



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월31일
(11) 등록번호 10-1671134
(24) 등록일자 2016년10월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) B06B 1/06 (2006.01)
B41J 2/14 (2006.01) C04B 35/495 (2006.01)
G02B 27/00 (2006.01) H01L 41/083 (2006.01)
H01L 41/273 (2013.01) H02N 2/00 (2006.01)
H04N 5/217 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 41/187 (2013.01)
B06B 1/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7006975
- (22) 출원일자(국제) 2013년08월21일
심사청구일자 2015년03월19일
- (85) 번역문제출일자 2015년03월19일
- (65) 공개번호 10-2015-0046190
- (43) 공개일자 2015년04월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/072928
- (87) 국제공개번호 WO 2014/034693
국제공개일자 2014년03월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2012-186595 2012년08월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2011171359 A*
KR1020020090895 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
- (72) 발명자
와타나베 다카유키
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
무라카미 슌스케
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
우에다 미키
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
- (74) 대리인
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 노영철

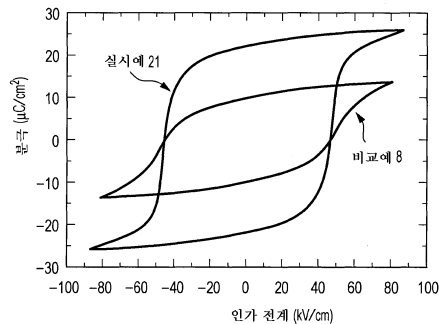
(54) 발명의 명칭 **압전 재료, 압전 소자 및 전자 기기**

(57) 요약

본 발명은, 납과 칼륨을 포함하지 않고, 상대 밀도가 높고, 쿨리 온도가 높으며, 기계적 품질 계수가 높고, 압전 성이 양호한 압전 재료를 제공한다. 압전 재료는, 하기 화학식 1에 의해 표현되는 금속 산화물 1mol에 대하여, Cu를 0.04mol% 이상 2.00mol% 이하 포함한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도15



[화학식 1]

$((\text{Na}_{1-z}\text{Li}_z)_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (화학식에서, $0.70 \leq x \leq 0.99$, $0.75 \leq y \leq 0.99$, $0 < z < 0.15$)

(52) CPC특허분류

B41J 2/14 (2013.01)
C04B 35/495 (2013.01)
G02B 27/00 (2013.01)
H01L 41/083 (2013.01)
H01L 41/273 (2013.01)
H02N 2/00 (2013.01)
H04N 5/217 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1에 의해 표현되는 금속 산화물; 및

상기 금속 산화물 1mol에 대하여, 0.04mol% 이상 2.00mol% 이하의 Cu를 포함하는 압전 재료로서,

상기 압전 재료는 납과 칼륨을 포함하지 않고,

하기 화학식 1에서 $x < y$ 가 유효한 압전 재료.

[화학식 1]

$((\text{Na}_{1-z}\text{Li}_z)_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (화학식에서, $0.70 \leq x \leq 0.99$, $0.75 \leq y \leq 0.99$, $0 < z < 0.15$)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 $0.75 \leq y \leq 0.89$ 가 유효한 압전 재료.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1 전극,

압전 재료부 및

제2 전극을 포함하는 압전 소자로서,

상기 압전 재료부를 구성하는 압전 재료가 제1항에 따른 압전 재료인 압전 소자.

청구항 5

압전 재료층과, 내부 전극을 포함하는 전극이 교대로 적층된 적층 압전 소자로서,

상기 압전 재료층을 구성하는 압전 재료가 제1항에 따른 압전 재료인 적층 압전 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 내부 전극이 Ag 및 Pd를 포함하고,

상기 Pd의 함유 중량(M2)에 대한 상기 Ag의 함유 중량(M1)의 중량비 $M1/M2$ 가 $1.5 \leq M1/M2 \leq 9.0$ 를 충족하는 적층 압전 소자.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 내부 전극이 Ni 및 Cu 중 1종 이상을 포함하는 적층 압전 소자.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 적층 압전 소자의 제조 방법으로서,

적어도 Na, Li, Ba, Nb, Ti 및 Cu를 포함하는 금속 화합물을 분산시켜서 슬러리를 생성하는 공정 (A)와,

상기 슬러리로부터 성형체(compact)를 생성하는 공정 (B)와,
 상기 성형체에 전극을 형성하는 공정 (C)와,
 상기 금속 화합물을 포함하는 성형체와 상기 전극을 교대로 적층하여 형성된 성형체를 소결하여 적층 압전 소자를 생성하는 공정 (D)를 포함하고,
 상기 공정 (D)에서의 소결 온도가 1200℃ 이하인 적층 압전 소자의 제조 방법.

청구항 9

제4항에 따른 압전 소자 또는 제5항에 따른 적층 압전 소자가 포함되는 진동부가 구비되는 액실과,
 상기 액실과 연통하는 토출구를 포함하는 액체 토출 헤드.

청구항 10

기록 매체 반송부와,
 제9항에 따른 액체 토출 헤드를 포함하는 액체 토출 장치.

청구항 11

제4항에 따른 압전 소자 또는 제5항에 따른 적층 압전 소자가 포함되는 진동체와,
 상기 진동체와 접촉하는 이동체를 포함하는 초음파 모터.

청구항 12

제11항에 따른 초음파 모터를 구동부에 포함하는 광학 장치.

청구항 13

제4항에 따른 압전 소자 또는 제5항에 따른 적층 압전 소자가 진동판에 포함되는 진동체를 포함하는 진동 장치.

청구항 14

제13항에 따른 진동 장치를 진동부에 포함하는 먼지 제거 장치.

청구항 15

제14항에 따른 먼지 제거 장치와,
 활상 소자 유닛을 포함하는 활상 장치로서,
 상기 먼지 제거 장치의 진동판이 상기 활상 소자 유닛의 수광면 측에 설치되는 활상 장치.

청구항 16

제4항에 따른 압전 소자 또는 제5항에 따른 적층 압전 소자가 구비되는 압전 음향 부품을 포함하는 전자 기기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압전 재료에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 납을 함유하지 않는 압전 재료에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 압전 재료를 사용한 압전 소자, 적층 압전 소자, 적층 압전 소자의 제조 방법, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 기기, 진동 장치, 먼지 제거 장치, 활상 장치 및 전자 기기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 납을 함유하는 티타늄산지르콘산납은 대표적인 압전 재료이며, 예를 들어 액추에이터, 발진자, 센서 및 필터 등의 다양한 압전 장치에서 사용되고 있다. 그러나, 폐기된 압전 재료 내의 납 성분이 토양에 녹아서, 생태계에 해를 미칠 가능성이 있다. 따라서, 비납 압전 장치를 생산하기 위해서, 비납 압전 재료의 연구 개발이 활발히

행해지고 있다.

- [0003] 현재, 널리 연구되고 있는 대표적인 비납 압전 재료는, 니오브산칼륨을 포함하는 압전 재료이다. 그러나, 칼륨을 포함하는 압전 재료를 합성할 때, 원료(예를 들어, 탄산칼륨) 분말의 흡습성이 높아, 미리 정해진 몰비로 정확하게 원료 분말을 칭량하는 것이 곤란하다. 니오브산칼륨(KNbO₃)을 함유하는 압전 재료는 조해성이 있고, 니오브산칼륨을 함유하는 압전 세라믹의 압전성이 경시적으로 열화할 수도 있다. 또한, 니오브산칼륨을 함유하는 압전 재료로부터 상대 밀도가 높은 세라믹이 용이하게 얻어지기 어렵다는 문제가 있다.
- [0004] 비특허문헌 1에서는, (1-x)(0.1BaTiO₃-0.9NaNbO₃)-xLiNbO₃(0≤x≤0.125)에 의해 표현되는 재료를 개시하고 있다. 0.1BaTiO₃-0.9NaNbO₃가 LiNbO₃으로 고용하게 함으로써 큐리 온도가 증가한다. 큐리 온도는, x=0.01, 0.02에서, 각각 526K(253℃), 531K(258℃)이다. 그러나, LiNbO₃의 양이 1% 이상인 경우, 고밀도의 시료가 얻어지지 않는다는 과제가 있었다. 또한, LiNbO₃의 양이 증가하면, 자발 분극의 크기와 압전 정수 d₃₁의 크기가 모두 저하된다는 과제가 있다.
- [0005] 비특허문헌 2에서는, 0.9NaNbO₃-0.1BaTiO₃에 대하여 0.3mol%까지 CuO를 첨가하면, 소결체의 상대 밀도가 증가하고, 공극이 감소하고, 압전 정수(d₃₃), 전기 기계 결합 계수(k_p), 기계적 품질 계수(Q_m)가 증가하고, 유전 정접(tan δ)이 저하되는 것이 개시되고 있다. 그러나, CuO의 첨가량이 0.4mol% 이상이면, 불순물 상이 발생하기 때문에, 소결체의 상대 밀도, d₃₃, k_p 및 Q_m이 저하된다는 과제가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) F. Benabdallah 등의 "Solid State Sciences", 제14권, 1333 페이지 내지 1337 페이지 (2012년)
- (비특허문헌 0002) K. Zhu 등의 "Journal of the Chinese Ceramic Society", 제38권, 1031 페이지 내지 1035 페이지(2010년)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 종래의 기술에 따르면, NaNbO₃, BaTiO₃ 및 LiNbO₃의 고용체는 불순물 상이 용이하게 발생하고, 밀도가 낮고, 압전 정수 및 기계적 품질 계수가 낮다는 과제가 있다.
- [0008] 본 발명은, 납과 칼륨을 포함하지 않고, 밀도가 높고, 큐리 온도가 높고, 기계적 품질 계수가 높고, 압전성이 양호한 압전 재료를 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 압전 재료를 사용한 압전 소자, 적층 압전 소자, 적층 압전 소자의 제조 방법, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 기기, 진동 장치, 먼지 제거 장치, 촬상 장치 및 전자 기기를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는, 하기 화학식 1에 의해 표현되는 금속 산화물 1mol에 대하여, Cu를 0.04mol% 이상 2.00mol% 이하 포함한다.
- [0010] [화학식 1]
- [0011] ((Na_{1-z}Li_z)_xBa_{1-y})(Nb_yTi_{1-y})O₃ (화학식에서, 0.70≤x≤0.99, 0.75≤y≤0.99, 0<z<0.15)
- [0012] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자는 제1 전극, 압전 재료 및 제2 전극을 포함하고, 상기 압전 재료가 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료인 압전 소자이다.
- [0013] 본 발명의 추가적인 특징은 첨부 도면을 참조하여 예시적인 실시 형태의 설명으로부터 명확해 질 것이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 측면에 따르면, 납 및 칼륨을 포함하지 않고, 상대 밀도가 높고, 쿨리 온도가 높고, 기계적 품질 계수가 높으며, 압전성이 양호한 압전 재료가 제공된다. 본 발명의 측면에 따른 압전 재료는 납을 사용하지 않기 때문에, 환경에 대한 부하가 작다. 또한, 칼륨을 사용하지 않기 때문에, 소결성 및 내습성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 압전 소자의 구성을 도시하는 개략도.
 도 2a 및 2b는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층 압전 소자의 구성을 도시하는 단면 개략도.
 도 3a 및 3b는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 액체 토출 헤드의 구성을 도시하는 개략도.
 도 4는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 액체 토출 장치를 도시하는 개략도.
 도 5는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 액체 토출 장치를 도시하는 개략도.
 도 6a 및 6b는 본 발명의 실시 형태에 따른 초음파 모터의 구성을 도시하는 개략도.
 도 7a 및 7b는 본 발명의 일 실시 형태의 광학 기기를 도시하는 개략도.
 도 8은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 광학 기기를 도시하는 개략도.
 도 9a 및 9b는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 진동 장치를 먼지 제거 장치에 적용한 경우를 도시하는 개략도.
 도 10a 내지 10c는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 먼지 제거 장치의 압전 소자의 구성을 도시하는 개략도.
 도 11의 (a) 및 (b)는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 먼지 제거 장치의 진동 원리를 도시하는 모식도.
 도 12는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 활상 장치를 도시하는 개략도.
 도 13은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 활상 장치를 도시하는 개략도.
 도 14는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 본 발명의 전자 기기를 도시하는 개략도.
 도 15는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비교예 8, 실시예 21의 소결체의 분극-전계 히스테리시스 곡선을 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명에 따른 실시 형태에 대해서 설명한다.

[0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, NaNbO_3 , BaTiO_3 및 LiNbO_3 을 주성분으로서 포함하고, 높은 밀도, 높은 쿨리 온도 및 높은 기계적 품질 계수를 가지며, 압전성과 절연성이 양호한 비납 압전 재료를 제공한다. 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는, 유전체로서의 특성을 이용해서, 예를 들면 콘덴서, 메모리 및 센서 등의 다양한 목적에 이용될 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는 하기 화학식 1에 의해 표현되는 금속 산화물 1mol에 대하여, Cu를 0.04mol% 이상 2.00mol% 이하 포함한다.

[0019] [화학식 1]

[0020] $((\text{Na}_{1-z}\text{Li}_z)_x\text{Ba}_{1-y})(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (화학식에서, $0.70 \leq x \leq 0.99$, $0.75 \leq y \leq 0.99$, $0 < z < 0.15$)

[0021] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는, 절연성의 관점으로부터 페로브스카이트형 금속 산화물을 주상으로 포함할 수 있다. 상기 조성식은, ABO_3 로 표현되는 페로브스카이트형 구조에 대응하는 것이다. 그러나, 특정한 원소의 조합 및 합성 조건 아래에서는, 페로브스카이트형 금속 산화물의 이외에, 예를 들어 $\text{Li}_4\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Ba}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$ 에 의해 표현되는 텅스텐 브론즈형 금속 산화물이 불가피하게 생성될 수도 있다. 이러한 불순물 상은, 압전 재료의 저항률이 1자리 이상 저하되게 때문에, 가능한 한 회피된다. 주상이 페로브스카이트형 금속 산화물인지의 여부는, 예를 들어 X선 회절에서 페로브스카이트형 금속 산화물에 유래하는 최대의 회절 강도가, 불순물 상에 유래하는 최대의 회절 강도의 100배 이상인지의 여부에 기초하여 판단할 수 있다. 페로브스카이트형 금속 산화

물만으로 구성되고 있으면, 절연성이 최대이기 때문에 바람직하다.

