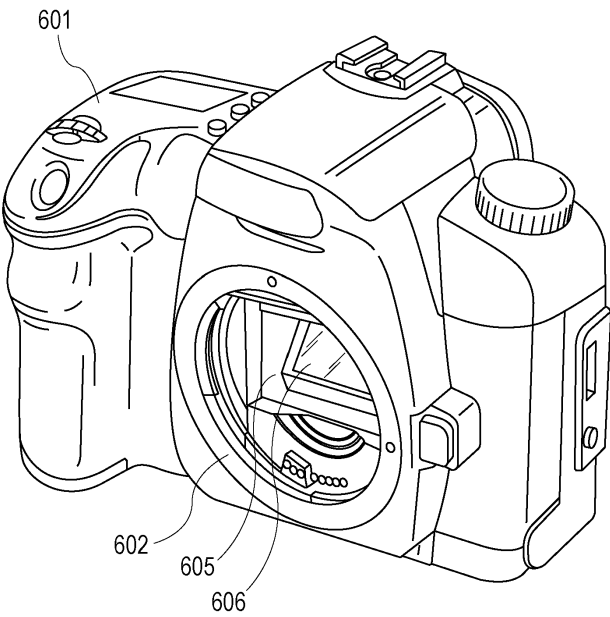
도면10



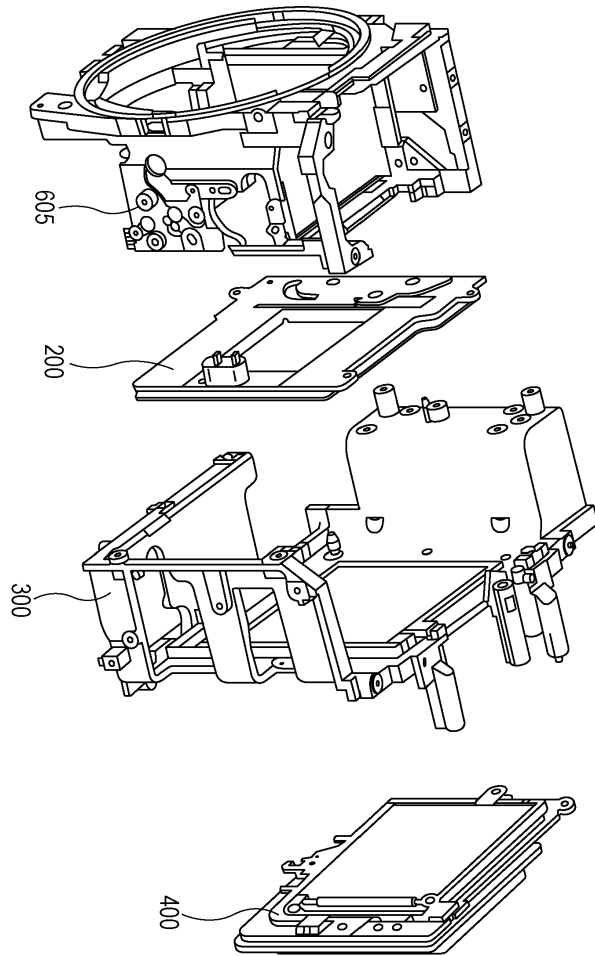
도면11



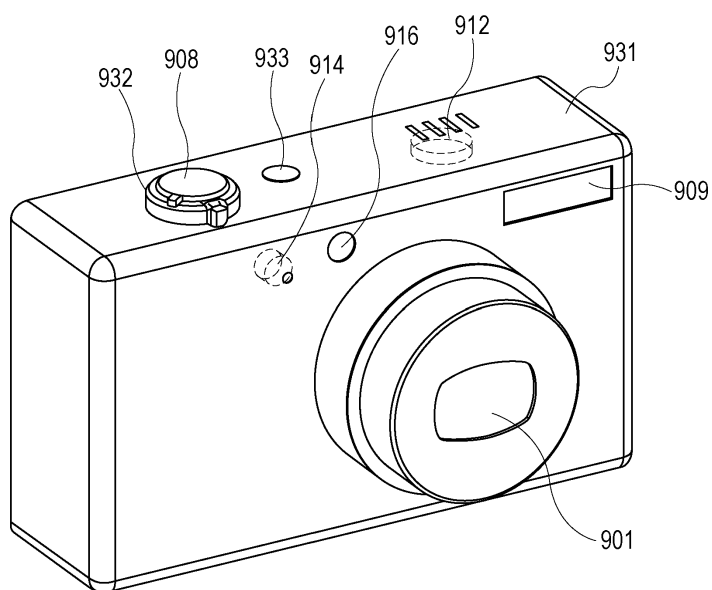
도면12



도면13

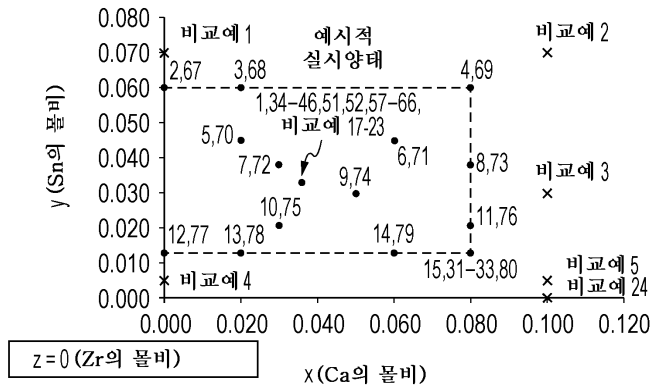


도면14

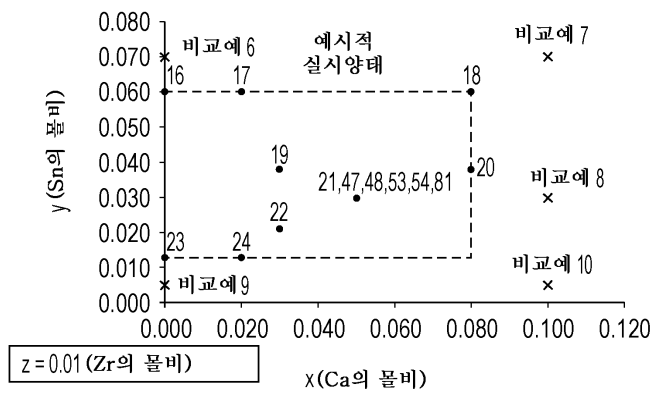


도면15

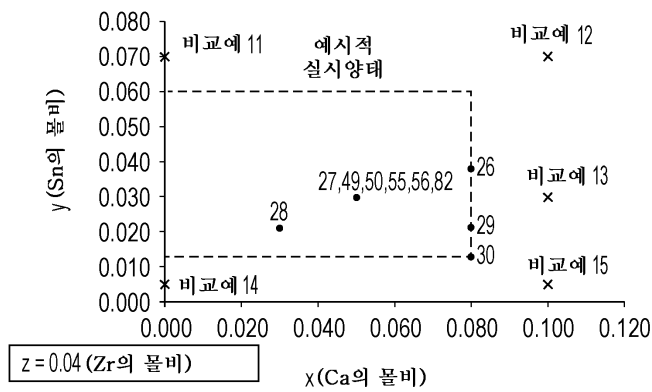
(a)



(b)



(c)



도면16