- [0022] 본 발명에서, 페로브스카이트형 금속 산화물이란, 이와나미 이화학 사전(Iwanami Rikagaku Jiten(Iwanami Dictionary of Physics and Chemistry)) 제5 판(이와나미 서점 1998년 2월 20일 발행)에 기재되고 있는 것 같은 페로브스카이트형 구조를 갖는 금속 산화물을 가리킨다. 페로브스카이트형 구조를 갖는 금속 산화물은 일반적으로 ABO_3 의 화학식으로 표현된다. 페로브스카이트형 금속 산화물에서, 원소 A, B는 각각 이온의 형태로 A 사이트, B 사이트라고 불리는 단위 격자의 특정한 위치를 각각 점유한다. 예를 들어, 입방정의 단위 격자에서는, A 원소는 입방체의 정점에 위치하고, B 원소는 체심에 위치한다. O 원소는 산소의 음이온의 형태로 입방체의 면심의 위치를 점유한다.
- [0023] 상기 화학식 1에 의해 표현되는 금속 산화물은, A 사이트에 위치하는 금속 원소가 Na, Li, Ba이며, B 사이트에 위치하는 금속 원소가 Nb, Ti이다. 단, 일부의 Na, Li, Ba가 B 사이트에 위치해도 된다. 마찬가지로, 일부의 Nb, Ti가 A 사이트에 위치해도 된다.
- [0024] 상기 화학식 1에서, B 사이트의 원소와 O 원소의 몰비는 1:3이다. 그러나, 원소량의 비가 약간 어긋났을 경우(예를 들어, 1.00:2.94 내지 1.00:3.06)에도, 상기 금속 산화물이 페로브스카이트형 구조를 주상으로 하고 있으면, 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0025] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료의 형태는 특별히 한정되지 않고, 세라믹이 이용될 수 있지만, 세라믹, 분말, 단결정, 막, 슬러리 등의 어느 하나일 수도 있다. 본 명세서에서 "세라믹"이라는 용어는, 기본 성분으로서 금속 산화물을 포함하며, 결정립의 응집체인, 소위 다결정을 가리킨다. 소결 후에 가공된 것도 포함된다.
- [0026] 화학식 1에서, A 사이트에서의 Na와 Li의 존재량을 나타내는 x가 0.7보다 적으면, Nb에 대하여 Na와 Li가 결손하므로, 불순물 상($Ba_4Nb_2O_9$, $Ba_6Ti_7Nb_9O_{42}$, $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$, $Ba_3Nb_{3.2}Ti_5O_{21}$ 등과 유사한 X선 회절 패턴을 갖는 상)이 발생한다. 불순물 상을 많이 포함하는 금속 산화물 시료의 저항률은 10^7 내지 $10^8 \Omega cm$ 로 낮고, 분극 처리가 곤란하다.
- [0027] x가 0.99를 초과하면, A 사이트 원소의 몰수의 합이 B 사이트 원소의 몰수의 합인 1을 초과해서 압전성이 저하된다. 따라서, x가 $0.70 \leq x < 0.99$ 의 범위에 있을 때, 절연성과 압전성이 양호한 압전 재료가 얻어진다.
- [0028] 화학식 1에서, B 사이트에서의 Nb의 양을 나타내는 y가 0.75보다 작으면, z의 값에 따라 퀴리 온도가 실온보다 낮아질 수 있다. 한편, y가 0.99를 초과하면, 압전성이 저하된다. 따라서, y가 $0.75 \leq y < 0.99$ 의 범위에 있을 때, 퀴리 온도가 실온보다 높고, 양호한 압전성이 얻어진다.
- [0029] y가 $0.75 \leq y < 0.89$ 의 범위에 있을 때, 퀴리 온도가 통상 $90^\circ C$ 내지 $230^\circ C$ 의 범위에 있고, 분극 처리가 용이하다. 또한, 양호한 압전성이 얻어질 수 있다.
- [0030] 퀴리 온도란, 그 온도 이상에서 압전 재료의 압전성이 소실되는 온도이다. 본 명세서에서는, 강유전 상과 상유전 상 사이의 상전이 온도 근방에서 유전율이 극대가 되는 온도를 퀴리 온도라고 한다. 한편, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는, 퀴리 온도보다 낮은 온도 영역에서, 정방정 강유전 상으로부터 사방정 강유전 상으로의 순차 상 전이가 발생하는 순차 상 전이 온도를 갖는다. 순차 상 전이 온도에서는, 비유전율이 극대 혹은 변곡점을 나타내어, 퀴리 온도와 마찬가지로, 순차 상 전이 온도가 비유전율의 온도 의존성을 평가함으로써 결정될 수 있다. 예를 들어, $0.9NaNbO_3-0.1BaTiO_3$ 로 표현되는 고용체에서는, 온도가 상승함에 따라, 사방정계로부터 정방정계, 그리고 그 후에 입방정계로의 상전이를 일으킨다.
- [0031] 순차 상 전이 온도 부근에서는 압전 성능이 극대가 된다. 그로 인해, 장치의 구동 온도 범위(예를 들어, $-30^\circ C$ 내지 $60^\circ C$)에서, 온도에 의존하지 않는 일정한 압전 성능이 필요한 경우에는, 순차 상 전이가 구동 온도 범위 내에서 발생하지 않는 것이 바람직하다. 한편, 압전 성능이 온도에 의존하지 않는 것보다 어떤 특정한 온도에서 압전 성능이 향상되는 것이 중시되는 경우에는, 장치의 구동 온도 범위 내에 순차 상 전이를 설정할 수 있다. 순차 상 전이 온도를 장치의 사양에 맞춰서 조정할 수 있는 재료는 범용성이 높아서 우수하다.
- [0032] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료에서는, Na의 15% 이하를 Li로 치환함으로써 퀴리 온도를 높이고 있다. 화학식 1에서, Na 사이트에서의 Li의 존재량을 나타내는 z가 15% 이상이면, 압전성이 저하된다. 한편, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는, Li와 Cu를 모두 포함하고 있기 때문에, 사이트 결함을 저감할 수 있으므로, Li와 Cu의 한쪽만을 포함하고 있는 금속 산화물보다 상대 밀도, 저항률, 전기 기계 결합 정수, 기계적 품질 계수 및 압전 정수에서 우수하다.

- [0033] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는, 상기 화학식 1에 의해 표현되는 금속 산화물 1mol에 대하여, Cu를 0.04mol% 이상 2mol% 이하 포함한다. 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료에 Cu가 0.04mol% 이상 2mol% 이하의 범위로 포함되어 있으면, 저항률, 전기 기계 결합 계수, 기계적 품질 계수, 영률, 상대 밀도를 증가시킬 수 있고, 소결 온도를 저하시킬 수 있다.
- [0034] 소결 온도란, 상대 밀도 90% 이상의 소결체를 얻기 위해서 필요한 최저 소성 온도이다. 소결 온도는 하소 온도보다 200℃ 높은 온도로 설정되는 경우가 많다.
- [0035] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료에서는, Cu가 도너로서 Na 혹은 Li 사이트(이후 Na/Li 사이트라고 한다)의 일부를 점유하여, 자발 분극의 피닝(pinning)이 저감되고 있다. 동일한 A 사이트 내의 Ba 사이트를 점유하는 경우에는, Cu와 Ba는 같은 2가이기 때문에 효과가 얻어지지 않는 것으로 생각된다.
- [0036] 구리는 Na/Li 사이트만을 점유하는 것이 아니다. 가령, Cu가 Na/Li 사이트만을 계속해서 점유하면, 일정량을 초과하면, Cu는 도너이기 때문에 저항률이 저하될 가능성이 있다. 그러나, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료에서는, Cu는 최적값에 도달할 때까지 Na/Li 사이트를 점유하고, 그 후에 Cu는 입계에서 나타난다. 그로 인해, Na/Li 사이트를 도너인 Cu가 일부 점유한 효과와, CuO, 혹은 Cu를 포함하는 산화물이 입계에 나타나는 효과의 양쪽이 모두 얻어진다.
- [0037] Cu가 Na/Li 사이트를 점유할 경우, 이하의 효과 중 1개 이상을 기대할 수 있다.
- [0038] (1) 저항률이 증가
- [0039] (2) 비공진 시 및 공진 시의 임피던스의 위상차의 증가
- [0040] (3) 분극-전계 히스테리시스 곡선 측정으로 평가되는 잔류 분극값의 증가 혹은 항전계의 감소
- [0041] (4) 전기 기계 결합 계수의 증가
- [0042] (5) 기계적 품질 계수의 저하
- [0043] (6) 영률이 저하
- [0044] (7) 유전 정접($\tan \delta$)의 저하
- [0045] Cu가 입계에 존재하는 경우, 이하의 효과 중 1개 이상을 기대할 수 있다.
- [0046] (1) 밀도의 증가
- [0047] (2) 입자 간의 공극의 감소
- [0048] (3) 영률의 증가
- [0049] (4) 기계적 품질 계수의 증가
- [0050] Cu가 존재하는 장소에 따라, 이들 효과는 중첩해서 드러난다.
- [0051] 첨가한 Cu의 일부는, B 사이트(Nb 및 Ti 사이트)를 부분적으로 점유해도 상관없다. 그러나, Cu는 A 사이트나 입계에 주로 존재할 수 있다. Cu가 억셉터로서 B 사이트를 부분적으로 점유할 경우, 대전 균형을 유지하기 위해서 단위 격자 내에 산소 결함이 발생한다. B 사이트의 Cu와 산소 결함은 결함 쌍극자를 형성하고, 압전 세라믹 내에 내부 전계가 발생한다. 내부 전계가 발생하고 있는 시료의 분극-전계 히스테리시스 곡선 측정을 분극 처리 전에 행하면, 자발 분극과 내부 전계의 상호 작용때문에, 반강유전체에 대하여 관찰된 것과 같이 프로펠러형의 이중 히스테리시스 곡선이 관찰된다. 즉, 거시적인 잔류 분극값이 현저하게 작아진다. 이러한 재료를, 정보를 보존 및 관측하기 위하여 큰 잔류 분극값을 가질 것이 요구되는 강유전체 메모리로서 사용하는 것은 곤란하다. 내부 전계가 발생하고 있는 시료에 분극 처리를 실시하면, 내부 전계의 방향이 한 방향으로 정렬된다. 그 결과, 분극 처리를 행한 시료의 분극-전계 히스테리시스 곡선 측정을 행하면, 히스테리시스 곡선이 x축(전계 축) 방향으로 시프트한다. 많은 억셉터 원소가 B 사이트를 점유하고, 시프트량이 항전계보다 커지면, 무전계 상태에서의 분극 상태가 1개가 되고, 이에 의해 강유전체 메모리로서 이용할 수 없게 된다. 따라서, Cu가 A 사이트, 입계, 또는 그 양쪽 모두에 주로 존재할 수 있지만, Cu의 일부가 B 사이트를 부분적으로 점유해도 된다.
- [0052] Cu가 존재하는 장소는, 전자 현미경으로 관찰하거나, 상기와 같은 효과에 기초하여 추정될 수 있다. 또한, 이하와 같은 측정에 기초하여 존재 장소를 확인할 수도 있다.

- [0053] Cu가 Na/Li 사이트를 점유할 경우, Cu 이온은 Na 이온 및 Li 이온보다 작으므로, 단위 격자의 체적이 감소한다. Cu가 B 사이트를 점유할 경우, Cu 이온은 Nb 이온 및 Ti 이온보다 크므로, 단위 격자의 체적이 증가한다. 단위 격자의 체적은 X선 회절에서 평가할 수 있다. 예를 들어, Cu가 A 사이트 및 B 사이트를 연속해서 점유하는 경우에는, 격자 체적은 일단 감소한 후에 증가한다.
- [0054] 시료 내에서의 Cu의 분포 및 결정 내의 점유 사이트는, 에너지 분산형 X선 분광, 파장 분산형 X선 분광, 라만 산란, 투과형 전자 현미경에 의해서도 평가할 수 있다.
- [0055] Cu가 상기 금속 산화물 1mol에 대하여 2mol%보다 많이 포함되면, 불순물 상이 발생해서 압전성이 저하될 우려가 있다. Cu가 상기 금속 산화물 1mol에 대하여 0.04mol%보다 적으면, Cu에 의한 Na/Li 사이트의 점유, 혹은 입계에서 석출하는 Cu 함유 산화물의 양이 불충분해서, Cu 첨가의 효과를 얻지 못할 수도 있다.
- [0056] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는, 상기 화학식 1에서, $x < y$ 를 충족할 수 있다. Ti에 대하여 Ba가 결손되면, 불규칙한 입자 성장이 바람직하지 않게 촉진된다. 한편, Ba 사이트를 Cu가 점유해도, 양자의 가수가 동일하기 때문에 진술한 효과는 얻어지지 않는 것으로 생각된다. x 가 y 미만이면 도너인 Cu가 결정 격자 내에 도입되어 본 발명의 효과를 발휘하기 쉽다. 따라서, x 는 y 미만일 수 있다. x 가 y 미만으로 되도록 출발 원료의 조성을 조절할 수 있다. x 가 y 이상이면, 시료의 절연성이 현저하게 저하된다.
- [0057] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료의 제조를 쉽게 하거나, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료의 물성을 조정할 목적으로, Ba의 일부를 2가의 금속 원소, 예를 들어 Sr이나 Ca로 치환해도 상관없다. 마찬가지로, Nb의 일부를 20mol%를 초과하지 않는 범위에서 5가의 금속 원소, 예를 들어 Ta나 V로 치환해도 상관없다. Nb의 일부를 V로 치환하면, 압전 재료의 소성 온도를 저하되게 할 수 있다. Nb의 일부를 Ta로 치환하면, 압전 재료의 순차 상 전이 온도를 저하되게 할 수 있다. 마찬가지로, Ti의 일부를 20mol%를 초과하지 않는 범위에서 4가의 금속 원소, 예를 들어 Sn이나 Zr로 치환해도 상관없다. Ti의 일부를 Sn으로 치환하면, 압전 재료의 순차 상 전이 온도를 감소시킬 수 있다. Ti의 일부를 Zr로 치환하면, 압전 재료의 압전 정수를 증가시킬 수 있다. 한편, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료 1mol%에 대하여 Ni를 0mol% 초과 5mol% 이하 첨가해도 상관없다. Ni를 첨가함으로써, 압전 재료의 압전 정수, 저항률을 증가시키고, 소성 온도를 저하시킬 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료를 소결체 형상으로 하는 경우, 소성 전의 성형체(compact)를 제작할 필요가 있다. 상기 성형체는 원료 분말을 성형한 고형물이다. 원료 분말은 높은 순도를 가질 수 있다. 성형 방법의 예는, 1축 가압 가공, 냉간 정수압 가공, 온간 정수압 가공, 구조 성형 및 압출 성형을 포함할 수 있다. 성형체를 제작할 때에는, 조립분을 사용할 수 있다. 조립분을 사용하여 성형체를 소결하면, 소결체의 결정립 크기 분포가 쉽게 균일해지는 이점이 있다.
- [0059] 압전 재료의 원료분을 조립하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 조립분의 입경을 균일하게 할 수 있다고 하는 관점에서, 가장 바람직한 조립 방법은 스프레이 드라이법이다.
- [0060] 조립 시에 사용가능한 바인더의 예는, PVA(폴리비닐 알코올), PVB(폴리비닐 부티랄), 아크릴계 수지를 포함한다. 첨가하는 바인더의 양은, 상기 압전 재료의 원료분에 대하여 1중량부 내지 10중량부가 바람직하고, 성형체의 밀도의 증가의 관점에서 2중량부 내지 5중량부가 보다 바람직하다.
- [0061] 상기 성형체의 소결 방법은 특별히 한정되지 않는다.
- [0062] 소결 방법의 예는, 전기로에 의한 소결, 가스조에 의한 소결, 오파 가열법, 마이크로파 소결법, 밀리미터파 소결법, HIP(열간 등방압 프레스)를 포함한다. 전기로 또는 가스에 의한 소결은 연속로 또는 배치노일 수 있다.
- [0063] 상기 소결 방법에서의 소결 온도는 특별히 한정되지 않지만, 각 화합물이 반응하고, 충분히 결정 성장하는 온도일 수 있다. 입경을 1 μ m 내지 10 μ m의 범위로 특정한다는 관점에서, 소결 온도는 바람직하게 1050 $^{\circ}$ C 이상 1300 $^{\circ}$ C 이하이고, 보다 바람직하게는 1100 $^{\circ}$ C 이상 1200 $^{\circ}$ C 이하이다. 상기 온도 범위에서 소결한 압전 재료는 양호한 압전 성능을 나타낸다. 소결 처리에 의해 얻어지는 압전 재료의 특성을 높은 정도의 재현성을 가지고서 안정화시키기 위해서는, 소결 온도를 상기 범위 내에서 일정하게 특정한 채로 2시간 이상 48시간 이하 동안 소결 처리를 행하면 된다. 2단계 소결법 또는 다른 소결 방법을 사용해도 좋지만, 생산성을 고려하면 급격한 온도 변화가 없는 방법을 이용할 수 있다.
- [0064] 소결 처리에 의해 얻어진 압전 재료를 얼마 가공한 후에도, 퀴리 온도 이상의 온도에서 열처리를 할 수 있다. 기계적으로 얼마 가공되면, 압전 재료의 내부에는 잔류 응력이 발생한다. 그러나, 퀴리 온도 이상에서 열처리함으로써, 잔류 응력이 완화되고, 압전 재료의 압전 특성 또한 더 개선된다. 열처리 시간은 특별히 한정되지 않

지만, 1시간 이상이 바람직하다.

- [0065] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료의 결정 입도가 100 μm를 초과하는 경우, 절단 가공 및 연마 가공 시에 강도에 떨어질 우려가 있다. 또한, 입도가 0.3 μm 미만이면 압전성이 저해된다. 따라서, 바람직한 입도 범위는, 평균 입도 기초로 0.3 μm 이상 100 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 3 μm 이상 30 μm 이하이다.
- [0066] 본 발명의 일 측면에서의 "입도"라는 용어는, 현미경 관찰법에서 일반적으로 말하여지는 "투영 면적 원 상당 직경"을 나타내고, 결정립의 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 진원의 직경을 나타낸다. 본 발명의 일 측면에서, 이 입도의 측정 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 압전 재료의 표면을 편광 현미경이나 주사형 전자 현미경으로 촬영해서 얻어지는 사진을 화상 처리해서 구할 수 있다. 대상 입도에 따라 최적 배율이 상이하기 때문에, 광학 현미경과 전자 현미경을 바꾸어 사용해도 상관없다. 재료의 표면이 아니라, 연마면 또는 단면의 화상으로부터 원 상당 직경을 구해도 된다.
- [0067] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료를 기판 상에 제작된 막으로서 이용할 경우, 상기 압전 재료의 두께는 200nm 이상 10 μm 이하인 것이 바람직하며, 300nm 이상 3 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 이것은, 압전 재료의 막 두께를 200nm 이상 10 μm 이하로 특정함으로써 압전 소자로서 충분한 전기 기계 변환 기능이 얻어지기 때문이다.
- [0068] 상기 막의 성막 방법은 특별히 제한되지 않는다. 그 예는, 화학 용액 퇴적법(CSD법), 졸-겔법, 유기 금속 화학 기상 성장법(MOCVD법), 스퍼터링법, 펄스 레이저 퇴적법(PLD법), 수열 합성법, 에어로졸 퇴적법(AD법)을 포함한다. 이 중에서, 화학 용액 퇴적법 또는 스퍼터링법이 특히 적층 방법으로 이용될 수 있다. 화학 용액 퇴적법 또는 스퍼터링법은 큰 성막 면적을 용이하게 얻을 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료에 사용하는 기판은 (001) 면 또는 (110) 면을 따라 절단 및 연마된 단결정 기판일 수 있다. 특정한 결정면을 따라 절단 및 연마된 단결정 기판을 사용하는 경우, 그 기판 표면에 설치된 압전 재료막도 동일 방위로 강하게 배향시킬 수 있다.
- [0069] 이어서, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료를 사용한 압전 소자에 대해서 설명한다.
- [0070] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 압전 소자의 구성을 도시하는 개략도이다. 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자는, 제1 전극(1), 압전 재료부(2) 및 제2 전극(3)을 적어도 포함하는 압전 소자이며, 상기 압전 재료부(2)를 구성하는 압전 재료가 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료이다.
- [0071] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는, 적어도 제1 전극과 제2 전극을 포함하는 압전 소자를 제조함으로써 그 압전 특성을 평가할 수 있다. 상기 제1 전극 및 제2 전극은, 두께 5nm 내지 2000nm 정도의 전기적 도전층으로 이루어진다. 그 재료는 특별히 한정되지 않고, 압전 소자에 통상 사용되는 재료이면 된다. 그 예는, 예를 들어 Ti, Pt, Ta, Ir, Sr, In, Sn, Au, Al, Fe, Cr, Ni, Pd, Ag, Cu 등의 금속 및 그 화합물을 포함한다.
- [0072] 상기 제1 전극 및 제2 전극은, 이들 중 1종으로 이루어지거나, 이들의 2종 이상을 적층하여 이루어져도 된다. 제1 전극과 제2 전극이 서로 상이한 재료로 이루어져도 된다.
- [0073] 상기 제1 전극과 제2 전극의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 금속 페이스트의 베이킹에 의해 형성해도 되고, 스퍼터링법, 증착법 등에 의해 형성해도 된다. 제1 전극과 제2 전극 모두는 미리 정해진 형상으로 패터닝해서 사용해도 된다.
- [0074] 상기 압전 소자에서는, 일정 방향으로 분극 축이 정렬될 수 있다. 분극 축이 일정 방향으로 정렬되어 있으면, 상기 압전 소자의 압전 정수는 커진다.
- [0075] 상기 압전 소자의 분극 방법은 특별히 한정되지 않는다. 분극 처리는 대기 중에서 행해도 되고, 오일 중에서 행해도 된다. 분극 온도는 60℃ 내지 160℃인 것이 바람직하지만, 소자를 구성하는 압전 재료의 조성에 따라 최적의 조건은 다소 상이하다. 분극 처리를 행하기 위해서 인가하는 전계는 그 재료의 항전계 이상일 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 5kV/mm이다.
- [0076] 압전 정수 및 전기 기계 품질 계수는, 시판되고 있는 임피던스 애널리저를 사용해서 얻어지는 공진 주파수 및 반공진 주파수의 측정 결과로부터, 일본 전자 정보 기술 산업 협회 규격(JEITA EM-4501)에 기초하여, 계산에 의해 구할 수 있다. 이하, 이 방법을 공진-반공진법으로 칭한다.
- [0077] 이어서, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료를 사용한 적층 압전 소자에 대해서 설명한다.
- [0078] 적층 압전 소자는 압전 재료층과, 내부 전극을 포함하는 전극이 교대로 적층된 적층 압전 소자이며, 상기 압전

재료층이 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료로 이루어진다.

- [0079] 도 2a 및 2b는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층 압전 소자의 구성을 나타내는 단면 개략도이다. 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층 압전 소자는, 압전 재료층(54)과, 내부 전극(55)을 포함하는 전극으로 구성되고, 압전 재료층과 층상의 전극이 교대로 적층된 적층 압전 소자이며, 상기 압전 재료층(54)이 상기의 압전 재료로 이루어진다. 전극은, 내부 전극(55) 이외에, 예를 들어 제1 전극(51) 및 제2 전극(53)과 같은 외부 전극을 포함하고 있어도 된다.
- [0080] 도 2a는 2층의 압전 재료층(54)과 1층의 내부 전극(55)이 교대로 적층되고, 그 적층 구조체를 제1 전극(51)과 제2 전극(53) 사이에 협지한 본 발명의 일 측면에 따른 적층 압전 소자의 구성을 나타낸다. 그러나, 도 2b에 도시된 바와 같이, 압전 재료층과 내부 전극의 수를 증가시켜도 되며, 그 층수에 제한은 없다. 도 2b에 도시된 적층 압전 소자는 9층의 압전 재료층(504)과 8층의 내부 전극(505)이 교대로 적층되고, 그 적층 구조체를 제1 전극(501)과 제2 전극(503) 사이에 협지한 구성이며, 교대로 형성된 내부 전극을 단락하기 위한 외부 전극(506a) 및 외부 전극(506b)을 포함한다.
- [0081] 내부 전극(55, 505) 및 외부 전극(506a, 506b)의 크기나 형상은 반드시 압전 재료층(54, 504)과 동일할 필요는 없고, 복수의 전극으로 분할되어 있어도 된다.
- [0082] 내부 전극(55, 505) 및 외부 전극(506a, 506b)은, 두께 5nm 내지 2000nm 정도의 전기 도전층으로 이루어진다. 그 재료는 특별히 한정되지 않고 압전 소자에 통상 사용되는 것이면 된다. 그 예는, 예를 들어 Ti, Pt, Ta, Ir, Sr, In, Sn, Au, Al, Fe, Cr, Ni, Pd, Ag, Cu 등의 금속 및 그 화합물을 들 수 있다. 내부 전극(55, 505) 및 외부 전극(506a, 506b)은 이들 중 1종으로 이루어지거나, 2종 이상의 혼합물 혹은 합금이거나, 혹은 이들 중 2종 이상을 적층하여 이루어져도 된다. 복수의 전극이 서로 상이한 재료이어도 된다. 전극 재료가 저렴하다는 관점에서, 내부 전극(55, 505)은 Ni 및 Cu 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 내부 전극(55, 505)에 Ni 및 Cu 중 1종 이상을 사용하는 경우, 본 발명의 일 측면에 따른 적층 압전 소자는 환원 분위기에서 소성될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 일 측면에 따른 적층 압전 소자에서는, 내부 전극이 Ag와 Pd를 포함할 수 있으며, 상기 Pd의 함유 중량(M2)에 대한 상기 Ag의 함유 중량(M1)의 중량비 $M1/M2$ 가 $1.5 \leq M1/M2 \leq 9.0$ 를 만족할 수 있으며, 보다 바람직하게는 $2.3 \leq M1/M2 \leq 4.0$ 이다. 상기 중량비 $M1/M2$ 가 1.5 미만이면, 내부 전극의 소결 온도가 높아지므로, 바람직하지 않다. 한편, 상기 중량비 $M1/M2$ 가 9.0보다 커지면, 내부 전극이 섬 형상으로 되어서 면 내에서 불균일해지므로, 바람직하지 않다.
- [0084] 도 2b에 도시한 바와 같이, 내부 전극(505)을 포함하는 복수의 전극은, 구동 전압의 위상을 동등하게 할 목적으로 서로 단락시켜도 된다. 그 예는, 내부 전극(505), 제1 전극(501) 및 제2 전극(503)을 교대로 단락시키는 구성을 포함한다. 전극끼리의 단락의 형태는 한정되지 않는다. 적층 압전 소자의 측면에 단락을 위한 전극이나 배선을 설치해도 된다. 또는, 압전 재료층(504)을 관통하는 스루홀을 설치하고, 그 내측에 전기적 도전 재료를 설치해서 전극을 서로 단락시켜도 된다.
- [0085] 이어서, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료를 사용한 적층 압전 소자의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0086] 본 발명의 일 측면에 따른 적층 압전 소자의 제조 방법은, 적어도 Na, Ba, Li, Nb, Ti 및 Cu를 포함하는 금속 화합물 분체를 분산시켜서 슬러리를 생성하는 공정 (A)와, 상기 슬러리로부터 성형체를 생성하는 공정 (B)와, 상기 성형체에 전극을 형성하는 공정 (C)와, 상기 금속 화합물을 포함하는 성형체와 상기 전극을 교대로 적층하여 형성된 성형체를 소결하여 적층 압전 소자를 생성하는 공정 (D)를 포함하고, 상기 공정 (D)에서의 소결 온도가 1200℃ 이하이다. 상기 금속 산화물 분체는 구리를 포함하고 있어도 된다. 본 명세서에서의 분체란, 고형 입자의 집합체를 나타낸다. 집합체는, Ba, Na, Li, Ti, Nb, Cu를 동시에 포함하는 입자의 집합체이어도 되고, 그들 각 원소를 포함하는 복수 종류의 입자의 집합체이어도 된다.
- [0087] 상기 공정 (A)에서의 금속 화합물 분체의 예는, Ba 화합물, Na 화합물, Li 화합물, Ti 화합물, Nb 화합물 및 Cu 화합물을 포함한다.
- [0088] 사용가능한 Na 화합물의 예는, 탄산나트륨 및 니오브산나트륨을 포함한다.
- [0089] 사용가능한 Ba 화합물의 예는, Ba의 산화물, 탄산염, 옥살산염, 아세트산염, 질산염, 티타늄산염 등을 포함한다.
- [0090] 사용가능한 Li 화합물의 예는, 탄산리튬 및 니오븀산리튬을 포함한다.

- [0091] 사용가능한 Ti 화합물의 예는, 산화티타늄 및 티타늄산바륨을 포함한다.
- [0092] 사용가능한 Nb 화합물의 예는, 산화니오븀 및 니오브산나트륨을 포함한다. Cu 화합물의 예는, 산화구리(I), 산화구리(II), 탄산구리, 아세트산구리(II), 옥살산구리를 포함한다.
- [0093] 상기 공정 (A)에서의 슬러리의 제작 방법을 예시한다. 상기 금속 화합물분의 1.6 내지 1.7배의 중량의 용매를 첨가하고, 혼합했다. 용매로는, 예를 들어 톨루엔, 에탄올, 톨루엔과 에탄올의 혼합 용매, 아세트산 n-부틸, 물을 사용할 수 있다. 볼 밀에서 24시간 혼합한 후에, 바인더와 가소제를 첨가한다. 바인더의 예는, PVA(폴리비닐 알코올), PVB(폴리비닐 부티랄), 아크릴계 수지를 포함한다. 바인더로서 PVB를 사용하는 경우, PVB에 대한 용매의 중량비는, 예를 들어 88:12가 되도록 칭량한다. 가소제의 예는, 디옥틸 세바케이트, 디옥틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트를 포함한다. 가소제로서 디부틸 프탈레이트를 사용하는 경우, 바인더와 동일한 중량을 칭량한다. 그리고, 볼 밀을 밤새 행한다. 슬러리의 점도가 300 내지 500mPa·s가 되도록 용매 및 바인더의 양을 조정한다.
- [0094] 상기 공정 (B)에서의 성형체란, 상기 금속 화합물분, 바인더 및 가소제의 시트 형상의 혼합물이다. 상기 공정 (B)에서의 성형체를 얻는 방법으로서, 예를 들어, 시트 성형이 언급된다. 시트 성형에는, 예를 들어 닥터 블레이드법을 사용할 수 있다. 닥터 블레이드법은, 닥터 블레이드를 사용하여, 상기 슬러리를 상기 기재 상에 도포하고, 건조시킴으로써, 시트 형상의 성형체를 형성하는 방법이다. 상기 기재로서는, 예를 들어 PET 필름을 사용할 수 있다. PET 필름의 슬러리를 설치하는 면에는 불소 코팅을 하는 것이 바람직한데, 성형체를 박리하는 것이 용이해지기 때문이다. 건조는 자연 건조 또는 열풍 건조일 수 있다. 상기 성형체의 두께는 특히 제한되지 않고, 적층 압전 소자의 두께에 맞춰서 조정할 수 있다. 성형체의 두께는, 예를 들어 슬러리의 점도를 높게 하면 두껍게 할 수 있다.
- [0095] 상기 공정 (C)에서의 전극, 즉 내부 전극(505) 및 외부 전극(506a, 506b)의 제조 방법은 한정되지 않는다. 전극은, 금속 페이스트의 베이킹에 의해 형성해도 되고, 스퍼터링법, 증착법, 인쇄법 등에 의해 형성해도 된다. 구동 전압을 감소시킬 목적으로, 압전 재료층(504)의 층 두께 및 피치 간격을 작게 할 수 있다. 그때에는, 압전 재료층(504)의 전구체와 내부 전극(505)을 포함하는 적층체를 형성한 후에, 상기 적층체를 동시에 소성하는 프로세스가 선택된다. 그 경우에는, 압전 재료층(504)의 소결에 필요한 온도에 의해 형상의 변화 및 전기 도전성의 열화를 일으키지 않는 내부 전극의 재료가 요구된다. 예를 들어, Ag, Pd, Au, Cu, Ni와 같이, Pt와 비교해서 저융점을 가지고, 저렴한 금속 또는 그 합금을 내부 전극(505) 및 외부 전극(506a, 506b)에 사용할 수 있다. 단, 외부 전극(506a, 506b)은 상기 적층체의 소성 후에 형성해도 된다. 그 경우, Ag, Pd, Cu, Ni 이외에, Al 및 탄소계 전극 재료를 사용할 수 있다.
- [0096] 상기 전극의 형성 방법으로는 스크린 인쇄법이 바람직하다. 스크린 인쇄법은, 기재 상에 설치된 성형체 상에 배치된 스크린 인쇄판의 위로부터 주걱(spatula)을 사용하여 상기 성형체에 금속 페이스트를 도포하는 방법이다. 상기 스크린 인쇄판의 적어도 일부에는 스크린 메쉬가 형성된다. 따라서, 상기 스크린 메쉬가 형성되어 있는 부분의 금속 페이스트가 성형체에 도포된다. 상기 스크린 인쇄판 내의 스크린 메쉬에는 패턴이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 금속 페이스트를 사용해서 상기 패턴을 상기 성형체에 전사함으로써, 상기 성형체 위에 전극을 패터닝한다.
- [0097] 상기 공정 (C)에서 전극을 형성 후, 상기 기재로부터 박리한 후에, 상기 성형체 1매 이상을 적층 및 압착한다. 압착 방법의 예는, 1축 가압 가공, 냉간 정수압 가공과 온간 정수압 가공을 포함한다. 온간 정수압 가공은, 등방적으로 균일하게 압력을 가할 수 있으므로, 바람직하다. 압착 중에 바인더의 유리 전이 온도 근방까지 가열하면 보다 양호하게 압착할 수 있으므로 바람직하다. 상기 성형체는 미리 정해진 두께에 도달할 때까지 복수매를 적층 및 압착할 수 있다. 예를 들어, 상기 성형체를 10 내지 100층 적층한 후에, 50℃ 내지 80℃에서 10 내지 60MPa의 압력을 적층 방향으로 10초 내지 10분에 걸쳐 가압함으로써 열 압착을 행하여, 상기 성형체를 적층할 수 있다. 또한, 전극에 얼라인먼트 마크를 부착함으로써, 복수 매의 성형체를 정렬해서 정밀하게 적층할 수 있다. 물론, 위치 결정용의 스루홀을 성형체에 설치함으로써 정밀하게 적층할 수도 있다.
- [0098] 상기 공정 (D)에서, 소결 온도가 1200℃ 이하이면, 예를 들어 Ag, Pd, Au, Cu, Ni와 같은, Pt와 비교해서 저융점을 가지고 저비용인 금속 또는 그 합금을 사용할 수 있으므로, 바람직하다. 전극에 Ni 또는 Cu를 사용하는 경우, 공정 (D)의 소결은 환원 분위기에서 행할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 측면에 따른 적층 압전 소자의 제조 방법에서는, 상기 슬러리가 적어도 Ba, Na, Li, Ti, Nb 및 Cu를 포함하는 페로브스카이트형 금속 산화물을 포함할 수 있다. 상기 페로브스카이트형 금속 산화물의 예는, 니

오브산나트륨, 티타늄산바륨을 포함한다. 상기 슬러리는 Cu를 함유할 수 있고, 그 경우에는 산화구리(I) 혹은 산화구리(II)를 사용할 수 있다.

- [0100] 상기 슬러리는 산화구리를 포함할 수 있는데, 소결 중에 입자 성장이 촉진되어, 소결체의 밀도가 증가하기 때문이다.
- [0101] 액체 토출 헤드
- [0102] 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 헤드는, 상기 압전 소자 또는 상기 적층 압전 소자를 배치한 진동부를 구비한 액실과, 상기 액실과 연통하는 토출구를 적어도 포함한다. 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 헤드에 의해 토출되는 액체는, 액체가 유동체라면 특별히 한정되지 않는다. 물, 잉크, 연료 등의 수계 액체 및 비수계 액체를 토출할 수 있다.
- [0103] 도 3a 및 3b는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 액체 토출 헤드의 구성을 도시하는 개략도이다. 도 3a 및 3b에 도시한 바와 같이, 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 헤드는 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자(101)를 포함하는 액체 토출 헤드이다. 압전 소자(101)는, 제1 전극(1011), 압전 재료(1012) 및 제2 전극(1013)을 적어도 포함하는 압전 소자이다. 압전 재료(1012)는, 도 3b에 도시한 바와 같이, 필요에 따라 패터닝된다. 도 3b는 액체 토출 헤드의 모식도이다. 액체 토출 헤드는 토출구(105), 개별 액실(102), 개별 액실(102)과 토출구(105)를 연결하는 연통 구멍(106), 액실 격벽(104), 공통 액실(107), 진동판(103) 및 압전 소자(101)를 포함한다. 도면에서, 압전 소자(101)은 직사각형상이지만, 그 형상은, 타원형, 원형, 평행사변형 등의 직사각형 이외의 형상이어도 된다. 일반적으로, 압전 재료(1012)는 개별 액실(102)의 형상을 따른 형상을 취한다.
- [0104] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 액체 토출 헤드에 포함되는 압전 소자(101)의 근방을 도 3a를 참조하여 상세하게 설명한다. 도 3a는 도 3b에 나타난 압전 소자의 폭 방향에서의 단면도이다. 압전 소자(101)의 단면 형상은 도면에서 직사각형이지만, 사다리꼴이나 역사다리꼴이어도 된다.
- [0105] 도면에서, 제1 전극(1011)이 하부 전극으로 사용되고, 제2 전극(1013)이 상부 전극으로 사용된다. 그러나, 제1 전극(1011)과 제2 전극(1013)의 배치는 이에 해당되지 않는다. 예를 들어, 제1 전극(1011)을 하부 전극으로서 사용하거나, 상부 전극으로서 사용해도 된다. 동일하게, 제2 전극(1013)을 상부 전극으로서 사용하거나, 하부 전극으로서 사용해도 된다. 또한, 진동판(103)과 하부 전극의 사이에 버퍼층(108)이 존재해도 된다. 이와 관련하여, 이들 명칭은 장치의 제조 방법에 따라 달라지며, 어떠한 경우에도, 본 발명의 측면에 따른 효과는 얻어진다. 상기 액체 토출 헤드에서는, 진동판(103)이 압전 재료(1012)의 신축에 의해 상하로 변동하여, 개별 액실(102) 내의 액체에 압력을 가해진다. 그 결과, 토출구(105)로부터 액체가 토출된다. 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 헤드는, 프린터 용도나 전자 장치의 제조에 사용할 수 있다. 진동판(103)의 두께는 1.0 μm 이상 15 μm 이하이고, 바람직하게는 1.5 μm 이상 8 μm 이하이다. 진동판의 재료는 한정되지 않지만, Si일 수 있다. 진동판의 실리콘은 붕소나 인으로 도핑될 수 있다. 진동판 상의 버퍼층, 전극이 진동판의 일부가 되어도 된다. 버퍼층(108)의 두께는 5nm 이상 300nm 이하이고, 바람직하게는 10nm 이상 200nm 이하이다. 토출구(105)의 크기는 원 상당 직경으로 5 μm 이상 40 μm 이하이다. 토출구(105)의 형상은 원형이어도 되고, 성상형, 각형 또는 삼각형 형상이어도 된다.
- [0106] 액체 토출 장치
- [0107] 이어서, 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 장치에 대해서 설명한다. 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 장치는 기록 매체 반송부와 상기 액체 토출 헤드를 포함한다.
- [0108] 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 장치의 예는, 도 4 및 도 5에 도시하는 잉크젯 기록 장치를 포함한다. 도 4에 도시하는 액체 토출 장치(잉크젯 기록 장치)(881)의 외장(882 내지 885 및 887)을 제거한 상태를 도 5에 도시한다. 잉크젯 기록 장치(881)는, 기록 매체로서의 기록지를 장치 본체(896) 내에 자동 급송하는 자동 급송부(897)를 포함한다. 또한, 자동 급송부(897)로부터 보내어지는 기록지를 미리 정해진 기록 위치에 유도하고, 기록 위치로부터 배출구(898)로 유도하는 반송부(899), 기록 위치에 반송된 기록지에 기록을 행하는 기록부(891) 및 기록부(891)에 대한 회복 처리를 행하는 회복부(890)를 포함한다. 기록부(891)에는, 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 헤드를 수납하고, 레일 상을 왕복 이송하는 캐리지(892)가 구비된다.
- [0109] 이러한 잉크젯 기록 장치에서, 컴퓨터로부터 송출되는 전기 신호에 의해 캐리지(892)가 레일 상에서 이송되고, 압전 재료를 협지하는 전극에 구동 전압이 인가되면 압전 재료가 변위한다. 이 압전 재료의 변위에 의해, 도 3b에 나타내는 진동판(103)을 통해 개별 액실(102)을 가압하고, 잉크를 토출구(105)로부터 토출시켜서, 인자를 행한다. 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 장치에서는, 균일하게 고속에서 액체를 토출시킬 수 있고, 장치

의 소형화를 도모할 수 있다.

- [0110] 상기 예에서는, 프린터를 예시하였다. 그러나, 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 장치는, 예를 들어 팩시밀리, 복합기, 복사기 등의 잉크젯 기록 장치 등의 프린팅 장치 이외에, 산업용 액체 토출 장치, 대상물에 대한 묘화 장치로서 사용할 수 있다.
- [0111] 초음파 모터
- [0112] 본 발명의 일 측면에 따른 초음파 모터는, 상기 압전 소자 또는 상기 적층 압전 소자를 배치한 진동체와, 상기 진동체와 접촉하는 이동체를 적어도 포함한다. 도 6a 및 6b는 본 발명의 실시 형태에 따른 초음파 모터의 구성을 도시하는 개략도이다. 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자가 단판으로 형성되는 초음파 모터를 도 6a에 나타낸다. 초음파 모터는, 진동자(201), 진동자(201)의 미끄럼이동면에 도면에 도시하지 않은 가압 스프링에 의한 가압력에 의해 접촉하고 있는 로터(202) 및 로터(202)와 일체적으로 설치된 출력축(203)을 포함한다. 상기 진동자(201)는 금속의 탄성체 링(2011), 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자(2012), 압전 소자(2012)를 탄성체 링(2011)에 접착하는 유기계 접착제(2013)(에폭시계, 시아노아크릴레이트계 등)로 구성된다. 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자(2012)는, 도면에 도시하지 않은 제1 전극과 제2 전극 사이에 협지되는 압전 재료로 구성된다. 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자에 위상이 $\pi/2$ 다른 2상 교류 전압을 인가하면, 진동자(201)에 굴곡 진행과가 발생하고, 진동자(201)의 미끄럼이동면 상의 각 점은 타원 운동을 한다. 이 진동자(201)의 미끄럼이동면에 로터(202)가 압접하면, 로터(202)는 진동자(201)로부터 마찰력을 받고, 굴곡 진행과의 역방향으로 회전한다. 도면에 도시하지 않은 피구동체는, 출력축(203)에 접합되고, 로터(202)의 회전력에 의해 구동된다. 압전 재료에 전압을 인가하면, 압전횡효과에 의해 압전 재료는 신축한다. 예를 들어, 금속 등의 탄성체가 압전 소자에 접합하고 있을 경우, 탄성체는 압전 재료의 신축에 의해 구부러진다. 여기서 설명된 종류의 초음파 모터는 이 원리를 이용한 것이다. 이어서, 적층 구조를 갖는 압전 소자를 포함하는 초음파 모터의 일례를 도 6b에 도시한다. 진동자(204)는 관상의 금속 탄성체(2041) 사이에 협지된 적층 압전 소자(2042)로 이루어진다. 적층 압전 소자(2042)는 도면에 도시하지 않은 복수의 적층된 압전 재료로부터 구성되는 소자이며, 적층 외면에 제1 전극과 제2 전극, 적층 내면에 내부 전극을 포함한다. 금속 탄성체(2041)는 볼트에 의해 체결되어, 압전 소자(2042)를 협지 및 고정하고, 진동자(204)의 역할을 한다. 압전 소자(2042)에 위상이 다른 교류 전압을 인가함으로써, 진동자(204)는 서로 직교하는 2개의 진동을 생성한다. 이 2개의 진동은 합성되어, 진동자(204)의 선단부를 구동하기 위한 원진동을 형성한다. 또한, 진동자(204)의 상부에는 잘록한 환형 홈이 형성되어, 구동을 위한 진동의 변위를 크게 한다. 로터(205)는 가압용의 스프링(206)에 의해 진동자(204)와 압접하여, 구동을 위한 마찰력을 얻는다. 로터(205)는 베어링에 의해 회전가능하게 지지되고 있다.
- [0113] 광학 기기
- [0114] 이어서, 본 발명의 일 측면에 따른 광학 기기에 대해서 설명한다. 본 발명의 일 측면에 따른 광학 기기는 구동부에 상기 초음파 모터를 포함한다.
- [0115] 도 7a 및 7b는, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 촬상 장치의 일례일 수 있는 SLR(single-lens reflex) 카메라의 교환 렌즈 경통의 주요 단면도이다. 도 8은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 촬상 장치의 일례일 수 있는 SLR 카메라의 교환 렌즈 경통의 분해 사시도이다. 카메라에 대한 착탈 마운트(711)에는, 고정 경통(712)과, 직진 안내 경통(713)과, 전군 경통(714)이 고정되고 있다. 이들은 교환 렌즈 경통의 고정 부재이다.
- [0116] 직진 안내 경통(713)에는 포커스 렌즈(702)용의 광축 방향의 직진 안내 홈(713a)이 형성된다. 포커스 렌즈(702)를 유지하는 후군 경통(716)에는, 직경 방향 외측으로 돌출하는 캠 롤러(717a, 717b)가 축 비스(718)에 의해 고정되어 있고, 이 캠 롤러(717a)가 이 직진 안내 홈(713a)에 꼭 맞추어져 있다.
- [0117] 직진 안내 경통(713)의 내주에는 캠 환(715)이 회동가능하게 꼭 맞추어져 있다. 직진 안내 경통(713)과 캠 환(715)은, 캠 환(715)에 고정된 롤러(719)에 의해, 직진 안내 경통(713)의 주위 홈(713b)에 꼭 맞추어져서, 광축 방향으로의 상대적인 이동이 규제되고 있다. 이 캠 환(715)에는 포커스 렌즈(702)용의 캠 홈(715a)이 형성되어 있고, 캠 홈(715a)에는 전술한 캠 롤러(717b)가 동시에 꼭 맞추어져 있다.
- [0118] 고정 경통(712)의 외주 측에는, 볼 레이스(727)에 의해 고정 경통(712)에 대하여 고정 위치에서 회전가능한 방식으로 유지된 회전 전달환(720)이 배치된다. 회전 전달환(720)은, 회전 전달환(720)으로부터 방사상으로 연장하는 축(720f) 상에 롤러 베어링(722)을 회동가능하게 유지한다. 롤러 베어링(722)의 대경부(722a)는 수동 초점환(724)의 마운트측 단부면(724b)과 접촉하고 있다. 롤러 베어링(722)의 소직경부(722b)는 접합 부재(729)와 접촉하고 있다. 롤러 베어링(722)은 회전 전달환(720)의 외주에 등간격으로 6개 배치되어 있고, 각각의 롤러

베어링은 상기의 관계를 가지도록 구성된다.

- [0119] 수동 초점환(724)의 내경부에는 저마찰 시트(와셔 부재)(733)가 배치되고, 이 저마찰 시트는 고정 경통(712)의 마운트측 단부면(712a)과 수동 초점환(724)의 전방측 단부면(724a)의 사이에 협지되고 있다. 저마찰 시트(733)의 외경면은 링 형상으로 되어 수동 초점환(724)의 내경(724c)에 직경이 꼭 맞추어져 있다. 또한, 수동 초점환(724)의 내경(724c)에는 고정 경통(712)의 외경부(712b)가 직경이 꼭 맞추어져 있다. 저마찰 시트(733)는 수동 초점환(724)이 고정 경통(712)에 대하여 광축 둘레를 회전하는 구성의 회전 환 기구에서의 마찰을 경감시키는 역할을 한다.
- [0120] 롤러 베어링(722)의 대경부(722a)와 수동 초점환의 마운트측 단부면(724b)은, 파 와셔(726)가 초음파 모터(725)를 렌즈 전방으로 가압하는 힘에 의해 가압력이 부여된 상태로 접촉하고 있다. 동일하게, 파 와셔(726)가 초음파 모터(725)를 렌즈 전방으로 가압하는 힘에 의해, 롤러 베어링(722)의 소직경부(722b)와 접합부(729)는 적당한 가압력이 부여된 상태로 접촉하고 있다. 파 와셔(726)는, 고정 경통(712)과 베이어릿 결합한 상태로 와셔(732)에 의해 마운트 방향으로의 이동이 규제되고, 파 와셔(726)에 의해 발생하는 스프링력(가압력)은 초음파 모터(725)와, 또한 롤러 베어링(722)에 전해져서, 수동 초점환(724)이 고정 경통(712)의 마운트측 단부면(712a)을 가압하는 가압력이 된다. 즉, 수동 초점환(724)은, 저마찰 시트(733)를 개재해서 고정 경통(712)의 마운트측 단부면(712a)에 가압된 상태로 내장되고 있다.
- [0121] 따라서, 도면에 도시하지 않은 제어부에 의해 초음파 모터(725)가 고정 경통(712)에 대하여 회전 구동되면, 접합 부재(729)가 롤러 베어링(722)의 소직경부(722b)와 마찰 접촉하고 있기 때문에, 롤러 베어링(722)이 축(720f)의 중심 주위로 회전한다. 롤러 베어링(722)이 축(720f) 주위로 회전하면, 결과로서 회전 전달환(720)이 광축 주위로 회전한다(오토 포커스 동작).
- [0122] 또한, 도면에 도시하지 않은 매뉴얼 조작 입력부로부터 수동 초점환(724)에 광축 둘레의 회전력이 부여되면, 수동 초점환(724)의 마운트측 단부면(724b)이 롤러 베어링(722)의 대경부(722a)와 압접하기 때문에, 마찰력에 의해 롤러 베어링(722)이 축(720f) 주위로 회전한다. 롤러 베어링(722)의 대경부(722a)가 축(720f) 주위로 회전하면, 회전 전달환(720)이 광축 주위로 회전한다. 이때, 초음파 모터(725)는, 로터(725c)와 스테이터(725b)의 마찰 보유력에 의해 회전하지 않는다(수동 포커스 동작).
- [0123] 회전 전달환(720)에는 2개의 포커스 키(728)가 서로 대향하는 위치에 설치되어 있다. 포커스 키(728)는 캠 환(715)의 선단에 설치된 절결부(715b)에 끼워 맞추어져 있다. 따라서, 오토 포커스 동작 혹은 수동 포커스 동작이 행하여져서, 회전 전달환(720)이 광축 주위로 회전하게 되면, 그 회전력이 포커스 키(728)를 개재해서 캠 환(715)에 전달된다. 캠 환이 광축 주위로 회전하게 되면, 캠 롤러(717a)와 직진 안내 홈(713a)에 의해 회전이 규제된 후군 경통(716)이, 캠 롤러(717b)에 의해 캠 환(715)의 캠 홈(715a)을 따라 진퇴한다. 이에 의해, 포커스 렌즈(702)가 구동되어, 포커스 동작이 행하여진다.
- [0124] 여기서, 본 발명의 일 측면에 따른 광학 기기로서, SLR 카메라의 교환 렌즈 경통에 대해서 설명하였다. 그러나, 예를 들면, 콤팩트 카메라, 전자 스틸 카메라, 카메라를 구비한 PDA(personal digital assistant) 등, 카메라의 종류를 막론하고, 구동부에 초음파 모터를 포함하는 광학 기기에 적용할 수 있다.
- [0125] 진동 장치 및 먼지 제거 장치
- [0126] 입자, 분체, 액적의 반송, 제거 등에 이용되는 진동 장치는 전자 기기 등에서 널리 사용되고 있다.
- [0127] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 진동 장치의 일례로서, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자를 사용한 먼지 제거 장치에 대해서 설명한다.
- [0128] 본 발명의 일 측면에 따른 먼지 제거 장치는, 상기 압전 소자 또는 상기 적층 압전 소자를 배치한 진동체를 포함한다.
- [0129] 도 9a 및 9b는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 먼지 제거 장치를 도시하는 개략도이다. 먼지 제거 장치(310)는 판상의 압전 소자(330)와 진동판(320)으로부터 구성된다. 압전 소자(330)는 본 발명의 일 측면에 따른 적층 압전 소자이어도 된다. 진동판(320)의 재질은 한정되지 않는다. 먼지 제거 장치(310)를 광학 장치에 사용하는 경우에는 투광성 재료나 광 반사성 재료를 진동판(320)으로서 사용할 수 있다.
- [0130] 도 10a 내지 10c는 도 9a 및 9b에 도시된 압전 소자(330)의 구성을 도시하는 개략도이다. 도 10a 및 10c는 압전 소자(330)의 표면 및 이면의 구성을 도시하고, 도 10b는 측면의 구성을 도시하고 있다. 압전 소자(330)는, 도 9a에 도시한 바와 같이, 압전 재료(331)와, 제1 전극(332)과, 제2 전극(333)으로 구성되고, 제1 전극(332)과

제2 전극(333)은 압전 재료(331)의 판면에 대향해서 배치된다. 도 9a 및 9b와 마찬가지로, 압전 소자(330)는 본 발명의 일 측면에 따른 적층 압전 소자이어도 된다. 그 경우, 압전 재료(331)는 압전 재료층과 내부 전극의 교대 구조를 취하고, 내부 전극을 제1 전극(332) 또는 제2 전극(333)과 교대로 단락시킴으로써, 압전 재료 층마다 위상이 다른 구동 파형을 부여할 수 있다. 도 10c에서, 도면에서 관찰되고, 압전 소자(330)의 제1 전극(332)이 설치된 면을 제1 전극면(336)으로 특정한다. 도 10a에서, 도면에서 관찰되고, 압전 소자(330)의 제2 전극(333)이 설치된 면을 제2 전극면(337)으로 특정한다.

[0131] 여기서, 본 발명의 일 측면의 전극면은, 전극이 설치되어 있는 압전 소자의 면을 가리킨다. 예를 들어, 도 10a 내지 10c에 도시한 바와 같이, 제1 전극(332)이 제2 전극면(337)으로 돌아가 있어도 된다.

[0132] 압전 소자(330) 및 진동판(320)은, 도 9a 및 9b에 도시한 바와 같이, 압전 소자(330)의 제1 전극면(336)이 진동판(320)의 판면에 고착된다. 압전 소자(330)의 구동에 의해 압전 소자(330)와 진동판(320)의 사이에 응력이 발생하고, 진동판에 면외 진동을 발생시킨다. 본 발명의 일 측면에 따른 먼지 제거 장치(310)는, 이 진동판(320)의 면외 진동에 의해 진동판(320)의 표면에 부착된, 예를 들면 먼지 등의 이물을 제거하는 장치이다. 면외 진동이란, 진동판을 광축 방향, 즉 진동판의 두께 방향으로 변위시키는 탄성 진동을 의미한다.

[0133] 도 11의 (a) 및 (b)는 본 발명의 일 측면에 따른 먼지 제거 장치(310)의 진동 원리를 도시하는 모식도이다. 도 11의 (a)는 좌우 한 쌍의 압전 소자(330)에 동 위상의 교류 전계를 인가하여, 진동판(320)에 면외 진동을 발생시킨 상태를 나타내고 있다. 좌우 한 쌍의 압전 소자(330)를 구성하는 압전 재료의 분극 방향은, 압전 소자(330)의 두께 방향과 동일하고, 먼지 제거 장치(310)는 7차의 진동 모드에서 구동되고 있다. 도 11의 (b)는 좌우 한 쌍의 압전 소자(330)에 역상, 즉, 위상이 180° 반대인 교류 전계를 인가하여, 진동판(320)에 면외 진동을 발생시킨 상태를 나타내고 있다. 먼지 제거 장치(310)는 6차의 진동 모드에서 구동되고 있다. 본 발명의 일 측면에 따른 먼지 제거 장치(310)는, 2개 이상의 진동 모드를 적절히 사용하여 진동판의 표면에 부착된 먼지를 효과적으로 제거할 수 있는 장치이다.

[0134] 촬상 장치

[0135] 이어서, 본 발명의 일 측면에 따른 촬상 장치에 대해서 설명한다. 본 발명의 일 측면에 따른 촬상 장치는, 상기 먼지 제거 장치와 촬상 소자 유닛을 적어도 포함하는 촬상 장치이며, 상기 먼지 제거 장치의 진동체와 상기 촬상 소자 유닛의 수평면을 동일 축 상에 순서대로 설치한다. 도 12 및 도 13은 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따른 촬상 장치의 일례인 디지털 SLR 카메라를 도시하는 도면이다.

[0136] 도 12는 카메라 본체(601)를 피사체 측에서 본 정면측 사시도이며, 촬영 렌즈 유닛을 제거한 상태를 나타낸다. 도 13은 본 발명의 일 측면에 따른 먼지 제거 장치와 촬상 소자 유닛(400)의 주변 구조에 대해서 설명하기 위한 카메라 내부의 개략 구성을 도시하는 분해 사시도이다.

[0137] 카메라 본체(601) 내에는, 촬영 렌즈를 통과한 촬영 광속이 유도되는 미러 박스(605)가 설치되어 있고, 미러 박스(605) 내에 메인 미러(퀵 리턴 미러)(606)가 배치되어 있다. 메인 미러(606)는 촬영 광속을 쉼타 다치 미러(도면에 도시하지 않음)의 방향으로 유도하기 위해서 촬영 광축에 대하여 45°의 각도를 유지하는 상태, 또는 촬영 광속을 촬상 소자(도면에 도시하지 않음)의 방향으로 유도하기 위해서 촬영 광속으로부터 퇴피한 위치에 유지되는 상태를 취할 수 있다.

[0138] 카메라 본체의 골격이 되는 본체 새시(300)의 피사체 측에는, 피사체 측부터 순서대로 미러 박스(605) 및 셔터 유닛(200)이 배치된다. 본체 새시(300)의 촬영자 측에는 촬상 유닛(400)이 배치된다. 촬상 유닛(400)은, 촬영 렌즈 유닛이 설치되는 기준이 되는 마운트부(602)의 설치면에 대하여 촬상 소자의 촬상면이 미리 정해진 거리를 두고서 평행하게 되도록 조정되어서 설치된다.

[0139] 여기서, 본 발명의 일 측면에 따른 촬상 장치의 일례로서 디지털 SLR 카메라에 대해서 설명하였다. 그러나, 예를 들어 미러 박스(605)를 구비하지 않는 미러리스형의 디지털 일안 카메라와 같은 촬영 렌즈 유닛 교환식 카메라를 이용할 수도 있다. 또한, 촬영 렌즈 유닛 교환식의 비디오 카메라, 예를 들어 복사기, 팩시밀리, 스캐너 등의 각종 촬상 장치 및 촬상 장치를 구비하는 전자 및 전기 기기 중에서, 특히 광학 부품의 표면에 부착되는 먼지의 제거가 필요한 기기에도 적용할 수 있다.

[0140] 전자 기기

[0141] 이어서, 본 발명의 일 측면에 따른 전자 기기에 대해서 설명한다. 본 발명의 일 측면에 따른 전자 기기는, 상기 압전 소자 또는 상기 적층 압전 소자를 구비한 압전 음향 부품이 배치된다. 압전 음향 부품에는 스피커, 버

저, 마이크, 표면 탄성파(SAW) 소자가 포함된다.

- [0142] 도 14는 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따른 전자 기기의 일례인 디지털 카메라의 본체(931)를 전방으로부터 본 전체 사시도이다. 본체(931)의 전면에는 광학 장치(901), 마이크(914), 스트로보 발광부(909), 보조광부(916)가 배치된다. 마이크(914)는 본체 내부에 내장되고 있기 때문에, 파선으로 나타내고 있다. 마이크(914)의 전방에는 외부로부터의 음성을 수집하기 위한 구멍 형상이 형성되고 있다.
- [0143] 본체(931) 상면에는 전원 버튼(933), 스피커(912), 줌 레버(932), 포커싱 동작을 실행하기 위한 릴리즈 버튼(908)이 배치된다. 스피커(912)는 본체(931) 내부에 내장되고 있어, 파선으로 나타내고 있다. 스피커(912)의 전방에는 음성을 외부에 전달하기 위한 구멍 형상이 형성되고 있다.
- [0144] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 음향 부품은, 마이크(914), 스피커(912) 또는 표면 탄성파 소자 중 1개 이상에 사용된다.
- [0145] 여기서, 본 발명의 일 측면에 따른 전자 기기의 일례로서 디지털 카메라에 대해서 설명하였다. 그러나, 본 발명의 일 측면에 따른 전자 기기는, 예를 들어 음성 재생 기기, 음성 녹음 기기, 휴대 전화, 정보 단말기 등의 각종 압전 음향 부품을 포함하는 전자 기기에도 적용할 수 있다.
- [0146] 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자 및 적층 압전 소자는, 액체 토출 헤드, 액체 토출 장치, 초음파 모터, 광학 기기, 진동 장치, 먼지 제거 장치, 활상 장치 및 전자 기기에 사용될 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자 및 적층 압전 소자를 사용하는 경우, 납을 포함하는 압전 소자를 사용한 경우에 비하여 그 이상의 노즐 밀도 및 토출 속도를 갖는 액체 토출 헤드가 제공된다.
- [0147] 본 발명의 일 측면에 따른 액체 토출 헤드를 사용하는 경우, 납을 포함하는 압전 소자를 사용한 경우에 비하여 그 이상의 토출 속도 및 토출 정밀도를 갖는 액체 토출 장치가 제공된다. 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자 및 적층 압전 소자를 사용하는 경우, 납을 포함하는 압전 소자를 사용한 경우에 비하여 그 이상의 구동력 및 내구성을 갖는 초음파 모터가 제공된다.
- [0148] 본 발명의 일 측면에 따른 초음파 모터를 사용하는 경우, 납을 포함하는 압전 소자를 사용한 경우에 비하여 그 이상의 내구성 및 동작 정밀도를 갖는 광학 기기가 제공된다.
- [0149] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자 및 적층 압전 소자를 사용하는 경우, 납을 포함하는 압전 소자를 사용한 경우에 비하여 그 이상의 진동 성능 및 내구성을 갖는 진동 장치가 제공된다.
- [0150] 본 발명의 일 측면에 따른 진동 장치를 사용하는 경우, 납을 포함하는 압전 소자를 사용한 경우에 비하여 그 이상의 먼지 제거 효율 및 내구성을 갖는 먼지 제거 장치가 제공된다.
- [0151] 본 발명의 일 측면에 따른 먼지 제거 장치를 사용하는 경우, 납을 포함하는 압전 소자를 사용한 경우에 비하여 그 이상의 먼지 제거 기능을 갖는 활상 장치가 제공된다.
- [0152] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 압전 음향 부품을 사용하는 경우, 납을 포함하는 압전 소자를 사용한 경우에 비하여 그 이상의 음성 생성 성능을 갖는 전자 기기가 제공된다.
- [0153] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는, 액체 토출 헤드, 모터 등 이외에, 예를 들어 초음파 진동자, 압전 액추에이터, 압전 센서, 강유전 메모리 등의 장치에 사용할 수 있다.
- [0154] 실시예
- [0155] 이하에 실시예를 참조하여 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료를 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0156] 표 1은 본 발명의 측면에 따른 실시예 1 내지 22와, 비교예 1 내지 10의 소결체의 조성과 물성을 나타낸다. 표 2는 비교예 2와, 실시예 1 내지 4의 소결체의 저항률 및 공진-반공진 측정에 기초하여 구한 물성을 나타낸다.

표 1

	x	y	x/y	z	Cu (mol%)	퀴리 온도 (°C)	상대 밀도 (%)	압전 정수 d_{33} (pC/N)	텅스텐 브론즈 구조
비교예 1	0.92	0.91	1.01	0.01	0.50	250	91	-	불검출
비교예 2	0.87-0.89	0.91	0.96-0.98	0.01	0.00	250	92	121	불검출
비교예 3	0.87-0.89	0.91	0.96-0.98	0.01	0.03	250	92	119	불검출
실시예 1	0.87-0.89	0.91	0.96-0.99	0.01	0.30	250	96	152	불검출
실시예 2	0.87-0.89	0.91	0.96-0.99	0.01	0.50	250	95	156	불검출
실시예 3	0.87-0.89	0.91	0.96-0.99	0.01	0.75	250	94	153	불검출
실시예 4	0.87-0.89	0.91	0.96-0.99	0.01	2.00	250	96	150	불검출
비교예 4	0.87-0.89	0.91	0.96-0.99	0.01	2.50	250	92	128	불검출
비교예 5	0.85-0.88	0.89	0.96-0.99	0.01	0.00	230	89	114	불검출
실시예 5	0.85-0.88	0.89	0.96-0.99	0.01	0.50	230	95	164	불검출
실시예 6	0.83-0.85	0.86	0.96-0.99	0.01	0.50	190	96	161	불검출
실시예 7	0.81-0.83	0.84	0.96-0.99	0.01	0.50	150	96	115	불검출
실시예 8	0.78-0.90	0.81	0.96-0.99	0.02	0.50	100	96	101	불검출
비교예 6	0.88-0.92	0.93	0.95-0.99	0.03	0.00	290	91	81	불검출
실시예 9	0.88-0.92	0.93	0.95-0.99	0.03	0.50	290	96	90	불검출
실시예 10	0.86-0.90	0.91	0.95-0.99	0.03	0.50	270	96	87	불검출
실시예 11	0.84-0.87	0.88	0.95-0.99	0.03	0.50	220	96	103	불검출
실시예 12	0.81-0.85	0.85	0.95-0.99	0.03	0.50	170	96	128	불검출
실시예 13	0.79-0.82	0.83	0.95-0.99	0.03	0.50	120	96	122	불검출
실시예 14	0.76-0.79	0.80	0.95-0.99	0.03	0.50	90	96	120	불검출
비교예 7	0.69-0.72	0.73	0.95-0.99	0.03	0.50	10	95	-	불검출
실시예 15	0.88-0.93	0.95	0.93-0.98	0.05	0.50	350	96	54	불검출
실시예 16	0.86-0.92	0.94	0.92-0.98	0.06	0.50	330	95	-	검출
실시예 17	0.83-0.88	0.90	0.92-0.98	0.06	0.50	280	94	78	검출
실시예 18	0.78-0.83	0.85	0.92-0.98	0.06	0.50	180	94	90	검출
실시예 19	0.74-0.78	0.80	0.92-0.98	0.06	0.50	110	93	76	검출
실시예 20	0.81-0.88	0.90	0.90-0.98	0.08	0.50	300	93	-	검출
비교예 8	0.86-0.95	0.97	0.89-0.98	0.09	0.00	310	91	23	불검출
실시예 21	0.86-0.95	0.97	0.89-0.98	0.09	0.50	310	96	48	불검출
실시예 22	0.78-0.88	0.90	0.87-0.98	0.11	0.50	360	93	-	검출
비교예 9	0.87-0.98	1.00	0.87-0.98	0.15	0.50	330	94	45	불검출
비교예 10	0.85-0.96	0.98	0.87-0.98	0.15	0.50	320	93	46	불검출

[0157]

표 2

	Cu 첨가량 (mol%)	저항률 ($G\Omega cm$)	영률 Y_{11} (GPa)	전기 기계 결합 계수 k_{31} (-)	압전 정수 $ d_{31} $ (pm/V)	기계적 품질 계수 Q_m (-)
비교예 2	0.00	34	118	0.092	23.7	365
실시예 1	0.30	756	142	0.197	47.3	621
실시예 2	0.50	739	141	0.198	46.9	610
실시예 3	0.75	663	140	0.193	50.6	653
실시예 4	2.00	231	136	0.165	45.4	503

[0158]

[0159] 원료로는, 니오브산나트륨($NaNbO_3$), 티타늄산바륨($BaTiO_3$), 탄산리튬(Li_2CO_3), 산화니오븀(Nb_2O_5) 및 산화구리($Cu(II)O$)의 분말을 사용했다. 원료 분말은 볼 밀에서 12시간 동안 혼합했다.

[0160] 혼합한 분말을 900°C 내지 1100°C에서 공기 중에서 2 내지 5시간에 걸쳐 하소했다. 하소분을 분쇄하고, 하소분의 중량에 대하여 3중량%의 PVB 바인더를 첨가해서 조립했다. 조립분을 금형 내에 충전하고, 200MPa의 압력에 의해 압축함으로써 직경 17mm, 두께가 약 1mm인 성형체를 제작했다. 얻어진 성형체를 1150°C 내지 1250°C에서

공기 중에서 2 내지 6시간 소성함으로써 소결체를 얻었다.

- [0161] Cu를 포함하지 않는 경우에는, 원료 분말이 반응해서 고용체를 형성하기 위해서는, 1000℃ 내지 1050℃의 온도에서 하소할 필요가 있었다. Cu를 포함하는 시료에 대해서는, 900℃ 내지 1000℃에서 원료 분말의 반응이 시작되고, 고용체가 형성되었다.
- [0162] 아르키메데스법에 의해 소결체의 밀도를 측정했다.
- [0163] 소결체를 두께가 약 0.5mm이 되게 연마했다. 연마한 소결체, 혹은 연마한 소결체를 분쇄하여 생성된 분말을 사용하여 X선 회절을 행하여, 구성 상 및 격자 상수를 평가했다.
- [0164] ICP(유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석법)에 의한 소결체의 조성의 평가에 따르면, 비교예 1을 제외한 모든 시료에서, Nb의 몰수에 대한 Na와 Li의 몰수의 각각의 비 (Na+Li)/Nb는 1보다 작았다. Cu는 함유량이 적기 때문에 표 1에 기재된 값에는 ±50%의 측정 오차가 포함된다. 소결체 내의 입경은 광학 현미경 혹은 전자 현미경으로 관찰해서 평가했다.
- [0165] 예를 들어, 압전 특성 및 절연 저항 등의 전기적 특성의 평가를 위해, 실시예 1 내지 22와, 비교예 1 내지 10의 압전 소자를 작성했다. 연마한 소결체 내의 응력과 표면의 유기물 성분을 제거하기 위해서, 400℃ 내지 500℃에서 공기 중에서 30분간 열처리했다. 상기 원반 형상의 세라믹의 표면 및 이면 양면에 DC 스퍼터링법에 의해 두께 400nm의 금 전극을 형성했다. 전극과 세라믹의 사이에는, 밀착층으로서 30nm의 Ti를 성막했다. 이러한 전극을 구비한 생성된 세라믹을 절단 가공하여, 10mm×2.5mm×0.5mm의 스트립형 압전 소자를 제작했다.
- [0166] 저항률의 평가에는 반도체 파라미터 애널리저를 사용했다. 시료에 수십V 내지 100V의 직류 전압을 인가하고, 전압의 인가의 개시부터 30초 후의 저항을 측정했다. 저항률은 측정된 저항과 시료 치수에 기초하여 산출했다.
- [0167] 압전 특성의 평가를 위해서 시료에 분극 처리를 실시했다. 구체적으로는, 80℃ 내지 150℃에 유지된 오일 배스 내에서, 시료에 1.5 내지 5kV/mm의 전압을 30분간 인가하고, 전압을 인가한 채 실온까지 냉각했다. x>y인 비교예 1에서는 절연 저항이 낮아, 분극 처리를 할 수 없었다.
- [0168] 스트립형 d₃₁ 소자의 영률(Y₁₁), 전기 기계 결합 계수(k₃₁), 압전 정수(d₃₁), 기계적 품질 계수(Qm)를 공진-반공진 법으로 측정했다. 압전 정수(d₃₃)는 동 시료를 사용해서 베를린 코트법을 원리로 하는 d₃₃ 미터에 의해 평가했다. 큐리 온도 및 순차 상 전이 온도는, 비유전율의 온도 의존성을 측정함으로써 결정했다. 비유전율의 온도 의존성을 측정할 때, 시료를 일단 실온으로부터 -100℃까지 냉각하고, 그 후에 400℃까지 승온시켰을 때의 비유전율의 변화를 기록하였다. 비유전율의 극대부에 기초하여 큐리 온도 및 순차 상 전이 온도를 산출했다. 비유전율의 측정에는 임피던스 애널리저를 사용했다. 측정 주파수는 1kHz, 인가한 교류 전계의 크기는 500mV로 했다.
- [0169] 분극 처리 전후에 분극-전계 히스테리시스 측정을 행했다. 구체적으로는, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 소자에 대하여, 10Hz의 교류 전계(삼각파)를 인가했을 때의 분극량을 측정했다. 일정한 온도 영역에서 강유전성을 나타내는 재료는 동일한 온도 영역에서 압전성을 갖고, 자발 분극의 반전을 동작 원리로 하는 강유전체 메모리용 재료로도 사용가능하다. 분극-전계 히스테리시스 곡선의 측정에 기초하여, 강유전성의 유무, 압전 정수와 관련된 자발 분극의 크기(자발 분극의 피닝 정도를 포함한다), 항전계의 크기를 평가할 수 있다.
- [0170] 실시예 및 비교예의 소결체의 상대 밀도는 89% 내지 96%이었다. NaNbO₃, BaTiO₃, LiNbO₃ 성분의 비율이 동등한 시료에서 비교하면, 실시예의 Li와 Cu를 포함한 시료의 상대 밀도는, 비교예의 Li는 포함하지만 Cu를 포함하지 않는 시료보다 높았다. Cu를 포함하기 때문에, 가령 LiNbO₃이 함유되고 있어도 93% 이상의 높은 상대 밀도가 얻어졌다. Cu를 포함함으로써, Cu를 포함하지 않는 시료보다 상대 밀도가 최대 6% 높은 시료를 제작할 수 있었다. 이 높은 밀도는 비특허문헌 1 및 2에는 개시되지 않은 값이다. 큐리 온도의 값은 Cu의 유무에 의해 크게 변화하지는 않았다. 비특허문헌 2에 의하면, 상대 밀도, d₃₃ 및 Qm의 값은, Cu의 첨가량이 0.3mol%에 도달할 때까지 계속해서 증가하지만, 0.3mol%를 피크로 하여, 그 이상의 첨가량에서는 특성이 급격하게 저하되었다. 따라서, 첨가량에 대하여 특성이 피키 변화(peaky change)를 나타내기 때문에, 품질을 안정적으로 유지한다고 하는 공업 생산성의 관점에서 불안암이 있었다.
- [0171] 한편, 상술한 표 1, 2에 기재된 바와 같이, Li의 양을 일정하게(1%) 특정하고, Cu 첨가량을 변경한 데이터(비교예 1 내지 3, 실시예 1 내지 4)에 의하면, Cu 첨가량이 2%에 도달할 때까지 상대 밀도, d₃₃, Qm, d₃₁은 높은 값을 유지하였다. 즉, Li 및 C를 함께 함유하기 때문에, 넓은 Cu의 첨가량 범위에서 특성이 높은 레벨에서 안정

화되어, 공업 생산성의 관점으로부터 본 발명의 압전 재료가 유리한 것을 알았다.

- [0172] 상대 밀도에 관해서, 비특허문헌 2의 설명에 따르면, 도 2에 도시된 NN-BT-Cu의 상대 밀도는 90% 내지 91.5%의 사이에 있다. 이와 관련하여, 표 1에 의하면, 비교예 1 내지 3에서 Li만이 첨가된 시료의 상대 밀도는 91% 내지 92%로, 비특허문헌 2와 동일하였다. 한편, Li와 Cu를 적당량 첨가한 본 실시예의 압전 재료는 상대 밀도가 94% 내지 96%로 높은 것이 명확하다.
- [0173] 소결체의 입도는 전자 현미경에 의한 관찰에 기초할 때에 2 내지 50 μm의 범위 이내였다. LiNbO₃ 성분이 5%보다 적은 영역에서는, 입도는 2 내지 30 μm의 범위 이내였다.
- [0174] 소결체 내에서의 Cu의 분포를 에너지 분산형 X선 분광법으로 조사하였다. 그 결과, Cu의 일부는 입자 내에 존재하는 것이 확인되었다. 그러나, 대부분의 Cu는, 각 입자 사이의 입계에 존재하고 있었다. X선 회절에 의해 Cu 함유량이 다른 시료의 격자 상수를 평가했다(비교예 2, 실시예 1 내지 4). Cu 함유량에 대하여 격자 상수는 거의 일정했다. 또한, Cu의 유무에 의해 시료의 결정계가 변화하지는 않았다. 이러한 결과는, Cu의 대부분은 입계에 존재하고, Cu가 결정 격자에는 많은 정도로 도입되지 않는 것을 나타낸다.
- [0175] 표 2에 도시된 바와 같이, NaNbO₃-BaTiO₃-LiNbO₃의 3성분계에 0.3mol% 이상의 Cu를 함유시키면, 저항률 및 기계적 품질 계수가 개선되었다. 저항률 및 기계적 품질 계수는 특정한 Cu 함유량에서 첨예한 극대값을 취하지 않았고, Cu 함유량이 2mol%에 도달할 때까지 높은 값을 유지했다. 결과적으로, 안정적인 공업 생산성의 관점에서도 유리한 것이 명확하다.
- [0176] 기계적 품질 계수 Q_m의 값에 관해서, 상술한 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, Cu를 첨가하지 않은 비교예 2의 Q_m의 값은 365이었다. Cu를 첨가한 경우, Q_m의 값은 503 내지 653까지 증가하였다(실시예 1 내지 4).
- [0177] Cu 함유량이 0.03mol%인 시료에 대해서는 Cu의 효과를 확인할 수 없었다(비교예 3). Cu 함유량이 2.5mol%인 시료에 대해서는, 밀도와 압전성이 저하되었다(비교예 4). y가 0.75보다 작은 비교예 7에서는, 큐리 온도가 실온보다 낮아졌다. y가 1인 비교예 9 및 z가 0.15 이상인 비교예 10에서, 압전 정수 d₃₃은 본 발명에 따른 실시예보다 낮았다.
- [0178] LiNbO₃의 함유량이 대략 5%를 초과하는 영역의 일부에서는, Cu의 유무에 관계없이 텅스텐 브론즈 구조의 불순물 상이 X선 회절 측정에 의해 검출되었다. 텅스텐 브론즈 구조의 불순물 상이 검출된 시료에서도, 분극 처리를 행해 압전성을 측정할 수 있었다.
- [0179] 도 15는 분극 후에 측정된 실시예 21과 비교예 8의 분극-전계 히스테리시스 곡선을 나타낸다. Cu를 포함한 시료는, Cu를 포함하고 있지 않은 시료보다 큰 잔류 분극값을 나타냈다. 이 결과는, Cu가 Na/Li 사이트의 일부를 점유하고, 자발 분극의 피닝을 억제한 것을 나타낸다. 본 발명에 따른 시료에서는, LiNbO₃의 양에 의해 항전계와 잔류 분극의 크기가 변했다. LiNbO₃이 증가함에 따라서, 항전계는 1kV/mm로부터 최대 5kV/mm까지 증가했다. 잔류 분극은 15 μC/cm²로부터 25 μC/cm²까지 증가했다.
- [0180] 분극 전에 측정된 히스테리시스 곡선은, 프로펠러형의 이중 루프가 아니라 단일 루프였다. 분극 후에 측정된 히스테리시스 곡선의 X축 방향으로의 시프트는 현저하게는 확인되지 않았다. 따라서, Cu에 의한 B 사이트의 점유는 적극적으로 지지되지 않았다.
- [0181] 실시예 23
- [0182] 니오브산나트륨(NaNbO₃), 티타늄산바륨(BaTiO₃), 니오븀산리튬(LiNbO₃), 산화구리(II)의 분말을, Na, Ba, Li, Nb, Ti, Cu 비가 실시예 5 기재의 조성이 되도록 칭량했다. 칭량한 원료 분말을 혼합하고, 불 밀에서 밤새 혼합했다. 혼합분을 알루미늄이나 도가니 내에서 950℃에서 5시간 동안 하소했다. 하소분은 다시 불 밀에서 밤새 분쇄 및 혼합했다.
- [0183] 얻어진 하소분에 PVB를 첨가하여 혼합한 후, 닥터 블레이드법에 의해 시트를 형성해서 두께 50 μm의 그린 시트를 얻었다.
- [0184] 상기 그린 시트에 내부 전극용의 전기적 도전 페이스트를 인쇄했다. 전기적 도전 페이스트로는, Ag 70%-Pd 30% 합금(Ag/Pd=2.33) 페이스트를 사용했다. 전기적 도전 페이스트를 도포한 그린 시트를 9매 적층하고, 그 적층체를 1150℃의 조건에서 5시간 소성해서 소결체를 얻었다. 상기 소결체를 10mm×2.5mm의 크기로 절단한 후에 그

측면을 연마하고, 내부 전극을 교대로 단락시키는 한 쌍의 외부 전극(제1 전극과 제2 전극)을 Au 스퍼터링에 의해 형성하고, 도 2b에 도시된 바와 같은 적층 압전 소자를 제작했다.

- [0185] 얻어진 적층 압전 소자의 내부 전극을 관찰하였다. 그 결과, 전극 재료인 Ag-Pd 및 압전 재료가 교대로 형성되었다.
- [0186] 압전성의 평가에 앞서 시료에 분극 처리를 실시했다. 구체적으로는, 시료를 오일 베스 내에서 150℃까지 가열하고, 제1 전극과 제2 전극 사이에 3kV/mm의 전압을 30분간 인가하고, 전압을 인가한 채로 실온까지 냉각했다.
- [0187] 얻어진 적층 압전 소자의 압전성을 평가하였다. 그 결과, 충분한 절연성을 나타내었고, 실시예 5의 압전 재료와 동등한 양호한 압전 특성을 얻었다.
- [0188] 실시예 24
- [0189] 실시예 23과 마찬가지로 방법으로 두께 50 μm의 그린 시트를 얻었다. 상기 그린 시트에 내부 전극용의 전기적 도전 페이스트를 인쇄했다. 전기적 도전 페이스트로는 Ni 페이스트를 사용했다. 전기적 도전 페이스트를 도포한 그린 시트를 9매 적층하고, 그 적층체를 열 압착했다.
- [0190] 열 압착한 적층체를 관상로 내에서 소성했다. 소성은 300℃까지 대기 중에서 행하여, 탈바인더를 행한 후, 분위기를 환원성 분위기(H₂:N₂=2:98, 산소 농도 2×10⁻⁶ Pa)로 전환하고, 1150℃를 5시간 유지했다. 강한 과정에서는, 1000℃ 이하에서 산소 농도를 30Pa로 전환해서 실온까지 냉각했다.
- [0191] 이와 같이 하여 얻어진 소결체를 10mm×2.5mm의 크기로 절단한 후에 그 측면을 연마하고, 내부 전극을 교대로 단락시키는 한 쌍의 외부 전극(제1 전극과 제2 전극)을 Au 스퍼터링에 의해 형성하여, 도 3b에 도시된 것과 같은 적층 압전 소자를 제작했다.
- [0192] 얻어진 적층 압전 소자의 내부 전극을 관찰하였다. 그 결과, 전극 재료인 Ni와 압전 재료층이 교대로 형성되었다. 얻어진 적층 압전 소자를 150℃로 유지한 오일 베스 내에서 2kV/mm의 전계를 30분간 인가하여 분극 처리했다. 얻어진 적층 압전 소자의 압전 특성을 평가하였다. 그 결과, 충분한 절연성을 나타내고, 실시예 5의 압전 소자와 동등한 양호한 압전 특성을 얻었다.
- [0193] 실시예 25
- [0194] 실시예 5의 압전 소자를 사용하여, 도 3a 및 3b에 도시되는 액체 토출 헤드를 제작했다. 입력한 전기 신호에 추종한 잉크의 토출이 확인되었다.
- [0195] 실시예 26
- [0196] 실시예 25의 액체 토출 헤드를 사용하여, 도 4에 도시되는 액체 토출 장치를 제작했다. 입력한 전기 신호에 추종한 잉크의 토출이 기록 매체 위에서 확인되었다.
- [0197] 실시예 27
- [0198] 실시예 5의 압전 소자를 사용하여, 도 6b에 나타나는 초음파 모터를 제작했다. 교류 전압의 인가에 따른 모터의 회전이 확인되었다.
- [0199] 실시예 28
- [0200] 실시예 27의 초음파 모터를 사용하여, 도 7a 및 7b에 나타나는 광학 기기를 제작했다. 교류 전압의 인가에 따른 오토 포커스 동작이 확인되었다.
- [0201] 실시예 29
- [0202] 실시예 5의 압전 소자를 사용하여, 도 9a 및 9b에 나타나는 먼지 제거 장치를 제작했다. 플라스틱제 비즈를 살포하고, 교류 전압을 인가하였다. 그 결과, 양호한 먼지 제거율이 확인되었다.
- [0203] 실시예 30
- [0204] 실시예 29의 먼지 제거 장치를 사용하여, 도 12에 나타나는 활상 장치를 제작했다. 동작의 결과로서, 활상 소자 유닛의 표면 상의 먼지를 양호하게 제거하였고, 먼지 결합이 없는 화상이 얻어졌다.
- [0205] 실시예 31

- [0206] 실시예 23의 적층 압전 소자를 사용하여, 도 3a 및 3b에 도시되는 액체 토출 헤드를 제작했다. 입력한 전기 신호에 추종한 잉크의 토출이 확인되었다.
- [0207] 실시예 32
- [0208] 실시예 31의 액체 토출 헤드를 사용하여, 도 4에 도시되는 액체 토출 장치를 제작했다. 입력한 전기 신호에 추종한 잉크의 토출이 기록 매체 상에서 확인되었다.
- [0209] 실시예 33
- [0210] 실시예 23의 적층 압전 소자를 사용하여, 도 6b에 나타나는 초음파 모터를 제작했다. 교류 전압의 인가에 따른 모터의 회전이 확인되었다.
- [0211] 실시예 34
- [0212] 실시예 33의 초음파 모터를 사용하여, 도 7a 및 7b에 나타나는 광학 기기를 제작했다. 교류 전압의 인가에 따른 오토 포커스 동작이 확인되었다.
- [0213] 실시예 35
- [0214] 실시예 23의 적층 압전 소자를 사용하여, 도 9a 및 9b에 나타나는 먼지 제거 장치를 제작했다. 플라스틱제 비즈를 살포하고, 교류 전압을 인가하였다. 그 결과, 양호한 먼지 제거 효율이 확인되었다.
- [0215] 실시예 36
- [0216] 실시예 35의 먼지 제거 장치를 사용하여, 도 12에 나타나는 촬상 장치를 제작했다. 동작의 결과로서, 촬상 소자 유닛의 표면의 먼지를 양호하게 제거하고, 먼지 결함이 없는 화상이 얻어졌다.
- [0217] 실시예 37
- [0218] 실시예 23의 적층 압전 소자를 사용하여, 도 14에 도시되는 전자 기기를 제작했다. 교류 전압의 인가에 따른 스피커 동작이 확인되었다.
- [0219] 본 발명이 예시적인 실시 형태를 참조하여 설명되었지만, 본 발명이 개시된 예시적인 실시 형태에 한정되지 않음을 이해하여야 한다. 아래의 청구범위의 범주는 모든 변경과 등가 구조 및 기능을 포함하도록 가장 넓은 해석에 따라야 한다.
- [0220] 본 출원은 2012년 8월 27일 출원된 일본 특허 출원 제2012-186595호의 이익을 주장하며, 상기 일본 특허 출원은 그 전체가 본 명세서에서 참조로서 인용된다.
- [0221] [산업상 이용가능성]
- [0222] 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는 높은 환경 온도에서도 양호한 압전성을 발현한다. 또한, 납을 포함하지 않기 때문에, 환경에 대한 부하가 적다. 따라서, 본 발명의 일 측면에 따른 압전 재료는, 예를 들어 액체 토출 헤드, 초음파 모터, 먼지 제거 장치 등의 압전 재료를 많이 포함하는 기기에도 문제없이 이용할 수 있다.

부호의 설명

- [0223] 1 제1 전극
- 2 압전 재료
- 3 제2 전극
- 101 압전 소자
- 102 개별 액실
- 103 진동판
- 104 액실 격벽
- 105 토출구
- 106 연통 구멍

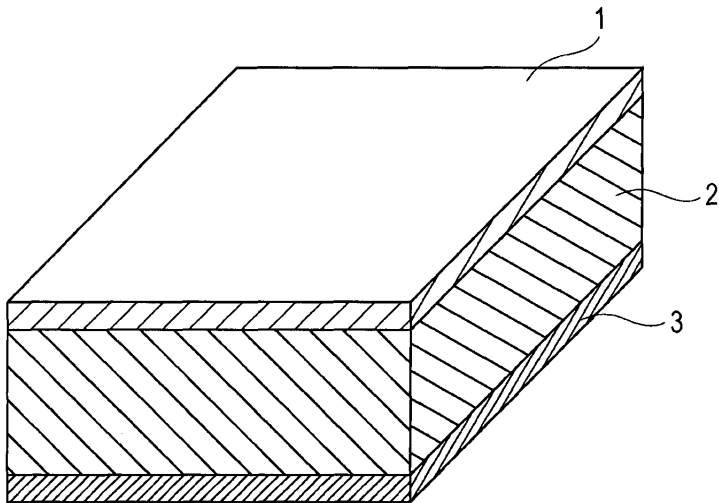
107 공통 액실
108 버퍼층
1011 제1 전극
1012 압전 재료
1013 제2 전극
201 진동자
202 로터
203 출력축
204 진동자
205 로터
206 스프링
2011 탄성체 링
2012 압전 소자
2013 유기계 접착제
2041 금속 탄성체
2042 적층 압전 소자
310 먼지 제거 장치
320 진동판
330 압전 소자
331 압전 재료
332 제1 전극
333 제2 전극
336 제1 전극면
337 제2 전극면
51 제1 전극
53 제2 전극
54 압전 재료층
55 내부 전극
501 제1 전극
503 제2 전극
504 압전 재료층
505 내부 전극
506a 외부 전극
506b 외부 전극
601 카메라 본체
602 마운트부

- 605 미러 박스
- 606 메인 미러
- 200 서터 유닛
- 300 본체 새시
- 400 촬상 소자 유닛
- 701 전군 렌즈
- 702 후군 렌즈(포커스 렌즈)
- 711 착탈 마운트
- 712 고정 경통
- 713 직진 안내 경통
- 714 전군 경통
- 715 캠 환
- 716 후군 경통
- 717 캠 롤러
- 718 축 비스
- 719 롤러
- 720 회전 전달환
- 722 롤러 베어링
- 724 수동 초점환
- 725 초음파 모터
- 726 파 와셔
- 727 볼 레이스
- 728 포커스 키
- 729 집합 부재
- 732 와셔
- 733 저마찰 시트
- 881 액체 도출 장치
- 882 외장
- 883 외장
- 884 외장
- 885 외장
- 887 외장
- 890 회복부
- 891 기록부
- 892 캐리지
- 896 장치 본체

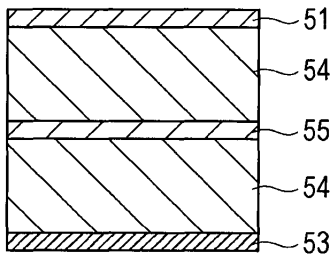
- 897 자동 급송부
- 898 배출구
- 899 반송부
- 901 광학 장치
- 908 릴리즈 버튼
- 909 스트로보 발광부
- 912 스피커
- 914 마이크
- 916 보조광부
- 931 본체
- 932 줌 레버
- 933 전원 버튼

도면

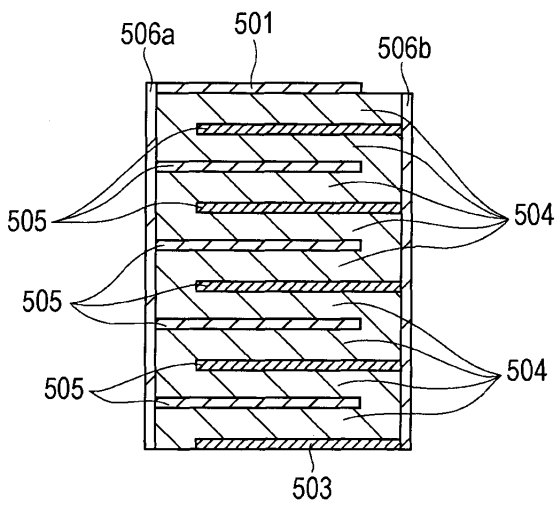
도면1



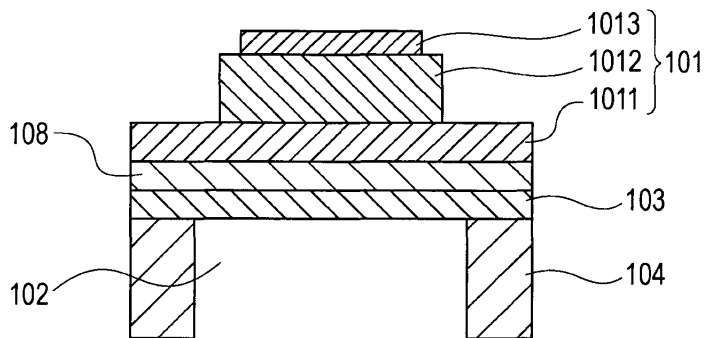
도면2a



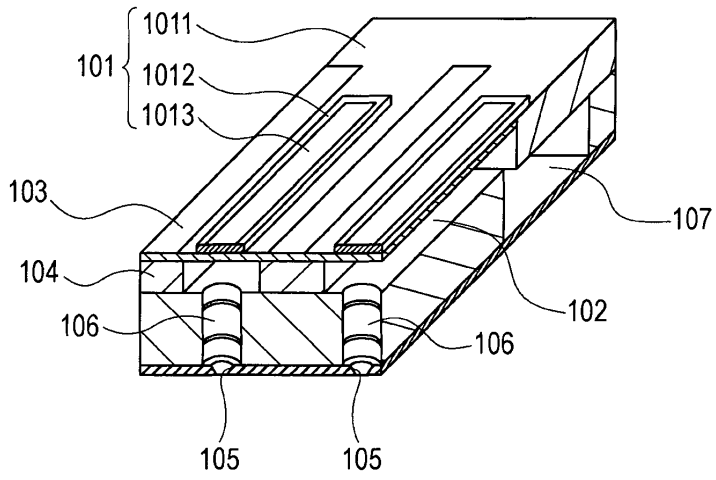
도면2b



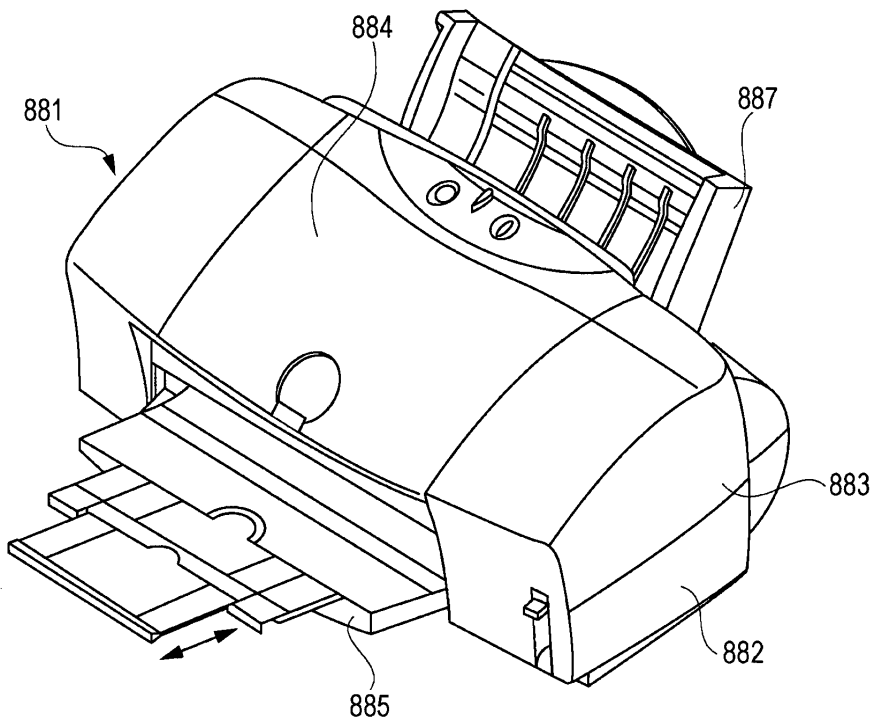
도면3a



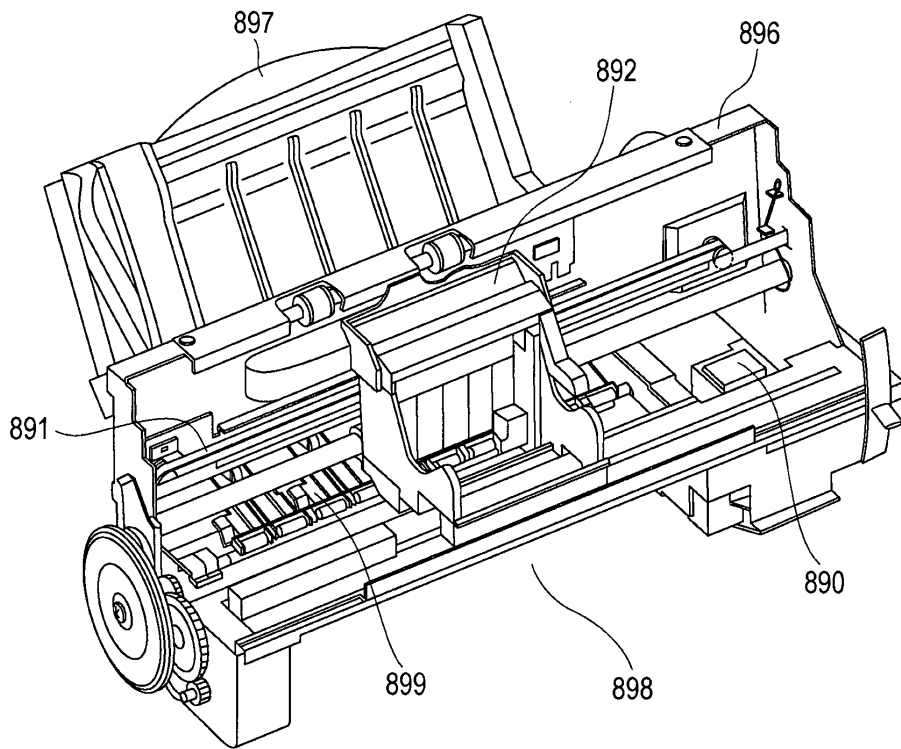
도면3b



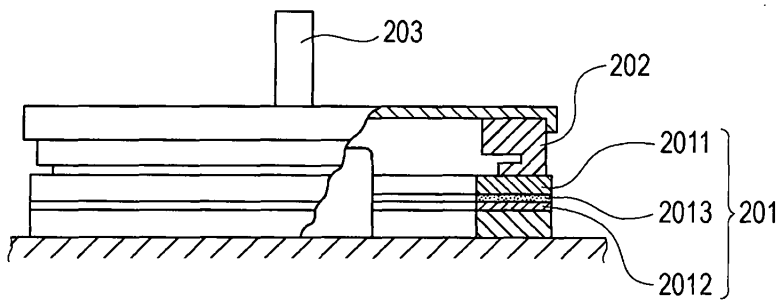
도면4



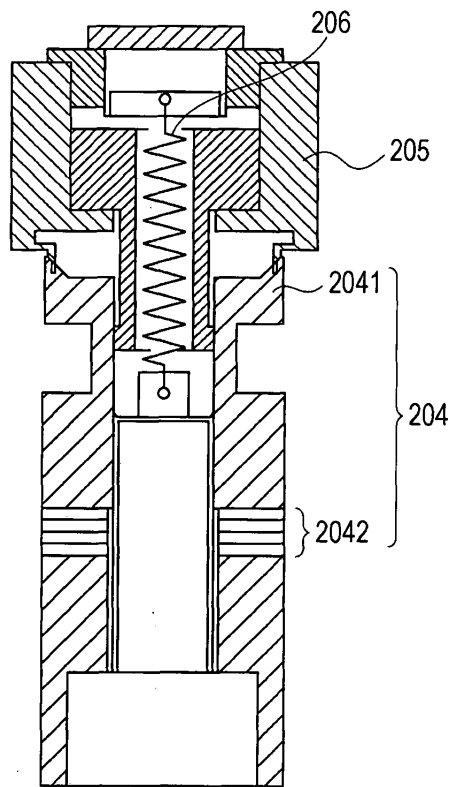
도면5



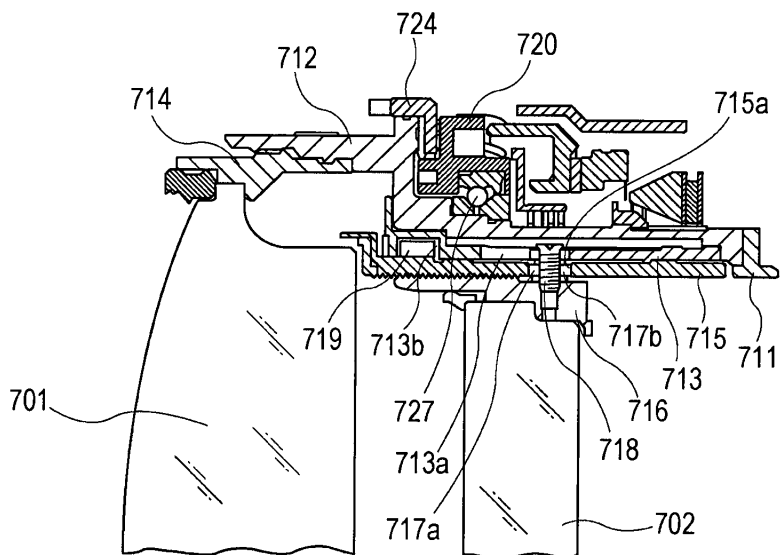
도면6a



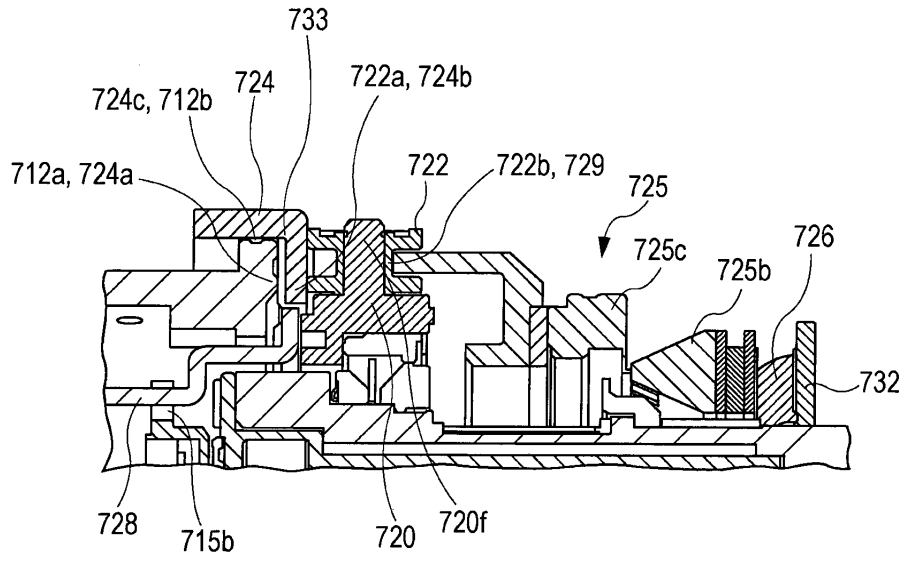
도면6b



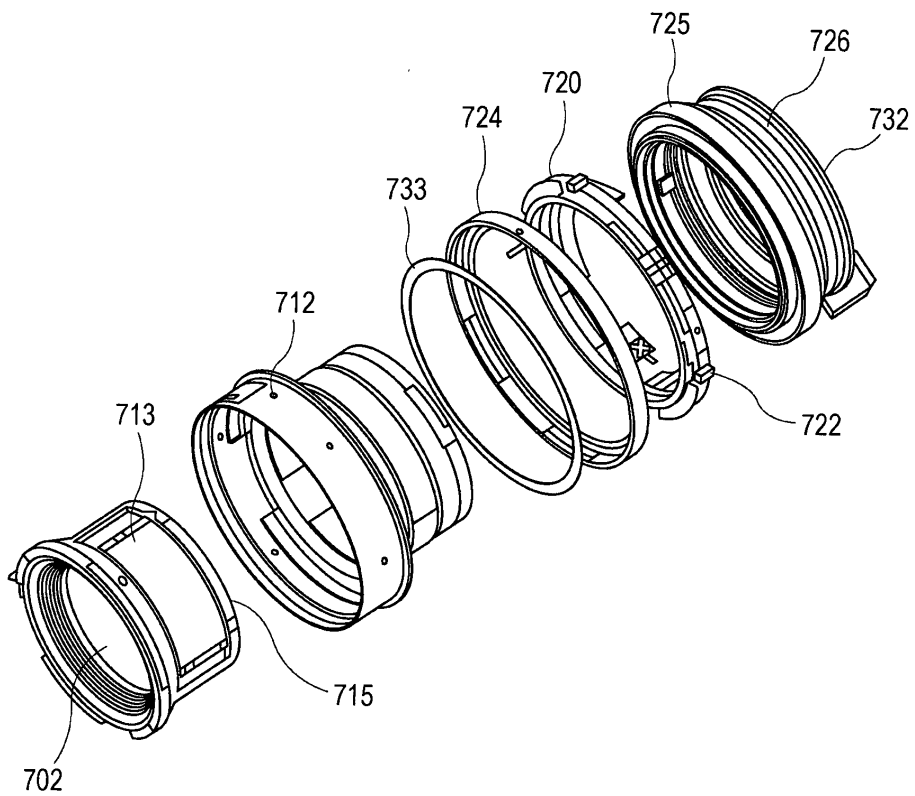
도면7a



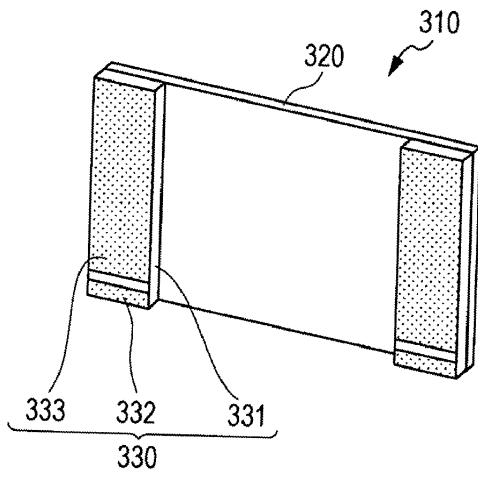
도면7b



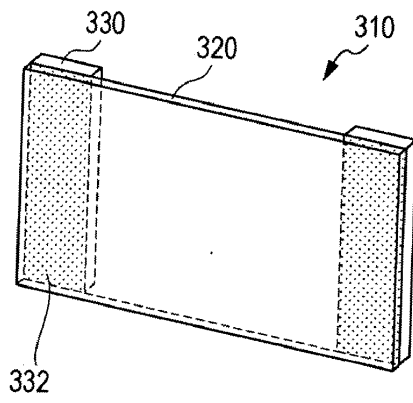
도면8



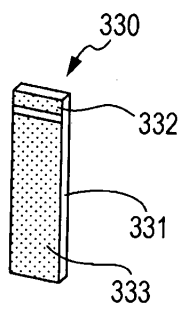
도면9a



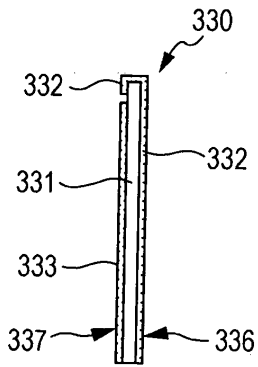
도면9b



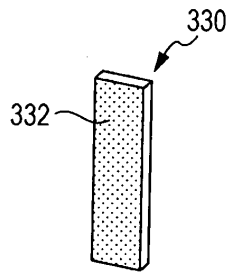
도면10a



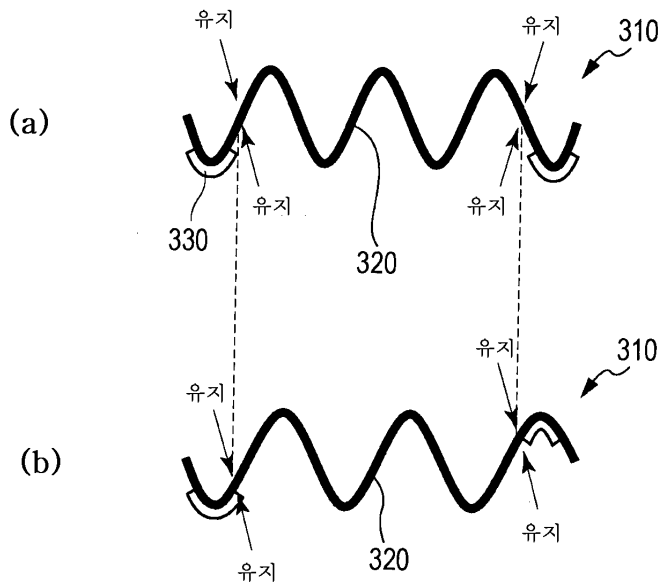
도면10b



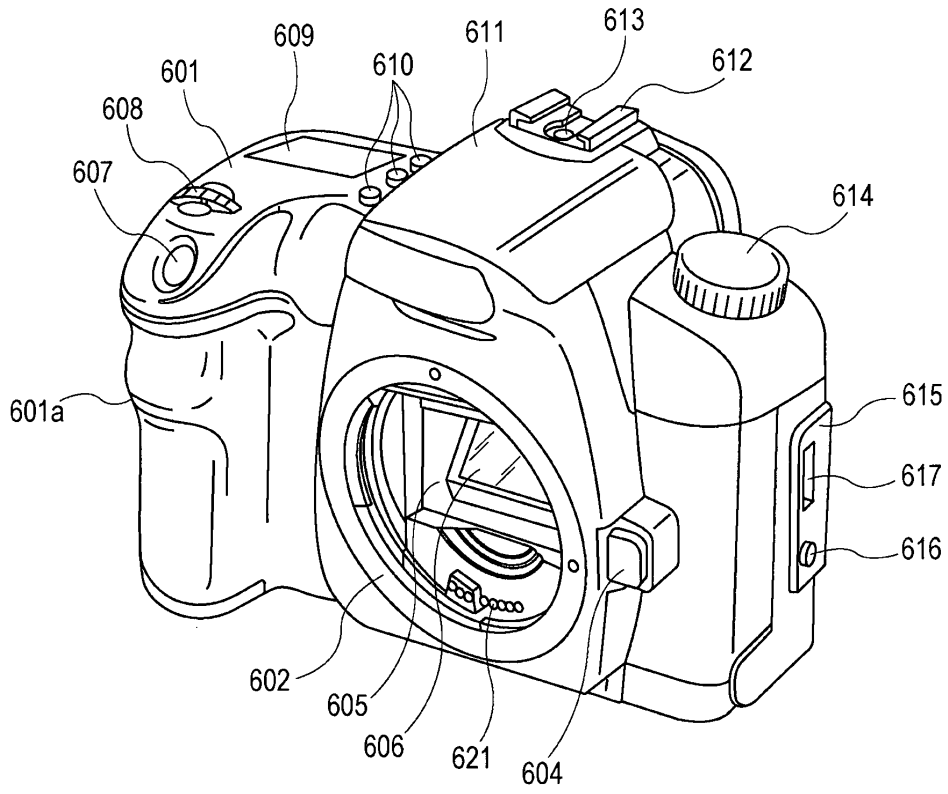
도면10c



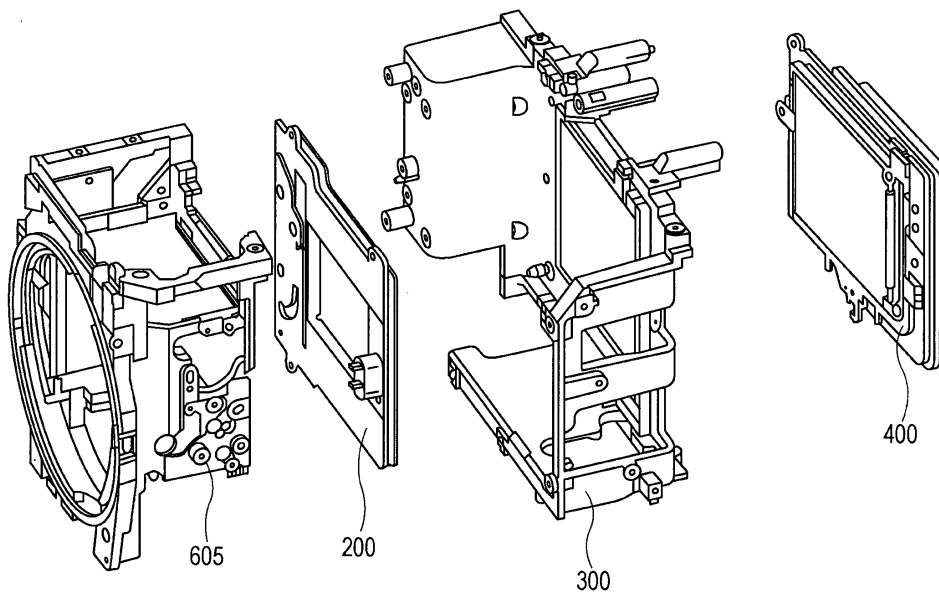
도면11



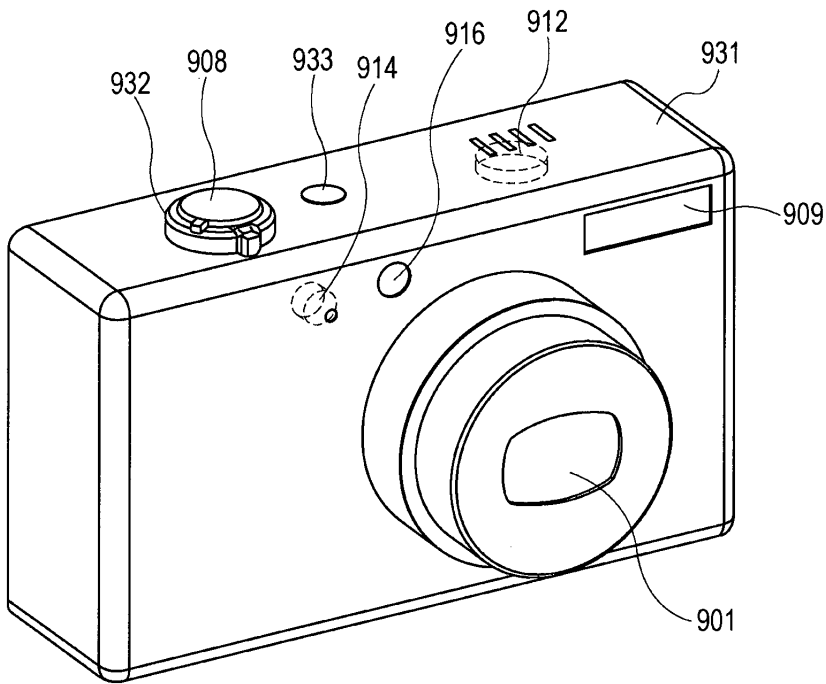
도면12



도면13



도면14



도면15

